

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月15日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2012

課題番号：21350016

研究課題名（和文） イオンクラスター分光による、不飽和炭化水素の求核付加・置換反応メカニズムの解明

研究課題名（英文） Ion Cluster Spectroscopy for Chemical Intermediates of Nucleophilic Addition and Substitution Reactions

研究代表者

井口 佳哉 (INOKUCHI YOSHIYA)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：30311187

研究成果の概要（和文）：本研究では、有機化学において重要な反応であるイオンの求核付加・置換反応の反応中間体、生成物を真空中に生成させ、質量選別光解離分光法により、その紫外～赤外領域の吸収スペクトルを観測した。このスペクトルを解析することにより、これらの反応中間体、生成物の構造を明らかにした。この情報から、求核付加・置換反応に関与する分子が反応時に果たす役割を分子レベルで明らかにすることに成功した。

研究成果の概要（英文）：We produced chemical intermediates and/or reaction products of nucleophilic addition and substitution reactions of ions in vacuum. Absorption spectra of these molecular cluster ions in the UV~IR region were measured by mass-selected photodissociation spectroscopy in the gas phase. The structure of these species was determined by analyzing the spectra with the aid of quantum chemical calculations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：クラスター

1. 研究開始当初の背景

有機化学において古くから知られているイオンが関与した重要な反応として、求核付加反応と求核置換反応がある。これらの反応は主に溶液中で行われるが、凝縮相中で反応物や溶媒分子が反応の進行にどのように関与しているかを明らかにすることは、溶媒和などによる影響が大きく、非常に困難であった。

2. 研究の目的

それに対し我々は、求核付加反応と求核置換

反応の反応中間体や生成物、あるいはそれらに溶媒分子が有限個付着した分子クラスターイオンを真空中に生成させ、構成分子の種類と個数が完全に規定された系の紫外～赤外領域の吸収スペクトル（に対応する情報）を得る。このスペクトルを解析することにより、反応中間体、生成物の構造、あるいは、これらの構造が溶媒分子によりどのように変化するかを観測する。これにより、溶液中で進行する反応に対して各分子がどのように関与しているのかを分子レベルで明らかに

することを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、質量選別光解離分光法のための真空装置を製作し、分子クラスターイオンの紫外-赤外スペクトルを観測した。イオン源として電子衝撃イオン化法あるいはエレクトロスプレーイオン化法を用い、真空中に分子クラスターイオンを生成させた。生成させたイオンは、電場によって加速し、飛行管を飛行する時間の違いを利用して分子クラスターイオンを質量選別した。マスクにより特定のサイズの分子クラスターイオン（親イオン）のみを取り出し、紫外-赤外レーザーを照射した。光を吸収した分子クラスターイオンは真空中で解離する。このときに生成する娘イオンをリフレクトロンによりさらに質量分析し、MCPにより検出した。照射したレーザーの波長に対して、生成する娘イオンの収量をプロットすることにより、親イオンの光解離スペクトルを得た。得られたスペクトルを量子化学計算により解析し、その構造を決定した。この構造から、イオンの求核付加反応、求核置換反応に対して、反応物や溶媒分子の構造や電子状態が与える影響を考察した。

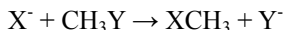
4. 研究成果

(1) 3原子分子クラスターイオンにおける付加反応の解明

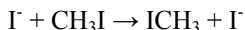
二酸化炭素(CO₂)、二硫化炭素(CS₂)、硫化カルボニル(OCS)、水(H₂O)などの3原子分子は非常に安定であり、通常化学反応に関与することはほとんどない。しかし、電子衝撃イオン化法により1電子酸化状態(カチオン)や1電子還元状態(アニオン)を生成させると、電荷共鳴相互作用により分子間で二中心三電子の付加反応が起こり、CO₂⁺ + CO₂ → C₂O₄⁺, CS₂⁺ + CS₂ → C₂S₄⁺, OCS⁺ + OCS → O₂C₂S₂⁺, CO₂⁺ + H₂O → H₂O-CO₂⁺などのイオンが生成していることが明らかとなった。

(2) S_N2 反応における溶媒効果の分子論的解明

ハロゲン化アルキルとハロゲン化アニオンとの反応



は典型的な求核置換(S_N2)反応として非常に有名であり、ほぼすべての有機化学の教科書に取り上げられている。この反応はプロトン性の溶媒中で反応が大きく阻害されることが知られており、溶媒と反応障壁との関係から溶媒による反応阻害効果が議論されてきた。本研究ではヨウ化メチルとヨウ化物イオンの間の交換反応



の反応中間体に水分子が1個～10個溶媒和したクラスターイオン I(CH₃I)(H₂O)_nを真

空中に生成させ、その構造を赤外光解離分光法により明らかにした。その結果、水分子が1分子ないし2分子存在するだけで、その反応中間体の構造は遷移状態の構造から大きく変化していることが明らかとなった。

(3) クラウンエーテルによる金属イオン包接構造の解明

上記(2)などのハロゲン化アニオンを利用した反応などにおいて、クラウンエーテルは相間移動触媒として頻繁に利用されている。このクラウンエーテルの特長の一つに、ある特定のイオンを優先的に捕捉する金属イオン選択性がある。本研究ではエレクトロスプレーイオン化法によりクラウンエーテルの金属イオン包接錯体を真空中に生成させ、その紫外-赤外スペクトルを光解離分光法により観測した。そのスペクトルを解析することにより、包接錯体の構造を明らかにし、クラウンエーテルのイオン選択性との間の関係を明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計23件)

(1) “Microhydration Effects on the Intermediates of the S_N2 Reaction of Iodide Anion with Methyl Iodide”, K. Doi, E. Togano, S. S. Xantheas, R. Nakanishi, T. Nagata, T. Ebata, and Y. Inokuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 4380–4383. DOI: 10.1002/anie.201207697 (査読あり)

(2) “Study on Vibrational Relaxation Dynamics of Phenol-Water Complex by Picosecond Time-Resolved IR-UV Pump-Probe Spectroscopy in a Supersonic Molecular Beam”, Y. Miyazaki, Y. Inokuchi, T. Ebata, and M. Petkovic, *Chem. Phys.*, **2013**, in press. (査読あり)

(3) “Laser Spectroscopic Study of Cold Host-Guest Complexes of Crown Ethers in the Gas Phase”, Y. Inokuchi, R. Kusaka, T. Ebata, O. V. Boyarkin, and T. R. Rizzo, *ChemPhysChem.*, **2013**, 14, 649–660. DOI: 10.1002/cphc.201200746 (査読あり)

(4) “Laser Spectroscopic Study of β-Estradiol and Its Monohydrated Clusters in a Supersonic Jet”, F. Morishima, Y. Inokuchi, and T. Ebata, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 8201–8208. DOI: 10.1021/jp302209z (査読あり)

(5) “Anionic Polymerization Mechanism of Acrylonitrile Trimer Anions: Key Branching Point between Cyclization and Chain Propagation”, K. Ohshimo, Y. Inokuchi, T. Ebata, and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 7937–7942. DOI: 10.1021/jp305291r (査読あり)

- (6) “Laser Spectroscopic Study of Encapsulation Complexes in the Gas Phase –Molecular Level Understanding of the Encapsulation Mechanism of Host-Guest Complexes–”, T. Ebata and Y. Inokuchi, *Mol. Sci.*, **2012**, *6*, A0051. http://j-molsci.jp/article/2012_1.html (査読あり)
- (7) “Structures of (3*n*-crown-*n*)-Phenol (*n* = 4, 5, 6, 8) Host-Guest Complexes: Formation of a Uniquely Stable Complex for *n* = 6 via Collective Intermolecular Interaction”, R. Kusaka, Y. Inokuchi, T. Haino, and T. Ebata, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 1414–1420. DOI: 10.1021/jz300313d (査読あり)
- (8) “Ion Selectivity of Crown Ethers Investigated by UV and IR Spectroscopy in a Cold Ion Trap”, Y. Inokuchi, O. V. Boyarkin, R. Kusaka, T. Haino, T. Ebata, and T. R. Rizzo, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 4057–4068. DOI: 10.1021/jp3011519 (査読あり)
- (9) “Nonradiative Decay Dynamics of Methyl-4-Hydroxycinnamate and Its Hydrated Complex Revealed by Picosecond Pump-Probe Spectroscopy”, D. Shimada, R. Kusaka, Y. Inokuchi, M. Ehara, and T. Ebata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 8999–9005. DOI: 10.1039/C2CP24056D (査読あり)
- (10) “UV and IR Spectroscopy of Cold 1,2-Dimethoxybenzene Complexes with Alkali Metal Ions”, Y. Inokuchi, O. V. Boyarkin, T. Ebata, and T. R. Rizzo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 4457–4462. DOI: 10.1039/C2CP24018A (査読あり)
- (11) “Vibrational Energy Relaxation of Benzene Dimer and Trimer in the CH Stretching Region Studied by Picosecond Time-Resolved IR-UV Pump-Probe Spectroscopy”, R. Kusaka, Y. Inokuchi, and T. Ebata, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 044304 (8 pages). DOI: 10.1063/1.3676658 (査読あり)
- (12) “Laser Spectroscopic and Theoretical Studies of Encapsulation Complexes of Calix[4]arene”, S. Kaneko, Y. Inokuchi, T. Ebata, E. Aprà, and S. S. Xantheas, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 10846–10853. DOI: 10.1021/jp204577j (査読あり)
- (13) “UV and IR Spectroscopic Studies of Cold Alkali Metal Ion–Crown Ether Complexes in the Gas Phase”, Y. Inokuchi, O. V. Boyarkin, R. Kusaka, T. Haino, T. Ebata, and T. R. Rizzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12256–12263. DOI: 10.1021/ja2046205 (査読あり)
- (14) “Structure of Host-Guest Complexes between Dibenzo-18-Crown-6 and Water, Ammonia, Methanol, and Acetylene: Evidence of Molecular Recognition on the Complexation”, R. Kusaka, S. Kokubu, Y. Inokuchi, T. Haino, and T. Ebata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 6827–6836. DOI: 10.1039/c0cp02523b (査読あり)
- (15) “Structures and Encapsulation Motifs of Functional Molecules Probed by Laser Spectroscopic and Theoretical Methods”, R. Kusaka, Y. Inokuchi, S. S. Xantheas, and T. Ebata, *Sensors*, **2010**, *10*, 3519–3548. DOI: 10.3390/s100403519 (査読あり)
- (16) “Formation of Semi-Covalent Bond in [(N₂O)_nH₂O]⁺ (*n* = 2–7) Cluster Ions Studied by IR Spectroscopy”, R. Matsushima, T. Ebata, and Y. Inokuchi, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 11037–11042. DOI: 10.1021/jp100336h (査読あり)
- (17) “Encapsulation of Ar_n Complexes by Calix[4]arene: Endo- vs. Exo-Complexes”, T. Ebata, N. Hontama, Y. Inokuchi, T. Haino, E. Apra, and S. S. Xantheas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 4569–4579. DOI: 10.1039/b927441c (査読あり)
- (18) “Laser Spectroscopic Study on (Dibenzo-24-Crown-8-Ether)–Water and –Methanol Complexes in Supersonic Jets”, S. Kokubu, R. Kusaka, Y. Inokuchi, T. Haino, and T. Ebata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 3559–3565. DOI: 10.1039/b924822f (査読あり)
- (19) “Structure of the Calix[4]arene-(H₂O) Cluster: The World’s Smallest Cup of Water”, N. Hontama, Y. Inokuchi, T. Ebata, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, and S. S. Xantheas, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 2967–2972. DOI: 10.1021/jp902967q (査読あり)
- (20) “Ion Core Structure in (N₂O)_n⁺ (*n* = 2–8) Studied by Infrared Photodissociation Spectroscopy”, Y. Inokuchi, R. Matsushima, Y. Kobayashi, and T. Ebata, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *131*, 044325 (6 pages). DOI: 10.1063/1.3194801 (査読あり)
- (21) “Water-Mediated Conformer Optimization of Benzo-18-Crown-6-Ether/Water System”, R. Kusaka, Y. Inokuchi, and T. Ebata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 9132–9148. DOI: 10.1039/b909618c (査読あり)
- (22) “Structural Evolution of the [(CO₂)_n(H₂O)]⁻ Cluster Anions: Quantifying the Effect of Hydration on the Excess Charge Accommodation Motif”, A. Muraoka, Y. Inokuchi, N. Hammer, J.-W. Shin, M. A. Johnson, and T. Nagata, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 8942–8948. DOI: 10.1021/jp903578e (査読あり)
- (23) “Structures of Water-CO₂ and Methanol-CO₂ Cluster Ions: [H₂O•(CO₂)_n]⁺ and [CH₃OH•(CO₂)_n]⁺ (*n* = 1–7)”, Y. Inokuchi, Y. Kobayashi, A. Muraoka, T. Nagata, and T. Ebata, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 154304 (12 pages). DOI: 10.1063/1.3116144 (査読あり)

〔学会発表〕（計4件）

(1) Yoshiya Inokuchi, "UV and IR Spectroscopic Studies of Cold Alkali Metal Ion-Benzene Crown Ether Complexes in the Gas Phase", International Symposium on Molecular Spectroscopy 67th Meeting, June 19, 2012, The Ohio State University, Columbus, Ohio, USA

(2) 井口佳哉, 「極低温イオントラップ中の金属イオン-クラウンエーテル錯体のレーザー分光」, 第5回分子科学討論会 2011 札幌, 2011年9月21日, 札幌

(3) Yoshiya Inokuchi, "Formation of Intermolecular Covalent Bonds Observed with IR Photodissociation Spectroscopy", Pacificchem2010, Honolulu, Hawaii, USA, 2010年12月17日

(4) 井口佳哉, 「3原子分子クラスターイオン内における分子間共有結合の形成と, その電子・幾何構造の研究」, 第3回分子科学討論会 2009 名古屋, 2009年9月24日, 名古屋

〔図書〕（計1件）

“Vibrational Spectroscopy of Gas Phase Functional Molecules and Their Complexes Cooled in Supersonic Beams”, T. Ebata, R. Kusaka, and Y. Inokuchi, In *Vibrational Spectroscopy*; Dominique de Caro Eds.; InTech, Rijeka, Croatia, **2012**, 79–114.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井口 佳哉 (INOKUCHI YOSHIYA)
広島大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：30311187

(2) 研究分担者

江幡 孝之 (EBATA TAKAYUKI)
広島大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：70142924

(3) 連携研究者

()

研究者番号：