

## 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6月3日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550006

研究課題名（和文）クラスター環境によるスーパーオキシド化学の新展開

研究課題名（英文）Exploring Superoxide Chemistry in Clusters

研究代表者

永田 敬（NAGATA TAKASHI）

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：10164211

研究成果の概要（和文）：典型的な活性酸素種であるスーパーオキシドラジカル( $O_2^{\bullet-}$ )が関与する反応の場として気相クラスターを用いることにより、1分子溶媒和によって $O_2^{\bullet-}$ の反応性が顕著に変化し、ペルオキシ型イオン種の生成が効率的に起こることを実験的に示した。これにより、溶媒和した $O_2^{\bullet-}$ の反応が大気化学の重要な素過程を構成すること、生体内 $O_2^{\bullet-}$ 転換反応をモデル化できることなど、スーパーオキシド化学の新たな側面を探索することができた。

研究成果の概要（英文）：Reactions of superoxide radicals ( $O_2^{\bullet-}$ ) in gas-phase clusters were investigated in terms of the solvent-mediated production of anions having a peroxy form,  $M-OO^-$ . We have experimentally demonstrated that the reactivity of  $O_2^{\bullet-}$  can be modified significantly by solvation; the yield for the  $M-OO^-$  formation is drastically increased even by a single-molecule solvation. Exploiting the solvent-mediated scheme, we have study the atmospheric chemistry of  $SO_2$  and the conversion reaction of  $O_2^{\bullet-}$  in biological systems.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2010年度 | 1,600,000 | 480,000   | 2,080,000 |
| 2011年度 | 1,100,000 | 330,000   | 1,430,000 |
| 2012年度 | 900,000   | 270,000   | 1,170,000 |
| 総計     | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：クラスター、スーパーオキシド、ペルオキシ型負イオン

### 1. 研究開始当初の背景

スーパーオキシドラジカル( $O_2^{\bullet-}$ )は、気相・液相・生体内を問わず、様々な反応に関与する活性酸素種(Reactive Oxygen Species: ROS)であり、その反応については過去に膨大な研究例がある。しかし、これまでの研究では、「溶媒和した $O_2^{\bullet-}$ 」の反応特性は十分に解明されていない。

それでは、何故「溶媒和」が重要であるのか。例えば、電子移動反応 $O_2^{\bullet-} + SO_2 \rightarrow SO_2^{\bullet-} + O_2$ は大気反応の代表例であるが、水和した

$O_2^{\bullet-}$ では会合反応 $O_2^{\bullet-}(H_2O) + SO_2 \rightarrow SO_4^- + H_2O$ が進行する。この結果は、水和によって実効的に $O_2^{\bullet-}$ の電子脱離エネルギーが増加することで電子移動が抑止され、 $O_2^{\bullet-}$ が $\pi_g^*$ 分子軌道に余剰電子を保持したまま $SO_2$ と付加的に反応したと解釈できる。この反応ではペルオキシ(peroxy)型分子イオン $O_2S-OO^-$ が生成する可能性が指摘されているが、実験的には検証されていない。このように、 $O_2^{\bullet-}$ の反応特性は溶媒和(=クラスター環境)によって大きく変化し、かつ多くの大気反応では $O_2^{\bullet-}$ が

溶媒和された状態で反応に関与していると予想されるにも拘わらず、旧来の速度論的研究では、溶媒和と反応特性の関係は殆ど明らかにされていない。

溶液反応においては、 $O_2^{\bullet-}$ が関与する有機・生体関連の反応に関して、環状ニトロソ等をスピントラップ剤とする EPR 測定を用いて多くの反応が研究されてきた。それらの研究では、速度論的な見地から反応の鍵となる中間体が予想されている。生体関連の反応では、ペルオキシ亜硝酸  $ONOO^-$  を経由した  $O_2^{\bullet-}$  転換反応の中間体  $[ONOO\cdot CO_2]^-$ 、グルタチオンによる細胞内  $O_2^{\bullet-}$  の消失メカニズムに関係する  $O_2^{\bullet-}$  とチオール  $RSH$  の付加物  $RS(OOH)^{\bullet-}$  などがその例である。これらのペルオキシ型反応中間体は反応システム全体の中で鍵となる役割を果たしているが、単離されておらず、分光学的同定すら行われていない。

このように、スーパーオキシド化学の重要な反応系については、「溶媒和した  $O_2^{\bullet-}$ 」の反応特性を調べ、種々の反応の中間体と考えられるペルオキシ型イオンの生成機構、幾何・電子構造、分解過程などを明らかにすることが必要とされている。

## 2. 研究の目的

本研究では、スーパーオキシドラジカル ( $O_2^{\bullet-}$ ) が関与する反応の場として、クラスター=気相分子集合体を用いることによって、  
(1) 気相における新規な  $O_2^{\bullet-}$  反応を開拓する  
(2) 溶液における  $O_2^{\bullet-}$  反応の機構を解明することにより、クラスター環境を利用したスーパーオキシド化学の新たな展開を目指した。

項目(1)では、クラスター環境を用いて  $O_2^{\bullet-}$  の反応性を調べることにより、大気化学・環境化学の  $O_2^{\bullet-}$  関連反応を生成物の同定を含めて見直し、さらに、新たな気相スーパーオキシド反応の発見に繋げることを目的とした。より具体的には、大気化学過程  $O_2^{\bullet-}\cdot M + SO_2$  ( $M$  は溶媒分子) に着目し、ペルオキシ型生成物の同定と生成機構の解明、多生成チャンネルへの分岐と溶媒和の関係などを研究対象とした。

項目(2)では、クラスター環境を用いて  $O_2^{\bullet-}$  が関与する溶液反応をモデル化して気相に取り出し、予想される反応中間体を分光学的に単離・同定することによって、溶液反応で提唱されている反応機構を検証すること、さらに、基本的な溶液  $O_2^{\bullet-}$  反応における試剤や溶媒の働きを分子レベルで理解することを目的とした。より具体的には、ペルオキシ亜硝酸を経由した生体内  $O_2^{\bullet-}$  転換反応に着目し、中間体  $ONOOCO_2^-$  (nitrosoperoxycarbonate) の気相単離と同定、溶媒和による  $[^{\bullet}NO_2 + CO_3^{\bullet-}]$  ラジカルペアへの転移機構を研究対象とした。

## 3. 研究の方法

主たる研究手法は、クラスタービームを用いた反応と質量分析法・光電子分光法を組み合わせた実験、および量子化学計算である。

(1) 実験手法：超音速ジェット中で  $(O_2)_n\cdot M$  中性クラスターを生成し、低速電子の付着によって起こるクラスター内反応  $(O_2)_n\cdot M + e^- \rightarrow M\cdot OO_2^{\bullet-} + (n-1)O_2$  を利用してペルオキシ型  $M\cdot OO_2^{\bullet-}$  を生成する。あるいは、 $O_2^{\bullet-}(H_2O)_n$  や  $(O_2)_n^-$  を含むクラスタービームヘエントレインメント法を用いて試料分子  $M$  を導入し、 $O_2^{\bullet-}(H_2O)_n + M \rightarrow M\cdot OO_2^{\bullet-}(H_2O)_m + (n-m)H_2O$  の反応を起こす。このようにして気相ビーム中で生成したイオン種を質量分析した後、ペルオキシ型生成物・反応中間体の候補となるイオン種を選別して光電子スペクトルを測定する。

(2) 計算手法：MP2/triple zeta レベルの *ab initio* 計算によりペルオキシ型生成物・反応中間体の安定構造を推定する。さらに CCSD(T)/triple zeta レベルのエネルギー計算によって垂直電子脱離エネルギー (VDE) を算定し、測定した光電子スペクトルとの比較から生成イオン種の結合様式を決定する。

## 4. 研究成果

(1) ペルオキシ型  $SO_4^-$  の生成と同定：スーパーオキシドラジカルと  $SO_2$  の反応は、酸性雨の原因物質を生成する反応過程のひとつとして、大気環境化学の観点から多くの反応速度論的研究の対象となっており、付加生成物  $SO_4^-$  としてペルオキシ型異性体  $O_2S\cdot OO^-$  の可能性が示唆されていた。しかし、これまで実験的に確認されていない。本研究では、まず手始めとして  $SO_2/O_2$  クラスターへの電子付着過程で生成する  $SO_4^-$  の幾何構造および電子構造を光電子分光と高精度 *ab initio* 計算を併用して調べ、初めてペルオキシ型  $SO_4^-$  を実験的に同定し、その電子構造を明らかにした (図 1)。

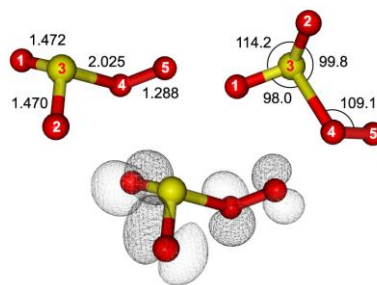


図 1. ペルオキシ型  $SO_4^-$  の構造と SOMO

計算によってペルオキシ型  $SO_4^-$  の安定化エネルギーは  $SO_2(^1A_1) + O_2^{\bullet-}(^2\Pi_g)$  解離限界に対して約 1.8 eV と見積もられ、 $O_2S\cdot O_2$  間には弱い結合が形成されている。ペルオキシ型  $SO_4^-$  の SOMO は主として  $SO_2$  の第 2 HOMO である

$a_2$ 軌道と $O_2$ のHOMOである $2p\pi_g$ 軌道から構成されており(図1), 電子状態は解離限界 $SO_2(^1A_1) + O_2(^2\Pi_g)$ に相関している. したがって,  $SO_2/O_2$ クラスターへの電子付着では, クラスター内で実質的に $O_2^{\bullet-}$ が余剰電子を保持したまま $SO_2$ を攻撃する反応過程によってペルオキシ型 $SO_4^-$ が生成したと結論した.

上述の結果は, 溶媒和による電子脱離エネルギーの実効的な増加がペルオキシ型 $SO_4^-$ 生成の要因であることを示唆している. そこで, 大気中で予想される反応 $O_2^{\bullet-} \cdot (H_2O)_n + SO_2$ についても同様の実験を行い, ペルオキシ型 $SO_4^-$ が生成することを確認した. これにより, 大気種スーパーオキシドラジカルと微量成分として存在する $SO_2$ との反応でペルオキシ型 $SO_4^-$ が生成することを実証し, その反応機構を明らかにすることができた.

上述のペルオキシ型 $SO_4^-$ がスーパーオキシドラジカルとしての電子構造を部分的に保持していることを利用して,  $O_2S-OO^-$ を反応試剤とするクラスター内反応によって, さらに $SO_2$ が1分子付加したペルオキシ型 $S_2O_6^-$ の生成を試みた. その結果, 理論計算で予測されていた $O_2S-OO-SO_2^-$ (図2)の生成を実験的に確認した.

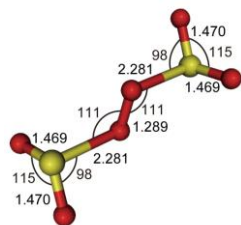


図2.  $S_2O_6^-$ の推定構造

(2) 二量体スーパーオキシド  $O_4^-$ の反応: 前項(1)の研究では  $O_2^{\bullet-}$ の溶媒和がペルオキシ型イオン種の生成に決定的な役割を果たすことを示したが, 反応に幾つの溶媒が必要であるのか, 溶媒は反応途中でどのような挙動をしているかという素反応過程に関する疑問は依然として残されている.

そこで, イオンクラスター源を改良することによって反応種の識別を可能とし, 最も簡単な溶媒和スーパーオキシド  $O_4^-$ の反応特性を調べた. その結果,  $O_4^- + SO_2$ 反応によって, ペルオキシ型  $O_2S-OO^-$ のみならず, S原子を中心とするテトラヘドラル型  $SO_4^-$ も生成することが判った. さらに, [ $^{16}O_2 \cdot ^{18}O_2$ ]を反応試剤とすることで  $O_4^-$ が共鳴構造体  $O_2 \cdots O_2^-$ として遷移状態に関与することを示唆する結果を得た. これにより, 余分な1個の $O_2$ がスーパーオキシドラジカルの1電子還元過程を効果的に抑制して付加反応の断面積を劇的に向上させ, 付加反応後にはO-O結合解離の反応チャンネルも存在することが明らかになった.

また $O_2^{\bullet-} \cdot (H_2O)_n + SO_2$ 反応を調べ,  $O_4^- + SO_2$ 反応と同様に2種類の $SO_4^-$ 構造異性体が生成することが確認できた. 分岐比などから, 単一の遷移状態[ $SO_2 \cdots O_2^{\bullet-} \cdots H_2O$ ]から生成物分岐が進行していることを明らかにした.

(3) 生体内  $O_2^{\bullet-}$ 転換反応のモデル化:  $CO_3^{\bullet-}$ ラジカルは1電子引き抜き反応によって選択的に生体分子を酸化する活性種である. 生体内での主たる  $CO_3^{\bullet-}$ 生成は,  $O_2^{\bullet-} + NO \rightarrow ONOO^-$ ,  $ONOO^- + CO_2 \rightarrow ONOOCO_2^-$ の2段階で生成される nitrosoperoxy carbonate のホモリシス  $ONOOCO_2^- \rightarrow \bullet NO_2 + CO_3^{\bullet-}$ とされる. これらのプロセスは総称して「生体内  $O_2^{\bullet-}$ 転換反応」と呼ばれ, ROSによる細胞損傷プロセスのひとつとされている. 上述のように, このプロセスの鍵となる  $ONOOCO_2^-$ は単離・同定されておらず, ホモリシスによる[ $\bullet NO_2 + CO_3^{\bullet-}$ ]ラジカルペア生成も仮説の段階である. そこで, この全過程をクラスター系でモデル化することを目指し, まず  $O_2^{\bullet-} \cdot (H_2O)_n + NO$ ,  $O_2^{\bullet-} \cdot Ar_n + NO$ の反応で  $ONOO^-$ を生成し光電子分光による同定を行った(図3). この実験から  $ONOO^-$ の垂直電子脱離エネルギーを  $VDE = 3.31 \pm 0.04$  eV と決定した. MP2/aug-cc-pVQZレベルの *ab initio* 計算では安定構造として *cis* および *trans* 型異性体が得られ, これらは共存していると推定される.

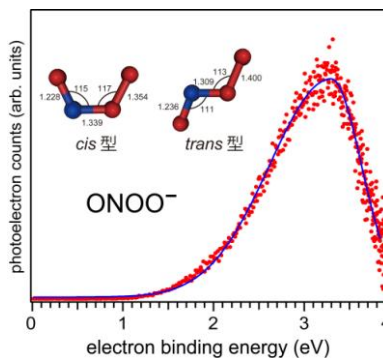


図3.  $ONOO^-$ の光電子スペクトルと推定構造

さらに $O_2(20\%)/Ar$ ビームに $NO, CO_2$ を導入する手法を用いて, 目的とする  $ONOOCO_2^-$ の生成を質量分析で確認したが, 266 nm (4.66 eV) レーザー光源を用いた測定では光電子スペクトルを観測することができなかった. *Ab initio* 計算による構造推定では VDE 値は 5.3 eV と見積もられることと矛盾しないが, 分光学的な同定には至っていない. また, 基底状態から断熱的に相関する  $\bullet NO_2(X^2A_1) + CO_3^{\bullet-}(X^2B_2)$  解離チャンネルへの結合解離エネルギーは 0.7 eV と推定され, 溶液反応で予測されているラジカル対生成過程は孤立系で吸熱的である. したがって, 生体内での反応の進行に水が重要な役割を果たしていることが強く示唆される.

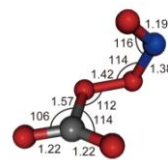


図4.  $ONOOCO_2^-$ の構造

(4) まとめ: 本研究課題では, 1分子溶媒和によってスーパーオキシドラジカル  $O_2^{\bullet-}$ の反

応性が顕著に変化しペルオキシ型イオン種の効率的な生成過程が起こることを実験的に示すことができた。これを利用して、溶媒和した  $\text{O}_2^{\cdot-}$  の反応大気化学の重要な素過程を構成することを裏付ける成果が得られた。また、生体内  $\text{O}_2^{\cdot-}$  転換反応をモデル化できる可能性を示した。

今後に残された具体的な課題として、

- ①  $\text{SO}_4^-$  生成過程において、ペルオキシ型異性体生成と並行して付加反応後に進行する O-O 結合解離の反応メカニズムを理論計算の立場から明らかにする。
- ② 本研究では分光学的に同定が困難であった  $\text{ONOCO}_2^-$  について、前期解離赤外分光法を適用する等によって構造を調べ、ラジカル対生成過程のメカニズムと溶媒和との関係を解明する。

の2点を挙げる。現在、この二つの課題を本研究課題の最終的な目標として研究を継続している。

## 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5件)

- ① K. Doi, E. Togano, S. Xantheas, R. Nakanishi, T. Nagata, T. Ebata and Y. Inokuchi, Micro-hydration Effects on the Intermediates of the  $(\Gamma + \text{CH}_3\text{I}) \text{S}_{\text{N}}2$  Reaction, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 52, 1–5 (2013). 査読有
- ② K. J. Breen, A. F. DeBlase, T. L. Guasco, V. K. Voora, K. D. Jordan, T. Nagata and M. A. Johnson, Bottom-Up View of Water Network-Mediated  $\text{CO}_2$  Reduction Using Cryogenic Cluster Ion Spectroscopy and Direct Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem., A* 116, 903–912 (2012). 査読有
- ③ S. Zama, R. Nakanishi, M. Yamamoto and T. Nagata, Photoelectron Spectroscopy and Ab initio Calculations of Peroxy Form of  $\text{SO}_4^-$  Anion, *J. Phys. Chem., A* 114, 5640–5647 (2010). 査読有

[学会発表] (計8件)

- ① 中西隆造他, 分子-水ネットワークからなる負イオン錯体の構造とクラスター内電子移動ダイナミクス, 第6回分子科学討論会, 2012年9月18日, 東京。
- ② T. Nagata, “Embryonic Complex Anions of Water Cluster with Various Molecules”, Gordon Research Conference: Molecular & Ionic Clusters, Jan. 31, 2012, Ventura, CA, USA.
- ③ 鈴木卓人他,  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ 系におけるスーパーオキシド化学: Peroxy型  $\text{S}_2\text{O}_6^-$  の生成と構

造, 第4回分子科学討論会, 2010年9月15日, 大阪 (優秀ポスター賞)

- ④ T. Nagata, “Dual Dipole-Bound Anion  $(\text{H}_2\text{O})_n\{e^-\}M^-$  –Beyond Floppiness Toward Fragility–”, Cluster Symposium, 239th ACS National Meeting, Mar. 22, 2010, San Francisco, CA, USA.

[その他]

ホームページ等

<http://www.cluster.c.u-tokyo.ac.jp/>に成果の一部を一般向けに紹介。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永田 敬 (NAGATA TAKASHI)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授  
研究者番号: 10164211

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

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

### (3) 研究協力者

中西 隆造 (NAKANISHI RYUZO)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教  
研究者番号: 70447324