

平成22年 5月26日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20750014  
 研究課題名 (和文) 気相分光による多チャンネル化学反応の解明：遷移状態理論を超える新しい反応論の確立  
 研究課題名 (英文) Spectroscopic study on multichannel chemical reaction in the gas phase : Novel reaction theory beyond the transition state theory  
 研究代表者  
 迫田 憲治 (SAKOTA KENJI)  
 九州大学・大学院理学研究院・助教  
 研究者番号：80346767

研究成果の概要 (和文) : 系のもつエネルギーが遷移状態のエネルギーよりもかなり高いところで進行する高エネルギー・多チャンネル化学反応の研究を行った。分子内に2つの水素結合サイトをもつアセトアニリドと水分子とのクラスターにおける水分子マイグレーションにおける内部エネルギー依存性を調べたところ、高エネルギー領域でおこる水分子マイグレーションは、低エネルギー領域でおこるものとは、本質的に異なることが明らかになった。

研究成果の概要 (英文) : We investigated the high-energy/multichannel chemical reaction in which the system has much energy as compared with the transition state. The internal energy dependence of the water migration observed in acetanilide-water 1:1 cluster was investigated. Based on the experimental results, it was revealed that the water migration occurring in the higher internal energy region is essentially different from that occurring in the lower internal energy region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：クラスター科学

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，気相分光，水素結合，レーザー，振動分光

## 1. 研究開始当初の背景

1935年に提唱された遷移状態理論は、化学反応の基礎理論として多大な成功を収めてきた。遷移状態理論では、ポテンシャル曲面の1つの極小点（反応始状態）と別の極小点（反応終状態）を結ぶ経路上に存在する遷移状態が、反応始状態と化学平衡にあることを

仮定し、平衡統計力学の手法を導入することによって、絶対反応速度を導出することに成功しており、遷移状態の概念は、化学反応理論の“セントラルドグマ”であった。

しかしながら、近年では、高精度な *ab initio* 計算によるポテンシャルエネルギー曲面の構築や、大規模な数値実験が可能にな

っており、それらの結果を基にして、“遷移状態理論を越えた新しい化学反応理論”が、東大の高塚やシカゴ大のBerryらをはじめとした理論化学者達によって展開されつつあった。特に、系のもつ遷移状態のエネルギーを大きく超える内部エネルギーを注入した場合に生じる“高エネルギー・多チャンネル化学反応”では、両者を繋ぐ通常の遷移状態を経由せず、遷移状態よりもエネルギーの高いポテンシャル曲面の2次鞍点を主に經由して反応が進行したり、複数の終状態に分岐した反応の速度が、終状態の分子構造に依存せず、ほぼ一定になることが予言されている。理論的に予言されたこれらの結果は、従来の遷移状態理論では全く記述不可能な現象であったが、これらの予言を検証する実験的な研究は殆ど報告例がなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、上記のような理論的予言が妥当であるか実験的に検証するため、周波数領域の分光測定から、高エネルギー・多チャンネル化学反応を支配するポテンシャル曲面の情報を得る。この情報をもとに、高エネルギー・多チャンネル反応を新しい実験データに基づいて解明することが本研究の目的である。特に、生体中で重要な置換基の1つであるアミド基を側鎖として持つ芳香族分子の多チャンネル構造異性化反応や、複数の反応経路で進行する多重水素移動反応を研究対象とした。精密な分光データを取得できる孤立気相中に分子(クラスター)を抽出し、レーザーを用いて高振動エネルギー領域に励起した分子(クラスター)の周波数領域、及び時間領域の分光を行うことを計画した。

## 3. 研究の方法

(1) アセトアニリドは、分子内に2つの水素結合サイトを有するため、アセトアニリド水和クラスターには異性体が存在することが予想された。このクラスターの安定構造を実験的に明らかにするため、超音速ジェット法を用いて、孤立気相中にアセトアニリド水和クラスターを安定に生成した。これに質量選別共鳴多光子イオン化分光法を適用することによって、アセトアニリド水和クラスターの電子スペクトルを測定した。また、これらのクラスターに気相赤外分光法を適用し、実験によって得られたスペクトルを量子化学計算によって得られた理論スペクトルと比較することによって、各クラスターの安定構造を決定した。

(2) 上記のよって得られたクラスターをイオン化したときに生成されるアセトアニリド水和クラス

ターイオンの赤外スペクトルを測定した。また、イオン化に用いるイオン化光のエネルギーを変化させることによって、アセトアニリド水和クラスターイオンのもつ内部エネルギーを変化させた。クラスターカチオンの内部エネルギーを変化させたときの赤外スペクトルの変化を調査した。

(3) 実験によって得られた実測スペクトルを理論計算と比較するため、密度汎関数理論を用いて、クラスターの構造最適化、及び理論赤外スペクトルの計算を行った。用いた密度汎関数は、M06-2X、基底関数として、6-31++G\*\*を用いた。また、本研究によって見出された水分子マイグレーションを理論的に解析するために、ab initio 分子動力学計算の1つである Born-Oppenheimer 分子動力学計算を行った。分子動力学計算では、密度汎関数として、M06-2X、基底関数として、6-31++G\*\*を用いた。

## 4. 研究成果

AA-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub> の(1+1)RE2PI スペクトルを測定した結果、AA 単量体の 0-0 遷移から 207cm<sup>-1</sup> レッドシフトした 35697cm<sup>-1</sup> に弱いバンドが観測されたのに加えて、146cm<sup>-1</sup> ブルーシフトした 36050cm<sup>-1</sup> に非常に強いバンドが観測された。過去に行なわれ ZEKE スペクトルの測定から、35697cm<sup>-1</sup> に観測されたバンドは、AA の NH 基に水分子が結合したクラスター(AA(NH)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>) の 0-0 バンドに帰属されている。

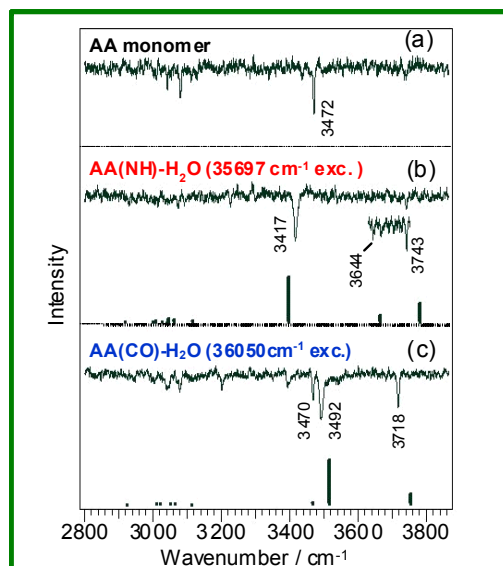


図1 中性基底状態の IR スペクトル

(1+1)RE2PI スペクトルで観測された 35697cm<sup>-1</sup>、及び 36050cm<sup>-1</sup> のバンドをプローブしたときに得られた IR-dip スペクトルを図

1に示す。AA(NH)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>, 及びAAのCO基に水分子が結合したクラスター(AA(CO)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>)の安定構造から得られる理論IRスペクトルと実測のスペクトルを比較した結果, 図1(b)及び(c)を, それぞれAA(NH)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>, 及びAA(CO)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>に帰属した。

ここで, AA(NH)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>のNH伸縮振動は, AA単量体のNH伸縮振動から, 55cm<sup>-1</sup>レッドシフトしているのに対して, AA(CO)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>の水素結合したOH伸縮振動は, 水分子のν<sub>1</sub>に比べて165cm<sup>-1</sup>レッドシフトしている。また, AA-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>のイオン化に伴って現れる解離生成物AA<sup>+</sup>の出現しきい値を決定することによって, S<sub>0</sub>状態におけるAA(NH)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>, 及びAA(CO)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>の結合エネルギーが, それぞれ3.8kcal/mol, 及び5.9kcal/molであることが分かった。よって, S<sub>0</sub>状態では, AA(NH)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>と比べてAA(CO)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>のほうが強い水素結合を形成していることが分かった。

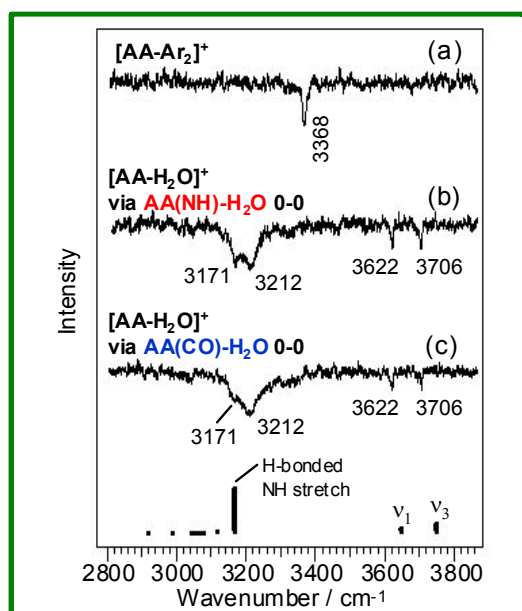


図2 カチオン状態のIRスペクトル

図2(a)にAA-Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>のIR-dipスペクトルを示す。3368cm<sup>-1</sup>に観測されたバンドをフリーなNH伸縮振動バンドに帰属した。図2(b)にAA(NH)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>の0-0バンドを経由して生成したAA-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub><sup>+</sup>のIR-dipスペクトルを示す。また, 図2の下に, AA<sup>+</sup>のNH基に水分子が結合したクラスター(AA(NH)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub><sup>+</sup>, 図3)の安定構造から予測される理論スペクトルを示す。両者の比較から, 図2(b)をAA(NH)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub><sup>+</sup>に帰属した。図2(c)にAA(CO)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>の0-0バンドを経由して生成したAA-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub><sup>+</sup>のIR-dipスペクトルを示す。図2(c)の場合, AA<sup>+</sup>のCO基に水が結合したクラスター(AA(CO)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub><sup>+</sup>)が生成すると予

想される。しかしながら, 実測のスペクトルは, 図2(b)で観測されたAA(NH)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub><sup>+</sup>のスペクトルとほぼ同一のものであった。また, AA(CO)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub><sup>+</sup>が生成していれば, 3368cm<sup>-1</sup>付近にフリーなNH伸縮振動バンドが観測されるはずであるが, 図2(c)の3368cm<sup>-1</sup>付近にはバンドが全く観測されていない。よって, 図2(c)のスペクトルもAA(NH)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub><sup>+</sup>に帰属した。以上の結果から, AA(CO)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>の0-0バンドを経由してAA-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub><sup>+</sup>を生成した場合, イオン化直後は, AA<sup>+</sup>のCO基の近傍に水分子が存在しているはずであるが, その後, AA<sup>+</sup>のCO基からNH基に水分子が転移することが分かった(図3)。S<sub>0</sub>状態では, AA(CO)-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>の方が強い水素結合を形成していたことを考えると, AAのイオン化に伴い, NH基, 及びCO基が形成する水素結合の相対強度が, 中性状態と比較して完全に逆転することが, 水分子が転移する原因であると考えられる。

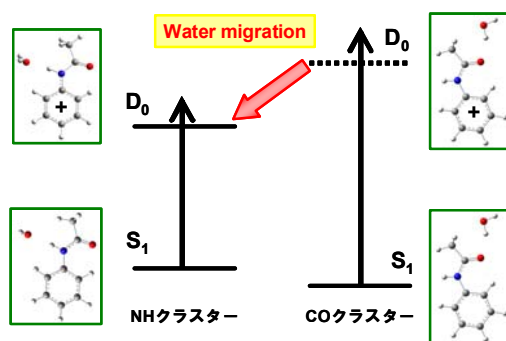


図3 水分子マイグレーションの経路

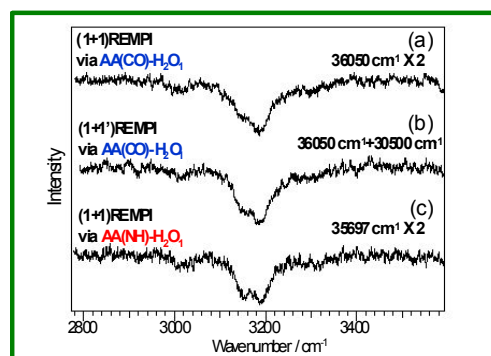


図4 IRスペクトルの内部エネルギー依存性

クラスターイオンの内部エネルギーを変化させたときに得られる赤外スペクトルを図4に示す。図4は, 水素結合を形成したNH基の伸縮振動領域における赤外スペクトルである。(a)のスペクトルに比べ, (b)のスペクトルのほうが, クラスターが有する内部エネルギーが少ない状態であるが, (a)と(b)をくらべると, NH伸縮振動バンドの分裂の様子が異なっている。このNH伸縮振動バンドは, 水分子マイグレーションのダイナミック

スを反映していると考えられる。よって、内部エネルギーに依存したNH伸縮振動バンド分裂の違いは、アセトアニリド・水クラスターにおける水分子マイグレーションが、クラスターの内部エネルギーに大きく依存していることを示している。

#### 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6件)

(1) Kenji Sakota and Hiroshi Sekiya “Probe of the NH Bond Strength in  $^1\text{La}$  and  $^1\text{Lb}$  States of 7-azaindole with IR-Dip Spectroscopy” J. Phys. Chem. A. 113, 2663-2665 (2008) 査読有

(2) Kenji Sakota, Noriyuki Komure, Wataru Ishikawa, and Hiroshi Sekiya “Spectroscopic study on the structural isomers of 7-azaindole(ethanol) $_n$  ( $n=1-3$ ) and multiple-proton transfer reactions in the gas phase”

J. Chem. Phys. 130, 224307-1-7 (2009) 査読有

(3) Kenji Sakota, Yuiga Shimazaki and Hiroshi Sekiya “Formation of a dual hydrogen bond in the N-H...C=O moiety in the indole-(N-methylacetamide) $_1$  cluster revealed by IR-dip spectroscopy with natural bond orbital analysis” 130, 231105 (2009) 査読有

(4) Yutaka Kageura, Kenji Sakota and Hiroshi Sekiya “Charge Transfer Interaction of Intermolecular Hydrogen Bonds in 7-Azaindole(MeOH) $_n$  ( $n=1,2$ ) with IR-Dip Spectroscopy and Natural Bond Orbital Analysis” J. Phys. Chem. A. 113, 6880-6885 (2009) 査読有

(5) Hiroshi Sekiya and Kenji Sakota “Excited-state double-proton transfer in a model DNA base pair: Resolution for stepwise and concerted mechanism controversy in the 7-azaindole dimer revealed by frequency- and time-resolved spectroscopy” J. Photochem. Photobiol. C-Review, 9, 81-91 (2008) 査読有

(6) Kenji Sakota, Yutaka Kageura and Hiroshi Sekiya “Cooperativity of hydrogen-bonded networks in 7-azaindole(CH<sub>3</sub>OH) $_n$  ( $n=2,3$ ) clusters evidenced by IR-UV ion-dip spectroscopy and natural bond orbital analysis” J. Chem. Phys., 129, 054303 (2008) 査読有

[学会発表] (計10件)

(1) 迫田憲治, “Excited-state multiple-proton transfer on solvated 7-azaindole clusters in the gas phase” 6<sup>th</sup> Korea-Japan symposium on frontier photoscience, 2009/10/31, Korea University (韓

国) 招待講演

(2) 迫田憲治, “Multiple-proton transfer reactions on the hydrogen-bonded 7-azaindole clusters probed by spectroscopy” 6<sup>th</sup> Asian conference on ultrafast phenomena, 2010/1/11, National Taiwan University (台湾) 招待講演

(3) 迫田憲治, 島崎結佳, 原田諭, 関谷博 「アセトアニリド水和クラスターにおけるイオン化誘起水分子転移反応に関する研究」 分子科学討論会, 2009/9/22, 名古屋大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Kouzou/stor3j.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者 迫田 憲治 (SAKOTA KENJI)  
九州大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号: 80346767