

## 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 24 年 4 月 2 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550006

研究課題名（和文）ラジカルクラスターを利用したラジカル反応の立体効果の研究

研究課題名（英文）Investigations of the steric effect in chemical reactions  
by utilizing radical clusters

研究代表者

住吉 吉英（SUMIYOSHI YOSHIHIRO）

群馬大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50291331

研究成果の概要（和文）：

H<sub>2</sub>OとHOCOラジカルの1対1水和クラスターのマイクロ波分光研究を行い、HOCOラジカルが水和クラスターを形成する事によってラジカル内の不対電子密度が変化している事実を実験的に確かめた。約9kcal/molという大きな結合エネルギーは、HOCOラジカルの不対電子の存在と密接に関連しており、引力相互作用の大きさの分子配向依存性は、HOCOのSOMOの形状を反映している事を明らかにした。

NOとOHの2原子ラジカルを対象に、それらとNe, Ar, Krなどの希ガス原子との分子間相互作用ポテンシャルについて系統的に研究した。その結果NOやOHのように縮重したHOMOを持つラジカルでは、差ポテンシャルに対応する分子間相互作用ポテンシャル曲面の形状が、SOMOの形状と非常に良く一致している事を見出した。

研究成果の概要（英文）：

The H<sub>2</sub>O-HOCO cluster has been observed by Fourier-transform microwave spectroscopy for the first time, and it has been observed that a change of distribution of the unpaired electron in the HOCO radical is induced by complex formation with H<sub>2</sub>O due to a strong intermolecular interaction. It has been revealed that the unpaired electron in the HOCO radical plays an important role in the strong attractive force; a dependence of the attractive forces with respect to the relative configuration between H<sub>2</sub>O and HOCO can be ascribed to that of the shape of SOMO of the HOCO radical.

Intermolecular potential energy surfaces of NO and OH between Ne, Ar, and Kr have been investigated. It has been revealed that the shape of the intermolecular potential energy surfaces of the diatomic radicals which have degenerate highest occupied molecular orbital (HOMO) are in good agreement with the shape of the singly occupied molecular orbital (SOMO).

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2009年度 | 1,900,000 | 570,000 | 2,470,000 |
| 2010年度 | 500,000   | 150,000 | 650,000   |
| 2011年度 | 400,000   | 120,000 | 520,000   |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 2,800,000 | 840,000 | 3,640,000 |

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：ラジカルクラスター、ラジカル反応、立体効果、分子間相互作用、高分解能分光

### 1. 研究開始当初の背景

宇宙空間における星形成に関連した分子進化の過程でラジカル反応が重要な役割を果たしていることが近年明らかになりつつある。しかしながら、その反応過程については未解明な点が多く、その寄与を定量的に評価できていないのが現状である。例えば、ラジカルが関与した反応では、反応直前の相対的な分子配向が反応速度や反応経路に大きな影響を及ぼす事が実験で確認されているが、その効果について電子状態や分子構造等と関連付けた十分な議論はこれまで行われていない。しかし極低温下で反応が進行する宇宙空間では、この立体効果による影響が支配的であり、それを考慮してラジカル反応の寄与を評価しなければならない。ラジカル反応を分子科学的な視点から解明できれば、ここに挙げた星間化学の例のみならず、高層大気中など低温下で進行する化学反応を研究対象とする多くの分野の発展に寄与するものと期待される。

### 2. 研究の目的

(1) ラジカル反応の立体効果は、衝突時に反応する分子同士の配向の違いにより、反応性が変化する興味深い現象であるが、その詳細は未解明である。本研究では、ラジカルクラスターを利用して、立体効果を中心に、ラジカル反応の詳細を分子レベルで理解する事を目的とした研究を行う。

(2) 反応開始直前の状態は、ラジカルと反応する相手分子が分子間相互作用によってクラスター（ラジカルクラスター）を形成した状態と捉えることができる。一般にラジカルクラスターには複数の構造異性体が存在する。それらを適当に選別した上で、ラジカルクラスターの分子間振動を励起させるなどして、クラスター内で反応を進行させる事によって、分子配向を制御したラジカル反応の研究を行う。

### 3. 研究の方法

ラジカルクラスターは、分子同士が衝突して反応を開始する直前の状態に反応系を凍結した状態として捉えることができる。その系について、分子配向の異なる構造異性体を選別することは、反応直前の分子配向を制御することに対応する、つまりラジカルクラスターを利用することによって、効率的にラジカル反応における分子配向を制御することが可能となる。更にこの方法では、電場や磁場を利用した実験とは異なり、原理的に対象

とする分子に対して対称性の制約が無いことも大きな利点である。本研究では高分解能のフーリエ変換マイクロ波分光法を用いる。マイクロ波分光法のような高分解能分光法を用いてラジカルクラスターをモニターすれば、慣性モーメントの情報から正確に構造異性体を選別することができる。更に核スピンと不対電子による電子スピン間の相互作用に由来する超微細構造も分離して観測することが出来るため、電子波動関数に関する情報も得られ、クラスター内反応の進行による構造変化の様子や、化学結合の組替えに伴う電子波動関数の変化の様子を追跡することができる。この実験を、様々な構造異性体について系統的に行い、どのようにしてラジカル反応の立体効果が発現するのか、そのメカニズムを分子科学的に明らかにする。

### 4. 研究成果

①不対電子に由来する軌道角運動量をもつ2原子ラジカル分子間の相互作用について詳細な知見を得る事を目的に、NO及びOHラジカルと希ガス原子から成るラジカルクラスターの分子間振動ダイナミクスの詳細な研究を行った。具体的にはフーリエ変換マイクロ波分光法による純回転遷移及び2重共鳴分光法を用いて、Ne, Ar, Krなどの様々な希ガス原子とのラジカルクラスターの分光研究を系統的に行った。NOやOHなどのように縮重したHOMOを持つラジカルでは、分子間相互作用ポテンシャル曲面の形状が、ラジカルの不対電子密度の分布と非常に良く一致する事を明らかにした。

②分子間相互作用のOH結合距離依存性を調べる目的で、Krの3種類の同位体と、更に重水素置換したODラジカルから成るクラスターについても同様の研究を行った。Born-Oppenheimer近似を仮定し、OHの結合距離の変化を考慮した解析を適用することで、同位体置換による分子間相互作用の違いをマイクロ波分光の実験精度内で再現する事に成功した。

③HOCOラジカルは、OHによるCOの酸化反応における最も安定な反応中間体である。このラジカル存在下での反応性を研究する目的で、H<sub>2</sub>OとHOCOラジカルとの1対1のラジカルクラスター（HOCO水とクラスター）のマイクロ波分光を行った。観測スペクトル中に見られた、HOCOラジカルの不対電子のスピンとプロトンの核スピン間の磁氣的相互作用に由来する超微細構造から、HOCOラジカルが水和

クラスターを形成する事によってラジカル内の不対電子密度が変化している事実を明らかにした。更に、得られた分子構造を良く再現する高精度のab initio計算を行ったところ、水和クラスターの結合エネルギーは約9kcal/molと大きな値である事がわかった。これは単純な水素結合によって形成される水2量体の結合エネルギーの2倍程度であり、水素結合のみでなくラジカルの不対電子が占有するSOMOが分子間の引力として大きく寄与している事を明らかにした。

#### 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 10 件)

(1) The  $H_2O-O_2$  water vapor complex in Earth's atmosphere. Y. Kasai, E. Dupuy, R. Saito, K. Hashimoto, A. Sabu, S. Kondo, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, Atmospheric Chemistry and Physics, **11**, 8607-8612, 2011, 査読有

(2) Observation of the pure rotational spectra of *trans*- and *cis*-HOCO.

Takahiro Oyama, Wataru Funato, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo  
Journal of Chemical Physics, **134**, 174303-1 - 174303-7, 2011, 査読有

(3) Spectroscopic Detection of the most stable Carbonic acid, *cis-cis*  $H_2CO_3$ .

Tetsuya Mori, Kohsuke Suma, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo

Journal of Chemical Physics, **134**, 044319-1 - 044319-6, 2011, 査読有

(4) Three-dimensional intermolecular potential energy surfaces of the Kr-OH complex. Yoshihiro Sumiyoshi, Ippei Funahara, Kazuya Sato, Yasuhiro Ohshima, and Yasuki Endo

Molecular Physics, **108**, 2207 - 2218, 2010, 査読有

(5) Microwave spectroscopy of the Ne-OH( $^2 \cdot \dot{\sigma}_1$ ) complex and three-dimensional intermolecular potentials. Yoshihiro Sumiyoshi, Ippei Funahara, Kazuya Sato, Yasuhiro Ohshima, and Yasuki Endo, Physical Chemistry Chemical Physics, **12**,

8340 - 8349, 2010, 査読有

(6) Intermolecular potential energy surface between Ne and NO( $^2 \cdot \dot{\sigma}_1$ ). Yoshihiro Sumiyoshi and Yasuki Endo, Journal of Physical Chemistry A, **114**, 4798 - 4804, 2010, 査読有

(7) Spectroscopic Detection of Isolated Carbonic acid. Tetsuya Mori, Kohsuke Suma, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo, Journal of Chemical Physics, **130**, 204308-1 - 204308-7, 2009, 査読有

(8) An experimental and theoretical study on vibrational structure in the  $B - X$  transition of  $CH_2CHS$ . Masakazu Nakajima, Timothy W. Schmidt, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo

Journal of Chemical Physics, **131**, 104310-1 - 104310-7, 2009, 査読有

(9) Fourier-transform microwave spectroscopy of  $CH_2CF_0$ . Akihiro Watanabe, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo, Journal of Chemical Physics, **130**, 224304-1 - 224304-7, 2009, 査読有

(10) Pure rotational spectra of the CCCF radical.

Takashi Yoshikawa, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo, Journal of Chemical Physics, **130**, 164303-1 - 164303-5, 2009, 査読有

[学会発表] (計 9 件)

(1) 住吉吉英, 遠藤泰樹, Ar-COクラスターの全データ同時解析と分子間相互作用ポテンシャルの決定, 第5回分子科学討論会 2011.09.20, 札幌コンベンションセンター (北海道)

(2) 小山貴裕, 住吉吉英, 遠藤泰樹, Trans-HOCO- $H_2O$ 錯体の純回転遷移の観測, 第5回分子科学討論会 2011.09.20, 札幌コンベンションセンター (北海道)

(3) 本間俊介, 住吉吉英, 遠藤泰樹, 炭酸ラジカルマイクロ波分光, 第5回分子科学討論会 2011.09.20, 札幌コンベンションセンター (北海道)

(4) 小山貴裕, 住吉吉英, 遠藤泰樹, CO-trans-HOCO錯体の純回転遷移の観測, 第11回分子分光研究会 2011.05.20, 広島市立大学 (広島県)

(5) 新井田千聖, 住吉吉英, 遠藤泰樹,

Ar-CSのポテンシャルエネルギー曲面の決定,  
第11回分子分光研究会 2011.05.20, 広島市  
立大学 (広島県)

(6) 住吉吉英, 他 4名, 希ガス (Ne, Ar, Kr)  
と OH ラジカルの電子基底状態の分子間相互  
作用ポテンシャル, 第4回 分子科学討論会  
2010.09.15, 大阪大学 (大阪府)

(7) Yoshihiro Sumiyoshi, 他 4名  
Microwave spectroscopy and potential  
energy surfaces of the Ne-OH and Kr-OH,  
65<sup>th</sup> International Symposium on Molecular  
Spectroscopy, 2010.06.21, オハイオ州立大  
学 (米国オハイオ州)

(8) 住吉吉英, 他4名, Ne-NOおよびHe-NOク  
ラスタの分子間相互作用ポテンシャル,  
第3回 分子科学討論会2009.09.21, 名古屋  
大学(愛知県)

(9) Yoshihiro Sumiyoshi,  
High-resolution spectroscopy of  
atom-diatom radical complexes. (招待講  
演),  
30th International Symposium on Free  
Radicals, 2009.07.29, サボンリンナ (フィ  
ンランド共和国)

[図書] (計 3件)

(1) Handbook of High-resolution  
Spectroscopy: "Rotational Spectroscopy  
of  
Complexes Containing Free Radicals"  
Yasuki Endo and Yoshihiro Sumiyoshi,  
Edited by Martin Quack and Frédéric Merkt,  
© 2011 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN:  
978-0-470-06653-9.

(2) 分光測定入門シリーズ 第9巻 『電波  
を用いる分光:地球(惑星)大気,宇宙を探る』  
講談社サイエンティフィク, 2009年, 全195  
頁, 住吉吉英 (67頁分執筆), 尾関博之, 高  
野秀路 ISBN: 978-4-06-157105-1.

(3) 分光測定入門シリーズ 第3巻  
『分光装置 Q&A』講談社サイエンティフィク,  
2009年, 全156頁, 今城尚志(編者),  
住吉吉英 (18頁分執筆), 藤原久志, 森野勇  
ISBN: 978-4-06-157110-5.

[産業財産権]  
○出願状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

住吉 吉英 (SUMIYOSHI YOSHIHIRO)  
群馬大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 50291331

(2) 研究分担者 ( )

研究者番号:

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号: