

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550007

研究課題名(和文) 高強度中赤外光源を用いた励起状態プロトン移動反応機構の構造論的研究

研究課題名(英文) Structural study on excited state proton transfer reactions mechanism utilizing an intense mid-infrared laser

研究代表者

宮崎 充彦 (Miyazaki, Mitsuhiro)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：00378598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,500,000円、(間接経費) 1,350,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではZnGeP₂結晶中での差周波発生を利用した新たな中赤外領域の高強度レーザー光源を用い、超音速ジェット中のナフトールアンモニアクラスターに対する5-12 μmの骨格振動領域の赤外分光を利用して励起状態プロトン移動の反応機構について研究を行なった。クラスター生成条件の最適化により、高品質の赤外スペクトルの測定に成功した。時間依存密度汎関数法を利用した安定構造探索と理論赤外スペクトルとの比較から、プロトン移動反応はこれまで予想されていたサイズよりひとつ大きいn=5から生じることがほぼ確定できた。これらの結果は励起状態反応の構造論的解明に道を開き、反応機構研究の発展に寄与すると期待される。

研究成果の概要(英文)：This project studied mechanism of the excited state proton transfer reaction of 1-naphthol–ammonia clusters produced in a supersonic jet expansion utilizing mid-infrared spectroscopy in the 5-12 micrometer region realized by newly developed mid-infrared laser system using difference frequency generation in ZnGeP₂ crystals. Fine optimization of the cluster formation condition was able us to record higher quality spectra. The threshold size of the proton transfer was determined at n=5 from the infrared spectra with a help of theoretical calculations. These results will contribute development of structurally reliable reaction mechanism study on excited state reactions using gas phase solvated clusters.

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：中赤外レーザー 励起状態プロトン移動反応 超音速ジェット 溶媒和クラスター 赤外分光

1. 研究開始当初の背景

超音速ジェット中に生成される溶媒和クラスターは、外圏の影響を排除し反応中心近傍の完全な孤立状態を実現できる理想的な実験環境を与えることから、凝集相のマイクロモデルとして注目されてきた。特に、OH、NH 伸縮振動といった水素結合形成により特徴的なバンドシフトを示す振動バンドへの 3 μm 領域の赤外分光の適用により、これまでに多くの分子の溶媒和構造が明らかにされてきた。これらの研究は微視的視点からの分子間相互作用の研究に大きな成功を収めてきた。

一方、化学反応の研究においては、XH 伸縮振動の大きなバンドシフトはブロードニングが激しく明確な構造情報が得られないことを意味する。通常の赤外分光では 5–10 μm 領域の骨格振動領域の赤外分光と特性振動による研究が相補的な役割を果たしている。しかし、超音速ジェットでは、その 10^{-12} mol/L とも言われる極めて希薄な濃度のため強力な赤外レーザーを必要とし、化学反応解析の面からの研究は立ち遅れいていた。

我々は ZnGeP₂ という最近開発された優れた非線形光学媒体を用いた赤外光源の開発を行ない、5–10 μm 領域の赤外レーザー光源の開発に成功し、超音速ジェット中の溶媒和クラスターの赤外分光に適用可能であることを示した。(M. Miyazaki et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 6098 (2009)、平成 21–22 年度「科研費若手研究 B」; 宮崎充彦)。

2. 研究の目的

本研究課題では、この中赤外光源を気相溶媒和クラスターを用いた化学反応研究への応用の第一歩として、最も基礎的な化学反応であるプロトン移動 (PT) 反応の反応機構解明を目的とした。PT 反応は、水素の最も簡単な元素としての広範な分布とその強い水素結合の影響から、宇宙空間の分子生成から生体内の化学反応まであらゆる化学反応場において重要な役割を果たすことが知られている。しかし、そのメカニズムについては現在でも多くの研究が続けられており、実際にプロトンが移動したのかどうかすら明らかでない系が多く残されている。

これまで、PT 反応の基準として電子吸収あるいは発光スペクトルがシフトしブロードになることが頻繁に用いられてきた。しかし、電子スペクトルの変化のみでは構造情報は得られないため、何がしかの反応が生じたことは結論できるが、それがいかなる化合物であるかを結論することは困難である。これを明らかにするために、中赤外分光による構造研究は有力な手段を与える。

特に本研究では、気相クラスターの励起状態プロトン移動 (ESPT) 反応の典型例として知られている 1-ナフトール-アンモニアクラスター ($1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$) の閾クラスターサイズの決定を主たる目的とした。これ

までの研究から、 $n \geq 4$ の発光スペクトルにブロードな可視発光が観測され、これが ESPT の証拠とされてきた。しかし、クラスターサイズの帰属など実験結果には多くの疑問が残っている。

3. 研究の方法

超音速ジェット中の化学種は極めて希薄なため通常の吸収分光は困難であり、ポピュレーションラベル分光を適用する必要がある。大半の測定では化学種の質量を特定した測定を行うために、 S_1 状態を経由した紫外光の二光子吸収により生じるイオン強度をモニターするイオン化検出赤外-紫外、あるいは紫外-赤外二重共鳴分光法を用いた。

測定したスペクトルは量子化学計算の結果とも比較しながら帰属、議論した。励起状態に対する量子化学計算は容易ではないが、分子化学研究所計算科学センターの計算機を利用した時間依存密度汎関数法により構造最適化と理論赤外スペクトルの算出を行った。

4. 研究成果

図 1 に $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスターの 2 波長 2 光子イオン化スペクトルを示す。アンモニアクラスターの研究では、容易にハイパークラスターが生成し、イオン化後の解離により小さいサイズのクラスターのデータを汚染するため、クラスター生成条件の精密な調整が必要である。本研究では、0.1% 濃度のアンモニアガスを利用することでバックグラウンドフリーの励起スペクトルを得ることができた。この結果、各バンドのサイズ帰属を任意性なく決定できた。これら各クラスターのオリジンバンドに励起光を合わせ、紫外-赤外二重共鳴法により S_1 状態の赤外スペクトルを測定した。

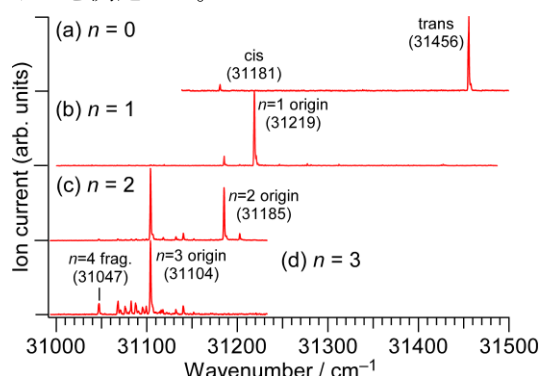


図 1 $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスターの 2 波長 2 光子イオン化スペクトル

図 2 に 3 μm 領域の S_1 状態の赤外スペクトルを示す。3000 cm^{-1} から 3400 cm^{-1} に見られるシャープな NH 伸縮振動に加えて、ESPT 反応を示さない $n = 2$ から早くも非常にブロードな吸収が 2600 cm^{-1} 以下へと続いている。これは強く水素結合した OH 伸縮振動に帰属されると考えられるが、ESPT 反応

の結果生じた NH_4^+ の水素結合 NH 伸縮振動と帰属することも可能であり、このスペクトルからのみでは明確に結論することは困難である。このようなブロードなスペクトルは、反応を生じるような強い水素結合を形成する系に典型的なパターンであり、これまで気相溶媒クラスターでの化学反応研究を阻んできた理由である。

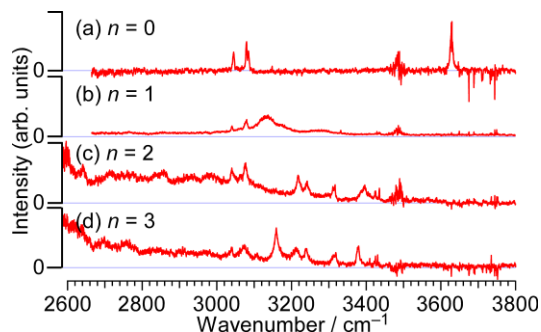


図2 1-NpOH-(NH₃)_nクラスターの S₁ 状態の 3 μm 領域の赤外スペクトル

一方、図3には骨格振動領域の S₁ 状態の赤外スペクトルを示す。合わせて、TD-M06-2X/cc-pVDZ レベルで得られた S₁ (L_b) 状態の最安定構造とその理論赤外スペクトルを示す。スペクトルは $n=3$ においてもシャープな構造を保っており、3 μm 領域に比べ構造的議論に有利であることが明らかにわかる。一方で、理論赤外スペクトルの再現性はあまりよくない。励起状態に対する計算を利用する際には、基底状態以上に十分に注意を払う必要がある。より高いレベルでの計算が望まれるが、計算コストとの兼ね合いが依然として課題である。

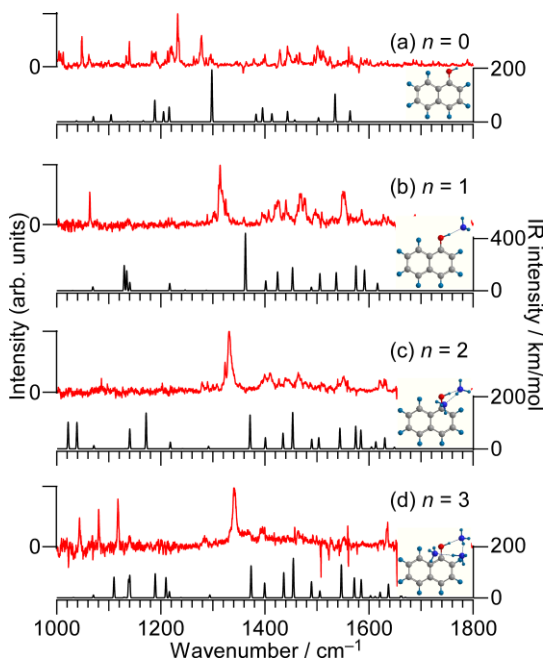


図3 1-NpOH-(NH₃)_nクラスターの S₁ 状態の 1000 cm⁻¹ 領域の赤外スペクトル

プロトン移動によって最も大きく影響を受けると考えられる C-O 伸縮振動は 1350

cm⁻¹ 付近に強く観測されているバンドに帰属される。このバンド位置は、完全なプロトン移動が生じた際に予想される C=O 伸縮振動の >1600 cm⁻¹ と比べるとかなり低波数に現れており、未だ ESPT 反応が生じていないことを明確に結論できる。

また、図1(d)に見られるように、 $n=4$ からの溶媒蒸発によって現われているバンドは依然シャープな吸収バンド維持しており、同様に ESPT 反応は生じていないことを示唆している。

赤外スペクトルの測定は終了していないが、理論計算による ESPT 反応の可能性についても検討した。計算には TD-M06-2X/cc-pVDZ レベルの計算を利用し構造最適化を行なった。得られた安定構造に対して基準振動計算を行ない、零点振動エネルギーを見積もった。得られた構造は CISD/aug-cc-pVDZ による 1 点計算でより高精度の電子エネルギーの見積りを行なった。

計算では、 $n \geq 3$ では励起状態の最安定構造は ESPT を起こし、OH 基のプロトンが NH₃ 側へ移った構造となった。しかし、基底状態の最安定構造はプロトン移動を起こしておらず、実験的に観測できる垂直イオン化構造を元に構造最適化を行なうと、 $n=3, 4$ では励起状態においても大部分の異性体はプロトン移動を起こしていない構造へ収束した。これは $n=3, 4$ 垂直励起構造から ESPT 反応を起こすには反応障壁が存在することを意味しており、本研究の実験結果と一致している。

一方、 $n=5$ の励起状態については、いかなる構造からも ESPT を起こした構造が得られることがわかった。この結果は励起スペクトルのブロードニングが $n \geq 5$ に対して観測されることとよく一致しており、ESPT が起こることを示唆する。しかし、赤外スペクトルの測定ははまだ終了しておらず、完全に結論するには至っていない。これは今後の課題となる。

その他、サリチル酸メチルの ESPT 反応やベンゼンダイマーなど種々の気相クラスターの励起状態反応解析に応用可能であることがわかった。

以上のように、本研究では超音速ジェット中の溶媒和クラスターのプロトン移動反応の成否を明らかにするために、独自に開発した赤外光源を用いた骨格振動領域の赤外分光を適用した。本研究の取り組みは、溶媒和クラスターを用いた反応機構の分子論的解明の基礎として、化学反応研究に資するはずである。

反省点として、研究成果の発表が十分に行えなかったことが挙げなければならない。クラスター生成条件の最適化に予想以上の時間を要し、当初予定していた赤外スペクトルの測定が研究期間中に十分に行えなかった。種々の研究成果が得られ始めているが、研究機関中に国際誌に発表できたものは以下に

示すように3件に止まった。それ以外の成果についても速やかに国際誌への投稿を進める必要がある。

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3件)

① M. Miyazaki, A. Kawanishi, I. Nielsen, I. Alata, S. Ishiuchi, C. Dedonder, C. Jouvet, and M. Fujii, “Ground State Proton Transfer in Phenol-(NH₃)_n (n ≤ 11) Clusters Studied by Mid-IR Spectroscopy in 3–10 μm Range”, *The Journal of Physical Chemistry A* **117**(7), 1522–1530 (2013). 査読有、DOI: 10.1021/jp312074m

② T. Shimizu, R. Yoshino, S. Ishiuchi, K. Hashimoto, M. Miyazaki, and M. Fujii, “Structure of 1-naphthol-water clusters in the S₁ state studied by UV-IR fluorescence dip spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations”, *Chemical Physics Letters* **557**, 19–25 (2013). 査読有、DOI: 10.1016/j.cplett.2012.11.030

③ M. Miyazaki, K. Makara, S. Ishiuchi, and M. Fujii, “Gas-phase Infrared Spectroscopy of Mono-peptides from 10 to 3 μm”, *Chemistry Letters* **40**(10), 1157–1158 (2011). 査読有、DOI: 10.1246/cl.2011.1157

[学会発表] (計7件)

① 芳川 俊平、吉野 るり子、清水 俊彦、Weiler Martin、石内 俊一、宮崎 充彦、石川 春樹、藤井 正明、“UV-IR-UV 中赤外 dip 分光法による 1-ナフトール・アンモニアクラスターの S₁ 状態の構造決定”、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 25 日、立命館大学、びわこ・くさつキャンパス、滋賀県草津市

② Shunpei Yoshikawa, Mitsuhiko Miyazaki, Weiler Martin, Haruki Ishikawa, and Masaaki Fujii, “Structure Determination and Excited State Proton Transfer Reaction of 1-Naphthol-Ammonia Clusters in the S₁ State Studied by UV-IR-UV Mid-IR Spectroscopy”, International Symposium on Molecular Spectroscopy, 68th Meeting, 2013 Jun. 18th, The Ohio State University, Columbus, Ohio, USA.

③ Mitsuhiko Miyazaki and Masaaki Fujii, “Ground state proton transfer reaction in phenol-(NH₃)_n (n ≤ 11) clusters probed by vibrational spectroscopy in the skeletal vibrational region”, Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, 2013 Aug. 28th, Kobe Convention center, Kobe Japan.

④ Toshihiko Shimizu, Mitsuhiko Miyazaki, and Masaaki Fujii, “Theoretical study on

vibrational signature of excited state proton transfer in 1-naphthol-ammonia clusters”, Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, 2013 Aug. 28th, Kobe Convention center, Kobe Japan.

⑤ 芳川 俊平、清水 俊彦、吉野 るり子、石内 俊一、宮崎 充彦、藤井 正明、“中赤外 dip 分光法による 1-ナフトール・アンモニアクラスターの S₁ 状態の構造決定—励起状態プロトン移動反応のサイズ依存性の解明に向けて—”、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 24 日、京都テルサ、京都府京都市

⑥ 宮崎 充彦、藤井 正明、“ベンゼンダイマーのエキシマー状態に対する中赤外分光—励起共鳴が振動状態に及ぼす影響”、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 25 日、京都テルサ、京都府京都市

⑦ 清水 俊彦、芳川 俊平、宮崎 充彦、藤井 正明、“1-ナフトール・アンモニアクラスターの励起状態プロトン移動反応のサイズ依存性の理論的研究”、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 26 日、京都テルサ、京都府京都市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 充彦 (MIYAZAKI MITSUHIKO)

東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号：00378598