

2P115

紫外光照射による NO₂-SO₂-イソプレン系の光化学反応：低温マトリックス法による生成物の同定と反応機構

(岩手大工) ○吉田浩平・鈴木映一

【緒言】

大気汚染物質には NO_x, SO_x, 非メタン炭化水素(NMHC)など発生源から直接大気中に放出される一次汚染物質と、太陽からの紫外光によって一次汚染物質が他の物質と光化学反応を起こすことにより形成されるオゾン, ペルオキシアセチルナイトレート(PAN), ホルムアルデヒドなどの二次汚染物質がある。NMHC は光化学スモッグの原因とされており, その中でも自然起源の揮発性炭化水素であるイソプレンは地球上の多くの植物が大気中に放出し, その総量は年間4億トンとも言われ環境に与える影響も大きいと考えられている。イソプレンは光化学反応性が高く, 大気中における初期の反応生成物としてメチルビニルケトンとメタクロレインが観測され, 最終的には温室効果気体である一酸化炭素やオゾンを生成することが確認された。¹⁾ また, 近年 NO_x 及び SO_x は減少しているのに対し光化学オキシダントは増加している傾向が見られこれまで考えられてきた反応の変化が考えられている。

そこで本研究では, 低温マトリックス法を用いて NO₂ 及び SO₂ 共存系におけるイソプレンの光化学反応による反応生成物の同定および反応機構の解明を行う。

【実験】

NO₂, SO₂ 及びイソプレンの co-deposition は **Figure 1** に示すような装置を使用して以下のように行った。Ar で希釈した NO₂ 及びイソプレンと SO₂ を閉サイクル He 冷凍機で 9 K に冷却した CsI 基板に co-deposition し, この温度を保持したまま CsI 基板を回転し, 吹きついた面に対して超高圧水銀灯を用いて 600 分間紫外光照射を行った。超高圧水銀灯から放射された光は水フィルターを通すことにより赤外領域の光を吸収し, 紫外透過可視吸収フィルターには UTVAF-50S-33U (シグマ光機株式会社, 最高透過率波長 :330 nm) を用い紫外光のみを照射した。各照射時間において Nicolet Magna750 を用いて分解能 1 cm⁻¹ で FTIR スペクトルを測定し, その後アニールを行いその前後でも測定を行った。実験は蛍光灯の光による NO₂ の NO 結合の開裂, イソプレンの重合を防ぐために暗室で行った。

量子化学計算は計算プログラム Gaussian 03, 計算レベル B3LYP/6-311++(d,p) で予想される反応生成物の構造最適化を行い, 得られた調和振動数と実験で観測された振動数とを比較し未知の生物物の予測を行った。また, 反応機構の考察も行った。

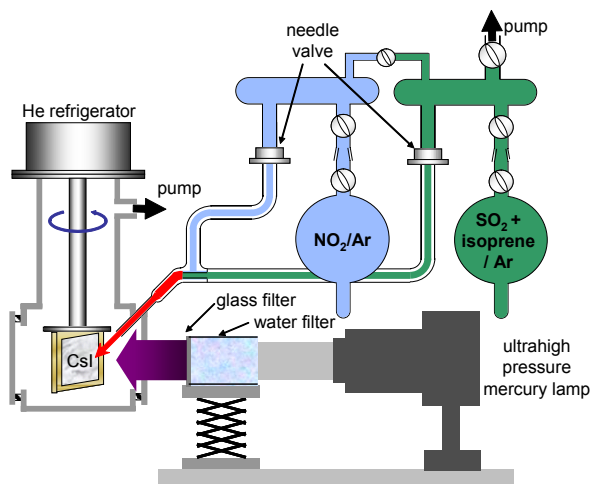


Figure 1 使用したマトリックス単離装置と超高圧水銀灯

【結果と考察】

NO₂/SO₂/isoprene/Ar 系で観測されたスペクトルにおいて紫外光照射前には錯体や反応生成物に由来する新たな吸収は観測されなかった。光照射を行ったところ各モノマー由来の吸収は減少するのに対して、新たな吸収が観測され反応の進行が示唆される。**Figure 2** に紫外光照射後から照射前のスペクトルを引いた差スペクトルを示す。光照射により挙動が異なる吸収が観測され、紫外光照射により増加しその後減少する吸収と単調に増加する吸収の 2 種類の吸収が観測された。カルボニル基の CO 伸縮振動領域において、1735.2 cm⁻¹に照射 60 分で最大強度に達しその後減少する吸収が観測された。この吸収は以前中田ら²⁾により行われた NO₂/isoprene/Ar 系の可視光照射実験において反応生成物として観測された 2-methyl-3-butenal, 3-methyl-3-butenal の CO 伸縮振動の吸収とほぼ一致しており、NO₂/SO₂/isoprene/Ar 系においてもこの分子の形成が示唆される。また、この吸収よりも低波数側の 1710.5, 1702.6 cm⁻¹にも CO 伸縮振動と思われる吸収が観測され、これは他の構造のアルデヒド基やケトン基を有する分子であると考えられる。2115.6 cm⁻¹にもこれらと同じ挙動を示す吸収が観測され、これはクムレン構造に由来すると思われるが、詳細は現在検討中である。紫外光照射により単調に増加する吸収では、(1)式により形成した硫化カルボニル(OCS)の非対称伸縮振動に由来すると思われる吸収が 2050.0 cm⁻¹に観測された。わずかではあるが 1389.6, 1384.8 cm⁻¹には SO₃ 非対称伸縮振動, 1871.7, 1776.1 cm⁻¹に NO, (NO)₂ 伸縮振動に由来する吸収も観測され、NO₂ の NO 結合の開裂により生じた O 原子と SO₂ が反応し SO₃ を形成したと考えられる。また、2137.6 cm⁻¹に一酸化炭素の CO 伸縮振動が確認され、これはイソプレンの酸化反応による生成物として考えられているアルデヒドやケトンの光分解により生成していると考えられる。



発表では以上の結果及び量子化学計算を参考にして未知の反応生成物の同定と反応機構についても議論する。

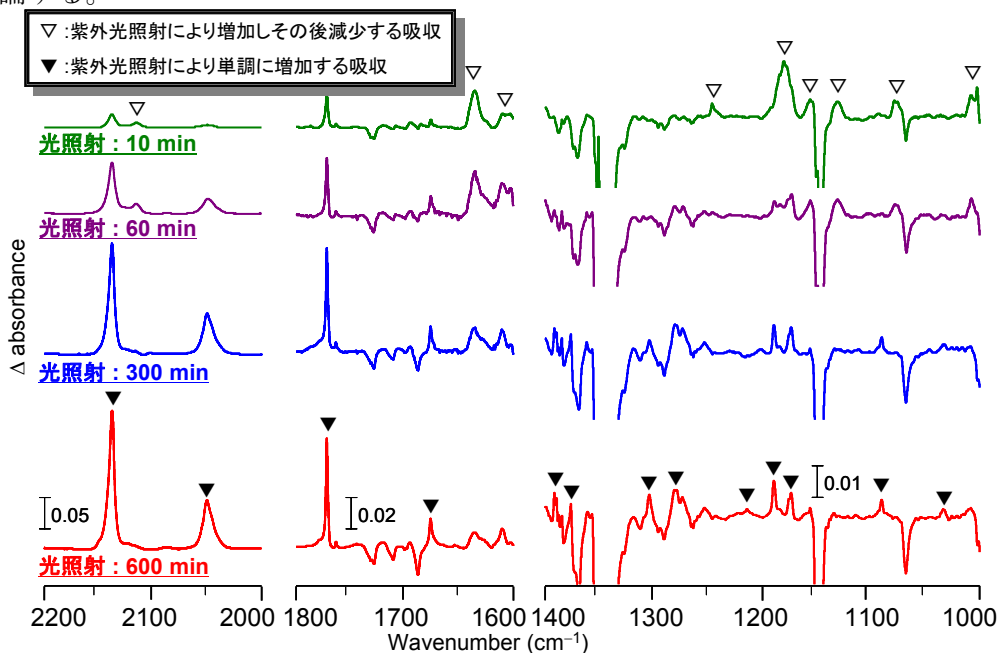


Figure 2 観測された NO₂/SO₂/isoprene/Ar 系のマトリックス単離 FTIR スペクトル

1) Y. Yokouchi, *Atmos. Environ.*, **28**, 2651 (1994)

2) M. Nakata et al, *J. phys. chem.*, **97**, 7048 (1993)