

クリーギー中間体  $\text{CH}_2\text{OO}$  の検出と構造決定

(東大院総合) ○中島正和, 遠藤泰樹

Detection and structure determination of the Criegee intermediate  $\text{CH}_2\text{OO}$ 

(Univ. Tokyo) ○Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【序】カルボニル酸化物 ( $\text{R}_1\text{R}_2\text{COO}$ ) は不飽和炭化水素のオゾン分解機構で仮定される中間体であり, 反応機構の提唱者の名を冠してクリーギー中間体と呼ばれている. この短寿命種は 1950 年代からその存在が示唆されてきたが[1], 光イオン化法を用いることで気相での直接検出がなされたのは 2008 年のことであり[2], 最近になってようやく分子分光研究[3-5]や速度論研究[6-8]が報告されるようになってきた. また, この中間体は対流圏  $\text{SO}_2$  を迅速に酸化することでエアロゾルの生成に寄与することも提唱されており[9], 現在大いに注目を集めている化学種である.

クリーギー中間体の電子構造は図 1 に示すように, 主にビラジカル型と双性イオン型の共鳴構造で表されると考えられている[10]. 分子の電子構造についての知見を得るうえで, その幾何構造を実験的に決定することは重要であるが, 最も単純な中間体である  $\text{CH}_2\text{OO}$  についてさえも, その幾何構造に関する実験的な情報は得られていない. そこで本研究では,  $\text{CH}_2\text{OO}$  とその同位体置換種の純回転遷移を観測し, 回転定数から実験的に分子構造を決定することで, クリーギー中間体の電子構造に関する知見を得ることを目的として研究を行った.

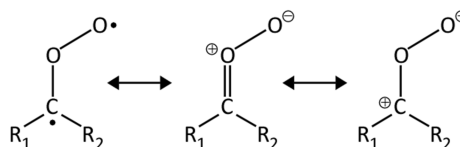
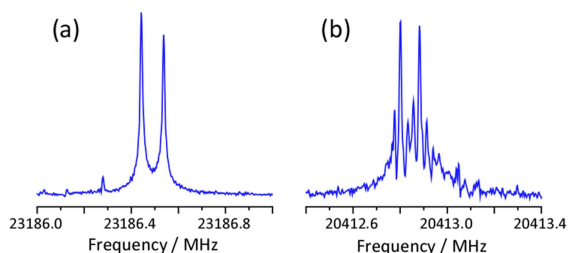


図 1 クリーギー中間体の共鳴構造

【実験】 $\text{CH}_2\text{Br}_2$  と酸素をアルゴンガスでそれぞれ 0.15%, 1.0% に希釈したサンプルガスをパルス放電ノズルで放電し, 真空チェンバー中に噴出することで, 超音速ジェット中に  $\text{CH}_2\text{OO}$  を生成した. 純回転遷移の観測には Balle-Flygare タイプのフーリエ変換型マイクロ波 (FTMW) 分光器および FTMW 分光器を用いたミリ波との 2 重共鳴分光法を用いた. また,  $\text{CD}_2\text{Br}_2$ ,  $^{18}\text{O}_2$  を前駆体として用い, 3 つの同位体置換種  $\text{CH}_2^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $\text{CD}_2\text{OO}$ ,  $\text{CD}_2^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  についても純回転遷移の観測を行った.

【結果と考察】それぞれの同位体置換種について, *a*-type, *b*-type 遷移を 2 本ずつ観測した. この 4 本すべての遷移が同一分子種の遷移であることは, 2 重共鳴法により確認した. FTMW 分光器によって観測した  $1_{01}-0_{00}$  遷移のスペクトルを図 2 に示す.  $\text{CH}_2\text{OO}$  は 1 重項の短寿命分子であるため, ドップラー分裂以外に電子スピンや核スピンによるスペクトルの分裂は観測されない. 一方, 重水素置換体については核四重極モーメントによる分裂が観測されている. 重水素の核四重極分裂幅は小さく, 幾つもの

図 2  $1_{01}-0_{00}$  遷移の FTMW スペクトル. (a) $\text{CH}_2\text{OO}$ , (b) $\text{CD}_2\text{OO}$ . (ジェットとマイクロ波の進行方向は平行)

成分が重なって観測されているため、純回転遷移の中心周波数を正確に決定することは困難であった。したがって、最も強く観測される分裂成分の周波数を純回転遷移の中心周波数と仮定して解析を進めた。また、 $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ の混合サンプルを用いて $^{18}\text{O}$ を1つだけ含む同位体置換種の検出も試みたが、観測することができなかった。本実験系においては、 $\text{CH}_2\text{OO}$ の生成に酸素原子がかかわっておらず、 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ の放電生成物が酸素分子と迅速に会合することで $\text{CH}_2\text{OO}$ が生成していることが示唆される。

オゾン分子の遠心力ひずみ定数[11]を仮定して、各同位体置換種の回転定数を表1のように決定した。慣性欠損が小さい正の値( $\sim 0.1 \text{ u}\text{\AA}^2$ )となることから、 $\text{CH}_2\text{OO}$ は平面構造を持つ分子であると結論した。平面分子を仮定することで、実験的に決定された回転定数  $A$  および  $B$  を再現するように実効的な分子構造を決定した。構造決定に用いたパラメータを図3に、実験

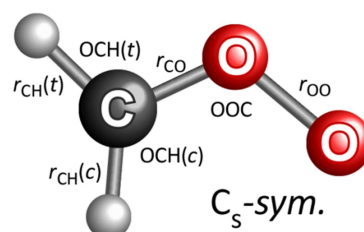


図3  $\text{CH}_2\text{OO}$  分子構造

的に決定された構造および分子軌道計算による  $r_e$  構造を表2に示した。分子構造の決定の際には、CH結合長が重水素置換によって  $0.004 \text{ \AA}$  だけ短くなると仮定しているが、他の同位体置換についてのゼロ点振動補正は行わなかった。角度  $\text{OCH}(t)$ のみを分子軌道計算の値に固定し、他の6つのパラメータを最小自乗フィットすることで、 $r.m.s. = 2.8 \text{ MHz}$  で回転定数を再現することができた。決定された  $\text{OO}$  および  $\text{CO}$  結合長はそれぞれ単結合性と二重結合性を示しており、電子基底状態における  $\text{CH}_2\text{OO}$  の電子構造は、双性イオン  $\text{CH}_2 = \text{O}^{\oplus} - \text{O}^{\ominus}$  としての性質が支配的であると推測できる。

表1  $\text{CH}_2\text{OO}$  および同位体置換体の回転定数と慣性欠損<sup>a,b)</sup>

	$\text{CH}_2\text{OO}$	$\text{CH}_2^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	$\text{CD}_2\text{OO}$	$\text{CD}_2^{18}\text{O}^{18}\text{O}$
$A / \text{MHz}$	77752.65(2)	72495.02(2)	60535.10(4)	57044.31(5)
$B / \text{MHz}$	12465.25(1)	11771.16(3)	11070.70(4)	10465.21(6)
$C / \text{MHz}$	10721.31(2)	10106.46(2)	9342.24(4)	8827.09(5)
$\Delta_I / \text{u}\text{\AA}^2$	0.0949	0.1006	0.0974	0.1024

<sup>a)</sup>遠心力ひずみ定数としてオゾン分子の値を仮定。<sup>b)</sup>カッコ内は  $1\sigma$  誤差をあらわす。

表2 実験によって決定された  $\text{CH}_2\text{OO}$  の幾何構造<sup>a)</sup>

	$r_{\text{OO}} / \text{\AA}$	$r_{\text{CO}} / \text{\AA}$	$r_{\text{CH}(c)} / \text{\AA}$	$r_{\text{CH}(t)} / \text{\AA}$	$\text{OOC} / ^\circ$	$\text{OCH}_c / ^\circ$	$\text{OCH}_t / ^\circ$
<i>exp.</i>	1.345(3)	1.272(3)	1.0940(6)	1.0878(4)	118.02(3)	118.0(6)	114.855 <sup>b)</sup>
<i>ab initio</i> <sup>c)</sup> ( $r_e$ )	1.3419	1.2692	1.0821	1.0792	117.941	118.631	114.855

<sup>a)</sup>カッコ内は  $1\sigma$  誤差をあらわす。<sup>b)</sup>分子軌道計算の値に固定。<sup>c)</sup>CCSD(T)/aug-cc-pV5Z.

- [1]R. Criegee, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **14**, 745 (1975). [2]C.A. Taatjes *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 11883 (2008). [3]J.M. Beams *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20045 (2012). [4]Y.-T. Su *et al.*, *Science* **340**, 174 (2013). [5]J.M. Beams *et al.*, *J. Chem. Phys.* **138**, 244307 (2013). [6]O. Welz *et al.*, *Science* **335**, 204 (2012). [7]C.A. Taatjes *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10391 (2012). [8]C.A. Taatjes *et al.*, *Science* **340**, 177 (2013). [9]R.L. Mauldin III *et al.*, *Nature* **488**, 193 (2012). [10]J.M. Anglada *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13034 (2011). [11]M. Bellini *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **152**, 256 (1992).