

1P010

O₂/CO₂/NO 系のスーパーオキシド化学：ONOOCO₂⁻の生成と構造

(東大院総合) 中西隆造, 永田 敬

Superoxide chemistry in O₂/CO₂/NO system:

Formation and structure of ONOOCO₂⁻

(Univ. of Tokyo) R. Nakanishi and T. Nagata

【序】 スーパーオキシドO₂⁻とNOの反応で生成するperoxy型負イオンONOO⁻は、生体内反応では強力な酸化剤・ニトロ化剤として働く活性種の一つである。生体内でONOO⁻は周囲に遍在するCO₂と速やかに反応し、NO₂+CO₃⁻（ラジカル生成）あるいはNO₃⁻+CO₂（CO₂を触媒としたONOO⁻異性化）に至ることが知られている[1]。この反応はONOO⁻よりもさらに酸化毒性の高いCO₃⁻ラジカルを生成するため、病理学的な観点からも研究対象となっている[2]。反応速度論的な研究からは、反応中間体ONOOCO₂⁻の生成が示唆されており、図1に示すようなスキームで反応が進むとされている[1]。このスキームではONOOCO₂⁻が反応機構を支配する重要な中間体であるが、これまで実験的に観測された例はない。本研究では、気相クラスター反応を利用してONOOCO₂⁻を生成し、光電子分光法と*ab initio*計算によって電子構造・幾何構造に関する情報を得ることを目的とした。

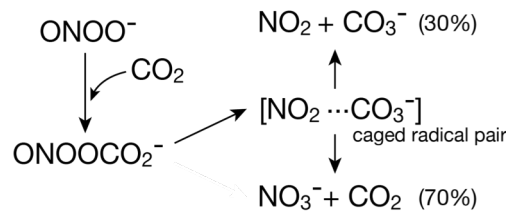
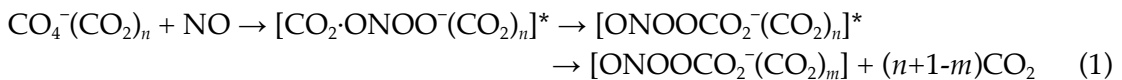


図1. ONOO⁻/CO₂系の反応スキーム

【実験・計算】 CO₄⁻(CO₂)_nクラスターとNOの衝突反応を利用してONOOCO₂⁻を生成した。CO₄⁻とNOの反応でONOO⁻が生成することから[3]、この反応をクラスター内で進行させることで、過渡的に生成するONOO⁻をさらに周囲のCO₂と反応させた。



実験では、O₂(8%)/CO₂(2%)/Ar 混合ガスの超音速ジェットを電子衝撃イオン化してCO₄⁻(CO₂)_nを生成し、ジェット外からNOを導入して得られた生成物を質量選別した後、204 nm(6.07 eV)レーザー光で光電子スペクトルを測定した。またMP2/6-311+G(d)計算で生成物の構造推定を行い、エネルギー計算にはCCSD(T)/6-311+G(d)を用いた。

【結果と考察】 図2にNOガス導入前後の質量スペクトルを示す。NO導入によってCO₄⁻(CO₂)_nが減少し、式量[NO₃(CO₂)_m]⁻, [CO₃(CO₂)_k]⁻に相当するイオン種が生成した。

生成物[NO₃]⁻の光電子スペクトルには3.22 eVに極大を持つ幅広いバンドが観測された(図3(a))。 *ab initio* 計算との比較から、スペクトルキャリアはONOO⁻(図4(a))と結論した。ONOO⁻の*cis-trans*異性体はVDEが近接しているため、

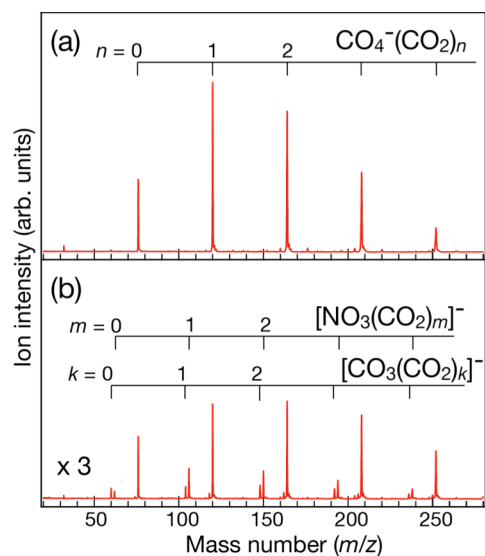


図2. NOガス導入前(a),導入後(b)の質量スペクトル

スペクトルからは区別できない。[NO₃]⁻として硝酸イオン NO₃⁻ (¹A', D_{3h}) 構造も考え得るが、NO₃⁻に対応する光電子バンドは観測されなかった。

生成物[NO₃(CO₂)⁻]⁻の光電子スペクトルには 5 eV 以上のエネルギー領域にバンドが観測された (図 3(b))。バンド形状は 2つのガウス関数の重ね合わせで再現することができ、それぞれの極大位置は 5.39, 5.76 eV であった。ab initio 計算からは 6種類の局所安定構造が得られ、このうち実測に近い VDE 計算値を与えるのは ONOOCO₂⁻ 骨格を持つ分子負イオンであった (図 4(b))。VDE 計算値と実測値の比較から、バンド I を cis 型負イオン、II を trans 型と帰属した。スペクトルにはバンド I, II に加えて図中矢印で示した場所に弱いバンドが観測された。これはイオン-分子錯体 NO₃⁻·CO₂ (VDE 計算値: 4.32 eV) に帰属した。

生成物[CO₃(CO₂)_{0,1}]⁻からは光電子脱離は観測されなかったが、355 nm 光励起による O⁻フラグメントの生成が確認された。この光解離過程は CO₃⁻ラジカルに特徴的であること [4] から、この生成物を CO₃⁻(CO₂)_k と同定した。以上の結果から、反応過程(1)でクラスター内に生成した ONOOCO₂⁻からは、①CO₂ 蒸発のエネルギー緩和による安定化、②OO 結合の開裂による CO₃⁻生成という二つの過程が競合的に進行すると結論した。

ONOOCO₂⁻の安定化エネルギーは、例えば cis 型の場合、cis-ONOO⁻ (¹A') + CO₂ (¹A₁) 解離限界に対して 0.85 eV、NO₂ (²A₁) + CO₃⁻ (²A₂) 解離限界に対して 0.41 eV と見積もられた。後者の値はペルオキシド化合物の典型的な OO 結合エネルギー値 (>1 eV) よりも特異的に小さい値である。ONOO⁻ と CO₂ から ONOOCO₂⁻ が生成する際に生じる発熱のエネルギーが、OO 結合エネルギーを大きく上回っており、ONOOCO₂⁻ の生成を介して CO₃⁻ が生成しているとした上述の結論と矛盾しない。分子軌道の形状から考えると、ONOOCO₂⁻ の second HOMO が NO₂ と CO₃⁻ それぞれの SOMO から構成される結合性軌道に相当しており、NO₂·CO₃⁻ ラジカル対生成は、この軌道を占有している電子対を分け合うホモリシス開裂とみなすことができる。今後はさらに計算を進め、軌道の詳細な相関関係や ONOOCO₂⁻ の生成・解離過程におけるエネルギー障壁の有無などを調べる予定である。

水溶液中では、ONOOCO₂⁻ から生成した NO₂·CO₃⁻ ラジカル対の約 70% が溶媒かご内での再会合反応を経て NO₃⁻ + CO₂ に至るとされている (図 1)。今回の実験では、CO₂ 溶媒かごが十分に形成されていなかったために、NO₃⁻ をイオン芯とする生成物がほとんど観測されなかったと推測される。

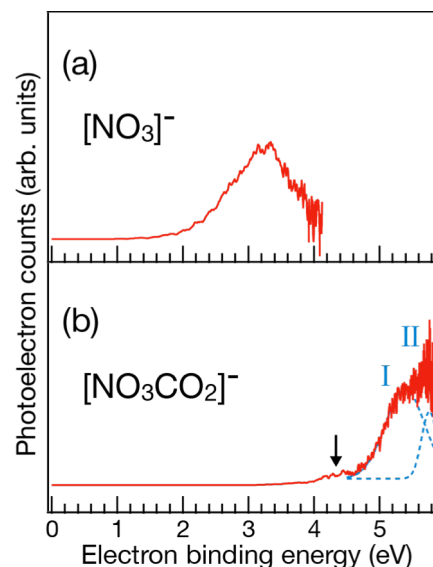


図 3. [NO₃(CO₂)_m]⁻ (m=0, 1) の光電子スペクトル

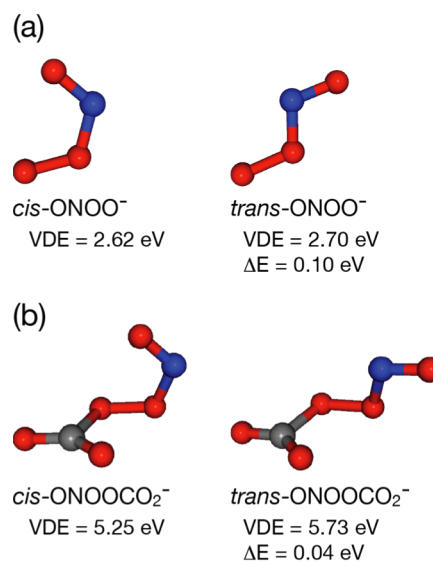


図 4. ab initio 計算による (a) ONOO⁻ (¹A', C_s), (b) ONOOCO₂⁻ (¹A, C₁) の安定構造。ΔE は cis 型に対する trans 型の相対エネルギー。

- [1] S. Goldstein, J. Lind, G. Merényi, *Chem. Rev.* **105** 2457 (2005). [2] P. Pacher, J.S. Beckman, L. Liaudet, *Physiol. Rev.* **87** 315 (2007). [3] A.A. Viggiano, A.J. Midey, A. Ehlerding, *Int. J. Mass Spec.* **255** 65 (2006). [4] G.P. Smith, L.C. Lee, J.T. Moseley, *J. Chem. Phys.* **71** 4034 (1979).