

1P044

低温マトリックス法によるエチレンと過酸化水素との光反応に関する研究

(岩手大・工) ○佐々木 優樹, 八代 仁, 鈴木 映一

Matrix isolation study of the photochemical reaction of ethylene with hydrogen peroxide

(Iwate Univ.) ○Yuuki Sasaki, Hitoshi Yashiro, Eiichi Suzuki

【序】近年、揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds ; VOC)、特に生物由来のイソプレンなどの不飽和炭化水素がエアロゾル生成の観点から注目されている。そのため、不飽和炭化水素の基礎的な反応メカニズムを研究することは、大気中での反応のシミュレーションモデルを構築する上で意義深いものである。大気中において、不飽和炭化水素は OH ラジカルによって酸化されると考えられているが、酸化剤分子との反応中間体を直接捕捉した例は少なく、基礎化学的にも興味深い。本研究では低温マトリックス法を用い、最も基本的な不飽和炭化水素である C_2H_4 と、酸化剤である H_2O_2 との系における、錯体形成と分子種の拡散を伴う光反応について検討することを目的とする。

【実験および計算】アンプルに過酸化水素尿素錯体を入れて経路途中に接続し、水浴を用いて 300 K に保持し H_2O_2 を発生させた。 C_2H_4 を Ar で 1:400 に希釈し、発生させた H_2O_2 と共に 20–25 K に冷却した CsI 基板に吹き付け、10 K に温度を下げて FTIR スペクトルを測定した。測定後、超高圧水銀灯($\lambda > 200$ nm)を用いて光照射を行なった。その後、所定の温度でアニールを行い、スペクトルの変化を調べた。各化学種の構造最適化と調和振動数計算は Gaussian 09 を用いて行った。

【結果と考察】 C_2H_4/Ar を H_2O_2 と共に吹き付けたマトリックスの FTIR スペクトルには、それぞれ単独ではみられない吸収が複数観測された。図 1 に OH 伸縮振動領域を示す。この他にも、OH 変角振動領域、CH 変角振動領域に単独では現れない吸収が確認された。これらの吸収は、25 K で吹き付けた場合に更に強く表れた。これらは、 $H_2O_2 \cdots C_2H_4$ 錯体に対して行った量子化学計算で得られた振動数との比較により、この錯体によるものと帰属された。

C_2H_4/Ar を H_2O_2 と共に吹き付けたマトリックスに光照射を行なうと、 $H_2O_2 \cdots C_2H_4$ 錯体と考えられる吸収が H_2O_2 の吸収よりも優先的に弱まり、多数の新たな吸収が現れた。このことから、光照射によって $H_2O_2 \cdots C_2H_4$ 錯体がモノマーよりも効率良く反応していることが分かる。現れた吸収の一部は、文献との比較から、OH ラジカル¹⁾、2-ヒドロキシエチルラジカル²⁾、ビニルアルコール³⁾であると帰属することができた。光照射で発生した吸収の波数とそ

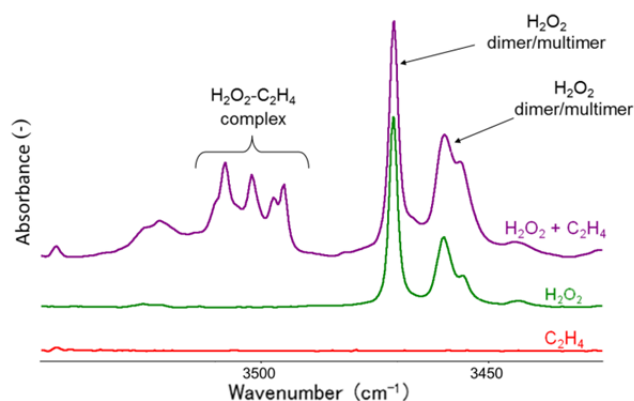


図 1. $H_2O_2 \cdots C_2H_4$ 錯体の FTIR スペクトル

表 1. 光照射で現れた吸収の波数とその帰属

Frequencies (cm ⁻¹)	Assignment
815.7	vinyl alcohol
820.4	vinyl alcohol
873.6	2-hydroxyethyl radical
880.2	?
1040.0	2-hydroxyethyl radical
1093.0	?
1123.1	?
1134.7	?
1153.1	?
1172.3	2-hydroxyethyl radical
1725.4	acetaldehyde ?
1730.9	acetaldehyde ?
3553.7	OH radical

においても光照射により新たな吸収が現れたことから、2-ヒドロキシエチルラジカルやビニルアルコールからアセトアルデヒドが生成した可能性がある。しかし、他の振動領域の吸収の同定と帰属はまだ不十分であるため、その生成については現在検討中である。

H₂O₂ + C₂H₄/Ar の系に対し、40 K でアニールすることにより、CH 伸縮振動領域で新たな

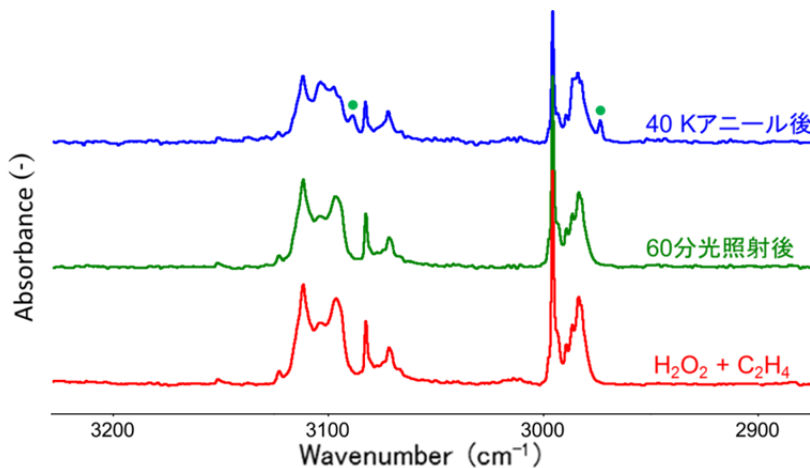


図 2. H₂O₂ + C₂H₄/Ar の FTIR スペクトル

吸収が確認された。そのスペクトルを図 2 に示す。この領域における吸収は光照射のみでは現れず、アニールを行なうことで出現する。また、基板温度を 45 K へ上昇させてから FTIR スペクトルを測定した結果、C₂H₄ モノマーは大きく減少して凝集が進んだが、これらの吸収はシャープなまま成長した。以上の結果より、これらの吸収に対応する化学種は光照射による一次生成物ではなく、マトリックス内での分子種の拡散を伴って生成することが分かる。さらに、現れた吸収の位置が比較的高波数であることから、この条件で生成する化学種は不飽和結合を持っていると予測される。アニールを行うことによって OH ラジカルの吸収が減少していることから、この化学種の生成には OH ラジカルが関わっている可能性がある。上記の予測を踏まえて、現在この吸収の帰属を行うための検討を進めている。

の帰属を表 1 に示す。このうち、OH ラジカルは H₂O₂ が光照射によって分解されることで生じたと考えられる。さらに、生じた OH ラジカルが C₂H₄ と結合することで 2-ヒドロキシエチルラジカル、ビニルアルコールが生成されると推測される。この反応経路は H₂O₂···C₂H₄ 錯体において効率良く起こると予想され、錯体の吸収が優先的に減少していることに対応する。この他、C=O 伸縮振動領域

吸収が確認された。そのスペクトルを図 2 に示す。この領域における吸収は光照射のみでは現れず、アニールを行なうことで出現する。また、基板温度を 45 K へ上昇させてから FTIR スペクトルを測定した結果、C₂H₄ モノマーは大きく減少して凝集が進んだが、これらの吸収はシャープな

¹S. Pehkonen, Spectroscopy and photochemistry of hydrogen peroxide and its complexes in solid rare gases, Ph. D. thesis, University of Helsinki (2008)

²E. J. Feltham, M. J. Almond *et al*, Spectrochimica. Acta. Part. A, **56**, 2589-2603 (2000)

³M. Hawkins, L. Andrews, J. Am. Chem. Soc., **105**, 2523-2530 (1983)