3P003

クリーギー中間体 CH_3CHOO のマイクロ波分光

（東大院総合）岳 薔，中島 正和，遠藤 泰樹

Microwave spectroscopy of the Criegee intermediate CH_3CHOO

(The Univ. of Tokyo) Yue Qiang, Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【背景】カルボニル酸化物（R_1R_2COO）は不飽和炭化水素がオゾンによって酸化される際に生成する中間体であり、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。この中間体は対流圏 SO_2 を迅速に酸化することでエアロゾルの生成と酸性雨を引き起こすことに寄与することも提唱されており [1]、大気化学的な観点から注目を集めている分子種である。この短寿命種の存在は 1950 年代には提唱されていたが [2]、光イオン化法を用いることで 2008 年に最も単純な中間体である CH_2OO が気相中で直接観測された [3]。2013 年にはマイクロ波分光により CH_2OO の幾何構造が実験的に決定されている [4]。CH_3CHOO については最近、光イオン化法を用いることで気相で直接に検出がされたが [5]、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、CH_3CHOO の二つ異性体 *syn*-体と *anti*-体（図 1）の純回転遷移を観測し、回転定数から実験的に分子構造に関する情報を得ることを目的として研究を行った。

【*ab initio* 計算】*ab initio* 計算（CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ, MOLPRO 2012.1 使用）により、*syn*-CH_3CHOO と *anti*-CH_3CHOO の構造を予測した。また、*syn*-CH_3CHOO と *anti*-CH_3CHOO は平面内の *a* 軸、*b* 軸双方に双極子モーメントをもっており、その大きさも計算した。これらの値をもとに遷移周波数を予測し、測定を行った。

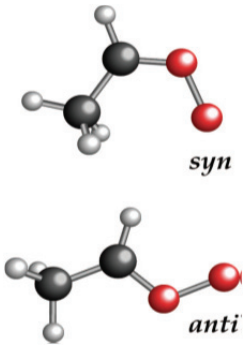

図 1 ：CH_3CHOO

【実験】酸素分子をアルゴンガスで 2%に希釈したサンプルガスを液体の CH_3CHI_2 で満たした液だめを通し、CH_3CHI_2/O_2 の混合ガスを得た。この混合気体を真空チャンバー中に噴出し、パルス放電することで超音速ジェット中に CH_3CHOO を生成した。純回転遷移の観測にはフーリエ変換マイクロ波（FTMW）分光器および FTMW 分光器を用いたミリ波との二重共鳴分光法を用いた。

【結果・考察】CH_3CHOO のスペクトルには、メチル基の内部回転よる *A* 状態と *E* 状態の分裂が観測される。FTMW 分光法と二重共鳴法によって *syn*-CH_3CHOO では 50 本、*anti*-CH_3CHOO では 48 本の遷移を観測することができた。FTMW 分光法を用いて得られた *anti*-CH_3CHOO の典型的なスペクトルを図 2 に示す。FTMW 分光器で $2_{02}-1_{01}$ 遷移をモニターし、二重共鳴分光法で観測した *anti*-CH_3CHOO の $3_{13}-2_{02}$ 遷移のスペクトルを図 3 に示した。

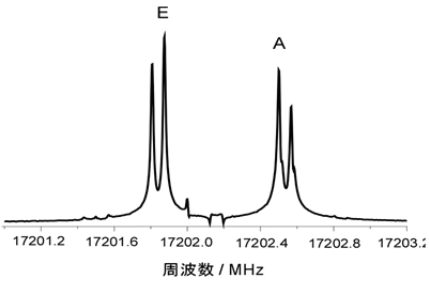

図 2：*anti*-CH_3CHOO $2_{02}-1_{01}$ 遷移の FTMW スペクトル

内部回転を取り扱うことができる XIAM[7] プログラムを用い、最小自乗法により各々の分子の回転定数とメチル基内部回転のエネルギー障壁の大きさ V_3 を決定した。CH_3CHOO の異性体 *anti*-体と *syn*-体の分子定数を表 1 に示す。*anti*-CH_3CHOO の最小自乗フィットの標準偏差は 23kHz で、観測した 48 本の遷移を実験誤差内では fit する事ができなかった。この理由は現在までのところ不明である。

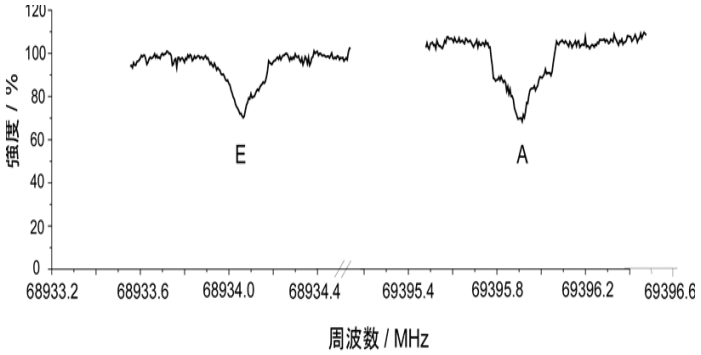

図 3：*anti*-CH_3CHOO $3_{13}-2_{02}$ 遷移の FTMW-mmW スペクトル

図 1 に示した構造からも予測される通り、実験で決定された *syn*-CH_3CHOO の V_3 は *anti*-CH_3CHOO の値より大きい(表 1)。一方、*ab initio* 計算では、*syn*-体が *anti*-体よりもエネルギー的に安定であることから、*syn*-CH_3CHOO のメチル基の水素原子と末端の酸素原子の間には、引力相互作用が働いていることが分かる。この引力はメチル基の水素原子が末端の酸素に移動することを促進し、*syn*-体からの高い OH 生成が説明できる[8,9]。

表 1. CH_3CHOO の分子定数

	Anit		*Syn*	
	Expt.	*Ab initio*	Expt.	*Ab initio*
A (MHz)	48493.853(13)	48855	17586.5295(15)	17613
B (MHz)	4434.7685(20)	4452	7133.4799(41)	7192
C (MHz)	4166.8927(19)	4185	5229.1704(40)	5269
Δ_J (kHz)	1.069(44)		6.729(42)	
Δ_{JK} (kHz)	2.08(89)		-20.44(26)	
Δ_K (kHz)	308.4(2.7)		56.15(37)	
δ_J (kHz)			2.239(11)	
δ_k (kHz)			7.0(10)	
V_3 (cm^{-1})	398.83(26)	402	837.1(17)	748
F_0 (GHz)	158.271(64)		158.02(fixed)	
δ (rad)	0.3585(11)		0.9212(61)	
σ_{fit} (fit)	23		3.8	

【参考文献】[1]R. L. Mauldin III *et al.*, Nature 488, 193 (2012) [2]R. Criegee, Angew. Chem. Internat. Edit 14, 745 (1975) [3]C. A. Taatjes *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 130, 11883 (2008) [4]M. Nakajima and Y. Endo, J. Chem. Phys. 139, 101103 (2013) [5]C. A. Taatjes *et al.*, Science 340, 177 (2013) [6]M. Nakajima andY. Endo, J. Chem. Phys. 140, 011101 (2014) [7]H. Hartwig and H. Dreizler, Z. Naturforsch. 51a, 923 (1996) [8]D. Johnson and G. Marston, Chem. Soc. Rev. 37, 699 (2008) [9]H. Niki *et al.*, J. Chem. Phys. 91, 941 (1987)