

2A07

クリーギー中間体 CH_2OO と水との反応生成物、 ヒドロキシメチル過酸化水素のマイクロ波分光

(東大院総合) ○中島正和, 遠藤泰樹

Microwave spectroscopy of hydroxymethyl hydroperoxide, a product of the reaction between CH_2OO and water

(Univ. Tokyo) ○Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【序】アルケンの対流圏中での消失過程として重要な反応の一つにオゾン分解が挙げられる。この反応ではクリーギー中間体と呼ばれる酸化カルボニル ($\text{R}_1\text{R}_2\text{COO}$) が生成すると考えられているが、オゾン分解反応は発熱性が高く、大きな余剰エネルギーを持って生成された中間体は迅速に OH ラジカルを放出する。しかし、一部の中間体は大気中の分子との衝突で失活し、安定化する。この“安定化”クリーギー中間体は SO_2 や NO_2 に対して高い反応性を示すことから大気微量成分の酸化剤として注目されているが、その多くは大気中の水と反応して消失すると考えられている。水蒸気を含んだ系におけるアルケンのオゾン分解反応の生成物分析ではヒドロキシアルキル過酸化水素 (HO-R-OOH) が検出される[1]ことから、これがクリーギー中間体と水との反応生成物であることが提唱されているが、オゾン分解反応の生成物分岐比等に多くの不確定要素が存在するために、その生成経路に関する決定的な証拠は得られていない。

分子軌道計算によって得られた、最も単純なクリーギー中間体 CH_2OO と H_2O との反応ポテンシャルダイアグラムを図 1 に示す。反応は $\text{CH}_2\text{OO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 錯体を経由し、最終的にヒドロキシメチル過酸化水素 ($\text{HO-CH}_2\text{-OOH}$, hydroxymethyl hydroperoxide; HMHP) が生成すると考えられる。マイクロ波分光を用いた我々の先行研究によって、超音速ジェット中での水錯体の形成は既に確認されている[2]。今回我々は、錯体生成を確認した反応系と同一の条件下で HMHP のマイクロ波スペクトルの観測に初めて成功したので報告する。

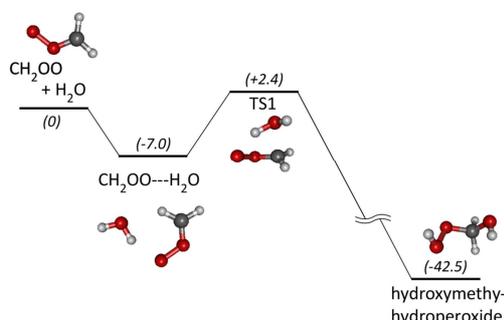


図 1 $\text{CH}_2\text{OO} + \text{H}_2\text{O}$ の反応ポテンシャルダイアグラム (B3LYP/aug-cc-pVTZ).

【実験】酸素をネオンで 1.0%に希釈したガスを CH_2I_2 で満たした液溜めに通過させることで、 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{O}_2/\text{Ne}$ の混合サンプルガスを得た。更に、水で満たした別の液溜めを通過させて、サンプルガス中に水蒸気を導入した。この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 CH_2OO を生成した。実験では 6atm の O_2/Ne 混合ガスを用い、サンプルガス中の CH_2I_2 及び水の分圧は、それぞれ常温での飽和蒸気圧である。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 分光器を用いたマイクロ波-マイクロ波 2 重共鳴分光法を用いた。

【結果と考察】HMHP のスペクトルの探査を行う前に、今回の実験条件下で CH_2OO および $\text{CH}_2\text{OO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 錯体の純回転遷移が十分強く観測されることを確認した. 分子軌道計算で得られた HMHP の最安定コンホメーション (図 2) での回転定数を基にしてスペクトルを探査することで, a, b, c 全ての遷移タイプを含む計 21 本の純回転遷移を観測した. また, 液溜めの水を重水で置換することで, HMHP- d_2 (DO- CH_2 -OOD) の純回転スペクトルを得た. 更に H_2O と D_2O を 1:1 で混合したサンプルを用いることで, 2 種類の HMHP- d_1 (DO- CH_2 -OOH および HO- CH_2 -OOD) の純回転遷移を観測した. 各同位体置換種の純回転スペクトルの例を図 3 に, 決定した回転定数を表 1 に示す. HMHP は 1 重項分子であるため, 重水で置換されていない場合には図 3(a)に示すようにドブラー分裂のみを示す. また, 図 3(c), (d)に示すように, 重水素を一つだけ含んだ HMHP のスペクトルでは, 重水素の核スピン ($I=1$) による分裂をはっきりと帰属できる. 一方, HMHP- d_2 では 2 つの重水素の核四重極相互作用により複雑な超微細構造を示している. 実験的に決定した HMHP およびそれらの重水素置換体の回転定数から, 超音速ジェット中で観測された HMHP は理論計算の最安定コンホメーションに一致することが確認された.

$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ の混合サンプルを用いて観測される HMHP- d_1 の純回転遷移は, 液溜めを D_2O のみで満たした場合には消失することが確認された. これは, 今回観測した HMHP の -OH および -OOH 基の水素原子がどちらも水分子に由来していることを意味する. 分子軌道計算で得られた反応の遷移状態 (図 1 の TS1) について IRC 計算を行うことで, CH_2OO と水との反応では水分子の OH 部分が CH_2OO の炭素と結合し, 残りの H が末端の O 原子と結合することが分かる. したがって重水を用いた実験の結果は, 今回観測された HMHP が CH_2OO と水との反応で生成されたことを強く支持している.

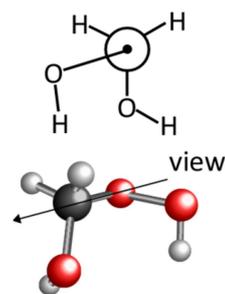


図 2 HMHP の最安定コンホメーション.

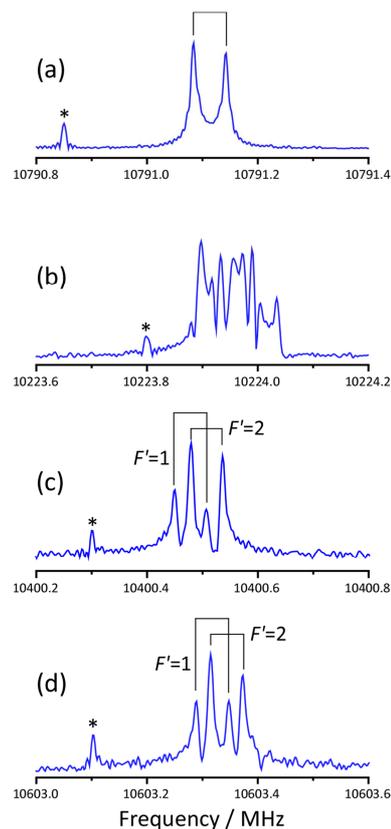


図 3 $1_{01}-0_{00}$ 遷移の FTMW スペクトル. (a) HMHP, (b) HMHP- d_2 , (c) HMHP- d_1 (DOCH₂OOH), (d) HMHP- d_1 (HOCH₂OOD). (ジェットとマイクロ波の進行方向は平行)

表 1 HMHP (HO- CH_2 -OOH) および同位体置換体の回転定数^{a)}

	HMHP	DO- CH_2 -OOD	DO- CH_2 -OOH ^{b)}	HO- CH_2 -OOD ^{b)}
A / MHz	17369.019(2)	15910.715(5)	16773.394(8)	16455.464(7)
B / MHz	5846.702(5)	5535.598(11)	5599.679(8)	5776.337(8)
C / MHz	4944.450(5)	4688.388(11)	4800.867(7)	4827.034(7)
観測遷移数 / 本	21	17	4	4

^{a)}カッコ内は 1σ 誤差をあらわす. ^{b)}遠心力ひずみ定数は HMHP と HMHP- d_2 の中間の値を仮定.

[1]たとえば C.N. Hewitt and G.L. Kok, *J. Atmos. Chem.* **12**, 181 (1991). [2]M. Nakajima and Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **140**, 134302 (2014).