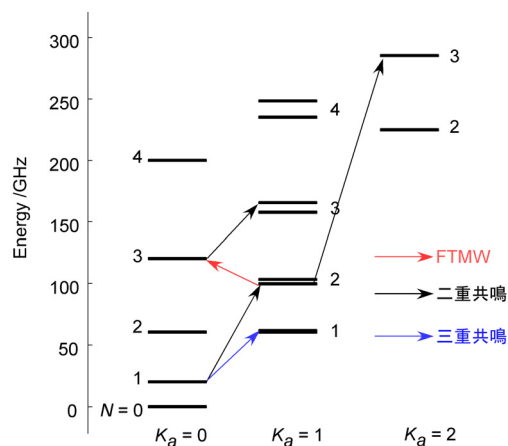
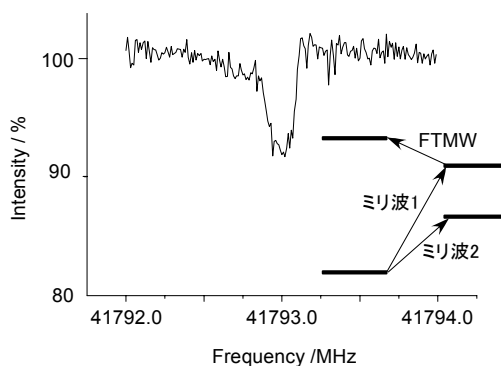


HOOOH のマイクロ波分光

(東大院総合) ○須磨航介, 住吉吉英, 遠藤泰樹

【序】 水、過酸化水素は化学者のみならず、すべての生物にとって広く馴染み深い分子種である。ところが酸素原子が三つ以上連なった水素化合物 HO_nH ($n>2$) は、孤立電子対間の強い反発のため極めて不安定で、気相で安定に存在するかという問題に対して、長い間議論が絶えなかった。この不安定性が「酸素の化学」と「炭素の化学」とを明確に区別する大きな原因の一つであると考えられてきた。一方で、ごく最近になって生命、反応、工業など様々な化学分野で HOOOH が種々の反応プロセスに基本的な役割を果たしている、或いはその可能性がある、という報告が相次いでなされた[1]。さらに近年、多くの計算化学者が、理論計算上はこういった分子種が安定に存在しうることを指摘している。実際、Wright らが HO_nH の酸素鎖は計算上、幾らでも長く伸びうるという結果を報告している[2]。しかし実際にそのような分子種を気相で捉えたという明確な報告は、現在までなされていない。本研究では、気相で初めて HOOOH を検出することに成功し、正確な分子構造を決定することができた。先に報告したラジカル種 HOOO[3]と比較しつつ、三酸化物の化学について系統的な議論を行う。

【実験】 HOOOH (DOOOD) は、酸素 10% を希ガス (He, Ne, Ar) で希釈した混合気体を H_2O (D_2O) タンクへ通し、これを背圧 4.5 気圧でパルス放電ノズル (2.0 kV) から噴射し生成した。HOOOH は回転定数が大きく、最安定の trans 型では b 軸方向の双極子能率しか持たないため、我々の FTMW 分光器で観測可能な遷移は一本に限られる。この遷移とつながる三本のミリ波領域の遷移を二重共鳴分光により観測した。さらに観測分子種の帰属を確実にするため、新たに開発した三重共鳴分光を適用し、合計で図 1 に示した五本の回転遷移を観測した。観測された三重共鳴スペクトルを図 2 に示す。三重共鳴分光の詳細については講演で紹介する。観測された遷移が HOOOH のものであることは試料気体の交換によるテスト、得られた回転定数が *ab initio* 計算の結果と良く一致すること、および重水素置換体 DOOOD のスペクトルの観測により確かめた。DOOOD では三本の回転遷移を FTMW 分光法で、二本の遷移を二重共鳴分光法で観測した。FTMW 分光で観測された三本の DOOOD のスペクトルは試料ガスに対し平行にマイクロ波を照射することで図 3 のように超微細分裂を観測できた。遷移 $1_{10} - 1_{01}$ は重水素の合成核スピンが 1 で再現され、観測された分子が等価な水素核を二つもつ HOOOH であることを支持している。他の二本の遷移 $3_{03} - 2_{12}$, $2_{11} - 2_{02}$ は理論的に予想される遷移のほかに明らかに余分な信号が重なって観測さ

図 1 H_2O_3 のエネルギー準位と観測遷移図 2 H_2O_3 の三重共鳴スペクトル

れた。WKB 近似に基づく一次元モデルでは、鏡像異性体間のトンネル分裂は極めて小さく、これを説明することは出来ない。

【解析、議論】 Watson の *A*-reduced ハミルトニアンを用いて観測した遷移の解析を行った。決定した分子定数を表 1 に示す。慣性欠損が負の値をとることから、HOOH は非平面構造をとっていると結論した。*ab initio* 計算では *cis* 型、*trans* 型の二箇所に極小が存在する。実験で得られた回転定数は *trans* 型構造の値と誤差 1% 以内で一致した。*b* 型遷移しか観測されなかったことから、観測された HOOH は *trans* 型構造であると結論できる。一方、*cis* 型の HOOH に帰属できる遷移は観測されなかった。H-O 結合長を固定し、二つの同位体の回転定数から決定した HOOH の分子構造は図 3 のようになる。ここで、振動回転定数は *ab initio* 計算 (B3LYP/VQZ) の値を用い補正した。H₂O₂ と比較すると O-O 結合長が若干短い、その他の構造的特徴はよく対応している。ラジカル種 HOO が HO-OO の弱い会合体的な結合をしている ($r_{OO} = 1.688 \text{ \AA}$ [3]) こととは対照的に比較的安定な結合を形成していることが明らかになった。

【展望】 本研究および[3]により、三酸化物の気相中での安定性が明確に証明された。これらは「酸素鎖分子」の基礎とみなすことができ、さらに長い酸素鎖の分子や、水素核をハロゲン、アルキル基で置換した分子種が同様の手法で検出可能であると期待される。このような分子種が比較的安定に存在すれば、その単純な組成からも想像されるように、様々な化学で未知の重要な役割を果たす可能性が高い。例えば、HOOH の $3_{03} - 2_{12}$ の遷移周波数(20838.6 MHz)は大質量星が活発に誕生している領域である W51 で観測されている未同定線[4]に一致している。他の遷移についてサーベイを行い、その結果によっては星間空間での HOOH 或いは酸素鎖分子の役割等も明らかにできるであろう。

【参考文献】

- [1]例えば P. Wentworth Jr. *et al.*, *Science* **293**, 1806 (2001)
 [2] D. J. McKay and J. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1003 (1998)
 [3] K. Suma, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, *Science* **308**, 1885 (2005)
 [4] M. B. Bell, L. W. Avery, and J. K. G. Watson, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **86** 21 (1993)

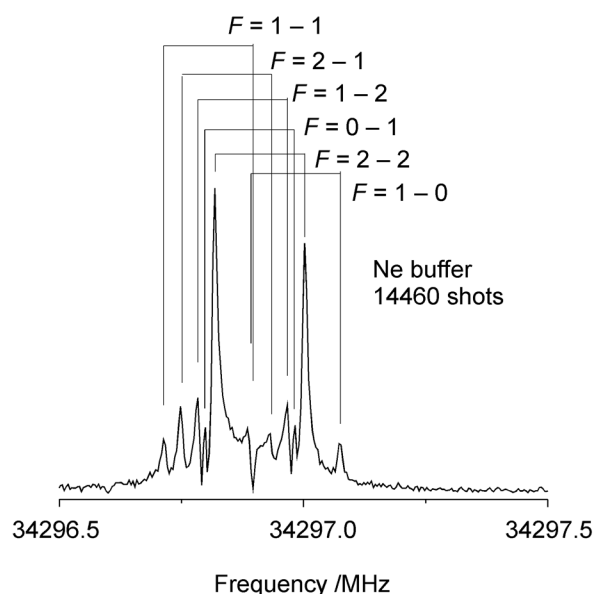


図 3 D₂O₃ (1₁₀ - 1₀₁) のマイクロ波スペクトル

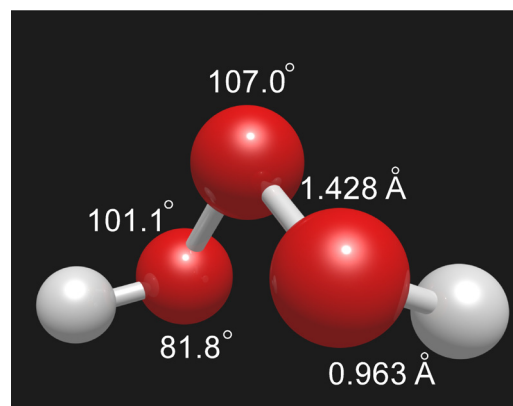


図 4 HOOH の分子構造

	HOOH の分子定数 (MHz)	
	実験	<i>ab initio</i>
A_0	51149.308	51151.509
B_0	10688.077	10719.687
C_0	9355.062	9380.119
ΔJ	0.0157	0.0131
Δ_{JK}	→	-0.0343
Δ_K	1.277	0.9807
δJ	→	0.00246
δ_K	→	0.0198