

論文の内容の要旨

論文題目

Microwave spectroscopy of the HOCO radical and complexes containing HOCO

(HOCO ラジカルおよび HOCO を含む錯体のマイクロ波分光)

氏名 小山 貴裕

【実験背景】

CO の OH による酸化反応は、大気化学において大変注目されている反応である。



ここで OH は大気中の酸化剤として、大気中で起こる様々な反応に関与している重要な化学種である。また、CO は都市部で起こる大気汚染の原因となる有害な分子である。これら二つの化学種の大気中の濃度が反応 (1) によって実質的に支配されていると考えられている。この反応の途中には HOCO と呼ばれる中間体が生成する。図 1 に示すとおり、HOCO には *cis* 型と *trans* 型が存在し、*trans* 型が最安定構造となっている。HOCO にはまわりの安定な分子と衝突して安定化する経路も存在する。



この安定化経路は反応(1)が示す圧力依存性の原因となっている[1]。また反応(2)の途中には HOCO と安定分子との錯体が存在し、それが (1) に影響を与えていると考えられる。例えば H₂O の存在下で(1)の反応速度が増加する現象が確認され、その原因

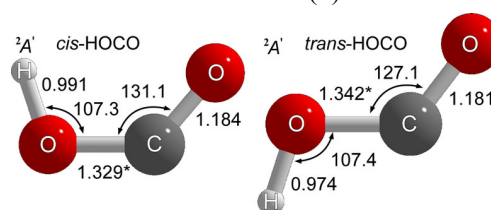


図 1 *cis* 型の r_0 構造。*印の値は *ab initio* 計算の値に固定。比較のため *trans* 型の r_0 構造も載せる。

として HOCO と H₂O との錯体形成の可能性が示唆されている[2]。同様の錯体形成は NO および O₂ に対しても考えられている[3]。これら HOCO に関連する広範囲な系に対する理解、そして大気中での CO₂ 生成過程の正確な理論モデルの構築には、実験室レベルで関連分子を生成し、高分解測定に基づいた詳細な分子構造の決定が不可欠である。さらに HOCO を含む錯体については理論研究のみで、実験的な研究はまったく行われていなかった。これは *cis* 型および HOCO を含む錯体が *trans* 型に比べてエネルギー的に不安定であり、通常の実験手法では観測することが難しいためであると考えられている。そこで私たちはこのような現状を打破するべく、不安定分子に対して強力な高分解分光法である、パルス放電ノズル(PDN)超音速ジェット法と組み合わせたフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法を用いて、HOCO の *cis* 型、および HOCO を含む錯体の純回転遷移の観測を行った。

【*cis*-HOCO の観測】

HOCO の気相中での高分解能測定は、これまで最安定状態の *trans* 型のみしか報告されておらず、準安定状態の *cis* 型については精度的に不十分な固体マトリクス中の赤外分光の観測しかなかった。

試料気体は CO を Ar で 12% まで希釈した混合気体を水の入った液だめに通し水蒸気を含ませたものを使用した。これを PDN で背圧 6.0 atm、放電電圧 2.0 kV でチャンバー内に噴射することで超音速ジェット中に *cis*-HOCO を生成させた。

ab initio 計算で予想された分子構造を元に純回転遷移を予想し観測を行った。最終的に 4 本の回転遷移を観測することができた。さらに重水素置換体である *cis*-DOCO についても観測を行い、こちらは 5 本の回転遷移を観測した。観測された吸収線は二重項非対称コマ分子のハミルトニアンを用いて解析した。決定された分子定数は、*ab initio* 計算の予想値と良い一致を示した。さらに今回、舟戸らによって報告されている *trans* 型の観測データについても再解析を行った[4]。今回、重水素置換体も観測したことで、これら同位体種の回転定数を元に *cis* 型の r_0 構造を実験的に初めて決定することができた。決定された構造を図 1 に示す。これらの構造パラメータは *ab initio* 計算によって予想された値と良い一致を示した。

また得られたスペクトルを既に測定されている *trans*-HOCO の対応するスペクトルと比較したところ、その強度比は *cis* 型と *trans* 型で 1.0 : 4.5 となった (図 2)。ここでスペクトルの強度は双極子モーメントの二乗および分子の生成量に依存する。*ab initio* 計算から a 軸の双極子モーメントは 1.3 Debye と 2.5 Debye と推定され、その二乗の比が強度比とほぼ一致したことから、今まで気相中で観測されなかった *cis* 型も *trans* 型と同程度生成していることが示された。

決定されたフェルミ接触相互作用定数は、二つの構造異性体で異なった値を示した。こ

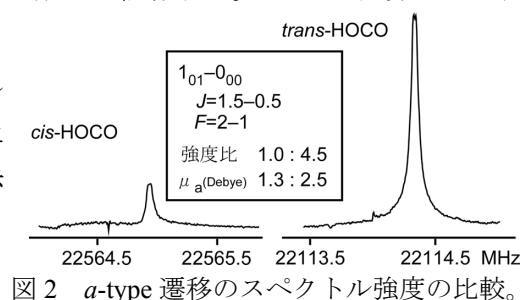


図 2 a -type 遷移のスペクトル強度の比較。

の定数は水素原子上の不対電子密度に関連する定数である。このことから構造異性体間で、水素原子上の不対電子密度が異なることが示された。

【CO-*trans*-HOCO 錯体の観測】

CO-*trans*-HOCO 錯体は反応(1)の反応分子である CO と最安定な中間体(*trans*-HOCO)との錯体であり、反応(1)に影響を与えると推測される。しかし、この錯体は今まで理論計算すら無い状態であった。そこで私たちは *ab initio* 計算を用いて構造を予想し、回転遷移の観測を行った。

この錯体の生成方法は HOCO のものとほぼ同じである。最終的に 24 本の回転遷移が観測された。得られた吸収線は二重項非対称コマ分子のハミルトニアンを用いて解析した。決定された回転定数を元に *trans*-HOCO と CO の間の距離および角度を決定した(図 3)。今回決定された H-CO 距離、2.165 Å は、類似の構造を持つ CO-H₂O 錯体の H-CO 距離 2.41 Å と比べてかなり短い値となった。これは CO-*trans*-HOCO 錯体が通常の錯体に比べてより強い結合を持つ証拠であり、CO との錯体形成が HOCO の安定化に与える影響は、他の安定分子と比較しても大きいと言える。

この錯体のフェルミ接触相互作用定数の値 (-6.7 MHz) は、モノマーの *trans*-HOCO の値 (-6.9 MHz) とほとんど変わらなかった。これは CO との錯体形成で *trans*-HOCO の水素原子上の不対電子密度は変化しないことを示している。

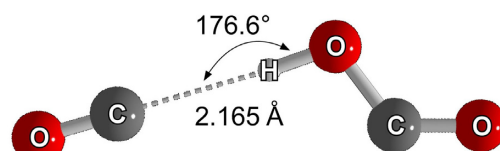


図 3 CO-*trans*-HOCO 錯体の r_0 構造。モノマーの構造はそれぞれの r_e 構造に固定。

【H₂O-*trans*-HOCO 錯体の観測】

Aloisio らは H₂O-HOCO 錯体の安定構造としてサイクリックな H₂O-*cis*-HOCO 型を提案した [2]。しかし、私たちが行った *ab initio* 計算によると直線型 H₂O-*trans*-HOCO の方が 200 cm⁻¹ ほどエネルギー的に安定であると予想された (図 4)。そこでこれら二つの構造を想定し観測を行った。

この錯体についても、HOCO と同じ生成方法を用いた。ただし、本実験では、液溜めをペルテュ素子で冷却し、サンプルガス中の水蒸気量を抑えた。実験の結果、私たちの予想通り直線型

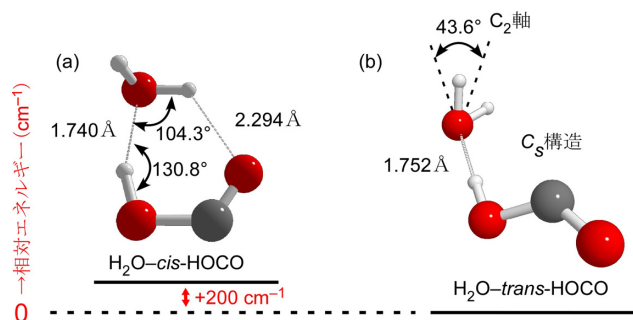


図 4 H₂O-HOCO の構造計算。モノマーの構造はそれぞれの r_e 構造に固定。

H₂O-*trans*-HOCO 由来のスペクトルだけが観測された。また、観測された吸収線は、二種類

類のスペクトルで構成される(図 5)。この錯体では H₂O 分子の内部運動によって等価な 2 つの水素原子の交換が可能であり(図 6)、それにより振動準位の分裂が起きる。観測された

スペクトルは、この分裂した二つの準位(A' と A'')に対応する吸収線として帰属することができた。これらのラインもまた二重項非対称コマ分子のハミルトニアンを用いて解析した。決定された回転定数を元に *trans*-HOCO と H₂O の間の水素結合距離を決定した。決定された水素結合距離 (1.823 Å) は水二量体の結合距離 (2.019 Å) に比べかなり短い。このことは、この錯体が典型的な通常の水素結合より強い水素結合を持つことを示唆している。実際、水二量体の結合エネルギーが 5.0 kcal/mol なのに対して、H₂O-*trans*-HOCO 錯体の結合エネルギーは *ab initio* 計算から 8.8 kcal/mol と算出された。

また、フェルミ接触相互作用定数の値(-3.33 MHz)は、モノマーの半分の値となった。これは水との錯体形成で *trans*-HOCO の水素原子上の不對電子密度が変化したことを示している。

A'' 状態についても同様の解析を行ったが、観測された K -型二重項分裂が $K_a=0$ の遷移に対して非対称に現れ、うまく解析できなかった。そこで、摂動の影響を受けているものと思われるラインを除き解析を行った。決定された分子定数は、 A' の分子定数と良い一致を示した。

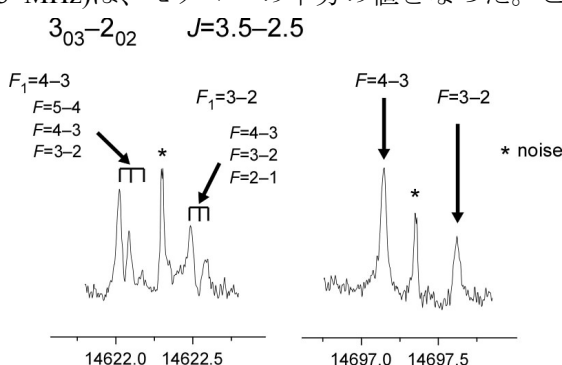


図5 観測された二種類のスペクトルの一部

- [1] I. W. M. Smith and R. Zellner, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **69** (2), 1617 (1973)
- [2] S. Aloisio and J. S. Francisco, J. Phys. Chem. A, **104**, 404 (2000)
- [3] G. Poggi and J. S. Francisco, J. Chem. Phys. **120**, 5073 (2004)
- [4] 船戸 渉, 修士論文, 東京大学 (2005)

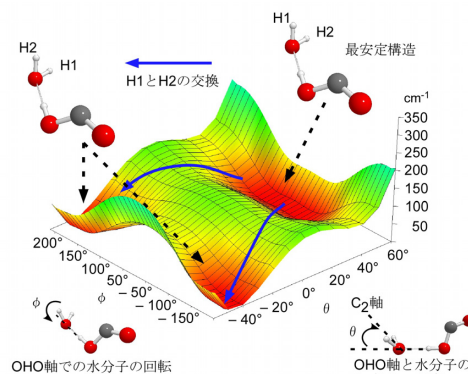


図6 H₂O-*trans*-HOCO 錯体の水素交換反応に関連するポテンシャル。