

クリーギー中間体を含む分子錯体のマイクロ波分光

(東大院総合) ○中島正和・遠藤泰樹

Microwave spectroscopy of molecular complexes involving the simplest Criegee intermediate, CH₂OO

(Univ. Tokyo) Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

Pure rotational transitions of molecular complexes of CH₂OO with Ar, CO, and N₂ are observed by Fourier-transform microwave spectroscopy, and their precise rotational constants are determined. The molecular structures of the complexes are discussed based on the experimentally determined rotational constants. The order of the magnitudes of inversion doublings observed in their *c*-type transitions is explained by the bonding energy between CH₂OO and the ligands.

【序】クリーギー中間体 R₁R₂COO は大気微量成分の酸化に関わる新しい不安定化学種であると考えられており、その反応性に注目が集まっている。分子の反応性を司る電子構造の影響は、分子の幾何構造にも強く現れる。そこで我々は、最も単純なクリーギー中間体 CH₂OO とその同位体置換体の純回転

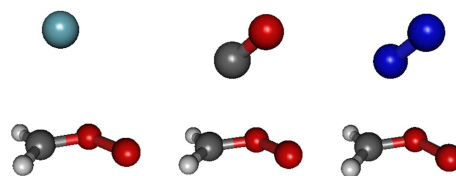


図 1: CH₂OO と Ar, CO, N₂ 錯体

遷移を観測し、実験的に決定した回転定数から分子構造を決定することで、その電子構造がピラジカル型・CH₂-O-O・ではなく、双性イオン型 CH₂=O[⊖]-O[⊕]に近いということを既に報告している [1]。今回はクリーギー中間体の反応に関わる分子間ポテンシャルに関する情報を得ることを目的として、CH₂OO を含む分子錯体の純回転遷移の観測を試みた。

【実験】ジヨードメタン CH₂I₂ で満たした液溜めに、Ar で約 1% に希釈した O₂ を通過させることで得た CH₂I₂/O₂ 混合ガスをパルス放電ノズルで放電し、超音速ジェット中に CH₂OO-Ar 錯体を生成した。CO および N₂ 錯体の生成には、Ar 希釈 O₂ に数% の CO もしくは N₂ を加えたプレミックス・ガスを用いた。¹³CO, C¹⁸O, ¹⁵N₂ を含む錯体の生成には、同位体置換された CO/N₂ サンプルを用いている。フーリエ変換マイクロ波分光 (FTMW) 法、および FTMW 分光器を用いたマイクロ波-マイクロ波二重共鳴分光法によって、各々の錯体の純回転遷移を観測した。

【結果と考察】Ar 錯体については *b* 及び *c* タイプ、N₂ および CO との錯体については *a*, *b*, *c* すべてのタイプの純回転遷移を観測することが出来た。また、図 2 に例を示した通り、すべての *c* タイプ遷移では、CH₂OO 面についての鏡像体間の反転分裂がはっきりと確認できた。¹⁵N₂ を含む錯体では、N₂ の *ortho-para* に対応すると思われる非常に小さい分裂も観測された。非対称コマのハミルトニア

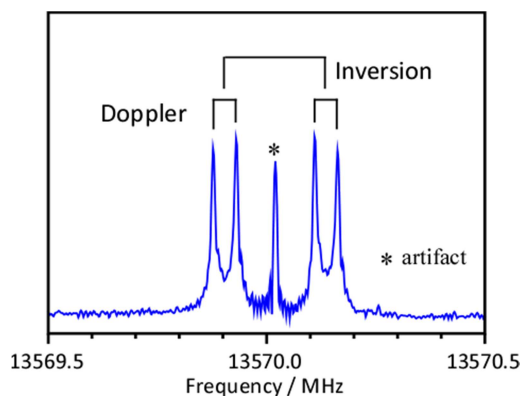


図 2: CH₂OO-CO 錯体 1₁₀-0₀₀ 遷移の FTMW スペクトル。

ンに Watson の *A*-reduced form を用いて決定した各錯体の回転定数を表 1 に示す. 単体の CH₂OO [2] および CO, N₂ [3] の分子構造が錯体形成によって変化しないと仮定し, 実験で得られた回転定数から錯体内での分子間距離 (単体の重心間の距離) を決定すると, 観測した 3 つの錯体すべてで 3.4 Å 程度となった. 分子軌道計算によって最適化された分子間距離 (表 2 参照) は 3.3 Å 程度であり, 分子間振動の非調和性を考慮すれば, 実験値と非常によく一致しているといえる. また, 分子軌道計算から見積もった各錯体の分子間結合エネルギーは, Ar < N₂ < CO の順に大きくなり, *c*-type 遷移にみられた反転分裂の大きさを定性的に説明することが出来る.

今回観測した 3 種の錯体の構造はどれも, 配位子 (Ar, CO, N₂) が CH₂OO 分子面外に配位している. これは我々が昨年観測した H₂O と CH₂OO との錯体 [4] が平面の環状構造を持つことと対照的である. 分子軌道計算の結果では, 双性イオン型の電子構造を持つ CH₂OO の極性は大きく ($|\mu| \sim 4$ D), やはり大きな極性と持つ H₂O とは強い水素結合 (結合エネルギー ~ 2200 cm⁻¹) を形成している. 今回の配位子は無極性または永久双極子モーメントが小さく, CH₂OO との錯体形成では分散力が支配的な役割を果たしていると考えられ, この違いが錯体の構造にも現れていると結論できる.

CH₂OO-H₂O 錯体は今回観測した錯体よりも 2 倍以上強い分子間結合を形成していると考えられるが, 観測されるスペクトル強度は今回観測したどの錯体よりも弱い. このため, 水と錯体を形成した CH₂OO の一部は, H₂O との間で反応が進行していることが推測できる. 実際, CH₂OO-H₂O 錯体が観測される条件と全く同じ条件で, 反応物生成物である hydroxymethyl hydroperoxide (HMHP; HO-CH₂-OOH) の純回転遷移が観測されている [5].

表 1: CH₂OO 錯体の回転定数と反転分裂幅 (MHz)

	A_0	B_0	C_0	$\delta_0^{a)}$
CH ₂ OO...Ar	11041.4614(8)	2006.274(2)	1758.649(2)	5.6
CH ₂ OO...CO	11246.9173(6)	2323.3652(8)	2003.9001(9)	0.2
CH ₂ OO...C ¹⁸ O	11242.0139(7)	2201.825(2)	1912.731(2)	0.2
CH ₂ OO... ¹³ CO	11170.5306(5)	2297.024(1)	1981.934(1)	0.2
CH ₂ OO... ¹⁵ N ₂ (ortho)	10316.1246(6)	2292.1457(5)	1953.5401(5)	2.7
CH ₂ OO...N ₂ ^{b)}	(10387.2)	(2387.9)	(2025.2)	---

^{a)} *c*-type 遷移に観測されるゼロ点振動準位の反転分裂幅. ^{b)} 核四重極子による超微細分裂が未解析.

表 2: CH₂OO 錯体内の分子間距離と *ab initio* 結合エネルギー

	$R_{exp.}^{a)}$ (Å)	$R_{theo.}^{b)}$ (Å)	Binding Energy ^{b,c)} (cm ⁻¹)
CH ₂ OO...Ar	3.39 ^{a)}	3.27	343
CH ₂ OO...CO	3.41	3.32	935
CH ₂ OO...N ₂	3.39 ^{a)}	3.32	603

^{a)} 一部の構造パラメータは *ab initio* 計算の値に固定して算出. ^{b)} CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ.

^{c)} BSSE を補正した値.

【参考文献】[1] M. Nakajima & Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **139**, 101103 (2013). [2] M.C. McCarthy *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 4133 (2013). [3] K.P. Huber & G. Herzberg, “*Molecular Spectra and Molecular Structure; IV. Constants of Diatomic Molecules*”. [4] M. Nakajima & Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **140**, 134302 (2014). [5] M. Nakajima & Y. Endo, *to be published*.