

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410004

研究課題名(和文) マイクロ波分光法によるラジカル錯体の検出とその構造・運動ダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Detection, structural determination, and understanding of dynamics of radical complexes by means of microwave spectroscopy

研究代表者

遠藤 泰樹 (ENDO, Yasuki)

東京大学・総合文化研究科・名誉教授

研究者番号：40106159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：不安定分子種CSと希ガスとの錯体を観測し、自由回転子のモデルの解析から三次元ポテンシャルを精密に決定した。また、最近大気科学に関連して注目を集めているクリーギー中間体CH<sub>2</sub>Oと水との錯体を観測し、その構造が平面の環状構造であることを明らかにした。このCH<sub>2</sub>Oは水分子と反応し、ヒドロキシメチル過酸化水素(HMHP)を生成するとされていたが、そのスペクトルも観測し、この反応の進行を確認し、クリーギー中間体と水との藩王に関する貴重な危険を得た。さらに、この分子については、Ar、CO、N<sub>2</sub>との錯体も観測し、それらの構造決定とともに運動ダイナミクスも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Spectra of complexes with an unstable molecule CS and rare gases have been observed and 3-dimensional intermolecular potentials were determined. We also observed spectra of CH<sub>2</sub>O with water, that has attracted much attention in atmospheric chemistry in recent years. The structure of the complex was determined to be planar cyclic. We also observed a reaction product of CH<sub>2</sub>O and water, hydroxymethyl-hydroperoxyde (HMHP), which is considered to be a key species for the reaction of CH<sub>2</sub>O. Furthermore, complexes with Ar, CO, and N<sub>2</sub> were also observed and determined their structures and discussed their intermolecular dynamics.

研究分野：物理化学 分子分光学

キーワード：microwave spectroscopy molecular structure free radicals reaction intermediate molecular complex intermolecular dynamics atmospheric chemistry reaction dynamics

## 1. 研究の背景

二つ以上の分子が弱い分子間力で結合した分子錯体の分光学的研究は、これまでも非常に数多く行われ、分子間力一般に関し貴重な情報を与えてきた。結合した分子の片方が反応性の高いラジカル種の場合、そのような分子種の分子間力に関する知見のみならず、ラジカル種が反応中間体として存在することから、そのような錯体はラジカル種の関与する反応過程の解明に極めて重要な存在と考えられ、多大の興味を持たれている。しかしながら、そのような分子種の気相高分解能分光による観測例は極めて限られており、ごく一部の例外を除いて本課題の申請者のグループのみが一定の成果を挙げてきていた。本研究では、当研究グループのこれまでの実績をもとに更にラジカル錯体の理解を深めることを目指した。

## 2. 研究の目的

大気化学や燃焼化学の反応中間体として存在するラジカル種を含む分子錯体の純回転スペクトルを観測し、それら分子種の存在の確定、構造の決定、さらに内部運動ダイナミクスの解明を通して対象のラジカル種の関与する反応の理解に資することを目的とした。

これまでの実績に基づき、本研究では更に広範なラジカル錯体の検出を目指した。特に、大気化学や燃焼反応の中間体として重要な酸素を含むラジカル種と、水分子、酸素、窒素、一酸化炭素、あるいは二酸化炭素などの錯体を検出し、その構造を明らかにすることを目的とした。問題とするラジカル種にこれらの分子がどのような配向をとって結合するかという情報は、これらラジカル種の関与する反応の反応過程を考察する上で基本的なデータとなる。また、これまでの幾つかの系の構造の解析から、 $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ などは通常の開殻分子の錯体の2倍程度の強い結合エネルギーをもち、その分子間の結合距離が顕著に短くなることが確認されている。分子軌道計算による分子間ポテンシャルの知見をもとにこれら錯体の分子間の運動ダイナミクスを解明し、ラジカル錯体の特異性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) 観測対象とする分子種の純回転遷移の観測領域を予測するためには、対象分子の分子構造とその分子の持つ双極子モーメントの大きさを必要十分な精度で予測する必要がある。

そのためには、高精度の分子軌道計算を用いる。ここではこのような計算パッケージの一つである MOLPRO を用いる。なお、対象となる分子が不対電子を持つラジカル種の場合、スペクトルの予測には、分子構造だけではなく、スピン軌道相互作用や、スピン回転相互作用、超微細相互作用などの効果、大きさも予測する必要がある。これらは、場合によっては、別なプログラムパッケージである Gaussian03 を用いて行う。分子構造や双極子モーメントの予測とは異なり、これらのパラメータの予測は、それほど容易ではなく、これまでの経験にもとづく予測値の評価が不可欠である。

(2) 対象となる分子種、あるいは分子錯体の生成には、我々の研究室で20年来の実績のあるパルス放電ノズルを用いた超音速分子線の方法を用いる。アルゴンやネオンなどの希ガス中に希釈した親分子を右図のようなパルスバルブの先端のノズルから真空槽中に噴出する。その際にバルブの先端に設置した電極間に高圧のパルス電場を掛けて放電を行い、不安定分子種やその錯体を生成する。

(3) スペクトルの観測には、フーリエ変換マイクロ波分光器を用いる。この装置は4 GHz から40 GHzの周波数範囲のマイクロ波スペクトルを観測することができる。分子は、2枚の球面鏡の間に超音速ビームとして吹き出し、観測する。数K程度に冷却した分子のスペクトルが観測可能である。

(4) 上記のフーリエ変換マイクロ波分光器とともに二重共鳴分光法を用いる。この方法は、フーリエ変換マイクロ波分光器により既知のスペクトルを観測しているところに、別なマイクロ波・ミリ波などを照射し、準位を共通にする遷移が起きたときに、モニターしているマイクロ波遷移の遷移強度の変化として二重共鳴信号を観測するものである。何らかの遷移がフーリエ変換マイクロ波分光器の測定可能範囲である4~40 GHzに存在する必要があるが、その遷移を手がかりにより広い範囲に存在する遷移を観測することができる。また、二重共鳴で観測される二つの遷移は、準位を共有することが保証されているため、観測された遷移の帰属を行うことができる。

## 4. 研究成果

(1) 不安定分子種CSとNe, Ar, およびKrとの分子錯体の純回転スペクトルの観測と3次元ポテンシャルの決定

すでに我々は開殻の2原子ラジカル、OH、SH、NOと希ガスとのファンデアワールス錯体の純回転スペクトルを観測し、2ないし3次元のポテンシャルを決定している。希ガスに対する2原子分子の配向を決定するには、分子間距離 $R$ と2原子分子が分子間軸となす角度が必要である。この二つの座標に対する2次元のポテンシャルの上での運動ダイナミクスを自由回転氏のモデルで解析し、広い範囲にわたるポテンシャル面を高精度の分子軌道計算と併用することにより精度良く決定してきた。2次元ポテンシャルでは、しかしながら、2原子分子の振動励起状態や同位体種のスペクトルまでを同時に解析することはできない。そこで我々は、その解析を拡張し2原子分子の核間距離 $r$ まで含めた3次元のポテンシャルを決定してきた(1)。

分光学的にはより複雑な開殻分子に対する解析が先行していたのであるが、本プロジェクトでは開殻の不安定分子CSを取り上げ、3次元ポテンシャルを決定することを目指した。これまでの解析に用いたプログラムを修正し、微細、超微細相互作用の無いプログラムを開発し、解析に用いた。CSの生成にはCS<sub>2</sub>のパルス放電を用いた。放電で生成しているためCS分子の振動励起状態も観測でき、同位体種C<sup>34</sup>Sのスペクトルとともにすべての観測データを3次元ポテンシャルの元で動じ解析することにより観測した遷移すべてについてほぼ実験誤差内でフィットすることができた。このうちAr-CSの結果は、本プロジェクト期間中に論文として発表した(発表論文10)。

Ne-CS、Kr-CSについても同様に純回転スペクトルを観測し、3次元ポテンシャルを決定することができた。これらの二つの分子種については、Ar-CSの場合よりさらに多くの同位体種のスペクトルを観測することができ、それらを同時に解析し、精密な3次元ポテンシャルを決定するとともに分子間相互作用の希ガスのサイズ依存性についても議論した。これらの結果は現在投稿準備中である。

希ガスとCSとの錯体の分光と並行してAr-CO錯体の3次元ポテンシャルの決定も行った。COはCSと等原子価分子であり、この二つの錯体の分子間ポテンシャルの比較が興味深い。この錯体についてはすでに膨大な分光データの蓄積があったが、それぞれ個別の解析にとどまっており、そのすべてを統一的に3次元ポテンシャルにフィットするという

解析はなされていなかった。この系についても詳細な解析を行い、結果を報告した(発表論文15)。

(2) クリーギー中間体、CH<sub>2</sub>OOの観測とその水錯体の検出

R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>COOの分子構造を持つ酸化カルボニル化合物は、不飽和炭化水素がオゾンにより酸化される際に生じる中間体としてすでに1949年にR. Criegeeにより提唱されていたものであり(2)、特に大気科学において炭化水素の酸化過程の重要な中間体として注目を集めていたものである。そのため、上記の形の化合物をクリーギー(Criegee)中間体と呼んでいる。しかしながら、オゾンによる反応は反応速度が遅く、クリーギー中間体を直接観測した研究はごく最近まで行われていなかった。最近になり効率的な生成法が確立されるとともに(3)、その研究がにわかに注目を集めている。

我々はこのクリーギー中間体の中で最も単純なCH<sub>2</sub>OOの純回転スペクトルを初めて観測し、様々な同位体種のデータからその構造を精密に決定した(発表論文6)。クリーギー中間体の研究は、その後続反応に大きな興味を持たれている。その際大気中の重要な成分分子との錯体が後続反応を支配するものとして注目されている。最も重要なものが水との錯体であり、その後続反応が様々に議論されている。本研究では最も単純なクリーギー中間体CH<sub>2</sub>OOと水分子との1対1錯体の純回転スペクトルを観測することができた。観測結果からこの錯体は水分子のプロトンがCH<sub>2</sub>OOの末端の酸素原子と水素結合をするとともに、水分子の酸素原子がCH<sub>2</sub>OOの水素原子の一つと結合した環状構造をとることが明らかになった(発表論文11)。実験結果から得られた末端の酸素原子と水のプロトンとの水素結合の距離は通常の水素結合のそれに比べかなり短く、CH<sub>2</sub>OOの末端の酸素原子は強い陽子受容体として働くことが確認された。これは、この分子のOO結合が大きく電荷分離しており、末端の酸素原子がO<sup>-</sup>の構造をとることとよく対応している。

(3) クリーギー-水錯体の反応生成物としてのヒドロキシメチル-過酸化水素(HMHP)の観測

CH<sub>2</sub>OOと水との錯体では末端の酸素と結合した水のプロトンが水分子の酸素との結合を切り、末端の酸素原子と結合し、さらにこれがOHとして切れることにより生成した

OH が様々な反応を誘起すると考えられている。余剰エネルギーを持っている場合はこの OH の生成が効率的に進むと考えられているが、反応の途中でエネルギーを失い安定化すると、プロトンの移動のみが起こった状態の分子、 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{OOH}$  (ヒドロキシメチル過酸化水素) が生成すると考えられている。これまでにこの反応でこの分子が生成することは確認されていなかったが、我々は水錯体が観測された全く同じ系でこの分子の純回転スペクトルを観測し、この分子が実際に水錯体の後続反応で生成することを確認した (発表論文 18)。この分子は二つの OH 基の向きにより、4 つの回転異性体が考えられるが、同位体種のスペクトルの観測から理論計算から最も安定と予測されていた異性体の配向をとっていることが確認できた。また同じ系の中でジオキシランとギ酸のスペクトルも観測し、どちらも水の存在が不可欠であることを確認した。これらの結果は、クリーギー水錯体の反応過程の解明に重要なデータを供給するものと考えている。

(4)  $\text{CH}_2\text{OO}$  と Ar, CO, および  $\text{N}_2$  との錯体の検出とその運動ダイナミクスの解明

$\text{CH}_2\text{OO}$  は、水錯体の場合は強い水素結合で平面構造をとることが明らかになったが、極性の無い Ar や  $\text{N}_2$ 、あるいは CO との錯体の場合は、より結合の弱いファンデアワールズ錯体を形成すると考えられる。高精度の理論計算によるとこれらの分子の場合は  $\text{CH}_2\text{OO}$  の平面の面上にこれらの分子が来ると予測された。その予測の基にスペクトルを観測し、これら 3 つの錯体の純回転スペクトルを観測した。観測したスペクトルにはすべての系について分裂が観測された。この分裂は付加した分子が  $\text{CH}_2\text{OO}$  の面の上下に反転する (実際には  $\text{CH}_2\text{OO}$  が分子の  $a$ -軸周りに 180 度回転する運動) 事によるものとして説明された。分裂は、Ar の場合が最も大きく、小さいながらも極性を持つ分子である CO の場合が最も小さかった。この分裂は 3 つの錯体の分子間力にも対応しており、最も結合の強い CO 錯体が最小の分裂を与え、結合の弱い Ar 錯体が最大の分裂を与えたことになる。  $\text{N}_2$  の場合にはさらに錯体内で  $\text{N}_2$  が回転することによる分裂も観測された。これらの結果は現在投稿準備中である。

<引用文献>

(1) Y. Sumiyoshi, H. Katsunuma, K. Suma, and Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **125**, 054324, 054325 (2005)

(2) R. Criegee and G. Wenner, *Justus Liebig Ann. Chem.* **564**, 9 (1949)

(3) C. A. taatjes G. Meloni, T. M. Selby, A. J. Trevitt, D. L. Osborn, C. J. Percival, and D. E. Shallcross, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 11883 (2008)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 18 件)

1. M. Nakajima and Y. Endo, "Observation of hydroxymethyl hydroperoxide in a reaction system containing  $\text{CH}_2\text{OO}$  and water vapor through pure rotational spectroscopy", *J. Chem. Phys.* **143**, 164307 (2015). 査読あり

2. M. Nakajima, Q. Yue, Y. Endo, "Fourier-transform microwave spectroscopy of an alkyl substituted Criegee intermediate, anti- $\text{CH}_3\text{CHOO}$ ", *J. Mol. Spectrosc.*, **310**, 109-112 Jacox issue (2015) 査読あり

3. M. Nakajima, Q. Yue, J. Li, H. Guo, Y. Endo, "An experimental and theoretical study on rotational constants of vibrationally excited  $\text{CH}_2\text{OO}$ ", *Chem. Phys. Lett.* **621**, 129 (2015) 査読あり

4. Y. Sumiyoshi, Y. Endo, "Three-dimensional potential energy surface of Ar-CO", *J. Chem. Phys.* **142**, 024314 (2015). 査読あり

5. H. Umeki, M. Nakajima, and Y. Endo, "Laboratory detections of  $\text{SiC}_2\text{N}$  and  $\text{SiC}_3\text{N}$  by Fourier transform microwave spectroscopy", *J. Chem. Phys.* **141**, 184303 (2014). 査読あり

6. M. Nakajima and Y. Endo, "Excitation spectra of the  $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^-$  band system of  $\text{C}_2$ ", *J. Mol. Spectrosc.* **302**, 9-16 (2014). 査読あり

7. Y. Endo and M. Nakajima, "Fourier-transform microwave spectroscopy of the vinoxy radical,  $\text{CH}_2\text{CHO}$ ", *J. Mol. Spectrosc.* **301**, 15-19 (2014). 査読あり

8. M. Nakajima and Y. Endo, "Spectroscopic characterization of an alkyl substituted Criegee intermediate *syn*- $\text{CH}_3\text{CHOO}$  through pure rotational transitions", *J. Chem. Phys.* **140**, 011101 (2014). 査読あり

9. H. Umeki, M. Nakajima, and Y. Endo, "The microwave spectroscopy of the allenylloxy radical ( $\text{CH}_2=\text{CCHO}$ )", *J. Chem. Phys.* **140**, 034318 (2014). 査読あり

10. M. Nakajima and Y. Endo, "Spectroscopic characterization of the complex between water and the simplest Criegee intermediate CH<sub>2</sub>OO", J. Chem. Phys. **140**, 134302 (2014). 査読あり

11. C. Niida, M. Nakajima, Y. Sumiyoshi, Y. Ohshima, H. Kohguchi, and Y. Endo, "FTMW spectroscopy and determination of the 3-dimensional potential energy surface for Ar-CS", J. Chem. Phys. **140**, 104310 (2014). 査読あり

12. M. Nakajima and Y. Endo, "Spectroscopic observation of higher vibrational levels of C<sub>2</sub> through visible band systems", J. Chem. Phys. **139**, 244310 (2013). 査読あり

13. M. Nakajima and Y. Endo, "Determination of the molecular structure of the simplest Criegee intermediate CH<sub>2</sub>OO", J. Chem. Phys. **139**, 101103 (2013). 査読あり

14. R. Kawachi, M. Nakajima, and Y. Endo, "Spectroscopic study on the B<sup>2</sup>A"-X<sup>2</sup>A" transition of the trans-2-methylvinoxyl radical", Chem. Phys. Lett. **584**, 53 (2013). 査読あり

15. K. Suma, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, "Force-field calculation and geometry of the HOOO radical", J. Chem. Phys. **139**, 094301 (2013). 査読あり

16. N. Sakai, S. Takano, T. Sakai, S. Shiba, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, and S. Yamamoto, "Anomalous <sup>13</sup>C Isotope Abundances in C<sub>3</sub>S and C<sub>4</sub>H Observed toward the Cold Interstellar Cloud, Taurus Molecular Cloud 1", J. Phys. Chem. **A11**, 9831 (2013). 査読あり

17. E. Hirota, R. Watanabe, Y. Kawashima, T. Shigemune, J. Matsumoto, K. Murakami, A. Mizoguchi, H. Kanamori, M. Nakajima, Y. Endo, and Y. Sumiyoshi, "Microwave Studies on 1,4-Pentadiene: CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>; Transformations among the Three Rotational Isomers", J. Phys. Chem. **A11**, 9753 (2013). 査読あり

18. T. Oyama, M. Nakajima, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, "Pure rotational spectroscopy of the H<sub>2</sub>O-trans-HOCO complex", J. Chem. Phys. **138**, 204318 (2013). 査読あり

大月康平、遠藤泰樹、住吉吉英「Rg-CO (Rg=Ne, Ar, Kr)クラスターの3次元分子間相互作用ポテンシャル曲面」、日本化学会年会 2016年3月25日、同志社大学 京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

中島正和、遠藤泰樹「クリーギー中間体CH<sub>2</sub>OO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」、分子科学討論会 2015年09月17日、東京工業大学(東京都目黒区)

Y. Endo, "Microwave spectroscopy of molecular complexes involving the simplest Criegee intermediate, CH<sub>2</sub>OO", International Symposium on Free Radicals, 2015年8月4日、スコーバレー(米国)

K. Tanaka, K. Harada, Y. Sumiyoshi, M. Nakajima, and Y. Endo, "Fourier-Transform Microwave and Millimeter-wave Spectroscopy of the H<sub>2</sub>-HCN Molecular Complex", International Symposium of Molecular Spectroscopy, 2015年6月25日、Univ. of Illinois at Urbana-Champaign, アルバナシャンペーン(米国)

中島正和、遠藤泰樹「クリーギー中間体を含む分子錯体のマイクロ波分光」、分子分光研究会 2015年5月22日、九州大学(福岡県福岡市)

国重沙知、鹿取俊治、川畑愛、馬場正昭、林雅人、大島康裕、中島正和、遠藤泰樹「ベンゼン重水素置換体の基底状態の分子構造ならびに質量選別 REMPI 分光」、分子分光研究会 2015年5月22日、九州大学(福岡県福岡市)

栗原瑞貴、中島正和、遠藤泰樹「希ガス-CS錯体のフーリエ変換マイクロ波分光」、分子科学討論会 2014年9月21-24日、広島大学(広島県東広島市)

岳薔、中島正和、遠藤泰樹「クリーギー中間体CH<sub>3</sub>CHOOのマイクロ波分光」、分子科学討論会 2014年9月21-24日、広島大学(広島県東広島市)

Y. Endo, "High resolution spectroscopic studies of reaction intermediates relevant to atmospheric chemistry", International Symposium of Molecular Spectroscopy, 2014年6月16-20日、

Univ. of Illinois at Urbana- Champaign、アルバナ  
ナシアンペーン ( 米国 ) ( 招待講演 )

H. Umeki, M. Nakajima, and Y. Endo,  
“Observation of pure rotational spectra of SiCCN  
by Fourier-transform microwave spectroscopy”,  
International Symposium of Molecular  
Spectroscopy, 2014 年 6 月 16–20 日, Univ. of  
Illinois at Urbana- Champaign、アルバナシアン  
ペーン ( 米国 )

梅木博也、中島正和、遠藤泰樹 「SiC<sub>3</sub>H ラジ  
カルのレーザー分光」、分子分光研究会 2014  
年 5 月 16 日、東京大学駒場キャンパス ( 東京  
都目黒区 )

中島正和、遠藤泰樹 「C<sub>2</sub> 分子 a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>-c<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> 状態  
間の摂動解析」、分子分光研究会 2014 年 5  
月 16 日、東京大学駒場キャンパス ( 東京都目  
黒区 )

田中桂一、石黒正純、原田賢介、住吉吉英、  
中島正和、遠藤泰樹 「H<sub>2</sub>-DCN 分子錯体のマ  
イクロ波分光」、分子分光研究会 2014 年 5  
月 16 日、東京大学駒場キャンパス ( 東京都目  
黒区 )

Y. Endo, “Spectroscopic characterization of short  
lived reaction intermediates relevant to  
atmospheric chemistry”, Asian Spectroscopy  
Conference, 2013 年 12 月 15–18 日, Nanyang  
Tech. Univ., シンガポール ( 招待講演 )

Y. Endo, “Development of high-resolution  
spectroscopic methods for short-lived reaction  
intermediates”, 日本分光学会年次講演会、2013  
年 11 月 19–21 日、大阪大学豊中キャンパス ( 大  
阪府豊中市 )

C. Niida, M. Nakajima, Y. Sumiyoshi, Y.  
Ohshima, H. Kohguchi, and Y. Endo, “FTMW  
spectroscopy and determination of the 3-D  
potential energy surface for Ar-CS”, International  
Symposium of Free Radicals, 2013 年 7 月 21–26  
日, ポツダム ( ドイツ )

## 6 . 研究組織

### ( 1 ) 研究代表者

遠藤 泰樹 ( ENDO, Yasuki )  
東京大学・名誉教授  
研究者番号 : 40106159

### ( 2 ) 研究分担者

中島 正和 ( NAKAJIMA, Masakazu )  
東京大学・大学院総合文化研究科・助教  
研究者番号 : 20361511