

Title	Formation and Decay Mechanisms of Carboxyl Radicals through Intermolecular Hydrogen Transfers in Clathrate Hydrates
Author(s)	大島, 基
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34065
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

	氏 名 (大 島 基)
論文題名	Formation and Decay Mechanisms of Carboxyl Radicals through Intermolecular Hydrogen Transfers in Clathrate Hydrates (クラスレートハイドレートにおける分子間水素移動によるカルボキシルラジカル生成および減衰機構)
論文内容の要旨	
カルボキシル (HOCO) ラジカルは(1) $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ の反応における中間体、また他分子への水素原子の供給源として燃焼や大気化学の分野などで注目されている活性種であるが、反応性が高く短寿命であることからその反応機構には未解明な点が残されている [e.g. Francisco et al., 2010]. クラスレートハイドレート (以降、ハイドレート) は、ホストである水分子が水素結合によりカゴ構造を形成し、ゲスト分子 (ガス分子など) を包接した固体結晶である。我々の研究グループは、アルキルラジカルや水素原子の反応場としてハイドレートを利用できることを明らかにしている [e.g. Tani et al., 2013]. 本研究では、ハイドレートの一つである CO_2 ハイドレートを反応場として利用することで、安定化させた HOCO ラジカル生成・減衰機構を調べた。ハイドレート中に誘起されたアルキルラジカルは隣接するカゴ内部の炭化水素分子から水素原子を引き抜く hydrogen-picking 反応を起こすことが報告されている [e.g. Ohgaki et al., 2008]. ハイドレートのカゴを跨いでゲスト分子同士の反応 (相互作用) が起こる場合、分子や原子がカゴを通り抜けるためのバリアが必要とされ、カゴの面 (五員環, 六員環) によってそのバリアは大きく異なることが理論研究から示唆されている [Alavi and Ripmeester, 2009]. カゴ内部に誘起された HOCO ラジカルと隣接するゲスト分子との反応を調査することで、カゴを通した分子間の相互作用、及びカゴ間の分子や原子の移動に関する新たな知見を得ることができる。 本研究では、ガンマ線を照射した CO_2 ハイドレート、及び CO_2 + メタン混合ガスハイドレートを電子スピン共鳴法により観察した。さらに、ホストである水分子を重水 (D_2O) に置換することで、CO_2 ハイドレート内部に重水素化された DOCO ラジカルを選択的に誘起させ、HOCO/DOCO ラジカル ESR スペクトルの比較から誘起されたラジカル種の同定、及び生成機構を調査し、HOCO/DOCO ラジカル減衰の速度論的同位体効果から HOCO ラジカル分子間水素移動反応を評価した。CO_2 ハイドレート内部には、HOCO ラジカル (cis-, trans-HOCO)、水素原子、OH ラジカルが観察された。HOCO ラジカルは水分子のカゴ内部に誘起されることで他の分子と反応が起こりにくくなり、安定化することがわかった。一部の HOCO ラジカルは減衰の早い段階で水素原子や OH ラジカルと反応するが、その多くは熱活性的に (2) $\text{HOCO} + \text{HOCO} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CO}_2$ の二次反応によって減衰することが明らかになった。HOCO ラジカルと隣接するカゴ内部の CO_2 の間で一時的な水素結合を介した水素原子移動 (hydrogen-atom hopping) 反応が起こることで、HOCO ラジカルがハイドレート内部を見かけ上拡散することがわかった。Hydrogen-atom hopping 反応は他のマトリクス (気相, 液相, 固相) でも同様に起こることが予想され、水素原子を持つ他のラジカル種と分子間 (HO_2 ラジカル-O_2 間, HCO ラジカル-CO 間など) でも起こることが期待される。 CO_2 ハイドレートにおいて、反応 (2) は温度域で異なる 2 つの活性化エネルギー (120–150 K: 約 14 kJ mol^{-1}, 160–180 K: 約 52 kJ mol^{-1}) を示すことがわかった。CO_2 + メタン混合ガスハイドレートでの実験において、CO_2 の代わりにメタン分子をカゴに占有させることで HOCO ラジカル見かけ上の拡散を阻害させたところ、150 K 以下では HOCO ラジカル減衰は起こらなくなり、160 K 以上での減衰もメタン組成の増加に伴い緩やかになった。これらの結果から、120–150 K では HOCO ラジカル水素原子はカゴの六員環を通り隣接する CO_2 や HOCO ラジカルに移動する反応が優勢的に起こり、160–180 K では五員環と六員環の両方を通る反応が起こることを結論づけた。また、反応 (2) の活性化エネルギーは 120–150 K では HOCO ラジカル水素原子が五員環を通るためのエネルギーを示し、160–180 K では五員環を通るためのエネルギーを示すことが示唆される。本研究の結果は、ハイドレートのカゴの五員環と六員環を通した分子間の相互作用を伴う分子・原子移動のためのバリアと温度域が異なることを実験的に初めて示した報告である。 CO_2 + メタン混合ガスハイドレートにおける HOCO ラジカルとメチルラジカル生成効率を調査したところ、H_2O から誘起された電子、プロトン、OH ラジカルなどの活性種が CO_2 やメタンと効率的に反応することで、どちらのラジカル種も単成分系のハイドレートより相乗的に生成されることがわかった。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (大 島 基)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	佐々木 晶
	副 査	教授	川村 光
	副 査	教授	近藤 忠
	副 査	准教授	大高 理
	副 査	准教授	内田 努 (北海道大学)

論文審査の結果の要旨

カルボキシル (HOCO) ラジカルは $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ の反応における中間体, また他分子への水素原子の供給源として燃焼や大気化学の分野などで注目されている活性種であるが, 反応性が高く短寿命であることからその反応機構には未解明な点が残されている. ハイドレート (クラスレートハイドレート) は, ホストである水分子が水素結合によりカゴ構造を形成し, ゲスト分子を包接した固体結晶であり, アルキルラジカルや水素原子の反応場として利用されてきた.

本研究では, CO_2 ハイドレートを反応場として, 安定化させた HOCO ラジカルの生成・減衰機構を電子スピン共鳴スペクトルにより調べた. CO_2 ハイドレートにガンマ線を照射すると, HOCO ラジカル (cis- , trans-HOCO), 水素原子, OH ラジカルが生成される. 一部の HOCO ラジカルは減衰の早い段階で水素原子や OH ラジカルと反応するが, その多くは熱活性的に $\text{HOCO} + \text{HOCO} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CO}_2$ (*) の二次反応によって減衰することを明らかにした. HOCO ラジカルと隣接するカゴ内部の CO_2 の間で一時的な水素結合を介した水素原子移動 (hydrogen-atom hopping) が起こることで, HOCO ラジカルがハイドレート内部を見かけ上拡散すると考えられる. この減衰反応 (*) は温度域で異なる 2 つの活性化エネルギー (120–150 K: 約 14 kJ mol^{-1} , 160–180 K: 約 52 kJ mol^{-1}) を示す. 重水 (D_2O) 分子をホストとして, 誘起された DOCO ラジカルの減衰過程においても, 同様の結果は確認された.

さらに, CO_2 と CH_4 を様々な割合で混合させたハイドレートにガンマ線を照射し, HOCO ラジカルとメチルラジカルの生成効率を調査したところ, どちらのラジカル種も単成分系より相乗的に生成されるという結果が得られた. さらに, 150 K 以下では HOCO ラジカルの減衰は起こらなくなり, 160 K 以上での減衰も CH_4 の増加に伴い緩やかになった. CH_4 がカゴを占有すると, 水素原子移動による HOCO ラジカルの見かけの拡散が阻害され, 減衰が遅くなると考えられる.

ハイドレートのカゴを跨いでゲスト分子同士の相互作用が起こる場合, 分子や原子がカゴを通り抜けるためのバリアがあり, カゴの面 (五員環, 六員環) によってそのバリアは大きく異なることが理論研究から示唆されている. HOCO ラジカルの水素原子が隣接するカゴの CO_2 や HOCO ラジカルに移動するとき, 低温ではカゴの六員環を通る反応が優勢で, 高温では五員環と六員環の両方を通ると仮定すると, HOCO ラジカル減衰反応 (*) における活性化エネルギーの違いは, 六員環 (低温側) と五員環 (高温側) のバリアの違いを表している, と推察できる.

これまで, ハイドレートの構造は, ホスト構造はゲスト分子によって影響を受けず, 両者間には van der Waals 相互作用のみがはたらくという van der Waals & Platteeuw (vdWP) モデルで説明されてきた. 本研究は, ラジカル反応においては vdWP モデルに大きな修正が必要であることを, 示している.

水素原子移動反応は, ハイドレートに限らず気相, 液相, 固相でも, 水素原子を持つ他のラジカル種と分子間 (HO_2 ラジカル- O_2 間, HCO ラジカル- CO 間など) でも起こることが予想され, 大気化学等への応用が期待される. また, 彗星などハイドレートの存在が考えられている太陽系氷天体では, 放射性同位元素からの放射線が励起源となり, ハイドレートがラジカル反応の場となっている可能性がある. この研究は, 独創的で新しい知見があり, 高い価値を有すると考えられる. したがって博士 (理学) の学位を授与するにふさわしいと判断した.