

1D03

水の界面における不均一ハロゲンラジカル反応の研究

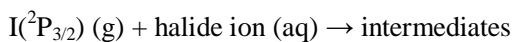
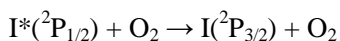
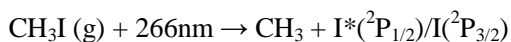
(国立環境研究所¹) 江波進一¹

Heterogeneous halogen radical reactions at the air-water interface

(National Institute for Environmental Studies¹) Shinichi Enami¹

[序] 空気-水の界面は地球大気において本質的な働きをしている。海洋は地表の7割を占め、また大気に存在するエアロゾル(浮遊粒子)の表面積をグローバルで換算すると地表の総面積の100倍以上にもなると言われており、その膨大かつ特殊な反応場で起こる反応メカニズムの分子レベルでの理解は重要である。しかし、そこで起こるラジカルが関与する不均一反応のメカニズムについてはほとんどわかっていない。これまでの研究では臭化物イオン Br^- やヨウ化物イオン I^- などのハロゲン化物イオンは水の最表面に偏在していることが実験的・理論的に示されている。本研究では新規質量分析法に光分解用レーザーを組み合わせた界面光ラジカル反応のその場計測手法¹⁻⁴を用いて、 $\text{Br}^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ とヨウ素原子 $\text{I-atom}(\text{g})$ の不均一反応の直接測定を行った。

[実験] sub-mM のハロゲン化物イオン (Br^- , I^-) を含む水のマイクロジェットをネブライザーによって作り、その垂直方向から $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2/\text{N}_2$ の混合ガスを放射する。同時に反対方向からパルスレーザー光(266nm, 8ns duration)を照射することによって、 $\text{I-atom}(\text{g})$ をその場で発生させ、空気/マイクロジェットの気液界面でラジカル反応を起こす(図1)。



空気/マイクロジェットの気液界面でラジカル反応が起きた後、マイクロジェットはすぐにネブライザーガスによって分解し、 μm 以下の微小液滴となり、最終的に気相にイオンを放出する。その過程でマイクロジェットの気液界面に存在するイオンが質量分析計で検出される。本手法を用いて、 $\text{Br}^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ とヨウ素原子 $\text{I-atom}(\text{g})$ の不均一反応によって気液界面に

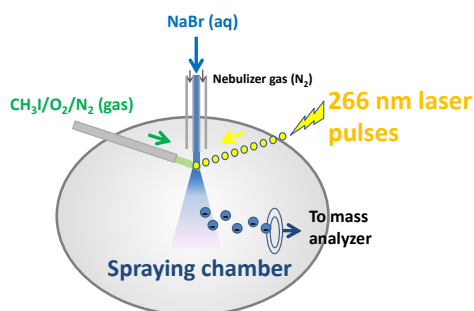


図1 Schematic diagram of experimental setup

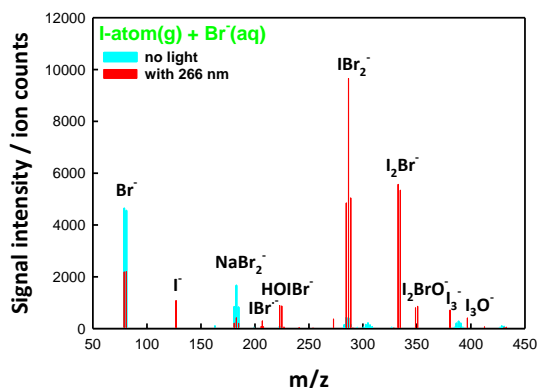


図2 Negative ion mass spectra of NaBr microjets exposed to $\text{CH}_3\text{I}(\text{g})/\text{N}_2(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})$ mixtures. Cyan: laser off. Red: 266 nm laser pulses on.

生成する中間体・生成物の検出を行った。

[結果と考察] I-atom(g) + Br⁻(aq)の不均一反応の研究の結果、I-atomは水の最表面に付着し、Br⁻と気液界面において反応し、IBr⁻ラジカルアニオン中間体(m/z = 79, 81)を生成することが直接検出によって明らかになった(図2)。生成物の信号強度の初期 I-atom(g)濃度依存性を測定し、IBr⁻は self-reaction によって

IBr₂⁻(m/z = 285, 287, 289)となることが分かった(図3)。また、これまで報告されていない I₃O_n⁻(n=1, 2)などの生成物を同定した。I(aq)と I-atom(g)の不均一反応の研究の結果では、I₂⁻ラジカルアニオン中間体(m/z = 254)が生成し、I₃⁻(m/z = 381)と I₃O_n⁻(n=1, 2)などが生成することが明らかになった。⁵ 本講演ではこれらの反応メカニズムについて議論する。

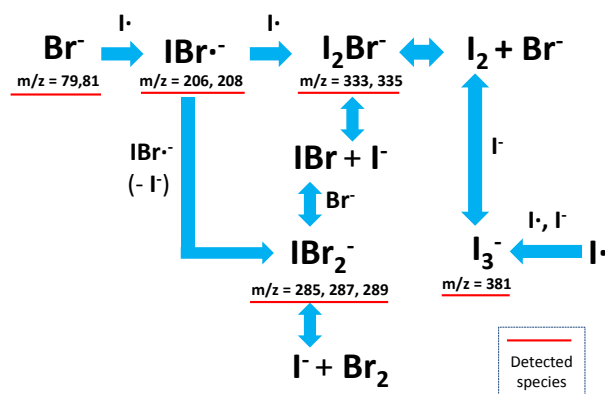


図3 Reaction mechanism on I-atom(g) + Br⁻(aq) at the air-water interface

[参考文献]

1. Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., OH-Radical Specific Addition to Glutathione S-Atom at the Air-Water Interface: Relevance to the Redox Balance of the Lung Epithelial Lining Fluid. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3935-3943.
2. Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., Stepwise Oxidation of Aqueous Dicarboxylic Acids by Gas-Phase OH Radicals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 527-534.
3. Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., In Situ Mass Spectrometric Detection of Interfacial Intermediates in the Oxidation of RCOOH(aq) by Gas-Phase OH-Radicals. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 4130-4137.
4. Enami, S.; Sakamoto, Y., OH-Radical Oxidation of Surface-Active cis-Pinonic Acid at the Air-Water Interface. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 3578-3587.
5. Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., Halogen Radical Chemistry at Aqueous Interfaces. *J. Phys. Chem. A* **2016**, DOI: 10.1021/acs.jpca.6b04219.