

OH-(H₂O)_n 錯体の構造と赤外スペクトル

(群馬高専)○辻 和秀

1 はじめに

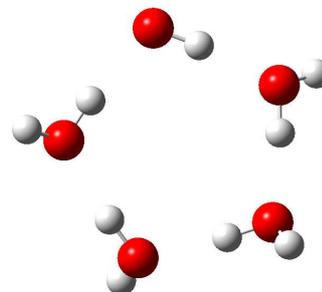
OH ラジカルは、多くの化学反応系において、反応性を支配する中間体ラジカルとして知られている。大気化学や燃焼化学に代表される気相反応における重要性はもとより、超音波化学や放射線化学、生体内反応に代表される水中での反応においても中心的な役割を果たしている。特に超音波化学におけるキャビテーションと呼ばれる現象は、気泡圧壊時に出現する高温高压条件下における様々なラジカルの生成と、その結果おこるラジカル反応の進行を伴う。キャビテーションによって気泡内に生じる OH ラジカルが、水層に移動し反応に大きな役割を果たしていると考えられている。このような系において水と OH との相互作用の理解は、複雑な化学反応にとって本質的な重要性をもつ。最近になって OH ラジカルと水の 1:1 分子錯体に関する分光学的な報告がなされた^{1,2)}。OH-(H₂O)₂ についてはマトリックス単離赤外分光の結果および量子化学計算の結果から、再安定構造が環状であることが報告された。マトリックス媒質に Ne を用いマトリックス媒質と試料分子との分子間相互作用による摂動(いわゆるサイト効果)が無視しうるほど小さい条件下で、OH-水錯体の赤外スペクトルの測定に成功している³⁾。一方、水多量体の安定構造は五量体までは環状構造をとることがわかっているが、六量体では実験手法や計算手法によって異なる構造が報告されており、非常に興味深い⁴⁾。本研究では、水五量体、六量体を前駆体に OH-水錯体を生成することを想定し、OH-(H₂O)₄ および OH-(H₂O)₅ 錯体の安定構造を、量子化学計算を用い推測し、その赤外吸収スペクトルを予想した。

2 計算

OH-(H₂O)_n 錯体(n = 4, 5)の安定構造を量子化学計算プログラム Gaussian 03 を用いて計算した。構造最適化計算の初期構造として、それぞれ(H₂O)₅, (H₂O)₆ 錯体の安定構造から水素原子を1原子とりのぞいた構造を用いた。(H₂O)₅ 錯体の最安定構造は環状構造、(H₂O)₆ 錯体の安定構造はエネルギー的に近接した4種類、すなわち book 型、cage 型、cyclic 型、prism 型を用いた。計算は MP2 法を用い、基底関数に 6-31++G**を用いた。また counterpoise 法を用い、BSSE を補償した。

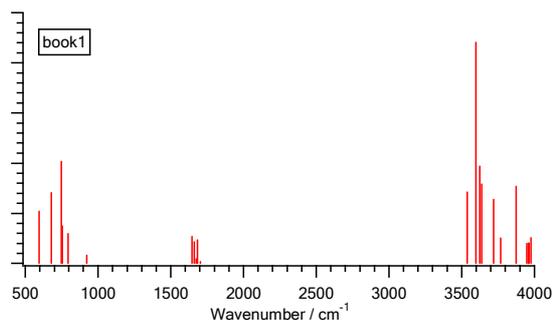
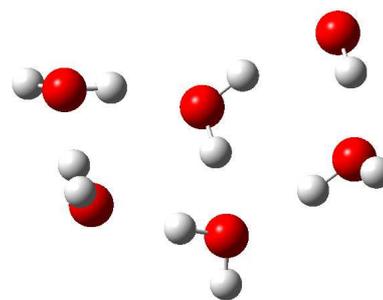
3 結果

環状型の(H₂O)₅ 錯体から1個の水素を取り除いた 10 種類の OH-(H₂O)₄ 初期構造から構造最適化計算を行ったところ、いずれも環状の OH-(H₂O)₄ 構造(右図)に収束した。水素結合をなす5組の OH がほぼ平面を構成し、水分子の水素結合に関与しない水素がそれぞれ交互に平面に対し逆向きになっていた。

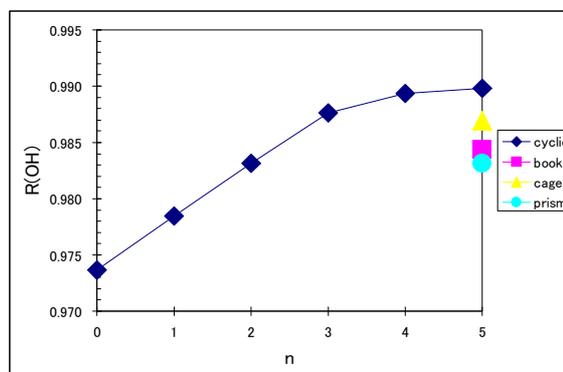


(H₂O)₆ 錯体にはエネルギー的に近接した4種類(book 型、prism 型、cage 型、cyclic 型)の安定構造が存在するため⁴⁾、それぞれの錯体から1個水素を取り除いた 48 種類の OH-(H₂O)₅ 初期構造から構造最適化計算を行ったところ、それぞれの型(book, prism, cage, cyclic)によく似た安定構造が得られた。また book 型や cage 型には複数の異性体の存在も見いだし

た。これらの OH-(H₂O)₅ 構造の中でエネルギー的に最も安定な錯体は図に示した book 型であった。得られた安定構造の大きな型、エネルギー、回転定数、および錯体中の OH ラジカルの結合距離を表にまとめた。密度汎関数法 (B3LYP)法を用いて同様の計算を行ったところ、cyclic 型が book 型の最安定構造と非常にエネルギー的に近接するという結果となった。このような密度汎関数法によって環状構造のエネルギーが低めに見積もられる傾向は (H₂O)₆ 錯体においても見いだされている。見いだした安定な OH-(H₂O)₅ 錯体すべてについて振動計算を行い、赤外吸収スペクトルを予測した。例として book 型のスペクトルを示す。8種類の OH-(H₂O)₅ 錯体の計算赤外吸収スペクトルを比較すると、OH 伸縮領域では錯体構造の微妙な変化がスペクトルパターン与える影響が大きいこと、1000 cm⁻¹ 以下の分子間振動によるスペクトルパターンが錯体の構造と比較的よい対応関係があることがわかった。



OH-(H₂O)_n 錯体 (n = 0-5) について、OH ラジカルの結合長の MP2/6-31++G**による計算値を比較した。環状構造では n に従い結合長は徐々に伸び、n=5 付近でほぼ飽和していること、それ以外の book, cage, prism 型の n=5 錯体についてはいずれも、環状構造の傾向から結合長が短い方向にずれていることがわかった。



- 1) Y. Ohshima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1108 (2005).
- 2) P. D. Cooper *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6048 (2003).
- 3) 辻、渋谷, 分子構造 2005.
- 4) J. K. Gregory *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **100**, 18014(1996).

	エネルギー /cm ⁻¹	回転定数 A / GHz	回転定数 B / GHz	回転定数 C / GHz	R[OH] / Å
book1	0	1.8446	1.0015	0.7353	0.9844
cage1	154	2.1097	1.0810	1.0284	0.9870
book2	177	1.7747	1.0374	0.7544	0.9856
cage2	186	2.0901	1.0883	1.0307	0.9875
book3	193	1.7863	1.0286	0.7490	0.9855
book4	202	1.8155	1.0171	0.7363	0.9929
prism	219	1.5679	1.2891	1.0533	0.9832
cyclic	281	1.1859	1.1411	0.5943	0.9898