

OH-水錯体のマトリックス単離赤外分光

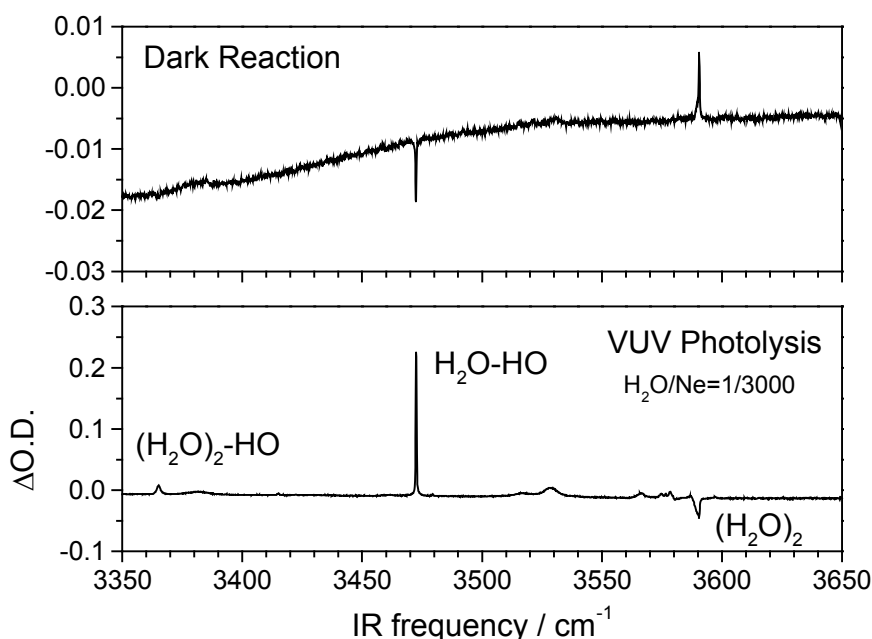
(1 群馬高専、² 東工大院理工) 〇辻 和秀¹、 渋谷 一彦²

【序】 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詳しく研究されている。また放射線化学や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おり、水とOHとの相互作用の理解は、これらの化学反応の解明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)}。本研究では、低温希ガスマトリックスを用い、水多量体を前駆体とし真空紫外光分解することでOH-水錯体を生成した。マトリックス媒質には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た。また幾何構造を、測定結果と量子化学計算との比較から決定した。

【実験】 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}=1/1000\sim 1/3000$ の気体試料を極低温に冷却したCsI基板に吹きつけた。気体試料の混合比や吹き付け時の基盤温度、吹き付け速度などの条件を変化させ、マトリックス中に作成、単離される $(\text{H}_2\text{O})_n$ の分布を制御した。作成したマトリックス試料に真空紫外光を照射し、前駆体 $(\text{H}_2\text{O})_n$ を光分解することによりラジカル-水錯体を生成し、赤外吸収スペクトルを測定した。量子化学計算(B3LYP, MPWPW91, MP2, MP4(SDQ))を行い実験値と比較した。真空紫外光照射後に暗室条件下で放置し、逆反応についても観測した。

【結果】 真空紫外光照射により、 H_2O 減少が確認され、 3566 cm^{-1} 付近に新たなピークが観測された。Arマトリックスにおいて報告された赤外スペクトル²⁾との比較より、 3566 cm^{-1} に新たに観測されたバンドをOHラジカルの伸縮振動と帰属した。また、 H_2O の真空紫外光分解による、マトリックス中のOHラジカル生成を確認した。真空紫外光照射では、同時に $(\text{H}_2\text{O})_2$ の減少と、OHラジカルからそれぞれ -94 、

-201 cm^{-1} 低エネルギー側にシフトしたバンドの出現が観測された。その様子を図に示す。これらのバンドのシフト量や、ほぼ等倍にシフトする傾向などから、 -94 cm^{-1} バンドはOH- H_2O 錯体、 -201 cm^{-1} バンドはOH- $(\text{H}_2\text{O})_2$ 錯体と予想される。この予想を確認するために、真空



紫外光照射を停止し、暗室条件下で系の変化を追跡した。その結果、OH-H₂O 錯体の減少と (H₂O)₂ の増加が観測された。これは、光照射停止後もマトリックス内に残在する水素原子が極低温条件下で拡散し、OH-H₂O 錯体と再結合したためと解釈でき、OH-H₂O 錯体に関して、反応論的に帰属の確認に成功した、といえる。つまり、OH-H₂O 錯体の赤外スペクトルを溶媒効果のほぼ無視できる条件で測定し帰属に成功した。

OH-(H₂O)_n 錯体(n = 1-3)の安定構造、振動数および振動強度を量子化学計算(理論として B3LYP, MPWPW91, MP2, MP4(SDQ)、基底関数には 6-31++G**, AUG-cc-pVDZ, AUG-cc-pVTZなど)で求めた。最安定構造についてMP4(SDQ)/6-31++G** で求めた結果を図にまとめた。OH-H₂O 錯体ではすでに多くの報告がなされている構造と同じ構造が計算で得られた。回転定数も実験で報告されている値¹⁾をほぼ再現したが、OH 伸縮振動の振動数および水素結合による低エネルギーシフトは今回観測された値を定性的に再現するにとどまった。

OH-(H₂O)₂ 錯体は環状構造をしており、水素結合をなす 3 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平面に対し逆向きになっており、水三量体の最安定構造(uud type)に似ていた。この錯体の最も強い赤外吸収はラジカル部の伸縮振動であり、また OH ラジカルが二種類の水素結合によって安定化されているため、ラジカル部の伸縮振動周波数はより低波数側にシフトすると計算されたことから、実験で観測された 3360 cm⁻¹ 付近のバンドを OH-(H₂O)₂ 錯体のラジカル部の伸縮振動と予想される。いずれの計算レベルにおいても、OH-(H₂O)₂ 錯体の OH ラジカル伸縮の振動数の OH ラジカル単体からのシフトが、OH-H₂O 錯体のそのほぼ 2 倍となり、観測値を再現した。

更に大きな錯体の 3360 cm⁻¹ バンドへの寄与について考察するために、OH-(H₂O)₃ 錯体の安定構造および振動数について計算を行った。図のような水四量体の再安定構造(udud type)と似た環状構造が安定構造となった。また OH ラジカルの振動数の計算値は、いずれの計算レベルにおいても OH-(H₂O)₂ 錯体の場合に比べ 100 cm⁻¹ 以上低エネルギー側にシフトしていた。その結果、3360 cm⁻¹ バンドで観測されたバンドに OH-(H₂O)₃ 錯体の寄与は無いと結論した。

今回おこなった量子化学計算によって、OH-(H₂O)_n 錯体の赤外吸収スペクトルには錯体中の水による吸収も強い強度を持つと予想された。実験結果ではそれらをはっきり判別することはできず、原因を検討している。

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).

