

ラジカル分子錯体  $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$  のマイクロ波分光(分子研<sup>1</sup>、東大院総合<sup>2</sup>) ○須磨航介<sup>1</sup>, 住吉吉英<sup>2</sup>, 遠藤泰樹<sup>2</sup>

【序】OHや $\text{HO}_2$ ラジカルは、大気、燃焼、生物化学などあらゆる化学にとって基礎的なラジカルである。大気化学でも成層圏でのオゾン破壊や、対流圏での様々な分子の酸化など、広い範囲で極めて重要な役割を果たす。しかし、実際の大気でのこれらのラジカルの果たす役割は、必ずしも十分に解明されていない。例えば、 $\text{HO}_2$ の大気中の濃度がモデル計算と良く一致していない、<sup>1</sup>などの問題が指摘されている。最近では、大気中に存在する水がこれらのラジカルと錯体を形成し、そのシンクとしてはたらく、あるいはその反応性を変化させるなどにより、これらのラジカルの関与する大気中の化学反応に重大な影響を与える可能性が高い、と考えられるようになっている。しかし、これらのラジカル錯体を実際に気相で検出した報告は極めて少ない。本研究では、ラジカル分子錯体の中でも大気での重要性が最も高いと考えられている、 $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の気相での検出に初めて成功した<sup>2</sup>。

【実験】 $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体は、酸素10%をArで希釈したガスを水で満たした試料溜めへ通し、これを背圧4.5気圧でパルス放電ノズル(1.5kV)から噴射し生成した。これらの生成条件は $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の類似種であるAr- $\text{HO}_2$ よりむしろ $\text{HO}_3$ ラジカルのものに近い<sup>3</sup>。

理論計算によると $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の最安定構造は、図1のようになる。O1-H3間は強く結合するが、H1-O3間の結合は弱い。このため、錯体内で水分子は、比較的自由に回転することができる。このことは、計算による分子間ポテンシャル(IPS)を見ると分かりやすい。水の内部回転角 $\phi$ 、 $\chi$ を図2(a)のように定義し、二次元のIPSを描くと図2(b)のようになる。図中の4つの極小は $G_4$ 群の対称操作で結ばれるエネルギー的に等価な構造である。ここで $G_4$ 群の対称操作は、水の酸素核の交換(12)、空間反転 $E^*$ 、これらを同時に行う操作(12)\*からなる。 $E^*$ 、(12)\*に対する障壁は共に $200\text{cm}^{-1}$ 程度と低く、これらの対称操作が錯体内で許容(feasible)になり、その間のトンネル分裂により、振動準位の縮重が解ける。オルソ状態の水( $I=1$ )は $B^+$ または $B^-$ の錯体の振動波動関数と結合し、パラ状態の水( $I=0$ )は $A^+$ または $A^-$ の錯体の振動波動関数と結合する。

実験では、水分子の内部回転の基底状態である $A^+$ と、これと核スピン統計の異なる励起状態である $B^+$ または $B^-$ のいずれか一方(以下では $B^+/B^-$ と略す)の回転遷移がほぼ同じ周波数領域に観測された。 $B^+/B^-$ (オルソ)状態は、 $\text{HO}_2$ ラジカルの水素核の核スピンによる大きな分裂と、水の水素核の核スピンによる小さな分裂を持つスペクトルとして帰属できた。一方、 $A^+$ (パラ)状態は、 $\text{HO}_2$ ラジカルの水素核の核スピンによる分裂のみを持つスペクトルとして帰属できた。最終的に、FTMW分光法、二重共鳴分光法により $A^+$ 状態、 $B^+/B^-$ 状態共に $K_a=0$ の $N^m=0-3$ 、及び $K_a=1$ の $N^m=1$ の $a$ 型遷移、 $N_{K_a, K_c} = 2_{12} - 1_{01}, 1_{10} - 1_{01}$

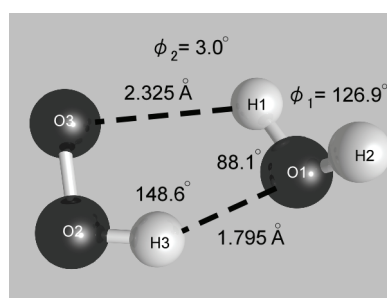


図1 理論計算(RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ)による $\text{HO}_2-\text{HO}_2$ 錯体の最安定構造

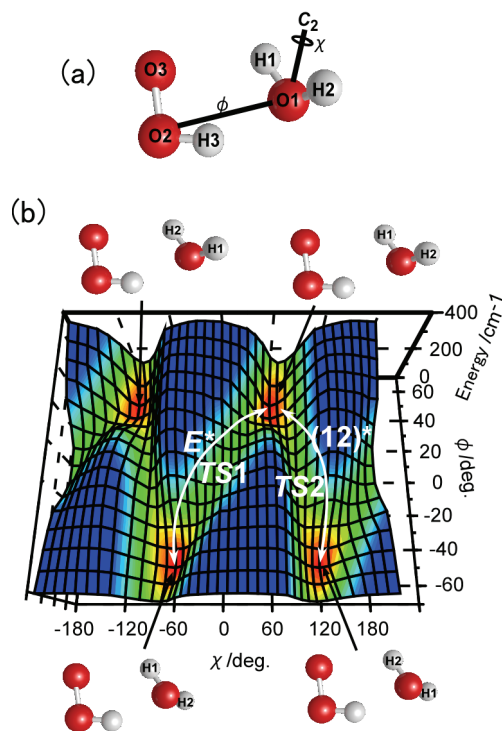


図2  $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の内部回転角の定義(a)と理論計算(B3LYP/aug-cc-pVDZ)による $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の分子間ポテンシャル(b)

の  $b$  型遷移を観測した。観測された  $A^+$  状態の遷移 34 本、 $B^+/B^-$  状態の遷移 96 本に対し、それぞれ独立に Watson の  $A$ -reduced ハミルトニアンを用いて最小二乗解析を行った。決定した分子定数を表 1 に示す。このときの残差はそれぞれ 11 kHz、12 kHz であった。

【議論】 決定した回転定数 ( $A^+$  状態) と理論計算の値を表 2 に比較した。実験値は、計算の平衡構造の値とは約 5% 程度ずれているが、 $H_2O-HO_2$  錯体の場合、水の内部回転による大振幅振動があることを考慮すれば、妥当な範囲内の誤差であると考えられ、実験値は計算による分子構造 (図 1) を支持していると考えてよい。実際、実験値は内部回転の遷移状態である TS1、TS2 の回転定数の中間の値を取っている (表 2)。慣性欠損の実験値は  $-0.0922 \text{ u}\text{\AA}^2$  と負の値をとることからこの錯体は、非平面構造をとるが、理論計算の平衡構造での慣性欠損  $-1.0357 \text{ u}\text{\AA}^2$  に比べ、その絶対値はかなり小さな値である。このことから、平均構造は平面に近いと考えられる。

$H_2O-HO_2$  錯体の平衡構造の特徴を挙げる。錯体の構造は五員環構造で、水の分子間結合に関与していない一個の水素原子が五員環面から突き出している。計算によると図 1 の  $H_3 \cdots O_1$  間の水素結合長は  $1.795 \text{ \AA}$  で通常の水素結合長 (例えば水二量体では  $2.019 \text{ \AA}$ ) に比べてかなり短い。水素結合長以外の構造パラメータを固定して、実験値の回転定数  $(B + C)/2$  を再現する結合距離を求めるとこの値は  $1.875 \text{ \AA}$  となり、主に零点振動の影響で計算による値より若干長くなっているが、それでもこの値は、通常の水素結合長に比べるとかなり短い。これは  $H_2O-HO_2$  錯体の水素結合が他の類似分子の水素結合に比べて、かなり強いことを反映していると考えられる。理論計算による  $H_2O-HO_2$  錯体の結合エネルギーは、 $9.4 \text{ kcal/mol}$  であり、水二量体の  $5.02 \text{ kcal/mol}$  や  $H_2O-OH$  錯体の  $5.6 \text{ kcal/mol}$  に比べると約 2 倍である。理論計算による結合エネルギーの妥当性は、遠心力歪定数の実験値 ( $\Delta_N = 37.45(11) \text{ kHz}$ ,  $\delta_N = 6.43(14) \text{ kHz}$ ) が理論計算 ( $\Delta_N = 39.51 \text{ kHz}$ ,  $\delta_N = 6.69 \text{ kHz}$ ) と

良く一致することから確かめることができた。 $H_2O-HO_2$  錯体に見られた分子間結合の特徴は、強酸- $H_2O$  錯体にも見られ、その比較からある程度定性的に理解できる。また、 $H_2O-HO_2$  錯体が強い分子間結合を形成していることが実験的に確かめられたことで、大気でもかなりの量の錯体が存在し、 $HO_2$  の反応性に重要な役割を果たしている可能性が高まった。

#### 【参考文献】

- <sup>1</sup> Y. Kanaya et al., *H. J. Geophys. Res.*, **105**, 24205 (2000) など.
- <sup>2</sup> K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *Science*, **311**, 5765 (2006).
- <sup>3</sup> K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *Science*, **308**, 1885 (2005).

表 1  $H_2O-HO_2$  錯体の分子定数 (MHz)

	$A^+$ 状態(パラ)	$B^+/B^-$ 状態(オルソ)
$A$	32896.5774(66)	32723.7306(50)
$B$	5655.5482(40)	5654.6163(30)
$C$	4829.4384(31)	4832.0289(25)
$\Delta_N$	0.03745(11)	0.037410(62)
$\Delta_{NK}$	0.0206(12)	0.08158(83)
$\Delta_K$	0.12395(Fix)	0.12395(Fix)
$\delta_N$	0.00643(14)	0.00616(13)
$\delta_K$	0.20230(Fix)	0.20230(Fix)
$\epsilon_{aa}$	-557.234(25)	-553.686(16)
$\epsilon_{bb}$	-409.990(15)	-409.763(10)
$\epsilon_{cc}$	-0.912(15)	-0.981(11)
$ \epsilon_{ab} + \epsilon_{ba} /2$	155.003(52)	154.680(38)
$\Delta_N^S$	0.00290(62)	0.00312(42)
$\Delta_{NK}^S$	0.0495(58)	0.0597(41)
$HO_2$ の水素核		
$a_F$	-27.511(21)	-27.4896(93)
$T_{aa}$	28.492(13)	28.507(11)
$T_{bb}$	-17.583(21)	-17.586(17)
$T_{ab}$	-11.75(18)	-11.63(13)
水の水素核		
$a_F$	-	-0.0395(62)
$T_{aa}$	-	4.8696(70)
$T_{bb}$	-	-2.3839(91)
$T_{ab}$	-	1.112(91)

表 2  $H_2O-HO_2$  錯体の回転定数の比較 (MHz)

	理論			実験 ( $A^+$ 状態)
	平衡	TS1	TS2	
$A$	31806	32552	34064	32897
$B$	5968	5875	5074	5656
$C$	5077	4976	4509	4829