

【序】イオン-分子コンプレックスは、反応中間体として数多くの化学反応に関与している。例えば、 $C=C$ や $C=O$ といった不飽和置換基とプロトンが covalent bond により結合したコンプレックスは、これらの置換基における求核付加反応の反応中間体と考えられている。我々は今回、不飽和結合をもつイオン-分子コンプレックスとして、 $(CO_2)_n^+$ 、 $(OCS)_n^+$ 、 $(CS_2)_n^+$ ($n = 2-8$) に注目した。これらのクラスターイオンでは、ラジカルカチオン ($M\cdot^+$) の SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) と中性分子 (M) の HOMO の重ね合わせにより、 $M\cdot^+$ と M の間に“semi”-covalent bond が形成されていると考えられている。本研究では、赤外光解離分光法によりクラスターイオンの赤外吸収スペクトル ($1000-3800\text{ cm}^{-1}$) を測定し、量子化学計算の結果とあわせて、これらのクラスターイオン内で形成されている semi-covalent bond の電子構造、幾何構造の特徴について議論する。

【実験】図 1 に赤外光解離分光法のための実験装置の概略を示す[1]。サンプルガス (CO_2 , OCS , CS_2) とアルゴンの混合ガスを

パルスノズルにより真空中に導入し、電子衝撃により目的のクラスターイオンを得た。生成したクラスターイオンは飛行時間型質量分析計において加速され、目的のサイズのクラスターイオンのみを親イオンとしてマスゲートにより取り出した。この親イオンに赤外レーザーを照射し、赤外光解離を誘起した。生成したフラグメントイオンはリフレクトロンにより質量分析され、MCPにより検出した。フラグメントイオンの収量を赤外レーザーの波数に対してプロットすることにより、親イオンの赤外光解離スペクトルを得た。なお、ダイマーイオンの赤外光解離スペクトルには、Ar-tagging 法を用いた。また、GAUSSIAN03 を用いて、 $(CO_2)_2^+$ 、 $(OCS)_2^+$ 、および $(CS_2)_2^+$ ダイマーイオンの構造最適化、振動解析、およびポテンシャル曲面の計算を行った (B3LYP/6-311+G*)。

【結果と考察】これまでの電子スペクトルおよび熱化学的測定の結果から、 $(CO_2)_2^+$ 、 $(OCS)_2^+$ 、 $(CS_2)_2^+$ ダイマーイオンは分子間で semi-covalent bond を形成し、電荷をダイマー全体に非局在化させた対称的な構造をとっていると考えられている。対称的なダイマーイオンは、反対称伸縮振動 (ν_3) が、同位相と逆位相で結合した基準振動を持つ。図 2 に $(CO_2)_2^+$ イオンの反対称 CO 伸縮振動 (ν_3) が同位相で結合した基準振動 (a) と逆位相で結合した振動 (b) を模式的に示した。表 1 にはダイマーイオンの構造と、その基準振動の赤外活性をまとめてある。 CO_2 モノマーの ν_3 は非常に強い赤外吸収を 2350 cm^{-1} 付

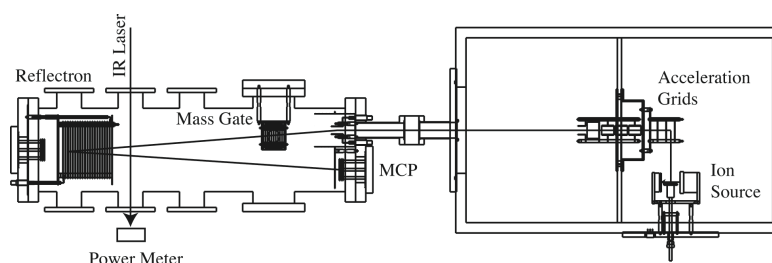


FIG. 1. Schematic drawing of the mass spectrometer for IRPD spectroscopy.

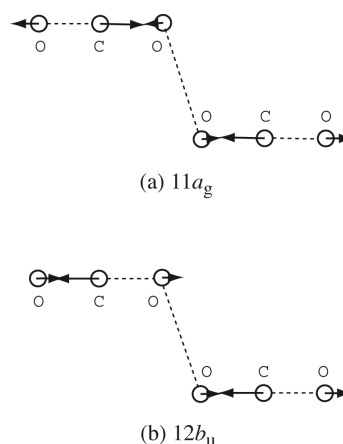


FIG. 2. Representatives of normal modes of $(CO_2)_2^+$ (C_{2h}).

TABLE 1. ダイマーイオンの構造と基準振動の赤外活性の関係

ダイマーイオンの構造	赤外活性	
	同位相	逆位相
C_{2h}	×	○
C_2 or lower	○	○

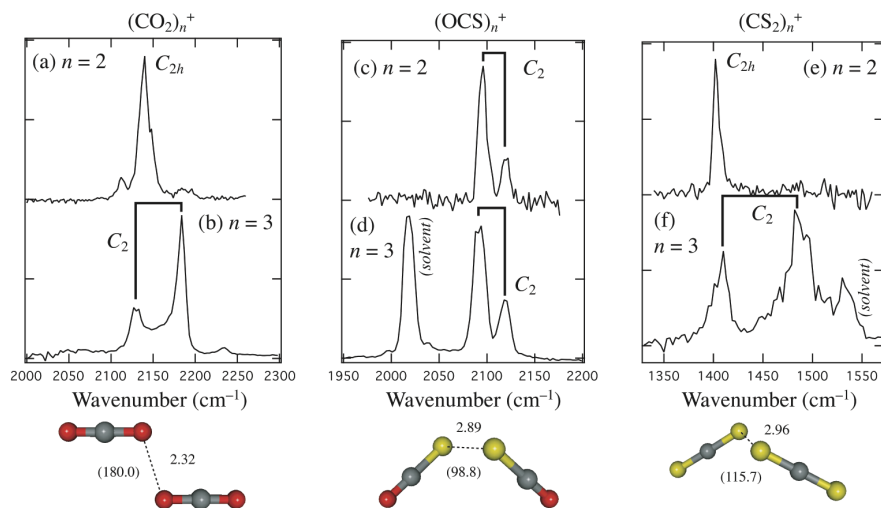


FIG. 3. IRPD spectra of the dimer and trimer ions with the optimized structures of the dimer ions for CO₂, OCS, and CS₂.

近に示すことが知られているが、平面的な C_{2h} の対称性をもつダイマーイオンでは、二つの ν_3 振動が同位相で結合した全対称振動は赤外不活性となる。一方、もしダイマーイオンが C_2 あるいはそれより低い対称性を持つ場合、この全対称振動も赤外活性となる。また、逆位相の基準振動はどちらの場合でも赤外活性である。つまり、赤外スペクトル中のバンドの本数を観測することにより、ダイマーイオンが平面性をもつかどうかを判定できることになる。

図 3 に、 $(CO_2)_n^+$ 、 $(OCS)_n^+$ 、および $(CS_2)_n^+$ ($n = 2, 3$) の ν_3 振動領域の赤外スペクトルをダイマーイオンの最適化構造と共に示した。まずダイマーイオンに注目すると、 $(CO_2)_2^+$ と $(CS_2)_2^+$ は強い吸収が 1 本だけ出現しており (図 3a と 3e)、これらのダイマーイオンが平面 C_{2h} 構造をもつことがわかる。それに対して $(OCS)_2^+$ のスペクトル (図 3c) では 2 本のバンドが存在していることから、平面性を持たない C_2 以下の構造を持つ事が示唆される。これらダイマーイオンの結果に対し、3 量体イオン中に存在するダイマーイオンコアは全て 2 本の赤外吸収を示しており、これは溶媒 1 分子が付加することによりダイマーイオンの対称性が C_2 以下となっていることを表している。

ダイマーイオンの構造最適化では、 $(CO_2)_2^+$ は平面的な C_{2h} 構造をもつものに対し、 $(OCS)_2^+$ と $(CS_2)_2^+$ は平面が崩れた C_2 構造という結果が得られた。これらの計算結果を赤外光解離スペクトルの結果と比較すると、 $(CO_2)_2^+$ と $(OCS)_2^+$ は実験結果と計算結果が一致しているが、 $(CS_2)_2^+$ では計算は C_2 構造が安定であると示唆しており、実験結果とは一致しない。図 4 は、ダイマーイオンの面外方向 (原子 2-3-4-5 の 2 面角) に対するポテンシャル曲面の計算結果を示している。これを見ると、 $(CS_2)_2^+$ の曲面はその他に比べ傾きが小さく、またポテンシャル極小間の障壁 (92 cm^{-1}) も $(OCS)_2^+$ に比べてはるかに小さい。 $(OCS)_2^+$ は C_2 構造が非常に安定であるのに対し、 $(CS_2)_2^+$ は分子間相互作用が非常に小さく、現在用いている計算レベルではポテンシャル曲面を正確に再現していないと考えられる。講演では、これらダイマーイオンの構造の特徴を、構成分子の分子軌道と関連して説明する予定である。

【Reference】 (1) Y. Kobayashi, Y. Inokuchi, and T. Ebata, *J. Chem. Phys.* **128**, 164319 (2008).

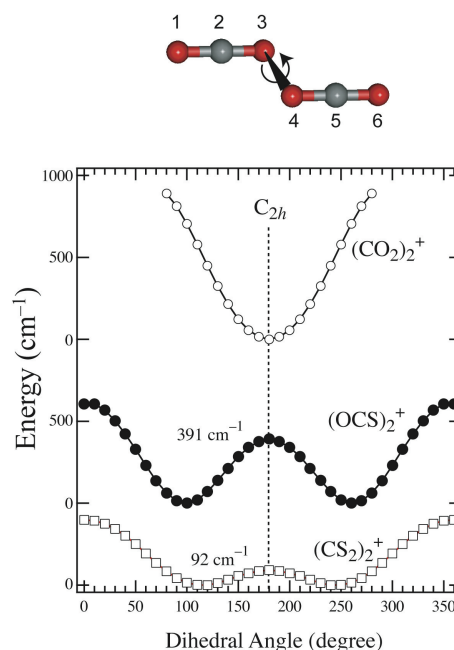


FIG. 4. Potential energy surface of the dimer ions as a function of the intermolecular dihedral angle (atoms 2-3-4-5).