

ヘテロ二量体負イオン $[\text{O}_2\text{C}-\text{CS}_2]^-$ の構造と生成

(東大院総合*, 広島大院理**) ○加藤修吾*, 井口佳哉**, 永田 敬*

【序】 二酸化炭素, 二硫化炭素および硫化カルボニルの二量体負イオンは, 何れも炭素-炭素結合をもち, 電荷が非局在化した分子負イオンを形成する. C_2O_4^- は $[\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2]^-$ で表される D_{2d} 構造で[1], C_2S_4^- , $\text{O}_2\text{C}_2\text{S}_2^-$ はSCCS四員環を含む C_{2v} 構造である[2, 3]. これらの類推から, 本研究では, 炭素-炭素結合を持つヘテロ二量体負イオン $[\text{O}_2\text{C}-\text{CS}_2]^-$ が生成する可能性を *ab initio* 計算を用いて調べた.

【計算】 GAUSSIAN98 を用いて MP2/6-31+G* レベルで構造最適化を行い, 振動解析により安定構造であることを確認した. エネルギーの算出には CCSD(T)/6-31+G**//MP2/6-31+G* を採用した. 反応プロファイルの計算では, C-C 結合長を 0.8 – 4.5 Å の範囲で 0.1 Å 毎に固定し, 残りの構造パラメータを MP2/6-31+G* で最適化したのち, CCSD(T)/6-31+G* でエネルギーを一点計算した.

【結果と考察】 (i) 安定構造: 構造最適化によって 10 種類の局所安定構造が得られた. その中で安定化エネルギーが大きい 3 種類を図 1 に示す. 最安定構造は $1(^2A_1)$ で, 構造 $2(^2A_1)$, $3(^2B_2)$ の相対エネルギーは $1(^2A_1)$ を基準にしてそれぞれ 0.11 eV, 0.24 eV と計算された. 電荷分布からわかるように, 構造 $1(^2A_1)$ は CS_2 側に負電荷が局在したイオン-分子錯体, 構造

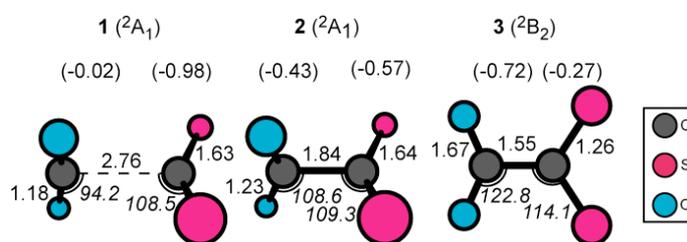


図 1. $[\text{CO}_2(\text{CS}_2)]^-$ の安定構造. 図中の数字は結合距離と角度(斜体)を表す. 括弧内は Mulliken の charge population.

$2(^2A_1)$, $3(^2B_2)$ は負電荷が 2 分子に非局在化した分子負イオンである. また, 垂直電子脱離エネルギー(VDE)の計算値は, それぞれ 1.16, 2.93, 3.82 eV であり, 構造 $1(^2A_1)$, $2(^2A_1)$, $3(^2B_2)$ は自動電子脱離に対しても安定であると予想される. 以上の結果は, 炭素-炭素結合を持つヘテロ二量体負イオン $[\text{O}_2\text{C}-\text{CS}_2]^-$ の存在と生成の可能性を支持するものである.

(ii) 反応プロファイル: 図 1 から明らかなように, 構造 $1(^2A_1)$, $2(^2A_1)$ は C-C 結合長, $\angle\text{OCO}$ に顕著な構造の違いがあるが, 同じ電子状態にある. このことは, 断熱的ポテンシャル面に沿って $1(^2A_1)$ の C-C 結合長を縮めていくと, C-C 結合の形成と共に電荷が非局在化し, それに伴って $\angle\text{OCO}$ が小さくなることを示唆している. また, $1(^2A_1)$, $2(^2A_1)$ の電子配置を調べると, 基底状態間の反応系 $\text{CS}_2(^2A_1) + \text{CO}_2(\tilde{X}^1A_1)$ と相関していることがわかった. 例えば, $2(^2A_1)$ は $\cdots(6b_2)^2(3a_2)^2(8b_1)^2(14a_1)^1$ の電子配置をもち, 半占軌道(SOMO)となる軌道は, 基底状態の CO_2 および CS_2 の LUMO と相関している. そこで, $\text{CS}_2(^2A_1) + \text{CO}_2(\tilde{X}^1A_1) \rightarrow 1(^2A_1) \rightarrow 2(^2A_1)$ の反応プロファイルを計算した. 図 2 に計算結果を示す. 縦軸は $\text{CS}_2(^2A_1) + \text{CO}_2(\tilde{X}^1A_1)$ のエネルギーを基準にした相対エネルギー値であり, 横軸は C-C 結合距離である. 計算から, C-C 結合距離を縮めていくと, 反応系 $\text{CS}_2(^2A_1) + \text{CO}_2(\tilde{X}^1A_1)$ から $2(^2A_1)$ に至る最小エネルギー経路の途中に, $1(^2A_1)$ に対応する局所的なポテンシャル極小が

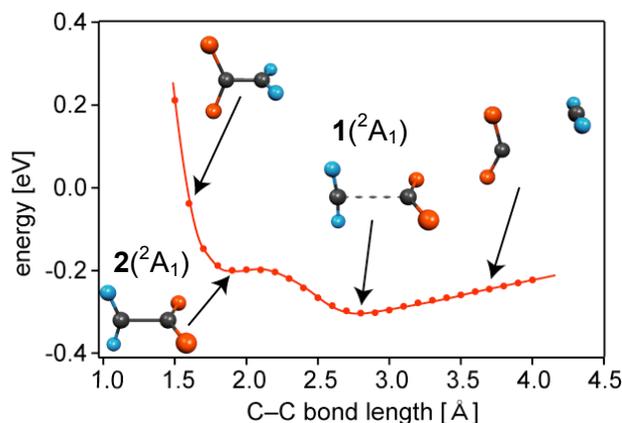


図 2. $\text{CS}_2(^2A_1) + \text{CO}_2(\tilde{X}^1A_1) \rightarrow 1(^2A_1) \rightarrow 2(^2A_1)$ の反応プロファイル

あり、かつ、 $2(^2A_1)$ に相当するポテンシャル極小はきわめて浅いことがわかった。図2の反応プロファイルから、最もエネルギーの低い反応系 $CS_2^-(^2A_1) + CO_2(\tilde{X}^1A_1)$ から最小エネルギー経路を通して $2(^2A_1)$ の構造をもつ $[O_2C-CS_2]^-$ を形成するためには、最安定構造である $1(^2A_1)$ を経由しなければならないこと、この経路もしくは別の非断熱的な反応経路で $2(^2A_1)$ の構造をもつ $[O_2C-CS_2]^-$ が形成された場合にも、低いエネルギー障壁を経て容易に $1(^2A_1)$ へ異性化することが予想され、炭素-炭素結合を持つヘテロ二量体負イオン $[O_2C-CS_2]^-$ は局所安定構造ではあるが、実験的に生成することは困難であると考えられる。

(iii) 価電子軌道の相関：構造 $3(^2B_2)$ は、前述の構造 $1(^2A_1)$, $2(^2A_1)$ とは異なり、 $CS_2^-(^2A_1) + CO_2(\tilde{X}^1A_1)$ と直接に相関しない。そこで、どのような生成経路が可能であるかを調べるために、反応系と生成系の価電子軌道の相関を考察した。図3に構造 $3(^2B_2)$ について軌道の相関を示す。図3の中央は $3(^2B_2)$ 構造をもつ $[CO_2-CS_2]^-$ の分子軌道、左右両端はそれぞれ $[CO_2 \cdot CS_2]^-$ 内での核配置を保持した CO_2 と CS_2 の分子軌道を HF/6-31G で計算したものである。構造 $3(^2B_2)$ は $\cdots(10b_2)^2(14a_1)^2(3a_2)^2(11b_2)^1$ の電子配置をもち、SOMO となる $11b_2$ 軌道は CS_2 の HOMO である $7b_2$ 軌道と強く相関している。一方、 $3(^2B_2)$ の $10b_2$, $3a_2$ 軌道はほぼ CO_2 の $4b_2$, $1a_2$ 軌道で構成された軌道である。唯一、 $14a_1$ 軌道のみが CO_2 , CS_2 両者の軌道と相関しており、それぞれの LUMO の結合性の重ね合わせとなっている。これらの軌道相関図から、構造 $3(^2B_2)$ が形成されるためには、① CS_2 の $7b_2$ 軌道が半占軌道となっている、② CO_2 の $6a_1$ 軌道ないしは CS_2 の $9a_1$ 軌道に合計2個の電子があることが必要となる。これらの条件を満たす生成過程として、次のようなイオン-分子反応が考えられる。



これらの過程は何れも励起状態のイオン種あるいは励起状態の中性種を含む反応である。

(iv) 実験との比較：上述の *ab initio* 計算と並行して、パルス放電ノズル・飛行時間型質量分析計・磁気ボトル型電子分光計を組み合わせた装置を用いて $[O_2C-CS_2]^-$ の生成を試みた。Ar ガス中に CO_2 , CS_2 をそれぞれ 5 %, 0.3 % 混合した気体試料を調整し、パルス放電ノズルから噴出させて $[(CO_2)_n(CS_2)_m]^-$ を生成した。次いで、目的とする負イオン $[CO_2 \cdot CS_2]^-$ ($m/e = 120$) を選別し、266 nm で光電子スペクトルを測定した。パルス放電ノズルを用いた負イオン生成法では、励起状態のイオン種・中性種も関与すると予想されるが、光電子スペクトルを解析した結果、 CS_2 上に電荷が局在化したイオン-分子錯体である構造 $1(^2A_1)$ のみが選択的に生成していることがわかった。したがって、パルス放電ノズルを用いた生成条件でも、過程(1)–(3)は起こらなかった。

以上のように、*ab initio* 計算から、炭素-炭素結合を持つヘテロ二量体負イオン $[O_2C-CS_2]^-$ には、電子状態の異なる安定構造 $2(^2A_1)$, $3(^2B_2)$ が予測されたが、実験でそれらを有効に生成することはできなかった。

[1] M. J. DeLuca, B. Niu, and M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **88**, 5857 (1988). [2] T. Tsukuda, T. Hirose, and T. Nagata, *Chem. Phys. Lett.* **279**, 179 (1997). [3] A. Sanov, S. Nandi, K. D. Jordan, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **109**, 1264 (1998).

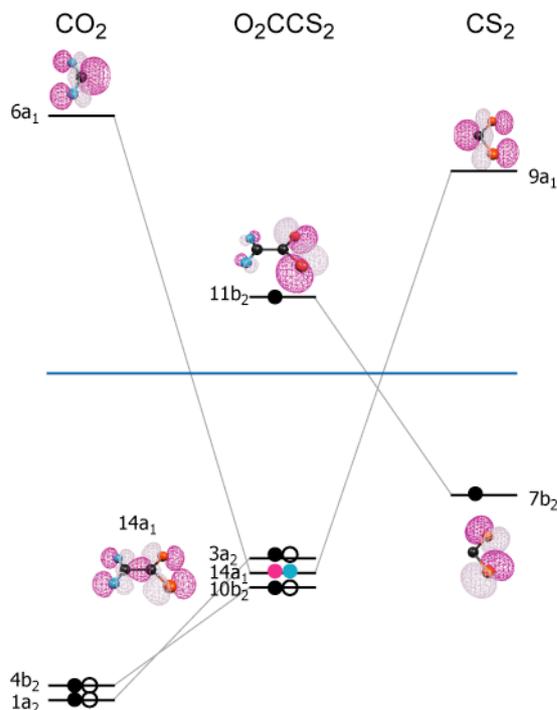


図3. 価電子軌道の相関図.