

SO₂/O₂系におけるスーパーオキシド化学：Peroxy型 S₂O₆⁻の生成と構造

(東大院総合) ○鈴木卓人, 中西隆造, 永田 敬

【序】スーパーオキシドイオンO₂⁻は電子束縛エネルギーが比較的小さい(0.45 eV)ため、その主たる反応過程は電子移動による1電子還元O₂⁻ + M → M⁻ + O₂である。一方、クラスタリングによって実効的にO₂⁻の電子束縛エネルギーを増大させると、電子移動反応が抑制され、付加反应的にperoxy化合物を生成することが期待される。この反応スキームを利用して、我々はO₂⁻·(H₂O)_nとSO₂との反応で図1に示すようなperoxy型SO₄⁻、すなわちOOSO₂⁻が生成することを見出した[1]。さらに、SO₂/O₂クラスターへの低速電子付着でも同様にOOSO₂⁻が生成することを確認した。SO₂/O₂クラスターでは、O₄⁻·(O₂)_nが反応試剤として働くと予想される。

上述の結果を踏まえ、本研究では、SO₂/O₂クラスターへの電子付着で生成する、より大きなperoxy型イオン種を探索した。特に、量子化学計算で予測されているS₂O₆⁻ (scheme 1)[2]について、光電子分光と量子化学計算を併用して幾何構造・電子構造に関する情報を得た。

【実験・計算】TOF型質量分析計と磁気ボトル型光電子分光計を用いて、以下のような測定を行った。SO₂(1%)/O₂(10%)/Ar混合ガスをよども圧1.5 atmでパルスバルブから真空中に導入し、電気衝撃イオン化法によってS₂O₆⁻を生成した。生成したイオンを質量選別した後、223 nm (5.56 eV)で光電子スペクトルを測定した。223 nm光源には、4.5 atmのH₂に355 nmレーザー光を集光して得られる4次のアンチストークス光を用いた。また、光脱離と競合すると予想される光解離過程への分岐比を調べるために、266 nmにおけるS₂O₆⁻の光分解質量スペクトルを測定した。計算にはGaussian03を用い、B3LYP/6-311+G(d)レベルで構造最適化および基準振動解析を行った。得られた各構造について、CCSD(T)/6-311+G(d)レベルの1点計算によって安定化エネルギーと垂直電子脱離エネルギー(VDE)を算出した。

【結果と考察】S₂O₆⁻の光電子スペクトル：図2に223 nmで測定した光電子スペクトルを示す。スペクトルには構造のない幅広いバンドが測定された。バンドの極大位置からS₂O₆⁻のVDEを4.49±0.02 eVと決定した。この値はOOSO₂⁻のVDE = 3.78±0.02 eVと比較して0.7 eV程度大きい。(SO₂)_n⁻ (n = 2 - 6)の光電子スペクトルで観測される溶媒和によるバンドシフト量が0.3 - 0.45 eVであることを併せて考えると、本研究で生成したS₂O₆⁻はOOSO₂⁻に中性SO₂が溶媒和した構造をもつとは考え難い。また、(SO₂)₂⁻のVDE = 2.76±0.02 eVとは約1.7 eVの差があり、S₂O₆⁻がS₂O₄⁻·O₂構造をもつ可能性も低い。したがって、光電子分光の結果は、S₂O₆⁻が分子イオンを形成していることを示唆するものである。

一方、266 nmで測定した光分解質量スペクトルから、光脱離および光解離過程に関して次のような分岐比が得られた。光脱離：77%，O₂⁻生成：2%，SO₂⁻生成：16%，SO₃⁻生成：4%，SO₄⁻生成：1%。この結果は、図1に示した光電子スペクトルのキャリアがS₂O₆⁻自身で

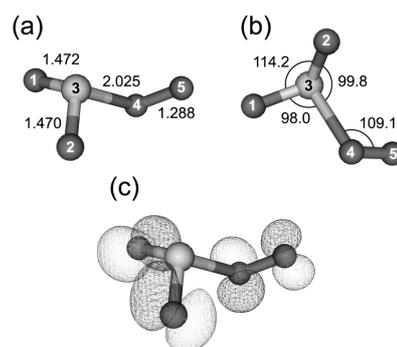
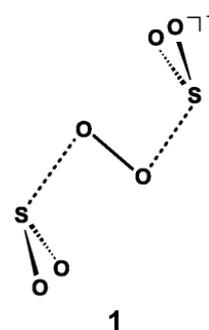


図1. OOSO₂⁻の安定構造[1]
(a) 結合長(Å), (b) 結合角(°), (c) SOMOの形状。



あることを保証するものである。また、光解離過程の中で SO_2^- 生成の分岐比が最も大きい点は OOSO_2^- の光分解過程と類似であり、 S_2O_6^- の構造に OOSO_2^- の骨格が保持されている可能性を示唆している。

量子化学計算：計算で得られた3つの局所安定構造および構造パラメータを図3に示す。安定化エネルギーの順に異性体 **I** - **III** とした。各異性体は OOSO_2^- の異なる O 原子の位置に SO_2 が付加した構造に相当する。各異性体の全エネルギーと VDE を表1に掲げる。

最安定構造であり、かつ VDE の計算値が最も実測に近いのは異性体 **I** であるが、実測と計算の差は約 0.9 eV あり、現段階で光電子スペクトルのキャリアを異性体 **I** に断定的に帰属することはできない。

今回の計算で得られた異性体 **I** は、文献[2]に報告されている構造 **1** とは S-O 結合の周りに回転異性の関係にある。振動解析によれば、S-O 結合周りの SO_2 rocking モードは極めて低い振動数 ($\approx 20 \text{ cm}^{-1}$) を持つことから、異性体 **I** は大振幅振動を伴う構造の柔軟 (floppy) な分子イオンと考えられる。既に OOSO_2^- に関する文献[4]でも指摘されているように、 O_2-SO_2 結合の性質は共有結合よりも van der Waals 結合に近い可能性がある。これは、S-O 結合長の推定値が 2.33 Å であることと矛盾しない。一方、Mulliken charge population に着目すると、異性体 **I** の何れの O 原子も $-0.19 \sim -0.42$ の値を持ち、余剰電荷は分子全体にわたって非局在化している。この電荷の非局在化は、 O_2-SO_2 間に強い共有結合が形成されていないにも拘わらず、 S_2O_6^- が大きな VDE を示す要因と考えられるが、今後、中性状態の安定構造も含め、より高精度の計算を用いた検討が必要である。

以上のように、 SO_2/O_2 クラスタ系を利用して peroxy 型 S_2O_6^- 負イオンの形成を示唆する結果が得られた。このような peroxy 型イオンの生成は、クラスタ環境を利用した気相スーパーオキシド化学の特徴といえる。

表 1. S_2O_6^- 異性体の各種エネルギー

異性体	全エネルギー (ha)	ΔE (eV)	VDE (eV)	
			3 重項	1 重項
I ($C_1, ^2A$)	-1245.74038	0.00	3.60	4.64
II ($C_1, ^2A$)	-1245.73763	0.08	3.26	4.35
III ($C_1, ^2A$)	-1245.73691	0.10	3.31	4.34

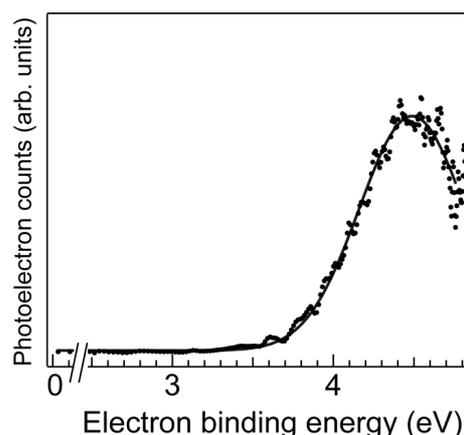


図 2. S_2O_6^- の光電子スペクトル。点が実測データ、実線がガウス関数によるフィッティングを示す。

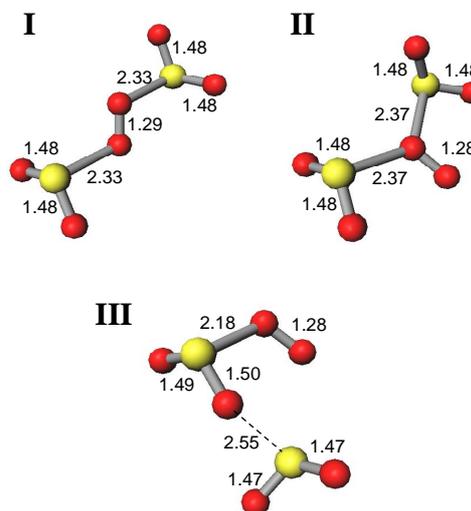


図 3. S_2O_6^- の安定構造と結合長 (Å)

[1] S. Zama, R. Nakanishi, M. Yamamoto, and T. Nagata, *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 5640.

[2] M. L. Mckee, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 3473.

[3] T. Tsukuda, T. Hirose and T. Nagata, *Int. J. Mass Spectrom.* **171** (1997) 273.

[4] W. Zheng, K.-C. Lau, N.-B. Wong and W.-K. Li, *Chem. Phys. Lett.* **467** (2009) 402.