

## 分子陽イオンの環開裂・解離反応経路の自動探索

(東北大院理<sup>1</sup>, 東北大理<sup>2</sup>, 量子化学探索研究所<sup>3</sup>)○岸本 直樹<sup>1</sup>, 常盤 恭樹<sup>1</sup>, 原山 麻奈美<sup>2</sup>, 大野 公一<sup>1,3</sup>Automatic search of ring-cleavage and dissociation reaction route  
of molecular cation(Graduate School of Science, Tohoku University;<sup>1</sup> Faculty of Science, Tohoku University;<sup>2</sup>Institute for Quantum Chemical Exploration<sup>3</sup>)○Naoki Kishimoto,<sup>1</sup> Takaki Tokiwa,<sup>1</sup> Manami Harayama,<sup>2</sup> and Koichi Ohno<sup>1,3</sup>

【序】中性で安定な分子に第一イオンエネルギー以上のエネルギーを加えると、様々な経路を経て陽イオンと中性の断片に解離する反応が促されることがある。環状の有機分子であるエチレンスルフィド (*c*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S) は、放射光によって連続的に入射エネルギーを変化させながら、光電子-光イオンコインシデンス計測法でフラグメント陽イオンの質量と運動量が計測されている[1]。本研究では、化学反応経路自動探索法[2]を用いて*c*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup>の基底電子状態での異性化、開環ならびに解離へ繋がる反応経路を計算し、放射光実験によって得られているフラグメント陽イオンの出現エネルギー (AE) と第一イオン化エネルギーの差で見積もった値との関係について考察した。

【計算】*c*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup>の反応経路の計算には、化学反応経路自動探索プログラム (GRRM11) [3]を用いた。自動探索の計算では基底関数は6-31Gを、計算方法はハイブリッド汎関数M06-2Xによる密度汎関数法を用いた。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup>をランダムに配置した初期構造から安定構造を決定し、遷移状態を辿る方法を繰り返して反応経路の全面探索を行った。得られた安定構造と遷移構造のエネルギーは4次の摂動法を用いてMP4/6-311++G\*\*で再計算した。

【結果と考察】図1に、解離に関係した反応経路をまとめて示す。大きなカチオンから順に、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>, HCS<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>の5つが解離する環開裂反応経路が見つかった。その中で、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>以外の4つは遷移状態TS3/0 (*E* = 1.48 eV)を経て*c*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup> (EQ3) よりもエネルギーの低いCH<sub>3</sub>CHS<sup>+</sup> (EQ0) からの異性化反応を経て解離している。この中で、最も低いエネルギーで解離するフラグメントはC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>で、遷移状態TS0/D(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>)のエネルギーから、第一イオン化エネルギーよりも2.19 eVだけ高いエネルギーが必要であると考えられるが、放射光を用いた実験から見積もった値は1.67 eVであった[1]。HCS<sup>+</sup>は、放射光を用いた実験から見積もったエネルギー値2.09 eV [1]よりも少し高いエネルギー値 (*E* = 2.33 eV)が計算された。図1の2つの解離経路のエネルギー差は0.14 (= 2.33 - 2.19) eVであるが、実験では出現エネルギーの差は約0.4 eV [1]であった。C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>は第一イオン化エネルギーよりも3.5 eV程度高いエネルギーの放射光で観測されている[4]が、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>は遷移状態TS 0/2 (*E* = 2.30 eV)を経た後に安定なEQ2から解離する際のエネルギーが2.35 eV以上必要であると計算された。また、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>とH<sub>2</sub>に解離する経路は、エネルギーの高いTS3/D (*E* = 2.66 eV)を経ることが分かった。放射光を用いたイ

オンの質量分析実験では、 $C_2H_2S^+$ は第一イオン化エネルギーよりも4 eV程度高いエネルギーで観測されている[4]ことから、励起状態のイオンからの解離が幾つかのフラグメントの主な生成経路になっていると考えられる。一方、 $H_2S^+$ が解離する経路は、第一イオン化エネルギーよりも3.54 eV以上高いエネルギーを必要とするが、放射光による実験からは2.92 eV [4]と見積もられているため、別の経路を経て解離している可能性がある。

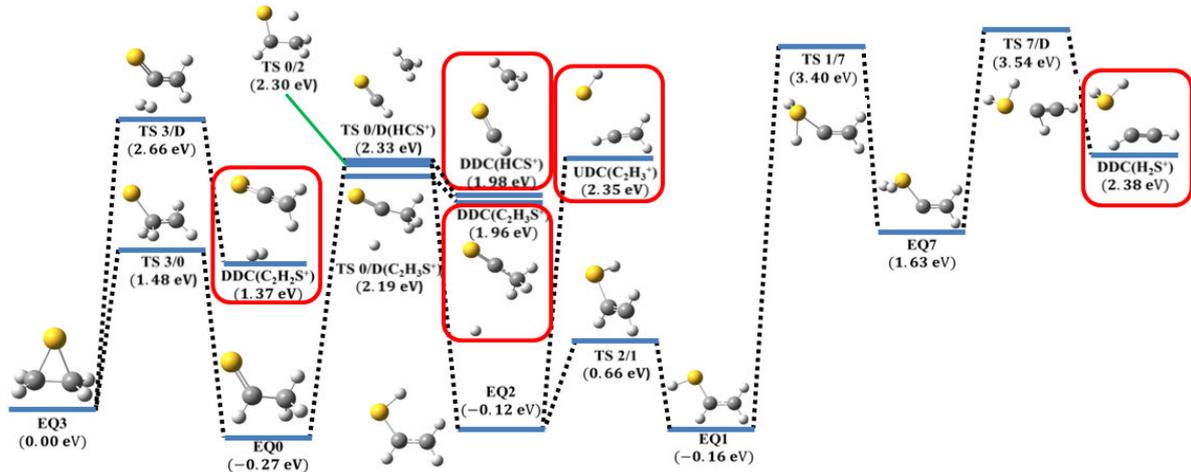


図 1.  $c-C_2H_4S^+$ からの解離反応経路(M062X/6-31G//MP4/6-311++G\*\*)

図 2 には、 $c-C_2H_4S^+$ からの開環反応経路を示す。 $c-C_2H_4S^+$ から直接、開環反応が起こるときにはTS 3/4( $E = 2.07$  eV)やTS 4/5( $E = 3.38$  eV)を経て $HCSCH_3^+$ が生成しているが、 $c-C_2H_4S^+$ (EQ3)よりもエネルギーの低い

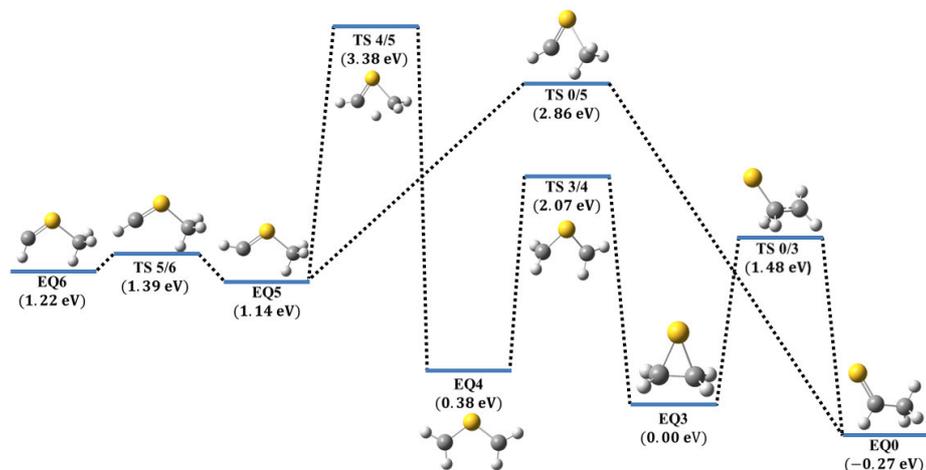


図 2.  $c-C_2H_4S^+$ からの開環反応経路(M062X/6-31G//MP4/6-311++G\*\*)

い $CH_3CHS^+$  (EQ0) からの異性化反応では、TS 0/5( $E = 2.86$  eV)を経て一段階で $HCSCH_3^+$ が生成していることが分かった。

#### References

- [1] Y. Fang, I. Lin, Y. Lee, and S. Chiang, *J. Chem. Phys.* **123**, 054312 (2005).
- [2] (a) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 277 (2004). (b) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5724 (2005). (c) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8933 (2006).
- [3] S. Maeda, Y. Osada, K. Morokuma, and K. Ohno, GRRM11, Version 11.01, 2011.
- [4] S. Chiang and Y. Fang, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147** (2005) 223-226.