

(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>を利用した・CO<sub>2</sub><sup>-</sup>ラジカル負イオンとNO, O<sub>2</sub>の反応

(東大院総合) 須藤 虎太郎, 松山 靖, 村岡 梓, 永田 敬

**【序】** 二酸化炭素分子負イオン CO<sub>2</sub><sup>-</sup>は孤立状態では短寿命な不安定イオン種であるが, 中性CO<sub>2</sub>分子が溶媒和すると安定なクラスター負イオン(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>を形成する。これまでの研究から, 気相(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>はCH<sub>3</sub>Iと反応してCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>I<sup>-</sup> (acetyloxy iodide)やCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>を生成するなど, 溶液化学におけるラジカルイオン種・CO<sub>2</sub><sup>-</sup>(aq)と等価な気相ラジカル試剤として反応することがわかった[1]。一方, レーザーアブレーションで生じた金属イオン・電子をCO<sub>2</sub>/NO混合ガスと共に低温マトリックスに定着させると, C-N間に共有結合をもつ分子負イオン[O<sub>2</sub>C-NO]<sup>-</sup>が生成するとの報告がある[2]。本研究では, 気相クラスター負イオン(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>とNO, O<sub>2</sub>を反応させ, C-N, C-O結合をもつ分子負イオンO<sub>2</sub>CNO<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成の有無を質量分析および光電子分光法で追跡した。

**【実験】** 純CO<sub>2</sub>気体をパルスノズルから真空中に導入し, 電子衝撃法により(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>を生成した。イオン源付近にNOあるいはO<sub>2</sub>を導入し(エントレインメント法), (CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>との反応生成物の質量スペクトルを測定した。さらに, 特定の質量数の生成物のみを選別し, Nd:YAGレーザーの第四高調波(4.66 eV)を照射して光電子スペクトルを測定した。実測で得られた垂直電子脱離エネルギー(VDE)値を*ab initio*計算の結果と比較し, 反応生成物を同定した。さらに, O<sub>2</sub>を用いた実験では, CO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の混合気体をパルス放電ノズルから導入した実験も行い, 上記の場合と結果を比較した。

**【結果と考察】** (1) (CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>とNOの反応: 図1の左パネルにNOの導入に伴う質量スペクトルの変化を示す。NO導入前のスペクトルでは比較的大きなサイズ( $n=5$ )の(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>が強く現れるのに対し, NO導入後には, 主として式量が[(CO<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(NO)]<sup>-</sup> ( $1 \leq m \leq 7$ )に相当する質量ピークが出現し, (CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>の強度が減少した。[(CO<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(NO)]<sup>-</sup>の分布は $m=2$ で最大であり,  $m$ と共に急激な減少が観測された。図1の右パネルには, 266 nmで観測された[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO)]<sup>-</sup>の光電子スペクトルを示す。[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO)]<sup>-</sup>の構造には, 前述の[O<sub>2</sub>C-NO]<sup>-</sup>の他にNOに負電荷が局在したイオン-分子錯体NO<sup>-</sup>...CO<sub>2</sub>も考えられる。イオン-分子錯体が形成された場合には, NO<sup>-</sup>の光電子バンド位置(1 eV以下)に較べて, 数100 meV高エネルギー側に光電子バンドが現れると予想されるが, 図1のスペクトルにはその位置にバンドが見られず, 3.72 eVに極大をも

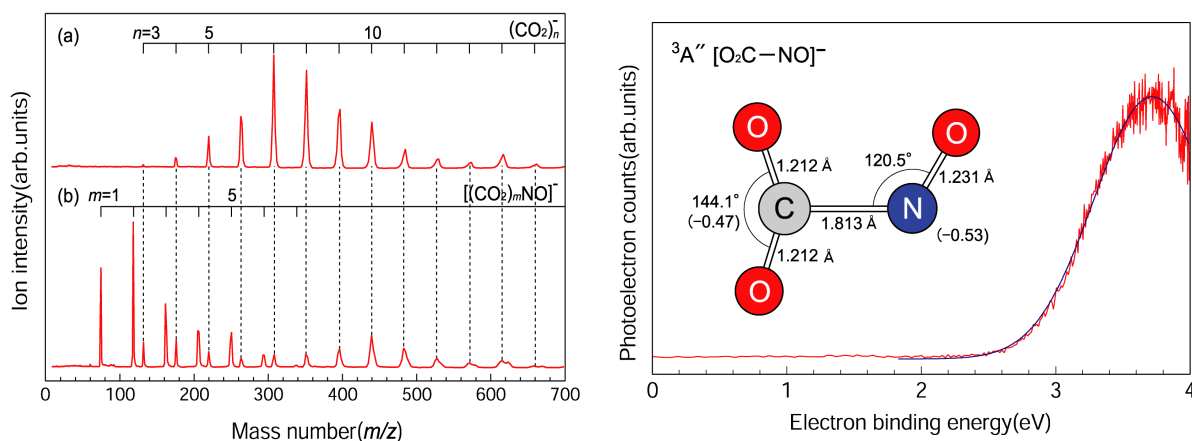
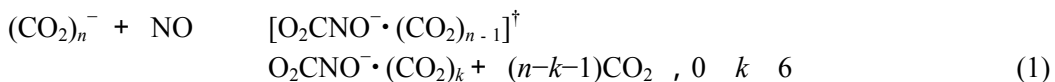


図1. 左パネル: (a)NO導入前, (b)導入後の質量スペクトル。右パネル: [(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO)]<sup>-</sup>の光電子スペクトルと*ab initio*計算によって得られた[O<sub>2</sub>C-NO]<sup>-</sup> (<sup>3</sup>A'')の安定構造。

幅広いバンドが観測された。*ab initio* 計算では、 $O_2CNO^-$ について $^1A'$ と $^3A''$ の電子構造をもつ2つの安定構造が得られた。CCSD(T)/6-311+G\*/MP2/6-311+G\*レベルの計算では、図1中に示した $^3A''$ のVDEは3.49 eVと予想され、実験結果を良く再現する。したがって、目的の分子負イオン $[O_2C-NO]^-$ が形成されたと結論した。

一般に、エンタレインメント法では、極めて衝突エネルギーの低いイオン-分子反応が進行するため、生成イオンは殆どエネルギー障壁のない反応によって生成されたと考えられる。これらの結果を総合すると、下式(1)に示すように、 $(CO_2)_n^-$  ( $n=5$ )とNOの反応では、低速の衝突によって $(CO_2)_n^-$ がNOを取り込み、続いて $\cdot CO_2^-$ イオン芯がNOに速やかにラジカル付加してクラスター内で $O_2CNO^-$ が生成し、更に共有結合を形成する際に生じた生成熱を使って溶媒 $CO_2$ 分子を蒸発させることにより、 $O_2CNO^-(CO_2)_k$ が生成したと考えられる。



(2)  $(CO_2)_n^-$ と $O_2$ の反応：図2の左パネルに $O_2$ の導入に伴う質量スペクトルの変化を示す。NOを導入した場合と同様に、導入後には $[(CO_2)_m(O_2)]^-$  ( $1 \leq m \leq 4$ )に相当する質量ピークが出現し、 $(CO_2)_n^-$ の強度が減少した。 $[(CO_2)_m(O_2)]^-$ はNOの場合に較べてより小さなサイズに分布している。図2の右パネルには266 nmで観測した $[(CO_2)(O_2)]^-$ の光電子スペクトルを示す。光電子バンドは2 eV付近から立ち上がり、バンドの極大は観測領域を超えて4 eV以上にある。 $O_2^-$ の光電子バンドは2 eV以下に観測されることから、図2のスペクトルの形状は $[(CO_2)(O_2)]^-$ がイオン-分子錯体 $O_2^- \dots CO_2$ ではないことを示している。现阶段では $[O_2C-O_2]^-$ に関する*ab initio*計算の結果が得られていないが、NOの場合の類推から、 $(CO_2)_n^-$ と $O_2$ の反応でもラジカル付加反応によりC-O結合をもつ分子負イオン $O_2CO_2^-$ が生成していると結論した。光電子バンドがより高エネルギー側に観測されたことは、 $O_2CO_2^-$ が強いC-O結合を形成して、より安定化されていることを示唆している。また、 $[(CO_2)_m(O_2)]^-$ の分布が $m=1$ で最大を示すことは、結合の形成によって大きな発熱が生じていることを示しており、強いC-O結合の形成と矛盾しない。一方、 $CO_2$ と $O_2$ の混合気体をパルス放電ノズルから導入し、冷却した $O_2CO_2^-$ を生成したところ、266 nmの脱離光では光電子スペクトルが観測されなかった。これは、図2に示した光電子バンドがホットバンドである可能性を示唆しており、 $O_2CO_2^-$ の電子束縛エネルギーは極めて大きな値をもつことが予想される。

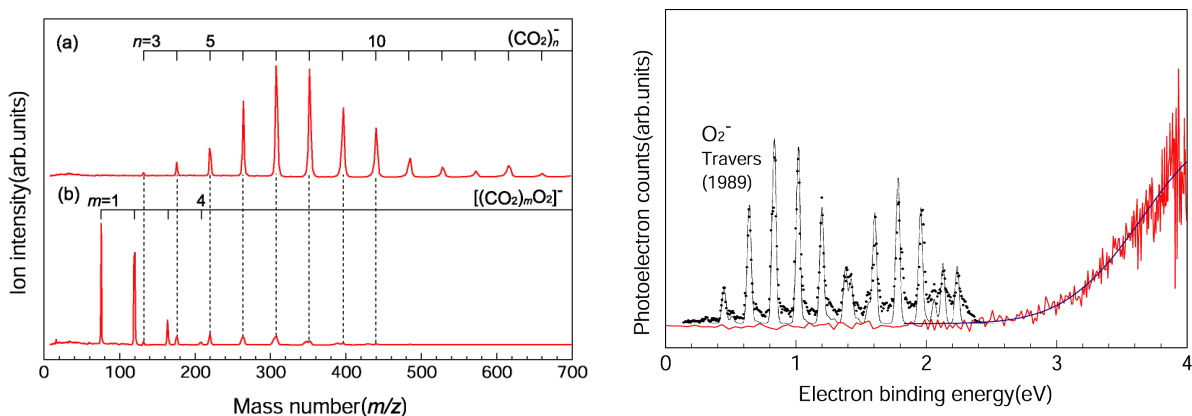


図2. 左パネル：(a) $O_2$ 導入前、(b)導入後の質量スペクトル。右パネル： $[(CO_2)(O_2)]^-$ の光電子スペクトル。参考のために $O_2^-$ の光電子スペクトル[3]を同時に示した。

[1] T. Tsukuda, M. Saeki, S. Iwata and T. Nagata, *J. Phys. Chem. A* **101**(1997)5103.

[2] M. Zhou, L. Zhang and Q. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* **122**(2000)4483.

[3] M. J. Travers, D. C. Cowles and G. B. Ellison, *Chem. Phys. Lett.* **164**(1989)449.