

3P003

マトリックス単離赤外分光法を用いた $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ の光反応

(東工大院理工) ○若松大輔、赤井伸行、河合明雄、渋谷一彦

【序】海洋中から放出されるジメチルスルフィド: $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ は自然起源の硫黄化合物の大部分を占めている。硫黄化合物は大気中で光化学酸化過程を経て硫酸塩となり、雲の形成や気候に大きく関与する。そのため、これら硫黄化合物の酸化過程は注目されており、数多くの研究がなされている。しかし、それらの素過程について不明な点はまだ多く、特に、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ と大気中に存在する分子との錯体による光反応についての知見はほとんど得られていない。そこで本研究では、低温マトリックス中に単離した

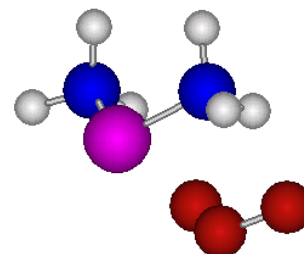


図1. $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体

$(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体(図1)の光反応について赤外分光法および量子化学計算を用いて実験を行った。また、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体の可視紫外吸収スペクトル測定結果も合わせて光反応機構について考察した。

【実験手法】任意の比率で混合した $(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{Ne}$ および O_3/Ne の気体試料を、極低温(6 K)に冷却したCsIまたは CaF_2 基板上に同時に吹き付け、Ne固体中に単離した $(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{O}_3$ 試料を作製した。アニーリングの後、波長選択した光照射を行い、照射前後で赤外吸収および紫外可視吸収スペクトルを測定し比較した。量子化学計算にはB3LYP/6-311G++(3df, 3pd)を用い、構造最適化、基準振動解析を行った。

【結果・考察】図2に、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{O}_3/\text{Ne}$ 試料へのXeランプ(700~740 nm)照射前後の赤外吸収差スペクトルを示す。下向きのバンドが反応物に、上向きのバンドが光反応生成物に由来する。単体のスペクトルとの比較により、反応物のバンドは $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ および O_3 、生成物のバンドは $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ に帰属できた。

図3に $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ の CH_3 変角振動(1034.2 cm^{-1})と O_3 の伸縮振動(1038.7 および 1039.9 cm^{-1})領域のスペクトルを示す。サンプル吹き付け直後のスペクトル(a)には $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ および O_3 のバンドが確認できる。試料を約8 Kまで昇温した後に再び6 Kまで冷却する操作(アニーリング)を行う前後の差スペクトル(b)では、 O_3 単体のバンド(1038.7 および

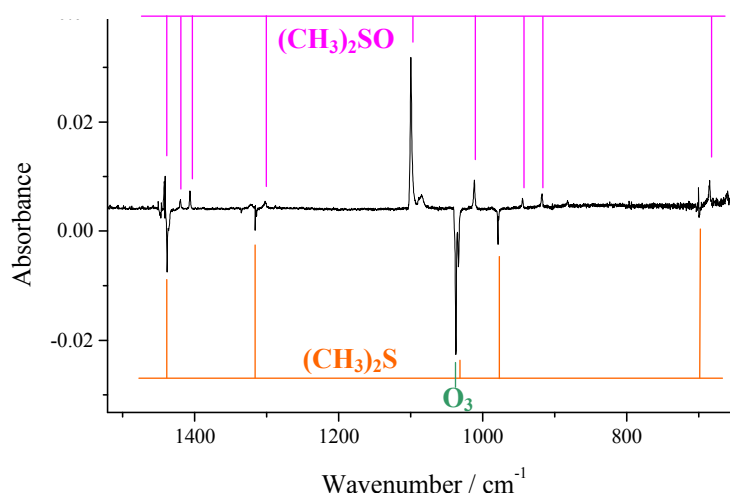


図2. $(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{O}_3/\text{Ne}$ マトリックス試料への700~740 nm 光照射前後の差スペクトル

1039.9 cm^{-1}) が減少し、新たに幾つかのバンドが増加している。これは、マトリックス試料中で近接していた $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ と O_3 が、アニーリングによって安定な分子錯体や O_3 二量体などを形成したためと考えられる。その試料に700~740 nm光を照射した前後の差スペクトル(c)では、単体とは異なる1037.3 cm^{-1} にピークを持つバンドが減少している。Neマトリックス中の試料濃度が十分に薄い条件と、光反応の結果 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ が生成する結果からこのバンドを $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体に帰属した。すなわち、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ と O_3 から $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ が生成する光反応は、 O_3 が単分子的に吸光した結果起こる反応ではなく、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ の分子錯体が可視光($\lambda > 700 \text{ nm}$)を吸収するため起こる反応であると考えた。この反応は近赤外光の照射では反応は観測されなかった。また、光反応生成物として $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ のみが観測されるため、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SO} + \text{O}_2$ の反応のみが起こっていると考えられる。

この反応が $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体の光吸収による事を証明するために、可視紫外吸収測定を行った。図4 a)に示したのは O_3/Ne マトリックス試料の可視紫外吸収スペクトルである。このスペク

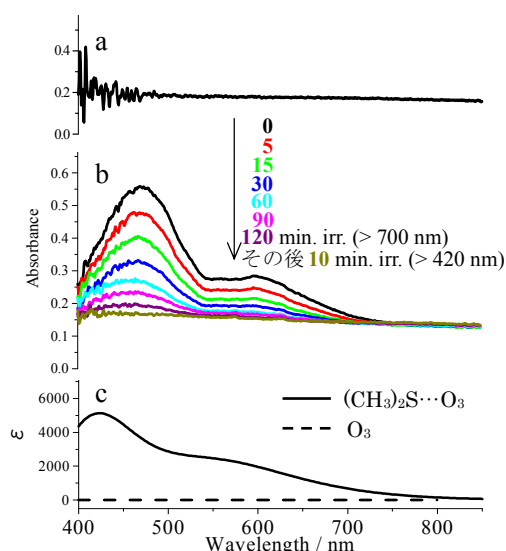


図4. 可視吸収スペクトル

- a) O_3/Ne マトリックス
- b) $(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{O}_3/\text{Ne}$ マトリックスに照射した際のスペクトル変化
- c) 計算による $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ および O_3 単体の吸収スペクトル

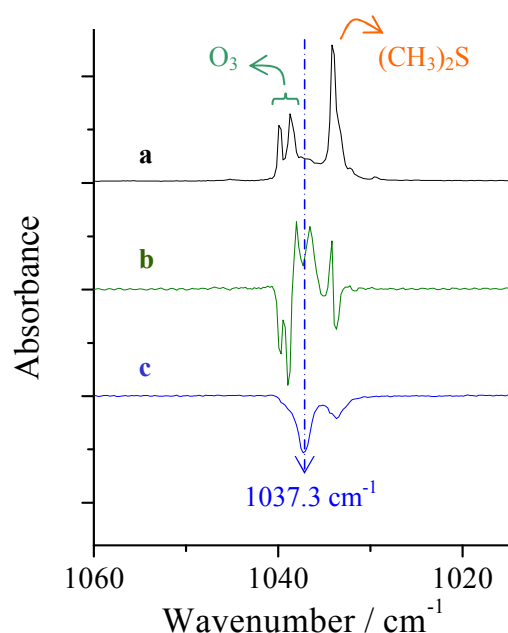


図3. $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ の CH_3 変角振動と O_3 の伸縮振動の領域

- a) 吹き付け後のスペクトル($\times 1/10$)
- b) アニーリング前後の差スペクトル
- c) 光照射前後の差スペクトル

トルから、Neマトリックス中の O_3 単体は可視域に吸収を持たない事が分かる。図4 b)は $(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{O}_3/\text{Ne}$ マトリックスの可視紫外吸収スペクトル、および可視光照射による吸収の変化を示している。470 nmおよび600 nm付近にピークを持つ2つの吸収帯が可視域にあり、これらの吸収帯が $\lambda > 700 \text{ nm}$ 光照射によって同時に減少している。 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ は260 nm以下の波長にしか吸収を持たないため、2つの吸収帯は共に $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ の分子錯体による吸収であると考えられる。図4 c)は、B3LYP/6-311G++(3df, 3pd) レベルでTD-DFT計算を行って求めた $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体および O_3 単体の吸収スペクトルであり、計算からも錯体形成によって吸収が現れると予想される。

$(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体の可視光吸収および $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 生成の機構については、討論会当日に議論する。