

CH₃SOO ラジカルのマトリックス単離赤外スペクトル

(東工大院理工) 辻 和秀、麻生 陽一郎、河合 明雄、渋谷 一彦

大気中における硫黄化合物の酸化過程には未だに明らかにされていない部分が多いが、中でも重要な反応中間体と考えられているCH₃SOO についてはほとんど知られていない。大気中でCH₃S は酸素と反応し、CH₃SOO との間にCH₃S+O₂ ⇌ CH₃SOO 平衡が成り立っていると予想されるが、平衡定数の実験値は現時点では精度が悪く、CH₃SOO の占める割合はおよそ2~8割と、非常に曖昧にしか見積もられていない。このような不確かさは、CH₃SOO に関する分光学的データが欠如している事に起因している。そこで本研究では、RSOO ラジカル(R=CH₃, C₂H₅ など)の赤外吸収スペクトルを、マトリックス単離法を用い測定することを目的とした。マトリックス中において以下の方法でRSOO の生成を試みた。ジメチルジスルフィド(CH₃SSCH₃, DMDS)などのジスルフィド(RSSR)をO₂マトリックス中で紫外光(低圧水銀灯、253.7nm)を照射し、生成したRS とマトリックス媒体であるO₂との反応によりRSOO を生成させる。

まず、量子化学計算(B3LYP/cc-pVXZ, X=D, T, Q)から求めたCH₃SOO ラジカルの安定構造、および振動数について述べる。図1に示すような3種類の回転異性体を見出した。それぞれメチル基、およびOO基の回転による異性体であり、メチル基の回転障壁は100 cm⁻¹程度、OO基の回転障壁は700 cm⁻¹程度と見積もられた。それぞれの異性体の最適化構造において振動周波数および赤外吸収強度を計算したところ、いずれの回転異性体においても1150~1200 cm⁻¹領域にO-O伸縮振動による吸収バンドが強く、それ以外の振動は吸収が弱く見積もられた。C₂H₅SOO について同様に計算を行ったところ、少なくとも4種類の異性体を確認し、またいずれの異性体においても1150~1180 cm⁻¹領域にO-O伸縮振動による強い吸収バンドが予想された。

図2に、DMDS/O₂の紫外光照射前後の差スペクトルを示す。DMDSのピークの減少と、生成物のピークの増加が確認できる。主生成物としてオゾン(~1040 cm⁻¹)、ジメチルジスルフィド(1150および1342 cm⁻¹)を同定した。

1180~1200 cm⁻¹にかけて観測された比較的幅広なバンドは量子化学計算(B3LYP法)で見積もられたCH₃SOOのもっとも強い吸収を与える振動周波数とほぼ等しく、CH₃SOOのO-O伸縮振動による吸収である可能性が高い。

DMDSの酸素マトリックス中における光酸化反応として『(1)紫外光によってDMDSが光分解し、マトリックス内で生成したCH₃SがO₂と反応する』以外に、紫外光照射に伴いオゾンがマトリックス内

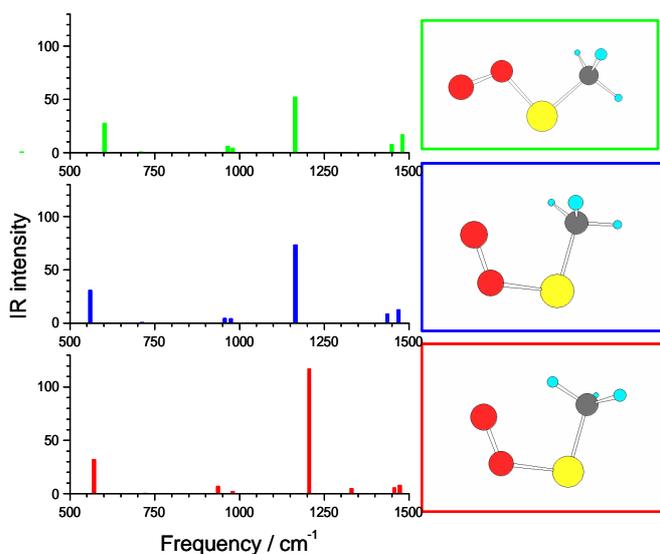


図1 量子化学計算によるCH₃SOOの異性体と赤外吸収スペクトル

に生成することから、(2) DMDS と O_3 が二次的に反応する可能性、(3) DMDS と酸素の錯体が電荷移動吸収して反応する可能性がある。純粋な固体 O_2 に紫外光を照射するとオゾンが生成することが知られている。一旦オゾンが生成するとマトリックス中でオゾンとDMDS、もしくはオゾンの紫外光分解で生じる酸素原子とDMDS との反応が起こりうる。そこで、マトリックス

媒体を純粋な酸素から O_2/Ar 混合気体に変更することでオゾン生成を抑制した。 $O_2/Ar = 1/3$ の構成比のマトリックス媒体を用いた紫外光照射実験では、オゾンの生成が確認されず、その一方で現在注目している $1180 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 領域には振動バンドが確認された。この結果、オゾンによる二次的な反応生成物ではないことが確認できた。また、酸素マトリックス単離されたDMDSの紫外吸収スペクトルが気相中で測定されたスペクトルとほぼ相似形であることから、電荷移動吸収の寄与は小さいと考えた。

同位体 $^{18}O_2$ をマトリックス媒体に用いた結果得られた赤外吸収スペクトルと $CH_3S^{16}O^{16}O$ および $CH_3S^{18}O^{18}O$ の量子化学計算により得られた振動数の計算値が一致したことから $1180 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されたバンドが CH_3SOO の O-O 伸縮振動によると結論した。

ジエチルジスルフィドの酸素マトリックス中の紫外光照射実験においてもDMDS同様、オゾン、スルホン類に加え、 C_2H_5SOO と予想されるバンドが 1180 cm^{-1} 付近に観測された(図3参照)。本実験で観測された CH_3SOO および C_2H_5SOO バンドは比較的幅広であり、複数の異性体がマトリックス中の光酸化反応で生成したためと考えられる。

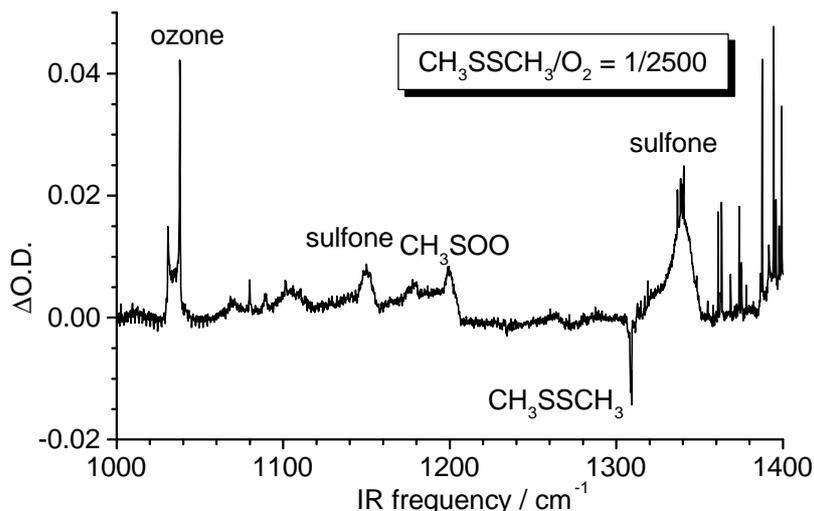


図2 DMDS/ O_2 マトリックスに対する紫外光照射前後の差スペクトル

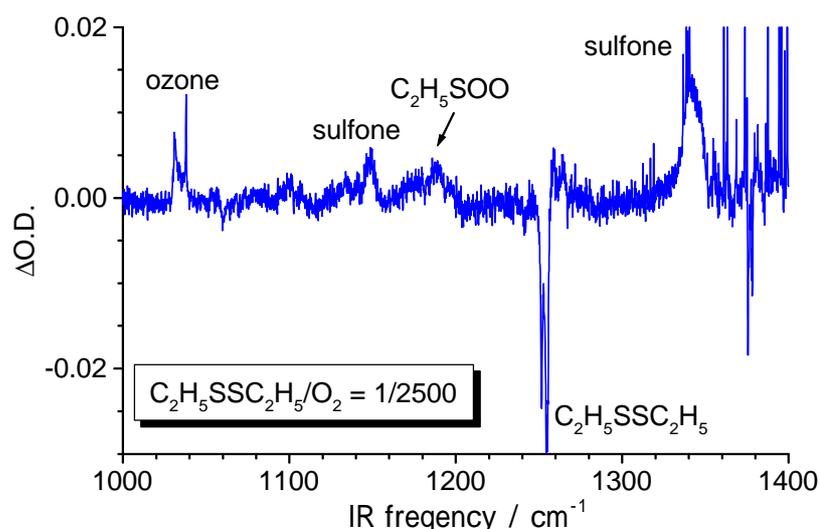


図3 ジエチルジスルフィド/ O_2 マトリックスに対する紫外光照射前後の差スペクトル