

2A06 低温マトリックス中におけるスルフィン-H₂O 錯体の振動スペクトル

(岩手大工) ○鈴木映一, 石野慎一郎, 清水健司

【緒言】スルフィン類 (RR'C=S=O) はヘテロ原子を含む累積二重結合を持つ点に特徴があり、構造及びその高い反応性から興味を持たれる分子種である。最も単純な構造のスルフィン (H₂C=S=O) と種々の分子が形成する錯体の構造及び性質を明らかにすることは、スルフィン類の反応を理解する上でも重要である。私たちはこれまで H₂C=S=O とハロゲン化水素が形成する錯体を低温マトリックス法により捕捉し、振動スペクトルと量子化学計算を利用してその構造と性質を調べてきた。今回は H₂C=S=O と H₂O との系について同様の検討を行い、錯体の生成を示唆する結果が得られたので報告する。

【実験】H₂C=S=O の発生及び H₂O との co-deposition は Figure 1 に示す装置を用いて以下のように行った。前駆体である *trans*-1,3-dithietane-1,3-dioxide をパイレックスの細管に充填し真空ライン中に挿入する。電気炉の直前で余熱を利用して気化させ、同時に所定濃度の H₂O を含む Ar ガスを流して炉内で加熱 (580 K) された石英管 (石英ウール充填) に導き熱分解を行った。分解生成物は、閉サイクル He 冷凍機で 20 K に冷却した CsI 基板上に H₂O/Ar と共に deposition した。その後 10 K に温度を下げ、Nicolet Magna750 を用いて分解能 1 cm⁻¹ で FTIR スペクトルを測定した。また、錯体の構造最適化及び調和振動数計算は、Gaussian03W を用いて Windows PC 上で行った。

【結果と考察】Figure 2 に熱分解生成物と H₂O を固体 Ar 中に捕捉した場合の FTIR スペクトルを、熱分解生成物のみ及び H₂O のみの Ar マトリックス単離スペクトルと共に示す。熱分解の主生成物は H₂CSO であり、H₂O と共に deposition した場合には、それぞれ単独のスペクトルには見られない新たな吸収が複数観測された。新たな吸収は H₂CSO 及び H₂O の吸収の比較的近傍に現れており、両分子が錯体を形成していることを示唆する。これらの振動数及び対応すると思われるモノマーの振動数からのシフトを Table に示す。

一方、種々の初期構造から出発して H₂CSO-H₂O 錯体の構造最適化を行うと、基底系の種類や計算方法に依存して複数の局所安定構造が得られた。試みた中で最も大きな基底である 6-311++G(d,p) では B3LYP 法で Figure 3 に示す二つのタイプの構造が求まった。同じ基底では MP2 でも類似の構造が得られた。Type I は H₂CSO の O と H₂O の H、及び H₂CSO の H と H₂O の O の二つの水素結合を持つと考えられる。錯体全体は平面に近いがややずれており、MP2 ではずれが大きかった。Type II は H₂CSO の H と H₂O の O が水素結合した構造と考えられる。H₂O の O 原子と H₂CSO 分子を含む面を対称面とする C_s 構造となった。錯体形成による安定化エネルギーは Type I の方が大きく安定となった。

それぞれの構造で計算された調和振動数のうち、観測された吸収に対応すると考えられるものを Table に示した。Type I では H₂O がプロトドナーとなっているため O-H 伸縮振動の低波数へのシフトが Type II と比べて顕著である。また、

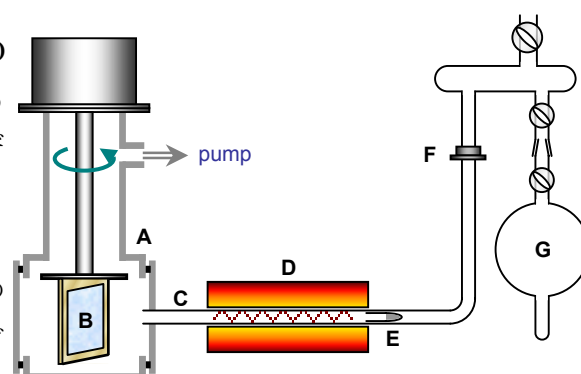


Figure 1. Apparatus for pyrolysis and matrix isolation
A: low temperature cryostat; B: CsI plate; C: quartz tube (quartz glass wool); D: electric furnace; E: sample (1, 3-dithietane 1, 3-dioxide); F: needle valve; G: H₂O/Ar

S=O 伸縮振動の低波数シフトも Type II より大きい。Ar マトリックス中で観測された錯体の振動数のモノマーからのシフトは Type I の計算結果とほぼ対応しているといえる。従って Ar 中では Type I のような二ヶ所で水素結合した錯体が生成していると推測される。

Type I の調和振動数計算の結果からは、libration とみられる吸収が 400 cm^{-1} 以上に比較的強く現れると予想されたが、実験では観測できなかった。 400 cm^{-1} 以下及び他の振動数領域にも帰属の不明確な吸収があるため、 D_2O を用いた実験など今後検討する予定である。

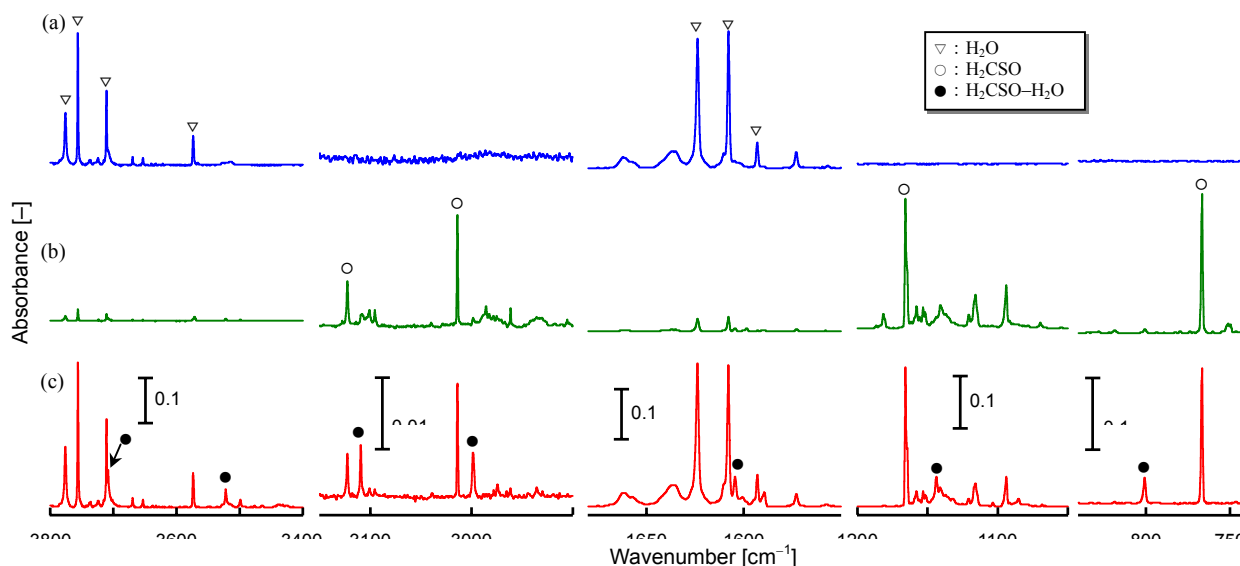


Figure 2. FTIR spectra of pyrolysis products of *trans*-1, 3-dithietane 1, 3-dioxide and H_2O in solid Ar. (a): $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$; (b): pyrolysis (580 K) products/ Ar ; (c): pyrolysis products + $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$

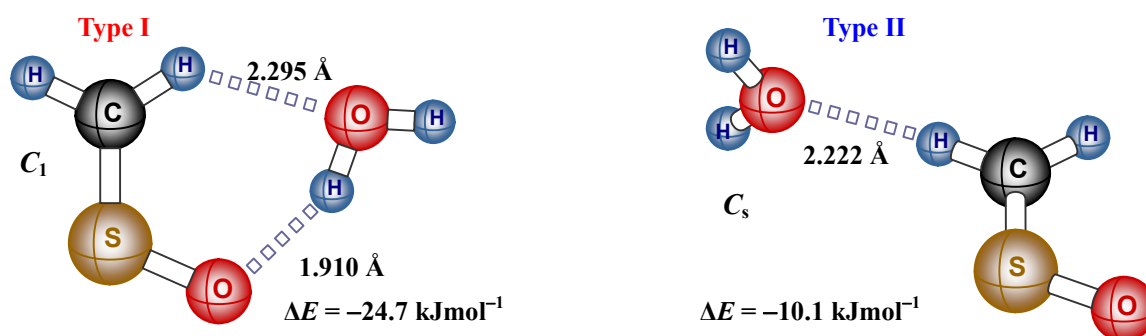


Figure 3. Optimized geometries of $\text{H}_2\text{CSO}-\text{H}_2\text{O}$ complex at B3LYP/6-311++G(d,p) level.
 $\Delta E = \{E_0(\text{complex}) + ZPE(\text{complex})\} - \{E_0(\text{H}_2\text{CSO}) + ZPE(\text{H}_2\text{CSO}) + E_0(\text{H}_2\text{O}) + ZPE(\text{H}_2\text{O})\}$

Table Calculated (B3LYP/6-311++G(d,p)) and experimental (in Ar) frequencies (cm^{-1}) of $\text{H}_2\text{CSO}-\text{H}_2\text{O}$ complexes.

Monomer	Calculated ν				Experimental ν			Assignment
	Type I	$\Delta\nu$	Type II	$\Delta\nu$	Monomer	Complex	$\Delta\nu$	
3770.5	3745.6	-24.9	3767.8	-2.7	3736.0	3708.5	-27.5	H_2O asym str
3669.5	3496.1	-173.4	3668.5	-1.0	3638.1	3522.2	-115.9	H_2O sym str
3133.4	3121.5	-11.9	3119.4	-14.0	3122.8	3109.6	-13.2	CH_2 asym str
3014.5	2994.5	-20.0	2992.4	-22.1	3014.0	2998.5	-15.5	CH_2 sym str
1540.8	1563.3	+22.5	1558.5	+17.7	1589.6	1604.5	+14.9	H_2O def
1359.9	1362.1	+2.2	1370.9	+11.0	1357.4	1363.3	+5.9	CH_2 scissor
1087.0	1061.1	-25.9	1081.1	-5.9	1165.8	1143.8	-22.0	S=O str
772.3	817.3	+45.0	828.6	+56.3	766.7	800.7	+34.0	CH_2 wag

$$\Delta\nu = \nu_{(\text{complex})} - \nu_{(\text{monomer})}$$