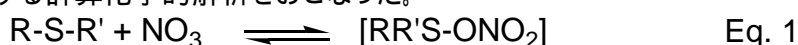


スルフィド化合物の大気中分解過程に関する分子軌道計算による解析

(産総研 計算科学¹・環境化学²) 内丸忠文^{1,2}、都築誠二¹、杉江正昭²、徳橋和明²、関屋 章²

【序】スルフィド化合物の大気環境下における分解挙動を把握することは、環境中における硫黄化合物の循環過程を考える際に重要である。スルフィド化合物の分解は、OH ラジカルや NO₃ ラジカルなどの大気中ラジカル種との反応により開始される。一般に、スルフィド化合物の硫黄原子上の孤立電子対とラジカル種の間には、弱いながらも 2 中心 3 電子 (two-center three electron; 2c-3e) 結合が形成されることが知られている[1]。したがって、スルフィド化合物と NO₃ ラジカルの大気中反応初期過程では、2c-3e S-O 結合生成に基づく会合形成が想定される (Eq. 1)。本研究では、こうした会合形成について、代表的大気中スルフィド化合物である H₂S、CH₃SH、CH₃SCH₃ および CH₃SSCH₃ に関する計算化学的解析をおこなった。



【計算方法】aug-cc-pVDZ 基底関数を用いて MP2 および BH&HLYP レベルの構造最適化により、スルフィド分子や会合体の平衡構造を求め、次いで CCSD(T)レベルの 1 点計算によってエネルギー評価をおこなった。さらに、より大きな基底関数、aug-cc-pV(D+d)Z や aug-cc-pVTZ をもちいて、平衡構造や会合エネルギーの計算値に対する基底関数の影響を調べた。

【結果と考察】MP2、BH&HLYP いずれのレベルの計算においても、スルフィド化合物と NO₃ ラジカルの間の 2c-3e S-O 結合に基づく会合形成が示唆された。会合体中のスルフィド分子と NO₃ ラジカルは、スルフィド分子の X₁-S-X₂ (X_{1/2} = H, C, or S) 平面と NO₃ ラジカル平面が互いにほぼ直交するように位置し (図 1)、いずれの会合体についても二面角 X_{1/2}-S-O-N が異なる回転異性構造が、2 個あるいは 3 個 (Min-1 ~ Min-3) 見出された。会合体 CH₃SH-NO₃ と (CH₃)₂S-NO₃ について、基底関数 aug-cc-pVDZ を用いて MP2 と BH&HLYP レベルの計算で最適化した構造パラメータの値を表 1 に示す。MP2 レベルの構造最適化では 2c-3e S-O 結合の結合距離が、対応する BH&HLYP レベルの計算値より、約 0.1 Å 短く見積もられた。しかし、それ以外の構造パラメータについては、MP2 と BH&HLYP、2 つの計算レベルの違いによる顕著な差は認められなかった。さらに、aug-cc-pVDZ 基底関数に替えて、aug-cc-pV(D+d)Z や aug-cc-pVTZ 基底関数を用いて構造最適化をおこなったが、最適化後の構造に大きな違いは見出されなかった。そこで、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで最適化した構造について、CCSD(T)レベルの 1 点計算によるエネルギー評価をおこない、さらに、counterpoise 法により、基底関数の重ね合わせ誤差 (BSSE) を補正した。スルフィド化合物と NO₃ ラジカルの会合形成に係わる 2c-3e S-O 結合の結合エネルギー D_e 、 D_0 、ならびに 298 K における結合エンタルピー ΔH の計算値を表 2 に示す。H₂S と NO₃ ラジカルの会合体に関して BSSE を考慮すると、S-O 結合の結合エネルギーは負の値となり、両者の間には 2c-3e S-O 結合に基づく会合形成はおこらないものと考えられる。しかし、H₂S 以外のスルフィド分子、CH₃SH、CH₃SCH₃ および CH₃SSCH₃ については、NO₃ ラジカルとの間に弱いながらも 2c-3e S-O 結合の生成が予想され、その結合エンタルピー ΔH (298 K) の値は、それぞれ 4 ~ 6、10 ~ 11、5 ~ 7 kcal/mol と見積もられた (表 2)。CH₃SH、CH₃SCH₃ ならびに CH₃SSCH₃ の NO₃ ラジカルに対する気相 2 次反応速度定数は、10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ のオーダーであるのに対し、対応する H₂S の速度定数はすくなくとも 3 桁小さいと報告されている[2]。これらスルフィド分子の NO₃ ラジカルに対する反応性の違いと NO₃ ラジカルとの間に形成される 2c-3e S-O 結合の強さには、密接な関係があるものと予想される。発表当日には、スルフィド分子と NO₃ ラジカルとの間に形成される 2c-3e S-O 結合の電子状態や、スルフィド分子の NO₃ ラジカルに対する反応性についても報告する。

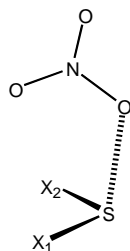


Figure 1. Schematic representation of the structure of the two-center three-electron adduct between sulfide molecule and NO_3 radical.

Table 1. Geometrical parameters for the 2c-3e bond in the adducts of $\text{CH}_3\text{SH-NO}_3$ and $(\text{CH}_3)_2\text{S-NO}_3$ optimized at the BHHLYP and MP2 levels using aug-cc-pVDZ basis set^a

adduct	sym	computational level for geom opt	X1	X2	geometrical parameter					
					S-O	X1-S-O	X2-S-O	S-O-N	X1-S-O-N	X2-S-O-N
$\text{CH}_3\text{SH-NO}_3$	Min-1	C_1 BH&HLYP			2.321	91.8	81.9	113.6	77.1	-20.0
		C_1 MP2			2.273	90.0	84.3	112.3	75.6	-21.0
	Min-2	C_1 BH&HLYP	C	H	2.303	93.1	82.8	110.3	-74.9	-172.6
		C_1 MP2			2.259	91.3	82.0	106.9	-72.1	-169.1
	Min-3	C_1 BH&HLYP			2.305	88.0	83.7	110.6	160.0	60.9
		C_1 MP2			2.260	86.5	83.0	107.7	160.8	62.1
$(\text{CH}_3)_2\text{S-NO}_3$	Min-1	C_1 BH&HLYP			2.289	91.5	85.6	111.7	76.6	177.7
		C_1 MP2	C	C	2.233	91.3	85.1	108.6	75.0	174.3
	Min-2	C_s BH&HLYP			2.352	96.3	96.3	120.5	-51.2	51.2
		C_s MP2			2.266	98.6	98.6	118.6	-51.0	51.0

^a Atomic distances in Å, angles in degrees. Atom labels are given in Figure 1.

Table 2. Calculated values for the dissociation energies (D_e and D_0) and the bond dissociation enthalpies (ΔH) at 298 K (in kcal/mol) for the 2c-3e S-O bond in the adducts between sulfide molecules and NO_3 radical^a

adduct	sym	BSSE	D_e	D_0	ΔH (298 K)
$\text{H}_2\text{S-NO}_3$ Min-1	C_1	3.21	-1.75	-3.65	-2.87
$\text{CH}_3\text{SH-NO}_3$ Min-1	C_1	3.68	5.38	6.16	6.18
$\text{CH}_3\text{SH-NO}_3$ Min-2	C_1	3.83	4.35	4.02	4.23
$\text{CH}_3\text{SH-NO}_3$ Min-3	C_1	3.41	4.35	3.86	3.99
$\text{CH}_3\text{SCH}_3\text{-NO}_3$ Min-1	C_1	4.45	10.41	11.36	11.28
$\text{CH}_3\text{SCH}_3\text{-NO}_3$ Min-2	C_s	4.16	9.48	10.90	10.62
$\text{CH}_3\text{SSCH}_3\text{-NO}_3$ Min-1	C_1	5.16	6.11	7.22	7.02
$\text{CH}_3\text{SSCH}_3\text{-NO}_3$ Min-2	C_1	4.73	5.84	7.11	6.80
$\text{CH}_3\text{SSCH}_3\text{-NO}_3$ Min-3	C_1	5.16	4.17	5.05	4.79

^a BSSE-corrected values are given.

【参考文献】

- [1] T. Uchimaru et al., Chem. Phys. Lett. 408 (2005) 216.
 [2] R. Atkinson et al., Atmos. Chem. Phys. 4 (2004) 1461.