

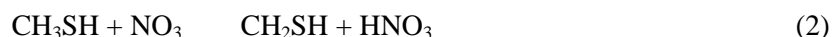
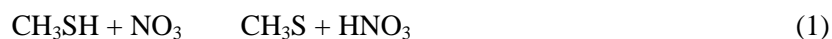
## 計算化学的手法による解析

(産総研計算科学<sup>1</sup>・産総研環境化学<sup>2</sup>) 内丸忠文<sup>1,2</sup>、杉江正昭<sup>2</sup>、徳橋和明<sup>2</sup>、関屋 章<sup>2</sup>

**【序】**対流圏大気中のメタンチオール(CH<sub>3</sub>SH)、ジメチルスルフィド(CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>)、ジメチルジスルフィド(CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>)などの硫黄化合物は、主に生物活動の結果、大気中に放出される化合物であり、大気中のOHラジカルやNO<sub>3</sub>ラジカルとの反応を経て、種々の酸化分解生成物を与える。こうした硫黄化合物の分解挙動を把握することは、環境中における硫黄の循環過程を考える際の重要な基礎データとなる。本研究では、CH<sub>3</sub>SH分子とNO<sub>3</sub>ラジカルの大気反応をとりあげ、計算化学的手法による解析を行なった。

**【計算方法】**BHandHLY/6-311++G(d,p)レベルの計算を用いて、ポテンシャルエネルギー面を精査し、反応経路上の定常点の構造を最適化した。次いで、各定常点のエネルギーを、CCSD(T)/6-311++G(2df,p)レベルの1点計算により評価した。

**【結果と考察】**ポテンシャルエネルギー面上には、NO<sub>3</sub>ラジカルによるCH<sub>3</sub>SH分子の(1)硫黄原子上の水素引き抜きと、(2)炭素原子上の水素引き抜きに対応する、2つの反応遷移状態が見出された(Fig. 1BとFig. 1D)。



これら(1)と(2)の遷移状態の反応生成系側反応経路上には、反応生成物HNO<sub>3</sub>分子とCH<sub>3</sub>Sラジカルの会合体[CH<sub>3</sub>S-HNO<sub>3</sub>] (Fig. 1C)、およびHNO<sub>3</sub>分子とCH<sub>2</sub>SHラジカルの会合体[CH<sub>2</sub>SH-HNO<sub>3</sub>] (Fig. 1E)が見出された。一方、(1)の遷移状態の反応原系側には、CH<sub>3</sub>SH分子とNO<sub>3</sub>ラジカルの会合体[CH<sub>3</sub>S(H)-ONO<sub>2</sub>] (Fig. 1A)が見出された。生成系側の会合体[CH<sub>3</sub>S-HNO<sub>3</sub>]と[CH<sub>2</sub>SH-HNO<sub>3</sub>]においては、HNO<sub>3</sub>分子のO-H結合の水素原子が、CH<sub>3</sub>Sラジカルのラジカル中心硫黄原子、あるいはCH<sub>2</sub>SHラジカルのラジカル中心炭素原子に向う構造をとっている。反応原系側の会合体[CH<sub>3</sub>S(H)-ONO<sub>2</sub>]においては、CH<sub>3</sub>SHとNO<sub>3</sub>の硫黄-酸素間の距離が約2.3 Åと短く、不対電子密度は、NO<sub>3</sub>上よりもむしろ、CH<sub>3</sub>SHの硫黄原子上において大きい。したがって、会合体[CH<sub>3</sub>S(H)-ONO<sub>2</sub>]の形成には、硫黄-酸素原子間の2中心3電子結合が、深く係わっているものと考えられる[1]。

図2に今回の計算で得られた反応エネルギープロフィールを示す。CH<sub>3</sub>SHの硫黄原子上の水素引き抜き反応(1)と、炭素原子上の水素引き抜き反応(2)は、いずれも発熱反応であることが示唆され、反応生成物は反応原系(CH<sub>3</sub>SH + NO<sub>3</sub>)に比べて、それぞれ18.1、8.6 kcal/mol安定であった。また、炭素原子上の水素引き抜き反応(2)の遷移状態のエネルギーは、反応原系に比べて4.0 kcal/mol高く、一方硫黄原子上の水素引き抜き反応(1)の遷移状態は、反応原系より6.5 kcal/mol低いことが示唆された。

反応生成物に関する実験的解析の結果から、NO<sub>3</sub>ラジカルによるCH<sub>3</sub>SH分子からの水素引き抜き反応は、選択的に硫黄原子上で起こるものと考えられている[2]。今回の計算結果も、硫黄原子上の水素引き抜き(1)が、炭素原子上の水素引き抜き(2)比べて、エネルギー的に格段に有利であることを示しており、この点では今回の計算結果は、実験結果とよく符合する。

今回の計算結果に基づいてCH<sub>3</sub>SH分子とNO<sub>3</sub>ラジカルの反応の速度定数を求めると、298 Kにおける速度定数の計算値は、 $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となる。また、図2の反応エネルギープロフィールは、硫黄原子上の水素引き抜き(1)の反応遷移状態と、反応原系側の会合体

[CH<sub>3</sub>S(H)-ONO<sub>2</sub>]が、いずれも反応原系より約 6.5 kcal/mol 安定であることを示しており、速度定数の負の温度依存性が予想される。しかし、Atkinsonらは最近の総説のなかで[2]、CH<sub>3</sub>SH 分子とNO<sub>3</sub>ラジカルの反応の速度定数推奨値を  $9.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と報告しており、さらに 250-370 K の温度領域において、反応速度定数の温度依存性は、ほとんど認められないと結論付けている。こうした点において、今回の計算結果は、実験結果と必ずしも符合していない。その原因について、今後さらに検討を重ねる予定である。

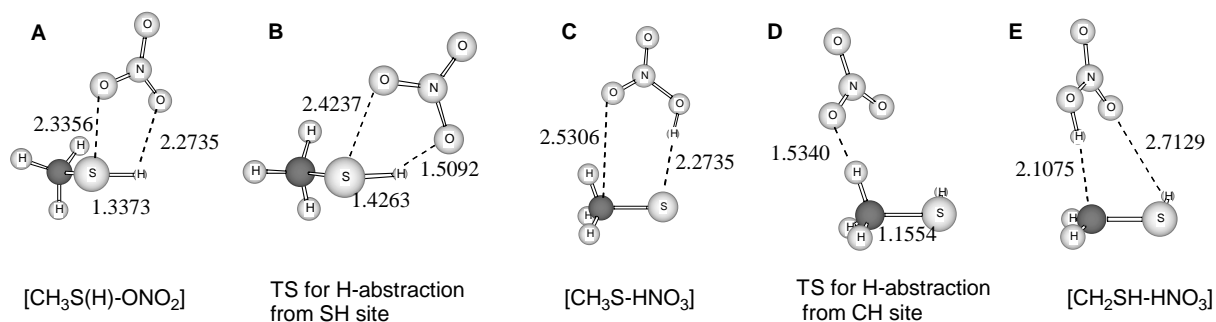


Fig. 1. BHandHLYP/6-311++G(d,p)-optimized structures of the transition states and the reactant/product complexes for the H-abstraction reaction of CH<sub>3</sub>SH and NO<sub>3</sub> radical. Values of the selected bond lengths are given in Å.

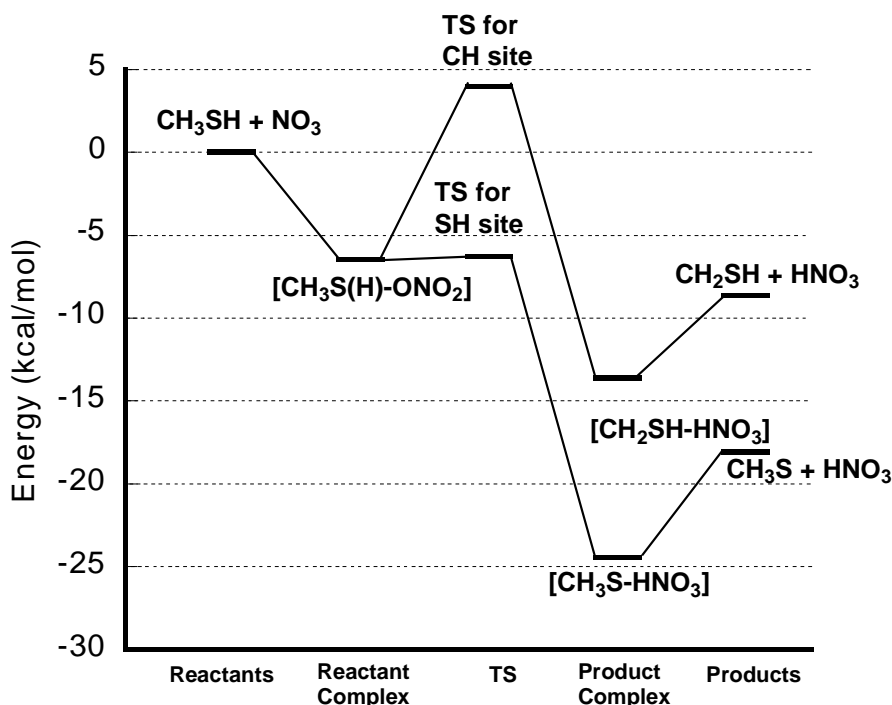


Fig. 2 Reaction energy profiles for hydrogen abstraction from CH<sub>3</sub>SH by NO<sub>3</sub> radical. The CCSD(T) energies, including the zero-point energies, calculated at the BHandHLYP-optimized geometries are plotted. [CCSD(T)/6-311++G(2df,p)//BHandHLYP/6-311++G(d,p) + ZPE]

### 【参考文献】

- [1] T. Uchimaru et al., *Chem. Phys.*, 324, 465 (2006).
- [2] R. Atkinson et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461 (2004).