

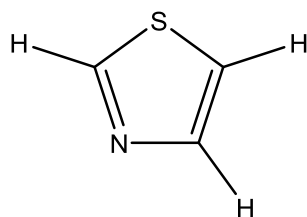
## 低温アルゴンマトリックス中に単離したチアゾールの光化学反応

(農工大院工<sup>1</sup>, 農工大院 BASE<sup>2</sup>) ○宮崎 淳<sup>1</sup>, 宮川雅矢<sup>2</sup>, 滝山博志<sup>1</sup>, 中田宗隆<sup>2</sup>

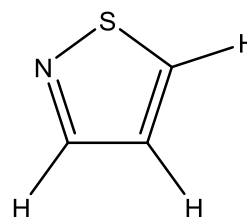
Photoreaction mechanism of thiazole isolated in low-temperature argon matrices

(Inst. of Eng.<sup>1</sup> and Graduate School of BASE<sup>2</sup>, Tokyo Univ. of Agri. & Tech.)○Jun Miyazaki<sup>1</sup>, Masaya Miyagawa<sup>2</sup>, Hiroshi Takiyama<sup>1</sup>, Munetaka Nakata<sup>2</sup>

**【序】**チアゾール ( $C_3H_3NS$ ) は、シクロペンタジエン ( $C_5H_6$ ) と同様な五員環骨格を有し、構造中に窒素と硫黄を一つずつ含む複素環化合物である。この骨格は、ビタミン B1 などの生体化合物でよく見られる構造である。チアゾールの光化学反応に関しては、メチル基やフェニル基が置換したチアゾール誘導体におけるイソチアゾール骨格への異性化反応や、イソチアゾール (誘導体を含めて) からチアゾールへの光異性化反応が知られているが、溶液中のチアゾールの光化学反応は進行しない事が報告されている [1]。また、低温マトリックス単離法を用いたチアゾールの光化学反応に関する研究報告例は無い。我々はこれまで、低温マトリックス単離したシクロペンタジエン [2]、ベンゼン、フェノール誘導体などの環状有機化合物の光化学反応に関する研究を進めてきた。本研究では、アルゴンマトリックス中にチアゾールを単離・捕捉し、紫外光照射により生成する化学種の構造と安定性を赤外分光法により検討する事を目的として実験を行った。



Thiazole (1)



Isothiazole

**【実験】**チアゾール (TCI, purity > 98.0 %) は使用前に脱気生成を行い、ガスライン中でアルゴンガスと混合したものを使用した。閉サイクル型 GM 冷凍機で 20 K に冷却した CsI 基板を試料生成面とし、チアゾール/Ar 混合試料を 30~40 分間、低温基板上に吹き付ける事で低温マトリックス単離試料を作成した。この試料に、超高圧水銀灯の光を照射し、光化学反応生成物をフーリエ変換赤外分光器により測定した。観測された化学種の帰属を行うため、密度汎関数法 (B3LYP/aug-cc-pVTZ) を用いて予測される化学種の構造最適化を行い、振動数解析を行った。振動数解析の結果と観測された赤外吸収スペクトルの比較から、光化学反応生成物を同定した。

**【結果および考察】**低温アルゴンマトリックス中に単離したチアゾールの赤外吸収スペクトルでは、得られた吸収ピークの線幅が溶液のスペクトルと比較して細くなっている事、また密度汎関数法による結果と良い一致が見られる事から、チアゾールが低温アルゴンマトリックス中に捕捉・単離されたと考えられる。吸収強度が大きいピークは  $795.6$  と  $862.4\text{ cm}^{-1}$  に観測され、それぞれ C-H 面外変角と呼吸振動と帰属した。 $3097$  や  $3144\text{ cm}^{-1}$  付近には C-H 伸縮振動が観測されたが、 $1800\sim 2200\text{ cm}^{-1}$  付近には大きな吸収が観測されなかった。

Fig. 1 に、超高压水銀灯を用いて 3 分間紫外光照射した際の赤外吸収差スペクトルを示す。上に伸びるのが紫外光照射による生成物、下が反応物である。3 分という短い照射時間の間に、1484 と 1043  $\text{cm}^{-1}$  のチアゾールの吸収が減少し、新たに 2113, 1591, 1013  $\text{cm}^{-1}$  に吸収が観測された (Fig. 1a)。チアゾールの異性体であるイソチアゾールの吸収は、観測されたピーク位置とは一致しない。また、2100  $\text{cm}^{-1}$  の領域はチアゾール骨格では吸収が無い事から、チアゾールからイソチアゾールへの異性化反応が進行したのではなく、紫外光照射によるチアゾールの新規化学種生成反応が起こったと考えられる。DFT 計算を用いて検討した結果、これらのピークを、チアゾールが開環した *syn*-2-isocyano-ethenethiol (*syn*-2) に帰属した (Fig. 1b)。5 分間程度の短い照射時間では、この他のピークはほとんど観測されなかった。また、色ガラスフィルターを用いて波長が 280 nm 以上の光を長時間照射してもスペクトルに変化は見られない事から、*syn*-2 は、超高压水銀灯の  $200 < \lambda/\text{nm} < 280$  の光により生成したと考えられる。

Fig. 2 は、超高压水銀灯を用いて紫外光を 10 分 (a), 45 分 (b), 180 分 (c) 照射した際の低温マトリックス単離したチアゾールの赤外吸収差スペクトルである。10 分間照射した際には (Fig. 2a)、2113  $\text{cm}^{-1}$  の *syn*-2 の吸収の他に、2116, 2132, 2151, 2157  $\text{cm}^{-1}$  に新たな吸収が観測された。また、45 分以上の照射で、はじめに見られた *syn*-2 (2113  $\text{cm}^{-1}$ ) の吸収は減少を始め、2151, 2157  $\text{cm}^{-1}$  の吸収強度が増大した (Fig. 2b,c)。観測されたピークと DFT 計算の結果を比較すると、2116  $\text{cm}^{-1}$  は *syn*-2 の異性体である *anti*-2-isocyano-ethenethiol (*anti*-2)、2151 と 2157  $\text{cm}^{-1}$  はそれぞれ *syn*- と *anti*-2-isocyano-ethanethiol (*syn*-3 と *anti*-3)、2132  $\text{cm}^{-1}$  は 2-thiirane-carboisonitrile (**4**) と帰属した (Fig. 2d)。

#### 【参考文献】

- [1] J. P. Cateau, et al., *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* 1018 (1969)  
 [2] J. Miyazaki, et al., *J. Mol. Struct.* **692**, 145 (2004)

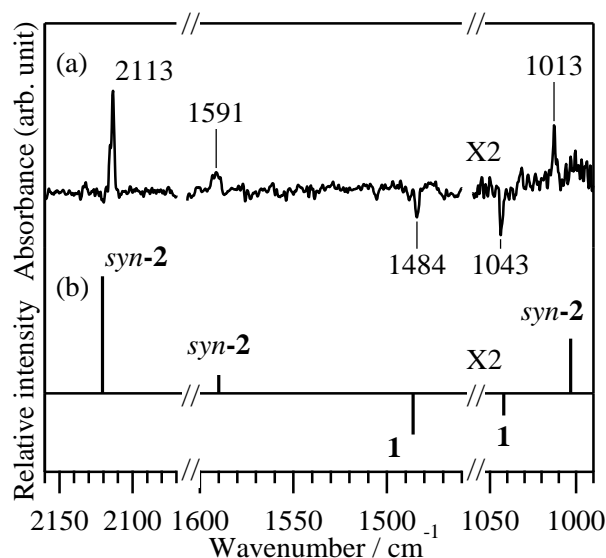


Fig. 1 (a) Difference IR spectrum of thiazole isolated in solid argon matrices (after irradiation for 3 minutes minus after deposition). (b) Calculated spectrum of thiazole (**1**) (negative) and *syn*-2-isocyano-ethenethiol (*syn*-2) (positive) using UB3LYP/aug-cc-pVTZ.

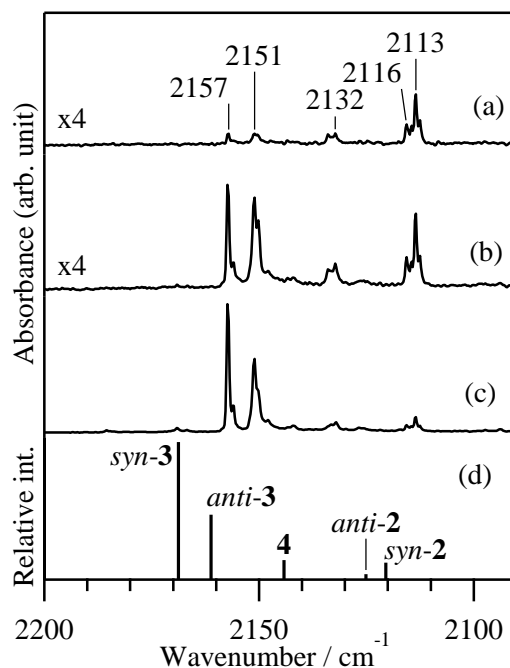


Fig. 2 Difference IR spectra of thiazole isolated in solid argon matrices at 10 K. An each spectrum was subtracted after irradiation using super high-pressure mercury lamp from after deposition of matrix-isolated thiazole. Irradiation time was (a) 10 min, (b) 45min, and (c) 180 min, respectively. (d) Calculated spectral pattern of photoproducts of thiazole using UB3LYP/aug-cc-pVTZ.