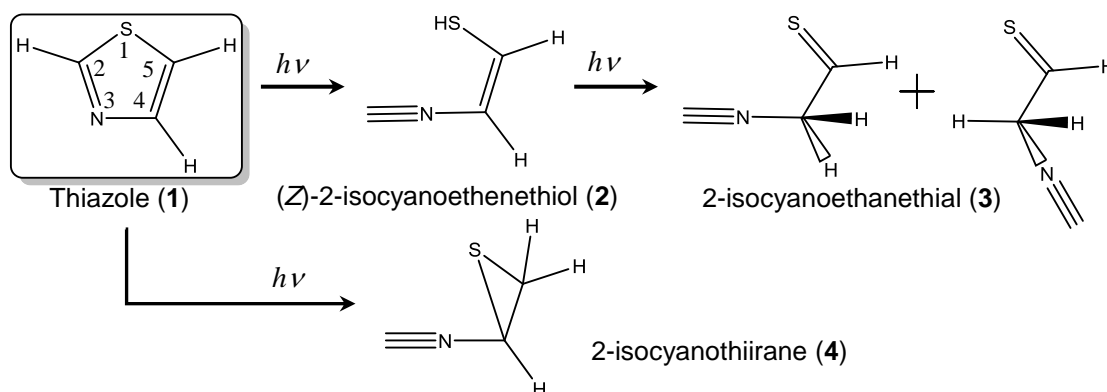


低温マトリックス単離したチアゾールの光化学反応生成物

(北陸大薬学¹, 農工大院工², 農工大院 BASE³)○宮崎 淳^{1,2}, 宮川雅矢³, 滝山博志², 中田宗隆³Photoreaction products of thiazole isolated in low-temperature matrices
(Dep. of Phar., Hokuriku Univ.¹, Inst. of Eng.² and Graduate School of BASE³,
Tokyo Univ. of Agri. & Tech.)○Jun Miyazaki^{1,2}, Masaya Miyagawa³, Hiroshi Takiyama², Munetaka Nakata³

【序】 チアゾール (C_3H_3NS) (1) 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、窒素と硫黄を一つずつ含む複素環化合物である。光化学反応に関しては、気相中でシアノラジカルやチオシアノラジカルの生成を確認した例はあるが[1], 反応機構や中間体生成に関する報告はほとんど無い。溶液中では、異性体であるイソチアゾールからチアゾールへの光異性化は知られているが[2], チアゾールの光化学反応の報告は無い。我々はこれまでに低温マトリックス単離法を用いた環状有機化合物の光化学反応の研究を進めている。昨年の分子科学討論会ではチアゾールの初期の光反応性に関する研究成果を発表した[3]。低温マトリックス単離したチアゾールに約 3 分の紫外光を照射すると、他の複素環化合物で予想されるイソチアゾールやデュワー型チアゾールではなく、チアゾールの S-C2 結合が開環した (Z)-2-isocyanoethenethiol (2) が生成する新規開環反応を見出した。さらに、(2) が第二の光子を吸収し、SH 基の H が C4 に移動する 2-isocyanoethanethial (3) の生成と、チアゾール (1) から直接 2-isycyanothiirane (4) が生成する反応機構も報告した (Scheme 1)。



Scheme 1 低温マトリックス単離したチアゾールの光化学反応[3]

本研究では、低温マトリックス単離したチアゾールの光化学反応について、昨年度に報告しなかった新規化学種などの帰属について、密度汎関数法を用いた振動数解析と赤外分光法の結果を合わせて検討し、前回の報告を含めて低温マトリックス中でのチアゾールの光化学反応機構を総合的に解明した。

【実験】 使用前に脱気精製を行ったチアゾール (TCI, purity > 98.0 %) をガスライン中でアルゴンガスと混合し、閉サイクル型ヘリウム冷凍機で 20 K に冷却した CsI 基板上に 30~40 分間吹き付けてマトリックス単離試料を作成した。この試料を約 10 K に冷却し、超高圧水銀灯 (SHPML) からの光を照射して光反応を誘起し、反応生成物をフーリエ変換赤外分光光度計によって測定した。密度汎関数法 (DFT/UB3LYP/aug-cc-pVTZ) を用いて、予測される様々な化学種の構造最適化と振動数解析を行い、得られたスペクトルパターンと観測された赤外吸収スペクトルの比較から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でのチアゾールの単離・捕捉状態は、得られた赤外吸収ピークの線幅が液相のスペクトルと比較して細くなっていることで確認した。Fig. 1 は、紫外光を (a) 10 分, (b) 45 分, (c) 180 分間照射した際の赤外吸収スペクトルの光照射前後の差スペクトルであり、C=C=S 伸縮振動に基づくバンドが観測される領域である。紫外光を 10 分間照射してもスペクトルに大きな変化は見られなかったが (Fig. 1a), 45 分間照射すると 1752 cm^{-1} に新たなピークが観測され (Fig. 1b), 照射時間の増加とともに吸収強度の増大が観測された (Fig. 1c)。低温 Ar マトリックス単離した ethenethione ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$) は、1755 cm^{-1} に吸収を持つと報告されているので [4], 紫外光照射によりチアゾールの分解反応が進行したと考えられる。180 分間紫外光を照射すると (Fig. 1c), 1760 cm^{-1} に新たなピークが観測された。DFT 計算の結果との比較から、このピークを *anti*-(methyleneamino)-ethenethione ($\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}=\text{S}$; *anti-5*) に帰属した。*anti-5* はチアゾール (1) の S-C5 結合が開環し、C5 の水素原子が C2 に移動することによって生成する。*anti-5* が異性化すると *syn-5* の生成も考えられるが、予測されるピークが観測されないこと (Fig. 1d), *anti-5* の方が *syn-5* よりも約 10 kJ/mol 安定なことから、*syn-5* から *anti-5* への異性化は起こらなかったと考えられる。

Fig. 2 は、C≡C や C≡N 基に結合した C-H の伸縮振動領域における光照射前後の赤外吸収差スペクトルである (照射条件は、Fig. 1 と同様)。紫外光を 10 分間照射してもスペクトルに変化は見られなかったが (Fig. 2a), 45 分間照射すると 3313, 3304, 3238, 3231 cm^{-1} に新たな吸収が観測された。これまでの報告値と比較して、3313 cm^{-1} のピークを ethynethiol ($\text{HC}\equiv\text{CSH}$) [4], 3304 cm^{-1} のピークを $\text{HC}\equiv\text{N}$ [5], 3237.5, 3231 cm^{-1} のピークを $\text{HC}\equiv\text{CH}$ [6] に帰属した。光照射を続けると、3436, 3431, 3329, 3326 cm^{-1} にも新たな吸収が観測され (Fig. 2d), DFT 計算の結果との比較から、これらのピークを *syn*-N-ethynylthioformamide ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{NH}-\text{CH}=\text{S}$; *syn-6*) の N-H 伸縮振動と末端の C-H 伸縮振動が分裂したバンドと帰属した。

前回と今回の研究により、低温マトリックス単離したチアゾールの光反応は S-C2 または S-C5 が切れると開環した構造異性体が得られ、N3-C4 が切れるとさらに S-C2 または S-C5 が切れて光解離生成物が得られることが分かった。

【参考文献】

- [1] R. Venkatasubramanian et al., *Pramana - J. Phys.*, **30**, 529–533 (1988)
- [2] J. P. Cateau, et al., *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.*, 1018 (1969)
- [3] 分子科学討論会 2015 東京 4A03; [4]
- [4] A. Krantz et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 486–496 (1981)
- [5] C. M. King et al., *J. Chem. Phys.*, **48**, 1685–1695 (1968)
- [6] G. A. Ozin, et al., *Inorg. Chem.*, **20**, 1782–1792 (1981)

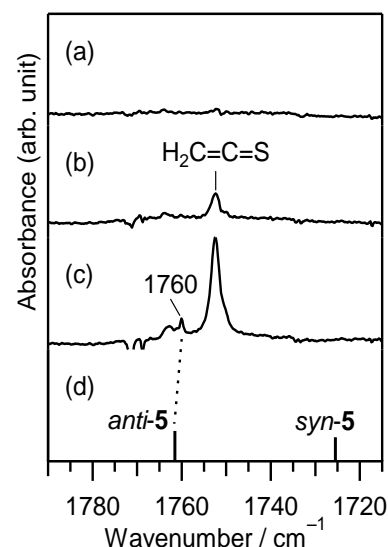


Fig. 1 IR spectra of photo-products of thiazole isolated in argon matrices at 10 K (1790~1710 cm^{-1}). Irradiation time was (a) 10 min, (b) 45min, and (c) 180 min, respectively. (d) Calculated spectral pattern of photoproducts of thiazole using DFT/UB3LYP/aug-cc-pVTZ

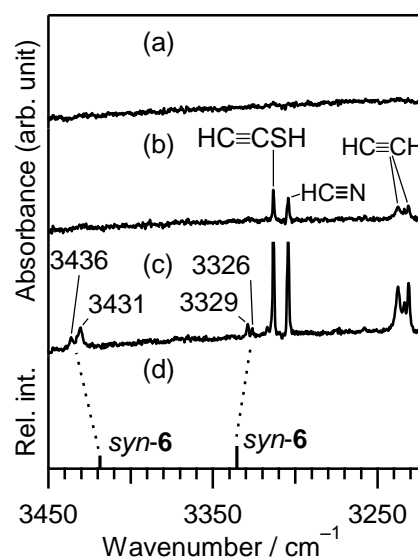


Fig. 2 IR spectra of photo-products of thiazole isolated in argon matrices at 10 K (3450~3200 cm^{-1}). Irradiation time was (a) 10 min, (b) 45min, and (c) 180 min, respectively. (d) Calculated spectral pattern of photoproducts of thiazole using DFT/UB3LYP/aug-cc-pVTZ