

チアゾールの光化学反応で生成した水素結合錯体の構造

¹北陸大薬, ²農工大院BASE○宮崎 淳¹, 畑山貴大², 赤井伸行², 中田宗隆²

Structure of Hydrogen Bonding Complex Produced by the Photochemical Reaction of Thiazole

○Jun Miyazaki¹, Takahiro Hatayama², Nobuyuki Akai², Munetaka Nakata²¹Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokuriku University, Japan²Graduate School of BASE (Bio-Applications and Systems Engineering),
Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan

【Abstract】 We have investigated the photochemical reaction of thiazole in order to elucidate the photochemistry of heterocyclic compounds because thiazole has a fundamental five-membered ring involving one S atom and one N atom. The UV-induced photochemistry of thiazole isolated in a low-temperature argon matrix has revealed the formation of newly recognized 7 type molecules including 4 type isocyano compounds, and the decomposition to ethynethiol (ET), ethenethione (TK), hydrogen cyanide (HCN), and acetylene (C₂H₂). In this study, the structure of hydrogen bonding complex derived from photodecomposition products of thiazole is investigated. In difference IR spectra of matrix-isolated thiazole between spectra measured before and after UV irradiation, we could find some unassigned peaks. By a joint use of the observed IR spectra with the corresponding calculated spectral patterns, we assigned these peaks to hydrogen bonding complex composed of ET and HCN. The stability and reactivity of hydrogen bonding complexes formed from the photodecomposition products of thiazole are studied.

【序】 低温マトリックス単離法では、ホストとして用いる不活性固体の種類や生成条件により、捕捉する分子の状態が異なるため、気相中や溶媒中では不安定な化学種を安定に保持できる特徴がある。我々はこれまで、本手法を用いてチアゾールの光化学反応について研究を行い、紫外光照射によりこれまで報告例の無い4種の新規イソシアノ化合物を含む7種の新規化学種の生成反応を明らかにした。また、エチンチオール (ET), チオケテン (TK), シアン化水素 (HCN), アセチレン (C₂H₂) などの分解生成物の同定も行い、密度汎関数法 (DFT) と反応速度論解析の結果と合わせて報告した [1,2]。本研究では、マトリックス単離試料の作製条件や光照射条件を検討することにより、生成するチアゾールの光分解生成物同士がアルゴン格子の中で形成する水素結合錯体の構造と安定性について、赤外分光法と DFT 計算の結果を合わせて検討した。

【方法 (実験・理論)】 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 混合試料を低温基板上に吹き付けて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 (SHPML) からの光を照射し、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スペクトルとの比較から、光化学反応生成物を同定した。

【結果・考察】 低温マトリックス単離したチアゾールの赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。ここでは、紫外光照射後から照射前を引いた差スペクトルを示している。また、Fig. 1 の左側の領域は、C=C 基や C≡N 基に結合した H の伸縮振動を、右側の領域は S-H 伸縮振動を表している。SHPML の光を 4 分照射した際には (Fig. 1a), チアゾールの光化学反応生成物である ET の吸収が 3314 cm^{-1} に観測されたが[1, 2], さらに低波数側の $3267, 3215, 2538\text{ cm}^{-1}$ に以前の研究では観測されなかった新たなピークが観測された。SHPML の光を合計 18 分間照射すると、観測されたピークの強度が増大するとともに、新たに多くの吸収が観測された (Fig. 1b)。チアゾールの光化学反応生成物である *syn-N*-ethynylthioformamide (*syn-6*) (3328 cm^{-1}), HCN (3302 cm^{-1}), C_2H_2 (3239 and 3230 cm^{-1}) 以外の吸収はこれまでに得られた化学種とは異なる新規化学種のピークである。また、これらのピークのほとんどが ET, HCN, C_2H_2 の吸収位置と非常に近いことから、光照射によりマトリックス中で生成した水素結合錯体と予測し、DFT 計算を用いて予測される化学種の構造最適化を行った (Fig. 2)。DFT 計算のスペクトルパターン (Fig. 1c) と、赤外吸収スペクトルの比較から、 3267 と 3297 cm^{-1} を ET の ethynyl 基の H と HCN の N で水素結合した $\text{HS-C}\equiv\text{CH}\cdots\text{N}\equiv\text{CH}$ に、 $3319, 3299, 2538\text{ cm}^{-1}$ を ET の thiol 基の H と HCN の N で水素結合した $\text{HC}\equiv\text{N}\cdots\text{HS-C}\equiv\text{CH}$ に、 3309 と 3228 cm^{-1} を ET の ethynyl 基の π 軌道と HCN の H が相互作用した $\text{N}\equiv\text{CH}\cdots\text{CH}\equiv\text{C-SH}$ に帰属した。観測された吸収位置と計算結果が良い一致を示すことから、マトリックス中の紫外光照射により ET と HCN の水素結合錯体が生成したと結論した。その他の吸収ピークの帰属と合わせて反応機構について検討を行った。

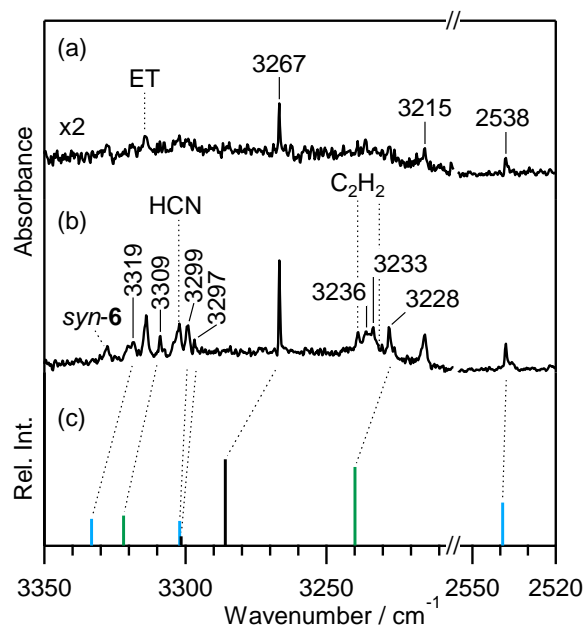


Fig. 1. Difference IR spectra ($3350 \sim 3200$ and $2550 \sim 2520\text{ cm}^{-1}$ regions) of thiazole in solid argon matrices between the spectra measured before and after UV irradiation for 4 min (a) and 18 min (b). (c) Calculated spectral patterns of $\text{HS-C}\equiv\text{CH}\cdots\text{N}\equiv\text{CH}$ (black), $\text{HC}\equiv\text{N}\cdots\text{HS-C}\equiv\text{CH}$ (light blue), and $\text{HS-C}\equiv\text{CH}\cdots\text{HC}\equiv\text{N}$ (green), at the DFT/UB3LYP/ aug-cc-pVTZ level. Scaling factors of 0.96 and 0.97 are applied to regions over 2800 cm^{-1} and between 2800 to 1900 cm^{-1} .

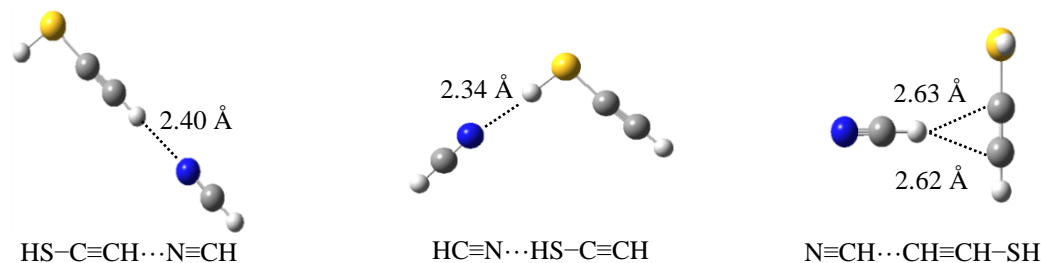


Fig. 2 Optimized structure of the complex of ethynethiol (ET) and hydrogen cyanide (HCN).

【謝辞】

本研究の一部は、「北陸大学特別研究助成金」による助成を受けたものである。

【参考文献】

- [1] 第 11 回分子科学討論会 2016, 2A03.
 [2] J. Miyazaki, H. Takiyama, M. Nakata, *RSC Adv.* **7**, 4960-4974 (2017).