

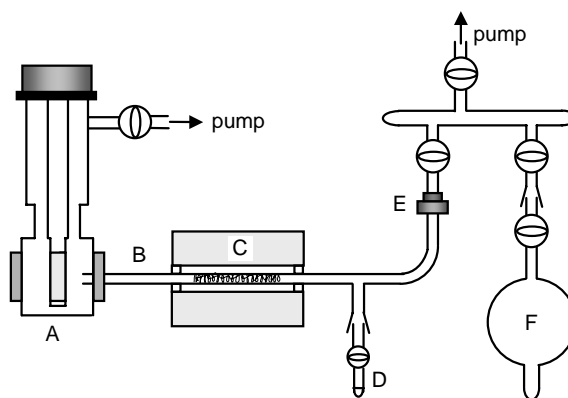
## 1D14 低温マトリックス法によるチオホルムアルデヒド-HX(X=Cl, Br)錯体の振動スペクトルとマトリックス効果

(岩手大工) ○鈴木映一, 山崎正寛, 服部竜一, 清水健司

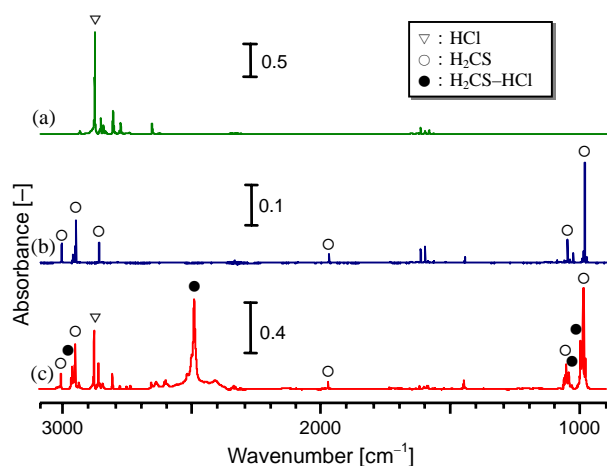
【緒言】不安定分子が生成する分子錯体は高反応性分子の化学反応の初期中間体という観点からも重要である。マトリックス単離法は希ガス原子など化学的に不活性な媒体中に不安定分子種等を安定に捕捉する方法であるが、分子錯体の形成に関わるような比較的弱い相互作用には媒体の影響も相対的に重要になると考えられ、分子錯体構造に及ぼす媒体の影響の検討にも有用である。カルボニル化合物の硫黄類似体であるチオカルボニル類が形成する分子錯体は、硫黄化合物の反応における過渡中間体や、反応機構の基礎的な情報の一つとして興味深い。本研究では、最も単純なチオカルボニル化合物であるチオホルムアルデヒド( $\text{H}_2\text{CS}$ )とハロゲン化水素( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ )の形成する分子錯体を Ar,  $\text{N}_2$  及び Xe マトリックス中に捕捉し、生成した分子種を FTIR スペクトルにより同定してその構造を検討することを目的とする。また、マトリックス媒体が錯体に及ぼす影響についても検討する。

【実験方法】 $\text{H}_2\text{CS}$ - $\text{HCl}$  錯体の生成と捕捉は次の二つの方法で行った。1) **Figure 1** に示した熱分解-マトリックス単離装置を用い、 $\text{H}_2\text{CS}$  の前駆体である 1,3-dithietane ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2$ ) を真空ライン中で昇華させ、マトリックスガス(Ar,  $\text{N}_2$  及び Xe)で希釈した HX(X=Cl, または Br)とともに電気炉で加熱(870 K)した石英ウール中を通過させ、閉サイクル He 冷凍機で冷却した CsI 基板上に co-deposition する。Co-deposition 時の基板温度は Ar,  $\text{N}_2$  では 20 K、Xe の場合は 30 K で、その後 10 K 以下に下げて FTIR スペクトルを測定する。2) マトリックスガス(Ar,  $\text{N}_2$  及び Xe)で希釈した methanesulfonyl chloride ( $\text{CH}_3\text{SOCl}$ ) を 20 K または 30 K に冷却した CsI 上板に deposition する。その後水フィルター及び UV37 フィルターを通して超高圧水銀灯による光照射を行い、光照射前後で FTIR スペクトルを測定する。 $\text{CH}_3\text{SOCl}$  はマトリックスケージ内で  $\text{H}_2\text{CS}$  と  $\text{HCl}$  に分解し、両者が錯体を形成すると期待される。FTIR スペクトルは Nicolet Magna750 を用いて分解能  $1\text{ cm}^{-1}$  で測定した。また、岩手大学総合情報処理センター Origin3800 上で Gaussian98 を使用し、 $\text{H}_2\text{CS}$ -HX 錯体の最適化構造と調和振動数の計算を行った。

【結果と考察】**Figure 2** に 1,3-dithietane の熱分解生成物と  $\text{HCl}$  を Ar マトリックス中に co-deposition した際の FTIR スペクトルを示す。測定したスペクトルにはモノマーの  $\text{H}_2\text{CS}$ ,  $\text{HCl}$  にはなかった新たな吸収がいくつか観測された。また、マトリックス単離した  $\text{CH}_3\text{SOCl}$  の光分解では、前駆体分子の吸収の減少に伴い新たな吸収が観測されたが、それらは co-deposition で観測された新たな吸収と振動数がほぼ一致しており、同一の化学種が生成したことがわかる。また、主な吸収のモノマーからの振動数シフトがそれほど大きくないこと、及び co-deposition と光分解で同一の生成物であることから、共有結合の組替えを伴う化学反応は起きておらず、 $\text{H}_2\text{CS}$  と  $\text{HCl}$  の 1:1 錯体が生成したと考えられる。同様の実験を  $\text{N}_2$  及び Xe マトリックス中で行った結果、やはり錯体と思われる吸収を観測した。Co-deposition 実験の結果を **Figure 3** に示す。い

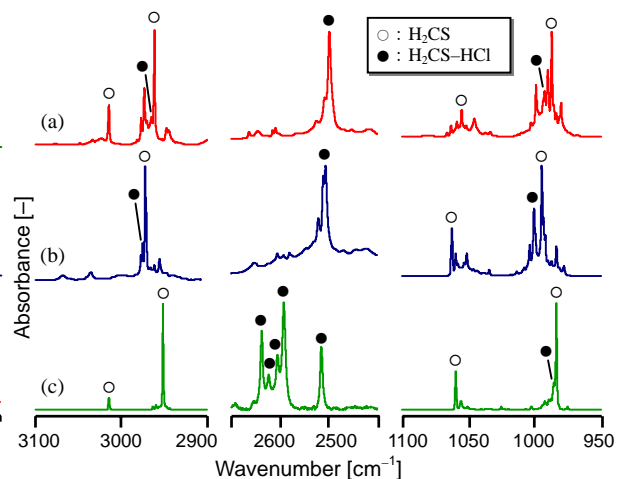


**Figure 1.** Apparatus for pyrolysis and matrix isolation  
A: low temperature cryostat; B: silica tube (silica wool);  
C: electric furnace; D: sample (1, 3-dithietane)  
E: needle valve; F: HX(X=Cl, Br)/matrix gas (Ar,  $\text{N}_2$ , Xe)



**Figure 2.** FTIR spectra of pyrolysis products of 1, 3-dithietane and HCl in solid Ar.

(a): HCl/Ar; (b): pyrolysis (870 K) products/Ar;  
(c): pyrolysis products + HCl/Ar



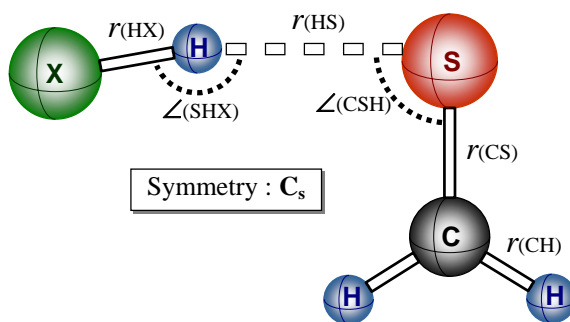
**Figure 3.** FTIR spectra of pyrolysis products of 1, 3-dithietane co-deposited with HCl in different matrices.

(a): in Ar; (b): in N<sub>2</sub>; (c): in Xe

ずれの場合も、錯体の中で H<sub>2</sub>CS に由来する振動はモノマーからの振動数シフトが小さく、HCl 伸縮振動では 350 cm<sup>-1</sup> 以上と大きかった。このことから錯体は HCl の H が H<sub>2</sub>CS に配位した水素結合型であると推測される。分子軌道計算により H<sub>2</sub>CS-HX 錯体の構造最適化を行った結果、全ての原子が同一平面上にあり HX の H が H<sub>2</sub>CS の S に配位した **Figure 4** のような C<sub>s</sub> 対称の局所安定構造を得た。主な構造パラメータを **Table** に示す。また、錯体形成によるモノマーからの振動数シフトを求め実測値と比較したところ、主要な振動のシフトの方向と大きさがほぼ一致したため、各種マトリックス中で生成した H<sub>2</sub>CS-HCl 錯体は計算で得られた水素結合型であると考えられる。

Ar, N<sub>2</sub> 及び Xe マトリックス中で H<sub>2</sub>CS-HCl 錯体の吸収のいくつかはマトリックスサイトの効果により分裂していた。特に、Xe マトリックス中では、H<sub>2</sub>CS に由来する振動の分裂は小さく 10 cm<sup>-1</sup> 以下であるのに対し、錯体形成の影響が大きい HCl 伸縮振動の吸収は 100 cm<sup>-1</sup> 以上にわたり大きく分裂していた。このことから、水素結合のような比較的弱い結合は、希ガスや N<sub>2</sub> のようなそれ程強くない媒体との相互作用によっても、大きく影響を受ける場合があるといえる。また HBr についても同様の実験を行った結果、各種マトリックス中で H<sub>2</sub>CS-HBr 錯体の吸収が観測され、振動数シフトから、HCl の場合と類似の水素結合錯体(**Figure 4**)を形成していると考えられる。

分子軌道計算で求めた H<sub>2</sub>CS-HX(X=Cl, Br)の錯体形成による安定化エネルギーは、HCl の方が HBr よりやや大きかった。Brønsted 酸としては HBr の方が強酸であるが、マトリックス中の錯体では HX はほとんど解離しておらず、双極子モーメントが大きな HCl が H<sub>2</sub>CS との錯体形成に有利であると考えられる。



**Figure 4.** Optimized geometry of H<sub>2</sub>CS-HX complex performed at B3LYP/6-311++G\*\* level.

**Table** Optimized geometrical parameters of H<sub>2</sub>CS-HX(X=Cl, Br) complexes. (B3LYP/6-311++G\*\*)

	H <sub>2</sub> CS-HCl	H <sub>2</sub> CS-HBr
bond length [Å]		
<i>r</i> (CH)	1.089	1.089
<i>r</i> (CS)	1.617	1.616
<i>r</i> (SH)	2.311	2.327
<i>r</i> (HX)	1.314	1.458
bond angle [°]		
∠(CSH)	92.8	91.5
∠(SHX)	167.3	166.6