

3P093

低温 Ar マトリックス法と量子化学計算によるチオケテンー HX(X=Cl,Br)錯体の振動スペクトルと構造

(岩手大工) ○鈴木映一, 六本木萌, 清水健司

【緒言】 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$ はチオケテン構造を持つ最も単純な分子であり、その高い反応性から他の分子との相互作用にも興味を持たれる。また、ケテン($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$)とHX (X=Cl, Br)の錯体はArマトリックス中において、HXのH原子がケテン平面の外部から末端のC原子と相互作用する水素結合型であると報告されているが、酸素と硫黄の違いが錯体構造にどう影響するかについても興味深い。 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$ は反応性の高い不安定分子種であるが、1,2,3-thiadiazole (TDA)の熱分解または光分解で発生が確認されている。今回我々は、この前駆体の熱分解で発生させた $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$ とHX (X=Cl, Br)を低温Arマトリックス中に同時に捕捉しFTIRスペクトルを測定した。錯体に由来すると考えられるいくつかの吸収を観測し、量子化学計算との比較から生成した錯体の構造に関する知見を得たので報告する。

【実験】 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$ の発生及びHXとのco-depositionはFigure 1に示す装置を用いて以下のように行った。前駆体である1,2,3-TDAとHXをそれぞれArで100–400倍に希釈し、ニードルバルブで流量を調節して真空ライン中で混合した後、電気炉中で加熱(873 K)された石英管(石英ウール充填)を通過させて熱分解を行った。分解生成物は、閉サイクルHe冷凍機で10–25 Kに冷却したCsI基板上にdepositionした。その後、Nicolet Magna750を用いて基板温度10 K、分解能 1 cm^{-1} でFTIRスペクトルを測定した。また、錯体の構造最適化及び調和振動数計算は、Gaussian 03を用いて岩手大学情報処理センターのAltix3700上で行った。

【結果と考察】Arマトリックス中に捕捉した1,2,3-TDA/HCl/Ar系の熱分解生成物のFTIRスペクトルを、1,2,3-TDA/Arのみの熱分解生成物及びHCl/Arのスペクトルと共にFigure 2に示す。熱分解の主生成物は $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$ であるが、HClと共にco-depositionした場合には、それぞれ単独のスペクトルには見られない複数の新たな吸収が観測された。新たな吸収はHCl伸縮振動の低波数領域及び $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$ の吸収の近傍に現れたことから、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}-\text{HCl}$ 水素結合錯体に由来すると考えられる。これらの吸収の多くは非常に弱いだが、Figure 2(d)に示すようにdeposition時の基板温度を上げると強度が増大するため、明確に確認できる。HCl伸縮、C=C伸縮及び CH_2 面外変角振動については各々2つの吸収(●及び○で示す)が観測されたが、濃度や基板温度を変えた場合の結果から、いずれも1:1錯体の吸収と考えた。これらの中にはモノマーに対する振動数シフトの方向が異なるものもあることから、サイトによる分裂ではなく2種類の錯体が生成したと考えるべきである。1,2,3-TDA/HBr/Ar系の結果もTableに示したが、HBr伸縮振動の大きな低波数シフトや2種類の新たな吸収などの点でHClの場合と類似しており、同種の錯体が生成していると思われる。

一方、量子化学計算による構造最適化では、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}-\text{HCl}$ 1:1水素結合錯体に対しFigure 3に示したC配位及びS配位の2種類の局所安定構造が得られた。しかし、各構造での構造パラ

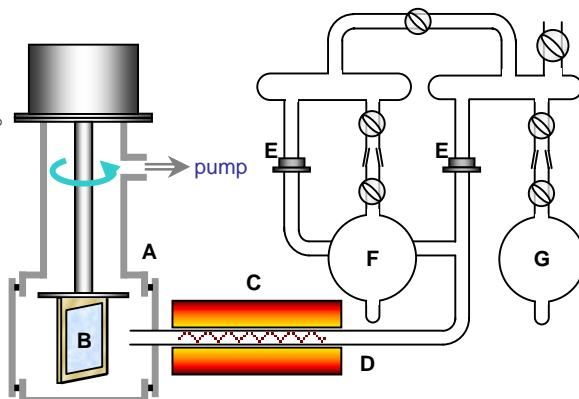


Figure 1. Apparatus for pyrolysis and matrix isolation
A: low temperature cryostat; B: CsI plate; C: electric furnace; D: quartz tube (quartz glass wool); E: needle valve; F: HX/Ar; G: 1,2,3-TDA/Ar

メータ，調和振動数及び錯体形成による安定化エネルギーは基底系の種類や計算方法によりかなり異なった。**Figure 3** に示した B3LYP/aug-cc-pVTZ では S 配位の方がやや安定であるが，同じ基底でも MP2 では C 配位が安定となった。また，2 種類の錯体の調和振動数シフトの大きさも計算法により逆転する場合があったが，濃度変化やアニール時の挙動から同一の錯体による吸収を同定し，**Table** のように帰属した。

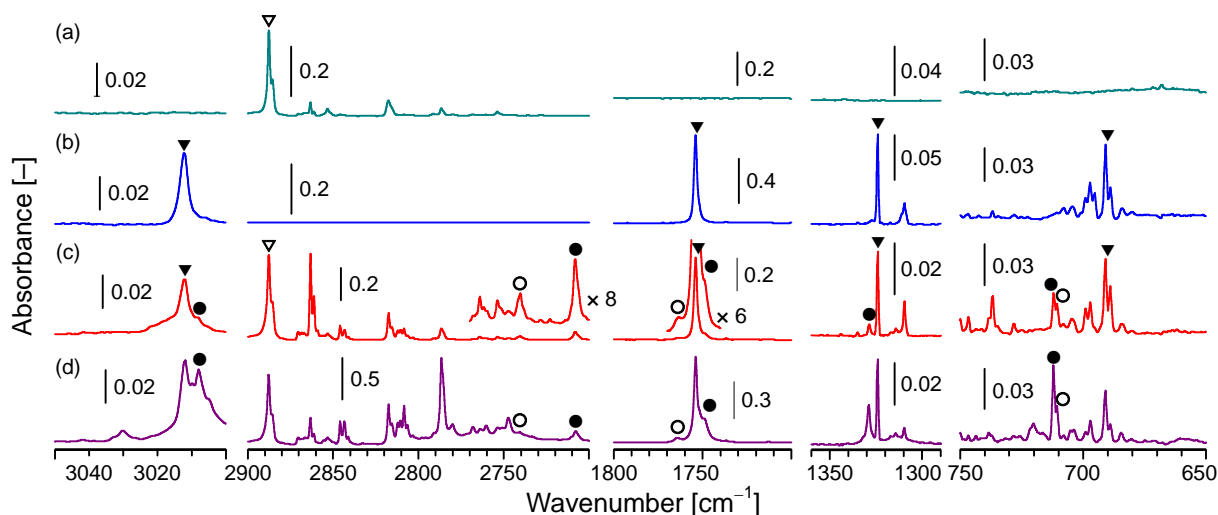


Figure 2. FTIR spectra of pyrolysis products of 1,2,3-TDA and HCl in solid Ar.
 (a): HCl/Ar; (b): pyrolysis (873 K) products/Ar; (c): pyrolysis products/Ar + HCl/Ar deposited at 20 K,
 (d): pyrolysis products/Ar + HCl/Ar deposited at 25 K.

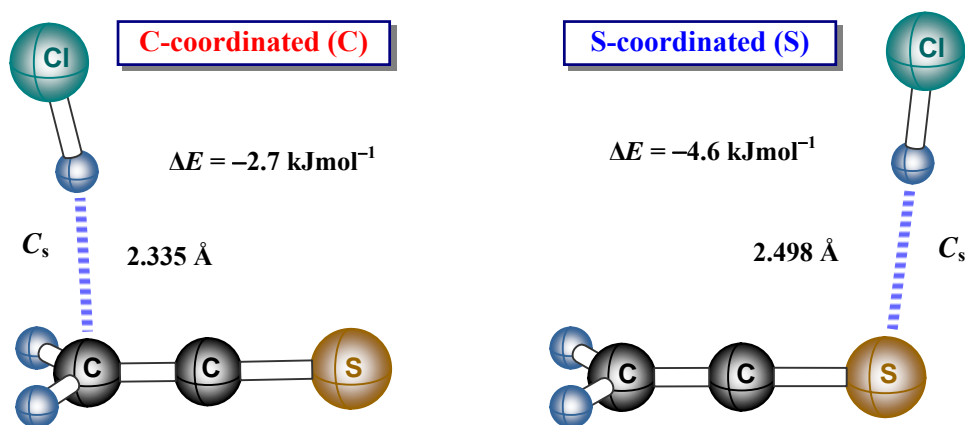


Figure 3. Optimized geometries of $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}-\text{HCl}$ complex at B3LYP/aug-cc-pVTZ level.

$$\Delta E = \{E_0(\text{complex}) + \text{ZPE}(\text{complex})\} - \{E_0(\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}) + \text{ZPE}(\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}) + E_0(\text{HCl}) + \text{ZPE}(\text{HCl})\}$$

Table Calculated and experimental (in Ar) frequencies (cm^{-1}) of $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}-\text{HX}$ complexes.

Mode	Calculated (B3LYP/aug-cc-pVTZ)				Experimental (in Ar)						
	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}-\text{HCl}$ (C) ^{a)}		$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}-\text{HCl}$ (S) ^{a)}		Monomer	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}-\text{HCl}$		$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}-\text{HBr}$		Monomer	Assignment ^{a)}
	ν_{complex}	$\Delta\nu$ ^{b)}	ν_{complex}	$\Delta\nu$ ^{b)}	ν_{monomer}	ν_{complex}	$\Delta\nu$ ^{b)}	ν_{complex}	$\Delta\nu$ ^{b)}	ν_{monomer}	
ν_1	3135.6	-5.8	3139.7	-1.7	3141.4	3008.3	-3.9	3007.6	-4.6	3012.2	CH_2 sym str
ν_2	2759.5	-182.2	2747.3	-194.4	2941.7	2740.4	-130.4	--	--	2870.8	H-Cl str (S)
						2708.3	-162.5	--	--	--	H-Cl str (C)
						--	--	2433.3	-124.1	2557.4	H-Br str (S)
ν_3	1801.1	-13.5	1820.4	+5.8	1814.7	1763.2	+9.2	1760.6	+6.6	1754.0	C=C str (S)
						1749.0	-5.0	1746.7	-7.3	--	C=C str (C)
ν_4	1381.2	+2.4	1375.9	-2.9	1378.8	1328.7	+4.7	1328.4	+4.4	1324.0	CH_2 sciss
ν_5	731.4	+8.7	747.1	+24.5	722.7	712.0	+21.1	711.2	+20.3	690.9	CH_2 wag (C)
						710.7	+19.8	709.7	+18.8	--	CH_2 wag (S)

^{a)} (C) : C-coordinated, (S) : S-coordinated.

^{b)} $\Delta\nu = \nu_{\text{complex}} - \nu_{\text{monomer}}$.