

2017 (平成29) 年度 北陸大学特別研究助成金【 奨励・若手女性 】 成果報告書

北 陸 大 学
学 長 殿

平成 30 年 5 月 1 日

代表者	所属	薬学部	職位	講師	氏名	宮 崎 淳	印
-----	----	-----	----	----	----	-------	---

研究課題名	新規イソシアノ化合物の合成：チアゾール誘導体を出発物質とした光化学反応						
交付額	1,000,000	円					

研究成果の概要

低温マトリックス単離したチアゾールとその誘導体を出発物質とし、紫外・可視領域の光照射による光化学反応生成物として生成する新奇イソシアノ化合物の構造と反応機構の解明を目的として研究を行った。チアゾール無置換体を用いた研究では、光照射条件を変化させることにより光分解生成物であるエテンチオールとシアン化水素の新規水素結合錯体の生成を明らかにし、2-メチルチアゾールを用いた研究では、照射波長領域の違いにより化学種生成機構に違いがあることを見出した。

研究目的 研究開始時の背景・着想に至った経緯などを含めて目的を記入して下さい。

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内に、窒素と硫黄を一つずつ含む複素環化合物である。またチアゾール骨格は、ビタミンB1 (チアミン) やホタルの発光物質であるルシフェリンに代表される生体関連物質によく見られる構造でもある。チアゾールの光化学反応に関しては、溶液中において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反応が知られているが、チアゾールの光化学反応は進行しないと言われており、報告例もほとんど無い。しかし申請者は、このチアゾール骨格における異性体間の光化学反応性の違いに疑問を抱き、その電子状態を明らかにするため、「低温マトリックス単離法」を利用して、アルゴン固体中に単離したチアゾールの光化学反応について詳細な検討を行った。Ar マトリックス中に単離したチアゾールに紫外光を照射すると、これまで報告例の無い5 種の新奇イソシアノ化合物生成反応と、シアン化水素やチオケテンなどが生成する新規光分解反応などが明らかとなり、チアゾールに関するほぼすべての光化学反応機構を報告した。

本研究では、低温マトリックス単離したチアゾール誘導体を出発物質として光化学反応を検討し、誘導体間の反応性の違いや生成する化学種の特性を明らかにする事を目的とする。本研究で期待される反応生成物の多くはこれまでに報告例の無い新奇化学種であることから、本研究の推進により置換基や光照射条件の違いによる多種多彩な新奇化学種の新規合成手法を提案できるという特色も有する。

研究の方法

本研究の課題は、(1) チアゾール誘導体の光化学反応機構の解明、(2) チアゾール誘導体の光化学反応制御による新奇化学種合成である。この課題を解決する過程で置換基を持たないチアゾールに由来する新奇化学種の生成が示唆された為、新奇化学種の同定も視野に入れた以下の方法で、研究を推進した。

(1) チアゾール光化学生成物による新規水素結合錯体の構造と反応機構の解明

これまでの低温マトリックス単離法の実験条件を変化させると、我々がこれまで報告してきたチアゾール由来の光化学反応生成物を構成要素とする新規水素結合錯体の生成が示唆された。水素結合錯体の構造と反応機構を解明するために、Gaussian03 に含まれる密度汎関数法を用いて振動数解析を行い、反応機構について検討した。

(2) チアゾール誘導体の光化学反応による新奇化学種生成

チアゾールの2 位の水素の代わりにメチル基を有する2-メチルチアゾールを低温マトリックス単離し、紫外光照射による光化学反応について検討を行った。本研究では、置換基の違いによる波長依存性について検討した。

(1) チアゾール光化学生成物による新規水素結合錯体の構造と反応機構の解明

固体アルゴン中にマトリックス単離したチアゾールの紫外光照射による光化学反応では、5員環骨格内のS-CH-N部位におけるS-C結合が切断されて生成する3種のイソシアノ化合物と、S-CH=CH部位のS-C結合が切断されて生成する1種のエチニル化合物が生成する。これ以外にも、5員環骨格内の2か所の単結合が切断されてエチンチオール、チオケテン、アセチレンやシアン化水素などの光分解生成物も生成する¹⁾。生成した化学種に帰属されるピークの線幅は、とても狭く吸収強度も比較的大きいことから、チアゾールの光化学反応生成物も、固体アルゴンマトリックス中で良く単離されていると考えられる。

上記の実験方法に対して、光照射強度を大きくして実験を行うと、 3300 cm^{-1} 付近に新たに複数のバンドが観測された。 3300 cm^{-1} は、シアン化水素($\text{HC}\equiv\text{N}$)のC-H伸縮振動や、エチンチオール(ET: $\text{HS-C}\equiv\text{CH}$)のC-H伸縮振動が観測される領域と非常に近いことから、チアゾールの光分解反応生成物である $\text{HC}\equiv\text{N}$ とETからなる複合錯体の生成が示唆された。密度汎関数法を用いて予測される化学種の構造最適化を行い、振動数解析から予測されたスペクトルパターンと実験で観測された赤外吸収スペクトルの比較を行うことで帰属を行った。帰属された化学種は3種類あり、ETのethynyl基のHと $\text{HC}\equiv\text{N}$ のNで水素結合した $\text{HS-C}\equiv\text{CH}\cdots\text{N}\equiv\text{CH}$ 、ETのthiol基のHと $\text{HC}\equiv\text{N}$ のNで水素結合した $\text{HC}\equiv\text{N}\cdots\text{HS-C}\equiv\text{CH}$ 、ETのethynyl基の π 軌道と $\text{HC}\equiv\text{N}$ のHが相互作用した $\text{N}\equiv\text{CH}\cdots\text{HC}\equiv\text{C-SH}$ と帰属した。観測された吸収位置と計算結果がより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 $\text{HC}\equiv\text{N}$ の水素結合錯体が生成したという結論に至った。本研究の成果を、第11回分子科学討論会2017仙台で発表し、英語論文を投稿した。

(2) チアゾール誘導体の光化学反応による新奇化学種生成

固体アルゴンマトリックス中に2-メチルチアゾールを単離して、紫外—可視領域の光照射を行い、赤外吸収スペクトルの変化の有無を検討した。室温で2-メチルチアゾールを溶媒に溶かして、紫外可視吸収スペクトルを測定すると、 240 nm と 210 nm 付近に吸収極大を有するピークが観測されたことから、色ガラスフィルターを用いて照射波長を制限した実験を行った。 275 nm 以上の光を照射しても、ピークの変化はほとんど観測されなかったが、 250 nm 以上の光を照射した場合には、光化学反応生成物のピークが観測され、全波長照射した場合でも新たなピークが観測されたことから、照射波長領域により、異なる反応経路の存在が示唆された。現在、予測される新奇化学種の構造とスペクトルパターンについて、密度汎関数法を用いた検討を進めている。

1) Jun Miyazaki*, Hiroshi Takiyama, Munetaka Nakata*, *RSC Adv*, 7, 4980-4974 (2017)

主な発表論文等 論文・学会・HP等の発表があれば、項目ごとに記入して下さい

論文発表:

"Hydrogen-bonded Complexes of Ethynethiol and Hydrogen Cyanide Trapped in Low-Temperature Argon Matrices: FT-IR and Theoretical Study." *submitted*

学会発表:

"Newly Identified Isocyno Compounds in Photochemical Reactions of Thiazole: Matrix-Isolation FT-IR Study"

9th International Conference on ADVANCED VIBRATIONAL SPECTROSCOPY (ICAVS9) held in Victoria, BC, Canada

"Roles of biradical intermediates in the photochemical reaction of thiazole: Matrix-isolation and theoretical study"

34th International Symposium on Free Radicals (SFR2017) held in Hayama, Kanagawa, Japan

「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」 第11回分子科学討論会2017仙台