

令和 3 年 4 月 20 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05026

研究課題名(和文) オゾン-分子錯体の可視光誘起反応機構の解明

研究課題名(英文) Study on visible-light induced reaction of ozone-molecule complex

研究代表者

赤井 伸行 (AKAI, Nobuyuki)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50452008

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：オゾン単体の紫外光反応は詳細に研究されているが、可視光反応はあまり着目されていない。しかし、ある種の分子と分子錯体を形成することで可視光吸収が増強されることから、その増強機構や可視光による光反応性に興味を持たれている。本研究ではオゾン-アミンやオゾン-硫黄化合物の光反応を研究することで、オゾンからアミンなどへ酸素原子が移動する温和な反応が起きることを見出し、複数の新規オキシド分子を作成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気反応モデルで要求されるオゾン-アミン分子錯体の振動スペクトルを測定できたことに加えて、赤色光という低エネルギーの光照射でもオゾンから酸素原子がアミンへ移動しN-オキシドができることを見出した。また、この反応が酸素とアミンの三重項ポテンシャル上で進行することを見出した。本研究から選択的なオキシド化合物の生成法を確立できる可能性がある。現在、化合物中の窒素や硫黄原子に温和な反応で選択的に酸素を付加させることができている。この研究を発展させることで有用なオキシド化合物の選択的合成が可能になる。

研究成果の概要(英文)：Lots of reports about UV induced reaction of ozone were published, while its visible-light induced reaction was not understood. However, light absorption in the visible light region was enhanced by making molecular complexes with several compounds. In the present study, visible-light induced photoreaction ozone-amines were investigated by matrix-isolation spectroscopy and quantum chemical calculation. The reaction yields some new N-oxide compounds by oxygen-atom transfer from ozone to amines.

研究分野：物理化学

キーワード：オゾン-分子錯体 赤色光反応 マトリックス単離赤外分光法 光反応機構 オキシド化合物

### 1. 研究開始当初の背景

オゾン分子へ紫外線を照射することで生成する酸素原子 O(<sup>1</sup>D 状態)は大気中で OH ラジカルを生成する源となるため、オゾンの紫外光反応は広く研究が行われてきた。その一方で、オゾン分子への可視光照射では酸素原子 O(<sup>3</sup>P 状態)が生成することは分かっていたが、可視光吸収断面積が極めて小さいことから可視光反応の研究例は少なかった。しかし、オゾンがある種の分子と分子錯体を形成することで可視光領域の光吸収強度が増強されることが報告されており、分子科学の観点からオゾン-分子錯体における可視光吸収増強機構と反応機構に興味を持った。

### 2. 研究の目的

これまでの研究でジメチルスルフィドと分子錯体を形成したオゾンは可視光吸収強度が増強され、錯体への赤色光照射で穏やかな反応が進行しオゾンからジメチルスルフィドへ酸素原子が移動したジメチルスルホキシドが生成することが明らかとなっていた。しかし、オゾンがどのような分子と錯体を形成すれば可視光吸収強度が増強されるのか分かっていなかった。そこで、オゾンと錯体を形成する分子の候補としてジメチルスルフィドと同じ硫黄原子を含んだ分子を用いてオゾンと硫黄原子の相互作用を明らかにすることを目的とした。その後、硫黄原子と同じ非共有電子対を有する窒素原子を含んだ分子で実験を行い、オゾン-分子錯体の光吸収増強が生じるか否か、および可視光照射による光反応が生じるか否かを実験的に確認することで、オゾン-分子錯体の可視光吸収強度増強機構の知見を得ることを目的とした。また、光反応生成物や反応中間体を同定することで反応機構の解明を試みた。

### 3. 研究の方法

オゾンは反応性が高く、室温中では安定な錯体を形成できないため、極低温貴ガス固体中(極低温マトリックス単離法)にオゾン-分子錯体を作成した。錯体を作る分子として、ジメチルスルフィド、テトラヒドロチオフェンなどの硫黄化合物およびジメチルアミン、トリメチルアミン、ピロリジンなどアミン化合物を用いた。極低温固体中にトラップされたオゾン-分子錯体の可視吸収スペクトルを測定することで、可視光領域の吸収強度と吸収波長を解析した。また、可視吸収スペクトルと同時に赤外吸収スペクトルを測定し、オゾン-分子錯体の構造情報の手がかりを得た。通常分子構造あるいは分子錯体構造の決定には実測の赤外スペクトルと理論スペクトルを用いて行われるが、オゾン分子およびオゾン-分子錯体は正確な理論計算が困難であることが知られており、本研究ではオゾン-分子錯体の構造決定は行わなかった。

極低温固体にトラップしたオゾン-分子錯体へ様々な波長の可視光を照射することで、光反応を誘起した。光反応生成物および反応中間体の赤外吸収スペクトルを測定し、密度汎関数理論による理論スペクトルを基に実測スペクトルを解析し、反応生成物および反応中間体の同定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) オゾン-アミン錯体の光反応

ジメチルアミンやトリメチルアミンなどのアミン類は大気微量成分であり、オゾンによる酸化反応や酸素原子の付加反応が研究されている。本研究ではオゾン-ジメチルアミン錯体とオゾン-トリメチル錯体に関して顕著な研究成果が得られた。

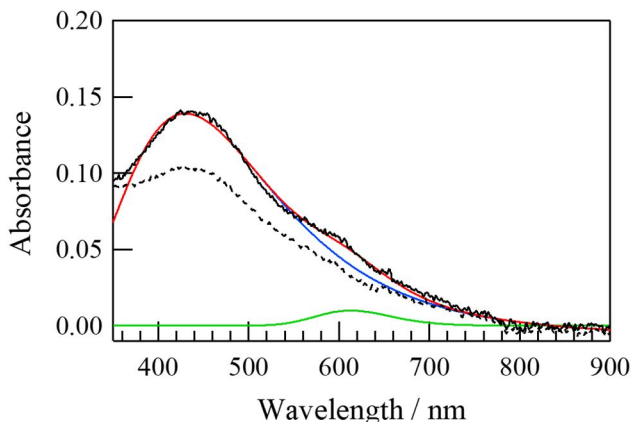


図 1. オゾン-ジメチルアミン錯体の可視吸収スペクトル

図 1 にマトリックス単離したオゾン-ジメチルアミンの可視吸収スペクトルを示した。黒線で示した実測スペクトルをガウス型関数で波形分離した結果が緑および青線、その和が赤線で示したスペクトルである。オゾンとジメチルアミン単分子では可視領域に観測可能な吸収帯は現れないが、オゾンとジメチルアミンを混合した試料で作成したオゾン-ジメチルアミン錯体では 450 nm と 620 nm 付近に 2 つの吸収極大が観測された。すなわち、オゾン-アミン錯体でも可視光吸収強度が増強されることが明らかになった。

オゾン-ジメチルアミン錯体の吸収帯長波長側裾にあたる 680

nm 光を照射したところ、図 1 の破線に示すように吸収強度の減少が確認された。そこで、赤外吸収スペクトルを測定し、光反応生成物の解析を行った。生成が予想される分子種のシミュレ

シヨンスペクトルを作成し、実測スペクトルと比較検討した結果、反応中間体としてジメチルアミン-*N*-オキド、最終生成物としてジメチルヒドロキシアミンが生成することが明らかになった。ジメチルアミンと酸素原子 O(<sup>3</sup>P 状態)との衝突反応ではジメチルアミン-*N*-オキドは生成せず、CH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub> ラジカルと OH ラジカルが生成することから、オゾン-ジメチルアミン錯体の光反応は単純な酸素原子移動反応では説明できない可能性が示唆された。

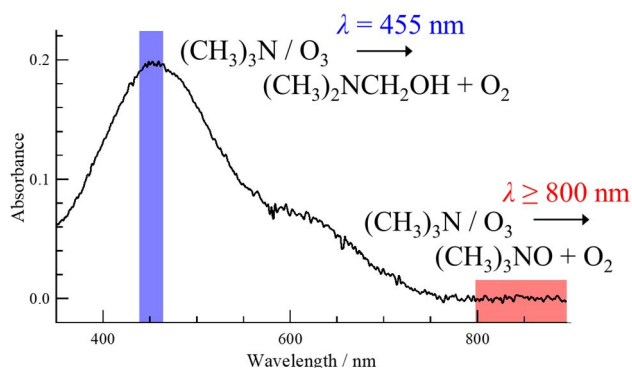


図 2. オゾン-トリメチルアミン錯体の可視吸収スペクトルと光反応機構

オゾン-トリメチルアミン錯体はオゾン-ジメチルアミン錯体よりも長波長側に 2 つの吸収極大を観測した。また、可視光照射反応ではトリメチルアミン-*N*-オキドの生成が確認されるとともに、ジメチルアミノメタノールの生成も確認された。この反応機構は同時期に他研究グループで行われた高精度理論計算を用いたトリメチルアミンと酸素原子 O(<sup>3</sup>P 状態)の衝突反応ポテンシャルで説明することに成功した。励起光によって生成した酸素原子 O(<sup>3</sup>P 状態)とトリメチルアミンは電子三重項状態のポテンシャルで結合を形成する。生成したトリメチルアミン-*N*-オキドは三重項状態でのポ

テンシャルが浅いため、気相衝突反応では安定化せずに解離反応が進行する。しかし、極低温固体中の光反応では解離反応よりも電子一重項状態への緩和が速く起こり、ジメチルアミン-*N*-オキドの検出ができた。より高エネルギーとなる短照射波長を行うと、余剰エネルギーによって低温固体中でもジメチルアミン-*N*-オキドの三重項状態ポテンシャルを乗り越え解離反応が進行し、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub> ラジカルと OH ラジカルが生成する。この 2 種のラジカルは単一のマトリックステージ内に取り残されるためにラジカル同士の結合が起こり、ジメチルアミノメタノールが生成したと考えられる。オゾン-トリメチルアミン錯体の反応機構を図 2 に示した。

これらの研究成果は以下の学術雑誌で発表した。

(i) K. Kamata, N. Akai\*, M. Nakata, "Red-light induced photoreaction of ozone-dimethylamine complex; matrix-isolation infrared spectra of dimethylamine-*N*-oxide and *N,N*-dimethylhydroxylamine" Chem. Phys. Lett. 707, 49-53 (2018).

(ii) K. Kamata, R. Yoshioka, N. Akai\*, M. Nakata, "Visible-light-Induced Reaction of an Ozone-Trimethylamine Complex Studied by Matrix-Isolation IR and Visible Absorption Spectroscopies" J. Phys. Chem. A, 124, 9973-9979 (2020).

## (2) オゾン-環状化合物の光反応

五員環状飽和化合物であるピロリジン、テトラヒドロチオフェン、チアゾリジン (図 3) とオゾンから成る分子錯体の光反応機構の研究でも、錯体形成による可視光吸収帯の吸収強度増強並びに可視光誘起反応が観測された。ピロリジンは窒素原子を有し、テトラヒドロチオフェンは

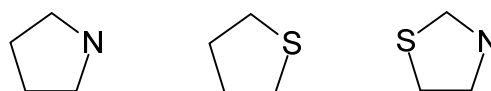


図 3 ピロリジン、テトラヒドロチオフェン、チアゾリジンの構造 (左から順に対応)

硫黄原子を有し、チアゾリジンは窒素原子と硫黄原子を有している。オゾン-ピロリジン錯体からは酸素原子が窒素原子に付加したピロリジン-*N*-オキドが生成し、オゾン-テトラヒドロチオフェンからは酸素原子が硫黄原子に付加したテトラヒドロチオフェンオキドの生成が観測

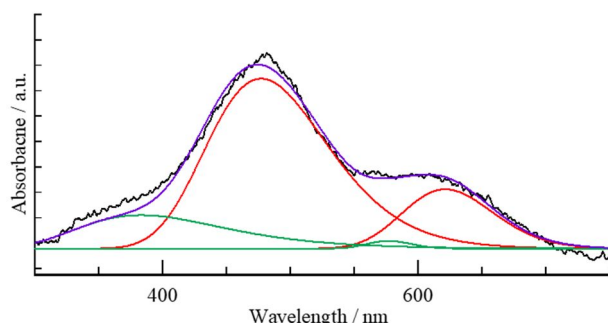


図 4 オゾン-チアゾリジン錯体の可視吸収スペクトル

された。オゾン-チアゾリジン錯体は他の分子錯体とは異なり、可視光領域に 4 つの吸収極大が観測され、赤外吸収スペクトルと合わせて解析することで、2 種の錯体構造を形成していることが分かった。図 4 にマトリックス単離したオゾン-チアゾリジン錯体の可視吸収スペクトルを示す。実測スペクトル (黒線) は赤線成分と緑線成分の和 (青線) で再現できる。ここに赤色光照射を行うと赤線成分のみ減少することから、2 種類の錯体が存在することが実験的に判別できた。また、赤外吸収スペクトルでも光反

から、2 種類の錯体が存在することが実験的に判別できた。

応で 2 種の錯体成分の分離に成功した。ここで観測された分子錯体の構造はオゾンがチアゾリジンの硫黄原子と相互作用した構造（赤線成分）と窒素原子と相互作用した構造（緑線成分）と考察した。錯体構造は 2 種類あるにもかかわらず、光反応生成物は酸素原子がチアゾリジンの硫黄原子に付加したチアゾリジン-1-オキシドのみが観測され、チアゾリジン-N-オキシドの生成は確認できなかった。この反応機構も酸素原子  $O(^3P$  状態)のチアゾリジンへの電子三重項ポテンシャル上での付加反応で説明することに成功した。

この研究成果は以下の学術誌に発表した。

(iii) A. Kon, N. Inano, N. Terada, K. Kamata, N. Akai\*, M. Nakata, “Photoreactions of ozone-tetrahydrothiophene, ozone-pyrrolidine, and ozone-thiazolidine complexes studied using matrix-isolation IR and visible absorption spectroscopies” *J. Phys. Chem. A*, 125, 2114-2120 (2021).

以上の研究からオゾン-分子錯体において可視光領域の吸収強度が増強する条件はオゾンと非共有電子対の相互作用が必要である可能性が示唆された。非共有電子対と同様に電子リッチな三重結合や共役系であるピロールでは可視光強度の増強は確認できなかった。

本研究開始前には光反応機構の経路として分子錯体の CT 励起状態での酸素原子移動と光誘起によって解離した酸素原子  $O(^3P)$ の付加反応の可能性があったが、後者の反応機構で説明することができた。また、生成物オキシドは電子励起三重項状態に数  $\text{kJmol}^{-1}$  程度の安定点を持つことが必要であることがわかった。言い換えれば、電子励起三重項状態に安定点のあるオキシド化合物はオゾン-分子錯体の可視光反応で選択的に合成できる可能性があるといえる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masazumi Hayashi, Hiroto Koga, Takehiro Kumakura, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata	4. 巻 1196
2. 論文標題 Photoinduced Wolff rearrangement and tautomerization of 3-chloro-2-hydroxypyridine isolated in an Ar matrix	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 619-626
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2019.07.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takehiro Kumakura, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata	4. 巻 714
2. 論文標題 Photoinduced reversible isomerization of 9H-fluorene into 1H-fluorene by means of hydrogen-atom migration and the lowest electronically excited triplet state studied by matrix-isolation FTIR spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 160-165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2017.11.036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Kamata, N. Akai, M. Nakata	4. 巻 707
2. 論文標題 Red-light induced photoreaction of ozone-dimethylamine complex; matrix-isolation infrared spectra of dimethylamine-N-oxide and N,N-dimethylhydroxylamine	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 49-53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2018.07.041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Kumakura, N. Akai, M. Nakata	4. 巻 714
2. 論文標題 Photoinduced reversible isomerization of 9H-fluorene into 1H-fluorene by means of hydrogen-atom migration and the lowest electronically excited triplet state studied by matrix-isolation FTIR spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 160-165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2018.11.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kentaro Kamata, Rengo Yoshioka, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata	4. 巻 124
2. 論文標題 Visible-light-Induced Reaction of an Ozone - Trimethylamine Complex Studied by Matrix-Isolation IR and Visible Absorption Spectroscopies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 9973-9979
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c08965	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Asami Kon, Natsuki Inano, Nariko Terada, Kentaro Kamata, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata	4. 巻 125
2. 論文標題 Photoreactions of Ozone - Tetrahydrothiophene, Ozone - Pyrrolidine, and Ozone - Thiazolidine Complexes Studied Using Matrix-Isolation IR and Visible Absorption Spectroscopies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2114 - 2120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.1c00280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 鎌田 賢太郎, 赤井 伸行
2. 発表標題 オゾン-アミン分子錯体の可視光反応
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 稲野 なつき, 鎌田 賢太郎, 赤井 伸行
2. 発表標題 極低温マトリックス単離赤外分光法を用いたピロリジンの熱異性化の研究
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中原 花菜, 林 昌純, 赤井 伸行
2. 発表標題 マトリックス単離した2-ハロゲン化チオフェノールの光反応機構
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 紺 麻美, 鎌田 賢太郎, 赤井 伸行
2. 発表標題 可視光で誘起されるオゾン - チアゾリジン錯体の光反応機構
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鎌田賢太郎, 赤井 伸行, 中田 宗隆
2. 発表標題 可視光で誘起されるオゾン-ジメチルアミン錯体の反応機構
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 熊倉 健太, 赤井 伸行, 中田 宗隆
2. 発表標題 9H-フルオレンの分子内水素移動と最低励起三重項状態
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉岡蓮吾, 赤井伸行
2. 発表標題 オゾン モノメチルアミンの光反応機構
3. 学会等名 2020年度分子分光学会年次講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Y. Ozaki et al.	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Wiley-VCH	5. 総ページ数 301
3. 書名 Molecular Spectroscopy Vol1	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関