

## オゾン-テトラヒドロチオフェン錯体の光反応機構

農工大院BASE

○寺田奈莉子, 赤井伸行, 中田宗隆

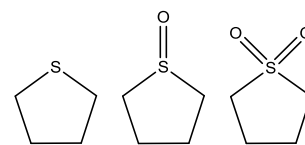
### Photoreaction mechanism of ozone-tetrahydrothiophene complex

○Nariko Terada, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata

Graduate School of Base, Tokyo University of Agri. and Tech., Japan

**【Abstract】** Photoreaction of ozone-organic molecule complex has some interesting aspects including enhanced light absorption and moderate oxidation, although it is barely reported until now. In the present study, highly reactive ozone-tetrahydrothiophene (THT) complex is isolated in a cryogenic neon matrix, and investigated by IR and UV-vis spectroscopy. IR study shows that the complex reacts upon red-light (700~760 nm) irradiation, where THT is oxidized to tetrahydrothiophene-1-oxide (THTO) but not tetrahydrothiophene-1,1-dioxide (THTO2), while the both monomers are unchanged upon any visible-light irradiation. Enhanced absorption bands due to the complex are observed in two visible regions of 400~550 and 550~760 nm, implying that the lowest energy excitation for the complex induces the moderate oxidation reaction.

**【序】** オゾンは人間や植物にとって有害であること、多くの反応機構に関与する OH ラジカルを生成することから、大気中での挙動や反応性が重要視されている。特に紫外光による光反応が着目されてきたが、近年、可視光による反応についての研究も報告されている。例えば、オゾンとジメチルスルフィド(DMS)の分子錯体では、穏やかな可視光誘起酸化反応が起こることが報告されている[1]。しかし、オゾン錯体は正確な量子化学計算が難しいなどの理由から、その光反応機構は未だ明らかになっていない。そこで本研究では、DMS 同様に硫黄を含む環状化合物であるテトラヒドロチオフェン(THT)に着目した(Fig. 1)。THT は酸化剤を用いて酸化すると、Fig. 1 の THTO や THTO2 が生成するが[2] [3]、オゾンによる酸化反応や光反応機構については未だ報告されていない。そこでオゾンと THT の分子錯体形成における光誘起酸化反応生成物を検出することで、反応機構の解明を試みた。



THT THTO THTO2  
Fig. 1. THT and its oxides

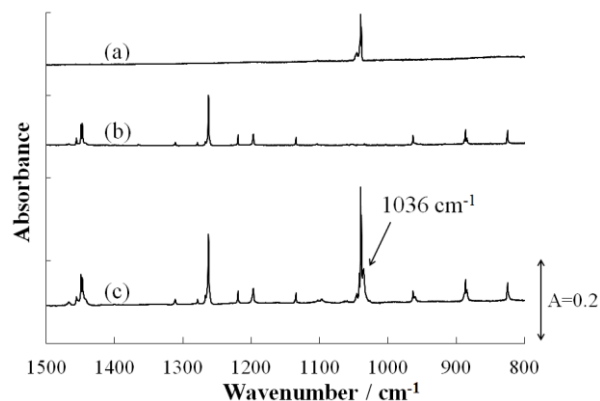
**【方法 (実験・理論)】** 実験にはマトリックス単離分光法を用いた。オゾンは酸化力が高いために試料と混合させるとすぐに酸化反応が進行してしまうが、マトリックス単離法を用いることでオゾンと THT の分子錯体を安定に保持できることを期待した。具体的には個別にネオンで任意の濃度に希釈したオゾンと THT をヘリウム冷凍機で 6 K 程度まで冷却した基板上で混合し、ネオン固体中に分子錯体を分散させた。作成した錯体の赤外吸収スペクトルと紫外可視吸収スペクトルを測定し、光学フィルターでエネルギー選別した可視光を照射した。赤外吸収スペクトルの測定にはヨウ化セシウム基板、紫外可視吸収スペクトルの測定にはフッ化カルシウム基板を用いた。光照射には超高圧水銀灯(USHO, BA-H500)とキセノン光源(ASAHI SPECTRA, MAX-302)を用いた。赤外吸収スペクトルはフーリエ変換型赤外分光光度計(JEOL, JIR-SPX200)で分解能  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 100 回で測定し、紫外可視吸収スペクトルは小型紫外可視分光光度計(StellarNet 社, Blue Wave)で、分解能  $0.5 \text{ nm}$  で測定した。

**【結果・考察】** 得られた赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示した. オゾン単体(a)と THT 単体(b)及びオゾン/THT 混合物(c)の各スペクトルを比較すると, (c)の  $1036\text{ cm}^{-1}$  に(a)と(b)には存在しない新たなバンドが出現した. これを THT とオゾンの分子錯体であると帰属した. 続けて光照射を長波長側から順に行って反応を誘起したところ,  $700\text{ nm}$  より長波長の光でも反応が進行した. Fig. 3 に可視光( $\lambda \geq 700\text{ nm}$ )を 270 分間照射後から照射前を差し引いた差スペクトルと, THTO の実測スペクトルを示した. (a)では  $1036\text{ cm}^{-1}$  の錯体と帰属したバンドが大きく減少している. 加えて  $1261\text{ cm}^{-1}$  のバンドも減少が見られた. このバンドは THT 単体のバンドに重なっていた錯体のバンドであると考えられる. THT 単体とオゾン単体に様々な可視光照射を行っても反応は観測できなかったことから, 錯体のみが光照射によって反応していることが分かった. また, 上向きに現れたバンドが THTO の実測スペクトルと完全に一致したことから, 反応生成物を THTO と同定した. 酸化反応は THTO で停止し, 照射波長を変えても THTO2 の生成は確認できなかった.

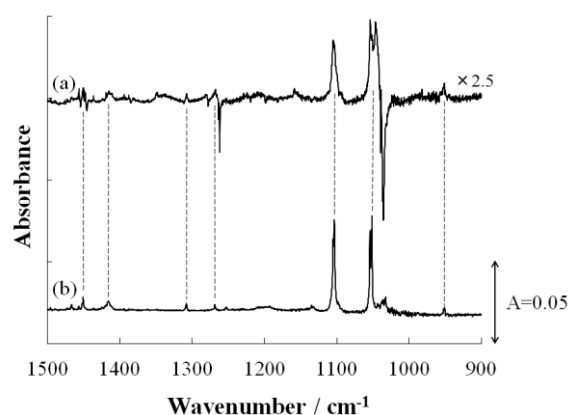
同様にして得られた紫外可視吸収スペクトルを Fig. 4 に示す. (a)と(b)からオゾンと THT は単体では可視光領域に吸収をほとんど持たないことが分かった. 一方, (c)では  $493\text{ nm}$  と  $611\text{ nm}$  に極大吸収波長を持つ, オゾン-THT 錯体の由来の吸収バンドが現れた. この吸収バンドは  $700 \sim 760\text{ nm}$  の光を照射すると, 時間とともに強度が減少した. したがって, オゾン-THT 錯体から THTO が生成する反応は, 長波長側の裾である  $700 \sim 760\text{ nm}$  領域の光吸収で進行することが明らかになった. また, TD-DFT 計算を用いてこの電子遷移についての検討を試みた. この点については当日議論する.

### 【参考文献】

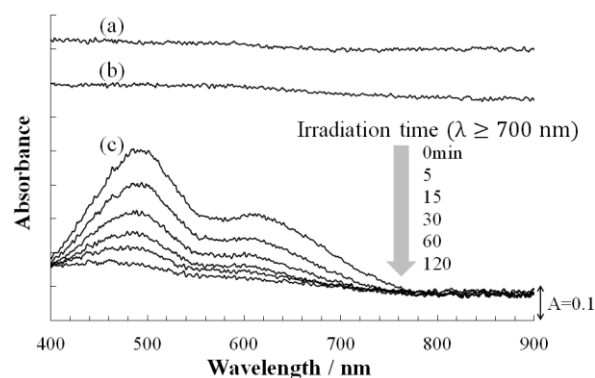
- [1] D. Wakamatsu et al. *Chem. Lett.* **41**, 252-253 (2012).
- [2] M. L. Conley et al. *Industrial & Engineering Chem. Res.* **55**, 5865-5873 (2016).
- [3] H. Hedayat et. al. *J. Cluster Sci.* **27**, 373-386 (2016).



**Fig. 2.** Neon-matrix IR spectra of (a) ozone, (b) THT, (c) a mixture of ozone and THT.



**Fig. 3.** (a) A difference spectrum between spectra measured before and after UV-visible light irradiation to mixture of THT/Ne and ozone/Ne (b) An observed spectrum of THTO in neon matrix.



**Fig. 4.** UV-visible absorption spectra of (a) ozone and (b) THT in neon matrix. (c) Dependence of UV-visible absorption spectrum of ozone-THT complex on red-light irradiation time.