

## 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

(農工大院・BASE)

○鎌田賢太郎, 赤井伸行, 中田宗隆

## Visible-light induced reaction mechanism of ozone-dimethylamine complex

○Kentaro Kamata, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata

BASE, Tokyo University of Agri. and Tech.

**【Abstract】** Photoreaction of molecular complex composed of ozone and dimethylamine is investigated by matrix-isolation IR and UV-visible spectroscopies. The UV-visible spectrum of the molecular complex isolated in an Ar matrix shows two broad bands in the region between 400 and 700 nm. Upon red-light irradiation ( $\lambda \geq 680$  nm), dimethylamine-*N*-oxide is produced by intermolecular oxygen-atom transfer from O<sub>3</sub> to the lone pair on the nitrogen atom of dimethylamine. Dimethylamine-*N*-oxide isomerizes to *N,N*-dimethylhydroxylamine by intramolecular hydrogen-atom migration upon the second light irradiation ( $\lambda \geq 385$  nm). The both photoproducts are identified by the DFT calculation at the B3LYP/6-31++G(d,p) level.

**【序】** オゾン (O<sub>3</sub>) は、可視光から紫外光にかけて幅広い波長の光を吸収する。特に 200 nm から 310 nm の領域に強い吸収を持ち、この吸収帯への紫外光照射による反応は大気化学で重要な OH ラジカルの生成に関与し、注目されてきた。一方で可視光領域では O<sub>3</sub> の吸収は極めて弱く、重要とされてこなかった。しかし、O<sub>3</sub> が他の分子と錯体を形成すると可視光領域の吸収強度が増強されるという報告がなされており、O<sub>3</sub>-分子錯体の可視光吸収による光反応に興味を持たれている。例えば、マトリックス単離法を用いて捕捉した O<sub>3</sub>-ジメチルスルフィド錯体は、 $\lambda \geq 700$  nm の光照射によって光酸化反応が進行してジメチルスルホキシドが生成することが報告された[2]。このような O<sub>3</sub>-分子錯体についての反応機構は、O<sub>3</sub> の反応性が高いことや、正確な量子化学計算が難しいことから、十分には理解されてこなかった。しかし、これまでの研究から、O<sub>3</sub>-分子錯体の光反応では、O<sub>3</sub> と錯体を形成している分子の非共有電子対に、O<sub>3</sub> から酸素が移動する傾向があることがわかってきた。そこで本研究では、窒素に非共有電子対を持つ分子としてジメチルアミン (DMA, Fig. 1) を選び、O<sub>3</sub> との分子錯体の光反応機構についてマトリックス単離法を用いて研究を行った。

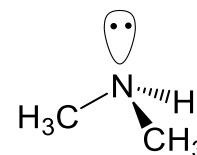


Fig. 1 Structure of DMA

**【実験方法】** Ar ガスで別々に希釈した O<sub>3</sub> 及び DMA を、約 15 K に冷やした基板に混合しながら吹き付けてマトリックス単離試料を作成し、電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定した。また、光学フィルターで波長を選択した可視光を照射した。電子吸収スペクトルではフッ化カルシウム基板を用い、小型紫外可視分光光度計 (StellarNet 社, Blue Wave) で、分解能 1.6 nm で測定した。また、赤外吸収スペクトルではヨウ化セシウム基板を用い、フーリエ変換型赤外分光光度計 (JEOL, JIR-SPX200) で、分解能 0.5 cm<sup>-1</sup>, 積算回数 100 回で測定した。光反応を誘起する可視光の光源にはキセノンランプを用いた。光照射により生成した化合物の同定は、実測の赤外吸収スペクトルを密度汎関数 (DFT/B3LYP/6-31++G\*\*) 法で計算した振動スペクトルパターンと比較することによって行った。

**【結果・考察】** DMA/Ar と O<sub>3</sub>/Ar を混合しながら作成したマトリックス単離試料の電子吸収スペクトルには、可視光領域にブロードなバンドが現れた (Fig. 2 の黒色の実線). このバンドは、430 nm と 613 nm にそれぞれ極大をもつ2つのガウス関数 (青色と緑色の実線) でフィッティングすることができた. DMA 単体には可視光領域に吸収がなく、O<sub>3</sub> 単体の可視光領域の吸収は非常に弱い. したがって、観測されたバンドは O<sub>3</sub>-DMA 錯体であると帰属した. このマトリックス単離試料に対して可視光 ( $\lambda \geq 680$  nm) を照射すると、バンド強度の減少がみられた (黒色の破線). すなわち、可視光照射により O<sub>3</sub>-DMA 錯体が反応したことがわかった.

錯体の反応による分子構造の変化を調べるために、マトリックス単離試料の赤外吸収スペクトルを測定した. Fig. 3

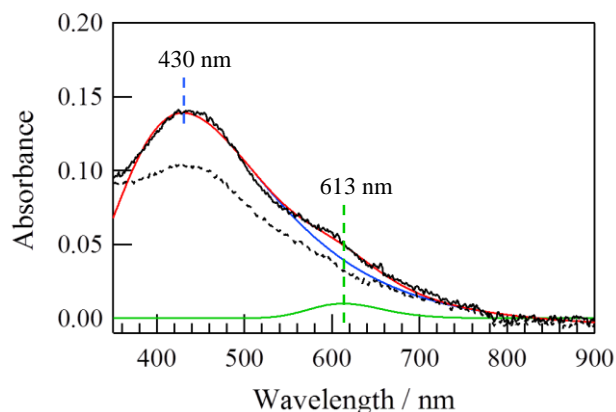
(a) には、 $\lambda \geq 680$  nm の光を 150 min 照射した後から、照射前を差し引いた差スペクトルを示した. このスペクトルの下向きに出ている反応物のバンドは、O<sub>3</sub>-DMA 錯体であると帰属した. 一方、上向きに現れた生成物のバンドは、同一の相対強度で増加した. その後、さらに  $\lambda \geq 385$  nm の光を 80 分間照射すると、

(a) の差スペクトルで確認された生成物のバンドは、増加する成分と減少する成分に分かれた (Fig. 3 (b)). 得られたスペクトルを、生成が予想される分子種の量子化学計算の結果と比較したところ、増加及び減少した成分は、それぞれ *N,N*-ジメチルヒドロキシアミン (以下、DMOH) とジメチルアミン-*N*-オキシド (以下、DMAO) であることがわかった.

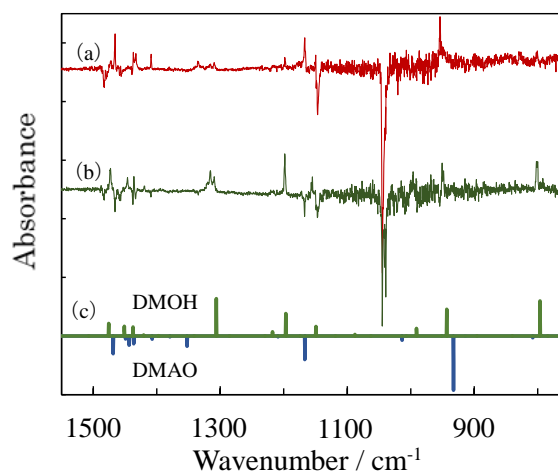
Fig. 3 (c) に、計算によって得られた理論スペクトルを示した. 本研究からわかった反応経路を Scheme 1 に示した. 可視光で誘起された O<sub>3</sub>-DMA 錯体から DMOH, DMAO が生成した. さらに  $\lambda \geq 385$  nm の光照射によって、DMAO の窒素に結合した水素が分子内移動し、DMOH が生成する[3].

### 【参考文献】

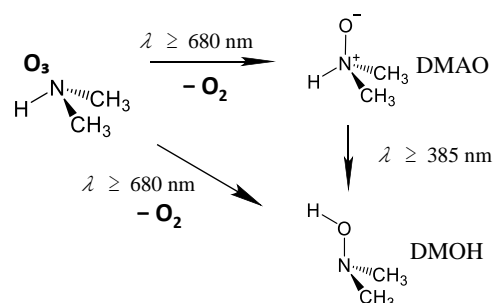
- [1] Matsumi, Y.; Kawasaki, M., *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 4767-4781.  
 [2] Wakamatsu, D.; Akai, N.; Kawai, A.; Shibuya, K., *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 252-253.  
 [3] Kamata, K.; Akai, N.; Nakata, M., *Chem. Phys. Lett.*, **2018**, 707, 49-53.



**Fig. 2** Matrix-isolation UV-visible spectra of a mixture of O<sub>3</sub>/Ar=1/100 and DMA/Ar=1/100 measured before irradiation (black line) and after  $\lambda \geq 680$  nm irradiation for 60 min (black broken line). The broad band is separated to two gaussian functions (blue and green lines).



**Fig. 3** Difference spectra of DMA/O<sub>3</sub>/Ar (a) difference spectra after and before visible light irradiation ( $\lambda \geq 680$  nm), (b) difference between the spectra measured before and after UV-visible light irradiation ( $\lambda \geq 385$  nm) subsequently to visible light irradiation ( $\lambda \geq 680$  nm). (c) The calculated spectral patterns of DMOH (positive) and DMAO (negative).



**Scheme 1** Photoreaction mechanism of O<sub>3</sub>-DMA complex.