

## 一重項酸素とその関与する光化学反応

Singlet Oxygen and its Photochemical Reactions

阿 部 隆 夫\*・鋤 柄 光 則\*・本 多 健 一\*

Takao ABE, Mitsunori SUKIGARA and Ken-ichi HONDA

## 1. はじめに

酸素分子の励起状態のうちで比較的一般に知られているものは、 ${}^3\Sigma_u^-$  (49, 363  $\text{cm}^{-1}$ )、 ${}^3\Sigma_u^+$  (35, 713  $\text{cm}^{-1}$ )、 ${}^1\Sigma_g^+$  (13, 120  $\text{cm}^{-1}$ )、 ${}^1\Delta_g$  (7, 882  $\text{cm}^{-1}$ ) の 4 状態である。ここで、 ${}^3\Sigma_u^-$  は基底状態 ( ${}^3\Sigma_g^-$ ) の酸素分子が、約 1,900 Å から 1,750 Å の波長の光を吸収 (Schuman-Runge 帯) するとき生じ、この強い吸収帯およびそれに続く連続吸収帯が存在するために、生物が地上で生活を営むことが可能になっているということは、周知の事実である。酸素分子はまた、約 3,000 Å から 2,424 Å にかけても弱い吸収帯 (禁制; Herzberg 帯) を有するが、これに関係しているのが  ${}^3\Sigma_u^+$  である。 ${}^1\Sigma_g^+$  と  ${}^1\Delta_g$  はともに一重項状態であって、通常単に一重項酸素と呼称するときはこの両者を指している。このうち  ${}^1\Delta_g$  は酸素原子間の結合の形式がエチレン分子の炭素原子間の結合形式と類似しており、ピラジカルの性質を持つ基底状態の酸素分子とは、反応性において大きく異なる。一方、 ${}^1\Sigma_g^+$  は基底状態の酸素分子とスピン多重度を異にするだけで同様の電子配置をしている。したがって、 ${}^1\Sigma_g^+$  はピラジカルとしての性質を示すことが予想される。

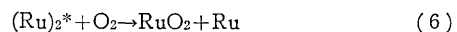
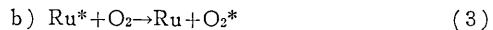
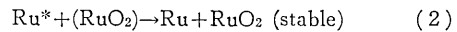
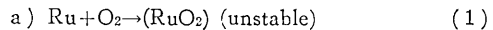
さて、一重項酸素に関する研究は、1950 年代後半から 1960 年代にかけて急速に進展してきた。この頃から一重項酸素の介在による酸化反応の例が相次いで報告されている。また最近では、光化学スモッグの成因に一重項酸素の寄与があるらしいことが、明らかにされつつあり、この方面からの研究も進んできている。ここでは、一重項酸素およびその反応について解説する。なお、以下では特に必要な場合を除いて、 $\text{O}_2({}^1\Sigma_g^+)$ 、 $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$  をそれぞれ単に  ${}^1\Sigma_g^+$ 、 ${}^1\Delta_g$  と表記する。

## 2. 研究の歩み

一重項酸素の存在を実験的に初めて示したのは、Ellis と Kneser<sup>1)</sup> (1933 年) の二人であった。彼らは、酸素ガスの吸収スペクトルの研究を行っているとき、7,930  $\text{cm}^{-1}$  に  ${}^1\Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  の (0, 0) 帯に相当する光吸収があることを、また 13,072  $\text{cm}^{-1}$  に  ${}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  の (0, 0) 帯に相当する光吸収があることを確認した。この後、Herzberg<sup>2)</sup> らの分光学的研究により、1947 年頃までに

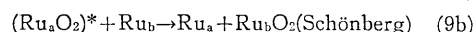
は一重項酸素の存在が確かなものとされた。

さて、光酸化反応に一重項酸素が介在しているかもしれないという考えの足がかりを最初に作ったのは、Gaffron<sup>3,4,5)</sup> (1926 年) であった。彼はルブレンの直接光酸化反応の研究を行い、次の 3 つの機構を提案して、このうち c) が最も確からしいと報告した。



Ru はルブレンを表わす。このとき、Gaffron は b) の  $\text{O}_2^*$  が今日でいう一重項酸素であるとは述べなかった。しかし、1933 年  $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$  が発見されると、Kautsky ら<sup>6,7)</sup> は、 $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$  のエネルギー準位が  $\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$  に対してわずか 22.5 kcal/mol 高いだけに過ぎないことに着目して、もし、b) の  $\text{O}_2^*$  が  ${}^1\Delta_g$  であるならば、光酸化反応において b) のような機構が充分起こり得るであろうと考えた。彼らはこの考えを提案するに際して、リユーコマラカイトグリーンをシリカゲルに吸着させ、また別のシリカゲルに増感剤としての各種色素を吸着させて、両者を混合後、光照射を行うという実験を試みた<sup>7)</sup>。このとき、リユーコマラカイトグリーンは増感剤と分子的にかなり隔っているにもかかわらず酸化されたが、これを説明するには、一重項酸素のような長寿命で拡散しやすい化学種の存在を考えなければならぬとしたのである。

一方、Schönberg<sup>8)</sup> や Schumacher<sup>9)</sup> らは、それぞれルブレンの直接光酸化において、一重項酸素を考えないで、ルブレンと酸素のコンプレックスの介在を唱えた。



以上のように、ルブレンの直接光酸化反応について端を発した機構解明の研究は、被酸化物質自体が光励起される可能性を排除するために、色素などを増感剤として加える増感光酸化反応の研究へと移行していった。ここ

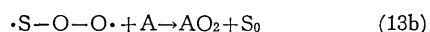
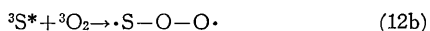
\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

で、色素増感光酸化反応について今日考えられている機構を整理すると次の2つになる。

〔I〕 エネルギー移動機構<sup>6,7)</sup>



〔II〕 コンプレックス形成機構<sup>8,10)</sup>



S: Sensitizer, A: Acceptor

これらのうち、いずれが主であるかまだ決定的ではないが、Foote<sup>11)</sup>らは、前述したKautskyらの実験や、次に述べるアントラセンの直接光酸化の例を挙げて、機構〔I〕の優勢を主張している。

アントラセンの直接光酸化を行うとき生成物 (b) が得られる。ここで、中間体として (a) の存在を仮定して動力学的解析を行うと、(a) は直接 (b) に変化することができず、他のアントラセン分子に酸素を渡さなければならないことが示される。(13b)参照。これでは、わざわざ遠回りの過程で反応が進行するという反応上の困難が伴うことになる。



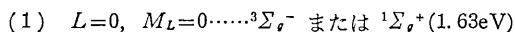
このほかにも〔I〕を支持する報告が文献12)~16)などに見られる。

なお、溶液中の反応に一重項酸素が介在する場合、それは専ら<sup>1</sup>D<sub>g</sub>であると考えられていることを付記しておく。

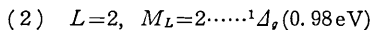
### 3. 一重項酸素

#### 1. 電子構造

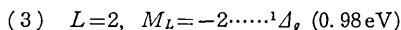
酸素原子には8個の電子があり、基底状態の電子配置は、(1s)<sup>2</sup>(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>4</sup>と表わされる。2p-原子軌道(AO)は、ある特定の座標軸(z軸とする)のまわりに角運動量が量子化されている場合、磁気量子数m<sub>l</sub>=0, 1, -1に対応して、それぞれ2p<sub>z</sub>, 2p<sub>x</sub><sup>+</sup>, 2p<sub>x</sub><sup>-</sup>という3つの成分を持つ。これらのAOから酸素分子の分子軌道(MO)を作ると、結合軸(z軸)のまわりの角運動量に対応して、全方位量子数L=0の状態とL=2の状態が考えられる。いま、π<sub>g</sub><sup>+</sup>=p<sub>x</sub><sup>+</sup>(A)-p<sub>x</sub><sup>+</sup>(B), π<sub>g</sub><sup>-</sup>=p<sub>x</sub><sup>-</sup>(A)-p<sub>x</sub><sup>-</sup>(B)という2個の反結合性MOに着目すれば、基底状態(<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>)および一重項状態(<sup>1</sup>D<sub>g</sub>, <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)の電子配置は次のようになる。



〔閉殻部分〕(π<sub>g</sub><sup>+</sup>)<sup>1</sup>(π<sub>g</sub><sup>-</sup>)<sup>1</sup>



〔閉殻部分〕(π<sub>g</sub><sup>+</sup>)<sup>2</sup>



〔閉殻部分〕(π<sub>g</sub><sup>-</sup>)<sup>2</sup>

(1)では、π<sub>g</sub><sup>+</sup>とπ<sub>g</sub><sup>-</sup>にはいった2個の電子のスピンの平行(S=1)か逆平行(S=0)かで、それぞれ<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>あるいは<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>となる。(2)と(3)はエネルギー的には全く同等であって、ただz軸のまわりの電子の回転方向が互いに反対の2つの状態である。また、いずれも各一方のMOが2個の電子で満たされているため、S=0でなければならない、一重項状態であることがわかる。各状態の電子配置を模式的に表わすとFig.1のようになる。

<sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	↑ 0-0 ↓	1.63 eV
<sup>1</sup> D <sub>g</sub>	0=0	0.98 eV
<sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup>	↑ 0-0 ↓	ground

Fig. 1 Schematic electronic configurations and electronic states

次に、酸素分子の波動関数を考える。化学反応に実際に関係するMOはπ<sub>g</sub><sup>+</sup>とπ<sub>g</sub><sup>-</sup>の2つであるので、閉殻部分を考えないことにする。そこで、π<sub>g</sub><sup>+</sup>, π<sub>g</sub><sup>-</sup>の2つのMOだけについて波動関数を書くこととなる。

$${}^3\Psi({}^3\Sigma_g^-) = (1/\sqrt{2}) \{ |\pi_+(1)\pi_-(2)| + |\pi_+(1)\pi_-(2)| \} \quad (14)$$

$${}^1\Psi({}^1D_g) = |\pi_+(1)\pi_+(2)| \quad (15)$$

$${}^1\Psi({}^1D_g) = |\pi_-(1)\pi_-(2)| \quad (16)$$

$${}^1\Psi({}^1\Sigma_g^+) = (1/\sqrt{2}) \{ |\pi_+(1)\pi_-(2)| - |\pi_+(1)\pi_-(2)| \} \quad (17)$$

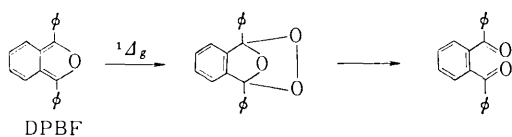
ここで、たとえば|π<sub>+</sub>(1)π<sub>-</sub>(2)|は、電子1がπ<sub>g</sub><sup>+</sup>に、電子2がπ<sub>g</sub><sup>-</sup>にはいており、それらのスピンの互いに逆向きであることを示している。また、| |はSlater行列式を意味している。

#### 2. 一重項酸素の寿命

一重項酸素は、励起状態の化学種としては非常に長い寿命を持っている。Badger<sup>17)</sup>らの分光学的研究によると、<sup>1</sup>D<sub>g</sub>の放射寿命は酸素1気圧下で9.2分、酸素0気圧に対する外挿値で45分である。これは、この状態から基底状態への電気双極子遷移が、g→u, ΔS=0, ΔL=0, ±1という選択則に反する結果、禁制となるが、磁気双極子遷移の禁制の程度が弱いことによる。<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>の寿命は、ChildとMecke<sup>18)</sup>により7秒であることが報告されている。しかし、<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>は<sup>1</sup>D<sub>g</sub>に対して10<sup>6</sup>~

$10^7$  倍, 衝突によって失活しやすいので<sup>19,20</sup>,  $^1\Sigma_g^+$  に関する化学的研究は, まだほとんど報告されていない。

さて, 一般に溶液中における  $^1A_g$  の寿命は, 溶媒の種類に無関係であるとされていた。これは,  $\beta$  値すなわち, (一重項酸素の失活速度) の (一重項酸素と反応試薬との反応速度) に対する比が, 溶媒の性質にそれほど影響されないと考えられていたことによる<sup>21,22,23</sup>。しかし, アントラセンの光酸化の場合には, 溶媒効果のかなり大きなことが見出されている<sup>24</sup>。近年, Merkel, Kearns ら<sup>25,26,27</sup> は, 有色の 1, 3-diphenylisobenzofuran (DPBF) が  $^1A_g$  と反応して無色の化合物を生成することに着目し, DPBF の吸光度の時間的変化を追うことによって  $^1A_g$  の寿命を測定した。



(18)

彼らが得た結果を Table 1 に示す。この結果によると,  $^1A_g$  の寿命は明らかに溶媒依存性を示しているが, 溶媒の粘度, 極性, イオン化ポテンシャル, 酸素溶解度との間に直接的な関係を持たない。しかし, Young<sup>28,29</sup> らは,  $^1A_g$  の寿命が溶媒の極性に依存するという結果を得ており, この点に関して両者の主張は食違っている。Kearns らはさらに,  $^1A_g$  の寿命に与える溶媒の重水素化の効果について調べた。結果を Table 2 に示す。これによると, C-H 振動と O-H 振動が,  $^1A_g$  の失活過程に関係を持っていることが考えられる。そこで, 溶媒の IR 吸収と  $^1A_g$  の寿命との相関について調べられ, 次の関係式が導びかれた。

$$\tau^{-1}(\mu\text{sec}^{-1}) \approx 0.5(\text{OD}_{7880}) + 0.05(\text{OD}_{6280}) + \dots \quad (19)$$

OD<sub>7880</sub>: 7880 cm<sup>-1</sup> における溶媒 1 cm の光学濃度

OD<sub>6280</sub>: 6280 cm<sup>-1</sup> " "

ここで, 7880 cm<sup>-1</sup> と 6280 cm<sup>-1</sup> は, それぞれ  $^1A_g$  ( $\nu=0$ )  $\rightarrow$   $^3\Sigma_g^-$  ( $\nu=0$ ), および  $^1A_g$  ( $\nu=0$ )  $\rightarrow$   $^3\Sigma_g^-$  ( $\nu=1$ ) に対応している。また, これらの波数域は, C-H 振動, あるいは O-H 振動の倍音に対応している。したがって, 溶媒の吸光係数がこれらの位置で大きければ,  $^1A_g$  の電子エネルギーは効果的に溶媒の振動エネルギーに変えられ, その結果として,  $^1A_g$  の寿命は短くなる。たとえば, H<sub>2</sub>O と D<sub>2</sub>O の IR 吸収強度を比較すると, D<sub>2</sub>O 中の  $^1A_g$  の寿命は H<sub>2</sub>O 中に対して, 約 9 倍長いことが推定される。実測値は, Table 2 に見られるように, 2  $\mu\text{sec}$  と 20  $\mu\text{sec}$  であり, D<sub>2</sub>O 中で 10 倍長くなっている。一般に, 溶媒が重水素化されると,  $^1A_g$  の寿命は長くなる。しかし, 例外もある。たとえば, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> と CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> に対しては, 重水素化による効果が見られない。これは, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> を重水素化すると 7,880

Table 1. Lifetimes of singlet oxygen  $^1A_g$ , in various solvents. (ref. 27)

Solvent	$\tau(\mu\text{sec})$
H <sub>2</sub> O	2 <sup>(*)</sup>
CH <sub>3</sub> OH	7
50%D <sub>2</sub> O-50%CH <sub>3</sub> OH	11
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	12
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	17
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	24
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	26
CH <sub>3</sub> CN	30
CHCl <sub>3</sub>	60
CS <sub>2</sub>	200
CCl <sub>4</sub>	700

(\*) Extrapolated from data obtained using 1:1 mixture of H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>OH

Table 2. Deuterium effects on the lifetime of singlet oxygen,  $^1A_g$ . (ref. 27)

Solvent	$\tau(\mu\text{sec})$
H <sub>2</sub> O	2
D <sub>2</sub> O	20
H <sub>2</sub> O : CH <sub>3</sub> OH, 1 : 1	3.5
D <sub>2</sub> O : CH <sub>3</sub> OH, 1 : 1	11
D <sub>2</sub> O : CD <sub>3</sub> OD, 1 : 1	35
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	26
CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>	26

cm<sup>-1</sup> における IR 吸収強度が減少するのに対して, 6,280 cm<sup>-1</sup> の吸収強度が逆に増大し,  $^1A_g$  の寿命に対する影響を両者が互いに打ち消し合っていることによる。

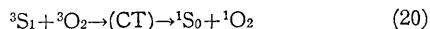
このほか, Matheson と Lee<sup>30</sup>, および Young<sup>31</sup> らは, それぞれアミン類化合物を失活剤として用いて, 失活剤のイオン化ポテンシャルと,  $^1A_g$  の失活速度定数の対数との間に比例関係を見出している。

### 3. 生成法

一重項酸素が生成される過程は, 今日までに数多く知られている。以下ではそれらについて述べる。

#### 1) 増感

三重項分子から基底状態の酸素分子へのエネルギー移動により, 一重項酸素が生成されるが, 途中で電荷移動錯体を経るといわれている<sup>32,33</sup>。



このとき,  $^3S_1$  のエネルギーの大きさによって  $^1A_g$  と  $^1\Sigma_g^+$  の生成比が異なると考えられる。Kearns<sup>34</sup> らは Kawaoka らの報文<sup>33</sup> に従って,  $^1\Sigma_g^+ / ^1A_g$  の値を計算し, これを  $^3S_1$  のエネルギー  $E_T$  に対してプロットすることにより Fig. 2 を得た。増感光酸化反応に一重項酸素が介在していることは, Kautsky<sup>6,7</sup> 以来の多数の研究によって明らかにされてきた。最近では, 気相中で三重項状態の quinoxaline<sup>35</sup> や 1-fluoronaphthalene<sup>36</sup> からのエネルギー移動によって  $^1\Sigma_g^+$  が直接生成される例や, 有機溶媒中でヨウ素を三重項増感剤として  $^1A_g$  が生成される例<sup>37</sup> などの報告がみられる。また, 日光 ( $\lambda > 3,000 \text{ \AA}$ ) の範囲に吸収帯を有する SO<sub>2</sub> が一重項酸素

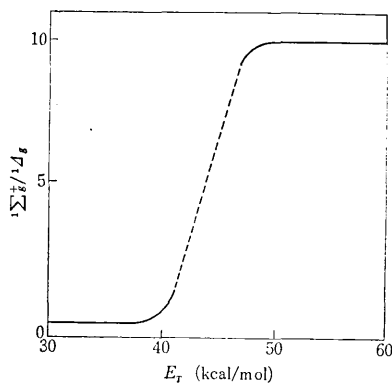
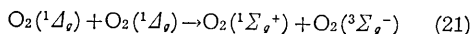


Fig. 2. Predicted variation in the  ${}^1\Sigma_g^+ / {}^1\Delta_g$  ratio with the triplet state energy  $E_T$  of the sensitizer.

の生成に寄与することが、Davidson と Abrahamson<sup>38)</sup> によって確認されており、 $\text{NO}_2$  の寄与による一重項酸素の生成<sup>39,40)</sup> と合わせ、大気汚染問題と関連して興味を持たれる。

## 2) 放電<sup>41,42)</sup>

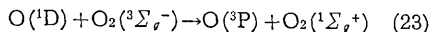
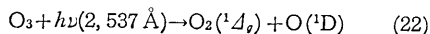
酸素ガスを放電させると、酸素原子  $\text{O}$ 、 $\text{O}_2^+$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}^+$  などとともに二次的にオゾンを生ずるが、同時に全酸素ガスの約 10% の割合で  ${}^1\Delta_g$  が生ずる。もちろん  ${}^1\Sigma_g^+$  も生ずるが、これは器壁等との衝突により、速やかに  ${}^1\Delta_g$  に変わる。また、逆に



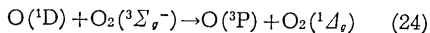
の機構で、 ${}^1\Delta_g$  2 分子から  ${}^1\Sigma_g^+$  1 分子が生成される。

## 3) 光分解

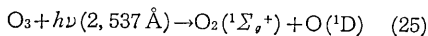
### a) オゾンの光分解<sup>43-47)</sup>



オゾンの光分解においては、

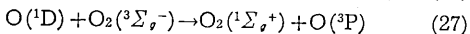
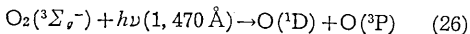


および



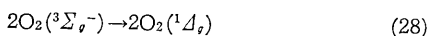
はほとんど起こらない。

### b) $\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$ の光分解<sup>45,46,48)</sup>



## 4) 直接励起<sup>49)</sup>

液体酸素あるいは高圧酸素に対して、He-Ne laser (6,238 Å) を用いて、直接  $\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$  を励起する。この波長は



の吸収帯と一致している。

## 5) 化学的な生成

次亜塩素酸ナトリウムのアルカリ性水溶液に過酸化水素水を滴下すると、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が分解して一重項酸素が生ずる<sup>50-52)</sup>。Browne と Ogrzyzlo<sup>51)</sup> は、この反応による  ${}^1\Delta_g$  の収量を見積もり、発生する酸素気泡中の約 10% にお

よぶであろうとしている。このほかに化学的な生成法としては、ozonide の分解<sup>53,54)</sup>、endoperoxide の分解<sup>55)</sup>、有機過酸化物のアルカリ分解<sup>56)</sup>、sec-ブチルペルオキシラジカルの自己分解<sup>57)</sup>、peroxyacetyl nitrate (PAN) の分解<sup>58)</sup>、 $\text{K}_3\text{CrO}_8$  の分解<sup>59)</sup>、superoxide ion ( $\text{O}_2^-$ ) の分解<sup>60)</sup>などが報告されている。

## 4. 同定法

気相において一重項酸素を同定する方法は、1960 年代にはいってから確立された。今日までに知られている方法は、ESR、発光スペクトル、イオン化ポテンシャル、熱分析などをそれぞれ応用するものである。一方、液相においては、直接的な同定法が確立されていないので、化学反応を応用して間接的に一重項酸素の存在を確認する方法がとられている。例えば、色素増感光酸化反応に一重項酸素が介在しているか否かを知るためには、 $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{NaOCl}$  系のように、一重項酸素の生成が確認されている反応系において、色素増感光酸化反応のととき同一の酸化生成物が得られるか否かを調べるのである。

以下に、気相における同定法の各々について概説する。

### 1) ESR

この方法は、 ${}^1\Delta_g$  の検出に使えるが、 ${}^1\Sigma_g^+$  には使えない。 ${}^1\Delta_g$  は軌道角運動量  $L=2$  であり、全角運動量  $J=2$  の状態で、外部磁場によってエネルギーが 5 つの準位に分裂することが期待される。これらの準位は、 $J=3$  の準位との相互作用ではほぼ対称な 4 本の吸収線となる。Falick<sup>61)</sup> は、確かに  $\Delta M_J=1$  に対応するほぼ対称な 4 本の吸収線を得た。放電酸素について測定された結果によると、 ${}^1\Delta_g$  は全酸素量の約 10% に達していた。

### 2) 発光スペクトル<sup>50-52,62-64)</sup>

${}^1\Delta_g$ 、 ${}^1\Sigma_g^+$  の両方の検出が可能である。7,619 Å と 12,700 Å の発光はそれぞれ  ${}^1\Sigma_g^+(v=0) \rightarrow {}^3\Sigma_g^-(v=0)$ 、および  ${}^1\Delta_g(v=0) \rightarrow {}^3\Sigma_g^-(v=0)$  に帰属する。放電によって  ${}^1\Delta_g$  を生成するときのように、 ${}^1\Delta_g$  の濃度が高いときは、6,340 Å、7,030 Å にもピークが出現する。これらは、combination band であり、前者は  $2{}^1\Delta_g \rightarrow 2{}^3\Sigma_g^-(v=0)$  に帰属し、後者は  $2{}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-(v=1) + {}^3\Sigma_g^-(v=0)$  に帰属する。

### 3) イオン化ポテンシャル

Forner と Hudson<sup>42)</sup> は、酸素ガスを流しながらマイクロ波放電を行い、これを質量分析装置に導いた。このとき、通常の酸素分子 ( ${}^3\Sigma_g^-$ ) よりも  $0.93 \pm 0.1 \text{ eV}$  だけイオン化ポテンシャルの低い酸素分子の存在が確認された。彼らはこのエネルギー差が  ${}^1\Delta_g$  と  ${}^3\Sigma_g^-$  との差  $0.9772 \text{ eV}$  に近いことから、 ${}^1\Delta_g$  が存在していると結論し、その濃度が全酸素量の 10~20% に及んでいることを報告した。McNeal と Cook<sup>65,66)</sup> は一重項酸素のイオン化ポテンシャルが基底状態のイオン化ポテンシャル (12.5 eV) よりも、1 eV ( ${}^1\Delta_g$ ) 若しくは 1.6 eV ( ${}^1\Sigma_g^+$ ) 低いことを確認した。さらに、Clark と Way-

ne<sup>67)</sup>は, McNeal らの方法に改良を加えて実験を行い, 同様の結果を得た.

#### 4) 熱分析<sup>62, 68)</sup>

活性酸素は, 酸化コバルトまたは酸化銀でコートされた白金線上で失活する. このとき, 電子エネルギーを熱として白金線に与えるから, 白金線の電気抵抗が変化する. この抵抗変化を測定することにより, 一重項酸素の存在を知ることができる. この方法には選択性が無いため, 酸素原子をはじめとしてあらゆる活性化化学種に感じるといふ難点がある.

#### 4. 一重項酸素が関与する反応

$^1\Sigma_g^+$  は衝突によって, はなはだしく失活しやすいことが知られている. そのため,  $^1\Sigma_g^+$  は溶液反応には直接の関係を持たないと考えられている. この考えの根拠とされる事実を挙げると次のようになる. (a) 理論的に  $^1\Sigma_g^+$  は協奏的付加反応をせず, むしろ水素引抜き反応をすると考えられている<sup>69)</sup>のに対して, 実験で得られた生成物は付加反応の結果, 生成されたものばかりである. また  $^1\Sigma_g^+ / ^1\Delta_g$  と, 生成物の間に相関が見つかっていない<sup>70)</sup>. (b)  $^1\Sigma_g^+$  の溶液中における寿命は,  $10^{-10}$  秒以下であり<sup>20)</sup>, この 2 分子反応を行うためには, 非常に不利な条件となる. したがって,  $^1\Sigma_g^+$  に関する研究は気相においてなされるのが有利であろう.  $^1\Sigma_g^+$  に関する本格的な研究が始められたのは, ごく最近のことであり, § 3.3 で紹介した文献 35, 36, 38 に報告が見られる.

$^1\Delta_g$  が関係している反応として代表的なものは, 色素増感光酸化反応である. しかし, この反応には必ずしも一重項酸素が介在しているとは限らない. これを確かめるためには,  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaOCl}$  系で実験を行ったり, 気相反応の実験を行ったりして得られた生成物が, いずれの実験の場合も同一であるか否かを調べる必要がある.

$^1\Delta_g$  が関与する反応は, ラジカルを含まない反応であって, その量子収率は光強度に依存せず, また 1 を越えることがない<sup>4, 71)</sup>. 付加反応の活性化エネルギーは高々数 kcal/mol であって非常に小さいものが多い. Table 3 に活性化エネルギーの値<sup>22)</sup>を示す.  $^1\Delta_g$  の反応性は, 被酸化試薬の二重結合炭素に結合している置換基の数により異なる. 一般に反応速度は, 4 置換体 > 3 置換体 > 2 置換体 > 1 置換体の順に小さくなっていく<sup>22)</sup>.

以下に, 今日までに明確にされている  $^1\Delta_g$  の典型的な反応形式について述べる.

#### (I) ジェンや芳香族化合物との反応

$^1\Delta_g$  はジェノフィルとして親電子付加をする. これは, Diels-Alder 型反応と酷似している. たとえば,

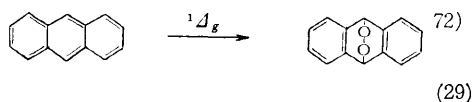
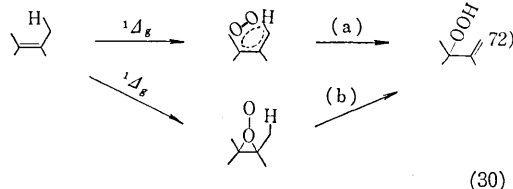


Table 3. Activation energies of the termination step,  $^1\text{O}_2 + \text{A} \rightarrow \text{AO}_2$ , in photosensitized oxygenation reactions. (ref. 22)

Substrate	Activation Energy (kcal/mol)
2, 5-Dimethylfuran	~0
Furan	~0
$\alpha$ -Terpinene	~0.5
1, 3-Cyclohexadiene	1.1
Dicyclohexylidene	1.3
Thiourea	1.5
(+)-Carvomenthene	2.0
(+)-Limonene	2.0
Cyclopentadiene	2.4
Furfural	3.4
(+)- $\alpha$ -Pinene	3.5
(-)- $\beta$ -Pinene	4.5
Isoamylamine	~6

#### (II) オレフィンとの反応

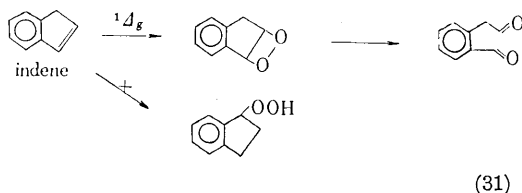
Allylic hydroperoxide を生成する. たとえば,



この形式の反応としては, (a) のように反応が進行する例<sup>73, 74)</sup>と, (b) のように peroxirane 中間体を経る例<sup>12, 75)</sup>が報告されている.

#### (III) オレフィンとの反応

ジオキセタンを生成する. 従来,  $^1\Delta_g$  とオレフィンとの反応で得られるカルボニル化合物は, (II) の生成物であるヒドロ過酸化物から二次的に生成されると考えられていた. しかし, 1968 年に Kopeccky<sup>76, 77)</sup> が安定なジオキセタンを得て以来,  $^1\Delta_g$  の反応において, ジオキセタン機構が (II) とは独立に考えられるようになった. たとえば, Fenical<sup>78)</sup> らは, インデンの光酸化を行い, カルボニル化合物はジオキセタンを経て生成されるのであって, ヒドロ過酸化物から生成されるのではないということを確認した.

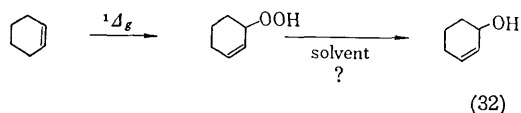


ジオキセタン機構を経る反応に関する最近の報告例としては, adamantylideneadamantane の酸化<sup>79)</sup>, 3-methylindene の酸化<sup>80)</sup> などがある.

さて, オレフィンと  $^1\Delta_g$  とが反応するとき, 2 つの反応形式 (II), (III) のいずれが優先的に起こるか, あるいは同等に起こるかについて興味を持たれる. 著者らは, 1 例として, シクロヘキセンの色素増感光酸化反応を行

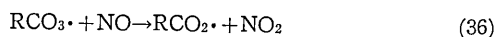
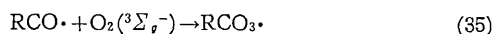
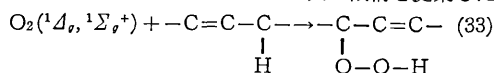
い、(II)の形式で反応が進んでいることを確認した<sup>81)</sup>。以下、これについて述べる。

シクロヘキセン (0.12 mol/l), およびエオシン (約  $10^{-6}$  mol/l) が共存するメタノール溶液に酸素を通じながら、4,000~9,000 Å の光を約 50 時間照射した。この条件下では、エオシン ( $\lambda_{\max}=5,210$  Å) は励起されるが、シクロヘキセン ( $\pi \rightarrow \pi^*$ : 3,000 Å 以下) は励起されない。また、励起状態のエオシンから基底状態のシクロヘキセンへのエネルギー移動は起こり得ない。よって、励起状態のシクロヘキセンと基底状態の酸素とが反応する可能性は本研究から除外された。なお、光照射中、試料の温度は 0°C に保たれた。光照射と酸素の導入を停止した後、活性アルミナカラムにてエオシンを除去し、次いで溶媒を減圧下で除いた。得られた生成物は、シクロヘキセンヒドロ過酸化物と 2-シクロヘキセン-1-オールであった。収率約 20%。自動酸化の影響を調べるために、光照射を行わないで、他の条件は上と全く同一にして実験を行ったが、痕跡量の酸化生成物が得られたにすぎなかった。したがって、シクロヘキセンの色素増感光酸化反応に対する自動酸化の寄与は、ほとんど無視され得る程度である。さらに、一重項酸素の介在を確かめるために、メタノールと水の混合溶媒を用いて、 $H_2O_2$ -NaOCl 系でシクロヘキセンの酸化を行った。生成物は、シクロヘキセンヒドロ過酸化物と、2-シクロヘキセン-1-オールであり、色素増感光酸化反応の生成物と一致した。また、密閉容器と酸素選択透過性の膜を使用し、この光酸化反応について、溶液中の溶存酸素濃度を電気化学的に定量した。光照射中溶存酸素濃度は減少し続けたが、光照射停止後の減少は認められなかった。したがって、後続的自動酸化反応は起こっていないと考えられる。以上の実験結果に基づいて、シクロヘキセンは、前述の(II)の形式で酸化されると考えられる。



### 5. 光化学スモッグの成因に対する一重項酸素の寄与

光化学スモッグの成因解明に関する研究は、わが国をはじめ、世界各地で行われている。米国では、ロス・アンジェルス型スモッグについて積極的な研究が進められており、その成因の一つとして、一重項酸素が関与する酸化反応が考えられている。Pitts<sup>82)</sup>らは、NO が有毒な NO<sub>2</sub> に変化する反応について次の機構を提案した。



ここで、(35)、(36) は Altshuller と Bufalini<sup>83)</sup>によって、1965 年に提案された反応式である。大気中で一重項酸素が生成される過程として、次の 5 通りが考えられている。

- 基底状態の酸素が、日光によって直接励起される<sup>84)</sup>。
- アルデヒド、ケトン、芳香族化合物のような汚染物質が日光によって励起され、次いで基底状態の酸素へエネルギーが移動する<sup>85)</sup>。
- オゾンが光分解される<sup>86)</sup>。
- 発熱反応の生成物として得られる<sup>87)</sup>。
- oxygen-olefin collision complex が紫外光を吸収する。すなわち、常磁性分子である基底状態の酸素によって、オレフィンの一重項→三重項吸収 (S-T 吸収: 本来は禁制) が強められ、次いで三重項状態のオレフィンから酸素へのエネルギー移動が起こる<sup>88)</sup>。

ところで、(e) の機構が出される以前、一重項酸素は、光化学反応開始剤となるには濃度が小さすぎると考えられ、むしろ炭化水素や窒素酸化物を含む光化学反応の生成物であろうとする報告もあった<sup>89)</sup>。しかし、(e) の機構を考慮すると、一重項酸素は (33) の反応を起こすのに十分な濃度に達する可能性があると考えられている。

### 6. むすび

以上において、一重項酸素とその反応例について述べてきたが、この他に、一重項酸素の生体内反応に対する寄与が生化学の分野で見出されている。また、最近問題とされている廃棄物処理法と関連して、高分子化合物の酸化分解に対する寄与も報告されている。今後、実験技術の進歩に伴って、<sup>1</sup>D<sub>g</sub> のみならず、<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> に対する化学的研究も飛躍的な発展を遂げることが期待される。

最後に、種々の御教示をいただいた中村賢市郎研究員、藤島昭研究嘱託、白石振作助教授、および佐々木政子技官に感謝する。  
(1973 年 12 月 10 日受理)

### References

- J. W. Ellis and H. O. Kneser, Z. Physik, **86**, 583 (1933)
- L. Herzberg and G. Herzberg, Astrophys. J., **105**, 353 (1947)
- H. Gaffron, Biochem. Z., **179**, 157 (1926)
- H. Gaffron, Chem. Ber., **60**, 755 (1927)
- H. Gaffron, *ibid.*, **60**, 2229 (1927)
- H. Kautsky and H. deBruijn, Naturwiss., **19**, 1043 (1931)
- H. Kautsky, H. deBruijn, R. Neuwirth, and W. Baumeister, Chem. Ber., **66**, 1588 (1933)
- A. Schönberg, Ann. Chem., **518**, 299 (1935)
- W. Koblitz and H. J. Schumacher, Z. Physik. Chem., **B 35**, 11 (1937)
- G. O. Schenck, Naturwiss., **35**, 28 (1948); *ibid.*, **40**, 225, 229 (1953)

- 11) C. S. Foote and S. Wexler, *J. A. C. S.*, **86**, 3880 (1964)
- 12) K. R. Kopecky and H. J. Reich, *Can. J. Chem.*, **43**, 2265 (1965)
- 13) T. Wilson, *J. A. C. S.*, **88**, 2898 (1966)
- 14) E. Wasserman, V. J. Kuck, W. M. Delavan, and W. A. Yager, *ibid.*, **91**, 1040 (1969)
- 15) D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. U. Khan, and P. Radlick, *ibid.*, **89**, 5456 (1967)
- 16) I. B. Beriman, C. R. Goldshmit, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 338 (1969)
- 17) R. M. Badger, A. C. Wright, and R. F. Whitlock, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4345 (1965)
- 18) W. H. J. Childs and R. Mecke, *Z. Phys.*, **68**, 344 (1931)
- 19) A. M. Winer and K. D. Bayes, *J. Phys. Chem.*, **70**, 302 (1966)
- 20) E. A. Ogryzlo, *Advan. Chem. Ser.*, **77**, 133 (1968)
- 21) C. S. Foote, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 104 (1968)
- 22) K. Gollnick, *Advan. Photochem.*, **6**, 1 (1968)
- 23) C. S. Foote and R. W. Denney, *J. A. C. S.*, **93**, 5168 (1971)
- 24) E. J. Bowen, *Advan. Photochem.*, **1**, 23 (1963)
- 25) P. B. Merkel and D. R. Kearns, *J. A. C. S.*, **94**, 1029 (1972)
- 26) P. B. Merkel, R. Nilsson and D. R. Kearns, *ibid.*, **94**, 1030 (1972)
- 27) P. B. Merkel, and D. R. Kearns, *ibid.*, **94**, 7244 (1972)
- 28) R. H. Young, D. Brewer, and R. A. Keller, *ibid.*, **95**, 375 (1973)
- 29) R. H. Young, N. Chinh, and C. Mallon, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **171**, 130 (1970)
- 30) I. B. C. Matheson and J. Lee, *J. A. C. S.*, **94**, 3310 (1972)
- 31) R. H. Young, R. L. Martin, D. Feriozi, D. Brewer, and R. Kayser, *Photochem. Photobiol.*, **17**, 233 (1973)
- 32) R. S. Mulliken and H. Tsubomura, *J. A. C. S.*, **82**, 5966 (1960)
- 33) K. Kawaoka, A. U. Khan, and D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1842 (1967)
- 34) D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. U. Khan, R. W. Chamber, and P. Radlick, *J. A. C. S.*, **89**, 5455 (1967)
- 35) C. K. Duncan and D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, **55**, 5822 (1971)
- 36) L. J. Andrew and E. W. Abrahamson, *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 113 (1971)
- 37) J. Olmsted III and G. Karal, *J. A. C. S.*, **94**, 3305 (1972)
- 38) J. A. Davidson and E. W. Abrahamson, *Photochem. Photobiol.*, **15**, 403 (1972)
- 39) I. T. N. Jones and K. D. Bayes, *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 163 (1971)
- 40) T. Frankiewicz and R. S. Berry, *Environ. Sci. Technol.*, **6**, 365 (1972)
- 41) R. A. Young and G. T. Black, *J. chem. Phys.*, **44**, 3741 (1966)
- 42) S. N. Fornier and R. L. Hudson, *ibid.*, **25**, 601 (1956)
- 43) M. Gauthier and D. R. Snelling, *ibid.*, **54**, 4317 (1971)
- 44) M. Gauthier and D. R. Snelling, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **171**, 200 (1970)
- 45) I. T. N. Jones and R. P. Wayne, *J. Chem. Phys.*, **51**, 317 (1969)
- 46) R. A. Young and G. Black, *ibid.*, **47**, 2311 (1967)
- 47) J. F. Noxon, *ibid.*, **52**, 1852 (1970)
- 48) D. Biedenkapp and E. J. Bair, *ibid.*, **52**, 6119 (1970)
- 49) D. Evans, *Chem. Commun.*, 367 (1969)
- 50) A. U. Khan and M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2105 (1963)
- 51) R. J. Browne and E. A. Ogryzlo, *Can. J. Chem.*, **43**, 2915 (1965)
- 52) A. U. Khan and M. Kasha, *Nature*, **204**, 241 (1964)
- 53) R. W. Murray and M. L. Kaplan, *J. A. C. S.*, **90**, 537 (1968)
- 54) R. W. Murray, W. C. Lumma, and J. W. P. Lin, *ibid.*, **92**, 3205 (1970)
- 55) H. H. Wasserman and J. R. Scheffer, *ibid.*, **89**, 3073 (1967)
- 56) E. McKeown and W. A. Waters, *J. Chem. Soc., B.*, 1966, 1040
- 57) J. A. Howard and K. U. Ingold, *J. A. C. S.*, **90**, 1056 (1968)
- 58) R. P. Steer, K. R. Darnall, and J. N. Pitts, Jr., *Tetrahedron Lett.*, 3765 (1969)
- 59) J. W. Peters, J. N. Pitts, Jr., I. Rosenthal, and H. Fuhr, *J. A. C. S.*, **94**, 4348 (1973)
- 60) A. U. Khan, *Science*, **168**, 476 (1970)
- 61) A. M. Falick, B. H. Mahan, and R. J. Myers, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1837 (1965)
- 62) L. W. Barder and E. A. Ogryzlo, *Discuss. Faraday Soc.*, **37**, 46 (1964)
- 63) S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo, and H. Witzke, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1769 (1964)
- 64) A. U. Khan and M. Kasha, *J. A. C. S.*, **92**, 3293 (1970)
- 65) R. J. McNeal and G. R. Cook, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3469 (1966)
- 66) R. J. McNeal and G. R. Cook, *ibid.*, **47**, 5385 (1967)
- 67) I. P. Clark and R. P. Wayne, *Mol. Phys.*, **18**, 523 (1970)
- 68) L. Elias, E. A. Ogryzlo, and H. I. Schiff, *Can. J. Chem.*, **37**, 1680 (1959)
- 69) D. R. Kearns, *J. A. C. S.*, **91**, 6554 (1969)
- 70) K. Gollnick, *Advan. Chem. Ser.*, **77**, 78 (1968)
- 71) H. Gaffron, *Z. Phys. Chem.*, **B 37**, 437 (1937)
- 72) C. S. Foote and S. Wexler, *ibid.*, **86**, 3879 (1964)
- 73) A. Nickon and W. L. Mendelson, *ibid.*, **87**, 3921 (1965)
- 74) A. Nickon and J. F. Bagli, *ibid.*, **83**, 1498 (1961)
- 75) P. D. Bartlett and A. P. Schaap, *ibid.*, **92**, 3223 (1970)
- 76) K. R. Kopecky and C. Mumford, *Can. J. Chem.*, **47**, 709 (1969)
- 77) K. R. Kopecky, J. H. Van de Sande, and C. Mumford, *ibid.*, **46**, 25 (1968)
- 78) W. Fenical, D. R. Kearns, and P. Radlick, *J. A. C. S.*, **91**, 3396 (1969)
- 79) J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg, and W. Adam, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 169
- 80) N. A. Evans, *Aust. J. Chem.*, **24**, 1971 (1971)
- 81) 阿部, 鋤柄, 本多, 日化 29 秋季年会 (広島) 予稿集, p. 754 (1973)
- 82) J. N. Pitts, Jr., A. U. Khan, E. B. Smith, and R. P. Wayne, *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 241 (1969)
- 83) A. P. Altshuller and J. J. Bufalini, *Photochem. Photobiol.*, **4**, 97 (1965)
- 84) P. A. Leighton, in "Photochemistry of Air Pollution", Academic Press, N.Y., 1961
- 85) A. U. Khan, J. N. Pitts, Jr., and E. B. Smith, *Environ. Sci. Technol.*, **1**, 656 (1967)
- 86) R. H. Kummeler, M. H. Bortner, and T. Baurer, *ibid.*, **3**, 248 (1969)
- 87) R. W. Murray and M. L. Kaplan, *J. A. C. S.*, **90**, 4161 (1968)
- 88) J. W. Coomber, D. M. Hebert, W. A. Kummer, D. G. Marsh, and J. N. Pitts, Jr., *Environ. Sci. Technol.*, **4**, 1141 (1970)
- 89) W. J. Hamming, *ibid.*, **4**, 1147 (1970)