チルの圧力を増すと増加する傾向があり、なおこれらは熱分解では生成することがないので、初期過程として明らかに(4)による分子機構が考えられる。またこの反応は $\Delta H = 16.4^{*} \text{ kcal/mol}$ であることからエネルギー的に十分可能である。(4)によってエチレンと硫化水素が生成すると、それらは等モルずつ生成するはずであるが、表1ではエチレンは硫化水素の約 1/2 程度しか検出されていない。これはエチレンが反応系に存在するメチルラジカルあるいはメチルチオラジカルにより消費されることによるもの

と思われる。

*3 計算には次の値を用いた。 $\Delta H_f(\text{H}) = 52.1$, A. F. Trotman-Dickenson, "Gaskinetics", Butterworths Sci. Publ., London (1955) p. 15, $\Delta H_f(\text{SH}) = 33$, 同上。 $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4) = 12.5$, Am. Petrol. Inst. Research Project 41, p. 474. $D(\text{H-SH}) = 90$, T. L. Cottrell, "The Strength of Chemical Bonds", Butterworths Sci. Publ., London (1954) p. 188.

アセナフチレンダイマーの電子スペクトルと低温における光分解

(昭和 43 年 9 月 16 日 受理)

又 賀 昇・鳥 橋 義 和・古 谷 禧 典^{*1}

シスおよびトランス-アセナフチレンダイマーの電子スペクトルおよび 77°K における光分解反応を調べ、光分解反応中間体として、シス型ダイマーの場合に、反応中間体によると思われる吸収帯が観測された。ケイ光およびリン光の量子収量および寿命の実測より、これらダイマーの光分解は、その活性状態が三重項状態であることがわかった。また、室温では分解反応の波長依存性が期待される。

これらダイマーのナフタリン環の π -電子系間の相互作用は、励起一重項および三重項状態で共に小さく、ダイマーの第一および第二励起状態はナフタリンと同様、 1L_b と 1L_a であることが明らかになった。

1 緒 言

アセナフチレンは光反応によってダイマーを生成し、このダイマーを光励起すると、分解してもとのアセナフチレンになることはよく知られている。またこのダイマーは、シクロブタンに2個のナフタリンがついた構造を持ち、従ってシス型とトランス型の2個の異性体が存在する。

アセナフチレンの光二量化的研究は、初め Dziewonski と Rapelski¹⁾ によって行われ、その後 Bowen と Marsh²⁾ によって、さらに最近では Livingston と Wei³⁾ によって詳しい定量的な実験が行われてきた。Bowen らや Livingston らの研究によれば、光二量化的機構には2種類ある。第一は、励起されたモノマーと基底状態のモノマーとの反応により2分子過程でできるものである。第二は、アセナフチレンが互いに面を向い合わせ、van der Waals 型の相互作用によってゆるい不安定なシス型の会合体を基底状態で作っており、これが光励起によって直接シス型ダイマーとなると考えられている1分子過程である。後者の機構で考えられている弱い会合体は、分光学的に未だ捕えられていない。一方典型的な光二量化反応として知られているアントラセン⁴⁾ やその置換体の二量化反応の場合、反応は励起一重項状態で起こり、その中間体は励起二量体 (excimer) であると考え

られる。

本研究の目的は、アセナフチレンダイマーの光分解で生ずる中間体を低温凍結法および閃光分析法で分光学的に捕え、さらにダイマーのケイ光およびリン光の量子収量と寿命を測定し、それらと光分解過程との関連をあきらかにすることである。さらに、ダイマーのナフタリン環間の相互作用を、ケイ・リン光スペクトルとその寿命の測定により調べ、またダイマーのアニオンラジカルを生成して、その非局在化の程度を ESR の測定により調べることである。ナフタリン環の向い合った(平行ではない)構造をしているシス型ダイマーは、トランス型のそれと違ったリング間の相互作用が考えられる。特に励起状態ではピレンやナフタリン等でみられるような excimer に似た発光スペクトル⁵⁾ (構造のないブロードなスペクトル) が期待される。

2 実 験

アセナフチレンは、メタノールで再結後昇華して精製した。シスアセナフチレンダイマーは、空気を飽和したヘキサン溶媒に溶かしたアセナフチレンに $\sim 380 \text{ m}\mu$ より短波長側の光をカットするフィルターを通してキセノンランプ (500 W) で光照射して合成した。未反応のアセナフチレンは活性アルミナのカラムを通して除いた。トランスアセナフチレンダイマーは、排気したヘキサン溶媒に溶かしたアセナフチレンに光照射してシス型ダイマーと同様に合成した。混入したシス型ダイマーは、再結晶により取り除いた。

このようにして合成したシスおよびトランスダイマーは、文献⁶⁾の融点 (234°C および 305°C) と紫外吸収スペクトルに一致した。光分解には $\sim 240 \text{ m}\mu$ より短波長側の光をカットするフィ

*1 Noboru MATAGA, Yoshikazu TORIHASHI, Yoshifumi FURUTANI 大阪大学基礎工学部：豊中市待兼山町。

- 1) K. Dziewonski and G. Rapalski, *Ber.*, **45**, 2491 (1912); **46**, 1936 (1913); **47**, 1679 (1914).
- 2) E. G. Bowen and J. Marsh, *J. Chem. Soc. (London)*, **1947**, 109.
- 3) R. Livingston and K. S. Wei, *J. Phys. Chem.*, **71**, 541 (1967).
- 4) E. A. Chandross, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4175 (1965).

5) Th. Förster and K. Kasper., *Z. Phys. Chem. N. F.*, **1**, 275 (1954).

ルターとキセノンランプ(500 W)を用いた。紫外吸収スペクトルは Cary 15, ケイ・リン光スペクトルおよびリン光寿命の測定には、アミンコケイリン分光光度計を使用した。ケイ光寿命の測定には、以前と同様の装置を用い⁶⁾, 光パルスの半値幅は $\sim 2 \times 10^{-8}$ sec であった。また使用した閃光光分解装置は $\sim 10 \mu\text{sec}$ 以上の寿命を持つものを検知できる。アニオンラジカルの測定には、日本電子製の磁場変調 100 kc/s を用いた電子スピン共鳴分析計を使用した。

3 実験結果

図1にアセナフテン、シスおよびトランスアセナフチレンダイマーの吸収・ケイ光スペクトルを、図2には、これらのリン光スペクトルを示す。アセナフテンは、アセナフチレンダイマーの比較試料として使用した。表1には、ナフタリンと前述の三つの試料のケイ光およびリン光の量子収量と寿命を示す。量子収量は、McClure⁷⁾ が求めたナフタリンの実験値を規準として求めた。

図1 アセナフテン、シスおよびトランスアセナフチレンダイマーの吸収およびケイ光スペクトル

—: アセナフテン, ----: シスアセナフチレンダイマー, - · - ·: トランスアセナフチレンダイマー, 溶媒 MP (3:1), 室温

図2 アセナフテン、シスおよびトランスアセナフチレンダイマーのリン光スペクトル

—: アセナフテン, ----: シスアセナフチレンダイマー, - · - ·: トランスアセナフチレンダイマー, 溶媒 MP (3:1), 77°K

表1 ナフタリン、アセナフテン、シスおよびトランスアセナフチレンダイマーの量子収量と寿命^{a)}

	ケイ光寿命 (ns) (量子収量) 300°K	ケイ光寿命 (ns) (量子収量) 77°K	リン光寿命 (sec) (量子収量) 77°K
ナフタリン	120 (0.3)	255 (0.4)	2.56 (0.06)
アセナフテン	78 (~0.75)	86 (~0.8)	2.03 (~0.06)
シスアセナフチレンダイマー	79 (~0.003)	90 (~0.4)	2.14 (~0.02)
トランスアセナフチレンダイマー	60 (~0.02)	72 (~0.4)	1.12 (~0.006)

a) 溶媒としてメチルシクロヘキサンとイソペンタンの混合溶媒 MP (vol. 3:1) を使用した。

図3 剛体溶媒中で光分解したシスアセナフチレンダイマーの反応中間体の吸収スペクトル

シスアセナフチレンダイマー 2×10^{-4} mol/l, 溶媒 MP (3:1), 77°K
(2) は実測のスペクトル (1) からアセナフチレンのスペクトルを引き去って得た

図3に 77°K のメチルシクロヘキサン-イソペンタン (Vol. 3:1) の剛体溶媒中で光分解したシスアセナフチレンダイマーの反応中間体の吸収スペクトルを示す。この反応中間体は 77°K より温度が上昇するとただちに消失する。これに対し、トランスダイマーは反応中間体は得られず、直接アセナフチレンに分解する。しかもシスダイマーに比べ分解し易い。閃光光分解法により、300°K の流動パラフィン溶媒中でシスおよびトランスアセナフチレンダイマーの分解反応中間体の吸収の測定を試みたが、350~550 mμ の波長範囲にわたり三重項-三重項吸収帯または中間体の吸収帯は観測されず、光分解により完全に基底状態のアセナフチレンにもどることが確かめられた。アセナフチレンダイマーのアニオンラジカルは、通常の方法によりテトラヒドロフラン中で金属ナトリウム還元により行なった。分解を防ぐためできるだけ低温 ($\sim 50^\circ\text{C}$ 以下) で行なったが、ダイマーのアニオンラジカルは極めて不安定であり、アセナフチレンのアニオンラジカルの ESR のみが観測された。これはダイマーアニオンの生成とともにただちに解離してしまうことを示している。

4 考 察

アセナフテンの近紫外部の吸収スペクトルは、ナフタリンと同様低波数 ($\sim 31000 \text{ cm}^{-1}$) の弱い吸収帯 (1L_b) と高波数側 ($\sim 35000 \text{ cm}^{-1}$) の強い吸収帯 (1L_a) とからなっている。一方シスおよびトランスアセナフチレンダイマーの吸収スペクトルは、 1L_a が若

6) N. Mataga, M. Tomura and H. Nishimura, *Mol. Phys.*, 9, 367 (1965).

7) E. H. Gilmore, G. H. Gibson, D. S. McClure., *J. Chem. Phys.*, 20, 829 (1952).

干低波数側にシフトし、 1L_b は 1L_a の裾にかくれている。しかしケイ光の寿命はアセナフテンの値 78 ns に近い値を示す。したがってシスおよびトランスアセナフチレンダイマーの第一および第二励起状態は、ナフタリンやアセナフチレンと同様に 1L_b と 1L_a であることは明らかである。ダイマーのケイ光スペクトルは、アセナフテンに比べわずかに低波数側にシフトしているが、吸収スペクトルと対応した、ほぼ鏡像関係の振動構造を持っている。著者らがシスダイマーで予想したようなナフタリン環の π -電子系間の相互作用は、励起一重項状態ではほとんどみられない。またリン光スペクトルもシスおよびトランスダイマーでほとんど変わらず、また、アセナフテンに比べてわずかに低波数側にシフトしているだけである。

シスアセナフチレンダイマーは 77°K の剛体溶媒中で光分解し、320~400 m μ に中間体による新しい吸収帯が現われる。トランスダイマーではこのような吸収帯は現われず、直接アセナフチレンが生成することからみて、この吸収帯はアセナフチレンの光二量化で仮定されているような、ナフタリン環が互いに向い合った構造をした不安定な van der Waals 型のシス型ダイマーによるものと考えられる。光二量化において Livingston らは速度論的な取扱いから、また Schenck ら⁷⁾ は光増感反応の実験からアセナフチレンの三重項状態を通る反応であると報告しているが、シスおよびトランスダイマーのリン光量子収量がアセナフテンのそれに比べ 1/3, 1/10 と小さくなり、これに対してケイ光の量子収量

(77°K) が変わらないのは、77°K の光分解も三重項状態を通して行なわれていると考えられ、矛盾なく説明される。また速度論的な詳しい測定は行なっていないが、定性的には 77°K の剛体溶媒における光分解は、シスダイマーよりトランスダイマーの方がはるかに速い。このことは反応が三重項状態で起こるとすれば、リン光の収量と寿命の値がトランスの方がシスより小さいことと矛盾しない。次にケイ光の量子収量と寿命をみると、室温の寿命は 77°K に比べわずかに短い、量子収量は室温の値が 77°K に比べはるかに小さい値を示し、量子収量 (Q_F) と寿命 (τ_F) の関係式 $Q_F = \tau_F \cdot k_F$ から簡単には説明できない。この量子収量が第二励起状態 (1L_a) に対応した光励起によって求められたことから、 1L_a からの直接の分解または 1L_a から分解の活性状態へ移る速度定数が、 ${}^1L_a \rightarrow {}^1L_b$ の internal conversion の速度定数に比べ大きな値を持つたためではないかと考えられる。この点に関しては、今後さらに詳しい検討を要するが、このような波長依存性を示す光分解機構はあまり例がないようである。

すでに述べたように、アセナフチレンダイマーのアニオンラジカルを作ったが、ダイマーのアニオンラジカルは非常に不安定で $\sim -50^\circ\text{C}$ 以下の温度で、モノマーのアニオンラジカルになることがわかった。このアニオン生成による分解と、光励起による分解とは、互いに関連あるものと考えられる。つまり、ダイマーの基低状態における最低空軌道に電子が入ることによって生ずる電子構造の変化が分解に導くとすれば、同一の原因にもとづくものと思われるからである。以上の事実は、 σ -電子系を考慮に入れたこれら分子の電子状態の考察に対して興味ある資料を提供するものであろう。

7) G. Schenck, R. Wolgast, *Naturwissenschaften*, 49, 36 (1962).