mg を 95% エタノール 20 ml 中 5% Pd-C 100 mg 存在下に接触還元を行なった。水素吸収 (14 ml) は急速に行なわれアミノ体 (30 a) が得られた。mp 157~158°C。

分析値 C 77.64%, H 10.01%, N 3.88%
 $C_{24}H_{37}NO_2$ としての計算値 C 77.58%, H 10.04%, N 3.77%

N-アセテート (30 b) : mp 180~182°C。

分析値 C 75.42%, H 9.62%, N 3.30%
 $C_{26}H_{39}NO_3$ としての計算値 C 75.50%, H 9.51%, N 3.39%

N-メチル体 (30 c) : mp 130°C。

分析値 C 77.64%, H 10.52%, N 3.37%
 $C_{26}H_{39}NO_2$ としての計算値 C 77.87%, H 10.20%, N 3.63%

アリルアミン付加化合物 (6) 1.0 g をホルマリン-ギ酸 (1:4, 10 ml) に溶解し, 2 時間加熱したのち反応溶液を常法に従って処理し, 得られた反応物を活性アルミナ (Merck, activity grade, 10 g) カラムにかけエーテルで溶出させ, 2 種の結晶を得た。

これらの IR, NMR スペクトルはそれぞれ N-メチル体 (30 c) および N,N-ジメチル体 (7) と一致し, 混融しても融点降下を示さなかった。

アリールアセテートの付加体 (11) の加水分解: 付加体 (11) 200 mg をメタノールに溶かし, 3% 水酸化ナトリウムメタノール溶液 5 ml を加えて室温で 2 時間かきまぜ, 反応液を処理してケタール体 (31) を得た。mp 208~210°C, 3300 cm^{-1} 。飽和カルボニルの吸収は消失。

分析値 C 76.33%, H 9.72%

$C_{22}H_{34}O_8$ としての計算値 C 76.26%, H 9.89%

本論文を作成するにあたり, 御指導をいただきました当社研究開発本部長岡末雄博士および化学研究所長阿部泰夫博士に感謝します。また X 線解析は西川正夫博士, 神谷和秀氏, 生物試験は中山亮氏, 増岡通夫氏らにお願いしました。ここに謝意を表します。

液 相 ベ ン ゼ ン 光 増 感 反 応

(昭和 43 年 9 月 9 日 受理)

佐 藤 伸^{*1}・小 林 肇^{*1}・深 野 一 幸^{*2}

ベンゼンによる光増感反応を, 低圧水銀灯を光源とし, 2-ブテンのシス・トランス異性化反応を検出反応としてシクロヘキサン溶媒中で研究した。

動力学的な解析を行ない, ブテンの低濃度ではベンゼンの三重項状態が増感し, 高濃度 (10^{-2} mol/l 以上) では一重項状態からも増感があることを推定した。また, ベンゼンがシクロヘキサン中で励起一重項から系間移動して三重項になるのはせいぜい 25% であることを導いた。

1 緒 言

ベンゼンの光化学反応は最近, 水銀の二つの共鳴線による反応が詳細に研究され, フルベン, ベンゾバレンなどの異性体生成が発見され興味を集めている¹⁾。一方ベンゼンを光増感剤とする反応の研究は, おもに気相において行なわれているが, 検出反応としてはパイアセチルの発光および分解²⁾, 2-ブテンのシス・トランス異性化³⁾, ジシューテロエチレンの異性化⁴⁾などが用いられている。これらの研究の結果, 2537 Å を光源としたときの増感反応はベンゼンの三重項状態からおもに起こっていることが明らかとなった。しかし一重項状態からのエネルギー移動もわずかながら起こることが示されている⁵⁾。これらの研究の結果, ベンゼンが 2537 Å の光を吸収したときの後続反応の量子収量は割り振りがはっきりしてきた。

しかし, 蛍リン光の研究からも明らかなように, 分子の励起状態の挙動は相によって著しく異なる⁶⁾。そのため気相において求められた結果をそのまま液相や固相の反応に適用するには多くの問題がある。

近年, 液相光増感反応は有機合成反応の一部として盛んに研究されており⁷⁾, その動力学的な取り扱いには Hammond などによっ

*1 Shin SATO, Hajime KOBAYASHI 東京工業大学理学部応用物理学科: 東京都目黒区大岡山。

*2 Kazuyuki FUKANO 東洋曹達工業研究部: 山口県都濃郡南陽町。

1) D. Phillis, J. Lemaire, C. S. Burton, W. A. Noyes, Jr., "Advances in Photochemistry, Vol. 5", ed. W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond, J. N. Pitts, Jr., Interscience Pub. Inc., New York (1968) p. 329.

2) H. Ishikawa, W. A. Noyes, Jr., *J. Chem. Phys.*, 37, 583 (1962).

3) R. B. Cundall, T. F. Palmer, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1211 (1960); S. Sato, K. Kikuchi, M. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 39, 239 (1963); R. B. Cundall, F. J. Fletcher, D. G. Milne, *J. Chem. Phys.*, 39, 3536 (1963); M. Tanaka, T. Terao, S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1645 (1965); P. Sigal, *J. Chem. Phys.*, 42, 1953 (1965); M. Tanaka, M. Kato, S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1423 (1966); P. Sigal, *J. Chem. Phys.*, 46, 1043 (1967); G. A. Haninger, Jr., E. K. C. Lee, *J. Phys. Chem.*, 71, 3104 (1967); A. Morikawa, R. J. Cvetanović, *Can. J. Chem.*, 46, 1813 (1968).

4) T. Terao, S. Hirokami, S. Sato, R. J. Cvetanović, *Can. J. Chem.*, 44, 2173 (1966); S. Hirokami, S. Sato, *Can. J. Chem.*, 45, 3181 (1967).

5) A. Morikawa, R. J. Cvetanović, *J. Chem. Phys.*, 49, 1214 (1968).

6) N. J. Turro, "Molecular Photochemistry" W. A. Benjamin, Inc., New York (1965).

7) "Organic Photochemistry Vol. I" ed., O. L. Chapman, Marcel Dekker, Inc., New York (1967).

て試みられている⁸⁾。しかし気相における実験結果と対比した研究は少ないようである。著者らはさきにベンゼンを光増感剤として、2-ブテン、2-ペンテンのシス・トランス異性化およびジエチレンの異性化を気相において調べてきたので^{8,4)}、その実験方法を利用して、シクロヘキサン溶媒中でのベンゼン光増感を、2-ブテンのシス・トランス異性化反応によって調べ、気相における結果と比較する。

2 実 験

試料のシスおよびトランス 2-ブテンは高千穂商事より購入したもので、ガスクロマトグラフィーによる分析では 99.5% 以上の純度を持ち、おもな不純物はそれぞれトランスおよびシス 2-ブテンであった。溶媒として用いたシクロヘキサンは和光純薬より購入したもので、1 m のシリカゲルカラムを通過させたのち五酸化リン上で乾燥、蒸留した。ベンゼンは和光純薬のスペクトル用のもので、硫酸で処理したのち水洗し、五酸化リン上で乾燥後蒸留したものをを用いた。

実験には油拡散ポンプと回転ポンプの組み合わせによる硬質ガラス製真空装置を用いた。装置には水銀光増感が関与しないようにするため水銀の使用は避けた。反応管は直径 3 cm、厚さ 1 cm (体積約 5 ml) の太鼓型の石英セルで、金属製コックを通してガラストラップに接続しており、トラップで反応溶液調製後真空中で石英セルに流し込めるようになっている。

反応溶液の入った石英セルは、うずまき型の手製の石英製低圧水銀灯で照射するために所定の位置におかれる。幾何学的配置の再現性をよくするため照射用の箱を手製した。低圧水銀灯よりの光は東芝電気製の UV-25 ガラスフィルターを通過させているので 2000 Å 以下の光は除かれている。低圧水銀灯よりの光の波長およびベンゼンの吸光係数の波長依存から考えて、吸収されている光の波長は 2537 Å の共鳴線とわずかな 2650 Å の光のみであると考えられる。光量の測定には、同形同体積の反応管を用いてエチレンの水銀光増感分解反応を行ない、水素の生成量から算定した。計算に用いた値は、エチレン圧 29.0 mmHg における水素の量子収量 0.27 である⁹⁾。この場合、水銀光増感 2537 Å の共鳴線によってのみ起こるから、光量は少なめに求められている。

照射されたブテンのシクロヘキサン溶液は -80°C (石油エーテルに液体窒素を注いでクリーム状とすると、十数分 ±2°C 程度で -80°C に保てる) のトラップでブテンと溶媒に分離される。ブテンを 95% 以上回収するためには少なくとも 2 回は溶解凝縮を繰り返す必要があった。以下に示す結果では 3 回以上溶解凝縮を行っており、回収率は 98% 以上である。分離された気体の分析には、手製のガスクロマトグラフを用いたが充填剤は島津製作所製の 30~50 メッシュケイ藻土にジメチルスルホランを浸み込ませたものである。

ベンゼンのシクロヘキサン溶液による 2537 Å の光の吸収測定には日立製 EPO-2 A を用いた。波長の補正にはベンゼンの吸収の 2590.1 Å と 2529.6 Å の二本の吸収極大を使用した。

3 結 果

図 1 はシスまたはトランス 2-ブテン 4×10^{-3} mol/l、ベンゼン 5×10^{-3} mol/l のシクロヘキサン溶液について光増感異性化反応を行なったときのトランス量の時間変化を示したものである。シスから出発してもトランスから出発しても初めの 30 分間はそれぞれの異性体が直線的に増加し、徐々にこの系における光定常状態に近づく。そのトランス対シスの比は 1.15 ± 0.05 であった。この値の幅にはシスまたはトランス 100% から長時間 (40~50 時間) 照射してえた値も、シスとトランスの 50% ずつの混合物をあらかじめ作っておき、これを 50 時間照射してえた値のいずれもが入る。

表 1 は増感剤であるベンゼンを 5×10^{-4} mol/l としておき、シス 2-ブテンの濃度を種々とり 5 分間照射したときの異性化速度を示したものである^{*3}。濃度の著しく高いときは、ガスクロマトグラフで一度に分析できないので、生成物を気化させその一部を採って分析した。この実験の溶液調製の際、ブテンの気相部分があるため溶質濃度に誤差の入ることが考えられるが、ブテンのシクロヘキサンへの溶解度はオストワルド吸収係数にして 20 以上であり、調製の際の気相と液相の体積比はほぼ 1 対 1 なので、ブテンはすべて溶解しているとして計算した。表 1 の第 3 欄はエチレンの水銀光増感分解から算定した光量と、ベンゼンの吸収率とから計算した吸収光量を用いて求めた異性化の量子収量である。水銀光増感から算定した光量は 2537 Å の共鳴線が室温にある水銀蒸気に吸収されたもののみであり、共鳴線の拡がりのすその部分および 2650 Å の光は吸収されていないので、光量は少なめに見積られている。また吸収率測定では分光器により平行光について測定されているが、光化学反応では平行光にはなっていないので、吸収率もまた少なめに求められていると考えられる。それゆえ、求められている量子収量は実際よりいくぶん大きく算出されていると考えられる。

表 1 ブテンの濃度変化と異性化速度

ベンゼン濃度 $= 5 \times 10^{-4}$ mol/l

吸収光量 $= 0.53 \times 10^{-6}$ インシデンティン/min

シス 2-ブテン 10^{-3} mol/l	異性化速度 (R_i) 10^{-2} μ mol/min	量子収量 (ϕ_i)
0.24	1.89	0.036
0.28	2.64	50
0.43	2.78	52
0.53	2.86	54
0.74	3.69	69
1.13	4.16	78
2.01	5.00	94
2.98	4.58	86
4.18	5.00	94
6.09	5.27	99
9.73	8.74	164
13.08	7.86	148
25.97	14.30	269

表 2 はシス 2-ブテンの濃度を 4.60×10^{-3} mol/l とし、ベンゼンの濃度を変化させたときに表 1 と同様にして求めた値である。

この実験において観測された生成物は、炭素数 4 以下の化合物はシス・トランス異性体の 2-ブテンのみであり、1-ブテン、イ

8) G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3197 (1964).

9) B. B. Darwent, *J. Chem. Phys.*, 20, 1673 (1952).

*3 異性化速度の計算には逆反応の効果を考慮する必要があるが、反応率が 5% 以下なので補正は測定誤差範囲に入る¹⁰⁾。

10) S. Tsunashima, S. Satoh, S. Sato, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 44 年 3 月印刷予定。

表2 ベンゼンの濃度変化と異性化速度

シス-2-ブテン濃度 = 4.6×10^{-3} mol/l

ベンゼン濃度 10^{-3} mol/l	異性化速度 (R_t) 10^{-2} mol/min	量子収量 (ϕ_t)
0.50	0.058	0.109
1.43	139	106
3.0	159	72
4.0	159	62
5.0	161	57

ソブテンおよび 2-ブテンの分解生成物は見い出されなかった。また溶媒中に生成物がないかどうか検討したが、見い出されなかったが、大量に存在するシクロヘキサンおよびベンゼンのため、著者らの用いたガスクロマトグラフでは測定にかからないおそれがあるので、生成物がないとはいえない。

4 考 察

ベンゼンが 2537 Å の光の吸収によって励起されて生ずる電子状態は $^1B_{2u}$ と同定されている。この状態より低い三重項状態として $^3E_{1u}$ と $^3B_{1u}$ があるが、一般に分子の同じスピン状態間では低エネルギー状態への遷移は早いので、現在取り扱っている系におけるベンゼンの場合も三重項状態としては $^3B_{1u}$ のみを考える。気相ベンゼン光増感反応ではエネルギー的に考えても $^3B_{1u}$ としてつじつまが合う⁴⁾。

反応機構は気相における同じようにつぎのように考える。

ここに S は増感剤であるベンゼンを、Q は消光剤である 2-ブテンを表わす。 ${}^1S^*$ と ${}^3S^*$ はベンゼンの励起一重項および三重項状態。 ${}^1Q^*$ と ${}^3Q^*$ はそれぞれのベンゼンの励起状態からエネルギーをえて生ずるブテンの励起状態である。反応 (3c) はベンゼンのリン光放射による遷移を示すが、実際には室温液相においてベンゼンのリン光は観測されていないので、形式的に含まれたにすぎない。(1d) および (3d) の反応はそれぞれの励起状態の単分子失活を示しているが、ここではシクロヘキサン溶媒分子の衝突による失活も含まれているとする。定常状態法により 2-ブテンの励起状態の量子収量はつぎのように表わされる。

$$\phi^* = \phi({}^1Q^*) + \phi({}^3Q^*) \quad (I)$$

$$\frac{1}{\phi^*} = \left\{ 1 + \frac{(k_{1b} + k_{1c} + k_{1d}) + k_{2a}[S]}{k_{2b}[Q]} \right\} \times \left\{ 1 + \frac{k_{3b}}{k_{2b}} \frac{k_{1b}}{k_{3a}[S] + k_{3b}[Q] + (k_{3c} + k_{3d})} \right\}^{-1} \quad (II)$$

k はそれぞれの反応の速度定数である。気相の場合には k_{2a} , k_{2b} , k_{3a} , k_{3b} はそれぞれ固有の値を持つが、液相の場合には特殊な場合を除き拡散律速とみることができる。この系でも拡散律速として取り扱うが後に矛盾を生じない^{*4)}。

拡散律速としたときの速度定数は Debye によりつぎの関係式を与えられている¹¹⁾。

$$k_{dif} = \frac{8RT}{3000\eta} \quad (III)$$

Porter らは (III) 式よりもつぎの (IV) 式がよりよく実験値を説明することをナフタリンの三重項状態の消光について示している¹²⁾。

$$k_{dif} = \frac{8RT}{2000\eta} \quad (IV)$$

ここに η は溶液の粘性係数である。シクロヘキサンの場合 25°C において (III) と (IV) 式により

$$k_{dif} = (0.75 \sim 1.05) \times 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{sec} \quad (V)$$

となる。そこでここでは k_{2a} , k_{2b} , k_{3a} , k_{3b} はいずれも $1.0 \times 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ とおくこととする。また最低三重項状態の寿命は励起一重項状態の寿命よりも 10^2 以上長い、すなわち、 $k_{1b} \sim k_{1c} + k_{1d} \gg k_{3c} + k_{3d}$ とおけるので、(II) 式は $[Q]$ の大きな場合と小さな場合についてつぎのように分解することができる。

$[Q]$ が大きな場合、

$$\frac{1}{\phi^*} = 1 + \frac{(k_{1b} + k_{1c} + k_{1d}) + k_{2a}[S]}{k_{2b}[Q]} \quad (VI)$$

$[Q]$ が小さな場合

$$\frac{1}{\phi^*} \simeq \frac{1}{\phi({}^3Q^*)} = \frac{(k_{1b} + k_{1c} + k_{1d}) + k_{2a}[S]}{k_{1b}} \times \left(1 + \frac{k_{3a}[S] + k_{3c} + k_{3d}}{k_{3b}[Q]} \right) \quad (VII)$$

これらの関係式と実験値を比較するためには ϕ^* と ϕ_t との関係を知らなくてはならない。気相ベンゼン光増感では 2-ブテンよりの生成物はシス・トランス異性体のみであるので³⁾、上述の ${}^3Q^*$ よりの生成物もシスまたはトランス 2-ブテンと見ることができ。 ${}^1Q^*$ よりの生成物についてはわかっていないが、エネルギー的にベンゼンの励起一重項より高い水銀光増感でも気相においてシス・トランス異性体が大部分であり、そのシス・トランス生成比は気相ベンゼン光増感と変わらない¹³⁾。それゆえ、上述の ${}^1Q^*$ よりの生成物は ${}^3Q^*$ よりの生成物と変わらないとみなして論ず

図1 トランス-2-ブテンの時間変化

- 11) P. J. W. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.*, 82, 265 (1942).
- 12) A. D. Osborne, G. Porter, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 284, 9 (1965).
- 13) R. J. Cvetanović, H. E. Gunning, E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*, 31, 573 (1959); S. Tsunashima, S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 284 (1968).

*4) ただし、 k_{3b} については次報において考察する。

図 2 励起ベンゼンの消光

る。結果のところで述べたように、本実験ではシス・トランス 2-ブテン以外は生成物として見い出されていない。そこでつぎのようにおくことができる。

$$\phi_t = \alpha \phi^* \quad (\text{VIII})$$

α はブテンの励起状態がトランス 2-ブテンへ安定化する割合である。この値は気相ベンゼン光増感では 0.5₀ であったが⁹⁾、ここではわずかに大きく $\alpha = 0.5_3 (=1.1_3/(1+1.1_3))$ である。

図 2 は $1/\phi_t$ を $1/[Q]$ に対して図示したものである。明らかに $1/[Q]$ の著しく小さな部分と大きな部分とで 2 直線 (A, B) からなるとみることができ、直線 A は (VI) 式に直線 B は (VII) 式に対応すると考えられる。直線 A は $(k_{1b} + k_{1c} + k_{1d}) = 3 \times 10^7 \cdot \text{sec}^{-1}$ として描いたものである。測定点のばらつきのため桁数だけが意味をもつが、気相における $1.7 \times 10^8 \cdot \text{sec}^{-1}$ より著しく大きい¹⁴⁾。これは励起一重項が溶媒であるシクロヘキサンによっても消光されていることを示すものであろう。ここで明らかなように、この系で用いたベンゼン濃度では

図 3 消光のベンゼン濃度依存

図 4 ベンゼンとシス-2-ブテンの消光速度比

$$(k_{1b} + k_{1c} + k_{1d}) \gg k_{2a}[S] (=10^9 \times 5 \times 10^{-4})$$

である。すると直線 B の切片から k_{1b} の $(k_{1b} + k_{1c} + k_{1d})$ に対する割合 (ϕ_{ac}) が求まる。(1 b) の反応は励起一重項状態から三重項状態へ移る、いわゆる系間移動である。その値は $0.25 (=2.15/8.5)$ となる。この値は気相における 0.72¹⁾ と比較されるべきものである。値が気相より小さいのは溶媒による消光が大きく影響しているためであろう。

図 3 は表 2 の値を用いて $1/\phi_t$ をベンゼン濃度について図示したものである。この直線関係は (VII) 式を表わしていると考えられる。ベンゼン濃度 0 における切片から $(k_{3c} + k_{3d}) \ll k_{3b}[Q]$ とすると上述と同様 ϕ_{3c} が求まる。その値は $0.26 (=2.15/8.3)$ で図 1 より求めた場合とよく一致する。すなわち、 $k_{3c} + k_{3d}$ は $k_{3b}[Q]$ より著しく小さいとみなせる。このことは表 1, 2 のデータすべてを用いて図示した図 4 から明らかである。すなわち、 $1/8.5 \phi_t$ は $[S]/[Q]$ に対し直線となり勾配はほぼ 1 である。この勾配は k_{3a}/k_{3b} に対応し、 $k_{3c} + k_{3d}$ が無視しうほど小さいことを意味する。気相での三重項状態の寿命は Cundall らは $1.25 \times 10^{-6} \cdot \text{sec}^{15)}$ 、Parmenter らは $4.0 \times 10^{-6} \cdot \text{sec}^{16)}$ と求めており、上述の結果と矛盾しない。すなわち三重項の寿命は溶媒の衝突脱活性にあまり影響されないと思われる。

15) R. B. Cundall, A. S. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1151 (1966).

16) C. S. Parmenter, B. L. Ring, *J. Chem. Phys.*, 46, 1998 (1967).

14) J. W. Donovan, A. B. F. Duncan, *J. Chem. Phys.*, 35, 1389 (1961).