が著しく増加することは前述したが、D-D 機構についても同様である。 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mol/l}$ 程度のエオシン水溶液 (空気飽和) に EDTA を加えて光照射した場合、ある EDTA 濃度で過酸化水素の生成は急増するが、その点での EDTA 濃度は先の場合と比較して若干低濃度側にある³³⁾。反応は前と同様、 $D^+ \cdots D^- + \text{EDTA} \rightarrow D + D^- + \text{EDTA}^+$ 、 $D^- + O_2 \rightarrow D + O_2^-$ としてよく了解される。極大に対する EDTA 濃度の値から推して比較的寿命の短い $D^+ \cdots D^-$ の生成を考えるのが妥当のようで、free な D^+ と D^- の生成は考え難い。ただしこの点については現状では余り強い主張は差控えたい。

いずれにしても色素同志の相互作用はきわめて顕著であって、エオシンやメチレンブルーの場合の $^3D + D \rightarrow D^+ + D^-$ の反応の速度定数は $10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ 程度である^{26, 34)}。したがって D-R または D-O 機構が D-D 機構に切替るのはそれほど大きな色素濃度を必要とせず、この切替えて後続反応が質的に一変する可能性のあることは忘るべからざることである。

一文 献一

- 1) G. S. Hammond et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3197 (1964).
- 2) K. Sandros, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 2355 (1964).
- 2a) K. Kikuchi, H. Kokubun, M. Koizumi, *Z. physik. Chem. N. F.*, in press.
- 3) W. G. Herkstroeter, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4769 (1966).
- 4) P. J. W. Debye, *Trans. Elektrochem. Soc.*, **82**, 265 (1942).
- 5) K. Sandros, H. L.-J. Bäckström, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 958 (1962).
- 6) A. D. Osborne, G. Porter, *Proc. Roy. Soc., A* **284**, 9 (1965).
- 7) R. E. Rebert, P. Ausloos, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1847, 5569 (1965).
- 8) G. S. Hammond, J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2516 (1963).
- 9) W. G. Herkstroeter, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4769 (1966).
- 10) W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4537 (1964).
- 11) D. R. Kearns, W. A. Case, *ibid.*, **88**, 5087 (1966); A. P. Marchetti, D. R. Kearns, *ibid.*, **89**, 768 (1967).
- 12) A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2129 (1965).
- 13) P. G. Bowers, G. Porter, *Proc. Roy. Soc., A* **299**, 348 (1967).
- 14) M. Nemoto, H. Kokubun, M. Koizumi, to be published.
- 15) C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc., A* **276**, 125 (1963).
- 16) C. A. Parker, C. G. Hatchard, T. A. Joyce, *Nature*, **205**, 1282 (1965).
- 17) K. Kikuchi, H. Kokubun, M. Koizumi, *Z. physik. Chem. N. F.*, in press.
- 18) G. O. Schenck, K. Ziegler, *Naturwiss.* **32**, 157 (1944).
- 19) たとえば, G. O. Schenck, *Angew. Chem.*, **69**, 579 (1957); G. O. Schenck, E. Koch, *Z. Elektrochem.*, **64**, 170 (1960).
- 20) K. Gollnick, G. O. Schenck, *Pure and Appl. Chem.*, **9**, 507 (1964).
- 21) C. S. Foote, S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3879, 3880 (1964).
- 22) K. R. Kopecky, H. J. Reich, *Can. J. Chem.*, **43**, 2265 (1965).
- 23) T. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2898 (1966).
- 24) D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. U. Khan, R. W. Chamber, P. Radlick, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5455, 5456 (1967).
- 25) A. Nickon, W. L. Mendelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1894 (1963); *ibid.*, **87**, 3921 (1965).
- 26) S. Kato, M. Morita, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 117 (1964); T. Ohno, S. Kato, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 232 (1966); L. Lindqvist, *Arkiv. Kemi*, **16**, 79 (1960); E. F. Zwicker, L. I. Grossweiner, *J. Phys. Chem.*, **67**, 549 (1963).
- 27) Y. Usui, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1041 (1967).
- 28) M. Imamura, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 117 (1955); H. Obata, K. Kogasaka and M. Koizumi, *ibid.*, **32**, 125 (1959).
- 29) 松浦輝男, 有機合成化学, **26**, 217 (1968) 参照.
- 30) T. Ohno, S. Kato, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 222 (1966).
- 31) K. Kikuchi, M. Koizumi, *ibid.*, **40**, 736 (1967).
- 32) 日化, **90**, No. 2 掲載予定 (1969).
- 33) Y. Usui, K. Itoh, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1015 (1965).
- 34) R. M. Danziger, K. H. Bar-Eli, K. Weiss, *J. Phy. Chem.*, **71**, 2633 (1967).

励起分子の挙動・二, 三のトピックス

坪村 宏・山本直登^{*1}

1 はじめに

化学反応が光的作用によってひきおこされる例は植物の同化作用をはじめ写真フィルムの感光, 光化学的合成反応, 合成樹脂お

よび染料の褪色現象など各方面におよんでいる。これらの光化学的挙動を理解しかつ効果的に工業面に応用するには、従来の経験的な方法に加え、量子力学的立場からの洞察が必要である。また新しい物理化学的な実験技術の開発による現象の研究もきわめて重要である。この論文では光化学における基礎的な最近の研究のうち、著者らの研究室で取扱っているものを中心として紹介し、

*1 Hiroshi Tsubomura, Naoto Yamamoto 大阪大学基礎工学部化学教室：豊中市待兼山町。

それによって励起された分子がもつ物理化学的なイメージの一端にふれることにしたい。

2 三重項-三重項吸収 ($T' \leftarrow T$ 吸収)

有機分子の励起三重項は長い寿命をもっているためそれらを人為的に生成し、その物理化学的性質を解明することは比較的容易である。その一つとして、最低三重項分子 (T) から、よりエネルギーの高い三重項 (T') への遷移にともなういわゆる三重項-三重項吸収 ($T' \leftarrow T$ 吸収) がある。 $T' \leftarrow T$ 吸収スペクトルの測定には二つの方法がある。その一つは後で述べるフラッシュ分光法によるもので、他はガラス状のマトリックス中に分子をとじ込め、無輻射過程による三重項の失活を小さくすることによって三重項分子の寿命を長くして測定するものである。

芳香族分子の $T' \leftarrow T$ 吸収スペクトルの測定は最初に Lewis らにより行なわれた。すなわちホウ酸ガラス中にフルオレセインを溶かし、これに水銀灯からの強い近紫外光を照射しつつ別の光源からの光をあてて分光測定を行なうことによって、その $T' \leftarrow T$ 吸収スペクトルをえたのである¹⁾。また Craig らはナフタリン、アントラセン、フルオレンなどの溶液を低温 (77°K) に冷却して固化したものの光照射を行なって $T' \leftarrow T$ 吸収を測定した²⁾。最近 Windsor はエポキシ樹脂にアントラセン、フェナントレン、ピレンなどを溶かし常温で同様な測定を行なって、 $T' \leftarrow T$ 吸収スペクトルの精密なものを得た³⁾。図1はそのうちのアントラセンの $T' \leftarrow T$ 吸収スペクトルである。400~450 m μ にみられる振動構造をもった強い吸収はすでに知られているものと一致し⁴⁾、さらに 477, 517, 789, 843 および 887 m μ にも弱い吸収ピークが存在していることが明らかにされた。マトリックス中での測定ではケイ光のほかにリン光も発生し、これら $T' \leftarrow T$ は吸収の測定に若干の障害となる。

図1 アントラセンの $T' \leftarrow T$ 吸収スペクトル³⁾

通常化学反応を取扱うのは常温付近の溶液の場合が多いので、光化学反応の中間体を研究する場合でも、溶液について行なうことができれば反応のメカニズムがより明確になる場合が多い。このことは $T' \leftarrow T$ 吸収の測定についても言えることである。フラッシュ分光装置は、このような目的に最も適合したものと思われる。図2はその装置の概略を示したものである。溶液の入った試料セルのすぐそばに照射用フラッシュランプ (F_1) を置き、高電圧に充電されたコンデンサー (C_1) に接続しておく。トリガーパルスにより、ランプを通してコンデンサーに蓄えられた電荷を瞬間的に放電させる。このときの光を試料に照射し、多量の励起分

図2 フラッシュ分光装置の概略

F_1 : 照射用フラッシュランプ F_2 : 分光用フラッシュランプ
 C_1, C_2 : コンデンサー

子を生成する。励起分子が失活しないうちに、分光用のランプ (F_2) を同様に光らせ試料セルを通して分光写真をとれば励起分子の吸収スペクトルをうることができる。このような原理にもとづいてはば1マイクロ秒の寿命をもつ中間体でもその吸収スペクトルをうることが可能である。この装置は Porter らにより開発され、ナフタリン、アントラセン、ペンタセン、フェナントレン、クリセン、トリフェニレン、ピレン、ベリレン、ルブレン、コロネン、ジフェニル、フルオレン等の芳香族化合物の $T' \leftarrow T$ 吸収が常温の溶液中で測定された^{4,5)}。なお溶液中に酸素 (O_2) があると三重項分子は急速に失活するから、このような測定では試料中の酸素を適当な方法で除いておくことが必要である。彼らは $T' \leftarrow T$ 吸収の測定のほかこの装置を用いて、気体や溶液において光分解により生じるラジカルを数多く見出すとともに、これらのラジカルの反応性を研究してきた⁶⁾。

著者らもフラッシュ分光法により最近芳香族ジアミンの $T' \leftarrow T$ 吸収スペクトルを得た⁷⁾。図3の曲線 a は N, N, N', N' -テトラメチル-*p*-フェニレンジアミン (以下 TMPD と略す) の流動パラフィン溶液をフラッシュ光照射してえられた吸収スペクトルである。この吸収は、古くから Würster's blue として知られている TMPD の陽イオン ($TMPD^+$) の吸収 (図3, b, c) と可視領域で非常によく似ている。しかし、 $TMPD^+$ でみられる 380 m μ 付近の肩に相当するものはこの場合存在しない。またこの吸収はほぼ 80 マイクロ秒の寿命をもつことがわかった。溶液中に酸素があるとこの吸収はみられないこと、低温マトリックス中で近紫外光を照射しつつ吸収スペクトルを測定すると、この吸収に

図3 TMPD の吸収スペクトル

- a: TMPD の流動パラフィン溶液のフラッシュ光照射によりえられた吸収スペクトル
- b: 低温マトリックス中で TMPD に紫外線照射してえられる $TMPD^+$ の吸収スペクトル
- c: 化学的につくった $TMPD^+$ の吸収スペクトル (常温)

似たものがえられることなどから、これを $T' \leftarrow T$ 吸収であると帰属した。TMPD の陽イオン吸収と $T' \leftarrow T$ 吸収とは互いにきわめてよく似たものとなるが後者では上述のように 380 m μ 付近の肩がなくなることは MO 理論によって明快に結論できる⁷⁾。このような $T' \leftarrow T$ 吸収スペクトルはジメチルアニリンについても見出された⁹⁾。さらに、ベンゾフェノンのフラッシュ光照射でえられるベンゾケチルラジカルの吸収とベンゾフェノンの $T' \leftarrow T$ 吸収とが互によく似ていることもわかった (図 4)⁹⁾。この結果はベンゾフェノンの T 状態とベンゾケチルとがきわめて類似した π 電子構造をもつことを示すものである。

図 4 ベンゾフェノンの $T' \leftarrow T$ 吸収スペクトル (a) とベンゾケチルラジカル (b) の吸収スペクトル

3 芳香族化合物の光イオン化

低温マトリックス中でトリフェニルアミンに水銀灯からの紫外光を照射すると試料は青く着色してくる。Lewis らはこの吸収スペクトルがこの化合物の陽イオンの吸収と一致することから、光照射でトリフェニルアミンは電子をマトリックス中に放出して陽イオンを生成したものと考えた¹⁰⁾。このような光イオン化の現象は Jousset-Dubien¹¹⁾, Albrecht¹²⁾, および Porter¹³⁾ らにより引き継がれ詳しく調べられた。そして芳香族アミン類やナフタリン、トリフェニレン、ペリレン、ジフェニルなど比較的イオン化ポテンシャルの小さい芳香族化合物で光イオン化がおこることがわかった。

これらの場合、陽イオンの生成量は照射光強度の 2 乗に比例することから、2 個の光子を吸収して光イオン化が起こると結論された。そしてこの二光子吸収の過程で三重項が中間体となっていることは、中間体の寿命と三重項のそれとが一致することなどから明らかになった (図 5)。すなわちまず基底状態の分子 (A) が光 ($h\nu_1$) を吸収し励起一重項 ($^1A^*$) になる。この一部はスピン・軌道相互作用により最低三重項 ($^3A^*$) に遷移し、この $^3A^*$ が中間体となってさらに光 ($h\nu_2$) を吸収してよりエネルギーの高い状態 ($A^+ + e$) に励起される。この状態から溶媒 (マトリックス) 分子の配向によって、比較的安定な、陽イオンおよび電子の溶媒和された状態 ($A^+_{solv} + e_{solv}$) が生じる。このような溶媒に捕捉された電子は溶媒和電子 (e_{solv}) と呼ばれ、溶媒の極性の大小で

図 5 2 光子吸収による光イオン化の過程

甚しく異なる挙動を示す。無極性のマトリックスだと、光照射を行なった試料の温度を上げマトリックスに流動性を与えるとか、赤外線を照射すると溶媒和電子は可動性をおび、陽イオンと再結合してもとの分子となる。このさい発光を伴う場合が多い。このような現象は極性のマトリックスではみられない。

低温マトリックス中では中間体としての三重項の寿命が比較的長いので水銀灯 (1 kW またはそれ以下) のような光源でも光イオン化が容易におこる。しかし常温の溶液に水銀灯からの光を照射しても光イオン化はおこらない。ところが TMPD の脱酸素したエタノール溶液にフラッシュ光を照射すると Würster's blue の吸収スペクトル (図 3 c) に一致した吸収がえられた⁷⁾。極性のつよいアセトニトリル、水などを溶媒として用いたときでも用様な吸収がえられる。そしてフラッシュ光の強度の 2 乗に比例してその吸収強度が増す¹⁴⁾。またエタノール溶液中では酸素があると TMPD⁺ は暗所においても徐々に生じるが、フラッシュ光を照射しても特に生成はみられない。これらの結果を総合すると、常温の極性溶媒中でも TMPD の三重項を中間体として 2 光子吸収により光イオン化が起こり TMPD⁺ を生じると考えられる。すでに述べたように流動パラフィンのような無極性溶媒では $T' \leftarrow T$ 吸収がえられるが、光イオン化を生じない。このことは常温溶液での光イオン化では溶媒和エネルギーが特に大きくない限り、再結合過程が非常に速やかにおこるように思われる。低温マトリックス状態においても、極性マトリックスでは無極性マトリックスより光イオン化収量がずっと大きい。常温、極性溶媒中で TMPD にフラッシュ光照射すると光電導性がみられることが最近明らかとなった。この事実は光照射で生じたイオン種が溶媒中をかなり自由に動きうることを示している¹⁵⁾。

溶媒の極性が増すと、イオンの溶媒和エネルギーは大きくなる。次式で示すように、分子が一光子でただちにイオンの溶媒和された状態に移行するような過程を考えた場合、必要なエネルギー

—は極性の大きなエタノール、水などでは可視または近紫外領域の光で十分である。Grossweiner らは極性溶媒中で芳香族置換体をフラッシュ光照射し、溶媒和電子の生成が照射光量に比例することを見出した。そしてこの結果から上述の一光子吸収による光イオン化を主張している¹⁶⁾。しかし著者らがエタノール、水などの溶媒中で TMPD について行なった実験結果ではこのような一光子の光イオン化は認められなかった^{7, 14)}。そして光イオン化に必要なエネルギーは真空中での分子のイオン化ポテンシャルにほぼ近い値になることが明らかとなった。この点はなお未解決な問題を含んでいるが、Franck-Condon 原理から考えた場合、光イオン化の初期過程に要するエネルギーの真空中と溶媒中の差は、溶媒の電子分極のみで生じ、したがって溶媒の極性には依存しない

いはずである。この点から Grossweiner の結果は再検討の余地があるように思われる。

一般に上述のような、光励起により生じた中間体がさらに光を吸収する 2 光子吸収の問題を取扱う場合には、その中間体の寿命が短ければ短いほど強い照射光源が必要となる。フラッシュ光やレーザー光は瞬間的に大量の光を放出するので、このような問題にたいして有効な光源となる。また最近このような光源をもちいてコロネン¹⁷⁾、ピレン¹⁸⁾、ナフタリン¹⁹⁾などの励起一重項の吸収スペクトル ($S_n \leftarrow S_1$) がえられるようになった。

芳香族置換体に紫外光を照射すると、光イオン化のほか光解離も起こる。トルエンのようなベンゼン置換体では置換基の β 位の結合が最も切れやすい。

またジメチルアニリン ($\phi\text{-NMe}_2$) を低温マトリックス中で光照射すると、主として光イオン化が起こり ϕNMe_2^+ を生じる。しかし無極性のマトリックスだと ϕNMe_2^+ のほか $\phi\dot{\text{N}}\text{Me}$ のようなラジカルも生じる²⁰⁾。一般に光イオン化と光解離のいずれが起こるかはマトリックスの性質や照射光強度などの条件で決まるほか、分子のもつ物理化学的性質にも当然左右される。この大体の目安は分子のイオン化ポテンシャル (I_p)、三重項のエネルギー (E_t) および最低励起一重項のエネルギー (E_s) によって与えることができる。2 光子過程で光イオン化するためには、三重項が吸収する光は $I_p - E_t$ 以上のエネルギーを必要とする。 E_s より大きいエネルギーの光は主として基底分子に吸収されと考えられるから、 $I_p - E_t - E_s \geq 0$ のとき光イオン化し、 $I_p - E_t - E_s \leq 0$ のとき光解離することが理論される^{21,22)}。

4 励起電荷移動錯体

電子供与性の分子 (D) と電子受容性の分子 (A) とは分子間の相互作用により、電荷移動錯体を生じることが広く知られている。これらの錯体は一般に紫外・可視領域に電荷移動吸収と呼ばれる吸収帯をもつ。この吸収は基底状態 ($D \cdots A$) から、電荷移動した励起状態 ($D^+ \cdots A^-$) への遷移によるものとされている (図 6)。

一方、A と D とが基底状態では、錯体をつくっていない場合でも、光励起により D または A のいずれかが励起状態になり、そこ

で A または D と接触して、電荷移動錯体を生じることがある (図 6)。この一例としてアクリジンやペリレンの溶液に光をあてるとケイ光を発するが、この溶液にアミンを加えていくとそのケイ光は弱くなる現象がある。この理由はアクリジンなどの分子 (A) の励起一重項 ($^1A^*$) が電子供与体としてのアミン (D) の付加により電荷移動状態 ($D^+ \cdots A^-$) を生じ、 $^1A^*$ の寿命が短くなるためと考えられていた²³⁾。

Weller らはエタノール、アセトニトリルのような極性溶媒でペリレンとアミンを同時に含む溶液にフラッシュ光照射を行なった。このときペリレンを光励起する光のみを照射してペリレンの陰イオン (Pe^-) に相当する吸収スペクトルをえた²⁴⁾。このことから上述の電荷移動錯体が励起状態で生じ、さらにこの錯体を経て光イオン化が起こると考えるのが妥当である。またシクロヘキサンのような無極性溶媒中では、ペリレンの溶液にアミンを加えるとペリレンのケイ光強度が弱まるとともに、やや長波長の領域に新しく発光がみられるようになることを見出した²⁴⁾。彼らはこの新しく生じた発光を上記の錯体 ($D^+ \cdots A^-$) からのケイ光 (CT-ケイ光) と帰属した。以上の事実は次のようなメカニズムで表わすことができる。

この種の研究はその後、又賀、小泉、Weller らにより詳しくなされた。又賀らは多くの化合物について CT-ケイ光を見出し、これのケイ光収率および寿命測定を行なった。そして錯体 ($D^+ \cdots A^-$) の電子状態について論じた²⁵⁾。また小泉らもフラッシュ分光法により生成したイオンの性質を各種溶媒について調べた²⁶⁾。Weller らも最近このメカニズムをさらに詳しく解析し、錯体の形成と減衰についての速度定数などを得ている²⁷⁾。また、著者らも、この種の光イオン化のメカニズムを立証する実験を試みた。TMPD と α -メチルナフタリンを無極性溶媒中にとした溶液で CT-ケイ光を認めるとともに、極性溶媒では TMPD とナフタリンの溶液は確かに 1 光子過程で電荷移動によるイオンを生じていることを明らかにした²⁸⁾。またジメトキシベンゼンとクロラニルのアセトニトリル溶液でフラッシュ光照射を行ない、ジメトキシベンゼンの陽イオンとクロラニルの陰イオンが同時に生成していることを分光法により見出した²⁹⁾。さらにこの系でフラッシュ光による光電導度の測定も行ない確かにイオン化が起こっていることが明らかになった³⁰⁾。

5 有機化合物のハロゲン化反応

ハロゲン分子は、可視および近紫外領域に弱い吸収をもっている。この領域の光で励起された分子は反結合性の σ^* 軌道に 1 個の電子があり、解離してハロゲン原子を生じる。ハロゲン原子は非常に反応性に富み、多くの有機化合物と反応してハロゲン化物を生じることがよく知られている。この反応の機構がはっきりしたのは比較的近年のことである。Goldfinger らは *N*-chlorosuccinimide を臭素 (Br_2) の供給源としてトルエンのハロゲン化反応の研究を行ない、そのメカニズムがラジカルを中間体とした連鎖反応によることを提出した³¹⁾。

図 6

ここでXはハロゲンをあらわし、RHは適当な有機化合物である。また、溶媒により反応生成物中のハロゲンの位置が異なることから、反応中間体としてのハロゲン原子(X)は溶媒と結合して錯体をつくっていることが示唆された³⁹⁾。

ハロゲン原子の電子親和力(E_a)は表1に示すように非常に大きく³⁹⁾、多くの有機化合物(電子供与体)と電荷移動錯体を生じうるのであると期待される。しかしハロゲン原子自身が化学的にきわめて活性なためこのような錯体の存在を直接確かめることは容易ではない。Strong³⁴⁾やPorter³⁵⁾らはヨウ素の溶液にフラッシュ光照射を行ない、電荷移動錯体によると思われる吸収スペクトルを得た。また塩素原子についても、パルスラジオリシスによりこのような錯体によると思われる吸収帯が可視領域にみられた³⁶⁾。

表1 ハロゲン原子の電子親和力

ハロゲン原子	電子親和力 (eV)
Cl	3.61
Br	3.36
I	3.06

著者らはベンゼンまたはトルエンを溶媒とし、ヨウ素および臭素のフラッシュ分光法による研究を行ない、図7に示すような吸収をえた³⁷⁾。これらの吸収スペクトルはいずれもフラッシュ光を照射して数マイクロ秒後にえられたもので、100マイクロ秒後には、ほとんどみられない。ヨウ素のベンゼン溶液でえられた吸収(図7a)はStrongの同様な実験でえられたヨウ素原子とベンゼンとの錯体による吸収と大体一致する。臭素原子はヨウ素原子にくらべ電子親和力が大きいことから、前者の錯体による吸収は後者のそれより長波長にあると期待されるが、実際著者らの結果もそうになっている。また同じく臭素を用いた場合、ベンゼン溶液とトルエン溶液とでは後者の場合の方が、長波長に吸収があらわれるが、これはトルエンの方が低いイオン化電位をもつことから考えて妥当である。

図7 ハロゲン分子をフラッシュ光照射してえられる吸収スペクトル

(a): ヨウ素のベンゼン溶液 (b): 臭素のベンゼン溶液
(c): 臭素のトルエン溶液

これらのことから図7(a), (b), (c)の吸収はいずれも溶媒とハロゲン原子の電荷移動錯体による吸収と考えた。

さらに、トルエンを溶媒とし、臭素をフラッシュ光照射したとき、ただ一度のフラッシュ光照射でも試料中の臭素分子は完全に消失することがわかった。そこでフラッシュ光照射後の反応過程を追跡していくと、図8のような吸収スペクトルの変化がみられた。図の(1)で示す吸収は未照射試料のもので、300 mμ付近に吸収極大をもつ臭素分子とトルエンとの電荷移動錯体による吸収³⁹⁾に臭素分子の $\sigma^* \leftarrow n$ 吸収が 420 mμ 付近に肩としてあらわれたものである。従ってこの吸収強度は溶液中の臭素分子の濃度に比例していると考えることができる。フラッシュ光照射直後

図8 トルエン中で臭素をフラッシュ光照射したときの吸収の時間変化

(1): 照射前, (2): フラッシュ後 5 μsec, (3): フラッシュ後 28 μsec
(4): フラッシュ後 56 μsec, (5): フラッシュ後 460 μsec

は、570~650 mμに臭素原子とトルエンとによって生じた電荷移動錯体と思われる吸収がみられ、臭素分子の濃度はほとんど変化していない(図8(2))。570~650 mμの吸収はただちに消失するが、臭素分子による吸収はそれよりずっと長時間かかって徐々に消失する(図8(3), (4), (5))。これらの結果は次のメカニズムによる連鎖反応として理解されよう。

$Br \cdots \phi CH_3$ による吸収が初期においてのみみられることは、(II)および(III)の反応にくらべ(IV)の反応速度が小さいことを示唆する。

ヨウ素分子や臭素分子の気体、ないし溶液でのフラッシュ光分解で生じるそれらの原子の再結合過程についての研究も行なわれているが、ここでは省略する³⁹⁾。

6 光酸化反応⁴⁰⁾

通常の分子の基底状態が一重項であるのにたいし、酸素分子は三重項が基底状態($^3\Sigma_g^-$)となっている。そして基底状態より約22 kcal および 37 kcal エネルギーの高いところに2つの励起一重項($^1\Delta_g$ と $^1\Sigma_g^+$)がある。

最近、励起一重項の酸素分子が光酸化反応の中間体になっている場合があることが明らかにされるに至った。その詳細について

は, ここでは述べない。最近の興味ある一研究例として, Kearns らは cholest-4-en-3 β -ol (I) を 12 種の増感色素を用いて光酸化し, 生成する酸化物をしらべた⁴¹⁾。そして 1D_g の酸素が反応の中間体となるときはエポキシケトン (II) を生じ, $^1\Sigma_g$ の場合にはエノン (III) が生成することを見出した。

また励起酸素分子の反応性に関する計算も試みられ⁴²⁾, 水素引き抜き反応の活性化エネルギーが求められている。

一文 献—

- G. N. Lewis, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1232 (1945).
- D. P. Craig, I. G. Ross, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1858.
- M. W. Windsor, J. R. Novak, "The Triplet State", A. B. Zahlan, Ed., Cambridge Univ. Press, London (1967), p. 229.
- G. Portor, M. W. Windsor, *Proc. Roy. Soc., A* **245**, 238 (1958).
- G. Portor, *Proc. Roy. Soc., A* **200**, 284 (1950).
- 例えば, E. J. Land, G. Portor, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2016 (1963).
- N. Yamamoto, Y. Nakato, H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2603 (1966).
- K. Kimura, S. Arimitsu, N. Yamamoto, H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1274 (1968).
- H. Tsubomura, N. Yamamoto, S. Tanaka, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 309 (1967).
- G. N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2801 (1942).
- J. Ioussot-Dubien, R. Lesclaux, *Compt. Rend.*, **258**, 4260 (1964).
- K. D. Cadogan, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2550 (1965); G. E. Johnson, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3162, 3179 (1966).
- W. A. Gibbons, G. Porter, M. I. Savadatti, *Nature*, **206**, 1355 (1965).
- Y. Nakato, N. Yamamoto, H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2480 (1967).
- 井村 健, 山本直登, 坪村 宏, 日本化学会 21 年会(1968) 発表.
- G. Dobson, L. I. Grossweiner, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 708 (1965); H. Joschek, L. I. Grossweiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3261 (1966).
- J. R. Novak, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3075 (1967).
- Y. Nakato, N. Yamamoto, H. Tsubomura, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 57 (1968).
- R. Bonneau, J. Faure, J. Ioussot-Dubien, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 65 (1968).
- S. Arimitsu, K. Kimura, H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1274 (1968).
- 光イオン化および光解離に関する綜説には, 坪村 宏, 日化, **89**, 1 (1968).
- 光解離に関して, われわれの研究室でも実験を行なっている. 例えば, K. Kimura, K. Yoshinaga, H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4485 (1967); H. Tsubomura, K. Kimura, H. Yamada, M. Kato, *Tetrahedron Letters*, No. 47, 4217 (1965).
- E. Bauer, *Z. phys. Chem.*, **B 16**, 135 (1932).
- H. Leonhardt, A. Weller, *Z. phys. Chem.* **29**, 277 (1961); H. Leonhardt, A. Weller, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **67**, 791 (1963).
- N. Mataga, K. Ezumi, T. Okada, *Mol. Phys.*, **10**, 201, 203 (1966); N. Mataga, K. Ezumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1355 (1967); N. Mataga, T. Okada, N. Yamamoto, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 119 (1967).
- T. Miwa, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2588 (1966); M. Koizumi, H. Yamashita, *Z. phys. Chem. N. F.*, **57**, 103 (1968).
- H. Beens, H. Knibbe, A. Weller, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1183 (1967); H. Knibbe, D. Rehn, A. Weller, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **72**, 257 (1968).
- N. Yamamoto, Y. Nakato, H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 451 (1967).
- K. Kawai, N. Yamamoto, H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 受理.
- 井村 健, 山本直登, 坪村 宏, 第 3 回高速反応討論会 (東京), 1968.
- J. Adam, P. A. Grosselain, P. Goldfinger, *Nature*, **171**, 704 (1953).
- G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2977 (1957); **80**, 4987, 4997, 5002 (1958).
- R. S. Berry, C. W. Reimann, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1540 (1963).
- S. J. Rand, R. L. Strong, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5 (1960); R. L. Strong, S. J. Rand, J. A. Britt, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5053 (1960).
- T. A. Gover, G. Porter, *Proc. Roy. Soc., A* **262**, 476 (1961).
- R. E. Bühler, M. Ebert, *Nature*, **214**, 1220 (1967).
- N. Yamamoto, T. Kajikawa, H. Sato, H. Tsubomura, *J. Am. Chem. Soc.*, 受理.
- R. M. Keefer, L. J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4677 (1950).
- M. I. Christie, A. J. Harrison, R. G. W. Norrish, G. Porter, *Proc. Roy. Soc., A* **216**, 152 (1953); **A 231**, 446 (1955); G. Porter, J. A. Smith, *Proc. Roy. Soc., A* **261**, 28 (1961); R. L. Strong, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3563 (1965); J. K. K. Ip, G. Burns, *Discussions Faraday Soc.*, **44**, 241 (1967).
- 坪村 宏, 堀光 興, 有機合成, **26**, 929 (1968) に最近の光酸化反応の詳しい総説があるので参照されたい.
- D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. U. Khan, R. W. Chambers, P. Radlick, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5456 (1967).
- S. W. Mayer, L. Schieler, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2628 (1968).