触媒による水素吸収のはやさ (kg/cm^2) による) にかぎり他の 2 元触媒を引き離して活性が強いが、その強い活性の根拠についてはまだ説明できない。

終りに本研究の発表を許可せられた研究所長桑田 智博士およ

び御鞭撻くださった部長渡辺 厚博士、主任研究員神沢得之助博士に深謝する。また実験に協力された内田一郎および竹才 久の両氏に感謝する。

(1959 年 4 月, 第 8 回触媒討論会 (一部) 講演)

ナ フ タ リ ン 一 置 換 体 の 螢 光

——量子収率, 螢光遷移および無輻射遷移におよぼす置換基の影響——

(昭 和 34 年 10 月 15 日 受 理)

保 田 和 雄†・岡 部 建 蔵†・伊 藤 一 夫††

ベンゼンまたはナフタリンのような微弱な溶液螢光をも測定し得る螢光分光光度計を試作して、ナフタリン一置換体の螢光スペクトルを測定し、またこれらの量子収率, 螢光遷移確率, 無輻射遷移確率を求めた。これらの量と置換基との関係を考察してつぎの結果を得た。a) 螢光スペクトルを求めると約 1200 cm^{-1} の振動レベルが観測された。これはナフタリン核の全対称振動によるものと考えられる。b) ナフタリン核に $-E$ 効果の置換基 (メチル, オキシ, アミノ基) が置換された場合には, この効果が増加するほど螢光遷移確率は増加するが無輻射遷移確率はほとんど変化がない。ナフタリン核および置換基のエネルギー準位図についての考察の結果, この種の置換体の螢光はナフタリンの螢光と本質的には同じ性質のものであり, したがって無輻射遷移はおもにナフタリン核の励起状態の性質に支配されるため置換基による影響が小さいと説明された。c) ナフタリン核にアセチル, ニトロ基の置換された場合には, 無輻射遷移確率は非常に大きい値を示す。b) におけると同様な考察を行なった結果, この種の置換体では無輻射遷移はナフタリン核の励起状態よりも置換基の励起状態におもに支配されるため, b) の場合と異なり置換基による影響が大きいのであると説明された。d) 螢光遷移確率および無輻射遷移確率から計算されたナフタリン一置換体の螢光寿命と置換基との関係は, すでに実測されたリン光寿命と置換基との関係と平行関係を示すことが見いだされた。

螢光と化学構造, とくに置換基との関係は Kauffmann, Ley および吉田らにより研究された。それらの結果によれば, 一般に π 電子系を持つ分子にオキシ, アミノ, メトキシ基のように置換基から親分子の π 電子系へ電子を与える性質 ($-E$ 効果) を有するものが置換すると, 螢光強度は増加する。これとは反対に親分子から置換基へ電子をとる ($+E$ 効果) 性質を有するヒドロキシル, アルデヒド, ニトロ基が置換されたものは螢光強度が減少する。しかしこれらの実験においては全螢光強度の置換基による定性的変化だけがおもに論ぜられているためこれらの化合物における螢光強度と電子状態との間の関係は必ずしも明らかにされたとはいえない。光化学変化を起こすような特殊な場合を除いてみると, 一般に螢光強度は一定の刺激光を用いた場合には, (i) 刺激光の波長における吸収強度, (ii) 螢光遷移確率, (iii) 無輻射遷移確率に支配されている。したがって (i) だけに着目して考えても, ベンゼンのハロゲン置換体の場合のように置換基によって吸収スペクトルがあまり変化しないような特別な場合を除けば, 置換基と螢光との関係を螢光強度だけに注目して論ずるのはあまり適当でない。したがって芳香族分子の螢光の置換基による変化を分子構造の観点から研究するには, (i), (ii), (iii) のからみ合った螢光強度について議論するよりも (ii) および (iii) を個々に求めて議論する方がより妥当であろう。

著者らは種々な置換基のうち $\pm E$ 効果の置換基が螢光におよぼす影響を研究するため, ナフタリンにこれらのものが一つ置換されたものの螢光スペクトルを測定した。

1 実 験

一般にリン光体, 螢光色素, 有機シンチレーターなど (硫化亜鉛, フルオレセイン, テルフェニルなど) のように螢光強度の強いものの螢・リン光スペクトルは, 2 次電子増倍管と直流増幅または交流増幅²⁾ との組み合わせで測光されている。しかし著者らが用いた試料は螢光強度が弱い (ナフタリンの溶液における螢光など) ので, 2 次電子増倍管一同調検波—光学バランス—記録方式^{*1}を用いて測光した。装置の略図を図 1 (次頁) に示す。

螢光の光量は刺激光 (水銀灯) を標準光量として用い, 減光器 (WR) を用いて水銀灯の光量が螢光スペクトルの光量と同じになるようにこれを動かした。そして WR による減光の割合を記録計に書いた。

ナフタリン一置換体の螢光を測定するには $300\text{ m}\mu$ 付近の刺激光を必要とするので, 刺激光源として高圧水銀灯 (管長 100 mm , 600 W) を強制空冷して使用し, これにはコーニング 9863 フィルターとクロム酸カリウムの濃度の異なる 2 種の溶液フィルターをそれぞれ組み合わせて, 光量の異なる 2 種の刺激光源を用いた。

- G. Oster, *Anal. Chem.* **25**, 1165 (1953); F. B. Huke, R. H. Heidel, V. A. Fassel, *J. opt. Soc. Am.* **43**, 400 (1953); G. Viswanath, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **24**, 574 (1956); R. C. Sangster, J. W. Irvine, *ibid.* **24**, 670 (1956); N. Wotherspoon, G. Oster, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3992 (1957); D. A. Rogers, D. M. Margerum, G. M. Wyman, *ibid.* **79**, 2464 (1957); 仁木, 白井, *工化* **56**, 406 (1953); 小寺, 東工試報告 **50**, 398 (1955); 保田, 伊藤, *日化* **70**, 572 (1958).

*1 1956 年, π 電子討論会発表。

† 防衛大学校化学教室, 横須賀市小原台

†† 現在日立製作所多賀工場, 日立市河原子町

††† 名古屋大学理学部, 名古屋市千種区

- H. Ley, K. V. Engehart, *Z. physik. Chem.* **74**, 1 (1910); H. Kauffmann, *ibid.* **26**, 719 (1898); **28**, 688 (1899); 吉田, *工化* **55**, 354, 565, 656 (1952); **57**, 241 (1954); 犬飼, *名工試報告* **3**, 448, 489 (1954); P. Pringsheim, "Fluorescence and Phosphorescence" (1949) Interscience Publisher. New York, London; T. Förster, "Fluoreszenz Organischer Verbindungen" (1951) Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen.

L: 水銀灯, F_1 : ツアイス UG-1 フィルター, F_2 : コーニング 9863 フィルターおよびクロム酸カリウム溶液フィルター, S: 試料, Sec: セクター, MG: 発電機, WR: 減光器, P: 光電子増倍管 (RCA) 1P28 または (EMI) 6256B, BM: バランシングモーター, R: 記録計

図 1 組立図

表 1 刺激光源の相対光量子数

波長 ($m\mu$)	刺激光 (I) の 相対光量子数	刺激光 (II) の 相対光量子数
289	0.06 ₃	—
297	0.64 ₇	0.00 ₆
302	1.79 ₉	0.14 ₆
313	5.49 ₅	1.11 ₇
334	0.59 ₂	—
365	0.09 ₅	—
408	0.00 ₆	—

この2種類の刺激光の波長および光量を表1に示す。

ナフトールのように313 $m\mu$ に吸収のあるものではⅡの光源を用い、ナフタリンのように313 $m\mu$ に吸収がなく、これより短波長側に吸収のあるものではⅠの光源を使用した。

この装置の総合分光感度は、タングステンランプを2854°Kに点火^{*2}して求めた。なお紫外部の総合分光感度については、このランプのガラスの吸収を補正して求めたが、330 $m\mu$ より短波長側の分光感度はこの感度曲線を外挿して求めた。この装置によれば蛍光強度のいちばん弱いナフタリン (2.29×10^{-4} mol/l) についても十分な感度を持ち、かつ記録時間約3分で測定することができる^{*3}。

試料は市販のものを精製して用いた。精製は *n*-ヘキサン、シクロヘキサンを溶媒として3~4回再結晶を行ない、さらにこれを真空蒸着法により精製した。溶媒として用いたシクロヘキサンは、Weissberger³⁾の方法にしたがって精製を行ない、窒素ガスを通じて酸素を除去した。

蛍光スペクトルは上記の装置を用い、試料の濃度約 2×10^{-4} mol/l ~ 10^{-5} mol/l で常温で測定した。また吸収スペクトルは Beckman DK-2 型分光光度計を用いて常温で測定した。

*2 このランプは N. B. S. 標準ランプを使用して補正した。

*3 2次電子増倍管に E. M. I. 6256B を使用すると、ベンゼン (約 10^{-3} mol/l, シクロヘキサン溶液, 常温) の蛍光スペクトルが測光可能である。

3) A. Weissberger, E. Proskauer, "Organic Solvents" (1935) Oxford at the Clarendon Press.

2 測定結果

2.1 蛍光および吸収スペクトル

ナフタリン-置換体のシクロヘキサン溶液における相対蛍光強度 (蛍光の光量子数に比例する値: $\int F'd\nu$) と吸収強度 (分子吸収係: ϵ) を波数に対してプロットしたものを図2~11に示す^{*4}。またこれらの蛍光極大値の波数を表2に示す。

2.2 量子収率 (η_Q)

量子収率の絶対値の測定は非常に困難なので、いままでに測定された分子の量子収率 (絶対値) を標準にする。すなわち、量子

図 2 ナフタリン

図 3 α -ナフタリン酢酸

図 4 β -メチルナフタリン

*4 表1(I)の光源を刺激光として使用したときは、相対蛍光強度を $\int F'd\nu$ (I) とし、Ⅱの光源を使用したときは相対蛍光強度を $\int F'd\nu$ (Ⅱ) とした。

図 5 α-ナフトール

図 9 α-ナフトエ酸

図 6 β-ナフトール

図 10 β-ナフトエ酸

図 7 α-ナフチルアミン

図 11 アセナフテン

図 8 β-ナフチルアミン

表 2 ナフタリンー置換体の螢光極大値の波数

	第1極大値 (cm ⁻¹)	第2極大値 (cm ⁻¹)	第3極大値 (cm ⁻¹)
ナフタリン	308 × 10 ²	297 × 10 ²	287 × 10 ² (肩)
α-ナフタリン酢酸	307 "	295 "	284 " (肩)
β-メチルナフタリン	304 "	294 "	285 " (肩)
α-ナフトール	306 "	294 "	281 "
β-ナフトール	295 "	285 "	273 "
β-ナフトエ酸	292 "	277 "	265 "
アセナフテン	306 "	294 "	282 "

収率既知の分子と量子収率未知の分子とを同一条件のもとで測定して両者の相対量子収率を求め、前者の相対量子収率を絶対量子収率に一致させることによって、後者の分子の絶対量子収率を求

める方法が主としてとられている⁴⁾。著者らもこの方法にしたがって量子収率を求めた。ただし、著者らは Bowen⁵⁾ によって求められたナフタリンおよびアセナフテンの *n*-ヘキサン溶液における量子収率を標準とした。したがって、ナフタリン—置換体の量子収率は以下に述べる方法によって求めた。

量子収率 (η_Q) は次式でもって与えられる⁶⁾。

$$\eta_Q = \frac{\int F d\nu}{\int I_{ab} d\nu} = \frac{n_f}{n_f + n_i} \quad (1)$$

$\int F d\nu$: 全蛍光光子数

$\int I_{ab} d\nu$: 吸収された刺激光の光子数

n_f : 蛍光遷移確率

n_i : 無輻射遷移確率

本実験では溶液の濃度が非常に薄いので蛍光の再吸収はほとんど0である。またセル (10×10×45 mm) の中心の蛍光をスリットで取り出し分光して受光したので、量子収率は近似的に次式で与えられる⁶⁾。

$$\eta_Q = \frac{k \int f_i' d\nu}{(I_{ex})_i \cdot (\epsilon_{ex})_i \cdot e^{-c(\epsilon_{ex})_i/2}} = \frac{n_f}{n_f + n_i} \quad (2)$$

$$\int F' d\nu = \sum_i \int f_i' d\nu \quad (3)$$

$\int F' d\nu$: 実測された 1 mol あたりの相対全蛍光光子数

$\int f_i' d\nu$: 刺激光 (*i*) によって生じた 1 mol あたりの相対蛍光光子数

$(I_{ex})_i$: 刺激光 (*i*) の相対光子数

$(\epsilon_{ex})_i$: 刺激光 (*i*) の波長における分子吸光係数

c: 測定時の濃度

上式の算出において、標準としたナフタリンおよびアセナフテンの量子収率が 0.38, 0.75⁷⁾ となるように *k* の値を選んだ。また Gilmore ら⁴⁾ の研究によれば、EPA 固溶体にとしたナフタリンにおいては刺激光 (254, 265, 280 mμ) による量子収率の変化はほとんどない。したがって、本実験に用いた刺激光は表 1 に示すように 254 mμ の光より長波長の光であるから、ナフタリン—置換体は最低空席準位またはその一つ上の準位へしか励起されない⁸⁾ので、刺激光の波長による量子収率の相違はないものと考えられる。各置換体について (2), (3) 式を用いて計算した ($1/\eta_Q$) の値を図 12 に示す。

2.3 蛍光遷移確率 (n_f) および無輻射遷移確率 (n_i)

ナフタリン—置換体の蛍光、吸収スペクトルは鏡像関係がくずれているために、その吸収スペクトルから n_f の値を正しく計算することはできない。それで (4) 式⁷⁾で得られる値を n_f の値とした。

$$n_f = k' n_f' = K \nu_f^2 \max \int_0^\infty \epsilon d\nu \quad (4)$$

図 12 ナフタリン—置換体の置換基と $1/\eta_Q$ との関係^{*5}

n_f' : 相対蛍光遷移確率

$n_{f\max}$: 蛍光スペクトルの極大値の波数

無輻射遷移確率は (2) 式によりつぎのように与えられる。

$$n_i = k'' n_i' = n_f \left(\frac{1}{\eta_Q} - 1 \right) = k' n_f' \left(\frac{1}{\eta_Q} - 1 \right) \quad (5)$$

n_i' : 相対無輻射遷移確率

著者らは相対値についてのみ算出したから、 n_f , n_i のかわりにこれらに比例する n_f' , n_i' の値を用いた。これらの値を図 13 に示す。ただし、 α 置換体は長波長側の二つの吸収帯が重なっている⁸⁾ので、 n_f' の値が求まらない。したがって β 置換体についてのみ n_f' , n_i' の値を求めた^{*6}。

図 13 ナフタリン β 置換体の置換基と n_f' , n_i' との関係^{*5}

3 考 察

3.1 蛍光スペクトル

ナフタリン—置換体の蛍光はナフタリンの長軸に平行な遷移 (320 mμ の吸収) に相当する吸収に対応するが⁸⁾、図 2~11 に示したように鏡像関係はくずれている。これらの蛍光スペクトルの形はむしろナフタリンの短軸に平行な遷移 (276 mμ の吸収) に相当する吸収スペクトル⁸⁾に似ている。

ナフタリン、 α -ナフタリン酢酸、 β -メチルナフタリン、 α -ナフトール、 β -ナフトール、 β -ナフトエ酸、アセナフテンの蛍光スペクトルは、ナフタリン核の置換基が変わっても非常によく似ていることが注目される。これらの蛍光スペクトルにおけるいく

*5 アセナフテン、ニトロナフタリンにおいて $1/\eta_Q$ が 10 より大きいということ (図 12), n_i' が 10^4 より大きいということ (図 13) はつぎのことによる。この両化合物を本装置で測定したところ蛍光を認めなかった。さらに感度のよい装置を用いれば測定できるかも知れない。したがって、本装置の性能および実験誤差を顧慮して量子収率を $0.1 \geq \eta_Q \geq 0$ としたことによる (図 12)。 β -アセナフテンの n_i' を求めるのに、量子収率に $0.1 \geq \eta_Q \geq 0$ の値を用いたので n_i' が 10^4 より大きいという結果になる (図 13)。

*6 ただし、 n_f' , n_i' の温度依存性については、実験を行っていない。

8) D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* 22, 1668 (1954); 24, 1 (1956)。

4) E. H. Gilmore, F. Gibson, D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* 20, 829 (1952); P. Pringsheim, "Fluorescence and Phosphorescence" p. 315 (1949) Interscience Publishers. INC. New York.

5) E. J. Bowen, A. H. Williams, *Trans. Faraday Soc.* 35, 765 (1939).

6) T. Förster, "Fluoreszenz Organischer Verbindungen" S. 35, 151 (1951) Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht.

7) T. Förster "Fluoreszenz Organischer Verbindungen" S. 158 (1951) Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen.

つかの極大値の波数は表2に示したように、いずれの置換体においても大体 1200 cm^{-1} のエネルギー差を持っている。ナフタリン、 β -メチルナフタリンの結晶または固溶体(低温)における蛍光強度の極大値は 1370 cm^{-1} のエネルギー差⁹⁾を示していることから、この溶液蛍光に現われた 1200 cm^{-1} の振動構造も結晶に現われた 1370 cm^{-1} の振動と同じ種類の振動(ナフタリン核の全対称振動)によるものと考えられる。

3.2 蛍光遷移確率および無輻射遷移確率

図12, 13からわかるように、 E 効果を持つ置換基がナフタリン核に置換されると、置換基の $-E$ 効果が強いものほど($-\text{H}<-\text{CH}_2\text{COOH}<-\text{CH}_3<-\text{OH}<-\text{NH}_2$), また $+E$ 効果が強いものほど($-\text{COOH}<-\text{COCH}_3<-\text{NO}_2$) 相対蛍光遷移確率(n_f')は増加する。ベンゼン一置換体については、置換基の $-E$ 効果が強くなるにつれて最長波長の $\pi\rightarrow\pi^*$ 遷移の強度(すなわち吸収強度)が増加することが実験的に知られており、この強度増加は $-E$ 効果に起因することが理論的にも認められている¹⁰⁾。ナフタリン一置換体の場合には、この遷移による吸収($320\text{ m}\mu$)は他の吸収と重なりあっているため吸収強度を正しく求められないが、 β 置換体の吸収強度から考えてベンゼン核の場合と同じように $-E$ 効果の増加とともに吸収強度が増加するものと予想される。この実験に用いたナフタリン一置換体の蛍光スペクトルの最大値の波数の間にはあまり大きい相違がないので、吸収強度が増加すれば(4)式からわかるように n_f' が増加するはずであって、これは図13の実験事実と一致する。すなわち E 効果と n_f' との間の関係は少なくとも $-E$ 効果を持つ置換基に関するかぎりは理論的にも矛盾のない一般的事柄と考えられる。

相対無輻射遷移確率(n_i')は n_f' とは異なり、 $-E$ 効果の置換基がナフタリンに置換されてもほとんど変化がない。他方、 $+E$ 効果の置換基が置換されると、 n_i' はカルボキシル置換体ではわずかの減少を示すが、アセチル置換体、ニトロ置換体^{*7)}では非常に大きい値を示す。そのために n_i/n_f の値は $-E$ 効果を持つ置換体では $-E$ 効果が増加するほど減少するのに反し、 $+E$ 効果を持つ置換体ではカルボキシル置換体を除いて非常に大きい値をとる。このような無輻射遷移に対する置換基の影響についてさらに考察するため、長倉、田仲¹¹⁾によりベンゼン一置換体の吸収について論ぜられたエネルギー図をナフタリン一置換体に応用してみる。これに必要なナフタリンおよび $\pm E$ 効果の置換基のエネルギー単位を図14に示す。この図から、かれらと同様な考察によりつぎのことがわかる。

i) $-E$ 効果の置換基では、これの最高被占準位(HO準位)がナフタリンのそれよりも低い準位にある。したがってこの種の置換体の蛍光は本質的にはナフタリンの蛍光と同じ種類の遷移によるものである。しかも置換基のHO準位とナフタリンの最低空準位(LV準位)とのエネルギー差が大きいためにおたがいの影響が小さいので、つぎに示すii), iii)にくらべて置換基の

図14 ナフタリンおよび置換基のエネルギー準位図

影響が小さいと考えられる。すなわち、この種の置換体の無輻射遷移は主としてナフタリン核の励起状態の性質に支配される。そのため無輻射遷移確率の置換基による変化は小さい。

ii) $+E$ 効果の置換基のうち、アセチル、ニトロ基が置換したものはi)と異なり、蛍光は置換基のLV準位からナフタリンのHO準位への遷移によるものである。したがって、この種の置換体の無輻射遷移は主として置換基の励起状態の性質に支配されるので、この場合には無輻射遷移確率または量子収率は置換基によって大きい変化を示す。

iii) カルボキシル置換体では、置換基のLV準位とナフタリンのLV準位が近接しているため、i), ii)のどれにあたるかは定めがたい。

以上のことからナフタリン誘導体の無輻射遷移は、 $-E$ 効果の置換基が置換された場合にはナフタリンの励起状態の性質に主として支配され、 $+E$ 効果の置換基が置換された場合には置換基の励起状態の性質に主として支配されると考えられる^{*8)}。

3.3 寿命

図12, 13からわかるように $\pm E$ 効果の置換基が置換された場合に、この $\pm E$ 効果が強くなると n_f' , n_i' はともに増加する。蛍光の平均寿命(τ)は次式¹²⁾で表わされるから、

$$\tau = 1/(n_f + n_i) = 1/(k'n_f' + k''n_i') \quad (6)$$

n_f' , n_i' が増加すれば τ は当然減少することが考えられる。他方McClure¹²⁾によればベンゼン、ナフタリン一置換体のリン光の寿命と置換基との関係は大体つぎのようになる。—— $+E$ 効果の置換基が置換されても、 $-E$ 効果の置換基が置換されても、置換基の $\pm E$ 効果が強くなるとリン光の寿命は減少する。アセチル置換体ではこの寿命がとくに小さくなる。——したがって置換基の蛍光寿命に対する影響とリン光寿命に対する影響とは上述したように平行的な関係を示すことになるから、輻射遷移(蛍光)あるいは無輻射遷移機構とリン光のこれらの機構との間にはなんらかの類似性があるかも知れない。

本研究にあたり種々御助言をたまわった名古屋大学久保昌二教授に、Beckman-DK-2をお貸し下さった本学下 光太郎教授、小田太平助教授に、蛍光測定装置について御助言をたまわった池上克己教授ならびに製作にあたられた村上俊男氏、門田 正氏に厚く感謝の意を表する。また実験に助力された当研究室芳賀啓助氏に感謝する。

*8 三重項状態が無輻射遷移にどのように関係するかは、この実験のみではわからない。

12) T. Förster, "Fluoreszenz Organischer Verbindungen" S. 157,

13) D. S. McClure, J. Chem. Phys. 17, 905 (1949),

9) H. Wolf, Z. Naturforschg. 10a, 3, 244, 800 (1955); R. Griessbach, ibid. 11a, 791 (1956); D. S. McClure, J. Chem. Phys. 22, 1668 (1954); M. Kasha, ibid. 17, 516 (1949).

10) A. L. Sklar, J. Chem. Phys. 7, 984 (1939); F. A. Matsen, J. Am. Chem. Soc. 72, 5243 (1950).

*7 α -ニトロナフタリンにおいて、この分子の n_f' は 10^3 の値であるが量子収率はほとんど0に近い。したがって、 n_f' は β -アセチルナフテンを除く他の置換体の n_f' にくらべて非常に大きい値、 10^4 より大きい値をとるものと考えられる。

11) 長倉、田仲、日化 75, 331 (1954).

Nippon Kagaku Zasshi

(Journal of the Chemical Society of Japan; *Pure Chemistry Section*)

Vol. 81, No. 9, pp. 1351~1488 (1960)

These abstracts are prepared for the benefit of our readers abroad to assist them, to form a general idea of the contents of the present issue written in Japanese by respective authors. Readers are recommended to refer to the tables, the figures, the formulae etc. in the original papers.

Editor

Abstracts

1. General and Physical Chemistry

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1351~1354 (1960)

On the Decomposition of Methyl Alcohol by Electric Discharge

by Saku TAKAHASHI

The decomposition of methyl alcohol by high frequency discharge was investigated in a closed system. As the main products carbon monoxide, hydrogen, methane, formaldehyde and water were obtained and the amount of these products varied with the quantities of hydrogen and methane added. For the mechanism of the reaction, competitive and consecutive reactions were assumed as follows and the occurrence of these reactions was demonstrated.

Department of Chemistry, Defense Academy; Yokosuka-shi, Kanagawa, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1354~1361 (1960)

Study on the Catalytic Activities of Raney Nickel Catalysts. V. Activities of the Catalysts in the Reductive Dehalogenation of Chlorobenzene and in the Reductive Desulfurization of Thiothiamine (3-(2-Methyl-4-amino-5-pyrimidylmethyl)-4-methyl-5-(2-hydroxyethyl)-thiazole-2-thione).

by Jusaburo ISHIKAWA

In order to prepare catalysts for reductive dehalogenation of organic halogen compounds and for the reductive desulfurization of organic sulfur compounds, investigation was made on leaching conditions of aluminum-nickel alloys and on the activity of the resultant two component catalysts. In the present study, chlorobenzene(I) was selected as the object of dehalogenation and thiothiamine(II) as that of desulfurization. Unlike usual reductive reactions, the rate of reduction of (I) was proportional to the concentration of (I) but not influenced by hydrogen pressure, and it was depressed by addition of excess sodium hydroxide. In the case of (II), however, the rate of reduction was dependent on both the concentration of (II) and hydrogen pressure. In each case of (I) and (II), as in the previous reports, the activity per unit weight of the catalyst prepared from aluminum-nickel alloy was high when leaching was conducted at high temperatures, but leaching at low temperatures was favorable for the activity per unit

surface area. In the reduction of (I) the addition of other metals to the two component catalyst showed a promoting effect, but in the case of (II) added metals acted as catalyst poisons.

Research Laboratories, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.; Higashiyodogawa-ku, Osaka, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1361~1365 (1960)

Fluorescence Spectra of Mono-substituted Naphthalenes — Effect of Substituents on the Quantum Yield and the Probabilities of Radiation Transition and Radiationless Transition —

by Kazuo YASUDA, Kenzo OKABE and Kazuo ITO

The construction of a sensitive fluorospectrophotometer which is capable of measuring the fluorescence spectrum of benzene in cyclohexane at room temperature is described. The fluorescence spectrum and absorption spectrum of mono-substituted naphthalenes in cyclohexane are measured with the spectrophotometer at room temperature. The quantum yield, the life time of fluorescence and the probabilities of radiation transition and radiationless transition of those compounds are calculated from experimental data. A) A vibrational structure of the fluorescence spectrum showing energy separations of 1200 cm^{-1} is measured. The mode of this vibration corresponds to a total symmetric vibration (1370 cm^{-1}) of naphthalene. B) It is found that the differences between the values of radiationless transition probability of methyl-, hydroxyl- and amino-substituted naphthalenes are inappreciable. This is interpreted by a presumption that the radiationless transition of these derivatives are same as that of the naphthalene essentially. C) The values of radiationless transition probability of acetonaphthone and nitronaphthalene are greater than those of methyl-, hydroxyl- and amino-substituted naphthalenes. These results are interpreted by a presumption that the radiationless transition of these compounds are essentially same as that of the substituent rather than that of naphthalene. D) A parallelism is notable between the life time of fluorescence calculated and the life time of phosphorescence of mono-substituted naphthalenes.

Department of Chemistry, Defense Academy; Yokosuka-shi, Kanagawa, Japan