二三の有機金属錯体と有機合成

萩 原 信 衛*

Some Organometallic Complexes in Organic Syntheses.

Nobue HAGIHARA

有機化学反応において大抵の場合、その反応経路に不安定な中間体が考えられる場合が多い。たとえば (1), (2), (3), (4) に示されるようなラジカルやカルボニウムイオンもその一つの例である。一方、有機遷移金属錯体の中には、遊離の状態では不安定なようないろいろの有機化合物あるいは有機基が遷移金属に配位して安定化して

(3)

(4)

いる錯体が多く見られる。本章ではそのような錯体が有機合成に関係しているような二三の例を π -アリル-, π -ペンタジエニル-, シクロブタジエン-などの金属錯体について述べることにする。

I. π -アリル-金属錯体

ハロゲン化アルキルと $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ を反応させると [1] 式に示されるようにアルキル・コバルトテトラカルボニルを生成する。このような遷移金属にアルキル基が σ -結合した化合物は一般に不安定で、 0° でも急速に分解

するようなものである。ところがハロゲン化アリルと $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ を反応 ([2] 式) させて得られる黄色結晶 (mp -33°) は相当安定であって室温では全然変化しないし、その組成からもコバルトトリカルボニルの錯体であるので、 $\text{RCo}(\text{CO})_4$ とは結合が異なるものと考えられ

る¹⁾。この点を NMR からしらべてみるとアリル基の炭素と水素は全部一平面内にあって、3 個の π 電子がアリル基全体に非局在化し、このアリル基の面に垂直の方向

(5)

(6)

(7)

で Co に結合している (5) の構造であることがわかる。このような結合をもっている錯体は一般に π -アリル-金属錯体といわれ、[3] 式のようにブタジエンと $\text{HCo}(\text{CO})_4$ の反応で得られる錯体も同種のものである。また (6) のように二つのアリル基がサンドイッチ状に金属に配位している錯体とか、(7) のように環内で π -アリル型結合になっているものとか、その他に多くのこの種の錯体が知られている。またこのような π -アリル錯体が有機合成に関係した場合もたくさんあり、本節ではそのような数例を示すことにする。

エチレンからアセトアルデヒドを製造するワッカー・ヘキスト法が発展した頃に、[4] 式に示されるようにイソブチレンのようなオレフィンの Pd 錯体が容易に π -アリル型錯体に変化し、これは水で分解するとメタクロレインとイソブチルアルデヒドになることが知られている²⁾。イソブチレンが Pd 錯体を経てメタクロレインに

* 大阪大学産業科学研究所 (大阪府堺市北花田町555)

酸化されるわけである。

またハロゲン化アリルと CO とアルコールからニッケルカルボニル触媒で butenoate を生成する反応〔5〕式が知られている。この反応の機構に関係することである

が、まずハロゲン化アリルと $\text{Ni}(\text{CO})_4$ から π -アリル型

錯体を生成し³⁾、これを CO フン囲気中でアルコールと反応させると π -アリル結合が σ -アリル結合 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-Ni}$ になり、この Ni と C の間に CO が挿入されて〔6〕式の如く butenoate を生成することがわかった⁴⁾。

これと同様な反応がアリルアルコールの場合にも白金のホスフィン錯体触媒によって起こることが報告⁵⁾ され

の反応は 200°, 10 hr で 2% 程度の収率というようにおそい反応で、これは Pt や Pd が CO と結合しにくいためだろう。

先に記したようにブタジエンのような共役ジエンは、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ と反応して π -アリル型錯体になるが、〔8〕式に示される如く、アセチルコバルトカルボニルとの反

応でも π -アリル錯体になり⁶⁾、これは CO の存在下にジシクロヘキシルエチルアミンのような塩基の作用で 1-アセチル-1,3-ブタジエンを生成する⁷⁾。この反応は適当な条件下ではコバルトカルボニルアニオンが触媒的に作用

してハロゲン化アルキルと共役ジエンと CO からアシルジエンが得られるので有機合成反応として興味がある〔9〕式。

ブタジエン鉄トリカルボニルをニトロメタン中で HB-FeCl_2 , HClO_4 , HSbCl_6 などでは処理すると二重結合がプロ

トン化されて π -アリル型錯体の塩を生成し、これを水で分解するとメチルエチルケトンがえられる〔10〕式。この場合、中間に水素化錯体を経るものと考えられる。だからイソブレンから得られる錯体の場合には移動する H がないのでジメチルビニルカルビノールを生成する⁸⁾。このように遷移金属錯体が触媒になって水素移動が起こる場合に中間に水素化金属錯体を考えることが多いが、コバルトヒドロカルボニルによるアリルアルコール→プロピオンアルデヒドの異性化反応においても $\text{DCo}(\text{C}(\text{O})_4)$ を用いて〔11〕式の機構で起こることが報告されている⁹⁾。

微量の RuCl_3 を含むアリルアルコール水溶液を加熱すると Ru は 2 価に還元されると共にアリルアルコールはプロピレン、アクロレイン、プロピオンアルデヒドに変化する。反応の初期段階でピリジンを加えると

〔 $\text{RuCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ 〕が好収率に得られるから 2 価のルテニウムクロリド錯体がこの水素移動反応の触媒になっているらしい¹⁰⁾。このような反応も上にのべた反応と同種の反応に入るだろう。他のアリル型アルコールやプロパルギルアルコールも同様な反応をするし、 RhCl_3 や PdCl_2 も同じような触媒作用があるが RuCl_3 より効力は劣っており、 RhCl_3 のときは 1 価の Rh 錯体 $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{OH})_4]$ が触媒となるらしい。

ブタジエンが $\text{AIR}_3\text{-NiX}_2$ 系やその他の適当なチー

グラマー型触媒で選択的にシクロドデカトリエン, シクロオクタジエン, ビニルシクロヘキセンなどに環化重合¹¹⁾することは周知のことで, この場合もブタジエンが〔12〕式のように遷移金属に π -アリアル型に配位した錯体が中

間体になっているが, しばしば紹介されているのでここでは詳しいことは省略する。

上の反応で $\text{Co}_2(\text{CO})_8-\text{AlR}_3$ ¹²⁾, $\text{Co}(\text{acac})_3-\text{AlR}_3$ ¹³⁾, $\text{CoCl}_2-\text{AlR}_3$ ¹⁴⁾ のようなコバルト系のチーグラマー型触媒を用いるとブタジエンは環化せずに鎖状二量体, 主としてメチルヘプタトリエンを生成する(〔13〕式)。この場合

もブタジエンが Co に π -アリアル型に配位して二量体化するらしい¹⁵⁾。

この反応をもっと一般化した反応も報告されている。¹⁵⁾ すなわち, コバルト化合物と金属アルキルと 1,3-

ジエンから得られる Co-ジエン錯体のカッ色溶液を触媒に用いて 30~100° でオレフィン, ジエン, アセチレン類と反応させると〔14〕式の反応が起こる。C-C 多重結合にジェニル基と H が付加する反応でジェニル化反応といっているが講演要旨なので詳しいことはわからない。

π -アリアル型錯体とは別の問題であるが, アレンやケテンイミンの配位もおもしろい問題である。たとえば $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$, $[\text{R}=-\text{CH}_2\text{CN}, -\text{CH}_2\text{CHO}, -\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]$ のように Fe 錯体にシアノメチル基, ホルミルメチル基, プロパルギル基などが σ -結合している化合物を酸でプロトン化すると〔15〕式に示されるようにケテンイミン

やビニルアルコール, アレンがそれぞれ配位した鉄錯体の塩を生成する¹⁶⁾。ケテンイミンやビニルアルコールのように遊離の状態では不安定で単離できないようなものが金属錯体上ではその形で配位しているのである。ここに記されているアレンの錯体ではエチレンのような単純オレフィンが鉄に配位するのと同じような結合でアレンが配位していると思われるが, この他にアレンやブタトリエンのような累積二重結合系の化合物が別な形式の結合で配位していると考えられる錯体も見出されている。たとえば $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ や $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ などと鉄カルボニルを反応させると $(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3$, $(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ の錯体得られ, 累積二重結合部分で鉄に配位しているらしいが, 結合の詳しいことは今のところまだ明らかではない¹⁷⁾。

II. シクロブタジエン—金属錯体

共役二重結合系でできている最小の炭素環はシクロブタジエン (9) である。このものは Hückel の $(4n+2)\pi$ 電子の規則から考えても安定なものでなく, 分子軌道法から (10) のようにビラジカルの状態をとるであろうと考えられる。

シクロブタジエンの合成は古くからいろいろの方法で試みられたが, いずれも失敗に終わってきた。もっともビフェニレン (11) のように両側が芳香族環に fuse している場合は安定であるが, 一方のみが芳香族環に fuse したものについては (12) が最近ではじめて合成されたような状態である¹⁸⁾。

ところがこのように不安定なシクロブタジエンも Ni, Pd, Pt などの遷移金属に配位すると安定に存在し得ることが Longuet-Higgins, Orgel ら¹⁹⁾ により理論的に

予想され、実際にその後多くの人達によりテトラメチルあるいはテトラフェニルシクロプタジエンが Ni, Pd, Fe, Co, Mo²⁰⁾ などに配位した安定な錯体が単離され、その構造も赤外吸収, NMR, X線などで (13), (14) のよう

に4個の π 電子は環内に非局在化していることが知られている²¹⁾。

この種の錯体は、金属に配位していない遊離のシクロプタジエンの反応性などをしらべる原料として重要である。たとえば(テトラフェニルシクロプタジエン) PdCl_2 の場合に〔16〕式のような反応が起こるが、これは Ph_3P により錯体がこわれて (10) のシクロプタジエンが遊離し、これが二量体化するか、フェニルアセチレンやシクロペンタジエンと反応するものと考えられる²²⁾。

Ph_3P の代りに $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ を Pd 錯体溶液に加えると数分間緑色(ベンゼン溶媒のとき)あるいは赤色(クロロホルム溶媒のとき)に着色するが、これは (10) のシクロプタジエンビラジカルによるものと考えられている。

またこのようなシクロプタジエンが構造を保持したままで金属から金属へ移し得ることも報告されている²³⁾。すなわち〔17〕式のように Pd 錯体と $\text{Fe}(\text{CO})_5$ あるいは

$\text{Ni}(\text{CO})_4$, $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Co}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ などをベンゼン溶液中で反応させると Fe , Ni , Co , Mo などのシクロプタジエン錯体を生成し、この場合も Pd から遊離したシクロプタジエンラジカルが別の金属に配位するのであって、こんな不安定な配位子がその構造のまま好収率 (Fe の場合 88%) に別の金属に移されることは興味がある。

また〔18〕式に示されるようにシクロプタジエンの Ni 錯体を pyridinium hydrobromide perbromide でプロム化するとジプロムシクロプテン誘導体がえられ、これのベンゼン溶液を過剰の四塩化スズで処理するとレンガ色の結晶が得られる。このものは紫外, 赤外, NMR スペクトルから式のようにシクロプテニウムイオンの塩で

あることがわかった²⁴⁾。安定なジカルボニウムイオンの塩が単離されたのはこれがはじめてであり、またこのものは 2π 電子系で Hückel の規則にしたがって芳香族性の構造をとり、正電荷は4個のフェニル基に均等に非局在化していることがスペクトルから証されている。

なお、遷移金属触媒を用いるアセチレン類の環化反応においてシクロプタジエン金属錯体が中間体になっているという考え方はしばしば見られ、事実前記の Pd , Fe , Co などのシクロプタジエン錯体はトランから得られているのであるが、アセチレンの環化反応との関係はまだ明確ではない。

III. π -ジエニル・カチオン—金属錯体

古くから知られているプタジエン・鉄トリカルボニル

においては 4π 電子が4個の炭素に非局在化し、プタジエンの平面に垂直の方向で Fe に結合している。シクロヘキサジエン・鉄トリカルボニルもこれと同種の錯体である。このようなジエン—金属錯

体をプロトン化すると、前にも述べたように π -アリル—金属錯体になる〔19〕式。ところが〔20〕式に示されるように水素アニオン H^- を引抜くとシクロヘキサジエニル・鉄トリカルボニル・カチオン錯体を生成する²⁵⁾。この錯体では 4π 電子が5個の炭素に非局在化し、この平面に垂直の方向で Fe に結合していると考えられる。ベンゼンの置換反応において (15) のようなカルボニウムイオンが中間体に考えられることが多いが、上に記した錯体は丁度このようなカルボニウムイオンが Fe に配位した錯体とみることができる。しかし遊離のシクロヘキサジエニルイオンの場合と錯体になった場合では安定性に大きな差がある。

〔20〕式からわかるようにカチオン錯体はトリフェニルメチルカチオンより親電子性が小さく、そのため水から再結晶できる程に安定である。これに反し遊離のシクロヘキサジエニルカチオンはトリフェニルメチルカチオンより親電子性が大きく、もちろん水によってすぐに分解する。すなわち、このようなカルボニウムイオンが遷移金属に配位すると親電子性が減少して水やアルコールなどに対しある程度安定性が增大するのである。

シクロヘプタジエニル・鉄トリカルボニルカチオンやつぎに述べる鎖状のペンタジエニル・鉄トリカルボニルカチオンなども同種の錯体で、前記の π -アリル—金属錯体に対して π -ジエニルカチオン—金属錯体として分類されるべきものだろう。

〔21〕式に示されるように 2,4-ペンタジエノールの Fe

錯体に強酸を作用すると OH^- がとれてペンタジエニルカチオンが Fe に配位した錯体を生成する²⁶⁾。このカルボニウムイオンは Fe に配位してもまだ親電子性が強いので水が作用すると元のアルコール錯体になる。

3,5-ヘキサジエノール-2 の鉄錯体からも同様な π -ジエニルカチオン錯体を生成するが、これを亜鉛で還元するとヘキサジエニル基がカップリングした錯体を生成する反応〔22〕式) などおもしろい反応性を示している²⁷⁾。すなわち、この π -ペンタジエニル錯体は亜鉛か

ら電子をとってメチル基の隣の炭素のところがラジカルになりカップリングするのである。

IV. トロピリウムイオン—金属錯体

前節で 4π 電子系のシクロヘキサジエニルイオンが金属に配位したような錯体について述べたが、このような

カルボニウムイオンの中で非常に安定なものとしてトロピリウムイオン(16)が知られており、〔23〕式のようにシクロヘプタトリエンから種々の試薬で水素アニオン H^- を引き抜いて得ることができる。そしてその安定性は、 6π 電子が7個の炭素に非局在化して芳香族性の構造をとるためであって、水やアルコールとも徐々にしか反応しない程安定である。

また〔24〕式の反応でシクロオクタテトラエンをプロトン化するとホモトロピリウムイオンの塩を生成する²⁸⁾。

この場合シクロプロパン環が二重結合のように作用して擬芳香族性の 6π 電子系 (pseudo-aromatic sextet) となるためにある程度安定なのであるが、シクロプロパン環の共役は二重結合の場合程強くはないので、ホモトロピリウムイオンはトロピリウムイオン程安定ではなく、水、アルコールなどすぐに反応してしまう。

ところで一方、このようなトロピリウムイオンやホモトロピリウムイオンが遷移金属に配位した安定な錯体も合成されている。すなわち〔25〕式に示されるように Cr や Mo に配位したシクロヘプタトリエンから H^- を引き抜くとトロピリウムイオン—金属錯体がえられる²⁹⁾。

またシクロオクタテトラエン・鉄トリカルボニルを

HBF_4 のエーテル溶液に溶解すると〔26〕式に示される黄色結晶がえられ、これは最初 (17) のようにシクロオ

クタトリエンウムイオン錯体と考えられたが³⁰⁾、後にこれはビスクロ (18) のホモトロピリウムイオン錯体であることが証された³¹⁾。

このようなホモトロピリウムイオン金属錯体は室温では水にも安定であるから、金属に配位していない遊離の場合より安定なわけである。すなわち、遷移金属に配位したためにカルボニウムイオンの親電子性が減少しているのである。このような性質を利用してシクロオクタトラエンから〔27〕式に示される方法でホモトロポンが合成された³²⁾。

すなわち、遊離の状態ではホモトロピリウムイオンに OH^- が作用するとシクロオクタトリエン誘導体になるのに対し、錯体になっているとビスクロの構造を保持したまま OH^- が付加し、またクロム酸化などでも錯体生成によって二重結合部分が保護されているわけである。

合成されたホモトロポンはベンゼン-塩化メチレン中で HSbCl_6 と処理すると結晶性の安定なヘキサクロアンチモナートを生成するが、 HCl とは結晶性塩をつくらない。これに対しトロポンは HCl とも安定な塩をつくる。これはトロピニウムイオンが安定なためにトロポンが強い塩基性を有するためであって、ホモトロポンでは前にも記したようにシクロプロパン環の共役が二重結合より弱いので塩基性もトロポンより弱いのである。

話が変わるが、トロポンが鉄カルボニルに配位した錯体はアセチレンと鉄カルボニルの反応で得られている。この反応ではいろいろの錯体が生成するが、その中の一つ

に〔28〕式に示されるように3分子のアセチレン化とCOからトロポン環を形成してFeが配位した錯体ができる³³⁾。これに Ph_3P を作用させるとトロポンが遊離して得られるので、アセチレンとCOからトロポンが合成できる点興味があるが収率はまだ余り良くない。

またトロピリウムイオン・クロム錯体にシクロペンタジエニル・ナトリウムを作用させると7員環が6員環のベンゼンになる (〔29〕式) ことが報告³⁴⁾されているし、

逆にベンゼン・クロム錯体をアセチル化するとベンゼン環が7員環のトロピリウムイオン錯体になる (〔30〕式) ことなどが報告³⁵⁾されていて、これらは金属に配位した芳香族環の特殊な反応性を示すものといえるだろう。なお、これに関連した反応としてジベンゼンクロム $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ がアクリロニトリルの重合触媒になることが見出されている³⁶⁾。ジベンゼンクロムはテトラシアノエチレンのような強い電子受容体とは $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}]^+[\text{TCNE}]^-$ の塩をつくるであろうが、電子受容性がそれ程強くないアクリロニトリルの場合は、まず電子密度の大きいクロムにアクリロニトリルが配位し、この配位したアクリロニトリルによってベンゼン環がシアノエチル化される。このようなシアノエチル化がベンゼン環やメチレン基に繰返されてポリマーが生成すると考えられておるが、重合度も低く、性質も鎖状ポリマーとは大分変っているらしい。

以上、 π -アリル-, シクロブタジエン-, π -ジエニル-, トロピリウム-金属錯体などについて有機合成に関係したようなことを述べたが、この方面の研究はほとんど最近研究されはじめたばかりのもので、まだ実際に有機合成に利用できる反応は少ないが、今後この方面の研究の発展に伴っていろいろ利用されるようになることが期待される。

(昭和39年2月12日受理)

文 献

- 1) R.F. Heck, D.S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 750 (1960); *ibid.* **83** 1097 (1961)

- 2) R. Hüttel, J. Kratzer, *Angew. Chem.* **71** 456 (1959)
- 3) E.O. Fischer, G. Gürge, *Z. Naturforschg.* **17b** 482 (1962); G.P. Chiusoli, S. Merzoni, *Z. Naturforschg.* **17b** 850 (1962)
- 4) R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2013 (1963)
- 5) G.W. Parshall, *Z. Naturforschg.* **18b** 772 (1963)
- 6) R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3381 (1963)
- 7) R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3383 (1963)
- 8) G.E. Emerson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4591 (1962)
- 9) R.W. Goetz, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1549 (1963)
- 10) J.K. Nicholson, B.L. Shaw, *Proc. Chem. Soc.* **1963** 282
- 11) G. Wilke et al., *Angew. Chem.* **75** 10 (1963)
- 12) 大塚, 武富, 菊地, 工化 **66** 1094 (1963)
- 13) 斎藤, 大野, 内田, 御園生, 工化 **66** 1099 (1963)
- 14) 田中 他, 第12回高分子年会 (1963)
- 15) D.W. Wittenberg, *Angew. Chem.* **75** 1124 (1963)
- 16) J.K.P. Arigaratne, M.L.H. Green, P.L.I. Nagy, *Proc. Chem. Soc.* **1963** 107; J.K.P. Arigaratne, M.L.H. Green, *J. Organometallic Chem.* **1** 90 (1963); *J. Chem. Soc.* **1963** 2976
- 17) A. Nakamura, P. Kim, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **37** 292 (1964)
- 18) M.P. Cava, B. Hwang, J. P. Van Meter, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 4032 (1963)
- 19) H.C. Longuet-Higgins, L.E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1956** 1969
- 20) R. Criegee, G. Schröder, *Angew. Chem.* **71** 70 (1959); *Ann.* **623** 1 (1959); H.H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2194 (1961); L. Malatesta, G. Santarella, L. Vallarino, F. Zingales, *Angew. Chem.* **72** 34 (1960); A.T. Blomquist, P.H. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2329 (1962); W. Hübel et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** 204 (1959); A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** 452 (1961); P.M. Maitlis, *Chem. & Ind.* **1963** 1624
- 21) J.D. Dunitz, H.C. Mez, O.S. Mills, H.M.M. Shearer, *Helv. Chem. Acta.* **45** 647 (1962); R.P. Dodge, V. Schomaker, *Nature* **186** 798 (1960)
- 22) R.C. Cookson, D.W. Jones, *Proc. Chem. Soc.* **1963** 115; P.M. Maitlis, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.* **1962** 330
- 23) P.M. Maitlis, M.L. Games, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1887 (1963); *Chem. & Ind.* **1963** 1624
- 24) H.H. Freedman, A.M. Frantz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4165 (1962)
- 25) E.O. Fischer, R. D Fischer, *Angew. Chem.* **72** 919 (1960)
- 26) J.E. Mahler, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3955 (1963)
- 27) J.E. Mahler, D.H. Gibson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3959 (1963)
- 28) J.E. Mahler, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2842 (1962)
- 29) H.J. Dauben, Jr. L.R. Honner, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 5570 (1958)
- 30) G.N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2966 (1961)
- 31) A.D.W. MacFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1962** 4821
- 32) J.D. Holmes, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2531 (1963)
- 33) E. Weiss, W. Hübel, *Chem. Ber.* **95** 1179 (1962)
- 34) J.D. Munro, P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961** 3479
- 35) E.O. Fisher, S. Breitschaft, *Angew. Chem.* **75** 167 (1963)
- 36) F.A. Domrazev, G.A. Razubaev, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya* **4** 1822 (1962)

放射線による特異反応

田畑 米穂*・石樽 顕吉*・門井 一*

Radiation-Induced Specific Reactions.

Yoneho TABATA, Kenkichi ISHIGURE and Hajime KADOI

はじめに

放射線とくにイオン化放射線を利用して化学反応を行なわしめる、いわゆる放射線化学反応についての研究は最近急速な進歩をとげ、その内容も複雑多岐にわたっている。放射線による“特異反応”ということがしばしばいわれるが、“特異反応”の内容は使う人々によって、まちまちである。この総説では、広い意味に解釈して、見掛け上特異な反応と考えられるものを含むことにする。

高エネルギーの放射線の場合は、温度に無関係に開始反応を起こし得ることが最大の特長であろう。反応が進むか進まないかは、その反応系の存在する環境によって支配される。極端な表現をすれば、(たとえば 10^6eV のエネルギーの放射線によって) 起こり得るすべての開始反応は、程度の差はあっても、その全部が起こると考えられる。したがって、放射線化学反応は、開始反応に引続いて起こる“後続反応の制御”の一言につきる。そこで、放射線以外の方法では全く開始反応が不可能であって、しかも後続反応を有効に助長させることができた反応があったとすれば、とりもなおさずそれは放射線による特異反応であろう。この場合、生成物が全く他のプロセスで得られたものと全く同一であってもそれは問わない。

放射線化学の研究は、その方法論としては、光化学反応の拡張として体系づけられつつある。光化学反応は主として、励起とそれに引続いて起こるラジカルの生成に関したもので、イオン化とそれに伴って起こる現象についてはあまり論ぜられなかった。ここでは、まず放射線化学と光化学との関係を明確にし得る真空紫外の光化学反応について、最近の研究の動向を概観し、つぎに、放射線による重合反応を中心にして、この特異性について述べるつもりである。

前述のごとく、特異性については、多く主観に左右されることと、限られた紙数でまとめねばならないので、表題の内容を網羅しているとはいえない。重要な点で、言及してない部分もあることを予めおことわりしておく。

I. 真空紫外領域の光化学反応

アンモニア、水のような無機化合物、飽和炭化水素などの光の吸収は、真空紫外部^{注1}(または遠紫外部)と呼ばれる $2000\text{\AA}$ 以下の波長のところにあり^{注2}、この領域の光化学反応は、ちょうどエネルギー的に放射線化学反応と通常の光化学反応との中間をうめるものとして注目され、技術的な困難さ^{注3}にもかかわらず最近この分野で種々の研究がなされるようになった。その理由は高エネルギーの放射線では、数 MeV の r 線や荷電粒子線によってたたき出された電子(δ 電子)が反応を誘起するため、エネルギー巾は非常に広く複雑な反応が起こる。しかし真空紫外の光源は水素原子や不活性ガスの共鳴線を用いるためそのエネルギー巾は非常に狭くほとんど単色光に近く^{注4,1)}、比較的単純な反応が期待され基礎過程の研究に非常に有用である。また通常の分子のイオン化ポテンシアルは 10 数 eV のところにありこの領域の光でイオン化すると parent ion のみを生じ、電子衝撃の場合のように各種の fragment ion を生じないので質量分析計のイオン源としても非常に有効であり、最近この点についても注目されている^{2,3)}。

ここでは放射線化学反応の基礎的概念を明確にする意味で、この波長領域の光化学反応をとりあげ、2,3 の簡単な分子の光分解の基礎過程についてまず紹介したい。なおこれらについてはすでにすぐれた総説が出ているの

注1. 酸素の吸収が $2000\text{\AA}$ のところから始まるためにこの領域の光化学の実験は真空中で行なわねばならず、こう呼ばれる。

注2. 従来の可視、近紫外部の光化学は分子の吸収がその二重結合の π 電子に起因するためにその内容は異なった点が多い。

注3. この領域の光を透過する窓の問題や真空技術など。

注4. 水素放電管は連続光源としても使われる。

* 東京大学工学部(東京都文京区本富士町1)