アントラキノン誘導体の光化学

井 上 晴 夫*・飛 田 満 彦*

Photochemistry of Anthraquinone Derivatives

Haruo INOUE* and Mitsuhiro HIDA*

I. はじめに

アントラキノン誘導体の光化学的挙動については、光増感酸化や光退色の問題と関連して古くから注目され、非常に詳しく研究されてきた。その概要についてはすでに J.M. Bruce の総説があるが¹⁾、その内容としては励起カルボニルによる水素引き抜き反応に關してのみといってもよい。特に 1960 年代なかばまでは他の光反応についてはほとんど知られていなかったこともあってアントラキノン誘導体の励起状態における反応性も、すべて水素引き抜き反応を通じて議論されてきた。アントラキノン誘導体はその水素引き抜き反応性にしがたがって、「強い増感剤」と「弱い増感剤」のグループに分けて整理されてきた。ところが最近新しく電子移動による光還元や光置換反応などがいくつか見出され、また弱い増感剤として見過されてきた誘導体の中にもこのような反応を行なうものがあることが明らかになり、さらに新しい展開が期待されるとともに、こうした反応を通じて、アントラキノン誘導体の励起状態の挙動を観測することが可能になってきたと考えられる。本稿ではこのような最近の研究を中心として、アントラキノン誘導体を従来の「強い増感剤」と「弱い増感剤」という分類とは独立にその励起状態のエネルギーダイアグラムのタイプにしたがって整理し、その光化学的挙動と関連づけを試みたものである。

II. アントラキノン誘導体の励起状態

* 東京都立大学工学部工業化学教室 ()

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University ()

1 アントラキノン誘導体の吸収スペクトル アントラキノンは良く知られているように近紫外領域に $\lambda_{\max}$ が 240 nm, 252 nm, 272 nm, 324 nm の 4 つの $\pi-\pi^*$ 吸収帯を持ち、かつ 400 nm 付近に $n-\pi^*$ 吸収帯を持つ。 $\pi-\pi^*$ 吸収帯については、従来、経験的に、324 nm, 252 nm の吸収帯はベンゼン骨格に、272 nm の吸収帯はキノン骨格に帰因するとされてきたが²⁾、最近、谷崎、井上らは延伸した PVA 膜中での偏光吸収スペクトルの測定から、アントラキノンの分子平面内カルボニル結合軸に垂直な方向を x 方向、カルボニル結合軸に平行な方向を y 方向とすると、それぞれ、324 nm, 252 nm の吸収帯は x 軸分極、272 nm, 240 nm, の吸収帯は y 軸分極と帰属している³⁾。

キノン骨格に電子吸引性置換基 ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, など) が導入されても、そのスペクトルは、ほとんど影響をうけないが、電子供与性置換基 ($-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, など) が導入されると可視部に新しい吸収帯を持つようになる。以下、光化学反応にとって重要な長波長部の吸収帯にのみ注目し、上記の置換基のタイプにしたがって話をすすめることにする。

2. 電子吸引基を有するアントラキノン誘導体 (グループ I) アントラキノンおよび、ニトロ基、スルホン基、ハロゲン*等電子吸引性置換基のみを有するアントラキノン誘導体は、400 nm 付近の $n-\pi^*$ 吸収帯が最低励起状態に対応し、したがって、このグループの誘導体は図 1 のようなエネルギーダイアグラムを持つ。このグループのものは、 $n-\pi^*$ 最低励起一重項状態 (S_1) $\rightarrow$ $n-\pi^*$ 最低励起三重項状態 (T_1) の系間交差効率がきわめて大きく 1 に近い値をもっているので、ケイ光は持たず、強いリン光を出すものが多い⁴⁾。

*) ハロゲンのような非常に弱い助色団では、電子供与性が小さく、吸収スペクトル的には電子吸引性の効果のみが現われる。

図1 グループIのエネルギーダイアグラム

吸収スペクトルおよび低温マトリックス中におけるリン光スペクトルの測定から、溶媒によって若干の変動はあるが、アントラキノンにおける $S_1(n-\pi^*)$ は 66.7 kcal/mol $T_1(n-\pi^*)$ は 62.7 kcal/mol とされている^{4,5)}。両者のエネルギー差が約 4 kcal/mol と非常に小さいことから、ベンゾフェノンの場合 (エネルギー差 6.3 kcal/mol) に観測されているような $T_1 \rightarrow S_1$ の熱的遷移による“遅いケイ光”^{6,7)}を持つことが予想されるが、最近に至り、S.A. Carlson らにより常温下、フロン中で $T_1 \rightarrow S_1$ による“遅いケイ光”を示すことが事実見出された⁸⁾。後に述べるようにアントラキノンの光化学においては $T_1(n-\pi^*)$ が非常に重要な役割を演じ、三重項増感剤としても用いられることが多い。最近、B.E. Hulme らは、ベンゼン溶媒中におけるパルス放射線分解の研究から、アントラキノンと他の三重項増感剤、消光剤とのエネルギー移動速度を測定し、表1に示すような結果を得ている。なお、 $T_1(n-\pi^*)$ 状態は、かなり短寿命で、ベンゼン溶媒中で 180 ns⁹⁾、4:1 ベンゼン-イソプロピルアルコール中で 130 ns⁹⁾ と報告されている。

表1 アントラキノンと他の三重項増感剤、消光剤との三重項エネルギー移動速度⁹⁾ (ベンゼン中)

ドナー (E_T kcal/mol)	アクセプター (E_T kcal/mol)	エネルギー移動速度定数 $\text{mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$
ベンゾフェノン(68.5)	アントラキノン(62.7)	3.6×10^9
ビフェニル(65.3)	アントラキノン(62.7)	5.0×10^8
アントラキノン(62.7)	ピアセチル(56.0)	1.2×10^9
アントラキノン(62.7)	アントラセン(42.1)	2.0×10^{10}

3. 電子供与性基を有するアントラキノン誘導体 (グループII) グループIに属さないアントラキノン誘導体は全てこのグループに入る。つまり、電子供与性置換基を1つでも有しているような、アミノアントラキノン類やアミノハロアントラキノン類は表2のように可視部に新しい吸収帯を持つようになる。アントラキノン系色素はこのグループに属するわけであるが、このグループの特徴としてグループIと反対に、ケイ光を有し、

表2 グループIIに属するアントラキノン誘導体の第一吸収帯の $\lambda_{\text{max}}^{10)}$ (溶媒, 四塩化炭素)

置換基	1-置換体 nm (ϵ)	2-置換体 nm (ϵ)
NH ₂	457 (6300)	405 (4400)
NHCH ₃	497 (7200)	431 (5050)
N(CH ₃) ₂	500 (5100)	452 (6000)
NHC ₆ H ₅	505 (7800)	—
NHCOCH ₃	420 (5930)	366 (—)
OH	406 (5900)	354 (—)
OCH ₃	374 (5020)	362 (3200)
OC ₆ H ₅	364 (3800)	359 (3600)

リン光を持たないものが多いことがあげられる¹⁾。これらの誘導体では、グループIのエネルギーダイアグラムに表わされている $n-\pi^*$ 励起状態の他に、可視部の新吸収帯に対応する励起状態が関与しているので、話は少し複雑になってくる。可視部の新吸収帯については、ベンゾフェノン誘導体等の研究から、電子供与性置換基からカルボニルグループへの分子内電荷移動吸収帯であることが類推される¹¹⁾。新吸収帯の極大吸収波長は溶媒の極性と共に大きく赤色移動を示し^{10,12,13)}、対応する励起状態では基底状態に比べて著しく分極していることが示唆される。図2にみられるように、置換基のイオン化ポテンシャルと新吸収帯の極大吸収波数とがよい直線関係を示すことから、吉田らは可視部に表われる新吸収帯は置換

図2 2-R-アントラキノンの λ_{max} と $\text{CH}_3\text{-R}$ のイオン化ポテンシャル

基からカルボニルグループへの分子内電荷移動吸収帯であると結論した¹⁰⁾。このことは、谷崎、井上らによる、P-P-P 法による計算によっても支持されている^{14,15)}。

さて、このグループの励起状態のエネルギーダイアグラムとして、分子内 C-T レベルと $n-\pi^*$ レベルの上下関係から図3の a), b), に示すような二つのタイプに分けることができる。つまり表2にも示されているように、置換基のイオン化ポテンシャルの比較的大きな、

図 3 グループ II のエネルギーダイアグラム

-OH, -NHCOCH₃, -OCH₃, -OC₆H₅, 等はいずれも CT 吸収帯が $n-\pi^*$ 吸収帯よりも短波長にあり、したがってエネルギーダイアグラムは a) のようになり、-NH₂, -NHCH₃, などのイオン化ポテンシャルの比較的小さな置換基をもつ誘導体では、CT 吸収帯が $n-\pi^*$ 吸収帯よりも長波長にあり、エネルギーダイアグラムは b) のようになると考えられる。a), b), いずれのタイプにしても、最低励起三重項状態は $\pi-\pi^*$ である分子内 C-T レベル (3CT) となり、最低励起三重項状態が $^3n-\pi^*$ であるグループ I の誘導体と光化学的挙動が異なることが予想される。このグループの各誘導体の $^1n-\pi^*$ と $^3n-\pi^*$ のエネルギー位置関係は、グループ I の場合と、ほぼかわらないとされており¹⁶⁾、 1CT の位置は、吸収スペクトル、およびケイ光を有するものは、ケイ光スペクトルから見積もることができる。しかし、 $T_1(^3CT)$ については、前にも述べたように、グループ II に属する誘導体のほとんどが、リン光を持たないので、推定することはできないが、最近、B.E. Hulme らはパルス放射線分解の研究から、ベンゼン中、1-ペペリジノアントラキノンについては $T_1(^3CT)$ が 29.4 kcal/mol 以下、2-ペペリジノアントラキノンについては 47.1 kcal/mol~42.1 kcal/mol、また、1-アミノアントラキノン、2-アミノアントラキノンについては、それぞれ 47.1 kcal/mol~42.1 kcal/mol, 56.4 kcal/mol~48.1 kcal/mol, という値を報告している⁹⁾。これらの結果はグループ II の光反応を研究する場合に、参考データとしてはなほ興味深いものである。

III. アントラキノン誘導体の光反応

1. 光還元反応 前にも述べたように、従来、アントラキノン誘導体の光反応といえば、アントラキノン類が、 $n-\pi^*$ 三重項状態となり、基質あるいは溶媒から水素引き抜きを行なう光還元反応を意味していたといっても過言ではないが、最近、無機アニオン類からの電子移動による光還元についても報告がなされている^{12, 17, 18, 19, 20)}。以下に、前述のアントラキノン誘導体のグループ分けにしたがって、できるだけ、エネルギーダイアグラムと関係づけながら話を進める。

i. 水素供与体からの水素引き抜きによる光還元反応 主として、グループ I に属するアントラキノン誘導体が

この反応を行なう。アントラキノンおよびその β -スルホン酸類が、紫外光照射により、アルコールや炭化水素から水素を引き抜いて、アントラヒドロキノンを生じ、また空気存在下では、溶媒が酸化されることは古くから知られている。P.A. Leighton らの研究以来、おびただしい数の研究があるが^{1, 21, 22, 23)}、現在では J.L. Bolland や、F. Wilkinson らによって提出された次のような機構が定説となっている^{9, 24, 25, 26)}。つまり、たとえば窒素雰囲気下アントラキノンのイソプロピルアルコール中における光還元では、励起されて $T_1(n-\pi^*)$ の状態にあるアントラキノンが、アルコールから水素を引き抜き、アントラセミキノラジカルとなり、不均化反応によって、アントラヒドロキノンを生成する。一方、水素を引き抜かれたアルコールは、アントラキノンにより酸化されて対応するカルボニル化合物を与える。

ここで、AQ はアントラキノン、AQH $\cdot$ はアントラセミキノラジカル、AQH₂ は、アントラヒドロキノンである。

反応が、図 1 のエネルギーダイアグラムに示した $n-\pi^*$ 三重項 T_1 を経て進行することは、 $T_1(E_T=62.7 \text{ kcal/mol})$ よりも、エネルギーの高い三重項レベルを持つ、

ビフェニル ($E_T=65.3$ kcal/mol) を反応系に添加しても影響が見られないが, T_1 よりも低い三重項レベルを持つナフタレン ($E_T=61.0$ kcal/mol) や, アントラセン ($E_T=42.1$ kcal/mol) を添加した場合には, 著しく反応速度が低下することから確められている。しかし, このことは, 最近, S.A. Carlson らによって, アントラキノンが $T_1 \rightarrow S_1$ の熱的遷移によって, “遅いケイ光”を持つことが見出されたことにより, 必ずしも $n-\pi^*$ 三重項を経ているという確実な証拠にはなっていないことが指摘された⁵⁾。つまり, $S_1 \rightarrow T_1$ のみならず $T_1 \rightarrow S_1$ の系間交差によって, 励起されたアントラキノンが, S_1 と T_1 との間で熱平衡状態にあるとすれば, T_1 でなく S_1 から反応が進行していたとしても, 上記の三重項消光剤による実験事実を定性的には説明できるからである。しかし, S_1 と T_1 の熱平衡状態の定常濃度比が $[S_1]/[T_1] \approx 10^{-4}$ ⁵⁾ となることから, $S_1(n-\pi^*)$ から反応が進行するとすれば, 1に近い量子収率を説明するには, 拡散速度を, はるかに越えた速度で反応しなければならなくなり, $S_1 \rightleftharpoons T_1$ の熱平衡があったとしても $T_1(n-\pi^*)$ から反応すると考えるべきであろう。[1] 式の $T_1(n-\pi^*)$ による水素引き抜き速度定数は, すでにいろいろな方法で測定されている。アントラキンの場合を表3にあげたが, 一般に, ベンゾフェノンの場合と比較して大きな値である³⁶⁾。

表3 アントラキノンの $T_1(n-\pi^*)$ による水素引き抜き速度定数

水素供与体	溶媒	k_1 mol ⁻¹ sec ⁻¹	文献
イソプロピルアルコール	4:1 ベンゼン-イソプロピルアルコール	3×10^6	9
"	フ レ オ ン	4.0×10^6 a)	5
"	ベ ン ゼ ン	2.1×10^7 b)	8
エタノール	フ レ オ ン	3.3×10^6 a)	5
ヘキサノール	"	8.6×10^6 a)	5

a) “遅いケイ光”の消光速度からの見積もり

b) パルス放射線分解

反応中生成するセミキノラジカル AQH $\cdot$ は N.K. Bridge らが, 閃光光分解法を用いて検出しており^{27,28,29)}, ごく, 最近にも, Bridge らの報告にはなかった長波長域 ($\lambda > 500$ nm) におけるセミキノラジカルスペクトルが報告されている³⁰⁾。また反応液の pH 値が大きくなるにしたがって, セミキノラジカル AQH $\cdot$ と同時にセミキノラジカルアニオン AQ $^-$ の生成が, 定常光実験⁴⁶⁾や, 閃光光分解, ESR の測定から明らかにされている^{4,16,27,29,31~35)}。さらに, アルカリ溶液中では光還元量子収率が2に近くなること¹⁶⁾などから下のようなセミキノラジカルとラジカルアニオンの平衡が考

えられている²⁴⁾。

これらの[4]式や[7]式のラジカル不均化反応についても速度定数が, 閃光光分解や ESR による研究から求められている。結果を表4にまとめた。

表4 光還元反応中生成するラジカル不均化速度

ラジカル	溶媒	不均化速度 mol ⁻¹ sec ⁻¹	文献
AQH $\cdot$	ジオキサン	$6.0 \pm 2.0 \times 10^8$ a)	37
"	エタノール	1.3×10^9 b)	30
"	イソプロピルアルコール	6.7×10^8 b)	30
"	エチレングリコール	2.0×10^8 b)	30
AQ $^-$	イソプロピルアルコール	$2.5 \pm 0.4 \times 10^7$ a)	37

測定法 a) ESR b) 閃光光分解

しかしながら, これらの短寿命中間体の挙動については, まだあいまいな点が残されており, 特に, 励起されたラジカルアニオン AQ $^-$ 自身による水素引き抜き反応の可能性も, 最近になって示唆されるなど, 今後の解明が注目される³⁰⁾。

以上は, 系内に酸素が存在しない場合であったが, 酸素が存在すると上に述べたような, 中間に生成するラジカルが酸素によって酸化され, キノンが再生される一方過酸化物が生成する^{25,26)}。このことは, N.K. Bridge らによる, アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムの閃光光分解において, 表5に示すように, セミキノラジカル AQH $\cdot$ やセミキノラジカルアニオン AQ $^-$ が酸素濃度の増加と共に著しく減少することからも裏づけられている³⁸⁾。

表5 アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムの閃光光分解

O $_2$ (mm)	di*		減衰 反応次数
	AQH $\cdot$	AQ $^-$	
0	1.44	2.00	二次
10	0.80	0.74	一次
20	0.73	0.42	一次

* 閃光光分解直後の濃度に比例する相対値

また, 酸素が存在しない場合, 中間体のラジカル類の減少速度が二次反応速度式をもつのに対して, 酸素が存在すれば, 一次反応速度式となることも, 酸素下では, 前述の[4]式や[7]式のような不均化がないことを示している^{30,38)}。要するに, 酸素が存在する場合にはアントラキノンが増感剤として作用し, 溶媒が連続的に酸化さ

れる下のようなサイクルを形成することになる。

この場合、表3にも示されるように、アントラキノンの水素引き抜き速度が比較的、速いために、酸素による三重項消光があっても十分に光増感酸化が行なわれる^{8, 25, 26)}。系内に酸素のかわりに、 Fe^{3+} や Cu^{2+} などの金属イオンが存在しても、下のように、中間体のラジカル類が酸化されることが、H.R. Cooper らによって示されている⁵⁴⁾。

このように、酸素や金属イオンによって光還元反応中に生成するラジカルが定量的に酸化されることを利用して、溶液中の酸素や Cu^{2+} の濃度定量を行なう方法が提案されている⁵⁵⁾。この方法は光子滴定 (Photometric titration, Photometry) と呼ばれ、液中の酸素や金属イオンの簡便な定量法である。

歴史的には、アントラキノンの光化学は、この光増感酸化の研究から始まったといってもよいであろう。これらの研究には、アントラキノンやアントラキノン-2-スルホン酸、あるいは-2,6-ジスルホン酸など β -スルホン酸類が“強い増感剤”として用いられてきたのに対し、アントラキノン-1-スルホン酸など α -スルホン酸類は β -スルホン酸類と同じ、図1のようなエネルギーダイアグラムを持つと考えられるにもかかわらず、光増感酸化の反応性が低く、“弱い増感剤”とされてきた³⁹⁾。この違いが何にもとづくものであるのか現在のところまだ明らかでない。[5] 式の $\text{AQH}^\cdot \rightleftharpoons \text{AQ}^\cdot + \text{H}^+$ における pK 値の差が関係しているのではないかと議論もあるが、説得力に欠けている^{52, 53)}。 β -スルホン酸類が強く発光するのに対し、 α -スルホン酸類は発光が著しく弱いことから、 α -スルホン酸では、三重項状態 (T_1 , $n-\pi^*$) の収率が小さいか、あるいは寿命が著しく短いためであるかも知れない。今後の研究が待たれる問題である。

光増感酸化の問題と関連して、繊維上のアントラキノン系色素による繊維の光脆化という染色化学的に重要な

問題がある。これは、主として上の光増感酸化のサイクル中の H_2O_2 や $\text{RO}_2^\cdot$ によるとされているが、詳細についてはすでに総説があるのでここでは触れない^{39, 40, 45)}。

表6に D. Schulte-Frohlinde らによって測定された水素引き抜きによる光還元反応の各誘導体の量子収率を示す¹⁶⁾。一見してわかるように、グループIの誘導体に比べて、電子供与性置換基の導入されたグループIIの誘導体は著しく反応性が低い。ESR による研究でもグループIに属する、アントラキノンやアントラキノン- β -スルホン酸類、ハロアントラキノン類は対応するセミキノラジカルの吸収が確認されている。一方、グループIIに属する誘導体に光照射しても、ESR 吸収が全く見られなかった⁴⁾。上に述べた光増感酸化の観点からもグループIIに属するほとんどの誘導体が一般に、“弱い増感剤”であるとされている。J.M. Bruce は、その総説において、「アントラキノンに-OH や $-\text{NH}_2$ が導入されると水素引き抜き反応は完全に禁止される」と結論している。

表6 アントラキノン誘導体の光還元量子収率^{*)}

グループ	置 換 基	Φ (イソプロピルアルコール中)	Φ (1:1 イソプロピルアルコール-水)
グループ I	H	0.64	0.94
	1-Cl	—	1.0
グループ II	1-OCH ₃	0.11	—
	2-NHCOCH ₃	0.004	—
	1-OH	0.0	0.0
	2-OH	0.0	0.0
	2-NH ₂	0.0	0.0

*) ただし、1-メトキシアントラキノン、2-メトキシアントラキノンについては、イソプロピルアルコール中でそれぞれ効率的に光還元反応を起こす($\Phi_1\text{-OCH}_3=0.53$, $\Phi_2\text{-OCH}_3=0.22$) ことが、最近 J.T. Richards らによって報告されている³⁶⁾。

グループIとグループIIの誘導体の間の、この著しい反応性の違いの原因として、2つの可能性がある。すなわち、1つは、グループIIの誘導体ではグループIの誘導体に比べて、三重項収率が低いことであり⁴⁾、他はそれぞれのエネルギーダイアグラムの違いによるものであるが、後者の方がより本質的であろう。つまり、グループIIの誘導体では、図3に示したように、分子内 CT レベルが、低い位置にあらわれ、a), b) いずれのタイプにしても、最低励起三重項状態が $n-\pi^*$ 三重項ではなく、 $\pi-\pi^*$ である分子内 CT レベルとなり、いわば、水素引き抜き反応に関して活性な、 $n-\pi^*$ 三重項を素通りしてしまうことになるわけである。CT 三重項状態は、そのスピンの非局在化から、カルボニル酸素による水素引き抜き反応性が著しく低下することは十分に考えられることである。ベンゾフェノン誘導体においても同様に理解

されている¹¹⁾。また、特に、ヒドロキシアントラキノン類の場合、励起状態において、-OH 基のプロトン解離が起こり、励起状態からの失活が促進されるのではないかと考えられてきた¹⁶⁾。しかし、最近同様の説明がなされていた *p*-ヒドロキシベンゾフェノンの場合¹¹⁾、リン光スペクトルの測定から、励起状態におけるプロトン解離の可能性は考えにくいことが指摘され¹²⁾、ヒドロキシアントラキノンの場合も、この点について再検討が必要かと思われる。このように、分子内 CT レベルが光還元における“妨害者”となっていることは、次のことからいえる。たとえば、水素引き抜き反応性の低い 1-ピペリジノアントラキノンは塩酸を含むイソプロピルアルコール中では、効率よく水素引き抜き反応を行なう^{12, 48)}。これは、窒素原子にプロトンが付加して、“妨害者”である分子内 CT 吸収帯が消え、図 4 に示すようなグループ I 型のエネルギーダイアグラムをもつようになるためとして理解される。

図 4

しかし、これらのことは、逆にいえば、図 3 のエネルギーダイアグラムを持つグループ II の誘導体でも、 $T_2(n-\pi^*)$ に、ある程度の寿命を持つものがあれば、水素引き抜き反応を起こしてもよさそうであることになる。事実、反応性は低いが、1-アミノアントラキノンや 2-アミノアントラキノン 1-ピペリジノアントラキノンは光還元反応を起こすことが見出されていた^{12, 43, 44)}。最近、A.K. Davies らも、これらのことを確認している¹³⁾。すなわち、1-ジメチルアミノアントラキノンは、イソプロピルアルコール中、光照射により水素引き抜き反応を起こし、対応するヒドロキノンを生成するが、この光還元反応に対し、三重項消光剤の影響を調べたところ、ピフェニル ($E_T=65.3$ kcal/mol) には影響されないが、ナフタレン ($E_T=61.0$ kcal/mol)、アントラセン

($E_T=42.1$ kcal/mol) によって著しく反応が抑制されることがわかった。1-ジメチルアミノアントラキノンは、グループ II の b) (図 3b) のタイプのエネルギーダイアグラムを持つと考えられるが、 $\lambda > 420$ nm の光照射、つまり、 $S_2(n-\pi^*)$ を含まず、 $S_1(CT)$ のみを励起すると光還元反応は起きないことから、図 3b) の $T_2(n-\pi^*)$ から反応していると結論されており、 $T_1(CT)$ と $T_2(n-\pi^*)$ のエネルギー差が比較的大きいために、 $T_2 \rightarrow T_1$ の内部遷移が抑制され、 $T_2(n-\pi^*)$ がある程度の寿命を持つのではないかとされている。

ii. 電子移動による光還元反応 1949 年、C.H. Bamford と M.J.S. Dewar は、アントラキノン系色素によるセルロース繊維の光脆化において、セルロースの分解が、水蒸気存在によって促進されることを見出した。このことについて、彼らは、 OH^- から励起されたアントラキノンに電子が移動して生成した $OH^\cdot$ ラジカルによるのではないかと考え、アルカリからの、励起アントラキノンへの電子移動による光還元の可能性を示唆した⁴⁷⁾。最近、A.K. Davies らは 2-ピペリジノアントラキノンがイソプロピルアルコールのアルカリ水溶液中、光照射により対応するセミキノラジカルアニオン $AQ^\cdot$ を生成し、その生成速度は、イソプロピルアルコール中性水溶液中におけるアントラヒドロキノン AQH_2 の生成速度の 100 倍以上であり、また、アニオンラジカルの生成初速度の逆数と OH^- 濃度の逆数の間に直線関係が得られることなどを見出し、イソプロピルアルコール-アルカリ水溶液中の光還元では、通常の水素引き抜き反応後、ラジカルアニオンの生成という下のようなメカ

ニズムではなく OH^- や R_2CHO^- から直接、励起アントラキノンへ電子移動して光還元反応が起こることを報告している^{12, 17)}。

これらの反応が、2-ピペリジノアントラキノンの分子内 CT レベル (一重項か三重項かは不明) から進行すると Davies らは考えているが、この点については、後述するように、 OH^- から $n-\pi^*$ 三重項への電子移動も報告されており、したがって図 3b) の $T_2(n-\pi^*)$ から反応していることも十分に考えられるので、さらに照射波長による影響や、三重項消光剤の添加による検討が必要と思われる。また、 α -異性体である 1-ピペリジノアントラキノンは、先の電子移動による光還元を起こさない

など今後、解明すべき残された問題が多い。

V.A. Kuzmin と A.K. Chibisov は、グループ I のアントラキノ-2,6-ジスルホン酸の水溶液中における閃光分解において、対応する T-T* 吸収帯が CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} などの無機アニオン類の添加により消失し、セミキノラジカルアニオンと 1 電子酸化された無機イオン類の吸収が現われることを見出し、これらの無機アニオン類から、アントラキノの $n-\pi^*$ 三重項への、電子移動による光還元反応が起きることを報告している^{18,19)}。

また、O.P. Studzinskii らは、アントラキノ- α -スルホン酸類が、アルコール-アルカリ水溶液中での光照射により、セミキノラジカルアニオンを生成する光還元反応においても、幾つかの素反応が併列または逐次的に組み合わさって進行すると指摘している²⁰⁾。

このように、アニオン類からの電子移動による光還元反応が報告され始めたことにより、従来水素引き抜き反応一辺倒であった光還元反応も、特にアルカリ溶液中では、少なくとも、水素引き抜きと電子移動の 2 本立てで考えなくてはならなくなったわけである。これらの他、G. Eigenmann はアントラキノ-2-スルホン酸のイソプロピルアルコール水溶液中における光還元反応で、重水素同位体効果を検討中、水素供与体が、イソプロピルアルコールの場合は、予想される同位体効果が観測されるが、水素供与体をメチルアミンとした場合には、同位体効果が見られないことを見出し、次のような、メチルアミンからの電子移動による光還元反応が起きていると結論している²⁴⁾。

ベンゾフェノン系では、アミンからの電子移動による光還元反応は、すでに明らかにされており、^{49,50,51)} アントラキノ誘導体でも、同様の電子移動による光還元が起きていても不思議ではない。しかし、メチルアミンでは、アミノ基よりも、メチル基の水素が引き抜かれる可能性が大きいと考えられるが、Eigenmann の研究においては、 CD_3ND_2 ではなく、 CH_3ND_2 を用いて検討するなど、少々問題があり、再検討が必要と考えられる。

最近、G.G. Wubbels らはアントラキノ-1-スルホン酸および、アントラキノ-2-スルホン酸が、ジエチルアミン水溶液中、光照射により対応するセミキノラジカルアニオンを生成することを見出し、上述のような

励起アントラキノンへのアルキルアミンからの直接電子移動による光還元の可能性を強く主張している⁵⁵⁾。

2. 光置換反応 アントラキノ誘導体の光置換反応の例は数年前までは、ほとんど知られていなかったが、最近、次々と新しい置換反応が見出されている。反応機構が明らかになっているものは数少ないが、以下に、著者らの見出した反応も含めて、アントラキノ誘導体をグループ I, II に分けて、話を進めていこう。

i. グループ I の誘導体の光置換反応 a. 光ヒドロキシ化反応 アントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム (1) は前にも述べたように、アルコールなどの光増感酸化においては、“強い増感剤”として知られ、古くから研究の対象となってきたが、アルコール水溶液中での光反応の際には、非水系の溶媒を用いた場合には見られない着色物が生成することが認められていた⁵⁶⁾。A.D. Broadbent らは、この現象に注目し、着色物は、ヒドロキシアントラキノン類であることをつきとめ、水溶液中で次のような光ヒドロキシ化反応が起こることを確認した^{57,58)}。

ヒドロキシ基は、スルホン基とは反対の環に入り、 α -ヒドロキシ体、 β -ヒドロキシ体、さらに少量のジヒドロキシ体が生成する^{58,59)}。この反応については、当初から、窒素下、酸素下、いずれにおいても反応することから、キノンに導入されるヒドロキシ基は、溶媒である水に起因するとされ、水の増感分解という点からも注目された。また、反応系に安息香酸やベンゼンを添加しておく、それぞれがヒドロキシ化されたものが得られることや、(1) と Fenton 試薬との暗反応で光反応と同一生成物が得られることから、このヒドロキシ化反応に $\text{OH}\cdot$ ラジカルが関与していることは確実視されていた。G.O. Phillips らは (1) の水溶液中における閃光分解において、455 nm と 500 nm にそれぞれ吸収帯を持つ 2 つの短寿命中間体を検出し、pH 値の影響や酸素による寿命の変化の検討などから、455 nm の吸収帯が (1) のセミキノラジカルカチオンに、500 nm の吸収帯がセミキノラジカルアニオンに帰因するとした。さらに

^{*)} 三重項単位から、より高い三重項単位への遷移に対応する吸収帯

定常光実験において、生成物であるヒドロキシ体の生成初速度の逆数と(1)の濃度の逆数との間に直線関係が見られる等の事実から(1)の光ヒドロキシ化の反応スキームとして下のようなのを提唱した²⁹⁾。

ここで $\text{AQ}(\text{OH})^{\cdot}$ は(1)と $\text{OH}^{\cdot}$ との付加物, $\text{AQ}(\text{OH})\text{O}_2^{\cdot}$ は対応する過酸化ラジカル, AQOH は生成物のヒドロキシ体である。

この中で [10] 式については, キサンテン系色素の光退色における, D-D 機作の初期過程に類似するもので, アントラキノン誘導体としては初めて提出された初期過程であり注目すべきものである。一方, K.P. Clark と H.I. Stonehill は, この反応について, さらに詳しく検討を重ね, 新たにヒドロキシ体生成初速度の逆数と, OH^- 濃度の逆数の間に直線関係が見られることを見出し, また, 電気化学的に生成したセミキノラジカルアニオン $\text{AQ}^{\cdot-}$ やジアニオン AQ^{2-} が, 光ヒドロキシ化反応を起こさないことから, $\text{AQ}^{\cdot-}$ や AQ^{2-} は反応の中間体としては考えにくいことを明らかにした。さらに, 溶媒を重水に変えても同位体効果が見られないことから, 以前に, エネルギー的にも考えにくいとされていた水分子からの励起アントラキノンによる水素引き抜きは, 起きていないことを改めて確認した。彼らは, G.O. Phillips らの提唱した D*/D スキームと呼ばれる [10] ~ [16] の機構を一応認めながらも, 得られた実験事実を矛盾なく説明するもう1つの, 反応機構として次のような D*/S スキームを提案している^{61, 62)}。

つまり, $n-\pi^*$ 三重項にある(1)が過程dによって水分子または OH^- と直接, 付加体 AQOH^- を形成し, fにおいて基底状態の(1)によって電子を引き抜かれて $\text{AQOH}^{\cdot}$ を生成していくと考えるのである。現在のところでは, この D*/S スキームと先の G.O. Phillips らによる D*/D スキームのいずれがよいか決定できる段階ではないが, 最近, G.O. Phillips ら自身が, パルス放射線分解, レーザー光分解を用いてこの反応を再検討したところ, (1)の T-T 吸収帯の減衰速度が, (1)自身の濃度 ($10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol/l}$) に依存しないことを認めており⁸⁾, したがって D*/D スキームについてはやや疑わしくなっているといえる。いずれにしても, 反応機構の解明には, なおしばらくの時間が必要かと思われる。

b. 光アミノ化および塩素化反応 アントラキノン-2-スルホン酸(1)は, アンモニア水溶液中, 紫外光照射によりアミノ化を受けることも最近見出されている。A.V. El'tsov らは, アミノ基はスルホン基とは反対の環に入り, α, β 両異性体と共に上に述べたヒドロキシ化反応による, ヒドロキシ体やアミノヒドロキシ体も同時に生成するとしているが⁶³⁾, G.G. Wubbels らはスルホン基が置換された, 2-アミノアントラキノンが生成すると報告しており⁶⁵⁾, 生成物はまだはっきりと確定されていない。

また, アントラキノン-1-スルホン酸は水溶液中, アンモニア, または塩素イオンの存在下, 光照射によりアミノ化または塩素化を受けることも報告されているが, この場合はスルホン基が置換される^{64, 65, 85)}。

これらの反応については(1)→(2)と(3)→(4)の反応を同じ型の反応として扱ってよいのか, また, アミノ

化と塩素化を同等に扱ってよいのか等, まだ詳しいことはわかっていないが, G.G. Wubbels らはアミンからの1電子移動による光還元反応を経由した機構を提唱している⁸⁵⁾。

ii. グループ II の誘導体の光置換反応 a. 光メトキシ化反応 H.C.A. Van Beek と P.M. Heertjes は, アントラキノ系染料の光退色の研究中, 3-ニトロアリザリン (5) が, 空気存在下, メタノール中で, 光照射により, 次のようにメトキシ化を受けることを見出した⁸⁶⁾。

この反応についての, その後の報告がないので詳しいことは, わからないが, 先のグループ I の誘導体である (1) の光ヒドロキシ化と同様に考えること³⁹⁾については, 先にも示したように (1) と (5) では, エネルギーダイアグラムが基本的に異なるので, 少々無理であろう。

b. 光アミノ化反応 著者らは, アミノハロアントラキノ類の銅触媒による Ullmann 縮合反応についての研究途上で, 偶然に下に示すように, 1-アミノ-4-ブロモアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム (7) (以下, ブロマミン酸と略す) がアルコール類その他の溶媒中, アンモニアやアルキルアミン類との共存下, 可視光の照射によりアミノ化を受けるという反応を見出した^{67, 68)}。この反応は, 従来光化学的に不活性だとされてきたグループ II に属する誘導体が示す光置換反応ということで, 特に注目すべきものであると考える。

アミンとして, ピペリジンをを用いた場合は, アンモニアや第一アルキルアミン類に比べてかなり反応の進行が速いが, 照射数時間を経る頃からそれまで存在していた等吸収点を持たなくなるとともに, 長波長域 ($\lambda > 500$ nm) の吸収帯が, 第一アルキルアミンの場合に類似したスペクトルに変化した。このことから, 一度ピペリジノ化した後, ピペリジン環開裂が起きるものと考えられる。

さて, このアミノ化反応の機構を考える上で重要とされる実験事実を列挙してみると,

1) 反応はブロマミン酸の分子内 CT レベルである第一吸収帯 ($\lambda_{max} = 490$ nm, 4:1 イソプロピルアルコール-水) に相当する光吸収によって誘起され, 図 3b) のタイプのエネルギーダイアグラムから考えて, $S_1(^1CT)$ または $T_1(^3CT)$ が反応に関与している可能性が高い。

2) 反応には酸素の存在が必要不可欠であり窒素下では反応が停止する。このことは, 従来のアントラキノ類の光化学反応とくらべて特異的である。また酸素のかわりに酸化剤として Fe^{3+} *) を添加しても反応は起きないことから酸素は単純な酸化剤としてでなく酸素に特有な複雑な役割 (たとえば, 励起ブロマミン酸とのある種の錯体形成など**) を演じていると考えられる。

3) 一重項酸素を効率よく生成することで知られているローズベンガルを添加しても影響は見られない。

4) 反応系にアルカリを添加すると, アミノ化が抑制され, ブロマミン酸の分解反応が優先して起こる。

5) 溶媒が, 水 < 4:1 アルコール類-水 < 4:1 アセトニトリル-水の順に反応性が增大する。

6) ブロマミン酸と類いの構造を持つ, 1-ブロミアントラキノンは, 同様の条件で光アミノ化を受けない。また, ブロマミン酸のアミノ化において脱ブロム体は生成しない。

7) 反応の量子収率は, 光吸収強度によらず一定で, 2光子を必要とする機構は考えにくい。

これらのことから, ブロマミン酸の光還元を経由してアミノ化が進行する可能性や, 一重項酸素が反応に関与していることの可能性は, いずれも考えにくく否定することができる⁶⁹⁾。

8) さらにアミノ化反応の量子収率の逆数とアミノ濃度の逆数との間に直線関係が見られる。

*) Fe^{3+} は前にも述べたように, アントラキノンの光還元途中生成するラジカルを酸化することが知られている。

**) キサンテン系色素の光退色においては, 励起状態にある色素 D と酸素分子とのイオン対的な錯体形成が考えられている。

$D^* + O_2 \rightarrow [D^+ \cdots O_2^-]$

9) 同様に量子収率の逆数とプロタミン酸濃度の逆数との間に直線関係が見られる。

10) 種々の、三重項増感剤、消光剤を反応系に添加しても影響は見られない。

などの事実を総合して、著者らは励起プロタミン酸と酸素分子との相互作用による $[AQ^+\cdots O_2^-]$ 、あるいは $[AQ^+\cdots AQ\cdots O_2^-]$ などの生成を含む反応機構を提唱した⁷⁹⁾。現在のところでは、反応機構に関して結論できる段階ではないが、 $[AQ^+\cdots O_2^-]$ を経由するスキームの方が、やや可能性が強いと考えている。

プロタミン酸以外のアミノハロアントラキノン類でも同様の光アミノ化反応が起こることも見出した⁷¹⁾。その中で、たとえば、1-アミノ-2,4-ジブロモアントラキノン(9)は、プロタミン酸と同様に可視光照射により、ベンゼンやアセトニトリル溶媒中、プテラミンにより光アミノ化を受ける。

このアミノ化反応について、極性溶媒のアセトニトリル中では、1) 酸素が必要であり、窒素下ではほとんど反応が停止する。

2) 三重項消光剤である、アントラセンの影響を受けない。など、プロタミン酸のアルコール水溶液中におけるアミノ化と似た挙動を示すが、一方、無極性溶媒であるベンゼン中では、1) 窒素下で反応し、酸素が存在すると反応性が低下する。

3) 三重項消光剤のアントラセンの添加により著しく反応速度が減少する、などまったく対照的な結果が得られた。これらのことは、アセトニトリル中とベンゼン中とで反応活性状態が異なると同時に、反応機構が基本的に異なっていることを強く示唆している。おそらくは、溶媒の極性の変化によるエネルギーレベルの逆転による反応機構の切り換えが起きていると考えることで、矛盾なく説明できると思われる⁷¹⁾。つまり、(9) は図 3b) と同じタイプのエネルギーダイアグラムを持ち、また S_1 (1CT) と T_2 ($^3n-\pi^*$) とは、近接して存在すると考えられるが、一般に、基底状態に対して、 $\pi-\pi^*$ レベルは、

溶媒の極性の増大と共に、エネルギーレベルが、相対的に低下し、 $n-\pi^*$ レベルは逆に上昇する傾向にあるので、溶媒が、アセトニトリルからベンゼンに変化することにより、 S_1 (1CT) が相対的に T_2 ($^3n-\pi^*$) よりも上になり、 S_1 と T_2 の間でエネルギーレベルの逆転が起こることが、十分に考えられる。

したがって、アセトニトリル中では、 $S_1 < T_2$ となり、第一吸収帯励起により、 S_1 経由で反応し、プロタミン酸の場合と同様に酸素を必要とする反応機構により進行するが、ベンゼン中では、 $S_1 > T_2$ となり、 T_1 経由であると考えられる。このようなエネルギーレベルの逆転の可能性については、さらに検討が必要であるが、エネルギーダイアグラムの微妙な変化が反応のタイプを左右する例として興味を持たれる。

最近、J. Griffiths と C. Hawkins は、メトキシアントラキノン類がアセトニトリル水溶液中、アンモニアにより光アミノ化を受けることを見出した⁷²⁾。この反応は酸素下、窒素下いずれにおいても反応するとされ、さらに三重項増感剤のフルオレノン ($E_T = 53$ kcal/mol) や、三重項消光剤のピペリレン ($E_T = 55$ kcal/mol) により影響を受けないことから、最低励起一重項 (1CT または $^1n-\pi^*$) から反応すると結論されている。しかしながら、メトキシアントラキノン類の最低励起三重項準位が、54 kcal/mol 程度という報告もあるので⁸⁰⁾、次に述べる光オキシ化反応と同様に三重項状態から反応している可能性も残されており、さらに詳細な増感、消光実験が必要であろう。

また、彼らは生成物分布についてベンゼン誘導体の光求核置換反応の場合⁷³⁾と同様に考えようとしているが、アントラキノ誘導体の最低励起状態はベンゼン誘導体の最低励起状態と質的に異なる $n-\pi^*$ や分子内 CT 励起状態であるので、ベンゼン誘導体の場合と同様に考えることは疑問である。いずれにしても詳報が待たれる。

c. 光ヒドロキシ化反応 メトキシアントラキノ類は酸素飽和イソプロピルアルコール水溶液中、 OH^- の存在下、光照射により、効率よくメトキシ基が置換されたヒドロキシアントラキノンを生成することも最近見出されている。 $(\phi_1\text{-メトキシ体} \rightarrow 1\text{-ヒドロキシ体} = 0.49, \phi_2\text{-メトキシ体} \rightarrow 2\text{-ヒドロキシ体} = 0.06)^{86)}$ 室温下で光照射すると、セミキノラジカルアニオンが生成し、光照射停止後、酸素を導入してもヒドロキシ化物を与えることから、反応系路中にセミキノラジカルアニオンの生成および酸素分子による酸化過程が含まれることが強く示唆される。また、この光ヒドロキシ化反応は、アントラセンの添加によって速度の減少が見られることから、三重項経由であると考えられ J.T. Richards らは、次のような、光還元反応によって生じたセミキノラジカルアニオンと OH^- との反応過程を含む機構を提唱している⁸⁶⁾。

ここで、 $\text{MeO-A}^\cdot$ は光還元反応によって生じたメトキシアントラキノンのセミキノラジカルアニオン、 $\text{HO-A}^\cdot$ はヒドロキシアントラキノンのセミキノラジカルアニオン、 ${}^-\text{O-A}^\cdot$ はそのイオン化した型である。グループ I のアントラキノ-2-スルホン酸の光ヒドロキシ化の場合には、2.i.a. で述べたように、光還元中間体であるセミキノラジカルアニオンは反応に関与しないとされているので、この J.T. Richards らの提唱する機構は注目されるものであるが、他の機構でも得られている実験事実を説明できるので、さらに詳細な検討が必要であろう。

3. その他の光反応 アントラキノ以外のキノン類が、不飽和化合物と光付加反応を行なうことは、よく知られているが、アントラキノ誘導体では、従来ほとんど知られていなかった。最近、D. Bryce-Smith らは、次のような、いくつかの付加反応を報告しており興味を持たれる⁷⁴⁾。アントラキノンは、ベンゼン中、ジフェニルアセチレンとの共存下、紫外光照射により、付加生成物のキノメタン (11) を生じる。

また、同様の条件でシクロオクテンと反応して対応す

るオキセタンを生成するが、この場合 1:1 付加体 (12) と同時に 1:2 付加体 (13) をも生成し、アントラキノ以外のキノンでは見られない現象として注目される。さらに、1,3-シクロオクタジエンとは 1:1 付加体 (14) のみを生成する。これらのオレフィン類との付加反応においても、図 1 のエネルギーダイアグラムの $T_1(n-\pi^*)$ を経由すると考えられており、同様の条件で 1,3-ブタジエンは反応しないことなどから、光付加反応を起こすにはオレフィン側の最低励起三重項準位がアントラキノの $T_1(n-\pi^*, E_T=62.7 \text{ kcal/mol})$ よりも高い位置にあることが必要とされている。

E.P. Fokin らは、2-アシルアミノ-1-ピペリジノアントラキノがピリジン中、 180°C または光照射により異性化を起こし、オキサジリジンを生成すると報告したが⁷⁵⁾、最近 J. Lynch と O. Meth-Cohn は、この反応について再検討を行ない反応の生成物は N-アシルジヒドロイミダゾアントラキノンであり、Fokin らの報告は誤りであることを明らかにしている^{76,77)}。

IV. アントラキノン系染料の光退色現象

アントラキノン系染料の大半のものはグループⅡに属する誘導体であるが、繊維上や高分子膜中、溶液中で紫外光照射により退色することが古くからよく知られている。染料化学工業における大きな命題の1つである耐光性の秀れた染料の開発という実用的な要請から、アントラキノン系染料の光退色現象についての数多くの研究がなされてきた⁷⁸⁾。しかし、いずれも実用的側面が強く、また実験上の困難さも手伝って、現在アントラキノン系染料の光退色に関する基礎的初期過程については、まだほとんどわかっていないといっても過言ではない。光退色一般については、すでに総説がある^{79,80)}ので特に触れないが、最近、光退色の初期過程を示唆するものとして、興味ある報告があるので簡単に紹介する。G.S. Egerton や、田中らは、アミノアントラキノン類の、アルコール水溶液中での紫外光照射による光分解について、**III. 1. i.** に述べたような溶媒からの水素引き抜きによる光還元を経由して分解が起こり得ることを明らかにし、光退色現象においても水素引き抜き反応が重要であることを示している^{81,82)}。また、G.V. Fomin らは、アントラキノン-1-スルホン酸の光脱スルホン化において、**III. 1. ii.** に述べたような電子移動による光還元を経由して分解する可能性を示唆していることは注目される⁸³⁾。著者らは、前に述べたブロマミン酸(7)や他のアミノアントラキノン類がアルコール水溶液中、アルカリの存在下、可視光の照射により効率よく光分解を受けることを

見出している。この場合、 $n-\pi^*$ レベルからの反応でなく、 $\pi-\pi^*(CT)$ レベルからの可能性が考えられ、田中らによって示されたものとは別種の光分解反応の可能性がありように思われる。

V. おわりに

以上述べてきたように、「アントラキノン誘導体の光化学」は、水素引き抜きによる光還元反応以外についてはまだ研究が始まったばかりといってもよい状態で次々と新たな、報告がなされている段階である。現時点ではアントラキノン誘導体の光化学的挙動について統合的理解にはほど遠いが、誘導体のもつエネルギーダイアグラムの特徴に注目することである程度すっきりした理解が可能であると思われる。しかし、同じタイプのエネルギーダイアグラムをもつと考えられる誘導体の中でも、著しく挙動の異なるものがあるなど今後の検討課題として残されている問題は多い。特に、グループⅡに属する誘導体については、そのエネルギーダイアグラムが、種々の条件(たとえば、溶媒の極性、pH 値、水素結合など)により、微妙に変化すると考えられるので、慎重な検討が必要であろう。(昭和48年9月20日受理)

文 献

- 1) J.M. Bruce, *Quart. Rev.* **21** 405 (1967) および引用文献
- 2) R.A. Morton, W.T. Earlman, *J. Chem. Soc.* **1941** 159
- 3) H. Inoue, T. Hoshi, T. Tanizaki, *Nippon Kagaku Zasshi* **92** 501 (1971)
- 4) H.H. Dearman, A. Chan, *J. Chem. Phys.* **44** 416 (1966)
- 5) S.A. Carlson, D.M. Hercules, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 5611 (1971)
- 6) J. Saltiel, H.C. Curtis, L. Metts, J.M. Miley, J. Winterle, M. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** 410 (1970)
- 7) A.A. Lamola, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** 5045 (1970)
- 8) B.E. Hulme, E.J. Land, G.O. Phillips, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **68** 2003 (1972)
- 9) F. Wilkinson, *J. Phys. Chem.* **66** 2569 (1962)
- 10) Z. Yoshida, F. Takabayashi, *Tetrahedron* **24** 933 (1968)
- 11) G. Porter, P. Suppan, *Trans. Faraday Soc.* **61** 1664 (1965)
- 12) A.K. Davies, J.F. McKeller, G.O. Phillips, *Proc. Roy. Soc. London A* **323** 69 (1971)
- 13) A.K. Davies, R. Ford, J.F. McKeller, G.O. Phillips, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1972** 923
- 14) H. Inoue, T. Hoshi, J. Yoshino, Y. Tanizaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45** 1018 (1972)

- 15) Idem., *ibid.* **46** 380 (1973)
- 16) D. Schulte-Frohlinde, C.V. Sonntag, *Zeitschrift. Phys. Chem.* **44** 314 (1965)
- 17) G.O. Phillips, A.K. Davies, J.F. McKeller, *J. Chem. Soc. D.* **1970** 519
- 18) V.A. Kuzmin, A.K. Chibisov, *J. Chem. Soc. D.* **1971** 1559
- 19) V.A. Kuzmin, A.K. Chibisov, A.V. Karyakin, *Int. J. Chem. Kinet.* **4** 639 (1972)
- 20) O.P. Studzinskii, N.I. Rtischev, A.V. Devekki, G.V. Fomin, L.M. Gurdzhinyan, A.V. El'tsov, *Zh. Org. Khim.* **8** 2130 (1972)
- 21) P.A. Leighton, G.S. Forbes, *J. Amer. Chem. Soc.* **51** 3549 (1929)
- 22) P.A. Leighton, W.F. Dresia, *ibid.* **52** 3556 (1930)
- 23) A. Berthoud, D. Porret, *Helv. Chim. Acta* **17** 694 (1934)
- 24) K. Tickle, F. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.* **61** 1981 (1965)
- 25) J.L. Bolland, H.R. Cooper, *Nature* **172** 413 (1953)
- 26) J.L. Bolland, H.R. Cooper, *Proc. Roy. Soc. A* **225** 405 (1954)
- 27) N.K. Bridge, G. Porter, *Proc. Roy. Soc. A* **244** 259 (1958)
- 28) N.K. Bridge, *Trans. Faraday Soc.* **56** 1001 (1960)
- 29) G.O. Phillips, N.W. Worthington, J.F. McKeller, R.R. Sharpe, *J. Chem. Soc. A* **1969** 767
- 30) S.A. Carlson, D.M. Hercules, *Photochem. and Photobiol.* **17** 123 (1973)
- 31) J.N. Pitts, H.W. Johnson, T. Kuwana, *J. Phys. Chem.* **66** 2456 (1962)
- 32) J.H. Sharp, T. Kuwana, A. Osborne, J.N. Pitts, *J. Chem. Ind. (London)* **1962** 508
- 33) T.A. Claxon, T.E. Gough, M.C.R. Symons, *Trans. Faraday Soc.* **62** 279 (1966)
- 34) M. Kamiya, T. Hamaoka, T. Kwan, *Chem. and Pharm. Bull. (Japan)* **14** 358 (1966)
- 35) P.J. Baugh, G.O. Phillips, J.C. Arthur Jr., *J. Phys. Chem.* **70** 3061 (1966)
- 36) A. Beckett, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.* **59** 2038 (1963)
- 37) S.K. Wong, W. Sytnyk, J.K.S. Wan, *Can. J. Chem.* **50** 3052 (1972)
- 38) N.K. Bridge, M. Reed, *Trans. Faraday Soc.* **56** 1796 (1960)
- 39) G.O. Phillips, J.C. Arthur Jr., *Textile Res. J.* **34** 497, 572 (1964)
- 40) G.S. Egerton, A.G. Morgan, *J. Soc. Dyers and Colourists* **87** 268 (1971)
- 41) J.S. Godfrey, G. Porter, P. Suppan, *Discuss. Faraday Soc.* **39** 194 (1965)
- 42) A. Matsuyama, H. Baba, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 854 (1971)
- 43) S.M. Eremenko, B. Ya Dain, *Theoretical and Experimental Chem.* **2** 772 (1966)
- 44) G.S. Egerton, N.E.N. Assaad, N.D. Uffindell, *J. Soc. Dyers and Colourists* **83** 409 (1967)
- 45) J.F. McKeller, *Radiation Res. Rev.* **3** 141 (1971)
- 46) H. Mauser, V. Starrock, H.J. Niemann, *Z. Naturforsch. B* **27** 1354 (1972)
- 47) C.H. Bamford, M.J.S. Dewar, *J. Soc. Dyers and Colourists* **65** 674 (1949)
- 48) G.O. Phillips, A.K. Davies, J.F. McKeller, D. Price, *Chem. Commun.* **1969** 1097
- 49) S.G. Cohen, H.M. Chao, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** 165 (1968)
- 50) S.G. Cohen, N. Stein, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 3690 (1969)
- 51) S.G. Cohen, A.D. Litt, *Tetrahedron Lett.* **11** 837 (1970)
- 52) R.L. Willson, *J. Chem. Soc. D* **1971** 1249
- 53) B.E. Hulme, E.J. Land, G.O. Phillips, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **68** 1992 (1972)
- 54) H.R. Cooper, Miss, B.M. Talbot, *Trans. Faraday Soc.* **61** 506 (1965)
- 55) T. Kuwana, *Anal. Chem.* **35** 1398 (1963)
- 56) K. Pfeilsticker, *Biochem. Z.* **199** 8 (1928)
- 57) B. Mooney, H.I. Stonehill, *Chem. and Ind.* **1961** 1309
- 58) A.D. Broadbent, *Chem. Commun.* **1967** 382
- 59) A.D. Broadbent, R.P. Newton, *Can. J. Chem.* **50** 381 (1972)
- 60) G.O. Phillips, N.W. Worthington, J.F. McKeller, R.R. Sharpe, *Chem. Commun.* **1967** 835
- 61) K.P. Clark, H.I. Stonehill, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **68** 1676 (1972)
- 62) Idem., *ibid.* **68** 577 (1972)
- 63) L.A. Zvenigorodskaya, E.R. Zahks, L.S. Efros, A.V. El'tsov, *Zh. Org. Khim.* **8** 1054 (1972)
- 64) N.I. Rtischev, O.P. Studzinskii, A.V. El'tsov, *Zh. Org. Khim.* **8** 349 (1972)
- 65) O.P. Studzinskii, N.I. Rtischev, A.V. El'tsov, A.V. Devekki, *Zh. Org. Khim.* **8** 774 (1972)
- 66) H.C.A. Va Beek, P.M. Heertjes, *J. Chem. Soc.* **1962** 83
- 67) 井上晴夫, チャン, ディン, トウオン, 飛田満彦, 村田隆, 日化24年会, 予稿集 p. 1374 (1971)
- 68) H. Inoue, T.D. Tuong, M. Hida, T. Murata, *J. Chem. Soc. D* **1971** 1347
- 69) H. Inoue, M. Hida, T.D. Tuong, T. Murata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 1759 (1973)
- 70) 井上晴夫, 飛田満彦, 光化学討論会, 予稿集 p. 59 (1971)
- 71) 井上晴夫, 飛田満彦, 日化28年会, 予稿集 p. 1556 (1973)
- 72) J. Griffiths, C. Hawkins, *J. Chem. Soc. Chem.*

- Commun.* **1973** 111
- 73) E. Havinga, M.E. Kronenberg, *Pure Appl. Chem.* **16** 137 (1968)
- 74) D. Bryce-Smith, A. Gilbert, M.G. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **24** 2863 (1968)
- 75) E.P. Fokin, V.Ya. Denisov, *Zh. Org. Khim.* **4** 1486 (1968)
- 76) J. Lynch, O. Meth-Cohn, *Tetrahedron Lett.* **1970** 161
- 77) J. Lynch, O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc., Perkin I* **1973** 920
- 78) たとえば最近では,
 a) I.A. Naumova, B.E. Zaitsev, L.I. Belen'kii, *Anilino-Krasoch. Prom.* **1970** 129
 b) 黒岩茂隆, 小笠原真次, 繊維学会誌 **28** 722 (1972)
 c) C.H. Giles, B.J. Hojiwala, C.D. Shah, *J. Soc. Dyers. and Colourists* **88** 403 (1972)
 d) C.H. Giles, R.S. Sinclair, *ibid.* **88** 109 (1972)
- など
- 79) C.H. Giles, R.B. McKay, *Text. Res. J.* **33** 527 (1963)
- 80) 飛田満彦, 有合化 **27** 1178 (1969)
- 81) G.S. Egerton, *J. Soc. Dyers. and Colourists* **82** 396 (1966)
- 82) 田中詳恵, 大木恭正, 石井美治, 繊維学会誌 **24** 132 (1968)
- 83) G.V. Fomin, L.M. Gurdzhiyan, O.P. Studzinskii, N.I. Rtischev, A.V. El'tsov, V.V. Bulusheva, *Zh. Fis. Khim.* **47** 470 (1973)
- 84) G. Eigenmann, *Helv. Chim. Acta* **46** 864 (1963)
- 85) G.G. Wubbels, D.M. Tollefsen, R.S. Meredith, L.A. Herwaldt, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 3821 (1973)
- 86) M. Ahmed, A.K. Davies, G.O. Phillips, J.T. Richards, *J. Chem. Soc., Perkin II* **1973** 1386

「有機合成化学協会誌」合本ファイル

「有機合成化学協会誌」合本ファイル1部に1ヵ年分(12冊)がとじられるようになっています。
 合本ファイル **1部 400円** (送料実費下表参照) の上, 前金にてお申込み下さい。

小包料金表

(単位円)

地帯別	地帯内都道府県名	1~4部 1 Kgまで	5~9部 2 Kgまで	10~15部 4 Kgまで	16~24部 6 Kgまで
第1地帯	東京都23区内	150	180	240	300
	東京都下, 山形, 宮城, 福島, 栃木, 茨城, 群馬, 埼玉, 千葉, 神奈川, 新潟, 長野, 山梨, 静岡, 富山, 石川, 岐阜, 愛知, 滋賀, 三重	200	250	350	450
第2地帯	青森, 岩手, 秋田, 福井, 京都, 奈良, 兵庫, 大阪, 和歌山, 鳥取, 島根, 岡山, 広島, 四国4県	300	350	450	550
第3地帯	北海道, 山口, 九州7県, 沖縄県	400	450	550	650

☎ 106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル内 有機合成化学協会 合本用ファイル係