光化学反応のもつ可能性を探る

——物理有機化学部会第2回コンフェランスの報告——

徳 丸 克 己*

On the Possible Role of Photochemistry, Today and Tomorrow

——Report on the Second Conference of the Physical Organic Division——

Katsumi TOKUMARU*

科学としての化学の目的は物質の変化の実体を究明することにあることは改めて論ずるまでもない。化学の研究の黎明期には有機化学とか物理化学という分野の区別もなく、一人の化学者はしばしば有機化学者でもあり物理化学者でもあった。また、歴史的にもベンゼンという物質のおこなう多様な反応を整理してそれからベンゼンの分子構造が提唱され、それから長い年月の後にスペクトロスコープがようやく進歩して古い提唱が確認され、またそのような構造を基盤として反応の実体が議論されるようになった。このように元来いわゆる有機化学的視点から化学の進歩をもたらす基本的課題が提起され、それがいわゆる物理化学的アプローチにより解明されるということを作り返して化学の基本的問題が究明されてきたといえる。それにもかかわらず、いわゆる有機化学はその応用との関連が深い故からか、ややもすれば、多くの反応やその合成的利用を記載し、せいぜいその分類を試み、水平に平板的に拡がっていく傾向がすくなく有機化合物のおこなう多様な現象を物理的な現象としてとらえ、それらを根底から支配する因子を探り出し、科学としての有機化学の体系化が進め始められたのは1930年代、第2次大戦の直前の欧米においてであり、わが国ではむしろ戦後からといってもよい。このようなアプローチが物理有機化学であり、単にスペクトルの測定などをもってこのように呼ぶのではなく、広い基礎的な意味をもつものである。

有機合成化学協会では実用的な技術として重要な有機合成化学のみでなくその基礎として重要な物理有機化学についてその講習会を1961年以降おこない、この分野の啓蒙活動として評価されてきている。しかし、ある分野の専門家たちが膝をまじえて親密に自由に意見を交換し討論し合うために集まるはとくになく有様であった。そこで有機化学の諸分野の基礎でもあり、多くの人々が関心のある物理有機化学で初心者への啓蒙ではなく、現在研究の中心として活動されている人々が高い密度の討論をできるコンフェランスを開くことを目的として物理有機化学部会が1972年に設置された次第で、その設置にあたっては当時の副会長兼事業委員長の江口活太郎氏、総務理事佐藤菊正教授(横浜国大工)はじめ多くの方々のご尽力があった。

このコンフェランスではその討論の主題を総花的にせず、ある特定の題材に極力絞るようにし、また多くの機会に援助がつき易い技術的色彩の濃いものよりは基礎科学としての性格の濃いものを選ぶことを趣旨とする。またコンフェランスは互いに活潑な討論に参加することに意義があり、その討論は自由なものであるべきなので、内容は元来非公式(informal)なものであるが、便宜上簡単なプレプリントを第1,2回では作製した。

第1回の物理有機化学コンフェランスは“励起体と反応中間体”についてそれらのスピン多重度の効果を中心として光励起体、反応中間体、遊離基対、二価遊離基(ビラジカル)および分子状酸素の挙動がそれらのスピン多重度によりどのように支配されるかを討論した¹⁾。これは1972年6月21~23日に、事業委員の日本石油中央研究所の正木澄氏のお骨折により藤沢市鵜沼海岸の日

* 東京大学理学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo ()

石鵜沼クラブでおこなったものである。

第1回のコンファレンスで光化学反応に関連したテーマをとり上げたわけであるが、この分野では討論されるべきさらに多くの題材があるので、次回もぜひ関連したテーマでという要望が多かった。また光エネルギーの利用というのは人類の永い間の夢でもあり、光の物質への作用の研究は広い発展の可能性を蔵していることを考えると、その基礎的研究はきわめて意義が高い。さらに欧米では光化学についてはいわゆる有機化学的手法と物理化学的手法とが一体として発展しつつある“分子光化学”(Molecular Photochemistry)と呼ばれる分野があるが、わが国では各分野が比較的区分されているので境界領域が発展にくいという批判もしばしばきかれる。そこで第2回コンファレンスは“光励起体の挙動”について、基礎的な光化学とその周辺領域のもつ可能性について話し合うこととした。基礎的な光化学反応に関しては基底状態および励起状態における錯体生成の演ずる役割が活潑な興味の対象の一つである。また周辺領域との触れ合いについては、材料科学としての色素レーザーの問題、固相における光位相化学反応、さらに固体に関しては複写や写真のような情報伝達の問題とも関連があるが半導体への光の効果として光電気化学の問題がある。さらに生体に対する光の作用を化学の立場からどのように接近するかという興味深い問題があり、いずれも世界的に逼迫するエネルギーの問題にどう対処するかという課題の基礎ともなるべきものである。

第2回コンファレンスは上の諸問題について9名の話題提供者(大橋、高草、土橋、徳丸、長谷川、本多、又賀、松浦、松尾の諸氏)の話を緒口として数名のコメントをはじめ参加者の自由討議により活発に話し合った。本年1月8~10日に湘南海岸の大磯アカデミーハウスで2泊3日でおこなった。なお上のような企画の作製後に、わが国でいわゆる石油危機がおこり太陽エネルギーの利用が深刻に議論されるようになった。折しも本年元日の朝日新聞紙上で本コンファレンスの話題提供者の一人である本多健一氏の水の光増感電気分解がエネルギー問題解決の一つの可能性として紹介され、併せて本コンファレンスについても記されたため、間際になって多くの方々からの参加申込が殺到したが本コンファレンスの参加人員は宿舎のベッド数一杯まで満員であったので、それ以上の方々の申込を受付けることは不可能なため残念ながら多数の方々にやむを得ずお断りせざるを得なかった。またこのような関係から参加された方々にも大変きゅうくつな場所がまんして頂かなければならなかったが、快く応じて頂けたのを嬉しく思っている。

本稿はこのコンファレンスを簡単に紹介しながらこの問題の概観を述べようとするものである。

I. 光化学反応における錯体形成の役割

1. 有機光化学反応において励起状態の関与する錯体 光化学反応では近年光励起分子とある分子との間の錯体形成が重要な役割を演ずることがしばしば指摘されている²⁾。たとえば、過酸化ベンゾイルは紫外線により分解して遊離基を発生するが、このとき光源として高圧水銀灯を用いる場合には、その313 nm 光は分解反応をひきおこすが、366 nm 光はほとんど吸収されないので、分解反応をひきおこさない。増感剤を用いて光反応をおこすことがしばしば試みられるわけであるが、よく用いられるベンゾフェノンを増感剤として過酸化ベンゾイルのベンゼン溶液を光照射すると、366 nm 光によっても反応がおこる。これはベンゾフェノンは366 nm 光を吸収して励起一重項となり、これは速やかに項間交差してその三重項となり、これが基底状態の過酸化ベンゾイルに二分子的に作用してその分解反応をもたすためである。しかし、その分解生成物は313 nm 光による直接分解とは異なる。しかも励起三重項ベンゾフェノンが過酸化ベンゾイルに作用する速度定数は拡散律速値よりもはるかに低く $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ のオーダーである。ところが、筆者らはクリセンやアントラセンのような芳香族炭化水素を増感剤とすると、366 nm 光で反応がおこり、しかもその分解生成物が過酸化ベンゾイルを313 nm 光により直接に分解した場合と同じであることを見出した。この増感反応では、芳香族炭化水素が366 nm 光を吸収してその励起一重項となり、それが過酸化ベンゾイルに二分子的に作用するが、その速度定数は $10^9 - 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ で拡散律速値に近い。しかし、先に述べたように、過酸化ベンゾイルは366 nm 光を吸収しない、すなわちその一重項励起エネルギーはもっと高いので、励起一重項炭化水素のもつ励起エネルギーは過酸化ベンゾイルを励起するにはかなり不足であるので、炭化水素から過酸化ベンゾイルへの一重項励起エネルギーの移動はおこり難い。(もしもこれがおこっているとすれば、その速度定数は拡散律速値よりもはるかに低い値のはずである。) そうすると、これを説明するには、励起一重項状態の炭化水素分子が基底状態の過酸化ベンゾイル分子に拡散律速の速度定数で衝突して衝突錯体を形成し、それが解離してしまう寿命の間に励起炭化水素のもつ電子的励起エネルギーが錯体を構成する過酸化物分子を熱的に励起してその遊離基分解を齎らすと考えざるを得ない³⁾。

さらにこの反応でおもしろいのは、過酸化ベンゾイルを直接に光分解するには 313 nm 光を照射する必要があるのに、同様の反応をおこさせるのに、クリセンなどの炭化水素を用いると、上よりも長い波長すなわちエネルギーの低い 366 nm の光を照射すればよいことである。しかも、313 nm の光は水銀灯を用いないと得られないが、366 nm の光は地表に到達する太陽光に含まれている。すなわち適当な増感剤を用いることによって、光源を人工的光源から太陽光におきかえることができる。

このような励起体がつくる錯体は光化学反応を解明するためにしばしば想定され、またスペクトルのにもそのような錯体が確認されることもある。たとえば、朴鐘震氏らは α -ナフトニトリルとフランとの光付加反応において発光性の錯体が生成することを認めている⁹⁾。

このような状況の下で、大橋守氏(電通大)は“電荷移動の関与する光化学反応”と題する話題を提供した。基底状態で電荷移動錯体を形成する系では、たとえば、ベンゼンと無水マレイン酸がその電荷移動吸収帯で励起されると付加体が生成することが知られている⁵⁾。テトラシアノベンゼンは種々の芳香族炭化水素と電荷移動錯体を形成するが、これを CT 帯で励起すると、たとえば次式に示すような新しい形式の芳香族置換反応がおこる⁶⁾。

ベンゼンとアクリロニトリルとを光照射してもごくわずかの付加体が生成するに過ぎないが、アクリロニトリル、ベンゼン、塩化亜鉛の 2:1:1 の比の錯体を低圧水銀灯で照射すると、付加体の生成が顕著におこる⁷⁾。

ナフタレンはその 1,2 結合でアクリロニトリルに光付加(2+2)することが知られているが⁸⁾、上の反応で塩化亜鉛がおそらくアクリロニトリルのシアノ基に配位してひきおこす効果は興味深い。ナフタレンもアクリロニトリルに対し付加環化体のみでなく、アルコール溶媒中では 1-および 2-位が α -シアノエチル化されてナフチルプロピオニトリルを与える。松浦輝男氏によれば、2,4,5-トリフェニルイミダゾールはエタノール中でもアセト

ニトリル中でもアクリロニトリルとの光反応により 2 位が α -シアノエチル化される。ところが、1-メチル-2,4,5-トリフェニルイミダゾールはその 4,5 結合でアクリロニトリルと 2+2 付加体を与えるが、他方アセトニトリル中では 1-メチル-2,4,4-トリフェニルイミダゾロンを生成するという興味深い溶媒効果が観測される⁹⁾。

大橋氏はまた 4-クロロビフェニルをトリエチルアミンとアセトニトリル中で光照射すると脱塩素化がおこり、ビフェニルが収率よく得られる反応を紹介した。4-クロロビフェニルのケイ光はトリエチルアミンにより消光されるのみでなく、シクロヘキサン中では両者の間の励起錯体によるとと思われるケイ光が観測される。また反応の量子収量も溶媒をアセトニトリルから n -ブチルアルコール、さらにシクロヘキサンにするにしたがって低下する。このような事実などから、この反応は励起一重項にある 4-クロロビフェニルがほぼ拡散律速に近い速度でトリエチルアミンに作用して錯体を形成し、ここで電子がアミンからクロロビフェニルに移動して 4-フェニルフェニル遊離基と塩素イオンが生じ、この遊離基が水素原子を得てビフェニルに変化することが提唱される¹⁰⁾。

しかし、ここで問題となるのは、上に述べた錯体は衝突錯体(encounter complex) であるのかあるいは励起錯体(exciplex) であるのかということであり、むしろ前者とみる考え方が現在では強いようである。(後述の又賀氏の提供話題と増原氏のコメント参照)。

これに関連して、ベンゾフェノンのアミンによる光還元が近年着目されているが¹¹⁾、増原宏氏(阪大基礎工)はコメントを述べ最近の結果を紹介した¹²⁾。ベンゾフェノンをたとえば N,N -ジエチルアニリンとともに溶液中でナノ秒レーザー(341 nm)によりパルス照射し、短寿命の化学種の吸収を観測すると、照射直後にはベンゾフェノン三重項の $T \rightarrow T$ 吸収が認められるだけであるが、400 nsec 後には、ベンゼン中では 1-ヒドロキシ-1-フェニルベンジル遊離基(いわゆるケチル遊離基)、 $\text{Ph}_2\text{COH} \cdot$ の吸収が観測されるが、他方アセトニトリル中ではジエチルアニリン陽イオン遊離基 PhEt_2N^+ とベンゾフェノン陰イオン遊離基 Ph_2CO^- の吸収が認められる。中性の遊離基の生成は溶媒がベンゼン、ピリジン、アセトン、アセトニトリルのようにその誘電率が增加するとともに減少し、アセトニトリルではまったく生成が認められない。他方、イオン遊離基の生成は上の溶

媒の順に生成し易くなる。これらの結果から、励起三重項ベンゾフェノンがアミンと衝突錯体を形成し、これは極性溶媒中では電子移動をおこしてイオン遊離基を生成し、他方非極性溶媒中ではアミンからの水素原子の移動がおこることが結論された。

金属錯塩の CT 励起に関して、田附重夫氏（東工大資源研）によりコメントとして、テトラブromo金（Ⅲ）酸テトラ *n*-ブチルアンモニウムの光分解が紹介された¹³⁾。すなわちこの金の錯塩の CTM 帯を励起すると金が還元されて塩の分解がおこり、このとき *N*-ビニルカルバゾールが存在するとそのカチオン重合がおこる。金塩の閃光分解を試み、 $\text{Br}_2\cdot$ が生成していることが確認され、さらに金塩はつぎのように光分解してまず臭素原子が生じ、これが臭素陰イオンに捕獲されて $\text{Br}_2\cdot$ となり、あるいは *N*-ビニルカルバゾールが存在すれば、それに捕獲されることが示された。

2. スペクトロスコピー さきにも述べたように、多くの光反応で励起体分子と基底状態の分子との間で形成される錯体が重要であることが指摘されたが、反応には衝突錯体のみが重要で、励起錯体は準安定な一種の生成物に過ぎないのであろうか。スペクトル的には発光あるいは吸収により認められる程度の寿命をもつ錯体のみが観測される。又賀昇氏（阪大基礎工）はスペクトロスコピーなどでの観察にもとづいて“励起錯体系の挙動”と題するきわめて漸新な話題を提供し¹⁴⁾、有機反応からアプローチする人々からの多くの討論を喚起した。

テトラシアノベンゼン (TCNB) はトルエンなどの芳香族炭化水素と基底状態で錯体を形成し、これが光反応をおこすことは先に述べた通りである。この錯体を励起すると、トルエン側からテトラシアノベンゼン側への電子移動がおこる。それはレーザー光を照射して吸収を測定すると、TCNB 陰イオン遊離基あるいはそれと芳香族炭化水素陽イオン遊離基の重ね合せによる吸放が観測されるからである。さらにこの励起体はケイ光を示すが、ケイ光の Stokes シフトが約 $12,000\text{ cm}^{-1}$ (室温溶液) で非常に大きく、しかもその寿命も 100 nsec 以上に達し、この寿命は基底状態からの吸収強度から推定した自然放射寿命の値、約 40 nsec よりもいちじるしく長い。したがって上で観測された励起状態は励起平衡 (e.q.) 状態あるいは緩和型状態で、これは励起 Franck-Condon (F.C.) 状態あるいは非緩和型状態とは電子構造もエネルギーも顕著に異なることが示唆される。

励起平衡状態では TCNB 分子と芳香族炭化水素分子とが π 電子面を互いに完全に向かい合わせたときに電子

移動配置の割合が 100% 近くに達すると期待される。しかし、基底状態ではこの錯体の二つの分子面はたがいにかなりずれていると考えられるので、励起 F.C. 状態から e.q. 状態へ緩和するときに π 電子面の立体配置の変化を伴うと考えられる。

ではこのような構造の変化はどのくらいの速さでおこるのであろうか？ ケイ光の時間分割スペクトルを調べてみると、室温の溶液では励起パルス後数 nsec から 100 nsec まですべて同じケイ光スペクトルが認められるので、緩和はナノ秒以下の時間内に完了している。しかし温度を下げて 147K とした高粘度の過冷却溶液ではケイ光スペクトルは数 nsec から 100 nsec にかけて長波長側にシフトしていく。さらに 77K の剛性溶媒中ではケイ光スペクトルの時間によるシフトは認められないが、この状態で吸収を測定すると、TCNB 陰イオンと類似のスペクトルが観測される。したがって、この温度においてすら、錯体の励起状態の電子構造や立体構造の変化はナノ秒以下で完了していることになる。147K で観測されたケイ光の時間変化は、錯体の励起状態の電子構造の変化によるものではなく、ナノ秒以内に構造変化して緩和した錯体がさらに溶媒と相互作用してその配向を受ける過程でケイ光の顕著なシフトを示すものと考えられる。

つぎに上の錯体の一重項励起体は三重項に項間交差するが、77K で T-T 吸収の時間変化をナノ秒領域で観測した結果、項間交差は緩和型すなわちケイ光性の励起状態から生成するのではなく、非緩和型の励起 F.C. 状態から生成することが明らかにされた。通常の分子ではケイ光状態がリン光状態に遷移する Jablonski 図が考えられているが、この過程はこのような錯体ではおこらないという点できわめて興味深い。

励起 F.C. 状態は項間交差をするだけでなく、さらに、基底状態への無放射失活をおこなう。それは、たとえば、TCNB-ベンゼン錯体のケイ光量子収量と寿命は、ベンゼン中でそれぞれ 0.1 および 100 nsec、ジクロロエタン中では 0.004 と 20 nsec で、溶媒のベンゼンからジクロロエタンへの変化に伴ってケイ光量子収量は 20 倍も低下するのに、寿命の低下は 5 倍程度に過ぎない。これは、励起 F.C. 状態も e.q. 状態と同じく無放射失活をおこない、その速度は溶媒の極性の増加に伴って増加するとして理解される。

上に述べたような弱い電荷移動錯体系の励起状態の緩和型は接触イオン対に近いものであるが、この状態は励起状態分子と基底状態分子間で形成される励起錯体 (exciplex) と類似点が多いものと考えられる。励起一

重項炭化水素, たとえばビレンやアントラセンのケイ光は *N*, *N*-ジメチルアニリンにより消光され, 新しいケイ光を示す励起錯体が生成することが知られている。このときさらにイオン遊離基が生成したりまた炭化水素の三重項が生成するが, この両者とも励起錯体を経て生成するよりもむしろ衝突錯体から直接生成することが明らかにされた。それは, レーザーパルスによる励起により生ずるイオンによる過渡的な光電導やその吸収スペクトルの時間変化を調べると, イオンは大部分レーザーパルスによる励起と同時に, ごく一部だけが励起錯体を経て生成するに過ぎないからである。また炭化水素の三重項の生成もイオン遊離基の生成や励起錯体の生成と競争的に速やかにおこるので, これも衝突錯体からおこると考えられる。

したがって, 励起一重項炭化水素はジメチルアニリンとまず衝突錯体を形成して, これから炭化水素三重項, イオン遊離基, 励起錯体 (exciplex) が競争的に生成し, なお励起錯体からは部分的にイオン遊離基も生成する。この衝突錯体は非緩和型の電荷移動錯体と見ることができ, この状態こそがいわゆる exciplex よりは反応性に富むものであることが示唆される。

3. チオカルボニル基の光化学 カルボニル基の光化学的挙動と関連して, チオカルボニル基の光化学も近年多くの人々の関心を集めている。カルボニル基はしばしば二重結合に光付加してオキセタンを生成することが知られている。土橋源一氏 (相模中研) は “有機イオウ化合物の光反応の問題点——チオベンゾフェノンの光励起状態の反応性” について話題を提供した。

チオベンゾフェノンはエチルビニルエーテル (Case I オレフィンとして分類される) にナトリウム灯からの 589 nm 光により 2:1 の組成の付加体を与える。これは $^3n, \pi^*$ のチオベンゾフェノンがオレフィンに付加して二価遊離基を経て 1,4-ジチアンに環化するものである¹⁵⁾。なお, チオベンゾフェノンの最低三重項が n, π^* 励起型であることはリン光の結果から示されている。

他方チオベンゾフェノンは *cis*-1,2-ジクロロエチレンには 366 nm 光照射下では立体特異的に [2+2] 付加環化し, *cis*-2,2-ジフェニル-3,4-ジクロロチエタンを与え, また *trans*-1,2-ジクロロエチレンは *trans*-ジクロロチエタンを与える。これらの反応は Case II オレフィンとの反応として分類される。

この反応はチオベンゾフェノンが 366 nm 光により励起されて生じたその $^1\pi, \pi^*$ 状態のものがエネルギーの低い励起状態に無放射失活するよりも早くオレフィンに付加するものと提唱されている。

チオベンゾフェノンをアクリロニトリルと 366 nm 光で照射すると, チエタンが得られる。関春夫氏 (群大工) は, コメントとしてこの反応は Case I オレフィンと同様に一たんジチアンを生ずるが, これが熱的に不安定であるため開裂してチエタンを与えることを示した¹⁶⁾。この反応はチオベンゾフェノンの $^1\pi, \pi^*$ 状態, すなわち第二励起一重項 (S_2) のオレフィンへの付加により進行する。

チエタン

ジチアン

この光付加反応はピアセチルにより抑制されるので, その効果を検討したところ, チオベンゾフェノンの S_2 ($^1\pi, \pi^*$) は 3×10^{-11} 秒の平均寿命をもつことが示された。チオベンゾフェノンの S_2 - S_1 間のエネルギー差は約 50 kcal mol⁻¹ であるが, 他方アズレンはその差は 40 kcal mol⁻¹ であるのに S_2 の寿命ははるかに長く約 1×10^{-9} 秒である。 S_1 の電子状態がチオベンゾフェノンでは n, π^* であるのに, アズレンでは π, π^* であることが, 両者の間の S_2 の寿命の違いに影響があるのかも知れない。ともかく, チオベンゾフェノンの S_2 が上に示した程度の寿命をもてば, オレフィンに付加しうることが理解できる。

II. 光化学の関連領域

1. 有機レーザー 光化学的現象の材料科学との関連について, 高草道生氏 (電子総研) は “レーザーへの利用——色素レーザーと有機光化学” という話題を提供した。色素レーザーは tunable な発振をなしうる点で非常に有用なものとなる可能性がある。高草氏は色素レーザーのデモンストレーションをおこないながら, 色素レーザーはどうして光るのか, どのような特長があるのかまた光化学の面から見てのトピックス, ことにクマ

リン系色素の発光の特徴について紹介し、この分野への興味を喚起した。

2. 光固相反応 固相の光化学反応は興味ある分野である。以前から知られていたことにケイ皮酸の固相光二量化がある。ケイ皮酸の結晶には多形がある。その α -型は結晶内でケイ皮酸分子が頭-尾型に向き合って並び、不飽和結合間の距離は約 $4 \text{ \AA}$ であるが、これを光照射すると、置換基の空間的配置を変えることなく二量化して α -トルキシル酸とよばれる付加環化体が生ずる。

β 型の結晶は頭-頭型に不飽和結合が向き合い、その間の距離は約 $4 \text{ \AA}$ であるが、これも光照射により立体配置を保持したまま付加環化して、 β -トルキシル酸とよぶ二量体を与える。

しかし、 γ 型は光照射しても二量化しない。これは α 型および β 型の結晶では付加環化すべき二重結合間の距離が $4 \text{ \AA}$ 程度であるが、 γ 型ではこの距離が $5 \text{ \AA}$ で反応をおこすには大き過ぎるためと考えられている¹⁷⁾。このように不飽和化合物の結晶中の空間的配列の仕方によって生成物の構造が定まる反応を位相化学反応とよび、これについて近年多くの興味を抱かれている。

長谷川正木氏(繊維高分子材料研)は“固相光化学反応(重合反応を中心として)”という話題を提供し、同氏らの2,5-ジスチリルピラジンの輝黄色の結晶を光照射すると結晶性の高い完全に線状の重合体を与える研究を中心としてこの分野の問題点を論じた¹⁸⁾。

このようにして得られる重合体は高融点高分解点で、通常のポリマー溶媒には溶けにくい。しかし、適当な溶

媒に溶かして再沈殿した重合体は非晶性で通常の溶媒に溶けるようになる。これを再結晶化した重合体結晶(recrystallized crystal)は元の重合したままの結晶(as-polymerized crystal)とは違っている。光重合反応は結晶という環境の下でおこるためとの立体配置を保持した形に近い重合体を与えるが、これは熱力学的には不安定な重合体結晶であるので、再結晶により熱力学的に安定な重合体結晶となるのである。この光固相重合は単量体の結晶格子により支配される反応であるが、重合度の増加とともにひずみが蓄積されるはずで、興味深い。

3. 光電気化学 固相に対する光の作用としては、古くから光電効果という現象が知られ、またゼログラフイーでは帯電した金属板に光をあてて電子が移動する現象を利用する。電極反応における光の効果も最近多くの関心が払われている。本多健一氏(東大生産研)は“光電気化学”について話題を提供した¹⁹⁾。励起分子と電極との作用から電気化学発光までを概観しながら問題点を指摘した話の中で、水の光増感電気分解を紹介しよう²⁰⁾。

水を直接に光で分解しようとする、 190 nm よりも短い波長の光を照射しなければならない。水を電気化学的に分解するには陽極反応および陰極反応のおこる電極間には 1.23 V の電位差が必要であるが、これは光のエネルギーとしては約 $1,000 \text{ nm}$ の波長のエネルギーでよいことになる。したがって、光エネルギーを電気化学的エネルギーに効率よく変換することができるならば、水を可視光で分解することができるはずである。

そこで n 型半導体である酸化チタン単結晶を一方の電極とし、対極を白金電極とした電池をつくり、酸化チタン電極を光照射する。照射光として 415 nm よりも短い波長の光を用いると陽極電流が流れるが、これよりも長い波長の光では電流は流れず、 415 nm のエネルギーはちょうど酸化チタンの伝導帯とのエネルギー・ギャップの 3.0 eV に相当する。したがって陽極電流は、半導体の酸化チタン結晶で光照射により電子が電導帯に励起されるためで、その結果、結合帯に正孔が生じ、これが水を酸化的に分解して酸素を発生する。事実この光照射下では酸素の発生は通常の条件下よりもはるかに負の電位でおこる。また対極では水素が発生するので、全体としてこの電池系の光励起により水が酸素と水素に分解し、電流が流れる結果となる。酸化チタン電極(表面積約 1 cm^2)を 500 W キセノン灯で照射したとき、数 mA の電流が流れる。この電池の起電力は 0.5 V に達し、量子収量は約 0.1 である。

上の光電気化学反応はつぎの式で示される。

III. 光生物学

生物体に対する光の作用はいろいろの意味できわめて重要であり、その作用の本質を解明することは永い間の人々の願いである。生物体での光の作用は、ある特色の形態をとり生きている系に対する光の作用である。それに化学的な立場からアプローチするにはどのような方法が有意義であろうか。松浦輝男氏（京大工）は“有機光化学からみた光生物学の問題”という話題を提供した。生体に対する光の作用としては、光合成のような物質の生産に関与する energetic process と光エネルギーの量は少ないが視覚や発芽のように増幅機構を経て情報伝達や制御に関連する cybernetic process とがある。このいずれもが重要な研究対象である²¹⁾。一般的な紹介につづいて松浦氏は励起エネルギーが生体内の物質代謝に直接利用されるかどうかを論じた。たとえばフラボノイドの一種であるケルセチンは酸素存在下の酸素酸化ではフラボノド環が開裂したカルボキシエステルを与えるが、一重項酸素酸化ではヒドロペルオキシドを与えるので、この場合には生体内では一重項酸素は関与していないことが示唆される。また光による生体の損傷としては核酸やタンパク質の光学的分解がよく知られているが、光毒性や光アレルギーの問題も併せて話題となった。

この提供話題につづいて、岡崎廉治氏（東大理）はコメントとして核酸塩基とアミノ酸との光反応の例として、シトシンのシステイン、アミンおよびメルカプタンとの光反応を紹介した。その反応の様相は興味深いものであり、たとえばシトシンから光反応の結果ウラシルが生ずる。DNA ではシトシンはグアニンと対をつくるが、もし DNA 中のシトシンがメルカプタンとの光反応でウラシルを生ずるとすると、ウラシルと類似のチミンは DNA 中でアデニンと対をつくるため、複製過程でグアニンの代りにアデニンを複製し、その結果突然変異をおこすことになりうる。

つづいて中田敏夫氏（東大理）は核酸塩基間の水素結合がその光反応性に及ぼす効果についてコメントした。1-シクロヘキシルチミンをクロロホルムあるいはアセトニトリル中 300nm より長い光で照射すると 1-シクロヘキシルチミンの二量体が生成するが、9-エチルアデニン存在下の光照射では上の二量体の生成がいちじるしく抑制されまた 9-エチルアデニンも高収率で回収される。

田伏岩夫氏（九大薬）は緑色植物の光合成で酸素の発

生に関与する光化学系Ⅱについてコメントを述べた。ヘマトポルフィリンIX(Mn(IV)) 錯体の酸化還元電位は水を越えることを示し、したがって水を酸化分解しうる可能性があることを指摘した²²⁾。

生体内の反応では生体膜が重要な役割を演ずることが最近着目されている。生体膜の重要な構成要素は脂質二重層で、これは人工ミセルと多くの共通点をもっている。そこで、光生物現象への一つのアプローチとしてミセル系の光化学の研究がある。松尾拓氏（九大工）は“ミセル系の光化学反応”について話題を提供した。

たとえば、*p*-ベンゾキノンの光還元量子収量は陰イオン界面活性剤であるラウリン酸ナトリウムの存在下で増加するが、臭化ヘキサデシルエチルジメチルアンモニウムの存在下では逆に低下する。*p*-ベンゾキノンはラウリン酸ナトリウムとミセルコンプレックスを形成し、これが反応の促進に役立つのであろう²³⁾。

また大変興味深い現象であるが、アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムをラウリン酸ナトリウム存在下で光照射すると、還元されて陰イオン遊離基が生成するが、これは数週間以上も安定である。生成した陰イオン遊離基がミセル中にとりこまれているためと考えられ、この現象は生体反応における電子伝達系の研究にも関連あるものと期待される。

以上物理有機化学部会第2回コンフェランスの話題提供と主なコメントの内容の一部を紹介した。なお文責はまったく筆者にある。参加人員約70名、2泊3日の大変実りのあるものであったのは、参加者諸兄姉の熱心さ、大磯アカデミーハウスのスタッフの方々の行きとどいたサービス、準備にご協力頂いた協会の諸氏、佐藤菊正、長哲郎両委員と筆者の同僚の方々のお力添えに負うところが大きい。また第1回のコンフェランスに際しては事務局長個人として、また今回も有志の一個人として、経済的になかなか苦しい本コンフェランスに心のこもったご援助を賜った協会の前事務局長石田栄氏に厚く感謝します。

(昭和49年4月19日受理)

文 献

- 1) 徳丸克己, 有機化 **30** 812 (1972)
- 2) 光化学反応の機構については、たとえば下記を参照のこと 松浦 輝男, “有機光化学” 化学同人 (1970); 徳丸克己, “有機光化学反応論” 東京化学同人 (1973)
- 3) K. Tokumaru, A. Ohshima, T. Nakata, H. Sakuragi, T. Mishima, *Chem. Lett.* **1974** 571; T. Nakata, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 3315 (1970)
- 4) C. Pac. P. Sugioka, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1972** 39; T. Sugioka, C. Pac. H. Sakurai, *ibid.*

- 1972 667
- 5) D. Bryce-Smith, *Pure. Appl. Chem.* **34** 193 (1973)
- 6) A. Yoshino, M. Ohashi, T. Yonezawa, *Chem. Commun.* **1971** 97
- 7) M. Ohashi, K. Yamazaki, T. Yonezawa, *Tetrahedron Lett.* **1973** 3395
- 8) R.M. Bowman, T.R. Chamberlain, C.W. Huang, J.T. McCullough, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** 4106 (1970)
- 9) Y. Ito, T. Matsura, *Tetrahedron Lett.* **1974** 513
- 10) M. Ohashi, K. Tsujimoto, K. Seki, *Chem. Commun.* **1973** 9
- 11) S.G. Cohen, N.M. Stein, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 6542 (1971); S.G. Cohen, G.A. Davis, W. D.K. Clark, *ibid.* **94** 869 (1972); R.S. Davidson, P.F. Lambeth, M. Santhanam, *J.C.S., Perkin II* 2351 (1972)
- 12) S. Arimitsu, H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.* **22** 543 (1973)
- 13) M. Asai, S. Tazuke, S. Okamura, T. Ohno, S. Kato, *Chem. Lett.* **1973** 993
- 14) H. Masuhara, N. Tsujino, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 1088 (1973) と引用文献 Y. Taniguchi, N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.* **13** 596 (1972)
- 15) 土橋源一, “有機光化学” 松浦・野崎編, 南江堂 (1970) p. 125
- 16) P. de Mayo, H. Shizuka, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 3942 (1973)
- 17) G.M.J. Schmidt, *Pure. Appl. Chem.* **27** 647 (1971)
- 18) 長谷川正木, 高分子 **22** 478 (1973)
- 19) 本多健一, 工化 **72** 63 (1969)
- 20) A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238** 37 (1972)
- 21) 松浦輝男, 化学と工業 **27** 330 (1974)
- 22) 田伏岩夫, 小城勝相, 日化 第 28 春季年会, 大阪 (1974年4月) 予稿集
- 23) K. Kano, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **1973** 1127; **1974** 11
- なお本コンフェランスについての新聞記事としては、朝日新聞 1 月 1 日、神奈川新聞 1 月 8 日を参照のこと。

本コンフェランスのプレプリントが 10 冊程度ありますのでご希望の方には頒布致します。

1,000 円/冊 (含送料) を現金書留で本会宛お送り下さい。

〒106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル

有機合成化学協会