

15. 励起分子と反応性——反応中間体の構造

大阪大学 基礎工学部 坪 村 宏

化学反応の道筋をたどる一つのアプローチとして、反応途中に出来る準安定中間体の構造や、電子配置を明らかにする実験的方法とその意義について述べた。このうち、非常に短時間に反応をひきおこし、中間体のスペクトルをはかるフラッシュ光分解の方法と、逆に反応中間体を低温不活性媒質（マトリックスと呼ぶ）の中で生ぜしめ、安定なものとしてゆっくりその各種の性質をしらべる、低温凍結法とについてその特徴を説明した。

ついでこれらの方法を用いて行われた有機励起分子の反応中間体の研究の一例としてベンゾフェノンおよび関連物質の光化学反応中間体についてくわしく説明した。

ベンゾフェノン（図1）の励起状態を図2に模式的に示す。励起されたベンゾフェノ

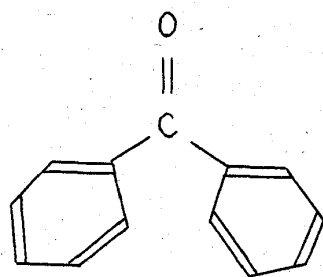


図1 ベンゾフェノン

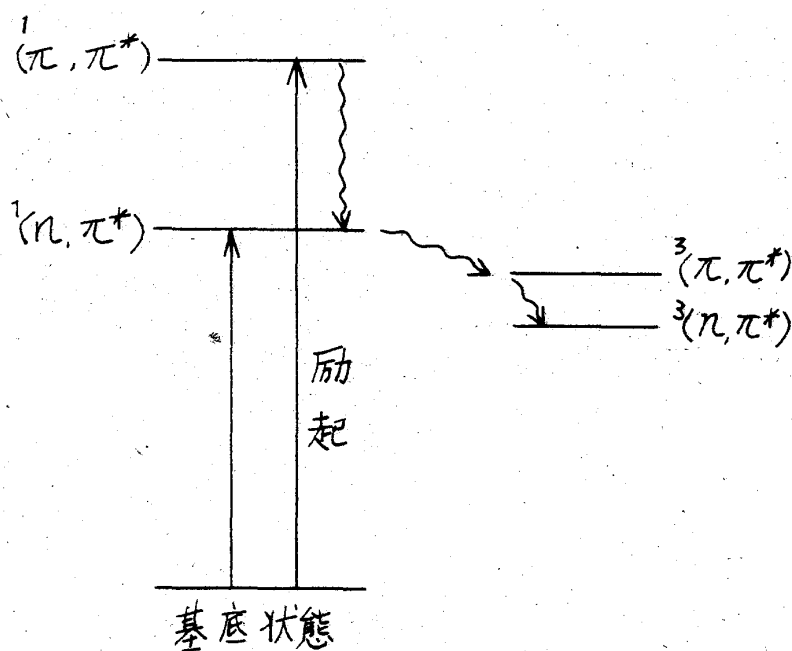


図2 ベンゾフェノンの励起状態

ンはすみやかにもっとも寿命の長い $^3(n, \pi^*)$ の状態に移り, そこから溶媒の水素原子をひきぬいてケチルラジカルを生じる。

このケチルラジカルの可視・紫外吸収スペクトルと, ベンゾフェノン, $^3(n, \pi^*)$ 状態のそれとは非常に良

く似ておりひとしい π -電子配置をもっていることが結論された経過を説明した。

次にp-位にアミノ基や, メトキシ基など電子供与性の置換基を入れたとき, 上記の光反応がおこらぬこととその理由を説明した。

低温凍結溶媒の中ではベンゾフェノンに光をあててもケチル生成がおこらない。ところがベンゾフェノンとアニリンのメチル置換体との間には低温凍結溶媒中で電荷移動錯体が生じ, これに光をあてると後者から前者への水素移動がおこってケチルラジカルと, メチルアニリンのラジカルが生じ, 二つのラジカルは三重項を形成することがESRの研究から明らかとなった。このことは低温凍結溶媒中で二つの不安定なラジカルが近距離をへだてて存在するというを示した最初の結果であり興味をもたれる。

またなぜ電荷移動錯体を生じたならば, ケチル生成がおこりやすくなるかということは一つの興味ある理論的命題となりうることを指摘した。

p-キノンと各種芳香族化合物との間の電荷移動錯体に紫外線照射した結果でも, 同様のラジカルの対が生じる場合があることが明らかにされた。ただし電荷移動準位が, キノン $^3(n, \pi^*)$ より低くなると思われるものではラジカルの対は生じないことがわかった。これより, 水素ひきぬき反応はカルボニル基の $^3(n, \pi^*)$ 状態からのみおこると結論された。

