



研究ノート

加速器の反応化学への応用— 三重項を経由する断熱的異性化反応

高 椋 節 夫*

1. はじめに

加速器は素粒子や原子核の研究を中心に大型化の方向をたどりつつあるが、一方では、短寿命の放射性同位体の利用を目的とする小型加速器の開発も進められている。これは核変換以外の目的にも加速器の有用性が認識されてきたため、たとえば、核外電子の状態や分子の構造の解析、微量分析、高励起状態とイオン化の研究、あるいは固体表面、半導体超微細加工、イオンビームによる材料改質などの新素材の開発を目的とする研究など、実に多彩な利用が計画されている。さらに、電子加速器から得られる放射光では極めて強度の高い硬X線から紫外光までの幅広いスペクトルをもつ光源がえられ、加速器の有用性はさらに広がりつつある。ここでは、加速器のこれら広範な利用のうち、化学反応の機構的研究、とくに短寿命反応中間体の研究に加速器がどのように利用されるかについて、三重項の反応を例に述べることにする。

2. パルスラジオリシスと短寿命反応中間体

物質に放射線を照射すると分子の励起とイオン化が起こり、励起分子、ラジカルカチオン、溶媒和電子、フリーラジカル、活性原子などの活性種が生成し、これより化学反応が誘起される。これらの活性種は放射線化学反応のみならず、光化学反応や一般の化学反応においても反応中間体として重要な役割を果しているが、その寿命が極めて短いため低濃度にしか存在せず、その直接的な観測は困難とされてきた。しかし、近年の科学技術の進展により電子線パル

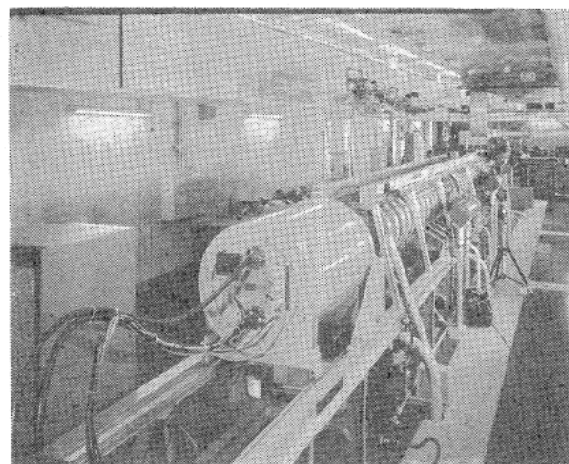


図1 産研電子加速器

スやレーザー光を用いたナノ秒からサブナノ秒の時間分解能をもつシステムが比較的容易に利用できるようになり、反応中間体の直接的観測から反応機構を論じる風潮が高まってきている。

産研の電子加速器(図1)はパルス幅20~40ピコ秒、電荷量50ナノクーロン、最大エネルギー38MeVの単一パルス電子線が取り出せる特徴をもっている。パルスラジオリシス法は、この単一パルス電子線を試料に照射し、生成する反応中間体の動的挙動を分光学的あるいは電気的・磁氣的測定により追跡するもので、観測手法としては光吸収、発光、電気伝導度、ESR、光散乱などがある。

3. 励起三重項の断熱的異性化反応

励起分子の化学反応性を理解するためには、その反応のエネルギー曲面を明らかにすることが重要である。反応の効率は励起分子と基底状態の分子のエネルギー曲面の相対的な関係によって決定される。励起分子の失活が反応座標のいかなる位置で起こるかによって光化学反応は三つの型に分類される(図2)。

*高椋節夫 (Setsuo TAKAMUKU), 大阪大学, 産業科学研究所, 放射線科学研究部, 教授, 工学博士, 放射線化学・光化学

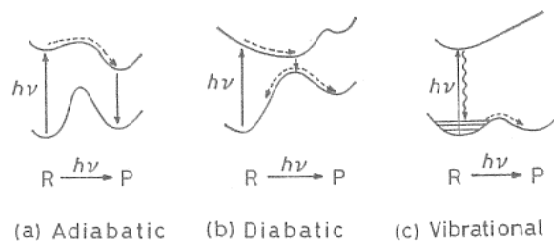
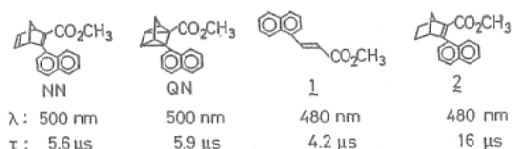


図 2

近年、太陽光の化学エネルギーへの変換系として注目を集めているノルボルナジエン (N)-クアドリシクラン (Q) 系の異性化反応についても、図2の(a), (b), (c)のいずれの機構で反応が進行するのか、また、励起一重項、三重項、あるいはラジカルイオンで反応のエネルギー曲面がどのように変化するか、などが反応効率との関連で関心を集めている。著者らはクアドリシクランのナフタレン誘導体 (QN) の三重項は断熱的に環開裂を起こし NN の三重項へ定量的に移行する (図2のタイプ a) ことを、パルスラジオリシス法を用いてはじめて明らかにした。従来、無置換のノルボルナジエン系では三重項は1,3-ビラジカルを經由して非断熱的にQに異性化する (タイプ b) と報告されていた¹⁾、ここに得られた結果とは対照的である。



QN のベンゼン溶液を三重項増感剤であるベンゾフェノン (BP) 共存下に電子線パルス照射すると、BP の三重項が生成し、その T-T 吸収 (λ_{\max} 530 nm) がパルス直後に観測される (図3)。この吸収の減衰に伴って λ_{\max} 500nm に寿命 5.9 μ s のバンドが新たに現れる。NN を用いても QN と全く同じスペクトルが得られ、寿命も実験誤差の範囲内で一致する。すなわち、QN と NN の両系で共通の中間体の生成が示唆される。

この過渡吸収の同定は、i) NN の類似化合物である 1 および 2 の T-T 吸収が λ_{\max} 480nm と 500nm の近傍に現れること、ii) ⁶⁰Co γ 線照射により QN \rightarrow NN への異性化が効率よく

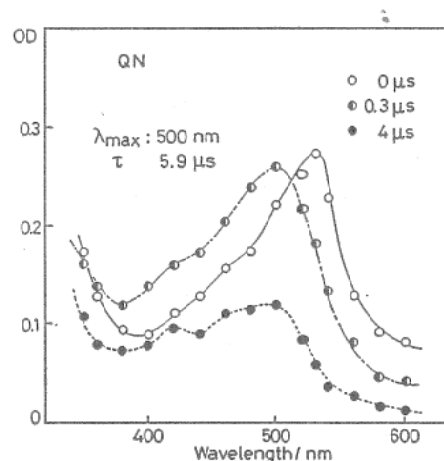


図3 QN のパルスラジオリシスによる過渡吸収スペクトル。QN, 1 mM; ベンゾフェノン, 20 mM; 溶媒ベンゼン; パルス幅 8 ns; 線量 0.57 kGy/pulse.

起こること (100eV 収率 3.3), iii) NN および QN 系で生成する 500nm バンドは酸素および三重項エネルギーの低い消光剤 (ペリレン, E_T 35.1; アズレン, 39.8 kcal/mol) で効率よく消光されること、などの事実より NN の三重項と結論づけられた。ただ、NN の三重項増感には 50 kcal/mol 以上のエネルギーが必要であることから、NN の三重項は基底状態とはやや異なるコンホメーションをとり安定化していることが推定された。これが、無置換 N-Q 系で生成するような 1,3-ビラジカル中間体でないことは、 T_1-S_0 エネルギー差が約 40 kcal/mol も存在することから明白である。

4. 励起三重項のコンホメーションと寿命

三重項が直接観測されるようになり、その安定なコンホメーションも次第に明らかにされてきた。エチレンなどの脂肪族オレフィンでは基底状態は平面構造 (planar) であるが、三重項は捩れ構造 (twist) をとっていることが知られている。シクロヘプタトリエンやビナフチルなどのように逆に三重項の方が planar となる場合も見出されている。最近、芳香族オレフィンについても三重項のコンホメーションが明らかにされた。 β -メチルスチレンは twist 構造で寿命も短い (46 ns) が、二重結合の捩れを抑えた 1-フェニルシクロペンテンでは 15 μ s と長寿命になる。三重項の寿命は二重結合のまわりの

回転の自由度と密接に関連することが報告されている²⁾。スチルベンでは planar 構造も生成するようになるが, twist 構造からの失活があるため寿命はやはり 60 ns と短い³⁾。芳香核がナフタレン, アントラセンとなるにつれ planar 構造の寄与が大きくなる傾向があり, 寿命もそれにつれて長くなる^{4)~6)}。本研究においても, 二重結合の振れを抑えたシスモデル化合物 **2** の λ_{\max} が twist 構造の可能なトランス体 **1** と同一の T-T 吸収スペクトルを与えることは, これらの化合物においても三重項は planar 構造が安定であることを示している。ただ, **1** と **2** の寿命に差のあることから, **1** において振れ構造を経る失活過程の存在することは否定できない。

QN-NN 系および Q-N 系の三重項の反応挙動が著しく異なる原因の一つに, 上に述べたオレフィン三重項の安定なコンホメーションとの関連性が示唆される。planar 構造をとるものはスピン密度が芳香核などの置換基へ非局在化し, 二重結合の反応性は弱められる。これに対し, エチレンなどでは二重結合は twist 構造のピラジカル性を示し, N では環構造にひずみを生じ, 向い合った二重結合とラジカル付加反応を起こして 1,3-ピラジカルを経由して, 最終的に環化生成物である Q を与えることが理解される。

5. おわりに

三重項のコンホメーションと寿命・化学反応性の相関性については解明すべき多くの問題点が残されている。本研究で示された三重項の断熱的異性化反応の例は, 三重項からも stepwise な反応のみならず concerted な反応の起こりうることを示唆するものである。このような観点から三重項の反応を再検討する必要があると考えられる。そのためには種々の化合物の三重項に関するデータが必要になるであろう。単純なオレフィンでは三重項のエネルギーも高く, また系間交差も殆んど起こらないので光化学的手法では研究が困難である。放射線を用いる研究が一段と威力を発揮する。今後, 加速器が化学の分野でもますます活発に利用されることを期待している。

参考文献

- 1) N.J. Turro, W.R. Cherry, M.F. Mirbach, M.J. Mirbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7388 (1977).
- 2) R.A. Caldwell, C.V. Cao, *ibid.*, **104**, 6174 (1982).
- 3) H. Görner, D. Schulte-Frohlinde, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1835 (1981).
- 4) T. Arai, H. Sakuragi, K. Tokumaru, Y. Sakaguchi, J. Nakamura, H. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 40 (1983).
- 5) H. Görner, D.W. Faker, J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7164 (1981).
- 6) T. Wismontski-Knittel, P.K. Das, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1168 (1984).