

芳香族ジアゾニウム塩の電子状態と光分解

Electronic Structures and Photodecomposition of Aromatic Diazonium Salts

菊池 真一*・本多 健一*・鋤柄 光則*

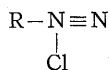
Shinichi KIKUCHI, Kenichi HONDA and Mitsunori SUKIGARA

ベンゼンジアゾニウムカチオンの電子構造を、その持つ陽電荷と N-N 三重結合とを考慮に入れて計算し、次いで *p*- あるいは *m*- 位に置換基を導入した場合について計算を行なった。また、螢りん光および ESR の測定結果と上の計算の結果から、光吸収によって励起したジアゾニウム塩が分解するに至るまでの経路と、その際の初期の生成物について考察した。

芳香族ジアゾニウム塩は、それが容易に光分解する性質を利用して、古くから複写、印刷工業などにおいて使用されて来ているが、現在なお、長波長の光に感ずる高感度ジアゾニウム塩を合成することは、一つの大きな課題となっている。ジアゾニウム塩の光分解反応については、すでに多くの研究が報告されており、これらの研究のおおよその流れについては筆者らの解説¹⁾を参照していただきたい。しかし、数多くの研究が行なわれてきたにもかかわらず、ジアゾニウム塩の光分解が光吸収に伴いどのような電子遷移の後に、どのような経路を通過して分解するか、また、その際の 1 次光分解生成物はどうのような化学種であるかについての知見はほとんど得られていなかった。ここでは筆者らの行なってきた研究を中心に、ジアゾニウム塩の電子状態と光分解の機構について明らかにされたところを、簡単に述べてみたいと思う。

1. 芳香族ジアゾニウムカチオンの電子状態

芳香族ジアゾ化合物の可視および近紫外吸収スペクトルの実験的な研究はいくつか報告されており²⁻⁶⁾、たとえば福島と堀尾²⁾は 22 種のジアゾ化合物を合成し、それらの吸収スペクトルと対応するアニリニウム塩のそれとの類似性を指摘して、芳香族ジアゾニウム塩は下のような構造をしているであろうと推定している。



ジアゾニウム塩の電子状態に関する理論的な研究は、二、三のジアゾニウムカチオンの基底状態について、Hückel MO を用いた計算⁷⁾が報告されているにとどまるようである。

筆者らはベンゼンジアゾニウムカチオンの電子構造を、このカチオンの持つプラス電荷の分布と、N-N 三重結合とを考慮に入れて計算し、次にこうして得られた波動関数を用いて、*p*- および *m*- 置換体の電子構造を分子内電荷移動の考えによって計算した。

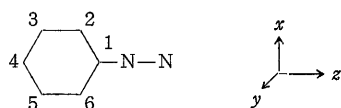
(1) ベンゼンジアゾニウムカチオンの電子構造

この計算では Pariser-Parr の方法⁸⁾を、このカチオン内でのプラス電荷の分布を表わすようなパラメータを導入するように、多少の修正を加えて使ってみた。この方法では、注目する π 電子をすべてとり去った、正の電荷を持つ分子の残りの部分をコアと考え、このコアに付随する分子軌道に適当な個数の電子を入れた際のエネルギーを計算しようとするのである。分子軌道は分子を作っている原子の原子軌道の 1 次結合として表わされるものと仮定するが (LCAO 近似)、これは一見非常に自然な、また最も簡単で便利な近似法であり、軌道近似の範囲ではいちばん普通に使われている方法である。こうして相당한任意性をもって作った、一般に原子の個数だけある LCAO の分子軌道に適当に電子を入れてやれば、それは一つの電子配置を代表しているわけである。ここで電子のスピンを考慮すれば、一つの電子配置を表わす波動関数は行列式になっていなければならない。ところで、ある適当な電子配置がその分子のある電子状態を相当よく代表しているかということ、実はそれぞれの電子配置の間に相互作用 (配置間相互作用) が働くのが普通であり、したがってある電子状態を表わす波動関数は、一般にこれらの電子配置の 1 次結合となるのである。

計算を進めて行く上には電子のハミルトニアンを書きおろす必要があるが、この際にはまず核の運動は電子の運動に比べると非常に遅く、平衡の位置に静止しているとみなしてもよいだろうと考える (Born-Oppenheimer の近似)。次に、一般に数 kcal 以下程度のエネルギーしかもたないと考えられるような相互作用 (たとえばスピン軌道相互作用) は無視してしまうのである。ただしこのような相互作用は、必要があれば、後に摂動の形で計算に取り入れることがだいたい可能であり、またその方が何かと便利であることは良く知られている。このように考えると、結局電子のハミルトニアンは、コアの正電荷による定まったポテンシャルと電子の運動のエネルギーおよび考えている電子相互の反発のエネルギーの三つの項によって表わされることになる。ところでこのコアによるポテンシャルは、たとえば芳香族炭化水素などではそれぞれ一価の正電荷を持つイオンが何個か集まってでき上

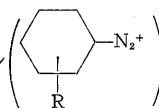
* 東京大学生産技術研究所第 4 部

っていると考えるのであるが、下図のようなベンゼンジ



アゾニウムカチオンでは、 σ 電子のかたよりは考えないとしても、その他に二つのNにいくらかずつ余分の正電荷が分布しているであろうと考えられる。この電荷の分布は、主として N-N 間に局在する π_x 結合のかたよりによって決まるであろうと考えるのは一応もってもらしく、したがって、たとえば π_x 結合による N_7 の電子密度を ω と置けば、 ω をパラメータとしてベンゼンジアゾニウムカチオンの π_y 軌道に存在する電子のハミルトニアンを書きおろせることになる。このような場合に、一見 ω はコアのポテンシャルのみにしか影響を及ぼさないように思われるが、しかし、電子間の反発項にも ω は入ってくるのである。このことは、たとえば同一原子上に二つの電子が来た場合を考えてみると、この原子の有効核荷電が大きくなれば、電子はそれだけ狭い空間にとじ込められることになり、電子間の反発はいくらか大きくなることが想像できるだろう。

さて、ベンゼンジアゾニウムカチオンの π_y 軌道は、LCAO 近似で 8 個存在するのであるが、これらをその軌道エネルギーの低い順に $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_8$ としよう。こうすると最もエネルギーの低いと思われる電子配置は、 ϕ_1 から ϕ_4 にそれぞれスピンを対にして電子が 2 個ずつ、合計 8 個入ったものと考えられるから、この電子配置を基底電子配置と呼び、それを表わす波動関数を ϕ_0 と書くことにする。ベンゼンジアゾニウムカチオンの対称性は C_{2v} であり、 π_y の電子配置は z 軸のまわりの 180° の回転に関して対称な A_1 と、反対称な B_1 のいずれかに属する組に分けられるのであるが、この計算で実際に考慮した電子配置は、 A_1 に属するものとして $\phi_0, \phi_1=(\phi_4^{-1}\phi_6)$ $\phi_2=(\phi_3^{-1}\phi_5)$, $\phi_3=(\phi_4^{-1}\phi_5)^2$ および $\phi_4=(\phi_3^{-1}\phi_5)^2$, B_1 に属するものとして、 $\phi_5=(\phi_4^{-1}\phi_5)$, $\phi_6=(\phi_3^{-1}\phi_6)$ である。ここで $(\phi_i^{-1}\phi_j)$ は分子軌道 ϕ_i から ϕ_j へ電子が 1 個移ったときの電子配置を表わし、 $(\phi_i^{-1}\phi_j)^2$ は ϕ_i から ϕ_j に 2 個の電子が移ったときの電子配置を表わしている。これらの間の行列要素は ω を含んだ形で求まるから、電子的なエネルギーとの間の関係がわかっているような実測値、たとえば電子スペクトルの実測値と計算値とを比較することによって、最も妥当と思われる ω の値が求まることになる。こうして、 $\omega=1.05$ という値が求まったのであるが、このときの計算値と実測値との一致は、表 1 に見られるように相当良いようである。 $\omega=1.05$ ということは、 π_x 軌道のかたよりがほとんどないということであり、したがって、ベンゼンジアゾニウムカチオンの正電荷はほとんど N_7 の上に局在しており、また N-N 結

表 1 芳香族ジアゾニウムカチオン  の可視・紫外吸収スペクトルの実測値と計算値

置 換 基	実 測 値		計 算 値	
	λ_{\max} m μ	(ΔE_{\max} , eV)	$\log \epsilon_{\max}$	ΔE , eV 振動子強度
H	263	(4.75)	3.751	4.75 0.316
	298	(4.18)	3.064	4.18 0.085
<i>p</i> -F	267	(4.64)	4.229	4.61 0.740
				4.41 0.043
<i>p</i> -Cl	281	(4.39)	4.195	4.43 0.874
				4.28 0.042
<i>p</i> -Br	293	(4.23)	4.178	4.23 1.180
				4.39 0.041
<i>p</i> -I	328	(3.79)	4.036	3.79 1.439
				4.38 0.041
<i>p</i> -OCH ₃	315	(3.94)	4.283	3.98 1.242
				4.08 0.017
<i>p</i> -(NCH ₃) ₂	380	(3.27)	4.448	3.29 1.889
				3.75 0.004
<i>m</i> -F	262	(4.73)	4.160	4.97 0.267
	308	(4.03)	3.457	4.10 0.065
<i>m</i> -Cl	266	(4.66)	4.000	4.87 0.261
	317	(3.91)	3.299	4.00 0.065
<i>m</i> -Br	268	(4.61)	3.625	4.90 0.183
	323	(3.84)	2.972	3.80 0.057
<i>m</i> -OCH ₃	274	(4.54)	3.982	4.89 0.055
	348	(3.56)	3.475	3.47 0.040

合はほとんど三重結合であるということである。このことは上に述べた電子スペクトルからの予想と、また赤外線吸収スペクトルの N-N 伸縮振動の波数からの予想⁹⁾¹⁰⁾とよく一致している。

(2) モノ置換ベンゼンジアゾニウムカチオンの電子構造

ベンゼンジアゾニウムカチオンの π 電子に対する波動関数が求まったので、次にこれを利用して、モノ置換体の π 電子の状態を計算した。このように二つの π 電子系、つまり置換基の p_x 軌道と、ベンゼンジアゾニウムカチオンの π 電子系とが一箇所で結合した系では、それぞれの π 電子系の内部での種々な電子配置 (LE) と、一方から他方へ電子が移った電荷移動電子配置 (CT) を考え、それらの間の相互作用をとることによって、この結合した系の電子状態を計算する方法¹¹⁾¹²⁾がよく使われている。いま二つの π 電子系を A, D で表わすと、 D から A へ 1 電子が移動した際のエネルギーは、基底電子配置のエネルギーを基準として、

$$I_D - A_A - \Delta$$

で表わされる。ここで I_D は D の電子を放出する軌道に関する原子価状態のイオン化ポテンシャル、 A_A は A の電子を受取る軌道に関する電子親和力であり、 $-\Delta$ は電子が移った後に D の正電荷と A の負電荷との間に生じる静電的なポテンシャルである。 Δ はいろいろな方法

で計算できそうであるが、ここでは D の電子が抜けた軌道に仮に電子を 1 個入れて、この電子と、 D から A のある軌道に移って適当に A の内部に分布している電子との間の反発エネルギーの符号を変えたものを $-A$ として採用するという、大変便利で広く使われている方法によった。 LE や CT に属する電子配置の数は多いのであるが、この計算では基底電子配置 (G) の他に、ベンゼンジアゾニウムカチオン内部でのエネルギーの最も低い二つの励起電子状態 (このうち A_1 の対称性を持つものを LE^I , B_1 のそれを LE^{II} と書く) と、置換基から前節の φ_5 あるいは φ_6 へ電子が 1 個移動した電子配置 (これを $(D^{-1}\varphi_5)$, $(D^{-1}\varphi_6)$ と書くことにする) を考えてみた。必要な積分の値のうち、 I_D はイオン化ポテンシャルの実測値からわかっており、 A も先程の近似で計算できるのであるが、 A_A は目下わかっていない。そこで、ベンゼンジアゾニウムカチオンの最低 π_g 軌道、つまり φ_5 へ電子が 1 個入る際の電子親和力を A として、これをパラメータとして計算することにした。 φ_6 は φ_5 より 1.9 eV だけ高いエネルギーを持っていることが、 $(\varphi_4^{-1}\varphi_5)$ と $(\varphi_4^{-1}\varphi_6)$ のエネルギーを計算することによってわかるので、電子が 1 個 φ_6 に入る場合のベンゼンジアゾニウムカチオンの電子親和力は $A-1.9$ と置けることになる。

さて、 p -置換体は対称性の良いものだけを選んであるのですべて C_{2v} の対称群に属している。 $(D^{-1}\varphi_5)$ と $(D^{-1}\varphi_6)$ とは実は軌道の対称性からそれぞれ A_1, B_1 に属しており、したがって p -置換体では $G, LE^I, (D^{-1}\varphi_5)$ の間でのみ、あるいは、 LE^{II} と $(D^{-1}\varphi_6)$ の間でのみ相互作用が働くことになる。ところが m -置換体では C_{2v} の対称性はすっかりくずれてしまっており、上の五つの電子配置は互いに混合しあうことが可能になってくる。

実際の計算では、前節と同様に各行列要素の値を計算し、これから作られる永年方程式の固有値と実測値とを比べて妥当と思われるようなパラメータの値を決めることができればよいわけである。計算の結果、 A の値を 2.4 eV としたときに最も矛盾なくこれらのジアゾニウム塩の近紫外吸収スペクトルを説明できることがわかり、したがってベンゼンジアゾニウムカチオンの π_g 軌道に関する電子親和力はおおよそ 2.4 eV 程度であろうと考えられる。表 1 から、 p -置換体では近紫外部に一つの大きな吸収帯 (${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ 遷移) しか観測されないが、実はこの他に小さい吸収帯 (${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ 遷移) がかくされていることがわかり、また置換基の電子供与性が増すと従って電子遷移のエネルギーは低くなっていることがわかる。このことは、置換基の電子供与性が増すと分子内の電荷移動が容易になり、これが特に励起電子状態に対して効いてきていることに原因することが、各電子状態の波動関数を調べることによって理解される。分子内電荷

移動構造はもちろん基底電子状態に対しても幾分かの寄与をしており、このことを赤外線吸収スペクトルからある程度確かめることができる。つまり分子内電荷移動の寄与が大きいということは、それだけキノイド型の構造の寄与が大きいことと考えても大体間違いはなく、したがって N-N 結合は幾分二重結合性を帯びてくることになる。こうなると N-N の振縮振動のエネルギーは低くなり、事実計算から求めた N-N の結合次数と、実験から求めた N-N 振縮振動の波数との間には直線関係のあることが観察されるのである。一方 m -置換体では基底状態は置換基によってほとんど影響を受けず、N-N 伸縮振動の波数なども種々な置換体の間でほとんど差がないのであるが、置換基の電子供与性が増加すると励起電子状態では種々の電子配置の間の混合の度合が大きくなり、電子遷移の性質は複雑なものとなってくる。

2. 芳香族ジアゾニウム塩の光分解機構

ジアゾニウム塩の光分解に関する従来の研究については以前に本誌の解説で紹介したが、その際に、光分解の電子状態と関連した細かい機構はほとんどわかっておらず、また反応の第 1 次生成物も、ラジカルが生成していることは確からしいのであるが、それがどのようなラジカルであるかははっきりした証拠は見いだされていない状況であると述べた。その後筆者らは蛍リン光と ESR とを測定することによって反応機構を検討し、現在のところ矛盾のないと思われる反応機構を提出した。ここではそれについて簡単に述べてみる。

ベンゼンジアゾニウム塩のメタノール-エタノールの混合溶液中での蛍光およびリン光を測定すると、298 m μ の ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ 吸収に相当する光によって励起された場合には、室温では蛍光が、 -196°C ではリン光が観測できる。ところが 263 m μ の ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ 吸収に相当する励起によっては、室温でもまた -196°C でも、これらの蛍リン光はまったく観測されない。この事実は、励起 1B_1 状態では基底電子状態への輻射遷移およびリン光状態である三重項状態への無輻射遷移 (intersystem crossing) が起こっていることを、また、励起 1A_1 状態からはこのような過程は起こらずに、何らかの別の無輻射的な緩和過程が起こっていることを示していると考えてよいであろう。ところでこのジアゾニウム塩の約 $10^{-2}M$ のメタノール溶液あるいは水溶液を -196°C で紫外線照射し ESR を測定すると、 ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ 遷移による励起の後にはフェニルラジカルのスペクトルが観測される。一方 ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ 遷移によってはこのようなシグナルはまったく検知することができない。この ESR の測定結果と上述の蛍リン光の測定結果とをあわせて考えてみると、励起 1A_1 状態から起こっている分子内過程は C-N 結合の解裂であり、この過程は大変効率よくしかも迅速に進

行していることがわかる。また励起 1B_1 状態からは上に述べたような二つの分子内過程のほかには、たとえば C-N 結合の解裂などは起こっていないことが確からしいと考えられる。なぜ励起 1A_1 状態からそれほど効率よくジアゾニウム塩の分解が起こるのかという理由は後に考察することにするが、ここで一つだけ注意したいのは、計算によるこの励起状態の C-N 間の結合次数は基底状態のそれよりも大きくなっており、したがって励起 1A_1 状態のポテンシャル曲面が C-N 間の距離の大きくなる方向に関して反発的になっていることは考えにくいということである。

次に蛍光と ESR の測定をいくつかの *p*- および *m*-置換体について行なってみると、さらに一般的な結論を引き出すことができる。*p*-置換体では近紫外部には ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ の吸収帯しか実測されていないのであるが、この吸収ピークに相当する単色光での励起によっては蛍光スペクトルはまったく見られず、低温での ESR スペクトルのみが観測される。ところがこれらのジアゾニウム塩に ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ 遷移の計算値付近のエネルギーを持つ光を照射すると、明らかにジアゾニウム塩からの蛍光が観測されるのである。つまり *p*-置換体では置換基のないベンゼンジアゾニウム塩と類似の分子内過程が起こっているものと考えられる。一方 *m*-置換体で同じ測定を行なうと、どのような励起によっても蛍光は観測されず、しかしすべての励起の後に同じフェニルラジカルが生成していることが知られる。これらのフェニルラジカルの超微細構造結合定数の実測値と文献からの値とを表 2 にまとめてある。

表 2 フェニルラジカルの超微細結合定数の例

置 換 基	オルソプロトン	メタプロトン
H	19.8ガウス	7.0ガウス
<i>p</i> -OCH ₃	19.5	6.4
<i>m</i> -OCH ₃ *	18.0	6.0
<i>m</i> -OCH ₃ **	16.8	6.2
H***	18.1±1.0	6.4 ±0.5
H****	12.1	6.3

* 350 mμ の光にて光分解した場合

** 274 mμ の光にて光分解した場合

*** J. E. Bennett, B. Mile and A. Thomas, Proc. Roy. Soc., A 293, 246 (1966), 実測値

**** K. Morokuma, S. Ohnishi, T. Masuda and K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1228 (1963), 計算値

上に見てきたように C_{2v} の対称性を持つジアゾニウム塩では、励起 1A_1 状態が光分解に重要な役割をしていることがわかるのであるが、ではこの励起状態から分子はどのような路筋を通して分解するのか考えてみる。一つの考え方はこのポテンシャル曲面が C-N 結合の方向に反発的であり、したがってこの励起状態に上った分子は C-N 結合の伸縮振動をしようとするれば 1 次光分解をしてしまうという場合である。C-N の伸縮振動は全

対称であるから ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ の電子遷移に伴ってこの振動が励起される確率は実は相当大きいことが予想されるのであるが、先にも述べたような理由から、このようなポテンシャル曲面の形を想定することにはいささか無理があるように思われる。

一方ジアゾニウム塩は非常にたやすく熱分解することがよく知られており、したがって基底状態での C-N の解離エネルギーは相当小さいことがわかる。とすると、もしジアゾニウム塩の振電状態が基底電子状態の高い振動準位に来た場合には、これはきわめて容易に分解してしまうであろう。ではジアゾニウム塩では励起 1A_1 状態から基底電子状態の高い振動準位に簡単に移ることができるであろうか。ここに Franck-Condon の原理というものがあり、この原理によると核の振動の周期 (10⁻¹²~10⁻¹⁴sec) にくらべて電子が遷移するのに必要な時間 (10⁻¹⁵~10⁻¹⁶sec) は非常に短く、電子遷移の間に核は静止しているとみなしてもよい。したがって電子の遷移の起こりやすさは、ある固定した原子配置における電子の波動関数の間の相互作用と、その位置での核の振動の波動関数の重なり大きさによって決まるということになる。ところで計算によれば、ジアゾニウム塩では励起 1A_1 状態のポテンシャル曲面の極小点は基底状態での C-N の平衡核間距離よりも短いところにあるように思われる。この状況は図 1 に示してある。このような場合

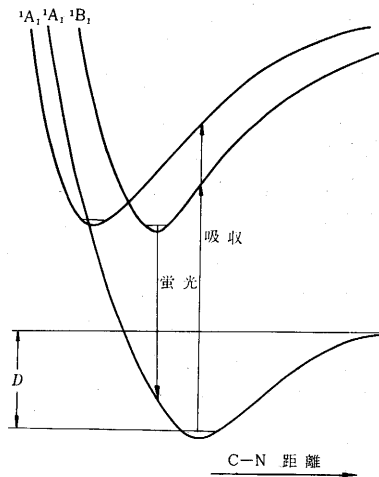


図 1 ベンゼンジアゾニウムカチオンの電子状態に対するポテンシャル曲線

Franck-Condon の原理に従って系は光を吸収して励起 1A_1 状態の高い振動準位に上がるのであるが、それは直ちにその電子状態の最低の振動準位にまで落ちてくる。振動の波動関数は最低振動状態では中点で最も大きな値をとるのであるが、他の振動単位では振動の回帰点近くに波動関数の極大がある。したがって同じ対称性を持つ励起状態と基底状態の二つのポテンシャル曲線が図 1 のような位置に来た場合には、励起 1A_1 状態の最低振動

準位から基底電子状態の高い振動準位への無輻射的な遷移 (internal conversion) の確率は非常に大きいことがわかる。一方 *m*-置換体ではおそらく対称性のくずれたことにより、すべての振電状態の間の相互作用が相当大きくなり、その結果近紫外部の二つの吸収帯のいずれによってもジアゾニウム塩は分解することになるものと考えられる。

3. 総 括

以上筆者らの一連の研究の結果を簡単に紹介したが、芳香族ジアゾニウム塩の電子状態と光分解との間の関連がほぼ明らかにされたであろうと考える。

ベンゼンジアゾニウムカチオンの電子状態には A_1 の対称性のものと B_1 の対称性のものの二つがあり、298 $m\mu$ の弱い吸収帯は ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ の、263 $m\mu$ の強い吸収帯は ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ の遷移に対応している。このカチオンのジアゾニウム基に対して *p*-位に電子供与性の置換基がつくと、励起 1A_1 状態は著しい影響を受けて ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ 吸収の波長は非常に大きく長波長側へ移動する。またこの遷移の性質は置換基の電子供与性が増すに従って、置換基のないカチオン内部での局在した励起から、置換基からこのカチオンの最低空 π 軌道への電子移動へと変わってゆく。一方 *m*-位に置換基を導入すると、もとの置換基のないジアゾニウムカチオンの 1B_1 状態であったものが置換基からカチオンの最低空 π 軌道への電荷移動状態と大きく混ざり合い、したがってもとのカチオンの ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ 遷移による吸収帯が大きな影響を受けることになる。もちろん *m*-置換体ではすべての電子配置が多少なりとも混ざり合っているわけである。

芳香族ジアゾニウム塩の光分解は、光を吸収して励起電子状態の高い振動準位に上がったものが、いったんこの励起電子状態の最低振動準位に落ちた後、無輻射的に基底電子状態の高い振動準位に移りここから直ちに分解すると考えるのが最も矛盾のない機構であることがわかった。このような状況は C_{2v} なる対称性を持つジアゾニウム塩では ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ 遷移の励起によってのみ起こるのであるが、*m*-置換体のように対称性がくずれた場合には、すべての振電状態の間に相互作用が相当大きく働き、その結果どんな光吸収の後にも光分解が起こることが知られた。

長波長の光を吸収し、しかも効率よく光分解するようなジアゾニウム塩を合成することは、増感光分解を可能にすることと並んで大きな工業的要請であるが、*p*-および *m*-位に電子供与性の置換基を導入して遷移エネルギーを低下させると同時に対称性をくずすことによって、ある程度この要請に対する解答を見いだすことはできるであろうと考える。しかしここで注意しなくてはならないことは、置換基の電子供与性が増すにつれて基底状態も共鳴によってはなはだ安定化することになり、C-N 結合の解離エネルギーは増加する傾向にあるということである。現在筆者らの合成した内では、吸収極大波長が 432 $m\mu$ のジアゾニウム塩が最も長波長側に吸収帯を持つものであるが、これの 420 $m\mu$ の光による光分解の量子収率は 1 に近いことが測定されている。実用化されているものにはさらに長波長の光に感ずるジアゾニウム塩もあるが、励起状態のポテンシャル曲面の極小点でのエネルギーが解離のエネルギー (図 1 の *D*) よりも小さくなったところで光分解は不可能となるはずである。この光分解可能な限界の波長までもって行くことが今後に残された興味ある問題の一つであろうと筆者らは考えている。

(1967 年 3 月 30 日受理)

文 献

- 1) 菊池, 鋤柄, 生産研究, **17**, 326(1965).
- 2) 福島, 堀尾, 工化, **34**, 832, 836(1931).
- 3) G. T. Morgan and E. G. Couzens, J. Chem. Soc., **97**, 1691(1910).
- 4) L. A. Kazitsyna, N. B. Kupletskaya, V. A. Ptisyna, and O. A. Reutov, Zh. Obshch. Khim., **33**, 3243 (1963).
- 5) B. A. Porai-Koshits, Tetrahedron, **11**, 30(1960).
- 6) R. Landau, P. Piot de Moira and A. S. Tanenbaum, J. Phot. Sci., **13**, 144(1965).
- 7) P. Schuster and O. E. Polansky, Mh. Chem., **96**, 396(1965).
- 8) R. Pariser and R. G. Parr, J. Chem. Phys., **21**, 466 (1953).
- 9) K. B. Whetsel, G. F. Hawkins and F. E. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3360(1956).
- 10) L. A. Kazitsyna, Ah. Fiz. Khim., **34**, 850(1960).
- 11) S. Nagakura and J. Tanaka, J. Chem. Phys., **22**, 236(1954).
- 12) H. G. Longuet-Higgins and J. N. Murrell, Proc. Roy. Soc., **A 68**, 601(1955).

