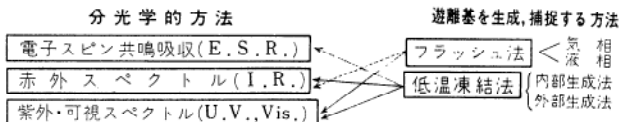


# 電子スペクトルを用いる遊離基の研究\*

大阪大学基礎工学部 坪 村 宏

## 1. 遊離基研究の方法

近年分子スペクトルその他の物理化学的方法を用いて、有機合成反応の途中で生成する遊離基、その他の活性分子を実験的に追及する研究分野が次第に活発となってきている。このために用いられる方法は、下図のようなDiagramで概観できよう。



これらの種々の組合せでいろいろの研究ができる。次に遊離基生成、捕捉の方法について簡単に説明する。

### 1) フラッシュ法<sup>1),2),3)</sup>

フラッシュ法の詳細については、すでに他に紹介しているのでここでは簡単に述べておく。要点は、気体放電管に高耐圧大容量のコンデンサーをつなぎ充電しておいて適当なパルスで急激に放電せしめ、生ずる強力な光を試料にあて、生じた遊離基、励起状態その他の遷移状態の物質がなくならないうちにやや小型の放電管を相ついで発光せしめ、これを光源として吸収スペクトルを測定するものである。

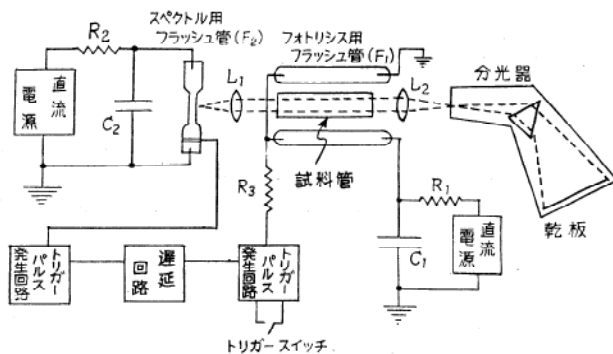
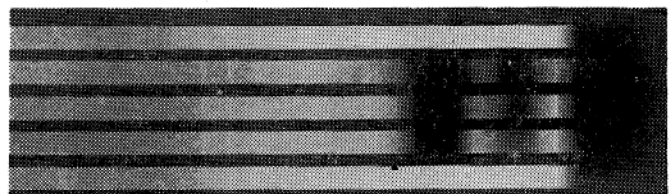


図1 フラッシュ分光装置の概要

不安定状態の分子を高感度で捕えるためには、生ずる閃光の光量が多いこと、照射時間が短いことが必要であ

\* ラジカルを用いる有機合成討論会(1965年10月1日)において講演

る。現在の世界各国の装置では一回の放電で消費されるエネルギーは数百〜数千ジュールで、その持続時間は数マイクロ秒の程度である。光分解用のフラッシュ管とスペクトル光源としてのフラッシュ管の光る時間の間隔は、それぞれのフラッシュ管を放電せしめるパルスを任意にずらして制御できる。一例として、われわれの研究室でフラッシュ装置で測定したアントラセンの三重項状態の吸収スペクトルを示す。



(上から) ブランク 30 μ sec 80 μ sec 150 μ sec 再びブランク  
↑ 4720 4040 Å

写真1 アントラセン三重項状態の吸収スペクトル

遷移状態のスペクトルの時間的変化を測定するには、分光器の乾板の位置にスリットをおき、適当な波長の光をとりだしてその強度の時間的変化をシンクロスコープと光電子増倍管で測定する。

2) 低温凍結法(Matrix Isolation Technique)<sup>4)</sup> 内部生成法、外部生成法があるが、その概念を図2で示す内部生成法 図2 a)

試料を適当な溶媒にとかし、液体窒素、液体水素、液体ヘリウム等の温度で凍結せしめ、紫外線、電子線、X線等をあてて遊離基を生ぜしめる。生じた遊離基は不活性な凍結溶媒(matrixとよぶ)の中に分散しているために再結合反応が妨げられて長時間安定に存在することができ、電子スペクトル、赤外スペクトル、E. S. R. スペクトルなどをゆっくり時間をかけて測定することができる。なお、matrixとして常温で気体の物質(窒素、アルゴン、水素など)を用いるときは次にのべる外部生成法と同じ方法を用いて、これらの気体を、ラジカルを作るべき試料気体と共に極低温デューワー中に導き、一挙に凝固せしめることによって、試料が分子状に分散した固体をうる事ができる。

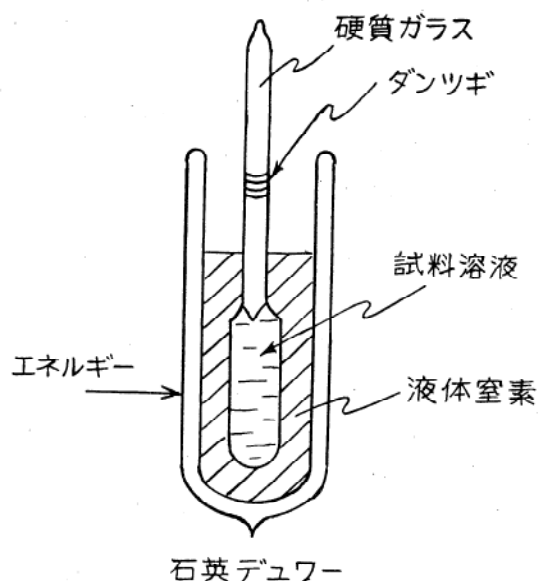
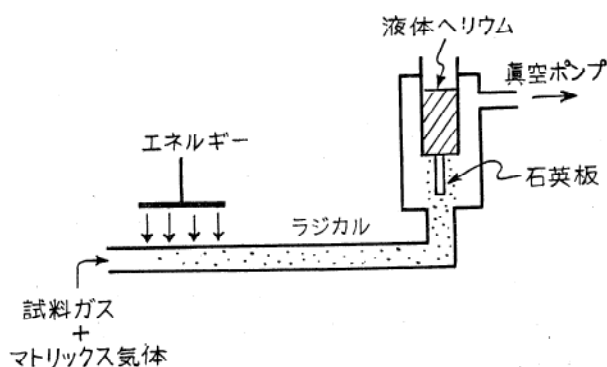


図 2 a) 内部生成法の一例

外部生成法 図 2 b)

図 2 b) に示すように、測定すべき試料の気体と、matrix となるべき活性の気体を同時に真空ラインの中に導入し、適当なエネルギーを加えて分解する。エネルギーの形態としては放電や紫外線、X線、放射線の照射、熱分解等がある。このようにして生じたラジカルをマトリックスと共に極低温のデュワーの中に導き、極低温の窓板の表面に凝固せしめる。この方法により、生じた遊離基が不活性なマトリックスのまわりに閉じこめられて安定に存在することができる。



2 b) 外部生成法の概念図

これらの方法について一般的に論じるのは限られた紙面では無理であるから、概要を知っていただくために、次に一つの例について説明する。くわしく研究された活性ラジカルの一つであるメチレンラジカルについてである。

## 2. メチレンラジカル

### 1) 赤外スペクトルによる研究<sup>4),5)</sup>

これは主として Pimentel らによって研究されたもので、ジアゾメタンを窒素又はアルゴンのマトリクス中に分散せしめ、 $20^{\circ}\text{K}$  で紫外線を照射したものについて赤外スペクトルを測定し、 $1362\text{cm}^{-1}$   $1114\text{cm}^{-1}$  に新しい二つの吸収帯を見いだした。この二つの吸収帯は温度を  $35^{\circ}\text{K}$  まであげると消滅する。その時に赤い光が発生し、その後新しい赤外吸収帯があらわれるが、これはエチレンその他のオレフィン類のスペクトルであることがわかった。これらの化学的事実から、この二つの赤外吸収帯は不安定な中間体によるものであるのは明らかであるが、Pimentel らはメチレンラジカルの変角振動によるものと考えた。参考までにメタン- $\text{d}_2$  またはメチレンクロライドにおける CH 変角振動はそれぞれ  $1420$ ,  $1452\text{cm}^{-1}$  に生じるのであるが、メチレンラジカルにおいてはその振動の力の定数が当然変化するので、これらがちがった波数の位置にあらわれるのは当然である。しかし上述の二つの吸収帯が果して Pimentel のいうようにメチレンラジカルによるものであるかどうかについてはなお若干疑問がある。

### 2) ESR による方法

低温凍結法によって遊離基を生成せしめ、その ESR スペクトルを測定する研究は多くの成果を得ておりたとえばメチルラジカル<sup>6)</sup>のスペクトルについては、液体ヘリウム温度における水素のマトリックス、または液体窒素温度におけるエーテル、イソペンタン、アルコール混合物マトリックス中に沃化メチルをとかし、これに紫外線を照射することによってメチルラジカルに特徴的な 4 本の吸収帯が得られている<sup>7)</sup>。そのほか、水素原子、窒素原子等の極度に反応性とんだ遊離原子のスペクトルもえられている。それにも拘らずメチルラジカルについては非常に多くの研究が行われたにもかかわらず、ESR スペクトルは得られていない。このことはメチレンラジカルがこれらの方法によって安定に捕捉されないということではなく、むしろメチレンラジカルが三重項状態であってその ESR スペクトルが特に検出がむずかしいということに原因するようと思われる。

### 3) フラッシュ法による研究<sup>8)</sup>

メチレンラジカル<sup>9)</sup>の気相における電子スペクトルの測定は Herzberg らによっていろいろな試みののち遂に成功された。その方法は、ジアゾメタンを非常に希薄な気体状態にし、それに大過剰の窒素をまぜてフラッシュをあてたものである。試料が非常に希薄であるためにそのスペクトルを測定することはかなり困難であったが、そのためにはいわゆる多重反射の方法を用いて約  $30\text{m}$  の有効な optical path を得ている。また吸収スペクトルは

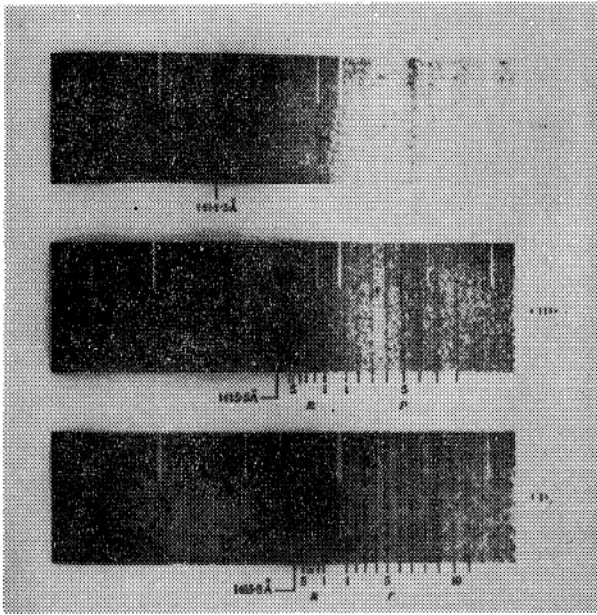


写真2 フラッシュ法によってえられたメチレンラジカルの真空紫外外部吸収スペクトル。

焦点半径の6 m凹面回折格子分光器または3 mの真空分光器を用いて非常な高分解能において測定している。これによって、写真2に示すような1400Å附近に微細構造を伴った吸収帯を測定することに成功した。

この写真から明らかなように、 $\text{CH}_2\text{-N}_2$  すなわち通常のジアゾメタンを光分解して得たスペクトルと、一つ重水素のはいったジアゾメタンの光分解によって得られたスペクトル、二つ重水素化したジアゾメタンの光分解によってえられたスペクトルが、明らかにちがうパターンを示している。このことは、得られたスペクトルが水素原子を二つ含む分子種によるものであることを示している。同様に  $\text{C}^{13}$  の isotope を入れたジアゾメタンのスペクトルを測定した結果からこの今、問題となっている種が炭素原子を1ヶ含んでいるものであることを確認した。これらの事実から、このスペクトルがメチレンラジカルによるものであることがほぼ確実にされたのである。この写真からわかるように、 $\text{CHD}$  および  $\text{CD}_2$  ラジカルによるスペクトルは、 $\text{CH}_2$  によるものにくらべて非常に特徴がはっきりしているが、これは一般に重水化物について成立つことである。この重水素化された分子種によるスペクトルをくわしく解析することによってそれがPおよびR枝より成ることがわかり、そしてこのスペクトルのパターンが直線状分子の  $\Sigma\text{-}\Sigma$  型の遷移<sup>9)</sup>によるものであることが明らかにされた。また  $\text{CD}_2$  においては、いわゆる回転の量子数Jの奇数のものが強く、偶数のものが弱くなっている。一方、 $\text{CH}_2$  については、この写真ではあまりはっきりしないが、逆に偶数のJに対応する線が強くなっている。このような差はHおよびD

の原子核スピンのそれぞれ $\frac{1}{2}$ と1に対応することから生じているのである。即ち  $\text{CH}_2$  においてはH原子核のスピンの $\frac{1}{2}$ であるために、そのようなラジカルの各回転準位への分布は Fermi 統計に従う。すなわち反対称的な状態の統計的確率は対称的な状態の統計的確率にくらべて大きくなる。一方、 $\Sigma$ の対称性をもつ状態には  $\Sigma_g^-$  と  $\Sigma_g^+$  と  $\Sigma_u^+$  の3つの状態が考えられるが<sup>9)</sup>、 $\Sigma_g^-$  と  $\Sigma_u^+$  の状態においてはJが偶数の場合に波動関数は反対称的となる。一方  $\text{CD}_2$  ラジカルにおいてはこれと逆に Bose 統計に従い対称的な状態は反対称的な状態にくらべて確率が大きくなる。これらの事からこのラジカルの基底状態は  $\Sigma_g^-$  または  $\Sigma_u^+$  であることがわかる。

これだけのことがわかったところで、このラジカルの電子状態を理論的に考察してみることにしよう。このラジカルは電子が8ヶあるが(Hが1つずつ、Cが6ヶ電子をもっている)その電子の配置は次のように分子軌道を用いてあらわすことができる。

$$(1\sigma_g)^2 (2\sigma_g)^2 (\sigma_u)^2 (\pi_u)^2$$

ここで  $\sigma_g$  はC原子の1S軌道に対応し、 $2\sigma_g$  はHの1S原子軌道(AO)、 $\psi_{H1}$ ,  $\psi_{H2}$  とC原子の2SAO、 $\psi_{2s}$  とからなり、大体次の形をもった分子軌道(MO)である。

$$2\sigma_g = \psi_{H1} + \psi_{2sC} + \psi_{H2}$$

$\sigma_u$  はC原子の  $2p\sigma$  AO を含み、大体次の形をもっている。

$$2\sigma_u = \psi_{H1} + \varphi_{2p\sigma C} - \psi_{H2}$$

$\pi_u$  はC原子の  $2p\pi$  軌道で、これは電子の軌道角運動量が右まわりと左まわりの二つのものがある。この二つに電子が2ヶ入る時、どちらか一方に二つとも入った時は  $^1\Delta$  状態(スピンSはゼロで、軌道角運動量の量子数Lが1)となり、両方に1ヶずつ入った時は  $^1\Sigma_g^+$  状態(SもLともゼロ)と  $^3\Sigma_g^-$  状態(Sは1でLはゼロ)の二つの状態をとりうる。一方上に述べた実験事実によりこの分子の基底状態は  $\Sigma_g^-$  あるいは  $\Sigma_u^+$  という特徴をもっていることが帰結されている。これらの二つの推論を共通に満足するためには、この分子の基底状態が  $^3\Sigma_g^-$  であるということが結論されるのである<sup>10)</sup>。これから、この1400Åの吸収帯は、この  $^3\Sigma_g^-$  から励起状態  $^3\Sigma_u^-$  への遷移によって生じていることが帰結される。

また回転構造の解析の結果から、この遷移の上下の状態における慣性モーメントを計算し、それからくわしい構造を決定することができる。すなわち、前に述べたように、このラジカルは下と上の状態において直線状であって、CHの間隔はそれぞれ1,036Å, 1,102Åであることがわかる。

次に同じメチレンラジカルによって生ずるもう一つの吸収帯が6000Å附近にあらわれる。このスペクトルを解

析すると、アミノラジカル( $\cdot\text{NH}_2$ )によく似た P, Q, R の枝を持っている。このスペクトルから低い方のエネルギー状態は  $^1\text{A}_1$ , 高い方のエネルギー状態は  $^1\text{B}$  であることがわかり、同じく回転構造の解析から CH の間隔はそれぞれの状態において  $1.04\text{\AA}$ , および  $1.12\text{\AA}$  であることがわかる。また角度  $\angle\text{HCH}$  は、高い方のエネルギー状態では  $103.2^\circ$  であることがわかった。

こうしてメチレンラジカルには、まがった一重項の状態と、直線の三重項の状態と二つのいわば異性体が存在することがわかるが、この二つの状態のエネルギーの関係はどうなっているかということを理解するために、次の図3をみていただく。この図に示されているように、

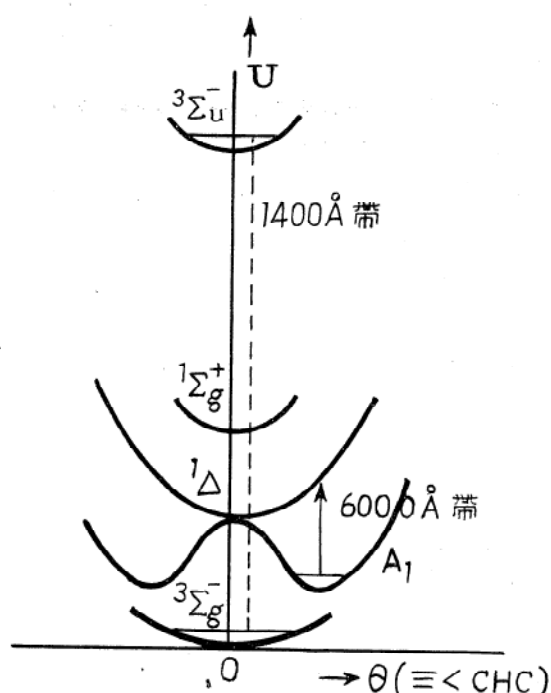


図3 メチレンラジカルのエネルギー準位図(概念図)

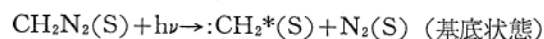
$^1\Sigma$  という対称性をもつエネルギー状態では  $\theta=0$  即ち直線のところでエネルギーが極小であるが、 $^1\Delta$  という状態は直線からずれるに従って二つの状態、 $^1\text{B}_1$  と  $^1\text{A}_1$  にわかれ、 $^1\text{A}_1$  の方は  $\theta=103.2^\circ$  のところにエネルギーの極小点がある。即ち、平衡位置ではこの分子は曲っていることになる。そうして、この両者の間の遷移が、先に観測された  $6000\text{\AA}$  の吸収帯になる。このように、 $\Delta$  の対称性をもつ状態は直線型であり得ず、必ず曲った形をとる。これを Renner 効果という。

ここで一つの疑問が生じる。それは  $^3\Sigma_g^-$  という真直な状態と、 $^1\text{A}_1$  という曲った状態のどちらがエネルギーが低いかということである。これについて Herzberg は、二つの理由から前者の方がエネルギーが低く、つまり本当のこのラジカルの基底状態であると結論している。それは

① このラジカルのスペクトルを観測するには、前に述べたように、ジアゾメタンと窒素とを混ぜてフラッシュ光を照射するのであるが、 $1400\text{\AA}$  の吸収帯を観測するためには窒素を非常に多くしなければならない。すなわち、両者の比を  $1:500$  にすることが必要であった。ところが  $6000\text{\AA}$  の吸収帯では  $1:50$  の比でよい。これはジアゾメタンの光分解によってできた最初の状態から、それぞれの安定な状態におちるのにその余分のエネルギーを窒素に与えなければならないのであるが、 $^3\Sigma_g^-$  の状態の方がよりエネルギーが低いので、それだけ多く衝突をせねばならないということに対応する。

② また  $1400\text{\AA}$  帯の方がやや減衰時間が長いという実験事実がある。これはこの状態の方がほんとうの基底状態であることを示している。

ジアゾメタンからメチレンラジカルができる過程をさらに説明すると、ジアゾメタンは光によって次のように分解する。



ジアゾメタンも窒素も一重項状態であるから、スピン保存則から最初にできたメチレンラジカルもまた一重項でなければならない。これは一種の活性状態であってこれからメチレンラジカルの triplet の状態と、singlet の状態と、若干の他の反応生成物を生ずるのである。

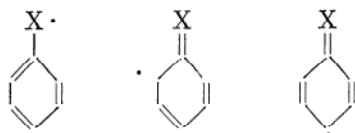
以上がフラッシュ法による気相のメチレンラジカルのスペクトルであるが、Robinson および McCarty は同じくジアゾメタンを液体ヘリウム温度のマトリックスの中で光照射をし不安定な分子種の吸収スペクトルを見出している。しかしこのような場合は気相のスペクトルとちがって、はっきりとした回転構造が認められない。そのため、Herzberg が得たような明快な結論を下すことはできない。ただ明らかに波長位置からいって、既に述べた  $1400\text{\AA}$ ,  $6000\text{\AA}$  の吸収帯とはちがう吸収帯が認められている。Herzberg はこれらについて、メチレンラジカルのちがう遷移にもとづく吸収帯であるだろうと推定している。

### 3. 大きいラジカルのスペクトル (芳香族化合物)

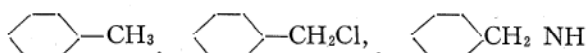
上に述べたように、高分解能の分光法と、気相のフラッシュ分解法を併用すれば、活性な遊離基のエネルギー単位、その分子構造や反応性など、非常に詳細な知見が得られ、他の方法に比べて大きな利点を持つのであるが、この方法をあらゆるラジカルに対して及ぼすということとはできない。それは第一に、上のメチルラジカルの場合

について述べたような回転構造の解析は、2原子ラジカル又はたかだか3原子ラジカルについてのみ可能なのであって、もっと多くの原子を含むラジカルまたは分子については極めて困難である。また分子のあるものにおいては容易に気化しないので、気相のフラッシュ法は適用することができない。このような場合には溶液のフラッシュ法、または低温凍結マトリックス法によって研究を行うほかない。これらの状態においては、溶質と溶媒の相互作用のために電子スペクトルは一般に構造のはっきりしないものになり、回転構造はもちろんのこと、振動構造の解析も困難になってしまう場合が多い。したがってこのような場合には、その構造の決定はもとより、たとえ遷移状態のスペクトルが測定されても、それが何のラジカルによるものであるかということと同定することすら困難な場合が生ずる。しかしながら一方においては、これらの凝縮相における遊離基の研究は化学的に非常に興味深い問題が多く、また気相では見出し得ないイオンラジカルの研究、または遊離基と溶媒との間の化学反応ないしはエネルギー移動等の興味深い問題が見出だされている。ここで再び一例としてベンゼン誘導体から生ずる遊離基についてくわしく述べ、その一端を紹介することにする。

ベンゼン誘導体  $C_6H_5X$  が光によって側鎖の光分解を受け、比較的安定なラジカルをつくることはかなり前から予測されていた。これらのラジカルの安定性は次に示すような共鳴構造をもつことによって諒解されるのである。



(ここで  $X=CH_2, O, NH$  等)。しかし、このようなラジカルの存在をはじめてははっきりと証明したのは Porter が最初である。即ち 1955年に Porter と Wright は、フラッシュ法を用いて気相においてトルエンおよびその二、三の誘導体を分解し、ベンジルラジカルのスペクトルをはじめて見出した<sup>11)</sup>。この得られたスペクトルがたしかにベンジルラジカルによるものであるということについては、次に示すような種々の化合物が、光分解の結果同じスペクトルを示すということによって一応立証したのである。



同様に、アニリンやフェノール、およびそのメチル誘導体などからアニリノラジカル( $\langle \text{C}_6\text{H}_4-\dot{\text{N}}\text{H} \rangle$ )とフェノキシラジカル( $\langle \text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{O}} \rangle$ )等が得られたのである。

その後 Porter およびその研究者は、今度は低温のマトリックス法によって種々のベンゼン誘導体の吸収スペクトルを得ている<sup>12)</sup>。ここでは酸素を含むラジカル、即ちフェノキシラジカルおよびセキノン等についてややくわしく述べることにする。

### 1) フェノキシラジカル ( $\langle \text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{O}} \rangle$ )<sup>13)</sup>

フェノールの光分解によって生ずるフェノキシラジカルの吸収スペクトルは次のようにしてえられる。すなわちメチルシクロヘキサン、イソペンタンの混合溶液(MP)またはエーテルとイソペンタンとアルコールの混合溶液(EPA)を77°K、すなわち液体窒素温度に冷やして得られるマトリックスの中において低圧水銀燈を数分間照射することによって容易に測定しうるほど強い吸収が得られる。一方、フラッシュ光分解によって測定した場合は、1460ジュールのエネルギーを持つフラッシュをフェノールの約 $10^{-3}$ モルの流動パラフィン溶液に照射することによって得られている。このスペクトルを図4に示す。このスペクトルがフェノキシラジカルによるものであるということは、他のいろいろなベンゼン誘導

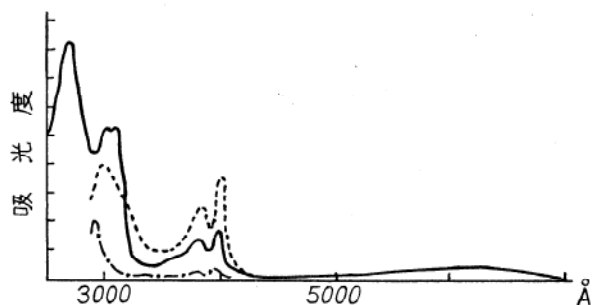


図4 フェノキシラジカルのスペクトル

- フェノールの流動パラフィン溶液のフラッシュによるフェノキシラジカル。
- ..... 化学的に作ったトリートブチルフェノキシラジカルのヘキサン溶液。
- - - フェノールの気相フラッシュ法によるフェノキシラジカル。

体のフリーラジカルのスペクトルとの対比からほぼ明らかであるが、なお次のような方法をもって確実にすることができる。それはオルト位に大きなアルキル基、たとえばt-ブチル基のようなものをつけた場合に、これらの遊離基は非常に安定になるのであるが、たとえば sym. trin. t-ブチルフェノールを  $PbO_2$ 、または  $K_3Fe(CN)_6$  をもってヘキサン溶液中で酸化すると、安定なフェノキシラジカルが生じ、これは数週間経ってもその色を変化しない。この吸収スペクトルを測定したものが、図4の点線で与えられたものである。この二のスペクトルの対比から、先にフラッシュによって得られたものが、フェノキシラジカルであることより尙ほ疑なく決定さ

る。この図にはまた気相においてフラッシュ光分解によって生じたスペクトルが与えてあるが、これも大体同様な特徴をもっていることがわかる。この流動パラフィン溶液におけるフェノキシルラジカルの寿命は大体、00 マイクロ秒よりも大きい事がわかっている。

次に同じく水溶液の光分解をフラッシュ法によって行ったところでは、図5のような結果が得られる。これによると、はじめは3800と4000に先にのべたと同じような

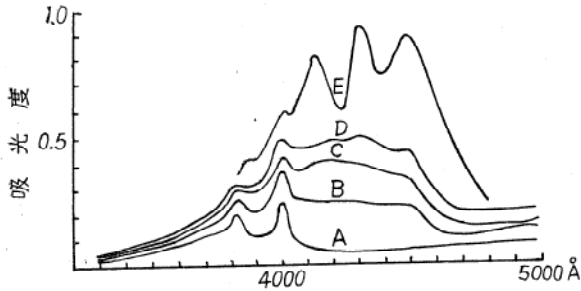
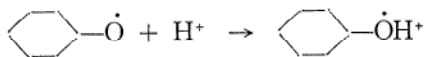


図5 1N NaOH 脱気溶液中のフェノールのフラッシュ光照射により生じた吸収スペクトル  
A, 第1回フラッシュによる。 B, 第2回  
C, 第3回 D, 第4回 E. Grossweiner  
と Zwicker が報告したスペクトル

スペクトルが得られるのであるが、フラッシュ光を何度もあてて行くにつれて4000~4500の間に約3つの山がでてくる。これは Grossweiner<sup>14)</sup> らが得たスペクトルと大体似たようなものである。Grossweiner と Zwicker は最初、この4000Å 以上の吸収帯をフェノキシルラジカルと考えた、ところが Porter は、この同じスペクトルが単に苛性ソーダの水溶液についてフラッシュをあてても出るということから、これはフェノキシルラジカルではなく、3600~4000Å にでるものがフェノキシルラジカルであるといっている。このフェノキシルラジカルのスペクトルは、Porter らによれば、2モルの苛性ソーダ溶液から12モルの硫酸溶液に至るまでほとんど変化しない。後で、次に示すよら会合がほとんど行われな



ということを結論している。

このことは、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$  というラジカル種は、12モルの硫酸溶液においてもなおかつ殆んど完全に解離していることを示している。いいかえれば、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$  は非常に強い酸であるということもできるが、これはフェノキシルラジカルが共鳴によって非常に安定になっているということを考えれば了解できることである。最近 Grossweiner らは再びこのフェノールの水溶液についてフラッシュ実験を行い、7000Å 附近に溶媒和電子 (solvated electron) による吸収スペクトルを得たと報告している<sup>15)</sup>。

## 2) セミキノラジカルおよびセミキノイオンラジカル

ハイドロキノンを還元型、キノンを酸化型と考えた場合、その途中の段階としてセミキノンというラジカルが存在することは、古くから Michaelis らによって知られていた。そのスペクトルをはじめ測定したのは、G. N. Lewis らであって、低温凍結法による紫外線照射によってハイドロキノンをセミキノンの吸収スペクトルを得ている<sup>16)</sup>。そのスペクトルはフェノキシルラジカルの吸収帯にくらべてやや長波長側に出ているが、これは電子スペクトルの理論から当然うなずけることである。その後 Porter は、デュロキノンをういて低温凍結法と閃光法と両方からセミキノンのスペクトルを得ている<sup>17)</sup>。Porter が得た結果は、ある限られた波長範囲におけるものであったが、われわれの研究室ではハイドロキノンのエタノール溶液を完全に脱気し、これを液体窒素温度において光をあてることによって 2200Å 附近から上すべての領域にわたって吸収スペクトルを精密に測定することができた。この結果を図6に示す。またこのアルコ

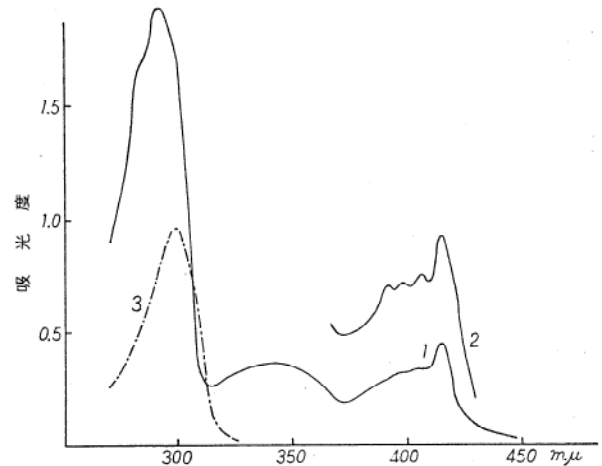
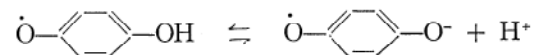


図6 1. ハイドロキノンのエタノール溶液 (77°K) の光照射により生じたセミキノンのスペクトル  
2. 拡大したもの  
3. もとのハイドロキノンの溶液, 77°K

ール溶液の中に苛性ソーダを入れた場合には異ったスペクトルが得られ、それはおそらくセミキノンイオンラジカルによるものであらうと思われる。すなわち、次のような酸塩基平衡が成立しているであらうことが想像できる。



さらにわれわれは次のような一連のハイドロキノ誘導体についてやはり液体窒素温度において低温凍結法によって光照射を行い、図7に示すようなスペクトルを得た<sup>18)</sup>。これらの三つの化合物から同じスペクトルが得ら



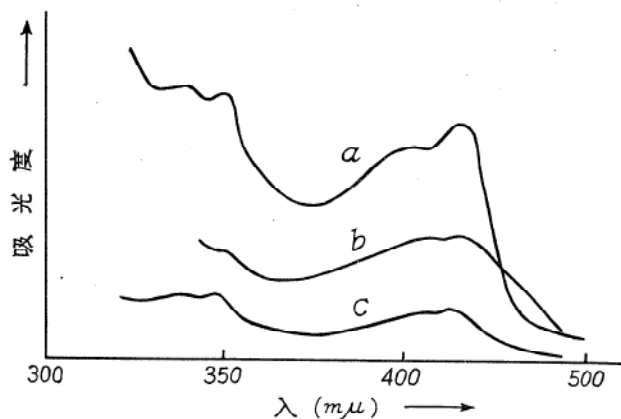
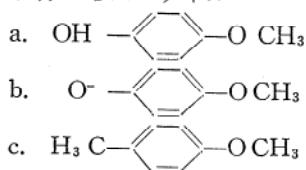
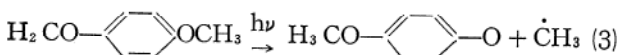
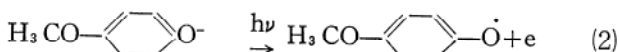
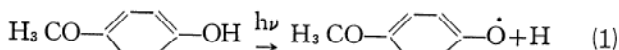


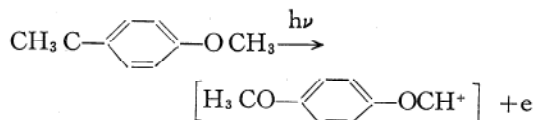
図7 下記の化合物，エタノール溶液，77°Kの光照射による，P-メトキシフェノキシラジカルのスペクトル



れたということは，次のような反応が起きているということが想像できる。



ここで反応1)においてはOH bondよりもOC bondの方が切れにくいことを示しており，また反応2)においては電子の放出が起きているのが結論できるのは興味深い。またわれわれはジメトキシベンゼンを酢酸と濃硫酸の1:1の混合溶液の中で液体窒素温度において光を照射したところ，それまでとは全く異なるようなスペクトルを得た。図8に示す。このスペクトルは，あとにのべるようにパラフェニレンジアミン系の化合物の光照射によって得られるカチオンラジカルのスペクトルに近いことから，われわれは次のような電子放出過程が起きているものと推定している。



なお，上に示したセミキノンイオンの吸収スペクトルは水素イオンの，あらかじめよく脱気したエタノール液に微量の酸素を混入した時に同じものが得られることが確かめられた。

### 3) パラフェニン誘導体<sup>19)</sup>

パラフェニレンジアミンおよびそのメチル誘導体は，

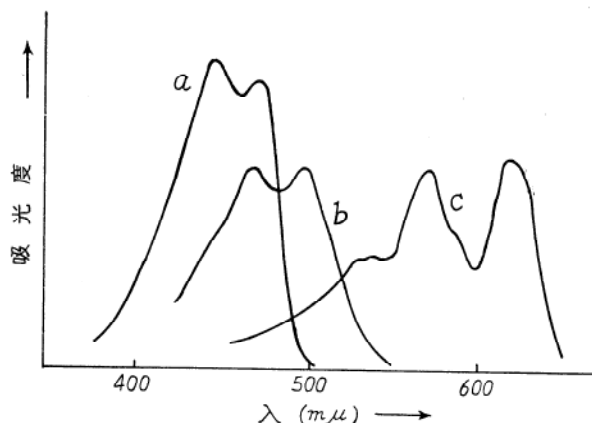
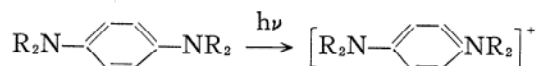


図8 a P-ジメトキシベンゼンを1:1濃硫酸-酢酸混合溶媒中，77°Kで光照射したもののスペクトル  
 b P-フェニレンジアミン陽イオンのスペクトル  
 c テトラメチル-P-フェニレンジアミン陽イオン Wurster's Blue<sub>1</sub> のスペクトル

液体窒素温度における凍結溶媒中で紫外線を照射することによって非常に容易に電子一箇放出したカチオンラジカルとなる。



ここでRが全部メチル基である場合，得られたカチオンラジカルはよく知られた Wurster's Blue イオンであって，これはテトラメチルパラフェニレンジアミン (TMPD) を化学的に酸化して得られるものと全く同じスペクトルを示すことがわかっている。図9に示す。これはやはり液体窒素温度においては非常に安定であるが，少し温度が上がるとたちまち電子と陽イオンの再結合が起これば，もとの無色の塩基にもどってしまう。

ベンゼンのパラ2置換体の光照射による生成物について以上述べたところを要約すると，この置換基が，アルキル基，またはヒドロキシ基 OR (Rはアルキル基) 基である場合には主として置換基の中の結合が切れ，ラジカルが生成するが，この置換基がアミノ基 NR<sub>2</sub> である場合には，電子放出が起これることがいえる。またジメトキシベンゼンの場合には，その両者の中間であって，ある条件によっては電子放出，ある条件においては結合の切れる反応が起これるということを考えることができる。これらを総合して考えるに，この置換基のイオン化ポテンシャルが低いほど光電子放出の反応がより有利になり，イオン化ポテンシャルが高いほど電子放出は困難となるとむしろ置換基の中の結合が切れる反応の方が優勢となると考えることができよう。

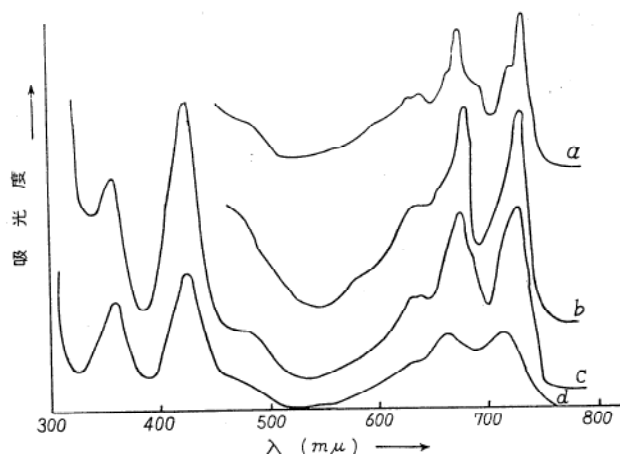


図9 種々の方法により、えられたテトラメチル-p-フェニレンジアミン・陽イオン)のスペクトル  
 a メチルシクロヘキサン, イソペンタン溶液, 77°Kの光照射  
 b エーテル, イソペンタン溶液, 同上  
 c エタノール溶液 同上  
 d 化学的に合成した Wurster's Blue イオンの常温エタノール溶液

われわれは TMPD について常温の流動パラフィン溶液についてフラッシュ光分解を行い、この場合にも図10に示すような遷移状態のスペクトルが得られることがわかった。これは酸素を充分除いておかないとみられない。得られたスペクトルは低温におけるスペクトルと較べた場合に、ほぼ一致した特徴をもっているので、やはり Wurster's Blue カチオンが生じているとも考えられるが、種々の証拠から、むしろ TMPD 分子の T→T' 吸収帯(三重項状態からさらに上の三重項状態への遷移による吸収帯)とも考えられ、目下検討中である。

この減衰時間は約80マイクロ秒であって、結局、全く

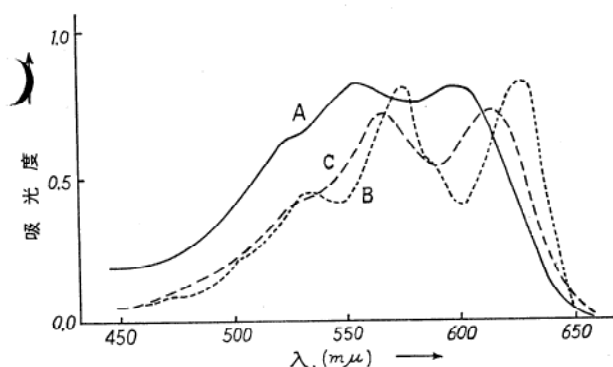


図10 A テトラメチルパラフェニレンジアミンの常温流動パラフィン溶液のフラッシュによる吸収スペクトル。  
 B 同上, 77°Kエタノール溶液の光照射による  
 C 化学的に合成した TMPD<sup>+</sup> イオンの常温エタノール溶液

もとの物質にもどってしまう。一方、完全に排気したエタノールやアセトニトリル溶液においてフラッシュ光をあてると、Wurster's Blue イオンができるが、その寿命は非常に長くはば1日~2日の間存在する。これらの事から、放出された電子の安定度が溶媒の性質によって著しく異なるということがわかるのである。すでにのべかたように、酸素が存在する場合には、この光電子放出がほとんどおこらないことが明らかにされたのであるが、これは酸素が有機化合物の三重項準位を脱活するという、よく知られた事実から考えた場合に、この分子が最初光によって先ず励起されて一重状態に上り、次いで三重項状態を経てイオン化がおこるということを意味している。われわれはまた少量のナフタリンまたは  $\alpha$ -メチルナフタリンを溶液の中に加えた場合に、同じようにフラッシュ光をあてても、電子放出がほとんどおこらず、ナフタリンの三重項状態の吸収スペクトルが得られることを見出した。このことは TMPD 分子の三重項から、ナフタリンの三重項にエネルギーが移動したことを示している。これも TMPD の光によるイオン化はこの分子の三重項を経ておこっているということを証明するのである。最近 Albrecht<sup>20)</sup>らはやや異った実験結果から TMPD の光によるイオン化は、この分子の三重項準位からもう一度光を吸収して一段上の三重項状態に上り、それからイオン化するのであるという推論を下している。それについて最終的な実験的証明はまだ得られてない。

## 文 献

- 坪村宏, 閃光法による分光学的研究, 分光研究, **12**, 151 (1964)
- 坪村宏, フラッシュ分光法, 化学と工業, **17**, 1005 (1964)
- 加藤俊二, 実験化学講座, **11**, 電子スペクトル (丸善, 1965) P121.
- A. M. Bass, H. P. Broida, "Formation and Trapping of Free Radicals" Academic Press, (1960)
- 4) p90., D. E. Milligan, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. **29**, 1405 (1958); C. B. Moore, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. **43**, 63 (1965)
- G. Herzberg, Proc. Roy. Soc. **262 A**, 291 (1961)
- $\Sigma$  というのは直線分子の電子状態で分子軸方向に電子の角運動量をもたないものを示す。詳細は(8)を参照。
- G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, "Van Nostrand Co." 1950.
- g, u, +, - は対称操作による波動関数の性質をしめす。8)参照
- このことは Hund の法則とも合致する。
- G. Porter, F. J. Wright, Trans. Faraday Soc. **51**, 1469 (1955)
- G. Porter, E. Strachan, Trans. Faraday Soc. **54**, 1595 (1958) (以下6pへ続く)