



Title	ベンジル型ラジカル-ハライドイオンの電荷移動相互作用
Author(s)	吉田, 宏; 泉田, 龍男
Citation	北海道大學工學部研究報告, 102, 131-141
Issue Date	1981-01-30
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41658
Type	bulletin (article)
File Information	102_131-142.pdf



[Instructions for use](#)

ベンジル型ラジカル-ハライドイオンの電荷移動相互作用

吉田 宏* 泉田 龍男*

(昭和 55 年 8 月 30 日受理)

Charge-Transfer Interaction of Benzyl Type Radical-Halide Ion Complexes

Hiroshi YOSHIDA and Tatsuo IZUMIDA

(Received August 30, 1980)

Abstract

When a benzyl type radical is generated by the dissociative electron attachment to a halide compound in γ -irradiated organic rigid matrices at low temperature, the radical becomes complexed temporarily with the counter halide ion. The radical-ion interaction has been studied in detail by means of the fluorescence spectroscopic method. The results of the study are auto-reviewed. The most significant finding is that the radical-ion complexes generally show charge-transfer bands, whose transition energy follows the relationship,

$$h\nu_{CT} = E_A(X) + E_s(X^-) - \{E_A(R\cdot) + E_s(R^-)\},$$

where E_A and E_s refer to electron affinity and solvation energy, and X^- and $R\cdot$ to the halide ion and the radical. Based on the relationship, the electron affinities of methyl-substituted benzyl radicals were successfully determined.

1. 序 論

化学研究における電離性放射線照射の利点の一つは、他の方法では得がたい不安定反応中間体を比較的容易に生成できることにある。われわれの研究グループは、この放射線照射法で生成した有機フリーラジカルの性質と挙動を研究してきた。共役炭化水素ラジカルの典型であるベンジルラジカルとその誘導体に研究の重点が置かれてきたが、それは、これらのラジカルが特に高い励起発光効率を持ち、その電子スペクトルが蛍光分光法で容易にかつ精細に得られるからである。

一連の研究における特に顕著な成果は、ベンジル型ラジカルとハライドイオンとの相互作用の詳細が明らかにされたことである。ラジカルは、ハロゲン化ベンジル（あるいはその誘導体）が放射線で生成した電子を解離的に捕獲する反応で生成される。この場合、ラジカルとハライドイオンとが対になって生成する。低温剛性媒体中では、ラジカルが通常的光学的測定法で観測されるに十分な寿命で媒体中に捕捉されるのみならず、対をなすイオンが充分遠くまで離れることができないので、ラジカル-イオン相互作用もまた光学的測定の対象とすることができる。本論文は、今までに発表されたわれわれの研究結果¹⁻⁶⁾に未発表の結果をあわせ比較検討し、ラジカル-イオン相互作用についての総合的理解を与えることを目的としている。

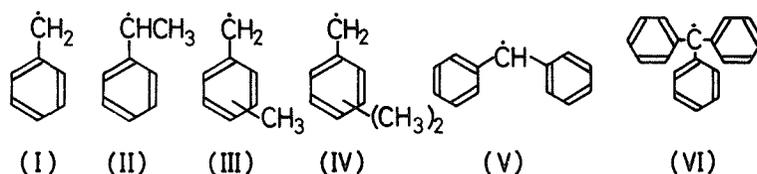
ベンジルラジカルそのものは、典型的な π ラジカルの一つとして、ベンジル化合物（トルエン

* 共通講座（化学系）工業物理化学講座

や塩化ベンジルなど)の気相放電や気相、固相における光分解で生成し、その電子スペクトルが広く研究されてきた。これらの実験結果と分子軌道法による理論計算との比較から、ベンジルラジカルは C_{2v} 対称性を有し、基底状態が 2B_2 であることや、可視 (~ 460 nm)、近紫外 (~ 320 nm)、遠紫外 (~ 260 nm) 領域に観測される吸収帯がそれぞれ 1^2A_2 , 2^2A_2 , 3^2B_2 励起状態への遷移によるものであることに疑問の余地はない⁷⁻¹¹⁾。最低励起準位の近くに存在することが理論的に予想される 2^2B_2 準位がまだ確実には同定されていない点に問題が残っているが¹²⁾、このことは本論文の対象ではない。置換ベンジルラジカルに関する研究はあまり多くはないが¹³⁾、Albrecht らはメチル置換ベンジルラジカルの第1および第3励起状態の対称性を論じ¹⁴⁾、Baudet らはスペクトルの同定を試みている¹⁵⁾。その結果、スペクトル全体が少し長波長側へ移動していることを除けば、電子遷移の様子はベンジルラジカルと本質的に同じである。

光分解や気相放電の場合とは異なり、低温剛性媒体中で解離型電子捕獲反応 $RX + e^- \rightarrow R\cdot + X^-$ でベンジルラジカルを生成したときは、対となるアニオンに依存してベンジルラジカルのスペクトルが変化することが古く 1966 年に Gallivan と Hamill により報告されている¹⁶⁾。同様の観測が Brocklehurst と Savadatti によって報告された¹⁷⁾。これらは、スペクトルの変化がラジカル-イオン相互作用によるものであることを示唆している。放射線化学的手法によりラジカルを研究する過程でみられたこの興味深い観測の本質を解明することが本論文の主要目的である。

本論文で取扱うラジカルは、ベンジルラジカル (I)、 α -メチルベンジルラジカル (II)、環を置換したメチルベンジルラジカル (III)、ジメチルベンジルラジカル (IV)、ジフェニルメチルラジカル (V)、トリフェニルメチルラジカル (VI) で、いずれもベンジルラジカルと同じか類似の π 電子構造をもったものである。



2. 実験方法

フッ化、塩化および臭化ベンジル、1-および2-クロロエチルベンゼン、o-およびp-メチル塩化ベンジル、塩化および臭化ジフェニルメチル、塩化および臭化トリフェニルメチルは市販品をそのまま、あるいは蒸留して用いた。ヨウ化ベンジルは塩化ベンジルと KI または NaI とから合成した⁴⁾。m-メチル塩化ベンジルはo-キシレンから、3,5-ジメチル塩化ベンジルはメシチレンから、それぞれ PCl_5 による塩素置換法で合成した⁵⁾。2,4-, 2,5- および 3,4-ジメチル塩化ベンジルは、対応するキシレンのクロロメチル化により合成した。2,3-ジメチル塩化ベンジルは塩化ベンジルから合成した⁵⁾。

無極性溶媒として3-メチルヘキサン (3MHx) あるいは3-メチルペンタン (3MP) を、極性溶媒としてはエタノール (EtOH) を、また中間の性質をもつ溶媒としては2-メチルテトラヒドロフラン (MTHF) を用いた。3MHx と 3MP は、濃硫酸による洗條、濃硫酸と濃硝酸による洗條、純水による洗條のち、数回の分留、 CaH_2 による脱水、Na-K による乾燥により精成した²⁾。MTHF は、NaOH 水溶液および NaCl 水溶液で洗條したのち、 $CaCl_2$, Na, Na-K で順次脱水乾燥

した。EtOHは、分光分析用のものを蒸留して用いた。これらの溶媒は、いずれも低温で透明なガラス状の剛性媒体となる。

10^{-2} – 10^{-3} mol/dm³の溶液を約 10^{-5} torrの真空系を用いて脱気し、内径4 mmの石英管に封入し試料とした。液体窒素中で急冷し透明なガラス状に固化した試料を、通常77 Kで 5×10^4 – 4×10^5 rdまで γ 線照射し、日立MPF-2 A型自記蛍光分光光度計により77 Kで測定した。励起光源はXeランプで、測定分解能は2.0 nm以下である。照射線量は各溶質からのベンジル型ラジカル生成の難易により決められた。比較のためにおこなった光分解の実験では、高圧水銀灯からの紫外線を用いた光照射による塩化物あるいはトルエンの解離でベンジル型ラジカルを生成した。なお、4 Kにおける照射と測定の実験は、外径2 mmの石英管に封入した試料を石英製の液体ヘリウムクライオスタット中に保持しつつおこなった。

3. 結果と考察

3. 1 ラジカル-イオン相互作用

塩化ベンジルの3MHx(あるいは3MP)溶液を77 Kで γ 線照射して得られたスペクトルを、紫外線照射して得られたスペクトルと対比してFig. 1に示す。紫外線によるトルエンの光分解で生

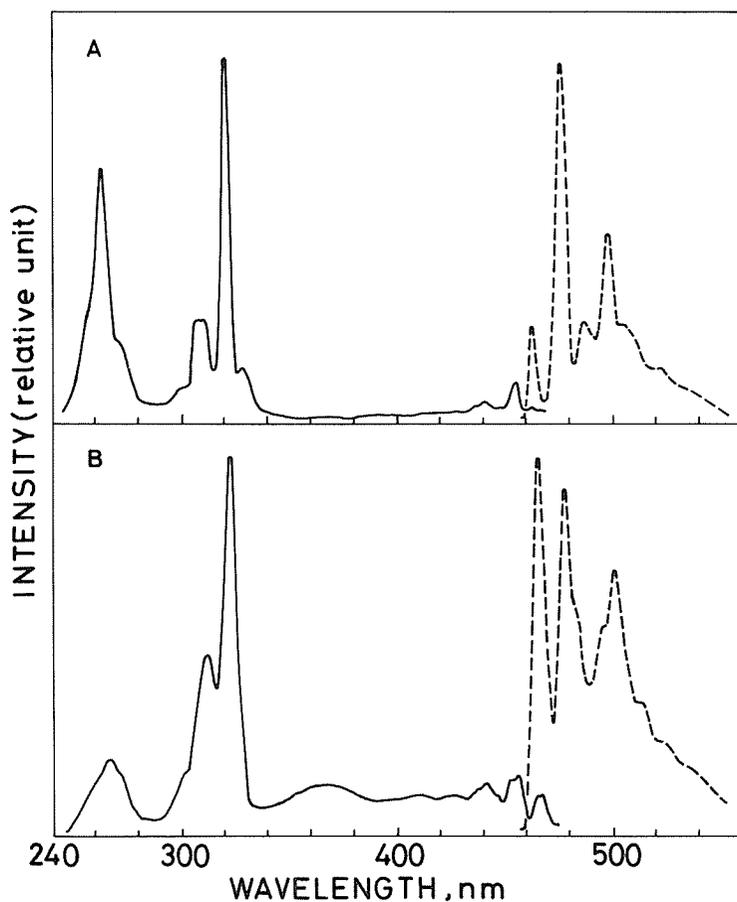


Fig. 1 Excitation (solid line) and emission (dashed line) spectra of benzyl radical. A : from toluene by UV-photolysis. B : from benzyl chloride by γ -radiolysis.

成したベンジルラジカルの励起スペクトルは、462 nm から始まる可視部のスペクトル帯、326 nm から始まる近紫外スペクトル帯、259 nm に極大を有する遠紫外スペクトル帯からなっている。これらのスペクトル帯は、すでに数多く報告されているベンジルラジカルの電子スペクトル⁷⁻¹¹⁾に一致し、それぞれ $1^2A_2 \leftarrow 1^2B_2$, $2^2A_2 \leftarrow 1^2B_2$, $3^2B_2 \leftarrow 1^2B_2$ 遷移によるものである。可視部の発光（蛍光）スペクトルは $1^2A_2 \rightarrow 1^2B_2$ 遷移によるもので、振動構造も含めて最低励起状態への励起スペクトルと鏡像をなしている。可視部の励起スペクトルは交互 π 系ラジカルに特有な禁制のため強度が小さく、一般に光吸収測定法では観測し難い。

γ 線照射により生成したベンジルラジカルのスペクトルは、光分解のスペクトルと比べていくつかの点で異なる。第一は、可視および近紫外励起スペクトルの 0-0 バンドと遠紫外励起スペクトルの極大点が 462 から 465 nm へ、326 から 322 nm へ、259 から 270 nm へと移動していることである。これにともなって発光スペクトルの 0-0 バンドも 463 から 466 nm へと移動している。第二に、各スペクトルの振動バンドの相対強度比が変わり、同時にバンド幅が増大している。可視部スペクトルの 0-0 バンドは、 γ 線照射によるベンジルラジカルでは著しく強くなっている。第三は、362 nm に極大をもつ幅広い励起バンドが観測されることである。

γ 線照射では、解離型電子捕獲反応 $BzCl + e^- \rightarrow Bz\cdot + Cl^-$ でベンジルラジカルとともに Cl^- イオンが生成し、これが媒体の剛性のためベンジルラジカルの近傍に止まり、ラジカルに対して局所電場効果を与えると考えられる。上の第一と第二の観測事実は、この局所電場効果によるものであろう。生成したベンジルラジカルを 77 K で長時間放置すると、スペクトル形は光分解によるラジカルのスペクトルに次第に近づく。塩化ベンジルのみならず、フッ化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジルから対イオンの異なるベンジルラジカルを生成したときも、スペクトルの移動と振動構造の変化が見られ、ラジカル-イオン相互作用は解離型電子捕獲反応の過程で一般的に起こることのように思われる²⁾。

イオンを点電荷と仮定し、Kruglyak らの分子軌道計算¹⁸⁾にもとづくラジカルの各炭素原子の

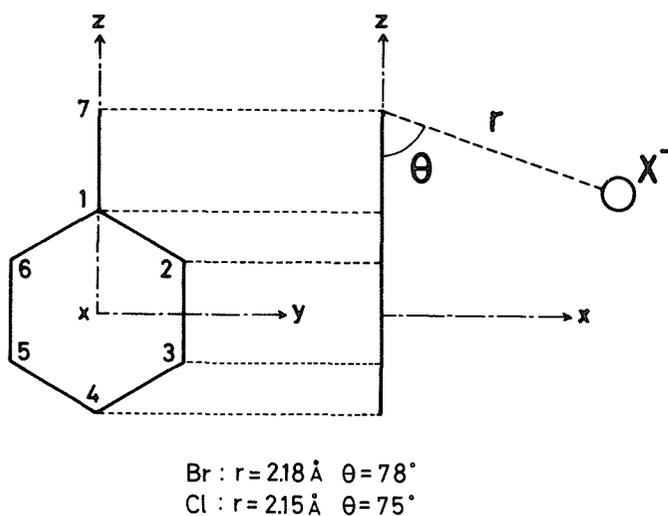


Fig. 2 The diagram of the halide ion position for the benzyl radical. X^- shows the halide ions and is present in the vertical symmetry plane to the benzyl radical.

過剰電荷とのクーロン摂動エネルギーの計算をおこなうと、観測されたスペクトル移動を与えるイオンの位置は一義的にきまる。それはラジカルの C_{2v} 対称面上にあり、メチレン炭素から Cl^- は 2.15 Å に、 Br^- は 2.18 Å に存在している (Fig. 2 参照)¹⁹⁾。解離型電子捕獲でハライドイオンが脱離しても、それは大きくは動かず、僅かにベンゼン環の方向に移動するのみである。イオンが C_{2v} 対称面上にあれば、ラジカルの電子構造は C_{2v} 対称からずれ、最低励起遷移の禁制が破れて 0-0 バンドの強度が増大する。

溶媒を誘電率の高い MTHF や EtOH にすると、局所電場効果が弱くなるはずである。実際、MTHF ではスペクトルの移動と振動構造の変化が僅かに見られるが、幅広い新しいスペクトルは観測されない。EtOH を用いた 77 K の実験では、光分解で得られたベンジルラジカルも解離型電子捕獲で得られたベンジルラジカルもまったく同じスペクトルを示す^{2,4)}。

このようなラジカル-イオン相互作用は、1-クロロエチルベンゼンから α -メチルベンジルラジカル³⁾、ベンゼン環をメチル化したメチル塩化ベンジルから種々のメチル置換ベンジルラジカル⁵⁾、ハロゲン化ジフェルメチルおよびハロゲン化トリフェニルメチルからジフェニルおよびトリフェニルメチルラジカル⁶⁾ を γ 線照射で生成したときに共通して見られる。とくに液相中でも安定なトリフェニルメチルラジカルの場合には、幅広いスペクトルは見られなかったが、スペクトルの移動がいったん剛性媒体を融解したのち再び固化すると完全に回復することが確かめられた。このことは、スペクトルの移動が近傍のイオンの効果であることを示している。

ベンジル型ラジカルを解離型電子捕獲反応で生成したときのスペクトルのもう一つの特徴は、通常のラジカルのスペクトルには見られない幅広いスペクトル帯である。励起波長あるいは観測波長を変えて発光スペクトルあるいは励起スペクトルを測定してもスペクトル形は不変である。したがって、この新しいスペクトルは、ベンジルラジカルが関与したものであり、放射線で生成した副生成物によるものではない。この特徴的なスペクトルが本論文の主要なテーマであり、以下の節で明らかにするとく、ラジカルとイオンとの電荷移動相互作用による電荷移動バンドである。この場合、ラジカルは電子親和力が大きく電子受容体としてはたらく、アニオンはイオン化エネルギーが小さく電子供与体となる。

3. 2 電荷移動相互作用

Mulliken の理論²⁰⁾ によれば、分子化合物を作る両成分の一方が電子供与体 D、他方が電子受容体 A であるとき、両者の間には単に接触した構造 ($D \cdots A$) と電子が 1 個移動して結合ができた構造 ($D^+ - A^-$) との共鳴による電荷移動力がはたらく。両構造の波動関数を ϕ_0 , ϕ_1 とすると、この分子化合物の基底状態および励起状態は

$$\Phi_N = a\phi_0 + b\phi_1, \quad \Phi_E = -b\phi_0 + a\phi_1 \quad (1)$$

と表わされ、両構造の相互作用が小さいとき $a \gg b$ である。両状態のエネルギー差からこの分子化合物の電子遷移エネルギーを求めると

$$h\nu_{CT} = I_D - E_A + (G_0 - G_1) + (X_1 + X_0) \quad (2)$$

となる。 I_D は D のイオン化エネルギー、 E_A は A の電子親和力、 G は各構造のクーロン力と分散力によるエネルギー、 X は両状態における共鳴安定化エネルギーである。弱い分子化合物では、 I_D , E_A , G_1 が主な項であり、 G_1 は主に ($D^+ \cdots A^-$) 構造における両イオン間のクーロン力によりきまる。この遷移は、一般に幅広い構造を持たないスペクトルとして観測される。

ベンジル型ラジカルとハライドイオンの場合、前者が電子受容体、後者が電子供与体となることは前節で述べた。共鳴は、($R \cdots X^-$) 構造と ($R^+ \cdots X$) 構造との間でおこるので、クーロン力は重要でなくなる。1 eV 程度の値をもつと思われるイオンの溶媒和エネルギーを考慮すると、電

荷移動遷移エネルギーは近似的に

$$h\nu_{CT} = I(X^-) - E_A(R\cdot) + E_S(R\cdots X^-) - E_S(R^-\cdots X) \quad (3)$$

となる。ハライドイオンのイオン化エネルギーは対応するハロゲン原子の電子親和力と同等である。溶媒和エネルギーは、各構造に含まれているイオンの溶媒和エネルギーと近似できるので(3)式は

$$h\nu_{CT} = E_A(X) + E_S(X^-) - \{E_A(R\cdot) + E_S(R^-\cdot)\} \quad (4)$$

となる。

中性分子間の電子供与体-受容体錯合体は今まで極めて多く研究されているが、陰イオンが電子供与体となった錯体の電荷移動スペクトルは、あまり知られていない。SO₂分子とハライドイオンとの電荷移動スペクトルが報告されているが²¹⁾、この場合にもスペクトルは幅広く、構造をもたない。

3. 3 イオンの溶媒和と媒体の極性

新しく見つけれられたスペクトルがラジカル-イオン会合体の電荷移動スペクトルならば、その遷移エネルギーは(4)式に従ってイオンの溶媒和エネルギーに依存するはずである。ハライドイオンは球形と考えられるので、実効半径を r とすると溶媒和エネルギーが Born の式により

$$E_S(X^-) = (e^2/2r)(1-1/D) \quad (5)$$

と与えられる。 D は媒体の静電誘電率 D_s である。Born の式を用いて遷移の終状態である R^- の溶媒和エネルギーを計算するときには、 D として光学的誘電率 D_{op} を用いなければならない。

ハライドイオンの半径²²⁾と対応するハロゲン原子の電子親和力²³⁾を Table 1 にまとめて示した。これらのデータから計算される $E_A(X) + E_S(X^-)$ の値と、解離型電子捕獲反応で生成したベンジルラジカルで観測された幅広いスペクトルの極大に対応する遷移エネルギー $h\nu_{CT}$ との関係を Fig. 3 に示す。F⁻ を対イオンとする場合を除き、両者の間にはよい直線関係が見られ、その勾配は理論から予期されるとおり 1 である。したがって、問題のスペクトルはベンジルラジカル-ハライドイオン会合体の電荷移動バンドであると考えてよい。 $E_S(X^-)$ の計算にあたって 77 K での 3 MHz 媒体の誘電率は $D_s = 2.0$ とした²⁴⁾。Table 1 にあげたイオン半径の代りに Pauling により求められたイオン半径²⁵⁾を用いても、勾配 1 の直線が得られるが、F⁻ の直線からのずれがより大きくなる。したがって、以下の議論においても Table 1 に示した Gourary らのイオン半径を用いることにする。

(4) 式から明らかのように、直線の切片はベンジルラジカルの電子親和力とベンジルアニオンの溶媒和エネルギーとの和を与える。報告されている電子親和力 0.91 eV²³⁾を用いると溶媒和エネルギーは 1.36 eV となり、Born の式からベンジルアニオンの実効半径は 2.55 Å と求められる。平面構造のベンジルアニオンを球形と仮定することに少々無理はあるが、得られた半径は妥

Table 1. Some properties of halogen atoms.

Atom	Electron affinity eV	Ionic radius Å	Energy difference between ² P _{3/2} and ² P _{1/2}
F	3.40	1.16	—
Cl	3.61	1.64	0.109
Br	3.36	1.80	0.459
I	3.06	2.05	0.942

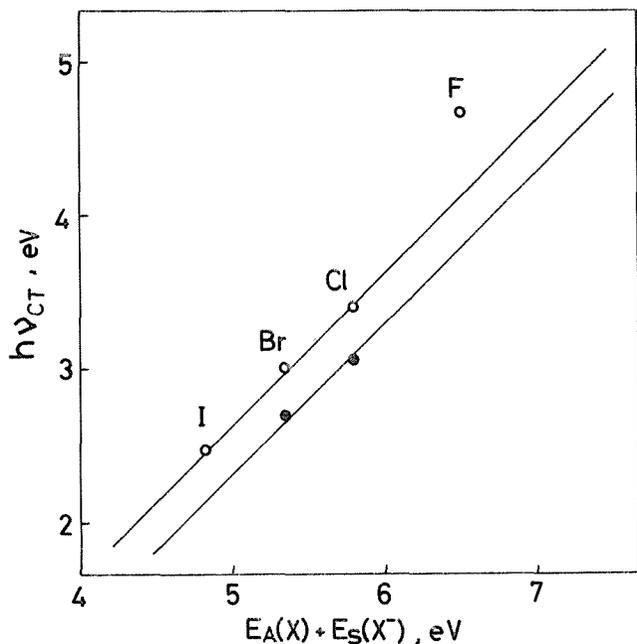


Fig. 3 The dependence of the observed transition energy of the CT band upon the calculated sum of the electron affinity of halogen atoms and their solvation energy in the 3-methylhexane matrix. ○ : benzyl radical, ● : diphenylmethyl radical

当なものと考えられる。

I⁻ および Br⁻ を対イオンとしてジフェニルメチルラジカルを生成した場合に、電荷移動バンドの極大波長は 405 と 460 nm であった⁶⁾。これを Fig. 3 にプロットすると、2 点を結ぶ直線の勾配はやはり 1 となった。トリフェニルメチルラジカルでは、立体障害のため電荷移動相互作用が妨げられ、電荷移動バンドは観測されない⁶⁾。

幅広いスペクトルが電荷移動バンドであると考えてよい証拠をなおいくつかあげよう。ハロゲン原子は (ns)²(np)⁵ の電子配置をもち、その電子準位は ²P_{3/2} と ²P_{1/2} とに分裂している。このスピン-軌道相互作用による分裂の幅は、Table 1 に示したように Cl では小さいが、Br や I では 0.459 あるいは 0.942 eV とかなり大きい。したがってハライドイオンのイオン化エネルギーは、ハロゲン原子の電子親和力とそれよりスピン-軌道相互作用のエネルギー差だけ高い値とがあることになる。そのため、電荷移動バンドは、(4) 式で与えられる遷移エネルギーの主ピークとそれより 0.459 あるいは 0.942 eV 高い副ピークとに分裂するはずである。実際、ベンジルラジカル-I⁻ とジフェニルメチルラジカル-Br⁻ 会合体について、主ピーク以外に 0.92 eV⁴⁾ あるいは 0.44 eV⁶⁾ 高い遷移エネルギーの副ピークが観測された。

溶媒を極性の高い MTHF や EtOH にかえると、電荷移動バンドは一般に観測されなくなる。これは、対となるイオンが極性溶媒分子に強く溶媒和されて電荷移動相互作用が弱められるためと理解される。しかし特に半径が大きい I⁻ の場合には、離脱したイオンがラジカルから遠ざかることができなため、MTHF 媒体中においても電荷移動バンドが 420 nm に観測された。3 MHx 媒体中におけるベンジルラジカル-I⁻ 会合体の電荷移動バンドの波長 500 nm から (4) (5) 式を

Table 2. Dependence of the CT excitation band of the benzyl radical-iodide ion complexes on the matrix polarity at 77 K^a

solvent	dielectric const ^b		solvation energy		CT excitation energy, $h\nu_{CT}$	
	D_s	D_{op}	$E_s(X^-)$	$E_s(Bz^-)$	calcd	obsd
3-MHx		1.928	1.691 ^c	1.361	—	2.48 (500)
MTHF	2.88	2.00	2.293	1.411	3.03 (409)	2.95 (420)
EtOH	3.00	1.853	2.341	1.414	3.19 (388)	—

a Energy values are given in eV units. The figures in parentheses give the wavelength (in nm) of the CT bands.

b From Tables 1, 2, and 3 in ref 13.

c Calculated by assuming $D_s = D_{op}$.

用いて計算されるベンジルイオンの実効半径と各溶媒の誘電率とから、MTHF では電荷移動バンドが 409 nm に予想され、これは観測値とよい一致を示す (Table 2 参照)。I⁻ を対イオンとしても、極性のより高い 77 K の EtOH では電荷移動バンドはなお観測されない。

3 MHx 中のベンジルラジカル-I⁻ 会合体の電荷移動遷移エネルギーは、ベンジルラジカルの最低励起エネルギーよりも小さい。したがって、会合体の最低励起準位は電荷移動励起準位となる。ベンジルラジカルの励起スペクトルの波長の光で励起しても、発光はベンジルラジカルの蛍光準位からのものではなく、発光スペクトルはより長波長 (極大点は 548 nm) の構造のない電荷移動スペクトルである。

3. 4 電子受容体ラジカルの電子親和力

(4) 式で示されたように、ラジカル-イオン会合体の電荷移動遷移エネルギーは、電子受容体であるラジカルの電子親和力に依存するはずである。したがって、電荷移動バンドの波長から電子親和力の相対的な値を知ることができる。不安定なラジカルの電子親和力は、対応するアニオンの光イオン化の実験から求めるが、そのデータは限られている。電荷移動バンドを利用してメチル置換ベンジルラジカルの電子親和力をきめた研究⁵⁾ をここに紹介する。

3 MHx 媒体中で環をメチル置換した塩化ベンジルの解離型電子捕獲反応により生成した置換ベンジルラジカルのスペクトルは、Fig. 1B に示したベンジルラジカルのスペクトルと本質的に同じである。幅広い電荷移動バンドの極大波長は、メチル置換の数と位置に依存して 350 から 376 nm の間で変化した。対イオンはいずれも Cl⁻ なので、(4) 式の $E_A(X) + E_S(X^-)$ は一定である。メチル化しても対応するアニオンの負電荷の存在は主としてベンジル骨格の π 系に限られるので、置換ベンジルアニオンの実効半径はメチル置換により変化せず、その溶媒和エネルギー $E_s(R^-)$ は一定と見なすことができる。報告されているベンジルラジカルの電子親和力²²⁾ を基準にとり、電荷移動バンド極大波長から求めた置換ベンジルラジカルの電子親和力を Table 3 にまとめて示した。

メチルベンジルラジカルの場合には、o-, m-, p- 位置換の順に電子親和力が減少している。ジメチルベンジルラジカルの場合には、2,5-, 2,4-, 2,3-, 3,5-, 3,4- 置換の順に減少している。

両者をあわせると、*o*-位をメチル置換するとベンジルラジカルの電子親和力は増大し、*m*-位あるいは*p*-位をメチル置換すると電子親和力は減少するものと考えられる。*m*-位あるいは*p*-位置換で電子親和力が減少することは、安定分子であるメチル置換ベンツアルデヒドの実験結果²⁶⁾と同様である。

原理的には、 $2N-1$ 個の電子を有するラジカルの電子親和力は $2N$ 個の電子をもつアニオンの第1イオン化エネルギーに等しい。そこで、メチル置換ベンジルラジカルの電子親和力を、対応するアニオンのHartree-Fockハミルトニアン行列要素を用いてINDO近似で計算した⁵⁾。Table 3に示すごとく、観測結果との一致が良好であるとはいえないが、分子軌道計算から得られた電子親和力に対するメチル置換の影響は、実測されたところと定性的には一致する。一般に電子親和力の理論計算は困難で、報告例も非常に限られている²⁷⁾。また報告された計算結果も実測値との一致は良くない。電子親和力の理論計算が困難であるがゆえに、電荷移動バンドの測定からラジカルの電子親和力を実験的に決定する新しい方法は有意義なものであるといえよう。

Table 3. Transition energies of the charge-transfer bands in 3MHx matrix and electron affinities of unsubstituted and methyl-substituted benzyl radicals.

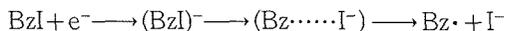
radical	CT transition energy, eV	electron affinity	
		exptl, eV	theor, eV
benzyl	3.39	0.91 ^a	0.57
<i>o</i> -Me	3.32	0.98	0.71
<i>m</i> -Me	3.44	0.86	0.68
<i>p</i> -Me	3.51	0.79	0.69
2,5-DiMe	3.29	1.00	0.82
2,4-DiMe	3.39	0.91	0.82
2,3-DiMe	3.41	0.88	0.80
3,5-DiMe	3.43	0.87	0.79
3,4-DiMe	3.54	0.76	0.78

a Reference 23.

3. 5 解離型電子捕獲反応の素過程

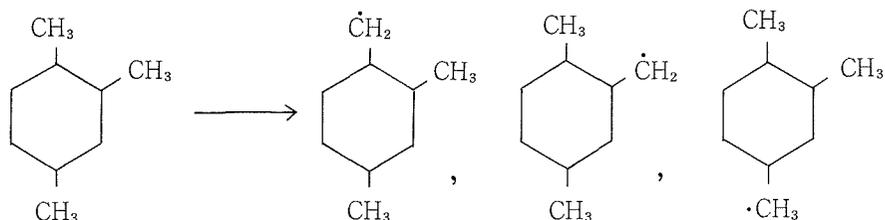
ハロゲン化ベンジルあるいはその置換体が剛性媒体中で電子と反応しベンジル型ラジカルが生成するとき、対として生成するハライドイオンとラジカルとの相互作用が分光学的手段で観測されることを述べてきた。 γ 線照射した試料を長時間 77 K に保持するか温度をあげるかすると、このラジカル-イオン会合体の電荷移動バンドが消滅し孤立ラジカルが残ることからみて、会合はそれ自身として安定な状態であると考えられない。媒体の剛性のため、解離したイオンとラジカルとが遠く離れることができず、両者が完全に離れるまでのあいだ過渡的に相互作用を及ぼしている状態を見たのであろう。この状態は衝突錯合体に対応するものである。77 K の EtOH 媒体中では、電荷移動バンドをはじめ両者間の相互作用を示すなんらの実験的証拠も観測されず、これは極性分子によるイオンの強い溶媒和のために相互作用が妨げられたためであろうことは、3. 1 節で述べた。しかし、EtOH 媒体の剛性がより大きい 4 K でヨウ化ベンジルの電子捕獲反応をおこさせると様子は異なる。

ヨウ化ベンジルの EtOH 溶液を 4 K で γ 線照射してもベンジルラジカルのスペクトルは弱く、電荷移動バンドは観測されない。それに代って、500 nm あたりに幅広いスペクトルが吸光分光法で観測され、これはヨウ化ベンジルの分子アニオンによるものと考えられる。試料の温度を 77 K にあげると、蛍光分光法により観測されるベンジルラジカルのスペクトル強度が急増するとともに、電荷移動バンドも観測されるようになる。試料を 77 K に放置すると電荷移動バンドの強度は徐々に減少して約 1 時間で完全に消滅し、ベンジルラジカルのスペクトルだけが残る²⁸⁾。これは



と進む解離型電子捕獲反応の各段階をとらえたものと考えられる。イオン半径が大きく媒体中を動くことが容易でない I^- の場合は、77 K でも半極性 MTHF 中でラジカル-イオン会合状態が安定に凍結され (4, 3 参照), 4 K 照射によればより極性の高い EtOH 媒体中でさえ電荷移動相互作用が過渡的に観測される。電荷移動バンドの挙動から解離型電子捕獲反応が進行する様子が詳細にわかる。

光分解によってベンジル型ラジカルを生成するときには、1 種類のラジカルを選択的に生成することがときには困難である。たとえば、塩化ベンジルの光分解では C-Cl 結合のみならず C-H 結合も切断して、ベンジルラジカルと α -クロロベンジルラジカルとが同時に生成することが本研究の過程で明らかにされた⁵⁾。それに対して解離型電子捕獲反応では C-Cl 結合が選択的に切断されるので、生成したラジカルの構造が一義的にきまる。Baudet らは、1,2,4-トリメチルベンゼンを光分解して 3 種類のラジカルを



のように生成し、それらの励起スペクトルの同定を試みた¹⁵⁾。しかし、それぞれのラジカルに対応する親分子の解離型電子捕獲反応の実験から、Baudet らの同定の一部は正しくないことがわかった⁵⁾。このように、放射線化学的手法は反応機構の解明や反応中間体の同定に広く応用することができる。

謝 辞

本論文にまとめられた個々の研究の共同研究者であった入江正浩氏 (現大阪大学助教授), 市川恒樹氏の協力に心から謝意を表したい。また実験の遂行に尽力いただいた清水昌明, 斉藤孝行, 田辺義夫の諸氏に感謝する。

References

- 1) M. Irie, M. Shimizu, and H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.*, **25**, 102 (1974).
- 2) M. Irie, M. Shimizu, and H. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2008 (1976).
- 3) T. Saito and H. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 3167 (1974).
- 4) T. Izumida, T. Ichikawa, and H. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **83**, 373 (1979).
- 5) T. Izumida, T. Ichikawa, and H. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **84**, 60 (1980).

- 6) T. Izumida, Y. Tanabe, T. Ichikawa, and H. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 235 (1979).
- 7) T. Okamura and I. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2728 (1975).
- 8) V. J. Morrison and J. D. Laposa, *Spectrochim. Acta, Part A*, **32**, 1207 (1976).
- 9) N. A. McAskill and D. F. Sangster, *Aust. J. Chem.* **30**, 2107 (1977).
- 10) D. Jorgensen and J. Bellum, *Mol. Phys.*, **26**, 725 (1973).
- 11) Literature cited in refs 2 and 7-10.
- 12) There still remain arguments on the assignment of the visible absorption (excitation) and fluorescence spectra. See ref 8 and Y. Ono, T. Ikeshoji, and T. Mizuno, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 451 (1975).
- 13) Literature cited in ref 5.
- 14) D. M. Friedrich and A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4776 (1973).
- 15) C. Branciard-Larcher, E. Migirdicyan, and J. Baudet, *Chem. Phys.*, **2**, 95 (1973).
- 16) J. B. Gullivan and W. H. Hamill, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1960 (1965).
- 17) B. Brocklehurst and M. I. Savadatti, *Nature (London)*, **212**, 1231 (1966).
- 18) Y. A. Kruglyak and E. V. Mozder, *Theor. Chem. Acta*, **15**, 365 (1969).
- 19) 泉田龍男, 市川恒樹, 吉田宏, 分子構造討論会講演要旨集, p. 256 (1976).
- 20) R. S. Mulliken and W. B. Person, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **13**, 107 (1962).
- 21) E. J. Woodhouse and T. H. Norris, *Inorg. Chem.*, **10**, 614 (1971).
- 22) B. S. Gourary and F. J. Adrian, *Solid State Phys.*, **1K**, 127 (1960).
- 23) "Handbook of Chemistry and Physics", 48th ed, Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1968, p. E68.
- 24) L. Kevan, *Adv. Radiat. Chem.*, **4**, 188 (1974).
- 25) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 765 (1927).
- 26) W. E. Wentworth, L. W. Kao, and R. S. Becker, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1161 (1975).
- 27) J. R. Hoyland and L. Goodman, *J. Phys. Chem.*, **36**, 12 (1962).
- 28) 泉田龍男, 吉田宏, 未発表データ.