



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	マグネシウム・ベンゾフェノンケチルの分光学的研究
Author(s)	吉田, 清美; Yoshida, Kiyomi; 小笠原, 正明 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 78, 155-160
Issue Date	1976-02-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41324
Type	departmental bulletin paper
File Information	78_155-160.pdf



マグネシウム・ベンゾフェノンケチル の分光学的研究

吉田清美* 小笠原正明* 吉田 宏*

(昭和50年6月23日受理)

Spectroscopic Study of Magnesium-Benzophenone Ketyl

Kiyomi YOSHIDA Masaaki OGASAWARA Hiroshi YOSHIDA

(Received June 23, 1975)

Abstract

By means of visible absorption spectroscopy, the reduction of benzophenone by magnesium in tetrahydrofuran was found to give magnesium-benzophenone ketyl, which was a complex between two benzophenone radical anions and a divalent magnesium cation. It was stable in its concentration range examined, 2.88×10^{-5} — 2.20×10^{-4} M. Its extinction coefficient was determined, by using electron spin resonance to estimate its concentration, to be $18,000 \pm 120 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at the wavelength of its absorption maximum, 612 nm. It was also found that the absorption spectrum red-shifted either by lowering temperature or by increasing the polarity of the solvent, as reported previously for alkali metal-benzophenone ketyl. This red-shift could be interpreted as due to the less electrostatic interaction between the anion radical and the counteranion caused by the stronger solvation of the latter.

1. 緒 言

十分に精製したベンゾフェノンのエーテル溶液にアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を加えると生成する青色の化合物は、ベンゾフェノンに電子が1個付加したベンゾフェノン陰イオンラジカル(ベンゾフェノンケチル)であることが知られている。ベンゾフェノンケチルは、各種の有機化合物の陰イオンラジカルの中で最も早くからその存在が知られていたものである。ベンゾフェノンケチルは多くの有機溶媒中で反対電荷をもった金属イオンと一種の錯体を形成しており、その反応は金属イオン(対カチオン)の影響を強く受ける^{1,2)}。最近われわれは1価の対カチオン(アルカリ金属カチオン)と2価の対カチオン(アルカリ土類金属カチオン)がケチルの反応性に及ぼす効果に注目しつつ、ケチルによるメタクリル酸メチルのアニオン重合の開始反応について研究した^{3,4)}。

ベンゾフェノンケチルのアルカリ金属塩についてはこれまで多くの分光学的な研究が行なわれており^{5~7)}、可視部に吸収極大をもつ π - π^* 遷移によるスペクトルが観測され、極性溶媒により

* 工学部 工業物理化学講座

吸収極大位置が長波長側にシフトするという事実が明らかにされた。またその単離、同定および定量を充分正確に行なうことができる。しかしケチルのアルカリ土類金属塩に関する研究の報告は比較的少なく、その吸収スペクトルから定量を行なうに充分な分光学的データはまだ得られていない。

本研究は、マグネシウム・ベンゾフェノンケチルの可視部吸収スペクトルの分子吸光係数を、吸収スペクトル測定法と電子スピン共鳴 (ESR) 吸収測定法とを組み合わせることによって実験的に求めることを第1の目的とし、濃度や温度などの条件が吸収スペクトルに及ぼす影響を明らかにすることを第2の目的としている。

2. 実 験

ベンゾフェノンは特級試薬 (和光純薬工業製) をメタノール中で再結晶し、さらに真空中で昇華させ精製した。マグネシウムはリボン状特級試薬 (和光純薬工業製) をサンドペーパーでみがき、その表面を注意深く拭った後に 0.5×1.0 cm 程度の小片に切って直ちに真空中に封入して使用した。ナトリウムは特級試薬 (半井化学) を真空蒸留により精製した。溶媒のテトラヒドロフラン (THF) は特級試薬 (和光純薬工業製) をナトリウム金属上で蒸留した後に水素化カルシウムで脱水し、真空系中でナトリウム-カリウム合金により乾燥して使用した。同じく溶媒の1,2-ジメトキシエタン (DME) は特級試薬 (東京化成製) を THF と同様に蒸留、脱水した後に真空系中でナトリウム鏡を用いて乾燥して使用した。テトラメチルホスホリックトリアミド (HMPA) は特級試薬 (東京化成製) を減圧蒸留して使用した。

マグネシウム・ベンゾフェノンケチルは次のようにして合成した。まずナス型フラスコに2~3 mlの水銀と数片のマグネシウムを入れ、真空系に接続した後に一昼夜放置してマグネシウム・アマルガムを作った。ナス型フラスコにはあらかじめブレーカブルシールで封じたベンゾフェノンと、ガラスフィルターで隔てられたブレーカブルシール付きのガラスアンプルとがとりつけられている。ナス型フラスコのマグネシウム・アマルガム上に所定量の THF を真空蒸留で導入し、充分脱気した後ストリクションを封じて真空系より切り離した。次にブレーカブルシールを破りベンゾフェノンを THF 中に溶かした後フラスコを良く振ってアマルガムと混合した。ベンゾフェノンケチルの青色が現われた後、さらに数時間放置して反応を完結させた。未反応のアマルガムをガラスフィルターで取り除き、溶液をブレーカブル付きのアンプルに小分けして封じ切り暗所に保管した。

ナトリウム・ベンゾフェノンケチルも同様の方法で合成したが、この場合にはマグネシウム・アマルガムの代わりにナトリウム鏡を用いた。

吸収スペクトルは自記分光光度計 (日立 EPS-3 T 型) により測定した。低温で測定する場合には、石英窓つきのジュワーを用い、冷媒としてジクロロメタンを入れ適当量のドライアイスを加えることによって温度を調節した。ESR スペクトルの測定は、通常の ESR 分光器 (日本電子 JES-ME-2X 型) により室温で行なった。

3. 結果及び考察

3.1 Beer-Lambert's law の確認

THF 溶液中のマグネシウム・ベンゾフェノンケチル (以下マグネシウムケチルと略称) の可視部吸収スペクトルは、Fig. 1 に示すように、 $2.77 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (360 nm) の肩と $1.63 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (612 nm) の極大をもっている。比較のため THF 中のナトリウム・ベンゾフェノンケチル (以下

ナトリウムケチルと略称)の吸収スペクトルを鎖線で示したが、これは $2.75 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (370 nm) の肩と、 $1.58 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (670 nm) に極大をもっている。

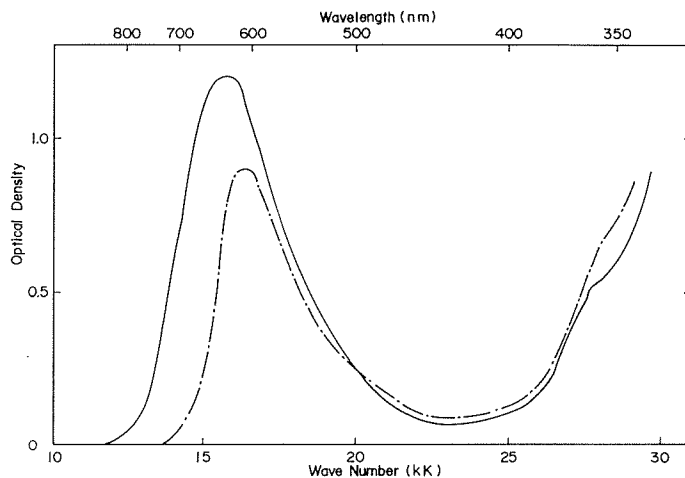


Fig. 1. Optical absorption spectrum of magnesium-benzophenone ketyl (dashed line) and sodium-benzophenone ketyl (solid line) in tetrahydrofuran at room temperature.

ナトリウムケチルの可視部吸収スペクトルはこれまでに詳細に研究されているが、Bent と Harrison の報告⁵⁾によれば吸収極大における吸光度は温度に強く依存し、かつある濃度領域では Beer-Lambert's law に従わない。これはイオン会合によるものであることが後に明らかにされた^{1,7)}。そこでマグネシウムケチルの THF 溶液について吸収極大における吸光度のケチル濃度に対する依存性を調べた。

溶液中のケチルは大気と接触すると速やかに消滅するので、通常行なわれているように溶質の重量を測定して濃度の異なる溶液を調製することはできない。そこで Fig. 2 に示すようなガラス器具を用いて、外気と接触させることなしにケチル溶液の濃度を変化させた。まずこの器具を真空系に接続して十分に排気し、ケチル溶液の部分を除く器具全体を焼き出してからストリクション a で封じて真空系より切り離れた。次にブレーカブルシールを破りケチル溶液で器具の内壁を洗った。スペクトル測定中に内壁に付着した不純物によりケチルの濃度が変化するのを防ぐためである。ケチル溶液の一部を吸収セルに移し、吸光度を測定した後いったん溶液全体をもとの容器にもどし、側管の部分を液体窒素で冷却して 5~6 ml の溶媒のみをこの管に移し、ケチル溶液を凍結させて側管を封じ切った。このよ

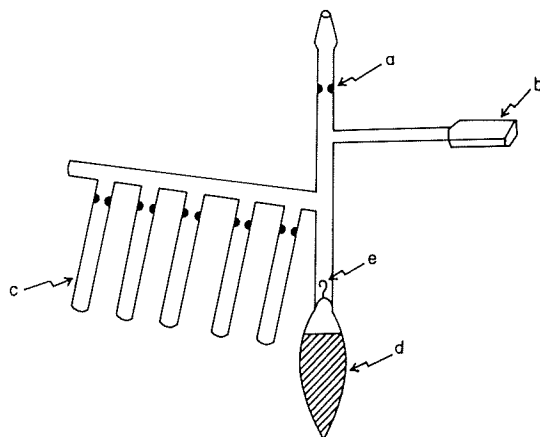


Fig. 2. A glassware for studying the optical absorption spectrum of magnesium-benzophenone ketyl. a; Striction, b; optical absorption cell, c; side tube to which the solvent is distilled in, d; container of the solution, e; break seal.

うにして濃縮を繰返しながら吸光度の濃度依存性を測定した。溶液の正確な濃度は封じ切ったアンプル中の溶媒量を測定することによって求めた。

このようにして測定したマグネシウムケチルの吸光度と溶液の濃度との関係を Fig. 3 に示す。吸光度と濃度との間には良い比例関係が見られ、Beer-Lambert's law が成り立つことが確認された。この結果から測定した濃度範囲 ($2.88 \times 10^{-5} \sim 2.20 \times 10^{-4}$ M, 絶対濃度の決定については次節参照) では THF 中におけるマグネシウムケチルのイオンの在存状態はただ一種類であり、イオン会合などの寄与は無いことがわかる。以下の実験はすべてこの濃度範囲で行なわれた。

3.2 分子吸光係数

マグネシウムケチルを結晶として単離することは難しく、また仮に単離できたとしてもこれの溶液を調製する際に、たとえば不純物との反応などによって一部が消滅する。このため通常重量測定方法でマグネシウムケチル溶液の濃度を知り、それによって分子吸光係数を決定することは不可能である。しかしマグネシウムケチルはベンゾフェノン陰イオンラジカルからなり、その溶液は常磁性を示す。したがって ESR 測定により溶液中のスピ密度を測定して溶液濃度を知り、それにより分子吸光係数を求めることができる。

本実験では Beer-Lambert's law の成立する濃度範囲で、同一測定条件で標準試料とマグネシウムケチルとの ESR スペクトル強度を測定した。さらに ESR 測定に用いた同じ試料について可視部吸収スペクトルの吸光度を測定した。ESR 測定により試料中のラジカルの相対濃度を知り得るので、標準試料についてすでに知られている吸光度を基準にしてマグネシウムケチルの分子吸光係数を決定した。標準試料としてナトリウムケチルが選ばれたが、これは (1) 可視部吸収スペクトルの分子吸光係数が $12,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と精密に求められている⁶⁾ ためと、(2) その ESR スペクトルの形がマグネシウムケチルのそれに近いためである。このようにして吸収極大波長 612 nm における分子吸光係数は $8,900 \pm 60 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定された。

広田らの研究⁸⁾によると、マグネシウムケチルは1個のマグネシウムカチオンに2個のベンゾフェノンケチルアニオンラジカルが配位したケチルダイマーとして安定に存在している。これはマグネシウム同位体を使った ESR スペクトルの研究により確かめられている。したがってマグネシウムケチル(ケチルダイマー)の濃度はベンゾフェノンアニオンラジカル濃度の半分となるから、マグネシウムケチル当たりの分子吸光係数は上記の実験で得られた値の2倍となる。このようにしてマグネシウムケチルの吸収極大 $1.63 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (612 nm) における分子吸光係数は $18,000 \pm 120 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と得られた。

Fig. 1 の吸収スペクトルはこのようにして求めたマグネシウムケチルの分子吸光係数と波数との関係として示したものである。ついで Fig. 1 のスペクトルよりマグネシウムケチルとナトリウムケチルの可視部の吸収に相当する遷移の振動子強度を求めたところ⁹⁾ それぞれ 0.147 及び

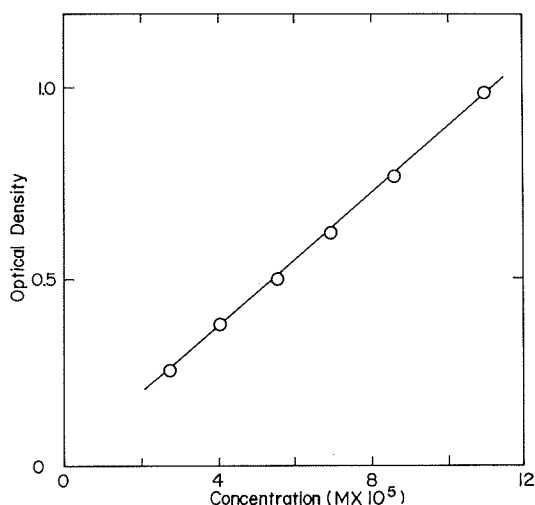


Fig. 3. Dependence of the optical density at 612 nm upon the concentration of magnesium-benzophenone ketyl in tetrahydrofuran at room temperature.

Table 1. Spectroscopic data of magnesium-benzophenone ketyl in tetrahydrofuran at room temperature and those of sodium-benzophenone ketyl.

	Extinction Coeff. ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Half-height Width (cm^{-1})	Oscillator Strength
Magnesium ketyl	$18,000 \pm 120$ at 612 nm	3,000	0.147
Sodium ketyl	$12,000^a$ at 670 nm	4,000	0.225

a) Garst, J. F. *et al.*: J. Am. Chem. Soc., 86 (1964), p. 2538.

0.225 という値が得られた。Table 1 には両スペクトルに関する諸データをまとめて示した。

3.3 温度および添加物の効果

有機アニオンラジカルの光吸収スペクトルの極大が、対イオン、溶媒、温度などに依存して移動することはよく知られている¹⁰⁾。この現象は一般にはアニオンラジカルと対カチオンとの間の相互作用によって説明されている¹¹⁾。しかしこのことはアニオンラジカルと対カチオンとが1対1のイオン対を作っている場合についてのみ研究されていて、アニオンラジカルと対カチオンが2対1のイオン対を作るマグネシウムケチルのような対象では明らかではない。

Fig. 4 はマグネシウムケチルの THF 溶液に 3% の HMPA を添加した場合の吸収スペクトルを示している。HMPA はエーテル系溶液中で金属カチオンに選択的に配位することが知られている¹²⁾。Fig. 4 に見られるように HMPA の添加によってマグネシウムケチルの可視部の吸収極大は低波数側に移動した。

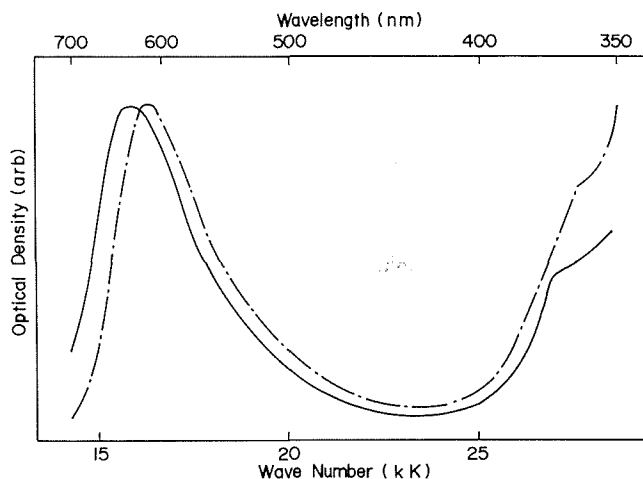


Fig. 4. The effect of a small amount of hexamethylphosphoric triamide present in tetrahydrofuran solvent upon the optical absorption spectrum of magnesium-benzophenone ketyl. dashed line; in the absence of HMPA, Solid line; in the presence of HMPA.

Fig. 5 はマグネシウムケチルの THF および DME 溶液の可視部吸収スペクトルの極大値と温度との関係を示している。いずれの溶媒中でも極大値は温度の低下と共に低波数側に移動している。

これらの結果はアニオンラジカルと対カチオンとが1対1のイオン対の場合と同様に、対カチオンとアニオンラジカル間の静電相互作用によって説明される。すなわち、温度の低下に伴って溶媒の誘電率が増加して¹³⁾イオンの溶媒和が促進され、マグネシウムカチオンとベンゾフェノンケチルアニオンラジカル間の静電相互作用が弱まったためにスペクトルは低波数側に移動するものと考えられる。DME 中での吸収極大位置の温度依存性は THF 中のそれよりも大きい。このことは両溶媒の誘電率が温度の低下とともに増加する傾向をもち、この増加率は DME のほうがわずかに大きいことと一致している。また、HMPA の添加効果もアニオンラジカルと対カチオンとの間に HMPA 分子が配位して両者間の相互作用が弱められたものとして容易に理解される。

以上を要約すると、本研究ではアルカリ土類金属塩であるマグネシウムケチルの可視部吸収スペクトルの吸収極大波長 612 nm における分子吸光係数が $18,000 \pm 120 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定された。またマグネシウムケチルは、測定した濃度範囲 $2.88 \times 10^{-5} \sim 2.20 \times 10^{-4} \text{ M}$ では錯体の解離や多量化などの複雑な挙動をとることなく、1対2錯体として安定に存在しており、温度の低下や溶媒極性の増加によりベンゾフェノンアニオンラジカルと対カチオンとの間の相互作用が弱くなり吸収極大位置が低波数側に移動することが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) Hirota, N.: "Radical Ion," Wiley, New York, p. 35, 1968.
- 2) Hirota, N. and Weissman, S. I.: J. Am. Chem. Soc., **86** (1964), p. 2537.
- 3) Ogasawara, M., Yoshida, H. and Hayashi, K.: Polymer J., **7** (1975), p. 86.
- 4) Ogasawara, M., Kin, T., Yoshida, H. and Hayashi, K.: Polymer J., **7** (1975), p. 423.
- 5) Bent, H. E. and Harroison, A. I.: J. Am. Chem. Soc., **66** (1944), p. 969.
- 6) Garst, J. F., Walmsley, D., Hewitt, C., Richards, W. R. and Zabolotny, E. R.: J. Am. Chem. Soc., **86** (1964), p. 412.
- 7) Hirota, N. and Weissman, S. I.: J. Am. Chem. Soc., **86** (1964), p. 2538.
- 8) Hirota, N.: J. Chem. Phys., **37** (1962), p. 1844.
- 9) 馬場宏明: 実験化学講座 11 "電子スペクトル" (昭40), p. 2538.
- 10) たとえば, Mathias, A. and Warhurst, E.: Trans. Faraday Soc., **58** (1962), p. 942.
- 11) たとえば, Gill, P. S. and Warhurst, E.: Trans. Faraday Soc., **64** (1968), p. 293.
- 12) Szwarc, M.: "Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes", Intersci., New York, p. 352, 1968.
- 13) Reference 12, p. 160.

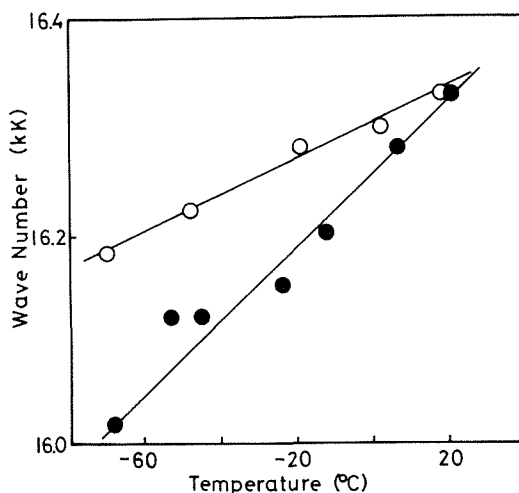


Fig. 5. Temperature dependence of the wave number at the absorption maximum of (O) magnesium-benzophenone ketyl ($9.77 \times 10^{-5} \text{ M}$) in THF and (●) and in DME ($4.00 \times 10^{-5} \text{ M}$).