

学位論文

シラシクロアルカンおよび関連カチオンラジカルの  
電子スピン共鳴分光法による研究：電子構造、分子  
運動および反応性

駒口 健治

広島大学大学院 工学研究科 工業化学専攻

1994

# 目次

第I章 序論	(1)
1.1. 緒言	(1)
1.2. 基本的有機カチオンラジカルの電子構造	(3)
2-1 有機 $\pi$ 型カチオンラジカル	(4)
2-2 有機 $\sigma$ 型カチオンラジカル	(5)
1.3. 本研究の目的と概要	(7)
参考文献	(10)
第II章 マトリックス単離法と電子スピン共鳴法	(13)
2.1. マトリックス単離法	(13)
2.2. 電子スピン共鳴 (ESR) 法	(18)
2-1 ESR 法の原理	(18)
2-2 ESR スペクトルの測定	(22)
2.3. ESR スペクトルの超微細構造の解析	(23)
3-1 分子運動と ESR スペクトルの線形変化	(23)
3-2 分子軌道計算と超微細結合定数 (hfs) の帰属	(24)
参考文献	(25)
第III章 シラシクロヘキサン (cSiC <sub>5</sub> ) 系カチオンラジカル	(27)
3.1. 緒言	(27)
3.2. 実験	(28)
3.3. 結果と考察	(28)
3-1 4.2K ESR スペクトルと hfs の帰属	(28)
(a) 観測スペクトル	
(b) 非対称歪構造の証明	
(c) <i>ab initio</i> MO 計算結果	
(d) 構造歪の大きさと hfs の関係	
3-2 温度依存 ESR スペクトルと線形解析	(36)
(a) 観測スペクトル	

(b) 分子運動のモデル ----- Si-C 結合の選択的伸縮交替運動 -----	
(c) スペクトル線形の解析	
(d) 選択的結合伸縮交替のアレニウスプロット	
(e) 対称二重井戸型ポテンシャル	
3-3 マトリックス効果	(45)
(a) 静的構造歪のマトリックス依存性	
(b) Si-C 結合伸縮交替のマトリックス依存性	
(c) 非対称構造歪の温度依存性 ( $c\text{SiC}_5^{+-2, 2, 6, 6-d_4^+ / \text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ 系)	
(d) マトリックス効果の解釈	
3-4 $c\text{SiC}_5$ メチル誘導体カチオンラジカル	(54)
(a) <i>ab initio</i> MO 計算結果	
(b) 温度依存 ESR スペクトル線形	
(c) Si-C 結合の選択的伸縮交替運動	
(d) メチル基水素の hfs	
3-5 非対称歪構造の検証	(62)
(a) $c\text{C}_6$ メチル誘導体カチオンラジカル	
(b) 直鎖型有機 $\sigma$ 型カチオンラジカル	
(c) 擬ヤーン・テラー効果	
3-6 熱反応	(67)
(a) $c\text{SiC}_5^+ / \text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1_2$ 系	
(b) $c\text{SiC}_5^+ / c\text{C}_6\text{F}_{12}$ 系	
(c) $1, 1\text{-Me}_2\text{-}c\text{SiC}_5^+ / \text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1_2$ 系	
(d) 反応機構について	
3.4. まとめ	(76)
参考文献	(77)
第IV章 シラシクロペンタン ( $c\text{SiC}_4$ ) 系カチオンラジカル	(79)
4.1. 緒言	(79)
4.2. 実験	(80)
4.3. 結果と考察	(80)
3-1 4.2K ESR スペクトルと hfs の帰属	(80)
(a) 観測スペクトル	
(b) スペクトル解析	
(c) <i>ab initio</i> MO 計算結果	

3-2 温度依存 ESR スペクトル線形	(86)
(a) 観測スペクトル	
(b) 分子運動のモデル	
(c) スペクトル線形の解析	
(d) $cSiC4^+$ 系と $cSiC5^+$ 系の Si-C 結合の選択的伸縮交替運動	
3-3 マトリックス効果	(90)
(a) 各種ハロゲン化炭素マトリックス中のスペクトル線形	
(b) $cSiC4^+/CF_2BrCF_2Br$ 系 ---- プロパン型 SOMO の可能性----	
3-4 熱反応 (1,1-Me <sub>2</sub> - $cSiC4^+$ / $cC_6F_{12}$ 系)	(93)
4.4. まとめ	(96)
参考文献	(97)

## 第V章 シラシクロブタン ( $cSiC3$ ) 系カチオンラジカル (98)

5.1. 緒言	(98)
5.2. 実験	(99)
5.3. 結果と考察	(100)
3-1 静的非対称歪構造	(100)
(a) 4.2K ESR スペクトル	
(b) 170K スペクトル	
(c) hfs の帰属と非対称歪構造	
(d) <i>ab initio</i> MO 計算結果	
3-2 温度依存 ESR スペクトル線形と環反転運動	(106)
(a) 可逆的温度依存スペクトル線形	
(b) 環反転運動のアレニウスプロット	
3-3 光・熱異性化反応	(110)
(a) 観測スペクトル	
(b) 熱不安定種の挙動	
(c) 光異性化の反応機構	
3-4 熱反応	(123)
(a) 選択的脱プロトン反応	
(b) Si-C 結合の解裂反応	
5.4. まとめ	(128)
参考文献	(129)

第VI章 シクロペンタンメチル誘導体カチオンラジカル	(130)
6.1. 緒言	(130)
6.2. 実験	(131)
6.3. 結果と考察	(132)
3-1 4.2K(または77K) ESR スペクトルと hfs の帰属	(132)
(a) Me-cC5 <sup>+</sup> 系の 4.2K スペクトル線形	
(b) Me-cC5 <sup>+</sup> の <i>ab initio</i> MO 計算結果	
(c) 1,1-Me <sub>2</sub> -cC5 <sup>+</sup> および 1,1,3,3-Me <sub>4</sub> -cC5 <sup>+</sup> 系	
(d) 1,c2-Me <sub>2</sub> -cC5 <sup>+</sup> および 1,c2,t4-Me <sub>3</sub> -cC5 <sup>+</sup> 系	
(e) 1,t2-Me <sub>2</sub> -cC5 <sup>+</sup> 、1,t2,c3-Me <sub>3</sub> -cC5 <sup>+</sup> および 1,t2,c4-Me <sub>3</sub> -cC5 <sup>+</sup> 系	
(f) 1,c3-Me <sub>2</sub> -cC5 <sup>+</sup> および 1,t3-Me <sub>2</sub> -cC5 <sup>+</sup> 系	
3-2 cC5 <sup>+</sup> の電子構造	(146)
3-3 熱反応	(148)
(a) Me-cC5 <sup>+</sup> および 1,3-Me <sub>2</sub> -cC5 <sup>+</sup> 系	
(b) 1,c2-Me <sub>2</sub> -cC5 <sup>+</sup> および 1,t2-Me <sub>2</sub> -cC5 <sup>+</sup> 系	
(c) 1,t2,c3-Me <sub>3</sub> -cC5 <sup>+</sup> 系	
6.4. まとめ	(155)
参考文献	(157)
第VII章 総括	(158)
謝辞	(163)
付録	(164)
A. 溶質の合成方法	(164)
1. cSiC5 系	(164)
2. cSiC4 系	(167)
3. cSiC3 系	(168)
4. Me-d <sub>3</sub> -cC5	(168)
参考文献	(170)
B. 発表論文リスト	(171)
1. 本論文関連	(171)
2. その他	(172)

# 第I章 序 論

## 1. 1. 緒 言

不対電子をもつ原子，基，または分子をラジカルといい，化学反応中間体として重要な役割を担っている。ラジカルは，構成原子の種類により，有機および無機ラジカルに，また電荷の有無により，中性およびイオン（カチオンまたはアニオン）ラジカルに分類できる。電子スピン共鳴分光（ESR）法は，このようなラジカルを選択的に観測する実験手段であり，そのスペクトルの磁気パラメータ（ $g$  値，超微細結合定数（hfs），線幅）から，ラジカルの電子状態，幾何学構造，分子運動等の詳細な情報が得られる。

有機イオンラジカルは，一般に反応性が高く寿命が短い。したがって，有機イオンラジカルの ESR 法による研究では，ラジカル種をいかに高濃度に生成し，かつ長時間安定化させるかが問題となる。以下では，ESR 法で通常用いられている不安定有機イオンラジカル種の主な生成方法とその研究の歴史について簡単に述べる。

### (1) 化学的酸化還元法

酸化剤（ $H_2SO_4$ ， $AlCl_3$  など）または，還元剤（アルカリ金属など）を含む溶液中で，溶質を化学的に酸化または還元し，溶質のイオンラジカルを生成する方法である。濃硫酸溶液中のペリレンカチオンラジカル<sup>1 a)</sup>，およびアルカリ金属を含む DME 溶液中のナフタレンアニオンラジカル<sup>1 b), c)</sup> は，有機イオンラジカルの ESR 法による先駆的研究である（1950年代）。溶液中では分離のよい ESR スペクトルが得られることから，化学的酸化還元法は，特に芳香族化合物イオンラジカルの ESR 測定に適している。

### (2) 電気化学的酸化還元法

非水有機溶液中で基質を電気化学的に酸化または還元し，基質のイオンラジカルを生成させる方法である。アミノ化合物のカチオンラジカル<sup>2 a)</sup>，ニトロベンゼンのアニオンラジカル（1960年）<sup>2 b)</sup> および各種共役系有機化合物のアニオンラジカル<sup>2 c)</sup> の生成に適している。副生成ラジカル種が少なく，明瞭な hfs を観測できる利点がある。

### (3) 低温固相マトリックス単離 (MI) 法

MI-ESR 法は、通常、用いるマトリックスの種類により、希ガスマトリックス法とハロゲン化炭素（または炭化水素）マトリックス法の2つに分類されている。

a) 希ガスマトリックス法 液体ヘリウムまたは液体窒素で冷却した金属棒表面に溶質と大過剰の希ガスを塗布し、そこに電子線等を照射し、溶質のカチオンラジカルを生成・安定化させる方法である。CO<sup>+</sup> や H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> など、分子サイズの小さいカチオンラジカルの捕捉安定化に適している<sup>3)</sup>。

b) ハロゲン化炭素（または炭化水素）マトリックス法 放射線照射による初期イオン化反応を利用し、大過剰に存在するマトリックス分子中に目的有機化合物のイオンラジカルを生成させ、孤立的に捕捉・安定化させる方法である<sup>4)</sup>。溶質のマトリックスへの溶解度が高いことが必要であり、用いるマトリックスの電子親和力およびイオン化エネルギーにより生成可能なイオンラジカル種が限られる。しかし、利点としては、次の3点が挙げられる。① マトリックス分子と溶質分子のイオン化エネルギーおよび電子親和力の差を有効に利用すると、同一の溶質からカチオンおよびアニオンラジカルを別々に生成させることが可能である。② 試料の作成が比較的簡単である。③ 上述の3種の方法（希ガスマトリックス法を含む）に比べると、捕捉・安定化が可能なイオンラジカルの種類ははるかに多い。

次に、通常用いられているマトリックスについて述べる。

b-1) カチオンラジカル マトリックスとしては、イオン化エネルギーの高いハロゲン化炭素 (CFCl<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>ClCFCl<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> など) を主として用いる<sup>4)</sup>。これら一連のハロゲン化炭素をマトリックスとして用いる MI 法は、不飽和炭化水素のみならず飽和炭化水素のσ型カチオンラジカルの生成・捕捉が可能である<sup>5)</sup>。

b-2) アニオンラジカル マトリックスとしては、通常、2-メチルテトラヒドロフラン (2-Me-THF)、ネオペンタン、テトラメチルシラン (TMS) 等が用いられる<sup>4 d)</sup>。アルキン系<sup>6)</sup> やアルケン系<sup>7)</sup>、フッ素を含む一連の不飽和および飽和有機化合物<sup>4 d)</sup> のアニオンラジカルに関する報告がある。

一般に、有機イオンラジカルは、不対電子が主として分布する分子軌道の種類により、π型とσ型の2つに分類されている。前者のπ型には、不飽和炭化水素や分子中にヘテロ原子を含む有機化合物のイオンラジカルが該当する。これら有機カチオンラ

ジカルは、上述の化学的および電気化学的酸化還元法で比較的簡単に生成可能であることから、ESR 法が化学分野へ導入されて以来、積極的に研究が行われてきた。一方、有機 $\sigma$ 型イオンラジカルは、飽和有機化合物の一電子酸化または還元により生成する。この $\sigma$ 型カチオンラジカルは、 $\pi$ 型よりも高反応性かつ短寿命であることから、 $\pi$ 型イオンラジカルに適用可能な方法では ESR 観測は不可能であった。 $\sigma$ 型カチオンラジカルに関する ESR 研究は、MI-ESR 法が確立されて初めて可能となった<sup>8, 9, 10)</sup>。

MI-ESR 法が確立され、10年が経過する。この間、有機イオンラジカルの構造および反応性に関する理解は大幅に進歩した。また一方では、電子計算機の著しい性能向上および普及に伴い、非経験的分子軌道法を用いた電子構造に関する精度の高い理論的研究が可能となった<sup>11)</sup>。今日、有機イオンラジカルの電子状態に関する研究では、理論計算は強力な解析手段として、実験と相補的関係にある。このような測定技術および計算化学の進歩に伴い、初期の有機イオンラジカルに関する研究には、実験結果の新しい解釈や再検討が必要になってきた<sup>12)</sup>。

本論文では、飽和四、五、六員環炭化水素にケイ素を1個、または五員環にメチル基を導入した一連の環状 $\sigma$ 型カチオンラジカルの電子構造、構造歪、分子運動および反応に関する研究成果を報告し、さらに、初期に報告された飽和炭化水素系カチオンラジカルの構造に対する新しい解釈を提案する。

## 1. 2. 基本的有機カチオンラジカルの電子構造

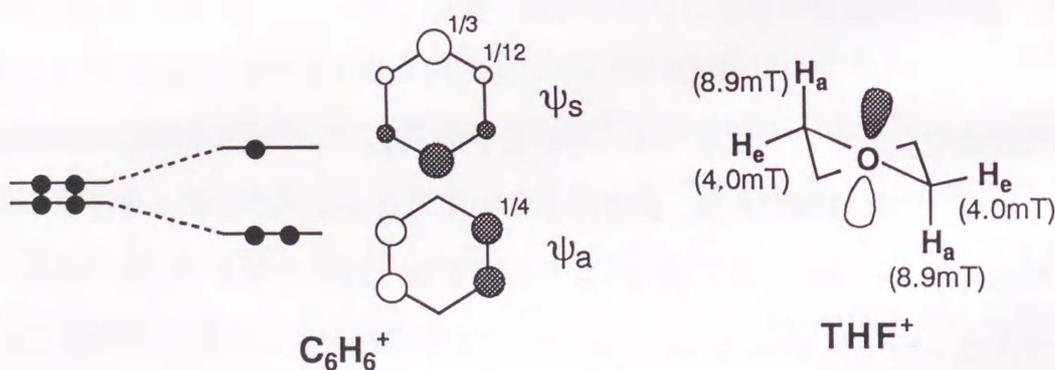
有機化合物のカチオンラジカルは、不対電子が主として存在する軌道の種類により $\pi$ 型と $\sigma$ 型の2つに分類できる。前者は不飽和結合およびヘテロ原子を有する化合物、後者は飽和有機化合物の一電子酸化により生成する。先節でも述べたが、有機 $\sigma$ 型カチオンラジカルの ESR 法による研究は、MI-ESR 法の開発により初めて可能となった。

## 1. 2-1 有機 $\pi$ 型カチオンラジカル

不対電子が $p_x$ 軌道を主として占有する有機カチオンラジカルを有機 $\pi$ 型カチオンラジカルという。この有機 $\pi$ 型カチオンラジカルは、緒言で述べた種々の方法で生成可能であり、ESR法が化学に応用された初期(1960年代)から、その電子構造はよく研究されてきた<sup>1,2)</sup>。MI-ESR法が確立され、有機 $\pi$ 型カチオンラジカルの電子構造のみならず分子運動等について、さらに詳細な知見が得られるようになった。

芳香族炭化水素を一電子酸化すると、不対電子は、二重結合を形成していた $\pi$ 軌道を主として占有する。このことは、芳香族炭化水素のHOMO(最高被占軌道)が $\pi$ 軌道( $p_z$ 軌道)であることによる。例えば、縮退したHOMOをもつベンゼンを一電子酸化すると、ヤーン・テラー効果により縮退が解かれ、不対電子は対称軌道( $\Psi_s$ )を占有することが報告されている(Scheme 1-1)<sup>1,3a)</sup>。

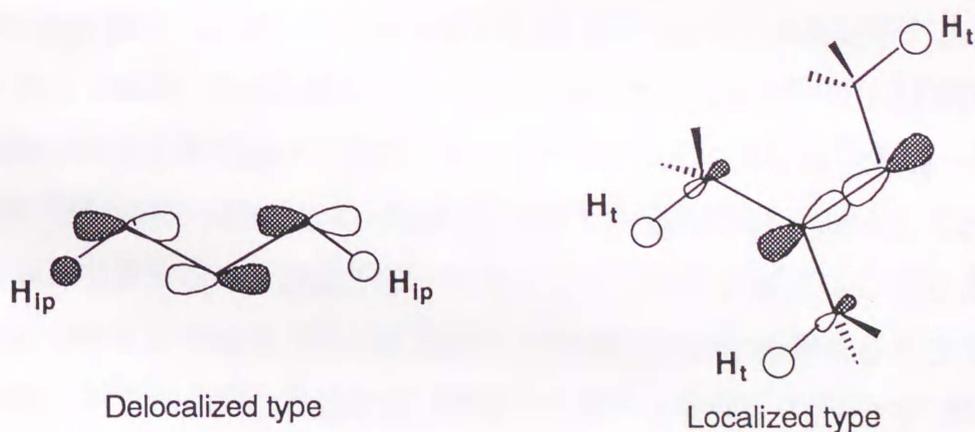
一方、ヘテロ原子を分子中に含む有機化合物では、一電子酸化に伴い、不対電子はヘテロ原子の非結合性 $p_x$ 軌道( $p_z$ )を占有する場合がある。例えば、テトラヒドロフラン(THF)を一電子酸化すると、不対電子は主として酸素の非結合性 $p_x$ ( $p_z$ )軌道を占有する。ESR法では、 $\beta$ 位の水素(4個)による $3 \times 3$ 本線(8.9 mT  $\times$  2H, 4.0 mT  $\times$  2H)が観測されている(Scheme 1-1)<sup>1,3b, c)</sup>。



< Scheme 1-1 >

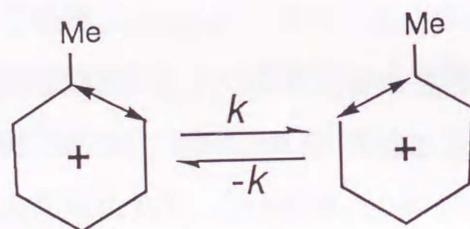
## 1. 2-2 有機 $\sigma$ 型カチオンラジカル

MI-ESR 法による有機 $\sigma$ 型カチオンラジカルに関する研究は、1980年頃、Symons<sup>8 a)</sup>, Williams<sup>8 b)</sup>, Shida<sup>8 c)</sup> らにより別々に開始された。その後、Iwasaki-Toriyama らは、飽和鎖状炭化水素カチオンラジカルに関する研究を精力的に行った。彼らは、飽和炭化水素の一電子酸化で生成する $\sigma$ 型カチオンラジカルの不対電子軌道は、母分子の骨格構造に基づき、不対電子の“局在化型”と“非局在化型”の2つに分類できると報告している (Scheme 1-2)<sup>1 0)</sup>。彼らの報告によると、直鎖アルカンおよび環状アルカンのカチオンラジカルでは、不対電子が分子骨格を形成する複数の $\sigma$ (C-C) 軌道に分布する (不対電子の非局在化型)。その結果、直鎖アルカンカチオンラジカルでは、分子骨格面内の両末端メチル基水素 ( $H_{ip}$ ) のスピン密度が高くなる。またシクロアルカンカチオンラジカルでは、エクアトリアル位の水素のスピン密度がアキシアル位の水素に比べて高くなる。一方、分岐アルカンカチオンラジカルでは、不対電子は1つの $\sigma$ (C-C) 結合に分布し (不対電子の局在化型)、この結合に対してトランス位にある水素のスピン密度が高くなる (このトランス位水素へのスピン移動は、不対電子密度の高い $\sigma$ (C-C) 軌道と水素(1s 軌道)との重なりによるもので、一般に“超共役効果”と呼ばれている)。すなわち、Iwasaki-Toriyama らの見解では、非縮退系アルカンのカチオンラジカルでは、母分子の構造対称性は保持されていることになる。



< Scheme 1-2 >

一方, Shiotani らは,  $c_6$  にメチル基を導入し最高被占軌道 (HOMO) の縮退を解き,  $c_6$  メチル誘導体カチオンラジカルの電子状態を, MI-ESR 法により詳細に研究した<sup>9, 11)</sup>. 彼らは,  $c_6$  メチル誘導体カチオンラジカルの不對電子軌道が, 導入するメチル基の数と位置により, それぞれ  $a'$  in  $C_s$ ,  $a''$  in  $C_s$ ,  $a_g$  in  $C_2$ ,  $b_g$  in  $C_{2h}$  類似構造に分類できることを報告した<sup>9a, b)</sup>. さらに, メチルシクロヘキサン (Me- $c_6$ ), および 1,1-ジメチルシクロヘキサン (1,1-Me<sub>2</sub>- $c_6$ ) カチオンラジカルの ESR スペクトルは著しく温度変化することを報告した. 彼らは, この温度依存スペクトル線形変化を次のように解釈した. Me- $c_6^+$  は, メチル基の結合した炭素を含むシクロヘキサン環の2つの C-C 結合のうち一方の結合が伸長した非対称に歪んだ静的構造をとる. このラジカルには, 互いに鏡像関係にあるエネルギー的に等価な2つの歪構造が存在し, これら歪構造の間で, 約  $10^7 \text{ s}^{-1}$  程度の速度定数 (30 K) で分子内交換が起こる (Scheme 1-3).



< Scheme 1-3 >

Shiotani らの報告した Me- $c_6$  および 1,1-Me<sub>2</sub>- $c_6$  では, 一電子酸化に伴い分子の構造対称性が低下することになる. 一般に, 最高被占軌道 (HOMO) が縮退したヤーン・テラー活性分子 (エタン, ベンゼンなど) では, 一電子酸化に伴い構造対称性が低下することが知られている<sup>14, 13a)</sup>. 例えば, エタンは, 縮退した HOMO をもち, 構造対称性は  $D_{3d}$  対称である. ところが, 一電子酸化されると構造対称性が低下し,  $C_{2h}$  対称をとると報告されている<sup>10a)</sup>. 一方, Me- $c_6$  および 1,1-Me<sub>2</sub>- $c_6$  は, 縮退した HOMO をもたず, 非ヤーン・テラー活性分子である. Shiotani らの報告した Me- $c_6$  および 1,1-Me<sub>2</sub>- $c_6$  の一電子酸化に伴う幾何学的構造対称性の低下は,  $\sigma$ 型カチオンラジカルの電子構造に関する全く新しい見解であり, Iwasaki-Toriyama らの報告と矛盾することになる.

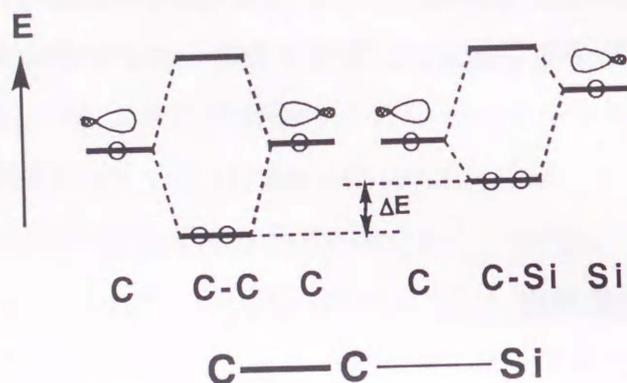
先に述べたように、MI-ESR 法が確立され、まだ 10年が経過したばかりである。有機 $\sigma$ 型カチオンラジカルの電子構造は、有機 $\pi$ 型カチオンラジカルに比べると、未だ不明な点が多い。

### 1. 3. 本研究の目的と概要

本論文の目的は、シラシクロアルカン ( $cSiC_n$ ,  $n=3, 4, 5$ ) およびシクロペンタンメチル誘導体カチオンラジカルの (1) 電子構造, (2) 分子運動, および (3) 反応性を低温固相ハロカーボンマトリックス単離 ESR 法と *ab initio* MO 法を用いて明らかにすることである。

(1) **電子構造** 本論文の第一の目的は、対称要素として少なくとも対称面 ( $\sigma_v$ ) をもつ環状飽和有機化合物 (非ヤーン・テラー活性分子) の一電子酸化に伴う構造対称性低下を実験的に証明することにある。そこで、Shiotani らの報告した Me- $cC_6$  および 1,1-Me<sub>2</sub>- $cC_6$  と同じく、対称要素として対称面 ( $\sigma_v$ ) をもち、かつ構造異性体が少なく、これまで ESR 法による研究が行われていない環状飽和有機化合物のカチオンラジカルを研究対象としてとりあげた。

$cSiC_n$  ( $n=3, 4, 5$ ) を研究対象としたいま 1つの理由は、シラアルカンカチオンラジカルの幾何学的構造対称性の有無は、ESR 法を用いると、より正確に確認できることにある。ケイ素のイオン化ポテンシャルは炭素よりも小さいので、シラアルカンを一電子酸化すると、正電荷は主に Si-C 結合に局在化することが期待できる (Scheme 1-4)。つまり、このようなシラアルカンカチオンラジカルの不對電子軌道 (SOMO) では、 $\sigma$ (Si-C) 結合が支配的になる。したがって、”不對電子が、1個の Si-C 結合に局在化するのか、それとも分子骨格全体に非局在化 (少なくとも、分子中で対称関係にある等価な 2つの Si-C 結合に等しく分布) するのか” は、ケイ素原子の関与する結合とその結合に対してトランス位にある水素の hfs に着目すれば確認できる。ケイ素は、 $\sigma$ 型カチオンラジカルの不對電子分布を研究するための ”プローブ” と見なすことができる。



< Scheme 1-4 >

また、本研究でとりあげた  $cSiC_n^+$  ( $n=3, 4, 5$ ) は、最も基本的な有機ケイ素化合物の一電子酸化反応中間種である。このような有機ケイ素  $\sigma$  型カチオンラジカルの電子状態に関するこれまでの報告は、テトラメチルシランなど わずか数例だけである<sup>15)</sup>。  $cSiC_n^+$  ( $n=3, 4, 5$ ) は、現在、工業機能材料として脚光を浴びている有機ケイ素化合物の基本構成単位でもある<sup>16)</sup>。  $cSiC_n^+$  ( $n=3, 4, 5$ ) の電子構造に関する基礎的研究は、機能材料の設計および合成にとっても重要である。

(2) 分子運動     $Me-cC_6^+$  および  $1,1-Me_2-cC_6^+$  では、非対称歪構造間で選択的伸縮交替運動が観測された。Shiotani らは、この結合交替運動の活性化エネルギーが約  $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  であることを報告している<sup>11a)</sup>。この値は、一般的な分子内運動のものとしては極めて小さい。本論文では、 $cSiC_n^+$  ( $n=3, 4, 5$ ) 系の可逆的温度依存 ESR スペクトル線形の解析から選択的結合伸縮交替の速度定数を評価し、その運動機構を検討する。

(3) 反応性    飽和炭化水素の  $\sigma$  型カチオンラジカルでは、昇温に伴い脱プロトン反応が起こることが知られている。この脱プロトン反応は、一般に高い位置選択性をもつ<sup>10b, 12c)</sup>。また、 $cC_4^+$  では、光照射により四員環の環開裂反応が観測されている<sup>17)</sup>。そこで、 $cSiC_n^+$  ( $n=3, 4, 5$ ) 系およびシクロペンタンメチル誘導体カチオンラジカルの熱および光反応について、既に報告されている飽和炭化水素カチオンラジカルと比較し、ケイ素およびメチル基導入による電子構造の変化、分子運動およびマトリックス効果との関連性を検討する。

本論文は、全七章から構成される。第 I 章では、「有機イオンラジカルと低温固相マトリックス単離 ESR 法」について述べた。第 II 章では「ESR 法の原理と実験方法」について述べる。第 III 章では、「cSiC5 系カチオンラジカル」、第 IV 章では「cSiC4 系カチオンラジカル」、第 V 章では「cSiC3 系カチオンラジカル」の研究成果を報告する。飽和炭化水素へのケイ素導入に類似した効果は、メチル基導入によっても期待できる。そこで、第 VI 章ではシクロペンタンにメチル基を導入した「シクロペンタンメチル誘導体カチオンラジカル」に関する研究成果を述べる。第 VII 章は本研究の「総括」である。

## 参考文献

- [1] a) A. Carrington, F. Dravnieks, and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 947.; b) C. A. Hutchison, *Phys. Rev.*, **1949**, 75, 1769.; c) J. Uebersfeld, E. C. R. Erb, *Acad. Sci.*, Paris, **1956**, 242, 478.
- [2] a) D. H. Geske and A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 2671.; b) J. E. Harriman, A. H. Maki, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, 778.; c) T. M. McKinney and D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3013.
- [3] a) L. B. Knight, Jr., and J. Steadman, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 1750.; b) L. B. Knight, Jr., J. Steadman, D. Feller, and E. R. Davison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3700.; c) L. B. Knight, Jr., J. Steadman, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 78, 5940.; d) L. B. Knight, Jr., M. Winiski, P. Miller, C. A. Arrington, and D. Feller, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91(8), 4468.
- [4] a) M. C. R. Symons, *Chem. Soc. Rev.*, **1984**, 13, 393.; b) M. Shiotani, *Magn. Reson. Rev.*, **1987**, 12, 333.; c) *Radical Ionic Systems*, edited by A. Lund and M. Shiotani (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**).; d) *CRC Hand Book of Radiation Chemistry* edited by Y. Tabata, and Y. Ito, and S. Tagawa (CRC Press, Boston, **1991**).
- [5] a) M. C. R. Symons, *Chem. Pyhs. Lett.*, **1980**, 69, 198., b) J. T. Wang and F. Williams, *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84, 3156.; c) T. Shida, H. Kubodera, and Y. Egawa, *Chem. Pyhs. Lett.*, **1981**, 79, 179.
- [6] a) K. Matsuura and H. Muto, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 4078.; b) K. Matsuura and H. Muto, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 8842.
- [7] H. Moto, K. Nunome, K. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1840.; b) K. Matsuura, H. Muto, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 8451.
- [8] a) A. Hasegawa, M. Shiotani, and F. Williams, *Faraday Discuss., Chem., Soc.*, **1978**, No. 63, 157.; b) M. Shiotani and F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 4006. c) A. Hasegawa, M. Shiotani, and Y. Hama, *J. Phys. Chem.*, **1994**, to be published.

- [9] a) M. Shiotani, N. Ohta, and T. Ichikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *149*, 185.; b) M. Lindgren, M. Shiotani, N. Ohta, T. Ichikawa, and L. Sjoqvist, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *161*, 127.; c) M. Shiotani, M. Lindgren, and T. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 967.
- [10] a) M. Iwasaki, K. Toriyama, and K. Nunome, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3591.; b) K. Toriyama, K. Nunome, and M. Iwasaki, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 5891.; c) M. Iwasaki, K. Toriyama, and K. Nunome, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1984**, *75*, 19.
- [11] a) W. J. Bouma, D. Poppinger, and L. Radom, *Isr. J. Chem.*, **1983**, *23*, 21.; b) H. Tachikawa, M. Shiotani, and K. Ohta, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 164.; c) S. Lunell, L. A. Eriksson, and L. Worstbrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7508.; d) H. Tachikawa, N. Hokari, and Y. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 10035.; e) H. Hiroto, A. Ohtake, and H. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 11944.
- [12] a) L. Sjöqvist, M. Lindgren, A. Lund, and M. Shiotani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, *86*(20), 3377.; b) M. Shiotani, M. Lindgren, N. Ohta, and T. Ichikawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1991**, 711.; c) M. Shiotani, M. Lindgren, F. Takahashi, and T. Ichikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *170*(2,3), 201.
- [13] a) 例えば, M. Iwasaki, K. Toriyama, and K. Nunome, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 320. など; b) H. Kubodera, T. Shida, and K. Shimokoshi, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*(18), 2583.; c) M. Lindgren, R. Erickson, N. P. Benetis, and O. N. Antzutkin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1993**, 2009.
- [14] a) K. Ushida, T. Shida, M. Iwasaki, K. Toriyama, and K. Nunome, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5496.; b) M. Iwasaki, K. Toriyama, and K. Nunome, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, *1983*, 202.
- [15] a) L. Bonazzola, J. P. Michaut, and J. Roncin, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 3132.; b) H. Bock, W. Kaim, M. Kira, and R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *79*, 7667.; c) H. Bock and W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, **1982**, *15*, 9.;

d) B. W. Walther and F. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 270. ;

e) N. Ohta, S. Kikawa, and T. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*,  
**1993**, 945.

[16] a) 石川満夫, "新しい有機ケイ素ポリマー" 高分子新素材 One Point  
29, 共立出版, 1991. ; b) 石川満夫, 田中正人, 伊藤光一,  
"有機ケイ素戦略 資料 第一集", サイエンスフォーラム, 1991.

[17] K. Toriyama, K. Nunome, M. Iwasaki, T. Shida, and K. Ushida,  
*Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 122(1,2), 779.

## 第Ⅱ章 低温固相マトリックス単離法と電子スピン共鳴法

### 2. 1. 低温固相マトリックス単離法

低温固相マトリックス単離 (Matrix Isolation : MI) 法とは、低温固相不活性媒体中に反応活性種を孤立させ、安定化させて捕捉する実験方法である。この方法は、短寿命不安定化学種の化学的挙動を研究をすることを目的として、光吸収スペクトルの分野で開発された (1920年代)<sup>1)</sup>。その後、新しい化学種の生成から会合性安定分子等の回転振動スペクトル測定に至る幅広い分野に応用されている。マトリックス単離法は、反応をある段階で止めてしまうところに特徴がある。この点で、短寿命不安定化学種の吸収あるいは発光スペクトル測定を瞬間的に直接行う時間分解法 (閃光光分解法, レーザーパルス法等) とは異なる。

低温固相マトリックス単離 ESR 法 (MI-ESR 法) では、通常、放射線 (X-または  $\gamma$ -線) 照射による初期イオン化反応を利用する。低温固相溶液中の有機化合物イオンラジカル生成に  $\gamma$ -線照射による初期イオン化反応が有効であることを示したのは Hamill らである (1960年代)。彼らは、 $\gamma$ -線照射 MI 法を用いて、一連の有機イオンラジカルの光吸収スペクトルに関する研究を行った<sup>2)</sup>。また、1967年、Lund らにより、この方法が ESR 法に適用可能であることが示された<sup>3)</sup>。彼らは、有機化合物を吸着させた金属酸化物 (シリカゲル, ゼオライト等) に低温で  $\gamma$ -線照射を行い、生成したラジカル種を ESR 法で観測した。このような吸着系では、吸着剤の種類および処理条件 (温度, 真空度, 前処理, 時間等) でラジカル種の捕捉環境は大きく異なることが特徴である。

この吸着系に対し、1969年、Ichikawa らは、アルカンマトリックスを用いて不飽和炭化水素カチオンラジカルの ESR スペクトルを測定した<sup>4)</sup>。彼らは、電子捕捉剤 ( $\text{CO}_2$ ) と溶質 (テトラメチルエチレン) を含むアルカン (3-メチルペンタン) マトリックス溶液に、77Kで  $\gamma$ -線照射を行い、テトラメチルエチレンカチオンラジカルを生成させた。マトリックスとしてアルカンを用いると、溶質濃度の正確な試料を簡単に作製でき、かつ実験結果のマトリックス依存性は、吸着系よりもはるかに小さい。

しかし、試料中に溶質のカチオンラジカルと、電子捕捉剤およびアルカンマトリックスに起因するラジカル種が共存するため、得られるスペクトル線形は複雑になるという欠点があった。また、1976年、Komatsu らは、 $\text{CCl}_4$  マトリックスを用い、ベンゼン二量体カチオンラジカルの ESR スペクトルを測定した<sup>5)</sup>。電子親和力の高いハロゲン化炭素をマトリックスとして用いる利点は、電子捕捉の役割を  $\text{CCl}_4$  マトリックスに兼用させることにある。しかし、 $\text{CCl}_4$  マトリックス系では、溶質の溶解度が低く、かつ  $\text{CCl}_4$  に由来するラジカル種 ( $\text{CCl}_4^-$  等) が溶質カチオンラジカルと共存するため、得られるスペクトル線形は複雑なものであった。以上述べた吸着系および  $\text{CCl}_4$  マトリックス系の問題点は、1978年、Shida らによって解決された。彼らは、一連の不飽和炭化水素カチオンラジカルの光吸収スペクトルに関する研究から、MI-ESR 法に  $\text{CFC}_3$  マトリックスが有効であることを示した<sup>6)</sup>。  $\text{CFC}_3$  をマトリックスとして用いた系では、溶質の溶解度が高く、かつ  $\text{CFC}_3$  に由来するラジカル種のスペクトルは、 $^{19}\text{F}$  の大きな異方性項のために、有機カチオンラジカルのスペクトルを大きく乱さない。この  $\text{CFC}_3$  等のハロゲン化炭素マトリックスの導入により、初めて飽和炭化水素カチオンラジカルの ESR スペクトル測定が可能となった。

MI-ESR 法を用いて飽和炭化水素  $\sigma$  型カチオンラジカルの ESR スペクトルを初めて報告したのは、Symons らである (1979年)<sup>7)</sup>。彼らは、 $\gamma$ -線を照射した  $\text{CBr}_4$  固相溶液中でヘキサメチルエタン (HME) のカチオンラジカルを安定化させ、捕捉することが可能であることを示した。これとは独立に、Williams らが、 $\text{CFC}_3$  と  $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$  の 1:1 混合マトリックスを用いて、 $\text{HME}^+$  の ESR スペクトルを報告した<sup>8)</sup>。その後、Shida ら<sup>9)</sup>、Iwasaki ら<sup>10)</sup> が MI-ESR 法の研究を発展させた。また、Shiotani らは、 $\text{cC}_6\text{F}_{12}$  および  $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$  マトリックスが環状  $\sigma$  型カチオンラジカルの ESR 研究に極めて有効であることを報告した<sup>11)</sup>。本研究では、これらのパーフルオロ化合物をマトリックスとして主に用いている。

MI-ESR 法では、溶質カチオンラジカルを生成させるためのマトリックス分子の必須条件の 1 つとして、そのイオン化エネルギーが溶質分子よりも高いことが挙げられる。これは、放射線照射の初期イオン化過程で、マトリックス分子から溶質分子へのホール移動を可能にするためである。通常、マトリックス分子としては、ハロゲン化炭素または希ガス (Ne, Ar) が用いられる。代表的なハロゲン化炭素マトリックスの

第一イオン化エネルギー ( $IP_1$ ) を Table 2-1 に示した<sup>1,2)</sup>。例えば,  $CF_3-cC_6F_{11}$  マトリックス分子の  $IP_1$  (13.06 eV) は, ほとんどの基本的炭化水素化合物 ( $IP_1 \approx 10$  eV) のカチオンラジカル生成に十分な大きさといえる。

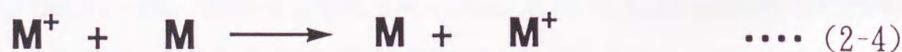
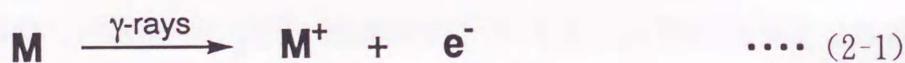
低温固相ハロゲン化炭素マトリックス単離 ESR 法の手順は, 次の通りである。

① 真空ラインを用い, 低濃度 (1–0.1 mol %) の溶質を含むマトリックス溶液試料を作成する。② この試料を低温 (77K または 4.2K) に冷却し, 放射線 ( $\gamma$ -線, X-線など) 照射し, その初期イオン化過程を利用して, 溶質のカチオンラジカルを生成させる。この方法には, 溶質のマトリックスへの溶解度や溶質分子とマトリックス分子のイオン化ポテンシャルの値により生成・捕捉が可能な分子に限られるという欠点がある。しかし, 試料の作成方法が比較的簡単であり, かつほとんどの基本的炭化水素カチオンラジカルを生成・捕捉可能である。現在 ESR 法 に広く用いられている "低温固相マトリックス単離法" の大部分は, このハロゲン化炭素をマトリックスとして用いている。

一方, 希ガスを用いる低温固相マトリックス単離法は, Kasai らが発展させ, Knight らによってカチオンラジカルに応用された<sup>1,3)</sup>。Knight らの方法は, マトリックスとして不活性ガス (ネオン, アルゴン) を用い, 液体ヘリウムで冷却した銀メッキ銅棒 (またはサファイア棒) の表面に希ガスと共に溶質を吹き付ける。この析出物へ, ヘリウムの放電共鳴線 (16.8 eV) または電子線等を照射し, そのイオン化反応により, 希ガスマトリックス中に溶質分子のカチオンラジカルを捕捉・安定化させる。前者のハロゲン化炭素マトリックス法に比べると, 高い実験技術と高価な装置を必要とするが,  $CO^+$ ,  $CH_4^+$ ,  $H_2O^+$  など構成原子数の少ないカチオンラジカルの観測に適している。

いずれの MI-ESR 法でも, 低温 (通常 77K 以下) かつ低溶質濃度 (通常 1–0.1 mol % 濃度) の試料で実験が行われる。このようにして, 溶質分子をマトリックス中に孤立化させ, 溶質分子の拡散運動 (並進) を極力抑えることで, カチオンラジカルを長時間安定化させることが可能である (本論文で研究対象としたほとんどのカチオンラジカルは, ハロゲン化炭素マトリックス中で, 生成後, 77K で 2 週間は捕捉・安定化可能であった)。

次に放射線照射による初期イオン化過程を応用した MI-ESR 法におけるカチオンラジカルの生成機構を、 $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$  マトリックスを例に挙げ、簡単にまとめておく<sup>14)</sup>。凍結状態のマトリックス溶液に照射された高エネルギー光子（放射線）は、まずはじめに、溶質分子よりも数が圧倒的に多い  $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$  マトリックス分子に衝突し、一次電子とマトリックス正イオンを生成する（一次イオン化，光電効果 またはコンプトン効果）。この一次電子は、十分な運動エネルギーを持っており、再び  $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$  分子をイオン化することになる（二次イオン化，(2-1) 式）。次に、これらの  $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$  分子中のホールが、イオン化エネルギーの低い溶質分子に移動し、溶質のカチオンラジカルが生成する（(2-2)式）。一方，(2-1) 式で  $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$  から放出された電子は、最終的にはマトリックス分子と反応し、アニオンラジカル ( $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}^-$ ) として安定化するか、または、反応後、中性ラジカルと  $\text{F}^-$  イオンに解離する。これらマトリックス分子に由来するラジカル（アニオンまたは中性）の ESR 信号は、 $^{19}\text{F}$  の大きな異方性項のために数十 mT の吸収幅を持ち、カチオンラジカルの信号を大きく乱さない。



低温固相マトリックス単離法では、凍結マトリックスの物理的性質により、低温固相中で観測されるカチオンラジカル周囲の環境が大きく異なることになる<sup>15)</sup>。マトリックスの性質としては、例えば、① 低温（77 K 以下）における凍結状態でガラス状 ( $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$  等)，または多晶質 ( $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{cC}_6\text{F}_{12}$ ,  $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$  等)，② カチオンラジカルを観測可能な温度領域（通常140 K 以下）で相転移を起こす ( $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$  など)，および ③ 凍結状態で、溶質分子を捕捉可能な空間 (Cage) の大きさなどが挙げられる。事実，MI-ESR 法では、この

**Table 2-1.** First vertical ionization potential for some molecules used as matrices for the generation of radical cations.

molecule	IP <sub>1</sub> / eV <sup>a)</sup>
CFCl <sub>3</sub> b)	11.78
CCl <sub>4</sub>	11.69
CF <sub>2</sub> ClCFCl <sub>2</sub> b)	11.98
CF <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> b)	11.73
CF <sub>2</sub> ClCF <sub>2</sub> Cl b)	12.66
CF <sub>2</sub> BrCF <sub>2</sub> Br b)	.
cC <sub>6</sub> F <sub>12</sub> b)	12.90
CF <sub>3</sub> -cC <sub>6</sub> F <sub>11</sub> b)	13.06
SF <sub>6</sub>	15.69

a taken from ref (12).

b used as a matrix in this study.

ようなマトリックスの性質が有機カチオンラジカルの電子構造，分子運動および反応性に顕著に現れる場合がある（マトリックス効果）<sup>15)</sup>。したがって，以上述べた低温固相マトリックス単離法で観測できるカチオンラジカルの電子構造，分子運動および反応性に関する知見は，そのまま室温または気相中に適用できない場合もあるので細心の注意が必要である。

## 2. 2. 電子スピン共鳴 (ESR) 法

### 2. 2-1 ESR 法の原理<sup>16)</sup>

ESR 法は，不対電子をもつ原子，基，および分子を直接検出，定量する分子分光法である。

電子は，電荷  $1.6 \times 10^{-19}$  C，質量  $9.1 \times 10^{-31}$  kg をもち，自転している。したがって，次式(2-5)で示される磁気モーメント  $\mathbf{u}_S$  をもつ。

$$\mathbf{u}_S = -g_e \beta_e \mathbf{S} \quad \dots (2-5)$$

ここで， $g_e$  は電子の  $g$  因子， $\beta_e$  はボーア磁子(磁気モーメントの単位素量)， $\mathbf{S}$  はスピン角運動量である。いま，電子を静磁場  $\mathbf{H}$  中に置いた場合を考える。このとき，磁場の大きさと磁気モーメント間に働く相互作用エネルギー  $E$  は，古典力学では  $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$  となる。この式をスピンハミルトニアンで書き換えると，

$$\hat{H} = g_e \beta_e \mathbf{S} \mathbf{H} \quad \dots (2-6)$$

(2-6)式で，静磁場  $\mathbf{H}$  の方向を  $Z$  方向と決め，その大きさを  $H_0$  とすると，高磁場近似によるスピンハミルトニアンは，

$$\hat{H} = g_e \beta_e S_z H_0 \quad \dots (2-7)$$

となる。また，このときのシュレディンガー方程式は，

$$\hat{H}|S, m_s\rangle = E|S, m_s\rangle \quad \dots (2-8)$$

と書ける. この (2-8) 式に (2-7) 式を代入し, 状態関数を書き変えると (2-9) 式が得られる.

$$E = g_e \beta_e H_0 m_s \quad \dots (2-9)$$

ここで,  $m_s$  はスピン量子数 ( $\pm 1/2$ ) である.  $m_s = \pm 1/2$  であることは, 電子スピンのには 2つの許容方向があることを示す. すなわち, 静磁場  $H_0$  ( $z$  軸方向) に対して平行か反平行である. 電子の縮退したエネルギーレベルはこうして外部磁場の存在により解かれる (ゼーマン分裂, Fig. 2-1). そして, この2つのスピン状態  $E_1 = -g \beta H/2$  と  $E_2 = g \beta H/2$  の熱平衡状態がボルツマン分布則に従う状態密度差

$$N_2/N_1 = \exp(-g_e \beta_e H_0 / kT) \quad \dots (2-10)$$

をもつとき,

$$\Delta E = h \mu = g_e \beta_e H_0 \quad \dots (2-11)$$

に等しいエネルギーの電磁波 ( $\nu$ ) を, 静磁場に対して垂直に入射すると,  $E_1$  から  $E_2$  への遷移が起こることになる. (2-11)式は, ESR 実験の基礎となる共鳴条件である. この式から, 2つの状態間のエネルギーは静磁場の大きさに依存することがわかる. 実験に用いた ESR 分光器は約 9.5 GHz 程度 (X-バンド, 波長 約 3 cm) の周波数で操作される. これは, 約 0.3 T の静磁場に対応する.

さらに, 電子スピンの近傍に核スピン  $I$  が存在すると,  $I (\geq 1/2)$  の核による磁気モーメントが対電子の受ける全有効磁場に作用する. このときのハミルトニアンは, (2-12) 式となる.

$$\hat{H} = g_e \beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} + a \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} - g_N \beta_N \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad \dots (2-12)$$

核スピンは, 電子スピンと同様, 核磁気モーメント  $\mu_I = g_N \beta_N I$  をもち ( $g_N$  は核

の  $g$  因子,  $\beta_N$  は核磁子), スピンハミルトニアンへの寄与は, 超微細結合分裂  $a S I$  と核ゼーマン項  $-g_N \beta_N I_z H_0$  で与えられる. 核ゼーマン項は電子ゼーマン項よりも約  $10^3$  倍小さいため, 無視できる場合が多い. 従って, 通常核スピンの寄与は, (2-12) 式中の第2項  $a$  で与えられる  $hfs$ , すなわち不対電子と核の磁気モーメント間の相互作用のみとなる. これは, ESR 実験で得られる最も重要な情報である.

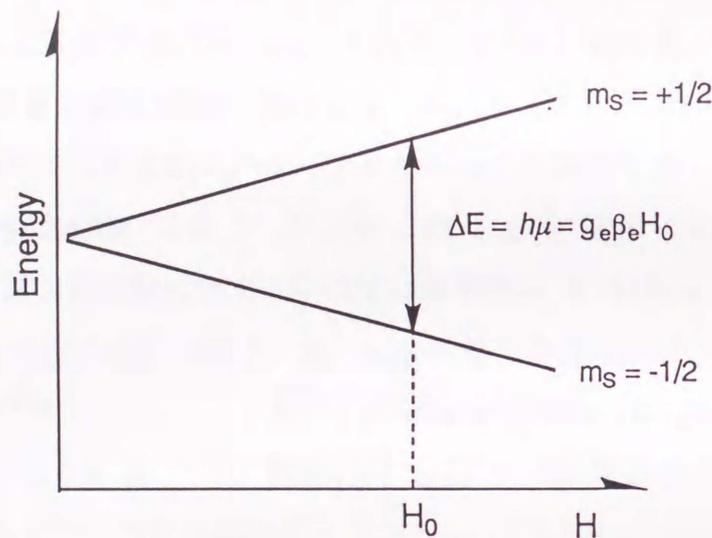


Fig. 2-1. Zeeman splitting of an electron as a function of magnetic field  $H_0$ .

最も単純な例として, 不対電子と核スピン  $I = 1/2$  をもつ核 (例えば水素原子等) との相互作用を考える. (2-12) 式に対して, 第一次近似を行うと, (2-13) 式が得られる.

$$E = g_e \beta_e H_0 m_S + a m_S m_I - g_N \beta_N H_0 m_I \quad \dots\dots(2-13)$$

この場合, 電子スピン ( $m_S = \pm 1/2$ ) と核スピン ( $m_I = \pm 1/2$ ) の配向により, 4つのエネルギーレベル ( $E_1, E_2, E_3, E_4$ ) がある (Fig. 2-2).

$$\begin{aligned} E_1 &= g_e \beta_e H_0 / 2 + a / 4 - g_N \beta_N H_0 / 2 \\ E_2 &= g_e \beta_e H_0 / 2 - a / 4 + g_N \beta_N H_0 / 2 \\ E_3 &= -g_e \beta_e H_0 / 2 - a / 4 + g_N \beta_N H_0 / 2 \\ E_4 &= -g_e \beta_e H_0 / 2 + a / 4 - g_N \beta_N H_0 / 2 \end{aligned} \quad \dots\dots(2-14)$$

ESR における一次近似の選択律は  $\Delta m_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_l = 0$  である。したがって、この場合、2つの遷移が許容となる。

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= E_1 - E_3 = g_e \beta_e H_0 / 2 + a / 2 \\ \Delta E_2 &= E_2 - E_4 = g_e \beta_e H_0 / 2 - a / 2 \end{aligned} \quad \dots\dots(2-15)$$

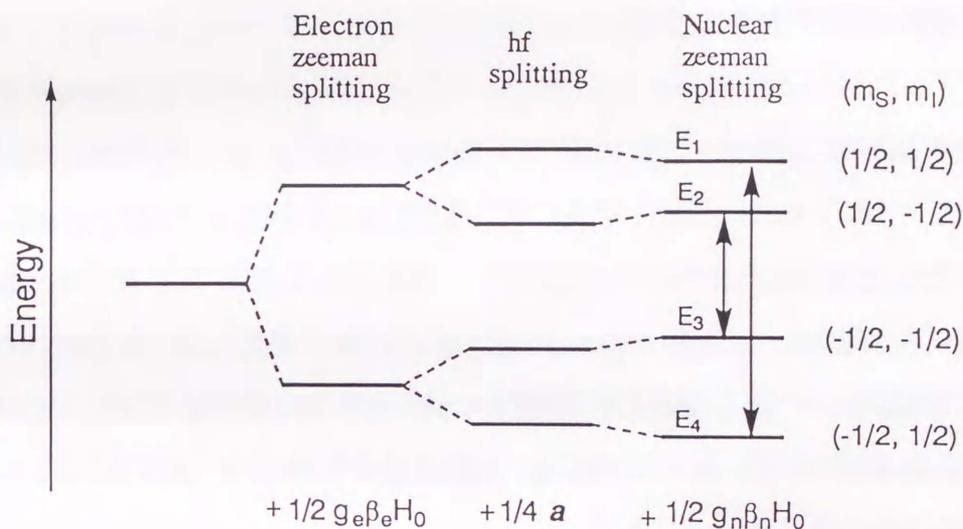


Fig. 2-2. Energy levels of an electron (S = 1/2) interacting with a nucleus (I = 1/2) in the magnetic field H<sub>0</sub>.

hf 相互作用の原因は、フェルミ接触項（等方的）と電子と核の磁気モーメント間の双極子-双極子相互作用（異方的）の2つの寄与に分けられる。本論文で取り扱う hfs は、主に水素核とその 1s 軌道の電子との相互作用であり、双極子-双極子相互作用は無視される場合が多い。

(2-5) 式の g 値は、自由電子の場合 g<sub>e</sub> = 2.0023 である。しかし、ラジカル分子中の不対電子の場合、スピン-軌道相互作用により、g 値は g<sub>e</sub> からずれる。この g<sub>e</sub> からずれ Δg は、次式で表せる。

$$\Delta g = g_e \zeta \sum_{m=t} \frac{|\langle \psi_t | l_p | \psi_m \rangle|^2}{\epsilon_t - \epsilon_m} \quad \dots\dots (2-16)$$

ここで、 $\zeta$ はスピン軌道結合定数であり、 $\varepsilon$ は軌道エネルギーである。また、添字  $t$  は、不対電子が主に属する軌道を示す。(2-16)式より、 $\Delta g$ の大きさは、 $\zeta$ に比例し、 $(\varepsilon_t - \varepsilon_m)$ に反比例する。この  $g$  値はラジカル種固有の値であり、不対電子が占有する軌道の性質と軌道エネルギーに関する情報が得られる。通常、有機ラジカルの  $g$  値は  $g_0$  に近い。

## 2. 2-2 ESR スペクトルの測定

ESR 測定用試料は、通常、溶質濃度 0.1 mol%，溶液量 0.1 ml とし、真空ライン（真空度： $1 \times 10^{-3}$  torr 程度）を用いて、脱気処理を数回繰り返して作製した。マトリックスとして使用したハロゲン化炭素（7種）を Table 2-1 に示した。スペクトル測定用試料管には、直径約 4 mm の高純度石英管（英光社製）を使用した。4.2K または 77K で試料に  $\gamma$ -線を照射し、溶質カチオンラジカルを生成した。 $\gamma$ -線線源として、 $^{60}\text{Co}$  を用いた（広島大学工学部 放射線総合実験室内 コバルト60 照射装置）。なお、 $\gamma$ -線の吸収線量は次式に従う。

$$(F/\text{kGy h}^{-1}) = 4.071 \times \exp(-0.1315 \times E/365) \times 10 \quad \dots(2-17)$$

(2-17)式中の  $E$  は 1991年 8月11日からの経過日数である。本実験では、試料への  $\gamma$ -線照射時間を通常 20 min（約  $0.1 \text{ kGy h}^{-1}$  に相当）とし、 $\gamma$ -線照射後 3 時間以内に、ESR スペクトルの測定を行った。

ESR スペクトルの測定には、Bruker ESP 300E 電子スピン共鳴装置を用いた。77K および 4.2K の寒剤定点の測定では、液体窒素および液体ヘリウム中に直接試料を浸した。昇温測定には、Oxford 社製 連続流通式クライオスタット ESR 900（冷媒：液体ヘリウム）、または B-Vt 2000（冷媒：液体窒素）を合わせて使用した。

## 2. 3. ESR スペクトルの超微細構造の解析

### 2. 3-1 分子運動と ESR スペクトルの線形変化

温度依存 ESR スペクトル線形の解析は、ラジカル分子自身の種々の動的過程について詳しい情報を与え得る。事実、メチル基の分子内回転運動や非平面分子の反転運動、イオンラジカルと対イオンから形成されるイオン対の周期的構造変化など、ESR 法によるラジカル分子のダイナミクスについては多くの報告がある<sup>17)</sup>。以下では、ラジカルの分子運動に伴い、複数の水素間で hfs の交換が起こる場合の典型的な ESR スペクトル線形変化について簡単に述べる。

いま着目するラジカルが、あるスピンの状態 A から状態 B に、また B から A の状態へ変換しているとする。A の状態における共鳴周波数  $\nu_A$ 、B の状態における共鳴周波数  $\nu_B$  のとき、系が A から B に変わると、共鳴周波数も  $\nu_A$  から  $\nu_B$  に変わる。このときの交換速度 ( $k$ ) が、 $|\nu_A - \nu_B|$  と比べて無視できなくなると吸収線線幅や線形に変化が生じることになる。

最も簡単な例として、 $a_1$  および  $a_2$  の hfs をもつ 2 個の水素  $H_1$  と  $H_2$  の交換が、交換速度  $k$  で起こる過程を考える (Fig. 2-3)。 $|a_1 - a_2| \gg k$  のとき、ESR スペクトル線形は  $a_1$  と  $a_2$  の hfs をもつ  $2 \times 2$  本線からなる。交換速度が大きくなり  $|a_1 - a_2|$  に近づくと、4 本線のうち内側 2 本線の線幅が増加し、ピーク強度が減少しはじめる。そして  $|a_1 - a_2| \approx k$  では、内側 2 本線は消失する。さらに速度定数が増加し、 $|a_1 - a_2| < k$  となると、スペクトル中央部に新たに 1 本線が生長してくる。そして、 $|a_1 - a_2| \ll k$  では、 $(a_1 + a_2)/2$  の hfs をもつピーク強度比 1:2:1 の 3 本線となる。ラジカルの電子状態が、これら一連の交換速度変化 (通常温度変化に対応) に対して不変であれば、この線形変化の過程で、全 hfs の合計値は一定になる。

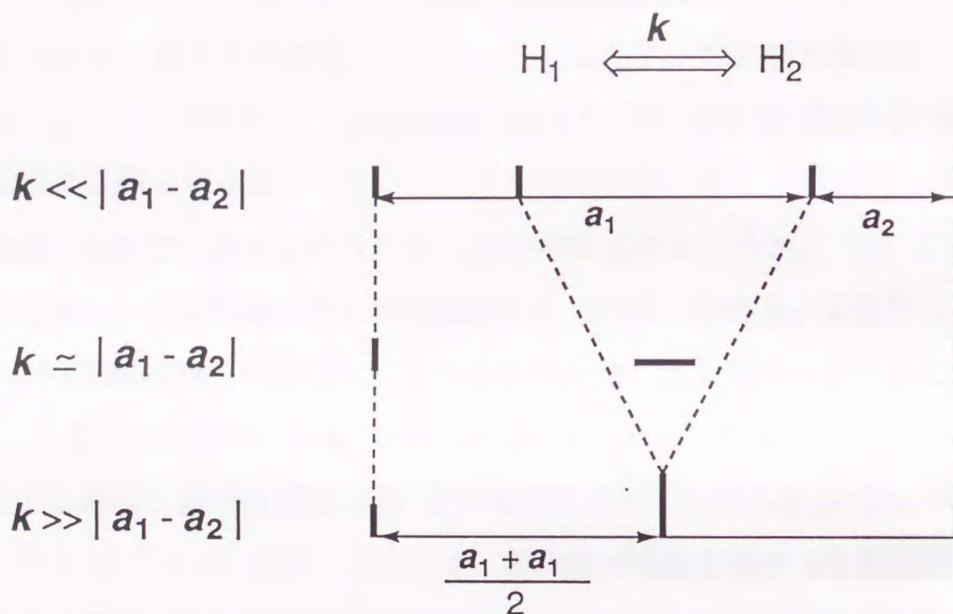


Fig. 2-3. The stick plots of the line position for the interchange model with the rate constant  $k$  between two hydrogens  $H_1$  and  $H_2$  with the hf splittings of  $a_1$  and  $a_2$ , respectively.

本論文で報告する等方的  $^1\text{H}$  の可逆的温度依存 ESR スペクトル線形は、上述のラジカル分子の運動に伴う分子内水素の交換過程で説明可能であった。スペクトル線形のシミュレーションには、Heinzer により開発された Liouville 形式の密度行列による運動方程式を用いるプログラム (QCPE プログラム, No. 209)<sup>18)</sup> を用いた。

## 2. 3-2 分子軌道計算と超微細結合定数 (hfs) の帰属

本論文で研究を行ったカチオンラジカルの *ab initio* MO 法による構造最適化には、Gaussian 90 (広島大学計算機センター, CONVEX/C3240) を使用した。なお、hfs の理論的評価には INDO MO 法を用いた。このプログラムは、太田氏 (広島大学工学部助教授) が、Pople らの INDO プログラムに第三周期元素用のパラメータを導入し、改良を加えたものである<sup>19)</sup>。INDO MO 計算にはパーソナルコンピュータ PC-KD882 (NEC) を使用した。

## 参考文献

- [1] a) *Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species* edited by L. Andrews and M. Moskovits, (North-Holland, Amsterdam, Netherlands, 1989). ;  
b) *CRC Hand Book of Radation Chemistry* edited by Y. Tabata, and Y. Ito, and S. Tagawa (CRC Press, Boston, 1991).
- [2] a) T. Shida and W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88(16), 3683. ;  
b) T. Shida and W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88(23), 5371. ;  
c) T. Shida and W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88(23), 5376. ;  
d) K. Ushida, T. Shida, and J. C. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 2805.
- [3] a) O. Edlund, P.-O. Kinell, A. Lund, and A. Shimizu, *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, 4175. ; b) T. Komatsu, *Japanese ESR Symposium (10th)*, 10, 1971.
- [4] T. Ichikawa and P. K. Ludwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 1023.
- [5] a) T. Komatsu, *Japanese ESR Symposium(15th)*, 1976. 15. ;  
b) T. Komatsu, *Japanese ESR Symposium(17th)*, 1978, 17, 55.
- [6] a) T. Shida, Y. Nosaka, and T. Kato, *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 695. ;  
b) S. Murabayashi, M. Shiotani, and J. Sohma, *J. Phys. Chem.*, 1979, 83(7), 844.
- [7] M. C. R. Symons, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 69, 198.
- [8] J. T. Wang and F. Williams, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 3156.
- [9] T. Shida, H. Kubodera, and Y. Egawa, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 79, 179.
- [10] a) M. Iwasaki, K. Toriyama, and K. Nunome, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 3591. ; b) K. Toriyama, K. Nunome, and M. Iwasaki, *J. Chem. Phys.*, 1982, 77, 5891. ; c) M. Iwasaki, K. Toriyama, and K. Nunome, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1984, 75, 19.
- [11] a) M. Shiotani, Y. Nagata, M. Tazaki, and J. Sohma, *Japanese ESR Symposium(21th)*, 1982, 21, 45. ; b) M. Shiotani, Y. Nagata, M. Tasaki, J. Sohma, and T. Shida, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 1170.
- [12] M. Shiotani, *Magn. Reson. Rev.*, 1987, 12, 333.

- [13] a) L. B. Knight, Jr. and J. Steadman, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 1750.;  
b) L. B. Knight, Jr., J. Steadman, D. Feller, and E. R. Davison,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3701.; c) L. B. Knight, Jr., J. Steadman,  
*J. Chem. Phys.*, **1983**, *78*, 5940.
- [14] a) M. C. R. Symons, *Chem. Soc. Rev.*, **1984**, *13*, 393.;  
b) 相馬純吉, 林晃一郎, 柏原久二, 片山明石, 吉田 宏 共訳,  
"基礎放射線化学", 化学同人, **1972**, 5章, 6章.
- [15] *Radical Ionic Systems*, edited by A. Lund and M. Shiotani,  
(Kluwer, Dordrecht, **1991**).
- [16] a) D. L. E. Ingram, *Free Radicals as Studied by Electron Spin  
Resonance*, (Butterworths, London, **1958**). b) C. P. Poole, Jr.,  
*Electron Spin Resonance, 2nd. Ed.*, (Wiley-Interscience Publication,  
New York, **1983**). c) W. Gordy, *Theory and Applications of Electron  
Spin Resonance (Techniques and Chemistry, Vol. XV)*,  
(Wiley-Interscience Publication, New York, **1980**).
- [17] a) A. W. Rutter and E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **1968**, *64*,  
2338.; b) L. Sjöqvist, M. Lindgren, A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**,  
*156*(4), 323.; c) H. F. Walter, W. T. Beaudry, D. M. Camaioni, and  
D. W. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 793.; d) Y. Hori, S. Shimada,  
and H. Kashiwabara, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 3073. e) K. Toriyama, and  
M. Iwasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 6441.
- [18] J. Heinzer, *Mol. Phys.*, **1971**, *22*, 167.; QCPE, Program No. 209,  
Indiana University, **1972**.
- [19] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **1957**, *47*,  
2026.; b) A. Veillard, G. Berthier, *Theoret. Chim. Acta*, **1965**, *3*, 213.;  
**1966**, *4*, 347.

### 第Ⅲ章 シラシクロヘキサン (cSiC5) 系カチオンラジカル

#### 3. 1. 緒 言

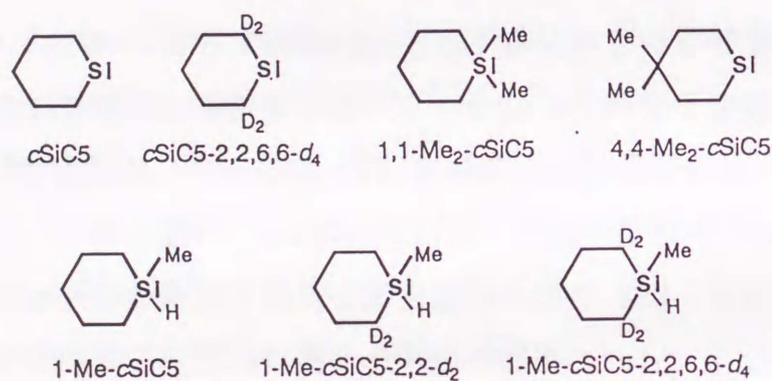
本章では、六員環にケイ素を1個導入したシラシクロヘキサン (cSiC5) のカチオンラジカルをとりあげる。

cSiC5 をとり上げた理由は次の通りである。① cSiC5 の幾何学的構造対称性は、Me-cC6<sup>1)</sup> と同じ C<sub>s</sub> 対称であり、一電子酸化すると、Me-cC6<sup>+</sup> と同類の有機σ型カチオンラジカルを与えることが期待できる。② cSiC5<sup>+</sup> では、不対電子は2個の隣接する Si-C 結合に主に分布することが期待できる。したがって、cSiC5<sup>+</sup> の幾何学的構造対称性を ESR 法を用いて確認するには、これら2つの Si-C 結合の不対電子密度に着目すればよい。③ cSiC5 のような飽和六員環化合物は、通常、ESR 法の実験温度域では椅子型構造以外の他の構造異性体を考える必要がなく、hfs の帰属を簡単かつ確実に行うことができる<sup>2)</sup>。④ cSiC5 系は、メチルおよび部分重水素置換体の合成方法が同類の炭化水素に比べて簡単である。cSiC5<sup>+</sup> 系では、これらのメチル誘導体および部分重水素置換体を用いることで、hfs の帰属を確実に行うことができる。

本章では、cSiC5 系カチオンラジカルの ESR スペクトルを測定し、cSiC5 系カチオンラジカルが母分子の構造対称性を失った静的非対称歪構造をとることを実験的に証明する。cSiC5<sup>+</sup> では、低温 (4.2K) においても Si-C 結合の選択的伸縮交替運動が起こり、より高い温度では、構造歪は見かけ上平均化されることがわかった。この cSiC5<sup>+</sup> の結果は、Me-cC6<sup>+</sup> の非対称歪構造を支持し、σ型カチオンラジカルの電子構造に対して新しい解釈を提示するものである。

### 3. 2. 実験

溶質として用いた  $cSiC_5$  とそのメチル誘導体および重水素置換体を Scheme 3-1 に示す. これらの溶質は, すべて所定の方法により合成した (付録: 溶質の合成方法 参照). マトリックスとして主に  $CF_3-cC_6F_{11}$  を用い, 必要に応じて他のハロゲン化炭素を用いた. ESR 測定用試料の溶質濃度は, 通常 0.1 mol% とした. この試料に 4.2K または 77K で  $\gamma$ -線 ( $^{60}Co$ ) を照射し, 溶質のカチオンラジカルを生成・捕捉した. その後, 溶質のカチオンラジカルが消滅する温度まで昇温を行い, 温度依存 ESR スペクトル線形を観測した.



< Scheme 3-1 >

### 3. 3. 結果と考察

#### 3. 3-1 4.2K ESR スペクトルと hfs の帰属

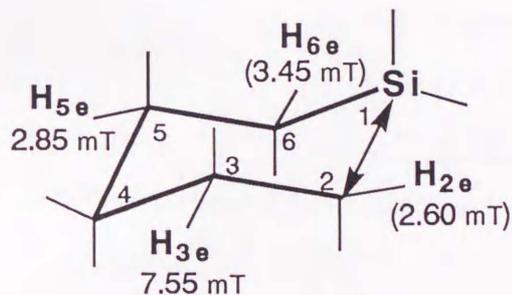
##### (a) 観測スペクトル

Fig. 1 (a-g) に, 4.2K  $CF_3-cC_6F_{11}$  マトリックス中で測定した (a)  $cSiC_5^+$ , (b)  $1,1-Me_2-cSiC_5^+$ , (c)  $4,4-Me_2-cSiC_5^+$ , (d)  $cSiC_5-2,2,6,6-d_4^+$ , (e)  $1-Me-cSiC_5-2,2,6,6-d_4^+$ , (f)  $1-Me-cSiC_5-2,2-d_2^+$ , および (g)  $1-Me-cSiC_5^+$  の ESR スペクトルを示す. 母分子に選択的重水素置換体を用いたのは, スペクトルの解析および hfs の帰属をより確実にを行うためである. ( $^2H$  の核磁能率は  $^1H$  の  $1/6.514$  なので,  $^2H$  の hfs の大きさは  $^1H$  の  $1/6.514$  になる:

$$\mu_D / \mu_H \cdot I_H / I_D = 1 / 6.514).$$

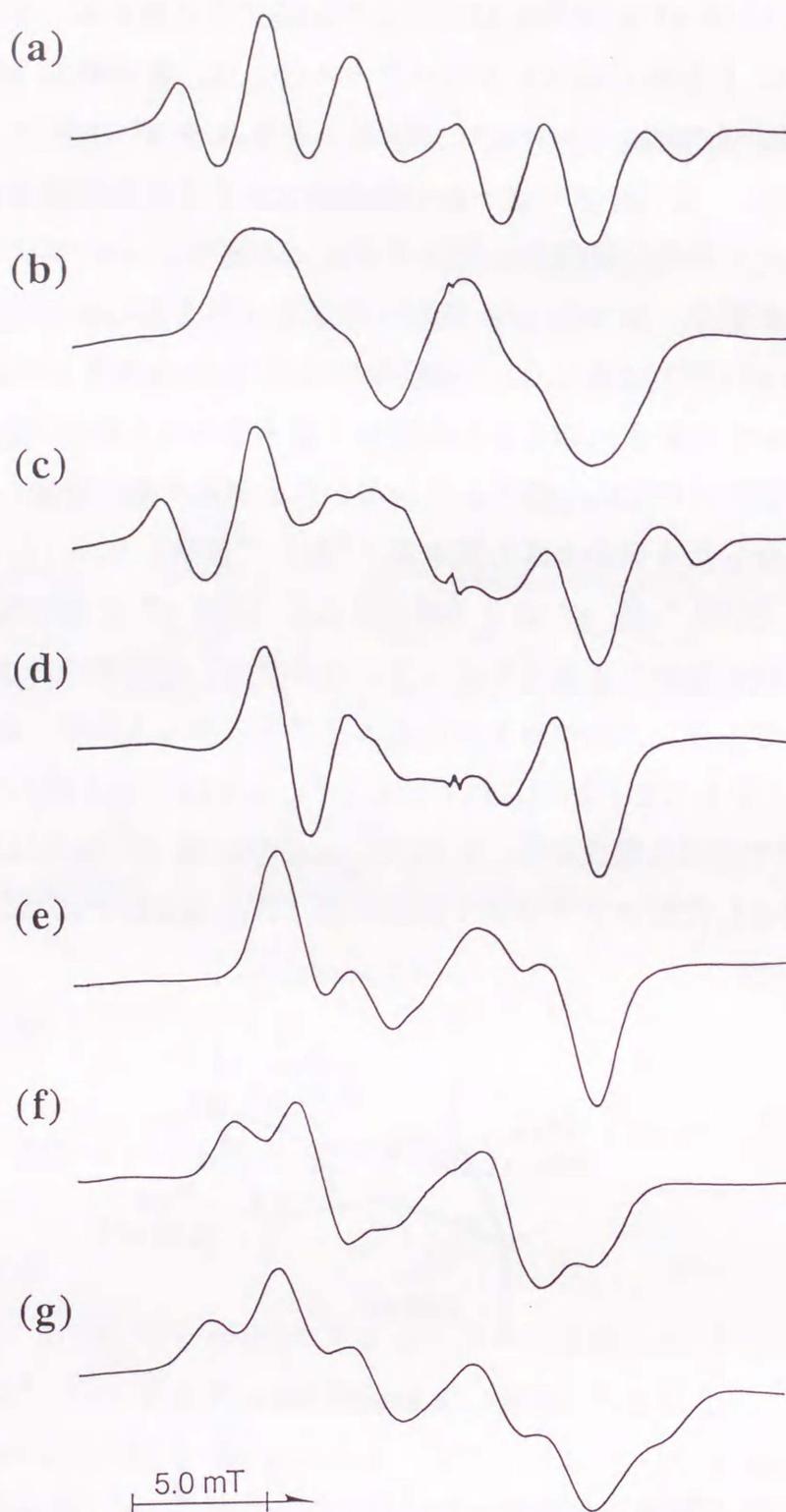
$cSiC_5^+$  の 4.2K スペクトル(a) は, 1 個の水素による約 10 mT の 2 本線がさ

らに3本線 (3.0 mT x 2H) に分裂しているように見える. ケイ素にメチル基を2個導入した 1,1-Me<sub>2</sub>-cSiC5 のスペクトル(b) は, 未分離の hf 構造をもつ9.0 mT の2本線からなり, 全 hfs は cSiC5<sup>+</sup> より 3.0 mT 小さい. しかし, この線形パターンは, cSiC5<sup>+</sup> スペクトルの線幅を大きくすると再現できる. 一方, 4位の炭素にメチル基を2個導入した 4,4-Me<sub>2</sub>-cSiC5<sup>+</sup>(c) のスペクトルは, 中央部のピーク分離が悪く, かつ全 hfs 値が cSiC5<sup>+</sup> よりも約1.5 mT 大きい. しかし, 本質的には cSiC5<sup>+</sup> と同じ2x3本線の <sup>1</sup>H hfs からなる. 以上の結果から, ケイ素および4位の炭素に結合した水素およびメチル基水素の hfsは, 観測したスペクトル線形にはほとんど寄与していないことがわかる. また, 2位および6位の炭素に結合した4個の水素を重水素 (<sup>2</sup>H) で置換した cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub><sup>+</sup> スペクトル(d) では, 7.55 mT の2本線がさらに 2.85 mT の2本線に分裂している. 一般に, 環状飽和炭化水素カチオンラジカルでは, 不對電子密度の高いσ(C-C) 結合に対してトランスの位置を占めるエクアトリアル水素が, 超共役効果により, 大きな hfs をもつことが知られている<sup>1, 3)</sup>. cSiC5<sup>+</sup> 系も例外ではなく, 以下3-1項(b)で述べる理由から, 7.55 mT および2.85 mT の hfs は, 3および5位炭素に結合したエクアトリアル位の水素 (H<sub>3e</sub> およびH<sub>5e</sub>) に帰属できる (Scheme 3-2).



< Scheme 3-2 >

cSiC5<sup>+</sup>(a) で観測した約 3 mT (2H) の3本線は, cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub><sup>+</sup> のスペクトル (d) では消失している. また, 1-Me-cSiC5-2,2-d<sub>2</sub><sup>+</sup> の線形パターン(f)は, cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub><sup>+</sup> のスペクトル (d) に約 3 mT (1H) の2本線が加わったものと解釈できる. cSiC5<sup>+</sup> 系で, メチル基水素が hfs に関与していないことはすでに述べた. したがって, cSiC5<sup>+</sup> 系の約 3 mT (2H) は 2位および6位の炭



**Fig. 3-1.** ESR spectra of  $cSiC_5$  radical cations observed in  $CF_3-cC_6F_{11}$  matrix at 4.2 K. (a)  $cSiC_5^+$ ; (b)  $1,1-Me_2-cSiC_5^+$ ; (c)  $4,4-Me_2-cSiC_5^+$ ; (d)  $cSiC_5-2,2,6,6-d_4^+$ ; (e)  $1-Me-cSiC_5-2,2,6,6-d_4^+$ ; (f)  $1-Me-cSiC_5-2,2-d_2^+$ ; (g)  $1-Me-cSiC_5^+$ . All samples were irradiated with  $\gamma$ -rays at 77K.

素に結合した各々 1 個のエクアトリアル水素  $H_{2e}$ ,  $H_{6e}$  に帰属できる (Scheme 3-2).  
 ただし, この 約 3 mT (2H) の hfs 値は, 後述するように分子運動により平均  
 化された見かけの値である. 分子運動が凍結した低温度領域では, Scheme 3-2 に  
 記した 3.45 mT ( $H_{6e}$ ) および 2.60 mT ( $H_{2e}$ ) の非等価な hfs 値が期待できる  
 (本章 3-2 項 (c) スペクトル線形解析 参照).

### (b) 非対称歪構造の証明

まずはじめに,  $cSiC5^+$  の 2 個の Si-C 結合に対してトランス位を占有する水素  
 (4 個) が, 大きな hfs をもつことについて考察する.  $cSiC5^+$  では, 隣接する 2  
 つの Si-C 結合の不对電子密度が最も高くなることが期待できる. これは, 炭素  
 のイオン化エネルギーがケイ素よりも高いことによる (第 I 章 3 節 参照,  
 Scheme 1-4). この場合, 2 つの  $\sigma$  (Si-C) 結合と, この結合に対しトランス位に  
 あるエクアトリアル水素との間で軌道の重なりが大きくなり, 前者から後者の  
 1s 軌道へ電子スピンの移動が起こる (超共役効果). 1 つの  $\sigma$  (Si-C) 結合に対  
 してトランス位を占める環水素は各々 2 つずつあり, 結果的に 4 つの水素が大き  
 な hfs を示すことになる.

次に, 中性分子で等価な  $H_{3e}$  と  $H_{5e}$  (および  $H_{2e}$  と  $H_{6e}$ ) が, カチオンラジカル  
 では, 非等価な hfs を与える理由を考える. このことは, 不对電子が 2 つの  
 $\sigma$  (Si-C) 結合へ等価に分布したモデルでは説明不可能である. そこで, 2 つの隣  
 接する  $\sigma$  (Si-C) 結合で, 一方の  $\sigma$  (Si-C<sub>(2)</sub>) 結合のスピン密度が他方の  
 $\sigma$  (Si-C<sub>(6)</sub>) 結合よりも高いと仮定する. すると,  $\sigma$  (Si-C<sub>(2)</sub>) 結合に対してトラ  
 ンス位にある水素 ( $H_{3e}$ ,  $H_{6e}$ ) の hfs は,  $\sigma$  (Si-C<sub>(6)</sub>) 結合に対してトランス位  
 にある水素 ( $H_{2e}$ ,  $H_{5e}$ ) よりも大きくなる ((3-1)式).

$$a(H_{3e}) > a(H_{5e}), \quad a(H_{6e}) > a(H_{2e}) \quad \dots (3-1)$$

さらに, Si-C と C-C の結合距離差による効果を考慮しなければならない. Si-C  
 結合は C-C 結合よりも 20 % 以上長い. したがって,  $H_{3e}$  は  $H_{6e}$  よりも  
 $\sigma$  (Si-C<sub>(2)</sub>) 結合に対して, 超共役効果がより優位な位置を占めることが可能で,  
 $H_{3e}$  のスピン密度は  $H_{6e}$  よりも高くなることが期待できる. 同じことが,  $H_{2e}$  と  
 $H_{5e}$  についても言える ((3-2)式). このように考えると, 4 つの水素の hfs が

すべて異なる値をとることを説明できる.

$$a(H_{3e}) > a(H_{6e}), \quad a(H_{5e}) > a(H_{2e}) \quad \dots (3-2)$$

$c\text{SiC}_5\text{-}2,2,6,6\text{-}d_4$  の 4.2K ESR スペクトルでは,  $H_{3e}$  と  $H_{5e}$  の hfs が現れていることになる. 上述の考えに従い,  $H_{3e}$  と  $H_{5e}$  の相対的な大きさ ((3-1)式)に着目すると, 7.55 mT が  $H_{3e}$  に, 2.85 mT が  $H_{5e}$  に帰属できる.

以上の hfs の帰属に基づき, 分子運動が凍結した  $c\text{SiC}_5^+$  の基底電子状態として  ${}^2A$  in  $C_1$  を提案する (Fig. 3-2). スピン密度の高い結合は, 結合力が弱くなり, その結果,  $\text{Si-C}_{(2)}$  の結合距離は  $\text{Si-C}_{(6)}$  よりも伸長することが期待できる. このようにして,  $c\text{SiC}_5^+$  は, 2つの  $\text{Si-C}$  結合のうち一方が伸長した非対称歪構造 ( $C_1$ ) をとる.

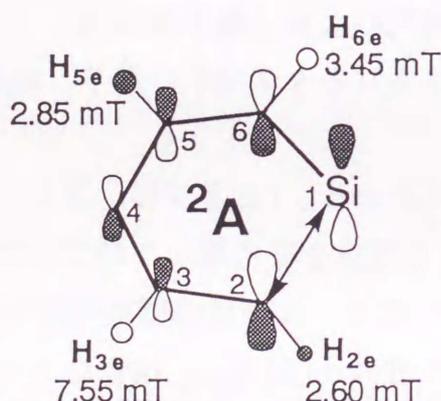


Fig. 3-2. A proposed SOMO for the  $c\text{SiC}_5^+$  together with the isotropic  ${}^1\text{H}$  hf splittings observed in  $\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$  matrix at 4.2 K. The arrows ( $\longleftrightarrow$ ) indicate the longer Si-C bond than the other.

### (c) *ab initio* MO 計算結果

$c\text{SiC}_5^+$  に対して, 相異なる 2つの幾何学構造 (非対称  $C_1$  および対称  $C_s$  構造)を仮定し, *ab initio* MO 法 (Gaussian 90/STO-3G) を用いて構造最適化を行った. Fig. 3-3 (a, b) に  $c\text{SiC}_5^+$  の 2つの最適化構造 (非対称  $C_1$  と対称  $C_s$  構造)を示した. 非対称  $C_1$  構造(a)では, 2つの  $\text{Si-C}$  結合のうち一方の結合

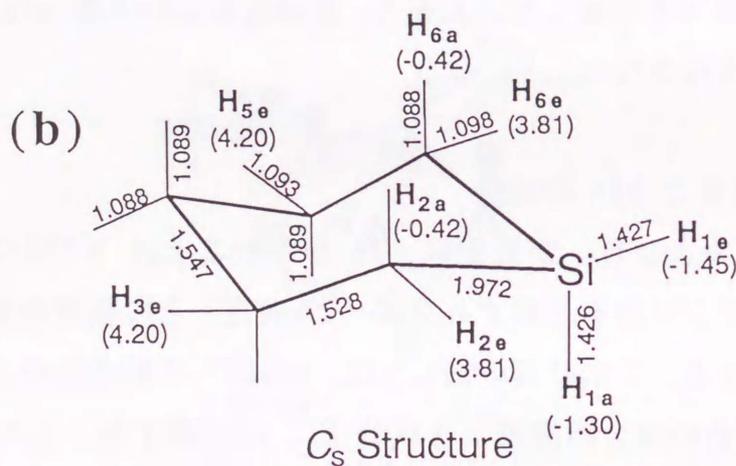
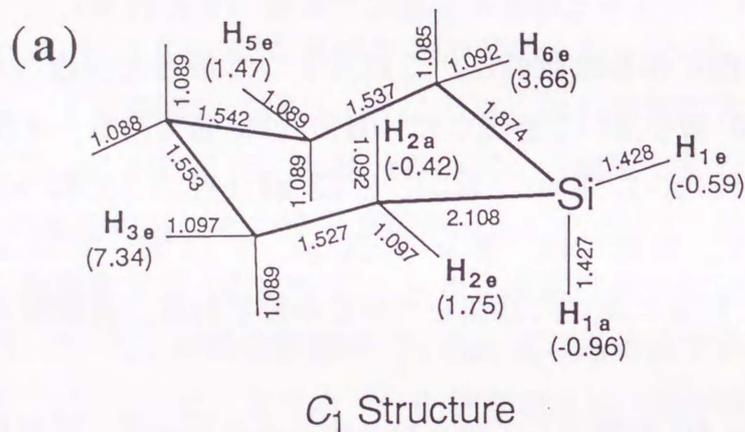
距離が 2.108 Å となり，中性分子の 1.867 Å に比べて 13 % 伸長している。他方の Si-C 結合長は，中性分子とほとんど変化していない。一方， $C_s$  対称構造では，Si-C の結合距離は 1.972 Å となった。 $C_1$ ， $C_s$  両構造ともに，残る 4 個の C-C 結合長は中性分子とほとんど同じである ( $\pm 0.01$  Å)。

Fig. 3-3 で括弧内に示した数値は，これら 2 つの最適化構造 ( $C_s$  および  $C_1$ ) に対して，INDO MO 法を用いて評価した  $^1\text{H}$  の hfs 値である。4 個のエクアトリアル水素の実測 hfs 値 7.55 mT ( $\text{H}_{3e}$ )，2.85 mT ( $\text{H}_{5e}$ )，2.60 mT ( $\text{H}_{2e}$ )，3.45 mT ( $\text{H}_{6e}$ ) に対して，計算では，各々 7.34 mT，1.47 mT，1.75 mT，3.66 mT の値が得られた。MO 計算に用いた近似レベルを考慮すれば，実験値と計算値は一致しているといえる。

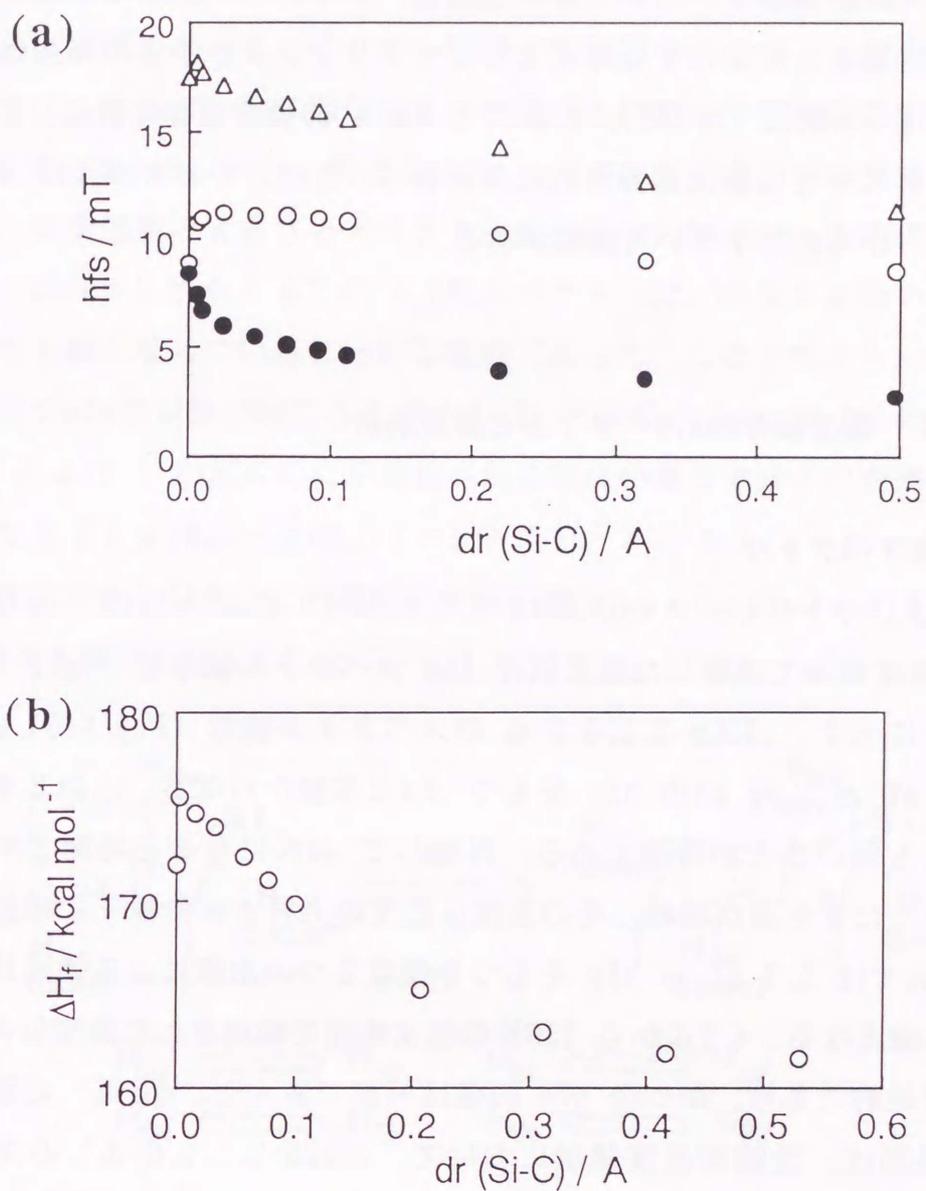
また，*ab initio* MO 計算として得られる全エネルギーは，非対称  $C_1$  構造の方が対称  $C_s$  構造よりも 0.33 eV 安定となった。以上の計算結果から，ESR スペクトルの線形解析に基づき提案した非対称  $C_1$  歪構造および実測 hfs の帰属の妥当性が，理論的にも支持されたことになる。

#### (d) 構造歪の大きさと hfs の関係

$\text{H}_{3e}$ ， $\text{H}_{5e}$ ， $\text{H}_{2e}$  および  $\text{H}_{6e}$  が大きな hfs をもつことは  $\sigma(\text{Si-C})$  結合と，この結合に対してトランス位を占有する水素 (1s 軌道) との軌道の重なりによる超共役効果で説明できる。この軌道の重なりは， $c\text{SiC5}^+$  の構造歪の大きさ (隣接する 2 つの Si-C 結合の結合距離差:  $\Delta r(\text{Si-C})$ ) に依存する。したがって， $a(\text{H}_{3e})$  と  $a(\text{H}_{5e})$ ，および  $a(\text{H}_{2e})$  と  $a(\text{H}_{6e})$  の値から， $c\text{SiC5}^+$  の構造歪の大きさを知ることが可能である。そこで， $c\text{SiC5}^+$  の 4 個のエクアトリアル水素 ( $\text{H}_{2e}$ ， $\text{H}_{3e}$ ， $\text{H}_{5e}$ ， $\text{H}_{6e}$ ) の hfs と構造歪の大きさ ( $\Delta r(\text{Si-C})$ ) との関係を MNDO/INDO MO 法を用いて調べた。この結果を Fig. 3-4 に示す。最安定な非対称  $C_1$  歪構造に対して，先の *ab initio* MO 計算結果では  $\Delta r(\text{Si-C})=0.234$  Å となったが，MNDO MO 計算結果では  $\Delta r(\text{Si-C})=0.496$  Å となった。MNDO MO 計算結果の最安定非対称  $C_1$  構造を基準にすると， $\Delta r(\text{Si-C})$  の減少に伴い，全 hfs は減少し， $c\text{SiC5}^+$  の生成エネルギー ( $\Delta H_f$ ) は正に増加する (Fig. 3-4)。4 つのエクアトリアル水素が実測 hfs に最も近い値を与える  $\Delta r(\text{Si-C})$  として，0.005 Å が評価できた。同様にして，1-Me- $c\text{SiC5}^+$  では， $\Delta r(\text{Si-C})=0.002$  Å が評価できた。



**Fig. 3-3.** (a)  $C_1$  and (b)  $C_2$  geometrical structures of  $cSiC_5^+$  optimized by using *ab initio* MO method at UHF/STO-3G level of Gaussian 90. The values in parentheses are the isotropic  $^1H$  hf splittings (in mT) calculated by the INDO MO method for each structure. The bond lengths are in angstrom.



**Fig. 3-4.** (a) The isotropic  $^1\text{H}$  hf splittings and (b) the formation energy as a function of the difference of two Si-C bond lengths [ $\Delta r(\text{Si-C})$ ] for  $c\text{SiC5}^+$  with asymmetric  $C_1$  structure calculated by MNDO/INDO MO method. See the details in the text.

$\circ$  :  $[a(\text{H}_{3e}) + a(\text{H}_{5e})]$  ;  $\bullet$  :  $[a(\text{H}_{2e}) + a(\text{H}_{6e})]$ ;  $\Delta$  : Total hf splittings.

MNDO MO 計算結果として得られる生成熱 ( $\Delta H_f$ ) を評価基準にすると, このような  $\Delta r(\text{Si-C})$  が極めて小さいときの構造は, エネルギー的には不利になる. しかし, 不安定構造を安定化する要因としてマトリックス分子との相互作用が考えられる. これらの数値 ( $0.005 \text{ \AA}$  および  $0.002 \text{ \AA}$ ) 自体の意味は別にして, 低温固相マトリックス中で実際に観測された非対称  $C_1$  歪構造をとる  $c\text{SiC}5^+$  系では,  $\Delta r(\text{Si-C})$  が極めて小さい可能性がある.

### 3. 3-2 温度依存ESRスペクトルと線形解析

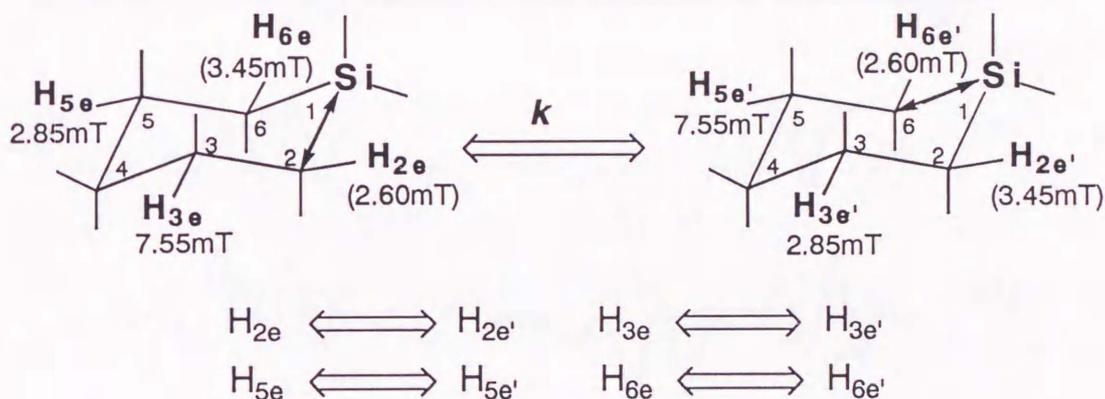
#### (a) 観測スペクトル

$\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$  マトリックス中の  $c\text{SiC}5\text{-}2, 2, 6, 6\text{-}d_4^+$  および  $c\text{SiC}5^+$  の  $4.2 \text{ K}$  から  $130 \text{ K}$  の温度領域で観測した温度依存 ESR スペクトル線形を Fig. 3-5 および Fig. 3-6 に示す.  $c\text{SiC}5\text{-}2, 2, 6, 6\text{-}d_4^+$  のスペクトル線形 (Fig. 3-5) は,  $4.2 \text{ K}$  では  $7.55 \text{ mT}$  と  $2.85 \text{ mT}$  の hfs をもつ  $2 \times 2$  本線からなる. 内側 2 本線の強度が外側よりも弱いことが特徴である. 昇温して  $40 \text{ K}$  になると内側 2 本線は消失し, 中央に新たに 1 本線が現れ, その強度は温度の上昇と共に徐々に増加する. そして,  $130 \text{ K}$  では  $5.7 \text{ mT}$  の hfs をもつ等価な 2 つの水素による強度比  $1:2:1$  に近い 3 本線となる.  $4.2 \text{ K}$  から  $130 \text{ K}$  の温度範囲で観測された温度依存スペクトル線形は可逆的であり, かつ全 hfs の値は一定であった.  $c\text{SiC}5^+$  の温度依存スペクトル線形は, 全観測温度領域において,  $c\text{SiC}5\text{-}2, 2, 6, 6\text{-}d_4^+$  のスペクトルに,  $\text{H}_{2e}$  および  $\text{H}_{6e}$  による約  $3.0 \text{ mT}$  ( $2H$ ) の 3 本線が加わった線形と解釈できる. また, マトリックスに  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  を用いたときも,  $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$  中と同様な可逆的温度依存スペクトル線形が観測できた (Fig. 3-7, Fig. 3-8).

#### (b) 分子運動のモデル ----- Si-C 結合の選択的伸縮交替運動 -----

Fig. 3-5, Fig. 3-6, Fig. 3-7 および Fig. 3-8 で示した一連の温度依存スペクトル線形変化は, 等価な 2 つの構造間における水素の交換過程に特徴的なものである. すなわち,  $c\text{SiC}5\text{-}2, 2, 6, 6\text{-}d_4^+$  (Fig. 3-5) では,  $7.55 \text{ mT}$  と  $2.85 \text{ mT}$  の hfs をもつ 2 つの水素の交換による hfs の平均化を観測したと考えられる.

このスペクトル線形変化を説明するために次のようなモデルを仮定した。  $c\text{SiC5}^+$  には、 $\text{Si-C}_{(2)}$  結合が伸長した構造と  $\text{Si-C}_{(6)}$  結合が伸長した互いに鏡像関係にある2つの非対称歪構造がある。そこで、隣接する長短2つの  $\text{Si-C}$  結合の伸縮交替運動により、エネルギー的に等価な2つの歪構造間で分子内水素の交換が起こる場合を考える (Scheme 3-3)。異なる hfs を持つ1組の水素間で交換運動が起こるときの、交換速度の大きさとスペクトル線形変化の関係は、すでに第II章3節で述べた。  $c\text{SiC5-2, 2, 6, 6-d}_4^+$  の 4.2K スペクトルは、内側2本線のピーク強度が外側よりも弱くなっていることが特徴的であった。このスペクトル線形を2個の水素の間で hfs の交換が起こるモデルを用いて説明すると、4.2K の低温では、既に  $a(\text{H}_{3e})$  と  $a(\text{H}_{5e})$  が部分的に平均化される程度の速さで分子内交換が起きていることになる [  $|a(\text{H}_{3e}) - a(\text{H}_{5e})| = 1.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \geq k(\text{s}^{-1})$  ]。昇温に伴い、速度定数が大きくなると、内側の2本線が消失し、 [  $a(\text{H}_{3e}) + a(\text{H}_{5e})$  ] / 2 = 5.7 mT の3本線が生長することになる。



< Scheme 3-3 >

### (c) スペクトル線形の解析

上記分子内交換運動のモデルに基づき、 $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$  マトリックス中における  $c\text{SiC5-2, 2, 6, 6-d}_4^+$  および  $c\text{SiC5}^+$  の温度依存スペクトルの線形シミュレーションを行なった。最適シミュレーション線形を実測スペクトルの右側にそれぞれ点線で示した (Fig. 3-5, Fig. 3-6)。  $c\text{SiC5-2, 2, 6, 6-d}_4^+$  では、交換現象に特徴的な線形である4.2K スペクトル、温度上昇に伴う内側2本線の消失過程、およ

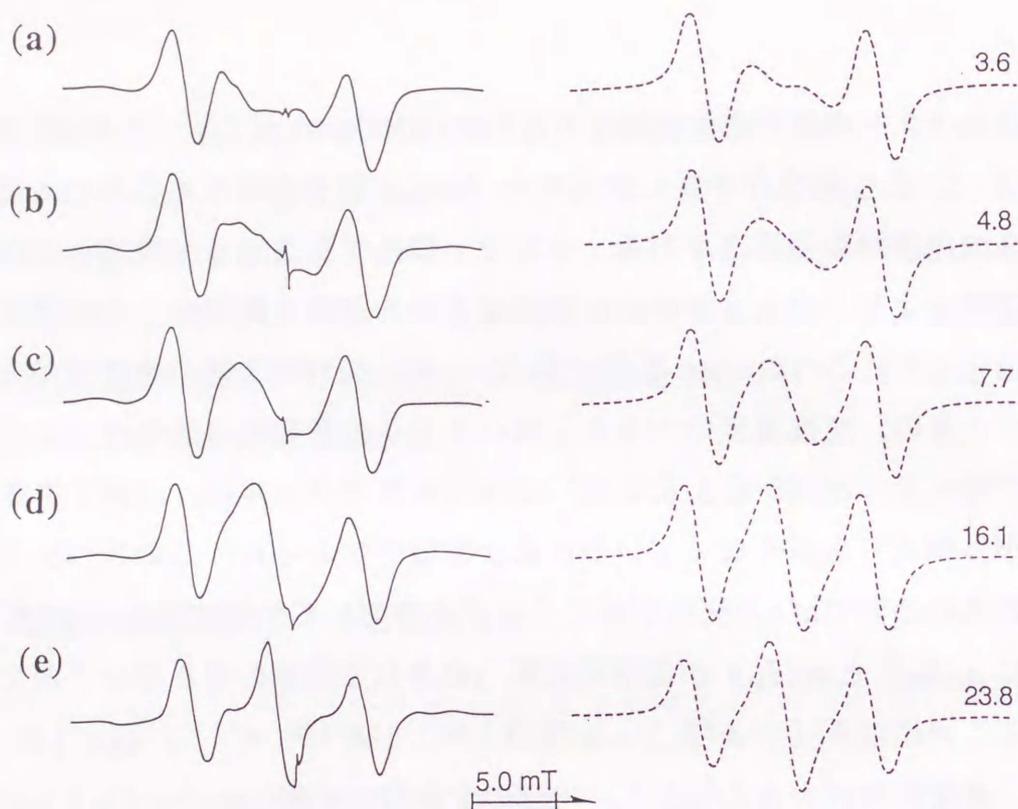


Fig. 3-5. Temperature dependent ESR spectra of  $cSiC5-2,2,6,6-d_4^+$  observed in  $CF_3-cC_6F_{11}$  matrix in the temperature range of 4.2 K-130 K (left column), and the simulated spectral line shapes (broken lines in right column) together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 s^{-1}$ ) employed. (a) 4.2 K; (b) 40 K; (c) 77 K; (d) 110 K; (e) 130 K.

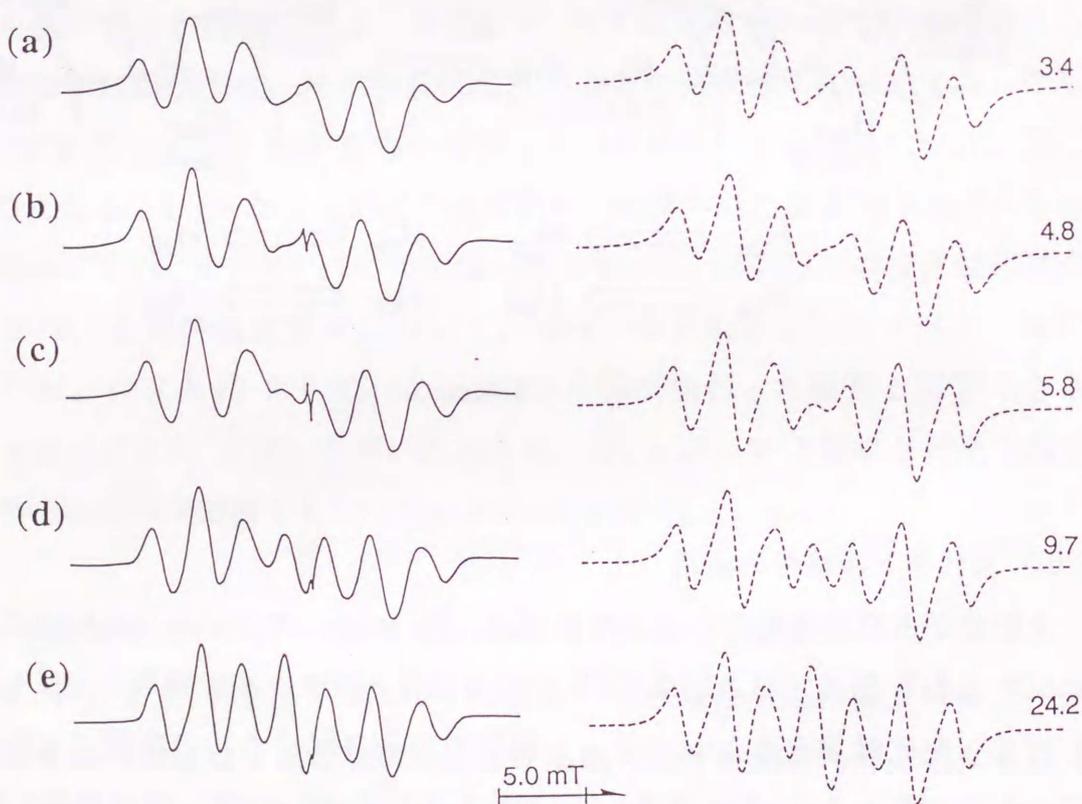


Fig. 3-6. Temperature dependent ESR spectra of  $cSiC5^+$  observed in  $CF_3-cC_6F_{11}$  matrix in the temperature range of 4.2 K-130 K (left column), and the simulated spectral line shapes (broken lines in right column) together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 s^{-1}$ ) employed. (a) 4.2 K; (b) 40 K; (c) 77 K; (d) 110 K; (e) 130 K.

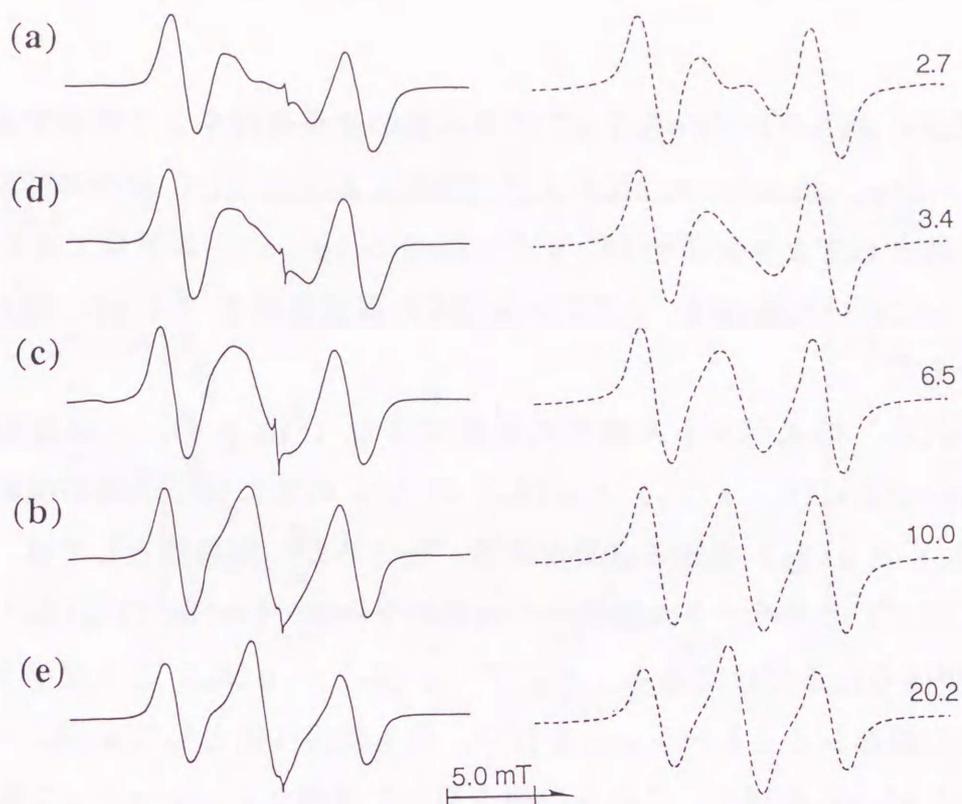


Fig. 3-7. Temperature dependent ESR spectra of  $cSiC5-2,2,6,6-d_4^+$  observed in  $cC_6F_{12}$  matrix in the temperature range of 4.2 K-130 K (left column), and the simulated spectral line shapes (broken lines in right column) together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 s^{-1}$ ) employed. (a) 4.2 K; (b) 40 K; (c) 77 K; (d) 110 K; (e) 130 K.

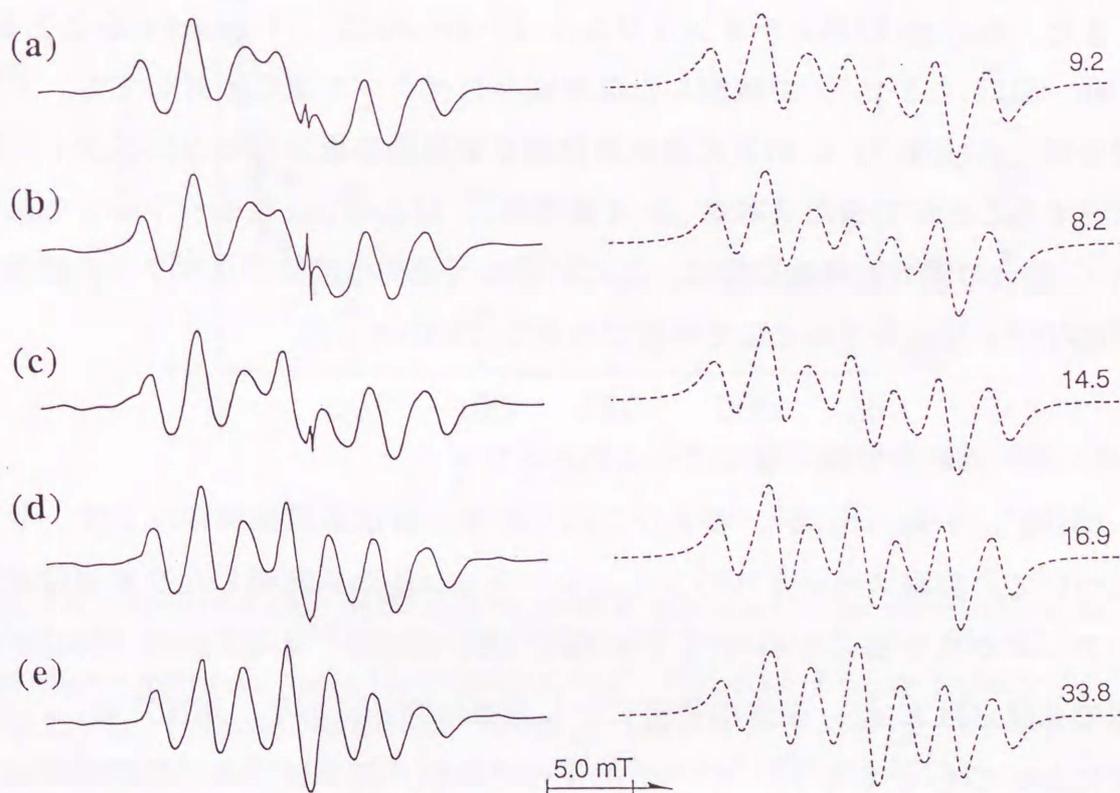


Fig.3-8 Temperature dependent ESR spectra of  $cSiC5^+$  observed in  $cC_6F_{12}$  matrix in the temperature range of 4.2K-130K (left column), and the simulated spectral line shapes (broken lines in right column) together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 s^{-1}$ ) employed. (a) 4.2 K; (b) 40 K; (c) 77 K; (d) 110 K; (e) 130 K.

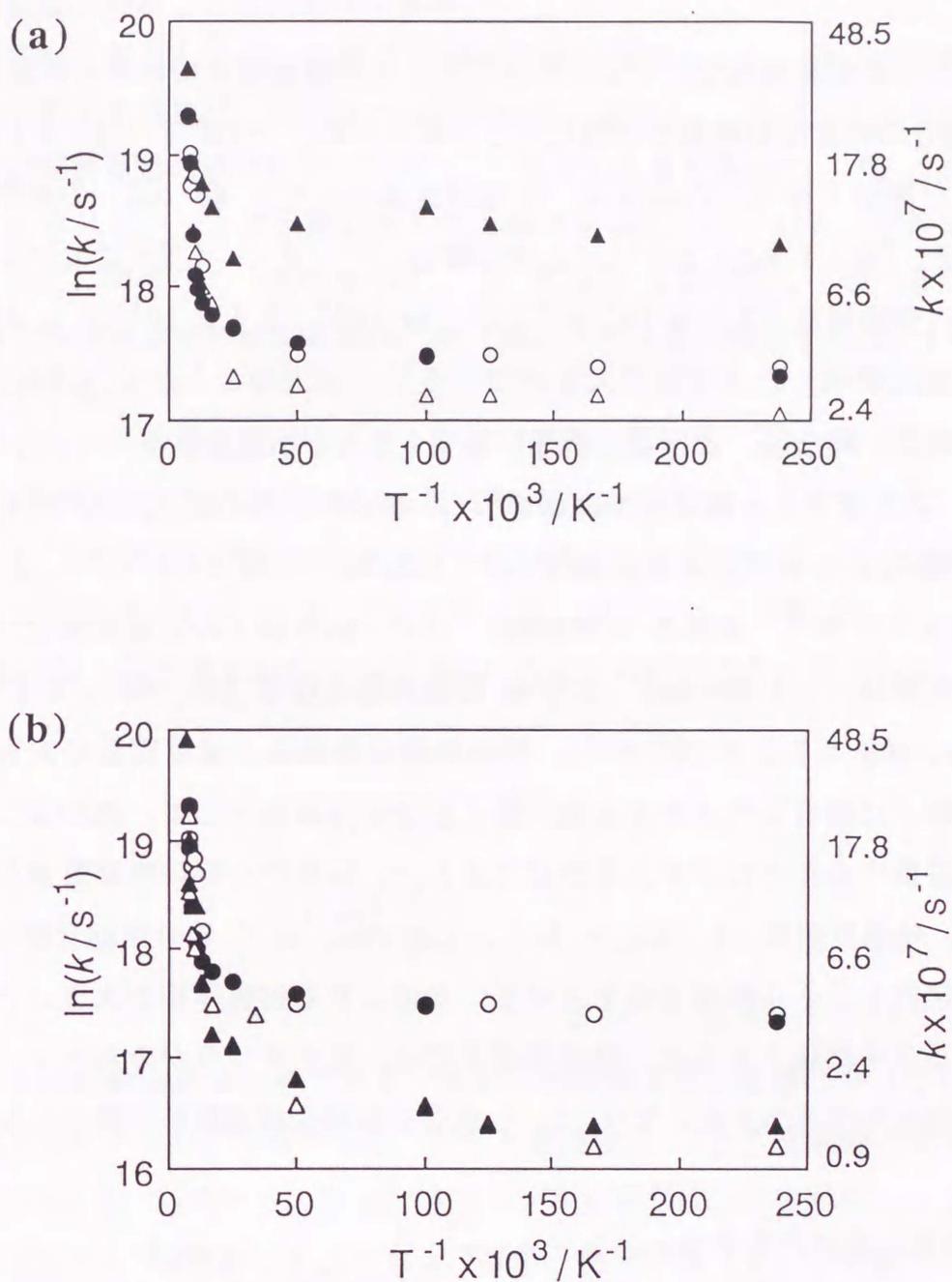
び  $[a(H_{3e}) + a(H_{5e})] / 2 = 5.7 \text{ mT}$  の3本線の生長過程をよく再現できた。このシミュレーション法から、4.2Kおよび130KにおけるSi-C結合の伸縮交替運動の速度定数として  $k = 3.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $23.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  が評価できた。シミュレーションに用いた線幅は、4.2Kから60Kの温度範囲で1.1 mT, 60K以上では0.8 mTである。

次に  $c\text{SiC}5^+$  のスペクトル線形の解析に移る (Fig. 3-6)。この線形をシミュレーションするには、 $a(H_{3e})$  と  $a(H_{5e})$  の hfs の他に分子運動が凍結した状態での  $a(H_{2e})$  と  $a(H_{6e})$  を知る必要がある。ところが、実験値としては、高温領域 (77K以上) のスペクトル線形から両者の平均値  $[a(H_{2e}) + a(H_{6e})] / 2 = 3.0 \text{ mT}$  が得られるだけである。そこで、 $a(H_{2e})$  と  $a(H_{6e})$  を可変パラメータとして一連の線形シミュレーションを行い、最も妥当な値として  $a(H_{2e}) = 2.60 \text{ mT}$ ,  $a(H_{6e}) = 3.45 \text{ mT}$  を得た。これらの値を用いた最適シミュレーション線形を Fig. 3-6 の右側に点線で示した。マトリックスに  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  を用いたときも、 $\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$  の場合と同様に、 $c\text{SiC}5^+$  および  $c\text{SiC}5\text{-}2, 2, 6, 6\text{-}d_4^+$  の温度依存スペクトル線形をよく再現できた (Fig. 3-7, Fig. 3-8)。

また、他の  $c\text{SiC}5$  系カチオンラジカル ( $1\text{-Me-}c\text{SiC}5^+$ ,  $1\text{-Me-}c\text{SiC}5\text{-}2, 2, 6, 6\text{-}d_4^+$ ,  $1\text{-Me-}c\text{SiC}5\text{-}2, 2\text{-}d_2^+$ ) で観測した温度依存スペクトル線形に対しても、非対称歪構造間におけるSi-C結合の選択的伸縮交替運動を仮定して、スペクトル線形を再現することができた (本章 3-4 節参照)。以上のシミュレーションの結果より、Si-C結合の選択的伸縮交替は、 $c\text{SiC}5^+$  系の可逆的温度依存スペクトル線形を説明可能な分子運動モデルとして妥当であることがわかった。

#### (d) 選択的結合伸縮交替のアレニウスプロット

$c\text{SiC}5^+$ ,  $1\text{-Me-}c\text{SiC}5^+$ , およびこれらの部分重水素置換体のカチオンラジカルについて、実測スペクトルのシミュレーション法から評価した交換速度定数 ( $k$ ) のアレニウスプロットを Fig. 3-9 (a), (b) に示す。4.2Kから130Kの温度範囲で速度定数  $k$  は、温度の逆数に対し非線形関係にある。速度定数 ( $k$ ) は、4.2Kにおいても  $3.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  の大きさであり、40K以下の低温度域では、ほとんど温度依存性を示さず一定である。ところが、80K以上の高温域では、 $k$  の値は温度上昇に伴い増加する。後述するように、低温度域での分子内結合



**Fig. 3-9.** Arrhenius plots of the rate constant  $k$  evaluated by the simulation of the temperature dependent ESR spectra observed for  $cSiC5$  radical cations in  $CF_3-cC_6F_{11}$  and  $cC_6F_{12}$  matrices. (a) (○)  $cSiC5-2,2,6,6-d_4^+ / CF_3-cC_6F_{11}$ ; (●)  $cSiC5^+ / CF_3-cC_6F_{11}$ ; (△)  $cSiC5-2,2,6,6-d_4^+ / cC_6F_{12}$ ; (▲)  $cSiC5^+ / cC_6F_{12}$ , (b) (○) and (●) are the same as (a); (▲)  $1-Me-cSiC5-2,2,6,6-d_4^+ / CF_3-cC_6F_{11}$ ; (△)  $1-Me-cSiC5^+ / CF_3-cC_6F_{11}$ .

伸縮交替運動の機構には、量子力学的トンネル効果が関与していることが示唆される。

80K以上の温度領域で、アレニウスプロットが直線関係にあると仮定すると、Si-C 結合の伸縮交替運動の活性化エネルギー ( $E_a$ ) として、 $0.3 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  が評価できた。この値は、非対称歪構造をもつ Me-cC6<sup>+</sup> の結合伸縮交替運動の  $E_a$  (約  $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) とほぼ等しい<sup>1)</sup>。また、4.2Kにおける cSiC5<sup>+</sup> の分子内交換速度 ( $3.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) は、Me-cC6<sup>+</sup> ( $2.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , 4.2Kから30Kの温度領域) とほぼ同じ大きさである<sup>1)</sup>。以上のことから、cSiC5<sup>+</sup> の結合伸縮交替は、Me-cC6<sup>+</sup> と同様の機構に基づくことが示唆される。

CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> マトリックス中で、cSiC5<sup>+</sup> 系の交換速度定数は、ケイ素にメチル基を1個導入すると1/3倍に減少した (cSiC5<sup>+</sup>:  $3.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , 1-Me-cSiC5<sup>+</sup>:  $1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , 本章3-4節参照)。また、40K以下の低温度域で、Me-cC6<sup>+</sup> の速度定数は、1,1-Me<sub>2</sub>-cC6<sup>+</sup> よりも10倍大きくなる (Me-cC6<sup>+</sup>:  $2.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , 1,1-Me<sub>2</sub>-cC6<sup>+</sup>:  $2.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )。結合伸縮交替運動の速度定数の大きさが、振動中心原子に結合したメチル基数に強く依存する理由として、次の2つが考えられる。振動中心原子にメチル基が結合すると、振動中心部の換算質量が増加する。これは、低温度領域 (4.2Kから40K) において、Si-C 結合伸縮交替に支配的な量子力学的トンネル確率を低下させる。水素よりも占有体積が大きいメチル基をラジカル分子に導入すると、低温固相中では、カチオンラジカルとマトリックス分子との相互作用が大きくなり、Si-C 結合の伸縮交替運動が束縛される。

#### (e) 対称二重井戸型ポテンシャル

Si-C 結合の伸縮交替運動は、非全対称大振幅伸縮振動モードである。したがって、この結合伸縮交替運動は、対称二重井戸型ポテンシャル (Fig. 3-10(a)) を仮定すると理解し易い。横軸は Si-C 結合の伸縮交替運動に基づく振動子 (Si 部位) の  $C_2$  対称構造位置からの変位  $\Delta r$  (2つの Si-C の結合距離差:  $(\text{Si}-C_{(2)}) - (\text{Si}-C_{(6)})$ )、縦軸は系のポテンシャルエネルギーである。伸縮交替運動が凍結した状態では、cSiC5<sup>+</sup> は、一方の Si-C 結合が伸長した非対称  $C_1$  歪構造をとり、Si-C 結合の伸縮振動モードの準位は零レベル ( $v=0$ ) にあると仮定できる。そして、40K以下の低温度領域においては、零振動レベルにおける波動関数の漏出

により、有限ポテンシャル障壁を通り抜ける量子力学的トンネル効果で、Si-C 結合の伸縮交替が起きることが期待できる。

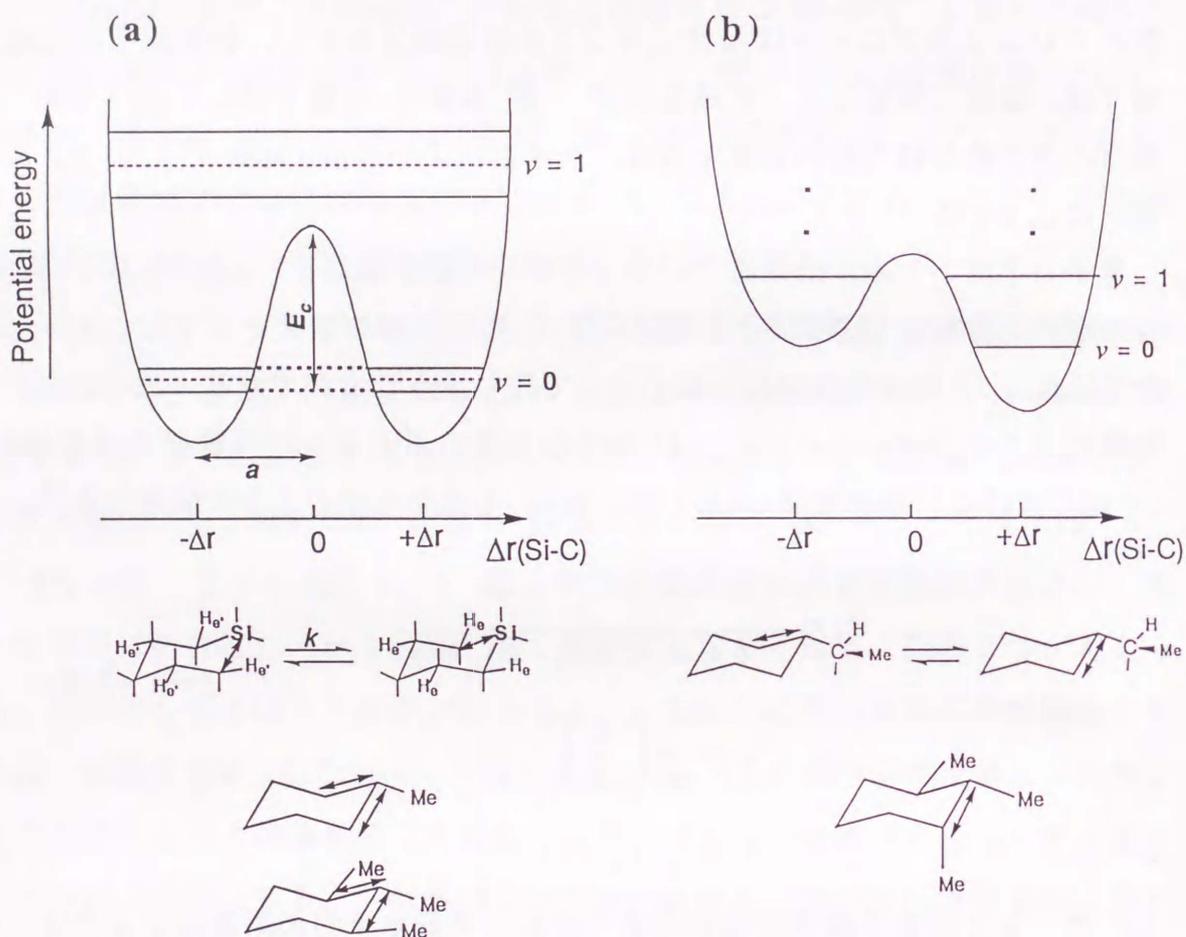
繰り返すが、観測した Si-C 結合の伸縮交替の機構として、量子力学的トンネル効果を提案する根拠は、次の3つの実験結果に基づく。① 4.2Kの低温においても、伸縮交替運動の速度定数が  $10^7 \text{ s}^{-1}$  程度の大きさをもつ。② この速度定数のアレニウスプロットは温度に対して非線形関係を示し、40K以下の低温度領域では、温度に関係なく一定値を示す。③ 本章3-4節で詳しく述べるが、Si-C 結合の選択的伸縮交替の速度定数は、ケイ素にメチル基が結合すると、 $1/3$  の大きさに低下する。

量子力学的トンネル効果について、今少し考察を加える。cSiC5<sup>+</sup> 系の Si-C 結合の選択的伸縮交替運動を、一方の Si-C 結合距離の関数として表すと（二原子分子近似）、この運動は調和振動子として取り扱うことができる。この場合、各振動準位のエネルギーレベル  $E$  における有限のポテンシャル障壁を乗り越える（＝通り抜ける）遷移確率  $G(E)$  は、Bell の式から次のように表される<sup>4)</sup>。

$$G(E) = \frac{1}{1 + \exp[2\pi(E_c - E)/h\nu_t]} \quad \dots (3-3)$$
$$\nu_t = \frac{1}{\pi a} \left( \frac{E}{2\mu} \right)^{1/2}$$

ここで、 $\mu$  は振動子換算質量である。また、最安定点間の距離は  $2a$  で与えられる。このときミクロカノニカル型のトンネル速度は、 $G(E)$  と振動子周波数の積で与えられる。(3-3)式から、量子力学的トンネル確率は、有限ポテンシャル障壁の幅  $a (= \Delta r)$ 、障壁高 ( $E_c$ )、および振動子換算質量 ( $\mu$ ) の関数として表され、これらの値が小さいほど、その確率が高くなることがわかる。cSiC5<sup>+</sup> 系で、Si-C 結合の伸縮交替の 4.2K速度定数が、ケイ素にメチル基を1個導入すると  $1/3$  に減少することは、(3-3)式を用いると定性的に説明可能である。

一方、Et-cC6<sup>+</sup> は、cSiC5<sup>+</sup> 系および 1-Me-cC6<sup>+</sup> と同ように、特定  $\sigma$  結合 (C-C) が伸長した非対称歪構造をとるが、選択的結合伸縮交替運動は全く観測



**Fig. 3-10.** Schematic illustrations of (a) symmetrical and (b) asymmetrical double minimum potential proposed to explain the dynamics of cyclohexane and silacyclohexane radical cations having a distorted structure with a certain C-C or Si-C bond length elongated. See the details in the text.

されていない<sup>1b)</sup>。このことは、ラジカルの母分子の構造対称性に着目すると理解できる。母分子が対称  $C_2$  構造である  $cSiC5^+$  は、 $Si-C_{(1)}$  が伸長した構造と  $Si-C_{(6)}$  が伸長した構造とは、互いに鏡像関係にありエネルギー的に等しい。一方、母分子が非対称  $C_1$  構造をもつ  $Et-cC6^+$  では、 $C_{(1)}-C_{(2)}$  が伸長した構造と  $C_{(1)}-C_{(6)}$  が伸長した構造とはエネルギー的に非等価であり、鏡像関係にある2つの等価な歪構造は存在し得ない。したがって、 $Et-cC6^+$  などの母分子が非対称  $C_1$  構造をもつカチオンラジカルの選択的結合伸縮交替運動を二重井戸型ポテンシャルで表すと、“非対称”二重井戸型ポテンシャルとなる (Fig. 3-10(b))。以上のように、非対称歪構造をもつ有機  $\sigma$  型カチオンラジカルの選択的伸縮交替運動の有無は、母分子の幾何学的構造対称性と関係しており、二重井戸型ポテンシャルのモデルを用いると矛盾なく説明できる。

### 3. 3-3 マトリックス効果

#### (a) 静的構造歪のマトリックス依存性

Fig. 3-11 に相異なる7種のハロカーボンマトリックス中で観測した  $cSiC5-2, 2, 6, 6-d_4^+$  の4.2K ESR スペクトルを示す。いずれのスペクトルも、 $CF_3-cC_6F_{11}$  マトリックスを用いた場合と同様、 $cSiC5$  環の非対称歪構造 (Scheme 3-2) に由来する2x2本線からなる。しかも、内側2本線のピーク強度が、両外側の2本線に比べて弱く、全 hfs ( $a(H_{3e}) + a(H_{5e})$ ) は  $10.1 \pm 0.3$  mT の範囲内にある。ただし、 $a(H_{3e})$  と  $a(H_{5e})$  の相対的大きさ、各吸収ピークの強度および線幅は、マトリックスによって異なる。そこで、各 hfs 値および Si-C 結合の選択的伸縮交替運動の速度定数をパラメーターとして、各マトリックス中における  $cSiC5-2, 2, 6, 6-d_4^+$  の4.2K ESR スペクトル線形のシミュレーションを行った。その最適シミュレーション線形を、Fig. 3-11 の右側に点線で示した。また、そのときの計算に用いた hfs 値を Table 3-1 にまとめた。

次に、観測した hfs 値とマトリックスの関係について考察する。 $a(H_{3e})$  と  $a(H_{5e})$  の大きさは、 $Si-C_{(2)}$  と  $Si-C_{(6)}$  結合の不對電子密度に比例する。また、両 Si-C 結合の不對電子密度の差は、 $cSiC5$  環の構造歪の大きさを決定すること

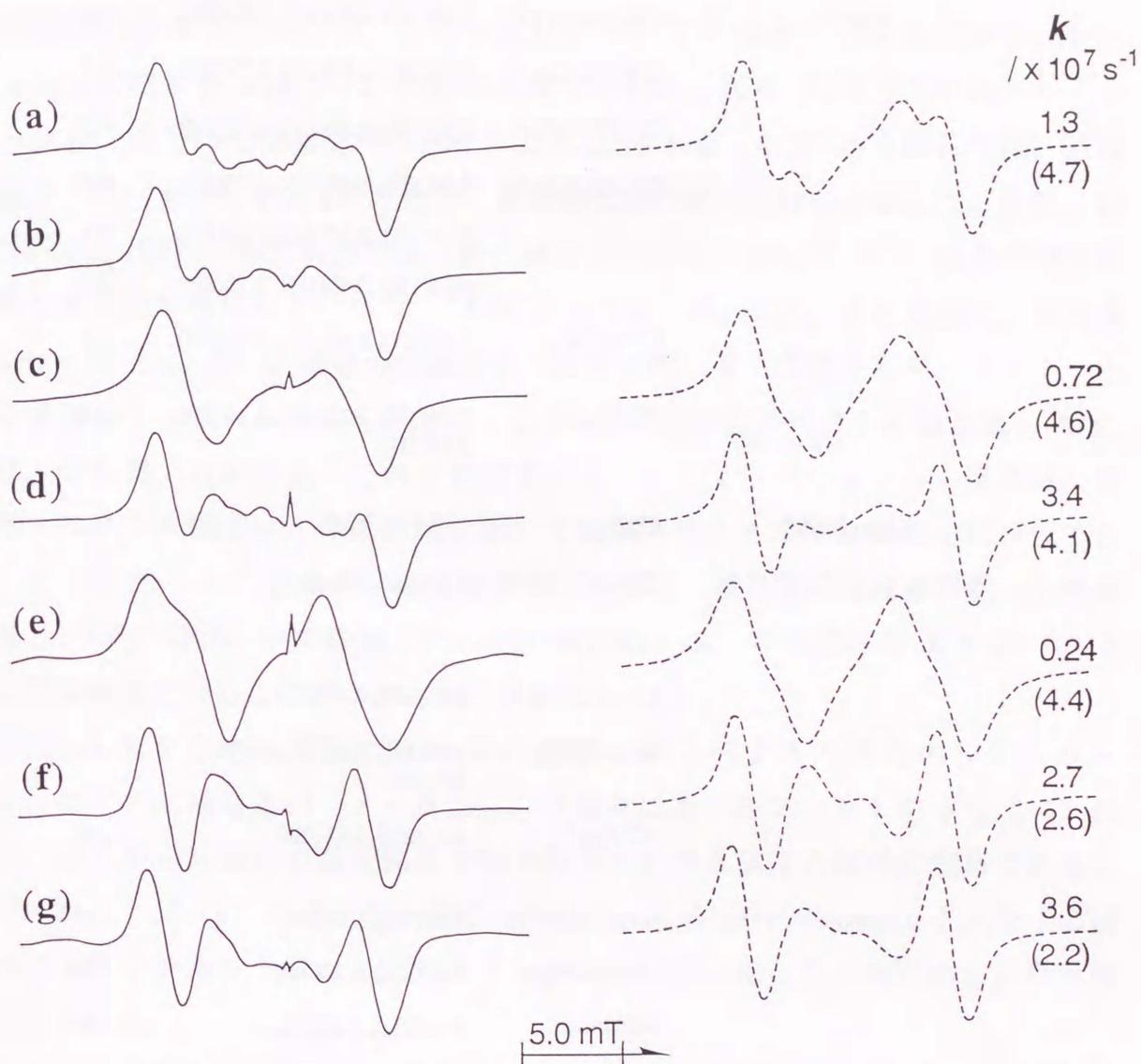
になる。ここで、 $cSiC5$  環の構造歪みの大きさを表す目安として、 $a(H_{3c})$  と  $a(H_{5e})$  の hfs 比  $D_{(3e/5e)}$  (大きな値ほど、構造歪は大きいことになる) を用いることにする。 $D_{(3e/5e)}$  は、 $CFCl_2CFCl_2$  および  $CF_2ClCFCl_2$  中で最大値 4.7 をとり、 $CF_3-cC_6F_{11}$  中で、最小値 2.2 をとる (Table 3-1, および Fig. 3-11 中の括弧内数値)。他のマトリックス中では、 $D_{(3e/5e)}$  値は 2.2 と 4.7 の間にある。

#### (b) Si-C 結合伸縮交替運動のマトリックス依存性

マトリックス効果は、静的構造歪の大きさだけでなく、Si-C 結合の選択的伸縮交替運動の速度定数 ( $k$ ) にも現れた。4.2K スペクトルの線形シミュレーションから評価した速度定数 ( $k$ ) を Fig. 3-11 のシミュレーションスペクトル (点線) 右上に示した。用いた 7 種のマトリックスの中では、 $CF_2BrCF_2Br$  中で最小値  $0.24 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、 $CF_3-cC_6F_{11}$  中で最大値  $3.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  が得られた。全体の傾向としては、 $cSiC5-2, 2, 6, 6-d_4^+$  の Si-C 結合伸縮交替の速度定数は、 $cC_6F_{12}$  および  $CF_3-cC_6F_{11}$  マトリックス中の方が、 $CFCl_2CFCl_2$ 、 $CF_3CCl_3$  および  $CF_2BrCF_2Br$  中よりも大きい。大きな速度定数 ( $k$ ) を与えるマトリックスは、小さな  $D_{(3e/5e)}$  値を与える。換言すると、 $cSiC5-2, 2, 6, 6-d_4^+$  では、静的構造歪が大きい場合、Si-C 結合の選択的伸縮交替運動の速度は小さくなる。

#### (c) 非対称構造歪の温度依存性 ( $cSiC5-2, 2, 6, 6-d_4^+$ / $CF_2BrCF_2Br$ 系)

$CF_2BrCF_2Br$  マトリックス中における  $cSiC5-2, 2, 6, 6-d_4^+$  の温度依存スペクトル線形変化を Fig. 3-12 に示す。 $CF_2BrCF_2Br$  をマトリックスとしたとき、4.2K から 120K の温度領域では、温度依存スペクトル線形変化のパターンが、 $cC_6F_{12}$  および  $CF_3-cC_6F_{11}$  中とは異なる。 $CF_2BrCF_2Br$  中の 4.2K スペクトルは、7.8 mT (1H) のブロード 2 本線を与える。昇温に伴い、この 2 本線は  $2 \times 2$  本線に分離する。内側 2 本線強度の温度依存性は小さいが、温度上昇に伴い、吸収線の位置が中央側に移動する。120K では 7.2 mT (1H) と 3.1 mT (1H) の  $2 \times 2$  本線に変化する。全測定温度範囲 (4.2K から 160K) で、スペクトル線形変化は可逆的、かつ全 hfs 値は一定であった。



**Fig. 3-11.** The experimental ESR spectra of  $c\text{SiC}_5\text{-}2,2,6,6\text{-}d_4^+$  at 4.2 K in seven different matrices (left column), and the simulated ESR spectral line shapes employing the two site exchange model together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 \text{ s}^{-1}$ ). The degree of structure distortion,  $D_{(3e/5e)}$ , are given in parentheses. The matrices used are : (a)  $\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$ ; (b)  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ ; (c)  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ ; (d)  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ ; (e)  $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ ; (f)  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$ ; (g)  $\text{CF}_3-c\text{C}_6\text{F}_{11}$ . All samples were irradiated with  $\gamma$ -rays at 77 K. See the details in the text.

**Table 3-1.** Experimental isotropic  $^1\text{H}$  hf splittings of the radical cations of  $c\text{SiC}_5$  and its methylsubstituted derivatives

Radical Cation	Matrix	$^1\text{H}$ hf / mT <sup>a</sup>	T / K
$c\text{SiC}_5^+$	$\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$ <sup>a)</sup>	8.28(1H), 1.76(1H), 2.97(2H)	4.2
	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ <sup>a)</sup>	8.28(1H), 1.76(1H), 2.79(2H)	4.2
	$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ <sup>a)</sup>	8.36(1H), 2.02(1H), 3.31(2H)	4.2
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ <sup>a)</sup>	8.36(1H), 1.88(1H), 2.73(2H)	4.2
		7.67(1H), 2.57(1H), 2.73(2H)	77
		6.81(1H), 3.43(1H), 2.73(2H)	140
	$\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$	7.55(1H), 2.85(1H), 3.45(1H), 2.60(1H)	4.2
	$c\text{C}_6\text{F}_{12}$	7.04(1H), 3.20(1H), 3.10(1H) 2.85(1H)	4.2
1-Me- $c\text{SiC}_5^+$	$\text{CFCl}_3$		
	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ <sup>b)</sup>	4.72(2H), 2.64(2H)	77
	$\text{CF}_3\text{CCl}_3$		
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ <sup>b)</sup>	4.95(2H), 2.44(2H)	160
	$\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$	7.30(1H), 2.4(1H), 3.0(1H), 2.0(1H)	4.2
	$c\text{C}_6\text{F}_{12}$ <sup>b)</sup>	4.71(2H), 2.68(2H)	140
1,1-Me <sub>2</sub> - $c\text{SiC}_5^+$ <sup>b)</sup>	$\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{CFCl}_2$	4.42(2H), 2.27(2H)	100
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	4.60(2H), 2.21(2H)	160
	$\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$	4.46(2H), 2.27(2H)	130
	$c\text{C}_6\text{F}_{12}$	4.42(2H), 2.22(2H)	130
4,4-Me <sub>2</sub> - $c\text{SiC}_5^+$ <sup>b)</sup>	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	5.27(2H), 3.39(2H)	77
	$\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$	5.06(2H), 3.20(2H)	4.2
	$c\text{C}_6\text{F}_{12}$	5.44(2H), 3.49(2H)	4.2

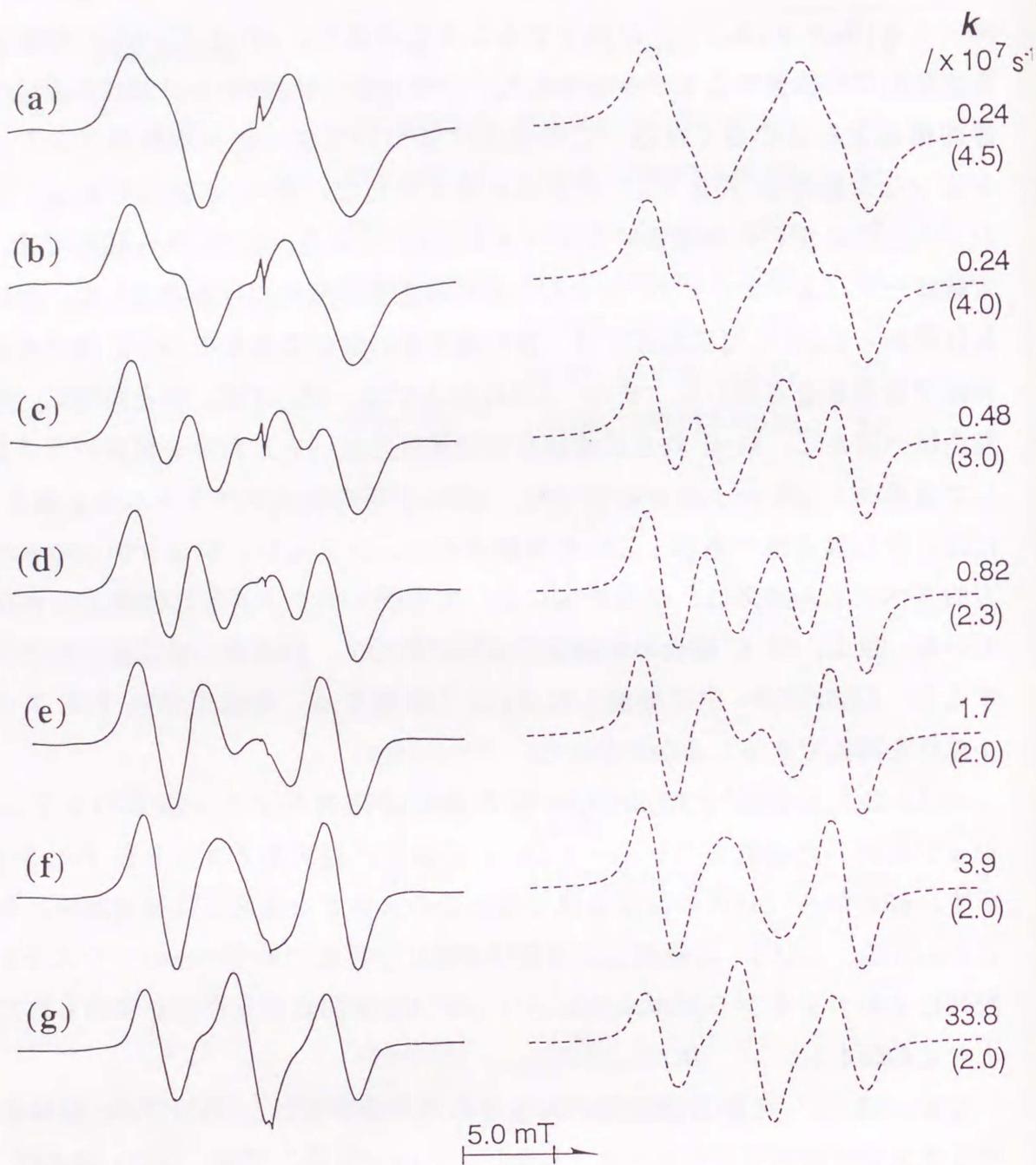
<sup>a</sup> We can not evaluate  $^1\text{H}$  hf splittings of  $\text{H}_{2c}$  and  $\text{H}_{6c}$  separately from the 4.2K ESR spectra of  $c\text{SiC}_5$  radical cations.

<sup>b</sup> The averaged  $^1\text{H}$  hf splittings for two pairs of protons, ( $\text{H}_{3c}$  and  $\text{H}_{5c}$ ) and ( $\text{H}_{2c}$  and  $\text{H}_{6c}$ ), were observed.

4.2Kから120Kの可逆的線形変化は、Si-C結合の伸縮交替運動の温度依存性では説明できない。そこで、内側2つの吸収ピークが、強度一定のままピーク間隔 ( $|a(H_{3e}) - a(H_{5e})|$ ) が減少することに着目し、 $cSiC5$ 環の静的構造歪の大きさが温度に依存するモデルを考えた。すなわち、4.2Kから120Kに昇温すると、静的構造歪みは小さくなる。この仮定に基づいてスペクトル線形をシミュレーションした結果を Fig. 3-12 の右に点線で示した。図中括弧内の値は、シミュレーションに用いた構造歪パラメータ  $D_{(3e/5e)}$  である。4.2Kから60Kでは、速度定数は一定 ( $k = 2.4 \times 10^6$ ) とし、静的構造歪の変化だけを考慮した。次に、77K付近から120Kの温度範囲では、静的構造歪の変化に加えて Si-C 結合の選択的伸縮交替運動を考慮した。また、140K以上では、 $CF_3-cC_6F_{11}$  中と同様に、静的構造歪は一定とし、Si-C 結合の伸縮交替の速度定数 ( $k$ ) だけを可変パラメータとして線形シミュレーションを行った。120K以下の実測スペクトルの  $g$  値と hfs には、少し異方性がある。これを無視すると、シミュレーションから得られた等方的スペクトル線形は、全温度域において実測スペクトルをほぼ満足に再現できている。以上、Si-C 結合の伸縮交替運動に加えて、構造歪の温度依存変化を考慮すると、 $CF_2BrCF_2Br$  中で観測した  $cSiC5-2, 2, 6, 6-d_4^+$  の温度依存 ESR スペクトル線形を再現できることがわかった。

$cSiC5-2, 2, 6, 6-d_4^+ / CF_2BrCF_2Br$  系の温度依存スペクトル線形のシミュレーションに用いた構造歪パラメータ  $D_{(3/5)}$  の温度に対するプロットを Fig. 3-13 に示す。60Kから140Kの温度領域で構造歪の大きさと温度とは相関関係にあることがわかる。 $cSiC5^+$  の構造歪の温度依存性は、昇温に伴うマトリックス分子の再配列によりカチオンラジカルとマトリックス分子間の相互作用が弱められた結果と考えられる。

なお、 $cSiC5^+$  の静的構造歪の大きさの温度依存性は、 $CF_2BrCF_2Br$  以外のマトリックスでは観測できなかった。しかし、 $1-Me-cSiC5^+$  では、 $CFCl_3$  および  $CF_3CCl_3$  マトリックス中において、静的構造歪の大きさの温度依存変化が観測できた (Fig. 3-14, Fig. 3-15)。しかし、 $1,1-Me_2-cSiC5^+$  については、実験に用いたいずれのマトリックス中でも、静的構造歪の大きさの温度依存変化は観測できなかった。以上、 $cSiC5^+$  系では、結合伸縮交替運動の速度定数および静的構造歪の大きさは、測定温度、溶質分子の形状およびマトリックスに依存することがわかった。



**Fig. 3-12.** ESR spectra observed for  $c\text{SiC}_5\text{-}2,2,6,6\text{-}d_4^+$  in  $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$  matrix in the temperature range of 4.2 K - 160 K (left column), and the simulated spectral line shapes together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 \text{ s}^{-1}$ ). The degree of structure distortion,  $D(3e/5e)$ , are given in parentheses. (a) 4.2 K; (b) 60 K; (c) 77 K; (d) 120 K; (e) 140K; (f) 150K; (g) 160 K.

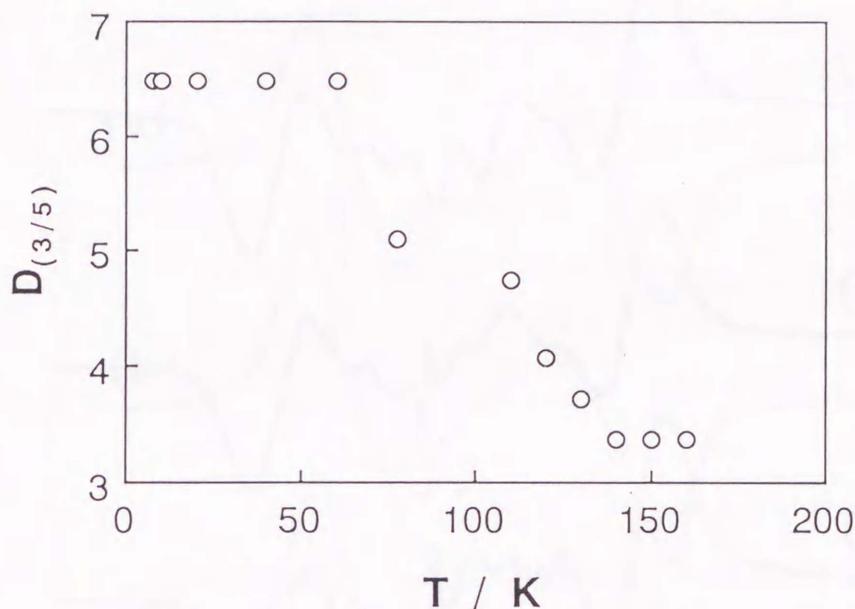
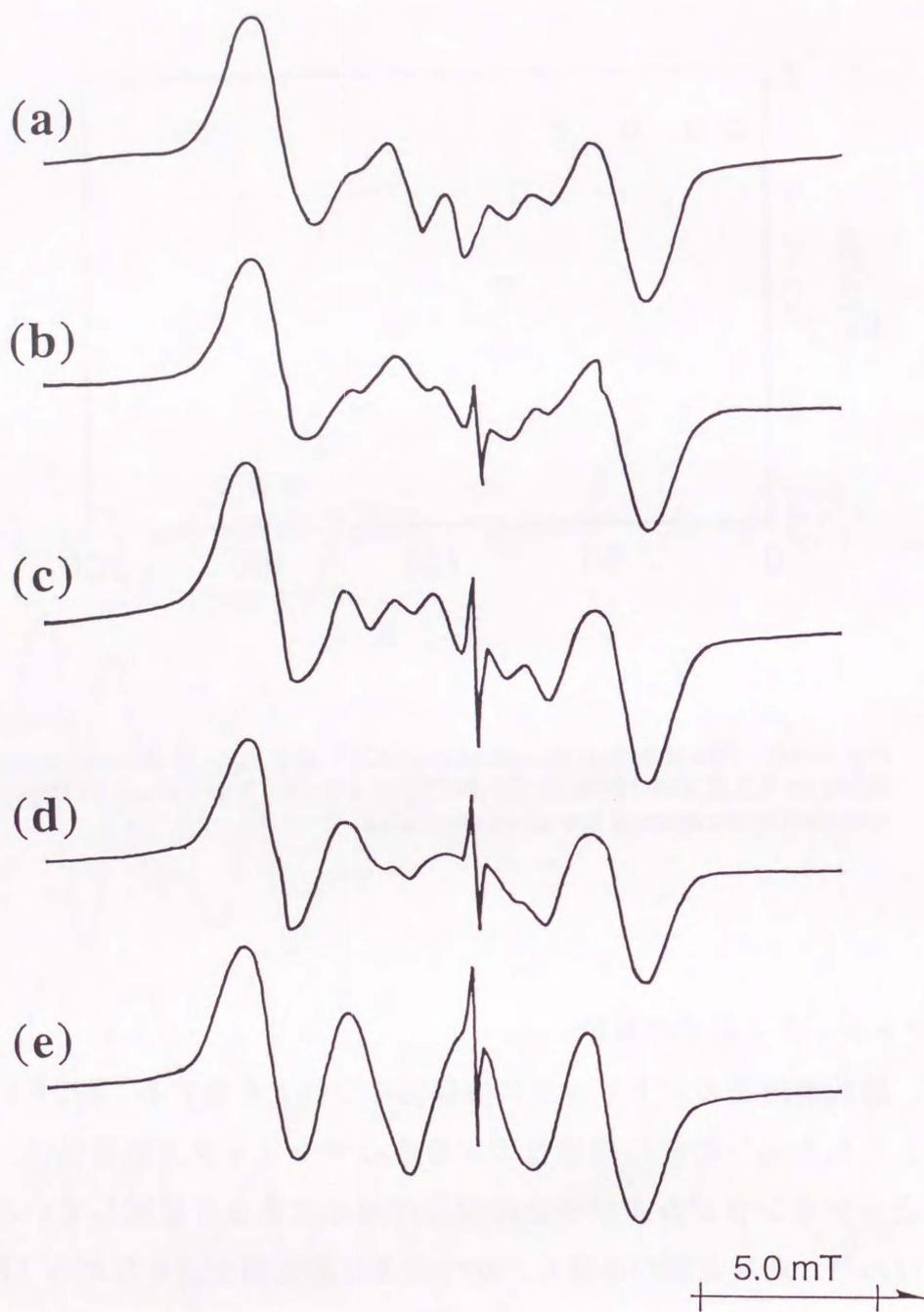


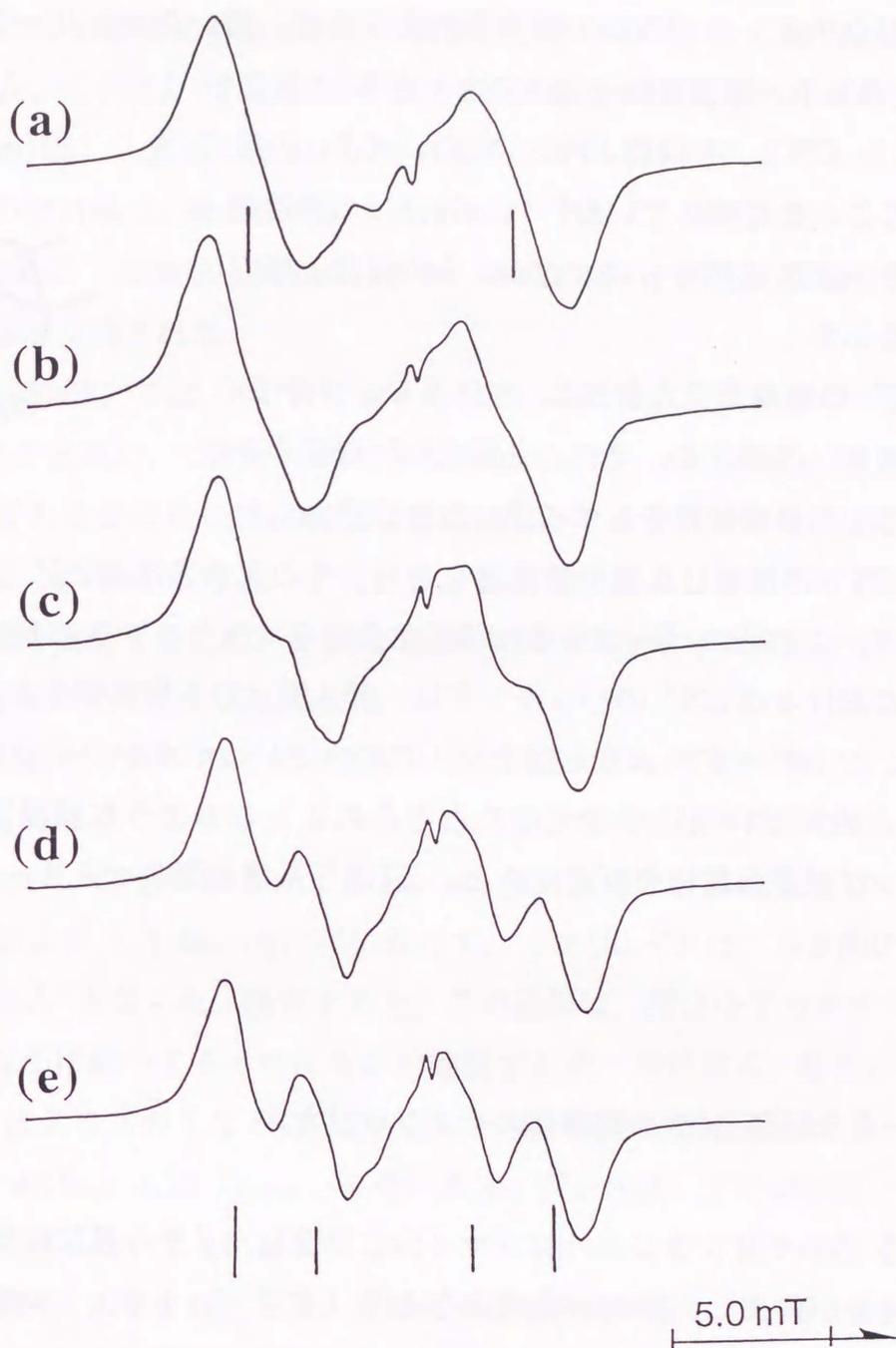
Fig. 3-13. The structure distortion of  $cSiC5^+$ ,  $D_{(3e/5e)}$ , in the temperature range between 4.2 K and 160K in  $CF_2BrCF_2Br$  matrix. The values of  $D_{(3e/5e)}$  were evaluated by the spectral line shape simulation.

#### (d) マトリックス効果の解釈

まず、静的構造歪のマトリックス依存性について考察する。4.2Kにおける  $cSiC5-2, 2, 6, 6-d_4^+$  の静的構造歪の大きさのマトリックス依存性は、マトリックス分子とカチオンラジカル分子との相互作用の大きさを反映していると考えられる。すなわち、速度定数が小さく、かつ大きな静的構造歪を与える  $CFCl_2CFC1_2$ ,  $CF_3CC1_3$  および  $CF_2BrCF_2Br$  中では、 $cSiC5^+$  はマトリックス分子から強い相互作用を受ける。その結果、 $cSiC5^+$  環は大きく歪むことになる。一方、 $cC_6F_{12}$ ,  $CF_3-cC_6F_{11}$  マトリックス中では、マトリックス分子と $cSiC5^+$  との相互作用は弱く、 $cSiC5^+$  の構造歪はカチオンラジカル本来の状態に近いと考えられる。後者、すなわち、この相互作用が弱いとき、Si-C 結合の伸縮交替運動が起こり易くなると考えられる。

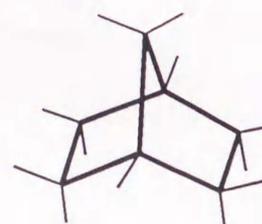


**Fig. 3-14.** Temperature dependent ESR spectra observed for 1-Me-cSiC<sub>5</sub><sup>+</sup> in the temperature range of 4.2 K - 180 K in CFCl<sub>3</sub> matrix. (a) 4.2 K; (b) 77 K; (c) 120 K; (d) 160 K; (e) 180 K.



**Fig. 3-15.** Temperature dependent ESR spectra observed for 1-Me-cSiC<sub>5</sub><sup>+</sup> in the temperature range of 4.2 K - 140 K in CF<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> matrix. (a) 4.2 K; (b) 77 K; (c) 110 K; (e) 130 K; (f) 140 K.

最近, Toriyama らは,  $nC3^+$ ,  $nC5^+$  およびノルボルナンカチオンラジカルが, 母分子よりも構造対称性が低下した歪構造をとることを報告している<sup>5d)</sup>. 彼らは, 有機 $\sigma$ 型カチオンラジカルの構造歪の大きさは, 用いたマトリックスの物理的性質(永久双極子と誘起双極子能率の大きさ等)に依存し,  $CF_3CCl_3 > CFC1_3 > CFC1_2CFC1_2 > CF_3-cC_6F_{11}$  の順で減少することを指摘している<sup>5d)</sup>.  $cSiC5^+$  の構造歪のマトリックス依存性も Toriyama らの報告と類似した傾向を示す.



norbornane

$cSiC5^+$  の構造歪の大きさは, マトリックス分子の幾何学構造(直鎖状か, それとも環状か)に強く依存している. 六員環骨格をもつ  $cC_6F_{12}$  および  $CF_3-cC_6F_{11}$  は,  $cSiC5^+$  に類似した幾何学構造をもち, その大きさは  $cSiC5^+$  より大きい. したがって, これらのパーフルオロ環状化合物をマトリックスに用いたとき, 低温固相中における  $cSiC5^+$  のパッキングは, 挿入型よりも置換型をとり易い. 挿入型の場合, マトリックスよりも分子サイズの小さいカチオンラジカルとマトリックス分子との相互作用は小さくなると考えられる. このような低温固相中におけるパッキング状態の違いを仮定すると,  $cSiC5^+$  系構造歪のマトリックス依存性を説明可能である.

### 3. 3-4 $cSiC5$ メチル誘導体カチオンラジカル

$cSiC5$  系カチオンラジカルは, ケイ素に結合したメチル基には関係なく一方の Si-C 結合が伸長した非対称歪構造をとる(本章 3-1 項). 本節では,  $cSiC5^+$  系の非対称歪構造についてより詳しい知見を得ることを目的とし,  $1-Me-cSiC5^+$  および  $1,1-Me_2-cSiC5^+$  の実験および理論計算結果から, 非対称歪構造に及ぼすメチル基の効果を検討した.

### (a) *ab initio* MO 計算結果

Fig. 3-16 (a-c) に, 1-Me-cSiC5<sup>+</sup> の SOMO と *ab initio* MO 法 (Gaussian 90/STO-3G) による最適化構造を示す. 隣接する2つの Si-C の結合距離は, それぞれ 2.175 Å, 1.862 Å である. 一方の Si-C 結合が伸長した非対称歪構造は, すでに述べた cSiC5<sup>+</sup> と類似しており, ケイ素へメチル基を導入してもほとんど変化しない. この非対称 C<sub>1</sub> 構造の全エネルギーは, 対称 C<sub>s</sub> 構造に比べ 0.32 eV 安定となった. cSiC5<sup>+</sup> の場合と同様に, 1-Me-cSiC5<sup>+</sup> においても, 理論計算結果から非対称歪構造が支持された.

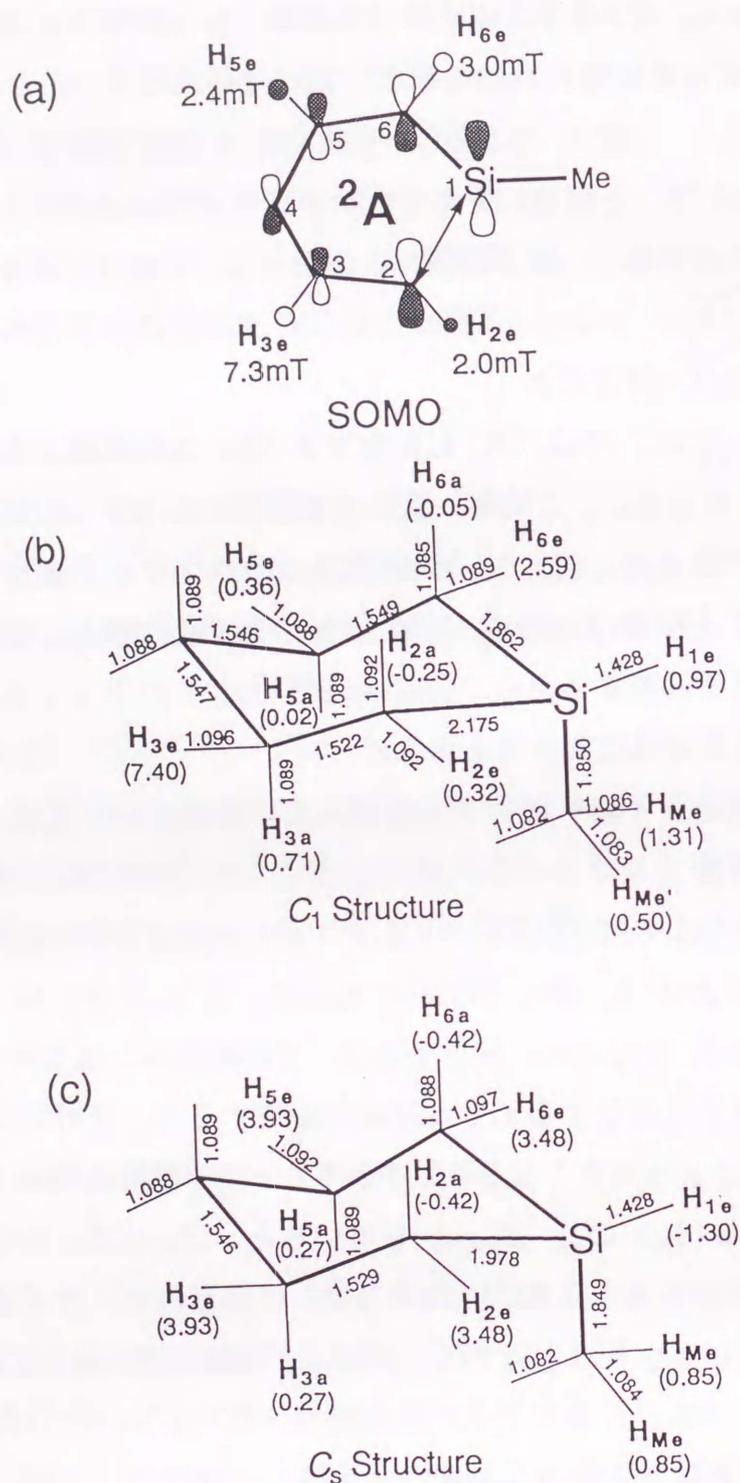
一方, 1-Me-cSiC5<sup>+</sup> では, 各<sup>1</sup>H に対する hfs の計算値と実験値の一致は, cSiC5<sup>+</sup> に比べると悪い. この不一致の主な原因として, *ab initio* MO 計算の対象が孤立分子であるのに対して, 実験結果にはマトリックス分子との相互作用が含まれていることが挙げられる. すなわち, ケイ素に導入したメチル基は, 水素より大きな体積を占有するため, 1-Me-cSiC5<sup>+</sup> では, マトリックス分子からより大きな相互作用を受けることが考えられる.

次に, 構造歪とケイ素へのメチル基導入との関係について述べる. ここで, 構造歪の大きさを知る1つのパラメータとして, ラジカル分子中の2つの Si-C の結合距離差  $\Delta r(\text{Si-C})$  を用いる. すると, *ab initio* MO 計算結果では, cSiC5<sup>+</sup>, 1-Me-cSiC5<sup>+</sup> および 1,1-Me<sub>2</sub>-cSiC5<sup>+</sup> に対して,  $\Delta r(\text{Si-C})$  は, 各々 0.234 Å, 0.313 Å, 0.331 Å となった. 換言すると, この結果は, 孤立分子カチオンラジカルではケイ素原子に結合するメチル基数が増加すると, 非対称 C<sub>1</sub> 構造の構造歪 ( $\Delta r(\text{Si-C})$ ) はより大きくなることを示す. 一方, 実測の構造歪パラメータとして,  $a(\text{H}_{3e})$  と  $a(\text{H}_{5e})$  の比  $D_{(3e/5e)}$  を用いると, CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> 中の cSiC5<sup>+</sup> および 1-Me-cSiC5<sup>+</sup> に対して, 2.64 および 3.04 が得られた. ケイ素へのメチル基導入により構造歪が大きくなる点では, 実測値と理論値は一致している.

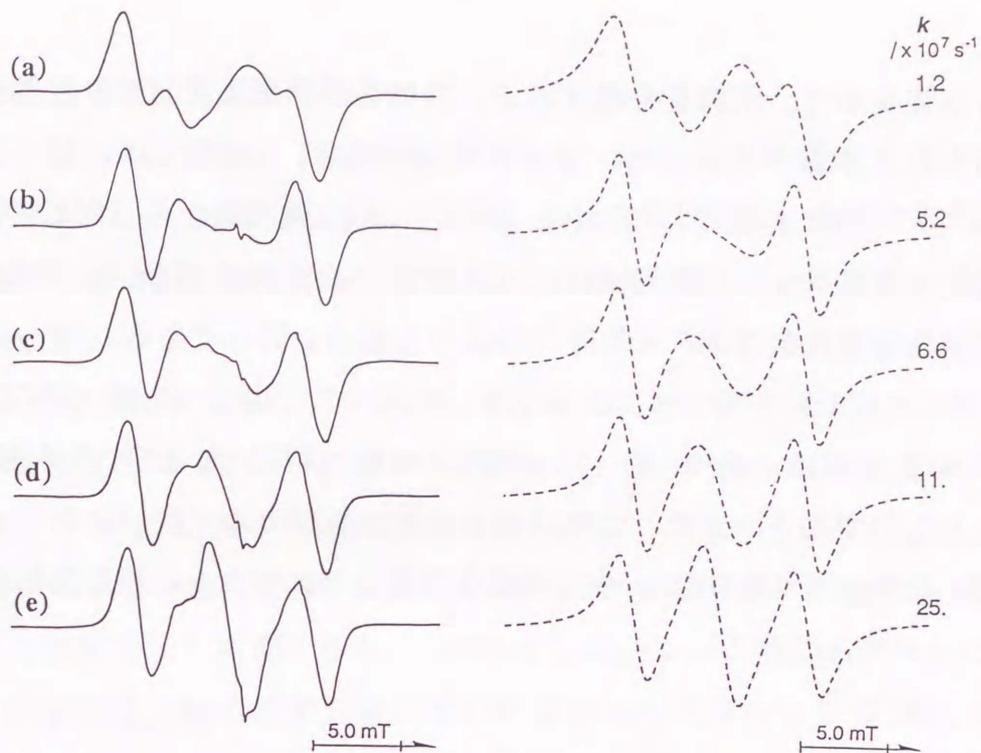
### (b) 温度依存 ESR スペクトル線形

1-Me-cSiC5 の部分重水素置換体および 1-Me-cSiC5 カチオンラジカルの温度依存スペクトル線形を Fig. 3-17, Fig. 3-18 および Fig. 3-19 に示した.

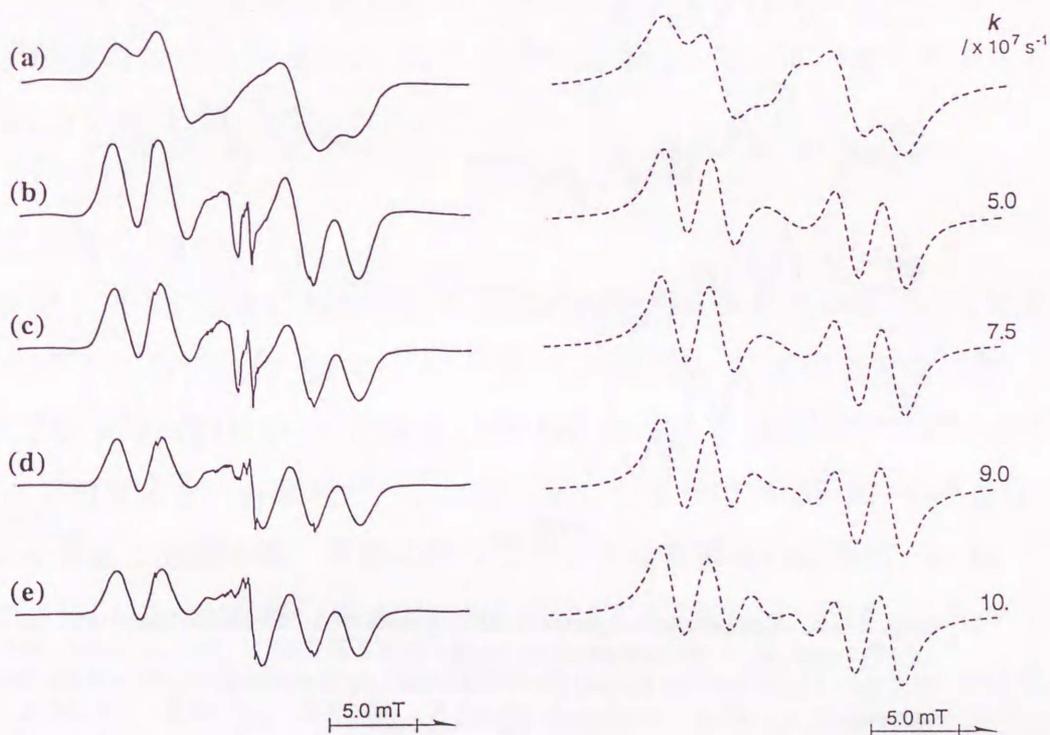
1-Me-cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub><sup>+</sup> の 4.2K スペクトルは, 7.3 mT (1H) x 2.4 mT (1H)



**Fig. 3-16.** (a) A proposed SOMO for the 1-Me-cSiC<sub>5</sub><sup>+</sup> together with the isotropic <sup>1</sup>H hf splittings observed in CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> matrix at 4.2 K. The arrows (↔) indicate the longer Si-C bond than the other. (b) C<sub>1</sub> and (c) C<sub>s</sub> geometrical structures of 1-Me-cSiC<sub>5</sub><sup>+</sup> optimized by using *ab initio* MO method at UHF / STO-3G level of Gaussian 90. The values in parentheses are the isotropic <sup>1</sup>H hf splittings (in mT) calculated by the INDO MO method for each structure.



**Fig. 3-17.** Temperature dependent ESR spectra of 1-Me-cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub><sup>+</sup> observed in CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> matrix in the temperature range of 4.2 K-140 K (left column), and the simulated spectral line shapes (broken lines in right column) together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 \text{ s}^{-1}$ ) employed. (a) 4.2 K; (b) 77 K; (c) 110 K; (d) 130 K; (e) 140 K.



**Fig. 3-18.** Temperature dependent ESR spectra of 1-Me-cSiC5-2,2-d<sub>2</sub><sup>+</sup> observed in CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> matrix in the temperature range of 4.2 K-140 K (left column), and the simulated spectral line shapes (broken lines in right column) together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 \text{ s}^{-1}$ ) employed. (a) 4.2 K; (b) 77 K; (c) 110 K; (d) 130 K; (e) 140 K.

の4本線を示す。試料を昇温すると、内側2つの低強度ピークは消失し、中央部に新たに1本線が生長する。さらに昇温すると、140Kでは、ピーク強度比1:1.4:1の3本線(4.85 mT x 2H)となる。4.2Kから140Kの温度範囲でこの温度依存スペクトル線形変化は可逆的であった。hfパラメータは異なるが、この可逆的線形変化のパターンは $cSiC5^+$ の場合と同一である。

1-Me- $cSiC5-2, 2-d_2^+$  および  $cSiC5^+$  のスペクトルは、1-Me- $cSiC5-2, 2, 6, 6-d_4^+$  のスペクトルに、各々約3 mTの2本線(1H)および3本線(2H)が加わったものである。また、これらのカチオンラジカルでは、マトリックスに $cC_6F_{12}$ を用いたときも $CF_3-cC_6F_{11}$ 中と同様な温度依存スペクトル線形変化が観測できた。

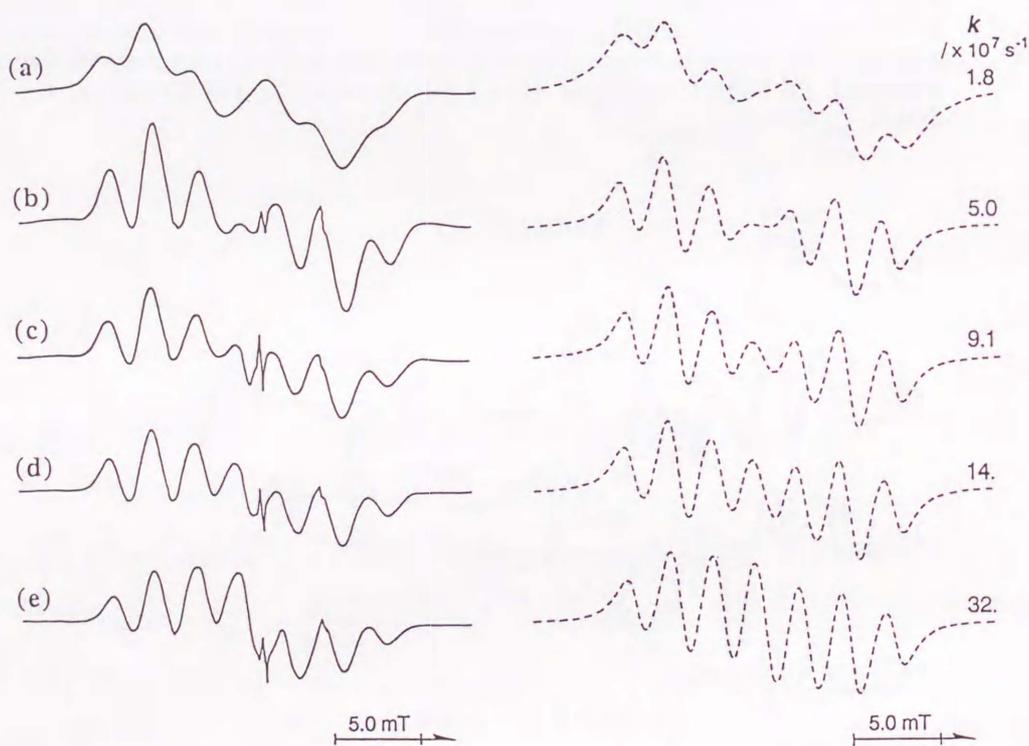


Fig. 3-19. Temperature dependent ESR spectra of 1-Me- $cSiC5^+$  observed in  $CF_3-cC_6F_{11}$  matrix in the temperature range of 4.2 K-140 K (left column), and the simulated spectral line shapes (broken lines in right column) together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 s^{-1}$ ) employed. (a) 4.2 K; (b) 77 K; (c) 110 K; (d) 130 K; (e) 140 K.

### (c) Si-C 結合の選択的伸縮交替運動

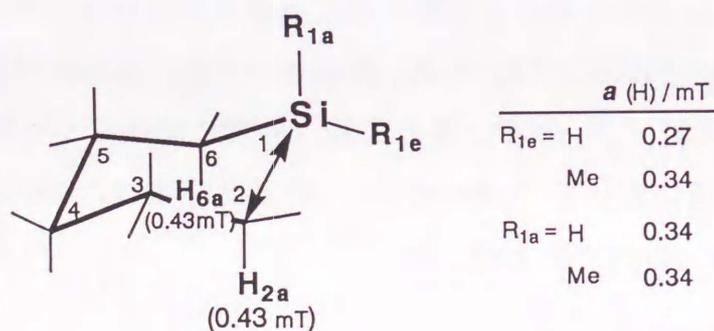
Fig. 3-17, Fig. 3-18 および Fig. 3-19 に示した 1-Me-cSiC5 系カチオンラジカルの温度依存スペクトル線形変化は, cSiC5<sup>+</sup> の場合と同様に, 2 個の鏡像関係にある非対称歪構造間の分子内交換運動モデルで説明できる. Si-C 結合の選択的伸縮交替運動に伴い, 2 つの Si-C 結合に対してトランス位にある各々 2 組の水素の間で hfs の交換が起こることを仮定して, スペクトル線形のシミュレーションを行った. 各温度のスペクトルに対する最適シミュレーション線形を Fig. 3-17, Fig. 3-18, および Fig. 3-19 の右側に点線で示した.

線形シミュレーション法により, 1-Me-cSiC5<sup>+</sup> とその部分重水素置換体の温度依存スペクトル線形をよく再現できた. このシミュレーション法から評価した Si-C 結合の伸縮交替運動の速度定数 ( $k$ ) のアレニウスプロットを Fig. 3-9 (b) に示した. 1-Me-cSiC5<sup>+</sup> とその部分重水素置換体 (1-Me-d<sub>3</sub>-cSiC5<sup>+</sup>, 1-Me-cSiC5-2, 2-d<sub>2</sub><sup>+</sup>, 1-Me-cSiC5-2, 2, 6, 6-d<sub>2</sub><sup>+</sup>) では, アレニウスプロットに有意の差はなく, Si-C 結合の伸縮交替運動に対する重水素同位体効果は無視できることがわかった. 1-Me-cSiC5<sup>+</sup>/CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> 系においても, 低温度領域 (30 K 以下) の速度定数は, cSiC5<sup>+</sup>/CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> 系と同様, 温度に関係なく一定値を示した. ただし, 低温度領域における 1-Me-cSiC5<sup>+</sup> の速度定数は, cSiC5<sup>+</sup> よりも小さく, 4.2 K では cSiC5<sup>+</sup> の 1/3 となった.

### (d) メチル基水素の hfs

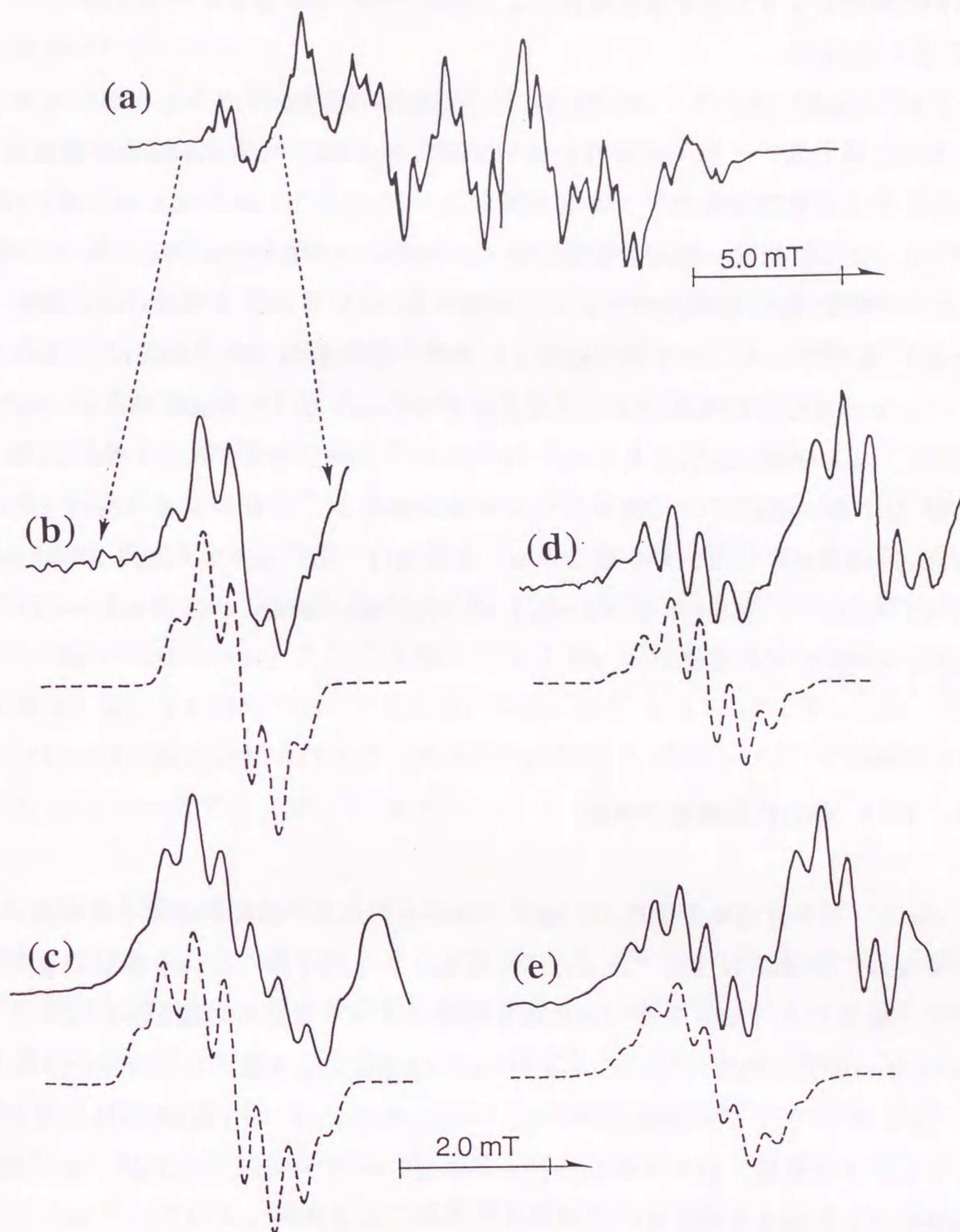
CF<sub>2</sub>C1CFCl<sub>2</sub> マトリックス中に捕捉された cSiC5 カチオンラジカルの 115 K における ESR スペクトルを Fig. 3-20 (a) に示す. cSiC5<sup>+</sup> は, 77 K 以下では CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> マトリックス中 (Fig. 3-1) と類似した ESR スペクトル線形を示す. ところが, 115 K に昇温すると, 各吸収ピークは図に示したように 0.38 mT の小さな hfs からなる多重線に分裂する. 昇温に伴うこのような多重線の出現は, 1-Me-cSiC5<sup>+</sup> および 1, 1-Me<sub>2</sub>-cSiC5<sup>+</sup> 系に対しても, CFCl<sub>2</sub>CFCl<sub>2</sub> および cC<sub>6</sub>F<sub>12</sub> マトリックスを用いた場合に観測できた. CF<sub>2</sub>C1CFCl<sub>2</sub> マトリックス中, 115 K における cSiC5<sup>+</sup>, cSiC5-2, 2, 6, 6-d<sub>4</sub><sup>+</sup>, 1-Me-cSiC5<sup>+</sup> および 1, 1-Me<sub>2</sub>-cSiC5<sup>+</sup> のスペクトルで, 最低磁場側に現れる吸収バンドの線形とそのシミュレーション線形 (点線) を Fig. 3-20 (b-e) に示した.

$c\text{SiC5}^+$  では、0.38 mT の 5 本線が現れているが、吸収ピークの相対強度は二項分布に従わない (Fig. 3-20(b)). *ab initio*/INDO MO 計算結果 (Fig. 3-2(a)) を参考にすると、4つのエクアトリアル水素 ( $\text{H}_{2e}$ ,  $\text{H}_{3e}$ ,  $\text{H}_{5e}$ ,  $\text{H}_{6e}$ ) に次いで大きな hfs をもつ水素としては、ケイ素に結合した2個の水素 ( $\text{H}_{1e}$ ,  $\text{H}_{1a}$ ) および2位, 6位炭素に結合した2個のアキシアル水素 ( $\text{H}_{2a}$ ,  $\text{H}_{6a}$ ) の合計4個が考えられる. INDO MO 法による計算結果は、 $a(\text{H}_{1a}) = -0.96$  mT,  $a(\text{H}_{1e}) = -0.59$  mT,  $a(\text{H}_{2a}) = -0.42$  mT,  $a(\text{H}_{6a}) = -0.16$  mT である. ただし、115Kでは、 $a(\text{H}_{2a})$  と  $a(\text{H}_{6a})$  は、Si-C 結合の伸縮交替運動により平均化され、 $|0.29|$  mT の3本線として観測されることが期待できる. Fig. 3-20 (b) のスペクトルを、 $2\text{H} \times 1\text{H} \times 1\text{H}$  からなる5本線と仮定してシミュレーションを行ったところ、実測スペクトルをよく再現できた. このシミュレーションに用いた hfs の最適値は、0.43 mT (2H), 0.34 mT (1H), 0.27 mT (1H) である (Scheme 3-4). なお、各 hfs の符号は、シミュレーションからは決定できない.



< Scheme 3-4 >

$c\text{SiC5-2, 2, 6, 6-d}_4^+$  スペクトルの最低磁場側の吸収バンド (c) は、約 0.38 mT の7本線からなる. このカチオンラジカルでは、 $a(\text{H}_{2e})$  および  $a(\text{H}_{6e})$  が、重水素置換により各々  $1/6.5$  になることが期待できる.  $\text{CF}_2\text{C1CFC1}_2$  マトリックス中の  $c\text{SiC5}^+$  の ESR スペクトルから、 $a(\text{H}_{2e}) + a(\text{H}_{6e}) = 5.58$  mT の実測値が得られており、 $c\text{SiC5-2, 2, 6, 6-d}_4^+$  の 115K スペクトルは、 $a(^2\text{H}_{2e}) = a(^2\text{H}_{6e}) = 5.58/2/6.5 = 0.43$  mT (2H) の hf パラメータをもつことになる. したがって、 $c\text{SiC5-2, 2, 6, 6-d}_4^+$  の実測スペクトル (c) は、等価な2個の重水素による5本線 (0.43 mT) が、 $c\text{SiC5}^+$  の  $a(\text{H}_{1e}) = 0.27$  mT と  $a(\text{H}_{1a}) = 0.34$  mT からなる3本線に重なったものとして理解できる. これらのパラメーターを



**Fig. 3-20.** ESR spectra of  $cSiC_5$  radical cations observed at 115 K in  $CF_2ClCFCl_2$  matrix. (a) the full spectrum of  $cSiC_5^+$ . (b) the expanded hf structure of  $cSiC_5^+$  at the lowest field band. The lower field expanded hf structures are given for (c)  $cSiC_5-2,2,6,6-d_4^+$ , (d)  $1-Me-cSiC_5^+$ , and (e)  $1,1-Me_2-cSiC_5$  together with the simulated ones using the isotropic  $^1H$  hf splittings shown in Scheme 3-4.

用いて線形シミュレーションを行うと、実測スペクトルをよく再現できた (Fig. 3-20(c)).

1-Me-cSiC5<sup>+</sup> (d) は、約0.36 mT の7本線からなり、1,1-Me<sub>2</sub>-cSiC5<sup>+</sup>(e) では9本線からなる。これらの多重線は、cSiC5<sup>+</sup>(b) のスペクトル線形と異なることから、ケイ素に結合したメチル基水素の hfs が現れていることがわかる。Si-CH<sub>3</sub> 結合は、C-CH<sub>3</sub> に比べて結合距離が長くかつ弱い (中性分子の場合、Si-C 結合と C-C 結合の内部回転束縛ポテンシャルは、各々 1.7 および 2.9 kcal mol<sup>-1</sup> である)。したがって、ケイ素に結合したメチル基水素の hfs (3H) は、115K では、メチル基の自由回転運動により、完全に平均化されていると推察できる。先の cSiC5<sup>+</sup> および cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub><sup>+</sup> の hf パラメータを用いて、1-Me-cSiC5<sup>+</sup> および 1,1-Me<sub>2</sub>-cSiC5<sup>+</sup> の 115K スペクトルの線形シミュレーションを行った結果、 $a(H_{\nu_e}) = 0.34 \text{ mT}$  (3H) が評価できた。この値は、*ab initio*/INDO MO 計算結果 (1-Me-cSiC5<sup>+</sup> :  $(1.5 + 0.5) / 3 = 0.7 \text{ mT}$ , 1,1-Me<sub>2</sub>-cSiC5<sup>+</sup> :  $(1.4 + 0.2 + 1.3 + 0.2) / 6 = 0.5 \text{ mT}$ ) に近い。

### 3. 3-5 非対称歪構造の検証

cSiC5<sup>+</sup> 系の非対称歪構造は、縮退 HOMO を持たない飽和有機化合物のカチオンラジカルに特徴的な性質であると考えられる。一電子酸化に伴う構造対称性の低下は、縮退した HOMO を持つ炭化水素のカチオンラジカルで観測されているヤーン・テラー効果に類似している。以下では、本論文でとり上げた cSiC<sub>n</sub> (n=3, 4, 5) および cC5 メチル誘導体以外で、一電子酸化に伴い、構造対称性が母分子よりも低下する有機σ型カチオンラジカルの例をいくつか示し、cSiC5<sup>+</sup> 系の構造対称性低下の原因を考察する。

#### (a) cC6 メチル誘導体カチオンラジカル

第 I 章では、Me-cC6 および 1,1-Me<sub>2</sub>-cC6 は、一電子酸化すると、非ヤーン・テラー活性分子にもかかわらず、母分子 (対称 C<sub>6v</sub>) よりも構造対称性が低下した非対称歪構造 (非対称 C<sub>1</sub>) をとることを述べた。このような構造対称性の低下は、

Me-cC6<sup>+</sup> および 1,1-Me<sub>2</sub>-cC6<sup>+</sup> 以外の cC6 メチル誘導体カチオンラジカルにおいても観測されている。

cC6 に 3 個のメチル基を連続して導入した 1,2,3-トリメチルシクロヘキサン (1, c2, c3-Me<sub>3</sub>-cC6 および 1, t2, c3-Me<sub>3</sub>-cC6) のカチオンラジカルでは、不対電子は  $\sigma(C_{(1)}-C_{(2)})$  または  $\sigma(C_{(2)}-C_{(3)})$  結合 (3 個のメチル基に挟まれた 2 個の六員環 C-C 結合のうちの 1 個) に局在化し、分子運動が凍結した状態では、この結合が伸長した非対称歪構造をとる (Scheme 3-5)<sup>1)</sup>。母分子が C<sub>s</sub> 対称構造をもつこれら 2 種の 1,2,3-Me<sub>3</sub>-cC6 構造異性体カチオンラジカルでは、昇温に伴い、C<sub>(1)</sub>-C<sub>(2)</sub> と C<sub>(2)</sub>-C<sub>(3)</sub> の結合間で選択的伸縮交替運動が観測されている。

一方、母分子が非対称 C<sub>1</sub> 構造の 1, c2, t3-Me<sub>3</sub>-cC6<sup>+</sup> では、30 K 以下で、母分子が C<sub>s</sub> 対称をもつ構造異性体 1, c2, c3-Me<sub>3</sub>-cC6 および 1, t2, c3-Me<sub>3</sub>-cC6 と類似した ESR スペクトルが観測され、母分子と同じ非対称の歪構造をとることが示唆されている。しかし、1, c2, t3-Me<sub>3</sub>-cC6<sup>+</sup> では、昇温に伴う選択的結合伸縮交替運動は観測されなかった。これら 3 種の 1,2,3-Me<sub>3</sub>-cC6 系カチオンラジカルの実験結果は、母分子の幾何学構造が対称 C<sub>s</sub> の Me-cC6<sup>+</sup> および 1,1-Me<sub>2</sub>-cC6<sup>+</sup> では結合伸縮交替運動が観測されるが、母分子が非対称 C<sub>1</sub> の Et-cC6<sup>+</sup> では観測されないこと<sup>1 b)</sup> と一致する (本章 3-2 項)。

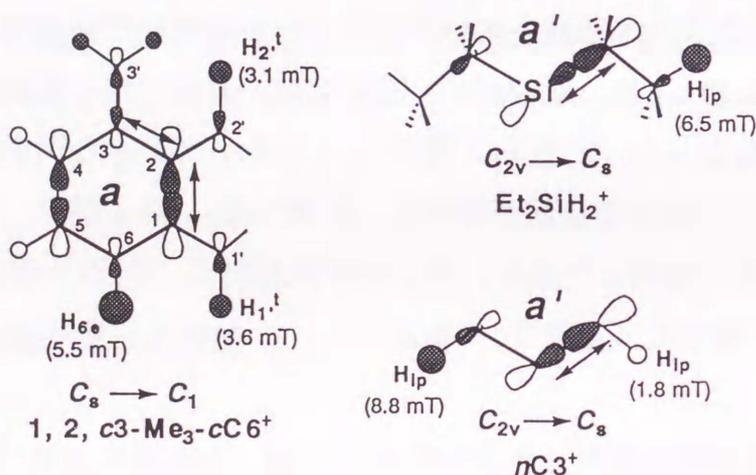
#### (b) 直鎖型有機 $\sigma$ 型カチオンラジカル

これまで取り扱った cSiC5<sup>+</sup> 系および cC6 メチル誘導体カチオンラジカルの母分子の幾何学構造は C<sub>s</sub> 対称であり、対称要素として対称面 ( $\sigma_v$ ) をもつ。これら有機六員環  $\sigma$  型カチオンラジカルでは、不対電子が局在化し、伸長した特定  $\sigma$  結合 (C-C または Si-C) と、 $\sigma_v$  面を隔ててこの結合と隣接する  $\sigma$  結合 (C-C または Si-C) の 2 つの結合部位は、局所的には、直鎖プロパン型構造と見なせる。このことより、対称 C<sub>2v</sub> 構造をもつ直鎖型有機飽和化合物においても、一電子酸化に伴い構造対称性が低下することが期待できる。

n-ペンタンの中心炭素をケイ素で置換したジエチルシラン (Et<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>) のカチオンラジカルでは、不対電子が、2 個の Si-C 結合のうち、一方に局在化した歪構造 (C<sub>s</sub>) をとる (Scheme 3-5)<sup>6)</sup>。Et<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub><sup>+</sup> の C<sub>s</sub> 歪構造は、母分子と同じ C<sub>2v</sub> 対称構造よりも安定であることが *ab initio* MO 計算結果からも支持されている。

さらに  $\text{Et}_2\text{SiH}_2^+$  では、昇温に伴い、Si-C 結合の選択的伸縮交替運動が起こり、より高い温度では分子の対称性を見かけ上母分子と同じ対称性 ( $C_{2v}$ ) をもつことになる。  $\text{Et}_2\text{SiH}_2$  のケイ素にメチル基を1個または2個導入した分子のカチオンラジカルでも、一方の Si-C 結合が伸長し、  $\text{Et}_2\text{SiH}_2^+$  と本質的に同じ歪構造をとり、さらに、Si-C 結合の伸縮交替が起こることが確認されている。

これら直鎖型シラアルカンに相当する飽和炭化水素のカチオンラジカルの歪構造については、Toriyama らの研究がある<sup>5 a, c)</sup>。彼らは、 $n\text{C}_3$ 、 $n\text{C}_5$ 、およびそれらの中心炭素にメチル基を導入したカチオンラジカルでは、不対電子は、中心炭素を含む1個の  $\sigma$  (C-C) 結合に局在化し、この結合が伸長した歪構造をとると報告している (Scheme 3-5)。



< Scheme 3-5 >

これら直鎖状有機化合物は、幾何学構造の対称要素として  $\sigma_v$  面を持ち、一電子酸化に伴い構造対称性が低下する点で、本論文でとりあげた環状有機  $\sigma$  型カチオンラジカルの結果と本質的に同じといえる。

### (c) 擬ヤーン・テラー効果

$c\text{SiC}_5^+$  系をはじめ、上述の母分子が  $\sigma_v$  面をもつ有機  $\sigma$  型カチオンラジカルは、最安定構造として、1個の  $\sigma$  結合 (C-C または Si-C) が伸長した非対称歪構造をとる。この構造歪のマトリックス依存性は小さい。また、理論計算結果から、これら有機  $\sigma$  型カチオンラジカルの歪構造は、母分子と同じ対称構造よりも安定で

あることが支持されている。したがって、一電子酸化に伴う構造対称性低下は、ラジカル分子固有の性質であると考えられる。

多原子分子では、基底状態と最低励起状態のエネルギー差が小さい場合、振電(振動と電子状態の)相互作用により、その構造が歪むことが知られている(擬ヤーン・テラー効果)<sup>7)</sup>。この場合、構造対称性の低下は、混じり合う2つの軌道と非全対称伸縮振動モードの各々の対称性の直積が全対称表現を含むとき許容となり、この混入の程度は、混じり合う2つの状態のエネルギー差が小さいほど大きいことが理論的に示唆されている。

この振電相互作用を、母分子が対称  $C_5$  構造を有する  $cSiC_5$  系カチオンラジカルに適用して考えてみる。 $cSiC_5^+$  系の場合、1個の Si-C 結合が伸長した非対称歪構造を誘起する基準振動モードは、Si-C 結合の反対称伸縮振動モード ( $A''$  in  $C_5$ ) である。したがって、 $cSiC_5^+$  系では、基底状態への最低電子励起状態の混入は両状態の対称性が属する既約表現の直積が非全対称表現を含むとき許容となる。*ab initio* MO 計算結果 (RHF/STO-3G) から得られた  $cSiC_5$  系中性分子の HOMO と次 HOMO (HOMO の下の軌道) の軌道対称性およびその軌道エネルギーを Table 3-2 に示す。ここでは、ラジカルの基底状態と最低電子励起状態のエネルギー差は不明なので、中性分子の軌道エネルギー差をもって代用する。 $cSiC_5$  系中性分子では、HOMO と次HOMO の軌道エネルギー差は、ケイ素へのメチル基導入とほとんど関係なく  $0.5 \pm 0.1$  eV と小さい。また、これら3つの分子の基底状態および最低電子励起状態は各々  ${}^2A''$  および  ${}^2A'$  である ( $A'' \times A' = A''$ )。よって、 $cSiC_5$  系カチオンラジカルの非対称歪構造は、“擬ヤーン・テラー効果”で定性的に説明可能であることがわかる。

Toriyama らは、ノルボルナンカチオンラジカルが、母分子よりも低い構造対称性をもつことを “擬ヤーン・テラー効果” を用いて説明している<sup>5 d)</sup>。彼らは、上述の  $nC_3$  および  $nC_5$  系カチオンラジカルを含む  $\sigma$  型カチオンラジカルの歪構造は、ラジカル分子とマトリックス分子との相互作用の結果、安定化されると考えている。

彼らの見解に対し、構造歪を助長する要因として、“超共役効果による歪構造の安定化”が考えられる。有機  $\sigma$  型カチオンラジカルの非対称歪構造では、不対電子が局在化した特定  $\sigma$  結合 (C-C または Si-C) に対してトランス位にあ

**Table 3-2.** Some eigen-states (irreducible representations) near HOMO and the corresponding energies (eigen-values) calculated for *cSiC5*, 1-Me-*cSiC5*, and 1,1-Me<sub>2</sub>-*cSiC5* by using *ab initio* MO method (RHF / STO-3G, Gaussian 90).

Molecule (symmetry)	Eigen-state (irreducible representation)	Eigen-value / au
<i>cSiC5</i> (C <sub>s</sub> )	11a" (LUMO)	0.524
	10a" (HOMO)	- 0.343
	18a' (next HOMO)	- 0.368
	17a'	- 0.403
1-Me- <i>cSiC5</i> (C <sub>s</sub> )	12a" (LUMO)	0.519
	11a" (HOMO)	- 0.339
	21a' (next HOMO)	- 0.361
	20a'	- 0.383
1,1-Me <sub>2</sub> - <i>cSiC5</i> (C <sub>s</sub> )	13a" (LUMO)	0.515
	12a" (HOMO)	- 0.336
	24a' (next HOMO)	- 0.353
	23a'	- 0.370

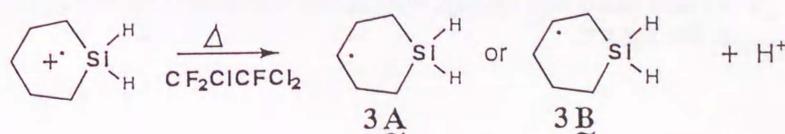
る水素は、構造対称性を維持している場合よりも、超共役効果がより有利な位置を占有することが可能となる（ESR 法では、比較的大きな hfs が観測されることになる）。すなわち、有機σ型カチオンラジカルの非対称歪構造は、その構造歪により超共役効果が有効に働く結果、母分子と同じ対称構造よりも強く安定化されると考えられる。

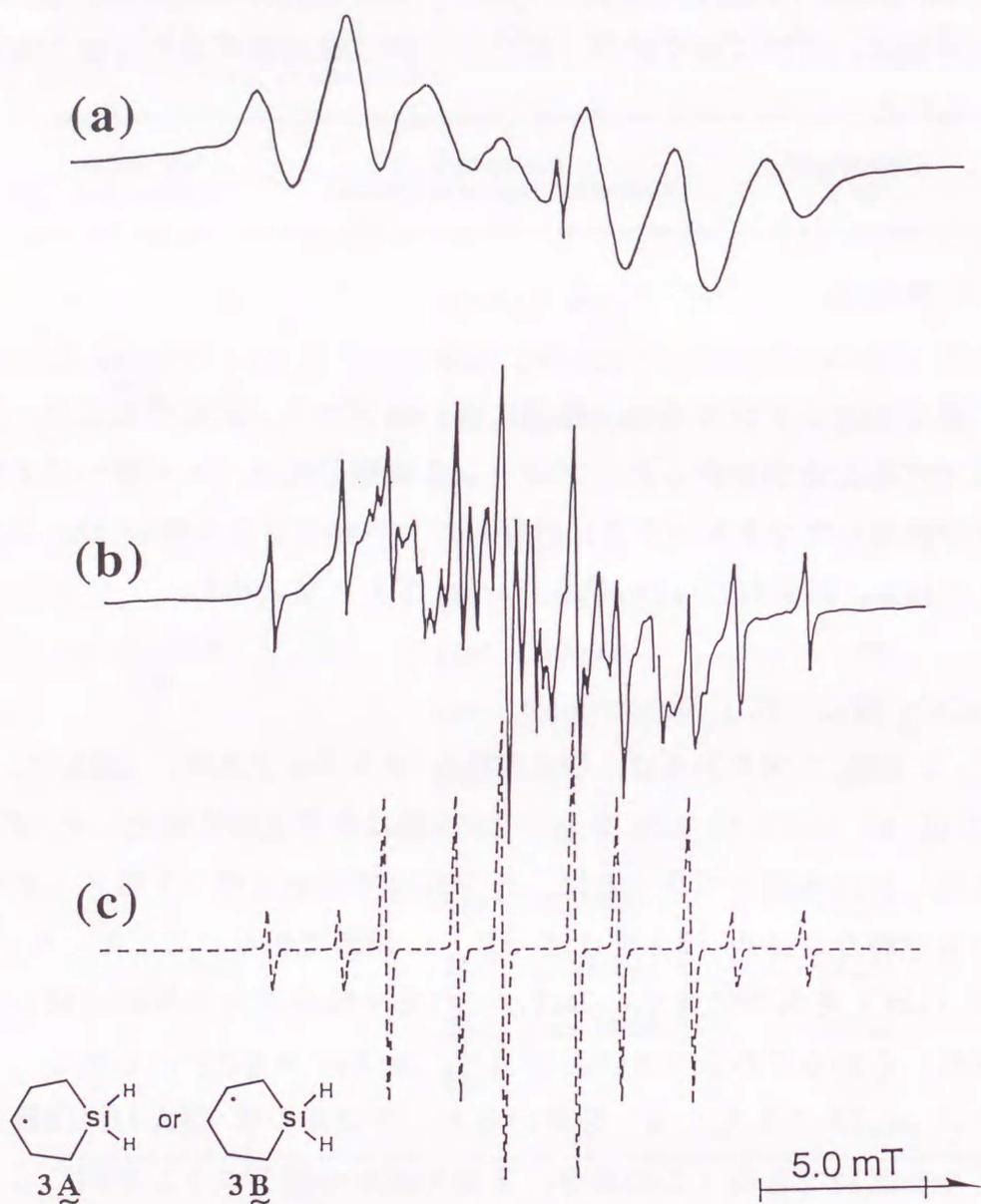
### 3. 3-6 熱反応

cSiC5 系カチオンラジカルは、昇温に伴い脱プロトン反応が起こり、中性ラジカルに変化することがわかった。プロトンの脱離位置は、ケイ素へのメチル基導入、および使用したマトリックスに依存した。中性ラジカル種の ESR スペクトルを解析した結果、得られた hfs 値を Table 3-3 にまとめた。

#### (a) cSiC5<sup>+</sup>/CF<sub>2</sub>C1CFC1<sub>2</sub> 系

cSiC5<sup>+</sup> の ESR スペクトルは、CF<sub>2</sub>C1CFC1<sub>2</sub> マトリックス中、120Kで、2.20 mT (1H), 3.60 mT (4H) の hfs をもつ 10 本線に非可逆的に変化した (Fig. 3-21)。新たに生成した10本線スペクトルは、ラジカル中心が3位 (5位), または4位炭素にある中性ラジカル (3A または 3B) に帰属できる。ここで、ラジカル種 (3A) と (3B) を区別できないのは、これら中性ラジカルがほぼ同じ hf パラメータを与えるからである ( $a(H_\alpha) \times 1H$ ,  $a(H_\beta) \times 4H$ )。しかし、cSiC5<sup>+</sup> の代わりに cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub><sup>+</sup> を用いると、ラジカル種 (3A) と (3B) の ESR スペクトルを区別できる (この場合、3位炭素から脱プロトンが起こると、大きな hfs をもつ4個の H<sub>β</sub> のうち2個が重水素となることから)。cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub><sup>+</sup>/CF<sub>2</sub>C1CFC1<sub>2</sub> 系では、124Kでラジカル種 (3A) によるスペクトル線形が観測できた。しかし、cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub><sup>+</sup> の 124K スペクトルの線形分離は悪く、(3B) の存在を完全には否定できない。

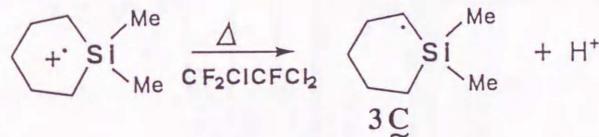




**Fig. 3-21.** (a) The ESR spectrum of  $cSiC5^+$  observed at 77 K in  $CF_2ClCFCl_2$  matrix. (b) ESR spectrum of neutral radicals formed by the deprotonation of  $cSiC5^+$  at 120 K in the same matrix. The broken line is a simulated spectrum using the hf splittings of 2.20 mT (1 H) and 3.60 mT (4 H), which are attributed to the  $cSiC5^\bullet$  radicals (3A or 3B) shown in the figure.

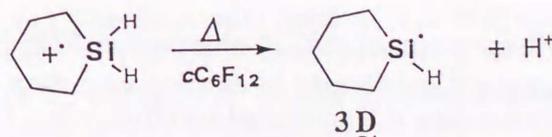
(b)  $c\text{SiC5}^+ / c\text{C}_6\text{F}_{12}$  系

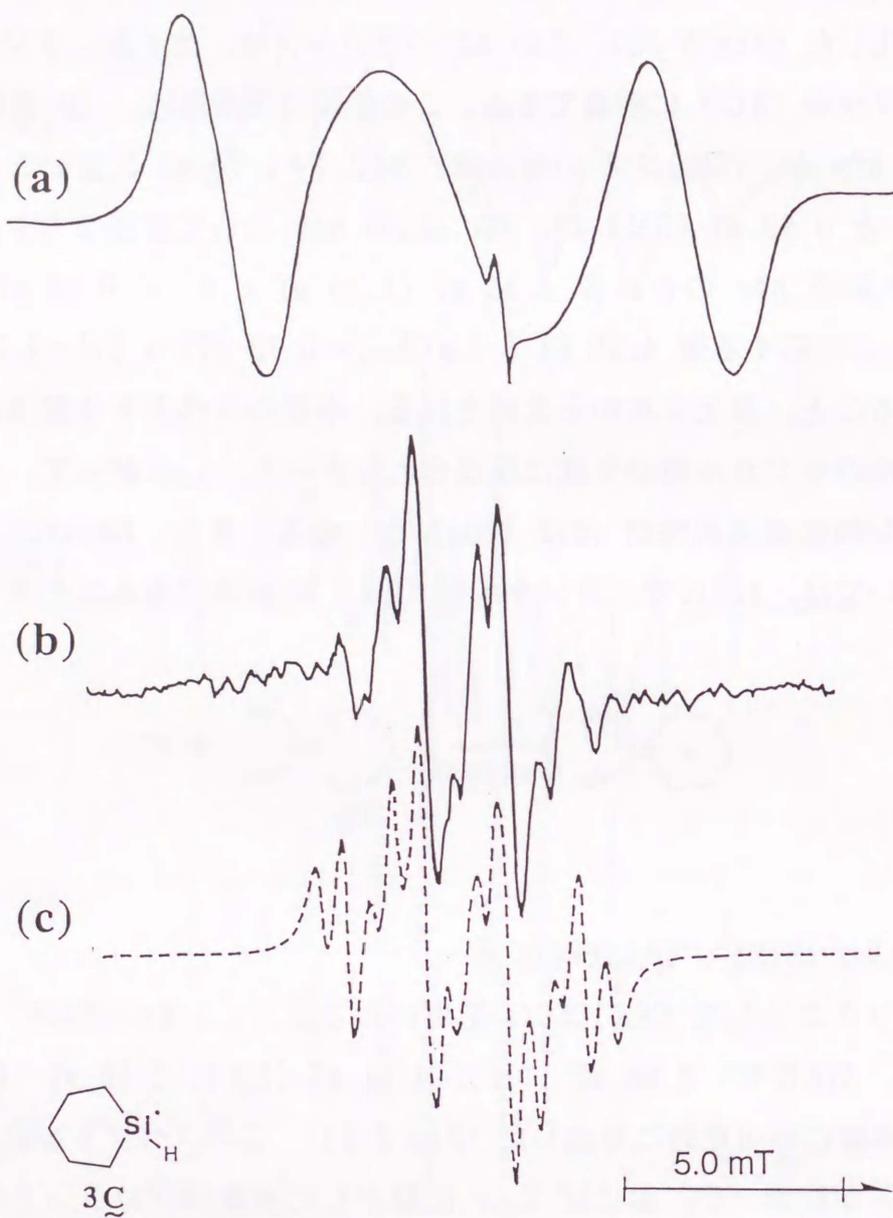
マトリックスに  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  を用いたとき,  $c\text{SiC5}^+$  の ESR スペクトルは, 160Kで 1.93 mT (1H), 1.70 mT (2H), 0.58 mT (2H) の hfs をもつ 12 本線に非可逆的に変化した (Fig. 3-22). この hf パラメータは, ケイ素にラジカル中心をもつ中性ラジカル (3C) に帰属できる. この帰属の妥当性は, ① 実測値 1.93 mT (1H) の hfs が,  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{S}}\text{iH}$  の報告値<sup>8)</sup>  $a(\text{H}_\alpha)=1.70$  mT に近いこと, ② 1.70 mT (2H) と 0.58 mT (2H) が, 共に  $\text{H}_\beta$  の hfs として妥当な大きさであること, ③  $\beta$  位水素の hfs の合計値 4.36 mT (1.70 mT x 2 + 0.58 mT x 2) が  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{S}}\text{iH}$  の対応する値 4.32 mT [  $\{a(\text{H}_{\text{CH}_3})=0.72$  mT} x 6H = 4.32 mT ] とほぼ一致すること, 以上 3 点から支持される. 本系のスペクトル線形の分離は比較的良く, 他のラジカル種の生成は検出されなかった. したがって, ケイ素からの脱プロトンの位置選択性は ほぼ 100 %といえる. また,  $\text{CF}_3-c\text{C}_6\text{F}_{11}$  マトリックス中においては, 160Kで, ラジカル種 (3C) に帰属できるスペクトル線形が観測できた.



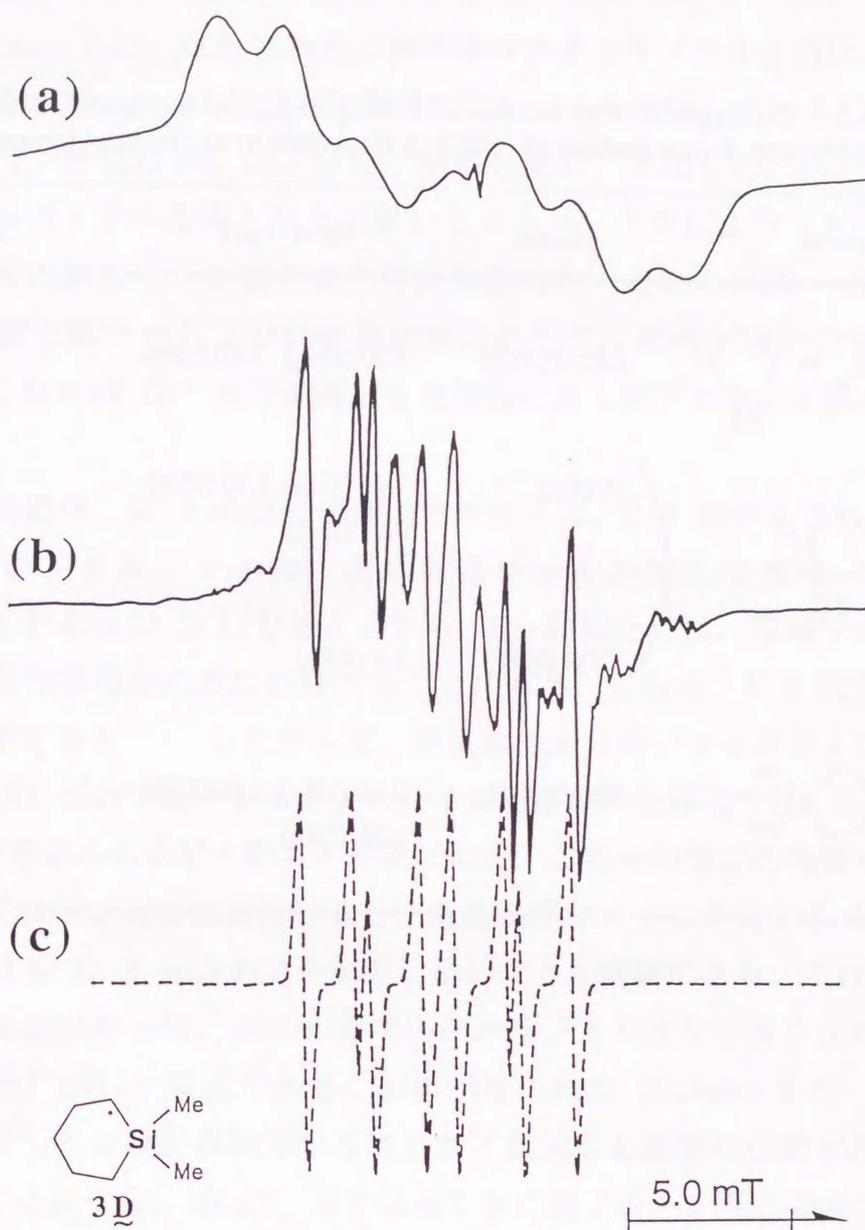
(c) 1,1- $\text{Me}_2$ - $c\text{SiC5}^+ / \text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$  系

マトリックスとして  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$  を用いたとき, 1,1- $\text{Me}_2$ - $c\text{SiC5}^+$  の ESR スペクトルは, 125Kで, 2.08 mT (1H), 4.64 mT (1H), 1.59 mT (1H) の hfs をもつ 8 本線に非可逆的に変化した (Fig. 3-23). このスペクトル線形は, ケイ素に隣接する環炭素 ( $\text{C}_{(2)}$  および  $\text{C}_{(6)}$ ) に結合した水素がプロトンとして脱離した中性ラジカル (3D) に帰属できる.



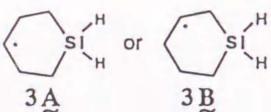
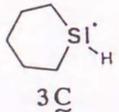
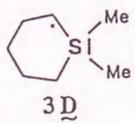


**Fig. 3-22.** (a) The ESR spectrum of  $cSiC5^+$  observed at 77 K in  $cC_6F_{12}$  matrix. (b) ESR spectrum of a neutral radical formed by the deprotonation of  $cSiC5^+$  at 160K in the same matrix. The broken line is a simulated spectrum using the hf splittings of 1.93 mT (1 H), 1.70 mT (2 H), and 0.58 mT (2 H), which are attributed to the radical (**3C**) shown in the figure.



**Fig. 3-23.** (a) The ESR spectrum of  $1,1\text{-Me}_2\text{-cSiC}_5^+$  observed at 77 K in  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$  matrix. (b) ESR spectrum of a neutral radical formed by the deprotonation of  $1,1\text{-Me}_2\text{-cSiC}_5^+$  at 120 K in the same matrix. The broken line is a simulated spectrum using the hf splittings of 2.08 mT (1 H), 4.64 mT (1 H), and 1.59 mT (1 H), which are attributed to the radical (**3D**) shown in the figure.

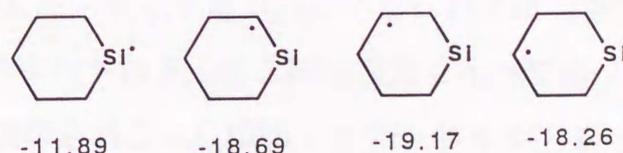
**Table 3-3.** The experimental isotropic  $^1\text{H}$  hf splittings of the neutral radicals generated by the deprotonation of  $c\text{SiC}_5$  radical cations at elevated temperatures.

Radical	Matrix	$^1\text{H}$ hf / mT	T / K
 $3\text{A}$ or $3\text{B}$	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	2.20 ( $1\text{H}_\alpha$ ), 3.60 ( $4\text{H}_\beta$ ),	120
 $3\text{C}$	$c\text{C}_6\text{F}_{12}$	1.93 ( $1\text{H}_\alpha$ ), 1.70 ( $2\text{H}_\beta$ ), 0.58 ( $2\text{H}_\beta$ )	162
	$\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$	1.9 ( $1\text{H}_\alpha$ )	160
 $3\text{D}$	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	2.08 ( $1\text{H}_\alpha$ ), 4.64 ( $1\text{H}_\beta$ ) 1.59 ( $1\text{H}_\beta$ )	120

(d) 反応機構について

Toriyama らは、飽和炭化水素カチオンラジカルの熱反応では、不對電子密度の最も高い水素原子が、選択的にプロトンとして脱離することを報告している<sup>9)</sup>。一方, Shiotani らは、cC6 アルキル誘導体カチオンラジカルの熱反応では、不對電子密度と脱離プロトンの位置とは関係がないことを指摘している<sup>10, d)</sup>。cSiC5<sup>+</sup> 系では、スピン密度はH<sub>3e</sub> およびH<sub>5e</sub> が最も高い。上述したcSiC5<sup>+</sup> の熱反応では、ケイ素へのメチル基導入および用いるマトリックスにより、ケイ素、2位または3位炭素に結合した水素が優先的に脱離した。このことは、cSiC5<sup>+</sup> 系では、不對電子密度と脱プロトンの位置選択性との間には相関がないことを意味する。以下では、これらcSiC5<sup>+</sup> 系で観測できた昇温に伴う脱プロトン反応について詳しく考察する。

中性分子の場合、Si-H の結合解離エネルギーは、C-H 結合よりも約 9.6 kcal mol<sup>-1</sup> 小さい。また、ケイ素、炭素および水素の電気陰性度 (Pauling) は、各々 1.8, 2.5 および 2.1 であることから、Si-H 結合では、双極子の正の尖端がケイ素に、負の尖端が水素に存在することになる。これは、C-H 結合における分極の方向と逆である<sup>10)</sup>。したがって、電気陰性度の高いフッ素および塩素 (F : 4.0, Cl : 3.0) を有するマトリックス分子に配位された環境では、C-H 部位よりも Si-H 部位の方がエネルギー的に不安定になる。これらの物理的性質をカチオンラジカルの脱プロトン反応に適用すると、低温固相マトリックス中のcSiC5<sup>+</sup> 系では、C-H 結合よりも Si-H 結合の方が解裂し易いことが推測できる。これに対して、MNDO MO 計算結果からは、cSiC5 のアルキルラジカルはシリルラジカルよりも 6.7 ± 0.5 kcal mol<sup>-1</sup> 安定であることが示唆された (Scheme 3-6)。反応前後で孤立系を仮定した理論計算結果からは、ケイ素よりも炭素の位置で脱プロトンが起こり易いことになる。cSiC5<sup>+</sup> 系で観測できた脱プロトン反応の位置選択性について、cSiC5 の物理的性質および理論計算結果からは、統一的な説明は不可能である。



Formation energies ( $\Delta H_f$ / kcal mol<sup>-1</sup>) of cSiC5 neutral radicals calculated by using MNDO MO method.

< Scheme 3-6 >

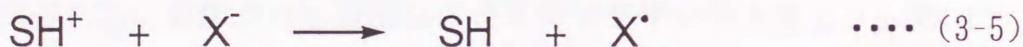
これらの高い位置選択性をもつ脱プロトン反応の共通点は、いずれも低温固相マトリックスの相転移点付近で起こることにある。相転移ではマトリックス分子の再配列が起こり、捕捉されたカチオンラジカルは拡散（回転，並進）し易くなる。この拡散運動により、ラジカル分子は他の分子との衝突および電荷移動が可能となる。したがって、マトリックスの相転移点付近で選択的脱プロトン反応が起こることは、この反応が単分子反応ではなく、脱プロトンの位置選択性にマトリックスとラジカル分子との相互作用が関与することを示唆する。

これまで MI-ESR 法で観測されている有機カチオンラジカルの熱反応による脱プロトン（中性ラジカルの生成）機構として、次の3つが考えられている<sup>11)</sup>。

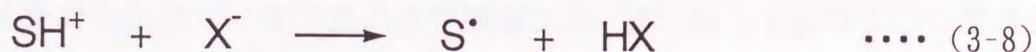
1) イオン-分子反応



2) 電荷の再結合反応



3) 正電荷移動とハロゲン原子による水素引き抜き反応



ここで、SHは溶質を、MXはハロゲン化炭素マトリックスを表す。cC5<sup>+</sup> および cC6<sup>+</sup> は、昇温に伴い脱プロトン反応が起こり、それぞれ中性ラジカルに転換することが報告されている（マトリックス：CFC1<sub>3</sub>）。これらの脱プロトンの反応機構は、イオン-分子反応であるといわれている<sup>11b)</sup>。また、n-アルカンカチオンラジカルにおいても、イオン-分子反応の可能性が指摘されている<sup>11c)</sup>。しかし、観測されたcSiC5系カチオンラジカルの脱プロトン反応の位置選択性がケイ素へ

のメチル基導入および用いたマトリックスに依存することは、ここに示したいずれの反応機構を用いても十分に説明できない。

イオン-分子反応は、現在、放射線化学の分野で最も関心を持たれている問題の1つである<sup>11d)</sup>。有機化合物を母分子とする $\sigma$ -型カチオンラジカルの昇温に伴う選択的脱プロトン反応の機構解明には、溶質濃度と、脱プロトンの位置選択性ならびに生成物濃度との関係、およびマトリックス固相構造など更なる検討が必要である。

### 3. 4. まとめ

本章では、六員環の炭素を1個ケイ素で置換したシラシクロヘキサン ( $cSiC_5$ ) のカチオンラジカルをとり上げた。低温固相マトリックス単離法を用いて、4.2Kから160Kの温度範囲で測定した  $cSiC_5$  系カチオンラジカルの ESRスペクトルを解析した結果、以下のような結論を得た。

(1)  $cSiC_5^+$  では、不対電子が2個の等価な Si-C 結合のうち一方に局在化し、この結合が伸長した非対称歪構造 ( $C_1$  対称) をとる。同様な非対称  $C_1$  歪構造は、ケイ素にメチル基を1個および2個導入した  $1-Me-cSiC_5^+$  および  $1,1-Me_2-cSiC_5^+$  においても観測できた。これら  $cSiC_5^+$  系の非対称歪構造が最安定構造であることは、*ab initio* MO 計算結果からも支持された。

(2) 昇温に伴い、エネルギー的に等価な鏡像関係にある2つの歪構造間で Si-C 結合の選択的伸縮交替運動が観測できた。 $cSiC_5^+$  の場合、この運動の速度定数 ( $k$ ) は、4.2Kの低温においても  $3.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  という大きな値をもった。ケイ素にメチル基を導入すると、4.2Kの速度定数 ( $k$ ) は  $1/3$  に減少した。また、今回研究を行なった全ての  $cSiC_5$  系カチオンラジカルに対し、この速度定数 ( $k$ ) は、40K以下では、温度に依らず一定であった。これらの実験結果から、低温度領域における選択的結合伸縮交替の機構として、対称二重井戸型ポテンシャルの零振動レベルにおける量子力学的トンネル効果が示唆される。

(3)  $cSiC_5^+$  系の一電子酸化に伴う非対称歪構造は、マトリックス分子との強い相互作用により出現するのではなく、 $cSiC_5$  系カチオンラジカルに固有の性質であることがわかった。この構造歪は、強い振電相互作用 (擬ヤーン・テラー効果) に起因し、構造歪を受けると超共役効果がより有効に働き、母分子と同じ対称構造よりも安定化する。

(4)  $cSiC_5$  系カチオンラジカルでは、昇温に伴い脱プロトン反応が観測できた。脱プロトンの位置選択性はマトリックスおよびケイ素へのメチル基導入に強く依存性した。 $cSiC_5^+$  系の場合、脱プロトンの位置とカチオンラジカルの不対電子密度との間に相関はない。

## 参考文献

- [1] a) L. Sjoqvist, M. Lindgren, A. Lund, and M. Shiotani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, *86*(20), 3377.; b) M. Shiotani, M. Lindgren, N. Ohta, and T. Ichikawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1991**, 711.; c) M. Shiotani, M. Lindgren, F. Takahashi, and T. Ichikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *170*(2,3), 201.; d) M. Shiotani, M. Matsumoto, and M. Lindgren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1993**, 1995.; e) M. Shiotani, M. Lindgren, and T. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 967.
- [2] a) R. J. Ouellette, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 2421.; b) R. Carleer and M. J. O. Anteunis, *Organic Magnetic Resonance*, **1979**, *12*(12), 673.
- [3] a) K. Ushida, T. Shida, M. Iwasaki, K. Toriyama, and K. Nunome, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5496. b) M. Iwasaki, K. Toriyama, and K. Nunome, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1984**, *78*, 19.; c) K. Toriyama, K. Nunome, and M. Iwasaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1984, 143.
- [4] a) R. P. Bell, *Trans Faraday Soc.*, **1959**, *55*, 1.; c) B. K. Carpenter., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1700.
- [5] a) K. Toriyama, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *177*(1), 39.; b) K. Toriyama, M. Okazaki, and K. Nunome, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*(6), 3955.; c) K. Toriyama and M. Okazaki, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 6986.; d) M. Okazaki and K. Toriyama, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 8212.
- [6] 丸谷隆雄, 広島大学大学院工学研究科, 修士論文, **1993**.
- [7] 例えば, K. Okuyama, T. Kakinuma, M. Fujii, N. Mikami, and M. Ito, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 3948. など
- [8] P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 3938.
- [9] K. Toriyama, K. Nunome, and M. Iwasaki, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*(12), 5891.

[10] 熊田 誠, 石川満夫, 山本経二, 玉尾皓平 共著,  
"有機ケイ素化合物の化学", 化学同人, 1972, pp. 9-22.

[11] a) *Radical Ionic Systems*, edited by A. Lund and M. Shiotani,  
(Kluwer, Dordrecht, 1991). ; b) T. Shida and Y. Takemura, *Radiat.*  
*Phys. Chem.*, 1983, 21, 157.; c) K. Toriyama, K. Nunome, M. Iwasaki, *J.*  
*Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 4496.; d) F.P. Schwarz, D. Smith, S.G.  
Lias, and P. Ausloos, *J. Chem. Phys.*, 1981, 75, 3800.

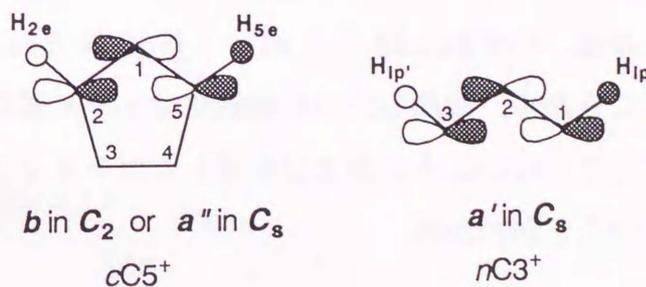
## 第IV章 シラシクロペンタン ( $cSiC_4$ ) 系カチオンラジカル

### 4. 1. 緒言

本章では、五員環の炭素を1個ケイ素で置換した  $cSiC_4$  系カチオンラジカルの研究結果を述べる。  $cSiC_5^+$  系で観測した、一電子酸化に伴う構造対称性の低下は、有機  $\sigma$  型カチオンラジカルに特徴的なものであると考えられる。この推測が正しければ、母分子が対称  $C_2$  または対称  $C_s$  構造をもつ  $cSiC_4^+$  系においも非対称歪構造をとることが期待できる。

$cSiC_4$  と幾何学構造が類似した飽和炭化水素であるシクロペンタン ( $cC_5$ ) のカチオンラジカルでは、母分子の構造対称性は維持され、不対電子が隣接した2個の  $\sigma(C-C)$  結合に等価に分布したプロパン型 SOMO をとると報告されている (Scheme 4-1)<sup>1)</sup>。  $cSiC_4^+$  が、母分子と同じ幾何学的構造対称性 (プロパン型 SOMO) をとると仮定すれば、先に述べた六員環系  $\sigma$  型カチオンラジカル ( $Me-cC_5^+$  系および  $cSiC_5^+$  系) の結果と矛盾することになる。逆に、  $cSiC_4^+$  が、一方の Si-C 結合に不対電子が局在化し、その結合が伸長した非対称歪構造をとる場合、母分子と同じ構造対称性をもつ  $cC_5^+$  の電子構造を再検討する必要がある。したがって、  $cSiC_4^+$  系の ESR 法による実験結果から、飽和五員環有機  $\sigma$  型カチオンラジカルの電子構造と構造歪に関するより詳細な情報が得られることが期待できる。

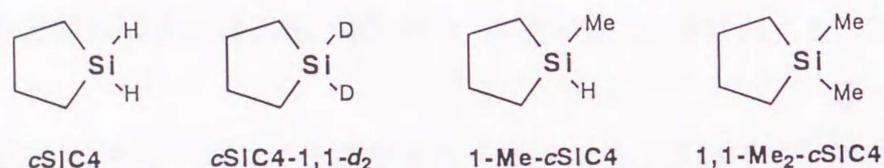
本章では、  $cSiC_4$  系カチオンラジカルが、母分子よりも構造対称性が低下し、一方の Si-C 結合の伸長した非対称に歪んだ構造をとることを ESR スペクトルと *ab initio* MO 法を用いて検証する。



< Scheme 4-1 >

## 4. 2. 実験

溶質として用いた  $cSiC_4$  とそのメチルおよび部分重水素置換体を Scheme 4-2 に示す。これらの溶質は、すべて  $1,1-Cl_2-cSiC_4^+$  を出発物質として所定の方法で合成した（付録：合成方法 参照）。マトリックスとして、主に  $CF_3-cC_6F_{11}$  を用い、必要に応じて他のハロゲン化炭素を用いた。溶質濃度 0.1 mol% の試料を作成し、4.2K または 77K で  $\gamma$ -線を照射し溶質のカチオンラジカルを生成・捕捉した。



< Scheme 4-2 >

## 4. 3. 結果と考察

### 4. 3-1 4.2K ESR スペクトルと hfs の帰属

#### (a) 観測スペクトル

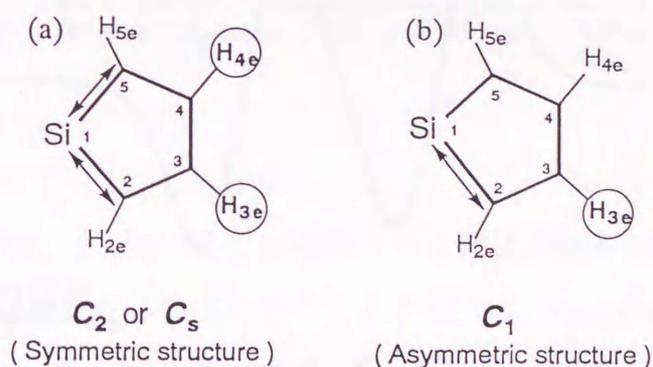
$CF_3-cC_6F_{11}$  マトリックス中に生成・捕捉した  $cSiC_4^+$ 、 $cSiC_4-1,1-d_2^+$ 、 $1-Me-cSiC_4^+$  および  $1,1-Me_2-cSiC_4^+$  の 4.2K ESR スペクトルを Fig. 4-1 に示す。これらのスペクトルは、いずれも約 5.5 mT (1 H) の等方的  $^1H$  の hfs からなる 2 本線を与える。このことから、観測した hf 構造には、ケイ素に結合した水素およびメチル基水素は関与していないこと、および生成したカチオンラジカルは本質的に同じ不対電子軌道をもつことがわかる。

#### (b) スペクトル解析

ケイ素のイオン化ポテンシャルは炭素よりも低いので、 $cSiC_4^+$  系においても  $cSiC_5^+$  系と同様に、不対電子は Si-C 結合に優先的に局在化すると考えられる（第 I 章 3 節参照）。したがって、 $cSiC_4^+$  においても、この Si-C 結合に対してラン

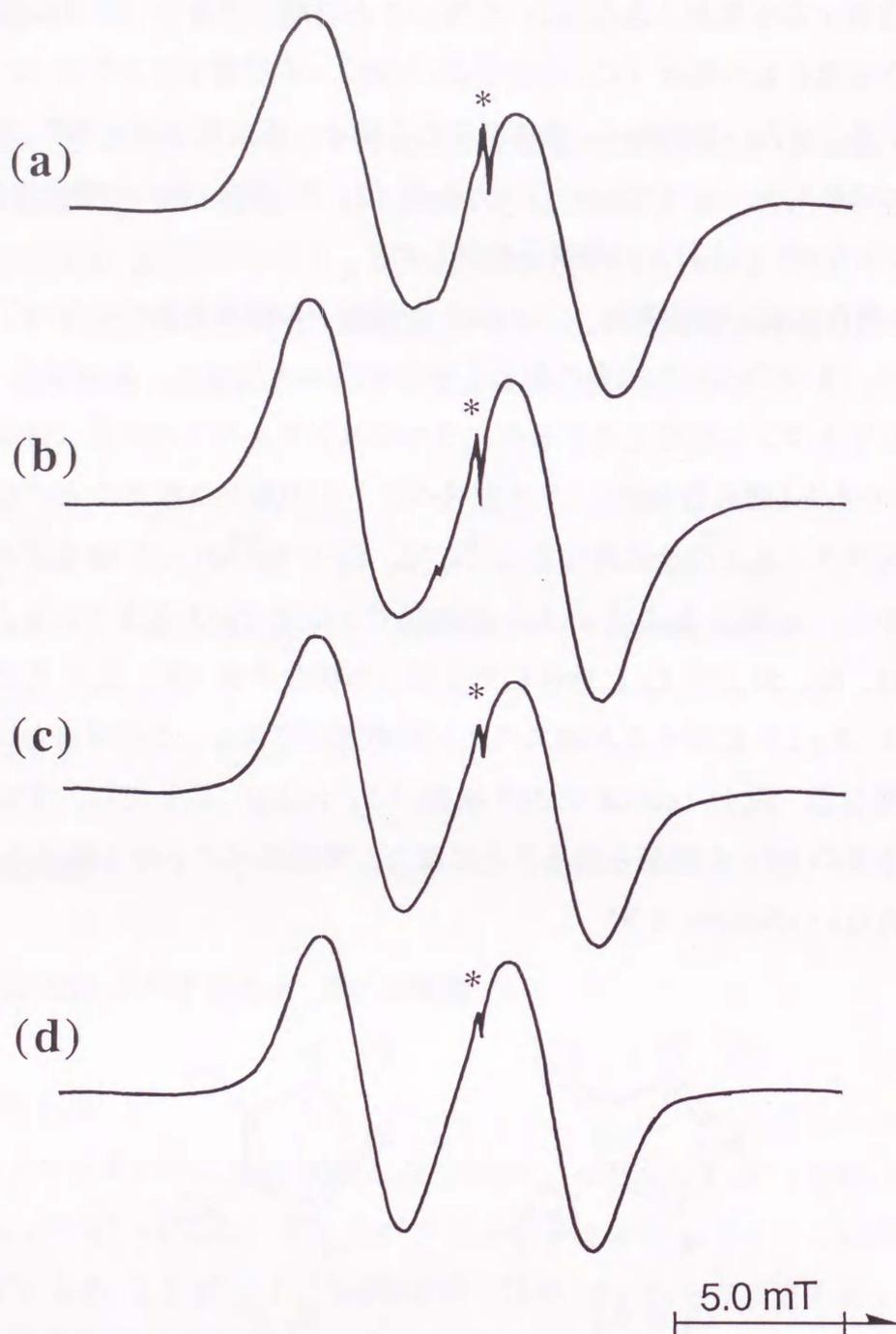
ス位を占有する水素が大きな hfs を持つことを期待できる (超共役効果)。骨格構造が対称要素をもつ場合 ( $C_2$  および  $C_s$  対称), 不対電子は 2 個の Si-C 結合に等しく分布する。また, 非対称  $C_1$  歪構造をとる場合, 不対電子は一方の Si-C 結合に局在化することになる。以下では, (1) 対称と (2) 非対称, 2 つの構造を仮定して実測 hfs (約 5.5 mT x 1 H) の帰属を検討した。

1)  $C_2$  または  $C_s$  対称構造  $cSiC_4^+$  が母分子の構造対称性を保持していると, 不対電子は, 2 つの Si-C 結合に等しく分布することになる。この場合,  $\sigma$ (Si-C) 結合に対してトランス位を占有する各々 2 つのエクアトリアル水素 (合計 4 個) が大きな hfs をもち(超共役効果), 5 本線スペクトルが観測されることになる。この線形は実測スペクトルと完全に異なる。そこで, Si-C 結合が C-C 結合よりも約 20 % 長いことから,  $a(H_{5e})$  および  $a(H_{2e})$  が無視できるほどの大きさであると仮定する。この場合は,  $C_{(3)}$  および  $C_{(4)}$  に結合した 2 個の等価な水素 ( $H_{3e}$ ,  $H_{4e}$ ) による二項分布強度比 (1:2:1) に従う 3 本線スペクトルが期待できる。この場合も実測スペクトルと全く異なる。以上,  $cSiC_4^+$  の対称構造 ( $C_2$  および  $C_s$ ) では, 少なくとも 2 個の等価な水素の hfs が観測されることになり, 実測スペクトル (約 5.5 mT x 1 H) を説明できない (Scheme 4-3)。



< Scheme 4-3 >

2) 非対称  $C_1$  歪構造  $cSiC_4^+$  系では, 不対電子は, 2 つの  $\sigma$ (Si-C) 結合のうち一方 (Si-C<sub>(2)</sub> 結合) に局在化していると考えられる。この場合, 不対電子密度の高い Si-C<sub>(2)</sub> 結合のトランス位を占有する 1 個のエクアトリアル水素 ( $H_{3e}$ ) が大きな hfs を持つことになる (Scheme 4-3(b))。  $cSiC_5^+$  系と同様に,  $cSiC_4^+$  系も, 一方の



**Fig. 4-1.** ESR spectra of  $c\text{SiC}_4$  radical cations observed at 4.2 K in  $\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$  matrix. (a)  $c\text{SiC}_4^+$ ; (b)  $c\text{SiC}_4\text{-}1,1\text{-}d_2^+$ ; (c)  $1\text{-Me-}c\text{SiC}_4^+$ ; (d)  $1,1\text{-M}_2\text{-}c\text{SiC}_4^+$ . All samples were irradiated with  $\gamma$ -rays at 77K. Asterisks indicate the color center of a damaged suprasil sample tube.

Si-C 結合が伸長した非対称歪構造をとると仮定すると、実測スペクトルを満足に説明できる。

以上の検討より、 $c\text{SiC4}^+$  の基底電子状態として、母分子の幾何学的構造対称性 ( $C_2$  対称または  $C_s$  対称) を失った  ${}^2A$  (in  $C_1$ ) を提案する (Fig. 4-2). この結果は、一電子酸化に伴う構造対称性の変化に着目すると、同類の有機  $\sigma$  型カチオンラジカルである  $c\text{C5}^+$  に関する報告 (プロパン型 SOMO:  $b$  in  $C_2$  または  $a''$  in  $C_s$ ) と矛盾することになる. このことについては、第VI章 3-2 項で詳細に述べる.

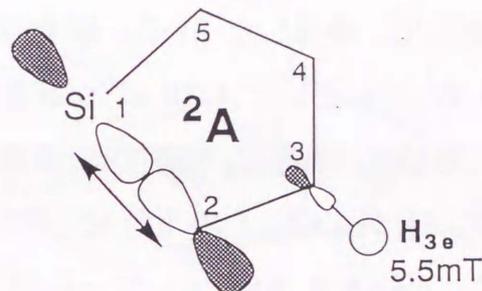


Fig. 4-2. A schematic SOMO proposed for  $c\text{SiC4}^+$  of an asymmetrically distorted  $C_1$  structure with one of the Si-C bonds elongated, together with the observed isotropic  ${}^1\text{H}$  hfs splittings. The arrows ( $\longleftrightarrow$ ) indicate the longer Si-C bond than the other.

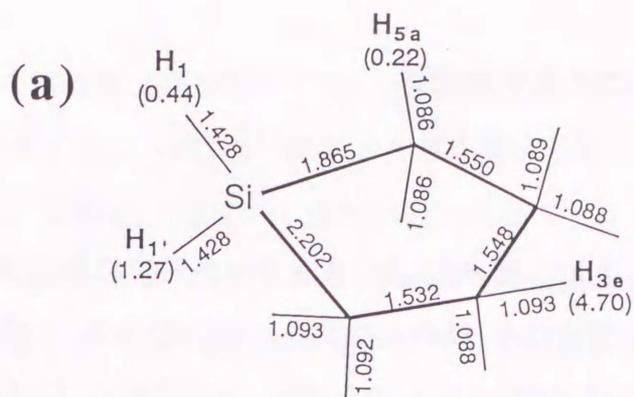
$c\text{SiC5}^+$  系では、2つの Si-C 結合のうち不対電子密度が低い Si-C<sub>(6)</sub> 結合に対して、トランス位を占有する2つのエクアトリアル水素  $\text{H}_{2e}$ ,  $\text{H}_{5e}$  も比較的大きな hfs (2.85 mT, 2.60 mT; マトリックス:  $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$ ) を与えた. しかし、 $c\text{SiC4}^+$  系では、 $a(\text{H}_{3e})=5.5$  mT 以外は hf 構造に寄与していない. また、 $c\text{SiC5}^+$  系では、ケイ素にメチル基が結合するにしたがい、全 hfs 値は約 1.3 mT ずつ減少した. これに対し、 $c\text{SiC4}^+$  系では、ケイ素へメチル基を導入しても全 hfs はほとんど変化しない (5.5 mT  $\pm$  0.1 mT). このように、 $c\text{SiC4}^+$  系と  $c\text{SiC5}^+$  系の hfs パラメータには相違がある.

(c) *ab initio* MO 計算結果

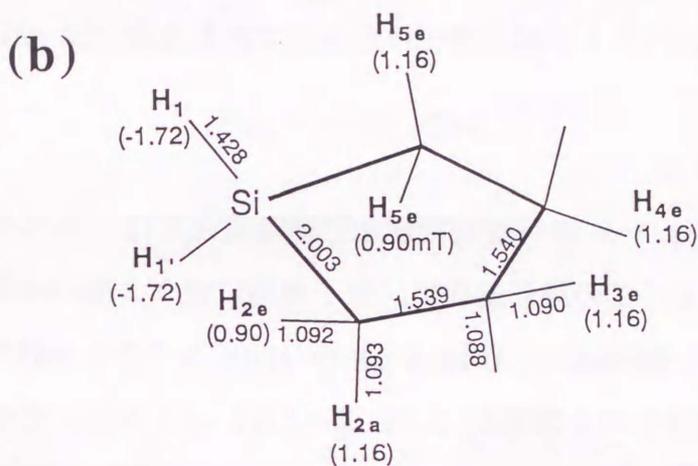
$\alpha\text{SiC}_4^+$  に対して、非対称  $C_1$ 、対称  $C_2$  および  $C_s$  の相異なる 3 種の幾何学構造を仮定し、*ab initio* MO 法 (UHF/STO-3G) を用いて構造最適化を行った。この計算結果を Fig. 4-3 (a-c) に示す。非対称  $C_1$  構造では、Si-C の結合距離  $r(\text{Si-C}_{(2)})=2.202 \text{ \AA}$ 、 $r(\text{Si-C}_{(5)})=1.865 \text{ \AA}$  となった。これら 2 つの Si-C 結合長は、中性分子の  $1.87 \text{ \AA}$  に比べて一方は  $0.323 \text{ \AA}$  伸長し、他方は  $0.005 \text{ \AA}$  縮んでいる。一方、対称  $C_2$  および  $C_s$  構造では、2 つの Si-C 結合長は等しく、 $r(\text{Si-C}_{(2)})=2.003 \text{ \AA}$  および  $1.990 \text{ \AA}$  となった。ただし、C-C の結合距離は、3 種の構造とも中性分子とほぼ同じ値である。

これらの最適化構造に対して INDO MO 法で評価した hfs 値を Fig. 4-3 の括弧内に示す。非対称  $C_1$  構造に対して、伸長した Si-C<sub>(2)</sub> 結合のトランス位を占有するエクアトリアル位水素 ( $\text{H}_{3e}$ ) の hfs として  $4.70 \text{ mT}$  が評価できた。この値は、実測値  $5.41 \text{ mT}$  に近い。これに対して、対称  $C_2$  構造では炭素に結合した 4 つのエクアトリアル水素 ( $\text{H}_{2e}$ ,  $\text{H}_{5e}$  および  $\text{H}_{3e}$ ,  $\text{H}_{4e}$ ) の hfs として  $1.16 \text{ mT}$  (4H) が、また、ケイ素に結合した水素 ( $\text{H}_{1e}$ ,  $\text{H}_{1a}$ ) の hfs として  $-1.72 \text{ mT}$  (2H) が評価できた。また対称  $C_s$  構造では、2 および 5 位のエクアトリアル水素 ( $\text{H}_{2e}$ ,  $\text{H}_{5e}$ ) の hfs として  $2.27 \text{ mT}$  (2H) が、またケイ素に結合した 2 個の水素 ( $\text{H}_{1e}$ ,  $\text{H}_{1a}$ ) の hfs として各々  $-1.74 \text{ mT}$  (1H),  $-1.82 \text{ mT}$  (1H) が評価できた。これらの hfs の値は、実測値 (約  $5.5 \text{ mT} \times 1\text{H}$ ) と完全に異なる。さらに、計算結果から得られる全エネルギーを比較すると、非対称  $C_1$  構造は、対称  $C_2$  および対称  $C_s$  構造に比べて各々  $0.45 \text{ eV}$ ,  $0.58 \text{ eV}$  安定となった。以上の理論計算結果は、先に提案した  $\alpha\text{SiC}_4^+$  の基底電子状態,  $^2A$  (in  $C_1$ ) の妥当性を支持する。

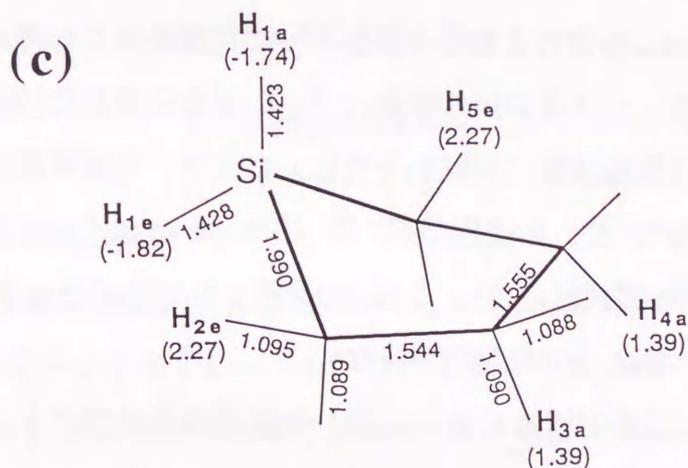
また、 $\alpha\text{SiC}_4$  に対する理論計算結果では、中性分子、カチオンラジカルともに、対称  $C_2$  構造は対称  $C_s$  構造よりも  $0.17$  および  $0.13 \text{ eV}$  安定となった。このことは、振動回転スペクトルの実験結果と一致する (中性  $\alpha\text{SiC}_4$  の場合、対称  $C_2$  構造は、対称  $C_s$  構造よりも  $0.168 \text{ eV}$  安定である)<sup>2)</sup>。以上の理論計算結果から、 $\alpha\text{SiC}_4$  は、中性状態では対称  $C_2$  構造をとり、一電子酸化に伴い一方の Si-C 結合が伸長した非対称  $C_1$  構造をとることが示唆される。



$C_1$  Structure



$C_2$  Structure



$C_s$  Structure

**Fig. 4-3.** (a)  $C_1$ , (b)  $C_2$ , and (c)  $C_s$  geometrical structures of  $cSiC_4^+$  optimized by using *ab initio* MO method at UHF/STO-3G level. The values in parentheses are the isotropic  $^1H$  hf splittings (in mT) evaluated by the INDO MO method for the optimized structures. The bond lengths are in angstrom.

#### 4. 3-2 温度依存 ESR スペクトル線形

##### (a) 観測スペクトル

Fig. 4-4 および Fig. 4-5 に、 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$  マトリックス中における、 $1\text{-Me-cSiC}_4^+$  および  $1,1\text{-Me}_2\text{-cSiC}_4^+$  の温度依存 ESR スペクトル線形を示す。 $1\text{-Me-cSiC}_4^+$  の 77K スペクトルは、5.56 mT の 2 本線 (1H) からなる。4.2K から 130K の温度領域では、スペクトル線形変化はほとんど検知されない。さらに昇温すると、約 140K 付近からスペクトルの線幅増加が起こり、中央部のピーク強度が低下する。なお、165K 以下で観測した温度依存スペクトル線形変化は可逆的であり、全 hfs 値は一定であった。

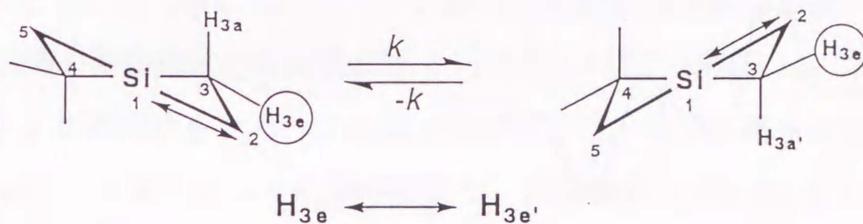
##### (b) 分子運動のモデル

Fig. 4-4 および Fig. 4-5 の可逆的温度依存線形変化では、スペクトル中央部の線幅増加が特徴的である。この線形変化は、分子運動に伴う 2 個の水素の交換過程で説明できる。例えば、 $1\text{-Me-cSiC}_4^+$  (Fig. 4-4) の 160K スペクトル線形は、分子運動によって、5.56 mT (1H) の 2 本線が 2.78 mT (2H) の 3 本線に変化する過程であり、その交換速度の大きさは 2 個の水素の hfs 差と同程度であると解釈できる (第 II 章 3 節参照)。

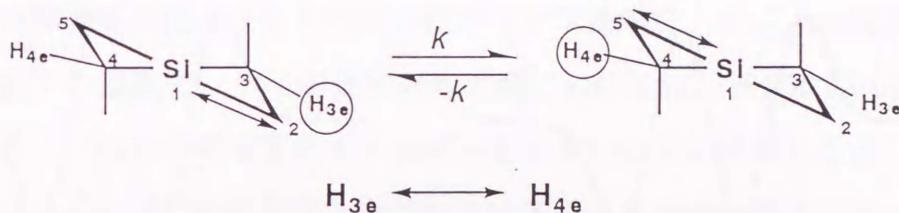
$\text{cSiC}_4^+$  系の場合、 $\text{H}_{3e}$  を含む 2 個の水素が hfs の交換を起こし得る分子運動として、次の 2 つが考えられる。分子面の反転運動と Si-C 結合の選択的伸縮交替運動である。前者の場合、五員環の反転運動 (擬回転を含む) により、3 位炭素に結合した 2 つの水素 ( $\text{H}_{3e}$ ,  $\text{H}_{3a}$ ) の間で hfs の交換が起こる (Scheme 4-4)。また後者の場合、第 III 章で述べた  $\text{cSiC}_5^+$  系に類似し、 $\text{H}_{3e}$  と  $\text{H}_{4e}$  の交換が起こることになる (Scheme 4-5)。これら 2 つの運動は、ESR 法では区別できない。

$\text{cSiC}_4^+$  に類似した五員環構造をもつ  $\text{cC}_5^+$  の温度依存スペクトルからは、まずはじめに五員環の環反転運動が起こることが示唆されている<sup>1)</sup>。しかし、この  $\text{cC}_5^+$  の環反転運動は、メチル基導入により完全に束縛される (第 VI 章)。これに対して、 $\text{cSiC}_4^+$  では、7 種のハロカーボンマトリックス中で、スペクトルの温度依存線形変化は全く観測できなかった。このことから、低温固相中における  $\text{cSiC}_4^+$  の環反転運動 (擬回転を含む) のポテンシャル障壁は、 $\text{cC}_5^+$  よりも高いことが示唆される。ま

た,  $cC5^+$  メチル誘導体 (第VI章) では, 温度依存スペクトル線形変化が観測できなかったことを考慮すると,  $cSiC4^+$  にメチル基を導入した  $1-Me-cSiC4^+$  および  $1,1-Me_2-cSiC4^+$  では, 環反転 (擬回転) 運動はさらに起こりにくくなると推測できる. したがって,  $1-Me-cSiC4^+$  および  $1,1-Me_2-cSiC4^+$  の温度依存スペクトル線形変化には, 後者の Si-C 結合の選択的伸縮交替運動が関与していることになる.



< Scheme 4-4 >



< Scheme 4-5 >

(c) スペクトル線形の解析

Si-C 結合の伸縮交替運動により  $a(H_{3e})$  と  $a(H_{4e})$  の交換が起こるモデルを仮定して, スペクトル線形のシミュレーションを行った. その最適スペクトル線形を Fig. 4-4 および Fig. 4-5 の右側に点線で示した. シミュレーション法による実測スペクトル線形の再現性はよい. 150K および 160K における  $1-Me-cSiC4^+$  の Si-C 結合の選択的伸縮交替運動の交換速度として,  $k = 1.4 \times 10^7 s^{-1}$  および  $6.8 \times 10^7 s^{-1}$  が評価できた.  $1,1-Me_2-cSiC4^+$  の温度依存スペクトル線形も,  $1-Me-cSiC4^+$  の場合と同様に満足に再現できた. なお, Fig. 4-4 および Fig. 4-5 の線形シミュレーションに用いたの線幅は共に 1.7 mT である.

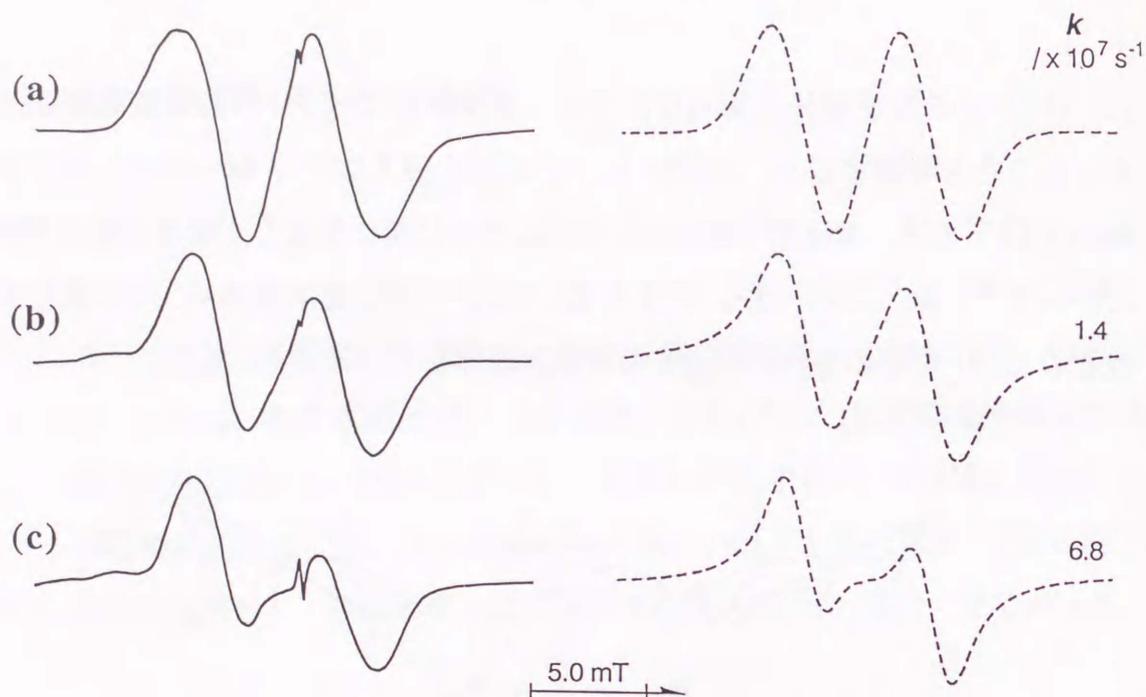


Fig. 4-4. Temperature dependent ESR spectra observed for 1-Me-cSiC<sub>4</sub><sup>+</sup> in the temperature range of 77 K to 160 K in CF<sub>2</sub>BrCF<sub>2</sub>Br matrix (left column), and the simulated spectral line shapes together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 \text{ s}^{-1}$ ) employed (right column). (a) 77 K; (b) 150 K; (c) 160 K.

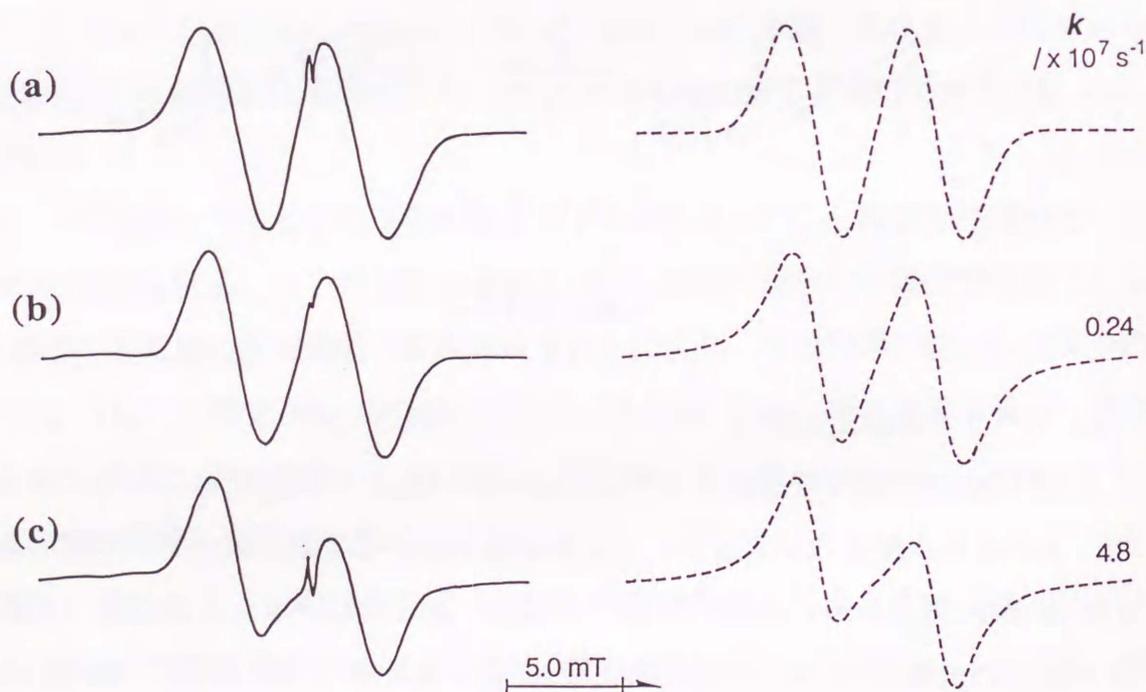


Fig. 4-5. Temperature dependent ESR spectra observed for 1,1-Me<sub>2</sub>-cSiC<sub>4</sub><sup>+</sup> in the temperature range of 77 K to 165 K in CF<sub>2</sub>BrCF<sub>2</sub>Br matrix (left column), and the simulated spectral line shapes together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 \text{ s}^{-1}$ ) employed (right column). (a) 77 K; (b) 150 K; (c) 165 K.

(d)  $cSiC_4^+$  系と  $cSiC_5^+$  系の Si-C 結合の選択的伸縮交替運動

先に、 $cSiC_5^+$  系と  $cSiC_4^+$  系は、いずれも一方の Si-C 結合が伸長した非対称歪構造をとることを述べた。また、 $cSiC_5^+$  系と  $cSiC_4^+$  系では、構造歪の平均化運動に相違があることがわかった。 $cSiC_5^+$  系では、構造歪の平均化運動は用いた全てのマトリックス (7種) 中で観測された。これに対して、 $cSiC_4^+$  系では、1-メチル、1,1-ジメチル体に限り  $CF_2BrCF_2Br$  マトリックス中だけで観測された。

$cSiC_4^+$  系と  $cSiC_5^+$  系における Si-C 結合の伸縮交替運動に相違が現れる原因は六員環と五員環の骨格構造の安定性にあると考えられる。 $cSiC_5$  は、本実験温度領域では椅子型  $C_5$  対称構造をとる。この椅子型構造では、分子骨格を形成する六個の原子 (炭素およびケイ素) すべての原子価角が、四面体角 ( $109.28^\circ$ ) に近いので、原子間の重なり合い (内部回転ポテンシャル) は小さく、安定である<sup>3)</sup>。これに対して、 $cSiC_4$  の対称  $C_2$  (または対称  $C_s$ ) 構造では、骨格を形成する炭素 (およびケイ素) の原子価角は四面体角より小さく、かつ C-C 結合と C-H 結合は部分的に重なり合う (飽和五員環分子特有の構造歪)<sup>2)</sup>。すなわち、 $cSiC_4$  の対称  $C_2$  (または  $C_s$ ) 構造は、 $cSiC_5$  の対称椅子型構造よりも相対的に不安定であることから、一電子酸化に伴う構造対称性低下の過程で、ケイ素部位以外の原子の変位は、 $cSiC_4$  系の方が  $cSiC_5$  系よりも大きく、かつその安定化エネルギーも大きいことが推測できる。理論計算結果からは、母分子と同じ対称構造と非対称歪構造のエネルギー差は、 $cSiC_4^+$  の方が  $cSiC_5^+$  系よりも約 0.15 eV 大きいことが示唆された。このことを対称二重井戸型ポテンシャル (Fig. 3-10(a)) で説明すると、 $cSiC_5^+$  系よりも  $cSiC_4^+$  系の方がポテンシャル障壁 ( $E_c$ ) は大きくなる。したがって、 $cSiC_4^+$  系における結合伸縮交替の古典的速度定数は  $cSiC_5^+$  系よりも低下することになる。また、一電子酸化に伴う構造変化の過程でケイ素部位以外の構造変位が大きいことは、Si-C 結合の伸縮交替運動の換算質量増加を意味する。この換算質量増加は、結合交替運動の量子力学的トンネル確率を低下させることになる。以上、五員環分子特有の構造歪を考慮すると、 $cSiC_4^+$  の Si-C 結合の伸縮交替運動が  $cSiC_5^+$  系よりも起こりにくいことを説明可能である。

#### 4. 3-3 マトリックス効果

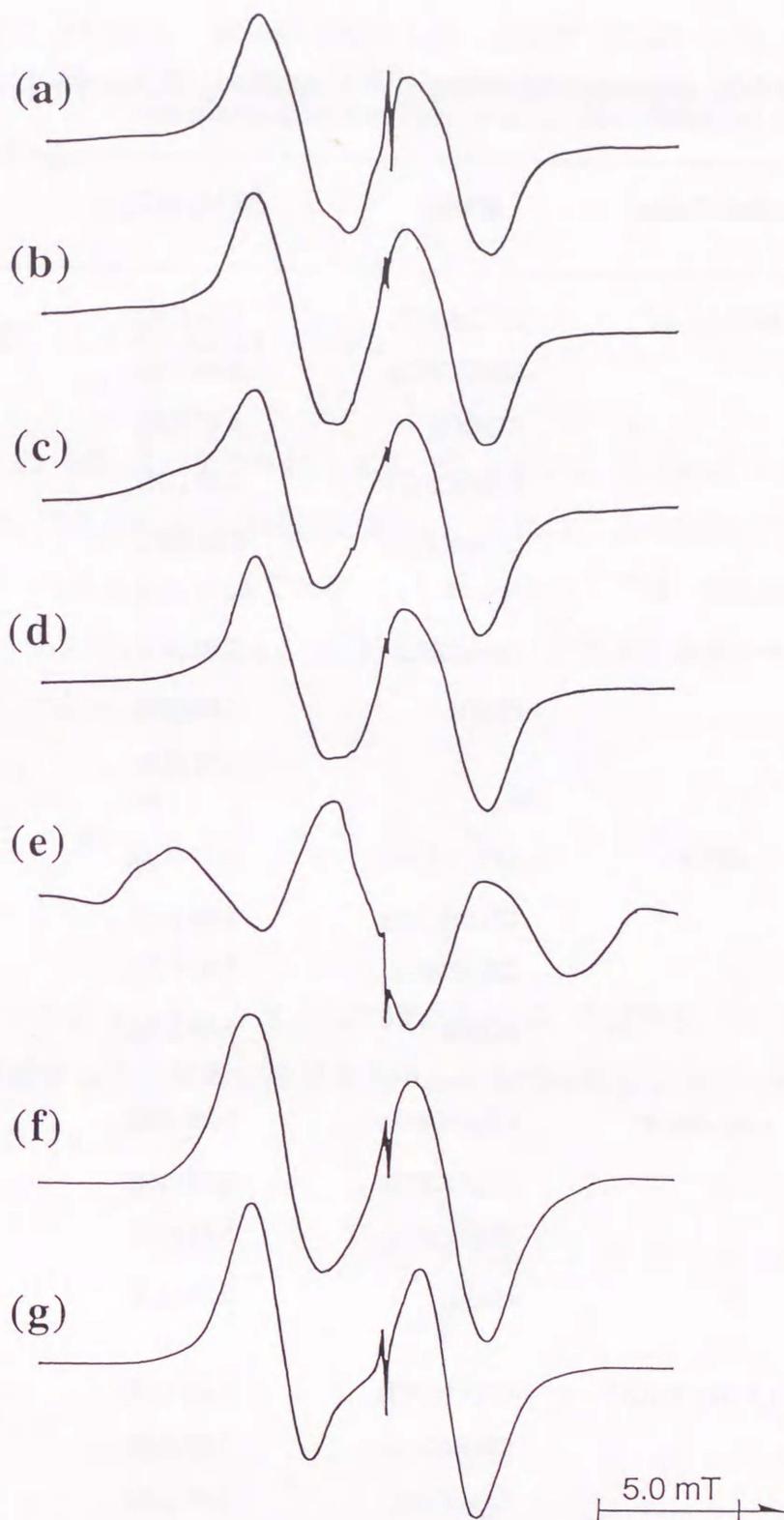
##### (a) 各種ハロゲン化炭素マトリックス中のスペクトル線形

Fig. 4-6 に7種のハロゲン化炭素マトリックス中における  $cSiC_4-1, 1-d_2^+$  の ESR スペクトルを示す. また, その hfs を Table 4-1 にまとめた.  $CF_2BrCF_2Br$  マトリックス中の  $cSiC_4^+$  (および  $cSiC_4-1, 1-d_2^+$ ) を除いて, 他のすべての系に対して, 約 5.5 mT (1 H) の hfs が観測できた.  $cSiC_4^+/CF_2BrCF_2Br$  系を除くすべての系で,  $cSiC_4$  系カチオンラジカルは, 一方の Si-C 結合が伸長した非対称歪構造をとることがわかった (Scheme 4-3(b)).

##### (b) $cSiC_4^+/CF_2BrCF_2Br$ 系 ---- プロパン型 SOMO の可能性 ----

$CF_2BrCF_2Br$  マトリックス中で,  $cSiC_4^+$  および  $cSiC_4-1, 1-d_2^+$  は, 5.66 mT (2H) および 5.41 mT (2H) の3本線を与える. 約 5.5 mT の hfs (1H) を示す非対称歪構造で, 隣接する2個の Si-C 結合の伸縮交替運動により構造歪が完全に平均化された場合, 2.75 mT の hfs をもつ3本線 (2H) スペクトルが期待できる. したがって, この 5.66 mT (および 5.41 mT) の3本線 (2H) は, Si-C 結合の伸縮交替運動により構造歪が平均化された結果ではない.  $cSiC_4^+$  (および  $cSiC_4-1, 1-d_2^+$ ) は,  $CF_2BrCF_2Br$  マトリックス中で, 非対称  $C_1$  歪構造とは異なる電子構造をとると考えられる.

$CF_2BrCF_2Br$  マトリックス中の  $cSiC_4^+$  の電子構造として, 母分子と同じ幾何学的構造対称性 (対称  $C_2$  または 対称  $C_s$  構造) の可能性が考えられる. この場合, 不対電子は, 2つの Si-C 結合に等しく分布するので, 2個の等価な水素 ( $H_{3e}$ ,  $H_{4e}$ ) の hfs が観測されることになる ( $b$  in  $C_2$  または  $a''$  in  $C_s$ , Scheme 4-3(a)). 対称  $C_s$  構造を仮定した  $cSiC_4^+$  の *ab initio*/INDO MO 計算結果では,  $a(H_{2e}) = a(H_{3e}) = 2.27$  mT である. この計算値は実測値の約半分であるが, 定性的に一致しているといえる. 唯一  $CF_2BrCF_2Br$  マトリックス中で観測された hf パラメータを,  $cSiC_4^+$  の対称  $C_s$  構造に帰属できるとすると,  $cSiC_4^+$  では, 不対電子が一方の Si-C 結合に局在化し, この結合が伸長した非対称歪構造 (最安定構造) と, 不対電子が2個の Si-C 結合に等価に分布したプロパン型 SOMO をもつ対称構造 (準安定構造) とを共に



**Fig. 4-6.** ESR spectra of  $c\text{SiC}_4\text{-1,1-d}_2^+$  observed at 4.2 K in seven different halocarbonyl matrices. (a)  $\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$ ; (b)  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ ; (c)  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ ; (d)  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ ; (e)  $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ ; (f)  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$ ; (g)  $\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$ . All samples were irradiated with  $\gamma$ -rays at 77K.

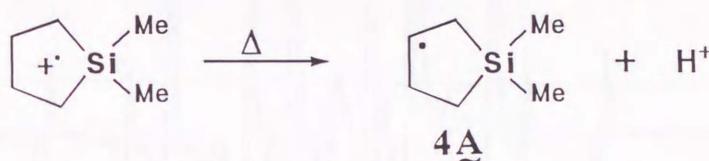
**Table 4-1.** Experimental isotropic  $^1\text{H}$  hf splittings of the radical cation of  $c\text{SiC}_4$  and its methyl derivatives in various halocarbon matrices.

Radical Cation	Matrix	$^1\text{H}$ hf / mT	T / K
$c\text{SiC}_4\text{-1,1-}d_2^+$	$\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$	5.22 (1H)	77
	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	5.48 (1H)	77
	$\text{CF}_3\text{CCl}_3$	5.45 (1H)	77
	$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$	5.29 (1H)	77
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	5.56 (2H)	4.2
		5.41 (2H)	77
	$\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$	5.62 (1H)	77
	$c\text{C}_6\text{F}_{12}$	5.80 (1H)	4.2
5.71 (1H)		77	
$c\text{SiC}_4^+$	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	5.54 (1H)	77
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	5.66 (2H)	77
	$\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$	5.41 (1H)	77
	$c\text{C}_6\text{F}_{12}$	5.84 (1H)	77
$1\text{-Me-}c\text{SiC}_4^+$	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	5.29 (1H)	77
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	5.56 (1H)	77
	$\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$	5.51 (1H)	77
	$c\text{C}_6\text{F}_{12}$	5.51 (1H)	77
$1,1\text{-Me}_2\text{-}c\text{SiC}_4^+$	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	5.33 (1H)	77
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	5.07 (1H)	77
	$\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$	5.40 (1H)	77
	$c\text{C}_6\text{F}_{12}$	5.34 (1H)	77

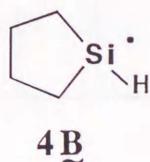
ESR 法で観測したことになる。第 V 章で述べるが、 $c\text{SiC}_3^+$  においても、1 つの  $\sigma$  結合に不対電子が局在化した非対称歪構造と、母分子の構造対称性を維持した対称構造が各々観測されている。

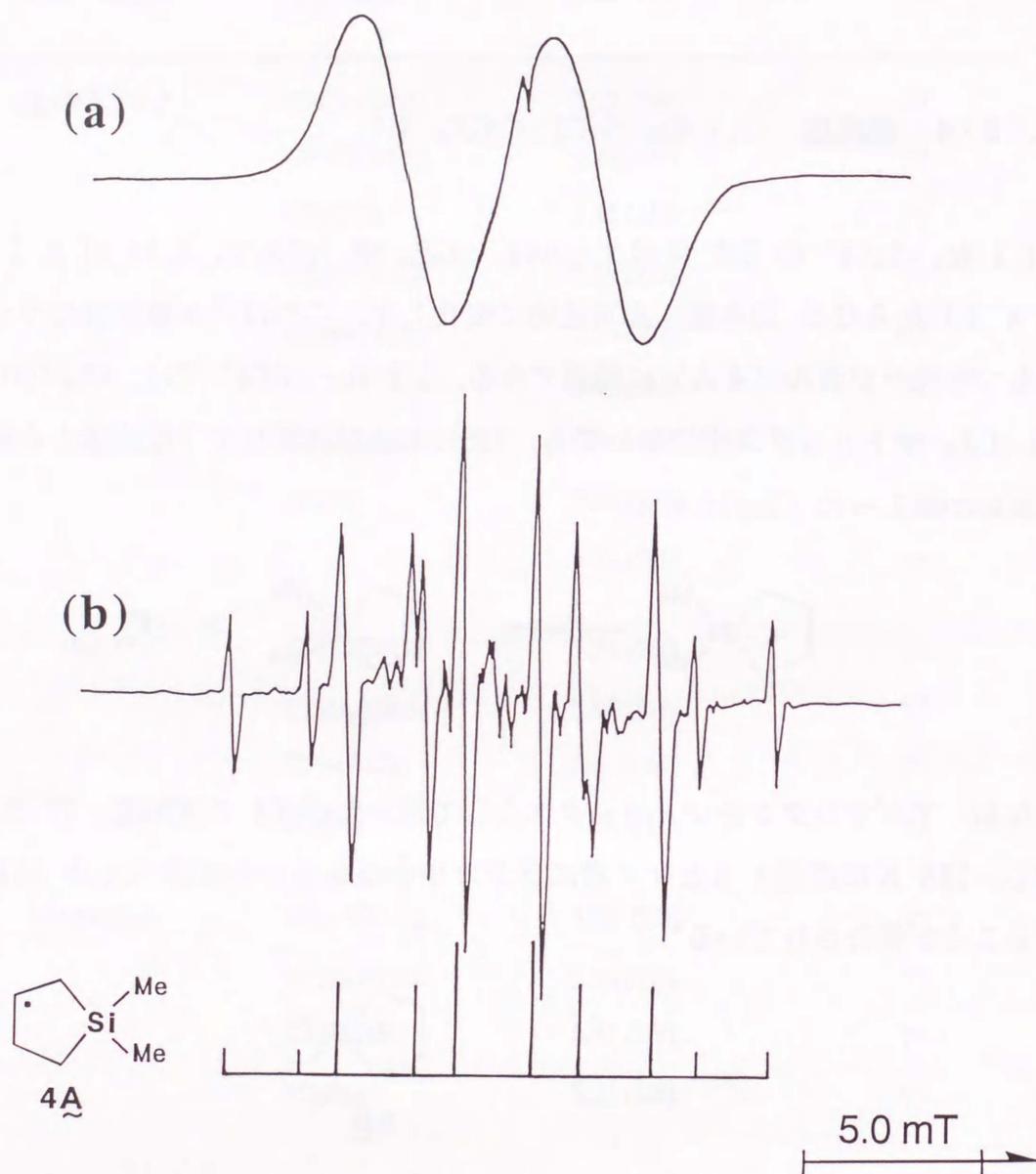
#### 4. 3-4 熱反応 ( $1,1\text{-Me}_2\text{-}c\text{SiC}_4^+ / c\text{C}_6\text{F}_{12}$ 系)

$1,1\text{-Me}_2\text{-}c\text{SiC}_4^+$  の ESR スペクトルは、 $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  中 165 K で、 $2.14 \text{ mT} \times 1 \text{ H}$ ,  $3.30 \text{ mT} \times 4 \text{ H}$  からなる 10 本線に非可逆的に変化した。これは、3 位炭素にラジカル中心をもつ中性ラジカル (4A) に帰属できる。 $1,1\text{-Me}_2\text{-}c\text{SiC}_4^+$  では、 $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CFCl}_2$  および  $\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$  マトリックス中においても、125 K および 175 K で 3 位炭素からの脱プロトン反応が起こった (Table 4-2)。



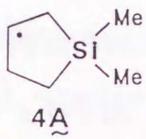
なお、アダマンタンをマトリックスとして用いた  $c\text{SiC}_4$  の試料を、77 K で  $\gamma$ -線照射し、268 K に昇温するとケイ素にラジカル中心をもつ中性ラジカル (4B) が生成することが報告されている<sup>4)</sup>。





**Fig. 4-7.** (a) The ESR spectrum of  $1,1\text{-Me}_2\text{-cSiC}_4^+$  observed at 77 K in  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  matrix. (b) ESR spectrum of a neutral radical formed by the deprotonation reaction of  $1,1\text{-Me}_2\text{-cSiC}_4^+$  at 125 K in the same matrix. The hf structure is analyzed in terms of the hf splittings of 2.14 mT (1 H) and 3.30 mT (4 H) as shown with the stick plots, which are attributed to the radical shown in the figure.

Table 4-2. Experimental isotropic  $^1\text{H}$  hf splittings of the neutral radical generated by thermal selective deprotonation at the  $\text{C}_{(3)}$  position of  $1,1\text{-Me}_2\text{-cSiC}_4^+$  in three different halocarbon matrices.

Radical	Matrix	$^1\text{H}$ hf / mT	T / K
	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	2.15 ( $1\text{H}_\alpha$ ), 3.38 ( $4\text{H}_\beta$ )	125
	$\text{cC}_6\text{F}_{12}$	2.14 ( $1\text{H}_\alpha$ ), 3.30 ( $4\text{H}_\beta$ )	165
	$\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$	2.18 ( $1\text{H}_\alpha$ ), 3.32 ( $4\text{H}_\beta$ )	175

#### 4. 4. まとめ

五員環の炭素を1個ケイ素で置換した  $cSiC_4^+$  系の ESR スペクトルを低温固相マトリックス単離法を用いて測定し、その電子構造を詳細に検討した結果、次の結論を得た。

(1)  $cSiC_4^+$  系は、隣接した2個の Si-C 結合のうち、一方に不対電子が局在化し、この結合が伸長した非対称  $C_1$  歪構造をとる。一電子酸化に伴い母分子よりも構造対称性が低下するという点では、 $cSiC_5^+$  の結果と同一である。 $cSiC_4^+$  系の構造歪の大きさは、ケイ素へのメチル基導入、用いるマトリックスおよび測定温度には関係なく一定であった。 $cSiC_4^+$  と  $cSiC_5^+$  の静的構造の違いは、 $cSiC_4$  の飽和五員環分子特有の構造歪で説明可能である。なお、 $cSiC_4^+$  の非対称  $C_1$  構造が、対称  $C_2$  および対称  $C_s$  構造よりも安定であることは、*ab initio* MO 計算結果からも支持された。

(2)  $cSiC_4^+$  ( $cSiC_4-1,1-d_2^+$ )/ $CF_2BrCF_2Br$  系では、非対称歪構造とは異なる hf パターンが得られた。この hf パターンは、母分子と同じ対称構造 (対称  $C_2$  または対称  $C_s$ ) を有する  $cSiC_4^+$  に帰属可能である。このことは、 $cSiC_4^+$  は、基底状態として非対称歪構造をとるが、 $CF_2BrCF_2Br$  中では、他のマトリックス中で励起状態である対称構造が、基底状態として安定化された結果として理解できる (このようなマトリックス効果による基底状態と励起状態との逆転現象は、次章で述べる  $cSiC_3^+$  でも観測されている)。

(3)  $1-Me-cSiC_4^+$  (または  $1,1-Me_2-cSiC_4^+$ )/ $CF_2BrCF_2Br$  系で観測した可逆的温度依存スペクトル線形変化から、 $cSiC_4^+$  系においても Si-C 結合の伸縮交替運動が起こることがわかった。

(4)  $1,1-Me_2-cSiC_4^+$  では、マトリックスに  $cC_6F_{12}$ ,  $CF_2ClCFCl_2$ , および  $CF_3-cC_6F_{11}$  を用いたとき、昇温に伴い3位炭素からの選択的脱プロトン反応が起こった。

## 参考文献

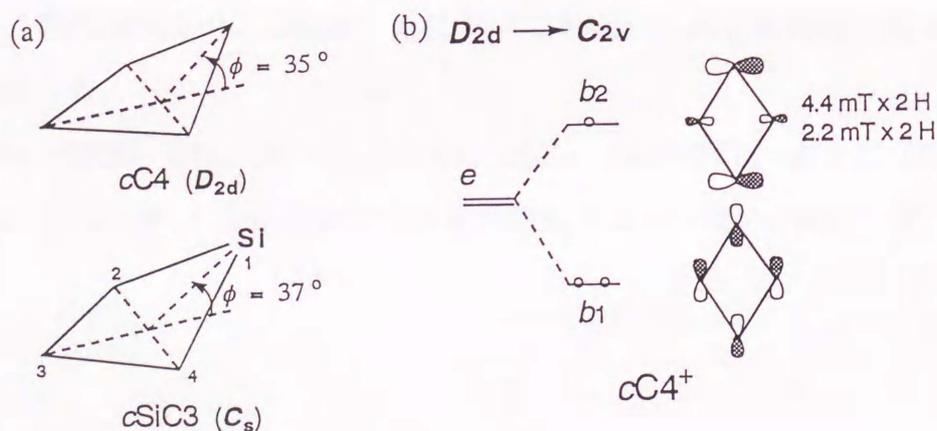
- [1] a) M. Tabata and A. Lund, *Chem. Phys.*, **1983**, 75, 379.; b) K. Ohta, H. Nakatsuji, H. Kubodera, and T. Shida, *Chem. Phys.*, **1983**, 76, 271.;  
b) M. B. Huang, S. Lunell, and A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 99(3), 201.; d) L. Sjöqvist, A. Lund, and J. Maruani, *Chem. Phys.* **1988**, 125, 293.;  
e) S. Lunell, L.A. Eriksson, T. Fangstrom, J. Maruani, L. Sjöqvist, and A. Lund, *Chem. Phys.*, **1993**, 171, 119.
- [2] a) J. Laane, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 50(5), 1946.; b) A. C. Legon, *Chem. Rev.*, **1980**, 80, 231.
- [3] R. J. Quellerie, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 2421.
- [4] R. A. Jackson and A. K. Zarkadis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1990**, 1139.

## 第V章 シラシクロブタン ( $cSiC_3$ ) 系カチオンラジカル

### 5. 1. 緒 言

第III章および第IV章において、シラシクロヘキサン ( $cSiC_5$ ) およびシラシクロペンタン ( $cSiC_4$ ) カチオンラジカルは、隣接する2つの Si-C 結合のうち、一方が伸長した静的非対称歪構造をとることを述べた。この章では、四員環の炭素を1個ケイ素で置換したシラシクロブタン ( $cSiC_3$ ) カチオンラジカルの結果を報告する。

$cSiC_3^+$  と類似した四員環  $\sigma$  型カチオンラジカルを与える分子に、シクロブタン ( $cC_4$ ) がある。  $cC_4$  は、非平面  $D_{2d}$  対称構造 (二面角:  $\phi = 35^\circ$ , Scheme 5-1(a)) をとり、最高被占軌道 (HOMO) が縮退している<sup>1)</sup>。第I章でも述べたように、このような分子を一電子酸化すると、ヤーン・テラー効果により構造対称性が低下することが期待できる。事実、 $cC_4^+$  では、構造対称性が  $C_{2v}$  に低下し、その基底状態は、 $^2B_2$  (in  $C_{2v}$ ) をとると報告されている<sup>2)</sup> (Scheme 5-1(b))。この  $cC_4$  に対し、 $cSiC_3$  では、HOMO は縮退しておらず、ヤーン・テラー効果による幾何学的構造対称性低下は期待できない。しかし、 $cSiC_5$  および  $cSiC_4$  系カチオンラジカルと同様に、 $cSiC_3^+$  においても不対電子が一方の Si-C 結合に局在化し、この結合が伸長した静的非対称歪構造をとることが期待できる。



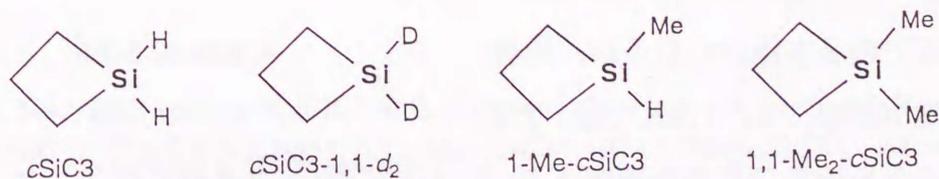
< Scheme 5-1 >

cSiC3 は、二面角 ( $C_{(2)}-Si-C_{(4)}$  面と  $C_{(2)}-C_{(3)}-C_{(4)}$  面とのなす角)  $\phi = 37^\circ$  の非平面構造 (Scheme 5-1(a)) をとり, cC4 と同様に飽和四員環特有の大きな分子内構造歪を有することが報告されている<sup>3)</sup>. Si-C の結合距離は C-C よりも約 0.3 Å 長く, かつその結合解離エネルギーは, C-C 結合よりも, 約 7.2 kcal mol<sup>-1</sup> 小さい. したがって, cSiC3 カチオンラジカルの反応性は, すでに述べた cSiC4<sup>+</sup>, cSiC5<sup>+</sup> および cC4<sup>+</sup> よりも高く, 昇温に伴い, 四員環の開裂反応などが起こることが期待できる.

本章では, cSiC3 系カチオンラジカルの電子構造と分子運動, および昇温に伴う Si-C 結合の解裂反応, 脱プロトン反応について述べる. さらに, cSiC3<sup>+</sup> 系では, 光と熱による可逆反応が観測できた. 観測した hf パラメータに基づき, この反応を閉環型 cSiC3<sup>+</sup> の非対称歪構造と対称構造間の構造異性化反応に帰属した.

## 5. 2. 実験

使用した溶質 (cSiC3, cSiC3-1,1-d<sub>2</sub>, 1-Me-cSiC3, 1,1-Me<sub>2</sub>-cSiC3) を Scheme 5-2 に示す. これらの溶質はすべて所定の方法により合成した (付録: 合成方法 参照). マトリックスには, 主として cC<sub>6</sub>F<sub>12</sub> および CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> を用いた. 第 II 章で述べた手順に従い, 溶質濃度 0.1 mol % の試料を作成した. 4.2K および 77K で, この試料に  $\gamma$ -線を照射し溶質のカチオンラジカルを生成・捕捉した.



< Scheme 5-2 >

## 5. 3. 結果と考察

### 5. 3-1 静的非対称歪構造

#### (a) 4.2K ESR スペクトル

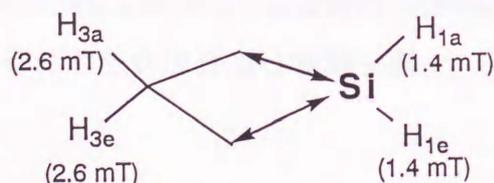
Fig. 5-1 に,  $cC_6F_{12}$  マトリックス中における  $cSiC_3^+$ ,  $cSiC_3-1,1-d_2^+$ ,  $1-Me-cSiC_3^+$  および  $1,1-Me_2-cSiC_3^+$  の 4.2K ESR スペクトルを示す. また, 観測した hfs 値を Table 5-1 にまとめた.  $cSiC_3^+$  のスペクトル(a) は, ブロードな 1 本線からなるが, 他の 3 種 (b, c, d) は 約 4.3 mT (1H) の 2 本線からなる. このことから, ケイ素に結合したメチル基水素の hfs はスペクトル線形に関与していないことがわかる. また,  $cSiC_3^+$  のスペクトル(a) は, ケイ素に結合した水素の hfs が  $cSiC_3-1,1-d_2^+$  の線形に重なったものと考えることができる. したがって, これら 4 つのカチオンラジカルは, いずれも 約 4.3 mT (1H) の hfs を与え, 本質的に同じ不対電子軌道 (SOMO) をもつといえる. なお, ケイ素に結合した水素の hfs は線幅程度の大きさ (約 1.5 mT) であろう.

#### (b) 170K スペクトル

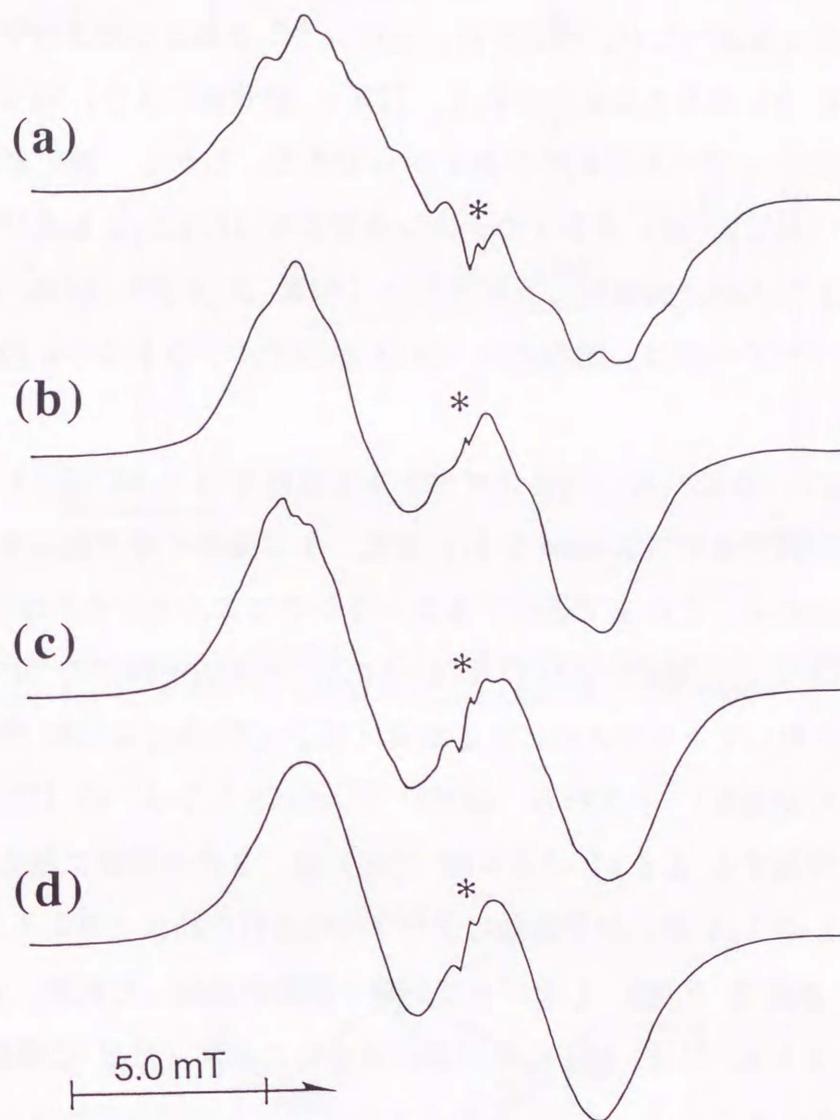
Fig. 5-2 に,  $cC_6F_{12}$  マトリックス中における  $cSiC_3-1,1-d_2^+$  および  $cSiC_3^+$  の 4.2K と 170K の ESR スペクトルを示す.  $cSiC_3-1,1-d_2^+$  の 4.2K スペクトルは,

4.3 mT (1H) の 2 本線からなるが, 昇温に伴い線幅増加が起こり, 170K では, 2.6

mT (2H) の hfs を持ち二項分布強度 (1:2:1) に近い 3 本線に変化した. 4.2K から 170K の温度範囲で, この線形変化は可逆的であった. また,  $cSiC_3^+$  の 170K スペクトルは  $cSiC_3-1,1-d_2^+$  の 3 本線 (2.6 mT x 2H) がさらに 1.4 mT (2H) の 3 本線に分裂し, 各吸収ピークが重なり合った 7 本線と解析できる. 以上の実験結果から, 1.4 mT (2H) の hfs は, ケイ素に結合した 2 個の水素に帰属できる (Scheme 5-3).



< Scheme 5-3 >



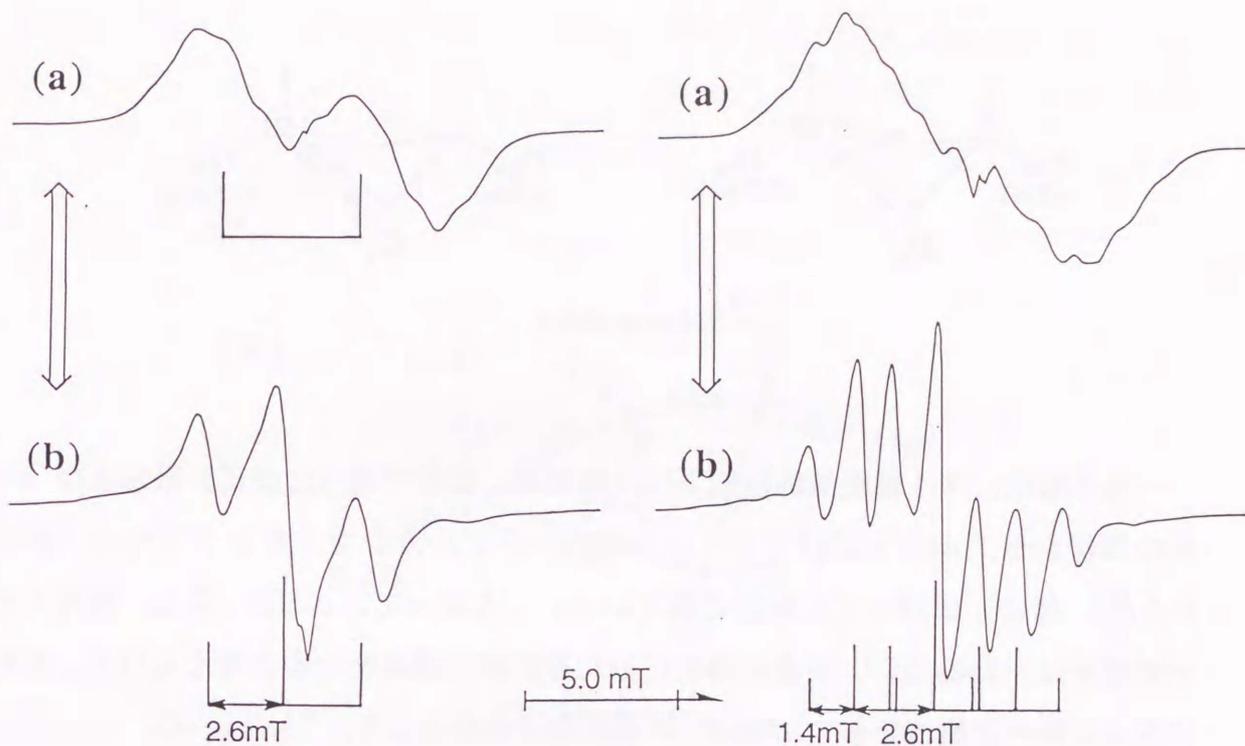
**Fig. 5-1.** ESR spectra of  $cSiC_3$  radical cations observed at 4.2 K in  $cC_6F_{12}$  matrix. (a)  $cSiC_3^+$ , (b)  $cSiC_3-1,1-d_2^+$ , (c)  $1-Me-cSiC_3^+$ , (d)  $1,1-Me_2-cSiC_3^+$ . All samples were irradiated with  $\gamma$ -rays at 77K. Asterisks indicate the color center of a damaged suprasil sample tube.

### (c) hfs の帰属と非対称歪構造

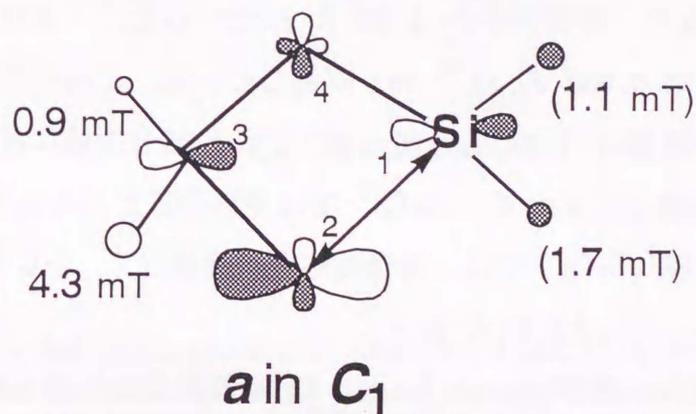
4.2Kスペクトルの hfs (約4.3 mT x 1H) の帰属を行う前に、この 4.3 mT (1H) を示すカチオンラジカルが、閉環構造かそれとも開環構造であるのかを明確にする必要がある。緒言でも述べたが、 $cSiC_3$  は、他のシラシクロアルカンカチオンラジカル ( $cSiC_n^+$ ,  $n=4, 5$ ) よりも反応性が高く、77K  $\gamma$ -線照射により、Si-C または C-C 結合の解裂が起こっている可能性があるからである。しかし、後で詳細に述べるが、この 4.3 mT (1H) の hfs を示すカチオンラジカル (Fig. 5-1 および Fig. 5-2) は閉環構造であることが、実験的に支持された (本章 3-4 項)。以後、約 4.3 mT (1H) の hf パラメータは、閉環型の  $cSiC_3$  系カチオンラジカルに由来することを前提とする。

上述のように、 $cSiC_3^+$  の 170Kスペクトルに現れる 1.4 mT (2H) はケイ素に結合した水素に帰属できる (Scheme 5-3)。また、ケイ素のイオン化エネルギーは炭素よりも低いことから、これまで述べてきたシラシクロアルカンカチオンラジカル ( $cSiC_4^+$ ,  $cSiC_5^+$ ) と同様に、 $cSiC_3^+$  においても、不対電子は主に Si-C 結合に分布し、この結合に対してトランス位にある水素 ( $H_{3e}$ ) が、大きな hfs をもつことが期待できる (超共役効果)。すなわち、 $cSiC_3^+$  と  $cSiC_3-1,1-d_2^+$  の 170Kスペクトル (Fig. 5-2) に共通する 2.6 mT の 3本線 (2H) は、3位の炭素に結合した2個の水素 ( $H_{3e}$ ,  $H_{3a}$ ) の hfs が、分子運動により平均化された結果と考えることができる (詳細は後述、本章 3-2 項)。したがって、分子運動が凍結した状態に対応する4.2Kスペクトルの 4.3 mT (1H) は、3位炭素に結合した水素 ( $H_{3e}$ ) に帰属可能である。

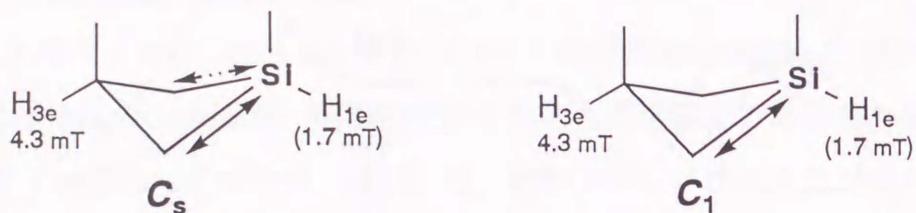
ここで検討すべきことは、 $cSiC_3$  系カチオンラジカルの構造対称性が、母分子よりも低下しているのか、それとも母分子の構造対称性をそのまま維持しているのかである。 $cSiC_4$  系および  $cSiC_5$  系の場合、カチオンラジカルが非対称歪構造をとることは、ESR 法で検証可能であった (第Ⅲおよび第Ⅳ章参照)。ところが、 $cSiC_3^+$  系の場合、不対電子が、一方の  $\sigma(Si-C_{(2)})$  結合に非等価に分布した構造 (非対称  $C_1$ ) と、2つの  $\sigma(Si-C)$  結合に等価に分布した構造 (対称  $C_s$ ) とは、ESR スペクトルから区別できない。その理由は、これら2つの電子構造では、大きな hfs をもつ水素 ( $H_{3e}$ ,  $H_{1c}$ ) の数および位置が全く同一だからである (Scheme 5-4)。



**Fig. 5-2.** ESR spectra of  $c\text{SiC}_3\text{-1,1-}d_2^+$  (left column) and  $c\text{SiC}_3^+$  (right column) observed at (a) 4.2 K and (b) 170 K in  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  matrix. The arrows ( $\longleftrightarrow$ ) indicate the reversible spectral change.



**Fig. 5-3.** A schematic SOMO proposed for  $c\text{SiC}_3^+$  of an asymmetrically distorted  $C_1$  structure having an elongated Si-C bond, together with the observed isotropic  $^1\text{H}$  hf splittings. The arrows ( $\longleftrightarrow$ ) indicate the longer Si-C bond than the other.



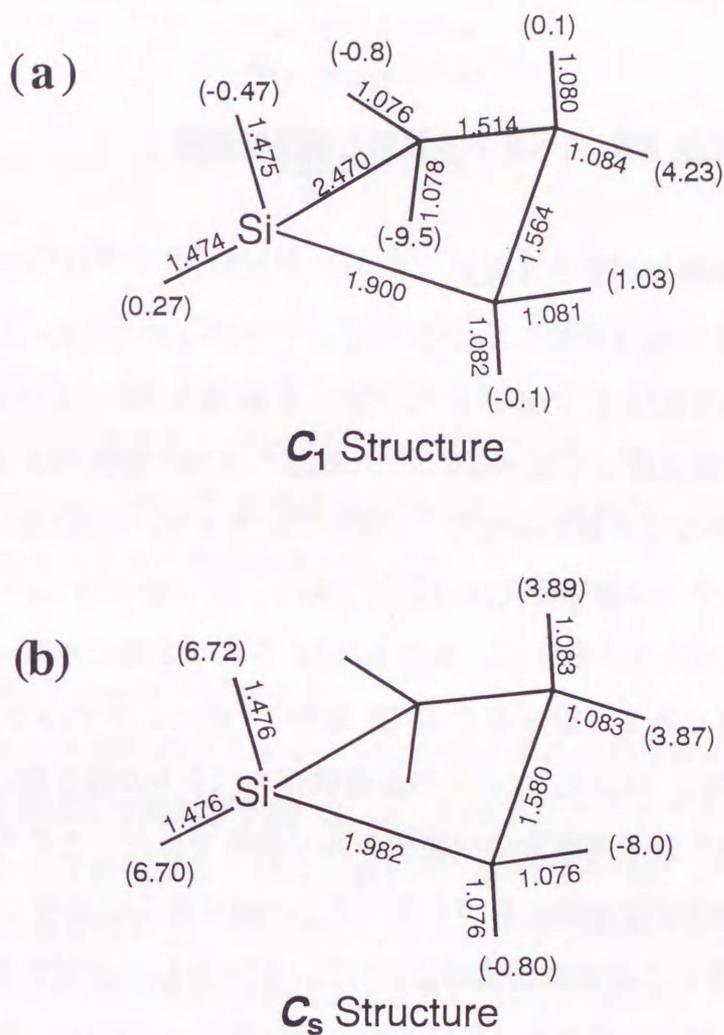
< Scheme 5-4 >

一電子酸化に伴う構造対称性低下は、第三章、IV章で述べた  $c\text{SiC}_5$  系および  $c\text{SiC}_4$  系の環状シラアルカンだけでなく、直鎖状シラアルカンカチオンラジカル（例えば、 $\text{Et}_2\text{SiH}_2^+$  など）に対しても観測されている。したがって、 $c\text{SiC}_3^+$  系も、例外でなく、不対電子は一方の Si-C 結合に局在化した非対称歪構造をとると考えられる。非対称に歪んだ幾何学構造をもつ  $c\text{SiC}_3^+$  の基底電子状態として、 $^2A$  (in  $C_1$ ) を提案する (Fig. 5-3).

#### (d) *ab initio* MO 計算結果

$c\text{SiC}_3^+$  の幾何学的構造として、非対称  $C_1$  および 対称  $C_s$  構造を仮定して、*ab initio* MO 法 (Gaussian 90, UHF/6-31G) を用いて構造最適化を行った。その計算結果を Fig. 5-4 (a, b) に示す。非対称  $C_1$  構造の 2 個の Si-C 結合は、 $2.470 \text{ \AA}$  および  $1.900 \text{ \AA}$  となり、中性分子の  $1.933 \text{ \AA}$  に比べると、一方は  $0.537 \text{ \AA}$  (28 %) 伸長し、もう一方は  $0.033 \text{ \AA}$  (1.7 %) 収縮している。これに対して、対称  $C_s$  構造では Si-C の結合距離は  $1.982 \text{ \AA}$  となった。C-C の結合距離に注目すると、 $c\text{SiC}_5^+$  および  $c\text{SiC}_4^+$  の場合に比べて、 $c\text{SiC}_3^+$  では中性構造からの変化は大きい ( $\pm 0.03 \text{ \AA}$ )。  $c\text{SiC}_5^+$  および  $c\text{SiC}_4^+$  では、構造対称とは関係なく、C-C の結合距離はほとんど変化していなかった ( $\pm 0.01 \text{ \AA}$  以下)。

Fig. 5-4 の括弧内の数字は、*ab initio* MO 計算結果から得られた最適化構造に対して、INDO MO 法で評価した hfs 値である。非対称  $C_1$  構造では、 $a(\text{H}_{3e}) = 4.23 \text{ mT}$  が得られた。この値は、実測値 ( $4.3 \text{ mT} \times 1\text{H}$ ) と非常に良く一致している。一方、対称  $C_s$  構造では、ケイ素と 3 位炭素に結合した各々 2 個の水素に対して、 $6.7 \text{ mT}$  (2H) および  $3.9 \text{ mT}$  (2H) の hfs が評価できた。対称  $C_s$  構造に対して理論的に支持された hf パターンは、実測値 ( $4.3 \text{ mT} \times 1\text{H}$ ) と全く異なる。



**Fig. 5-4.** (a)  $C_1$  and (b)  $C_s$  geometrical structures of  $cSiC_3^+$  optimized by using *ab initio* MO method at UHF/6-31G level. The values in parentheses are the isotropic  $^1H$  hf splittings (in mT) calculated by the INDO MO method for each structure. The bond lengths are in angstrom.

さらに、計算結果として得られる全エネルギーは、対称  $C_{3v}$  構造よりも、非対称  $C_1$  構造の方が 0.99 eV 低くなった。

以上の結果から、 $^1\text{H}$  hfs 値の実験値に基づき提案した非対称歪構造 ( $^2A$  in  $C_1$ ) は理論的に支持される。

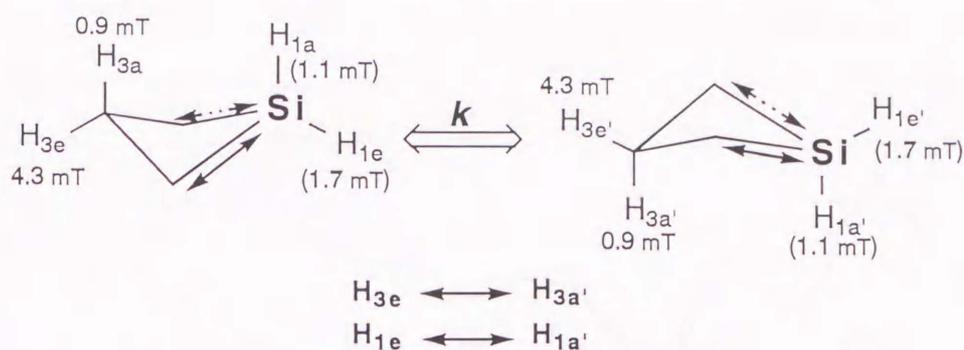
## 5. 3-2 温度依存 ESR スペクトル線形と環反転運動

### (a) 可逆的温度依存スペクトル線形

4.2K から 170K の温度範囲における  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  マトリックス中の  $c\text{SiC}_3\text{-1,1-d}_2^+$  の ESR スペクトル線形変化を Fig. 5-5 に示す。本章 3-1 項 (b) との重複を避けるため、線形変化の特徴は詳しく述べないが、 $c\text{SiC}_3\text{-1,1-d}_2^+$  のスペクトルは、4.2K では 4.3 mT のブロードな 2 本線からなり、170K では 2.6 mT (2H) の 3 本線に変化する。この温度依存スペクトル線形変化は可逆的であり、かつ全 hfs は一定であった。

この温度依存スペクトル線形は、異なる hfs をもつ 2 個の水素 ( $\text{H}_{3e}$  を含む) の交換に特徴的なものである (第 II 章 2-3 項 参照)。他のシラアルカンカチオンラジカル ( $c\text{SiC}_5^+$ ,  $c\text{SiC}_4^+$ ,  $\text{Et}_2\text{SiH}_2^+$  など) の温度依存スペクトル線形変化は、Si-C 結合の伸縮交替運動に伴う分子内水素の交換モデルで説明できた。ところが、 $c\text{SiC}_3^+$  系では Si-C 結合の伸縮交替運動に基づくスペクトル線形変化は期待できない。その理由は、 $\text{Si-C}_{(2)}$  が伸長した非対称歪構造と  $\text{Si-C}_{(4)}$  が伸長した非対称歪構造とでは hfs をもつ水素が同一だからである (先に述べた対称構造と非対称歪構造を区別できない理由と同じである, Scheme 5-4)。そこで、 $\text{H}_{3e}$  と他の分子内水素との hfs の交換が起こり得る分子運動として非平面四員環の環反転運動を考えた (Scheme 5-5)。この場合、 $C_{(3)}$  およびケイ素に結合したアキシアル位とエクアトリアル位の水素間 ( $\text{H}_{3a}$  と  $\text{H}_{3e}$ , および  $\text{H}_{1a}$  と  $\text{H}_{1e}$ ) で hfs の交換が起こることになる。

この環反転運動に基づき、 $a(\text{H}_{3e})$  と  $a(\text{H}_{3a})$  の平均化過程に伴うスペクトル線形変化をシミュレーション法を用いて再現することを試みた。そのシミュレーションの結果を Fig. 5-5 の右側に点線で示した。4.2K から 6 K の低温度域では、環反転運動



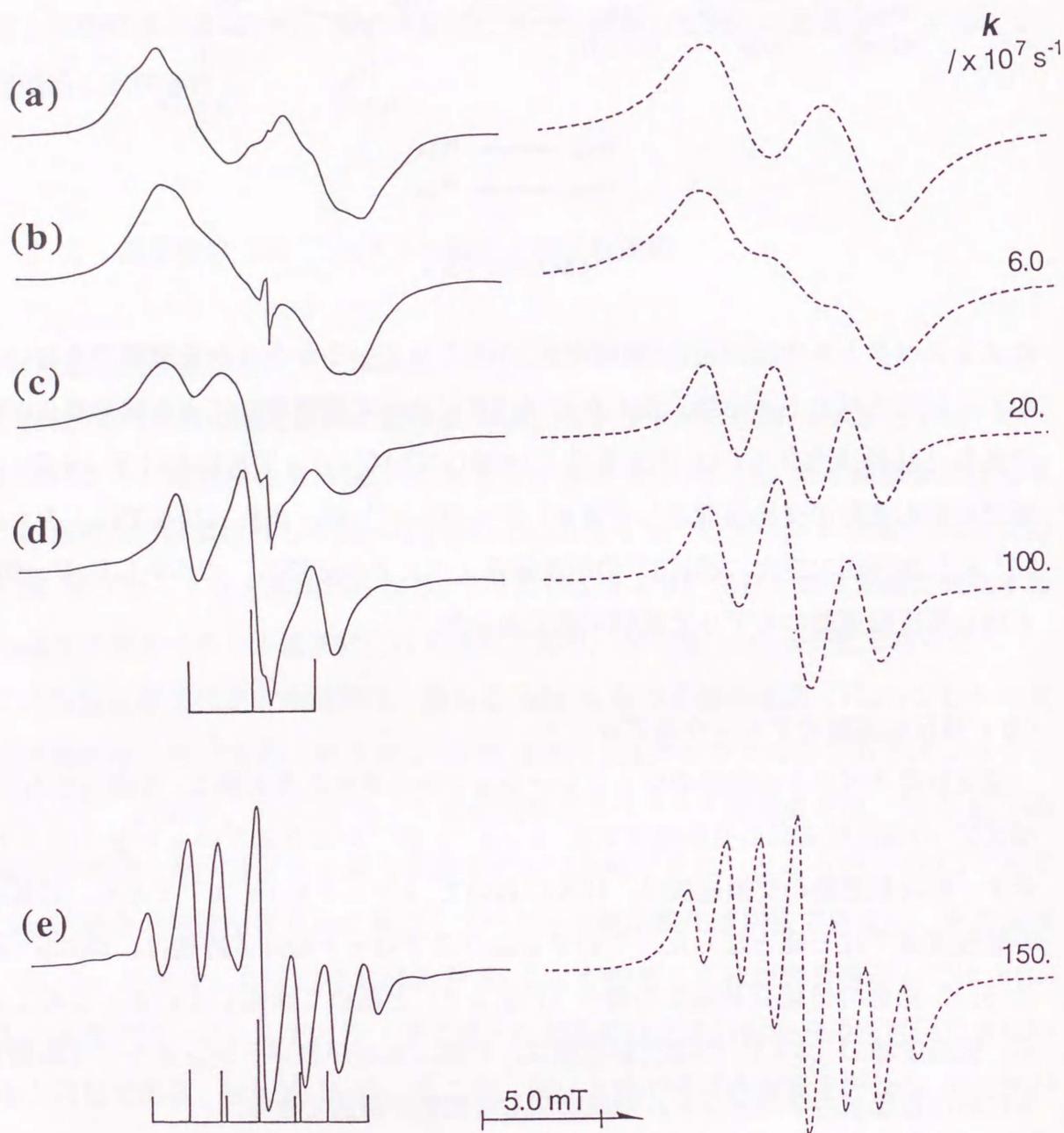
< Scheme 5-5 >

によるスペクトルの線形変化(線幅増加)が起こっているかどうかを確認できない。しかし、10Kスペクトルでは、明らかに4.2Kに比べて線幅増加による線形変化が確認できた(10KスペクトルはFig.5-5には示していない)。10KにおけるcSiC3非平面環の反転運動の交換速度として $k=1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ が、また170Kでは、 $k=1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ が評価できた。cSiC3<sup>+</sup>の温度依存スペクトル線形も、cSiC3-1,1-d<sub>2</sub><sup>+</sup>の場合と同じ環反転運動のモデルで説明可能であった。

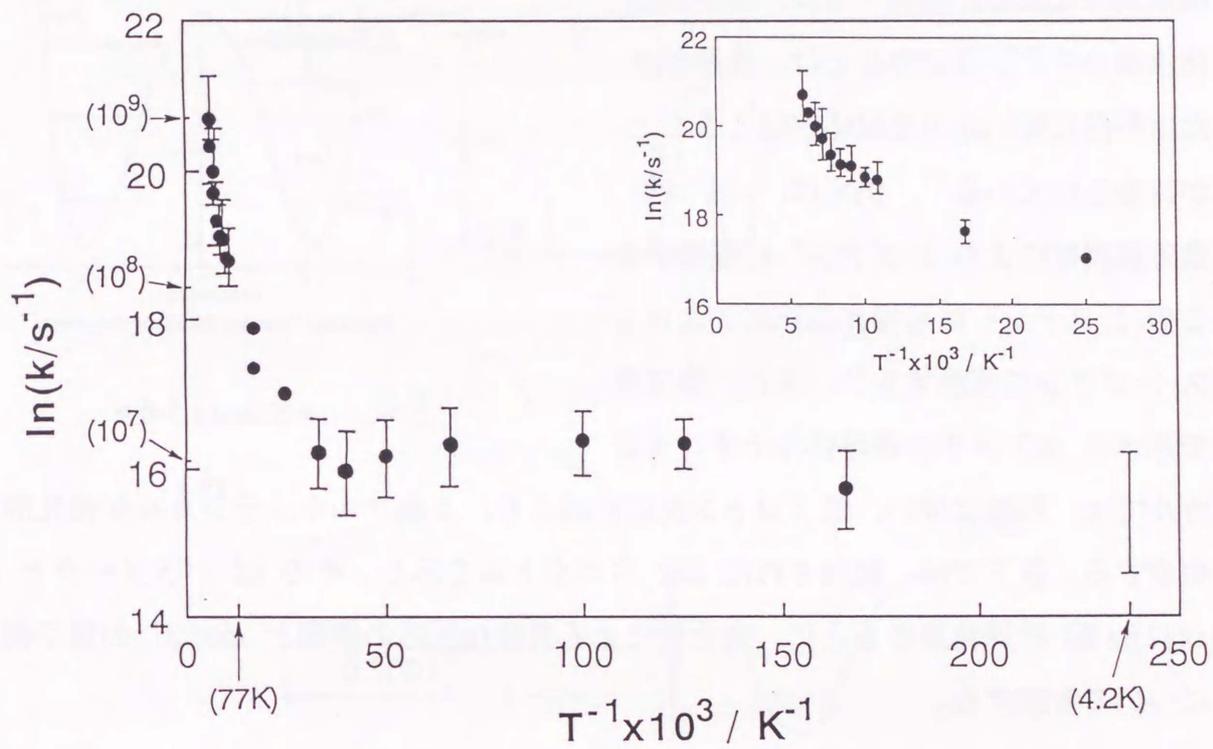
#### (b) 環反転運動のアレニウスプロット

温度依存スペクトル線形のシミュレーションから求めた非対称C<sub>1</sub>歪構造をもつcSiC3<sup>+</sup>の環反転運動の交換速度定数 $k$ (s<sup>-1</sup>)のアレニウスプロットをFig.5-6に示す。環反転運動の交換速度は、10Kにおいて $k=1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ であり、30K以下の低温度域では一定となった。このアレニウスプロットの非直線性は、cSiC5<sup>+</sup>系でのSi-C結合の伸縮交替運動の場合(Fig.3-9)と極めて類似している。このことから、低温度域のcSiC3<sup>+</sup>の環反転運動は、対称二重井戸型ポテンシャルの零振動レベルにおける量子力学的トンネル効果による可能性が指摘できる。

中性cSiC3分子は、回転振動スペクトルの解析から、二面角 $\phi=37^\circ$ の非平面構造をとることが報告されている<sup>3)</sup>。そのポテンシャル面は、対称二重井戸型であり、中性cSiC3の環反転運動の活性化エネルギーとして $E_a=1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ が報告されている(Scheme 5-6)<sup>3)</sup>。Fig.5-6のアレニウスプロットにおいて、40Kから120K、130Kから170Kの温度範囲をそれぞれ直線と見なすと、cSiC3<sup>+</sup>の環反転運動の活性化エネルギーとして各々 $0.3 \pm 0.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 $1.3 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ が評価できた。高温領域(130Kから170K)で、量子力学的トンネル効果の寄与を無視すると、



**Fig. 5-5.** Temperature dependent ESR spectra of  $c\text{SiC}_3\text{-1,1-}d_2^+$  observed at (a) 4.2 K, (b) 60 K, (c) 100 K, (d) 170 K in  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  matrix, and (e) ESR spectrum of  $c\text{SiC}_3^+$  observed at 170 K in  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  matrix. Broken lines are simulated spectra (right column) on the assumption of puckering motion for  $c\text{SiC}_3^+$  of an asymmetrically distorted  $C_1$  structure, together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 \text{ s}^{-1}$ ) employed.

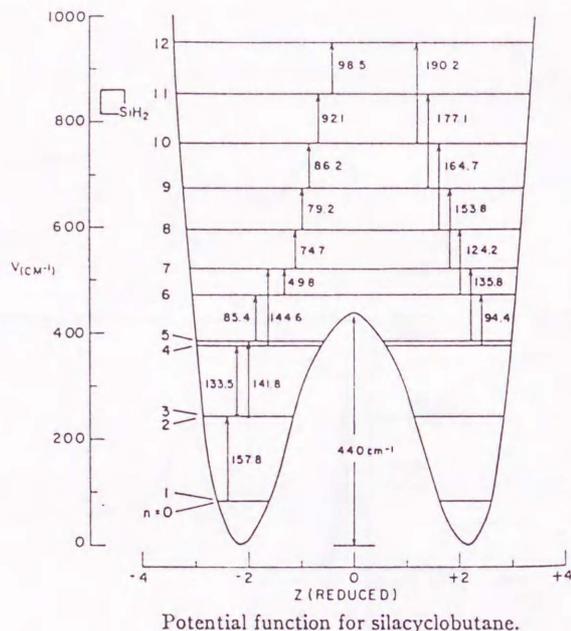


**Fig. 5-6.** Arrhenius plots of the rate constant  $k$ , for the puckering motion of  $cSiC_3^+$  (species A) of the asymmetrically distorted  $C_1$  structure, evaluated by the simulation of the temperature dependent ESR spectra.

$cSiC_3^+$  の環反転運動の活性化エネルギーは、中性  $cSiC_3$  の環反転運動とほぼ同じ大きさである。

### 5. 3-3 光・熱異性化反応

$cSiC_3^+$  系では、光と熱による可逆的構造異性化反応が観測できた。基本的炭化水素カチオンラジカルでは、光照射または昇温に伴い非可逆反応が起こることが報告されている<sup>4)</sup>。例えば、 $cC_4^+$  は紫外線照射により 1-ブテン<sup>+</sup> に転換する。この 1-ブテン<sup>+</sup> は可視光線照射によりシス-2-ブテンに転換する<sup>5)</sup>。また、第VI章で述べる  $cC_5$  メチル誘導体カチオンラジカルでは、昇温に伴い、脱プロトン反応が起こり、3級アルキルラジカルが優先的に生成する。以下では、観測された ESR スペクトルを示し、その hf パラメータと *ab initio* MO 計算結果をもとに、光と熱による異性化反応の機構と  $cSiC_3^+$  の電子構造について考察する。



< Scheme 5-6 >

#### (a) 観測スペクトル

$cC_6F_{12}$  マトリックス中、77Kにおける  $\gamma$ -線照射直後の  $cSiC_3-1,1-d_2^+$  の ESR スペクトルを Fig. 5-7 に示す。スペクトルの両裾に確認できるブロード成分（ラジカル種 5A）と 2.15 mT (2H) の 3 本線からなるシャープ成分（線幅 0.45 mT, ラジカル種 5B）の 2 種類のラジカル種が生成していることがわかる。この系を、100Kに昇温するとシャープ成分は消失し、ブロード成分だけを分離して観測できた。このブロード成分（ラジカル種 5A）は、本章で、これまで述べてきた閉環型非対称歪構造の  $cSiC_3$  カチオンラジカルである。

$cC_6F_{12}$  マトリックス中、 $cSiC_3-1,1-d_2^+$  スペクトルの光と熱による可逆的線形変化を Fig. 5-8 に示す。4.2Kで、試料に可視光線（光源：タングステン-ハロゲンラン

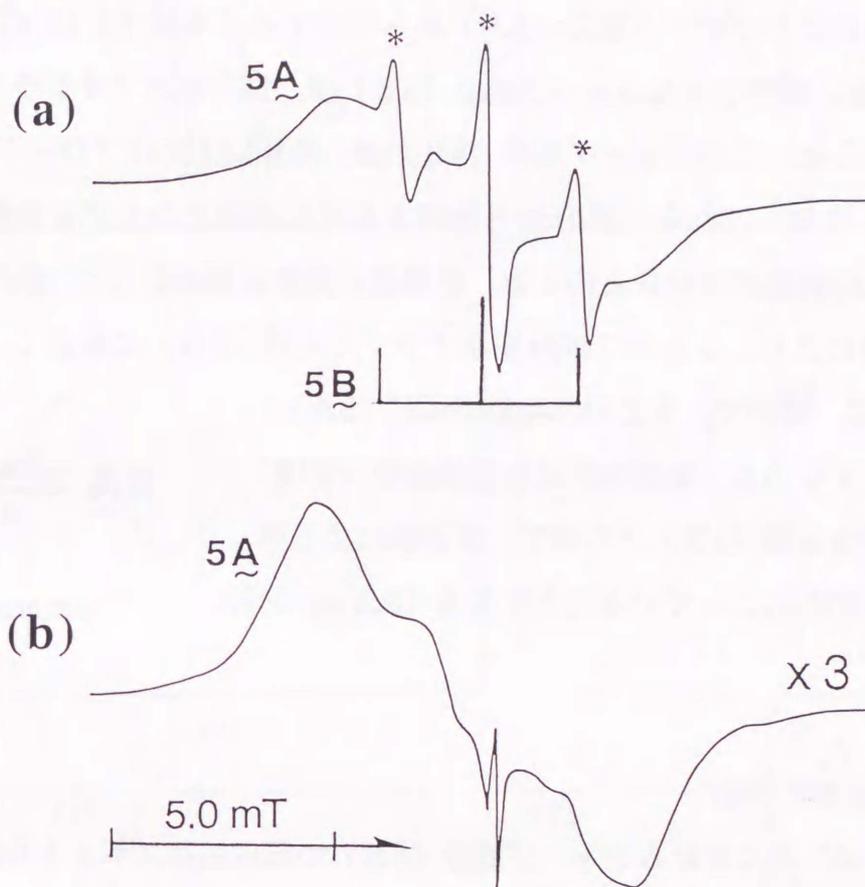
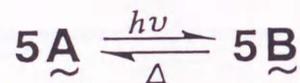


Fig. 5-7. ESR spectra of  $cSiC3-1,1-d_2^+$  observed at 77 K in  $cC_6F_{12}$  matrix. (a) immediately after  $\gamma$ -rays irradiation at 77K; (b) after annealing the sample of (a) at 100K for 3 min.

プ, 300 W, 波長 350 nm 以下の光を遮断)を照射すると, 4.3 mT (1H) のブロード成分 (閉環型  $cSiC3^+$ : 5A) は, 2.15 mT (2H) の hfs を持つ 3 本線に線形変化した (Fig. 5-8(d)). 新たに生成したブロード 3 本線は, 77K ではピーク強度比 1:2:1 のシャープな 3 本線に可逆的に変化した (Fig. 5-8(e)). したがって, 4.2K において, 光照射によりブロード成分 (5A) から生成する 3 本線 (2.15 mT x 2H) と  $\gamma$ -線照射直後に観測できたシャープ成分 (5B) は, 同一のカチオンラジカル種に帰属できる. さらに, このシャープ成分 (5B) は, 90K 以上ではブロード成分 (5A) に転換した. なお, これら一連の光と熱による反応過程で全ラジカル濃度は一定であった. 以上の実験結果をまとめると, 閉環型非対称歪構造をもつ  $cSiC3^+$  (5A) は, 可視光線照射により, シャープ成分を示すラジカル種 (5B) に転換し, このラジカル種 (5B) は, 暗所で, もとの閉環型  $cSiC3^+$  (5A)

に転換する. すなわち, 閉環型非対称歪構造の  $cSiC3^+$  (5A) とラジカル種 (5B) との間で, 光と熱による可逆的異性化反応が起こっていることになる (Scheme 5-7).

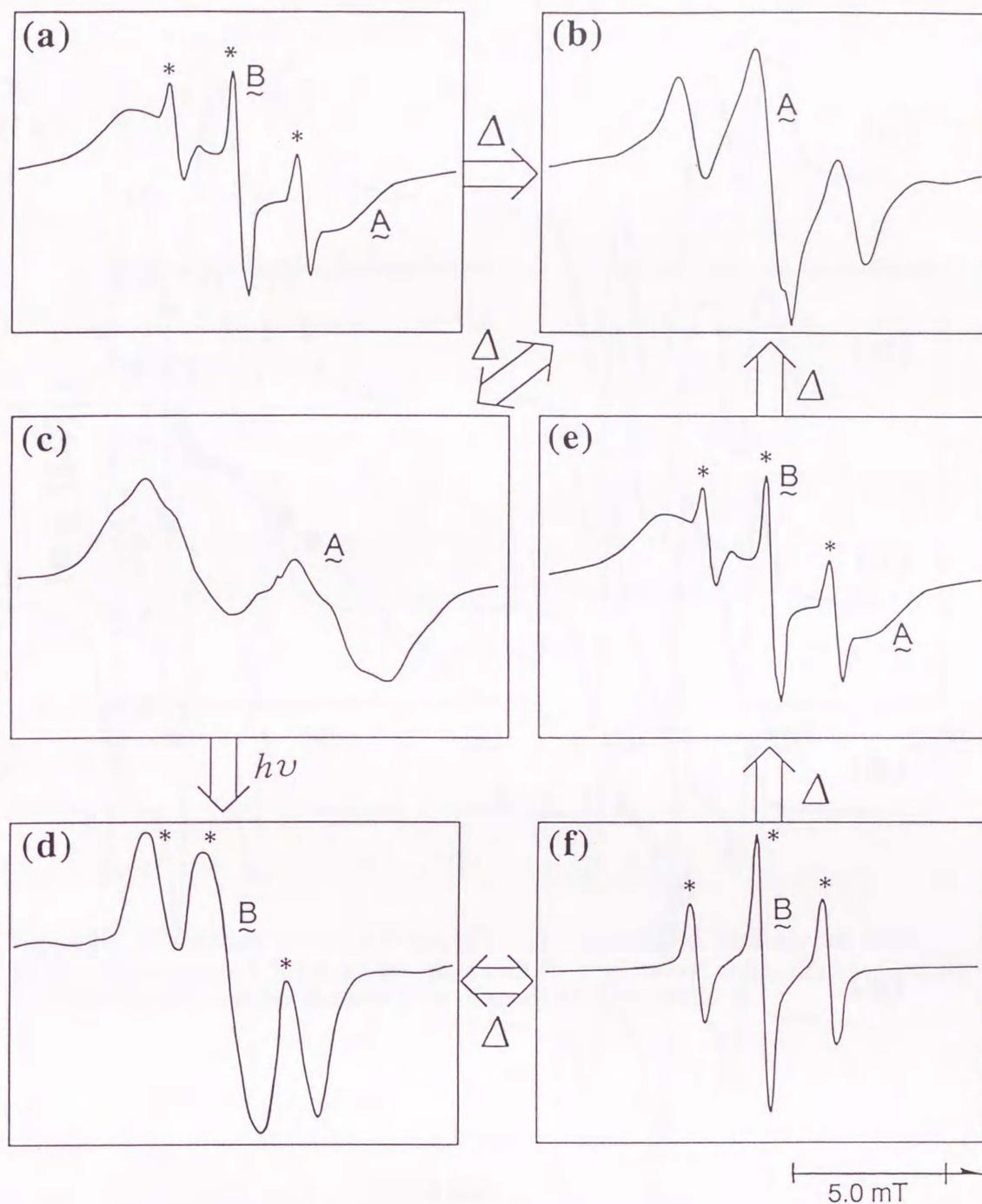


< Scheme 5-7 >

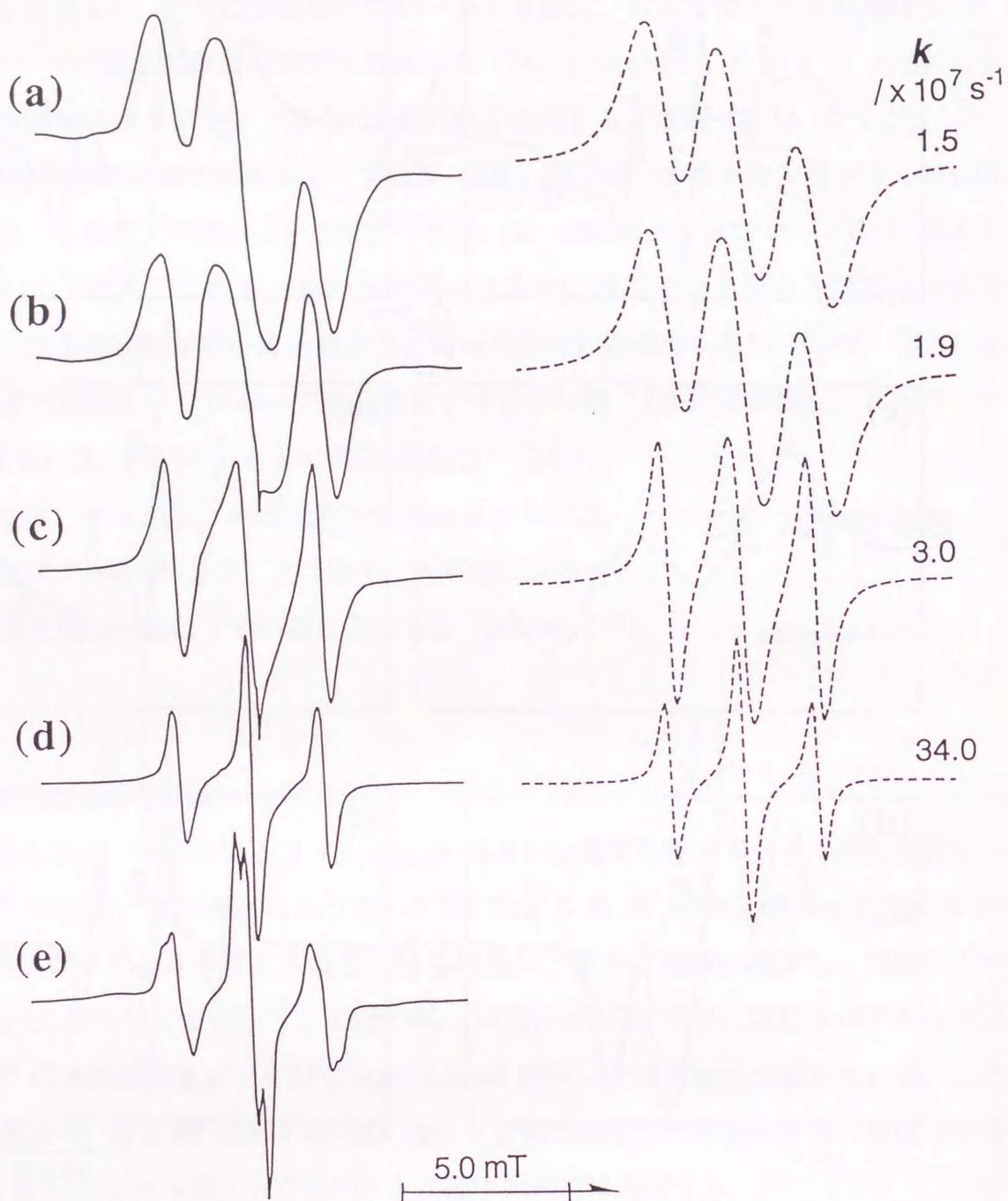
### (b) 熱不安定種の挙動

$cSiC3-1,1-d_2^+$  系におけるシャープ成分 (5B) の温度依存スペクトル線形変化を Fig. 5-9 に示す. 先に述べたように, 4.2K では 2.15 mT (2H) のピーク強度比 1:1:1 のブロードな 3 本線からなる. 昇温に伴い, 徐々に線幅が減少し, 同時にピーク強度が二項分布 (1:2:1) に近づく. 一方,  $cSiC3^+$  系の 60K スペクトルでは, 2.15 mT の 3 本線の各ピークがさらに 0.3 mT (2H) の 3 本線に分裂している. この実験結果より, 0.3 mT (2H) の hfs は, ケイ素に結合した 2 個の水素に帰属できる (Table 5-1). これら温度依存スペクトル線形の解析は後述する.

77K における全ラジカル量とシャープ成分 (5B) のラジカル量の経時変化を測定した. ラジカル量として, 対応する吸収スペクトルの相対面積を用いた. この結果を Fig. 5-10 に示す. 77K においてラジカル種 (5B) の濃度は, 時間に対して一次減衰した. 全ラジカル濃度は, 測定を行った時間内では一定であった. このことから, 77K 暗所におけるラジカル種 (5B) のラジカル種 (5A) への転換反応は, 等量的



**Fig. 5-8.** ESR spectra observed for  $c\text{SiC}_{3-1,1-d_2}^+$  in  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  matrix. (a) at 77 K immediately after  $\gamma$ -rays irradiation at 77K ; (b) at 170K after annealing the sample of (a) ; (c) at 4.2 K after cooling the sample of (b) ; (d) at 4.2 K after exposing the sample of (c) to visible light from a tungsten lamp for ten minutes ; (e) at 77 K after annealing the sample of (d) ; (f) at 90 K after further annealing the sample of (e).



**Fig. 5-9.** Temperature dependent ESR spectra observed for  $c\text{SiC}_3-1,1-d_2^+$  (species **5B**) at (a) 4.2 K, (b) 20 K, (c) 40 K, (d) 60 K in  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  matrix, and (e) for  $c\text{SiC}_3^+$  (species **5B**) at 60 K (left column). The broken lines are simulated spectra (right column) corresponding to the observed one on the assumption of puckering motion for a symmetrical  $C_S$  structure of  $c\text{SiC}_3-1,1-d_2^+$ , together with the rate constant  $k$  (in  $10^7 \text{ s}^{-1}$ ) employed. See the details in the text.

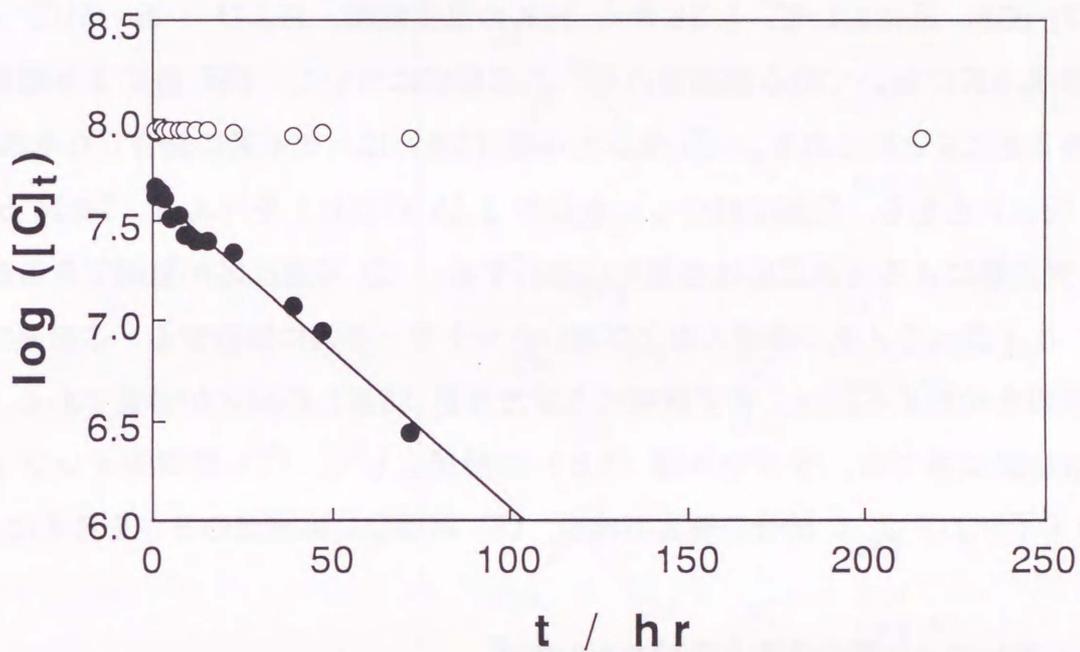


Fig. 5-10. The radical concentrations,  $[C]_t$  (arbitrary unit), plotted against time (hrs) at 77 K. The symbols, (O) and (●), represent the total radical concentration (species 5A + species 5B) and the concentration of species 5B, respectively.

(1:1) に進行することがわかった. この一次反応の 77Kにおける速度定数は, Fig. 5-10 の直線の傾きから,  $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  と評価できた. なお, 77Kにおけるラジカル種 (5B) の半減期として 19.3 h が得られた.

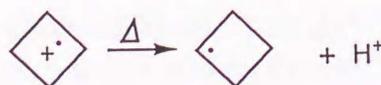
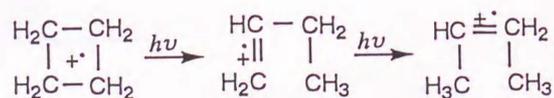
### (c) 光異性化の反応機構

可逆的光異性化反応は,  $c\text{SiC3}^+ (c\text{SiC3-1, 1-d}_2^+) / c\text{C}_6\text{F}_{12}$ ,  $c\text{SiC3}^+ (c\text{SiC3-1, 1-d}_2^+) / \text{CF}_3-c\text{C}_6\text{F}_{11}$  系において, 4.2Kから 77Kの温度範囲, および 1-Me- $c\text{SiC3}^+ / c\text{C}_6\text{F}_{12}$  系の 4.2Kにおいてのみ観測された. この反応について, ESR 法による観測結果は, 次の3点にまとめられる. ① ラジカル種 (5B) は, ケイ素に結合した水素が 0.3 mT (2H) をもち, 炭素に結合した水素が 2.15 mT (2H) を与える (Table 5-1). ② 光と熱による可逆反応は当量的に進行する. ③ 可逆反応が観測できるかどうかは, ケイ素へのメチル基導入および用いたマトリックスに依存する. この異性化反応の機構を検討するには, まず最初にラジカル種 (5B) の同定が必要である. 以上の実験結果に基づき, ラジカル種 (5B) の構造として, (1) 開環型オレフィン構造, (2) C-Cおよび Si-C 結合の解裂型構造, (3) 閉環型対称構造の3つを考えた.

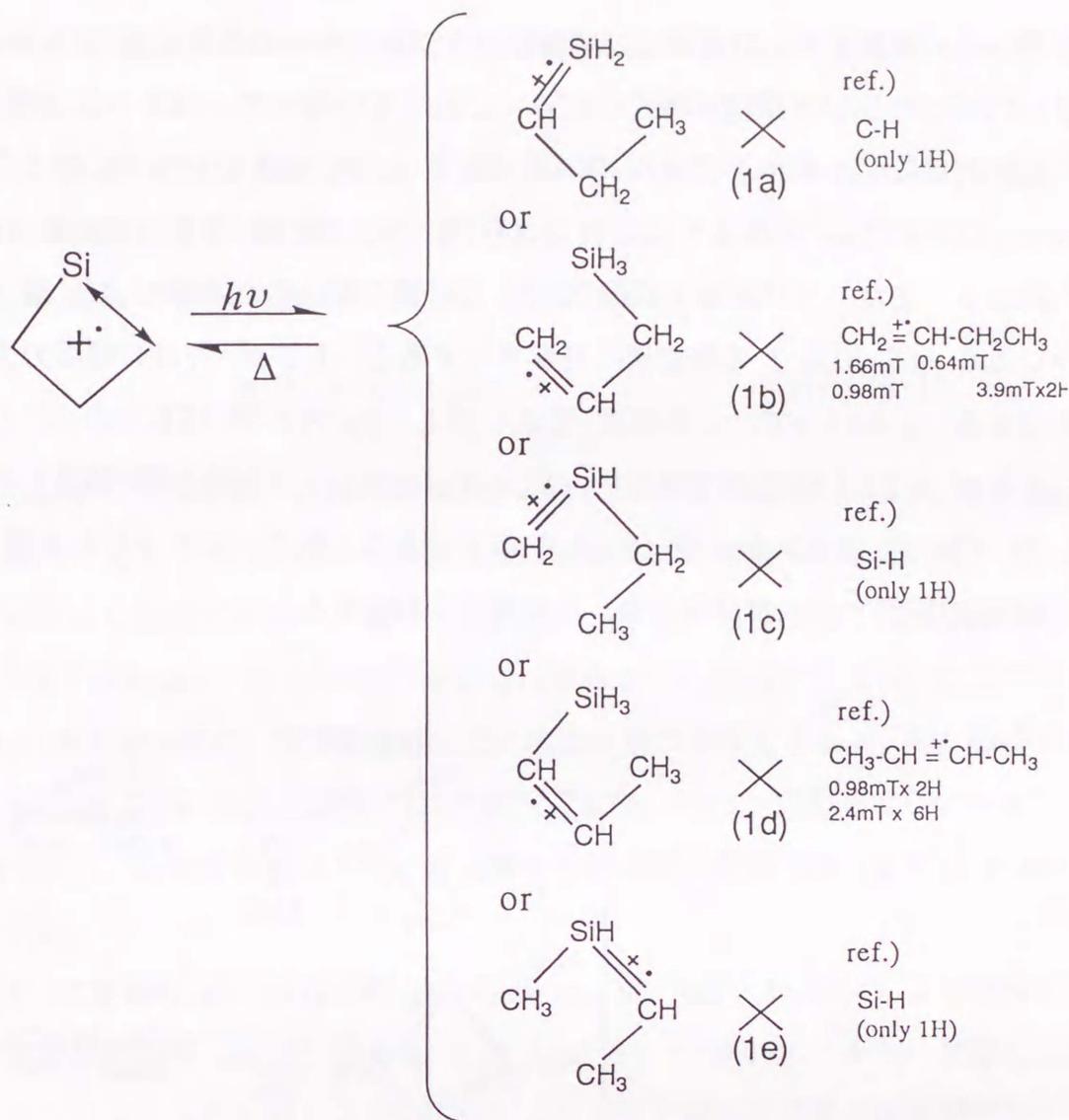
### (1) オレフィン型カチオンラジカルの生成

$c\text{SiC3}^+$  と同類のシクロブタンカチオンラジカル ( $c\text{C4}^+$ ) では, 次の光異性化反応が報告されている (Scheme 5-8).  $c\text{C4}^+$  は, 紫外線照射により, 1-ブテンカチオンラジカルに転換する<sup>5)</sup>. さらに, この1-ブテンカチオンラジカルは, 可視光線照射により, 2-ブテン<sup>+</sup> に転換する<sup>5)</sup>. ただし, これらの光異性化反応は, いずれも非可逆的という点で,  $c\text{SiC3}^+$  系の異性化反応とは異なっている.

しかし, 以上の $c\text{C4}^+$  系で観測されている光反応を参考にすると,  $c\text{SiC3}^+$  の場合で考えられるオレフィン系カチオンラジカルとしては, Scheme 5-9 に示した5個が考えられる. 構造 (1a), (1b) および (1c) は,  $c\text{C4}^+$  の 1-ブテン<sup>+</sup> 生成反応, (1d) と (1e)



< Scheme 5-8 >



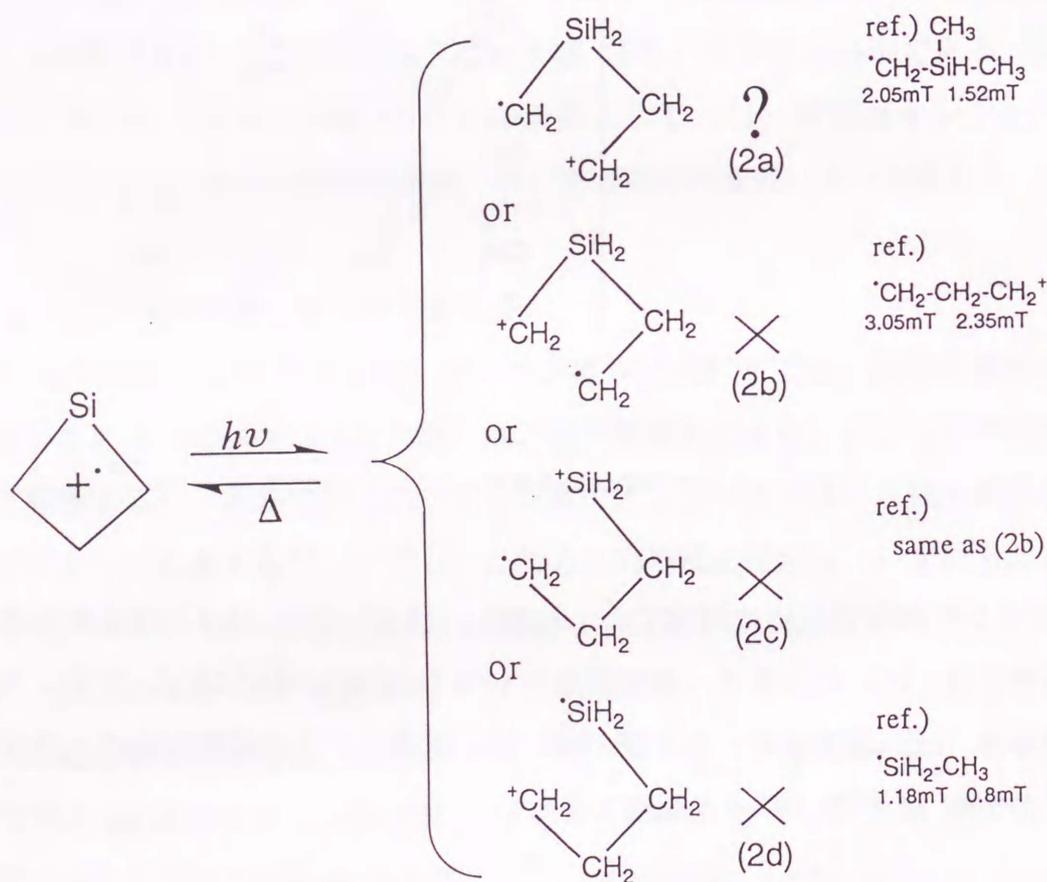
< Scheme 5-9 >

は 2-ブテン<sup>+</sup> の生成反応に対応する。しかし、(1a) から (1e) の 5 個のオレフィン型構造では、hfs の大きさ (類似構造をもつ 1-ブテン および 2-ブテンカチオンラジカルの hfs 値を参考) および その hfs に寄与する水素数が共に、ラジカル種 (5B) の実測 hf パラメータを説明できない。

## (2) C-C および Si-C 結合の解裂反応

この反応では、可視光線照射により C<sub>(2)</sub>-C<sub>(3)</sub> 結合または Si-C<sub>(2)</sub> 結合が解裂したスピン-電荷分離型カチオンラジカルが生成し、熱によりその再結合が起こることを仮

定している。解裂する  $\sigma$  結合および解裂後のラジカル中心の位置により Scheme 5-10 に示した4つのラジカル種が考えられる。これら4つの中で、(2b) および (2c) は、局部的にはアルキルラジカル ( $R-CH_2-CH_2\cdot$ ) と同じ構造をもつ。このようなアルキルラジカルの hfs 値はよく知られており<sup>6)</sup>、ラジカル種 (5B) の実測 hfs とは全く異なる。また、ラジカル (2d) では、ケイ素に結合した水素の hfs 値は、シリルラジカル ( $CH_3-SiH_2\cdot$ ) の報告値<sup>7)</sup>を参考にすると、1.2 mT (2H) 程度の大きさが期待できる。したがって、この構造 (2d) では、ラジカル種 (5B) の hf パラメータ (0.3 mT x 2H) を説明できない。以上のことから、ラジカル種 (5B) の可能性として、(2b)、(2c) および (2d) を却下できる。残る1つのラジカル種 (2a) は、観測値に近い hfs が期待でき、次に詳しく考察する。



< Scheme 5-10 >

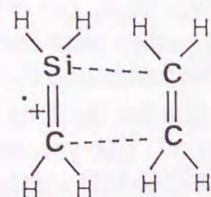
ラジカル種 (2a) の SOMO を Fig. 5-11 (a) に示した. このラジカルは, Si-C 結合が解裂し, ラジカル中心を  $C_{(2)}$  にもつスピン-電荷分離型カチオンラジカルである. 観測値 2.15 mT (2H) は, アルキルラジカルの  $\alpha$  水素の hfs に典型的な値である. また, ケイ素に結合した水素 ( $\beta$  水素) の hfs は, アルキルラジカルでよく知られている McConnell 型の経験式 (5-1 式) から評価できる<sup>8)</sup>.

$$a(H_{\beta}) = A + B \cos^2 \theta \quad \dots (5-1)$$

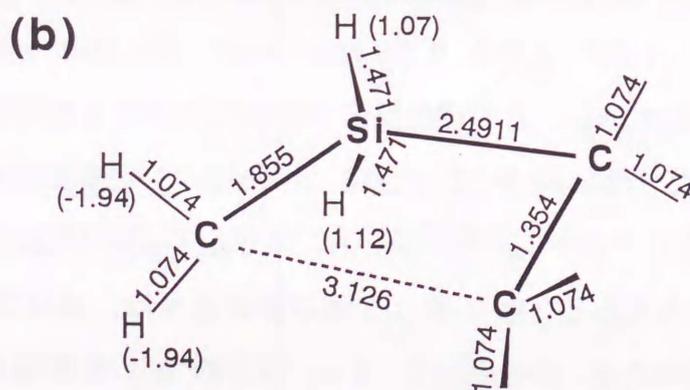
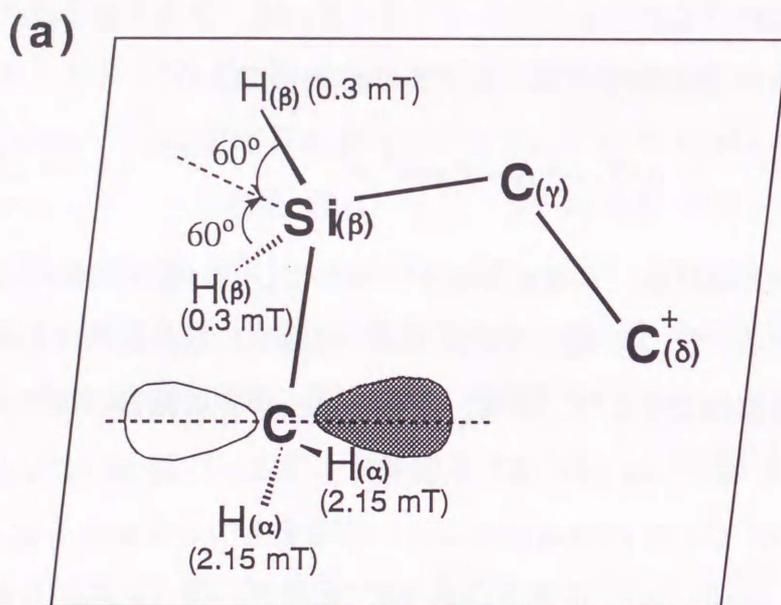
ここで A および B は定数,  $\theta$  は不対電子が局在化している  $\alpha$  炭素の  $2p_z$  軌道と Si-H との二面角である. (5-1) 式中の定数 A は, 理論的にも実験的にも極めて小さいことが知られており無視できる<sup>8)</sup>. また, 定数 B は, すでに報告されている類似中性ラジカル ( $(CH_3)_2SiH-CH_2\cdot$ ) の hfs 値<sup>9)</sup> を参考にすると, 1.52 mT となる. ここで, ラジカル種 (5B) が  $cSiC_3$  の閉環構造に近い構造をもつと仮定すると,  $C_{(2)}$  の不対電子軌道 ( $p_z$ ) と Si-H との二面角  $\theta$  は約  $60^\circ$  となり, (5-1) 式から  $a(H_{\beta}) = 0.38$  mT が評価できる. この計算値は, ケイ素に結合した水素の実測 hfs (0.3 mT x 2H) に極めて近い.

$cSiC_3^+$  に関する *ab initio* MO 法 (Gaussian 90, UHF/6-31G) による計算結果からは, 非対称閉環型  $cSiC_3^+$  よりも  $0.94 \text{ kcal mol}^{-1}$  高いエネルギー状態に, シレンカチオンラジカルとエチレンとの環化反応中間体に相当する電荷移動型錯体が存在することが示唆された (Scheme 5-11, Fig. 5-11 (b)). この準安定構造の結合距離は,  $r(Si-C_{(2)}) = 2.491 \text{ \AA}$ ,  $r(Si-C_{(4)}) = 1.854 \text{ \AA}$ ,  $r(C_{(2)}-C_{(3)}) = 1.353 \text{ \AA}$  および  $r(C_{(3)}-C_{(4)}) = 3.126 \text{ \AA}$  である. ケイ素と 3 個の炭素原子は, ほぼ同一平面内にある. この構造に対して, INDO MO 法を用いて  $^1H$  の等方的 hfs を評価した. 計算の結果, ケイ素および  $C_{(2)}$  に結合した水素の hfs として,  $a(H_{Si}) = 1.07$  mT, 1.12 mT および  $a(H_{2\alpha}) = -1.94$  (2H) が得られた. これらの hfs 値は, ラジカル種 (5B) の実測 hfs と定性的に一致している.

しかし, 昇温に伴い, 固相溶液内で, 一度解裂した C-C 結合が熱を加えることにより再結合し,  $cSiC_3^+$  の四員環が 100 % 再生されることは考えにくい. したがって, この C-C 結合解裂型構造 (2a) の可能性は低い.



< Scheme 5-11 >



**Fig. 5-11.** (a) A schematic representation for the ring opened structure of  $cSiC_3^+$  together with the observed isotropic  $^1H$  hf splittings (in mT). The values in parentheses are estimated by using the equation (5-1). (b) Geometrical structure for the metastable state for the ring-opened  $cSiC_3^+$  calculated by *ab initio* MO method at UHF/6-31G level. The values in parentheses are isotropic  $^1H$  hf splittings evaluated by using the INDO MO method for the structure. See the details in the text.

### (3) 対称閉環構造

非対称閉環型  $c\text{SiC}_3^+$  (5A)が、可視光線照射により、等価な Si-C 結合をもち、かつ分子内二面角  $\phi$  が比較的小さい対称閉環構造 (ラジカル種 5B) に変化する

反応を仮定する (Scheme 5-12). この場

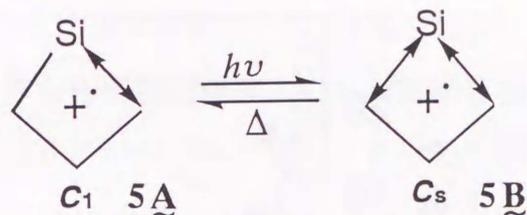
合, 2.15 mT (2H) および 0.3mT (2H)

の hfs は 3 位炭素およびケイ素に結合した各々 2 個の水素に帰属可能である.

事実, 第 V 章で述べた  $c\text{SiC}_4^+$  では,

$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$  マトリックス中で, 対称構造

の存在を示唆する実験結果が得られている.



< Scheme 5-12 >

ラジカル種 (5B) が対称閉環構造をもつと仮定すると, Fig. 5-9 に示した  $c\text{SiC}_3-1,1-d_2^+$  (5B) の温度依存スペクトル線形は, 対称  $c\text{SiC}_3$  の非平面環の反転運動により 3 位炭素に結合した 2 個の水素が交換するモデルで説明できる. なお, この環反転運動は, ラジカル種 (5A) の場合と同じものである. ただし, 両ラジカル種の相違は, その幾何学構造の非平面性 (二面角  $\phi$  の大きさ) にある. ラジカル種 (5A) および (5B) の 4.2K スペクトルから評価できる 3 位炭素に結合した 2 個の水素の hfs の比 ( $a(\text{H}_{3e})/a(\text{H}_{3a})$ ) は, 各々 4.8 および 1.8 となり, ラジカル種 (5A) の方が (5B) よりも大きい. このことから, ラジカル種 (5B) の方が, より平面に近い構造をとっていることが示唆される.

環反転運動による  $\text{H}_{3e}$  と  $\text{H}_{3a}$  の交換を仮定して, ラジカル種 (5B) のスペクトルの線形シミュレーションを行った. 4.2K スペクト

ルの hf パラメータ  $a(\text{H}_{3e})=2.75\text{mT}$ ,  $a(\text{H}_{3a})=$

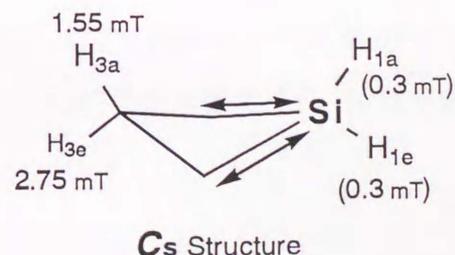
1.55mT (Scheme 5-13) を用いて, 最適線形が得ら

れる交換速度定数を評価した. この結果を, Fig.

5-9 の右側に点線で示した. 各温度で用いた線幅は

次の通りである. 4.2K : 0.85 mT, 20K : 0.73 mT,

40K : 0.48 mT, 60K : 0.30 mT .



< Scheme 5-13 >

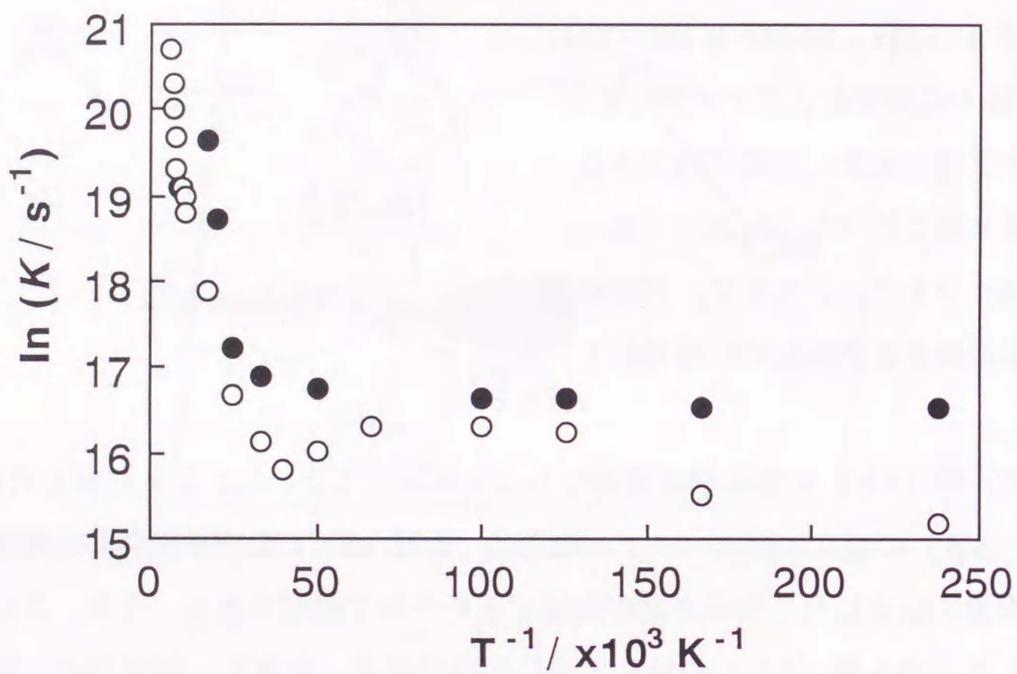


Fig. 5-12. Arrhenius plots of the rate constant  $k$  for the puckering motion of the symmetrical  $C_s$  structure of  $c\text{SiC}_3\text{-1,1-}d_2^+$  (●). Included in the plots for comparison are the rate constants for the asymmetric  $C_1$  structure (○; ref. Fig. 5-6).

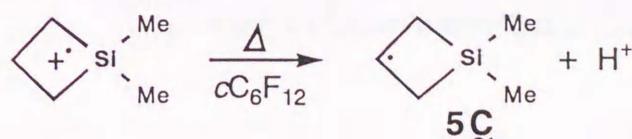
シミュレーション法から求めた  $c\text{SiC}_3\text{-1,1-d}_2^+$  (5B) の環反転運動の速度定数 ( $k$ ) のアレニウスプロットを Fig. 5-12 に示す. 低温度域 (40K以下) では, 速度定数 ( $k$ ) は, 温度に対してほぼ一定値 (約  $2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) を示した. このことから, 低温度域 (40K以下) では, ラジカル種 (5A) の環反転運動と同様に, ラジカル種 (5B) の環反転運動にも量子力学的トンネル効果が発現している可能性が示唆される. また, 全測定温度域においてラジカル種 (5B) の速度定数はラジカル種 (5A) よりも約 5 倍大きい.  $c\text{SiC}_3^+$  の環反転運動は, 非対称閉環型構造よりも対称閉環型構造で起こり易いといえる. 以上, ラジカル種 (5B) が分子内二面角 ( $\phi$ ) の比較的小さい非平面对称構造であることを仮定すると, Fig. 5-8, Fig. 5-9, Fig. 5-10 の実験結果を矛盾なく説明できる.

以上, 仮定した 3 つの構造の中では, (3) 非平面对称閉環構造 がラジカル種 (5B) の実験結果を最もよく説明できる. この帰属から, 次のことが言える.  $c\text{SiC}_3$  系カチオンラジカルには, 最安定構造として, 一方の Si-C 結合が伸長した非対称歪構造があり, さらに準安定構造として, 母分子と同じ構造対称性をもつ非平面 C<sub>2v</sub> 対称構造がある.

### 5. 3-4 熱反応

#### (a) 選択的脱プロトン反応

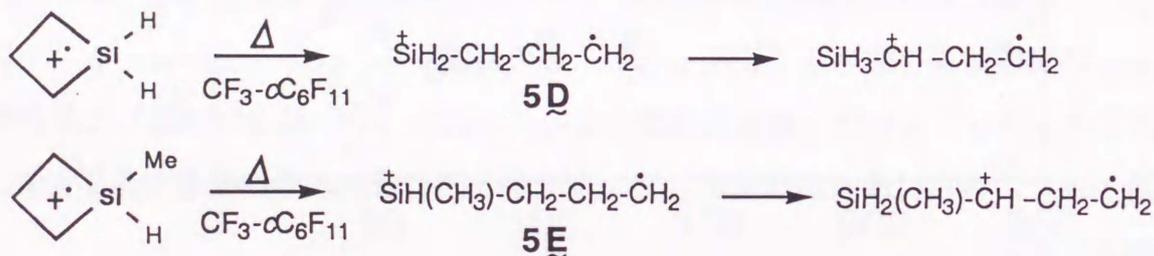
マトリックスに  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  を用いたとき,  $1,1\text{-Me}_2\text{-}c\text{SiC}_3^+$  の ESR スペクトルは, 160 K で 2.85 mT (4H), 2.05 mT (1H) の hfs をもつ 10 本線に非可逆的に変化した (Fig. 5-13, Table 5-1). この hf パラメータは, ラジカル中心を 3 位炭素にもつ中性ラジカル (5C) に帰属可能である. 2.05 mT (1H) は, アルキルラジカルの  $\alpha$  水素の hfs に典型的な値であり, 2.85 mT (4H) は  $\beta$  位の 4 つの水素の hfs が環反転運動により平均化された結果と考えられる.



$cC_4^+$  では、 $CF_2ClCFC_2$  および  $SF_6$  マトリックス中で、昇温に伴い脱プロトン反応が起こりシクロブチルラジカルに転換することが報告されている<sup>5)</sup>。このシクロブチルラジカルの hf パラメータは、2.12 mT (1H) および 3.67 mT(4H) からなる。

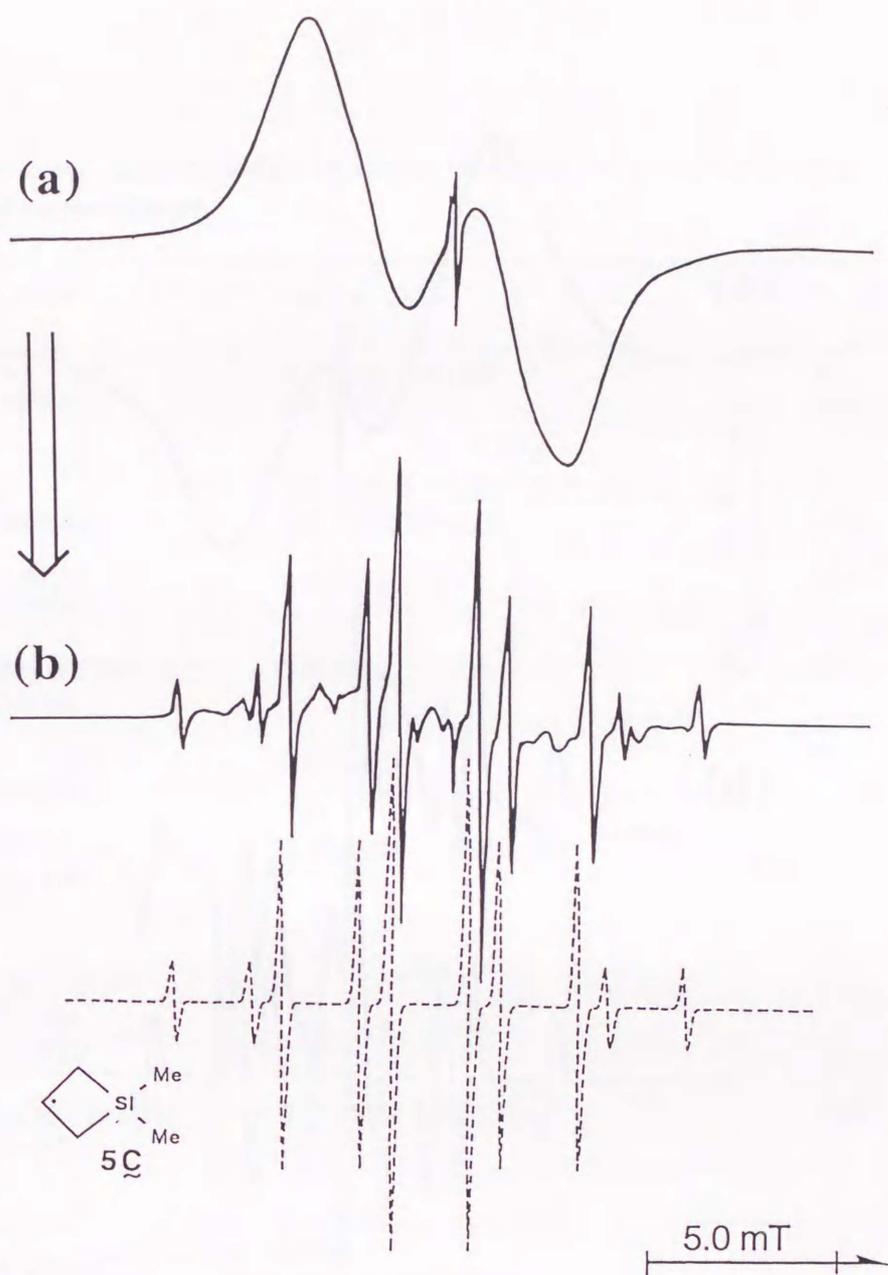
(b) Si-C 結合の解裂反応

$CF_3-cC_6F_{11}$  マトリックス中、 $cSiC_3^+$  および  $1-Me-cSiC_3^+$  の ESR スペクトルは、145K で 3.05 mT (2H) および 2.23 mT (2H) の hfs をもつ 9 本線に非可逆的に変化した (Fig. 5-14, Table 5-1)。観測できた hfs は、アルキルラジカル ( $R-CH_2-\dot{C}H_2$ ) の  $\beta$  水素および  $\alpha$  水素に典型的な値である。したがって、この場合、昇温に伴い Si-C 結合が解裂し、ラジカル中心を  $C_{(2)}$  にもつアルキルラジカル (スピン-電荷分離型カチオンラジカル, **5D** および **5E**) が生成したと考えられる。

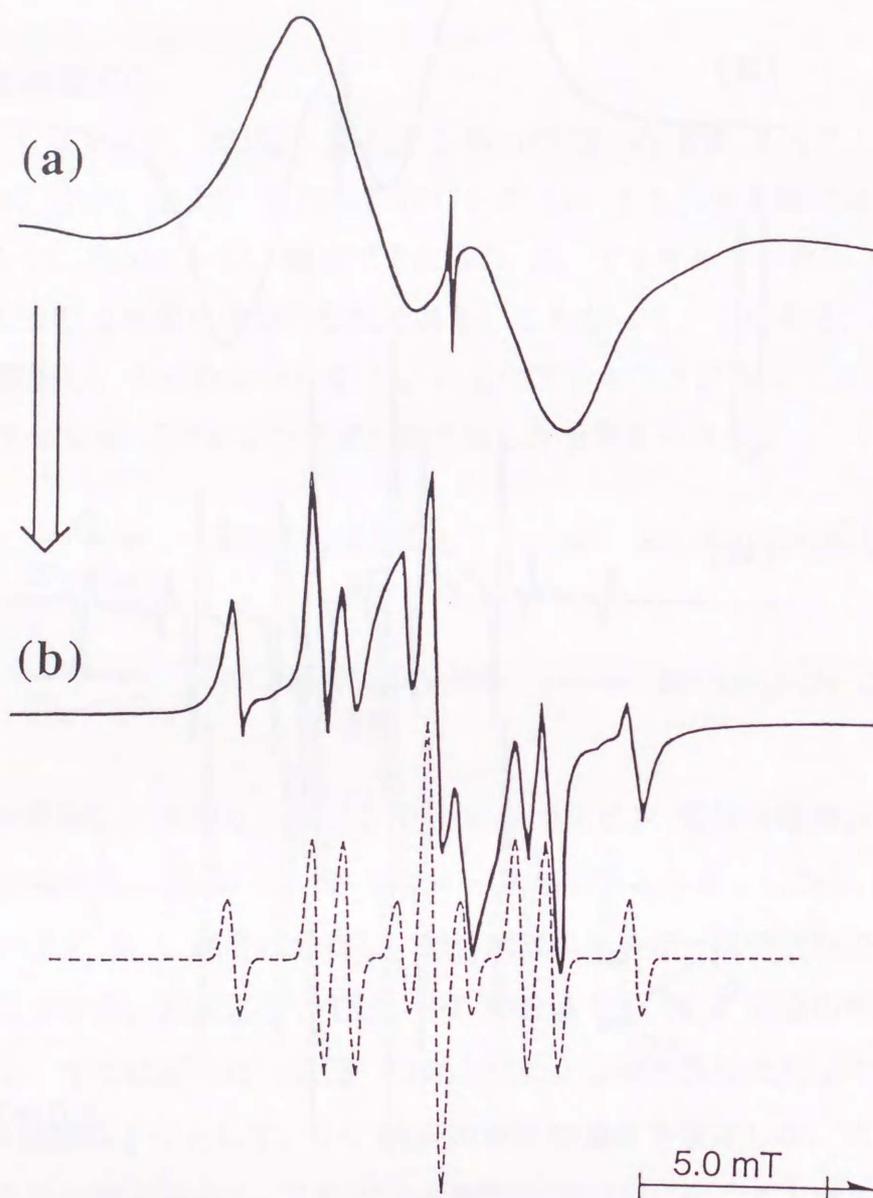


$C_{(2)}-C_{(3)}$  結合が解裂し、ラジカル中心を  $C_{(3)}$  にもつスピン-電荷分離型カチオンラジカルが生成した場合も、類似した hf パラメータが期待できる。しかし、 $cSiC_3^+$  では、不対電子は主に Si-C 結合に分布し、結合解離エネルギーは中性分子よりも小さくなる。このことから、熱反応としては、C-C 結合よりも Si-C 結合の解裂を考える方が妥当である。すでに述べた  $cSiC_3^+$  の光と熱による構造異性化反応では、ラジカル種 (**5B**) の候補の 1 つとして、C-C 結合の解裂型構造を仮定した。この場合は、可視光照射による励起種を経由し、C-C 結合の解裂が選択的に起こると考えることが可能で、ここで述べた熱による Si-C 結合の解裂反応とは矛盾しない。

本章 3-1 項でも述べたが、以上 2 種の  $cSiC_3^+$  系カチオンラジカルの非可逆的熱反応の結果から、これらの反応前駆体 ( $\gamma$ -線照射直後に観測される約 4.3mT (1H) の hfs を示すラジカル種 (**5A**), Fig. 5-1) は、開環型ではなく、閉環型の  $cSiC_3$  系カチオンラジカルであることが実験的に支持される。

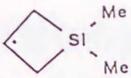


**Fig. 5-13.** (a) The ESR spectrum of  $1,1\text{-Me}_2\text{-cSiC}_3^+$  at 77 K in  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  matrix. (b) ESR spectrum of a neutral radical thermally formed by the selective deprotonation of  $1,1\text{-Me}_2\text{-cSiC}_3^+$  at 160 K in the same matrix. The broken line is a simulated spectrum with the hf splittings of 2.05 mT (1 H), 2.85 mT (4 H), which are attributed to the neutral radical of  $1,1\text{-Me}_2\text{-cSiC}_3^\bullet$  with a radical center at C(3) shown in the figure.



**Fig. 5-14.** (a) The ESR spectrum of  $c\text{SiC}_3^+$  observed at 77 K in  $\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$  matrix. (b) ESR spectrum of a radical thermally formed by the Si-C bond cleavage of  $c\text{SiC}_3^+$  at 145 K in the same matrix. The broken line is a simulated spectrum with the  $^1\text{H}$  hf splittings of 2.23 mT ( $2 H_\alpha$ ) and 3.05 mT ( $2 H_\beta$ ), which are attributed to  $^+\text{SiH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2^\bullet$  ( or  $\text{SiH}_3\text{-}^+\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2^\bullet$  ).

**Table 5-1.** Experimental isotropic  $^1\text{H}$  hf splittings of the radicals related to the  $c\text{SiC}_3^+$ .

Radical	$^1\text{H}$ hf / mT	T / K
$c\text{SiC}_3\text{-}1,1\text{-}d_2^+$ (species 5 A)	4.3 (1H); 0.9 (1H) 2.6 (2H)	4.2 170
$c\text{SiC}_3^+$ (species 5 A)	4.3 (1H); 0.9 (1H); 1.7 (1H); 1.1 (1H) 2.6 (2H); 1.4 (2H)	4.2 170
1-Me- $c\text{SiC}_3^+$ (species 5 A')	4.1 (1H)	4.2
1,1-Me <sub>2</sub> - $c\text{SiC}_3^+$ (species 5 A'')	3.8 (1H)	4.2
$c\text{SiC}_3\text{-}1,1\text{-}d_2^+$ (species 5 B)	2.15 (2H)	77
$c\text{SiC}_3^+$ (species 5 B)	2.15 (2H); 0.3 (2H)	77
 (species 5 C)	2.05 (1H); 2.85 (4H)	170
$^+\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ (species 5 D) <sup>a</sup>	2.23 (2H); 3.05 (2H)	135

<sup>a</sup>  $\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$  was used as a matrix.

Unless otherwise noted,  $c\text{C}_6\text{F}_{12}$  was used as a matrix.

#### 5. 4. まとめ

本章では、四員環にケイ素を1個導入した  $cSiC_3$  系のカチオンラジカルに関する低温固相マトリックス単離 ESR 法による研究結果を報告した。その結果を以下にまとめる。

(1)  $cSiC_3^+$  系は、不対電子が2個の Si-C 結合のうち一方に局在化した非対称歪構造をとる。4.2 K から 170 K の温度範囲で観測できた可逆的スペクトル線形変化は、非平面四員環の環反転運動で説明できた。

(2)  $cSiC_3^+$  系では、77 K 以下で光と熱による可逆的構造異性化反応が起こった。この異性化反応は、 $cSiC_3^+$  の基底状態である閉環型非対称歪構造と、等価な Si-C 結合をもつ閉環型対称構造（準安定励起状態）との構造異性化反応を仮定すると満足に説明できた。

(3) 昇温に伴う非可逆的熱反応は、用いたマトリックス、およびケイ素へのメチル基導入に依存した。マトリックスに  $cC_6F_{12}$  を用いたとき、 $1,1-Me_2-cSiC_3^+$  は、昇温に伴い、3位の水素がプロトンとして脱離した閉環型中性アルキルラジカルに転換した。一方、 $CF_3-cC_6F_{11}$  マトリックス中では、 $cSiC_3^+$  および  $1-Me-cSiC_3^+$  は、昇温に伴い、Si-C 結合が解裂し、ラジカル中心を炭素にもつ開環型スピン-電荷分離型カチオンラジカルに転換した。

## 参考文献

- [1] a) F. A. Miller and R. J. Capwell, *Spectrochim. Acta*, **1971**, 27A, 947. ;  
b) T. B. Malloy, Jr. and W. J. Lafferty, *J. Mol. Spectrosc.*, **1975**, 54, 20.
- [2] a) W. J. Bouma, D. Poppinger and L. Radom, *Isr. J. Chem.*, **1983**, 23, 21. ;  
b) K. Ohta, H. Nakatsuji, H. Kubodera and T. Shida, *Chem. Phys.*, **1983**, 76, 271. ; c) K. Ushida, T. Shida, M. Iwasaki, K. Toriyama and K. Nunome, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5496. ; d) M. Iwasaki, K. Toriyama and K. Nunome, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1984**, 78, 19.
- [3] a) J. Laane and R. C. Lord, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48(4), 1508. ;  
b) A.C. Legon, *Chem. Rev.* **1980**, 80, 231.
- [4] a) M. Tabata and A. Lund, *Radiat. Phys., Chem.*, **1984**, 23(5), 545. ;  
b) T. Shida, Y. Egawa, H. Kubodera, and T. Kato, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 73(12), 5963. ; c) K. Toriyama, K. Nunome, and M. Iwasaki, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77(12), 5891; d) M. Shiotani, M. Lindgren, F. Takahashi, and T. Ichikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 170(2,3), 201.
- [5] K. Toriyama, K. Nunome, M. Iwasaki, T. Shida and K. Ushida, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 122(1,2), 779.
- [6] a) R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39(9), 2147. ; b) X. Z. Qin and F. Williams, *Tetrahedron*, **1968**, 42, 6301.
- [7] H. Sakurai and K. Mochida, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 154, 353.
- [8] a) C. Heller and H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 32, 1535 ;  
b) A. Horsfield, I. R. Morton and D. H. Whiffen, *Mol. Phys.*, **1961**, 4, 425.
- [9] P. J. Krusic and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 3938.

## 第VI章 シクロペンタンメチル誘導体カチオンラジカル

### 6. 1. 緒 言

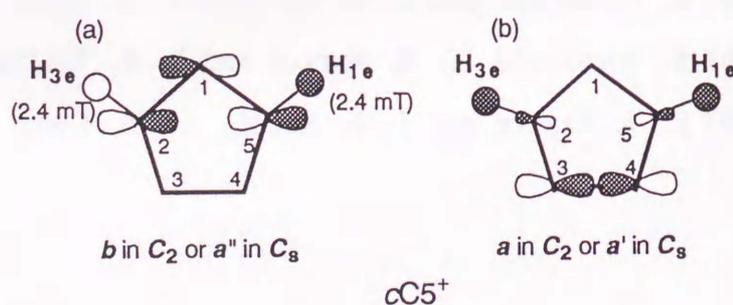
本章では、シクロペンタン ( $cC_5$ ) にメチル基を導入した  $cC_5$  メチル誘導体カチオンラジカルの構造と反応に関する研究結果を述べる。

第IV章で簡単に述べたが、分子運動が凍結した  $cC_5^+$  は、不対電子が2個の隣接した C-C 結合に等しく分布したプロパン型 SOMO ( $a''$  in  $C_s$ ) をもつと報告されている (Scheme 6-1 (a))<sup>1)</sup>。  $cC_5^+$  では、一電子酸化されても、母分子の構造対称性は維持されていることになる。分子運動が凍結した 4.2K スペクトルのみならず、昇温に伴う可逆的温度依存スペクトル線形も、このプロパン型 SOMO の電子構造モデルを仮定して説明されている<sup>1)</sup>。一方、五員環の構成炭素を1個ケイ素に置換した  $cSiC_4$  は、 $cC_5$  と同じ対称  $C_2$  (または対称  $C_s$ ) 構造を有する飽和五員環化合物である。第IV章において、 $cSiC_4$  は、一電子酸化されると、幾何学的構造対称性が低下し、一方の Si-C 結合が伸長した非対称歪構造をとることを述べた。

$cC_5^+$  と  $cSiC_4^+$  は、同じ有機飽和五員環  $\sigma$  型カチオンラジカルでありながら、一電子酸化に伴う構造対称性の変化 (または不対電子分布) は、相異なることになる。Shiotani らは、 $cC_5^+$  の 4.2K スペクトル線形は、1つの C-C 結合に不対電子が局在化した SOMO を用いても説明可能であることを指摘している (Scheme 6-1)<sup>2)</sup>。また、 $cC_5^+$  のプロパン型 SOMO を仮定した理論計算結果と実験値との一致は良くない<sup>3)</sup>。そこで、 $cC_5^+$  の電子

構造を再検討するため、 $cC_5$  にメチル基を導入した  $cC_5$  メチル誘導体のカチオンラジカル (対称  $C_2$  または 対称  $C_s$  構造) をとりあげた。

本章では、まず最初にシクロペンタンメチル誘導体



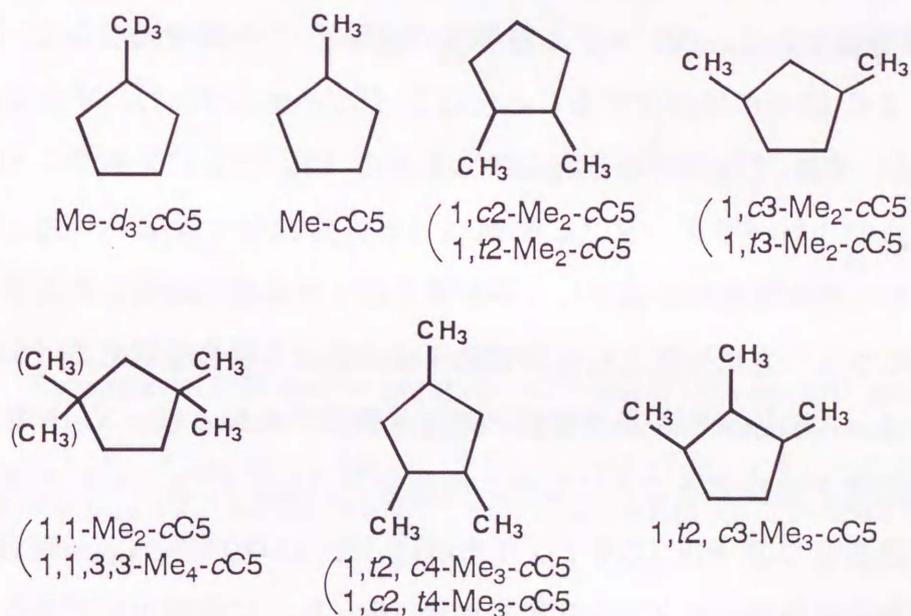
< Scheme 6-1 >

カチオンラジカルが、メチル基の結合した炭素を含む1個の $\sigma$ (C-C)結合に不対電子の局在化した非対称歪構造をとることを実験的に証明する。さらに、プロパン型 SOMO ( $b$  in  $C_2$  または  $a''$  in  $C_s$ ) をとることが報告されている  $c5^+$  に対し、1つの C-C 結合に不対電子が局在化した新しい電子構造 ( $a$  in  $C_2$  または  $a'$  in  $C_s$ ) を提案する。

## 6. 2. 実験

実験に使用した溶質を Scheme 6-2 に示す。Me- $d_3$ -cC5 以外の溶質はすべて、東京科学精機(株)の標準物質(純度 99% 以上)を用いた。Me- $d_3$ -cC5 は所定の方法により合成し、ガスクロマトグラフィーを用いて単離精製した(付録: 合成方法 参照)。合成した化合物の同定およびその純度が 99% 以上であることは、質量分析法(SHIMAZU GCMS-QP1000)と、 $^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル法(AMX-400wb Bruker)を用いて確認した。これら全ての溶質は、モレキュラーシーブス(3A 1/16, 片山化学工業(株))で脱水処理し、室温暗所に保存した。

マトリックスには  $\text{CF}_3\text{-cC}_6\text{F}_{11}$  を用い、ESR 測定用試料の溶質濃度は 0.1 mol% とした。



< Scheme 6-2 >

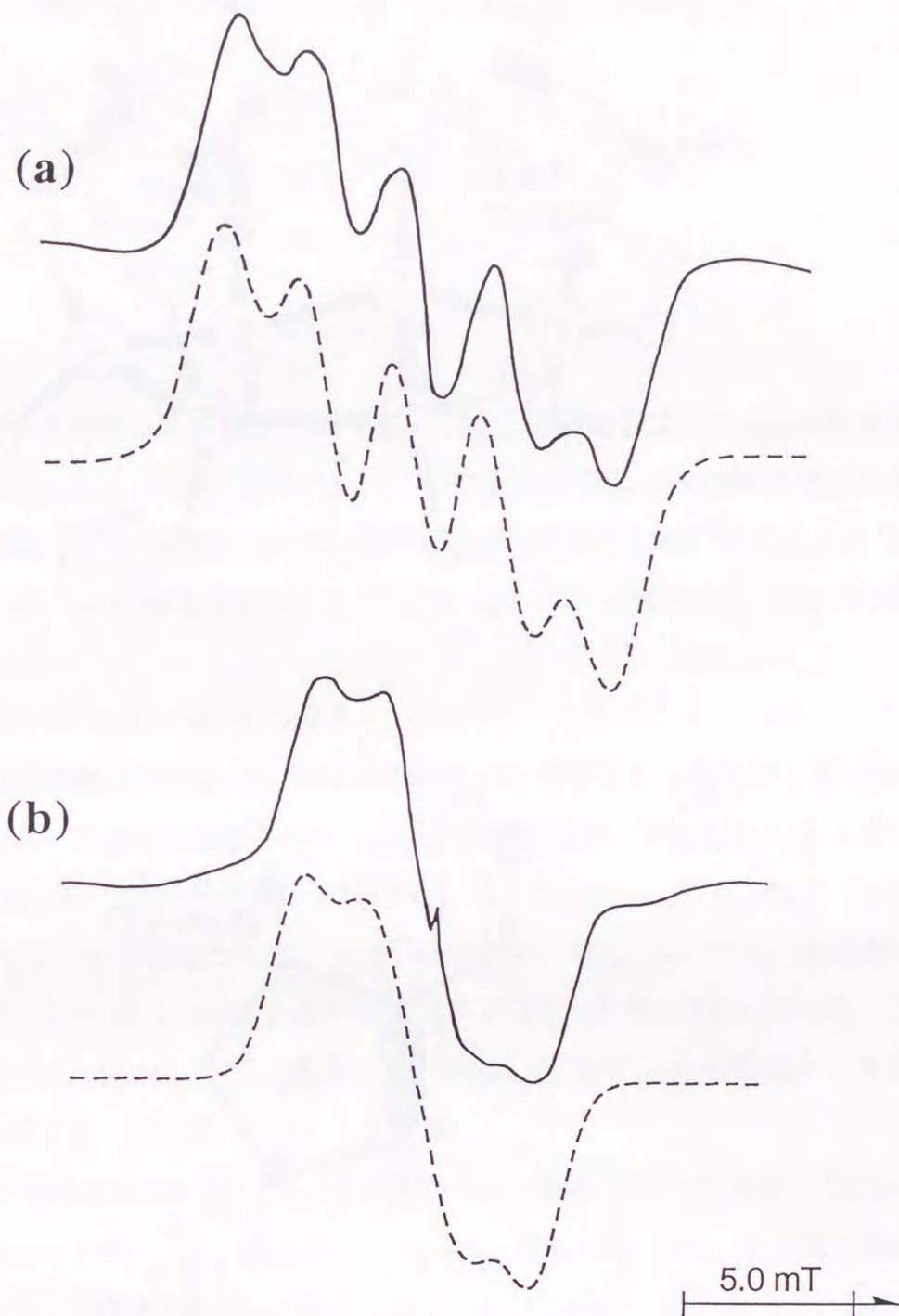
### 6. 3. 結果と考察

#### 6. 3-1 4.2 K (または 77K) ESR スペクトルと hfs の帰属

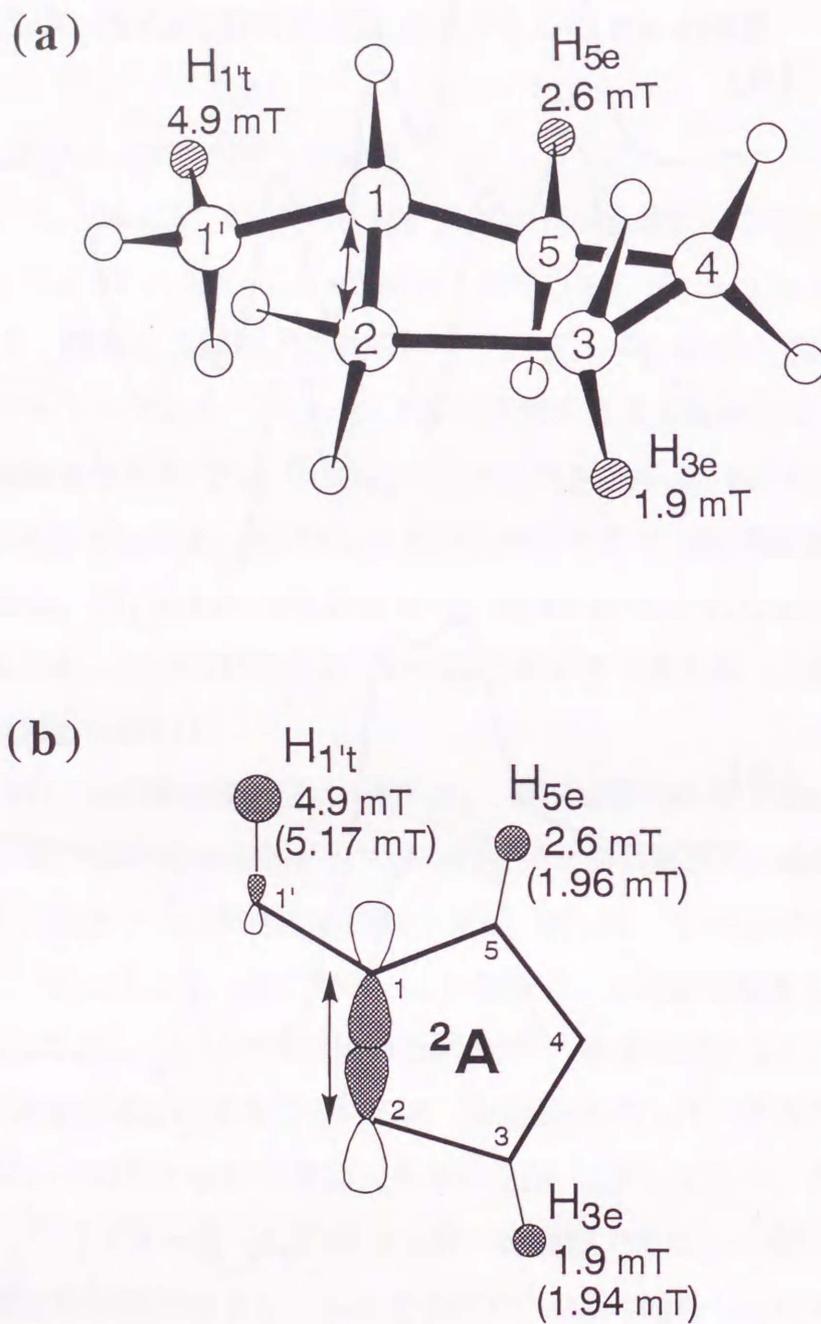
##### (a) Me-cC5<sup>+</sup> 系の 4.2K スペクトル線形

Fig. 6-1 (a) に, Me-cC5<sup>+</sup> の 4.2K ESR スペクトルを示す. このスペクトルは, 4.9 mT (1H), 2.6 mT (1H), 1.9 mT (1H) の等方的 <sup>1</sup>H の hfs が重なり合った 5 本線からなる. 図中の点線は, これらの hf パラメータを用いて計算したシミュレーションスペクトルである. 一方, メチル基水素を重水素置換した Me-d<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> は, 分離の悪い 3 本線を与える (Fig. 6-1(b)). このスペクトルは, Me-cC5<sup>+</sup> の hfs パラメータのうち, 4.9 mT (1H) が消失したものに相当する (<sup>2</sup>H の磁気能率は, <sup>1</sup>H の約 1/6.5 なので, <sup>2</sup>H の hfs の大きさは <sup>1</sup>H の約 1/6.5 になる:  $\mu_D/\mu_H \cdot I_H/I_D=1/6.514$ ). 以上の結果から, Me-cC5<sup>+</sup> のメチル基水素 (1 個) に 4.9 mT を帰属できる (Fig. 6-2(a)).

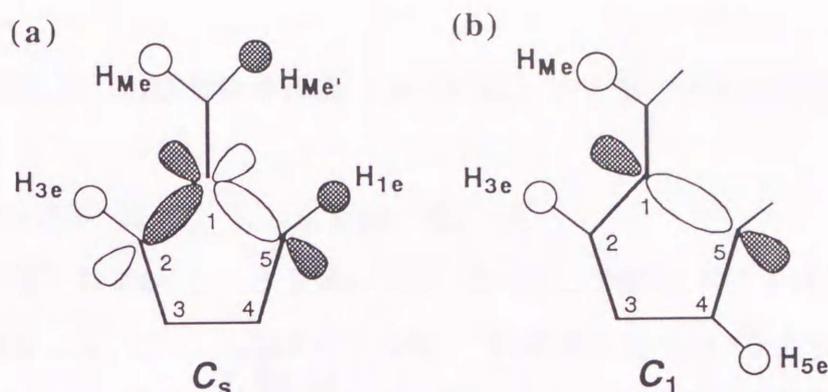
残る 2 つの hfs の帰属を行う前に, Me-cC5<sup>+</sup> の不対電子軌道 (SOMO) を考えることにする. Me-cC5<sup>+</sup> の幾何学構造としては, 母分子と同じ対称 C<sub>s</sub> 構造と対称性の低下した非対称 C<sub>1</sub> 構造の 2 つが考えられる. 先ず, Me-cC5<sup>+</sup> が母分子の構造対称性を保持した対称 C<sub>s</sub> 構造をとると仮定する. この場合, メチル基の結合した C<sub>(1)</sub>-C<sub>(2)</sub> と C<sub>(1)</sub>-C<sub>(5)</sub> は等価であり, cC6 メチル誘導体の結果<sup>4 a, e)</sup>を参考にすると, 不対電子はこの 2 個の C-C 結合に局在化することになる (Scheme 6-3(a)). すると, 2 個のメチル基水素が, ESR で検知できる程度の大きさの hfs (2H) をもつことになり, 実測スペクトルの hf パラメータ (4.9 mT x 1H) は説明できない. 次に, Me-cC5<sup>+</sup> が, 母分子よりも構造対称性が低下し, 不対電子がメチル基の結合した炭素を含む 2 個の C-C 結合のうち一方に局在化した非対称歪構造をとる場合を考える (Scheme 6-3(b)). この場合は, 1 個のメチル基水素が不対電子密度の高い  $\sigma$ (C<sub>(1)</sub>-C<sub>(2)</sub>) 結合に対してトランスの位置を占有することになり, 実験結果 (4.9 mT x 1H) を説明可能である. そして, 残る 2 つの hfs (2.6 mT, 1.9 mT) は, この  $\sigma$ (C<sub>(1)</sub>-C<sub>(2)</sub>) 結合に対してトランス位にある五員環のエクアトリアル水素 (H<sub>3e</sub>, H<sub>5e</sub>) に帰属可能である.



**Fig. 6-1.** Experimental ESR spectra of (a) Me-cC5<sup>+</sup> and (b) Me-d<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> observed at 4.2 K in CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> matrix. The broken lines are the simulated spectra with the isotropic <sup>1</sup>H hf splittings of (a) 4.9 mT (1 H), 2.6 mT (1 H), 1.9 mT (1 H), and a linewidth of  $\Delta H_{\text{msl}} = 2.5$  mT for Me-cC5<sup>+</sup>, and (b) 2.6 mT (1 H), 1.9 mT (1 H), and a linewidth of  $\Delta H_{\text{msl}} = 2.8$  mT for Me-d<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup>.



**Fig. 6-2.** Schematic representations of (a) a geometrical structure and (b) a SOMO proposed for Me-cC5<sup>+</sup> of an asymmetric distortion ( $C_1$  symmetry) having an elongated C-C bond at which the methyl group is attached. The values in parentheses are the calculated isotropic  $^1\text{H}$  hf splittings. The arrows ( $\longleftrightarrow$ ) indicate the elongated C-C bond.



< Scheme 6-3 >

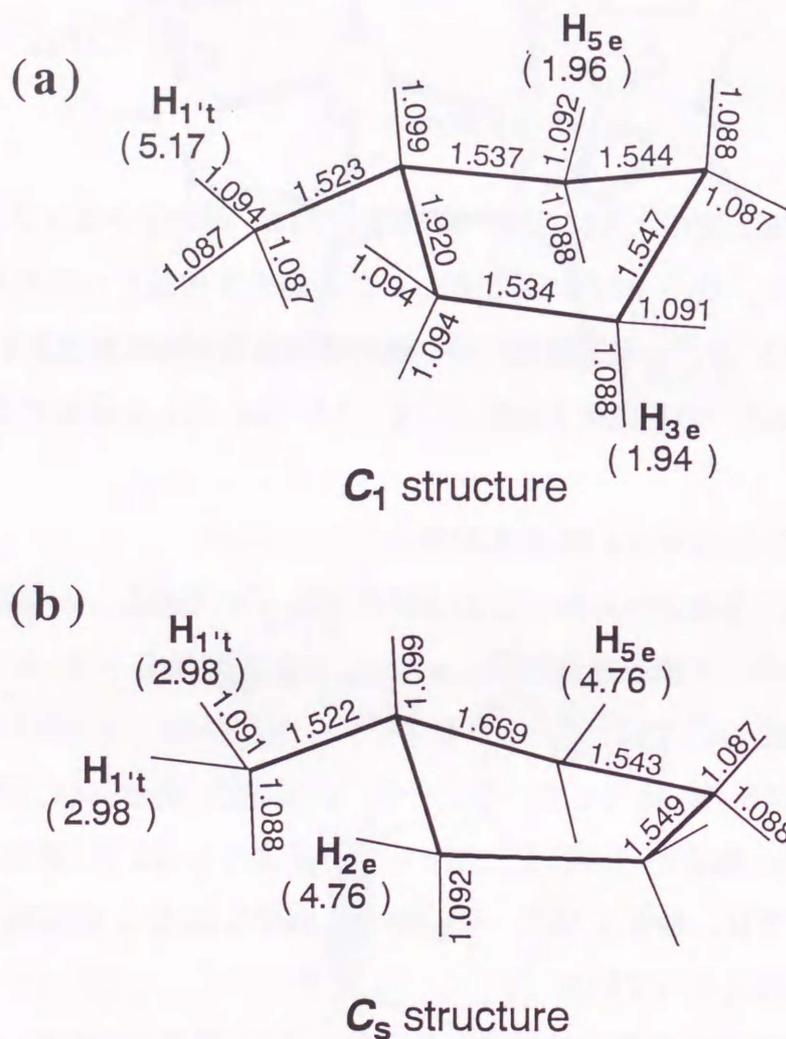
以上をまとめると次のようになる.  $\text{Me-c5}^+$  では, 不対電子はメチル基の結合した炭素を含む  $\sigma(\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(2)})$  結合に局在化し, この結合が伸長した非対称歪構造をとる. すなわち,  $\text{Me-c5}$  は, 一電子酸化に伴い幾何学的構造対称性が低下することになる ( $\text{C}_s \rightarrow \text{C}_1$ ).  $\text{Me-c5}^+$  の基底電子状態として,  $^2\text{A}$  (in  $\text{C}_1$ ) を提案する (Fig. 6-2(b)).

#### (b) $\text{Me-c5}^+$ の *ab initio* MO 計算結果

$\text{Me-c5}^+$  の幾何学構造が対称  $\text{C}_s$  および非対称  $\text{C}_1$  であることを仮定して, *ab initio* MO 法を用いて構造最適化を行った. この計算結果を, Fig. 6-3 にまとめて示す. 対称  $\text{C}_s$  構造 (b) では,  $\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(2)}$  および  $\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(5)}$  結合が  $1.669\text{\AA}$  となり, 中性の  $1.54\text{\AA}$  に比べて 8 % 伸長している. 一方, 非対称  $\text{C}_1$  構造 (a) では, 不対電子密度の高い  $\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(2)}$  結合が  $1.920\text{\AA}$  となり中性分子よりも 25 % 伸長している. この非対称  $\text{C}_1$  構造では, 伸長した  $\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(2)}$  結合に隣接した C-C の結合距離がいずれも中性構造よりも短くなっている.

これら2つの最適化構造に対して, 各水素の hfs 値を INDO MO 法から評価した. この結果を図中の括弧内に示す (Fig. 6-3). 対称  $\text{C}_s$  構造 (b) では, 不対電子密度の高い2つの  $\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(2)}$  および  $\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(5)}$  結合に対してトランス位を占める  $\text{H}_{2e}$ ,  $\text{H}_{5e}$ , および2個のメチル基水素に対して各々  $4.76\text{ mT}$  (2H),  $2.98\text{ mT}$  (2H) が評価できた. これらの hf パラメータでは, 実測スペクトルを説明できない. 一方, 非対称  $\text{C}_1$  構造では,  $a(\text{H}_{5e})=5.17\text{ mT}$ , および  $a(\text{H}_{3e})$ ,  $a(\text{H}_{5e})=1.96\text{ mT}$ ,  $1.94\text{ mT}$  が評価できた. これらの計算値は実験値 ( $4.9\text{ mT} \times 1\text{H}$ ,  $2.6\text{ mT} \times 1\text{H}$ ,  $1.9\text{ mT} \times 1\text{H}$ )に近い.

また, 非対称  $\text{C}_1$  構造に対する全エネルギーの計算値は, 対称  $\text{C}_s$  構造よりも  $0.38\text{ eV}$  低くなった. 以上の理論計算結果から,  $\text{Me-c5}^+$  は不対電子が  $\text{C}_{(1)}-$



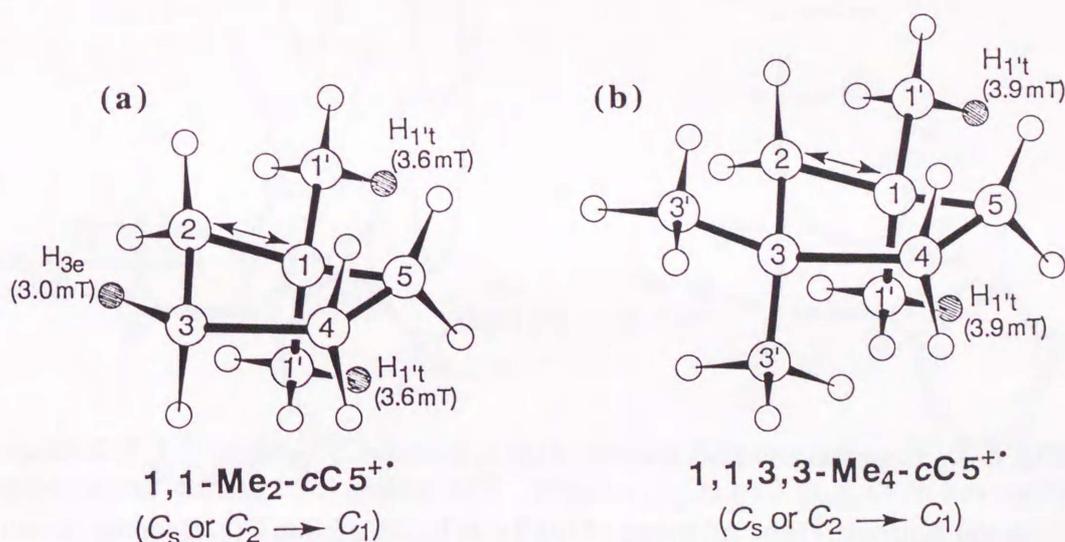
**Fig. 6-3.** (a)  $C_1$  and (b)  $C_s$  geometrical structures of Me-cC5<sup>+</sup> optimized by using *ab initio* MO method at UHF / STO-3G level together with the isotropic <sup>1</sup>H hf splittings (in mT) calculated by the INDO MO method for each structure in parentheses. The bond lengths are in angstrom.

$C_{(2)}$  結合に局在化した非対称歪構造 ( $a$  in  $C_1$ ) をとることが支持される。

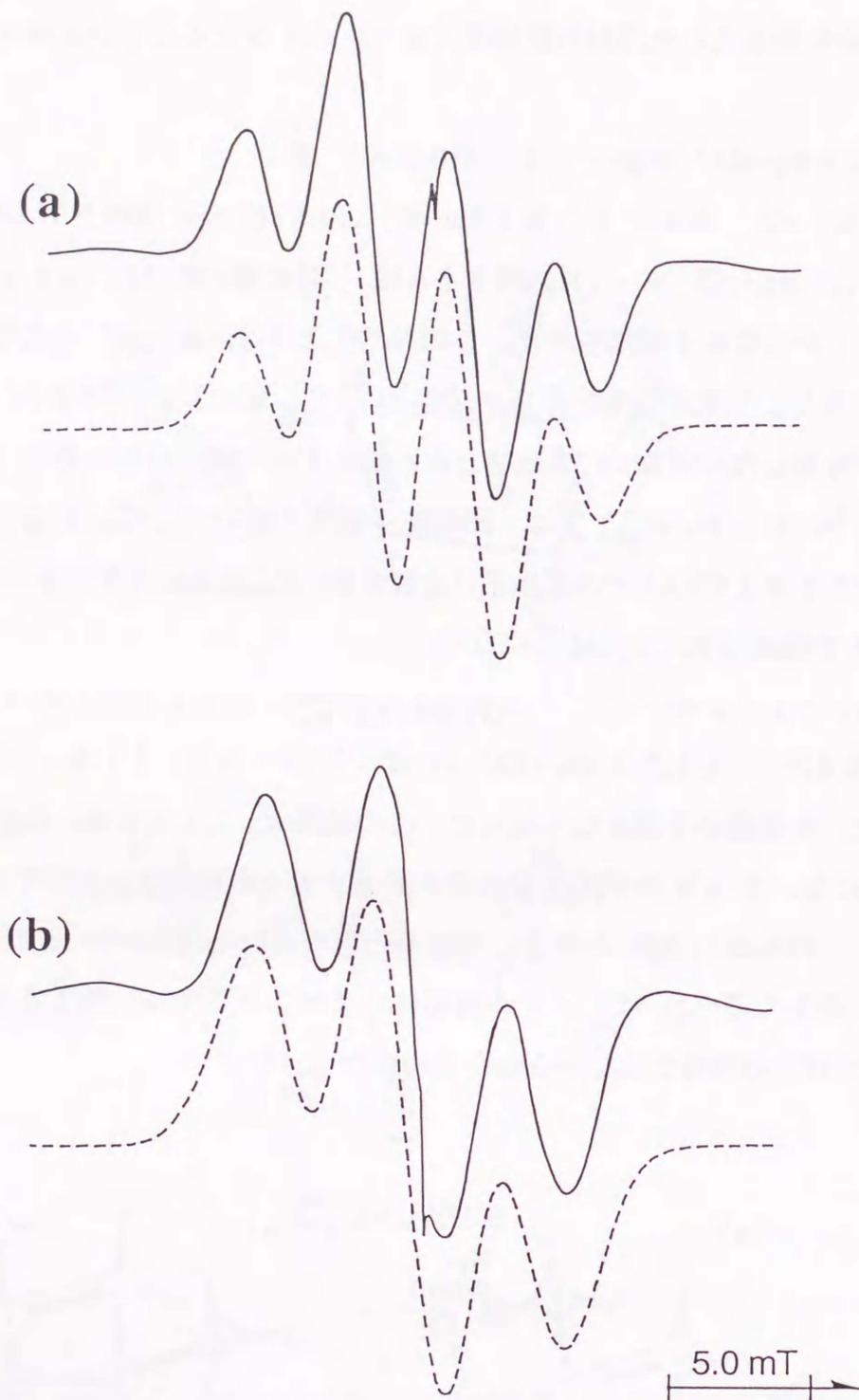
(c)  $1,1\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  および  $1,1,3,3\text{-Me}_4\text{-cC5}^+$  系

$1,1\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  および  $1,1,3,3\text{-Me}_4\text{-cC5}^+$  の 77K ESR スペクトルを Fig. 6-4 に示した。  $1,1\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  の 77K スペクトルは、 $^1\text{H}$  の等方的 hfs ( $3.6 \text{ mT} \times 2\text{H}$ ,  $3.0 \text{ mT} \times 1\text{H}$ ) からなる 4 本線を示す。このスペクトルは、 $\text{Me-cC5}^+$  の場合と同様に、メチル基が結合した炭素を含む骨格  $\sigma$  結合 ( $C_{(1)}\text{-}C_{(2)}$  結合) に不対電子が局在化し、この結合が伸長した非対称  $C_1$  構造をとると仮定すると説明可能である (Scheme 6-4(a))。すなわち、 $1,1\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  では、不対電子密度の高い  $C_{(1)}\text{-}C_{(2)}$  結合に対してトランス位にある各々 1 個のメチル基水素 (合計 2 個) と五員環のエクアトリアル水素 ( $\text{H}_{3e}$ ) の hfs が観測されていることになる。

一方、 $1,1,3,3\text{-Me}_4\text{-cC5}^+$  のスペクトル線形は、 $3.9 \text{ mT}$  ( $2\text{H}$ ) の 3 本線からなる (Fig. 6-4(b))。  $1,1,3,3\text{-Me}_4\text{-cC5}^+$  の hf パラメータは、 $1,1\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  の場合と比較すると、水素数が 1 個少なくなった。この結果は、 $1,1,3,3\text{-Me}_4\text{-cC5}^+$  では、 $1,1\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  において hfs を示す 3 位のエクアトリアル水素がメチル基で置換されたことにより、この水素の hfs が消去していると考えられる (Scheme 6-4(b))。このことから、これまで述べた  $\text{cC5}$  メチル誘導体カチオンラジカルに対する不対電子の局在化構造と hfs の帰属が正しいことが支持される。



< Scheme 6-4 >

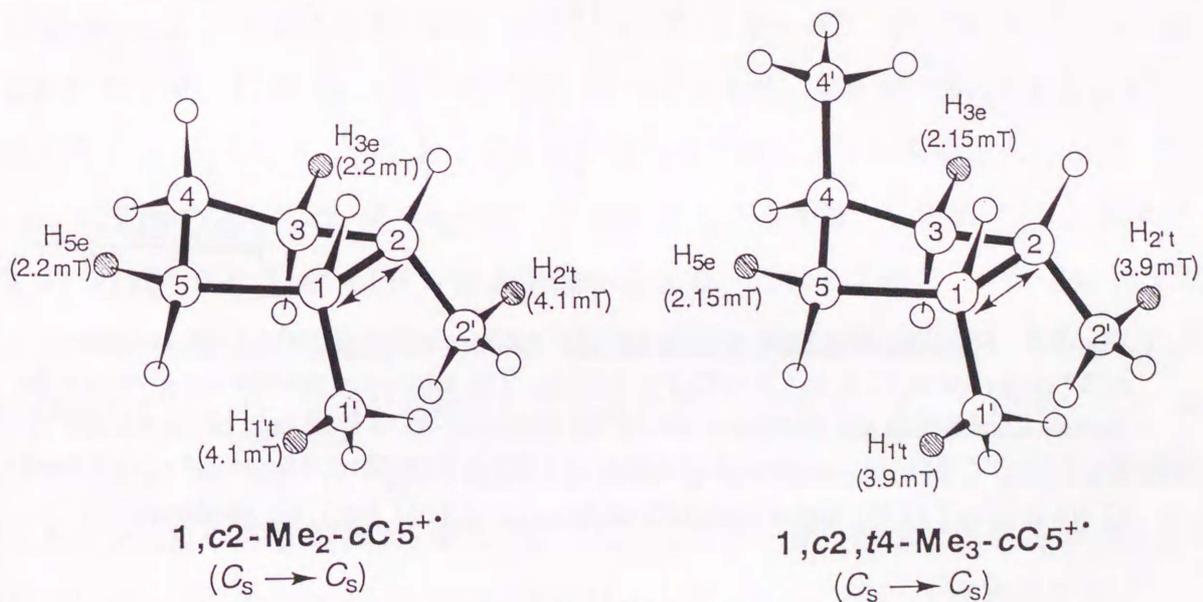


**Fig. 6-4.** Experimental ESR spectra of (a) 1, 1-Me<sub>2</sub>-cC<sub>5</sub><sup>+</sup> and (b) 1, 1, 3, 3-Me<sub>4</sub>-cC<sub>5</sub><sup>+</sup> observed at 77 K in CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> matrix. The broken lines are the simulated spectra with the isotropic <sup>1</sup>H hf splittings of (a) 3.6 mT (2H), 3.0 mT (1H), and a linewidth of  $\Delta H_{\text{msl}} = 2.7$  mT ; (b) 3.9 mT (2H), and a linewidth of  $\Delta H_{\text{msl}} = 3.7$  mT.

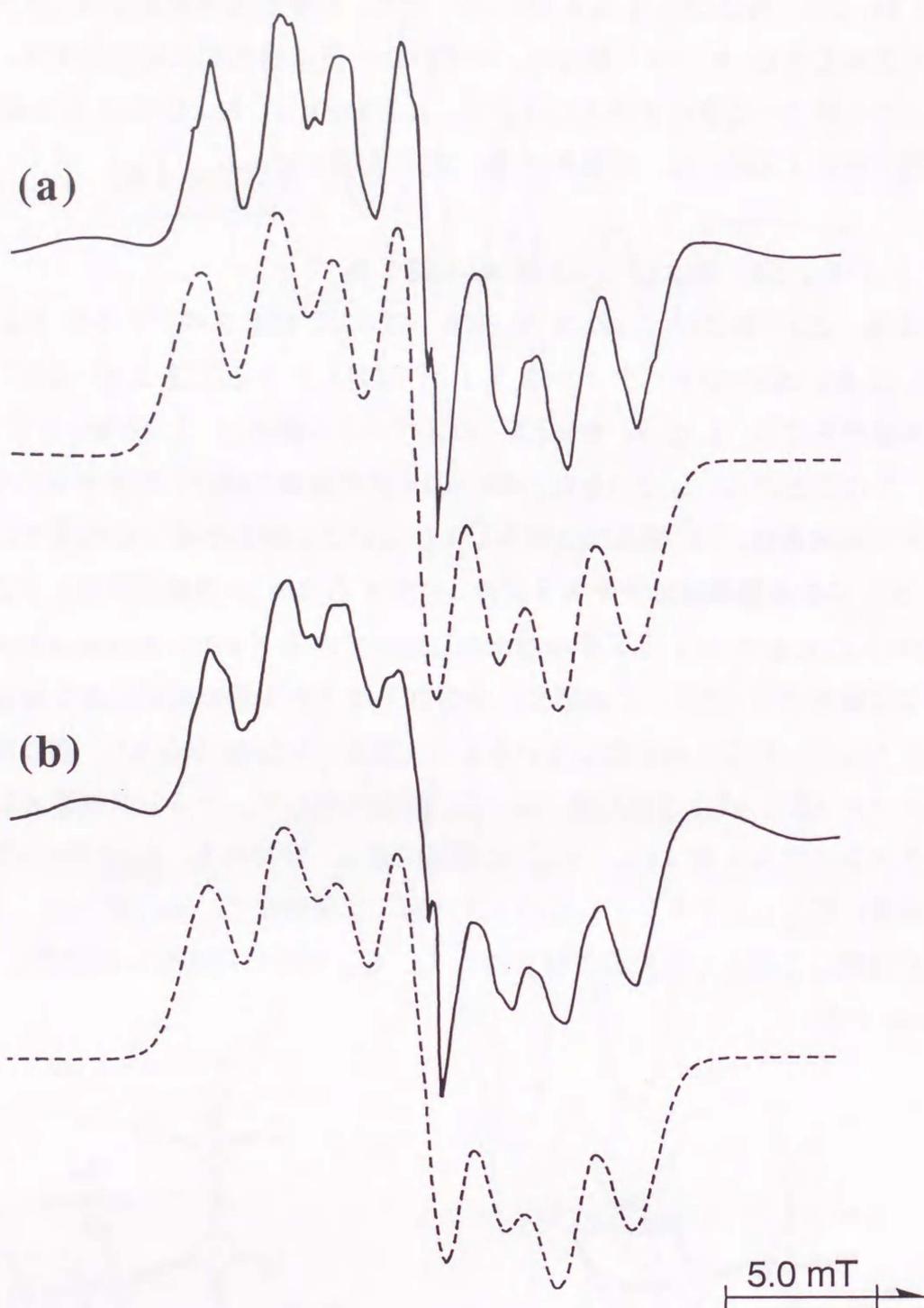
1, 1-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> および 1, 1, 3, 3-Me<sub>4</sub>-cC5<sup>+</sup> では、いずれも不対電子は、メチル基の結合した炭素を含む  $\sigma$ (C-C) 結合の、いずれか一方に優先的に局在化する。不対電子が1つの $\sigma$ 結合へ局在するという点で、1, 1-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> および 1, 1, 3, 3-Me<sub>4</sub>-cC5<sup>+</sup> の不対電子軌道 (SOMO) は、本質的に Me-cC5<sup>+</sup> と同じである。

(d) 1, c2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> および 1, c2, t4-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> 系

1, c2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> および 1, c2, t4-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> の 77K ESR スペクトルを Fig. 6-5 に示す。1, c2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> のスペクトルは 4.1 mT (2H) がさらに 2.2 mT (2H) に分裂した7本線からなる。1, c2, t4-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> のスペクトル線形は、1, c2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> と同じである。このことから、1, c2, t4-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> の4位の炭素に結合したアキシアル水素またはメチル基水素は、hf 構造には寄与していないことがわかる。これまでに述べた一連の cC5 メチル誘導体カチオンラジカルに対する hfs の帰属を参考にすると、4.1 mT (2H) の大きな hfs はメチル基水素に帰属できる (メチル基水素は超共役効果に有利な位置を占有可能)。この場合、不対電子はメチル基の結合した2個の炭素に挟まれる C<sub>(1)</sub>-C<sub>(2)</sub> 結合に局在化していることになる (Scheme 6-5(a))。残る実測の hf パラメータ (2.2 mT x 2H) は、C<sub>(1)</sub>-C<sub>(2)</sub> 結合に対して、トランス位を占有する五員環エクアトリアル水素 (H<sub>3e</sub>, H<sub>5e</sub>) に帰属できる。すなわち、1, c2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> 系では、4位炭素に導入したアキシアル位のメチル基には関係なく、不対電子は、2つのメチル基を連続して導入した炭素に挟まれた C<sub>(1)</sub>-C<sub>(2)</sub> 結合に局在化した構造をとる (Scheme 6-5)。

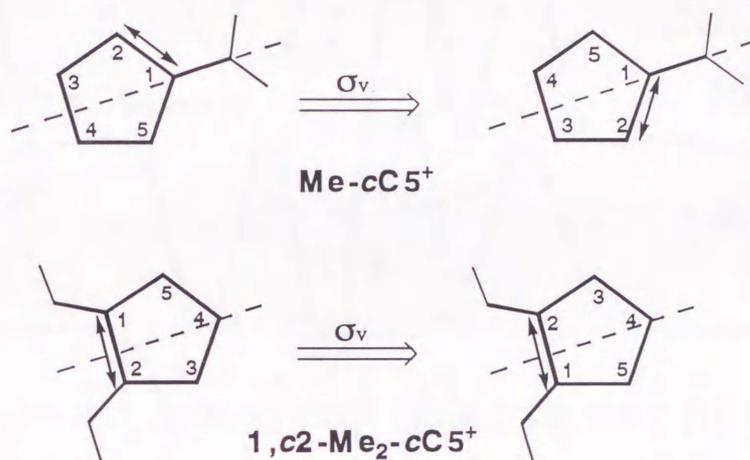


< Scheme 6-5 >



**Fig. 6-5** Experimental ESR spectra of (a) 1, *c2*-Me<sub>2</sub>-cC<sub>5</sub><sup>+</sup> and (b) 1, *c2, t4*-Me<sub>3</sub>-cC<sub>5</sub><sup>+</sup> observed at 77 K in CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> matrix. The simulated spectra are given by the broken lines which are calculated using the isotropic <sup>1</sup>H hf splittings of (a) 4.1 mT (2 H), 2.2 mT (2 H), and a linewidth of  $\Delta H_{msl} = 2.3$  mT for 1, *c2*-Me<sub>2</sub>-cC<sub>5</sub><sup>+</sup>; (b) 3.9 mT (2 H), 2.15 mT (2 H), and a linewidth of  $\Delta H_{msl} = 2.3$  mT for 1, *c2, t4*-Me<sub>3</sub>-cC<sub>5</sub><sup>+</sup>.

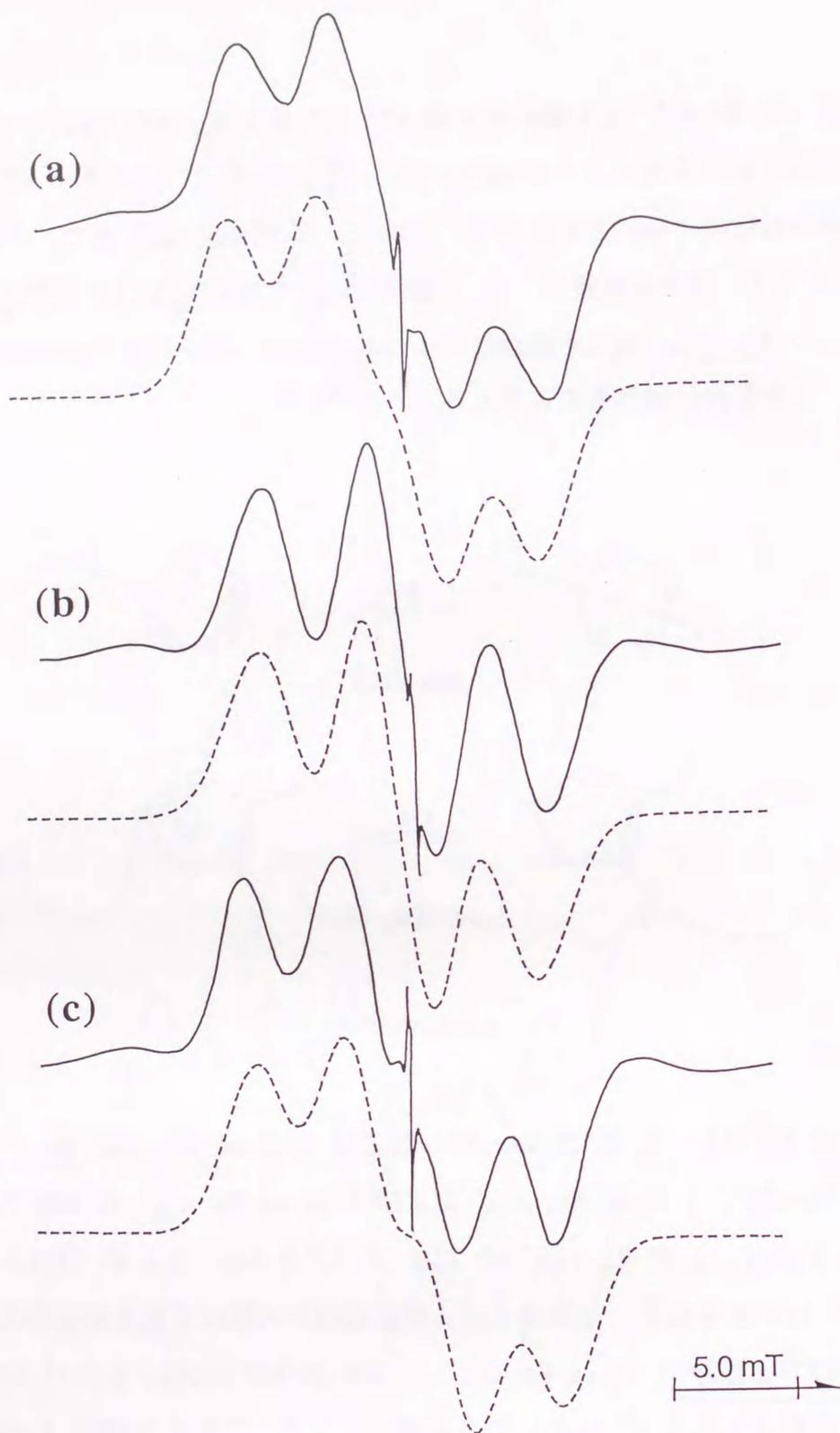
先に述べた Me-cC5, 1,1-Me<sub>2</sub>-cC5 および 1,1,3,3-Me<sub>4</sub>-cC5 では, 一電子酸化に伴い構造対称性が低下することが示唆された. これに対し, 1,c2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> 系では, 母分子の構造対称性は保持されている. これは, 1,c2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> 系で, 不対電子が局在化する σ(C-C) 結合の位置が, σ<sub>v</sub> の操作に対して変化しないからである (Scheme 6-6). 1,c2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> の電子構造は, 1つのσ結合への不対電子の局在化という点で, Me-cC5<sup>+</sup> と本質的に同じものと考えることができる.



< Scheme 6-6 >

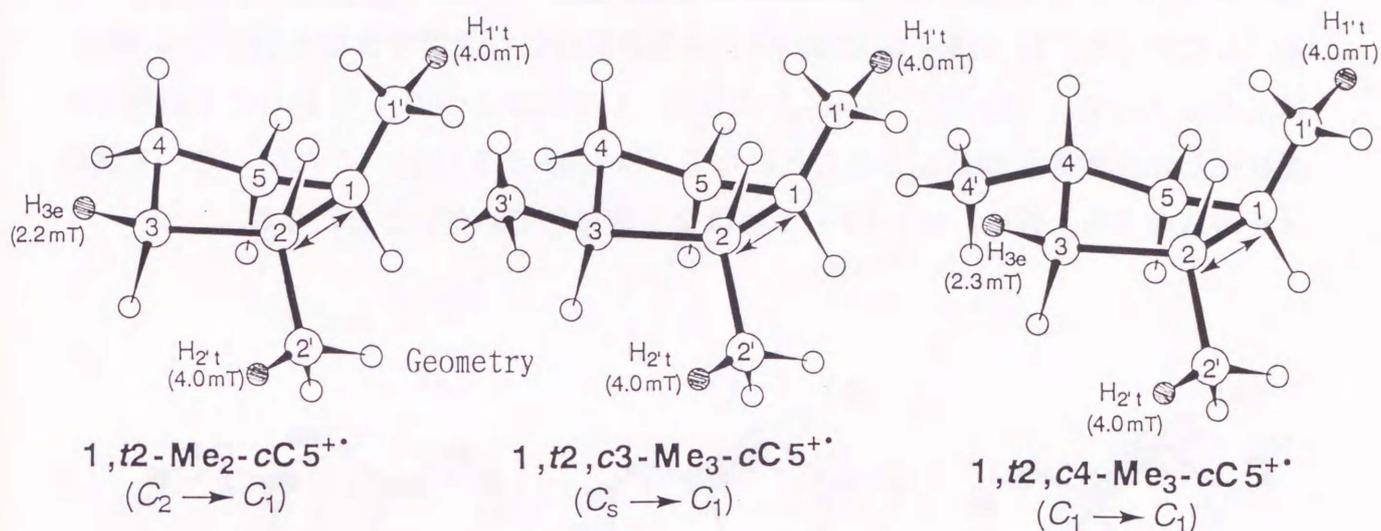
(e) 1, t2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup>, 1, t2, c3-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> および 1, t2, c4-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> 系

1, t2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup>, 1, t2, c3-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> および 1, t2, c4-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> の ESR スペクトルを Fig. 6-6 に示す. 1, t2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> の 77K スペクトルは, 4.0 mT (2H) x 2.2 mT (1H) の hfs からなる. 3位および4位炭素のシス位にメチル基を導入した 1, t2, c3-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> および 1, t2, c4-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> の ESR スペクトルは, 4.0 mT (2H) および 4.0 mT (2H) x 2.3 mT (1H) の 3本線からなる. これら3種の 1, t2-Me<sub>2</sub>-体では, 先に述べた 1, c2-Me<sub>2</sub>-体と同じく, 不対電子は2個のメチル基を連続して導入した炭素に挟まれた C<sub>(1)</sub>-C<sub>(2)</sub> 結合に局在化した構造をとると考えられる. 1, t2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> および 1, t2, c4-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> で観測される残る hfs (2.2 mT x 1H) は, C<sub>(1)</sub>-C<sub>(2)</sub> 結合に対しトランス位にある2個の水素 (H<sub>3e</sub>, H<sub>5e</sub>) のうち1個に帰属できる (Scheme 6-7 (a)). しかし, この hfs (2.2 mT x 1H) は, 1, t2, c3-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> では観測できない.



**Fig. 6-6.** Experimental ESR spectra of (a) 1, *t*2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup>, (b) 1, *t*2, c3-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup>, and (c) 1, *t*2, c4-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup> observed at 77 K in CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> matrix. The broken lines are the simulated spectra with the isotropic <sup>1</sup>H hf splittings : (a) 4.0 mT (2 H), 2.2 mT (1 H), and a linewidth of  $\Delta H_{\text{msl}} = 3.3$  mT for 1, *t*2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup>; (b) 4.0 mT (2 H), and a linewidth of  $\Delta H_{\text{msl}} = 3.9$  mT for 1, *t*2, c3-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup>; (c) 4.0 mT (2 H), 2.3 mT (1 H), and a linewidth of  $\Delta H_{\text{msl}} = 3.3$  mT for 1, *t*2, c4-Me<sub>3</sub>-cC5<sup>+</sup>.

したがって、 $1, t2, c3\text{-Me}_3\text{-cC5}^+$  の hf パラメータは、 $1, t2\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  および  $1, t2, c4\text{-Me}_3\text{-cC5}^+$  で観測できた約 2.2 mT の hfs をもつ五員環のエクアトリアル水素を、3 位に導入したメチル基で置換した結果として理解できる (Scheme 6-7)。



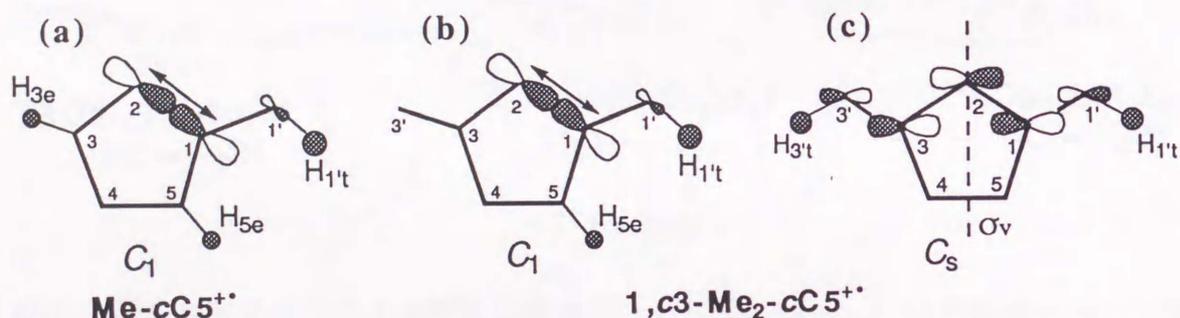
< Scheme 6-7 >

すでに述べたように  $1, c2\text{-Me}_2$ -体では、五員環の 2 個のエクアトリアル水素の hfs (2.2 mT x 2H) が観測されたのに対して、 $1, t2\text{-Me}_2$ -体では五員環の水素の hfs は 1 H が観測されるだけである。この hf パラメータの相違は、これら  $1, 2\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  のシス体とトランス体で五員環の幾何学構造が異なると仮定すると説明可能である。すなわち、母分子が対称  $C_2$  構造の  $1, t2\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  では、2 個のメチル基はアキシアル位を占有し、かつ互いにトランスの関係にある。一方、 $1, c2\text{-Me}_2\text{-cC5}$  の母分子は対称  $C_s$  構造をもち、アキシアルを占有する 2 個のメチル基は互いにシスの関係にある。このような母分子の幾何学構造は、不対電子の局在化に伴う五員環構造歪の大きさを決定する 1 つの因子であり、 $1, t2\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  の構造歪は  $1, c2\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  よりも大きく、2 個のエクアトリアル水素のうち 1 個が超共役効果に有利な位置を占有していると考えられる。

以上の結果をまとめると次のようになる。① メチル基が 3 個の隣接する五員環骨格炭素各々に 1 個ずつ結合した場合、不対電子は、これら隣接した 2 個の等価な C-C 結合のうち一方に優先的に局在化する。② これに対し、 $1, 2\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  系では、メチル基のシス-トランス配置には関係なく、不対電子は 2 個のメチル基を連続して導入した炭素に挟まれる C-C 結合に局在化する (a in  $C_1$ )。

(f) 1, c3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> および 1, t3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> 系

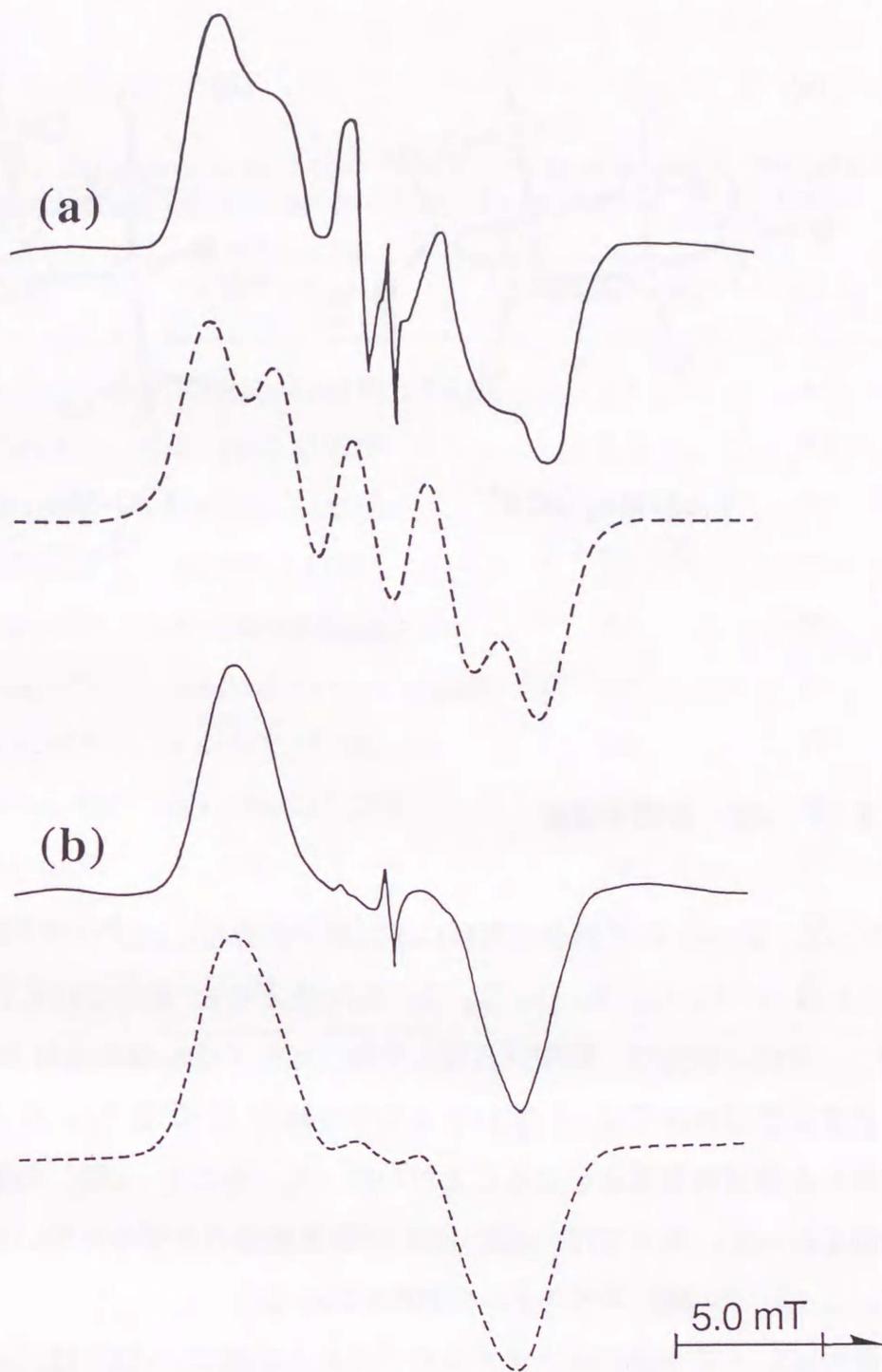
1, c3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> および 1, t3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> の 77K ESR スペクトルを Fig. 6-7 に示す。1, c3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> のスペクトルは、4.9 mT (1H), 2.6 mT (1H), 1.9 mT (1H) からなる。このスペクトル線形は、すでに述べた Me-cC5<sup>+</sup> の hf パターンと全く同じである。したがって、1, c3-Me<sub>2</sub>-体では、メチル基の結合した炭素を含む4つの C-C 結合 (C<sub>(1)</sub>-C<sub>(2)</sub>, C<sub>(1)</sub>-C<sub>(5)</sub>, C<sub>(3)</sub>-C<sub>(4)</sub>, C<sub>(3)</sub>-C<sub>(2)</sub>) のうち、いずれか1つの C-C 結合に不対電子が局在化した非対称歪構造をとることになる (Scheme 6-8 (b)). したがって、2個のメチル基のうち1個は、hf パターンには全く関与していないことになる。



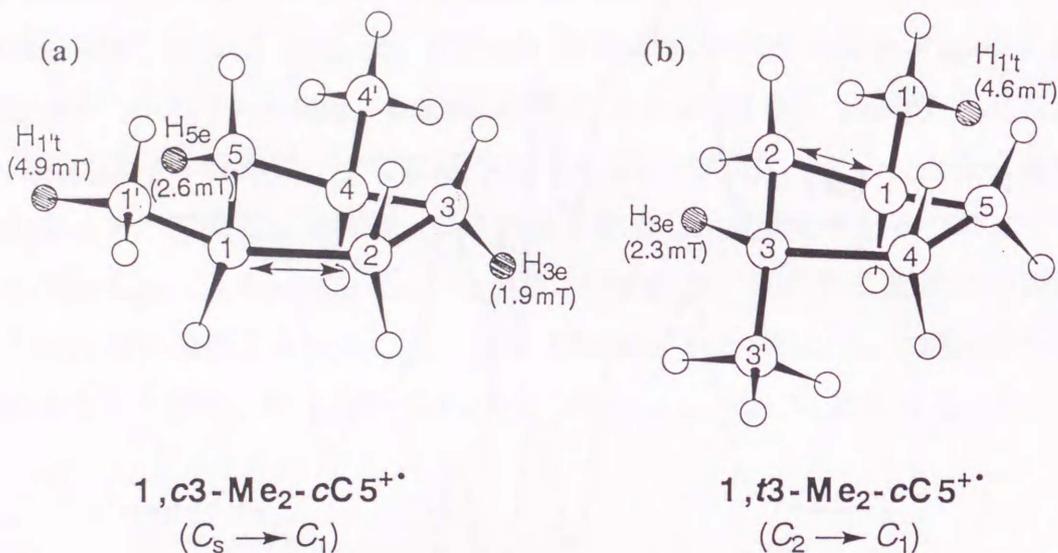
< Scheme 6-8 >

また、1, c3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> が、母分子と同じ対称 C<sub>s</sub> 構造をとっていると仮定すると、不対電子は、メチル基の結合した骨格炭素を含む σ(C-C) 結合に優先的に分布することになる。この場合、ESR 法では、2個のメチル基の各々1個の水素の hfs からなる3本線スペクトル (n-ペンタンの SOMO に類似)<sup>4)</sup> が期待できる。しかし、母分子と同じ対称構造では、1, c3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> の実測スペクトル (Fig. 6-7(a)) は説明できない (Scheme 6-8(c)).

一方、1, t3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> のスペクトルは、4.6 mT (1H), 2.3 mT (1H) の hf パターンからなり、1, c3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> とは異なる。両構造異性体に現れる hf パラメータの相違は、すでに述べた 1, 2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> 系と同じく、メチル基のシス-トランス配置効果による母分子の構造対称性の相違に起因すると考えられる (1, c3-Me<sub>2</sub>-cC5 : C<sub>s</sub>; 1, t3-Me<sub>2</sub>-cC5 : C<sub>2</sub>)。したがって、1, 3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> のシスおよびトランスの2個の構造異性体は本質的に同じ SOMO をもつと考えることができる。



**Fig. 6-7** Experimental ESR spectra of (a) 1, *c3*-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> and (b) 1, *t3*-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> observed at 77 K in CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> matrix. The broken lines are the simulated spectra with the isotropic <sup>1</sup>H hf splittings : (a) 4.9 mT (1 H), 2.6 mT (1 H), 1.9 mT (1 H), and a linewidth of  $\Delta H_{\text{msl}} = 2.5$  mT for 1, *c3*-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup>; (b) 4.6 mT (1 H), 2.3 mT (1 H) and a linewidth of  $\Delta H_{\text{msl}} = 2.8$  mT for 1, *t3*-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup>.



< Scheme 6-9 >

## 6. 3-2 $cC5^+$ の電子構造

$cC5^+$  は、2つの C-C 結合に等価に不対電子が分布したプロパン型 SOMO ( $a''$  in  $C_s$ , または  $b$  in  $C_2$ ,  $H_{2e}\text{-C}_{(2)}\text{-C}_{(1)}\text{-C}_{(5)}\text{-H}_{5e}$ ) をとると報告されている (Scheme 6-1 (a))<sup>1)</sup>. 今回の研究で、飽和五員環化合物 ( $cC5$  メチル誘導体および  $cSiC4$  系) のカチオンラジカルでは、いずれも1つの  $\sigma$  結合 (C-C または Si-C) に不対電子が局在化した非対称歪構造をとることがわかった. そこで、 $cC5^+$  の電子構造について再検討を行った. 以下では、 $cC5^+$  の非対称歪構造のモデルを用いて、すでに報告されている  $cC5^+$  の ESR スペクトルの解釈を試みる.

一連の  $cC5$  メチル誘導体カチオンラジカルと同様に、 $cC5^+$  は、不対電子が1個の  $\sigma$  結合 ( $C_{(1)}\text{-C}_{(2)}$ ) に局在化した歪構造 ( $a$  in  $C_2$  または  $a'$  in  $C_s$ ) をとると仮定する (Scheme 6-1(b)). すると、 $cC5^+$  の 4.2K スペクトルの hf パラメータ ( $2.4 \text{ mT} \times 2H$ ) は、 $C_{(1)}\text{-C}_{(2)}$  結合に対してトランス位にある  $H_{3e}$ ,  $H_{5e}$  に帰属できる. この帰属の妥当性は、すでに述べた  $1, c2\text{-Me}_2\text{-cC5}^+$  の結果で、 $2.4 \text{ mT}$  に近い大きさの hfs

**Table 6-1.** Experimental isotropic  $^1\text{H}$  hf splittings observed for the radical cations of *c*C5 methyl derivatives in  $\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$  matrix.

Radical	$^1\text{H}$ hf / mT	$\Delta H_{\text{msl}}^a$ / mT	T / K
Me- <i>c</i> C5 <sup>+</sup>	4.9 (1H); 2.6 (1H); 1.9 (1H)	2.5	4.2
Me- <i>d</i> <sub>3</sub> - <i>c</i> C5 <sup>+</sup>	2.6 (1H); 1.9 (1H)	2.5	4.2
1, 1-Me <sub>2</sub> - <i>c</i> C5 <sup>+</sup>	3.6 (2H); 3.0 (1H)	2.7	77
1, <i>c</i> 2-Me <sub>2</sub> - <i>c</i> C5 <sup>+</sup>	4.1(2H); 2.2 (2H)	2.3	77
1, <i>t</i> 2-Me <sub>2</sub> - <i>c</i> C5 <sup>+</sup>	4.0 (2H); 2.2(1H)	3.3	77
1, <i>c</i> 3-Me <sub>2</sub> - <i>c</i> C5 <sup>+</sup>	4.9 (1H); 2.6 (1H); 1.9 (1H)	2.5	77
1, <i>t</i> 3-Me <sub>2</sub> - <i>c</i> C5 <sup>+</sup>	4.6 (1H); 2.3 (1H)	2.8	77
1, <i>c</i> 2, <i>t</i> 4-Me <sub>3</sub> - <i>c</i> C5 <sup>+</sup>	3.9 (2H); 2.15 (2H)	2.3	77
1, <i>t</i> 2, <i>c</i> 3-Me <sub>3</sub> - <i>c</i> C5 <sup>+</sup>	4.0 (2H)	3.9	77
1, <i>t</i> 2, <i>c</i> 4-Me <sub>3</sub> - <i>c</i> C5 <sup>+</sup>	4.0 (2H); 2.3 (1H)	3.3	77
1, 1, 3, 3-Me <sub>4</sub> - <i>c</i> C5 <sup>+</sup>	3.9 (2H)	3.7	77

<sup>a</sup> Maximum slope line width.

(2.2 mT) を 2 個のエクアトリアル位水素 ( $H_{3e}$ ,  $H_{5e}$ ) に帰属可能であったことから支持される. また,  $cC5^+$  のスペクトルは, 昇温に伴い, 5.7K から 113K の温度範囲で, 3 本線 (2.4 mT x 2H)  $\rightarrow$  5 本線 (約 1.4 mT x 4H)  $\rightarrow$  11 本線 (0.63 mT x 10H) と可逆的線形変化を示す (マトリックス:  $CF_3CCl_3$ )<sup>1)</sup>. この温度依存スペクトル線形変化は, 温度上昇に伴い, まずはじめに  $cC5^+$  の擬回転運動が起き,  $C_{(3)}$  および  $C_{(5)}$  に結合したアキシアル位とエクアトリアル位水素 ( $H_{3e}$  と  $H_{3a}$ , および  $H_{5e}$  と  $H_{5a}$ ) の hfs が平均化され, 続いて C-C 結合の伸縮交替運動が加わり, 最終的に 10 個の水素の hfs が完全に平均化されると仮定すれば, 満足に説明できる.

以上のように,  $cC5^+$  の 4.2K および温度依存 ESR スペクトル線形は, 不対電子が 1 つの特定 C-C 結合に局在化したモデル ( $a'$  in  $C_5$  または  $a$  in  $C_2$ ) を用いても説明可能である.

### 6. 3-3 熱反応

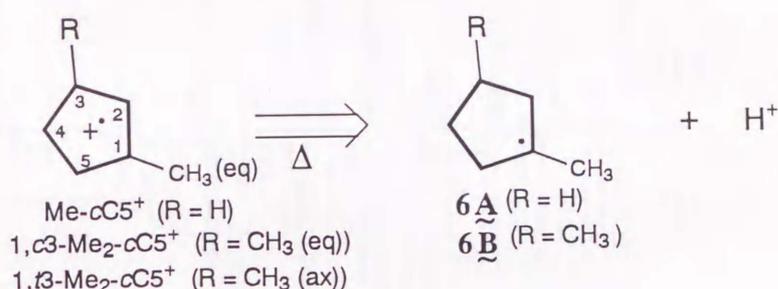
$cC5$  メチル誘導体カチオンラジカルでは, 昇温に伴い脱プロトン反応が起こった. これらの脱プロトン反応には, 高い位置選択性があることがわかった. Me-体, 1,2- $Me_2$ -体, 1,3- $Me_2$ -体および 1,2,3- $Me_3$ -体共に, メチル基が結合した炭素で脱プロトン反応が優先的に起こり, 3 級中性アルキルラジカルに転換した.

#### (a) Me- $cC5^+$ および 1,3- $Me_2$ - $cC5^+$ 系

$CF_3-cC_6F_{11}$  をマトリックスに用いたとき, Me- $cC5^+$ , 1,3- $Me_2$ - $cC5^+$  および 1,3- $Me_2$ - $cC5^+$  を, 135K に昇温すると非可逆的な ESR スペクトル変化が観測された (Fig. 6-8). Me- $cC5^+$ , 1,3- $Me_2$ - $cC5^+$  および 1,3- $Me_2$ - $cC5^+$  系は, 熱処理後, 全く同じスペクトルを与えた. これら 135K スペクトルは, 線幅の異なる吸収ピークからなることが特徴である. このスペクトル線形は, 熱反応で新たに生成したラジカル種の分子運動に起因する<sup>6)</sup>. そこで, 試料を再び 77K に冷却し, 分子運動が凍結した状態に対応するスペクトルの解析を行った (Fig. 6-8(c)).

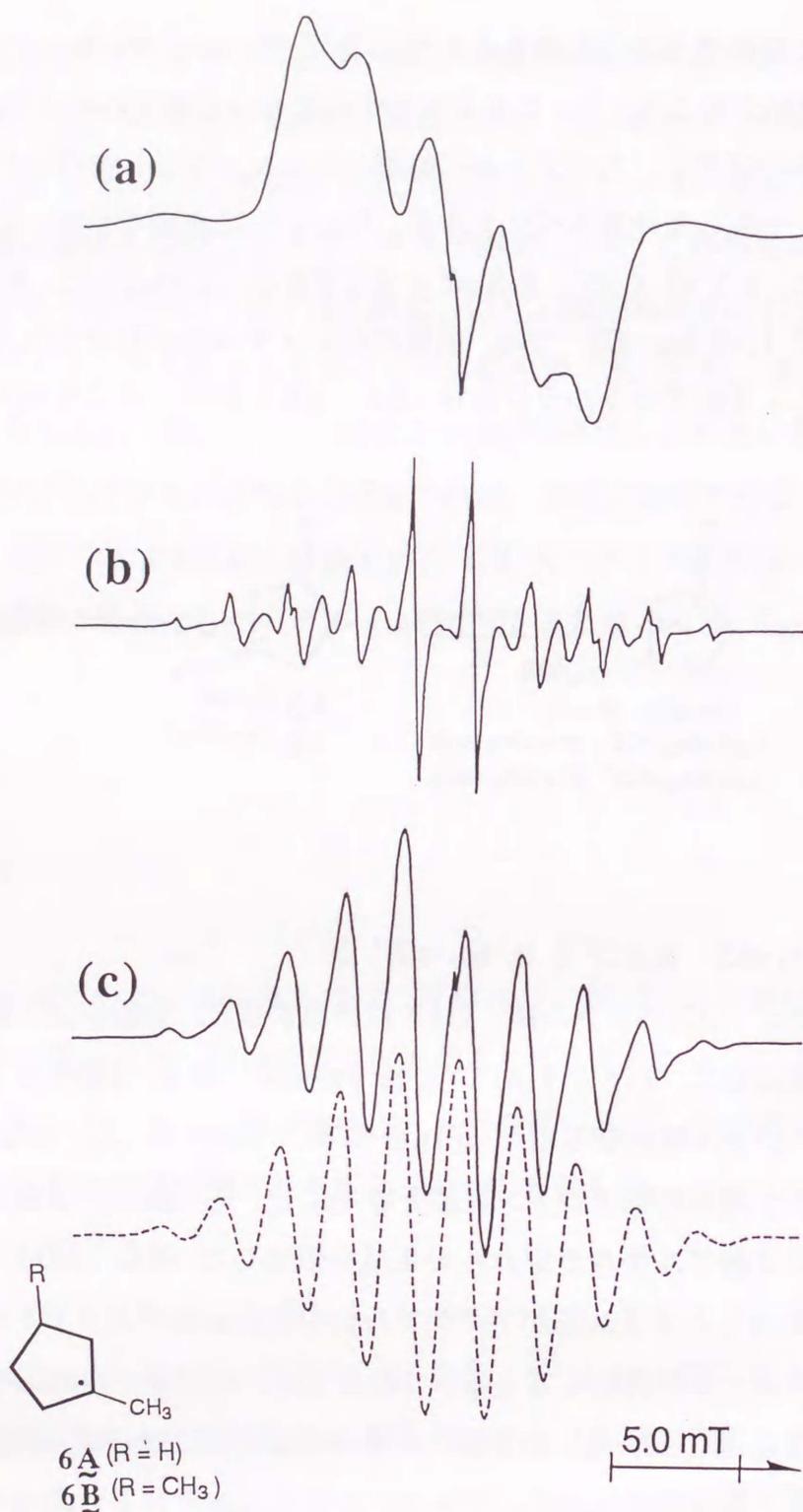
$cC6$  メチル誘導体カチオンラジカルでは, 昇温に伴い脱プロトン反応が起こり, 中

性ラジカルに転換することが報告されている<sup>4 f, g)</sup>. そこで, Me-cC5<sup>+</sup> 系においても脱プロトン反応が起こり, C<sub>(1)</sub> にラジカル中心をもつ3級アルキルラジカル (6A) が生成していると仮定し, スペクトルの線形シミュレーションを行った. 実測スペクトルに最もよく一致した計算スペクトルを, Fig. 6-8 に点線で示す. 計算に用いた hf パラメータは, 4.5 mT x 2H, 2.3 mT x 5Hである. このように, Me-cC5<sup>+</sup>, 1, c3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> および 1, t3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> では, 昇温に伴いメチル基が結合した炭素で脱プロトン反応が起こり, 3級アルキルラジカル (6A, 6B) が優先的に生成することがわかった.

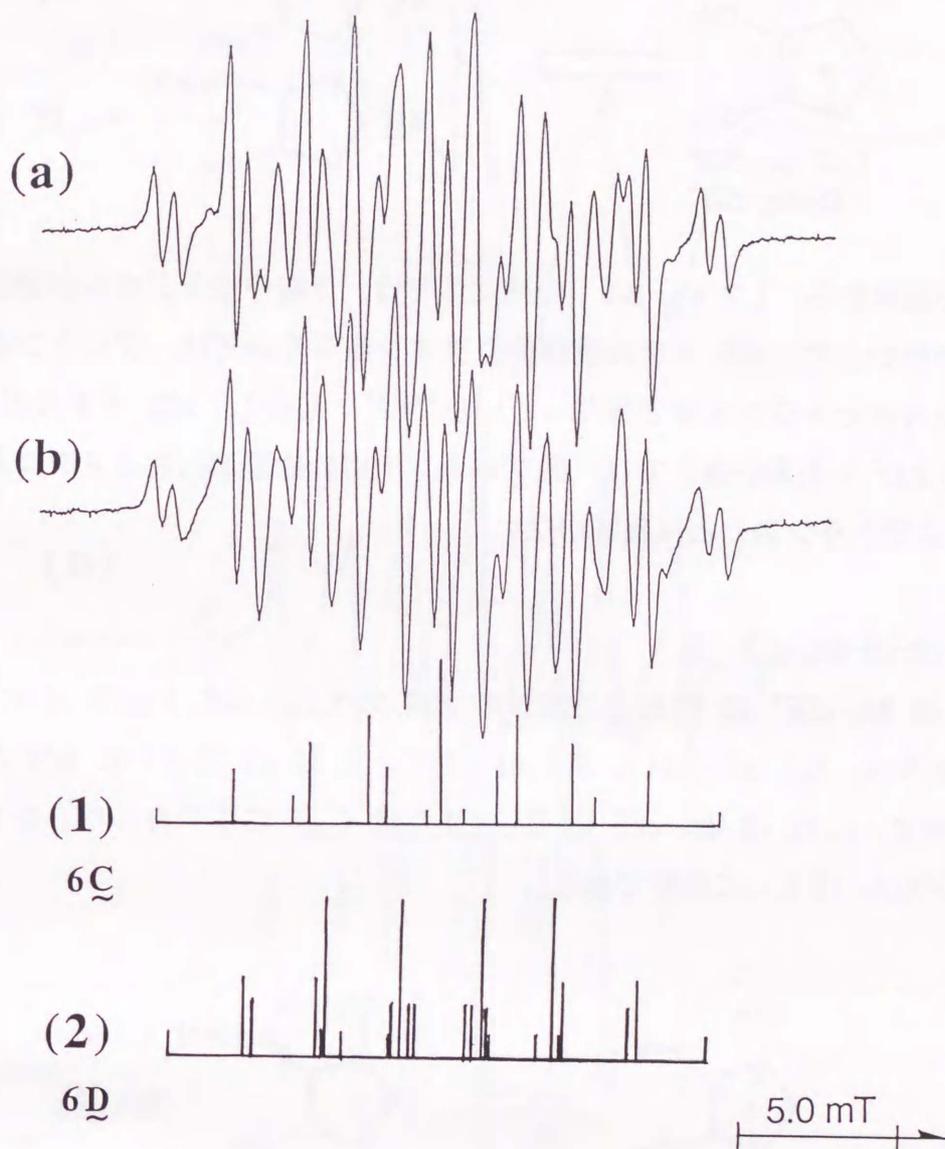


(b) 1, c2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> および 1, t2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> 系

1, c2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> のスペクトルは, 135Kに昇温すると, 分離のよい複雑な線形に非可逆的に線形変化した (Fig. 6-9(a)). 1, t2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> 系も, 135Kで, 1, c2-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> 系と同じスペクトル線形を与えた (Fig. 6-9(b)). 先の Me-cC5<sup>+</sup> および 1, 3-Me<sub>2</sub>-cC5<sup>+</sup> 系の昇温に伴う選択的脱プロトン反応を参考にし, C<sub>(1)</sub> に結合した水素がプロトンとして脱離した3級アルキルラジカルの生成を仮定した (6C, 6D). この場合, β炭素 (C<sub>(2)</sub>) に結合したメチル基がアキシアル位を占めるか, エクアトリアル位を占めるかで hf パラメータが異なってくる. このことが, スペクトル線形を複雑にする理由である. これら 1, 2-Me<sub>2</sub>-cC5 の3級アルキルラジカルに対して, β炭素に結合したメチル基がエクアトリアル位またはアキシアル位を占有する2つの構造異性体を仮定し, スペクトル線形のシミュレーションを行った. その結果, エクアトリアル体 (6C) に対して  $a(H_{\beta, \text{ax}}) = 4.0 \text{ mT (2H)}$ ,  $a(H_{\beta, \text{eq}}) = 2.4 \text{ mT (1H)}$ ,  $a(H_{\text{Me}}) = 2.4 \text{ mT (3H)}$  の hfs が得られ, アキシアル体 (6D) に対して,  $a(H_{\beta, \text{ax}}) = 4.4 \text{ mT (1H)}$ ,  $a(H_{\beta, \text{eq}}) = 2.6 \text{ mT (2H)}$ ,  $a(H_{\text{Me}}) = 2.2 \text{ mT (3H)}$  の hfs が得られた. なお, 図中には, これら2種の構造異性体アルキルラジカルの hf パラメータをスティックダイアグラムで

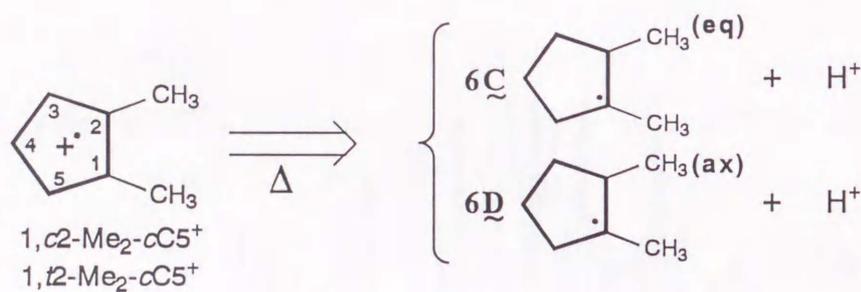


**Fig. 6-8.** (a) The ESR spectrum of Me-cC5<sup>+</sup> observed at 77 K in CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> matrix. ESR spectra of a neutral radical thermally formed by a deprotonation of Me-cC5<sup>+</sup> (b) at 135 K, and (c) at 77 K after cooling the sample of (b). The broken lines are the simulated spectrum calculated using  $a(H\beta, ax) = 4.52$  mT (2 H),  $a(H\beta, eq) = 2.29$  mT (2 H),  $a(H\beta, Me) = 2.26$  mT (3H). See the details for the text.



**Fig. 6-9** ESR spectra of neutral radicals formed by a deprotonation of (a) 1, *c*2-Me<sub>2</sub>-*c*C5<sup>+</sup> and (b) 1, *t*2-Me<sub>2</sub>-*c*C5<sup>+</sup> observed at 135 K in CF<sub>3</sub>-*c*C<sub>6</sub>F<sub>11</sub> matrix, respectively. The spectra can be analyzed by the superposition of two different radical species which have the following isotropic <sup>1</sup>H hf splittings as shown by the stick plots : (1)  $a(\text{H}\beta, \text{ax}) = 4.0 \text{ mT}$  (2 H),  $a(\text{H}\beta, \text{eq}) = 2.4 \text{ mT}$  (1 H),  $a(\text{H}\beta, \text{Me}) = 2.4 \text{ mT}$  (3 H) ; (2)  $a(\text{H}\beta, \text{ax}) = 4.4 \text{ mT}$  (1 H),  $a(\text{H}\beta, \text{eq}) = 2.6 \text{ mT}$  (2 H),  $a(\text{H}\beta, \text{Me}) = 2.2 \text{ mT}$  (3 H). See the details in the text.

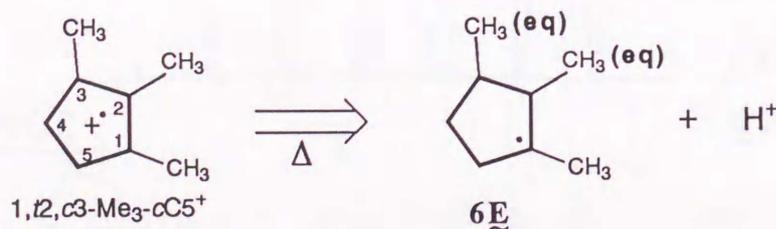
示した.



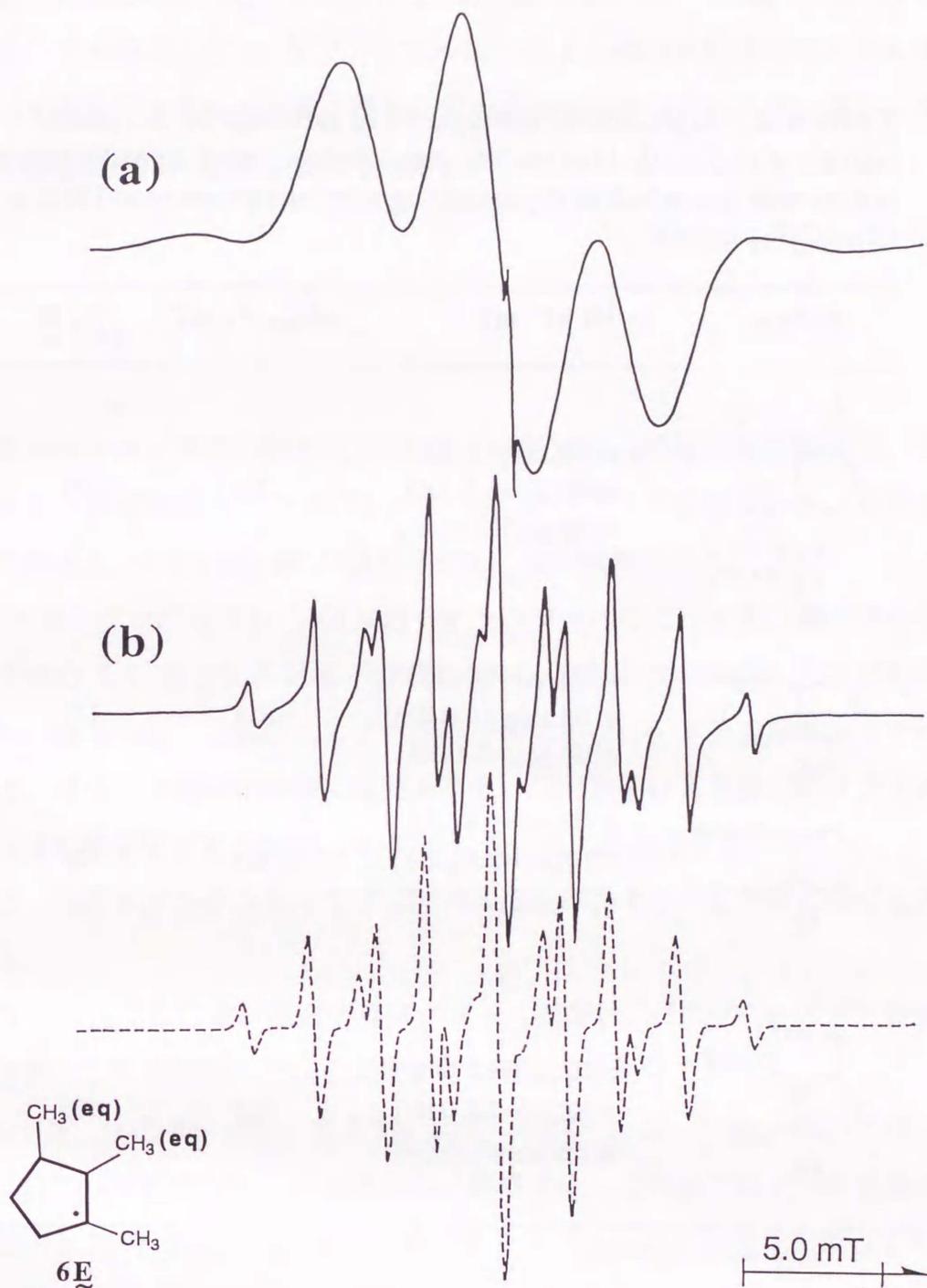
以上の結果から、 $1,2\text{-Me}_2\text{-cC}_5^+$  の熱反応では、3級中性ラジカルが選択的に生成することがわかった。 $c6$  メチル誘導体カチオンラジカルでは、プロトン脱離の位置選択性はシス体とトランス体で異なっている<sup>4 f, 8)</sup>。しかし、 $c5$  メチル誘導体 ( $1,3\text{-Me}_2$ -体および  $1,2\text{-Me}_2$ -体) では、脱プロトン反応の位置選択性とメチル基導入の配置 (シスおよびトランス) とは相関がない。

(c)  $1, t2, c3\text{-Me}_3\text{-cC}_5^+$  系

$1, t2, c3\text{-Me}_3\text{-cC}_5^+$  の 77K と 135K の ESR スペクトルを Fig. 6-14 に示す。135K スペクトルは、4.2 mT (2H), 2.5 mT (1H), 2.36 mT (3H) の hfs からなる。この hf 値は、 $1, t2, c3\text{-Me}_3\text{-cC}_5$  の  $C_{(1)}$  (または  $C_{(3)}$ ) にラジカル中心をもつ 3級アルキルラジカル ( $6\text{E}$ ) に帰属できる。

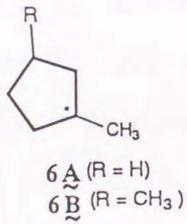
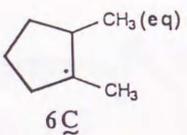
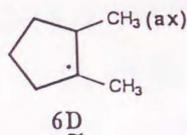
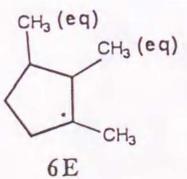


$1, t2\text{-Me}_2\text{-cC}_5^+$  の熱反応では  $C_{(1)}$  位で優先的に脱プロトンが起こり、生成した 3級アルキルラジカルには、2種の配置異性体が存在した。これに対して、 $1, t2, c3\text{-Me}_3\text{-cC}_5^+$  では、 $1, t2\text{-Me}_2$ -体と同じく、 $C_{(1)}$  位で優先的に脱プロトン反応が起こるが、生成するラジカル種は 1種 ( $\beta$ 位のメチル基=エクアトリアル位) だけである。このことは、 $\gamma$ 位メチル基の配置を考慮すると理解できる。 $1, t2, c3\text{-Me}_3\text{-cC}_5$  ( $6\text{E}$ ) では、 $\beta$ 位のメチル基がエクアトリアル位を占める構造では、 $\gamma$ 位のメチル基もエクアトリ



**Fig. 6-10.** (a) The ESR spectrum of 1,2,3-Me<sub>3</sub>-cC<sub>5</sub><sup>+</sup> observed at 77 K in CF<sub>3</sub>-cC<sub>6</sub>F<sub>11</sub> matrix. (b) The ESR spectrum of a neutral radical formed by a deprotonation of 1,2,3-Me<sub>3</sub>-cC<sub>5</sub><sup>+</sup> at 135 K in the same matrix. The broken line is a simulated spectrum calculated by the following isotropic hf splittings:  $a(\text{H}\beta, \text{ax}) = 4.2$  mT (2 H),  $a(\text{H}\beta, \text{eq}) = 2.5$  mT (1 H),  $a(\text{H}\beta, \text{Me}) = 2.36$  mT (3 H). See the details in the text.

**Table 6-2.** Experimental isotropic  $^1\text{H}$  hf splittings for the neutral radicals of *c*C5 methyl derivatives thermally converted from the radical cations with site-selective deprotonating reactions observed at 135K in  $\text{CF}_3\text{-}c\text{C}_6\text{F}_{11}$  matrix.

Radical	$^1\text{H}$ hf / mT	$\Delta H_{\text{msl}}^a$ / mT	T / K
 <p>6A (R = H) 6B (R = CH<sub>3</sub>)</p>	$a(\text{H}\beta, \text{ax}) = 4.5$ (2H) ; $a(\text{H}\beta, \text{ex}) = 2.3$ (1H) ; $a(\text{H}\beta, \text{Me}) = 2.3$ (3H)	1.5	77
 <p>6C</p>	$a(\text{H}\beta, \text{ax}) = 4.0$ (2H) ; $a(\text{H}\beta, \text{ex}) = 2.4$ (1H) ; $a(\text{H}\beta, \text{Me}) = 2.4$ (3H)	0.4	135
 <p>6D</p>	$a(\text{H}\beta, \text{ax}) = 4.4$ (2H) ; $a(\text{H}\beta, \text{ex}) = 2.6$ (1H) ; $a(\text{H}\beta, \text{Me}) = 2.2$ (3H)	0.4	135
 <p>6E</p>	$a(\text{H}\beta, \text{ax}) = 4.2$ (2H) ; $a(\text{H}\beta, \text{ex}) = 2.5$ (1H) ; $a(\text{H}\beta, \text{Me}) = 2.35$ (3H)	0.5	135

<sup>a</sup> Maximum slope line width.

アル位を占めることになる。したがって、1, *t*2, *c*3-Me<sub>3</sub>- $\alpha$ C5<sup>+</sup> では、 $\gamma$ 位のメチル基配置（アキシアル位およびエクアトリアル位）による構造異性体間のエネルギー差が大きく、 $\gamma$ 位メチル基がエクアトリアル位を占める構造（ $\beta$ 位メチル基：エクアトリアル位）が優先的に存在すると考えられる。

#### 6. 4. まとめ

低温固相マトリックス単離法を用いて、4.2Kから135Kの温度範囲で、シクロペンタンメチル誘導体カチオンラジカルの ESR スペクトルを観測した。そのスペクトル線形の解析と *ab initio* MO 計算結果から、次の結論を得た。

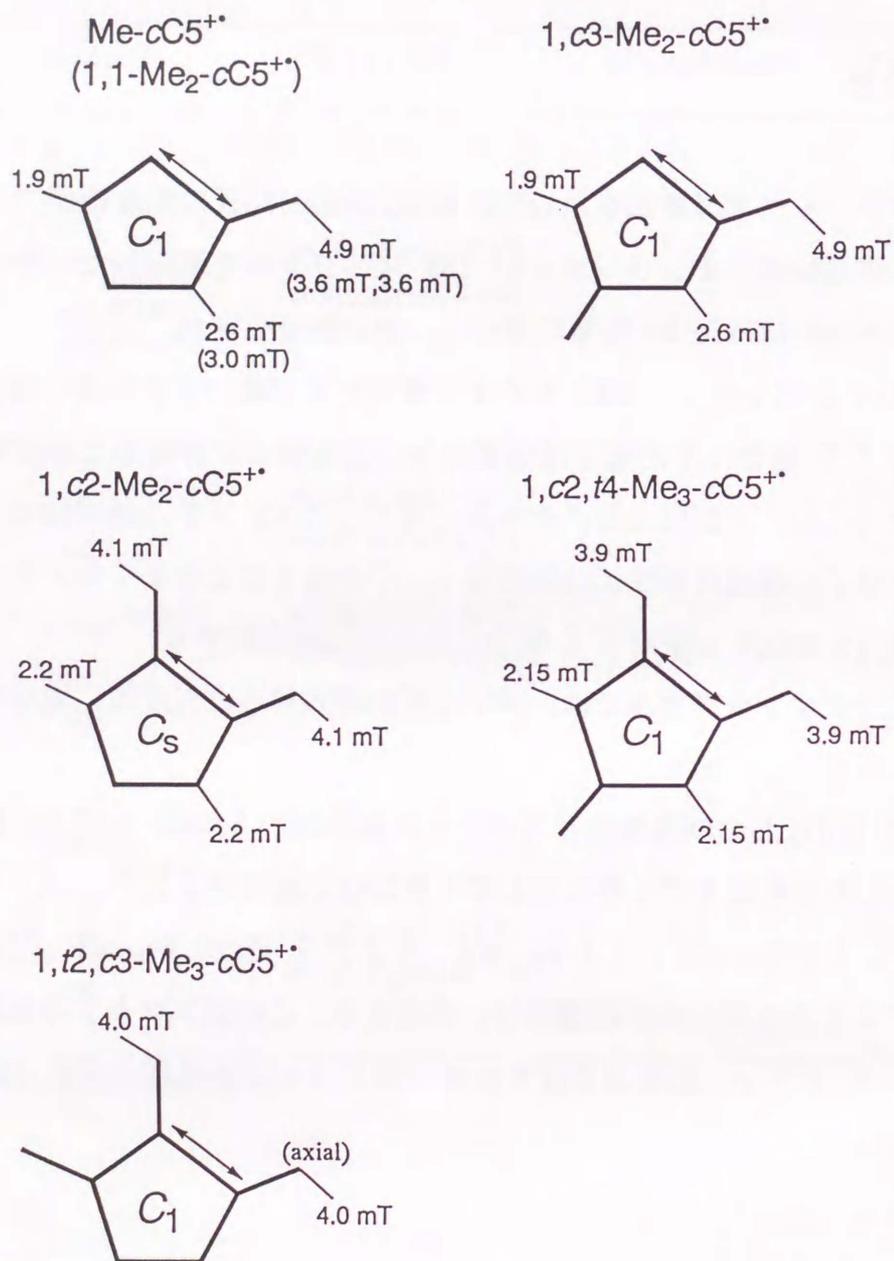
(1) メチルシクロペンタン ( $\alpha$ C5) カチオンラジカルでは、メチル基の結合した炭素を含む1つの C-C 結合に不対電子は局在化し、この結合が伸長した非対称歪構造をとる (Scheme 6-10)。2個以上のメチル基を導入した $\alpha$ C5 メチル誘導体カチオンラジカルでは、母分子の構造対称性には関係なく、不対電子はより多くのメチル基が結合した五員環骨格を形成する特定 C-C 結合に優先的に局在化する。

(2)  $\alpha$ C5<sup>+</sup> 系カチオンラジカルでは、メチル基を導入すると五員環の環反転運動が抑制される。

(3)  $\alpha$ C5<sup>+</sup> の 4.2K および温度依存スペクトル線形は、1つの  $\sigma$ (C-C) 結合に不対電子が局在化した歪構造モデルを仮定しても矛盾なく説明できる。

(4) Me- $\alpha$ C5<sup>+</sup>, 1,2-Me<sub>2</sub>- $\alpha$ C5<sup>+</sup>, 1,3-Me<sub>2</sub>- $\alpha$ C5<sup>+</sup> および 1, *t*2, *c*3-Me<sub>3</sub>- $\alpha$ C5<sup>+</sup> では、昇温に伴い、3級アルキルラジカルが高選択的に生成する。この脱プロトンの位置選択性と、メチル基のシス-トランス配置およびカチオンラジカルの不対電子密度 (SOMO) との間に相関はない。

## cC5 Methyl-derivative Radical Cations



< Scheme 6-10 >

## 参考文献

- [1] a) M. Tabata and A. Lund, *Chem. Phys.*, **1983**, 75, 379.; b) K. Ohta, H. Nakatsuji, H. Kubodera, and T. Shida, *Chem. Phys.*, **1983**, 76, 271.; c) L. Sjöqvist, A. Lund, and J. Maruani, *Chem. Phys.* **1988**, 125, 293.
- [2] A. Lund and M. Shiotani, eds. *Radical ionic systems*, Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [3] a) M. B. Huang, S. Lunell, and A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 99(3), 201.; b) S. Lunell, L. A. Eriksson, T. Fangstrom, J. Maruani, L. Sjöqvist, and A. Lund, *Chem. Phys.* **1993**, 171, 119.
- [4] a) M. Shiotani, N. Ohta, and T. Ichikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 149, 185.; b) M. Lindgren, M. Shiotani, N. Ohta, T. Ichikawa, and L. Sjöqvist, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 161, 127.; c) M. Shiotani, M. Lindgren, and T. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 967.; d) L. Sjöqvist, M. Lindgren, A. Lund, and M. Shiotani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1990**, 86(20), 3377.; e) M. Shiotani, M. Lindgren, N. Ohta, and T. Ichikawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1991**, 711.; f) M. Shiotani, M. Lindgren, F. Takahashi, and T. Ichikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 170(2,3), 201.; g) M. Shiotani, M. Matsumoto, and M. Lindgren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, 1995.
- [5] a) K. Toriyama, K. Nunome, and M. Iwasaki, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 85(15), 2149.; b) K. Toriyama, K. Nunome, and M. Iwasaki, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 5891.; c) M. Iwasaki, K. Toriyama, and K. Nunome, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1984**, 75, 19.
- [6] L. Sjöqvist, M. Lindgren, and A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 156 (4), 323.

## 第VII章 総括

ベンゼンやエタンなど最高被占軌道 (HOMO) が縮退した分子は、一電子酸化されると構造対称性が低下することが予想される (ヤーン・テラー効果)。事実、いくつかのヤーン・テラー活性分子のカチオンラジカルの構造歪が、ESR 法で確認されている。一方、Shiotani らは、メチルシクロヘキサン (Me-cC6) および1,1-ジメチルシクロヘキサン (1,1-Me<sub>2</sub>-cC6) を一電子酸化すると、不対電子はメチル基の結合した炭素を含む2個の隣接 C-C 結合のうち一方に局在化し、構造対称性が低下した非対称歪構造をとることを見いだした。Me-cC6 および 1,1-Me<sub>2</sub>-cC6 は、縮退した HOMO をもたず、ヤーン・テラー効果による構造対称性の低下は期待できない。また、このような非縮退系飽和炭化水素の一電子酸化に伴う構造対称性低下は、母分子の構造対称性が維持されるとするこれまでの報告とも矛盾している。

本論文の目的は、縮退した HOMO をもたない飽和炭化水素系カチオンラジカルの電子構造と分子運動、およびその反応性を低温固相マトリックス単離 ESR 法と非経験的分子軌道 (*ab initio* MO) 法を用いて詳しく調べることである。特に、一電子酸化に伴う電子構造の変化、および構造対称性低下と分子運動との関連を実験的に解明することを第一目的とした。研究対象として、 $\sigma_v$  面を有し、かつ構造異性体が少なく簡単な構造をもち、これまで ESR 法による研究が行われていない環状飽和化合物 (シラシクロアルカン: cSiC<sub>n</sub> (n=3, 4, 5), およびシクロペンタン (cC5) メチル誘導体) のカチオンラジカルをとり上げた。

第II章では、ESR 法の原理、温度依存 ESR スペクトル線形と分子運動の関係、および実験方法について述べた。

第III章では、シクロヘキサンの六員環にケイ素を1個導入したシラシクロヘキサン (cSiC5) カチオンラジカルに関する研究成果を述べた。cSiC5<sup>+</sup> では、不対電子は、2個の隣接する Si-C 結合の一方に局在化し、この結合が伸長した非対称歪構造 (C<sub>1</sub> 対称) をとることがわかった。この非対称歪構造は、ケイ素へのメチル基導入および用いたマトリックスとは関係なく、cSiC5<sup>+</sup> の本質的性質であることがわかった。さらに、*ab initio* MO 計算結果からも、非対称歪構造は対称構造よりも安定であるこ

とが支持された。また、 $cSiC5^+$  系では、エネルギー的に等価な鏡像関係にある2つの非対称歪構造間で Si-C 結合の選択的伸縮交替運動が観測できた。温度依存 ESR スペクトルの解析を行い、この選択的結合伸縮交替運動の速度定数を評価した。

$cSiC5^+$  の場合、4.2Kから40Kの低温度域では速度定数はほとんど変化せず、 $3.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  という大きな値をもった。なお、4.2Kの速度定数は、ケイ素にメチル基を1個導入すると、 $1/3$  倍に減少した。以上の結果から、Si-C 結合の選択的伸縮交替運動の機構として、対称二重井戸型ポテンシャルの零振動レベルにおける量子力学的トンネル効果の可能性を指摘した。 $cSiC5^+$  系は、昇温に伴い、脱プロトン反応が起こり、ラジカル中心を Si,  $C_{(2)}$  および  $C_{(4)}$  にもつ中性ラジカルに転換することがわかった。この脱プロトン反応は、高い位置選択性を示した。飽和炭化水素  $\sigma$  型カチオンラジカルでは、不對電子密度の最も高い水素が優先的にプロトンとして脱離することが報告されている。この報告に対して、 $cSiC5^+$  系で観測できた脱プロトン反応の位置選択性は、実験に用いたマトリックスおよびケイ素へのメチル基導入に強く依存することがわかった。

第IV章では、シクロペンタンの五員環にケイ素を1個導入したシラシクロペンタン ( $cSiC4$ ) のカチオンラジカルに関する研究成果を述べた。 $cSiC4^+$  においても、2個の隣接した Si-C 結合のうち一方に不對電子が局在化し、この結合が伸長した非対称  $C_1$  歪構造をとると結論した。一電子酸化に伴い、母分子よりも構造対称性が低下するという点では、 $cSiC5^+$  系の結果と同じものである。しかし、 $cSiC4^+$  の電子構造は用いたマトリックスに依存した。すなわち、 $CF_2BrCF_2Br$  をマトリックスに用いた場合、 $cSiC4^+$  は、母分子と同じ構造対称性 ( $C_2$  または  $C_s$ ) をもつことがわかった。前者の Si-C 結合が伸長した非対称  $C_1$  歪構造は基底状態に、後者の母分子と同じ対称性をもつ構造は準安定な第一励起状態であると結論した。さらに、 $CF_2BrCF_2Br$  マトリックス中の  $1-Me-cSiC4^+$  および  $1,1-Me_2-cSiC4^+$  系では、Si-C 結合の選択的伸縮交替運動が観測できた。ただし、その速度定数の大きさは、 $cSiC5^+$  の約  $1/5$  倍 (160K) であった。 $1,1-Me_2-cSiC4^+$  系の熱反応では、脱プロトンが起こり、 $C_{(3)}$  位にラジカル中心を持つ中性ラジカルの生成が観測できた。この脱プロトン反応の位置選択性は用いたマトリックスとは関係ないことがわかった。

第V章では、シクロブタンの四員環にケイ素を1個導入したシラシクロブタン

( $cSiC_3$ ) のカチオンラジカルに関する研究成果を述べた。  $cSiC_3^+$  系の 4.2K ESR スペクトルは、 不対電子が 2 個の Si-C 結合のうち一方に局在化した非対称歪構造で説明できた。 4.2K から 170K の温度範囲で、 可逆的温度依存スペクトル線形変化が観測できた。 この線形変化は、 非対称  $C_1$  歪構造をもつ非平面四員環の環反転運動に起因することがわかった。 また、 77K 以下では光と熱による可逆的 ESR スペクトル変化が観測された。 このスペクトル変化は、  $cSiC_3^+$  の非対称  $C_1$  歪構造 (基底状態) と、 等価な Si-C 結合をもつ対称  $C_s$  構造 (準安定第一励起状態) 間の構造異性化反応であると結論した。  $cSiC_4^+$  の場合と同じく、 非対称  $C_1$  歪構造と対称  $C_s$  構造の 2 つの電子構造を ESR 法で観測できたことになる。  $cSiC_3^+$  系の熱反応では、  $C_{(3)}$  位からの選択的脱プロトンおよび Si-C 結合の解裂が起こった。 これら 2 つの熱反応は、 用いたマトリックスおよびケイ素へのメチル基導入に強く依存することがわかった。

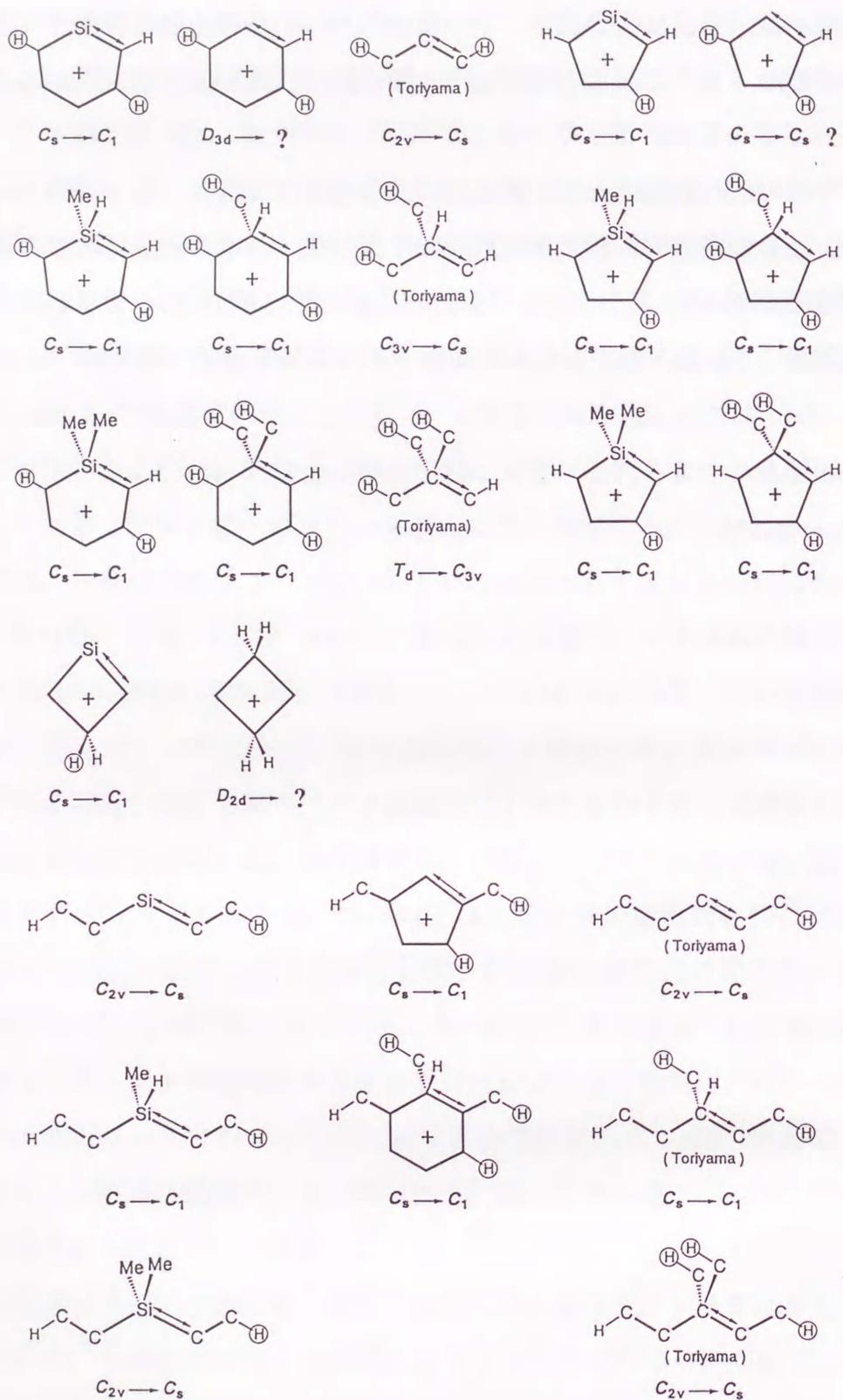
第 VI 章では、 シクロペンタン ( $cC_5$ ) のメチル誘導体カチオンラジカルの研究成果を述べた。  $Me-cC_5^+$  では、  $cSiC_n^+$  ( $n=3, 4, 5$ ) と同様に、 メチル基の結合した炭素を含む 1 つの C-C 結合に不対電子は局在化し、 この結合が伸長した非対称歪構造をとることがわかった。 このことは、 環状飽和炭化水素カチオンラジカルの構造歪は、 これらラジカル固有の性質であり、 ケイ素原子 (1 個) を分子骨格に導入したことにより誘起されるものではないことを示唆する。 2 個以上のメチル基を導入した  $cC_5$  メチル誘導体カチオンラジカルでは、 不対電子は、 母分子の構造対称性には関係なく、 より多くのメチル基が結合した五員環の特定 C-C 結合に優先的に局在化した。 また、  $cC_5^+$  で観測されている環反転運動および  $1-Me-cSiC_4^+$  系で観測された選択的結合伸縮交替運動は、  $cC_5$  メチル誘導体カチオンラジカルでは全く観測されなかった。 以上の  $cC_5$  メチル誘導体カチオンラジカルに関する研究結果から、  $cC_5^+$  自身の 4.2K および温度依存スペクトル線形は、 1 つの  $\sigma$  (C-C) 結合に不対電子が局在化した歪構造モデルで説明可能であることを指摘した。

これまで観測されている非対称歪構造をもつ有機  $\sigma$  型カチオンラジカルを Scheme 7-1 にまとめた。 本研究で観測した有機  $\sigma$  型カチオンラジカルの非対称  $C_1$  歪構造は、 マトリックス分子との強い相互作用が原因ではなく、 飽和炭化水素  $\sigma$  型カチオンラジカルに固有の性質である。 母分子の幾何学構造が、  $C_{2v}$  対称 (少なくとも局部的) である飽和炭化水素カチオンラジカルは、 基底状態として非対称歪構造をとり、 励起状

態として母分子と同じ  $C_{2v}$  対称構造をとると結論できる。また、以上の有機  $\sigma$  型カチオンラジカルは、昇温に伴い脱プロトンが起こり、アルキル型の中性ラジカルに転換することがわかった。これらの脱プロトン反応には、高い位置選択性があることがわかった。

なお、今後の研究課題として、次の3点を指摘しておく。①  $cSiC5^+$  系で観測できた Si-C 結合の選択的伸縮交替運動の量子力学的トンネル効果に関する理論的考察。② 非縮退系飽和炭化水素カチオンラジカルの構造歪（擬ヤーン・テラー効果）に関する理論的考察。③ 脱プロトン反応の位置選択性に関する統一的理解。

# Structure Distortion



< Scheme 7-1 >

## 謝 辞

本論文は、広島大学大学院工学研究科博士課程後期在学中（1990年 4月 ～1994年 3月）の研究をまとめたものであります。

本研究を行うにあたり、終始ご指導くださいました広島大学工学部 塩谷 優 教授に心から感謝の意を表します。

四年間、研究援助、ならびに激励くださりました 佐々木和夫 教授に心から感謝いたします。

試料の合成について、ご助言、御援助いただきました 石川満夫 教授に深く感謝いたします。石川先生には、日々激励していただきました。厚くお礼申し上げます。

本論文をご検閲くださり不備な点をご指摘いただきました、山中昭司 教授に心から感謝いたします。

四年間、心温かい御助言をいただきました 井籐壯太郎 教授、木谷 皓 助教授に深く感謝いたします。

ケイ素化合物の合成について、指導をいただきました 大下浄治 先生に深く感謝いたします。

分子軌道計算法、ならびに本研究で問題となった不安定化学種の最適化構造について、有意義な御助言をいただきました北海道大学工学部 田地川浩人 先生に心より感謝いたします。

cC5-メチル誘導体カチオンラジカルの構造歪について、貴重な御助言をいただきました Linköping 大学 助教授 Mikael Lindgren 氏に深く感謝いたします。

市川隆久 先生（現 近畿大学工学部 教授）には、特に ESR 法の実験面でご助言、御援助をいただきました。ここにお礼申し上げます。

また、INDO MO プログラムにケイ素のパラメータを導入し、プログラムを修正改良くださいました太田信昭 助教授に感謝いたします。

公私にわたり激励くださいました 安武聡信氏（現 三菱重工業(株)）、岸田知巳氏に感謝いたします。

最後に実験を進めるにあたってご協力を惜しまれなかった諸先輩方、後輩諸氏、ならびに応用化学および応用理化学講座の諸先生方、職員のみなさまに感謝いたします。

## 付 録

### A. 溶質の合成方法

#### 1. $c\text{SiC}_5$ 系<sup>1, 2, 4)</sup>

##### (a) $c\text{SiC}_5$

500 ml 3つ口フラスコに削状金属マグネシウム 7.2 g (0.3 mol) と乾燥 エーテル ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) 50 ml を入れ, 攪拌しながら 1,5-ジブromoペンタン 37.3g (0.16 mol) /  $\text{Et}_2\text{O}$  溶液 約 70 ml をゆっくり滴下する. 滴下終了後, 一晩, 室温で攪拌する. これに乾燥 THF を約 100 ml 加え, ジグリニャール試薬 (1,5-pentane-bis-Grignard reagent) 溶液とした.

200 ml 3つ口フラスコに  $\text{SiCl}_4$ <sup>#1)</sup> (11 ml, 0.1 mol) と乾燥  $\text{Et}_2\text{O}$  30 ml を入れ, 氷浴中で攪拌しながら, 先に用意した ジグリニャール試薬 (0.1 mol) / ( $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{THF}$ ) 溶液 140 ml をゆっくり滴下する (白色塩析出). 滴下終了後, 室温で一晩攪拌した後, 反応液に *n*-ペンタン 70 ml を加え, ろ過により白色塩を除去する. 採取したろ液を蒸留し, 溶媒 ( $\text{Et}_2\text{O}$ , *n*-ペンタン, THF) を除去する. 残留物の主成分として 1,1- $\text{Cl}_2$ - $c\text{SiC}_5$  を得た.

300 ml 3つ口フラスコに  $\text{LiAlH}_4$  2.1g (0.05 mol) と乾燥  $\text{Et}_2\text{O}$  100 ml を加え, 氷浴中で攪拌しながら, 1,1- $\text{Cl}_2$ - $c\text{SiC}_5$  /  $\text{Et}_2\text{O}$  溶液 約 30 ml を 1 hr かけて滴下する. その後, 室温で 3 hr 攪拌し反応を完結させる. 次に, 氷浴中で反応液を攪拌しながら, 水をゆっくり滴下し, 未反応の  $\text{LiAlH}_4$  を加水分解する. この反応液に, *n*-ペンタン 60 ml を加え, 有機溶媒相を分離する. この有機相を無水  $\text{MgSO}_4$  で脱水処理し, 蒸留し, 溶媒 ( $\text{Et}_2\text{O}$ , *n*-ペンタン) を除去する. 得られた残留物を ガスクロマトグラフィー (GC) で分取し,  $c\text{SiC}_5$  を精製採取した (収量 約10 滴).

##### (b) 1-Me- $c\text{SiC}_5$

$c\text{SiC}_5$  (a) の合成経路 (#1) で,  $\text{SiCl}_4$  の代わりに  $\text{H}(\text{Me})\text{SiCl}_2$  を用いた. これを, ジグリニャール試薬 (1,5-pentane-bis-Grignard reagent) と反応させる. この反応

液を蒸留し、溶媒 (Et<sub>2</sub>O, *n*-ペンタン, THF) を除去する。得られた残留物から、GC-分取法により、目的物を精製採取した。

(c) 1,1-Me<sub>2</sub>-*c*SiC<sub>5</sub>

*c*SiC<sub>5</sub> (a) の合成経路 (#1) で、SiCl<sub>4</sub> の代わりに Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> を用いた。これを、ジグリニャール試薬 (1,5-pentane-bis-Grignard reagent) と反応させる。この反応溶液を蒸留し、溶媒を除去した。得られた残留物から GC-分取法により、目的物を精製採取した。

(d) 4,4-Me<sub>2</sub>-*c*SiC<sub>5</sub>

*c*SiC<sub>5</sub>の合成経路で、出発原料 1,5-ジブロモペンタンの代わりに、1,5-ジブロモ-3,3-ジメチルペンタンを用いた。後の処理は、すべて *c*SiC<sub>5</sub> の場合と同様に行った。

(e) *c*SiC<sub>5</sub>-2,2,6,6-*d*<sub>4</sub>の合成

1 1 3つ口フラスコに乾燥 Et<sub>2</sub>O 500 ml と LiAlD<sub>4</sub> 5 g (0.13 mol) を入れる。氷浴中で攪拌しながら、無水グルタル酸 12.5 g (1.1 mol) を約 1 hr かけて加え、さらに室温で一昼夜攪拌する。2 hr 還流後、氷浴中で攪拌しながら、水 5 g をゆっくり滴下し(このとき水素発生)、つづいて、10 % NaOH 水溶液 15 g を滴下し、さらに水 5 g を滴下する。Et<sub>2</sub>O 溶液<sup>#2)</sup> と白色沈殿物を分離し、この沈殿物を乾燥 Et<sub>2</sub>O 60 ml で7回洗浄する(合計 420 ml)。先のエーテル溶液(#2)と洗浄エーテル溶液(420 ml)を合わせ、これを蒸留し、Et<sub>2</sub>O を除去する。得られた残留物を真空蒸留し、留出物として 1,5-ペンタンジオール-1,1,5,5-*d*<sub>4</sub> を得た (5.1 g : 収率 43.3 %)。

200 ml 3つ口フラスコに CCl<sub>4</sub> 50 ml, PBr<sub>3</sub> 7 ml (0.07 mol) を加える。この溶液を氷浴中で攪拌しながら、先に合成した 1,5-ペンタンジオール-1,1,5,5-*d*<sub>4</sub> 5.1 g (0.05 mol) を滴下する。滴下終了後、室温で 3 hr 攪拌する。500 ml ビーカーに削状氷を半分ほど入れ、これにあらかじめ氷冷しておいた反応液を一度に加え、クロロホルム (HCCl<sub>3</sub>) で抽出<sup>#3)</sup> する。上相(水相)を HCCl<sub>3</sub> で3回洗浄し、この HCCl<sub>3</sub> 洗浄液を先の抽出 HCCl<sub>3</sub> 溶液(#3)と合わせる。この HCCl<sub>3</sub> 溶液を無水 MgSO<sub>4</sub> で脱水乾燥し、蒸留し、HCCl<sub>3</sub> を除去する。全体が約 50 ml になったところで蒸留を止め、

残留物を濃硫酸で数回洗浄しする。上相溶液 (HCCl<sub>3</sub>相) を、希 NaOH 水溶液 20 ml で洗浄 (中和) し、さらに、無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、蒸留し、HCCl<sub>3</sub> を除去する。得られた残留物を減圧蒸留し、1,5-ジブromoペンタン-1,1,5,5-d<sub>4</sub> を分取した (3.5 g : 収率 30 %)。

50 ml 2つ口フラスコに 乾燥 Et<sub>2</sub>O 15 ml と削状金属マグネシウム 0.72 g を入れ、氷浴中で攪拌しながら、1,5-ジブromoペンタン-1,1,5,5-d<sub>4</sub> 3.5 g (0.015 mol) を滴下し、1,5-ペンタン-ジグリニャール-1,1,5,5-d<sub>4</sub> 試薬を得た<sup>#4)</sup>。

100ml 2つ口フラスコに 乾燥 Et<sub>2</sub>O 20 ml と HSi(EtO)<sub>3</sub> 2.8 ml (0.015 mol) を加え<sup>#4)</sup>、先に用意した 1,5-ペンタン-ジグリニャール-1,1,5,5-d<sub>4</sub> / (Et<sub>2</sub>O · THF) 溶液を滴下する。この反応液に *n*-ペンタンを少量加え、ろ過し、白色塩を除去する。ろ液を蒸留し、Et<sub>2</sub>O, *n*-ペンタン, THF を除去し、1-EtO-cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub> を得た。

50 ml 二つ口フラスコに Bu<sub>2</sub>O 10 ml と LiAlH<sub>4</sub> 1.6 g, (0.04 mol) を入れ、氷浴中で攪拌しながら、1-EtO-cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub> を滴下する。滴下終了後、50°C 温浴中で 2 hr 攪拌する。自然冷却後、反応液を蒸留した。70 °C から 130°C の留出物をガスクロ (GC) 分取し、cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub> を精製採取した (収量 : 約 6 滴)。

#### (f) 1-Me-cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub> の合成

cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub> (e) の合成経路 (#4) で、HSi(EtO)<sub>3</sub> の代わりに H(Me)SiCl<sub>2</sub> を用い、これを 1,5-ペンタン-1,1,5,5-d<sub>4</sub>-ジグリニャール試薬と環化反応させ、1-Me, 1-Cl-cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub> を得た。以後、1-Me-cSiC5 の合成手順と同様、Si に結合している Cl を LiAlH<sub>4</sub> で還元し、目的物を得た。

#### (g) 1-Me-cSiC5-2,2-d<sub>2</sub> の合成

1-Me-cSiC5-2,2,6,6-d<sub>4</sub> の合成経路で、出発原料 無水グルタル酸の代わりに  $\delta$ -valerolactone を用いる。後の処理は、すべて 1-Me-cSiC5 の場合と同様に行った。

## 2. cSiC<sub>4</sub> 系<sup>2)</sup>

### (a) cSiC<sub>4</sub>

200 ml 3つ口フラスコに、乾燥ブチルエーテル (Bu<sub>2</sub>O) 70 ml と LiAlH<sub>4</sub> 2 g (0.05 mol)<sup>#5)</sup> を入れる。氷浴中で攪拌しながら、これに 1,1-Cl<sub>2</sub>-cSiC<sub>4</sub> (チッソ<sup>株</sup>) 10 ml (0.076 mol) をゆっくり滴下する。滴下終了後、室温で 3 hr 攪拌し、未反応の LiAlH<sub>4</sub> を加水分解する (白色塩析出)。この反応液をろ過し、白色塩を除去する。得られたろ液に無水 MgSO<sub>4</sub> を加え、脱水処理する。この溶液を蒸留し、70 から 85°C の留出物を分取する。この留出溶液から GC-分取法により、目的物 cSiC<sub>4</sub> を精製採取した。

### (b) 1-Me-cSiC<sub>4</sub>

200 ml 3つ口フラスコに乾燥 Et<sub>2</sub>O 100 ml と、削状金属マグネシウム 2.7 g (0.11 mol) を入れる。氷浴中で攪拌しながら、ヨウ化メチル (MeI, 6.8 ml, 0.11 mol) をゆっくりと滴下し、ヨウ化メチルマグネシウムグリニャール (MeMgI) 試薬を得た。

200 ml 3つ口フラスコに 1,1-Cl<sub>2</sub>-cSiC<sub>4</sub> (チッソ<sup>株</sup>) 14 ml (0.11 mol) を入れる。氷浴中で攪拌しながら、1 hr かけてヨウ化メチルマグネシウムグリニャール試薬 / Et<sub>2</sub>O 溶液を滴下する (白色塩析出)。室温で 3 hr 攪拌し、ろ過し白色塩を除去する。このろ液を蒸留し Et<sub>2</sub>O を除去する。得られた残留物は、1,1-Cl<sub>2</sub>-cSiC<sub>4</sub>, 1-Cl,1-Me-cSiC<sub>4</sub> および 1,1-Me<sub>2</sub>-cSiC<sub>4</sub> を含む Et<sub>2</sub>O 溶液である<sup>#5)</sup>。

300 ml 3つ口フラスコに乾燥 Et<sub>2</sub>O 20 ml, LiAlH<sub>4</sub> 4.2g (0.11 mol) を入れる。氷浴中で攪拌しながら、これに、先に得た cSiC<sub>4</sub> のメチル誘導体混合物 / Et<sub>2</sub>O 溶液を滴下する。未反応の LiAlH<sub>4</sub> を加水分解し、反応液をろ過し、白色塩を除去する。得られたろ液に無水 MgSO<sub>4</sub> を加え、脱水乾燥する。MgSO<sub>4</sub> を除去後、反応液を蒸留し、Et<sub>2</sub>O を除去する。得られた残留物から、GC-分取法により、1-Me-cSiC<sub>4</sub> を精製採取した。

### (c) 1,1-Me<sub>2</sub>-cSiC<sub>4</sub>

1-Me-cSiC<sub>4</sub> の合成経路 (#5) で、副生成物として得られる 1,1-Cl<sub>2</sub>-cSiC<sub>4</sub> を LiAlH<sub>4</sub> で還元した。後の処理は、全て 1-Me-cSiC<sub>4</sub> の場合と同様に行った。

(d)  $cSiC_4-1,1-d_2$

$cSiC_4$  の合成経路 (1,1- $Cl_2-cSiC_4$  の還元) で  $LiAlH_4$  の代わりに  $LiAlD_4$  を用いた。後の処理は、全て  $cSiC_4$  の場合と同様に行った。

### 3. $cSiC_3$ 系<sup>3, 5)</sup>

(a)  $cSiC_3$

$cSiC_4$  の合成経路で、出発原料 1,1- $Cl_2-cSiC_4$  の代わりに 1,1- $Cl_2-cSiC_3$  (チッソ株) を用いた。あとの処理は、すべて  $cSiC_4$  の場合と同様である。最後に、GC-分取法により、 $cSiC_3$  を精製採取した。

(b) 1-Me- $cSiC_3$

1-Me- $cSiC_4$  の合成経路で、出発原料 1,1- $Cl_2-cSiC_4$  の代わりに 1,1- $Cl_2-cSiC_3$  (チッソ株) を用いた。あとの手順は、すべて 1-Me- $cSiC_4$  の場合と同様である。1-Me- $cSiC_3$  の場合も、1-Me- $cSiC_4$  の場合と同じく、最終生成物として、2種のメチル置換体得られる (1-Me- $cSiC_3$  と 1,1-Me<sub>2</sub>- $cSiC_3$ )。最後に、GC-分取法で両者を分離精製した。

(c) 1,1-Me<sub>2</sub>- $cSiC_3$

1-Me- $cSiC_3$  の合成の際に、副生成物として得た。

(d)  $cSiC_3-1,1-d_2$

$cSiC_3$  合成経路 (1,1- $Cl_2-cSiC_3$  の還元) で  $LiAlH_4$  の代わりに  $LiAlD_4$  を用いた。後の処理は、全て  $cSiC_3$  の場合と同様に行った。

### 4. Me- $d_3-cC_5$

100 ml なす型フラスコに赤リン (片山化学工業 株) 11.5 g (0.74 ml), 粉末ヨウ素 (片山化学工業 株) 112.8 g (0.44 mol) とメタノール- $d_4$  30 ml (0.74 mol) を入れ、ゆっくりと加熱し、数時間還流する。反応液を蒸留し、約 40 °C の流出物を分

取する。この溶液を蒸留水で洗浄し、炭酸ナトリウムの飽和水溶液で中和後、チオ硫酸ナトリウムで洗浄脱色する。その後、モレキュラーシーブス (3A 1/16) を用いて、5回以上脱水処理を行い、ヨウ化メチル- $d_3$  を得た。

200 ml 3つ口フラスコに溶媒として 乾燥  $n$ -ペンタン 80 ml を入れ、粒状リチウム金属 3.5 g (0.5 mol) を加え、氷冷する。これに、シクロペンタンクロライド 10 ml (0.1 mol) をゆっくりと滴下する。浴の温度が室温になるまで攪拌を続け、これをシクロペンチルリチウム試薬溶液とした。別の 200 ml 3つ口フラスコに、乾燥ヨウ化第一銅 CuI (ナカライテスク (株)) 2.9 g (0.015 mol) と乾燥  $n$ -ペンタン 20 ml を入れる。この反応容器を冷却 (約  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) し、先に用意したシクロペンチルリチウム試薬を滴下する。約 1 hr 攪拌後、 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  に冷却し、ヨウ化メチル- $d_3$  1.9 ml (0.03 mol) を加える。浴温度が室温になるまで攪拌を続けた。水 15 ml をゆっくりと滴下し、未反応試薬を処理する。有機相を分離し、蒸留により  $n$ -ペンタンを除去する。得られた残留物から、GC-分取法により Me- $d_3$ - $c_5$  を精製採取した (収量: 3 滴)。

なお、以上すべての反応は、乾燥アルゴン雰囲気下で行った。合成化合物の同定および純度の確認には、 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル法 (Bruker, AMX-400wb), および質量分析法 (SHIMAZU GCMS-QP1000) を用いた。

## 参考文献

- [1] J. Gason, D. M. Lynch, and A. Weiss, *J. Org. Chem.*, **1973**, 38(10), 1944.
- [2] a) R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 6012.;  
b) R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 6015.
- [3] L. H. Sommer and G. A. Baum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 5002.
- [4] B. T. Nguyen and F. K. Cartledge, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 2206.
- [5] J. Laane, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 85, 1144.

## 発表論文リスト

### 1. 本論文関係

- (1) "An Asymmetrically Distorted Structure of the 1-Methylsilacyclohexane Radical Cation: ESR Evidence",  
M. Shiotani, K. Komaguchi, J. Ohshita, and M. Ishikawa,  
*Chem. Phys. Lett.*, 1992, 188(1,2), pp.93-99.
- (2) "Structure and Ring Puckering Motion of the  $\sigma$ -localized Silacyclobutane Radical Cation: ESR Evidence",  
K. Komaguchi, M. Shiotani, M. Ishikawa, and K. Sasaki,  
*Chem. Phys. Lett.*, 1992, 200(6), pp.580-586.
- (3) "Upon the Structure of  $cC_5H_{10}^+$  : Asymmetrical SOMO of Methylsubstituted Cyclopentane Cation Radicals",  
M. Lindgren, K. Komaguchi, M. Shiotani, and K. Sasaki  
*J. Phys. Chem.* 投稿中
- (4) "Reversible Thermal and Photoinduced Rearrangement between the Symmetric and Asymmetric Silacyclobutane Radical Cations",  
K. Komaguchi, M. Shiotani, and M. Ishikawa,  
*Chem. Phys. Lett.* 投稿予定
- (5) "Asymmetrically Distorted Structure, Selective Bond Length Alternation and Reactions of some Silacycloalkane Radical Cations : An ESR Study",  
K. Komaguchi, M. Shiotani, and M. Ishikawa,  
*J. Phys. Chem.* 投稿予定

## 2. その他

- (1) "Entropy Change Associated with the Charge Transfer Reaction of Various Quinones in Aprotic Solvents",  
K. Komaguchi, Y. Hatsusegawa, A. Kitani, and K. Sasaki,  
*Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 1991, 64(9), pp.2686-2690.
  
- (2) "The Electrochemical Doping and Undoping behavior of Poly(p-phenylene) with Cations in Organic Electrolyte Solutions",  
M. Morita, K. Komaguchi, and Y. Matsuda,  
*Chem. Express*, 1989, 4(10), pp.673-676.
  
- (3) "Characteristics of Poly(p-phenylene) Films Prepared by Electropolymerization of Benzene",  
K. Komaguchi, M. Morita, H. Tsutsumi, and Y. Matsuda,  
*Chem. Express*, 1990, 5(12), pp.961-964.
  
- (4) "Electrosynthesis of Poly(p-Phenylene) Films and their Application to the Electrodes of Rechargeable Batteries",  
M. Morita, K. Komaguchi, H. Tsutsumi, and Y. Matsuda,  
*Electrochim. Acta*, 1992, 37(6), pp.1093-1099.