

①

低温固相放射線照射により生成した  
イオンラジカル種の構造と反応  
—分子分光及び分子軌道法による研究—

1997年度

板垣吉晃



# 低温固相放射線照射により生成したイオンラジカル種の 構造と反応

— 分子分光および分子軌道法による研究 —

## 目次

第一章 序論 .....	1
1.1 緒言 .....	1
1.2 研究の背景 .....	1
1.3 研究の目的と内容 .....	2
1.4 ラジカル研究における ESR 法の有用性 .....	4
1.5 低温放射線法によるイオンラジカル種の生成 .....	4
1.6 分子軌道計算によるスピン密度の評価 .....	5
参考文献 .....	8
第二章 アセチレンアニオンラジカルービニリデンアニオン ラジカル光異性化反応 .....	9
2.1 はじめに .....	9
2.2 実験 .....	11
2.2.1 試料 .....	11
2.2.2 $\gamma$ 線および光照射 .....	11
2.2.3 ESR および電子スペクトル測定 .....	11
2.3 分子軌道計算 .....	11
2.3.1 構造最適化 .....	11
2.3.2 $hf$ , $g$ 値の評価 .....	12
2.3.3 <i>ab initio</i> 法による電子スペクトルの帰属 .....	12
2.4 実験および計算結果 .....	12
2.4.1 アセチレンアニオンラジカル of ESR .....	12



2.4.2	アセチレンアニオンラジカルービニリデンアニオンラジカル 光異性化反応 .....	16
2.4.3	分子軌道計算による ESR パラメーターの評価 .....	20
2.4.4	$g$ テンソルの評価 .....	23
2.4.5	アセチレンアニオンラジカルおよび ビニリデンアニオンラジカルの電子スペクトル .....	23
2.5	まとめ .....	27
	参考文献 .....	28
第三章 メチルアセチレンアニオンラジカルの電子構造 .....		29
3.1	はじめに .....	29
3.2	実験 .....	29
3.2.1	試料 .....	29
3.2.2	$\gamma$ 線および光照射 .....	30
3.2.3	メチルアセチレンアニオンラジカルの生成構 .....	30
3.2.4	ESR および電子スペクトル測定 .....	30
3.3	分子軌道計算 .....	30
3.3.1	構造最適化 .....	30
3.3.2	$hf$ 及び $g$ テンソルの評価 .....	30
3.4	実験結果 .....	31
3.4.1	メチルアセチレンアニオンラジカルの ESR スペクトル .....	31
3.4.2	メチルアセチレンアニオンラジカルの電子スペクトル .....	33
3.5	分子軌道計算 .....	33
3.5.1	メチルアセチレンアニオンラジカルの構造最適化 .....	37
3.5.2	INDO/ANADIP による超微細結合定数の評価 .....	37
3.5.3	$g$ テンソルの評価 .....	40
3.6	考察 .....	40
3.6.1	メチルアセチレンアニオンラジカルの $^1\text{H}$ - $hf$ .....	40
3.6.2	メチル基置換効果 .....	41
3.7	まとめ .....	44



参考文献 .....	45
------------	----

## 第四章 フッ素置換ベンゼンカチオンラジカルの

ESR と電子構造 .....	47
4.1 はじめに .....	47
4.2 実験 .....	47
4.3 分子軌道計算 .....	50
4.4 結果と考察 .....	50
4.4.1 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sup>+</sup> ラジカル .....	50
4.4.2 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	50
4.4.3 1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	52
4.4.4 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	55
4.4.5 1,2,4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	55
4.4.6 1,2,4,6-CH <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	57
4.4.7 2,3,5,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	57
4.4.8 C <sub>6</sub> HF <sub>5</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	57
4.4.9 C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	59
4.4.10 フッ素置換ベンゼンカチオンラジカルのスピン密度分布 .....	59
4.5 分子軌道計算による構造最適化とスピン密度分布の評価 .....	60
4.5.1 スピン密度の評価法 .....	60
4.5.2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sup>+</sup> ラジカル .....	60
4.5.3 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	62
4.5.4 1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	62
4.5.5 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	63
4.5.6 1,2,4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	63
4.5.7 1,2,4,6-CH <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	63
4.5.8 2,3,5,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	65
4.5.9 C <sub>6</sub> HF <sub>5</sub> <sup>+</sup> ラジカル .....	65
4.5.10 フッ素置換効果 .....	66
4.5.11 <sup>19</sup> F- <i>hf</i> の実験値と計算値の比較 .....	66



4.6	まとめ	69
	参考文献	70

## 第五章 フッ素置換アルケンカチオンラジカルの

	ESR と電子構造	73
5.1	はじめに	73
5.2	実験	73
5.3	分子軌道計算	74
5.4	実験結果	74
5.4.1	CF <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ラジカル	74
5.4.2	CF <sub>2</sub> =CHF <sup>+</sup> ラジカル	79
5.4.3	CH <sub>2</sub> =CF-CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ラジカル	81
5.4.4	(CCl <sub>3</sub> F) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ダイマーカチオン	84
5.4.5	CF <sub>2</sub> =CFCF <sub>3</sub> <sup>+</sup> ラジカル	84
5.5	分子軌道法による電子構造の評価	86
5.5.1	構造最適化	86
5.5.2	INDO 法によるスピン密度分布並びに等方性超微細結合の評価	86
5.5.3	異方性 hf テンソルの評価	89
5.6	考察	91
5.6.1	フッ素置換による平面安定化	91
5.6.2	フッ素置換によるスピン密度分布の変化	91
5.7	まとめ	93
	参考文献	94

## 第六章 被照射 Ag<sup>+</sup>交換 A 型ゼオライト中における Ag<sup>+</sup>の挙動と

	Ag-NH <sub>3</sub> 複合体のキャラクタリゼーション	97
6.1	はじめに	97
6.2	実験方法	99
6.2.1	試料およびγ線照射	99



6.2.2	ESR 測定 .....	99
6.2.3	分子軌道計算 .....	99
6.3	結果および考察.....	99
6.3.1	Ag クラスタ-カチオン .....	99
6.3.2	Ag-NH <sub>3</sub> 複合体の生成 .....	99
6.3.3	[AgNH <sub>3</sub> ] <sup>0</sup> の電子構造 .....	103
6.3.4	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup> 生成の可能性 .....	107
6.4	考察 .....	108
6.4.1	Ag ゼオライト中での[AgNH <sub>3</sub> ] <sup>0</sup> および[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup> の 生成機構およびその位置 .....	108
6.4.2	Ag クラスタ-の生成阻害 .....	108
6.4.3	NH <sub>3</sub> 吸着圧の効果 .....	111
6.4.4	Ag 交換率の効果 .....	111
6.5	まとめ .....	111
	参考文献 .....	113
	 第七章 総括 .....	 115
	 謝辞 .....	 119
	 発表論文リスト .....	 121



# 第一章 序論

## 1.1 緒言

ラジカル種とは分子内に不対電子を有する化合物の総称である。ラジカル種は、さらに共有結合のラジカルの切断などに伴って生成するフリーラジカルと一電子酸化および還元によって生成するイオンラジカル種に大別される。いずれの場合においても不対電子を有することから一般に反応性に富み、放射線分解反応、電気化学反応、触媒反応など化学反応の中間体となりうる。従って、ラジカル種の電子構造の解明は反応機構解明の糸口となることは容易に予想できる。さらに、イオンラジカルにはカチオンラジカルとアニオンラジカルがあり、それぞれ、HOMO からの一電子を取り除く(一電子酸化)、LUMO へ一電子を加える(一電子還元)によって生成する。したがって、イオンラジカルの構造はそれぞれの軌道の電子状態を反映している。

対称性の高い分子においては最高被占有軌道 (HOMO) は縮退しているが、一電子酸化および還元によりイオンラジカルになると、ヤーン-テラー効果により縮退が解け、分子の対称性が低下する場合がある<sup>1</sup>。この現象は分子構造学上非常に興味深く、これまでにさまざまなイオンラジカル種の構造に関する研究が行われてきた。

電子スピン共鳴法(ESR)はこれらラジカル種の研究に対して最も有効な手段となり得る。ESRの測定対象はラジカル種に限られていることから、選択的なラジカル種の検出が可能である。また、磁気モーメントの大きい電子スピン( $\mu_B=9.2741 \times 10^{-24}$  J/T)をプローブとしていることから、高感度な測定が可能である。

## 1.2 研究の背景

イオンラジカルは一般に極めて不安定な化学種であることから、溶液系では比較的安定な多環芳香族炭化水素(アントラセン、ペリレン等)<sup>2</sup>など主に取り上げられ、その電子構造が研究されてきた<sup>2</sup>。これらの研究では、電解及び化学酸化還元によりイオンラジカルの生成、観測が行われてきた。しかし、不活性なマトリックスに溶解し低温固相中で放射線照射を行うことにより、目的とするイオンラジカルを選択的に生成かつ安定化することが可能である。1978年に Shida らにより、イオン化ポテンシャルの大きいハロカーボンマトリックス中の有用性が見出された<sup>3</sup>。この系においては、目的とするカチオンラジカルに加え、マトリックス由来のラジカル種が生成し、ESRの検出対象となる。しかしながら、ハロカーボンの ESR は  $^{19}\text{F}$  の大きな異方性 hf を有することから、その線形は極めてブロードであり、カチオンラジカルの線形にほと



んど影響を及ぼさない。これらの低温固相マトリックス単離-ESR(MI-ESR)が確立されて以来、低温固相において、さまざまな有機カチオンラジカルが安定に捕捉され、ESRによる観測が行われてきた<sup>1,4-9</sup>。以前の溶液系ではイオンラジカルの分子運動が活発であり、イオンラジカルの分子運動による平均化構造のみが観測されていた。しかしながら、低温固相における凍結状態における観測により、いくつかのイオンラジカルの構造は母分子のそれと異なることが分かってきた。特に、対称性の高い分子においてはそのHOMOは縮退しているが、イオンラジカルになることによりその縮退が解け、対称性の低下が見られる場合がある。Shiotaniら<sup>10</sup>は、77Kにおいて1,1-ジメチルシクロヘキサンのカチオンラジカルのESRを観測し、その結果不対電子は一つのC-C結合に局在し、この結合が伸長することにより対称性の低下が起こることが見出した。また、温度上昇に伴う分子運動により、反対側のC-C結合との間で伸縮交替運動が起こることが示唆された。不飽和化合物においては、77Kにおいて $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}^+$ や $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3^+$ のESR<sup>11</sup>が観測されている。これらのカチオンラジカルは昇温により、環化反応を起こすことが報告されている。種々のマトリックスを用いたアニオンラジカルの生成およびESRによる観測も成されてきた。アニオンラジカルのマトリックスは電子親和力の小ささから、放射線照射により系内に捕捉電子が生成する。2-メチルテトラヒドロフラン(2-MTHF)マトリックス中に生成した捕捉電子は1962年にHartら<sup>12</sup>及びRaoら<sup>13</sup>によって報告されている。アニオンラジカルの生成においてこの電子が還元剤として働く事になる。77Kにおいて2-MTHF中で生成したテトラフルオロエチレンアニオンラジカル(TFE $\cdot^-$ )は非平面構造<sup>14</sup>をとり、95Kでは2分子環付加反応<sup>15</sup>を起こすことが報告されている。

このように、イオンラジカルの研究はマトリックス単離法とイオン化放射線照射法を組み合わせ、主にESRとともに進められ、その電子構造が解明されてきた。

### 1.3 研究の目的と内容

本研究の目的は以下の通りである。

1. 低温におけるイオン化放射線照射により新規のイオンラジカルをマトリックス中に生成、単離し、ESRによる直接観測を行う。
2. ESRより得られた磁気パラメーターを理論的に評価し電子構造を解明する。
3. 生成したラジカル種の光または熱反応性について検討する。

イオンラジカルの電子構造を解明することの重要性は前項で述べた通りであるが、マトリックス単離法を用いれば、他の溶質分子との相互作用を避けることにより、一分子本来の性質を解明することが可能である。また、ESRパラメーターは電子構造に対して敏感に変化しうること



から、分子軌道法を用いてそれらを評価することは、電子構造を解明するためには極めて有効な手段となりうる。本研究では、ESR の等方性 hf に加え、異方性 hf さらに g 値の評価を行った。異方性パラメーターはラジカル種のスピン密度分布や軌道のエネルギーに対する知見を与えることから、極めて重要なパラメーターと言える。

以上の目的に基づいて、以下のような研究を行った。

第二章では、2-MTHF マトリックス中に生成したアセチレンアニオンラジカルに光照射を行い、ビニリデンラジカルへの分子内水素転移による異性化反応を見出した。この異性化反応はこれまでアルカリ金属カチオン存在下で報告されてきたが、金属カチオン不在の有機マトリックス中で確認されたのはこれが初めてである。本研究ではさらに、電子スペクトル測定を行いビニリデンアニオンラジカルの電子構造について EPR 法および分子軌道法と併せて考察した。

第三章では、2-MTHF ガラスマトリックス中にメチルアセチレンアニオンラジカル( $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ )を準安定に生成捕捉し、EPR 法さらに分子軌道法により電子構造についての議論を行った。アセチレンアニオンラジカルの電子構造は以前に報告されており、EPR によりトランスに曲がった構造が示唆されている。本研究では最も簡単なアルキル誘導体を用い、アルキル置換効果について議論した。

第四章では、選択的フッ素置換ベンゼンカチオンラジカルの電子構造について EPR と分子軌道計算を基に議論した。カチオンラジカルの SOMO はフッ素置換数および位置の変化に伴って変化した。また、本研究では INDO 法によるフッ素 2s および 2p<sub>z</sub> 軌道のスピン密度を評価した。それぞれのカチオンラジカルのフッ素等方性および異方性 hf の実験値とスピン密度の計算値の間に直線的な相関を得た。

第五章では、選択的フッ素置換エチレンおよびプロピレンカチオンラジカルの EPR を観測し、分子軌道法と併せて電子構造の評価を行なった。エチレン、プロピレンカチオンラジカルは非平面構造を有することが報告されているのに対し、フッ素置換体ではいずれも平面構造をとることが分かった。また、フッ素 hf と INDO 法で評価したフッ素スピン密度の関係は、第三章におけるフルオロベンゼンカチオンラジカルのそれに従っていることが分かった。

第六章では、 $\text{NH}_3$  を導入した低交換  $\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{11.9}\text{A}$  ゼオライトへの  $\gamma$  線照射によって、二種の Ag-アンモニア複合体が生成することが EPR により分かった。また、同ゼオライト中では一配位複合体、 $\text{AgNH}_3$  が二配位複合体、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  より安定であることが分かった。 $\text{AgNH}_3$  の分子軌道計算結果において実験との良い対応が見られた。さらに、 $\text{NH}_3$  導入によって、Ag クラスターの生成が阻害されることが分かった。



## 1.4 ラジカル研究における ESR 法の有用性

ラジカル種の研究には ESR が最も有力な手段となることから、これらの研究は ESR 法とともに発展してきたことを述べてきた。ここでは、ESR 法のラジカル種の研究への応用について具体的に概説する。

a.ラジカル種の検出: ESR は測定プローブが不対電子であることから、ラジカル種のみを選択的に検出することができる。従って、ラジカル種の有無やそれらの量を知ることができる。これはアラニンなどを用いた、放射線線量計に応用されている。

b.ラジカルの電子構造: ESR から得られる磁気パラメーターには電子と核の磁氣的相互作用による超微細構造、電子の軌道角運動量に関する g 値などがあり、それぞれ磁氣的異方性を持ち得る。前者はラジカル分子中におけるスピン密度分布や核スピンまたは磁気モーメントに関係しており、後者はスピン密度分布に加えて、励起状態を反映している。従って、これらのパラメーターはラジカル種の電子構造を敏感に反映している。これらの特徴は ESR がラジカルの電子構造に対して定量的な知見を与えることを示している。

c.ラジカル種の分子運動: ESR の超微細構造の変化、さらには線幅に影響する緩和時間の測定によりラジカル種の分子運動性について評価することができる。これは、前節で述べた低温固相マトリックス中のラジカル種の運動に関する研究のみならず、スピンプローブ、ラベル法を用いた多孔体や液晶などの構造解析にも応用されている。例えば、いくつかの金属カチオン交換ゼオライトにスピンプローブとして NO や NO<sub>2</sub> を導入し、その運動性からゼオライトの構造について評価することができる<sup>16,17</sup>。

## 1.5 低温放射線法によるイオンラジカル種の生成

常磁性種は反磁性種に比べるとその天然存在比は著しく小さい。しかしながら、放射線照射法を応用することにより、常磁性種を生成させることができ、また液体窒素やヘリウムなどの冷媒を用いた低温照射により常磁性種を安定化し観測することが可能である。例えば、アルキルラジカルは放射線照射によるアルカン中の C-H 結合解裂に伴って生成し、低温で安定化される。常磁性種の中でも一般的に一電子酸化還元で生成するイオンラジカルは不安定であり、通常の方法では系内に捕捉することは困難である。しかしながら、低濃度のマトリックス溶液を用い、低温での放射線照射によりイオンラジカルを系内に捕捉することが可能である。これを低温固相マトリックス単離法<sup>1-3</sup>という。この方法が見出されて以来、ESR および電子スペクトルによるイオンラジカルの研究が盛んに行なわれてきた。それぞれの研究の目的に応じて適当なマ



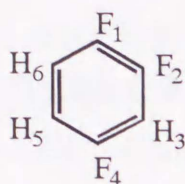
トリックスが用いられてきた。フレオンなどに代表されるハロカーボンはそのイオン化ポテンシャルの大きさと、反応性が乏しいことからカチオンラジカルのマトリックスとして頻繁に用いられてきた<sup>2,3</sup>。カチオンラジカルの生成機構は第四章で述べている。放射線照射の際、カチオンラジカルに加えてハロカーボン由来のラジカルが生成し、これも ESR の対象物となる。この問題は 1.3 で述べたとおり、ラジカル中のフッ素は大きな磁気モーメントと異方性  $hf$  を有しているため、その線形はかなりブロードであり、カチオンラジカルの観測の妨げにはならないことで解決される。

電子親和性が低い 2-MTHF や 3-メチルペンタン (3-MP) さらにいくつかのアルカンなどはアニオンラジカルのマトリックスとして用いられてきた<sup>3,7</sup>。また、これらは剛体マトリックスとして知られている。また、テトラメチルシラン(TMS)やネオペンタンなどもアニオンラジカルのマトリックスとして用いられてきた。これらのマトリックスは高い対称性を有し、溶質分子は比較的自由に回転運動する事ができる。従って、一般に等方性でシャープな信号を得る事ができる。つまり、マトリックスを選択することにより目的とするイオンラジカルを得たり、目的に応じた ESR を得ることが可能である。しかしながら、上記マトリックスの短所として、分子中に核スピンを有する核が存在しており、溶質イオンラジカルとの磁氣的相互作用が起ころうことが挙げられる。とくにフルオロカーボン中の  $^{19}\text{F}$  は大きな磁気モーメントを有している。従って、実験結果を慎重に評価することが必要である。一般にこれらの相互作用を避けるために、核スピンを持たない希ガスマトリックスやパラ水素が用いられている。さらに、いくつかのゼオライトもマトリックスとして用いられる<sup>3</sup>。ゼオライトは格子内に特徴的な空間を有していることから、この中に生成したラジカル種の構造、反応さらには分子運動性は極めて興味深いといえる。

## 1.6 分子軌道計算によるスピン密度の評価

分子軌道計算による ESR パラメーターの再現することは、ESR の実験結果を説明するための手段としてしばしば用いられる。特に以下の事項に対して分子軌道法は有力な手段となる。

a. ESR の帰属： 何種類かの非等価な核( $I > 1/2$ )を有し、従っていくつかの異なる  $hf$  が得られる分子においては、その帰属が困難な場合が生じる。例えば、第四章で述べるフルオロベンゼンカチオンラジカルの中で、 $1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_3^+$  においては対称性から判断するとすべての核が互いに非等価である。ESR の測定結果から非等価な 3 つの F と 1 つの H の  $hf$  が観測された。統計的な判断に頼れば、それぞれの  $hf$  と核との組み合わせは多用であり、従って ESR の帰属は容易ではない。しかしながら、分子軌道計算を用いれば、その  $hf$  を定性的または定量的に評価する事ができる。そして最終的にはその帰属が可能となった(第四章参照)。

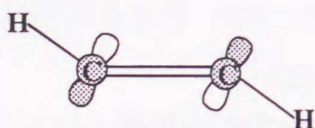


また、H<sub>3</sub>とH<sub>6</sub>のhfは線幅以下であり、ESRを用いた実験からはその値を得る事はできない。無論、ENDORを用いた検討は可能であるが、分子軌道法からその値を推測する事も可能である。

このように、分子軌道法によりESRの帰属が成された事により、両者が互いに対応しているとみなせる。従って、カチオンラジカルが生成している事を支持するのみならず、ESRの実験結果は分子軌道法で評価されたカチオンラジカルの電子構造に基づいていると考えられる。

b. 電子構造の評価： ESRより得られるhf、g値は、いずれもラジカルの構造に対して敏感に変化する。言い換えれば、個々のESRパラメーターはラジカルの構造に固有であると言える。従って、分子軌道法により、ESRパラメーターを評価すれば、それに対応する電子構造が示唆できる事になる。

第2章および3章で述べた、アセチレン系アニオンラジカルのESRでは、いずれも大きなエチニルプロトンのhfが観測された。分子軌道計算によるESRパラメーターの評価の結果、いずれの実験パラメーターもトランス型に曲がった構造に特徴的な値である事が分かった。さらに、SOMOはほぼσタイプを示している事が示唆された(第2,3章参照)。



また、第4章では分子軌道計算で評価されたフルオロベンゼンカチオンのSOMO (Singly Occupied Molecular Orbital)(Sタイプ、Aタイプ)は完全にESRの結果と対応した。さらに、第5章ではフルオロオレフィンカチオンラジカルの平面構造が分子軌道法より示唆され、この構造を持ってESRパラメーターを再現する事ができている。

ラジカル種の電子構造またそれに対応するESRパラメーターにおいて不對電子密度分布が大きな役割をなしている。従って、精度良くスピン密度を再現することができれば、分子軌道法を用いてESRパラメーターを再現することが可能である。ここで、ラジカルのスピン密度について簡単に触れる。

スピン密度は以下の式で定義される<sup>18,19</sup>。



$$\rho = \sum_{\lambda\mu} \rho_{\lambda\mu} \varphi_{\mu}^* \varphi_{\lambda} \quad (1.1)$$

ここで、 $\rho_{\lambda\mu}$  は原子軌道  $\varphi$  のスピン密度行列要素であり、次の式で表される。

$$\rho_{\lambda\mu} = \sum_{ij} \bar{\rho}_{ij} a_{\mu j}^* a_{\lambda i} \quad (1.2)$$

ここで、 $\bar{\rho}_{ij}$  は分子軌道スピン密度行列要素、 $a_{\lambda i}$  は  $i$  番目の原子上の原子軌道関数の係数である。また、分子軌道法は式(1.2)の係数  $a$  を用いて以下のように表される。

$$\Phi = \sum_i \sum_{\lambda} a_{\lambda i} \varphi_{\lambda} \quad (1.3)$$

式(1.3)は LCAO(Linear Combination of Molecular Orbital)と呼ばれ、分子軌道法ではこの近似を用いて分子軌道を表現している。ESR パラメーターを再現するためには、信頼性の高い分子軌道関数  $\Phi$  を求めることが必要である。本研究で用いた半経験的方法である INDO(Intermediate Neglect Differential Overlap)法は基底関数に精度の高いスレーター型軌道関数を用いており、同一の原子に関してのみ微分重なり(交換、反発積分)を無視しない方法である。また、一般にスピン密度分布に対して評価が高いことから、ESR の hf の評価等に多用されている。

## 参考文献

1. 例えば、(a) M. Iwasaki, K. Toriyama and K. Nunome, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 320, 1983. (b) H. Kubodera, T. Shida and K. Shimokoshi, *J. Phys. Chem.*, 85, 2583, 1981. (c) M. Shiotani, M. Lindgren, F. Takahashi and T. Ichikawa, *Chem. Phys. Lett.*, 170, 201, 1990. など.
2. G. Vincow, "RADICAL IONS", Chapter 4, Ed. by E. T. Kaiser and L. Kevan, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
3. T. Shida, Y. Nosaka and T. Kato, *J. Phys. Chem.*, 82, 695, 1978.
4. M. C. R. Symons, *Chem. Soc. Rev.*, 393, 1984.
5. M. Shiotani, *Mag. Res. Rev.*, 12, 33, 1987.
6. A. Lund, M. Lindgren, S. Lunell and J. Maruani, *Molecules in Physics, Chemistry and Biology*, Vol III, p.259 Ed. by J. Maruani. Acad. Publ., Dordrecht, 1988.
7. T. Shida, E. Haselbach and T. Bally, *Acc. Chem. Res.*, 17, 180, 1984.
8. A. Lund and M. Shiotani, *Radical Ionic System*, Kluwer, Dordrecht 1991.
9. K. Toriyama, K. Nunome and M. Iwasaki, *J. Chem. Phys.*, 77, 5891, 1982.
10. (a) M. Shiotani, N. Ohta and T. Ichikawa, *Chem. Phys. Lett.*, 149, 185, 1988. (b) M. Lindgren, M. Shiotani, N. Ohta, T. Ichikawa and L. Sjoqvist, *Chem. Phys. Lett.*, 161, 127, 1989.
11. K. Ohta, M. Shiotani and J. Sohma,
12. E. J. Hart and J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4090, 1962.
13. P. S. Rao, J. R. Nash, J. P. Guarino, M. R. Ronayne and W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 500, 1962.
14. R. I. McNeil, M. Shiotani, F. Williams and M. B. Yim, *Chem. Phys. Lett.*, 51, 433, 1977.
15. R. I. McNeil, M. Shiotani, F. Williams and M. B. Yim, *Chem. Phys. Lett.*, 51, 438, 1977.
16. H. Yahiro, M. Nagata, M. Shiotani, M. Lindgren, H. Li and A. Lund, *Nukleonika*, 42, 557, 1997.
17. M. Nagata, H. Yahiro, M. Shiotani, M. Lindgren and A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, 256, 27, 1996.
18. J. R. Bolton, "RADICAL IONS", Chapter 1, Ed. by E. T. Kaiser and L. Kevan, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
19. N. M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, ELLIS HORWOOD, England, 1993.



## 第二章 アセチレンアニオンラジカルービニリデンアセチレン アニオンラジカル光異性化反応

### 2.1 はじめに

アセチレンは最も簡単な構造を持つ炭化水素の一つであるが、その構造や反応は極めて興味深く、重要な化合物である。興味深い性質の一つとして、アセチレンは基底状態においては直線構造を有することが知られているが、励起状態においてはトランス型に曲がった構造を持つ事が報告されている<sup>1,2</sup>。

アセチレンと種々の金属原子との相互作用は希ガスマトリックス単離 ESR 法(MI-ESR)や IR により研究されてきた<sup>3-14</sup>。Kasai らは Al-HC≡CH、Li-HC≡CH 複合体の ESR を観測し、前者はσ型ラジカル(Al 原子は不対電子軌道に対しトランス位を占める)であるのに対し、後者はπ型ラジカルを形成することを見出した<sup>3,4</sup>。Manceron らは希ガスマトリックス中、Li-HC≡CH 複合体の IR を観測し、アセチレン部位はシス型構造をとると報告した<sup>5</sup>。さらに、シス型構造は、ZSM-5 ゼオライト中でも観測されている<sup>6</sup>。3-MP 中で観測されたアセチレンアニオンラジカルはトランス構造をとることが報告されている<sup>20,21</sup>。

また、いくつかのアルカリ金属-アセチレン複合体の光誘起反応も報告されている<sup>4,7,8</sup>。例えば、Li-*cis*-HC≡CH は光照射により Li-C=CH<sub>2</sub> に異性化を起すことが報告されている<sup>8</sup>(Fig.2.1 参照)。同様の反応は Na-*cis*-HC≡CH でも観測されている<sup>7</sup>。Nguyen はこの光異性化反応において Li 原子とアセチレンとの相互作用はアセチレンアニオンに比べポテンシャル障壁を約 2kcal・mol<sup>-1</sup> 増加させ、従ってビニリデンをより安定化することを理論計算より報告している<sup>9</sup>。本研究では、アセチレンアニオンラジカルを 77K において安定化できる 3-MP、2-MTHF を用いて、この光反応の検出を試みた。特に、2-MTHF は極性剛体マトリックスとして知られていることから、ビニリデンを安定化することが期待できる。アセチレンとの相互作用がより小さい 2-MTHF 等の有機ガラス性マトリックス中でこの反応が検出されれば、ビニリデンアニオンラジカル本来の電子構造が評価できる。

本研究では、有機ガラスマトリックス中における光照射により、アセチレンアニオンラジカルービニリデンアニオンラジカル異性化反応(Fig.2.1 参照)が進行することが ESR より確認され、分子軌道計算により支持された。しかし、3-MP 中では観測できなかった。本章では、この異性化反応の検出、マトリックス効果、さらにはビニリデンアニオンラジカルの電子構造について述べる。

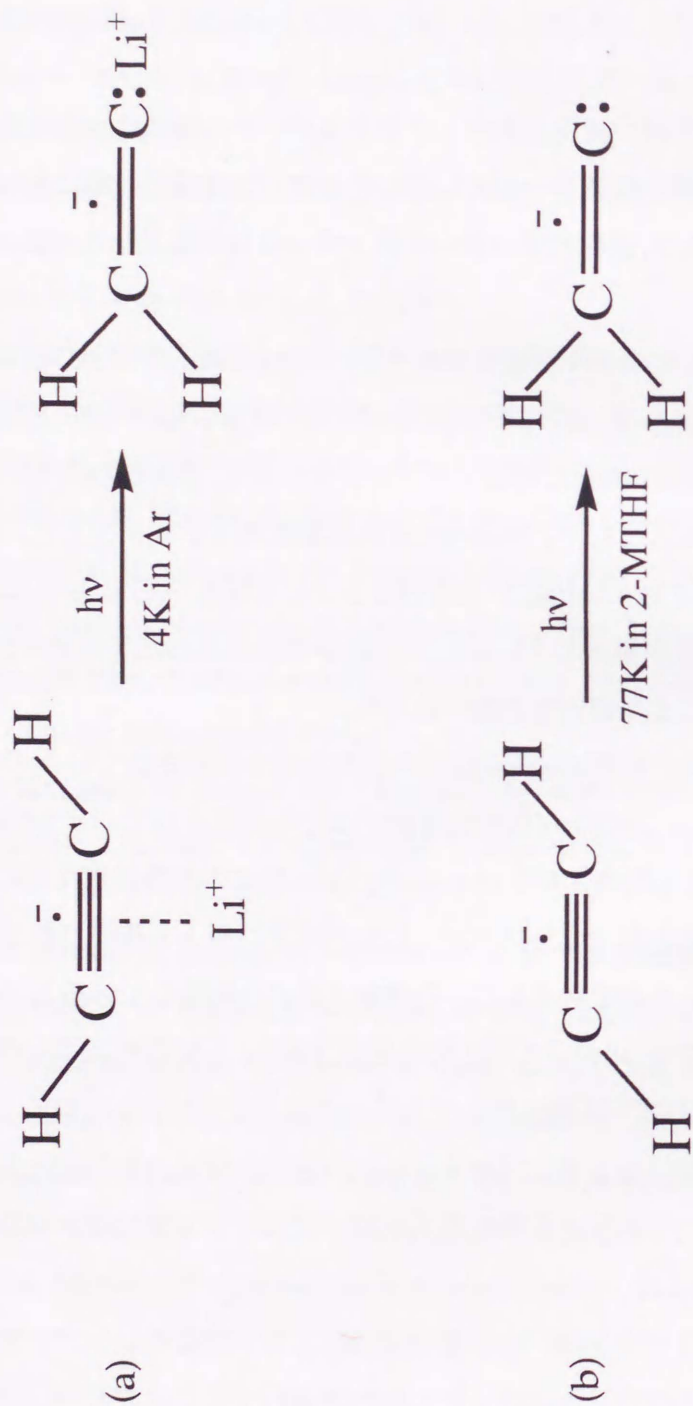


Fig.2.1 Photo-isomerization from acetylene radical anion to vinylidene radical anion in Ar with  $\text{Li}^+$  at 4K (a) and in 2-MTHF at 77K (b).



## 2.2 実験

### 2.2.1 試料

試薬としてアセチレン、 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (AC、高千穂工業)、重水素置換したアセチレン、 $\text{DC}\equiv\text{CD}$ ( $\text{AC}\cdot d_2$ 、広島大学理学部にて合成、99%D)、 $^{13}\text{C}$ で置換したアセチレン、 $\text{H}^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{CH}$ ( $\text{AC}\cdot^{13}\text{C}_2$ 、99% $^{13}\text{C}$ )を用い。これらを含む2-メチルテトラヒドロフラン(2-MTHF、東京化成)および3-メチルペンタン(3-MP)を調製した。ACおよび $\text{AC}\cdot^{13}\text{C}_2$ は購入したものをそのまま用いた。AC $\cdot d_2$ は使用前に真空蒸留して、脱水した。2-MTHFは使用前に金属ナトリウムで処理し乾燥した。3-MPはモレキュラーシーブス3Aに真空下で一週間接触させることにより乾燥させた。1mol%のAC、AC $\cdot d_2$ または $\text{AC}\cdot^{13}\text{C}_2$ を含む2-MTHF、3-MP溶液を真空ライン上でESRサンプル管内で調製し、液体窒素により固化させた後真空排気した。この操作を数回繰り返したのちサンプル管を封じ切った。

### 2.2.2 $\gamma$ 線および光照射

サンプルを液体窒素77K下で暗中所において $\gamma$ 線照射を行った。線源には約10,000キュリーの $^{60}\text{Co}$ を用い、照射時間は20-30minで行った。アセチレンアニオンラジカルは $^{60}\text{Co}$  $\gamma$ 線の初期イオン化過程により生成する(Fig.3.1)。捕捉電子の光ブリーチには\*Wのタングステンランプを用い、種々のカットフィルター(R60、Y45、UV30、数字 $\times 10\text{nm}$ で光の透過率は50%)により照射波長を調節した。

### 2.2.3 ESR および電子スペクトル測定

ESR測定はBruker社ESP-300Eにより、暗所で77Kにおいて行った。電子スペクトルはHITACHI社U300を用い77K、暗所にて測定を行った。

## 2.3 分子軌道計算

### 2.3.1 構造最適化

構造最適化には*ab-initio*法によりuhf/6-31++G\*\*レベルで計算を行った。アニオンラジカルの計算により基底関数には拡散関数を導入した。プログラムは広島大学情報処理センターのCrayシステム上のGaussian94を用いた。

### 2.3.2 hf, g 値の評価

hf は *ab initio* (uhf/6-31++G\*\*)による最適化構造を基に、等方性項は INDO 法、さらに異方性項の主値と主軸は uhf/INDO で評価したスピン密度分布を基に ANADIP<sup>22,23</sup>により行った。g テンソルの計算は以下の理論式を用いて行った。

$$g_{ii} = 2.0023 - 2 \sum_n \sum_{k,j} \frac{\langle \phi_0 | \zeta_k L_{ik} \delta_k | \phi_n \rangle \langle \phi_n | L_{ij} \delta_j | \phi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (i=x,y,z) \quad (2.1)$$

ここで、 $\phi_0$ 、 $\phi_n$ 、 $E_0$ 、 $E_n$ はそれぞれ SOMO および SOMO 以外の軌道のとそれに対応するエネルギーを表す。 $L_{ik}$ 、 $L_{ij}$ はそれぞれ k,j 番目の原子に作用する軌道角運動量演算子である。s 軌道に L を作用させるとゼロになることから、ここで取り扱う波動関数は炭素 2p 軌道のみとなる。また、 $\delta$ はデルタ関数で、例えば  $\delta_k$ においては k 番目以外の原子関数の寄与はゼロとなる。そして、 $\zeta_k$ は k 番目の原子のスピン-軌道結合定数であり、原子の各軌道に固有の値を持つ ( $\zeta_c=29\text{cm}^{-1}$ )。上式に代入する波動関数および軌道のエネルギーは最適化構造を基にして rhf/AM1 法より得られたものを用いた。また、計算プログラムは MOPAC5 を用いた。また、主軸(x,y,z)は分子軸(a,b,c)と同一とみなして計算を行った。

### 2.3.3 *ab initio* 法による電子スペクトルの帰属

電子スペクトルの帰属は *ab initio*-CI 法を用い、電子吸収のエネルギー(または波長)と振動子強度( $f$ )を求め、実験値と比較することにより行った。電子相関項には CIS(CI-Single)を基底関数には 6-31++G\*\*を用いた。また、最適化構造は uhf/6-31++G\*\*により評価したものを用いた。

## 2.4 実験および計算結果

### 2.4.1 アセチレンアニオンラジカルの ESR

Fig.2.2(a)に 1 mol%のアセチレンを含む 2-MTHF に 77K で  $\gamma$ 線照射後に観測した ESR スペクトルを示す。中央の捕捉電子の信号( $g=2.0023$ )とマトリックス由来の中性ラジカルは MA $\cdot$ と同様、ここでも観測された。また、溶質由来のラジカルの信号も観測されてい

る。捕捉電子をブリーチするため、 $\lambda \geq 600 \text{ nm}$ の光(R60 フィルターを使用)を 20min 照射すると、捕捉電子の信号は消滅し、溶質由来の 3 本線の強度が増加した(Fig.2.2(b))。ここで、捕捉



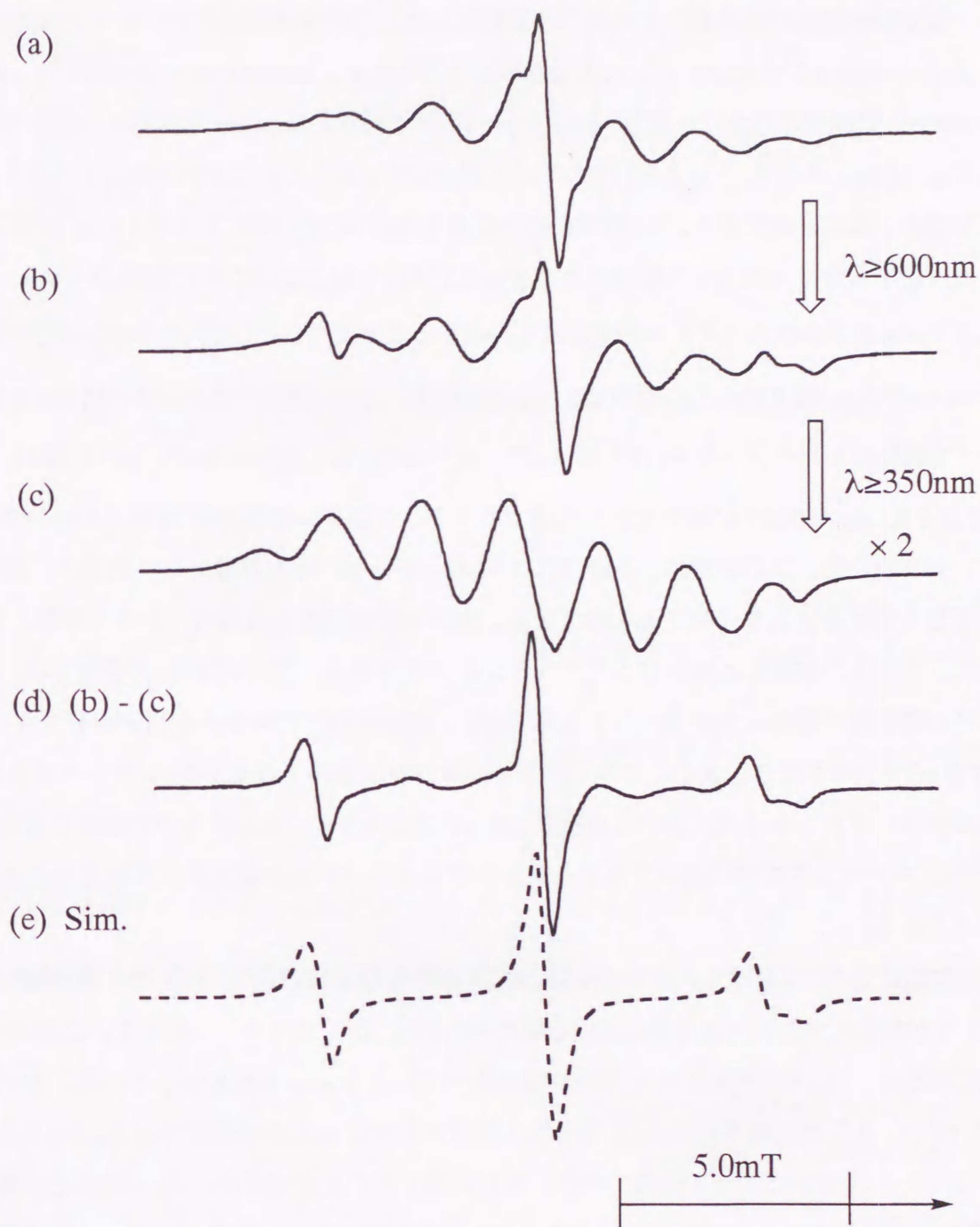


Fig.2.2 EPR spectra of a solid solution of 1 mol% of  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  in 2-MTHF irradiated by  $\gamma$ -rays at 77K. (a) Observed immediately after  $\gamma$ -irradiation; (b) after illumination with light of  $\lambda \geq 600 \text{ nm}$ ; (c) after illumination with light of  $\lambda \geq 350 \text{ nm}$ ; (d) spectrum obtained by subtracting spectrum (c) from spectrum (b); (e) spectrum simulated to (d) by using the  $1\text{H}$  hf and  $g$  tensor seen in Table 2.1.

電子と AC の  $m_i=0$  のシグナルが重なっていることから、ESR では捕捉電子が完全に消滅したかどうかを確認できなかった。そこで、あらかじめ電子スペクトル測定を行い、20min の照射の後、捕捉電子の信号は消滅していることを確認した。この 3 本線はアセチレンアニオンラジカル (AC) の等価な 2 つのプロトンによるものと考えられる。電子スペクトルにおいて AC の吸収は 345nm に観測されたことより、 $\lambda \geq 350$  nm の光を照射すると MA と同様 AC の信号は消滅した (Fig.2.2(c))。そこで、Fig.2.2(b) から Fig.2.2(c) を差し引くことにより AC のスペクトルを分離して観測することができた。2-MTHF 中で観測された AC の ESR スペクトルは hf および g 値の異方性をもつ 3 本線として観測された (Fig.2.2(d))。Fig.2.2(e) に示す ESR シミュレーションにより Fig.2.2(d) のスペクトルを精度良く再現することができた ( $A_{xx}^{1H}=5.3\text{mT}$ 、 $A_{yy}^{1H}=4.6\text{mT}$ 、 $A_{zz}^{1H}=4.6\text{mT}$ 、 $g_{xx}=2.0009$ 、 $g_{yy}=2.0024$ 、 $g_{zz}=2.0029$ )。この ESR パラメーターは Muto らが 3-MP 中で観測したパラメーター ( $A_{xx}^{1H}=5.3\text{mT}$ 、 $A_{yy}^{1H}=4.7\text{mT}$ 、 $A_{zz}^{1H}=4.3\text{mT}$ 、 $g_{xx}=2.0011$ 、 $g_{yy}=2.0023$ 、 $g_{zz}=2.0027$ ) に極めて近いものであり<sup>20</sup>、プロトンの等方性 hf は 4.8mT と極めて大きい値を示した。この結果は、2-MTHF 中においても AC は  $\sigma$  軌道の寄与を受け、曲がった構造をとっていることを示唆するものである。曲がった構造をとる場合、トランス型、シス型に加え、プロトン転移した形のビニリデンアニオンラジカル、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\cdot\text{VI})$  が考えられ、いずれの場合も磁氣的等価な二つのプロトンを持ち得る。報告されているシス型構造の等方性  $^1\text{Hhf}$  は 6.3-7.3 mT<sup>13,14,19</sup> である。また、ビニリデンアニオンラジカルでは 5.7-6.0 mT<sup>8,13,24</sup> である。これらの値はいずれも本研究における実験値 4.8mT より大きく、Muto<sup>20</sup> らの実験値に近い事から、2-MTHF マトリックス中においてもアセチレンアニオンラジカルはトランス構造をとっていると考えられる。

Fig.2.3(c) に  $^{13}\text{C}$  で置換したアセチレン、 $\text{AC-}^{13}\text{C}_2$  を含む 2-MTHF に 77K で  $\gamma$  線照射した後に Fig.2.2(d) の差スペクトルと同様の過程を経て得られた ESR スペクトルを示す。このスペクトルは明らかに、二つの等価な H と 2 つの等価な  $^{13}\text{C}$  による 3 $\times$ 3 本線を示している。とくに  $^{13}\text{C}$  においては、典型的な軸対称の hf の異方性が観測されているのが特徴的である。Fig.2.3(d) に示すシミュレーションによって実験スペクトルを再現することができた。尚、 $^1\text{Hhf}$  と g 値は Fig.2.2(d) のスペクトルと同じパラメーターをもって再現できた。また、テンソルの主軸については、完全な同軸系を仮定して実測スペクトルを再現できたが、 $^1\text{Hhf}$  は z 軸は分子軸 c に一致し、x、y 軸はそれぞれ分子軸 a、b から  $0^\circ \sim 60^\circ$  の範囲内にあり、 $^{13}\text{Chf}$  は z 軸は分子軸 c に一致し、x、y 軸はそれぞれ分子軸 a、b から  $0^\circ \sim 90^\circ$  の範囲内にあることがシミュレーションより分かった。 ( $A_{\perp}^{13\text{C}}=1.5\text{mT}$ 、 $A_{\parallel}^{13\text{C}}=4.2\text{mT}$ )。武藤らが 3-MP 中で観測した  $^{13}\text{Chf}$  は  $A_{\perp}^{13\text{C}} \doteq 0\text{mT}$ 、 $A_{\parallel}^{13\text{C}}=4.2\text{mT}$  であり<sup>20</sup>、垂直成分において 2-MTHF 中と大きく異なっている。



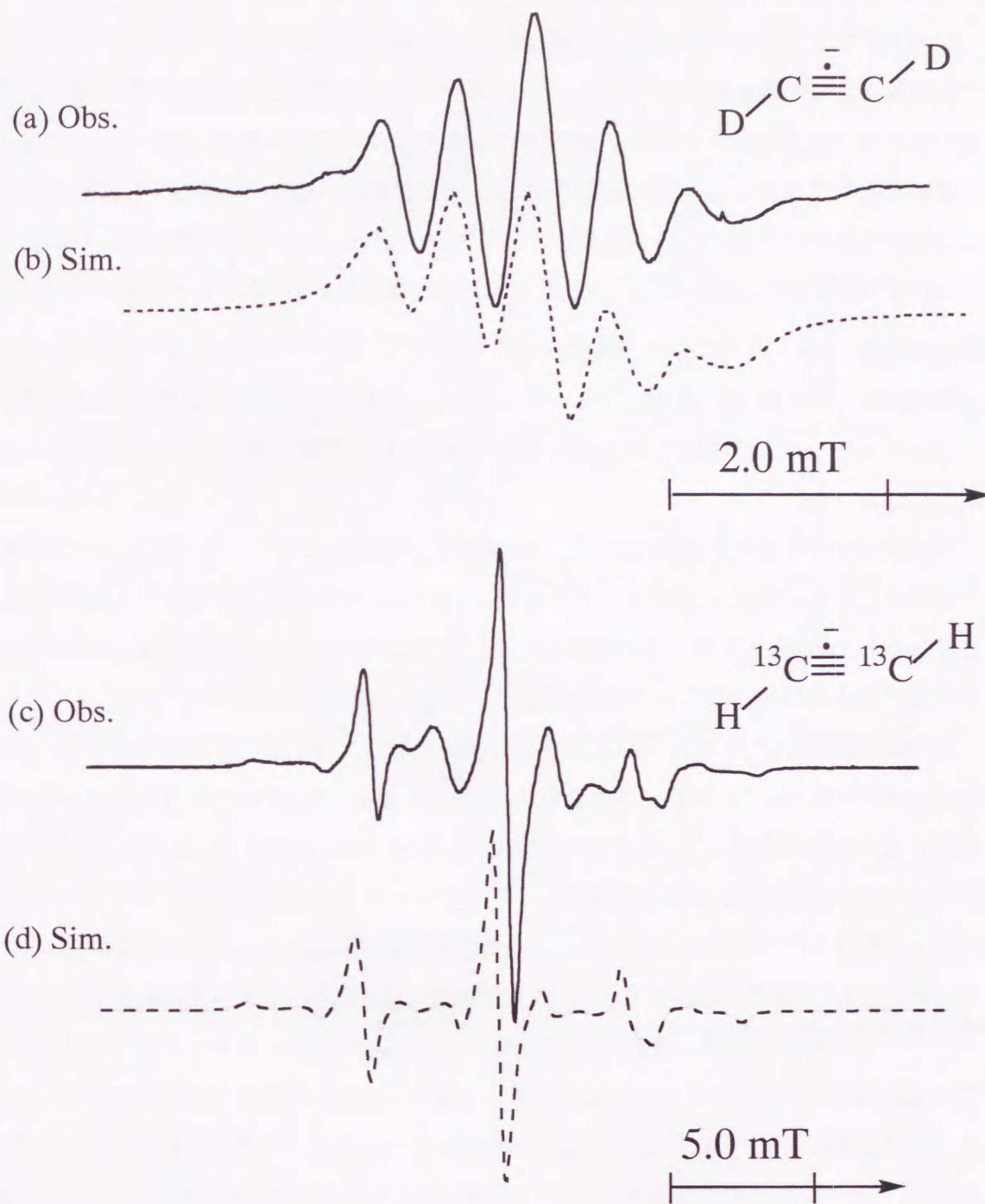


Fig.2.3 Experimental EPR spectra of (a) *trans*- $\text{CD}\equiv\text{CD}^-$  and (c) *trans*- $^{13}\text{CH}\equiv^{13}\text{CH}^-$  in 2-MTHF matrix at 77K together with the simulated spectra (dotted lines) calculated by using parameters given in the text.

#### 2.4.2 アセチレンカチオンラジカル-ビニリデンラジカル光異性化反応

2-MTHF マトリックス中 77K で観測された *trans*-CH≡CH の ESR スペクトルは  $\lambda \geq 450$  nm の光照射によって線形変化した。Fig.2.4 に光照射による ESR スペクトル変化を示している。これらのスペクトルはいずれも 2-MTHF ラジカルのスペクトルを差し引いたものである。(a) は  $\gamma$  線照射後得られた *trans*-CH≡CH である。光照射に伴い両側の  $m_i = \pm 1$  の成分(図中" a")の外側から新たなピーク(図中" b")が成長していくのが分かる。20min の光照射後、*trans*-CH≡CH の  $m_i = \pm 1$  は消滅し、新たな 5.7 mT の 3 本線が観測された。スペクトル(d)のシミュレーションにより次の ESR パラメーターを得た；  $A_1^{1H} = 5.4$  mT、 $A_2^{1H} = 6.0$  mT、 $A_3^{1H} = 5.7$  mT、 $g_1 = 2.0026$ 、 $g_2 = 2.0008$ 、 $g_3 = 2.0026$ 。なお、シミュレーション(d)は同軸系を仮定して行ったが、hf テンソルの主軸を g テンソルの主軸方向に対して  $0^\circ \sim 30^\circ$  の範囲で変化させても線形にほとんど変化が現われなかった。

上記の ESR の変化の過程において、ESR の積分強度つまりラジカル濃度は一定であった。この結果は、ESR の変化は光照射により *trans*-CH≡CH から新たなラジカルへ転位が起こったことを示唆している。さらに、この転位は分子内で起こっていると考えられる。分子間反応を仮定するとラジカル再結合等により減衰が起こると考えられるからである。

新たに観測された 3 本線を与えるラジカル種として、分子内に磁氣的等価な 2H を有する *cis*-CH≡CH または  $H_2C=C\cdot$  が考えられる。しかしながら、 $^1H$ hf の大きさのみからラジカル種を同定することは困難である。そこで本研究では、*cis*-CH≡CH では 2C は等価であるのに対して、 $H_2C=C\cdot$  では非等価であることに着目し、アセチレンの 2 つの炭素を  $^{13}C$  でラベルした化合物を用いて光実験を行った。Fig.2.3(c)に示した通り光照射前には *trans*-CH≡CH の  $^{13}C$  による軸対称の異方性 hf が明瞭に観測できている。光照射後の ESR スペクトルを Fig.2.5(c)に示している。スペクトルはかなり複雑な線形をしており、 $^{13}C$  の正確な磁気パラメーターを決定するのは困難である。これまでのシミュレーションで最も一致の良かった結果を(d)に示している。しかしながら、(c)の ESR スペクトルが 2 つの磁氣的非等価な  $^{13}C$  によって構成されていることは明らかである。2 つの  $^{13}C$  が等価である場合、2 つの等価な  $^1H$  と併せ  $3 \times 3$  本線が得られ、この場合スペクトルの中央には  $m_i = 0$  成分による強度の大きい信号が観測されるはずであるが、Fig.2.5(c)にはそのような吸収線は見当たらない。したがって、Fig.2.5(c)は  $3 \times 3$  本線ではなく、2 つの  $^{13}C$  が非等価なことにより  $3 \times 2 \times 2$  本線で構成されていると考えた方が妥当である。(d)のシミュレーションは 2 つの  $^{13}C$  が非等価であることを仮定して行った。

Taarit らは 77K で  $H^{13}C = ^{13}CH$  と O $\cdot$  の反応により  $H_2^{13}C = ^{13}C\cdot$  を ESR により検出しており<sup>24</sup>、その線形は我々の観測したものと類似している。

観測された  $H_2C=C\cdot$  の  $^1H$ hf は次節に示す分子軌道計算の結果と良く対応している。さらに、



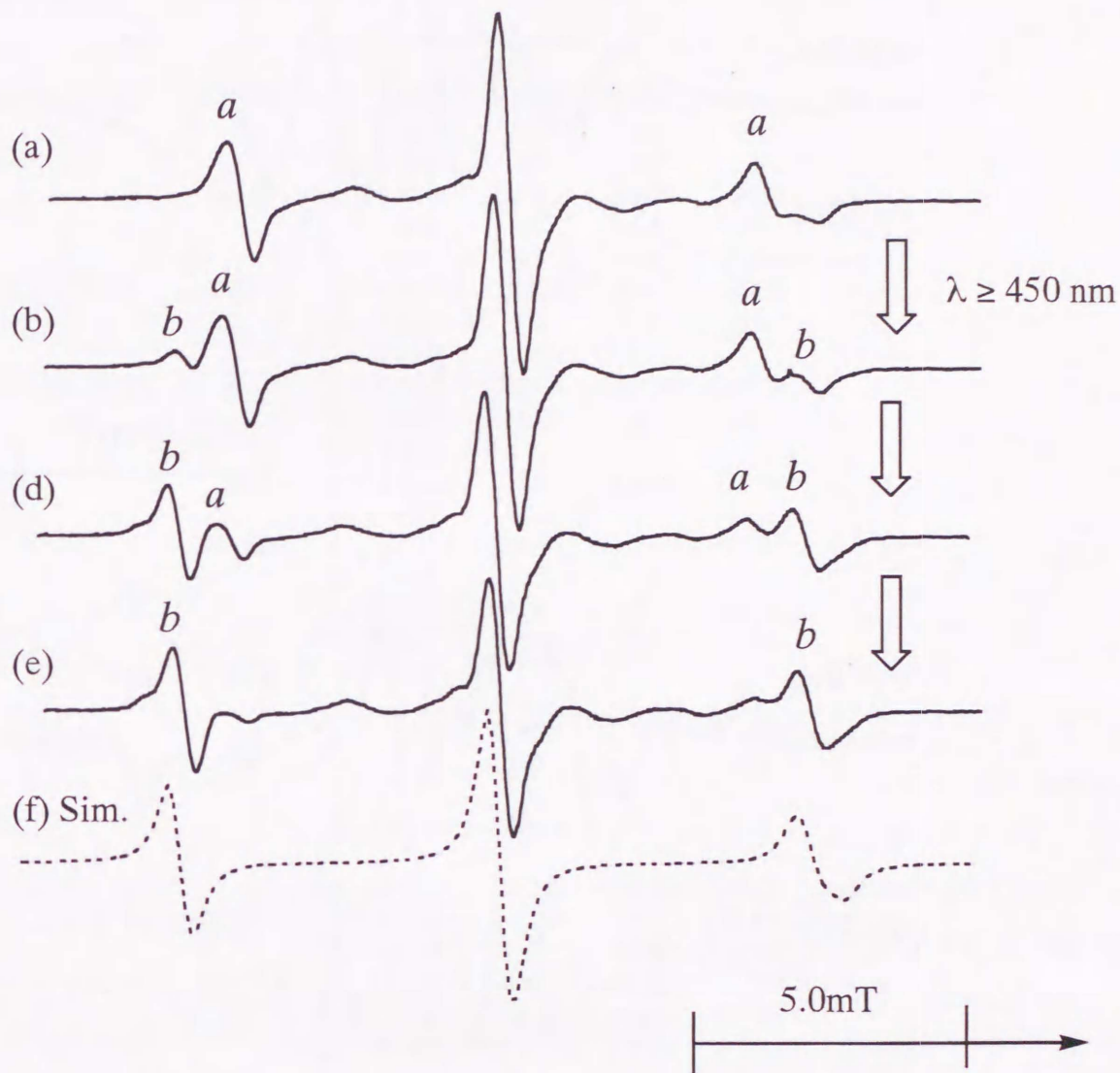


Fig.2.4 Successive change in the EPR spectrum of *trans*-CH=CH $\cdot$  (a) to that of H<sub>2</sub>C=C $\cdot$  (d) upon illumination with the light of  $\lambda \geq 450$  nm. Spectrum (a) was observed immediately after  $\gamma$ -irradiation at 77 K in dark. Spectra (b), (c) and (d) were recorded after 5, 10, 20 minutes illumination. EPR simulation for spectrum (d) is shown in (e).

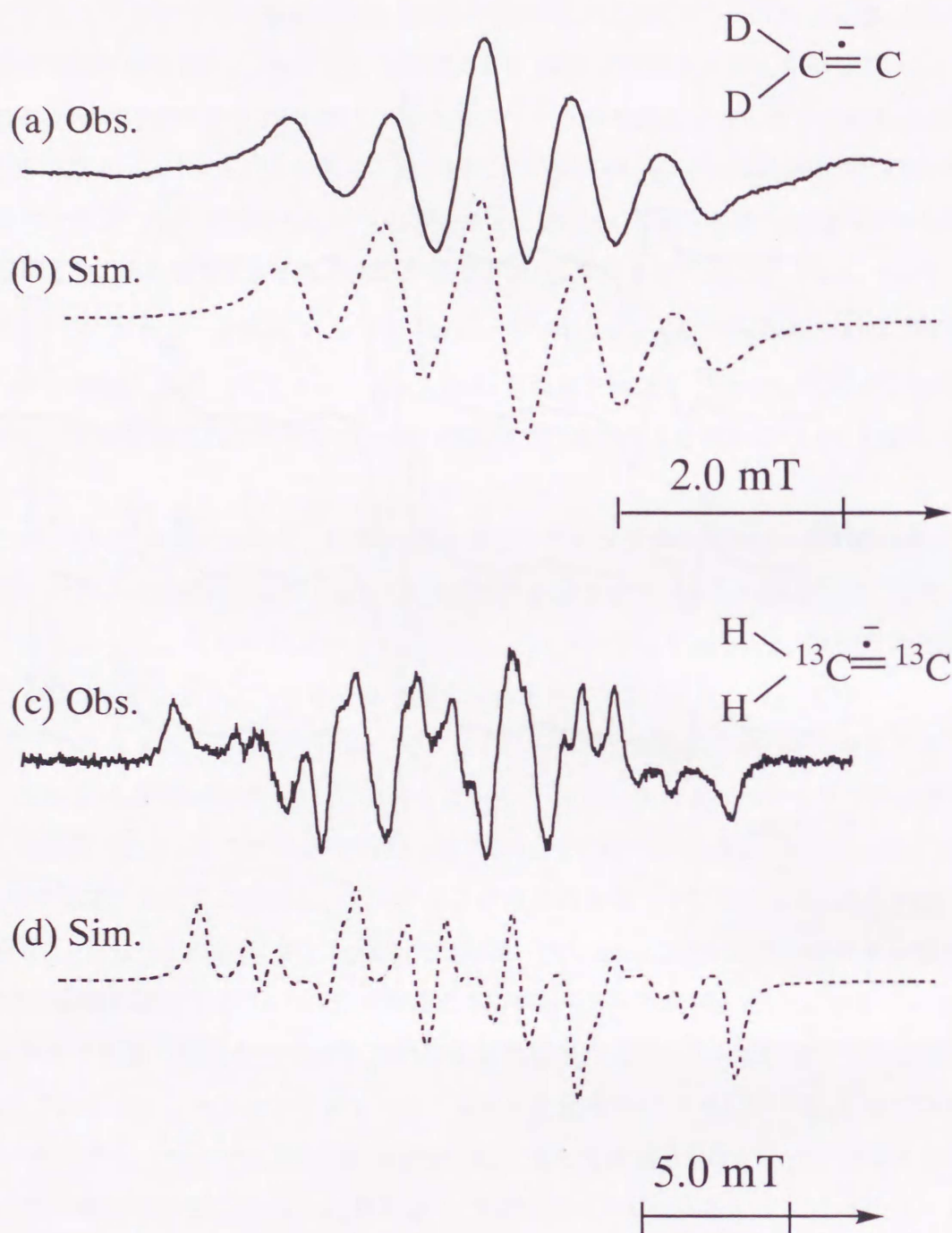


Fig.2.5 Experimental EPR spectra of (a)  $\text{D}_2\text{C}=\dot{\text{C}}^-$  and (c)  $\text{H}_2\text{}^{13}\text{C}=\dot{\text{C}}^-$  in 2-MTHF matrix at 77K together with the simulated spectra (dotted lines) calculated by using parameters given in the text.



Table 2.1 Experimental  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -hf in mT and  $g$ -values of  $\text{C}_2\text{H}_2^-$  radical anions together with calculational ones.

$\text{C}_2\text{H}_2^-$ radical	Matrix	$g_{\text{iso}}, a_{\text{iso}}$	Principal values <sup>a</sup>			ref.	
			x	y	z		
<b>Experimental values</b>							
<i>trans</i> -HC≡CH	2-MTHF	$g$	2.0021	2.0009	2.0024	2.0029	this work
		$^1\text{H}$	4.8	0.5	-0.2	-0.3	
		$^{13}\text{C}$	2.4	-0.9	-0.9	1.8	
	3-MP	$g$	2.0020	2.0011	2.0023	2.0027	20
		$^1\text{H}$	4.8	0.5	-0.1	-0.5	
		$^{13}\text{C}$	1.4-1.5	-1.4	-1.4	2.8	
<i>cis</i> -HC≡CH	HZSM-5	$g$	2.0021	2.0008	2.0023	2.0032	6
		$^1\text{H}$	6.5	0.3	0.1	-0.4	
		$^{13}\text{C}$	13.0	2.0	-0.8	-1.1	
$\text{Li}^+(\textit{cis}\text{-HC}\equiv\text{CH})^-$	Ar	$g$	2.0023	2.0008	2.0029	2.0032	8
		$^1\text{H}$	6.65	-0.45	0	0.45	
		$^{13}\text{C}$	7.4±1				
	Ar	$g$	2.0028	2.0039	2.0006	2.0039	17
		$^1\text{H}$	6.33	-0.28	-0.1	0.37	
		$^{13}\text{C}$					
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}^-$ <sup>b</sup>	2-MTHF	$g$	2.0030	2.0026	2.0008	2.0026	this work
		$^1\text{H}$	5.7	-0.3	0.3	0	
		$^{13}\text{C}_1$	(-)2.1	0.4	0	(-)0.3	
	MgO	$^{13}\text{C}_2$	1.4	(-)2.4	4.4	(-)1.9	24
		$^1\text{H}$	5.8				
		$^{13}\text{C}_1$	3.6	-2.1	-2.1	4.1	
$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{C}=\text{C})^-$	Ar	$g$	2.0021	2.0008	2.0023	2.0031	8
		$^1\text{H}$	5.7	0.2	0	-0.2	
<b>Theoretical values</b>							
<i>trans</i> -HC≡CH	uhf/INDO + ANADIP	$g$	2.0019	2.0018	2.0017	2.0023	this work
		$^1\text{H}$	4.12	-0.29	0.91	-0.61	
		$^{13}\text{C}$	8.61	1.97	-0.99	-0.98	
	PWP/IGLO-III	$^1\text{H}$	4.885	-0.305	0.610	-0.305	6
		$^{13}\text{C}$	2.993	2.420	-1.210	-1.210	
		$^{13}\text{C}$	2.993	2.420	-1.210	-1.210	
<i>cis</i> -HC≡CH	uhf/INDO + ANADIP	$g$	2.0022	2.0017	2.0024	2.0024	this work
		$^1\text{H}$	8.60	-0.36	0.70	-0.34	
		$^{13}\text{C}$	13.8	-0.53	1.12	-0.59	
	PWP/IGLO-III	$^1\text{H}$	6.500	-0.252	0.504	-0.252	6
		$^{13}\text{C}$	13.215	-0.839	1.678	-0.839	
		$^{13}\text{C}$	13.215	-0.839	1.678	-0.839	
$\text{Li}^+(\textit{cis}\text{-HC}\equiv\text{CH})^-$	PWP/IGLO-III	$^1\text{H}$	6.12	-0.41	0.51	-0.10	19
		$^{13}\text{C}$	7.44	-0.89	1.79	-0.90	
		$^{13}\text{C}$	7.44	-0.89	1.79	-0.90	
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}^-$	uhf/INDO + ANADIP	$g$	2.0019	2.0019	2.0023	2.0024	this work
		$^1\text{H}$	8.08	0.40	-0.35	-0.05	
		$^{13}\text{C}_1$	-2.09	0.42	-0.11	-0.32	
	PWP/IGLO-III	$^{13}\text{C}_2$	1.66	-2.49	4.39	-1.90	6
		$^1\text{H}$	5.382	0.296	-0.148	-0.148	
		$^{13}\text{C}_1$	-1.603	0.382	-0.191	-0.191	
		$^{13}\text{C}_2$	1.86	-2.415	4.830	-2.415	

<sup>a</sup>; Principal values of hf are shown as dipol term,  $b_{ii}$  ( $i=x, y, z$ ). <sup>b</sup>; The  $^{13}\text{C}_1$  and  $^{13}\text{C}_2$  correspond to protonated and unprotonated carbons, respectively;  $\text{H}_2\text{C}_1=\text{C}_2$ .

Kasai らが報告した  $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot)$  の  $^1\text{Hhf}$  と良く一致している<sup>8</sup>。このようにして、光照射によって得られた ESR は  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$  に帰属され、光異性化反応が 77K における 2-MTHF マトリックス中で進行することが分かった。

本研究では、 $\text{CD}\equiv\text{CD}$  を用いた実験も行った。その結果反応の前後で ESR は完全に  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  の結果に対応し、 $^2\text{D}$  の ESR パラメーターは  $^1\text{H}$  の約 1/6.5 に減少した。D 体においても反応が進行し、H 体に対応するパラメーターが得られたことから、この反応は重水素転位により進行しており、分子内反応を支持する結果となった。また、マトリックスとして 3-MP を用いた実験では、異性化は観測されなかった。この結果は、77K において 3-MP 中では  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$  を安定化できないことを示唆している。Kasai の系では  $\text{Li}^+$  はカウンターカチオンとして働き、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$  を安定化している<sup>8</sup>。この結果を考慮すると、2-MTHF は  $\text{Li}^+$  と同様系内でカウンターとして働き、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$  を束縛状態として安定化できるのに対して、3-MP は極性の低さから安定化できないと考えられる。この安定化の違いは捕捉電子にも共通して見られる。

#### 2.4.3 分子軌道計算による ESR パラメーターの評価

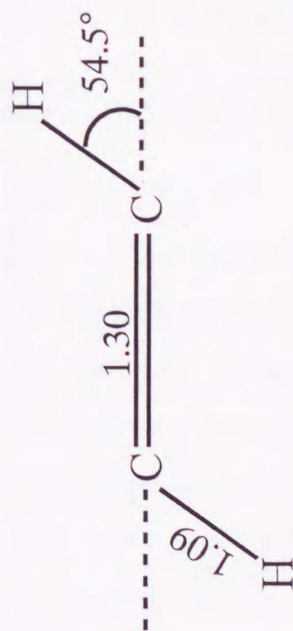
Fig.2.6 に *ab initio*(uhf/6-31++G\*\*)法により評価した(a)*trans*- $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot$ 、(b)*cis*- $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot$ 並びに(c) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$ の最適化構造を示す。(a)、(b)においてエチニルプロトンはそれぞれ  $\text{C}\equiv\text{C}$  結合方向から  $54.5^\circ$ 、 $47.3^\circ$  と大きく曲がった位置を占めている。(a)は  $\text{C}_{2h}$  構造、(b)は  $\text{C}_{2v}$  を有している。これらの値は炭素  $\text{sp}^2$  の値  $60^\circ$  に近い。さらに  $\text{C}\equiv\text{C}$  結合長は中性分子の値約  $1.2\text{\AA}$  より  $0.1\text{\AA}$  伸長しているのが分かる。これは、不対電子が  $\text{C}\equiv\text{C}$  結合に局在し結合が緩くなったためである。 $\text{C}-\text{H}$  結合長も母分子の値  $1.07\text{\AA}$  から若干伸長している。(c)においても  $\text{C}\equiv\text{C}$  結合、 $\text{C}-\text{H}$  結合はそれぞれ母分子より若干伸長した。 $\text{C}-\text{C}-\text{H}$  結合角はほとんど変化していない。それぞれの Total Energy(全電子エネルギー)は  $-76.753$ 、 $-76.743$ 、 $-76.770$  hertree であり、(c)が最も安定と評価された。Sakai らが MP3 レベルで計算した結果においても  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$  が上記の3種のアニオンラジカル中最も安定と評価されている<sup>16</sup>。

次に、これらの最適化構造をもとに INDO 法による  $^1\text{H}$  の等方性 hf の評価を行なった。結果を Table2-1 に示している。それぞれ、 $4.12$ (*trans*- $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot$ )、 $8.60$ (*cis*- $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot$ )、 $8.08$  mT( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$ )と評価された。実験値  $4.8$  mT(*trans*- $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot$ )、 $5.7$  mT( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$ )と比較すると、*trans*- $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot$  においてはかなり良い一致が得られている。 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$  の計算値は過大評価となっているが、*cis*- $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot$  の計算値はさらに大きな値を有する事から、この場合も比較的实验値に近いと考えられる。

続いて、INDO 法によって評価されたスピン密度分布と最適化幾何構造を基に dipol 相互作用の評価を行なった。計算は、ANADIP プログラム<sup>22,23</sup> によって行なった。Fig.2.7 には、ANADIP



(a) *trans*-HC≡CH<sup>-</sup>



(b) *cis*-HC≡CH<sup>-</sup>



(c) H<sub>2</sub>C=C<sup>-</sup>

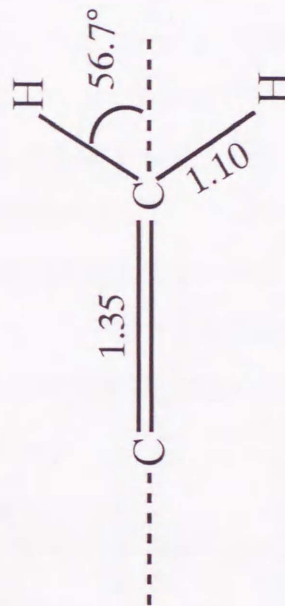
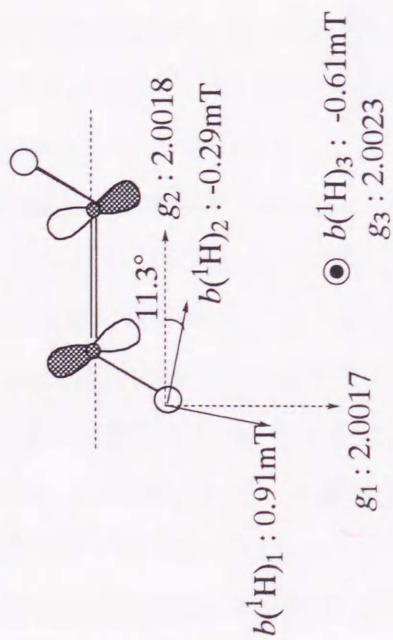
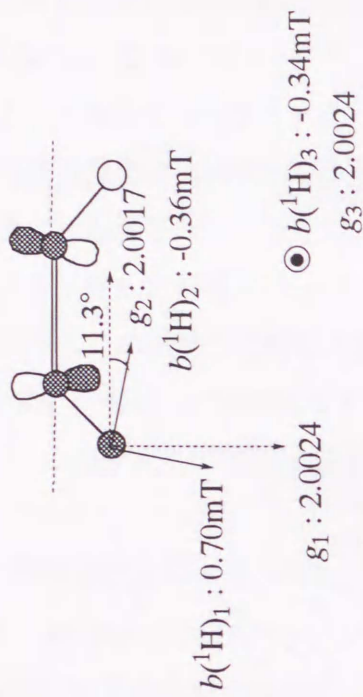


Fig.2.6 Optimized structures of (a) *trans*-HC≡CH<sup>-</sup>, (b) *cis*-HC≡CH<sup>-</sup>, (c) H<sub>2</sub>C=C<sup>-</sup> by *ab initio* method (Gaussian 90/uhf/6-31++G\*\*)

(a) *trans*-HC≡CH<sup>-</sup>



(b) *cis*-HC≡CH<sup>-</sup>



(c)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^-$

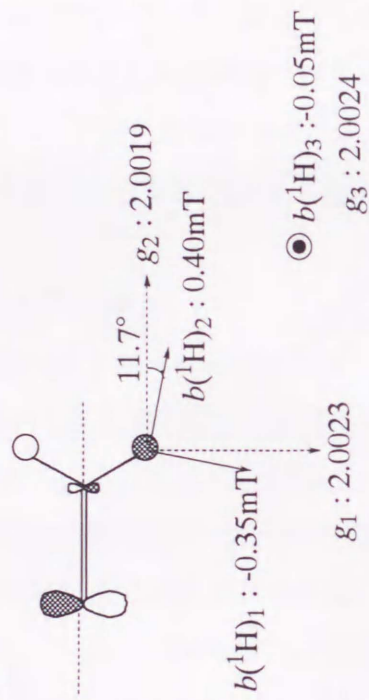


Fig.2.7 Theoretical principal values and axes of <sup>1</sup>H hf and g-tensors for (a)*trans*-HC≡CH<sup>-</sup>, (b) *cis*-HC≡CH<sup>-</sup>, (c)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^-$  obtained by INDO and ANADIP calculations for the optimized structures given in Fig.2.6.



によって評価した hf テンソルの主値ならびに主軸方向を示している。主軸方向はいずれの場合もほぼ分子軸に一致している。このことから、同軸系を仮定して行った *trans*-HC≡CH と H<sub>2</sub>C=C<sup>·</sup> のシミュレーションが妥当なものであることが示唆された。(a)、(b)の場合、hf テンソルの最大主値は C-H ほぼ結合方向にその軸を有することが分かる。ただし、(c)の場合水素と結合していない炭素(C1)上にスピンの局在していることから C-H 方向よりむしろ C3.H 方向に主軸が存在すると言える。Table1 にそれぞれの主値が実験値とともに示されている。*trans*-HC≡CH の計算値はそれぞれの主値において実験値とよい一致を示している。*cis*-HC≡CH の計算値も *trans*-HC≡CH の実験値に比較的近い値を有している。しかし、の場合等方性の値は実験値と大きく離れている。さらに、H<sub>2</sub>C=C<sup>·</sup> の計算値は実験値とかなり良い一致を示している。

#### 2.4.4 g テンソルの評価

hf テンソルと同様 Fig.2.6 に示す最適化構造をもとにそれぞれの g テンソルの評価を行なった。計算は式(3.1)を用いて行った。この際、主軸は分子軸にとった。計算結果を Fig.2.6 に示している。さらに実験値と併せて Table1 に示している。*trans*-HC≡CH の g 値の計算値と実験値を比較すると、g<sub>2</sub>、g<sub>3</sub> ではよい一致を示している。g<sub>1</sub> を比較すると、ともに負シフトが見られているが、計算値のシフト幅は実験値のそれよりもかなり小さい。これは、第一章 5-c で述べたように、SOMO とさらに上の軌道とのエネルギー差が過大評価されていることに起因している。*cis*-HC≡CH の場合、g<sub>1</sub> では逆に正シフトが評価されている。H<sub>2</sub>C=C<sup>·</sup> の実験値は軸対称を示しており、g<sub>2</sub> で負シフトが観測されている。計算値はこの傾向を再現している。しかしながら、この場合においてもそのシフト幅は実験値と比べると小さい。

#### 3.4.5 アセチレンアニオンラジカルおよびビニリデンアニオンラジカルの電子スペクトル

Fig.2.8(a)に 1 mol% のアセチレンを含む 2-MTHF に 77K で  $\gamma$  線照射により生成した *trans*-CH≡CH の電子スペクトルを示す。このスペクトルでは許容遷移 (Band A)、306-361 nm と禁制遷移 (Band B)、 $\lambda < 413$  nm の 2 つの吸収バンドが観測された。また、いずれの吸収も振動構造を伴っている。Table 2.2 に吸収波長と振動構造の波数を示す。さらに、前者は基底状態 A<sub>g</sub> から励起状態 B<sub>u</sub> へ、後者は励起状態 A<sub>u</sub> への遷移にそれぞれ帰属している。2-MTHF 中においても Muto ら<sup>25</sup> と類似した線形を与えた。Table 光異性化反応は  $\lambda \geq 450$  nm の光照射を行なった際に観測されることから、吸収帯 B による光吸収により励起状態を経て反応が進行するものと考えられる。

$\lambda \geq 450$  nm の光照射後、つまり H<sub>2</sub>C=C<sup>·</sup> の電子スペクトルを Fig.2.8(b)に示す。H<sub>2</sub>C=C<sup>·</sup> の吸

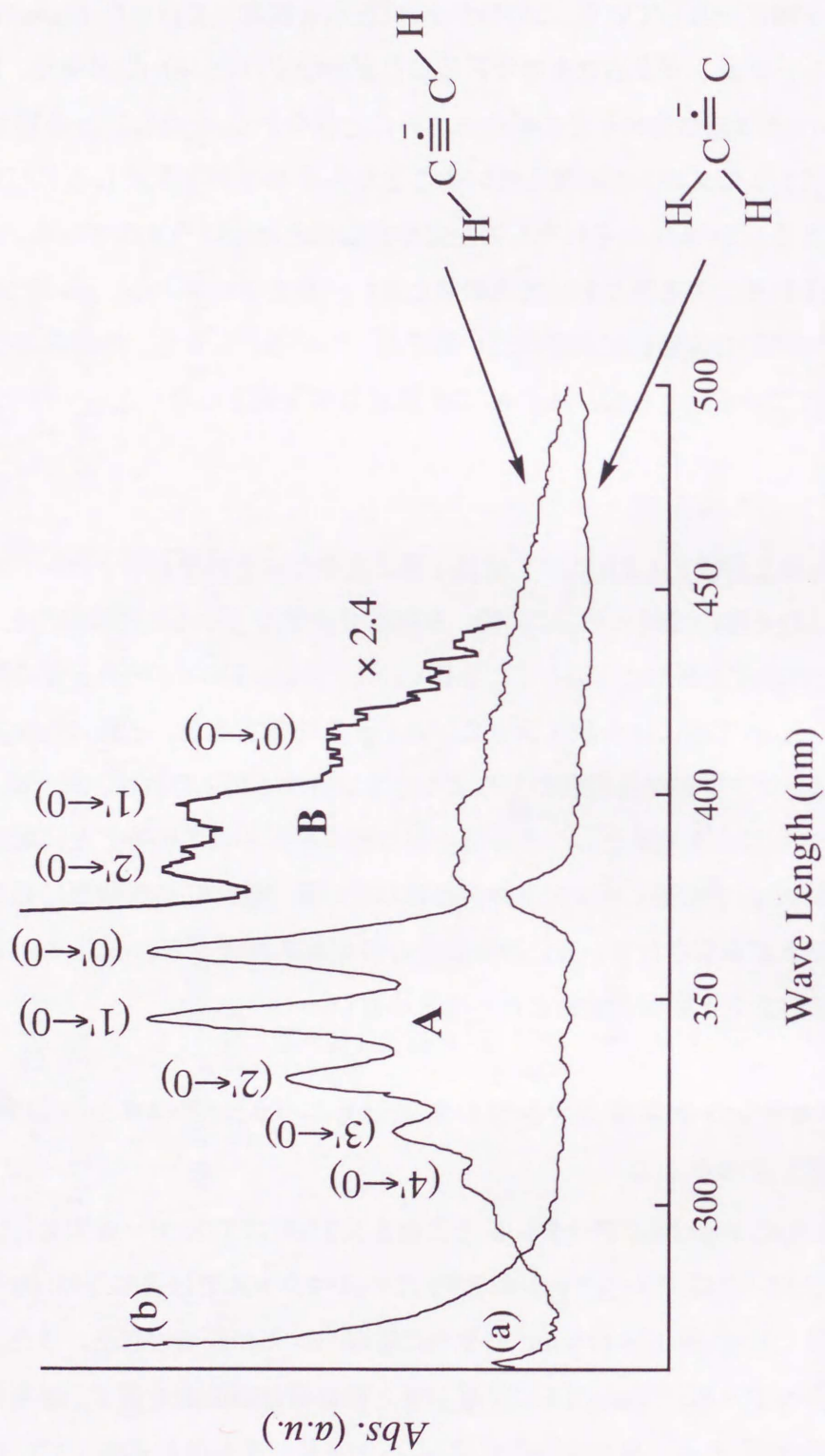


Fig.2.8 Electron absorption spectra of (a) *trans*-HC≡CH, (b) H<sub>2</sub>C=C• in 2-MTHF at 77K. (a) and (b) were observed immediately after the  $\gamma$ -ray irradiation and after 20 minutes light-illumination with the light of  $\lambda \geq 450\text{nm}$ , respectively.



Table 2.2 Vibronic and vibrational transition parameters of *trans*-CH=CH.

	Vibronic transitions (nm)				Vibrational structure (cm <sup>-1</sup> )				
Band A (Strong)	(0'←0)	(1'←0)	(2'←0)	(3'←0)	(4'←0)	(1'←0')	(2'←1')	(3'←2')	(4'←3')
	360.9	343.7	329.7	317.2	306.3	1390	1230	1200	1120
Band B (Weak)	(0'←0)	(1'←0)	(2'←0)			(1'←0')	(2'←1')		
	412.5	395.3	381.3			1060	930		

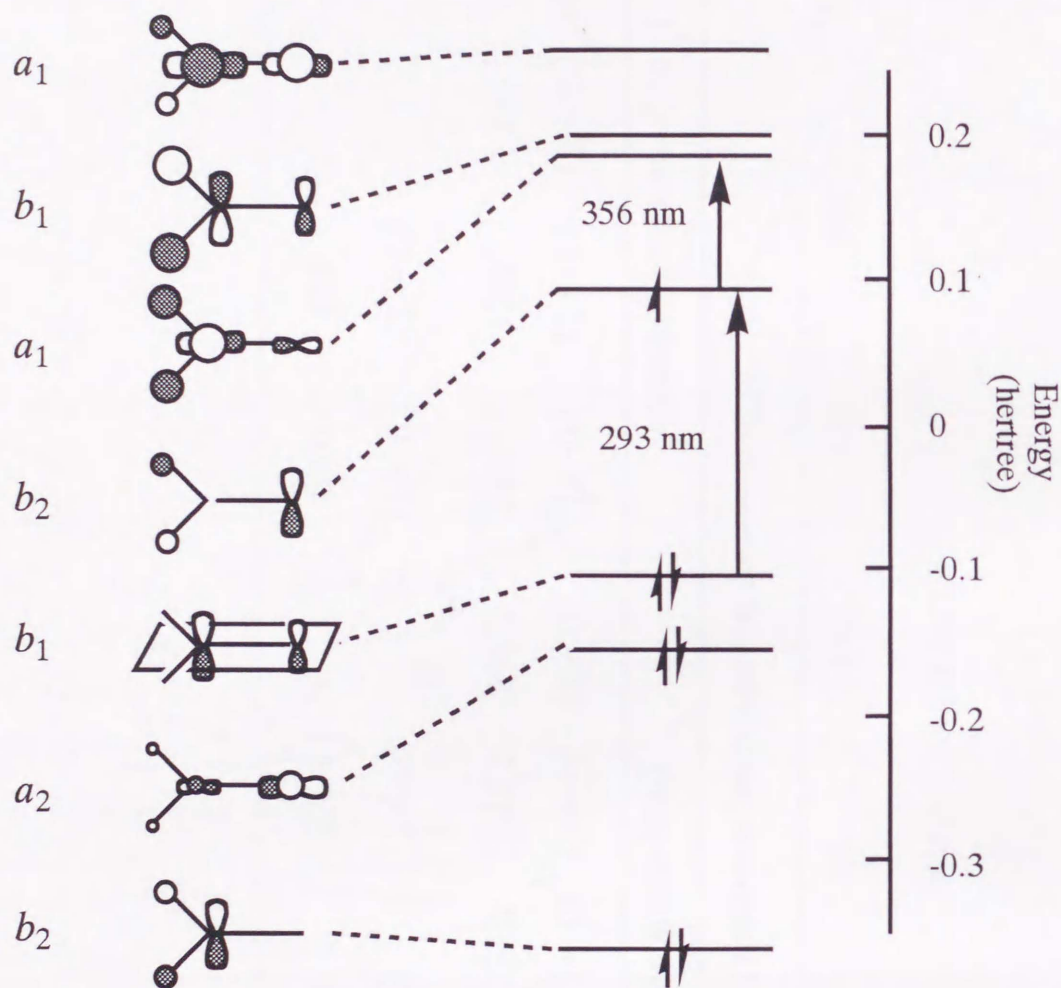


Fig.2.9 Energy level diagram of  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^-$  together with schematics of the associated molecular orbitals calculated by *ab initio* using CIS level of theory with 6-31++G\*\* basis sets based on the optimized structure given in Fig.2-6. The arrows marked in the figure show possible electron transitions in the radical anion.



吸収帯は $\lambda_{\max}=374\text{ nm}$ に観測された。この吸収においては振動構造は観測されなかった。我々は、*ab initio*-CI法により電子スペクトルの帰属を試みた。

Fig.2.9に *ab initio*-CI法(uhf/6-31++G\*\*)を用いて評価した分子軌道を示している。 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$ の基底状態は ${}^2B_2$ 構造をとっている。実測値374nmに近い値としては基底状態 ${}^2B_2$ より励起状態 ${}^2A_1$ への電子遷移356nmが考えられる。

## 2.5 まとめ

77Kにおける放射線照射で2-MTHFに生成したアセチレンアニオンラジカルはトランス型に曲がった構造を有することがESR並びに分子軌道法より示唆された。また、このESRは3-MP中で観測されたものとほぼ同一のパラメーターを与えた。また、続く $\lambda \geq 450\text{ nm}$ の光照射により *trans*- $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot$ は $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$ に分子内で光異性化反応を起すことがDおよび ${}^{13}\text{C}$ 同位体化合物を用いたESR測定より分かった。この異性化反応はこれまでにアルカリ金属カチオン存在下、4Kで報告されてきたが、金属カチオンが存在しない系で77Kにおいて観測されたのは本研究が初めてである。

ESRと同様2-MTHFで *trans*- $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot$ と $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$ の電子スペクトルを観測した。*trans*- $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot$ の電子スペクトルでは $\lambda_{\max}=345\text{ nm}$ の強い吸収に加えて $\lambda < 420\text{ nm}$ に弱い吸収が観測された。上記の光異性化は $\lambda \geq 450\text{ nm}$ の光照射で起こることから後者の吸収帯が関与していると考えられる。また、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$ の電子スペクトルでは $\lambda_{\max}=374\text{ nm}$ に振動構造を伴わない吸収が観測された。我々は分子軌道法を用いてこの吸収の帰属を試みた。その結果、この吸収は基底状態 ${}^2B_2$ より励起状態 ${}^2A_1$ への電子遷移に由来することが示唆された。

## 参考文献

1. (a) Ingold, C. K.; King, G. W. *J. Chem. Soc.* 2702, 1953.  
(b) Ingold, C. K.; King, G. W. *ibid* 2704, 1953.
2. Innes, K.K. *J. Chem. Phys.* 22, 863, 1954.
3. Kasai, P. H.; McLeod, Jr, D.; Watanabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 179, 1980.
4. Kasai, P. H. *J. Phys. Chem.* 86, 4092, 1982.
5. Manceron, L.; Andrews, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 563, 1985.
6. Picos, E. A.; Werst, D.W.; Trifunac, A. D.; Eriksson, L. A.; *J. Phys. Chem.*, 100, 8408, 1996.
7. Kasai, P. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1165, 1982.
8. Kasai, P. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 3299, 1992.
9. Nguyen, M. T. *J. Phys. Chem.*, 92, 1426, 1988.
10. Kasai, P. H.; McLeod, Jr., D. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6602, 1975.
11. Ozin, G.A.; Power, W. J. *Inorg. Chem.*, 16, 212, 1977.
12. Ozin, G.A.; Power, W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6508, 1976.
13. Kasai, P. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6704, 1983.
14. Cohen, D.; Basch, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6980, 1983.
15. Manceron, L.; Andrews, L. *J. Phys. Chem.*, 89, 4094, 1985.
16. Sakai, S.; Morokuma, K.; *J. Phys. Chem.*, 91, 3661, 1987.
17. Manceron, L.; Schrimpf, A.; Bornemann, T.; Rosendahl, R.; Faller, F.; Stockmann, H. *J. Chem. Phys.*, 169, 219, 1993.
18. Chenier, J. H. B.; Howard, J. A.; Mile, B.; Sutcliffe, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 788, 1983.
19. Eriksson, L. A.; Wang, J.; Boyd, R. J. *Chem. Phys. Lett.*, 235, 422, 1995.
20. Matsuura, K.; Muto, H. *J. Phys. Chem.*, 97, 8842, 1993.
21. Matsuura, K.; Muto, H. *J. Chem. Phys.*, 94, 4078, 1991.
22. Edlund, O.; Lund, A.; Shiotani, M.; Sohma, J.; Thuomas, K. -Å. *Mol. Phys.*, 32, 49, 1976.
23. Edlund, O.; Sohma, J. *Mol. Phys.*, 29, 1229, 1975.
24. Taarit, Y. B.; Symons, M. C. R.; Tench, A.J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1149, 1977.
25. Kusumori, T.; Matsuura, K.; Muto, H.; *J. Chem. Phys.*, 104, 8879, 1996.



## 第三章 メチルアセチレンアニオンラジカルの電子構造

### 3.1 はじめに

前章においてアセチレンアニオンラジカルの電子構造と光異性化反応について述べた。その中で、アセチレンアニオンラジカルは結合性 $\sigma$ 軌道の寄与によりトランス型に曲がった構造をとり、光照射によりビニリデンアニオンラジカルに異性化を起こす事を見出した。

本章では、アセチレンにアルキル基を導入し、電子構造や光反応に及ぼす影響について検討した。アルキル基は一般に電子供与基として働き、基質に対する求電子的な攻撃性を増大させることが知られている。この作用は $\sigma$ 軌道を通して起こるものであり、このことは、 $\sigma$ 軌道が寄与するアセチレンアニオンラジカルの電子状態に影響すると考えられる。また、ラジカル分子においては、メチル基水素の超共役効果も電子分布を決定する大きな要因となり得る。

以前、岸田ら<sup>1)</sup>はジエチニルシラン系アニオンラジカルを捕捉し、ESRの観測を行った。その結果、不対電子は一方のエチニル基に局在し、エチニルプロトンは三重結合方向から曲がった位置を占めることを報告した。さらに、エチニルプロトンの等方性 $hf$ は5.1~6.1mTとアセチレンアニオンラジカルのそれに比べて大きな値を示している。これは、ジエチニルシランは $\sigma$ 軌道の寄与がより大きいことを示唆している。そこで本研究では、アセチレンアニオンラジカルの置換基導入による電子構造への影響を検討するため、最も簡単なアルキル誘導体であるメチルアセチレンをモデル化合物として取り挙げ、ESR、電子スペクトルによる研究を行った。また、これらの分光法によって得られたパラメーターを分子軌道法によって評価した。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 試料

試薬としてメチルアセチレン、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (MA、高千穂工業)、メチル基を選択的重水素置換したメチルアセチレン、 $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (MA- $d_3$ 、高千穂工業、99%D)を含む2-メチルテトラヒドロフラン(2-MTHF、東京化成)を使用した。MAおよびMA- $d_3$ は購入したものをそのまま用いた。2-MTHFは使用前に金属ナトリウムで処理し乾燥した。1mol%のMAまたはMA- $d_3$ を含む2-MTHFを真空ライン上でESRサンプル管内で調製し、液体窒素により固化させた後真空排気した。この操作を数回繰り返したのちサンプル管を封じ切った。

### 3.2.2 $\gamma$ 線および光照射

サンプルを液体窒素 77K 下で暗中所において $\gamma$ 線照射を行った。線源には約 10,000 キュリーの $^{60}\text{Co}$ を用い、照射時間は 20-30min で行った。MA アニオンラジカル(MA $\cdot^-$ )は $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線の初期イオン化過程により生成する(Fig.3.1)。捕捉電子の光ブリーチには\*Wのタングステンランプを用い、種々のカットフィルター(R60、Y45、UV30、数字 $\times$ 10nm において光の透過率は 50%)により照射波長を調節した。

### 3.2.3 メチルアセチレンアニオンラジカルの生成機構<sup>2</sup>

イオン化放射線照射によるアセチレン系アニオンラジカルの生成機構を Fig.3.1 に示す。 $\gamma$ 線のエネルギーは最初にマトリックス分子に加わり、マトリックス分子より電子がたたき出される。たたき出された電子は系内に捕捉される。この捕捉電子は ESR、電子スペクトルいずれにおいても観測できる。捕捉電子は光照射により“モバイル”な電子となる。この電子はより電子親和力(EA)の大きい分子に取り込まれる。上記の系ではアセチレン分子が相当し、従って電子はアセチレンに取り込まれることにより、アセチレンアニオンラジカルが生成する。また、2-MTHF はプロトン解離により中性ラジカルへ転移する。

### 3.2.4 ESR および電子スペクトル測定

ESR 測定は Bruker 社 ESP-300E により、暗所で 77K において行った。g 値並びに磁場強度の校正は  $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$  を用いて行った。電子スペクトルは HITACHI 社 U-300 分光器を用いて 77K で行った。

## 3.3 分子軌道計算

### 3.3.1 構造最適化

構造最適化には *ab-initio* 法により uhf/6-31+G\*\*レベルで計算を行った。アニオンラジカルの計算により基底関数には拡散関数を導入した。プログラムは広島大学情報処理センターの Cray システム上の Gaussian94<sup>3,4</sup>を用いた。

### 3.3.2 $hf$ 及び $g$ テンソルの評価

等方性  $hf$ の計算は INDO 法を用いて行った。スピン密度と  $hf$ 値の対応は、pople<sup>9</sup>らが報告したパラメーター[プロトン  $hf$ の場合  $A = \rho(\text{H}_{1s}) \times 53.8$  (mT)]を用いた。分子の幾何構造は上



記の最適化構造を用いた。また、異方性  $hf$  は INDO 法によって評価したスピン密度分布をもとに ANADIP プログラムを用いて計算した。後に述べるようにメチルアセチレンアニオンラジカルの ESR はエチニルプロトンの  $hf$  の異方性により特徴的な線形を有する。従って、本研究では電子と核の dipole-dipole 相互作用を考慮し、ANADIP<sup>5,6</sup> によって  $hf$  テンソルの主値並びに主軸方向を評価した。  $g$  値は最適化構造をもとに AM1 法により評価した分子波動関数とエネルギーを式 2.1 に代入して求めた。

## 3.4 実験結果

### 3.4.1 メチルアセチレンアニオンラジカルの ESR

Fig.3.2(a)は 1mol%の MA を含む 2-MTHF に 77K で  $\gamma$ 線照射後観測した ESR スペクトルである。スペクトルは少なくとも 2 種の成分からなる。一つは捕捉電子に帰属される中央のシャープな一本線( $g=2.0023$ )、そして 2-MTHF より生成した 2-メチル-2-テトラヒドロフリルラジカル(2-M-2-THF $\cdot$ )に帰属される  $hf=1.9\text{mT}$  のブロードな 7 本線である<sup>7</sup>。  $\lambda \geq 600\text{nm}$  の光照射を行うと中央の捕捉電子の一本線は消滅した。 Fig.3.4(a)の電子スペクトルにおいて捕捉電子は  $\lambda_{\text{max}}=1200\text{nm}$  のブロードな信号に帰属できることから、上述の Fig.3.1 に示すとおり、捕捉電子が光を吸収し、流動性を帯び系内のいずれかの分子に取り込まれたことを示唆している。また、捕捉電子消滅と同時に分解の悪い 2 本線が 2-M-2-THF $\cdot$  に混じって現れた。この 2 本線は MA 存在下でのみ観測されたことから、MA が電子を取り込んで生成した MA $\cdot$  かもしくは MA 生成後、二次反応によって生成した別種のラジカルに帰属可能である(Fig.3.2(b))。続いて、  $\lambda \geq 350\text{nm}$  の光照射を行うと上記の 2 本線が消滅し、 2-M-2-THF $\cdot$  のみの信号が観測された(Fig.3.2(c))。そこで、1(b)から 1(c)を差し引くと MA 由来のラジカルのスペクトルが単独に観測できた(Fig.3.2(d))。このスペクトルは 2 本線に加え、それぞれがさらに 4 本線に分裂している。このスペクトルは 1つのエチニルプロトンと三つの磁氣的等価なメチルプロトンによる  $2 \times 4$  本線と考えられる。従って、問題のスペクトルは MA に帰属できる。また、このスペクトルはエチニルプロトンの  $hf$  ならびに  $g$  値の異方性を伴い、左右非対称な線形を有しているのが特徴的である。そこで、メチル基水素を選択的重水素置換した MA(MA- $d_3$ )を用い同様の実験を行った。重水素は水素の約 1/6.5 の磁気モーメントを有することから、その  $hf$  が線幅以下となる場合には、スペクトルを簡略化する手段として用いられる。 Fig.3.3(a)に見られるように、メチル基水素の  $hf$  が線幅以下となり見かけ上消滅した結果、エチニルプロトンのみの 2 本線を明瞭に観測することができた。 Fig.3.3(b)に示す ESR シミュレーションより、実測スペクトルを精度よく

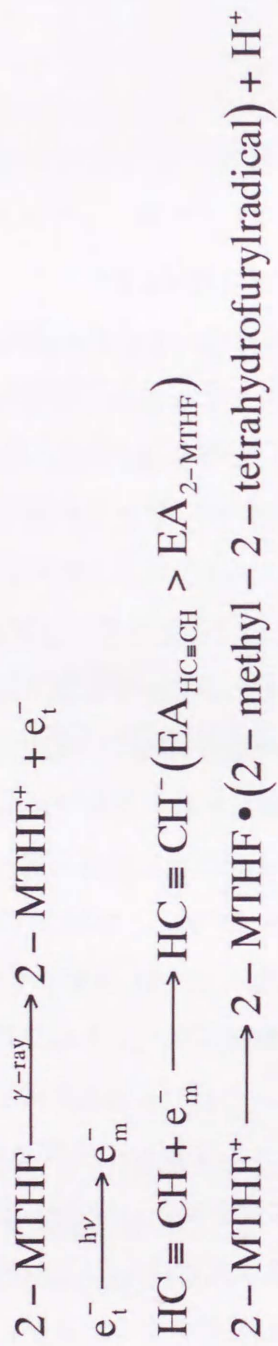


Fig.3.1 The generation of MA- in irradiated 2-MTHF solution.



再現することができた( $A_{xx}^{1H}=5.36\text{mT}$ 、 $A_{yy}^{1H}=4.39\text{mT}$ 、 $A_{zz}^{1H}=3.85\text{mT}$ 、 $g_{xx}=2.0005$ 、 $g_{yy}=2.0020$ 、 $g_{zz}=2.0021$ )、(Table1 参照)。このパラメーターを基に行った Fig.3.2(d)の差スペクトルのシミュレーションにおいても実測を満足に再現することができた( $a_{iso}^{3H}=0.50\text{mT}$ )。ここで、エチニルプロトンの  $hf$  の等方性項( $A_{iso}^{1H}$ )は  $4.53\text{mT}$  であり、メチルラジカルにおけるプロトン  $hf$  が約  $2.3\text{mT}$  であることを考えると、以上に大きな値を示していることがわかる。MAが $\pi$ 型ラジカルであるとする、二つの炭素原子に均等に不対電子が分布したと仮定した場合、エチニルの  $hf$  は約  $1.2\text{mT}$  になる。しかしながら、実測値はその約 4 倍の値を示しており、MAが $\pi$ 型ラジカルではなく、 $\sigma$ 軌道の寄与を含んでいることを示唆している。また、メチルプロトンの等方性  $hf$  は  $0.50\text{mT}$  であり、この値は、エチルラジカルのメチルプロトン  $hf$  が  $2.7\text{mT}$  であることを考えると<sup>8</sup>、非常に小さい値であることが分かる。このことから、MAが $\sigma$ 軌道の寄与を受けていることがわかる。武藤らが 3-MP 中で観測したアセチレンアニオンラジカルのプロトン  $hf$  は  $4.8\text{mT}$  と大きく、彼らはトランス型に曲がった構造をとっていると報告している。これは、水素が  $C\equiv C$  結合から曲がった位置を占めることにより、炭素の $\sigma$ 軌道から水素にスピンの流入してくるからであり、このことから、MAの場合においてもこの異常に大きな  $^1Hhf$  は MA の曲がった構造で説明可能である。

また、MAの  $g$  値においてもアセチレンアニオンと同様に異方性を持ち、一つの主軸方向で大きな負シフト( $\Delta g=2.0005-2.0023=-0.0018$ )が観測された。

### 3.4.2 メチルアセチレンアニオンラジカルの電子スペクトル

Fig.3.4 に MA の電子スペクトルを示す。(a)は $\gamma$ 線照射直後の電子スペクトルである。 $\lambda_{\text{max}}=1200\text{nm}$  のブロードな吸収は捕捉電子に対応する。また、 $\lambda_{\text{max}}=360\text{nm}$  に  $1150\text{cm}^{-1}$  の振動バンドを伴う吸収が観測できた。これは、(d)に示す 2-MTHF のみを  $77\text{K}$  で $\gamma$ 線照射して得られた電子スペクトルでは観測されないこと、さらには ESR の結果を考慮すると MA の吸収に帰属できる。そこで、 $\lambda\geq 600\text{nm}$  の光を照射すると捕捉電子は減衰し、それに伴って、MA の吸収は増大した(Fig.3.4(b))。さらに、 $\lambda\geq 350\text{nm}$  の光照射によりこの吸収は消滅した(Fig.3.4(c))。従って、電子スペクトルの結果は ESR に完全に対応していることが分かる。

## 3.5 分子軌道計算

MAの ESR および電子スペクトルより得られた実験パラメーターを詳細に評価するため、種々の分子軌道法による実験パラメーターの再現を試みた。

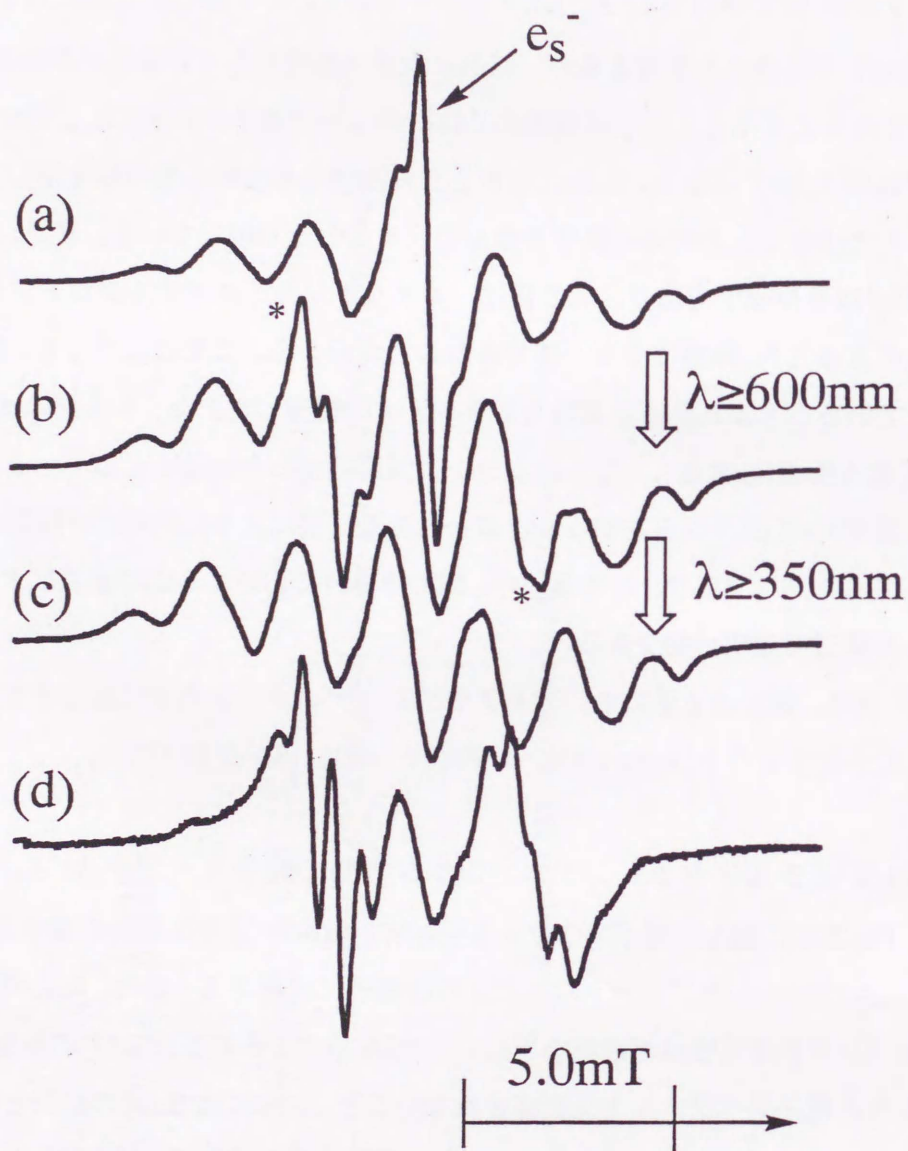


Fig.3.2 ESR spectra of a solid solution of 2-MTHF containing 1mol% of methylacetylene (MA) irradiated by  $\gamma$ -ray at 77K. (a) observed immediately after  $\gamma$ -irradiation; (b) after illumination by light of  $\lambda \geq 600 \text{ nm}$ ; (c) after illumination by light of  $\lambda \geq 350 \text{ nm}$ ; (d) difference spectrum between (b) and (c). Spectra (c) and (d) are attributable to neutral 2-MTHF radical and the radical anion of MA, respectively.



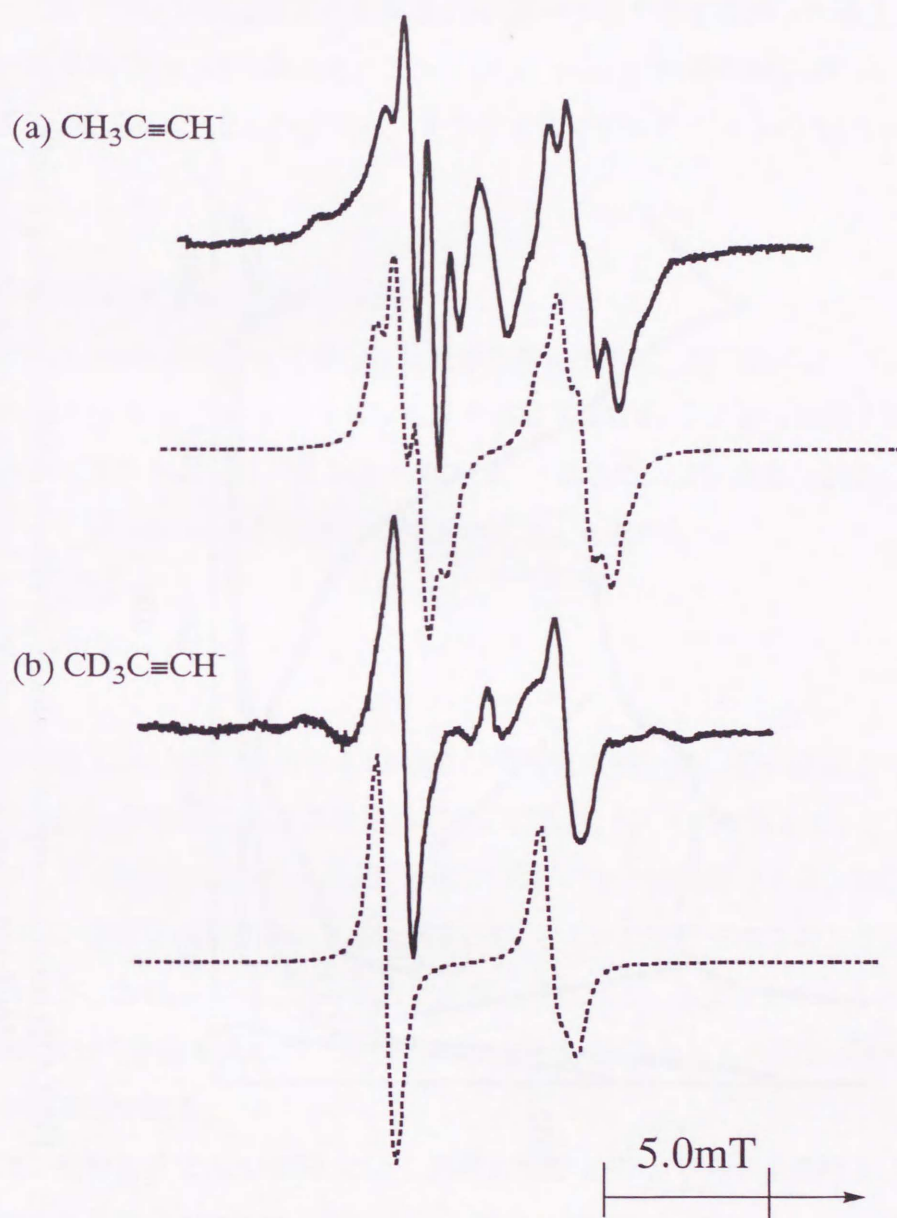


Fig.3.3 ESR spectra of (a)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}^-$  and (b)  $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CH}^-$  in 2-MTHF matrix at 77K.

The solid lines are observed ones and the dotted lines are their simulation spectra.

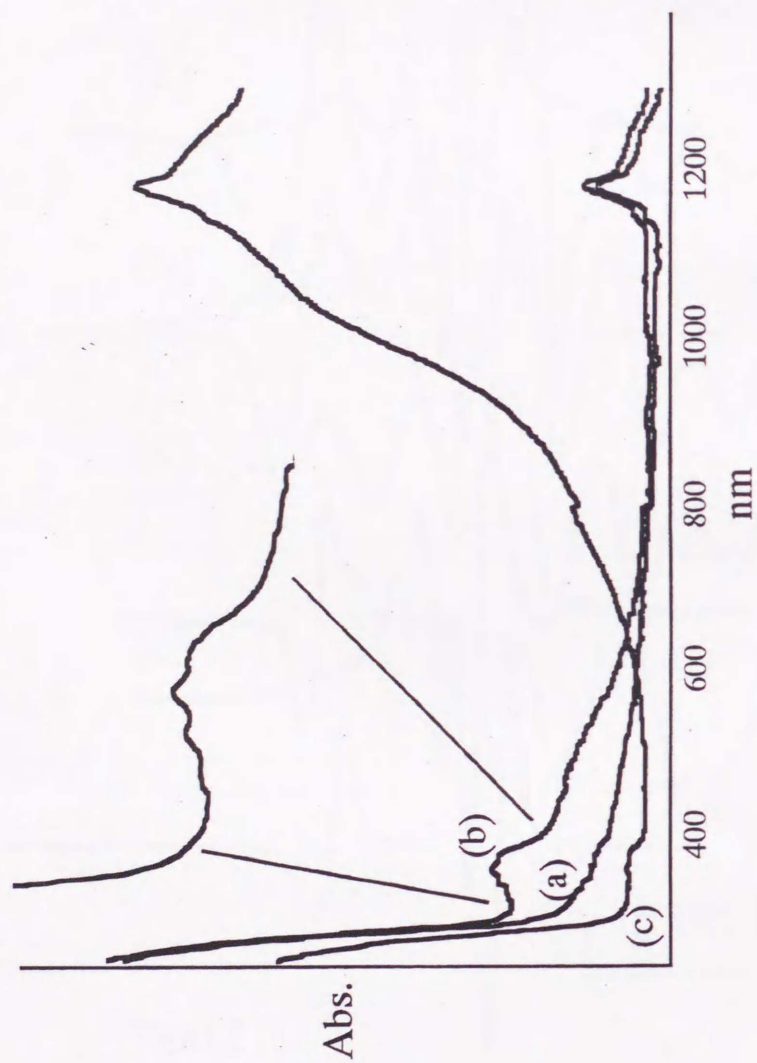


Fig.3.4 Electronic absorption spectra of g-irradiated 2-MTHF containing 1 mol% of MA. (a) observed immediately after g-irradiation; (b) after illumination of the light of  $\lambda \geq 600$  nm; (c) after illumination of the light of  $\lambda \geq 350$  nm.



### 3.5.1 メチルアセチレンアニオンラジカルの構造最適化

Fig.3.5 は *ab initio* 法より評価された MA の (a) トランス型および (b) シス型を仮定した際の最適化構造と対電子軌道 (SOMO) の概略図である。いずれの場合も対電子は C≡C 結合間に局在し、エチニルプロトンおよびメチル基は C≡C 結合から大きく曲がった構造をとっている。また、いずれも平面  $C_s(A)$  対称構造をとっており、 $p_x$  と  $p_y$  軌道のみが SOMO に寄与している。さらに、Total Energy を比較すると、トランス型がシス型より 0.01 hartree (0.27 eV) 安定となっている。

### 3.5.2 INDO/ANADIP による $hf$ の評価

Fig.3.6 は *ab initio* 法によって得られた最適化構造を基に、INDO によって評価したエチニルプロトンの等方性  $hf$  と INDO のスピン密度を基に ANADIP<sup>5,6</sup> により評価された異方性  $hf$  の主値と主軸を示している。なお、等方性  $hf$  は水素 1s 軌道のスピン密度 ( $\rho(H_{1s})$ ) より Pople らが報告したパラメータ 53.99 mT を用い、以下の式により求めた<sup>9</sup>。

$$a_{iso} = 53.99 \times \rho(H_{1s}) \quad (\text{mT}) \quad (2.2)$$

評価された等方性  $hf$  はトランス型で 6.53 mT と実測値 4.53 mT に近い値を示しているのに対し、シス型で 12.0 mT 非常に大きな値を示した。これは、トランス型よりシス型の方が炭素 s 軌道の寄与が大きくなり、従って p 軌道の分極が大きくなった結果である。INDO 法によって評価されたスピン密度分布を Table 3.2 に示す。C1 と C2 では原子内でのスピン密度の総和はほぼ同一であるが、各軌道への分布の仕方が大きく異なっていることがわかる。C1 の s 軌道は C2 の約 2 倍のスピン密度を有しており、逆に  $p_y$  軌道で C2 が C1 の約 2 倍のスピン密度を有しているのが特徴的である。

INDO のスピン分布を基に ANADIP により評価された  $hf$  テンソルの主軸はトランス型、シス型ともに z 軸は分子軸 c に完全に一致し、x、y 軸はそれぞれ分子軸 a、b より約 1° ずれた方向となった。また主値は実測値  $b_{xx}=0.83$  mT、 $b_{yy}=-0.14$  mT、 $b_{zz}=-0.68$  mT に対し、トランス型の計算値では  $b_{xx}=0.81$  mT、 $b_{yy}=-0.27$  mT、 $b_{zz}=-0.54$  mT と実験値と同様、3 軸で大きく異なる値を示し、かつそれぞれ良好な一致を示した (Table 2.1)。それに対しシス型では、 $b_{xx}=0.31$  mT、 $b_{yy}=-0.12$  mT、 $b_{zz}=-0.19$  mT とトランス型に比べ異方性の寄与は小さく、ほぼ軸対称性を示した。結果として、INDO、ANADIP による計算はいずれも MA のトランス型構造を支持するものとなった。Table 3.3 にエチニルプロトンの  $hf$  の異方性における各炭素の寄与をまとめた。

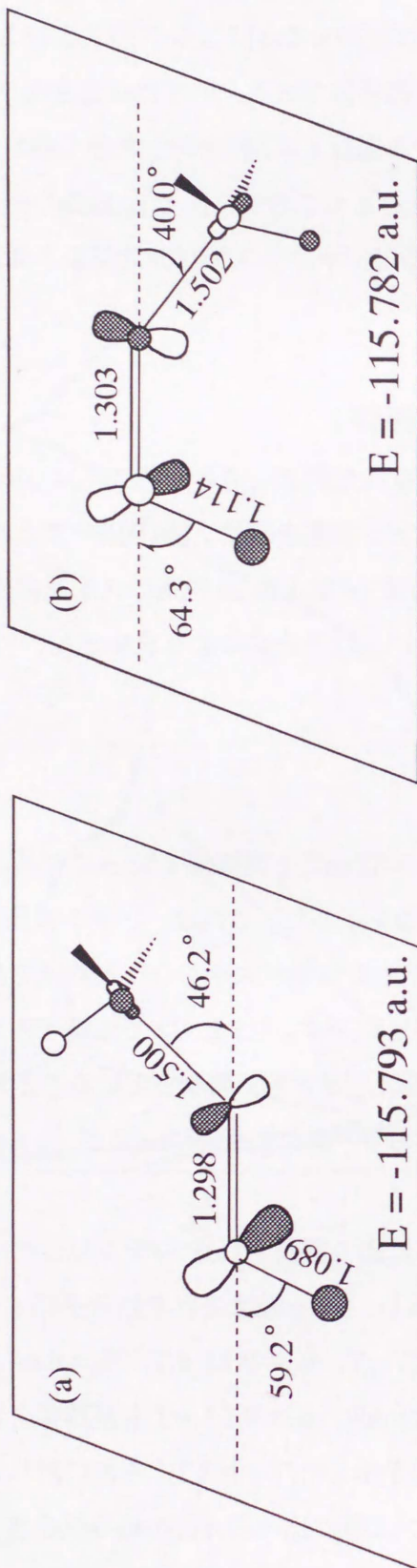


Fig.3.4 Optimized structures of *trans*- and *cis*- $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$  evaluated by *ab initio* (uhf/6-31+G\*\*) method.



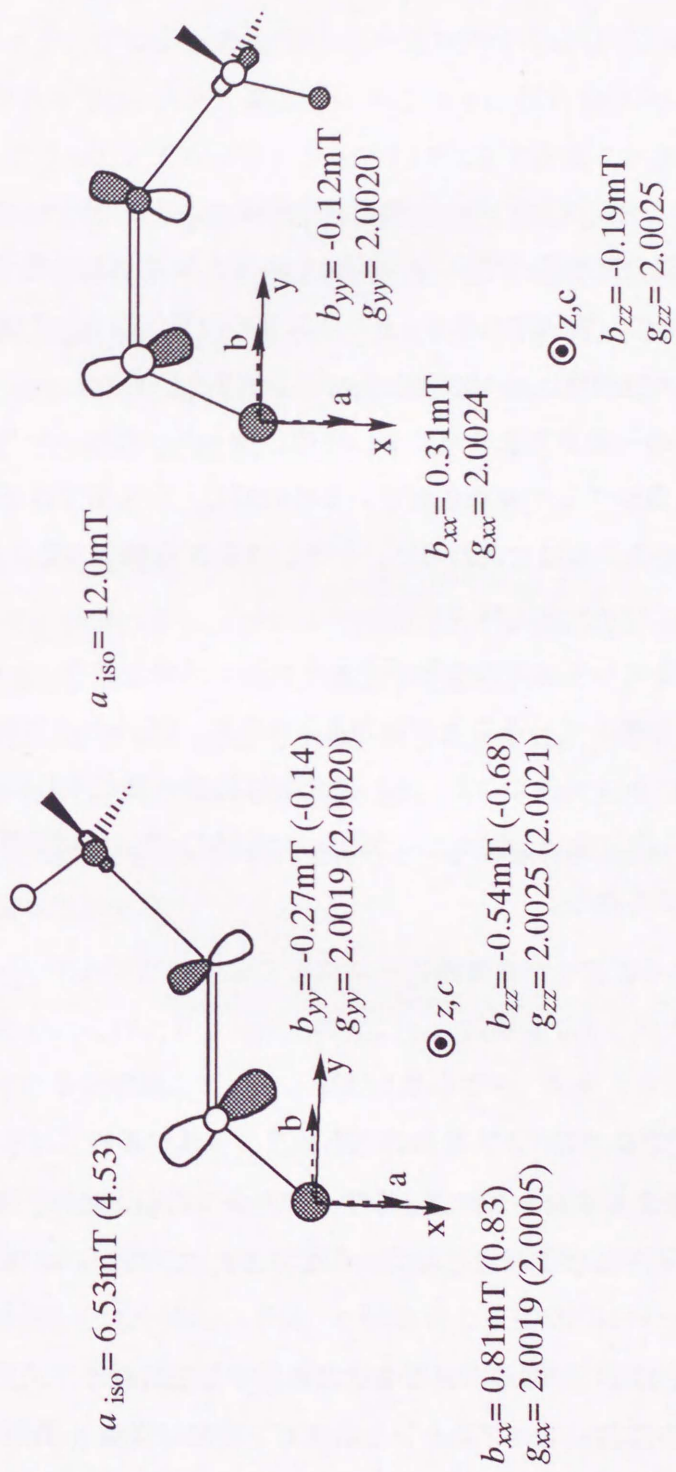


Fig.3.5 Principal values and axes of hf and g tensors evaluated for (a) *trans*- and (b) *cis*- $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ . Experimental values are in parentheses.

エチニルプロトンの異方性  $hf$  は三つの炭素の  $p$  軌道上のスピンのエチニルプロトン核の双極子相互作用の総和となる。また、その寄与の大きさはエチニルプロトンとの距離の-3乗と炭素上のスピン密度に比例する。Table 2.2 を見ると  $hf$  テンソルの寄与のほとんどは C1 である事が分かる。 $p$  軌道のスピン密度は C1 より C2 の方が大きい、よりエチニルプロトンに近い C1 が大きな寄与を示している。

### 3.5.3 $g$ テンソルの評価

$g$  テンソルの計算は式(2.1)を用いて行った。 $g$  値の実験値は  $g_{xx}=2.0005$ 、 $g_{yy}=2.0020$ 、 $g_{zz}=2.0021$  とほぼ軸対称の異方性を持っている。さらに  $g_{xx}$  において、自由電子の値(2.0023)から大きく負にシフトしているのが特徴的である。トランス型の計算値は  $g_{xx}=2.0019$ 、 $g_{yy}=2.0019$ 、 $g_{zz}=2.0025$ 、シス型では  $g_{xx}=2.0024$ 、 $g_{yy}=2.0020$ 、 $g_{zz}=2.0025$  といずれも  $g_{yy}$ 、 $g_{zz}$  ではよい一致を示しているものの、 $g_{xx}$  の一致があまり良くない結果となった。双方の大きな特徴の違いは、 $g_{xx}$  においてトランス型では負シフトが評価されているのに対し、シス型では正シフトと評価されていることである。この結果を考慮に入れると、トランス型の方がシス型より実験値の傾向を満足しているといえる。

$g_{xx}$  の負シフトが小さい理由としては次のことが考えられる。式(2.1)より、 $g$  値のシフト幅は分母の  $E_n - E_0 = \Delta E$  に大きく依存していることがわかる。つまり、 $\Delta E$  が大きければ、シフトは小さくなり、小さければ、シフトは大きくなる。言い換えれば基底状態と励起状態のエネルギー差が大きく反映されていることになる。従って、今回用いた AM1 では励起状態のエネルギーを過大評価していることが考えられる。

## 3.6 考察

### 3.6.1 メチルアセチレンアニオンラジカルの $^1\text{H}$ - $hf$

MA の ESR においてエチニルプロトンは 4.53mT とアセチレン(4.8mT)と同様通常の  $\pi$  ラジカルを仮定した場合よりはるかに大きな値をもつ。また、メチルプロトンは 0.50mT と逆に小さな  $hf$  を持つ。

エチニルプロトンの異常に大きな  $hf$  は以下の理由によると考えられる。

通常の炭化水素  $\pi$  ラジカルにおいて  $\alpha$  プロトン上のスピン密度は炭素  $p_z$  軌道からのスピン分極により発生する。この場合、プロトン上には負のスピン密度が発生し、同時に負の  $hf$  を有する。メチルラジカルは典型的な平面  $\pi$  ラジカルであり、不対電子は中心炭素の  $p_z$  軌道に局在している。このメチルラジカルにおいてプロトン  $hf$  はわずか(-)2.3 mT である。言い換えれば、



平面 $\pi$ ラジカルの $\alpha$ プロトンはこれ以上の  $hf$  を持ち得ないことになる。ところが、MA $\cdot$ の場合には不対電子軌道は $\sigma$ 軌道の寄与を受けている。従って、H-C  $\sigma$ 結合を通して正スピンのプロトンに流れ、さらに $\beta$ 炭素からの超共役効果もあいまって、エチニルプロトンは異常に大きな  $hf$  を有することになる。

さらに、メチルプロトンの  $hf$  が小さい値を持つのは以下の理由によると考えられる。通常の $\pi$ ラジカルでは、メチル基は特に $\beta$ -Cからの超共役効果により大きな  $hf$  を持つはずである。エチルラジカルのメチルプロトン  $hf$  が 2.5 mT であることを考えると MA $\cdot$  では約 1.3 mT (ただし、不対電子は二つの  $sp$  炭素の  $p_z$  軌道に均等に分布していると仮定する。) となると考えられる。しかし、実験値はその半分以下である。これは超共役効果が支配的な $\beta$ -Cの  $p$  軌道のスピンの  $s$  軌道に流出したことにより、超共役効果が減少したことに伴っていると考えられる。結果として、この異常な  $hf$  は MA $\cdot$  が通常の $\pi$ ラジカルではなく、 $\sigma$ 軌道の寄与を受けて曲がった構造をとることで説明できる。

### 3.6.2 メチル基置換効果

MA $\cdot$  もアセチレンアニオンラジカルと同様にトランスに曲がった構造をとる。エチニルプロトンの  $hf$  は 4.53 mT であり、武藤らが観測した 3-MP 中のアセチレンアニオンラジカルのそれ (4.8 mT) と類似した値を示した。これは、エチニルプロトンが結合した炭素への $\sigma$ 軌道の寄与がアセチレンアニオンラジカルと同程度であることを示唆している。この場合、MA の  $sp$  炭素を  $^{13}\text{C}$  で置換した化合物を用いた測定を行うと  $^{13}\text{C}$  の等方性  $hf$  はアセチレンアニオンより小さくなるのが期待できる。

武藤らは、ヘキシニルアニオンラジカル<sup>10</sup>の観測も行っており、エチニルプロトンの  $hf$  は 4.4 mT である。これより、炭素上の $\pi$ スピン密度は 0.4 となり、スピンは 2 つの  $sp$  炭素に对称に分布していると結論している。MA $\cdot$  においても、エチニルプロトンの  $hf$  値は 4.53 mT と  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  のそれと同等であることから、少なくともエチニルプロトン側の炭素上の各原子軌道におけるスピン密度分布はアセチレンと類似していると考えられる。Table 3.1 に示した INDO のスピン密度分布を見ると、C1 は  $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot$  とほぼ同等であることが分かる。しかしながら、メチル基が結合した C2 においては、 $\sigma$ 軌道がより支配的になっていることが分かる。これは、摂動により混入する結合性の $\sigma$ 軌道において C2 の  $\text{C}\equiv\text{C}$  結合方向の  $p_y$  が支配的であることを示唆している。

Table 3.1 Spin distribution in HC-CCH<sub>3</sub><sup>-</sup> evaluated by uhf/INDO.

	s	P <sub>x</sub>	P <sub>y</sub>	P <sub>z</sub>
H <sup>1</sup>	0.1207			
C <sup>1</sup>	0.1234	0.1689	0.1026	0.0109
C <sup>2</sup>	0.0629	0.1299	0.2191	-0.0090
	0.0072	0.0184	-0.0308	-0.0002

C<sup>3</sup> The atom numbers seen in this table are as follows. H<sup>1</sup>-C<sup>1</sup>=C<sup>2</sup>-C<sup>3</sup>H<sub>3</sub>





### 3.7 まとめ

77Kにおける $\gamma$ 線照射により 2-MTHF マトリックス中に MA $\cdot$ を準安定状態で生成し、ESR および電子スペクトルの観測を行った。MA $\cdot$ の ESR においてエチニルプロトンは通常の $\pi$ ラジカルを仮定した場合より極めて大きな hf を持ち、メチルプロトンは逆に小さな hf を持つことがわかった。これは、MA $\cdot$ が非直線に曲がった構造をとることに起因する。分子軌道法を用いた構造最適化、および hf、g テンソルの評価の結果、MA $\cdot$ はアセチレンアニオンラジカルと同様にトランス型に曲がった構造をとることがわかった。また、アセチレンアニオンラジカルでは対称性から不対電子は二つの炭素に完全に対称的に分布しているのに対し、MA $\cdot$ では二つの sp 炭素にほぼ均一に分布しているが、原子内での各軌道への分布は異なっていることが INDO 法より評価された。電子スペクトルを測定した結果、360 nm に MA $\cdot$ の極大吸収が  $1150\text{ cm}^{-1}$  の振動構造を伴って観測された。ab initio-CI 法による計算の結果、360nm は SOMO からそれより 2 つ上のレベルの軌道への電子遷移に由来していることが示唆された。また、振動計算の結果、 $1150\text{ cm}^{-1}$  はトランス方向への面内変角振動であることが示唆された。



## 参考文献

1. M. Shiotani, N. Kishida, M. Ishikawa, *Unpublished results*.
2. A. Lund and M. Shiotani, *Radical Ionic System*, Kluwer, Dordrecht 1991.
3. J. B. Foresman and Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with the Electronic Structure Method*, 2 nd edn., Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1996.
4. J. B. Foresman and Æ. Frisch, *Gaussian 94 Reference Manual*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1996.
5. O. Edlund, A. Lund, M. Shiotani, J. Sohma and K- A. Thuomas, *Mol. Phys.*, 32, 49, 1976.
6. O. Edlund and J. Sohma, *Mol. Phys.*, 29, 1229, 1975.
7. For example (a) S. Takeda, N. E. Houser, and R. C. Jarnagin, *J. Chem. Phys.*, 54, 3195, 1971.  
(b) P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 5950, 1972.
8. For example R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, 39, 2147, 1963.
9. J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970.
10. Matsuura, K.; Muto, H. *J. Chem. Phys.* 94, 4078, 1991.

## 第四章 フッ素置換ベンゼンカチオンラジカルの ESR と 電子構造

### 4.1 はじめに

炭化水素イオンラジカルの構造はフッ素置換によって劇的に変化し得ることが知られており、これまで ESR による研究が進められてきた。

ベンゼンカチオンラジカル( $C_6H_6^+$ )は静的ヤーン-テラー効果により HOMO( $b_{3g}$ 、 $b_{1g}$ )の縮退が解け、不対電子は  $b_{3g}(D_{2h})$ 軌道を占有することが報告されている<sup>1-3</sup>(Fig.4.1)。しかしながら、すべての水素をフッ素置換した  $C_6F_6^+$ においてはエネルギー準位が逆転し、 $b_{1g}$ が SOMO となることが報告されている。

ベンゼンに対するフッ素置換基効果は選択的フッ素置換ベンゼンを用い光電子スペクトル (PES)と CNDO/S2 MO 計算により研究され、フッ素置換の数と位置により縮退軌道の分裂が異なることが報告されている (Fig.4.2)<sup>6,7</sup>。しかしながら、PES から得られる直接的な情報はイオン化エネルギーとそれに伴う吸収の強度であることから、電子構造を実験的かつ定量的に考察することは難しい。これに対し、ESR は検出対象がラジカル種に限られているが電子構造に関する直接的な情報を得ることができる。そこで、本研究ではカチオンラジカルの SOMO は母分子の HOMO を反映することに着目し、ESR を用いた選択的フッ素置換ベンゼンカチオンラジカルの電子構造の評価を行った。

フッ素化合物イオンラジカルの ESR は  $^{19}F(I=1/2)$ による特徴的なスペクトルを与える。 $^{19}F$ は天然存在比が 100%であり、核磁気モーメントが水素と同程度であることから非常に高感度である。また、2p 軌道上の不対電子により大きな異方性  $hf$  を与える。異方性  $hf$  は p 軌道のスピン密度と電子-核双極子間の距離に関する値であることから、ラジカル種の構造解明において極めて重要なパラメーターである。

### 4.2 実験

一連のフルオロベンゼンカチオンラジカルは  $CCl_3F$  または  $cC_6F_{12}$  マトリックスを用いて生成した。それぞれのマトリックスのイオン化ポテンシャルは  $CCl_3F$  は  $11.8eV^{15}$ 、 $c-C_6F_{12}$  は  $12.9eV^{16}$  といずれも大きいことから、カチオンラジカルの生成に適していると考えられる。Scheme 4.1 にフルオロベンゼンカチオンの生成機構を示す。



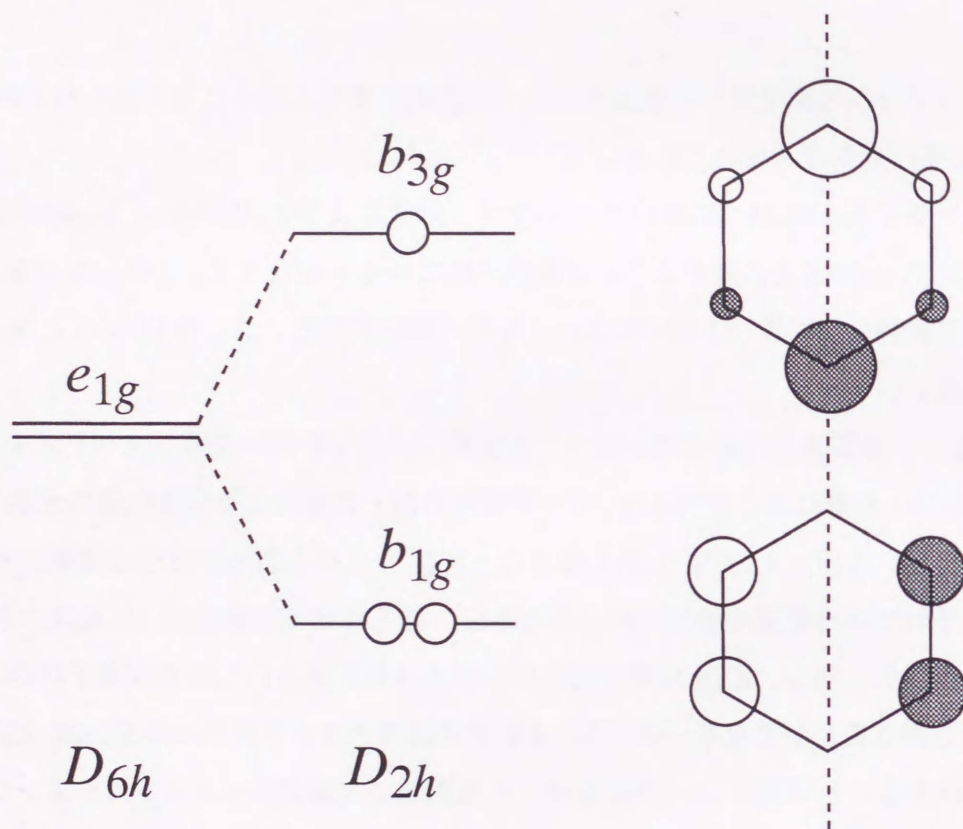


Fig.4.1 Schematic representation for the electronic state of the benzene cation. The z axis is along the major  $C_2$  symmetry axis (dashed line) and the y axis perpendicular to the ring plane.

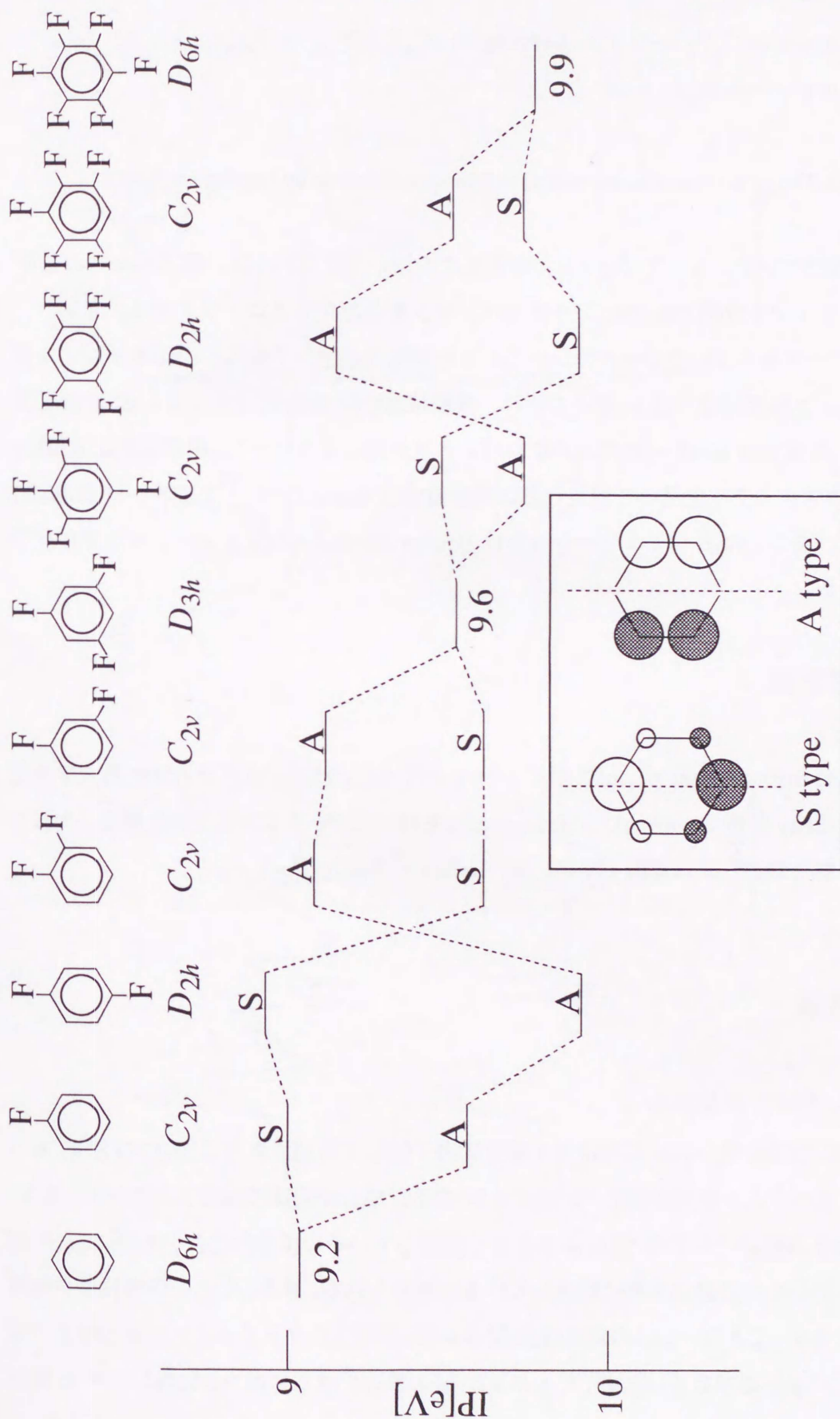
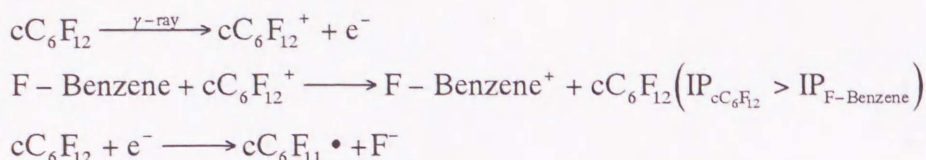


Fig.4.2 Energy levels showing the first two ionization potentials from PE spectra with the symmetry of MOs for a series of fluorinated benzenes<sup>5,6</sup>. The symmetry of MOs of S and A type depends on whether they are symmetric or anti-symmetric under reflection in the plane passing through the  $C_1$  and  $C_4$  carbons, perpendicular to the ring.





Scheme 4.1 The generation of cation radical of fluorinated benzene by ionizing irradiation.

選択的フッ素置換ベンゼンとして Fig.4.3 に示すものを用いた。これらは、購入したものをそのまま用いた。サンプルは約 1mol% のフルオロベンゼンを含むフルオロトリクロロメタン ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) またはパーフルオロシクロヘキサン ( $\text{c-C}_6\text{F}_{12}$ ) を真空ライン上で調製し、ESR サンプル管に真空封入した。 $\gamma$ 線照射は 77K において行い、吸収線量は約 1Mrad であった。ESR 測定は JEOL JES-PX-1X または Bruker ESP-300E X-バンド分光器により行った。磁場強度は Bruker 035M NMR ガウスメーターを用いて測定した。昇温測定は Oxford クライオスタット ESR900 を用いて行った。また、ESR シミュレーションは Bruker Simfonia シミュレーションプログラムを用いて行った。

### 4.3 分子軌道計算

構造最適化は *ab initio* 法を用い、uhf/3-21G レベルで行った。計算プログラムは広島大学情報処理センターの Cray 計算サーバー上の Gaussian94 を用いた<sup>13</sup>。スピン密度の計算は、上記の方法により得られた最適化幾何構造を基に、uhf/INDO 法により行った<sup>14</sup>。

## 4.4 結果と考察

### 4.4.1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}^+$ カチオンラジカル

Fig.4.4(A)に  $\text{CCl}_3\text{F}$  中、77K における  $\gamma$ 線照射後、93K で観測された  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}^+$  の ESR スペクトルを示す。スペクトルの両外側に  $^{19}\text{F}$  による hf の平行成分が明瞭に観測されている。また、平行成分による 2 本線はそれぞれ  $^1\text{H}$  により小さく分裂しているのが分かる。つまり、の主な hf は  $^{19}\text{F}$  とそれに対してパラ位の水素に起因していると考えられる。また、中央の信号はやや複雑な線形をしているが、これは  $^{19}\text{F}$  の垂直成分 (図中 \* 印) に  $\text{CCl}_3\text{F}$  マトリックス由来の中性ラジカルが重なっているためである。軸対称の g および hf の異方性さらには  $^{19}\text{F}$  に対しては hf の二

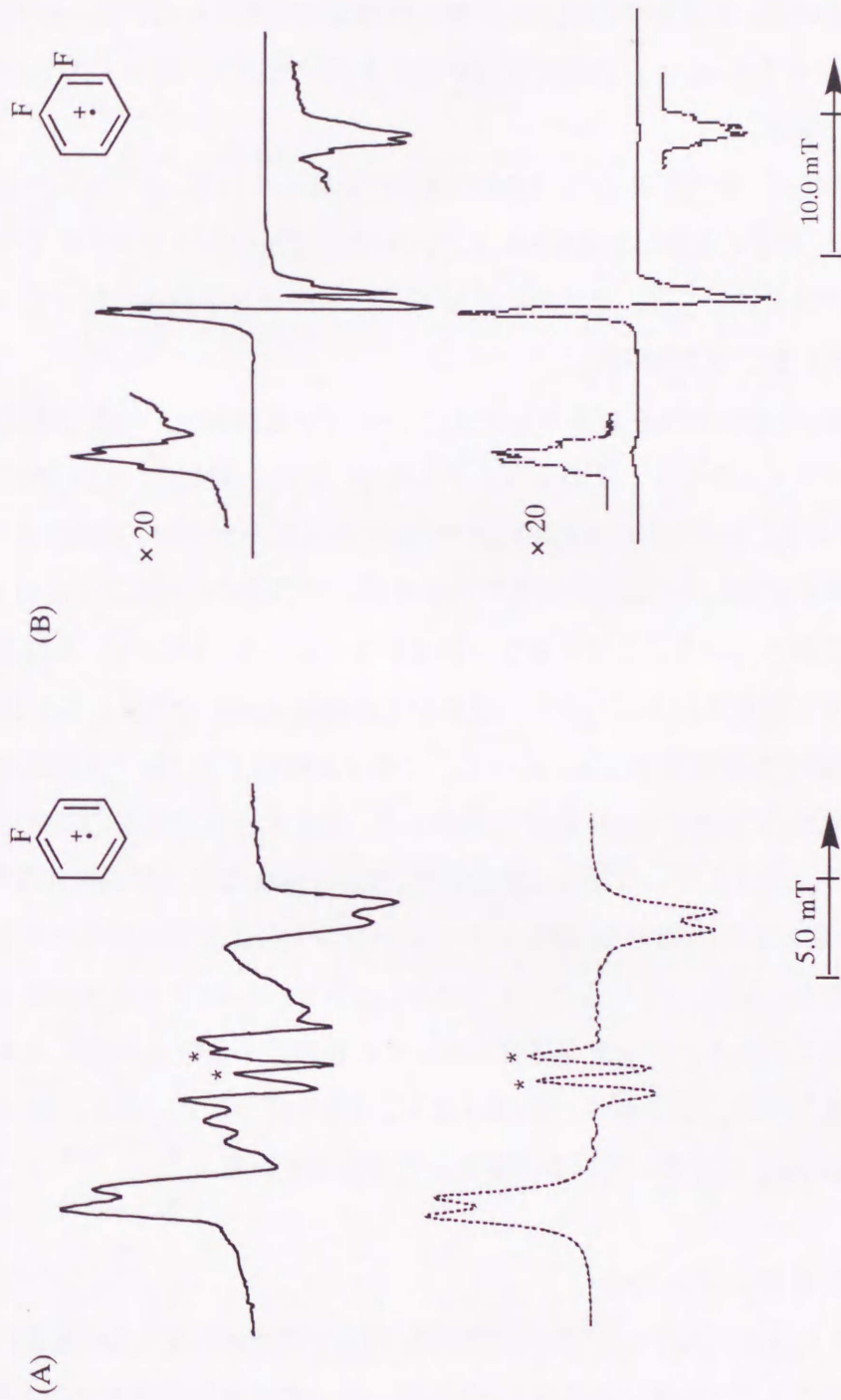


Fig.4.3 First derivative EPR spectra for solid solutions of ca. 1mol% of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F (a) and 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (b) in CCl<sub>3</sub>F after irradiation at 77K, observed at 93K (a) and 77K (b), and lower spectra (dashed lines) are those simulated using the EPR parameters for corresponding radical cation in Table 1. The signals marked \* in (A) correspond to the perpendicular components of the anisotropic hfs. In the observed spectrum, one of the signals is partly masked by signals from matrix radical.



次の効果を仮定したシミュレーションにより実測スペクトルとよい一致を得ることができた。 $g$  値の異方性に関して平行成分は  $g_{\parallel}=2.0032$  でほぼ自由電子(2.0023)の値をとっているのに対して垂直成分はそれより正にシフトしていることが分かる。これは $\pi$ ラジカルに典型的な現象である。これは SOMO は下の準位の軌道である  $\sigma$  軌道と相互作用を起すことから値に正シフトが見られることに由来している。ただし平行成分のシフトがほぼ 0 であるのは、 $p_x$ 、 $p_y$  で構成される  $\sigma$  軌道に  $L_z$  を作用させても  $p_x$  と  $p_y$  の間で交換が起こるだけであり、従って式(1-1)の分子の積分は 0 となるからである。

$C_6H_5F^+$  の ESR において  $^{19}F$  だけでなく  $^1H$  も  $hf$  の異方性を有している。シミュレーションパラメーターを Table 4.1 に示す。類似した ESR スペクトルは  $cC_6F_{12}$  マトリックス中でも観測された。 $cC_6F_{12}$  マトリックスにおいては、より  $^{19}F$  の  $hf$  の平行成分が若干小さくなっている。



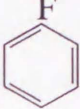







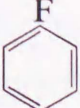

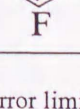
#### 4.4.2 1,2- $C_6H_4F_2^+$ カチオンラジカル

Fig. 4.4(B) に 1,2- $C_6H_4F_2$  を含む  $CCl_3F$  マトリックスに 77K で  $\gamma$  線照射後、同温で観測した 1,2- $C_6H_4F_2^+$  の ESR スペクトルを示す。このスペクトルは  $2F$  による強度比 1:2:1 の典型的な軸対称異方性  $hf$  を有している。スペクトルの両端には  $^{19}F hf$  の平行成分が明瞭に観測できており、中央には  $^{19}F hf$  の垂直成分が現われている。また、それぞれの平行成分の吸収は小さな  $hf$  によりさらに 6 本線に分裂を伴っている。この小さな分裂は少なくとも 3、6 位か 4、5 位の  $2H$  による 3 本線を含んでいると考えられる。しかし、残りの 2 本線は中の核に帰属することは  $\alpha$ - $C_6H_4F_2$  の対称性から判断すると困難である。従って、この 2 本線はマトリックスである  $CCl_3F$  の  $^{19}F$  による分裂、すなわち "super hyper fine" に帰属した。このような分裂は  $CCl_3F$  のようなフルオロカーボンマトリックスを用いた場合に観測され、Hasegawa によって観測された  $C_2F_4^+$  の ESR スペクトルにも現われている<sup>17,18</sup>。ESR シミュレーションによって実測スペクトルとよい一致を得ることができた。ESR パラメーターを Table 1 に示す。 $^{19}F hf$  の平行成分は 12.0 mT と大きな値を示していることから、フッ素が結合した 2 つの炭素原子上の  $p_z$  軌道に大きなスピン密度が存在すると考えられる。この場合、SOMO は  $b_{1g}$  対称を持つことになる。従って、水素による分裂は 4、5 位の  $2H$  に由来していると考えた方が妥当である。

#### 4.4.3 1,3- $C_6H_4F_2^+$ カチオンラジカル

Fig. 4.5(A) に  $CCl_3F$  マトリックス中 77K で  $\gamma$  線照射後、同温で観測された 1,3- $C_6H_4F_2^+$  の ESR スペクトルを示す。このスペクトルも 1,2- $C_6H_4F_2^+$  と同様、二つの磁氣的等価な  $^{19}F$  による軸対称  $hf$  を持つ。両側の平行成分の吸収はさらに 2 つの等価な  $1H$  によって 3 本線に分裂しているのが明瞭に観測できている。ここでは、 $CCl_3F$  マトリックスの  $^{19}F$  による分裂は観測されなかった。中央の垂直成分は  $g$  値の異方性により非対称な線形を示しているのが特徴的であるが、さ

Table 4.1 ESR parameters for the radical cations of fluorinated benzenes

Radical cation	Matrix	T/[K]	$\tilde{g}$	$\tilde{A}/[\text{mT}]$			$\rho_{2p\pi}(^{19}\text{F})^c$	assigned position of $^{19}\text{F}$ and $^1\text{H}$	ref.
				$A_{\parallel}$	$A_{\perp}^a$	$a^{a,b}$			
	$\text{CCl}_3\text{F}$	77 4.2	2.0028 2.0027					6H H <sub>1,4</sub> H <sub>2,3,5,6</sub>	1
	$\text{CCl}_3\text{F}$	93	$g_{\parallel}=2.0032$ $g_{\perp}=2.0060$	15.0 1.0	1.0 1.2	5.7 1.1	0.087	F <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	present work
	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{F}_{12}$	77	$g_{\parallel}=2.0036$ $g_{\perp}=2.0051$	12.0 1.0	1.0 1.2	4.7 1.1	0.068	F <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	"
	$\text{CCl}_3\text{F}$	77	$g_{\parallel}=2.003$ $g_{\perp}=2.008$	12.0 0.8 0.5	0.3 0.4 <i>ca.</i> 0	4.2 0.5 0.2	0.072	F <sub>1,2</sub> H <sub>4,5</sub> F of $\text{CCl}_3\text{F}$	"
	$\text{CCl}_3\text{F}$	77	$g_{\parallel}=2.002$ $g_{\perp}=2.006$	9.6 1.0	0.7 <i>ca.</i> 0	3.7 0.3	0.055	F <sub>1,3</sub> H <sub>4,6</sub>	"
	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{F}_{12}$	77		9.3 1.0	0.7 <i>ca.</i> 0	3.6 0.3	0.053	F <sub>1,3</sub> H <sub>4,6</sub>	"
	$\text{CCl}_3\text{F}$	77	$g_{\parallel}=2.002$ $g_{\perp}=2.003$	15.6 5.0	0.3 <i>ca.</i> 0	5.4 0.2	0.092	F <sub>1,4</sub> 4H	"
	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{F}_{12}$	84	$g_{\parallel}=2.002$ $g_{\perp}=2.006$	15.0 12.7 6.4	0.7 0.7 0.7	5.5 4.7 2.6 0.6	0.088 0.074 0.035	F <sub>1</sub> F <sub>4</sub> F <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{F}_{12}$	140	$g_{\parallel}=2.003$ $g_{\perp}=2.004$	4.94	<i>ca.</i> 0	1.7 0.7	0.029	F <sub>1,3,5</sub> H <sub>2,4,6</sub>	"
	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{F}_{12}$	77	$g_{\parallel}=2.002$ $g_{\perp}=2.006$	16.9 12.7 2.8 0.4	0.3 0.3 0.3 <i>ca.</i> 0	5.8 4.4 1.1 0.1	0.101 0.076 0.018	F <sub>1</sub> F <sub>4</sub> F <sub>2,6</sub> 2H	"
	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{F}_{12}$	77	$g_{\parallel}=2.002$ $g_{\perp}=2.006$	10.9 0.5	0.3 <i>ca.</i> 0	3.8 0.2	0.064	F <sub>1,2,4,5</sub> 2H	"
	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{F}_{12}$	93	$g_{\parallel}=2.002$ $g_{\perp}=2.006$	10.8 10.4 (-) 1.1	1.3 1.3 (-) 0.3	4.5 4.3 (-) 0.6	0.059 0.055 -0.006	F <sub>2,6</sub> F <sub>3,5</sub> F <sub>1</sub>	"
	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{F}_{12}$	10	$g_{\parallel}=2.002$ $g_{\perp}=2.006$	1.4 9.9	0.0 0.0	0.5 3.3	0.009 0.061	F <sub>1,4</sub> F <sub>2,3,5,6</sub>	9

a: Error limit is  $\pm 0.3$  mT, b: Isotropic hf splitting, c: Spin density in  $2p_{\pi}(^{19}\text{F})$  orbital evaluated using the magnetic parameters listed by Goodman and Raynar<sup>20</sup>.



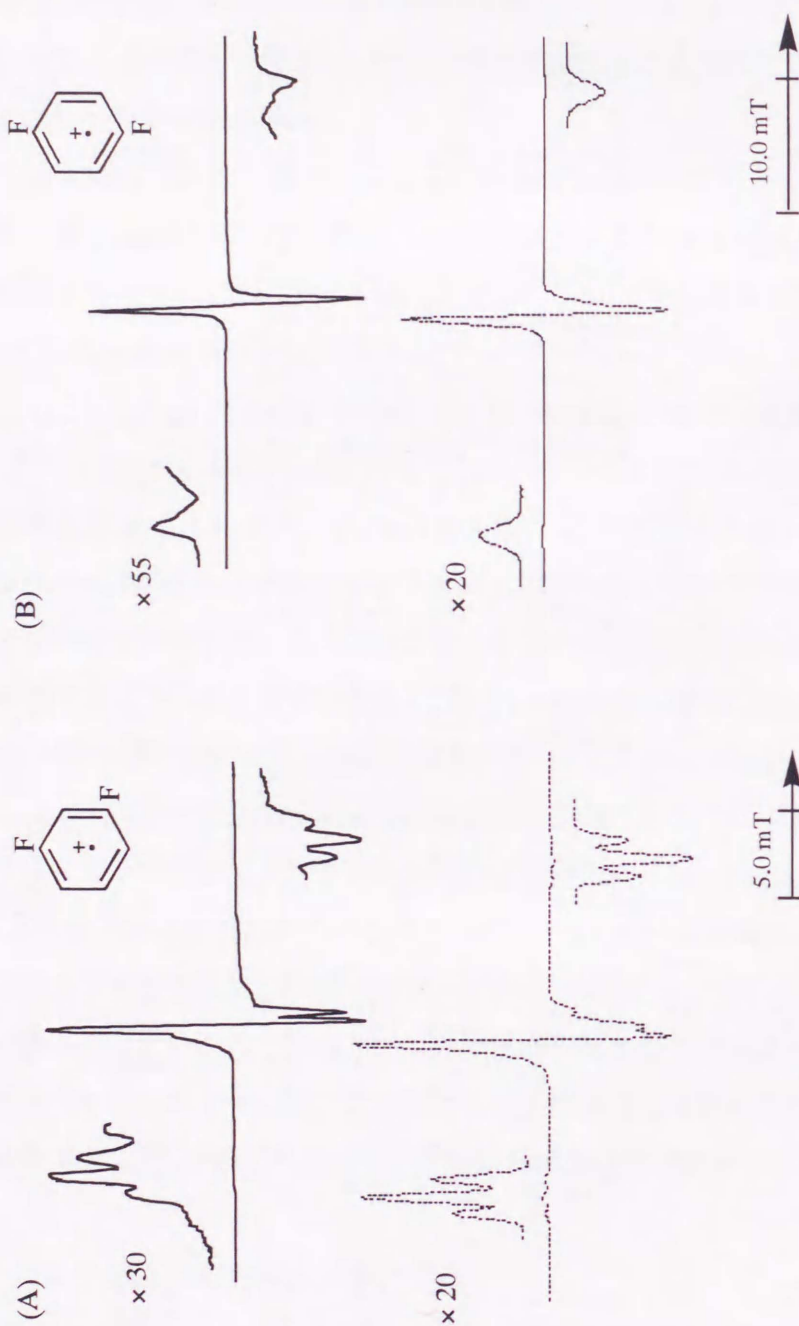


Fig.4.4 First derivative EPR spectra for solid solutions of ca. 1 mol% of 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (a) and 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (b) in CCl<sub>3</sub>F after irradiation at 77K, and lower spectra (dashed lines) are those simulated using the EPR parameters for corresponding radical cation in Table 1.

らに、ピークの裾に小さな分裂を観測することができる。これは、 $^{19}\text{Fhf}$ の垂直成分は線幅と同程度の値を持っていることに起因している。また、中央の線には、平行成分に観測できている3本線が見られないことから、 $^1\text{Hhf}$ も異方性を持っていることが考えられる。シミュレーションにより実測スペクトルを再現することができた。ESRパラメーターをTable4.1に示す。ここでも $^{19}\text{F}$ は9.6mTと大きな値を有することから、1位と3位の炭素の $p_z$ 軌道に大きなスピン密度が存在していると考えられる。この場合も前述のと同様SOMOは $b_{1g}$ 対称を有していることで説明可能である。また、2Hによる3本線は4位と6位の水素によるhfに帰属できる。

#### 4.4.4 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2^+$ カチオンラジカル

Fig.4.5(B)に $\text{CCl}_3\text{F}$ マトリックス中77Kで $\gamma$ 線照射後、同温で観測された1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2^+$ のESRスペクトルを示す。強度比1:2:1の $^{19}\text{F}$ による軸対称hfが観測されている。両外側には $^{19}\text{Fhf}$ の平行成分が現われているが、垂直成分に比べ見かけ上ブロードな線形を有している。これは、線幅以下の $^1\text{Hhf}$ による寄与を受けていることに起因している。つまり、1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2^+$ は1,2-または1,3-に比べ、 $^1\text{Hhf}$ が小さくなるような電子構造をとっていると考えられる。シミュレーションを下に示している。線幅以下の $^1\text{Hhf}$ を考慮することによって、実測スペクトルを再現できた。パラメーターをTable4.1に示す。 $^{19}\text{Fhf}$ の平行成分は15.6mTであり、今回用いたフルオロベンゼン中でも比較的大きな値を示した。また、g値は $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}^+$ の部分で述べたように $\pi$ ラジカルに特徴的な傾向を示している。これは、 $\text{C}_6\text{H}_5^+$ と同様にSOMOは $b_{3g}$ 対称を持つことで説明可能である。この際、フッ素の $p_z$ 軌道には大きなスピン密度が現われ、さらに2,3,5,6位の水素のhfは極めて小さくなる。中央の垂直成分の信号に関しては、その線形は極めてシャープであり、従って $^1\text{H}$ と $^{19}\text{Fhf}$ のいずれの寄与もほぼ0であると考えられる。ただし、この1本線の裾の線形は $^{19}\text{Fhf}$ の垂直成分によって変わり、今回の場合0.3mTで最も良い一致を示した。

#### 4.4.5 1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3^+$ カチオンラジカル

Fig.4.6(A)に $c\text{-C}_6\text{F}_{12}$ マトリックス中77Kで $\gamma$ 線照射後、同温で観測された1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3^+$ のESRスペクトルを示す。スペクトルの外側には $^{19}\text{Fhf}$ の平行成分がひ各的明瞭に観測されている。全体的に1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$ の対称性の低さからスペクトルはやや複雑な線形になっているが、g値およびhfの異方性、さらにはhfの二次の効果を考慮したシミュレーションによって実測スペクトルとかなり良い一致を得ることができている。このスペクトルは主に3つの2本線からなっており、それぞれ1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$ の3つの $^{19}\text{F}$ のhfに帰属できる。さらに、線幅と同程度の小さい分裂を持つ2本線はベンゼン環上の水素に由来している。シミュレーションによる $^{19}\text{Fhf}$ の平行成分は15.0、12.7、6.4mTであるが、2つは大きなhfを持ち、残りの1つは半分程度の



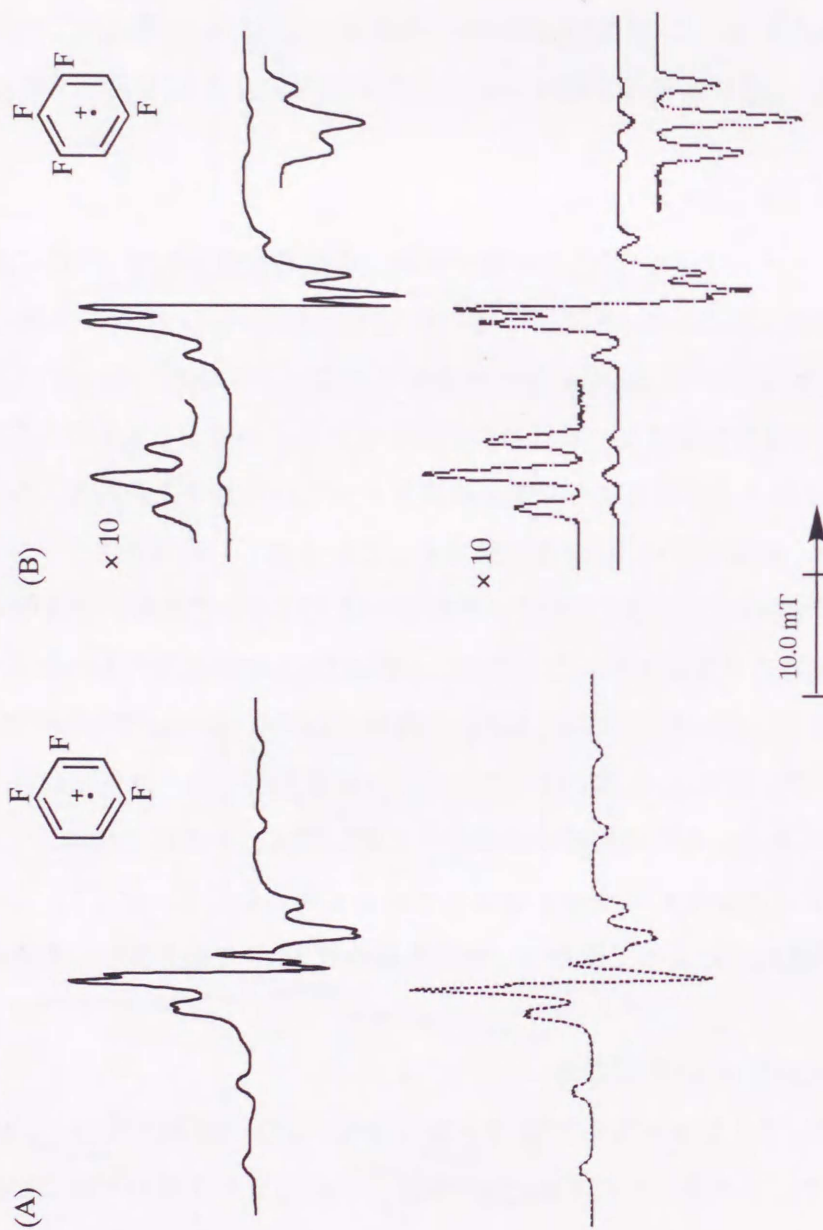


Fig.4.5 First derivative EPR spectra for solid solutions of ca. 1 mol% of 1,2,4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub> (a) and 1,2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (b) in cC<sub>6</sub>F<sub>12</sub> after irradiation at 84K (A) and 77K (B), and lower spectra (dashed lines) are those simulated using the EPR parameters for corresponding radical cation in Table 1.

大きさであることから、不対電子は“ $b_{3g}$ タイプ”の軌道を占有していると考えられる。従って 15.0mT、12.7mT はそれぞれパラ位の関係にある 1 位か 4 位のフッ素に帰属でき、6.4mT は 2 位のフッ素に由来していると考えられる。1、2 位のフッ素が大きな hf を持つと仮定すると SOMO は Fig.4.2 に示す S タイプの軌道となる。この場合、同時に 4 位のフッ素も大きな hf を持つ

ことから、この可能性は除外できる。詳細な帰属は分子軌道計算と併せて後述する。

#### 4.4.6 1,2,4,6- $C_6H_2F_4^+$ カチオンラジカル

c- $C_6F_{12}$  マトリックス中における  $\gamma$  線照射で生成したの ESR スペクトルを Fig.4.6(B) に示す。このスペクトルは 2 種の 2 本線と 1 種の 3 本線を含んでいる。3 本線は対称性から判断して、2、6 位のフッ素か 3、5 位の水素の可能性が考えられる。しかし、シミュレーションより求めた hf は 2.8 mT であり、 $\pi$  炭素に結合した  $\alpha$  水素の hf にしては大きすぎることから、3 本線は 2、6 位のフッ素に帰属可能である。また、この帰属は後に述べる分子軌道計算の結果でも支持された。また、水素の hf は線幅以下で観測できていないことになる。さらに、2 種の 3 本線は 1 位と 4 位のフッ素に帰属可能である。シミュレーションより求めた hf はそれぞれ 15.0 mT と 12.7 mT であった。この帰属は後に述べる分子軌道計算によって行った。パラ位の関係にある 1、4 位のフッ素が大きな hf を有し、2、6 位のフッ素が小さな hf を有することから、不対電子は“ $b_{3g}$ タイプ”の軌道を占有していると考えられる。

#### 4.4.7 2,3,5,6- $C_6H_2F_4^+$ カチオンラジカル

c- $C_6F_{12}$  マトリックス中における  $\gamma$  線照射により 77K で観測された 2,3,5,6- $C_6H_2F_4^+$  の ESR スペクトルを Fig.4.7(A) に示す。スペクトルは 4 つの磁氣的等価なフッ素による 5 本線を示しており、hf の平行成分が明瞭に観測できている。Table 4.1 に示すパラメーターを用いたシミュレーションにより実測スペクトルを満足に再現することができた。 $^{19}F$  hf の平行成分は 10.9mT であった。また、1 位と 4 位の水素もわずかながら hf に寄与している。スペクトルにおいて中央の垂直成分のシグナルに比べ、平行成分の線幅がやや大きいことから、水素も軸対称の異方性を有していると考えられる。しかも、平行成分は線幅以下の値を持ち、見かけの線幅の増加に寄与していることを示している。

#### 4.4.8 $C_6HF_5^+$ カチオンラジカル

$C_6HF_5$  を含む c- $C_6F_{12}$  への  $\gamma$  線照射により生成した  $C_6HF_5^+$  の 93K における ESR スペクトルを Fig.4.7(B) に示す。スペクトルの線形は 1,2,4,6- $C_6H_2F_4^+$  のそれに類似しており、5 本線を示



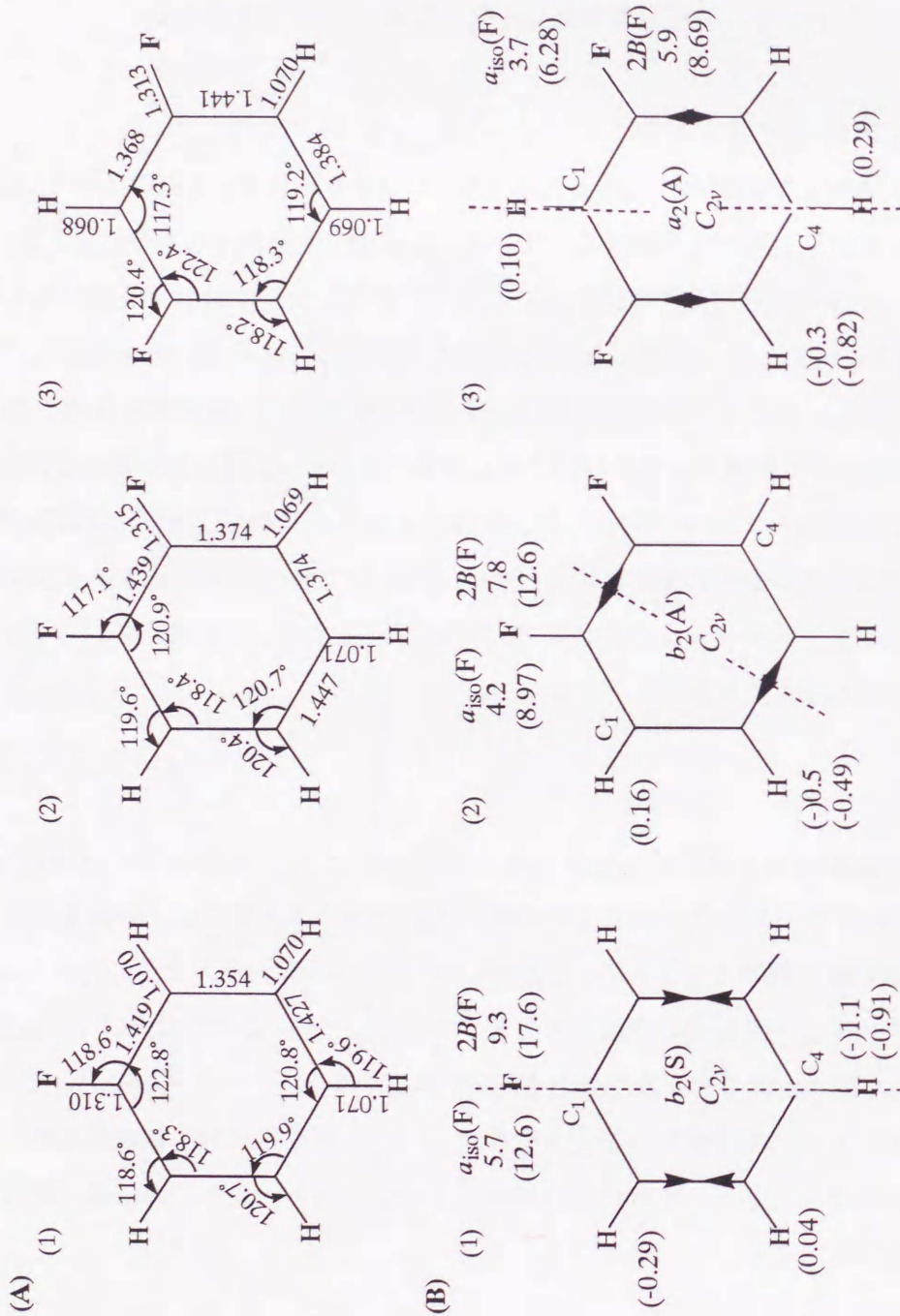


Fig.4.7 (A) Optimized structures for the radical cations of (1)  $C_6H_5F$ , (2)  $1,2-C_6H_4F_2$ , (3)  $1,3-C_6H_4F_2$  calculated with the Gaussian 94 program at the uhf/3-21G level. The bond lengths are given in A. (B) The experimental isotropic ( $a_{iso}$ ) and anisotropic ( $2B$ ) hf coupling constants to  $^1H$  and  $^{19}F$  nuclei (in mT) are compared with the theoretical ones (in parentheses) evaluated by the INDO method for the optimized structures. The arrows ( $\leftrightarrow$ ) and ( $\rightarrow\leftarrow$ ) stand for the elongated and compressed, respectively, C-C bonds parallel to the axes passing through the  $C_1$  and  $C_4$  atoms. Major  $C_2$  symmetry axis and y axis perpendicular to the ring, but that for S and A types, reflection was used in the plane passing through the  $C_1$  and  $C_4$  carbons. A' stands for A-like symmetry.

している。また、5本線のそれぞれは小さく2本に分裂している、ただし、中央の  $m_l=0$  成分は  $hf$  の垂直成分に隠れていて明瞭に観測することはできていない。この、 $5 \times 2$  本線は4つの等価なフッ素と1つのフッ素核による  $hf$  と考えられる。4Fは2,3,5,6位のフッ素、1Fは1位のフッ素に帰属可能である。つまり、 $C_6HF_5^+$  は2,3,5,6位の炭素に大きなスピン密度を有する“ $b_{1g}$ タイプ”の軌道を SOMO に持つと考えられる。シミュレーションにより実測スペクトルとよい一致を得ることができた。シミュレーションにおいて4つのフッ素は完全に等価ではなく 10.8mT(2F)、10.4mT(2F)を用いた際に最も良い一致を得ることができた。対称性から考えても、4Fなく2F、2Fとなるのは妥当な結果といえる。ただし、10.8と10.4 mTの帰属は実験からだけでは判断できず、1.1mTの小さな分裂と併せて後の計算によって可能となった。

#### 4.4.9 $C_6F_6^+$ カチオンラジカル

$C_6F_6^+$ は以前 Hasegawa らによって報告されており<sup>9</sup>、ここでは比較の意味でその結果を記述することにする。 $cC_6F_{12}$ マトリックス中に生成した  $C_6F_6^+$ の ESR は温度変化に対して劇的な変化を示す。170Kにおけるスペクトルは明らかに6つの等価なフッ素原子による7本線が観測されている( $A_{\parallel}=6.77$  mT、 $A_{\perp}=ca.0$  mT、 $g_{\parallel}=2.0020$ 、 $g_{\perp}=2.0060$ )。温度を下げていくと、内側の吸収線がブロードになっていく。しかし、この時外側の線は変化していない。10Kでは外側の吸収線はよりシャープになり、1.35 mTの3本線への分裂が観測された。この時の ESR パラメーターは  $a_{iso}(2F)=1.35$  mT、 $a_{iso}(4F)=9.85$  mTである。この結果は、 $C_6F_6^+$ の6Fが非等価な二つの組に別れたことを示している。

つまり、親分子  $C_6F_6$ ではその HOMO は2重に縮退しているが、一電子酸化によりその縮退が解け、SOMO は4Fに大きなスピン密度を有する  $b_{1g}$ 構造(Fig.4.1参照)をとることを意味している。これは、 $C_6H_6^+$ の場合と比較すると互いに逆の結果になっていることが分かる。 $C_6F_6^+$ の構造は Ab initio 計算からも示唆されている。uhfレベルの計算<sup>3,10</sup>では  $C_6F_6^+$ は  $b_{1g}$ と  $b_{3g}$ の両方を取りうるが、MP2レベルでは  $C_6H_6^+$ は  $b_{3g}$ 、 $C_6F_6^+$ は  $b_{1g}$ をとることが示唆されており<sup>19</sup>、実験結果<sup>9</sup>と一致している。

#### 4.4.10 フルオロベンゼンカチオンラジカルのスピン密度分布

Table4.1に示したフルオロベンゼンラジカルカチオンの  $^{19}F hf$ はいずれも  $A_{\parallel} \gg A_{\perp} \doteq 0$ であり、これは典型的な  $\pi$ ラジカルのパターンであり、フルオロベンゼンカチオンラジカルが平面構造をとっていることを強く示唆するものである。それゆえ、フッ素の  $p_z$ 軌道上のスピン密度



は  $2B_0=108.5\text{mT}$  により式 4.1 を用いて求めることができる。

$$\rho_{2p_z}({}^{19}\text{F}) = \frac{2B}{2B_0} = \left( \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{3} \right) \cdot \frac{1}{2B_0} \quad (4.1)$$

実測スペクトルより、 $A_{\parallel}$  は精度よく求めることができる。ところが、 $A_{\perp}$  の場合はスペクトルでは線幅以下である場合が多く、この際シミュレーションにより近似的にもとめた。また  $\alpha$  フッ素の  $A_{\perp}$  では場合正の値と負の値が報告されていることから<sup>21</sup>、ここでも両方の値を考慮したが、後に示す INDO 計算によって、すべての化合物において正の値をとっていることが示唆された。このようにして求めたスピン密度を Table 4.1 に示している。

## 4.5 分子軌道計算による構造最適化とスピン密度分布の評価

### 4.5.1 スピン密度の評価法

分子軌道計算によるスピン密度の評価は、INDO 法によって行った。また、INDO 計算に入力する座標は、*ab initio* 計算によって得られた最適化構造を用いた。構造最適化は最初に親分子について行った後、その最適化構造を初期座標として対応するカチオンラジカルの最適化を行った。親分子すなわち中性分子については rhf/4.21G レベルの計算を行った。INDO によって評価されたスピン密度から hf を計算する際には、フッ素では等方性 hf,  $a_{\text{iso}}$  は  $F_{2s}$  軌道のスピン密度より  $4482.920 \text{ mT}^{14}$  を基準値として、また異方性 hf,  $2B$  は  $F_{2p_z}$  軌道(分子面に垂直方向)のスピン密度より  $108.5\text{mT}^{20}$  を基準値として計算した。また、水素では  $1s$  軌道のスピン密度より Pople らによって評価された値  $53.8\text{mT}^{14}$  を用いた。

### 4.5.2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}^+$ カチオンラジカル

Fig. 4.8A(1)に  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}^+$ の最適化構造の幾何パラメータを示す。最適化構造は平面  $C_{2v}$  構造を示した。この場合、B(1)に示すとおり  $C_2$  回転軸は C1 と C4 を通る直線で示される。また、SOMO は  $b_2$  対称をとりフッ素原子が結合した C1 と、それに対してパラ位の関係にある C4 上に大きなスピン密度を有している。この結果は、Fig. 4.4 の ESR スペクトルにおいて、大きな  $1F$  の hf とさらに  $1H$  によって分裂が見られているという結果に対応している。また、これは親分子の HOMO と同じ対称性をとっている。しかし、反結合性の  $C_2-C_3$  結合と  $C_5-C_6$  結合の距離は親分子のそれに比べて小さくなっている。Fig. 4.8B(1)には、各原子の hf の実測値と括弧内に計算値が示してある。hf が見かけ上観測されないものに関しては計算値のみを示している。4 位の水

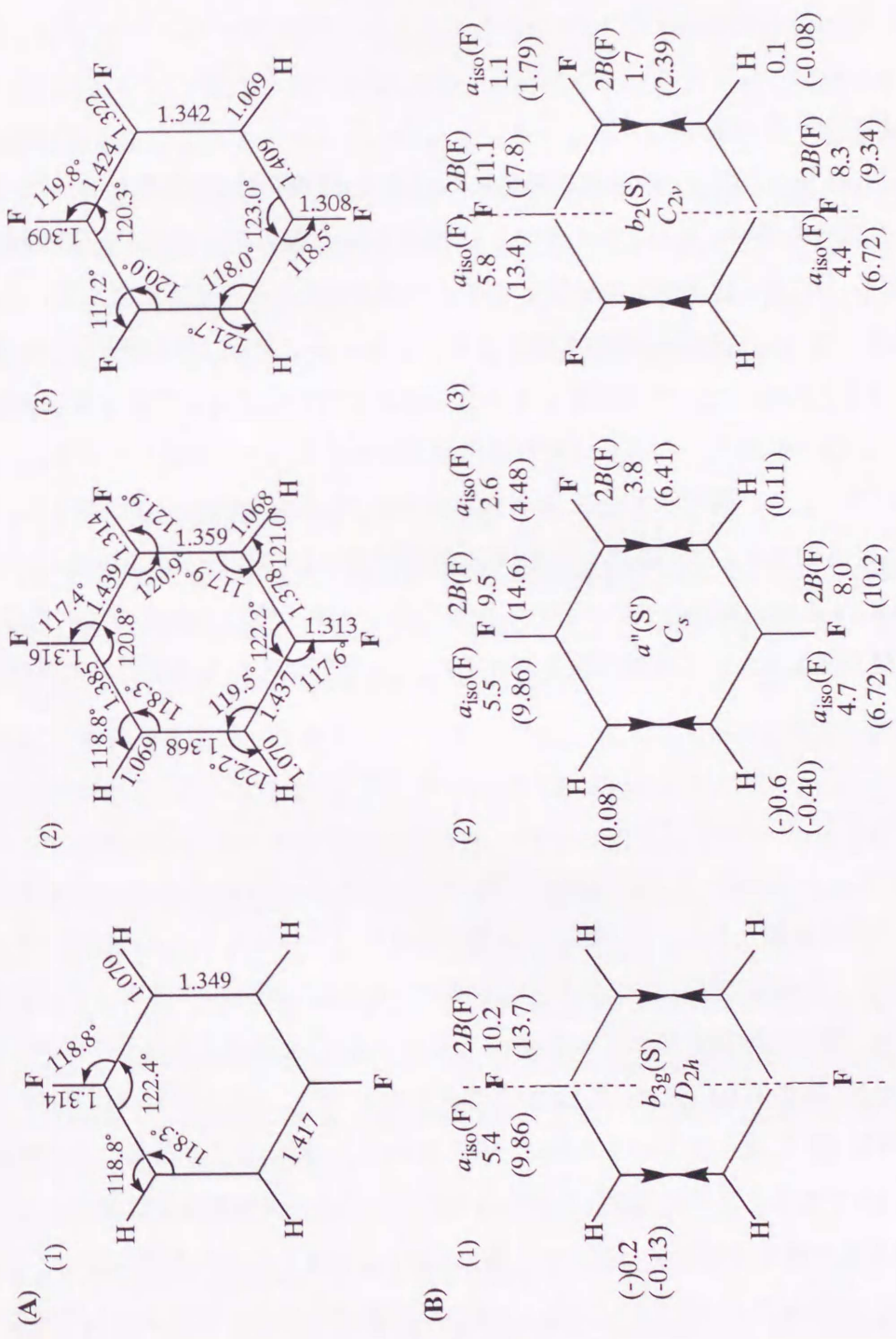


Fig.4.8 (A) Optimized structures for the radical cations of (1) 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, (2) 1,2,4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, (3) 1,2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> calculated with the Gaussian 94 program at the uhf/3-21G level. The other caption for this figure can be seen in Fig.3-7. S' stands for S-like symmetry.



素は実験値と計算値でよい一致を示しており、また、他の水素に関しても計算値は4位の水素に比べてかなり小

さく、実験で観測されていないという事実と対応している。しかし、フッ素に関しては  $a_{iso}$ 、 $2B$  ともに実験値に比べると、いずれも約2倍の値を持っており、かなり過大評価されているのがわかる。

#### 4.5.3 1,2- $C_6H_4F_2^+$ カチオンラジカル

Fig.4.8A(2)に示した 1,2- $C_6H_4F_2^+$ の最適化構造も  $C_6H_5F^+$ と同様平面  $C_{2v}$ 構造を示した。また、SOMO も同様に  $b_2$ 対称を持つ。ただしこの場合、 $C_2$ 軸は C1-C2結合の midpoint と C4-C5結合のそれを結ぶ直線となり、SOMO は Fig.2 に示した S タイプではなく、A タイプとなっている。ただし、図中に示した C1 と C4 を結ぶ直線は  $C_2$ 軸となり得ないことから、A'と表記している。2- $C_6H_4F_2^+$ ではフッ素に結合した二つの炭素と 4,5 位の炭素に大きなスピン密度を有し、それぞれ結合性軌道をとっている。また、これらの結合は母分子のそれと比べて伸長している。

Fig.4.4(B) に示した、1,2- $C_6H_4F_2^+$ の ESR スペクトルでは、大きな  $2F$  の  $hf$  が観測され、さらに  $2H$  による小さな分裂を示していることから、この計算結果と対応している。Fig.4.8B(2)に示した  $hf$  の評価では、4,5 位の等価な  $2H$  においてかなり良い一致を得ている。しかし、ここでも  $^{19}F hf$  は等方性、異方性とも大きく実験値からずれており、と同様いずれも 2 倍近い計算値を有している。

#### 4.5.4 1,3- $C_6H_4F_2^+$ カチオンラジカル

Fig.4.8A(3)に示す 1,4- $C_6H_4F_2^+$ の最適化構造は親分子と同様  $C_{2v}$ 構造を示した。 $C_2$ 回転軸は図中の C1 と C4 を通る直線となる。SOMO は  $a_2$ 対称を有し、これは A タイプの軌道を示している。これによって、フッ素に結合した 1,3 位の炭素と、4,6 位の炭素に大きなスピン密度が存在している。また、結合性軌道となっている C1-C6結合と C4-C4結合はそれぞれ母分子より伸長した。Fig.4.5(A)に示す 1,4- $C_6H_4F_2^+$ の ESR スペクトルは  $2F$  による 3 本線が観測されており、平行成分の信号は  $2H$  によりさらに 3 本線に分裂している。計算結果より後者の 3 本線は 4,6 位の水素による  $hf$  であることが支持された。Fig.4.8(B)(3)に  $hf$  の実験値と計算値を示している。 $^1H hf$  は計算値が実測値を 2 倍近く上回っている。しかし、2 位と 5 位の水素に関しては計算値はそれぞれ 0.10、0.29mT と小さいことから、 $hf$  の計算値は A タイプ構造を示していることは明らかである。フッ素に関しては、他の化合物と同様、等方性、異方性ともに実測値を大きく上回っている。



#### 4.5.5 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>カチオンラジカル

Fig.4.9A(1)に示す 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>の最適化構造は親分子と同様 *D*<sub>2h</sub> 構造を示した。C<sub>2</sub> 軸を二つの フッ素原子を通る直線をとると、SOMO の対称性はベンゼンカチオンと同様 *b*<sub>3g</sub> となり、これは S タイプに属する。2,3 結合と 5,6 結合はそれぞれ反結合性を示し、結合長が母分子より小さくなっているのが特徴的である。Fig.2(B)に示す 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>の ESR スペクトルでは、等価な 2F による hf が観測されている。また、<sup>1</sup>Hhf は線幅に隠れており観測できていない。<sup>1</sup>Hhf の計算値は -0.13mT であり、シミュレーションより求めた実験値 0.2mT に近い値を示しており、なおかつ <sup>1</sup>Hhf が線幅以下で観測されないことに対応している。フッ素については、等方性は他と同様計算値が実験値の 2 倍近くである。異方性項 2B はそれに比べて若干実験値に近い値を示している。フッ素の等方性 hf は INDO のスピン密度に対して 4482.920mT<sup>14</sup> とかなり大きな値を基準にして求めていることから、スピン密度の微小な変化に敏感であり、実験値の定量的な再現は困難であると思われる。

#### 4.5.6 1,2,4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>カチオンラジカル

Fig.4.9A(2)に示す最適化構造は平面 C<sub>s</sub> 対称構造を示した。この化合物は今回用いたものの中では最も対称性が低く C<sub>2</sub> 軸は存在しない。また、フッ素の置換位置はそれぞれ o-, m-, p- の関係を含んでおり、その電子構造は興味深い。Fig.4.9B(2)に示すとおり、1,2,4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>の電子構造は a' 対称構造の S タイプをとっている。これは、1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>と同様である。ただし、この場合対称軸が存在しないことから、S' と表記している。Fig.4.6(A)に示す、1,2,4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>の ESR スペクトルは明らかに 3 つの非等価なフッ素の hf で構成されており、そのうち 2 つは大きく一つはそれらの約半分の値を取っている。S タイプの軌道を仮定した場合、1 位と 4 位のフッ素は大きなスピン密度を有し、2 位は小さいスピン密度を有することになる。Fig.4.9B(2)に示した hf の計算値をみると、フッ素 hf は上述のような傾向をとっていることがわかる。また、スペクトルでは 1H による小さな分裂が観測できている。計算結果では、5 位の水素が他の水素に比べて大きな hf を有しており、逆に他の水素の hf はほぼ 0 である。このことから、スペクトルの 1H による 2 本線は 5 位の水素に帰属できる。

#### 4.5.7 1,2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>カチオンラジカル

1,2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> は水素とフッ素の置換位置が 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> に対して逆転した関係を持っていることから、電子構造への影響が興味深い。Fig.4.9A(3)に最適化構造を示す。最適化構造は母分子と同様 C<sub>2v</sub> 対称を示した。C<sub>2</sub> 軸は Fig.4.9B(3)中の破線、つまり 1 位と 4 位フッ素を通る直線で表される。SOMO は 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>と同様 *b*<sub>2</sub> 対称をとっている。しかし、この



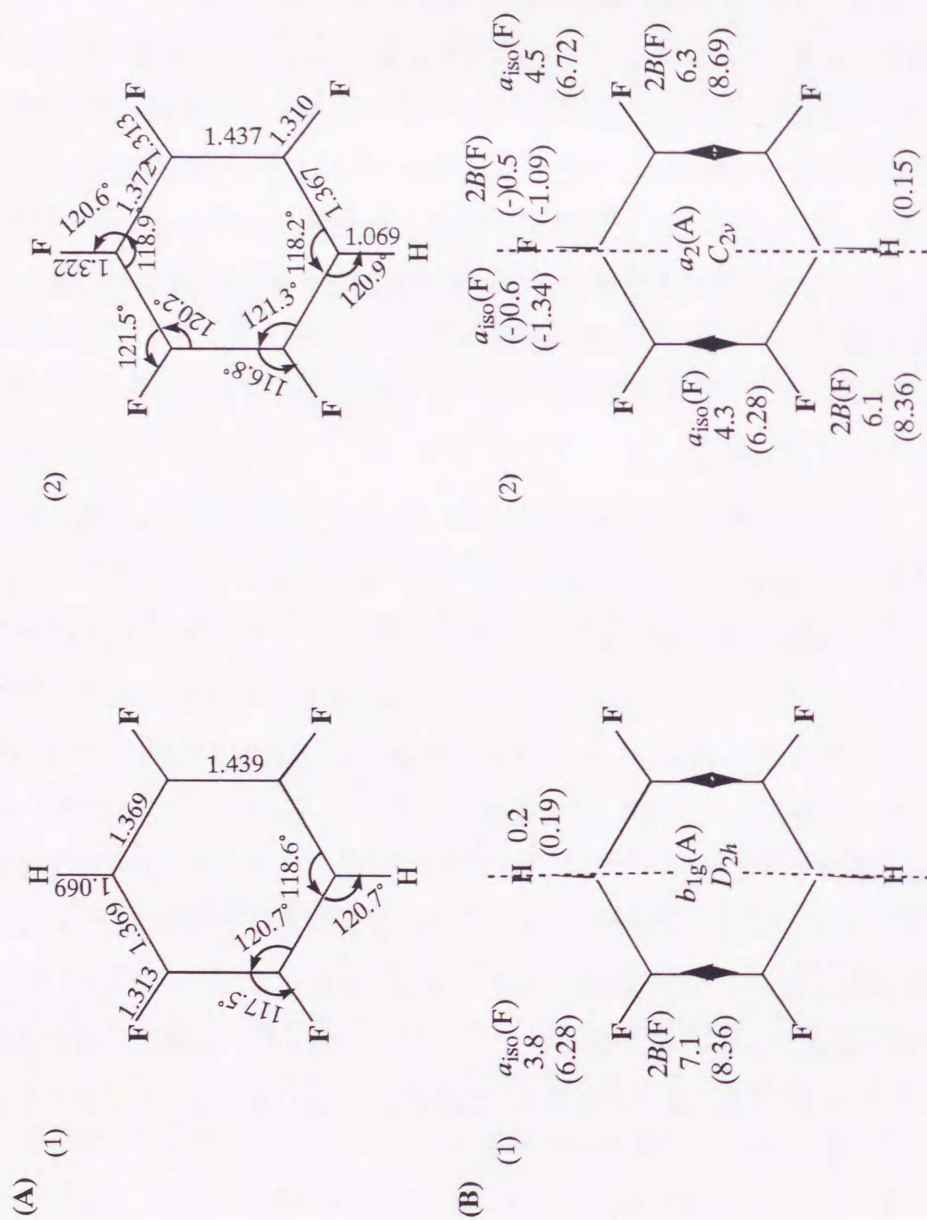


Fig.4.9 (A) Optimized structures for the radical cations of (1) 2,3,5,6- $C_6H_2F_4$ , (2)  $C_6HF_5$  calculated with the Gaussian 94 program at the uhf/3-21G level. The other caption for this figure can be seen in Fig.3-7.  $S'$  stands for S-like symmetry.

場合回転軸の方向が 1,2- $C_6H_4F_2^+$ と異なり、従って SOMO は S タイプの軌道である。つまり、1,4 位の炭素に大きなスピン密度が存在している。また、2,3 および 5,6 結合は反結合性を示しており、それぞれ母分子に比べ、結合長が短くなっている。

この結果もまた、ESR の結果を支持している。Fig.4.6(B)に示す 1,2,4,6- $C_6H_2F_4^+$ の ESR スペクトルでは、1 位と 4 位のフッ素による  $2 \times 2$  本線、さらにそれぞれが 3 本線に分裂した線形を示している。前述ではこの 3 本線はその分裂の大きさから判断して 2,6 位の等価な  $2F$  に帰属している。Fig.4.9B(3)に示す hf の計算結果を見ると、1,4 位のフッ素は大きな hf を有しており、実験値との一致は悪いもののその傾向は再現されていると言える。また、2,6 位のフッ素の計算値は  $2B=2.39\text{mT}$  であり実験値  $1.7\text{mT}$  と程よく一致している。これに対して、3,5 位の水素の計算値は  $a_{iso}=-0.08\text{mT}$  と線幅以下の値を示している。この値はシミュレーションによって求めた  $0.1\text{mT}$  に良く一致している。したがって、計算結果は ESR の実験結果を再現し、またその帰属を支持しているといえる。

#### 4.5.8 2,3,5,6- $C_6H_2F_4^+$ ラジカル

2,3,5,6- $C_6H_2F_4$  の最適化構造を Fig.4.10A(1)に示す。2,3,5,6- $C_6H_2F_4$  は 1,4- $C_6H_4F_2$  と同様  $D_{2h}$  と高い対称性を持ち、水素とフッ素の位置が逆の関係にあることからその電子構造は興味深い。カチオンラジカルの最適化構造もまた母分子と同様  $D_{2h}$  構造を示し、SOMO は  $b_{1g}$  の A タイプの軌道をとっている。つまり、水素とフッ素の置換位置の逆転により電子構造が 1,4- $C_6H_4F_2$  の S タイプから A タイプへ逆転している。2,3 結合と 5,6 結合はそれぞれ結合性軌道をとっており、結合長は母分子に比べて伸長している。の ESR スペクトルは等価な  $4F$  による 5 本線を示しており、 $2H$  の hf は線幅以下である。この実験結果は計算で評価された  $b_{1g}(A)$  構造に対応している。Fig.4.10B(1)に示した、INDO による hf の計算値を見ると、フッ素の  $2B$  は実験と計算で程よい一致が見られている。また、水素に関しても、hf の評価値は微小であり、実験値と良く一致している。

#### 4.5.9 $C_6HF_5^+$ カチオンラジカル

$C_6HF_5^+$  は  $C_6H_5F^+$  に対して水素とフッ素の位置が逆転しており、ここでもその電子構造の変化が期待できる。Fig.4.10A(2)に示す  $C_6HF_5^+$  の最適化構造は母分子と同様  $C_{2v}$  構造を示した。また SOMO は  $a_2$  対称構造を持ち、A タイプの軌道に属する。これは、S タイプを取っている  $C_6H_5F^+$  に対して電子構造の逆転が見られているということになる。A タイプの電子構造をとっていることから、2,3,5,6 位の炭素上におきなスピン密度が存在しており、それぞれの結合間は結合性軌



道となっている。このことにより、それぞれの結合が母分子に比べて伸長している。Fig.4.7(B)に示す  $C_6HF_5^+$  の ESR スペクトルでは、10.8mT と 10.4mT の hf が僅かに異なる 2 種の大きな 2 本線が観測されており、さらに小さな 2 本線を含んでいる。A タイプの軌道をとっていることから、大きな hf をもつ 2×2 本線は明らかに二組の等価な 2F、2、6 位と 3、5 位のフッ素に帰属できる。Fig.4.10B(2)に示すフッ素 2B の計算値では、2、6 位のフッ素は 8.69 mT、3、5 位のフッ素は 8.36 mT であることから、10.8 mT は 2、6 位のフッ素、10.4 mT は 3、5 位のフッ素に帰属できる。また、小さな 2 本線の分裂であるが、4 位の水素の等方性 hf は 0.15 mT と評価されており、シミュレーションより求めた実験値 0.6 mT をはるかに下回っている。これに対して、1 位のフッ素は  $a_{iso}$  ならびに 2B の計算値はそれぞれ実験値を上回っているが、他のカチオンラジカルにおけるフッ素の hf の実験値と計算値の関係とほぼ同一である。このことから、小さな hf を持つ 2 本線は 1 位のフッ素に帰属可能である。

#### 4.5.10 フッ素置換効果

分子軌道計算によってそれぞれのフッ素置換ベンゼンカチオンラジカルの電子構造を評価した結果、ESR による実験結果とよい対応を示した。また、フッ素置換数またその位置によって電子構造の違いが現われる事が示唆された。水素とフッ素置換位置を逆転させることにより、その電子構造は A タイプ、S タイプの間で逆転が起こることがわかった。置換位置が逆の関係にあるフッ素置換ベンゼンは以下の通りである。

- a.  $C_6H_6^+$  (S)<sup>1</sup> vs  $C_6F_6^+$  (A)
- b.  $C_6H_5F^+$  (S) vs  $C_6HF_5^+$  (A)
- c. 1,4- $C_6H_4F_2^+$  (S) vs 2,3,5,6- $C_6H_2F_4^+$  (A)
- d. 1,4- $C_6H_4F_2^+$  (A) vs 1,2,4,6- $C_6H_2F_4^+$  (S)

いずれの場合に対してもその電子構造が逆転している事が分かる。

#### 4.5.11 $^{19}F$ -hf の実験値と計算値

$^{19}F$  の  $a_{iso}$  および 2B の評価において、いずれの場合においても計算値は実測値を大きく上回り、定量的な一致は得られなかった。これは、フッ素は多電子系であるがゆえに電子相関の評価が INDO レベルでは困難であるとともに、先に述べたとおり、フッ素は大きな磁気モーメントを有していることから、スピン密度に対して hf はかなり敏感に変化するためである。ところが、今回の計算結果を眺めてみると実験と計算の一致は悪いものの、計算値はいずれも実験値を上回っており、さらにその誤差は極めて系統的であることが分かる。この結果は、適当なパラメーターを導入することによって、実験と計算の一致を測ることができ

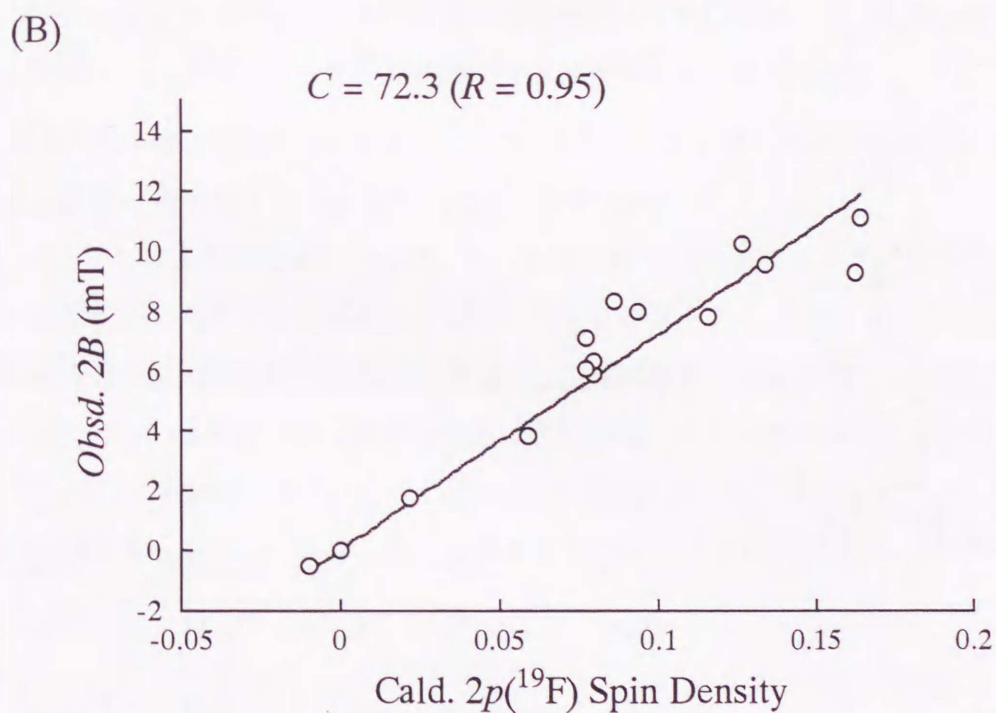
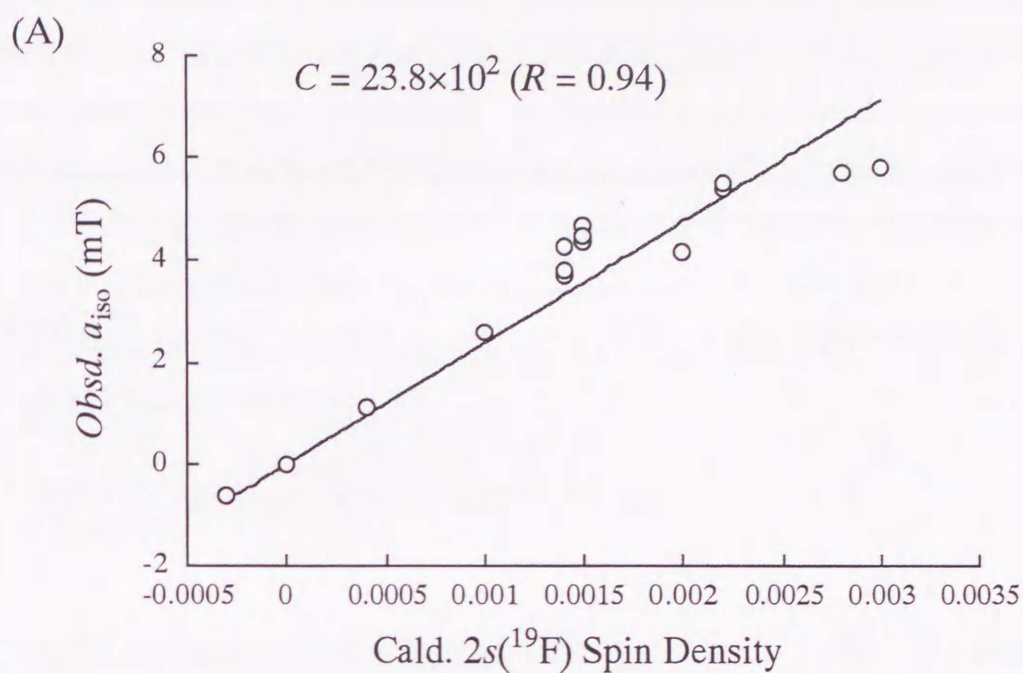
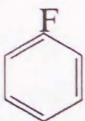
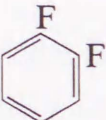
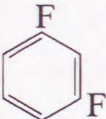
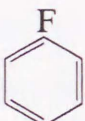
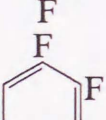
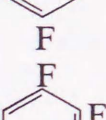
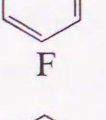

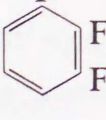
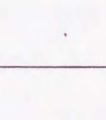




Fig.4.10 The correlation between the observed hf coupling constants to  $^{19}\text{F}$  and the spin densities calculated by INDO method for the ab initio optimized geometries. (A) and (B) are the plots for isotropic hf ( $a_{\text{iso}}$ ) vs.  $2s$  spin densities and for anisotropic hf ( $2B$ ) vs.  $2p$  spin densities, respectively. Constants ( $C$ ), *i.e.* the slopes of the fitted lines, and correlation coefficients ( $R$ ), are given in this figure.



Table 4.2 The experimental and calculated hf of  $^{19}\text{F}$  in fluorinated benzene cations

Radical cation	$a_{\text{iso}}$		$2B$ /mT		$^{19}\text{F}$ Nuclei
	exp.	cal.	exp.	cal.	
	5.7	12.6	9.3	17.6	$\text{F}_1$
	4.2	8.97	7.8	12.6	$\text{F}_{1,2}$
	3.7	6.28	5.9	8.69	$\text{F}_{1,3}$
	5.4	9.86	10.2	13.7	$\text{F}_{1,4}$
	5.5	9.86	9.5	14.6	$\text{F}_1$
	2.6	4.48	3.8	6.41	$\text{F}_2$
	4.7	6.72	8.0	10.2	$\text{F}_4$
	5.8	13.4	11.1	17.8	$\text{F}_1$
	1.1	1.79	1.7	2.39	$\text{F}_{2,6}$
	4.4	6.72	8.3	9.34	$\text{F}_4$
	3.8	6.28	7.1	8.36	$\text{F}_{1,2,4,5}$
	0.6	-1.34	0.5	-1.09	$\text{F}_1$
	4.5	6.72	6.3	8.69	$\text{F}_{2,6}$
	4.3	6.28	6.1	8.36	$\text{F}_{3,5}$

るということを示唆している。Pople<sup>14</sup>らは INDO で評価された水素 1s 軌道のスピン密度より、水素の等方性 hf を計算するために 53.986 mT という値を導入した。これは、INDO の 1s スピン密度に対して、hf の実験値をプロットしてその直線の傾きより得られた値である。相関係数は 0.99 とほぼ 1 に近い値を示している。本研究においてもフッ素の 2s、2p<sub>z</sub> のスピン密度に対して、 $a_{\text{iso}}$ 、2B をプロットした。結果を Fig.4.11(A)と(B)に示す。それぞれ、相関係数は 0.94、0.95 と比較的良好的な直線性を示した。また、プロットによって得られた  $a_{\text{iso}}$ 、2B の基準値はそれぞれ  $23.8 \times 10^2$ 、72.3 mT となった。そこで、これらのパラメータを用いてフッ素の  $a_{\text{iso}}$  ならびに 2B の評価を行った。結果を Table4.2 に示す。いずれの場合においても、実験値と計算値により一致が見られているのが分かる。

#### 4.6 まとめ

本研究では、種々のフッ素置換ベンゼンカチオンラジカルを 77K における  $\gamma$  線照射により、CCl<sub>3</sub>F や c-C<sub>6</sub>F<sub>12</sub> 等のフルオロカーボンマトリックス中に生成、安定化し、ESR の観測を行った。いずれの ESR スペクトルにおいても、フッ素による軸対称異方性 hf が観測され、g 値は  $g_{\perp} > g_{\parallel}$  であったことから、いずれも平面  $\pi$  型ラジカルである事が分かった。また、それぞれ母分子と同様の電子構造を有することが分かった。さらに、フッ素と水素の置換位置を逆転させることにより、電子構造も  $A \leftrightarrow S$  の逆転が起こる事が分かった。

*ab initio* 法による構造最適化の結果、A タイプは結合性軌道において結合が伸長し、S タイプは反結合性軌道に置いて結合が縮小するという特徴が見られた。また、INDO 法によって評価した電子密度分布は、実験結果と完全に対応した。hf の計算では水素の hf は実験値と良い一致が得られ、フッ素の hf は等方性、異方性ともに実験値を大きく上回る結果となった。しかし、2s、p<sub>z</sub> スピン密度の計算値に対して、それぞれ hf の等方性項、異方性項をプロットした結果、両者に良い相関がえられた。これは、含フッ素  $\pi$  ラジカルのフッ素 hf の計算の基準と成りうる。



## 参考文献

1. M. Iwasaki, K. Toriyama and K. Nunome, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 320, 1983.
2. K. Raghavachari, R. C. Haddon, T. A. Miller and V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.*, 79, 1387, 1983.
3. R. I. McNeil, M. Shiotani, F. Williams and M. B. Yim, *Chem. Phys. Lett.*, 51(3), 1977.
4. K. Ohta, M. Shiotani and J. Sohma, *Chem. Phys. Lett.*, 140(2), 1987.
5. (a) K. S. Chen, P. J. Krusic, P. Meakin and J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, 78, 2014, 1974.  
(b) P. J. Krusic, K. S. Chen, P. Meakin and J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, 78, 2036, 1974.  
(c) B. J. Krusic and P. Meakin, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 228, 1976.  
(d) J. T. Wang and F. Williams, *Chem. Phys. Lett.*, 71, 471, 1980.  
(e) Y. N. Molin and B. A. Anisimov, *Rad. Phys. Soc.*, 98, 2053, 1976.  
(f) M. B. Yim and D. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2053, 1976.  
(g) M. B. Yim, S. DiGregorio and D. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4260, 1977.  
(h) C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler and H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1466, 1972.
6. (a) I. D. Clark and D. C. Frost, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 244, 1967.  
(b) J. R. Frazier, L. G. Carter and H. C. Schweinler, *J. Chem. Phys.*, 69, 3807, 1978.  
(c) J. A. Sell and A. Kupperman, *Chem. Phys.*, 33, 367, 1978.  
(d) K. D. Jordan and P. D. Burrow, *J. Chem. Phys.*, 71, 5384, 1979.  
(e) L. G. Christophorou and H. C. Schweinler, *J. Chem. Phys.*, 71, 5385, 1979.
7. C. B. Duke, K. L. Yip, G. P. Ceasar, A. W. Potts and D. G. Streets, *J. Chem. Phys.*, 66, 256, 1977.
8. For example, (a) J. W. Rabalais, *Principles of Ultraviolet Photo-electron Spectroscopy*, Wiley, New York, 1977.  
(b) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker and C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York, 1970.  
(c) C. R. Brundle, M. B. Tobin and N. A. Kuebler, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1466, 1972.
9. (a) A. Hasegawa, M. Shiotani and H. Hama, *J. Phys. Chem.*, 98, 1834, 1994.  
(b) T. J. Sears, T. A. Miller and V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.*, 74(6), 1981.  
(c) K. Raghavachari, R. C. Haddon, T. A. Miller and V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.*, 79(3), 1983.
10. K. Hiraoka, S. Mizuse and S. Yamabe, *J. Phys. Chem.*, 94, 3689, 1990.
11. M. Shiotani, H. Kawazoe and J. Sohma, *J. Phys. Chem.*, 88, 2220, 1984.
12. M. Shiotani, H. Kawazoe and J. Sohma (a) *Proceedings of the 7th International Congress of*

*Radiation Research*, A1-44, Martinus Nijhoff Publishers, Amsterdam, 1983. (b) *Proceedings of the 22nd Japanese ESR symposium*, p.127, 1983.

13. J. B. Foresman and Æ.Frisch, *Exploring Chemistry with the Electronic Structure Method*, 2 nd edn., Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1996.

14. J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970.

15. T. Shida, Y. Nosaka and T. Kato, *J. Phys. Chem.*, 82, 695, 1978.

16. S. Katsumata and M. Shiotani, *unpublished data*.

17. A. Hasegawa and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 79, 93, 1983.

18. G. W. Eastland, D. N. R. Rao, J. Rideout, M. C. R. Symons and A. Hasegawa, *J. Chem. Research (S)*, 258, 1983.

19. (a) C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, 618, 1934.

(b) J. S. Binkley and J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.*, 9, 229, 1975.

20. B. A. Goodman and J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*, 13, 135, 1970.

21. (a) M. Iwasaki, S. Noda and K. Toriyama, *Molec. Phys.*, 18, 201, 1970.

(b) M. Iwasaki, *Molec. Phys.*, 20, 503, 1971.



## 第五章 フッ素置換エチレン、プロピレンラジカルカチオンの EPR と電子構造

### 5.1 はじめに

これまでに、さまざまなフッ素置換不飽和炭化水素カチオンラジカルの ESR が観測され、電子構造が報告されてきた<sup>1-5</sup>。いずれの場合もフッ素置換化合物において、フッ素が与える幾何および電子構造への影響は極めて大きい<sup>6</sup>。前章で述べたフッ素置換ベンゼンカチオンラジカルは平面 $\pi$ 型構造を示し、その SOMO はフッ素置換数、位置によりベンゼンの 2 つの縮退軌道のいずれかの特徴を有することが分かった。

本章ではフッ素が与える C=C  $\pi$  結合への影響を検討することを目的とし、選択的フッ素置換オレフィンカチオンラジカルの構造について ESR による研究を行った。エチレンおよびプロピレンカチオンラジカルは C=C  $\pi$  軌道からのプロトン超共役により非平面をとる事が ESR<sup>9</sup> および理論計算<sup>10</sup> より報告されている。Shiotani らはエチレンラジカルカチオン、 $C_2H_4^+$  の ESR を観測し、等価な 4H の hf、2.33mT より C=C 結合の回りに 45° ツイストしたモデルを提案した<sup>11a</sup>。しかし、このラジカルは Fujisawa らによって、 $^+CH_2(CH_2)_nCH_2\cdot$  に帰属された<sup>11b</sup>。Neon マトリックス中で追試された結果、 $H_2C=CH_2^+$  の  $^1Hhf$  は約 0.3mT であった<sup>5a</sup>。Lunell らが行った計算結果では、hf は -0.3mT であり、これはツイスト角 28° に対応している<sup>12b</sup>。一方、 $CCl_3F$  マトリックス中に生成した  $CF_2=CF_2$  ラジカルカチオンでは、4 つの等価なフッ素による典型的な軸対称 hf が観測され、 $CF_2=CF_2^+$  の平面構造が示唆された<sup>5a</sup>。Toriyama らは、プロピレンカチオンラジカル ( $CH_2=CH-CH_3^+$ ) およびトリメチルエチレンカチオンラジカル ( $((CH_3)_2C=CH(CH_3)^+$ ) の ESR を観測し、いずれにおいても CH 基のプロトンの異常に大きな hf を観測した。この結果は、カチオンラジカルが非平面にツイストさらにベントした構造で説明された<sup>13-15</sup>。INDO 計算では、ツイスト角は 45° と評価された<sup>14</sup>。

本研究では、選択的にフッ素置換したエチレンおよびプロピレンカチオンラジカルの ESR を観測し、電子構造に与えるフッ素置換効果について議論し結果、いずれのフッ素化合物においても平面構造が示唆された。

### 5.2 実験

選択的フッ素置換エチレン、プロピレンとして 1,1-ジフルオロベンゼン ( $CF_2=CH_2$ )、1,1,2-

トリフルオロベンゼン( $\text{CF}_2=\text{CFH}$ )、2-フルオロプロピレン( $\text{CH}_2=\text{CFCH}_3$ )、3,3,3-トリフルオロプロピレン( $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ )、ヘキサフルオロプロピレン( $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ )を用いた。これらは、購入したものをそのまま用いた。また、マトリックスとして、 $\text{CCl}_3\text{F}$ 、 $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 、 $\text{CC}_6\text{F}_{12}$ 、 $\text{SF}_6$ を用いた。これらのマトリックスはIPの大きさから、カチオンラジカルのマトリックスとして用いられる<sup>16</sup>。サンプルは約1mol%のフルオロエチレンまたはフルオロプロピレンを含む上記マトリックス溶液を真空ライン上で調製し、ESRサンプル管に真空封入した。 $\gamma$ 線照射は77Kにおいて行い、吸収線量は約1Mradであった。ESR測定はJEOL JES-PX-1XまたはBruker ESP-300E X-バンド分光器により行った。磁場強度およびg値の校正には $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ を用いた。昇温測定はOxfordクライオスタットESR900を用いて行った。また、ESRシミュレーションはBruker Simfoniaシミュレーションプログラムを用いて行った。

### 5.3 分子軌道計算

*ab initio*計算はリンシェーピン大学、IFMのCray Unicos計算サーバー(Nobel)上のGaussian94プログラム<sup>17</sup>を用いた。*ab initio*計算ではuhf/6-31Gレベルでカチオンラジカルの構造最適化を行った。上記の方法で得られた最適化構造に基づいてINDO法よりスピン密度分布の計算を行った。HおよびFの等方性hfはHの1s、Fの2s軌道のスピン密度よりそれぞれ53.89mT、4482.920 mT<sup>18</sup>を基準値として計算した。また、hfの異方性項に関してはINDOのスピン密度を基にANADIP<sup>19</sup>により電子と原子核の双極子-双極子相互作用の計算を行い、hfテンソルの主値並びに主軸を求めた。

### 5.4 実験結果

#### 5.4.1 $\text{CF}_2=\text{CH}_2^+$ カチオンラジカル

Fig.5.1(a)に1mol%を含む $\text{CCl}_3\text{F}$ に77Kで $\gamma$ 線照射後、93Kで観測したESRスペクトルを示す。77Kで観測されたESRスペクトルは全体的にブロードな線形を示したが、93Kではフッ素による特徴的な軸対称異方性hfが明瞭に観測された。約10.0mTの大きなhfを持つ3本線は明らかに、2Fによる平行成分に帰属できる。さらに、hf2.1mTを持つ3本線が中央付近に観測された。この3本線は以下の2つのいずれかに帰属できる。

- 1)2Fによるhfの垂直成分
- 2)2Hによるhf( $^{19}\text{Fhf}$ の垂直成分はほぼ0)

2.1mTは $\alpha\text{-H}$ の値としては妥当である<sup>11,20</sup>。一方、 $\alpha\text{-F}$ の垂直成分は $\pi$ ラジカルにおいては0



Table 5.1 EPR parameters for the radical cations of a series of fluorinated ethylenes and propylenes and related cations.

Cation	Matrix	T/K	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_{iso}$	Hf coupling constant/mT				Nuclei <sup>a</sup>	ref.		
						$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	$a_{iso}^b$	$2B^c$				
$CH_2=CH_2^+$	Ne	4.2			2.003			0.3		4H	12a		
$CF_2=CH_2^+$	$CCl_3F$	93	2.002	2.004		10.0		3.7	6.3	2F	this work		
						1.5	2.1, 0.3	1.3		2H			
$CF_2=CFH^+$	$CCl_3F$	105	2.003			22.3		8.3	14.0	1F(CHF)	this work		
						12.1		4.5	7.6	2F(CF <sub>2</sub> )			
								1.6		1H			
	$SF_6$					22.6		8.4	14.2	1F(CHF)	this work		
						11.9		4.4	7.5	2F(CF <sub>2</sub> )			
					1.6				1F in $CCl_3F$				
$CF_2=CF_2^+$	$CCl_3F$	77	1.9905	1.9903		14.63		5.46	9.17	4F	2		
						1.39				1F in $CCl_3F$			
$CH_2=CHCH_3^+$	$CCl_3F$	77			2.003			2.30		1H(CH <sub>2</sub> )	14		
								1.20		1H(CH <sub>2</sub> )			
								2.40		3H(CH <sub>3</sub> )			
								0.70		1H(CH)			
$CH_2=CFCH_3^+$	$CCl_3F$	93	2.003					1.7		2H(CH <sub>2</sub> )	this work		
								1.4		3H(CH <sub>3</sub> )			
								13.8	5.1	8.7	1F		
$(CCl_3F)_2^+$	$CCl_3F$	156	2.005					9.3		<sup>35</sup> Cl	this work		
								7.7		<sup>37</sup> Cl			
$CF_2=CFCF_3^+$	$CCl_3F$	77	2.002	2.009				22.9	8.6	14.3	1F(CF)	this work	
								11.5	4.3	7.2	2F(CF <sub>2</sub> )		
								24.1	9.0	15.1	1F(CF)	this work	
	F-114								11.5	4.2	7.0	2F(CF <sub>2</sub> )	
									23.0	8.6	14.4	1F(CF)	this work
c-C <sub>6</sub> F <sub>12</sub>								11.4	4.3	7.1	2F(CF <sub>2</sub> )		

a: <sup>1</sup>H for H and <sup>19</sup>F for F. b: the approximate values for <sup>19</sup>F calculated from the equation  $a_{iso}=(A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3$  on the basis of the relation of  $A_{\perp}=0.060A_{\parallel}$  derived from the data for the <sup>19</sup>F couplings of fluorobenzene cations and those for <sup>1</sup>H, having negative signs, obtained on the assumption that the observed couplings are isotropic. c: calculated from  $2B=A_{\parallel} - a_{iso}$

Table 5.2 EPR parameters for the neutral radicals formed by annealing after irradiation of fluorinated ethylenes and propylenes in SF<sub>6</sub> matrices at 77K.

Radical	Solute	T/K	$g_{\text{iso}}$	Hf coupling constant/mT		ref.
				$a_{\text{iso}}(^{19}\text{F})$	$a_{\text{iso}}(^1\text{H})$	
CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	95	2.003	3F <sub>β</sub> 2.88	2H <sub>α</sub> 2.33	this work
		160	2.0023	3F <sub>β</sub> 2.961	2H <sub>α</sub> 2.377	21
CF <sub>2</sub> CFH <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	93	2.004	2F <sub>α</sub> 8.22	2H <sub>β</sub> 0.	this work
CFHCF <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> =CFH	123	2.004	1F <sub>α</sub> 6.67	1H <sub>α</sub> 2.04	this work
				3F <sub>β</sub> 2.34		
		167	2.0036	1F <sub>α</sub> 6.618	1H <sub>α</sub> 2.147	21
CFH <sub>2</sub> CFCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CFCH <sub>3</sub>	132	2.004	3F <sub>β</sub> 2.525		
				1F <sub>α</sub> 13.78	3CH <sub>3</sub> 2.25	this work
				3F <sub>β</sub> 3.84	2H <sub>β</sub> 0.35	
CFH <sub>2</sub> CHCF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCF <sub>3</sub>	107	2.002	1F <sub>β</sub> 5.59	1H <sub>α</sub> 2.59	this work
				3CF <sub>3</sub> 2.59	2H <sub>β</sub> 1.97	



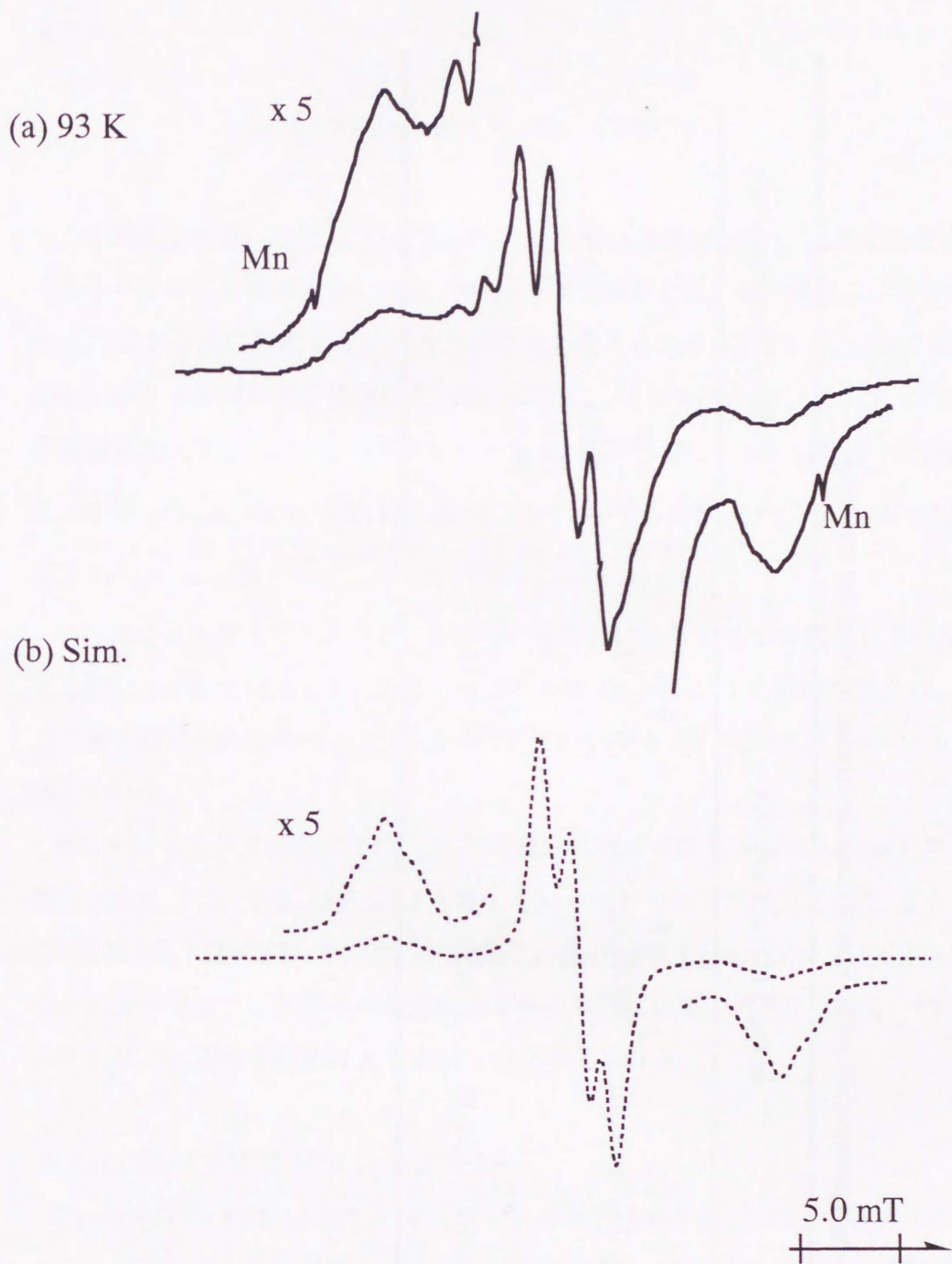


Fig.5.1 (a) First-derivative X-band EPR spectrum observed at 93K after  $\gamma$ -irradiation of a solid solution containing ca. 1mol%  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  in  $\text{CCl}_3\text{F}$  at 77K, and (b) EPR spectrum simulated for the  $\text{CF}_2=\text{CH}_2^+$  cation using the parameters seen in Table 4-1.

Table 5.3 EPR parameters of  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  radical cation determined by computer simulation

	hf (mT) / Direction cosin		g-value / Direction Cosin	
2F	1.0 (0.77, $\pm$ 0.64, 0)	1.0 ( $\pm$ 0.64, 0.77, 0)	9.98 (0, 0, 1)	
				2.004 (1, 0, 0) (0, 1, 0)
2H	2.1 (-0.87, $\pm$ 0.50, 0)	0.3 ( $\pm$ 0.50, 0.87, 0)	1.5 (0, 0, 1)	2.002 (0, 0, 1)



に近い値を示している<sup>1-3</sup>。

次の方法によりフッ素の平行成分 10.0mT より垂直成分の大きさを粗く見積もった。第3章で述べたフルオロベンゼンカチオンラジカルでは平行成分と垂直成分の間には以下の関係が成り立った。

$$A_{\perp} (^{19}\text{F}) = 0.060A_{\parallel} (^{19}\text{F}) \quad (R=0.74) \quad (5.1)$$

この関係式を用いると、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  のフッ素 hf の垂直成分は 0.6mT と予想される。後に示すシミュレーションの結果においても、0.6mT は実験値と近い値であることが分かる。従って、2.0mT はフッ素に帰属するには大きすぎると考えられる。ここでは、2.0mT は水素 hf であると仮定しシミュレーションを行った。Fig.5.1(b)にシミュレーションを示す。シミュレーションは非同軸系を仮定し、以下のパラメーターを用いて行った： $g_{\perp}=2.004$ 、 $g_{\parallel}=2.002$ ；2F： $A_{\perp}=1.0$  mT、 $A_{\parallel}=9.98$  mT、 $A_{\text{iso}}=3.99$  mT、2H： $A_1=2.1$  mT、 $A_2=0.3$  mT、 $A_3=1.5$  mT、 $A_{\text{iso}}=1.3$  mT； $\Delta H_{\perp}=0.9$  mT、 $\Delta H_{\parallel}=1.3$  mT。

平行成分は温度上昇とともに、異方性の平均化により少しずつ減少していき、完全に等方性になる前に 140K で減衰した。ESR スペクトルは 4K においても観測されたが、77K のスペクトルより変化が見られなかった。これは、77K においても  $\text{CF}_2=\text{CH}_2^+$  は “rigid state” にあることを示唆している。

$\text{SF}_6$  マトリックスにおいては、1H に帰属された中央の 3 本線は 1.85mT の hf をもって明瞭に観測された。95K では、等方性 hf を有するいくつかの信号が観測された。これらのラジカルは、 $\cdot\text{CH}_2\text{CF}_3$ <sup>21</sup> と  $\cdot\text{CF}_2\text{CFH}_2$  ラジカルに帰属された。ESR パラメーターを Table5.3 に示す。 $\text{SF}_6$  マトリックス中ではフッ素原子の付加反応が報告されている<sup>14,22,23</sup> ことから、 $\cdot\text{CH}_2\text{CF}_3$  と  $\cdot\text{CF}_2\text{CFH}_2$  はともにフッ素原子付加により生成したと考えられる。

#### 5.4.2 $\text{CF}_2=\text{CFH}^+$ カチオンラジカル

$\text{CF}_2=\text{CFH}^+$  の ESR は  $\text{CCl}_3\text{F}$  マトリックス中で観測された。77K ではスペクトルはブロードな線形を示したのに対し、105K に昇温すると、比較的分離の良い線形を得ることができた (Fig.5.2)。 $\text{CF}_2=\text{CFH}^+$  の ESR スペクトルはフッ素による  $2 \times 3$  本線の平行成分が明瞭に観測できている。2 本線は CHF 基の 1F に、3 本線は  $\text{CF}_2$  基の 2F にそれぞれ帰属可能である。それぞれの吸収線はさらに細かく分裂しているのが分かる。この分裂を注意深く観測すると、二種類の 2 本線からなっていることが分かる。1 つは、0.98mT、もう 1 つは、1.63mT で分裂しているが、こ

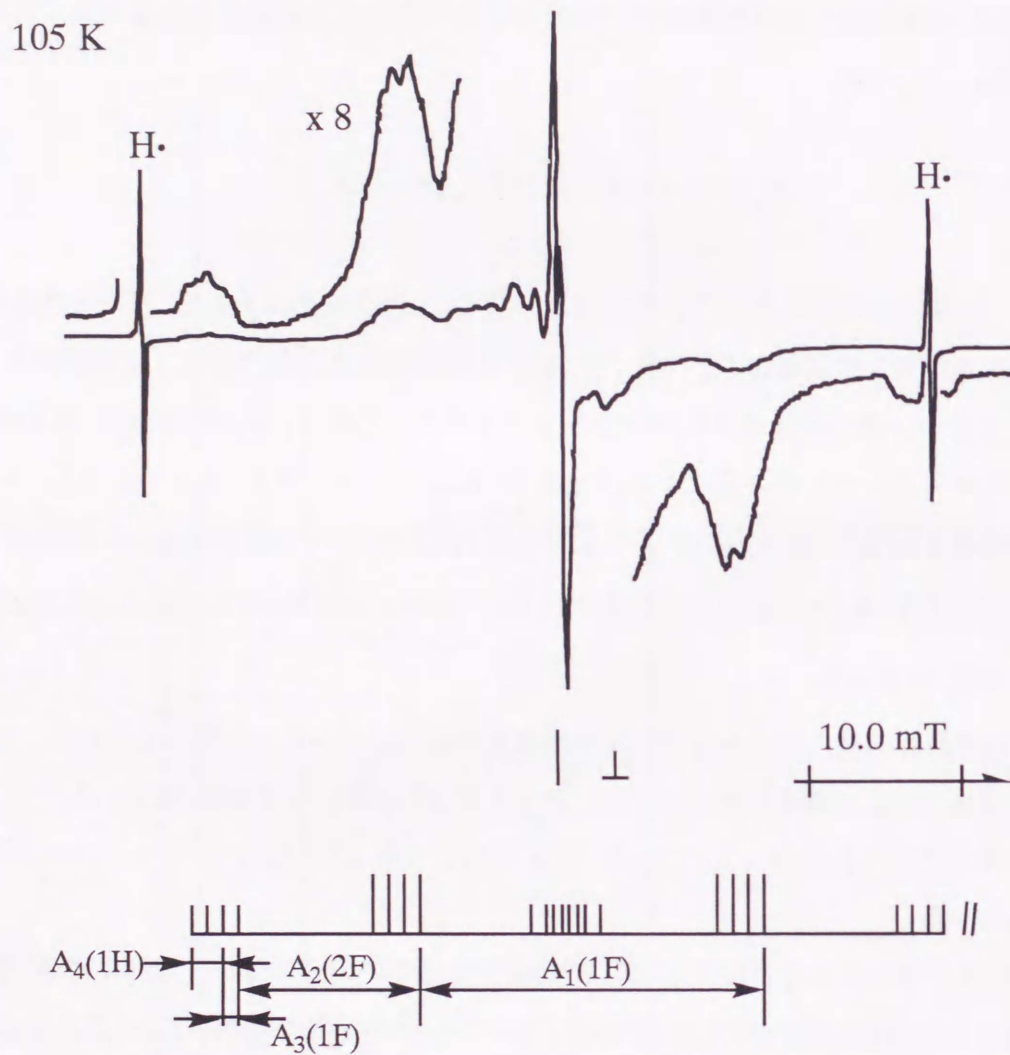


Fig.5.2 First-derivative X-band EPR spectrum observed at 105 K after  $\gamma$ -irradiation of a solid solution containing ca. 1 mol% of  $\text{CF}_2=\text{CFH}$  in  $\text{CCl}_3\text{F}$  at 77K and stick diagram for  $\text{CH}_2=\text{CFH}^+$  calculated with parameters listed Table 4-1.



の内の1つはCFH基の1Hに帰属できる。また、もう一つの2本線は分子中の核には帰属できないことから、マトリックス中のF原子による”super hyperfine”<sup>5,24</sup>と考えた方が妥当である。同様の実験はSF<sub>6</sub>中においても行われた。SF<sub>6</sub>中では、平行成分の外側の吸収線はSF<sub>6</sub>由来のSF<sub>6</sub><sup>-</sup>とSF<sub>5</sub>ラジカル<sup>25</sup>の信号と重なっており、明瞭に観測できないものの、内側の吸収線は明らかに1.63mTの3本線を伴っている。溶質分子中のhfはマトリックスの影響をそれほど大きく受けないことから、1.63mTの3本線はCFH基中の水素hfとSF<sub>6</sub>分子中の1Fが同等のhfを持つことに起因すると考えられる。この結果から、CCl<sub>3</sub>F中で観測された0.98mTはCCl<sub>3</sub>F分子中の1Fに帰属できる<sup>24</sup>。SF<sub>6</sub>マトリックスでは、123Kで・CFHCF<sub>3</sub>ラジカルが観測された。ESRパラメーターはTable2に示す。

#### 5.4.3 CH<sub>2</sub>=CF-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>カチオンラジカル

Fig.5.3にCCl<sub>3</sub>Fマトリックス中、77Kでγ線照射後、93Kで観測されたCH<sub>2</sub>=CF-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>のESRスペクトルを示す。13.7mTの大きなhfは明らかにCH<sub>2</sub>CFCH<sub>3</sub>中の1Fに帰属でき、小さな分裂は分子中の水素に帰属できる。水素による分裂は分離がそれほど良くはないが、2種の分裂に帰属できる。一つは1.66mTの3本線、もう一つは1.38mTの4本線である。前者は、CH<sub>2</sub>基の2Hに、後者はCH<sub>3</sub>基の等価な3Hに帰属できる。平行成分のhfは温度上昇とともに減少していった。これは、分子運動による異方性の平均化のためである。しかし、温度上昇によりラジカルの減衰が起り、等方性スペクトルは観測できなかった。CH<sub>2</sub>=CF-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>の水素hfが等方的であると仮定しCH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>のそれと比較すると、CH<sub>2</sub>水素のhfはほぼ同一であるのに対して、CH<sub>3</sub>水素のhfは約半分値にとどまっている。

F-113およびF-114マトリックスを用いた結果では、77Kで分離の良い等方的な5本線が観測された。F-113マトリックスにおいてはブロードな信号は上記の信号と重なって観測された。この5本線はアレンカチオンラジカル、CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>、に帰属できる<sup>26</sup>(F-113:  $g=2.003$ ,  $a_{iso}=1.35$  mT、F-114:  $a_{iso}=1.37$  mT)。この5本線は以前上記マトリックス中で観測されたCH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>のスペクトルに極めて類似している。F-114マトリックスにおいては4.2Kで照射後、同温で観測され、CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>は0.1-1.0 mol%とという低濃度サンプルにおいてのみ観測され、10-20 mol%という高濃度サンプルではマトリックス由来の信号のみが観測されたことから、CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>はイオン-分子反応ではなく、分子内におけるHFの離脱反応によって生成したと考えられる。一方、F-113マトリックス中では119Kにおいて5×2本線からなる10本線( $g=2.003$ ,  $a(1F)_{iso}=0.95$  mT,  $a(4H)_{iso}=1.45$  mT)と5本線( $g=2.003$ ,  $a_{iso}=1.49$  mT)が観測された。10本線と5本線は部分的に重なっている(Fig.5.4(a))。以前の報告より<sup>21</sup>10本線は”アリルタイプラジカル”、CH<sub>2</sub>=CF-CH<sub>2</sub><sup>•</sup>に帰属できる。132Kでは、10本線は消

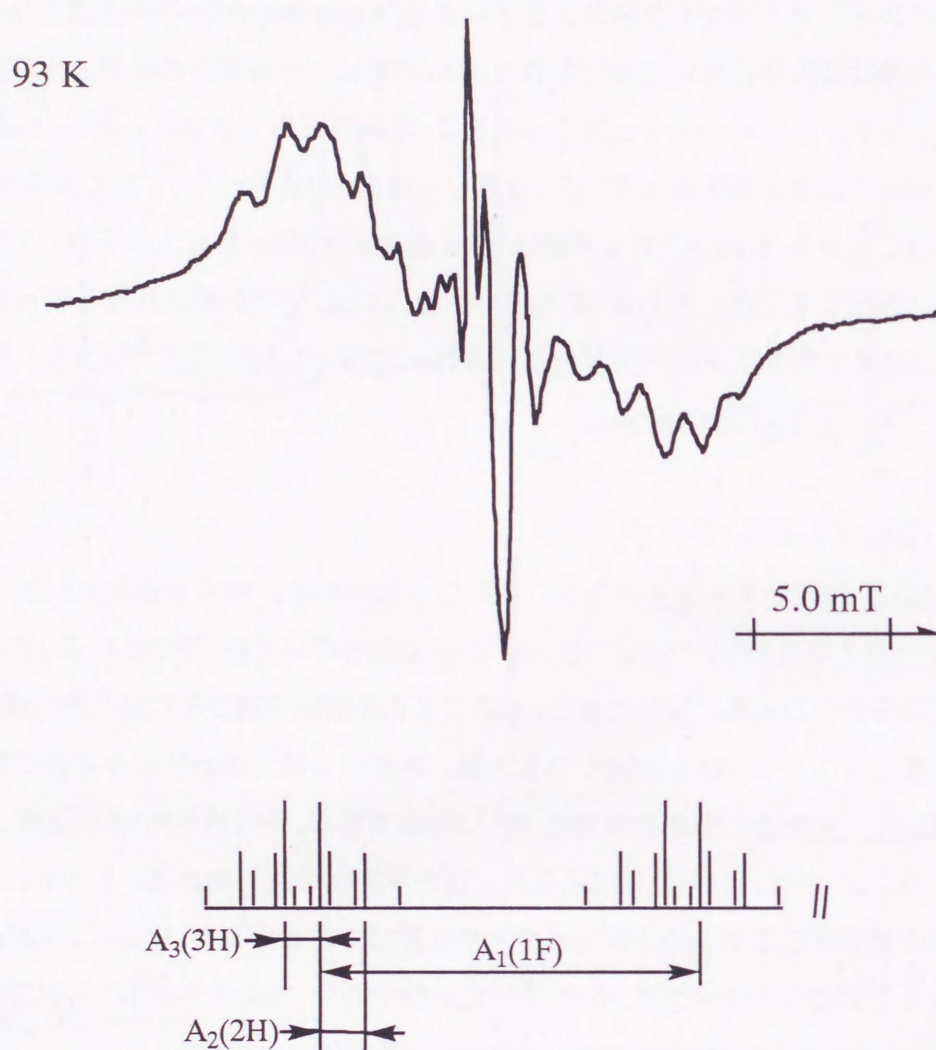
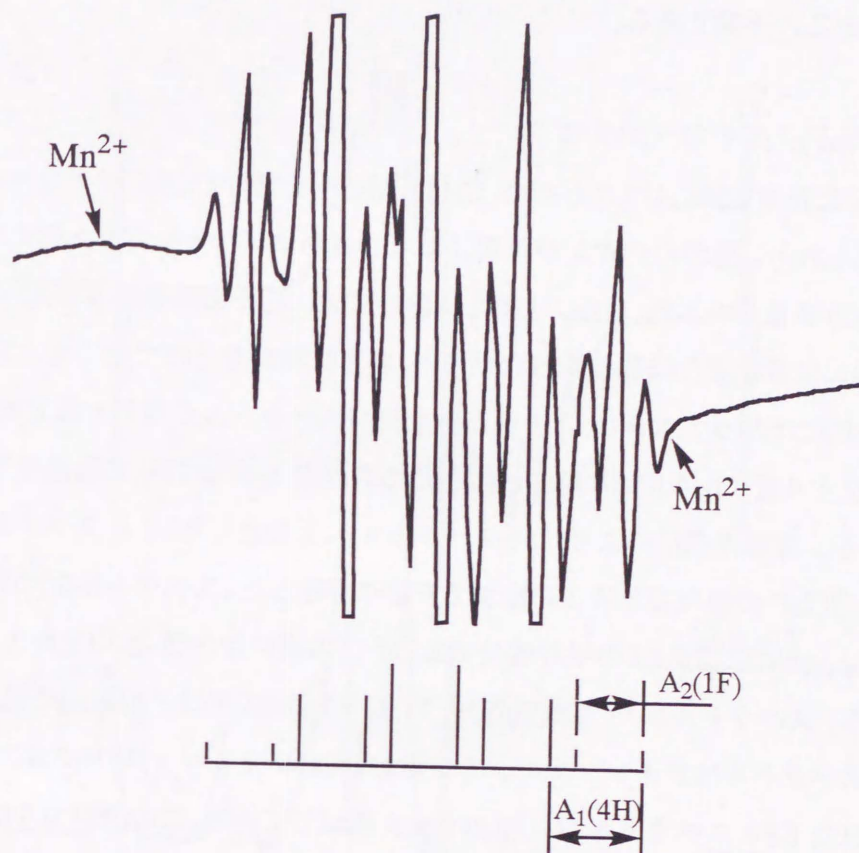


Fig.5.3 First-derivative X-band EPR spectrum observed at 93 K after  $\gamma$ -irradiation of a solid solution containing ca. 1 mol% of  $\text{CH}_2=\text{CFCH}_3$  in  $\text{CCl}_3\text{F}$  at 77K and stick diagram for  $\text{CH}_2=\text{CFCH}_3^+$  calculated with parameters listed Table 4-1.



(a) 119 K



(b) 132 K

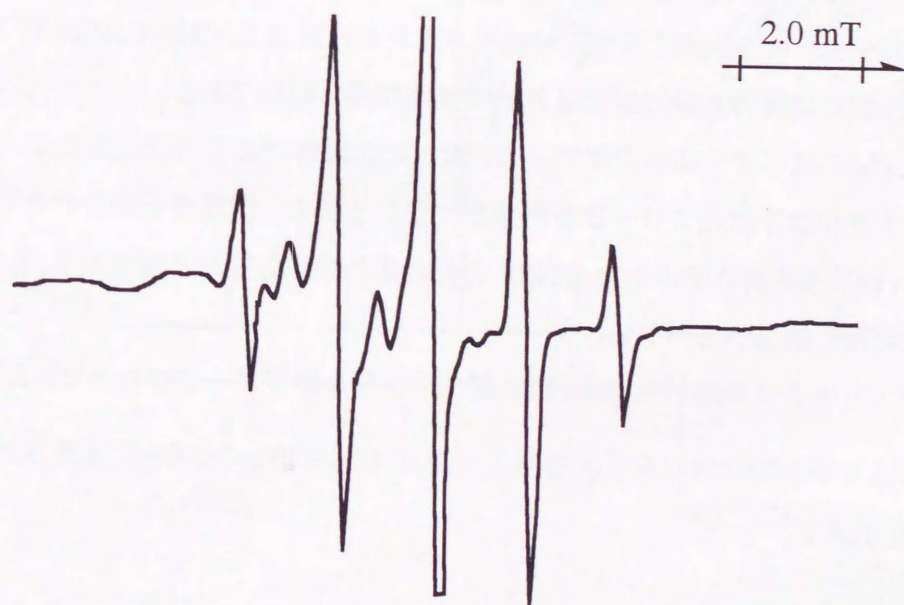


Fig.5.4 First-derivative X-band EPR spectrum observed at 119 K (a) and 132 K (b) after  $\gamma$ -irradiation of a solid solution containing ca. 1 mol% of  $CH_2=CFCH_3$  in  $CClF_2CCl_2F$  (F-113) at 77K and stick diagram for  $CH_2=CF-CH_2\cdot$  calculated with parameters listed Table 4.1.

滅し、5本線のみが観測された(Fig.5.4(b))。この5本線は  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  を含む F-113 に  $\gamma$  線照射した後 140K でも観測されており、hf は  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2^+$  の 1.36mT より大きい。この5本線の帰属は現在のところ不明である。

#### 5.4.4 $(\text{CCl}_3\text{F})_2^+$ ダイマーカチオン

Fig.5.5(a)に示す ESR スペクトルは、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$  を含む  $\text{CCl}_3\text{F}$  マトリックスに 77K で  $\gamma$  線照射後に得られた。他のカチオンが可視光により容易にブリーチできたのに対し、このラジカル種はブリーチできなかつた。また、120K においては、若干の線幅減少が見られたものの、スペクトル線形に大きな変化は観測されなかつた。さらに温度を上げていくと、スペクトルは減衰していき、それに代わって大きな hf の異方性を持つスペクトルが現われはじめた。156K における ESR スペクトルを Fig.5.5(b)に示す。なお、このスペクトルは 77K に温度を下げてても変化しなかつた。しかし、可視光照射により(a)のスペクトルへと変化した。このスペクトルに起因するラジカル種は、 $\text{CCl}_3\text{F}$  の融点である 160K まで安定に存在した。スペクトル(b)の両すそに観測されている“wing peak”は塩素 hf の平行成分であるが、塩素には  $^{35}\text{Cl}$  と  $^{37}\text{Cl}$  が 1:1/3 の割合で存在することから、スペクトルは  $^{35}\text{Cl}$ - $^{35}\text{Cl}$ (69%)、 $^{35}\text{Cl}$ - $^{37}\text{Cl}$ (23%)、 $^{37}\text{Cl}$ - $^{37}\text{Cl}$ (8%)の組み合わせによる。また、このスペクトルはエチレンオキシドを含む  $\text{CCl}_3\text{F}$  マトリックスに 4K で X 線照射後、10K で観測された ESR スペクトル<sup>27</sup>に極めてよく類似している。このラジカルはマトリックス分子のダイマーカチオン、 $(\text{Cl}_2\text{FCCl}-\text{ClCCl}_2\text{F})^+$ 、に帰属された。エチレンオキシド/ $\text{CCl}_3\text{F}$  の系ではダイマーカチオンは 20-60K の領域で観測されたのに対して、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3/\text{CCl}_3\text{F}$  の系では 135-160K と 77K に再冷却後に観測されたのは興味深い結果である。

Fig5.4(a)のスペクトルはダイマーカチオンの前駆体である可能性がある。このスペクトルに起因するラジカルは光ブリーチされなかつたことから、溶質分子のカチオンラジカルとは考えにくく、むしろ溶質カチオンと  $\text{CCl}_3\text{F}$  の複合体と考えた方が妥当である。しかしながら、現在のところ帰属には至っていない。

他のマトリックスを用いた場合、77K のスペクトルはブロードであった。F-113 や  $\text{SF}_6$  の場合、昇温により等方的なスペクトルを与えたが、これは  $\text{CFH}_2\dot{\text{C}}\text{HCF}_3$  に帰属された。パラメーターを Table2 に示す。

#### 5.4.5 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3^+$ カチオンラジカル

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3^+$  は  $\text{CCl}_3\text{F}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$  および  $\text{cC}_6\text{F}_{12}$  マトリックス中で観測された。Fig.5.6 に  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$  を含む  $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$  に 77K で  $\gamma$  線照射後観測された ESR スペクトルを示す。スペ





Fig.5.5 First-derivative X-band EPR spectrum observed at 77 K (a) and 156 K(b) after  $\gamma$ -irradiation of a solid solution containing ca. 1 mol% of  $CH_2=CHCF_3$  in  $CCl_3F$  at 77K and stick diagram for  $(CCl_3F)_2^+$  calculated with parameters listed Table 4.1.

クトルは $\gamma$ 線照射後、可視光によりブリーチされた。ブリーチ後のスペクトルは図中破線スペクトルにより示してある。Fig.5.6 に示した ESR スペクトルは●を付けたマトリックスラジカルとは完全に異なり、カチオンラジカルの信号と考えられ、フッ素による特徴的な軸対称異方性スペクトルを与えている。hfの平行成分は24.05mTの2本線と11.21mTの3本線による2×3本線が観測されており、それぞれCFR基の1FとCF<sub>2</sub>基の等価な2Fに帰属できる。これらのパラメーターはTable1に示してある。CF<sub>3</sub>基の<sup>19</sup>Fhfの平行成分は観測されなかった。CF<sub>3</sub>基のFは等方性hfを与えていると考えられる。一方、垂直成分は、線幅に隠れており、観測できなかったが、これは $\pi$ ラジカルにおける<sup>19</sup>Fhfの典型的な例である。CF<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub><sup>+</sup>の19FはCF<sub>2</sub>=CHF<sup>+</sup>のそれとかなり類似している。この結果は、CF<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub><sup>+</sup>においてCF<sub>3</sub>基は電子構造にほとんど関与していないことを示唆している。

CF<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub><sup>+</sup>はCCl<sub>3</sub>F、CClF<sub>2</sub>CClF<sub>2</sub>およびcC<sub>6</sub>F<sub>12</sub>以外のマトリックス中では観測されなかった。しかしながら、SF<sub>6</sub>マトリックス中では123Kで中性ラジカルに帰属できるスペクトルを得た。報告されているCF<sub>3</sub> $\dot{C}$ FCF<sub>3</sub>、 $\dot{C}$ F<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>のESR<sup>21</sup>と比較すると、このラジカルは $\dot{C}$ F<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>のスペクトルと同様のTotal hfを有していることから、後者に帰属可能である。

## 5.5 分子軌道法による電子構造の評価

### 5.5.1 構造最適化

Fig.5.7に本研究で取り扱ったフッ素置換エチレン、プロピレンカチオンラジカルの最適化構造を示す。最適化は*ab initio*(uhf/6-31G)法を用いて行った。エチレンおよびプロピレンカチオンラジカルが非平面構造をとるのに対して、フッ素置換体の最適化構造はいずれも平面構造を示した。この結果は、フッ素置換によりフッ素の非結合性p<sub>z</sub>軌道が平面 $\pi$ 共役に寄与し、安定化効果をもたらすことによると考えられる。C=C結合は、中性分子に比べて約1.0Å伸長している。

### 5.5.2 INDO法によるスピン密度分布並びに等方性hfの評価

Fig.5.7には、最適化構造に基づいてINDO法により計算した水素1s軌道およびフッ素2s、2p<sub>z</sub>のスピン密度と等方性hf(括弧内)を示している。等方性hfの値は水素1sおよびフッ素2s軌道のスピン密度にそれぞれ53.986mT、4482.920mT<sup>18</sup>を掛けることによって求めた。また、フッ素の異方性hfは軸対称を仮定して2p<sub>z</sub>スピン密度に2B<sub>0</sub>=108.5mT<sup>29,30</sup>を掛けることによって求められる。<sup>19</sup>Fhfの実験値と計算値を比較すると、等方性、異方性hfはいずれのカチオンラジカル



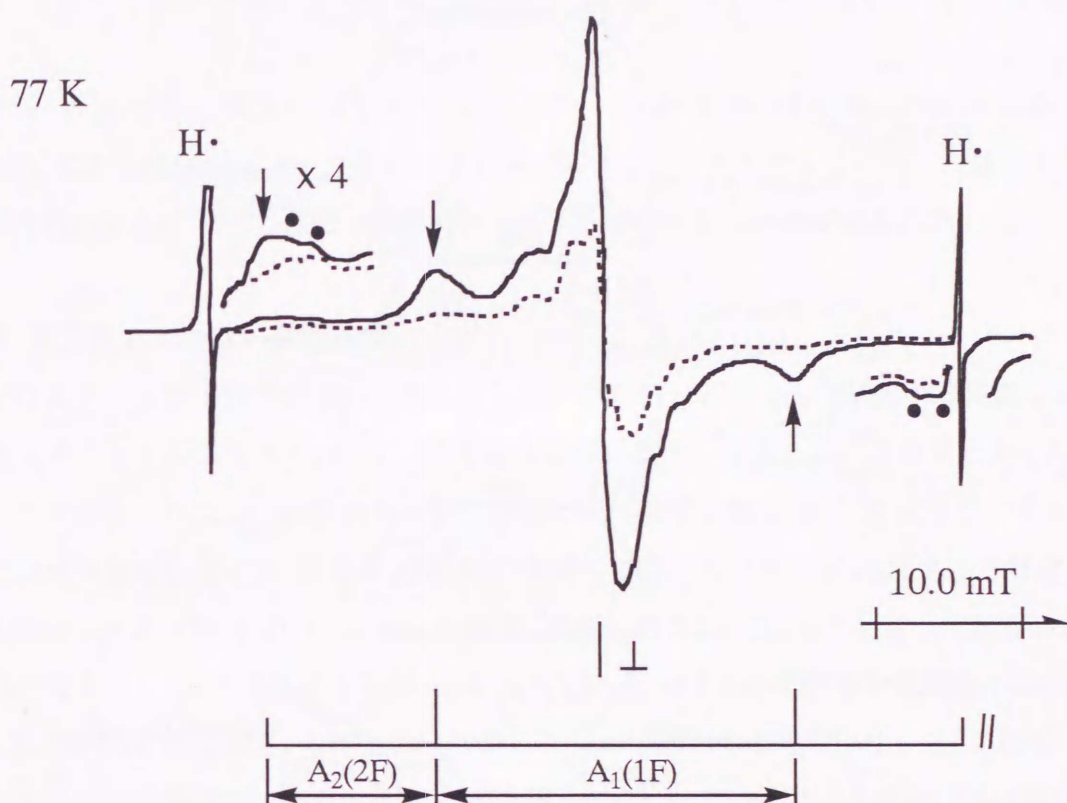


Fig.5.6 (a) First-derivative X-band EPR spectrum observed at 77 K after  $\gamma$ -irradiation of a solid solution containing ca. 1mol%  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$  in  $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$  at 77K, the spectrum with a solid line being observed before photobleaching at 77K and that with dashed line after photobleaching. The band indicated with black point are attributed to the radicals from the matrix molecule. The stick diagram for  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3^+$  calculated with the parameters listed Table 5.1.

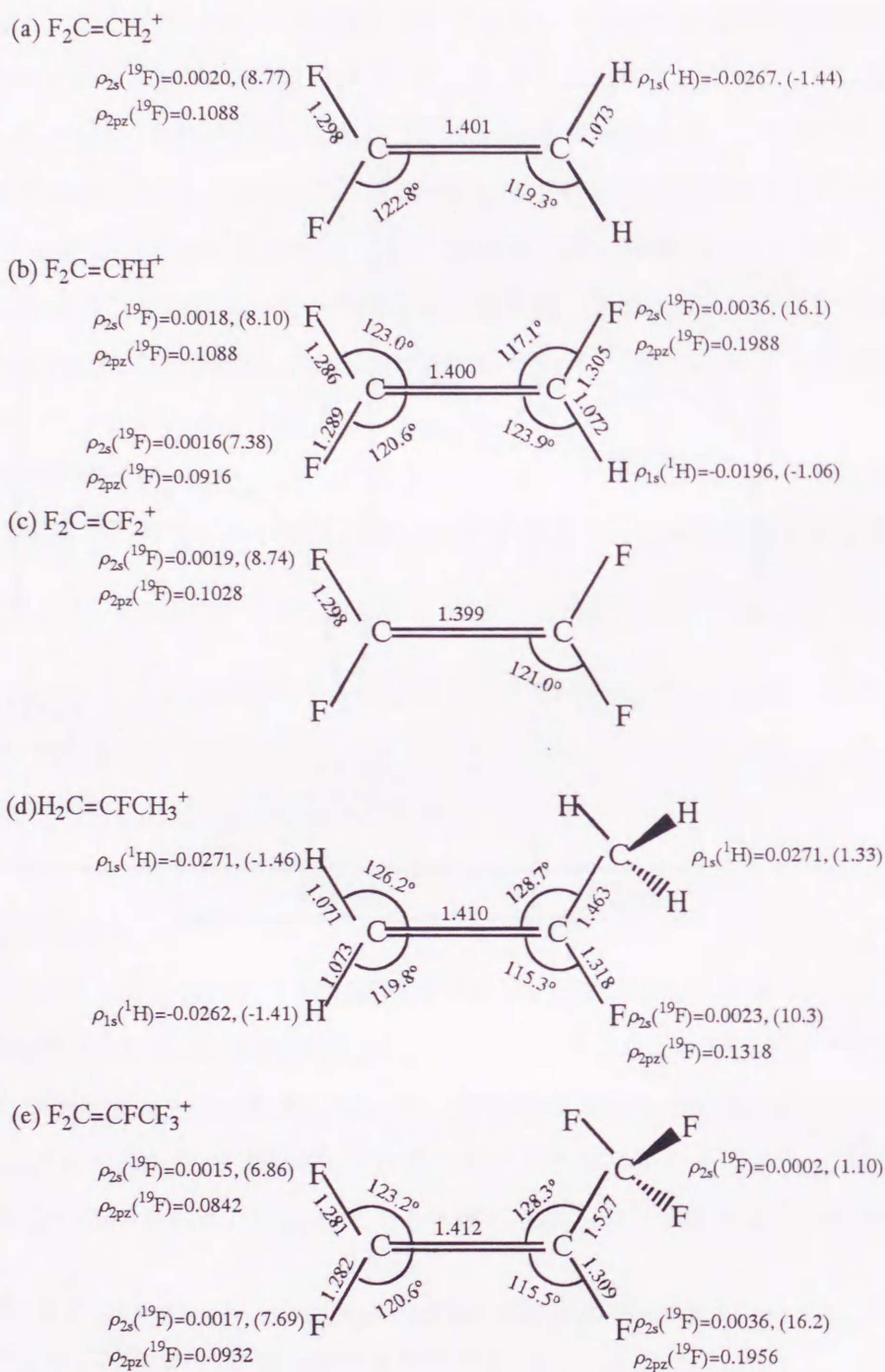


Fig.5.7 Optimized geometries for the fluorinated ethylene and propylene cations, calculated with a *Gaussian 94* program at the *uhf/6-31G* level, together with the calculated spin densities and isotropic hf couplings in mT. The isotropic couplings in parentheses were obtained from the s-spin densities calculated by the INDO method for the ab initio optimized structures.



においても、計算値が実験値を大きく上回っている。第3章で述べたフッ素置換ベンゼンの場合にもこのような結果が得られた。INDO スピン密度  $X$  に対して hf の実験値  $Y$  をプロットしたところ、両者に直線関係がある事が分かった。

$$Y = CX \quad (5.2)$$

等方性 hf,  $a_{iso}(^{19}\text{F})$  と異方性 hf,  $2B(^{19}\text{F})$  に対して、それぞれ  $C=23.8(R=0.94)$ 、 $72.3(R=0.95)$  が得られた。これらの関係をフッ素置換エチレン、プロピレンカチオンラジカルに適用すると等方性、異方性いずれにおいてもフッ素置換ベンゼンの場合とよい一致が得られた。

### 5.5.3 異方性 hf テンソルの評価

フルオロエチレンおよびプロピレンカチオンラジカルの ESR では、 $^{19}\text{F}$  による特徴的な軸対称異方性スペクトルが得られた。また、 $^1\text{H}$  も僅かながら異方性を有している事が分かった。そこで、INDO 法で評価したスピン密度分布並びに最適化幾何構造を基に、異方性 hf テンソルの主値並びに主軸の評価を行なった。計算は ANADIP を用いて行った<sup>19,20,28</sup>。ANADIP より評価された  $2B$  は  $2B_0=108.5 \text{ mT}$ <sup>29</sup> を用いて評価した値と、式(5.2)の  $2B_0=72.3 \text{ mT}$  を用いて計算した値のほぼ中間の値を示した。計算結果を Fig.5.8 に示している。いずれのカチオンラジカルにおいても、 $^{19}\text{F}$  はほぼ軸対称 hf を有し、対称軸は(d)を除いては分子面に垂直となっている。これは、平面フッ素  $\pi$  ラジカルに特徴的である。また、 $^1\text{H}$  に関しては、いずれも最大主値方向はほぼ C-H 結合方向と一致している。さらに、分子面垂直方向で主値の絶対値は最小、C-H 結合と面内で垂直方向では最小(負に最大)となっている。この hf テンソルの傾向は符号の評価より理論的に妥当といえる。(d)の  $\text{H}_2\text{C}=\text{CFCH}_3^+$  の場合、 $^{19}\text{F}$  hf の主軸が分子面に垂直方向からややずれている。これは次の原因によるものと考えられる。INDO 法で評価した C=C のスピン密度分布を見ると、スピンは他のカチオンと同様  $p_z$  を占有しているが、この場合若干  $p_x$ 、 $p_y$  つまり面内 p 軌道にスピンが存在している。 $^{19}\text{F}$  の異方性 hf は  $^{19}\text{F}$  核と分子中のスピンの相互作用の総和になることから、主軸方向は炭素  $p_x$ 、 $p_y$  軌道の影響を受け分子面垂直からややずれていると考えられる。分子面垂直方向の主値を  $2B$  と仮定し、Table 1 に示した実験値と比較すると、(a)で実験値  $6.25 \text{ mT}$  に対して計算値  $9.04 \text{ mT}$  とやや過大評価されているのを除いてはよい一致を示している。(a)の  $\text{CF}_2=\text{CH}_2^+$  カチオンの ESR パラメーターは非同軸系を仮定したシミュレーションによって決定された。この際、 $^1\text{H}$  と  $^{19}\text{F}$  hf の主値は ANADIP の計算値を参考にし、式(5.3)により求めた。

$$A_{ii} = a_{iso} + KP_{ii} \quad (i = x, y, z) \quad (5.3)$$

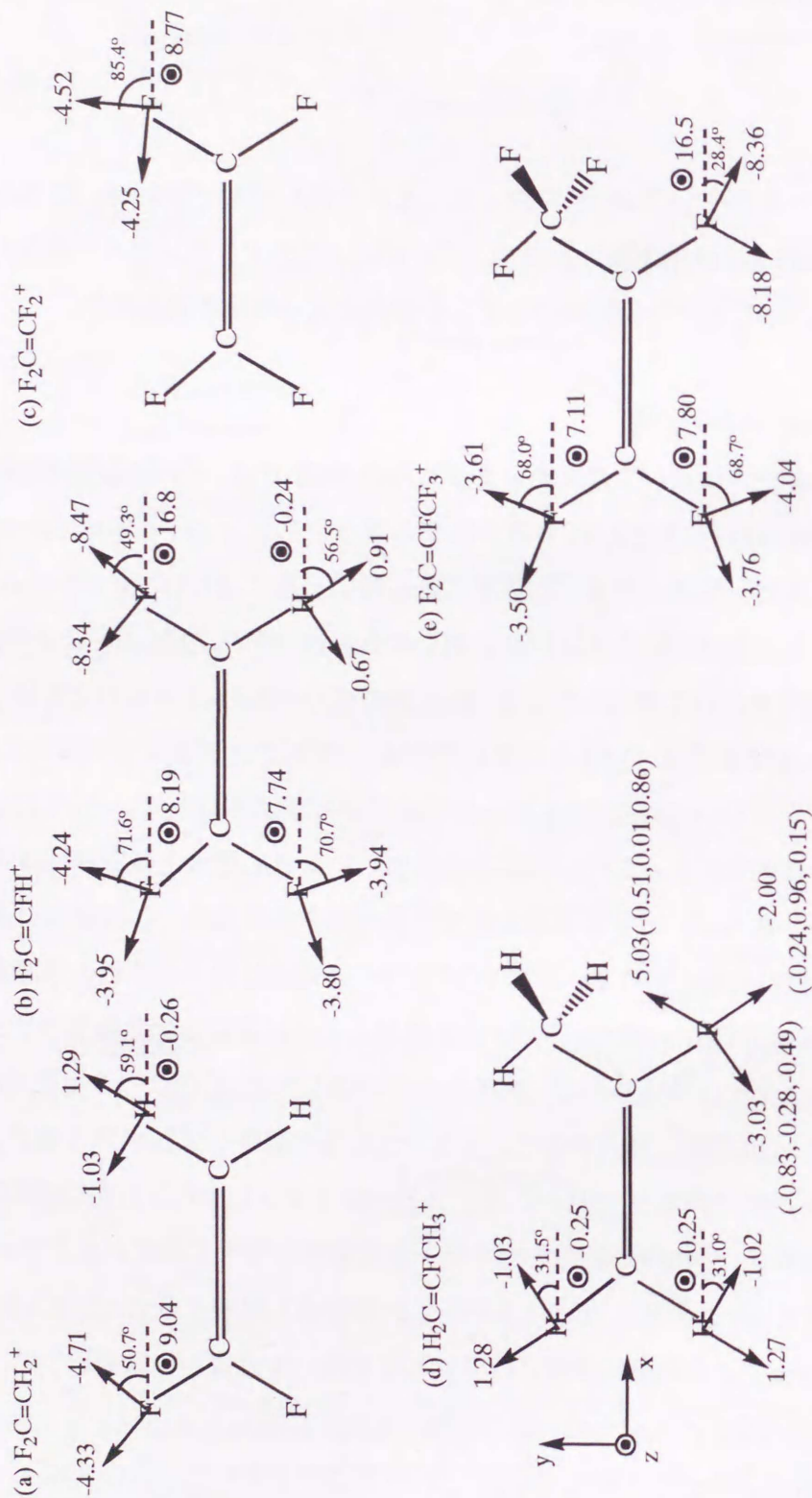


Fig.5.8 The principal values (mT) and axes for anisotropic hf tensors calculated based on INDO spin densities using the ANADIP program for evaluation of dipole interaction. As for (d), the direction cosines of the axes are given in the parentheses by the x,y,z coordination system shown in this figure.



式(5.3)において  $P_{ii}$  は ANADIP より評価された  $^1\text{H}$  および  $^{19}\text{F}$  異方性  $hf$  の主値、 $K$  は定数である。つまり、 $a_{\text{iso}}$  と  $K$  を決めることでシミュレーションに用いる  $hf$  の主値の候補値が決定される。 $^1\text{H}$  に関しては、 $a_{\text{iso}}=1.3$  mnT、 $K=0.77$ 、 $^{19}\text{F}$  は  $a_{\text{iso}}=3.7$  mnT、 $K=0.69$  により最良のシミュレーションを得ることができた。

## 5.6 考察

### 5.6.1 フッ素置換による平面安定化

本研究で取り扱ったフッ素置換エチレンおよびプロピレンカチオンラジカルはいずれも平面構造を有することが ESR および分子軌道計算より示唆された。この結果は、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2^{+11,12}$  および  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3^{+13,15}$  などのオレフィンカチオンラジカルが非平面構造をとることを考えると興味深い結果であり、フッ素置換効果とみなせる。これらのオレフィンカチオンが非平面構造を取るのには、 $\text{CH}_2$  基や  $\text{CH}$  基のプロトンの超共役効果によるものと考えられる<sup>10c,15</sup>。しかし、非平面をとった場合  $\text{C}=\text{C}$   $\pi$  結合の重なりは平面に比べて小さくなり、この点のみを考えれば平面より不安定となる。従って、カチオンの構造は両者のバランスにより決定されることが考えられる。一方、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$  は平面構造を有する事が報告されている。これは、明らかに  $\text{C}=\text{C}$  共役並びに  $\text{CH}_3$  基の超共役効果によるものである。

フッ素置換カチオンラジカルについて考えると、その SOMO はフッ素は  $2p_z$  軌道を含んでおり、その結果特徴的な軸対称 ESR が観測される。このフッ素  $2p_z$  軌道は平面構造をとった場合分子内の共役に寄与する。従って、フッ素置換は分子を平面化させる効果を持っているといえる。注目すべき点は、分子中にフッ素を 1 つだけ有している  $\text{CH}_2=\text{CFCH}_3^+$  においてさえもその構造は平面であるという事である。 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3^+$  がプロトンの超共役効果により非平面化したことを考えると、フッ素の平面化効果はかなり大きいといえる。

### 5.6.2 フッ素置換によるスピン密度分布の変化

フルオロエチレン、プロピレンカチオンラジカルのスピン密度分布はフッ素の置換数、位置によって変化している。(a) $\text{CF}_2=\text{CH}_2^+$ 、(b) $\text{CF}_2=\text{CFH}^+$ 、(c) $\text{CF}_2=\text{CF}_2^+$  の  $\text{CF}_2$  基の  $^{19}\text{F}hf$  は (a)<(b)<(c) の関係にある (Table1 参照)。つまり、 $^{19}\text{F}$  はフッ素置換数の増加に伴って増加している。これは、反対側の  $\text{CH}_2$  基がフッ素置換されることによって  $\text{CF}_2$  基の炭素のスピン密度が増加していくためである。右側の炭素に結合したフッ素の  $^{19}\text{F}hf$  は (b)>(c)、さらに  $^1\text{H}hf$  は (a)>(b)>(c) の関係にある事から考えても明らかである。 $\sigma$  タイプラジカルにおいては  $\text{CF}_2$  基の  $^{19}\text{F}hf$  はフッ素置換数の

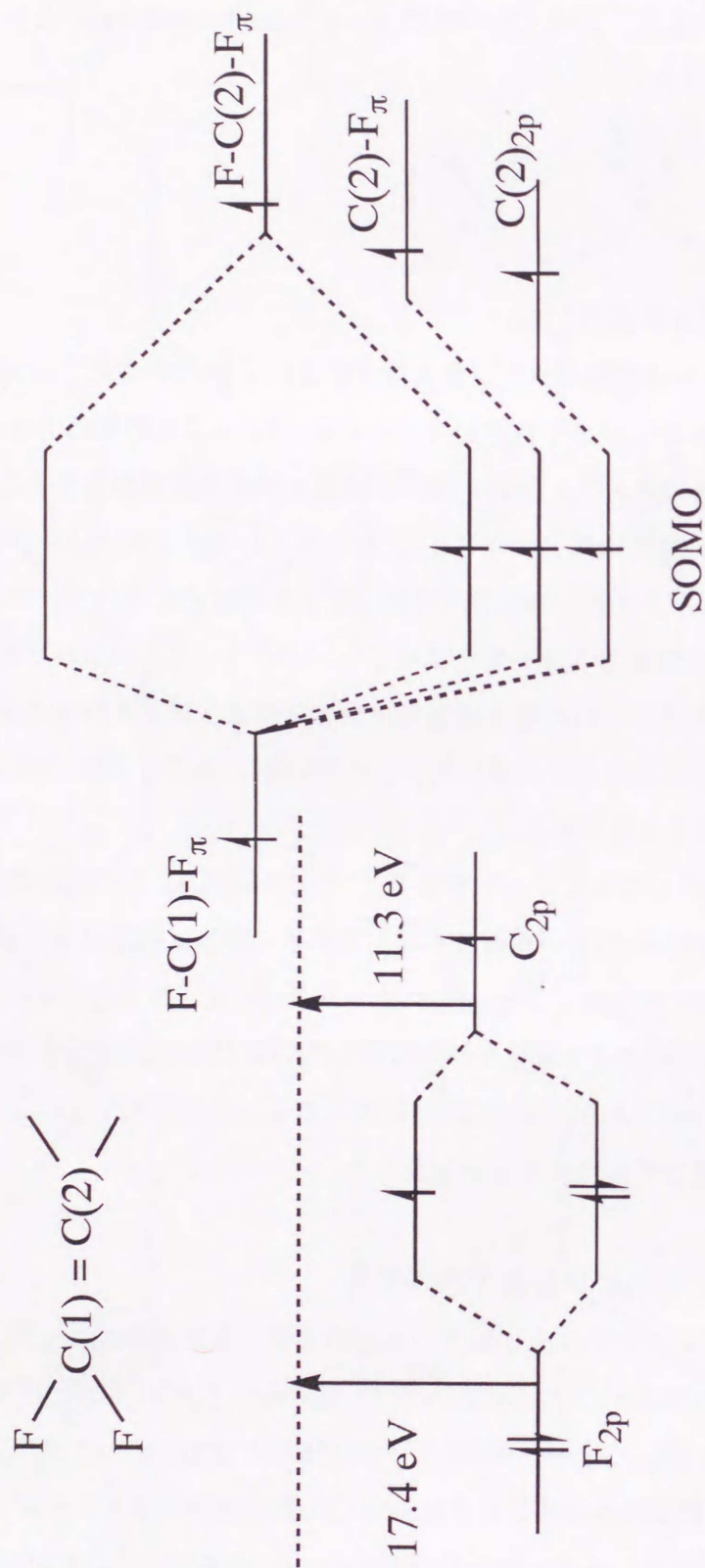


Fig.5.9 Energy diagram of fluorinated olefins. The contributions of C(2) to the SOMO depend on the number of fluorinations to C(2).



増加に伴って減少していくと考えられる。これは、フッ素が大きな電子吸引効果を有しているからである。他方、 $\pi$ ラジカルの場合には、フッ素の $\pi$ 電子の逆供与<sup>31,32</sup>により $\text{CF}_2$ 基のhfは増加すると考えられる。Fig.5.7にフッ素置換オレフィンのエネルギーダイヤグラムを示している。フッ素のIPは17.4eVであり、炭素のそれよりも高い。従って、フッ素置換によりC-F基のエネルギー準位は上昇する。ここで、新たな炭素を結合させると、HOMOにおいてはこの炭素のp軌道が支配的となることが分かる。したがって、 $\pi$ ラジカルであるフッ素置換エチレン、プロピレンカチオンラジカルではフッ素置換により反対側の炭素p軌道のスピン密度が増加し、それに伴って $^{19}\text{F}$ が増加するものと考えられる。

また、 $\text{CF}_2=\text{CFH}^+$ と $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3^+$ を比較すると $^{19}\text{F}$ はともにほぼ等しいことが分かる(Table1参照)。この結果は $\text{CH}_2$ 基の水素を $\text{CF}_3$ 基で置換しても全体の電子構造にはほとんど影響を及ぼさないことを示している。 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3^+$ の $\text{CH}_2$ 水素は互いに大きく非等価になっているのに対し、 $\text{CH}_2=\text{CFCH}_3^+$ では2つの水素のhfはほぼ等価である。これは、前述の通り $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3^+$ は非平面構造を有しているのに対して、 $\text{CH}_2=\text{CFCH}_3^+$ は平面構造をとっていることに起因している。

## 5.7 まとめ

選択的フッ素置換エチレンおよびプロピレンカチオンラジカル(以下、フッ素置換カチオンラジカルと呼ぶ)のESRはいずれも $A_{\parallel} (^{19}\text{F}) \gg A_{\perp} (^{19}\text{F}) \doteq 0$ というフッ素の特徴的な軸対称異方性スペクトルを与えた。得られたESRパラメーターを分子軌道法により評価した結果、いずれのフッ素置換カチオンラジカルも平面構造をとることが分かった。この結果は、エチレンやプロピレンカチオンラジカルがプロトンの超共役効果によって非平面構造をとるのに対して、フッ素の $\pi$ 共役効果による平面安定化で説明できる。ANADIPによる異方性hfテンソルの評価した結果実験値と極めてよい一致を得ることができた。この結果からもフッ素置換カチオンラジカルの平面構造が支持された。また、INDO法によるフッ素の2sおよび $2p_z$ のスピン密度と実験値の関係はフッ素置換ベンゼンカチオンラジカルのそれにほぼ従っていることを見出した。フッ素置換カチオンラジカルの $\text{CF}_2$ 基の $^{19}\text{F}$ hfはフッ素置換数によって増加した。この結果はフッ素の $\pi$ 逆供与効果によって説明できた。また、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3^+$ の $\text{CF}_3$ 基は電子構造にほとんど影響を与えていないことが分かった。

## 参考文献

1. A.Hasegawa, M. Shiotani and H. Hama, *J. Phys. Chem.*, 98, 1834, 1994.
2. A. Hasegawa, Y.Itagaki and M. Shiotani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1625, 1997.
3. M. Shiotani, H. Kawazoe and J. Sohma, *J. Phys. Chem.*, 88, 2220, 1984.
4. M. Shiotani, H. Kawazoe and J. Sohma, *Chem. Phys. Lett.*, 111, 254, 1984.
5. (a)A. Hasegawa and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 79, 93, 1983.  
(b)K. Ohta, M. Shiotani and J. Sohma, *Chem. Phys. Lett.*, 140, 148, 1987.
6. (a) C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler and H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1451, 1972.  
(b) C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1466, 1972.
7. M. Tabata, A. Lund, P.O. Samskog, S. Lnell and M. B. Huang, *J. Polymer Sci. A*, 26, 2725, 1988.
8. For example, S. Shik, *J. Catal.* 79, 390, 1983.
9. (a) A. Hasegawa and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 79, 1565, 1983.  
(b) K. Ohta, M. Shiotani and J. Sohma, *Chem. Phys. Lett.*, 140, 148, 1987.
10. (a)S. Marry and C. Thomson, *Chem. Phys. Lett.*, 82, 373, 1981.  
(b)M. N. Raddon-Row, N. G. Randau and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1143, 1982.  
(c)D. J. Bellville and N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 294, 1982.  
(d)M. Kira, H. Nakagawa and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6983, 1983.  
(e)H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2084, 1973.
11. (a) M. Shiotani, Y. Nagata and J. Sohma, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4640, 1984.  
(b)J. Fujisawa, S. Sato and K. Shimokoshi, *Chem. Phys. Lett.*, 124, 391, 1986.
12. (a) M. Shiotani, L. Sjoqvist and A. Lund, *unpublished data*.  
(b)S. Lunell and M. B. Huang, *Chem. Phys. Lett.*, 168, 63, 1990.
13. K. Toriyama, K. Nunome and M. Iwasaki, *Chem. Phys. Lett.*, 77, 5981, 1982.
14. M. Shiotani, Y. Nagata and J. Sohma, *J. Phys. Chem.*, 88, 4078, 1984.
15. K. Toriyama, K. Nunome and M. Iwasaki, *Chem. Phys. Lett.*, 107, 86, 1984.
16. A. Lund and M. Shiotani, *Radical Ionic Systems*, Kluwer Academic. Pub. Dordrecht, 1991.
17. J. B. Foresman and Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Method*, Second Ed., Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1996.
18. J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970.
19. O. Edlund, A. Lund, M. Shiotani, J. Sohma and K. -Å. Thuomas, *Molec. Phys.*, 32, 49, 1976.



20. L. Sjoqvist, M. Shiotani and A. Lund, *Chem. Phys.*, 141, 417, 1990.
21. K. S. Chen, P. J. Krusic and J. Kochi, *J. Chem. Phys.*, 78, 2014, 1974.
22. For example, (a) R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.*, 45, 1845, 1966.  
(b) K. Sogabe, A. Hasegawa, T. Komatsu and M. Miura, *Chem. Lett.*, 663, 1975.  
(c) A. J. Colussi, J. R. Morton and K. F. Preston, *J. Phys. Chem.*, 79, 1855, 1975.
23. M. Shiotani, Y. Nagata and J. Sohma, *J. Phys. Chem.*, 86, 4131, 1982.
24. T. Clark, A. Hasegawa and M. C. R. Symons, *Chem. Phys. Lett.*, 116, 79, 1985.
25. A. Hasegawa and F. Williams, *Chem. Phys. Lett.*, 45, 275, 1977.
26. Y. Takemura and T. Shida, *J. Chem. Phys.*, 73, 4133, 1980.
27. M. C. R. Symons, B. W. Wren, H. Muto, K. Toriyama and M. Iwasaki, *Chem. Phys. Lett.*, 127, 424, 1986.
28. Y. Itagaki, M. Shiotani and H. Tachikawa, *Acta. Chem. Scand.*, 51, 220, 1997.
29. J. R. Morton, *Chem. Rev.*, 64, 453, 1964.
30. B. A. Goodman and J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 13, 135, 1970.
31. (a) C. B. Duke, K. L. Yip, G. P. Ceasar, A. W. Potts and D. G. Streets, *J. Chem. Phys.*, 66, 256, 1977.  
(b) W. A. Sheppard and C. M. Shart, *Organic Fluorine Chemistry*, Benjamin, New York 1969, Chapter 6. p81.  
(c) R. D. Chamber, *Fluorine in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1973, Chapter 4, p64.
32. A. Hasegawa, A. Nagayama and M. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 54, 2620, 1981.

## 第六章 被照射 $\text{Ag}^+$ 交換 A 型ゼオライト中における $\text{Ag}^+$ の挙動と $\text{Ag-NH}_3$ 複合体のキャラクタリゼーション

### 6.1 はじめに

2-5 章において、種々の有機マトリックスを用いたイオン化射線照射により、カチオンラジカルおよびアニオンラジカルを生成安定化した。ここでは、ゼオライトをマトリックスとして用いた研究を行った。ゼオライトマトリックスは比較的小さい分子のマトリックスとして以前から用いられており、主に ESR、NMR による研究がなされてきた。ゼオライトは Si-O-Si の "framework" で構成され、種々の大きさの "cage" を形成している (Fig.6.1)。分子が cage 内部に進入できる場合には、ゼオライトはその分子のマトリックスとなりうる。NO、 $\text{NO}_2$ <sup>39</sup> などの比較的安定なラジカルをスピンプローブとして用い、ゼオライト中での分子運動についての議論がなされてきた。ゼオライトを用いた ESR は不安定ラジカル種にも適用されている。この場合、不安定ラジカル種は放射線照射によって生成し、cage 内で安定化されている。多くの場合、生成したラジカル種は特に不安定なイオンラジカル種は、通常の有機マトリックスにくらべてより高温領域においても安定化されているのが大きな特徴である。言い換えれば、ゼオライトを用いることで、高温領域での分子運動の情報が得られることになる。

さらに、ゼオライトは触媒としての機能を有していることから、多くの場合、吸着分子との相互作用が大きく、特徴的な反応が観測される場合がある。本研究では、ゼオライトをマトリックスおよび吸着物質との反応体として取り扱っている。

$\gamma$  線照射した銀イオン交換ゼオライトは分光学的および触媒としての見地からこれまでに興味を持たれてきた<sup>1</sup>。77K で照射された水和  $\text{AgNa-A}$  ゼオライトにおいて、主生成物として Ag 原子と  $\text{Ag}^{2+}$  が報告されている<sup>2</sup>。これらは熱的に不安定種であり、加熱により他の  $\text{Ag}^+$  と反応し  $\text{Ag}_2^{n+}$ 、 $\text{Ag}_3^{n+}$ 、 $\text{Ag}_4^{n+}$  および  $\text{Ag}_6^{n+}$  などの Ag クラスターを形成することが報告されている。ゼオライト中におけるこれらのクラスターの幾何構造および位置は、X 線回折<sup>3-6</sup>、ESR<sup>7-21</sup> および電子スペクトル<sup>22-26</sup> により幅広く研究されてきた。

ゼオライト中<sup>17,18</sup> またはアルコールマトリックス中<sup>27</sup> における Ag 原子と N 原子の相互作用は以前から興味を持たれ、ESR による研究が行われてきた。Michalik ら<sup>17,18</sup> は、 $\text{NH}_3$  を吸着した  $\text{Ag}_1\text{Na}_{11}\text{-A}$  および  $\text{Ag-SAPO-42}$  ゼオライト中を 77K において  $\gamma$  線照射し、250K において 1:2:2:1 の 4 本線を観測した。この 4 本線は  $\text{AgNH}_3$  複合体に帰属された； $a_{\text{iso}}(^{109}\text{Ag}) \doteq a_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 14.5\text{mT}$ 。ESR パラメーターにおいて、 $^{14}\text{N}$  は例外的に大きな hf を有している。さ



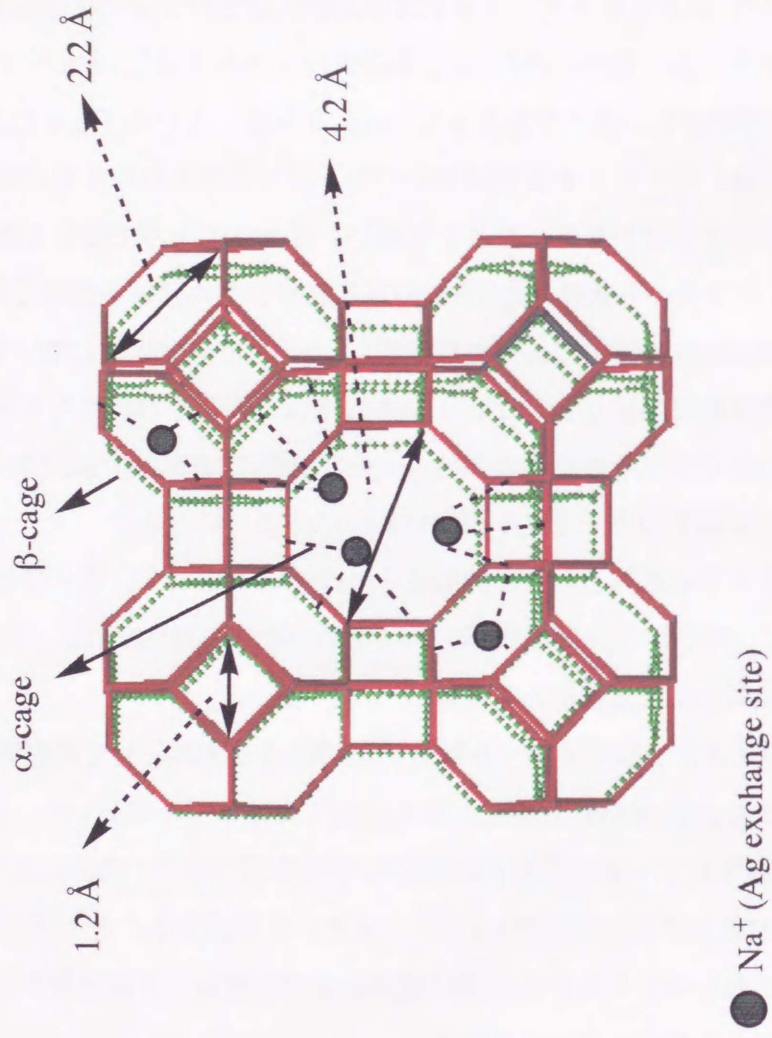


Fig.6.1 Schematic representation of A-type zeolite ( $\text{Na}_{12}(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ). The  $\alpha$  and  $\beta$ -cage are shown with associated diameters.  $\text{Ag}^+$  exchange site are also shown in this figure.

らに、彼らは  $\text{ND}_3$  を吸着した  $\text{Ag}_6\text{Na}_6\text{-A}$  ゼオライトでの実験も行った。ここでは 1:2:2:2:2:1 の 7 本線を観測しており、 $\text{AgND}_3$  と  $\text{Ag}^+(\text{ND}_3)^{18}$  中の  $\text{Ag}$  との相互作用によると結論している。しかしながら、77K における  $\gamma$  線照射で  $\text{NH}_3/\text{Ag}$  ゼオライト中に生成するラジカル主についての詳細な報告は行われていない。我々は低交換  $\text{Ag}_n\text{Na}_{(12-n)}\text{A}$  ゼオライト (Fig.6.1) に  $\text{NH}_3$  を吸着後、77K における  $\gamma$  線照射により新たなタイプの  $\text{AgNH}_3$  複合体を検出した。本研究では、 $\text{AgNH}_3$  複合体の ESR を観測し、帰属とともに複合体の構造およびゼオライト中における位置について検討した。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 試料および $\gamma$ 線照射

Ag 低交換率を有する  $\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{11.9}\text{A}$  ゼオライトは以下に示すように調製した。Linde Na-A ゼオライトを  $\text{AgNO}_3$  (99%、和光純化学工業) 溶液中、室温で 5 時間攪拌し、 $\text{Ag}^+$  交換を行った。ゼオライトは濾過後、イオン交換水により洗浄し、余分な  $\text{Ag}^+$  を取り除いた。得られた、Ag 交換ゼオライトは真空下、298K で 1 日乾燥した。ゼオライト中の Ag 含有量は IPC 測定により求めた。調製したゼオライト 0.05g を真空下、383K で 5 時間加熱し、脱水した後、10-30torr の  $\text{NH}_3$  (95%、高千穂工業) または  $\text{ND}_3$  (95%、高千穂工業) を室温で一昼夜さらした。その後、77K 暗中で  $\gamma$  線照射 ( $^{60}\text{Co}$  線源) を行った。線量はおおよそ 1Mrad であった。

### 6.2.2 ESR 測定

ESR 測定には Bruker ESP300E または JEOL JES-RE1X スペクトルメーターを用いた。測定温度は 77K-240K の範囲で行った。さらに、ESR シミュレーションは Bruker Simfonia シミュレーションプログラムを用いた。

### 6.2.3 分子軌道計算

$\text{AgNH}_3$  の構造最適化並びに電子構造の評価は、広島大学情報処理センターの Cray Unicos 計算サーバー上の *ab initio* 法を用いて行い、uhf/3-21G\*\*レベルの計算を行った。

## 6.3 結果および考察

### 6.3.1 Ag クラスタカチオン



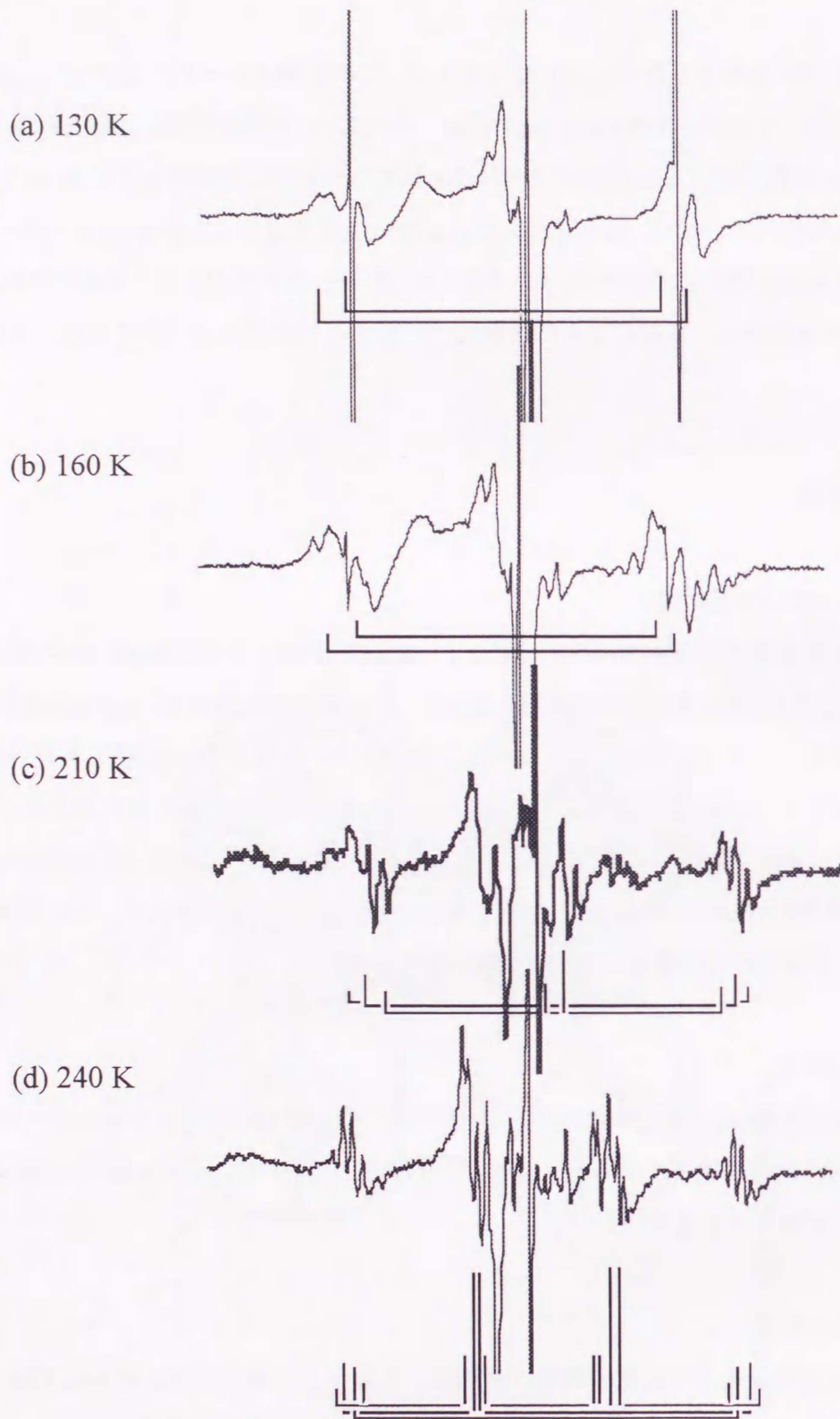


Fig.6.2 EPR spectra of (a)  $\text{Ag(I)}^0$ , (b)  $\text{Ag(II)}^0$ , (c)  $\text{Ag}_2^+$ , (d)  $\text{Ag}_3^{2+}$  generated in g-irradiated  $\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{11.9}\text{-A}$  zeolite. The spectra were observed at 130, 160, 210, 240 K, respectively.

Ag<sub>0.1</sub>Na<sub>11.9</sub>-Aゼオライト(以下Agゼオライトと呼ぶ)に77Kでγ線照射後にESR測定を行った。照射直後77Kでは2種類の2本線が2組観測された。スペクトルをFig.6.2(a)に示す。これは2種類のサイトにAg原子が存在することを示唆している<sup>2</sup>。Agは<sup>107</sup>Agと<sup>109</sup>Agの2種類の同位体をそれぞれ天然存在比51.8%、48.2%で有し、いずれも核スピン1/2である。また、<sup>109</sup>Agは<sup>107</sup>Agの約1.15倍の核磁気モーメントを有している。従って、合計4種の2本線が観測されることになる。それぞれの2本線のhfは57.4mT、49.9mT、54.5mT、47.4mTである。57.4mTと49.9mTおよび54.5mTと47.4mTはそれぞれ<sup>109</sup>Agと<sup>107</sup>Agの核磁気モーメントの比となっていることから、Fig.6.2(a)のスペクトルは以下のように帰属できる；Ag(I): $a_{\text{iso}}(^{109}\text{Ag})=57.4\text{ mT}$ 、 $a_{\text{iso}}(^{107}\text{Ag})=49.9\text{ mT}$ 、Ag(II): $a_{\text{iso}}(^{109}\text{Ag})=54.5\text{ mT}$ 、 $a_{\text{iso}}(^{107}\text{Ag})=47.4\text{ mT}$ 。サイトIの信号強度はサイトIIのそれより大きいことから、Ag原子はサイトIにより多く存在することが分かる。

サンプルを130Kに加熱するとAg(II)は減衰し、一方Ag(I)の信号強度は増大した。これは、明らかに加熱によりAg(II)からAg(I)への転移が起こったことを示唆している<sup>15</sup>(Fig6.2(b))。さらに加熱すると、Ag(I)は減衰し、それに伴ってAgクラスターの生成が観測された。210KではAg<sub>2</sub><sup>+</sup>( $a_{\text{iso}}(^{109}\text{Ag})=30.9\text{ mT}$ )<sup>11,15</sup>、240KではAg<sub>3</sub><sup>2+</sup>( $a_{\text{iso}}(^{109}\text{Ag})=22.1\text{ mT}$ )<sup>11,14,15</sup>がそれぞれ観測された。ESRスペクトルをそれぞれFig.6.2(c)、Fig6.2(d)にしめす。

### 6.3.2 Ag-NH<sub>3</sub>複合体の生成

AgゼオライトにNH<sub>3</sub>を導入後、γ線照射を行うと、新たなESRスペクトルを観測することができた。これは、明らかにNH<sub>3</sub>が存在しない系とは異なるスペクトルである。なお、このスペクトルはNH<sub>3</sub>未導入の系のみならずAg<sup>+</sup>で交換していないゼオライトにおいても観測されないことから、AgとNH<sub>3</sub>の相互作用に起因していると考えられる。Fig.6.3(a)にNH<sub>3</sub>を30torr導入しγ線照射後77Kで観測したESRスペクトルを示す。中央の強度の強い信号はNH<sub>2</sub>・ラジカル<sup>28</sup>によるものである。このラジカルはγ線照射したNaN<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>Oの系でも観測されており<sup>41</sup>、同様のESRパラメーターを与えている。NH<sub>2</sub>・はおそらくAgと相互作用していないNH<sub>3</sub>より生成するものと考えられる。AgとNH<sub>3</sub>の相互作用に由来する信号は水素原子の2本線の信号付近に観測されており、大きなhfを持つ2本線はさらに分離の悪い信号を伴って観測されている。2本線のhfはおおよそこの結果は、Ag上のスピン密度が若干NH<sub>3</sub>の方に流出していることで説明できる。また、この系においてはFig.6.2で観測されたようなAg原子に由来する信号は得られなかった。

サンプルを110Kに昇温すると、スペクトルの強度は徐々に減衰していった。しかし、それに伴って線幅は小さくなっていき、150Kでは比較的分離のよい信号を得ることができた(Fig.6.3(b))。また、この変化は不可逆的であった。この線形変化は以下の2通りに解釈できる。



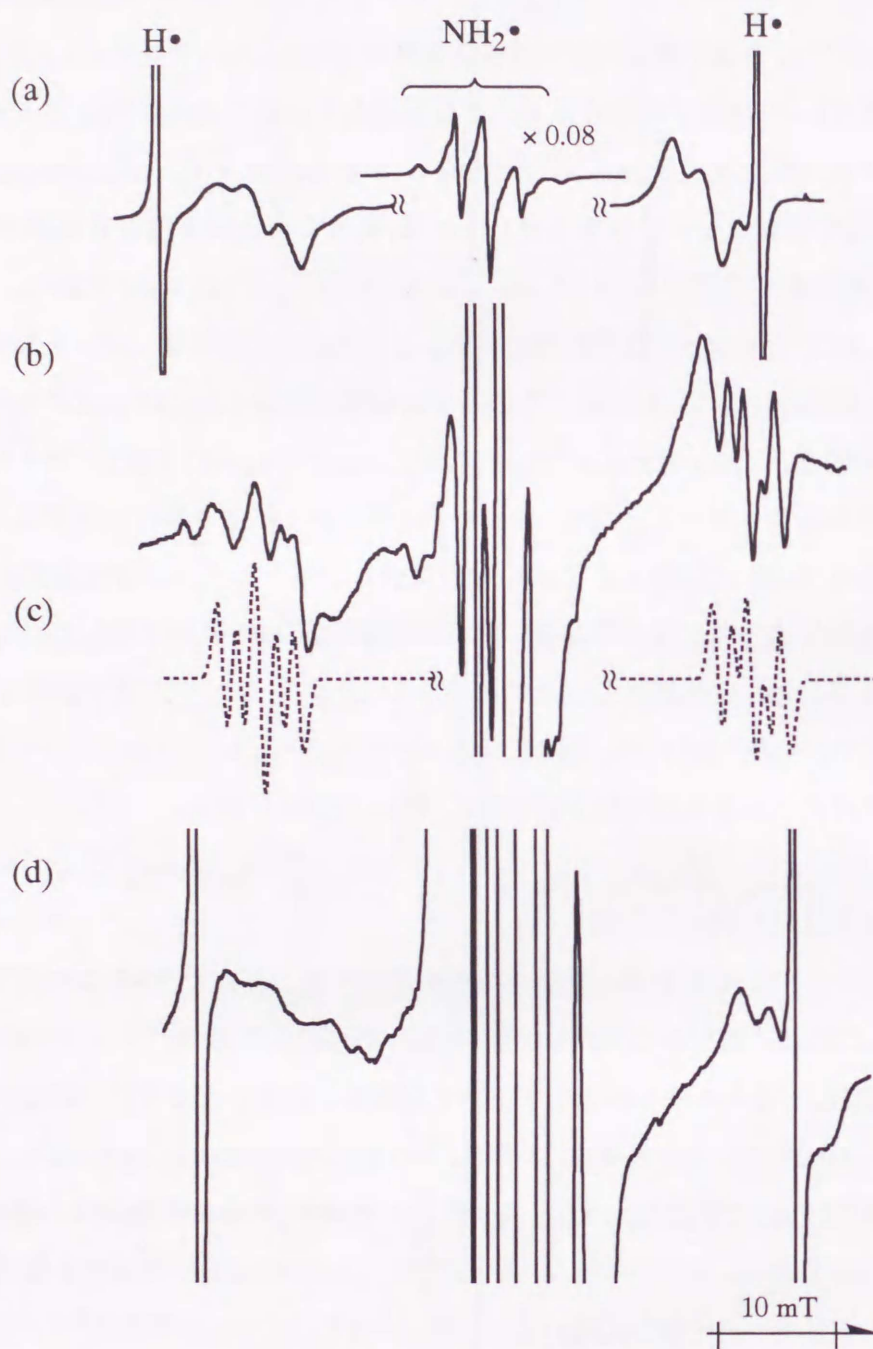


Fig.6.3 EPR spectra of  $\gamma$ -irradiated  $Ag_{0.1}Na_{11.9}$ -A zeolite adsorbed with  $NH_3$  (30 torr) and (d)  $\gamma$ -irradiated aqueous  $NH_3$  (ca. 28 wt%) solution of  $AgNO_3$  ( $7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). The measurement temperature was (a) 110, (b) 150, and (d) 77 K. The spectrum best simulated to (b) is shown with (c) the dotted lines. The EPR parameters used for the simulation are given in the text.

(1) 77K では 2 種のラジカル種が存在し、熱によって少なくとも 1 種の成分が別のラジカル種に転移した。

(2) 昇温とともに熱的に不安定な成分が消滅していき、150K では安定な成分のみが観測された。

(1)を仮定した場合、ラジカルの減衰は説明できないことから、ここでは(2)の場合が妥当と考えられる。(2)において熱的安定成分、不安定成分をそれぞれ以降 adduct1、adduct2 と呼ぶ。Fig.6.3(b)のスペクトルは adduct1 によるものである。

NH<sub>3</sub> 導入量を 30torr から 10torr に下げると、それに伴って adduct2 の ESR 強度が減少した。77K における ESR スペクトルを Fig.6.4(a)に示す。Fig.6.3(a)と Fig.6.4(a)を比較すると、77K では明らかに adduct1 の線形の一部が観測されている。この結果は、150K で観測された adduct1 は 77K においても存在し、昇温とともに adduct2 が消滅していることを支持している。また、adduct1 と adduct2 の存在比は 10-30torr の範囲では NH<sub>3</sub> の導入量に依存していることが分かる。NH<sub>3</sub> の導入量を増やしていくと、adduct2 が支配的となる。また、10torr 導入の系では、150K において Ag 原子の 2 種の 2 本線が観測された。この Ag 原子は導入量が低いことから NH<sub>3</sub> と未反応の Ag<sup>+</sup>がγ線照射により還元されて生成していると考えられる。150K のスペクトルを Fig.6.4(b)に示している。

NH<sub>3</sub>の代わりに ND<sub>3</sub> を導入した系で実験を行った結果、70-150K ではスペクトル線形に変化が観測されなかった。この結果は、adduct1 および adduct2 の ESR において NH<sub>3</sub> のプロトンは hf<sub>s</sub> にほとんど寄与していないことを示している。プロトンが寄与していれば、重水素置換により hf は約 1/6.5 となり、核スピンは 1 となることから大きな線形変化が観測されるはずである。言い換えれば、観測されたスペクトルの hf は Ag と N 原子のみで構成されていることになる。

比較的分離がよくさらに単独で観測された adduct1 の ESR シミュレーションを試みた。その結果、Ag<sup>0</sup>-NH<sub>3</sub> を仮定して以下のパラメーターにより実験スペクトルとよい一致を得ることができた； $g_{\perp}=2.006$ 、 $g_{\parallel}=2.002$ 、 $a_{\text{iso}}(^{109}\text{Ag})=44.0$  mT、 $a_{\text{iso}}(^{107}\text{Ag})=38.0$  mT、 $A_{\perp}=1.4$  mT、 $A_{\parallel}=1.7$  mT  $\Delta H_L=1.0$  mT(Fig.6.2(c))。このシミュレーションでは Ag 原子の hf の大きさから 2 次の摂動を考慮に入れて計算を行った。

### 6.3.3 [AgNH<sub>3</sub>]<sup>0</sup> の電子構造

前節では NH<sub>3</sub> を導入した Ag ゼオライトへのγ線照射により少なくとも Ag<sup>0</sup>NH<sub>3</sub> が生成することを述べた。シミュレーションによって求めた Ag<sup>0</sup>NH<sub>3</sub> の ESR パラメーターにおいて、<sup>109</sup>Ag の hf は単独の <sup>109</sup>Ag 原子のその約 0.8 倍となっている。また、<sup>107</sup>Ag についても同様のことが言える。これは、前述の通り Ag 上のスピン密度が N 原子に流出したことによる。また、Ag



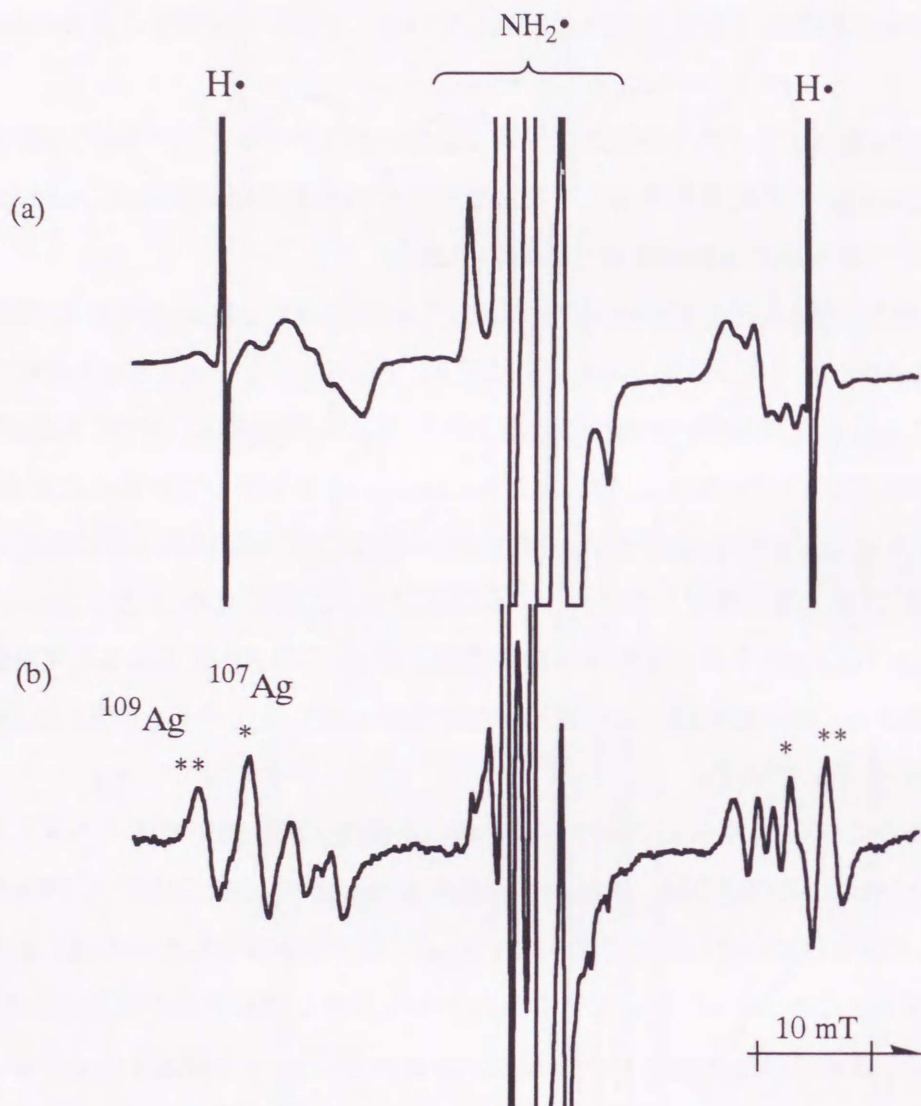


Fig.6.4 EPR spectra of  $\gamma$ -irradiated  $\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{11.9}\text{-A}$  zeolite adsorbed with  $\text{NH}_3$  (10 torr). The measurement temperature was (a) 110, (b) 150.

上のスピンは Ag5s 軌道に存在していると考えられる。これは、Ag はほぼ等方性 hf を有しており、なおかつその値は Ag 原子に近いことによる。Kasai らは希ガスマトリックス中、4K で Ag-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)複合体の ESR を観測し、Ag 上のスピンは d-p 混成軌道を占有していると結論している<sup>40</sup>。この ESR において Aghf は本実験に比べて極めて小さく 1-2.5mT の範囲内である。この事からも、AgNH<sub>3</sub> は Ag 原子に近いつまり 5s 軌道の寄与が大きい事が分かる。

Ag 原子、N 原子に対して、ともに単位量のスピンが存在した場合の hf はそれぞれ  $a_{\text{iso}}(^{107}\text{Ag}, 5s)^* = 41.9 \text{ mT}^{29}$ 、 $2B(^{14}\text{N}, 2p)^* = 3.4 \text{ mT}$ 、 $a_{\text{iso}}(^{14}\text{N}, 2s)^* = 55.2 \text{ mT}^{30}$  と報告されている。AgNH<sub>3</sub> 中の Ag、N が上記の報告と類似した電子構造をとっていると仮定して、hf の比からスピン密度の評価を行った。その結果、 $\rho_{5s}(^{107}\text{Ag}) = 0.91$ 、 $\rho_{2p}(^{14}\text{N}) = 0.059$ 、 $\rho_{2s}(^{14}\text{N}) = 0.027$ 、 $\rho_{1s}(^1\text{H}) \doteq 0$  と評価され、スピンの約 90% は Ag5s 上に存在していることが分かる。

AgNH<sub>3</sub> の不對電子軌道(SOMO)は反結合性軌道をとっていると考えられ、原子波動関数の線形結合により以下のように表される。

$$\Phi(\text{Ag-NH}_3) = a_1\phi(\text{Ag}) - a_2\phi(\text{NH}_3) \quad (6.1)$$

$$\doteq a_1\phi(\text{Ag}, 5s) - a_2\phi(\text{NH}_3, sp^n) \quad (6.2)$$

Ag 原子と NH<sub>3</sub> の第一イオン化エネルギーはそれぞれ 7.57、10.16eV と報告されており<sup>31</sup>、それぞれ Ag5s 軌道と Nsp<sup>n</sup>(n はほぼ 3)非共有電子対軌道のエネルギー準位に対応している (Fig.6.7 参照)。イオン化エネルギーの大きな違いを考慮すると、AgNH<sub>3</sub> の SOMO においては Ag5s 軌道が支配的であることが予想できる。N 原子の非共有電子対軌道は以下の式で表される。

$$\Phi(\text{NH}_3, sp^n) = \alpha_s\phi(2s) - \alpha_p\phi(2p) \quad (6.3)$$

従って、 $\rho_{2p}(^{14}\text{N})$ 、 $\rho_{2s}(^{14}\text{N})$  はそれぞれ以下のように表すことができる。

$$\alpha_s^2 = \rho_{2s}(^{14}\text{N}) = a_{\text{iso}}(^{14}\text{N}, 2s) / a_{\text{iso}}(^{14}\text{N}, 2s)^* = 0.027 \quad (6.4)$$

$$\alpha_p^2 = \rho_{2p}(^{14}\text{N}) = 2B(^{14}\text{N}, 2p) / 2B(^{14}\text{N}, 2p)^* = 0.059 \quad (6.5)$$

ここで、 $\lambda = \alpha_p^2 / \alpha_s^2$  とおくと、結合角  $\angle \text{Ag-N-H} (\equiv \theta)$  および  $\angle \text{H-N-H} (\equiv \psi)$  (Fig.6.7 参照) は NH<sub>3</sub> が C<sub>3v</sub> 対称をとると仮定して以下のように表される<sup>30</sup>。



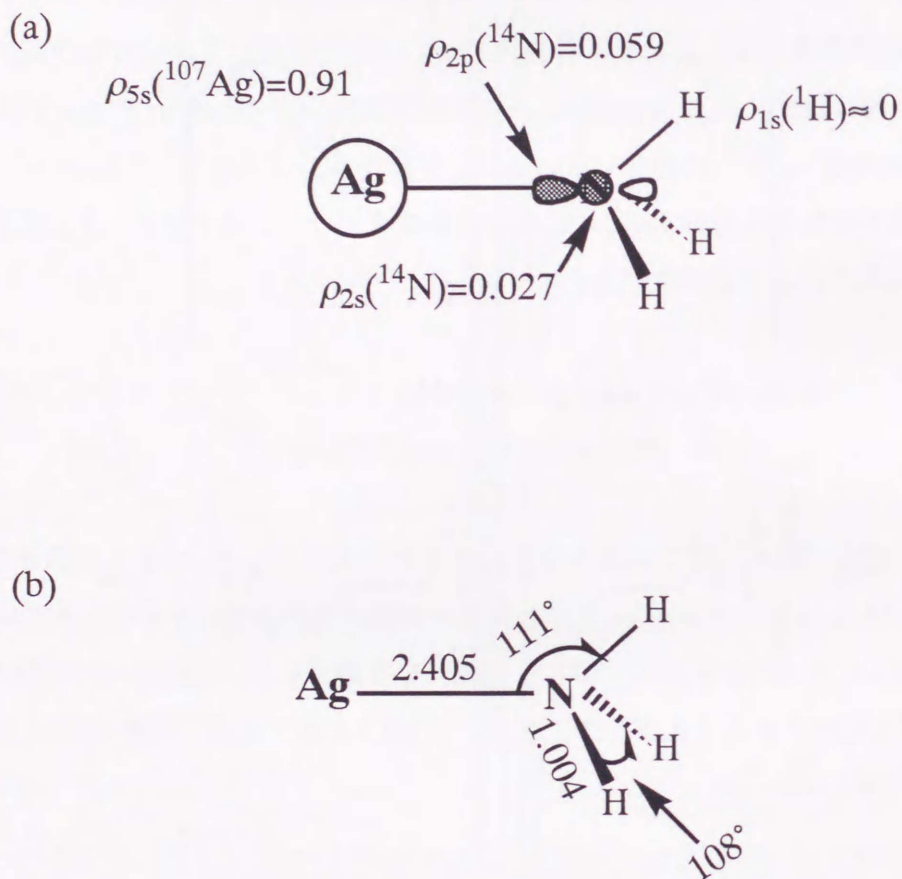


Fig.6.5 (a) Schematic representation of the associated SOMO together with the spin densities of  $\rho_{5s}(^{107}\text{Ag})$ ,  $\rho_{2p}(^{14}\text{N})$ ,  $\rho_{2s}(^{14}\text{N})$ , and  $\rho_{1s}(^1\text{H})$ , evaluated from the hf splittings and (b) optimized geometry of  $\text{AgNH}_3$  by ab initio method.

$$\psi = \cos^{-1} \left[ \frac{1.5}{2\lambda^2 + 3} - \frac{1}{2} \right] \quad (6.6)$$

$$\theta = \cos^{-1} \left[ \frac{1}{2\lambda^2 + 3} \right]^{0.5} \quad (90^\circ < \theta < 180^\circ) \quad (6.7)$$

(6.6)および(6.7)式に(6.4)、(6.5)式で得た  $c_s$ 、 $c_p$  の値を代入すると、 $\psi=107^\circ$ 、 $\theta=112^\circ$  が得られる。これらの値は  $sp^3$  軌道の値  $109.47^\circ$  に近いことが分かる。

次に、*ab initio* 法を用い、MP2/3-21G\*\*レベルで構造最適化を行った。計算結果を Fig.6.5(b) に示す。最適化構造と実験結果を比較すると、 $\psi=108.3^\circ$  (cal.) vs  $\theta=107^\circ$  (exp.)、 $\psi=110.7^\circ$  (cal.) vs  $\theta=112^\circ$  (exp.)といずれもよい一致を示していることが分かる。

#### 6.3.4 $Ag(NH_3)_2$ 生成の可能性

前節までの結果から、系内に少なくとも  $AgNH_3$  が生成していることが分かった。しかしながら、adduct2 は単独で ESR が観測できないこと、さらには adduct2 が存在していると考えられる 77K においてはスペクトルがブロードであり解析が困難であることから、直接的にその帰属を行うのは不可能である。そこで、本研究では、adduct2 を  $Ag(NH_3)_2$ 、2 配位の  $Ag-NH_3$  複合体であると仮定し、以下の実験を行った。 $NH_3$  (28wt%) を  $AgNO_3$  ( $7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) に溶解させ、77K の固体状態で  $\gamma$  線照射を行ったのち ESR 測定を行った。ESR スペクトルを Fig.6.3(d) に示している。中央の信号はゼオライト系と同様  $NH_2 \cdot$  ラジカルの信号に帰属できる。スペクトルの両すその水素原子の信号付近にブロードな信号が得られている。これは、 $AgNO_3$  のみを  $\gamma$  線照射した系では  $Ag$  原子の信号のみが観測されたことから、 $Ag-NH_3$  複合体の信号と考えられる。水溶液中で  $Ag^+$  は  $[Ag-(NH_3)_2]^+$  を形成することが報告されている<sup>32</sup> ことから、Fig.6.3(d) は  $[Ag-(NH_3)_2]^+$  中の  $Ag^+$  が  $\gamma$  線照射により還元された結果、 $Ag(NH_3)_2$  が観測されていると考えられる。また、スペクトルは  $Ag$  の hf が若干大きい事を除いては、Fig.6.3(a) または Fig.6.2(a) に類似した線形を示していることが分かる。特に、adduct2 が支配的と考えられる Fig.6.1(a) ではその類似性は大きい。以上の結果から  $NH_3$  を吸着した  $Ag_{0.1}Na_{11.9}A$  ゼオライトへの  $\gamma$  線照射で  $AgNH_3$  に加え、 $Ag(NH_3)_2$  が生成することが示唆された。 $Ag$  ゼオライト中における  $Ag(NH_3)$  の ESR は現在のところ不明である。この結果と同様  $ND_3$  を吸着した  $AgNa-Y$  ゼオライト中において  $[Ag(ND_3)_2]^+$  が NMR により観測されている<sup>33</sup>。Fig.6.3(d) の ESR において  $Ag(NH_3)_2$  の信号は 130K において消滅し、新たなラジカルの生成は認められなかった。つまり、 $AgNO_3$  溶液中で  $Ag(NH_3)_2$  は  $Ag_{0.1}Na_{11.9}A$  ゼオライト中とほぼ同じ安定性を示していることが分かる。



## 6.4 考察

### 6.4.1 Ag ゼオライト中での $\text{AgNH}_3$ および $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ の生成機構およびその位置

NaA ゼオライトを  $\text{Ag}^+$  でイオン交換する際、Ag 交換率が低い場合には  $\text{Ag}^+$  はゼオライト中の  $\text{S2}'$  サイトを選択的に占めることが報告されている<sup>34-36</sup>。 $\text{S2}'$  は六面体格子窓より  $\beta$ -cage 内に若干シフトした位置に存在している (Fig.6.6 参照)。この六面体格子窓の直径  $2.2\text{\AA}$  は  $\text{NH}_3$  分子の直径に比べて小さく、したがって  $\text{NH}_3$  は内部に進入できないと考えられる。従って、 $\text{NH}_3$  導入後、 $\text{AgNH}_3$  および  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  の前駆体である  $[\text{AgNH}_3]^+$  および  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  が  $\beta$ -cage に存在するとは考えにくく、むしろ  $\beta$ -cage の外側の  $\alpha$ -cage にあると考えた方が妥当である。 $\alpha$ -cage における前駆体の生成は次のように説明できる。383K の熱処理とその後の室温における  $\text{NH}_3$  導入過程、若しくはそのどちらか一方において一部の  $\text{Ag}^+$  は  $\text{S2}'$  サイトから  $\text{S2}$  または  $\text{S2}^*$  サイトに移動する。 $\text{S2}$ 、 $\text{S2}^*$  サイトはいずれも六面体格子窓上またはそれより  $\alpha$ -cage 側に存在する (Fig.6.6 参照)。とくに  $\text{S2}^*$  サイトにおいては  $\text{Ag}^+$  は容易に前駆体  $[\text{AgNH}_3]^+$  および  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  を形成することができる。ここで、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^0$  が直線構造を有していると仮定すると<sup>37</sup>、立体障害から  $\text{S2}$  サイトでは 2 配位を形成しにくいと考えられる。これに対して、 $\text{AgNH}_3$  は  $\text{S2}$  サイトでも形成可能である (Fig.6.6(a) 参照)。しかしながら、 $\text{NH}_3$  が  $\text{sp}^3$  に典型的な 4 面体構造からべつ構造へ変化し、 $\beta$ -cage に  $\text{NH}_3$  の非共有電子対軌道が進入できる場合には、 $\text{S2}'$  サイトで  $\text{AgNH}_3$  が形成される可能性はある。 $\text{S2}'$  サイトにおける複合体の生成は、AgNaA ゼオライト中で Ag クラスタ-有機分子の形成が報告されている<sup>13</sup>。観測された  $\text{AgNH}_3$  の  $^{14}\text{Nhf}$  は  $\text{sp}^3$  を仮定して説明ができた。従って、 $\text{AgNH}_3$  において  $\text{NH}_3$  が特殊な構造をとっているとは考えられない。

### 6.4.2 Ag クラスタの生成阻害

$\text{NH}_3$  を導入した  $\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{11.9}\text{A}$  ゼオライトに  $\gamma$  線照射すると  $\text{AgNH}_3$  複合体が得られることが分かったが、さらに注目すべき結果として、昇温によって  $\text{Ag}_2^+$ 、 $\text{Ag}_3^+$  または  $\text{Ag}_6^{n+}$  などの Ag クラスタが生成しなかった事である。200-240K では  $\text{Na}_4^{3+}$  クラスタ<sup>38</sup> の 13 本線が観測されるのみであった。この結果は次のように解釈できる。

(1) 本研究では Ag ゼオライトは  $\text{Ag}_{0.1}$  という極めて低交換率のものを使用していることから、高温領域においても Ag は互いに孤立している。

(2)  $\text{NH}_3$  導入によって  $\text{AgNH}_3$  複合体を形成したことにより Ag は流動性を失った<sup>20</sup>。上記のうちいずれかまたは両方が考えられる。特に(2)においては  $\text{AgNH}_3$  は  $\alpha$ -cage に位置していると考えられ、クラスタが安定に生成する  $\beta$ -cage<sup>11,14,15</sup> には進入できないことが大きな要因と成りうる。

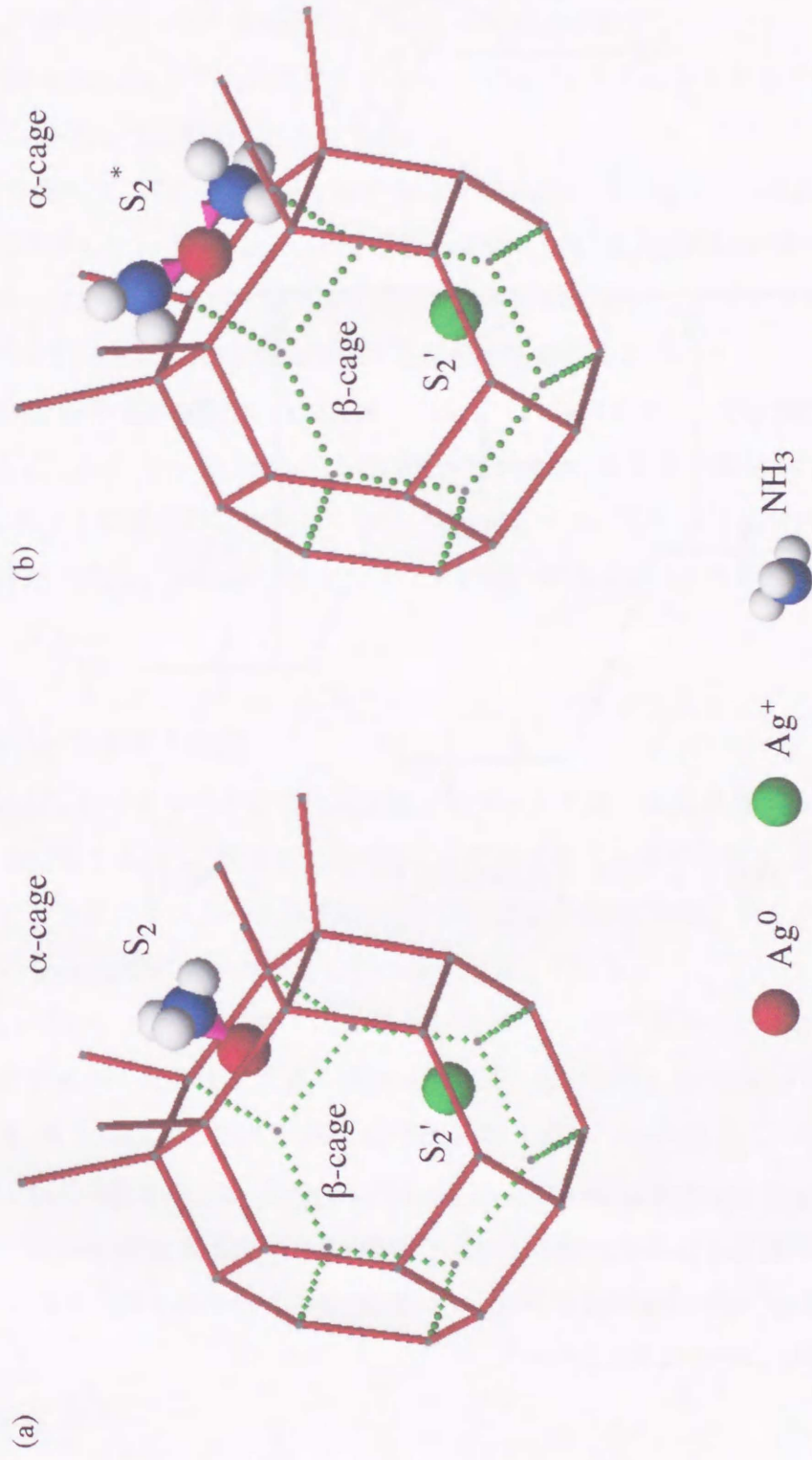
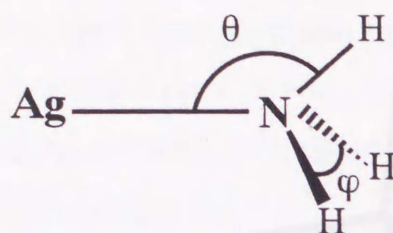


Fig.6.6 Schematic view of (a)  $\text{AgNH}_3$  and (b)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  adducts produced in  $\gamma$ -irradiated  $\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{1.9}\text{-A}$  zeolite.



(a)



(b)

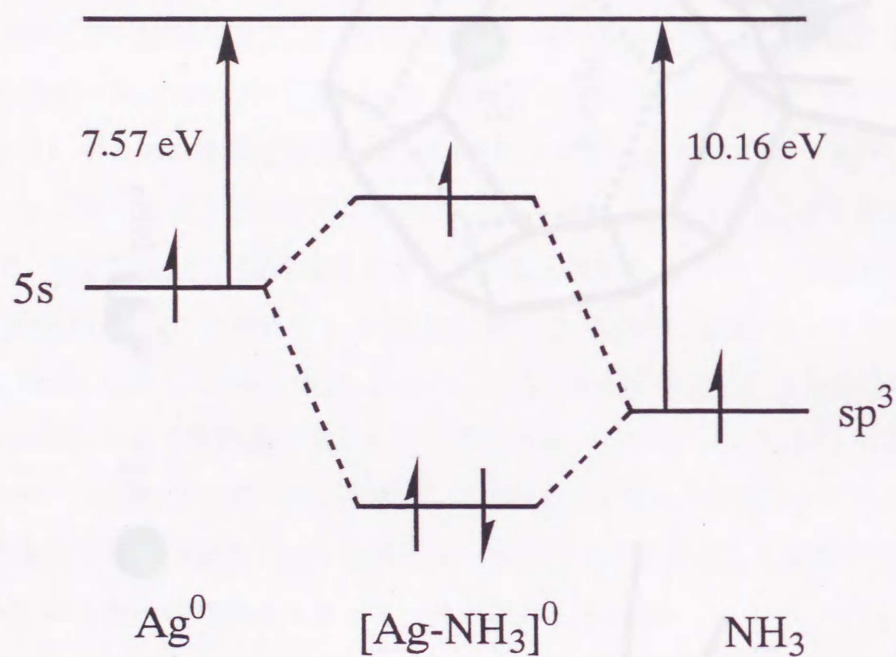


Fig.6.7 (a) Schematic representation of the geometry of  $\text{AgNH}_3$ .  $\theta$  and  $\varphi$  are bond angle Ag-N-H and H-N-H, respectively. (b) The Energy level of 5s orbital in  $\text{Ag}^0$  and  $\text{sp}^3$  hybrid orbital in  $\text{NH}_3$ , and ionization potential of  $\text{Ag}^0$  and  $\text{NH}_3$  are also shown in this figure<sup>30</sup>.

### 6.4.3 NH<sub>3</sub> 吸着圧の効果

Fig.6.3 と Fig.6.4 にはそれぞれ NH<sub>3</sub> の吸着圧 30、10torr の際の ESR スペクトルを示している。両スペクトルの相違点は以下の通りである。

(1)77K のブロードなシグナルにおいて、10 torr では明らかに 150K における adduct1 のシャープなシグナルが混在しているのが観測された。

(2)150K のスペクトルにおいて 10torr では Ag 原子のシグナルが得られたのにたいして、30torr では観測されなかった。

(1)の事実は、77K における  $\gamma$  線照射直後の AgNH<sub>3</sub> と Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の混在比が吸着圧に関係している事を示している。つまり、NH<sub>3</sub> 吸着圧が低い時には Ag(NH<sub>3</sub>) が優先的に生成し、吸着圧の増加に伴って、Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の量が増えていくと考えられる。このことから、Ag<sub>0.1</sub>Na<sub>11.9</sub>A ゼオライト中では Ag(NH<sub>3</sub>) が安定に存在する事を示唆される。

(2)の事実より、得られた Ag 原子のシグナルは明らかに、未反応の Ag<sup>+</sup> に由来している事がわかる。しかしながら、10torr においては Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の生成も確認されている。前述の通り、Ag<sup>+</sup> は S2' サイトに優先的に存在しており、NH<sub>3</sub> はこのサイトには進入できない。未反応 Ag<sup>+</sup> が 10torr で出現し、30torr では見られないのは、明らかに Ag<sup>+</sup> の移動が吸着量に依存している事を示している。

### 6.4.4 Ag 交換率の効果

Ag<sub>6</sub>Na<sub>6</sub>A ゼオライトなどの高交換ゼオライトでは、NH<sub>3</sub> を導入しない系において  $\gamma$  線照射後室温付近で Ag<sub>6</sub><sup>n+</sup> クラスターカチオンが観測されているのに対し、今回用いた Ag<sub>0.1</sub>Na<sub>11.9</sub>A ゼオライトではクラスターの生成は Ag<sub>3</sub><sup>2+</sup> にとどまった。これは、明らかにクラスターが安定に生成する  $\beta$ -cage 中に Ag<sup>+</sup> が不足している事を示している。

Michalik ら<sup>18</sup> が高交換率を有する Ag ゼオライト中で報告した AgNH<sub>3</sub> の ESR パラメーターは我々が観測したものと大きく異なっている； $g_{iso}=1.971$ 、 $a(^{109}\text{Ag})_{iso} = a(^{14}\text{N})_{iso}=14.5\text{mT}$ 。しかしながら、彼らが観測した 4 本線は Ag<sub>6</sub>Na<sub>6</sub>A の 100K、Ag<sub>1</sub>Na<sub>11</sub>A の 180K で観測されたのに対して、本研究で用いた Ag<sub>0.1</sub>Na<sub>11.9</sub>A では 240K までの昇温ではこの 4 本線は観測されなかった。ESR パラメーターの違いは Ag 交換率の違いに影響されている可能性があるが、現在のところ両者の関係は不明である。

## 6.5 まとめ

Ag 低交換率を有する Ag<sub>0.1</sub>Na<sub>11.9</sub>A ゼオライト中に 77K で  $\gamma$  線照射を行なうと Ag 原子が生



成した。Ag 原子の ESR よりゼオライト中の 2 種のサイトに Ag 原子が位置していることが示唆された。さらに、その後昇温によって、 $\text{Ag}_2^+$ 、 $\text{Ag}_3^{2+}$  の Ag クラスターの生成が確認された。上記 Ag ゼオライトに  $\text{NH}_3$  を導入後、 $\gamma$  線照射を行なうと、 $\text{AgNH}_3$  複合体による ESR スペクトルが観測できた。77K における ESR スペクトルは  $\text{AgNH}_3$  と  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  の混在を示しており、昇温によって熱的により不安定と考えられる  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  が消滅し、 $\text{AgNH}_3$  のみの ESR を観測することができた。ESR シミュレーションによって実験パラメーターを決定した。この実験値は  $\text{NH}_3$  が  $\text{sp}^3$  軌道をとっていると仮定して分子軌道法による計算結果とよい一致を示した。 $\text{Ag}^+$  は水溶液中で  $\text{NH}_3$  と 2 配位化合物を安定に形成する事が知られているが、本研究の結果、AgA ゼオライト中では逆に 1 配位が安定に生成した。これは、ゼオライトの立体的な効果があらわれていると考えられる。ゼオライト中において  $\text{NH}_3$  は  $\beta$ -cage の中に進入できない事から、 $\text{Ag}^+$  は  $\text{NH}_3$  導入時若しくは  $\gamma$  線照射の際に  $\beta$ -cage 表面 ( $\alpha$ -cage) に移動し、ここで複合体を形成していると考えられる。

また、Ag ゼオライト中では Ag クラスターの生成は認められなかった。これは、Ag の交換率が低いこと、または  $\text{NH}_3$  複合体の形成によって  $\text{Ag}^+$  が流動性を失ったことで説明可能である。

## 参考文献

1. M. Shiotani and M. Lindgren, *Molecular Engineering*, 4, 179, 1994.
2. T. Wasowics, J. Mikosz, J. Sadlo, and J. Michalik, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1487, 1992.
3. Y. Kim and K. Steff, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7055, 1977.
4. Y. Kim and K. Steff, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6989, 1978.
5. L. R. Gellenes, W. J. Mortier, R. A. Schoonheydt and J. B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, 85, 2783, 1981.
6. T. Sun and K. Steff, *Chem. Rev.*, 94, 857, 1994.
7. A. Abou-Kais, J. C. Vedrine and C. J. Naccache, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74, 959, 1978.
8. M. Narayama and L. Kevan, *J. Chem. Phys.*, 76, 3999, 1982.
9. J. Michalik, *Appl. Magn. Reson.*, 10, 507, 1996.
10. D. R. Brown and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 90, 1129, 1986.
11. R. Morton and K. F. Preston, *J. Magn. Res.*, 68, 121, 1986.
12. B. Xu and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 95, 1147, 1991.
13. T. Wasowicz and J. Michalik, *Radiat. Phys. Chem.*, 37, 427, 1991.
14. A. A. van der Pol, E. J. Reijerse, E. de Boer, T. Wasowicz, and J. Michalik, *Mol. Phys.*, 75, 37, 1992.
15. J. Michalik, A. van der Pol, E. J. Reijerse, T. Wasowicz, and E. de Boer, *Appl. Magn. Reson.*, 3, 19, 1992.
16. J. Michalik, T. Wasowics, A. van der Pol, E. J. Reijerse and E. de Boer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 29, 1992.
17. J. Michalik, M. Zamadics, J. Sadlo and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 97, 10440, 1993.
18. J. Michalik, T. Wasowics, J. Sadlo and A. van der Pol, *Colloids and Surfaces A*, 72, 81, 1993.
19. J. Michalik, N. Azuma, J. Sadlo and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 99, 4686, 1995.
20. J. Michalik, J. Sadlo, J.-S. Yu, and L. Keven, *Colloids and Surfaces A*, 115, 239, 1996.
21. J. Michalik, *Appl. Magn. Reson.*, 10, 507, 1996.
22. R. Kellerman and T. Texter, *J. Chem. Phys.*, 70, 1562, 1979.
23. G. A. Ozin and F. Hugues, *J. Phys. Chem.*, 87, 94, 1983.
24. G. A. Ozin and F. Hugues, S. M. Mattar, D. F. McIntosh, *J. Phys. Chem.*, 87, 3445, 1983.
25. G. A. Ozin, M. D. Baker and J. Godber, *J. Phys. Chem.*, 88, 4902, 1984.
26. G. A. Ozin, M. D. Baker and J. Godber, *J. Phys. Chem.*, 89, 305, 1985.



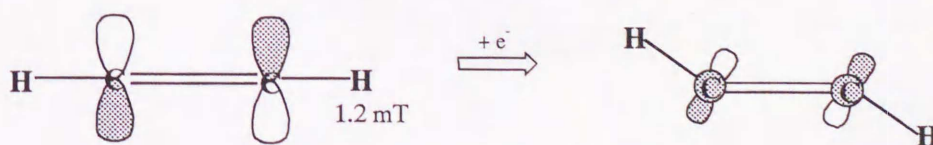
27. M. C. R. Symons and C. K. Alesbury, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 78, 3629, 1982.
28. J. Sohma and M. Shiotani, *ACS Symposium Series*, 34, 141, 1976.
29. B. A. Goodman and J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 13, 135, 1970.
30. P. W. Atkins and M. C. R. Symons, in *the Structure of Inorganic Radicals*, Elsevier Amsterdam, p21, 1967.
31. *Handbook of Chemistry and physics*, 74<sup>th</sup> Edition, 1993-1994, CRC Press.
32. H. M. Maurer and A. Weiss, *J. Chem. Phys.*, 69, 4046, 1978.
33. M. Hartmann and B. Boddenberg, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105, 479, 1997.
34. Y. Kim and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, 82, 1071, 1978.
35. S. Schlick and L. Kevan, *Chem. Phys. Lett.*, 38, 505, 1976.
36. K. Aomura and K. Ogawa, *Hyomen*, 20, 259, 1982.
37. F. A. Cotton and G. Wilkinson, in *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 4th edn, p.970, 1972.
38. P. H. Kasai, *J. Chem. Phys.*, 43, 3322, 1965.
39. H. Yahiro, M. Nagata, M. Shiotani, M. Lindgren, H. Li and A. Lund, *Nukleonika*, 42, 557, 1997.
40. M. Nagata, H. Yahiro, M. Shiotani, M. Lindgren and A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, 256, 27, 1996.
41. H. Li, A. Lund, M. Lindgren, E. Sagstuen and H. Yahiro, *Chem. Phys. Lett.*, 271, 84, 1997.
42. P. H. Kasai and D. McLeod Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 6602, 1975.
43. G. W. Neilson and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, 68, 1772, 1972.

## 第七章 総括

本研究では、種々のマトリックスを用い、低温放射線照射によって得られるイオンラジカル種の電子構造や反応を分光学的および理論的に検討した。ラジカル種は不対電子を有する事から一般に反応活性種である。従ってラジカル種は化学反応の中間体と成りうる事から極めて重要な化学種であり、その電子構造や反応を検討する事は興味深い研究の一つと言える。本研究では、2-メチルテトラヒドロフラン (2-MTHF)、フルオロカーボンさらにゼオライトをマトリックスとして用いる事により、目的とするラジカル種を低温において安定に捕捉し分光法による観測を行なった。さらに、分子軌道法を用いた理論的アプローチによりラジカル種の電子構造の評価を行なった。得られた、理論値は実験値を満足するものであった。この事により、実験で得られたパラメーターを理論的に解釈する事ができた。

第二、三章では有機化合物の一つであるアセチレンおよびそのメチル置換体のアニオンラジカルを取り扱った。いずれの化合物も負の電子親和力を有する事から、アニオンラジカルは極めて不安定と考えられる。しかしながら、 $\gamma$ 線照射により低温固相 2-MTHF マトリックス中で安定に生成し、ESR および電子スペクトルによる観測に成功した。いずれのアニオンラジカルにおいても、選択的  $^2\text{D}$  または  $^{13}\text{C}$  置換体の EPR を観測し、より正確かつ詳細な解析を行なう事ができた。それぞれの ESR はエチニルプロトンによる hf の異方性ならびに g 値の異方性に特徴づけられた。これらのパラメーターは分子構造を敏感に反映している。そこで、本研究では分子軌道法による ESR パラメーターの評価を行った。特に、ANADIP を用いた異方性 hf テンソルの評価では、実験値を極めてよく再現する事ができた。実験及び計算結果より、いずれのアニオンラジカルも 2-MTHF マトリックス中でトランス型に曲がった構造をとることが分かった。アニオンラジカルの電子配置は中性分子の電子励起状態のそれと類似していると考えられる。事実、励起状態においてもトランス型に曲がった構造をとることが報告されている。

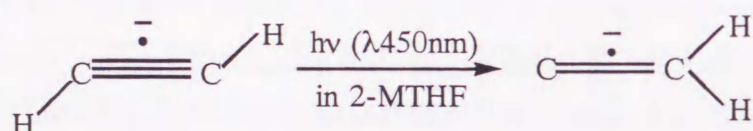
アセチレンのアルキル置換効果を検討した結果、アセチレンアニオンラジカルでは対称性から不対電子は二つの炭素に完全に対称的に分布しているのに対し、メチルアセチレンアニオンラジカルでは二つの sp 炭素内での各軌道への不対電子分布は異なっていることが INDO 法より評価された。この効果の実験的考察を行なうためには、今後炭素を  $^{13}\text{C}$  でラベルした化合物を用いた検討をする事が望まれる。





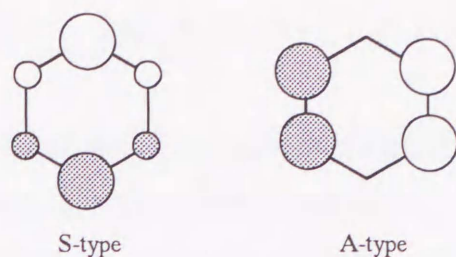
アセチレンアニオンラジカルにおいては、2-MTHF 中 77K で  $\lambda \geq 450\text{nm}$  の光照射を行なう事により定量的にビニリデンアニオンラジカルに異性化反応を起す事が分かった。この反応は、これまでアルカリ金属カチオン存在下でのみ観測されており、ここで金属カチオンはビニリデンアニオンラジカルの安定化効果を及ぼしている。ところが、本研究では、2-MTHF マトリックス中、金属カチオン不在で安定にこの反応を観測する事ができた。一方、同様にアニオンラジカルのマトリックスとして用いられてきた 3-MP ではこの反応を観測する事ができなかった。いずれのマトリックスも剛体マトリックスとして知られているが、前者が極性であるのに対して、後者は非極性である。従って、2-MTHF はビニリデンアニオンラジカルを束縛状態として安定化するために十分に剛性でありかつ極性であることからこの異性化反応を観測できたものと考えられる。

電子スペクトルの測定結果またこれに対する分子軌道計算の結果から、この反応はアセチレンの基底状態  ${}^2B_2$  より励起状態  ${}^2A_1$  への電子遷移に起因することが示唆された。



本研究では  $g$  値の評価も行った。計算結果は実験値の傾向を定性的に再現していたものの、計算値の負シフトに関しては、そのシフト幅は実験値に比べて小さく、定量的な再現には至らなかった。これは、分子軌道のエネルギー評価が精度が低いために生じた結果である。今回は、炭素 2p 軌道までしか扱わず、従ってシンプルな AM1 法を用いたが、今後は精度を向上させることが必要である。

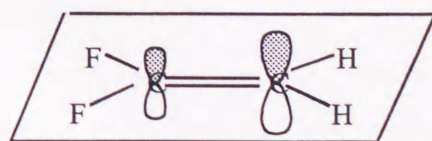
第四章では、選択的フッ素置換ベンゼンカチオンラジカルの ESR を観測し、その電子構造について議論した。この研究の焦点はフッ素置換位置または置換数による電子構造の変化であった。以前、 $\text{C}_6\text{H}_6^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_6^+$  の ESR が報告され、それぞれ  $b_{3g}$  (S タイプ)、 $b_{1g}$  (A タイプ) と異なる電子構造を有する事が分かっている。本研究で用いたフッ素置換ベンゼンにおいても、フッ素と水素の置換位置を逆転させることにより、電子構造も  $A \leftrightarrow S$  の逆転が起こる事が分かった。



それぞれの ESR スペクトルは、フッ素による軸対称異方性  $hf$  を示し、さらに  $g$  値は  $g_{\perp} > g_{\parallel}$  であったことから、いずれも平面  $\pi$  型ラジカルである事が分かった。また、それぞれ母分子と同様の電子構造を有することが分かった。

本研究においても、分子軌道計算による実験値の評価を試みた。*ab initio* 法による構造最適化の結果、A タイプは結合性軌道において結合が伸長し、S タイプは反結合性軌道に置いて結合が縮小するという特徴が見られた。また、INDO 法によって評価した電子密度分布は、実験結果と完全に対応した。 $hf$  の計算では水素の  $hf$  は実験値と良い一致が得られ、フッ素の  $hf$  は等方性、異方性ともに実験値を大きく上回る結果となった。しかし、 $2s$ 、 $2p_z$  スピン密度の計算値に対して、それぞれ  $hf$  の等方性項( $a_{iso}$ )、異方性項( $2B$ )をプロットした結果、両者に良い相関がえられた。これは、INDO から  $\pi$  型フッ素  $hf$  を評価する際の一つの基準と成りうる興味深い結果である。事実、フルオロオレフィンカチオンラジカルの  $^{19}Fhf$  も、この関係を満たしている。

第四章では、選択的フッ素置換エチレンおよびプロピレンカチオンラジカルの電子構造について議論した。エチレンおよびプロピレンカチオンラジカルが非平面構造をとることが報告されていることから、フッ素置換が及ぼす構造への影響に興味を持たれた。ESR と分子軌道計算の結果、フッ素置換体カチオンラジカルはいずれも平面構造をとることが分かった。エチレンやプロピレンカチオンラジカルではプロトンの超共役効果から非平面構造を取るのに対し、フッ素置換体はフッ素の  $\pi$  共役により平面構造が安定化されると考えられた。フッ素置換体の中で、 $CH_2=CFCH_3$  はフッ素を一つしか持たないにもかかわらず、カチオンラジカルは平面構造をとっていることから、フッ素の共役効果が構造に大きな影響を及ぼしている事が示唆された。また、置換体の  $hf$  の比較より、フッ素置換により  $b$  炭素のスピン密度が増加する傾向がある事が分かった。これは、フッ素の  $\pi$  軌道への逆供与効果により説明できた。





また、本研究ではカチオンラジカルを経由して生成した、種々のフッ素付加ラジカルの帰属も併せて行った。

第五章では、Ag 交換ゼオライトへの低温 $\gamma$ 線照射による  $\text{Ag}^+$ の挙動、さらには  $\text{NH}_3$  導入による  $\text{Ag-NH}_3$  複合体の ESR を観測した。Ag 低交換率を有する  $\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{11.9}\text{A}$  ゼオライト中への低温 $\gamma$ 線照射では、ゼオライト中の 2 種のサイトに Ag 原子が位置していることが示唆された。さらに、その後昇温によって、 $\text{Ag}_2^+$ 、 $\text{Ag}_3^{2+}$ の Ag クラスターの生成が確認された。さらに、上記 Ag ゼオライトに  $\text{NH}_3$  を導入後、 $\gamma$ 線照射を行なうと、クラスターはもはや生成せず、 $\text{AgNH}_3$  複合体の生成が確認された。77K における ESR スペクトルは  $\text{AgNH}_3$  と  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  の混在を示しており、昇温によって熱的により不安定と考えられる  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  が消滅し、 $\text{AgNH}_3$  のみの ESR を観測することができた。ESR シミュレーションによって実験パラメーターを決定した。この実験値は  $\text{NH}_3$  が  $\text{sp}^3$  軌道をとっていると仮定して分子軌道法による計算結果とよい一致を示した。 $\text{AgNH}_3$  複合体の ESR は Ag の二つの同位体、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{109}\text{Ag}$  の混在スペクトルを示し、その線形はやや複雑であり、精度の高い ESR パラメーターを求めるには至らなかった。今後、 $^{107}\text{Ag}$  若しくは  $^{109}\text{Ag}$  を用いた実験により ESR を簡素化し精度良いパラメーターを求める事が必要であろう。また、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  の信号はブロードであり、全くパラメーターを求める事はできなかった。これは、ENDOR を用いた hf の評価で解決可能であると考ええる。

## 謝辞

本研究は塩谷 優教授の指導のもと広島大学工学部工業物理化学研究室で行ったものであり、同教授の適切かつ親切なご指導に対して深く感謝の意を表します。

本論文をご閲覧いただきました、九内 淳堯教授、大坪 徹夫教授、広川 健教授に深く感謝致します。

第一章、二章において、分子軌道計算を通じて共同研究に加わっていただいた北海道大学、田地川 浩人博士に感謝します。さらに、ANADIP プログラムの使用に際して、ご指導頂いたリンシェーピン大学の A.Lund 教授、M.Lindgren 博士に感謝します。また、このプログラムにおいて O.Edlund 博士を始めとする開発に携わられた先生方に深く敬意を表します。また、投稿論文作成の際、適切なアドバイスを頂きました IBM、P.H. Kasai 博士に感謝いたします。

第三章、四章において共同研究者であり、かつ貴重なアドバイスを頂きました皇学館大学、長谷川明紀教授に深く感謝の意を表します。

第五章において共同研究者として参加いただいた八尋秀典博士に心より感謝いたします。同博士は本章のみならずあらゆる研究面でアドバイスを頂きました。また、研究のサポートをしていただいた真鍋顕作君並びに上村祐一郎君に感謝いたします。

また、学部 4 年生より現在に至るまで親切に研究指導頂いた駒口健治博士に深く感謝致します。

さらに、研究に関するアドバイスを頂きました木谷皓助教授に感謝し致します。

博士課程の最後の半年間はスウェーデン、リンシェーピン大学にて研究を行ないました。この間ご指導頂きました A.Lund 教授をはじめとする、同研究室の皆様には深く感謝いたします。

研究に際し、事務面で援助いただいた土肥久子事務官をはじめとする応用化学事務室の皆様には心より感謝致します。

研究室の学生諸君または OB の皆様には感謝します。特に、中井敏浩君には大変お世話になり深く感謝しております。

最後に、9 年間という長い間大学にて学ばせていただきましたが、寛大なる援助並びに理解いただいた両親に深く感謝致します。

1997 年 板垣 吉晃



## 論文リスト

1. Photo-Induced Isomerization of trans-Acetylene Radical Anion to Vinylidene Radical Anion in Solid 2-Methyltetrahydrofuran  
Y.Itagaki and M.Shiotani, *J. Phys. Chem.*, *Submitting*.  
(Chapter 2)
2. Electronic Structure of Methylacetylene radical Anion: EPR and MO Study  
Y.Itagaki, M.Shiotani and H.Tachikawa, *Acta Chemica Scandinavica*, 51(2), 220, 1997.  
(Chapter 3)
3. EPR Spectra and Structure of the Radical Cations of Fluorinated Benzenes  
A.Hasegawa, Y.Itagaki and M.Shiotani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1625, 1997.  
(Chapter 4)
4. EPR Spectra and Structures of the radical Cations of Fluorinated Ethylenes and Propylenes  
Y.Itagaki, M.Shiotani, A.Hasegawa and H.Kawazoe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, *Submitting*.  
(Chapter 5)
5. An ESR Study on Silver Atom-ammonia Adduct in  $\gamma$ -irradiated AgNa-A Zeolite with Low Silver Content  
H.Yahiro, K.Manabe, Y.Itagaki and M.Shiotani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 94, 805, 1998.  
(Chapter 6)