報 文

4, 4'-ジヒドロキシビフェニルの光酸化により
生じるフリーラジカル

星 敏彦*・小野 勲*・大窪 潤*・田辺誠一*・小林迪夫**

* 青山学院大学理工学部化学科 東京都世田谷区千歳台 (〒157)

** 長岡技術科学大学化学系 長岡市上富岡町 (〒940-21)

(1989年3月9日 受理)

Free Radicals Produced from 4,4'-Dihydroxybiphenyl
by PhotooxidationToshihiko HOSHI*, Isao ONO*, Jun OKUBO*,
Seiichi TANABE*, and Michio KOBAYASHI*** Department of Chemistry, College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University,
Chitosedai, Setagaya, Tokyo 157

** Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology, Nagaoka 940-21

(Received March 9, 1989)

Photolysis of 4, 4'-dihydroxybiphenyl (BPH_2) gave a cation radical ($\text{BPH}_2^{+\cdot}$), 4-hydroxy-4'-biphenoxyl radical ($\text{BPH}^{\cdot}$) and the conjugate base ($\text{BP}^{\cdot-}$) of $\text{BPH}^{\cdot}$ in EPA at 77K. The absorption spectra of the radicals were measured in a wide wavelength region, 350–1000 nm, and the first electronic absorption bands of $\text{BPH}_2^{+\cdot}$, $\text{BPH}^{\cdot}$ and $\text{BP}^{\cdot-}$ are at 620, 649 and 787 nm, respectively. Irradiation of BPH_2 in poly(vinyl alcohol) film at 103 K afforded the mixture of $\text{BPH}_2^{+\cdot}$ and $\text{BP}^{\cdot-}$. BPH_2 changed to $\text{BP}^{\cdot-}$ predominantly with increasing temperature. The first bands of $\text{BPH}_2^{+\cdot}$ (640nm) and $\text{BP}^{\cdot-}$ (823nm) are polarized along the longer molecular axes. The first transition of $\text{BPH}_2^{+\cdot}$ corresponds to the transition from the half-occupied orbital to the lowest vacant orbital, and is interpreted as an intramolecular charge transfer one from the two oxygen atoms to the biphenyl skeleton. The first transition of $\text{BP}^{\cdot-}$ corresponds to the transition from the highest occupied orbital to the half-occupied one.

1. 緒 言

通常、フリーラジカルは不安定であり、その寿命は比較的短い。この分子種が存在を確認する手段として閃光照射法がよく用いられてきた^{1, 2)}。しかし、低温の剛性溶媒中では安定化されるフリーラジカルも多く見いだされており、その物理化学的性質が詳細に研究されてい

る。たとえば、芳香族アミン類やそれと類似の構造をもつ化合物から生じるフリーラジカルに関しては、低温の剛性溶媒中において通常の方法による電子スペクトルの測定が行なわれ、化学構造や電子構造あるいは物理化学的挙動についての多くの知見が得られている³⁻¹²⁾。最近、著者らも *p*-フェニレンジアミンおよび 2,7-ジアミノナフタレンを低温のポリビニルアルコール膜 (以下 PVA

膜と略記する) 中で光酸化することにより生じるフリーラジカルの偏光吸収スペクトルを測定し, その電子構造を明らかにした¹³⁾.

いくつかのビフェニル誘導体は低温の剛性溶媒中で光励起すると安定なフリーラジカルを生成する. Lewis らは, EPA (エチルエーテル: イソペンタン: エタノール = 5 : 5 : 2) 中低温で 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル (以下 BPH₂ と略記する) に光照射すると, カチオンラジカル (以下 BPH₂⁺ と略記する) と 4'-ヒドロキシ-4'-ビフェノキシルラジカル (以下 BPH[•] と略記する) が生成すると報告している³⁻⁵⁾. しかし, 生じたフリーラジカルの吸収スペクトルの測定波長範囲は 400-700nm のせまい領域であり, 各ラジカルについて一つの吸収帯を観測しているにすぎない⁵⁾. 本研究では, 種々の条件下で BPH₂ に光照射を行ない, 生じたフリーラジカルの吸収スペクトルを 350-1000nm の広い波長領域で測定した. また, フリーラジカルの偏光吸収スペクトルを延伸高分子膜法により測定し, その結果と MO 計算からフリーラジカルの電子遷移の性格および電子構造について考察する.

2. 実 験

試料として用いた BPH₂ (東京化成工業) は水-エタノール混合溶媒から 2 回再結晶した. PVA 膜の作製はすでに述べた方法により行った^{14, 15)}. 種々の水素イオン濃度の試料膜は, BPH₂ を溶解した 70% メタノール水溶液に水酸化ナトリウムまたは塩酸を加えて調製した母液に PVA 膜を浸し, 試料分子を吸着させることにより作製した. したがって, 以下で述べる試料膜中での pH の値は母液の水素イオン濃度のことである. 光照射には, 外部照射型 Xe ランプ (ウシオ電気 UXL-150) または高圧水銀灯 (ウシオ電気 HL-100) を用いた. 高分子膜中で配向したフリーラジカルは, BPH₂ を吸着させた PVA 膜を延伸し, 低温で光照射することにより作製した. 低温でのフリーラジカルの吸収スペクトルの測定は島津 UV-360 形自記分光光度計にクライオスタットを取り付けて行い, 偏光吸収スペクトルの測定の場合には Rochon 型偏光子を使用した¹⁶⁾. フリーラジカルの吸収スペクトルは光照射前後の吸光度の差から求めた.

3. MO 計 算

MO 計算には, Zahradnik と Carsky による半経験的制限開殻 LCAO-ASMO-SCF-CI 法を用いた¹⁷⁾. 炭素および酸素原子の原子価状態でのイオン化ポテンシャル ($I_p(r)$) および電子親和力 ($E_a(r)$) には次の値を用

いた.

$$\begin{aligned} I_p(C) &= 11.22 \text{ eV} & E_a(C) &= 0.69 \text{ eV} \\ I_p(OH) &= 33.00 \text{ eV} & E_a(OH) &= 11.47 \text{ eV} \\ I_p(O^-) &= 25.60 \text{ eV} & E_a(O^-) &= 10.50 \text{ eV} \end{aligned}$$

なお, 酸素陰イオンについての値は, フェノレイトについて VESCF 法により求められたものである¹⁸⁾. また隣接する原子間の共鳴積分には次の値を用いた.

$$\begin{aligned} \beta_{C-C} &= -2.318 \text{ eV} \\ \beta_{C-OH} &= -2.30 \text{ eV} \\ \beta_{C-O^-} &= -2.50 \text{ eV} \end{aligned}$$

配置間相互作用は基底配置と 60 個の一電子励起配置について考慮した.

4. 結果および考察

4.1 種々の条件下で BPH₂ に光照射することにより生じるフリーラジカルの吸収スペクトル

4.1.1 種々の水素イオン濃度の PVA 膜中における BPH₂ の解離状態

あとで述べるフリーラジカルの電子構造あるいは化学構造を正確に知るためには, 光照射前の各条件下での BPH₂ の存在状態が正確にわかっていなければならない. そこで, BPH₂ の吸収スペクトルに対する溶媒の水素イオン濃度の影響を調べた. BPH₂ は二塩基性酸であり, 溶媒の水素イオン濃度に対して二段階に解離するので, その吸収スペクトルも二段階に変化する. 種々の水素イオン濃度の 70% メタノール水溶液中における BPH₂ の吸収スペクトルを Fig. 1 に示した. pH が 6.01 の場合, 262 nm にピークを持つ吸収帯 (Fig. 1 のスペクトル 1) は水素イオン濃度が減少するにつれて, 270.4 nm の等吸収点を保ちながら長波長側に移行し, pH が 11.50 で 282 nm にピークを持つスペクトル 3 に変化する. さらに pH を増加させると, この 282 nm 帯は 270.4 nm とは別の等吸収点 (276 nm) を通り, 強度を増しながらより長波長側 (293 nm) に移行する (スペクトル 5). この実験結果は, pH が 6.01 以下では BPH₂ は中性の状態, pH が 11.5 付近ではプロトンが一個解離した状態 (BPH⁻) で, また pH が 12.49 以上では二個解離した状態 (BP²⁻) で存在していることを示し

Fig. 1 The absorption spectra of 4,4'-dihydroxybiphenyl in 70% methanol aqueous solutions of various pH values: (1), pH=6.01; (2), pH=10.92; (3), pH=11.50; (4), pH=11.90; (5), pH=12.50.

Fig. 2 The pH dependence of the first absorption band position of 4,4'-dihydroxybiphenyl in the PVA film. The pH values mean the values of the mother solutions which are used for adsorption of the sample molecules on the PVA films.

ている。つぎに種々の水素イオン濃度の PVA 膜中で BPH_2 の $S_1 \leftarrow S_0$ 帯を測定し、そのピーク位置の pH 依存性を調べた (Fig. 2)。この図で、縦軸は第一吸収帯の波長位置、横軸は試料膜を作製するとき用いた母液の pH である。第一吸収帯の波長位置は、pH が 11.5 以上になると長波長側に移行し、pH が 12.05–12.25 でほぼ一定になる。さらに pH を増加させると、第一吸収帯の位置は再び長波長側に移行し、母液の pH が 13 付近で飽和する。Fig. 1 と 2 の比較から PVA 膜中の BPH_2 は、pH が 11.5 以下では中性の状態、pH が 12.2

付近ではプロトンが一個解離した状態 (BPH^-) で、pH が 13 以上の膜中ではプロトンが二個解離した状態 (BP^{2-}) で存在していることがわかる。

4.1.2 EPA 剛性溶媒中で BPH_2 に光照射することによって生じるフリーラジカル

Lewis らは、EPA 中 90K で BPH_2 に光照射して生じたフリーラジカルの吸収スペクトルを測定している⁵⁾。それによると、620 nm に吸収極大をもつ BPH^+ が主に生じ、温度を 110K に上昇させると、このラジカルは 649 nm に吸収極大をもつ中性のラジカル ($\text{BPH}^\cdot$) に変化する。しかし、彼らは生じたラジカルの吸収スペクトルを 400–700nm のせまい波長領域で測定しているにすぎない。本研究では BPH_2 から生じるフリーラジカルの吸収スペクトルのより広い波長領域での測定を試みた。中性およびアルカリ性の EPA 剛性溶媒中 77K で BPH_2 に Xe ランプの光を照射することにより生じた分子種の吸収スペクトルを、Fig. 3 の a および b に示した。この図のスペクトル a には 787, 649, 427 および 387 nm にピークが、620 nm に肩がある。これらの吸収帯の相対強度は照射時間により変化する¹⁹⁾。このことは、生じたフリーラジカルが二種類以上存在していることを示している。620 および 649 nm の吸収帯は、それぞれ Lewis らによる BPH_2^+ および $\text{BPH}^\cdot$ の吸収帯

Fig. 3 The absorption spectra of free radicals formed from 4,4'-dihydroxybiphenyl by irradiation at 77 K: (a), 90 min irradiation in EPA; (b), 10 min irradiation in an alkaline EPA; (c), 20 min irradiation of 4,4'-diaminobiphenyl in EPA.

に対応している (Fig. 3a). しかし、彼らの報告には 787 nm, 427 nm および 387 nm 帯の存在については述べられていない.

Fig. 3a の 787nm 帯の起源を明らかにする目的で, 0.1mol dm^{-3} の水酸化ナトリウムを含む EPA 剛性溶媒中の BPH_2 (この条件下では BP^{2-} のアニオンとして存在している) に 77K で Xe ランプの光を 10 分間照射した (Fig. 3b). この吸収スペクトルは 824 nm と 447 nm に 0-0 遷移をもつ二つの強い電子帯からなっている. 742 nm のピークと 675 nm の肩は 824 nm 帯の振動構造である. また, 432 nm と 413 nm のピークおよび 400 nm 付近の肩の帰属は明らかではないが, おそらく 447nm 帯の振動構造であると思われる. この吸収スペクトルの形は, Fig. 3c に示した 4, 4'-ジアミノビフェニルに光照射して生じたフリーラジカルのスペクトルに酷似している. 一重項—一重項電子遷移の研究から, 共役した電子系を持つ有機化合物の吸収スペクトルの形や吸収位置などにおよぼす—O—基と—NH₂ 基の置換基効果の大きさは, 同じ程度であることが知られている¹⁵⁾. このことがラジカルの場合にも成立するならば, Fig. 3b のスペクトルを与える化学種は, 4-ヒドロキシ-4'-ビフェノキシラジカル ($\text{BPH}^\cdot$) の共役塩基 (以後 $\text{BP}^\cdot$ と略記する) であると考えられる. Fig. 3a の 787 nm および 427nm 帯は, 位置および波長間隔から, Fig. 3b の 824 nm および 447 nm 帯にそれぞれ対応していると考えられる. したがって, これらの帯は $\text{BP}^\cdot$ によるものであると思われる. なお, Fig. 3b の吸収スペクトルには, Fig. 3a の 649 nm および 620 nm 帯に対応する吸収帯は認められない. このことは Fig. 3a の 649 nm および 620 nm 帯が $\text{BP}^\cdot$ によるものでないことを示しており, Lewis らが述べているように前者の吸収帯は $\text{BPH}^\cdot$ (4-ヒドロキシ-4'-ビフェノキシラジカル) によるものであり, 後者は $\text{BPH}_2^{+\cdot}$ (カチオンラジカル) によるものであると思われる. なお, 上述の Fig. 3a のスペクトルの帰属の妥当性は次節 Fig. 4 の議論の中でも示される.

4.1.3 PVA 膜中におけるフリーラジカルの吸収スペクトルの水素イオン濃度および温度依存性

Lewis らによると, EPA 中光照射によって生じるフリーラジカルの吸収スペクトルは温度により大きく変化する⁹⁾. 同様の温度依存性が PVA 膜中でも見られるかどうかを調べた. ここで PVA 膜を用いた理由は, EPA 溶媒では温度を上げると流動性があらわれ, フリーラジカルが不安定になり, 一部が消失し定量的な議論が困難になるためである. 一方, PVA 膜中では室温でも BPH_2

のフリーラジカルがかなり安定に存在できる. 種々の水素イオン濃度 (pH=4.12, 11.48, 13.05) の母液を用いて, BPH_2 を PVA 膜に吸着させた. この膜を 103K に冷却し, 高圧水銀灯の光を 2 時間照射した後, その吸収スペクトルを測定した (Fig. 4). Fig. 2 に示した PVA 膜中での BPH_2 の吸収スペクトルの水素イオン濃度依存性から, Fig. 4 の a および b の場合, 光照射前の BPH_2 は中性の状態で, c の場合には BPH_2 から二個のプロトンが解離した BP^{2-} の状態で存在している. したがっ

Fig. 4 The pH dependence of the absorption spectra of free radicals formed by irradiation of 4,4'-dihydroxybiphenyl in the PVA film at 103 K: (a), pH=4.12; (b), pH=11.48; (c), pH=13.05.

て, Fig. 4 のスペクトル c は BP^{2-} から一個の電子が放出した $\text{BP}^\cdot$ に由来するものである. このスペクトルは, 水酸化ナトリウムを含む EPA 剛性溶媒中で測定されたフリーラジカルの吸収スペクトル (Fig. 3b) とよく一致しており, Fig. 3b のスペクトルを $\text{BP}^\cdot$ に帰属させた前述の議論と矛盾しない. 一方, Fig. 4 のスペクトル a および b はいずれも 825 nm, 640 nm および 388 nm 付近に吸収極大を, 456 nm および 440 nm に肩をもっている. これらのうち 825 nm, 456 nm および 440 nm 帯は, 水素イオン濃度の増加により強度が減少する傾向を示すことから, わずかに生成した $\text{BP}^\cdot$ によるものと思われる. また, Fig. 5 の説明で明らかにされるように, Fig. 4b のスペクトルは二種類の分子種のみ由来している. したがって, Fig. 4 のスペクトル a および b で強度がほとんど変化しない 640 nm および 388 nm 帯は $\text{BP}^\cdot$ とは異なるただ一つの分子種によるものである. この分子種は, Fig. 4 の a と b のスペクトルを与える光照射前の BPH_2 が中性の状態であることを考慮すると, 下の光化学過程で生じたカチオンラジカル ($\text{BPH}_2^{+\cdot}$) であると考えるのが自然であろう. PVA

膜中、pH が4.12での光照射ではこの $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ が $\text{BP}^{\cdot-}$ よりも多く生成するため、Fig. 4a のスペクトルにおける $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ の吸収帯 (640, 388 nm 帯) は $\text{BP}^{\cdot-}$ の吸収帯 (825, 456, 440 nm 帯) よりも強く観測されている。なお、Fig. 4a の825 nm と 640 nm 帯の間隔 (3500cm^{-1}) が Fig. 3a の 787 nm と 620 nm 帯の間隔 (3420cm^{-1}) とほぼ等しいことは、Fig. 3a の787 nm および620 nm 帯をそれぞれ $\text{BP}^{\cdot-}$ および $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ に帰属させた前述の結論を裏付けている。Fig. 4b は a と c の吸収スペクトルの重なりであり、pH が11.48での光照射では、 $\text{BP}^{\cdot-}$ の生成の割合がかなり増大していることがわかる。

Fig. 5 The temperature dependence of the absorption spectra of the free radicals formed by irradiation of 4,4'-dihydroxybiphenyl in the PVA film (pH=11.50): (a), 102 K; (b), 142 K; (c), 178 K.

Fig. 5 に、pH が11.50の母液から作製した PVA 膜中の BPH_2 に光照射することにより生じたフリーラジカルの吸収スペクトルの温度依存性を示した。102K における吸収スペクトル (Fig. 5a) はすでに述べた $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ と $\text{BP}^{\cdot-}$ の吸収スペクトルの重なりによるものであり、Fig. 4b のスペクトルとよく似ている。670 nm および 400 nm 帯は $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ による吸収であり、それ以外の吸収帯は $\text{BP}^{\cdot-}$ によるものである。温度を102K から上昇させると、 $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ に基づく吸収帯の強度が著しく減少し、 $\text{BP}^{\cdot-}$ に基づく吸収帯の強度が増大している。178 K (Fig. 5c) では $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ による吸収帯は完全に消失し、 $\text{BP}^{\cdot-}$ の吸収帯のみが残っている。Fig. 5 の吸収スペクトルには717 nm, 469 nm および 418 nm に等吸収点

が見られること、また 178K での吸収スペクトルはほぼ純粋な $\text{BP}^{\cdot-}$ によるものであることなどから、温度によるスペクトルの変化は一種類の出発物質から一種類の最終生成物 ($\text{BP}^{\cdot-}$) ができたことを示している。ここでの出発物質は $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ であると考えている。pH が11.5において、102K から 178K の温度範囲で $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ から $\text{BP}^{\cdot-}$ に変化する時の中間体として、中性のラジカル $\text{BPH}^{\cdot}$ の存在が予想されるが、この実験条件下ではその寿命はきわめて短いものと考えられる。すなわち、 $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ から $\text{BP}^{\cdot-}$ への過程は下式のようにあらわされ

る。温度の上昇により生じた $\text{BP}^{\cdot-}$ は再び冷却しても $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ には戻らなかった。このことは、この反応が不可逆的であり、 $\text{BP}^{\cdot-}$ の方が $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ よりもエネルギー的に安定であることを示している。温度をさらに上昇させると、195K 付近で $\text{BP}^{\cdot-}$ の濃度が最大となり、それ以上の温度では徐々に減少した。母液の pH が 9.20 以下で作製した試料膜の場合、光照射により生じる $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ は、温度が上昇しても $\text{BP}^{\cdot-}$ に変化することなく直接 BPH_2 に戻った。これは、pH が 9.2 以下では $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ からプロトンが放出されにくいためである。

4.2 フリーラジカルの電子遷移の性格と電子構造

4.2.1 フリーラジカルの偏光吸収スペクトル

先に述べたように、弱酸性の PVA 膜中低温で BPH_2 を光酸化すると、主に $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ が生じるが、 $\text{BP}^{\cdot-}$ もわずかに生成する。弱酸性の条件下で作製した試料膜 (母液の pH=4.01) に 103K で光照射して生じたフリーラジカルの偏光吸収スペクトルを Fig. 6 に示した。なお、図中の $D_{\parallel}$ および $D_{\perp}$ は膜の延伸方向と分光器の入射偏光の電気ベクトルが平行および直角の場合の吸光度であり、 R_d は $D_{\parallel}$ と $D_{\perp}$ の比である。また、 R_s は膜の延伸率である。先に述べたように、640 nm と 388 nm の二つの吸収帯は $\text{BPH}_2^{\cdot+}$ によるものであり、強度の弱い 825nm, 450nm および 440nm 帯はわずかに生じた $\text{BP}^{\cdot-}$ によるものである。640 nm 帯と 388 nm 帯の R_d 値はともに大きく、これらの吸収帯は分子長軸に分極していることがわかる。640 nm から短波長側に行くにつれて R_d 値が徐々に減少することから、この波長領域に

Fig. 6 The polarized absorption spectrum of $\text{BPH}_2^{+\bullet}$ formed by irradiation of 4,4'-dihydroxybiphenyl in the stretched PVA film at 103 K ($R_s=8.0$).

Fig. 7 The polarized absorption spectrum of $\text{BP}^{\bullet-}$ formed by irradiation of 4,4'-dihydroxybiphenyl in the stretched PVA film at 103 K ($R_s=5.2$).

は少なくとも一つの分子短軸に分極した弱い帯が隠されていると思われる。

アルカリ性の条件下で作製した試料膜 (母液の pH=12.00) に光照射して生じたフリーラジカルの偏光吸収スペクトルを Fig. 7 に示した。このスペクトルはほぼ純粋な $\text{BP}^{\bullet-}$ によるものであり、見かけ上は 823 nm および 450.0 nm の二つの電子帯からなっている。823 nm 帯の短波長側の 739 nm および 670 nm にある帯は隣接する帯との間隔が 1380cm^{-1} および 1400cm^{-1} でありほぼ等しく、またこれらの帯のところで R_d 曲線は極大を示している。このことから両帯は 823 nm にある 0-0 遷移に約 1380cm^{-1} の全対称振動 (a_g) がカップリングした vibronic 帯であると考えられる。450.0 nm 帯の短波長側には 437.2 nm および 417.4 nm のピークと 405 nm および 388 nm 付近に肩がある。これらの

吸収帯の波長領域では R_d 値が大きく変化している。すなわち、460 nm では R_d 曲線に極大があり、この短波長側にかけて R_d 値が振動しながら減少している。このことは、この帯は分子長軸および短軸に分極した遷移の重なりであることを意味している。このうち 450 nm 帯は、 $D_{||}$ 曲線では極大であり、 $D_{\perp}$ 曲線では肩になっていることから、分子長軸に分極した帯の 0-0 遷移であるとなすことができる。また、450.0 nm 帯の長波長側で R_d 曲線が極小を示しており、この波長領域 (500 nm 付近) には分子短軸に分極した弱い吸収帯が隠されていることがわかる。

4.2.2 フリーラジカルの電子帯の帰属

フリーラジカルの偏光吸収スペクトルの測定結果を解釈するために MO 計算を行い、その結果を Table I ($\text{BPH}_2^{+\bullet}$) および II ($\text{BP}^{\bullet-}$) に示した。 $\text{BPH}_2^{+\bullet}$ の実測の 640 nm 帯が $D_1 (^2B_{3u}) \leftarrow D_0 (^2B_{2g})$ 遷移に帰属されることは明らかである。また 388 nm 帯は分極方向 (分子長軸 z) とその強度から $D_7 (^2B_{3u}) \leftarrow D_0$ に帰属しなければならない。640 nm 帯の短波長側にかくされている弱い短軸分極の吸収帯 (~ 550 nm) は D_0 から $D_3 (^2A_{1u})$, $D_4 (^2B_{1g})$ または $D_5 (^2A_{1u})$ のいずれかの遷移 (または重なり) によるものと思われる。 $D_1 \leftarrow D_0$ および $D_7 \leftarrow D_0$ 遷移に対応する励起状態の波動関数は

$$\Psi_1 = -0.8361 \chi_{8,9}^{B_g} + 0.4499 \chi_{4,9}^{C_g^{(2)}} - 0.2058 \chi_{4,9}^{C_g^{(a)}} + \dots$$

$$\Psi_7 = 0.1157 \chi_{5,9}^{B_g} + 0.1417 \chi_{4,9}^{C_g^{(2)}} + 0.2473 \chi_{4,9}^{C_g^{(a)}} + 0.6635 \chi_{6,10}^{C_g^{(2)}} - 0.6504 \chi_{5,11}^{C_g^{(2)}} + 0.1403 \chi_{7,8}^{C_g^{(a)}} + 0.1066 \chi_{4,13}^{C_g^{(2)}} + \dots$$

Table I Comparison of the calculated and observed results for $D_n \leftarrow D_0$ transitions of $\text{BPH}_2^{+\bullet}$.

	Wavelength (nm)		Intensity		Polariza- tion	
	Calc.	Obs.	Calc. (f)	Obs. (d)	Calc.	Obs.
D ₁ (² B _{3u})	782	640	0.014893	0.208	z	z
D ₂ (² B _{2g})	362		forb.			
D ₃ (² A _{1u})	359	} (~550)	0.009792		y	
D ₄ (² B _{1g})	358		0.000000		y	(y)
D ₅ (² A _{1u})	318		0.001288		y	
D ₆ (² B _{1g})	315		forb.			
D ₇ (² B _{3u})	285	388	0.002274	0.554	z	z
D ₈ (² B _{2g})	284		0.000000		z	

$D_0 = ^2B_{2g}$

f; Oscillator strength

d; Optical density

z; Long-axis

y; Short-axis

forb.; Forbidden

Table II Comparison of the calculated and observed results for $D_n \leftarrow D_0$ transitions of $BP^{\cdot-}$.

	Wavelength (nm)		Intensity		Polarization	
	Calc.	Obs.	Calc. (f)	Obs. (d)	Calc.	Obs.
$D_1(^2B_{3u})$	869	823	0.000800	0.57	z	z
$D_2(^2B_{1g})$	672		forb.			
$D_3(^2A_{1u})$	654	~500	0.000010	0.03	y	y
$D_4(^2B_{2g})$	402		forb.			
$D_5(^2B_{3u})$	362	450	0.020220	0.48	z	z
$D_6(^2A_{1u})$	311 (~430)		0.000307	0.41	y	y*
$D_7(^2B_{1g})$	308		forb.			
$D_8(^2B_{2g})$	278		forb.			

$D_0 = ^2B_{2g}$
 *; Tentative
 f; Oscillator
 d; Optical density
 z; Long-axis
 y; Short-axis
 forb.; Forbidden

で表される。この式で $\chi_{i,j}^B$ は i 番目の半被占軌道から j 番目の空軌道に、また $\chi_{i,j}^{C(\alpha)}$ あるいは $\chi_{i,j}^{C(\beta)}$ は i 番目の被占軌道から j 番目の空軌道に一個の電子が励起した配置の波動関数である¹⁵⁾。 Ψ_1 の主寄与項は $\chi_{8,9}^B$ (70%) であり、この配置は半被占軌道から最低空軌道への励起に対応している。ここで興味あることは、カチオンラジカル ($BPH_2^{+\cdot}$) の場合、半被占軌道にある電子は分子両端の酸素原子にはば局在しており、最低空軌道ではビフェニル骨格内にはば一様に分布していることである (Fig. 8)。すなわち、 $D_1 \leftarrow D_0$ 遷移は両端の酸素原子からビフェニル骨格への分子内電荷移動遷移であるとみなすことができる。 Ψ_7 の主寄与項は $\chi_{6,10}^{C(\beta)}$ (44%) および

 Fig. 8 Diagrammatic representations of MO's of $BPH_2^{+\cdot}$.

$\chi_{5,11}^{C(\beta)}$ (42%) である。このことと、Fig. 8 に示した MO の図から、 $D_7 \leftarrow D_0$ 遷移はビフェニル骨格 (あるいは二つのベンゼン骨格) に局在化した遷移であることがわかる。

Table II からわかるように $BP^{\cdot-}$ の分子長軸に分極した 823 nm 帯および 450 nm 帯はそれぞれ計算による $D_1(^2B_{3u}) \leftarrow D_0(^2B_{2g})$ および $D_5(^2B_{3u}) \leftarrow D_0$ 遷移に帰属される。また分子短軸に分極した非常に弱い帯 (~500 nm) は $D_3(^2A_{1u}) \leftarrow D_0$ 遷移に帰属され、~430 nm 帯は $D_6(^2A_{1u}) \leftarrow D_0$ 遷移に対応しているものと思われる。 $BP^{\cdot-}$ の第一励起状態の波動関数は

$$\Psi_1 = -0.9312 \chi_{7,8}^A + 0.2651 \chi_{8,9}^B + \dots$$

で表され、この式の主な寄与項は $\chi_{7,8}^A$ (87%) である。この配置は最高被占軌道から半被占軌道への励起に対応し、分子全体に非局在化した遷移である (Fig. 9 参照)。

 Fig. 9 Diagrammatic representations of MO's of $BP^{\cdot-}$.

ここで興味あることは、 $BPH_2^{+\cdot}$ の場合の第一遷移の性格と $BP^{\cdot-}$ の第一遷移の性格が全く異なっていることである。すなわち、 $BPH_2^{+\cdot}$ の第一遷移は半被占軌道から最低空軌道への遷移であるのに対し、 $BP^{\cdot-}$ の第一遷移は最高被占軌道から半被占軌道への遷移である。

4.2.3 フリーラジカルの電子構造

一般にフリーラジカルは反応性に富み、その性質は半被占軌道にある電子の挙動に密接に関連している。したがって、その電子構造を明らかにすることはきわめて重要であると思われる。

Fig. 8 と 9 に示した $MO\phi_8$ は不対電子の分布 (スピン密度分布) の様相を表している。この MO の模式図では、円の半径が AO の係数の大きさに比例するように描かれているので、円の面積は原子上にある不対電

子の存在確率を表すことになる。Fig. 8 の $MO\phi_8$ からわかるように、 $BPH_2^{+\bullet}$ の不対電子の大部分は、分子両端の酸素原子に局在化 (74%) している。一方、 $BP^{\bullet-}$ の半被占軌道にある電子は分子全体に非局在化している (Fig. 9 の ϕ_8)。 $BPH_2^{+\bullet}$ と $BP^{\bullet-}$ の電子構造を古典的な共鳴の概念で表せば次のようになる。 $BP^{\bullet-}$ の場合、 $BPH_2^{+\bullet}$ の場合とは異なり、主要な共鳴構造の数がはるかに多い。このことが、 $BPH_2^{+\bullet}$ に比べて $BP^{\bullet-}$ が安定である大きな要因の一つであると思われる。また、上のことから $BPH_2^{+\bullet}$ から $BP^{\bullet-}$ への変化が不可逆であることを合理的に説明できる。

4. お わ り に

EPA 剛性溶媒中 103K で 4,4'-ジヒドロキシビフェニル (BPH_2) に光照射すると、620, 649 および 787nm に第一吸収帯を持つ三種類のフリーラジカルが生成する。620 と 649nm 帯は、カチオンラジカル ($BPH_2^{+\bullet}$) および中性の 4-ヒドロキシ-4'-ビフェノキシラジカル ($BPH^{\bullet}$) によるものであるが、787 nm 帯は $BPH^{\bullet}$ の共役塩基 ($BP^{\bullet-}$) によるものであると推定される。アルカリ性の EPA 中で BPH_2 に光照射すると、 $BP^{\bullet-}$ のみが生成する。その構造は、種々の水素イオン濃度における BPH_2 の光照射前後の解離状態などの考察から、二個のプロトンが解離した BP^{2-} から一個の電子が放出したものであると思われる。一方、中性付近の PVA 膜に吸着した BPH_2 に 102K で光照射すると、 $BPH_2^{+\bullet}$ と $BP^{\bullet-}$ の混合物が得られる。この膜の温度を上げると、 $BPH_2^{+\bullet}$ は $BP^{\bullet-}$ に定量的に変化し、最終的に $BP^{\bullet-}$ のみにな

る。しかし、温度を再び低下させても $BP^{\bullet-}$ から $BPH_2^{+\bullet}$ への変化は起こらなかった。このことは $BP^{\bullet-}$ の方が $BPH_2^{+\bullet}$ より安定であることを示している。

$BPH_2^{+\bullet}$ の 640 nm 帯は分子長軸に分極した D_1 (${}^2B_{3u}$) $\leftarrow D_0$ (${}^2B_{2g}$) 遷移に帰属され、この遷移は半被占軌道から最低空軌道への励起に対応しており、分子両端の酸素原子からビフェニル骨格への分子内電荷移動遷移である。 $BP^{\bullet-}$ の長軸に分極した 823 nm 帯と 450 nm 帯はそれぞれ D_1 (${}^2B_{3u}$) $\leftarrow D_0$ (${}^2B_{2g}$) と D_5 (${}^2B_{3u}$) $\leftarrow D_0$ 遷移に帰属される。 $D_1 \leftarrow D_0$ 遷移は最高被占軌道から半被占軌道への遷移に対応し、分子全体に非局在化した遷移であり、 $BPH_2^{+\bullet}$ の第一遷移の性格とは著しく異なっている。

$BPH_2^{+\bullet}$ の不対電子の74%は分子両端の酸素原子に局在化しており、 $BP^{\bullet-}$ の場合には分子全体に非局在化している。したがって、 $BP^{\bullet-}$ の主要な共鳴構造の数は $BPH_2^{+\bullet}$ の場合に比べてはるかに多い。このことが $BP^{\bullet-}$ の方が $BPH_2^{+\bullet}$ より安定である要因の一つになっている。

文 献

- 1) E. J. Land, G. Porter, and E. Strachan: Trans. Faraday Soc. **57**, 1885 (1961).
- 2) E. J. Land and G. Porter: Trans. Faraday Soc. **59**, 2027 (1963).
- 3) G. N. Lewis and D. Lipkin: J. Am. Chem. Soc. **64**, 2801 (1942).
- 4) G. N. Lewis and J. Bigeleisen: J. Am. Chem. Soc. **65**, 520 (1943).
- 5) G. N. Lewis and J. Bigeleisen: J. Am. Chem. Soc. **65**, 2424 (1943).
- 6) H. Linschitz, J. Rennert and T. M. Korn: J. Am. Chem. Soc. **76**, 5839 (1954).
- 7) A. C. Albrecht and W. T. Simpson: J. Am. Chem. Soc. **77**, 4454 (1955).
- 8) H. Tsubomura, K. Kimura, H. Yamada, and M. Kato: Tetrahedron Lett. **47**, 4217 (1965).
- 9) N. Yamamoto, Y. Nakato, and H. Tsubomura: Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 2603 (1966).
- 10) K. Kimura, K. Yoshinaga, and H. Tsubomura: J. Phys. Chem. **71**, 4485 (1967).
- 11) S. A. Arimitsu, K. Kimura, and H. Tsubomura: Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 1858 (1969).
- 12) K. Kimura, S. Katsumoto, and K. Sawada: J. Phys. Chem. **76**, 639 (1972).
- 13) T. Hoshi, J. Okubo, M. Yamamoto, and S. Tanabe: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91**, 1069 (1987).
- 14) 星 敏彦, 大窪 潤, 川島健信, 飯島一正, 井上廣保, 櫻井忠光: 日本化学会誌, **1987**, 1.
- 15) T. Hoshi and Y. Tanizaki: Z. Phys. Chem.

- Neue Folge, **71**, 230 (1970).
- 16) T. Hoshi, M. Yamamoto, T. Miyauchi, S. Mori, M. Kobayashi, and Y. Tanizaki: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86**, 330 (1982).
- 17) R. Zahradnik and P. Carsky: J. Phys. Chem. **74**, 1235 (1970).
- 18) M. Ticky and R. Zahradnik: J. Phys. Chem. **75** (1969).
- 19) 星 敏彦：島津科学器機ニュース, **26**, 6 (1985).