論文特集「不安定化学種の構造と反応」

(日本化学会誌, 1989, (8), p. 1311~1318)

© 1989 The Chemical Society of Japan

パラ置換ベンジルラジカルの励起状態
およびその分子間相互作用

(1989年1月27日受理)

徳村 邦弘*・伊藤 道也

室温ヘキサン中安定には存在し得ないパラ置換ベンジルラジカル (D_0) の励起状態 (D_1) の電子スペクトル ($D_1 \rightarrow D_0$ 蛍光, $D_0 \leftarrow D_1$ 吸収スペクトル) を, 2 段励起レーザー分光法により測定した。シアノ, メトキシ, フッ素, 塩素がパラ位に導入されたベンジルの蛍光寿命が比較的長い (>50 ns) ことから, 励起状態ラジカルとアミンやジェンとの分子間相互作用を蛍光消光により検討した。また, これらラジカルが室温溶液中蛍光性であることを利用して, パラ置換トルエン三重項 (T_1) からパラ置換ベンジルラジカル二重項 (D_0) への T-D エネルギー移動を明らかにした。

1 緒 言

有機光化学反応の光源にレーザーを用いると, 定常光照射とは異なる生成物が得られたり, 生成物の割合が変化することが多い。これは, レーザーによる高密度励起のため, 中間体や生成物がさらに光励起されるためであり, 特に中間体の励起状態が重要な役割を演じていることが示唆されている¹⁾。

芳香族遊離基のプロトタイプであるベンジルラジカルおよびその誘導体は, 多くの有機光化学反応における中間体として知られている。このため, 最も一般的でかつ有用な反応媒体である室温溶液中における励起状態ベンジルラジカルについての知見を得る必要がある。最近, 前駆物質のレーザー光分解で生成したベンジルラジカル (基底状態) を, このレーザーに同期した第2のレーザーで選択的励起する2段励起レーザー分光法により, 蛍光過程と競合する無放射失活過程がいちじるしい温度依存性を示し, 室温溶液中の蛍光寿命は1 ns 程度と見積られた^{2,3)}。これに対して著者らは, 多くのパラ置換ベンジルラジカルが, 室温ヘキサン中で50 ns 以上もの蛍光寿命を示すことを見いだした^{3,4)}。本論文は, これらパラ置換ベンジルラジカルの励起状態の電子スペクトル測定, 励起状態緩和過程と反応および三重項-二重項エネルギー移動による励起状態の生成などについて述べる。

2 実 験

2.1 試 薬

市販の塩化ベンジル, α -クロロ- p -キシレン, p -クロロメチルアニソール, 塩化 p -フルオロベンジル, 塩化 p -クロロベンジルなどのハロゲン化ベンジルと, p -クロロトルエン, p -フルオロトルエン, p -メチルアニソールなどのパラ置換トルエンは, いずれも減圧蒸留により精製して用いた。 α -ブromo- p -トルニトリルはエタノールから再結晶した。これらをスペクトル用ヘキサンに溶解し, 融解凍結法により脱気した。蛍光の消光剤として用いた1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン (DABCO), 1,4-シクロヘキサジエン (CHD) は, それぞれ昇華, シリカカラム管を通すことにより精製して用いた。

2.2 2 段励起レーザー分光法

ハロゲン化ベンジルやハロトルエンの光分解には, エキシマーレーザー (Lambda Physik EMG 50 E) の 248 nm パルス (KrF; 75 mJ; 14-ns FWHM) を用いた。この光分解で生成したベンジルラジカル (基底状態) を選択的に励起するために, エキシマーレーザー (Lambda Physik EMG 53 MSC) の 308 nm パルス (XeCl; 80 mJ; 13-ns FWHM) を用いた。308 nm では, 前駆物質の吸収が無視できるからである。両パルス間の遅延時間は, 遅延パルス発生機 (BNC 7010) により, 最小 100 ns 刻みで可変である。過渡吸収やレーザー誘起蛍光の測定には, 通常のレーザーフラッシュ分光装置を用い光電子増倍管 (浜松フォトニクス R 666, R 928) により検出した。光電子増倍管からの電気信号は, ストレージスコープ (Iwatsu TS 8123) でデジタル化されて取り込まれ, マイコンによりデータ処理された。

図1Aに2段励起過渡吸収の典型的オシログラムを示す。初段レーザー励起前のモニター光強度を I_0 とし, 初段レーザー誘起過渡吸収および2段励起過渡吸収のモニター光強度を $I_1(t)$, $I_2(t)$ とすると, 2段励起過渡吸収の吸光度は(1)式で表される。

金沢大学大学院自然科学研究科生命科学専攻, 920 金沢市宝町

金沢大学薬学部, 920 金沢市宝町

- 1) J. C. Scaiano, L. J. Johnston, W. G. McGimpsey, D. Weir, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 22(1988) and References therein.
- 2) D. Meisel, P. K. Das, G. L. Hug, K. Bhattacharyya, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4706 (1986).
- 3) K. Tokumura, M. Udagawa, T. Ozaki, M. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 558(1987).
- 4) K. Tokumura, T. Ozaki, M. Udagawa, M. Itoh, *J. Phys. Chem.*, **93**, 161(1989).

Fig. 1 Typical oscillograms for the two-step laser-induced-absorption

$$D(t) = \log [I_1(t)/I_2(t)] \quad (1)$$

$I_1(t)$ と $I_2(t)$ を同時に測定できないので、初段のみの励起と2段励起の測定を同一の条件下セットで測定する必要がある。この際、これら二つの測定の初段励起過渡吸収が一致するのが目安である。ただし、2段励起後の $I_1(t)$ が直線などで近似できる時、2段励起の測定のみ行う場合がある。

Bのオシログラムのように、 I_1 が一定の時、 $D(t)$ は(2)式のように差スペクトルとして表される。

$$D(t) = \log [I_1/I_2(t)] = \log [I_0/I_2(t)] - \log (I_0/I_1) \quad (2)$$

この状況は、初段レーザー励起により安定生成物ができる場合はもちろん、初段励起過渡吸収の減衰が2段励起過渡吸収の減衰にくらべて無視できる場合である。一方、Cのオシログラムのように、2段励起以前に初段励起過渡吸収が減衰してしまう場合は通常の1段励起過渡吸収と同等に扱え、 I_0 を用いて(3)式で表される。

$$D(t) = \log [I_0/I_2(t)] \quad (3)$$

初段励起過渡吸収が観測波長にない場合も同様に(3)式で表せる。しかしながら、このようなシグナルが観測されることは少なく、実際に観測されるものは、むしろCのオシログラムである。すなわち、初段レーザーの1光子吸収で誘起される過渡吸収が現われなくても、初段レーザーパルスの段階的2光子吸収で2段励起過渡吸収が誘起されるので、初段励起および2段励起過渡吸収の減衰寿命が同一のオシログラムとなる(図3参照)。

このような2段励起過渡吸収の検出には、種々の条件が満たされねばならない。すなわち、前駆物質のレーザー光分解で高濃度の中間体を生成させ、その中間体の分子吸光係数の大きい吸収帯を2段目のレーザーパルスで励起した場合に分子吸光係数の大きい

2段励起過渡吸収帯が現われるのが理想である。また2段目のレーザーパルスが前駆物質を励起しないのが望ましい。装置的には、二つのレーザーがともに高出力であり、できるだけレーザー散乱光などの発光を検知しない検出系であることが大切である。さもないと、せっかくの2段励起吸収が発光により打ち消されてしまうからである。著者らは二つの約80 mJのエキシマーレーザーパルスを用い、パルス化により光強度を数十倍に高めたXeアーク光をモニター光として2段励起吸収を測定した。また、試料セルとモノクロメーターとの間にアイリスを入れることにより、発光のカットを計った。

3 結果および考察

3.1 パラ置換ベンジルラジカルの電子スペクトル

77 K 剛性溶媒中のトルエンの光分解により生成するベンジルラジカルは安定に捕捉され、濃度計(densitometer)で測定された吸収スペクトル⁵⁾や蛍光励起スペクトル^{6)~9)}が報告されている。これに対し流動性溶媒中のベンジルラジカルは拡散でき、カップリング反応により消失してビベンジルなどを生成する。ClaridgeとFischerは変調分光法(Optical Modulation Spectroscopy)を用いて、室温シクロヘキサン中の種々の置換ジベンジルケトンの光分解により生成する置換ベンジルラジカルの吸収スペクトルを測定した¹⁰⁾。この方法では、ラジカル濃度が低くてもシグナル強度を増幅できる。しかしながら本研究の目的は最低励起二重項状態(D_1)の吸収スペクトルの測定であるので、高濃度の基底状態ラジカルを生成させて高密度励起することが不可欠である。この点において、レーザーや加速電子のパルス励起により一挙に高濃度のラジカルを生成させてその吸収スペクトルを測定する過渡吸収分光法が適している。ところで、ハロゲン化ベンジルのC-X結合の方が、トルエンのメチル基のC-H結合にくらべてホモリティック開裂しやすい。そこで本研究では、室温ヘキサン中の種々のパラ置換ハロゲン化ベンジルのKrFレーザー光分解により生成するパラ置換ベンジルの $D_n \leftarrow D_0$ 吸収スペクトルの測定から始めた。

3.1.1 基底状態の $D_n \leftarrow D_0$ 吸収スペクトル: *p*-クロロメチルアニソール(CMA)のKrFレーザー光分解を例にとって述べる。図2の挿入図は、室温ヘキサン中のCMAの吸収スペクトルである。CMAの248 nmパルス励起の1.4 μ s後に得られた過渡吸収スペクトルを図2に示す。CMAの $S_n \leftarrow S_0$ 吸収のブリーチングによる補正をしていないが、285 nmにピークを有する強い吸収帯が見られる。また300 nmから330 nmにかけて比較的強い吸収帯があり、その長波長側に見られる弱い吸収帯は500 nm付近まで続いている。これらの吸収帯は二次的減衰を示し、室温シクロヘキサン中の1,3-ビス(4-メトキシフェニル)プロパ

5) G. Porter, E. Strachan, *Spectrochim. Acta*, **12**, 299 (1958).

6) G. Porter, M. I. Savadatti, *ibid.*, **22**, 803(1966).

7) D. M. Friedrich, A. C. Albrecht, *Chem. Phys.*, **6**, 366 (1974).

8) T. Okamura, I. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2728 (1975).

9) H. Hiratsuka, T. Okamura, I. Tanaka, Y. Tanizaki, *ibid.*, **84**, 285(1980).

10) R. F. C. Claridge, H. Fischer, *ibid.*, **87**, 1960(1983).

Fig. 2 Transient absorption spectrum observed at 1.4 μ s delay from 248 nm pulse excitation of *p*-(chloromethyl)anisole (0.31 mM) in hexane at room temperature

Visible spectrum is enlarged ($\times 40$)

Inset shows the ordinary absorption spectrum of the anisole

ン-2-オンの $n\pi^*$ 吸収帯励起の Optical Modulation Spectroscopy で得られた *p*-メトキシベンジルラジカルの紫外可視スペクトル ($\lambda_{0,0}=283, 321, 485$ nm)¹⁰⁾ によく似ている。それゆえ, CMA のレーザー光分解により得られた二次減衰を示す過渡吸収スペクトルは, *p*-メトキシベンジルラジカルの $D_n \leftarrow D_0$ 吸収スペクトルと同定できる。その他のパラ置換ハロゲン化ベンジル (α -クロロ-*p*-キニレン, 塩化 *p*-フルオロベンジル, α -ブromo-*p*-トルニトリル...) の 248 nm レーザー光分解においても, 前駆物質 (ハロゲン化ベンジル) の $T_n \leftarrow T_1$ 吸収スペクトルはほとんど認められず対応するパラ置換ベンジルラジカルの $D_n \leftarrow D_0$ 吸収スペクトルが得られた。つぎに, $D_n \leftarrow D_0$ 吸収スペクトルの各吸収帯の帰属について述べる。

C_{2v} の対称性を有し, 偶交互炭化水素ラジカルである基底状態ベンジルラジカル ($1B_2$) では最低励起状態 (D_1) と D_2 のエネルギー準位が近接していて, D_1 と D_2 の帰属については論争¹¹⁾¹²⁾ の後 D_1 が $1A_2$ で D_2 が $2B_2$ と帰属された。 $1A_2 \rightarrow 1B_2$ および $2B_2 \rightarrow 1B_2$ 遷移の振動子強度は ~ 0.001 と小さく, 可視部の弱い吸収スペクトルに対応している。一方, 近紫外の比較的高い $D_n \leftarrow D_0$ 吸収帯は, $2A_2 \rightarrow 1B_2$ および $4B_2 \rightarrow 1B_2$ 遷移に帰属されている⁹⁾¹⁰⁾。なお, *p*-メチルベンジルラジカルを初め対称性の低下した種々の置換ベンジルラジカルについても類似のスペクトルが測定され, 便宜上 C_{2v} 対称性に基づく同様の帰属が行われている。

3.1.2 $D_1 \rightarrow D_0$ 蛍光スペクトル: 芳香族ラジカルであるベンジルラジカルは, アルキルラジカルのような水素引き抜き能力に乏しいので, ヘキサン中でもラジカル同士のカップリング反応により徐々に消失していく。したがって, 前節で述べたようにハロゲン化ベンジルの 248 nm レーザー光分解によりラジカル (基底状態) を生成させた後, その過渡吸収励起により $D_1 \rightarrow D_0$ 蛍光を

Fig. 3 Oscillogram traces for the two-step laser-induced-fluorescence (TS-LIF) and the two-step laser-induced-absorption (TS-LIA) of *p*-(chloromethyl)anisole (2.9 mM) in hexane at room temperature

誘起するための時間は十分にある。脱気室温ヘキサン中の CMA を KrF レーザーパルス (248 nm) 励起して得られた過渡吸収のオシログラムのうち, 308 nm で観測されたものを図 3 の中ほどに示す。この波長は *p*-メトキシベンジルラジカル (D_0) の許容 $2A_2 \rightarrow 1B_2$ 吸収帯にあり, $D_n \leftarrow D_0$ 励起のためのプローブレザーである XeCl レーザーの発振波長である。図 3 上部のオシログラムは, 540 nm で観測したレーザー誘起蛍光のものである。248 nm パルス励起後, 308 nm レーザーで誘起された蛍光は 2 段階励起レーザー誘起蛍光 (Two-Step Laser-Induced-Fluorescen-

11) D. M. Friedrich, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4766 (1973).

12) C. Cossart-Magos, S. Leach, *ibid.*, **64**, 4006 (1976).

Fig. 4 Time-resolved absorption spectra and the two-step laser-induced-fluorescence (TS-LIF) spectra of benzyl chloride, α -bromo-*p*-tolunitrile and *p*-(chloromethyl)anisole in hexane at room temperature

Solid spectra and dashed spectrum were observed at 1 μ s and 40 μ s delay from the 248 nm KrF laser photolysis

ce, TS-LIF) であり, $D_n \leftarrow D_0$ 励起に続く $D_n \rightarrow D_1$ 電子緩和により生成した D_1 からの $D_1 \rightarrow D_0$ 蛍光と考えられる。なお, 308 nm での CMA の分子吸光係数は非常に小さいので, 308 nm レーザーの単独励起ではラジカルの蛍光は検出されない。また, 120 ns の寿命を示すこの TS-LIF の強度は, 308 nm での基底状態ラジカルの吸収の強度に比例するので, 二つのパルス間の遅延時間が長いほど減少する。

248 nm レーザーの単独励起では, *p*-メトキシベンジルラジカルの $D_1 \rightarrow D_0$ 蛍光が誘起された。これは 248 nm 光分解で速やかに生成したラジカル (D_0) が, もう 1 個の 248 nm 光を吸収して励起されるためと考えられ, 形式的には 1 段励起であるが本質的には 2 段励起の現象である。なお, 248 nm パルスによる $D_n \leftarrow D_0$ 励起では, 308 nm パルス励起よりさらに高い励起状態 (D_n) に励起された後, 緩和により蛍光性状態 (D_1) が生成すると考えられる。

一方, 420~460 nm の色素レーザーで微弱な $D_1 \leftarrow D_0$ 吸収帯を励起して直接 D_1 を生成させて, 120 ns の寿命の $D_1 \rightarrow D_0$ 蛍光を測定した。この TS-LIF 強度は, $2A_2(D_n) \leftarrow 1B_2(D_0)$ 吸収を 308 nm パルス励起した時の TS-LIF 強度にくらべはるかに小さい。

図 4 の左側に室温ヘキサン中の塩化ベンジル, α -ブromo-*p*-トルニトリル, *p*-クロロメチルアニソールの 248 nm パルス励起 1 μ s 後および 40 μ s 後の過渡吸収スペクトルを示す。1 μ s 後の

スペクトルに見られる $D_n \leftarrow D_0$ 吸収のピークは二次的減衰を示して 40 μ s 後のスペクトルにはわずかに認められ, 未同定の比較的安定な生成物による幅広い吸収帯が残る。248 nm パルス励起の 1 μ s 後に 308 nm パルス励起して得られたのが右側に示す TS-LIF 蛍光スペクトルで, これらはそれぞれベンジル, *p*-シアノベンジル, *p*-メトキシベンジルラジカルの $D_1 \rightarrow D_0$ 蛍光スペクトルと帰属される。室温ヘキサン中のベンジルの蛍光寿命は 1 ns 程度²³⁾であるのに対し, パラ位に電子求引性基や電子供与性基を導入した *p*-シアノベンジルや *p*-メトキシベンジルではそれぞれ 58, 120 ns⁴⁾と比較的長い蛍光寿命を示す。なお, これらラジカルの蛍光スペクトルは, ベンジルの蛍光スペクトルにくらべて明らかにレッドシフトしている。*p*-メトキシベンジルの蛍光スペクトルのレッドシフトは, 吸収スペクトルのデータとよく一致している。すなわち, Claridge と Fischer によれば, 室温シクロヘキサン中の *p*-メトキシベンジルの可視吸収帯の 0,0 バンド波長は 485 nm であり, ベンジルの 0,0 バンド波長の 463 nm にくらべて約 1000 cm^{-1} レッドシフトしている¹⁰⁾。これらの事実は, ベンジルラジカルのエネルギー準位などにおよぼすシアノ基やメトキシ基の摂動が小さくないことを示唆している。

室温ヘキサン中の *p*-ハロゲンベンジルラジカルの $D_1 \rightarrow D_0$ 蛍光スペクトルも測定されたが, ベンジルや *p*-メチルベンジルの蛍光スペクトルと同様の波長領域に現われ, 格別のシフトは見られない。*p*-フルオロベンジルおよび *p*-クロロベンジルの蛍光寿命は比較的長く, それぞれ 200, 81 ns と求まった。しかし, *p*-ブロモベンジルの蛍光寿命は 1 ns 以下と短い。

3.1.3 $D_n \leftarrow D_1$ 吸収スペクトル: 2 段励起レーザー分光法による室温ヘキサン中のベンジルラジカルの $D_1 \rightarrow D_0$ 蛍光の測定について述べてきたが, 同様の分光法により蛍光発光状態 (D_1) の過渡吸収の測定ができる。図 3 に *p*-クロロメチルアニソールの 540 nm TS-LIF シグナルを示したが, 330 nm で過渡吸収を測定すると, 第 2 段の 308 nm パルス励起により TS-LIF と同様の減衰を示す新しい過渡吸収が検出された。この 2 段励起吸収 (TS-LIA) が, *p*-メトキシベンジルの $D_n \leftarrow D_1$ 吸収と考えられる。

図 5 は, 室温ヘキサン中の *p*-クロロメチルアニソールおよび α -ブromo-*p*-トルニトリルを 248 nm パルスで光分解して, 基底状態の *p*-メトキシベンジルおよび *p*-シアノベンジルを生成させ, その 400 ns 後に 308 nm パルスでベンジルラジカルを励起して得られた TS-LIA スペクトルである。上図は 308 nm レーザー励起の 100 ns 後のスペクトルで, 300 nm より短波長領域の負の吸収は, 基底状態 *p*-メトキシベンジルの $4B_2 \leftarrow 1B_2$ 吸収帯のブリーチングであり, 340 nm 付近に極大を持つスペクトルは, 励起状態 *p*-メトキシベンジルの $D_n \leftarrow D_1$ 吸収と考えられる。一方, 下図は, 308 nm レーザー励起の 43 ns 後のスペクトルで, 295 nm に極大を持つ正の吸収帯は, 励起状態の *p*-シアノベンジルの $D_n \leftarrow D_1$ 吸収と帰属できる。305 および 310 nm の測定点の欠如は, 308 nm パルスの Rayleigh 散乱のためである。ここで注目すべきは, 両ベンジルラジカルの $D_n \leftarrow D_1$ 吸収スペクトルがまったく異なることである。特に, *p*-シアノベンジルの場合, 280 nm 付近に極大を有し, 分子吸光係数が $32000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ¹³⁾にもおよぶ許容 $4B_2 \leftarrow 1B_2(D_0)$ 遷移のブリーチングを補償しての正の $D_n \leftarrow D_1$ 吸収の出現は驚くべきであり, 非常に許容な $D_n \leftarrow$

Fig. 5 Two-step laser-induced-absorption (TS-LIA) spectra of *p*-(chloromethyl)anisole and α -bromo-*p*-tolunitrile in hexane at room temperature

D₁ 遷移が示唆される。

3.2 パラ置換ベンジルラジカルの蛍光消光

幾つかのパラ置換ベンジルラジカルが、室温ヘキサン中で比較的長寿命の蛍光を発することが、確かめられた。これにより、励起状態のベンジルラジカルの分子間相互作用や反応を、蛍光消光によって調べることができる。脂肪族シアンである DABCO は電子供与性である。DABCO とラジカルの前駆物質であるベンジルハライドあるいは DABCO と基底状態ラジカルとの間の分子間相互作用を示す実験的証拠は何も得られなかった。しかし、DABCO によるパラ置換ベンジルラジカルの蛍光消光が効率よく起こることが確かめられた。図 6, 7 は典型的電子求引性基、電子供与性基を有する *p*-シアノベンジル、*p*-メトキシベンジルの蛍光シグナルの減衰が DABCO 濃度増加により速くなることを示している。Stern-Volmer プロットの傾きから *p*-シアノベンジルの蛍光消光速度定数は $2.6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と求まった。これは拡散律速に近い値であり、*p*-メトキシベンジルの蛍光消光速度定数 ($2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) より約 1 桁大きい。*p*-フルオロベンジルおよび *p*-クロロベンジルの蛍光消光速度定数は 1.1×10^{10} , $1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と求まった。

これに対して、これらラジカルの 1,4-シクロヘキサジエン (CHD) による蛍光消光において、いちじるしい置換基効果が確かめられた。すなわち、*p*-メトキシベンジルの蛍光消光速度定数 ($9.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) は非常に小さく、*p*-シアノベンジルの蛍光消光速度定数 ($3.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) の約 1/3500 に過ぎない。*p*-フルオロベンジル、*p*-クロロベンジルの蛍光消光速度定数は 6.3×10^8 , $2.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と見積られた。

3.3 パラ置換ベンジルラジカルの蛍光増感

先にパラ置換ベンジルラジカルの蛍光消光について述べたが、

Fig. 6 Two-step laser-induced-fluorescence (TS-LIF) signals due to *p*-cyanobenzyl in the presence of various concentrations of DABCO

Stern-Volmer plot is shown in the inset

Fig. 7 Two-step laser-induced-fluorescence (TS-LIF) signals due to *p*-methoxybenzyl in the presence of various concentrations of DABCO

Stern-Volmer plot is shown in the inset

ここでは蛍光状態 (D₁) の生成について述べる。図 8 に室温ヘキサン中の塩化 *p*-クロロベンジル (CBC) および *p*-クロロトルエン (PCT) を 248 nm パルス励起し、約 1.3 μs 後に 308 nm パルス

Fig. 8 LIF signals of *p*-chlorobenzyl chloride and *p*-chlorotoluene in hexane at room temperature

励起した時の LIF シグナルを示す。この四つの LIF のスペクトルはすべて同一で、*p*-クロロベンジルラジカルの $D_1 \rightarrow D_0$ 蛍光スペクトルである。一方、それらの寿命は *p*-クロロトルエンの 248 nm LIF が約 700 ns と長いほかは、いずれも 81 ns であり、室温ヘキサン中の *p*-クロロベンジルラジカルの蛍光寿命である。308 nm LIF は、基底状態ラジカルのシンプルな励起による TS-LIF である。これに対して 248 nm LIF はレーザー光分解の高密度励起に因る現象と考えられる。CBC の場合 248 nm 光分解で生成した *p*-クロロベンジル (基底状態) がもう 1 個の 248 nm 光により励起される機構による TS-LIF である。これに対して、PCT の 248 nm LIF には立ち上がりが見られるので、248 nm 光子 2 個による TS-LIF のほかに *p*-クロロベンジルの励起状態生成に何らかの遅い過程を含んだ機構が示唆される。

図 9 に、PCT の 248 nm LIF (500 nm) と過渡吸収 (317 nm) を示すが、これらの減衰はほぼ対応している。スペクトルおよび速度論的解析から、この過渡吸収の減衰は主として PCT の $T_n \leftarrow T_1$ 吸収の減衰であり、これに *p*-クロロベンジルの $2A_2 \leftarrow 1B_2$ (D_0) 吸収の二次減衰が重なっていると考えられる。PCT の $T_n \leftarrow T_1$ 吸収の減衰と *p*-クロロベンジル蛍光の異常に遅い減衰の対応は、PCT 三重項 (T_1) からラジカル二重項 (D_0) への T-D エネルギー移動を強く示唆する。そこで T-D エネルギー移動により生成する励起状態ラジカル ($^2R^*$) の失活を逐次反応 (4) として捉え、 $^2R^*$ の濃度を Runge-Kutta-Gill 法により数値解析した。T-D エネルギー移動が起こる時間領域での R^* の二次減衰が無視できるので、特別な補正を行っていない。

この時、 $^2R^*$ 濃度が最大になる時間 ($t_{\max}$) は (5) 式で表される。

$$t_{\max} = [\ln(\tau_T/\tau_F)]/(\tau_F^{-1} - \tau_T^{-1}) \quad (5)$$

Fig. 9 Transient absorption (317 nm) and emission (500 nm) induced by the 248 nm laser pulse excitation of *p*-chlorotoluene in hexane at room temperature

Fig. 10 The simulation of the 248 nm LIF of *p*-chlorotoluene by Runge-Kutta-Gill numerical analysis

過渡吸収減衰から得られた PCT 三重項のみかけの寿命 (τ_T) が 710 ns であり、*p*-クロロベンジルの蛍光寿命が 81 ns であるので、 $t_{\max}$ は約 200 ns である。図 10 に、レーザー強度が過渡吸収測定と同一の時得られた実測の LIF シグナルと数値解析によるシミュレーション曲線およびその差を示す。この差の減衰寿命は約 90 ns であることから、PCT の 248 nm LIF は 248 nm 光子 2 個を段階的に吸収する TS-LIF と T-D エネルギー移動の二つの機構に基づく *p*-クロロベンジル蛍光であることがわかる。CBC の 248 nm LIF に T-D エネルギー移動による蛍光がほとんど認められないのは、248 nm パルス励起における *p*-クロロベ

ンジルの生成が支配的で, CBC 三重項濃度が低いと考えられる。

ところで, このような前駆物質三重項増感によるパラ置換ベンジルラジカルの長寿命蛍光は, 多くのパラ置換トルエンの 248 nm レーザー光分解において検出された。室温ヘキサン中の *p*-クロロトルエン, *p*-メチルアニソール, *p*-フルオロトルエンの 248 nm LIF および TS-LIF を図 11 に示す。

4 結 論

C_{2v} 対称性の偶交芳香族炭化水素ラジカルであるベンジルラジカルの最低励起二重項 (D_1) と D_2 の近接および $1A_2$, $2B_2$ への帰属は, 理論^{14)~18)}や気相¹²⁾あるいは低温マトリックス¹¹⁾中の分光データにより議論されて来た。本研究で得られた室温溶液中のパラ置換ベンジルラジカルの励起状態についての知見は, この点について示唆に富む。すなわち, ベンジルのパラ位に典型的電子求引性基あるいは電子供与性基を導入した *p*-シアノベンジルと *p*-メトキシベンジルでは, $D_n \leftarrow D_1$ 吸収スペクトルがまったく異なる。ところで, $D_n \leftarrow D_1$ 吸収スペクトルは, 基底状態の $D_n \leftarrow D_0$ 吸収が大きい波長領域や $D_1 \rightarrow D_0$ 蛍光スペクトルの波長領域では測定できない。正の $D_n \leftarrow D_1$ 吸収が観測される場合でも $D_n \leftarrow D_0$ 吸収を初め, プロブレーザーで励起されるすべての(過渡)吸収のブリーチングによる補正が必要である。しかしながらこれらの補正は非常に難しい。

また強力な水素供与性試薬の 1,4-シクロヘキサジエンによる蛍光消光は, *p*-シアノベンジルの方が *p*-メトキシベンジルよりはるかに起こりやすい。それゆえ, これら二つのベンジルでは D_1 と D_2 が逆転していると考えられる。最近平塚ら¹⁹⁾²⁰⁾は低温 PVA 膜中のパラ置換トルエンの光分解により生成し, 膜中に捕捉された種々のパラ置換ベンジルラジカルについて蛍光の偏光度を測定し, 3-step photoselection の手法により蛍光性状態 (D_1) の帰属を行った。その帰属が室温でも変わらないとすれば, *p*-シアノベンジル, *p*-メトキシベンジルの D_1 はそれぞれ $2B_2$, $1A_2$ と考えられる。

光分解パルス, プロブパルスとして 248, 308 nm のエキシマーレーザーパルスを用いる 2 段階励起レーザー分光法により室温溶液中の励起状態ベンジルラジカルの電子スペクトルを測定したが, これにより拡散により起こる反応や分子間相互作用の研究が可能となった。しかし, 芳香族分子は 248, 308 nm に比較的強い吸収を有するために励起状態ラジカルの消光剤として使えない。また, 脂肪族分子でも 308 nm に吸収がないものを選ぶとなる

Fig. 11 LIF signals of *p*-chlorotoluene, *p*-methylanisole and *p*-fluorotoluene in hexane at room temperature

と, 選択の範囲は非常にかぎられる。

DABCO や CHD による蛍光消光ではエキシプレックス蛍光などの新たな発光は観測されなかった。さらに, 二段励起吸収の測定で DABCO カチオンラジカルの吸収が検出されなかったことから, 励起状態ベンジルと DABCO との間で電荷移動相互作用による消光が起こり電子移動反応は起こっていないと考えられる。一方, CHD による消光の 2 段階励起吸収の測定においては, 分子吸光係数 ($<100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 500~600 nm)²¹⁾の小さいシクロヘキサジエンラジカルの吸収は当然ながら検出されなかった。しかしながら *p*-シアノベンジルラジカルについて, その $D_n \leftarrow D_0$ 吸収のブリーチングが回復しないことが確かめられたので, 水素引き抜き反応が起こっていると考えられる。

有機物三重項の常磁性分子による消光機構の一つと考えられる T-D エネルギー移動は, みかけ上スピン保存則が成り立たない。しかし, Razi Naqvi は, 三重項 (T_1) と二重項 (D_0) のエンカウンターにより電子交換相互作用が起こるために拡散律速に近い速度で励起状態二重項 (D_1) が生成する機構を示した²²⁾。特にエ

14) W. Bingel, *Z. Naturforsch.*, **10 a**, 462(1955).

15) Y. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 1031, 1035 (1961).

16) P. Cársky, R. Zahradník, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1249 (1970).

17) H. M. Chang, H. H. Jaffé, C. A. Masmanidis, *ibid.*, **79**, 1118(1975).

18) G. Orlandi, G. Poggi, F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.*, **115**, 253(1985).

19) 平塚浩士, 森 薫里, 関 春夫, 福島 勝, 小尾欣一, 日本化学会第 56 春季年会講演予稿集 I, p.37 (1988).

20) 平塚浩士, 横山敬士, 村形 哲, 森 薫里, 関 春夫, 福島 勝, 小尾欣一, 分子構造総合討論会講演要旨集, p.532 (1988).

21) J. C. Scaiano, M. Tanner, D. Weir, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4396(1985).

22) K. Razi Naqvi, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2303(1981).

23) K. Razi Naqvi, Urs P. Wild, *Chem. Phys. Lett.*, **41**, 570(1976).

24) K. Razi Naqvi, T. Gillbro, *ibid.*, **49**, 160(1977).

25) H. Hiratsuka, S. Rajadurai, P. K. Das, G. L. Hug, R. W. Fessenden, M. V. George, *ibid.*, **137**, 255(1987).

26) K. Bhattacharyya, P. K. Das, R. W. Fessenden, M. V. George, K. R. Gopidas, G. L. Hug, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4164(1985).

エネルギー受容体である二重項の蛍光の検出による T-D エネルギー移動の研究は、これまでベンゾフェノンケチル^{23)~25)}やフラノキンラジカル²⁶⁾を用いて報告されているのみであり、ラジカルの流動性溶液中での蛍光能が強いことが必要である。

パラ置換トルエンの 248 nm パルス励起により競争的に生成し

た前駆物質 (パラ置換トルエン) 三重項から生成物 (パラ置換ベンジルラジカル) への T-D エネルギー移動は自己増感といえる。エネルギー受容体であるラジカルの $D_1 \rightarrow D_0$ 蛍光が容易に検出されたのは流動性溶媒中で高密度励起されたことに因るもので、T-D エネルギー移動の何よりも確実な証明である。

Special Articles on Structure and Reaction of Unstable Species

Electronic Spectra and Molecular Interaction of *para*-Substituted Benzyl Radicals in the Lowest Excited Doublet State

Kunihiro TOKUMURA* and Michiya ITOH

*Division of Life Sciences, Graduate School and Faculty of Pharmaceutical Sciences,
Kanazawa University; Takara-machi, Kanazawa-shi 920 Japan*

The room temperature $D_1 \rightarrow D_0$ fluorescence spectra of various *para*-substituted benzyl radicals were induced by 248 nm laser photolysis of *para*-substituted benzyl halides followed by 308 nm laser pulse excitation. The fluorescence lifetimes of *p*-cyanobenzyl, *p*-fluorobenzyl, *p*-chlorobenzyl and *p*-methoxybenzyl in hexane at room temperature were determined to be 58, 200, 81 and 120 ns, respectively. Such relatively long fluorescence lifetimes enabled us to examine the fluorescence quenching by electron-donating diazabicyclo[2.2.2]octane and H-donating 1,4-cyclohexadiene (CHD). The fluorescence quenching by CHD was found to exhibit a pronounced substituent effect. The quenching rate constant ($3.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) of the *p*-cyanobenzyl fluorescence was about three orders of magnitude larger than that ($9.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) of *p*-methoxybenzyl fluorescence. Completely different $D_n \leftarrow D_1$ absorption spectra ($\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ nm}$ and 340 nm for *p*-cyanobenzyl and *p*-methoxybenzyl) were obtained as shown in Fig. 5. These results strongly indicate the different assignment ($1A_2$ or $2B_2$) to the lowest excited doublet state of *p*-cyanobenzyl and *p*-methoxybenzyl.

On the other hand in the 248 nm laser photolysis of *p*-chlorotoluene in hexane at room temperature, the triplet-doublet electronic energy transfer from *p*-chlorotoluene to *p*-chlorobenzyl radical was clearly confirmed by the detection of the long-lived $D_1 \rightarrow D_0$ fluorescence due to the presence of *p*-chlorobenzyl (energy acceptor).