

REACTIONS OF BENZYL HALIDES

Masaaki Ogasawara, Tastuo Izumida, and Hiroshi Yoshida

Faculty of Engineering, Hokkaido University

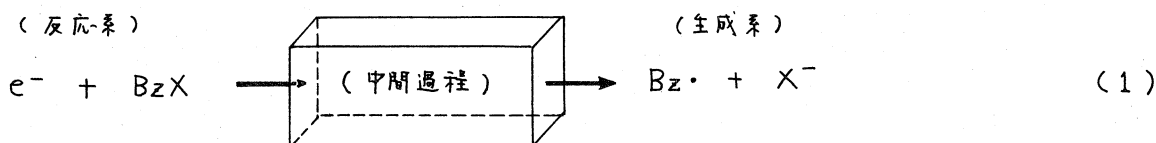
ABSTRACT

Dissociative electron transfer reactions between anion radical of aromatic hydrocarbons and benzyl halides in tetrahydrofuran and iso-propanol were studied at room temperature by pulse radiolysis method. The electron transfer from biphenylide and pyrenide anion to benzyl iodide in tetrahydrofuran was found to be diffusion-controlled reaction. In the system containing benzyl chloride as an electron acceptor, the rate constant obtained was about one order of magnitude lower than that for diffusion-controlled reaction. The reactions in iso-propanol were slower than those in tetrahydrofuran. These results combined with the previous study by using 4 K-γ-irradiation technique led to the conclusion that the dissociative electron transfer reaction consisted with three different elementary processes: (1) Marcus' type electron-transfer reaction of anion radical of hydrocarbons and benzyl halides to form benzyl-halide radical anion, (2) dissociation of the benzyl-halide anion to form benzyl radical complexed temporarily with the counter halide ion, and (3) gradual separation of the benzyl radical from halide ion.

はじめに

化学反応を制御するためには、その反応を構成する素反応とそれらを支配する因子とを明らかにしなくてはならない。化学反応の数は膨大であるがそれらが明らかにされている例は多くはない。

ハロゲン化ベンジル (BzX) を含む溶液を放射線照射すると、溶媒中に生成した電子とハロゲン化ベンジルとが解離型電子移動反応を起してベンジルラジカル (Bz·) とハライドイオン (X⁻) が生成する。従来この反応は一段階で起ると考えられていたが、その根拠となる測定データはすべて反応系および生成系に関するものであって、その中間の過程を直接的に観測しようとした例はほとんどない。



本研究では、低温マトリックス法およびパルスラジオリシス法によってこの反応の素過程を検討した。低温マトリックス法は反応を 4.2 K あるいは 77 K の低温マトリックス中に凍結させて測定する方法であり、反応中間体の詳細な分子分光学的測定に適している。この方法によって、(1) の反応を構成する素反応の種類とそれらに関する反応中間体の微視的構造が明らかにされた。またパルスラジオリシス法によって反応の動力学的側面を明らかにし、両方の結果を合わせて検討して (1) 式の空白の部分を説明した。

実験

定常法による発光スペクトルの測定には外径3mmの石英管を用い、石英製クライオスタット中に保持して照射・測定した。定常法による吸収スペクトルの測定には、光路長2mmの石英製平型セルを用い、金属製クライオスタット中で照射・測定した。発光スペクトルの測定には日立MPF-2A型自記光光度計、吸収スペクトルの測定には島津MPS-5000吸光光度計を使用した。照射はコバルト60のγ線源で行った。

パルスラジオリシスには、北大工学部大型ライナック研究施設の45MeVの線型加速器を使用した。電子線パルスの幅は10ns、線量は約10krad/pulseであった。分析用光源にはラシオ製150Wのキセノン灯を用いた。単色光器にはニコンG250、光電子増倍管には浜松テレビIP28、オシロスコープにはテクトロックス7904を使用した。装置の時間分解能は20-30nsであった。

結果と考察

1. 低温マトリックス法: Fig. 1に塩化ベンジル(BzCl)の3-メチルハキサン溶液を77Kでγ線照射して得られたけい光および励起スペクトルと、トルエンの3-メチルハキサン溶液を紫外線照射して得られたスペクトルとを示した。トルエンの光分解で生成したBz \cdot の励起スペクトルは、450nm付近の可視部の励起バンド、319nmに極大をもつ近紫外の励起バンド、259nmに極大をもつ遠紫外の励起バンドから成っている。これらの励起バンドはそれぞれBz \cdot の $1^2A_2 \leftarrow 1^2B_2$, $2^2A_2 \leftarrow 1^2B_2$, $3^2B_2 \leftarrow 1^2B_2$ 遷移によるものと同定されている。可視部のけい光スペクトル(破線)は $1^2A_2 \rightarrow 1^2B_2$ 遷移によるもので、振動構造も含めて最底励起状態への励起スペクトルと鏡像関係を有している。326.5nmの小波長ピークは $2^2A_2 \leftarrow 1^2B_2$ 遷移の0-0バンドと同定される。

一オ、γ線照射により生成したベンジルラジカルのスペクトルは、光分解のスペクトルといくつかの点で異なっている。すなわち、(1)可視および近紫外部の励起スペクトルの0-0バンドと遠紫外部の励起スペクトルの極大点がそれぞれ少しずつシフトし、(2)各スペクトルの振動構造の相対強度が変化すると同時にバンド巾が増大し、(3)新たに366nmに極大をもつ広い励起バンドがあらわれる。

γ線照射と光照射のこのちがいは、ラジカルの近傍に存在するCl $^-$ イオンの影響によるものであることが明らかにされている。¹⁾放射線照射では解離型電子移動反応でBz \cdot と共にCl $^-$ イオンが生成し、これがマトリックスの剛性のためにラジカルの近傍にとどまり、ラジカルに対して局所的電場効果を与えるためである。360nm付近の新たな励起バンドは、Bz \cdot とハロゲンイオンとの電荷移動(CT)相互作用によるものと同定されている。従ってBz \cdot のスペクトルのこのような変化から逆にBz \cdot とX $^-$ の解離の程度を推定することができる。

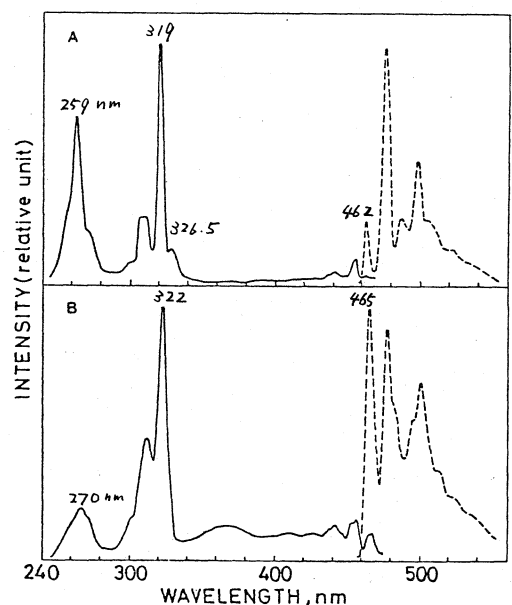


Fig. 1 Excitation (solid line) and emission (dashed line) spectra of benzyl radical. A: from toluene by UV-photolysis. B: from benzyl chloride by γ -radiolysis.

低温マトリックス法では、照射をいしは測定温度を変えることにより反応の進行をある程度コントロールすることができる。この目的のために、液体窒素温度および液体ヘリウム温度での測定が行われた。塩化ベンジルおよび臭化ベンジルの場合は、4.2KにおいてもBzXの解離反応が起こったが、ラジカル-ハライドイオン間の相互作用は、4.2Kの方が77Kより強いことがBz \cdot のスペクトル変化、CTバンドの強度の増大から確かめられた。77Kと4.2KでCTバンドの位置に変化がないことから、これは主としてマトリックスの剛性の増加によってハライドイオンの移動が制限されたためと解釈される。

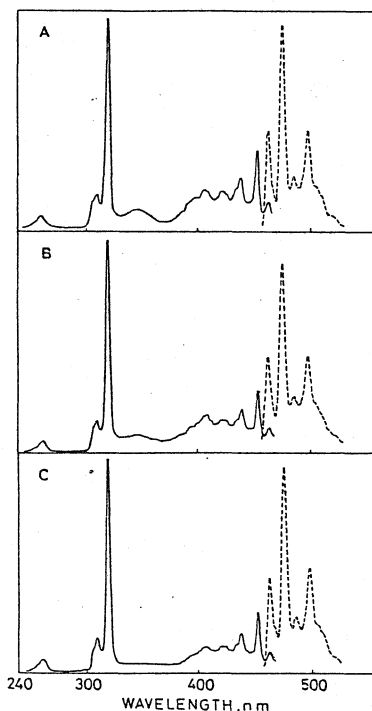
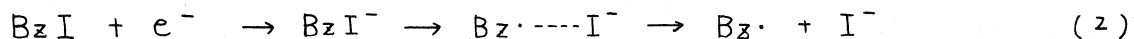


Fig. 2 Fluorescence (dashed line) and excitation (solid line) spectra of benzyl radical observed in ethanol containing benzyl iodide by warming the γ -irradiated sample at 4.2K to 77K. (A) The observed at 4.2K after the warming to 77K. (B) The observed at 77K. (C) The observed at 77K after keeping for about 40 minutes at 77K.

一方、臭化ベンジル (BzI) を含むマトリックスを4.2Kで γ 線照射・測定してもBz \cdot の発光スペクトルは観測されなかった。しかしこの試料をいったん77Kに昇温するとBz \cdot の生成が見られた。Fig. 2にエタノール溶媒中で77K昇温後に観測されたBz \cdot の発光スペクトルを示した。345 nm付近と400 nm付近の中広い励起バンドを除けば、77K照射で観測されるスペクトルと一致する。中広い励起バンドは4.2Kでは変化しないが、77Kで放置すると徐々に減衰して30-40分後には完全に消滅する。このことから次のような解離型電子移動反応の素過程が推定された。



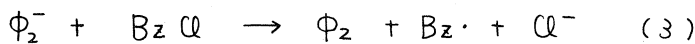
すなわち(1) 4.2KにおいてはBzIは電子を捕獲してもBz \cdot とI $^-$ に解離せずアニオン(BzI $^-$)の状態にとどまる(2) 77Kへの昇温によりBz \cdot とI $^-$ に解離するがI $^-$ の近傍に存在するためCT相互作用を行う(3) Bz \cdot とI $^-$ は徐々に遠ざかる。Bz \cdot の前駆体であるBzI $^-$ の存在は、4.2Kにおける吸収スペクトルの測定によっても支持された。

2. パルスラジオリシス法: パルスラジオリシス法では(1)の反応の電子供与体としてビフェニル(ϕ_2)などの芳香族アニオンを用いた。これは芳香族アニオンが可視部に強い吸収帯をもち測定が容易であるためと、イオン半径などの評価が容易で理論的に解析が可能だからである。

ϕ_2^- を含むテトラヒドロフラン (THF) 溶液に電子線パルス照射すると、406 nmに鋭いピークをもち吸収帯と可視部(630-640 nm)の中広い吸収帯とが観測される。406 nmの鋭い吸収帯は6 μ s後にはほぼ完全に消滅する。可視部の中広い吸収帯も鋭い吸収帯と同様に6 μ s後には半減する。しかしその後観測される近紫外と可視部の中広い吸収帯の寿命は非常に長い。短寿命の吸収は ϕ_2^- 、長寿命の吸収は ϕ_2 の三重項状態および ϕ_2^+ によるものと推定された。 ϕ_2^- の減衰はさらに非常に早い成分($\tau_{1/2} \sim 30$ ns)と遅

い成分 ($\tau \sim 2 \mu\text{s}$) とに分けられる。早い成分は geminate recombination によるもの、遅い成分は二次反応式に従うことからカチオンとの中和反応によるものと思われる。

これに BzCl を $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を加えると、Fig. 3 の挿入図に示した geminate recombination による早い減衰は変化しないが、遅い減衰は著しく加速される。これは Cl^- から BzCl に電子移動反応が起るためである。



減衰速度の BzCl 濃度依存性から、この電子移動反応の速度定数は $3 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ と求められた。この値は拡散律速反応よりは少し小さい値である。同様にして BzI への電子移動反応の速度定数は $2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ と求められた。この値は、反応がほぼ拡散律速反応であることを示している。

ピレン (Py) を含む THF 溶液を電子線照射するとパルス照射直後に 490 nm に極大をもつ Py^- の吸収が観測される。 Cl_2^- の場合とは異なり、 Py^- は単一の一次反応で消滅する。 BzX を加えた場合の減衰 (Fig. 3 参照) 反応を BzX との反応による擬一次反応とみなして解析し、 Py^- から BzX への電子移動反応の速度定数を求めた。

Table I にこのようにして得られた速度定数を他の実験で得られた結果とともにまとめて示した。この表から明らかのように、 BzI を電子受容体としたときの電子移動の速度は BzCl のときより約 10 倍早く、芳香族 π -オンの種類にかかわらずほぼ拡散律速である。また Py^- からの電子移動の速度定数は Cl_2^- の場合のほぼ $1/2$ にすぎない。THF に比べてより極性のイソプロパノール溶液中では、反

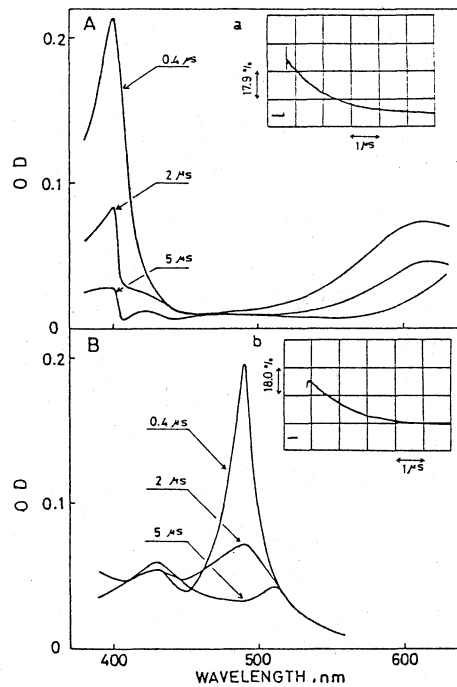


Fig. 3

Transient absorption spectra of biphenyl(A) and pyrene(B) anion radicals obtained in the pulse radiolysis of the THF solution containing $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (A) and 10^{-3} M (B) benzyl chloride. The inserted figures are the oscilloscope tracings observed at 406 nm (a) and 490 nm (b).

Table 1 The rate constants of the electron transfer reactions from aromatic hydrocarbon anion radicals to benzyl halides obtained in the pulse radiolysis of the THF or iso-propanohol solution.

Donor anion radical	Acceptor molecule	Solvent	Rate constant ($\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$)
Biphenyl	BzCl	THF	$(3.1 \pm 1.1) \times 10^9$
Biphenyl	BzI	THF	$(2.1 \pm 0.6) \times 10^{10}$
Biphenyl, Na^+	BzCl	THF	$(1.2 \pm 0.5) \times 10^9$
Pyrene	BzCl	THF	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^9$
Pyrene	BzI	THF	$(1.0 \pm 0.6) \times 10^{10}$
Pyren, Na^+	BzCl	THF	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^8$
Biphenyl	BzCl	iso-PrOH	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^9$
Pyrene	BzCl	iso-PrOH	$< 4.0 \times 10^8$
Biphenyl	n-BuBr	THF	$(3.4 \pm 0.6) \times 10^7$ a)
Biphenyl	n-BuI	THF	$(9.6 \pm 1.4) \times 10^9$ a)
Biphenyl, Na^+	n-BuBr	THF	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^6$ a)
Biphenyl, Na^+	n-BuI	THF	$(4.3 \pm 0.2) \times 10^8$ a)

a) B. Bockrath and L.M. Dorfman, J. Phys. Chem., 77, 2618 (1973).

反応速度は $1/3$ ないしは $1/5$ になる。

一般に化学反応の速度定数は $k = Z \exp(-\Delta F^*/RT)$ と書ける。ここで Z は衝突数、 ΔF^* は活性錯合体を形成するのに要する自由エネルギーである。Marcus の理論によると電子移動反応の ΔF^* は次のように与えられる²⁾

$$\Delta F^* = \omega + \frac{\lambda}{4} + \frac{\Delta F^0}{2} + \frac{(\Delta F^0)^2}{4\lambda} \quad (4)$$

ここで ω は反応物を近づけて衝突錯合体を作るのに要する仕事と生成物を引き離すのに要する仕事の差であり、 ΔF^0 は反応系と生成系の標準エネルギーの差であるが、供与体と受容体の一電子還元電位の差で近似される。 λ は活性錯合体形成の際の溶媒分子の再配向エネルギーで

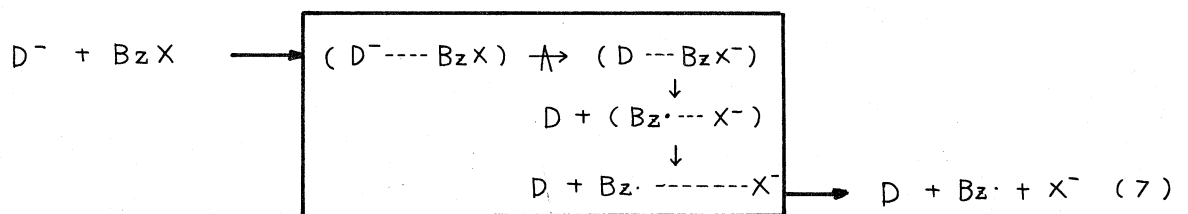
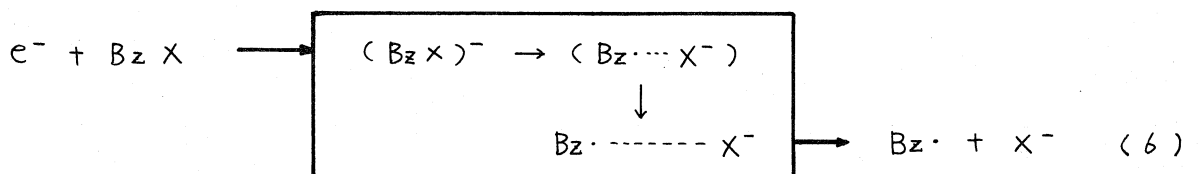
$$\lambda = \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) e^2 \quad (5)$$

と書かれる。ここで D_{op} と D_s はそれぞれ溶媒の光学的および静的誘電率である。 a_1, a_2 は反応物の半径、 r は反応の有効半径で $a_1 + a_2$ で示される。

本実験で得られた電子移動の速度定数は、 ΔF^0 が溶媒の種類に依存しないと仮定すれば Marcus の理論で説明できる。Marcus の理論は、衝突錯合体における電子の移動過程が律速であるという仮定のもとに成り立っているから、このことは解離型電子移動反応において電子の移動が律速で後続の解離過程は速かに起こることを示唆している。

結論

低温マトリックス中における電子と BzX の反応および液相中における芳香族アニオン (D^-) と BzX の反応の機構は以下のように要約される。



(6) 式中の BzX^- の生成、 $Bz \cdot$ と X^- の錯合体、およびその解離の過程は低温マトリックス法で直接的に確かめられた。また (7) 式において、衝突錯合体における電子の移動が律速であることは反応が Marcus の理論に従うことから示唆された。その後引き続きアニオンの解離過程は (6) 式の類推から考えられたものである。

文献

- 1) M. Irie, M. Shimizu, and H. Yoshida, Chem. Phys. Lett., 25, 102 (1973); M. Irie, M. Shimizu, and H. Yoshida, J. Phys. Chem., 80, 2008 (1976).
- 2) R. A. Marcus, J. Chem. Phys., 24, 966 (1956).