

# ベンゾフェノンケチルラジカル-脂肪族アミン錯体の生成と再結合反応速度

豊 島 祐 子 (指導教員 小尾欣一)

## 【序】

分子のかさ高さが再結合反応の反応速度にどのような影響を及ぼすかは興味ある課題である。そのような研究には錯体を用いることが適している。しかし、多くの安定分子は錯体を形成するが、速い再結合反応を起こす分子はない。一方、ラジカル錯体を用いるとこのような問題への道が開かれ得ると期待される。ベンゾフェノンケチルラジカル (BPH) は種々の脂肪族アミンと水素結合により錯体を形成することが報告されている。そこで本研究では、BPH ラジカルに注目し、種々のアミン存在下で錯体を形成し、アミンのかさ高さや、水素結合の強さによってラジカル錯体の減衰速度にどのような影響を与えるかを調べる。

## 【実験】

ベンゾフェノンのシクロヘキサン溶液を 308 nm XeCl エキシマーレーザーで光励起し、BPH を生成した。アミン添加により BPH-Amine 1 : 1 錯体が生成する。パルスランプをモニター光として、セルを透過した光を分光器で測定したのち、光電子増倍管により検出し、その電気信号をオシロスコープに取り込み PC で処理した。試料溶液は酸素による影響を防ぐためアルゴンで脱気した後、反応生成物の影響を除くためフロー系にした。

## 【結果と考察】

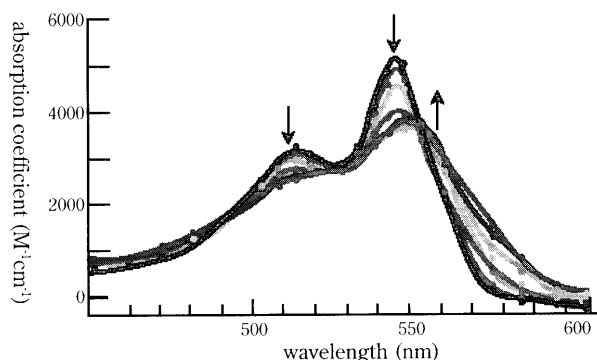
BPH および錯体の過渡吸収スペクトルを測定した。アミン添加により過渡吸収スペクトルは長波長にシフトし、ブロードとなることから錯体形成が確認された。また、BPH-トリエチルアミン (TEA) 錯体のモル吸光係数  $\epsilon$  は報告されているため、今回はトリ-n-プロピルアミン (TPA) の濃度を変化させることにより、BPH-TPA 錯体のモル吸光係数  $\epsilon$  (545 nm) =  $3900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  と決定した。図にその過渡吸収スペクトルを示す。

BPH-Amine 錯体の減衰は速度解析の結果により、第 3 級アミンにおいてはほぼ 2 次反応に従うことがわかった。BPH-TPA 錯体の過渡吸収強度の減衰が 2 次反応として解析できることより、BPH は錯体を形成しても二体反応で消失していることが分かった。BPH はアミンと錯体を形成すると減衰が遅くなることが明らかとなり、アミンによる錯体形成が再結合反応を阻害していることがわかった。既知の TEA のモル吸光係数と、今回求めた TPA のモル吸光係数を用いて、フリーの BPH の再結合速度定数  $k_k$  に対する BPH-Amine 錯体の 2 次反応速度を決定した。

その結果を表に示す。

	BPH	TEA	TPA
$k_c/k_k$	1	1/2	1/1.4

TEA: triethylamine, TPA: tri-n-propylamine



図