



Title	凝縮双放射線分解のスピントラッピング法による研究
Author(s)	村林, 俊
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第1304号
Issue Date	1978-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/32626
Type	theses (doctoral)
File Information	1304.pdf



[Instructions for use](#)

学位論文

凝縮相放射線分解の
スペクトラソニグ法による研究

昭和 52 年 12 月

村 林 俊

目次

第1章	緒論	1
1-1	放射線化学とスピントラッピング法	1
1-2	スピントラッピング剤について	4
1-3	本研究の目的と概要	12
	文献	15
第2章	アルコールの凝縮相放射線分解	16
2-1	緒言	16
2-2	実験方法	18
2-3	実験結果	19
2-3-1	スピニアダクトの同定	19
	i) メタノール	19
	ii) エタノール	28
	iii) 2-プロパノール	30
2-3-2	B N B アニオンへのプロトニ付加反応	35
2-3-2	スピニアダクトの相対生成量	37
	i) B N B の濃度効果	37
	ii) γ 線照射温度効果	37
2-4	考察	40
2-5	結論	48
	文献	50
第3章	2-メチルテトラヒドロフラン の凝縮相放射線分解	51
3-1	緒言	51

3-2	実験方法	52
3-3	実験結果	53
3-3-1	液相放射線分解	53
3-3-2	-196°C ガラス相放射線分解	62
i)	生成したスホンアダクトとその生成量	62
ii)	BNBアニオン	64
iii)	BNBアニオンへのプロトン付加反応	69
3-4	考察	73
3-4-1	放射線分解により生成する 2-MTHFラジカル	73
3-4-2	BNBアニオンとプロトン付加反応	76
3-5	結論	79
	文献	80
第4章	飽和炭化水素の凝縮相放射線分解 と光分解	81
4-1	緒言	81
4-2	実験方法	83
4-3	3-メチルペンタン, 3-メチルヘキサン の凝縮相放射線分解と光分解	84
4-3-1	実験結果	84
i)	-196°C ガラス相放射線分解	84
ii)	液相放射線分解	98
iii)	-196°C ガラス相光分解	100
4-3-2	考察	105
i)	-196°C ガラス相放射線分解	105

	ii) 液相放射線分解	110
	iii) -196° とガラス相光分解	110
4-4	メチルシクロヘキサンの -196° とガラス相放射線分解	112
4-4-1	実験結果と考察	112
	i) ガラス相に生成するラジカル	112
	ii) スピロアダクトの同定	116
4-5	結論	119
	文献	120
第5章	ニトロソベンゼン誘導体の カチオンラジカル —その生成と電子構造	121
5-1	緒言	121
5-2	実験方法	123
5-3	結果と考察	124
5-3-1	γ 線照射した低温マトリックス中に 生じるニトロソ化合物カチオンラジカル	
	i) 2,4,6-トリ- <i>n</i> -ブチルニトロソベンゼン (BNB)	124
	ii) ニトロソベンゼン (=NB) とニトロソデズレン- d_{12} (ND- d_{12})	136
5-3-2	化学的酸化により生じる ニトロソ化合物カチオンラジカル	139
	i) 2,4,6-トリ- <i>n</i> -ブチルニトロソベンゼン (BNB)	139

ii)	ニトロソニフェレン - d_{12} (ND- d_{12})	141
5-3-3	ニトロソベンゼンの分子軌道	
	INDO法による計算	144
i)	中性ニトロソベンゼン	146
ii)	ニトロソベンゼンアニオン	146
iii)	ニトロソベンゼンカチオン	152
iv)	ニトロソ化合物カチオンラジカルの 固相 ESR スペクトル	158
5-4	結論	165
	文献	166
	謝辞	167

第1章 緒論

1-1 放射線化学とスピントラップ法

放射線化学は、放射線エネルギーの吸収により物質に起る化学変化を研究対象としている。その研究の源は Roentgen が X 線を発見した 1895 年に遡る。そして、第二次世界大戦後、放射線化学が急速に発展し、数多くの成果が得られたことは、今さら説明を必要としないうであらう。

物質に放射線が吸収されると、励起あるいはイオン化が起り、様々な中間活性種を経て、安定生成物が生ずる。初期の研究では、その最終生成物の分析から、中間の反応機構を考察していった。しかし、放射線が物質に及ぼす作用、即ち放射線分解機構を研究するためには、中間活性種の同定が不可欠である。その中間活性種は、不対電子を有する中性遊離基、あるいはイオン遊離基の場合が多く、その検出及び構造決定には、常磁性共鳴吸収法 (ESR 法) が有力な手段である。放射線化学に関して数多くの研究が ESR 法により行なわれてきた。しかし、遊離基は一般に反応性に富み、普通の条件下ではごく短時間の寿命しかない。そのため電子線を照射しながら測定する "in situ radiolysis 法" 以外には、その研究対象は低温固相放射線分解の分野に限られていた。

"in situ radiolysis 法" は、バンテグラフで電子線を照射しながら、定常的に不安定ラジカルを測定する方法で、Fessenden によって開発された。¹⁾ 液相放射線分解の研究に有力な手法であるが、寿命の短い活性種の測定が困難な場合も多い。さらに、電子線発生器、ESR分光器の改良など、装置的な制約があり、簡便な手法ではない。

低温固相放射線分解では、生成したラジカルがマトリックス中に捕捉され、そのラジカルの測定が可能である。この低温固相中に捕捉されたラジカル種を観測する方法は"凍結法"と呼ばれる。この手法では、ラジカルの分子運動が凍結された条件下で測定されるため、g因子や、超微細構造 (h.f.s.) 等、ESRの分光的諸因子の異方性が観測可能で、ラジカル種の構造とその電子状態について、より詳しく知見が得られる。しかし、多結晶あるいはガラス相中に凍結されたラジカルでは、その異方性がESRスペクトルのみかけの線幅を増加させ、スペクトルの解析が困難になる。また、この手法では、液相放射線分解を研究することはできない。

一方、ニトロニあるいはニトロソ化合物は、ラジカルと容易に反応し、安定なラジカル、ニトロキニドを形成することが知られている。これらの化合物を"Spin trapping 剤"として、反応系内に存在させ、

ラジカルが付加して生成したニトロキシドラジカル (Spin adduct) の液相における ESR スペクトルより、そのラジカルを同定する方法が開発された。この方法は "Spin trapping 法" と呼ばれる。²⁾ この方法は短命なラジカル種の検出、同定に非常に有効で、数多くのラジカル反応機構の解明に有意義な成果が得られた。^{3), 4), 5)}

このスピントラッピング法が、放射線化学の研究に初めて応用されたのは 1968 年である。同年、Fessenden からは、ニトロメタンを加えた水溶液の放射線分解により、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルが付加した HOCH_2NO_2 を検出した。⁶⁾ また、Langercrantz からは、被照射有機化合物を、2-メチル-2-ニトロプロパノール (BNO) の水溶液に溶解させ、スピニアダクトの生成を観測した。⁷⁾ さらに、1972 年 Williams からは、メタノールの放射線分解の研究に応用し、メトキシラジカル ($\cdot\text{OCH}_3$) の検出に成功した⁸⁾。この報告は、放射線化学の研究にスピントラッピング法が非常に有効であることを示した最初の実験例であり、その意義は大きい。即ち、メタノールの放射線分解により、メトキシラジカルが生成することは、質量分析器、パルスラジオリシスなどの研究より推定されていたが、直接的な検出はなされていなかった。また、Sargent からは、メタノールの "in situ radiolysis" を行ったが、ESR によるメトキシラジカルの観測はできなかった。⁹⁾ 故に、

スピントラップ法により、 \times トキシラジカルが明瞭に捕捉されたことは、この手法が放射線分解の初期過程の研究に有力な1つの手法であることを明らかにした。Williamsらの報告以来、数多くの物質について応用されてきた。しかし、スピントラップ法の放射線化学への応用は始まったばかりであり、数々の成果と共に、その問題点も指摘されてきている。また、多くのスピントラップ剤も開発され、それぞれに特徴を持っている。次節において、代表的なスピントラップ剤とその特徴を概説する。

1-2 スピントラップ剤について

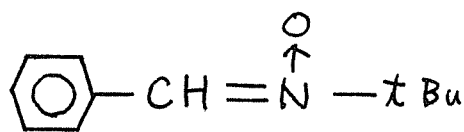
スピントラップ剤としては、次の条件が要求される。

- 1) スピニアダクトのESRスペクトルの解析が容易である。
- 2) ESRスペクトルのパターンが捕捉されたラジカル種に敏感で、そのラジカル種を同定し易い。
- 3) ラジカルと容易に反応する。
- 4) スピントラップ剤、及び生成したスピニアダクトが熱、光に対して安定である。

現在，用いられているスピントラップ剤は，ニトロニ化合物，脂肪族ニトロソ化合物，芳香族ニトロソ化合物に大別される。それぞれの代表的なスピントラップ剤の特徴を概説する。

a) ニトロニ化合物

a)-1 phenyl-N-t-butylnitro¹⁰⁾ (PBN)



ニトロニ系で最もよく使用されている。安定で，多くの溶媒に対して溶解度がよい。生成したスピントラップも安定である。しかし，最大の欠点は捕捉されたラジカルの同定が困難なことである。例えば”イキルラジカルとの反応で生成したニトロキニド(1)のESRスペクトルは Fig 1 になる。

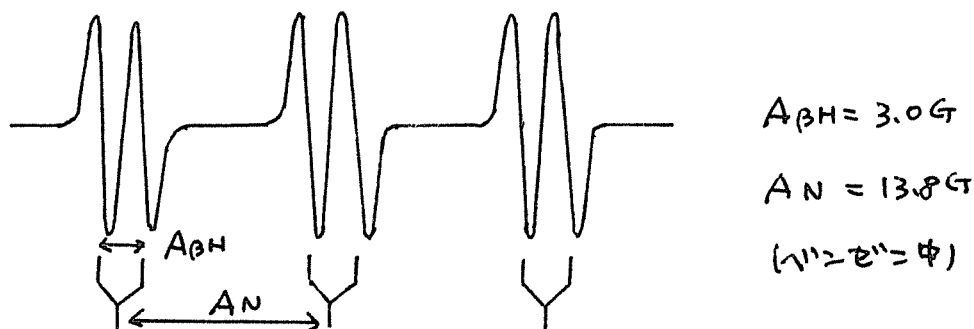
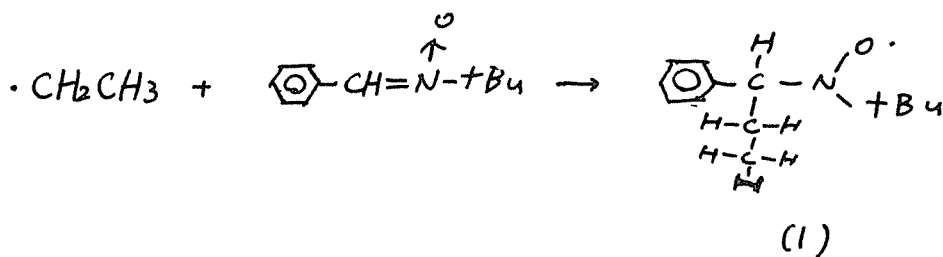
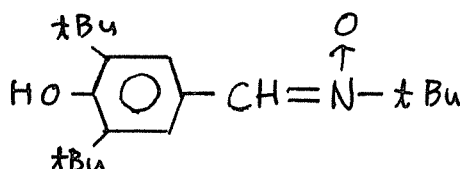


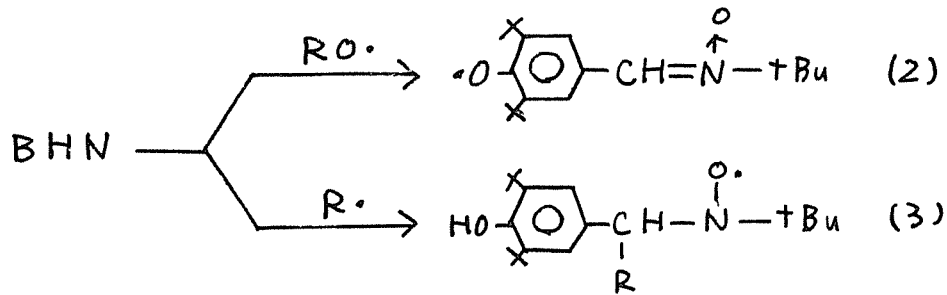
Fig 1 ニトロキニド(1)のESRスペクトル

PBN のニトロキニドにおいて，捕捉されたラジカルの水素の R.F.S. は特別な場合を除き，現れぬ。そのため，N核とβH核の R.F. 結合定数の変化より，捕捉されたラジカルの同定を行ってゐる。即ち，βH の R.F. 結合定数 $A_{\beta H}$ については，ラジカルが加高し程小さく， A_N については，ラジカルの電子吸引力が大きし程小さくなる傾向がある。しかし，正確に同定を行うためには，そのラジカルが付加して生成したニトロオキシドと同じものを別に調整し，結合定数を比較しなければならぬ。

a) - 2 3.5 di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl-*N*-*t*-nitronone ⁽¹⁾
(BHN)



興味ある特性をもち，炭素ラジカルと酸素ラジカル (RO \cdot) を容易に識別できる。即ち，酸素ラジカルは BHN の水酸基の水素を引抜き，生成したフェリキニラジカル (2) が 18 本の ESR ストップルを与える。一方，炭素ラジカル (R \cdot) は C=N 結合に付加し，PBN と同様に 6 重項のストップルを与えるニトロキニド (3) を生成する。



b) 2-methyl-2-nitrosopropane ⁽²⁾ (BNO)

調製が簡単で良く用いられている。t-ブチル基の
 軌道、 π の寄与が少いため、スピニアダクトの EPR
 スペクトルが簡単である。例えば、イチルラジカル
 との反応で生成したニトロキニド (4) の ESR スペク
 トルを Fig 2 に示した。

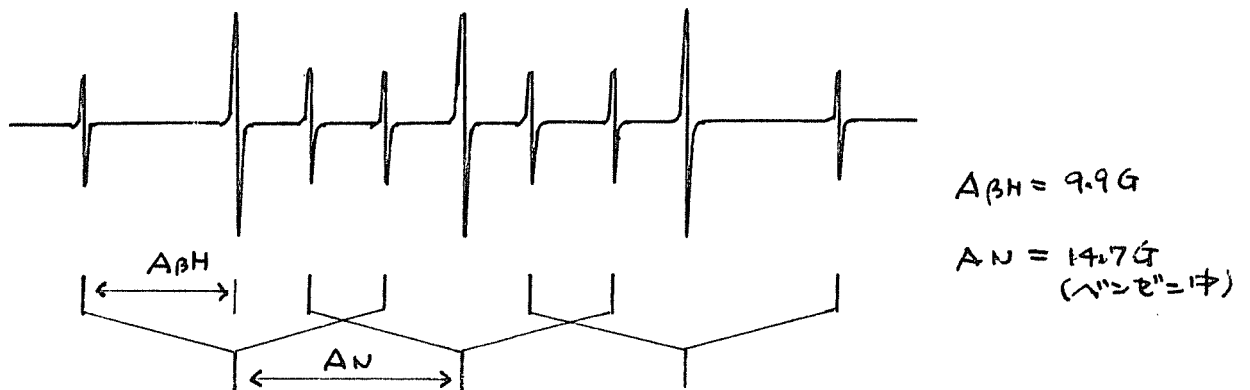
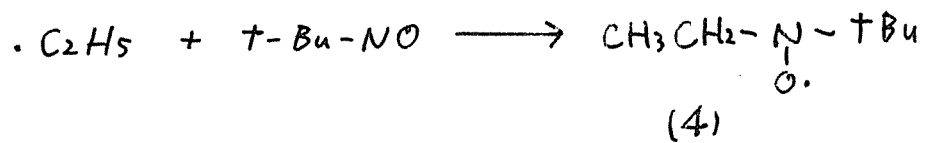
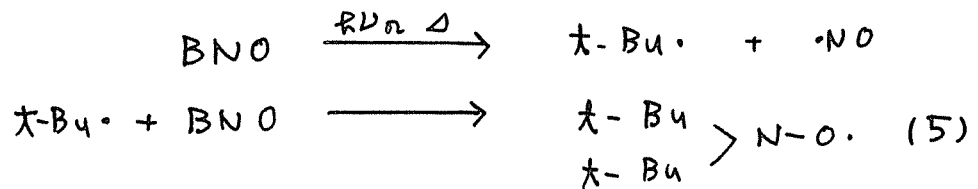


Fig 2 ニトロキニド (4) の ESR スペクトル

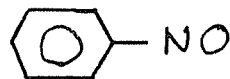
もともと不対電子のあった炭素上の水素がニトロ
 キニドの βH となるため、その軌道分離が現れる。
 そのため、捕捉したラジカルの構造について、正確

情報が得られる。しかし、BNOは熱、光により容易に分解する欠点がある。分解により生成したtert-ブチルキトキシド(5)が観測されることがあるので注意を要する。



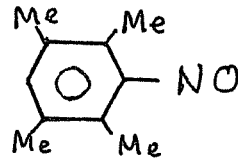
C) ニトロソベンゼンとその誘導体

C)-1 nitrosobenzene (NB) ¹³⁾



NBは市販されており、その精製も簡単である。BNOに較べ、熱、光に対し安定で利用し易い。しかし、そのニトロキシドのESRスペクトルは、フェニル基の5つの水素核による分裂が現れ、複雑である。二種類以上のスピニアダクトのスペクトルが重ると、その解析は極めて困難になる。そのため、フェニル基の水素をtert-ブチル基、メチル基、メトキシ基、Clなどで置換したニトロソ化合物が合成された。その中で、特に優れた特徴を示したのは、メチル基で置換されたnitrosodurene (ND) と、tert-ブチル基で置換された2,4,6-tri-tert-butylnitrosobenzene (BNB) である。

C)-2 nitrosodurene (ND) ¹⁴⁾



ND, BNO の "ニトロキニド" は光, 熱に対し安定である。"ニトロキニド" の ESR スペクトルは, フェニル基の水素による分裂はほとんど無く, BNO と同様に簡単なスペクトルを示す。例えば, エチルラジカルとの反応で生成した "ニトロキニド" (6) の ESR スペクトルを Fig 3 に示した。

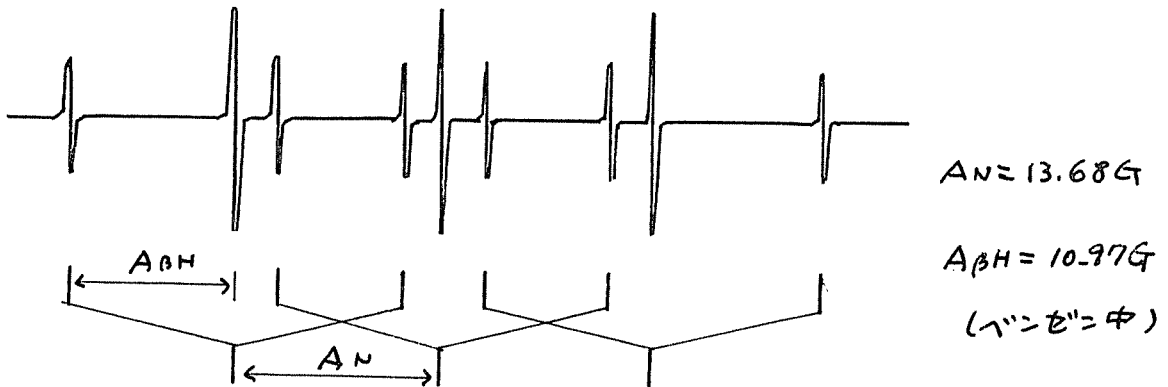
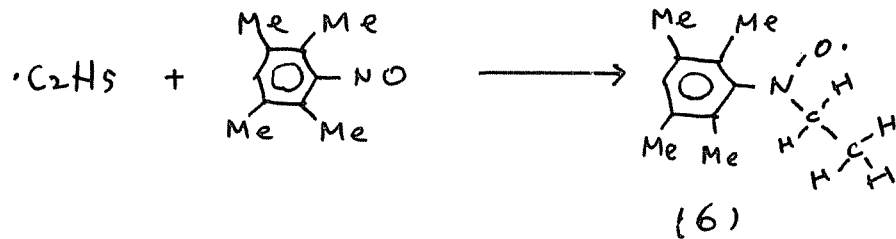
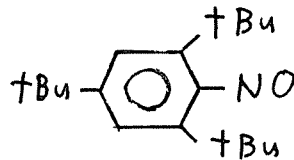


Fig 3 "ニトロキニド" (6) の ESR スペクトル

もともと不対電子のあった炭素上の水素が, 生成した "ニトロキニド" の βH となるため, そのラジカルの同定が容易である。さらに, エチル基の全 2 の H が D に置換された 2,3,5,6-tetrakis(tri-deuteriomethyl)nitrobenzene (ND-d₁₂) はスペクトルの線中から

く、優れている。しかし、NDは多くの溶媒に対して溶解度が低く、二量体で存在する欠点がある。

c) -3 2.4.6 tri-*t*-butylnitrosobenzen (BNB) (15)



BNB, B u 生成したステロニアダクト共に熱, 光に
 対し安定である。単量体として存在し, 多くの溶媒
 に対し溶解度が大きい。低温ガラス 及び 多結晶相
 においても 均一に存在する。生成したステロニアダ
 クトの ESR スペクトルは, フェニル基の m 位 水素の
 分布は現われるが小さく その同定は容易である。
 例えは, エチルラジカルとの反応で生成したニトロ
 キシド (17) の ESR スペクトルを Fig 4 に示した。

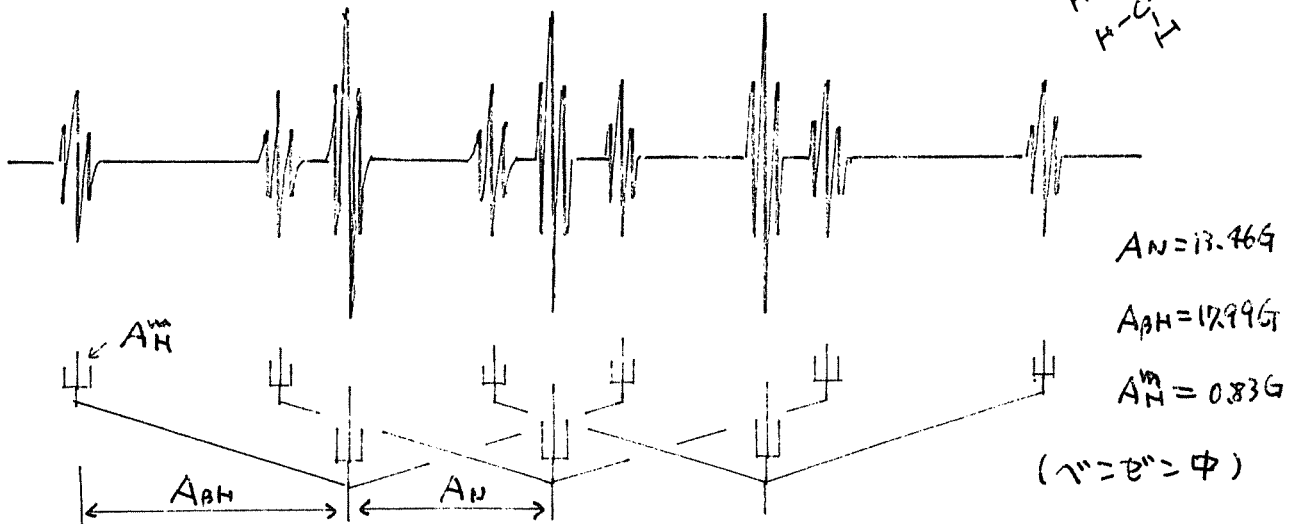
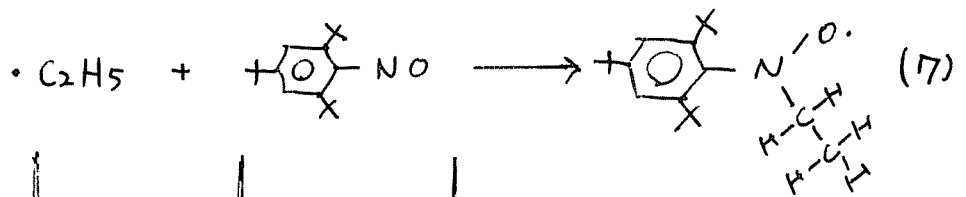
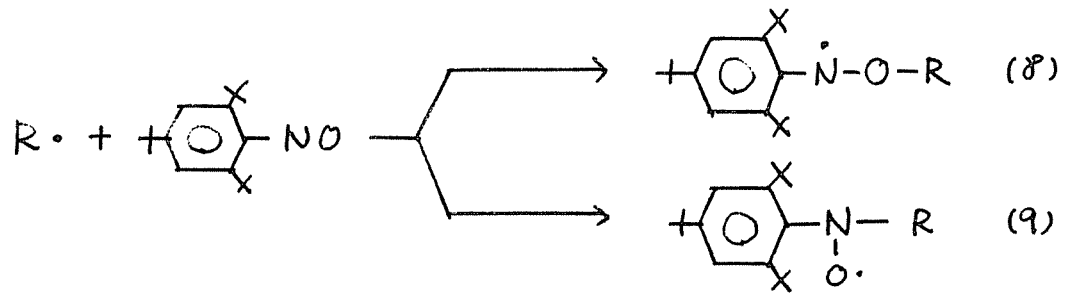


Fig 4 ニトロキシド(17)のESRスペクトル

BNO 及び ND と同様に，付加したラジカルの α 位水素が，生成したニトロキシドの β H となるため，そのラジカルの同定が容易である。さらに，BNB はラジカルのかさ高さにより反応点が異なり，そのラジカルの構造について詳しい知見が得られる。かさ高いラジカルは酸素と反応し，アニリノ型ステロアダクト (8) となり，かさ低いラジカルは窒素と反応し，ニトロキシド型ステロアダクト (9) になる。



ニトロキシド型，及びアニリノ型ステロアダクトの ESR パラメーターは大きく異なり，容易に同定が可能である。しかし，BNB は多少反応性が低い欠点がある。

尚，本実験において はステロイドラジカル試料として，この BNB を主に用いた。

1-3 本研究の目的と概要

本研究はスピントラッピング法を用いて、各種有機化合物の凝縮相における放射線分解機構を明らかにすることを目的としている。研究対象はメタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類、環状エーテルである2-メチルテトラヒドロフラン、そして3-メチルペンタン、3-メチルヘキサン、メチルシクロヘキサンなどのアルカン類である。これらの物質を研究対象とした意義は各章の“緒言”において述べるが、放射線化学の研究において重要な基礎物質である。しかし、その放射線分解の機構には統一的な解釈がなく、短寿命活性ラジカルの捕捉、固定に有効なスピントラッピング法を用いて研究した。スピントラッピング剤としては、前節において述べた如く、優れた性質を示す、2,4,6-tert-butylnitrosobenzene (BNB) を主に用いた。

本研究が始められた時点ではスピントラッピング法を用いた放射線分解の研究例は数少なかつた。その後、スピントラッピング法の有効性が認められるに従い、数多くの研究が報告されていく。また、スピントラッピング剤の反応性、即ち動力学的な研究も進められていく。一方、スピントラッピング法の問題点も指摘されていく。本研究においても、明らかにしていくが、スピントラッピング剤は中

性ラジカル種を捕捉するのみではなく，イオニ種との反応も無視できな。また，生成したスピロアダクトの安定性，及びその生成量などに留意しなければなら。第2章以後にはおいては，上記有機化合物の放射線分解により生じたラジカル種の同定を基に，その分解機構を考察して。る。

第2章では，メタノール，エタノール，2-プロパノールについて述べる。特に，メタノールの凝縮相放射線分解機構を同位体効果を基にして考察する。また，BNBは中性ラジカルを捕捉するのみではなく，電子を捕捉し，アニオンになることも見出された。アルコール中でのγ線照射により生じたBNBアニオンの反応について述べる。

第3章では，2-メチルテトラヒドロフランの液相，及び -196°C ガラス相放射線分解機構を，スピロアダクトの同定に基づいて論述する。この系でも，BNBアニオンの生成が認められた，その挙動について述べる。

第4章では，3-メチルブタン-2-オール，3-メチルブタン-2-オールニクロヘキサン等アルカンの， -196°C ガラス相放射線分解について主として述べて。る。また， N,N,N',N' テトラメチル-p-フェニレンジアミン(TMPD)を加えた系での光分解機構についても考察する。アルコール中でのγ線照射では，BNBアニオンと共に，正

孔を捕捉したBNBカチオンの生成が認められたが、その同定は第5章で詳述して置く。

第5章においては、さらに、他の芳香族ニトロソ化合物、即ちニトロソベンゼン (NB), ニトロソデューリニ-d₁₂ (ND-d₁₂) カチオンラジカルについて述べる。それらは、低温マトリックス中でのγ線照射、及びトリフルオロ酢酸の酸化により生成した。また、ニトロソ化合物のカチオンラジカルは、アニオンラジカルと全く異なる ESR パラメーターを示した。その電子構造は興味深く、INDO法による理論計算と比較して、考察して置く。

References

- 1) R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* 39, 2147 (1963)
- 2) E. G. Janzen, *Accounts. Chem. Res.* 3, 31 (1970)
- 3) G. R. Chalfont and M. J. Perkins, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 7141 (1968)
- 4) E. G. Janzen and B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4481 (1969)
- 5) M. Imamura and N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40, 702 (1967)
- 6) K. Eiben and R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* 72, 3387 (1968)
- 7) C. Lagercrantz and S. Forshult, *Nature* 218, 1247 (1968)
- 8) J. A. Wargon and F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7917 (1972)
- 9) F. P. Sargent and E. M. Gardy, *J. Phys. Chem.* 78, 1977 (1974)
- 10) E. G. Janzen and B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5909 (1968)
- 11) J. G. Pacifici and H. C. Broconing, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5231 (1970)
- 12) M. J. Perkins and P. Ward, *J. Chem. Soc. (B)* 395 (1970)
- 13) 小中, 有機合成協会誌 29, 386 (1971)
- 14) S. Terabe, K. Kuruma and R. Konaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1252 (1973)
- 15) S. Terabe and R. Konaka, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4308 (1971)

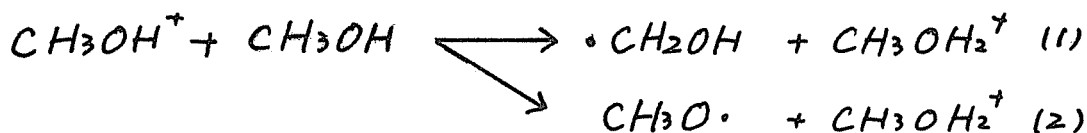
第 2 章 アルコールの凝縮相放射線分解

2-1 緒言

放射線の化学作用の研究が水の放射線分解をもつて始つたことは周知のことである。数多くの研究がなされてきたが、水が放射線化学研究の重要な対象と選ばれた理由は 1) 水が最もありふれた物質であること。2) 生体の主要構成物であり、生体に対する放射線的作用は、水を離れて論じられなれないこと。3) 線量測定に多くの水系の放射線化学反応が利用されてきたこと、などをあげることができる。また、重要なことは、水系の放射線化学が特徴的で、興味をそそる点にある。その特徴的な興味を示す要因として、水酸基を有し、強い極性をあげることができる。

メタノールなどのアルコール類は、水と同じく、水酸基を有する強い極性物質として、放射線化学研究の対象に選ばれ、数多くの研究がなされてきた^{1), 2)}。メタノールは放射線分解によって、比較的簡単な生成物を与え、その生成物の化学量論的な分析により、反応の機構が検討されてきた。そして、各種測定技術の発達に伴い、二十数年に多大な進歩をとげつつある。例えば、メタノールの放射線分解については、次の様なイオン-分子反応によって、ハイドロ

キシメチルラジカル ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) とメトキシラジカル ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$) の生成が考えられた。³⁾



$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ は ESR 法により観測され、その存在が確認された。⁴⁾ しかし、質量分析³⁾、またはヒールスラジオリスの研究⁵⁾により、その生成が推定された $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ は ESR 法では検出できなかった。

Williams はメタノールの放射線分解の研究にスピントラップ剤法を初めて応用し、2-メチル-2-ニトロソプロピオン (BNO) をスピントラップ剤として用いた結果、 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ と共に $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ を捕捉し、その存在を確認することに成功した。また、生成したスピノアダクトの相対収量より、液相メタノールの放射線分解は気相と異なり、反応 (2) が優先され、 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ が一次生成ラジカルであると結論した。⁶⁾ しかし、Sargent は、同じ BNO を加えたメタノール溶液を電子線照射したのが ESR 測定する "in situ radiolysis" により、イオニ-分子反応 1), 2) は液相と気相において変化せず、同じ確率で起ると報告した。⁷⁾ さらに Mao は、フェニル-α-ブチルニトロソ (PBN) をスピントラップ剤として用いて、Sargent と同様の結論を得た。⁸⁾

これらの異なった結果は、生成スピノアダクトの安

定性，スピロトラッポニグ¹⁴C剤とラジカルの反応性などに起因するものと考えられる。そのため，本実験では，2,4,6-トリ-¹⁴C-7⁴ILニトロソベンゼン (BNB) をスピロトラッポニグ¹⁴C剤として用い，BNO, PBNとの比較を行い，同位体効果を検討し，さらにエチルアルコール，イソプロピルアルコールの放射線分解反応を明らかにすることを目的としている。

2-2 実験手法

メタノール，エタノールは市販品（半井化学，スペクトル用特製試薬）を CaH_2 を用い脱水し，焼成モレキエラミ-¹⁴Cを加えた容器中に真空蒸留し，保存した。2-¹⁴C-プロピル（半井化学，スペクトル用特製試薬），各種重水素化アルコール類，即ち CD_3OH ， CH_3OD ， $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ （Merck製）はそのまま用いた。2,4,6-トリ-¹⁴C-7⁴ILニトロソベンゼン (BNB) は東京大学，縮本教室より頂いたものをそのまま用いた。アルコール及び BNB は真空中で試料管に封入して実験に供した。放射線照射は 60°C の水浴を用い線量率 0.4 Mrad/hr ，暗黒中に行った。全吸収線量は 0.07 Mrad であった。ESR 測定は Jeol JEX-1 を用いた。

2-3 実験結果

2-3-1 ステニアダクトの同定

i) メタノール

0.7 mole % の BNB を含むメタノール溶液を -78°C にて γ 線照射し、 -20°C にて観測した ESR スペクトルを Fig 1-(A) に示した。このスペクトルは三種類のスペクトル成分 (I), (II), (III) の重畳したものと見ることが出来る。同様の試料を、 -196°C にて γ 線照射した場合を Fig 1-(B) に示した。スペクトル (III) は観測されず、スペクトル (I) 及び (II) の重畳である。スペクトル (II) は昇温により容易に減衰したが、その減衰に伴う新たなスペクトルの出現は見られなかった。また、スペクトル (II), (III) にも変化は無かった。観測された三種類のスペクトル (I), (II), (III) に対応するステニアダクトを同定するために、JEOL-EC-5 コンピューターを用いシミュレーションを行い、理論スペクトルを求めた。得られた理論スペクトルを、それぞれ Fig 1-(C), (D), (E) に示した。さらに、重水素化メタノールを用いて、その同定を確認した。

a) ステニアダクト (I)

Fig 1-(C) にはスペクトル (I) の理論スペクトルを示した。その ESR パラメーターは以下の如く仮定した。(等方的ホフ結合定数: 1コの N 核 ($I=1$) $a_N=13.9\text{G}$, 2コの水素核 ($I=1/2$) $a_H=13.9\text{G}$, 2コの水素核 $a_H=$

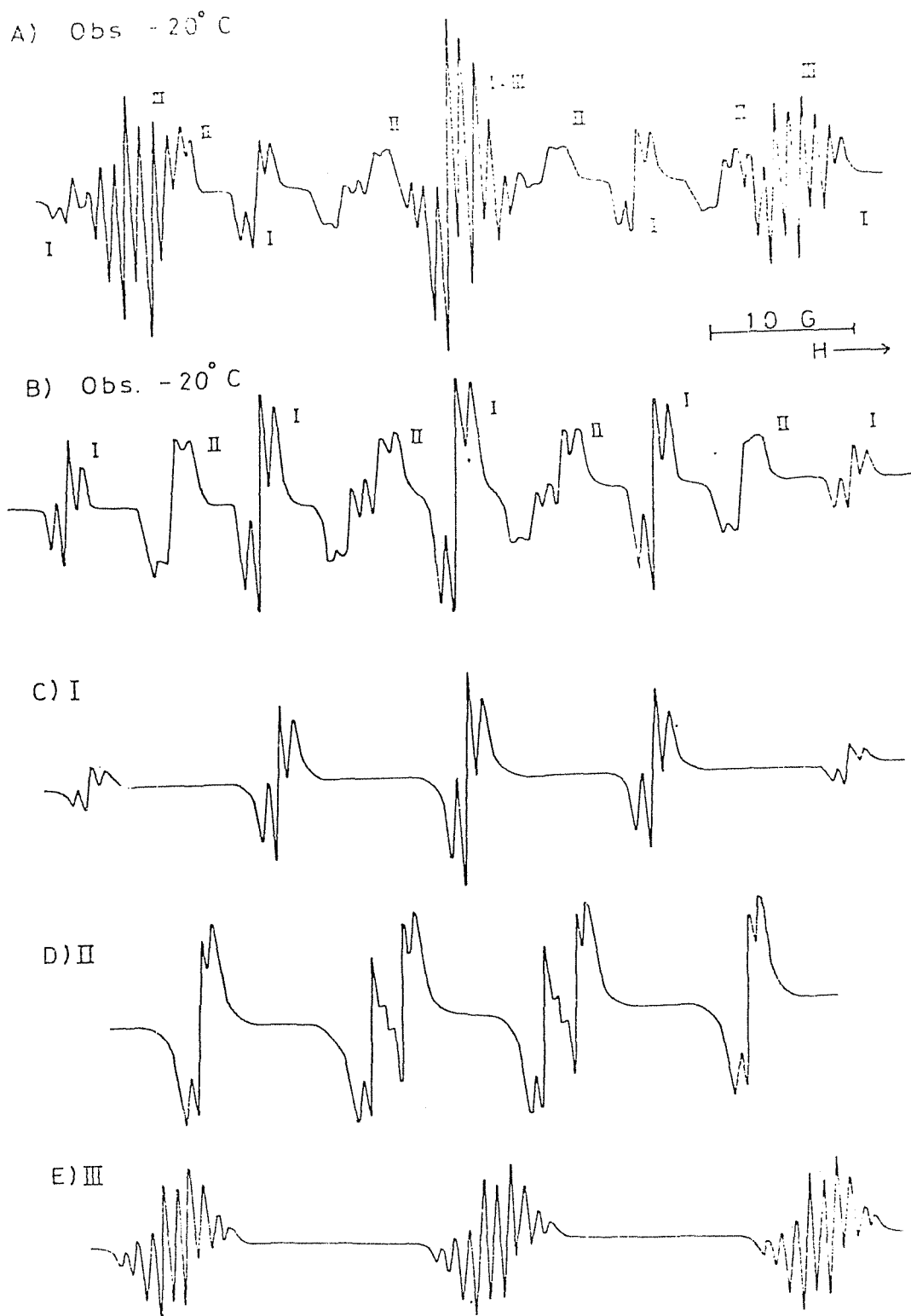
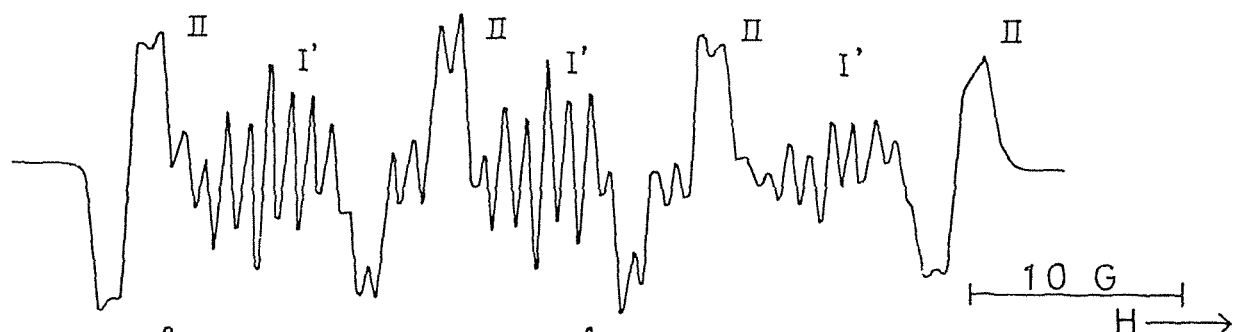


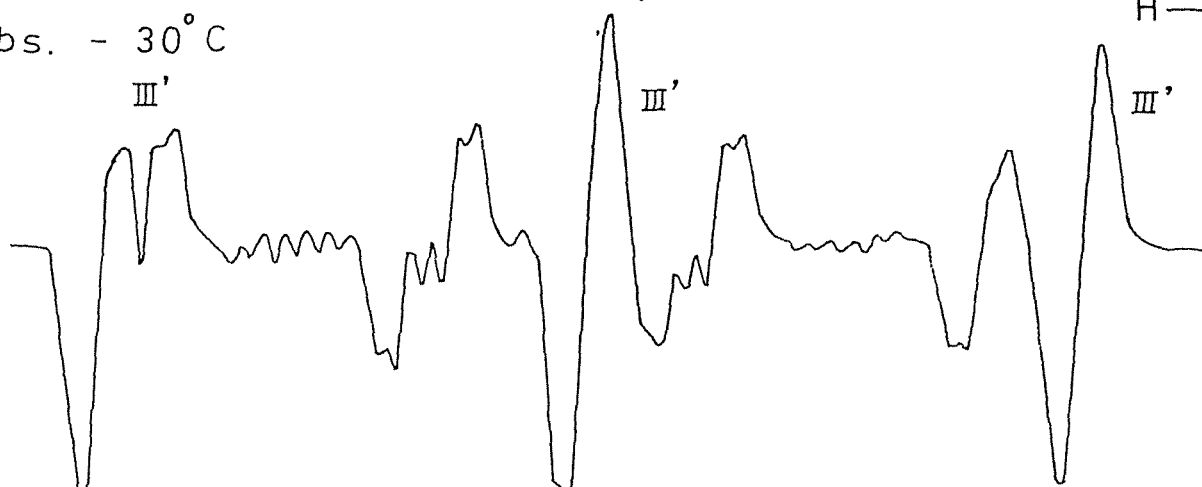
Fig.1. (A) and (B): observed spectra for 0.1 mol% BNB in CH_3OH irradiated at -78 and -196°C , respectively. (C), (D) and (E): spectra simulated to those of the spin adducts I, II and III, respectively, shown in (A) and (B). The parameters used and the corresponding spin adducts are given in the text and also in Table I.

1.0 G, 線型は Lorentz 型, 線巾 $\Delta H_{1/2} = 1.0 \text{ G}$)
 この理論スペクトルは, 実測のスペクトル I と明か
 かに一致している。CH₃OH の代わりに CD₃OH を用い
 た。0.7 mol% の BNB を含む CD₃OH 溶液を, -196°C にエ
 ー線照射し, -30°C にて測定したのが Fig 2-(A) であ
 る。二種類のスペクトルのうち, スペクトル (II) は
 Fig 1-(A) B 及び (B) における (II) と全く一致した。
 一方, 他のスペクトル成分 I' においては, その N 核
 による結合定数は, スペクトル I の N 核の値と
 一致した。そのため, エーの水素核が重水素核 (I=1)
 に置換したと仮定し, ミュミレーションを行った。
 その結合定数は, H 核と D 核との核磁気能率の
 比だけ小さくとり値を用いた。得られた理論スペ
 クトルを Fig 2-(D) に示した。実測のスペクトル (I)
 と全く一致する。さらに, 水酸基を D 置換した CH₃OD
 を用いた場合に, 観測された ESR スペクトルを Fig
 3-(A) に示した。このスペクトルは Fig 1-(B) のスペ
 クトル (I) と全く同じ成分を含んでいる。これは D 置
 換化合物を用いた実験結果より, スペクトル (I) は
 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ラジカルを捕捉したステニアダクトからのも
 のと同定出来る。即ち, ステニアダクト (I) は, BNB
 の N 核により 13.9 G, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ の 2 個の α 位水素核
 により 13.9 G, さらに BNB の 2 個の m 位水素核によ
 り 1.0 G に R. 大分離するスペクトルを示す。

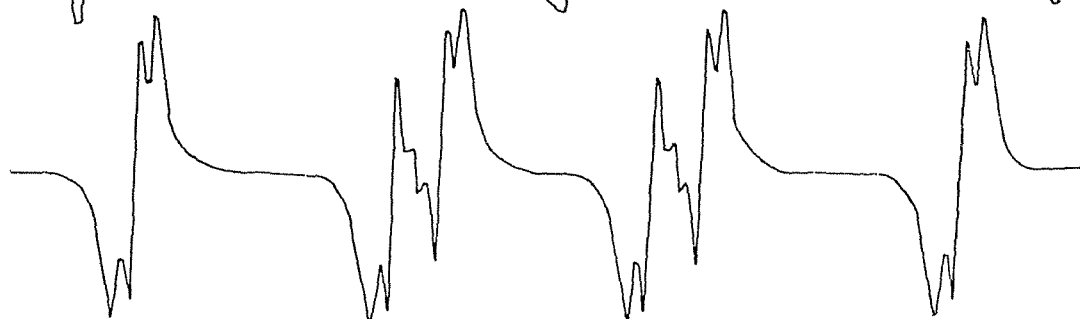
A) Obs. - 30° C



B) Obs. - 30° C



C) II



D) I'

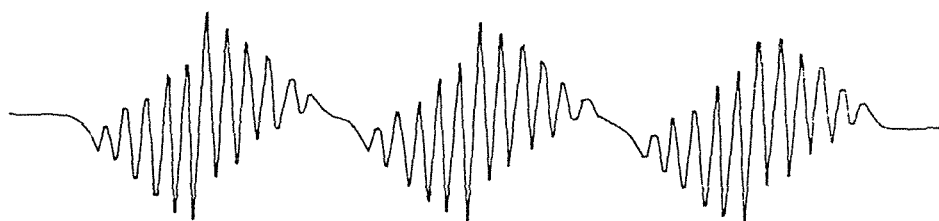


Fig.2. (A) and (B): observed spectra for 0.1 mol % BNB in CD_3OH irradiated at $-196^\circ C$ and $-78^\circ C$, respectively. (C) and (D): spectra simulated to those of the spin adducts II and I, respectively.

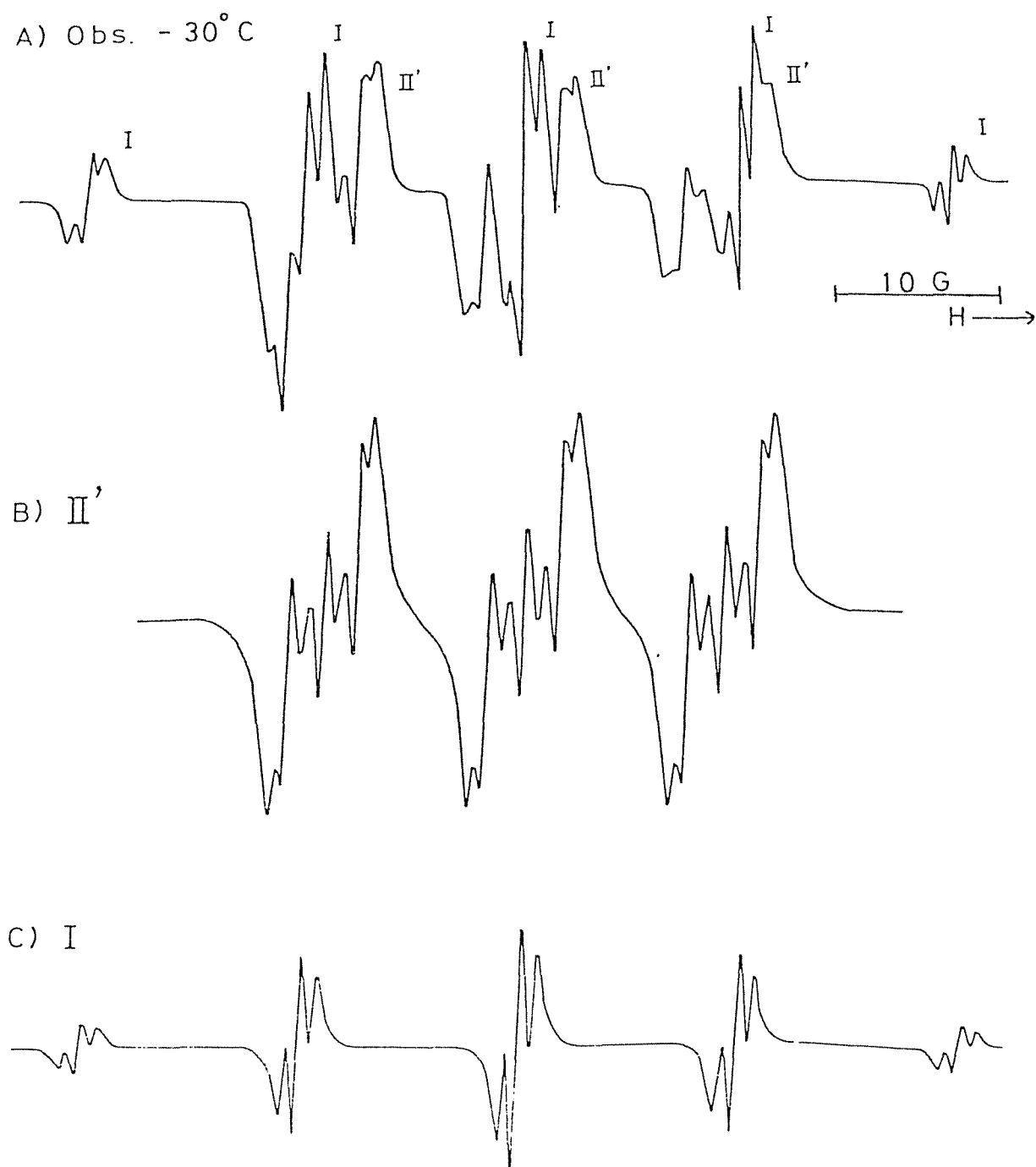


Fig.3. (A): Observed spectrum for 0.1 mol% BNB in CH_3OD irradiated at -196°C . (B) and (C) : spectra simulated to those of the spin adducts II and I, respectively.

b) スピニアダクト(II)

Fig 1-(B)におけるスピノトル成分(II)は, 1コのN核により triplet (12.7G), 1コの水素核により doublet (15.0G), さらに2コの水素核により triplet (0.9G) に分離したスピノトルと考えられる。一方, Fig 3-(A)に示した様に, CH_3OD を用いると, スピノトル成分(II)が観測された。15.0Gのホト.を与える1コの水素核が重水素核に置換したと仮定して, シミュレーションを行ったとすると, Fig 3-(B)が得られた。このスピノトルは実測スピノトル II' と全く一致する。また, CD_3OH を用いた場合には, Fig 2-(A), (B)に示した如く, スピノトル成分(II)が観測された。このスピノトル(II)を与えるスピニアダクトとしては2つの可能性が考えられる。その1つは, $\cdot\text{H}$ を捕捉したスピニアダクトであり, 他の1つは $\cdot\text{OH}$ を捕捉した場合である。しかし, 次の3つの理由より, 前者の可能性が支持される。即ち, 1) 水酸基を持たない 2-MTHF の放射線分解においても, (II)に対応するスピニアダクトが観測された。2) RO・ラジカルスピニアダクトは, そのN核のホト.結合定数が一般のBNBニトロキニド型スピニアダクトの値 13~15Gに較べ大きく, $\cdot\text{OH}$ のアダクトの場合にもRO・アダクトに近しいN核のホト.が期待できる。3) アルコールの放射線分解において, $\cdot\text{OH}$ の生成は報告されていない。故に, スピニアダクト(II)はBNBの水素原

子スピニアダクトであると結論出来る。

c) スピニアダクト(Ⅳ)

Fig 1-(A)におけるスペクトル成分(Ⅳ)は，1コのN核による triplet (24.0 G)がさらに9本線に分離したスペクトルと考えられる。Fig 1-(E)には，シュミレーションより得られた理論スペクトルを示した。そのh.f.結合定数は，1コのN核による3 24.0 G，2コのm位水素核による0.9 G，そして，3コの水素核による2.0 Gを仮定した。実測のスペクトル(Ⅳ)と良好一致を示している。一方，Fig 2-(B)に示した如く， CD_3OH を用い， $-78^\circ C$ にてこの線照射した場合には，スペクトル成分(Ⅳ')が観測された。スペクトル(Ⅳ)と比較すると，24.0 Gのh.f.分離を示す triplet は全く同じであるが，9本線は消失している。これは，3コの水素核が重水素核に置換わったことに因るものと考えられる。故に，捕捉されたラジカルとしては， $\cdot CH_3$ と $\cdot OCH_3$ の二つの可能性がある。しかし， $\cdot CH_3$ のスピニアダクトはすでに報告され，全く異なるESRパラメータを示すことが知られている⁹⁾。また，一般にアルコキシラジカルのスピニアダクトは，そのN核のh.f.結合定数が大きい傾向がある。以上，二つの理由より，(Ⅳ)は $\cdot OCH_3$ を捕捉したスピニアダクトと結論される。

d) BNBアオン

BNBのメタノール溶液を，暗黒中 $-196^\circ C$ にてこの線

照射し，同温度にて測定すると， $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ の ESR スペクトルに基つて，右方の全分離中約 35% を示す異方的な三重項スペクトルが観測された。試料を昇温し，液体状態で測定すると，このスペクトルは Fig 4 に示した実線で示した *triple-triplet* に変化した。尚，このスペクトル (IV) は，BNB の CD_3OH 溶液を -196°C で照射後， -70°C で測定されたスペクトル (B) より， -40°C へ昇温後，再び -70°C にて測定したスペクトル (A) を差し引くことにより分離した。このスペクトル (IV) を示すスピニアダクトについて，次の四つの事実が得られた。1) 加える BNB の量が増加するに伴い，捕捉電子は減少し，スペクトル (IV) の強度が増加した。2) CH_3OH の代りに， CD_3OH ， CH_3OD ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を用いても，全く同じ *triple-triplet* が観測された。3) Table 7 に示した如く，(IV) は他のスピニアダクトとは異なり，BNB のア=リノ型スピニアダクトの値に近い右方定数， g 値を示す。4) (IV) は昇温に対して不安定であり，その減衰に伴い水素原子スピニアダクトのスペクトルの増加が観測された。

上述の事実 1) は，BNB が電子を捕捉してゐることを示し，事実 2)，3) は (IV) がアルコールの分解により生じた断片ラジカルを捕捉したスピニアダクトからのスペクトルではなことを示してゐる。さらに，事実 4) はスペクトル (IV) を示す不安定種が，水素原子スピニアダクトの先駆体になつてゐること

Obs. -70°C

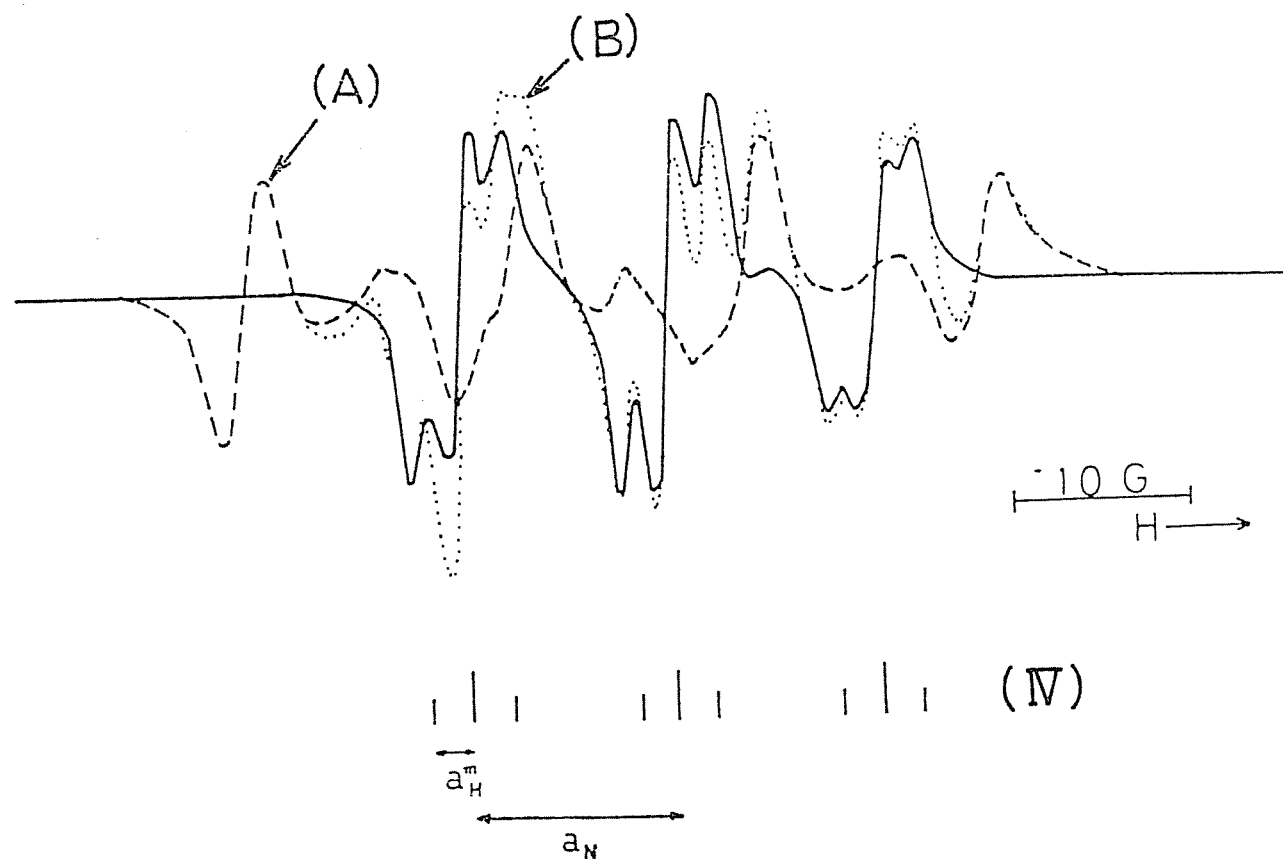


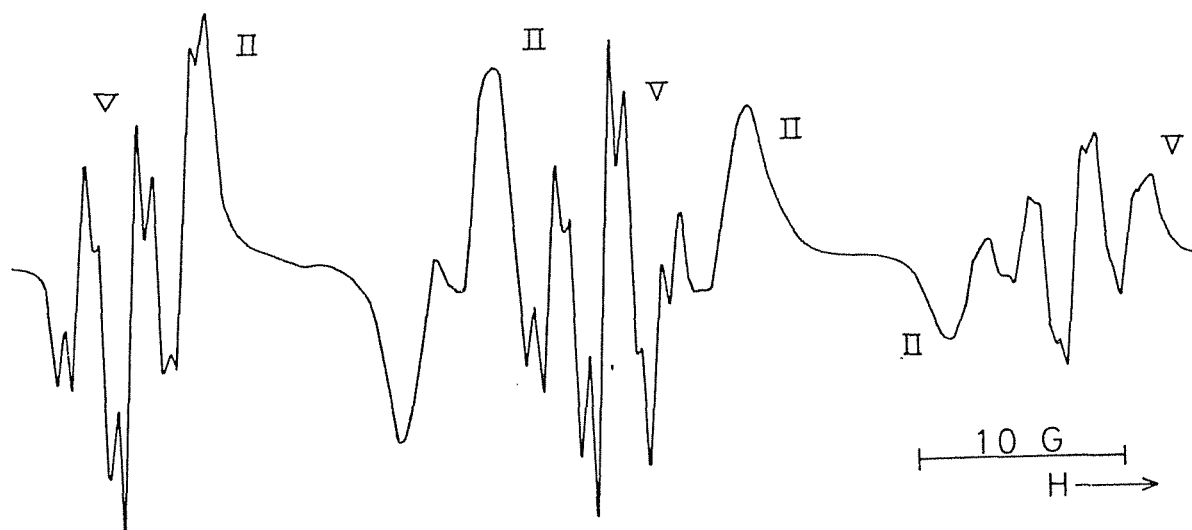
Fig.4. Spectrum (B) shown by a dotted line was observed at -70°C for 0.1mol% BNB in CD_3OH irradiated at -196°C . Spectrum (A) shown by a broken line was observed at the same temperature after warming the sample to -40°C . Spectrum IV shown by a solid line was obtained by subtracting (A) from (B).

を示している。以上の事より、スペクトル(IV)を示す不安定種は、BNBが電子を捕捉して生じたBNBアニオンであると結論される。

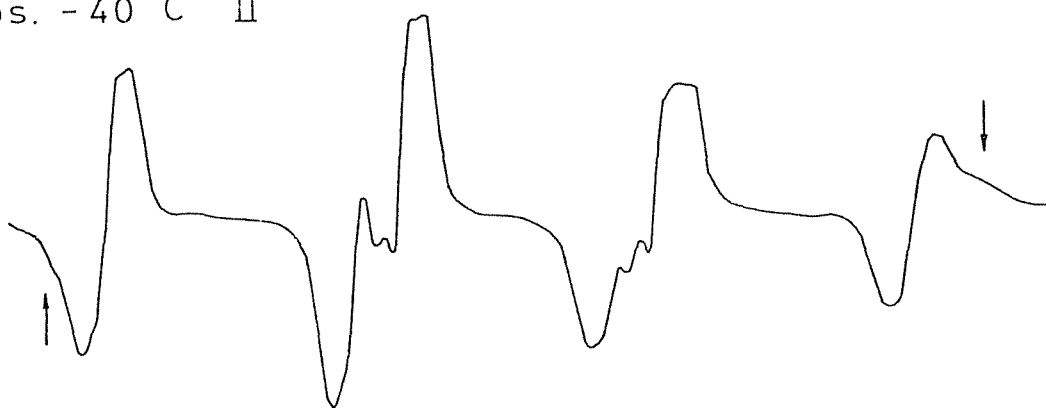
ii) エタノール

0.1 mol%のBNBを含むエタノール溶液を -78°C にてγ線照射後、 -50°C にて測定したESRスペクトルをFig 5-A)に示した。このスペクトルは二種類のスペクトル成分(II), (IV)の重畳したものと考えられる。 -196°C にてγ線照射した場合をFig 5-B)に示した。スペクトル成分(V)は観測されず、成分(III)が明瞭に現れた。成分(III)は *triple* (12.7 G) - *double* (15.0 G) - *triplet* (0.9 G) と解析出来る。これは、メタノールにて観測された水素原子スピニアダクトのスペクトルと一致する。故に、成分(III)は水素原子スピニアダクトと同定出来る。スペクトル成分(IV)は *triple* (24.0 G) - *triple* (12.7 G) - *triplet* (0.9 G) と解析される。1つのN核により 24.0 G, 2つの水素核により 12.7 G, さらに2つの水素核により 0.9 Gに分離して見ると仮定したときの理論スペクトルをFig 5-C)に示した。実験のスペクトル成分(IV)と良好一致を示している。N核による大きな結合定数は、前節 $\cdot\text{OCH}_3$ スピニアダクトにおいて見られた様に、アルコキシラジカル ($\cdot\text{OR}$) スピニアダクトの特徴である。故に、スペクトル成分(IV)は、 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ あるいは $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ではなく、 $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ を捕捉したスピニアダクトのスペクトル

A) Obs. - 50° C



B) Obs. - 40° C Π



C) ∇

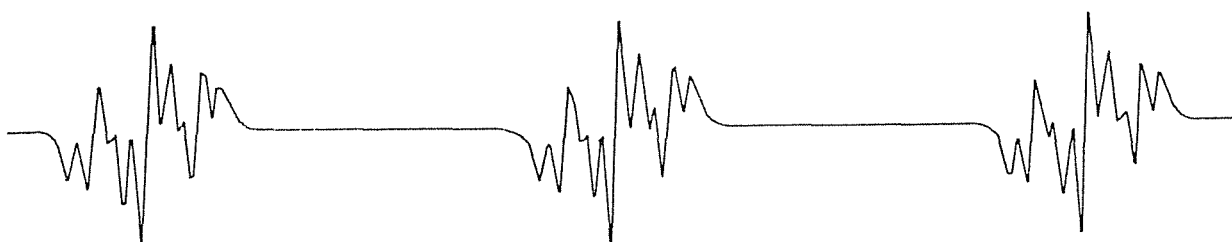


Fig.5. (A) and (B): observed spectra for 0.1 mol% BNB in C_2H_5OH irradiated at -78 and $-196^\circ C$, respectively. (C): spectrum simulated to that of spin adduct V shown in (A).

と結論出来る。以上の同定を確認するために、重水
 置換エタノールを用いて実験を行った。Fig 6-A)
 では C_2D_5OD の場合を示した。スペクトル成分(II),
 (IV)が観測された。それぞれ, $\cdot H$ と $\cdot OC_2H_5$ が $\cdot D$ と
 $\cdot OC_2D_5$ に置換わったステアダクトのネオスペクトル
 と一致する。この様に, エタノールの放射線分解
 においては, $\cdot H$ と $\cdot OC_2H_5$ のステアダクトが検出
 された。更に, 少量ながら, $CH_3\dot{C}HOH$ も捕捉された。
 Fig 5-B)で矢印に示したのが, $CH_3\dot{C}HOH$ のアダク
 トに対応する。このスペクトルでは, $\cdot H$ ステア
 ダクトのスペクトル成分(II)と重なっているが, 昇温に
 より, (II)が減衰するのに伴い, より明瞭に観測出来
 た。また, BNBが電子を捕捉したBNBアニオンも
 生成し, メタノールの場合と同様に, その減衰に伴
 う $\cdot H$ ステアダクトの生成が観測された。

iii) 2-プロパノール

0.7 mol % の BNB を含む 2-プロパノール溶液を $-78^\circ C$
 に γ 線照射し, $-20^\circ C$ に測定すると, Fig 7-A) に
 示した ESR スペクトルが観測された。Fig 7-B) は,
 この試料を $0^\circ C$ に測定したものである。この温度
 で測定すれば, スペクトル強度は減少し, それぞれ
 の相対量も変化しているが, スペクトルの分解能は
 向上している。観測されたスペクトルは, ステイク
 プロットで示した如く, 四種類のスペクトル成分に
 分解される。スペクトル成分(II)は, メタノール, エタノール

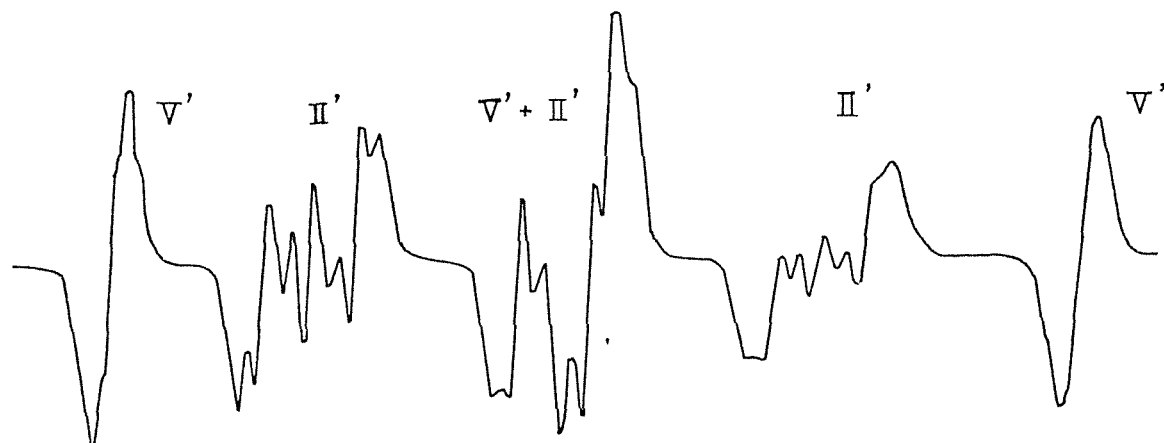
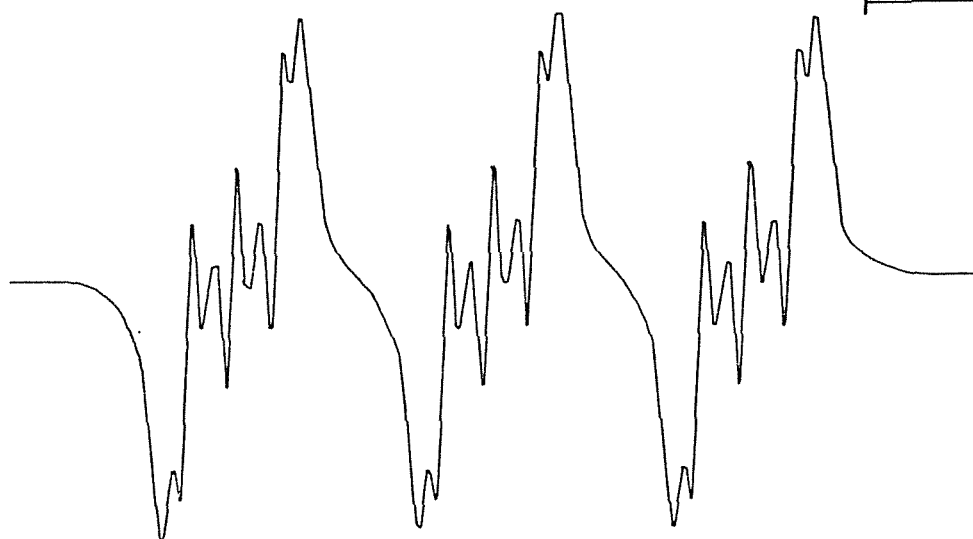
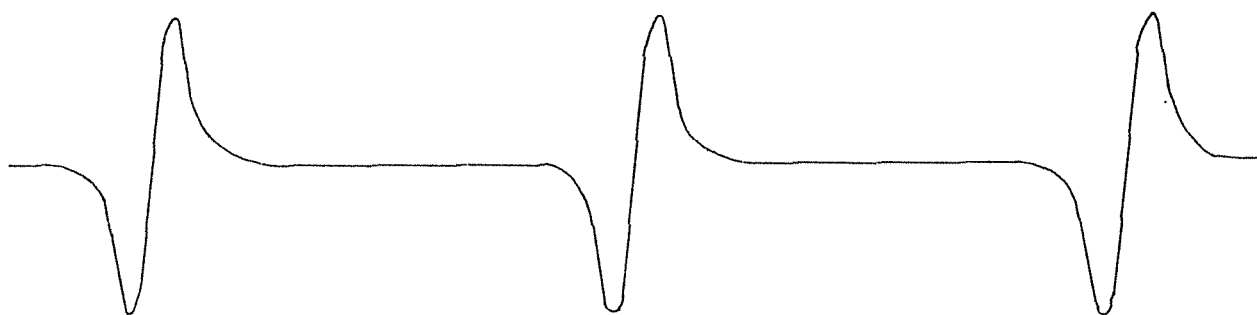
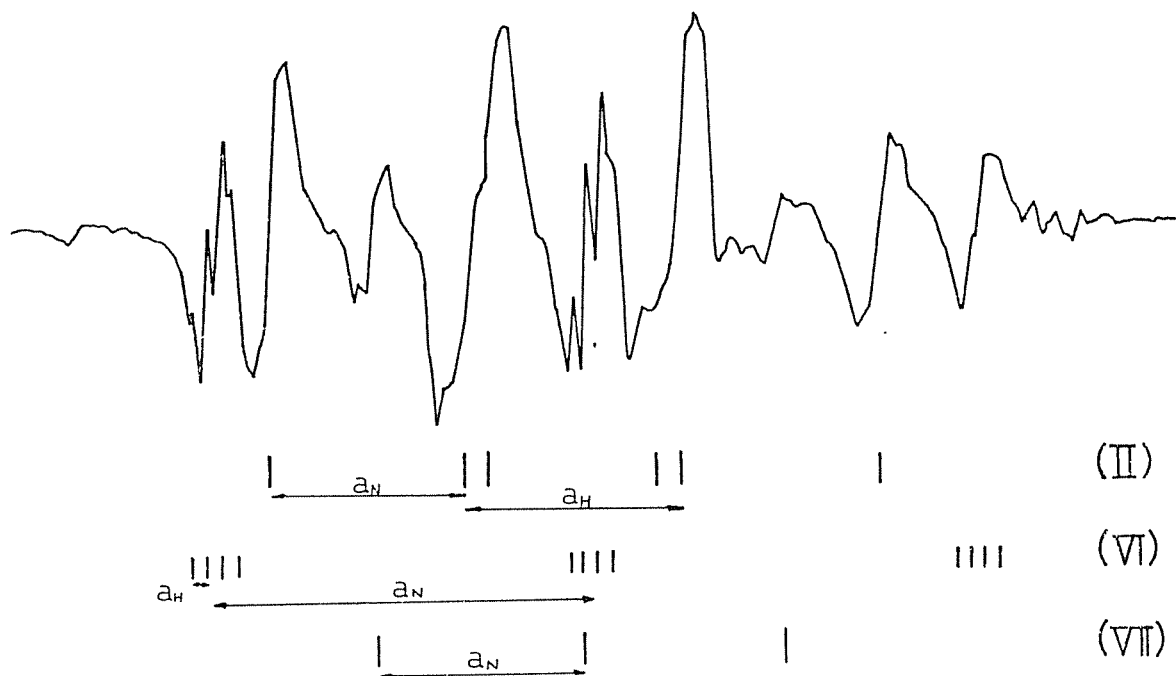
A) Obs. -10°C B) II' C) ∇' 

Fig.6. Observed spectrum for 0.1 mol% BNE in $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$ irradiated at -78°C .
(B) and (C): spectra simulated to those of spin adducts II and V , respectively.

A) Obs. -20°C



B) Obs. 0°C

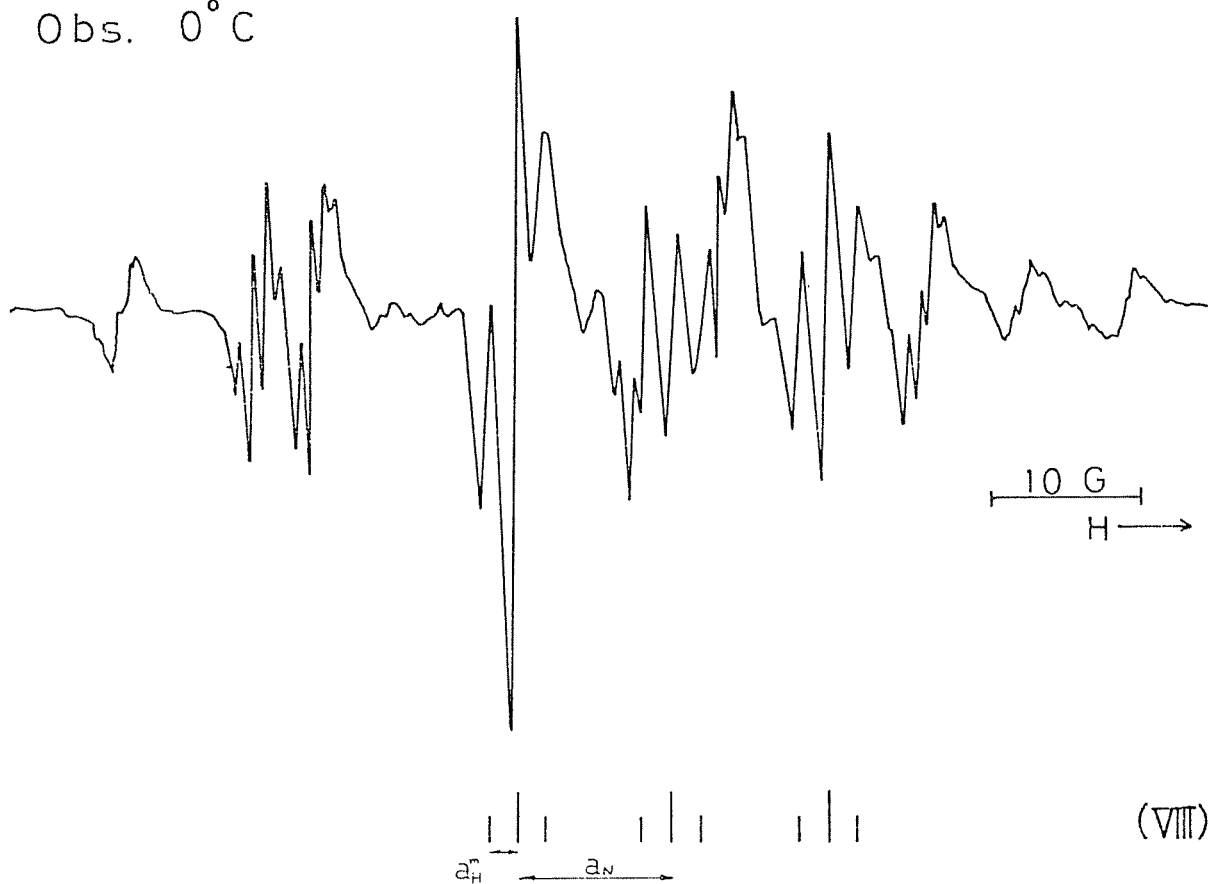
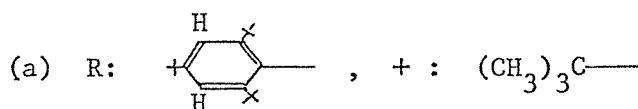


Fig.7. (A) and (B): spectra observed at -20 and 0°C , respectively, for 0.1 mol% BNB in $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ irradiated -78°C . The stick diagrams indicate our assignment of the spectra.

ールにおいて観測されたHスピニアダクトである。スロクトル成分(VI)は *triple* (25.1G) - *quartet* (1.0G) であり, 1コのN核と3コの水素核による結合が現われしている。ここで, 3つのH核のうち2つは, BNBのm位水素と考えられる。故に, 2-70Dハートルの1つのH核との弱い *coupling* 及びN核の大きな結合を示すことから, (VI)は $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{O}\cdot$ を捕捉したスピニアダクトと特定される。スロクトル成分(VII)はN核による13.6Gの結合のみを示し, 2-70Dハートルの水素の結合は現われていない。また, そのg値が2.0059であることから, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ を捕捉したニトロキニド型のスピニアダクトである。スロクトル成分(VIII)は *triple* (10.4G: 1N) - *triplet* (1.8G: 2H) に分離し, そのg値は2.0040であった。N核の結合定数, 及びg値はアニリノ型スピニアダクトに特有な値である。また, *triplet* を与えた2コの水素核はBNBのm位水素と考えられるため, 成分(VIII)は $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ を捕捉したアニリノ型スピニアダクトのスロクトルと結論される。前章で述べた様に, BNBはラジカルのかた高士により, 反応点が異なる。Konahaらによれば, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$ はほど良いかた高士を持ち, ニトロキニド型, アニリノ型双方のスピニアダクトが生成すると報告されている⁹⁾。故に, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$ と同じかた高士を持つ $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ においても, 二種類のスピニアダクトが生成したものと考えられる。

Table 1

	Spin Adduct (a)	a^N (G)	a^H or a^D (G)	a_m^H (G) (b)	g_{iso}	Solution
I	RN(-O·)CH ₂ OH	13.9	13.9 (2H)	1.0	2.0062	CH ₃ OH
I'	RN(-O·)CD ₂ OH	"	2.2 (2D)			CD ₃ OH
II	RN(-O·)H	12.7	15.0 (1H)	0.9	"	CH ₃ OH
II'	RN(-O·)D	"	2.3 (1D)	"	"	CH ₃ OD
III	RN(-O·)OCH ₃	24.0	2.0 (3H)	"	2.0054	CH ₃ OH
III'	RN(-O·)OCD ₃	"	unresolved	"	"	CD ₃ OH
IV	RNO [•]	11.5	—	2.3	2.0044	CH ₃ OH
V	RN(-O·)OC ₂ H ₅	24.0	2.7 (2H)	0.9	2.0052	C ₂ H ₅ OH
V'	RN(-O·)OC ₂ D ₅	"	unresolved	"	"	C ₂ D ₅ OD
VI	RN(-O·)OC(H)(CH ₃) ₂	25.1	1.0 (1H)	1.0	2.0053	(CH ₃) ₂ CHOH
VII	RN(-O·)C(OH)(CH ₃) ₂	13.6	unresolved	unresolved	2.0059	"
VIII	RN-O-C(OH)(CH ₃) ₂	10.4	unresolved	1.8	2.0040	"
ref. (11)	RN(-O·)C(H)(CH ₃) ₂	13.3	22.2 (1H)	0.76	2.0060	(CH ₃) ₂ CHOH
ref. (11)	RN-O-C(H)(CH ₃) ₂	11.0	1.8 (1H)	1.8	2.0036~40	"
ref. (12)	RN(-O·)CH ₃	14.3	13.4 (3H)	1.1	2.0056	CH ₃ COOH
ref. (12)	RN(-O·)CD ₃	"	2.0 (3D)	"	"	CD ₃ COOD



(b) a_m^H is the coupling of two equivalent protons on metha position of R.

Table 1 Hyperfine splitting constants (gauss) and g -value for observed spin adducts.

-196°C に γ 線照射した場合には，メタノール，エタノールと同様にアルコキシラジカルスピロアダクトのスペクトルは観測されなかつた。

2-3-2 BNBアニオンのプロトン付加反応

前節において述べた如く，BNBのアルコール溶液を -196°C に γ 線照射すると，BNBが電子を捕捉して生じた BNB アニオンが観測された。BNBアニオンは昇温により減衰し，それに伴い水素原子スピロアダクトが生成することが判明した。0.07 mol% の BNB を加えた CH_3OH 溶液を，-196°C に γ 線照射し，-55°C に測定した場合の BNB アニオン (BNB^-) の減衰，及び水素原子スピロアダクト (BNBH) 生成の時間変化を Fig. 8 に示した。 $[\text{BNB}^-]_t$ 及び $[\text{BNBH}]_t$ は時間 t におけるそれぞれの濃度を， $[\text{BNBH}]_\infty$ は BNBH の生成が飽和に達したときの濃度を意味する。BNB アニオンの初期濃度を変えても，その半減期は変化せず，また，対数プロットより直線関係が得られたことは，BNB アニオンが一次反応により減衰していることを示している。また，水素原子スピロアダクトの生成も一次反応であり，その傾きが BNB アニオン減衰反応の傾きと一致している。又，反応速度定数の \ln プロットより，BNB アニオン減衰反応，及び水素原子スピロアダクト生

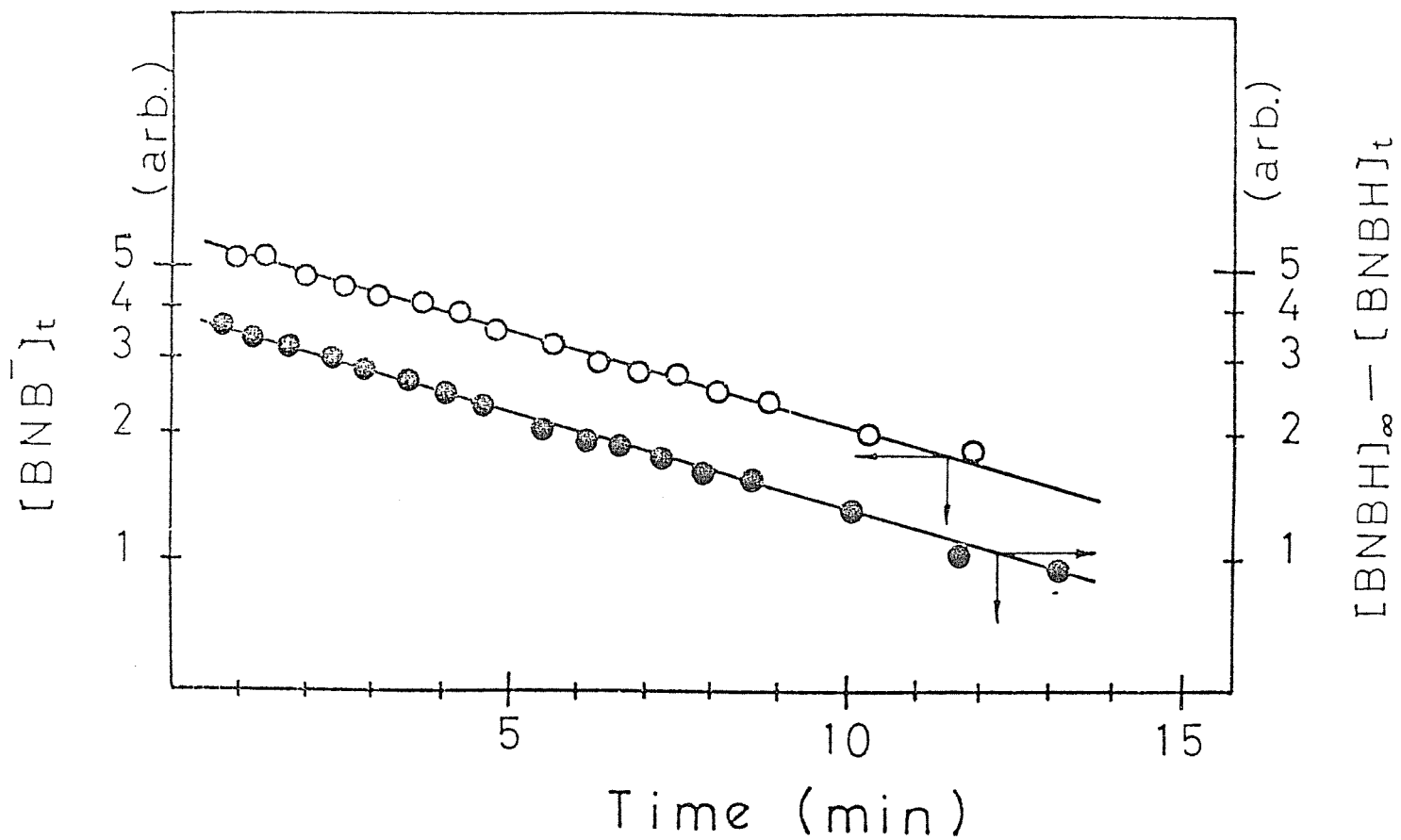


Fig.8. Logarithmic plot of $[BNB^{\bullet-}]_t$ and $[BNBH]_{\infty} - [BNBH]_t$ vs observed time (min) at -55°C for a 0.1 mol % BNB solution of methanol irradiated at -196°C .

成反応の活性化エネルギーが求められ、その値は供に約 18 kcal mol^{-1} であった。これらの一連の事実は BNB アニオンが H 原子ステニアダクトの先駆体である事を示している。

2-3-3 ステニアダクトの相対生成量

i) BNB の濃度効果

メタノールの放射線分解により生じたステニアダクトのそれぞれの相対生成量を、EPR 強度より求め、その BNB 濃度に対する変化を Fig 9 に示した。水素原子ステニアダクトの生成量が圧倒的に多い。メトキシステニアダクトと CH_2OH ステニアダクトの相対量比 $[\text{R-N}(\dot{\text{O}})\text{-OCH}_3] / [\text{R-N}(\dot{\text{O}})\text{-CH}_2\text{OH}]$ は、加える BNB が増すにつれて、0.6 (BNB 0.01 mole%) から 2.2 (BNB 0.7 mole%) へ増加した。また、BNB 濃度 0.7 mole% において、 CD_3OD を用いた場合には $[\text{R-N}(\dot{\text{O}})\text{-OCH}_3] / [\text{R-N}(\dot{\text{O}})\text{-CH}_2\text{OD}] = 1.2$ 、 CD_3OH では $[\text{R-N}(\dot{\text{O}})\text{-OCD}_3] / [\text{R-N}(\dot{\text{O}})\text{-CD}_2\text{OH}] = 1.8$ という値が得られた。 CD_3OH の場合に大きな相違が観測された。この事実は、ステニアダクト生成には明らかに同位体効果があることを示している。

ii) γ 線照射温度効果

BNB のアルコール溶液を -78°C に γ 線照射した

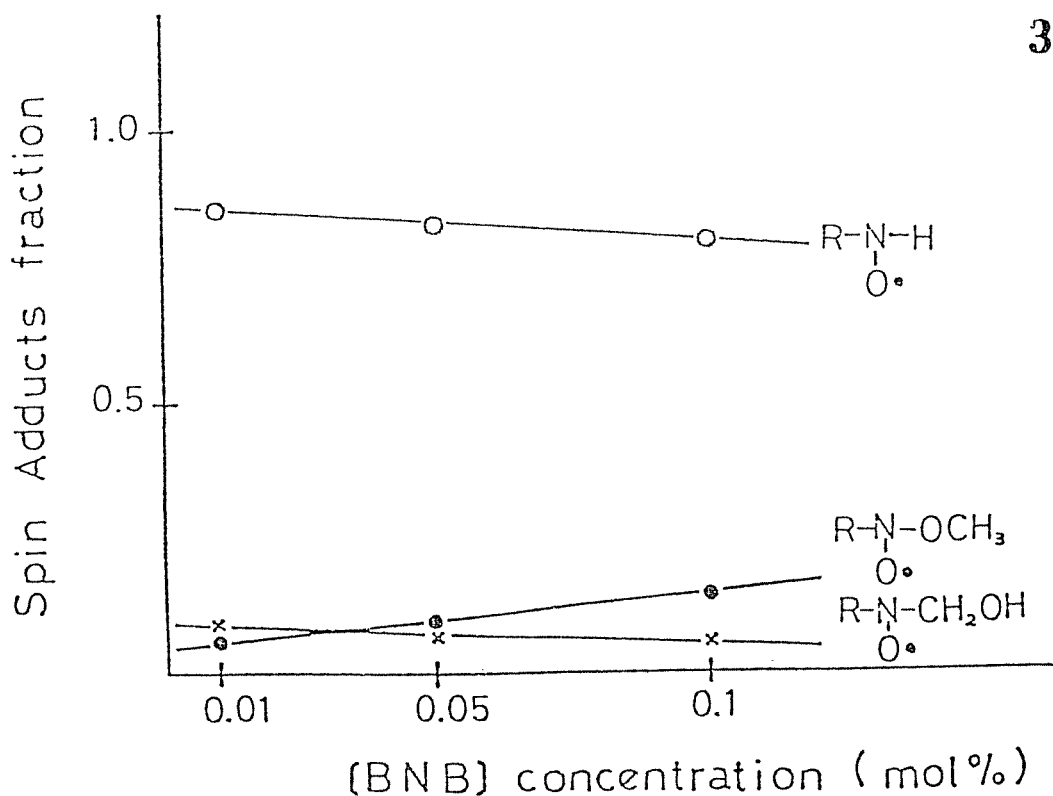


Fig. 9. Plot of the fraction of three different spin adducts formed in the CH_3OH system against an added BNB concentration (mol%). Gamma irradiation was carried out at -78°C .

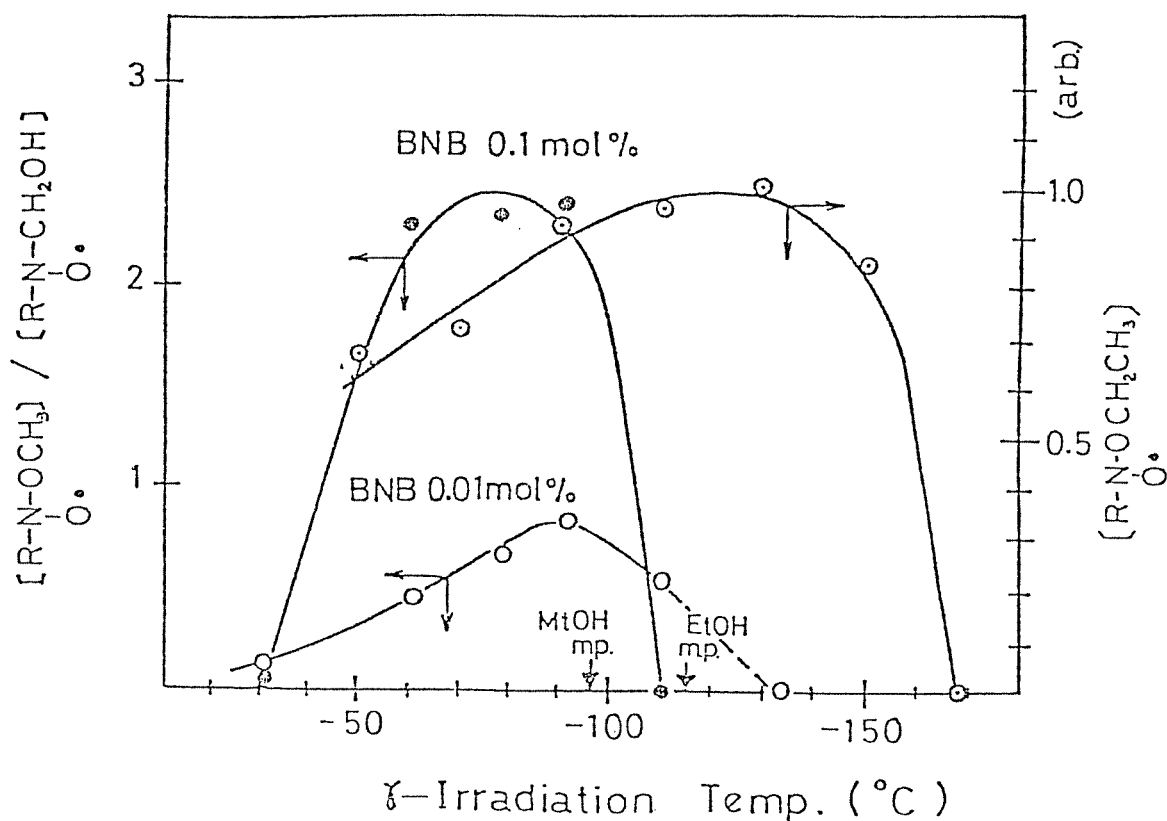


Fig.10. Plot of the spin adduct ratio $[\text{R}-\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{OCH}_3] / [\text{R}-\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{CH}_2\text{OH}]$ in the CH_3OH system and of the relative concentration of the $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\bullet_2$ spin adduct $[\text{R}-\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{OC}_2\text{H}_5]$ in the $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system against the irradiation temperature ($^\circ\text{C}$).

場合に捕捉されたアルコキシラジカルは、 -196°C でのγ線照射では全く観測されなかった。そのため、γ線照射温度を変えて実験を行い、その結果をFig 10に示した。照射温度の低下に伴い、アルコキシラジカルスピニアダクトの割合が増加し、融点付近で最大となり、融点以下では減少することが判った。

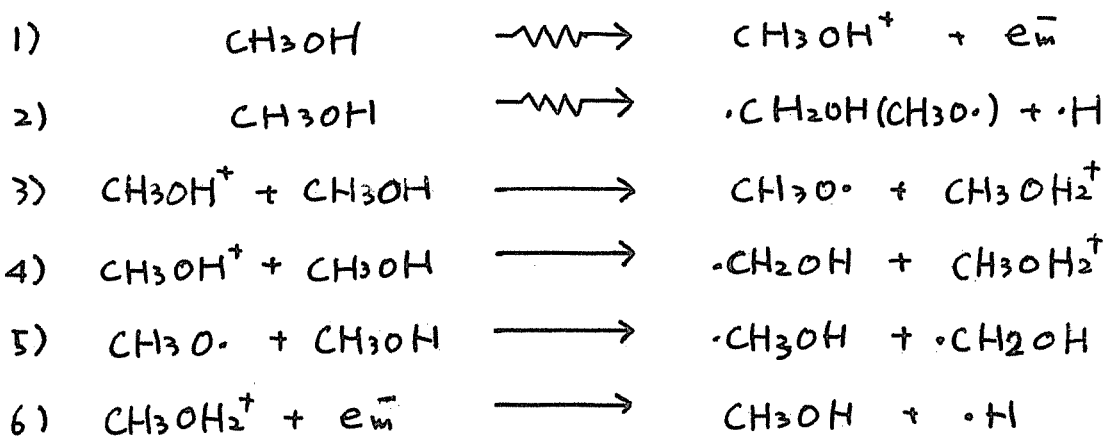
メタノールの場合、 -120°C 付近ではスピニアダクトの生成量は非常に減少した。この事は、約 -120°C でメタノールの結晶化が進み、メタノールとBNBの相分離が生じたためと考えられる。一方、エタノールの場合には、照射温度の低下に伴うスピニアダクト生成量の顕著な減少は見られなかった。

2-4 考察

フェニルアダクトの ESR スペクトルの解析より、
 メタノールの放射線分解では $\text{CH}_3\text{O}\cdot$, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\cdot\text{H}$
 が、エタノールでは $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$, $\cdot\text{H}$ が、
 2-プロピルアルコールでは $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{O}\cdot$, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$, $\cdot\text{H}$ が
 それぞれ検知された。 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$
 については、固相での放射線分解において、それぞ
 れ ESR にて観測されていた。^{1),2)} それに対して、その
 生成が間接的手段により推定されていた^{1),2)} $\text{CH}_3\text{O}\cdot$,
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{O}\cdot$ として $\cdot\text{H}$ がフェニルアダク
 トとして観測されたことは、フェニルトラップ法
 が放射線分解を研究する上で、有効な手法であるこ
 とを示している。BNB をフェニルトラップ剤とし
 て用いた場合、最大生成量をもつアダクトとして、
 $\cdot\text{H}$ が明瞭に観測された。一方、異なるフェニル
 トラップ剤 BNO を用いた Wargon⁶⁾, Sargent¹⁰⁾
 は $\cdot\text{H}$ フェニルアダクトを観測できなかった。PBN
 を用いた MaO⁸⁾ は $\cdot\text{H}$ フェニルアダクトを検知したが、
 その収量は非常に少なかった。⁸⁾ Sargent⁹⁾ は BNO を
 用いた "in situ radiolysis" することにより、生成した
 BNO の $\cdot\text{H}$ フェニルアダクトが非常に不安定であるこ
 とも見出した。⁹⁾ それに対し、本実験で用いた BNB
 は $\cdot\text{H}$ を捕捉し、生成した $\cdot\text{H}$ フェニルアダクトも十
 分安定であることがわかった。この事は BNB は水

素原子観測において、優れたスピントラップ剤であることを示している。但し、観測されたメタノールアダクトには、直接Hを捕捉したアダクトのみならず、BNOA=Oを経由したメタノールアダクトもあることに留意すべきである。

メタノールの凝縮相放射線分解においては次の様な機構が考えられている。^{1), 2)}



1)はメタノールのイオン化機構であり、2)はイオン化したメタノールと電子の再結合により生じた励起分子の分解機構である。3), 4)はメタノールイオンと中性メタノールとのイオン-分子反応であり、凝縮相においては、中性ラジカル生成の主要な反応と考えられている。この場合、メチル基、水酸基どちらのフラクションが移動するかが問題となる。気相におけるこのイオン-分子反応は質量分析器を用いて研究され、 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 共に生成し、その割合は³⁾ $[\cdot\text{OCH}_3]/[\cdot\text{CH}_2\text{OH}] = 1/1.3$ であると報告されている。

一方、BNBに捕捉された $[CH_3O]$ 及び $[CH_2OH]$ 量の相対比は用いる重水素置換メタノールにより顕著な相違を示した。例えば、BNB 0.1 mole % の CD_3OH 溶液を $-78^\circ C$ に電子線照射した場合、生成したアタクト量比は $[R-N-(O)OCD_3]/[R-N-(O)CD_2OH] = 18/1$ 、 CH_3OD では、 $[R-N-(O)OCH_3]/[R-N-(O)CH_2OD] = 12/1$ であった。気相放射線分解においてはYamamotoらが報告している¹¹⁾。これによると大きな同位体効果はなく、 $[OCD_3]/[OCD_2OH] = 1/1$ 、 $[OCH_3]/[CH_2OD] = 1/1.45$ である。液相と気相での同位体効果の大きな差は、液相と気相のイオン-分子反応の相違を示していると考えられる。即ち、液相ではその強い水素結合により、3)の反応が支配的に起り、 $CH_3O\cdot$ が生成する。次に、この $CH_3O\cdot$ による CH_3OH からの水素引抜き反応5)により、 $\cdot CH_2OH$ が二次的に生成すると仮定すれば、この反応5)の過程に大きな同位体効果が期待できる。この $CH_3O\cdot$ による水素引抜き反応5)の存在は、Fig-9に示した様にアタクトの相対生成量比 $[R-N-(O)OCH_3]/[R-N-(O)CH_2OH]$ が増えるBNBの濃度の増加に伴い、増加したことによることも支持される。

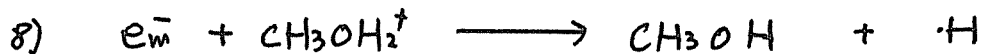
BNBが電子を捕捉して生じたBNBアニオンは、 α の減衰に伴い、 $\cdot H$ アタクトに転化した。 α の $\cdot H$ アタクト生成機構としては、次の二つのプロセスが考えられる。



こゝで、 CH_3OH_2^+ はイオン-分子反応 (3), 4) より生じたプロトン付加メタノールである。BNB アニオンのプロトン付加が反応 7) で生ずるならば、BNB アニオンの減衰、及びヒストニアダクトの生成が一次反応になるとは考えづらい。しかし、Fig 8 で示されている様に、その反応は一次反応であるため、反応 6) が妥当と考えられる。溶質アニオンのプロトン付加反応は、ナフタレンアニオン、セフェルアニオンなど数多くの例が報告されている¹²⁾。溶質アニオンの減衰は一次反応であり、水酸基のプロトン付加すると結論されている。故に、BNB アニオンの場合にも、反応 6) によりヒストニアダクトが生成すると考えられる。

一方、BNB アニオンより生ずるヒストニアダクト以外にも、H 原子を捕捉した・ヒストニアダクトも存在する。BNB アニオンのプロトン付加反応の活性化エネルギーは 18 kcal mol^{-1} と大きく、十分低温では、BNB アニオンを先駆体として生ずるヒストニアダクトは非常に少ないと考えられる。しかし、 -196°C で線照射後、同温度にて測定した場合、 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 、BNB アニオンと共にヒストニアダクトが観測された事より、H を捕捉した・ヒストニアダクトの生成を示

検出される。故に、液相放射線分解においても、 $\cdot\text{H}$ を捕捉した $\cdot\text{H}$ ステニアダクトの生成は十分に考えられる。水素原子の生成機構としては、上記の反応2)と、次の反応8)が考えられる。



CD_3OH を用いた場合には $\cdot\text{H}$ ステニアダクト、 CH_3OD では $\cdot\text{D}$ ステニアダクトのみ観測された。生成した水素原子はメチル基ではなく、水酸基の水素であることを示している。この結果は液相放射線分解におけるイオン-分子反応は3)が主反応であるとした先の推論と矛盾しない。即ち、 CD_3OH において、イオン-分子反応4)が起るならば、 CD_3OH_2^+ が生成する。このカチオンと電子が中和反応8)を行なえば、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{D}$ 共に生成し、 $\cdot\text{H}$ ステニアダクト、 $\cdot\text{D}$ ステニアダクト双方が CD_3OH の系においても観測される筈である。しかし、実際に観測されるのは、 $\cdot\text{H}$ ステニアダクトのみであるからである。

メタノールの -120°C 以下の低温で放射線照射した場合、 $\cdot\text{OCH}_3$ ステニアダクトは全く生成せず、 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ステニアダクトのみであった。この事実は、 -196°C 放射線分解において、観測されるラジカル種は $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ のみであることに対応する。しかし、 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ が全く生成しないとは考えられない。何故ならば、 -196°C

での放射線分解においても、捕捉される水素原子は水酸基の水素ばかりである。また、同様な結果が、水素原子捕捉剤として知られているエチレンの場合においても報告されている¹³⁾。即ち、エチレンを加之した CH_3OD 及び CD_3OH 溶液を -196°C に2分線照射し、同温度にて観測すると、それ以外の水酸基の水素が付加したエチラジカル $\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{D}$ 及び $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$ が検出された。故に、その水素の生成機構として、反応3)と8)、あるいは反応2)を考慮しても $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ は生成することになる。従って、 -196°C での放射線分解においても、 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ は生成するか、活性であり、隣接の CH_2OH より水素を引抜いて $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ を生成させると考へるのが妥当である。

以上、BNBをステントラップ剤として用いた実験結果に基づいて、メタノールの液相放射線分解の初期過程を考察し、イオン-分子反応は気相とは異なり、水酸基のプロトン移動が優先すると結論した。しかし、MaoらはPBNをステントラップ剤として用いて、生成ステントアダクトの比 $(\text{OCH}_3)/(\text{CCH}_2\text{OH}) = 0.7$ であると報告している⁸⁾。この値は気相での初期生成ラジカルの比に近い。さらに、Sargentらはステントラップ剤としてBNOを用いて“*in situ radiolysis*”で実験を行い、生成ステントアダクトの相対比より、液相での $\cdot\text{OCH}_3$ と $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ の生成比は1

に近いと報告した⁷⁾。しかし、彼らは最近、同じ系で BNO 濃度を変え、反応動力学的に解析を試みて、ラジカルの初期生成比 $[CH_3O\cdot]/[CH_2OH] = 2.5$ であると報告している¹⁴⁾。この値は気相での値とかなり異なっている。この様に、生成スピノアダクトの相対比に基づいて生成ラジカル $CH_3O\cdot$ 及び $\cdot CH_2OH$ の相対比を求めようとするとき、実験法、用いたスピノアダクト剤によりかなり異なった値が得られ、スピノアダクトの相対比のみに基づいて考察することは不十分と考えられる。従って、本実験では、スピノアダクトの相対比のみならず、その相対比の同位体効果、さらに水素原子の捕捉の結果に基づいて凝縮相放射線分解機構の考察を行った。

この章で述べたアルコールの放射線分解へのスピノアダクト剤法の応用は、この手法の放射線化学への応用の初期に行われたものである。その後、次章で述べる本研究を含めて、数多くの研究がこの分野で行なわれている。これらの研究を通じて、このスピノアダクト剤法により、放射線化学の初期過程反応機構を考察する際に問題となるいくつかの点が指摘されている。一つは、スピノアダクト剤が電子あるいは正孔を捕捉することである。この点については次章以下で詳しく述べる。今一つはスピノアダクト剤と中性ラジカルとの反応速度の問題である。即ち、生成ラジカルがとらえられスピノアダ

ット剤に捕捉されるかということである。BNBをステロイドラット剤として用いた液相マタール放射線分解の場合、Fig 9 からも明らかな様に、アルコールのイオン化で生成する電子を先駆体とする・Hステロイドラットの生成量に比べ、カチオンを先駆体とする $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 及び $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ラットの生成量の合計が約20~40%であることは、生成 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ または $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ の全量が捕捉されない可能性がある。しかし、この章の結論を導く根拠と考えた顕著な同位体効果においては、BNBと $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 及び $\text{CD}_3\text{O}\cdot$ との反応、また、BNBと $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 及び $\cdot\text{CD}_2\text{OH}$ との反応における反応速度定数に大きな差はないと考えられるため、生成ラジカルの全量がBNBに捕捉されるべくとも、結論に大きな影響はないと考えられる。

最近、Dobasの研究によれば、オクタールラジカルの捕捉につき、BNBの速度定数は $2.3 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ であり、2,3,5,6 テトラキシルニトロゲンゼン (ND) 及び 2,3,4,5,6 ペンタキシルニトロゲンゼンに比べ約3倍小さいとされている¹⁵⁾。しかし、オクタールラジカルは“かなり高い”ラジカルであり、BNBとの反応においては立体障害が大きく、アニリン型ステロイドラットに与るため、後二者のステロイドラット剤と比べ大きな速度定数の相違が現れたものと考えられる。BNBによる $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ の捕捉は、他のニトロゲンゼン誘導体と同様、ニトロキシド型ス

ヒンアダクトを早えるため、 α -ブチルラジカルを捕捉する場合より、 γ の反応速度定数の差は小さいと考えられる。

一方、ニトロソベンゼンと $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ の反応において、電子移動が起こり、ニトロソベンゼンアニオンが生ずることが知られている。⁽¹⁶⁾ 従って、同様な芳香族ニトロソ化合物であるBNBの場合にも、この電子移動反応が無視できない可能性もある。しかし、 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ とBNBの反応が不可能と考えられる、 -196°C メタール固相においても、 H スピニアダクトの生成が認められたことより、 H 原子を捕捉したスピニアダクトも存在している。

従って、捕捉された H 原子が全て水酸基の水素であった事実、及び気相とは異なる、大まな同位体効果を観測された事実は、液相メタール放射線分解において、水酸基のプロトン移動が生ずるイオン-分子反応が優先することを示していると考えられる。

2-5 結 論

メタールの放射線分解では $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ と $\cdot\text{H}$ が、エタールでは $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ と $\cdot\text{H}$ が、2-70 $^\circ\text{C}$ / 110 $^\circ\text{C}$ では $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}\cdot$ 、 $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ と $\cdot\text{H}$ が生成することがBNBを用いたスピニアダクト法により明らかになった。BNBの H スピニアダクトは

安定であり、BNBは水素原子捕捉に優れてゐる。
また、BNBは電子を捕捉しアニオンとなり、そのBNBアニオンを先駆体として生ずる・H₂CO⁻アダクトも観測された。メタノールの液相放射線分解において、気相とは異なる大きな同位体効果を観測した。液相と気相でのイオン-分子反応の相違が結論された。

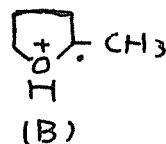
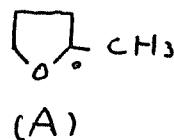
References

- 1) L. Kevan in "Actions Chimiques et Biologiques des Radiations", ed. by M. Haissinsky, 13th series, Masson & Cie, Paris, 57 (1969)
- 2) J. Teply, Radiat. Res. Rev. 1, 361 (1969)
- 3) a) Y. Iizuka, Jap. Radiat. Chem. 1, 3 (1960)
b) J. C. J. Thynne, F. K. Amenu-Kpodo, and A. G. Harrison, Can. J. Chem. 44, 1655 (1966)
- 4) C. F. Luck and W. Gordy, J. Am. Chem. Soc. 78, 3240 (1956)
- 5) F. S. Dainton, I. V. Janousky, and G. A. Salmon, Chem. Comm. 335 (1969)
- 6) J. A. Wargon and F. Williams, J. Am. Chem. Soc. 94, 7917 (1972)
- 7) F. P. Sargent, E. M. Gardy, and H. R. Falle, Chem. Phys. Letters 24, 120 (1974)
- 8) S. W. Mao and L. Kevan, Chem. Phys. Letters 24, 505 (1974)
- 9) S. Terabe and R. Konaka, J. Am. Chem. Soc., 93, 4306 (1971)
- 10) F. P. Sargent and E. M. Gardy, Can. J. Chem. 52, 3645 (1974)
- 11) 山本, 藤原, 飯塚, 質量分析 12, 93 (1964)
- 12) I. A. Taub, D. A. Haster, M. C. Sauer, Jr., and L. M. Dorfman, J. Chem. Phys. 41, 979 (1964)
- 13) J. Teply, Int. J. Radiat. Phys. Chem. 6, 379 (1974)
- 14) F. P. Sargent and E. M. Gardy, J. Phys. Chem. 80, 854 (1976)
- 15) T. Doba, T. Ichikawa, and H. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Japan, in press
- 16) K. D. Asmus, G. Beck, A. Henglein, and A. Wigger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 869 (1966)

第3章 2-メチルテトラヒドロフラン の凝縮相放射線分解

3-1 緒言

放射線化学において、イオニ種の挙動は重要である。特に、溶媒和電子なる概念が提出されて以来、各種の物質について、その生成イオニ種の挙動が調べられてきた。アニオンを捕捉する媒質としては、アルコール、エーテル類が適している。そのうち、特に2-メチルテトラヒドロフラン(2-MTHF)は -196°C において、ガラス状態となり、吸収スペクトルの測定が容易で、さらにγ線照射により捕捉電子を生ずる媒質として、数多くの研究に用いられてきた。⁽¹⁾しかし、MTHF自身の放射線分解の研究は数少く、その分解機構はまだ完全に解明されていなか
る。 -196°C にて、MTHFにγ線を照射すると、捕捉電子に
よって、7本線に分離したMTHFラジカルのEPRスペクトルが観測される。これは、



A), B) 二種類のMTHFラジカルであり、それぞれ
同一の7本線スペクトルを示すと考えられて^{2), 3)}いた。
しかし、最近 Lin等⁴⁾はMTHFの代りにMTHF-d₃

$(\text{D}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2\text{CH}_3)$ を用いたときは，単一ラジカル種のスペクトルとしては説明できな⁴⁾い 9 本線を得た。A) 及び B) と同じ MTHF ラジカルが生成するならば，それは全く同じ 7 本線のスペクトルを示すべきである。この事實は，MTHF の放射線分解においては従来の説とは異なり，数種類の MTHF ラジカルが生じていることを示すものと考えられる。

故に，本実験では，スピントラップ法を用いて， -196°C ガラス相，及びほとんど実験が行なわれたい液相での MTHF 放射線分解機構を明らかにすることを目的としている。

3-2 実験方法

市販の MTHF (東京化成，特級試薬) を，20% 水酸化ナトリウム水溶液で数回洗った後，飽和塩化ナトリウム水溶液で洗った。洗浄後の MTHF に塩化カルシウムを加え脱水し，さらに水素化カルシウムを加え還留し，分留蒸留を繰返した。この様にして精製した MTHF を，Na-K 合金を入れた容器内に真空蒸留し，保存した。ジフェニル (東京化成，ゾーニ精製試薬) は，そのまま用いた。N,N,N',N' テトラメチル - p - フェニレンジアミン (TMPD) は塩酸塩として市販されているため，水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ，HCl を除き，昇華法により

精製した。テトラヒドロフラン（※井化学，スペクトル用特製試薬），シクロペニタニ（東京化成，スペクトル用特製試薬）は真空蒸留を3回行ったものを用いた。スピロニラツピニフ"割のBNBは東京大学，稲本研究室より，BNO，ND-d₁₂は塩野義製薬（株）小中氏より，それぞれ頂いたものをそのまま用いた。放射線照射は60°Cのγ線をを用い，線量率0.9 Mrad/h 暗黒中に2行った。全吸収線量は0.005~0.16 Mradであった。紫外線照射は，光源として東芝光化学用高圧水銀燈H-400-Pを用い，東芝フィルターUT-29を通して行った。MTHFラジカル，β^ωスピロニラダクトの生成量は，一次微分のESRスペクトルを2重積分し，純粋なMTHF中に生ずるMTHFラジカルのG値を3として，比較し求めた。

3-3 実験結果

3-3-1 液相放射線分解

0.1 mol%のBNBを含むMTHF溶液を，-78°Cにてγ線照射し，-20°Cにて測定したESRスペクトルをFig 7-aに示した。この試料を+50°Cへ昇温すると，スペクトル強度は次第に減少した。十分に熱処理した後では，Fig 7-bに示したスペクトルに変化した。この18本線のスペクトル(I)は triple-triple-doublet と解析され，それぞれ13のN核(11.4 G)，23の水素

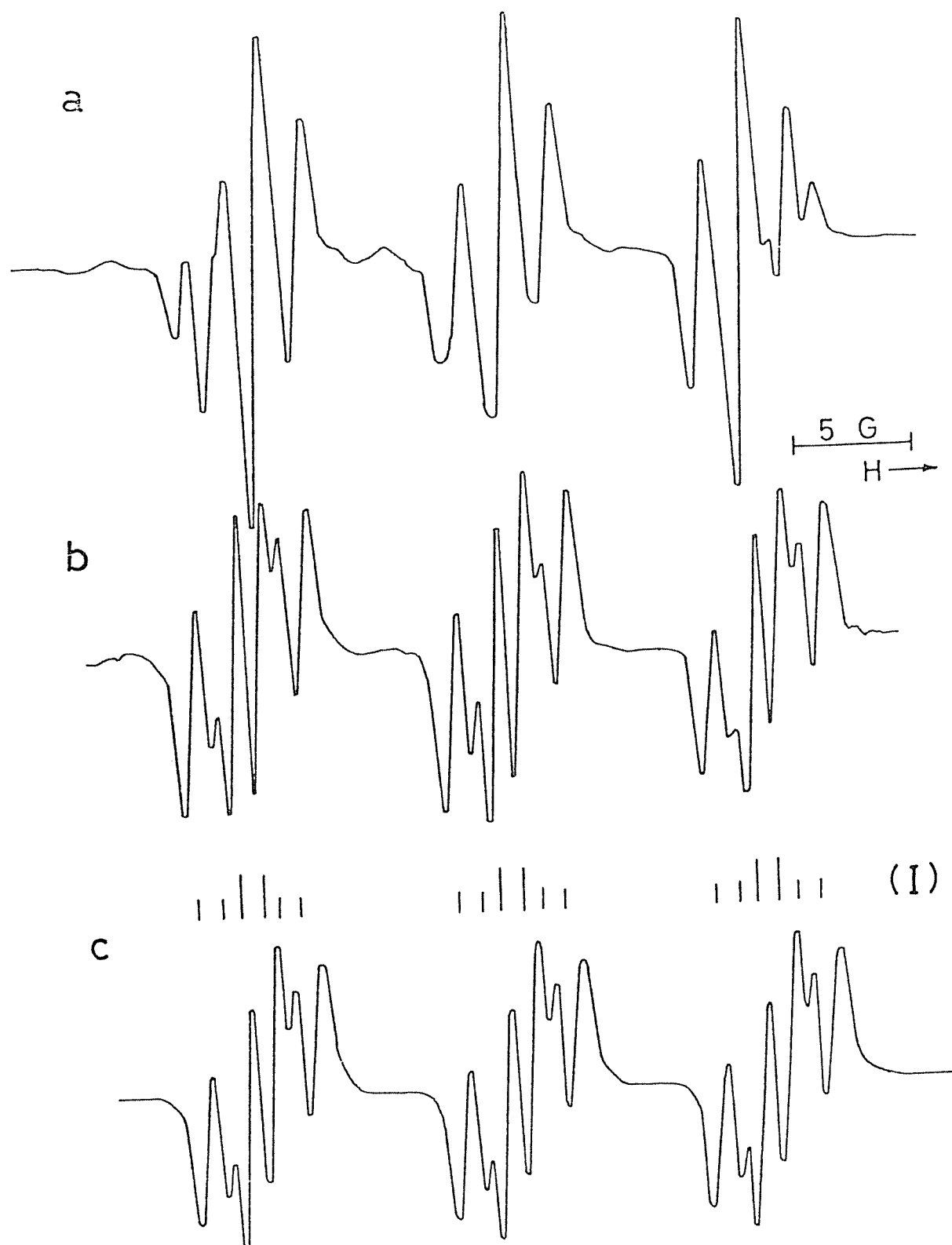


Fig. 1. a) ESR spectrum of 0.1 mole % BNB in 2-MTHF at -20°C after γ -radiolysis at -78°C . b) after heat-treatment at $+50^{\circ}\text{C}$ (spin adduct I) c) spectrum simulated to that of spin adduct I.

核 (1.75 G), そして 1 コの水素核 (7.0 G) による *h.f.* 分離を示して 113。この *h.f.* 定数を仮定して, ミュニレーションを行い, 理論スペクトルを求め, それを Fig 1-c に示した。実測のスペクトル, Fig 1-b と良好一致を示して 113。また, その g 値は 2.0040 であり, その N 核の *h.f.* 定数と共に, このスペクトルは, カチオンラジカルと BNB の反応により生ずる, アニオン型ステロアダクトに起因することを示して 113。7.75 G の *h.f.* 分離は BNB の 2 コの m 位水素によるものと考えられるため, 7.0 G の *h.f.* 分離を示したのは, MTHF の水素である。故に, このステロアダクトは, MTHF の *sec*-ラジカルを捕捉したアニオン型ステロアダクトである。

BNB の濃度が小さい場合, Fig 2-a に示した ESR スペクトルが得られた。この試料も同様に, $+50^{\circ}\text{C}$ にて熱処理すると, Fig 2-b に示した *triple-triplet* が明瞭に観測された。これは, 1 コの N 核により 10.6 G, 2 コの m 位水素核により 7.9 G に分離したスペクトルと考えられ, MTHF の水素による *h.f.* 分離は全く現われなくなる。そのため, MTHF の *tert*-ラジカル ($\text{C}(\text{O})\cdot\text{CH}_3$) を捕捉したアニオン型ステロアダクトと固定される。

Fig 3-b には, Fig 1-a のスペクトルより, スペクトル (I) を差し引きすることにより分離されたスペクトルを示した。このスペクトルは Fig 2-b に示したスペクトル

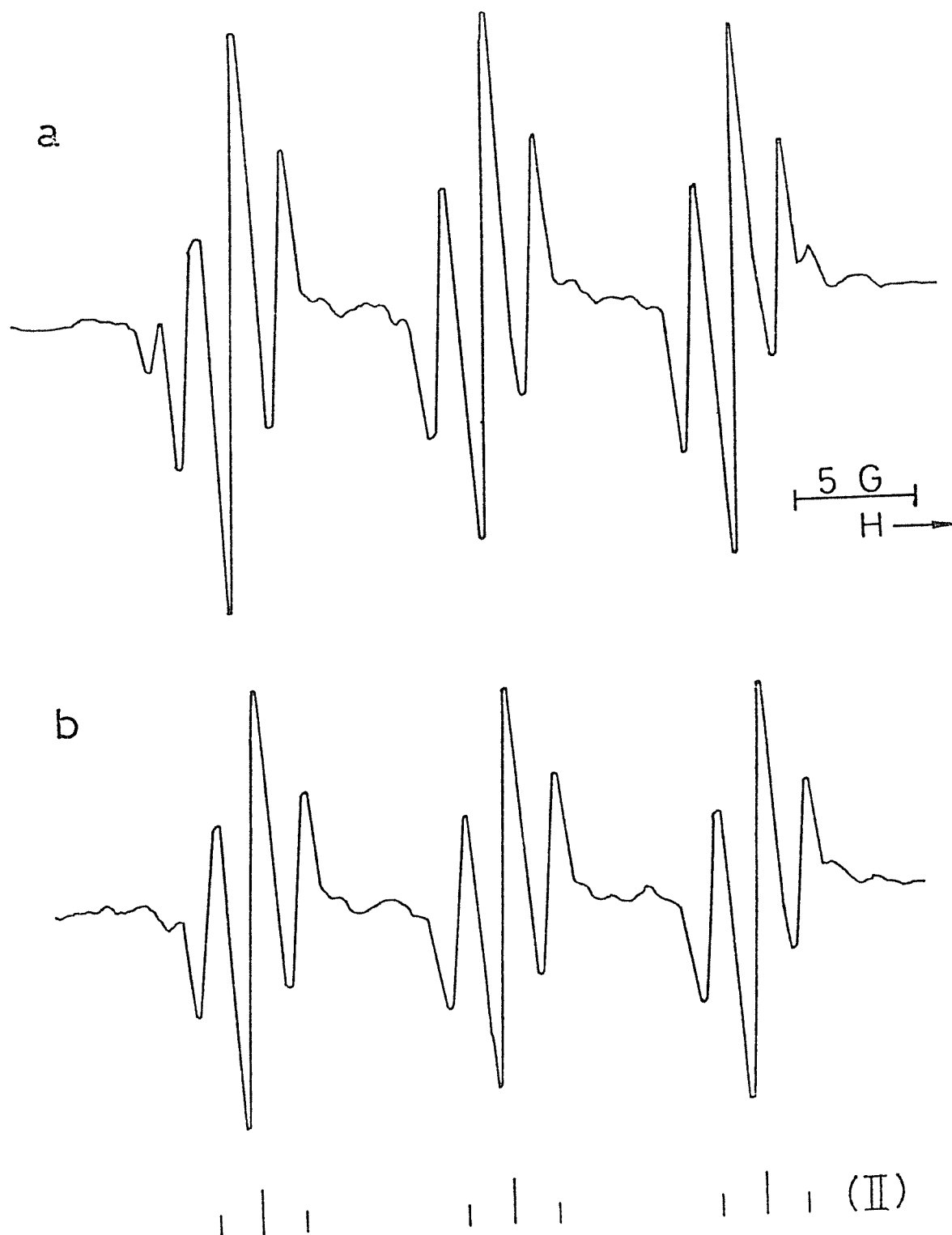


Fig. 2 ESR spectra of 0.01 mole % BNB in 2-MTHF at -20°C after γ -radiolysis at -78°C . a) No heat-treatment, b) after heat-treatment.

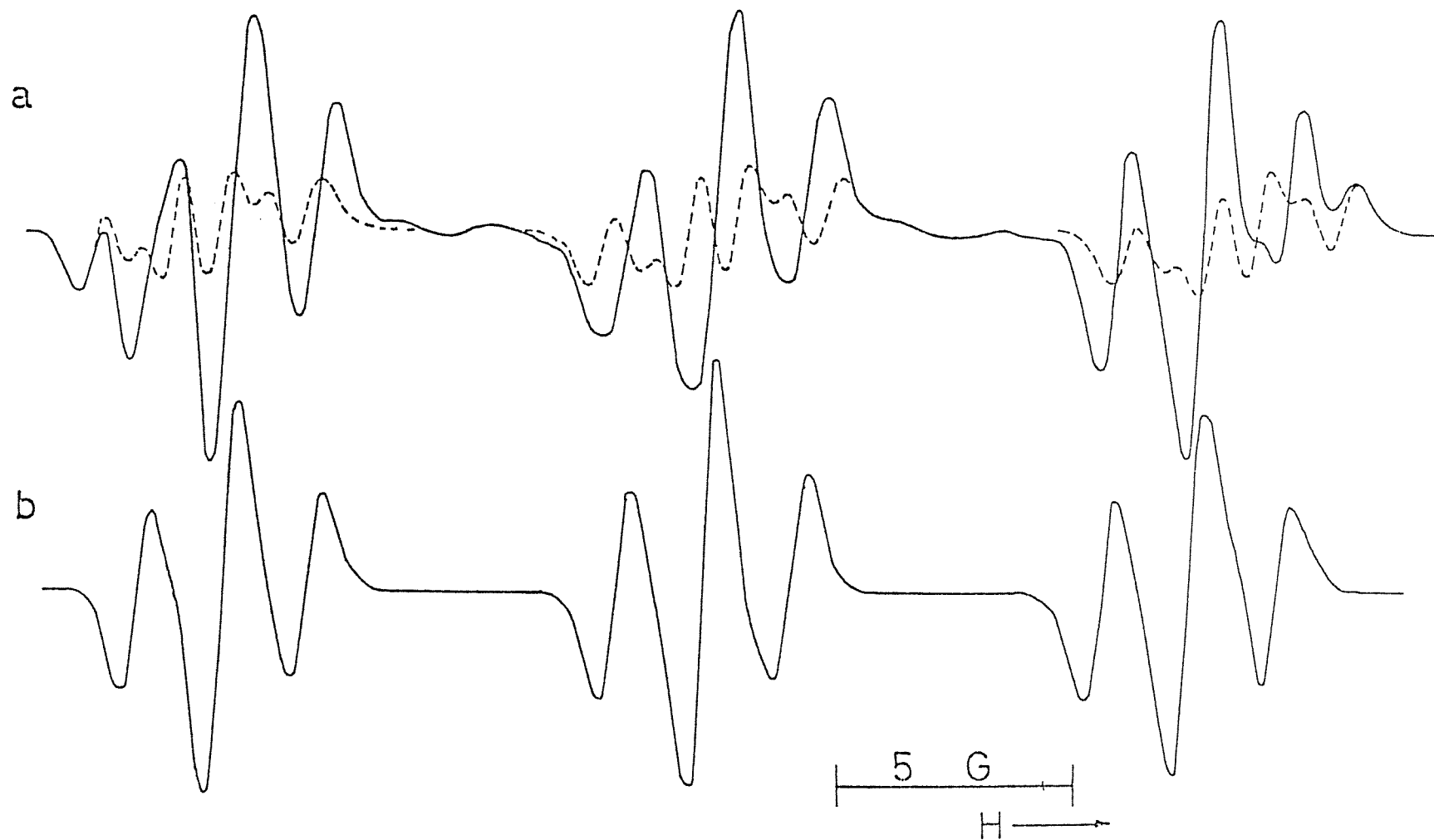
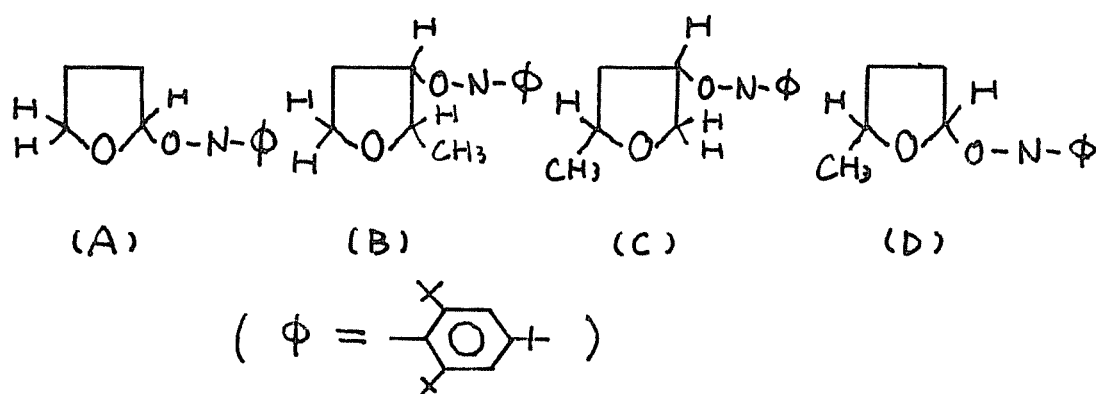


Fig. 3 a) ESR spectrum of 0.1 mole % BNB in 2-MTHF at $+20^\circ\text{C}$ after γ -radiolysis at -78°C (solid line) and after heat-treatment (dotted line) b) spectrum obtained by graphically subtracting the dotted line from the solid line in a.

フトル (II) と全く一致する。この事實は、MTHF の放射線分解により、二種類のラジカルが生成し、BNB に捕捉されたことを示している。即ち、その 1 つは *tert*-ラジカル ($\text{C}^{\bullet}(\text{O})\text{CH}_3$) であり、他の 1 つは *sec*-ラジカルである。尚、この 2 種類のラジカルはステロニラツテニブ剤として、BNO または ND-d₁₂ を用いた場合にも捕捉され、観測された。

MTHF の *sec*-ラジカルを捕捉したステロニアダクト (I) の構造として、次の 4 つが考えられる。



X 4 基の解離により生ずるラジカル (A) は次の 2 つの理由より除外される。

- 1) MTHF の放射線分解において、C-C 結合が分裂して生ずる X 4 基ラジカルは全く観測されていない。
- 2) X 4 基ラジカルが生成したならば、BNB に捕捉され、ステロニアダクトとして観測されるはずだが、その形跡は全くない。

他の3つの可能性 B), C), D)を検討するために、テトラヒドロフラン (THF), BNB, ニクロゲンタンを用いて実験を行った。

Fig 4-aには, BNBを0.1 mol% 加えた THF 溶液を -78°C に γ 線照射し, -30°C にて測定した ESR スペクトルを示した。このスペクトル(III)は, Fig 1-b に示した MTHF の sec-ラジカルステニアダクトのスペクトル(II)と全く同一である。この試料を $+50^{\circ}\text{C}$ へ昇温すると, スペクトル強度は次第に減少した。しかし, スペクトルの構造は全く変化しなかった。BNB の濃度及び γ 線照射温度を変えた場合にも, 生成したステニアダクトのスペクトルの構造は全く同一であった。これらの事実はスペクトル(III)が単一種のステニアダクトであることを示している。THF の放射線分解においては, α 位の水素が解離して sec-ラジカル (C1CC(O)C1) が生成すると考えられている。^{5), 6)} しかし, 他の sec-ラジカル (C1CC(O)C1) が生成し, BNB に捕捉され, それがステニアダクト(III)であるならば, そのスペクトルの構造は, ニクロゲンタン4ルラジカル (C1CC(O)C1) を捕捉したステニアダクトのそれと一致するはずである。

Fig 4-b には BNB の ニクロゲンタン 溶液を γ 線照射することにより生成した, ニクロゲンタン4ルラジカルステニアダクト(IV)の ESR スペクトルを示した。Fig 4-a) のスペクトル(III)とは全く異なる。故にステニ

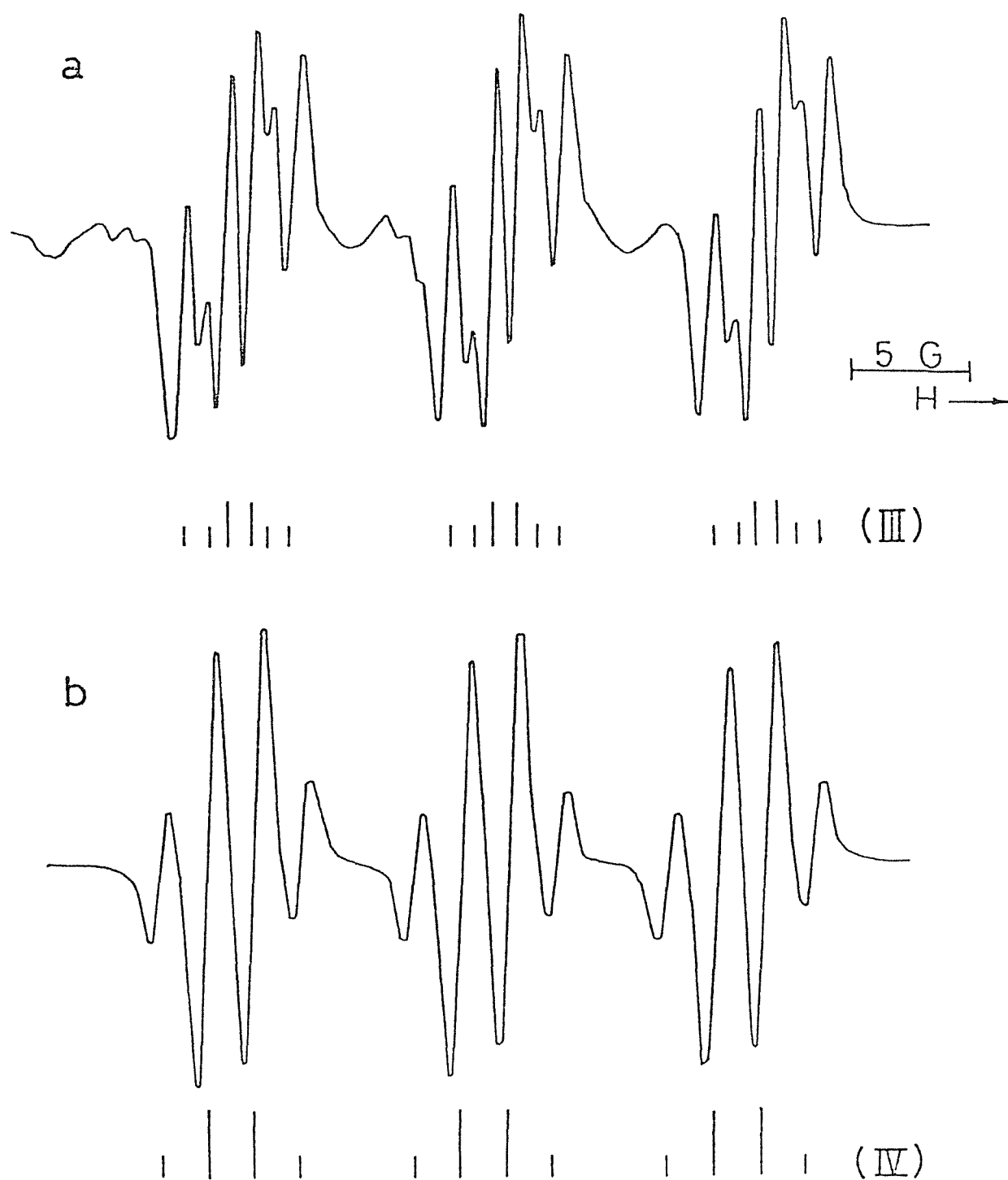
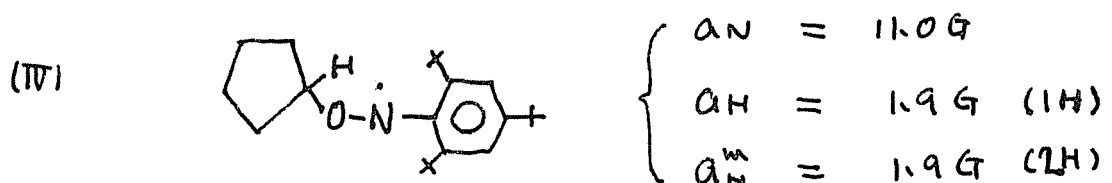
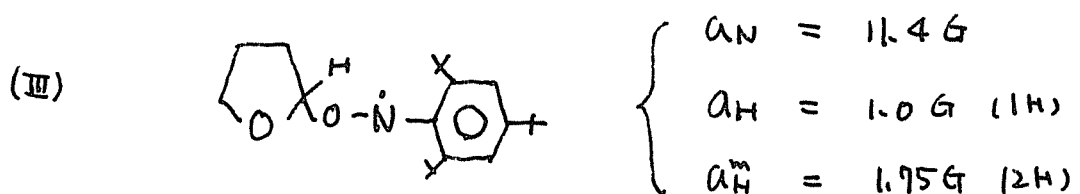
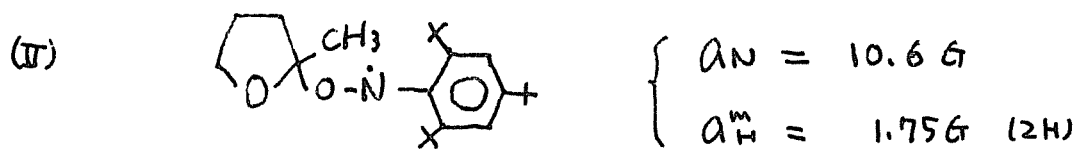
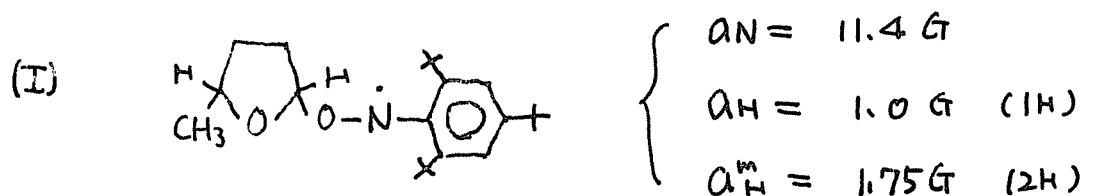


Fig. 4 ESR spectra of (a) 0.1 mole % BNB in THF at -20°C after γ -radiolysis at -78°C and (b) 0.1 mole % BNB in cyclopentane at -20°C after γ -radiolysis at -196°C .

アダクト(Ⅳ)は従来考えられた THF ラジカル ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$) を BNB が捕捉したア=リノ型ステロ=アダクトであると結論される。

さて, THF, 及び $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ = タ = に ついて得られた結果を考慮すれば, MTHF のステロ=アダクト (I) の構造は, (D) が妥当である。即ち, (B) と (C) では $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ = タ = の場合と同じアダクト (Ⅳ) を示すと考えられ, (D) のみが THF ラジカルステロ=アダクト (Ⅳ) と同じ構造と有しているからである。結局, MTHF の液相放射線分解においては, 2種類の MTHF ラジカル ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^{\cdot}\text{CH}_3$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^{\cdot}\text{H}$) が生成すると結論される。尚, 観測されたステロ=アダクト, 及びその k.f. 結合定数を以下にまとめた。



3-3-2 -196°C ガラス相放射線分解

i) 生成したステロニアダクトとその生成量

0.7 mol% の BNB を含む MTHF 溶液を, -196°C 暗黒中にし, 0.02 Mrad の線照射し, -30°C にし測定した ESR スペクトルが Fig 5 である。このスペクトルは図中にステッププロットで示した様に, スペクトル (I), (II) 及び (IV) の重畳である。(I) 及び (II) は液相放射線分解においし観測されたステロニアダクト (I) 及び (II) のスペクトルと全く同一である。それゆえ, sec-ラジカル ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{H}$), tert-ラジカル ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) を捕捉したステロニアダクトである。スペクトル (IV) は triple-double-triplet と解析され, 1 コの N 核により 11.8 G , 1 コの水素核により 13.7 G , さらに 2 コの水素核により 0.9 G の大分離を示すニトロキニド型のステロニアダクトである。これは水素原子ステロニアダクトと同定でき, 前章で述べた様に, アルコールの放射線分解においしにも観測された。尚, MTHF 系で観測された水素原子ステロニアダクトの窒素, 水素核の大定数の値がアルコール系の大定値 ($a_N = 12.7 \text{ G}$, $a_H = 15.0 \text{ G}$) より小さいのは, MTHF とアルコールの極性の相違によるものと考えられる⁽⁷⁾。また 後述するように, BNB アニオンの減衰に伴い, ステロニアダクト (IV) が生成する事実も, その同定を支持していし。

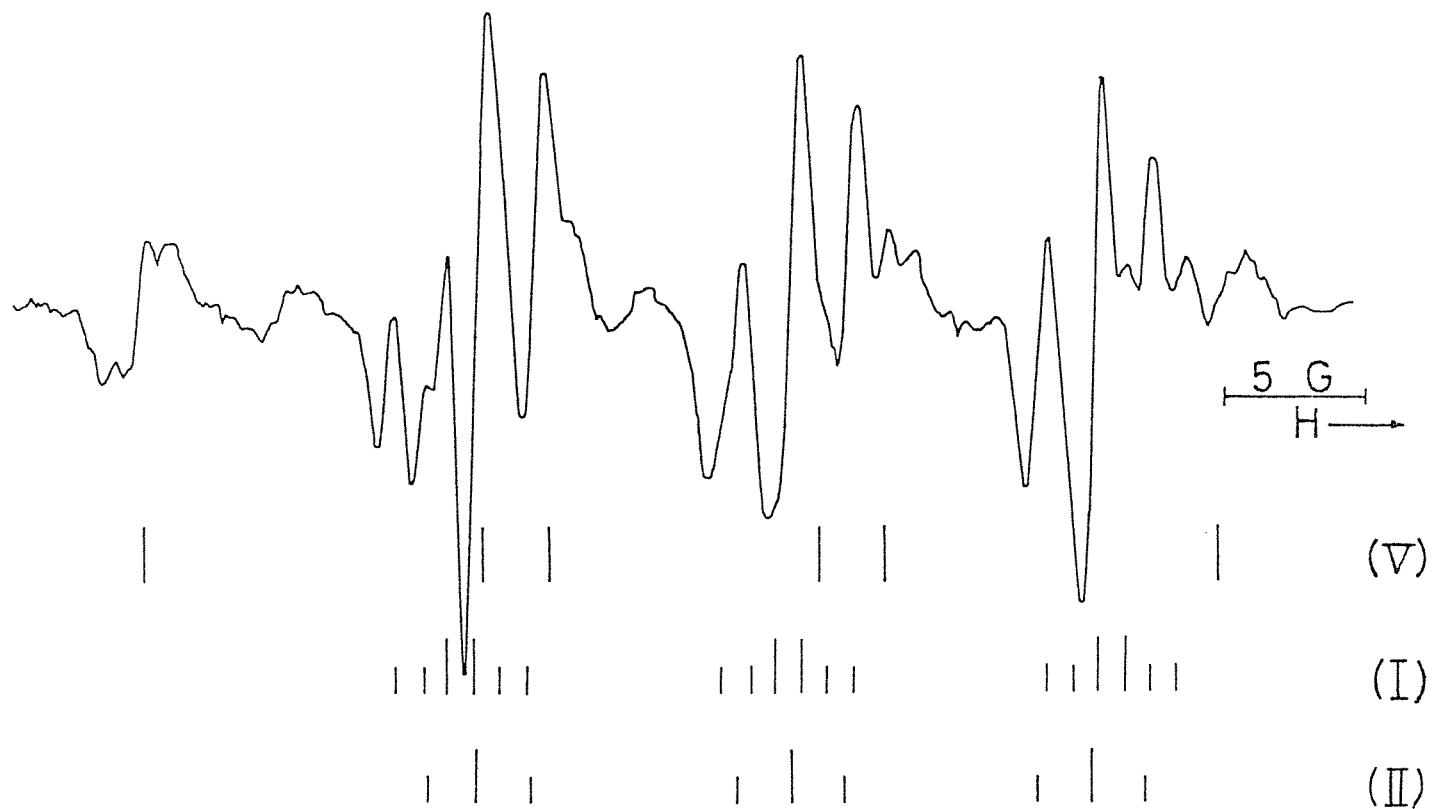


Fig. 5 ESR spectrum at -30°C of a γ -irradiated solid solution of 0.1 mole % BNB in 2MTHF at -196°C . The stick diagrams show resonance positions of the hydrogen atom spin adduct (V), the secondary type 2-MTHF radical spin adduct (I) and the tertiary type 2-MTHF radical spin adduct (II).

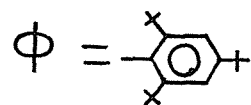
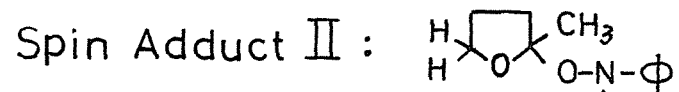
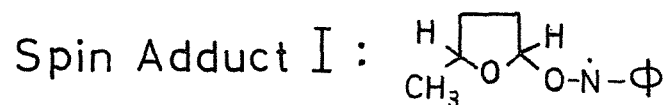
この水素原子スピンアダクトは不安定であり、 -60°C 以上の高温では減衰した。しかし、他のスピンアダクト (I), (II) は安定であり、また水素原子スピンアダクトの減衰に伴う変化は見られなかった。スピンアダクトの生成量を Table 7 に示した。全吸収線量が 0.02 Mrad では、生成した MTHF ラジカルのうち、約 $30-50\%$ が BNB に捕捉され、スピンアダクトになってくる。照射線量を増加すると、BNB に捕捉される割合は減少した。しかし、 0.035 Mrad 以下では、その収量比に大きな相違はなかった。

ii) BNB アニオン

Fig 6-a には、 $0.01\text{ mol}\%$ の BNB を含む MTHF 溶液を暗黒中、 -196°C に照射し、同温度にて測定した ESR スペクトルを示した。このスペクトルは MTHF ラジカルからの 7 本線、捕捉電子の *singlet* 及び未知の成分に分解される。この試料に可視光を照射し、捕捉電子を *photo-bleach* すると Fig 6-a に破線で示したスペクトルへ変化した。矢印で示した MTHF ラジカルのスペクトル強度は減少し、従って観測された未知成分の強度は増加した。この未知成分は、破線で示した *photo-bleach* 後のスペクトルより、MTHF ラジカルのスペクトルを差し引きすることにより分離でき、それを Fig 6-b に示した。

Table 1 . Yields of 2-MTHF Radicals(MT·), BNB⁻ and Spin Adducts
in BNB/ 2-MTHF System

BNB mol %	Before Photobleaching		After Photobleaching		Spin Adduct		
	G(MT·)	G(BNB ⁻)	G(MT·)	G(BNB ⁻)	G(I)	G(II)	G(BNBH)
0.01	3.1	0.15	2.5	1.0	0.6	0.25	0.6
0.1	3.3	1.3	3.2	1.6	1.05	0.5	1.2



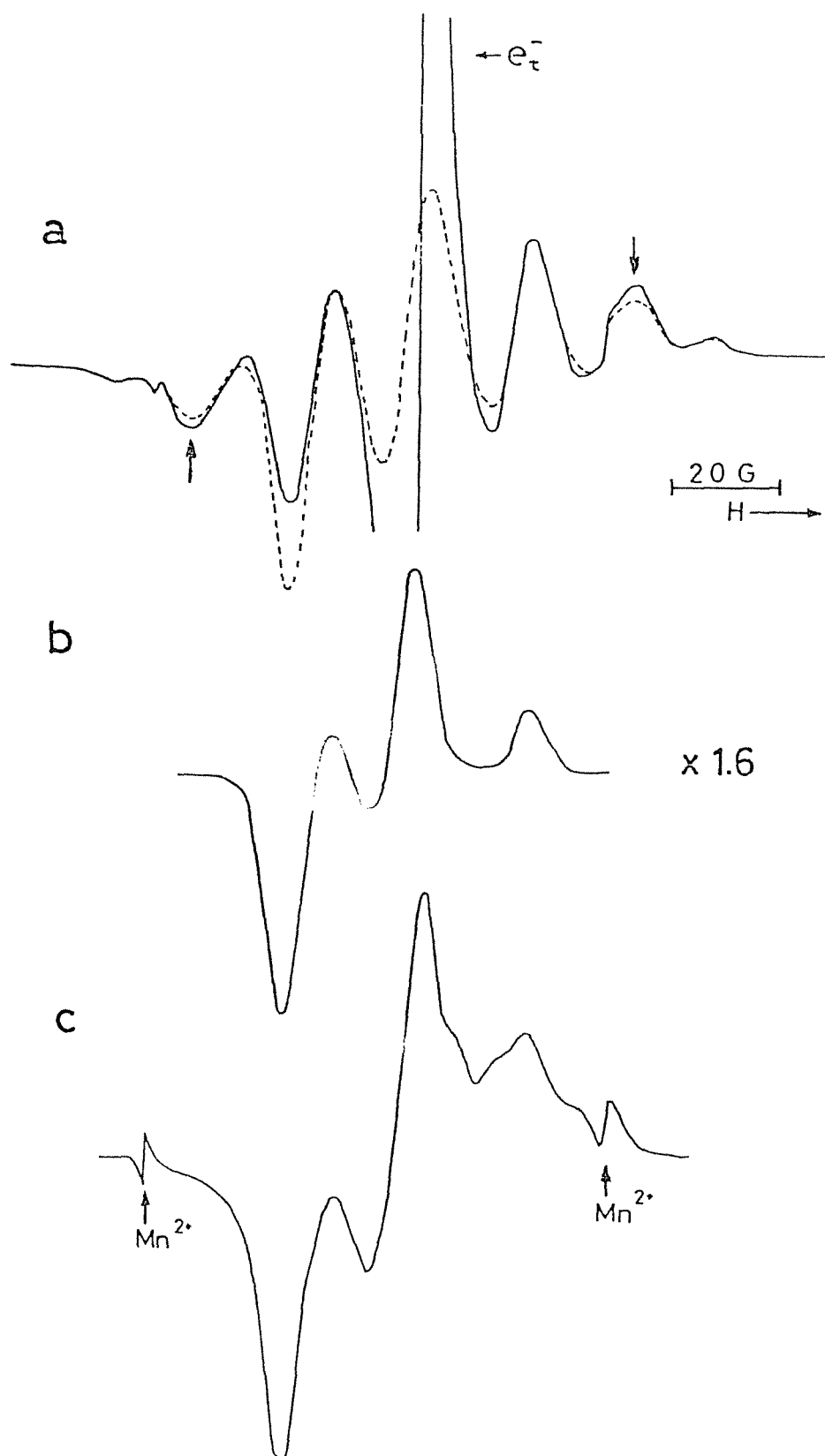


Fig. 6 a) ESR spectrum of a γ -irradiated solid solution of 0.01 mole % BNB in 2-MTHF recorded at -196°C before (solid line) and after (dotted line) exposure of the sample to visible light. b) Spectrum obtained by graphically subtracting pure 2-MTHF radical spectrum from the dotted line spectrum of (a) Amplitude gain was 1.6 times higher than that in (a). c) Spectrum of a U.V. irradiated solid solution containing 0.02 mole % TMPD and 0.1 mole % BNB in MTHF at -196°C .

即ち、この成分は最大分離中約 24.4G を有する非対称三重項である。BNB の濃度が増加すると、捕捉電子は減少し、この三重項が増加した。この三重項を示すラジカル種を同定するために、次の実験を行った。容易に光イオン化し、電子を放出することが知られていゝ N, N, N', N' テトラメチル- p -フェニルアミン (TMPD) を BNB と共に MTHF に加え、 -196°C に紫外線照射 ($\lambda \geq 290\text{nm}$) した。観測された ESR スペクトルを Fig 6-C に示した。TMPD⁺ の幅広リスペクトルに重なる、Fig 6-b と同じ三重項が観測された。以上の事実より、この三重項は、BNB が電子を捕捉して生じた BNB アニオンであると結論される。その BNB アニオンの生成量を Table 7 に示した。

BNB と共に、電子捕捉剤として知られていゝセフェニルを MTHF に加えた系について、研究を行った。Fig 7-a は 0.01 mol% の BNB と、0.2 mol% のセフェニルを MTHF に加え、暗黒中 -196°C に紫外線照射し、同温度にて測定された ESR スペクトルである。捕捉電子の singlet はほとんど観測されず、BNB アニオンとセフェニルアニオンが生成していゝ。この試料に可視光を照射すると、Fig 7-b へ変化した。セフェニルアニオンは photo-bleach され、BNB アニオンのスペクトルは顕著に増加した。また、同様の試料を、暗黒中 -196°C に紫外線照射後、暗黒中に -170°C へ

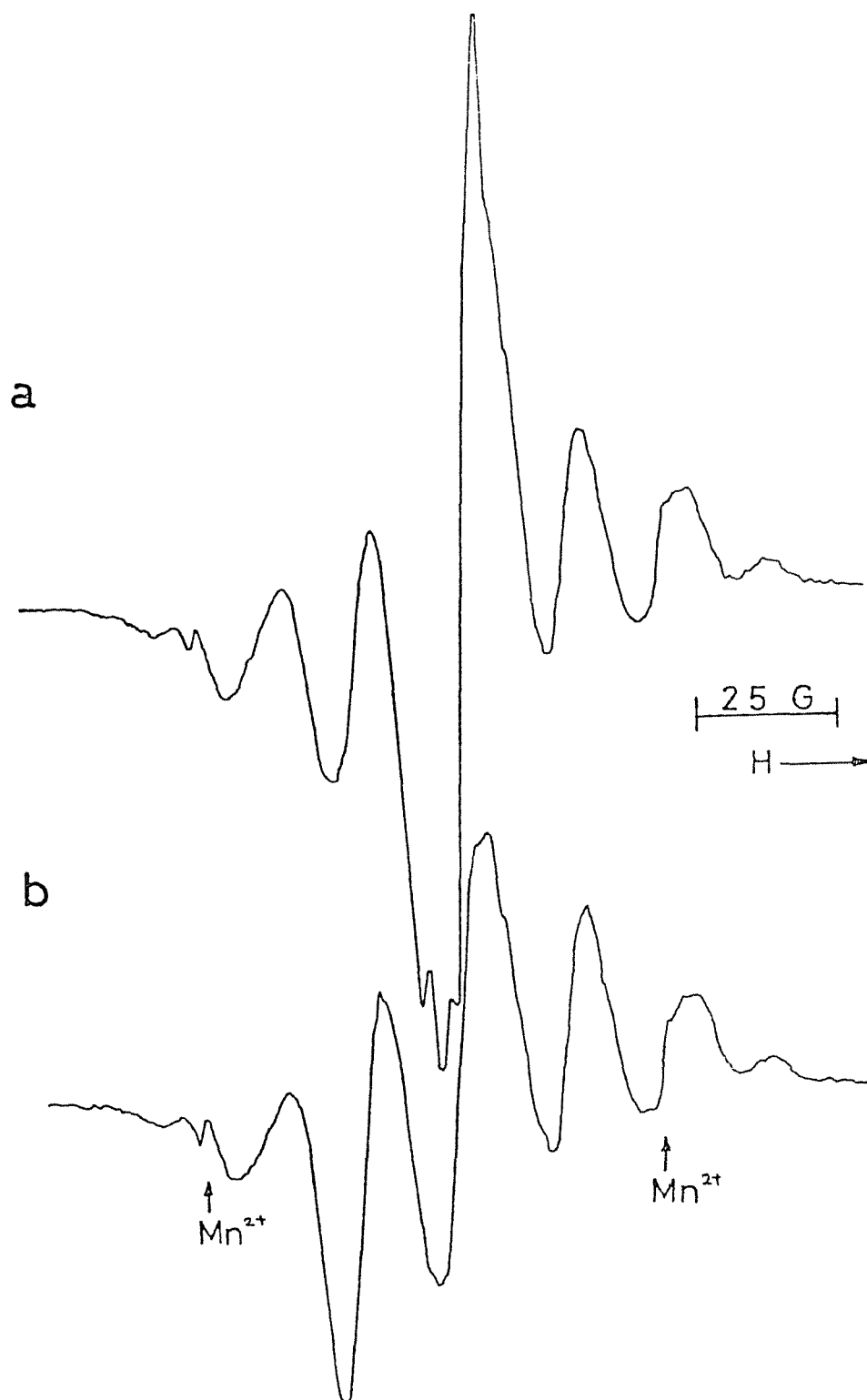


Fig.7. ESR spectra of a) γ -irradiated solid solution containing 0.2 mole % biphenyl and 0.01 mole % BNB in MTHF at -196°C and b) after exposure of the sample to visible light.

昇温すると，BNBアニオンのスロクトルの増加が観測された。これらの事実は，強力な電子捕捉剤として知られてゐるジフェニルに捕捉された電子も，光照射又は昇温によりBNBに移動したことを意味してゐる。尚，光照射，及び昇温によるBNBアニオンの生成量をTable 2に示した。

iii) BNBアニオンへのプロトン付加反応

BNBを含むMTHF溶液を，暗黒中 -196°C に2分線照射し，捕捉電子をphoto-bleach後， -170°C へ昇温した。この試料を -196°C にて測定すると，Fig 8-aに実線で示したESRスロクトルが得られた。即ち，MTHFラジカルは完全に減衰し，雙方的な三重項が観測された。この試料を，さらに -110°C へ昇温し，再び -196°C にて測定するとFig 8-bへ変化した。Fig 8-aの三重項の一部が減衰し，矢印で示した新しいバンドが現れた。MTHFラジカルのスピニアダクトは， -110°C では十分に安定であるので，この温度への昇温により消滅したのはBNBアニオンと考えられる。また，新しく現れたバンドは，水素原子スピニアダクトの -196°C におけるスロクトルの両翼のバンドと一致する。従つて，試料を -110°C に昇温することにより，水素原子スピニアダクトが生成したことになる。Fig 8-aにおいでは，この水素原子

Table 2 . Yields of 2-MTHF Radicals (MT·) and BNB⁻
in Biphenyl / BNB / 2 MTHF System

	Before Photobleaching		After Photobleaching		After Annealing
	G(MT·)	G(BNB ⁻)	G(MT·)	G(BNB ⁻)	G(BNB ⁻)
0.01 mol % BNB	3.1	0.15	2.5	1.0	1.0
0.01 mol % BNB - 0.2 mol % BP	3.3	0.15	2.8	0.9	0.9
0.01 mol % BNB - 0.2 mol % BP	3.3	0.15			0.7

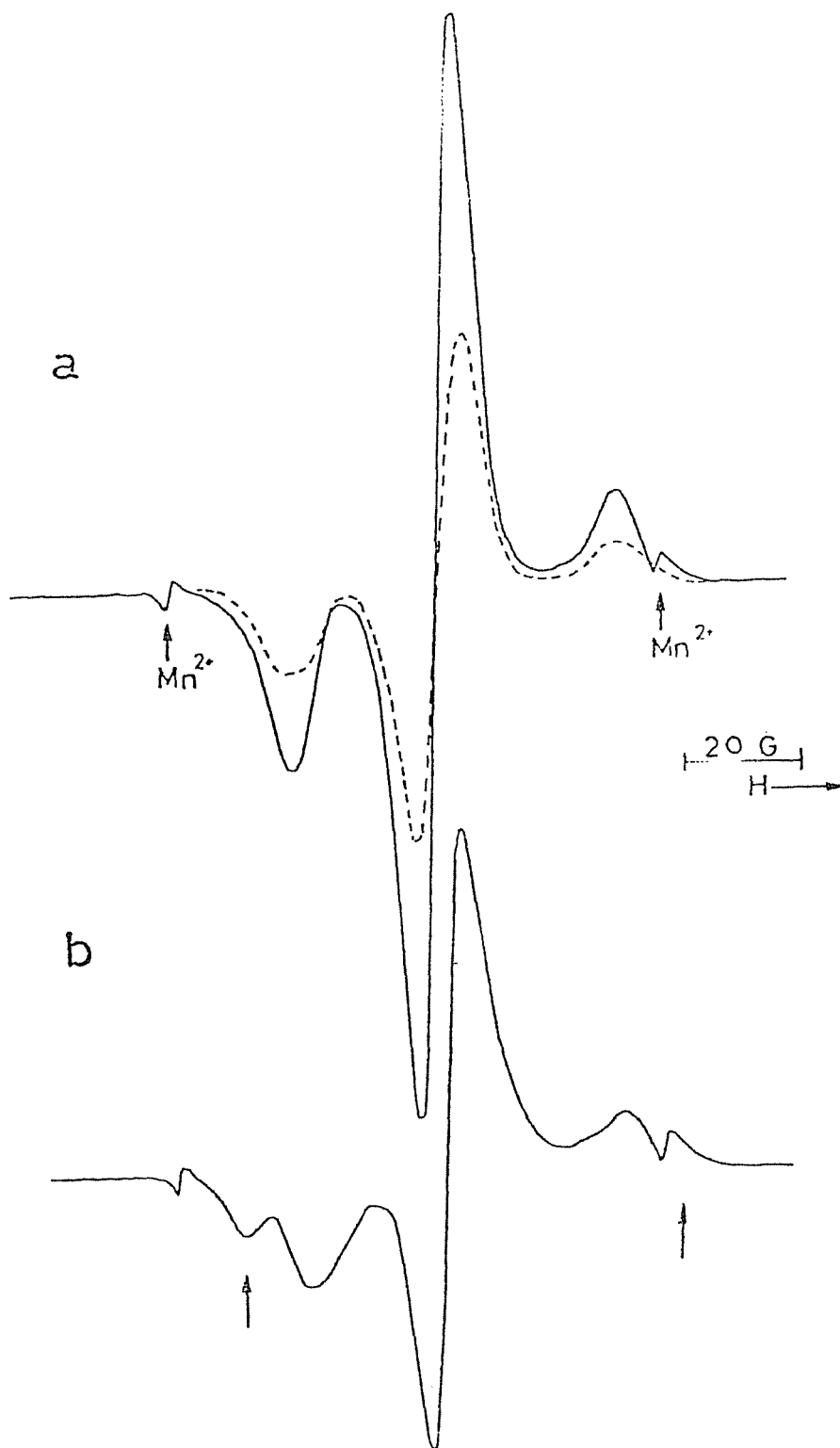


Fig. 8 Spectra showing the formation of hydrogen atom spin adduct (corresponding to the bands marked as arrows in (b)) with decreasing BNB^- (dotted line in (a)). Sample containing 0.1 mole % BNB in MTHF was γ irradiated at $-196^\circ C$ and then spectra (a) and (b) were recorded at the same temperature after annealing at $-170^\circ C$ and $-110^\circ C$, respectively. The dotted line spectrum was obtained by graphically subtracting the spectrum of a 2-MTHF radical spin adduct from the solid line spectrum of (a).

ス⁺ = アダクトの生成は認められず、BNBP = オニの減衰に伴い生成した事実は、観測された水素原子ス⁺ = アダクトが BNBP = オニを先駆体として、生じたことを示している。

Fig 8-a において、破線で示したス⁺ フトルは BNBP = オニのス⁺ フトルに対応する。このス⁺ フトルは、Fig 8-a の実線より、昇温後に得られる MTHF ラジカルス⁺ = アダクトのみの -196°C における ESR ス⁺ フトルを差し引くことにより得られた。このス⁺ フトルを Fig 6-b に示した昇温前の BNBP = オニのス⁺ フトルと比べると、大きく変化していることが判る。この点について、次節で考察を試みる。

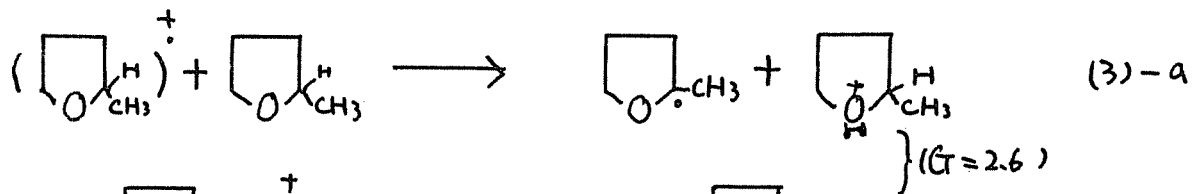
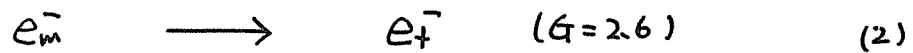
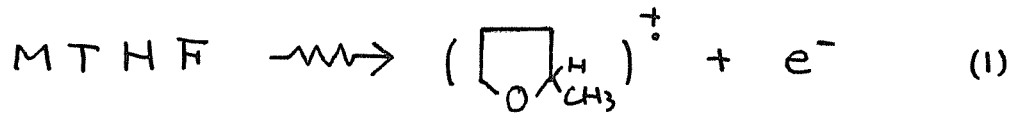
一方、TMPD を加えた系への紫外線照射 ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$) により生じた BNBP = オニも、昇温により Fig 8-a と全く同様のス⁺ フトルへ変化した。しかし、BNBP = オニは減衰するのみであって、水素原子ス⁺ = アダクトの生成は全く観測されなかった。

3-4 考察

3-4-1 放射線分解により生成する

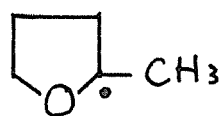
2-MTHFラジカル

MTHFを -196°C に20線照射すると、捕捉電子とMTHFラジカルが観測され、それぞれ生成量(G値)は、捕捉電子 $G(e\bar{f}) = 2.6$ 、MTHFラジカル $G(\text{MTHF}\cdot) = 3.0$ である³⁾。この生成量に基づいて、次の分解機構が考えられてきた^{2), 3)}。

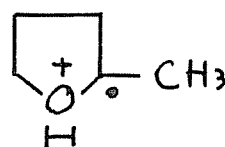


観測されるMTHFラジカルのESRスペクトルは、相対比 $1/4/7/8/7/4/1$ 、平均長大分離中

20.1 ± 0.4 G を示す 7 本線である。この MTHF ラジカルの構造として、次の 2 種類が推定されて^{2), 3)} いた。



(A)

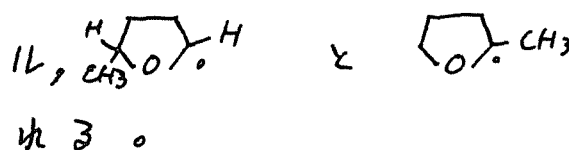


(B)

A) はイオニー分子反応 (3)-a, 及び水素引抜き反応 (4), (5) より生じた中性ラジカルである。B) は分子内プロトン転移反応 (3)-b より生じたプロトン付加ラジカルである。しかし、そのプロトンは必ず分離に寄与せず、この 2 種類のラジカル A), B) は、 $\times 4$ の水素と 2 つの β 位水素のうちの一つが等価な 20 G, 他の一つが 40 G の長大分離中を有し、全く同一の 7 本線スペクトルを示すと考えられていた。この同定が正しいならば、MTHF- d_3 ($\overset{D}{C} \times \overset{D}{C} \overset{D}{C} \text{CH}_3$) を γ 線照射して生ずる MTHF ラジカルは全く同一の ESR スペクトルを示すべきである。しかし、Lin 等は MTHF- d_3 の放射線分解により、9 本線の ESR スペクトルを観測した⁴⁾。この 9 本線は、相対比 1/1/4/4/7/4/4/1/1 に分離し、単一種ラジカルのスペクトルとしては解析できない。よって、彼らは MTHF の放射線分解により、数種類のラジカルが生成すると指摘した。

BNB をステントラップ剤として用いた結果、

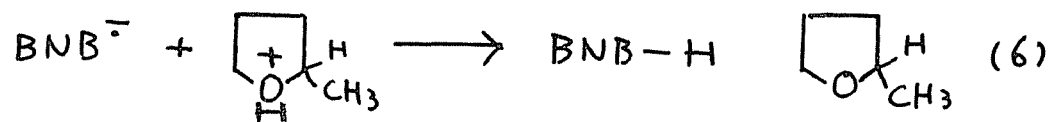
2種類のMTHFラジカルが捕捉された。1つは、今まで考えられてきた *tert*-ラジカル A ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$) であり、他の1つは、*sec*-ラジカル C ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$) であつた。Table 1 に示した様に *sec*-ラジカル ステニアダマントの生成量は多く、 -196°C にて存在した MTHFラジカル量の約33%に相当する。もし、 -196°C ガラス相の放射線分解において、従来考えられていた様に、*tert*-ラジカル (A) が初期生成物であり、*sec*-ラジカル (C) は (A) の昇温減衰過程での水素引抜き反応により生じた二次生成ラジカルであるならば、MTHFラジカルの ESR スペクトルは、その昇温による減衰の過程で大きく変化すべきである。何故ならば、(A) 及び (C) の等価的な ESR スペクトルは、MTHFを含むアダマンタン中でのγ線照射により得られ、その線型は大きく異なる。従つて、異方性項が影響する低温でのスペクトルにおいても、両者で当然異なる予想される。一方、純粋な MTHF をγ線照射し、 -175°C へ昇温することにより、ラジカル量を約 $1/4$ に減少させた後でも、再び -196°C にて観測された MTHFラジカルの ESR スペクトルは昇温前と大きな相違は見られなかった。この実験結果は、ラジカル種の変化が昇温では生じないことを示している。Ling 等の MTHF-d₃ を用いた実験結果をも考え合せると、MTHFの放射線分解において、ガラス相、液相共に、2種類のラジカ


 IL, CC1OCC1 と CC1OCC1 が生成することが結論される。

3-4-2 BNBアニオンとプロトニ付加反応

前章のアルコール放射線分解においいて、BNBアニオンの生成が認められた事より、MTHF中においてもBNBアニオンの生成が期待された。事実、Fig 6 に示した様に、BNBアニオンは明らかに観測され、その生成量が求められた。Table 7 に示したBNBアニオンの収量より、BNBは十分に強い電子捕獲剤であると言える。一方、BNBアニオンのEPRスペクトルは、 -170°C への昇温により不可逆的に変化した。Fig 8-a に破線で示した昇温後のスペクトルがBNBアニオンに対応することは、その減衰に伴い、水素原子スピニアダクトが生成する事実より明らかである。昇温によるスペクトルの不可逆的な変化は、BNBアニオンの構造変化によるものと考えられる。即ち、BNBとBNBアニオンの安定構造は異なり、 -196°C にてBNBが電子を捕獲した状態は、中性BNBに近い準安定状態である。昇温により、この準安定状態からアニオンの安定状態への構造変化が生じ、それがEPRスペクトルに不可逆的な変化をもたらしたと考えられる。

BNBアニオンの減衰に伴う、水素原子スピンアダクトの生成が観測された。これは、アルコールの場合と同様に、BNBアニオンへのプロトン付加により生じたものと考えられる。しかし、MTHFは水酸基を持たず、中性MTHFよりのプロトン移動とは考えられぬ。事実、光イオン化により生じたBNBアニオンは、昇温により減衰するのみであり、水素原子スピンアダクトの生成は全く観測されなかった。γ線照射されたMTHFには、イオン-分子反応(3)-aより生じたMTHFカチオンが存在する。故に、観測された水素原子スピンアダクトは、BNBアニオンとMTHFカチオンとの中和反応により生じたと結論される。

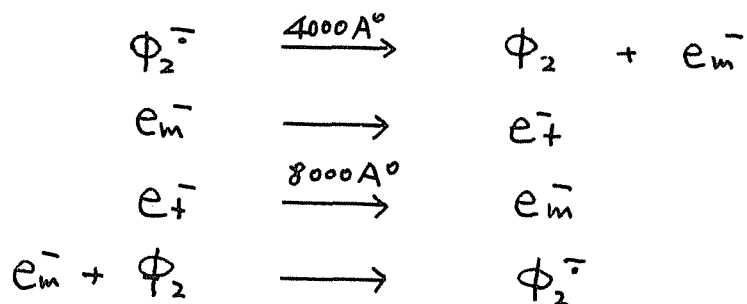


γ線照射されたMTHF中の溶質アニオンへのプロトン付加反応は、Lin⁹⁾及びIwasaki¹⁰⁾により、それぞれα-メチルスタレンアニオン及びアクリル酸アニオンについて報告されている。これらの報告によれば、溶質アニオンは昇温によりプロトン付加され中性ラジカルへ変化し、こゝで見出されたBNBの場合と一致する。しかし、その生成量は少なかった。また、プロトン付加により生じたラジカル

の生成量を得たのは本実験が初めてである。

一方、 -78° と液相放射線分解において、水素原子スピンアダクトは全く観測されなかった。水素原子スピンアダクトは他のスピンアダクトに較べ不安定であるが、 -78° では十分に安定である。従って、水素原子スピンアダクトが生成すれば、観測されるはずである。また、ガラス相で存在の確認されたBNB $\dot{A} = \dot{O} =$ の存在も当然考えられるにも拘らず、BNB $\dot{A} = \dot{O} =$ を先駆体として生ずる水素原子スピンアダクトが観測できなかった。その理由は明らかでない。

Miller等は $\dot{C}_7H_7 = IL(\Phi_2)$ を含むMTHF溶液を紫外線照射し、さらに、 4000 \AA と 8000 \AA の光を交互に照射することにより、次の反応が生ずる事を報告した。¹¹⁾



もし、この系に他の電子捕捉剤が存在すれば、 $\dot{C}_7H_7 = IL$ から放出された電子は、その捕捉剤に捕まるとはなす。Table 2に示した様に、光照射後

$G[BNB^{\cdot-}]$ が増加することは、 $\phi_2^{\cdot-}$ から $BNB^{\cdot-}$ の電子移動が、光照射により生じたことを示している。また、 $\phi_2^{\cdot-}$ から $BNB^{\cdot-}$ の電子移動反応が、暗黒中 $-170^{\circ}C$ の昇温によっても生じたことは、注目すべき事実である。これは、 $\phi_2^{\cdot-}$ と BNB の接触による電子移動と考えられる。スピントラップ法を放射線分解の研究に應用する場合には、電子捕捉剤とスピントラップ剤との共存する系を用いることも十分考えられる。この様な系では、上記の事実で示される様に、電子捕捉剤よりスピントラップ剤への電子移動が生ずる可能性について、十分考慮しなければならぬ。

3-5 結 論

MTHF の凝縮相放射線分解においては、2種類のMTHFラジカルの生成が、スピントラップ法により明らかになつた。1つは従来考へられていたtertラジカル ($\text{C(CH}_3\text{)}_3$) であり、他の1つはsecラジカル ($\text{H-C(CH}_3\text{)}_2$) である。また、加えたスピントラップ剤、BNBは電子を捕捉しアニオンになつた。さらに、 $-196^{\circ}C$ ガラス相に生成したtertニルアニオンより $BNB^{\cdot-}$ の電子移動が、光照射あるいは昇温により起つた。生成した $BNB^{\cdot-}$ は、昇温によりプロトンが付加され、H原子スピントラップ剤になつた。

References

- 1) W. H. Hamill in "Radical Ions", E. T. Kaiser and L. Kevan Ed.
John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y. (1968)
- 2) F. C. Dainton and G. A. Solmon, Proc. R. Soc. London, Ser. A285, 319
(1965)
- 3) P. R. Smith and J. J. Pieroni, Can. J. Chem. 43, 2141 (1965)
- 4) A. C. Ling and L. Kevan, J. Phys. Chem. 80, 592 (1976)
- 5) K. Tsuji, H. Yoshida, K. Hayashi, and S. Okamura, Annual Rept. Japan
Association for Radiation Research on Polymers 8, 11 (1967)
- 6) W. J. Dixon and R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. 4850 (1964)
- 7) P. B. Ayscough and F. P. Sargent, J. Chem. Soc. (B) 907 (1966)
- 8) G. C. Dismukes and J. E. Willard, J. Phys. Chem. 80, 1435 (1976)
- 9) J. Lin, K. Tsuji, and F. Williams, Trans. Faraday Soc. 64, 2896 (1968)
- 10) M. Iwasaki, M. Fukaya, S. Jujii, and H. Muto, J. Phys. Chem. 77, 2739
(1973)
- 11) P. J. Dyne and O. A. Miller, Can. J. Chem. 43, 2696 (1965)

第4章 飽和炭化水素の 凝縮相放射線分解と光分解

4-1 緒言

3-キチルプロパン(3MP)など、低温にてガラス状態になる炭化水素は、その放射線分解により、ラジカル、捕捉電子、カチオンが生成する。¹⁾そして、溶質が存在した場合には、溶質のアニオン、またはカチオンが生じ、3MPはイオン種の研究の媒質として広く用いられてきた。²⁾また、3MP自身の放射線分解も興味ある現象を示し³⁾、その生成ラジカル種の同定についても数々の研究がなされてきた。

3MPを -196°C にてγ線照射すると、その生成ラジカルは、相対比 1/5/10/10/15/1 に分離した6本線のESRスペクトルを示す。Fueki等は、これをキチル基が解離して生ずるsec-ブチルラジカル($\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$)と考えた。⁴⁾しかし、そのC-C結合の分裂により生ずるキチルラジカルは全く観測されていず、また、HIを加えた光分解によっても⁵⁾同様の6本線スペクトルが観測されたため、カ2組あるいはカ3組の水素が解離したラジカルと考えられた。そこで、Henderson等⁶⁾は、各種ハロゲン化3MPを用い実験を行い、次の4種類のラジカル、 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (RI)
: $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (RII) : $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (RIII):

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\dot{\text{C}}\text{H}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (RIV) を観測した。これらの
 スペクトルを上述の 3MPラジカルのスペクトルと比
 較し、その6本線スペクトルに対応するのは sec-ラ
 ジカル (RII) と考えるのが最も妥当であると結論した。
 しかし、(RI) と (RIV) が等量生成した場合でも、全く
 同じ EPR スペクトルを示す。そこで、Ichikawa 等⁷⁾ は
 臭素素置換した 3MP を用いて実験を行い、その結果
 は Henderson 等の説を支持している。

本章、第三章のアルキル、2-MTHF の放射線
 分解の研究でも明らかになった如く、スピントラッ
 ping 法は生成ラジカルを観測する有力な手法であ
 る。従って、ガラス相に生ずる 3MP ラジカルの同定
 も容易に行なわれると考えられる。また昇温過程に
 生ずる二次生成ラジカルを明らかにすることにより、
 その放射線分解機構をより明確に把握できる。故に、
 本実験は、スピントラッping 法を用いて、3MP が
 ガラス相放射線分解による初期生成ラジカル、及び二
 次生成ラジカルの同定を目的としている。さらに、
 3MP の液相放射線分解、及びガラス相光分解より生
 ずるラジカル種の同定を試みた。そして、3MP より
 炭素が1つ多い鎖状アルカンである 3-X4ル1キカ
 ン (3MH) 及び環状アルカンである X4ル3フロ
 キカニ (MCH) の -196°C ガラス相放射線分解により
 生ずるラジカル種の同定を目的としている。

4-2 実験方法

市販の3-メチルプロピニル、3-メチルブタジエン（東京化成，特級試薬）を硫酸と硝酸の混酸で数回洗い，次に蒸留水で洗った後，塩化カルシウムを加えて脱水した。さらに，水酸化カルシウムを加え，分別蒸留をくり返した。この様にして精製した3MP，3MHxをNa-に合金を入れた容器に真空蒸留し，保存した。メチルシクロブタジエン，β-シクロブタジエン（東京化成，スピロトル用特製試薬）は3度真空蒸留して用いた。スピロトランポング割のBNBは東京大学，稲本教室より，ND-d12は塩野義製薬（株），小中氏より，その他は頂いたものをそのまま用いた。N,N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン（TMPD）の精製は前章の場合と同様である。紫外線照射は光源として東芝光学用高圧水銀燈H-400-pを用い，東芝フィルターUD29及びUD27を通して行った。放射線照射は ^{60}Co 線を用い，線量率0.9 Mrad/hr，暗黒中に2行った。全吸収線量は0.012~0.16 Mradであった。

4-3 3- \times 4ル γ^0 = γ ニ, 3 \times 4ル
 1キ γ ニの凝縮相放射線分解
 と光分解

4-3-1 実験結果

i) -196°C ガラス相放射線分解

a) ステロニアダクトの同定

3MP に BNB を加え, -196°C に γ 線照射後, -183°C の昇温により生成した 3MP ラジカル ステロニアダクトの総量を γ 線吸収線量に対して γ ロットしたのが Fig 1 である。ステロニアダクトの G 値は, 純粋な 3MP 中には γ 線照射で生成する ラジカルの収量を $G=3$ ⁸⁾ とし, 一次微分の ESR スペクトルを重積分して得られた値と比較し求めた。加えた BNB が 0.01 mol% の場合は吸収線量の増加に伴い, ステロニアダクトの G 値は減少したが, 観測されたステロニアダクトの種類は同一であった。一方, BNB が 0.1 mol% の場合には実験範囲内で吸収線量の増加に伴うステロニアダクト生成量 (G 値) の変化は見られなかった。

Fig 2 には, そのステロニアダクトを, -30°C に測定した ESR スペクトルを示した。Fig 2-b は BNB 濃度 0.01 mol% の場合であり, triple-triplet が観測されている。その中心は 1J の N 核により 10.7 G 2J の水素核により 1.8 G に分離し, また, その g 値

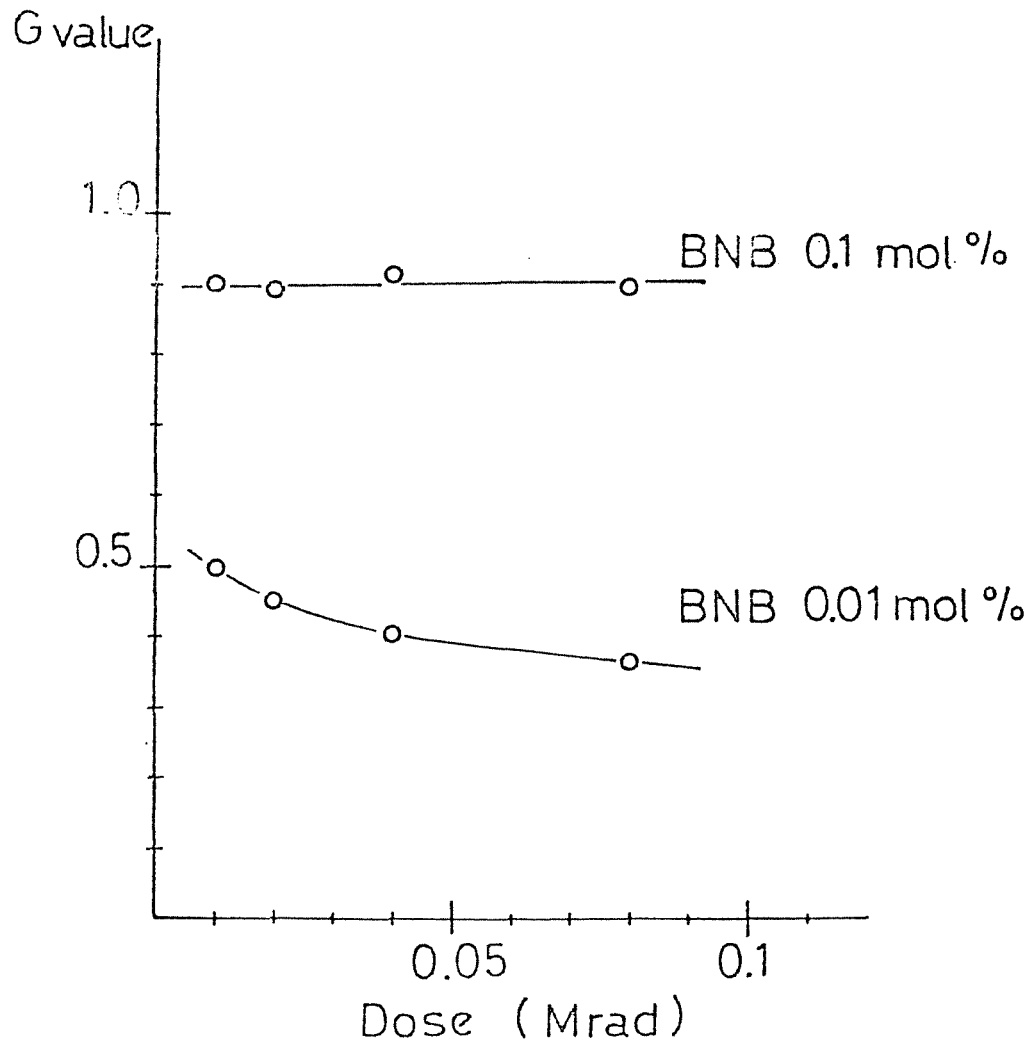


Fig. 1 Yields of spin adducts (G value) were plotted against dose (M rad).

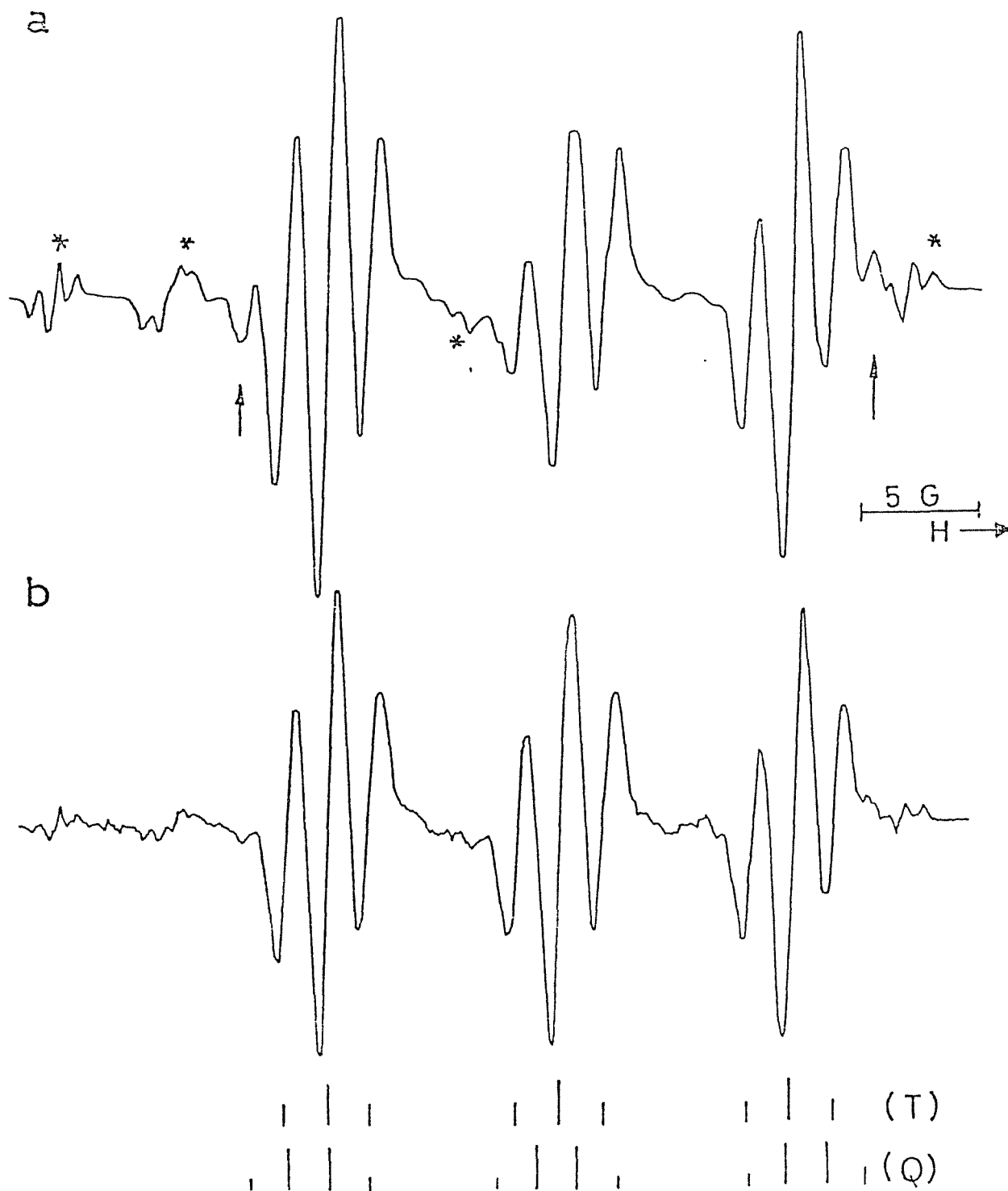
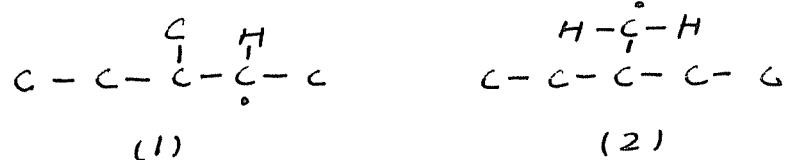


Fig. 2. ESR spectra of (a) 0.1 mole % and (b) 0.01 mole % BNB in 3MP at -30°C after γ radiolysis at -196°C . The stick diagrams show resonance positions of the tertiary type 3MP radical spin adduct (T) and the secondary type 3MP radical spin adduct (Q).

は 2.0040 であつた。得られた N 核の h, ν の A の値は, B, N, B が \pm 高いラジカルと反応して生ずる $A=1$ 型ステロニアダクトに特有な値である。1.8 μ の h, ν 分離を示す 2 コの水素核は, B, N, B の m 位水素と考えられ, 3MP の水素はその h, ν に全く寄与してはいない。以上の二点より, 生成したステロニアダクト (T) は, 3MP の α -ラジカル ($C-C-\overset{\cdot}{C}-C-C$) を捕捉したものと考えられる。

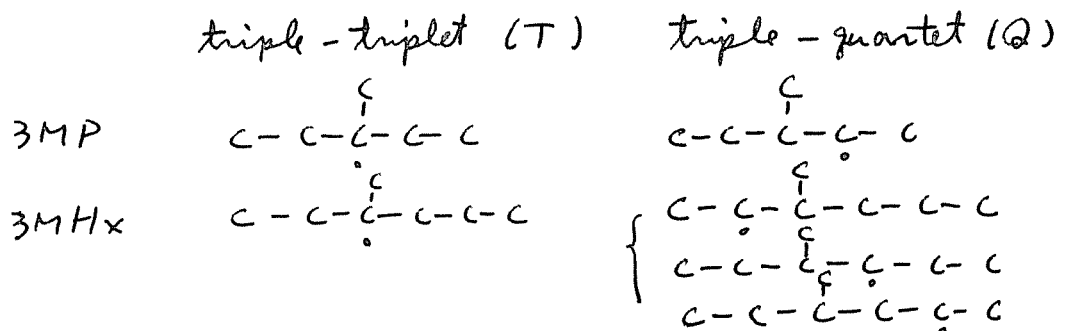
Fig 2-a に示した様に, B, N, B を 0.1 mole% 加えた場合には, Fig 2-b のスゴフトルとは異なり, N 核の $M_2=0$ の吸収強度が $M_2=\pm 1$ に比べて小さくなり, さらに矢印で示した新しい τ -7 が現れてくる。3MP の水素が解離して生ずるラジカルのうち, B, N, B が $A=1$ 型に捕捉するラジカル種は次の \Rightarrow が考えられる。



(1) のラジカルを捕捉すれば *triple-quartet*, (2) は *triple-quintet* の ESR スゴフトルを示す。 B, N, B の $A=1$ 型ステロニアダクトでは, その ν 値は捕捉するラジカル種にかかわらず, ほぼ一定であるため, 観測されるスゴフトルの中心は一致するはずである。*triple-triplet* と *triple-quintet* が重なる場合には, その中心の τ -7 は重なるため, Fig 2-a の様には歪まない。逆に *triple-triplet* と *triple-quartet* では, お

互いのピークがずれて重なるため、その $Mz=0$ の吸収は大きく歪むものと考えられる。故に、Fig 2-a は triple-triplet と triple-quantet が重なりで観測されたことあり、 \neq 2組水素が解離して生じた sec-ラジカル ($C-C-\overset{\cdot}{C}-C-C$) も捕捉されたと考えられる。尚、Fig 2-a には triple-triplet, triple-quantet 以外に、星印で示した少量の π ヒコニアタクトが重なりで観測されている。これは、他の媒質、例えば MTHF, X4L ミクロヘキサニにおいても観測され、 π , BNB の光分解 ($\lambda < 270nm$) においても生成することより、BNB の分解生成物と思われる。

3MHx の場合を Fig 3 に示した。3MP と同様に BNB の低濃度 (Fig 3-b) では triple-triplet (T) のみ、高濃度 (Fig 3-b) では triple-triplet (T) と triple-quantet (Q) が重なりで観測された。triple-triplet は 3MHx の tert-ラジカルを捕捉した π ヒコニアタクトであり、triple-quantet は sec-ラジカルを捕捉したものである。しかし、3MHx の sec-ラジカルは 3種類存在し、その何れであるのかは明らかでない。以上、3MP, 3MHx の $-196^\circ C$ ガラス相放射線分解により、BNB に捕捉されたラジカル種を以下にまとめた。



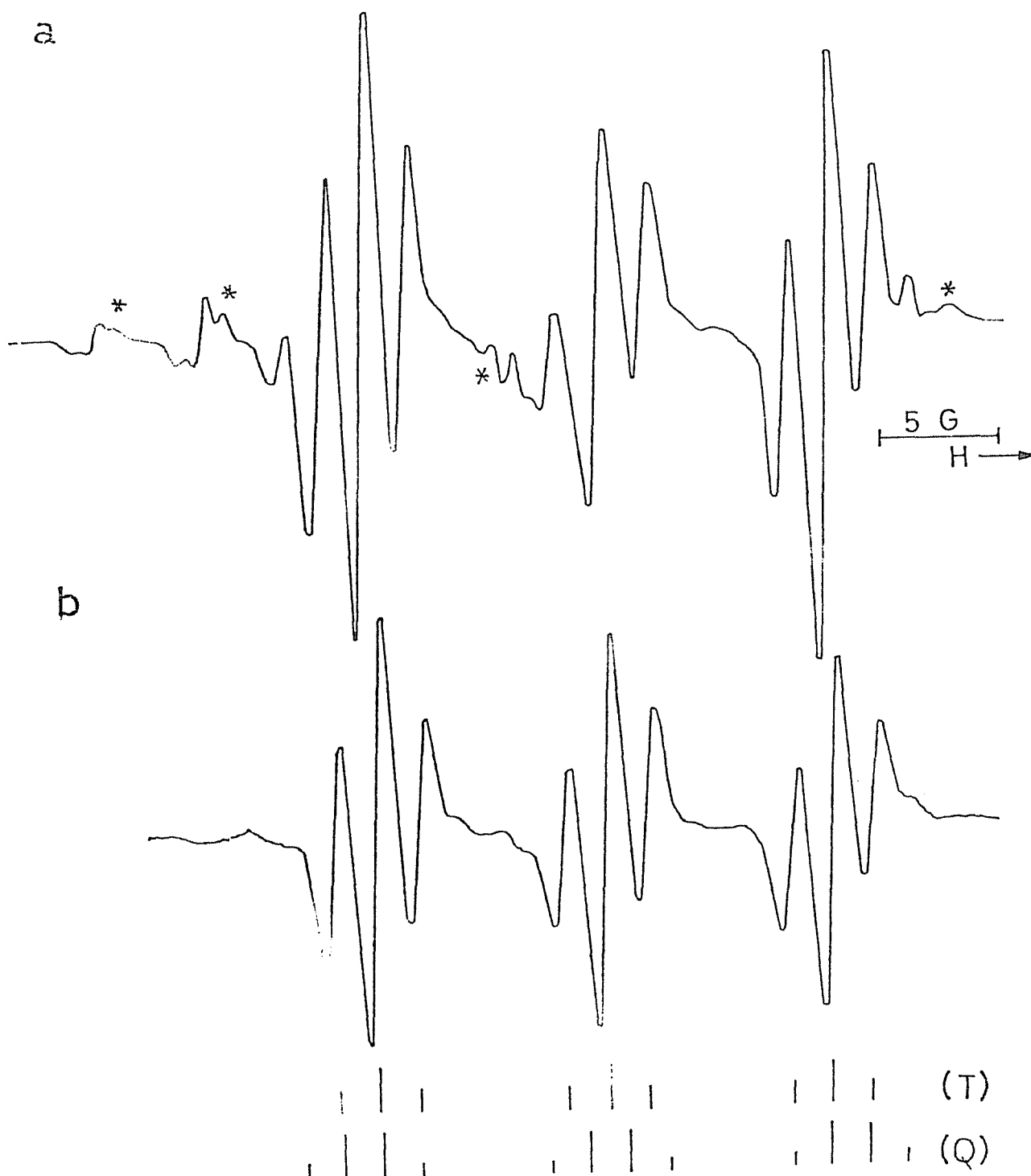


Fig. 3. ESR spectra of (a) 0.1 mole % and (b) 0.01 mole % BNB in 3MHx at -30°C after γ -radiolysis at -196°C . The stick diagrams show resonance positions of the tertiary type 3MHx radical spin adduct (T) and the secondary type 3MHx radical spin adduct (Q).

b) 紫外線照射効果

一般に、アルキルラジカルは紫外光を吸収し内部転移することから知られている。⁹⁾ Fig 4 には、0.01mole% のBNBを含む3MP溶液を、 -196°C に2分紫外線照射後、 $+20^{\circ}\text{C}$ に2分観測したESRスペクトルを示した。Fig 4-a) は紫外線照射のみの場合に、Fig 4-b) は紫外線照射後、同温度で紫外線照射 ($\lambda \geq 270\text{nm}$) した場合には、Fig 4-c) は紫外線照射後、 -180°C に昇温し、3MPラジカルを約2/3減衰させた後、再び -196°C に2分紫外線照射 ($\lambda \geq 270\text{nm}$) した場合には観測されたものである。Fig 4-a) では triple-triplet のみが観測され、Fig 4-b) では triple-triplet に若干 triple-quintet が重なる。しかし、Fig 4-c) のスペクトルは、a) 及び b) のスペクトルとは異なり、N核の $M_I=0$ の吸収に対し、 $M_I=\pm 1$ の吸収が歪んでいられる。その原因として、次の二つが考えられる。即ち、主成分の triple-triplet に、N核による成分離中がゆがかに異なる triple-triplet が重なる場合、又は、triple-quintet が重なる場合である。まず、他の triple-triplet が重なる場合を考へる。3MPa tert-ラジカル以外に、triple-triplet のステロアダクトを生成するラジカル種は、BNBの分解により生ずる tert-butyl ラジカルである。紫外光を照射したことによりBNBが分解した可能性もある。そのため、3MPa tert-ラジカルステロアダクトのみ生成していき、Fig 4-a) に示した試料を、再び -196°C に2分同様に紫

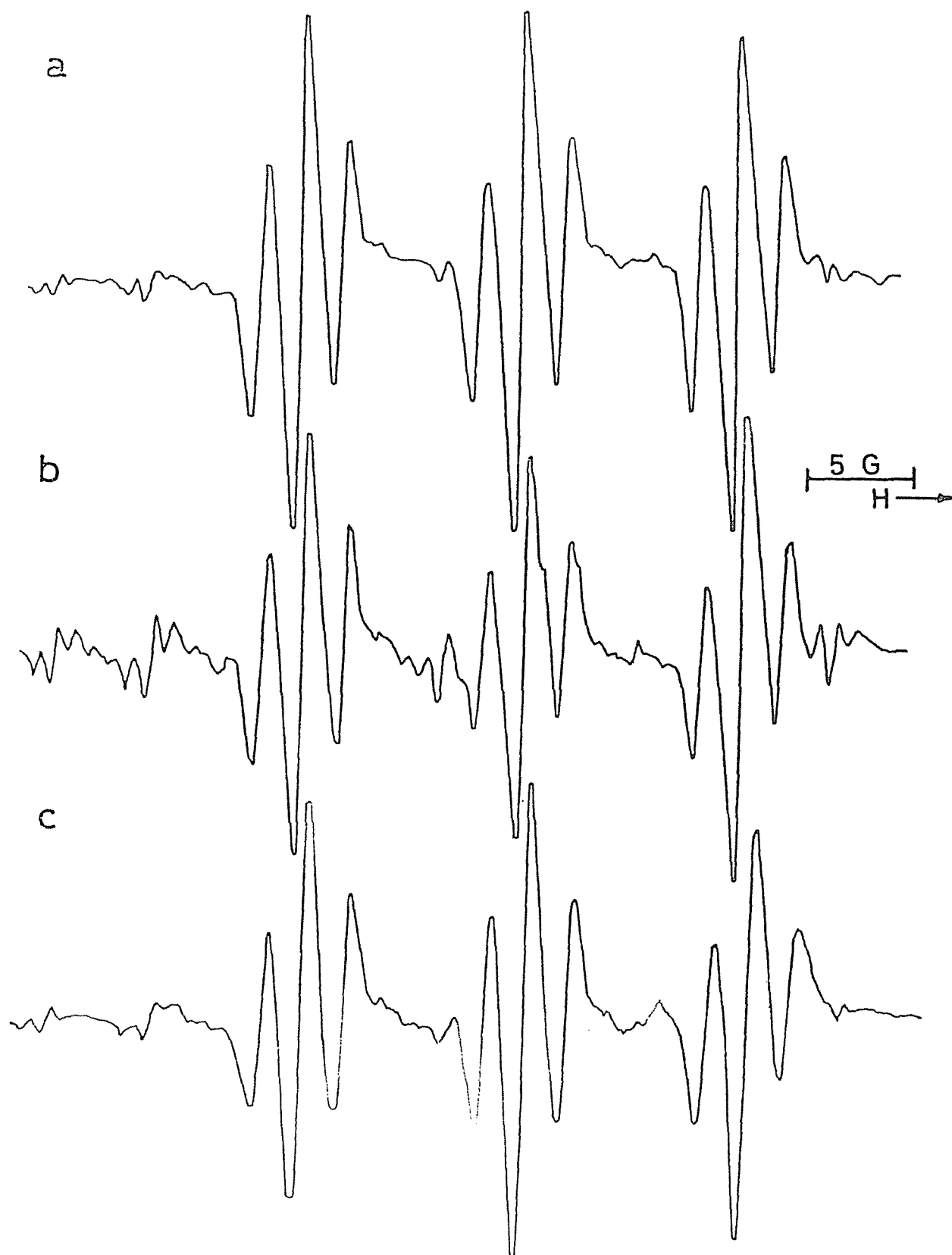


Fig. 4. ESR spectra of 0.01 mole % BNB in 3MP at +20°C after γ radiolysis at -196°C. a) without UV illumination, b) with UV illumination at -196°C and c) with UV illumination at -196°C after reduction of radicals by annealing at -180°C.

外線照射した。しかし、 λ のスロフトルは紫外線照射前と全く変化しなかった。従って BNB の *tert*-ブチルラジカルが捕捉される可能性は否定される。故に、ごく少量の *triple*-*quintet* が重なるものと考えられる。prim-ラジカル ($\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \cdot\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$) では、ニトロキニド型ステロイドアダクトになるため、*triple*-*quintet* のスロフトルを示したのは、イソイキニルラジカル ($\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$) を捕捉したステロイドアダクトである。結局、Fig 4-c) に示したスロフトルの分離は明瞭ではないが、主成分の *triple*-*triplet* に重なる、イソイキニルラジカルを捕捉した *triple*-*quintet* が観測されているものと推論される。

c) BNB アニオン

0.1 mol % の BNB を加えた 3MP 溶液を、 -196°C にて外線照射し、同温度にて測定した ESR スロフトルが Fig 5-a) である。破線で示した 3MP ラジカルのスロフトルに重なることにより生じた常磁性種のスロフトルが観測された。この常磁性種のスロフトルは、3MP ラジカルのスロフトルを差し引くことにより分離され、Fig 5-b) に示した。このスロフトルは、BNB アニオンと破線で示した BNB カチオンのスロフトルが重疊したものであることが判明した。尚、アルカニマトリックス中における BNB カチオンの生成とその同定に関しては次章において詳述する。

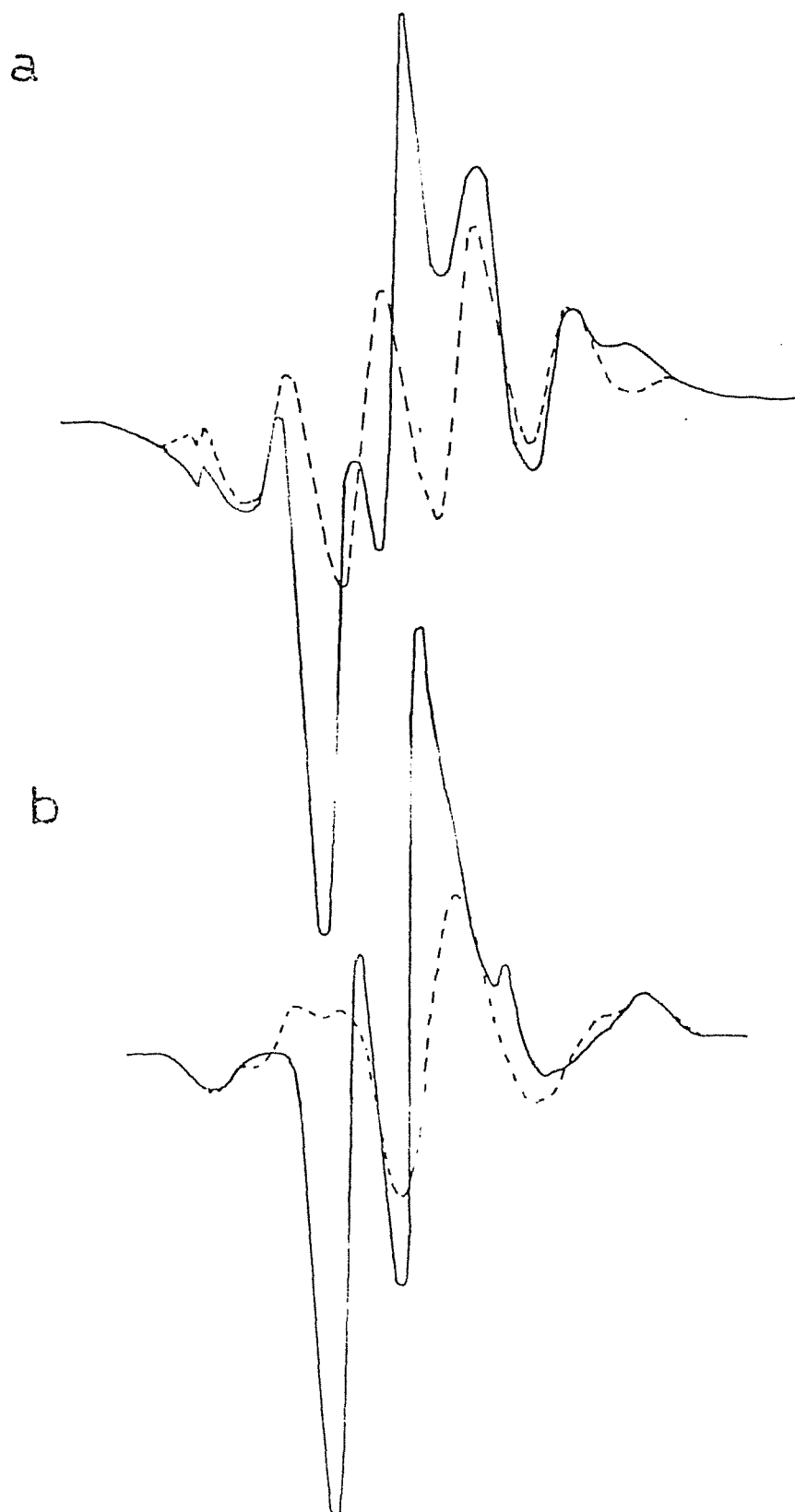


Fig. 5 a) ESR spectrum of 0.1 mole % BNB in 3MP at -196°C after γ -radiolysis at -196°C (solid line). The dotted line represents the spectrum of 3MP radical. b) Spectra obtained by graphically subtracting dotted line from solid line in a. The spectrum of BNB cation radical is shown by the dotted line.

試料を -170°C へ昇温後、再び -196°C にて観測すると、その ESR スペクトルは Fig 6-b へ変化した。BNB カチオンは全く減衰し、1コ の N 核によると考えられる 6.1 異方性の三重項スペクトルが観測された。さらに、 -140°C へ昇温すると、Fig 6-c へ変化し、その一部は減衰したが、新しいスペクトルの出現は見られなかった。3MP ラジカルスピロアダクトは十分に安定であるため、この昇温により減衰したスペクトルは、BNB アニオンと考えられる。しかし、アルコール、MTHF 中とは異なり、BNB アニオンの減衰に伴う水素原子スピロアダクトの生成は全く観測できなかった。一方、エタノールを少量加えた系では水素原子スピロアダクトの生成が観測された。

Fig 7-a には 0.7 mole% の BNB と 4.4 mole% の $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ を 3MP に加え、 -196°C にて線照射後、 -64°C にて測定した ESR スペクトルを示した。3MP ラジカルスピロアダクトと共に、新しいスピロアダクトの生成が観測された。3MP ラジカルスピロアダクトのスペクトルを Fig 7-a より差し引くことにより、そのスペクトルは分離され、Fig 7-b に示した。これはアルコール中において観測された、D 原子スピロアダクトのスペクトルに一致する。また、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を加えた場合には、D 原子スピロアダクトに代り、H 原子スピロアダクトが観測された。エタノールを加えた 3MP 中における、D 及び H 原子スピロアダクトの分布

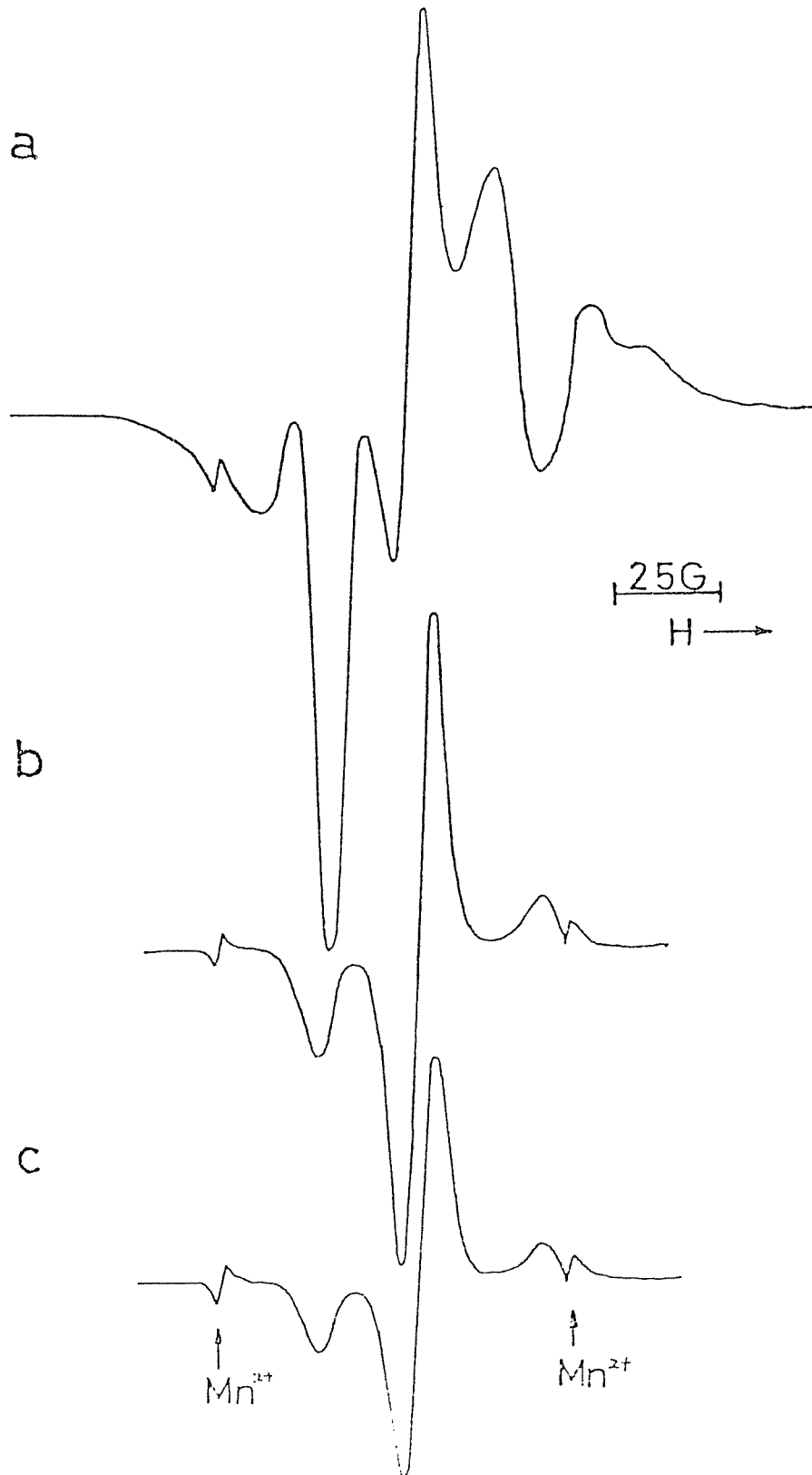


Fig. 6 ESR spectra of 0.1 mole % BNB in 3MP at $-196^{\circ}C$ after γ -radiolysis at $-196^{\circ}C$. a) before annealing, b) after annealing at $-170^{\circ}C$ for 1 minute and c) after annealing at $-140^{\circ}C$ for 2 minutes.

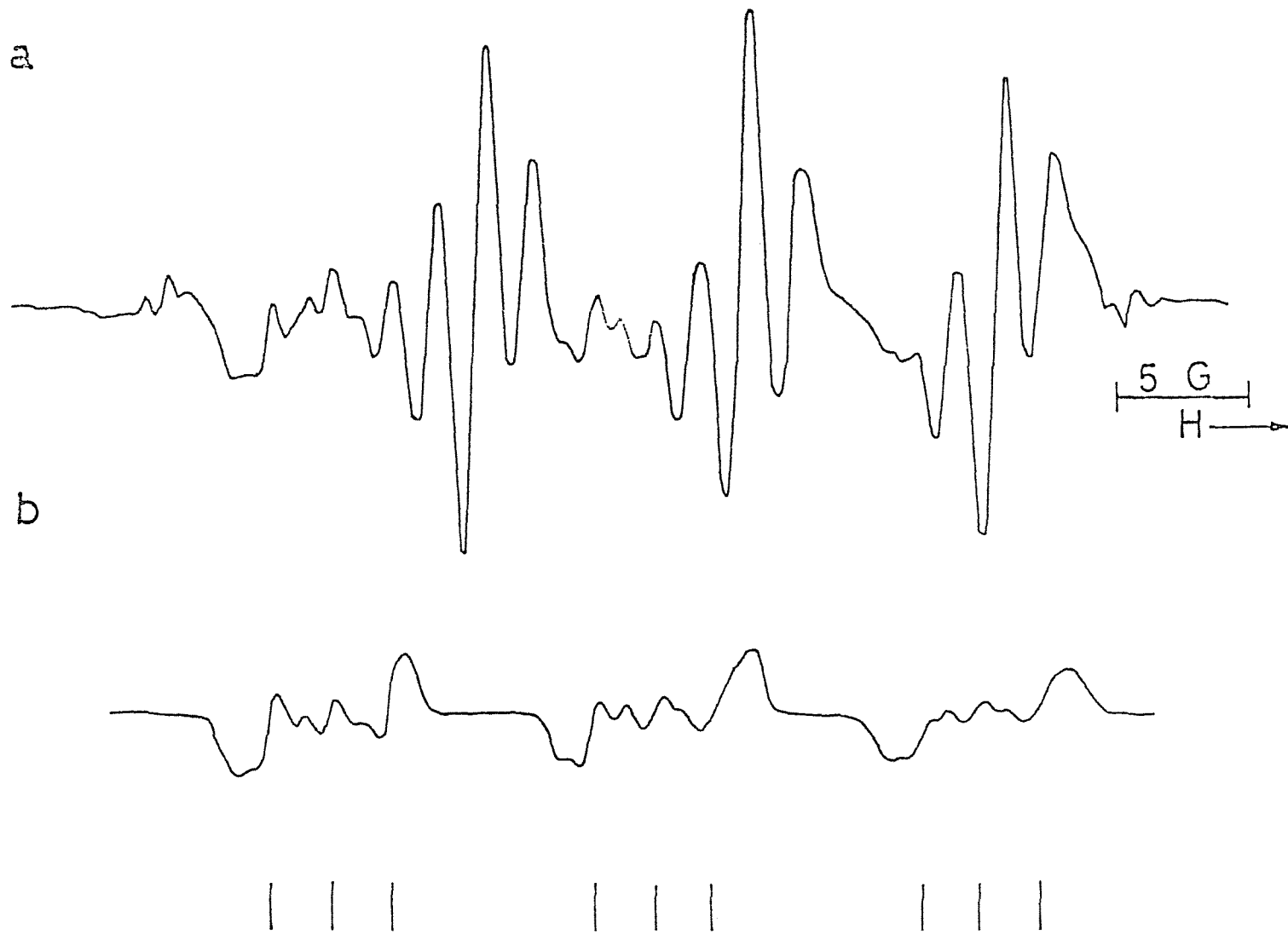
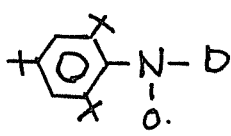
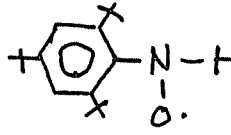


Fig.7 a) ESR spectrum recorded at -64°C of a γ -irradiated solid solution containing 0.1 mole % BNB and 4.4 mole % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ in 3MP at -196°C . b) spectrum obtained by graphically subtracting the spectrum of 3MP radical spin adduct from a. The stick diagrams show the resonance positions for the D atom spin adduct.

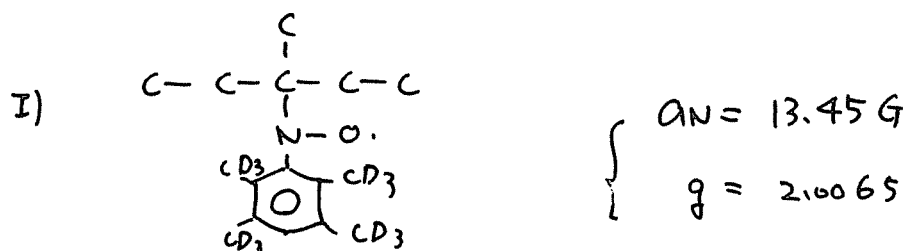
合定数, 及び g 値を次に示した。比較のために, イタール中において得られた値を示した。双方の系において, その値はほぼ一致している。

	3MP + イタール	イタール
	$a_N = 12.5G$ $a_D = 2.3G$ $g = 2.0062$	$a_N = 12.6G$ $a_D = 2.3G$ $g = 2.0062$
	$a_N = 12.5G$ $a_H = 14.7G$ $g = 2.0062$	$a_N = 12.6G$ $a_H = 14.9G$ $g = 2.0062$

イタールと 3MP は低温で相分離を起し, 生成した水素原子スピニアダクトは, そもそもイタール中に存在した BNB アニオンから生じたという可能性もある。しかし, その可能性は, 次の 3) の理由より否定される。1) D 原子スピニアダクトの生成量は約 $G = 0.35$ と大きい。2) $-196^{\circ}C$ の線照射後に観測される BNB アニオンの ESR スペクトルは, 3MP とイタールマトリックスでそれぞれ大きく異なるが,¹⁰⁾ 実測された BNB アニオンのスペクトルは, 3MP マトリックス中にて観測されるものと一致した。3) イタールの代わりに α -イタールを用いた場合には水素原子スピニアダクトは全く生成しなかった。以上の結果より, 3MP 中に存在した BNB アニオンが昇温過程で水素原子スピニアダクトに変化したと結論される。

ii) 液相放射線分解

BNB を加えた 3MP, 3MHx 溶液を, -78°C 液相にこの線照射した場合, *triple-triplet* と *triple-quantet* が量って観測され, 3MP, 3MHx の *tert*-ラジカル, 及び *sec*-ラジカルが捕捉された。しかし, その生成量は, -196°C 放射線分解の場合より少なかった。そのため, BNB より反応性の高い¹¹⁾ ニトロソラズリニド (ND-d₁₂) を用いた。ND-d₁₂ を加えた 3MP 溶液を 0°C にて 0.045 Mrad の線照射し, $+20^{\circ}\text{C}$ にて測定したのが, Fig 8 に示した ESR スペクトルである。ND-d₁₂ は BNB と異なり, フェニル基の p 位水素を 1 つ有してはいるが, この水素核による H.F. 分離はほとんど無視できる。¹²⁾ そのため, 観測されたスペクトルは 2 種類のスペクトル成分, 即ち *triplet* と *triple-doublet* の量と解析される。*triplet* は 3MP の *tert*-ラジカルを, *triple-doublet* は 3MP の *sec*-ラジカルを捕捉したステロアダクトのスペクトルである。故に, この結果は BNB を用いた場合と一致する。ND をステロニトロソラズリニド剤としたときのステロアダクト及びその ESR パラメータを次に示す。



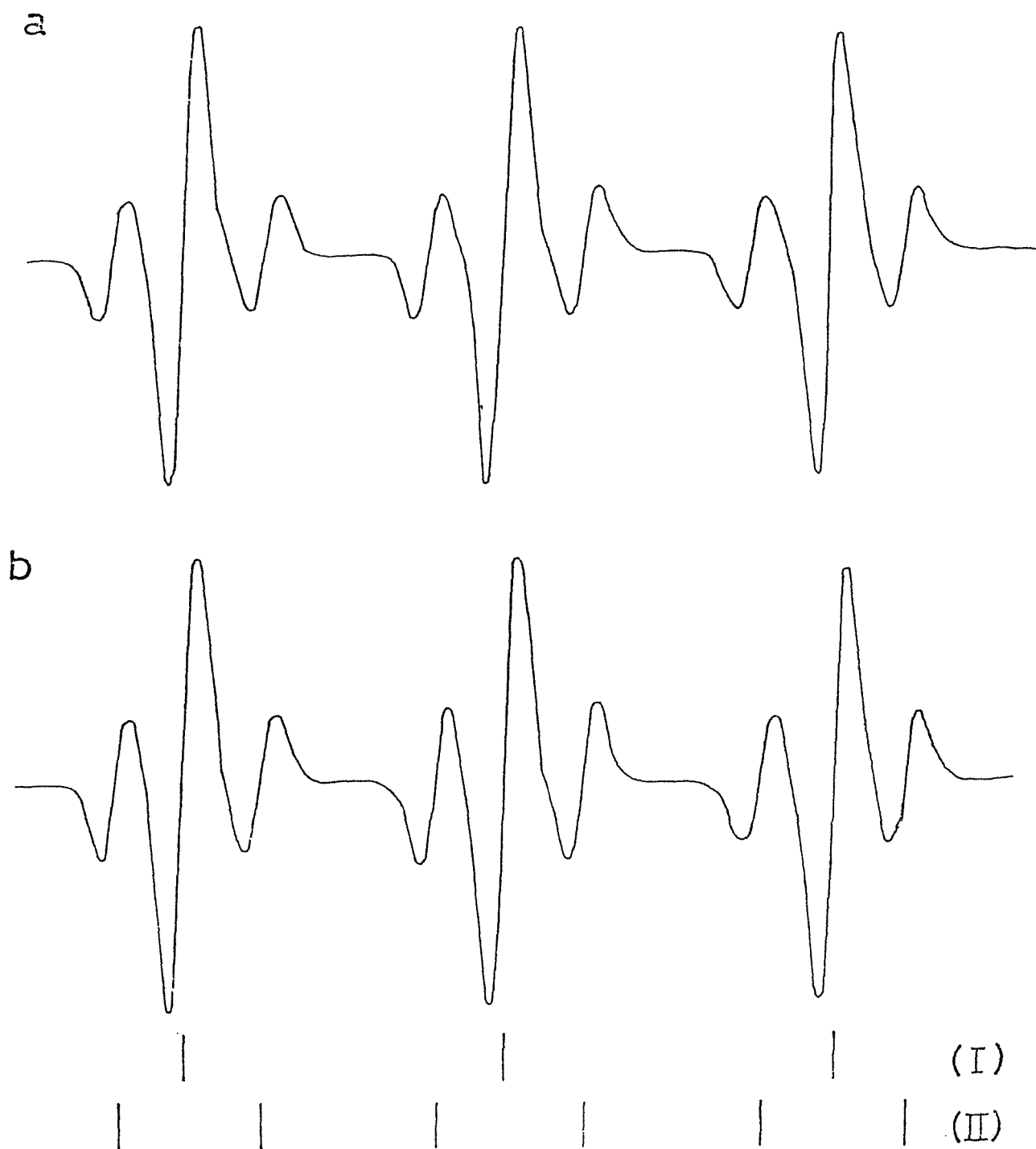
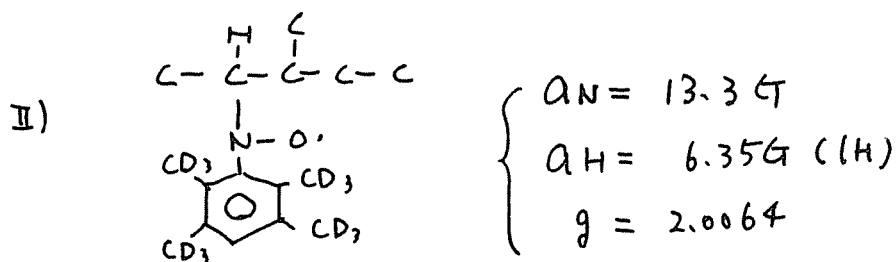


Fig.8 ESR spectra recorded at +20°C of a) 0.1 mole % ND-d₁₂ and b) 0.01 mole % ND-d₁₂ in 3MP after γ -radiolysis at 0°C. The stick diagrams show the resonance positions for the tet-3MP radical spin adduct (I) and the sec-3MP radical spin adduct (II).



iii) -196°C ガラス相光分解

前節において，3MP中の放射線分解により，BNBカチオン及びBNBアニオンが生成することを述べた。このBNBアニオンのみ観測するため，BNBと共にTMPDを0.02 mol%加えた3MP溶液を， -196°C にて紫外光 ($\lambda \geq 290\text{nm}$) を2分間照射した。同温度にて測定したESRスペクトルをFig 9に示した。破線で示したTMPD⁺のスペクトルに重なる，BNBアニオンのスペクトルが観測された。さらに，矢印で示した如く，他のラジカルも生成した。このラジカルの生成機構として，次の3つが考えられる。

- 1) BNBの光分解
- 2) TMPDの光分解
- 3) 3MPの光分解

これらの生成機構を明らかにするため実験を行い，以下の結果が得られた。1) BNBのみ系とした系へ同様に紫外光を照射してもラジカルの生成は全く検出できなかった。2) TMPDのみ加えた系では，明瞭にアルキルラジカルが生成した。3) BNBと

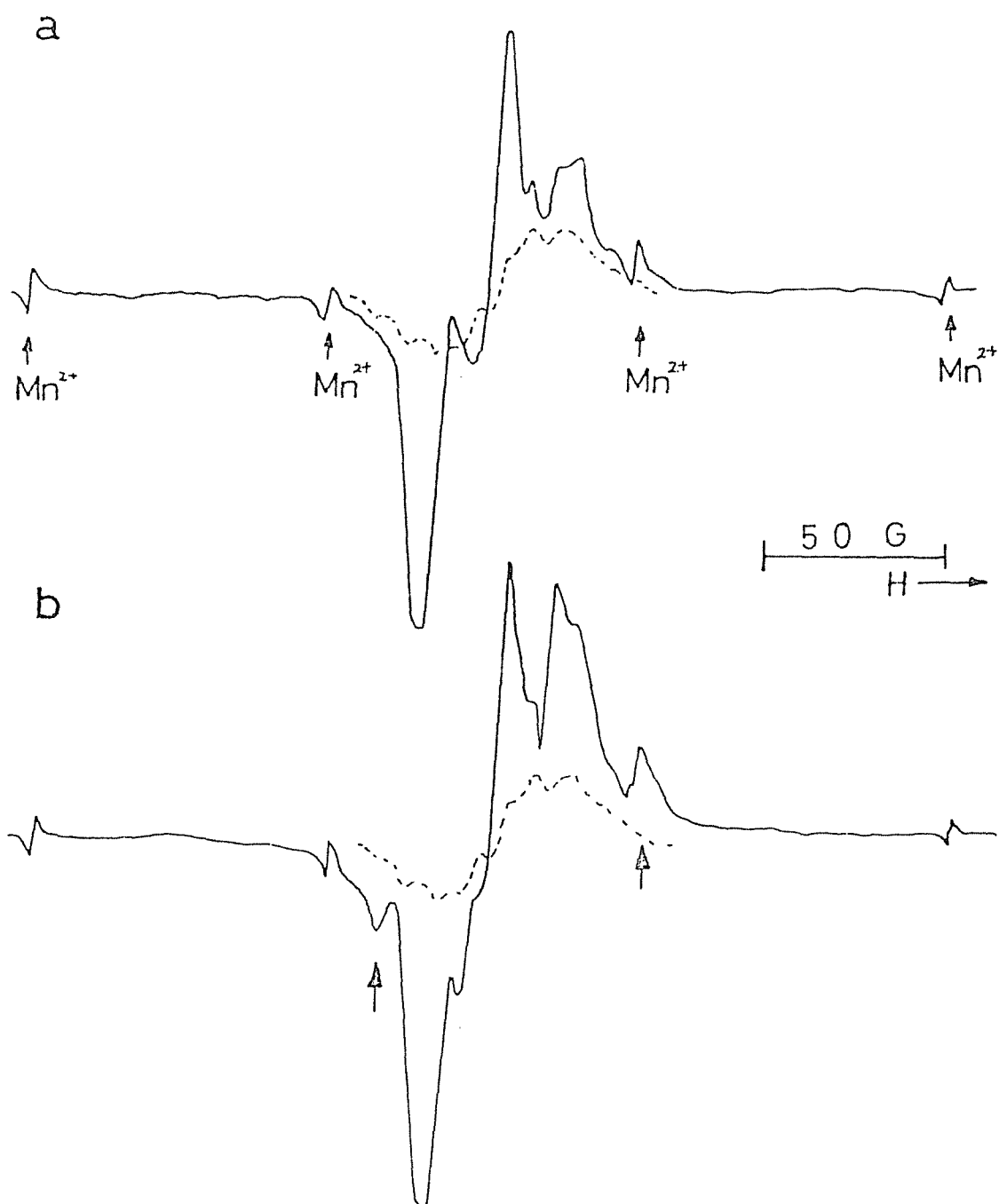
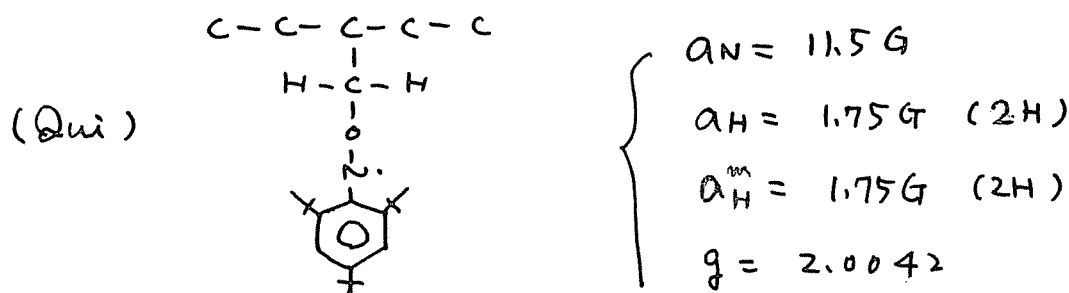


Fig. 9 ESR spectra of UV illuminated solid solutions containing a) 0.1 mole % BNB and 0.02 mole % TMPD and b) 0.01 mole % BNB and 0.02 mole % TMPD in 3MP at -196°C . The dotted line represents the spectrum of TMPD^+ . The bands marked by arrows in b correspond to the spectrum of 3MP radical.

TMPD を 2-MTHF に加え、 -196°C に 2 紫外光照射 ($\lambda \geq 290\text{nm}$) した場合には、BNB γ = オニ、TMPD γ 以外の生成物は観測されなかつた。また、昇温によるステニアダクトの生成も認められなかつた。以上述べた三つの実験結果より、Fig 9 に矢印で示したアルキルラジカルは 3MP ラジカルであり、このラジカル生成は加えた TMPD に起因してゐると結論される。また、Fig 9 に示す如くである様に、この 3MP ラジカルの生成は、一定の TMPD 濃度において、加える BNB 量が少ない場合には顕著であつた。

BNB と TMPD を加えた 3MP 溶液を紫外光照射後、試料を昇温し、 -30°C に 2 測定して得られた ESR スペクトルが Fig 10 である。Fig 10-a に示した BNB 濃度 0.1 mol% では、triple-triplet と triple-quartet が観測された。Fig 10-b に示した 0.01 mol% では、さらに triple-quintet (Qui) が盛々である。(Qui) は $\text{P} = 11$ 型のステニアダクトに特有な ESR スペクトルを示すため、prim-ラジカル ($\text{C}^{\cdot}\text{-C-C-C}$) ではなく、1-ノキニルラジカル (C-C-C-C^{\cdot}) を捕捉したステニアダクトである。この ESR 溶液中 BNB 値を以下に示した。



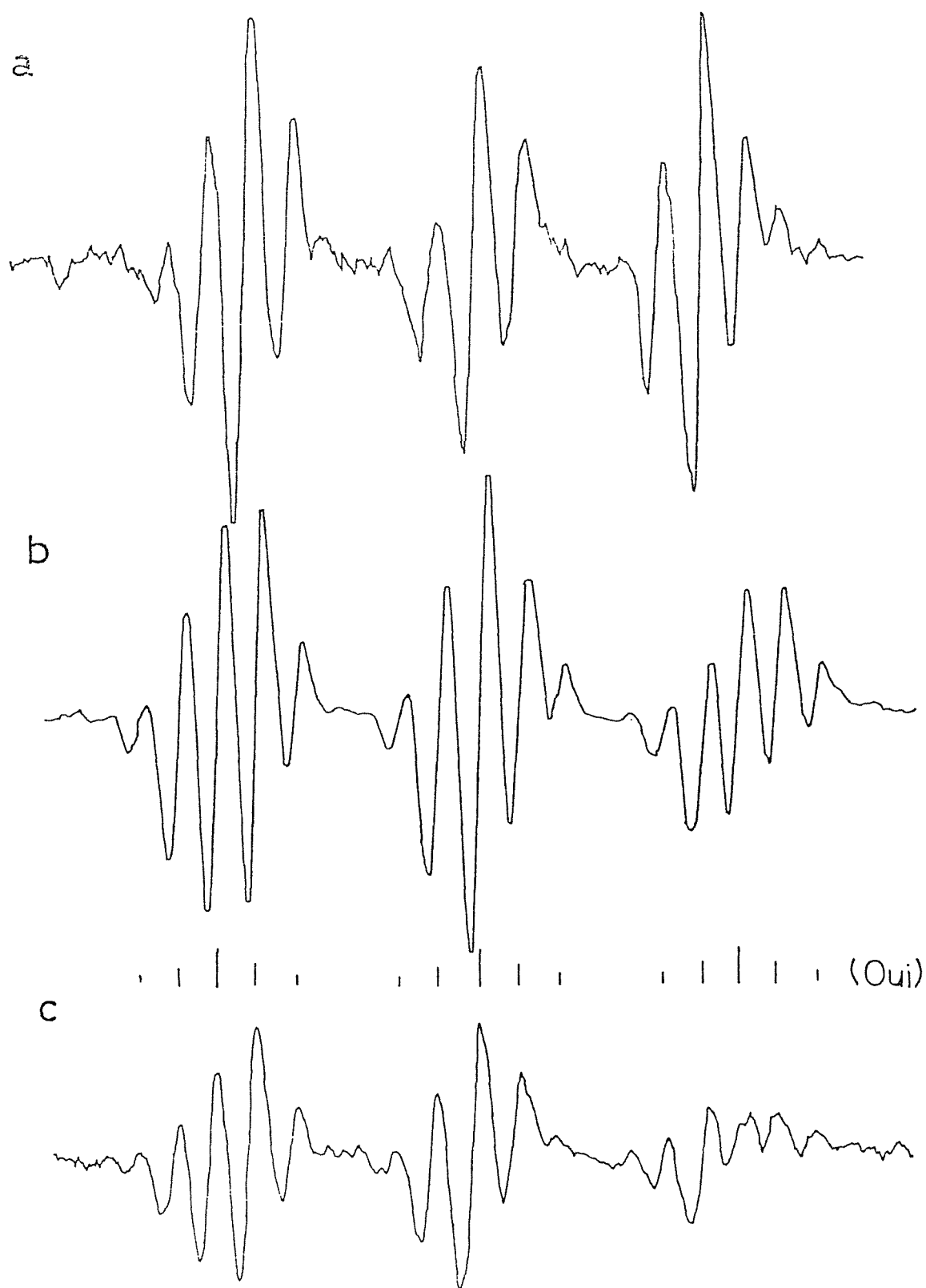


Fig. 10 ESR spectra recorded at -30°C of UV illuminated solid solutions containing a) 0.1 mole % BNB and 0.02 mole % TMPD, b) and c) 0.01 mole % BNB and 0.02 mole % TMPD in 3MP. The filtered UV light by BNB solution was used in c.

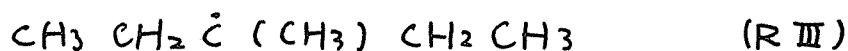
BNBは紫外域に強い吸収をもつため、これは“内部フィルター”の役割りを果たす可能性がある。この可能性の有無を調べるため、0.05 mol%のBNBを加えたニトロベンゼン溶液を light path 2mm のセルに入れ、このセルを通して紫外光 ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$) を照射した。0.01 mol% のBNBと 0.02 mol% のTMPDを加えたTMP溶液を -196°C にし、このセル通過後の光で照射した場合、ステロアダクトの生成量は減少し、さらに、(Qui) の相対生成量も減少した。 -30°C に観測された ESR スペクトルを Fig 10-c に示した。この結果より、BNBが“内部フィルター”として働く可能性は十分に考えられる。

4-3-2 考察

i) -196°C ガラス相放射線分解

a) ガラス相に生成したラジカル
とステニアダクト

-196°C ガラス相での γ 線照射により生ずる 3MP ラジカルは、 EPR 分離中約 23G, 相対比 1/5/10/10/5/1 の 6 本線に分離した ESR スペクトルを示す。HI を加えて 3MP の光照射の場合も、同じ 6 本線が観測された。これらの事実より、この 3MP ラジカルとして、水素が解離して生ずる次の 4 種類が考えられていた。⁵⁾



しかし、Henderson による⁶⁾、Ichikawa による⁷⁾の研究により、 -196°C 放射線分解においては、選択的な水素解離が生じ、(RII) のみが生成すると結論された。

BNB をステニアダクトとして用いた、本実験の結果も、この Henderson の説を支持している。Ichikawa の実験が行なわれるまでは、(RI) と (RIV) が等量生成している可能性もあった。しかし、(RI) を捕捉するにはニトロキニド型のステニアダクトが、また (RIV) では π -リ) 型の triple - quintet が観測さ

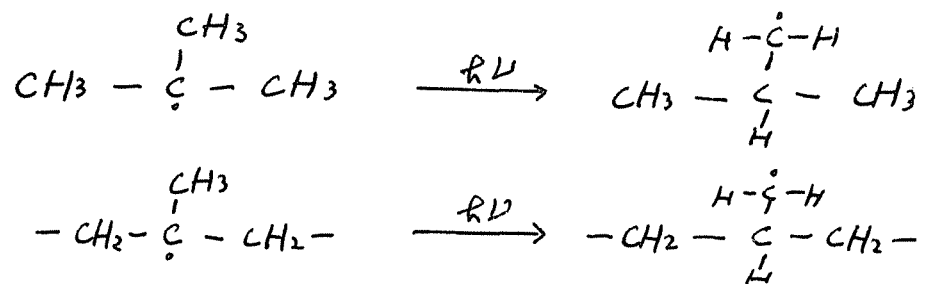
されるはずである。しかし、実際に観測されたのは *triple-triplet* に重って、(RI) を捕捉して生ずるスピロアダクトのスピクトル *triple-quartet* であった。故に、このスピロトラップ法の結果からも、3MP の放射線分解により、(RI) 及び (RV) が生成する可能性は否定される。

一方、主成分の *triple-triplet* は 3MP の *tert*-ラジカル (RIV) を捕捉したスピロアダクトである。もし、少量加えた BNB が放射線照射により分解して *tert*-ブチルラジカルを生じ、この *tert*-ブチルラジカルを捕捉したものが *triple-triplet* であるならば、他のアルカンの放射線分解においても、同様に、この *triple-triplet* が観測されるはずである。しかし、 α -3 結晶素を持たない、 α -クロロヘキサノ、 α -クロロペンタンの放射線分解においては、*triple-triplet* の生成は全く認められなかった。故に、3MP の *tert*-ラジカル (RIV) が生成し、BNB に捕捉されたと結論される。

BNB を加えた 3MP 溶液を、 -196°C に 2 分線照射した場合に、同温度で観測された 3MP ラジカルの ESR スペクトルは、純粋な 3MP のみ線照射により生ずる 3MP ラジカルのスペクトルと全く一致する。そのため、BNB を加えた場合でも、 -196°C がラジカル相に生じた 3MP ラジカルは全く同一であると結論される。Henderson の、Ichikawa の研究より、3MP に生成するラジカル種は、*sec*-ラジカル (RI) のみと考えられる。

るため，BNBを加えたZMPにおいとも， -196°C ガラス相に存在するラジカル種は，ステロニアダクト (Q) を生じる sec-ラジカル (RII) である。また， -196°C ガラス相にて BNB と ZMP ラジカルが反応するとは考えがゆかない。故に，BNB に捕捉された tert-ラジカル (RIII) は，昇温過程におい sec-ラジカル (RII) より生じた二次生成ラジカルであると結論される。

この結論は次の実験事実からも支持される。即ち，γ線照射後昇温し，ラジカル量を約 1/3 に減少させた試料に紫外光を照射した場合，イソヘキシルラジカル (RIV) ステロニアダクトの生成が考えがゆた。tert-ラジカルは紫外光を吸収し，次の様に異性化するにしか，n-ブチルラジカル，及びアリールポロレンラジカルについて報告されてる⁹⁾



捕捉されたイソヘキシルラジカル (RIV) も，ZMP の tert-ラジカル (RIII) が光異性化して生じたものと考えがゆる。ここで二次生成の sec-ラジカルより，昇温によつて二次的に tert ラジカルが生ずるならば，昇温前の sec-ラジカルのみを含む試料に紫外光を照射しても，上述の反応は生ぜず，イソヘキシルラジカル

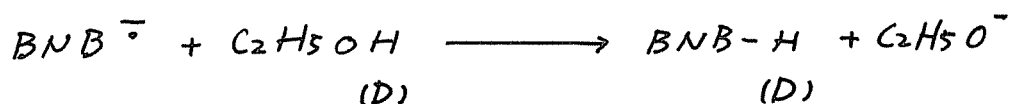
のステロニアダクトは生じないはずである。事実、昇温前の試料に紫外光を照射しても *triple-quintet* は観測されなかった。故に、この紫外線照射の実験は *tert*-ラジカル (RII) が昇温により生じた二次生成物であることを示し、上述の結論と一致する。

従って、 -196 ガラス相における 3MP の放射線分解では、水素原子の解離により生じた *sec*-ラジカル (RI) が生成すると結論される。また、(RI) は昇温により再結合反応、不均化反応を起し、それぞれ *tert*-カニ及びアルケン類が生成することが知られている¹³⁾。しかし、その減衰の過程において、(RI) による、3MP の水素原子引き抜き反応も起り、*tert*-ラジカル (RII) が生成すると結論される。また、3MHx においても同様の結果が得られたため、捕捉された *tert*-ラジカルは昇温により生成した二次生成ラジカルと考えられる。

6) BNB アニオンと水素原子ステロニアダクト

-196°C に紫外線照射された BNB の 3MP 溶液では、BNB アニオン及び BNB カチオンが生成した。この 3MP 中に生成した BNB アニオンは、昇温により減衰するが、その減衰に伴う水素原子ステロニアダクトの生成は全く観測されなかった。他のアルカンにおいても水素原子アダクトの生成は観測されず、アルコール及び 2-MTHF との顕著な相異を示している。一方、少量のエタノールを加えた場合には、水素原

子スピノアダクトの生成が観測された。加えてエタノールが $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ では H原子スピノアダクト, $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{OD})$ では D原子スピノアダクトであることより, 水素原子スピノアダクトの生成機構として, 次の反応が考えられる。



興味ある事実は, 生成した水素原子スピノアダクトはエタノール中とほぼ同じホト定数及びg値を示すことである。一般に, ニトロキミドラジカルは溶媒の極性の相違により, ホト定数及びg値が異なることが知られてゐる。⁽⁴⁾ 事実, エタノールより極性の小さいMTHF中で観測された水素原子スピノアダクトはホト定数 $a_N = 11.8\text{G}$, $a_H = 13.7\text{G}$ を示してゐた。生成した水素原子スピノアダクトが, MTHFより極性の小さい3MPに溶媒和されてゐるのなら, そのホト定数はさらに小さくなるはずである。しかし, 観測されたホト定数はエタノール中の値とほぼ一致してゐた。この事実は, 水素原子スピノアダクトがエタノールに選択的に溶媒和されてゐること示してゐると考えられる。しかし, その詳細については現段階では明らかでない。

ii) 液相放射線分解

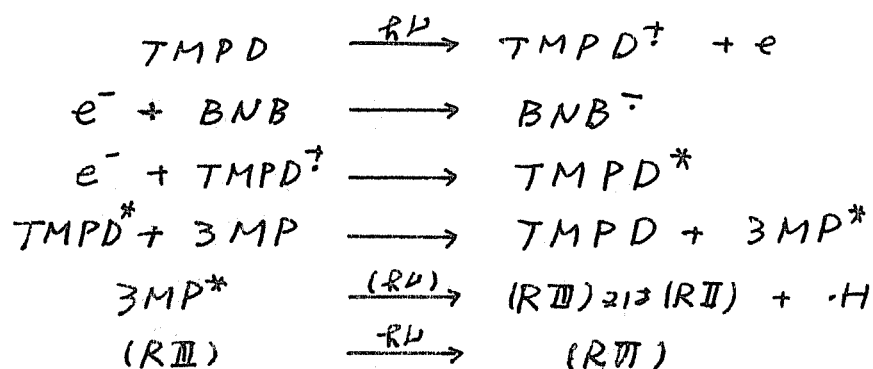
sec-ラジカル (RII), 及び 塩化-ラジカル (RIV) がそれぞれ ND-d12 と BNB に捕捉された。故に, 3MP の液相放射線分解において, この二種類のラジカルが生成したことが結論される。しかし, RII, RIV のどちらが一次生成ラジカルであるのか, あるいは共に生成するのかは明らかでない。

iii) -196°C ガラス相光分解

Naなどの金属を加えた3MPでの光分解反応は, Willard¹⁵⁾により報告されている。その生成ラジカルは, 主に sec-ラジカル (RII) であると考えられている。実験結果の節で述べた様に, TMPD と BNB を加えた系の紫外線照射によつて, 3MPラジカルの生成が認められた。また, その3MPラジカルの生成がTMPDに起因していることを述べた。しかし, TMPDより放出された電子のエネルギーは小さく, その電子がC-H結合を解離させたとは考え難い。故に考えられる機構はTMPDによる光増感作用である。加えるBNBが多い場合には, 生成した3MPラジカル量が少い事実に基づいて, その分解機構に対して, 次に以下の推論を述べる。

TMPDは 4eV 程度のエネルギーを持つ光によつて容易にイオン化される。しかし, この光イオン化は2 photon を吸収する二段階過程であり, 真のイオン化エネルギーは約 6eV 程度と推定されている。¹⁶⁾

そのため、 TMPD^+ と電子が中和再結合した場合、 TMPD の高い励起状態が生じ、この TMPD^* を通じ、 ZMP へのエネルギー移動が生ずると考えてみる。しかし、電子捕捉剤としてのBNBが大量存在する場合には、放出された電子はBNBに捕捉され、 TMPD^+ との中和は妨げられる。そのため、BNBが多い場合には、BNBアノイニ較べ ZMP ラジカルの生成量が減少することになる。一方、前節で述べた様に、BNBは“内部フィルター”として働くことも考慮しなければならない。 TMPD の増感作用により生じた ZMP ラジカルは主に ZMP ラジカルであると考えれば、この ZMP ラジカルは紫外光を吸収し R^+ イオンラジカル(RI)を生成することは前述した。BNB濃度が大きいと、BNBの内部フィルター作用により、有効UV強度は減少し、この転位反応も妨げられることが考えられる。事実、0.01 mol%のBNBを加えた系でもBNBのニトロイオン溶液を通して、照射した場合では、相対的に R^+ イオンラジカル(RI)の生成量が少なかった。以下の推論をまとめると以下の様になる。

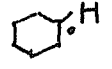
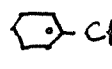


4-4 X4ルニクロヘキサン

の-196°C ガラス相放射線分解

4-4-1 実験結果と考察

1) ガラス相に生成するラジカル

純粋なニクロヘキサン (CH), β 位 X4ルニクロヘキサン (MCH) を -196°C に電子線照射し, 同温度にて測定した ESR スペクトルを Fig 11 に示した。CH においては測定された Fig 11-a) のスペクトルはニクロヘキシルラジカル () と同定されている。⁶⁾ Fig 11-b) に示した MCH ラジカルのスペクトルは, ニクロヘキシルラジカルのスペクトルとほぼ一致している。しかし, 矢印で示した最外部のピークが明瞭に観測されている。この MCH の試料を -170°C に昇温後, 再び -196°C にて測定すると, そのスペクトル強度は減少し, さらに, そのスペクトルは Fig 12-a) から Fig 12-b) に不可逆的に変化した。Chachaty は, このスペクトルを tert-ラジカル () と同定した。¹⁷⁾ 即ち, 下にスティッフプロットで示した如く, 右に分離中約 23G の相対比 1/3/5/7/7/5/3/1 を示す 8 重項が, 右に分離中約 9G を示す 23 の等価な水素により, さらに 3 重項に分れたスペクトルと解析した。この場合, X4ル基の 3 つの水素が右に分離中約 23G, 4> の β 位水素のうち 2> が約 46G を与えて 8 重項を示し, 他の 2> の β 位水素が 9G の右に分離を

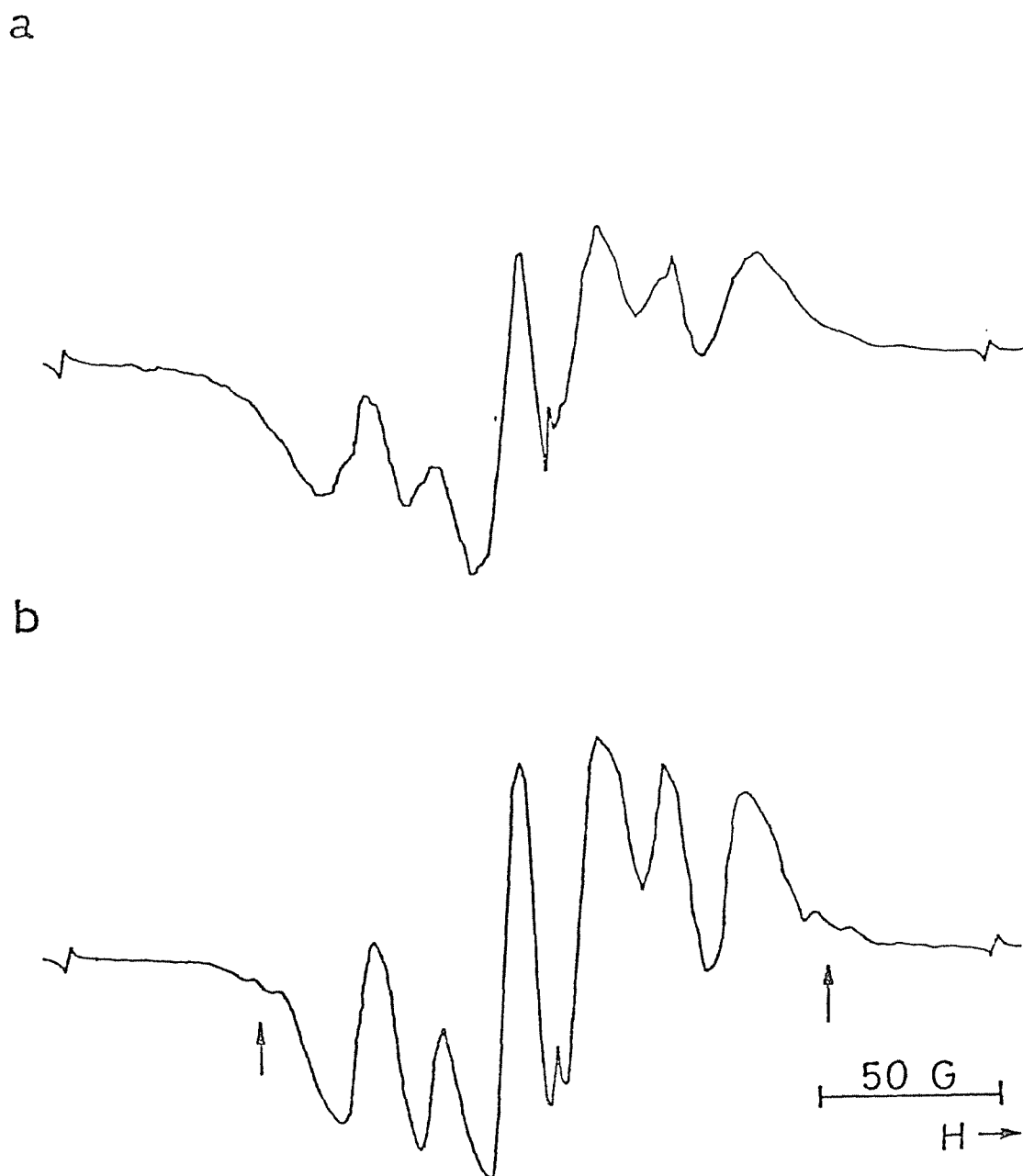


Fig. 11 ESR spectra of γ -irradiated a) cyclohexane and b) methylcyclohexane at -196°C .

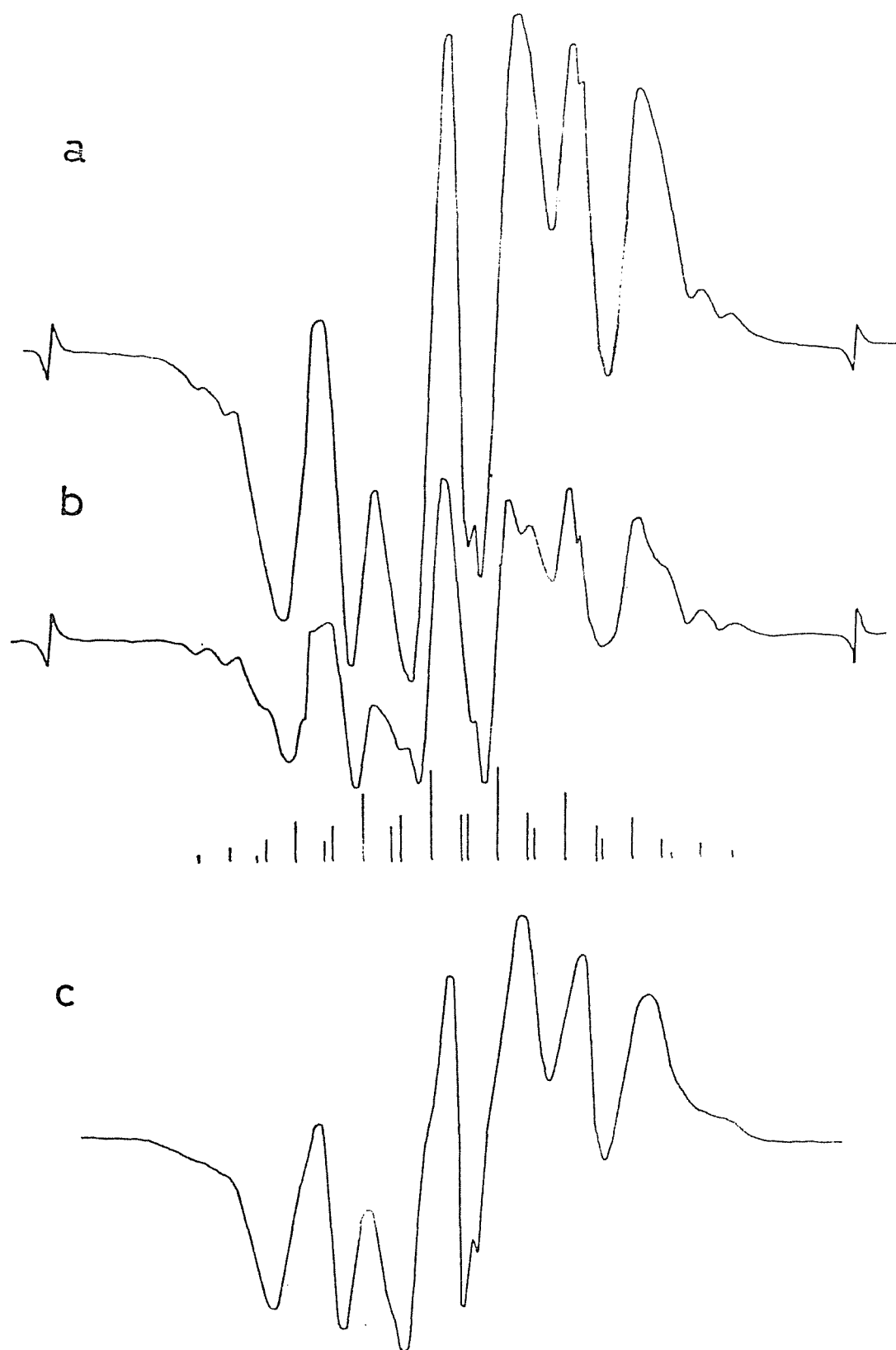
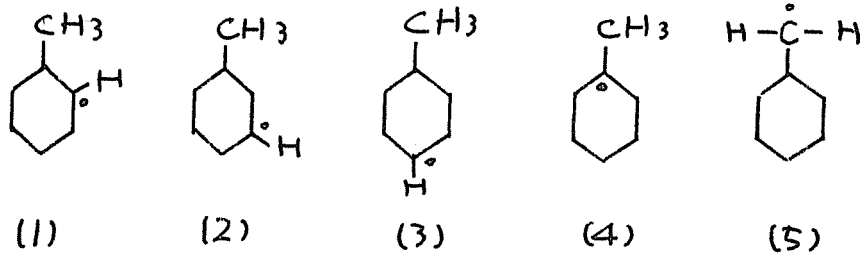


Fig. 12 ESR spectra of γ -irradiated methylcyclohexane at -196°C ,
a) before annealing, b) after annealing at -170°C for 10 minutes
c) subtracted spectrum b from a.

与えたる種項を示すと示してゐる。

一 例、MCHにおいて水素が解離して生ずるラジカル種としては、次の5種の可能性がある。



ラジカル(2), (3)は α 水素1コ, β 水素を4コ持ち、シクロヘキシルラジカルと同じ構造である。そのため、 -196°C におけるESRスペクトルはFig 11-aとほぼ同一と考えられる。ラジカル(1)は β 水素が1コ少ないため、そのスペクトルの最大分離幅は、(2), (3)に較べ小さくなると予想される。また、ラジカル(5)は α 水素2コ, β 水素1コであり、Fig 12-bの昇温後に得られたMCHラジカルのESRスペクトルを示し得ない。故に、Fig 12-bはtert-ラジカル(4)であり、Chachatyの同定は妥当であると考えられる。

また、Chachatyは、昇温前のスペクトルFig 12-aもtert-ラジカル(4)に起因するとした。即ち、そのスペクトルの不可逆変化は、 -196°C において凍結してゐたメチル基の安定配置への回転が、昇温により生ずるためと結論した。しかし、Fig 12-bに示した昇温後のtert-ラジカル(4)の最外部のピークは昇温前のスペクトルと全く一致する。故に、この昇温によ

るスペクトル変化は、*tert*-ラジカルより不安定なラジカルの減衰に起因すると考えた方がより妥当である。このため、Fig 12-aより、Fig 12-bを差し引きし、減衰したラジカルのスペクトルを分離し、それをFig 12-cに示した。このスペクトルは、Fig 11-aに示したシクロヘキシルラジカルのスペクトルとほぼ一致してゐる。故に、MCHの -196°C 放射線分解においては、*tert*-ラジカル(4)と共に、シクロヘキシル型ラジカル(2)又は(3)が生成してゐると考えられる。

ii) スピロアダクトの同定

シクロヘキシル型ラジカルの生成を確認するため、スピロトラップ法を用いて実験を行った。0.7mole%のBNBを含むシクロヘキサ-1(CH)及びMCHを -196°C にてγ線照射し、 -30°C にて測定して得られたESRスペクトルを、それぞれFig 13-a), b)に示した。CHではtriple-quartetに分離したスペクトルが観測された。N核により11.2 G, 3つの水素核により1.9 Gのホト分離を持ち、そのg値は2.0041であった。このquartetのホト分離を生じた3つの水素核のうち2つはBNBのm位水素と考えられるため、CHの1つの水素がホト分離に寄与してゐる。故に、これはシクロヘキシルラジカル(C1CCCCC1)を捕捉したアニリ)型のスピロアダクトである。

一方、Fig 13-bに示したMCHにおいては、その

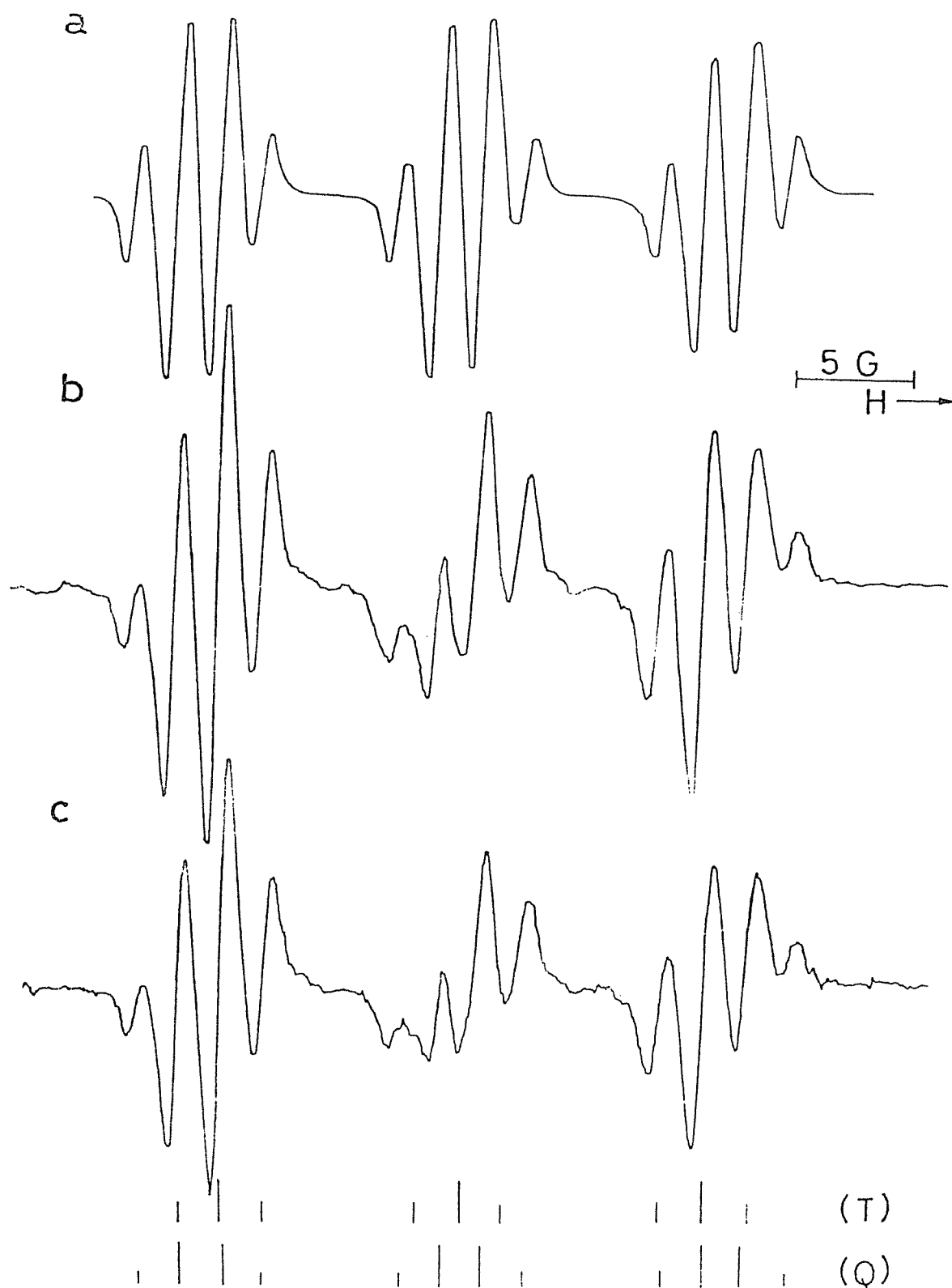


Fig. 13 ESR spectra recorded at -30°C of a) 0.1 mole % BNB in cyclohexane, b) 0.1 mole % BNB in methylcyclohexane and c) 0.01 mole % BNB in methylcyclohexane after γ -radiolysis at -196°C . The stick diagrams show the resonance positions for the tert-MCH radical spin adduct (T) and the sec-MCH radical spin adduct (Q).

スペクトルは歪んでおり、数種類のスペクトルが重畳してゐるものと考えられる。そして、矢印で示したピークが Fig 13-a に一致するため、triple-quartet が生成してゐることがわかる。これは MCH の sec-ラジカル (1), (2), (3) の中のどれかを捕捉したアニリノ型ステニアダクト (Q) である。さらに、そのスペクトルは 3MP の場合と同様に、N 核の $M_I = \pm 1$ の吸収に対し、 $M_I = 0$ の吸収が小さくおり、且つ歪んでゐることより、triple-triplet が重畳してゐるものと考えられる。これは MCH の tert-ラジカル (4) を捕捉したアニリノ型のステニアダクト (T) と同定される。

以上の様に、MCH において tert-ラジカル (4) と共に sec-ラジカルが生成してゐることがわかった。tert-ラジカルによる氷暴引抜きで sec-ラジカルを生ずる反応は吸熱反応であり、この様な低温で起るとは考えづらしい。また、tert-ラジカルのみが -196°C がラズ相に存在し、sec-ラジカルが二次生成ラジカルであるならば、加える BNB が少ない場合には、sec-ラジカルステニアダクト (Q) の生成量が tert-ラジカルステニアダクト (T) に対し、相対的に増加すべきである。しかし、Fig 13-c に示してゐる様に、BNB 濃度 0.07 mol % の場合にも、そのステニアダクトの相対収量には顕著な差は見られなかった。

前節 i) で述べた考察と、このステニアダクト法の結果を考えると、MCH の -196°C がラズ相放

射線分解においては、tert-ラジカル (4) と共に sec-ラジカル 2) または 3) が生成すると結論される。

4-5 結 論

3MP, 3MHx の -196°C ガラス相放射線分解では sec-ラジカルのみ生成し、昇温過程で二次的に tert-ラジカルが生成する事がステントラップ法によって明らかになった。加えたステントラップ剤 BNB は中性ラジカルを捕捉するのみではなく、 γ 線照射後のガラス相中においても、BNB アニオンと BNB カチオンが生成が認められた。両者は昇温により減衰し、新たなステニアダクトの生成はないが、エタノールが少量存在する場合には、エタノールの水酸基のプロトンが BNB アニオンに付加し、水素原子ステニアダクトが生成した。3MP の液相放射線分解においても、sec-ラジカルと tert-ラジカルの生成が観測された。3MP に TMPD を加え紫外線照射すると、TMPD の光増感作用により、3MP ラジカルが生成し、イソヘキシルラジカルの生成が認められた。MCH の -196°C ガラス相放射線分解においては、tert-ラジカルと sec-ラジカルが共に生成することが明らかになった。

References

- 1) H. Yoshida, T. Siga, and M. Irie, J. Chem. Phys. 52, 4960 (1970)
- 2) W. H. Hamill in "Radical Ions", Ed. by E. T. Kaiser and L. Kevan, Wiley and Sons, Inc., New York, 1968 p. 321
- 3) J. E. Willard, Int. J. Rad. Phys. Chem. 6, 325 (1974)
- 4) K. Fueki and Z. Juri, J. Am. Chem. Soc. 87, 923 (1965)
- 5) S. Aditya and J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc. 88, 229 (1966)
- 6) D. J. Henderson and J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc. 91, 3014 (1969)
- 7) T. Ichikawa and N. Ohta, J. Phys. Chem. 81, 560 (1977)
- 8) M. A. Neiss and J. E. Willard, J. Phys. Chem. 79, 783 (1975)
- 9) M. Iwasaki, T. Ichikawa, and K. Toriyama, Polymer Letters 5, 423 (1967);
M. Iwasaki, and K. Toriyama, J. Chem. Phys. 46, 2852 (1967)
- 10) S. Murabayashi, M. Shiotani, and J. Sohma, unpublished data
- 11) T. Doba, T. Ichikawa, and H. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Japan, in press
- 12) S. Terabe, K. Kuruma, and R. Konaka, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1252 (1973)
- 13) O. O. Mainwaring and J. E. Willard, J. Phys. Chem. 77, 2864 (1973)
- 14) P. B. Ayscough and F. P. Sargent, J. Chem. Soc. (B) 907 (1966)
- 15) F. W. Frobon and J. E. Willard, J. Phys. Chem. 75, 35 (1971);
N. Bremer, B. J. Frown, G. H. Morine, and J. E. Willard,
J. Phys. Chem. 79, 2187 (1975)
- 16) G. E. Johnson and A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 44, 3162, 3179 (1966)
- 17) C. Chachaty, J. Chim. Phys. 64, 614 (1967)

第 5 章 ニトロソベンゼニ誘導体

のカチオンラジカル

— その生成と電子構造

5-1 緒言

これまでの章においては、アルコール、 2MTH を
 として、アルカニ類の放射線分解の研究にスピント
 ラツピング法を用いた結果を述べてきた。そこでは
 他の手段では観測できなかった短寿命ラジカル種の
 同定に成功し、スピントラツピング法が有効である
 ことが示された。さらに、スピントラツピング剤
 BNB は、中性ラジカル種を捕捉するのみではなく、
 電子を捕捉し、アニオンになることも述べた。また、
 アルカニ類の放射線分解においては、アニオンのみ
 ならず、正孔を捕捉した BNB カチオンが生成するこ
 とにも触れた。しかし、第 4 章では結果のみ示し、
 BNB カチオンの同定の詳細は省略した。本章におい
 ては、アルカニマトリックス中での BNB カチオンの
 生成及び同定につき詳しく論述する。

さらに、BNB などのニトロソ化合物は、強酸によ
 り容易に酸化され、カチオンラジカルが生成するこ
 とを見出した。この酸化により生じたカチオンラジ
 カルは熱に対して安定であり、液体状態において、
 分解能の良い等方的 ESR スペクトルを観測すること

ができた。従って、精度良く、ニトロソ化合物カチオンラジカルの EPR パラメーターが求められた。

観測された BNB カチオンラジカルのスロクトルは BNB アニオンとは大きく異なり、 g 値及び A 値に顕著な相異が見られた。この現象はニトロソベンゼン (NB) , ニトロソデリニド ($ND-d_{12}$) においても同様であった。これはニトロソベンゼン誘導体のアニオン及びカチオンラジカルにおける電子構造の相違に起因するものと考えられる。この点は非常に興味深いことであり、芳香族ニトロソ化合物を初めて観測した Gagnieu ¹⁾ によっても考察が行なわれた。即ち、アニオンラジカルは分子面に垂直な分子軌道に不対電子が存在する π 型ラジカルであるのに対し、カチオンラジカルは分子面内の分子軌道に不対電子が存在する σ 型ラジカルであると結論した。しかし、彼らの報告は次の点において不十分である。

- 1) 等価性 EPR パラメーターに基づいている。
- 2) NO 基を持つ最も簡単な分子であり、また分光学的データより、その分子軌道が報告されている HNO をモデル分子としている。

彼らの議論は定性的であるため、ニトロソ化合物のアニオン及びカチオンラジカルの分子軌道を実際に計算することは、意義あることと考えられる。故に、不対電子を有する分子の分子軌道計算に有効である INDO 法により、ニトロソベンゼンについて、そのアニオン及びカチオンラジカルの

分子軌道を計算した。得られた計算結果を実測した EPR ハウターと比較し、芳香族ニトロ化合物の π - σ 及び σ - π ラジカルの電子構造について考察を行う。

5-2 実験方法

π - σ ラジカル生成は第4章にて述べた方法で精製した。四塩化炭素(半井化学, スパークトル用特製試薬)は3度真空蒸留して用いた。フェニトロソニグ割, BNB 及び ND-d₁₂ はそれぞれ東京大学稲本教室, 塩野義製薬(株)小中氏より頂いたものをそのまま用いた。NB は市販のものを3度メタノール中で再結晶し用いた。BNB 及び ND-d₁₂ の酸化にはトリフルオロ酢酸(半井化学, 特級試薬)をそのまま用いた。放射線照射は⁶⁰Co線を用い, 線量率 0.9 Mrad/h, -196℃暗黒中にて行なわれた。全吸収線量は 0.16 Mrad であった。NB の分子軌道計算は INDO 法を用い, 北大大型計算機で行なわれた。

5-3 結果と考察

5-3-7 の線照射した低温マトリックス中に

生じるニトロソ化合物のカチオンラジカル

- i) 2, 4, 6 トリ-オ-ブチルニトロソ
ベンゼン (BNB)

0.1 mol% の BNB を含む 3MP 溶液を -196°C 暗黒中に 2
分線照射し、同温度にて得られた ESR スペクトルを
Fig 1-a に示した。破線で示した 3MP ラジカルのスペク
トルに重って、加えた BNB に由来する常磁性種の
スペクトルが観測された。この新しいスペクトルは
Fig 1-a より 3MP ラジカルのスペクトルを差し引くこ
とにより分離できた。それを Fig 1-b に示した。以下
の 4 つの理由より、このスペクトルは 3MP ラジカル
のスピニアダクトに起因するとは考えられない。即
ち、1) -196°C ガラス相ではマトリックスラジカル及
び BNB の拡散は十分に遅く、3MP ラジカルスピニ
アダクトの生成は考えられない。2) 昇温により生成す
る 3MP ラジカルスピニアダクトの -196°C 測定でのス
ペクトルとは異なる。3) 他のアルカン、即ち 3-メチ
ルペンタン、シクロペンタン、シクロヘキサン。メ
チルシクロペンタンに BNB を加えて、 -196°C に 2 分線照
射すると、マトリックスラジカルのスペクトルに重
って、同様のスペクトルが観測された。4) Fig 1-b
に示した常磁性種は紫外光 ($\lambda \geq 290\text{nm}$) の照射によ

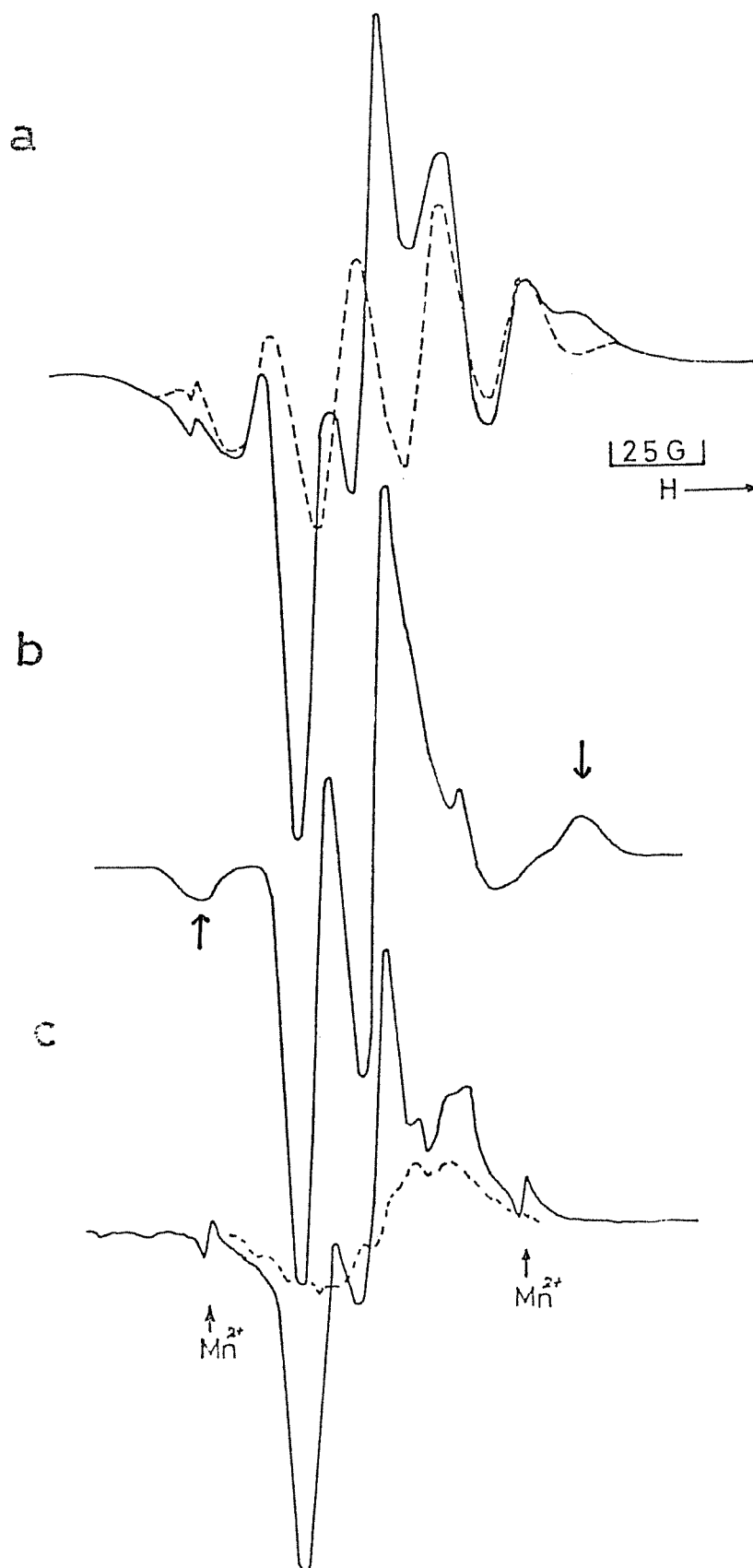


Fig. 1 a) ESR spectrum of a γ -irradiated solid solution of 0.1 mole % BNB in 3MP at -196°C (solid line). The dotted line represents the spectrum of 3MP radical. b) spectrum obtained by graphically subtracting the dotted line from the solid line in a. c) ESR spectrum of UV-illuminated solid solution containing 0.1 mole % BNB and 0.02 mole % TMPD in 3MP at -196°C . The dotted line represents the spectrum of TMPD^+

り消滅する。一方、3MPラジカルステップアダクトは -196°C ガラス相に於いて photo bleach される。従って、考えられる常磁性種は、BNBが電子を捕捉したBNBアニオン、あるいは正孔を捕捉したBNBカチオンである。

Hamill は各種芳香族炭化水素及びアミン類が低温マトリックス中での放射線分解により、正負のイオンラジカルになることを報告している²⁾。即ち、アルコール及びエーテル中ではアニオンラジカル；四塩化炭素及びアルキルハライド中ではカチオンラジカル；そしてアルカン中ではアニオンとカチオンラジカルが共に生成すると述べている。BNBの場合、前章及び第3章で述べた様に、アルコール及びTMFD中のγ線照射により、BNBアニオンが生成した。故に、3MP中においてもγ線照射により、BNBアニオンが生成する可能性は十分に考えられる。3MPマトリックス中でのBNBアニオンのスペクトルをFig 1-cに示した。これはBNB 0.1 mole % とTMFD 0.02 mole % を3MPに加えて、 -196°C に紫外線照射 ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$) することにより生成したBNBアニオンである。前章に於いて述べた如く、BNBアニオンの他に、破線で示したTMFD⁺及び少量の3MPラジカルのスペクトルも重なっている。Fig 1-bとFig 1-cを比較すると、中心部の吸収線の位置がかたまり良く一致していることより、Fig 1-bではBNBアニオンが存在

することが示唆される。しかし、Fig 1-b においた矢印で示したピークは、Fig 1-c では全く観測されておらず、このため、 γ 線照射で生成するこのBNBの常磁性種はBNBアニオンのみではないと考えられる。故に、先に述べた Hamill の結果と類似して、3MP 中での放射線分解により、BNB アニオンと共にBNBカチオンが生成したのならば、四塩化炭素マトリックス中では、BNB カチオンのみ生成する可能性がある。このため、BNB を四塩化炭素に加え、実験を行った。

Fig 2-b は、0.1 mol% のBNB を加えた四塩化炭素溶液を暗黒中、 -196°C にて γ 線照射し、同温度にて測定した ESR スペクトルである。Fig 2-a に示した純粋な四塩化炭素の γ 線照射後のスペクトルに対し、Fig 2-b のスペクトルは大きく変化している。Fig 2-b より四塩化炭素マトリックスラジカルのスペクトル Fig 2-a を差し引くことにより、BNB 添加で生成した常磁性種のスペクトルは分離され、それを Fig 2-c に示した。このスペクトルを $I=7$ の核スピンを有する原子の $h\nu$ と B の g 値異方性の無定形スペクトルと解析すると、以下に示したものの主値が得られた。

$A_1 = 28 \text{ G}$	$g_1 = 1.9978$
$A_2 = 30 \text{ G}$	$g_2 = 2.0061$
$A_3 = 51 \text{ G}$	$g_3 = 2.0031$

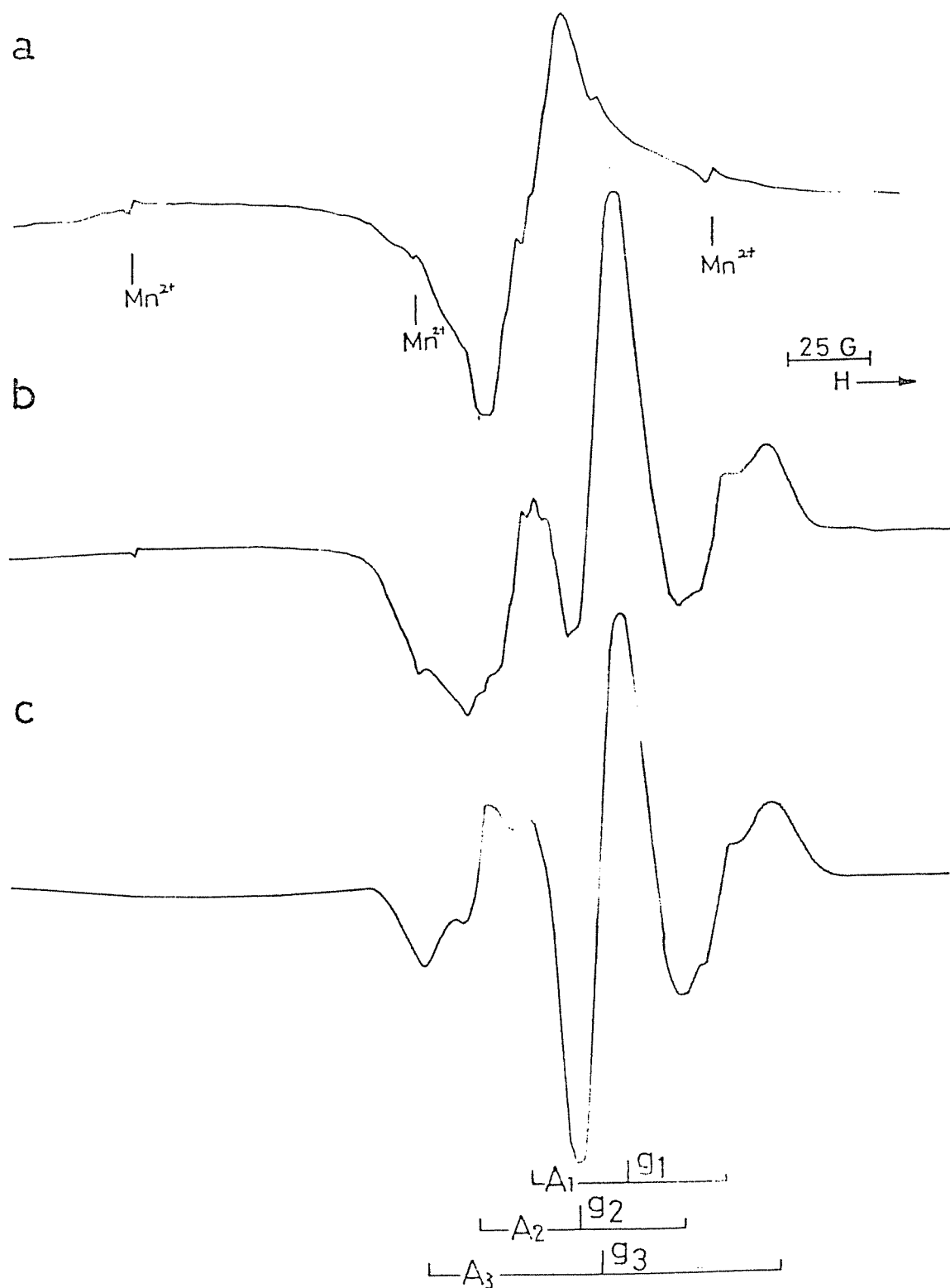


Fig. 2 ESR spectrum of γ -irradiated a) CCl_4 at $-196^\circ C$, b) solid solution of 0.1 mole % BNB in CCl_4 at $-196^\circ C$, c) spectrum obtained by graphically subtracting a from b.

この常磁性種の生成量は加えるBNB量の減少に伴い、減少した。Fig 3-a に示した如く、BNB濃度 0.07 mole% では、問題にしているスロクトル強度が減少していているのがわかる。しかし、この試料を可視光照射、あるいは -140°C の昇温により、Fig 3-a のスロクトルはさきさき Fig 3-b または c に変化し、この常磁性種の増加がみられた。TMPD など四塩化炭素中でのγ線照射により容易にカチオンになる物質において、γ線照射後の試料を可視光照射、あるいは昇温することにより、容質カチオンが増加することが知られている。³⁾ 故に、Fig 2-c に、そのスロクトルを示した常磁性種は加えたBNBに由来したものであり、さきさきBNBカチオンである可能性が強い。

一方、BNBのカチオンラジカルはニトロキタン中での電解酸化により得られ、その等方性ホト分離中は、 $a^N = 35.2\text{G}$ 、 $A^H = 3.6\text{G}$ (1H) と報告されている。¹⁾ このN核によるホト分離中は、Fig 2-c に示したスロクトルのホト分離の主値の平均値、 $a = 36.5\text{G}$ に実験誤差内で一致している。故に、このスロクトルを示した常磁性種は、四塩化炭素中でのγ線照射により生じたBNBカチオンであると結論される。さらに、次節において詳しく述べるが、BNBはトリフルオロ酢酸により酸化され、BNBカチオンが生成することが判明した。この酸化により生じたBNBカチオン

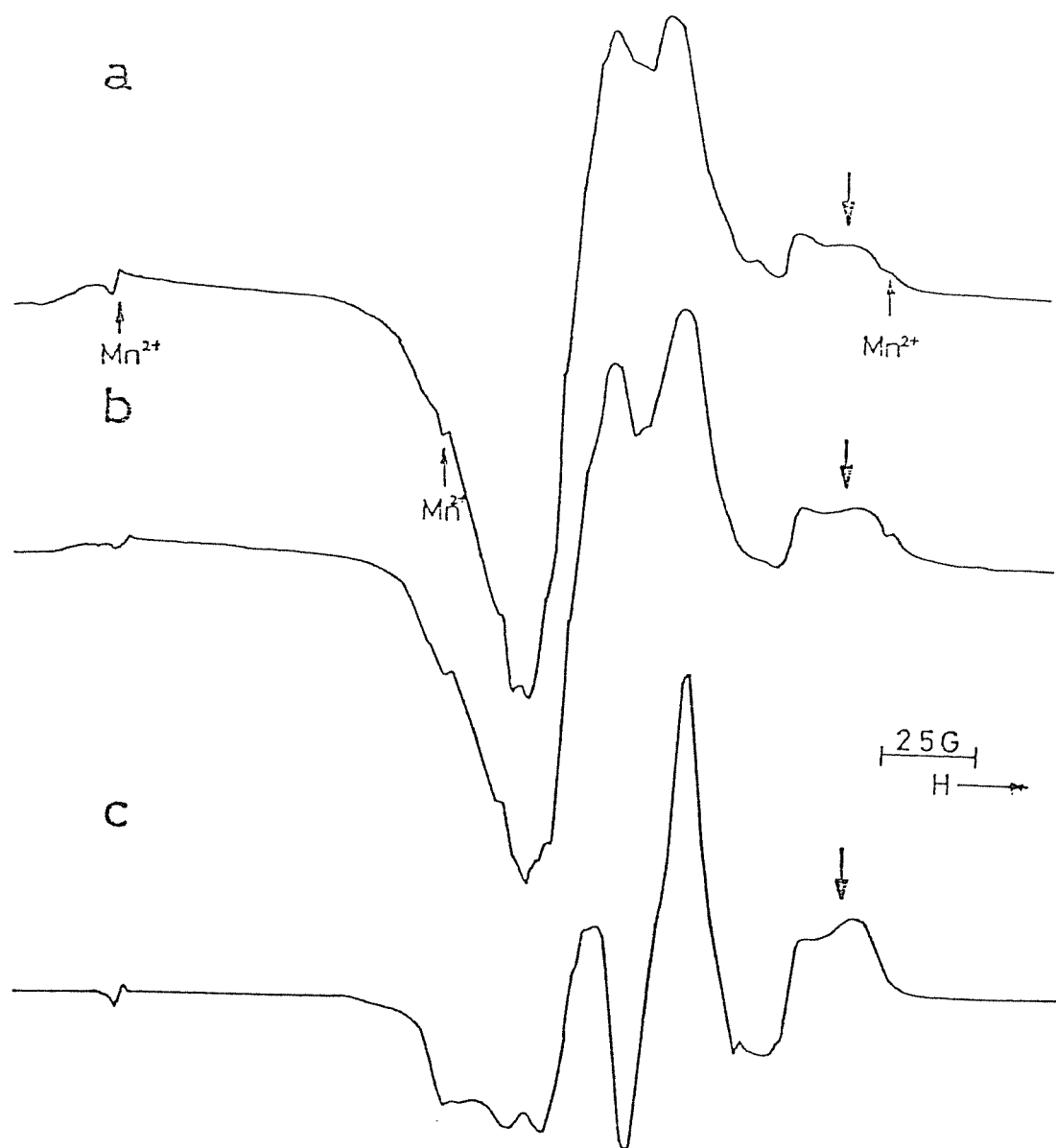


Fig. 3 ESR spectra of a γ -irradiated solid solution of 0.01 mole % BNB in CCl_4 recorded at $-196^\circ C$ before (a) and after (b) photobleaching. The spectrum (c) was recorded at $-145^\circ C$ after photobleaching at $-196^\circ C$.

この， -196°C における ESR スペクトルは Fig 2-C と一致し，その同定が確認された。

3MP マトリックス中に生じた BNB 常磁性種のスピンケットルを，再び Fig 4-a に示した。矢印で示したピークは，四塩化炭素中での γ 線照射により生じた BNB カチオンラジカルのスペクトルと一致する。従って，このピークでスペクトル強度を合せ，Fig 4-a より，BNB カチオンラジカルのスペクトルを差し引きすると，Fig 4-b が得られた。このスペクトルは，Fig 4-c に実線で示したスペクトル，即ち MTHF 中に生成した BNB アニオンの -196°C における ESR スペクトルと一致した。さらに，3MP 中に BNB と TMPD を加えて， -196°C に γ 線照射することにより生ずる BNB アニオンのスペクトル Fig 4-c と一致する。故に，Fig 4-b のスペクトルは γ 線照射により 3MP 中に生じた BNB アニオンに同定される。以上の結果より，Fig 4-a に示した BNB 常磁性種のスピンケットルは BNB アニオンと BNB カチオンのスペクトルが重畳したものであり，3MP 中での -196°C ガラス相放射線分解により，BNB アニオンと共に BNB カチオンが生成すると結論できる。

さらに，3MP 中における BNB カチオンの生成を確認するため，BNB と共に他のカチオン捕捉剤を加えて実験を行った。炭化水素中に生成したカチオン

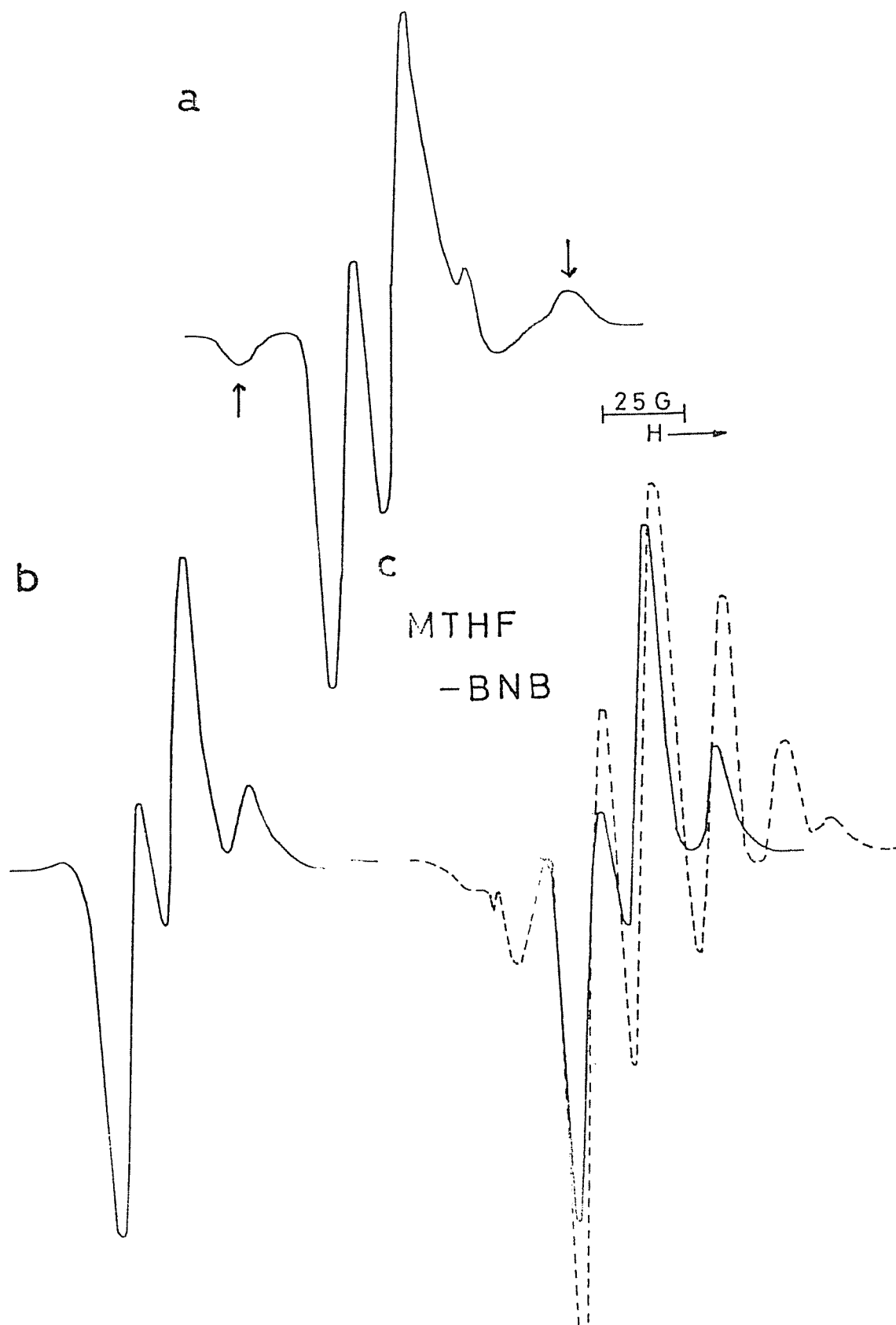


Fig. 4 a) ESR spectrum of BNB radicals produced in a γ -irradiated solid solution of BNB in 3MP (see Fig. 1-b). b) Spectrum obtained by graphically subtracting the spectrum of BNB cation radical from a. c) Spectrum of a γ -irradiated solid solution of BNB in MTHF at -196°C (dotted line). The solid line represents the spectrum of BNB anion radical in MTHF.

には、イオニ化ホロンニヤルの何れも溶液に対しては正電荷供与体、高い γ ドーズ親和力をもつた溶液に対しては γ ドーズ供与体とほりうる。⁴⁾そのため、正孔捕提剤としてT M P D を、 γ ドーズ捕提剤としてM T H F を用いて実験を行った。Fig 5-b A u r c は B N B 0.7 mole% と共に、それぞれ T M P D 0.02 mole%, M T H F 2 mole% を加え、 -196°C にこの線照射後、同温度にて測定した ESR スペクトルである。Fig 5-a に示した B N B のみの場合と比較、矢印で示した B N B カチオンの生成が、これらの溶液を共存させることにより減少している。従って、B N B を加えた Z M P 溶液の -196°C がラジカル放射線分解により、B N B アニオンと共に B N B カチオンが生成することが確認される。

また、他のアルカニ、即ち3-メチルペンタジール、シクロペンタジール、シクロヘキサン、メチルシクロペンタジールの -196°C における放射線分解においても、B N B アニオンと共に B N B カチオンの生成が観測された。

Fig 6-a には 0.7 mole% の B N B を含むシクロヘキサン溶液を -196°C にこの線照射し、同温度にて測定した ESR スペクトルを示した。破線で示したマトリックスラジカルのスペクトルを差引きすると、Fig 6-b が得られた。さらに、Fig 6-b より、破線で示した B N B カチオンのスペクトルを除くと、Fig 6-c が分離された。これは B N B アニオンのスペクトル

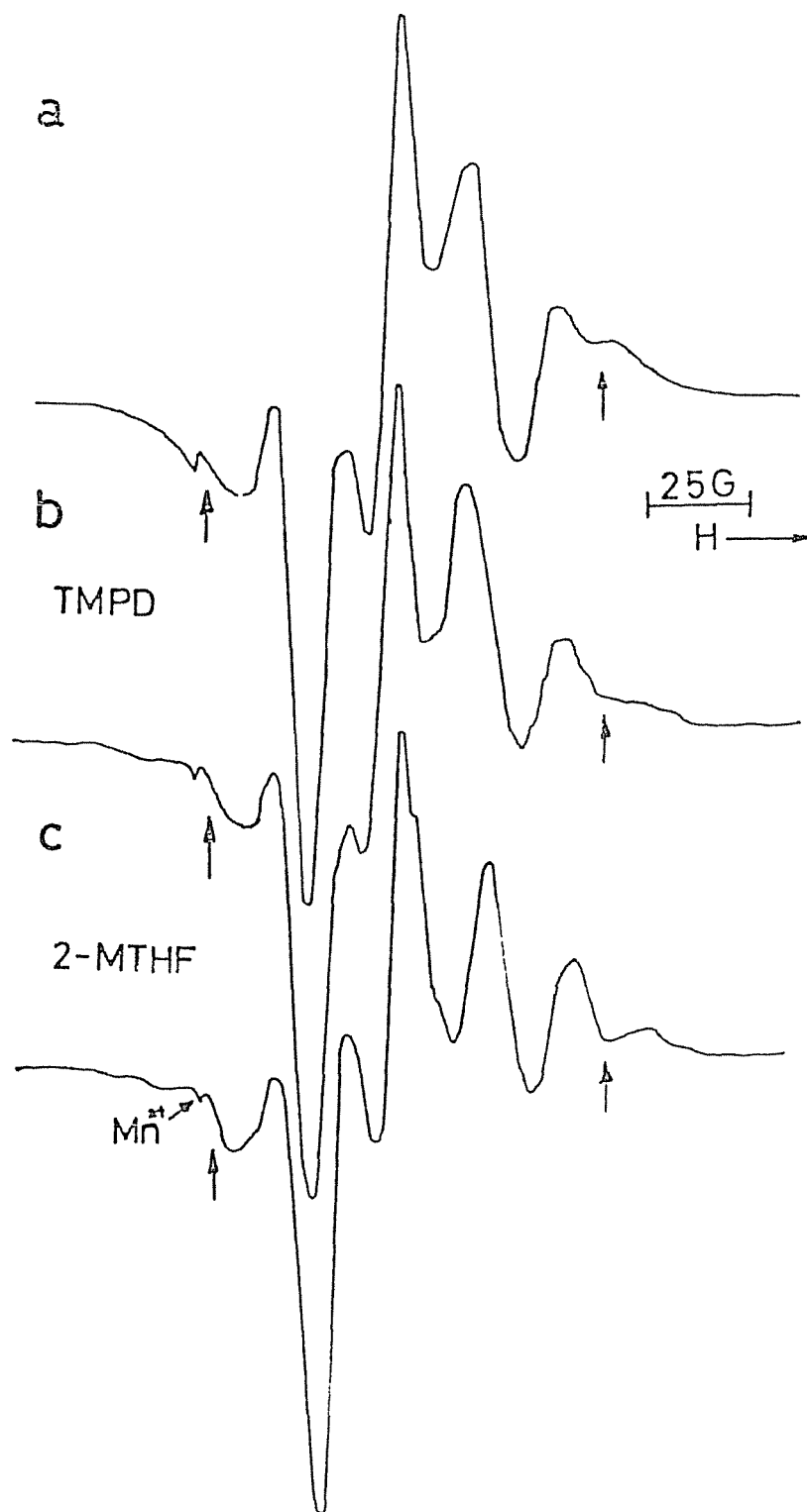


Fig. 5 ESR spectra of γ -irradiated solutions of 3MP containing a) 0.1 mole % BNB, b) 0.1 mole % BNB and 0.02 mole % TMPD, c) 0.1 mole % BNB and 2 mole % MTHF at -196°C . The bands marked as arrows indicate the spectrum of BNB cation.

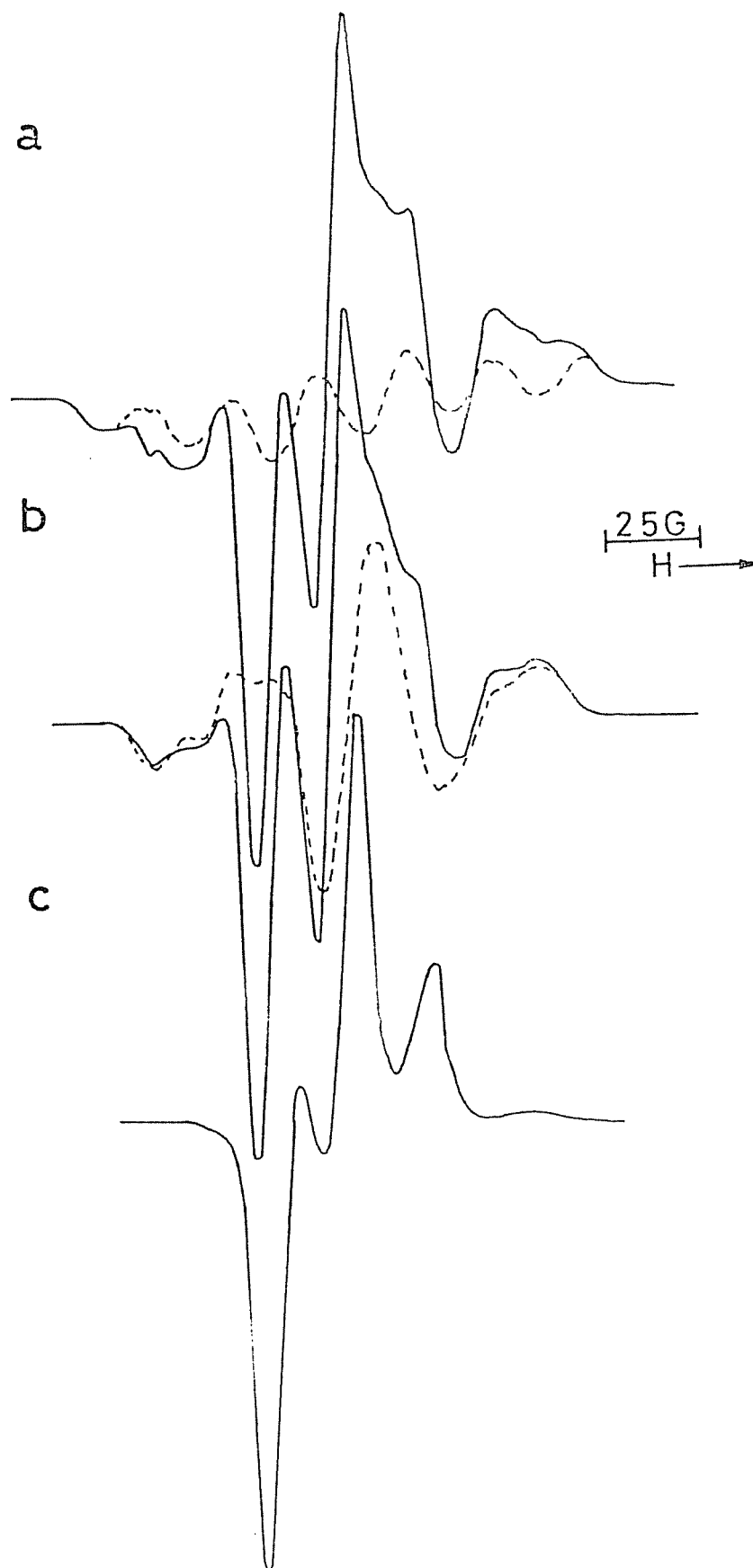


Fig. 6 a) ESR spectrum of a γ -irradiated solid solution of 0.1 mole % BNB in cyclopentane at -196°C (solid line). The dotted line shows the spectrum of cyclopentyl radical. b) (spectrum a)-(dotted line in a). The spectrum of BNB cation is shown by dotted line. c) (spectrum b)-(dotted line in b).

と一致する。以上の結果より，BNB をスピントラップ剤として用いた場合，アルカニ類の -196°C 放射線分解により，BNB アニオンと共に BNB カチオンが生成すると結論される。

ii) ニトロソゲンセ" = (NB)

とニトロソラ" = $-d_{12}$ (ND- d_{12})

他の芳香族スピントラップ剤，即ち，NB，ND- d_{12} について， γ 線照射によるカチオンラジカル生成の有無を調べた。

0.7 mole % の NB を四塩化炭素に加え， -196°C に 2 暗黒中 γ 線照射し，同温度にて測定した ESR スペクトルが Fig 7-a である。試料を -145°C へ昇温すると，Fig 7-b へ変化した。マトリックスラジカルのスペクトル強度は減少し，差は矢印で示したピークが増加した。Fig 7-b より重畳して得るマトリックスラジカルのスペクトルを差引くと，Fig 7-c が分離された。BNB カチオンと同様に， $I=1$ の核スピ" も有する原子核の h.f.s. 及び g 値異方性の無定形スペクトルと解析すると，次の主値が得られた。

$A_1 = 29\text{G}$	$g_1 = 1.9953$
$A_2 = 30\text{G}$	$g_2 = 2.0057$
$A_3 = 52\text{G}$	$g_3 = 2.0018$

これらの主値の平均値は $a = 37\text{G}$ ， $g = 2.0009$ に

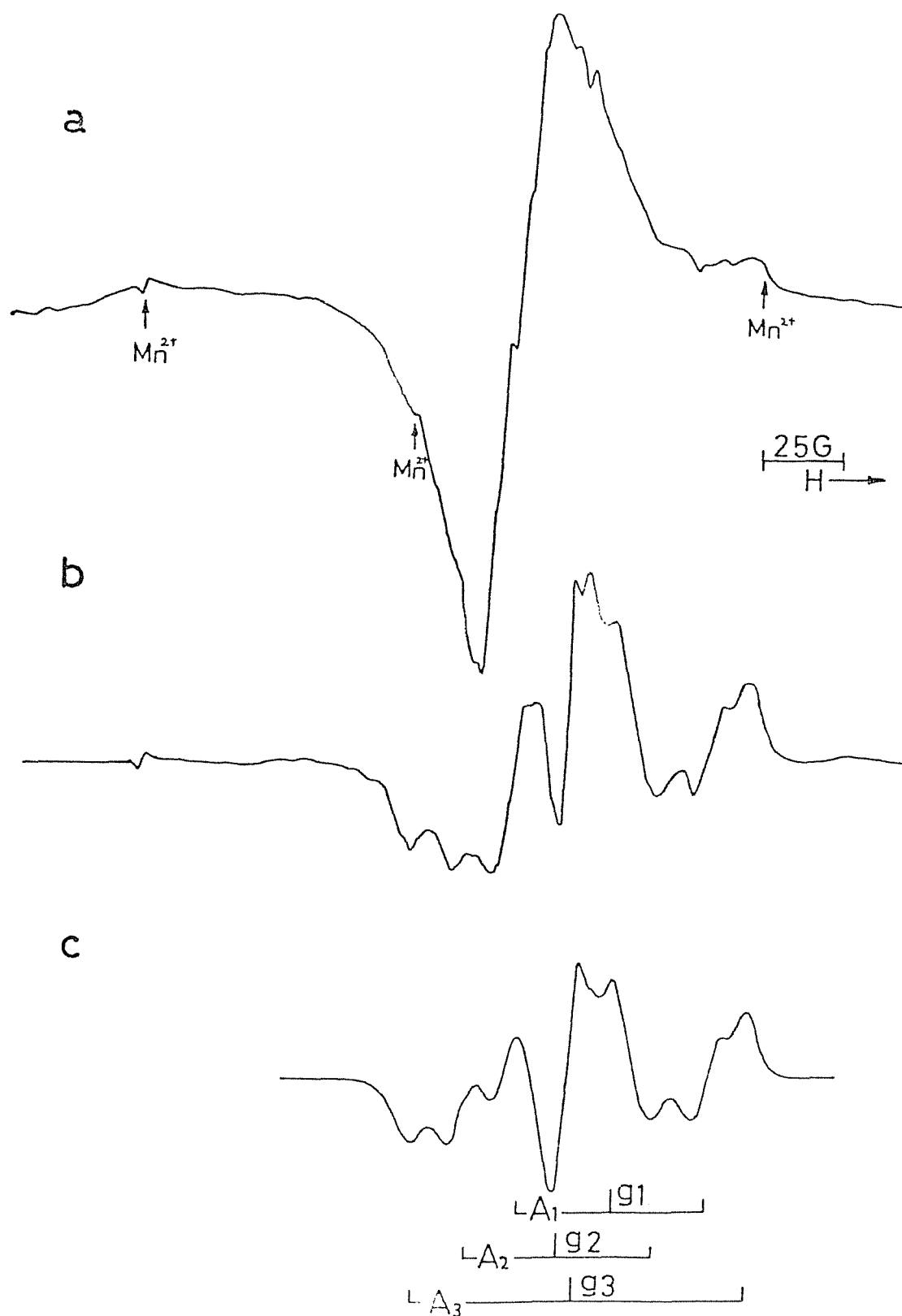


Fig. 7 a) ESR spectrum of a γ -irradiated solid solution of 0.1 mole % NB in CCl_4 at $-196^\circ C$. b) Spectrum recorded at $-145^\circ C$. c) Spectrum obtained by graphically subtracting the spectrum of undefined matrix (CCl_4) radicals from c.

なる。Gauguis は NB の電解酸化により、NB カチオンラジカルを観測し、その等方性パラメータとして、 $a_N = 37.0 \text{ G}$, $g_{\text{iso}} = 2.0007$ の値を報告して 113。¹⁾ この値は上記 NB 常磁性種の主値の平均値と一致する。従って、この常磁性種は NB カチオンラジカルであり、四塩化炭素中での γ 線照射により、NB カチオンラジカルが生成すると結論される。

一方、ND-d₁₂ においては、アルカニ類、及び四塩化炭素中での、 -196°C の γ 線照射により、アニオン及びカチオンの生成はみられなかった。さらに、試料を昇温した場合に、マトリックスラジカルスピロアダクトの生成も検出できなかった。結局、ND-d₁₂ は溶解度が低く、低温マトリックス中では相分離しているものと考えられる。

以上、NB、BNB などの芽香族系のスピロトラップピコグ割は、低温アルカニ中での γ 線照射により、アニオンのみならず、カチオンも生ずることが明らかになった。従って、スピロトラップピコグ法を放射線化学の初期過程の研究に利用する際には、このイオン種の生成及びイオン種よりひき起こされる反応過程も考慮に入れなければならない。

5-3-2 化学的酸化により生じた

ニトロソ化合物のカチオンラジカル

ニトロソ化合物は酸化剤との反応によりニトロ化される⁵⁾ことが知られてゐる。そして、Ganzigらの電解酸化の結果より、その反応の中間体は、1つの電子が奪われたカチオンラジカルであると考えられてゐる。¹⁾ そのため、適当な酸化剤を用いれば、ニトロソ化合物のカチオンラジカルを安定に観測することが可能であると推測された。その酸化剤として、トリフルオロ酢酸を用いた結果、BNB及びND-d₁₂のカチオンラジカルを観測することができた。

i) 2,4,6-トリ-オ-ブチルニトロソベンゼン(BNB) 脱気した0.3mlのCF₃COOHに、約2mgのBNBを加え、室温で反応させた。その試料を+20°Cにて観測したESRスペクトルがFig 8-aである。これはtriple-doubletがさらに細かく分離したスペクトルと解析される。そのtripletは1コのN核に因るものであり、その分離巾35.9Gが得られた。また、doubletは1コの水素核に因るものであり、その最大分離巾3.5Gが得られた。これらの値は、電解酸化により生じたBNBカチオンラジカルの、それそのものの最大分離巾と一致する¹⁾。故に、Fig 8-aはBNBカチオンラジカルのESRスペクトルであり、CF₃COOHの酸化による、

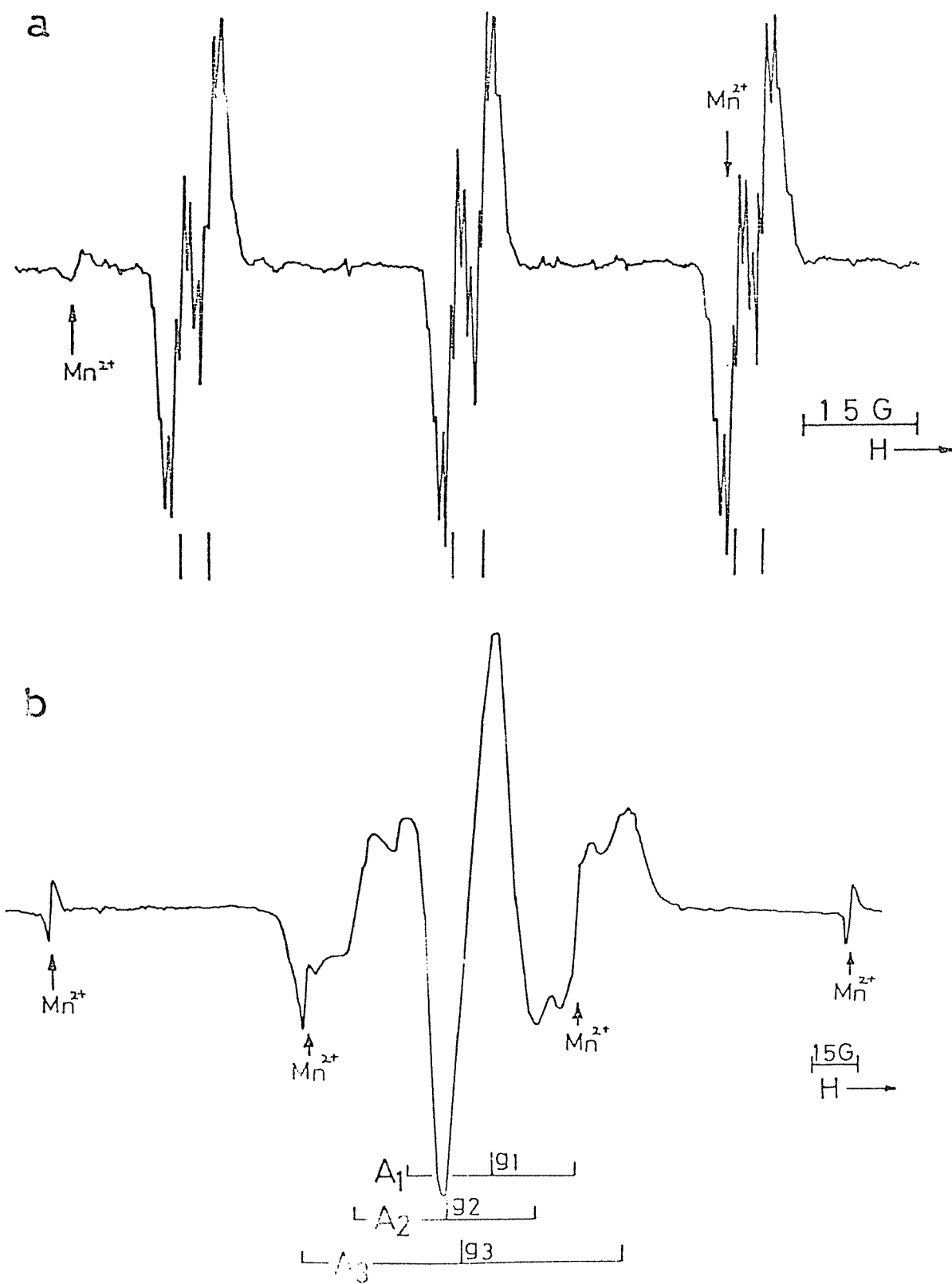


Fig. 8 ESR spectra of the BNB cation radical recorded at
 a) +20°C and b) -196°C.

BNB カチオンラジカルが生成したと結論される。さらに、この試料を -196°C にて測定すると、Fig 8-b が得られた。この ESR スペクトルを 1 つの N 核による g 因子及び g 値異方性の無定形スペクトルと解析すると、 $A_1 = 28\text{G}$, $g_1 = 1.9963$; $A_2 = 29\text{G}$, $g_2 = 2.0056$; $A_3 = 51\text{G}$, $g_3 = 2.0025$ の g 因子及び g 値の主値が得られた。これらの値は、四塩化炭素中での γ 線照射により生じた BNB 常磁性種のスペクトル (Fig 2-c) の g 因子及び g 値の主値と、実験誤差を考慮すれば、良好一致を示している。故に、この結果も、Fig 2-c のスペクトルが BNB カチオンラジカルであると同一性を支持している。

Fig 8-a に示した BNB カチオンラジカルの等方的スペクトルには、1 つの水素核による 3.5G の g 因子分離が現われていた。Craunius らは、ニトロソベンゼン及び 2,4,6- tri - H_2O 置換ニトロソベンゼンカチオンラジカルにおいても、1 つの水素核による、同様な g 因子分離を観測した。¹⁾ そのため、この g 因子分離は m 位水素核に因るものと考えられている。この同定が正しいのであれば、 m 位水素を持つた ND-d_{12} のカチオンラジカルでは、水素核による g 因子は全く示さないことを期待できる。

ii) ニトロソフェニレン- d_{12} (ND-d₁₂)

Fig 9-a には ND-d₁₂ を CF_3COOH により酸化し、生

成した ND-d₁₂ カチオンラジカルの -30°C における ESR スペクトルを示した。これは明らかに、17 の N 核による三重項スペクトルであり、水素核による h.f.s. は全く現れていない。故に、BNB において 3.6 G の h.f. 分離を示した 17 の水素核は m 位水素であることが確認された。尚、ND-d₁₂ カチオンラジカルを -196°C にて測定した ESR スペクトルを Fig 9-b に示した。BNB カチオンラジカルを固相にて測定した場合、水素核による h.f.s. のため、みかけの線巾が増加し、元のスペクトルの分解が悪かった。しかし、N 核以外の h.f.s. を持たない ND-d₁₂ カチオンラジカルでは、線巾の未分離 h.f.s. の寄与はない。従って、元の N 核の h.f.s. 及び g 値の主値が明瞭に解析された。得られた主値を以下に示す。

$A_1 = 25.8 \text{ G}$	$g_1 = 1.9968$
$A_2 = 27.3 \text{ G}$	$g_2 = 2.0063$
$A_3 = 49.5 \text{ G}$	$g_3 = 2.0021$

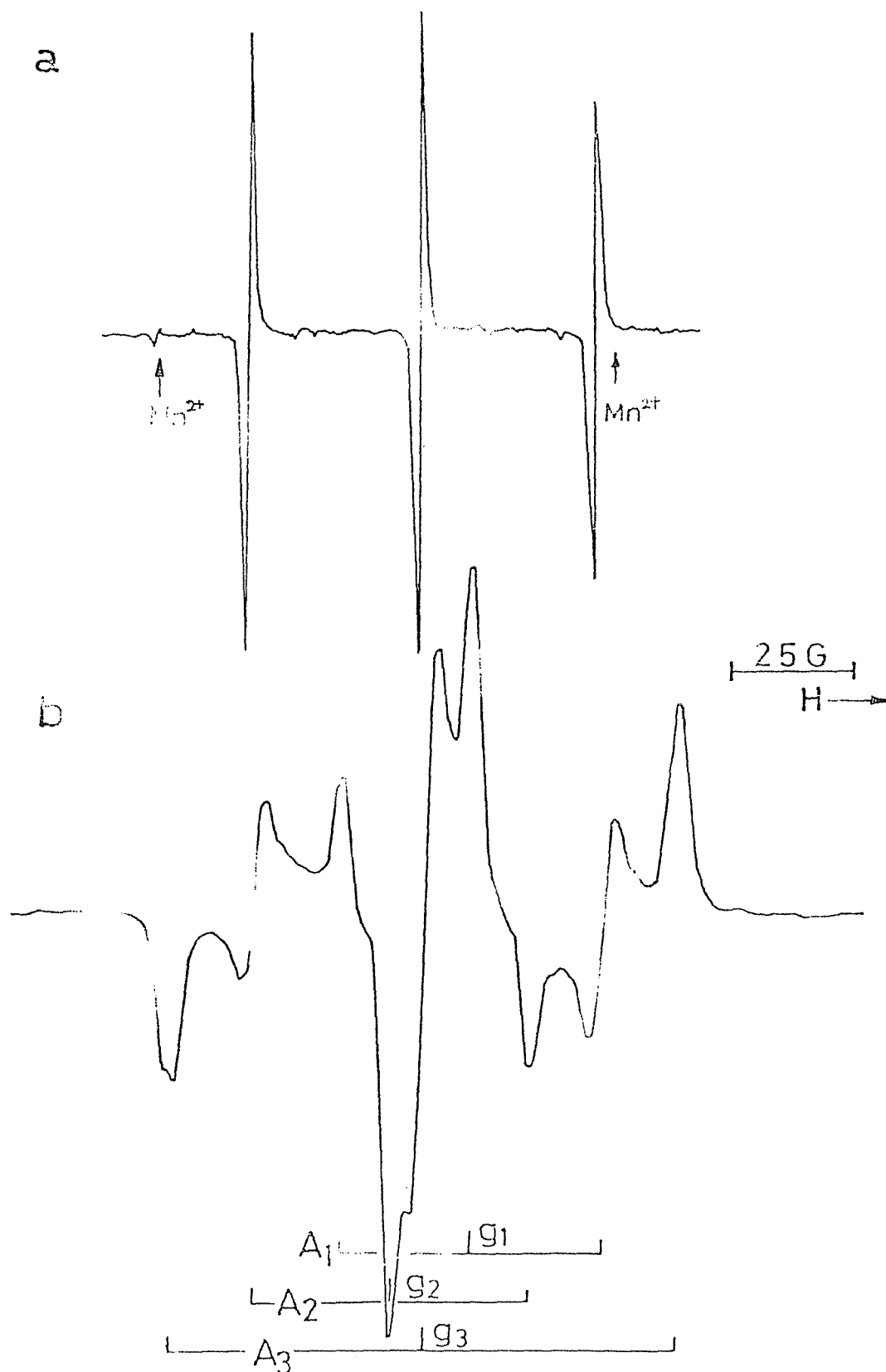


Fig. 9 ESR spectra of the ND-d₁₂ cation radical recorded at
 a) -30°C and b) -196°C.

5-3-3 ニトロソベンゼンの分子軌道

— INDO法による計算

Table 7 に示した如く，ニトロソベンゼン (NB)，
 及びその誘導体 ニトロソテズレン-d₁₂ (ND-d₁₂)，2,4,
 6-トリ-*t*-ブチルニトロソベンゼン (BNB) のイオニ
 ラジカル の g 値 及び N 核の a_{N} を比較すると，
 カチオンとアニオンでは大きく異なる。しかし，カ
 チオンとアニオンに分けて比較すると，置換基の種
 類 及び位置により，ESR パラメーターの値は大きな変
 化がない。この事実は，ニトロソベンゼン誘導体の
 電子構造，特に不対電子が占める分子軌道は，ア
 ニオンとカチオンでは大きく異なるが，置換基による
 差は少ないことを示している。故に，INDO法の計算
 は簡単な分子 ニトロソベンゼンに於いてのみ行っ
 たが，この結果は他のニトロソ化合物にも定性的に
 は応用されると考えられる。

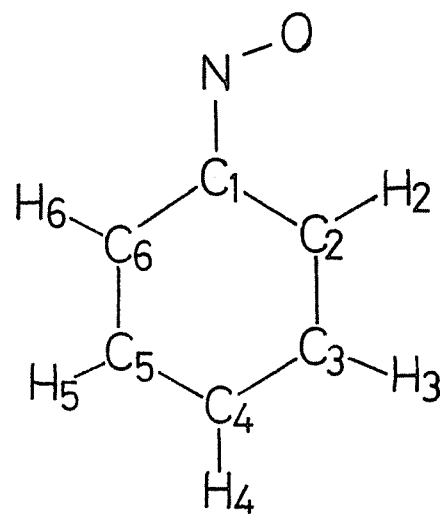
INDO 法による分子軌道計算の基礎となる座標を
 下に図示した。アニオン，カチオン 及び 中性 NB に
 おいて，そのベンゼン環の構造に変化はないと仮定
 した。計算に用いた，C-H 結合距離 (R_{C-H}) 及び，
 C-C 結合距離 (R_{C-C}) は *p*-ブromo ニトロソベンゼン
 の X線回析で得られた値を用いた⁶⁾。C-N 結合距離
 (R_{C-N})，N-O 結合距離 (R_{N-O})，及び 結合角 CNO
 ($\angle CNO$) をパラメーターとして，エネルギー最小値を

Table 1
Isotropic ESR Parameters for Nitrosobenzene (NB) and
2, 4, 6-Tri-tert-butyl nitrosobenzene radical ions

	a_N/G	a_H/G	g-value	Solvent	Ref.
Anion					
NB ⁻	7.97	3.84 or 4.14 (H _{ortho} 1) 9.97 (H _{ortho} 2) 0.96 and 1.14 (H _{meta}) 4.14 or 3.84 (H _{para})	2.0060	NH ₃	a, b, c
BNB ⁻	11.5	2.3 (2H _{meta})	2.0044	CH ₃ OH	d
Cation					
NB ⁺	37.0	3.8 (1H _{meta}) 1.3 (1 or 3H)	2.0007	CH ₃ NO ₂	c
BNB ⁺	35.2	3.6 (1H _{meta}) 0.91 (7H)		CH ₃ NO ₂	c
	35.9	3.5 (1H _{meta})	2.0020	CF ₃ COOH	this work
ND-d ₁₂ ⁺	32.8		2.0021	CF ₃ COOH	this work

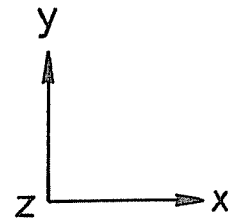
- Ref. a) D. H. Levy and R. J. Myers, J. Chem. Phys., 42, 3731 (1965);
 b) E. J. Geels, R. Konaka, and G. A. Russell, Chem. Commun. 13 (1965);
 c) G. Cauquis, M. Genies, H. Lemaire, A. Rassat, and J. P. Ravot,
 J. Chem. Phys. 47, 4642 (1969);
 d) M. Shiotani, S. Murabayashi and J. Sohma, Int. J. Rad. Phys. Chem.,
8, 483 (1976).

求めた。



$$RC-C = 1.39 \text{ \AA}$$

$$RC-H = 1.07 \text{ \AA}$$



i) 中性ニトロソベンゼン

$\angle CNO$ を 120° に固定し、 $RC-N$ を 10° から 180° として得られた全エネルギーを R_{N-O} の函数として示したのが Fig 10 である。 $RC-N = 142^\circ$, $R_{N-O} = 120^\circ$ において、エネルギーは最小になる。次に、 $RC-N = 142^\circ$, $R_{N-O} = 120^\circ$ に固定し、 $\angle CNO$ を変えた。その結果を Fig 11 に示した。 $\angle CNO = 120^\circ$ において全エネルギー最小値が得られた。中性ニトロソベンゼンの最低エネルギー状態に対応する構造を Fig 16-b に示した。

ii) ニトロソベンゼンアニオン

$\angle CNO = 120^\circ$, $RC-N = 140^\circ$ に固定し、 R_{N-O} を 10° から 180° として得られた結果を Fig 12-a に示した。 $R_{N-O} = 125^\circ$ において、全エネルギー最小値が得られた。次に、 $\angle CNO = 120^\circ$, $R_{N-O} = 125^\circ$ に固定し、

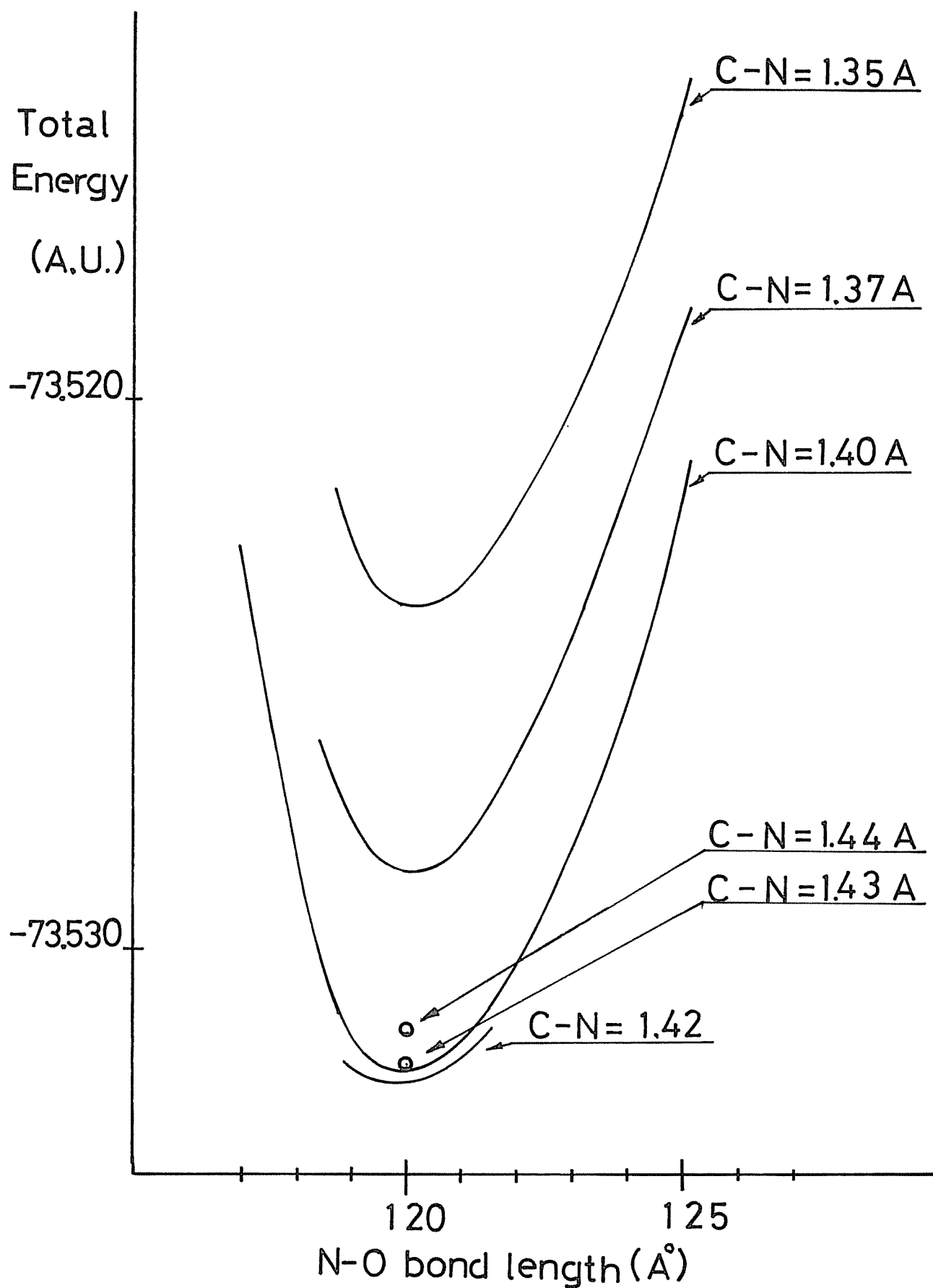


Fig. 10 Variations of total energy vs. N-O bond length.

Each curve corresponds to various length of C-N bond.

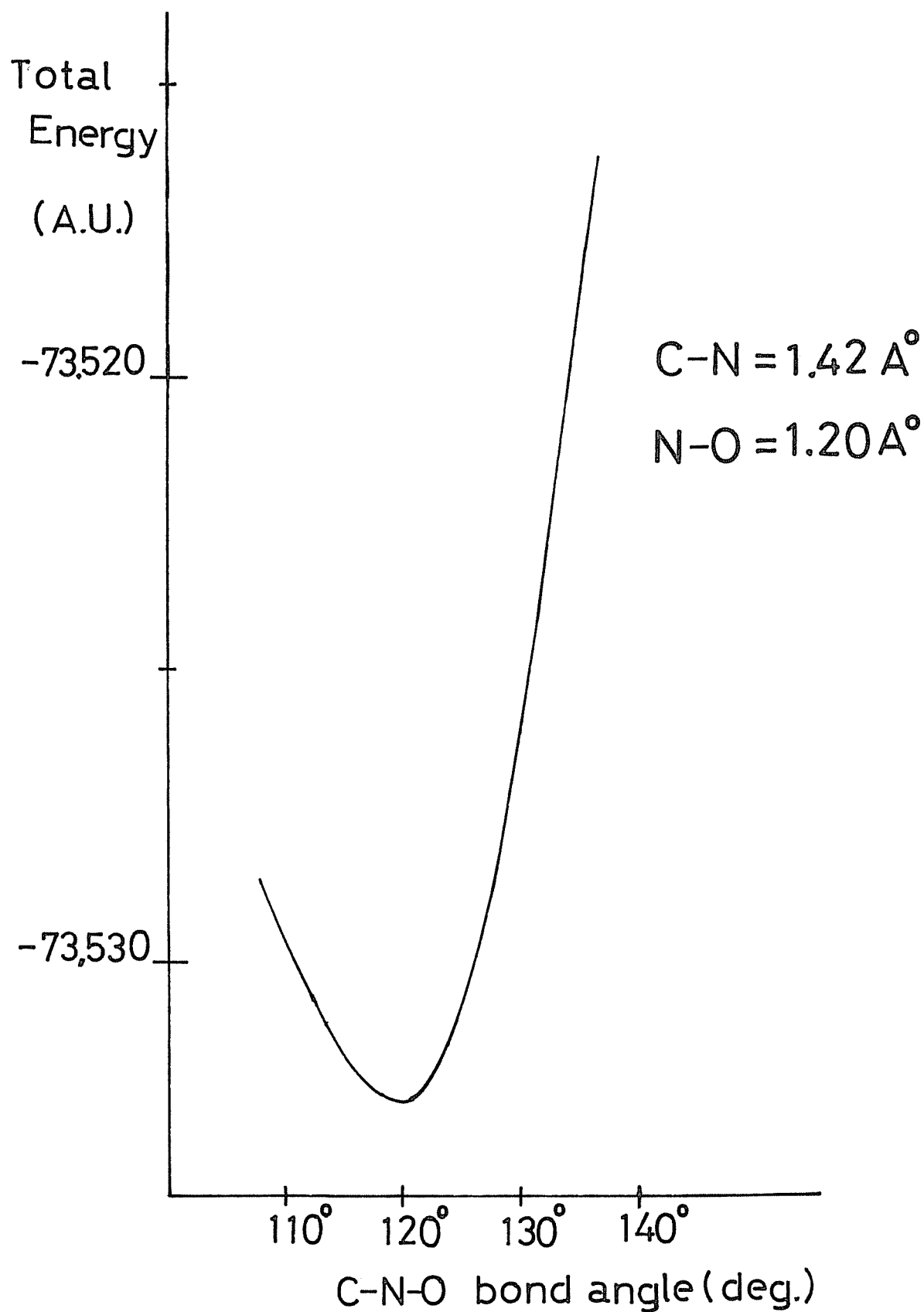


Fig. 11 Variation of total energy evaluated by INDO method versus C-N-O bond angle.

$RC-N$ を 110° の X-タ- とした。その結果が Fig 12-b である。 $NC-N$ の変化に対する、全エネルギーの顕著な変化は見られなかった。 $RC-N = 139^\circ$ において、最小値となる。 Fig 13 には、 $\angle CNO$ を 110° の X-タ- とし得られた結果を示した。結局、 $\angle CNO = 115^\circ$ 、 $RC-N = 139^\circ$ 、 $RN-O = 125^\circ$ において全エネルギーの最小値が得られた。中性 NB アニオンに対し、 $RC-N$ が小さくなり、逆に $RN-O$ が大きくなる。さらに、 $\angle CNO$ は小さくなる。 NB アニオンのエネルギー最小値に対応する構造、及び N, O, H の各原子軌道における不対電子密度を Fig 16-a に示した。さらに、アニオン中での電解還元により生じた NB アニオンの等価性水素結合定数⁷⁾より、N 原子の $2p$ 軌道及び、H 原子の $1s$ 軌道の不対電子密度を算出し、計算値の下の括弧内に示した。尚、この不対電子密度の計算は Goodman 法の磁気 X-タ- を用いて行った。⁸⁾ INDO 法の計算により得られた値は、実験値と比較すると定性的には良好一致を示している。即ち、フェニル基の全 2 の H 原子の $1s$ 軌道に不対電子密度が存在し、特にオルト位 (2, 6 位)、パラ位 (4 位) が大きい。

実験された NB アニオンにおいては、2 つのオルト位水素は非等価であると報告されている。 $C-N$ 結合まわりの自由回転が生ずれば、2 つのオルト位水素は等価になることが予想される。従って、実験結果

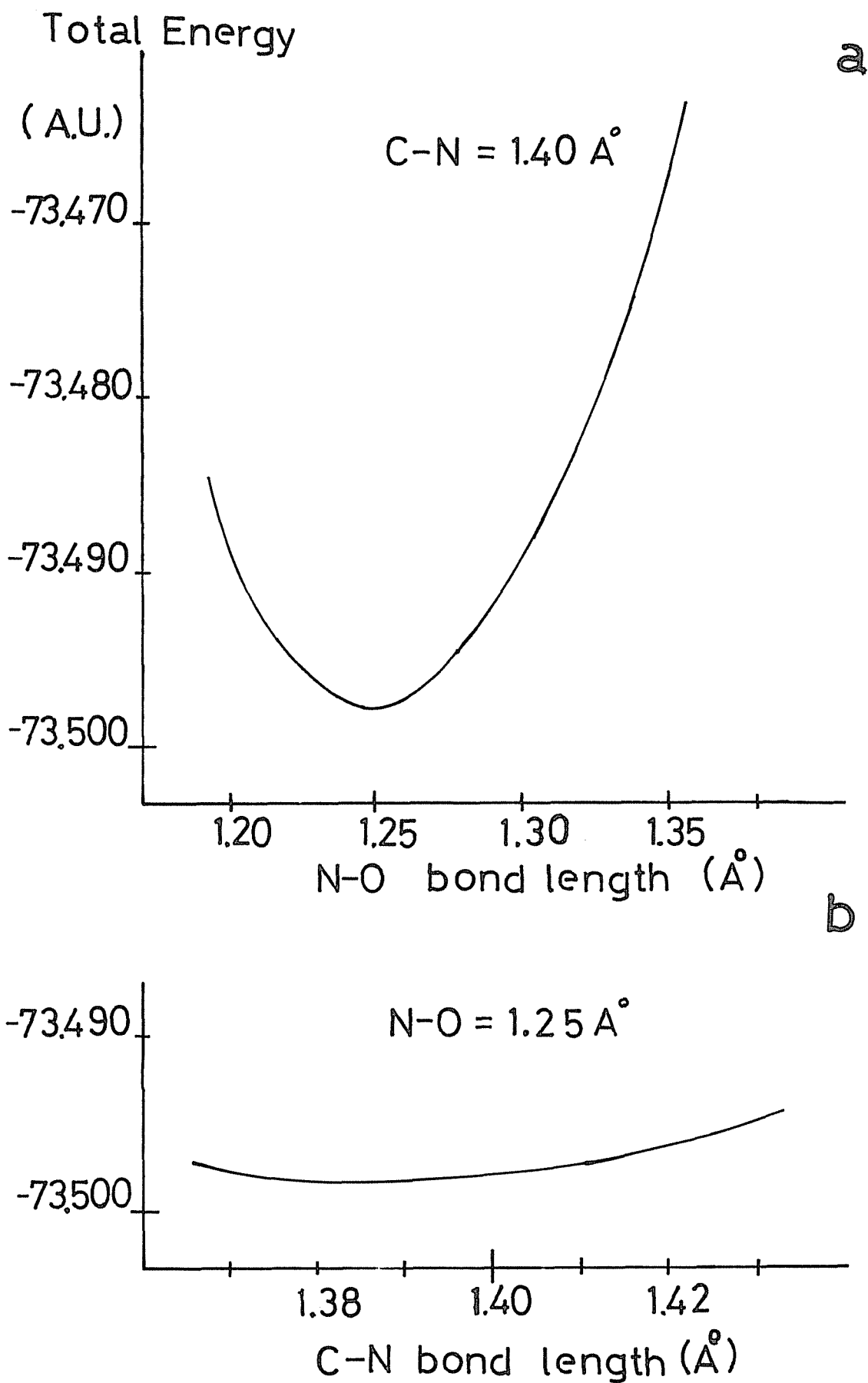


Fig. 12 Variation of total energy evaluated by INDO method versus
a) N-O bond length and b) C-N bond length.

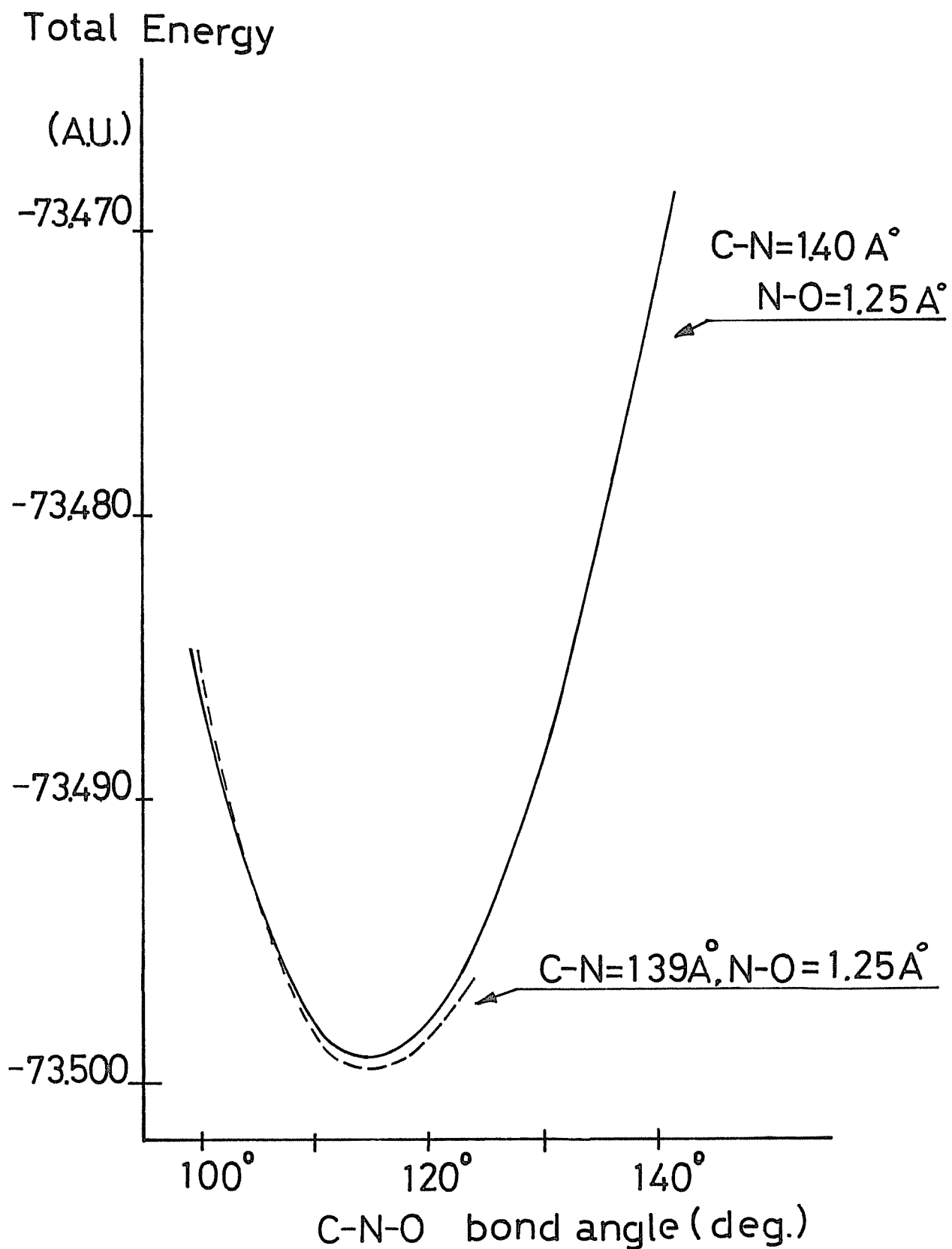


Fig. 13 Variation of total energy evaluated by INDO method versus C-N-O bond angle. Each curve corresponds to the various length of C-N bond.

はニトロソ基の回転が束縛されていることを意味している。ここで問題になるのは、オルト位のどちらの水素がより大きな不対電子密度を持つのかである。このINDO法の計算結果では、ニトロソ基に近しいオルト位(2位)水素により大きい不対電子密度が現れることを示している。

INDO法の計算により得られた、最高占有軌道即ち、不対電子軌道をTable 2に示した。N原子、O原子、C原子のそれぞれの p_z 軌道の一次結合よりなる、 π 型分子軌道であることがわかる。故に、NBアノニは π 軌道に不対電子が存在する、 π ラジカルであると結論される。

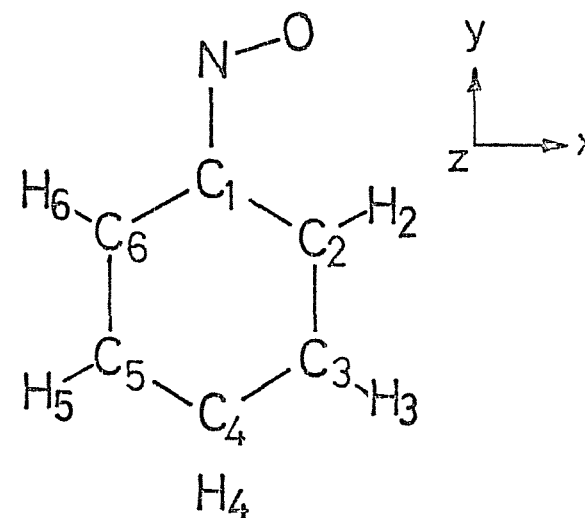
iii) ニトロソベンゼンカチオン

R_{N-O} を 1.19 \AA に固定し、 R_{C-N} 及び $\angle CNO$ をパラメーターとして計算を行い、全エネルギーを $\angle CNO$ に対してプロットしたのがFig 14である。次に、 R_{C-N} を 1.35 \AA に固定し、 R_{N-O} 及び $\angle CNO$ をパラメーターとして計算した結果をFig 15に示した。結局、 $R_{C-N} = 1.35 \text{ \AA}$ 、 $R_{N-O} = 1.19 \text{ \AA}$ 、 $\angle CNO = 150^\circ$ において、全エネルギー最小値をとることがわかった。そのエネルギー最小値に対応するNBカチオンの分子構造、及びN、O、Hの各原子軌道における不対電子密度をFig 16-Cに示した。Gauguin¹⁾が報告したNBカチオンラジカルの等方性核共結合定数の値より、N原子

Table 2 The calculated coefficients of atomic orbitals constructing molecular orbital which unpaired electron occupies for nitrosobenzene anion radical.

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	N	O
2S	0	0	0	0	0	0	0	0
2P _x	0	0	0	0	0	0	0	0
2P _y	0	0	0	0	0	0	0	0
2P _z	-0.1132	0.3108	0.0325	-0.3241	0.0317	0.3132	-0.6886	0.4596

	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆
1S	0	0	0	0	0



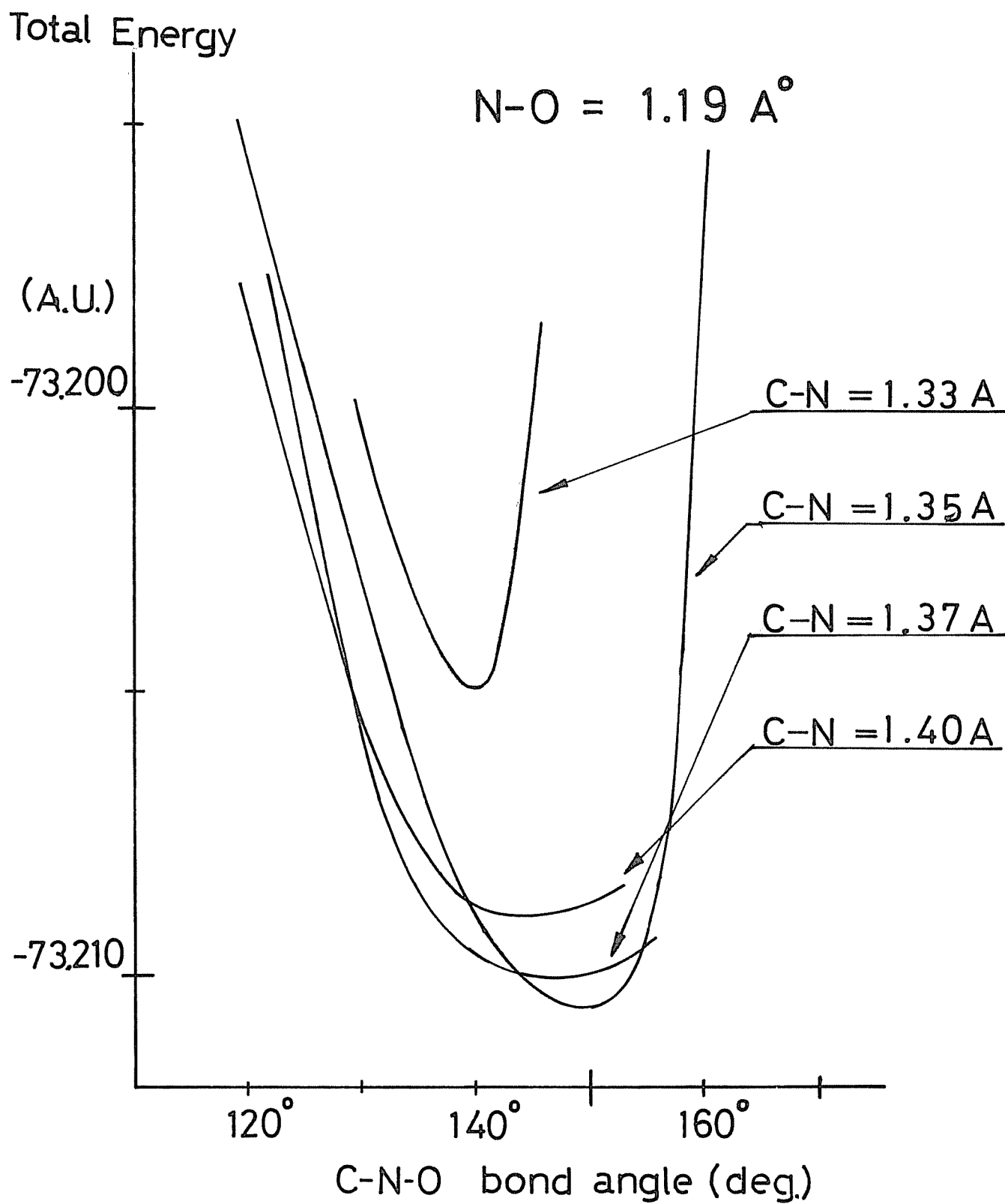


Fig. 14 Variation of total energy evaluated by INDO method versus C-N-O bond angle. Each curve corresponds to the various length of C-N bond.

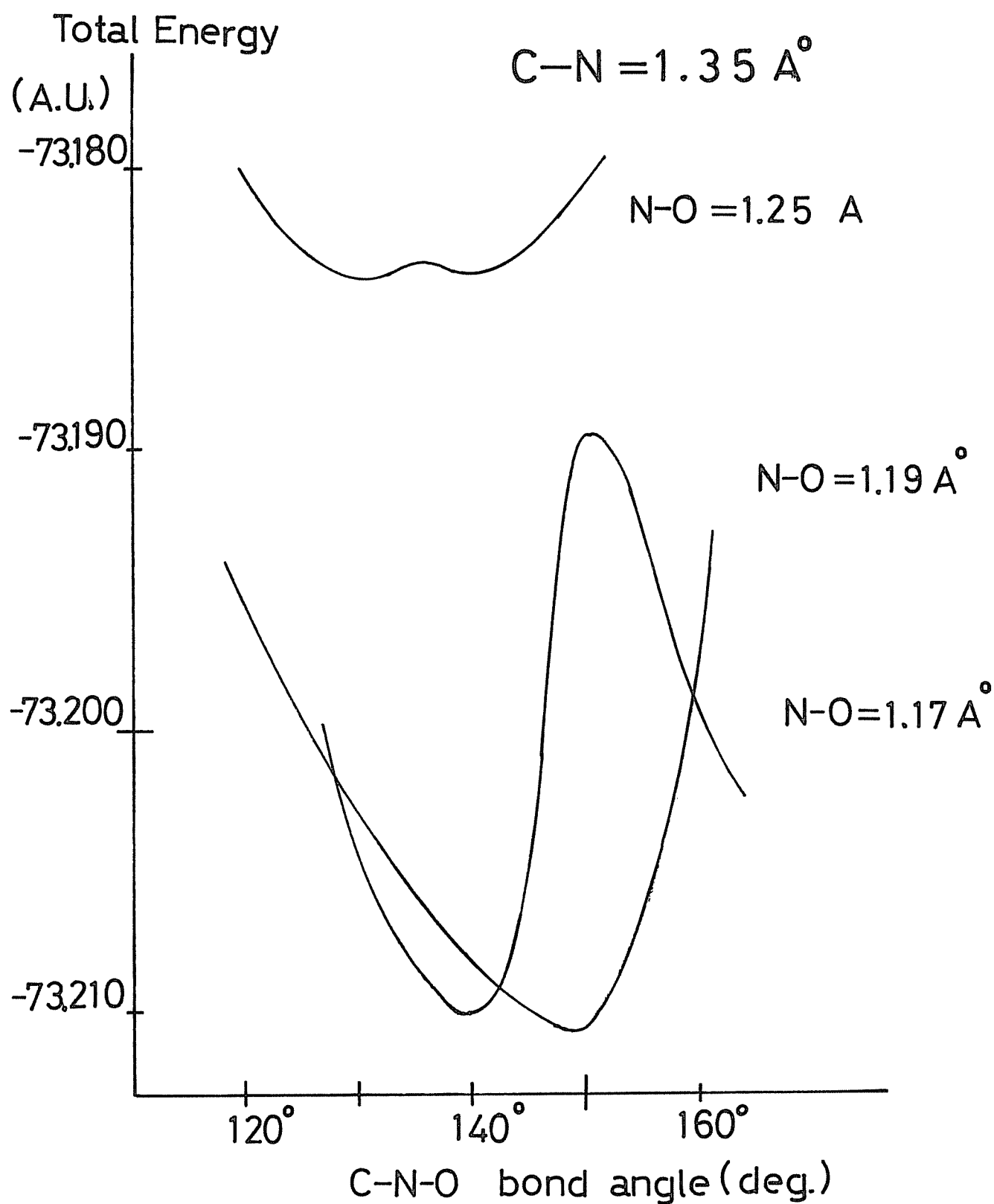


Fig. 15 Variation of total energy evaluated by INDO method versus C-N-O bond angle. Each curve corresponds to the various length of N-O bond.

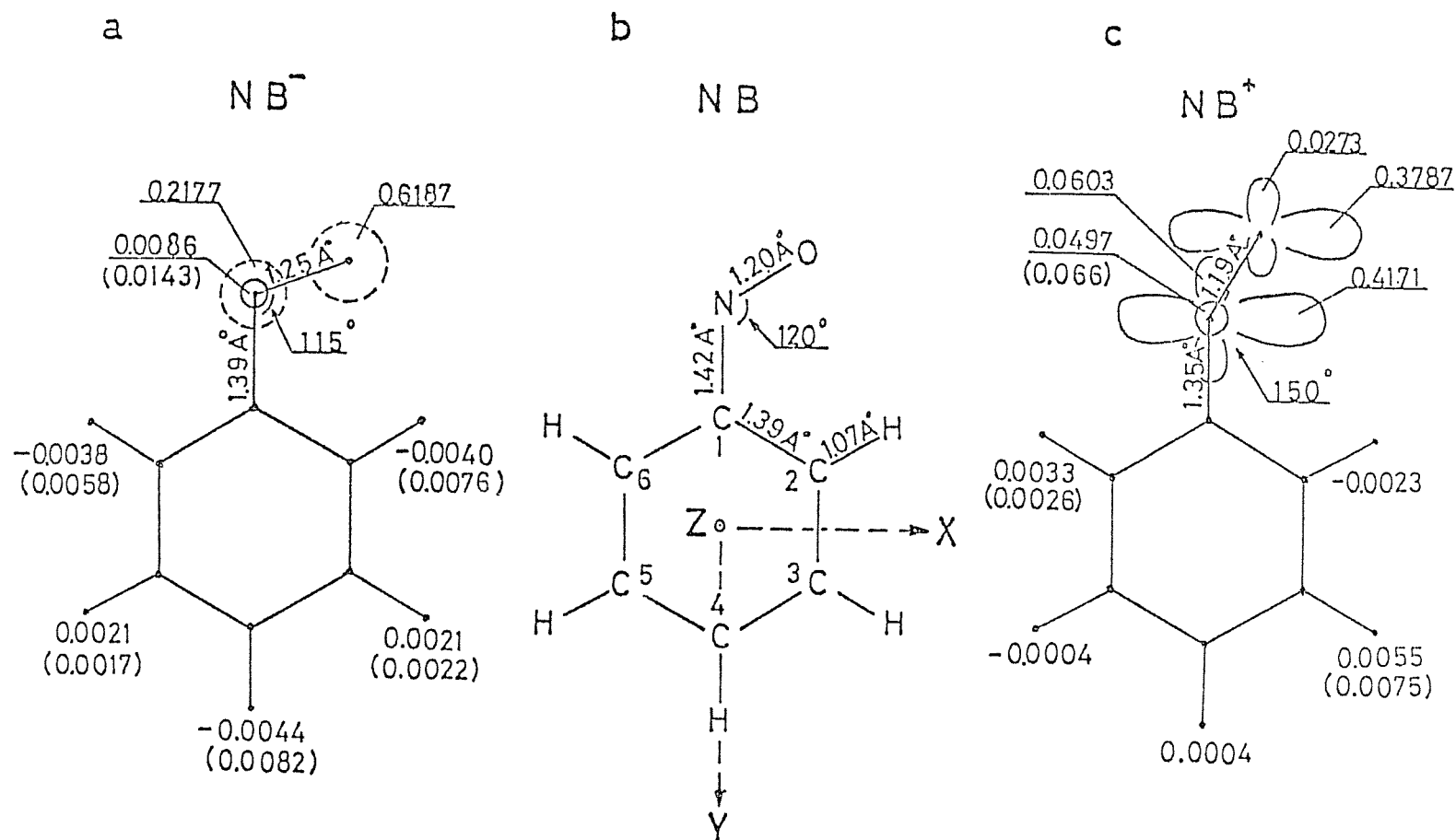


Fig. 16 The molecular structure of a) NB anion, b) neutral NB, c) NB cation corresponding to the energy minimum determined by INDO calculation. The spin density on Hydrogen 1S, Nitrogen 2S, 2P and Oxygen 2S and 2P atomic orbitals are also shown. The dotted circles mean the N and O 2Pz atomic orbital. The numerical values in parentheses mean experimental spin densities.

の2s軌道,及びH原子の1s軌道の不対電子密度を算出し,計算値の下の括弧内に示した。実験されたNBカチオンラジカルでは,水素核によるホトが現われていた。しかし,その帰属に2つ次の点が不明であった。1) 3.8Gのホトを示す1つのメタ位水素は,3位あるいは5位につかれてあるのか。2) 1つ又は3つの水素による1.3Gのホトが観測されたが,いつの水素であるのか。

INDO法の計算結果で得られた,H原子の1s軌道の不対電子密度を実測値と比較すると,次の結論が得られる。1) 3位の水素の不対電子密度が最大であり,その値は0.0055である。故に,3.8Gのホトを与える水素は3位の水素に帰属するのが妥当である。2) 残りの4つの水素のうち,パラ位(4位),及びメタ位(5位)の不対電子密度は非常に小さい。故に,1.3Gのホトを与えたのは1つの水素であり,6位の水素に帰属するのが妥当である。N原子の2s軌道の不対電子密度を考慮合せると,このINDO法の計算結果は実測値とかなり良く一致を示しているといえる。

一方,Granguisらの実験は液相で行なわれたため,等方性ホトを与えるs軌道の不対電子密度しかわからぬ。しかし,本章5-3-1-ii)において述べた様に,ニトロソベンゼンを(24に加えて,-196°Cにてホト照射することにより,NBカチオンラジカルを観

測することができた。その h, t 分離中の最大主値方向が、 N 原子の $1z$ の P 軌道方向に一致すると仮定すると、その P 軌道の不対電子密度は 0.45 になる。計算により得られた N 原子の P_x 軌道の不対電子密度 0.4171 と良好一致を示している。以上の様に実験の h, t をより得られる不対電子密度と INDO 法の計算値の一致がかなり良好なことから、INDO 法により得られた分子軌道の信頼性は高いと考えられる。

Table 3 には、この計算より得られた最高占有軌道を示した。 N, O, C 各原子の P_z 軌道の寄与は全く無く、それ以外の原子の S, P_x, P_y 軌道の一次結合からなるの型軌道であることがわかる。故に、 NB カチオンラジカルは不対電子が h の軌道を占有する h ラジカルであることが明確に結論される。

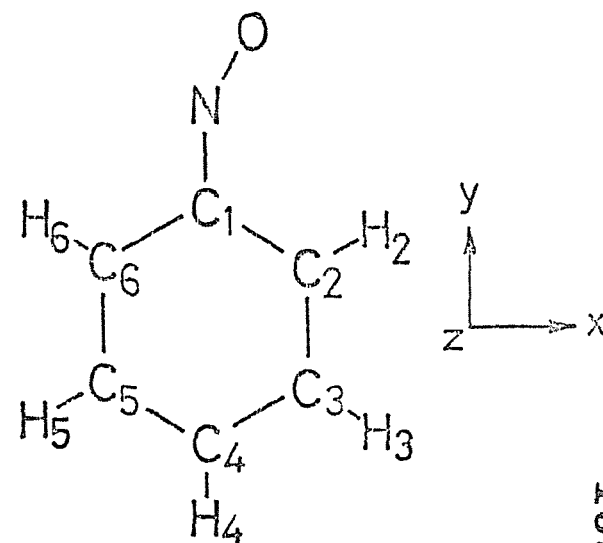
IV) ニトロソ化合物カチオンラジカルの 固相 ESR スペクトル

5-3-1 及び 5-3-2 で述べた様に、ニトロソ化合物カチオンラジカルの固相での異方性スペクトルを解析することにより、 N 核の h, t, s 及び g 値の主値が求められた。しかし、その主軸の方向はわからないため、INDO 法の計算結果に基づいて、 h, t, s 及び g 値の主値の主軸方向を考える。観測された三種類のカチオンラジカルのうち、 NB 及び BNB においては x 位のホスホ核あるいは他のホスホ核による h, t, s も

Table 3 The calculated coefficients of atomic orbitals constructing molecular orbital which unpaired electron occupies for nitrosobenzene cation radical.

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	N	O
2S	0.0099	-0.0238	0.0174	0.0021	-0.0167	0.0298	-0.0726	0.0164
2P _x	-0.3291	0.2723	-0.2686	0.2919	-0.2730	0.2436	0.3274	-0.2373
2P _y	0.1000	-0.1567	0.0973	-0.0760	0.0760	-0.0175	-0.1637	0.0500
2P _z	0	0	0	0	0	0	0	0

	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆
1S	0.1895	-0.3220	0.0874	0.2225	-0.2721



存在する。そのため得られた主値は、これらの原子も含まれた値である。故に、N核によるおたのの主値の主軸を決定するためには、他核の影響が無いND-d12 カチオンラジカルの値を用いるのが最も妥当である。しかし、置換基の効果も考えなければならぬ。ニトロソ化合物のおたのは0位の置換基により影響を受けることが報告されている。⁹⁾

しかし、この現象はアチオンラジカルが π ラジカルのためと考えられる。即ち、フェニル基と同一平面にあつたニトロソ基が置換基の立体障害により接する。そのため、ベンゼン環 π 軌道への非局在化が妨げられ、N原子軌道の不対電子密度が増加するためであろう。

一方、カチオンラジカルは、各原子の P_x, P_y 軌道を占有する π ラジカルであるため、置換基の影響は少ないであろう。主としてカチオンラジカルの安定構造では、結合角 $\angle CNO$ が広がるため、置換基の影響は小さいと考えられる。事実、おたのラジカルのついたBNB、メチル基のついたND-d12とNBを比較した場合、そのカチオンラジカルのEPR¹⁰⁾ラキターには大きな差は見られなかった。故に、その値が最も信頼できるND-d12 カチオンラジカルの主値を用いて考察する。尚、5-3-2-ii) で述べた様に、 CF_3COOH の酸化により生じたND-d12 カチオンラジカルのN核のおたの及びg値の主値をTable 4に示した。

Table 4

	A_N		g value
A_1	25.8 G	g_1	1.9968
A_2	27.3 G	g_2	2.0068
A_3	49.5 G	g_3	2.0021

g 値及び N 核の $h.f.s.$ とともに軸対称からずれてくるのが特徴である。

まず、 N 核による $h.f.s.$ の主値について考えてみる。ここで、 N の原子軌道に存在する不対電子のみ N 核と $h.f.$ 相互作用し、他の軌道からの寄与は無視できると仮定する。INDOの計算結果によると、不対電子は N の $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 軌道を占有することになった。また、その不対電子密度は $P(p_x) > P(p_y) > P(p_z) \approx 0$ であった。従って、 N 核の異方性 $h.f.s.$ の寄与として、 $2p_x$ 軌道にある不対電子からのものは最大となるが、 $2p_y$ 軌道からの寄与も無視できなはら。

ここで、 $h.f.s.$ の主値の主軸方向が $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 軌道に一致すると仮定すると、観測された $h.f.s.$ の主値の値は、 $A_3 > A_2 > A_1$ であることより、次下の如くに等方性項と異方性項に分解できる。

$$A_1 = A_z = a - bx - by$$

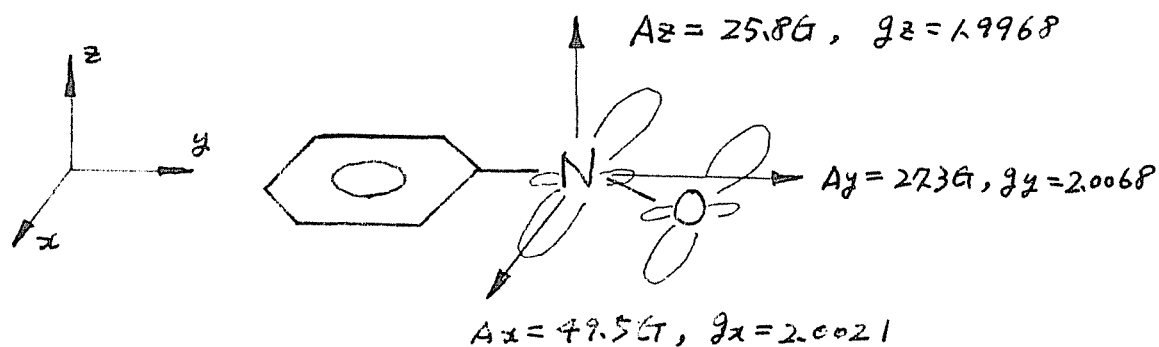
$$A_2 = A_y = a - bx + 2by$$

$$A_3 = A_x = a + 2bx - by$$

尚, a は等方性項である。 $a = (A_1 + A_2 + A_3) / 3$

b_x, b_y はそれぞれ x, y 方向の異方性項である。

それぞれの軌道の主値を代入すると, $a = 37.2 \text{ G}$, $b_x = 79 \text{ G}$, $b_y = 0.5 \text{ G}$ が得られた。この異方性項の軌道分離値より, $2p_x, 2p_y$ 軌道のスピニ密度を算出すると, $f(p_x) = 0.47$, $f(p_y) = 0.03$ となる。この値は, INDO法の計算により得られた値 $f(p_x) = 0.42$, $f(p_y) = 0.06$ とほぼ一致する。故に, 軌道の主値の主軸が, それぞれ x, y, z 方向に一致するとして仮定は妥当であったと思われる。故に, 最大分離軸をもつ A_3 は x 方向, A_2 は y 方向, A_1 は z 方向にほぼ一致した主軸をもつと考えられる。



次に g 値の主値について考察を行う。実測された軌道の及び g 値の主値を求めるとき, その主軸の方向が一致すると仮定して, 解析することになった。故に, NBの構造, 及び分子軌道を考慮して推定される g 値の主軸の方向も, それぞれ x, y, z 方向にならなければならない。

NBは対称面を持ったため， z の主軸はその対称面の垂線の方角と一致する。これは z 方向になる。INDO法の計算結果より，N原子及びO原子の p_x 軌道に大部分の不對電子密度が存在するため，他の一つの主軸は x 方向となる。さらに，主軸はそれと直交するため，残りの主軸は y 方向に一致する。故に求た主値の主軸と一致することが判る。

大部分の不對電子密度が存在するN原子，及びO原子の p_x 軌道方向に，その主軸が一致する主値 g_x は，三つの g の主値のうち，スピニ磁気モーメントだけの値2.0023に最も近い主値を持つと考えられる。さらに， g_x の主軸が一致してゐる求た主値 A_x は最大の主値を持つと期待できる。実際の値は，この考察と一致するため， x 方向の主値の同定は正しいと考えられる。

しかし，他の二つの g の主値が y と z 方向にどの主軸に対応するかはわからない。そのためINDO法の計算結果に基づいて， y 方向の主値 g_y ，及び z 方向の主値 g_z を計算した。

g の主値の計算に用いる理論式を以下に示した。¹⁰⁾

$$g_{\alpha\beta} = g_0 \left[\delta_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^{m-1} \frac{\langle \phi_m | \sum_l \alpha_l^+ | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \sum_l \beta_l^+ | \phi_m \rangle}{E_{i \rightarrow m} - E_g} - \sum_{j=m+1}^n \frac{\langle \phi_m | \sum_l \alpha_l^+ | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \sum_l \beta_l^+ | \phi_m \rangle}{E_{m \rightarrow j} - E_g} \right]$$

$\xi = \xi_0$ であり、 l_α 及び l_β は軌道角運動量の α 及び β 方向に関する演算子である。
 $\xi_0 = -$ 軌道結合定数 ξ として、 C , N , 及び O に対し、それぞれ 28 , 76 及び 151 cm^{-1} を用いた。
 ϕ は分子軌道 ψ を構成する原子軌道 ϕ を意味する。
 ψ_g は基底状態、 $\psi_{i \rightarrow m}$ 及び $\psi_{m \rightarrow j}$ は励起状態の波動関数に対応する。

$$\psi_g = | \phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_{m-1} \bar{\phi}_{m-1} \phi_m |$$

$$\psi_{i \rightarrow m} = | \phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_i \dots \phi_{m-1} \bar{\phi}_{m-1} \phi_m \bar{\phi}_m |$$

$$\psi_{m \rightarrow j} = | \phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_{m-1} \bar{\phi}_{m-1} \phi_j |$$

即ち、 $\psi_{i \rightarrow m}$ は占有軌道 ϕ_i の $\beta \neq \xi_0 = \pm$ が ϕ_m に励起した場合に対応し、 $\psi_{m \rightarrow j}$ は基底状態 ϕ_m の $\alpha \neq \xi_0 = \pm$ が励起状態 ϕ_j に励起した場合に対応する。エネルギー $E_{i \rightarrow m}$, E_g 及び $E_{m \rightarrow j}$ として、 ϕ_i , ϕ_m , ϕ_j に対応するエネルギーを用いた。非対角項 $g_{\alpha\beta}$ の寄与は無視した。励起軌道として、基底状態に対し、上下りの軌道を考慮した。計算により得られた結果を次に示す。

$$(g_x = 2.0024)$$

$$g_y = 2.0043$$

$$g_z = 2.0025$$

実験士は、 y 及び z 方向の ξ の主値のうち、 $1 >$ は positive shift, 他の $1 >$ は negative shift であった。これに対し、 ξ の計算結果は共に positive

shift であつた。しかし、定性的には $g_y > g_z$ が得られた。そのため、実測値 2.0068 は g_y に、1.9968 は g_z に対応するものと考へられる。この結果は、 h, ν の主値より求めた主軸と一致し、矛盾は生じない。

故に、ニトロソベンゼンカチオンラジカルの h, ν 及び g 値の主値、並に主軸の同定は正しいものと考へられる。

5 - 4 結 論

NB, BNB などの芳香族ニトロソ化合物のステートラックテング割は、アルカン及び四塩化炭素中での低温放射線分解により、カチオンラジカルが生成する。また、 CF_3COOH の酸化によつてもカチオンラジカルが生じる。そのカチオンラジカルは、 π 軌道に不対電子が存在する π ラジカルである。

References

- 1) G. Gauquis, M. Genies, H. Lemaire, A. Rassat, and J. P. Rawet,
J. Chem. Phys. 47, 4642 (1967)
- 2) W. H. Hamill in "Radical Ions", E. T. Kaiser and L. Kevan, Ed.,
John Wiley and Sons, Inc., New York, (1968)
- 3) T. Shida and W. H. Hamill, J. Chem. Phys. 44, 2375 (1966)
- 4) A. Henglein, W. Schnabel, J. Wendenburg, Ed.,
"Einführung in die Strahlenchemie"
- 5) E. Bamberger and J. Meinberg, Ber. 26, 496 (1893)
- 6) C. Darwin and D. C. Hodgkin, Nature 166, 827 (1950)
- 7) D. H. Levy and R. J. Meyes, J. Chem. Phys. 42, 3731 (1965)
- 8) B. A. Goodman and J. B. Raynor, Ad. Inorg. Chem. Radiochem. 13, 135
(1970)
- 9) D. H. Geske and J. L. Ragle, J. Am. Chem. Soc. 83, 3532 (1961)
- 10) 森川鉄明, 菊池修, 染野和雄, 第9回ESR討論会講演要旨集
p.108

謝 辞

本研究は北海道大学工学部合成化学工学科化学工業材料講座で行なわれた。本研究を行うにあたり、終始御指導いただいた相馬純吉教授には心から御礼申し上げます。塩谷優助氏には、実験の面及び *discussion* の面で援助していただいたのみならず、気弱になりがちな自分を絶えず励まして下さいました。心から感謝致します。

最後に、この論文作成にあたり、タイフを打っていたいただいた武田さん、校正を手伝ってくれた材料講座の全ての諸君に感謝致します。特に、図の作成まで手伝ってくれた恩川君、多忙のなか率先してコピーをしてくれた松本君、本当に有難うございました。