HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ニトロソ化合物をトラップ剤とするスピントラップ法
Author(s)	吉田, 宏; 道端, 孝久
Citation	北海道大學工學部研究報告, 91, 161-169
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41523
Type	bulletin (article)
File Information	91_161-170.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第91号（昭和53年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 91(1978)

ニトロソ化合物をトラップ剤とするスピントラップ法

吉田　宏　道端孝久

（昭和53年7月8日受理）

The Spin-trapping Technique using Nitroso-compounds as Spin-trapping Agents

Hiroshi YOSHIDA　Takahisa DOBA

(Received July 8, 1978)

Abstract

In order to determine the basis of exploiting the spin-trapping technique for quantitative studies of short-lived free radicals, nitroso-compounds (most commonly used spin-trapping agents) such as nitrosobenzene, nitrosodurene, pentamethylnitrosobenzene, 2,4,6-tri-*t*-butylnitrosobenzene, and 2-methyl-2-nitrosopropane were stuided in several aspects. The optical absorption spectrum, the monomer-dimer equilibrium constant, and the ESR hyperfine coupling constants of spin-adduct radicals are collected for these spin-trapping agents, and for phenyl-*N*-*t*-butylnitrone for comparison. The secondary reaction between a spin-adduct radical and a short-lived free radical generally occurs and deteriorates the kinetical analysis of spin-trapping data. A model calculation of this effect gives the results which enables us to understand the kinetical features involved in this technique.

1. はじめに

ラジカルを反応中間体とする化学反応の機作を解明するためには，ラジカルの構造と挙動の観測が最も直接的な研究法である。電子常磁性共鳴（ESR）はラジカルに関する最も確かな情報を与える測定手段であるが，反応中間体ラジカルは短寿命でその定常濃度が低く，ESR法で観測することは困難である。この困難を克服する簡便な方法の一つとして，短寿命ラジカルを化学的に安定なラジカルに変換しESRで観測する方法が考案され，スピントラップ(spin-trapping)法と名づけられた[1,2]。短寿命ラジカルと反応して安定なラジカルを与える試薬（スピントラップ剤，spin-trapping agent, spin trap）としては，ニトロン類[3]とともにニトロソ化合物が最も広く用いられている。ニトロソ化合物はラジカルと反応して

$$R'-N=O+\cdot R \xrightarrow{k_1} R'-\underset{\cdot O}{\underset{|}{N}}-R \qquad (1)$$

のように安定なニトロキシドラジカル（スピンアダクト，spin adduct）を生成するので，これをESR測定してもとのラジカル・Rに関する情報を得ることができる。炭化水素ラジカルの場合に

は窒素原子に隣接する炭素原子に結合した水素にもとづくESR超微細構造から，もとのラジカルの構造を知ることができる。

スピントラップ法により，今まで数多くの化学反応からラジカルが容易に検出されており，この方法の有用性が示されてきた。しかし化学反応機作の解明にはラジカルの検出と同定だけでは充分でなく，検出されたラジカルの反応における役割を明らかにする動力学的情報が必要とされる。たとえば中間体ラジカルの定常濃度を知るためには，トラップ反応速度定数 k_1 の値が不可欠である。しかし k_1 を決定するような研究例はまだ多くはない。また反応系にスピントラップ剤が存在することにより引き起される付加的な反応を知ることなしには，スピントラップ法を用いて反応機作を正しく理解することはできない。

我々はスピントラップ法の反応動力学的側面を解明し，この方法の基礎を固めるための研究を行ってきた。今まで発表された結果[4,5,6]に新たな結果を加えて要点をここにまとめる。さらに我々の結果と既発表の他の結果とを比較し，スピントラップ法の問題点を明らかにしてこの方法の利用に資することが本論文の目的である。

2. 実 験 方 法

用いたスピントラップ剤のうちペンタメチルニトロソベンゼン（PMNB）は，有機タリウム化合物を合成中間体とする方法[7]でペンタメチルベンゼンから合成された[4]。ニトロソベンゼン（NB）と2-メチル-2-ニトロソプロパン（BNO）は市販品を用いた。ニトロソデュレン（ND）は塩野義製薬中央研究所小中隆盛博士から，2,4,6-トリ-*t*-ブチルニトロソベンゼン（BNB）は北海道大学工学部合成化学工学科田畑昌祥博士から，フェニル-*N*-*t*-ブチルニトロン（PBN）は大阪大学理学部桑田敬治教授から提供されたものである。溶媒ベンゼンおよびシクロヘキサンは特級試薬をそのまま用いた。

短寿命ラジカルは適当なラジカル源[4]の光分解あるいは放射線分解で生成した。通常約 10^{-2} mol dm^{-3} のトラップ剤を含む溶液を真空下で石英製ESR管に封入して試料とした。光照射は超高圧水銀燈の光をフィルターにより選択し，ラジカル源のみを照射しトラップ剤には影響を与えないようにして行なった。放射線照射は ^{60}Co の γ 線で行なった。本研究における照射，測定は特にことわらない限りすべて299 Kで行なわれた。実験方法の詳細は文献[4-6]を参照されたい。

3. 結 果 と 考 察

3. 1 トラップ剤の単量体－二量体平衡

ニトロソ化合物は溶液中で二量体を形成しやすく，これは化学的に安定で短寿命ラジカルをトラップしない。したがって溶液中で単量体に解離して存在するトラップ剤濃度を知る必要がある。そのために光吸収スペクトルの測定が行なわれた。Fig. 1は種々のトラップ剤ベンゼン溶液の吸収スペクトルを示す。ニトロソ化合物は近紫外領域に強い吸収と赤色領域に弱い吸収とを与える。前者は単量体の $\pi\pi^*$ 吸収と二量体の吸収とが重なったものであり，後者は単量体の $n\pi^*$ 吸収である。

$n\pi^*$ 吸収の極大吸光度ODと溶液中のトラップ剤濃度 c（単量体と二量体の総和）との関係から，$c/OD=1/2\,\varepsilon+OD\cdot K/\varepsilon^2$ の式を用いて，モル吸光係数 ε とトラップ剤の解離定数 K とを決定することができる。得られた結果をTable Iにまとめて示す。ニトロソ化合物の $n\pi^*$ 吸収は弱いが，この ε を用いて実験条件下で実際に有効なトラップ剤濃度を決定することができる。BNO,

NB, BNB はほとんどあるいは全く二量体を形成しないが, ND と PMNB は二量体を形成する。10^{-2} mol dm^{-3}の濃度においてはトラップ剤のうち約20%だけが単量体に解離しており, トラップ反応に有効であることになる。PMNB については K の温度依存性をも調べた。温度上昇とともに解離は進み, そのエンタルピーは 65 kJ/mol であった。

スピントラップ剤として用いられるニトロン類のうち代表的な PBN についても比較のために

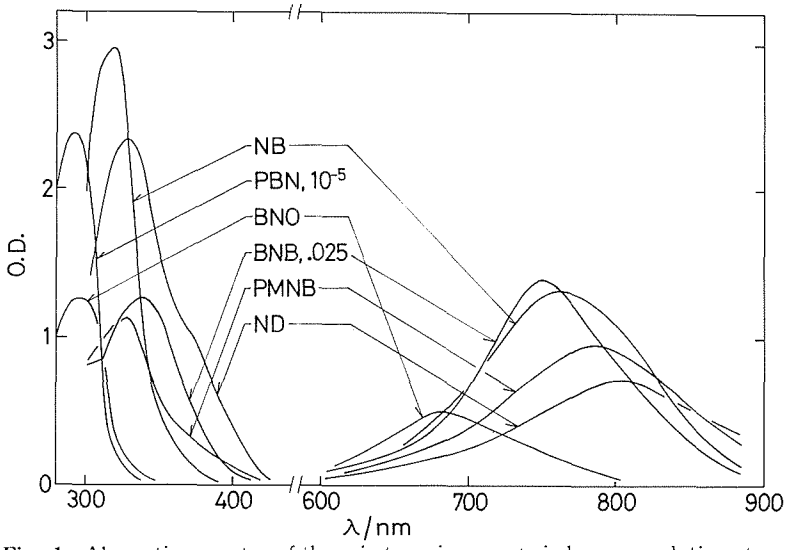
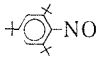
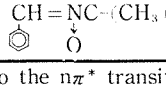


Fig. 1 Absorption spectra of the spin trapping agents in benzene solution at room temperature. The spectra in the range of >600nm are shown for the OD scale expanded by 100 times.

Table. I Spectroscopic data and monomer-dimer equilibrium constant of spin-trapping agents determined in benzene at 299 K

Spin-trapping agent		Optical absorption[a] λ_{max} (nm)	Optical absorption[a] ε (mol^{-1} dm^3 cm^{-1})	Monomer-dimer equilibrium const.[b] K ($mol^{-1}dm^3$)
2-Methyl-2-nitroso-propane (BNO)		680	20[c]	0.52
Nitrosobenzene (NB)		770	53	0
Nitrosodurene (ND)		800	36	1000
Pentamethylnitroso-benzene (PMNB)		790	52.6	1300
2, 4, 6-Tri-*t*-butyl-nitrosobenzene (BNB)		750	13	0
Phenyl-*N*-*t*-butyl-nitrone (PBN)		295[d]	2.5×10^4	0

a) Absorption band due to the $n\pi^*$ transition of the −NO group of monomeric nitroso-compounds.
b) Equilibrium constant defined as [dimer]/[monomer]^2.
c) Reference 8.
d) Absorption due to the transition different from that for the nitroso-compounds.

データを示した。これはまったく二量体を形成しない。近紫外部に強い吸収を示すが，これは単量体によるもので，そのモル吸光係数は著しく大きいが光吸収測定によるトラップ剤濃度決定は可能である。

BNO は溶液中で平衡状態ではほとんど単量体に解離するが，固体状態では二量化している。溶解直後は強い二量体吸収が見られるが，次第に減少して平衡状態に達する。平衡状態に達するには約1時間という異常に長い時間を要することがわかった。他のニトロソ化合物についても同様のことが予想される。スピントラップ法の実験において留意すべきことである。BNO の二量体吸収を光照射すると解離は促進される。単量体吸収を照射すると分解して *t*-ブチルラジカルを生成する[5]。

3. 4 スピンアダクトの超微細構造

短寿命ラジカルは通常ニトロソ化合物の窒素に付加して，式1で示したようにニトロキシドラジカルを生成する。このスピンアダクトラジカルの ESR スペクトルは窒素原子による三本線分裂を示し，さらに炭化水素ラジカルがトラップされた場合には窒素に付加した炭素原子に結合している水素原子による二本線分裂をも示す。したがって ESR の超微細構造からもとのラジカルが1級，2級，3級ラジカルのいずれであったかを容易に推測できる。この水素原子をβ位の水素と呼び，それによる分裂の大きさを $a_{\beta\text{-H}}$ と表わす。さらに遠方の水素原子による小さな分裂 $a_{\gamma\text{-H}}$ や $a_{\delta\text{-H}}$ などが観測される場合もある。

Fig. 2 は $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ のベンゼン溶液に $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ を加え光照射し，$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH} \rightarrow (n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}\bullet + \text{H}\bullet$，$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}\bullet + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I} \rightarrow (n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnI} + n\text{-C}_4\text{H}_9\bullet$ で生成したラジカルを3種類のトラップ剤で検出したときの ESR スペクトルを示す。PMNB のアダクトは窒素による $a_N = 1.37$ mT 間隔の3本線分裂と $a_{\beta\text{-H}} = 1.13$ mT 幅の水素原子2個による3本線分裂の超微細構造を示している。ND のアダクトの ESR スペクトルは PMNB の場合と類似しているがトラップ剤自身のベンゼン環パラ位の水素による分裂が観測される。BNB の場合にはスペクトル線幅が小さく構造のよく分離したスペクトルが得られる。さらにメタ位の水素による小さな分裂まで観測され，このことはスペクトル構造の同定を複雑にする。

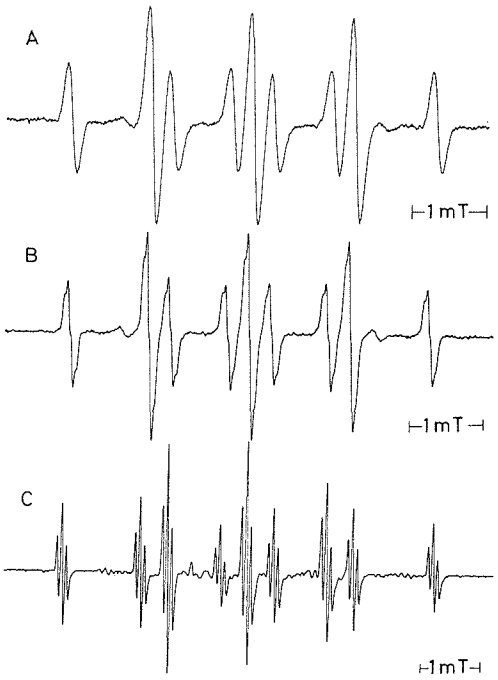


Fig. 2 ESR spectra of the spin adduct radicals generated by trapping n-butyl radical with (A) PMNB, (B) ND or (C) BNB in benzene solution. The n-butyl radical was generated by the photolysis of tributylstannane in the presence of n-butyl iodide.

種々の短寿命ラジカルを PMNB でトラップして生成するアダクトラジカルの超微細結合定数と g 値[4]をまとめて Table II に示す。比較のために Terabe らにより報告されている ND と BNB に関するデータ[9,10]をも引用した。PMNB と ND は同じような結合定数を与えることがわかる。同じ2級，3級炭素ラジカルも $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ と $\bullet\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ あるいは $\bullet\text{CH}$

$(CH_3)_2$と$\cdot CH(CH_3)CH_2CH_3$との比較からわかるように，わずかな結合定数の違いからトラップされたラジカルの構造の違いを見分けることも可能である。BNBの場合には，*t*-ブチル置換基の立体障害のために，かさ高い短寿命ラジカルは窒素原子に付加することができず，ニトロソ基の酸素原子に付加して$R'-\dot{N}-O-R$の形をもつアニリノ型ラジカルを生成する。アニリノ型アダクトのESRスペクトルはニトロキシド型アダクトのそれとは著しく異なる[10]。中程度のかさ高さの場合には両アダクトが同時に生成することもある。反応性の異なるトラップ剤を併用することにより，短寿命ラジカルの同定を確実なものとすることができる。

Table. II Comparison of ESR parameters of spin-adduct radicals generated from three aromatic nitroso-compounds as spin-trapping agent determined in benzene solution

Trapped radical	PMNB, Present work			ND, by Terabe et al[a]			BNB, by Terabe et al[b]		
	g-value	a_N	$a_{\beta\text{-}H}$	g-value	a_N	$a_{\beta\text{-}H}$	g-value	a_N	$a_{\beta\text{-}H}$
$\cdot CH_3$	2.0058	1.38	1.23	2.0060	1.370	1.217	2.0060	1.303	1.233
$\cdot CH_2CH_2CH_3$	2.0058	1.42	1.12				2.0060	1.339	1.783
$\cdot CH_2CH_2CH_2CH_3$	2.0060	1.37	1.13				2.0061	1.344	1.797
$\cdot CH(CH_3)_2$	2.0059	1.39	0.77	2.0061	1.372	0.692	2.0060[c]	1.329	2.219
$\cdot CH(CH_3)CH_2CH_3$	2.0058	1.37	0.78				2.0061[c]	1.333	2.225
$\cdot C(CH_3)_3$	2.0060	1.36		2.0060	1.360		Anilino-type		
$\cdot$c-$\dot{C}_6H_{11}$	2.0058	1.40	0.76	2.0060	1.357	0.693	Anilino-type		
$\cdot CH(CH_3)C_6H_5$	2.0060	1.39	0.43	2.0060	1.380	0.377	Anilino-type		
$\cdot C_6H_5$	2.0057	1.00	0.28[d] 0.09[d]	2.0057	1.011	0.278[d] 0.095[d]	2.0057	0.988	0.286[d] 0.261[d] 0.092[d]
$\cdot CH(CH_3)OC_2H_5$	2.0058	1.40	0.46						
$\cdot C(CH_3)O$	2.0058	1.32							
$\cdot C(CN)(CH_3)_2$	2.0063	1.30		2.0061	1.314		Anilino-type		

a) Reference 9.
b) Reference 10.
c) Anilino-type adduct is also generated.
d) Splitting constant due to ring protons.

3. 3 スピントラップ反応速度

原理的には，トラップ剤濃度，スピントラップ反応速度定数k_1，アダクトの生成量がわかってはじめて反応中間体ラジカルの定常濃度を知ることができる。k_1はラジカルとトラップ剤の種類に依存して著しく変化する。トラップされるラジカルをBNO自身の光分解により生成する*t*-ブチルラジカルに固定し，種々のトラップ剤のスピントラップ反応速度定数を求めた結果[5]をTable IIIに示す。速度定数の絶対値は

$$\dot{C}(CH_3)_3+(C_4H_9)_3SnH \rightarrow CH(CH_3)_3+(C_4H_9)_3Sn\cdot$$

の反応についてすでに報告されている速度定数[11]を基準にとり，この対照反応とスピントラップ反応との間の競争反応をしらべる方法で決定された。ガンマ線照射によりシクロヘキサンから生成したシクロヘキシルラジカルとPMNBとのトラップ反応速度定数[6]をもTable IIIに示した。また参考のために，今まで報告されている他のラジカル種に対するk_1をも引用してある。

既発表のすべてのk_1を網羅してもその数はわずかである。温度など測定条件も一定ではない。さらにそれぞれの値は異なる対照反応の速度定数を基礎にして算出されたものである。したがっ

Table. III Rate constant of spin-trapping reactions

Free radical	Spin-trapping agent					
	BNO	NB	ND	PMNB	BNB	PBN
t-Butyl	3.3×10^{6} (26℃)	$>2.0\times10^{8}$ (26℃)	9×10^{7} (26℃)	9×10^{7} (26℃)	2.3×10^{5} (26℃)	$<1.0\times10^{4}$ (26℃)
c-Hexyl				1.6×10^{7} (26℃)*		
5-Hexenyl	9.0×10^{6} (40℃)[a]		3.9×10^{7} (40℃)[a]		4.7×10^{5} (40℃)[a]	1.3×10^{5} (40℃)[a]
Phenyl						1.2×10^{7} (30℃)[b]
t-Butoxycarbonyl	1.1×10^{6} (40℃)[c]					
Methoxyl	1.6×10^{6} (−45℃)**[d]					7.4×10^{6} (−40℃)**[e]
t-Butoxyl	1.5×10^{6} (25℃)[f]					5.5×10^{6} (25℃)[f]
Benzyloxyl						10^{5}-10^{6} (40℃)[g]

BNO : 2-methyl-2-nitrosopropane, NB : nitrosobenzene, ND : nitrosodurene,
PMNB : Pentamethylnitrosobenzene, BNB : 2, 4, 6-tri-*t*-butylnitrosobenzene,
PBN : Phenyl-*N*-*t*-butyl-nitrone.
All in benzene solution except (*) in cyclohexane and (**) in methanol.
a) Reference 12. b) Reference 13.
c) Reference 14. d) Reference 15.
e) Reference 16. f) Reference 17.
g) Reference 18.

て k_1 の値をこまかく比較することに意味はない。しかし Table III に示された k_1 の値からそれぞれのトラップ剤の特徴をうかがい知ることができる。

NB, ND, PMNB のような芳香族ニトロソ化合物は *t*-ブチルラジカルを効率よくスピントラップするトラップ剤である。BNO のような脂肪族ニトロソ化合物のトラップ効率は低い。ニトロンのトラップ効率はさらに劣り，これは *t*-ブチルラジカルのトラップ剤としては不適当である。このような結論はアルキルラジカル一般についても同様であろうと推測されるが今後1級，2級炭素ラジカルのトラップ反応を速度論的に研究する必要が残されている。BNB は例外的に *t*-ブチルラジカルと反応し難い。これは立体障害によることが前節で述べたアニリノ型ラジカルの生成からも予期されるところである。BNB の低級炭素ラジカルに対する反応性の検討が必要とされる。

炭素ラジカルとは異なり，メトキシラジカルのような酸素中心のラジカルは，ニトロソ化合物よりもニトロン系トラップ剤と効率よく反応するようである。このことを明確に示すデータは極めて少ないが，既発表の定性的実験結果からも裏付けられる。したがってアルキルラジカルとオキシラジカルが同時に予期される有機化学反応機構の解明には両系統のトラップ剤を併用することが望ましい[19]。シクロヘキサジエニルラジカルのように共役安定化したラジカルはトラップ剤との反応性にとぼしい。ニトロンでシクロヘキサジエニルラジカルをトラップしたという報告[20]があるが，これを確認することはできなかった。

3.4　スピンアダクトの消滅

いったん生成したスピンアダクトの安定性は，スピンアダクトの生成量をESRで決定するうえで考慮すべき重要な因子である。水素ラジカルのアダクトは一般に不安定で，容易に分解消滅してしまう。またメタノール中で放射線照射により生成した$\cdot CH_2OH$ラジカルのBNOアダクトは，その大部分が数秒間で消滅してしまうと報告されている[21]。しかしアダクト自身の不安定さにもとづくこのような消滅は少なくとも原理的にはこれを補正してアダクト生成量を決定することができる。

ベンゼン溶液中で光照射によりt-ブチルラジカルを生成しBNOでトラップした場合でも[5]，シクロヘキサン溶液中でγ線照射により生成したc-ヘキシルラジカルをPMNBでトラップした場合でも[6]，アダクト量は照射時間とともに増加するがやがて極大値に達したのち0にまで減少することが観測された。照射を止め新しいラジカルの生成を止めるとアダクトの減少が認められないことから，この減少はアダクトの不安定性にもとづくものではないことがわかる。さらに光吸収測定でトラップ剤濃度の変化を調べると，アダクト濃度が0に達するときにトラップ剤が完全に消費されることが確かめられた。このようにトラップ剤とアダクトの濃度変化の関連を調べた実験例は多くはないが，中間体ラジカルがトラップ剤と反応してアダクトを生成するとともにアダクトとも反応してこれを消滅させることはスピントラップの実験で常に起ることだと考えられる。中間体ラジカルとアダクトとの反応を抜きにしては，スピントラップ実験結果の定量的解析は不可能である。この反応によって反磁性のR′RNOR分子が生成することが気相の実験[22]より示唆される。

中間体ラジカルはトラップ剤との反応（式1）と次に示すアダクトとの反応でのみ消滅してゆくものと考えよう。

$$R\cdot + R'-\underset{\cdot O}{\underset{|}{N}}-R \xrightarrow{k_2} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!N-O-R' \qquad 2)$$

トラップ剤をT，アダクトをAで表わし，ラジカルR•の濃度に定常状態仮定を適用すると

$$\frac{[A]}{[T]_0} = \frac{1}{\alpha-1}\cdot\frac{[T]}{[T]_0}\left\{1-\left(\frac{[T]}{[T]_0}\right)^{\alpha-1}\right\} \qquad 3)$$

$$\alpha = k_2/k_1$$

の式が得られる[6]。これは初期トラップ剤濃度で規格化されたアダクト濃度とトラップ剤濃度との関係を示すものである。ラジカル反応が継続している間トラップ剤は消費され続けて〔T〕/〔T〕$_0$は1から0へ変化し，この変化は（比例しないが）反応時間の増加に対応する。上式は，反応初期に〔A〕が小さな段階では〔A〕は直線的に増加するが，やがて極大値に達したのち0にまで減少することを示している。

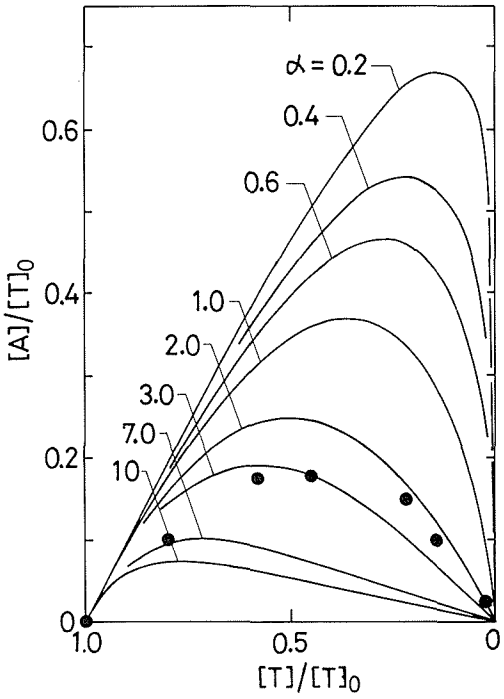


Fig. 3　The relationship between the concentration of the spin adduct and that of the spin trap, PMNB, normarlized by the initial concentration of PMNB. Theoritical curves are derived for several α values based on the equation 3, and experimental resultes (●) are obtained for the initial concentration of PMNB of 10^{-3} mol・dm^{-3} at room temperature.

速度定数の比 α をパラメーターとして〔A〕と〔T〕との関係を示すと Fig. 3 の曲線のようになり，α が大きくなるにつれて，すなわちラジカルとアダクトとの反応が早くなるにつれて，アダクト濃度の極大値は早く現われ，その値は小さくなることがわかる。反応系に生成するはずのラジカルがスピントラップ法で検出されない場合には 2)式で示す反応が早く，したがってアダクト濃度が充分高くなり得ないという可能性がある。Fig. 3 はまた，スピントラップに時間をかけ過ぎても観測されるはずのアダクトの濃度は減少してしまうことを示している。

実際にシクロヘキシルラジカルを PMNB でスピントラップした実験において測定された〔A〕/〔T〕$_0$と〔T〕/〔T〕$_0$ との関係を Fig. 3 にプロットした。両者の関係を単一の曲線で表わすことはできないが k_2 は k_1 よりも数倍大きいことがわかる。*t*-ブチルラジカルと BNO との組合せに対しても同様の実験と解析とから $\alpha=10$ という値が得られた。少数の実験例からではあるが，アルキルラジカルはスピントラップ剤とよりもアダクトラジカルとより効率よく反応するといえる。

本節に述べた動力学的取り扱いにおいては，中間体ラジカル同志の再結合反応など他のラジカル消滅反応を無視した。またトラップ剤は 100%単量体に解離していると仮定した。通常の反応条件下では第一の仮定はみたされていると考えられるが，〔T〕や〔A〕が減少した反応の後期にはラジカル同志の 2 分子反応を無視できなくなり，反応動力学的解析も簡単ではなくなる。スピントラップ反応系を式 1)および 2)だけで記述することは単純化しすぎるきらいはあるが，3)式でまとめられた本節の反応モデルはスピントラップ反応の重要な様相を正しく表現していると思われる。

4. 結　　論

主としてニトロソ化合物をスピントラップ剤として用いるスピントラップ法について述べ，この方法を反応中間体ラジカルの研究に適用する場合に必要な基礎的データをまとめ考察した。さらにスピントラップ反応系の動力学的様相を決定する重要な因子として，中間体ラジカルとアダクトラジカルとの反応がきわめて速いことを指摘した。研究のまとめとして，ここに検討された各種トラップ剤の得失を述べる。

2-メチル-2-ニトロソプロパンはトラップ反応速度が大きく，アダクトの超微細構造の分離がよくてラジカルの同定が容易であるが，トラップ剤が光により簡単に分解されてしまうという欠点がある。ニトロソベンゼン（NB）はトラップ効率は極めて高いが，超微細構造が複雑になり過ぎて多種のスピンアダクトが共存するような系では解析できないという致命的欠点をもっている。ニトロソデュレン（ND）とペンタメチルニトロソベンゼン（PMNB）はいずれも高いトラップ効率をもち単純で分離のよい超微細構造を示す優れたトラップ剤であるが，二量化しやすい欠点を持っている。合成が容易であるという点で後者の方がより優れている。2,4,6-トリ-*t*-ブチルニトロソベンゼン（BNB）は二量体を作らないが，トラップ効率は著しく低いので，その特徴をいかした特殊な用途に有用であろう。ニトロソ化合物に比べてニトロンは，一般にラジカルの同定が困難であるという欠点を持っている。しかしアルキルラジカルのトラップ効率は低いがオキシラジカルは効率よくトラップするので，ニトロソ化合物と相補的に用いれば有用である。

References

1) E. G. Janzen, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 31 (1971)

2) G. Lagercrantz, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3466 (1971)
3) E. G. Janzen and C. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8205 (1973)
4) T. Doba, T. Ichikawa, and H. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 3124 (1977)
5) T. Doba, T. Ichikawa, and H. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 3158 (1977)
6) T. Doba, S. Noda, and H. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (in press)
7) E. C. Taylor and R. H. Danforth, *J. Org. Chem.*, **38**, 2088 (1973)
8) B. G. Gowenlock, W. Lüttke, *Quart. Revs.* (*London*), **12**, 321 (1958)
9) S. Terabe, K. Kuruma, and R. konaka, *J. Chem. Soc. Perkin* II, 1252 (1973)
10) S. Terabe, and R. konaka, *J. Chem. Soc. Perkin* II, 369 (1973)
11) D. J. Carlsson and K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7047 (1968)
12) P. Schmid and K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2493 (1978)
13) E. G. Janzen and C. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 205 (1975)
14) M. J. Perkins and B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 173 (1973)
15) F. P. Sargent, *J. Phys. Chem.*, 81, 89 (1977)
16) V. E. Zubarev, V. N. Belevskii, and V. T. Bugaenko, *Dokl. Phys. Chem.* (Eng. Trans.), **266**, 9 (1976) 実験データより筆者らが計算した値。
17) E. G. Janzen and C. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8205 (1973)
18) E. G. Janzen, C. A. Evans, and Y. Nishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8236 (1972)
19) 三浦，道端，野田，吉田，日本化学会第37春季年会講演（2N30，於　横浜　1978年4月）
20) S. W. Mao and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2330 (1976)
21) F. P. Sargent, E. M. Gardy, and H. R. Falle, *Chem. Phys. Lett.*, **24**, 120 (1974)
22) B. G. Gowenlock and M. J. Healey, *J. Chem. Soc.*, **B**, 1014 (1968)