



HOKKAIDO UNIVERSITY

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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第1304号
Issue Date	1978-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/32626
Type	doctoral thesis
File Information	1304.pdf



学 位 論 文

凝縮相放射線分解の
スペクトラ・セーティング法による研究

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	BNBアニオンへのプロトン付加反応	35
2-3-2	スピニアダクトの相対生成量	37
i)	BNB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)	スピニアダクトの同定	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-メチルニトロソベンゼン (BNB)	124
ii)	ニトロソベンゼン (=NB) とニトロソデュレン-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-メチルニトロソベンゼン (BNB)	139

ii)	ニトロソデュレン - 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であろう。

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、バンデ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の分光学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巾を増加させ、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 EPR 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)}

このスピントラップ法が、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 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 $\text{HOCH}_2\text{NO}_2^-$ を検出した。⁶⁾ また、Langermantz 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 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プ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 らは、メタノールの "in situ radiolysis" を行ったが、EPR 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

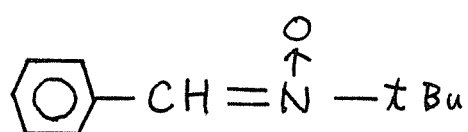
スピントラップ剤としては、次の条件が要求される。

- 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-butyl⁽¹⁰⁾nitrone (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。生成したスピニアダクトも安定である。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。

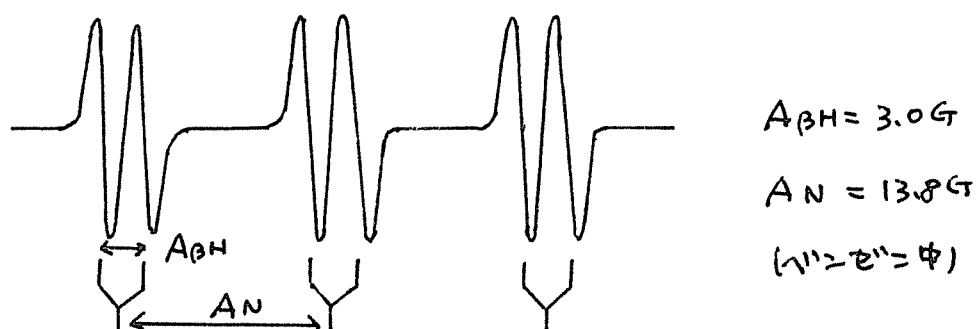
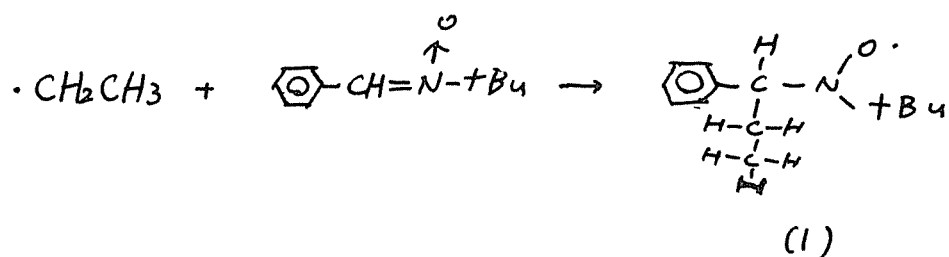
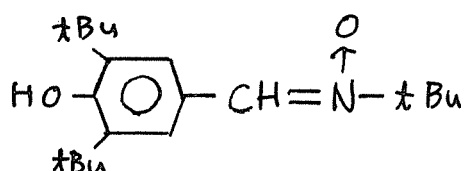


Fig 1 ニトロキニド (1) の ESR スペクトル

PBN のニトロキシドにおいて，捕捉されたラジカルの水素の R.T.S. は特別な場合を除き，現れぬ。そのため，N 核と β H 核の R.T. 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， β H の R.T. 結合定数 $A_{\beta H}$ については，ラジカルが小さい程小さく， A_N については，ラジカルの電子吸引力が大きくなる傾向がある。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。

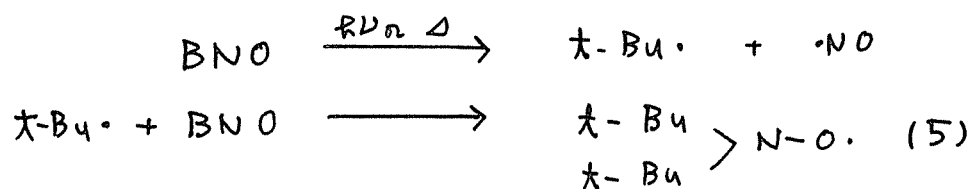
(11)

a) - 2 3,5 di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl-*N*-*t*-nitron
(BHN)



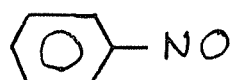
興味ある特性をもち，炭素ラジカルと酸素ラジカル ($R\cdot$) を容易に識別できる。即ち，酸素ラジカルは BHN の水酸基の水素を引抜き，生成したフェキシラジカル (2) が 18 本の ESR ストップルを与える。一方，炭素ラジカル ($R\cdot$) は $C=N$ 結合に付加し，PBN と同様に 6 重項の ストップルを与えるニトロキシド (3) を生成する。

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)が観測されることから注意を要する。



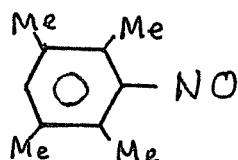
C) ニトロソベンゼンとその誘導体

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-butyl nitrosobenzene (BNB) である。

C)-2 nitrosodurene (ND) ¹⁴⁾



ND, B u' そ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。

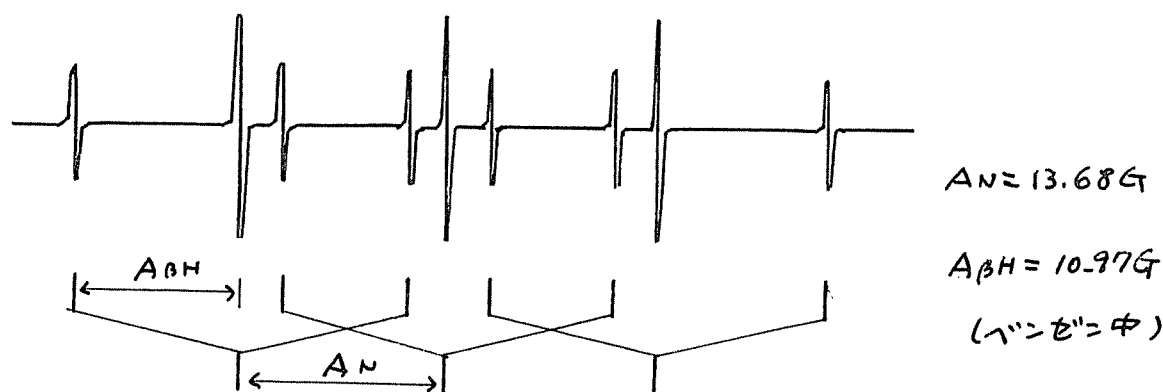
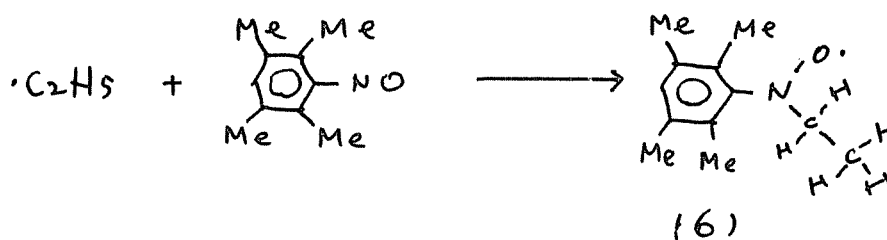
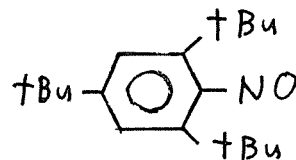


Fig 3 ニトロキニド (6) の ESR スペクトル

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) はスペクトルの線巾が狭い

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。

(15)
C) -3 2.4.6 tri-*t*-butylnitrosobenzene (BNB)



BNB, B u 生成したステロニアダクト共に熱, 光に対して安定である。単量体として存在し, 多くの溶媒に対して溶解度が大きい。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 酸素の存在は現われるが小さく その同定は容易である。例えば, 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。

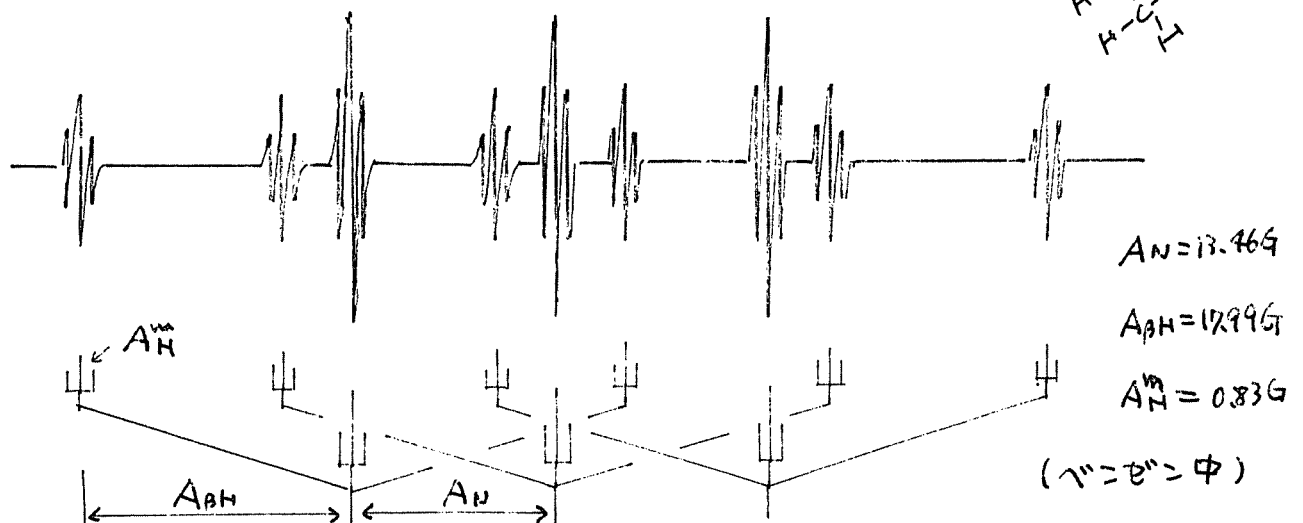
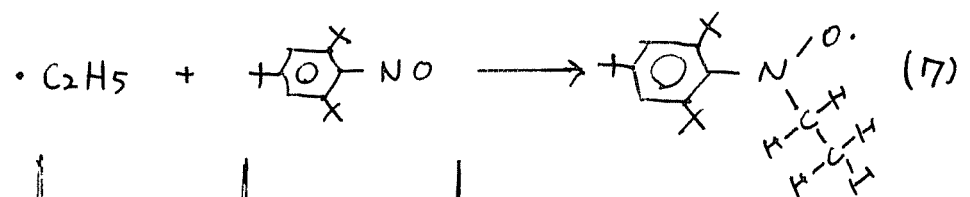
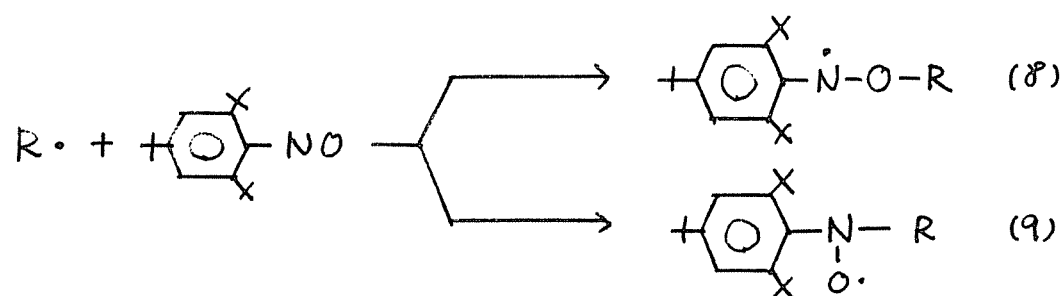


Fig 4 ニトロキシド(17)のESRスペクトル

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の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，アニリノ型スポンアダクト (8) となり，かさ低いラジカルは窒素と反応し，ニトロキシド型スポンアダクト (9) になる。



ニトロキシド型，及びアニリノ型スポンアダクトの 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ポントラップ剤として，この BNB を主に用いた。

1-3 本研究の目的と概要

本研究はスポ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、固定に有効なスポントラッピング法を用いて研究した。スポ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ポ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った。その後、スポ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る。また、スポ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る。一方、スポントラッピング法の問題点も指摘されてきている。本研究においても、明らかにしているが、スポ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い。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ない。第2章以後においては，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いる。

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，その挙動についても述べる。

第4章では，3-メチルブタン，3-メチルペンタン，メチルシ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いる。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。アルカン中での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 いる。

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)、ニトロソデューレン- d_{12} (ND- d_{12}) 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 いる。

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)

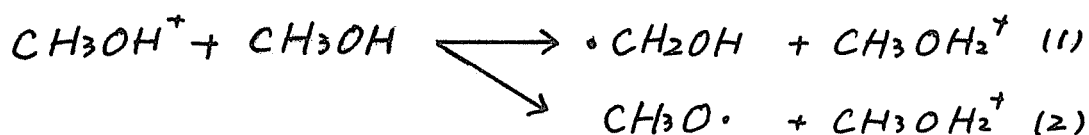
第 2 章 アルコールの凝縮相放射線分解

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って始っ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、などもあることができる。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いえば、次の様なイオン-分子反応によって、ハイドロ

キシメチラジカル ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) とメトキシラジカル ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$) の生成が考えられていた。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⁾、またはハルスラジオリスの研究⁵⁾により、その生成が推定されていた $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 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-ニトロソプロパン (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、生成したスピニ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ながら 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-オ-ブチルニトロソ (PBN) をスピントラップ剤として用いて、Sargent さんと同様の結論を得た。⁸⁾

これらの異なった結果は、生成スピニアダクトの安

定性，スピントラップ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-*t*-ブチルニトロソベンゼン (BNB) をスピントラップ剤として用い，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 実験方法

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，焼成モレキュラシーブを加えた容器中に真空蒸留し，保存した。2-プロパノール（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 ， $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ （Merk 製）はそのまま用いた。2,4,6-トリ-*t*-ブチルニトロソベンゼン (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}Co 線を用い線量率 0.4 Mrad/hr ，暗黒中に行った。全吸収線量は 0.07 Mrad であった。EPR 測定は Jeol JEX-1 を用いた。

2-3 実験結果

2-3-1 ストニアダクトの同定

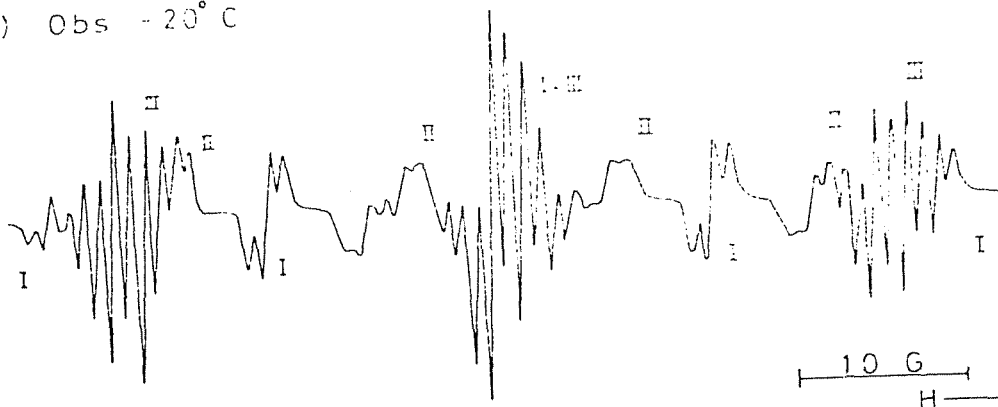
i) メタノール

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できる。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) に対応するスト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。

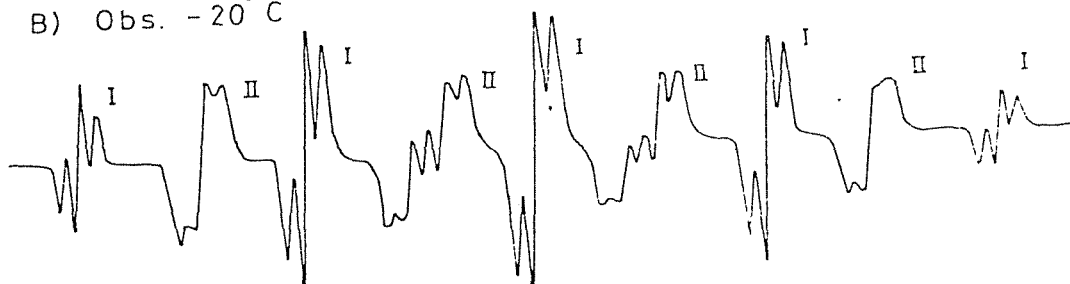
α) ストニアダクト (I)

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 R.F. 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 $a_H=$

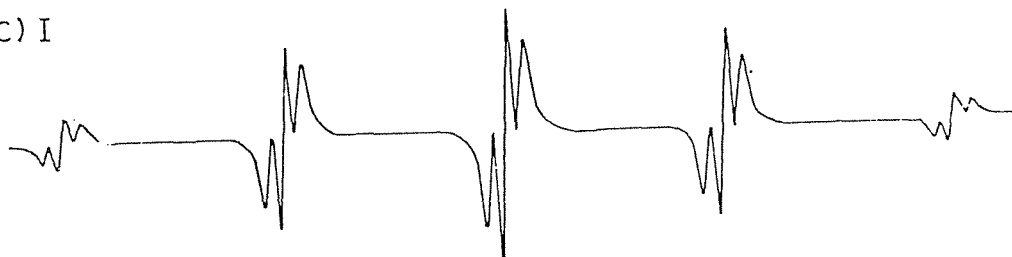
A) Obs -20°C



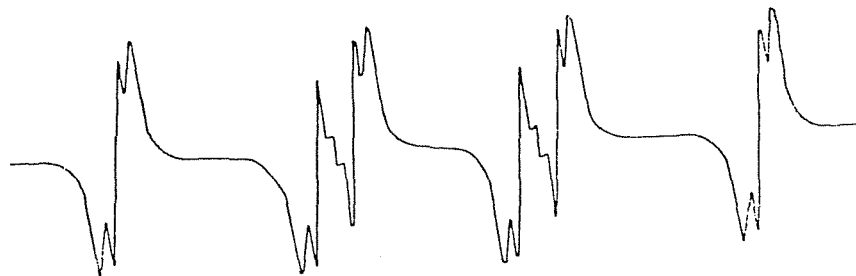
B) Obs. -20°C



C) I



D) II



E) III

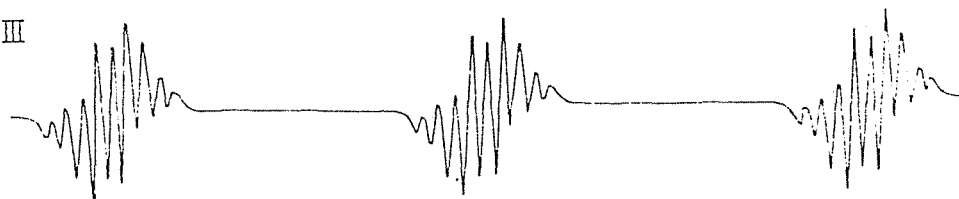
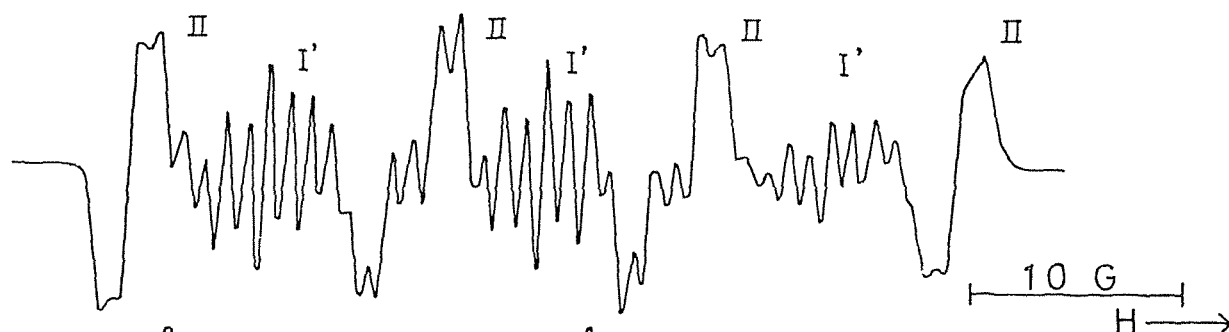


Fig.1. (A) and (B): observed spectra for 0.1 mol% BNB in CH_3OH irradiated at -78 and -196°C , respectively. (C), (D) and (E): spectra simulated to those of the spin adducts I, II and III, respectively, shown in (A) and (B). The parameters used and the corresponding spin adducts are given in the text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

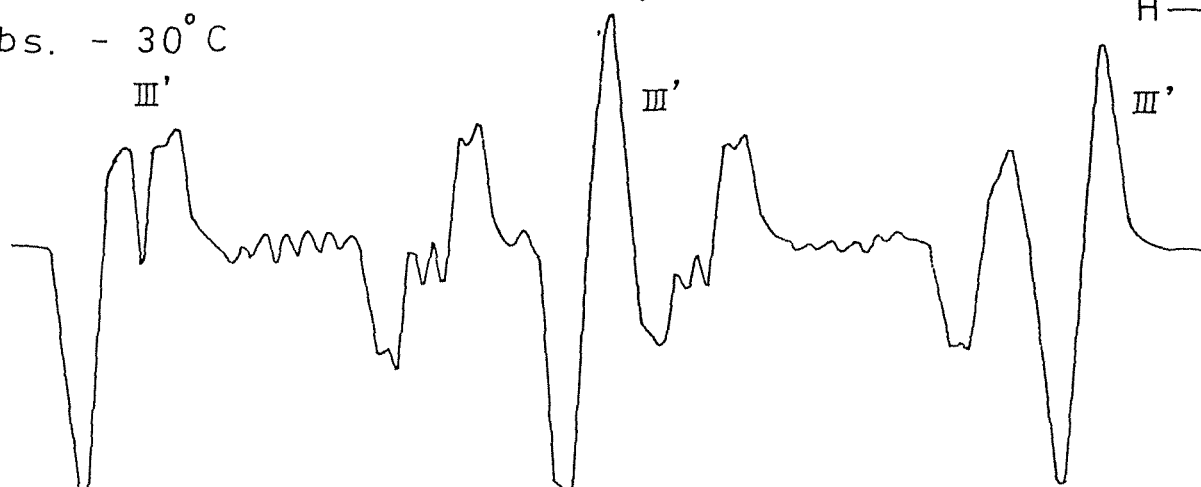
1.0 G, 線型は Lorentz 型, 線巾 $\Delta H_{1/2} = 1.0 \text{ G}$)

この理論スペクトルは, 実測のスペクトル I と明かに一致している。CH₃OH の代りに CD₃OH を用いた。0.7 mol% の BNB を含む CD₃OH 溶液を, -196°C に γ 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 α 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, 2コ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 α 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ピニアダクトからのものと同定出来る。即ち, スピニアダクト (I) は, BNB の N 核により 13.9 G, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ の 2コの α 位水素核により 13.9 G, さらに BNB の 2コの m 位水素核により 1.0 G に R 成分分離するスペクトルを示す。

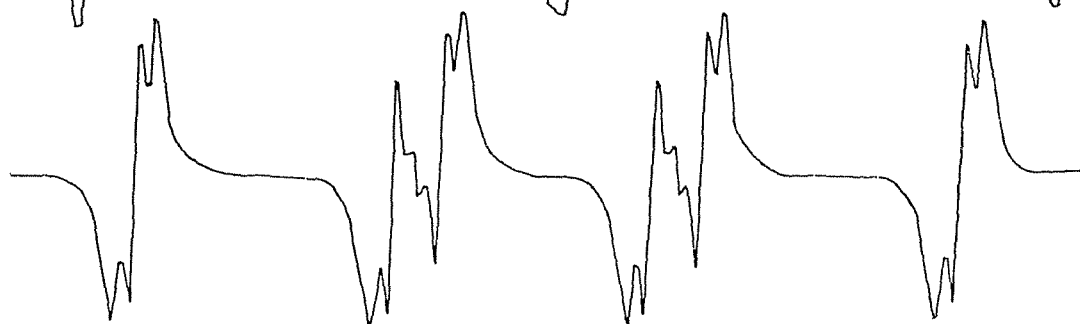
A) Obs. - 30° C



B) Obs. - 30° C



C) II



D) I'

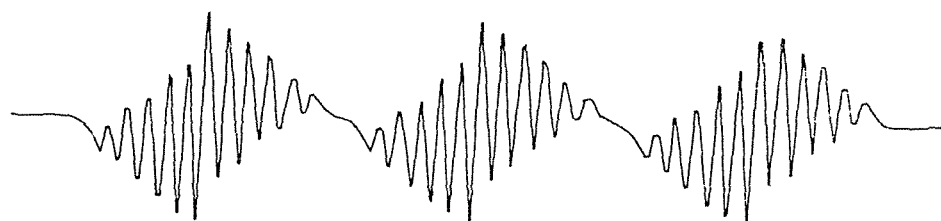


Fig.2. (A) and (B): observed spectra for 0.1 mol % BNB in CD_3OH irradiated at -196°C and -78°C , respectively. (C) and (D): spectra simulated to those of the spin adducts II and I, respectively.

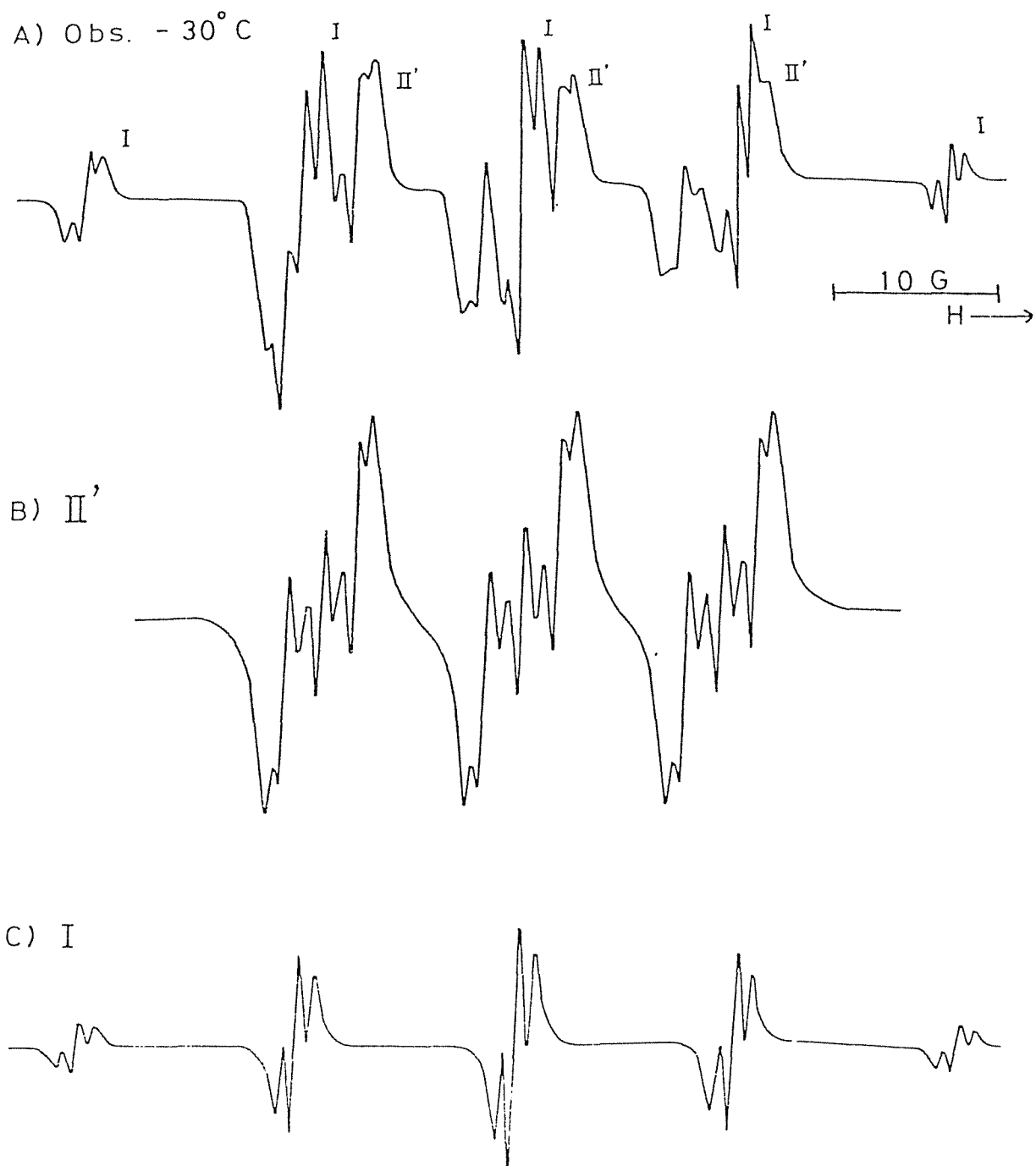


Fig.3. (A): Observed spectrum for 0.1 mol% BNB in CH_3OD irradiated at -196°C . (B) and (C) : spectra simulated to those of the spin adducts II and I, respectively.

b) スピニアダクト(II)

Fig 1-(B) にあける スペクトル成分(II)は, 1コのN核により triplet (12.7 G), 1コの水素核により doublet (15.0 G), さらに 2コの水素核により triplet (0.9 G) に分離したスペクトルと考えられる。一斉, Fig 3-(A) に示した様に, CH_3OD を用いると, スペクトル成分(II) が観測された。15.0 G の中心を与える 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ころ, Fig 3-(B) が得られた。このスペクトルは実測スペクトル II' と全く一致する。また, CD_3OH を用いた場合には, Fig 2-(A), B 及び (B) に示した如く, スペクトル成分(II)が観測された。このスペクトル(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) 水酸基を持つな 1) 2-MTHF の放射線分解において, (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核の結合定数が一般のBNBニトロキッド型スピニアダクトの値 13~15 G に較べ大きく, $\cdot\text{OH}$ のアダクトの場合にも RO・アダクトに近いN核の中心が期待できる。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る。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(Ⅲ)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)と良い一致を示している。一斉，Fig 2-(B) に示した如く， CD_3OH を用い， $-78^\circ C$ にて α 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アゾン

BNBのメタノール溶液を，暗黒中 $-196^\circ C$ にて α 線

照射し，同温度にて測定すると， $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ の ESR スペクトルに基いて，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 において実線で示した *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γ線照射後， -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 のアニ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いことを示している。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

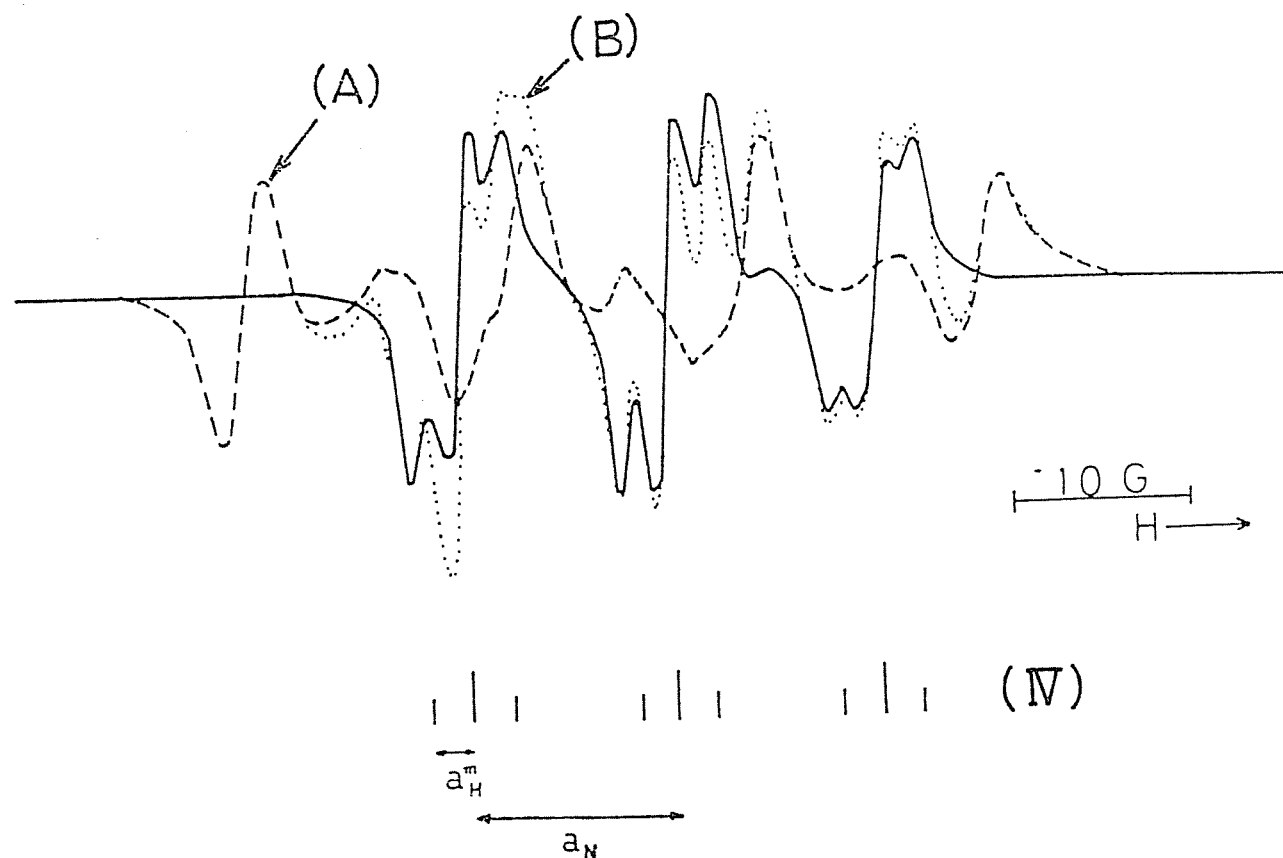


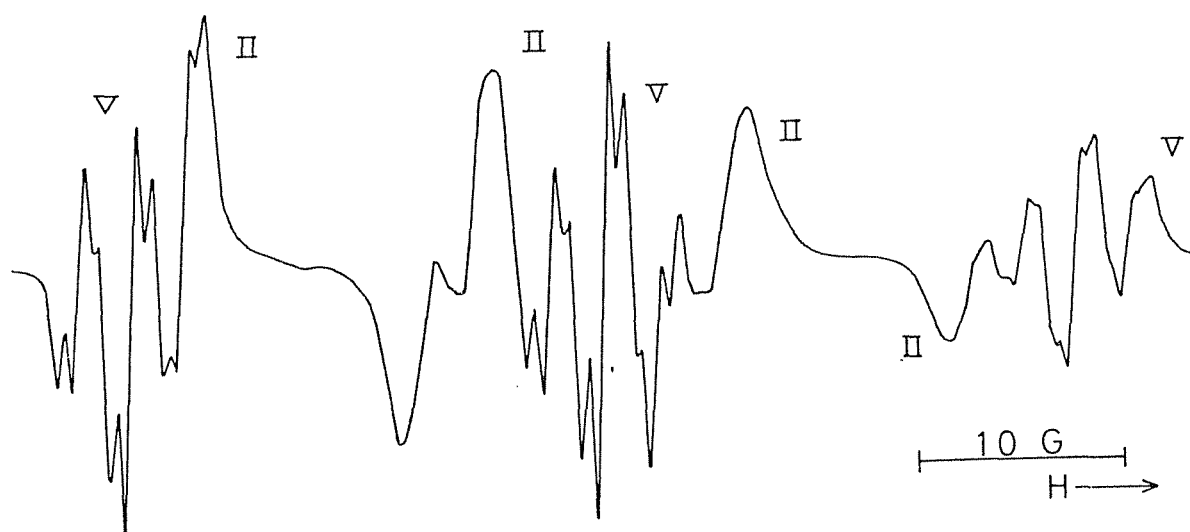
Fig.4. Spectrum (B) shown by a dotted line was observed at -70°C for 0.1mol% BNB in CD_3OH irradiated at -196°C . Spectrum (A) shown by a broken line was observed at the same temperature after warming the sample to -40°C . Spectrum IV shown by a solid line was obtained by subtracting (A) from (B).

を示している。以上の事実より、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。

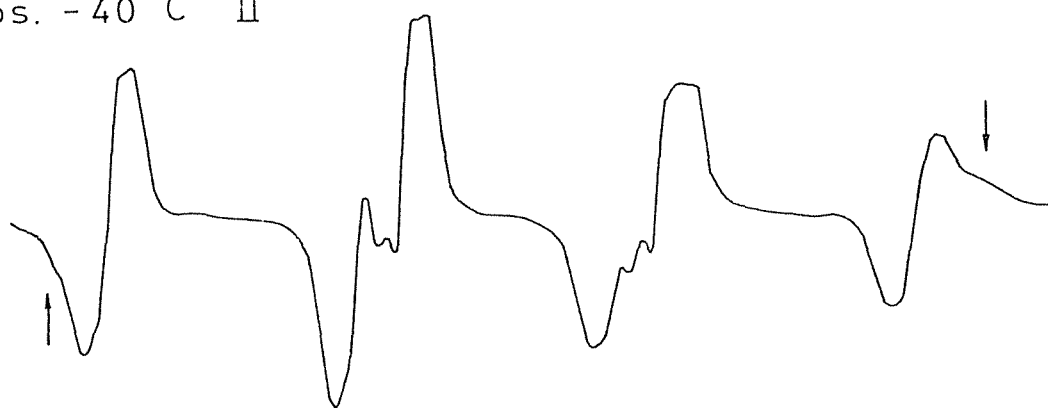
ii) エタノール

0.1 mol%のBNBを含むエタノール溶液を -78°C にて線照射後、 -50°C にて測定したEPR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。 -146°C にて線照射した場合をFig 5-B)に示した。スペクトル成分(Ⅳ)は観測されず、成分(Ⅱ)が明瞭に現れた。成分(Ⅱ)は *triple* (12.7 G) - *double* (15.0 G) - *triplet* (0.9 G) と解析出来る。これは、メタノール中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(Ⅳ)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コのN核により 24.0 G, 2コの水素核により 12.7 G, さらに2コの水素核により 0.9 Gに分離してゐ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)と良い一致を示してゐる。N核による大きな未結合定数は、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 II



C) V

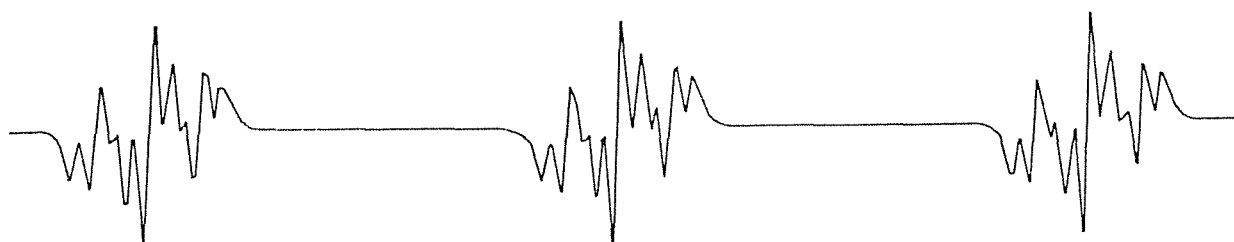


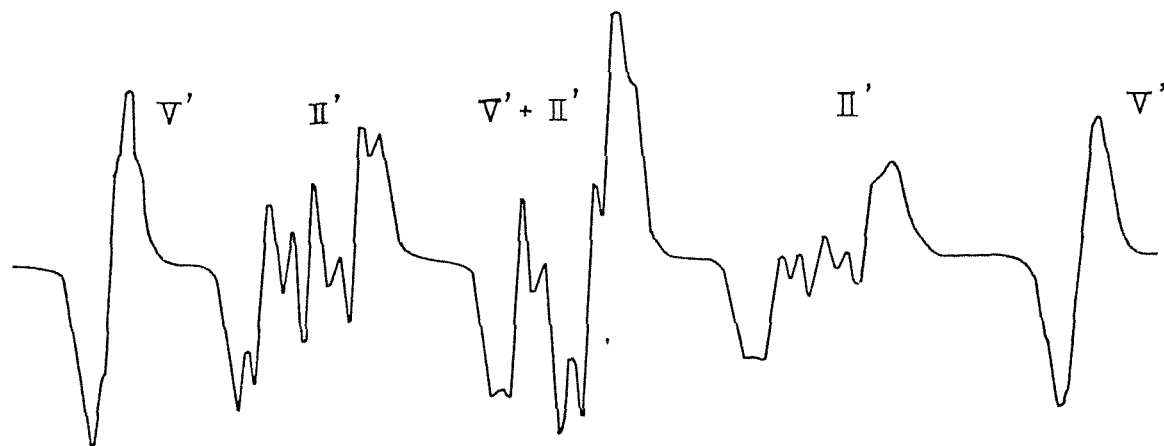
Fig.5. (A) and (B): observed spectra for 0.1 mol% BNB in C_2H_5OH irradiated at -78 and $-196^\circ C$, respectively. (C): spectrum simulated to that of spin adduct V shown in (A).

と結論出来る。以上の同定を確認するために、鹽水素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 $\cdot OC_2D_5$ に置換わったスピニアダクトのネす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 $\cdot OC_2H_5$ のスピニ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)で矢印にて示したのが, $CH_3\dot{C}HOH$ のアダクトに対応する。このスペクトルでは, $\cdot H$ スピニアダクトのスペクトル成分(II)と違ってゐるが, 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 $\cdot H$ スピニアダクトの生成が観測された。

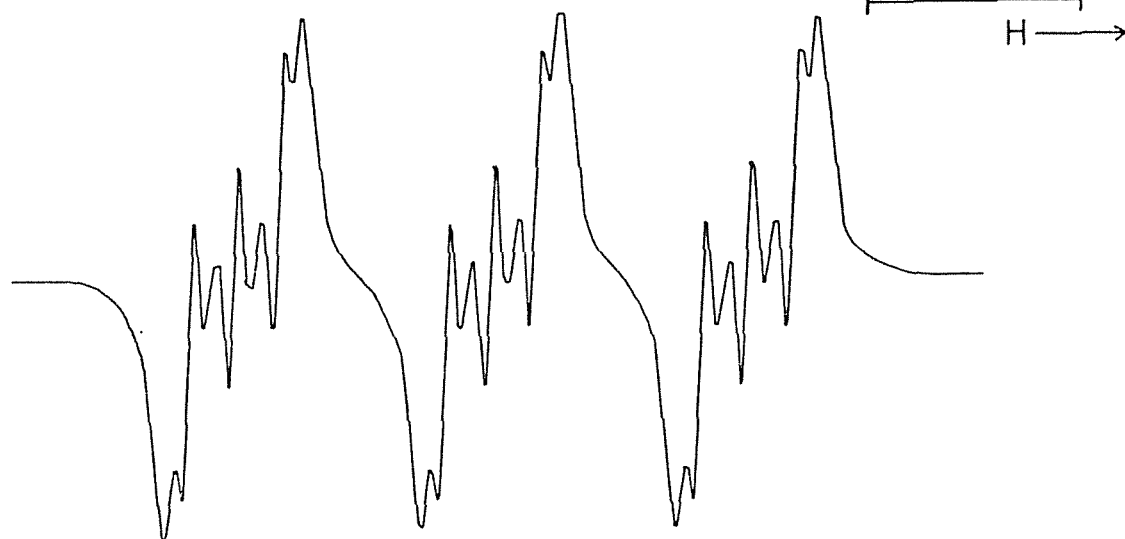
iii) 2-フロロエタノール

0.1 mol % の BNB を含む 2-フロロエタノール溶液を $-78^\circ C$ にてγ線照射し, $-20^\circ C$ にて測定すると, 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 $0^\circ C$ にて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ゐるが, スペクトルの分解能は向上してゐる。観測されたスペクトルは, ステークプロットで示した如く, 四種類のスピン成分に分解される。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) V'

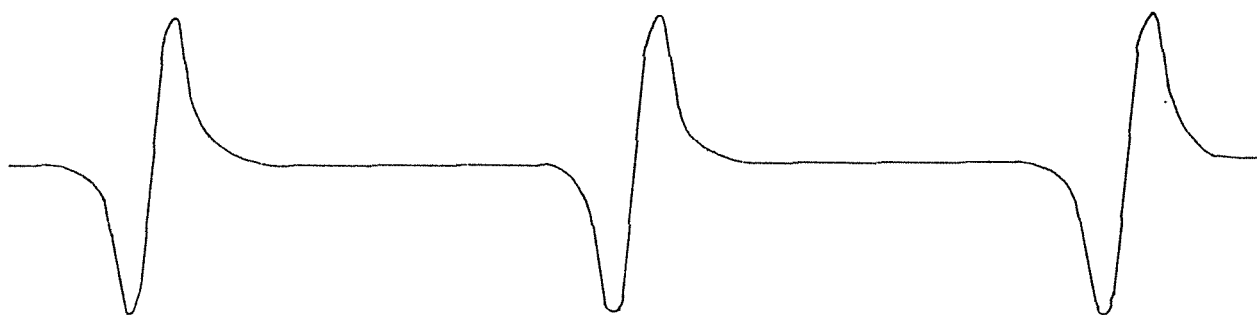
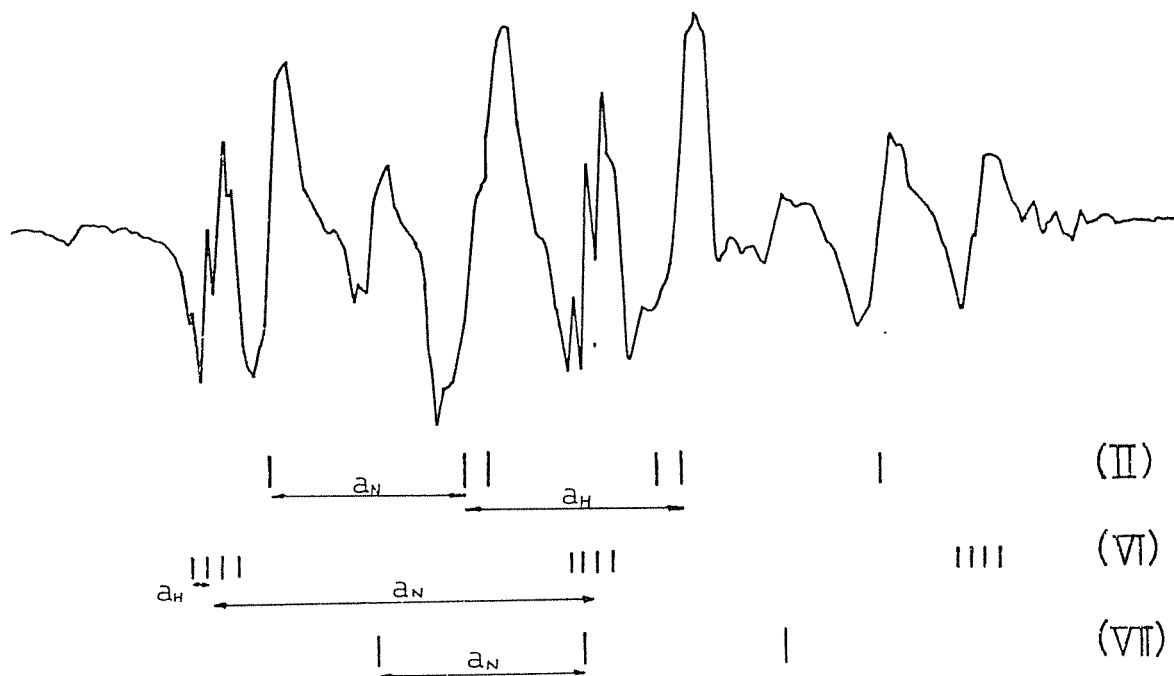


Fig.6. Observed spectrum for 0.1 mol% BNE in $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$ irradiated at -78°C .
(B) and (C): spectra simulated to those of spin adducts II and V , respectively.

A) Obs. -20°C



B) Obs. 0°C

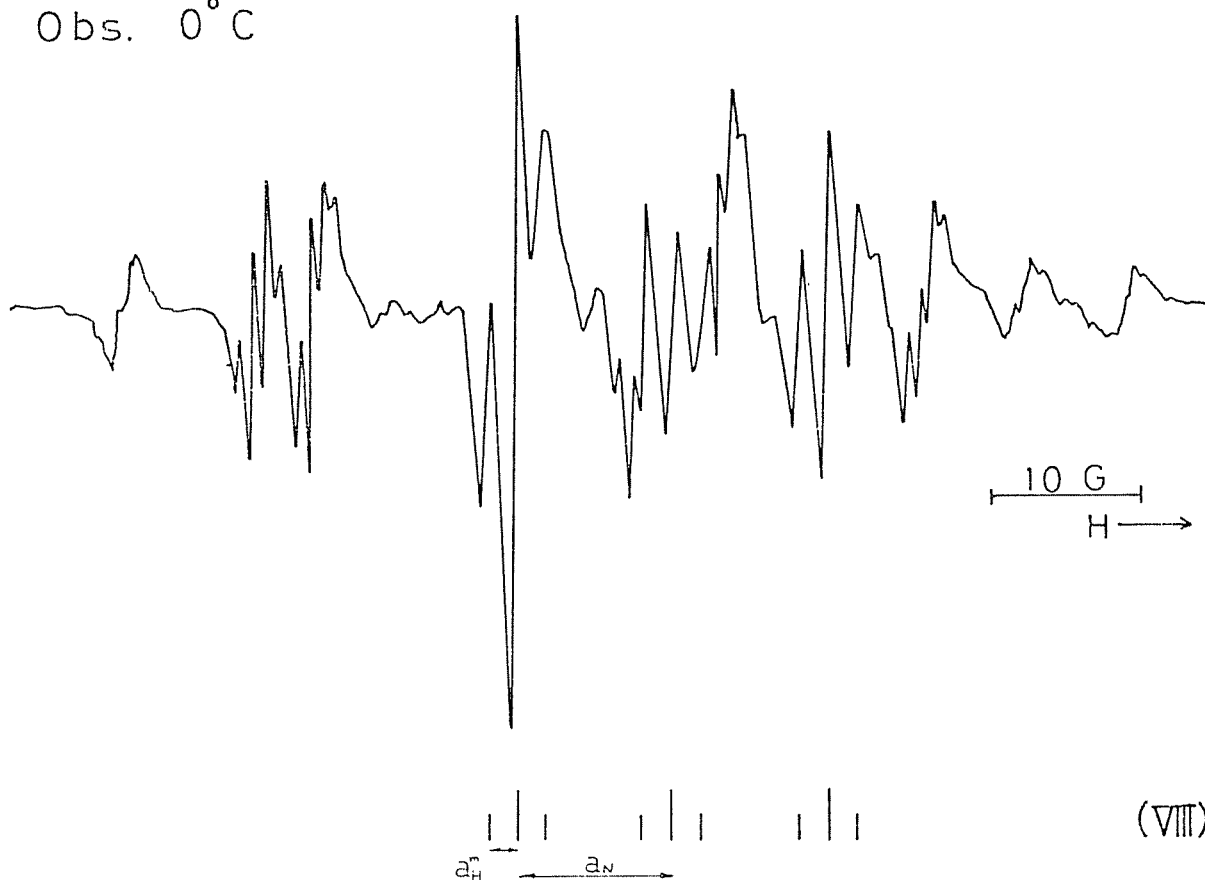
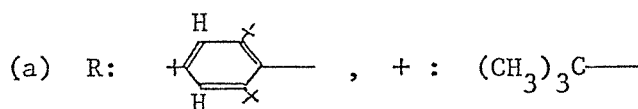


Fig.7. (A) and (B): spectra observed at -20 and 0°C , respectively, for $0.1\text{ mol\% BNB}$ in $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ irradiated -78°C . The stick diagrams indicate our assignment of the spectra.

ールにおいて観測された H スピニアダクトである。スペクトル成分 (VI) は *triple* (25.1 G) - *quartet* (1.0 G) であり, 1 コの N 核と 3 コの水素核による δ が現われている。ここで, 3 コの H 核のうち 2 コは, BNB の m 位水素と考えられる。故に, 2-700 ハートルの 1 コの H 核との弱い *coupling* 及び N 核の大きな δ 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同定される。スペクトル成分 (VII) は N 核による 13.6 G の δ のみを示し, 2-700 ハートルの水素の δ 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シド型のスピニアダクトである。スペクトル成分 (VIII) は *triple* (10.4 G: 1N) - *triplet* (1.8 G: 2H) に分離し, その g 値は 2.0040 であった。N 核の δ 結合定数, 及び g 値は α -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 α -リノ型スピニアダクトのスペ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土により, 反応点が異なる。Konaka さんによれば, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$ はほど良いかた高土を持ち, ニトロキシド型, α -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, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$ と同じかた高土を持つ $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ 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	$RN(-O\cdot)CH_2OH$	13.9	13.9 (2H)	1.0	2.0062	CH_3OH
I'	$RN(-O\cdot)CD_2OH$	"	2.2 (2D)			CD_3OH
II	$RN(-O\cdot)H$	12.7	15.0 (1H)	0.9	"	CH_3OH
II'	$RN(-O\cdot)D$	"	2.3 (1D)	"	"	CH_3OD
III	$RN(-O\cdot)OCH_3$	24.0	2.0 (3H)	"	2.0054	CH_3OH
III'	$RN(-O\cdot)OCD_3$	"	unresolved	"	"	CD_3OH
IV	$RNO^{\cdot-}$	11.5	—	2.3	2.0044	CH_3OH
V	$RN(-O\cdot)OC_2H_5$	24.0	2.7 (2H)	0.9	2.0052	C_2H_5OH
V'	$RN(-O\cdot)OC_2D_5$	"	unresolved	"	"	C_2D_5OD
VI	$RN(-O\cdot)OC(H)(CH_3)_2$	25.1	1.0 (1H)	1.0	2.0053	$(CH_3)_2CHOH$
VII	$RN(-O\cdot)C(OH)(CH_3)_2$	13.6	unresolved	unresolved	2.0059	"
VIII	$RN-\dot{O}-C(OH)(CH_3)_2$	10.4	unresolved	1.8	2.0040	"
ref. (11)	$RN(-O\cdot)C(H)(CH_3)_2$	13.3	22.2 (1H)	0.76	2.0060	$(CH_3)_2CHOH$
ref. (11)	$RN-\dot{O}-C(H)(CH_3)_2$	11.0	1.8 (1H)	1.8	2.0036~40	"
ref. (12)	$RN(-O\cdot)CH_3$	14.3	13.4 (3H)	1.1	2.0056	CH_3COOH
ref. (12)	$RN(-O\cdot)CD_3$	"	2.0 (3D)	"	"	CD_3COOD



(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 にて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った。

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 にて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CH₃OH溶液を，-196°C にてγ線照射し，-55°C にて測定した場合の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。[BNB⁻]と[BNBH]は時間 t におけるそれぞれの濃度を，[BNBH]_∞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，反応速度定数のアルヘウスプロットより，BNBアニオン減衰反応，及び水素原子スピロアダクト生

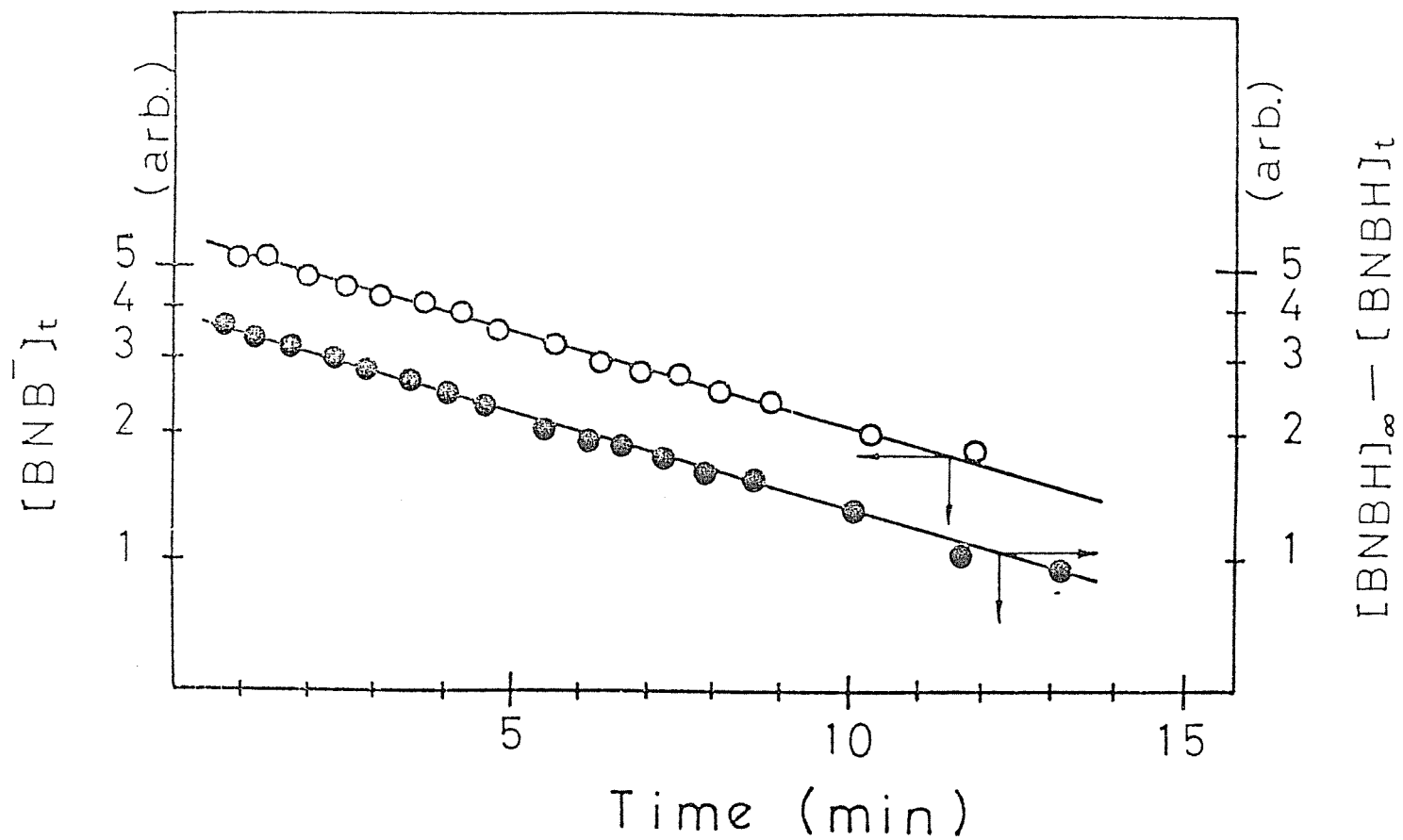


Fig.8. Logarithmic plot of $[BNB^{\bullet-}]_t$ and $[BNBH]_{\infty} - [BNBH]_t$ vs observed time (min) at -55°C for a 0.1 mol % BNB solution of methanol irradiated at -196°C .

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 ストニ アダクトの先駆体である事を示している。

2-3-3 ストニ 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トニ 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 ストニ アダクトの生成量が圧倒的に多い。メトキシ ストニ アダクトと CH_2OH ストニ 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、 CH_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、ストニ 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

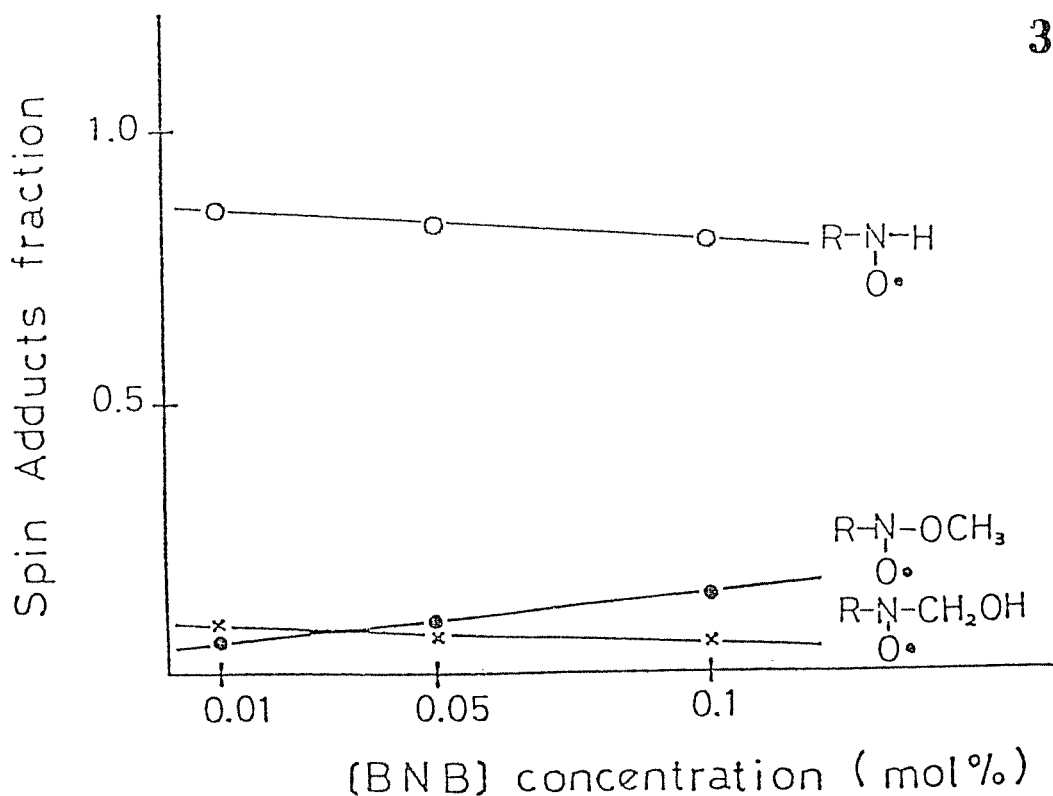


Fig. 9. Plot of the fraction of three different spin adducts formed in the CH_3OH system against an added BNB concentration (mol%). Gamma irradiation was carried out at $-78^\circ C$.

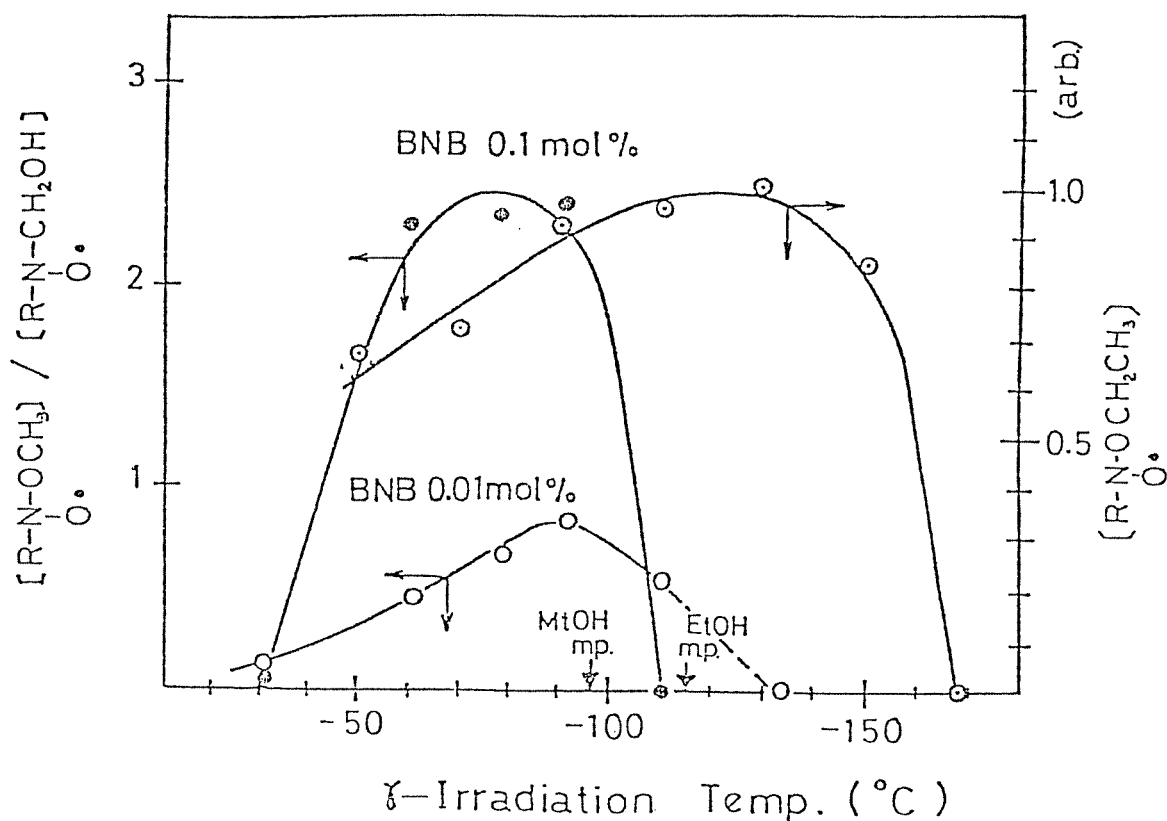


Fig.10. Plot of the spin adduct ratio $[R-N(-O^\bullet)OCH_3]/[R-N(-O^\bullet)CH_2OH]$ in the CH_3OH system and of the relative concentration of the $C_2H_5O^{\bullet 2}$ spin adduct $[R-N(-O^\bullet)OC_2H_5]$ in the C_2H_5OH system against the irradiation temperature ($^\circ C$).

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。

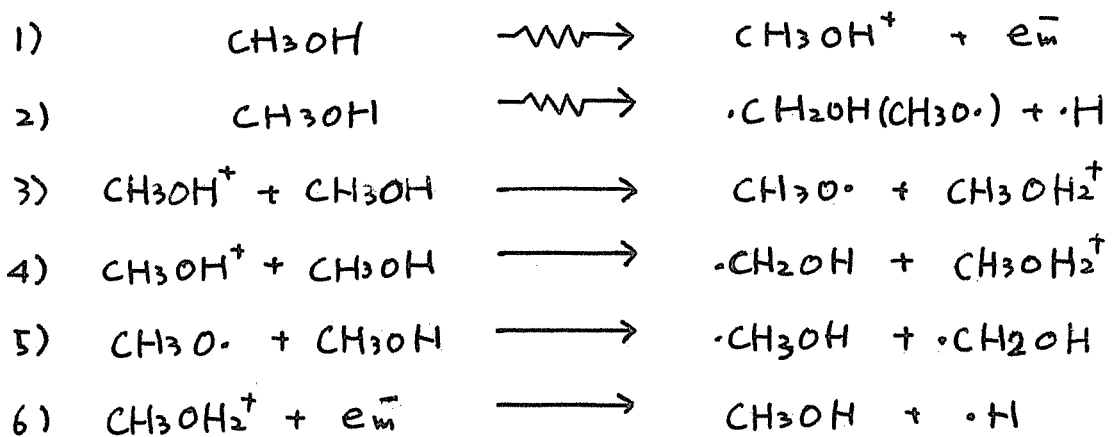
メタノールの場合、 -120°C 付近ではスピニアダクトの生成量は非常に減少した。この事は、約 -120°C でメタノールの結晶化が進み、メタノールとBNBの相分離が生じたためと考えられる。一方、エタノールの場合には、照射温度の低下に伴うスピニアダクト生成量の顕著な減少は見られなかった。

2-4 考察

スヒニアダクトの 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-プロパノールでは $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{O}\cdot$, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$, $\cdot\text{H}$ 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 $\cdot\text{H}$ がスヒニアダク
 トとして観測されたことは、スヒニトラップニング法
 が放射線分解を研究する上で、有力な手法であるこ
 とを示している。BNB をスヒニトラップニング剤とし
 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、異なるスヒニトラ
 ッピング剤 BNO を用いた Wargon⁶⁾ , Sargent¹⁰⁾
 は $\cdot\text{H}$ スヒニアダクトを観測できなかった。PBN
 を用いた MaO⁵⁾ は $\cdot\text{H}$ スヒニアダクトを検知したが、
 その収量は非常に少なかった。⁸⁾ Sargent⁵⁾ は BNO を
 用い "in situ radiolysis" することにより、生成した
 BNO の $\cdot\text{H}$ スヒニアダクトが非常に不安定であるこ
 とも見出した⁷⁾。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 $\cdot\text{H}$ スヒニアダクトも十
 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Hスピニアダクトには、直接Hを捕捉したアダクトのみならず、BNBアニオンを経由したHスピニ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ニ-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グメントが移動するかが問題となる。気相におけるこのイオニ-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⁾ $[\text{OCH}_3]/[\cdot\text{CH}_2\text{OH}] = 1/1.3$ であると報告されている。

一方, BNB に捕捉された $[CH_3O]\cdot$ と $[CH_2OH]\cdot$ の相対比は用いる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, 生成したヒストニアダクト量比は $[R-N-(O)OCD_3]/[R-N-(O)CD_2OH] = 18/1$, 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, $[\cdot OCD_3] / [\cdot CD_2OH] = 1/1$, $[OCH_3]/[CH_2OD] = 1/1.45$ 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 からの水素引き抜き反応 5) により, $\cdot CH_2OH$ が二次的に生成すると仮定すれば, 2) の反応 5) の過程に大きな同位体効果が期待できる。 $CH_3O\cdot$ による水素引き抜き反応 5) の存在は, Fig-9 に示した様にヒストニアダクトの相対生成量比 $[R-N-(O)OCH_3]/[R-N-(O)CH_2OH]$ が加える BNB の濃度の増加に伴い, 増加したることによっても支持される。

BNB が電子を捕捉して生じた BNB アニオンは, 2) の減衰に伴い, ヒストニアダクトに転化した。このヒストニアダクト生成機構としては, 次の二つのプロトン付加反応が考えられる。



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・Hスピン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、ビフェニ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、水酸基のプロトンが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・Hスピン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・Hスピンアダクト以外に、H原子を捕捉した・Hスピン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・Hスピンアダクトは非常に少ないと考えられる。しかし、 -196°C で光線照射後、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・Hスピンアダクトが観測された事より、Hを捕捉した・Hスピンアダクトの生成が示

増える。故に、液相放射線分解においても、 $\cdot\text{H}$ を捕捉した $\cdot\text{H}$ スピ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 $\cdot\text{H}$ スピニアダクト， CH_3OD では $\cdot\text{D}$ スピ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)を行えば、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{D}$ 共に生成し、 $\cdot\text{H}$ スピニアダクト、 $\cdot\text{D}$ スピニアダクト双方が 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、 $\cdot\text{H}$ スピ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、 $\cdot\text{OCH}_3$ スピニアダクトは全く生成せず、 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ スピ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、エチレンを加えた 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、それより水酸基の水素が附加したエチルラジカル $\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{D}$ 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、 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ は生成するが、活性であり、隣接の CH_2OH より水素を引抜いて $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ を生成させると考えるのが妥当である。

以上、BNBをスピ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をスピントラップ剤として用いて、生成スピノアダクトの比 $[\text{OCH}_3]/[\text{CH}_2\text{OH}] = 0.7$ 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らはスピントラップ剤としてBNOを用いて、"on situ radiolysis"で実験を行い、生成スピノ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 $[\text{CH}_3\text{O}\cdot]/[\cdot\text{CH}_2\text{OH}] = 2.5$ 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 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 及び $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ の相対比を求めようとするとき、実験法、用いたスピントラップ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ントラップ剤法の応用は、この手法の放射線化学への応用の初期に示されたものである。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、このスピントラップ剤法により、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、スピントラップ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。今一つはスピントラップ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ントラ

ツポ剤に捕捉されるかということである。BNBをスピントラップ剤として用いた液相メタノール放射線分解の場合，Fig 9 からも明らかな様に，アルコールのイオニ化で生成する電子を先駆体とするホストニアダクトの生成量に比べ，カチオンを先駆体とする $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 及び $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ アダク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 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ の全量が捕捉されていない可能性がある。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，生成ラジカル量の全量が BNB に捕捉されなくとも，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 テトラメチルニトロソベンゼン (ND) 及び 2,3,4,5,6 ペンタメチルニトロソベンゼンに比べ約 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“かさ高い”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，アエリ型スピニアダクトになるため，後二者のスピントラップ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，他のニトロソベ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，オ-ブ4ルラジカルを捕捉する場合より，元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 スピン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ン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，及び気相とは異なり，大きな同位体効果を観測した事実は，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 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 H が，2-プロパノールでは $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}\cdot$ ， $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ と H が生成することがBNBを用いたスピントラップ法により明らかになった。BNBの H スピンアダクトは

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 $\text{A}=\text{O}^-$ となり、そのBNB $\text{A}=\text{O}^-$ を先駆体として生ずる $\cdot\text{H}_2\text{CO}-\text{A}^{\cdot}$ 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が観測され、液相と気相でのイオン-分子反応の相違が結論された。

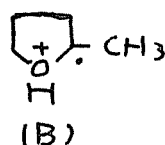
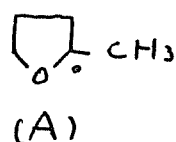
References

- 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. Commu. 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, 篠原, 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・オニ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った。 -196°C にて、MTHF にγ線を照射すると、捕捉電子に依って、γ本線に分離した MTHF ラジカル^{2), 3)} の ESR 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γ本線スペクトルを示すと考えられていた。^{2), 3)}

しかし、最近 Lin 等は MTHF の代りに MTHF- d_3

$(\text{D} \text{---} \text{O} \text{---} \text{D}^{\text{CH}_3})$ を用いたところ，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ていない液相での 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，分別蒸留を繰返した。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。ビフェニル (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。γ線を11，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11，東芝フィルター UT-29 を通して行った。MTHFラジカル，B₂スピロニフダクトの生成量は，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

0.7 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 1-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 1-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1コのN核(11.4 G)，2コの水素

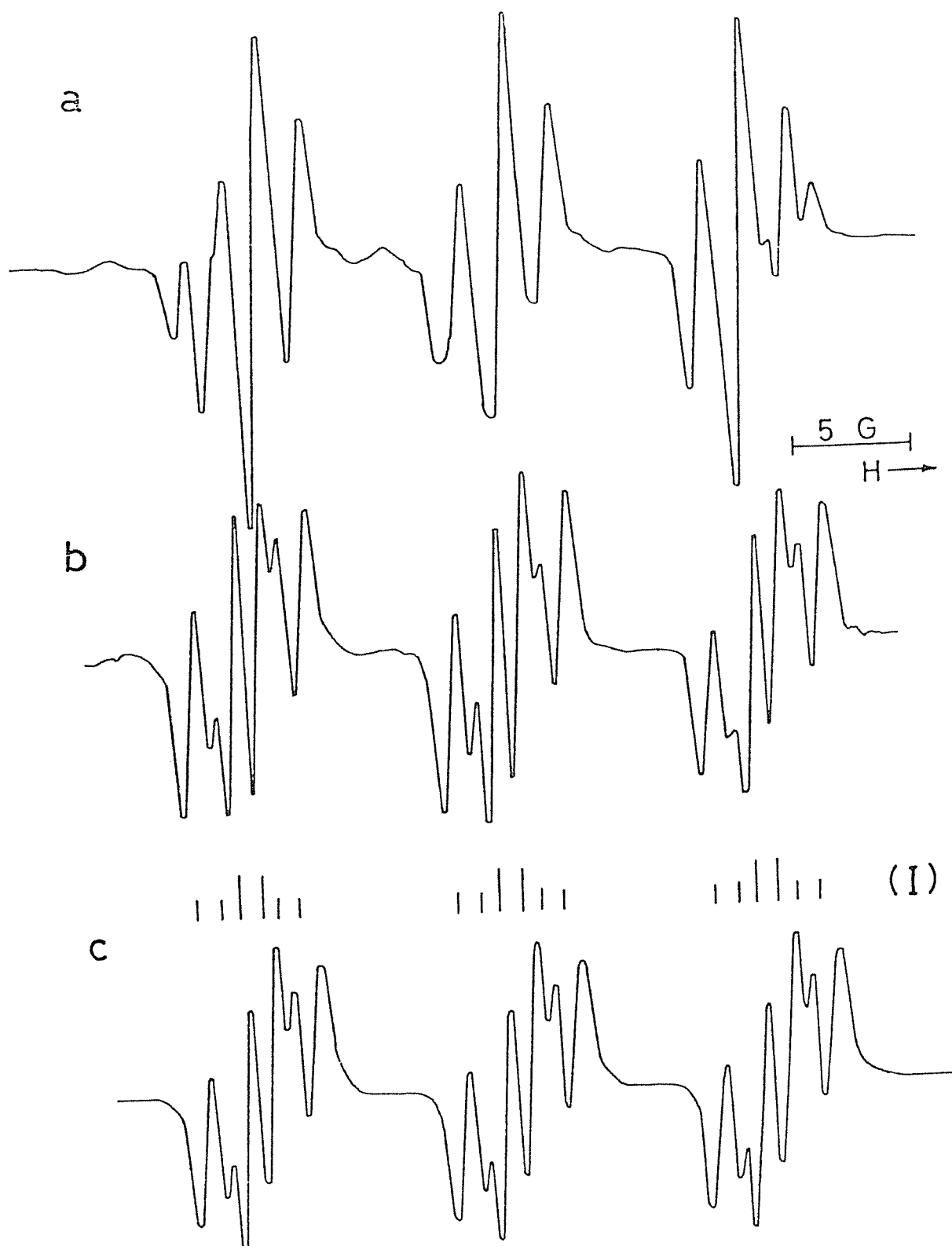


Fig. 1. a) ESR spectrum of 0.1 mole % BNB in 2-MTHF at -20°C after γ -radiolysis at -78°C . b) after heat-treatment at $+50^{\circ}\text{C}$ (spin adduct I) c) spectrum simulated to that of spin adduct I.

核 (1.75 G) , そして 1 コの水素核 (1.0 G) による $h\nu$ 分離を示して 113 。この $h\nu$ 定数を仮定して , ミュミレーションを行い , 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 $h\nu$ 定数と共に , このスペクトルは , カナダ高ラジカルと BNB の反応により生ずる , アニリノ型スチニアダクトに起因することを示して 113 。1.75 G の $h\nu$ 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 , 1.0 G の $h\nu$ 分離を示したのは , MTHF の水素である。故に , このスチニアダクトは , MTHF の sec-ラジカルを捕捉したアニリノ型のスチニアダクトである。

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 1.9 G に分離したスペクトルと考えられ , MTHF の水素による $h\nu$ 分離は全く現われていない。そのため , MTHF の tert-ラジカル () を捕捉したアニリノ型のスチニ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

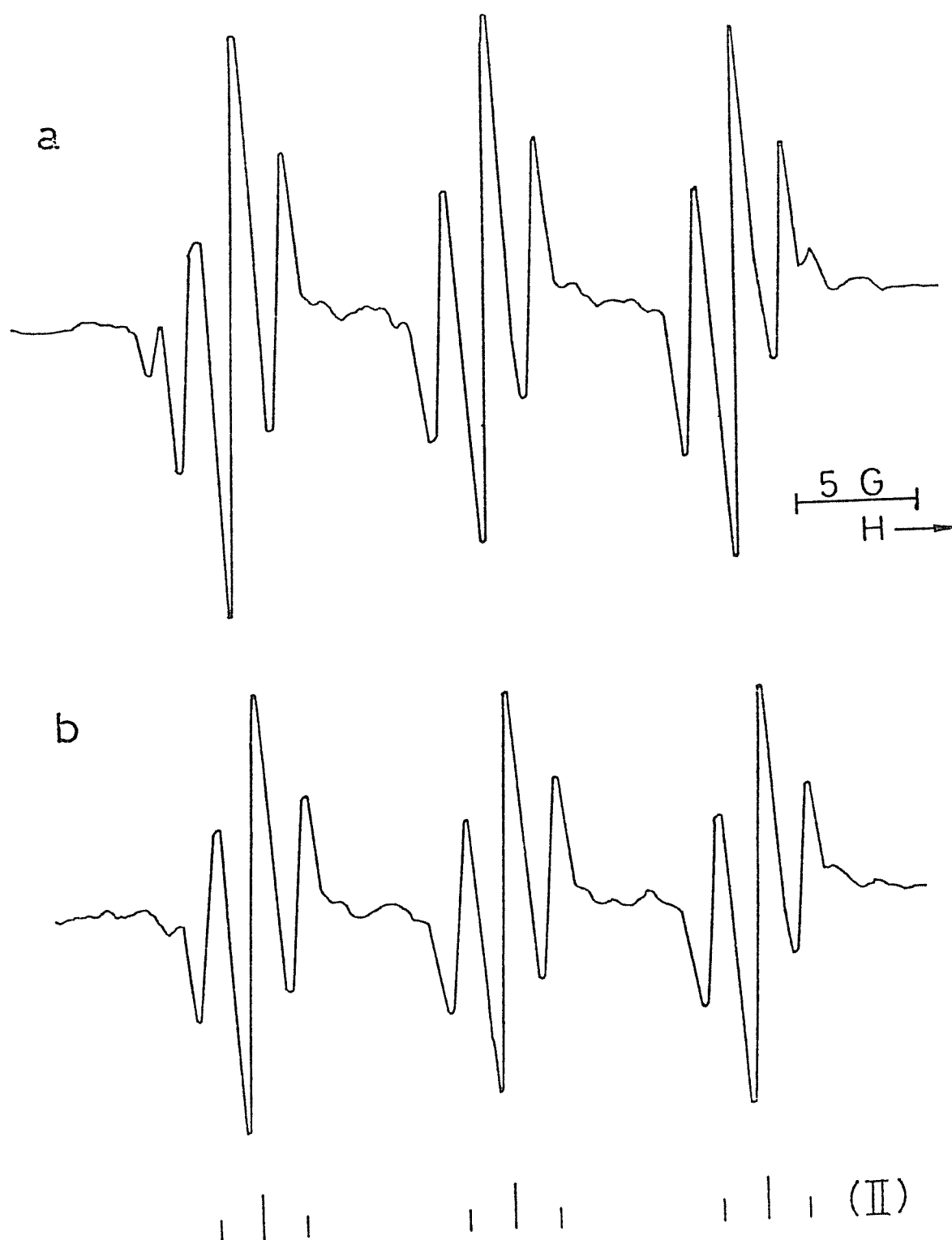


Fig. 2 ESR spectra of 0.01 mole % BNB in 2-MTHF at -20°C after γ -radiolysis at -78°C . a) No heat-treatment, b) after heat-treatment.

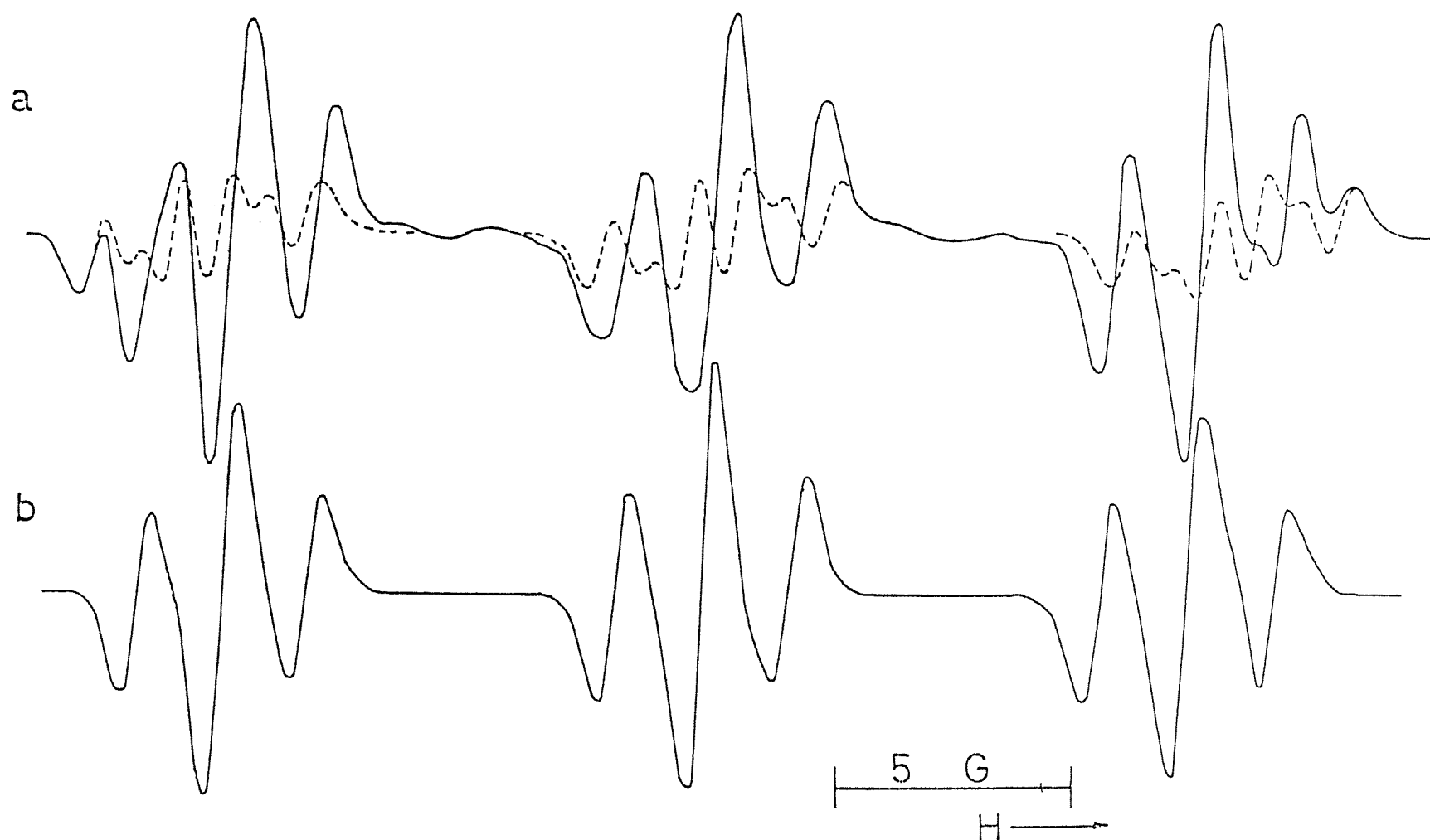
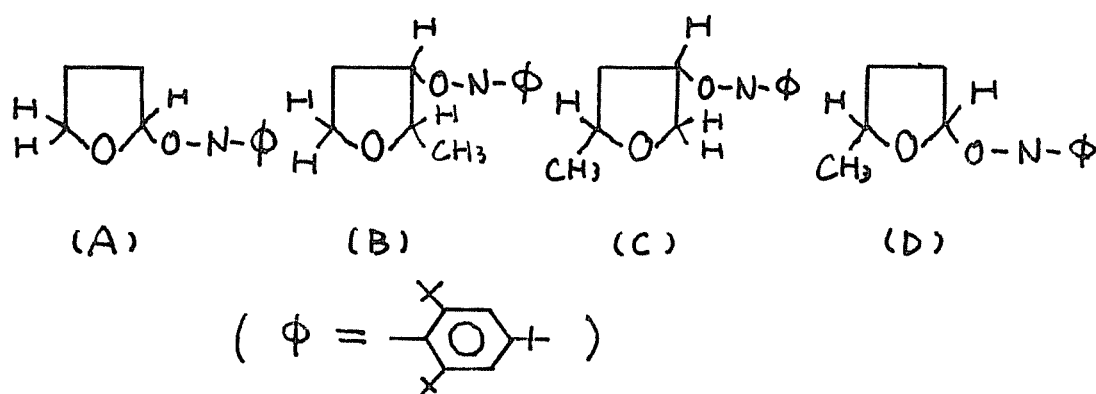


Fig. 3 a) ESR spectrum of 0.1 mole % BNB in 2-MTHF at +20°C after γ -radiolysis at -78°C (solid line) and after heat-treatment (dotted line) b) spectrum obtained by graphically subtracting the dotted line from the solid line in a.

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 ($\text{C(CH}_3\text{)}_3$) 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ピントラップ剤として, 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ピニアダフト (I) の構造として, 次の 4 つが考えられる。



X4ル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 X4ルラジカルは全く観測されていない。
- 2) X4ルラジカルが生成したならば, BNB に捕捉され, スピニアダフトとして観測されるはずだが, その形跡は全くなし。

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), B₂H₆, ニプロペンタンを用いて実験を行った。

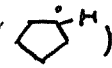
Fig 4-a には, BNB を 0.7 mol% 加えた THF 溶液を -78°C に γ 線照射し, -30°C にて測定して ESR スペクトルを示した。このスペクトル (III) は, Fig 1-b に示した MTHF の sec-ラジカルスピロアダクトのスペクトル (II) と全く同一である。この試料を $+50^{\circ}\text{C}$ へ昇温すると, スペクトル強度は次第に減少した。しかし, スペクトルの構造は全く変化しなかった。BNB の濃度, 及び γ 線照射温度を変えた場合にも, 生成したスピロアダクトのスペクトルの構造は全く同一であった。これらの事実はスペクトル (III) が単一種のスピロ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 () 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 () が生成し, BNB に捕捉され, それがスピロアダクト (III) であるならば, そのスペクトルの構造は, ニプロペンチルラジカル () を捕捉したスピロアダクトのそれと一致するはずである。

Fig 4-b には BNB の ニプロペンタン 溶液を γ 線照射することにより生成した, ニプロペンチルラジカルスピロアダクト (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。故にスピロ

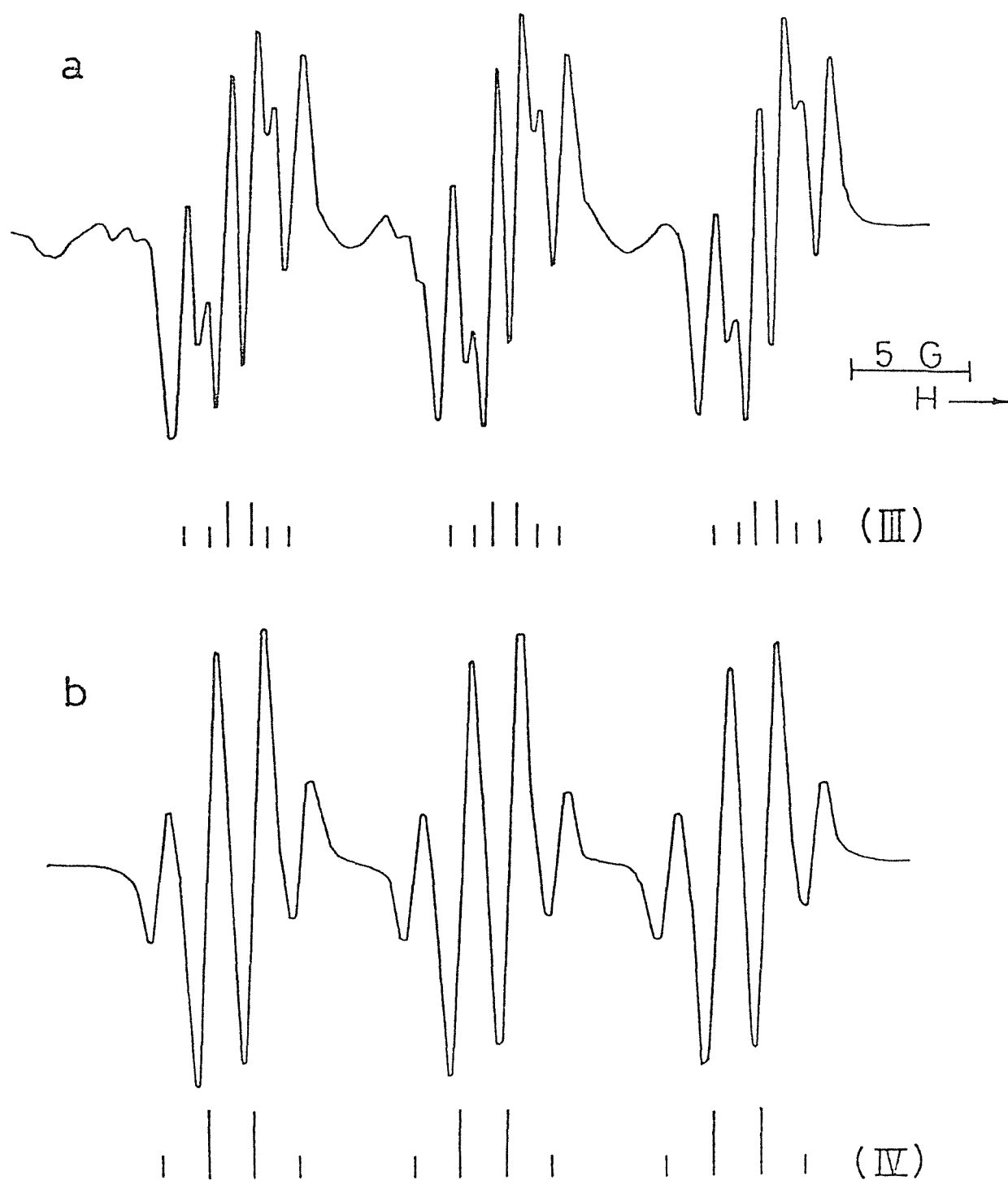
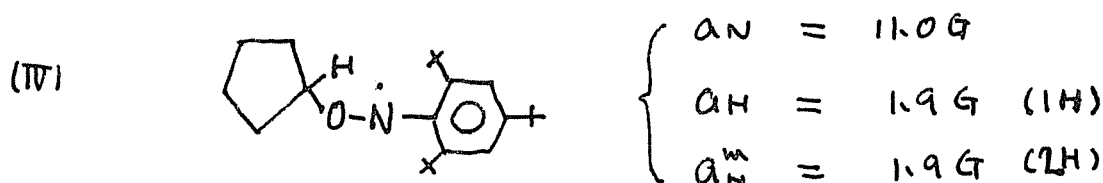
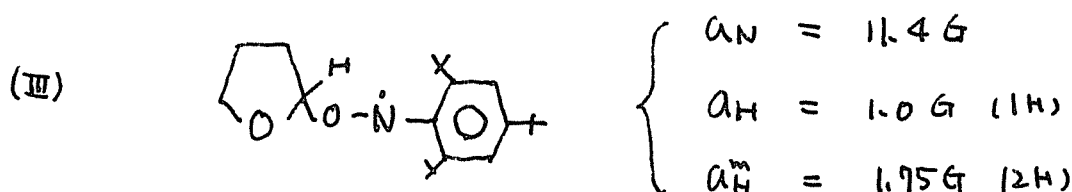
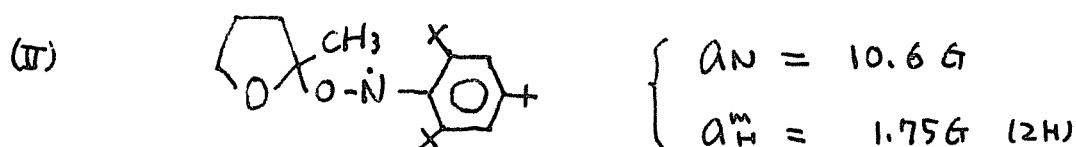
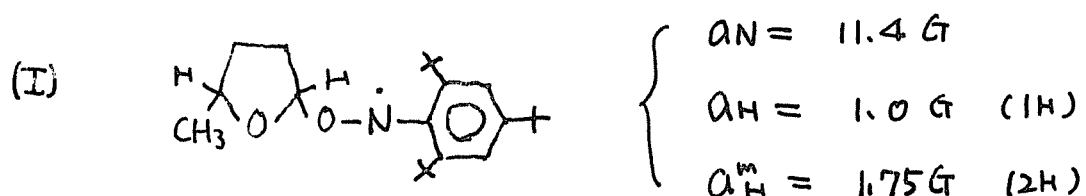


Fig. 4 ESR spectra of (a) 0.1 mole % BNB in THF at -20°C after γ -radiolysis at -78°C and (b) 0.1 mole % BNB in cyclopentane at -20°C after γ -radiolysis at -196°C.

アダクト(Ⅳ)は従来考えられてきた THF ラジカル ($\text{[CH}_2\text{]}_5\cdot$) を BNB が捕捉したア＝リノ型スピンアダクトであると結論される。

さて, THF, BBN ミクロプロペンタニールについて得られた結果を考慮すれば, MTHF のスピンアダクト (I) の構造は, (D) が妥当である。即ち, (B) と (C) ではミクロプロペンタニールの場合と同じスプロフトル(Ⅳ)を示すと考えられ, (D) のみが THF ラジカルスピンアダクト (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 ($\text{[CH}_2\text{]}_5\cdot$, $\text{[CH}_2\text{]}_4\text{CH}_2\cdot$) が生成すると結論される。尚, 観測されたスピンアダクト, BBN との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) 生成したスピニアダクトとその生成量

0.7 mol%のBUBを含むMTHF溶液を, -196°C 暗黒中にし, 0.02 Mrad の線照射し, -30°C にて測定した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 (V) の重畳である。(I) 及び (II) は液相放射線分解において観測されたスピニアダクト(I) 及び (II) のスペクトルと全く同一である。それぞれ, sec-ラジカル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$), tert-ラジカル ($\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot$) を捕捉したスピニアダクトである。スペクトル(V)は triple-double-triplet と解析され, 1コのN核により 11.8G, 1コの水素核により 13.7G, さらに2コの水素核により 0.9G の長た分離を示すニトロキッド型のスピニアダクトである。これは水素原子スピ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ても観測された。尚, MTHF系で観測された水素原子スピニアダクトの室基, 水素核の長た定数の値がアルコール系の長た値 ($a_N = 12.7\text{G}$, $a_H = 15.0\text{G}$) 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, BUBアニオンの減衰に伴い, スピニアダクト(V)が生成する事実も, その同定を支持している。

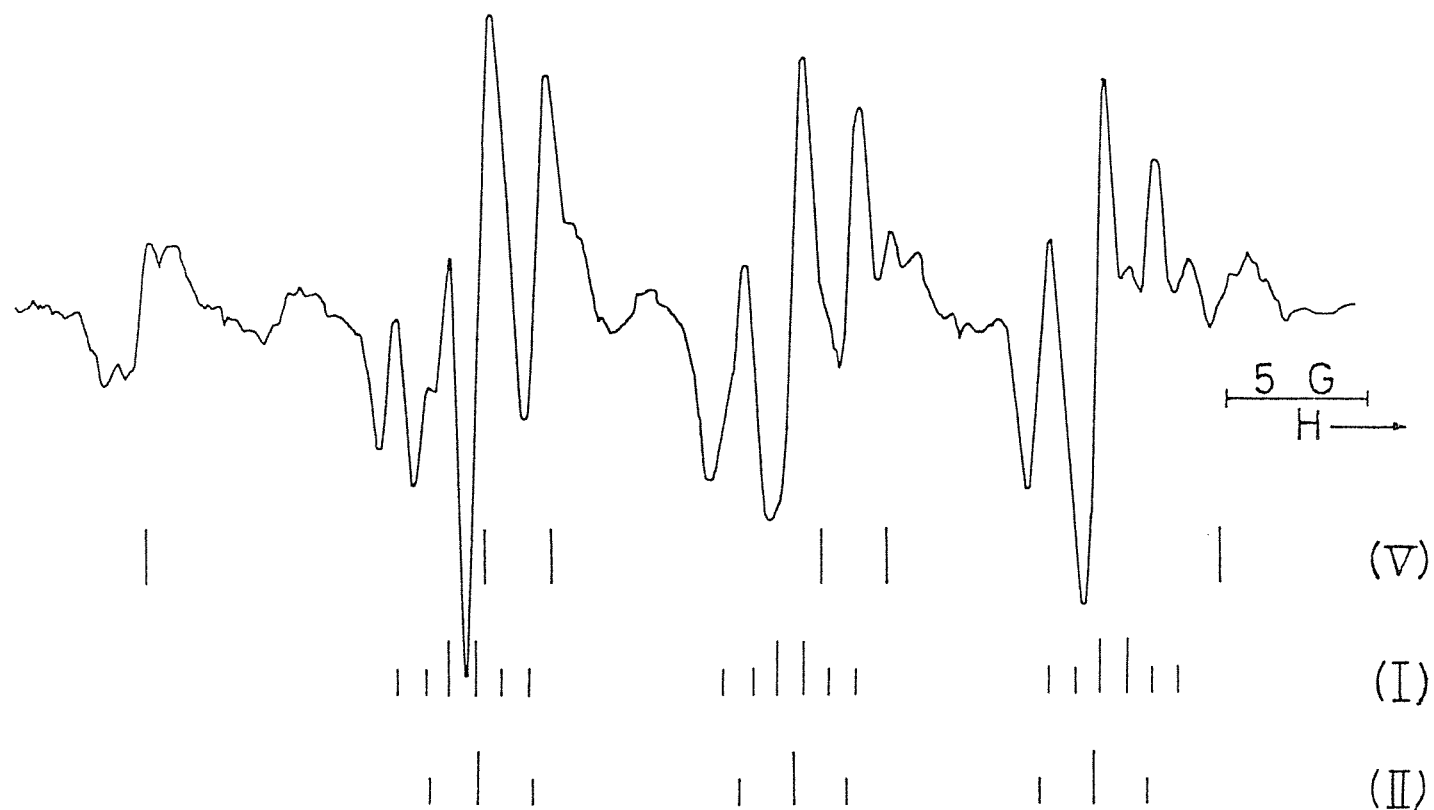


Fig. 5 ESR spectrum at -30°C of a γ -irradiated solid solution of 0.1 mole % BNB in 2MTHF at -196°C . The stick diagrams show resonance positions of the hydrogen atom spin adduct (V), the secondary type 2-MTHF radical spin adduct (I) and the tertiary type 2-MTHF radical spin adduct (II).

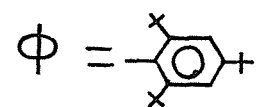
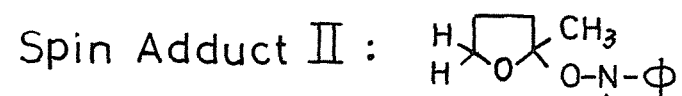
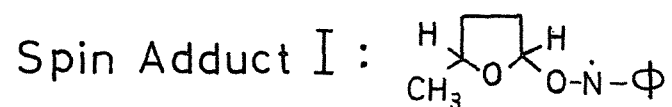
この水素原子スピニアダクトは不安定であり、 -60°C 以上の高温では減衰した。しかし、他のスピニアダクト(I), (II)は安定であり、また水素原子スピニアダクトの減衰に伴う変化は見られなかった。スピニアダクトの生成量を Table 7 に示した。全吸収線量が 0.02 Mrad では、生成した MTHF ラジカルのうち、約 30-50% が BNB に捕捉され、スピニアダクトになっている。吸収線照射量を増加すると、BNB に捕捉される割合は減少した。しかし、 0.035 Mrad 以下では、その収量比に大きな相違はなかった。

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 γ 線照射し、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



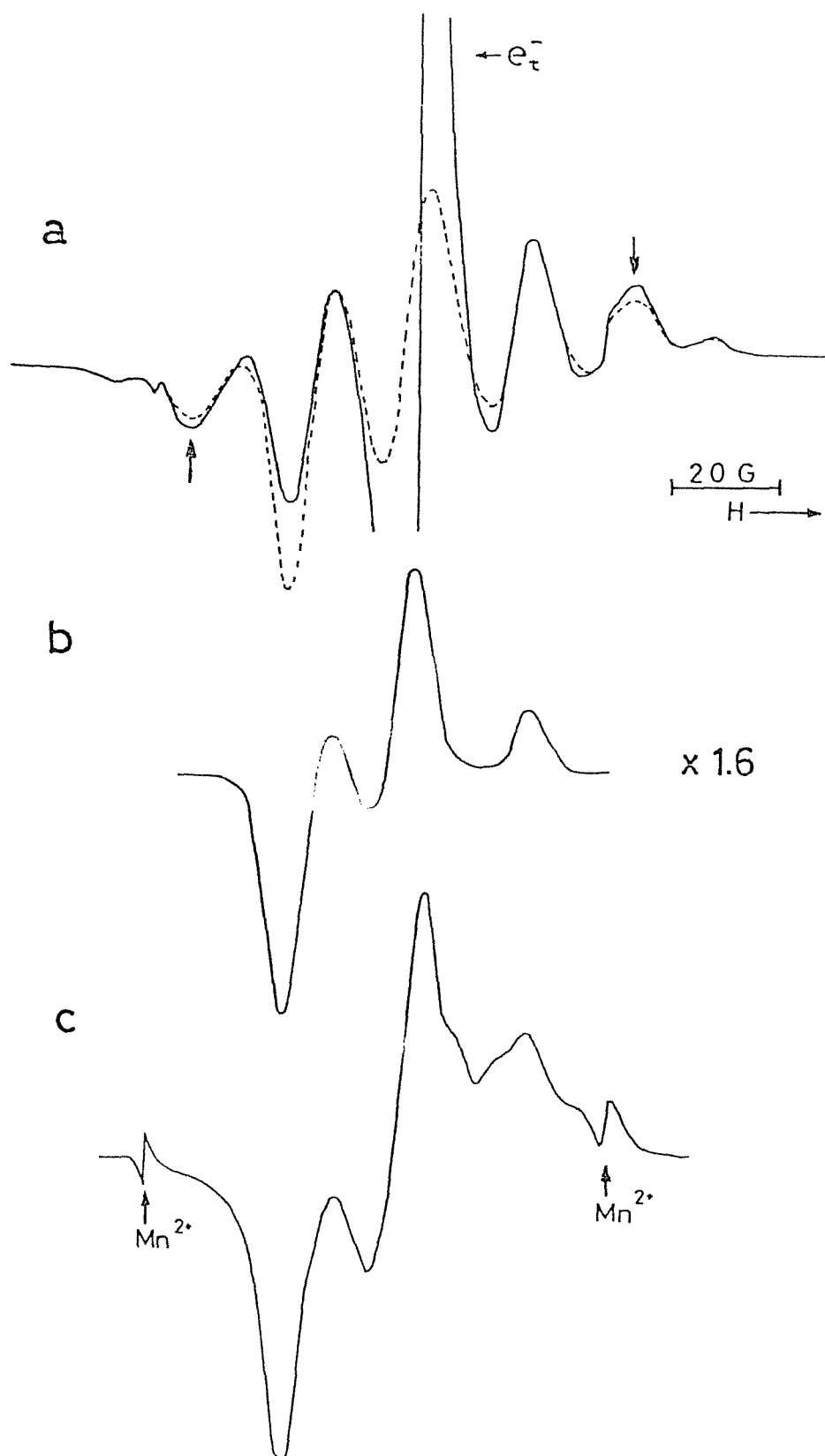


Fig. 6 a) ESR spectrum of a γ -irradiated solid solution of 0.01 mole % BNB in 2-MTHF recorded at -196°C before (solid line) and after (dotted line) exposure of the sample to visible light. b) Spectrum obtained by graphically subtracting pure 2-MTHF radical spectrum from the dotted line spectrum of (a). 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で約 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る 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 にて紫外線照射 ($\lambda \geq 290\text{nm}$) した。観測された ESR スペクトルを Fig 6-C に示した。TMPD⁺ の幅広スペクトルに重なり、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る β -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 β -フェニルを MTHF に加え、暗黒中 -196°C にて紫外線照射し、同温度にて測定した 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 β -フェニルアニオンが生成している。この試料に可視光を照射すると、Fig 7-b へ変化した。 β -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 にて紫外線照射後、暗黒中にて -170°C へ

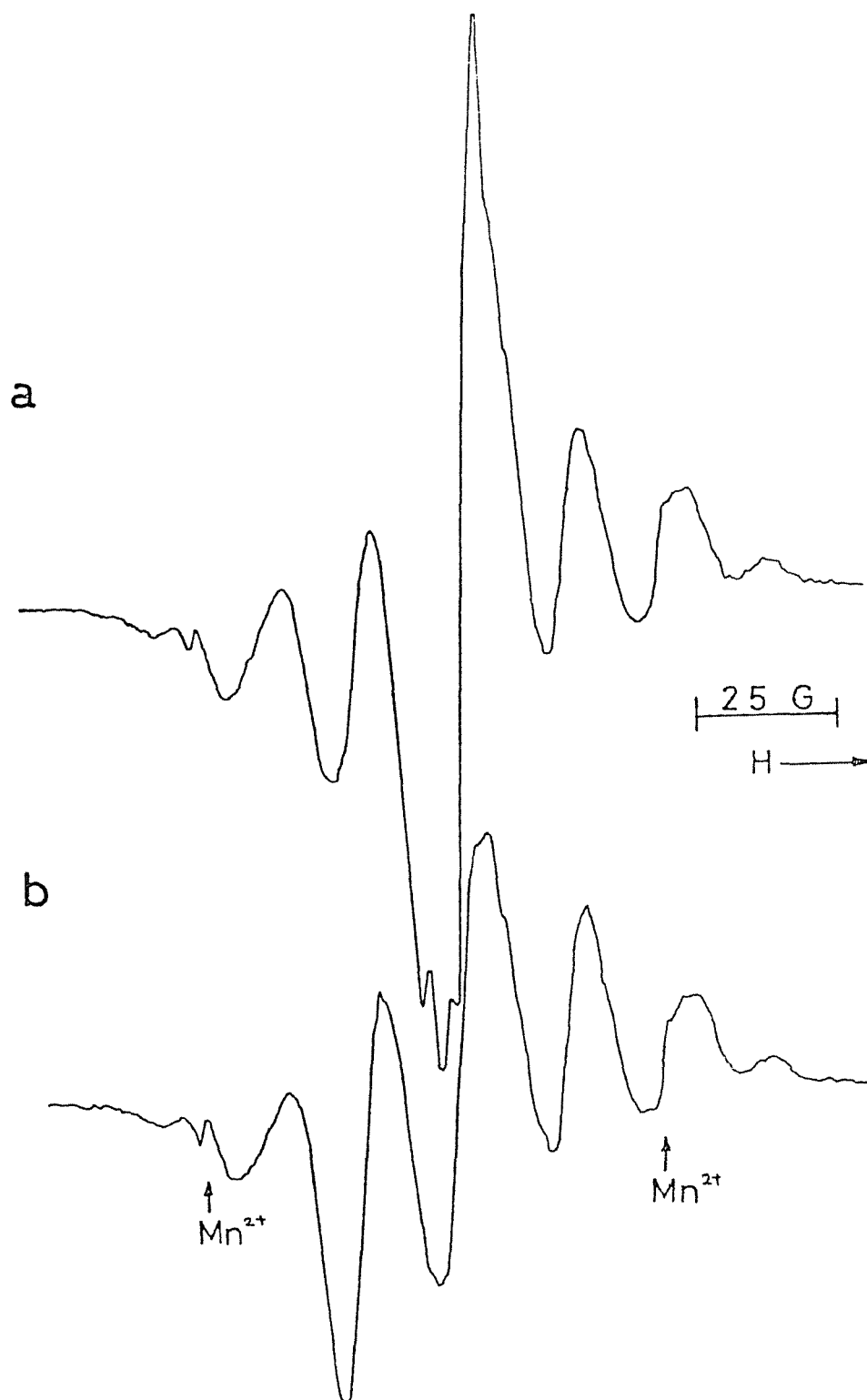


Fig.7. ESR spectra of a) γ -irradiated solid solution containing 0.2 mole % biphenyl and 0.01 mole % BNB in MTHF at -196°C and b) after exposure of the sample to visible light.

昇温すると，BNBアニオンのスペ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 にて光照射し，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スペクトルが得られた。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ラジカルのスピンアダプトは， -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，水素原子スピンアダプトの -196°C におけるスペ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，水素原子スピンアダプトが生成したことになる。Fig 8-aにおいては，この水素原子

Table 2 . Yields of 2-MTHF Radicals ($\text{MT}\cdot$) and BNB^-
in Biphenyl / BNB / 2 MTHF System

	Before Photobleaching		After Photobleaching		After Annealing
	$G(\text{MT}\cdot)$	$G(\text{BNB}^-)$	$G(\text{MT}\cdot)$	$G(\text{BNB}^-)$	$G(\text{BNB}^-)$
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

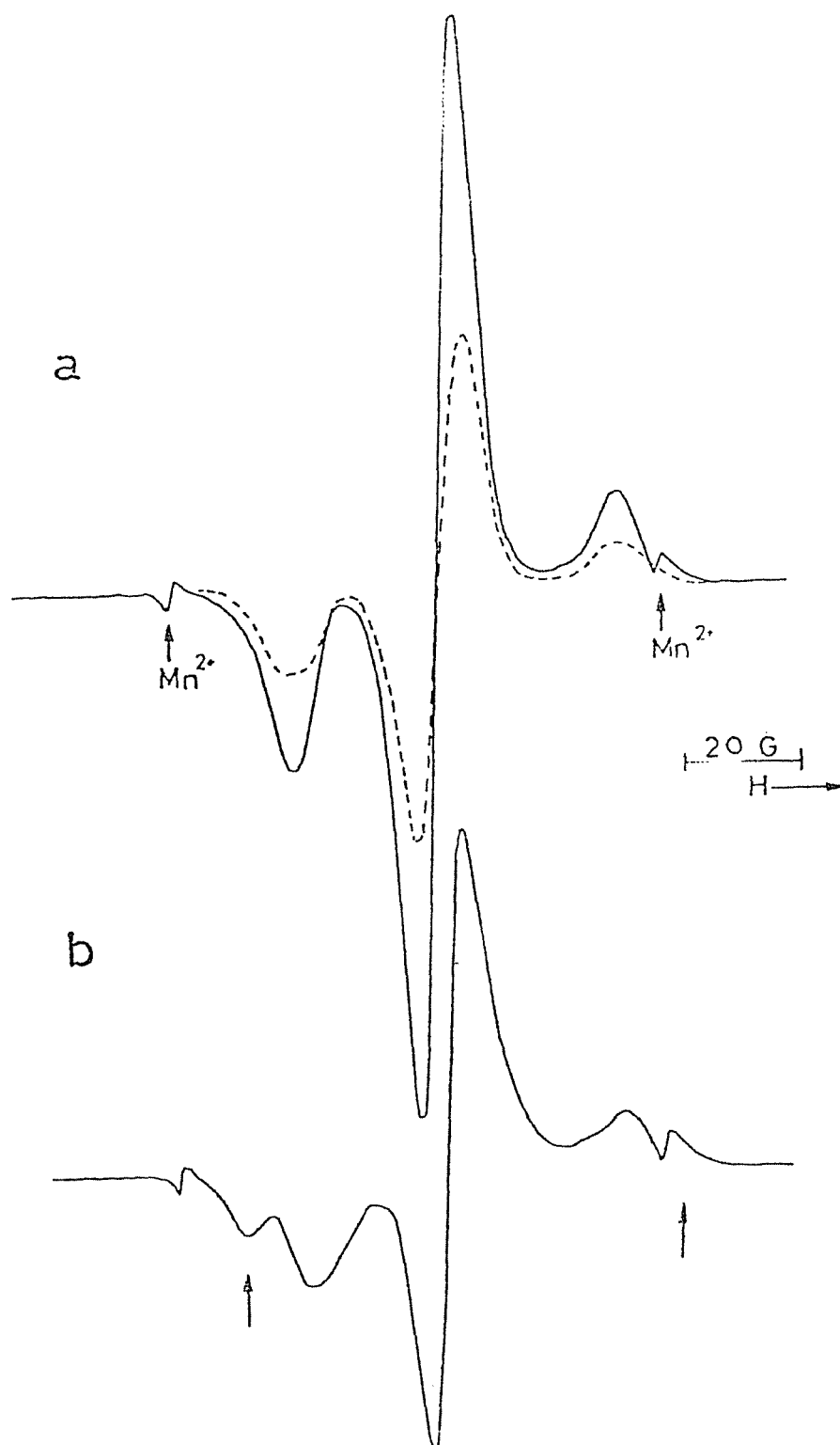


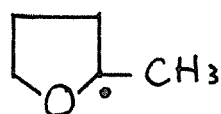
Fig. 8 Spectra showing the formation of hydrogen atom spin adduct (corresponding to the bands marked as arrows in (b)) with decreasing BNB^- (dotted line in (a)). Sample containing 0.1 mole % BNB in MTHF was γ irradiated at $-196^\circ C$ and then spectra (a) and (b) were recorded at the same temperature 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).

スピンアダクトの生成は認められず、BNBPアニオンの減衰に伴い生成した事実は、観測された水素原子スピンアダクトがBNBPアニオンを先駆体として、生じたことを示している。

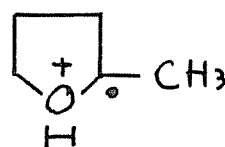
Fig 8-a において、破線で示したスペクトルはBNBPアニオンのスペクトルに対応する。このスペクトルは、Fig 8-a の実線より、昇温後に得られるMTHフラジカルスピンアダクトのみの -196°C におけるESRスペクトルを差し引くことにより得られた。このスペクトルをFig 6-b に示した昇温前のBNBPアニオンのスペクトルと比べると、大きく変化していることが判る。この点について、次節で考察を試みる。

一方、TMPDを加えた系の紫外線照射($\lambda \geq 290\text{ nm}$)により生じたBNBPアニオンも、昇温によりFig 8-a と全く同様のスペクトルへ変化した。しかし、BNBPアニオンは減衰するのみであって、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。

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-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、 $\times 4$ ル基の水素と 2 つの β 位水素のうちの 1 つが等価な 20 G, 他の 1 つが 40 G の大きな分離中を有し、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 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$) 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。そのため、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、

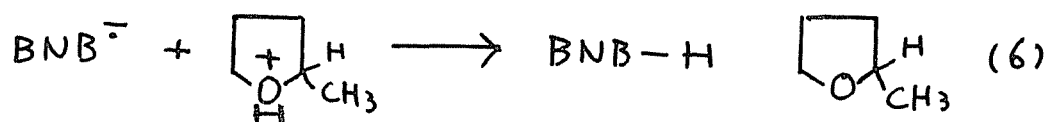
2種類のMTHFラジカルが捕捉された。1つは、今まで考えられてきた *tert*-ラジカル A ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$) であり、他の1つは、*sec*-ラジカル C ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}\cdot\text{CH}_3$) であつた。Table 1 に示した様に *sec*-ラジカル ステニアダマントの生成量は多く、 -196°C にて存在した MTHF ラジカル量の約33%に相当する。もし、 -196°C ガラス相の放射線分解において、従来考えられていた様に、*tert*-ラジカル (A) が初期生成物であり、*sec*-ラジカル (C) は (A) の昇温減衰過程での氷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るべきである。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っている。従って、異方性項が影響する低温でのスペクトルにおいても、両者が当然異なると予想される。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、凝相共に、2種類のラジカ

CC1(C)OCC1 と CC1OCC1 が生成することが結論される。

3-4-2 BNBアニオンとプロトン付加反応

前章のアルコール放射線分解において，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 1 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=オニの減衰に伴う，水素原子スピニ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=オニ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，光イオニ化により生じたBNBア=オニは，昇温により減衰するのみであり，水素原子スピニ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，イオニ-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ニアダクトは，BNBア=オニとMTHFカチオンとの中和反応により生じたと結論される。

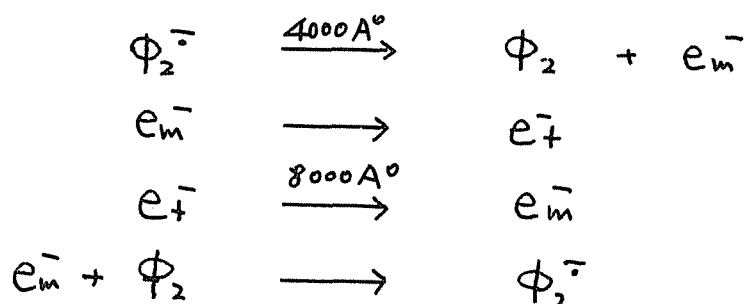


γ線照射されたMTHF中での溶質ア=オニへのプロトン付加反応は，Lin⁹⁾及びIwasaki¹⁰⁾により，それぞれα-メチルスチレンア=オニ及びアクリル酸ア=オニについて報告されている。これらの報告によれば，溶質ア=オニは昇温によりプロトン付加され中性ラジカルへ変化し，こに見出されたBNBの場合と一致する。しかし，その生成量は少なかった。また，プロトン付加により生じたラジカル

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、水素原子スピニアダクトは全く観測されなかった。水素原子スピニアダクトは他のスピニ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、水素原子スピニ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ア=オ=の存在も当然考えられるにも拘らず、BNBア=オ=を先駆体として生ずる水素原子スピニ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 $\phi_2 = 1L(\phi_2)$ を含む MTHF 溶液を赤線照射し、さらに、 $4000 \text{ \AA}$ と $8000 \text{ \AA}$ 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、 $\phi_2 = 1L$ から放出された電子は、その捕捉剤に捕まるはずである。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 への電子移動が、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 への電子移動反応が、暗黒中 -170°C へ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応用する場合には、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。このような系では、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ない。

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った。1つは従来考えられていたtertラジカル (CH_3) であり、他の1つはsecラジカル (H) 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った。さらに、 -196°C ガラス相に生成したビフェニルアニオンよりBNBへの電子移動が、光照射あるいは昇温により起こされた。生成したBNBアニオンは、昇温によりプロトンに付加し、H原子スピントラップ剤になった。

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-X4IL¹⁰=タン(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X4IL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X4ILラジカルは全く観測できていない。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 ESR スペクトルを示す。そこで、
 Ichikawa 等⁷⁾は臭素置換した 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、第三章のアルコール、2-MTHF の放射線分解の研究でも明
 けになった如く、スピントラップ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、スピントラップ法を用
 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-メチルペンタン (3MH) 及び環状アルカンであるメチル
 シクロヘキサン (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-メチルペンタニ、3-メチルヘキサニ（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，水素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。メチルシクロヘキサニ，Bヒシクロヘキサニ（東京化成，エポック用特製試薬）は3度真空蒸留して用いた。スピロニトラニグリの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，それぞれ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UV29及びUV27を通して行った。放射線照射は⁶⁰Co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-メチルブタニル, 3-メチル ヘキサ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) ストニアダクトの同定

3MP に BNB を加え, -196°C にて γ 線照射後, -183°C の昇温により生成した 3MP ラジカル ストニアダクトの総量を γ 線吸収線量に対してプロットしたのが Fig 1 である。ストニアダクトの 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 スペクトルを面積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, ストニアダクトの G 値は減少したが, 観測されたスト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トニアダクト生成量 (G 値) の変化は見られなかった。

Fig 2 には, そのストニアダクトを, -30°C にて測定した ESR スペクトルを示した。Fig 2-a 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

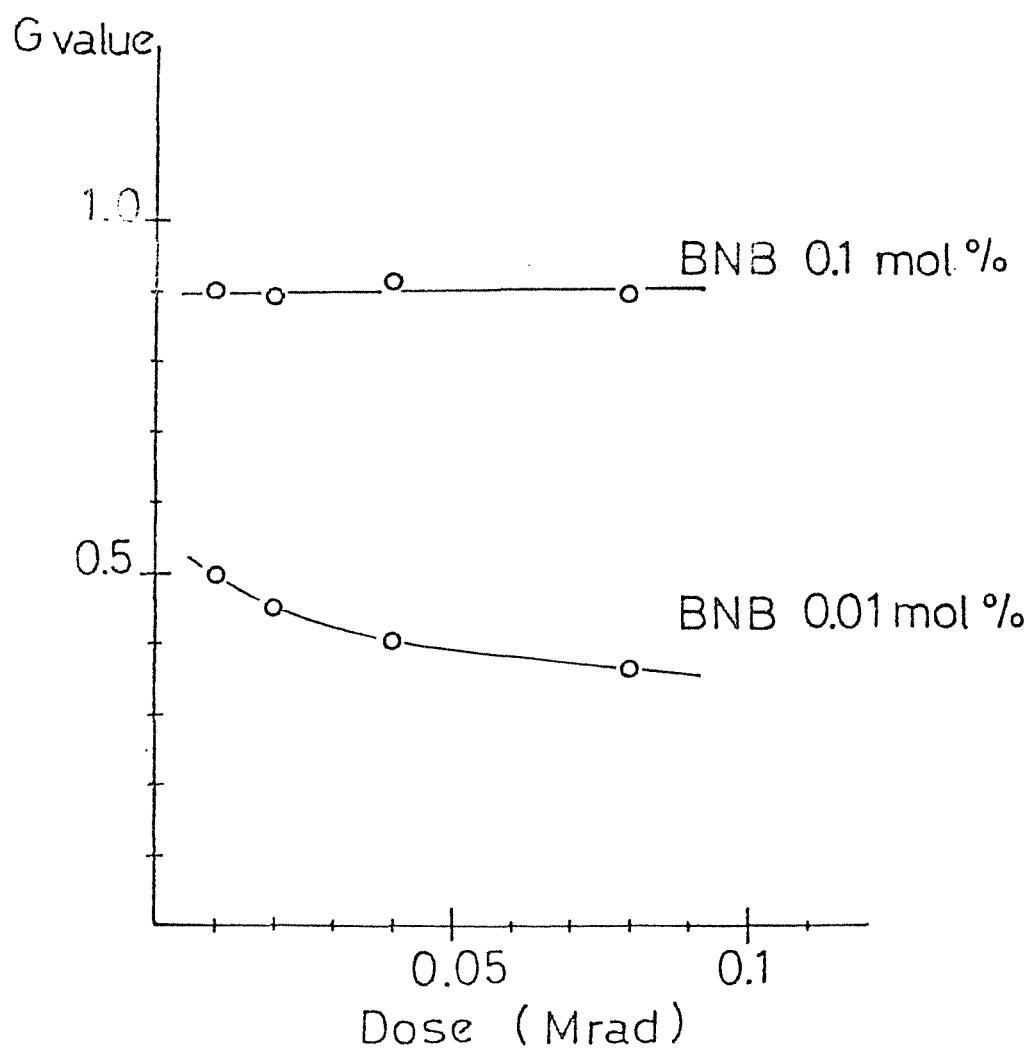


Fig. 1 Yields of spin adducts (G value) were plotted against dose (M rad).

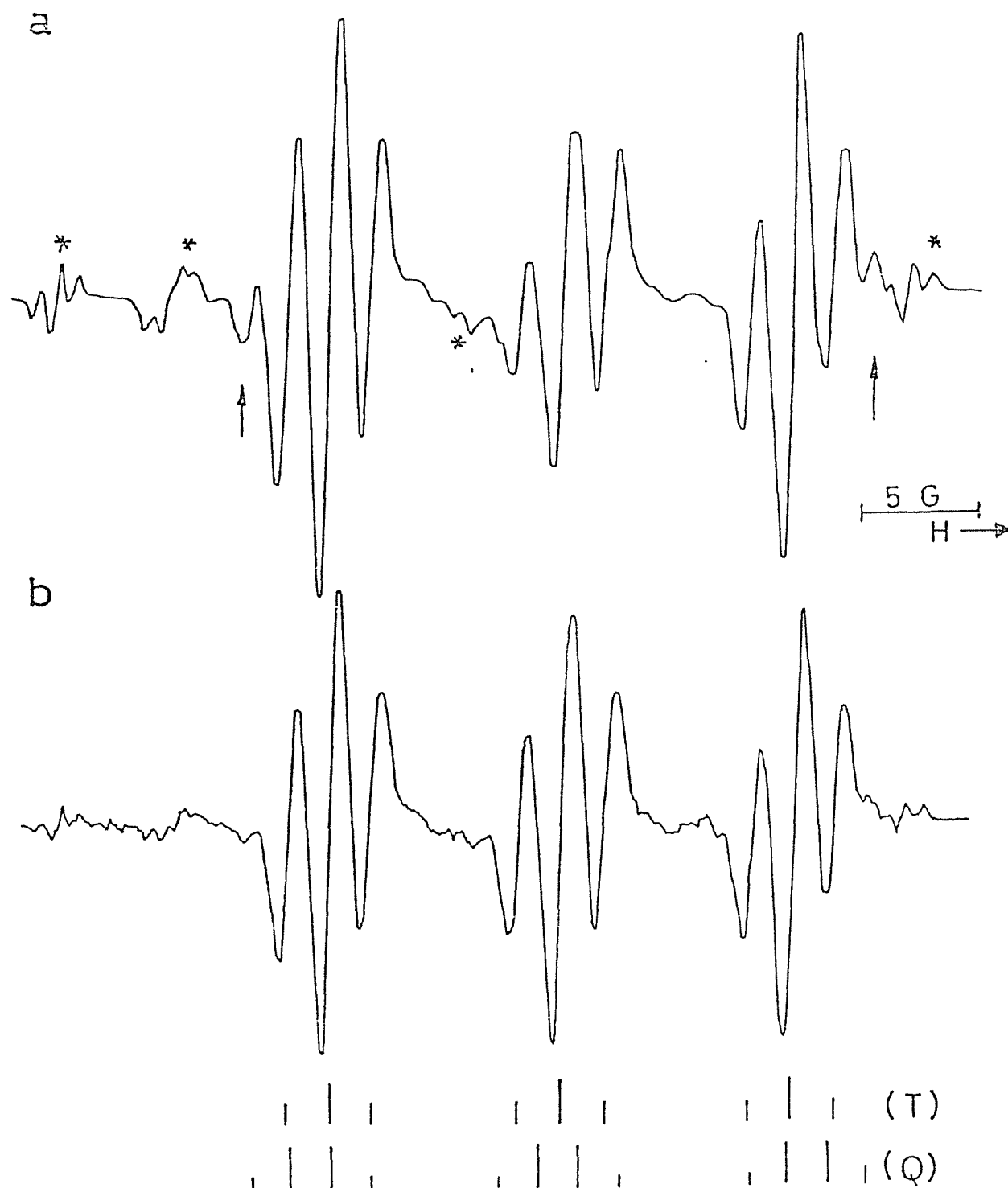
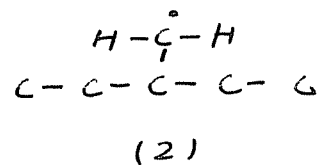
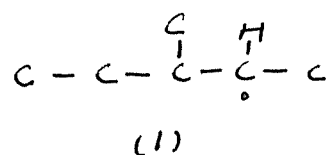


Fig. 2. ESR spectra of (a) 0.1 mole % and (b) 0.01 mole % BVB in 3MP at -30°C after γ radiolysis at -196°C . The stick diagrams show resonance positions of the tertiary type 3MP radical spin adduct (T) and the secondary type 3MP radical spin adduct (Q).

は 2.0040 であつた。得られた N 核の g 値と A の値は, BNB がかなり高いラジカルと反応して生ずる π -リノ型ステニアダクトに特有な値である。1.8 G の g 値分離を示す 2 G の水素核は, BNB の m 値水素と考えられ, $3MP$ の水素はその g 値に全く寄与してはいない。以上の二点より, 生成したステニアダクト (T) は, $3MP$ の α -ラジカル ($C-C-\dot{C}-C-C$) を捕捉したものと考えられる。

Fig 2-a に示した様に, BNB を 0.1 mole% 加えた場合には, Fig 2-b のスペクトルとは異なり, N 核の $M_I=0$ の吸収強度が $M_I=\pm 1$ に比べて小さくなり, さらに矢印で示した新しいピークが現れてくる。 $3MP$ の水素が解離して生ずるラジカルのうち, BNB が π -リノ型に捕捉するラジカル種は次の二つが考えられる。

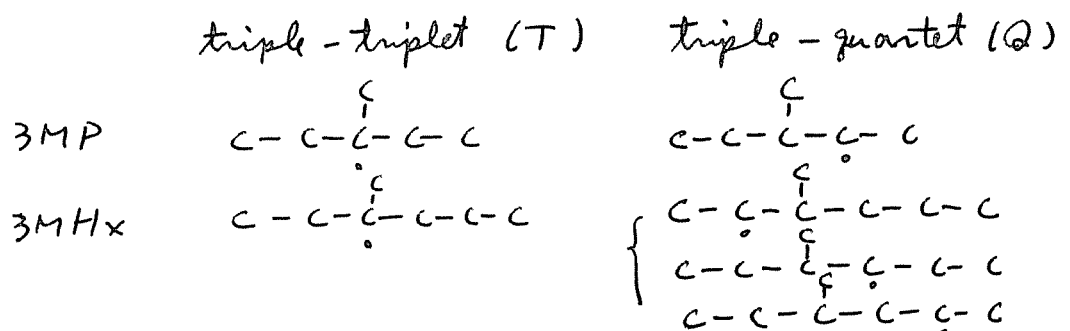


(1) のラジカルを捕捉すれば *triple-quartet*, (2) は *triple-quintet* の ESR スペクトルを示す。 BNB の π -リノ型ステニアダクトでは, その g 値は捕捉するラジカル種にかかわらず, ほぼ一定であるため, 観測されるスペクトルの中心は一致するはずである。

triple-triplet と *triple-quintet* が重なる場合には, その中心のピークは重なるため, Fig 2-a の様には重ならない。逆に *triple-triplet* と *triple-quartet* では, お

互いのピークがずれて疊なるため、その $M_z=0$ 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-quartet が重って観測されている、第2級水素が解離して生じた sec-ラジカル ($C-C-\dot{C}-C-C$) も捕捉されたと考えられる。尚、Fig 2-a には triple-triplet, triple-quartet 以外にも、星印で示した少量のフェニルアダクトが重って観測されている。これは、他の媒質、例えば MTHF, メチルシクロヘキサニにおいて観測され、又、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-quartet (Q) が重って観測された。triple-triplet は 3MHx の tert-ラジカルを捕捉したフェニルアダクトであり、triple-quartet 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。



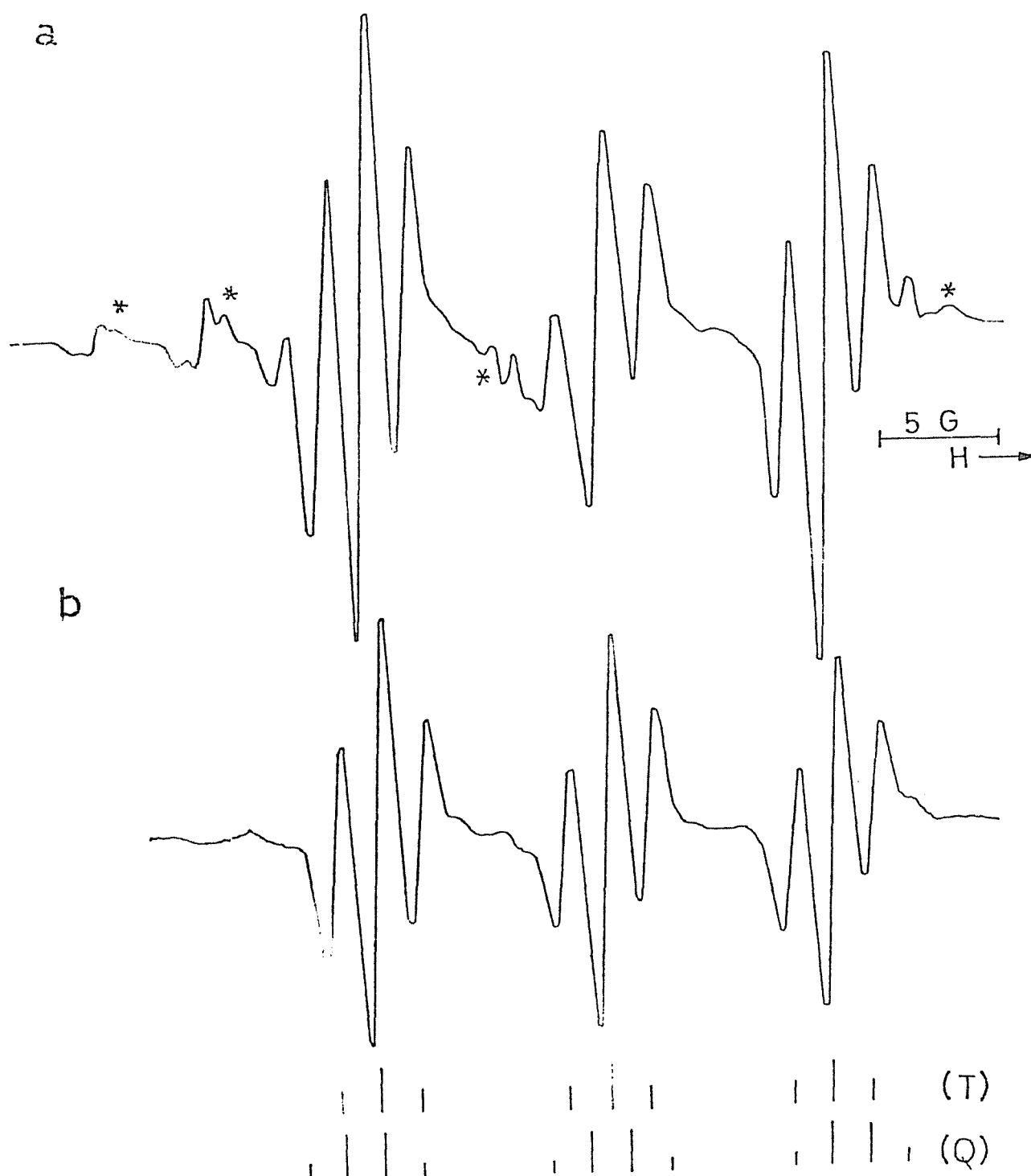


Fig. 3. ESR spectra of (a) 0.1 mole % and (b) 0.01 mole % BNB in 3MHx at -30°C after γ -radiolysis at -196°C . The stick diagrams show resonance positions of the tertiary type 3MHx radical spin adduct (T) and the secondary type 3MHx radical spin adduct (Q).

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、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 が重なり合っている。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、 $M_I=\pm 1$ の吸収が重なり合っている。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核による成分分離がわずかに異なる 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 が重なる場合を考える。3MP α -tert-ラジカル以外に、triple-triplet のスピニアダクトを生ずるラジカル種は、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、3MP α -tert-ラジカルスピニアダクトのみ生成している、Fig 4-a) に示した試料を、再び -196°C に2分同様に紫

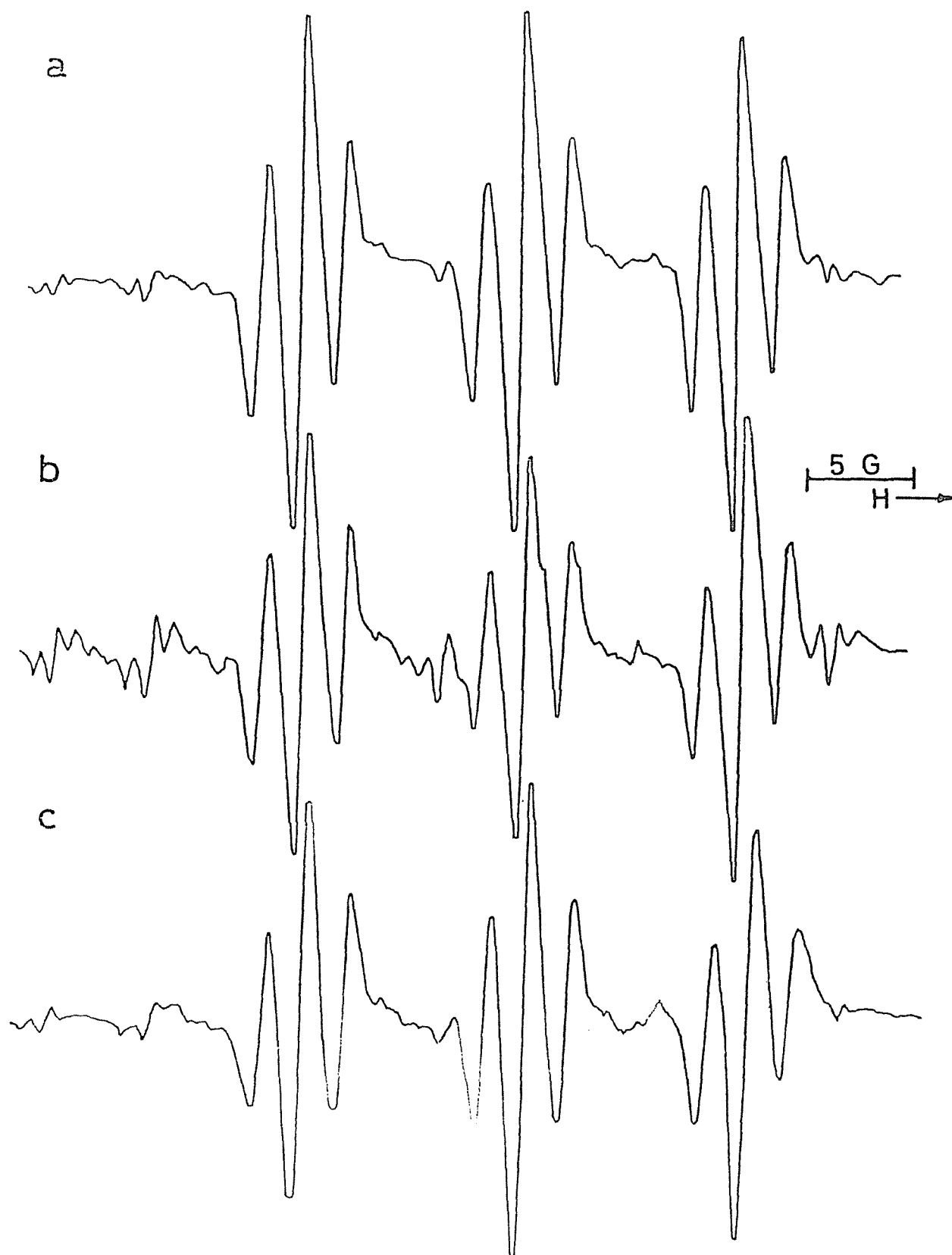


Fig. 4. ESR spectra of 0.01 mole % BNB in 3MP at +20°C after γ radiolysis at -196°C. a) without UV illumination, b) with UV illumination at -196°C and c) with UV illumination at -196°C after reduction of radicals by annealing at -180°C.

外線照射した。しかし、そのスペクトルは紫外線照射前と全く変化しなかった。従って BNB の tent-ラジカ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 ($\begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \cdot\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{smallmatrix}$) では、ニトロキシド型ステロイドアダクトになるため、triple-quintet のスペクトルを示したのは、イソヘキシルラジカル ($\begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{smallmatrix}$) を捕捉したステロイドアダクトである。結局、Fig 4-(c) に示したスペクトルの分離は明瞭ではないが、主成分の triple-triplet に重なる、イソヘキシ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 スペクトルが Fig 5-a である。破線で示した 3MP ラジカルのスペクトルに重なる、BNB を加えることにより生じた常磁性種のスペクトルが観測された。この常磁性種のスペクトルは、3MP ラジカルのスペクトルを差し引くことにより分離され、Fig 5-b に示した。このスペクトルは、BNB アニオンと破線で示した BNB カチオンのスペク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。

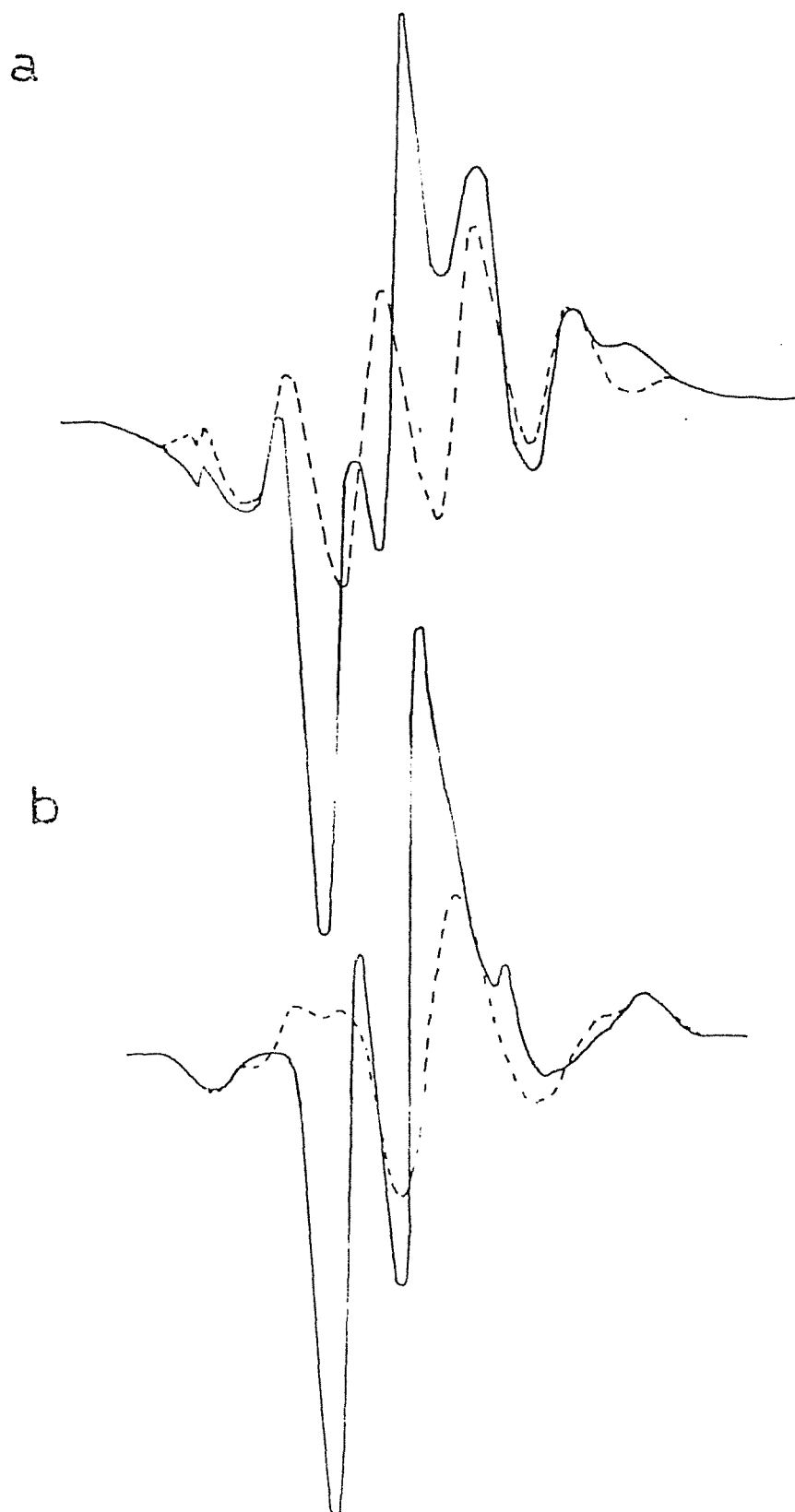


Fig. 5 a) ESR spectrum of 0.1 mole % BNB in 3MP at -196°C after γ -radiolysis at -196°C (solid line). The dotted line represents the spectrum of 3MP radical. b) Spectrum obtained by graphically subtracting dotted line from solid line in a. The spectrum of BNB cation radical is shown by the dotted line.

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 γ 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

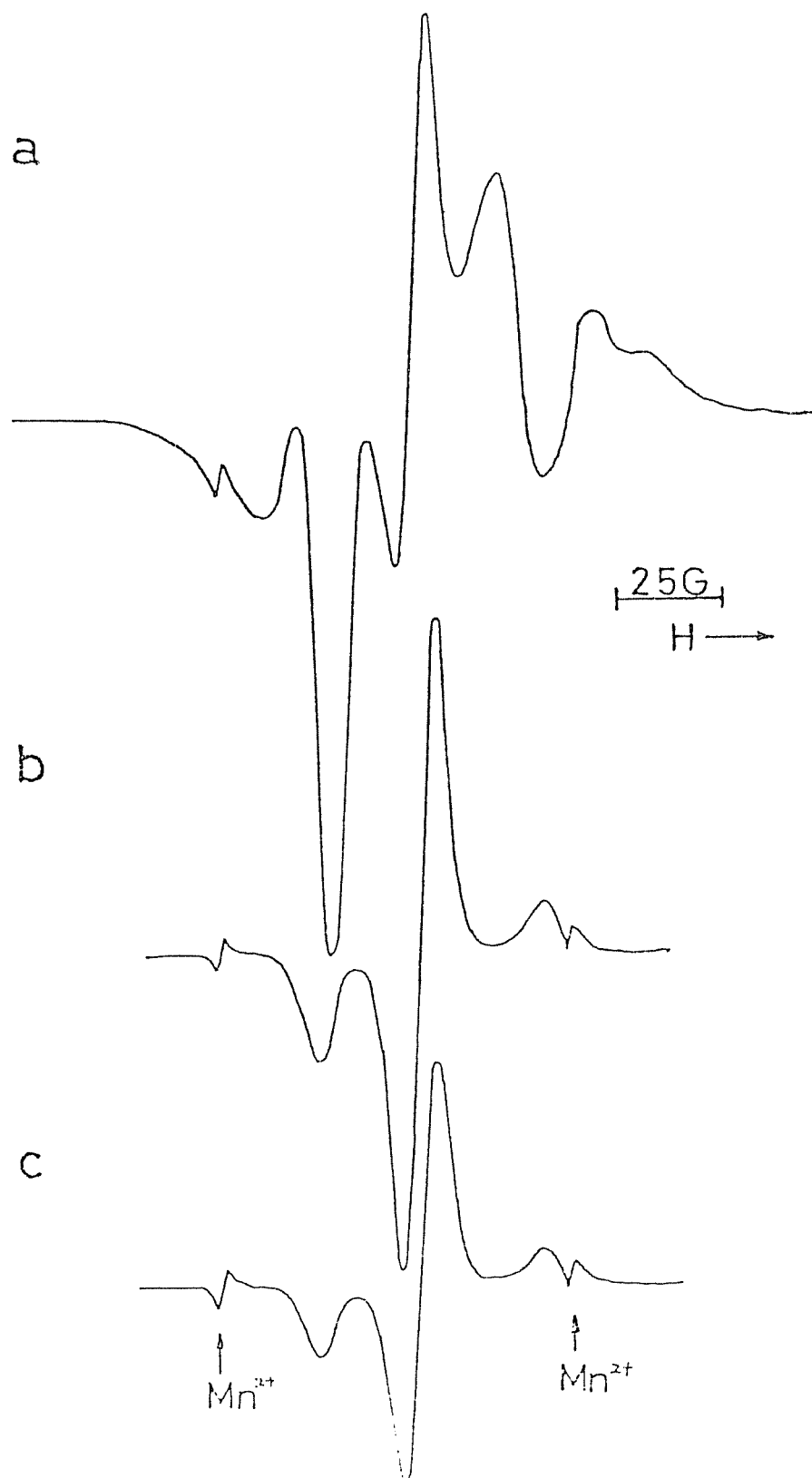


Fig. 6 ESR spectra of 0.1 mole % BNB in 3MP at -196°C after γ -radiolysis at -196°C . a) before annealing, b) after annealing at -170°C for 1 minute and c) after annealing at -140°C for 2 minutes.

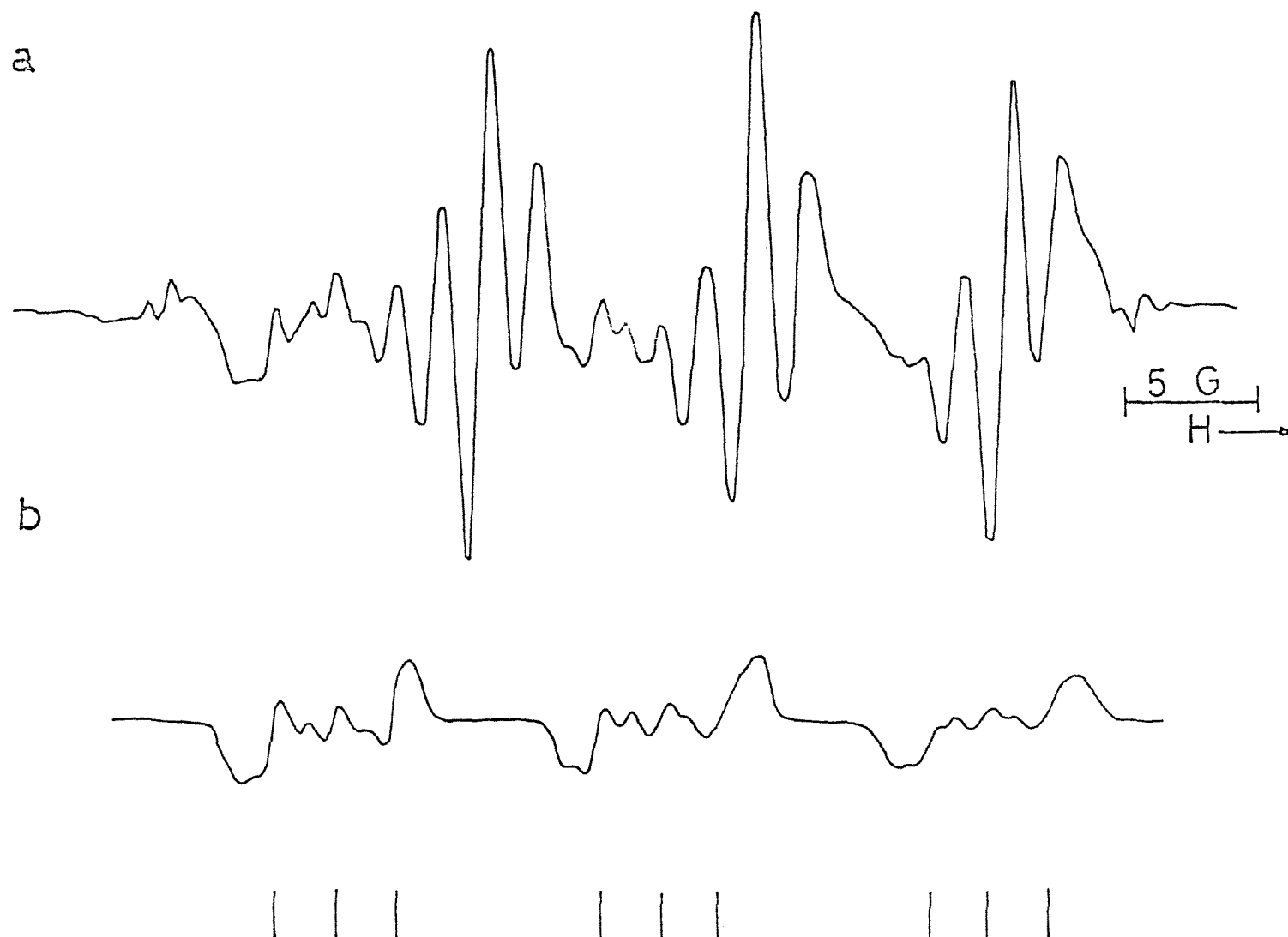
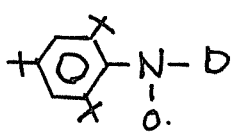
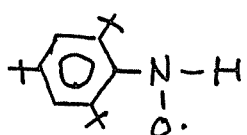


Fig.7 a) ESR spectrum recorded at -64°C of a γ -irradiated solid solution containing 0.1 mole % BNB and 4.4 mole % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ in 3MP at -196°C . b) spectrum obtained by graphically subtracting the spectrum of 3MP radical spin adduct from a. The stick diagrams show the resonance positions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

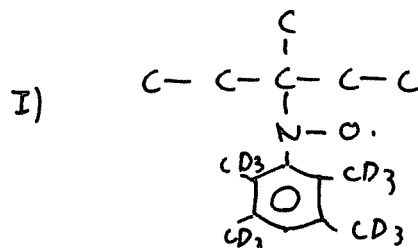
合定数，及び g 値を次に示した。比較のために，エタノール中において得られた値を示した。双方の系において，その値はほぼ一致している。

	3MP + エタノール	エタノール
	$a_N = 12.5 \text{ G}$ $a_D = 2.3 \text{ G}$ $g = 2.0062$	$a_N = 12.6 \text{ G}$ $a_D = 2.3 \text{ G}$ $g = 2.0062$
	$a_N = 12.5 \text{ G}$ $a_H = 14.7 \text{ G}$ $g = 2.0062$	$a_N = 12.6 \text{ G}$ $a_H = 14.9 \text{ G}$ $g = 2.0062$

エタノールと 3MP は室温で相分離を起し，生成した水素原子スピニアダクトは，そもそもエタノール中に存在した 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，次のミス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°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 とエタノ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) エタノールの代りにメタノ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, *triplet-triplet* と *triplet-quantet*
 が生じて観測され, 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-d₁₂
 (ND-d₁₂) を用いた。ND-d₁₂ を加えた 3MP 溶液を
 0°C にて 0.045 M_{rad} 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
 有しているが, この水素核による H.T. 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 *triplet-*
doublet の重畳と解析される。*triplet* は 3MP の tert-
 ラジカルを, *triplet-doublet* は 3MP の sec-ラジカル
 を捕捉したステアタ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 をステイタクトニグ剤としたときのステア
 タクト及びその ESR パラメータを次に示す。



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{AN} = 13.45 \text{ G} \\ g = 2.0065 \end{array} \right.$$

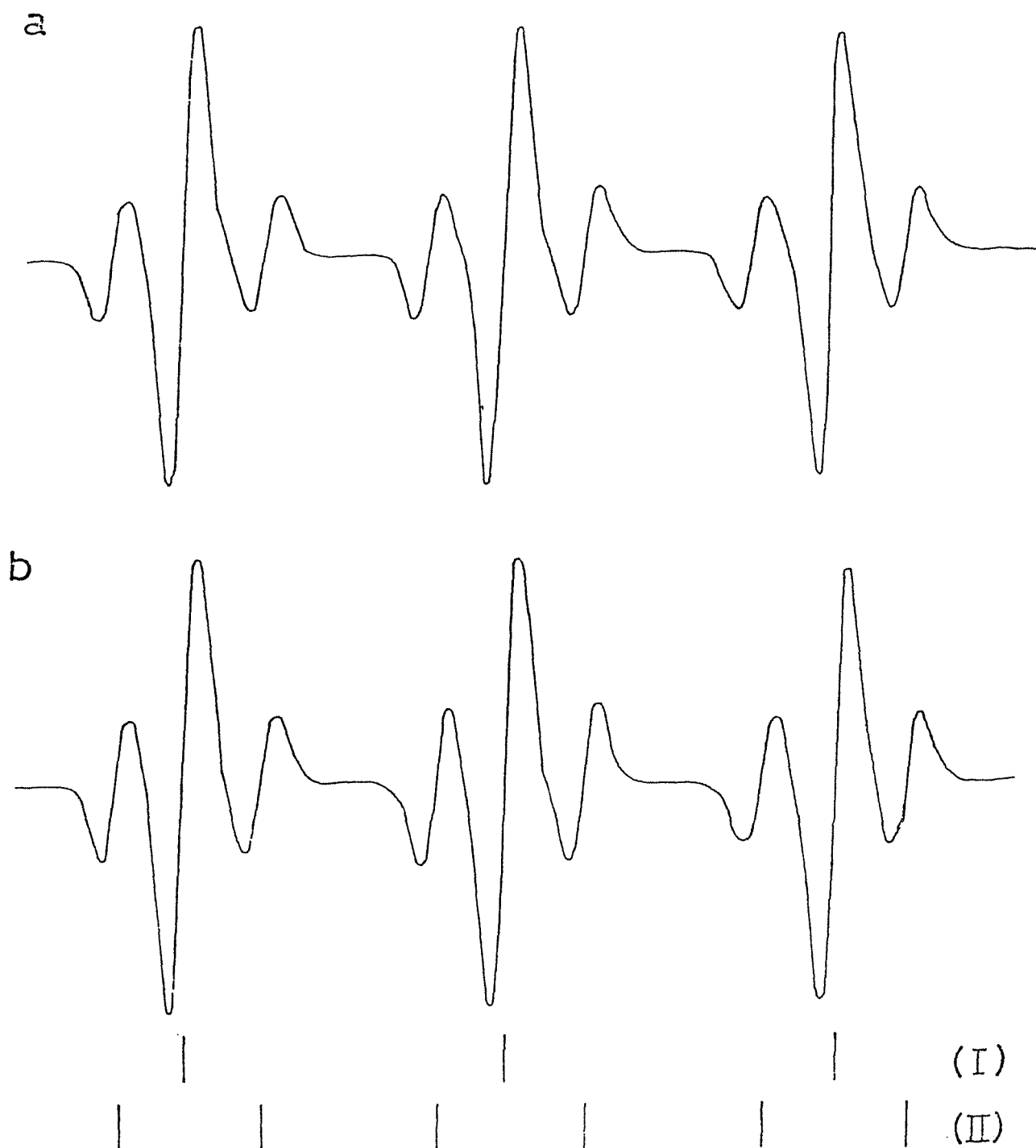
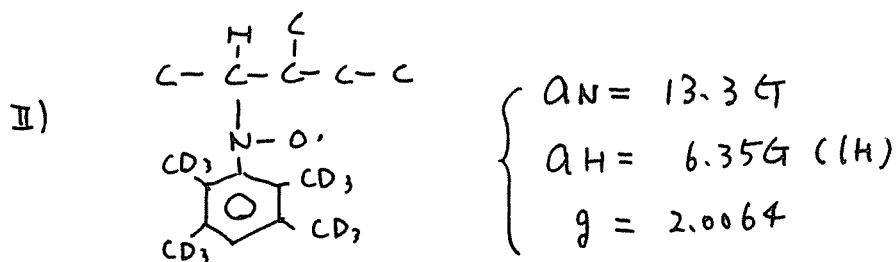


Fig.8 ESR spectra recorded at +20°C of a) 0.1 mole % ND-d₁₂ and b) 0.01 mole % ND-d₁₂ in 3MP after γ-radiolysis at 0°C. The stick diagrams show the resonance positions for the tet-3MP radical spin adduct (I) and the sec-3MP radical spin adduct (II).



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り，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

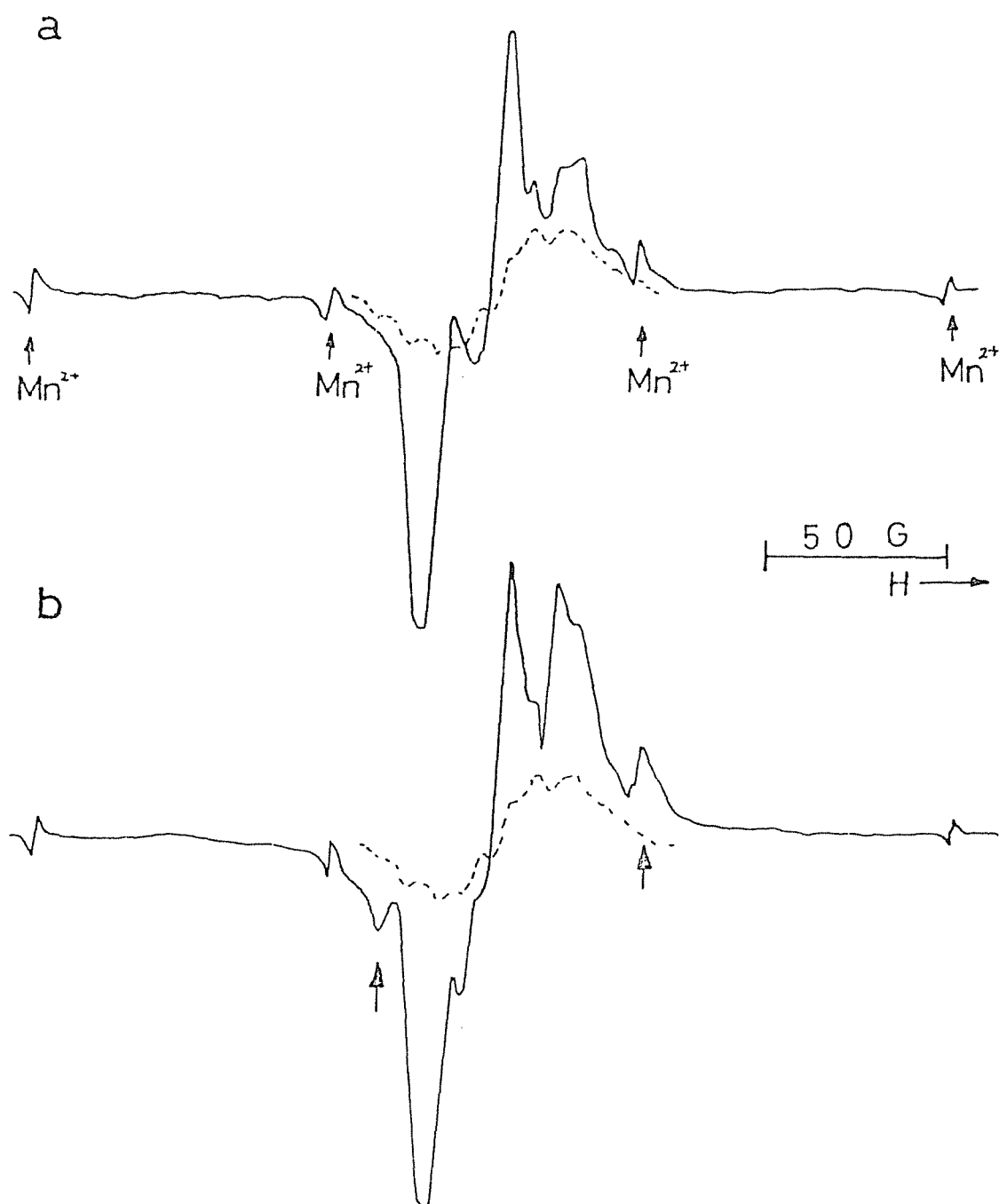
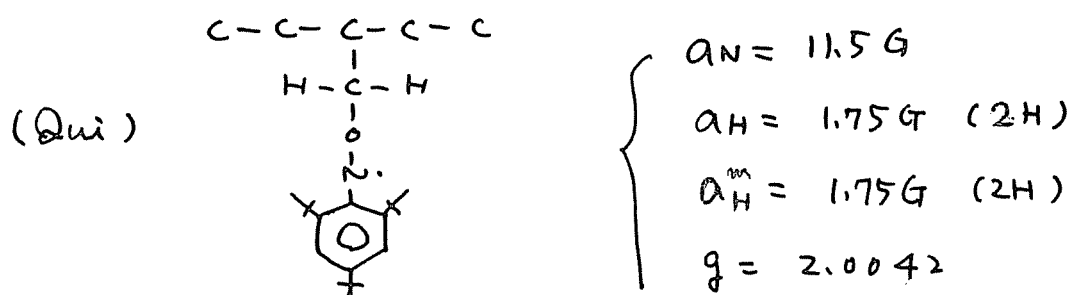


Fig. 9 ESR spectra of UV illuminated solid solutions containing
 a) 0.1 mole % BNB and 0.02 mole % TMPD and b) 0.01 mole % BNB and
 0.02 mole % TMPD in 3MP at -196°C . The dotted line represents the
 spectrum of TMPD^+ . The bands marked by arrows in b correspond to the
 spectrum of 3MP radical.

TMPD を 2-MTHF に加え, -196°C に 2 紫外光照射 ($\lambda \geq 290\text{nm}$) した場合に於て, 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, そ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 に示されてゐる様に, その 3MP ラジカルの生成は, 一定の TMPD 濃度におゐて, 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) が望まれている。(Qui) は π = 1) 型のステニアダクトに特有な ESR 10 π X-ターを示すため, prim-ラジカル ($\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}$) ではなく, sec-ラジカル ($\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$) を捕捉したステニアダクトである。その g, T, 分離中 A_{H} の値を以下に示した。



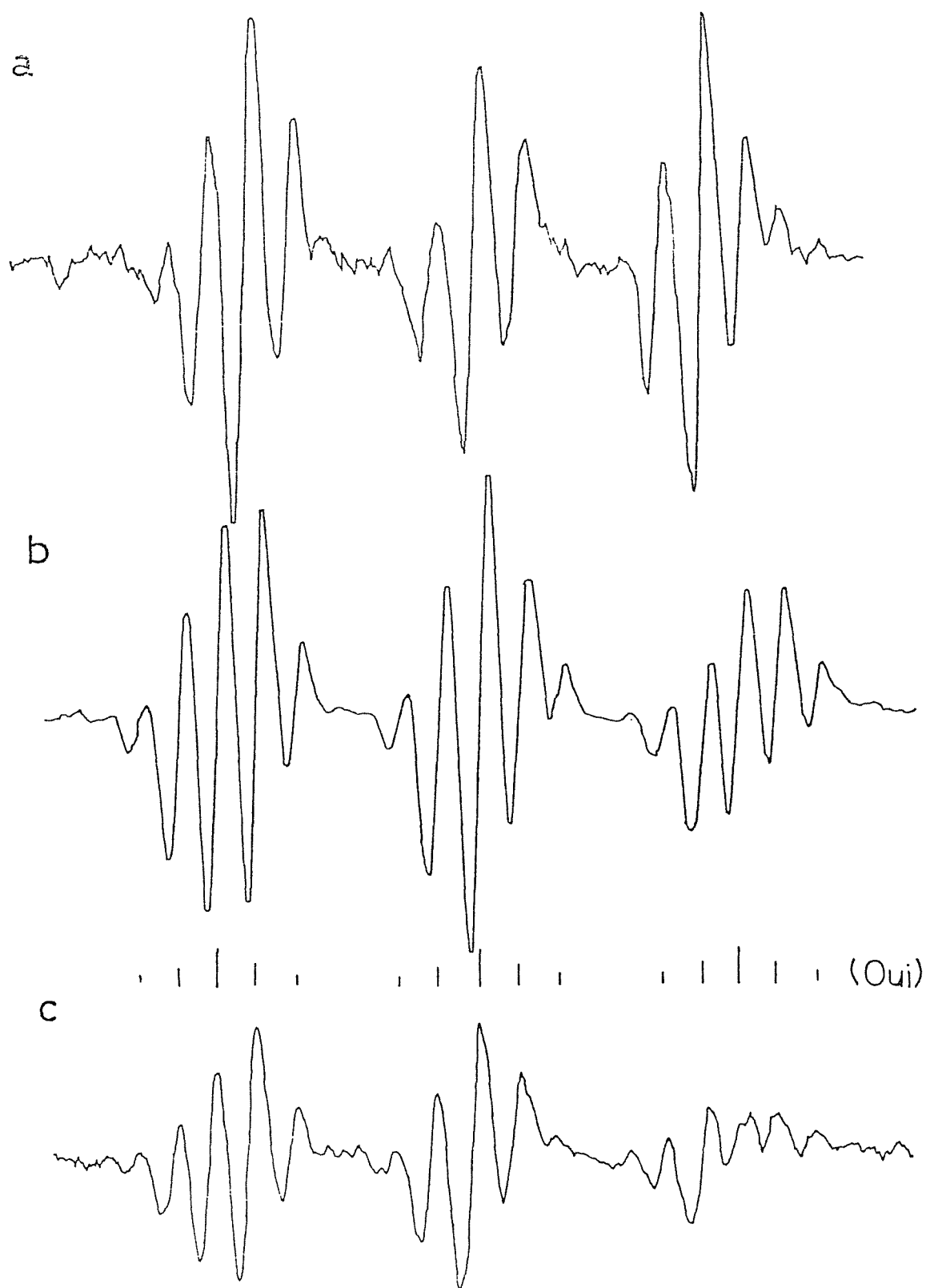


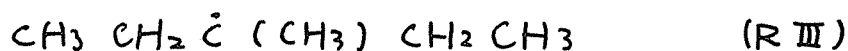
Fig. 10 ESR spectra recorded at -30°C of UV illuminated solid solutions containing a) 0.1 mole % BNB and 0.02 mole % TMPD, b) and c) 0.01 mole % BNB and 0.02 mole % TMPD in 3MP. The filtered UV light by BNB solution was used in c.

BNBは紫外域に強い吸収をもつため、いわば
 "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
 を加えたミクロンキサン溶液を light pass 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、スピン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
とスピンアダクト

-196°C ガラス相での γ 線照射により生ずる 3MP ラジカルは, 大. 分離中約 23 条, 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 ラジカルとしてはい, 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 氏⁶⁾, Ichikawa 氏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 をスピントラップ剤として用いた, 本実験の結果も, この Henderson 氏の説を支持している。Ichikawa 氏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) を捕捉すればニトロキッド型のスピニンアダクトが, また (RIV) では π -リ) 型の triple-quintet が観測さ

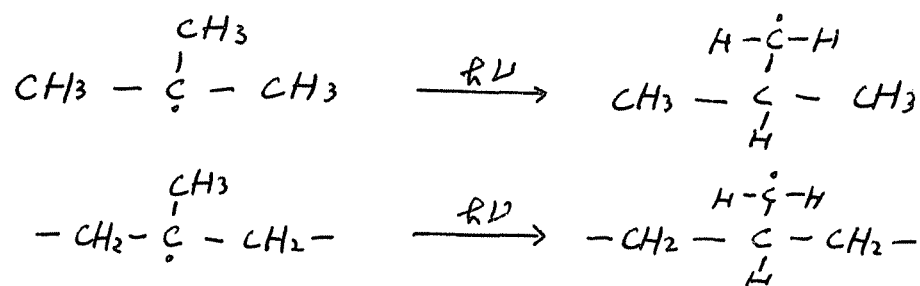
されるはずである。しかし、実際に観測されたのは *triple-triplet* に重って、(RII) を捕捉して生ずるスピニアダクトのスペクトル *triple-quartet* であった。故に、このスピニトラップ法の結果からも、3MP の放射線分解により、(RI) 及び (RII) が生成する可能性は否定される。

一、主成分の *triple-triplet* は 3MP の *tert*-ラジカル (RII) を捕捉したスピニアダクトである。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 硝基素を持たない、 α -クロヘキサン、 α -ク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 (RII) 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 がガラス相に生じた 3MP ラジカルは全く同一であると結論される。Henderson ら、Ichikawa らの研究より、3MP に生成するラジカル種は、*sec*-ラジカル (RII) のみと考えられ

るため，BNBを加えたZMPにおいても， -196°C ガラス相に存在するラジカル種は，スポンアダクト (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られない。故に，BNB に捕捉された *tert*-ラジカル (RIII) は，昇温過程において *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) スポンアダクトの生成が考えられた。*tert*-ラジカルは紫外光を吸収し，次の様に異性化する。しか，オブチルラジカル，*Bu*[•] ポリプロピレンラジカルについて報告されている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られる。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 *anti-radiical* (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°C 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 (RII) が生成すると結論される。また，(RII) は昇温により再結合反応，不均化反応を起し，それぞれ *tert* カン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，(RII) による，3MP の水素原子引き抜き反応も起り，*anti-radiical* (RIII) 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 *anti-radiical* 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 に紫外線照射した 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

ii) 液相放射線分解

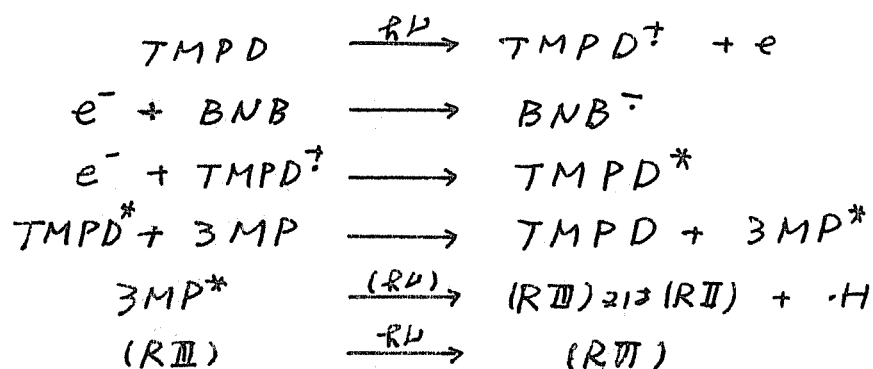
sec-ラジカル (RII), 及び tert-ラジカル (RIII) がそれぞれ ND-d12 と BNB に捕捉された。故に, TMP の液相放射線分解においても, この二種類のラジカルが生成したことが結論される。しかし, RII), R(III) のどちらが一次生成ラジカルであるのか, あるいは共に生成するのかは明らかでない。

iii) -196°C ガラス相光分解

Naなどの金属を加えた TMP 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 TMP ラジカルの生成が認められた。また, その TMP 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, 生成した TMP 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^* を通して、 3MP へのエネルギー移動が生ずると考えてみる。しかし、電子捕獲剤としてのBNBが大量存在する場合には、放出された電子はBNBに捕獲され、 TMPD^+ との中和は妨げられる。そのため、BNBが多い場合には、BNBアノードに較べ 3MP 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 3MP ラジカルは主に α -ラジカルであると考え、この α -ラジカルは紫外光を吸収し α -イソヘキシルラジカル(RD)へ異性化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 α -クロヘキサン溶液を通して、光照射した場合では、相対的に α -イソヘキシルラジカル(RD)ステアロダクトの収量が少なかった。以下の推論をまとめると以下の様になる。

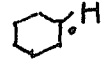


4-4 X4ルシクロヘキサン

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

純粋なシクロヘキサン (CH), β 位X4ルシクロヘキサン (MCH) を -196°C にてγ線照射し, 同温度にて測定したEPR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)のスペクトルはシ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, シ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)へ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の等価な小素により, 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つが約46Gを与えて8重項を示し, 他の2つのβ位水素が9Gの右に分離を

a



b



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

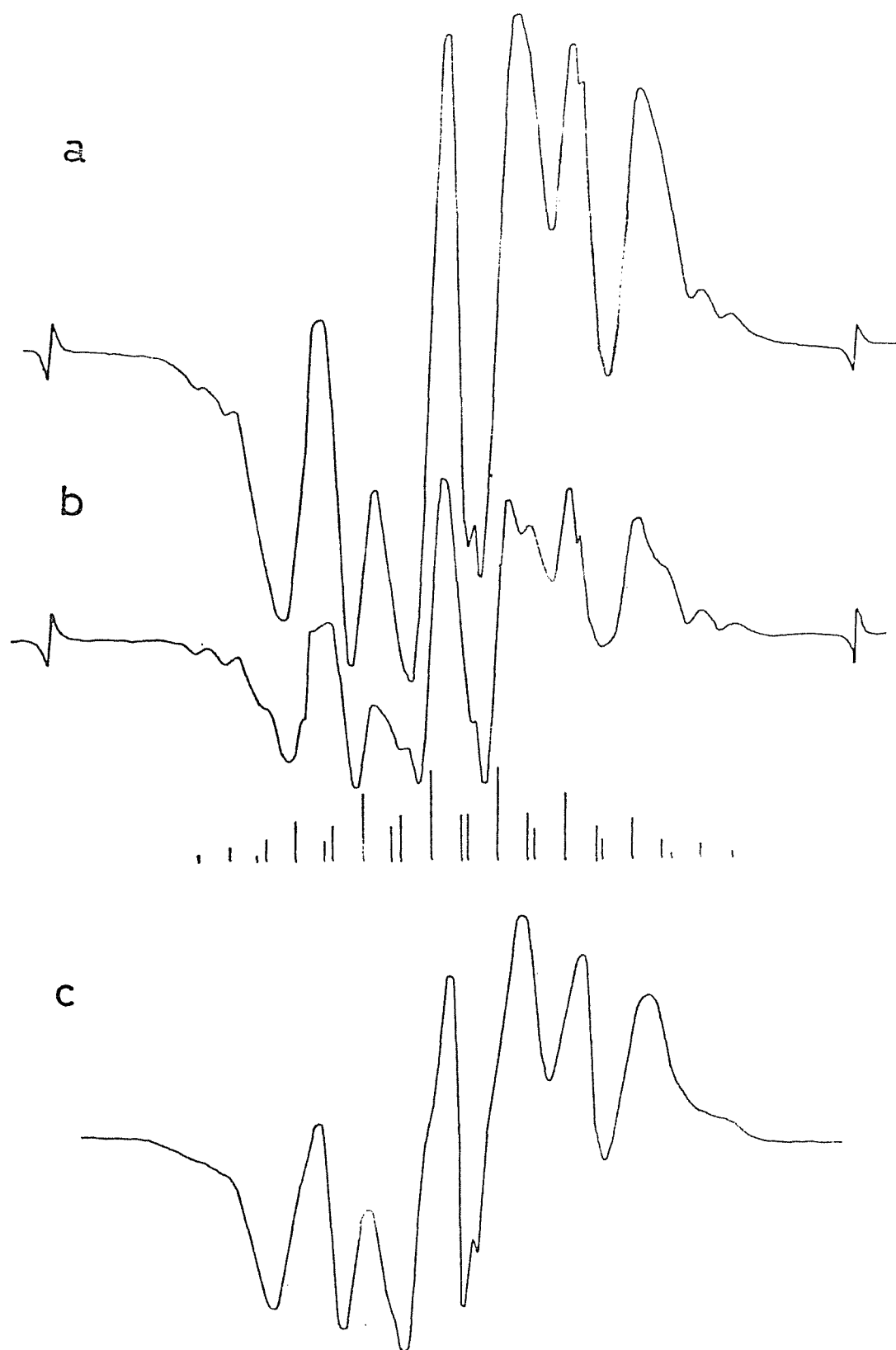
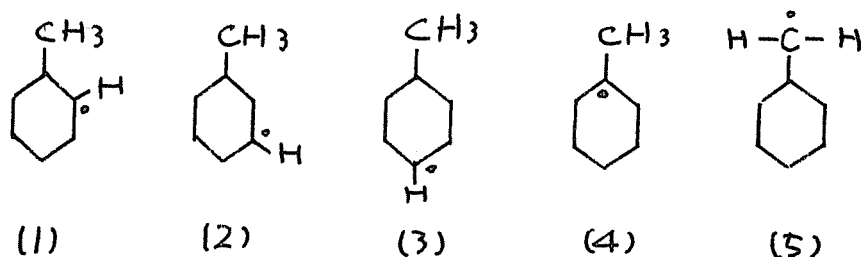


Fig. 12 ESR spectra of γ -irradiated methylcyclohexane at -196°C ,
a) before annealing, b) after annealing at -170°C for 10 minutes
c) subtracted spectrum b from a.

与えこの重項を示すとされている。

一方，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。

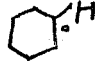


ラジカル(2)，(3)はα水素1コ，β水素を4コ持ち，シクロヘキシルラジカルと同じ構造である。そのため， -196°C におけるESRスペクトルはFig 11-aとほぼ同一と考えられる。ラジカル(1)はβ水素が1コ少ないため，そのスペクトルの最大分離幅は，(2)，(3)に比べ小さくなると予想される。また，ラジカル(5)はα水素2コ，β水素1コであり，Fig 12-bの昇温後に得られたMCHラジカルのESRスペクトルを示し得ない。故に，Fig 12-bはtert-ラジカル(4)であり，Chachatyの同定は妥当であると考えられる。

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 において凍結してい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。そのため，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いる。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)が生成していると考えられる。

ii) スピニアダクトの同定

シクロヘキシル型ラジカルの生成を確認するため，スピン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ン(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 h.f. 分離を持ち，その g 値は2.0041であった。その *quartet* の h.f. 分離を生じた3つの水素核のうち2つはBNBの α 位水素と考えられるため，CHの1つの水素が h.f. 分離に寄与している。故に，これはシクロヘキシルラジカル()を捕捉したアニリ)型のスピニアダクトである。

一方，Fig 13-bに示したMCHにおいては，その

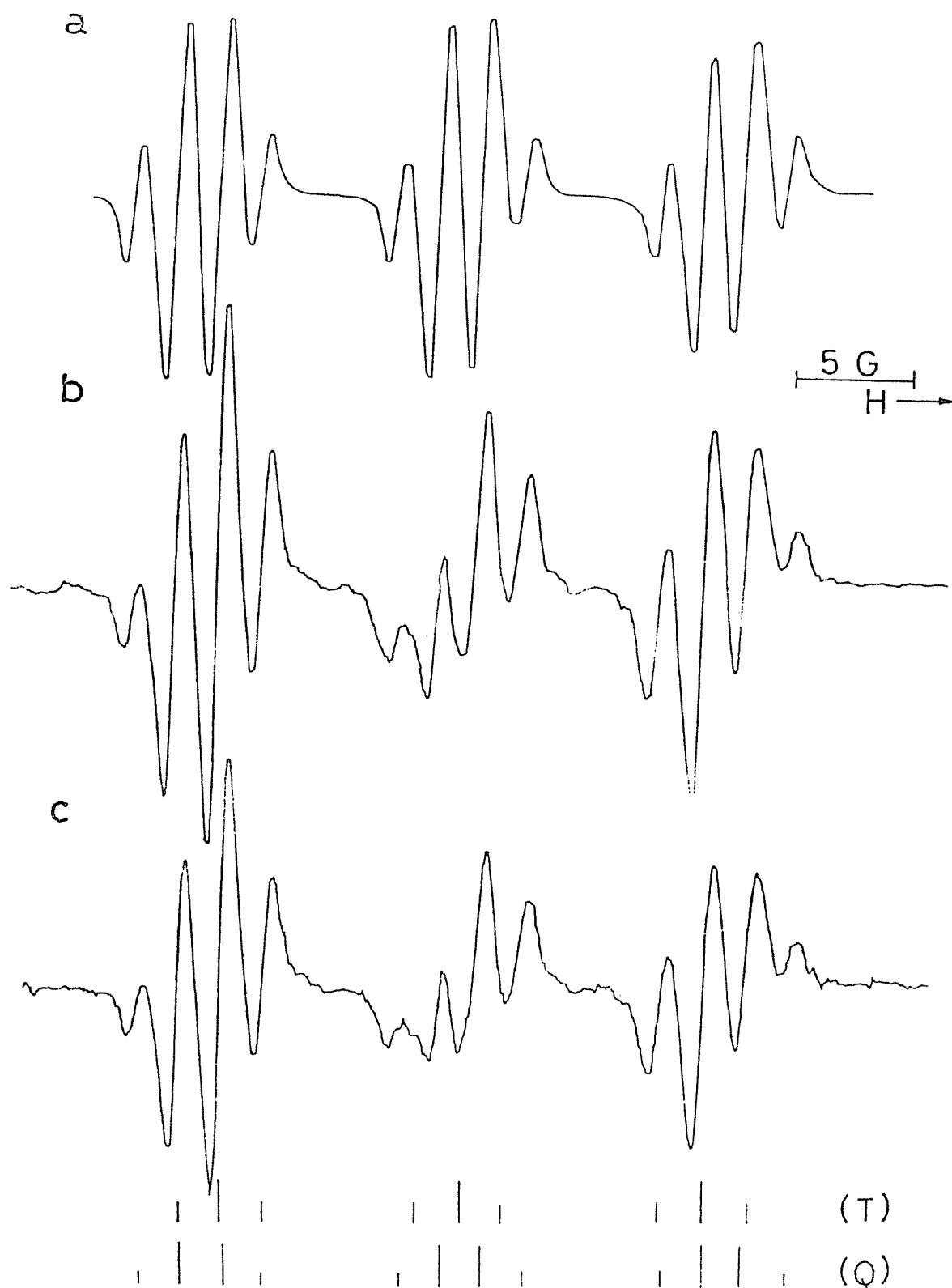


Fig. 13 ESR spectra recorded at -30°C of a) 0.1 mole % BNB in cyclohexane, b) 0.1 mole % BNB in methylcyclohexane and c) 0.01 mole % BNB in methylcyclohexane after γ -radiolysis at -196°C . The stick diagrams show the resonance positions for the tert-MCH radical spin adduct (T) and the sec-MCH radical 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 $M_{\Sigma} = \pm 1$ の吸収に対し， $M_{\Sigma} = 0$ 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 においては 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ゐ。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 に示されてゐる様に，BNB 濃度 0.07 mole % 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つた。

前節 i) で述べた考察と，このステニトラップング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ピントラップ法によって明かになった。加えたスピントラップ剤 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、BNBアニオンと BNBカチオンの生成が認められた。両者は昇温により減衰し、新たなスピ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、水素原子スピ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， 2MTHF として，アルカニ類の放射線分解の研究にスピントラッ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，スピントラッピング法が有効であることが示された。さらに，スピントラッピング剤 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

がでました。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ピン構造は BNB アニオンとは大きく異なり、 g 値及び a_N 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) , ニトロソデレニ-d₁₂ (ND-d₁₂) 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 Ganguis¹⁾ 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力である 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 ハウザーと比較し、芳香族ニトロ化合物の Ar-O^- 及び C_4O^- ラジカルの電子構造について考察を行う。

5-2 実験方法

3-メチルペンタニルは第4章にて述べた方法で精製した。四塩化炭素（半井化学，スペクトル用特製試薬）は3度真空蒸留して用いた。フェノール、ニグロ、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，北沢大型計算機で行なわれた。

5-3 結果と考察

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 γ 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-メチルヘキサン、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロヘキサンに BNB を加えて、 -196°C に γ 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、同様な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

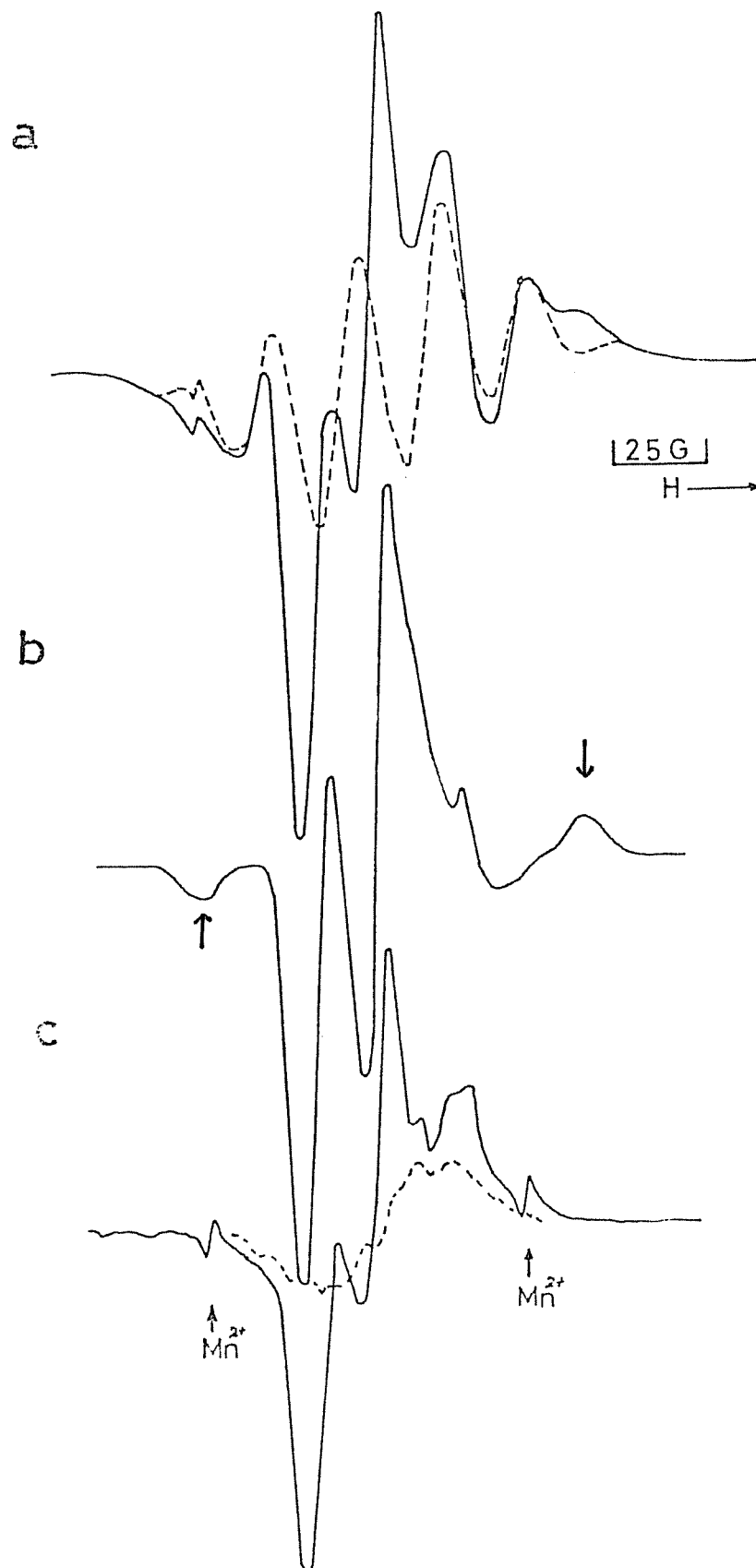


Fig. 1 a) ESR spectrum of a γ -irradiated solid solution of 0.1 mole % BNB in 3MP at -196°C (solid line). The dotted line represents the spectrum of 3MP radical. b) spectrum obtained by graphically subtracting the dotted line from the solid line in a. c) ESR spectrum of UV-illuminated solid solution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

リ消滅する。一方、3MPラジカルスポンアダクトは -196°C ガラス相において 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、第2章及び第3章で述べた様に、アルコール及びMTMF中での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TMPD 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。前章において述べた如く、BNBアニオンの他に、破線で示したTMPD⁺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が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 において矢印で示したピークは、Fig 1-c では全く観測されてい
ないため、 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 らの結果と類似して、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。
そのため、BNB を四塩化炭素に加え、実験を行った。

Fig 2-b は、0.7 mol % の BNB を加えた四塩化炭
素溶液を暗黒中、 -196°C に 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 g 因子 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。

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

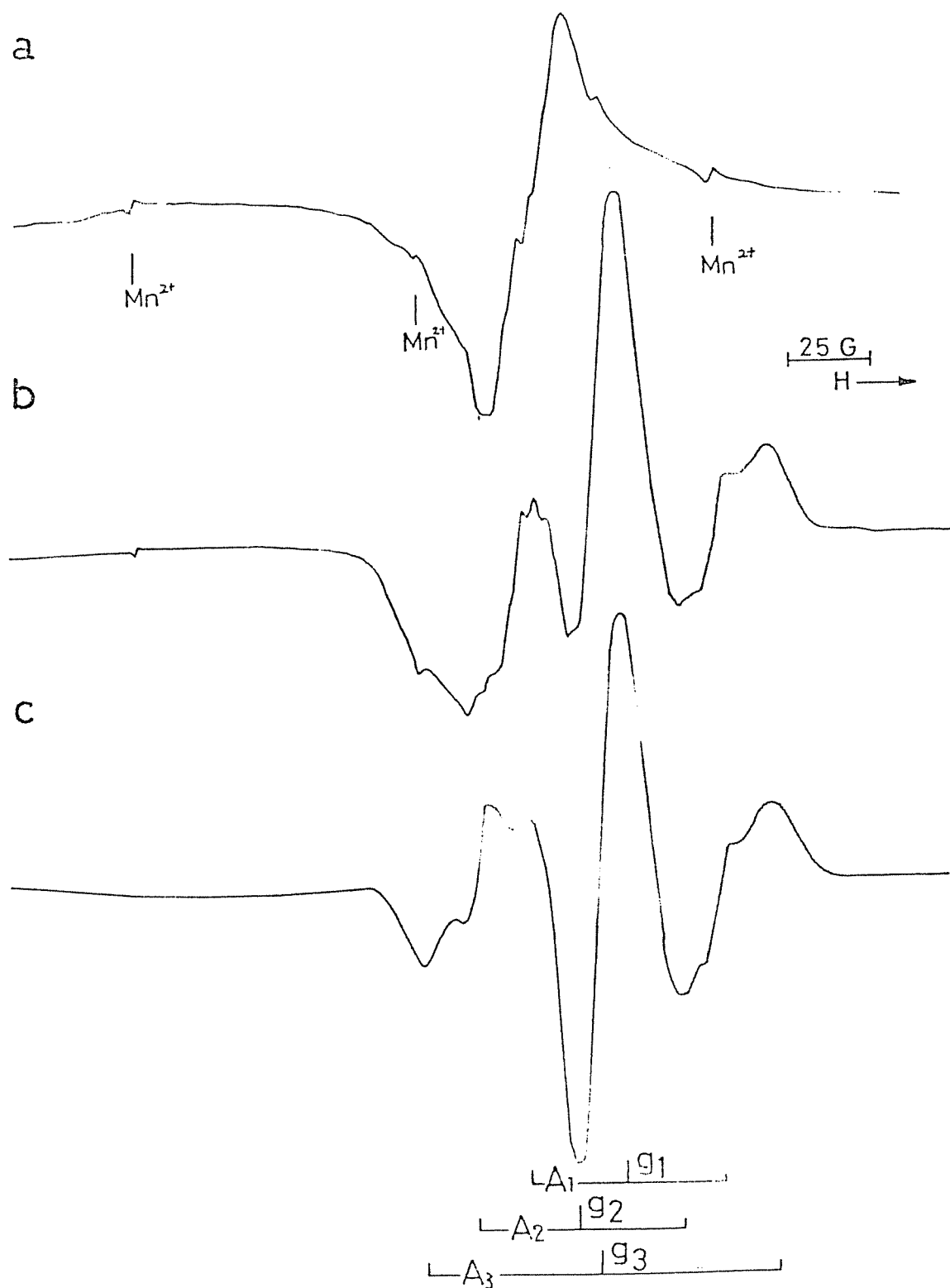


Fig. 2 ESR spectrum of γ -irradiated a) CCl_4 at -196°C , b) solid solution of 0.1 mole % BNB in CCl_4 at -196°C , c) spectrum obtained by graphically subtracting a from b.

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 0.01 mole % では、問題にしているスプロクトル強度が減少しているのがわかる。しかし、この試料を可視光照射、あるいは -140°C への昇温により、Fig 3-a のスプロクトルはそれぞれ Fig 3-b または c へ変化し、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も、 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、そのスプ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、それは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メタン中での電解酸化により得られ、その等方性核分裂中では、 $a^N = 35.2\text{G}$ 、 $a^H = 3.6\text{G}$ (1H) と報告されている。¹⁾ このN核による核分裂中では、Fig 2-c に示したスプロクトルの核分裂の主値の平均値、 $a = 36.5\text{G}$ に実験誤差内で一致している。故に、このスプ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

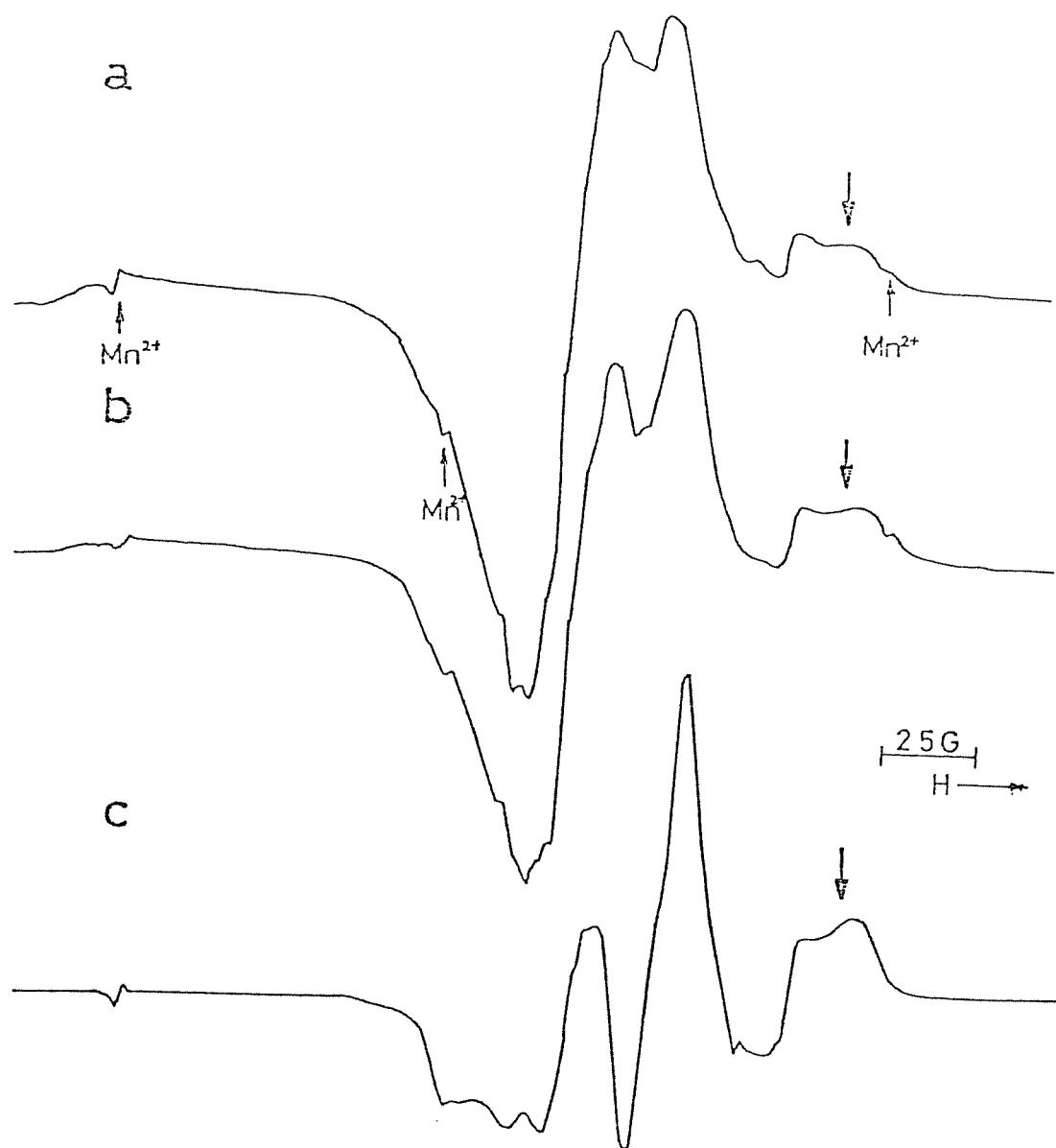


Fig. 3 ESR spectra of a γ -irradiated solid solution of 0.01 mole % BNB in CCl_4 recorded at $-196^\circ C$ before (a) and after (b) photobleaching. The spectrum (c) was recorded at $-145^\circ C$ after photobleaching at $-196^\circ C$.

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pectrum 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pectrum と一致する。従って，このピークで spectrum 強度を合せ，Fig 4-a より，BNB カチオンラジカルのスpectrum を差し引きすると，Fig 4-b が得られた。この spectrum は，Fig 4-c に実線で示した spectrum，即ち MTHF 中に生成した BNB アニオンの -196°C における ESR spectrum と一致した。さらに，3MP 中に BNB と TMPD を加えて， -196°C に紫外線照射することにより生ずる BNB アニオンの spectrum Fig 4-c と一致する。故に，Fig 4-b の spectrum 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pectrum は BNB アニオンと BNB カチオンの spectrum が重畳したものであり，3MP 中での -196°C ガウ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に，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

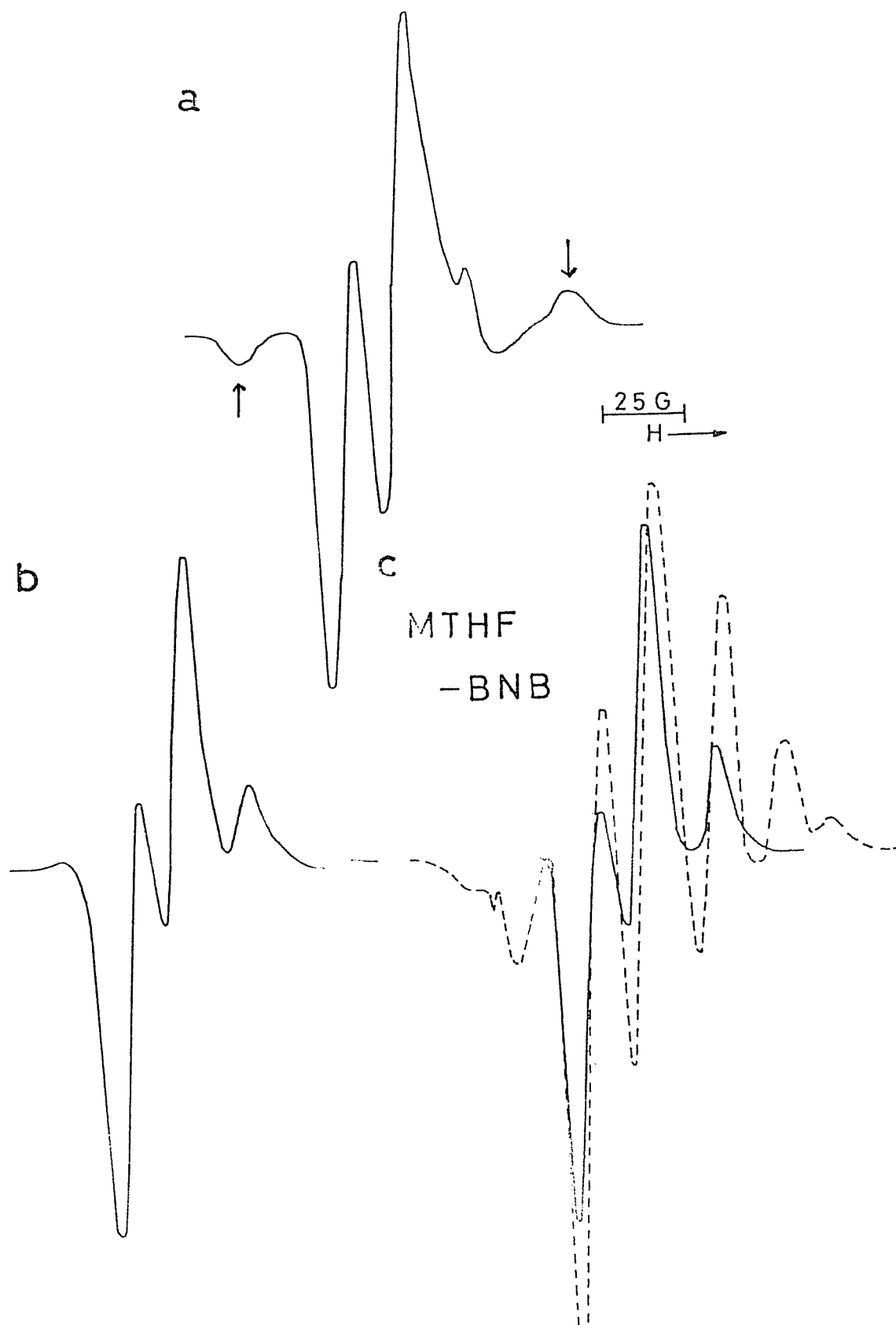


Fig. 4 a) ESR spectrum of BNB radicals produced in a γ -irradiated solid solution of BNB in 3MP (see Fig. 1-b). b) Spectrum obtained by graphically subtracting the spectrum of BNB cation radical from a. c) Spectrum of a γ -irradiated solid solution of BNB in MTHF at -196°C (dotted line). The solid line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

には、イオン化ホランニヤルの何れも溶質に対しては正電荷供与体，高いフロトニ親和力をもった溶質に対してはフロトニ供与体となりうる。⁴⁾そのため，正孔捕捉剤としてはTMPDを，フロトニ捕捉剤としてはMTHFを用いて実験を行った。Fig 5-b 曲線はBNB 0.7 mole%と共に，それぞれTMPD 0.02 mole%，MTHF 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BNBのみの場合と比較，矢印で示したBNBカチオンの生成が，これらの溶質を共存させることにより減少している。従って，BNBを加えた3MP溶液の -196°C から放射線分解により，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-メチルペンタニ，シクロペンタニ，シクロヘキサン，メチルシクロペンタニの -196°C における放射線分解においても，BNBアニオンと共にBNBカチオンの生成が観測された。

Fig 6-a には 0.7 mole%のBNB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BNB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BNBアニオンのスペクトル

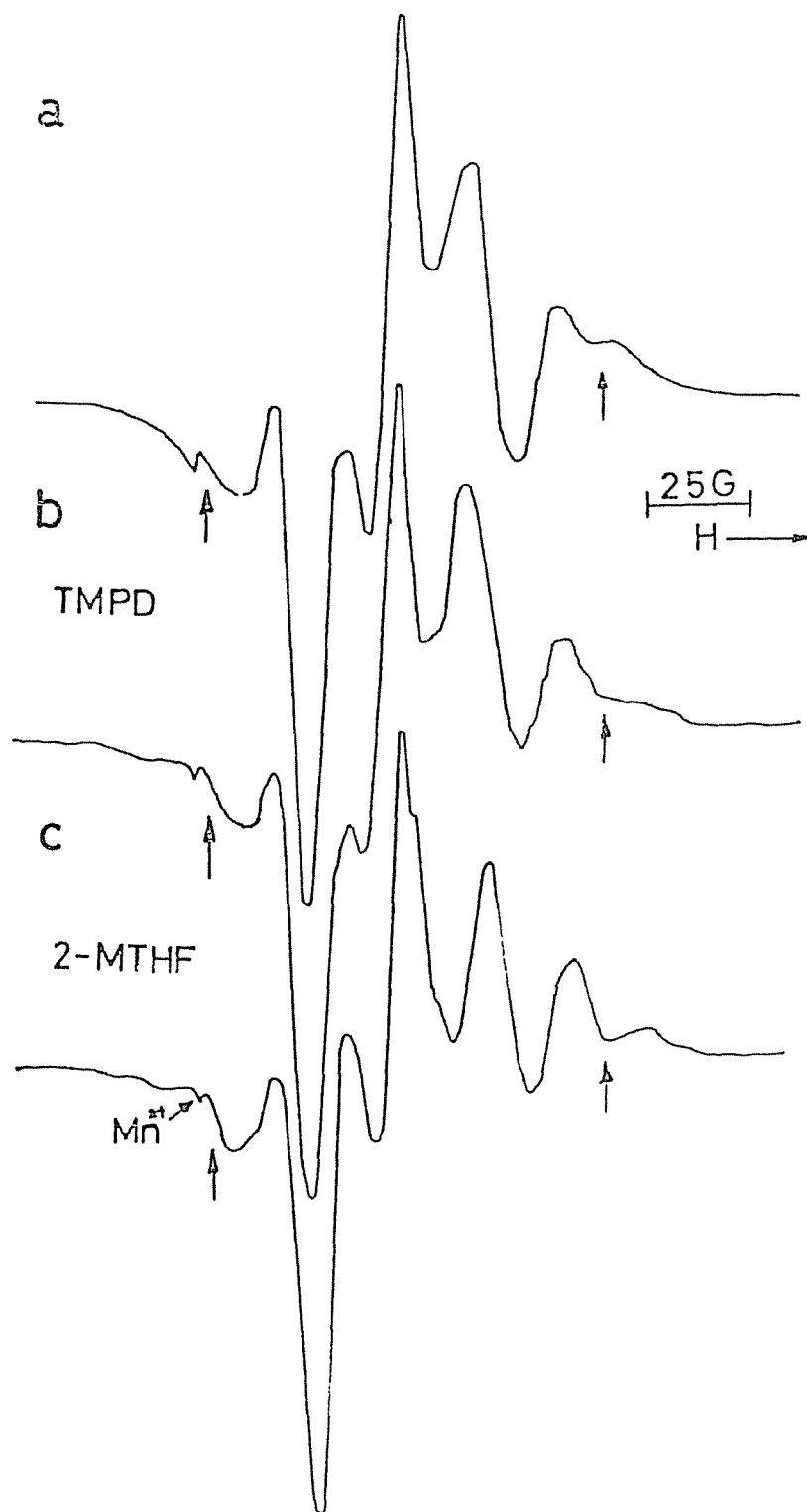


Fig. 5 ESR spectra of γ -irradiated solutions of 3MP containing
 a) 0.1 mole % BNB, b) 0.1 mole % BNB and 0.02 mole % TMPD, c) 0.1
 mole % BNB and 2 mole % MTHF at -196°C . The bands marked as arrows
 indicate the spectrum of BNB cation.

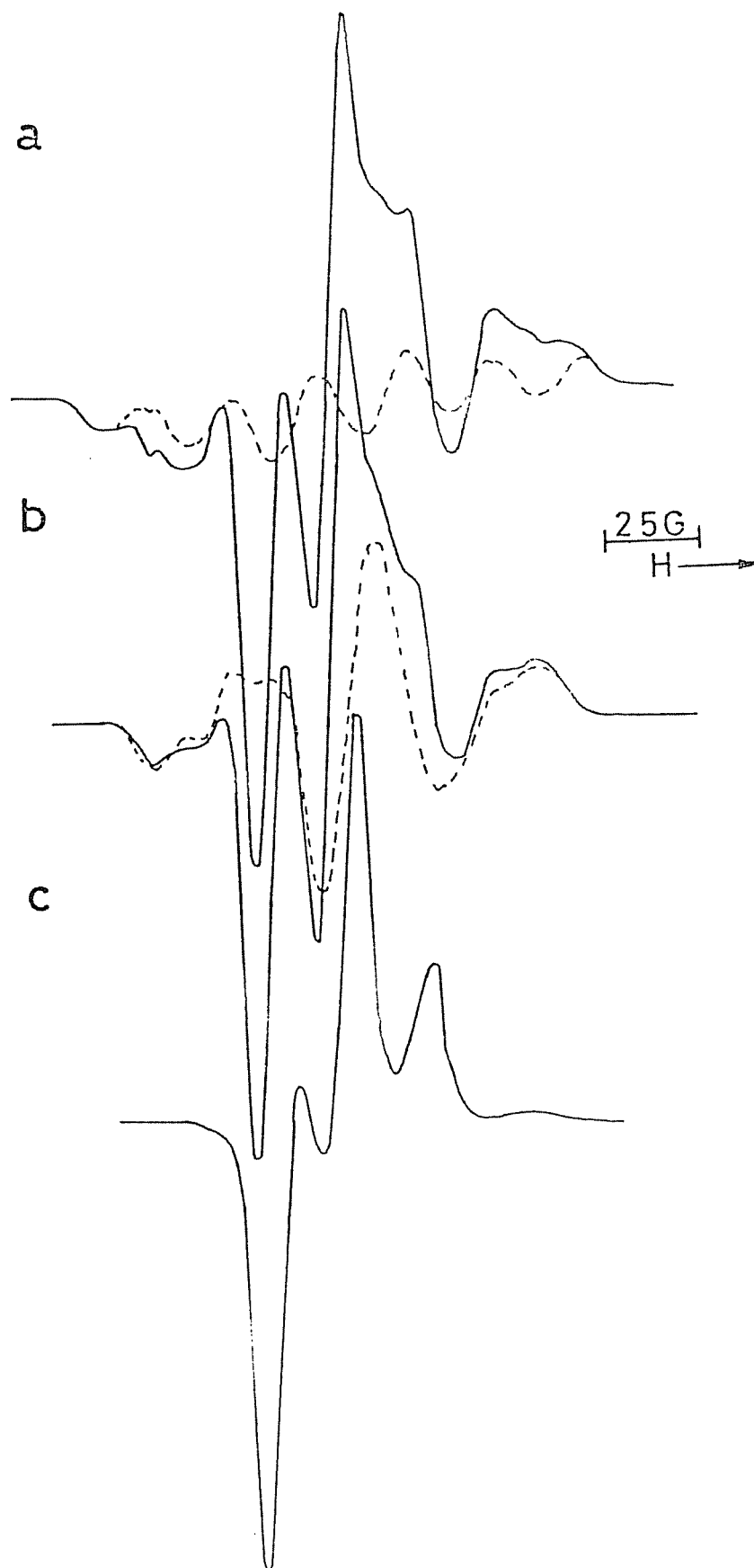


Fig. 6 a) ESR spectrum of a γ -irradiated solid solution of 0.1 mole % BNB in cyclopentane at -196°C (solid line). The dotted line shows the spectrum of cyclopentyl radical. b) (spectrum a)-(dotted line in a). The spectrum of BNB cation is shown by dotted line. c) (spectrum b)-(dotted line in b).

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，アルカニルの -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) ニトロソベンゼン (NB)

ニトロソデカリン- 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 より重畳してあ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， $I=1$ の核スピンのも有する原子核の 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

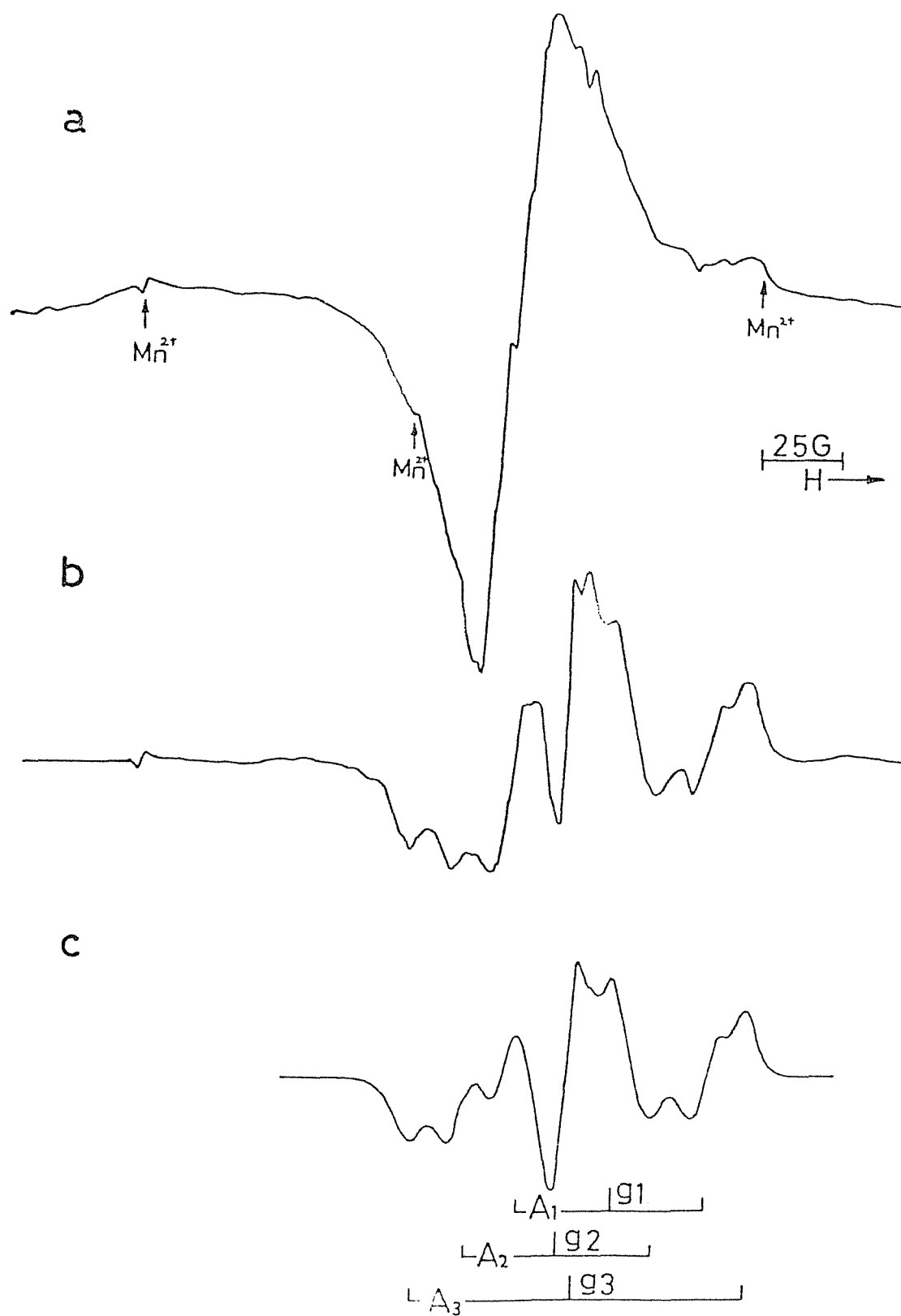


Fig. 7 a) ESR spectrum of a γ -irradiated solid solution of 0.1 mole % NB in CCl_4 at -196°C . b) Spectrum recorded at -145°C . c) Spectrum obtained by graphically subtracting the spectrum of undefined matrix (CCl_4) radicals from c.

なる。Gauguin は NB の電解酸化により，NB カチオンラジカルを観測し，その等磁性パラメーターとして， $a_N = 37.0 \text{ G}$ ， $g_{\text{iso}} = 2.0007$ 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，アルカン類，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ニ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 などの芳香族系のスピニトラップ剤は，低温アルカン中での 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，スピニトラップ剤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⁾ことが知られている。そして, Ganguly⁶⁾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いる。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℃にて観測したEPRスペクトルがFig 8-aである。これはtriplet-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, その太い分離巾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, それぞれの太い分離巾と一致する。¹⁾ 故に, Fig 8-aはBNBカチオンラジカルのEPRスペクトルであり, CF₃COOHの酸化により,

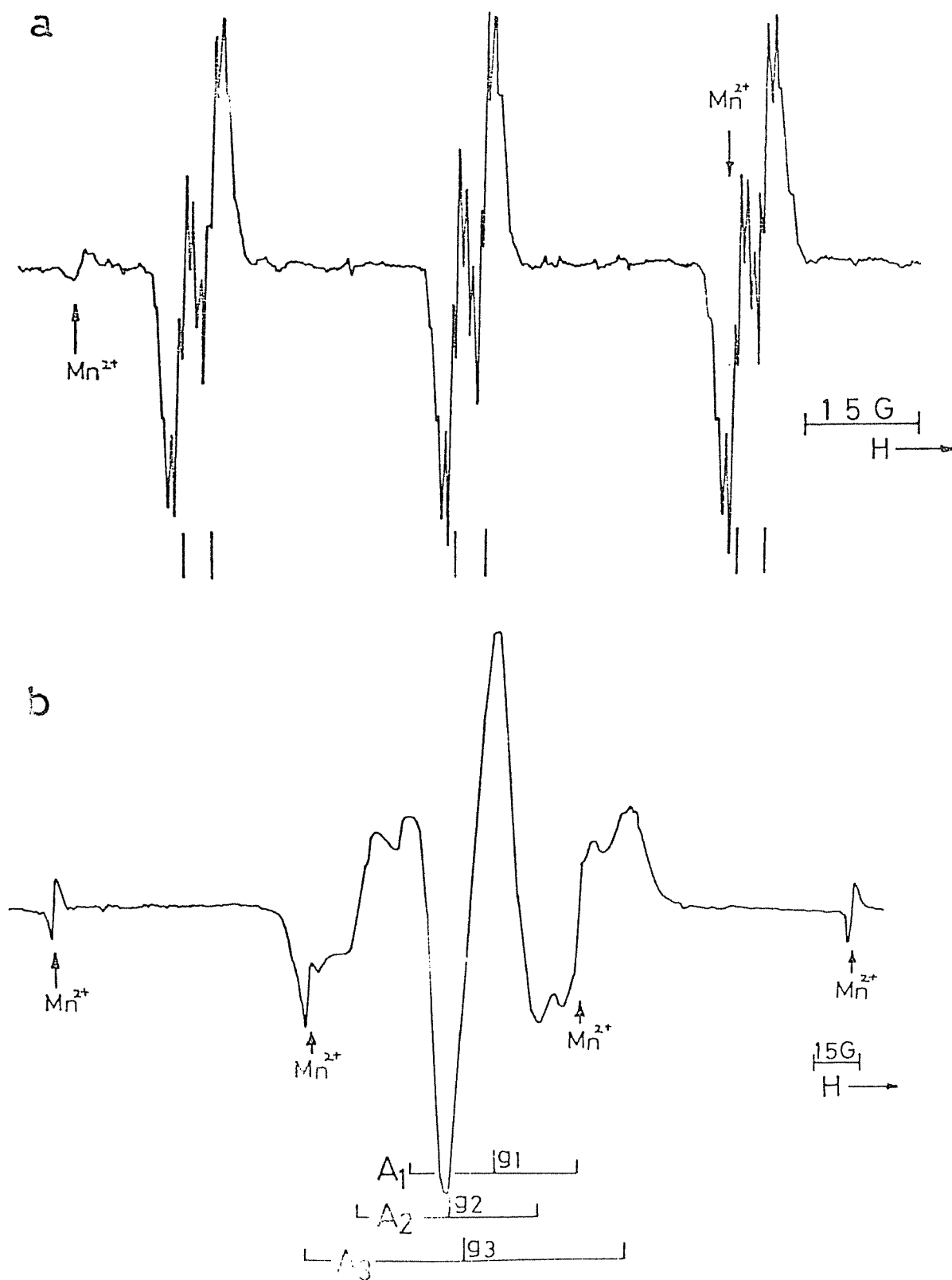


Fig. 8 ESR spectra of the BNB cation radical recorded at
a) $+20^{\circ}C$ and b) $-196^{\circ}C$.

BNB カ4オニ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 6 成分、及び 3 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 6 成分、及び 3 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) のそれぞれの主値と、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4オニラジカルであるという同定を支持している。

Fig 8-a に示した BNB カ4オニラジカルの等方的スペクトルには、1 つの水素核による 3.5 G の 6 成分分離が現われていた。Gauguin は、ニトロソベンゼン及び 2,4,6-三塩基置換ニトロソベンゼンカ4オニラジカルにおいても、1 つの水素核による、同様な 6 成分分離を観測した。¹⁾ そのため、この 6 成分分離は 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4オニラジカルでは、水素核による 6 成分は全く示さないと期待できる。

ii) ニトロソデュレン- d_{12} (ND-d_{12})

Fig 9-a には ND-d_{12} 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、そのスペクトルの分解は悪かった。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、その 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。

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

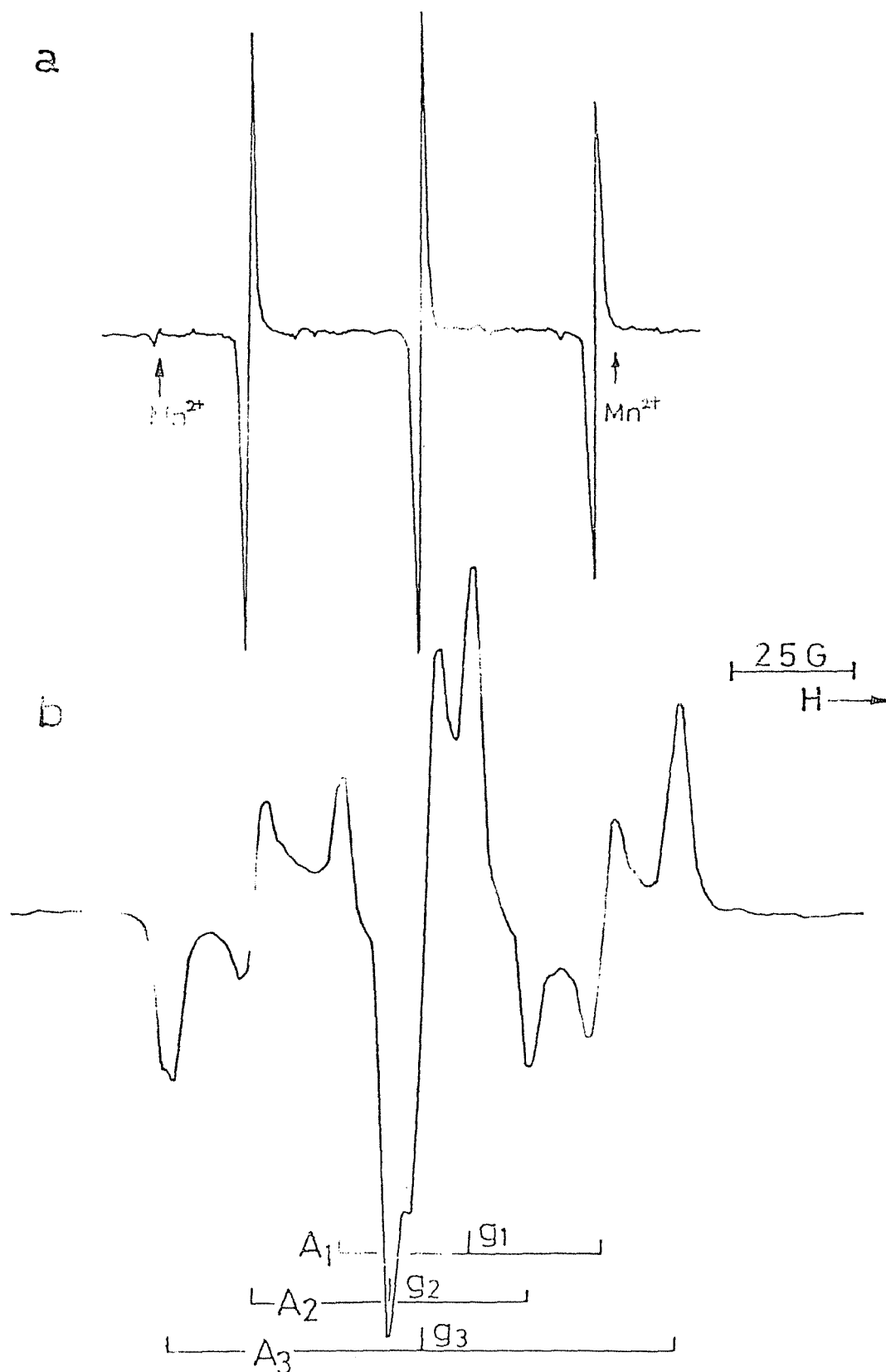


Fig. 9 ESR spectra of the ND-d₁₂ cation radical recorded at
 a) -30°C and b) -196°C.

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 ニトロソデズレン- d_{12} (ND- d_{12})，2,4,6-トリ- α -ブチルニトロソベンゼン (BNB) のイオンラジカルの 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ついてのみ行ったが，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。

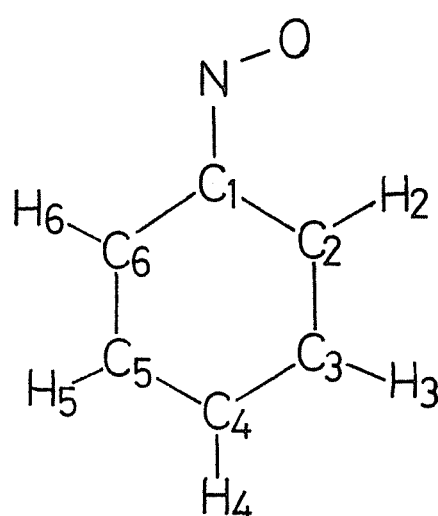
INDO 法による分子軌道計算の基礎となる座標を下に図示した。アニオン，カチオン及び中性 NB にあって，そのベンゼン環の構造に変化はないと仮定した。計算に用いた，C-H 結合距離 ($R_{\text{C-H}}$) 及び，C-C 結合距離 ($R_{\text{C-C}}$) は p -ブロモニトロソベンゼンの X 線回析で得られた値を用いた⁶⁾。C-N 結合距離 ($R_{\text{C-N}}$)，N-O 結合距離 ($R_{\text{N-O}}$)，及び結合角 CNO ($\angle \text{CNO}$) をパラメーターとして，エネルギー最小値を

Table 1
Isotropic ESR Parameters for Nitrosobenzene (NB) and
2, 4, 6-Tri-tert-buthylnitrosobenzene 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

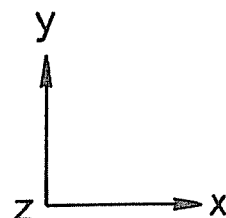
- Ref. a) D. H. Levy and R. J. Myers, J. Chem. Phys., 42, 3731 (1965);
 b) E. J. Geels, R. Konaka, and G. A. Russell, Chem. Commun. 13 (1965);
 c) G. Cauquis, M. Genies, H. Lemaire, A. Rassat, and J. P. Ravot,
 J. Chem. Phys. 47, 4642 (1969);
 d) M. Shiotani, S. Murabayashi and J. Sohma, Int. J. Rad. 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、 $RC-N$ をパラメーターとして得られた全エネルギーを $RN-O$ の函数として示したのが Fig 10 である。 $RC-N = 1.42 \text{ \AA}$, $RN-O = 1.20 \text{ \AA}$ において、エネルギーは最小になる。次に、 $RC-N = 1.42 \text{ \AA}$, $RN-O = 1.20 \text{ \AA}$ 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

$\angle CNO = 120^\circ$, $RC-N = 1.40 \text{ \AA}$ に固定し、 $RN-O$ をパラメーターとして得られた結果を Fig 12-a に示した。 $RN-O = 1.25 \text{ \AA}$ において、全エネルギー最小値が得られた。次に、 $\angle CNO = 120^\circ$, $RN-O = 1.25 \text{ \AA}$ に固定し、

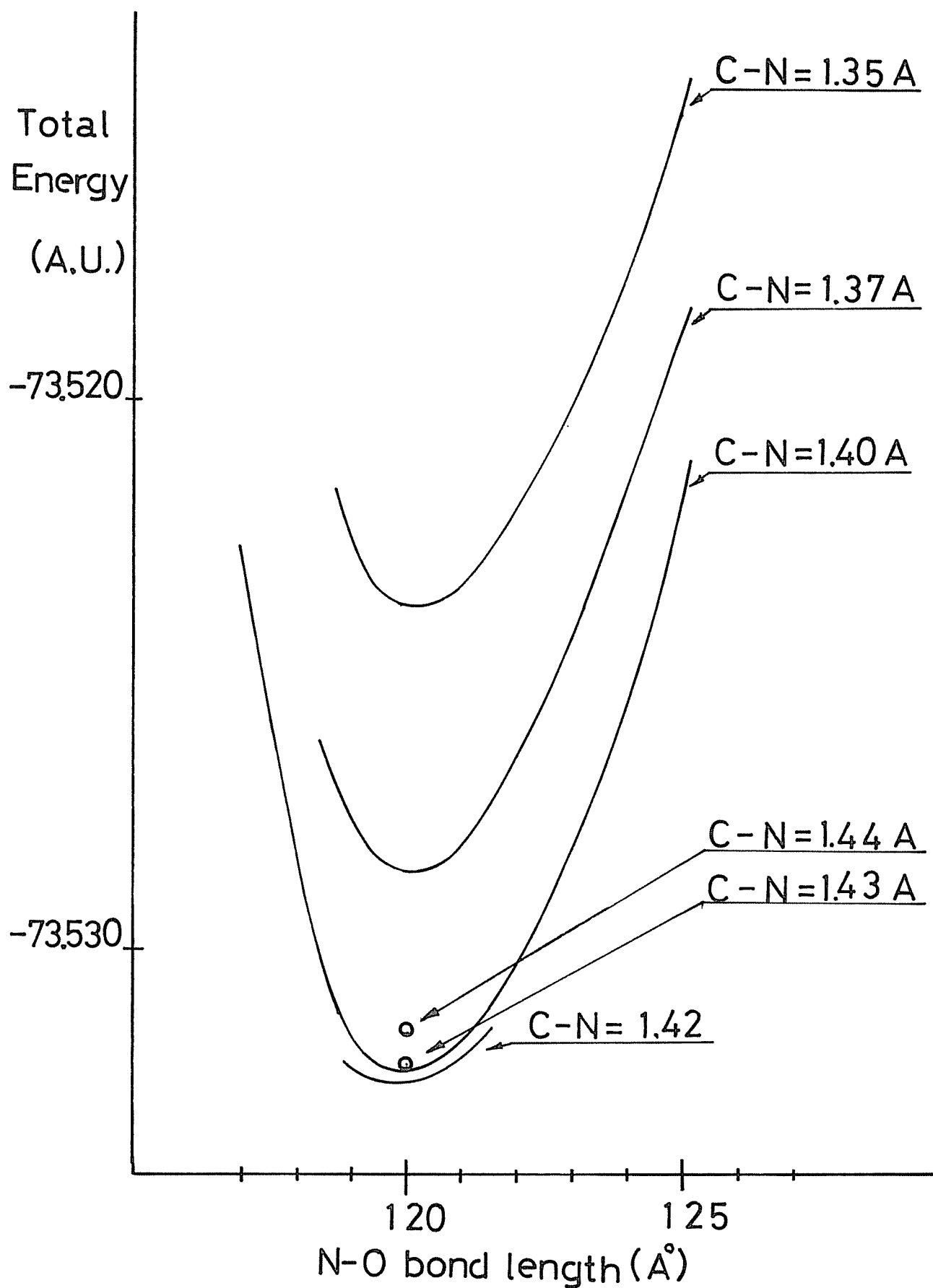


Fig. 10 Variations of total energy vs. N-O bond length.

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

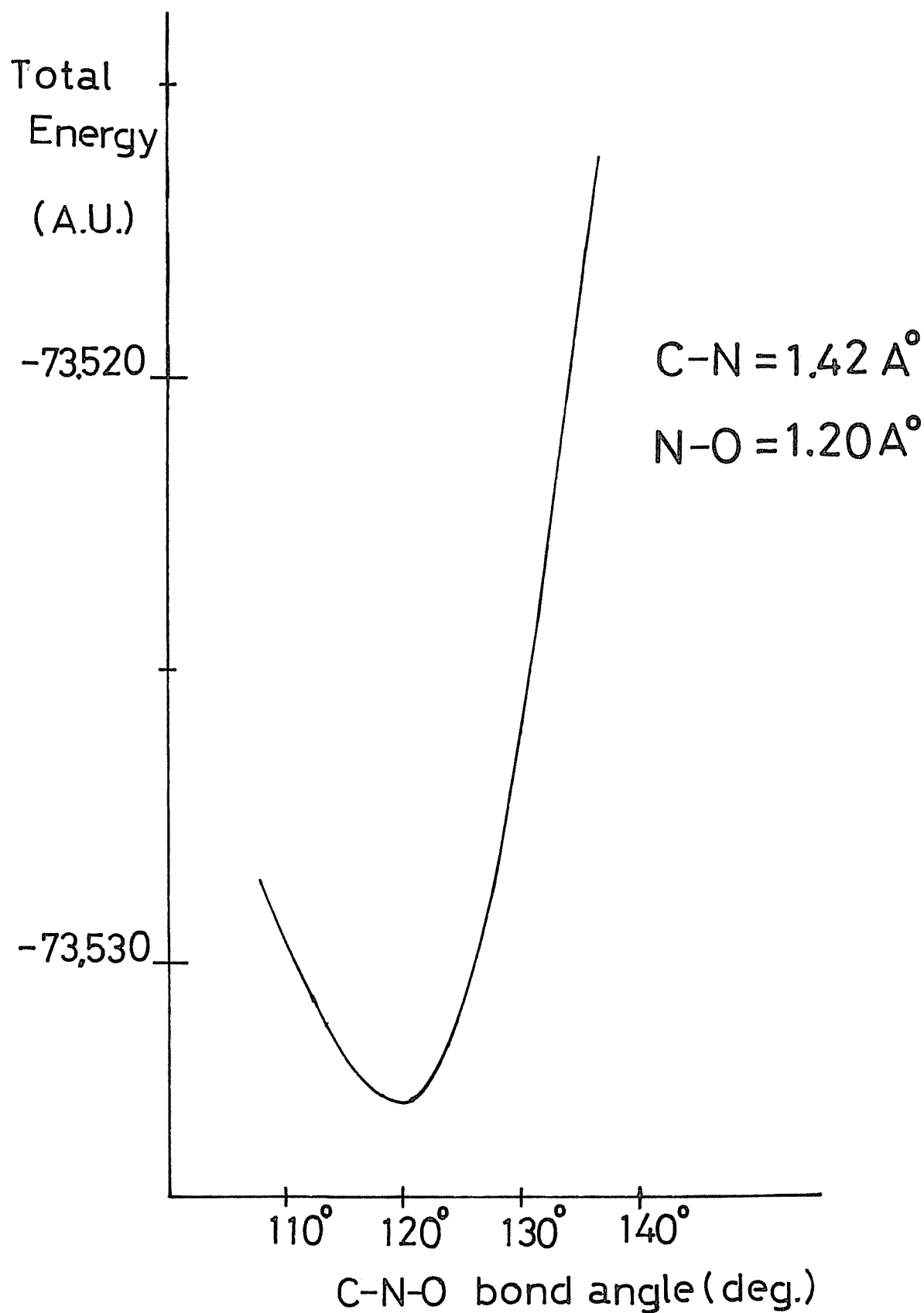


Fig. 11 Variation of total energy evaluated by INDO method versus C-N-O bond angle.

R_{C-N} を 10° ランク-ター とした。その結果が Fig 12-b である。 N_{C-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。 $R_{C-N} = 1.39 \text{ \AA}$ において、最小値となる。 Fig 13 には、 $\angle CNO$ を 10° ランク-ター とし得られた結果を示した。結局、 $\angle CNO = 115^\circ$, $R_{C-N} = 1.39 \text{ \AA}$, $R_{N-O} = 1.25 \text{ \AA}$ において全エネルギーの最小値が得られた。中性 NB に対し、 R_{C-N} が小さくなり、逆に R_{N-O} が大きくなっていく。さらに、 $\angle CNO$ は小さくなっていく。 NB アニオン⁷⁾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⁷⁾中の電解還元により生じた NB アニオン⁷⁾の等価性軌道結合定数より、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、その不対電子密度の計算は Goodman らの磁気 10° ランク-ターを用いて行った。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い一致を示している。即ち、フェニル基の全ての 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⁷⁾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

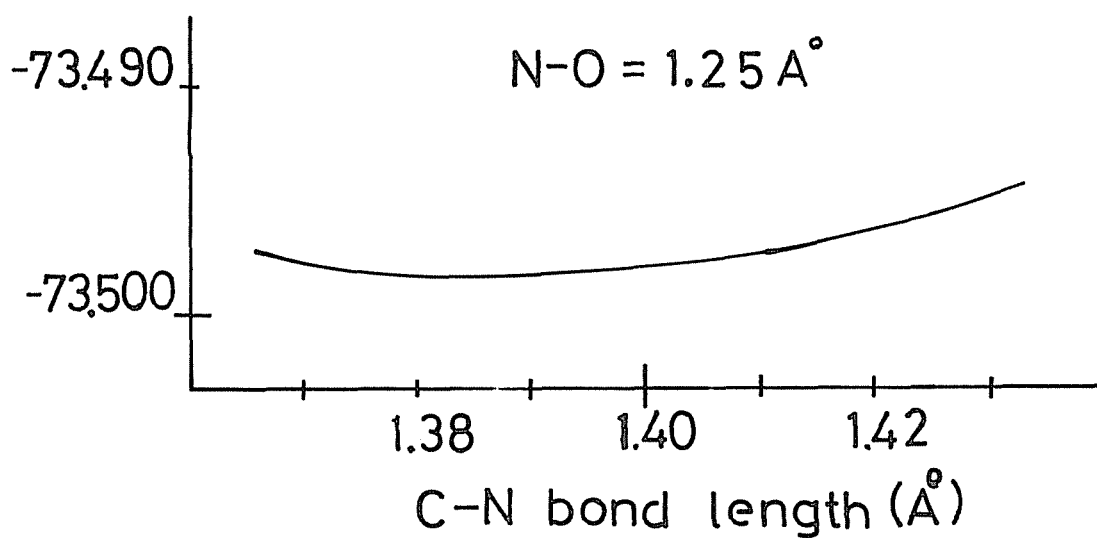
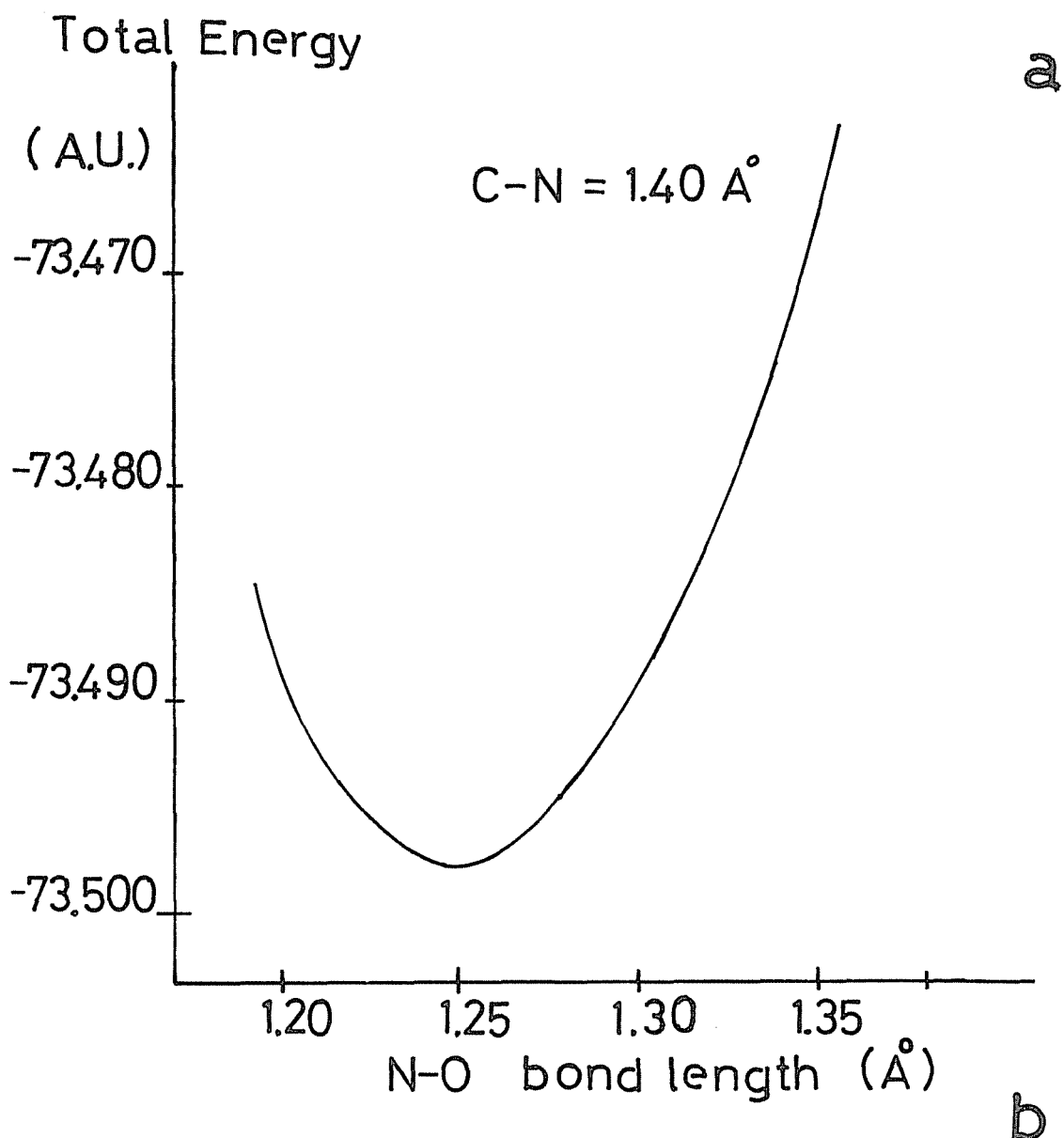


Fig. 12 Variation of total energy evaluated by INDO method versus
 a) N-O bond length and b) C-N bond length.

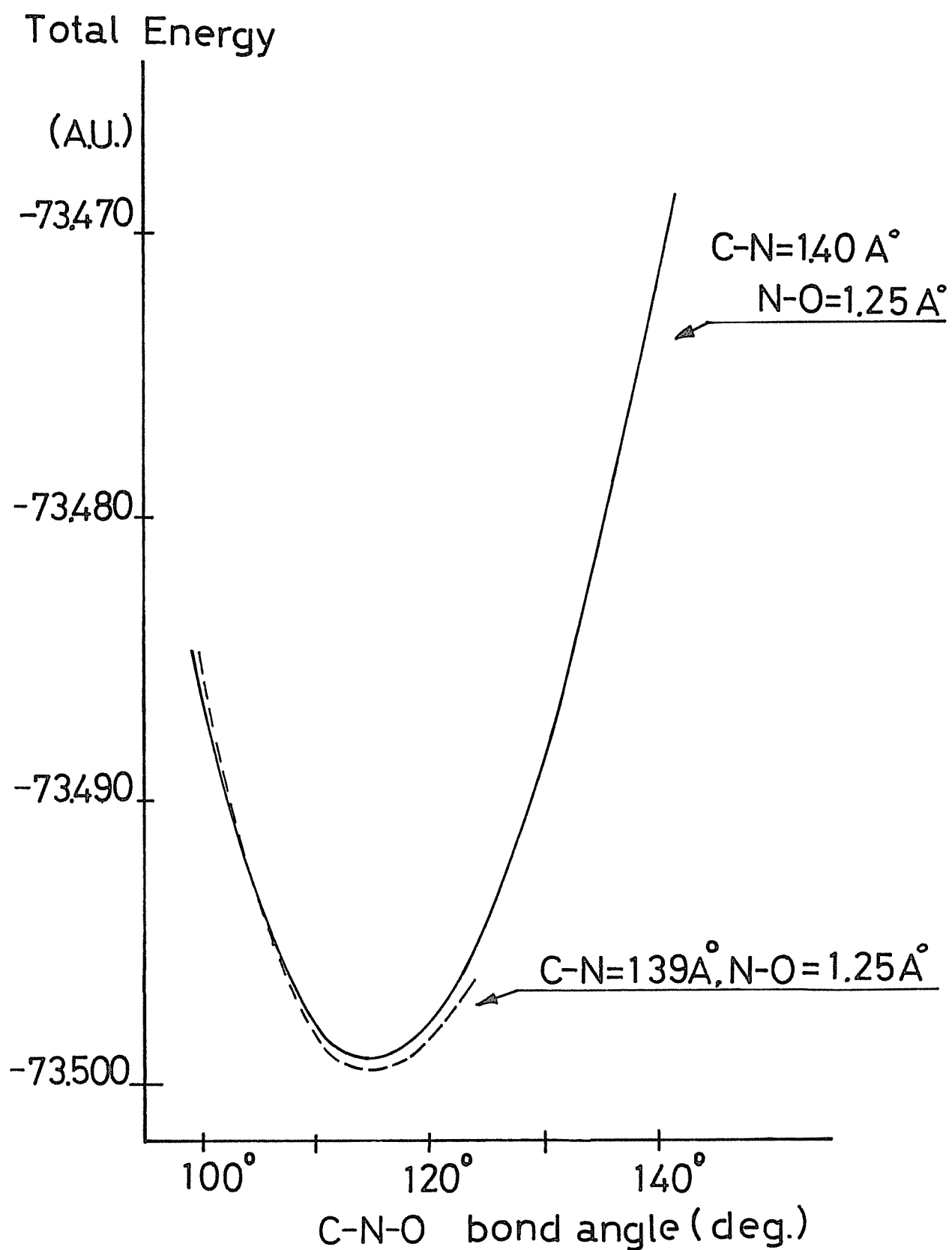


Fig. 13 Variation of total energy evaluated by INDO method versus C-N-O bond angle. Each curve corresponds to the various length of C-N bond.

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)水素により大きく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。

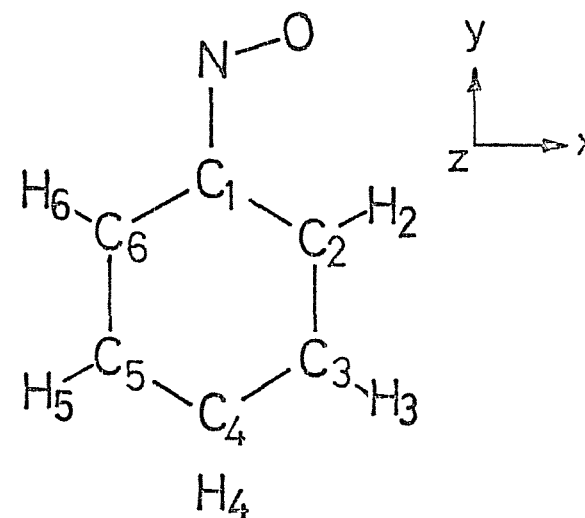
iii) ニトロソベンゼンカチオン

R_{N-O} を $1.19 \text{ \AA}$ 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 $1.35 \text{ \AA}$ 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磁気結合定数の値より, 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



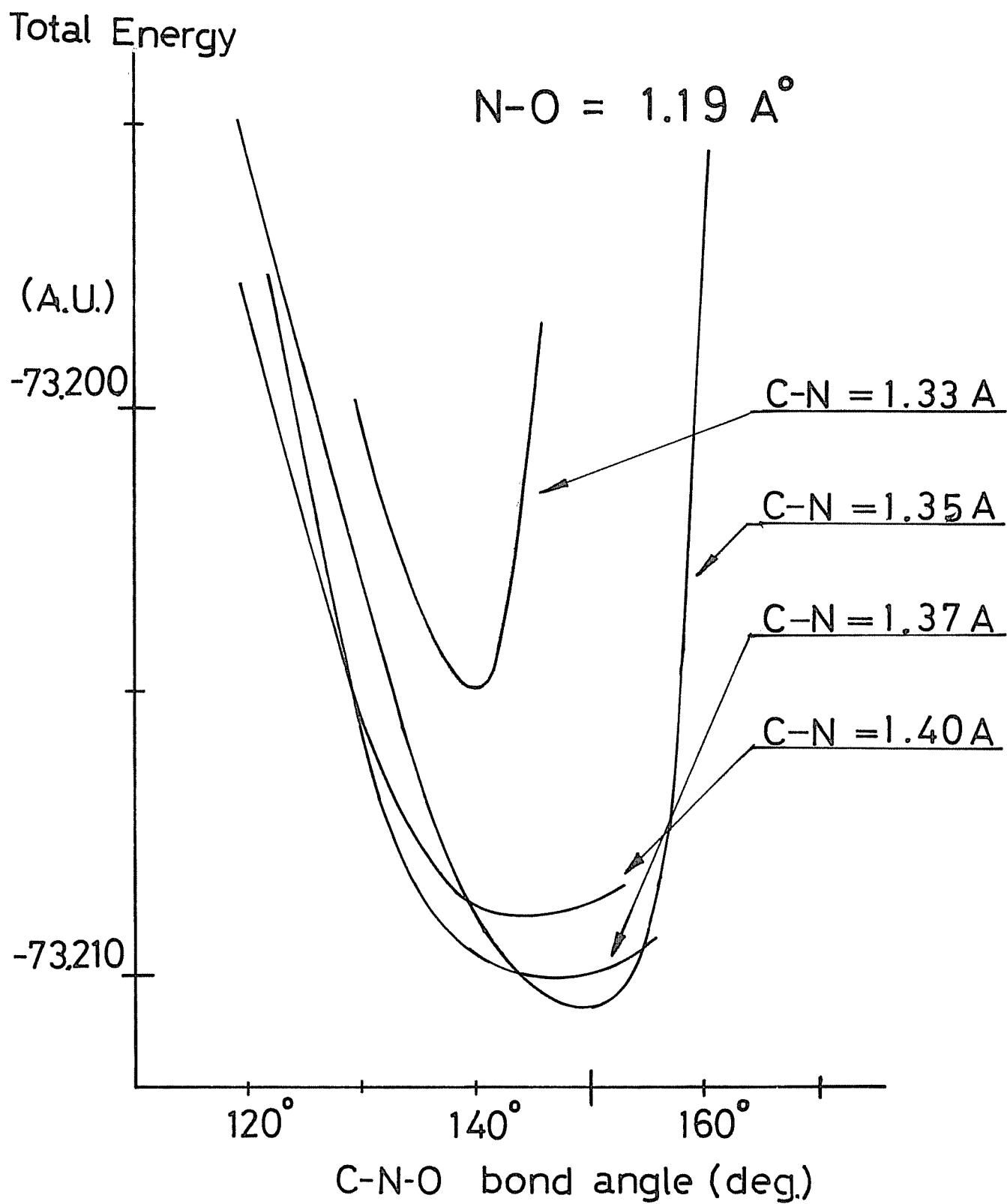


Fig. 14 Variation of total energy evaluated by INDO method versus C-N-O bond angle. Each curve corresponds to the various length of C-N bond.

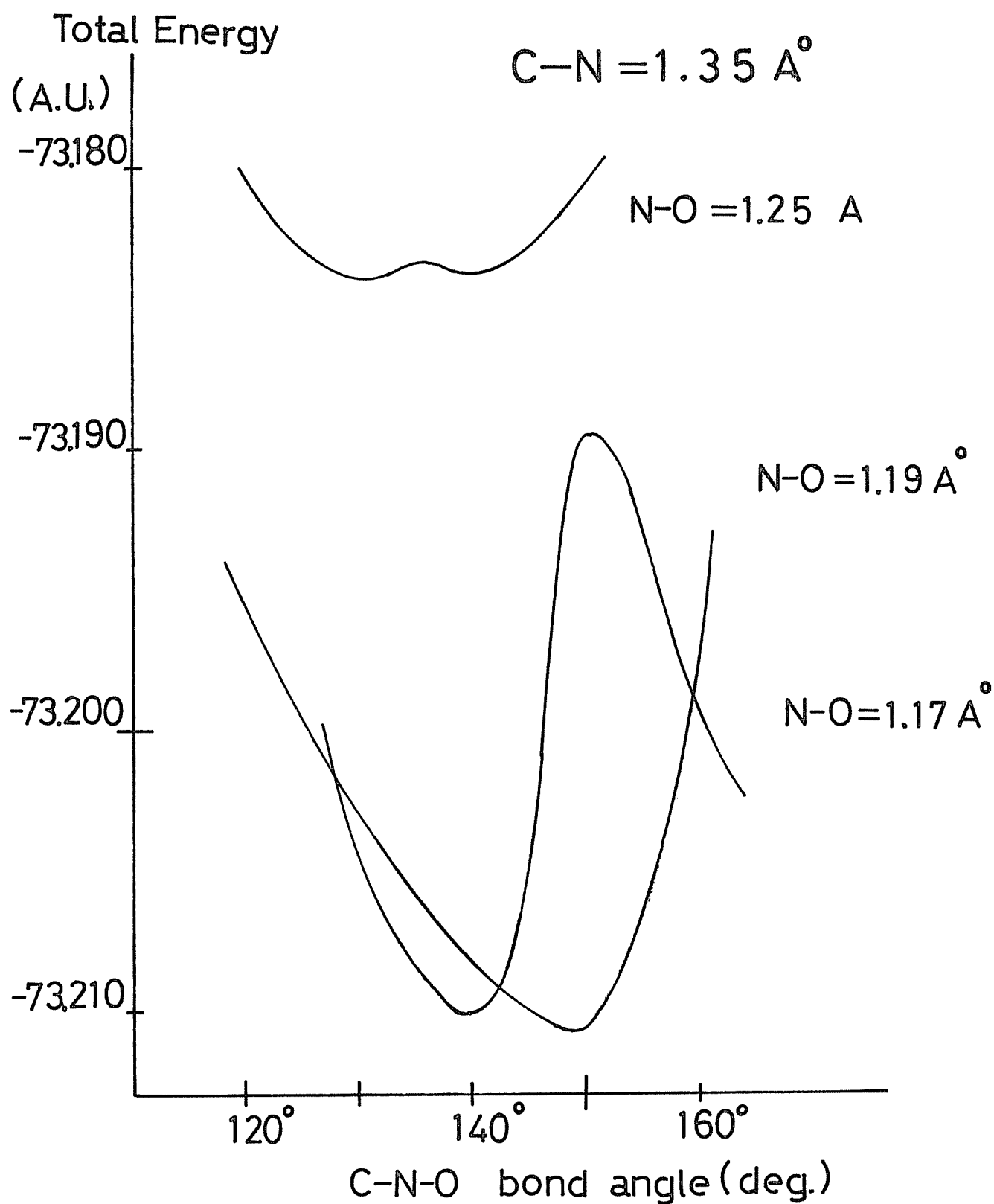


Fig. 15 Variation of total energy evaluated by INDO method versus C-N-O bond angle. Each curve corresponds to the various length of N-O bond.

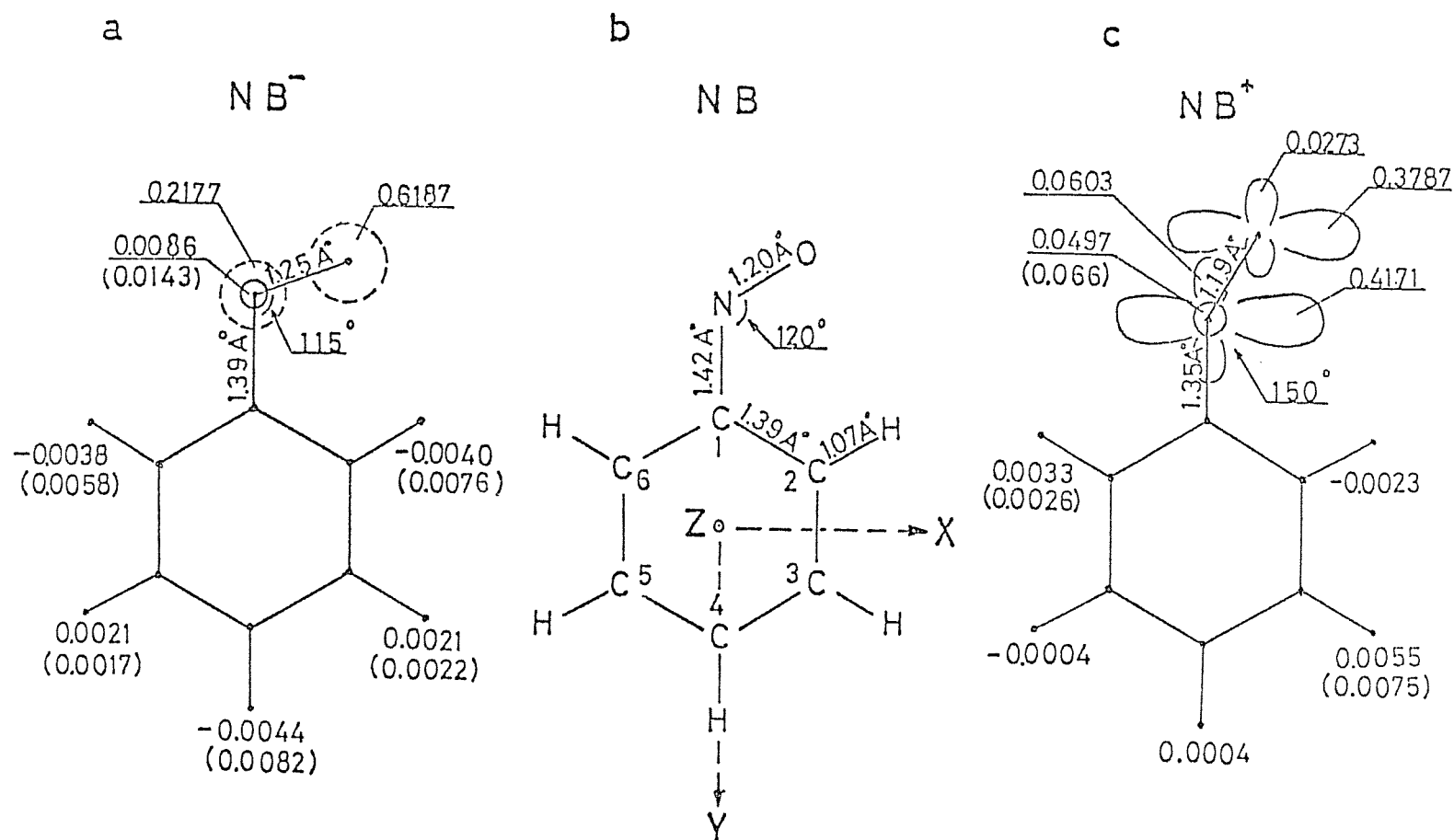


Fig. 16 The molecular structure of a) NB^- anion, b) neutral NB , c) NB^+ cation corresponding to the energy minimum determined by INDO calculation. The spin density on Hydrogen 1S, Nitrogen 2S, 2P and Oxygen 2S and 2P atomic orbitals are also shown. The dotted circles mean the N and O 2Pz atomic orbital. 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，水素核によるホムスが現われていた。しかし，その帰属に下記の点が不明であった。

- 1) 3.8Gのホムスを示す1コのメタ位水素は，3位あるいは5位いつれであるのか。
- 2) 1コ又は3コの水素による1.3Gのホムスが観測されたが，いつれの水素であるのか。

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，それぞれ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のホムスを与える水素は3位の水素に帰属するのが妥当である。
- 2) 残りの4コの水素のうち，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のホムスを与えたのは1コの水素であり，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え合せると，このINDO法の計算結果は実測値とかなり良一致を示しているといえる。

一方，Gauguinらの実験は液相で行なわれたため，等方性ホムスを与えるs軌道の不対電子密度しかわからない。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 にてホム線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 ρ_{H} 分離中の最大主値方向が、N 原子の 1 つの 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 と良い一致を示している。以上の様に実験の ρ_{H} 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いことより、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 π 軌道を占有する π ラジカルであることが明確に結論される。

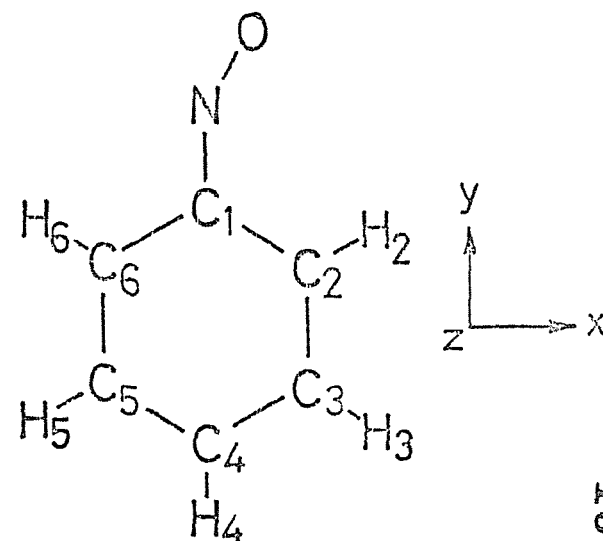
IV) ニトロソ化合物カチオンラジカル の固相 ESR スペクトル

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 の固相での買入性スペクトルを解析することにより、N 核の ρ_{H} 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、 ρ_{H} 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 π 軌道の水素核あるいは他の水素核による ρ_{H} 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、これらの等分も含めた値である。故に、N核による $\rho_{\text{H}}^{\text{H}}$ 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。ニトロソ化合物のアニオンの $\rho_{\text{H}}^{\text{H}}$ 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、この現象はアニオンラジカルが 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っ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。特にカチオンラジカルの安定構造では、結合角 $\angle \text{CNO}$ が広がるため、置換基の影響は小さいと考えられる。事実、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ 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EPR $\rho_{\text{H}}^{\text{H}}$ ラ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 $\rho_{\text{H}}^{\text{H}}$ 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 は N 核 の $h.f.s.$ と も 軸 対 称 か ら ず れ て い 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 。 ニニ 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 が わ か っ た 。 ま た , そ の 不 対 電 子 密 度 は $\rho(p_x) > \rho(p_y) > \rho(p_z) \neq 0$ で あ っ た 。 従 っ て , N 核 の 異 方 性 $h.f.s.$ 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 い 。

ニニ 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 し ら 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 。

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

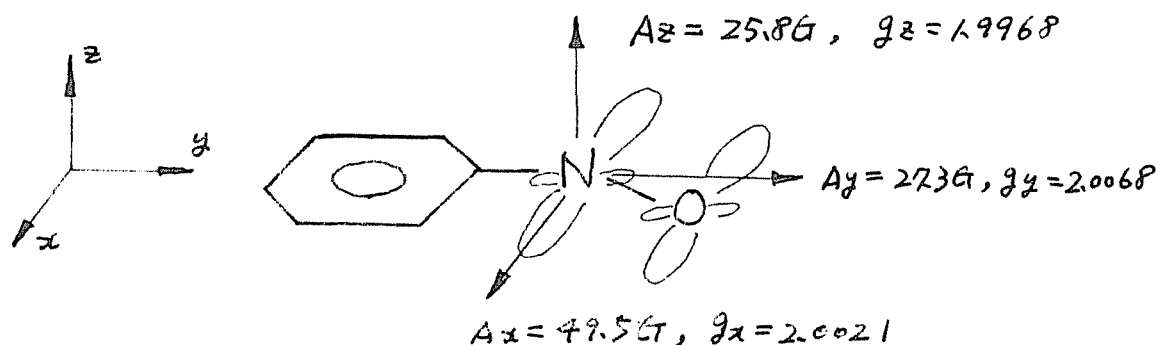
$$A_2 = A_y = a - bx + 2by$$

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

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 a, b の主値を代入すると, $a = 34.2 \text{ G}$, $b_x = 29 \text{ G}$, $b_y = 0.5 \text{ G}$ が得られた。この異方性項の a, b の分離値より, $2p_x, 2p_y$ 軌道のスピニ密度を算出すると, $p(p_x) = 0.47$, $p(p_y) = 0.03$ となる。この値は, INDO法の計算により得られた値 $p(p_x) = 0.42$, $p(p_y) = 0.06$ とほぼ一致する。故に, a, b の主値の主軸が, それぞれ x, y, z 方向に一致するとした仮定は妥当であったと思われる。故に, 最大分離ゆきをもつ 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 a, b の主値及び 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，一つの主軸はその対称面の垂線方向と一致する。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方向と一致する。故に求まる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 と主軸が一致している求まる主値 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方向及びz方向の主軸に対応するかわからない。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⁾

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

$\xi = 2$, $g_0 = 2.0023$ 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。

スピニ軌道結合定数 ξ として, C, N, B の ^1O に對し, 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數に對応する。

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

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

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

即ち, $\psi_{i \rightarrow m}$ は占有軌道 ϕ_i の β スピニが ϕ_m に励起した場合に對應し, $\psi_{m \rightarrow j}$ は基底状態 ϕ_m の α スピニが励起状態 ϕ_j に励起した場合に對應する。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 に對應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, 基底状態に對し, 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。

$$(g_x = 2.0024)$$

$$g_y = 2.0043$$

$$g_z = 2.0025$$

實測した, y 及び z 方向の二つの主値のうち, 1つは positive shift, 他の1つは negative shift であった。それらに對し, 二の計算結果は共に 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、実験値 2.0068 は g_y に、1.9968 は g_z に対応するものと考えられる。この結果は、 $h.f.s.$ 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 $h.f.s.$ 及び g 値の主値、並に主軸の同定は正しいものと考えられる。

5 - 4 結 論

NB, BNB などの芳香族ニトロソ化合物のステートトラップング剤は、アルカン及び四塩化炭素中での低溫放射線分解により、カチオンラジカルが生成する。また、 CH_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、の軌道に不対電子が存在するラジカルである。

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、タイプを打っていたいただいた武田さん、校正を牛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、図の作成まで牛伝ってくれた思川君、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。