



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	被照射クロロメタンのESRスペクトル
Author(s)	相馬, 純吉; Sohma, Junkichi; 柏原, 久二 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 511-519
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40743
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_511-520.pdf



被照射クロロメタンの ESR スペクトル

相馬純吉 柏原久二
小松剛 高橋幹

ESR Spectra of the Irradiated Chloromethanes

Junkichi SOHMA, Hisatsugu KASHIWABARA
Tsuyoshi KOMATSU and Tsuyoshi TAKAHASHI

Abstract

ESR spectra were observed from a family of the irradiated chloromethanes, such as carbon tetrachloride, trichloromethane, dichloromethane. Both the irradiation and the observation of ESR were made at 77°K. The observed spectra show the characteristic features in structure for each chloromethane being independent of the nature of the irradiation. Formation and trapping of the hydrogen atom after the irradiation were confirmed for the chloromethanes holding hydrogen in themselves by the appearance of the ESR spectrum of hydrogen atom. No ESR spectrum from chlorine atom was found for each of the chloromethanes, although the existence of this atom in the irradiated samples is considered to be quite reasonable. The reason for this non-appearance of the chlorine spectrum was discussed. Through the systematic consideration over the family of the irradiated chloromethanes, the radicals which were produced by the irradiation and trapped at 77°K were plausibly identified for each species of the chloromethanes.

1. 序 論

有機化合物を UV 又は高エネルギーの放射線で照射すれば、放射線によって化学結合が切断され、遊離基を生ずることはよく知られている。或る有機化合物を放射線で照射すれば、どんな種類の遊離基を生ずるかを知ることは放射線化学の立場から云っても重要であり、又、放射線下における物性を考察する時の基礎知識となるものである。従って、これ迄にも、有機物に対する放射線効果に関する研究は、数多くの物質について種々の実験方法を駆使して行なわれてきた。しかし、その多くのもは各種の炭化水素であって、halogen を含む有機化合物についての系統的な研究は、著者の知る限り、Ayscough 等の最近の報告¹⁾のみである。しかし、彼等の研究の重点はアルキル型の遊離基にあって、塩素を含む遊離基を論じていない。

遊離基はその本質上、常磁性であるので、一般に、特有の電子スピン共鳴スペクトル (ESR

スペクトル) が観測され、この ESR スペクトルは遊離基の同定に非常に有用である。塩素を含む最も簡単な有機化合物であるクロロメタンを γ 線照射して生ずる遊離基からの ESR スペクトルについては、Webb²⁾ 等が報告しているが、X 線、UV 等による照射効果の差異及び、そのスペクトルの帰因する遊離基については、彼等は何も論じていない。我々は、メタンの塩素 4 置換体である四塩化炭素、3 置換体のクロロフォルム、2 置換体のジクロロメタンを UV、X 線、及び γ 線で照射し、その ESR スペクトルを観測した。これらの data と Ayscough の報告しているメタンの置換体、モノクロロメタンを γ 線照射して生ずる ESR スペクトルとを併せて考察することによって、ESR スペクトルからクロロメタンを照射して生ずる遊離基を同定し、これらの化合物に対する放射線の効果を系統的に論じようと試みた。

2. 実 験

2-1 実験装置及び試料

ESR スペクトルは日本電子 KK 製 JES-3B 型 ESR スペクトルメーター (X バンド) を用い、100 Kc 変調で観測した。ESR の測定は 77°K で行なったが、これは、マクロ波の共鳴空腔に液体窒素を入れた Dewar を挿入し、その Dewar の中に試料管を入れて行なった。

UV (紫外線) の照射は、東芝製の光化学用水銀ランプ H 400 P (100 W) で行なった。X 線は加速電圧 70 KV、陽極電流 30 mA の条件で照射し、その線量率は約 1×10^8 roentgen/min である。 γ 線は 3000 キュリーの ^{60}Co を線源とする γ 線照射装置を用い、線量率 7×10^5 roentgen/hour で照射した。

照射の温度は、UV、X 線、 γ 線いずれの場合も、77°K である。

試料は市販特級を用い、十分に溶存酸素を去除いた後に密封し、それを照射した。X 線、及び γ 線を照射した場合には、ガラス製の試料管に放射線損傷を生じ、これが余分な ESR スペクトルの原因となるので、試料管を熱してこれを除いた。この加熱に際しては、試料中に生成された遊離基が減衰しない様に十分に注意した。

2-2 実験結果

I. 四塩化炭素 CCl_4

UV を 7 時間照射した後に観測したスペクトルを Fig. 1 (a) に示す。Fig. 1 (b) には、 γ 線を 3 時間照射した後に得られたス

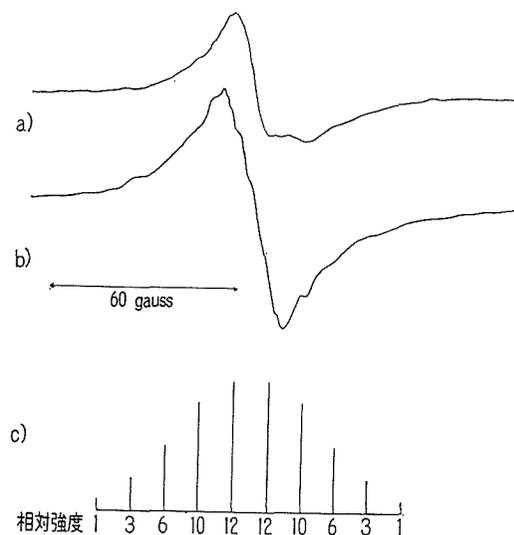


Fig. 1. ESR spectra of irradiated carbon tetrachloride.

- a) UV irradiation b) γ rays irradiation
c) the constructed spectrum from the assumed radical

ペクトルである。Fig. 1 より、UV, γ 線いずれで照射した場合も、得られる ESR スペクトルの主な特徴は一致していることがわかる。即ち、このスペクトルは、大体に於て幅広い一本線で、その peak-peak の線幅は約 21 gauss である。このスペクトルは diffuse ではあるが、2, 3 のピークが明瞭に現われている。これは、本来、細く分離したスペクトル線であるが、その分離幅が線幅より小さいために各線が重畳してならされてしまい、一見幅広いスペクトル線として観測されたものであることを意味している。

四塩化炭素を照射すれば、どの場合も無色から黄色に変色する。この色は昇温すれば消えるが、消えた後は ESR スペクトルも観測されない。

II. トリクロロメタン (クロロホルム) CHCl_3

Fig. 2 (a), (b), (c) にクロロホルムを UV, X 線, γ 線で照射した後に得られる ESR スペクトルを示す。又、図には示さなかったが、分離幅が 508 ガウスの二重項が観測された。これは明らかに水素原子に由来する

ESR スペクトルである。照射時間はいずれも、四塩化炭素の場合と同じにした。照射後、クロロホルムも無色から pale purple に変色し、昇温すれば色は消える。クロロホルムの場合も、ESR スペクトルの特徴は UV, X 線, γ 線等放射線の種類に依存しない。スペクトルの全体の形は、四塩化炭素のスペクトルと似ているが、若干非対称になっている。更に四塩化炭素より

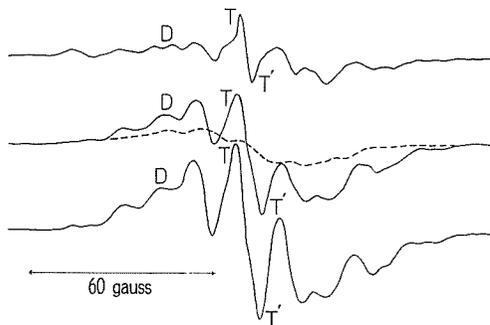


Fig. 3. ESR spectra of irradiated dichloromethane.

- a) UV irradiation
- b) X-rays irradiation, dot line means the spectrum after heat treatment
- c) γ rays irradiation

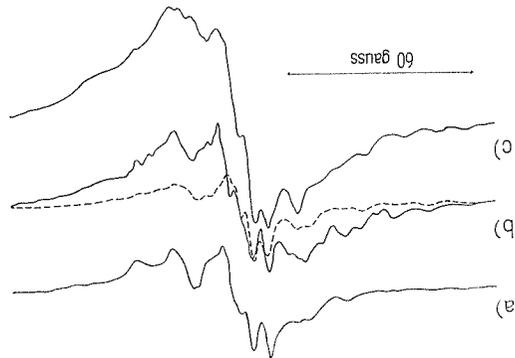


Fig. 2. ESR spectra of irradiated trichloromethane.

- a) UV irradiation
- b) X-rays irradiation, dot line means the spectrum after heat treatment
- c) γ rays irradiation

もはっきりした peak が多数現われており、スペクトル線に超微細構造 (*hfs*) があることは明らかである。Fig. 2 (a) 同図に点線で示したスペクトルは、77°K で照射した試料を 115°K に昇温し、その温度に 70 秒放置した後、再び 77°K で測定した場合のスペクトルである。昇温しないスペクトルと比較すれば、吸収図形は変化しないで、強度のみが減少したことがわかる。一方、水素原子のスペクトルは上述の様に試料の温度を上げた場合には完全に消えてしまう

III. ジクロロメタン (CH_2Cl_2)

Fig. 3 (a), (b), (c) にこの試料を UV, X 線, γ 線で照射した際に観測される ESR スペクトルを示す。このスペクトルは非対称であり, 多数のピークからなる複雑な構造を持っている。しかし, この場合も, UV, X 線, γ 線等照射線源による相異はなく, Fig. 3 の (a), (b), (c) でスペクトルのピークの数, 位置及びその相対強度は略々同じに現われる。Fig. 3 (a) に点線で示した吸収図形は試料を昇温させた後 77°K で観測したスペクトルである。この昇温後得られたスペクトルは, 昇温以前のものと同様の部分ではあまり変わっていないが, Fig. 3 (a) の T , T' と示した中央のピークの強度が著しく減少している。このことは, 照射直後のスペクトルは消滅速度の異なる二種類の遊離基に由来していることを意味している。又, 図には示さなかったが, クロロホルムの場合同様水素原子からのスペクトルが観測された。この試料の場合も, 水素原子からのスペクトルは昇温後, 消滅してしまう。ジクロロメタンは照射によって変色しなかった。

上記の三種の物質を照射した際, 塩素原子が生ずる可能性があるので, 広い磁場にわたって塩素原子からの ESR スペクトルを探したがこのスペクトルは観測されなかった。

3. 考 察

3-1 放射線による効果

上記三種類のクロロメタンを照射して得られる ESR スペクトルは, 放射線の種類によらず, 各物質夫々特有のスペクトルを示す。従って, UV, X 線, γ 線で, これらの物質を照射した場合, 放射線の種類による効果は支配的でなく, どの放射線を用いても同じ種類の遊離基が主として生成されることがわかる。ジクロロメタンの場合には, ESR スペクトルは一見, UV, X 線, γ 線等の放射線の種類によって若干異った吸収図形を示す様に見える。しかし, この物質からの ESR スペクトルは昇温後, 明らかに形が変わるので, 少なくとも昇温以前のスペクトルは, 少なくとも二種類の遊離基に由来するもので, これらの遊離基は夫々消滅速度を異にするものと考えられる。Fig. 3 (a) の T , T' を示されるピークは早く減衰する遊離基の寄与によるものであるし, 同じスペクトルのピーク D は中央のピーク T , T' の影響が殆んどないと考えられるから, 昇温後も生き残る減衰の遅い遊離基のよい目安となる。今, この二つのピークの強度比 T/D をとれば, この比は上の二種類の遊離基の濃度比に比例する。この比を UV, X 線, γ 線照射の各場合について観測したスペクトルから求め, それを表-1 にまとめた。表-1 には, 照射時間をも示してある。この表から二種類の遊離基の濃度比は, 照射時間が増加すれば増加していくことがわかる。即ち, ピーク T の原因となっている遊離基は昇温によって消えてしまう遊離基であるが, この遊離基は照射による生成効率がよく, 照射時間が長い程余計生成されるものと思われる。従って,

表-1

放射線の種類	X ray	γ ray	UV
T/D	1.74	2.05	2.86
照射時間	2.5 hr	3 hr	7 hr

被照射ジクロロメタンからの ESR スペクトルの UV, X 線, γ 線照射による差異も, 放射線の種類に原因すると考えるよりも, 照射によって同じ種類の遊離基が生成されるが, 減衰速度及び生成効率が異なるため, 照射時間の差異によって, その相対濃度が異なり, 従って, その濃度比に比例して重畳された ESR スペクトルが変化し, それが吸収スペクトルの見掛の形の変化と観測されると考える方が自然である。クロロホルム, ジクロロメタンの様に, 水素を含むクロロメタンを照射すれば, 放射線の種類によらず, 水素原子が生ずることが確かめられた。この水素原子は昇温によって直ちに消滅し, その ESR スペクトルは観測されなくなるが, 同じ熱処理をしても他の遊離基に由来する ESR スペクトルは強度が多少減ずるのみで, 依然観測することが出来る。従って, これらの遊離基の消滅速度は, 水素原子よりも遙かに遅い。これは遊離基の消滅反応は拡散律速であり, 水素原子の易動度が他の分子に比べて遙かに小さいことを思い起こせば当然のことである。又, 水素原子の生成は, 照射の二次効果で生ずるとは考えられず, 放射線によって化学結合が切られた結果水素原子が生成されるものと考えられる。消滅速度が早く, reactive な一次生成物である水素が認められることは, 一次生成物が変化して起こる二次的な反応があまり進んでいないことを意味する。従って, Fig. 1~3 に示されたスペクトルの原因となる trap された遊離基はクロロメタンの結合が放射線によって切断されることによって生じたものとするのが妥当である。

クロロメタンでは, 水素原子が放射線によって生成されるのと同様に, 塩素原子が生成される可能性がある。しかし, 前節で述べた様に, 塩素原子からの ESR スペクトルは観測されなかった。

この原因としては, 以下 3 のつの可能性がある。1) C-Cl 結合は放射線によって切断されない。2) 放射線の一次効果で結合が切断され塩素原子は生成されるが, 速い逆反応のため塩素ガス等になり, 77°K では塩素原子が安定には存在し得ない。3) 塩素原子は放射線によって生成され, 試料中に存在するが, その ESR スペクトルは観測されない。第 1 の可能性は, UV 照射の場合にはあり得るかも知れないが, X 線, γ 線の様な高エネルギー照射しても切断されない化学結合は考えられない。むしろ Ayscough¹⁾ の報告によれば, C-Cl 結合は C-H 結合より切断されやすいという事実がある。従って, 第 1 の可能性はないと結論出来る。第 2 の可能性については, 塩素原子よりも, 易動度及び reactivity の大きい水素原子さえも 77°K で trap されている。従って, 塩素原子が同じ条件で trap され得ないと考えるのは極めて不自然である。第 3 の可能性について考えよう。これは塩素原子は十分存在しているが ESR スペクトルが観測されないという場合である。塩素原子の基底状態は $^2P_{3/2}$ であり, 価電子は $l=1$ の角運動量を持つ。且つ, 電子のスピン (s) と軌道運動量 (l) との結合は十分強いので, g 値は約 $\frac{4}{3}$ となる。この l, s 結合のため, エネルギー状態は, 磁場がない時でも分離の大きさは原子の全角運動量と結晶場とのなす角 θ に依存する。今, 試料はガラス状に凍結しているので, この角は分布しており, 従って, この状態での塩素からの ESR スペクトルは, 極めて幅広くなって観測

されない。又、 l, s 結合のため、スピナー格子緩和時間が短くなり、これも線幅を広くする原因となる。この様に、塩素原子からの ESR スペクトルは観測されない可能性が大きい。事実、当然塩素原子が存在すると考えられる場合にも、ESR スペクトルは観測されなかった例が多数報告³⁾されている。

上述の議論より、クロロメタンの場合も、放射線によって塩素原子は生成されるが、その ESR スペクトルは観測されていないと結論出来る。

上述の考察より、Fig. 1~3 に示される ESR スペクトルの原因となる遊離基は、放射線が直接化学結合を切って生じた遊離基であって、クロロメタンから水素原子又は塩素原子がとれたものと考えられる。従って、その遊離基の型は $\begin{matrix} X \\ X-C* \\ X \end{matrix}$ (X は水素又は塩素、 $*$ は不対電子) であって、不対電子の軌道は p_z となるであろう。従って、この遊離基の炭素の電子配置は、 sp^3 よりむしろ sp^2 で、平面的な構造に変型する。このことは、メタンについて確かめられている⁴⁾。又、平面的な構造の場合には、一般に g 値及び超微細構造の大きさは異方性を持つ。殊に、水素と塩素とを含む非対称な分子ではこの異方性が一層著しくなり、 ClO_2 の ESR スペクトルで示される様に、この大きな異方性のため観測される ESR スペクトルは非対称になると予想される。クロロホルム、ジクロロメタンを照射した時のスペクトルが非対称なのはこの理由によるものと思われる。

3-2 遊離基の同定

I. 四塩化炭素 CCl_4

前節に述べた様に、Fig. 1 の ESR スペクトルの原因となる遊離基は放射線が化学結合を切断することによって生ずる遊離基である。従って、四塩化炭素の場合は $*CCl_3$ と塩素原子である。塩素原子は存在しても ESR スペクトルが観測されないから、Fig. 1 のスペクトルの原因となる遊離基は $*CCl_3$ である。塩素原子核のスピンは $I=3/2$ であるから、不対電子が 3 ヶの塩素原子核と同等の相互作用をすれば、 $2I+1=2 \times \frac{3}{2} \times 3+1=10$ 本の超微細構造が生じ、その相対強度は Fig 1 (c) に示す様に 1, 3, 6, 10, 12, 12, 10, 6, 3, 1 となる。今、塩素原子核による分離幅を 13 gauss ととり、線幅と分離幅の比を約 0.9 にとれば、 $*CCl_3$ から理論的に予想されるスペクトルは、実験で得られたものに非常に近くなる。

以上のことから、四塩化炭素を UV, X 線, γ 線で照射して生ずる遊離基は $*CCl_3$ 及び塩素原子であると考えられる。

II. ジクロロメタン CCl_2H_2

放射線による結合の切断で生ずる遊離基は、 $*CHCl_2$, $*CH_2Cl$, 水素原子, 及び塩素原子である。水素原子に由来するスペクトルが観測されることは既に述べた。又、前述の考察より塩素原子は存在してもその ESR スペクトルは観測されないと考えられる。遊離基 $*CHCl_2$ から予想される ESR スペクトルは、水素原子核によって、分離幅の大きい二重項に分れ、その各々が 2 ヶの塩素原子核によって相対強度 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1 の 7 本線に分離する。勿論、

塩素原子核による分離幅は水素原子核によるものより小さいので、この遊離基からの ESR スペクトルの hfs は大体 2 組の 7 重項の形をしている筈である。被照射ジクロロメタンから観測されたスペクトルの内、昇温後も観測されるものは、大体 2 組の多重項の形をしている (Fig. 4 a)。今、水素原子核による分離幅をメタンについて観測された値 26 gauss を用い、塩素原子核による分離幅を四塩化炭素の場合同様 13 gauss とすれば、その予想されるスペクトルの hfs は相対強度 1, 2, 3, 6, 6, 6, 3, 2, 1 の 9 本

線 (Fig. 4 b) となり、昇温後も観測されるスペクトルと近い形をしている。従って、比較的安定なスペクトルの原因となる遊離基は *CHCl_2 であろう。比較的早く減衰するスペクトル (Fig. 5 a) は、従って、 $\text{*CH}_2\text{Cl}$ に由来するものと思われる。水素原子核、塩素原子核による

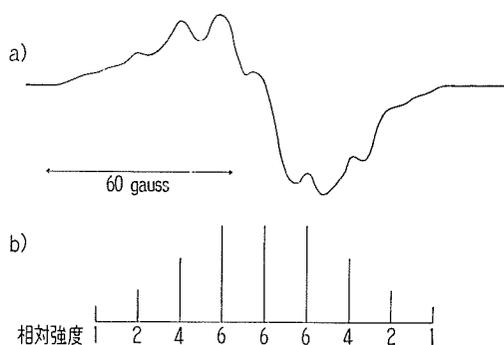


Fig. 4.

- a) ESR spectrum of irradiated dichloromethane after heat treatment
b) the constructed spectrum from the assumed radical

分離幅を前述の遊離基 CHCl_2 と同じ値にとれば、Fig. 5 b 図に示す様な hfs を示すスペクトルが予想される。 $\text{*CH}_2\text{Cl}$ から予想されるスペクトルは、早く減衰するスペクトルと分離幅、多重項の数等では比較的よく一致するが、相対強度はかなり異っている。この不一致の原因は不明である。

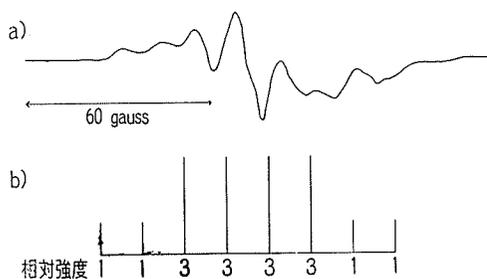


Fig. 5

- a) ESR spectrum of the decayed radical in the irradiated dichloromethane
b) the theoretical spectrum from the assumed radical

上述の考察から、被照射ジクロロメタンから観測される ESR スペクトルの原因となる遊離基は *CHCl_2 と CH_2Cl の二種でありこの内 CHCl_2 は早く減衰するが、 CHCl_2 は

比較的安定である。 $\text{Cl} \overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}} \text{*}$ には $\text{Cl}^- \overset{\text{H}}{\text{C}}^+$ 及び $\text{Cl} \overset{\text{H}}{\text{C}}^+ \text{Cl}^-$ の二つの共鳴構造が存在することからこの型の遊離基が比較的安定であることが理解される。又、塩素による hfs の分離幅は水素によるものの約 1/2 である。これは両原子核の磁気能率の比 1/3 より大きい。これは前述の共鳴構造の影響と思われる

III. トリクロロメタン CHCl_3

放射線の直接的な効果でクロロホルムから生ずる遊離基は、 *CCl_3 , CHCl_2 , 水素原子及び、塩素原子である。この内、水素原子の ESR スペクトルは観測されること、及び塩素原子

は存在しても ESR スペクトルは観測されないであろうことは、ジクロロメタンの場合と同様である。被照射クロロホルムから観測されるスペクトル (Fig. 2) の原因となる遊離基は $\ast\text{CCl}_3$ 又は CHCl_2 , 或いはその双方である。 $\ast\text{CCl}_3$ は四塩化炭素を照射して得られる遊離基であり, $\ast\text{CHCl}_2$ はジクロロメタンを照射した際に生ずる遊離基の内, 比較的安定な方である。従って, 夫々の ESR スペクトルを重畳すれば, 被照射クロロホルムから観測されるスペクトルになる筈である。これらのスペクトルを重畳する際, その遊離基の相対濃度に比例した重荷を考慮せねばならない。今,

$\ast\text{CHCl}_2$ から由来する被照射ジクロロメタンの安定な ESR スペクトル (Fig. 4 a) と被照射四塩化炭素の ESR スペクトル ($\ast\text{CCl}_3$ からのスペクトル) とを 1:3 の重荷で重畳した図を Fig. 6 b に示す。被照射クロロホルムから観測される ESR スペクトルとその主な特徴で一致している。即ち, クロロホルムを照射した場合に生ずる遊離基は $\ast\text{CCl}_3$ と CHCl_2 が主なものであって, その相対強度は約 3:1 である。勿論, この他に水素原子及び塩素原子も生成される。

4. 結 論

四塩化炭素, トリクロロメタン, ジクロロメタン等のクロロメタンを UV, X 線, γ 線で照射し, その放射線の効果を ESR スペクトルを観測することにより考察し, 放射線によって生ずる遊離基を同定しようと試みた。被照射クロロメタンから観測される ESR スペクトルは, 夫々物質固有の吸収図形を示すが, UV, X 線, γ 線等放射線の種類の違いによる差異は認められなかった。このことは, 照射によって生ずる遊離基は, 放射線の種類に依存せず, 上述の三種の照射によっても同じ種類の遊離基が出来ることを意味する。又, 水素を含むクロロメタンを照射すれば, 水素原子特有の ESR スペクトルが観測され, 照射によって水素原子が生成され, 77°K で trap されることが確認された。ESR スペクトルの原因となる遊離基は放射線が化学結合を切って生じた遊離基がそのまま trap されたものと考えられる。塩素原子の ESR スペクトルは観測されなかったが, これは塩素原子が存在するにもかかわらず, 強い l, s 結合のためスペクトルが観測されないものと思われる。又, 上記の三種のクロロメタン ESR のスペクトルを系統的に考察することにより, 放射線によって生ずる遊離基は表-2 の様に同定された。

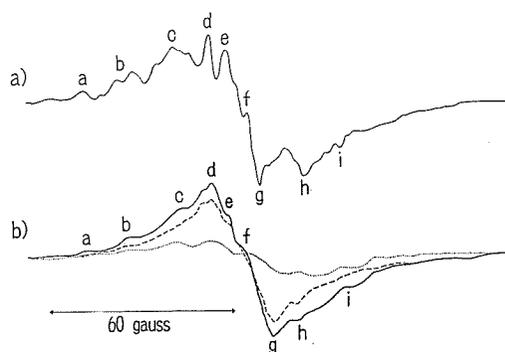


Fig. 6.

- a) observed ESR spectrum of the irradiated trichloromethane
- b) the superposed spectrum of the observed spectrum of the irradiated carbon tetrachloride with that of the radical $\ast\text{CHCl}_2$ relative intensity of the spectrum of $\ast\text{CCl}_3$ to that of $\ast\text{CHCl}_2$ is 3:1

表 — 2

	物 質 名	遊 離 基
1.	四 塩 化 炭 素	*CCl ₃ , 塩素原子(?)
2.	トリクロロメタン	*CHCl ₂ , *CCl ₃ , 水素原子, 塩素原子(?)
3.	ジクロロメタン	*CHCl ₂ , *CH ₂ Cl, 水素原子, 塩素原子(?)
4.	モノクロロメタン	*CH ₃ ¹⁾ , *CHCl ₂ , 水素原子(?), 塩素原子(?)
5.	メ タ ン ⁶⁾	*CH ₃ , 水素原子

謝 辞

X線照射に際して、便宜を計って下さった北海道大学医学部放射線科若林勝教授、入江五朗助教授、村松恵美子氏に心からの謝意を表す。γ線照射に協力して下さった北海道大学理工系 RI センター、堀技術員に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) P. B. Ayscough and C. Thomson: Trans. of Faraday Soc., **58**, 1477 (1962).
- 2) A. R. S. Alger, T. H. Anderson and L. A. Webb: J. Chem. Phys., **30**, 695 (1959).
- 3) 例えば, C. K. Jen et al.: Phys., Rev., **112**, 1169 (1958).
- 4) M. Karplus: J. Chem. Phys., **30**, 15 (1959).
- 5) Ingram, D. J. E. et. al.: Proc. Phys. Soc., **69**, 556 (1956).
- 6) B. Smaller and M. S. Matheson: J. Chem. Phys., **28**, 1169 (1958).