HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アクリロニトリルラジカルアニオンのESR及び光吸収法による研究
Author(s)	櫛引, 信男; 入江, 正浩; 林, 晃一郎
Citation	北海道大學工學部研究報告, 65, 149-153
Issue Date	1972-12-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41092
Type	departmental bulletin paper
File Information	65_149-154.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

アクリロニトリルラジカルアニオンのESR及び光吸収法による研究

櫛引信男* 入江正浩* 林 晃一郎*

(昭和47年4月28日受理)

Study of Radical Anion of Acrylonitrile by ESR and Photoabsorption Measurements

Nobuo KUSHIBIKI Masahiro IRIE Koichiro HAYASHI

Abstract

Radical anion of acrylonitrile formed by gamma irradiation or photoionization of N, N, N′, N′-tetramethyl-p-phenylendiamine in 2-methyltetrahydrofuran was studied by ESR and photoabsorption measurements. Six lines spectrum with hyperfine coupling constant of 4.6 G was identified to be due to radical anion of acrylonitrile. It was also found that this radical anion had an absorption band around a wavelength of 700 nm. These identifications were supported by simple Hückel calculation.

1. 序

2-メチルテトラヒドロフラン (MTHF) 中で，アクリロニトリル (AN) がγ線照射によりアニオン重合することが，Bodard-Gauthier[1] らにより報告されている。この重合は，ANラジカルアニオンにより開始すると考えられていることから，ラジカルアニオンの同定は重合の開始機構を明らかにする上で，欠くことのできないものである。

γ線照射の際生成するこの AN ラジカルアニオンは，低温剛性溶媒を用い，ESR 法により調べられているが，この方法は照射により同時に生成するラジカルが共存しているため，その同定が確かとは言えない。

本実験では，γ線照射と，N, N, N′, N′-テトラメチル-p-フェニレンジアミン (TMPD) の光イオン化法[2),3)] を併用し，より確実な ESR スペクトルの同定を試みた。同時に，光吸収測定を行ない，ラジカルアニオンの吸収スペクトルを求め，検討した。

2. 実 験

MTHF は，市販品を5% NaOH 水溶液，蒸留水で洗浄後，金属ナトリウムと共に蒸留し，真空ラインを用い，Na-K 合金を用いて脱水精製して実験に用いた。

AN は，5% NaOH 水溶液，5% りん酸水溶液，蒸留水で洗浄後，CaH_2 と共に蒸留し，乾燥モレキュラーシーブにて脱水精製して実験に用いた。

TMPD は，その2塩酸塩を，希 NaOH 水溶液で中和後乾燥させ，真空ラインを用い，2回

* 工業物理化学講座

昇華して精製したものを用いた。遮光し乾燥状態で保存した。

ESR, 吸収スペクトルの試料は，真空ラインを用いて 3×10^{-5} mmHg 以下に脱気して封管した。作製した試料は液体窒素温度に急冷して溶媒をガラス状にして，γ 線，光照射を行なった。γ 線は，線源として Co-60，線量率 8.1×10^{5} rad/hr. を用いた。光イオン化の励起光には 1 kW 超高圧水銀ランプを用い，Corning フィルター No. 9863，東芝フィルター UV-31，30% 硫酸ニッケル水溶液フィルターを用いて，波長を 310～360 nm に選択した。

3. 結果と考察

3.1 ESR スペクトル

77°K において，MTHF を γ 線照射し，ESR 測定を行なうと，MTHF ラジカルの 7 本線の中央部に線幅が狭く鋭い 1 本線が重なったスペクトルが得られた。それを Fig. 1 に示す。1 本線スペクトルは，MTHF 中に生成した捕捉電子によるものであることはよく知られている。

この系に AN を添加し，77°K で γ 線照射し，ESR 測定を行なうと，Fig. 2 のスペクトルが得られた。捕捉電子の 1 本線スペクトルが消滅し，新たに構造を持ったスペクトルが観測された。400 nm 以上の波長の光を照射すると，破線で示すスペクトルに変化した。この光照射により消滅した部分のスペクトルは，ESR マイクロ波の出力に対し，MTHF ラジカルに比べて容易に飽和した。これらのことから，この光消滅したスペクトルは，次の反応により生成した AN ラジカルアニオンと思われる。$\mathrm{MTHF} \rightsquigarrow \mathrm{MTHF}^{+}+e_m$ $e_m+\mathrm{AN} \longrightarrow \mathrm{AN}^{-}$

光照射の際には

$$\mathrm{AN}^{-} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{AN}+e_m$$

$e_m+\mathrm{MTHF}^{+} \longrightarrow$ 中和

の反応が生じているものと思われる。e_m は可動性電子をあらわしている。

γ 線照射の場合，消滅したスペクトルを差し引きにより求めることは，MTHF ラジカル量が

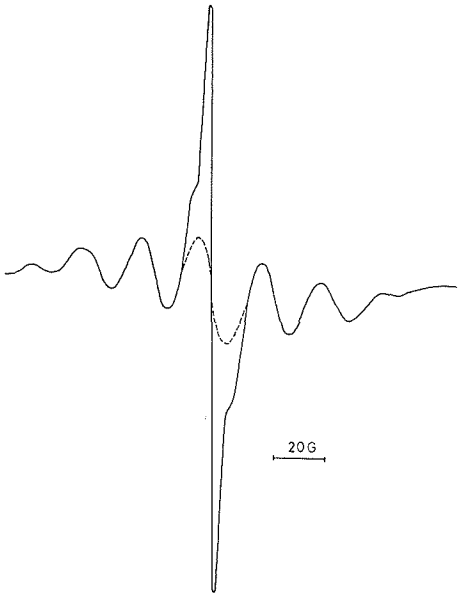

Fig. 1. ESR spectra of MTHF glass irradiated to a dose of 8.1×10^{5} rad at 77°K. Solid line, immediatedly after γ-irradiation; broken line, after photoillumination by the light of the wavelength longer than 400 nm.

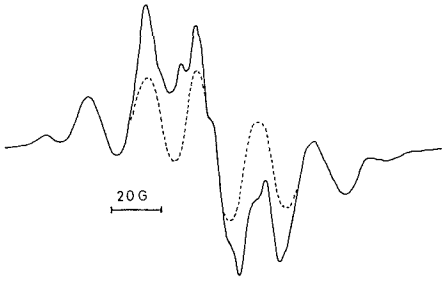

Fig. 2. ESR spectra of MTHF glass containing 2 mole % of AN irradiated to a dose of 8.1×10^{5} rad at 77°K. Solid line immediatedly after γ-irradiation; broken line after photoillumination by the light of the wavelength longer than 400 nm.

多く，またその構造があるため，曖昧になりやすい。そこで310～360 nmの波長の光により容易にイオン化するといわれているTMPDの光イオン化によって，ANラジカルアニオンの生成を試みた。この場合には，MTHFラジカルの生成量は無視しうる程少なくなるため，ANラジカルアニオンが明瞭に得られることが期待される。

MTHFにTMPDのみ溶解させ，77°Kで光照射を行ない，ESR測定を行なった。結果をFig. 3に示す。構造のない幅広いスペクトルと，その中央部に重なる鋭い1本線のスペクトルが観測される。400 nm以上の波長の光を照射すると，波線で示すスペクトルに変化した。この1本線のスペクトルは，γ線照射の場合と同様に，TMPDの光イオン化により放出された捕捉電子によるものと同定される。なお，幅広く構造のない1本線はTMPDラジカルカチオンによるものである。

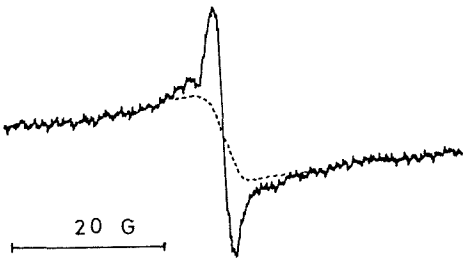

Fig. 3. ESR spectra of MTHF glass containing 2×10^{-2} mole % of TMPD photoilluminated by the light of wavelengh between 310 nm and 360 nm at 77°K. Broken line, photoilluminated by the light longer than 400 nm.

MTHF-TMPD系にANを添加し，77°Kで光照射を行ないESRの測定を行なった。得られたスペクトルをFig. 4に示す。捕捉電子が消滅し，その代わりに，結合定数4.6 Gの6本線のスペクトルが観測された。400 nm以上の波長の光を照射すると破線で示すスペクトルに変化した。このスペクトルは，γ線照射後，光消滅したスペクトルと同様の特徴を有している。このことは，TMPDの光イオン化により，ANラジカルアニオンがγ線照射の際と同様に生成したことを示している。しかも，この場合には，その構造が明瞭に示された。

この系の反応は

$$\mathrm{TMPD} \longrightarrow \mathrm{TMPD}^{+} + e_m$$
$$e_m + \mathrm{AN} \longrightarrow \mathrm{AN}^{-}$$

と考えられる。

このESRスペクトルの同定を確かなものにするために，単純Hückel MO法により，ANラジカルアニオンの電子密度を計算した。クーロン積分，共鳴積分をそれぞれ次の様に定めた。

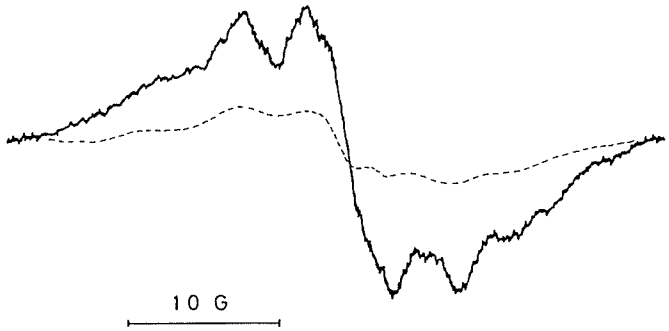

Fig. 4. ESR spectra of MTHF glass containing 2 mole % of AN and and 2×10^{-2} mole % of TMPD photoilluminated by the light of wavelength between 310 nm and 360 nm at 77°K. Broken line, photoilluminated by the light longer than 400 nm.

$$\begin{array}{c} \beta \quad \beta \quad 1.2\beta \\ C_1—C_2—C_3—N \\ \alpha \quad \alpha \quad \alpha \quad \alpha+0.6\beta \end{array}$$

これにより π 電子密度は次の様に求められた。

$$\begin{array}{c} C_1 — C_2 — C_3 — N \\ 0.37 \quad 0.18 \quad 0.19 \quad 0.26 \end{array}$$

この電子密度から，結合定数は C_1 についた2個の水素によるもの 8.9 G C_2 についた1個の水素によるもの 4.5 G と計算される。Fig. 4 に示したスペクトルの結合定数の実測値と計算値は良い一致をみた。このことは，光イオン化においてあらわれた ESR スペクトルが確かに AN ラジカルアニオンであることを示している。

3.2 光吸収スペクトルの結果

MTHF-AN 系を，77°K で γ 線照射し，77°K で光吸収の測定を行なった。得られたスペクトルを Fig. 5 に示す。これに 900 nm 以上の波長の光を照射すると，700 nm 付近の吸収は，1200 nm 付近の捕捉電子の吸収の減少と共に増加し，更に光照射を続けると，減少することが見いだされた。なお，この 700 nm 付近の吸収は，350 nm 付近の光を照射することによっては変化がみられなかった。この系へ電子を捕捉する塩化 *n*-ブチル (BuCl) を添加すると，700 nm の吸収は消滅した。

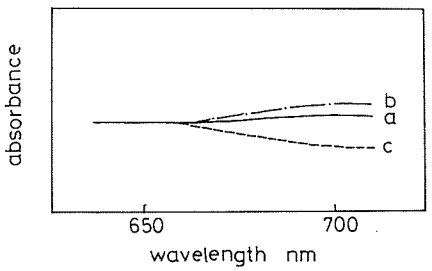

Fig. 5. Photoabsorption spectra of MTHF glass containing 0.2 mole % of AN irradiated to a dose of 4×10^4 rad at 77°K. a. immediatly after γ-irradiation; b. photoilluminated by the light longer than 900 nm for 15 min; c. for 60 mim.

MTHF-TMPD-AN 系に，77°K で光照射を行ない，77°K で光吸収測定を行なった。得られたスペクトルを Fig. 6 に示す。この系は，捕捉電子の吸収は見られなかった。645 nm 付近の吸収は TMPD ラジカルカチオンによるものである[3]。これに 900 nm

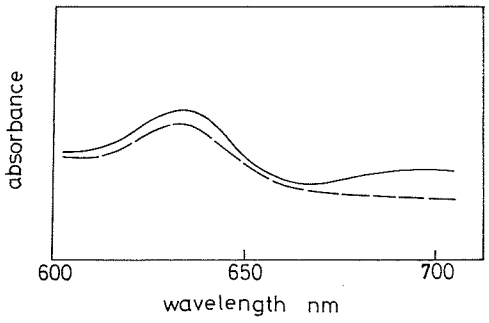

Fig. 6. Photoabsorption spectra of MTHF glass containing 0.2 mole % of AN and 2×10^{-2} mole % of TMPD photoilluminated by the light of wavelength between 310 nm and 360 nm at 77°K. Broken line, photoillumniated by the light longer than 900 nm.

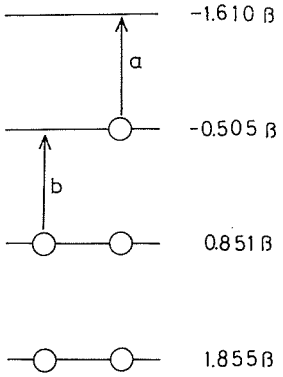

Fig. 7. Energy diagram of AN radical anion, a and b indicate electronic transition. Energies of each Hückel molecular orbital levels are indicated by β unit.

以上の波長の光を照射すると吸収スペクトルは破線の様に変化した。γ線照射及び TMPD の光イオン化により得られた 700 nm 領域の吸収スペクトルは，捕捉電子の減少と共に増加し，また長時間光照射することにより消滅したことから AN ラジカルアニオンによるものであろうと推定される。考えられる反応として

γ線照射の場合には

$$\mathrm{MTHF} \longrightarrow\!\!\!\!\!\sim\!\!\!\!\!\sim \mathrm{MTHF}^{+} + e_m$$

$$e_m \longrightarrow e_t$$

$$e_t \xrightarrow{h\nu} e_m$$

$$e_m + \mathrm{AN} \longrightarrow \mathrm{AN}^{-}$$

$$\mathrm{AN}^{-} \xrightarrow{h\nu'} \mathrm{AN} + e_m$$

$$e_m + \mathrm{MTHF}^{+} \longrightarrow \text{中和}$$

BuCl 添加の場合

$$e_m + \mathrm{BuCl} \longrightarrow \mathrm{Bu}\cdot + \mathrm{Cl}^{-}$$

光イオン化の場合には

$$\mathrm{TMPD} \xrightarrow{h\nu''} \mathrm{TMPD}^{+} + e_m$$

$$e_m + \mathrm{AN} \longrightarrow \mathrm{AN}^{-}$$

$$\mathrm{AN}^{-} \xrightarrow{h\nu'} \mathrm{AN} + e_m$$

$$e_m + \mathrm{TMPD}^{+} \longrightarrow \text{中和}$$

である。e_t は捕捉電子，$h\nu'$ は 900 nm 以上，$h\nu''$ は 310～360 nm をあらわしている。

吸収スペクトルを，非常に荒い近似ではあるが，単純 Hückel MO 法の結果から考察すると AN ラジカルアニオンのエネルギー準位は，Fig. 7 に示されるようになる。700 nm の吸収は a の遷移に対応する[4]。この値は，$-1.05\,\beta$ となり，ブタジエンラジカルアニオンに用いられる $\beta \cong -2.2$ eV[4] を用いると，ほぼ 540 nm になる。実験で得られた 700 nm に近い値が得られた。このことは，700 nm がラジカルアニオンによるものであることを支持している。

以上の結果から，MTHF-TMPD-AN 系で，ESR により確認された AN ラジカルアニオンは，700 nm の吸収帯に相当すると結論される。

文　献

1) M. Bodard-Gauthier: R. Marx., J. Polymer Sci, **C-16**, 4241 (1968).
2) G E. Johnson, A. C. Albrecht: J. Chem. Phys. **44**, 3179 (1966).
3) N. Yamamoto, Y. Nakato, H. Tsubomura: Bull. Chem. Soc. Japan. **40**, 451 (1967).
4) T. Shida, W. H. Hamill: J. Am Chem. Soc., **88**, 5371 (1966).