(日本化学会誌, 1981, (3), p. 469~471)

© 1981 The Chemical Society of Japan

アリール=ベンズヒドリル=ニトロキシドの化学

(1980年6月20日受理)

上森まり子*・梅田 篤**・桜木宏親・徳丸克己・吉田政幸**

1 緒 言

ラジカルの ESR スペクトルは、ラジカルの置かれた環境を敏感に反映して変化する。たとえば溶媒の粘性の増大により線幅は広がり、極性により結合定数も変化する。溶存酸素の影響については DPPH などを用いて研究されており、溶存酸素により線幅が広がるのが知られている¹⁾²⁾。

ニトロキシドの結合定数を種々の報告において比較すると、溶媒の脱酸素の条件により窒素の結合定数がわずかではあるが変化する傾向が認められる³⁾⁴⁾。そこで、著者らは種々の置換ニトロキシド [1] を調製し、その ESR スペクトルを解析して結合定数を定めた。つぎに結合定数におよぼす酸素の効果について検討したところ、ある種のニトロキシドが酸素と可逆的に付加体をつくることを見いだしたので報告する。

2 結果と考察

2.1 ニトロキシドの ESR の結合定数と置換基効果

アリールアゾトリフェニルメタン (AAT) (0.01 mol/l) と *N*-ベンジリデン-置換アニリン (= *N*-オキシド (置換 BANO) (0.03 mol/l) を含む四塩化炭素溶液を空気雰囲気下加熱し、生成したニトロキシド ([1], [2], [3]) の ESR を脱気したのちに測定した。

得られたニトロキシド [1] の ESR の結合定数を表 1 に示す。表 1 から明かなように *N* 位のアリール基の核水素の結合定数 ($a_{\text{O},p\text{-H}}$, $a_{m\text{-H}}$) は置換基 *X* によらず一定である。ところが β -水素と窒素の結合定数 ($a_{\beta\text{-H}}$, a_N) は置換基 *X* により変化し、とくに a_N には置換基 *X* による明らかな影響が認められた。ニトロキシド ([2], [3]) の結合定数は [1] とほとんど同じで、同じ

Table 1 Hyperfine coupling constants of nitroxides [1]^{a)}

		a_N	$a_{\beta\text{-H}}$	$a_{\text{O},p\text{-H}}$	$a_{m\text{-H}}$	Other
[1a]	H	10.1	3.5	2.5	0.9	
[1b]	4-MeO	10.6	3.6	2.5	0.8	$a_{\text{MeO}}=0.3$
[1c]	3-MeO	10.0	3.2	2.5	0.8	
[1d]	4-Me	10.3	3.5	2.6	0.9	$a_{\text{Me}}=2.6$
[1e]	3-Me	10.1	3.4	2.5	0.8	$a_{\text{Me}}=0.8$
[1f]	4-Cl	9.9	3.6	2.5	0.9	$a_{\text{Cl}}=0.2$
[1g]	3-Cl	9.7	3.4	2.6	0.9	
[1h]	4-Br	9.9	3.7	2.6	0.9	
[1i]	3-Br	9.9	3.4	2.6	0.8	

a) In G in carbon tetrachloride at room temperature.

傾向が認められた。

ニトロキシド ([1], [2], [3]) において、置換基 *X* の置換基定数 σ と a_N の間に Hammett の直線関係が成立し、 ρ 値は [1] に対して -1.0 ($r=0.94$), [2] について -1.0 ($r=0.90$), [3] について -0.96 ($r=0.92$) である。すなわち置換基 *X* が電子供与性である場合、[4] の構造の寄与が増し、*N* 上のスピン密度が増加する結果 a_N は大きくなる。一方、電子求引性の場合には [5] の構造の寄与が増し、 a_N は小さくなる。以上のようにして置換基 *X* の影響が a_N に現われたと説明される。

ところが置換基 *X* と $a_{\beta\text{-H}}$ との間には一定の関係は認められない。窒素上の電子密度の変化にともなう窒素原子の立体配座の変化が $a_{\beta\text{-H}}$ に影響を与えているならば、 $a_{\beta\text{-H}}$ と置換基 *X* との間にはある種の相関が期待できよう。しかしそのような相関は認められず、置換基 *X* と立体構造の関係、 $a_{\beta\text{-H}}$ への効果については明らかでない。

つぎに β 位のフェニル基に置換基 *Y* をもつニトロキシド ([6], [7], [8]) を前述のニトロキシドと類似の方法で調製し、ESR の結合定数と置換基 *Y* との関係を調べた。その結果、ニトロキシド ([6], [7], [8]) すべてについて、 $a_N \approx 10.2$ G, $a_{\beta\text{-H}} \approx 3.5$ G と、置換基 *Y* によらずほぼ一定であった。

すなわち、ニトロキシドの β 位のアリール基は窒素原子から二つ結合を経ているために、置換基の効果は窒素原子までおよばなか

筑波大学化学系, 305 茨城県新治郡桜村

** 東京大学理学部化学教室, 113 東京都文京区本郷

1) Y. Deguchi, *J. Chem. Phys.*, 32, 1584(1960).2) M. J. Povich, *J. Phys. Chem.*, 79, 1106(1975).3) E. G. Janzen, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4481(1969).4) E. Niki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 2312(1969).

ったと考えられる。

2.2 ニトロキシド [I] と酸素の可逆的反応

前述の方法で調製したニトロキシド [Ia] の溶液に酸素を通すと、ESR シグナルは完全に消失する。*N*-ベンズヒドリル-*N*-フェニルヒドロキシルアミンの酸化銀による酸化で調製したニトロキシド [Ia] の四塩化炭素溶液に酸素を通すと、同様に [Ia] の ESR シグナルは消失する。この溶液をふたたび脱気すると [Ia] の ESR シグナルが現われる。この現象は何回もくり返すことができる。

ニトロキシド [Ia] と同様に安定なニトロキシド [10] の溶液に酸素を通して、[10] の ESR シグナルは若干幅広くなるだけで、消失することはない。したがって [Ia] の ESR シグナルが酸素により消失する現象は、[Ia] と酸素との物理的な相互作用によるものではなく、[Ia] と酸素との間に非ラジカル性の付加体が生成していることを示唆する。

置換ニトロキシド [I] について、ニトロキシド [Ia] と同様に酸素雰囲気下および脱気条件下において ESR を測定し、置換ニトロキシド [I] の酸素付加体の存在について検討した。その結果、パラ位に Cl をもつニトロキシド [If] は酸素と可逆的に付加体をつくるが、*p*-Me, *m*-Me, *m*-Cl などの置換基をもつニトロキシドは、酸素により ESR シグナルは消失せず、酸素付加体は認められない。

[If] と酸素の非ラジカル性付加体の構造は不明であるが、[11] のような構造であろうと推定される。

[If] では、パラ位の Cl による誘起効果によりパラ位の炭素上のスピン密度が増し、酸素との付加体を生じたと考えられる。一方、*p*-メチル置換体ではメチル基の共鳴効果によりスピン密度はメチル基上に多く分布している。このことはメチル水素の結合

Table 2 Elemental analysis and melting point of BANO

N-Phenyl-substituents on BANO	mp (°C)	Elemental analysis (%)		
		Found (Calcd.)		
		C	H	N
4-MeO	132~133	74.25(73.99)	5.80(5.76)	6.13(6.16)
3-MeO	87~88	73.79(73.99)	5.74(5.76)	6.43(6.16)
3-Cl	96~97.5	67.58(67.39)	4.20(4.35)	6.04(6.04)

定数 a_{Me} の値からも明らかである。したがって酸素付加体を生じなかったと思われる。

m-置換体において可逆的な酸素付加体を生じなかったことは、ニトロキシドが [11] の構造をとった場合、メタ位の置換基と酸素はゴーシュ位にあり、メタ位置置換基による立体障害によるものと推定される。

3 実験

スピントラップ剤(アニリンおよびベンジリデン置換 BANO)^{5)~9)}, フェニルアゾ化合物 (PAT, 4-Me-PAT, 4-Cl-PAT)¹⁰⁾, *N*-ベンズヒドリル-*N*-フェニルヒドロキシルアミン¹¹⁾は、文献にしたがい合成した。新化合物 (N-4-MeO-BANO, N-3-MeO-BANO, N-3-Cl-BANO) の元素分析値および融点を表 2 に示す。

3.1 置換基効果

アゾ化合物 (0.01 mol/l) とスピントラップ剤 (0.03 mol/l) の四塩化炭素溶液 0.4 ml を ESR 試料管に入れる。アルゴンガスを 2 分間通して脱酸素したのち、80°C に 3 分間加熱する。空気を通してトリフェニルメチルラジカルを除去したのち、ふたたびアルゴン雰囲気とし、ESR 測定に用いた。ESR は、JEOL JES-Me-IX および JES-Fe-IX を用い、室温で測定した。

3.2 酸素効果

ニトロキシドの四塩化炭素溶液を調製し、酸素雰囲気下での ESR 測定は、酸素ボンベから ESR 試料管に約 3 分間酸素を通し行なった。脱酸素には、液体窒素トラップを付け凍結脱気を行なった。溶解・凍結・脱気操作を 3 回以上行ない、脱気試料とした。

- 5) S. Tamagaki, *Tetrahedron*, 26, 1795(1970).
- 6) R. Huisgen, *Chem. Ber.*, 102, 1102(1969).
- 7) O.H. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3363(1956).
- 8) T. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 36, 1552(1963).
- 9) J.K. Sutherland, *J. Chem. Soc.*, 1964, 3495.
- 10) H. Wieland, *Ber.*, 55, 1816(1922).
- 11) C.E. Griffin, *Tetrahedron*, 21, 2735(1965).

Chemistry on Aryl Benzhydryl Nitroxides

Mariko KAMIMORI*, Mamoru UEDA**, Hirochika SAKURAGI,
Katsumi TOKUMARU and Masayuki YOSHIDA**

*Department of Chemistry, The University of Tsukuba; Sakura-mura,
Niihari-gun, Ibaraki 305 Japan*

*** Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of
Tokyo; Hongô, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan*

Hyperfine coupling constants (a_N) of aryl benzhydryl nitroxides increase with electronegative substituents on the *N*-phenyl ring. The Hammett plot of a_N against σ gave $\rho = -1.0$ ($r = 0.97$). However $a_{\beta-H}$ values of the nitroxides are independent of the substituents. Benzhydryl phenyl nitroxide was found to adsorb oxygen reversibly depending on oxygen pressure.