有機化学反応研究における ESR の応用

丸 山 和 博*

Organic Reaction as Studied by E.S.R.

Kazuhiro MARUYAMA*

I. 緒 言

1945年にソビエトの物理学者 Zavoisky が、いわゆる電子スピン共鳴吸収 (ESR または EPR) の研究を行って以来、急速にこの手法は改良、進歩し、ここ数年来の化学への応用研究には目を見はるものがある。とくに Dixon, Norman らによる流動法の開発によって化学反応中間に生成する短寿命の遊離基 (FR と書く) の ESR による観測が可能になって以来、有機化学反応中間に生成するきわめて短寿命の FR の研究が数多くなされ、はなばなしい成果を収めつつある。ここでは有機化学反応を中心とした ESR を用いた最近の研究について紹介する。

ESR はまた EPR ともいわれ、分子または原子内に存在する不対電子に起因する常磁性を利用して、その分子または原子の性質を測定しようとするものである。電子は $+1/2$, $-1/2$ の2つのスピン状態をとることができるが、一個の電子が同時に $+1/2$, $-1/2$ のスピン状態を取ることはできない。外部から磁場が作用しないような状態では電子の $+1/2$ のスピン状態も、 $-1/2$ のスピン状態もエネルギー的に見れば全く同一であるが、外部から一定方向の磁場が作用するとそのエネルギー状態は2つに分かれる。すなわち、電子のスピンに起因する磁気モーメントの方面が、そのスピンの応じて磁場の方向と同一方向にむいた状態と、逆方向にむいた状態に別かれるのである。したがって、前者の状態の方が後者の状態よりもエネルギーが小さいわけであるが、このように外部から磁場を作用することによって、2個のエネルギー準位に分かれた電子のスピン状態間のエネルギー授受を観測するのが ESR である。この2つのエネルギー

準位間のエネルギー差は外部磁場の強さに比例し、 $4E = g\beta H_0$ の関係によって支配される。ここで H_0 は外部磁場の強さ、 g は分光学的分離定数 (spectroscopic splitting factor) で、電子では約 2.0、 β はボーア磁子で $\frac{eh}{4\pi mc}$ (m : 電子の質量、 c : 光速、 h : プランクの定数、 e は電子の電荷) という値である。 g, β は定数と見做すことができるので $4E$ は H_0 に比例することになる。この $4E$ だけのエネルギーを与えるには電磁波のエネルギーを利用すればよいので $h\nu = g\beta H_0$ (ν : 電磁波の振動数) の関係となる。これに数値を代入して計算してみると、約 10000 ガウスの強さの外部磁場を用いた場合、波長約 1 cm の電磁波を、磁場約 3400 ガウスの外部磁場を作用させた場合には約 3 cm の波長の電磁波を用いれば共鳴吸収を観測することができることを納得し得る。したがって ESR は原理としてはきわめて簡単であり、磁場を発生するための磁石と、電磁波発振装置と、電磁波の吸収を察知するための鉱石検波器とがあれば、これを増巾観測できることになる。装置と実際の観測については他に成書⁽¹⁾があり、それを参考して頂くとしてここでは有機化学反応の研究に ESR がどのように使用されているかということ、およびその限界に注目して行きたい。図 1 に装置の大略の構成図を示す。

さて本論にはいる前に ESR を利用すればどんなことがわかるかということについて簡単にふれておくことにする。ESR の研究対象となるものは不対電子をもつ物質であればよいことはすでに述べてきたところであるが

i) その系に不対電子をもつものがあるかないかということをしらべることができる。測定の限界は $10^{-8} \sim 10^{-9}$ mol/l 位である。また既知試料と比較することによってその濃度が決定できる。

ii) 不対電子をもつ物質の種類、さらに共鳴吸収上の超微細構造を観測することによって、その分子内での不対電子の分布状態、分子の振動、回転状態などを推察

* 京都大学理学部 (京都市左京区北白川追分町)

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, (Kitashirakawa, Oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto-Shi)

図1 電子スピン共鳴装置の構成

できる。

iii) 共鳴吸収曲線の線巾の変化を測定することによってその系に発生している不対電子の他分子との交換反応速度を決定できる。

iv) 最も特長とするところは、化学反応を行いながら、物理的刺激を与えながら、測定が可能であること、不対電子のない物質が測定系に如何に大量にあってもESRの観測には全く影響がないことなどで、トラップ法、流動法などの手法できわめて活性な短寿命のFRも検出することができる。

等々である。

元来FR機構によって進行する化学反応を、イオン機構によって進む反応から区別するには、

- 1) 反応が激しくて連鎖的であること。
- 2) ラジカル連鎖停止剤によって反応が抑制されること。
- 3) オレフィン類などの重合触媒となり得ること。
- 4) 反応中間に着色生成物が生成すること。
- 5) 反応中間体が金属面と直接反応して金属化合物を生成すること。

などの、どちらかというとはなはだたよりない方法でその機構を論じてきた。ところがESRが化学の研究に用いられるようになって、これらの不確かさは大部分取り除かれることになったのである。安定なFRとしてよく知られているDPPHやトリフェニルメチル、2,4,6-トリ-*o*-ブチルフェノキシラジカル、およびアニオンラジカル、カチオンラジカルなどのようなFRはESRを用いる研究では最も取り扱い易く、また最も多くの知見をわ

れわれに与えてくれる領域であるが、これらを取り扱うことは本稿の目的ではないのでここでは触れない。有機化学反応において二成分またはそれ以上の反応成分を混合したときに、比較的安定なFRを生成するような反応の研究は、ESRを用いて容易に行うことができる。しかし、反応中間に一時的に生成する短寿命のFRを観測するには多少の工夫が必要である。つぎに反応中間に生成するFRをESR法によって検索する一般的な手法をあげる。

1. 単純混合法 この方法は反応系の温度を下げ、FRの活

性度を下げて寿命を長くして測定しようとするもので、実験手段としては最も容易であるが、相当安定なFRを生成するような反応にしか適用できない。

2. 流動法

反応成分をそれぞれ別の容器に入れておき、ESR装置の空洞(cavity)のすぐ上か、または空洞内で適当な流速で混合し、空洞内には常に新しいFRが生成するようにして測定する方法で、先に述べたように現在図2に示すようなDixonらの用いた手法が最もよく使われている。すでに述べたようにESRによる化学反応の研究はこの手段によって一段と発展したのであり、相当短寿命のFRもこの方法で観測することができ

図2 流動法セルの一例

る。事実現在化学反応研究のほとんどすべてのものがこの手法を用いているといっても過言ではない。

3. 凍結化法

不活性の媒質を凍結し、そのマトリックス内に活性なFRを捕捉して測定するものである。

以上実験方法として三つの方法に大別できるが、普通の化学反応においてよく用いるのは(1)、(2)の方法である。(2)の方法を用いれば、相当短寿命のFRを観測できるとさきに述べたが、これにも限界がある。なぜならば普通のESR装置ではX-バンドの電磁波を用いてお

り、その波長は 3 cm である。したがってその振動数は $\sim 10^{10}$ であるから、換言すれば流動法を用いても $\sim 10^{-10}$ sec. よりも短寿命の FR は ESR の観測にはかからないわけであって、このような FR を観測するにはどうしても (3) の方法を用いて寿命を長くして観測する必要がある。事実 ESR を用いる化学反応の研究にさいしての苦労は、すべて空洞内に如何にして観測にかかる程度の濃度の FR を作るかという苦労である。

II. 酸化反応の研究

1. フェノール類の酸化反応 有機化合物の酸化反応は、ESR による化学反応の研究分野として最も広く研究されているものの一つである。そのうちでもフェノール類の酸化反応は比較的安定なフェノキシラジカルを生成するために、よく研究されている。フェノール類が自働酸化防止剤として作用することは一般によく知られているが、これはそれ自体酸化をうけ易く、FR 機構による連鎖反応を停止し、自らは安定な FR またはその分解生成物に変化することによるものである。これらの関連においてフェノール類の自働酸化経路の解明ははなはだ興味のあるものであるが、反応の進行に応じて逐次生成してくる FR を知ることができるので ESR は有利な方法である。Fairbourn¹⁾ は 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールのアルカリ性アルコール中での自働酸化反応を ESR を用いて追跡し、反応の進行につれて三種類の FR が生成することをその超微細構造の検討から明らかにし、[1] 式の反応経路によって、これらの FR が生成し、(2) および (4) がその二つに相当し、他は反応副生物によると考えた。

類似の反応は Bennet²⁾ によるパラアルキル置換 (メチル, エチル, *t*-ブチル) 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールのアルカリ性黄血塩による酸化反応の研究, Beconsall³⁾ らの 2,4,6-トリアルキル置換フェノール類の過酸化鉛による酸化反応の研究などに見られる。ESR 法では反応進行に併せて生成してくるラジカル種の決定ばかりではなく、ある種のラジカルの時間的消長をも追及することができるので簡単な動力学的研究も並行して行うことができる場合がある。たとえば Bennett²⁾ が行ったように生成してくるフェノキシラジカルを有機溶媒中に取り出

して酸化剤を含む水溶液相と隔離し、有機溶媒中のラジカル濃度の減衰を観測して、これが一次反応にしたがうことを見出し、反応は [2] 式の (b) にしたがうものではなく、(a) にしたがう分子内水素転位機構にしたがうものと考えている。

ジヒドロオキシ芳香族化合物のアルカリ性溶液中での酸化反応も詳しく研究されつつある分野であるが、ヒドロキノンアルカリ性溶媒中で空気と接触させると、*p*-ベンゾセミキノンを生成し、1:4:6:4:1 の強度比の 5 本の超微細構造*をもつ共鳴吸収曲線を示すことが知られている⁴⁾。その他多数のヒドロキノンのアルキルまたはハロゲン置換体は、同様な条件下にセミキノンを生成し⁵⁾、これらはすべて比較的安定な FR なので装置として特別の工夫をしなくても簡単に ESR で研究することができるので多数の研究が見受けられる。山崎⁶⁾ は酸性～アルカリ性水溶液中でのヒドロキノンの酸化反応途上に生成する FR の構造を検討した。アルカリ性水溶液中では式 [3] の (5) だけが観測されるが、低い pH 値で活性を示す酸化酵素 (Horse radish peroxidase) を用いて酸化し、流動法によって観測すると (6) に相当する共鳴吸収が観測された。

同時に Ce^{+4} を用いてヒドロキノンを酸化し、pH 5.2→

* 超微細構造については下記の成書を参考されたい。
1) “電子スピン共鳴” (化学増刊 17), 化学同人 (1964)
2) 後藤, 丸山, “ESR の使い方” 共立出版 (1965)

pH 3.2 に変化して行くにつれて順次共鳴吸収の型 状が変化し、5本の超微細構造をもつものから、3本の超微細構造をもつものに変化することを明らかにして、低い pH で (6) が生成することを証明している。また観測される共鳴吸収線の線巾と pH の値との間に直線関係が見られることから、式〔4〕の反応の速度定数、 $k_1 = 1.5 \times 10^{10} / \text{mol. sec.}$ を算定している。

カテコール、レゾルシノールなどのアルカリ性下における酸化中間体も ESR によって詳しく研究されている⁷⁾。Waters⁸⁾ らはアルカリ性エタノール中でのカテコールの酸化で生成する *o*-セミキノンの反応を ESR を用いて研究し、共鳴吸収線の経時変化から式〔5〕に示すような反応が進行していることを明らかにした。最近 Waters⁹⁾ らは、さらに、置換カテコールのアルカリ性下における反応を報告した。すなわち、溶媒に水ならびにジメチルホルムアミドを用い、単純混合法と流動法と

を併用して、4-アルキル、3-アルキル、4-ホルミルなどのカテコール誘導体の酸化を行い、きわめて分解のよい超微細構造をもつ共鳴吸収を観測して反応中間に生成してくる一次 FR および二次 FR の構造を決定して反応経路を考察した。ここで興味あることは 4-アルキル置換体と、4-カルボニル置換体とは二次 FR の構造が異なることであり、一次 FR へのヒドロキシルアニオンの反応位置の相異によることが原因であることが明らかにされた。たとえば 4-メチルカテコールの酸化経路は式〔6〕に示す反応によるものと考えられ、他方 4-ホルミルカテコールの反応経路は式〔7〕に従うものと考えられるので、アルキル基とカルボニル基の配向性の差が現われるものである。図 3 に 4-メチルカテコールの酸化によって生成する一次 FR および二次 FR の共鳴吸収曲線(微分形)を示す。

図 3 4-メチルカテコールの酸化によって生成した一次ラジカル (a) と二次ラジカル (b)

さらに Waters¹⁰⁾ らは、レゾルシノール、2-, 4-, 5-置換レゾルシノールのアルカリ性溶媒中ならびに酸性溶媒中での黄血塩、硫酸セリウムによる酸化反応を、流動法による観測によって検討し、*m*-セミキノンのアニオンラジカルが生成することを明らかにしアルカリ性溶媒と酸性溶媒のなかとでは観測される共鳴吸収曲線の形状が異なることから、酸性溶媒中ではレゾルシノールのフェノキシラジカルその物が得られたと考えた。なお、フェノール類の酸化反応と関連して Stock¹¹⁾ らによってなされたジオキシトリプチセン〔(8) および (9)〕の ESR による研究は、不対電子の非局在化の問題とからんで興味あるものであるが、結果は不対電子は全く炭素橋頭に分布していないということが判明して、トリプチセンの3個のベンゼン核間の π 軌道の重なりが全くないことが推論で

きる。また 2,6-ジメトキシフェノール誘導体がきわめて安定な FR (10) を生成することが ESR によって判明した¹²⁾ことは、安定なフェノキシラジカルの代表的物質と考えられているガルビノキシル (11) の構造と合わせ考えると興味あるものである。

2. $\cdot\text{OH}$ による水素引き抜き反応 過酸化水素と Fe^{+2} とから得られる $\cdot\text{OH}$ は古くから Fenton 試薬として用いられている酸化試剤の主役をなすものであるが、 $\cdot\text{OH}$ による水素引き抜き反応の研究は化学反応に ESR を用いた研究の中でもっとも華かな成果が得られつつある分野である。この方面の研究は Dixon¹³⁾ らが塩化第一チタン水溶液と過酸化水素水溶液とを流動法によって混合して生成してくる $\cdot\text{OH}$ を ESR によって観測したことに始まる。過酸化水素の代りに ROOH (たとえば R: t-Bu) を用いると RO $\cdot$ が得られるが、これも流動法によって確認されることができた。Dixon¹⁴⁾ らはベンゼン、1,3,5-トリカルボキシルベンゼン、フェノール、トルエン等に $\cdot\text{OH}$ を作用させて流動法によって反応中間に生成してくる FR の構造とその不対電子分布とを決定した。表 1 にこれらの結果を示す。さらにベンゼンジアゾニウム塩をチオ硫酸ソーダ水溶液で処理して、 $\text{Ph-N}=\dot{\text{N}} \longleftrightarrow \text{Ph}-\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{N}}$ に相当する FR を観測し、強度比 1:2:3:2:1 の巾広い吸収曲線を得たことから $A_{\text{N1}} = A_{\text{N2}} = 9.3$ ガウスと決定したのである。これと関連して Fisher¹⁵⁾ は同様な方法を用いてフェニル酢酸、およびベンジルアルコールの $\cdot\text{OH}$ による水素引き抜き反応を行い、低い酸性下 (硫酸酸性 10^{-2}mol/l 以下) では $\cdot\text{OH}$ がフェニル核に付加したと考えられるシクロヘキサジエニル型の FR を、高い酸性下ではフェニル酢酸からはベンジルラジカルを、ベンジルアルコールからはベンジル

オキシラジカルを観測することができた (式〔8〕)。

ここで、フェニル酢酸の脱カルボキシル化反応は、コルベ電解反応、およびハンスデッカー反応と比べ合わせると興味あるものである。実測されたベンジルラジカルの共鳴吸収曲線を図 4 に示す。表 1 にシクロヘキサジエニル型の FR とベンジル型の FR との分離定数を列記

図 4 ベンジラジカルの共鳴吸収曲線

したが、不対電子の各炭素上の分布密度は分離定数に比例するのでこれを検討することは構造化学的に興味ある問題を提起しているのであるが、ここでは反応だけを取り扱うことが目的なので割愛する。ただヒドロキシベンジルラジカルに注目してみるとフェニル基の 2-位と 6-位の水素の分離定数が少しく異なっていることは注目に

表 1 ベンゼン誘導体と $\cdot\text{OH}$ の反応によって生成した FR¹⁴⁾

	化 合 物								
分	a_{H} (メチレン)	36.0	24.4	—	16.4	16.40 ^{*)}	15.17 ^{*)}	50.0 ^{*)}	47.71 ^{**)}
離	$a_{o-\text{H}}$	9.2	—	6.9	5.1	5.17	4.62(a_2) 5.17(a_6)	10.6	8.99
(	$a_{m-\text{H}}$	2.8	2.7	1.9	1.6	1.77	1.63	2.6	2.65
定	$a_{p-\text{H}}$	13.4	—	10.1	6.3	5.17	5.88	10.6	13.04
数									
ガ									
ウ									
ス									

*) H. Fisher^{15,16)} による。

**) R.W. Fessenden¹⁷⁾ による。

値するものである。さてベンジルアルコールの $\cdot\text{OH}$ による水素引き抜き反応でヒドロキシベンジルラジカルが生成することを述べたが、11種類の脂肪族アルコールに $\cdot\text{OH}$ による水素引き抜きで生成するFRの研究がDixon¹⁴⁾らによって行われた。ここでも例外なく $\cdot\text{OH}$ のH引き抜きは α -炭素において行われることが生成してくるFRの超微細構造の解析から判明した。ただ α -位に水素のない t -BuOHのようなものでは β -位の水素が引抜

(a) メタノール($\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$)(b) エタノール $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ (c) n -ブチルアルコール $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$

図5 脂肪族アルコールの水素引き抜きによって生成したFRの共鳴吸収曲線

かれる(図5参照)。

最近 Smith¹⁸⁾らは10種類におよぶ低級脂肪酸およびそのエステル $\cdot\text{OH}$ による水素引き抜き反応を行い、分解のよい共鳴吸収曲線を得て、これらの脂肪酸から得られるFRの構造と各水素原子の結合定数を決定することができた。表2に生成したFRの構造と結合定数を示す。ここで $\cdot\text{OH}$ のC-H結合攻撃の選択性は $\cdot\text{Cl}$ のC-H結合に対する選択性とほぼ一致することが明らかにされた。Fessenden¹⁷⁾らも同様な手法で数種の低級脂肪酸およびそのエステルの水素引き抜き反応で生成してくるFRを研究したが本質的にSmithらの研究結果と同一である。

Kolker¹⁹⁾は全く同様な方法でエーテル類の水素引き抜き反応で生成するFRを研究して、表3に示すような結果を得た。ここでエーテル類の自動酸化では α -位に酸素が攻撃してペルオキシドを生成することが知られているが、 $\cdot\text{OH}$ による水素引き抜きも専ら α -位に行われることが結論される。ビニルエチルエーテルの水素引き抜き反応でアセトアルデヒドの水和物から水素原子を引き抜いた $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ が生成しているが、これはビニルエチルエーテルは酸性水溶液中で加水分解してアセトアルデヒドになるからだと考えられている。これに関連して Steven²⁰⁾らが類似条件下で行ったアルデヒド類の水素引き抜き反応をESRを用いて研究しているが、アセトアルデヒドからはKolkerの得たFRとは異なった

表2 脂肪酸、脂肪酸エステルの水素引き抜き反応で生成したFR

化 合 物	生 成 す る FR	結 合 定 数 (ガウス)		
		a_α	a_β	a_γ または a_δ
HCO_2CH_3	$\text{HCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot$	02.9 ± 0.1	—	2.51 ± 0.04
$\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{HCO}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	19.6 ± 0.1	24.5 ± 0.1	2.41 ± 0.10
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot$	20.3 ± 0.4	—	1.44 ± 0.29
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	18.8 ± 0.7	24.0 ± 0.9	1.44 ± 0.18
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$	22.2 ± 0.4	25.2 ± 0.5	—
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	21.3 ± 0.3	—	—
	$\cdot\text{CH}_3$	22.6 ± 0.7	—	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	22.3 ± 0.5	26.7 ± 0.6	—
	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCO}_2\text{CH}_3$	20.3 ± 0.3	24.9 ± 2.6	1.3 ± 0.3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	22.2 ± 0.6	26.6 ± 0.4	—
	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCO}_2\text{H}$	19.8 ± 0.9	24.8 ± 1.2	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CO}_2\text{CH}_3$	—	21.3 ± 0.6	1.4 ± 0.31
	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	21.9 ± 0.6	25.4 ± 0.6	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}$	$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CO}_2\text{H}$	—	21.3 ± 0.1	—
	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	22.0 ± 0.1	25.3 ± 0.1	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	21.9 ± 0.5	27.4 ± 0.5	—
	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	21.2 ± 0.7	$\begin{cases} 25.1 \pm 0.3 (\text{CH}_3) \\ 21.8 \pm 0.7 (\text{CH}_2) \end{cases}$	—
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCO}_2\text{H}$	19.9 ± 0.2	23.5 ± 0.3	—

いたが, Thomas¹⁹⁾ は ABIN を開始剤とするクメンの自働酸化途上に生成するペルオキシラジカル $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}\cdot$ を ESR によって観測すると共に, 反応系にピリジンを添加してその系のスピン濃度の変化を追跡して $\text{RO}_2\cdot + \text{Pyridine} \xrightleftharpoons{K} [\text{RO}_2\cdot \cdots \text{Pyridine}]$ の電荷移動型錯塩生成の可能性について検討したが, K の値は高々 0.4 l/mol であることを決定した。

光照射によって生成する FR の研究は, たとえば固体アルコール中の H_2O_2 分解による水素引き抜き反応にも見られるように, その例は非常に多い⁴⁰⁾が, ここでは溶液中の二三の反応例にのみ触れておく。*p*-ジメチルアミノベンゼンジアゾニウム塩水溶液を光分解すると, 強い共鳴吸収を示す FR が得られたが, これは *p*-ジメチルアミノフェノールを空気酸化して得られるフェノキシラジカルであって二次的生成物であることが判明した⁴¹⁾。またクメン中に溶解したアゾベンゼンに光照射すると安定な FR が得られたが, これはアゾベンゼンの窒素原子にクミル基が付加した FR であることが明らかにされた⁴²⁾。またベンゾフェノンイソプロピルアルコール中で光照射すると, ベンツヒドロールが好収量で生成することは, よく知られていることであるが, Mauser⁴³⁾ はこの反応を ESR で追求して, 弱いながら共鳴吸収を示す物質が反応中間に生成したことを報告している。また Heller⁴⁴⁾ はアシロインのアルコール性アルカリ水溶液に光照射するとアニオンラジカルが生成することを ESR によって確認している (式〔15〕)。

III. 還元反応およびその他の反応

1. 還元反応 ・ 芳香族炭化水素, ニトロ化合物, カルボニル化合物, カルボキシル化合物などの電解還元, アルカリ金属還元などによって生成するアニオンラジカルの ESR による研究は構造化学的にはきわめて興味深いものであり, ESR の溶液中における研究の大部分がこの方面の研究であるが, 化学反応の観点からみればやや興味の薄いものである。しかしながら還元反応の素反応を検討するという立場からいえば重要である。たとえば, Hoffman⁴⁷⁾ らが行った脂肪族ニトロ化合物の還元反応の研究はその好例といえよう。すなわち Hoffman らは *t*-ニトロブタン, *t*-ニトロオクタン, *t*-ニトロクメ

ン, 2,2'-ジニトロプロパンを電極還元ならびにアルカリ金属還元して反応途上に生成する FR を ESR で追及するとともに(図 7 参照), 反応生成物を詳細に分析して

図 7 *t*-ニトロブタンの電解還元, アルカリ金属還元で生成する FR の共鳴吸収曲線
(I) 反応途中, (II) 反応停止後

反応機構を考察した。図 7 からわかるように反応途上の共鳴吸収曲線の形状 (I) と反応停止後の曲線の形状とは明らかに異なるが, (I) をよく検討してみると (I) は (II) と他の FR の共鳴吸収とが重なり合ったものであることがわかる。一方 *t*-ニトロブタンを金属ナトリウムで還元すると固体生成物が得られ, これを加水分解すると *t*-ジブチルニトロキシドが生成することを見出し, この反応に対して式〔16〕の反応機構を提出したのである。したがって図 7 の (II) の共鳴吸収曲線がジ-*t*-ブチルニトロキシドのものであり, (I) は *t*-ニトロブチル

アニオンラジカルと(II)のそれとが重なり合ったものである。つけ加えるとこの反応はジ-*t*-ブチルニトロキシドの合成法としても優れ、*t*-ニトロブタンから38.6%

の収量で b.p. 60°C/11 mmHg のジ-*t*-ブチルニトロキシドが生成する。アルカリ金属は電子を放出してイオン化し易いためにアニオンラジカルを生成させる場合の還元剤としてよく用いられるが、ESR を用いれば上述の例と同じように、アニオンラジカルの分解過程を追及できる場合がある。Britt⁽⁴⁸⁾らは最近トリフェニルホスフィン、フェニルビフェニレンホスフィンのアルカリ金属による還元を行い、トリフェニルホスフィンからはフェニル基が一個開裂したジフェニルホスフィンのアニオンラジカルを、フェニルビフェニレンホスフィンからはビフェニレンホスフィンアニオンラジカルおよびフェニレンホスフィンダイマーのアニオンラジカルを生成することを ESR によって明らかにした。同じように Leffler⁽⁴⁹⁾らはフッ化ジメチルホウ素をナトリウム-カリウム合金で処理してジメチルホウ素ラジカルを得、これがピリジンと電荷移動型錯塩を作ることを見出し、さらに塩化ジフェニルホウ素は同様な処理を行うとジフェニルホウ素二量体のアニオンラジカルが生成し、さらにこれがジフェニルに変化し、そのアニオンラジカルが生成する経過を研究した。同じく岩泉⁽⁵⁰⁾らはトリフェニルアミノのアルカリ金属による還元分解を ESR を用いて研究した。還元反応の特殊な例としてプロピレンと水素原子との付加反応の研究例がある。これは空洞共振器の内部にとりつけたプロピレン薄膜に水素原子流を通じ、H $\cdot$ の量を ESR で追跡しながら、流動法、拡散法の二つの方法を用いて反応速度論的な研究を行った⁽⁵¹⁾。実験的に H $\cdot$ の濃度が増加すれば 2,3-ジメチルブタンに対するプロパンの生成量が増加することが見出され、式 [17] の $k_2/k_3 \sim 3.0$ (これはガス状反応のさいの値 0.5 といちじるしく異なることを研究者は強調している)、 $k_1 = 1.8 \times 10^6 \text{ cc/mol. sec.}$ と決定した。反応生成物は昇温後ガスクロマトグラフィーで分析している。

2. その他の反応 丸山⁽⁵²⁾はニトロソベンゼン類とグリニャール試薬との間の反応を ESR を用いて検討し、これがラジカル機構によって進むものであることを明らかにした。ニトロソベンゼン類 ($\text{X-C}_6\text{H}_4\text{NO}$, X は H, CH₃, Cl など) とグリニャール試薬 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, *p*-CH₃C₆H₄MgBr, CH₃MgI, C₂H₅MgBr など) との反応は、ジアリールヒドロキシルアミンの合成法として古く Wieland らによる広範囲な研究があり、ニトロソベンゼンに対してグリニャール試薬 2.5 倍量を用いたときにヒドロキシルアミンの収量がもっともよく、また反応中に普通のグリニャール反応では常にみられる結晶性の錯化合物の生成がきわめて少ないか、ほとんどみられないといったような一種特別の反応である。丸山はテトラヒドロフラン中に溶かしたグリニャール試薬 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$) と、ニトロソベンゼンとのおのおのをガス抜きして封じ切った反応容器に入れ、これらをブレイク・シールによって接合しておき、-80°C で両成分を混合反応せしめ、前もって -80°C 付近に冷却しておいた空洞共振器内に入れ、反応の進行を ESR によって追跡した。その結果、反応成分の混合比によって生成するラジカル濃度の違いはあるが、1:1 の比に混合したときには約 70% の割合で FR ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_5$) が生成することを見出し、さらに

ニトロソベンゼンに対してグリニャール試薬の量をしだいに多くしたときに生成する FR の濃度が減少し、ニトロソベンゼン:グリニャール試薬=1:10 のときにはもはや FR は観測できないことから、反応系の間につぎの平衡があると考えた (式 [18])。この反応で見出される FR の共鳴吸収曲線を示す [図 8]。

図 8 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ と $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ との間の反応で観測される FR の ESR 共鳴吸収曲線

フリーデル・クラフツ反応は有機化学反応の中でも代表的イオン反応として考えられているものであるが、Adams⁵³⁾ らはフリーデル・クラフツ反応系においても FR が観測されたことを報告している。しかしこれが如何なる構造をもつものであるかは明らかでない。恐らくカチオンラジカルであろう。*p*-ニトロトルエンは濃カセイアルカリ性エタノール中で美しい桃色 (FR) 発色物を作り、これは空気を接触することによってただちに消え、酸素を断ってただちにふたたび着色するという経過をたどり、*p*-ニトロトルエンから簡単にかつ収量よく (75%) ビベンジル誘導体を合成しうること⁵⁴⁾ はよく知られており (式 [19])、ここに生成する桃色発色物質は FR であり、*p*-ニトロトルエンアニオンラジカルであることが明らかにされた⁵⁵⁾。

これに関連して、最近 Russell⁵⁶⁾ らはジメチルスルホキシドの塩基処理によって生成するメチルスルフィニルカルバニオン $[\text{CH}_3\text{SOCH}_2]^-$ が独特のメチル化剤として作用することを見出した。すなわち NaH, *t*-BuOK などの塩基を含むジメチルスルホキシドにアントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ニトロベンゼンなどの芳香族化合物を作用させるとメチル化されることが判明した。メチル化される物質は限られたものであって、反応の機構もカルベンを経て進行するものではないかと考えられるが、未だ明白でなくて、アニオンラジカルが反応に如何なる役割を持つものか明らかではないが、式 [20] によって

表わすことができる。(DM SO-*t*-BuOK) 系はきわめて電子を与え易い系なので、たとえばアントラセンなどの反応において反応の進行状況を、その系に生成するアニオンラジカルを対象に ESR で追跡すること

によって、知ることができた (図 9)。

図 9 アントラセンと $[\text{CH}_3\text{SOCH}_2-t\text{-BuOK}]$ との反応で観測される FR. (70°C)

(a) アントラセン添加直後, (b) 4 時間後, (c) 9,10-ジメチルアントラセンのアニオンラジカル

Fisher⁵⁷⁾ らはアミノラジカルとオレフィン類との反応を ESR で研究したが、最近 Dewing⁵⁸⁾ らは TiCl_3 の硫酸水溶液とヒドロキシルアミンと混合したエチレン溶液とを流動法で反応させてエチレンにアミノラジカルが付加した $\text{H}_2\text{N-CH-CH}_2\cdot$ を ESR によって検出することができた (図 10)。同時にエチレンを $\text{H}_2\text{O}_2\text{-TiCl}_3$ 系と反応させると $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$ が生成し、共鳴吸収曲線は二組のトリプレット (強度比 1:2:1, 結合定数 20.7 ガウス, 26.4 ガウス) を示すことがわかった。ま

図 10 $\text{H}_2\text{N-CH-CH}_2\cdot$ の共鳴吸収曲線

た Fisher⁵⁹⁾ はメタアクリル酸およびそのエステルを水溶液中でレドックス重合させ、その系を流動法で観測し、重合途上に生成してくる FR を観測した。メタアクリル酸重合途上に生成する FR については固相での研究は古くからなされているが、溶液中で行われた Fisher の研究ではさらに分解のよい微細構造をもつ共鳴吸収が観測された。

ウルト反応の反応機構と関連して、Bennett⁶⁰⁾ らの金属ナトリウムとアルキルハロゲン、アリールハロゲンとの反応の ESR による研究は興味深いものである。すなわち、低温においてナトリウムの薄膜を作り、これにハロゲンを蒸着し、さらにナトリウム蒸着、さらにアルキルハロゲンの蒸着という操作をくり返してアルキルあるいはアリール FR を生成せしめ、アルキルハロゲンのマトリックス中にトラップして観測し、生成した FR の構造を決定することができた。これによって式〔21〕の反応が決定的となり、温度上昇後、生成した生

成物はガスクロマトグラフィーで分析し、FR の二次反応を追跡することができた。

すでに述べたように ESR の特長の一つはその系に存在する不対電子の濃度を決定できるということである。このことを利用して溶液中のトリフェニルメチルヘキサフェニルエタン間に存在するような熱平衡の問題を研究することができる。たとえば Fleurke⁶¹⁾ らは標準物質として DPPH を選び *sym*-テトラフェニルエタン誘導体、ヘキサフェニルエタンの温度変化に対するその系のスピンの濃度の変化を観測し、解離エネルギー、解離のエントロピーなどを決定した (表 4)。同様な研究は他にも多数あるが、林⁶²⁾ らのビミダゾイル誘導体の研究は熱ばかりではなく、光、圧力によっても解離が促進されといわれ興味あるものといえる。熱解離の研究の一例として Cook⁶³⁾ らは *sym*-ビスクロヘキサジェン-4-オン・ペルオキシド (16) の解離の研究がある。通常ペルオキシド類の熱分解では酸素-酸素間結合の切断から開始されるのであるが、この種のペルオキシドでは酸素-酸素間結合の切断ばかりではなく、炭素-酸素間の結合

も切断するものであることが明らかにされた。すなわち (17) および (18) の生成の可能性があるわけで、炭素-酸素間の結合が開裂した FR (17) 型が生成するものでは X がフェニル、*t*-ブトキシ、メトキシであって生成する (17) の安定化と大きな関係があるといわれる。

最後に ESR の特長ある使い方として不対電子の移動反応、および不対電子交換速度の測定などがあることをつけ加えて置きたい。前者は分子の親電子の性質を比較するにはその系の FR の共鳴吸収曲線の超微細構造の変化を追跡すれば、電子移動の有無を知ることができるので、きわめてよい方法であり、後者は中性分子とアニオンラジカル、ラジカルとアニオン間などの不対電子交換のような、きわめて速い速度の反応を推定できる唯一の方法である。

IV. おわりに

これまで有機化学反応において、とくに溶液中の反応において、ESR がどのように利用されているかについて、最近の研究例を示しながら論を進めてきた。したがって、ESR の非常に重要な応用分野である分子の電子構造の諸問題、FR と立体配座の諸問題の研究などについては意識的に割愛した。化学反応の研究例でも本稿にあげたものが必ずしも代表的なものともいえず、また不完全と思われるが、研究分野の概略を示すことができたと思えば著者の最も幸とするところである。

(昭和 41 年 3 月 14 日受理)

文 献

- 1) A. Fairbourn, E.A. Lucken, *Proc. Chem. Soc.* **1960** 67
- 2) J.E. Bennett, *Nature* **186** 385 (1960)
- 3) J.K. Becconsall, S. Clough, G. Scott, *Trans. Farad. Soc.* **56** 459 (1960); *Proc. Chem. Soc.* **1959** 308
- 4) B. Venkataraman, G.K. Fraenkel, *J. Chem.*

表 4 アリールエタンの熱解離

化 合 物	25°C. 0.01 M 濃度溶液の解離度	ΔH (kcal/mol)	K (25°C)	ΔG (25°C, kcal/mol)	ΔS (25°C, e.u.)
<i>sym</i> -テトラ-(2,6-ジメチルフェニル)エタン	0.35	22.0	4.6×10^{-7}	8.6	45
<i>sym</i> -テトラ-(2- <i>t</i> -ジメチルフェニル)エタン	0.61	19.7	1.5×10^{-6}	7.9	40
<i>sym</i> -テトラ-(2,6-ジメチルフェニル)エタン	1.97	12.0	1.6×10^{-5}	6.6	18
ヘキサフェニルエタン	12.00	10.9	6.6×10^{-4}	4.3	22
<i>sym</i> -テトラ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)エタン	100	—	—	—	—

- Phys.* **23** 588 (1955); J.W. Werz, J.L. Vivo, *ibid.* **23** 2441 (1955) **24** 479 (1956); R.H. Hoskins, *ibid.* **23** 1975 (1955) **23** 2461 (1955); J.R. Bolton et al., *Proc. Chem. Soc.* **1961** 385; *Mol. Phys.* **5** 161 (1962); *ibid.* **6** 169 (1963)
- 5) B.T. Allen, W. Vanneste, *Nature* **204** 991 (1964); T.J. Stone, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1964** 213; E. Müllet, K. Ley, K. Scheffer, R. Meyer, *Chem. Ber.* **91** 2682 (1958)
- 6) I. Yamazaki, L.H. Piette, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 986 (1965)
- 7) R.H. Hoskins, *J. Chem. Phys.* **23** 1975 (1955)
- 8) F.R. Hewgill, T.J. Stone, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1964** 408
- 9) T.J. Stone, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1965** 1488
- 10) T.J. Stone, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1964** 4302
- 11) L.M. Stock, J. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 3909 (1965)
- 12) C. Steelink, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 2056 (1965)
- 13) W.T. Dixon, R.O.C. Norman, *Nature* **196** 891 (1961)
- 14) W.T. Dixon, R.O.C. Norman, *J. Chem. Soc.* **1963** 3119; *ibid.* **1964** 3625; *ibid.* **1963** 67
- 15) H. Fisher, *Z. Naturforschung.* **20a** 488 (1965)
- 16) H. Fishev, *J. Chem. Phys.* **37** 1094 (1962)
- 17) R.W. Fessenden, R.H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **39** 2147 (1963)
- 18) P. Smith, J.T. Peason, P.B. Wood, T.C. Smith, *J. Chem. Phys.* **43** 1535 (1965)
- 19) P.L. Kolker, *J. Chem. Soc.* **1964** 5929
- 20) J.R. Steven, J.C. Ward, *Chem. Comm.* **1965** 273
- 21) W.T. Dixon, R.O.C. Norman, A.L. Buley, *J. Chem. Soc.* **1964** 3627
- 22) H.E. De la Mare, *J. Org. Chem.* **25** 2114 (1960)
- 23) G.N. Coppinger, J.D. Swalen, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 4900 (1961)
- 24) 徳丸, 島村, 日化第 17 年会講演 (1964)
- 25) 染野, 菊地, 工化 **68** 1512 (1965)
- 26) W.M. Fox, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1964** 6010; T.J. Stone, W.A. Waters, *Proc. Chem. Soc.* **1962** 253
- 27) J.C. Orr, *Nature* **205** 1008 (1965)
- 28) 丸山, 大槻, 昭和 40 年 8 月, 日化北海道大会講演 日化第 19 年会講演
- 29) C.J.W. Gutch, W.A. Waters, *Proc. Chem. Soc.* **1964** 230
- 30) G.A. Russell, E.J. Geels, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 122 (1965)
- 31) H. Mauser, H. Heilzer, *Z. Naturforsch.* (1965) **20b** 203
- 32) K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37** 1893 (1964)
- 33) C.J.W. Gutch, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1965** 751
- 34) J.R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 1446 (1964)
- 35) W.M. Fox, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1965** 4628
- 36) H.G. Aurich, F. Baer, *Tetrahedron Letters* **1965** 2517 *ibid.* **1965** 3879; W.S. Griffiths, G. R. Parlett, *Nature* **204** 69 (1964)
- 37) M.Mc. Kinney, D.H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 3013 (1965)
- 38) W.D. Blackley, R.R. Reinhard, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 802 (1965)
- 39) J. R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 591 (1963); *ibid.* **86** 959 (1964)
- 40) “電子スピン共鳴” (化学同人) 増刊 17 号 (1964); D.J.E. Ingram, “Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance” (1958); Butterworths.
- 41) P.J. Zandstra, E.M. Evlcth, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 2664 (1964)
- 42) J.K.S. Wan, L.D. Hess, J.N. Pitts, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **86** 2069 (1964)
- 43) H. Mauser, U. Sproesser, H. Heilzer, *Chem. Ber.* **89** 1639 (1956)
- 44) H.C. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 5346 (1964)
- 45) P.J. Zandstra, *J. Chem. Phys.* **40** 612 (1964)
- 46) E.G. Janzen, C.M. Bose, *Tetrahedron Letters* **1965** 2521
- 47) A.K. Hoffman, W.G. Hodgson, D.L. Maricle, W.H. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 631 (1964)
- 48) A.D. Britt, E.T. Kaiser, *J. Org. Chem.* **31** 112 (1966); *J. Chem. Phys.* **69** 2775 (1965)
- 49) J.E. Leffler, E. Dolan, T. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 927 (1965)
- 50) M. Iwaizumi, T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** 501 (1965)
- 51) C.G. Hill, P.C. Reid, M.W.P. Strandberg, *J. Chem. Phys.* **42** 4710 (1965)
- 52) K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37** 1013 (1964)
- 53) J.Q. Adams, S.W. Nicksic, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4355 (1962)
- 54) *Org. Syn. Col. Vol. IV.* p. 367 (1963), John Wiley and Sons.
- 55) G.A. Russell, E.G. Janzen, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4153 (1962)
- 56) G.A. Russell, S.A. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 248 (1966)
- 57) C. Corvaja, H. Fisher, G. Giacometti, *Z. Phys. Chem.* **45** 1 (1965); H. Fisher, *Z. Naturforsch.* **19a** 866 (1964)
- 58) J. Dewing, G.F. Longster, J. Myatt, P.F. Todd, *Chem. Comm.* **1965** 391
- 59) H. Fisher, *Polymer Letters* **2** 529 (1964)
- 60) J.E. Bennett, A. Thomas, *Nature* **145** 995 (1962); J.E. Bennett, B. Mile, Thomas, *Chem. Comm.* **1965** 265
- 61) K.H. Fleuke, J. de Jong, W. Th. Nauta, *Rec. Trav. Chim.* **82** 713 (1963) **84** 1059, 1386 (1965)
- 62) T. Hayashi, K. Maeda, M. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37** 1717 (1964)
- 63) C.D. Cook, M. Fraser, *J. Org. Chem.* **29** 3716 (1964)