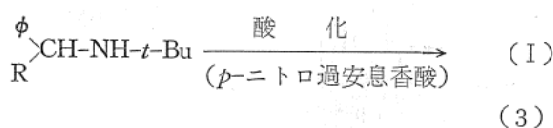
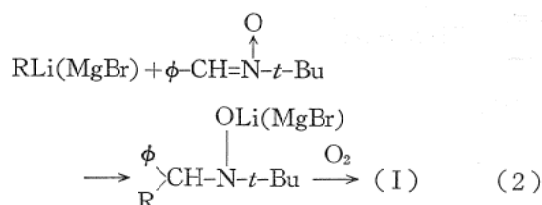


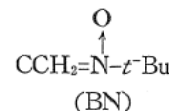
R· を同定するためには、R· が付加して生成したニトロキシドと同じものを別に調整し、結合定数を比較しなければならない。標準ニトロキシドの合成法として次のようなものがある。



PBN の存在下、アゾ化合物、アシルペルオキシド、あるいは有機金属などの光、あるいは熱分解を行ない、生成した種々のニトロキシドのN および β -H の結合定数を表1に示した。アセトキシラジカルについては、表中の系以外に、Hg(OAc)₂+hr 系、AgOAc+Br₂ 系、Pb(OAc)₄ 系などについても脱炭酸しないままでトラップされ、かなり長命であることが示され、興味深い。

2-2 *t*-butylnitron(BN)⁴⁾

β -H が2個あるため、生成するニトロキシドのスペクトルは複雑になるが、その結合定数はPBNにくらべて大きく、それだけ同定し易い。PBNではトラップしにくいスクシニミジルラジカルなどを容易に捕捉できる。またこのニトロンは水にいくぶん溶解し、水溶液中の反応にも応用できる。



2-3 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl-N-*t*-butyl-nitron (BHN)^{5),6)}

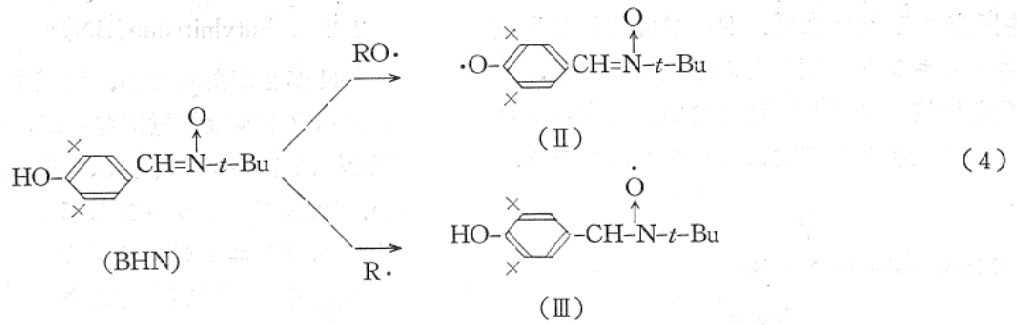
Pacifici らは BHN を合成し、これが酸素ラジカルと炭素ラジカルを容易に区別できることを見だした⁵⁾。すなわち、式(4)で示したように、酸素ラジカルは BHN の水酸基の水素を引き抜き、フェノキシラジカル(II)を生成する。これは18本のピークを持つスペクトルを与える。一方、炭素ラジカルは PBN の場合と同様に、C=N 結合に付加し、6重線のスペクトルを与えるニトロキシド(III)を生成する。たとえば、過酸化ベンゾイルは熱により、まずペルオキシ結合が切断し、ベンゾイルオキシラジ

表1 PBN によるラジカルのトラップ

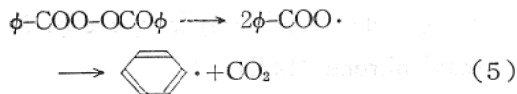
ラジカル源	トラップされたラジカル	ニトロキシドの結合定数(C)	
		A _N	A _{βH}
phenylazotriphenylmethane	C ₆ H ₅ ·	13.84	2.09
		13.72 ^{a)}	2.08 ^{a)}
		13.73 ^{b)}	2.06 ^{b)}
dibenzylmercury	C ₆ H ₅ CH ₂ ·	13.88	2.44
		13.30	
trifluoromethyl iodide	CF ₃ ·	14.20	3.54
		14.15 ^{a)}	3.41 ^{a)}
dimethylmercury	CH ₃ ·	14.19 ^{a)}	3.44 ^{b)}
		14.00	3.19
diethylmercury	C ₂ H ₅ ·	13.93 ^{a)}	3.21 ^{a)}
		13.95	3.10
di- <i>n</i> -butyllead diacetate	C ₄ H ₉ ·	13.94 ^{a)}	3.10 ^{b)}
		14.04 ^{b)}	3.04
		12.76	1.40
benzoyl peroxide	C ₆ H ₅ CO ₂ ·	12.94	1.87
		12.94	1.87
HOOAc-HOAc	CH ₃ CO ₂ ·		

a) 式(2)にしたがって調整したニトロキシド

b) 式(3)にしたがって調整したニトロキシド



カルを生じ、さらに脱炭酸が起こり、フェニルラジカルが生成する (式 5)。



したがって BHN の存在下で熱分解を行なうと、BHN の濃度が高いとベンゾイルオキシラジカルはそのまま反応し、フェノキシラジカル (II) を与えるが、濃度を低くすると脱炭酸によって生じたフェニルラジカルがトラップされて生成したニトロキシドも観測されるようになる。結果を図 2 に示した。また、その他の例については表 2 に示した。

2-4 2-methyl-2-nitrosopropane (BNO)¹⁾

この化合物は、たとえばメチルラジカルと式 (6) のように反応しニトロキシドを生成する。ニトロンの場合と異なり、もともと不対電

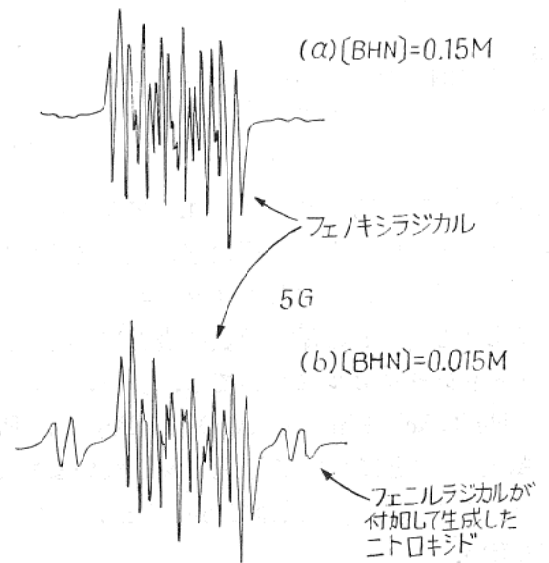
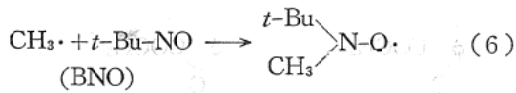


図 2 BHN の存在下での BPO の熱分解 (ベンゼン中、70°C)

表 2 BHN によるラジカルのトラップ

ラジカル源および反応条件	Radical	Product	結合定数		
			A _N	A _{βH}	A _{mH}
Phenylazotriphenylmethane 28-80°, benzene	C ₆ H ₅ ·	Nitroxide	14.6	2.3	
Azobisisobutyronitrile 28-80°, benzene	(CH ₃) ₂ CCN·	Nitroxide	13.4	3.7	
Benzophenone, 3660 Å light in benzene	(C ₆ H ₅) ₂ -C·=O	Phenoxy	5.05	2.60	1.70, 1.50
Benzophenone, 3660 Å light in isopropyl alcohol	(CH ₃) ₂ COH·	Nitroxide	15.5	4.2	
Dicumyl peroxide 90°, benzene	(CH ₃) ₂ C(C ₆ H ₅)·	Phenoxy	5.05	2.60	1.70, 1.50
Benzoyl peroxide 60-80°, benzene	C ₆ H ₅ COO·	Phenoxy	5.05	2.60	1.70, 1.50
	C ₆ H ₅ ·	Nitroxide	14.6	2.3	
Acetyl peroxide 60-80°, benzene	CH ₃ COO·	Phenoxy	5.05	2.60	1.70, 1.50
	CH ₃ ·	Nitroxide	15.0	3.6	



子のあった炭素上の水素が $\beta\text{-H}$ となるため、ラジカルの構造についてより正確な情報が得られる。また、BNO の t -ブチル基の水素をすべて重水素で置換すると、重水素の結合定数は軽水素のそれに比べて一般に $1/3$ 程度なので、ESR スペクトルはそれだけシャープになり、他の置換基の影響が明瞭に現われる。たとえば、 $\text{ClCO}\cdot$ をトラップして生じたニトロキシドのスペクトルを図3に示したが、重水素化BNO の用いた場合、塩素により4本にきれいに分裂したスペクトルが得られている。

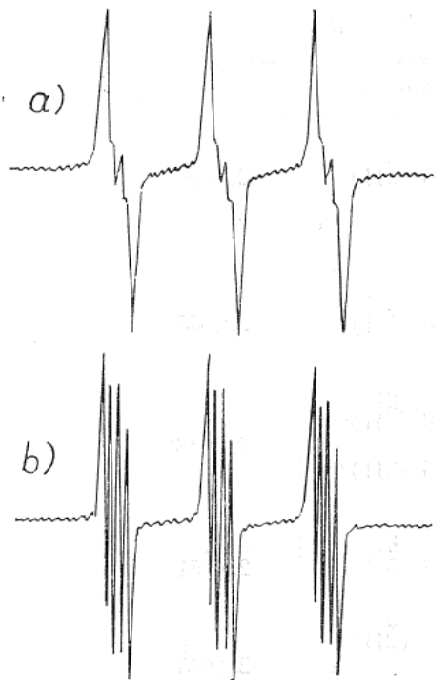
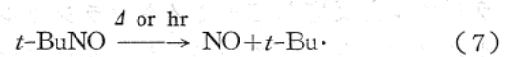


図3 ClCO-NC(CH₃)₃-O· (a), および ClCO-NC(CD₃)₃-O· (b) の ESR スペクトル

BNO の欠点として、この化合物は、熱、光によって分解し易い (式 (7))。分解によって生成した $t\text{-Bu}\cdot$ 、あるいは $t\text{-Bu}\cdot$ による共存物質からの水素引き抜きによって生じたラジカルが BNO に付加して生成したニトロキシドのスペクトルが解測されることがあるので注意しなければならない。また、すべてのニトロソ化合物を通じていえることであるが、高温では酸素ラジカル、窒素ラジカルはトラップしにくい

ようである。



2-5 nitrosobenzene⁸⁾

この化合物は市販されており、精製も簡単で、しかも BNO に比較して熱や光に安定なので利用しやすい。しかし、ラジカルの付加によって生成するニトロキシドは、不対電子とベンゼン核上の5個の水素との相互作用が加わるため、非常に複雑なスペクトルを与え、その解析はむづかしい。反面、もし別途に同じニトロキシドが調製でき、スペクトルが一致すれば、IR スペクトルの指紋領域と同じで、その複雑さのために正確に同定できる。

2-6 2,4,6-tri- t -butylnitrosobenzene

(BNB)⁹⁾

この化合物もニトロソ基でラジカルと反応するが、ラジカルのかさ高さによって反応点は異なる。大きいと酸素で、小さいと窒素で反応する (式 (8))。ほどよい大きさのラジカルに関しては2種の spin adduct が生成する。いくつかの例を表3に示した。

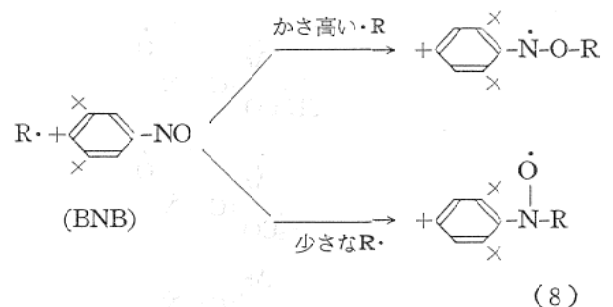
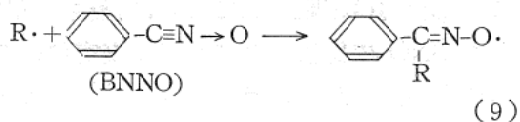


表3 BNB によるラジカルのトラップ

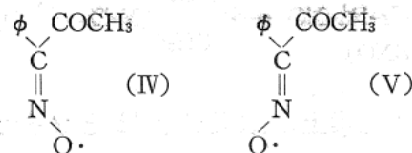
ラジカル源	spin adduct	結合定数 (G)	
	R = -	A _N	A _{me:a-π}
BPO	$\text{R-N-}\overset{\cdot}{\text{O}}\text{-}\phi$	9.88	0.63
$\phi\text{-CH}_3$ + (COO $t\text{-Bu}$) ₂	$\text{R-N-CH}_2\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{-}\phi$	13.62	0.83
AIBN	$\text{R-N-O-C(CH}_3)_2\text{CN}$	10.01	1.98
(CH ₃) ₂ CHBr + $t(n\text{-Bu})_3\text{SnH}$	$\text{R-N-CH(CH}_3)_2\text{-}\overset{\cdot}{\text{O}}$	13.29	0.76
	$\text{R-N-O-CH(CH}_3)_2\text{-}\overset{\cdot}{\text{O}}$	11.01	1.82

2-7 benzonitrile-N-oxide (BNNO)¹⁰⁾

ラジカルと反応してイミノキシラジカルを生成する(式(9)). この場合もニトロソ化合物と同様に, ラジカルの1-位の置換基について



詳しい情報が得られる. BNNO の代りに *p*-chlorobenzonitrile-N-oxide を用いても同様な結果が得られる. また, *t*-Bu \cdot あるいは RCO \cdot などをトラップした場合, たとえば CH₃CO \cdot を補促した場合, 二つの幾何異性体, (IV), (V) のスペクトルが観測され, 識別できる. アルコ



キシラジカルはトラップできない. いくつかのイミノラジカルについて, 結合定数を表4に示した.

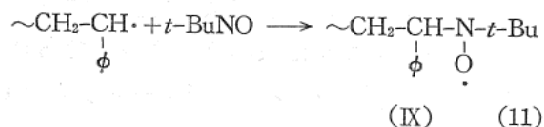
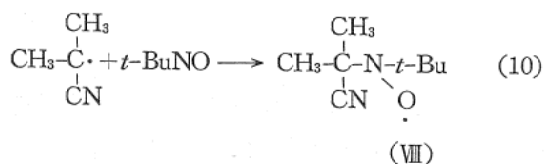
これまでいくつかのスピントラップ剤について, その特徴, 問題点を述べてきたが, スピントラッピング法を応用する場合, その特徴をうまく解明すべき反応系に適用しなければならぬ. またニトロン, ニトロソ化合物はラジカルのみでなく, アニオンに対しても非常に活性で,

表4 イミノキシラジカルの結合定数とg値

ラジカル	A _N (G)	A _H (G)	g
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{O}\cdot \end{array}$	31.5	1.35 (2H)	2.0059
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{C} \quad \text{O}\cdot \end{array}$	31.6	1.35 (5H)	2.0055
$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CO} \quad \text{O}\cdot \end{array}$	31.6	$\begin{cases} 1.30 (2\text{H})^{\text{a)}} \\ 0.75 (3\text{H})^{\text{b)}} \end{cases}$	2.0048
$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CO} \quad \text{O}\cdot \end{array}$	29.4	0.38 (5H) ^{c)}	2.0051
$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{PhCO} \quad \text{O}\cdot \end{array}$	32.7	$\begin{cases} 1.3 (2\text{H})^{\text{d)}} \\ 0.55 (2\text{H})^{\text{e)}} \end{cases}$	2.0045
$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{PhCO} \quad \text{O}\cdot \end{array}$	29.6	0.38 (2H) ^{f)}	2.0051
$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{C} \quad \text{O}\cdot \end{array}$	31.5	1.35 (2H)	2.0057
$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{C} \quad \text{O}\cdot \end{array}$	30.7	0.90 (9H)	2.0057

Ar=*p*-ClC₆H₄, a) オルソ-水素, b) メチル水素, c) Aオルソ-H≡Aメチル-H, d) Arのオルソ-H, e) Phのオルソ-H, f) Arのオルソ-H.

をそれぞれ、40, 0.04, および $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ として、ベンゼン中、 60°C で 30 分間反応を行った時の反応混合物のスペクトルである。開始ラジカルからのニトロキシド (式10) の3重線と、ポリスチルラジカルのトラップによって生成したニトロキシド (式(10)) の3重線と、ポリスチルラジカルのトラップによって生成したニトロキシド (式(11)) の6重線が重なっている。他の条件を同じに保ち、BNO の濃度を $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に増加させた時の反応混合物はスペクトル (b) を与え、開始ラジカルに由来



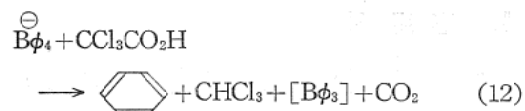
するニトロキシド (VIII) の3重線が著るしく優勢となる。さらに、BNO の存在下での重合で生成したポリスチレンをベンゼン-メタノール系での再沈澱により精製したのち、再びベンゼン溶液とした時、スペクトル (C) を与える。ポリスチルラジカルに由来するニトロキシド (IX) の6重線のみが観測された。他のいくつかのモノマーについても同様にしてポリマーラジカルが捕捉され、生成したニトロキシドの結合定数が決定された。その結果を表5にまとめた。

表5 ポリマーラジカルのスピンアダクトの結合定数

モノマー	A_N (G)	$A_{\beta-H}$ (G)
スチレン	15.5	—
メチルアクリレート	14.9	3.15
アクリロニトリル	13.9	2.77
酢酸ビニル	12.6	1.81
メチルメタクリレート	15.1	—

3-2 トリフェニルホウ素によるビニル重合
著者らはテトラフェニルホウ素イオンと酸を組み合わせた系がラジカル重合を開始することを見

出した¹⁴⁾。その場合、たとえば酸としてトリクロロ酢酸を用いるとクロロホルムとベンゼンが生成する (式(12))。この系では、トリフェニルホウ素が生成し、これがラジカルの発生に重要な役割を果していることが推論された。



トリフェニルホウ素を別途合成し、これを開始剤として二、三のビニルモノマーの重合を行った¹⁵⁾。結果を表6に示した。かなりの高活性で

表6 トリフェニルホウ素によるビニルモノマーの重合

モノマー	溶媒	重合時間 (hr)	収率 (%)
アクリロニトリル	CH_3CN	2	24
エチルアクリレート	"	2	83
スチレン	"	10	3
MMA	"	10	16
"	C_6H_6	10	15
"	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10	14
"	CH_2Cl_2	10	24

40°C , $[\text{B}\phi_3] = 5 \times 10^{-2} \text{ mole/l, ml}$,
モノマー: 5 ml, 溶媒: 5 ml

ある。メタクリル酸メチル (MMA) とスチレンの共重合結果はこの重合がラジカル機構で進行していることを示した。また、MMA をモノマーとして用いた動力学的研究から、速度式として、 $R_p = k[\text{B}\phi_3]^{0.9}[\text{MMA}]^{1.8}$ が得られた。

一方、トリエチルホウ素などのトリアルキルホウ素はビニルモノマーの低温ラジカル開始剤として知られているが、これには酸素の存在が不可欠であることが確立されている¹⁶⁾。

さて、トリフェニルホウ素による重合においてトリアルキルホウ素と同様に酸素が関与しているかどうか問題となる。トリアルキルホウ素-酸素系については数多くの研究があり、種々の開始機構が提出されているが、統一的な結論はない^{17,18,19)}。しかし、多くの場合、一次ラジカルとして少なくとも一つは酸素ラジカルの生成と推定している。

トリフェニルホウ素によるラジカル生成に酸素が関与しているかどうか知る方法として、酸素

ラジカルの生成の有無を調べるのが有力な手段となる。そこで、酸素ラジカルと炭素ラジカルを容易に区別しうる BHN を共存させトリフェニルホウ素の熱分解を試みた。図6の(a)はその反応混合物の ESR スペクトルである。酸素ラジカルが発生すれば生ずるであろうフェノキシラジカル(II)のスペクトルは認められず、ニトロキシドのみが観測された。一方、トリエチルホウ素-酸素系では、(b)に示したように、フェノキシラジカルのみが観測された。

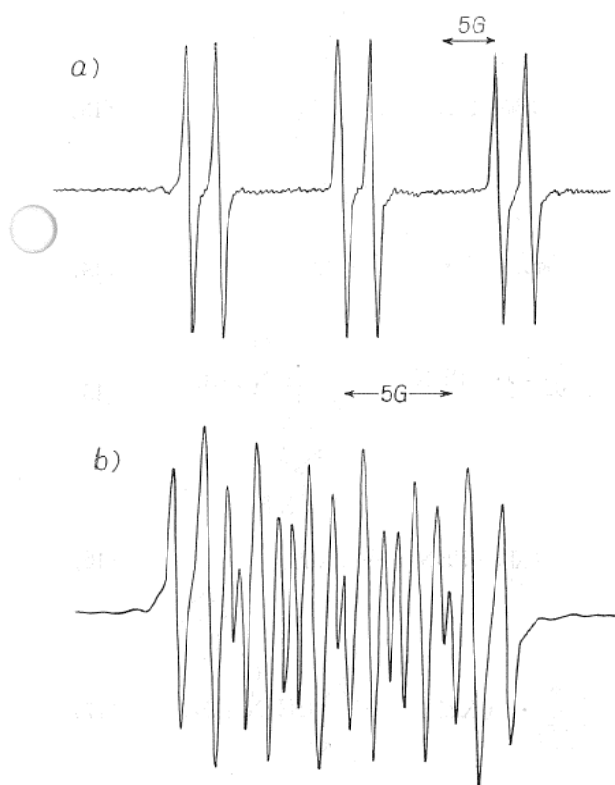


図6 BHN-トリフェニルホウ素系 (a) および BHN-トリエチルホウ素-酸素系 (b) の ESR スペクトル

これらの事実はトリフェニルホウ素による開始に酸素が関与していないことを示すばかりでなく、トリアルキルホウ素-酸素系において酸素ラジカルのみが生成することが認められ、後者の系の開始機構の解明に重要なきめてとなる。

さらに、トリフェニルホウ素の系で得られたニトロキシドの β -H, および N の結合定数は、フェニルラジカルを発生するフェニルアゾトリフェニルメタンの熱分解で得られたそれとほとんど一致した。結果を表7に示す。またニトロソベンゼンをトラップ剤として用いた場合、

表7 BHN-トリフェニルホウ素系で得られたニトロキシドの結合定数

ラジカル源	溶媒	結合定数 (G)	
		A_N	$A_{\beta-H}$
$(C_6H_5)_3B$	CH ₃ CN	14.5	2.9
	C ₆ H ₅ CH ₃	14.3	2.3
	MMA	14.2	2.5
C ₆ H ₅ N=NC(C ₆ H ₅) ₃	CH ₃ CN	14.5	2.9
	C ₆ H ₅ CH ₃	14.2	2.3
	MMA	14.2	2.5

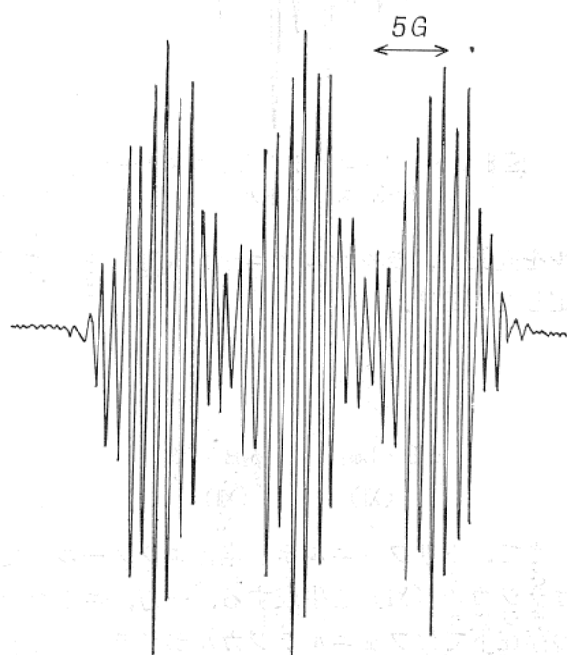
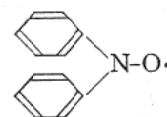


図7 ニトロソベンゼン-トリフェニルホウ素系の ESR スペクトル

図7に示したようにフェニルラジカルのスピニアダクト(X)のスペクトルが観測された。フェニルラジカルの生成は明らかである。



(X)

一方、トリフェニルホウ素はエタノール、メタノールなどアルコール中で極めて安定なラジカルを与える。その ESR スペクトルは図8に示すように、それぞれが2本に分れた7本のピークを持ち、ホウ素核2個が等価に参与したラジカルであることを暗示する。このラジカルの構造として(IX)が考えられた。Lefflerらはジフェニルクロルホウ素を Na-K 合金と 1,2-ジメトキシエタン中で反応させ、同様なスペクトル

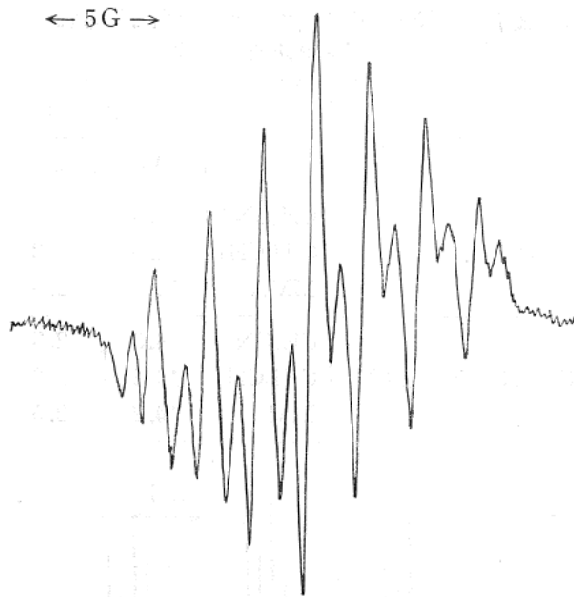
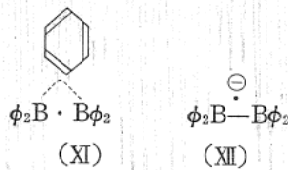


図8 トリフェニルホウ素のエタノール溶液の ESR スペクトル

ルを観測し、ラジカルアニオン (XII) として同定している²⁰⁾。



さて、トリフェニルホウ素はエタノール中ではラジカル (XI) を生成する。一方、ニトロンの存在下ではフェニルラジカルがトラップされる。したがって、PBN の存在下でトリフェニルホウ素の熱分解をエタノール中に行えば両者が同時に観測されるはずである。PBN 濃度が

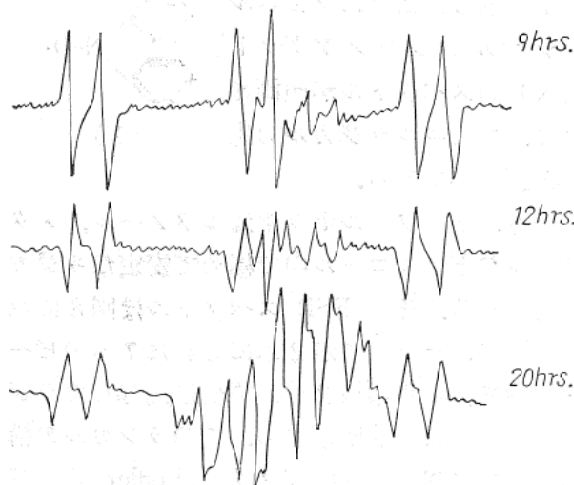
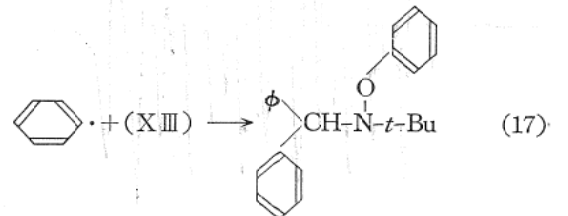
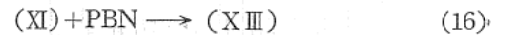
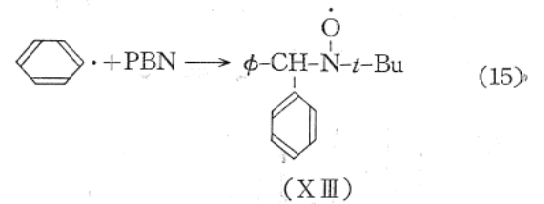
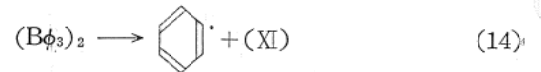
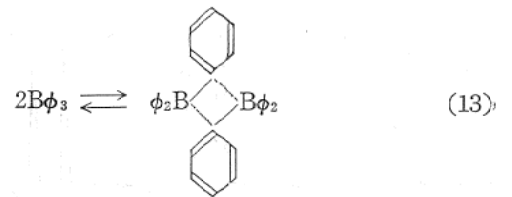


図9 PBN-トリフェニルホウ素-エタノール系の ESR スペクトルの経時変化

トリフェニルホウ素のそれより充分高い時にはニトロキシド (XIII) のみが観測され、(XI) は認められない。PBN の濃度をトリフェニルホウ素の1/60程度に下げた場合、図9に示したように、初期においてはニトロキシドのみが認められ、しばらくしてホウ素2核体ラジカル(XI)が現われ始める。(XI) は時間と共に優勢となり、最後にはニトロキシドのシグナルは消滅する。これらの現象は次のようなスキームで説明できる。平衡 (13) は重合速度がトリフェニル



ホウ素のほぼ一次に比例することから推論されたが、ホウ素やアルミニウムを含む電子不足性有機化合物は2量化し易い傾向があり考えやすい。PBN の濃度が充分高い場合、また低くても初期においてはニトロキシド (XIII) のみしか観測されなかったのは、反応 (16) がかなり速いと考えなければならない。PBN が消費されてのちはじめて (XI) が現われるのであろう。反応 (17) によって (XIII) は次第に消滅し、(XI) が優勢になってゆくと考えられるが、この反応は稲本らによって確立されている²¹⁾。

3-3 N-クロロスクシニイミド (NCS) と酸の系によるビニル重合

高らは NCS と *p*-トルエンスホン酸 (PTS), 硫酸などのプロトン酸, あるいは塩化亜鉛のようなルイス酸と組み合わせた系がビニルモノマーの重合に有効であることを見出した^{22),23)}. 表8に, モノマーに MMA を用い, 種々の酸を組み合わせた系について, NCS の反応量とポリマー収率を比較した. NCS の反応量は 80°C, 10 時間後の値である. 未反応の NCS をヨードメトリーで定量することによって決定した. ポリマー収率は 60°C, 15 時間の値である. 表から明らかかなように, 酸が共存しなければ NCS の分解はまったく起らないし, また重合もほとんど進行しない. また NCS の反応量とポリマー収率は比較的対応している.

表8 NCS と酸反応およびそれら系による MMA の重合

酸	NCS の反応量 (%) ^{a)}	重合収率 (%) ^{b)}
PTS	33.9	48.9
H ₂ SO ₄	35.2	45.2
F ₃ CCO ₂ H	4.0	1.3
ZnCl ₂	21.7	15.2
AgNO ₃ *	9.2	5.0
none	0	0.4

CH₃CO₂Et 中, [NCS] = 7.49 × 10⁻²,
[酸] = 1.49 × 10⁻¹ mole/l (*1.49 × 10⁻² mole/l),
a) 80°C, 10 hrs, b) 60°C, 15 hrs.,
[MMA] = 4.68 mole/l.

酸として PTS を用いた動力的検討から重合速度は, $R_p = k[PTS]^{1/2}[MMA]^1$ と, 二分子停止を前提とした通常のラジカル重合で見られる速度式で表わされ, 全重合の活性化エネルギーは 13.5 KCal/mol と得られた. MMA とスチレンの共重合結果もやはりこの重合がラジカル重合であることを支持した. NCS の酸との相互作用点としてまず考えられるのはカルボニル基である. 図10に NCS のカルボニル基の IR 吸収スペクトルに及ぼす PTS の添加効果を示した. PTS の添加により, 本来の 1745 cm⁻¹ の吸収は減り, 新しく 1725 cm⁻¹ の吸収が現われる. その傾向は PTS の量の増加と共に大となる. NCS のカルボニル基と PTS のプロトン間の水素結合生成は明らかである.

さて, 次に系中に生成するラジカル種を検

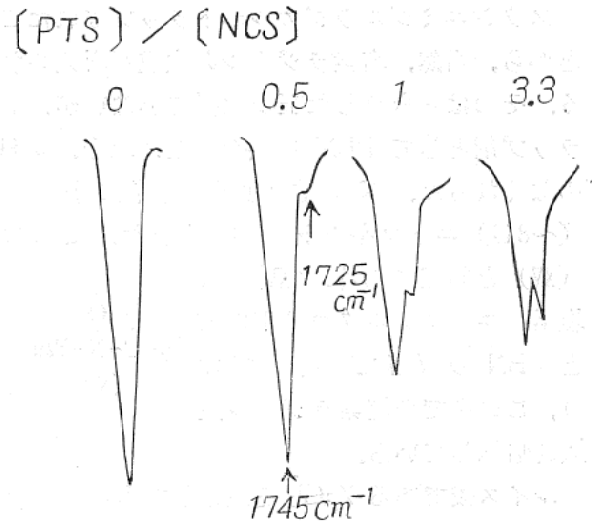


図10 NCS のカルボニル吸収および PTS の添加効果: アセトニトリル中 [NOS] = 3.70 × 10⁻² mole/l

出, 同定するために, スピントラッピング法が応用された. まず, BHN の存在下での反応が行なわれた. 反応混合物は, 図6, (b) と同じスペクトルを与え, フェノキシラジカル(II)のみが生成していることがわかる. 炭素ラジカルは生成していない. つぎに, トラップ剤として BN が用いられた. 図11は 40°C で, 1時間

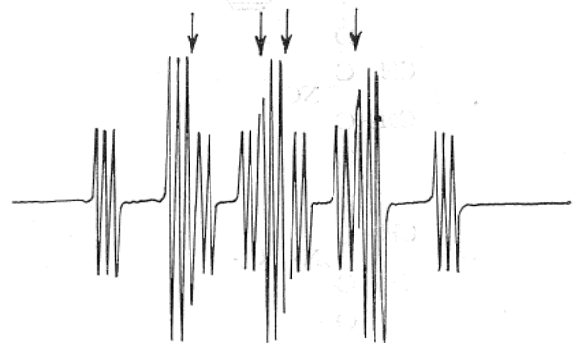
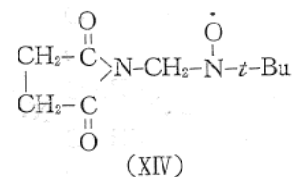
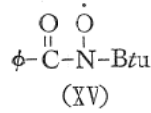


図11 BN-NCS-PTS 系の ESR スペクトル

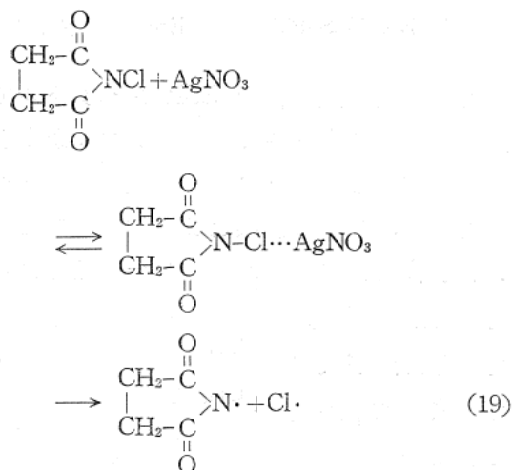
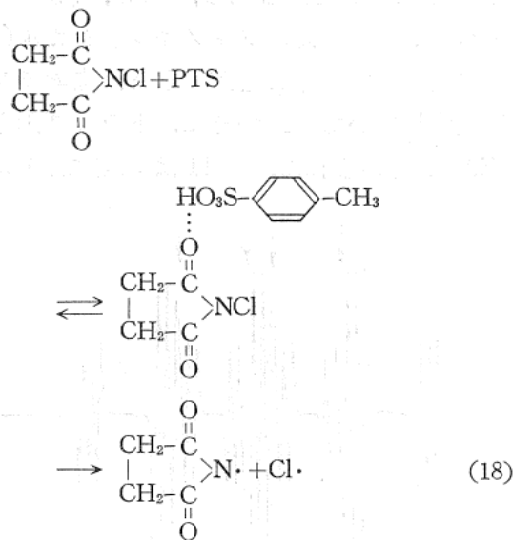
反応させた後の混合物の ESR スペクトルである. これは, スクシニミジルラジカルがトラップされて生成したニトロキンド (XIV) のスペクトルである. 2 個の窒素と 2 個の等価な水素との相互作用により, 27本のピークを与えるはずであるが, 図中矢印で示した所が重なってしまい 23本が観測されている.



スクシニミジラジカルがトラップされたことから、当然、塩素ラジカルの生成が考えられる。そのはっきりした証拠は得ていないが、トラップ剤として PBN を共存させた場合、 β -H のなくなった、N の結合定数の非常に小さく ($\sim 8G$) ニトロキッドが観測された。これは (XV) と同定される。(XV) は、塩素、ニトロシルクロリドなどと PBN の反応で得られており、この系での塩素ラジカル生成を暗示している。



ルイス酸である ZnCl_2 を酸として用いた場合も同様な結果が得られるが、NCS のカルボニル基の吸収は ZnCl_2 の添加によって影響を受けない。またルイス酸としては非常に弱い、ハロゲンに対して強力な親和性を有する AgNO_3 が高い重合開始活性を示している。これらの事実からルイス酸に対する作用点として NCS の

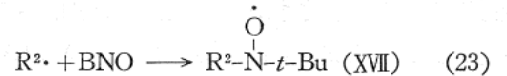
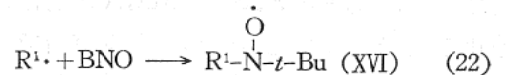
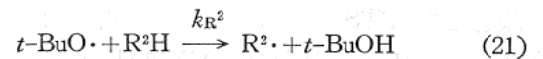
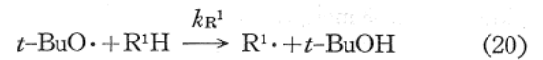


塩素が考えられる。このことは PTS と AgNO_3 を共存させた時、それぞれ単独に用いた場合から考えられるより非常に高いポリマー収率が観測され、いわゆる相乗効果が現われることから裏づけられる。以上の結果から次のような開始機構が考えられた。

3-4 種々の溶媒中での *t*-ブチルオキザレート分解

スピナダクトの量から生成した短命ラジカルを定量することは可能であるが、ニトロキッド自身、もう一つのラジカルと容易に反応し消滅するため、その消失速度の評価がむづかしく、問題が多い。ここではスピントラッピング法を定量的に応用しようとする試みの一例²⁴⁾を述べる。

t-ブチルペルオキザレートは分解して、*t*-ブトキシラジカルを生成するが、先に述べたようにこれは BNO との反応性は小さい。したがって BNO の存在下で分解を行なえば *t*-ブトキシラジカルの溶媒からの水素引き抜きによって生じたラジカルが捕獲される。二つの異なる水素ドナー (R^1H , および R^2H) を存在させれば、次のようなスキームに従って *t*-ブトキシラジカルとそれぞれの水素との反応の相対速度が評価できる。



$$[\text{XVI}]/[\text{XVII}] = k_{\text{R}^1}[\text{R}^1\text{H}]/k_{\text{R}^2}[\text{R}^2\text{H}] \quad (24)$$

この方法を用いて、*t*-BuO \cdot によるトルエン誘導体からの水素引き抜きの相対速度が求められた。図12はトルエンとエチルベンゼンを混合溶媒とした時のスペクトルである。スペクトルの同定については図中に示した。吸収強度よりそれぞれのニトロキッドの濃度を求め相対速度を決定する。種々の濃度化で得られた結果を表9に示してあるが、いずれの濃度についてもよく一致した値が得られている。エチルベンゼンを

内部標準として種々のトルエン誘導体について同様な方法で調べられた。その結果を σ^+ に対してプロットしたのが図13である。 $\rho = -0.5$ が得られ、他の方法で得た値とよく似ている。

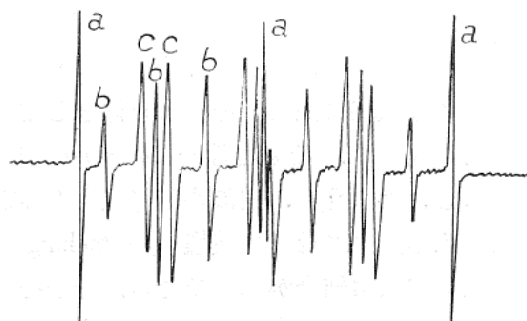


図12 BNO 存在下、トルエン-エチルベンゼン混合物中でのジ-*t*-ブチルオキザレートの熱分解混合物 ESR のスペクトル：a, $t\text{-BuO-N}(t\text{-Bu})\text{O}\cdot$ ；b, $\text{PhCH}_2\text{-N}(t\text{-Bu})\text{O}\cdot$ ；c, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{-N}(t\text{-Bu})\text{O}\cdot$

表9 BNO 存在下でのトルエンとエチルベンゼンの混合物と *t*-ブトキシラジカルとの反応 (25°C)

$\frac{[\text{PhEt}]}{[\text{PhMe}]}$	$\frac{[\text{PhCH}(\text{Me})\text{N}(t\text{-Bu})\text{O}\cdot]}{[\text{PhCH}_2\text{N}(t\text{-Bu})\text{O}\cdot]}$	$\frac{k_{\text{PhEt}}}{k_{\text{PhMe}}}$
0.667	5.6 ± 0.3	8.4 ± 0.4
0.333	2.8 ± 0.15	8.5 ± 0.4
0.167	1.5 ± 0.1	9.0 ± 0.4

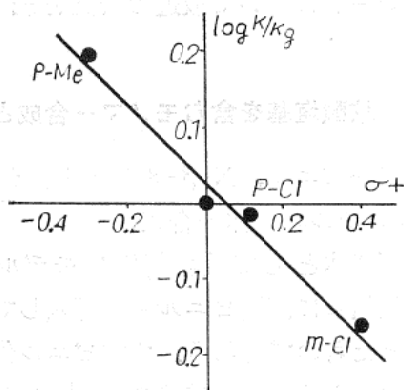


図13 *t*-ブトキシラジカルと核置換トルエンとの反応性と σ^+ との関係 (25°C)

最後に、いこの総説をまとめるにあたり、御助言、御協力いただいた大阪市立大学工学部、三浦洋三氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) E. G. Janzen, *Accounts Chem. Res.*, **3**, 31 (1970)
- 2) E. G. Janzen, B. J. Blackburn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5909 (1968)
- 3) E. G. Janzen, B. J. Blackburn, *ibid.*, **91**, 4481 (1969)
- 4) G. R. Chalfont, M. J. Perkins, *J. Chem. Soc. (B)*, **1970**, 401.
- 5) J. G. Pacifici, H. L. Broconing, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5231 (1970)
- 6) C. M. Camaggi, M. J. Perkins, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1972**, 507
- 7) C. M. Camaggi, R. J. Holman, M. J. Perkins, *ibid.*, **1972**, 501.
- 8) 小中, *有機合成協会誌*, **29**, 386 (1971)
- 9) S. Terabe, R. Konaka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4306 (1971)
- 10) B. C. Gilbert, V. Malatesta, R. O. C. Norman, *ibid.*, **93**, 3290 (1971)
- 11) A. R. Forrester, S. P. Hepburn, *J. Chem. Soc., (C)*, **1971**, 702.
- 12) G. R. Chalfont, M. J. Perkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 7141 (1968)
- 13) 村上, 国武, 第20回高分子討論会講演予稿集第15分冊, p.325, 東京 (1971)
- 14) T. Sato, N. Fukumura, E. Kashino, T. Otsu, *Makromol. Chem. in Press.*
- 15) 佐藤, 福村, 大津, 第20回高分子討論会講演予稿集第1分冊, p.343, 東京 (1971)
- 16) J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Inoue, *J. Polymer Sci.*, **26**, (1957)
- 17) A. L. Barney, J. M. Bruce, Jr., J. N. Coker, H. W. Jacobson, W. H. Sharkey, *ibid.*, **A-1**, **4**, 2617 (1966)
- 18) F. J. Welch, *ibid.*, **61**, 243 (1962)
- 19) R. L. Hansen, *J. Phys. Chem.* **67**, 2868 (1963)
- 20) J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 6825 (1970)
- 21) M. Iwamura, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 702 (1967)
- 22) 高, 佐藤, 大津, 第20回高分子学会年次大会講演予稿集第1冊, p.131, 東京 (1971)
- 23) 高, 佐藤, 大津, 日本化学会第25秋季年会講演予稿集, p.310, 東京 (1971)
- 24) M. J. Perkins, P. Ward, *J. Chem. Soc. (B)*, **1970**, 395,