

4C14

固相メタノール/ヒドロキシイミド系の γ 線照射で生成するラジカル種の ESR 観測 (都産技研) 中川清子

<目的> ESR スペクトルは、そのラジカルのおかれている環境を反映することが知られている。一方、ヒドロキシフタルイミドやヒドロキスクシンイミドをメタノール中で γ 線照射すると、水素結合の効果でヒドロキシイミドの解離反応が抑制されることがわかった¹⁾。そこで、メタノール中でのヒドロキシイミド類の水素結合の効果について、 γ 線照射で生成するラジカル種の ESR スペクトルを観測し、詳細に検討することとした。

<実験> ヒドロキシフタルイミド(I)、ヒドロキシマレイミド(II)、ヒドロキスクシンイミド(III)をメタノール(CH₃OH, CH₃OD, CD₃OH, CD₃OD)に溶かし、0.1 モル%溶液とした。試料 200 μ l を 5mm の ESR 試料管に分取し、真空装置で脱気した後、77 K で γ 線照射(1.5~2kGy)した。生成したラジカル種の X バンド ESR スペクトルを日本電子製 JES-RE2X で測定した。測定温度は、液体窒素をフローする温度コントローラで制御し、108 K ~ 153 K の範囲であった。

<結果および考察> 図 1 に、CH₃OH, CH₃OD 中、108 K で観測した ESR スペクトルを示す。観測されたラジカル種は、 \cdot CH₂OH, \cdot CH₂OD と考えられる。 \cdot CH₂OH, \cdot CH₂OD ラジカル種の z 軸方向の超微細結合定数 A_{zz} を図 1 のように定義して得られた値を表 1 に示す。CH₃OH では、ヒドロキシイミドの添加により A_{zz} が増加する傾向が見られる。CH₃OD では、添加したヒドロキシイミドの種類によって、ESR スペクトルの中心付近の形状が異なり、水素結合の効果を示唆する。 \cdot CH₂OD ラジカルの場合、123 K 以上でヒドロキシイミドを含まない系で A_{zz} が増加し、ESR スペクトル形状も変化した。メタノールは、123 K 付近で結晶化することが知られており²⁾、 \cdot CH₂OD ラジカル周辺の CH₃OD 分子の配置が変化したためと考えられる。一方、ヒドロキシイミドを添加した系では、測定温度領域においてスペクトル形状の変化は認められなかった。

\cdot CH₂OH(D)ラジカルとヒドロキシイミドとの水素結合による微細構造への寄与の効果を確認するため、モデルとして \cdot CH₂OH ラジカルとヒドロキシイミドの 1:1 クラスターの分子軌道を計算した。最適化およびエネルギー計算には、B3LYP/6-31+G(d,p)法を用いた。ヒドロキシマレイミドの系で得られた最安定構造と SOMO の分子軌道を図 2 に示す。他のヒドロキシイミドでも、ほぼ同じ構造であった。SOMO でのヒドロキシイミドの NOH の O 原子、 \cdot CH₂OH ラジカル種の C 原子および O 原子の分子軌道係数を表 2 に示す。NOH の O 原子の分子軌道係数はヒドロキスクシンイミド > ヒドロキシマレイミド > ヒドロキシフタルイミドの順で減少し、NOH の H 原子の微細構造への寄与の程度と対応すると考えられる。すなわち、ヒドロキスクシンイミドでは NOH の H 原子の寄与が大きく中心のピークの分離が見られるが、ヒドロキシフタルイミドで分離が見られないことを定性的に説明できる。一方、 \cdot CH₂OH ラジカル種の C 原子の分子軌道係数は、ヒドロキスクシンイミドで一番小さく、三種のヒドロキシイミドの中で A_{zz} が小さい傾向と対応する。以上の結果より、 \cdot CH₂OH(D)ラジカルはヒドロキシイミドとの水素結合により、局在化していると考えられる。

CD₃OH および CD₃OD 中では、 \cdot CD₃ ラジカルと \cdot CD₂OH(D)ラジカルが生成する³⁾が、前者は D 原子引き抜き反応により減衰し、後者の割合が増加する⁴⁾ことが知られている。測定温度の上昇に伴い、ラジカル種の相対強度比の変化および全体のラジカル強度の減少を確認した。ヒドロキシイミドの添加により、 \cdot CD₃ ラジカル種の生成比は抑制された。また、110 ~ 120 K でヒドロキシマレイミドを添加した系ではニトロキシドラジカル(図 3)が観測され、 \cdot CD₂OH(D) + \cdot CD₃ ラジカル(図 3、破線)が減少した。ヒドロキシイミドを含まない系でも、この温度領域でラジカル強度が半減し、ラジカル再結合が起きていると考えられる。ニトロキシドラジカル種の生成は \cdot CD₂OH(D)ラジカルとヒドロキシマレイミドが反応したものと推測される。また、全てのヒドロキシイミドを添加した CD₃OH 系で、120 K 以上で \cdot CD₂OH ラジカルはほぼ消滅する。ヒドロキシイミドは、 \cdot CD₂OH ラジカル消滅の触媒的な役割を果たしていると考えられる。

参考文献

- 1) S. Nakagawa, Radiat. Phys. Chem., 74, 86 (2005).
- 2) J. Kroh, et. al., Radiochem. Radioanal. Lett., 36, 287 (1978).
- 3) M. C. R. Symons and G. W. Eastland, J. Chem. Res., 10, 2901 (1977).
- 4) V. L. Vyazovkin and V. A. Tolkathev, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 3797 (2000).

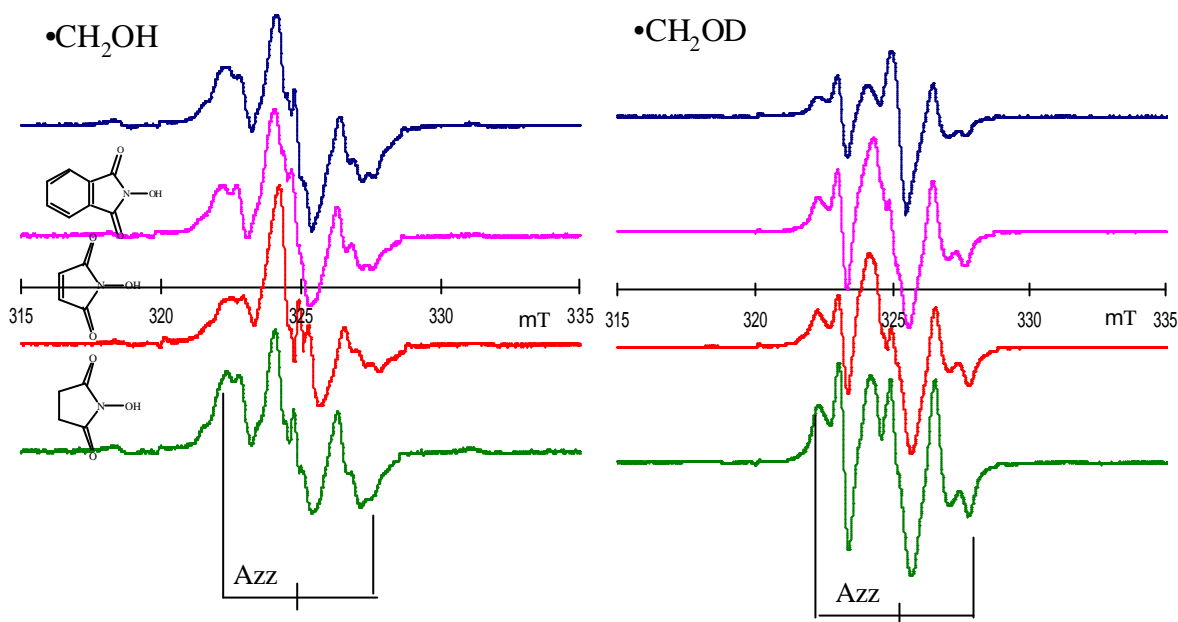


図1 108Kで観測されたESRスペクトル
上から、ヒドロキシイミドなし、ヒドロキシフタルイミド、ヒドロキシマレイミド、ヒドロキシスクシンイミド

表1 ·CH₂OH(D)ラジカルの超微細結合定数

	·CH ₂ OH				·CH ₂ OD			
	MeOH	MeOH/I	MeOH/II	MeOH/III	MeOD	MeOD/I	MeOD/II	MeOD/III
108K	2.63	2.63	2.65	2.59	2.70	2.72	2.75	2.75
123K	2.65	2.75	2.75	2.70	2.75	2.74	2.76	2.73
138K	2.65	2.79	2.77	2.75	2.74	2.73	2.73	2.71
153K	2.71	2.77	2.73	2.73	2.73	2.70	2.71	2.70

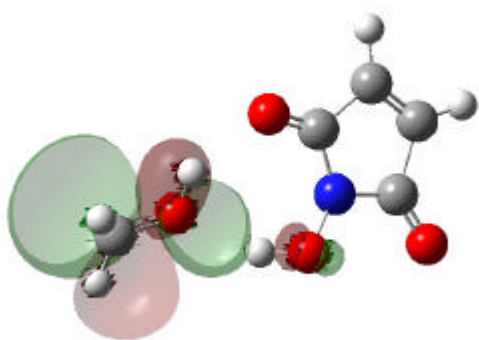


図2 ·CH₂OH - ヒドロキシマレイミドの
安定構造とSOMOの分子軌道

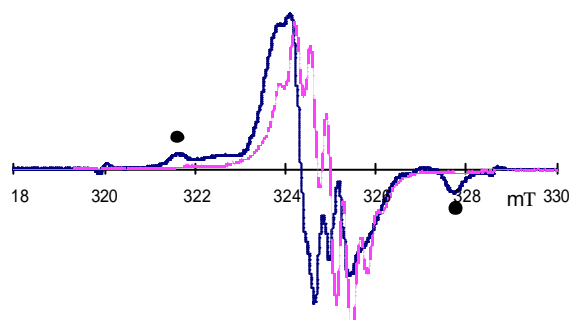


図3 116Kで観測されたCD₃OH/ヒドロキシ
マレイミド系(実線)と·CD₂OH+·CD₃ラジカル
(破線)のESRスペクトル
は、ニトロキシドラジカルの信号

表2 ·CH₂OH - ヒドロキシイミドのSOMOの各原子における分子軌道係数

	R-NQH	·CH ₂ OH	·CH ₂ OD
Hydroxyphthalimide(I)	0.0065	0.2312	0.5742
hydroxymaleimide(II)	0.0074	0.2335	0.5655
hydroxysuccinimide(III)	0.0110	0.2321	0.5650