

氏名	根本 藤人
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第 571 号
学位授与の日付	昭和 52 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学位規則 第 5 条 第 2 項 該当
学位論文題目	ENDOR Studies of the Hindered Internal Rotation of Alkyl Groups in the 1,4-Dialkyl Naphthalene Radical Anions (ENDOR に依る 1,4- デイアルキルナフタレンラジカルアニオン内のアルキル基の分子内束縛回転について)
論文調査委員	(主査) 教授 山本常信 教授 雑賀亜幌 教授 広田 襄

論文内容の要旨

ESR によって観測される、アルキル基の β -プロトンの超微細結合定数 ($a\frac{R}{\beta}$) は、次の McConnell-Heller の式

$$a\frac{R}{\beta} = B \cdot \cos^2\theta \cdot \rho^\pi \quad (1)$$

によって与えられる。ここに ρ^π はアルキル基が結合した炭素原子上の π -電子密度、 θ は炭素原子の π -軌道の軸から測った、 β -プロトンを含む C—H 結合の振れの角である。この式に基づいて、溶液中で観測される $a\frac{R}{\beta}$ の値とその温度変化は、アルキル基が行う分子内束縛回転から理解されることが、1962年 Stone と Maki によって指摘された。すなわち、アルキル基の運動に応じて $\cos^2\theta$ の統計平均をとって

$$a\frac{R}{\beta} = B \cdot \langle \cos^2\theta \rangle \cdot \rho^\pi \quad (2)$$

を得るが、これから、 $a\frac{R}{\beta}$ の温度変化が理解され、また逆に、温度変化からアルキル基の束縛ポテンシャルについて知見を得ることが出来るというわけである。

この観点に立って、申請者は一連の系統的な研究をつみ重ねて来た (参考論文 1, 2, 3, 4)。それらをふまえて、主論文において、1, 4-Dialkyl naphthalene anion の ESR, ENDOR 測定を行い $a\frac{R}{\beta}$ の温度変化を求め、エチル基、プロピル基に対する束縛ポテンシャルを決定することを試みた。

ナフタレン環の 1 及び 4 の位置に結合したアルキル基は、左右両隣りの H から異った立体障害を受ける。一方では、アントラセン環の 9 の位置に結合した場合に対応しており、処方では、ベンゼン環に結合した場合に対応する。それらはいずれもすでに参考論文において研究されたものである。これらのポテンシャルを重ね合わせて求むる束縛ポテンシャルとし、その中でアルキル基の運動を解き、温度の函数として $\langle \cos^2\theta \rangle$ を計算して、 $a\frac{R}{\beta}$ を評価した。

一方実験としては、試料を合成し、アニオンラジカルは、通常のアリカリメタル接触法によって得た。ESR スペクトルは、メチル基以外は、超微細構造が複雑で解析困難のため、主に ENDOR によって

測定を行った。種々の溶媒 (THF, DME, DMF) と還元剤 (K, Na, Li) の組合せから作ったアニオンラジカルについて測定を行ったが、溶媒、還元剤の影響は小さかった。

実験と理論とがよい一致を示したことから、申請者は、芳香環に結合したアルキル基の立体障害が、非結合原子間の相互作用の和として定量的に求め得ることを結論した。

参考論文 5~10 は、いずれも、ESR を用いて芳香環ラジカルの構造について知見を得たものである。

論文審査の結果の要旨

ESR においてよく知られた McConnel-Heller の式は、芳香環に結合したアルキル基の β -プロトンの超微細結合定数を与えるものであるが、最初それはアルキル基の静的な配置に対して見出されたものである。これが回転または振動するアルキル基に適用し得ることを示したのは Stone と Maki であった (1962)。この観点からアルキル基の束縛回転を明らかにする目的で、申請者は独自の研究をつみ重ねて来た。えらんだ試料を合成し、ESR, ENDOR の測定を広い温度範囲にわたって遂行し、他方アルキル基の運動を記述するためのモデルを設定し、ポテンシャルを評価し、その中でアルキル基が行う運動を解いて、超微細結合定数を温度の函数として計算した。そして実験と理論の比較からモデルを確定したが、その結果、芳香環に結合するアルキル基に働く束縛ポテンシャルは、近傍の原子と相互作用を、経験的な原子ポテンシャルによって近似し、それらを総和することによって定量的に求められることが明らかとなった。しかもこの結論は種々の基本的な形をもった芳香環について一つ一つ吟味して導かれたものである。

以上述べたように、本申請論文は芳香環に置換したアルキル基の立体障害を定量的に求める方法を確立したもので、今後有機化学の分野に広い応用をもつものと考えられ、この意味において ESR の新しい応用の道を拓いたといっても過言ではない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。