

氏 名	竹 腰 清 乃 理 たけ ごし きよ のり
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 841 号
学位授与の日付	昭 和 59 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	メチル基の束縛回転の研究

論文調査委員 (主 査) 教授 雑賀重幌 教授 山本常信 教授 加治有恒

### 論 文 内 容 の 要 旨

申請者は、メチル基の回転障壁に独特の影響を及ぼすと考えられる興味ある分子構造をもつような化合物を合成し、固体状態でのプロトンのスピン・格子緩和時間  $T_1$  の温度依存性からメチル基の回転障壁を得ている。さらに、固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR や X線結晶解析によって得られる知識と共にメチル基の回転障壁をモニターとして、分子内、分子間に働く種々の相互作用について論じている。得られた成果の主なものを挙げると次のように要約される。

(1) トリプチセン分子の骨格は堅固で、かつその橋頭位とペリ位に置換したメチル基はたがいに極めて近接している。それゆえ、このような系において二つのメチル基は立体反撥を減少するように、歯車状にかみ合いながら協奏的回転をしているものと考えられていた。しかし、 $T_1$  のデータの解析からメチル基はたがいに独立に回転していることを明らかにし、また分子力場計算によってその妥当性を確認している。また橋頭位のメチル基の回転障壁に対しては反対側の橋頭位の置換基がその立体的大きさに対応する壁支え効果を及ぼすことを見いだしている。

(2) ナフタレンの二つのペリ位 (1, 8 位) は立体的にトリプチセンの橋頭位とペリ位の関係に類似している。この系のペリ位メチル基の回転に及ぼすペリ位置換基の立体的効果について検討し、メチル基のファン・デル・ワールス半径はよく用いられている  $2\text{\AA}$  ではなく Charton の極小値  $1.72\text{\AA}$  の方が適切であることを指摘している。なお、1-メチル8-ハロナフタレンにおいて観測された変則的な  $T_1$  の温度依存性は、分子全体が比較的低い障壁を越えて分子面内回転している結果であることを、プロトン線形の2次能率の温度依存性、固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR からも裏付けている。

(3) 1-メチルアントラセンと1-メチルアクリジンのメチル基の回転障壁を比較し、窒素の非結合電子対の“side-on”立体効果はファン・デル・ワールス半径に換算して  $1\text{\AA}$  であると見積もっている。

(4) 4-メチルまたは4,5ジメチルフェナントレン、フルオレン、フルオレノンのいくつかにおいて、変則的な  $T_1$  の温度依存性が観測された。これは、結晶中においてはメチル基が非等価になるからであることを、固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR によって明らかにした。なお、非等価な回転障壁の由来を経験的分子力場計

算やX線結晶解析などによって究明している。

(5) N-メチルキノリウム塩におけるN-メチル基の回転障壁を測定し、対応する分子骨格をもつ炭素化合物におけるメチル基の回転障壁と比較した。その結果、 $N_{sp^2}\text{-C}$  回りの回転障壁は  $C_{sp^2}\text{-C}$  回りのそれよりも低いことを見だし、その差の原因を両系における  $\angle C_{sp^2}\text{-C}_{sp^2}\text{-CH}_3$  と  $\angle C_{sp^2}\text{-N}_{sp^2}\text{-CH}_3$  の変角の容易さの差に帰している。

### 論文審査の結果の要旨

分子内、分子間に働く種々の相互作用に起因する分子内運動の障壁を決定することは、構造有機化学の重要な課題の一つである。従来、構造有機化学の分野においては、一般に溶液の核磁気共鳴 (NMR) 吸収線の変化の解析 (DNMR) によって分子内運動の障壁が求められていた。しかし、分子内運動をする最も簡単な置換基であるメチル基については、その回転障壁が低いため DNMR 法による研究例はまれであった。

申請者の主論文は、固体状態でのプロトンのスピン・格子緩和時間  $T_1$  の温度依存性を測定することによって、メチル基の回転障壁を決定できることを示し、それを種々の系に適用したものである。対象とする系としては、メチル基の回転障壁の原因となる種々の相互作用を特異的にもつと考えられるものを選んでいる。

(1)では、メチル基間の立体障害が非常に大きい系でも、二つのメチル基はたがいに独立に回転していることを立証している。これによって、そのような系では歯車がかみ合うように協奏的に回転していると考えられていた定説は覆されることになった。さらに、回転障壁の原因として、背後の橋頭位にも大きい置換基をもつ場合には壁支え効果が加わることを見だしている。

(2), (3)では、メチル基の回転障壁から種々の置換基のファン・デル・ワールス半径に対する新たな値を得ている。なお、1-メチル8-ハロナフタレンでは比較的大きな分子全体が結晶内で面内回転を行っているという、やや意外とも思われる興味ある現象を観測した。

(4)では、分子内の等価なメチル基が結晶中では非等価になる場合があることを見だしており、その原因についても明らかにしている。

(5)では、観測された  $N_{sp^2}\text{-C}$  回りと  $C_{sp^2}\text{-C}$  回りのメチル基の回転障壁の差について検討している。

以上のように、固体状態でのメチル基の回転障壁の研究を通じて、結晶内での分子運動、相互作用等について種々の注目に値する結果が得られている。そのさい、プロトンのスピン・格子緩和時間の測定を主としながら、結論の検討、確認のために固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR, X線結晶解析, 分子力場計算等をたくみに併用している。これは、今後分子結晶の研究を進める上での一つの指針を与えたものとしても高く評価しうる。

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られる。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。