

【 41 】

氏名	石 津 和 彦 いし つ かず ひこ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 76 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 9 月 29 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	Electron Spin Resonance Studies on Alkylated Biphenyls (ビフェニルのアルキル誘導体の常磁性共鳴吸収法による研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 高 木 秀 夫 教 授 後 藤 良 造 教 授 山 本 常 信 教 授 辻 川 郁 二

論 文 内 容 の 要 旨

高分解能常磁性共鳴吸収法の進歩により、種類の遊離基の電子状態が詳細に検討できるようになり、多くの芳香族遊離基の常磁性共鳴スペクトルの研究が行なわれ、新知見が得られている。とくに芳香族化合物の還元によって生成する陰イオン基については、 π 軌道の不対電子の状態、ならびに π 軌道と各種置換基との相互作用の機構が研究されているが、その対象となった化合物は比較的構造の簡単な単環芳香族化合物に限られており、また、その置換基の置換位置を系統的に変えた研究はほとんどない。そこで著者はビフェニルおよびそのメチル基の誘導体について、常磁性共鳴吸収法を用いて系統的に研究したのである。すなわち、2-メチルビフェニル・3-メチルビフェニル・4-メチルビフェニル・o, o'-ビトリル・m, m'-ビトリル・p, p'-ビトリルが研究されている。置換基にメチル基を採りあげたのはメチル基の超共役の効果と立体障害の影響が検討できるからであり、これらは極めて興味ある問題である。

すべて陰イオン基は、試料を常法によってテトラヒドロフラン (THF)、あるいはジメトキシエタン (DME) に溶解し、真空中で金属カリウムと反応させて調製している。スペクトルの測定には日本電子株式会社製Xバンド常磁性共鳴分光計を使用している。分子軌道の計算には、Hückel の近似法を適用し、メチル基の計算に Coulson-Crawford のパラメーターを用い、立体障害を問題にしないときは両フェニル基のねじれを無視している。o, o'-ビトリル以外はすべて常温において安定な陰イオン基を生成し、超微細構造のよく分離したスペクトルの測定に成功している。o, o'-ビトリルの陰イオン基は常温において不安定であるので、低温でスペクトルの測定を行なっている。溶媒については一般に DME を使用した場合の方が THF を使用した場合より超微細構造線の分離がよいと述べている。

第1部は 4-メチルビフェニル、および p, p'-ビトリルの常磁性共鳴スペクトルの研究である。後者のスペクトルの超微細構造は、メチルプロトン、およびリングプロトンと不対電子との相互作用を考慮することによって、説明された。すなわち、共鳴スペクトルを解析してこれらのプロトンの結合定数の実測値を求め、一方、Hückel 近似法を用いて求めた理論値と比較して半定量的な一致の得られることを示し

た。4-メチルビフェニルは、メチル基が一方のベンゼン環にのみ存在するから、対称性が低く、スペクトル構造はやや複雑であるが、その末端部の構造より結合定数の間の関係を見出し、Hückel 近似の計算値を考慮することにより、各プロトンの結合定数を求めている。

第2部は 2-メチルビフェニル、3-メチルビフェニル、o, o'-ビトリル、m, m'-ビトリルの研究で第1部と同様の考察により、各プロトンの結合定数の実測値を求め、すべて Hückel 近似により、半定量的、あるいは定性的に説明されると述べている。ただ、オルト誘導体では実測値と計算値の差が増大する。o, o'-ビトリルのパラおよびオルト位のリングプロトンの結合定数の比を他のビトリルと比較し、大きい値を得ているが、これは立体障害の影響であると述べている。

つぎにメチル基の超共役の機構を検討するため、これまで不對電子とメチルプロトンとの相互作用を説明する場合に適用された二つの模型、すなわち、いわゆる π - π 相互作用と π - σ 相互作用の考えに従ってメチルプロトンの結合定数を求めた結果、4-メチルビフェニルと p, p'-ビトリルは π - π 相互作用が、残りのものは π - σ 相互作用が主要な機構であると結論している。この結論は二つの模型について不對電子の軌道のエネルギーの低下を各誘導体について求め、それから上の結論が支持されると述べている。

つぎに立体障害はオルト誘導体の場合に著しいのであるが、とくに o, o'-ビトリルの場合について考察し、二つのフェニル基のねじれの角 θ とともにベンゼン環の各位の結合定数の変化を計算し、パラ位およびオルト位のリングプロトンの結合定数の比、および、メチルプロトンの結合定数の値を実測値と比較し、 θ が $30^\circ \sim 45^\circ$ であると結論している。o, o'-ビトリルの中性分子では紫外線吸収スペクトルなどの測定より θ は約 70° であることが報告されているが、これと対比し興味深い。

参考論文のその1からその5までは高周波分析装置の試作および数種の溶液への応用の研究であり、その6とその7はビフェニルなどの陰イオン基に及ぼす種々のアルカリ金属陽イオンの作用を、常磁性共鳴吸収法を用いて比較研究した労作である。

論文審査の結果の要旨

芳香族遊離基は常磁性共鳴吸収法によって現在さかんに研究されており、その焦点の一つは、スペクトルの超微細構造から量子化学的な解釈によって分子構造に関する基礎的な情報が得られることにある。とくに芳香族化合物の還元によって生成する陰イオン基については、 π 軌道の不對電子の状態、ならびに π 軌道と各種置換基との相互作用の機構が種々研究されている。著者はビフェニルおよびそのメチル基の誘導体、すなわちメチル基が1個でオルト位(o)、メタ位(m)、パラ位(p)のもの、およびメチル基が2個で o, o'; m, m'; p, p' 位にあるものを探りあげ、その陰イオン基について研究している。

これまで置換基がこのように種々の位置に入る場合を系統的に調べた例はほとんどない。置換基としてメチル基を探りあげた理由は二つある。一つはその超共役の効果、すなわちフェニル基の π 軌道とメチル基の π あるいは σ 軌道との共役の状態を検討することであり、他の一つはメチル基による立体障害の問題の検討である。立体障害については、o, o'-ビトリルの中性分子では紫外線吸収の研究により両フェニル基の間のねじれの角度は約 70° と云われているが、陰イオンラジカルの場合には不明であった。

さて、すべて陰イオン基は、試料を常法によって、テトラヒドロフラン、あるいはジメトキシエタンに

溶解し、真空中で金属カリウムと反応させ、常温、あるいは低温において安定な陰イオン基を生成し、超微細構造のよく分離したスペクトルを得ている。それらのスペクトルの解析からメチル基のプロトンおよびリングプロトンの結合定数の実測値を決定している。さらに Hückel 流の分子軌道法による計算を行なって、実験と理論との半定量的、あるいは定性的な一致を見出している。1 置換体ではスペクトル構造はやや複雑であるが、スペクトルの末端部の解析、および分子軌道の理論的考察を加えて、各位置のプロトンの結合定数を求めている。これらも分子軌道の計算値と半定量的、あるいは定性的に一致している。

さらにメチル基の超共役効果を調べるために、ビフェニルの π 軌道の不対電子とメチル基の π 軌道の電子との、いわゆる π - π 相互作用、およびビフェニルの π 軌道の不対電子とメチル基の σ 軌道との、いわゆる π - σ 相互作用の二つの模型に立脚してメチルプロトンの結合定数の理論値を求め、メチル基のパラ置換体は π - π 相互作用、他のメタ、およびオルト置換体は π - σ 相互作用が主要な役割を果していることを結論し、なお不対電子のエネルギー準位の考察を加え、結論を確かなものにしていく。

立体障害については、とくに o, o' -ビトリルについて理論的考察をし、両フェニル基の間のねじれ角が $30^\circ \sim 45^\circ$ であることを見出し、中性分子の場合と異なることを主張している。

参考論文のその 1 からその 5 までは高周波分析装置の試作と応用の研究であり、その 6 とその 7 はビフェニルなどの陰イオン基に及ぼす種々のアルカリ金属イオンの作用を、常磁性共鳴吸収法を用いて比較研究した労作である。

要するに、著者石津和彦は、ビフェニルのメチル誘導体の陰イオン基を常磁性共鳴吸収法によって研究し、その電子構造を詳細に検討したのであって、有機構造化学の分野において重要な貢献をし、今後の発展に大きい示唆を与えたのである。また主論文、参考論文を通じ、著者が有機化学について豊富な知識と研究能力とをもっていることが認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。