

| | |
|---------|---|
| 氏名 | 中井康人 なか い やす と |
| 学位の種類 | 工学博士 |
| 学位記番号 | 論工博第740号 |
| 学位授与の日付 | 昭和49年11月25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 | ESR による芳香族イオンラジカルの研究 —ラジカルの分子構造・対イオンについて— |

論文調査委員 (主査) 教授 米沢貞次郎 教授 福井謙一 教授 岡本邦男

論文内容の要旨

溶液中のラジカルの ESR を用いる研究ではスペクトルの観測結果から超微細結合定数 (hf 定数) を解析することが中心となるが、この定数を吟味することはスペクトルの分解能に制約されることが多かった。本研究では主としてアルカリ金属還元した芳香族アニオンラジカルの性質を明らかにするために、これまで固有の定数と見なされていた hf 結合定数に対する実験条件の影響を高分解能 ESR 装置を開発して追究した。すなわち温度、圧力、磁場などの物理的条件と、溶媒、対イオンなどのアニオンラジカルの環境因子および中性分子、酸素、水などの化学的因子の影響を検出した。試料には相互に関連のある構造を有するモデル化合物を合成したそれぞれのアニオンラジカルの ESR スペクトルを比較することにより分子構造の影響を検討した。さらにラジカルの分子構造を考察するために分子軌道法計算を行なって ESR 解析の結果と比較した。また一連の芳香族アニオンラジカルの測定に対比して濃硫酸中で酸化したカチオンラジカルの観測を試みた。

第2章ではビフェニルのほかナフタレン、アントラセン、ピレンなどのアルカリ金属還元によるアニオンラジカルについて ESR スペクトルの精密な解析を行ない多くの場合についてイオン対の生成を実証した。とくにリチウムからセシウムにいたるアルカリ金属すべてに対して、ビフェニルアニオンでは確実に金属カチオンによると同定できるスペクトル開裂線を発見し、その分離定数を測定してその温度依存性がナフタレン-ナトリウム系と異なることからイオン対構造について考察を加えた。

第3章ではターフェニルのパラ、オルト、メタ3種の異性体のアニオンラジカルの ESR スペクトルをはじめて解析し、Mc Lachlan 法による分子軌道計算を行なって求めたスピン密度と対比してベンゼン環相互のねじれの状態を推定した。なおオルトターフェニルアニオンでは約40°のねじれ構造が推定される。

第4章ではビフェニルのニトロ誘導体について電解還元法と金属還元法とを比較して、アニオンラジカルに対する対イオンの効果などを研究した。4-、2-、3-ニトロビフェニルアニオンではいずれの場

合も、ニトロベンゼンアニオンに類似した結果が得られた。

2, 2'-ジニトロビフェニルアニオンではリチウム還元のと看りリチウムカチオンによる開裂線を見出した。アルカリ金属還元法では 3, 3'-ジニトロビフェニルアニオンでは 3-ニトロビフェニルアニオンとほとんど異なるところがない ESR スペクトルが認められ、前者では 2 個のニトロ基の内、ただ 1 個のみが不対電子と強い相互作用をもっていることが示された。電解還元法では 2 個のニトロ基 (窒素原子) の寄与は等価であるので上記の差はイオン形成による異常現象として理解されることが明らかにされた。

第 5 章ではアルキルニトロベンゼンアニオンラジカルのニトロ基の配座について実験的検討の結果が示されている。試料にはオルト位にメチル, エチル, イソプロピル, t-ブチル基を導入した化合物を合成した。それらのアニオンラジカルの窒素結合定数相互間の相異はアルキル基の立体障害効果による C—N 結合におけるニトロ基のねじれの結果として解釈できることを示した。すなわち 2, (4), 6 位に種々のアルキル基を置換したとき, 赤外および紫外スペクトル解析のデータにもとづく立体効果パラメータにより窒素結合定数の変化を対応させて説明できた。またアニオンラジカルの赤外スペクトルの測定により中性分子とニトロ基の配座に関してはほとんど変化がないことを結論しえた。最後に 2, 4, 6-トリ-t-ブチルニトロベンゼンアニオンについての溶媒, 温度, アルカリ金属およびアルカリ土金属などの対イオンの影響について測定結果が報告されている。

第 6 章では種々の芳香族化合物の硫酸溶液からカチオンラジカルを検出した結果をまとめた。

すなわち常温において, 2, 2'-, 3, 3'-, 4, 4'-ジメトキシビフェニルなどのビフェニル誘導体のカチオンラジカルの ESR スペクトルが得られ, メトキシ基の水素から比較的大きな hf 結合定数が求められた。

さらに各種のジベンゾ系複素員環化合物のカチオンラジカルのスペクトルの測定を行ない, その結果にもとづいてジベンゾ-p-ジオキシン反応を研究し, これがカチオンラジカル生成による発色反応であることに明らかにしえた。

論文審査の結果の要旨

電子スピン共鳴吸収法の研究は基礎から応用の段階に移行しつつある。とくに溶液中のラジカルに関する研究は, スペクトルの超微細構造の観測に適しており, 超微細結合定数, スピン密度, 分子構造, 溶媒効果などの分子科学に関する貴重なデータが期待される。

本論文は電荷をもった各種のイオンラジカルをその研究の対象に選び, これまでラジカル固有の定数と見なされていた超微細結合定数に対する測定条件の影響, イオンラジカルの分子構造, 対イオンの配置などを高分解 ESR を用いて測定を行なうとともに, 分子軌道法的考察を加えた結果をまとめたものであって, 主なる成果はつぎのとおりである。

1. 非水エーテル系溶液媒中でアルカリ金属還元により生成したビフェニル, ナフタレン, アントラセン, ピレンアニオンラジカルの ESR スペクトルを測定し, 水素の超微細結合定数による超微細構造以外に, 溶存アルカリ金属カチオンの影響によるところの微細な開裂を見出した。これを解析してリチウムからセシウムにいたるアルカリ金属カチオンによる分離定数を求めた。

2. さらにビフェニル系では対イオンの分離定数の温度依存性を測定し、ナフタレンアニオン系とは異なる温度係数を示すことを明らかにするとともに、ビフェニル系でアルカリ金属カチオンは1-1'結合の近傍に位置することを分子軌道法的考察を加えることにより結論づけた。

3. ターフェニルの3種の異性体のアニオンラジカルの超微細構造の解析を行ない、はじめて水素による超微細結合定数を決定することに成功した。これより o-ターフェニルアニオンラジカル、m-ターフェニルアニオンラジカル、p-ターフェニルアニオンラジカルでのベンゼン環のねじれはそれぞれ 40°, 30°, 25°以下と推定した。

4. ビフェニルのニトロ誘導体6種を合成して、アルカリ金属還元法と電解還元法によるアニオンラジカルの性質の差異を検討し、2, 2'-ジニトロベフェニルアニオンラジカル以外はすべて、DME と DMF の溶媒効果の影響と考えられる以上の著しいスペクトルの変化を示すことを明らかにした。またスピン密度分布の理論的解析より 2, 2'-, 3, 3'-ジニトロビフェニルアニオンラジカルではとくに平面的構造からずれた構造をとっていることが結論された。

5. アルキルニトロベンゼンアニオンラジカルのニトロ基の配座を研究する目的で、2-t-ブチル、2-イソプロピル、2, 4, 6-トリメチルニトロベンゼンなど6種の化合物のアニオンラジカルについての測定を行ない、窒素結合定数の値よりアルキル基の数と大きさに応じてニトロ基の変位、とくに C-N軸に関するねじれを生じることが明らかにした。なおこれらの結論は赤外分光法、紫外分光法、および分子軌道法によって導かれる結論と一致することが示されている。

6. カチオンラジカルを見出すための実験条件について検討し、各種縮合多環化合物の濃硫酸、五塩化アンチモン溶液中で、カチオンラジカルのスペクトルを検出した。またジベンゾ-p-ジオキシンおよびその誘導体の ESR 測定を行ない、濃硫酸溶液の発色機構はカチオンラジカルによるものであることを明らかにした。

以上要するにこの論文は、各種芳香族化合物およびその誘導体のアニオン、およびカチオンラジカルの ESR スペクトルを測定し、その生成条件、スピン密度分布、分子構造、対イオンの配置、溶媒効果などに関する多くの興味ある知見を加えたものであって、学術上はもとより、実際上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。