

氏 名	中 村 一 雄 なか むら かず お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 205 号
学位授与の日付	昭 和 42 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	ESR Studies of Ion Pairs of Aromatic Anion Radicals (常磁性磁気共鳴吸収法による有機アニオンラジカルイオン対の研究)

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 雑賀亜幌

論 文 内 容 の 要 旨

無極性の溶媒中にみられるアニオンラジカルとカチオンとの会合（イオン対の生成）は常磁性磁気共鳴吸収法（ESR）により最も具体的，かつ直接的に知ることができる。これまで芳香族炭化水素アニオンとアルカリ金属イオンとのイオン対に関してはかなりの研究がなされてきた。著者は，電氣的に陰性なニトロ基やシアノ基をもつ系ではカチオンはこれらの基の近傍でイオン対を形成する可能性が大きいと考え，その ESR スペクトルを求め，これらの基とアルカリ金属との間の相互作用について研究を行ない，多くの知見を得たのである。

第1部では，ニトロ基をもつ系として，メタ・ヨードニトロベンゼンを選び，いくつかのアルカリ金属，アルカリ土類金属で還元し，得られた ESR スペクトルについて，窒素，プロトンの結合定数のカチオンによる変化，およびアルカリ金属の結合定数の温度効果と溶媒効果とを求め，第2部では，シアノ基をもつ系としてテレフタロニトリル（p-ジシアノベンゼン）をアルカリ金属で還元した場合のスペクトルの結果を扱い，カチオンが2個のシアノ基の間を一定の平均寿命で往復運動することを見出し，この平均寿命がカチオン，溶媒，温度等により，いかに影響されるかを求めた。

（第1部）使用した溶媒はジメトキシエタン（DME），テトラヒドロフラン（THF），テトラヒドロピラン（THP）であり，測定温度範囲は室温より -70°C までである。

m-ヨードニトロベンゼンのプロトンおよび窒素の結合定数は，使用した溶媒にも温度にも依存せず，カチオンの種類にのみよることを明らかにした。特に窒素の結合定数の変化は大きく，著者はカチオンのイオン半径，電荷数との間に簡単な関係のあることを見出し，完全解離状態の窒素の結合定数として8.1ガウスの値を推定した。また，すべてのアルカリ金属についてその超微細構造を観測し，カチオンのS軌道上の不對電子密度を求め（ $1\sim 3\times 10^{-3}$ ），アニオンからカチオンへの電荷移動は，カチオンの種類により，大きくは変動しないことを見出した。つぎにアルカリ金属の結合定数に対する溶媒効果に著しい異常を認めた。すなわち，Cs, Rb の結合定数は DME, THF, THP の順に増加し，Na, Li は逆の順に

増加し、Kのそれは溶媒に依存しない。さらに、温度効果についても同様の異常を認めた。Cs, Rb, Kの結合定数は温度変化せず、Naは温度降下とともに減少し、Liは逆に増加した。

一般にアルカリ金属の結合定数に対する溶媒効果としては、結合定数がDME, THF, THPの順に増加することが観測されており、カチオンに対する溶媒和とカチオン・アニオン間の平衡距離とを考えれば妥当である。また、温度効果については、カチオンが振動しているポテンシャル面の形およびポテンシャルの極小点付近でのアニオンのスピン密度に関係していることが考えられる。これらの点を考慮すれば、現在の系ではCs, Rbに対する溶媒、温度効果は正常であり、Li Naに対するそれらは異常である。この異常についてLi, Naのような小さいイオンではカチオンが振動しているポテンシャル面に二つの極小点をもつ、すなわち二つの酸素原子のどちらかに局在化される傾向があることを考える必要があるとした。他のニトロベンゼン誘導体(o-, p-, m-クロロベンゼン, o-, p-, m-ブロモベンゼン等)についても実験し、上記の考察が適用できることを確かめた。また、クロールを含むものについては ^{35}Cl による超微細構造の存在が初めて観測された。

(第2部) アルカリ金属が一方のシアノ基に局在するとき、その影響で不対電子がそのシアノ基に多く集まり、その結果、完全解離のイオンのときには等価であったプロトンおよび窒素の結合定数が不等価になる。アルカリ金属イオンの一つのシアノ基での滞在時間が十分長いとき、ESRスペクトルはこれら不等価なプロトン、窒素の結合定数により説明される。反対に滞在時間が十分短いときは、これらの不等価な結合定数は平均化され、ESRスペクトルは外見上完全解離の状態のイオンのスペクトルと変わらなくなる。滞在時間が両者の中間の長さのときは、それに伴ってESRスペクトルの線巾が変化するものとなしいものがあって、いわゆる線巾交替の現象が観測される。

テレフタロニトリルイオン対のESRスペクトルはカチオン、溶媒、温度を変えることにより、上記3種類のスペクトルを観測し、スペクトルの線巾、強度比の変化等より滞在時間を求めた。その結果、同一溶媒中では滞在時間はカチオンに対して Li^+ , Na^+ , K^+ の順に減少し、同一のカチオンについて溶媒を変えるときは、DME, THF, THP, MeTHF, エチルエーテルの順に増加した。後者の順は第1部で述べたアルカリ金属の結合定数に対する正常な溶媒効果の順と一致しており、カチオンに対する溶媒和の強さが滞在時間を決定するものとした。

参考論文5編はいずれもフェニール誘導体のESRスペクトルの超微細構造の解析に関するもので主論文の前駆をなしたものも含まれている。

論文審査の結果の要旨

エーテル類のように無極性の溶媒中では、アニオンラジカルとカチオンとの間に会合(イオン対の生成)が起こっていることは電気伝導度の測定、電子スペクトル等からも知ることはできるが、常磁性磁気共鳴吸収法(ESR)により最も詳細な知識を得ることが可能である。このさい、二つの現象が利用される。すなわち、アニオンのESRスペクトルの中にカチオンによる超微細構造とアニオン中の例えばプロトン、窒素等の結合定数の変化である。Weissmanがケチル類、およびナフタレン-ナトリウム系において、アルカリ金属の超微細構造を見出して以来、芳香族炭化水素アニオンとアルカリ金属イオンとのイ

オン対に関しては、かなりの研究が行なわれてきた。著者はニトロ基、シアノ基等電氣的に陰性な基をもつ系についてはイオン対形成の可能性が大きいことから、ESR スペクトルにより、イオン対の生起ならびにこれらの基とアルカリ金属との間の相互作用について研究したのである。

第1部においては、ニトロ基を有する系として、メタ・ヨードニトロベンゼンを選び、アルカリ金属およびアルカリ土類金属で還元している。メタ・ヨードの存在で ESR スペクトルの解析が容易になっている。その結果、プロトン、窒素の結合定数は溶媒の種類—ジメトキシエタン (DME)、テトラヒドロフラン (THF)、テトラヒドロピラン (THP)—にも、温度にも依存せず、金属の種類のみ依存することより、結合定数とカチオンのイオン半径、電荷数との関係を見出し、完全解離状態の窒素の結合定数を推定している。次にアルカリ金属の超微細構造を観測し、その結合定数を求め、それよりカチオンの S 軌道上に 10^{-3} の大きさの対電子密度を得ている。アルカリ金属の結合定数に対する溶媒効果を検討し、カチオンに対する溶媒和およびカチオンとアニオンとの間の平衡距離を考えることによって正常とみなしうる場合と異常とみなしうる場合とを見出し、後者の場合はニトロ基の二つの酸素原子付近にカチオンが局在するという傾向をもつことを推論している。

第2部においては、2個のシアノ基をもつテレフタロニトリルについてシアノ基とアルカリ金属とのイオン対の存在を確認し、カチオンがシアノ基に滞在する時間の長短およびその中間の状態に応じて ESR スペクトルの吸収線の位置、数および線巾等について解析し、その滞在時間がイオンの種類により、また、溶媒の種類により変化する様子を追求し、カチオンに対する溶媒和の強さが滞在時間を決定するものであるとの結論を得ている。参考論文5編は、すべてフェニール誘導体の ESR スペクトルの超微細構造の研究であり、その一部は主論文の先駆をなすものである。

要するに、中村一雄は、有機アニオンラジカルイオン対について、そのカチオンの種類、溶媒の種類および温度を変え、系統的にしかも詳細にその機構を研究したのであって、有機反応機構の分野の発展に貢献するところが少なくない。参考論文を合わせ考え、申請者は有機反応機構と物性について深い知識と十分な研究能力とをもっていることがうかがわれる。

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。