

氏 名	寺 部 茂 てら べ しげる
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 607 号
学位授与の日付	昭 和 48 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	Application of Electron Spin Resonance Spectroscopy to Problems of Structure and mechanism (化学構造および反応機構の問題に対する ESR 分光学の応用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 舟 阪 渡 教 授 松 浦 輝 男 教 授 野 崎 一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は「Application of Electron Spin Resonance Spectroscopy to Problems of Structure and Mechanism (化学構造および反応機構の問題に対する ESR 分光学の応用) (英文)」と題し、反応の中間体として生成する中性ラジカルやアニオンラジカルの検出、同定および定量に ESR (電子スピン共鳴) を利用することによって、過酸化ニッケルによる酸化反応や塩基性溶液中におけるアニリンおよびその類縁体の酸化反応の機構を明らかにするとともに、短寿命の中性ラジカルの検出、同定に利用されるスピントラップ法について詳細な検討を加え、2, 4, 6-トリ (第三ブチル) ニトロソベンゼン, ニトロソデュレンなどがすぐれたスピントラップ剤であることを示す一方、ニトロあるいはジニトロベンゼンアニオンラジカルでスピントラップした橋環状化合物や、ニトロソベンゼン誘導体でスピントラップしたペルフルオルアルキルラジカルの ESR スペクトルを解析することによって、これらのラジカルにおけるスピン密度の分布やその構造と ESR スペクトルとの関係を論じたものである。

論文は9章より成り、第1章においては、ESR の本質、ESR によるラジカルの検出法 (直接法と間接法) とその原理、速度論および構造論に対する応用などが、研究内容との関連のもとに論じられている。

第2章は、種々の有機化合物の過酸化ニッケル (Ni-PO) による酸化反応の機構を論じたもので、反応の中間体として生成するラジカルを ESR (直接法) によって検出、同定するとともに、化学量論的研究、重水素効果の測定、 ^{18}O を用いる実験などをおこなうことによって、この酸化反応の本質が、活性酸素1原子に相当する Ni-PO から生ずる2個の OH ラジカルによるHの引き抜きと OH の供与とにほかならないことを明らかにしている。

第3章は、種々の炭化水素、活性メチレン化合物、フェノール、アミンなどを Ni-PO で処理するとき生成する不安定な中間ラジカルの構造を、ニトロソベンゼンまたは2-メチル-2-ニトロソプロパンをスピントラップ剤とするスピン付加体の ESR スペクトルを解析することによって明らかにしたものである。

第4章および第5章は、いずれも著者によって新しく開発されたスピントラップ剤に関するもので、第

4章では 2, 4, 6-トリ (第三ブチル) ニトロソベンゼン, 第5章ではニトロソデュレンに関する記述がおもになされている。これらの化合物はともに熱や光に対して安定であり, かつスピン付加体の ESR スペクトルがニトロソベンゼンの場合にくらべて著しく簡単であるなどの特徴をもつすぐれたスピントラップ剤である。そして特に前者の化合物は, アルキルラジカルと反応するとき, それが第一級アルキルならばニトロキシド型, 第三級アルキルならばアニリノラジカル型のスピン付加体を与える。(第二級アルキルならば2種のスピン付加体が混合して生成する) ので, アルキルラジカルに対するスピントラップ剤として適していることが明らかにされている。第5章にはそのほか 2, 4, 6-トリクロルニトロソベンゼン, 2, 4, 6-トリメトキシニトロソベンゼン, 2, 4, 6-トリ (メトキシカルボニル) ニトロソベンゼン, ペンタフルオルニトロソベンゼンなどを含む種々のニトロソベンゼン系スピントラップ剤の利点と欠点に関する詳細な検討がおこなわれている。

第6章は, 塩基性溶液中における酸素によるアニリンおよびニトロソベンゼンの酸化反応の機構を論じたもので, 生成物の量論的分析, 酸素の吸収速度の測定, 中間に生成するアニオンラジカルの ESR による同定と定量などの結果に基づき, アニリンの酸化によってアゾベンゼンが生成するのは, アニリノラジカルのカップリングではなく, 中間に生成するニトロソベンゼンとアニリンとの塩基触媒縮合によるものであること, ニトロソベンゼンの酸化によってアゾキシベンゼンが生成するのは, ニトロソベンゼンアニオンのカップリングではなく, このアニオンラジカルとニトロソベンゼンとの縮合によるものであることなどが示されている。

第7章においては, ニトロまたは *o*-ジニトロベンゼンアニオンラジカルでスピンラベルしたビスクロ [2.2.2] オクテンおよびビスクロ [2.2.1] ヘプテンの誘導体の ESR スペクトルを解析した結果が述べられており, モノニトロベンゾ誘導体における *homo-para-exo* 水素のカップリングが大きく, *homo-meta-exo* 水素のカップリングが小さいことから, *exo* カップリングはニトロベンゼン環の *para* 位または *meta* 位のスピン密度と関連していることが結論されているほか, *o*-ジニトロベンゼンアニオンラジカルまたは *o*-セミキノンでスピンラベルしたビスクロ [2.2.1] ヘプテンにおける *anti* 水素のカップリングは軌道対称性の理論によって説明できることが示されている。

第8章においては, ヨウ化ペルフルオルアルキルの光分解によって生成させたペルフルオルアルキルラジカルをニトロソベンゼン系スピントラップ剤によって *N*-ペルフルオルアルキルアリアルニトロキシドとし, それらの ESR スペクトルを測定解析することによって, これらの化合物における β 位フッ素のカップリング定数 $a_{\beta-F}$ と, $C_{\beta-F}$ 結合とラジカル中心の p_z 軌道との間の二面角 θ との間には, $a_{\beta-F} = (B_0 + B \cos^2 \theta) \rho^\pi$ (ただし ρ^π は π 電子スピン密度, B_0 および B は化合物によって定まる定数) の関係が成り立つことが明らかにされている。

第9章は, 第2章～第8章において得られた知見をまとめて述べたものである。

論文審査の結果の要旨

この論文は, 主として有機化合物の酸化反応において, 反応の中間体として生成するラジカルの検出, 同定および定量に ESR (電子スピン共鳴) を利用することによって種々の酸化反応の機構を明らかにす

ること、不安定なラジカルの検出、同定に利用されるスピントラップ法に詳細な検討を加えること、その他について研究したものであって、得られた成果のおもなものは次のようである。

1) 過酸化ニッケル (Ni-PO) による種々の有機化合物の酸化反応において、反応の中間体として生成する安定なラジカルを ESR (直接法) によって検出、同定するとともに、化学量論的研究、重水素効果の測定、 ^{18}O を用いる実験などをおこなうことによって、この酸化反応の本質が、活性酸素 1 原子に相当する Ni-PO から生ずる 2 個の OH ラジカルによる H の引き抜きと OH の供与によるものであることを明らかにしている、

2) 種々の炭化水素、活性メチレン化合物、フェノール、アミンなどを Ni-PO で処理するときに生成する不安定な中間ラジカルの構造を、ニトロソベンゼンまたは 2-メチル-2-ニトロソプロパンをスピントラップ剤とするスピン付加体の ESR スペクトルを解析することによって明らかにしている。

3) 著者はここで新しいスピントラップ剤を開発している。すなわち、2, 4, 6-トリ (第三ブチル) ニトロソベンゼンならびにニトロソデュレンが、ともに熱や光に安定であり、かつスピン付加体の ESR スペクトルがニトロソベンゼンの場合にくらべて著しく簡単であるなどの特徴をもつすぐれたスピントラップ剤であることを明らかにし、特に前者は、アルキルラジカルに対するスピントラップ剤として適していることを示している。

4) そのほか、2, 4, 6-トリクロロニトロソベンゼン、2, 4, 6-トリメトキシニトロソベンゼン、2, 4, 6-トリ (メトキシカルボニル) ニトロソベンゼン、ペンタフルオルニトロソベンゼンなどを含む種々のニトロソベンゼン系スピントラップ剤の特徴について詳細な検討をおこなっている。

5) 塩基性溶液中における酸素によるアニリンおよびニトロソベンゼンの酸化反応の機構を、生成物の量論的分析、酸素の吸収速度の測定、中間に生成するアニオンラジカルの ESR による同定と定量などの結果に基づいて考察し、それぞれ新しい見解を示している。

6) さらにニトロあるいはジニトロベンゼンアニオンラジカルでスピンラベルした橋環状化合物や、ニトロソベンゼン誘導体でスピントラップしたペルフルオルアルキルラジカルの ESR スペクトルを解析することによって、これらのラジカルにおけるスピン密度の分布やその構造について論じている。

以上要するに、この論文は有機化学における構造と機構の問題に対して ESR をたくみに利用したもので、特に新しいスピントラップ剤の開発、ラジカルを経由する種々の反応の機構の解明などは、蓄積された膨大な ESR スペクトルのデータと相まって、学術上ならびに工業上に寄与するところが少なくないものと考えられる。

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。