

氏 名	川 村 尚 かわ むら たかし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 349 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 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	Experimental and Quantum Chemical Studies on Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Free Radicals in Solution (溶液中の有機遊離基の電子スピン共鳴分光に関する実験的ならびに量子化学的研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 米澤貞次郎 教 授 福井謙一 教 授 多羅間公雄
--------	---------------------------------------

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は電子スピン共鳴 (E S R) を用いて有機ラジカルの構造, 電子状態, および溶液中における分子間相互作用について研究を行なった結果をまとめたもので, 3編10章から成っている。

第一編においては, E S R スペクトルにおける吸収線の分裂をきめるパラメーターである超微細結合定数が電子状態との関連において論じられている。

まず第一章においては非制限自己無撞着場分子軌道法にもとづき, 電子間の交換相互作用を一次摂動論によって取り扱うことにより, 超微細結合定数に関する一般的理論を展開し, この理論を π ラジカル内の ^{13}C , ^{14}N ならびに ^{17}O の超微細結合定数に適用することにより, これらの原子核周辺におけるスピン分極の機構が論じられ, さらにこれらの原子核の超微細結合定数と π スピン密度の間の新しい関係式が導びかれている。また, この式によって超微細結合定数の実験値を整理し, 従来の理論では説明できなかった実験値の間の差異を説明できることが示されている。

第2章においては, 第1章に導びかれた理論が σ ラジカルの超微細結合定数の計算に応用され, 実験値と一致することが確かめられ, 計算結果にもとづいて σ ラジカルの構造と超微細結合定数の間の関係について論じられ, さらに σ ラジカルにおけるスピン分布の機構としてスピン分極機構が重要であることが指摘されている。

第3章においては, 有機ラジカルの超微細結合定数の計算に際し採用する近似法とその適用の限界について論じられている。

第2編は, E S R スペクトルにおける吸収パターンの中心磁場の強さをあらわすパラメーターである g 因子に対する溶媒効果に関する研究をまとめたものである。

第1章においては, 水素結合性溶媒に溶解されたジフェニルニトロキシドの g 因子に対する溶媒効果について研究され, g 因子が溶媒効果を受けることがはじめて見出されている。その溶媒効果の解析にもとづいて, 溶媒分子との分子間相互作用によりラジカル内に引き起された電子状態の変化が論じられ, スペ

クトルにおける溶媒効果の測定結果と比較検討されている。ひきつづいて、第2章においては、ジ- t -ブチルニトロキシドのESRスペクトルにおける g 因子と ^{14}N 超微細結合定数ならびに可視スペクトルにおける $n-\pi^*$ 吸収の溶媒効果の測定結果が報告されており、溶媒の性質により、これらの測定値の間の関係が異なっていることが見出されている。また、これら測定値の間の関係が分子軌道法にもとづいて解析され、 g 因子の溶媒効果の機構が論じられている。

第3章は、ジメチルスルホキシドと水の混合溶媒に溶解した、 p -ベンゾセミキノンならびにそのハロゲン置換体の g 因子を取り扱っており、その測定結果にもとづいて、セミキノンと溶媒分子の間の水素結合の形式、ならびに溶媒和に伴うセミキノンの電子状態の変化と g 因子の変化の関係について論じられている。第4章においては、 g 因子に対する溶媒効果の機構がまとめられ、 g 因子の溶媒効果は主に、 $N-S$ 結合定数の大きい原子上の不對電子密度の変化ならびに孤立電子対軌道の変化によることが示され、さらにこのような研究法の応用について検討されている。

第3編においては、ラジカル反応中間体のESRスペクトルを迅速流通法を用いて測定した結果がまとめられており、中間体ラジカルの構造について論じられている。

第1章においては、ホルムアミド、アセトアミドならびにそれらの N -メチル置換体から水素原子が引き抜かれて生成するラジカルのESRスペクトルの測定結果が示されており、ホルムアミドからホルミル水素が引き抜かれて生ずるカルバモイルラジカルの不對電子が σ 軌道を占めていることが、超微細結合定数ならびに g 因子に対する考察にもとづいて示されている。また、これらのアミド類のメチル基から水素原子が引き抜かれて生成するラジカルの構造も調べられている。また、ESRスペクトルの解析により、明らかにされた中間体ラジカルとアミド類のラジカル二量化反応における生成物が比較されている。

第2章は、不飽和化合物とチオールとのラジカル付加反応における中間体ラジカルの構造を、ESRの測定から推定した結果をまとめたものである。ESRスペクトルに基づき、チールラジカルの三重結合への付加反応の機構と中間体ラジカルの構造について考察され、また二重結合へチールラジカルが付加して生成するラジカルの超微細結合定数の測定値にもとづき、そのラジカルの立体配置が推測されており、付加するラジカルの立体的大きさととの関連が論じられている。

論文審査の結果の要旨

電子スピン共鳴吸収(ESR)は遊離基の検出、遊離基の構造決定にきわめて有用であることはよく知られている。溶液中のラジカルのESRスペクトルから超微細結合定数、 g 因子が求められるが、特に σ ラジカルにおけるそれらの諸量を電子状態との関連において論じる試みはほとんど行なわれていない。

本論文はESRの測定と、分子軌道法による解釈を併用することによって、有機ラジカルの超微細結合定数、 g 因子、分子構造、分子間相互作用について考察を行なったもので、主なる成果をあげると次のごとくである。

- (1) σ および π ラジカルの超微細結合定数を求める新らしい一般式を、従来と異なる手続き、すなわち非制限SCF法のフック演算子に注目して摂動論的に導いた。
- (2) この一般式を π ラジカルの ^{13}C 、 ^{14}N 、および ^{17}O の超微細結合定数の計算に適用し、これら原子核の

超微細結合定数と π スピン密度との間の新しい関係式を導いた。この式にもとづく、各種芳香族イオンラジカル、ヘテロ環状化合物のイオンラジカル、セミキノンの ^{14}N 、 ^{17}O 、 ^{13}C 結合定数の計算値は、実験値ときわめてよい一致を示すことが明らかにされた。

(3) 超微細結合定数に関する一般式をビニル、ホルミルラジカルなどの σ ラジカルに適用し、実験値とよく一致する計算値が得られることを示した。この計算を通じて、 σ ラジカルの構造、とくに原子価角と超微細結合定数との関連が明らかになり、 σ ラジカルのスピン分布の機構としてスピン分極が重要な役割を果たすことが指摘されるなど、 σ ラジカルに関する新しい知見がえられた。

(4) ESRスペクトルの中心磁場の強さを定める g 因子が溶媒効果をうけることをはじめて見出し、理論的検討を行なった。ジフェニルニトロオキシド、ジ-*t*-ブチルニトロオキシド、*p*-ベンゾセミキノンとそのハロゲン置換体の g 因子を各種溶媒中で測定し、 g 因子の変化と、遷移エネルギー、スピン密度と変化との関連性を明らかにし、溶媒効果の研究に g 因子が有用であることを指摘した。

(5) 迅速流動法を用いてラジカル反応中間体について研究を行ない、引抜き反応における水素原子の反応性、ラジカルの付加反応位置、ラジカルの立体配置などについて新しい知見を得た。すなわちアミド類とOHラジカルとの反応において、アミノ基の水素原子がもっとも引き抜かれ難く、以下アセチル基のメチル、ホルミル基の水素原子、*N*-メチル基の水素原子の順に抜かれやすくなること、チールラジカルの不飽和結合への付加が反マルコフニコフ的に起ること、生成ラジカルの同定に g 因子が有用であること、OHラジカルとチールラジカルの付加中間体ラジカルの立体配置が異なることなどを明らかにしている。

以上要するに本論文は、溶液中のESRスペクトルにおける超微細結合定数、 g 因子について理論的ならびに実験的検討を行なったものであって、特に σ ラジカルにおけるこれらの諸量の理論的考察は従来検討がほとんど行なわれていなかった分野であり、有機ラジカルの研究に新しい有用な知見を加えたものであって学術上、実際上にも貢献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。