

氏 名	渡 邊 宏 二 わた なべ こう じ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 498 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 50 年 9 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	The Intramolecular Dynamic Behavior of Tetraaryl Allyl Radicals

(テトラアリアルリルラジカルの分子運動に関する研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 丸 山 和 博	教 授 高 田 利 夫	教 授 辻 川 郁 二
--------	----------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

申請者の論文はテトラアリアルリルラジカルの誘導体 7 種を合成し、その溶液中の分子状態の研究を ESR 及び ENDOR 法を用いて行なったものである。

すなわち、ESR を用いてテトラアリアルリルラジカルのプロトン超微細分裂定数を測定し、アリル骨格上 β -位の水素が極めて大きく、8~13 Gauss の値を示すことを見出して、この原因について検討を行っている。この β -位の水素の超微細分裂定数について見ると、無置換アリルラジカルでは 4.06 Gauss であることが Fessenden らによって見出されていて、テトラアリアル体体の異常に大きい値に注目することができる。申請者は、この原因はアリル骨格の π 電子系とラジカル中心炭素原子上の $2P_z$ 軌道とが、4 つの置換基であるアリアル基間の立体的反撥効果によって、完全に共役し得る位置になく、振れた位置にあるものと考え、次式を用いて説明している。

$$A_{\beta} = \left| Q_{CH}^H \right| \cdot \rho_{c\beta} + \left| B_{t-\pi}^H \right| \{ \cos^2(90-\theta) \cdot \rho_{c\alpha} + \cos^2(90-\varphi) \cdot \rho_{cr} \}$$

$$Q_{CH}^H : -22.3 \sim 29.0 \text{ Gauss.}$$

$$B_{t-\pi}^H : 50 \sim 60 \text{ Gauss.}$$

θ, φ : $C_{\alpha}-C_{\beta}$, 及び $C_{\beta}-C_{\alpha}$ 結合と $2P_z$ 軌道のなす角度

すなわち、アリル基の β -位水素の超微細分裂定数は結合している炭素上の不対電子密度によるスピン誘起効果の他に、 α -位及び α -位炭素の $2P_z$ 軌道が振れのために、注目する β -位水素の $1S$ 軌道に重なり有限のスピン密度をもたらし得るものであって、観測される β -水素の超微細分裂定数は両者の寄与を加え合わせたものとして理解し得ることを明らかにしている。また、 $\theta=\varphi$ として計算すると、誘導体によって若干値は異なるが、振れの角は約 30° である。

申請者はさらに、テトラアリアルリルラジカルの超微細分裂定数の温度変化があることに注目し、置換基である 4 個のアリアル置がそれぞれ 2 組のグループに分けられることを指摘し、7 個の誘導体の示す

ESR スペクトルの温度変化を比較検討して、炭素—アリール基間の振れはそれぞれ2組のアリール基につき約 15° 及び 35° であることを決定し、またアリール骨格の振れ運動の活性化エネルギーは約 2.5 kcal/mole であると見積っている。また ESR スペクトルに高温で線巾交代現象が観測されることを注目して、これがアリール骨格の内部回転によるものであることを実測スペクトルと内部回転を考慮した計算スペクトルの比較対照から明らかにしている。この結果からアリール基の内部回転の活性化エネルギーはテトラフェニルアリルラジカルで 13.4 kcal/mole, α, α -ジフェニレンアリルで 22.3 kcal/mole であると見積っている。これらの解析は ENDOR 法を併用することによって、更に確実なものとしての立脚点を得ることを指摘している。

論文審査の結果の要旨

テトラアリールアリルラジカルは極めて安定な一群のラジカルであって、Ziegler が初めてテトラフェニルアリルを1923年に合成し、その後 Koelsch が1932年に $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -ビスジフェニレンアリルを合成し、これら一群の化合物が安定なラジカルとして存在していることを指摘した時以来研究者の興味を引き、種々の分光学的研究の対象として注目されてきたものである。

申請者はテトラアリールアリルラジカルの7種の誘導体を合成し、これらが極めて安定なことを利用して温度変化に伴う ESR スペクトルの変化、ENDOR スペクトルの変化に、最も深く注目して研究を進めている。

まづ申請者が注目した第一の点は、アリール骨格の β -炭素上の水素の示す異常に大きなプロトン超微細分裂定数に関するものである。すなわち、テトラアリールアリルラジカルのプロトン超微細分裂定数は 8 ~ 13 Gauss を示し、無置換アリルラジカルのそれは僅かに 4.06 Gauss であるのに比して甚だ大きく、この原因につき考察している。申請者がこの問題につき得ている結論は以下のものである。 β -位の水素の示す大きな超微細分裂定数は、アリール骨格の π 電子系とラジカル中心炭素原子上の $2p_z$ 軌道とが4個の置換基であるアリール基間の立体的反発効果によって、完全には共役できる位置関係になく、振れた位置にあるものとして考察すると実測値を都合よく説明し得ることを明らかにしている。すなわち、アリール基の β -位水素の超微細分裂定数は結合している炭素上の不對電子密度によるスピン誘起効果の他に、 α -位及び γ -位炭素の $2p_z$ 軌道が振れのために、注目する β -水素の $1s$ 軌道に重なり有限のスピン密度をもたらし得るものであって、観測される β -水素の超微細分裂定数は両者の寄与を加わえ合わせたものとして理解し得ることを明らかにして、高温においては平均的に約 30° の振れ角をもっているものと見積っている。テトラアリールアリルラジカルのように多数の異種プロトンをもつものでは一般にその ESR スペクトルは極めて複雑な共鳴吸収線を示し、その解析は極めて困難である。申請者は ESR 法に ENDOR 法を併用して、この困難を取り除き、各水素の示す超微細結合定数を明確に決定していることは注目に値する。

申請者はさらに、テトラアリールアリルラジカルの超微細分裂定数が温度の変化に伴って変化することに注目し、4個のアリール置換基が、分子内運動の観点から、それぞれ2組のグループに分けられることを指摘し、7個の誘導体の示す ESR スペクトルの温度変化を比較検討して、炭素—アリール基間の振

れは、2組のアリール基につき、それぞれ約 15° 、及び 35° と見積られ、又アリール骨格の振れ運動の活性化エネルギーは約 2.5 kcal/mole であることを決定している。この値は、中性の安定有機分子に関して得られている赤外吸収スペクトルからの変角エネルギーの値と一致している。さらに、申請者は高温で ESR スペクトルに線巾交代現象が観測されることに注目して、これがアリール骨格の内部回転によるものであることを、実測スペクトルと内部回転を考慮した計算スペクトルとの比較対照から明らかにし、内部回転の活性化エネルギーはテトラフェニルアリルラジカルで 13.4 kcal/mole、 α, α -ジフェニル- α, α -ジフェニレンアリルで 22.3 kcal/mole であると算定している。この数値は核磁気共鳴で得られる安定中性有機分子の内部回転運動の活性化エネルギーの値と大体一致している。

以上、申請者の論文はテトラアリールアリルラジカルの溶液中における分子状態を ESR 及び ENDOR 法を用いて検討したものであって、有機ラジカルの安定性とその化学構造に関する知見に、更に新たな知見を加えたものと言うことができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。