

氏 名	杉 山 義 雄 すぎ やま よし お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 624 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 石 油 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on geometrical and electronic structures, and intramolecular rearrangement in strained alkyl radicals (歪を持つアルキルラジカルの構造, 電子状態及び分子内転位反応に 関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 米 澤 貞 次 郎 教 授 福 井 謙 一 教 授 岡 本 邦 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、歪を持つアルキルラジカルの分子構造、不對電子の分布とその非局在化機構及び分子内転位反応の機構について主として電子スピン共鳴法 (ESR) により研究し、同時に分子軌道法に基づく理論的解析を行なった結果をまとめたもので3篇10章からなっている。

第一篇は双環式アルキルラジカルの構造と遠達の相互作用について述べた部分で第1章は序論である。第2章では 2-norbornyl radical 及びその重水素置換体の ESR スペクトルが調べられ、その超微細結合定数が帰属されている。これらの結果に基づいて、このラジカルの三価炭素原子の非平面性について検討され、その三価炭素原子は三角錐構造を持ち、不對電子軌道はエキソ側にひろがっていることが明らかにされている。これはこのラジカルの反応におけるエキソ選択性が高いという既によく知られている実験結果を、よく説明するものとされている。第3章では bicyclo [2. 2. 2] oct-2-yl, bicyclo [2. 1. 1] hex-2-yl, および 2-norbornyl radical がとりあげられ、ラジカル中心炭素をはさむ結合角とラジカル中心炭素の非平面性との関係が、実験的ならびに理論的に検討されている。これらのラジカルの ESR スペクトルの解析と非経験的分子軌道論による解析に基づき、これらのラジカルにおいては、三価炭素原子まわりの結合角が分子内歪により小さくなるにつれて、その非平面構造の反転エネルギーの増大することが示されている。

第2篇は 7-norbornadienyl radical 及び関連ラジカルの分子構造とホモ共役について述べた部分で第1章は序論である。第2章では 6-methyl-9-benzonorbornadienyl radical が観測され、このラジカルとの比較により 9-benzonorbornadienyl radical の超微細結合定数が帰属され、これらのラジカルにおいてはフェニレン環 π 系から不對電子軌道への電子移動を伴う分子内相互作用があり、フェニレン環 π 系のスピン密度は不對電子のフェニレン環 π 系への非局在化によりもたらされたものであることが、分子軌道論に基づいて考察されている。第3章では 7-norbornadienyl radical がとりあげられこのラジカルは現在までに知られているヘテロ原子を含まないアルキルラジカルのうちで最も深い三角錐構造をなすラジカ

ル中心炭素原子を持つことが示されている。この α プロトンの超微細結合定数が負の値であることを一連の関連ラジカルの ESR スペクトルとの比較に基づき示されている。7-Norbornadienyl radical の三価炭素原子の大きな非平面性をもたらす要因として、その炭素原子まわりの小さな結合角と不對電子軌道とエチレン π 系間の分子内相互作用によりもたらされる三価炭素原子上の電子密度の増大であることが指摘されている。また、この分子内相互作用の立体構造依存性についても検討されている。第4章では 7-bromonorbornane, 7-anti-bromonorbornene, 9-anti-bromobenzonorbornene 及び 9-anti-bromobenzonorbornadiene の tri-n-butyltin radical による臭素原子の引き抜き反応における相対反応速度定数が調べられている。その結果第2, 3章で考察された不對電子軌道とエチレン π 系の相互作用(ビスホモシクロプロペニル相互作用)と不對電子軌道とフェニレン環 π 系の相互作用(ビスホモベンゾシクロプロペニル相互作用)によりもたらされる反応の活性化エネルギーの変化は小さなものであることが示されている。

第3篇は多環式アルキルラジカルのホモアリル転位について述べた部分で第1章はホモアリル転位の研究の背景について記されている。第2章では norborn-5-en-2-yl radical から 3-nortricyclyl radical への転移が ESR により観測されている。前者ラジカルのエチレンプロトン, 2-benzonorbornenyl radical のベンゼン環のプロトン, 2-naphthonorbornenyl radical のナフタレン環のプロトンの超微細結合定数より上記3つのラジカルの不對電子軌道とエチレン π 系, ベンゼン環 π 系, ナフタレン環 π 系との間の相互作用は大きなものではないことが示されている。第3章には 3-quadricyclyl radical から bicyclo [3. 2. 0] hepta-3, 6-dien-2-yl radical へのきわめて速い分子内転位反応を見出したことが述べられている。この転位反応の反応生成物の分析及び ESR による研究に基づき前者ラジカルは 7-norbornadienyl radical を経由せず直接後者ラジカルに転位することが示され、これは相応するカチオン種の転移反応の機構とは相違することが示されている。

結論は本研究の成果をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は一連の有橋炭化水素ラジカルを研究対象とし、有機ラジカルの構造、分子内相互作用とその立体構造依存性及び分子内転位反応の機構について、電子スピン共鳴法 (ESR) を主な手段として用いて研究した結果をまとめたもので、3篇10章よりなっており、得られた主な成果は次の通りである。

(1) 2-norbornyl, bicyclo [2. 2. 2.] oct-2-yl および bicyclo [2. 1. 1] -hex-2-yl radical ならびに、その重水素置換体の ESR スペクトルが調べられ、その超微細結合定数の帰属が行なわれ、分子軌道論に基づく超微細結合定数の計算値と実測値との一致は良好であることが示された。これらのラジカルの3価炭素の平面・非平面性について実験的、理論的に検討され、ラジカル中心炭素原子をはさむ結合角が小さくなるにつれ、その非平面性の増大することが明らかにされた。

(2) 9-benzonorbornadienyl および 6-methyl-9-benzonorbornadienyl radical の ESR スペクトルより、これらのラジカルのホモ共役においてはフェニレン環 π 系から不對電子軌道への電子移動を伴う相互作用が支配的であることが見いだされた。

(3) 7-norbornadienyl radical の3価炭素原子の非平面性は現在までに知られているヘテロ原子を含

まないアルキルラジカルの中で最も大きいことを見出し、その大きな三角錐構造をもたらす要因は、3価炭素原子まわりの小さな結合角ならびに不對電子軌道とエチレン π 系の相互作用によりもたらされる3価炭素原子上の電子密度の増大であることを指摘した。

(4) 7-bromonorbornane, 7-anti-bromonorbornene, 9-anti-bromobenzonorbornene, 9-anti-bromobenzonorbornadiene からの臭素原子引き抜き反応の相対速度定数を明らかにし、不對電子軌道とエチレン π 系の相互作用、不對電子軌道とフェニレン環 π 系の相互作用のもたらす反応性への影響が小さいことを示した。

(5) norborn-5-en-2-yl radical の 3-nortricyclyl radical のホモアリル転位反応を ESR によって直接観測し、また、前者ラジカルにおける不對電子軌道とエチレン π 系の間のホモアリル相互作用の大きさを評価している。

(6) 3-quadracyclyl radical から bicyclo [3. 2. 0] hepta-3, 6-dien-2-yl radical への、きわめて速い分子内転位反応を見出し、その転位反応の径路と生成物は、相応するカチオン種の転位反応の径路および生成物とは異なることを明らかにした。

以上要するに本論文は歪をもつ各種アルキルラジカルの構造、電子状態及び分子内転位反応についてスピ密度分布、分子内相互作用などとの関連から実験的ならびに理論的に解明し、いくつかの新しい知見を加えたもので、学術上、工業上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。