

論文内容要旨

第I章 序 論

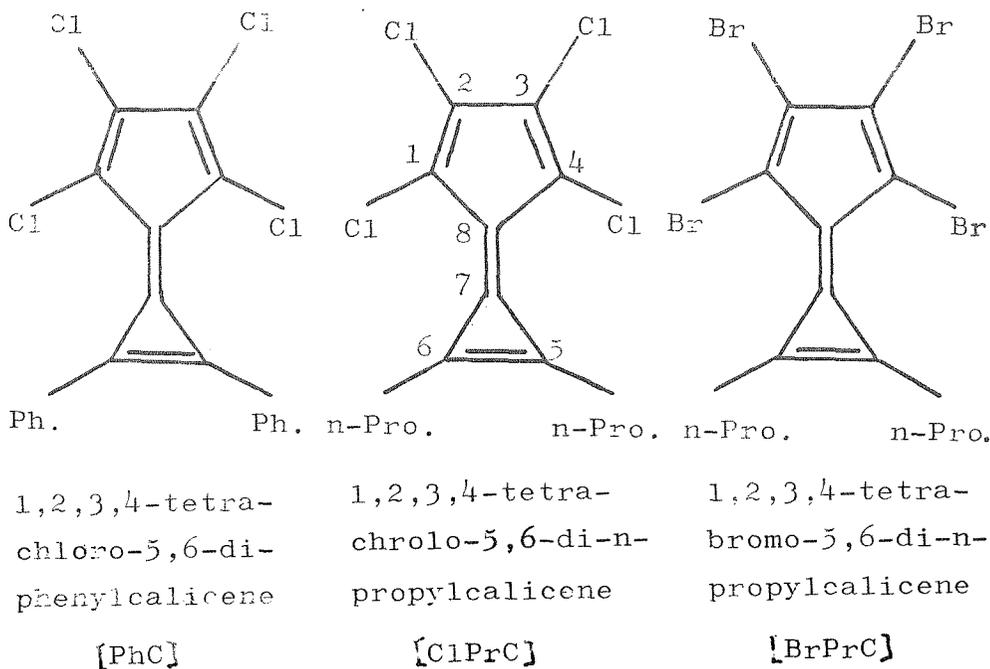
常磁性分子の構造，電子状態，運動状態の研究においては，電子スピン共鳴吸収法がすぐれた威力を発揮する。特に溶液中における共役有機ラジカルにおいては，ESRスペクトルの解析より得られる超微細結合定数(hfsc)の値と簡単な分子軌道法による不対電子スピン密度の計算値とが比例関係になるため，このことを利用して広範囲の考察を行なえる。

従来，ベンゼン系芳香族化合物の一価陰イオンラジカルについてのESRの研究例は非常に多いが，共役奇数員環から成る非ベンゼン系芳香族化合物の陰イオンラジカルについてのESRの報告はそれらに較べてはるかに少ない。

本論文では，共役3員環と5員環が一つの二重結合を介して結合している化合物，シクロプロペニリデンシクロペンタジエン，慣用名カリセンの誘導体の一価陰イオンラジカルについて，その構造，電子状態，運動状態についてのESRを主とした研究を行ない，さらに，可視および紫外吸収スペクトルによりラジカル分子の消失反応についても調べた。

第II章 実 験

試料として用いた3種のカリセン誘導体の構造式と名称および本論文で使用する略号を図II-1-2に示す。これらの化合物の一価陰イオンラジカルは，十分に脱水，脱気したテトラヒドロフラン



図II-1-2

(THF), メチルテトラヒドロフラン (MeTHF) を溶媒とし, 排気系の中で蒸留して精製した金属ナトリウム, カリウムとの接触により生成させた。

3種のうち, PhC陰イオンラジカルは常温で安定なESRスペクトルを与えるが, ClPrC陰イオンラジカルは -40°C 以上の温度では不安定で徐々に変化し, 常温ではそのESRスペクトルは消失してしまうので, -40°C 以下の低温で測定を行なった。また, BrClCの場合にはESRシグナルは全く観測されなかった。

第Ⅲ章 ESRの結果と解析

PhC陰イオンラジカルは実測ESRスペクトルとコンピューターによるシミュレーションスペクトルがほぼ完全な一致を示し, シミュレーションパラメーターよりベンゼン環に結合している水素核のhfsc (a_i^{H})の値が決定された。この値より, 不対電子スピンは5員環にはほとんど存在しないことが予想されたが, このことは, 全ての環が同一平面上にあるとして, 単純Hückel法とMcLachlan法による共役原子上の不対電子スピンの密度の計算により確かめられた。そして, 単純Hückel法の計算ではPhCの最低空軌道はシスチレンのそれと同一であることが判明した。さらに結合交替を考えないMcLachlan法による各炭素上の不対電子密度 (ρ_i)を用いると, McConnellの関係式 $a_i^{\text{H}} = Q \cdot \rho_i$ がよく成立し, 比例定数Qの値が29 Gaussと求められたが, この値は従来知られているQの値の範囲に入るものである。

ClPrC陰イオンラジカルは -50°C 程度におけるESRスペクトルは等間隔で, 強度比が約1:4:6:4:1の5本線から成り, これは二つのn-プロピル基の合計4コの β 水素核に起因させることができる。シミュレーションによる解析で, この β 水素核のhfscの値は14 Gaussと求められた。一般に共役系の炭素と結合しているアルキル基の β 水素核のhfscの値は次式で与えられることが知られている。 $a_{\beta}^{\text{H}} = B \cos^2 \theta \cdot \rho_i$ アルキル基が自由回転していれば $\cos^2 \theta$ の平均値が1/2となり, Bは40~56 Gauss程度の大きさの定数であるから, a_{β}^{H} に14 Gaussの値を入れると $\rho_i \geq 1/2$ となる。 $\sum_i \rho_i = 1$ であるから, このことは不対電子スピンは二つのn-プロピル基の結合している C_5 と C_6 上に局在することを要求する。しかし, 3員環と5員環とが同一平面上にあると考える計算では, 不対電子スピンは分子全体に存在し, 上の要求を満たさないとの結果を得た。そこで, 3員環と5員環の相互のねじれとn-プロピル基の超共役の効果とを直接計算の中に取り入れることにより, ねじれ角が約 40° 以上であれば不対電子スピンは C_5 と C_6 および二つのn-プロピル基上に局在することがわかった。そしてこの時の β 水素核のhfscの計算値が12.9 Gaussと得られ, 実測値の14 Gaussとのかなり良い一致を得た。さらにこの際, 不対電子スピンの密度は, 約40を境として不連続な変化を示すが, これは, 不対電子の占める軌道がこの角度の前後で変わることに起因することが判明した。そして分子模型を作製してみることで, 3員環と5員環のねじれは, C_1 と C_4 と結合している塩素原子と2つのn-プロピル基の δ 水素原子との衝突を避けるために生じることが明らかとなった。

次にTHF中のClPrC陰イオンラジカルはESRを -50°C より低い温度領域で温度を変化させ

て測定してみると、 $M_I = \pm 1$ に相当する吸収線が顕著な可逆的線幅変化を示した。これは線幅交替と呼ばれる現象である。今の場合、この原因は再び分子模型による考察から、二つの隣接した n -プロピル基同士の衝突に基づく束縛回転であることが判明した。そして、分子模型と実測 ESR スペクトルの両方を考え合わせて、ラジカル分子は図 III-3-3 のような四つの安定な配置をとり、

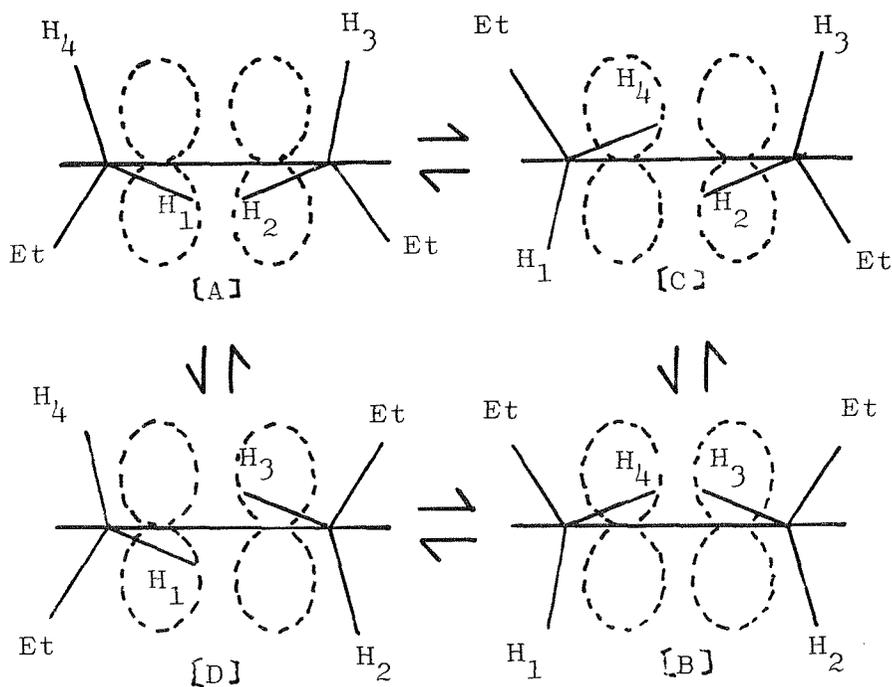


図 III-3-3

これらの配置の間を線幅交替が観測されるような速さで相互に転換していると考えられる。これと類似した系における線幅交替の解析を Carrington と Bolton らが行なって成功しているの
で、その方法を利用して解析を行なった。この解析式は、Bloch 方程式より導かれるもので、最終的に配置の寿命 (τ)、横緩和時間 (T_2)、水素核の hfsc の値をパラメーターとする複素関数が得られ、この関数の虚部が ESR の吸収線型を表わす。そこで、 T_2 の値は実測スペクトルの $M_I = \pm 2$ の吸収線の線幅より求め、コンピュータシミュレーションにより実測スペクトルと一致するスペクトルの構成を試みた。その結果、中央の $M_I = 0$ の吸収線については幾分不一致を示すが、 $M_I = \pm 1, \pm 2$ の吸収線については良好な一致を示し、その時のパラメーターの値より、2 種の水素核の hfsc の値と各温度における配置の寿命 (τ) の値が得られた。求められた 2 種の水素核の hfsc の値 2.4 ガウスと 4 ガウスと $a_{\beta}^H = B \cdot \cos^2 \theta \cdot \rho_i$ の式を用いて得られる安定な配置は図 III-3-3 の配置とよく一致した。

次にアレニウスの式 $k = k_0 \exp(-E_A/RT)$ で、 $k = 1/\tau$ とおき、 n -プロピル基の束縛回転のポテンシャル障壁の高さ、 E_A と頻度因子 k_0 の値を求めた。これらの値はカリウム還元とナトリウム還元の場合で少し異なるが、約 1.5 Kcal/mole と $1.0 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ であり、この値はア

ルキル基の自由回転についての他の実験値や計算値に近い値である。なお、温度を上昇させると $M_I = 0$ に相当する中央の吸収線の強度と形が変わり、もはや可逆的温度変化を示さなくなることより、実測とシミュレーションスペクトルの中央部の不一致は副反応に起因するものと考えられる。

さらに溶媒を THF より MeTHF に変えて線幅交替の観測とシミュレーションを行なった結果、差は小さいが明らかに τ の値に溶媒効果のあることがわかった。

第IV章

PhC陰イオンラジカルは室温でも安定であるが、ClPrC陰イオンラジカルは室温にすると速かに消失してしまう。さらに BrPrC の場合には室温でも低温でも ESR は観測されないが、溶液の色の変化から、何らかの反応が生じていることが推察される。この反応を調べるため、ESR の試料を調製するのと同じ方法を用い、室温で紫外および可視吸収スペクトルを測定した。その結果、アルカリ金属との接触後には ClPrC, BrPrC 共に中性分子の吸収が非常に小さくなり、また 270~300nm 付近に顕著な吸収を示さないことにより、カリセン骨格の消失だけでなく、フルベン骨格もなくなっていることがわかり、このことと 3員環と 5員環がねじれていることを考え合わせると、 C_7-C_8 結合の切断が生じたものと考えられる。

次に、二つの環が一つの二重結合を介して結合していて、 C_{2v} の対称性をもついくつかの非ベンゼン系芳香族化合物では、その最低空軌道が一方の環の原子軌道より成ることが計算上から示されるので、このことを確かめるため、幾つかの化合物について、その陰イオンラジカルの生成と ESR スペクトルの測定を試みた。その中で、2,3-ジクロロセスキフルвален-1,4-キノンでは上の予想の正しさが確かめられた。

第V章 総括

略

論文審査結果の要旨

カリセン誘導体は三員環と五員環が二重結合で結びついた特異な構造を持ち、物理化学的にも大きな関心を持たれているが、ESRによる研究例は従来皆無であった。

本研究では北原教授の好意によって提供された1, 2, 3, 4-テトラクロル-5, 6-ジフェニルカリセン(PhC)と1, 2, 3, 4-テトラクロル-5, 6-ジ-n-プロピルカリセン(ClPrC)のアルカリ金属還元によって得られる陰イオンラジカルについて研究し、得られた興味ある結果に関する報告である。

まずPhCのラジカルイオン(緑色、常温でも安定)のESRスペクトルは「不対電子が2個のフェニル部にのみ局在していること」を示すが、このことは分子軌道法による計算結果、すなわち「不対電子が2個のフェニル基及び、三員環-ベンゼン環を結合する炭素原子(C_5 , C_6)に局在している」ということと一致する。

次にClPrCの陰イオンラジカル(黄色、 -30°C 以下で安定)については、まず初めover-modulationの条件下で1:4:6:4:1の5本線の得られたことから、等価な4個の水素に基づくhfsであることを知った。これは当然、n-プロピル基の β 水素にもとづくものと考えることができ、不対電子は C_5 , C_6 に局在し、その電子密度はかなり高い。ところが分子を平面として分子軌道法的計算をしたのではこの結果は説明されない。

分子模型によると、プロピル基の自由回転を認めるならば平面構造ではプロピル基は五員環の2個の塩素原子と衝突することになる。そこで五員環と三員環はねじれ構造をとると仮定し、かつプロピル基の β 水素の超共役効果を入れた軌道計算を行なった。その結果次の事実が明らかになった。

不対電子の占有する軌道はねじれの角 40° で入替る。すなわち 40° 以下では角度増加と共に最高占有軌道はゆるやかにレベルの上昇を示すが、 40° 付近で一段高い準位の上に位置することになる。

40° 以下で入替った軌道は反対称で、ねじれ角の影響を受けない。この結果 40° を境にして C_5 , C_6 の不対電子密度が急増して実験値に近いものとなることが明らかになった。なお自由回転の起らない固体ではこのものが平面構造をとっているという報告があるが、本研究の結果と比較して興味深い。

次にスペクトルを精細にしらべると、5本線の端から2番目の線巾が異常に広い。この点に関し種々の温度で測定した結果線巾交替の起っていることを確認した。この線巾交替の原因として C_5 , C_6 とプロピル基を結ぶC-C結合のまわりの回転が制限を受けると考えるとプロピル基の他の部分の自由回転が許されることになり妥当な考えである。このように考えると、4個のプロトンに関し、安定な4種の配置が可能となり、これらの配置は、各プロピル基について1個づつ2個のプロトンのhfsが大きく(24 gauss)残り2個は小さくなる(4 gauss)ようなものである。

これらの構造の間に転移が起ると考え、Carringtonらの提出した理論式を適用することにより実験結果を満足に説明することができた。またこの解析から得られる各構造の寿命をArrhenius式によって解析し、相互変換の活性化エネルギーとして $\sim 1.5\text{kcal}$ 、頻度係数として 10^{11}sec^{-1} を得た。これらは妥当な値である。

相隣るプロピル基の束縛回転にもとづく線巾交替の報告例は従来なく，ClPrCでこのことが観察されたのは，前述のねじれと Hyperconjugation にもとづくスピン密度 (C_5 と C_6) の増大によって上記4種の安定状態の寿命が適当な値にもたらされた結果であることも明らかにすることができた。これにより比較的高温では4個の水素は等価となり，極低温では2個のプロトンのみが大きな hfs を持つことになり，中間温度で線巾交替を示すわけである。

以上の結果はこの方面の研究に極めて興味ある事例を加えたもので，小西史郎提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。