

氏名・(本籍)	むら 村	まつ 松	たかし 隆
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理 第	9 2 8	号
学位授与年月日	平成元年11月29日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
最終学歴	昭和54年3月 静岡大学大学院理学研究科 (修士課程)化学専攻修了		
学位論文題目	エチレンーおよびトリメチレンービスピリジニルジラジカル とそのサイクロマーの構造と性質		
論文審査委員	(主査) 教 授 池 上 雄 作		
		教 授 岩 泉 正 基	
		教 授 宮 仕 勉	
		助 教 授 手 老 省 三	

論 文 目 次

第1章	序 論
第2章	1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス[4-(メトキシカルボニル)ピリジニル]ジラジカルとそのサイクロマーとの平衡系
第3章	1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカルとそのサイクロマーの熱および光化学的挙動
第4章	1,1'-(1,3-プロパンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカルとそのサイクロマーの熱および光化学的挙動
第5章	1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカル類のスピン-スピン相互作用と立体構造
第6章	結 語

論文内容要旨

第1章 序論

二つのピリジニルモノラジカルを数個のメチレン鎖で連結した $\dot{\text{P}}\text{y}-(\text{CH}_2)_n-\dot{\text{P}}\text{y}$ 型のピリジニルジラジカルは、二つのラジカル間の相互作用を調べるのに都合のよい化学種であり、4位にメトキシカルボニル基を有する安定ジラジカルを中心に1967年より研究が進められてきた。1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス[4-(メトキシカルボニル)ピリジニル]ジラジカル (1d) が分子内スピン間双極子相互作用を示すこと、1,1'-(1,3-プロパンジイル)ビス[4-(メトキシカルボニル)ピリジニル]ジラジカル (2d) が分子内で電荷移動型の相互作用を示すことが見いだされている。しかし、当時の結果は、研究の方法などに多くの問題があり、ジラジカルの溶液中での性状を明らかにするには至っていない。1980年代に入り、ラジカルについての実験法の改善に伴って、ラジカルがその共有結合型二量体と平衡系として存在することが確かめられ、種々のピリジニルモノラジカルについて多くの新たな性質が解明されてきたことから、ビスピリジニルジラジカルについても根本的に再検討する必要性が生じてきた。本研究では、ビスピリジニルジラジカルとして1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカル (1a) および1,1'-(1,3-プロパンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカル (2a) とそれらの4,4'-ジメチル (1b,2b), 4,4'-ジ-*t*-ブチル (1c,2c) および4,4'-ジメトキシカルボニル誘導体 (1d,2d) を対象に、溶液中での構造とそれらの化学的性質を解明することを目的とした。序論ではその研究の意義と背景についても言及した。

第2章 1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス[4-(メトキシカルボニル)ピリジニル]

ジラジカルとそのサイクロマーとの平衡系

以前より研究が進められてきた1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス[4-(メトキシカルボニル)ピリジニル]ジラジカル (1d) の溶液中での構造とその光化学的挙動について再検討を試みた。その結果、このジラジカルはそれの分子内環化によって形成されるサイクロマーの混合物と平衡系をつくり、その平衡はサイクロマー側に大きく傾いていることがわかった。これらのサイクロマーは光開裂してジラジカルを生成し、ジラジカルは77K で分子内2スピン系の三重項 ESR 遷移を示す。ジラジカルは低温下では安定に存在し、分子間で電荷移動型相互作用による会合体を形成するが、昇温によりサイクロマーを再生することが確かめられた。以上に述べたサイクロマーの光開裂とジラジカルの分子内環化は完全に可逆的であり、サイクロマーとジラジカルとの平衡系の存在を明らかにすることができた。

第3章 1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカルと

そのサイクロマーの熱および光化学的挙動

第2章で述べたサイクロマーの光開裂によるジラジカルの生成に関する研究は、類似したジ

ラジカルを相当するサイクロマーから光化学的につくりだせることを強く示唆した。本章では、1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカル (1a) とその4,4'-ジメチル (1b), および 4,4'-ジ-*t*-ブチル誘導体 (1c) の溶液中における構造とそれらの熱および光化学的挙動について研究した結果を記述した。

相当する二臭化ビスピリジニウム (3) の還元は、(p-1) 脱気下、アセトニトリル中 3% ナトリウムアマルガムを用いた方法と、(p-2) 窒素雰囲気下、水-シクロヘキサン中 3% ナトリウムアマルガムを用いた方法により行った。その結果、以下のことが明らかにされた (Scheme 1)。① 3b, 3c の (p-1) 法による還元過程で一時的にカチオンラジカル (4b, 4c) の生成することが ESR により確認されたが、3a, 3b および 3c の (p-1), (p-2) 法による終還元生成物は、いずれも meso 形 (5) と dl 形のサイクロマー (6) である。ジラジカルは溶液中でこれらのサイクロマーと平衡系として存在し、平衡はサイクロマー側に大きく傾いている。② 5 は熱によって 6 に異性化し、6 は光によって 5 に変換される。この熱と光による変換は完全に可逆的である。③ 5 の熱異性化反応について、¹H NMR スペクトルに基づく速度論的検討を行い、熱異性化機構を検討した。その結果、5 の 6 への異性化はホモリシスによって生成したジラジカルを中間体とする反応機構で進行するものと解釈した。④ 5, 6 は容易に光開裂してジラジカル (1) を生成する。1 は分子内 2 スピン形の三重項 ESR 遷移を示し、暗所で溶液を昇温すると 5 のみが再生される。⑤ 5a と 6a について MINDO/3 MO 計算を試み、サイクロマーの性質を理論計算の立場から検討した結果、dl 体は meso 体に比べ熱力学的に安定であること、C2-C2' 結合が熱と光によって容易に均等開裂しやすいことなど、実験結果を支持する半定量的な知見が得られた。

以上の結果から、サイクロマーとジラジカル間の立体特異的な環化-開裂を示す新しい系の存在を明らかにすることができた。

第 4 章 1,1'-(1,3-プロパンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカルと そのサイクロマーの熱および光化学的挙動

第 3 章に述べた 1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカル誘導体とそれらのサイクロマーとの平衡系に関する化学的挙動は、メチレン鎖が 3 個のジラジカル誘導体についても同様に期待できる。本章では、1,1'-(1,3-プロパンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカル (2a) とその 4,4'-ジメチル (2b) および 4,4'-ジ-*t*-ブチル誘導体 (2c) の溶液中における構造とそれらの熱および光化学的挙動について記述した。

相当する二臭化ビスピリジニウムの還元を第 3 章に述べた方法と同様に行い、生成物の性質を調べた結果、いずれの誘導体の場合も最終還元生成物は meso 形と dl 形のサイクロマーであり、それらが 1,2-エタンジイルビスピリジニルのサイクロマーの場合と同様の熱および光化学的挙動を示すことがわかった。meso 形サイクロマーの dl 形サイクロマーへの熱異性化についての速度論的研究により、熱異性化は 1,2-エタンジイルビス系の meso 形サイクロマーの熱異性化と基本的に同様の機構で進行するものと解釈した。1,2-エタンジイルビス系との大きな違

いは、ジラジカルがみせる三重項 ESR スペクトルが 1a, 1b の三重項 ESR スペクトルとは異なり、二種類のジラジカル成分 (T(1)と T(2)) による ESR スペクトルを示す点である。この 2 成分によるスペクトルは 77K で変化し、その変化は相当するサイクロマーの光開裂直後に生成したジラジカル (T(1)) が溶媒マトリックス中で中央のトリメチレン鎖のまわりの回転で変形し、末端ラジカルが互いに隔たりを大きくする方へ構造変化したためと解釈することができる。本章では、1,1'-(1,3-プロパンジイル)ビス[4-(メトキシカルボニル)ピリジニル]ジラジカル (2d) の性質についても言及した。2d は溶液中で cis 形と trans 形のサイクロマーの混合物との平衡系として存在し、77K での光照射で、ジラジカルを生成して三重項 ESR 遷移が観測されること、ジラジカルは低温溶液中で電荷移動型相互作用による分子間会合を起こすことが明らかにされた。

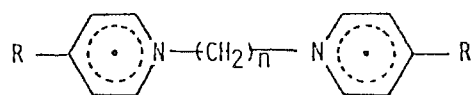
以上に述べた 1,3-プロパンジイルビスピリジニルのサイクロマーの熱および光化学的挙動は、1,2-エタンジイルビスピリジニル系の場合と基本的には共通したもので、 $\dot{\text{P}}\text{y}-(\text{CH}_2)_n-\dot{\text{P}}\text{y}$ のジラジカルがサイクロマーとの平衡系にあるという一般性を確立することができた。

第 5 章 1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカル類の スピン-スピン相互作用と立体構造

1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカル誘導体について観測された三重項 ESR スペクトルは、ゼロ磁場パラメータの E 値が 0 でない。このことは、ピリジニルモノラジカルのラジカル対の三重項 ESR スペクトル ($E=0$) と異なり、エチレン鎖によって二つのラジカル環が立体規制を受けていることを意味する。本研究ではゼロ磁場パラメータを分子軌道法による計算から求め、ジラジカルの立体構造を D 値に基づいて検討した。エチレン鎖のまわりの回転 (回転角 ϕ) と N-CH₂ のまわりの回転 (回転角 θ) によって得られる種々の立体構造について D, E 値を計算し実測値と比較した結果、いずれの誘導体の場合も D 値は、 ϕ が 90° から 100° 付近で実測値と計算値との一致度がよいことから、77K, MTHF 溶媒中でジラジカルは cis 形に近い構造を有しているものと推測した。なお、 θ については明確な結果は得られなかった。この ϕ 値は、77K, MTHF 溶媒中でサイクロマーの光開裂によって生成したジラジカルが中央のエチレン鎖のまわりでわずかに回転して溶媒マトリックス内で安定化した構造を反たものとして合理的に理解することができる。なお、 E 値に関する実測値と計算値との一認められなかった。

第 6 章 結 語

本研究において得られた研究成果を総括した。

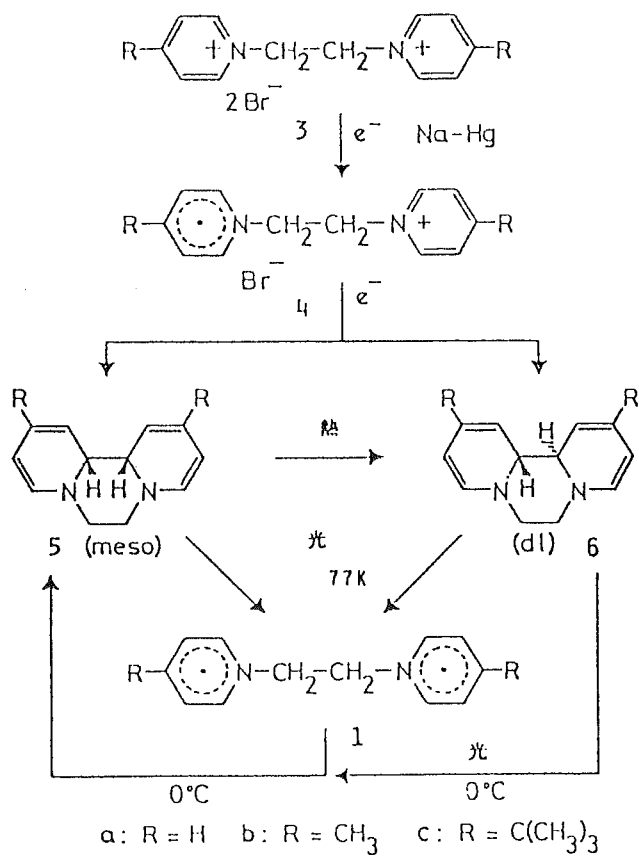


1 $n = 2$

2 $n = 3$

a : $R = \text{H}$ b : $R = \text{CH}_3$ c : $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$

d : $R = \text{COOCH}_3$



Scheme 1

論文審査の結果の要旨

ピリジニウム四級塩を一電子還元して得られるピリジニルラジカルは、中性の π -ラジカルでかなりの安定性をもつことから1964年頃から積極的に研究が進められ、その一環としてメチレン鎖で二つのピリジニル環を連結して分子内のラジカルスピン間の相互作用を調べる研究が行われ、一応の成果が得られていた。しかし、1980年代に入って中性ピリジニルモノラジカルが本質的にその共有結合二量体と平衡系をつくること、その平衡系が光によって直接摂動をうけることが明らかになったので、ジラジカル系について再研究の必要性が生じた。本論文はその再研究の成果であり、ジラジカルとそのサイクロマーとの平衡系を確立し、光に敏感に開裂反応をみせる新しい環状化合物系を生み出すことに成功した。

1967年に分子内2スピン間双極子相互作用がESR法で見いだされていた1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス[4-(メトキシカルボニル)ピリジニル]について、その合成法を再検討し、分光学的方法を巧みに利用し、このジラジカルが通常そのサイクロマーの状態で存在し、近紫外光によって開環してジラジカルが生成し、それがESR三重項遷移をみせることを明らかにした。ピリジニルラジカルは、4-位にCOOCH₃基が存在するとかなりの安定性を示すので、その同族体を用いて研究されてきたが、本研究ではサイクロマーの性質からみて電子吸引基がなくても類似体ができる可能性が期待されたので、4-位にH, CH₃, C(CH₃)₃基をもつジラジカル系について実験して、1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(ピリジニル)とそのサイクロマーとの平衡系を確立し、熱と光学的挙動について、サイクロマーの立体構造や反応の熱化学的パラメーターを含めて解明している。

著者はさらに、メチレン鎖が3個の1,1'-(1,3-プロパンジイル)ビス(ピリジニル)ジラジカル系について研究を進め、上と同様にジラジカルとそのサイクロマーとの平衡系を確立し、やはり光によって環が開裂してジラジカルが生じることを詳細な実験結果とともに明らかにした。

サイクロマーの安定性に関する理論計算による考察、ジラジカルでの77Kにおける立体構造をスピン間相互作用の零磁場パラメーターに対する理論計算から推論したことなどを含め、有機化学と物理化学、そして真空系を用いた困難な実験とを組み合わせた研究の成果である。

この成果は、ラジカル化学に新しい展開をもたらし、また光に敏感な新しい環状化合物系をつくりだしたものとして高く評価することができ、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学力を有することを示している。よって村松隆提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。