

氏名(本籍)	さいとう やすお 齋藤 八生 (茨城県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第3122号
学位授与年月日	平成15年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Generation and Behavior of Anthroyloxy Radicals in Photocleavage of N-(Anthroyloxy)-9-fluorenylideneamines (N-(アントロイルオキシ)-9-フルオレニリデンアミン類の光開裂によるアントロイルオキシラジカルの発生とその挙動)
主査	筑波大学教授 理学博士 岡本 健一
副査	筑波大学教授 理学博士 櫻木 宏親
副査	筑波大学教授 理学博士 新井 達郎
副査	筑波大学教授 理学博士 関口 章

論文の内容の要旨

アロイルオキシラジカルの脱炭酸の効率はその構造に依存し、例えば、2,6-ジメチルベンゾイルオキシラジカルは置換基の立体効果によりカルボニルオキシ基がベンゼン環平面から捩れ、脱炭酸が加速される。一方、1-ナフトイルオキシラジカル共役系の拡大により、その脱炭酸が抑制され、寿命が長くなる傾向がある。共役系のさらに大きなアントロイルオキシラジカルでは、カルボニルオキシ基の置換位置により、立体効果と共役効果の双方がラジカルの反応性に寄与する可能性がある。本論文では、アントロイルオキシラジカルを熱的に安定なオキシムエステル、N-(アントロイルオキシ)-9-フルオレニリデンアミンの光開裂を利用して発生させることに初めて成功し、この発生剤の光開裂機構を解明するとともに、過渡吸収分光法を用いて1-, 2-および9-アントロイルオキシラジカルの反応性と動的挙動を調べ、アロイルオキシラジカルの挙動に及ぼす芳香環の拡大による立体的及び電子的効果を研究した。

第一章では、ベンゾイルオキシラジカルやナフトイルオキシラジカルなどの反応様式について解説し、第二章では、標題ラジカル発生剤の光開裂様式、アントロイルオキシラジカルの吸収スペクトルの同定およびラジカル発生剤の光開裂機構について実験結果に基づいて考察した。

N-(9-アントロイルオキシ)-9-フルオレニリデンアミンがアセトニトリル中、アルゴン下または酸素下の定常照射により9-アントラセンカルボン酸と9-フルオレノンアジンを高収率で生成したことから、このオキシムエステルのN-O結合がラジカル開裂して、9-アントロイルオキシラジカルを発生することを見出した。光開裂の量子収率はアセトニトリル中、アントラセン部位を励起しても、フルオレン部位を励起しても約0.1であった。また、置換位置の異なる1-及び2-アントロイルオキシ誘導体においても、酸とアジンがほぼ定量的に生成し、光開裂の量子収率も9-アントロイルオキシ誘導体と同様であった。

9-アントロイルオキシ誘導体の過渡吸収スペクトルをアセトニトリル中、アルゴン下、308または360nmの励起光を用いて測定し、既知のアロイルオキシラジカルの吸収スペクトルとの比較により、500~800nmの吸収帯を9-アントロイルオキシラジカルの吸収に固定した。酸素下においてもこの吸収帯の形状と寿命が変化しないこと、別の発生剤として用いた1-(9-アントロイルオキシ)-2-ピリドンからも同様の過渡吸収スペクトル

を得たことなどから、スペクトルの帰属を確実にした。1-および2-アントロイルオキシ誘導体についても、それぞれのアントロイルオキシラジカルに帰属される過渡吸収スペクトルを観測した。ラジカルの寿命 (6.5~15 μ S) はいずれもほかのアロイルオキシラジカルと比較してかなり長寿命であり、室温では脱炭酸を示さないことを見出した。

オキシムエステルの開裂機構については、蛍光スペクトルや光開裂の量子収率の溶媒および励起波長存在性、蛍光励起スペクトルの溶媒依存性などに基づいて、300nmでフルオレノン部位を励起しても366nmでアントラセン部位を励起しても、フルオレニリデン部位の励起一重項からN-O結合の開裂が進行することを明らかにした。

第三章では、アントロイルオキシラジカルの挙動と反応性について実験結果に基づいて考察した。9-アントロイルオキシラジカルの挙動について、過渡吸収の減衰曲線をいくつかの波長で詳細に解析し、このラジカルが分子内 ipso 付加してスピロ型の間体ラジカルを生成することを見出し、また、二波長励起過渡吸収法を利用して9-アントロイルオキシラジカルの光脱炭酸に基づくスペクトル変化を減衰曲線の解析により追跡し、このラジカルがスピロ型のラジカルと平衡関係にあることを明らかにした。アントロイルオキシラジカルの反応性について、各種の基質との反応速度を過渡吸収法により測定し、1-, 2-および9-アントロイルオキシラジカルはいずれも、ベンゾイルオキシラジカルやナフトイルオキシラジカルに比べて、著しく反応性に乏しく、とくに芳香環平面に対して90° 振れている9-アントロイルオキシラジカルの反応性が最も低いことを明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、N-(アントロイルオキシ)-9-フルオレニリデンアミンおよび1-(アントロイルオキシ)-2-ピリドンの光開裂を利用して置換位置の異なる3種のアントロイルオキシラジカル発生させることに初めて成功し、ラジカル発生剤の光開裂機構を解明するとともに、過渡吸収分光法を用いて1-, 2-及び9-アントロイルオキシラジカルの反応性と動的挙動を調べ、アントロイルオキシラジカルの挙動に及ぼす芳香環の拡大による立体的及び電子的効果を明らかにした。これらの成果は有機反応機構の分野の際立った業績の一つである。とくに、9-アントロイルオキシラジカルが分子内 ipso 付加してスピロ型の間体ラジカルを生成し、両者の間に平衡が成立することを直接観測したこと、ならびに、1-, 2-および9-アロイルオキシラジカルがいずれも、置換位置による立体構造の違いにもかかわらず、脱炭酸を伴わず、基質に対する反応性が極めて低いことを明らかにするなど、有機ラジカルの基本的な挙動を解明したことは極めて意義深く、高く評価できる。

よって、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。