

フェナレニル構造を基盤とする
新規安定中性ラジカルの開発

畠中 邦夫

総合研究大学院大学
数物科学研究科
構造分子科学専攻

平成7年度
(1995)

フェナレニル構造を基盤とする
新規安定中性ラジカルの開発

畠中 邦夫

目次

緒言	1
第1章 分子磁性の研究を指向した新規安定中性ラジカルの分子設計指針	3
第1節 安定ラジカル	3
第2節 強磁性的相互作用	12
第3節 フェナレニル	18
第4節 分子設計と研究概要	21
第5節 水素結合型電荷移動錯体	22
参考文献	23
第2章 3-オキソフェナレノキシルラジカル	61
第1節 3-オキソフェナレノキシルラジカルの電子構造	61
第2節 3-オキソフェナレノキシルラジカルの発生、単離の検討	64
2-2-1 母体3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応	65
2-2-2 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応	65
第3節 3-オキソフェナレノキシルラジカルのESRスペクトルによる観測	73
2-3-1 二量体の熱分解による2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカルの発生とESRスペクトルによる観測	74
2-3-2 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応による2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカルの発生とESRスペクトルによる観測	83
2-3-3 母体の3-オキソフェナレノキシルラジカルの発生とESRスペクトルによる観測の検討	84
2-3-4 3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種の電解酸化反応による3-オキソフェナレノキシルラジカルの発生とESRスペクトルによる観測の検討	85
第4節 その他の2-アリール-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体の酸化反応	92
2-4-1 2-(2-キノリル)-3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応	92
2-4-2 2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応	93
第5節 その他の3-ヒドロキシフェナレノンの合成の検討	96
2-5-1 2位にかさ高い置換基を導入した3-オキソフェナレノキシルラジカルの合成の検討	96
2-5-2 光照射、熱分解による3-オキソフェナレノキシルラジカル発生のための前駆体の合成の検討	96
第6節 今後の検討課題	98
第7節 最後に	98
第8節 実験項	99
参考文献	108

第3章 6-オキソフェナレノキシルラジカル173
第1節 6-オキソフェナレノキシルラジカルの電子構造173
第2節 6-オキソフェナレノキシルラジカルの発生、単離の検討176
3-2-1 母体6-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応176
3-2-2 2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応177
第3節 6-オキソフェナレノキシルラジカルのESRスペクトルによる観測180
3-3-1 2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応による2、5-ジメチル-6-オキソフェナレノキシルラジカルの発生とESRスペクトルによる観測180
3-3-2 母体の6-オキソフェナレノキシルラジカルのESRスペクトルによる観測の検討182
3-3-3 母体の6-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種の電解酸化反応による母体の6-オキソフェナレノキシルラジカルの発生とESRスペクトルによる観測の検討184
第4節 その他の6-ヒドロキシフェナレノン誘導体の合成の検討188
第5節 ジアザフェナレノキシルオキシドラジカル190
第6節 実験項192
参考文献197
謝辞228

緒言

ラジカルの本質的定義は不対電子を一つ以上持っている原子あるいは分子の総称である。

ラジカル化学の研究は1900年のGombergによるトリフェニルメチルラジカル1（スキーム0-1）の発見によって幕が開かれたといえる¹⁾。その後、1920年代までは主として安定あるいは比較的安定なラジカル、言い換えると単離が可能なラジカル、あるいは反応の中間体として着色により生成が容易に認められるラジカルについて、その生成と確認の研究が試みられた。

通常の有機化合物の電子構造は閉殻構造である。一方、ラジカルは開殻電子構造、すなわち不対電子を持っているため非常に反応性が高い。不対電子を持つもう一つのラジカルとの間で化学結合を形成するなどして、閉殻電子構造の化合物となる方が安定である。これは2つの水素原子から化学結合を形成し水素分子を作る場合と全く同様の理由からである²⁾。言い換えると、ラジカルは、会合（二量化）、不均化、付加、置換、転移などの様々な反応の中間体となり、安定な閉殻電子構造の化合物を生成する。1920年代以後、反応性に富むラジカルを中間体とする反応の研究が盛んになるのに伴い、いわゆる安定なラジカルはその安定性ゆえに、やや特殊な性質を有するものと考えられるようになった。

E SRスペクトル、特に流動法による実験では、反応中間体として生成し消滅する比較的寿命の短いラジカルすらも検出、確認することが可能である。従って、ラジカルをこのような方法により検出できれば、これをその程度に安定なラジカルとみなし、一種の安定ラジカルとして論ずることもできよう。

しかしここでは“安定ラジカル”とは、純物質として単離して取り扱うことのできるラジカル、あるいはそれに準ずるラジカル、例えば、室温、溶液中で高濃度に存在しうるラジカルを指すことにする。事実、次に示していくように純粋に単離できるラジカルは多くはない。安定ラジカルの筆頭に挙げられるであろう先に示したトリフェニルメチルラジカル1もその例外ではなく、このラジカル1を純粋に単離しようと試みれば二量化してしまう。しかしこの二量体2は溶液中で容易に解離し、ラジカル1を生成する。またこのラジカル1は酸素に対して不安定であるから、不活性気体雰囲気下でなければ十分な寿命を保ちえない。すなわちトリフェニルメチルラジカル1は、不活性気体雰囲気下の溶液中である限られた濃度で存在するにすぎない。

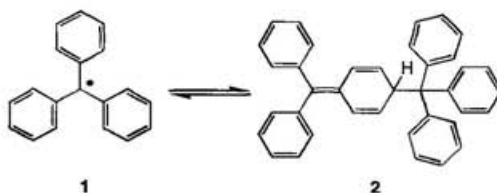
近年、この“安定ラジカル”に注目が向けられている。

有機固体化学は様々な興味深い物性を秘めており、その電子物性に関する研究が盛んに行われている。有機伝導体、有機超伝導体の開発、実現はその典型的な例である。有機磁性体に関する研究も盛んに行われている。有機固体の磁性に関する研究は非常にたくさんあるが、遷移金属原子を含まない“純粋”に有機化合物からなる強磁性体はまだまだ例が少ない³⁾。金属イオンを含む分子性化合物の強磁性体については多くの例がある⁴⁾。また高分子の分野ではすでにいくつかの成果が報告されているが⁵⁾、これらの高分子強磁性体では磁気モーメントの濃度がきわめて低い。これらの高分子強磁性体中には局所的に強磁性に好都合な構造ができていたと考えられ、磁性の発現は固体全体の性質とは考えにくい。ここでいう有機磁性体に関する研究とは、化学構造や結晶構造が明確な有機化合物を用いて、その磁気的な機能の発現機構を解明し、例えば強磁性体を実現するための指針を開発していくような研究を指している。

有機磁性体に関する研究の進展には、新しい安定ラジカルの開発が待たれていると考える。さらに、非常に反応性の高い有機ラジカルを安定に単離しようという試みは、このような固体物性の分野への応用という意味だけではなく、構造有機化学的にも非常にチャレンジングで興味深い研究テーマであると考ええる。以上のような観点から、本研究者は有機強磁性体への応用のような固体物性を念頭に置き、中性ラジカル結晶による強磁性発現の設計指針を活用し、新しい安定中性ラジカルの分子設計、合成、単離、検出をめざした基礎研究を行った。

参考文献

- 1) Gomberg, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757. Gomberg, M. *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 3150.
- 2) Heitler, W.; London, F. *Z. Phys.* **1927**, *44*, 455.
- 3) Tamura, M.; Nakazawa, Y.; Shiomi, D.; Nozawa, K.; Hosokoshi, Y.; Ishikawa, M.; Takahashi, M.; Kinoshita, M. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401.
- 4) Wickman, H. H.; Trozzolo, A. M.; Williams, H. J.; Hull, G. W.; Merritt, F. R. *Phys. Rev.* **1967**, *155*, 563. Decurtins, S.; Wells, F. V.; Sun, K. C. P.; Wickerman, H. H. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *89*, 79. Barsclough, C. G.; Martin, R. L.; Mitra, S. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1638. Barsclough, C. G.; Martin, R. L.; Mitra, S. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1643. Miyoshi, H.; Ohya-Nishiguchi, H.; Deguchi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2724. Miller, J. S.; Calabrese, J. C.; Epstein, A. J.; Bigelow, R. W.; Zhang, J. H.; Reiff, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1027. Pei, Yu.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7428. Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 782. Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Rey, P.; Sessoli, R. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1756. Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Rey, P.; Sessoli, R. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1976.
- 5) Korshak, Yu. V.; Ovchinnikov, A. A.; Shapiro, A. M.; Medvedeva, T. V.; Spector, V. N. *JETP Lett.* **1986**, *43*, 399. Korshak, Yu. V.; Ovchinnikov, A. A.; Shapiro, A. M.; Medvedeva, T. V.; Spector, V. N. *Nature* **1987**, *326*, 370. Torrance, J. B.; Oostra, S.; Nazzari, A. *Synth. Metals* **1987**, *19*, 708. Ovchinnikov, A. A.; Spector, V. N. *Synth. Metals* **1988**, *27*, B615. Ota, M.; Otani, S. *Chem. Lett.* **1989**, 1179. Ota, M.; Otani, S.; Inagaki, M. *Chem. Lett.* **1989**, 1183. Tanaka, K.; Kobashi, M.; Sanekata, H.; Tabata, A.; Yamabe, Y.; Mizoguchi, S.; Kawabata, K.; Yamaguchi, J. *Appl. Phys.* **1992**, *71*, 836. Tanaka, K.; Tokuyama, T.; Sato, T.; Ota, T. *Chem. Lett.* **1990**, 1813.



Scheme 0-1.

第1章 分子磁性の研究を指向した新規安定中性ラジカルの分子設計指針

この章では、有機ラジカルの安定性について、既知の安定ラジカルを例に挙げながら考察していく。さらに、有機ラジカルの固体物性、その中でも特に分子磁性に注目し、分子間に強磁性的な相互作用を有するラジカルを例に挙げながら、その強磁性的相互作用の発現の機構についてまとめる。これらをもとに、分子間に強磁性的相互作用を有することが期待されるようなラジカルの分子設計指針について考察する。

第1節 安定ラジカル¹⁾

固体物性への応用、特に有機強磁性体実現の研究に用いられるためのラジカルは結晶状態でも安定であることが必要である。

一般にラジカルの安定性は2つの因子に支配される。1つは不均化反応や酸素との反応のような不可逆な反応に関する速度論的な安定性であり、もう1つは会合(二量化)した化合物との平衡のような可逆的な反応に関する熱力学的安定性である。この2つの因子を考慮するとラジカルの安定化の方法として、

1) 電子的効果による安定化

ラジカルの持つ不対電子の非局在化による安定化。

2) 立体的効果による安定化

ラジカル中心付近の立体障害による各種反応の阻害、あるいは二量化の抑制による安定化。

の2つが挙げられる。また、非共有電子対を持つヘテロ原子を含む系では π 電子系の共鳴が不対電子の安定化に寄与する。

以上のような点を念頭に置き、次に結晶状態で安定なものも含め、代表的な安定ラジカルを示していく。

1) トリフェニルメチルラジカル

代表的な安定炭素ラジカルはトリフェニルメチルラジカル1である(スキーム1-1)。1900年に Gomberg は塩化トリフェニルメタン2を銀粉または亜鉛粉と溶液中、不活性気体雰囲気下で加熱処理して、当時の有機化学において興味ある化合物で、しかも合成が困難とされていたヘキサフェニルエタン4を得たと報告した²⁾(後にこの化合物の構造は3であると訂正された³⁾)。この時得られた化合物は期待した炭化水素化合物とは全く様子の違うものであった。この化合物は室温溶媒中で黄色を呈し、加熱するとその色は濃くなる。また酸素、塩素、一酸化窒素と速やかに反応することを認めた。このことは溶液中で可逆反応がおこっており、ラジカル種が生成していることを示している。この黄色を呈する化学種は溶媒中で解離したトリフェニルメチルラジカル1であり、元素分析値とも考えあわせ1とその二量体はスキーム1-1に示したような平衡状態にあるとした。この結果が液相ラジカル反応の研究の端緒を開いたわけである。

一般に、トリアリールメチルラジカルラジカルは、室温下、無水溶媒中、塩化トリアリールメチルと金属との反応により生成する⁴⁾(スキーム1-2)。金属としては、銀⁵⁾、水銀、亜鉛などが用いられる。溶媒には、ベンゼン、エーテル、アセトン、酢酸エチルなどがよく用いられる。反応は不活性気体雰囲気下で行う。また、不均化反応を生じるので、遮光下で反応を行うのが望ましい。濾過により金属をのぞくと、ラジカルが溶液として得られ、溶媒を留去すると二量体得られる。二量体の構造はアリール基の種類により異なるが、これについては後に詳述する。二量体は溶媒に溶解させると再びラジカルに解離する。その他にも様々な方法が報告されている。例えばパーフルオロ体6は酸性溶媒中で対応するカルビノール5の三塩化チタンによる還元反応により得られる⁶⁾(スキーム1-3)。またラジカル8は、酢酸一塩酸中で7と塩化クロムとの反応により得られる⁷⁾(スキーム1-4)。

まずトリアリールメチルラジカルの分光学的性質を示す。トリアリールメチルラジカルと二量体との平

衡、あるいは不均化生成物の生成の過程は可視、紫外スペクトルにより追跡することができる⁸⁾。

メチルラジカル **9** は非常に反応性の高い化学種であるが、この水素を1つフェニル基で置き換えると非常に安定化される(スキーム1-5)。これは **9** に存在した不対電子がフェニル基の方へと非局在化するためであり、ベンジルラジカル **10** のメチレン炭素上の不対電子密度は0.7に減少する⁹⁾。水素による超微細結合定数の値は、 $A_o = 0.511$ 、 $A_m = 0.131$ 、 $A_p = 0.478$ 、 $ACH_2 = 1.622$ mTである^{9, 10, 166)}。

ベンジルラジカル **10** にもう1つフェニル基を導入するとその安定性はさらに増大し、メチン炭素上の不対電子密度は0.66に減少する。ベンジルラジカル **10**、ジフェニルメチルラジカル **11** では、メチレン(メチン)部とフェニル基のなす二面角とメチレン(メチン)炭素上のスピン密度の関係について興味を持たれてきた。ベンジルラジカル **10** については、分子軌道法に基づきフェニル基とメチレン部のなす二面角と各炭素上のスピン密度との関係について検討がなされている^{11, 12)}。これによると不対電子はメチレン部の炭素の $2p\pi$ 軌道に存在し、これがフェニル基へと非局在化している。スピン分極によりオルト位とパラ位の炭素上には正のスピン密度が存在し、メタ位の炭素上にはそれらよりも絶対値の小さい負のスピン密度が存在する。しかし立体障害などの要因でフェニル基とメチレン部とが共平面の配座をとらない場合には様相が異なる。この場合、メチレン炭素の π 軌道とフェニル基の π 軌道との重なりが小さくなり、これに伴い不対電子の π 軌道による非局在化の効果が小さくなる。そしてメチレン炭素の π 軌道とフェニル基の σ 軌道の間での不対電子の非局在化が可能となる。フェニル基とメチレン部が直交した場合にはこのような効果が支配的となり、フェニル基とメチレン炭素の π 軌道を通した非局在化の効果はなくなる。すなわち両者の π 系は孤立して存在することになる。このため二面角が増大するにつれ結果的にフェニル基上のスピン密度は小さくなり、メチレン炭素上のスピン密度は大きくなる。メチレン炭素上のスピン密度は、ESRスペクトルでのメチレンの水素による超微細結合定数からMcConnellの式¹³⁾を用いて予想できる。ただし、Popleらは平面の場合に成り立つMcConnellの関係式に基づく水素の超微細結合定数とフェニル基の $2p\pi$ 軌道の不対電子密度との関係は、直交している場合や大きくねじれた配座の場合にはもはや適用できない可能性があることを示唆している¹¹⁾。ラジカル **11** の場合も同様であり、フェニル基とメチン部のなす二面角が増大するにつれメチン炭素上の不対電子密度は増大し、ESRスペクトルでのメチンの水素による超微細結合定数が増大する。表1-1にジフェニルメチルラジカル誘導体の水素による超微細結合定数を示す¹⁴⁾。オルト位の置換基がメチル基(**12**)からイソプロピル基(**13**)に変化するとフェニル基とメチン部のなす二面角が増大することが予想されるが、ESRスペクトルの結果でもメチン水素による超微細結合定数が増加している(スキーム1-6)。 α -メトキシジフェニルメチルラジカル **14** においては、メトキシ基の水素による超微細結合定数は小さい¹⁵⁾。これは、酸素上に高い電子密度が存在するような電子構造の寄与が小さい可能性、あるいは酸素-メチル結合が分子平面に対し直交した配座をとっている可能性があることを示している。パークロロジフェニルメチルラジカル **15** では g 値が大きくなっている¹⁶⁾。これは炭素よりも大きなスピン-軌道結合定数を持つ塩素(ここでは α -塩素)と不対電子との相互作用の存在を示している(表1-2)。

トリフェニルメチルラジカル **1** は **10**、**11** に比べさらに安定であるが、不対電子の非局在化の効果は **11** と比べさほど大きくはない。中心炭素上のスピン密度は約0.6の正の値である^{17, 18)}。表1-3にトリアリールメチルラジカル誘導体の超微細結合定数を示す¹⁷⁾。フェニル基のパラ位にメトキシ基を導入(**16**)するとメタ位の超微細結合定数が減少している。これは **16 a** のような共鳴構造が寄与していることが考えられる(スキーム1-6)。酸素上の不対電子密度により、メトキシ基のメチル基の水素による超微細結合が観測されたと考えられる。

次に、トリアリールメチルラジカルの反応について述べる。トリアリールメチルラジカルは、

- 1) 二量化反応
- 2) 不均化反応
- 3) 他のラジカル(酸素もこれに含む)との反応

4) 二重結合への付加反応

などの反応を生じる。ここではおもに、1) の二量化反応、あるいはラジカル二量体の平衡について述べる。

トリアリールメチルラジカルは溶液中では二量体と平衡にある。無置換のトリフェニルメチルラジカル 1 の場合、二量体は 3 のようなキノイド構造をしていることが 1968 年になって明らかにされた³⁾。二量体の解離の度合いは、 0.03 mol dm^{-3} のトルエン溶液中、 20°C で 1.7%、 0.01 mol dm^{-3} の *m*-キシレン溶液中、 25°C で 12% と報告されている¹⁹⁾。

二量体の構造は、アリール基、アルキル基の種類により異なる。その数例をスキーム 1-7 に示した²⁰⁾。立体的に込み合ったラジカルについては現在も盛んに研究されている^{21, 22, 23)}。ジフェニル置換体 17 からはキノイド構造の二量体 18 が生成するが、フェニル基のパラ位を保護するとエタン型 (α , α 型) の二量体 19 が生成する^{24, 25)}。アシル基やエノールエーテル基を導入すると 20 のような二量体を生成する。これは炭素ラジカル構造 21 a とともに、共鳴効果により生じるオキシル構造 21 b が寄与しているためであると考えられる^{21, 26, 27)}。ESR スペクトルでは g 値が大きく観測され、これはオキシル構造 21 b が寄与していることを裏付ける。ベンゾイル基を導入 (22) するとエタン型の二量体 23 が生成する²⁷⁾。ラジカル 24 は平面配座に固定されていると考えられるが、これからはエタン型の二量体 25 が生成する。

トリフェニルメチルラジカル 1 の共鳴構造式を示すと、スピンはフェニル基のオルト位とパラ位に非局在化することがわかる (スキーム 1-8)。このような不対電子の非局在化の効果は平面配座を有する時に最大となる。しかしフェニル基のオルト位の水素の立体反発により平面配座をとってはいない。その立体構造については ESR スペクトルのオルト位やパラ位の超微細結合定数から研究がなされており、フェニル基はラジカル平面からねじれていることが示されている^{11, 12, 27)}。3 枚のフェニル基はプロペラ型にねじれており、そのねじれ角は約 30° である²⁸⁾。これはトリ (4-ニトロフェニル) メチルラジカル 26 b の X 線結晶構造解析より示された²⁹⁾。

溶液中での二量体のラジカルへの解離は、このような立体配座の影響を大きく受ける。平面配座では共鳴効果によりラジカル種の安定化が期待できる。その一方で非平面の配座は二量体における立体反発を大きくし、ラジカルへの解離を促進する。メシチル基などを導入したラジカル 27 は大きな立体ひずみがあると予想されるが、単量体 (ラジカル) として存在している。これは α -炭素が立体的に保護されているためであると考えられる (スキーム 1-9)。

上述したように二量体の構造はラジカルの置換基により様々であるが、ここでは溶液中でのラジカルへの解離の度合いについてのみ注目する。フェニル基のオルト位への置換基の導入は、パラ位やメタ位への置換基の導入に比べラジカルへの解離を促進する。トリ (2-メチルフェニル) メチルラジカル 28 は、 0.1 mol dm^{-3} のベンゼン溶液中、 19°C で 87% がラジカル状態で存在し、スキーム 1-10 に示したように徐々に不均化する³⁰⁾。ジ (2, 6-ジメチルフェニル) メチルラジカル 31 a は、室温でも希薄溶液中でわずかに解離している^{19b)}。ジ (2, 6-ジイソプロピルフェニル) メチルラジカル 31 b は -60°C 以上ではほぼ完全にラジカル状態に解離しているが、室温では不均化を生じる^{19b)}。ジ (2, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル) メチルラジカル 32 はベンゼン中、室温ではほぼ完全にラジカル状態に解離しており、徐々に不均化する^{14a)} (スキーム 1-11)。

パラ位への置換基の導入もラジカルへの解離の度合いを高める。例えばトリ (4-メチルフェニル) メチルラジカル 26 a は 0.1 mol dm^{-3} のベンゼン溶液中、 25°C で 16% がラジカル状態で存在する³⁰⁾。トリ (4-ニトロフェニル) メチルラジカル 26 b³¹⁾ やトリ (4-フェニルフェニル) メチルラジカル 33³²⁾ は結晶として単離される。ラジカル 33 は固体として単離された最初のトリアリールメチルラジカルである³³⁾。これらのラジカルではパラ位に導入した置換基の立体効果に加え、共鳴、誘起効果によりラジカル状態が安定化されていると考えられる。

トリアリールメチルラジカルへの解離度とその立体配座との関係を端的に示した例を最後に示す。トリ

(2, 6-ジメトキシフェニル)メチルラジカル **3-1 c** は固体状態でもほぼ完全にラジカル状態で存在する³⁴⁾。フェニル基のねじれ角は約50度である。その反面ラジカル **3-4** は平面配座をとることにより、大きな共鳴、誘起効果の存在が予想されるが、 $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ のキシレン溶液中、140℃で1-2%、1-メチルナフタレン溶液中、140℃で10%以下しかラジカル状態で存在しないことが報告されている(スキーム1-12)^{34, 35)}。逆にラジカル **8** はフェニル基のオルト位の水素の立体反発により平面配座をとらないが、溶液中でも結晶状態でも高い解離度を示し、ラジカル状態で存在する³⁶⁾。

トリアリールメチルラジカルは、酸素と容易に反応し過酸化物を与える²⁾。しかしラジカル **3-7**³⁷⁾ ($R=Ph$) は、酸素に対してもかなり安定である(スキーム1-13)³⁸⁾。このラジカルは1932年に Koelsch により対応するクロロ体と水銀との反応より初めて合成された^{37a)}。77 Kでもほぼ完全にラジカル状態に解離して存在する³⁹⁾。ラジカル **3-4** ならびにその誘導体の超微細結合定数を表1-4に示す^{39, 40)}。中心炭素の水素による超微細結合定数が小さいことから、中心炭素は分子平面上ではなく平面から押し上げられた構造をしていることが示された。このラジカルは酸素の他に塩素、臭素ともゆっくりと反応するが、ヨウ素とは反応しない。金属カリウムと反応させるとアニオン、ジアニオンラジカルへと還元され、最後にはトリアニオンにまで還元される。これらの化学種は脱気条件下では安定である⁴¹⁾。ジアニオンラジカルの ESR スペクトルの測定結果から不対電子は一方のフルオレニル骨格に非局在化していることが示された。 g 値は2.0039と少し大きい、これは多価イオンラジカルの特性であると考えられる。

2) ケチルラジカル

安定なアニオンラジカルとしてケチルラジカルが挙げられる。脱気条件下、芳香族ケトンと金属ナトリウムのようなアルカリ金属やアルカリ土類金属との反応により生成することが1891年に報告された(スキーム1-14)^{42, 43)}。アルカリ金属の価電子がケトンの最も低い $2p_{\pi}$ 軌道へと移動して生成する。

ケチルラジカルは非常に反応性が高く、溶液を中和すると二量化してピナコール型の二量体を与える(スキーム1-14)。ジアリールケトンから生成するケチルラジカルでは、ジアリールメチルラジカルの場合と同様に不対電子の非局在化効果と立体的効果による安定化が考えられる。ケチルラジカルの場合にはこれに加え、不対電子が酸素上に存在し負電荷が芳香族炭素系へと非局在化したような共鳴構造式が書ける(スキーム1-15)。このような共鳴効果によりラジカル種が安定化し、さらに電子的な反発により二量化が妨げられることが考えられる。しかし酸素の電気陰性度が大きいため、酸素上に不対電子密度の存在するような構造の寄与は小さい⁴⁴⁾。ケチルラジカル-二量体の平衡はそれほど単純ではない。溶液中では、フリーのイオン、溶媒和されたイオン対と二量体性のイオン対、溶媒和されていないイオン対と二量体性のイオン対、そして反磁性の二量体が平衡にある(スキーム1-16)⁴⁵⁾。この平衡については ESR スペクトルを用いた研究により詳細に解析されている。アリール基が置換した場合には、上述したような不対電子のアリール基側への非局在化の効果が存在する。不対電子はおもにフェニル基のオルト位とパラ位に存在し、メタ位には負のスピン密度が存在する。中心炭素の不対電子密度は高いことが予想されるが、これは ESR スペクトルを用いた研究から確認された⁴⁶⁾。

分光学的研究を目的とした場合には、ケチルラジカルの発生は金属ミラーによる還元反応、電解還元反応、アルカリ性条件下での紫外線照射などの方法により行う。金属イオンが存在する場合にはイオン対が形成され、ケチルラジカルと金属イオンとの間の超微細結合が生じる^{47, 48)}。このようなイオン対は非常に強く、例えばベンゾフェノンナトリウムケチルラジカル **3-8** では、 10^{-2} から 10^{-4} の濃度範囲では全く解離しないことが報告されている⁴⁸⁾。金属原子の不対電子密度は通常低い(ベンゾフェノンナトリウムケチルラジカル **3-8** では1%以下⁴⁸⁾) ためその超微細結合定数は小さい。しかし o -ジメシトイルベンゼン **3-9** から生成したケチルラジカルの場合のようにキレート効果が存在し、共有結合性も多少有する金属-酸素結合が生じる場合には、金属原子による大きな超微細結合定数が観測される(スキーム1-17)⁴⁹⁾。電解還元

法によりケチルラジカルを発生させる場合には通常大きな対カチオンを用いる。アルカリ金属原子のような小さな対カチオンの存在下で生じる複雑な超微細結合のパターンを避けるためである。

表1-5にアリールケチルラジカルの水素による超微細結合定数を示す^{46, 50, 51)}。ベンズアルデヒド、アセトフェノンから生成したケチルラジカル40、41では、フェニル基上のカルボニル酸素に近い方のオルト位、メタ位の水素と遠い方の水素との間で超微細結合定数に差が生じる。これはフェニル基の回転が遅いため回転異性体が存在するためであると考えられる。同様にシス体42とトランス体43では、フェニル基上の水素の超微細結合定数が異なる。トランス体43の方が安定であることが報告されている^{50a)}。またフタルアルデヒドから生成したケチルラジカル44では分子内水素結合によりメソ構造が安定であることが報告されている⁵¹⁾。ジアリールメチルケチルラジカルではフェニル基のオルト位の水素の立体反発により共平面の配座をとれない⁵²⁾。平面配座をとると考えられるキサントンケチルラジカル45、ベンゾフェノンケチルラジカル38、2、2'、6、6'-テトラメチルベンゾフェノンケチルラジカル46へと分子の平面性が減少するにつれ、置換基の π 系のスピン密度は減少し中心の炭素のスピン密度は上昇することがESRスペクトルにおけるオルト位とパラ位の水素による超微細結合定数の変化から示された(スキーム1-17)。

2、6-ジメチルピロン47や2-メチルクロモン48から生成したカリウムケチルラジカルは固体状態でも強い着色を示すが、反磁性を示すことが報告されている(スキーム1-17)^{32, 53)}。

ベンゾフェノンのケチルラジカル38は酸素ときわめて速やかに反応する(スキーム1-18)。また過酸化ベンゾイルを還元的に分解する⁵⁴⁾。ケチルラジカルと類似のカルボニル基の還元された2価陰イオンラジカル57は、窒素雰囲気下、室温で非常に安定である。ベンジルの2価陰イオン58の還元で3価陰イオンラジカル59が生成するが、これを放置するとフェナントレンキノンの3価陰イオンラジカル60に変化する。また、シュウ酸の2価陰イオン61も3価陰イオンラジカル62に還元される⁵⁴⁾(スキーム1-19)。

3) 芳香族アニオンラジカル

ナフタレンのラジカルアニオンのような芳香族炭化水素のラジカルアニオンも安定なラジカルである⁵⁶⁾。これは、アルカリ金属による還元反応⁵⁷⁾、電解還元反応^{58, 59)}、光分解反応、電荷移動反応⁶⁰⁾により生成する。今日までにESRスペクトルなどを用いた分光学的研究や反応性に関する多数の研究がなされているがここでは省略する。

4) アロキシル(Aroxyl)ラジカル

アロキシルラジカルは、多くのフェノールの酸化反応の中間体として非常に重要である。最初の安定なアロキシルラジカルは、1914年にPummererらにより報告された⁶¹⁾(スキーム1-20)。それは2、2'-ジヒドロキシー-1、1'-ビナフチル63の酸化反応生成物64であり、固体中でも強いESRシグナルが観測される。1922年にGoldschmidtは安定フェノキシルラジカル66の生成を対応する二量体67の分解により行った⁶²⁾(スキーム1-21)。ラジカル66はトリフェニルメチルラジカル1と容易に反応し、また室温では約1%がラジカル状態で存在する⁶³⁾。その後、2、4、6-トリtert-ブチルフェノキシルラジカル70^{64, 65)}が合成され(スキーム1-22)、立体的にかさ高い置換基を有するフェノキシルラジカルの研究は盛んに行われるようになった。今日では単離されるものや試薬として使用できるほどに安定なものが多数存在する。例えばラジカル73はフェノール72の酸化により得られる⁶⁶⁾。溶液中では約90%、黒色の結晶中でも約15%がラジカルとして存在する(スキーム1-23)。

アロキシルラジカルを発生させる方法には大別して2通りが存在する。1つは分光学的研究を目的としたものであり、光照射反応や熱分解反応などがこれにあたる。もう1つは合成を目的としたものであり、これはさらに次の2つの方法に分けられる。

1) フェノール性の水酸基の酸素-水素結合をホモリテックに切断したり、対応するフェノキシド

イオンを1電子酸化する。

2) 相当するシクロヘキサジエノン化合物を用いた方法。

後者については次の1例⁶⁷⁾を示すのみとし、ここではおもに前者の直接的な方法について示す。

4-クロロあるいは4-ブロモ-2, 4, 6-トリ-*t*-ブチル-5-シクロヘキサジエノン68、69とヨウ素、あるいは金属との反応によりラジカル70が生成する(スキーム1-22)。ブロモ体と銀粉の反応は定量的に進行する。水銀⁶⁸⁾やナトリウム-カリウム合金もよく使われるが、過剰に用いると反応がさらに進行しフェノキシドイオンを与える⁶⁷⁾。

フェノール誘導体の酸化反応によるフェノキシラジカルの発生には、酸化剤としてアルカリ性水溶液中のフェリシアン化カリウム⁶⁹⁾がよく用いられる。脱気したベンゼン-水の2相系での反応は定量的に進行し、対応するフェノキシラジカルを与える。二酸化鉛⁶⁹⁾や酸化銀⁷⁰⁾も酸化剤としてよく用いられる。後ろにガルピノキシル164の合成条件^{71, 72)}を示した。試薬としてアロキシラジカルを用い、フェノール誘導体を酸化しても対応するフェノキシラジカルが得られる。例えばラジカル70は、ベンゼン中で相当するフェノール誘導体74と2, 4, 6-トリフェニルフェノキシラジカル75との反応により得られる⁷³⁾(スキーム1-24)。このような反応は平衡反応であり、より安定な方のフェノキシラジカルとフェノールが生成する。ベンゾキノ⁷⁴⁾やDDQ⁷⁵⁾のようなキノン化合物も酸化剤として用いられる。例えばアミノアロキシラジカル78は、相当するフェノール誘導体77をアセトン溶液中でベンゾキノで酸化することにより収率78%(ラジカル濃度98%)で単離される(スキーム1-25)⁷⁴⁾。他にも四酢酸鉛⁷⁶⁾、過酸化ベンゾイル⁷⁷⁾、シクロヘキシルベルカルボネート^{77a)}、硝酸セリウム^{77b)}などが酸化剤として用いられるが、これらはフェノキシラジカルを合成する場合よりもESRスペクトルの測定の場合のように少量の常磁性種を発生させる場合によく用いられる。溶媒にはベンゼンがよく用いられる。シクロヘキササンやイソオクタンも用いられるが、この場合には生成したフェノキシラジカルが溶媒から水素を引き抜く危険がある⁷⁸⁾。

フェノールのナトリウム塩79をハロゲンで酸化するとラジカル70が生成する^{69, 79)}(スキーム1-26)。ハロゲンとして臭素を用いても好収率でフェノキシラジカル70を得ることができるが、過剰に加えると69が生成する。この反応にはヨウ素がよく用いられる。立体的な理由からヨウ素の場合には69型の生成物は得られない。

セミキノンラジカルアニオン80、81、82についても数多くの研究がなされている(スキーム1-27)。これらはヒドロキノ、カテコール、レゾルシノールの酸化、キノン体の還元により容易に得られる⁸⁰⁾。*p*-セミキノンは共鳴効果により非常に安定化されており、そのアニオンラジカル80は立体的な効果がなくても数時間安定に存在する。オルト体81はパラ体80よりもやや不安定であり、メタ体82はさらに不安定である。ESRスペクトルに関しても数多くの研究がなされているがここでは省略する⁸¹⁾。

かさ高い置換基を導入した*o*-セミキノンのアニオンラジカルは金属との塩84として単離される⁸²⁾(スキーム1-27)。このアニオンラジカル塩84は無水エーテルやTHF中、窒素雰囲気下でのカテコール83のアルカリ金属やアルカリ金属アマルガムを用いた還元反応や、カテコール塩85の部分酸化反応により生成する。立体効果、共鳴効果に加え、金属のキレート効果により安定化されていると考えられる。

次にアロキシラジカルの分光学的性質を示す。赤外吸収スペクトルでは四塩化炭素中(不活性気体雰囲気下)でも、固体中でも1590-1563 cm⁻¹に強い吸収が見られる^{73, 84)}。これは炭素-酸素結合の振動に由来すると考えられる。熱分解により発生させた母体86では300 nmと400 nmに吸収が見られる⁸⁴⁾。アルキル基で置換されたフェノキシラジカルは青色をしているが、アルコキシ基やフェニル基で置換するとは浅色シフトし、電子吸引基(アルデヒド、ケトン、ニトリル)を導入すると深色シフトしする^{85, 86)}。

母体86の寿命は非常に短い、ESRスペクトルの観測がなされている^{77b, 87)}。超微細結合定数は $A_{HP} = 1.01$ 、 $A_{Hm} = 0.19$ 、 $A_{Ho} = 0.66$ mTである。電子供与性基を導入するとオルト

位とパラ位の水素による超微細結合定数は小さくなり、電子吸引性基を導入すると大きくなる^{77b)}。

フェノキシラジカルの共鳴構造式を書くと、電気陰性度の大きい酸素上に負電荷をおいたような構造が書ける^{77b, 88, 89)} (スキーム1-28)。安定なフェノキシラジカルの研究からメタ位の水素による超微細結合定数はパラ位の置換基に大きく影響されることが示された。これは共鳴効果により84βのような電子構造をとるためであると考えられる (スキーム1-29)。表1-6^{88, 90)}には2、6-ジ-*t*-ブチルフェノキシラジカル誘導体の水素による超微細結合定数を示す。

フェノール85の二酸化鉛を用いた酸化反応では86が生成する⁹¹⁾ (スキーム1-30)。ESRスペクトルでは不対電子と4つの等価な水素との超微細結合が観測された。さらに酸化を行うとピラジカル87が生成する。3つのフェニル基の間でスピンの非常に早い交換が起こっていることが示された。また-160℃でのガラス状態での dipole coupling の測定から、2つの不対電子は分子内で9 Å離れていることが示された。

続いてアロキシラジカルの反応性について述べる。共鳴構造式から不対電子は酸素上、フェニル基のオルト位、パラ位に存在することがわかる。二量化などの反応はこのような位置で生じる。すなわちアロキシラジカルには、酸素ラジカル (アロキシラジカル) としての性質と炭素ラジカル (オキシアール) としての性質が存在する。

アロキシラジカルの反応は、

- 1) 他のラジカルとの反応 (酸素、二酸化窒素、炭素ラジカルなどとの反応、二量化反応)
- 2) 不均化反応
- 3) 炭素-炭素二重結合への付加反応
- 4) 電子受容体として作用する場合
- 5) 脱水素反応

などに大別される。ここではおもに二量化反応、不均化反応、脱水素反応について述べる。

単純なアロキシラジカルは容易に二量化、あるいはポリマー化し、その寿命は 10^{-6} 秒程度である。アロキシラジカルの安定化には大別して共鳴効果と立体効果が関与している。オルト位やパラ位に導入したかさ高い置換基の立体効果は非常に有効である。2、4、6-トリ-*t*-ブチルフェノキシラジカル70は固体状態でも二量化せずラジカル状態で存在し、その半減期は約7日である⁶⁹⁾。ラジカル70は酸素、二酸化窒素、酸素とはスキーム1-31のように反応する⁶²⁾。他に、ラジカル92⁹³⁾、93⁹⁴⁾、94⁹⁵⁾、96⁹⁶⁾ (スキーム1-32) が固体状態でも安定に存在するが、これらのラジカルにはいずれもオルト位にかさ高い-*t*-ブチル基が存在している。パラ位にシアノ基 (97)⁹⁸⁾ やメトキシ基 (98)⁹⁸⁾ を導入した場合にも安定である。これらは共鳴効果によりラジカルが安定化されているためである。しかしこれらのラジカルは二量化する。ラジカル97からは窒素-窒素結合を有する二量体98を生成する⁹⁷⁾ (スキーム1-33)。フェノキシラジカルではパラ位にジメチルアミノ基、アルコキシ基、ニトロ基のような置換基を導入すると安定化されるが、トリフルオロメチル基では不安定化することが報告されている⁹⁹⁾。ペンタクロロあるいはペンタプロモフェノキシラジカル101、102はハロゲンの種類に関係なく容易に二量化やポリマー化を生じる¹⁰¹⁾。2、6-ジ-*t*-ブチルフェノキシラジカル103は酸素と2、4位で反応を生じる (スキーム1-34)⁹²⁾。

二量体の構造は様々だが、立体的に保護されたフェノキシラジカルの二量体はシクロヘキサジエノンエーテル構造をしている。2、6-ジ-*t*-ブチル-4-フェニルフェノキシラジカル93は二量体106を生成する¹⁰¹⁾ (スキーム1-35)。この二量体106は溶液中で容易に解離し93を生成する。二量体-ラジカルの平衡は加熱条件下や希薄条件下ではラジカル側に偏っている。二硫化炭素中では、濃度が $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ではほぼ完全にラジカルに解離しているが、 $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ では10%程度が解離しているにとどまっていることが報告されている^{73, 102)}。

4位の置換基を小さくし、塩素 (108) や臭素 (109) にすると炭素-炭素結合を有する二量体111を生成する¹⁰³⁾ (スキーム1-36)。ヨウ素 (110) の場合にはテトラ-*t*-ブチルピフェ

ノキノン107とヨウ素が生成する¹⁰⁴⁾。

フェニル基が置換したフェノキシラジカルでは置換基上でも反応が生じる。これは112のような構造の寄与が存在するためである(スキーム1-37)。2、4、6-トリフェニルフェノキシラジカル113を溶媒中(二硫化炭素、四塩化炭素、ベンゼン)で加熱すると、114のような構造のラジカルが生成することが報告されている¹⁰²⁾。

最初に示した Pummerer らの例をここで紹介する⁶¹⁾(スキーム1-38)。2、2'-ジヒドロキシ-1、1'-ビナフチル63の酸化反応では二量体118や三量体117が生成する。三量体117の生成は115と、115から生成した64二分子との反応により生成する。この64はヒドロキシ体116のフェリシアン化カリウム⁶¹⁾や70¹⁰⁵⁾を用いた酸化反応からも生成する。ラジカル64は二量体118と平衡にあり、暗所での半減期は25時間である。光が存在すると容易に不均化し(半減期は1時間程度)、ヒドロキシ体116とペリキサンテノキサンテン119を与える。後者はフェノキシラジカルが芳香環に置換した例である。ラジカル64は立体効果、共鳴効果により安定化されており、ESRスペクトルによる観測もなされている。

次にアロキシラジカルの不均化反応について述べる。スキーム1-39に不均化反応の例を示す^{103、106)}。2、6-tert-ブチル-4-メチル-4-ブromo-2、5-シクロヘキサジエノン126を水銀で処理すると、フェノール128、二量体131、スチルベンキノン133が生成する^{68、107、108、114)}(スキーム1-40)。この反応は中間に発生した2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシラジカル127が不均化し、フェノール128と反応性の高いキノンメチド129^{68、109)}が生成し、これが二量化してジラジカル132を生成した後、さらに不均化して131と133が得られると考えられている。あるいは発生した127が分子内で転移して、3、5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルラジカル130が生成し、これが二量化して131が得られるとも考えられる。中間に生成するジラジカル132は、フェノール134と反応するとビスフェノール131とラジカル135を与える¹¹⁰⁾(スキーム1-41)。またラジカル135と反応すると付加体136を与える¹¹⁰⁾。なおフェノール128をフレミー塩で処理すると、キノンメチド129がフェノール128に付加した137を与える¹¹¹⁾(スキーム1-42)。同様の反応をフェリシアン化カリウムのアルカリ性水溶液を用いて行くとアニオン種138とホルムアルデヒドが生成する¹¹²⁾。

アロキシラジカルは炭素-水素、窒素-水素、酸素-水素、硫黄-水素結合を持つ様々なタイプの化合物の水素を引き抜くことが知られている。様々な反応例が知られているが、ここではその数例を示すにとどめる。ラジカル70はフェノール誘導体139、141、143とスキーム1-43のような反応を生じる¹¹³⁾。アントロン146と70¹⁰⁴⁾あるいは97と反応させると、10、10'-ビアントロン147が好収率で得られる(スキーム1-44)。アルコールやオキシムの水素を引き抜く反応も知られている。ヒドロペルオキシドの水素を引き抜く反応例をスキーム1-45に示す^{103、114)}。ラジカル70は過酸化水素水やトリフェニルメチルヒドロペルオキシド148と反応して過酸化物149、150を与える。

最後に、脱水素反応と分子内での炭素-酸素結合の形成を伴うスピロシクロヘキサジエノンエーテルの生成反応を示す(スキーム1-46)。ビスフェノール151を酸化すると、溶液の色は紫に変わり、さらにスピロジエノン152が生成して黄色となる¹¹⁵⁾。同様の方法で5員環化合物154も生成する¹¹⁶⁾。スピロピラン159の生成は、o-クレゾール155の脱水素反応により生成したo-キノンメチド157が二量化して生成すると考えられる¹¹⁷⁾。あるいは、フェノキシラジカル156の転移により生成したヒドロキシベンジルラジカル158の二量化を経由して生成するとも考えられる。

置換基の導入のもたらす効果

以上に示したように、非常に反応性の高いラジカルを安定化させるためには、適当な置換基を導入する

のが非常に有効であることがわかる。ここで置換基の導入に伴う一般的な効果とともに、ラジカル種を安定化させる置換基の効果についてまとめてみる。

置換基が分子に与える効果は、個々の分子自身に与える効果と、それらの分子が集合化する際に出現する効果とに分けて考えることができる。このうち分子磁性が集合状態としての性質であり、後述するように分子配列や結晶構造に敏感に影響されることを考えると、後者は非常に重要な問題である。しかし置換基の効果にとどまらず、分子構造と結晶構造との関係についてはまだまだ不明な点が多く、これを予測することは困難である。ここでは前者を中心に、すなわち置換基の導入によるラジカル種の安定化の効果について考える。

置換基が分子自身に与える効果は電子的効果と立体的効果とに分けて考えられる。有機分子（ここでは π 電子系）に置換基が導入されるとその電子的性質が多彩に変化することが知られている。これは化学反応性などに顕著に現れてくる。

古くからシアノ基、アルキルチオ基などはラジカル種を安定化することが知られている¹¹⁸⁾。これは有機電子論的にはスキーム1-47に示すような共鳴で理解することができる。またフェノキシラジカルでは、パラ位にジメチルアミノ基、アルコキシ基、ニトロ基のような置換基を導入すると安定化されるが、トリフルオロメチル基では不安定化することが報告されている⁹⁹⁾。さらに電子供与性置換基と電子受容性置換基を同時に導入するとラジカル種はさらに安定化することが知られている。これはCapto-Dative効果¹¹⁹⁾と呼ばれる概念である。Capto-Dative効果はおもに反応機構論の立場から詳細な検討がなされている。スキーム1-48に有機電子論的にCapto-Dative効果によるラジカル種の安定化の様子を示した。さらに図1-1には、分子軌道論的に解釈したCapto-Dative効果によるラジカル種の安定化の様子を示した。

電子的効果には、フェニル基に代表されるような共役系の置換基を導入することによる共役系の拡張が挙げられる。共役系置換基の導入はスピン密度の非局在化をもたらし、ラジカル種が熱力学的に安定化される。フェノキシラジカルの場合でもパラ位やオルト位にフェニル基を導入したものは単離こそできないが安定化されている。この場合には、ビフェニルの構造から明らかなように2枚のフェニル基はオルト位の水素の立体障害により共平面をとることができず、共鳴効果が減少していることが考えられる。

置換基が分子に与える効果は、電子的効果に加え立体的な効果も存在する。速度論的に不安定な分子をこの立体的な効果により安定化（保護）したような例は古くから数多く知られている。トリフェニルメチルラジカル、フェノキシラジカルを例に挙げて示したように、ラジカル種の安定化にも置換基の立体効果は非常に有効である。また立体的な効果には、置換基のかさ高さによる立体反発を利用して分子にひずみを与え新しい性質を引き出しているような例も知られている。

第2節 強磁性的相互作用¹²⁰⁾

有機強磁性体の実現のための構成成分としてのラジカルには、結晶状態でも安定であることの他にも条件がある。それは有機結晶中でスピンを平行に整列させ、強磁性的相互作用をもたせることである。有機磁性は無機材料を用いた磁性の研究とは設計の方法論の段階から異質のものである。それは磁気モーメントの担い手を遷移金属イオンから単に開殻電子系有機分子、有機ラジカルに置き換えるという発想ではなく、 π 系の分子軌道理論に π トポロジー的対称性制御によるスピン配列と磁性発現という新しい視点を導入することにより明らかとなったものである。次にこの点について簡単に述べてみる。

有機磁性体の構成成分としては次の3種類が考えられる。1つはカルベン、ナイトレンのオリゴマー、ポリマーなど1化学種内に多くの不対電子を持たせ、しかもそのスピンを平行に整列させるように設計された多重項分子¹²¹⁾ (高スピン有機分子、トポロジー的縮重軌道分子) である。これは through-bond により相互に強いスピン相関をもった電子スピンの集合系を高分子化など高次元に集積化することによって強磁性秩序磁性を発現させる発想に基づくものである。2つめは高対称性縮重軌道分子の電荷移動錯体¹²²⁾ である。そして3つめが安定ラジカルを構成成分に用いた研究である。これらは分子性結晶スタッキングモデルとも呼べるもので through-space により構成成分に存在する不対電子間に強磁性的相互作用を持たせるような様々な工夫と試みがなされている。

まず高スピン有機分子の研究から明らかとなった有機分子内のスピン整列の機構について述べる。有機分子内での電子同士の相互作用は、通常化学結合を通して行われる。分子内では不対電子の持つスピン間に化学結合を通じて有効交換相互作用が働き、それによってスピンがそろい分子全体のスピン量子数 S が決まる。これがどのようにおこるかは、有機分子に特有な π 電子軌道が作るネットワーク構造と密接に関連している。有機分子におけるスピン整列を考える時には、

- 1) 縮重した最高被占軌道 (π 電子化合物ではこれは π 軌道となる) の存在と電子の占有数
- 2) 電子の非局在化の効果
- 3) 電子相関の効果

の3つの要因を考えることが重要である。

まず最も簡単な分子軌道法であるヒュッケル近似に基づいて基底状態の全スピン量子数 S との関係について述べる¹²³⁾。これは交互炭化水素の骨格炭素原子のつながり方と周期性、すなわち共役系分子の π 軌道のトポロジー的対称性 (π トポロジー) に着目した考え方であり、1950年に Longuet-Higgins によって提出された¹²⁴⁾。電気的に中性の π 電子化合物では、非結合性 π 電子軌道 (π -NBMO) は最高被占軌道となる。HMO近似では、この π -NBMOの軌道エネルギーは電子の非局在化 (共鳴積分 β) の影響を直接受けずに全て同じ値 α となり縮重する。ここで N は π の軌道の形成に関与する p 軌道 (p_{π}) を持っている構成原子数、 T は二重結合の数が最大になるように描いた共鳴構造式における二重結合数とすると、奇数員環を含まない交互炭化水素の場合には縮退した π -NBMOは”少なくとも” $N-2T$ 個あることが証明される。ここで”少なくとも”としたのは、 C_3 以上の幾何学的対称性の高い分子においては群論から導かれる軌道縮重もこれに加わるからである。

この関係を説明するのにキシリレン160が例によく取り上げられている (図1-2)。キシリレンではパラ、オルト置換体160a、160bには π -NBMOは存在しないが、メタ置換体160cには縮重した π -NBMOが2つ存在する。一般にはこれらの軌道に Hund 則に従って電子を下からつめていくと、中性分子では不対電子は π -NBMOにのみ存在し、しかも縮重した2つの π -NBMOはそれぞれ1個の電子で占められ、スピンは互いに平行になると説明されている。ここで Hund 則は原子について成立するものであって、必ずしも分子についても成立するものではないことに注意する必要がある。 m -キシリレン160cの場合にはこの予測通り基底三重項状態 ($S=1$) であることが ESR スペクトルにより確かめられている¹²⁵⁾。

以上のようにHMO近似とHund則の分子への応用による簡単な分子軌道法(MO)理論による考察では、基底状態のスピン量子数 S は、

$$S_{MO} = |N - 2T|/2$$

と与えられる。このMO的取り扱いでは、3)の電子相関の効果は一般にはHund則の分子への応用によってのみ考慮されている。

次に同様の結論を原子価結合法(VB)の立場からも導いてみる。この取り扱いはOvchinnikovやKleinにより提出されたもので、グラフ理論を用い、先の2)電子の非局在化の効果、3)電子相関の効果の要因を考慮した方法である¹²⁶⁾。

化学結合を作っている2つの軌道内の不対電子のスピン S_1 と S_2 の間に働く有効交換相互作用を $-2J_{eff}S_1 \cdot S_2$ とおくと、この場合の有効交換積分 J_{eff} の符号は、水素分子に対するHeitler-Londonの取り扱い²⁰⁹⁾からも明らかのようにスピンを反平行にそろえる($J_{eff} < 0$)方向に働く。この J_{eff} の中身は $J_{eff} \sim K_{ij} - C_{ij}\gamma_{ij}^2$ (γ は重なり積分、 C はクーロン積分、 K は通常の交換積分)であり、これが負の値をとるのは分子内の化学結合を作っている場合のように原子軌道の重なり γ が大きい場合に第2項が支配的になることに由来する。これより隣り合う炭素サイトの間で $J_{eff} < 0$ となるのは、2)の要因による。図1-3に2つの p 軌道間の重なり様式 s と有効交換積分 J_{eff} の符号の関係を示す。この点を考慮して、スピンの向き($\uparrow\downarrow$)をあつかった簡単なVB法でキシリレン160の基底状態の全スピン量子数 S を予測したものを図1-4に示す。この図からも明らかのように交互炭化水素の場合、形式上*をつけた星組炭素原子に上向きスピン(\uparrow)を、そうでない非星組炭素原子に下向きスピン(\downarrow)をおくことができるので、基底状態の全スピン量子数 S は

$$S_{VB} = |N_A - N_B|/2$$

となる。ここで N_A および N_B は p_π 軌道を持つ構成炭素に交互に*をつけた時の星組と非星組の原子の数である。

上記のMO法、VB法いずれの記述においても、 π 電子軌道のつながり方により基底状態の全スピン状態 S が決まるので、このような有機分子の分子内スピン整列は有機分子特有の π トポロジーによるものといえる。

不飽和炭素原子を不対電子軌道を持つ類似原子で置き換えた場合にも、不対電子を持つ軌道の本質的にはトポロジーによって決まるので電気陰性度などにあまり大きな差がない場合にはこれまでと全く同様の議論が成り立つと期待できる。

有機化学的立場においてはMO法、VB法の両者の取り扱いの結果を相補的に用い、分子設計の指針の1つとして活用する。例に挙げたキシリレン160の場合には簡単なMO法およびVB法の両者の結果は一致しているが、一般的には $S_{MO} \geq S_{VB}$ であり、両者の結果が異なる場合が存在する。またMO法的取り扱いでは、一般にはHund則の分子への応用により基底状態のスピン量子数 S を予測するが、Hund則は原子について成立するものであって、これを分子に応用した場合必ずしも正しい結果を与えるものではない。基底状態のスピン量子数 S だけではなくそのスピンの分布の様相はVB法的取り扱い、グラフ理論によって明らかになるものである。ここでは両者の取り扱いをより定量的に関係づけ、基底状態のスピン量子数 S とスピン分布の様相を予測する方法を示す。これはMoffittにより示された理論¹²⁷⁾であり、Kalafiloglouにより容易に取り扱える方法が示されたものである。本論文では以下、Moffittの理論と示す。

Moffittの理論を用いると、分子軌道法の結果を用いてVB法的取り扱いで示したような任意のスピンの配列の寄与の度合いを求めることができる。非局在型の分子軌道を原子軌道基底のスレーター行列式に成分分解して、多電子系population解析を行うことにより、任意の局在スピン構造の寄与の度合いについて定量的に考察することが可能である。ここではHMO法の結果を用い、 m -キシリレン160cを例に取ってこのMoffittの理論を説明する。どのようなレベルの分子軌道法の結果を用いてもその精度が異なるだけで同じ結果が導き出せる。

図1-5に m -キシリレン160cのHMO法を用いて求めた非制限的 π -MOの軌道準位にDOD

S (Different Orbital for Different Spin) 形式を用いて示した。この軌道に下から電子をつめていくと、基底三重項 ($S=1$) の状態 (1) と基底一重項 ($S=0$) の状態 (2) の両方が考えられる。状態 (1) の分子軌道を基盤としたスレーター行列式は、

$$|\psi_1\psi_2\psi_3\psi_4\psi_5\overline{\psi_1}\overline{\psi_2}\overline{\psi_3}|$$

となる。同様に状態 (2) の分子軌道を基盤としたスレーター行列式は、

$$|\psi_1\psi_2\psi_3\psi_4\overline{\psi_1}\overline{\psi_2}\overline{\psi_3}\overline{\psi_4}|$$

となる。一方、状態 (1) の (a) のようなスピン配列の様相を原子軌道を基盤としたスレーター行列式で書くと、

$$|\phi_2\phi_4\phi_6\phi_7\phi_8\overline{\phi_1}\overline{\phi_3}\overline{\phi_5}|$$

となる。このような原子軌道を基盤としたスピン配列を分子軌道法の結果から抽出し、その寄与の度合いを計算すると 0.125 となる。同様に (b)、(c) のようなスピン配列の寄与の度合いを計算するとそれぞれ、0.042、0.028 となる。同様に状態 (2) のスピン配列 (d)、(e)、(f)、(g) のスピン構造への寄与の度合いを計算するとそれぞれ、0.071、0.053、0.013、0.021 となる。なお計算結果では正負の符号が現れるが、これは分子軌道やスピン構造の幾何学的、群論的対称性を反映したものである。ここではその絶対値のみを示した。分子軌道計算の精度からここでは求められた値の桁を問題とする。より近似の進んだ分子軌道計算の結果を用いて同様の検討を行うと求められる値の差は大きくなる。これらの結果から m -キシリレン 160c では、(a) のようなスピン配列の寄与が大きく、基底状態では三重項 ($S=1$) となることが示される。これは上述した MO 法、VB 法的取り扱いの結果と一致する。

MO 法的取り扱いと VB 法的取り扱いの結果が異なる場合の例を示す。HMO 法で求めたピフェニル-3、3'-ビスメチレン 161 の非制限的 π -MO の軌道準位に DODS 形式を用いて示した。この軌道に下から電子をつめていくと、基底三重項 ($S=1$) の状態 (1) と基底一重項 ($S=0$) の状態 (2) の両方が考えられる (図 1-6)。Hund 則を適用すると基底状態では $S=1$ となる。一方、VB 法的取り扱いの結果ではスピン配列は (b) のように予想され、基底状態で $S=0$ となり、両者の結果は一致しない。Moffitt の理論により基底三重項状態である (a) のようなスピン配列と基底一重項状態である (b) のようなスピン配列の寄与の度合いを計算するとそれぞれ、0.013、0.016 となる。すなわち (b) のようなスピン配列の寄与の方が大きいことが示され基底一重項となることが予想されるが、ESR スペクトルの結果では基底一重項であることが示されている。以上のようにこの Moffitt の理論はラジカルのスピン配列の様式を予想するのに非常に有用な方法であることがわかる。

これまでは、分子内の不対電子のスピン整列について述べてきたが、次に分子間のスピン整列について述べる。まず、Izuoka らのジフェニルカルベンをシクロファン型に積層したものを挙げる¹²⁸⁾。分子間での交換相互作用は一般に反強磁性的であるから、上下のスピンの上向きと下向きの 2 枚のベンゼン環の間に軌道の重なりがあれば、スピンを反平行になる配列の方が弱い結合 (電荷の移動) の寄与によって安定化される。その結果、図 1-7 に示すように疑似オルト 162a、疑似パラ配向 162c に積層した場合には基底五重項に、疑似メタ配向 162b に積層した場合には基底一重項となることが予想されるが、これは実験的にも確かめられた。これは、McConnell の分子間に生じる強磁性的相互作用に関する予測¹²⁹⁾を実証したものである。この取り扱い法では、分子間、分子内にかかわらず上向きスピンと下向きスピンを電子相関の効果に基づいて交互に配置した。この下向きのスピンは非制限の分子軌道法に基づくスピン密度計算であらわれてくる負のスピン密度に相当し、スピン整列の機構に非常に重要な役割を担っていることがわかる。

今、2 分子の基底二重項有機ラジカルを考える。まず不対電子の存在する SOMO-SOMO 間の相互作用 (直接交換相互作用) について見てみる。SOMO 同士の相互作用が反強磁性的相互作用を持つことは、水素分子の理論、Heitler-London の近似から容易に類推できる¹³⁰⁾。これは 2 つの水素原子から水素分子を作る場合に相当すると考えることができる。定量的な議論や数式は省略するが、この考察より隣

接分子間のSOMOが直交している場合、すなわちSOMO-SOMO間の重なり積分がゼロの時には、2つの不對電子間に強磁性的相互作用が働く。SOMO間の重なり積分を最小限にとどめることが強磁性的相互作用獲得の第1条件である。最も簡単な構造を持つ奇交代炭化水素ラジカルであるアリルラジカルを例にとり、この点について示す。アリルラジカルの π 軌道は、HMO近似では模式的に書くと図1-8のようになる。2つのアリルラジカルのSOMOの重なりを考えると、次の2通りが考えられる。この図の(a)のように2つのアリルラジカルが重なるとSOMOの重なりが正負打ち消しあわずに大きくなる。この時、有効交換積分 $J_{eff} \sim K_{ij} - C_{ij} \gamma_{ij}^2$ において $J_{eff} < 0$ となり、分子間に反強磁性的相互作用が生じる。次にこの図の(b)のように2分子のアリルラジカルが1分子だけずれて重なると、SOMO同士の重なり積分は正と負のところが生じて全体としてゼロに近くなる。このような状態が固体内で実現すると有効交換積分 $J_{eff} > 0$ となり、分子間に強磁性的相互作用が生じる。重なり積分が正負打ち消しあうのには奇交代炭化水素の π 電子軌道の特性に由来している。このようにラジカル分子間の不對電子の相互作用は、その分子配列や結晶構造に非常に敏感である。

強磁性的分子間力をもたらしもう1つの要因としてイオン項 R^+R^- の寄与が考えられる(間接交換相互作用)。これは水素分子の理論では、Heitler-Londonの近似解にイオン構造を与えて電子構造をまぜる改良がなされることに相当すると考えることができる。水素分子の場合 H^+H^- は一重項状態で反強磁性的に相互作用に寄与した。図1-9にいくつかの電荷移動配置を示したが、一般の有機ラジカルの場合、水素分子の H^+H^- に相当する一重項電荷移動状態 S_0 の他に一重項電子配置の S_1 、 S_2 と三重項状態 T_1 、 T_2 などが存在している。これらはNHOMO-SOMO、NLUMO-SOMO間の相互作用によって生じる。 T_1 、 T_2 のような電子状態は T と配置間相互作用して T のエネルギー状態を下げるため、三重項状態の安定化、すなわち2分子間の強磁性的相互作用に貢献する。一重項電子配置の S_1 、 S_2 は S と配置間相互作用して S のエネルギー状態を下げるため反強磁性的に作用する。一般に、これらのエネルギー単位について $T_1 < S_1$ 、 $T_2 < S_2$ の関係が成立する(一般にはこれはHund則の分子への応用から結論される)。従って、NHOMO-SOMO、NLUMO-SOMO間の相互作用は、差し引き強磁性的分子間相互作用に寄与することになる。

SOMO間の重なり積分がゼロでない場合には、 S_0 と T_1 、 T_2 のエネルギーを比較しなければならない。 S_0 は S と、 T_1 、 T_2 は T とそれぞれ配置間相互作用してそれぞれ S と T のエネルギーを下げる。基底状態 S と T のエネルギーはラジカル間の電荷移動相互作用がない時にはほぼ等しい。厳密には S と T は直接交換相互作用により分裂しているが、今はその分裂は小さいと考える。よって三重項状態を安定化させるためには T_1 、 T_2 のエネルギーが S_0 のものよりも低い必要がある。 T_1 のエネルギーが低くなるためにはアリルカチオンの三重項状態が、また T_2 のエネルギーが低くなるためにはアリルアニオンの三重項状態がそれぞれの一重項状態のエネルギーより低いことが必要である(図1-10)。ここでSOMOとNHOMOのエネルギー差よりも分子内交換相互作用が大きければ、アリルカチオンの三重項状態がより安定化する。その結果、 T_1 のエネルギーがより低下して三重項状態が安定化される。後ろに示すガリピンキシル164では、まさにこの状態が成立している¹³¹⁾。

以上のように、強磁性的相互作用獲得の方策として、 T_1 や T_2 などの三重項電荷移動励起状態を安定化させることが挙げられる。一方、分子内交換相互作用は平行スピン間にだけ効くので、非制限の分子軌道法(UHF法)の考え方に立てば α と β スピンで軌道エネルギーが異なることを示すものである。これはスピン分極としてよく知られた概念である。

今度は電子が抜ける片方のラジカル R_1 だけに注目する。例えば T_1 と S_1 のエネルギー差は、NHOMOに収容された β スピンを持つ電子がイオン化する場合と α スピンの電子がイオン化する場合のエネルギー差に相当する。このようなスピン状態の違いによるイオン化エネルギーの違いは実験的に確認されている¹³²⁾。 α スピン電子と β スピン電子が異なる空間を占有すると考える非制限の分子軌道法の考え方に立てば α スピンと β スピンの共有電子対の軌道エネルギーが異なることを示すものである。この差が大きいものほど T_1 と S_1 のエネルギー差が大きくなり、これは強磁性的相互作用の獲得に対して有利に働く。一方、 α スピン電子

と β スピン電子の空間的分布の不一致はスピン分極としてよく知られており、負のスピン密度を生み出す。これまでの議論から、大きなスピン分極を有する有機ラジカルは強磁性的相互作用を持たせるのに有利であることが考えられる。

最後に酸素原子や窒素原子のような非共有電子対を持つ原子の効果について述べる。このような原子上では非共有電子対の存在により電子密度が大きくなる。非共有電子対は結合に関与せず、不対電子と1中心の交換相互作用をする。このため比較的大きな交換相互作用になり、不対電子と同じスピンの向きの電子が入る軌道を安定化する。このことは遷移金属イオンの1中心d軌道間の交換相互作用が大きいのことと同じことである。すなわち非共有電子対を持つ原子を含むラジカルでは大きなスピン分極を生み出す。

以上の議論から分子間の強磁性的相互作用を安定化させるような構成成分としての安定ラジカル分子設計指針の1つとして次のようなものが挙げられる。

まず奇交互共役系炭化水素は、その電子系の特性、すなわちSOMOの形状やスピン分極の誘起などにより、強磁性的相互作用の構成成分として非常に有利である。共役系の拡張はスピン密度の非局在化によるラジカル種の熱力学的安定性を増大させるだけでなく、SOMO-NHOMOあるいはSOMO-NLUMO間のエネルギー差を小さくする結果を生み、強磁性的相互作用の安定化に有利に働く。また非結合電子対の存在は分子内交換相互作用を大きくする方向に作用する。例えばカルボニル基のあるラジカルでは三重項状態の安定化を促す。後に示すガルビノキシル164はその端的な例である。

次に結晶中でこのような強磁性的分子間相互作用を有することが実験的に確認されている安定ラジカルをスキーム1-49^{71, 72, 74, 131, 133)}、50^{134, 135, 136, 137, 138, 139, 140)}に示す。実際のところその数は最近急増しているが、その一部を示すにとどめた。なお遷移金属イオンを含むものについては一切省略した。ここではその中でガルビノキシル164と4-ニトロフェニル- α -ニトロニトロキシド174に特に注目してみる。

1) ガルビノキシル164^{71, 72, 131, 133, 167)}

ガルビノキシル164は先に示した立体的に保護されたフェノキシルラジカルと見ることもできる。ガルビノキシル164は1950年代にGalvin Coppingerにより合成された。Galvinの名前をとってこの名前がつけられた。

ガルビノキシルは不活性気体雰囲気下、無水エーテル中、対応するピフェノール163と二酸化鉛との酸化反応により、ほぼ100%のラジカル濃度で単離される(スキーム1-49)。ガルビノキシル164のESRスペクトルは図1-11のようになる。メチン水素による超微細結合定数は0.57 mTであり、 π 軌道の不対電子のスピン密度計算の結果から予想される値よりも大きい。これは2つのベンゼン環が約19度ねじれており、ベンゼン環の π 軌道とメチン水素の1s軌道が重なるためである。ベンゼン環の水素による超微細結合定数は0.14 mT、 t -ブチル基の水素による超微細結合定数はこの図では見えないが0.005 mTである。

次にガルビノキシル164の磁性について述べる。結晶構造は単斜晶系に属し、 c 軸方向に1次元の積層カラムが形成されている(図1-12)。純粋なガルビノキシル164の磁化率の測定結果から、85 K以上ではWeiss定数 $\theta = 19$ Kという正の値をもったCurie-Weiss則に従うことが示された。この結果は分子間に強磁性的相互作用が働いていることを意味する。分子間の(いわゆる分子Hund則から導かれる)平行スピン状態の安定化の効果はあまり大きくなく、Weiss定数 $\theta = 19$ Kという値はこれから予想されるよりもかなり大きい。詳細については略するがこれは直接交換相互作用の他に前述した間接交換相互作用がガルビノキシル164ではまさに実現しているためである。しかしこの強磁性的相互作用は85 Kで1次相転移がおり、磁化率が一挙に減少する。この反強磁性的相互作用は強磁性的相互作用の約30倍も強く、85 K以下での磁化率はゼロに近くなる。これは85 K以上で等間隔に並んでいたガルビノキシル分子が、85 K以下で2分子ずつ対を作るように分子配列を変え、強磁性的相互作用から反強磁性的相互作用に移ったためと考えられている。前項でアリルラジカルを例に示したようなラジカル分

子の重なり方、すなわち結晶構造の違いが敏感に関わっているためである。

この相転移はガルピノキシルにその閉殻前駆体であるヒドロガルピノキシル 165 を固溶して混晶を作らせることにより抑制される。例えばヒドロガルピノキシル 165 ; ガルピノキシル 164 = 1 : 6 の混晶の磁化率は 2 K まで Curie-Weiss 則に従う。Weiss 定数は少し減少するが 13 K という正の値を示し、低温まで強磁性的相互作用が保持される。

ガルピノキシル 164 の軌道準位を図 1-13 に示す。不対電子の入る SOMO- α のエネルギーに比べそれより下にあるべき軌道で反対スピンの電子の入る軌道 NHOMO- β のエネルギーの方が高くなっている。これは分子内交換相互作用が効いて大きなスピン分極を生じたことを示している。

ガルピノキシル 164 の異性体であるシリノキシルラジカル 166 は 50 % 以上のラジカル濃度で黒紫色の固体として単離される (スキーム 1-49)。半減期は窒素雰囲気下で約 7 日である。このシリノキシル 166 の場合にはオルト位にかさ高い *t*-ブチル基は存在しないが、共鳴効果によりラジカルが安定化されていると考えられる。ラジカル 166 のメチン水素による超微細結合定数は 0.560 mT、環の水素の超微細結合定数は 0.014 mT であり、メトキシ基は非等価な 2 種類に観測され、その超微細結合定数はそれぞれ 0.140、0.071 mT である。

2) 4-ニトロフェニル- α -ニトロニルニトロキシド 174⁽¹⁴⁰⁾

最後に、遷移金属を含まない純粋有機化合物で初めて強磁性体となった 4-ニトロフェニル- α -ニトロニルニトロキシド 174 を示す。

結晶系には α (単斜晶系)、 β (斜方晶系)、 β_h 、 γ (三斜晶系) の多形が知られている (図 1-15)。全く異なる分子間配置にも関わらず α 、 β 、 γ 相のいずれにもほぼ 1 K 程度の強磁性的相互作用を持つ。 α 相と γ 相は 1 次元積層構造をとるが、そのカラム内の分子配向が α 相では head-to-tail なのに対し、 γ 相では head-to-head となっている。 γ 相は $T_N = 0.65$ K で反強磁性転移を起こす。一方 β 相では有機ラジカルの構造としては非常に珍しい 2 次元シート構造をとり、 $T_C = 0.60$ K で強磁性転移を示した。

4-ニトロフェニル- α -ニトロニルニトロキシド 174 の軌道準位を図 1-13 に示す。不対電子の入る SOMO- α のエネルギーに比べ、それより下にあるべき軌道で反対向きのスピンの電子の入る軌道 $3d$ HOMO- β のエネルギーの方が高くなっている。これは分子内交換相互作用の影響で大きなスピン分極を生じたことを示している。

第3節 フェナレニル¹⁴¹⁾

6員環(ベンゼン)を形式的に3つ縮環させる方法には3通りが考えられる(スキーム1-51)。このうちアントラセン175とフェナントレン176では全ての炭素が sp^2 炭素で構成され、かつケクレ構造を書くことができるのに対して、3つめのフェナレン177では骨格中に sp^3 炭素が1つできてしまう。さらに177から形式的に水素を1つ取り除き、全ての炭素を sp^2 炭素としたフェナレニル178でもやはりケクレ構造を書くことはできず、この意味からフェナレン177、フェナレニル178はベンゼン系化合物の中でも特異な位置を占める化学種として認識されている。

フェナレンの誘導体が最初に報告されたのは1887年のことで、ピレン179を酸化、脱炭酸してフェナレノン180が合成された¹⁴²⁾。1944年になって180のWolf-Kishner還元により低収率ながらフェナレン177の合成に成功した¹⁴³⁾(スキーム1-52)。このように母体炭化水素の合成が遅れたのは、フェナレン177が反応性に富んだ炭化水素であることや、フェナレノン180が著しく安定な芳香族ケトンであることと関連している。これらの性質は当時の有機化学者の興味を引くこととなり1940年代後半から広範なフェナレニルの化学の検討が進められることになった。1950年から60年にかけて相次いで合成、あるいは生成が確認されたカチオン178a¹⁴⁴⁾、ラジカル178b¹⁴⁵⁾、アニオン178c¹⁴⁶⁾は有機化学者だけではなく理論化学者の興味も引き、ヒュッケル分子軌道法(HMO法)による電子状態の解析が行われた。

HMO法によるとフェナレニル178は1個の非結合分子軌道(NBMO)と6個の結合性分子軌道を持っている(図1-17)。(なお、フェナレニル178の π 電子構造の表記法はいまだ十分には統一されていない。以後、図1-17のように表すこととし、位置を示す名称として1、3、4、6、7、9位を α 位、2、5、8位を β 位、3a、6a、9a位をa位、9b位をb位と呼ぶこととする。)

これらの軌道のうちで最も重要な軌道がNBMOであって、その位相は図1-17に示すとおりである。フェナレニル178の化学的特性は対称性を最も強く反映したNBMOと密接に関連しており、定性的には以下のようにまとめることができる。

- 1) NBMOの係数は α 位にのみ存在し、この位置が反応活性となっている。これに対して他の位置は係数を持たないため、電荷または不対電子密度がゼロとなり反応不活性である。
- 2) NBMOに収容される電子数に応じて3種のレドックス状態、カチオン178a、ラジカル178b、アニオン178cが考えられ、いずれの状態でも熱力学的には安定である(スキーム1-51)。図1-17にはカチオン178aの軌道準位を示した。フェナレニルラジカル178b、アニオン178cはNBMOにそれぞれ電子が1個、2個入ることになるので、これらの化学種のエネルギーは等しいことになる。

このようなフェナレニルの化学的特性とNBMOの関係は、より近似の進んだ半経験的分子軌道法による定量的な考察とも一致しており、理論的に興味深い化学種として近年ますます重要視されてきている。

フェナレニル骨格の π 電子を対象とした研究は、フェナレニル化学の初期には物理的、分光学的性質を中心に行われ、現在でもそのような物理化学的研究が数多く続けられている。このようなフェナレニルの化学的特性を有機化学の立場から利用し、他の π 電子系分子と組み合わせることで π 電子系を拡張し、新たな交差共役系や縮環系を構築しようという研究が現在も行われている¹⁴⁷⁾。

次にフェナレニルラジカル178bについてもう少し詳細に見てみる。特に分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果から178bのスピン分極について述べていく。

フェナレニルラジカル178bは高い対称性を持つアリル型のラジカル種であると形式上考えられる。有機化学的立場においては、フェナレン類とNBSとの反応^{146, 148)}やアニオン178cと酸素との反応により178bが発生する¹⁴⁵⁾ことが古くから知られていた。フェナレン177をメトキシドイオンと反応させ、生成したアニオン178cを酸素により酸化するとフェナレニルラジカル178bが

発生する。この際に付随するペロキシドを生成する反応はずっと遅い。ハロゲンとは反応するが、硝酸とは反応しない^{145a)}。脱気した希薄溶液中では非常に安定である。溶液中では二量体 181 と平衡にあり^{141, 149)}、徐々に不均化してペロピレン 182 を生成する¹⁴¹⁾ (スキーム 1-53)。この反応はベンゼン中、加熱条件下では非常に速いが、酸素をのぞいておくと溶液中で 150℃までは安定である^{150a)}。1、4、7 位にメチル基を導入 (183) し、二量化してペロピレンを生成する反応を抑制すると、酸素をのぞいた条件下では 240℃でも安定である (スキーム 1-54)^{145b)}。メチル基上での反応は起こらない。他の置換フェナレニルラジカルについても多数報告されている。我々のグループでは、Capto-Dative 効果を意識した置換フェナレニルラジカル 184 を発生させ、その ESR スペクトルの測定結果について報告している¹⁵¹⁾。このようにフェナレニルラジカル 178b は安定であるが、対称性の低い異性体のラジカル、例えばベンズアズレンのラジカル 185 は 178b よりも安定性が低く (スキーム 1-54)、容易にポリマー化する¹⁵²⁾。フェナレニルラジカル 178b を過塩素酸銀で処理するとフェナレニルカチオン 178a が生成する¹⁵³⁾。またアニオン 178c は、フェナレン 177 や 178 をナトリウムと処理することにより生成する (スキーム 1-54)¹⁵¹⁾。

フェナレニルラジカル 178b は典型的な安定炭化水素中性ラジカルとして磁気共鳴の分野で特に重視され研究されている。このような分光学的研究を目的として開発されたフェナレニルラジカルの発生法には、1) フェナレン 177 やアニオン 178c の空気酸化^{145, 149, 154)}、2) シクロプロパン環の開裂¹⁵⁵⁾、3) フェナレノン類のアルカリ金属を用いた 1 電子還元¹⁵⁶⁾、光照射¹⁵⁷⁾、電気化学的還元¹⁵⁸⁾ によるヒドロキシフェナレニルラジカルや、アニオンラジカルの発生法、などがある (スキーム 1-53, 55)。

ラジカル 178b の共鳴構造式を書くと、スピン密度は α 位および β 位で大きくなることが予想される¹⁵⁹⁾ (スキーム 1-56)。しかし π -NBMO の形状から β 位のスピン密度は 0 となると考えられる。HMO 法によるスピン密度計算の結果はこれを裏付けている。

前項に示した π トポロジーと基底状態の全スピン密度量子数 S との関係をフェナレニルラジカル 178b に適用してみる。MO 的取り扱いの場合、 $N=13$ 、 $T=6$ 、 $S_{MO} = |N - 2T|/2 = 1/2$ となる。すなわち π -NBMO が 1 つ存在し、基底二重項状態となる。VB 的取り扱いの場合には $N_A=7$ 、 $N_B=6$ となり、 $S_{VB} = |N_A - N_B|/2 = 1/2$ 、すなわち基底二重項となる。(スキーム 1-57)。

ラジカル 178b の ESR スペクトルの測定結果から、拡張された奇交代共役系に不対電子が非局在化していることが示された。ESR スペクトルの解釈から HMO 法では予測できない β 位の負のスピン密度が指摘された¹⁵⁴⁾。ラジカル 178b の実測の ESR スペクトルの水素によるカップリングの値は、 α 位 = 0.63 mT、 β 位 = 0.18 mT であり^{150a, b, 166)}、HMO 法の計算ではスピン密度がゼロとなる β 位の水素によるカップリングが観測される。 β 位では上向きの α スピンの密度よりも下向きの β スピンの密度の方が大きくなっており、負のスピン密度が存在することが考えられる。歴史的にこの負のスピン密度から電子間相互作用の概念^{160, 161)} が発展してきた。この負のスピン密度の存在、すなわちスピン分極が有機固体中での強磁性的相互作用に大きな役割を果たすことについては前述した。

HMO 法ではでない β 位の負のスピン密度は、HMO-McLachlan 法¹⁶⁰⁾ によるスピン密度計算では現れてくる。スピン密度計算の結果を表 1-9 に示す。HMO-McLachlan 法の結果では、 α 位 (1、3、4、6、7、9 位) に正のスピン密度、 β 位 (2、5、8 位) に負のスピン密度が存在することがわかる。ESR スペクトルによるフェナレニルラジカルの水素によるカップリングの値は、McConnell の式¹³⁾ を用いた各炭素のスピン密度の値から予想される水素によるカップリング定数とよい一致を示す。 β 位 (9 β 位) のスピン密度は小さい正の値であり、 α 位 (3 α 、6 α 、9 α 位) には負のスピン密度が存在することから、スピン分極が誘起していることがわかる。HMO 法で計算した場合には SOMO の位相は α 位のみに係数が存在し、その値は $\pm 1/\sqrt{6} = \pm 0.408$ となる。上述した Moffitt の理論¹²⁷⁾ を用いて 178b の基底二重項状態でのスピン構造の寄与の度合いを分子の対称性を仮定して計算を行った。図 1-18 に HMO 法を用いて求めた非制限的 π -MO の軌道単位に DODS 形式を用いて下から電子をつめた基底二重項状態の電子配置を示

した。ラジカル **178b** では α 位に α スピンを置いたようなスピン構造の寄与が大きいことがわかる。これは ESR スペクトルの測定結果と一致する。

次に PM3 法¹⁶²⁾、INDO 法¹⁶³⁾ により **178b** のスピン密度計算を行った結果について述べる。計算はフェナレニル骨格については平面とし、 D_{3h} の対称性を保持するとして PM3 法を用いて構造の最適化を行い、その結果に対してスピン密度計算を行った (表 1-9、10)。さらに対称性と平面性を保持しないとして構造の最適化を行い、同様にスピン密度計算を行った (表 1-10)。両者の最適化構造、スピン密度分布、軌道単位などの結果にはほとんど差異はなく、対称性と平面性の仮定には無理がないことを示した。

s 軌道ならびに p_x 、 p_y 軌道のスピン密度は、 p_z 軌道のものに比べかなり小さくなるという結果を得た。これは **178b** が π ラジカルであることを示している。 α 位と 9 b 位に正のスピン密度、 β 位と a 位に負のスピン密度が存在し、スピン分極が誘起していることがわかる。PM3 法の結果では全体的に β スピンの密度の値を大きく見積もるようである。

次に **178b** の軌道単位について検討する。図 1-19 に INDO 法で計算した場合の軌道単位を示す。スピン密度計算の結果から **178b** は π ラジカルであることが示された。各軌道単位の係数を見ると、フェナレニル骨格の平面性と対称性の保持を仮定した場合でもその仮定をはずした場合でも、 π 性の軌道と σ 性の軌道はだいたい分離している。ここには π 性の軌道を選び SOMO 付近の軌道単位を示した。スピン分極が生じることにより、 α スピンを持つ電子の収容される軌道と β スピンを持つ電子の収容される軌道とにエネルギー差が生じている。

以上の結果から、フェナレニルラジカル **178b** は奇交互共役系炭化水素の電子構造の特性を反映し、大きなスピン分極を誘発したラジカルであることがわかる。最近、Haddon らは有機化合物の固体物性、特に電導性や磁性という観点からフェナレニルラジカルに着目し、新規ラジカル **189**、**190** の合成について報告している (スキーム 1-58)¹⁶⁴⁾。

第4節 分子設計と研究概要

我々は、有機強磁性体の構成成分となるような新規中性ラジカルの開発を目的とし、その基礎研究を行うことを計画した。非常に反応性の高いラジカル種を安定に単離し、その物理的、化学的性質を明らかにすることは、固体物理への応用にとどまらず有機化学的にも非常に興味深いことであると考えた。

本研究者は、まず新規中性ラジカルの分子設計の基盤としてフェナレニル178に注目した。フェナレニルラジカル178bは奇交互共役系炭化水素の電子的特性から、大きなスピン分極が生じ、強磁性体の構成成分として非常に有利な点を持っている。次に低温までラジカル種間に強磁性的相互作用が存在するガルビノキシル164に注目した。ガルビノキシル164の電子構造の特性をまとめると、

- 1) ヘテロ原子ラジカル
- 2) 奇交互共役系
- 3) かさ高い置換基の導入

にあり、この結果、中性ラジカル状態が安定化され、かつ結晶中で強磁性的スピン整列が達成されていると考えられる。

以上の観点から本研究者はフェナレニル構造にヘテロ原子、酸素を導入し、フェナレニル178とガルビノキシル164の電子構造の特徴を併せ持つ新規中性ラジカル、3-および6-オキソフェナレノキシルラジカル191、192を分子設計した(スキーム1-59)。これらのラジカルはフェナレニル構造の特性から、

- 1) 奇交互共役系であることにより生じるスピン分極に基づく分子間の強磁性的相互作用の安定化
- 2) 共役系の拡張、共鳴構造の存在によるラジカル状態の速度論的、熱力学的安定性の増加

が期待される。

本研究では、これらの新規中性ラジカル191、192を構成成分として用いた強磁性体の実現のための基礎研究として、これらのラジカル種の発生、単離を検討した。一般に非常に反応性の高いラジカル種を安定化させ、固体として単離するための方法については様々な方法が考えられるが、上述した安定ラジカルの例を参考にすると適当な置換基の導入が非常に有効であることがわかる。そこでラジカル191、192を安定に単離するための有機化学的アプローチとして適当な置換基の導入を考える。

前述したような置換基の効果を考慮し191、192を安定化させるような置換基の導入として以下の点を考慮する。

- 1) 立体的効果。かさ高い置換基を導入し、会合(二量化)、付加、置換などの反応を抑制する。
- 2) 電子的効果。共役系の拡張や電子供与性置換基、電子吸引性置換基の導入、あるいはCaptor-Dative効果によりラジカル種を電子的に安定化する。

これらの置換基の導入はラジカル種の安定化だけではなく、強磁性発現のために重要な因子となるラジカル結晶中での分子配列にも大きな影響を及ぼすものと考えた。

まず共鳴構造式を用いた考察や分子軌道計算を活用してラジカル191、192の電子構造、特にスピン密度分布について知見を得た。この結果に基づきラジカル状態の安定化が期待できるように適当な置換基を導入した191、192を分子設計し、その合成、単離をめざした。それと平行して191、192の電子構造について知見を得るためESRスペクトルを用いたこれらのラジカル種の直接観測を行った。

オキソラジカル種の発生方法としては、

- 1) 対応するヒドロキシ体の酸化
- 2) 対応するアニオン種の酸化
- 3) 前駆体(二量体)の熱分解
- 4) 前駆体の光分解、 γ 線等の照射による分解

などが挙げられる。ここでは1)として前駆体として考えられる3-および6-ヒドロキシフェナレノン

誘導体193、194を合成し、各種酸化剤との反応により対応するラジカル191、192の合成、発生を検討した。酸化反応の挙動や生成物の構造ならびにESRスペクトルの測定結果から、ラジカル191、192の電子構造について知見を得た。この情報を分子設計へとフィードバックし、分子軌道計算の結果を考慮しながら安定に単離できるような191、192を設計し、その合成をめざした。さらに2)として3-および6-ヒドロキシフェナレノンから対応するアニオン種195、196へと導き、電解酸化ESR法を用いた191、192の観測を試みた。また3)として方法1)で合成された二量体197を熱分解し、目的とするラジカル種の発生とESRスペクトルによる観測を検討した(スキーム1-60)。

第2章ではラジカル191の電子構造の特性を共鳴構造式や分子軌道法を用いた考察から明らかにするとともに、その発生、単離を試みた結果とESRスペクトルによる直接観測の結果について述べる。

第3章では同様にラジカル192の電子構造の特性を共鳴構造式や分子軌道法を用いた考察から明らかにするとともに、その発生、単離を試みた結果とESRスペクトルによる直接観測の結果について述べる。

またフェナレニルラジカル178bと4-ニトロフェニル- α -ニトロニルニトロキシド174に着目し、新規中性ラジカル1、3-および1、6-ジアザフェナレノキシラジカル198、199を分子設計した。現在までその合成、発生については検討を行っていないが、第3章の後半で共鳴構造式や分子軌道法を用いた考察からそれらの電子構造について検討を行った結果について述べる(スキーム1-63)。

第5節 水素結合型電荷移動錯体

水素結合鎖を持つ電荷移動錯体の固体状態での物性に関する研究が近年、盛んに行われている。水素、電子供与体と水素、電子受容体の2つの成分からなる水素結合型電荷移動錯体は固体状態で興味深い挙動を示すことが期待され、例えばキンヒドロンを構成成分に用いた系では水素と電子が連動移動したような状態が高圧条件下で実現していることを示唆するデータが得られている¹⁶⁵⁾(スキーム1-61)。

ラジカル191、192の前駆体として考えられるヒドロキシフェナレノン193、194は、1分子内に水素供与性基(水酸基)と水素受容性基(カルボニル基)が共存し、水素結合型電荷移動錯体を構成する成分の一例として今後の研究が期待される化学種である(スキーム1-62)。本研究者は193、194の上記のような水素結合型電荷移動錯体への今後の展開を期待し、構成成分の候補の1つとして位置づけ、その水素結合にも注目しその基礎データを得ることにした。

参考文献

- 1) *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*; Forrester, A. R.; Hay, J. M.; Thomson, R. H.; Academic Press: London and New York, 1968.
- 2) Gomberg, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757. Gomberg, M. *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 3150.
- 3) Lankamp, H.; Nauta, W. Th.; Maclean, C. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 249.
- 4) Gomberg, M. *Chem. Revs.* **1925**, *1*, 91.
- 5) Gomberg, M.; Cone, L.; *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 3274.
- 6) Trapp, C.; Wang, C. S.; Filler, R. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 3472.
- 7) Hounhoeffer, O.; Haase, H. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1801.
- 8) Ziegler, K.; Ewald, L. *Ann.* **1929**, *473*, 163. Lewis, G. N.; Lipkin, D.; Magel, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1579. Chu, T. L.; Weissman, S. I. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 21.
- 9) Dixon, W. T.; Norman, R. O. C. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4857.
- 10) Bennett, J. E.; Thomas, A. *Nature* **1962**, *195*, 995. Tolkachev, V. A.; Chkhoidze, I. I.; Buden, N. Ya. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **1962**, *147*, 643. Fischer, H. Z. *Z. Naturforsch.* **1965**, *20a*, 488. Carrington, A.; Smith, I. C. P. *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 137.
- 11) Pople, J. A.; Beveridge, D. L. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4725.
- 12) Hoek, W. J.; Van den, Rousseeuw, B. A. C.; Smidt, J.; Huysmans, W. G. B.; Mijs, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *13*, 429. Adrian, F. J. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 608.
- 13) McConnell, H. M.; Chesnut, D. B. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 984.
- 14) (a) Theiacker, W.; Koch, F. *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 207. (b) De Jong, J.; Fleurke, K. H.; Van Hardeveld, R. *Rec. Trav. Chim.* **1966**, *85*, 284. Falle, H. R.; Adam, F. C. *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 1387. Chesnut, D. B.; Sloan, G. J. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 443.
- 15) Hartzell, G. E.; Bredeweg, C. J.; Loy, B. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3119.
- 16) Ballester, M.; Riela, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4505. Ballester, M. *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1966**, *7*. Ballester, M. *Pure. Appl. Chem.* **1967**, *15*, 123.
- 17) van Willigen, H.; Weissman, S. I. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 420.
- 18) Ayscough, P. B.; McCann, A. P.; Wilson, R. *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 16. Hyde, J. S. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1806. Chesnut, D. B.; Sloan, G. J. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 637. Weissman, S. I.; Sowden, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2610. Judeikis, H.; Kivelson, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1132. Jones, M. T. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1146.
- 19) (a) Byerly, W.; Cutforth, H. G.; Selwood, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1142. (b) Fleurke, K. H.; De Jong, J.; Nauta, W. Th. *Rec. Trav. Chim.* **1963**, *82*, 713. Fleurke, K. H.; Nauta, W. Th. *Rec. Trav. Chim.* **1965**, *84*, 1059. Fleurke, K. H.; De Jong, J.; Nauta, W. Th. *Rec. Trav. Chim.* **1965**, *84*, 1380.
- 20) Harnack, C.; Krull, W.; Lehnig, M.; Neumann, W. P.; Zarkadis, A. K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1247.
- 21) Neumann, W. P.; Uzick, W.; Mclean, C. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 249.
- 22) Beckhaus, H. D.; Dogan, B.; Schaetzer, J.; Hellmann, S.; Rüchardt, H. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1183.
- 23) Neumann, W. P.; Penenory, A.; Stewen, U.; Lehnig, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5845.
- 24) Neumann, W. P.; Stepel, R. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3422.
- 25) Zarkadis, A. K.; Neumann, Q. P.; Uzick, W. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1183.

- 26) Golde, G.; Möbius, K.; Kaminski, W. *Z. Naturforsch., Teil. A* **1969**, *24*, 1214.
- 27) Kubiak, B.; Lehnig, M.; Neumann, W. P.; Pentling, U.; Zarkadis, A. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1443.
- 28) Adrian, F. J. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 608.
- 29) Andersen, P.; Klewe, B. *Acta. Chem. Scand.* **1962**, *16*, 1817.
- 30) Theilacker, W.; Wessel-Ewald, M. L. *Ann.* **1955**, *594*, 214.
- 31) Ziegler, K.; Boye, E. *Ann.* **1927**, *458*, 248. Allen, F. L.; Sugden, S. *J. Chem. Soc.* **1936**, 440.
- 32) Müller, E.; Rieker, A.; Scheffler, K.; Moosmayer, A. *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 98.
- 33) Schlenk, W.; Weicker, T.; Herzenstein, A. *Ann.* **1910**, *372*, 1. Theilacker, W.; Schultz, H.; Baumgarte, U.; Drössler, H. G.; Rohde, W.; Thater, F.; Uffmann, H. *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 322.
- 34) Sabacky, M. J.; Johnson, C. S.; Smith, R. G.; Gutowsky, H. S.; Martin, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2054.
- 35) Müller, E.; Moosmayer, A.; Riecker, A.; Scheffler, K. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3877.
- 36) Neunhoeffer, O.; Haasse, H. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1801.
- 37) (a) Koelsch, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4439. (b) Solar, S. I. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2911.
- 38) Nelsen, S. F.; Bartlett, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 143.
- 39) Kuhn, R.; Neugebauer, F. A. *Monatsh.* **1964**, *95*, 3.
- 40) Hausser, K. H. *Z. Naturforsch.* **1959**, *14a*, 425. Hausser, K. H. *Z. Naturforsch.* **1962**, *17a*, 158.
- 41) Janzen, E. G.; Paeifiei, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5504.
- 42) Beckmann, E.; Paul, T. *Annalen* **1891**, *266*, 1.
- 43) Schlenk, W.; Weickel, T. *Chem. Ber.* **1911**, *44*, 1182. Schlenk, W.; Thal, A. *Chem. Ber.* **1913**, *46*, 2840.
- 44) Hirota, N.; Weissman, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4424.
- 45) Mathias, A.; Warhurst, E. *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 948. Hirota, N.; Weissman, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2538. Hirota, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 32.
- 46) Rieger, P. H.; Fraenkel, G. K. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2811. Steinberger, N.; Fraenkel, G. K. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 723.
- 47) Ayscough, P. B.; Wilson, R. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 229. Maruyama, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 553.
- 48) Adam, F. C.; Weissman, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1518.
- 49) Herold, B. J.; Nieva Correia, A. F.; dos Santos Viegas, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2661.
- 50) Dehl, R.; Fraenkel, G. K. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2811. Maki, A. H. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 761. Wilson, R. *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 551.
- 51) Stone, E. W.; Maki, A. H. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 1999.
- 52) Falle, H. R.; Adam, F. C. *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 1387.
- 53) Müller, E.; Janke, W. *Z. Elektrochem.* **1939**, *45*, 380.
- 54) Garst, J. F.; Walmsley, D. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2924.
- 55) Bauld, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2305. Bauld, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3894.
- 56) Schlenk, W.; Bergmann, E. *Ann.* **1928**, *463*, 1. Scott, N. D.; Walker, J. F.; Hansley, V. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2442.
- 57) McConnell, H. M. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 764. Tuttle, T. R.; Weissman, S. I. *J. Am. Chem.*

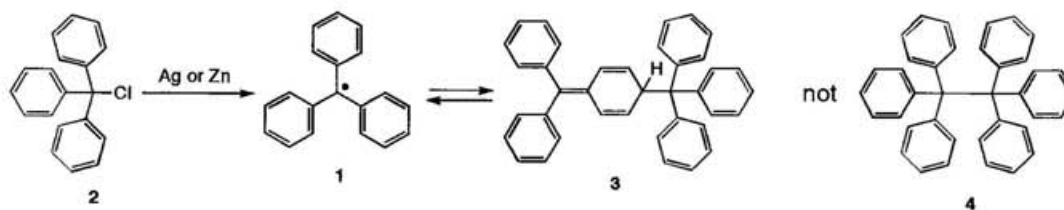
- Soc.* **1958**, *80*, 5342. Carrington, A.; Dravnieks, F.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc.* **1959**, 947. De Boer, E.; Weissman, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4549. Hoijtink, G. J.; Townsend, J.; Weissman, S. I. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 507.
- 58) Glarum, S. H.; Snyder, L. C. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2989. Bolton, J. r.; Fraenkel, G. K. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 3307. Johnson, C. S. Jr.; Chang, R. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3183.
- 59) Iwaizumi, M.; Isobe, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1651. Sioda, R. E.; Koski, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5573.
- 60) Fritsch, J. M.; Layloff, T. P.; Adams, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1724.
- 61) Pummerer, R.; Frankfurter, F. *Chem. Ber.* **1914**, *47*, 1472. Pummerer, R.; Prell, E.; Rieche, A. *Chem. Ber.* **1926**, *59*, 2159. Pummerer, R.; Luther, F. *Chem. Ber.* **1928**, *61*, 1102. Rieche, A.; Eschner, B.; Landbeck, M. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 385.
- 62) Goldschmidt, St.; Schmidt, W. *Chem. Ber.* **1922**, *55*, 3194. Goldschmidt, St.; Steigerwald, C. *Ann.* **1924**, *438*, 202. Goldschmidt, St.; Vogt, A.; Bredig, M. A. *Ann.* **1925**, *445*, 123.
- 63) Müller, E.; Schurr, K.; Scheffler, K. *Ann.* **1959**, 627, 132.
- 64) Cook, C. D. *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 261.
- 65) Müller, E.; Ley, K. *Z. Naturforsch.* **1953**, *8b*, 694.
- 66) Schulte-frohlinde, D.; Erhart, F. *Ann.* **1964**, *671*, 84. Rieche, A.; Eschner, B.; Landbeck, M. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 385.
- 67) Cook, C. D.; Woodworth, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6242.
- 68) Bauer, R. H.; Coppinger, G. M. *Tetrahedron* **1963**, *19*, 1201.
- 69) Müller, E.; Ley, K.; Kiedaisch, W. *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1605.
- 70) Blanchard, H. S. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 264.
- 71) Coppinger, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 501.
- 72) Bertlett, P. D.; Funahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2596. Joshi, B. S. *Chem. Ind.* **1957**, 525.
- 73) Dimroth, K.; Kalk, F.; Sell, R.; Schlömer, K. *Ann.* **1959**, 624, 51.
- 74) Nounhoeffer, O.; Heitmann, P. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1027.
- 75) Becker, H. D. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 982.
- 76) Bogdanov, G. N.; Postnikova, M. S.; Emanuel, N. M. *Izv. Akad. SSSR. Otd. Khim. Nauk* **1963**, 173.
- 77) (a) Buchachenko, A. L.; Lebedev, Ya. S.; Neiman, M. B. *J. Struct. Chem.* **1961**, *2*, 516. (b) Stone, T. J.; Waters, W. A. *J. Chem. Soc.* **1964**, 213.
- 78) Neiman, M. B.; Mamedova, Yu. G.; Blenke, P.; Buchachenko, A. L. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **1962**, *144*, 392.
- 79) Hunter, W. H.; Seyfield, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 151.
- 80) Michaelis, L. *Chem. Revs.* **1935**, *16*, 243.
- 81) Gendell, J.; Freed, J. H.; Frankel, G. K. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2832.
- 82) Müller, E.; Günter, F.; Scheffler, K.; Ziemak, P.; Rieker, A. *Ann.* **1965**, 688, 134.
- 83) Müller, E.; Ley, K. *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 601. Müller, E.; Schick, A.; Scheffler, K. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 474. Müller, E.; Schick, A.; Mayer, R.; Scheffler, K. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2649. Cook, C. D.; Kuhn, D. A.; Fianu, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *78*, 2002.
- 84) Land, E. J.; Porter, G.; Strachan, E. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1885.
- 85) Steelink, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2056.
- 86) Matsuura, T.; Nishinaga, A.; Cahnmann, H. J. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3620.

- 87) Dixon, W. T.; Norman, R. O. C. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4857.
- 88) Scheffler, K.; Stefmann, H. B. *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **1965**, 44, 353.
- 89) Müller, E.; Ley, K.; Kiedaisch, W. *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1819.
- 90) Cook, C. D.; Fraser, M. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3716. Müller, E.; Ley, K.; Scheffler, K.; Mayer, R. *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2682. Scheffler, K. *Z. Elektrochem.* **1961**, 65, 439. Rieker, A.; Scheffler, K.; Mayer, R.; Narr, B.; Müller, E. *Ann.* **1966**, 693, 10. Rieker, A. *Z. Naturforsch.* **1966**, 21b, 647. Müller, E.; Stegmann, H. B.; Scheffler, K. *Ann.* **1961**, 645, 79. Kreilick, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5284. Atherton, N. M.; Land, E. J.; Porter, G. *Trans. Faraday Soc.* **1963**, 59, 818. Hausser, K. H.; Brunner, H.; Joehims, J. C. *Mol. Phys.* **1966**, 10, 253.
- 91) Yang, N. C.; Castro, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6208. Kreilick, R. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 308. Kirste, B.; Harrer, W.; Kurreck, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 20.
- 92) Matsuura, T.; Nishinaga, A.; Cahnmann, H. J. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3620. Cook, C. D.; Woodworth, R. C.; Fianu, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4159.
- 93) Müller, E.; Mayer, R.; Ley, K. *Angew. Chem.* **1958**, 70, 73.
- 94) Müller, E.; Schick, A.; Scheffler, K. *Chem. Ber.* **1959**, 92, 474.
- 95) Coppinger, G. M. *Tetrahedron* **1962**, 18, 61. Barlett, P. D.; Purrington, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3303.
- 96) Chandross, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1263.
- 97) Müller, E.; Rieker, A.; Ley, K.; Mayer, R.; Scheffler, K. *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2278.
- 98) Müller, E.; Ley, K. *Chem. Ber.* **1955**, 88, 601.
- 99) Bordwell, F. G.; Chang, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1736.
- 100) Denivelle, L.; Chalaye, J. P.; Hedayatullar, M. *Compt. Rend.* **1965**, 261, 5531. Müller, E.; Rieker, A.; Beekert, W. *Z. Naturforsch.* **1962**, 17b, 567. Reed, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 219.
- 101) Dimroth, K.; Berndt, A. *Angew. Chem.* **1964**, 10, 434.
- 102) Dimroth, K.; Kalk, F.; Neubauer, G. *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2058.
- 103) Cook, C. D.; Gilmour, N. D. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1429.
- 104) Ley, K.; Müller, E.; Mayer, R.; Scheffler, K. *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2670.
- 105) Rieker, A.; Zeller, N.; Schurr, K.; Müller, E. *Ann.* **1966**, 697, 1.
- 106) Cook, C. D.; Norcross, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1176.
- 107) Cook, C. D.; Nash, N. G.; Flanagan, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1783. Loy, B. R. *J. Org. Chem.* **1965**, 31, 2386.
- 108) Coppinger, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4385.
- 109) Filar, L. J.; Winstein, S. *Tetrahedron Lett.* **1960**, 25, 9.
- 110) Neureiter, N. P. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3486.
- 111) Magnusson, R. *Acta Chem. Scand.* **1966**, 20, 2211.
- 112) Brieskorn, C. H.; Ullmann, K. *Chem. Ber.* **1967**, 100, 618.
- 113) Müller, E.; Ley, K.; Schlechte, G. *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2660. Matsuura, T.; Cahnmann, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2055. Matsuura, T.; Nishinaga, A. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3072.
- 114) Bickel, A. F.; Kooyman, E. C. *J. Chem. Soc.* **1953**, 3211.
- 115) Müller, E.; Kaufmann, H.; Rieker, A. *Chem. Ber.* **1964**, 671, 61.
- 116) Müller, E.; Schick, A.; Mayer, R.; Scheffler, K. *Chem. Ber.* **1960**, 93, 2649.
- 117) Pummerer, R.; Cherbuliez, E. *Chem. Ber.* **1919**, 52, 1392. Fries, K.; Brandes, E. *Ann.* **1939**, 542, 48. Moore, R. F.; Waters, W. A. *J. Chem. Soc.* **1954**, 243. Müller, E.; Mayer, R.; Narr, B.;

- Rieker, A.; Scheffler, K. *Ann.* **1961**, *645*, 25.
- 118) Roy, J. C.; Williams, R. R.; Nach, J. R.; Hamill, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 519. Timberlake, J. W.; Garner, A. W.; Hodges, M. L. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 309. Ohno, A.; Ohashi, Y. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4405.
- 119) Viehe, H. G.; Merenyi, R.; Stella, L.; Janousek, Z. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 917.
- 120) 木下實、第4版 実験化学講座. 12、物質の機能性; 井口洋夫編; 丸善、1990
- 121) 例えば、Mataga, N. *Theor. Chim. Acta (berl.)* **1968**, *10*, 372. Itoh, K. *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 235. Teki, Y.; Takui, T.; Itoh, K.; Iwamura, H.; Kobayashi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3722. Teki, Y.; Takui, T.; Itoh, K.; Iwamura, H.; Kobayashi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2147. Fujita, I.; Teki, Y.; Takui, T.; Kinoshita, T.; Itoh, K.; Miko, F.; Sawaki, Y.; Izuoka, A.; Sugawara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4074. Sugawara, T.; Bandow, S.; Kimura, K.; Iwamura, H.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 368. Nakamura, N.; Inoue, K.; Iwamura, H.; Fujioka, T.; Sawaki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1484.
- 122) 純粋有機物の例ではないが、Miller, J. S.; Calabrese, J. C.; Rommelmann, H.; Chittipeddi, S. R.; Zhang, J. L.; Reiff, W. M.; Epstein, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *107*, 769. Miller, J. S.; Epstein, A. J.; Reiff, W. M. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201.
- 123) Itoh, K. *Pure. Appl. Chem.* **1978**, *50*, 1251.
- 124) Longuet-Higgins, H. C. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 265.
- 125) Wright, B. B.; Platz, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 628.
- 126) Ovchinnikov, A. A. *Theor. Chim. Acta (Berl.)* **1978**, *47*, 297. Klein, D. J.; Nelin, C. J.; Alexander, S.; Masten, F. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3101. Lieb, E.; Mattis, D. *J. Math. Phys.* **1962**, *3*, 749.
- 127) Moffitt, W.; Scanlan, J. *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **1953**, *218*, 464. Moffitt, W. *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **1953**, *218*, 486.
- 128) Izuoka, A.; Murata, S.; Sugawara, T.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1786. Izuoka, A.; Murata, S.; Sugawara, T.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2631.
- 129) McConnnell, H. M. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1910.
- 130) Heitler, W.; London, F. *Z. Phys.* **1927**, *44*, 455.
- 131) Awaga, K.; Sugano, T.; Kinoshita, M. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 540.
- 132) Morishima, M.; Yoshikawa, K.; Yonezawa, T.; Matsumoto, H. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *16*, 336.
- 133) (a) Mukai, K.; Izuoka, M.; Isiza, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 3578. (b) Mukai, K.; Nishiguchi, H.; Deguchi, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, *23*, 125. Mukai, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 40. Williams, D. E. *Mol. Phys.* **1969**, *16*, 145. Kosaki, A.; Suga, H.; Seki, S.; Mukai, K.; Deguchi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 1525. Mukai, K.; Mishima, T.; Ishizu, K.; Deguchi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 641. Mukai, K.; Sogabe, A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 598. Mukai, K.; Ueda, K.; Ishizu, K.; Deguchi, Y. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1606. Yamaguchi, J.; McDowell, C. A. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 1051. Awaga, K.; Sugano, T.; Kinoshita, M. *Solid State Commun.* **1986**, *57*, 453. Awaga, K.; Sugano, T.; Kinoshita, M. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 2211. Awaga, K.; Sugano, T.; Kinoshita, M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 587. Awaga, K.; Sugano, T.; Kinoshita, M.; Matsuno, T.; Suga, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3062.
- 134) Veyret, C.; Blaise, A. *Mol. Phys.* **1973**, *25*, 873. Paul, M. S.; Veyret, C. *J. Physique* **1981**, *42*, 1441. Brown, P. J.; Capimont, A.; Gillon, B.; Schweizer, J. *J. Mag. Mag. Mat.* **1979**, *14*, 289. Benoit, A.; Flouquet, J.; Gillon, B.; Schweizer, J. *J. Mag. Mag. Mat.* **1983**, *31-34*, 1155.

- 135) Sugimoto, H.; Aota, H.; Harada, A.; Morishima, Y.; Kamachi, M.; Mori, W.; Kishita, M.; Ohmae, N.; Nakano, M.; Sorai, M. *Chem. Lett.* **1991**, 2095.
- 136) Sugawara, T.; Murata, M.; Kimura, K.; Iwamura, H.; Sugawara, Y.; Iwasaki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5293.
- 137) Nakazawa, Y.; Tamura, M.; Shirakawa, N.; Shiomi, D.; Takahashi, M.; Kinoshita, M.; Ishikawa, M. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 8906.
- 138) Awaga, K.; Inabe, T.; Maruyama, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 349.
- 139) Awaga, K.; Inabe, T.; Maruyama, M.; Nakamura, T.; Matsumoto, M. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 21.
- 140) (a) 木下實、*固体物理* **1992**, *27*, 61. (b) Turek, P.; Nozawa, K.; Shiomi, D.; Awaga, K.; Inabe, T.; Maruyama, Y.; Kinoshita, M. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 327. (c) Awaga, K.; Maruyama, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *158*, 556. Awaga, K.; Maruyama, Y. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2743. Awaga, K.; Inabe, T.; Nagashima, U.; Maruyama, Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1617. Awaga, K.; Maruyama, Y. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 535. Allenmand, P. M.; Fite, C.; Canfield, P.; Srdanov, G.; Keder, N.; Wudl, F. *Synth. Metals* **1991**, *43*, 3291. Kinoshita, M.; Turek, P.; Tamura, M.; Nozawa, K.; Shiomi, D.; Nakazawa, Y.; Ishikawa, M.; Takahashi, M.; Awaga, K.; Inabe, T.; Maruyama, Y. *Chem. Lett.* **1991**, 1225. Tamura, M.; Nakazawa, Y.; Shiomi, D.; Nozawa, K.; Hosokoshi, Y.; Ishikawa, M.; Takahashi, M.; Kinoshita, M. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401.
- 141) Reid, D. H. *Quart. Rev.* **1965**, *19*, 274.
- 142) Bamberger, E.; Philip, M. *Ann.* **1887**, *240*, 147.
- 143) Lock, G.; Sutherland, R. G. *J. Chem. Soc.* **1963**, 3295.
- 144) Pettit, R. *Chem. Ind. (London)* **1956**, 1306. Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1972.
- 145) (a) Reid, D. H. *Chem. Ind. (London)* **1956**, 1504. (b) Reid, D. H. *Tetrahedron* **1958**, *3*, 339.
- 146) Boekelheide, V.; Larrabee, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1245.
- 147) Nakasuji, K.; Yoshida, K.; Murata, I. *Chem. Lett.* **1982**, 969. Nakasuji, K.; Yoshida, K.; Murata, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5136. Gerson, F.; Knöbel, J.; Metzger, A.; Murata, I.; Nakasuji, K. *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 934.
- 148) Boekelheide, V.; Goldmann, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 604.
- 149) Gerson, F. *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1463. Gerson, F.; Heilbronner, E.; Raddoch, H. A.; Paskovich, D. H.; Das, N. C. *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 813.
- 150) (a) Bennett, J. E. *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 144. Bennett, J. E. Stehling, F. C.; Bartz, K. W. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1076. (b) Bennett, J. E. *Nature* **1960**, *188*, 485.
- 151) Nakasuji, K.; Yamaguchi, M.; Murata, I.; Yamaguchi, K.; Fueno, T.; Nishiguchi, O. H.; Sugano, T.; Kinoshita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9265.
- 152) Boekelheide, V.; Smith, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3950.
- 153) Mukherjee, T. K.; Golubovic, A. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3166.
- 154) Sogo, P. B.; Nakazaki, M.; Calvin, M. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1343.
- 155) Biehl, R.; Hass, Ch.; Kurreck, H.; Lubitz, W.; Oestrich, S. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 419.
- 156) Woischnik, E.; Ohmes, E.; Volkammer, K. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4243.
- 157) Wilson, R. *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1581. Rabold, R.; Bar-Eli, K. H.; Reid, E.; Weiss, K. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2438.
- 158) Davis, B. M.; Gore, P. H.; Lott, K. A. K.; Short, E. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1981**, 58.
- 159) McConnell, H. M.; Dearman, H. H. *J. Chem. Phys.* **1957**, *28*, 51.
- 160) McLachlan, A. D. *Mol. Phys.* **1960**, *3*, 233.

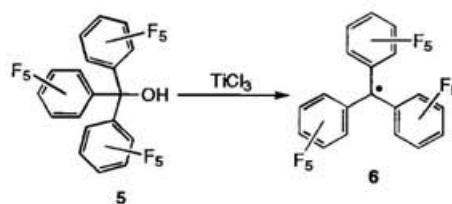
- 161) (a) McConnell, H. M.; Dearman, H. H. *J. Chem. Phys.* 1958, 28, 51. (b) McConnell, H. M.; Chesnut, D. B. *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 984
- 162) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209. Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 221.
- 163) Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2026.
- 164) Haddon, R. C.; Wudl, F.; Kaplan, M. L.; Marshall, J. H.; Bramwell, F. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 429. Haddon, R. C.; Wudl, F.; Kaplan, M. L.; Marshall, J. H.; Cais, R. E.; Bramwell, F. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7629. Haddon, R. C.; Chichester, S. V.; Stein, S. M.; Marshall, J. H.; Mujsce, A. M. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 711.
- 165) Nakasuji, K.; Sugiura, K.; Kitagawa, T.; Toyoda, J.; Okamoto, H.; Okaniwa, K.; Mitani, T.; Yamamoto, H.; Murata, I.; Kawamoto, A.; Tanaka, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1862.
- 166) *Magnetic Properties of Free Radicals*; Landolt-Börnstein, New Series, Group II, Hellwedge, K. H.; Fischer, H. Eds.; Springer-Verlag: Berlin.
- 167) Steelink, C.; Hansen, R. E. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 105.



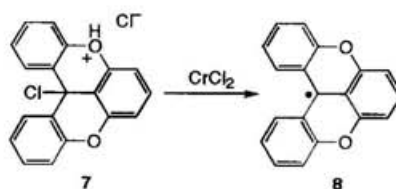
Scheme 1-1.



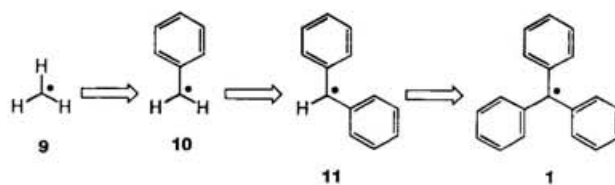
Scheme 1-2.



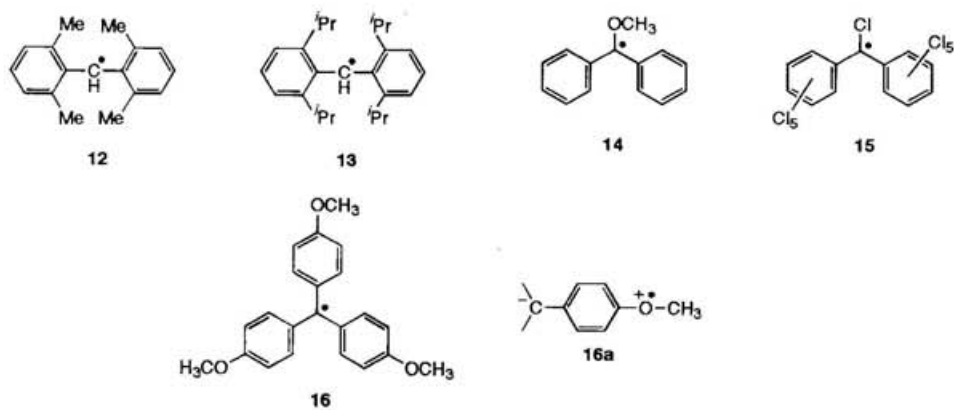
Scheme 1-3.



Scheme 1-4.

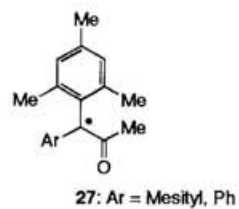
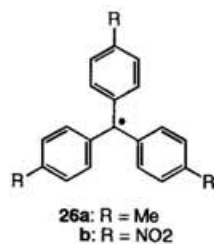


Scheme 1-5.

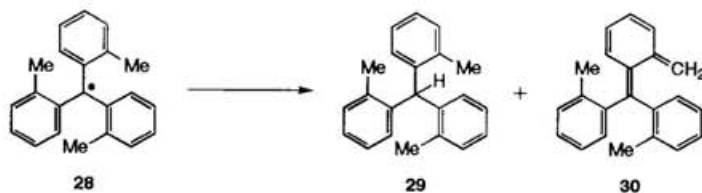


Scheme 1-6.

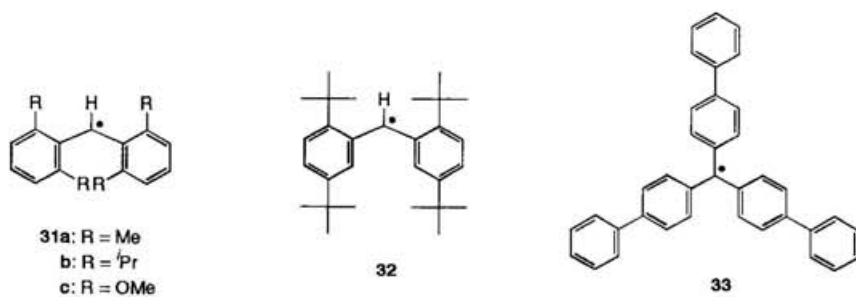




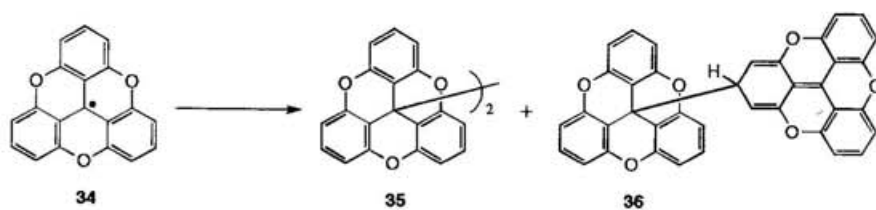
Scheme 1-9.



Scheme 1-10.



Scheme 1-11.

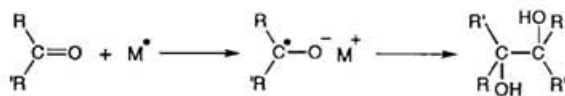


Scheme 1-12.

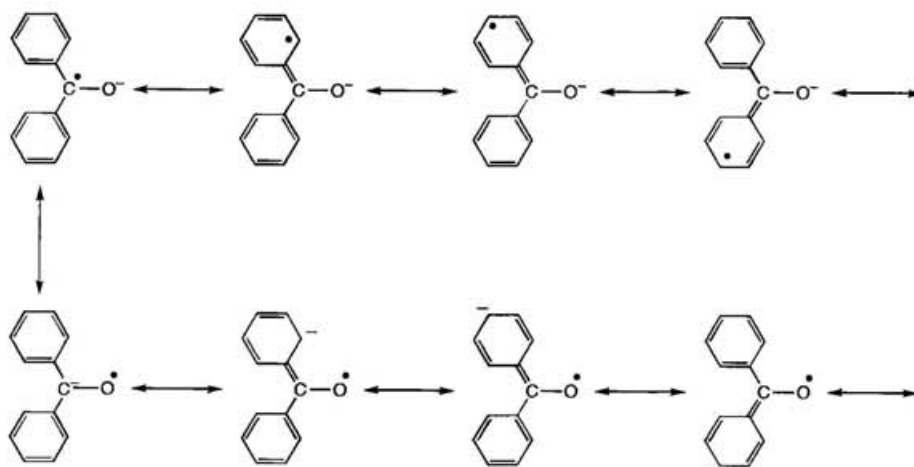


37

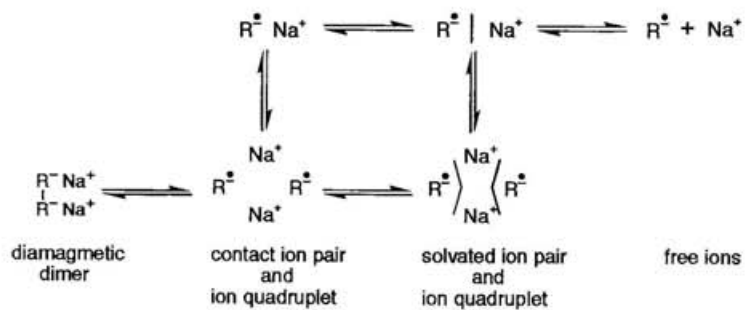
Scheme 1-13.



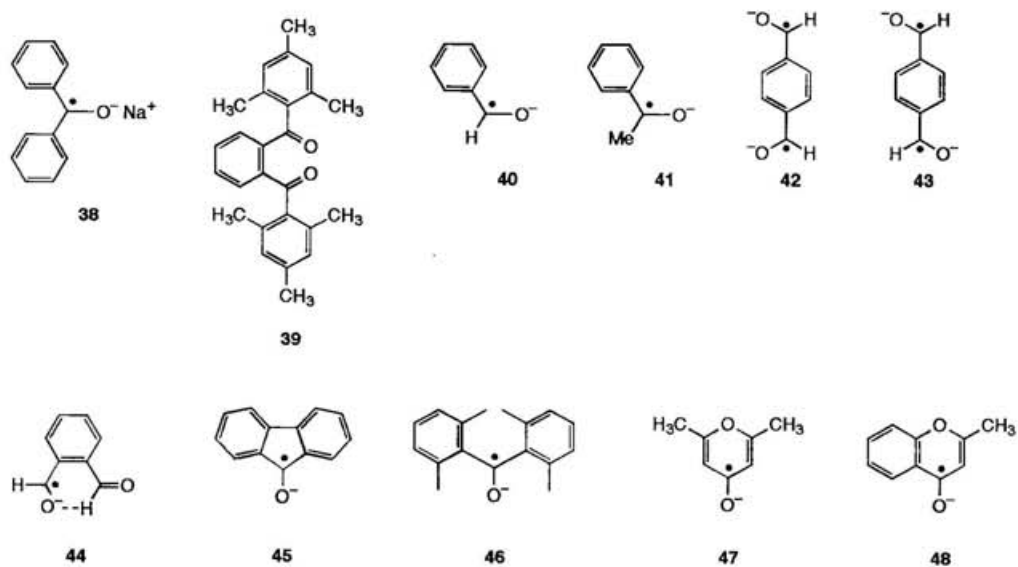
Scheme 1-14.



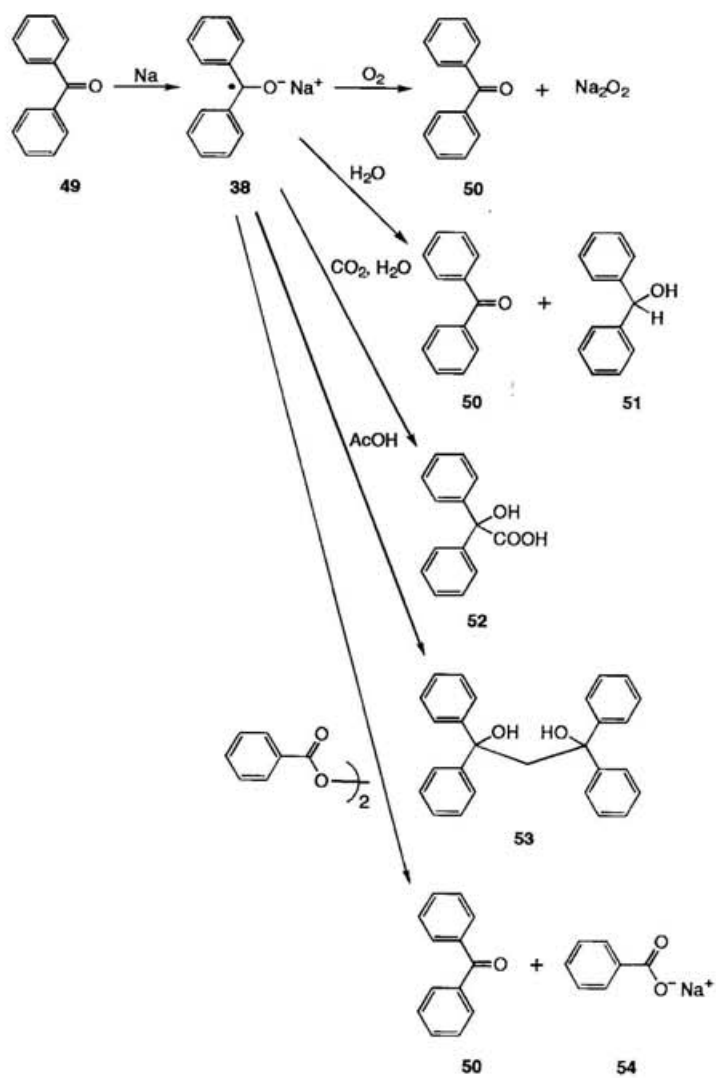
Scheme 1-15.



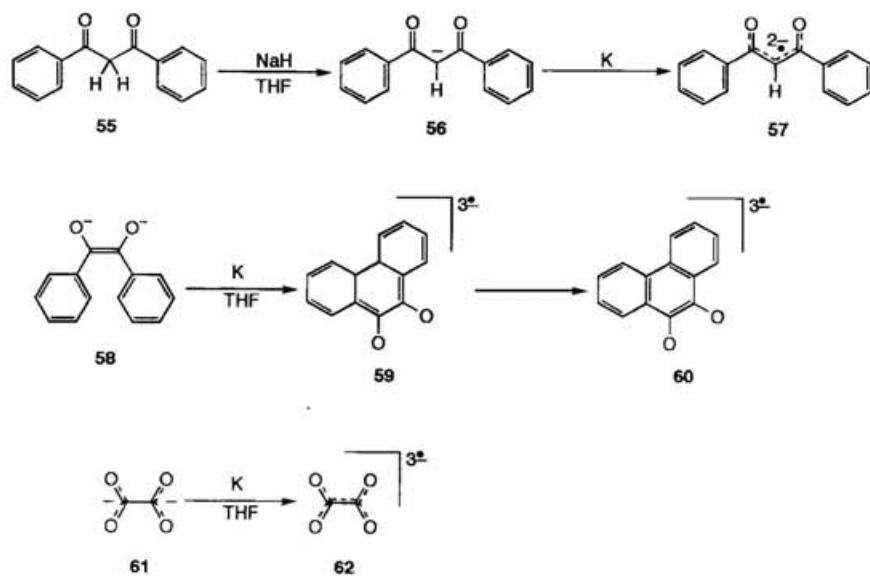
Scheme 1-16.



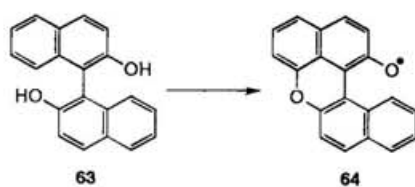
Scheme 1-17.



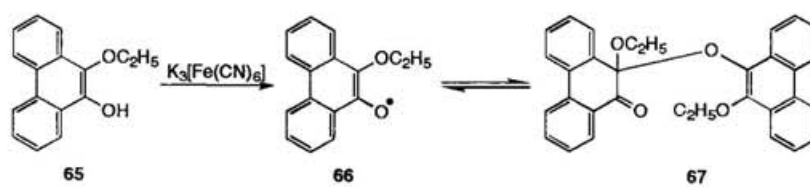
Scheme 1-18.



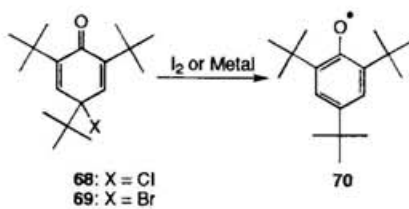
Scheme 1-19.



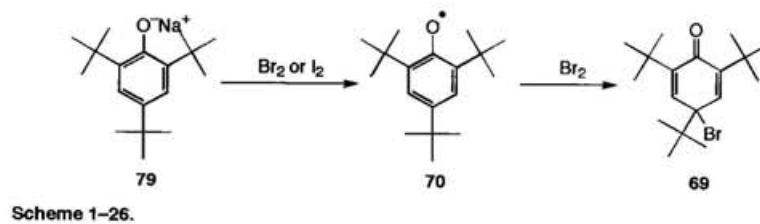
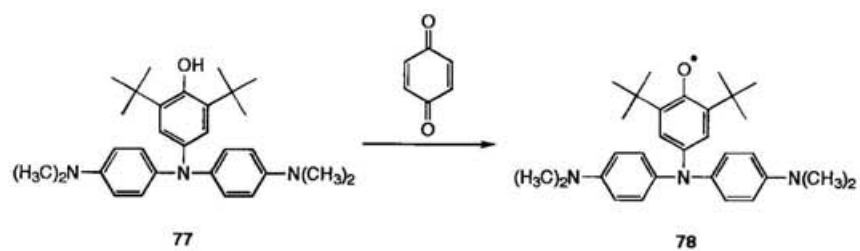
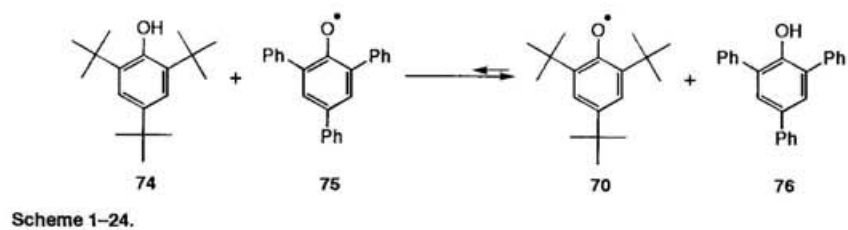
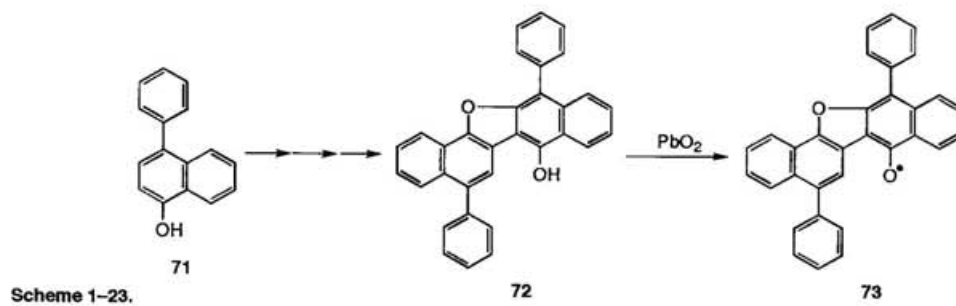
Scheme 1-20.

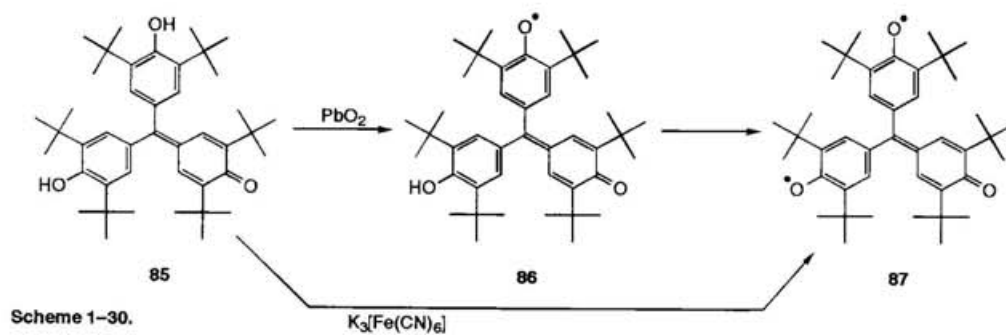
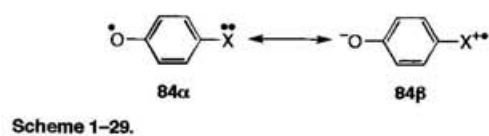
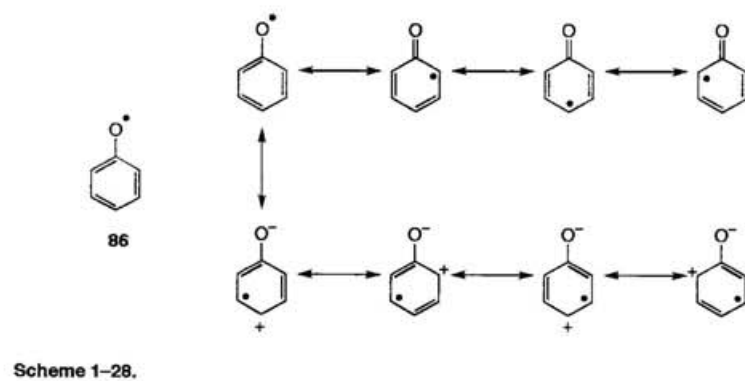
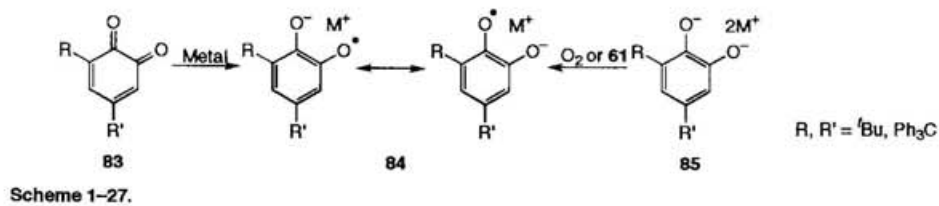
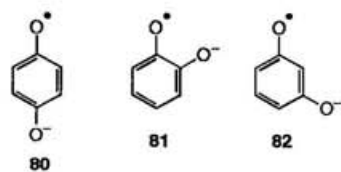


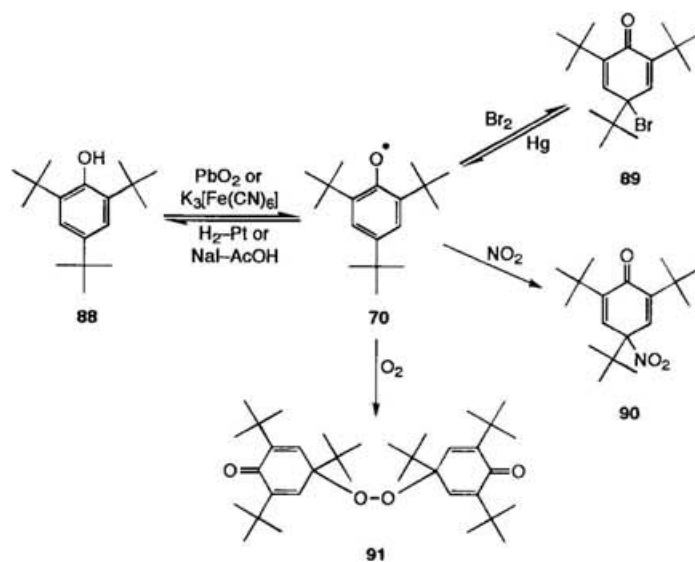
Scheme 1-21.



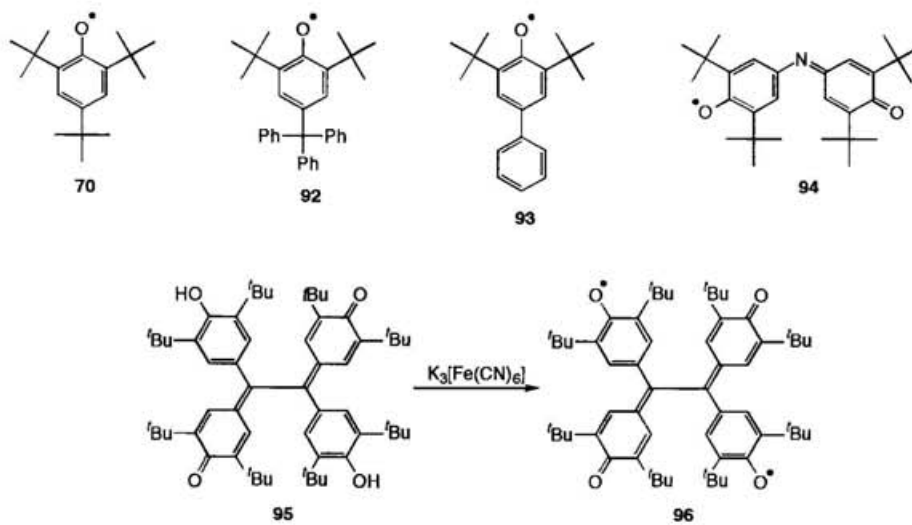
Scheme 1-22.



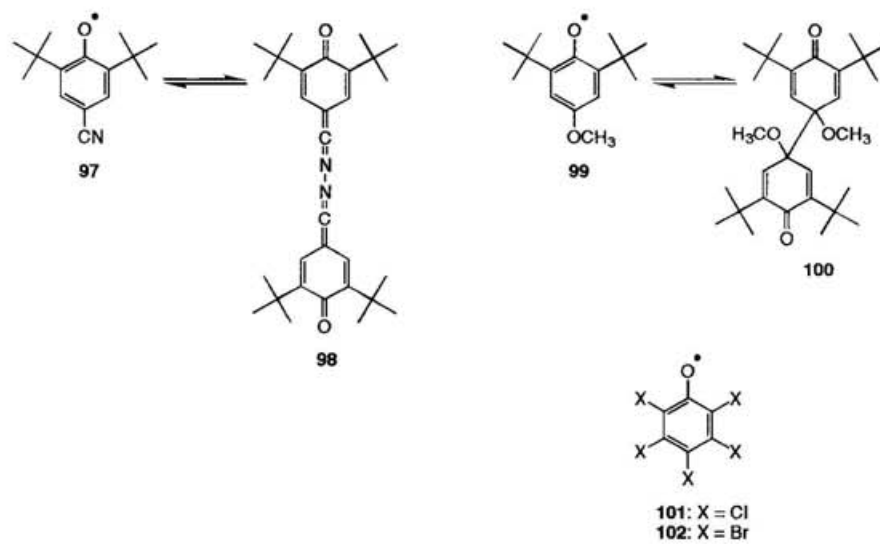




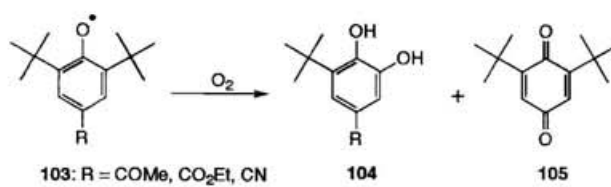
Scheme 1-31.



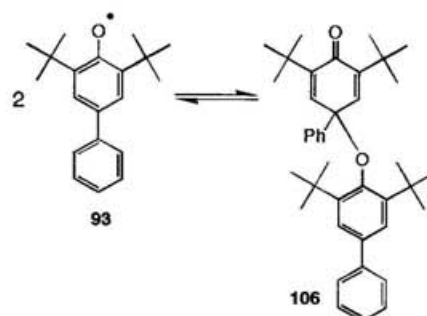
Scheme 1-32.



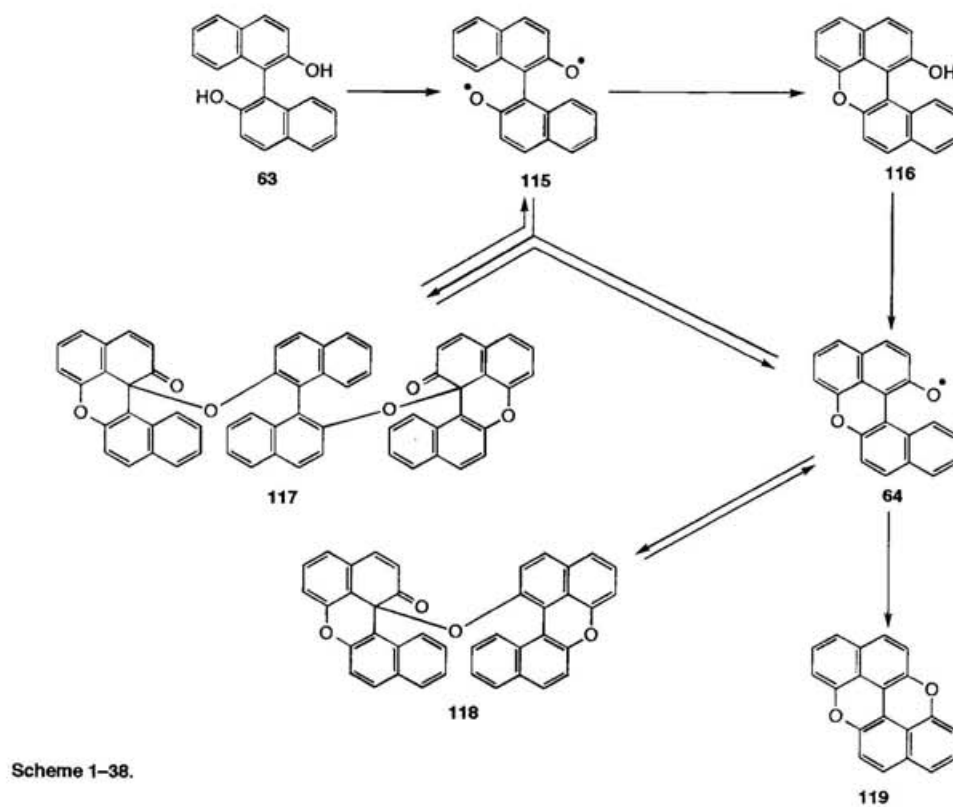
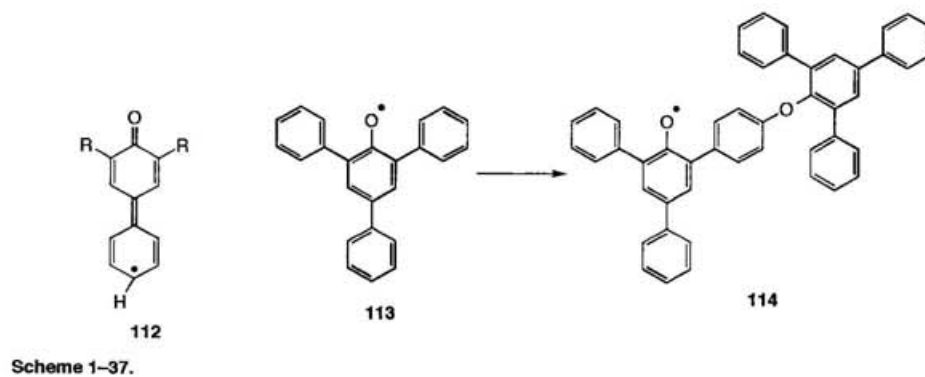
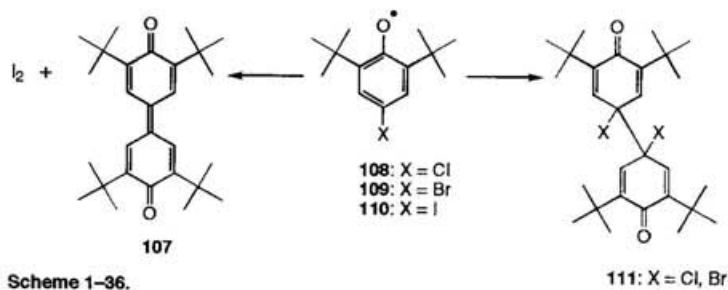
Scheme 1-33.

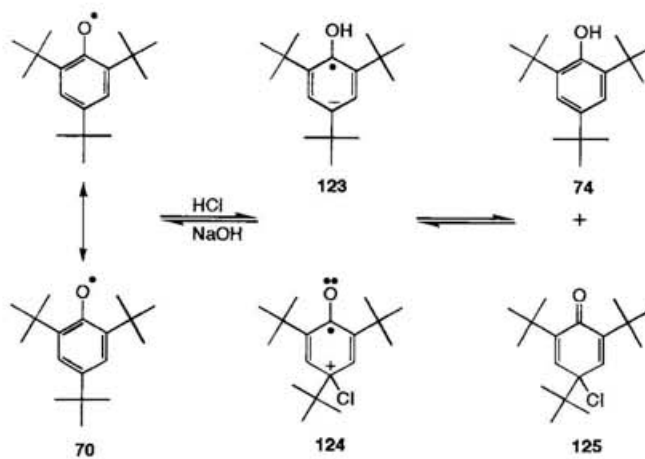
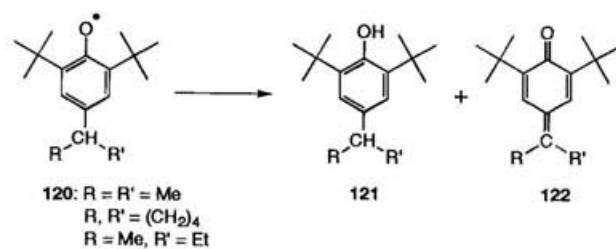


Scheme 1-34.

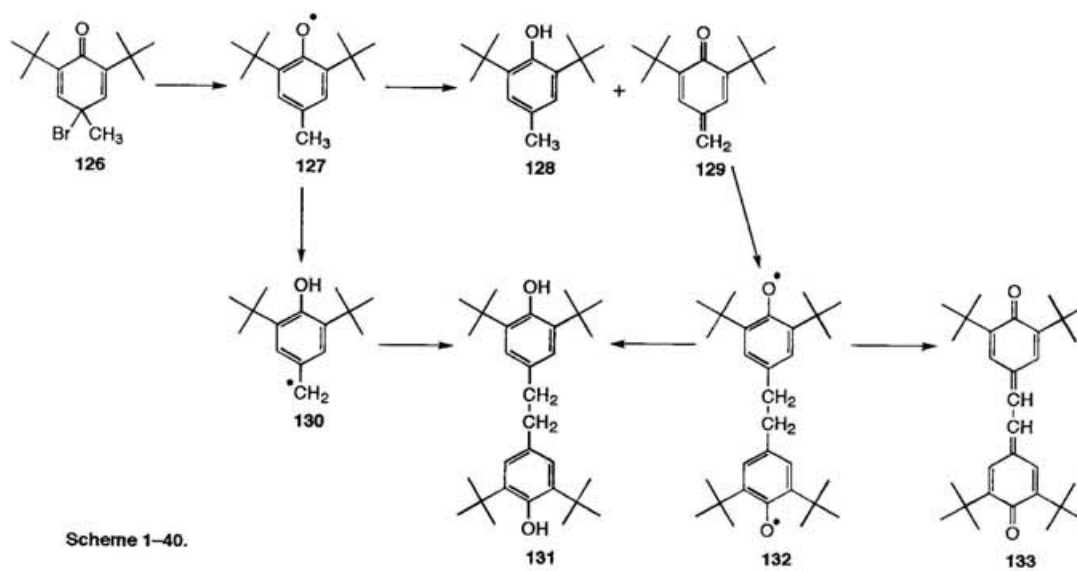


Scheme 1-35.

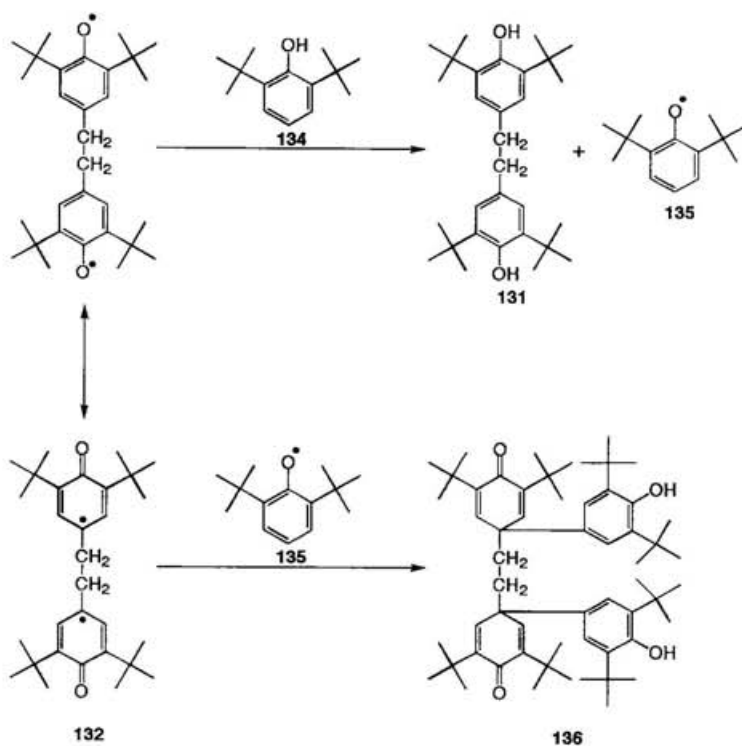




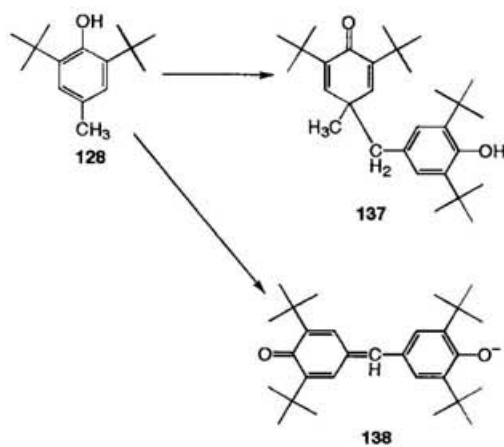
Scheme 1-39.



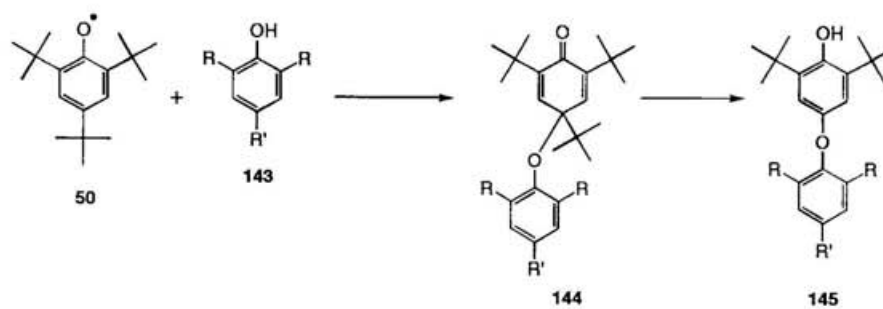
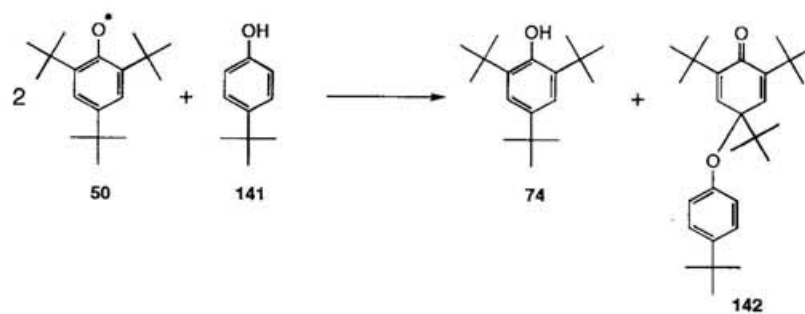
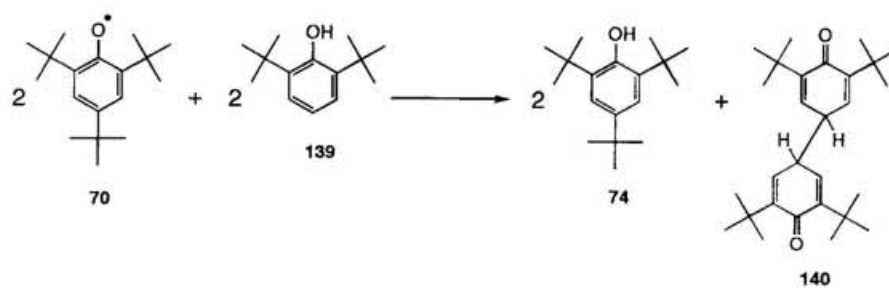
Scheme 1-40.



Scheme 1-41.

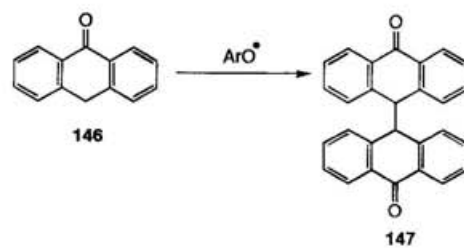


Scheme 1-42.

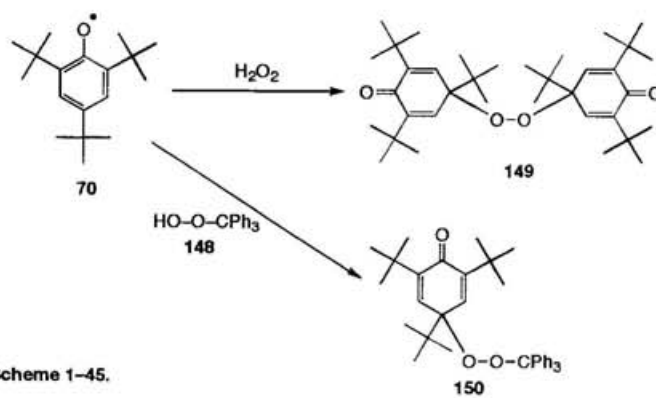


R = H, Br, I
 R' = CH₂CO₂Et, (CH₂)₂CO₂Et, (CH₂)₂CO₂H, CH₂CH(NH₂)CO₂Et

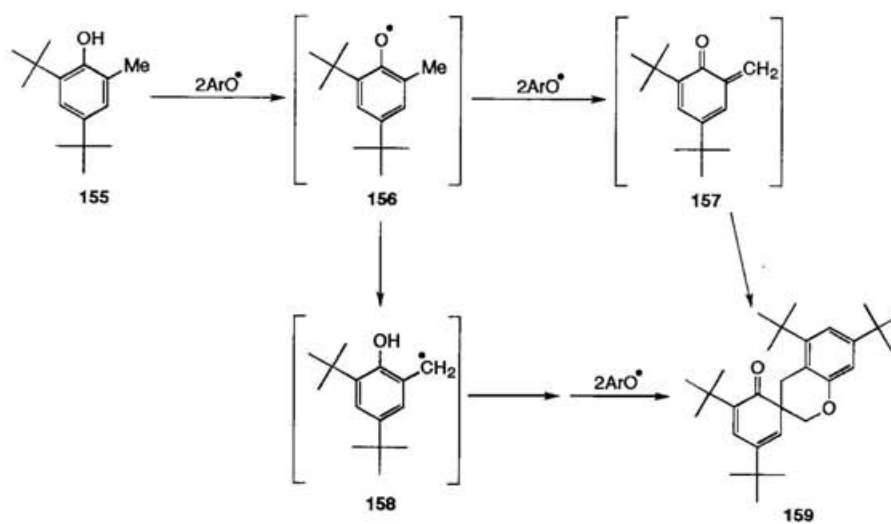
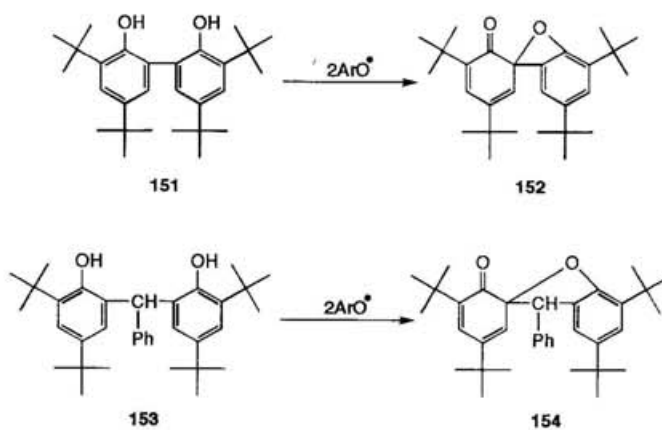
Scheme 1-43.



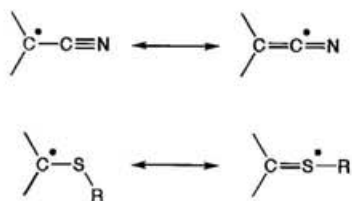
Scheme 1-44.



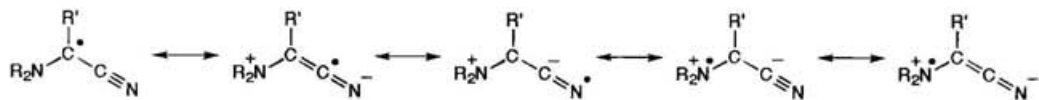
Scheme 1-45.



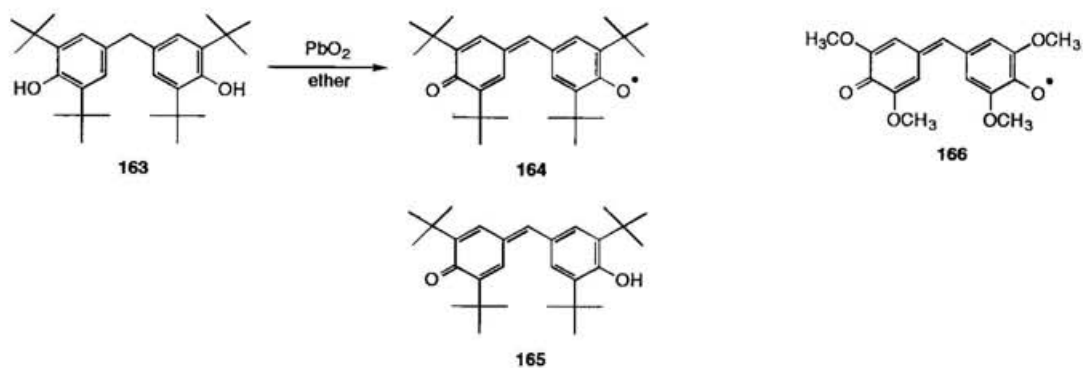
Scheme 1-46.



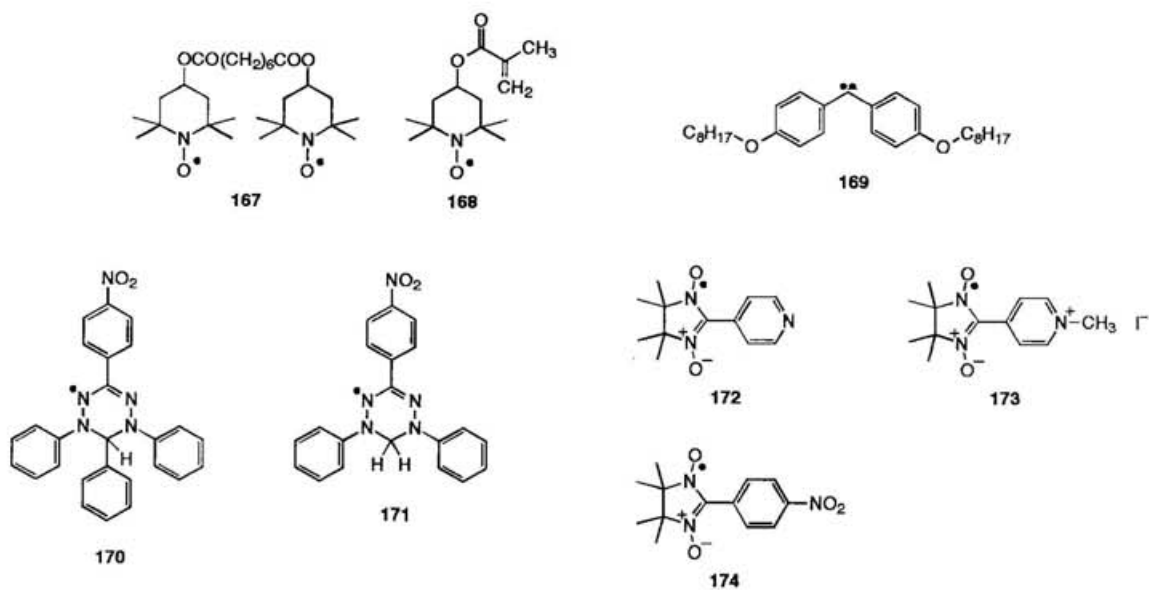
Scheme 1-47.



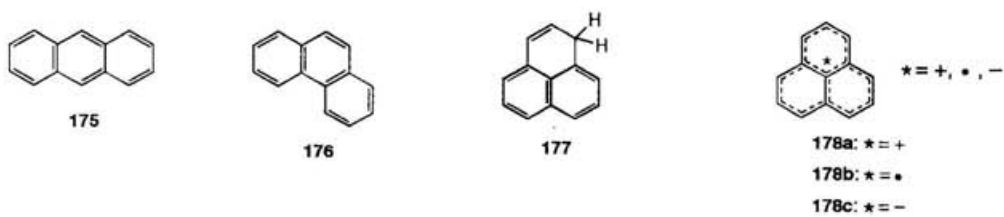
Scheme 1-48.



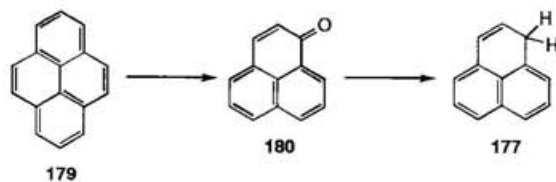
Scheme 1-49.



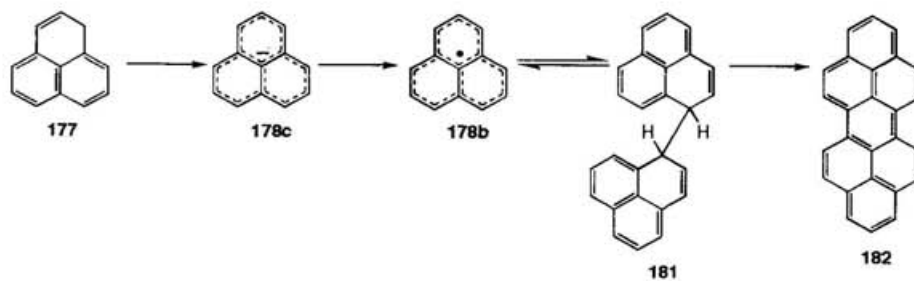
Scheme 1-50.



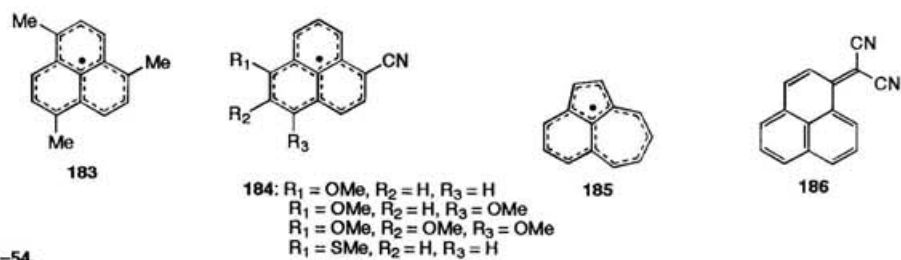
Scheme 1-51.



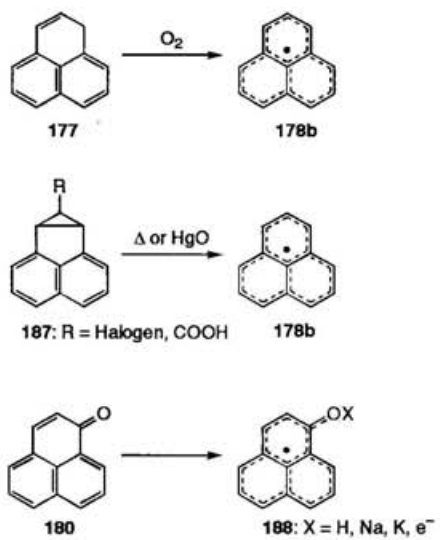
Scheme 1-52.



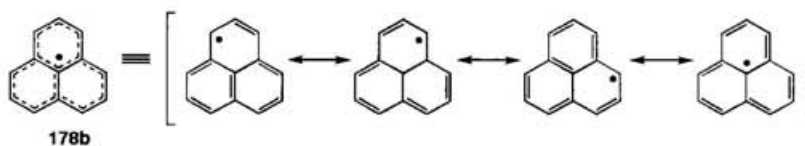
Scheme 1-53.



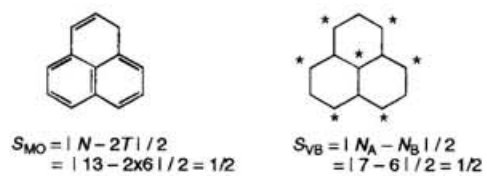
Scheme 1-54.



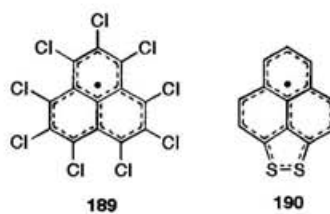
Scheme 1-55.



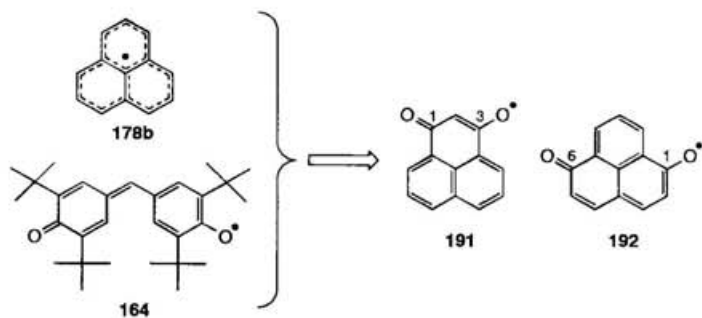
Scheme 1-56.



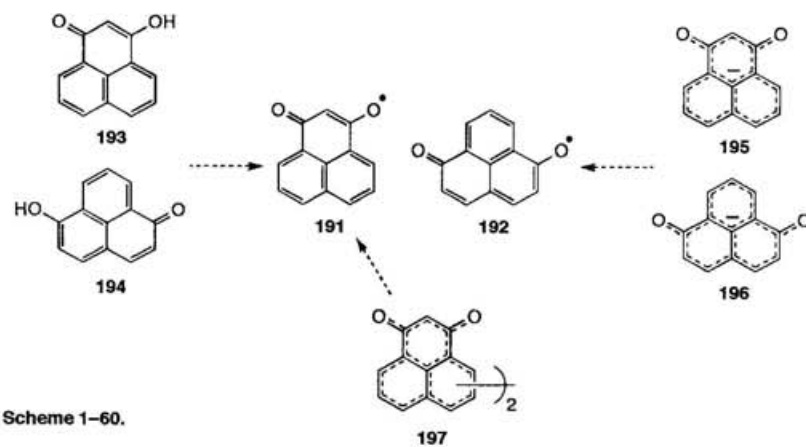
Scheme 1-57.



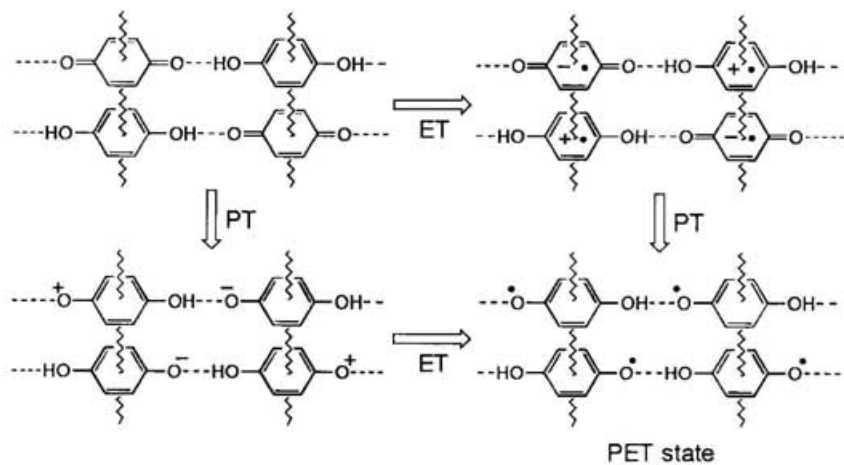
Scheme 1-58.



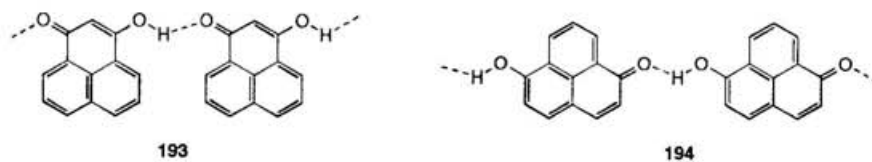
Scheme 1-59.



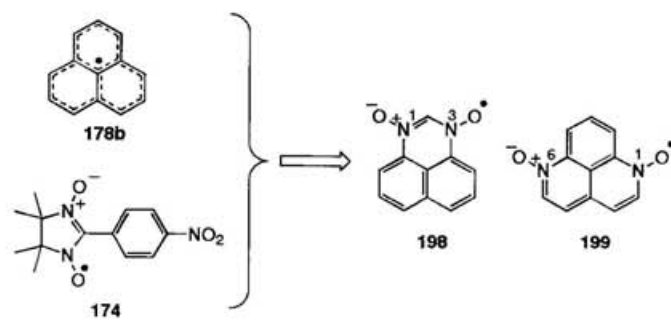
Scheme 1-60.



Scheme 1-61.



Scheme 1-62.



Scheme 1-63.

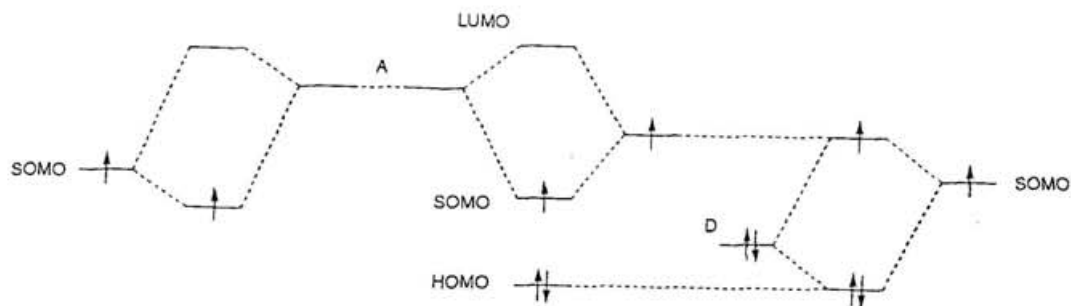


図 1-1. Capto-Dative 効果によるラジカルの安定化 (分子軌道法的説明)。

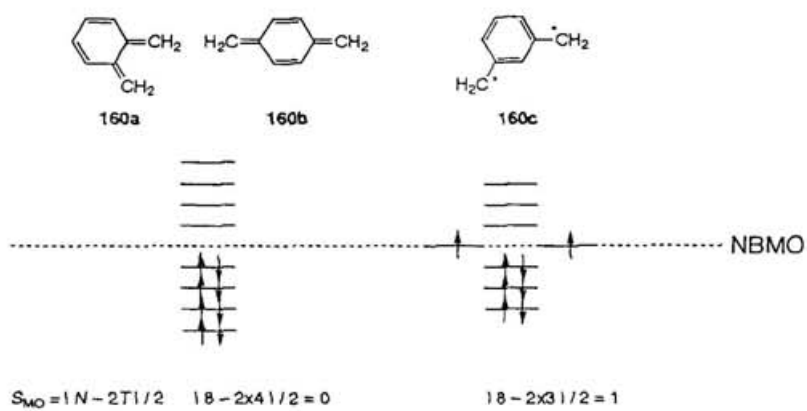


図 1-2. キシリレン 160 の構造、軌道単位とスピン量子数。

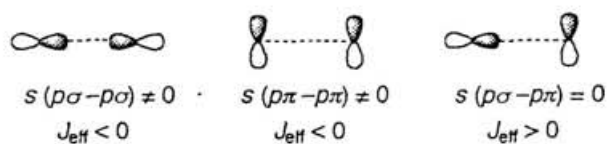


図 1-3. p 軌道の重なり様式 (s) と有効交換積分 J_{ij} の符号の関係。

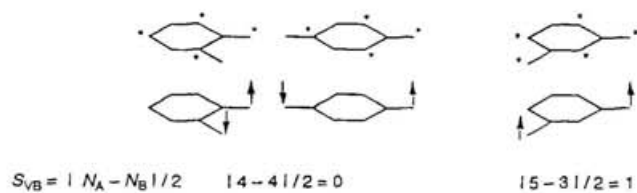


図 1-4. キシリレン 160 の構造とグラフ表示によるスピン量子数。

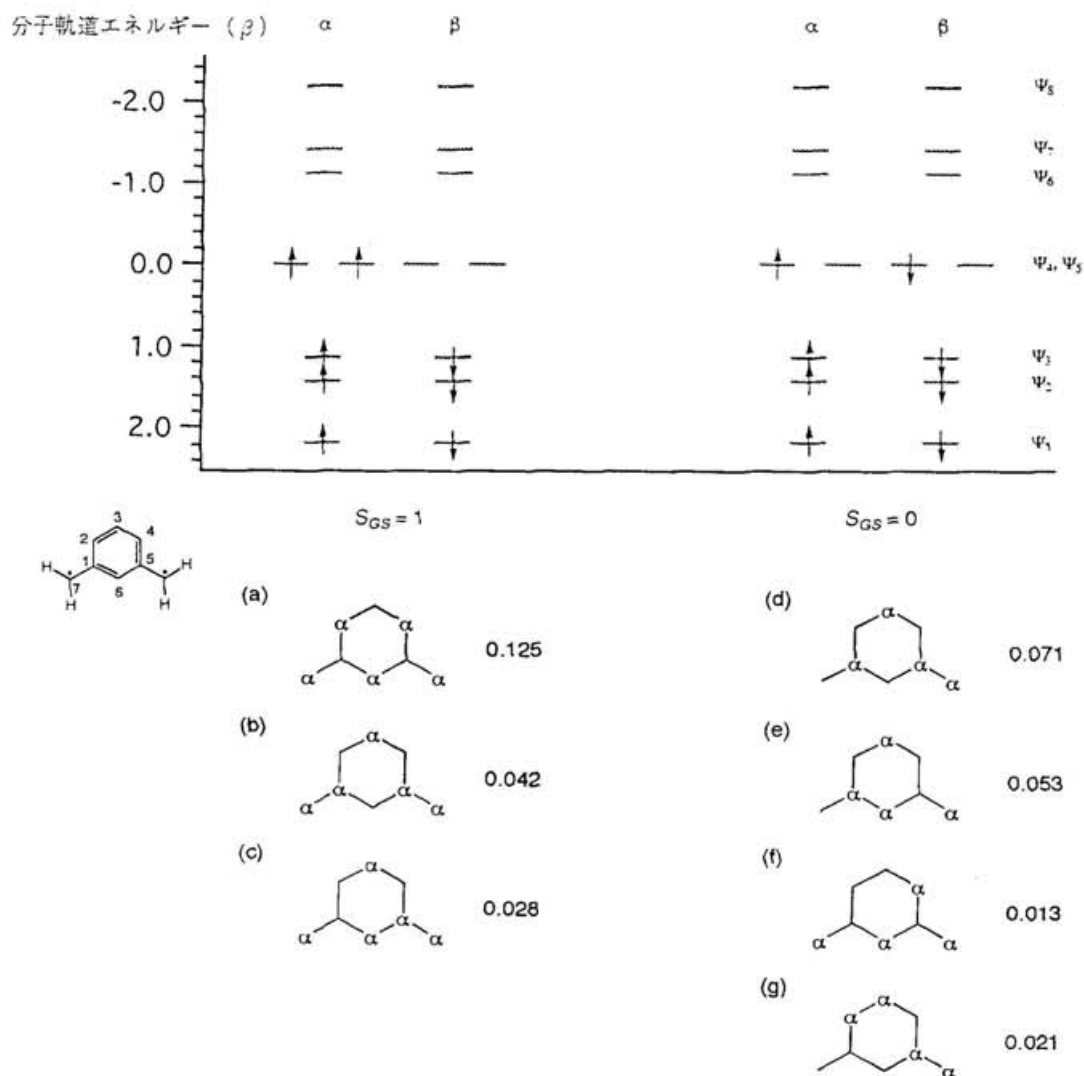


図1-5. *m*-キシリレン160cの π 軌道の軌道準位(HMO法)のDODS表示、局在スピン構造とその寄与の度合い。(α は α スピンの電子を配置した炭素原子の位置を示す。HMO法の結果を適用。)

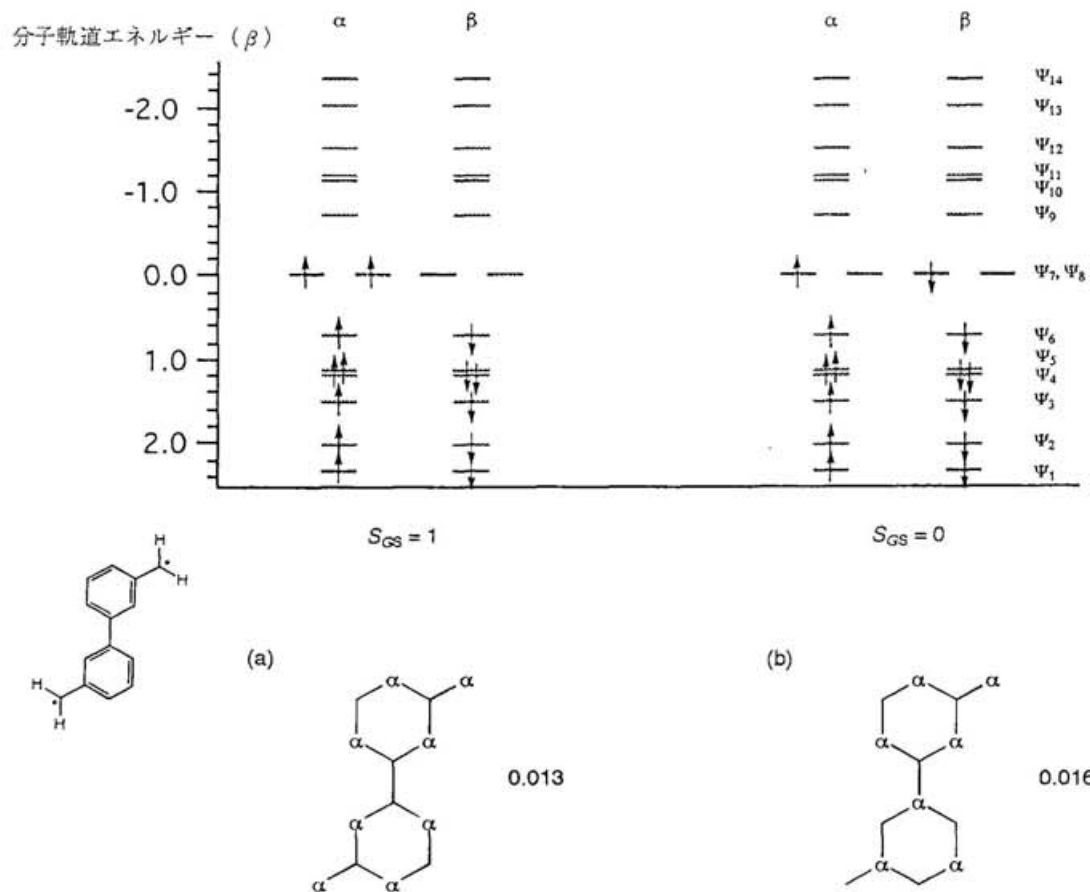


図 1-6. ビフェニル-3、3'-ビスメチレン161の π 軌道の軌道単位 (HMO法) のDODS表示、局在スピン構造とその寄与の度合い。(α は α スピンの電子を配置した炭素原子の位置を示す。HMO法の結果を適用。)

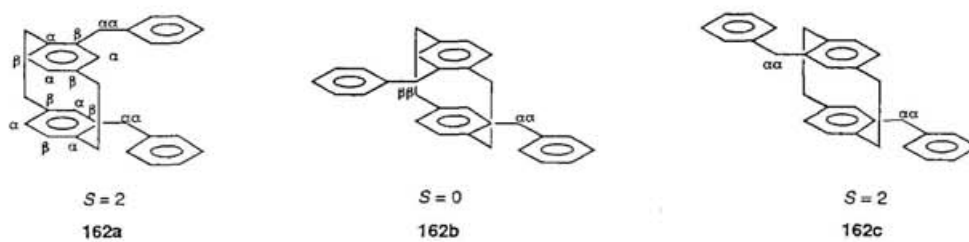


図 1-7. 三重項ジフェニルカルベン162のシクロファン型積層分子とスピン量子数。

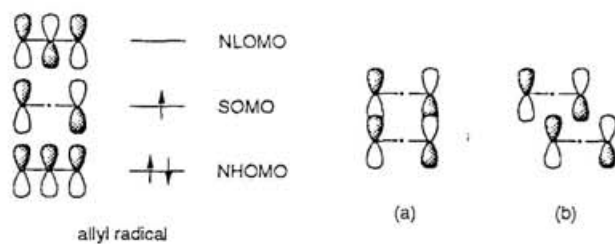


図 1-8. アリルラジカルの π 軌道と二つのアリルラジカルの SOMO 同士の重なり。

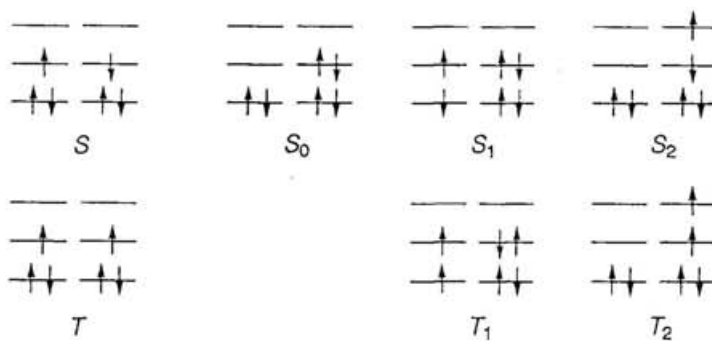


図 1-9. 様々な電荷移動励起状態。



図 1-10. アリルカチオン、アニオンの一重項、三重項の電子状態。

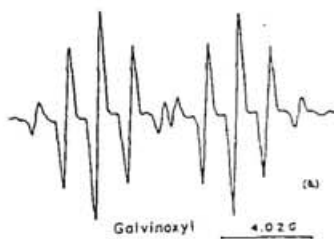


図 1-11. ガルビノキシル 164 の ESR スペクトル^{133a)}。

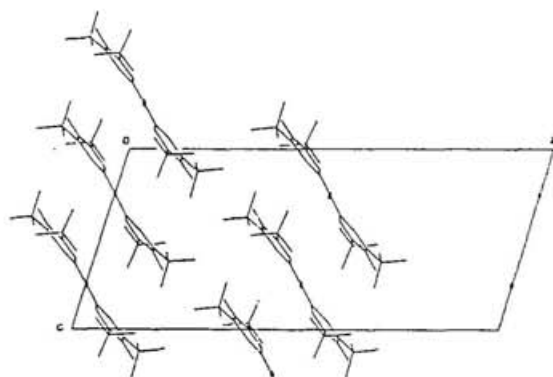


図1-12. ガルビノキシル164の結晶構造^{133b)}。

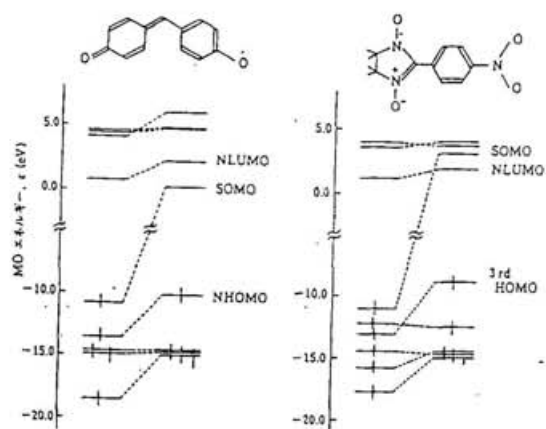


図1-13. ガルビノキシル164、4-ニトロフェニル- α -ニトロニルニトロキシド174のUHF計算による分子軌道準位^{140a)}。

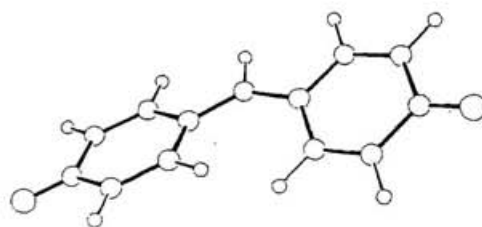


図1-14. ガルビノキシル164の最適化構造(PM3法の結果)。

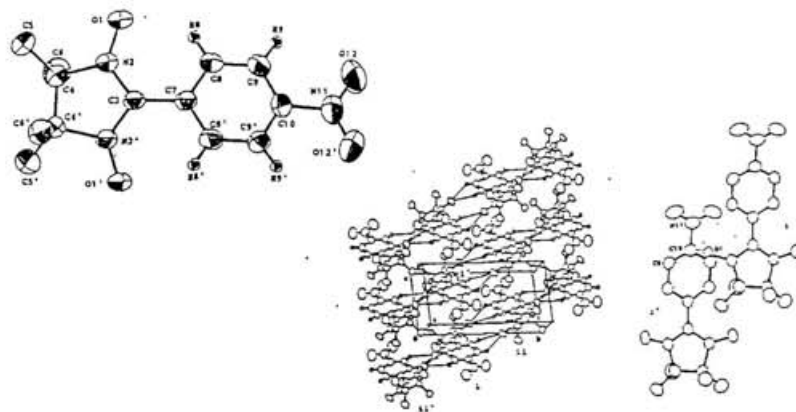


図1-15. 4-ニトロフェニル- α -ニトロニルニトロキシド174の γ 相の結晶構造^{140b)}。

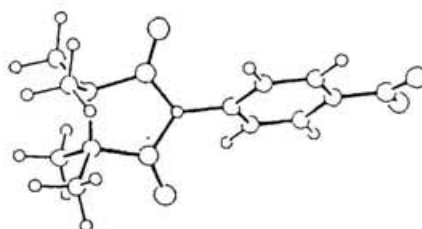


図1-16. 4-ニトロフェニル- α -ニトロニルニトロキシド174の最適化構造 (PM3法の結果)。

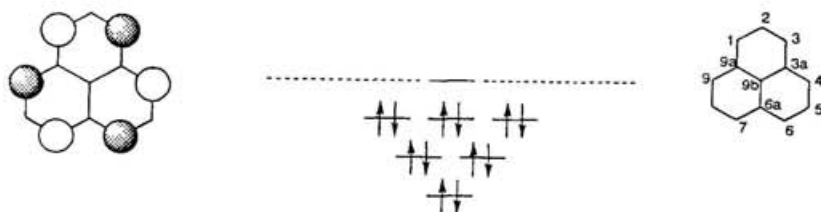


図1-17. HMO法でもとめたフェナレニル178のNBMO、軌道準位と表記法。

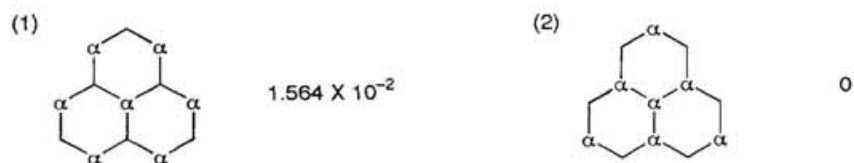
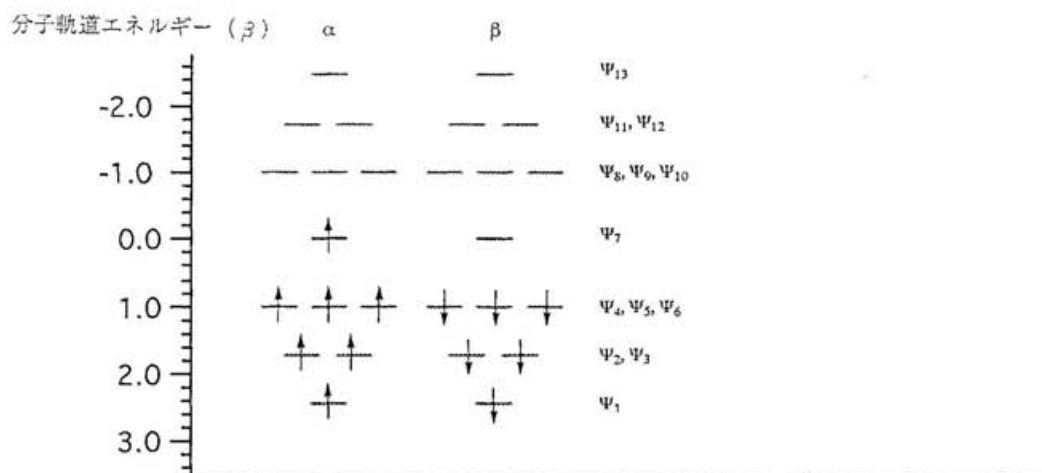


図1-18. フェナレニルラジカル178bの π 軌道の軌道単位(HMO法)のDODS表示、局在スピン構造とその寄与の度合い。(αはαスピンの電子を配置した炭素原子の位置を示す。HMO法の結果を適用。)

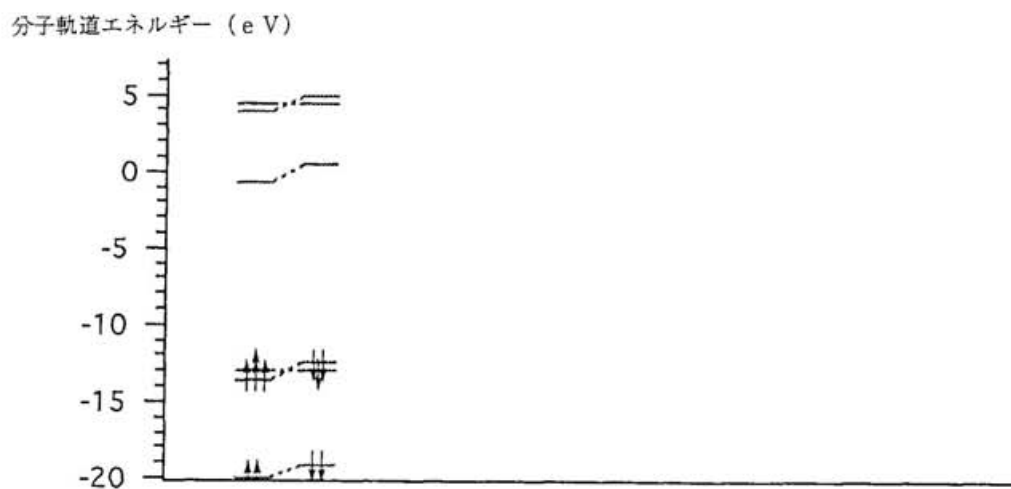


図1-19. フェナレニルラジカル178bのUHF計算による分子軌道単位(INDO法)。

表 1-1. ジアリールメチルラジカル誘導体の超微細結合定数 (G) ¹⁾.

R ₁	R ₁ '	R ₂	R ₂ '	R ₃	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄
Me	Me	H	H	H	2.15 2.18	1.43 1.47	3.25 3.27	16.27 16.1
Et	Et	H	H	H	1.47	1.70	3.10	10.22
i-Pr	i-Pr	H	H	H	2.22	0.74	2.22	16.09
H	t-Bu	H	H	H	3.42*	1.37	3.42	15.92
Me	Me	H	H	Me	2.15 2.07	1.45 1.38	3.38 3.31	15.7 15.24
Me	Me	Me	Me	H	3.04	2.16	2.80	15.9
t-Bu	H	H	t-Bu	H	—	—	—	15.2

* o-Proton splitting.

表 1-2. ジフェニルメトキシメチルラジカル 14、パークロジフェニルメチルラジカル 15 の超微細結合定数 (G) ¹⁾.

	a ₁	a ₂	a ₃	a _{other}	g
(C ₆ H ₅) ₂ COMe	3.37	1.23	3.37	0.33(Me)	—
(C ₆ Cl ₅) ₂ CCl	—	—	—	2.5(Cl)	2.0057

表 1-3. トリフェニルメチルラジカル誘導体の超微細結合定数 (G) ¹⁾.

	a _s	a _m	a _p	a _{other}	g
(C ₆ H ₅) ₃ C·	2.66 2.61 2.63	1.11 _s 1.15 1.11	2.78 2.88 2.77	a _{HC} = 26 ± 3 : a _{HC} = 22 ± 5	2.0024
(p-ClC ₆ H ₄) ₃ C·	2.64	1.32			
(p-MeOC ₆ H ₄) ₃ C·	2.80	1.05*		a _{Me} = 0.34	
(p-NO ₂ C ₆ H ₄) ₃ C·	2.60	1.14		a _{NO} = 0.66 a _{NO} = 0.94	
o-MeC ₆ H ₄ C(C ₆ H ₅) ₂	2.5	1.1	2.8	a _{Me} = 2.2	

* Could also be 0.71 gauss.

表 1-4. 1,3-ビスフルオレニルアリルラジカル誘導体の超微細結合定数 (G) ¹⁾.

R	a _n	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄
H	13.2 13.2	1.92 1.89	1.86 1.89	0.43 0.42	0.30 0.06
p-Biphenyl	—	1.80	1.75	0.44	0.33
p-Bromophenyl	—	1.85	1.75	0.44	0.33
Methyl	1.12	1.76	1.64	0.41	0.32
Phenyl	—	2.2 1.3	2.2 1.3	—	—



* a₁ and a₂ refer to the fluorenyl ortho- and para-protons and a₃ and a₄ to the meta-protons.

表1-5. アリールケチルラジカル誘導体の超微細結合定数 (G)¹⁾。

Ketyl	a_{1A}	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
	6.735 ^f 6.958 ^f	4.251 4.305	1.070 1.133	0.597 0.551	0.376 0.913	3.712 ^a 3.763 ^d
	8.507	4.685	1.307	0.471	0.750	3.393 ^a
				3.50 ^a	0.82	2.52
	3.81	1.16	1.16	—	1.54	1.54
	3.89	2.08	0.70	—	2.08	0.70

^a In dimethylformamide.
^d In 1,2-dimethoxyethane.
^e In dimethyl sulphoxide.
^f Methyl protons.

表1-6. 2、6-ジ-*t*-ブチルフェノキシラジカル誘導体の超微細結合定数 (G)¹⁾。

R	a_{m-H}	$a_{H}^{*C(CH_3)_3}$	a_{other}
-N(CH ₃) ₂	< 0.15 ^a 0.69 ^b	—	$a_N = 5.04$, $a_{H}^{*C(CH_3)_3} = 4.54$ $a_N = 5.84$, $a_{H}^{*C(CH_3)_3} = 5.24$
-N(C ₂ H ₅) ₂	< 0.15	—	$a_N = 5.0$, $a_{H}^{*C(CH_3)_3} = 2.5$
-NH ₂	< 0.7 ^a	—	$a_N = 3.90$, $a_{H}^{*C(CH_3)_3} = 2.05$
-NC	0.33	—	$a_N = 5.06$
-OC(CH ₃) ₃	1.0	—	$a_{OC} = 5.2$, $a_{H}^{*C(CH_3)_3} = 9.95$ $a_{H}^{*C(CH_3)_3} = 0.19$
-OCH ₃	0.99 1.0	—	—
-SCH ₃	0.90	—	$a_{SCH_3}^{*C(CH_3)_3} = 1.6$ $a_{SCH_3}^{*C(CH_3)_3} = 1.53$
-S-S-R	1.4	—	$a_{SCH_3}^{*C(CH_3)_3} = 2.5$
-OSO ₂ CH ₃	1.6	—	—
-CH=NOCH ₃	1.7	—	—
-OCOCH ₃	1.75	—	—
-C(CH ₃) ₃	1.68 1.77	0.07 0.063	$a_{C(CH_3)_3}^{*C(CH_3)_3} = 0.36$ $a_{C(CH_3)_3}^{*C(CH_3)_3} = 0.34$
-SCOCH ₃	1.9	—	—
-CH=CHCOOCH ₃	1.9	—	$a_{-H} = 8.5$, $a_{H}^{*C(CH_3)_3} = 1.2$
-NO ₂	2.14	—	$a_N = 2.14$
-COOCH ₃	2.15	—	$a_{COOCH_3}^{*C(CH_3)_3} = 0.05$
-SO ₂ CH ₃	2.2	—	$a_{SO_2CH_3}^{*C(CH_3)_3} = 1.7$
-CN	2.2	—	$a_N = 1.3$
-COCH ₃	2.2	0.09	$a_{COCH_3}^{*C(CH_3)_3} = 0.28$

^a Benzene solution.

^b Ethanol solution at -10°C.

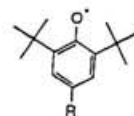


表 1-7. ガルビノキシル 164 の最適化構造 (図 1-14) における各原子上のスピン密度。

	Spin Density (atomic)	
	PM3	INDO
CH	-0.73505	-0.46586
C-H	0.05400	0.02510
C	0.66174	0.35108
o	-0.52272	-0.25509
o	-0.51889	-0.25323
m	0.59690	0.30465
m	0.58170	0.29564
p	-0.22191	-0.32660
p-O	0.27407	0.60475
C	0.66279	0.35146
o	-0.52501	-0.25556
o	-0.52029	-0.25378
m	0.60020	0.30625
m	0.58319	0.29641
p	-0.22299	-0.32669
p-O	0.27585	0.60788

表 1-8. 4-ニトロフェニル- α -ニトロニルニトロキシド 174 の最適化構造 (図 1-16) における各原子上のスピン密度。

	Spin Density (atomic)	
	PM3	INDO
C2	-0.59540	-0.62228
N1	0.45892	0.29329
N1-O	0.34359	0.55519
N3	0.46147	0.29413
N3-O	0.34475	0.55658
C4	-0.02135	-0.02060
C5	-0.02126	-0.02052
C2-C	0.34202	0.10433
o	-0.32324	-0.09958
o	-0.32240	-0.09949
m	0.28805	0.05929
m	0.28828	0.05830
p	-0.28972	-0.08313
p-N	0.01891	0.01126
pN-O	-0.00646	-0.57861
	-0.00647	0.56461
C4-C	0.01119	0.00851
C4-C	0.01077	0.00804
C5-C	0.01123	0.00854
C5-C	0.01071	0.00803

表 1-9. フェナレニルラジカル 178b の各原子上のスピン密度。

Spin Density (pz)									
(a)									
	Obs. (mT)	HMO	Calc. (mT)	McLachlan	Calc. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)
	QCH		3.78		2.75		1.31		2.02
1	0.63	0.1667	0.63	0.2290	0.63	0.48226	0.63	0.31196	0.63
2	0.18	0.0000	0.00	-0.0725	0.20	-0.38764	0.51	-0.17338	0.35
3	0.63	0.1667	0.63	0.2290	0.63	0.48225	0.63	0.31196	0.63
3a		0.0000		-0.0542		-0.35755		-0.15472	
4	0.63	0.1667	0.63	0.2290	0.63	0.48226	0.63	0.31193	0.63
5	0.18	0.0000	0.00	-0.0725	0.20	-0.38764	0.51	-0.17338	0.35
6	0.63	0.1667	0.63	0.2290	0.63	0.48225	0.63	0.31201	0.63
6a		0.0000		-0.0542		-0.35755		-0.15473	
7	0.63	0.1667	0.63	0.2290	0.63	0.48226	0.63	0.31201	0.63
8	0.18	0.0000	0.00	-0.0725	0.20	-0.38764	0.51	-0.17338	0.35
9	0.63	0.1667	0.63	0.2290	0.63	0.48225	0.63	0.31193	0.63
9a		0.0000		-0.0542		-0.35755		-0.15472	
9b		0.0000		0.0060		0.34202		0.11252	

Spin Density (pz)				
(b)				
	Obs. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO
	QCH		1.36	2.02
1	0.63	0.48271	0.66	0.31255
2	0.18	-0.38820	0.53	-0.17373
3	0.63	0.48263	0.66	0.31230
3a		-0.35708		-0.15442
4	0.63	0.48122	0.65	0.31084
5	0.18	-0.38694	0.53	-0.17284
6	0.63	-0.38756	0.53	0.31121
6a		-0.35749		-0.15460
7	0.63	0.48188	0.66	0.31161
8	0.18	-0.38756	0.53	-0.17346
9	0.63	0.48271	0.66	0.31282
9a		-0.36740		-0.15480
9b		0.34214		0.11254

π 軌道のスピン密度のみを抽出。McConnell の式^{161b)} から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。(a) PM3 法、INDO 法の結果は構造最適化の際に分子全体の平面性と対称性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に分子全体の平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 1-10. フェナレニルラジカル 178b の各原子上のスピン密度。

Spin Density (atomic)									
(a)									
	Obs. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)
	QCH		1.00		1.78		1.01		1.78
1	0.63	0.62724	0.63	0.35486	0.63	0.62783	0.63	0.35554	0.63
2	0.18	-0.52497	0.53	-0.20972	0.37	-0.52574	0.53	-0.21015	0.37
3	0.63	0.62723	0.63	0.35486	0.63	0.62548	0.63	0.35524	0.63
3a	-	-0.50301		-0.19259		-0.50237		-0.19221	
4	0.63	0.62725	0.63	0.35483	0.63	0.62590	0.63	0.35359	0.63
5	0.18	-0.52497	0.53	-0.20972	0.37	-0.52398	0.53	-0.20907	0.37
6	0.63	0.62723	0.63	0.35491	0.63	0.62606	0.63	0.35401	0.63
6a	-	-0.50301		-0.19260		-0.50291		-0.19244	
7	0.63	0.62724	0.63	0.35491	0.63	0.62682	0.63	0.35449	0.63
8	0.18	-0.52497	0.53	-0.20972	0.37	-0.52486	0.53	-0.20982	0.37
9	0.63	0.62723	0.63	0.35483	0.63	0.62773	0.63	0.35581	0.63
9a	-	-0.50301		-0.19259		-0.50284		-0.19271	
9b	-	0.47280		0.13972		0.47292		0.13974	

McConnell の式^{161b)} から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。(a) 構造最適化の際に分子全体の平面性と対称性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に分子全体の平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

第2章 3-オキソフェナレノキシルラジカル

3-オキソフェナレノキシルラジカル2は、フェナレニルラジカル1を基盤¹⁾として分子設計された新規中性ラジカルである。拡張された奇交互共役系と非共有電子対を持つ酸素の導入により、ラジカル種の熱力学的安定性の増大と大きなスピン分極の誘発が期待される。

第2章では、大きなスピン分極が生じ、分子磁性体の構成成分として期待されラジカル2の電子構造の特色について示し、その発生、単離を検討するとともにESRスペクトルによる検出の結果について示す。

第1節 3-オキソフェナレノキシルラジカルの電子構造

分子軌道計算の概要

分子軌道計算はHMO-McLachlan法²⁾、PM3法³⁾、INDO法⁴⁾を用いて行った。PM3法、INDO法ではフェナレニルラジカル骨格については平面とし、 C_{2v} の対称性を保持するとしてPM3法を用いて構造の最適化を行い、その結果に対してスピン密度計算を行った。さらに、対称性と平面性を保持しないとして構造の最適化を行い、同様にスピン密度計算を行った。3-オキソフェナレノキシルラジカル2では両者の結果にはほとんど差異はなく、平面性と対称性の仮定は無理がないことを示した。さらにPM3法により求めた最適化構造に対してab initio法(UHF/4-31G、UBLYP/4-31G)によりスピン構造の検討を行った。軌道単位の検討は、INDO法による計算の結果に基づいて行った。ここでは特に π 性の軌道に注目した。

電子構造の特性・スピン密度分布

まず3-オキソフェナレノキシルラジカル2の電子構造の特性を共鳴構造式を用いて考察する。

ラジカル2はナフタレン4に1、3-ジオキソプロベニルラジカル5がついた構造と見ることができ、ラジカル2では、スピンは2位および酸素上に大きく存在することが予想される(スキーム2-1)。これはフェナレニルラジカル1の場合、スピンの α 位(1、3、4、6、7、9位)に大きく存在することとは対照的である。ラジカル2の電子構造を最も特徴的に表した共鳴構造式は 2α と 2β の共鳴した 2γ であると考えられる。スピンは1、3-ジオキソプロベニル部に非局在化し、ナフタレン骨格のスピン密度は小さくなると予想される。従ってラジカル2では、安定なナフタレン構造を崩すような化合物を生成する反応は起こりにくいと考えられる。会合(二量化)、付加、置換などの反応は2位あるいは酸素上で起こりやすくなると予測される。

以上のことは分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果からも支持される(表2-1)。HMO-McLachlan法によるスピン密度分布の計算結果では、2位のスピン密度が圧倒的に高くなっている。ついで酸素上のスピン密度が大きく、ついで1、3位の順になっている。いずれも正の値である。ナフタレン骨格部のスピン密度は1、3-ジオキソプロベニル部のそれらに比べさらに小さくなっており、スピンは1、3-ジオキソプロベニル骨格部に非局在化していることがわかる。

PM3法の結果ではs軌道ならびに p_x 、 p_y 軌道のスピン密度は p_z 軌道のものに比べ小さく2が π ラジカルであることを示している。スピン密度は2位で圧倒的に大きくなっている。スピン密度の符号を見ると、大きなスピン分極が生じていることがわかる。PM3法の結果ではかなり大きな負のスピン密度が生じており、ナフタレン骨格の方にもかなりのスピンの分布しているという結果を得た。

INDO法の場合でも2は π ラジカルであるという結果を示した。スピン密度は、2位ならびに酸素

上で大きく、ついで1、3位で大きくなっていることがわかる。他の位置はこれらに比べかなり小さくなっており、1、3-ジオキソプロベニル部にスピンの非局在化していることがわかる。またスピン密度の符号から、大きなスピン分極が生じていることがわかる。

ab initio 計算の結果 (UBLYP/4-31G) でもスピン密度の分布はINDO法の場合と同様の結果を示した。SOMOの様相を見ると1、3位にも正の係数が存在していることがわかる (図2-1)。これは酸素の導入の効果であると考えられる。

分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果からラジカル2は π ラジカルであることが示された。そこで次に2の π 軌道に注目し、その電子構造について検討する。検討にはHMO法の結果を用いた。

HMO法で計算した場合のラジカル2のSOMOの位相を図2-2に示す。SOMOの係数は2位で非常に大きくなっており、ナフタレン骨格部の係数は非常に小さい。ラジカル2はナフタレン4に1、3-ジオキソプロベニルラジカル5がついた構造と見るができる。さらにラジカル5の各原子に π 電子を1つずつ置いて考えることから、これをペンタジエニルラジカル6に置き換えて考えることもできる。HMO法でナフタレン4を計算すると、HOMO、LUMOともに1、4、5、8位に大きな係数が存在する。一方ラジカル6のSOMOでは2、4位に係数は存在しない。このためラジカル2の電子構造を4と6から組み立てるとき、スピン密度はペンタジエニル骨格部に非局在化し、ナフタレン骨格部へは非局在化しないことが予想される。ペンタジエニルラジカル6の1、5位を酸素に置き換えたラジカル5のSOMOでは酸素上と2位に大きな係数がある。酸素の導入の効果により1、3位にも係数が存在するがその値は小さい。ラジカル2を4と5から組み立てるとき、4のHOMO、LUMOと5のSOMOの位相は一致しない。この結果からラジカル2においては、1、3-ジオキソプロベニル部に存在するスピンは、ナフタレン部には非局在化しにくいことが予想される。これはスピン密度計算の結果と一致する。

ここでラジカル2のスピン構造について第1章で示したMoffittの理論⁵⁾を用いて考察する。3-オキソフェナレノキシラジカル2は奇数個の原子 (炭素と酸素) からなるためにグラフ理論から図2-3の(1)のようなスピン構造が予想される。しかしHMO法で計算したラジカル2のSOMOの係数の分布を見ると1、3位にも係数が存在し、またHMO-McLachlan法のスピン密度計算の結果でも1、3位に正のスピン密度が存在するために例えば(13)、(16)、(19)、(20)、(21)のようなスピン構造も考えられる。これは酸素の導入の効果であり、炭化水素ラジカルの場合のように単純にそのスピン構造を予測することはできないと考える。図2-3にはラジカル2のHMO法を用いて求めた非制限的 π -MOの軌道準位にDODS (Different Orbital for Different Spin) 形式を用いて下から電子をつめた基底二重項状態の電子配置を示した。図2-3に示したようにラジカル2の ψ_8 (SOMO) に α スピンが存在すると、1、2、3、9b位の炭素ならびに酸素上で α スピンの密度が高まる。ここで非局在型の分子軌道を原子軌道基底のスレーター行列式に成分分解して、多電子系 population 解析を行うことにより、任意の局在スピン構造の寄与の度合いについて定量的に考察した。分子の対称性と基底二重項状態であることを仮定して任意に予想し、そのスピン構造の寄与の度合いをHMO法で求めた分子軌道の係数を用いて求めた。図2-3にその結果を示す。グラフ理論から予測されるような(1)や、(2)のような電子 (スピン) 構造の寄与が大きいことが示された。(1)と(2)のようなスピン構造の寄与がほぼ同程度で現れたのは、ラジカル2を1、3-ジオキソプロベニルラジカル5とナフタレン4に分解して考えたときの、5のSOMOと4のHOMO、LUMOの位相が一致しないことに対応していると考えられる。逆にフェナレニルの電子構造に対応する(30)のような電子 (スピン) 構造の寄与は小さいことがわかる。また非対称にスピンを配列した場合の(44)のようなスピン構造の寄与も存在することが示された。これはラジカル2のSOMOの係数分布から予想されるように、1、3位の炭素上に α スピンが存在するような電子構造の寄与も小さいが存在することを示しており、ヘテロ原子である酸素の導入の影響が現れていると考える。

以上の結果から、3-オキソフェナレノキシラジカル2は、フェナレニルラジカル1とは逆のスピン密度分布を持つラジカルであることが予想される。フェナレニルラジカル1とは異なる新しい π 共役

電子系を持つラジカル2は、これまで広範に研究されているフェナレニルラジカル1とは異なった安定性や反応性を持つことが予測され、その物理的性質や化学的性質は非常に興味深い。

電子構造の特性・軌道準位

図2-4にINDO法で計算したラジカル2の軌道準位を示す。スピン密度計算の結果から2は π ラジカルであることが示された。各軌道準位の係数を見るとその骨格の平面性と対称性の保持を仮定した場合でも、その仮定をはずした場合でも、 π 性の軌道と σ 性の軌道はだいたい分離している。ここにはSOMO付近の π 性の軌道を示した。

スピン分極が生じることにより、 α スピン電子の軌道と β スピン電子の軌道とにエネルギー差が生じている。INDO法で計算を行った場合にはHMO法で計算した場合のNHOMOと同一の位相を持つ軌道のエネルギーの方がSOMOと同一の位相を持つ軌道のエネルギーよりも高くなっている。そのため結果的に β スピン電子の最高被占軌道のエネルギーは α スピン電子の最高被占軌道のエネルギーよりも高くなっている。第1章にも示したようにこのような軌道準位を持つラジカル種は、有機強磁性体を構成する成分として非常に有利な点を持っている。

第2節 3-オキソフェナレノキシルラジカルの発生、単離の検討

オキソラジカルの発生方法としてフェノキシド8を例にとると第1章にも示したように、

- 1) 対応するヒドロキシ体の酸化
- 2) 対応するアニオン種の1電子酸化
- 3) 二量体の熱分解
- 4) 前駆体の光分解、 γ 線等の照射による分解

などが挙げられる。ここではまず方法1)に基づき、対応するヒドロキシ体である3-ヒドロキシフェナレノン誘導体7の酸化反応を用いて3-オキソフェナレノキシルラジカル2の発生、単離を検討した結果について示す(スキーム2-2)。

3-オキソフェナレノキシルラジカル2の前駆体としての3-ヒドロキシフェナレノン7は母体化合物7aも含めて各種の誘導体が既知物である。そこで酸化反応中の挙動や、その生成物の構造から3-オキソフェナレノキシルラジカルの生成条件や安定性に関する基礎的な知見を得ることを目的として、まず合成が容易な誘導体を合成し、その酸化反応を検討した。

共鳴構造式や分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果から2ではスピン密度の高い2位で会合(二量化)、付加、置換などの反応がおこる可能性が高いことが予想された。ラジカル2を安定化させ、単離するための方策として、スピン密度の高い2位の炭素を立体的に保護するか、2位および酸素上のスピン密度を電子的に下げることが挙げられる。すなわち、

- 1) 2位へかさ高い置換基を導入し、2位ならびに酸素上での会合(二量化)、付加、置換などの反応を抑制する。具体的には t -ブチル基のような置換基の導入が考えられる。
- 2) 2位へ共鳴効果や誘起効果の期待できる置換基を導入し、2位や酸素上のスピン密度を減少させ、これらの位置での反応を抑制する。具体的には、フェニル基などのような共役系の置換基を2位に導入し、2位や酸素上のスピンを置換基の方へと非局在化させる方法が考えられる。さらには、2位へ電子供与性置換基、電子吸引性置換基を導入し、フェナレニル骨格に電子的摂動を与え、ラジカル2を安定化する方法が考えられる。
- 3) ラジカル2のナフタレン骨格部に共鳴効果や誘起効果の期待できる置換基を導入する。これは置換基の電子効果により2のナフタレン骨格部にもスピンを非局在化させることにより2位や酸素上での反応性を減少させ、ラジカル2を熱力学的、速度論的に安定化させることをねらった方法である。

以上のような分子設計指針が考えられる。特に立体的効果だけではなく、SOMOの係数の大きい2位への共役系、あるいは電子供与性、電子吸引性置換基の導入は2の安定性に大きく関与することが考えられ、置換基の選択如何では非常に有効な手段であろうと考える。

そこで母体の3-ヒドロキシフェナレノン7aとともに2位に適当な置換基を導入した誘導体を合成し、その酸化反応を検討することを計画した。

第1章にも示したようにガルビノキシル9はエチルエーテル、ベンゼンなどの溶媒中、対応するピフェノール10あるいはヒドロガルビノキシル11と酸化剤との反応により生成し、単離される(スキーム2-3)⁶⁾。フェノキシルラジカル8も同様である。酸化剤としては、二酸化鉛、酸化銀、炭酸銀、アルカリ性フェリシアン化カリウムなどが用いられる。またガルビノキシル9を溶液中で発生させ、ESRスペクトルを測定する場合には、溶媒にトルエン、酸化剤に二酸化鉛が用いられている。

以上のようなガルビノキシル9、フェノキシルラジカル8の発生条件を参考とし、3-ヒドロキシフェナレノン誘導体7の酸化条件として溶媒にベンゼン、酸化剤に二酸化鉛、炭酸銀、アルカリ性フェリシアン化カリウムを選択した。溶媒は凍結脱気法、あるいはアルゴンのバブリングにより脱酸素したものをを用いた。

2-2-1 母体 3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応

母体の3-ヒドロキシフェナレノン7 aは文献記載の方法に従い合成した(収率74%) (スキーム2-4)⁷⁾。同定はNMRスペクトル、赤外吸収スペクトル、マスマスペクトル(EI)の測定により行った。母体7 aはベンゼン、トルエン、クロロホルム、アセトンのような溶媒にきわめて難溶であった。そこで7 aの酸化反応は懸濁溶液中で行った。

母体7 aをベンゼンの懸濁溶液中で大過剰の炭酸銀と反応させると、TLC上で出発物質7 aより低極性の新しいスポットが現われた。溶媒と炭酸銀ならびに未反応の7 aを除去した後、微量のクロロホルム溶分をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製すると黄色油状物が得られた。この反応では、大部分の出発物質7 aが回収された(スキーム2-5)。¹H-NMRスペクトル、マスマスペクトル(EI)により生成物の構造の決定を試みたが未決定である。その他の微量生成物についての構造決定には至っていない。アセトンの懸濁溶液中で大過剰の二酸化鉛と反応させた場合にも、大部分の出発物質7 aが回収された。反応中のTLCの挙動や主生成物の構造に関しては先の炭酸銀を酸化剤に用いた場合と同様であった。

さらに母体7 aをベンゼンと水の2層中で室温下、大過剰のアルカリ性フェリシアン化カリウムと反応させた。この場合7 aはアルカリ性水溶液中に溶解し、見かけ上均一系の反応となる。しかし長時間反応させても水溶液中の3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種の黄橙色は消えず、またベンゼン層には極微量の生成物しか抽出されてこなかった。反応中のTLCの挙動や生成物については先の場合と同様であった。

2-2-2 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応

母体7 aの酸化反応による挙動や生成物からラジカル2 aに関する情報を得ることは困難であった。その原因として次の2つが挙げられる。1つは母体7 a、あるいはその酸化反応生成物の各種の有機溶媒への溶解度の低さである。母体7 aの溶解度の低さから、固体の酸化剤との間の酸化反応が十分に進行しなかったためであると考えられる。2つめとして母体7 a自身の酸化反応に対する反応性が低いという可能性を挙げる。あるいはラジカル2 aが酸化反応により発生したが、その安定性が低く分解したか、またはもとの閉殻化合物7 aへと戻ったという可能性も挙げられる。

これらの問題点を解決する手段として適当な置換基の導入が考えられる。まず出発物質7の溶解度の向上を検討する。母体7 aの各種の有機溶媒への溶解度が低い原因としては、

- 1) 水酸基の存在
- 2) 分子の構造の対称性

が考えられる。母体7 aは平面でかつ三角形の分子構造をしており、非常に結晶化しやすいことが考えられる。適当な置換基を導入し分子全体の構造や対称性を変えることによって7の各種の有機溶媒への溶解度を向上させることができると考えられる。溶解度の向上は酸化反応条件のバリエーションを増やすことができるなど非常に有利な点が多い。ラジカル2の安定性、あるいは7の酸化反応性を高める方法としても置換基の導入は非常に有効な方法である。電子的効果により7の酸化反応性を上げたり、ラジカル2の安定性を高めたりする工夫も可能である。また置換基の導入は立体的に3-オキシフェナレノキシルラジカル2を安定化させることも可能である。

置換基の導入位置は、分子の対称性と先の分子設計指針を考慮すると2位が適当であると考えられる。まず導入する置換基としてフェニル基を選択した。フェニル基を選択した理由はおもに以下の4点である。

- 1) 2位へのフェニル基の導入により2のスピン密度の高い2位を立体的に保護することができる。
- また1、3-フェナレンジオニル部とフェニル基とは酸素とオルト位の水素との立体障害により

同一平面の配座をとることはないと思われ、ある程度の共鳴効果によるラジカルの安定化が期待できる。

- 2) 置換基の導入により前駆体の溶媒への溶解度の向上が期待される。そのため酸化反応中の挙動、生成物の構造などの知見を得ることができるなどモデル実験としても適当である。ここで得られた知見は今後のラジカル2、前駆体7の分子設計にフィードバックすることができる。
- 3) 前駆体となる2位にフェニル基を導入した3-ヒドロキシフェナレノン15はフェニル基のパラ位に置換基を有するものも含め文献既知^{7, 8)}であり、合成が容易である。
- 4) フェニル基上に置換基を導入することが可能である。フェニル基のオルト位(2, 6位)に置換基を導入すれば、ラジカル14の2位をさらに立体的に保護することができる。

2-フェニル-3-オキシフェナレノキシルラジカル14では、その2位だけでなく、フェニル基のオルト位やパラ位で会合(二量化)、付加、置換反応などの反応が起こる可能性が考えられる。共鳴構造式による考察から、2位の大きなスピン密度が置換基のフェニル基に非局在化すると考えると、そのオルト位(14 γ)とパラ位(14 δ)に大きなスピン密度が存在することが予想される(スキーム2-6)。フェニル基のオルト位では立体障害により二量化などの反応が起こることは困難であると考えられるため、反応に関与する可能性が高いのはパラ位である。

共鳴構造式を用いた考察は、分子軌道法によるスピン密度計算の結果からも支持される。図2-5にフェニル体14のHMO-McLachlan法²⁾によるスピン密度計算の結果とHMO法に基づくSOMOの係数の分布を示す。なおラジカル14のスピン密度計算の結果については、ESRスペクトルによる観測の項にその詳細を示す。フェニル体14では2位に大きなスピン密度が存在する。しかしフェニル基へとスピンの非局在化しており、その大きさは母体2aに比べ小さくなっている。フェニル基上のスピン密度はオルト位とパラ位で大きくなっている。フェニル体14のSOMOの係数の分布を見ると、フェニル基のオルト位とパラ位で大きくなっている。

以上の考察から、フェニル体14では、会合(二量化)、付加、置換反応などの反応が起こる位置として、フェニル基のパラ位も考えられる。フェニル基のパラ位でのこれらの反応を抑制するためには、パラ位へ置換基を導入するのが有効な手段であると考えられる。立体的にパラ位を保護することだけではなくSOMOの係数の大きいパラ位への電子的効果を考慮した置換基の導入は、共鳴効果、誘起効果によりラジカル14の安定化に寄与することが期待される。

そこでラジカル14の発生と単離を検討するための出発物質として、2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15a^{8, 9)}の他にパラ位にメトキシ基(15b⁹⁾)を導入した誘導体を設定した(スキーム2-7)。電子供与性置換基であるメトキシ基(15b)の導入は誘起効果、共鳴効果など電子的効果による14の安定化を期待したものである。

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体の合成

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体15a-bは、文献記載の方法^{8, 9)}に従い合成した(スキーム2-8)。同様の方法、メチル基(15c)、クロロ基(15d^{9a)})を導入した誘導体も合成した。THFより再結晶すると橙色の薄い板状結晶として得られた。化合物の同定はNMRスペクトル、赤外吸収スペクトル、マススペクトル(EI)のデータの解析と文献との比較により行なった。

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体の赤外吸収スペクトル

3-ヒドロキシフェナレノン7はラジカル2発生の前駆体としてだけでなく、水素結合型電荷移動錯体の新しい構成成分の候補としても重要であると考えられることは前述した。ここではフェニル体15の赤外吸収スペクトル(振動スペクトル)から、その水素結合の様子について知見を得た結果について示す。

まず15の結晶中での水素結合状態を評価するために固体状態での赤外吸収スペクトルを検討した。

さらに希薄溶液中での赤外吸収スペクトルの測定を行った。水酸基のO-H伸縮振動領域の吸収波数値を表2-2に示す。

水素結合が形成されることによりO-Hの伸縮振動の波数値が、水素結合をしていない状態よりも低波数に大きくシフトすることは古くから知られている。水素結合をしていない水酸基のO-Hの伸縮振動の吸収波数値は気相での孤立状態での測定によって求められる。しかしより簡便にこの値を求めるために非極性溶媒の希薄溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) 中での値を水素結合をしていない水酸基のO-Hの伸縮振動として採用することにした¹¹⁾。このような測定の際に用いる溶媒としては四塩化炭素が一般的である。しかし15は四塩化炭素に対して十分な溶解度を示さなかったため、本研究を通じて非極性溶媒としてはテトラクロロエチレンを用いることにした。なお母体7aはテトラクロロエチレンに対しても十分な溶解度を示さなかったため測定はできなかった。

希薄溶液中ではパラ位の置換基によらず水酸基のO-H伸縮振動の吸収波数値はほぼ同様の値を示した。フェニル基上の置換基の誘起効果はさほど大きくないことが考えられる。固体状態ではパラ位の置換基がメチル基(15c)、クロロ基(15d)の場合には水素(15a)の場合よりも低波数にシフトしている。結晶中での分子配列の違いなどが原因として考えられる。これらの値から15では水素結合の形成によりO-H伸縮振動の吸収波数値は $300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ シフトしていることがわかる。

さて、Novakは水素結合を形成することにより生じた振動スペクトルの相対的シフト量RSを

$$RS = (\nu_0 - \nu_{HB}) / \nu_0$$

(ν_0 : 水素結合をしていない状態でのX-H伸縮振動の波数値、 ν_{HB} : 水素結合を形成した状態でのX-H伸縮振動の波数値)のように定義し、この値を用いて水素結合の強さを定量的に比較している¹²⁾。すなわち、RS値が0~12%の時は“弱い水素結合”、12~22%の時は“普通の水素結合”、22%以上の時は“強い水素結合”であるとしている。フェニル体15について検討してみるとRS値は8~12%となり、いずれも“弱い水素結合”に分類することができる。

水素結合(X-H...Y)の伸縮振動は水素結合距離 d (X-Y)、すなわちX-Y原子間距離とヘテロ原子X、Yの種類により一義的に決定され、物質の種類に依存しないことが知られている。Nakamotoらは当時までに結晶構造が明らかになっていた57種類の物質について、X線結晶構造解析によって得られたX-Y原子間距離(X、Y: 酸素、窒素、ハロゲンなど)の値 d (X-Y)と、赤外吸収スペクトルによって得られたX-H伸縮振動の波数値との相関関係について検討を行っている¹³⁾。O-H...O型の水素結合については、無機イオン、カルボン酸、アルコールなど26種類の化合物を用いて検討を行っている。その後Novakはさらにデータを増やし、39種類の化合物について検討を行い、同様の結果を導いている(図2-6)¹²⁾。これらの相関曲線は、X線結晶構造解析が困難である場合であっても振動スペクトルから水素結合距離の値を見積もることができるためきわめて有用なデータである。

今回、合成した15はいずれもほぼこの相関曲線上にあり、その水素結合距離(酸素-酸素間)は $270 \sim 280 \text{ pm}$ と予想される。

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンのX線結晶構造解析

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aの橙色板状結晶に対しX線結晶構造解析を行なった(図2-7)。母体7aのX線結晶構造解析はすでに菅原らによってなされている(図2-8)¹⁴⁾。この両者を比較しながら以下に分子構造、結晶構造について示していく。

結晶中の非対称単位は15a二分子から成る。2位の炭素が最適平面から $0.043(3)$ 、 $0.040(3) \text{ \AA}$ ずれているが、フェナレニル骨格はほぼ平面の構造をしている。フェニル基はフェナレニル部に対して 51.52 、 54.69 度ねじれている。これはフェニル基のオルト位の水素とフェナレニル部の2つの酸素の間の立体反発によるものであると考えられる。3-ヒドロキシエノン部の結合長は母体7aのものと同様の値を示している。

3-ヒドロキシフェナレノン部は水酸基とカルボニル基の間で酸素-水素-酸素型の水素結合を形成している。水素結合の酸素-酸素間の距離は2.734 (3)、2.718 (3) Åである。この値は赤外吸収スペクトルの測定値から予想された値とよく対応している。ジグザグ構造の水素結合鎖はアンチ-アンチ構造をしており、母体7 a の場合のシン-シン構造とは対照的である(スキーム2-9)。このような水素結合様式の違いは主にフェニル基のあるなしが結晶中での分子のパッキングに影響を与えたものと考えられる。水素結合により分子はb軸方向に1次元リボン鎖を形成し、c軸方向にスタックしている。フェナレノン部は位置をずらして積層しており、重なり合った分子間の距離は平均で3.43 Å である。

結晶中と溶液中、ヒドロキシ体1 5 とラジカル1 4 などの違いがあるが、今回得られたヒドロキシ体1 5 の分子構造や分子配列に関する知見はラジカル1 4 がスペクトル的に観測された場合、あるいは1 4 が単離され磁気的な測定を行う場合において重要な基礎データとなる。また1 5 の水素結合様式に関する知見は、水素結合型電荷移動錯体の研究に対しても1つの基礎データとなるものである。

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体の酸化反応

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体1 5 と各種酸化剤との反応により、ラジカル1 4 の発生、単離を検討した。フェニル基を導入したことにより1 5 の各種の有機溶媒への溶解度は母体7 a に比べ向上した。しかしおもに水酸基の存在が原因と考えられるが、ベンゼン、トルエンの他、クロロホルム、アセトンのような溶媒に対してその溶解度はさほど高くない。そこで酸化反応は特に記載のない限り出発物質1 5 を全て溶解させた飽和溶液に近い濃度で行った。その濃度は1 5 a の場合で約3 mmol dm⁻³ (ベンゼン) 程度である。酸化剤には二酸化鉛(室温、終夜)、アルカリ性フェリシアン化カリウム(室温、終夜)、炭酸銀(環流、3-4時間から終夜)を用い、ベンゼン溶液中でその酸化反応を検討した。酸化剤の種類によらずTLC上で出発物質のスポットは消失し、無色(UV活性)のスポットが1つ現われた。他には小さい黄色のスポットが1つあった。酸化剤と溶媒を除去し、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製するとUV活性な生成物は無色の固体となった。なお黄色のスポットの生成物は黄色固体となったが極微量であったために構造の決定には至っていない。

この無色の化合物の赤外吸収スペクトルには、水酸基の伸縮振動の吸収が見られなかった。可視紫外スペクトルでは、出発物質1 5 a に存在する390 nm 付近の吸収が消失した。マスマススペクトルでは、EI法の場合サンプルの量が少ないと $m/z=271$ の出発物質1 5 a-Hに相当するピークが大きく現われるのみであったが、サンプル量を多くすると $m/z=542$ の出発物質1 5 a-Hの2倍に相当するピークが小さく現われた。FD法により分子イオンピークは542であることを確認した。以上のスペクトルデータより、この生成物は出発物質1 5 a の二量体であると結論した(最高収率は67%)。

同様の条件下で4-メトキシ体1 5 b に対しても酸化反応を行なった。4-メトキシ体1 5 b のベンゼンに対する溶解度はフェニル体1 5 a よりもわずかではあるが大きかった。その酸化反応では1 5 a の場合と同様に無色の固体が得られた。溶解度の差、すなわち濃度の差を考慮する必要もあるが1 5 a に比べ1 5 b の方が反応が速く、副生成物(TLC上で黄色のスポット)の量も少なかった。なお黄色のスポットの生成物は黄色固体となったが極微量であったために構造の決定には至っていない。この無色の化合物は赤外吸収スペクトル、マスマススペクトルの測定結果から出発物質1 5 b の二量体であると結論した(最高収率は53%)。

二量体の構造——NMRスペクトルによる解析

¹H-NMRスペクトルでは、室温で測定した場合、出発物質1 5 a では見られなかったフェニル基部分の水素のシグナルのブロードニングが見られた(図2-9、10-1)。フェナレニル部分水素のシグナルは6種類ともすべてシャープに観測された。しかし、4位と9位、5位と8位、6位と7位に相当する水素のシグナルのケミカルシフト差は出発物質1 5 a に比べかなり小さくなっていた。温度可変¹H

—NMRスペクトル（ $-50 \sim 170^\circ\text{C}$ ）を測定すると、低温域（ CDCl_3 ）では、フェニル基部分の水素のシグナルは5種類とも非等価に分離しシャープに観測された。昇温するとこれらのシグナルはブロードニングし、高温域（ $\text{DMSO}-d_6$ ）ではフェニル基部分が見かけ上対称であるかのように3種類のシャープなシグナルとなった。以上の測定結果から、フェニル基部分の水素のシグナルのブロードニングの原因は生成物の分子構造に起因する束縛回転であると結論した。

一方フェナレニル骨格部分の水素のシグナルは低温域から室温付近では非等価な6種類のシャープなシグナルとして観測された。昇温にすると 100°C 付近でコアレスし 130°C 付近でフェナレニル骨格部分が見かけ上対称であるかのように3種類のシャープなシグナルへと変化した。そして 170°C 付近で分解が生じ、室温にもどしても、もとのパターンのシグナルにはもどらなかった。この際、溶液の色は無色から橙色へと変化した。その生成物の構造を決定することはできなかった。なお分解する手前で昇温をやめ、室温にもどすともとのパターンのシグナルへとどった。以上の測定結果からこの ^1H -NMRスペクトルの温度可変測定過程で見られたシグナルの線形変化は、束縛回転のような生成物の分子構造に起因するものであると結論した。シグナルのブロードニングの原因として二量体と平衡にあることが考えられるラジカル種（例えば**14 a**）の混在が考えられるが、これを積極的に示唆する結果は得られなかった。

4-メトキシ体**15 b**の酸化反応から得られた二量体の ^1H -NMRスペクトルにおいても、室温で測定した場合、フェニル体**15 a**の二量体と同じくフェニル基部分のシグナルのブロードニングが見られた（図2-9、10-2）。温度可変 ^1H -NMRスペクトル（ $-50 \sim 170^\circ\text{C}$ ）を測定すると、低温域（ CDCl_3 ）では、メトキシフェニル基部分の水素のシグナルは4種類とも非等価にAA' BB'のパターンでシャープに分裂して観測された。出発物質**15 b**の場合は、フェニル基部分の水素のシグナルは等価な2種類の水素のシグナルとして観測される。このメトキシフェニル基部分の水素のシグナルは昇温するとブロードニングし、高温域（ $\text{DMSO}-d_6$ ）では再びシャープなABのパターンのシグナルとなった。フェナレニル骨格のシグナルの挙動は**15 a**の二量体と同様であり、 170°C 付近で分解が生じ、溶液の色は無色から橙色へと変化した。生成物の構造を決定することはできなかった。メトキシ基のシグナルはこの温度範囲ではほとんど変化しなかった。この場合も温度可変 ^1H -NMRスペクトルで見られたこれらのシグナルの線形変化の過程は、二量体の分子構造に起因する束縛回転が原因であると考えられる。

フェニル体**15 a**、4-メトキシ体**15 b**の二量体いずれの場合も、水酸基の水素をのぞいて出発物質のヒドロキシフェナレノンに存在するすべての水素が二量体でも観測された。しかもメトキシ基のメチルの水素をのぞいて、これらのシグナルはすべて芳香族の水素に相当する領域に観測された。この結果から、二量化反応の起こった位置はフェニル基上やフェナレニル骨格のナフタレン部ではないことがわかる。

^{13}C -NMRスペクトル（ CD_2Cl_2 、室温）では、フェニル体**15 a**の二量体の場合には17本（CH：9本、4級：8本）のシグナルが観測された。これは、フェニル基部分の炭素を見かけ上等価とし（CH：3本、4級：1本、の計4本）、フェナレニル骨格部分の炭素を見かけ上非等価とする（CH：6本、4級：7本、の計13本）と説明が付く。4-メトキシ体**15 b**の二量体の場合には18本のシグナルが観測された（ CDCl_3 、室温）。フェニル体**15 a**の二量体と同様にフェニル基部分の炭素を見かけ上等価とし（CH：2本、4級：2本、の計4本）、フェナレニル骨格部分の炭素を見かけ上非等価とする（CH：6本、4級：7本、の計13本）とメトキシ基の炭素1本を加え、計18本となる。これらの中で注目すべき点は、 75 ppm 付近に出発物質**15 a-b**には存在しなかった4級の炭素のシグナルが観測されたことである。フェニル体**15 a**、4-メトキシ体**15 b**のいずれから誘導された二量体においてもこの 75 ppm 付近のシグナルとメトキシ基の炭素のシグナルをのぞき、他の炭素のシグナルはすべてカルボニル炭素と芳香族炭素の領域に観測された。CH炭素のシグナルは全て芳香族領域に観測された。これらの結果から、二量化反応はフェニル基上やフェナレニル骨格のナフタレン部での付加、置換反応に伴うものではないことがわかる。

そして、この75 ppm 付近の4級炭素のシグナルに由来する炭素が、二量化に関与している sp^3 炭素であると考えられる。ケミカルシフト値などからこのシグナルに相当する炭素は、3-ヒドロキシフェナレン骨格の2位に相当する炭素であり、生成物の構造をラジカル14 a-bの2位で二量化したようなテトラオン骨格の化合物17 a-bであると結論した(スキーム2-10)。

なお、このテトラオン構造をしたフェニル体の二量化生成物17 aは文献既知物^{19, 20)}であり、著者は赤外吸収スペクトルと元素分析の結果からその構造を決定している。赤外吸収スペクトルの測定結果は文献のものとはほぼ一致した。

二量体の構造——X線結晶構造解析

この二量体17 aは文献既知物であるが、報告では赤外吸収スペクトルと元素分析のみからその構造が決定されている¹⁹⁾。また本研究者はおもにNMRスペクトルの測定結果から二量体17 a-bの構造を決定したが、 ^1H -NMRスペクトルのシグナルはある意味で単純であり、スペクトルデータのみからの二量体の構造の決定には曖昧さが残る。さらに ^1H -NMRスペクトルのシグナルは室温ではブロードニングし、さらに温度可変 ^1H -NMRスペクトルではシグナルの線形変化が見られるなど、その分子構造にも興味を持たれる。

そこで二量体17 a-bのX線結晶構造解析を行い、その構造を確認した。ベンゼンより再結晶すると無色の単結晶として得られた。元素分析の結果から2分子のベンゼンが結晶中に含まれていることがわかった。4-メトキシ体17 bについてX線結晶構造解析を行なった(図2-12)。

二量化に関与した炭素(sp^3)-炭素(sp^3)間の結合長は1.59 Åであり、通常炭素(sp^3)-炭素(sp^3)間結合距離より少し長くなっている。非常にこみあった構造をしており、構造式で書くとフェナレン骨格部分の水素と炭素は等価に見えるにも関わらず、それぞれ非等価に観測されたのは、このようなこみあった構造による立体障害により、測定条件下では水素、炭素の磁気的不等価性が保持されていたためであると考えられる。さらに温度可変 ^1H -NMRスペクトルで見られたシグナルの線形変化は、この込み合った構造に起因する束縛回転によるものであることが考えられる。

二量体17 a-bのX線結晶構造解析と温度可変 ^1H -NMRスペクトルの測定結果から、さらに以下のことが明らかになった²¹⁾。

- 1) 二量体分子は溶液中でも結晶中と同様にキラルな配座で存在している(+scおよび-sc)。
- 2) -50から90℃で見られたフェニル基の水素に相当するシグナルの線形変化はフェニル基の180度の回転に由来する。図2-11-1には CDCl_3 中、-43から55℃の範囲で測定した4-メトキシ体17 bのフェニル基部分のシグナルの温度変化を示した。測定温度は室温以下ではメタノール、室温以上ではエチレングリコールを用いて校正した値である。また、4-メトキシフェニル基の芳香族水素のシグナルについて4スピン相互交換系として解析した計算スペクトルと求めた速度定数を並べて示した⁴⁷⁾。この9点での温度と速度定数を用い、絶対反応速度式により求めた活性化パラメーターは、

$$\Delta H^\ddagger = 13.3 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -2.4 \pm 0.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger (300 \text{ K}) = 14.0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

となった。なお、計算スペクトル図中の括弧内の速度定数は得られた活性化パラメーターを用いて求めた外挿値である。

- 3) 室温以上で見られたナフタレン骨格部分の水素に相当するシグナルの線形変化は二量化した炭素(sp^3)-炭素(sp^3)間結合まわりのエナンチオメリックな配座、+scと-scの相互交換に由来する。図2-11-2には $\text{DMSO}-d_6$ 中、室温から119℃の範囲で測定した4-メトキシ体17 bのナフタレン骨格部分のシグナルの温度変化を示した。119℃

での測定中に試料の分解がかなり進んだのでこれ以上の温度での測定は行わなかった。測定温度はエチレングリコールを用いて校正した値である。また、ナフタレン骨格部分のシグナルについて3スピン2サイト系として解析した計算スペクトルと求めた速度定数を並べて示した^{4,7)}。この5点での温度と速度定数を用い、絶対反応速度式により求めた活性化パラメーターは、

$$\Delta H^\ddagger = 20.2 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = 2.1 \pm 1.4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger (300 \text{ K}) = 19.6 \text{ kcal mol}^{-1}$$

となった。なお、計算スペクトル図中の括弧内の速度定数は得られた活性化パラメーターを用いて求めた外挿値である。この結果は、二量体17は低温(0℃以下)で光学分割できる可能性があることを示している。

二量体の生成機構

以上の結果より、今回用いた酸化条件下では2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体15 a-bはヒドロキシフェナレノン骨格の2位で二量化したような生成物17 a-bを与えることがわかった。次に二量体17 a-bの生成機構について考えてみる。ラジカル2あるいは14 a-bの共鳴構造式による考察(スキーム2-10)、および分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果から、2位のスピン密度が非常に高いことが予想された(14 β)。今回得られた17 a-bの構造から、この生成物は14 a-bが酸化反応の中間体として生成した後、スピン密度の高い2位で二量化したと考えられる。すなわちこの二量体の生成と構造は15 a-bの酸化反応において目的とするラジカル14 a-bが中間体として生成していることを強く示唆する結果である。

二量体17 a-b以外の生成物は微量でありその構造は決定できなかった。共鳴構造式を用いた考察からラジカル14 aはベンジルラジカル型の電子構造の寄与があることが予想された。このため当初はラジカル14の2位だけではなく、置換基のフェニル基のパラ位で二量化することが危惧された。しかしフェニル基上で反応が生じたような生成物は確認されず、圧倒的に14 a-bの2位で二量化した生成物17 a-bが得られた。フェニル基はスピン密度の大きい2位での二量化を立体的に抑制するには不十分であったことがわかる。

ラジカル14では、フェニル基のオルト位の水素とフェナレンジオニル骨格の酸素との間の立体障害によりラジカル状態で同一平面の配座をとりにくいことが考えられる。この立体障害については対応する閉殻構造化合物15 aのX線結晶構造解析の結果からも示唆される(図2-7)。このような立体配座のために、共鳴効果によるスピン密度のフェニル基への非局在化が予想したよりも小さかったことが考えられる。

2-フェニル-1、3-インダンジオニルラジカル

ここでラジカル14と類似構造を持つ2-フェニル-1、3-インダンジオニルラジカル18について少し述べる(スキーム2-11)。ラジカル18の閉殻化合物である2-フェニル-1、3-インダンジオン19はジオン構造をしており、ヒドロキシエノン構造ではない。4-ジメチルアミノ体19 bはX線結晶構造解析がなされている(図2-13)^{2,2)}。2位の炭素は sp^3 炭素であるためフェニル基はインダン骨格のなす平面から大きく立ち上がっている。またインダン骨格のなす平面とフェニル基のなす平面との間の二面角は約90度であることが報告されている。さらにこの4-ジメチルアミノ体19 bの二量体に相当するテトラオン化合物20 bのX線結晶構造解析もなされている(図2-14)^{2,3)}。2枚のフェニル基は互いに平行に近い構造をしている。フェニル基のインダンジオニル骨格の2位との結合に対する回転角は0.8、3.8度である。また二量化した結合の炭素(sp^3)-炭素(sp^3)間結合距離は1.569 Åであり、通常の炭素(sp^3)-炭素(sp^3)間結合距離より少し長くなっている。この20 bはラジカル14の

二量体17と同様に2位で二量化した構造をしている。二量化した結合の炭素(sp^3)-炭素(sp^3)間結合距離は17bの場合より少しではあるが短い。

二量体の構造はフェニル基上の置換基により異なる。ラジカル18の2位が立体的に込み合っている場合には、酸素-炭素結合を形成した21のような二量体が生成する(スキーム2-11)。

二量体20は溶媒中でラジカル18と平衡にあることが知られている。このうち、4-ジメチルアミノ体18bについては、ESRスペクトルによる観測が報告されている。ベンゼン中、70℃程度の加熱で、4-ジメチルアミノ体18b、4-ジエチルアミノフェニル体18i、4-ジフェニルアミノフェニル体18jのESRスペクトルによる観測が報告されている¹⁶⁾。4-ジメチルアミノ体18bをベンジルラジカルの誘導体と見ると、電子供与性基であるジメチルアミノ基と電子吸引性基であるカルボニル基が置換した構造と見ることができ、Capto-Dative効果¹⁸⁾によるラジカルの安定化へ寄与が考えられる。4-ジメチルアミノ体18bの溶液中での二量体20bとの平衡については、20bの熱分解、光分解による18bの生成、可視紫外スペクトルやESRスペクトルを用いた反応速度や平衡定数に関する研究からなされている^{16, 17)}。フェニル体18aの場合は、溶液中の酸素による19aの自動酸化や、二量体20aの熱分解による18aの生成などをラジカル捕捉剤を用いて確認している²⁴⁾。

最近、Hamackらは二量体20の熱分解により、4-ジメチルアミノ体18bだけではなくフェニル体18aをはじめとする様々な誘導体を発生させそのESRスペクトルを測定したことを報告している¹⁵⁾。フェニル体18aを観測するためにはジフェニルエーテル中、160℃程度の加熱が必要である。このことは同様に二量体17の熱分解によりラジカル14が生成する可能性があることを示していると考ええる。次節からは二量体17の熱分解を初め、いくつかの方法によりラジカル14の発生とESRスペクトルによる観測を検討した結果について述べる。

第3節 3-オキソフェナレノキシルラジカルのESRスペクトルによる測定

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体15の酸化反応では、反応の中間にラジカル14が存在していることを強く示唆する結果が得られた。反応はラジカル2の2位でおこっており、これらの位置のスピン密度が高いことが推察された。この結果は14の共鳴構造式による考察や分子軌道法を持ちいたスピン密度計算の結果とも対応する。以上のような考察を実験的に確かめるために、ESRスペクトルにより目的とする3-オキソフェナレノキシルラジカルを直接観測することを検討した。

ESRスペクトルの測定結果から超微細結合定数や g 値に関する情報を得ることができれば、3-オキソフェナレノキシルラジカル電子構造や分子構造について詳細な知見を得ることができる。特にスピン密度分布に関する情報はその安定性に関する知見として非常に重要であり、分子設計指針に反映されるものである。さらに分光学的測定に用いられるラジカル種の発生方法や条件と、これまで示してきたような単離をめざしたものとは、反応のスケール、ラジカル種の濃度などで異なる点が多いが、ESRスペクトルの測定から得られるラジカル2の発生のための条件の検討は、その発生、単離に応用できるものである。

分光学的研究に用いられるラジカル種の発生方法には様々なものがあるが、ここでは以下の3通りによりラジカル2をESRチューブ中で発生させ、ESRスペクトルによる検出を検討した(スキーム2-12)。

1) 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体15の酸化反応により得られた二量体17の熱分解反応

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体15の酸化反応では、ラジカル14が中間に生成したと考えられる反応がおこり、二量体17が生成した。この二量体17は、単純にその2位で結合が生じただけの構造をしており、熱分解反応によって14が発生する可能性があると考えられる。ここで得られた知見は、今後検討予定のFVP (Flash Vacuum Pyrolysis) 法を用いた二量体17の熱分解反応による14の発生、単離を行う上で非常に重要な情報となると考えている。

2) 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15の酸化反応

ラジカル14の発生、単離を検討した場合と同様に、ESRチューブ中で2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15と酸化剤を反応させ、ESRスペクトルを測定する。ESRスペクトルによりラジカル14を直接観測することができれば、二量体の生成に14が関与する反応機構を支持することになる。

3) 母体の3-ヒドロキシフェナレノン7aの酸化反応

3-オキソフェナレノキシルラジカル2では、スピン密度がもっとも高いと考えられる2位の情報が興味深い。2位の水素による超微細結合定数を観測するために、母体7aの酸化反応によるラジカル2aの発生とESRスペクトルによる観測を検討する。しかし2位を水素(無置換)とするとラジカル2の安定性が低くなり、ESRスペクトルによる観測が可能であるほどの寿命が存在するかどうか問題となる。

さらに、2)、3)の3-ヒドロキシフェナレノン7の酸化反応によりラジカル2のESRスペクトルでの観測を検討するには次のような目的がある。ESRスペクトルの特徴の1つは高感度であること、すなわち非常に低濃度のラジカル種でも検出できる点にある。このことは目的とするラジカル2の測定を行う場合には、少量でも副生成したラジカル種が混在するとその測定を妨害する危険がある。しかし超微細結合定数まで測定できない場合でも、ラジカル種が生成すれば検出することが可能である。ESRスペクトルの測定の際、用いる酸化剤や溶媒の種類、反応温度などの条件を検討することにより、ラジカル2の安定性や3-ヒドロキシフェナレノン7の酸化反応性に関する情報を得ることができる。

4) フェニル体ならびに母体の3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン22、23²⁵⁾の1電子酸化

反応

アニオン種の1電子酸化反応には酸化剤を用いる方法もあるが、ここでは電気化学的にアニオン種を1電子酸化し、中性ラジカルへと導く方法を用いる。

2-3-1 二量体の熱分解による2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカルの発生とESRスペクトルによる観測

2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカルの発生とESRスペクトルによる観測

試料の調製とそれに伴う考察

測定条件、特に溶媒の選択と試料の調製に関して実際に行った方法を示しながら考察する。

溶媒には1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1-クロロナフタレン、ジフェニルエーテル、トルエン、*p*-キシレン、*o*-ジクロロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロエタンを用いて測定条件の検討を行った。溶媒の選択には以下の4点の条件を考慮して行った。

1) 溶媒の沸点と融点

溶液のESRスペクトルを測定するのであるから、溶媒の融点以上の温度でしか測定できない。溶媒の沸点以上の温度でも測定できない。

2) 溶媒の誘電率

誘電率の高い溶媒は、誘電損失によりESRスペクトルの感度を下げる。これは少量発生したラジカル種を検出したり、超微細結合定数を測定する上でも非常に不利な点である。

3) 二量体の溶解度

二量体の溶解度は低極性溶媒よりも極性の高い溶媒に対しての方が高い。しかしあまり極性の高い溶媒は、誘電率も高いので測定には不利である。

4) 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル14の安定性

生成したラジカル14が安定化される溶媒中では、ラジカル種の寿命が長くなりその濃度も高くなるため超微細結合定数などの測定には有利である。しかしこの点に関して予想することは非常に困難であった。上述したような他種類の溶媒について検討したのは、この点に関して情報を集めながら測定を進めていったためである。

サンプルには二量体17aの過飽和(懸濁)溶液を用いた。ラジカル14aとその二量体17aが平衡にあれば、ラジカル14aのシグナルは少なくとも加熱している間は観測され続けるはずである。一方、溶液中でラジカル14aの安定性が低く分解していく場合には、溶け残った二量体17aがこれを補うために溶液に溶解し14aへと熱分解される。すなわちラジカル14aの安定性がさほど高くなく寿命が短い場合でも、継続的に14aを発生させることができると期待される。溶け残っている二量体17aの固相での熱分解も考えられるが、この点については考慮しなかった。サンプルは室温で調製した。熱分解測定を行うサンプルであるために加熱して17aを溶解させることはしなかった。

測定結果

測定条件(溶媒、測定温度の範囲)を以下に示す。

トルエン	30~100℃
1,1,2,2-テトラクロロエタン	30~100℃
<i>o</i> -ジクロロベンゼン	30~180℃

以上の測定条件では、シグナルは全く観測されなかった。測定後の試料は、測定前とほとんど変化がな

かった。未反応の17aが沈殿し、ごくわずかに溶液が黄色に着色している程度であった。

一方、以下の測定条件ではラジカル種のシグナルが観測された。

1) p-キシレン	30~130℃
2) 1-クロロナフタレン	30~180℃
3) 2-メチルナフタレン	50~180℃
4) 1-メチルナフタレン	30~180℃
5) ジフェニルエーテル	30~180℃

1) の場合ではシグナルは130℃で観測された。しかしラジカル濃度が低く、シグナル強度が小さかったため超微細結合定数を観測することはできなかった。2) の場合では、180℃以上で観測された。この場合には溶媒による誘電損失が大きくESRスペクトルの感度が低かったため、観測されたシグナルの強度が小さく、超微細結合の観測はできなかった。3) の場合も同様に170℃以上でシグナルが観測されたが、超微細結合の観測はできなかった。

4) では120℃以上でシグナルが観測された。シグナルの強度は温度を上げるとともに大きくなっていった。シグナルの強度が十分に大きくなる温度まで加熱した後、超微細結合定数の測定を行った。測定には160℃を選択した。この温度では3時間程度でシグナルの強度が減少し、消失した。測定結果に関して再現性もある。5) の場合でも130℃以上でシグナルが観測された。観測されたシグナルは、4) の場合と同様のものであった。4) と5) では、溶媒の違いによる際だった差は見られなかった。5) の場合にも160℃で超微細結合定数の測定を行ったが、時間を追うにつれシグナルの強度が減少し、消失した。測定後の試料は、二量体17aの沈殿が全て消失し、溶液は橙色に着色していた。4) と5) の場合には同様のスペクトルが観測された。そこで以下には4) の場合のスペクトルについて解析を行った結果を示す。

観測されたスペクトルは、シミュレーションの結果を参考にして、ダブレット(0.363 mT)、トリプレット(0.300 mT)、トリプレット(0.138 mT)と解析された。図2-15に実測のESRスペクトルと上記の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトルを並べて示す。この超微細結合は、ベンジルラジカル24の水素によるものに類似している。ただしその値は24のもの²⁷⁾に比べ小さくなっている。またこれらの値は2-フェニル-1、3-インダンジオニルラジカル18aのフェニル基部分の水素の超微細結合定数¹⁵⁾と類似の値であった。以上の考察からこれらの超微細結合は、ラジカル14aのフェニル基の水素によるものであると帰属した(スキーム2-13)。これらの超微細結合定数よりも小さなものは観測されなかった。

観測されたラジカルのHMO-McLachlan 法を用いた帰属

観測されたラジカル種の水素による超微細結合の帰属を行うためにHMO-McLachlan法²⁾によるスピン密度計算を行った。表2-3には各炭素上のスピン密度の計算結果をもとにMcConnellの式²⁸⁾に従って計算した各炭素上の水素による超微細結合定数の値を予測したものを示した。計算値は実測の超微細結合定数と非常に一致を示した。フェナレニル骨格部のナフタレン部のスピン密度はフェニル基上のそれらに比べ非常に小さい。このためESRスペクトルによりフェナレニル骨格部の水素による超微細結合が観測できなかったと考えられる。

フェナレニル骨格部の水素による超微細結合が観測されなかったが、HMO-McLachlan法によるスピン密度計算の結果は今回観測されたラジカル種が目的とするラジカル14aであることを強く示唆するものであった。

二量体の熱分解による 2-(4-メトキシフェニル)-3-オキソフェナレノキシラジカルの発生と ESR スペクトルによる観測

測定結果

次に二量体 17b の熱分解により 2-(4-メトキシ)-3-オキソフェナレノキシラジカル 14b の発生を検討した。溶媒には 1-メチルナフタレンを用いた。

測定条件 (溶媒、測定温度の範囲) を以下に示す。

1-メチルナフタレン	130~160℃
------------	----------

シグナルは、90℃以上で観測された。溶媒に溶解している二量体 17 の濃度に違いがあることが考えられるが、この温度は先のフェニル体 17a の熱分解によるラジカル 14a の発生の場合に比べかなり低い。シグナルの強度が十分に大きくなる温度まで加熱した後、超微細結合定数の測定を行った。測定には 130℃を選択した。この温度で超微細結合定数の測定中、時間を追うにつれシグナルの強度が減少し、消失した。測定後の試料は、二量体 17b の沈殿が全て消失、溶液は橙色に着色していた。

観測されたスペクトルはシミュレーションの結果なども参考にして、トリプレット (0.300 mT)、トリプレット (0.075 mT)、カルテット (0.075 mT) と解析された。図 2-16 に実測の ESR スペクトルと上記の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトルを並べて示す。最後のカルテットはメトキシ基のメチル部の 3 つの水素による超微細結合であると考えられる。これらの超微細結合は、フェニル体 14a と比較して、フェニル基のパラ位のカップリング (ダブルット) が消失し、かわりにパラ位に導入したメトキシ基のメチル部の水素の超微細結合 (カルテット) が加わったと帰属される。以上の考察からこれらの超微細結合はラジカル 14b のフェニル基の水素ならびにパラ位のメトキシ基のメチル部の水素によるカップリングであると帰属した (スキーム 2-13)。これらのカップリングよりも小さな超微細結合定数は観測されなかった。

HMO-McLachlan 法によるスピン密度計算の結果を表 2-3 に示した。計算値は実測の超微細結合定数と非常によく一致を示した。

4-メトキシ体 14b はフェニル体 14a に比べ、より低い温度でシグナルが検出され、超微細結合の観測もより低い温度で可能であった。これはフェニル基のパラ位に導入したメトキシ基の共鳴効果と誘起効果、あるいは Capto-Dative 効果¹⁸⁾ によることが考えられる。

2-フェニル-3-オキソフェナレノキシラジカルの電子構造に関する考察

次に共鳴構造式を用いてラジカル 14 の電子構造について議論する。さらに、分子軌道法に基づく計算結果をもとに、さらに詳細にラジカル 14 の構造について議論する。

フェナレニル骨格部のスピン密度分布に関しては、母体 2a の場合と同様である。スピン密度は 2 位と酸素上に大きく存在し、ナフタレン骨格部へのスピンの非局在化の効果は小さいと考えられる。2 位へのフェニル基の導入により、この 2 位の大きなスピン密度がフェニル基へと非局在化することが考えられる。スピン密度はフェニル基のオルト位とパラ位で大きく存在することが考えられる (スキーム 2-6)。

HMO-McLachlan 法²⁾ に基づくスピン密度計算の結果はこの考察を支持する (表 2-4、12)。スピン密度はフェニル基へと大きく非局在化しているという結果を得た。フェナレニル骨格部のナフタレン部のスピン密度は小さい。フェニル基上のスピン密度分布はベンジルラジカル 24 のものに類似している。オルト位とパラ位に正のスピン密度、メタ位に負のスピン密度が存在しており、大きなスピン分極が生じているという結果を得た。母体 2a のものに比べ、フェニル体 14 の 2 位のスピン密度の大きさはベンジルラジカル型の非局在化の効果により減少している。ラジカル 14 では、フェナレニル骨格へのスピン密度の非局在化の効果よりもベンジルラジカル型の電子構造の効果が大きく、このような電子構造に基づく安

定化の寄与によりESRスペクトルにより観測できる程度に安定化されていたと考えられる。

4-メトキシ体14bのメタ位の水素による超微細結合定数ならびに分子軌道計算からもとめたスピン密度の値はフェニル体14aのそれに比べ小さくなっている。これはフェニル基のパラ位のメトキシ基の誘起効果によるものであると考えられる(スキーム2-13)。

ラジカル14のSOMOの係数は2位で非常に大きくなっており、ナフタレン骨格上のそれらは小さい(図2-5)。この様相はフェナレニルラジカル1の場合には α 位(1、3、4、6、7、9位)に係数が存在し、分子全体に広く分布していることとは対照的である。フェニル基上には、オルト位とパラ位に大きな係数がある。この様相はベンジルラジカル24のものと同様である。

母体のラジカル2の場合と同様にフェニル体14aについてもMoffittの理論⁵⁾を用いて考察する。図2-17にはラジカル2のHMO法を用いて求めた非制限的 π -MOの軌道準位にDODS形式を用いて下から電子をつめた基底二重項状態の電子配置を示した。図2-5に示したようにラジカル14aの ψ_{11} (SOMO)に α スピンの存在すると、1、2、3、9b位の炭素ならびに酸素上とフェニル基の1'、オルト、パラ位で α スピンの密度が高まる。ここで非局在型の分子軌道を原子軌道基底のスレーター行列式に成分分解して、多電子系population解析を行うことにより、任意の局在スピン構造の寄与の度合いについて定量的に考察した。分子の対称性と基底二重項状態であることを仮定して任意に予想し、そのスピン構造の寄与の度合いをHMO法で求めた分子軌道の係数を用いて求めた。図2-17にその結果を示す。グラフ理論から予測されるような(1)や、(2)のようなスピン構造の寄与が大きいことが示された。(1)と(2)のようなスピン構造の寄与がほぼ同程度で現れたのは、ラジカル14aを2-フェニル-1、3-ジオキソプロベニルラジカル26とナフタレン4に分解して考えたときの、26のSOMOと4のHOMO、LUMOの位相が一致しないことに対応していると考えられる。逆にフェナレニルの電子構造に対応する(16)のような電子(スピン)構造の寄与は小さいことがわかる。

以上の結果からラジカル14はベンジルラジカル型の電子構造を持つラジカルであり、フェニル基へとスピン密度が非局在化していることがわかる。これはESRスペクトルの測定結果とよく対応している。フェナレニル骨格上ではスピン密度は β 位(2位)に大きく存在し、フェナレニルラジカル1とは対照的な電子構造をしていることが示された。

2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカルの分子構造に関する考察

2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカルのフェニル基部分の超微細結合定数に関する考察

次にラジカル14の電子構造、分子構造について、類次構造を持つ2-フェニル-1、3-インダンジオニルラジカル18と比較しながらもう少し詳細に検討してみる。

第1章にも示したように、ベンジルラジカル24については分子軌道法に基づきフェニル基とメチレン部のなす二面角と各炭素上のスピン密度との関係について検討がなされている²⁹⁾。これによると立体障害などの要因でフェニル基とメチレン部とが共平面の配座をとらない場合にはメチレン部の π 軌道とフェニル基の π 軌道との重なりが小さくなり、これに伴い不対電子の π 軌道による非局在化の効果が小さくなる。フェニル基とメチレン部が直交した場合には、フェニル基とメチレン部の π 軌道を通した非局在化の効果はなくなり、両者の π 系は孤立して存在することになる。このため結果的に二面角が増大するにつれ、フェニル基上のスピン密度は小さくなりメチレン炭素上のスピン密度は大きくなる。

2-フェニル-1、3-インダンジオニルラジカル18aのフェニル基上の超微細結合定数は、オルト位:0.390、メタ位:0.131、パラ位:0.478 mTであり¹⁵⁾、これらの値はベンジルラジカル24のフェニル基上の超微細結合定数、オルト位:0.511、メタ位:0.196、パラ位:0.604 mT²⁷⁾に比べ約30%減少している。ラジカル18aではフェニル基とインダンジオニル部とが共平面の配座をとっていることが予想されており、この減少分はインダンジオニル骨格へのスピン密度の非局在化の効果による

ものと考えられる。さらにラジカル 18 では、ESR スペクトルの結果からインダンジオニル部のベンゼン骨格部のスピン密度が小さいことが示されている。すなわちインダンジオニル骨格部へのスピン密度の非局在化の効果は、おもに 1、3-ジオキソプロベニル骨格部への非局在化の効果と考える。2-フェニル-3-オキソフェナレノキシラジカル 14 a のフェニル基上の超微細結合定数は、オルト位：0.300、メタ位：0.138、パラ位：0.363 mT であり、ベンジルラジカル 24 のそれらに比べ約 40% 減少している。ESR スペクトルの測定結果や HMO-McLachlan 法によるスピン密度計算の結果から、ラジカル 14 の場合もフェナレンジオニル部のナフタレン骨格部へのスピン密度の非局在化の効果は小さく、おもに 1、3-ジオキソプロベニル骨格部へとスピン密度が非局在化していることが示された。フェナレンジオニル骨格とインダンジオニル骨格の違いがあるが、このような 1、3-ジオキソプロベニル骨格部へのスピン密度の非局在化の効果によるフェニル基上のスピン密度の減少の程度がラジカル 14 a と 18 a の場合に同程度であると仮定すると、ラジカル 14 a の場合にはこの効果以上にフェニル基上のスピン密度が小さくなっていることになる。この減少分は両者の分子構造の違い、特にフェニル基と 1、3-インダンジオニル部の成す二面角の違いに起因するものと考えられる。

Harnack らは、2-フェニル-1、3-インダンジオニルラジカル誘導体 18 の実測の ESR スペクトルの測定結果からフェニル基とインダンジオニル部とのなす二面角について議論している¹⁵⁾。著者らは実測の ESR スペクトルの測定結果から求めたフェニル基のパラ位とメタ位の超微細結合定数、あるいはスピン密度の比、 $|\rho_p/\rho_m|$ に着目している。

この $|\rho_p/\rho_m|$ の値についてベンジルラジカル 24 を例に示す²⁹⁾。図 2-18 にはベンジルラジカル 24 のフェニル基とメチレン部の二面角の変化に伴うフェニル基の水素による超微細結合定数を INDO 法で行ったスピン密度計算の結果に対し McConnell の式²⁸⁾を用いて計算した結果をグラフ化したものを示す。図には超微細結合定数の絶対値を示した。二面角の増加に伴いフェニル基上のスピン密度は減少している。これは二面角の増加に伴いメチレン上の π 軌道とフェニル基上の π 軌道の重なりが減少するためであると考えられる。スピン密度の減少の度合いを比較すると、メタ位のスピン密度はオルト位やパラ位のものに比べ緩やかであることがわかる。HMO 法で求めたベンジルラジカル 24 の SOMO を図 2-19 に示した。メタ位の炭素上には負のスピン密度が存在するが、ラジカル 24 の NHOMO、NLUMO ではフェニル基上にはみ係数が存在するために、二面角の増加に伴うメチレン部とフェニル基の π 軌道の重なり減少の効果をあまり受けないためであると考えられる。この結果、 $|\rho_p/\rho_m|$ の値は二面角も増加に伴い減少する。ここで INDO 法の結果では負のスピン密度を過大に評価するために、計算により求めた $|\rho_p/\rho_m|$ の値を実測値に直接は適用できないことに注意しなければならない。

Harnack らは実測値より求めた $|\rho_p/\rho_m|$ の値を X 線結晶構造解析などにより構造のわかっているベンジルラジカルやトリフェニルメチルラジカルのそれらと比較することによりフェニル基とインダンジオニル部とのなす二面角について推測している。2-フェニル-1、3-インダンジオニルラジカル 18 a の実測の ESR スペクトルにおけるフェニル基のパラ位とメタ位の超微細結合定数の比は、 $|\rho_p/\rho_m| = 0.478/0.131 = 3.65$ となる。この値はベンジルラジカル部が平面配座の時のものに相当する。(ベンジルラジカル 24 の場合、 $|\rho_p/\rho_m| = 0.604/0.196 = 3.08$ となる²⁷⁾)。この結果よりラジカル 18 a のフェニル基と 1、3-インダンジオニル部はほぼ共平面の配座をとっていることを推測している。一方、2、4-ジメチルフェニル体 18 h では、 $|\rho_p/\rho_m| = 2.4$ となり、ラジカル 18 a のそれに比べ小さい。2、4-ジメチルフェニル体 18 h では、フェニル基のオルト位のメチル基による立体障害によりフェニル基とインダンジオニル部とが共平面の配座をとっているとは考えにくい。この値はトリフェニルメチルラジカル 25 a の $|\rho_p/\rho_m| = 0.277/0.114 = 2.43$ ²⁷⁾ とほぼ同様の値となっている。トリ(4-ニトロフェニル)メチルラジカル 25 b の X 線結晶構造解析がなされており、フェニル基は約 30 度ねじれていることが報告されている³⁰⁾。これらの結果から 2、4-ジメチルフェニル体 18 h ではフェニル基はインダンジオニル部に対して約 30 度回転していると推測している。さらに 2、6-ジメチルフェニル体 18 k では、 $|\rho_p/\rho_m| = 0.186/0.155 = 1.20$ となる。著者はフェニル基とインダンジ

オニル部とのなす二面角を変化させた時のスピン密度の計算をINDO法により行い、この二面角が約60度の時のスピン密度の計算値が実測値とよい一致を示すことから、2、6-ジメチルフェニル体18kではフェニル基はインダンジオニル部に対して約60度回転していることを推測している。

さてラジカル14では、共平面の配座をとっていないことは対応するヒドロキシ体である2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aのX線結晶構造解析の結果からも推測される。2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aではフェニル基はフェナレニル骨格部に対して約50度回転していることが示された。これはフェニル基のオルト位の水素と酸素との間の立体反発によるものであると考えられる。ヒドロキシ体15aとラジカル14aとを単純に比較することはできないであろうが、同様の立体反発の効果が14aにも寄与していると考ええる。この立体反発の度合いは、5員環骨格の18aの場合よりも、6員環骨格の14aの場合の方が大きいことが予想される。

同様の手法をラジカル14aに適用すると、 $|\rho_p/\rho_m| = 0.363/0.138 = 2.63$ となる。この値は、2、4-ジメチルフェニル体18hやトリフェニルメチルラジカル25aのそれらに類似している。この結果よりラジカル14aにおいてはフェニル基とフェナレンジオニル部とは約30度ねじれていることが推測される。

以上の考察から、ラジカル14ではフェニル基とフェナレンジオニル部とはねじれていることが考えられ、このような分子構造がフェニル基の超微細結合定数に影響を与えていると考ええる。

2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカルのg値に関する考察

2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル14のg値は、フェニル体14aで2.0046、4-メトキシ体14bで2.0038となった。これらの値はベンジルラジカル24の2.0026²⁷⁾に比べ大きい。これはラジカル14において14αのようなオキシル構造の寄与があるためと考えられる。分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果から、ラジカル2aや14では、その2位とともに酸素上のスピン密度が大きいことが示された。スピン-軌道結合定数が炭素よりも大きい酸素上にスピン密度が存在する14αの構造の寄与によりラジカル14aのg値が大きくなったものと考ええる。

さらにこれらの値は2-フェニル-1、3-インダンジオニルラジカル18aのg値、2.0032¹⁵⁾に比べても大きい。ラジカル18の場合にも、そのg値の大きさを説明する上でオキシル構造の寄与が示唆されている。2位が込み合っている場合には酸素上で反応が起こり、二量体21を生成する。

ラジカル18aでは、フェニル基とインダンジオニル部のなす二面角がほぼ0度であることが推測されている。一方ラジカル14aの場合には、フェニル基とフェナレンジオニル部とが共平面の配座をとっていないことが推測された。フェニル基とフェナレンジオニル部とが共平面の配座をとらない場合には共鳴効果が減少し、1、3-ジオキソプロベニル構造部のスピン密度が大きくなることが考えられる。この結果、ラジカル14aの場合の方が18aの場合よりも酸素上のスピン密度が大きくなり、g値が大きくなったと考える。

2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカルの安定性に関する考察

先に示した温度可変NMRスペクトルの測定結果では、二量体17a-bの熱分解により生成するラジカル種の存在によるシグナルのブロードニングは観測されなかった。これは2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル14a-bでは副反応により分解するなど寿命が短かったためにシグナルのブロードニングが観測されるほどにその濃度が上がらなかったためとも考えられる。ESRスペクトルの測定結果においてもラジカル14a-bの濃度はそれほど高くはならなかった。

2-フェニル-1、3-インダンジオニルラジカル18aは対応する二量体20aの熱分解により発生する。測定条件はジフェニルエーテル中、160℃と報告されている¹⁵⁾。この条件下でラジカル18aは二量体20aと平衡にあると報告されている(スキーム2-11)。ラジカル14aのESRスペクトルの

測定はこれとほぼ同様の条件で対応する二量体 **17 a** の熱分解により行った。ラジカル **14 a** はこのような高温の条件下では3時間程度でシグナルの強度が減少し、消失した。

このような安定性の違いもまた、両者の分子構造の違いに起因するものと考えられる。ラジカル **18 a** ではフェニル基とインダンジオニル部とが共平面の配座にあるため、インダンジオニル部のスピン密度がフェニル基へと効果的に非局在化し、安定化していることが考えられる。一方、ラジカル **14 a** ではフェニル基とフェナレンジオニル部とが共平面の配座をとっていないために、フェナレンジオニル部の2位のスピン密度のフェニル基への非局在化の効果が **18 a** の場合よりも減少しており、安定性が減少していることが予想される。

分子軌道法を用いた2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカルの分子構造と電子構造に関する考察

次に分子軌道法によるスピン密度計算の結果を用いてラジカル **14** の分子構造と電子構造に関する考察を検討した。

分子軌道法に基づく計算の概略は、母体 **2 a** の場合と同様である。まず、フェナレンジオニル骨格に加えフェニル基の平面性の保持を仮定し、分子全体について C_{2v} の対称性を保持するとしてPM3法³⁾を用いて構造の最適化を行った。ただしフェナレンジオニル部とフェニル基のなす二面角については最適化を行った。これは2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン **15 a** のX線結晶構造解析の結果を参考とし、予想される立体障害をフェニル基の回転により解消することを仮定した場合に相当する。さらに対称性と平面性を保持しないとして構造の最適化を行った。これは二量体 **17 b** のX線結晶構造解析の結果を参考とし、予想される立体障害をフェニル基の回転以外の要因で解消することを仮定した場合に相当する。このようにして得られた最適構造に対して、PM3法³⁾、INDO法⁴⁾によるスピン密度計算を行った^{4,8)}。

2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル **14 a** では、対称性と平面性を保持すると仮定した場合は、PM3法ではフェナレンジオニル部とフェニル基のなす二面角が約0度、50度の時(図2-20)に全エネルギーが極小となった。二面角、約50度という値は2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン **15 a** のX線結晶構造解析の結果から得られた対応する二面角と非常に一致を示している。図2-7に示したヒドロキシ体 **15 a** の構造と図2-20に示したラジカル **14 a** の構造は類似している。そこで次にこの二面角が約50度の時の座標を用いて最適化構造の結合長や結合角は変化させず、フェナレンジオニル部とフェニル基のなす二面角のみを0~90度の範囲で10度刻みで変化させた時の全エネルギーの変化について検討した(図2-21)。PM3法による計算の結果では二面角が50度の時が最もエネルギーが小さくなり、また二面角が10度のところで全エネルギーが極小となった。PM3法で計算した座標に基づくINDO法による結果では30度の時の全エネルギーが最小となった。

次に最適化の過程に置いて全エネルギーが極小となったフェニル基とフェナレニル骨格のなす二面角が約0度の場合(図2-20、表2-6)、約50度(図2-20、表2-7)の場合についてPM3法、INDO法を用いてスピン密度計算を行った。PM3法、INDO法の結果ともに、 s 軌道ならびに p_x 、 p_y 軌道のスピン密度は p_z 軌道のものに比べ小さく **14 a** は π ラジカルであることを示している。それぞれの場合について、McConnellの式^{2,8)}を用いて水素による超微細結合定数を計算した結果を並べて示した。計算結果では、フェナレニル骨格の水素による超微細結合定数も十分に観測される程度の大きさを持つという結果となった。しかし実測のESRスペクトルではラジカル **14 a** のフェナレニル骨格部の水素による超微細結合は観測されず(表2-8)、計算結果と実測とは一致しない。

一方、平面性と対称性の保持を仮定しなかった時には、PM3法、INDO法の結果ともにフェニル基のフェナレンジオニル骨格の2位との結合に対する回転角が約0度の時(図2-22)に全エネルギーが最も小さくなった。この時のラジカル **14 a** の構造を見ると、2位の炭素がフェナレニル骨格の他の炭

素のなす平面からずれていることがわかった。平面性を仮定した場合には2位の炭素はいわば sp^2 炭素であったが、平面性の仮定をはずした場合の2位の炭素は p 性が増加しているとも考えることができる。図2-12に示した二量体17bの構造では立体的に込み合っているためにフェニル基がねじれているが、フェナレニル骨格の2位周辺の構造は図2-22に示したラジカル14aの構造に類似している。

この構造に対してスピン密度計算を行った結果を表2-9示した。平面性と対称性の仮定をはずした場合には、 σ 性が増大しているが、それでも π 軌道のスピン密度の方が大きい。McConnellの式²⁸⁾を用いて水素による超微細結合定数を計算した結果を並べて示した。実測値と比較するとINDO法の結果が比較的よい一致を示すことが分かる(表2-10)。

同様の分子構造、スピン密度分布に関する検討を4-メトキシ体14bについても行った。この場合も平面性の保持の仮定を除いて計算を行った場合には2位の炭素がフェナレニル骨格の他の炭素のなす平面からずれておりフェニル基の回転角が約0度の時が全エネルギーが最小となった。この構造でのINDO法によるスピン密度の計算値と実測の超微細結合定数の値はよい一致を示した(図2-23、表2-14)。

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aについても分子軌道法に基づく計算によりその最安定構造を求めた。PM3法(UHF法)ならびにその最適化構造に基づくINDO法(UHF法)の結果では、フェニル基とフェナレニル骨格のなす二面角が約90度の時に全エネルギーが最小となった(図2-24)。フェニル基、フェナレンジオニル骨格の平面性の保持の仮定をはずした場合にも2位の炭素は、ほぼフェナレニル骨格の2位以外の炭素のなす平面上に存在する。すなわちラジカル14aに見られたような2位の炭素の p 性の増加は見られなかった。この結果は2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aのX線結晶構造解析の結果(二面角は約50度)とも一致している。

なお同様の過程を2-フェニル-1,3-インダンジオニルラジカル18aについて行ったが、この場合には平面性と対称性の保持の仮定を除いて構造の最適化を行った場合でもフェニル基とインダンジオニル部が共平面の配座の時に全エネルギーが最小となった(図2-25)。2,4-ジメチル体18h、2,6-ジメチル体18kの場合には二面角の値はHarnackらが予想した値とは少し異なるが、インダンジオニル骨格はほぼ平面構造をしており、予想される立体障害をフェニル基の回転により解消していることが示唆された。INDO法により計算したスピン密度の値は報告されている実測の超微細結合定数の値とよい一致を示した(表2-15、16、17)。

これらの結果からラジカル14の場合には、フェニル基のオルト位の水素と酸素との立体障害を単純なフェニル基の回転ではなく、フェナレニル骨格が平面構造をとらず2位の炭素の p 性が増加し、2位の炭素とフェニル基がラジカル平面から持ち上がっているような構造をしていることが示唆される(図2-22、23)。この場合でもフェニル基とフェナレンジオニル部とは共平面の配座をとっていない。ラジカル14aと18aのこのような分子構造の違いが、安定性や g 値の大きさの違いに反映されているものとする。

最後にラジカル14a-bと18a、h、kに見られた分子構造の違いの原因について議論する。ベンジルラジカルではフェニル基とメチレン部のなす二面角の増大に伴いその π 軌道の共役の効果は減少する。図2-18に示したように二面角が増大するにつれフェニル基上のスピン密度の非局在化の効果は減少し、メチレン炭素上のスピン密度が増加する。この結果、二面角が増大すると、ベンジルラジカルの安定性(ここでは特に熱力学的安定性に注目する)は減少する。一方、フェニル基がいわばフリップし、分子平面からずれる場合にはメチレン炭素の p 性の増大に伴い π 性の軌道のスピン密度は減少するが σ 性の軌道のスピン密度は増加する。メチレン炭素の p 軌道とフェニル基の π 軌道の共役の効果は存在するために、メチレン炭素上のスピン密度はフェニル基へと非局在化することが可能である。

まずフェニル基のオルト位の水素と酸素との立体障害に注目する。5員環骨格を持つラジカル18aの場合には6員環骨格を持つラジカル14aよりもこの立体障害が小さく、フェニル基が回転あるいはフリップすることなく安定な構造をとることが可能である。フェニル基とインダンジオニル骨格部とは共平面の配座をとるために、2位の炭素上のスピン密度は効果的にフェニル基と1,3-ジオキソプロベニ

ル骨格部へと非局在化し、ラジカルは熱力学的に安定化される。オルト位にメチル基を導入したラジカル 18 h、k では、酸素とメチル基の立体障害により共平面の配座をとることができない。この立体障害を解消するためには、フェニル基の回転とラジカル 14 の分子軌道計算の結果から導かれたようなフェニル基のフリッピング (図 2-22) が考えられる。しかしラジカル 18 h、k の場合にはフェニル基のフリッピングではこの立体障害を十分に解消することはできない。2位の炭素上のスピン密度のフェニル基への非局在化の効果は減少するが、ラジカル 18 h、k ではフェニル基が回転しこの立体障害を解消していると考えられる。2位の炭素上のスピン密度は1、3-ジオキソプロベニル骨格部に非局在化することができるが、フェニル基の回転により2位のスピン密度はラジカル 18 a の場合よりも大きくなる。しかし、オルト位のメチル基はスピン密度の高い2位を立体的に保護することができるために、ESRスペクトルで観測できるほどに安定化されていると考えられる。

一方、ラジカル 14 の場合には18 a の場合とは異なり、オルト位の水素と酸素との立体障害によりフェニル基とフェナレンジオニル骨部とは共平面の配座をとることができないことが予想される。この立体障害を解消するには先と同様にフェニル基の回転とフリッピングの両方が考えられる。ここでラジカル 14 a において図 2-20 に示したフェニル基が回転した場合 (二面角は約0、50度) と図 2-21 に示したようなフェニル基がフリップした場合のラジカルエネルギーについて分子軌道計算の結果を用いて考察する。表 2-11 には各々の場合についての全エネルギー、分子全体の核間反発エネルギーと電子的エネルギーのPM3法による計算結果を示した。核間反発エネルギーを比較するとフェニル基が回転した場合の方がフリップした場合に比べ小さくなっており、この立体障害を解消するにはフェニル基が回転する方が有利であることがわかる。これに対し電子的エネルギーを比較するとフェニル基がフリップした場合の方がエネルギーが低くなっていることがわかる。各々の場合についてのスピン密度計算の結果 (表 2-6、7、11) を比較すると、フェニル基が回転した場合 (図 2-20) にはスピン密度は1、3位の炭素上ならびに酸素上で大きくなり、フェニル基の炭素上では小さくなっていることがわかる (図 2-26)。これは2位とフェニル基の π 軌道の重なりが減少してベンジルラジカル型の共役の効果が減少する一方で1、3-ジオキソプロベニル型の共役の存在によりスピン密度がこの骨格部に非局在化した結果であると考えられる。これに対しフェニル基がフリップした場合にはスピン密度はフェニル基上で大きくなり、1、3位の炭素上や酸素上では小さくなっている (図 2-26)。これは図 2-22 に示した分子構造からも推測されるように、2位の炭素のp性の増大により1、3-ジオキソプロベニル型の共役の効果が減少したのに対し、2位の炭素のp軌道とフェニル基の π 軌道の共役が存在するためスピン密度がフェニル基へと非局在化したためであると考えられる。この1、3-ジオキソプロベニル型ならびにベンジルラジカル型の共役の効果の度合いの差により電子的エネルギーはフェニル基がフリップした場合の方がエネルギーが低くなったと考えられる。さらにこれと核間反発エネルギーとの相対的な関係から全エネルギーはフェニル基が回転した場合よりもフリップした場合の方が小さくなったと考えられる。

なお仮想的に2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル of フェニル基のオルト位にメチル基を導入したラジカル of 安定構造について検討した。2-(2、6-ジメチルフェニル)-3-オキソフェナレノキシルラジカルではラジカル 18 h、k の場合と同様にメチル基と酸素との立体障害はフェニル基がフリップしても解消しきれないために、フェニル基が回転した構造が安定であると予想される。PM3法により求められた全エネルギーが極小の時のこのラジカル of 構造を図 2-27 に示した。2位の炭素がフェナレニル骨格 of 炭素 of なす平面からわずかに持ち上がりフェニル基が少しフリップしているが、フェニル基が大きく回転してこの立体障害を解消していることが推察される。これはこれまでの議論と矛盾しない結果である。

ラジカル 14 の分子構造について検討を行ってきたが、推測の域を超えない部分がまだまだ多い。実測 of ESRスペクトルによりフェナレニル骨格部 of 水素による超微細結合定数がもとめられていないことが大きな障害となっている。より分解能 of 良いラジカル 14 of ESRスペクトル of 観測が不可欠であると考えられる。

2-3-2 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応による2-フェニル-3-オキソフェナレノキシラジカル の発生と ESR スペクトルによる観測

溶媒には1-メチルナフタレン、ジフェニルエーテルを用いた。溶媒の選択の条件については前述した。二量体17の熱分解によるラジカル14の発生条件を考慮してこの二種類の溶媒を選択した。2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aのこれらの溶媒に対する溶解度はそれほど高くなかった。酸化剤には二酸化鉛を用いた。サンプルには15aの過飽和（懸濁）溶液に細かく粉碎した二酸化鉛を加えたものを用いた。溶け残っている15aの固相中での酸化反応については考慮しなかった。

測定条件（酸化剤、溶媒、測定温度の範囲）を以下に示す。

1) 二酸化鉛	1-メチルナフタレン	30~170℃
2) 二酸化鉛	ジフェニルエーテル	50~180℃

1) の場合、シグナルは、110℃以上で観測された。超微細結合定数の測定を行うためにシグナルの強度が十分に大きくなる温度まで加熱した。しかし170℃まで加熱したが、超微細結合定数を測定できるまでにシグナルの強度は大きくならなかった。2) の場合には、シグナルは170℃以上で観測された。180℃まで加熱したが、超微細結合定数を測定できるまでにシグナルの強度は大きくならなかった。観測されたシグナルは、1) の場合のものと同様であった。1) と2) では、溶媒の違いによる際だった差は見られなかった。測定後の試料は、二酸化鉛と未反応の2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aがわずかに沈殿して残っていた。溶液は橙色に着色していた。

以下にはより強いシグナルが観測された1) の場合についての解析結果について示す。

装置の限界近くまで加熱を行ったが、シグナルの強度は小さな超微細結合定数を測定できる程度にまで大きくならなかった。そこで変調磁場をそれほど小さくせずにスペクトルを観測した。スペクトルは図2-29に示したようにほぼ等間隔（0.125~0.138 mT）の9本のシグナルとなった。このスペクトルは二量体17aの熱分解により発生したラジカル14aの同程度の変調磁場下でのスペクトルとよい一致を示した。図2-28には2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aの酸化反応により発生したラジカル種のスペクトルと二量体17aの熱分解反応から発生したラジカル14aの同程度の変調磁場の条件下で測定したものを並べて示した。二量体17aの熱分解により生成したラジカル14aの超微細結合定数の値を用いたシミュレーションでも、スペクトルの線幅を大きくした時の結果は、今回観測されたスペクトルとはほぼ一致した。この結果から、観測されたシグナルはラジカル14aによるものであると結論した（スキーム2-15）。

この結果は15aから二量体17aが生成した酸化反応において、ラジカル14aが中間体として存在していることを示唆するものである。ただし以下のような疑問点もこの測定では残る。2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aの酸化反応によるESRスペクトルの測定に際しては、加熱しなければラジカル14aのシグナルは観測されなかった。このことから今回の酸化反応により観測されたラジカル14aは15aの酸化反応により直接生成したものではなく、酸化反応により生成した二量体17aの熱分解により生成したという可能性が残る（スキーム2-16）。この疑問点を解決するためには、酸化反応により二量体17aが生成しても熱分解のおこらないような低い温度で15aの酸化反応を行い、ラジカル14aの生成をESRスペクトルにより確認しなければならない。酸化剤の種類など反応条件の検討が必要である。

以上に示したラジカル14a-bのESRスペクトルによる観測では、高温ではシグナルが検出されたが低温では全く観測されなかった。低温の方が分解などの反応が抑制され、ラジカルは安定化されると考えられる。しかしこの場合にはラジカル14が生成し分解するその過程を観測しており、高温域の方が二量体17の熱分解反応やヒドロキシフェナレノン15の酸化反応の速度、すなわちラジカル14の生成速度が大きくなりラジカル濃度が高くなるためにこれを検出することができたと考えられる。

2-3-3 母体の3-オキシフェナレノキシラジカルの発生とESRスペクトルによる観測の検討

母体7aの酸化反応では、ラジカル2aの発生を示唆するような結果は得られなかった。この原因として母体7aの酸化反応性の低さとラジカル2aの安定性の低さが考えられることを示した。

ESRスペクトルではごく少量のラジカル種が存在する場合でもこれを検出することが可能である。そこで次に反応中の挙動に関する情報を得る目的で、ESRチューブ中で母体7aの酸化反応を行い、反応に関与するラジカル種の有無やその検出について検討を行った。

測定結果

サンプルには3-ヒドロキシフェナレノン7aの過飽和（懸濁）溶液に細かく粉碎した酸化剤を加えたものを用いた。酸化剤には二酸化鉛と過酸化ニッケルの2種類を用いて検討を行った。ラジカル2aの場合にはその安定性が低いことが考えられる。そこで室温以下の低温域での測定も行った。この条件にかなう溶媒として1-メチルナフタレン、ジフェニルエーテル、トルエン、2-メチルテトラヒドロフランを用いた。これらの溶媒に対する母体7aの溶解度は低く、溶液がごくわずかに着色する程度であった。

測定条件（酸化剤、溶媒、測定温度の範囲）を以下に示す。

二酸化鉛	トルエン	-70～70℃
過酸化ニッケル	トルエン	-70～70℃
過酸化ニッケル	2-メチルテトラヒドロフラン	-70～60℃
過酸化ニッケル	ジフェニルエーテル	50～170℃

以上の条件ではシグナルは全く観測されなかった。測定後の試料は、測定前とほとんど変化がなかった。100℃以下までしか加熱しなかった場合には未反応の母体7aが沈殿し、溶液もほとんど着色していなかった。100℃以上に加熱した場合にも、未反応の7aが沈殿し、ごくわずかに溶液が着色している程度であった。

一方、より高温での反応を検討した以下の測定条件ではラジカル種のシグナルが観測された。

1) 二酸化鉛	1-メチルナフタレン	30～160℃
2) 二酸化鉛	ジフェニルエーテル	50～180℃

1) の場合ではシグナルは130℃以上で、2) の場合では160℃以上で観測された（図2-29）。両場合とも観測されたシグナルはほぼ同様のものではあった。測定結果に関して再現性もある。測定後の試料は、未反応の7aが沈殿していたが、溶液は黄色に着色していた。

シグナルはサスペンション溶液であることに起因すると考えられるノイズの上に乗っている。また3-ヒドロキシフェナレノン7aの溶解度やラジカル濃度の不足によりシグナルの強度が弱いため、小さな超微細結合定数まで観測することはできなかった。観測されたシグナルは大きくはほぼ等間隔（0.56～0.59 mT）の5本に分裂しているように見える。あるいはダブレット（1.2 mT）、トリプレット（0.59 mT）とも考えられる。さらにそれぞれが小さく分裂しているようであるが、S/N比が小さいためにその詳細については観測できなかった。

得られたスペクトルの解析のため、分子軌道計算の結果を参考とした。しかしスピン密度計算の結果からは観測されたようなシグナルは予想されない。目的とするラジカル2aのスピン密度は2位で圧倒的に大きく、水素の存在する他の4、5、6、7、8、9位の炭素上にはそれほど大きなスピン密度は存在しない。

母体のラジカル2 aとフェニル体1 4 aの分子軌道準位を比較するとラジカル2 aの場合にはNHOMOとSOMOの軌道準位が非常に近いことがわかる。図2-17にはHMO法で計算したラジカル2 aと1 4 aの分子軌道準位を示した。また図2-30にはINDO法で計算した分子軌道準位を示した。ただしこれはラジカル2 aと1 4 aの分子全体の平面性と対称性の保持を仮定した場合の結果である。先にも示したようにフェニル体1 4 aの場合にはHMO-McLachlan法によるスピン密度計算の結果と非常に一致を示したが、そのスピン密度分布はSOMOの特徴を強く反映したものであった。軌道準位を見るとNHOMOとSOMOの軌道準位は母体の2 aのものに比べ大きく離れている。これに対して、母体の2 aの場合にはNHOMOとSOMOの軌道準位が非常に近く、INDO法の計算結果ではHMO法の結果でNHOMOの位相を持つ軌道のエネルギーの方がSOMOの位相を持つ軌道のエネルギーよりも高くなっている。ラジカル2 aと1 4 aに見られるこのような差は、SOMOの係数の大きい2位に共役系の置換基であるフェニル基が導入されたことにより、ラジカル1 4 aのSOMOのエネルギーが上がったために生じたと考えられる。このような分子軌道準位の違いがESRスペクトルの観測結果に反映されることを期待したが、スピン密度計算の結果からは観測されたスペクトルが目的とするラジカル2 aであることを示唆するような結果は得られなかった。

現在のところ、今回観測されたスペクトルの帰属はできていない。目的とするラジカル2 aのシグナルを含むかもしれないが、混合物、あるいは全く違った構造のラジカル種であるなどの可能性があると考えられる(スキーム2-17)。

今後の検討課題

観測されたラジカル種が目的とするラジカル2 aであることを確証するような結果も現在のところ得られていない。ESRスペクトルの測定条件をさらに検討し、今回観測されたラジカル種の構造を帰属することを予定している。例えば3-ヒドロキシフェナレノン7 aの水素を重水素に交換した誘導体を合成し、その酸化反応によりラジカル種を発生させESRスペクトルの測定を行うことを計画している。

また2位にメチル基、メトキシ基を導入した誘導体2 8⁷⁾を合成し、酸化反応によるラジカル2 7の発生とESRスペクトルによるその検出の検討を計画している(スキーム2-18)。ラジカル2 7では誘起効果や超共役の効果により2位のメチル基やメトキシ基のメチル部分の水素によるカップリングが観測されることが予想され、この結果から間接的に2位のスピン密度に関するより詳細な情報を得ることができると考える。2位へのメチル基やメトキシ基の導入程度ではラジカル2 7の2位を立体的に保護するには不十分であり安定性が低いことが危惧されるが、フェニル基の導入の場合のようにスピン密度が置換基に非局在化しフェナレニル骨格部のスピン密度が減少するようなことは考えにくいので、ラジカル2 7の骨格自身の水素とのカップリングが観測されやすくなることが考えられる。

2-3-4 3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種の電解酸化反応による3-オキソフェナレノキシルラジカルの発生とESRスペクトルによる観測の検討

アニオン種の合成

出発物質に用いる2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種2 2は以下の方法で合成した(スキーム2-19)。2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン1 5 aと1当量のナトリウムメトキシドをメタノール中、アルゴン雰囲気下、室温で終夜反応させた。溶媒を留去するとほぼ純粋のナトリウム塩2 2 aが得られた。同定は¹H-NMRスペクトル、赤外吸収スペクトルの解析により行った。¹H-NMRスペクトルでは、出発物質の2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン骨格の水素に相当するシグナルが若干高磁場にシフトして観測された。再結晶による精製と単結晶の育成ならびに元素分析による組成確認を行うことを計画している。しかしナトリウム塩2 2 aはジクロロメタンやアセトニト

リルのような溶媒への溶解度がそれほど高くない。再結晶を検討したが分解し、現在のところ単結晶や微結晶は得られていない。

ナトリウム塩 **22a** の溶解度の低さは、電解 ESR スペクトル法やそれに先立つサイクリックボルタンメトリー法による酸化電位の測定などの物性測定において非常に不利な点である。特に電解 ESR スペクトル法を行う場合には、ESR スペクトルの感度を下げないために誘電率の低い溶媒を用いる必要がある。電解 ESR スペクトル法でよく用いられる溶媒はアセトニトリルやジクロロメタンである。これらの溶媒への溶解度を向上させる目的で対カチオンをテトラ-*n*-ブチルアンモニウムに交換したアニオン種 **22b** を合成した。

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンのナトリウム塩 **22a** を **15a** から合成した後、1 当量の塩化テトラ-*n*-ブチルアンモニウムをアセトニトリル中、アルゴン雰囲気下、室温で終夜反応させた。アセトニトリル溶液で不溶物を濾過でのぞいた後、あるいは溶媒を留去しジクロロメタンに溶解させ不溶物を濾過でのぞいた後、溶媒を留去すると、ほぼ純粋のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **22b** が得られた。同定は ^1H -NMR スペクトル、赤外吸収スペクトルの解析により行った。 ^1H -NMR スペクトルでは若干高磁場にシフトした出発物質の 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン骨格の水素に相当するシグナルと、塩化テトラ-*n*-ブチルアンモニウムよりも低磁場にシフトしたテトラ-*n*-ブチルアンモニウムの水素に相当するシグナルが 1 対 1 の比で観測された。再結晶による精製と単結晶の育成ならびに元素分析による組成確認を行うことを計画している。テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **22b** はジクロロメタン、アセトニトリル、THF のような溶媒に易溶であった。単結晶の育成をジクロロメタン、アセトニトリル中で検討したが分解し、現在のところ微結晶も得られていない。

全く同様の方法で、母体の 3-ヒドロキシフェナレノン **7a** からアニオン種²⁵⁾ **23a-b** を合成した (スキーム 2-19)。ただしテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **23b** を合成する際に、反応後アセトニトリルを留去しジクロロメタンに溶解させ不溶物を濾過でのぞいた後、溶媒を留去した場合にはテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **23b** は分解した。母体のアニオン種 **23a-b** の場合にも再結晶を検討しているが、現在のところ微結晶も得られていない。

3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種の酸化還元電位

電解 ESR スペクトルの測定に先立ち、サイクリックボルタンメトリー法によりアニオン種 **22** の酸化電位の測定を行った。

測定溶媒には、アセトニトリル、ジクロロメタン、THF などを用いた。いずれの場合にも酸化側 +1 V 以下に非可逆な酸化波が観測された。一方、還元側には -2 V 付近に可逆な酸化還元波、-3 V 付近に非可逆な酸化還元波が観測された。

サイクリックボルタンメトリー法による測定では、測定可能な電位窓は溶媒と支持電解質の組み合わせにより決まることが知られている。そこで還元側の測定可能範囲が広がる条件を選択し、溶媒には THF、支持電解質には過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを用いた³¹⁾。THF への溶解度を考え、測定はまずテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **22b** を用いて行った。以下の測定結果に伴う議論は、この条件下で測定した結果をもとに行う。

表 2-18 に **22b** の酸化還元電位を示す。また図 2-31 にはボルタングラムを示す。測定は 0.1 mol dm^{-3} の支持電解質、過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを溶解した THF 中、アルゴン雰囲気下、-30℃で行った。作用電極にはグラッシカーボン、対電極には白金、標準電極には Ag/Ag^+ (0.01 mol dm^{-3} の硝酸銀、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムのアセトニトリル溶液)を用いた。表 2-18 に示した値はフェロセン/フェロセニウムカチオンの酸化電位 (0.31 V) を基準とし、飽和カロメル電極 (SCE) 基準に更正したものである。

酸化側には +0.28 V に非可逆な酸化波が現れた。この酸化波はアニオン種 **22** から中性ラジカル **14a** へ

の酸化に相当すると考えられる。非可逆な酸化波が観測されたことから、ラジカル1 4 aはこの条件下では不安定であることが予想される(スキーム2-20)。一方、還元側には-2.21 Vに可逆な酸化還元波、-2.78 Vに非可逆な酸化還元波が現れた。最初の還元波はアニオン種2 2から相当するするジアニオン種2 9への還元に対応すると考えられる。ジアニオン種2 9は不対電子を持つことになり、電解ESRスペクトルにより観測される可能性がある。可逆な酸化還元波が観測されたことから、ジアニオン種2 9は目的とするラジカル1 4 aよりもこの条件下で安定であることが予想される(スキーム2-20)。

ナトリウム塩2 2 aについても同様の条件下で測定を行った。THFに対する溶解度は低く測定は1 mmol dm⁻³以下の飽和溶液を用いて行った。酸化還元電位の値やその挙動はテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩2 2 bの場合とはほぼ同様であった。

母体のアニオン種2 3 a-bについても全く同様の条件で酸化還元電位の測定を行った。表2-18にその値を示す。テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩2 3 bを用いた場合には酸化側には+0.50 Vに非可逆な酸化波が観測された。この値はフェニル体2 2 bのそれに比べ少し高い。還元側には-2.15 Vに可逆な酸化還元波、-2.74 Vに非可逆な酸化還元波が観測された。ナトリウム塩2 3 aの場合にも同様の挙動が見られた。

電解ESRスペクトルの測定結果

試料の調製条件はサイクリックボルタンメトリーの測定条件を参考とした。

測定条件(アニオン種、溶媒、支持電解質、温度)を以下に示す。なお電位は0~5 Vの範囲で検討を行った。

2 2 b	ジクロロメタン	過塩素酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	-80~+10℃
2 2 b	ジクロロメタン	四フッ化ホウ酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	-80~-20℃
2 2 b	アセトニトリル	過塩素酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	
2 2 b	THF	過塩素酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	-30℃
2 2 a	アセトニトリル	四フッ化ホウ酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	-40℃~室温

テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩2 2 bの場合には、用いた溶媒や支持電解質の種類によらず、同様のシグナルが観測された。シグナルの検出され始める電位、シグナルの観測される温度などの挙動もほぼ同様であった。ここではサイクリックボルタンメトリー法による酸化還元電位の測定の際と同様の条件であるTHF中、支持電解質、過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムの存在下の測定条件下での結果を中心に述べる。

まず作用電極に正の電位がかかるようにセットし、-30℃で測定を行った。シグナルは、2.3 V以上の電位で検出された。このシグナルは4 V以上の電位では、強度が減少した。シグナルの強度が十分に大きくなるまで電位を大きくした後、超微細結合定数の測定を行った。測定には3.4 Vを選択した。観測されたシグナルは、アニオン種2 2が還元された2-フェニル-1,3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル2 9に帰属された。これは対電極側で発生したジアニオンラジカル2 9を検出したことになると考えられる。2.3 V以下の電位ではシグナルは全く観測されなかった。-80℃まで温度を下げ同様の測定を行ったが1 4 aのシグナルは検出されなかった(スキーム2-21)。

次に作用電極に負の電位がかかるようにセットし、-30℃で測定を行った。シグナルは3.1 V以上の電位で検出された。シグナルの強度が十分に大きくなるまで電位を大きくした後、超微細結合定数の測定を行った。測定には4.5 Vを選択した。観測されたシグナルはこの場合もアニオン種2 2が還元されたジアニオンラジカル2 9に帰属された。3.1 V以下の電位ではシグナルは全く観測されなかった。-80℃まで温度を下げ同様の測定を行ったが1 4 aのシグナルは検出されなかった(スキーム2-21)。

母体のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **2 3 b** の場合にもほぼ同様の挙動を示し、1、3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル **3 1** が観測されたが、目的とする中性ラジカル **2 a** は全く検出されなかった（スキーム2-21）。

この測定には留意しなければならない点がある。測定に用いた電解ESRセルは2電極系³²⁾であり、標準電極は存在しない（図2-32）。電位の測定値は両端電極間の電位差でしかなく、作用電極の電位を示すものではない。溶媒や温度などを全く同一の条件とし測定を行った場合には、サイクリックボルタンメトリー法により求めた半波電位の値と電解ESRスペクトルにおけるラジカル種のシグナルの観測された両端電極間の電位差との間には直線関係が成立することが報告されている³³⁾。しかし今回の測定では両端電極間の電位差を参照する方法がなく、サイクリックボルタンメトリー法の測定結果、特に酸化還元電位の値との比較には曖昧さが残る。ここではあくまで定性的に評価する。サイクリックボルタンメトリーの測定結果による、アニオン種 **2 2**、**2 3** の酸化電位と第1、第2還元電位の絶対値を比較すると、酸化電位の値は還元電位の値に比べ小さい。よって作用電極の電位の正負に関わらずジアニオンラジカル **2 9**、**3 1** に帰属されるシグナルが検出されるよりも低い電位で中性ラジカル **1 4 a**、**2 a** が検出されるはずである。しかしジアニオンラジカル **2 9**、**3 1** 以外のシグナルは全く観測されなかった。

次に観測されたジアニオンラジカル **2 9** のスペクトルについて述べる。シグナルはシミュレーションの結果なども参考にして、トリプレット（0.550 mT）、トリプレット（0.475 mT）、トリプレット（0.063 mT）と解析された。図2-33に実測のESRスペクトルと上記の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトルを並べて示す。これらの超微細結合はフェナレニルラジカル **1** の1、2、3位をのぞいたラジカル種に帰属できる。次項にHMO-McLachlan法を用いたスピン密度計算による帰属について述べるが、観測されたスペクトルはアニオン種 **2 2** が還元されて生成したジアニオンラジカル **2 9** に帰属されると結論した。このジアニオンラジカル **2 9** の *g* 値は2.0044であった。

一方、観測されたジアニオンラジカル **3 1** のシグナルはシミュレーションの結果なども参考にして、トリプレット（0.550 mT）、トリプレット（0.475 mT）、トリプレット（0.063 mT）、ダブルレット（0.063 mT）と解析された。図2-34に実測のESRスペクトルと上記の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトルを並べて示す。これらの超微細結合は最後のダブルレットをのぞいて、フェニル体 **2 9** のそれらと非常によく類似している。最後のダブルレットは2位の水素による超微細結合であると考えられる。次項にHMO-McLachlan法を用いたスピン密度計算による帰属について述べるが、観測されたスペクトルはアニオン種 **2 3** が還元されて生成したジアニオンラジカル **3 1** に帰属されると結論した。このジアニオンラジカル **3 1** の *g* 値は2.0045であった。

ジアニオンラジカル **2 9**、**3 1** に帰属されたシグナルは、電位をかけたまま-10℃以上にまで昇温すると強度が減少し、0℃以上では消失した。また電位を切ると強度が減少し、消失した。電位をかけている間はシグナルは観測されるが、時間を経過するとシグナルの強度が減少した。これは生成したジアニオンラジカル **2 9**、**3 1** が分解し、それを補うアニオン種が消費されるためであると考えられる。観測後の試料は淡黄色の溶液となっており、アニオン種の濃い色は消失していた。

一方、ナトリウム塩 **2 2 a**、**2 3 a** を用いた場合には、作用電極に負の電位、5 V をかけた時にシグナルが検出された（図2-35）。ラジカル濃度の低さと溶媒による誘電損失に起因するESRスペクトルの感度の低さから小さな超微細結合定数までは観測できなかったが、観測されたラジカル種のスペクトルはテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **2 2 b**、**2 3 b** を用いた場合と同様であり、ジアニオンラジカル **2 9**、**3 1** であると帰属した。出発物質の塩 **2 2**、**2 3** の対イオンの種類によらず、同様のラジカル種が観測されたことになる。他のラジカル種に帰属されるようなシグナルは観測されなかった（スキーム2-21）。

観測されたラジカルHMO-McLachlan法を用いた帰属

観測されたラジカル種の水素による超微細結合定数帰属を行うためにHMO-McLachlan法²⁾によるスピン密度計算を行った。表2-19にスピン密度計算の結果をもとにMcConnellの式²⁸⁾に従って計算した各炭素上の水素による超微細結合定数の値を予測したものを並べて示した。フェニル体29の場合、フェニル基上のスピン密度はフェナレニル骨格部のそれらに比べ非常に小さい。このことはESRスペクトルによりフェニル基の水素による超微細結合定数が観測されなかったことを支持している。HMO-McLachlan法によるスピン密度計算の結果は、今回観測されたラジカル種がジアニオンラジカル29、31であることを強く示唆するものであった。

なおGlazkovらは3-ヒドロキシフェナレノン7aの極性溶媒中での光分解により、1、3-ジヒドロキシフェナレニルラジカル33、ジアニオンラジカル31を発生させESRスペクトルにより観測したことを報告している³⁴⁾。これらのラジカルの超微細結合定数の値はアニオン種22、23の電解還元により得られたジアニオンラジカル29、31の超微細結合定数の値とよい一致を示している(スキーム2-22)。

1、3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカルの電子構造の特性

ラジカル31の共鳴構造式を考えると、スピンは α 位に大きく存在し、しかも分子全体に非局在化していることが予想される(スキーム2-23)。すなわちフェナレニルラジカル1の1、3位に負の電荷を持つ酸素が置換した構造と考えられる。これは中性ラジカル2aではスピンが β 位(2位)に大きく存在し、しかも1、3-ジオキソプロベニル部に非局在化していたこととは対照的である。このためジアニオンラジカル31は、フェナレニルラジカル1の電子構造の特性から熱力学的、速度論的に安定化されていることが考えられる。これはサイクリックボルタンメトリーや電解ESRスペクトルの結果からも支持される。

以上のことは、分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果からも支持される。分子軌道計算はHMO-McLachlan法²⁾、PM3法³⁾、INDO法⁴⁾を用いて行った(表2-20、21)⁴⁸⁾。PM3法、INDO法ではフェナレニル骨格については平面とし、 C_{2v} の対称性を保持するとしてPM3法を用いて構造の最適化を行い、その結果に対してスピン密度計算を行った。さらに、対称性と平面性を保持しないとして構造の最適化を行い、同様にスピン密度計算を行った。中性ラジカル2aの場合と同様にこのジアニオンラジカル31の場合にも、両者の最適化構造、スピン密度分布、軌道単位などの結果にほとんど差異はなく、平面性と対称性の保持の仮定は無理がないことを示した。

HMO-McLachlan法の結果から、スピン密度はラジカル種全体に広く非局在化して存在していることがわかる。スピン密度の符号の正負の分布はフェナレニルラジカル1のものと同様であり、大きなスピン分極が生じていることがわかる。ジアニオンラジカル31はフェナレニルラジカル1と同様の電子構造の寄与により電解ESRスペクトルにより観測できる程度に安定化されていたと考えられる。

PM3法、INDO法の結果ではs軌道ならびに p_x 、 p_y 軌道のスピン密度は p_z 軌道のものに比べ小さく31は π ラジカルであることを示している。スピンはラジカル種全体に非局在化している。スピン密度の分布はフェナレニルラジカル1のものと同様であり、大きなスピン分極を生じているという結果を得た。PM3法の結果ではかなり大きな負のスピン密度が生じているという結果を得た。

ジアニオンラジカル31のSOMOはHMO法では中性ラジカル2aのNLUMOに相当する(図2-36)。SOMOの係数の分布はフェナレニルラジカル1のものと非常によく類似している。

中性ラジカル2aの場合と同様にジアニオンラジカル31をナフトレン4に1、3-ヒドロキシプロベニルジアニオンラジカル34のついた構造と考える(スキーム2-24)。ラジカル34のSOMOはHMO法では1、3-ジオキソプロベニルラジカル5のNLUMOに相当し、1、3位に大きな係数が存在する(図2-36)。ジアニオンラジカル31を4と34から組み立てるとき、4のHOMO、

LUMOと34のSOMOの位相は一致する。このためジアニオンラジカル31においては、スピンはナフタレン部にも非局在化することが予想される。この考察はスピン密度計算の結果とも一致する。

中性ラジカル2aの場合と同様にジアニオンラジカル31についてもMoffittの理論⁵⁾を適用して考察した。図2-37にジアニオンラジカル31のHMO法を用いて求めた非制限的 π -MOの軌道準位にDODS形式を用いて下から電子をつめた基底二重項状態の電子配置を示した。図2-36に示したように31の ψ_9 (SOMO)に α スピンの存在すると、1、3、5、7、9位の炭素ならびに酸素上で α スピンの密度が高まる。ここで非局在型の分子軌道を原子軌道基底のスレーター行列式に成分分解して、多電子系population解析を行うことにより、任意の局在スピンの寄与の度合いについて定量的に考察した。局在スピン構造は最も電気陰性度の大きい酸素上に負電荷をおき、分子の対称性と基底二重項状態であることを仮定して任意に予想し、そのスピン構造の寄与の度合いをHMO法で求めた分子軌道の係数を用いて求めた。図2-37にその結果を示す。ジアニオンラジカル31ではフェナレニルラジカル1の電子構造(1)のようなスピン構造の寄与が大きいことが示された。逆に中性ラジカル2aの場合にスピン構造の寄与が大きかった(2)以下のような電子構造の寄与は小さいことが示された。以上の結果からジアニオンラジカル31は、フェナレニルラジカル1と同様の電子構造を持つラジカルであり、先の中性ラジカル2aとは異なる電子構造を持っていることがわかる。

次にジアニオンラジカル31の軌道準位について検討する。図2-38にINDO法で計算したジアニオンラジカル31の軌道準位を示す。スピン密度計算の結果から31は π ラジカルであることが示された。各軌道の係数を見た場合ジアニオンラジカル31では、その骨格の平面性と対称性の保持を仮定した場合でも、その仮定をのぞいた場合でも、 π 性の軌道と σ 性の軌道はだいたい分離している。ここには π 性の軌道を選び、その軌道準位を示した。

スピン分極が生じることにより、 α スピン電子の軌道と β スピン電子の軌道とにエネルギー差が生じている。ジアニオンラジカル31では、フェナレニルラジカル1に比べ対称性が低いいため、1で見られた軌道の縮重が解けていることがわかる。

2-フェニル-1、3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカルの電子構造の特性

スピン密度分布

続いて、フェニル体22の分子構造と電子構造について考察する。中性ラジカル14aの分子構造に関する考察でも述べたように、フェナレニル骨格とフェニル基が共平面をとることはオルト位の水素と酸素との立体反発により困難であると考えられるため、2位に導入したフェニル基の共鳴効果は共平面の配座の場合に比べて減少していることが考えられる。またジアニオンラジカル22の2位のSOMOの係数、あるいは1、3-ジヒドロキシプロベニルジアニオンラジカル34のSOMOの2位の係数は小さく、その効果は小さいと考えられる。

フェナレニル骨格部のスピン密度分布に関する共鳴構造式からの考察は、母体のジアニオンラジカル31と同様である。フェニル基へとスピン密度が非局在化したと考ええると、スピン密度はメタ位に存在することが予想される。

HMO-McLachlan法²⁾の結果では、スピンはフェニル基にはそれほど非局在化していないという結果を得た(表2-22)。中性ラジカル14aに見られたベンジルラジカル型の電子構造のような寄与はないことがわかる。スピン密度はフェナレニル骨格に非局在化している。スピン密度分布の様子はフェナレニルラジカル1のものと同様であり、大きなスピン分極が生じているという結果を得た。

ジアニオンラジカル29のSOMOはHMO法では、中性ラジカル14aのNLUMOに相当する(図2-36)。SOMOの係数の分布はフェナレニルラジカル1のものと非常によく類似している。またフェニル基上にSOMOの係数は存在しない。

中性ラジカル14aの場合と同様にジアニオンラジカル29についてもMoffittの理論⁵⁾を適用して考

察した。図2-39にジアニオンラジカル29のHMO法を用いて求めた非制限的 π -MOの軌道単位にDODS形式を用いて下から電子をつめた基底二重項状態の電子配置を示した。図2-36に示したように29の ψ_{12} (SOMO)に α スピンの存在すると、1、3、5、7、9位の炭素ならびに酸素上で α スピンの密度が高まる。ここで非局在型の分子軌道を原子軌道基底のスレーター行列式に成分分解して、多電子系 population 解析を行うことにより、任意の局在スピン構造の寄与の度合いについて定量的に考察した。局在スピン構造は最も電気陰性度の大きい酸素上に負電荷をおき、分子の対称性と基底二重項状態であることを仮定して任意に予想し、そのスピン構造の寄与の度合いをHMO法で求めた分子軌道の係数を用いて求めた。図2-39にその結果を示す。ジアニオンラジカル29ではフェナレニルラジカル1の電子構造(1)のようなスピン構造の寄与が大きいことが示された。逆に中性ラジカル14aの場合にスピン構造の寄与が大きかった(2)以下のような電子構造の寄与は小さいことが示された。

2-フェニル-1、3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカルの分子軌道法の結果による最適化構造

ジアニオンラジカル29の場合にも、中性ラジカル14aの場合と同様に、フェナレンジオニル部とフェニル基のなす二面角については非常に興味を持たれる。

分子軌道法に基づく計算の方法の概略は、母体のジアニオンラジカル31の場合と同様である。まずフェナレンジオニル骨格に加えフェニル基の平面性の保持を仮定し、分子全体について C_{2v} の対称を保持するとしてPM3法を用いて構造の最適化を行った。ただしフェナレンジオニル部とフェニル基のなす二面角については最適化を行った。さらに対称性と平面性を保持しないとして構造の最適化を行った。両者の最適化構造、スピン密度分布、軌道単位などの結果にはほとんど差異はなかった。このようにして得られた最適構造に対して、PM3法、INDO法によるスピン密度計算を行った⁴⁸⁾。

最適化構造では対称性と平面性を保持を仮定するしなに関わらず、フェナレンジオニル部とフェニル基がほぼ共平面の配座となった(図2-40、41)。フェニル基のオルト位の水素とフェナレニル骨格部の酸素との間の立体障害が考えられたが、計算結果ではそのような立体反発の寄与よりも、共鳴効果のような電子的効果が大きかったため、全体としてこのような共平面の配座の時のエネルギーが最小となったものと考えられる。フェナレニル骨格の2位の炭素は平面性の仮定のなくした場合にもフェナレニル骨格の2位以外の炭素のなす平面上に存在している。

次にこの得られた最適化構造の結合長や結合角は変化させず、フェナレンジオニル部とフェニル基のなす二面角のみを0~90度の範囲で10度刻みで変化させた時の、全エネルギーの変化について検討した(図2-42)。PM3法による計算の結果では0度の時が最もエネルギーが小さくなった。また45度のところでエネルギーが極小となった。この値はX線結晶構造解析から求められた2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aの二面角の値と良い一致を示している。PM3法で計算した座標に基づくINDO法による結果では0度の時のエネルギーが最小となり、二面角を増加させるにつれて全エネルギーは増加した。

次に最適化構造(図2-40、41)でのスピン密度計算の結果(表2-24、25)に関しての考察を示す。PM3法、INDO法の結果ではs軌道ならびに p_x 、 p_y 軌道のスピン密度は p_z 軌道のものに比べ小さく29は π ラジカルであることを示している。スピンはフェナレニル骨格に非局在化しており、大きなスピン分極を生じているという結果を得た。フェニル基部分のスピン密度は小さい。PM3法の結果ではかなり大きな負のスピン密度が生じているという結果を得た。

以上の結果からジアニオンラジカル29では中性ラジカル14aに見られたベンジルラジカル型の共鳴構造のような寄与はなく、2位のフェニル基はスピン密度の非局在化にはほとんど関与していないことがわかった。中性ラジカル14aとは異なり、29においてはスピン密度はフェナレニル骨格全体に非局在化しておりこのような共役系の拡張の効果により電解ESRスペクトルにより観測できる程度に安定化されていると考えられる。

第4節 その他の2-アリール-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体の酸化反応

フェニル体14のESRスペクトルの測定結果から、3-オキソフェナレノキシルラジカル2では、その2位に大きなスピン密度が存在することが示された。ラジカル2を安定に単離するためには、ラジカル14で見られたような2位での二量化反応を抑制することが1つの手段であると考えられる。二量化反応を抑制する方法として

- 1) 電子的效果により2位のスピン密度を下げる。
- 2) 立体的効果により2位での反応を抑制する。

の2つが挙げられる。

そこで次に2位にフェニル基よりもかさ高い置換基を導入したラジカル2を発生させ、安定に単離することを検討した。

2-4-1 2-(2-キノリル)-3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応

本項では、2-(2-キノリル)-3-ヒドロキシフェナレノン38^{8a)}を合成し、各種酸化剤との反応により2-(2-キノリル)-3-オキソフェナレノキシルラジカル37の発生、単離を検討した結果を示す(スキーム2-25)。

2-キノリル体37を選択した理由は次のとおりである。

- 1) 分子模型を用いた考察から2-キノリル体37では、先のフェニル置換体14の場合と同様に2位で二量化する恐れがある。しかしキノリン環の窒素の非共有電子対の効果により2位での二量化が抑制されることやフェニル体14とは反応性に差が生じることが期待される。
- 2) 前駆体38は文献既知^{9a)}であり、合成が容易である。酸化剤との反応の様子や生成物の構造を調べることで、適当なラジカル2、前駆体7の分子設計のための知見を得ることができる。

以上の理由から2-キノリル体37を2-(2-キノリル)-3-ヒドロキシフェナレノン38の酸化反応により発生、単離を検討した。

2-(2-キノリル)-3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応

2-(2-キノリル)-3-ヒドロキシフェナレノン38は、文献記載の方法^{9a)}に従い合成した(収率47%) (スキーム2-25)。化合物の同定はNMRスペクトル、マススペクトル(EI)、赤外吸収スペクトルのデータの解析と文献との比較により行なった。文献にも示されているが³⁵⁾、この化合物は水酸基とキノリン環の窒素との間に分子内水素結合が存在する。そのため¹H-NMRスペクトルでは水酸基のプロトンは19.15 ppmと低磁場に観測される。赤外吸収スペクトルにおいてはこの分子内水素結合のため固体(KBr)中と希薄溶液(CCl₄ CCl₄, 1 mmol dm⁻³以下)中とで水酸基の伸縮振動の吸収波数値やスペクトルの形状はほとんど変化しなかった。

2-キノリル体38と各種酸化剤との反応は、溶媒にベンゼン(飽和溶液)、酸化剤に二酸化鉛、アルカリ性フェリシアン化カリウム水溶液、炭酸銀を用いて検討した。2-キノリル体38はフェニル体15に比べ反応性が低く、酸化剤に二酸化鉛(室温)を用いた場合には、出発物質が回収された。アルカリ性フェリシアン化カリウム水溶液(室温)を用いた場合には、有機層に出发物質や生成物が抽出されず、有為な化合物を確認することはできなかった。炭酸銀、80℃(環流)という条件でフェニル置換体15に比べかなり長時間反応させるとTLC上で無色(UV活性)のスポットが現われた。酸化剤と溶媒を除去した後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製するとこのUV活性の生成物は無色の固体として得られた。

マススペクトル(FAB)では $m/z = 645$ が観測された。これは二量体の分子イオンピーク(+H)に一致する。赤外吸収スペクトルでは水酸基の伸縮振動の吸収が消失していた。カルボニル基の伸縮振動

の吸収波数の値は先のフェニル体の二量体 17 の場合と類似していた。¹H-NMR スペクトルでは出発物質 38 の水酸基の水素を除く全ての種類の水素が観測された。¹³C-NMR スペクトルの結果などもあわせ、この生成物はフェニル体 17 の場合と同様にラジカル 37 の 2 位で二量化した生成物 40 であると結論した (収率 15%) (スキーム 2-26)。

以上のように 2 位への 2-キノリル基の導入ではラジカル 37 の 2 位での二量化を抑制するには不十分であった。ラジカル 2 を安定に単離するためにはさらにかさ高い置換基の導入が必要である。2-キノリル基の場合には、キノリン環の窒素を反応に用いて、誘導体 42 を合成することを計画している (スキーム 2-27)。このような誘導体 42 の酸化反応により生成が期待されるラジカル 41 では 2 位をさらに立体的に保護することができると考えられる。

また定性的な比較でしかないが、2-キノリル体 38 の酸化反応性はフェニル体 15 のそれに比べ小さくなっていた。これは 2-キノリル基の立体的効果や電子的効果の他に、酸化反応には金属原子を含む酸化剤に用いているため、反応中にキレート錯体を形成し酸化反応が妨げられていること³⁶⁾や、2-キノリル体 38 の分子内水素結合がその酸化反応を抑制していることなどが原因として考えられる。

2-4-2 2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応

ラジカル 2 の 2 位にさらにかさ高い置換基を導入し、二量化を妨げることにより目的とするラジカル種を単離することを検討した。本項では、2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノン 44^{8b)} を合成し、各種酸化剤との反応により 2-(1-ナフチル)-3-オキソフェナレノキシラジカル 43 の発生、単離を検討した結果を示す (スキーム 2-28)。

1-ナフチル体 43 を選択した理由は次のとおりである。

- 1) 分子模型を用いた考察から、1-ナフチル体 43 では置換基のナフタレン環の立体障害により、2 位での二量化が抑制されることが大いに期待できる。ただし 2 位での二量化が抑制されるかわりに、他の位置、例えば酸素上で反応が起こることが懸念される。分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果と比較することにより得られる知見は、今後のラジカル 2、前駆体 7 の分子設計に有用である。
- 2) 前駆体 44 は文献既知^{8b)}であり、合成が容易である。酸化剤との反応の様子や生成物の構造を調べることで、さらに適当なラジカル 2、前駆体 7 の分子設計のための知見を得ることができる。

以上の理由から 1-ナフチル体 43 を 2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノン 44 の酸化反応により発生、単離を検討した。

2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応

2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノン 44 は文献記載の方法^{8b)}に従い合成した (収率 7%) (スキーム 2-28)。化合物の同定は NMR スペクトル、マススペクトル (EI)、赤外吸収スペクトルのデータの解析と文献との比較により行なった。赤外吸収スペクトルでは、固体 (KBr) 中と希薄溶液 (CCl_2CCl_2 、 1 mmol dm^{-3} 以下) 中とで水酸基の伸縮振動の吸収波数値が異なり、結晶中で分子間に水素結合が存在することが示唆された。(水素結合距離は酸素-酸素間で約 270~280 pm と予想される。)

1-ナフチル体 44 と各種酸化剤との反応は、溶媒にベンゼン (飽和溶液、) 酸化剤に二酸化鉛 (室温)、アルカリ性フェリシアン化カリウム水溶液 (室温)、炭酸銀 (環流) を用いて検討した。用いた酸化剤の種類によらず TLC 上で出発物質のスポットが消失し、出発物質よりも極性の低いところに橙色、紫色のスポットが現われた。酸化剤と溶媒を除去した後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、塩化メチレンより再結晶すると両者はそれぞれ橙色結晶、紫色針状晶となった。

両者ともにマススペクトル (E I、F D) を測定すると $m/z = 320$ が観測され、これらの化合物はこれまでの場合とは異なりラジカルの二量化による生成物ではないことがわかった。¹H-NMR スペクトルでは、フェナレニル骨格に相当するシグナルは全て観測されたが、置換基のナフタレン環の水素は両者ともに1つ減少していた。橙色結晶の生成物では、置換基のナフタレン部の水素のシグナルが d-d と d-d d-d d-d (メタカップリングを除く) のシーケンスであったために、構造を 46 のように帰属した (収率 20%)。一方、紫色針状晶では置換基のナフタレン部の水素のシグナルが 2 組の d-d d-d (メタカップリングを除く) のシーケンスであったために、構造を 47 のように帰属した (収率 27%) (スキーム 2-29)。

以上のように 2 位へのナフチル基の導入はラジカル 43 の 2 位での二量化を抑制するに十分であることがわかった。しかし 2 位での二量化を抑えることができたかわりに 2 番目にスピ密度が大きく、1 番電子密度の高い酸素上で反応がおこり、酸素に近い位置にあった置換基のナフタレン環上の近い位置で置換反応を生じて分子内閉環生成物 46、47 が生成したと考えられる。なおオキソラジカル芳香環状への置換反応としては、第 1 章にも示したように Pummerer らの例がある³⁷⁾。

ナフチル基の導入により 2 位での二量化が抑制されフェナレニル骨格上の他の位置での二量化の可能性が小さいことから、ナフチル基上の水素をフッ素や塩素に置換した誘導体を合成し、酸化剤との反応の前駆体によりラジカル単離を検討することを今後予定している。

なお生成物 47 は、オキサゼスレノンと命名できる新規共役電子系化合物であり、構造異性体 46 との比較を含め、今後その電子構造の特性を検討していく予定である。

2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種からのラジカル種発生の検討

母体ならびに 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種 22、23 の電気化学的酸化により中性ラジカル 14a、2a の発生と、ESR スペクトルによる観測を検討した結果については前述した。ここでは 3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種のヨウ素による酸化によりラジカル 2 の発生を予備的に検討した結果について示す。

ESR スペクトルを測定する場合には、母体に近い構造の化学種の方がその電子構造を明らかにする上で有利である。しかし単離をめざす場合にはその安定性がより重要となる。2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノン 44 の場合には二量化が起こらず、分子内で閉環した生成物 46、47 を得た。これはラジカル 43 の 2 位に導入した置換基の効果により 2 位での二量化を抑制できたためであると考えられる。ここでは 2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種 51 を合成し、ヨウ素による酸化反応によるラジカル 43 の発生を検討するための予備実験を行った結果について述べる (スキーム 2-30)。

出発物質に用いるアニオン種 51a は、2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノン 44 と 1 当量のナトリウムメトキシドをメタノール中、アルゴン雰囲気下、室温で終夜反応させ、溶媒を留去することによりほぼ純粋に得られた。このナトリウム塩 51a の同定は、¹H-NMR スペクトルにより行った。¹H-NMR スペクトルでは、出発物質の 2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノン骨格の水素に相当するシグナルが若干高磁場にシフトして観測された。再結晶による精製などは行わず次の予備実験に用いた。

凍結脱気法により脱気したベンゼンにナトリウム塩 51a を懸濁させ、室温、アルゴン雰囲気下でヨウ素を加えた。しかし TLC による追跡では反応に変化がなく、さらに反応後の粗生成物の¹H-NMR スペクトルでは、未反応のアニオン種 51a、2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノン 44 と若干の構造不明物のシグナルが観測されたのみであった。分子内閉環化合物 46、47 のシグナルは観測されなかった。

次に、NMR チューブ中でトルエン-*d*₈ にナトリウム塩 51a と大過剰量のヨウ素を懸濁させ、封管

し、加熱することによりラジカル**4 3**の発生を検討した。しかし¹H-NMRスペクトルではラジカル種の混在によるシグナルのブロードニングは見られなかった。ナトリウム塩**5 1 a**とヒドロキシ体**4 4**に相当するシグナルの他には微量の分子内閉環化合物**4 6**、**4 7**と構造不明物のシグナルがわずかに観測された。

以上のようにアニオン種**5 1 a**のヨウ素酸化によるラジカル**4 3**の発生については、まだその発生を示唆するような結果は得られていない。今後アニオン種の溶解度の問題から対カチオンをテトラ-*n*-ブチルアンモニウム**5 1 b**に交換し、同様の酸化反応を検討することを計画している。

第5節 その他の3-ヒドロキシフェナレノン誘導体の合成の検討

2-5-1 2位にかさ高い置換基を導入した3-オキソフェナレノキシルラジカルの合成の検討

E S Rスペクトルによる観測の場合には、安定性よりも電子構造に関する詳細な情報を得るためにできるだけ単純な骨格のラジカル2を発生させることを重視した。一方ラジカル2を単離するためにはその安定性の方が重視される。これまで示した3-ヒドロキシフェナレノン誘導体の酸化反応や3-オキソフェナレノキシルラジカルのE S Rスペクトルによる観測の結果から、立体的効果を用いてスピン密度の高い2位での二量化反応を抑制することが第1の設計指針であると考ええる。

そこでラジカル14のフェニル基のオルト位や37のキノリン環の3位に置換基を導入し2位をさらに立体的に保護したラジカル50、52の発生を計画した(スキーム2-31)。ラジカル50の構造やE S Rスペクトルから得られる情報は、第4節に示した2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル14a-bの分子構造に関する議論を明らかにする上でも非常に重要なものである。前駆体51、53の合成を検討したが^{38, 39)}、フェニル体15と同様の方法では得られなかった。これは反応中間体68、76での立体障害が原因であると考えられる(スキーム2-32、33)。

3-オキソフェナレノキシルラジカル2の電子構造に関する検討から、ラジカル2aは強磁性体の構成成分として非常に有利な点を持つことが示された。母体(無置換体)ではラジカル種の安定性が低いことが予想される。またフェニル基のような共役系の置換基の導入ではSOMOのエネルギーが上がることを示された。そこで π 電子系に摂動を与えず、しかも立体障害によりラジカル種の安定化が期待できるようなかさ高い置換基(例えば t -ブチル基)を導入した3-オキソフェナレノキシルラジカル59、61の発生を計画した(スキーム2-34)。 t -ブチル基はかさ高い置換基であるからラジカル59、61が発生した際には2位での二量化反応を抑制するに十分であると考えられる。しかしスキーム2-35に示す方法で前駆体60a、64、66の合成を検討したが目的とする誘導体は得られなかった。

フェニル体15と同様の方法では2位にかさ高い置換基を導入した3-ヒドロキシフェナレノン誘導体を合成することができなかった。ヒドロキシフェナレノン骨格の形成後に2位のアリール基へ置換基を導入することを計画した。2-(2-チエニル)あるいは2-(3-チエニル)-3-ヒドロキシフェナレノン69a⁴⁰⁾、71を合成し、その酸化反応によるラジカル68a、70の発生とともに69a、71のチエニル基上へ置換基を導入することを検討している。なお現在までに、2-チエニル体69a、2-(4- t -ブチル-チエニル)体69bならびに3-チエニル体71の二酸化鉛を用いた酸化反応では、二量体と考えられる生成物が得られている(スキーム2-36)。

2-5-2 光照射、熱分解による3-オキソフェナレノキシルラジカル発生のための前駆体の合成の検討

ここまではラジカル2を安定に単離するために、立体的あるいは電子的な効果によりラジカル種を安定化させるような誘導体を分子設計し、酸化反応により発生させることを検討してきた。その一方でラジカル2を安定化させるための工夫の他に、発生条件を検討することが必要であると考ええる。そのひとつは酸化剤を選択し、より穏和な条件下でラジカル2を発生させる方法を検討することである。例えばより強力な酸化剤を用い低温下で反応させることや、水酸基をより酸化を受けやすい(ホモリテックに結合が切れやすい)置換基に変換し酸化反応を行なうなどの方法を検討する必要がある。

さらには化学的酸化による方法だけでなく、光照射や熱分解によるラジカル2の発生法も有効な手段であろうと考える。これはE S Rスペクトルを測定する場合にも非常に有利な方法である。

Modarelliらは、フェノキシルラジカル74を前駆体73の光解裂により発生させている⁴¹⁾(スキ-

ム 2-37)。ただしこの前駆体 73 は不安定であることが報告されている。この方法に基づき前駆体 75 の合成を検討した。母体 7a と塩化オキサリルとの反応で目的とする誘導体 75 の合成を検討したが、NMR スペクトルによりその生成は確認できなかった (スキーム 2-38)。

また光照射、あるいは熱分解によるラジカル 2a の前駆体として過酸化物 76 の合成を検討した。母体 7a と 30% 過酸化 *t*-ブチルとの反応⁴²⁾ により合成を検討したが、目的とする過酸化物 76 を合成することはできなかった (スキーム 2-38)。

その他に、Modarelli らは前駆体 77 の光照射によりフェノキシラジカル 74 を発生している⁴³⁾。また Kalgutkar らは前駆体 79 の光照射によりフェノキシラジカル 74 を発生している⁴⁴⁾。同様の方法によりラジカル 2a を誘導体 80、81 から発生させることを計画し、これらの合成を計画、検討している (スキーム 2-39)。

第6節 今後の検討課題

ラジカル2の単離を検討していくためには、スピン密度が非常に大きい2位での二量化などの反応を抑制することが重要な分子設計指針であると考ええる。第5節にこの点を考慮したラジカル2やその前駆体の合成の検討の一部を示した。2位にかさ高い置換基を導入した3-ヒドロキシフェナレン誘導体を合成するためには新たな合成法の開拓が必要であると考ええる。

さらにラジカル14の電子的効果による安定化を考える必要があると考える。例えば2-(4-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-インダンジオニルラジカル18bがESRスペクトルを測定する際に非常に安定であり、この原因としてCapto-Dative効果¹⁸⁾の寄与が考えられることを示した(スキーム2-11)。同様の効果を期待すると2-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-オキソフェナレノキシルラジカル14eは電子的に安定化されることが考えられる⁴⁵⁾(スキーム2-40)。あるいはフェナレニル骨格の5位あるいは6位に電子吸引基であるニトロ基を導入したラジカル14f-gではより大きな安定化の寄与が期待される。純粋有機化合物で初めて強磁性体となった4-ニトロフェニル- α -ニトロニルニトロキシド82⁴⁶⁾の場合にも電子供与性である4つのメチル基と電子吸引性基であるニトロ基がその安定性や固体中での磁性の発現にも大きな役割を果たしている。5位あるいは6位にニトロ基を導入すると誘起効果、共鳴効果によるラジカル14f-gの安定性の増加とともに、固体として単離された場合の磁性の発現に大きく影響することが考えられる。共役系置換基であるフェニル基を2位に導入するとSOMOの軌道エネルギーが上がることが予想されるため、2位に直接ジメチルアミノ基などの電子供与性基を導入したラジカル83a-bも分子磁性を検討する上では非常に有利な点を持つラジカルであると考ええる。いずれの場合にも2位での二量化などの反応が懸念されるためさらに分子設計の必要があるが、これらのラジカルは分子磁性を検討する上で非常に有望な候補であると考ええる。

第7節 最後に

最近、Minchevらは2-チエニル体69aの金属錯体の合成を検討した際にラジカル68aが単離され、固体でESRスペクトルを測定したことを報告している⁴⁰⁾(スキーム2-41)。我々は同様の方法でラジカル68aの合成を検討したが、得られた化学種の溶液でのESRスペクトルではシグナルは全く観測されなかった。また固体のESRスペクトルではブロードなシグナルが得られたが、現在のところ解析はできていない。これまで示したフェニル体14の単離の検討やESRスペクトルの測定結果から、2位へのチエニル基の導入程度でラジカル68aが単離できる程度に安定化されていることは考えにくい。現在、検討を継続中である。

第8節 実験項

本論文に記載されている融点は全て未補正值である。

反応溶媒は特に記載のない限り蒸留したものを用いた。THF、エーテルは使用直前にナトリウム-ベンゾフェノンケチルから蒸留した。その他の溶媒は水素化カルシウムなどの適当な乾燥剤を用いて使用直前に蒸留した。ESRスペクトルに用いた溶媒は、2-メチル-THF、ジフェニルエーテルはナトリウムから、その他の溶媒は水素化カルシウムから蒸留した。ラジカルの発生、単離を検討した酸化反応の場合には直前に凍結脱気法、あるいはアルゴン、窒素のパブリングにより脱酸素した溶媒を用いた。

カラムクロマトグラフィーに用いたシリカゲルは Wako gel C-200 (100-200 mesh)、Merck Art. 7734 Kiesel gel (70-230 mesh) あるいは山善 7024-5 ($\phi = 40\mu\text{m}$)を用いた。アルミナは Wako Alumina (Activated 200 mesh) を用いた。

融点測定、各種スペクトルの測定に使用した機器は以下の通りである。

融点測定	柳本 MP-S3
GPC	日本分析工業 LC-908
NMRスペクトル	日本電子 EX-270 日本電子 GSX-400 Varian UNITY plus 600
赤外吸収スペクトル	パーキンエルマー 1640型 FT-IR
可視紫外スペクトル	島津製作所 UV-3100PC
マススペクトル	島津製作所 QP-1000 日本電子 JMX-SX1200 島津製作所/KRATOS CONCEPT IS
サイクリックボルタンメトリー	柳本 P1100 渡辺機器 WX-1000
ESRスペクトル	日本電子 JES-FE2XG
元素分析	分子科学研究所化学資料室に依頼した。

3-ヒドロキシフェナレノン 7 a

塩化亜鉛の存在下、1、8-ナフタル酸無水物 1 2 とマロン酸ジエチル 1 3 を160~180℃に加熱した。得られた混合物を水にあげ、固体生成物を濾取し、5%アンモニア水溶液に溶解させ不要物を除去し、濾液を酢酸で酸性とし黄褐色の3-ヒドロキシフェナレノン 7 a を得た(収率74%)。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 30℃) δ = 5.99 (1H, s), 7.55 (2H, dd, J = 8.3, 7.3 Hz), 8.28 (2H, d, J = 8.3 Hz), 8.29 (2H, d, J = 7.3 Hz).

IR(KBr) 1630 cm^{-1} .

Mass(EI) m/z 196 (M^+ , 100%).

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体 1 5 a-d

触媒量の酢酸ナトリウムの存在下、当量の1、8-ナフタル酸無水物 1 2 とフェニル酢酸誘導体 1 6 a-d を200~240℃で2~4時間、加熱した。得られた固体をソックスレー抽出(ベンゼン)、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル)で精製し、2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体 1 5 a-d を得た(収率、1 5 a:38%、1 5 b:21%)。さらにGPC(THF)で精製すると、誘導体 1 5 a-d は橙色の板状結晶として得られた。

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン 15 a のスペクトルデータ

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 6.20 (1H, s), 7.42–7.59 (5H, m), 7.67 (1H, dd, $J=7.9, 7.3$ Hz), 7.76 (1H, dd, $J=7.9, 7.3$ Hz), 8.11 (1H, dd, $J=7.9, 1.0$ Hz), 8.18 (1H, dd, $J=7.9, 1.0$ Hz), 8.33 (1H, dd, $J=7.3, 1.0$ Hz), 8.44 (1H, dd, $J=7.3, 1.0$ Hz).

IR (KBr) 1633, 3204 cm^{-1} ; (CCl_2CCl_2) 1640, 3509 cm^{-1} .

UV (CH_2Cl_2) 237.2 (1.00), 338.6 (0.24), 358.7 (0.25), 393.0 (0.15) nm. () 内の数値は各吸収の相対強度。

Mass (EI) m/z 272 (M^+ , 51.2%), 271 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 100%). m.p. 226.5–227.5 °C.

Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 83.81; H, 4.44. Found: C, 83.70; H, 4.64.

2-(4-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシフェナレノン 15 b のスペクトルデータ

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 3.88 (3H, s), 6.17 (1H, s), 7.07–7.42 (4H, AA'BB'), 7.67 (1H, dd, $J=8.3, 7.3$ Hz), 7.75 (1H, dd, $J=8.3, 7.3$ Hz), 8.09 (1H, dd, $J=8.3, 1.3$ Hz), 8.17 (1H, dd, $J=8.3, 1.3$ Hz), 8.31 (1H, dd, $J=7.3, 1.3$ Hz), 8.63 (1H, dd, $J=7.3, 1.3$ Hz).

IR (KBr) 1628, 3226 cm^{-1} ; (CCl_2CCl_2) 1641, 3503 cm^{-1} .

MS (EI) m/z 302 (M^+ , 100%). m.p. 234.5–235.0 °C.

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$: C, 79.46; H, 4.67. Found: C, 79.16; H, 4.76.

2-(4-メチルフェニル)-3-ヒドロキシフェナレノン 15 c のスペクトルデータ

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 2.43 (3H, s), 7.36 (4H, br), 7.67 (1H, dd), 7.75 (1H, dd), 8.11 (1H, d), 8.16 (1H, d), 8.31 (1H, d), 8.61 (1H, d).

IR (KBr) 1631, 3050 cm^{-1} ; (CCl_2CCl_2) 1641, 3503 cm^{-1} .

MS (EI) m/z 287 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 15%), 286 (M^+ , 62%), 285 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 63%), 272 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 100%).

m.p. 211.5–212.5 °C.

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 83.90; H, 4.93. Found: C, 83.88; H, 4.95.

2-(4-クロロフェニル)-3-ヒドロキシフェナレノン 15 c のスペクトルデータ

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 7.42–7.53 (4H, AA'BB'), 7.68 (1H, dd, $J=7.3, 8.2$ Hz), 7.76 (1H, dd, $J=7.6, 7.9$ Hz), 8.12 (4H, d, $J=7.9$ Hz), 8.19 (1H, d, $J=8.2$ Hz), 8.32 (1H, d, $J=7.6$ Hz), 8.63 (1H, d, $J=7.3$ Hz).

IR (KBr) 1630, 3100 cm^{-1} ; (CCl_2CCl_2) 1638, 3517 cm^{-1} .

MS (EI) m/z 308 ($\text{M}^+ + 2$, 26%), 307 ($\text{M}^+ + 1$, 47%), 306 (M^+ , 81%), 305 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 100%). (Cl = 35).

m.p. 292.5–294.5 °C.

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$: C, 83.90; H, 4.93. Found: C, 83.88; H, 4.95.

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン 15 a の酸化反応

1)

アルゴン雰囲気下、2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン **15 a** (33.5 mg, 123 μmol) のベンゼン溶液 (50 ml) に大過剰量の二酸化鉛を加え、室温で終夜撹拌した。酸化剤を濾過してのぞき溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル) で精製し、二量体 **17 a** を得た。

2)

アルゴン雰囲気下、2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン **15 a** (29.4 mg、108 μ mol) のベンゼン溶液 (30 ml) に大過剰量のフェリシアン化カリウムの水酸化カリウム水溶液を加え、室温で終夜撹拌した。有機層を分液し溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル) で精製し、二量体 **17 a** を得た。

3)

アルゴン雰囲気下、2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン **15 a** (22.6 mg、83 μ mol) のベンゼン溶液 (50 ml) に大過剰量の炭酸銀 (1657.6 mg) を加え、5時間加熱環流した。酸化剤を濾過してのぞき溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) で精製し、二量体 **17 a** (15.0 mg、28 μ mol、67%) を得た。

二量体 **17 a** の最高収率は67% (炭酸銀を酸化剤に用いた場合) であった。

2, 2'-ジフェニル-2, 2'-ビフェナレン-1, 1', 3, 3' (2H, 2H') -テトラオン **17 a**¹⁹⁾ のスペクトルデータ

¹H-NMR (CDCl₃, 30 °C) δ 6.4–7.6 (10H, br), 7.61 (2H, dd, $J=8.3, 7.3$ Hz), 7.66 (2H, dd, $J=8.3, 7.3$ Hz), 8.05 (2H, dd, $J=8.3, 1.1$ Hz), 8.10 (2H, dd, $J=8.3, 1.1$ Hz), 8.37 (2H, dd, $J=7.3, 1.1$ Hz), 8.38 (2H, dd, $J=7.3, 1.1$ Hz); (CDCl₃, -50 °C) δ 6.84 (2H, m), 7.14 (2H, m), 7.28 (4H, m), 7.43 (2H, m), 7.66 (2H, dd, $J=8.3, 7.3$ Hz), 7.72 (2H, dd, $J=8.3, 7.3$ Hz), 8.12 (2H, dd, $J=8.3, 1.1$ Hz), 8.18 (2H, dd, $J=8.3, 1.1$ Hz), 8.41 (2H, dd, $J=7.3, 1.1$ Hz), 8.43 (2H, dd, $J=7.3, 1.1$ Hz).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, rt) δ 199.31 (C), 191.70 (C), 134.01 (CH), 134.59 (CH), 132.88 (C), 132.45 (C), 130.17 (CH), 129.63 (C), 129.41 (C), 129.27 (CH), 128.66 (CH), 128.30 (C), 128.23 (CH), 127.37 (CH), 127.10 (CH), 126.99 (CH), 76.84 (C).

IR (KBr) 1695, 1668, 1622, 1579, 1493 cm⁻¹.

UV (CH₂Cl₂) 234.3 (1.00), 328.4 (0.25), 336.7 (0.25) nm. () 内の数値は各吸収の相対強度。

MS (FD) m/z 543 (M⁺ + H, 100%).

Anal. Calcd for C₃₈H₂₂O₄·2C₆H₆: C, 85.94; H, 4.90. Found: C, 85.84; H, 5.06.

2-(4-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシフェナレノン **15 b** の酸化反応

1)

アルゴン雰囲気下、2-(4-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシフェナレノン **15 b** (23.2 mg、77 μ mol) のベンゼン溶液 (50 ml) に大過剰量の二酸化鉛を加え、室温で終夜撹拌した。酸化剤を濾過してのぞき溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル) で精製し、二量体 **17 b** を得た。

2)

アルゴン雰囲気下、2-(4-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシフェナレノン **15 b** (30.4 mg、101 μ mol) のベンゼン溶液 (50 ml) に大過剰量のフェリシアン化カリウムの水酸化カリウム水溶液を加え、室温で終夜撹拌した。有機層を分液し溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル) で精製し、二量体 **17 b** を得た。

3)

アルゴン雰囲気下、2-(4-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシフェナレノン **15 b** (23.8 mg、79 μ mol) のベンゼン溶液 (50 ml) に大過剰量の炭酸銀 (1708.1 mg) を加え、5時間加熱環流した。

酸化剤を濾過してのぞき溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、クロロホルム）で精製し、二量体 **17b**（12.5 mg, 21 μ mol、53%）を得た。

二量体 **17b** の最高収率は53%（炭酸銀を酸化剤に用いた場合）であった。

2, 2' - [4, 4' - ジ（メトキシフェニル）] - 2, 2' - ビフェナレン-1, 1', 3, 3'（2H, 2H'）- テトラロン **17b** のスペクトルデータ

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 30 $^\circ\text{C}$) δ 3.69 (6H, s), 6.5–7.5 (8H, br), 7.61 (2H, dd, $J=8.3, 7.3$ Hz), 7.65 (2H, dd, $J=8.3, 7.3$ Hz), 8.06 (2H, dd, $J=8.2, 1.3$ Hz), 8.10 (2H, dd, $J=8.2, 1.3$ Hz), 8.35 (2H, dd, $J=7.3, 1.3$ Hz), 8.39 (2H, dd, $J=7.3, 1.3$ Hz); (CDCl_3 , -50 $^\circ\text{C}$) δ 3.74 (6H, s), 6.62 (2H, dd, $J=9.0, 2.9$ Hz), 6.74 (2H, dd, $J=9.0, 2.6$ Hz), 6.81 (2H, dd, $J=8.8, 2.9$ Hz), 7.33 (2H, dd, $J=8.8, 2.6$ Hz), 7.68 (2H, dd, $J=8.2, 7.2$ Hz), 7.72 (2H, dd, $J=8.2, 7.2$ Hz), 8.14 (2H, dd, $J=8.2, 1.1$ Hz), 8.19 (2H, dd, $J=8.2, 1.1$ Hz), 8.39 (2H, dd, $J=7.2, 1.1$ Hz), 8.46 (2H, dd, $J=7.2, 1.1$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 30 $^\circ\text{C}$) δ 199.26 (C), 191.62 (C), 159.24 (C), 133.98 (CH), 133.40 (CH), 133.15 (CH), 132.52 (C), 130.05 (CH), 129.47 (C), 129.24 (C), 128.76 (CH), 128.16 (C), 126.70 (CH), 126.43 (CH), 123.49 (C), 112.60 (CH), 75.61 (C), 54.98 (CH_3).

IR (KBr) 1697, 1667 cm^{-1} .

MS (FD) m/z 603 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 100%).

Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$: C, 82.30; H, 5.05. Found: C, 82.14; H, 5.23.

二量体 **17a** の熱分解反応による2-フェニル-3-オキソフェナレノキシラジカル **14a** の発生とE S Rスペクトルの測定

サンプルには二量体 **17a** の過飽和（懸濁）溶液を用いた。溶媒には1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1-クロロナフタレン、ジフェニルエーテル、トルエン、*p*-キシレン、*o*-ジクロロベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを用いて測定条件の検討を行った。

二量体 **17a** の過飽和溶液をE S Rチューブにいれ、凍結脱気法、あるいは減圧にして脱気した後、チューブ内をアルゴンで置換し封管したものをサンプルに用いた。室温で脱気などの調製の操作を行ったが、その後、測定まではエタノール/ドライアイス中で冷却し保存した。測定はサンプルをE S R測定装置のキャビティー²⁶⁾にセットし、キャビティー中で昇温しながら行った。この時、底に沈んだ過飽和の二量体 **17a** のノイズが観測されないように、沈殿の部分をキャビティーの感度の高い部分からはずしてサンプルをセットした。室温、あるいは溶媒の融点以上の温度から徐々に昇温し、シグナルの検出される温度を見極めた。加熱温度は溶媒の沸点より約20 $^\circ\text{C}$ 低い温度まで、または測定装置の限界から180 $^\circ\text{C}$ までとした。予備測定により十分な強度のシグナルが観測される温度を見つけておいた後、同様に調製した別のサンプルに交換し設定温度まで昇温して超微細結合定数などの測定を行った。

測定結果の詳細については本文中に示した。

二量体 **17b** の熱分解反応による2-(4-メトキシフェニル)-3-オキソフェナレノキシラジカル **14b** の発生とE S Rスペクトルの測定

サンプルには二量体 **17b** の過飽和（懸濁）溶液を用いた。溶媒には1-メチルナフタレンを用いた。二量体 **17b** の過飽和溶液をE S Rチューブにいれ、凍結脱気法、あるいは減圧にして脱気した後、チューブ内をアルゴンで置換し封管したものをサンプルに用いた。室温で脱気などの調製の操作を行ったが、その後、測定まではエタノール/ドライアイス中で冷却し保存した。測定はサンプルをE S R測定装置のキャビティー²⁶⁾にセットし、キャビティー中で昇温しながら行った。この時、底に沈んだ過飽和の二量

体17bのノイズが観測されないように、沈殿の部分をキャビティーの感度の高い部分からはずしてサンプルをセットした。室温、あるいは溶媒の融点以上の温度から徐々に昇温し、シグナルの検出される温度を見極めた。加熱温度は測定装置の限界から180℃までとした。予備測定により十分な強度のシグナルが観測される温度を見つけておいた後、同様に調製した別のサンプルに交換し設定温度まで昇温して超微細結合定数などの測定を行った。

測定結果の詳細については本文中に示した。

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aの酸化反応による2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル14aの発生とESRスペクトルの測定の検討

サンプルには2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aの過飽和（懸濁）溶液に細かく粉碎した二酸化鉛を加えたものを用いた。溶媒には1-メチルナフタレン、ジフェニルエーテルを用いた。2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aの過飽和（懸濁）溶液と大過剰の二酸化鉛をESRチューブにいれ、凍結脱気法、あるいは減圧にして脱気した後、チューブ内をアルゴンで置換し封管したものをサンプルに用いた。室温で脱気などの調製の操作を行ったが、測定まではエタノール/ドライアイス中で冷却し保存した。測定はサンプルをESR測定装置のキャビティー²⁶⁾にセットし、キャビティー中で昇温しながら行った。この時底に沈んだ過飽和の15aや二酸化鉛のノイズが観測されないように、沈殿の部分をキャビティーの感度の高い部分からはずしてサンプルをセットした。室温で測定を行ったが、シグナルが全く検出されなかった。そこで徐々に昇温しシグナルの検出される温度を見極めた。加熱温度は測定装置の限界から180℃までとした。予備測定により十分な強度のシグナルが観測される温度を見つけておいた後、同様に調製した別のサンプルに交換し設定温度まで昇温して超微細結合定数などの測定を行った。

測定結果の詳細については本文中に示した。

母体の3-ヒドロキシフェナレノン7aの酸化反応による3-オキソフェナレノキシルラジカル2aの発生とESRスペクトルの測定の検討

サンプルには3-ヒドロキシフェナレノン7aの過飽和（懸濁）溶液に細かく粉碎した酸化剤を加えたものを用いた。溶媒には1-メチルナフタレン、ジフェニルエーテル、トルエン、2-メチルテトラヒドロフランを、酸化剤には二酸化鉛と過酸化ニッケルの2種類を用いて検討を行った。母体7aの過飽和（懸濁）溶液と大過剰の酸化剤をESRチューブにいれ、凍結脱気法、あるいは減圧にして脱気した後、チューブ内をアルゴンで置換し封管したものをサンプルに用いた。室温で脱気などの調製の操作を行ったが、その後、測定まではエタノール/ドライアイス中で冷却し保存した。測定は、サンプルをESR測定装置のキャビティー²⁶⁾にセットし、キャビティー中で昇温しながら行った。この時、底に沈んだ過飽和の母体の3-ヒドロキシフェナレノン7aや酸化剤のノイズが観測されないように、沈殿の部分をキャビティーの感度の高い部分からはずしてサンプルをセットした。融点の低い溶媒を用いた場合には、エタノール/ドライアイス中で冷却していたサンプルを-70℃に冷却しておいたキャビティーにセットし、-70℃から徐々に昇温していった。加熱温度は溶媒の沸点より約20℃低い温度まで、または測定装置の限界から180℃までとした。この温度範囲内でシグナルの有無を検討した。

測定結果の詳細については本文中に示した。

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種

1) ナトリウム塩22a

アルゴン雰囲気下、メタノール（50 ml）に金属ナトリウム（13.9 mg、0.60 mmol）を溶かし、これに

2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン **15 a** (164.4 mg、0.60 mmol) を加えた。室温下で終夜攪拌した後、溶媒を留去するとほぼ純粋の2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種のナトリウム塩 **22 a** がほぼ定量的に得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 30 °C) δ = 6.96 (1H, m), 7.17 (2H, m), 7.56 (2H, dd, J = 8.2, 7.2 Hz), 7.64 (2H, dd, J = 8.3, 1.3 Hz), 7.94 (2H, dd, J = 8.2, 1.3 Hz), 8.18 (2H, dd, J = 7.2, 1.3 Hz).
IR(KBr) 1627 cm^{-1} .

2) テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **22 b**

アルゴン雰囲気下、メタノール (100ml) に金属ナトリウム (17.9 mg、0.78 mmol) を溶かし、これに2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン **6 a** (212.0 mg、0.78 mmol) を加えた。室温下で終夜攪拌した後、溶媒を留去し、アセトニトリル 90 ml を加え、懸濁溶液とした。これに塩化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (214.9 mg、0.77 mmol) を加え室温下で終夜攪拌した。溶媒を留去した後、塩化メチレン 100 ml を加え不溶物を濾別し、溶媒を留去するとほぼ純粋の2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **23 b** がほぼ定量的に得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 30 °C) δ = 0.78 (12H, m), 1.04 (8H, m), 1.20 (8H, m), 2.70 (8H, m), 7.00 (1H, m), 7.23 (2H, m), 7.52 (2H, dd, J = 7.9, 7.0 Hz), 7.84 (2H, dd, J = 8.5, <1 Hz), 7.87 (2H, dd, J = 7.9, <1 Hz), 8.41 (2H, dd, J = 7.0, <1 Hz). (DMSO- d_6 , 30 °C) δ = 0.93 (12H, m), 1.30 (8H, m), 1.56 (8H, m), 3.15 (8H, m), 6.96 (1H, m), 7.17 (2H, m), 7.56 (2H, dd, J = 8.3, 7.2 Hz), 7.64 (2H, dd, J = 8.3, 1.3 Hz), 7.94 (2H, dd, J = 8.3, 1.0 Hz), 8.18 (2H, dd, J = 7.2, 1.0 Hz).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 30 °C) δ = 13.38 (CH_3), 19.12 (CH_2), 22.92 (CH_2), 57.50 (CH_2), 113.78 (C), 122.53 (CH), 125.33 (CH), 125.55 (CH), 125.72 (CH), 127.60 (C), 129.07 (CH), 130.85 (C), 131.76 (CH), 132.35 (C), 140.15 (C), 175.51 (C).
IR(KBr) 1628 cm^{-1} .

3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種

1) ナトリウム塩 **23 a**

アルゴン雰囲気下、メタノールに金属ナトリウムを溶かし、これに当量の3-ヒドロキシフェナレノン **2 a** を加えた。室温下で終夜攪拌した後、溶媒を留去するとほぼ純粋の3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種のナトリウム塩 **23 a** がほぼ定量的に得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 30 °C) δ = 7.53 (2H, dd, J = 8.3, 6.9 Hz), 7.92 (2H, dd, J = 8.3, 1.3 Hz), 8.07 (2H, dd, J = 6.9, 1.3 Hz).
IR(KBr) 1634 cm^{-1} .

2) テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **23 b**

アルゴン雰囲気下、メタノールに金属ナトリウムを溶かし、これに当量の3-ヒドロキシフェナレノン **2 a** を加えた。室温下で終夜攪拌した後、溶媒を留去し、アセトニトリルを加え、懸濁溶液とした。これに当量の塩化テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを加え室温下で終夜攪拌した。不溶物を濾別し、溶媒を留去するとほぼ純粋の3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **23 b** がほぼ定量的に得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 30 °C) δ = 0.77 (12H, m), 1.12 (8H, m), 1.18 (8H, m), 2.89 (8H, m), 5.63 (1H, s), 7.50 (2H, dd, J = 7.6, 6.5 Hz), 7.85 (2H, dd, J = 7.6, <1 Hz), 8.30 (2H, dd, J = 6.5, <1 Hz).
IR(KBr) 1626 cm^{-1} .

電解 ESR スペクトル法による 3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種 2 2 または 2 3 の 1 電子酸化反応による 3-オキシフェナレノキシラジカル 1 4 a または 2 a の発生と ESR スペクトルによる観測の検討

試料の調製条件はサイクリックボルタンメトリーの測定条件を参考とした。窒素のバブリングにより脱気した溶媒に 0.1 mol dm^{-3} の支持電解質と、 $1-10 \text{ mmol dm}^{-3}$ のアニオン種 2 2 または 2 3 を溶解させた。この溶液を電解 ESR セルに導入した後、セル内を窒素で置換し、ESR 測定装置のキャビティー²⁶⁾ にセットした。このセルには内部にコイル状の金線のできた電極が存在するためにこれに伴うノイズが発生し ESR スペクトルの感度は小さくなる。測定の際には金線のコイルによるノイズが少しでも観測されないようにし、ESR スペクトルの感度が下がらないように、セルの先端部がキャビティーの感度の高い部分に来るようにセットした。目的とする温度に達した後、電位を 0 ~ 5 V の範囲で徐々に上げながら測定を行い、シグナルの有無を検討した。さらにシグナルが検出された場合にはその電位を見極め、予備測定により、十分な強度のシグナルが観測される電位と温度を見つけておいた。その後、同様に調製した別のサンプルに交換し、設定温度、設定電位にて超微細結合定数などの測定を行った。テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 2 2 b または 2 3 b の場合は溶媒に THF、アセトニトリル、ジクロロメタンを、支持電解質には過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、あるいは四フッ化ホウ酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを用いた。一方、ナトリウム塩 2 2 a または 2 3 a の場合には、THF やジクロロメタンに対する溶解度が低いために溶媒にはアセトニトリルを用いた。濃度は 1 mmol dm^{-3} 程度であり、ほぼ飽和であった。

測定結果の詳細については本文中に示した。

2- (2-キノリル) -3-ヒドロキシフェナレノン 3 8

触媒量の無水塩化亜鉛の存在下、2 当量のキナルジン 3 9 と 1, 8-ナフタル酸無水物 1 2 を 200 °C で 5 時間加熱した。得られた固体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル)、GPC (THF) により精製し、2- (2-キノリル) -3-ヒドロキシフェナレノン 3 8 を橙色固体として得た (最高収率は 47%)。THF より再結晶すると 2- (2-キノリル) -3-ヒドロキシフェナレノン 3 8 は黄色の針状結晶として得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 7.76 (1H, dd, J = 7.1, 1.0 Hz), 7.70–7.91 (5H, m), 8.12 (2H, dd, J = 7.5, 0.7 Hz), 8.31 (1H, d, J = 9.6 Hz), 8.66 (2H, dd, J = 7.2, 0.7 Hz), 9.72 (2H, dd, J = 9.4, 1.2 Hz), 19.15 (1H, br).

IR(KBr) 1635, 3300 cm^{-1} ; (CCl_2CCl_2) 1636, 3300 cm^{-1} .

UV (CH_2Cl_2) 234.3 (1.00), 328.4 (0.25), 336.7 (0.25) nm. () 内の数値は各吸収の相対強度。

MS (EI) m/z 323 (M^+ , 98%), 322 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 100%). m.p. 267.0–269.0 °C.

Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_1$: C, 81.72; H, 4.05; N, 4.33. Found: C, 81.85; H, 4.39; N, 4.32.

2- (2-キノリル) -3-ヒドロキシフェナレノン 3 8 の酸化反応

アルゴン雰囲気下、2- (2-キノリル) -3-ヒドロキシフェナレノン 3 8 (21.2 mg, 65 μmol) のベンゼン溶液 (50 ml) に大過剰の炭酸銀を加え、室温で 5 時間攪拌した。反応が進行しなかったのをさらに 4 日間、加熱環流した。酸化剤を濾過してのぞき、溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー

(シリカゲル) で生成し、二量体 **40** を無色固体として得た (最高収率は 15%)。

2、2' - (2、2' - ジキノリル) - 2、2' - ビフェナレン-1、1'、3、3' (2H、2H')
- テトロロン **40** のスペクトルデータ

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 7.42–7.47 (2H, m), 7.52–7.59 (2H, m), 7.65–7.73 (2H, m), 7.87 (1H, d, $J=6.5$ Hz), 7.97–8.08 (3H, m), 8.35 (2H, dd, $J=7.3, 1.0$ Hz), 8.5. (2H, dd, $J=7.3, 1.0$ Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 198.45 (C), 191.41 (C), 155.49 (C), 147.17 (C), 134.86 (CH), 133.96 (CH), 133.49 (CH), 132.68 (C), 129.95 (CH), 129.92 (CH), 129.14 (CH), 128.95 (CH), 127.49 (C), 127.26 (CH), 126.83 (CH), 126.52 (CH), 126.23 (CH), 123.09 (CH). 濃度が低いためか、シグナルのブロードニングのため全ての炭素のシグナルは観測されなかった。

MS (FAB) m/z : Found: 645.17893 ($\text{M}^+ + \text{H}$). Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ ($\text{M}^+ + \text{H}$): 645.17893.

2 - (1-ナフチル) - 3-ヒドロキシフェナレノン **44**

触媒量の酢酸ナトリウムの存在下、当量の α -ナフト酢酸 **45** と 1、8-ナフタル酸無水物 **12** を 200–240 °C で 2–4 時間加熱し、得られた固体をソックスレー抽出 (ベンゼン) した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル)、GPC (THF) により精製し、2 - (1-ナフチル) - 3-ヒドロキシフェナレノン **44** を橙色固体として得た (最高収率は 7%)。THF より再結晶すると 2 - (α -ナフチル) - 3-ヒドロキシフェナレノン **44** は橙色の結晶として得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 7.42–7.81 (7H, m), 7.96 (2H, dd, $J=7.1, 1.0$ Hz), 8.15 (1H, dd, $J=8.4, 1.3$ Hz), 8.22 (1H, dd, $J=8.1, 1.3$ Hz), 8.45 (1H, dd, $J=7.3, 1.3$ Hz), 8.65 (1H, dd, $J=7.4, 1.3$ Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 183.25 (C), 160.22 (C), 134.29 (C), 134.20 (CH), 132.58 (CH), 132.44 (C), 131.80 (C), 130.31 (CH), 129.58 (CH), 129.49 (CH), 128.72 (C), 128.61 (CH), 128.46 (C), 127.30 (CH), 126.88 (CH), 126.79 (CH), 126.38 (CH), 128.29 (CH), 125.93 (CH), 125.30 (CH), 123.61 (CH), 117.48 (C).

IR (KBr) 1630, 3050 cm^{-1} ; (CCl_2CCl_2) 1639, 3511 cm^{-1} .

UV (CH_2Cl_2) 292.9 (0.75), 326.5 (0.84), 352.7 (1.00), 389.2 (0.59) nm. () 内の数値は各吸収の相対強度。

MS (EI) m/z 323 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 27%), 322 (M^+ , 100%). m.p. 219.0–220.5 °C.

Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 85.70; H, 4.38. Found: C, 85.74; H, 4.38.

2 - (1-ナフチル) - 3-ヒドロキシフェナレノン **44** の酸化反応

1)

アルゴン雰囲気下、2 - (1-ナフチル) - 3-ヒドロキシフェナレノン **44** (34.4 mg、107 μmol) のベンゼン溶液 (50 ml) に大過剰量の二酸化鉛を加え、室温で 2 日間撹拌した。さらに 2 時間加熱環流し、酸化剤を濾過してのぞき溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル) で精製し、オキサゼスレノン **47** と異性体 **46** を得た。

2)

アルゴン雰囲気下、2 - (1-ナフチル) - 3-ヒドロキシフェナレノン **44** (32.3 mg、100 μmol) のベンゼン溶液 (50 ml) に大過剰量のフェリシアン化カリウムの水酸化カリウム水溶液を加え、室温で 4 日間撹拌した。有機層を分液し、溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル) で精製し、オキサゼスレノン **47** と異性体 **46** を得た。

3)

アルゴン雰囲気下、2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノン **4 4** (33.3 mg、103 μ mol) のベンゼン溶液 (50 ml) に大過剰量の炭酸銀を加え、3日間加熱環流した。酸化剤を濾過してのぞき溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル) で精製し、オキサゼスレノン **4 7** と異性体 **4 6** を得た。

オキサゼスレノン **4 7** の最高収率は27%、異性体 **4 6** の最高収率は20%であった (同一の反応時)。

2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノン **4 4** の酸化反応生成物 **4 6** のスペクトルデータ

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 7.59 (1H, ddd, $J = 7.6, 7.6, 1.0$ Hz), 7.68–7.89 (5H, m), 7.95 (1H, d, $J = 8.3$ Hz), 8.04 (1H, dd, $J = 7.9, 1.0$ Hz), 8.18 (1H, dd, $J = 8.1, 1.0$ Hz), 8.38 (1H, dd, $J = 7.3, 1.0$ Hz), 8.83 (1H, dd, $J = 7.4, 1.0$ Hz), 10.01 (1H, d, $J = 8.6$ Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 198.04 (C), 160.75 (C), 153.30 (C), 134.89 (CH), 132.13 (C), 131.66 (CH), 131.35 (C), 131.14 (CH), 130.40 (C), 128.66 (CH), 128.34 (C), 128.21 (CH), 127.06 (CH), 126.83 (CH), 126.45 (CH), 126.07 (C), 125.46 (CH), 124.63 (CH), 120.93 (C), 120.77 (C), 111.77 (CH). 溶解度が低いいため全ての炭素のシグナルは観測されなかった。

IR (KBr) 1647 cm^{-1} .

UV (CH_2Cl_2) 235.0 (1.00), 262.5 (0.33), 271.4 (0.32), 299.9 (0.39), 320.4 (0.43), 332.9 (0.50), 443.3 (0.17) nm. () 内の数値は各吸収の相対強度。

MS (EI) m/z 321 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 28%), 320 (M^+ , 100%); (FD) m/z 320 (M^+ , 100%). m.p. 288.0–289.5 $^\circ\text{C}$.

Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 86.24; H, 3.78. Found: C, 86.46; H, 4.07.

2-(1-ナフチル)-3-ヒドロキシフェナレノン **4 4** の酸化反応生成物 **4 7** (オキサゼスレノン) のスペクトルデータ

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 7.05 (1H, dd, $J = 6.6, 2.0$ Hz), 7.32–7.57 (4H, m), 7.71 (1H, dd, $J = 7.6, 7.3$ Hz), 7.78 (1H, dd, $J = 8.3, 7.6$ Hz), 8.11 (1H, dd, $J = 7.3, 1.0$ Hz), 8.18 (1H, dd, $J = 8.3, 1.0$ Hz), 8.49 (1H, dd, $J = 7.6, 1.0$ Hz), 8.69 (1H, d, $J = 7.6, 1.0$ Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 183.29 (C), 159.12 (C), 150.04 (C), 134.52 (C), 134.21 (CH), 132.70 (CH), 131.57 (C), 130.28 (CH), 129.16 (C), 127.08 (CH), 127.04 (C), 126.51 (CH), 126.41 (CH), 126.04 (C), 125.57 (C), 124.96 (CH), 123.15 (C), 122.68 (C), 121.46 (CH), 119.95 (CH), 112.67 (C), 107.87 (CH).

IR (KBr) 1641 cm^{-1} .

UV (CH_2Cl_2) 235.0 (1.00), 348.2 (0.55), 363.6 (0.50), 385.0 (0.21), 523.0 (0.03) nm. () 内の数値は各吸収の相対強度。

MS (EI) m/z 321 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 24%), 320 (M^+ , 100%); (FD) m/z 320 (M^+ , 100%). m.p. >300 $^\circ\text{C}$.

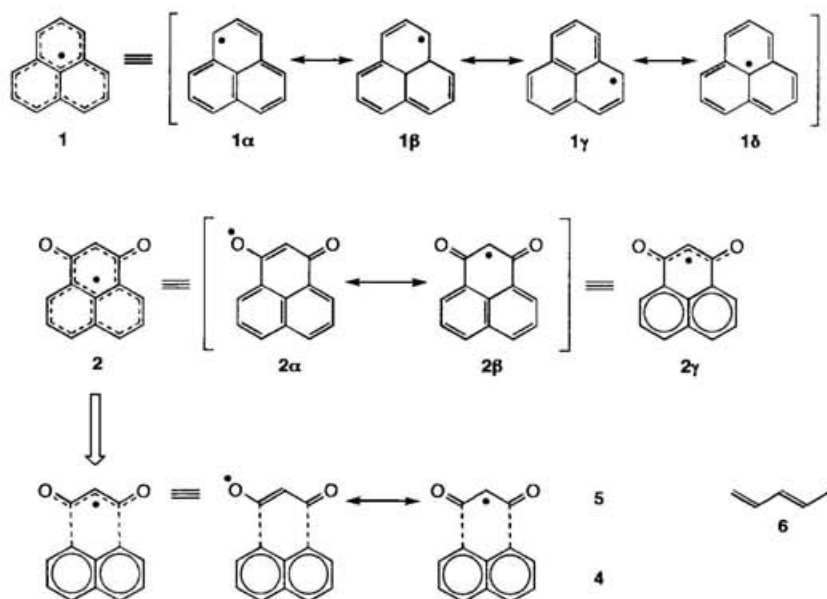
Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 86.24; H, 3.78. Found: C, 86.34; H, 4.07.

参考文献

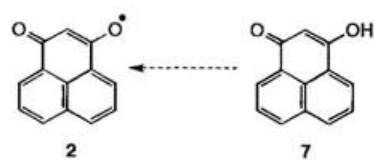
- 1) Reid, D. H. *Quart. Rev.* **1965**, 19, 274. McConnell, H. M.; Dearman, H. H. *J. Chem. Phys.* **1957**, 28, 51.
- 2) McLachlan, A. D. *Mol. Phys.* **1960**, 3, 233.
- 3) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209. Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 221.
- 4) Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2026.
- 5) Moffitt, W.; Scanlan, J. *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **1953**, 218, 464. Moffitt, W. *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **1953**, 218, 486.
- 6) Coppinger, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 501. Bertlett, P. D.; Funahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2596. Joshi, B. S. *Chem. Ind.* **1957**, 525.
- 7) Eistert, B.; Eifler, W.; Göth, H. *Chem. Ber.* **1968**, 101, 2162.
- 8) (a) Aly, O. M.; Awad, W. I.; Islam, A. M. *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 1624. (b) Ayyangar, N. R.; Joshi, S. V.; Lugade, A. G. *Indian J. Chem., Sect. B* **1981**, 20B, 1043.
- 9) (a) Awad, W. I.; Aly, O. M. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1872. (b) El-Maghraby, M. A.; Koraiem, A. I. M. *Indian J. Chem., Sect. B* **1981**, 20B, 73.
- 10) Min, Y. S. *Yakhok Hoe Chi.* **1974**, 18, 157. CA: 83:58499z.
- 11) Ingraham, L. L.; Corse, J.; Bailey, G. F.; Stitt, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2297. Puttnam, N. A. *J. Chem Soc.* 1960, 5100.
- 12) Novak, A. *Struct. Bonding* **1974**, 18, 177.
- 13) Nakamoto, K; Margoshes, M.; Rundle, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6480.
- 14) Mochida, T.; Matsumiya, S.; Izuoka, A.; Sato, N.; Sugawara, T. *Acta Cryst.* **1992**, C48, 680. Sugawara, T.; Mochida, T.; Izuoka, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 218, 291.
- 15) Harnack, C.; Krull, W.; Lehnig, M.; Neumann, W. P.; Zarkadis, A. K. *J. Chem Soc., Perkin Trans.* **1994**, 1247.
- 16) Poluéktov, I. T.; Moiseev, V. V.; Gainulin, I. F.; Yasmenko, A. I. *Zh. Org. Khim.* **1975**, 11, 1300.
- 17) Gagarina, A. B.; Pisarenko, L. M.; Émanué'l, N. M. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1975**, 221, 640. Khudyakov, I. V.; Pisarenko, L. M.; Gagarina, A. B.; Kuz'min, V. A.; Émanué'l, N. M. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, 222, 1390.
- 18) Viehe, H. G.; Merenyi, R.; Stella, L.; Janousek, Z. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 917.
- 19) Meirovics, I.; Vanags, G. *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* **1965**, 579.
- 20) Otsuji, Y.; Wake, S.; Maeda, E.; Imoto, E. *Bull Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 189.
- 21) 山本学, 私信.
- 22) (a) Bravic, G.; Gaultier, J.; Hauw, C. *Cryst. Struct. Comm.* **1974**, 3, 215. (b) Bravic, G.; Gaultier, J.; Hauw, C. *Cryst. Struct. Comm.* **1974**, 3, 219. Aliev, Z. G.; Atovmyan, L. O.; Mikhailova, A. M.; Pisarenko, L. M.; Nikulin, V. I. *Zh. Strukt. Khim.* **1989**, 30, 164.
- 23) Aliev, Z. G.; Chekhlov, A. N.; Atovmyan, L. O.; Pisarenko, L. M.; Nikulin, V. I. *Zh. Strukt. Khim.* **1990**, 31, 103.
- 24) Gagarina, A. B.; Pisarenko, L. M.; Evteeva, N. M.; Émanué'l, N. M. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1974**, 214, 1146. Gagarina, A. B.; Pisarenko, L. M.; Émanué'l, N. M. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1973**, 212, 653. Gagarina, A. B.; Pisarenko, L. M.; Murza, L. I.; Émanué'l, N. M. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1974**, 215, 894. Moiseev, V. V.; Zalukaev, L. P. *Zh. Org. Khim.* **1967**, 3, 731.
- 25) Karlson, G.; Guidriniece, E.; Linabergs, J. *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* **1965**, 537.

- 26) JEOL, JES-FE3XG. TE₀₁₁ 円筒形キャビティー.
- 27) *Magnetic Properties of Free Radicals*; Landolt-Börnstein, New Series, Group II, Hellwedge, K. H.; Fischer, H. Eds.; Springer-Verlag: Berlin.
- 28) McConnell, H. M.; Chesnut, D. B. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 984.
- 29) Pople, J. A.; Beveridge, D. L. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4725. Hoek, W. J.; Van den, Rousseeuw, B. A. C.; Smidt, J.; Huysmans, W. G. B.; Mijs, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *13*, 429. Adrian, F. J. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 608.
- 30) Andersen, P.; Klewe, B. *Acta. Chem. Scand.* **1962**, *16*, 1817.
- 31) Mann, C. K. *Electrochemical Chemistry*, Vol. 3; Bard, A. J. Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1969. p90.
- 32) Ohya-Nishiguchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2064.
- 33) Gerson, F.; Ohya-Nishiguchi, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 552.
- 34) Glazkov, Yu. V.; Mezhentsev, V. A.; Rukhlya, A. N.; Bubel, O. N. *Zh. Prikl. Spektrosk.* **1992**, *56*, 614. Glazkov, Yu. V.; Mezhentsev, V. A.; Rukhlya, A. N.; Zotov, N. I. *Dokl. Akad. Nauk BSSR* **1990**, *34*, 815.
- 35) Kehrer, F.; Niklaus, P.; Manukian, B. K. *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2200.
- 36) インダンジオン誘導体の例では、Buggle, K.; Glass, W. K.; Nangle, M.; Power, J. *Monatsh. Chem.* **1982**, *113*, 81. Mitewa, M.; Bontchev, P. R.; Kashchieva, M.; Minchev, S.; Bardarov, V.; Werner, G. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1983. Mitewa, M.; Bontchev, P. R.; Zhecheva, E.; Mechandjiev, D.; Minchev, S.; Kashchieva, M.; Kabassanov, K. *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 99.
- 37) Pummerer, R.; Frankfurter, F. *Chem. Ber.* **1914**, *47*, 1472. Pummerer, R.; Prell, E.; Rieche, A. *Chem. Ber.* **1926**, *59*, 2159. Pummerer, R.; Luther, F. *Chem. Ber.* **1928**, *61*, 1102. Rieche, A.; Eschner, B.; Landbeck, M. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 385.
- 38) Horning, E. C. Eds. *Organic Syntheses*, Col. Vol. 3. p557
- 39) Kwon, S.; Nishimura, Y.; Ikeda, M.; Tamura, Y. *Synthesis* **1976**, 249.
- 40) Minchev, S.; Stoyanov, N. M.; Kashchieva, M. V.; Miteva, M. I.; Alexiev, B. V. *Dokl. Bulg. Akad. Nauk.* **1992**, *45*, 45.
- 41) Modarelli, D. A.; Rossitto, F. C.; Lahti, P. M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4473.
- 42) Kharasch, M. S.; Fono, A.; Nudenberg, W. *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 753.
- 43) Modarelli, D. A.; Rossitto, F. C.; Lahti, P. M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4477.
- 44) Kalgutkar, R.; Ionkin, A. S.; Quin, L. D.; Lahti, P. M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3889.
- 45) Nikulin, V. I. *Mendeleev Commun.* **1994**, 187
- 46) Tamura, M.; Nakazawa, Y.; Shiomi, D.; Nozawa, K.; Hosokoshi, Y.; Ishikawa, M.; Takahashi, M.; Kinoshita, M. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401.
- 47) 測定、解析は北里大学 山本学教授との共同研究である。シグナルの線形解析はD NMR 3 プログラム (Kleier, D. A.; Binsch, G., QCPE Program No. 165) を兵庫教育大学 木原寛氏がパソコンように修正したD NMR 3 Kプログラムを使用して行った。
- 48) McConnell の式は π ラジカルの炭素上の π 軌道のスピン密度とその炭素に結合した水素と超微細結合定数の比例関係を示したものである。

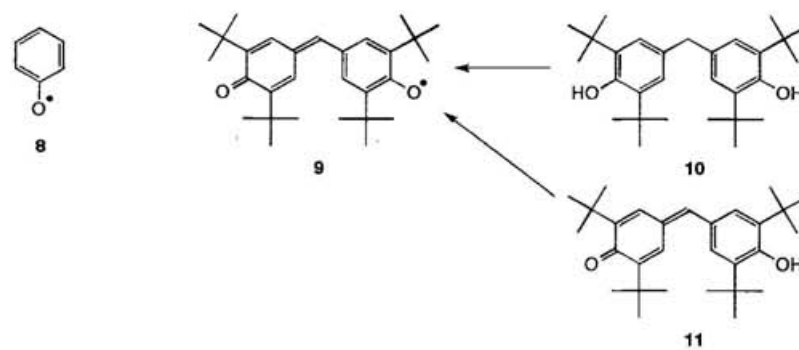
本論文では π 軌道のスピン密度の分子軌道計算による計算値からだけでなく、原子のスピン密度の計算値からも比例式を用いてその炭素に結合した水素の超微細結合定数を予測したものを併せて載せている。これは ESR スペクトルの測定より求めた水素による超微細結合定数の実測値と分子軌道法で求めたスピン密度の計算値との比較を容易にするためである。



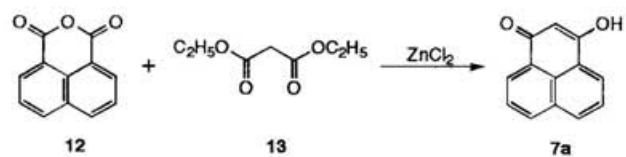
Scheme 2-1.



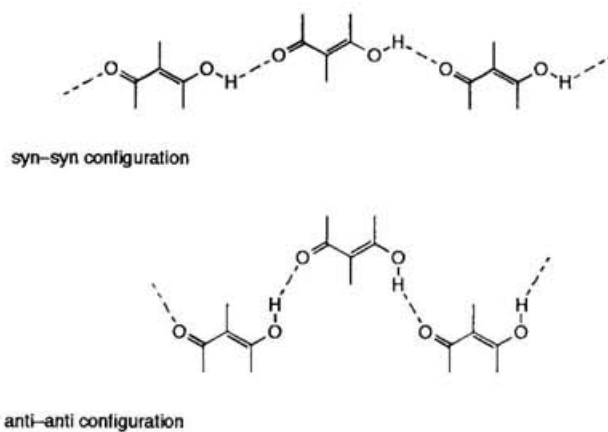
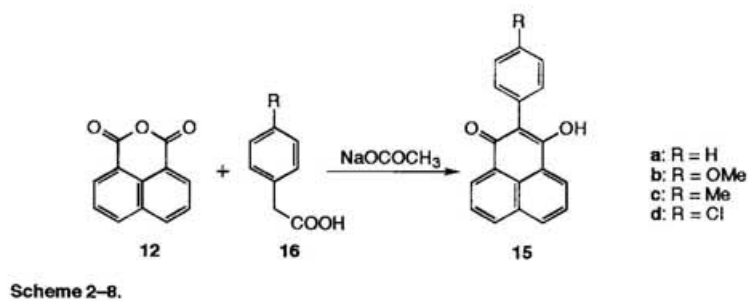
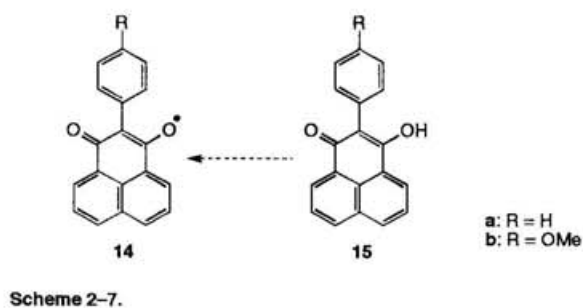
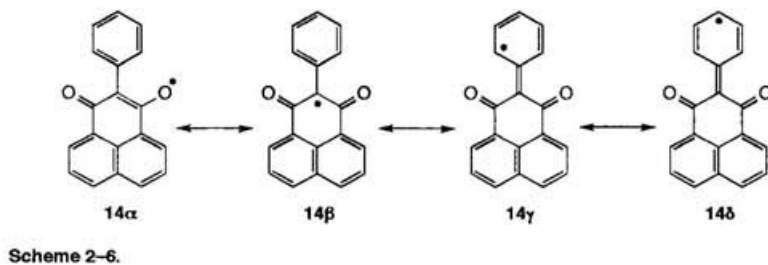
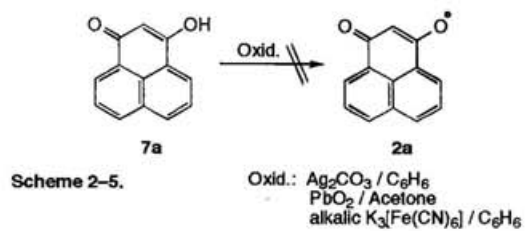
Scheme 2-2.

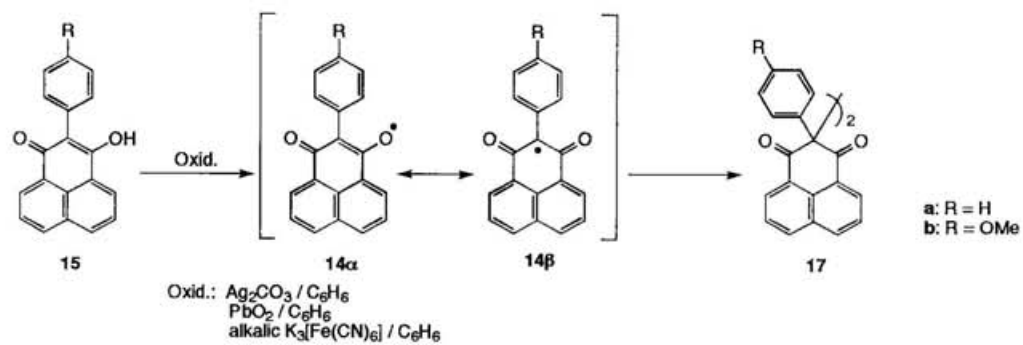


Scheme 2-3.

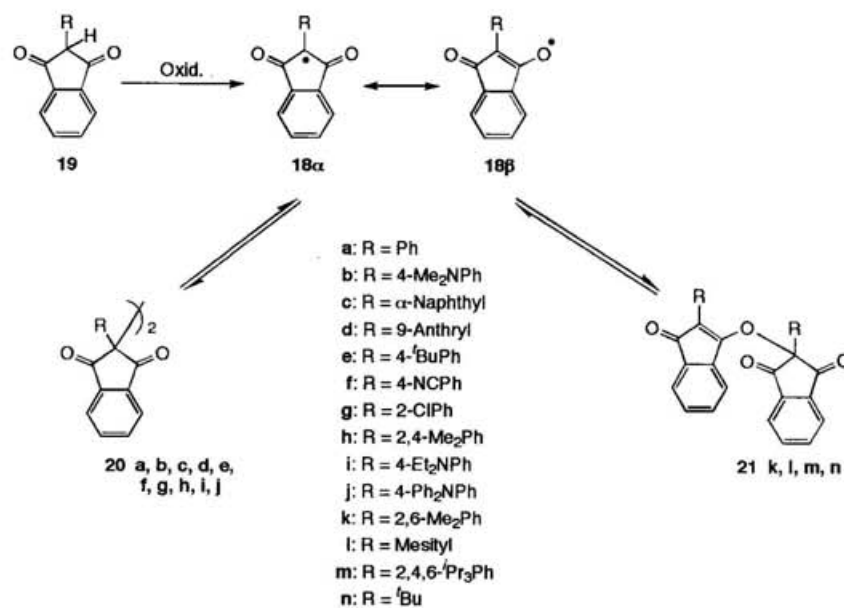


Scheme 2-4.

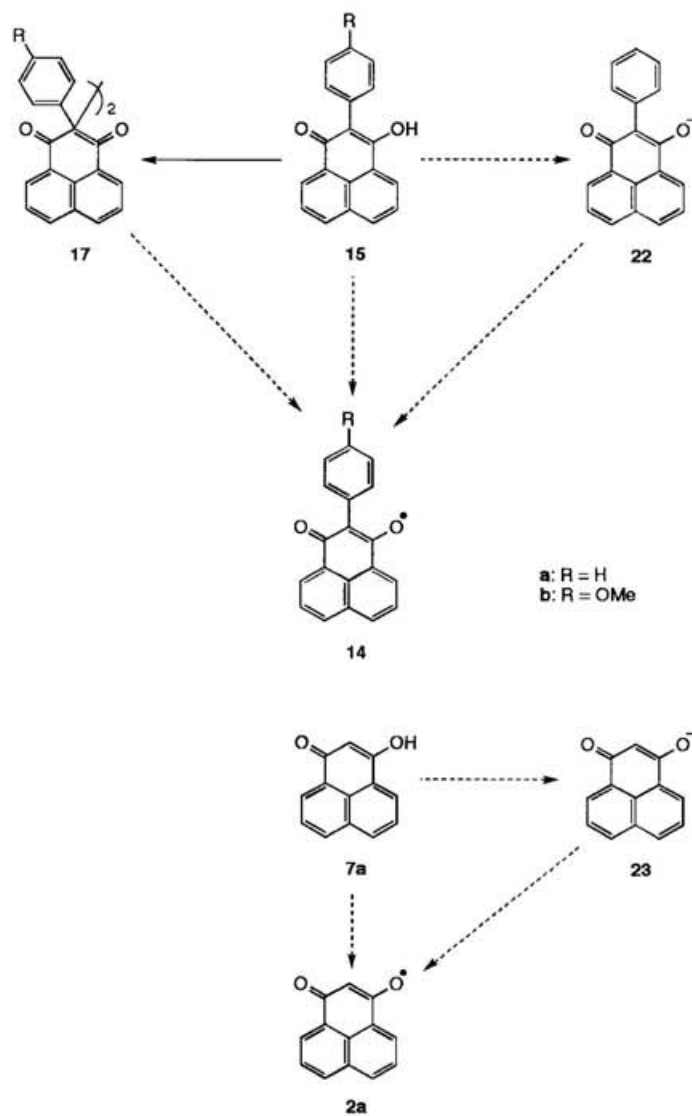




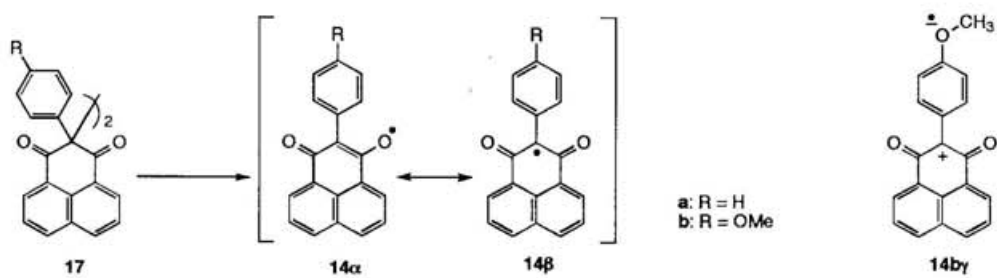
Scheme 2-10.



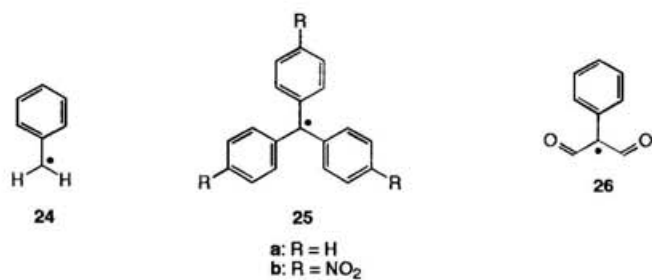
Scheme 2-11.



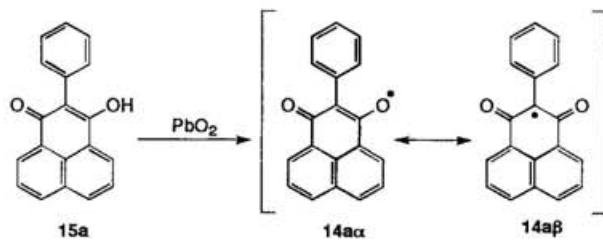
Scheme 2-12.



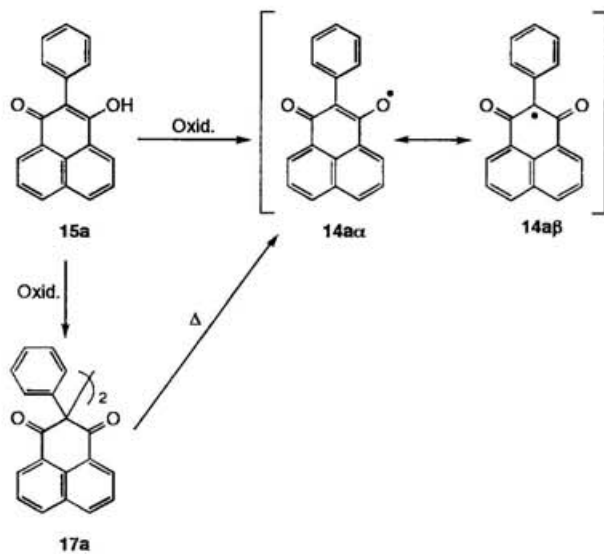
Scheme 2-13.



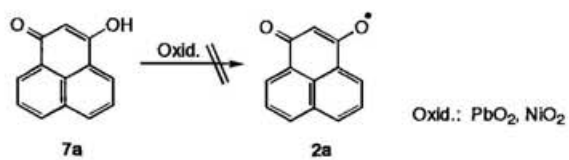
Scheme 2-14.



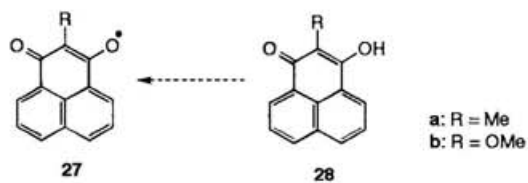
Scheme 2-15.



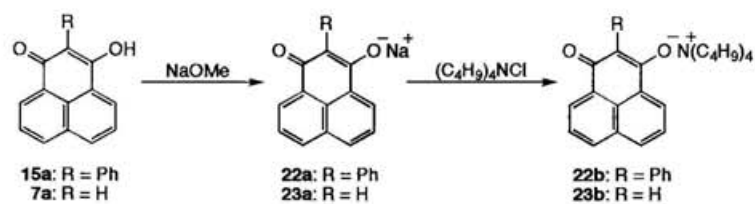
Scheme 2-16.



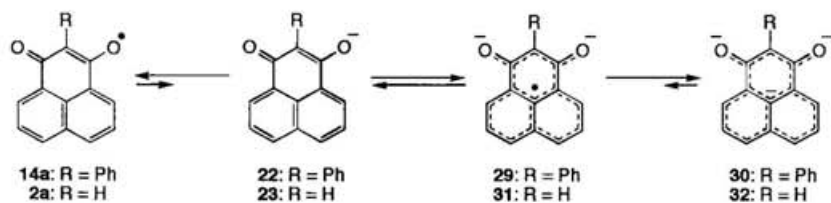
Scheme 2-17.



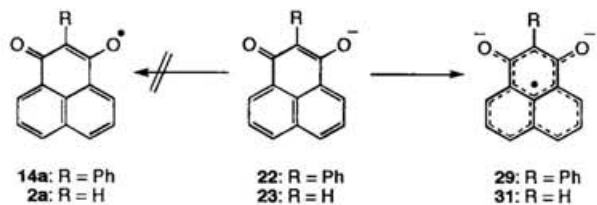
Scheme 2-18.



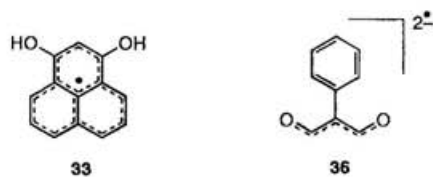
Scheme 2-19.



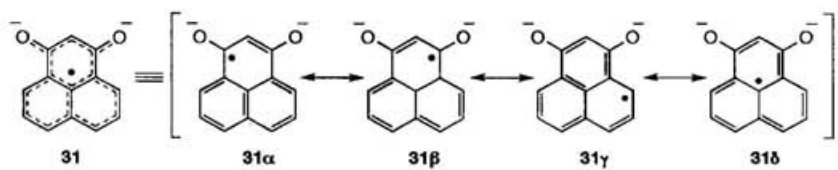
Scheme 2-20.



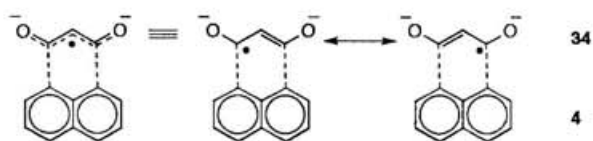
Scheme 2-21.



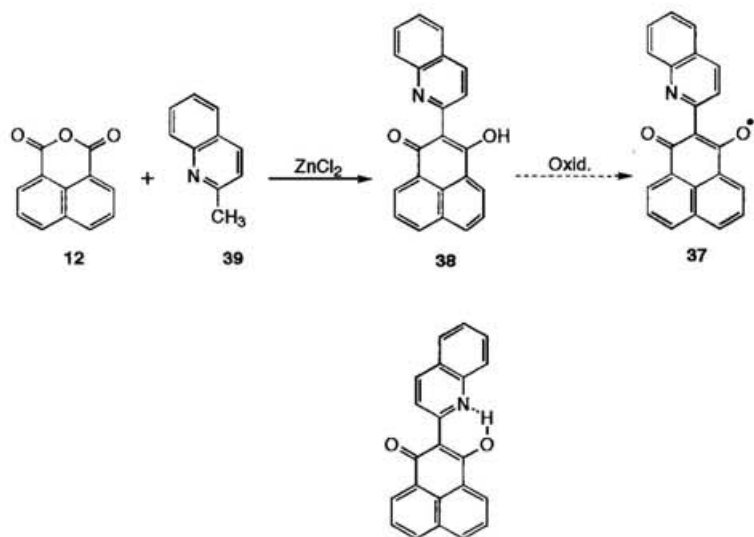
Scheme 2-22.



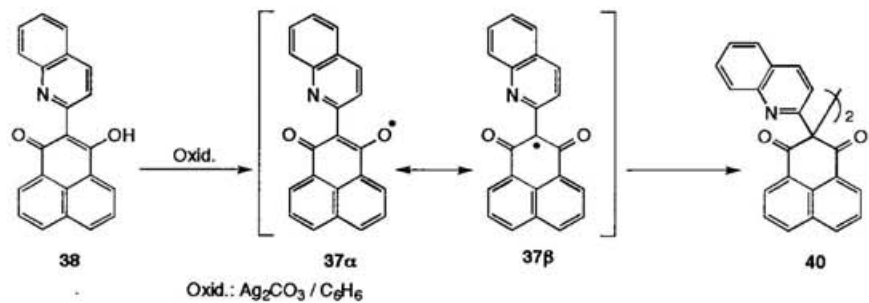
Scheme 2-23.



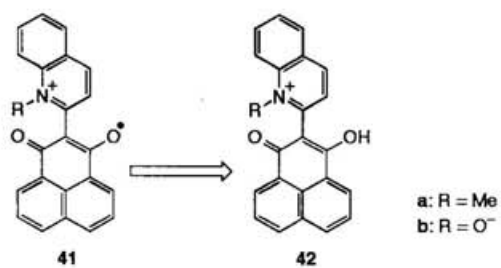
Scheme 2-24.



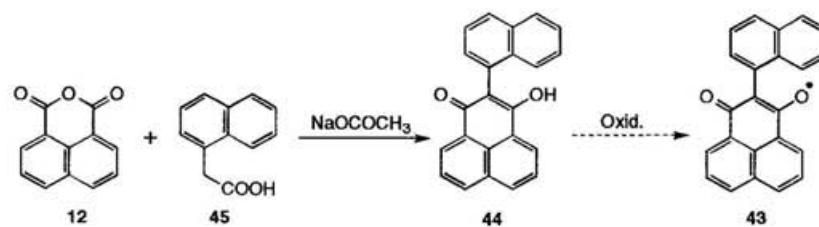
Scheme 2-25.



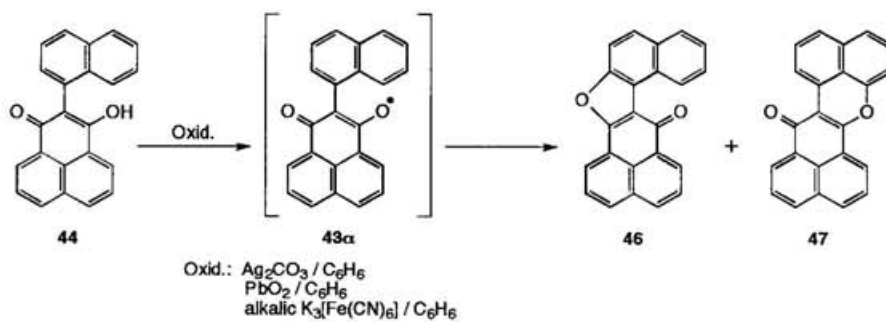
Scheme 2-26.



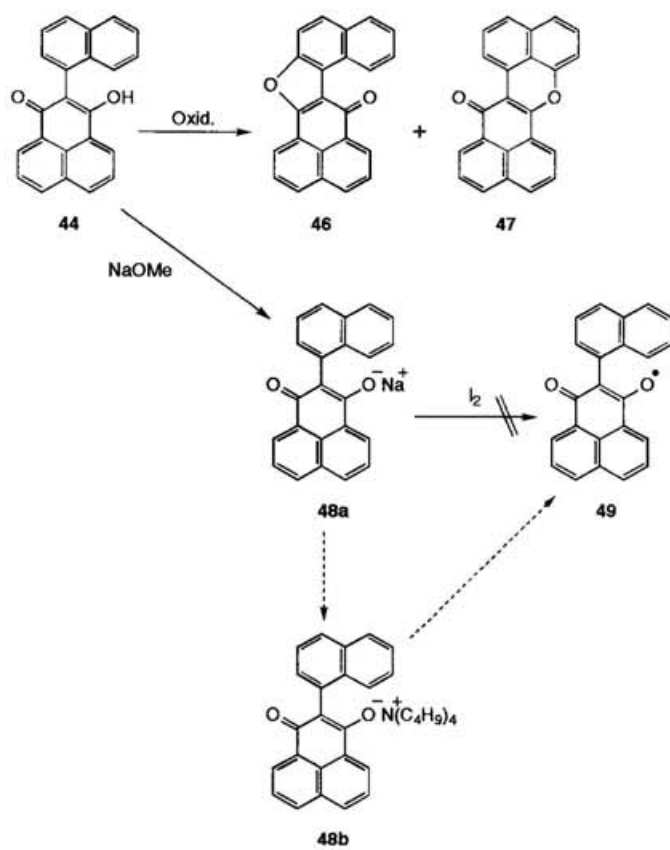
Scheme 2-27.



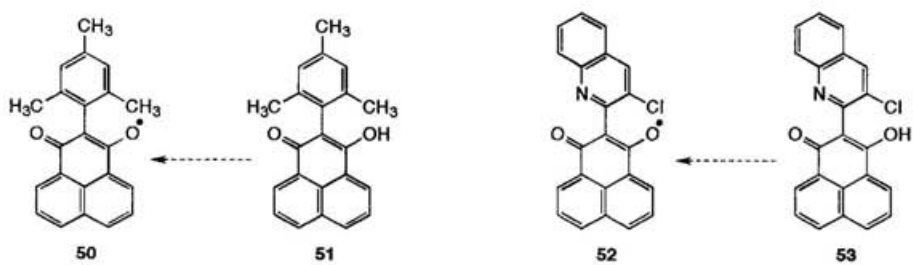
Scheme 2-28.



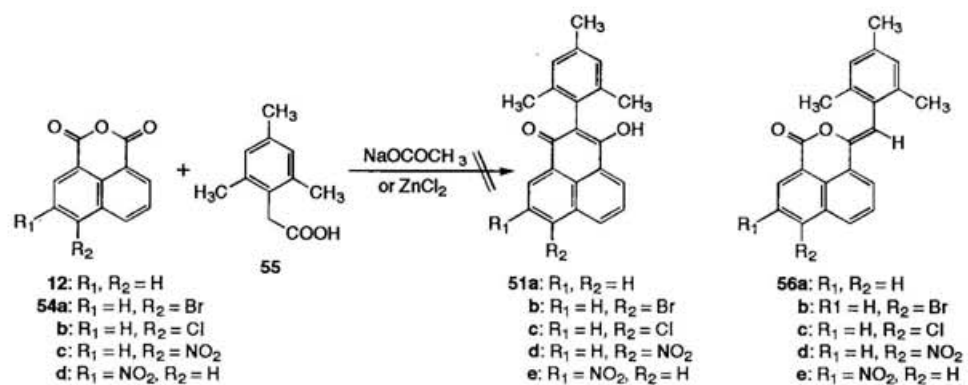
Scheme 2-29.



Scheme 2-30.



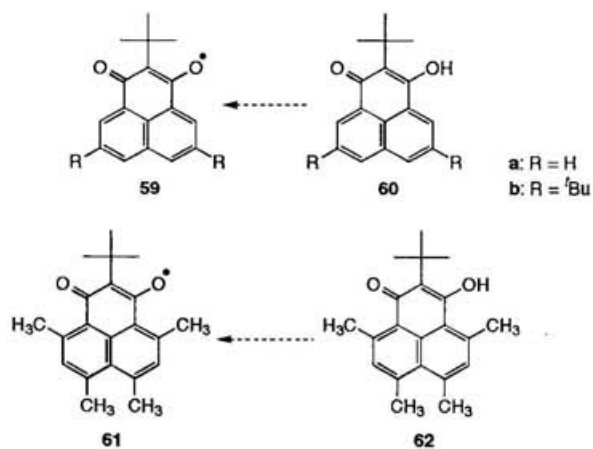
Scheme 2-31.



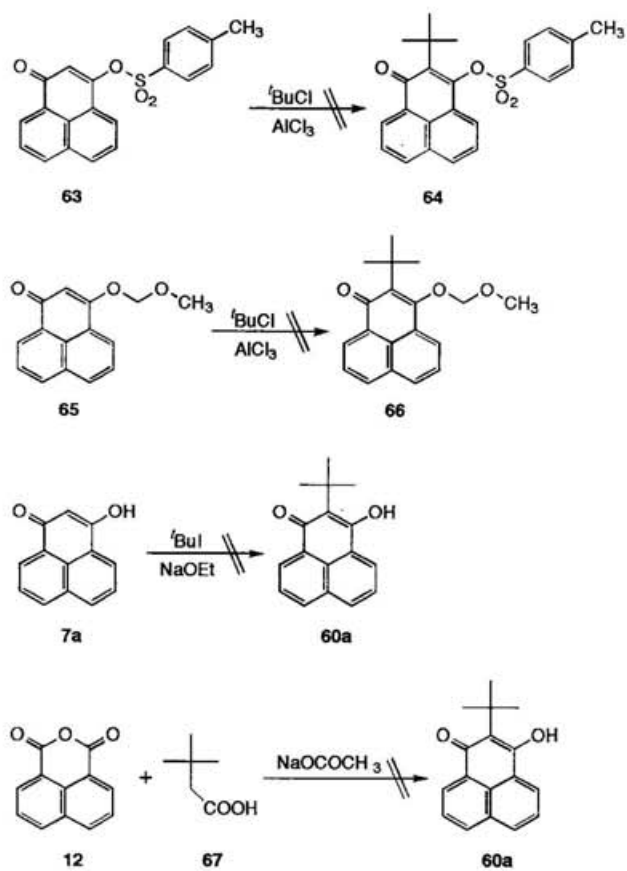
Scheme 2-32.



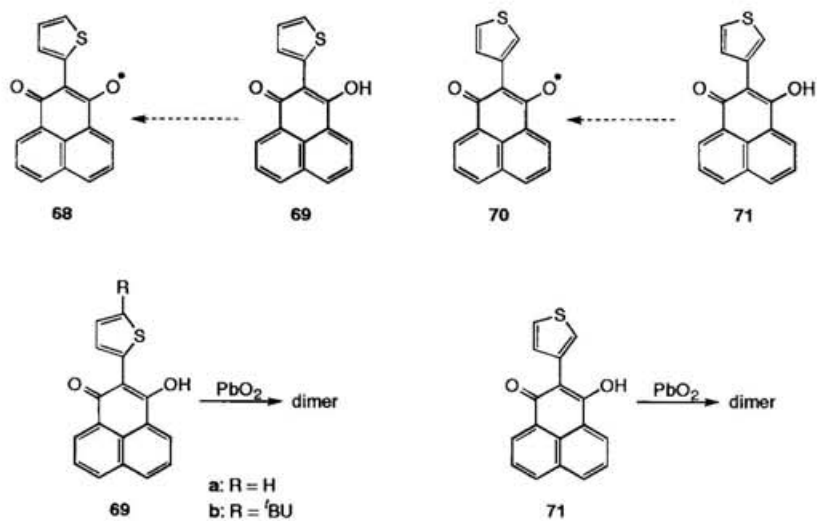
Scheme 2-33.



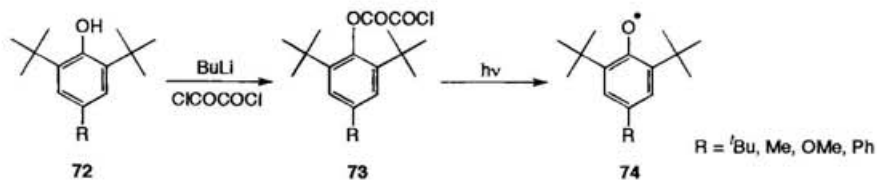
Scheme 2-34.



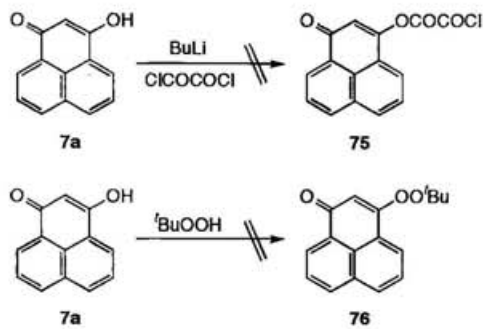
Scheme 2-35.



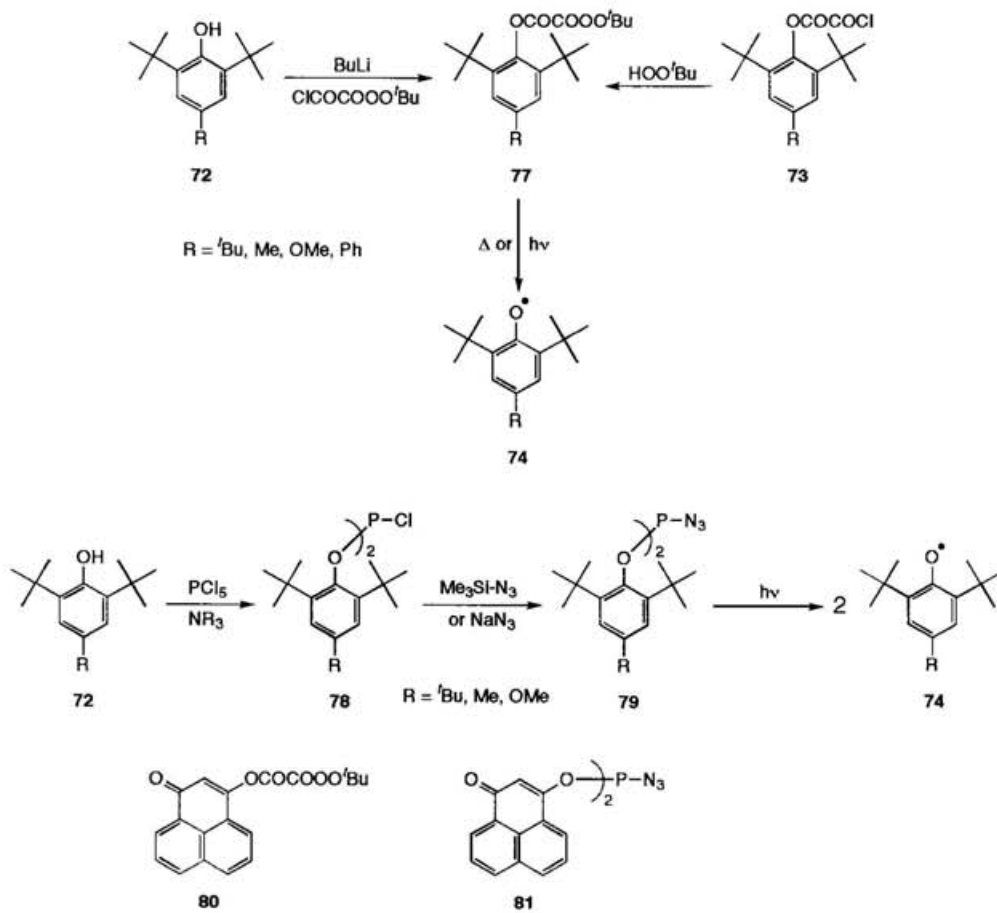
Scheme 2-36.



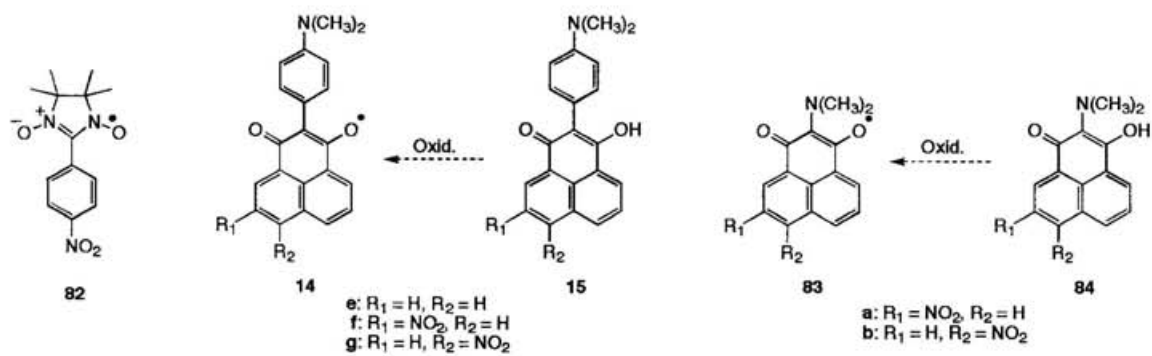
Scheme 2-37.



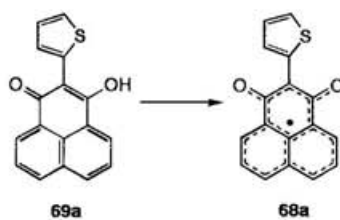
Scheme 2-38.



Scheme 2-39.

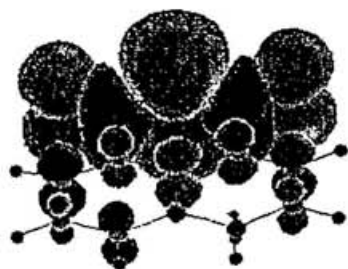


Scheme 2-40.

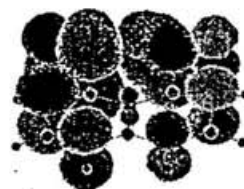


Scheme 2-41.

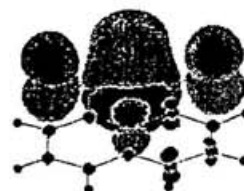
(a)



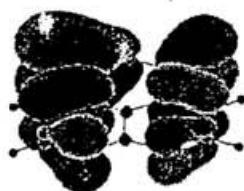
(b)



NLUMO



SOMO



NHOMO

図2-1. 3-オキソフェナレノキシルラジカル2の(a) スピン密度と(b) SOMO、NHOMO、NLUMO (UBLYP/4-31G)。

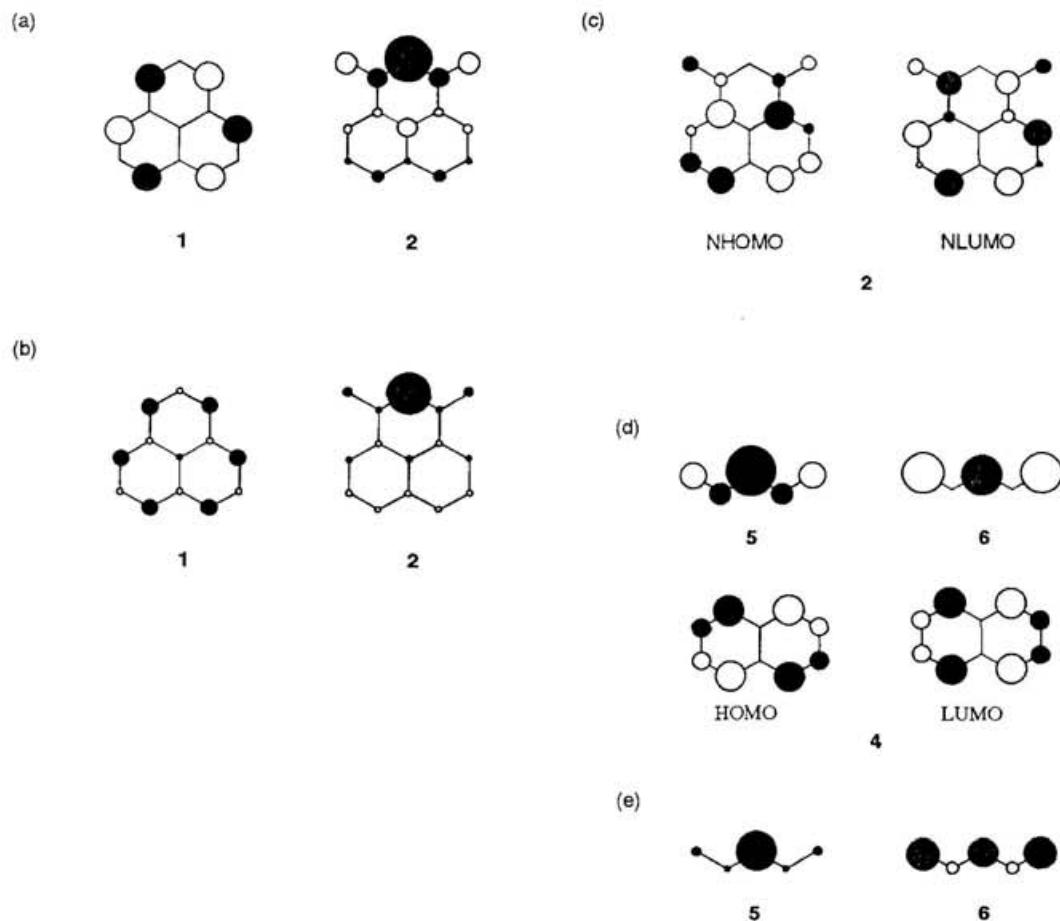
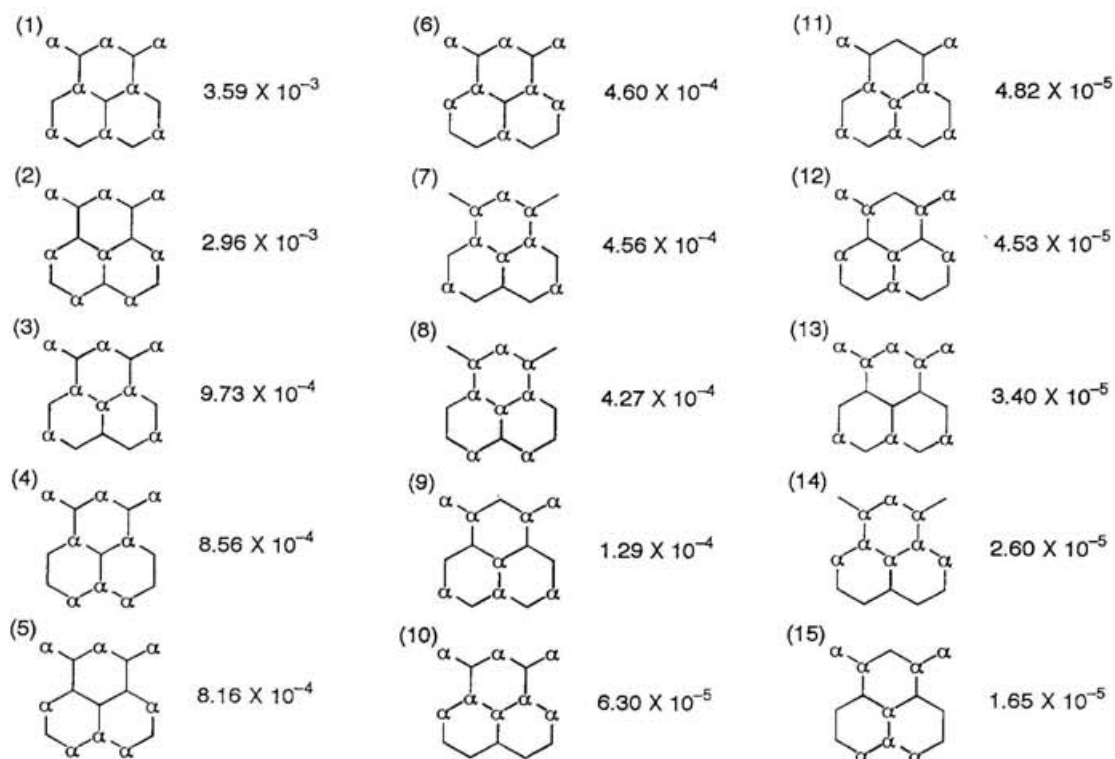
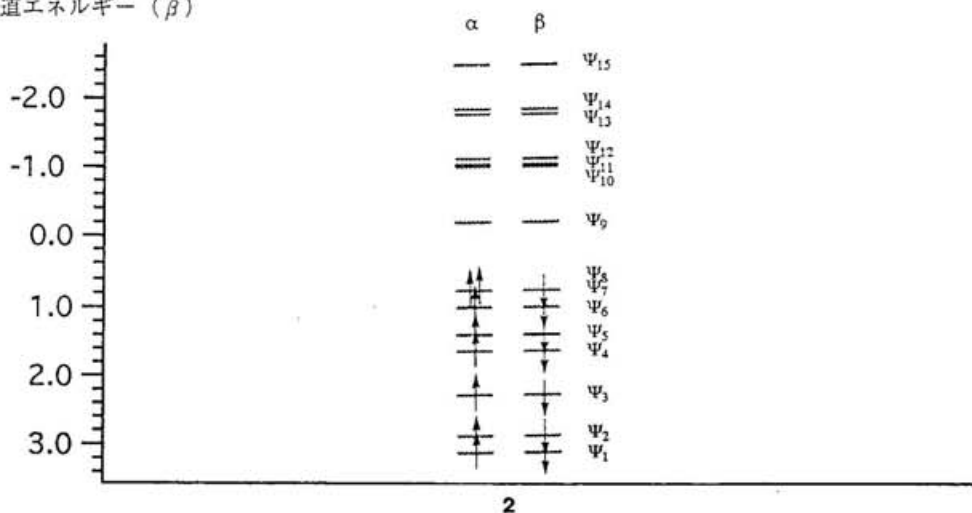


図 2-2. フェナレニルラジカル 1、3-オキソフェナレノキシルラジカル 2 の (a) SOMO (HMO法)、(b) スピン密度 (HMO-McLachlan法)。 (c) 3-オキソフェナレノキシルラジカル 2 のNHOMO、NLUMO (HMO法)、(d) 1、3-ジオキソプロベニルラジカル 5、ペンタジェニルラジカル 6 のSOMOとナフタレン 4 のHOMO、LUMO (HMO法)、(e) 1、3-ジオキソプロベニルラジカル 5、ペンタジェニルラジカル 6 のスピン密度 (HMO-McLachlan法)。

分子軌道エネルギー (β)



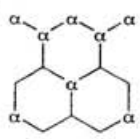
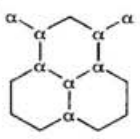
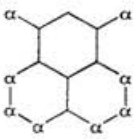
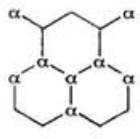
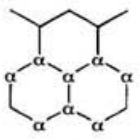
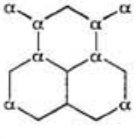
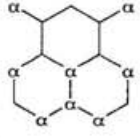
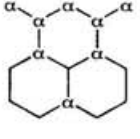
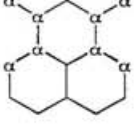
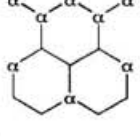
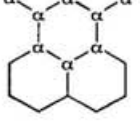
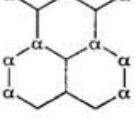
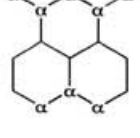
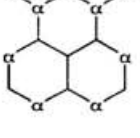
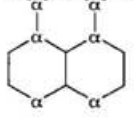
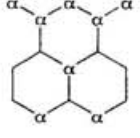
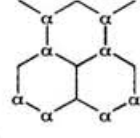
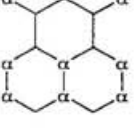
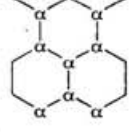
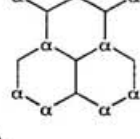
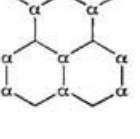
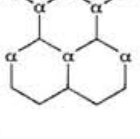
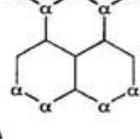
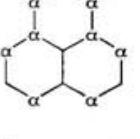
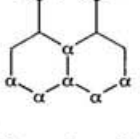
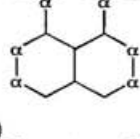
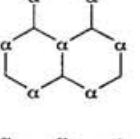
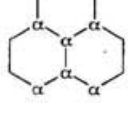
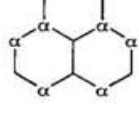
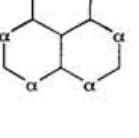
(16)		1.18×10^{-5}	(26)		5.16×10^{-7}	(36)		3.09×10^{-44}
(17)		1.07×10^{-5}	(27)		5.04×10^{-8}	(37)		2.08×10^{-44}
(18)		7.60×10^{-6}	(28)		2.86×10^{-9}	(38)		1.29×10^{-44}
(19)		7.55×10^{-6}	(29)		2.84×10^{-9}	(39)		3.34×10^{-45}
(20)		6.58×10^{-6}	(30)		1.18×10^{-42}	(40)		0
(21)		6.58×10^{-6}	(31)		2.91×10^{-43}	(41)		0
(22)		2.63×10^{-6}	(32)		2.29×10^{-43}	(42)		0
(23)		1.76×10^{-6}	(33)		1.22×10^{-43}	(43)		0
(24)		1.54×10^{-6}	(34)		1.09×10^{-43}	(44)		6.80×10^{-4}
(25)		1.40×10^{-6}	(35)		9.45×10^{-44}	(45)		6.39×10^{-5}

図 2 - 3 . の続き

分子軌道エネルギー (eV)

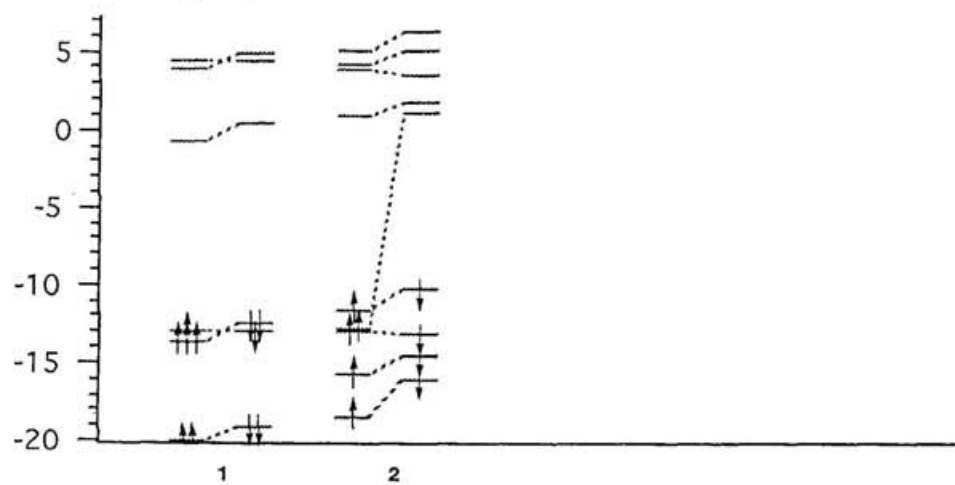


図 2-4. フェナレニルラジカル 1、3-オキソフェナレノキシルラジカル 2 の UHF 法による分子軌道準位 (INDO 法)。

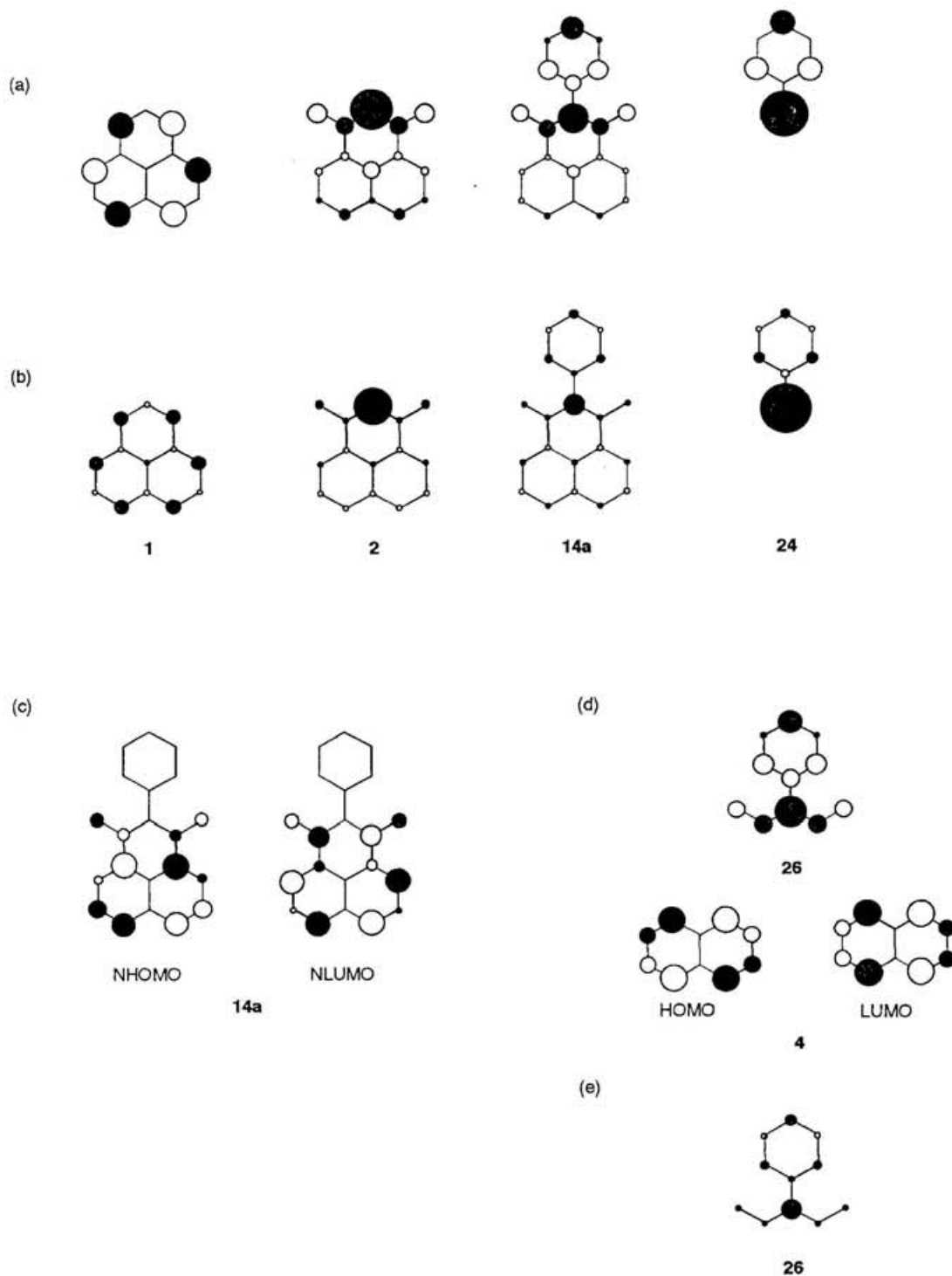


図 2-5. フェナレニルラジカル 1、3-オキソフェナレノキシルラジカル 2、2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 14 a の (a) SOMO (HMO 法)、(b) スピン密度 (HMO-McLachlan 法)。 (c) 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 14 a の NHOMO、NLUMO、(d) ベンジルラジカル 24、2-フェニル-1,3-ジオキソプロベニルラジカル 26 の SOMO とナフタレン 4 の HOMO、LUMO (HMO 法)、(e) ベンジルラジカル 24、2-フェニル-1,3-ジオキソプロベニルラジカル 26 のスピン密度 (HMO-McLachlan 法)。

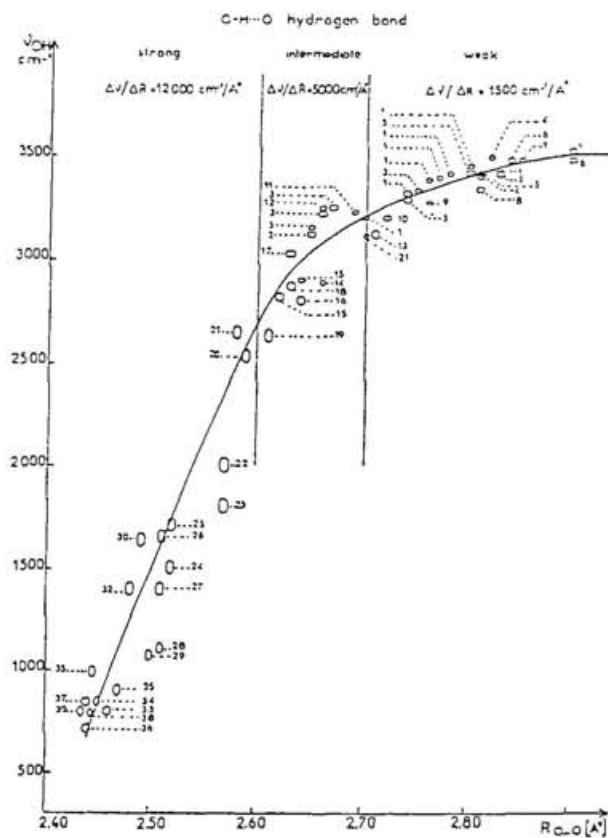


図 2-6. 水素結合を形成した水素-酸素伸縮振動値と水素結合距離との相関関係図^{1,2)}。

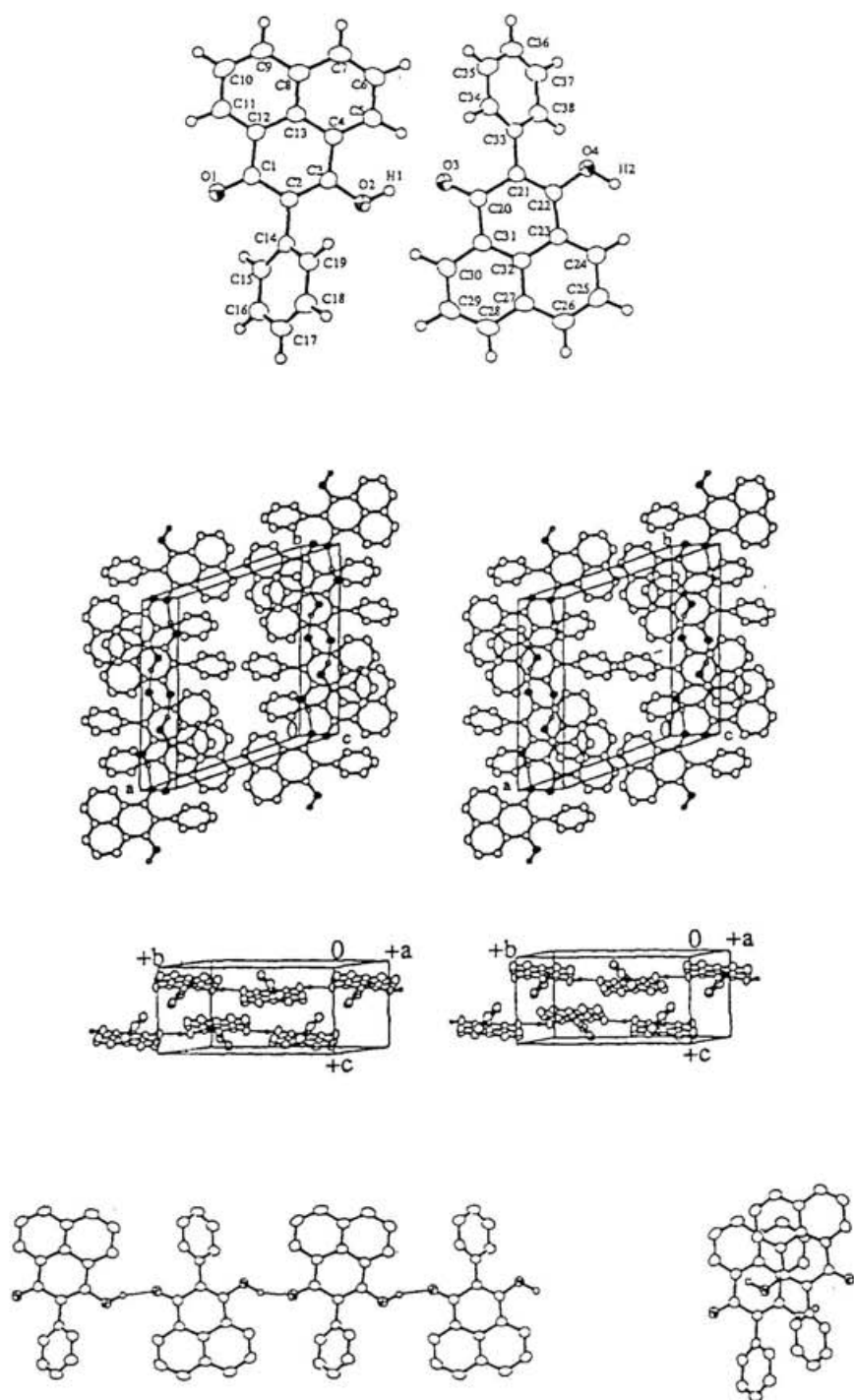


図 2-7. 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン 14 a の結晶構造。

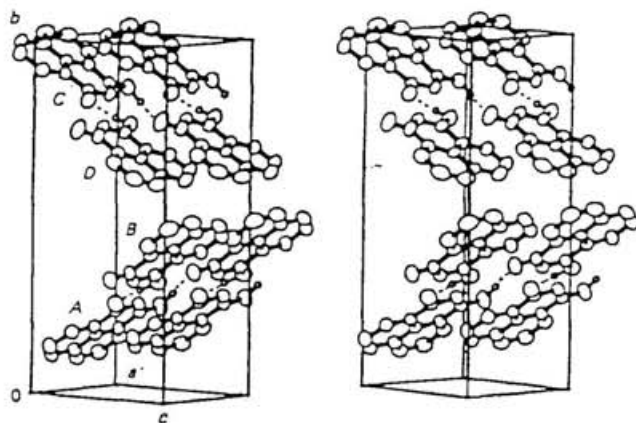
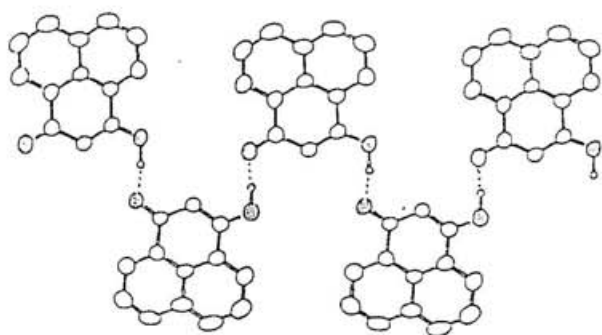


図 2-8. 3-ヒドロキシフェナレノン 7 a の結晶構造¹⁴⁾。

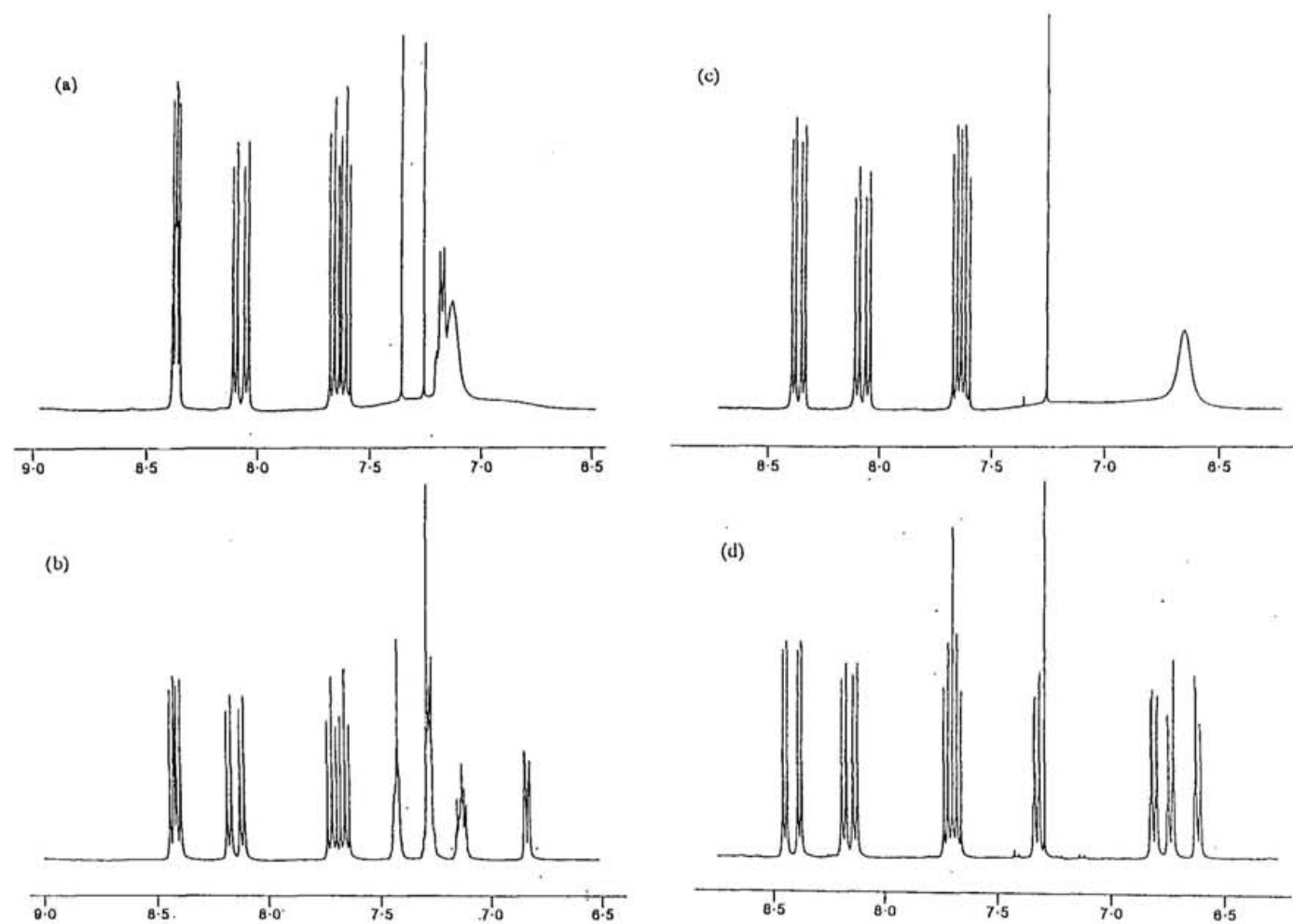


図2-9. 二量体17の ^1H -NMRスペクトル(芳香族領域)。(a)二量体17a(30℃)、(b)二量体17a(-50℃)
(c)二量体17b(30℃)、(d)二量体17b(-50℃)。

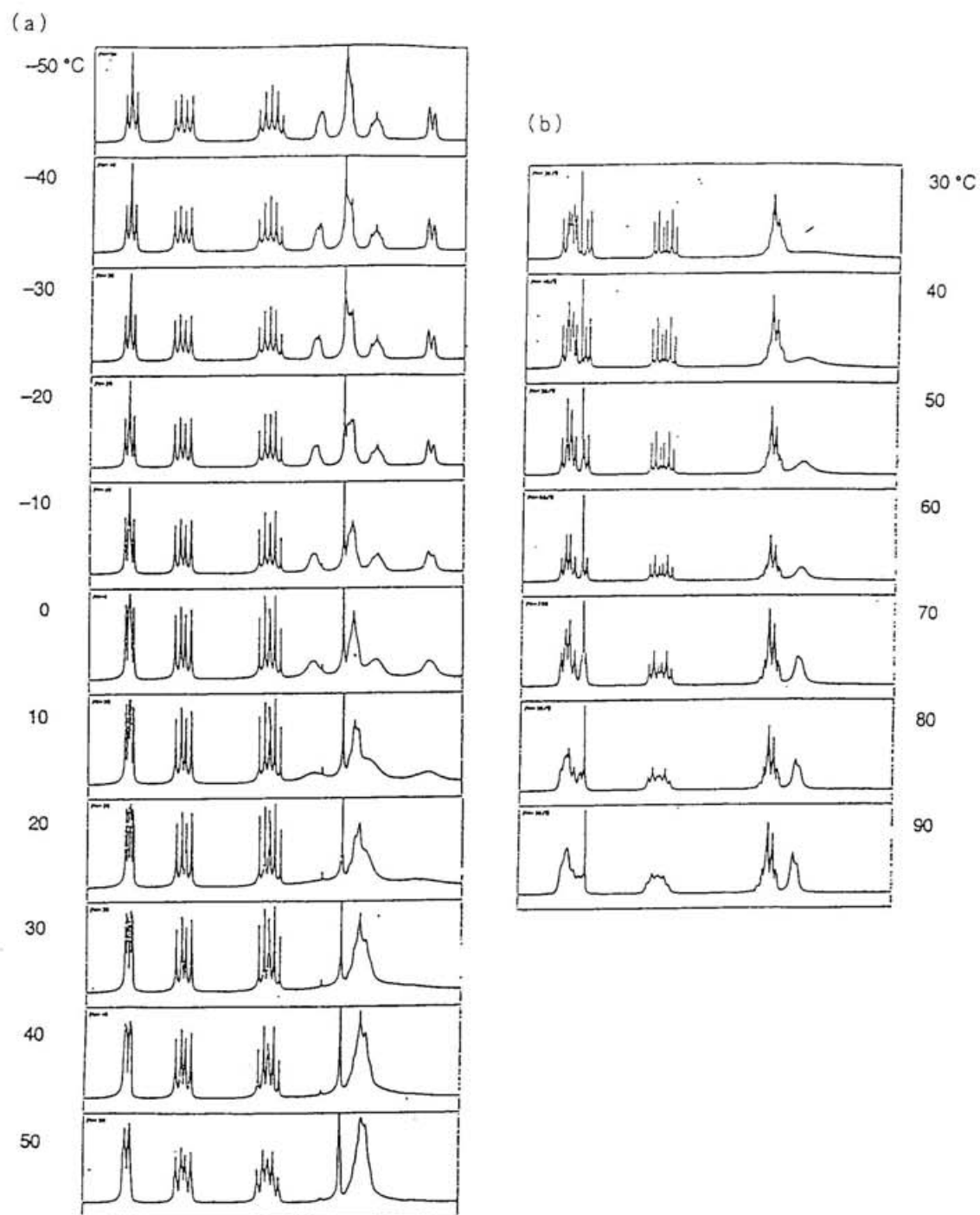
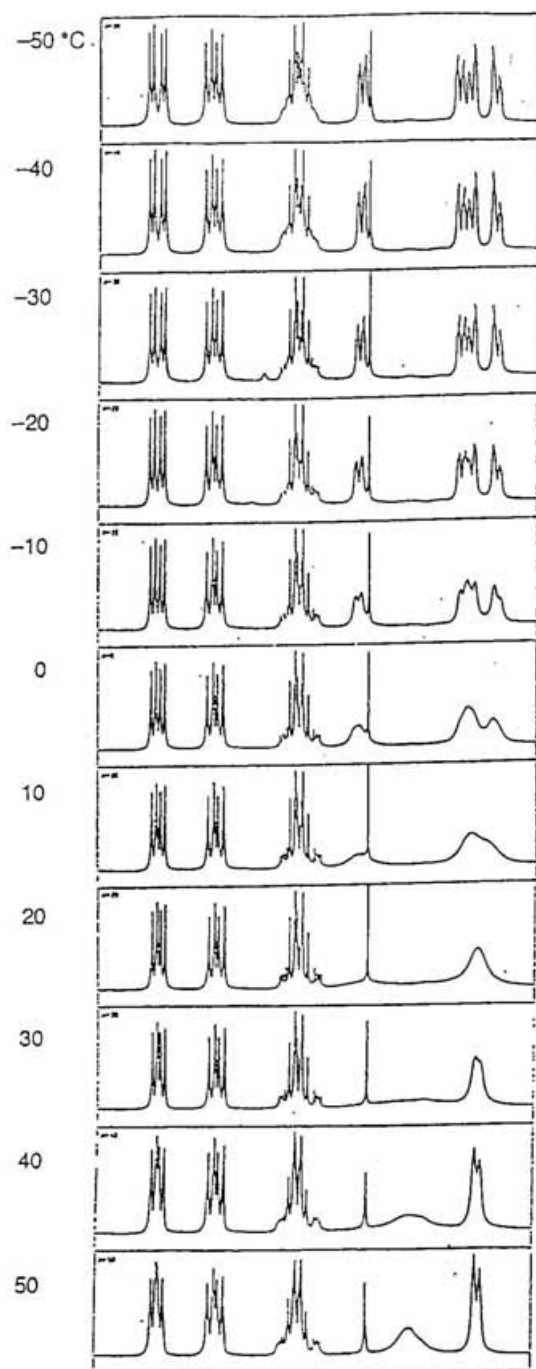


図 2-10-1. 二量体 17 a の温度可変 ^1H -NMR スペクトル (芳香族領域)。
 (a) CDCl_3 中、(b) $\text{DMSO}-d_6$ 中。

(a)



(b)

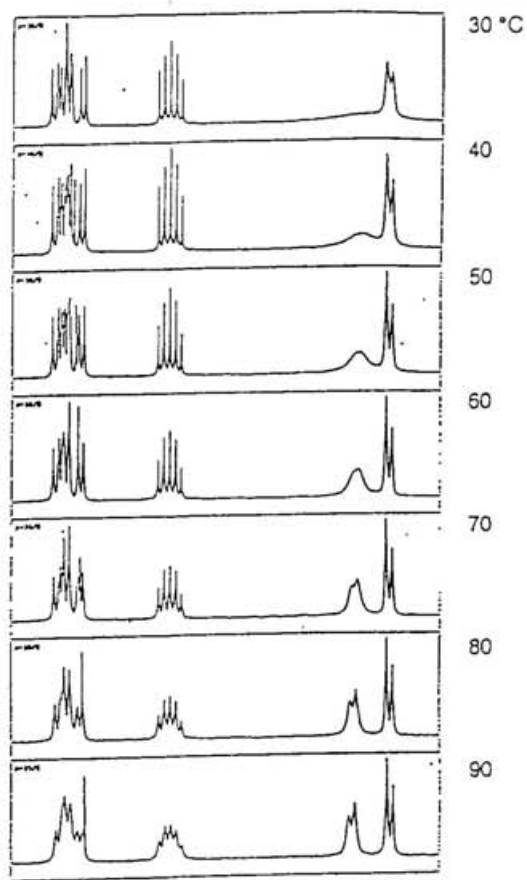


図 2-10-2. 二量体 **17b** の温度可変 ^1H -NMR スペクトル (芳香族領域)。
(a) CDCl_3 中、(b) $\text{DMSO}-d_6$ 中。

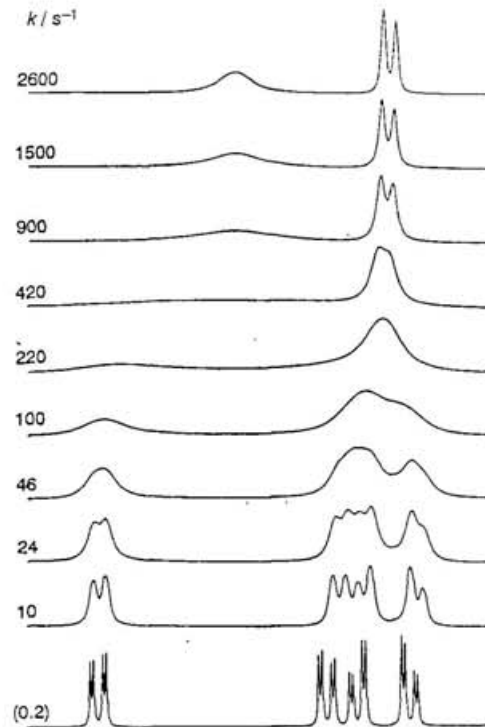
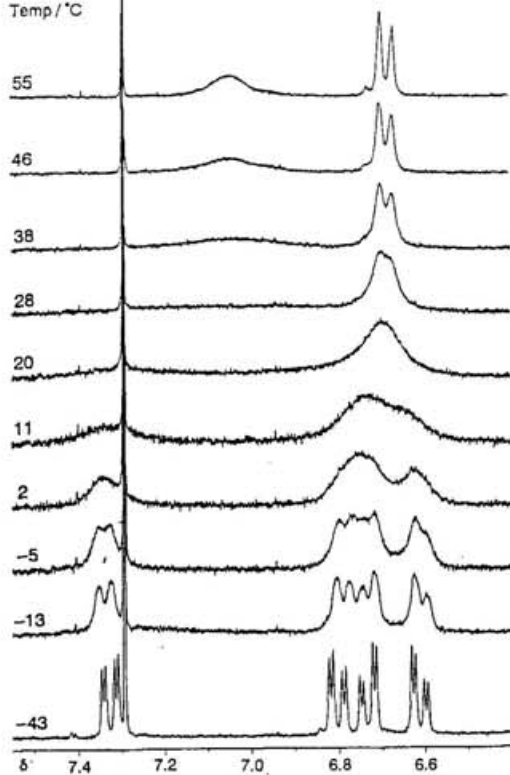


図 2-11-1. 二量体 17b の温度可変 ^1H -NMR スペクトル (4-メトキシフェニル基の芳香族領域)。
(a) 実測のスペクトル、(b) 計算スペクトルと速度定数。

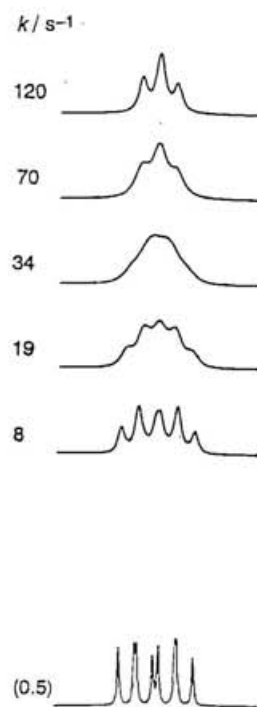
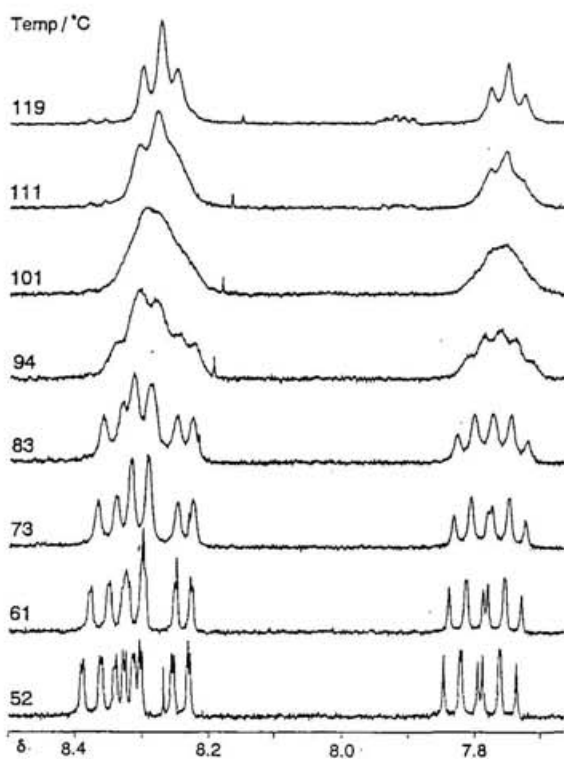


図 2-11-2. 二量体 17b の温度可変 ^1H -NMR スペクトル (フェナレニル骨格のナフタレン骨格部分)。
(a) 実測のスペクトル、(b) 計算スペクトルと速度定数。

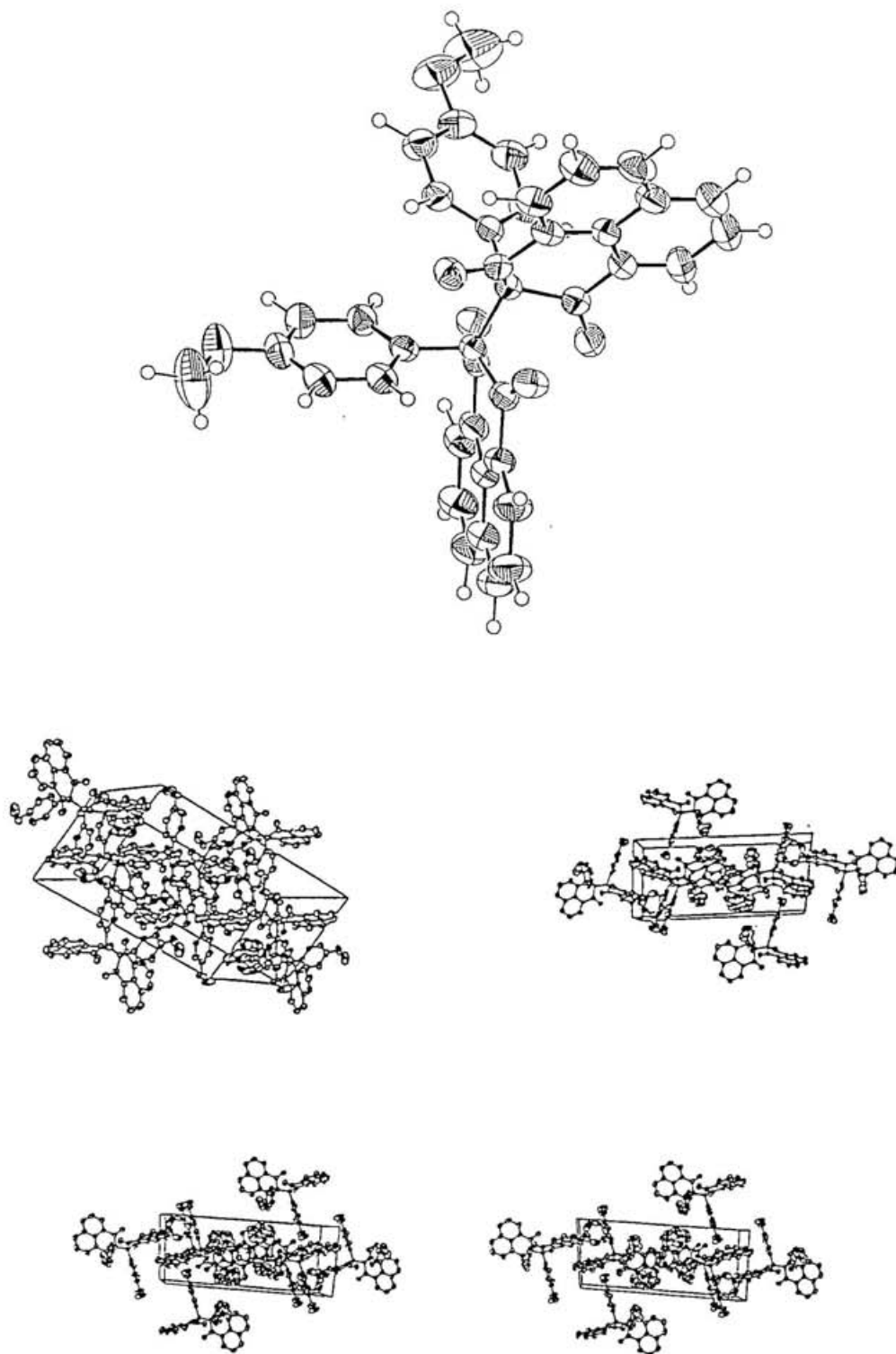


図 2-12. 二量体 17 b の結晶構造。

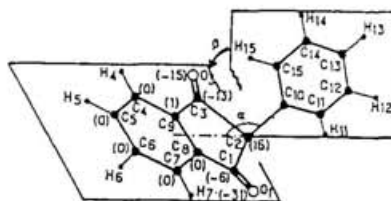


図 2-13. 2-フェニル-1,3-インダンジオン 19 a の結晶構造^{22a)}。

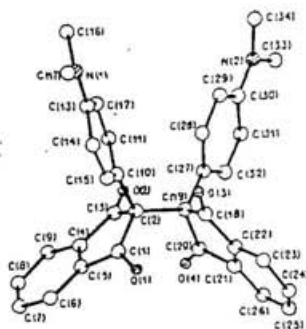


図 2-14. 2-(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-インダンジオニルラジカル 18 b の二量体 20 b の結晶構造²³⁾。

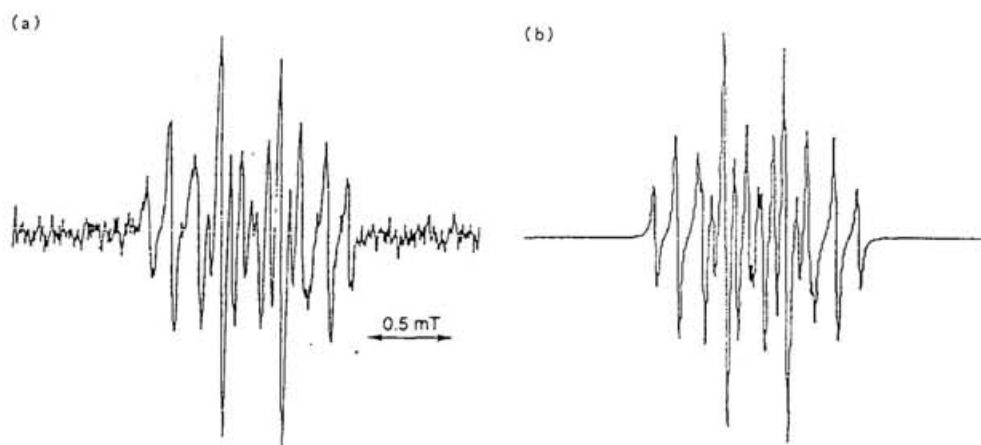


図2-15. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル14 aのESRスペクトル。
(a) 実測のスペクトル、(b) 表2-3の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトル。

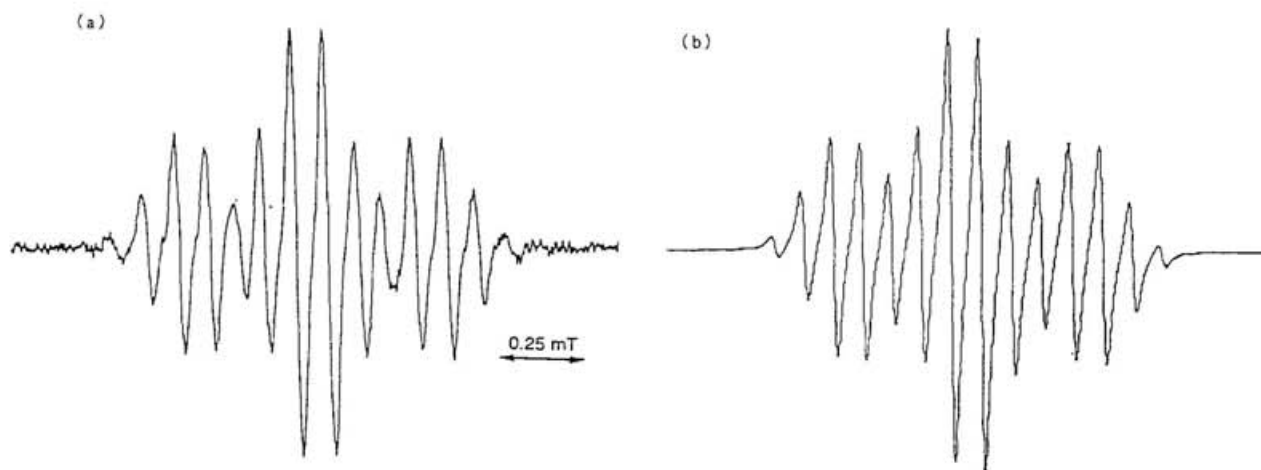


図2-16. 2-(4-メトキシフェニル)-3-オキソフェナレノキシルラジカル14 bのESRスペクトル。(a) 実測のスペクトル、(b) 表2-3の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトル。

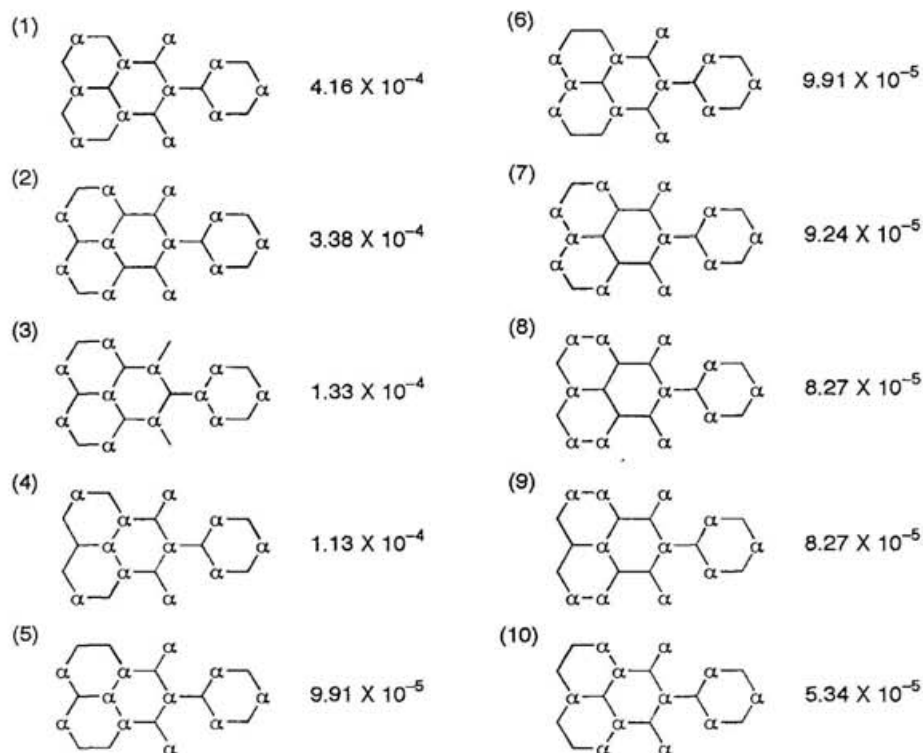
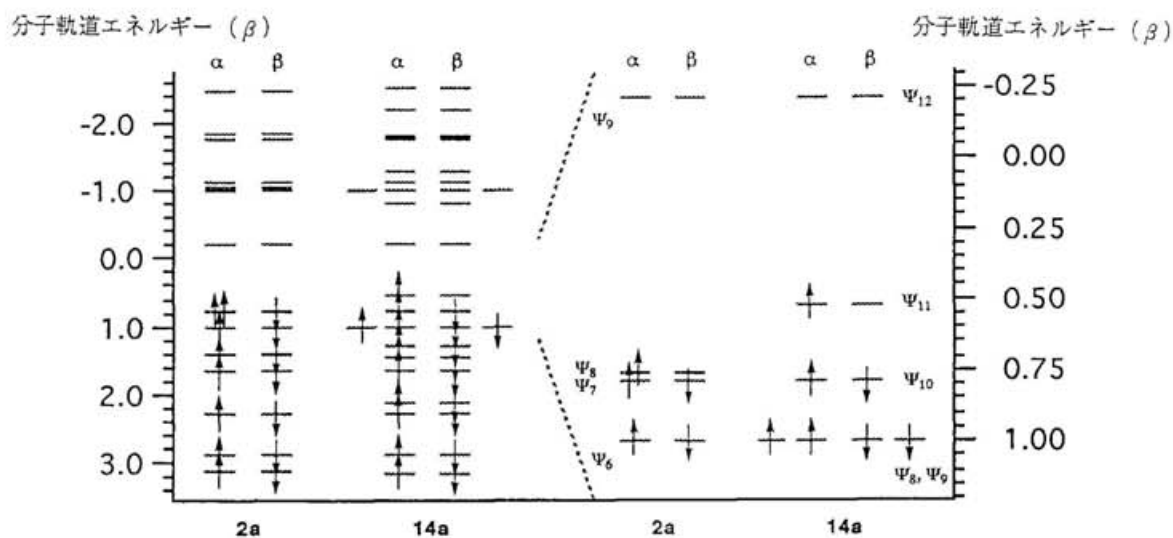


図 2-17. 2-フェニル-3-オキシフェナレノキシルラジカル 14a の π 軌道の軌道単位 (HMO 法) の DODS 表示、局在スピンの構造とその寄与の度合い。(α は α スピンの電子を配置した原子の位置を示す。HMO 法の結果を適用。)

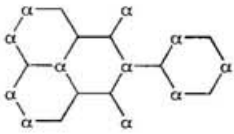
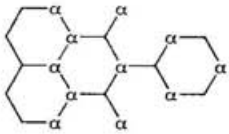
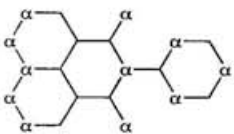
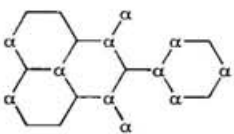
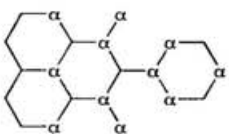
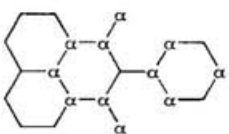
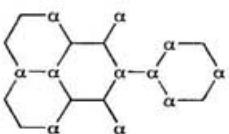
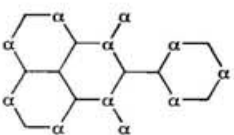
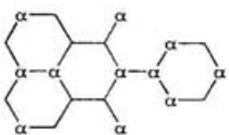
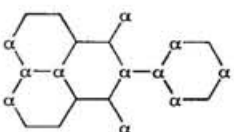
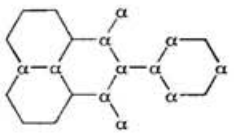
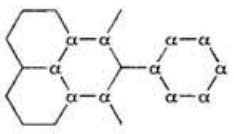
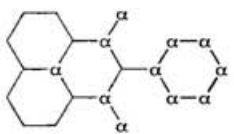
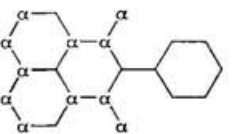
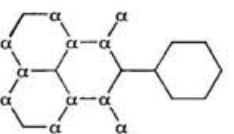
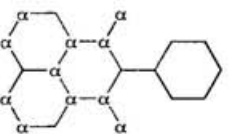
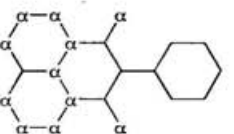
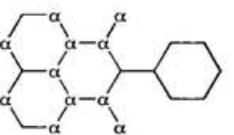
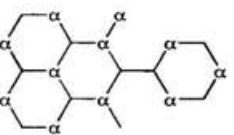
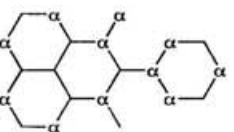
(11)		3.98×10^{-5}
(12)		7.37×10^{-6}
(13)		5.55×10^{-6}
(14)		2.75×10^{-7}
(15)		7.73×10^{-8}
(16)		1.27×10^{-10}
(17)		8.30×10^{-44}
(18)		3.53×10^{-44}
(19)		1.34×10^{-45}
(20)		7.44×10^{-46}
(21)		2.42×10^{-47}
(22)		5.19×10^{-52}
(23)		1.03×10^{-71}
(24)		1.72×10^{-91}
(25)		4.03×10^{-92}
(26)		0
(27)		0
(28)		0
(29)		6.15×10^{-5}
(30)		2.67×10^{-6}

図 2-17. の続き

Hyperfine Coupling Constant (mT)

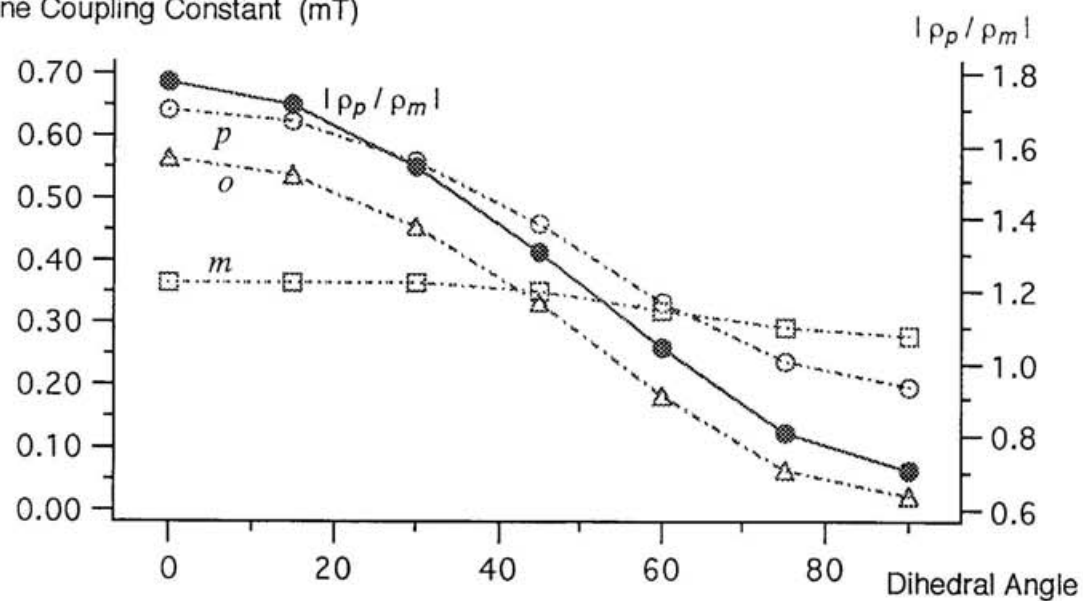


図 2-18. ベンジルラジカルのフェニル基の超微細結合定数の二面角依存性。

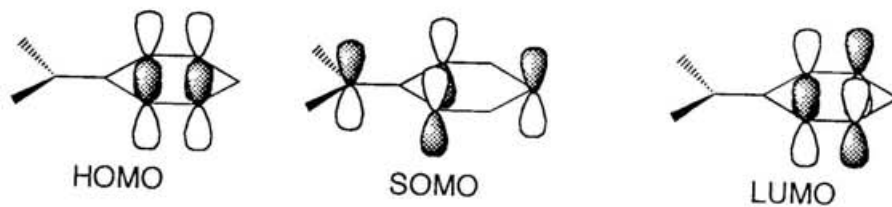


図 2-19. ベンジルラジカルのHOMO、SOMO、LUMO。

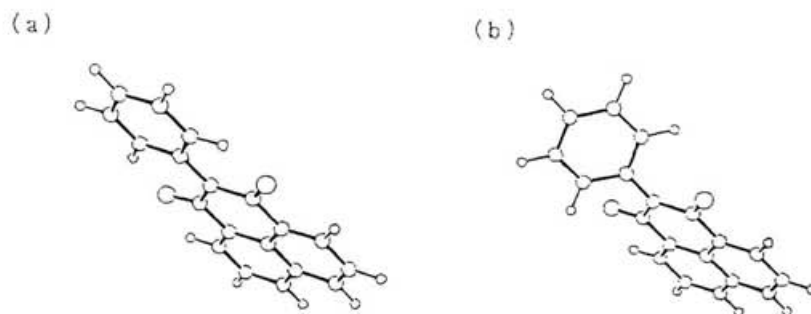


図2-20. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシラジカル14aの最適化構造(PM3法の結果。フェニル基、フェナレンジオニル部の平面性と分子全体の対称性の保持を仮定)。フェニル基とフェナレニル骨格のなす二面角は、(a) 0.5、(b) 49.7度。

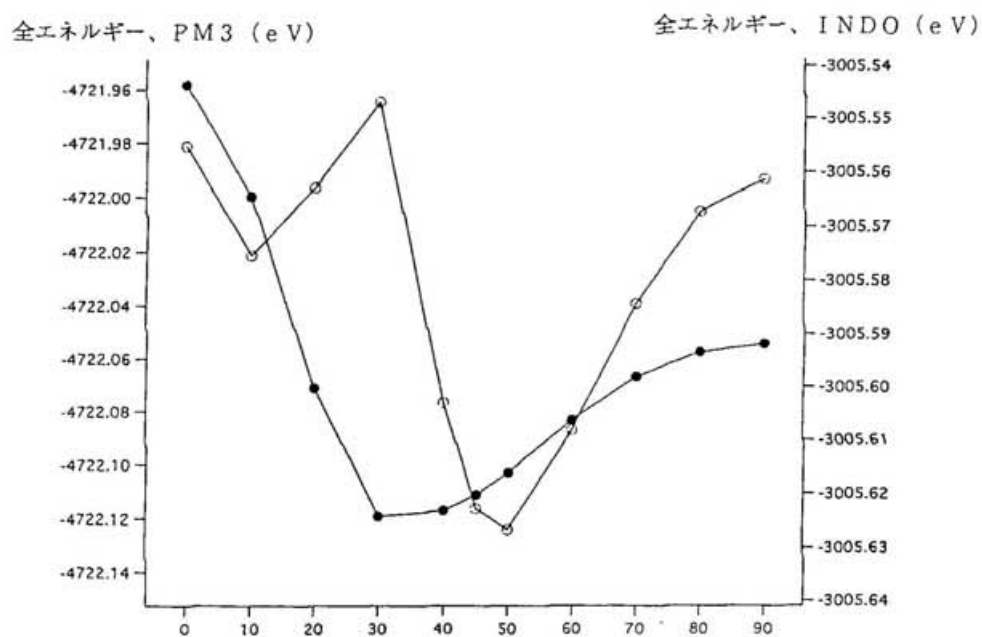


図2-21. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシラジカル14aのフェニル基とフェナレニル骨格の成す二面角の変化に伴う全エネルギーの変化(フェニル基、フェナレンジオニル部の平面性と分子全体の対称性の保持を仮定)。白丸はPM3法、黒丸はINDO法の結果。

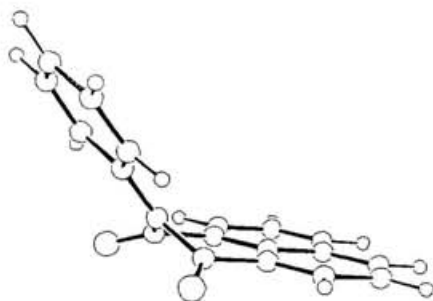


図 2-22. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシラジカル 14 a の最適化構造 (PM3 法の結果)。フェニル基のフェナレンジオニル骨格の 2 位との結合に対する回転角は 0.4 度。

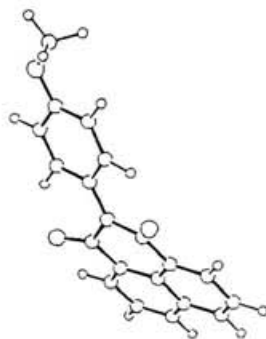


図 2-23. 2-(4-メトキシフェニル)-3-オキソフェナレノキシラジカル 14 b の最適化構造 (PM3 法の結果)。フェニル基のフェナレンジオニル骨格の 2 位との結合に対する回転角は 0.9 度。

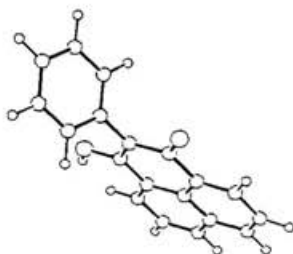
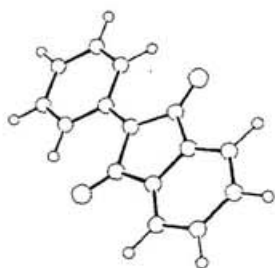
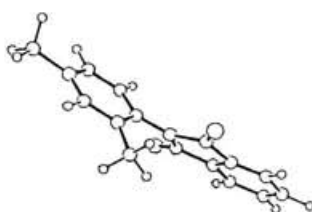


図 2-24. 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン 15 a の最適化構造 (PM3 法の結果)。フェニル基とフェナレニル骨格のなす二面角は 89.4 度。

(a)



(b)



(c)

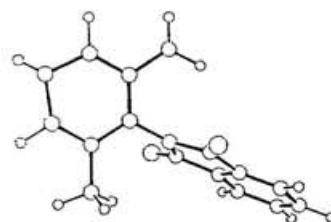


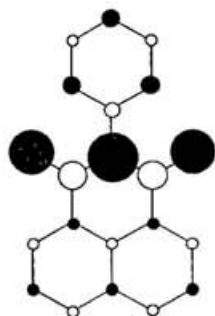
図 2-25. 2-フェニル-1,3-インダンジオニルラジカル誘導体の最適化構造 (PM3 法の結果)。

(a) 2-フェニル体 18a。フェニル基のインダンジオニル骨格の 2 位との結合に対する回転角は 2.1 度。

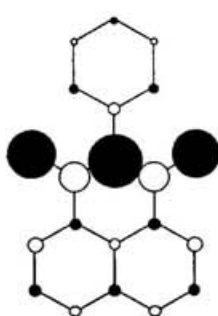
(b) 2-(2,4-ジメチルフェニル) 体 18h。フェニル基のインダンジオニル骨格の 2 位との結合に対する回転角は 48.7 度。

(c) 2-(2,6-ジメチルフェニル) 体 18k。フェニル基のインダンジオニル骨格の 2 位との結合に対する回転角は 78.9 度。

(a)



(b)



(c)

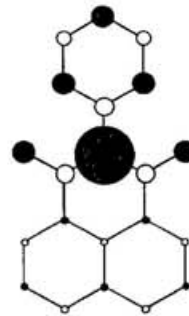


図 2-26. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシラジカル 14a のスピン密度分布。

(a) フェニル基のフェナレニル骨格のなす二面角は 0.5 度 (図 2-20 の (a))。

(b) フェニル基のフェナレニル骨格のなす二面角は 49.7 度 (図 2-20 の (b))。

(c) フェニル基のフェナレンジオニル骨格の 2 位との結合に対する回転角は 0.4 度 (図 2-22)。

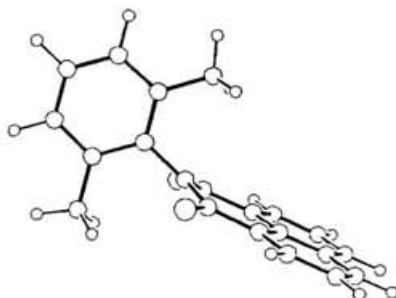


図 2-27. 2-(2,6-ジメチルフェニル)-3-オキソフェナレノキシラジカルの最適化構造 (PM3 法の結果)。フェニル基のフェナレンジオニル骨格の 2 位との結合に対する回転角は 49.5 度。

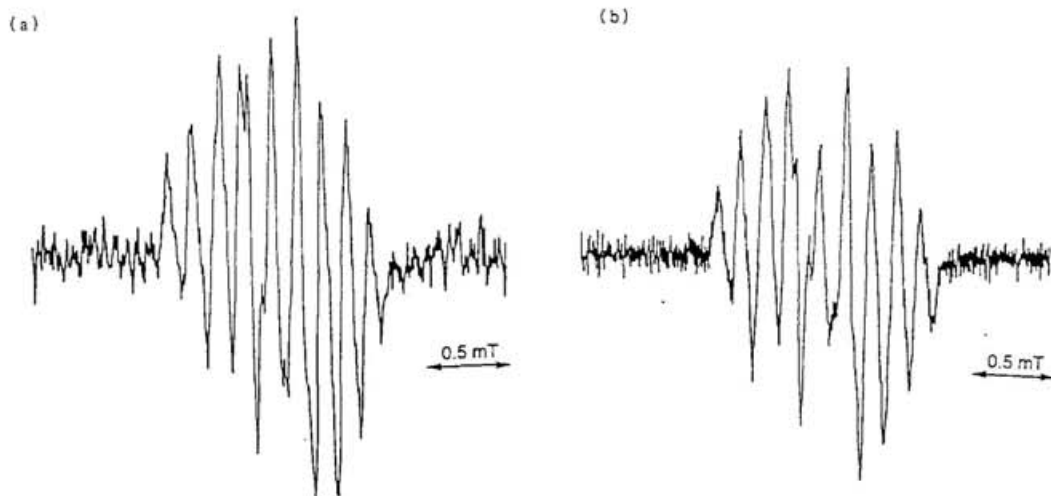


図2-28. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル14aのESRスペクトル。
 (a) 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン15aの酸化反応より生成、(b)
 二量体17aの熱分解反応より生成。両スペクトルは同程度の変調磁場の大きさの条
 件で測定したものである。

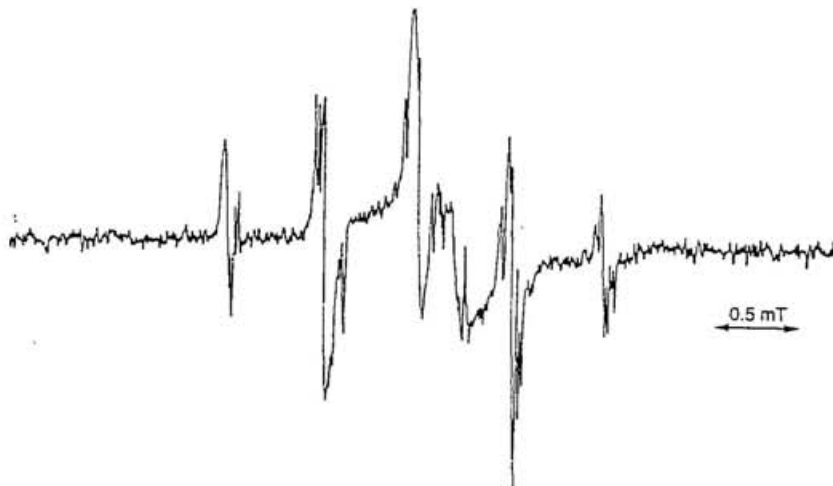


図2-29. 3-ヒドロキシフェナレノン7aの酸化反応より生成したラジカル種のESRスペク
 トル。

分子軌道エネルギー (eV)

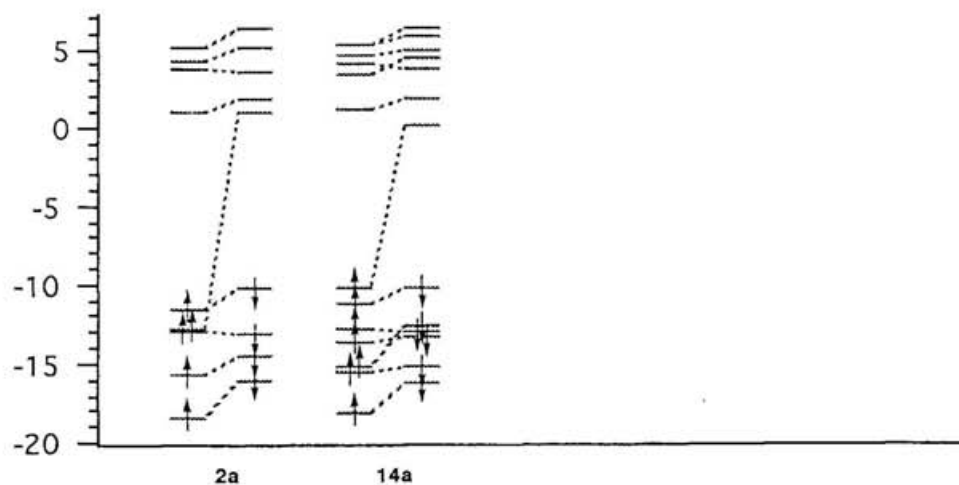


図 2-30. 3-オキソフェナレノキシラジカル 2a と 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシラジカル 14a の UHF 法による分子軌道準位 (INDO 法)。分子の平面性と対称性の保持を仮定した場合。

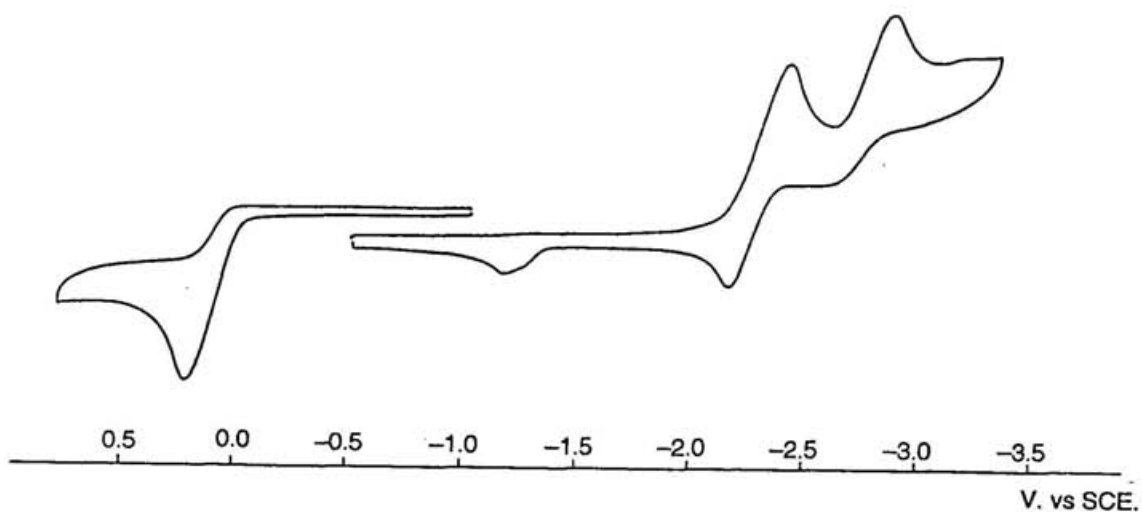
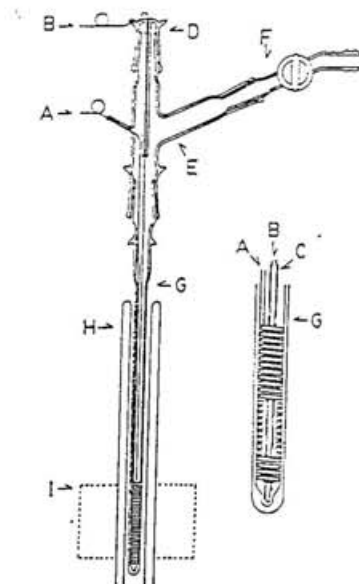


図 2-31. 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンのテトラブチルアンモニウム塩 22b のサイクリックボルタングラム。



A schematic view of the electrochemical ESR cell. A, working electrode (0.5 mm gold wire); B, counterelectrode (0.5 mm gold wire); C, teflon tube; D, E, and F, Pyrex cell; G, sample tube (5-mm-o.d. quartz); H, temperature control dewar; and I, cylindrical ESR cavity.

図 2-32. 電解 ESR スペクトルに用いたセル³²⁾。

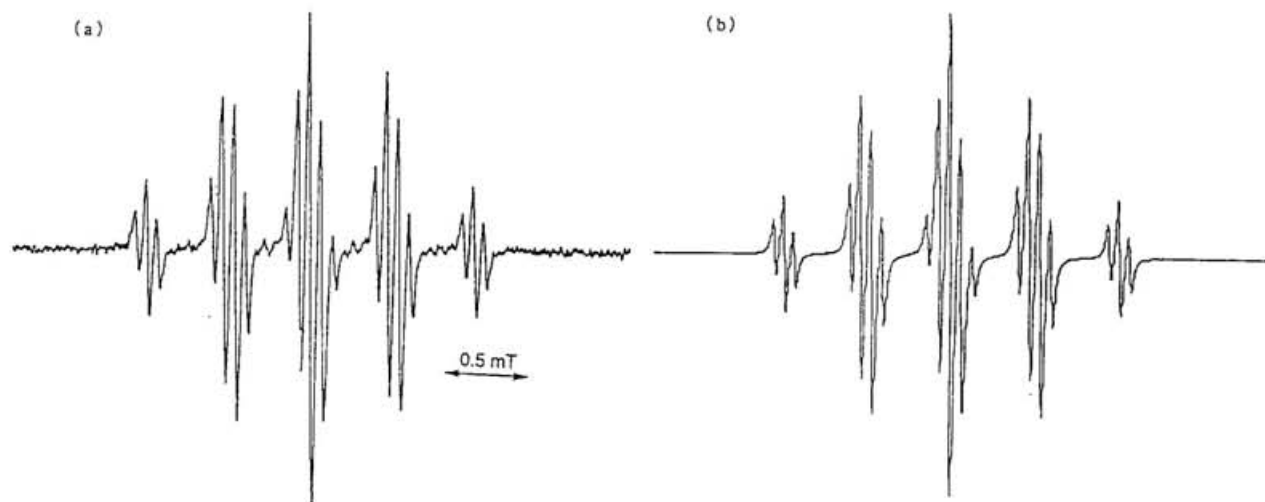


図 2-33. 2-フェニル-1, 3-ヒドロキシフェナレノニルジアニオンラジカル 29 の ESR スペクトル。(a) 実測のスペクトル、(b) 表 2-19 の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトル。

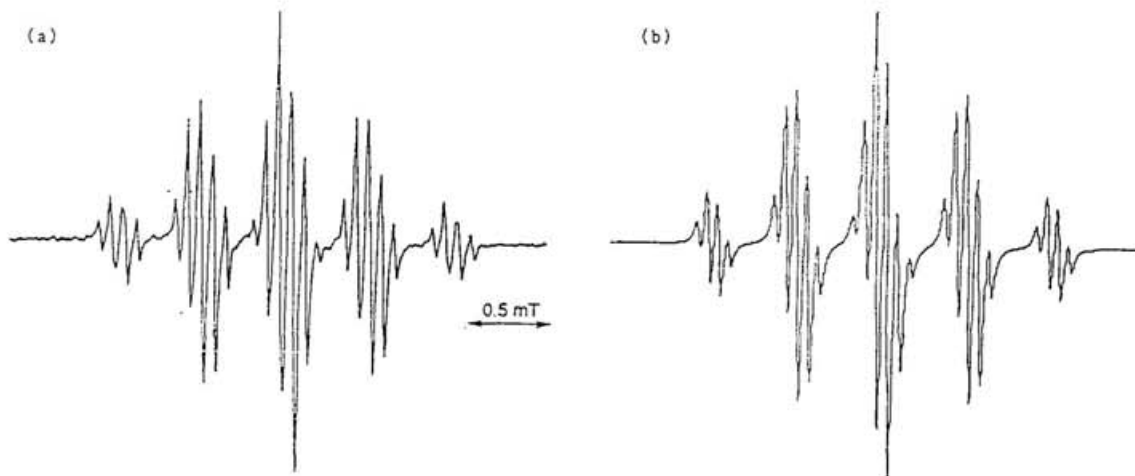


図2-34. 1,3-ヒドロキシフェナレノニルジアニオンラジカル31のESRスペクトル。
(a) 実測のスペクトル、(b) 表2-19の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトル。

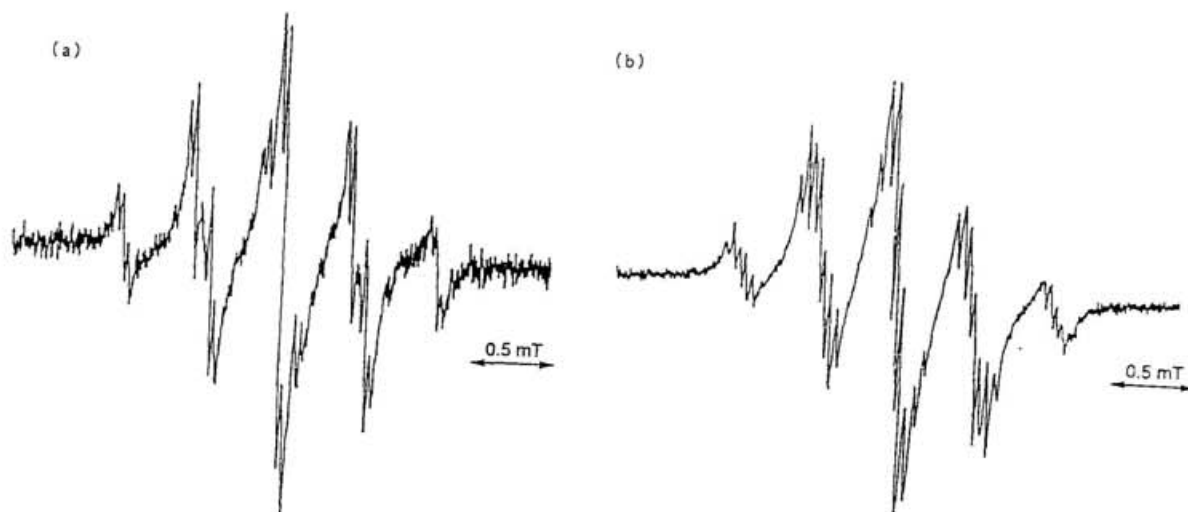


図2-35. ナトリウム塩22a、23aより発生した2-フェニル-ならびに母体1,3-ヒドロキシフェナレノニルジアニオンラジカル29、31のESRスペクトル。(a) 2-フェニル-1,3-ヒドロキシフェナレノニルジアニオンラジカル29、(b) 1,3-ヒドロキシフェナレノニルジアニオンラジカル31。

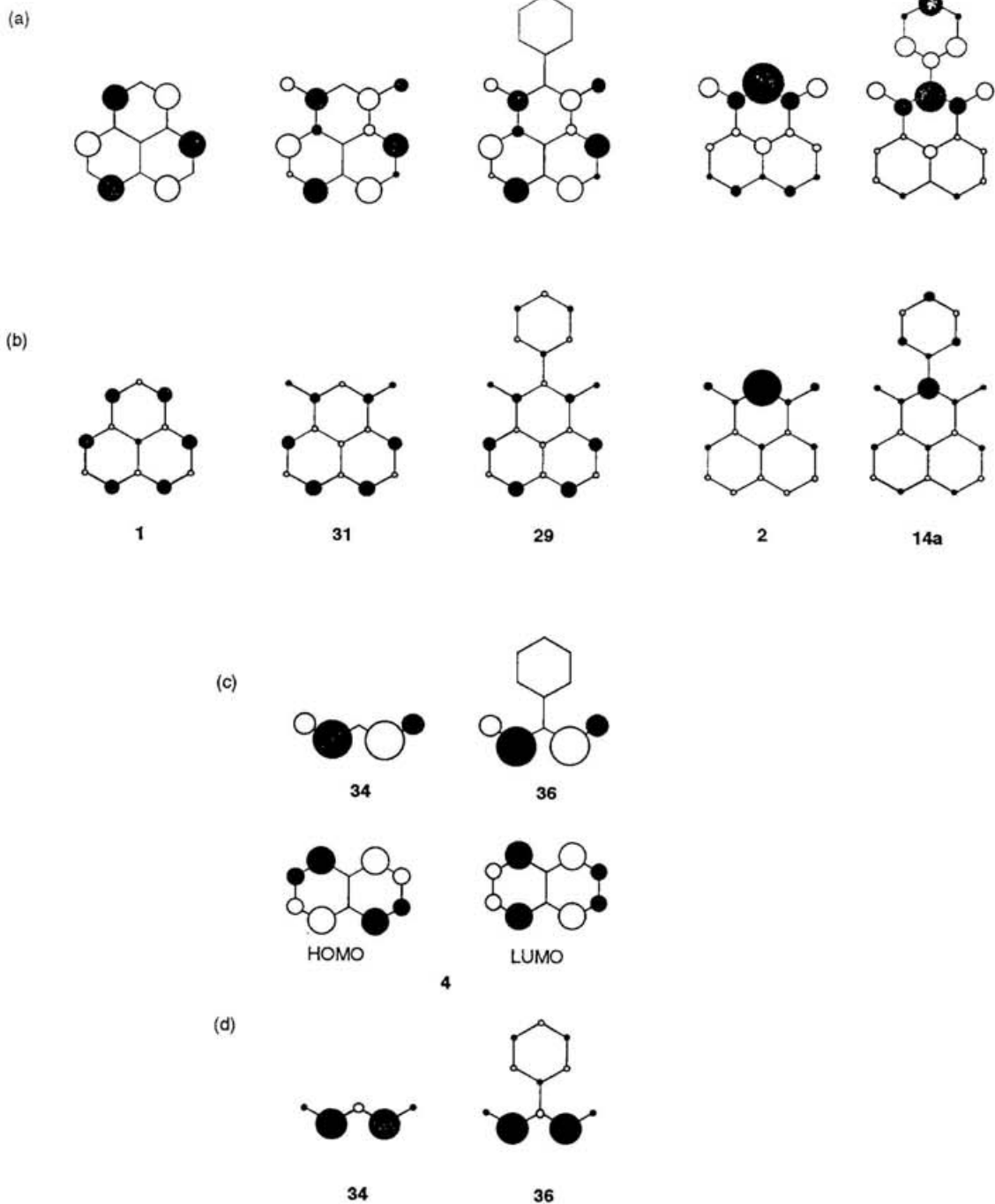


図 2-36. フェナレニルラジカル 1、3-オキソフェナレノキシラジカル 2、2-フェニル-3-オキソフェナレノキシラジカル 14a、1,3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 31、2-フェニル-1,3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 29 の (a) SOMO (HMO 法)、(b) スピン密度 (HMO-McLachlan 法)。(c) 1,3-ジヒドロキシプロベンジアニオンラジカル 34、2-フェニル-1,3-ジヒドロキシプロベンジアニオンラジカル 36 の SOMO とナフタレン 4 の HOMO、LUMO (HMO 法)、(d) 1,3-ジヒドロキシプロベンジアニオンラジカル 34、2-フェニル-1,3-ジヒドロキシプロベンジアニオンラジカル 36 のスピン密度 (HMO-McLachlan 法)。

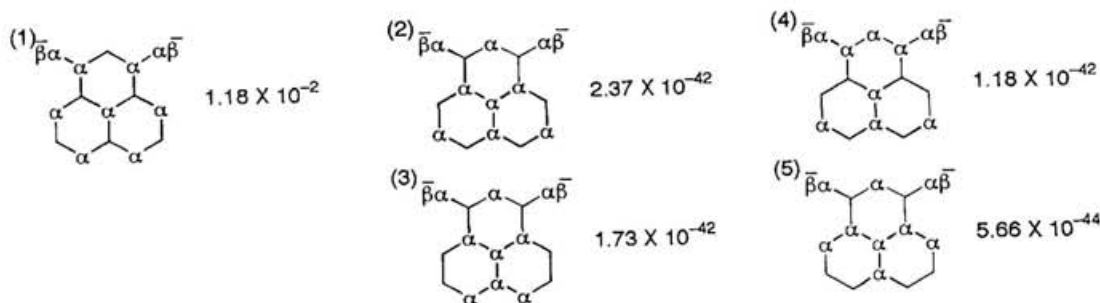
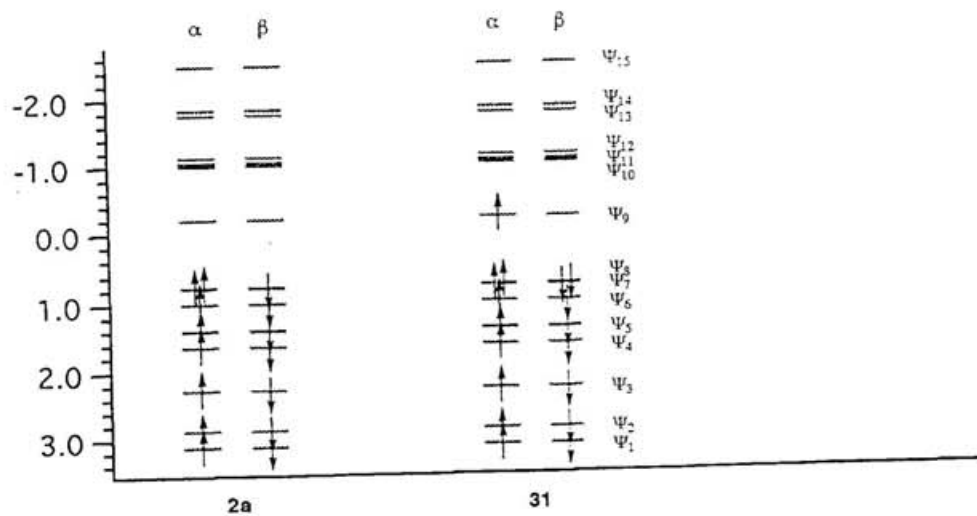


図 2-37. 1,3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 31 の π 軌道の軌道単位 (HMO 法) の DODS 表示、局在スピン構造とその寄与の度合い。(α は α スピンの電子を配置した原子、 $\alpha\beta$ は α 、 β の両スピンの電子を配置した炭素原子の位置を示す。HMO 法の結果を適用。)

分子軌道エネルギー (eV)

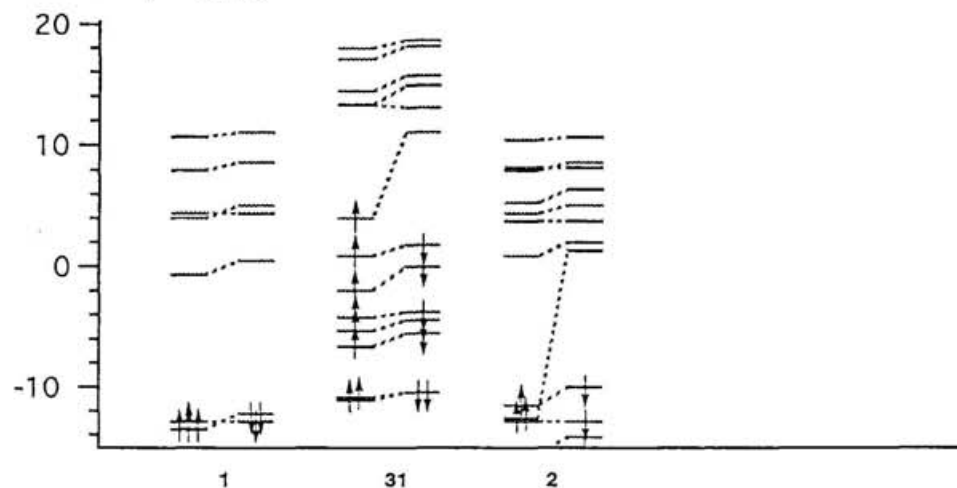


図 2-38. フェナレニルラジカル 1、3-オキソフェナレノキシルラジカル 2、1,3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 31 の UHF 法による分子軌道単位 (INDO 法)。

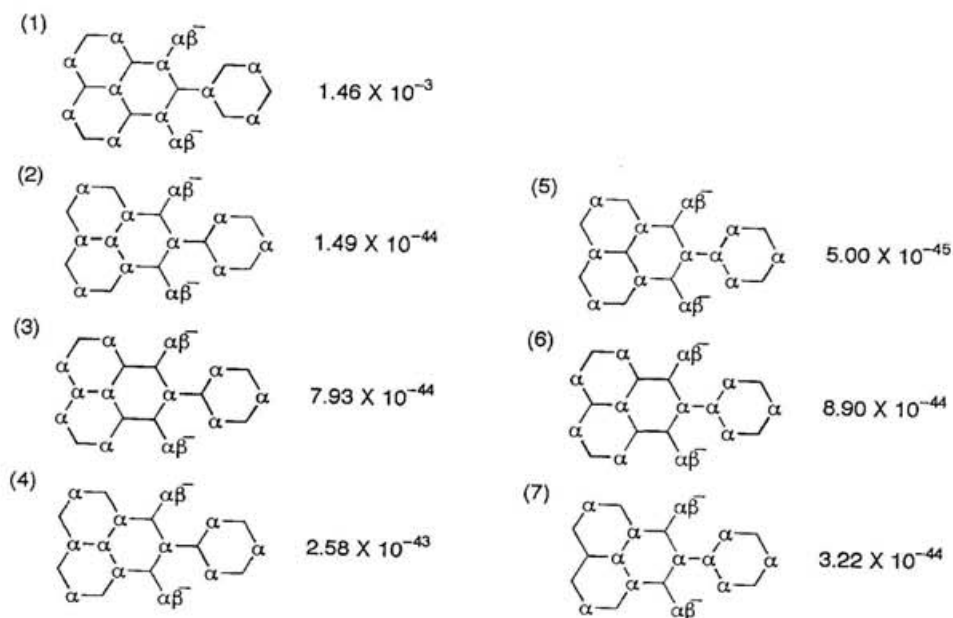
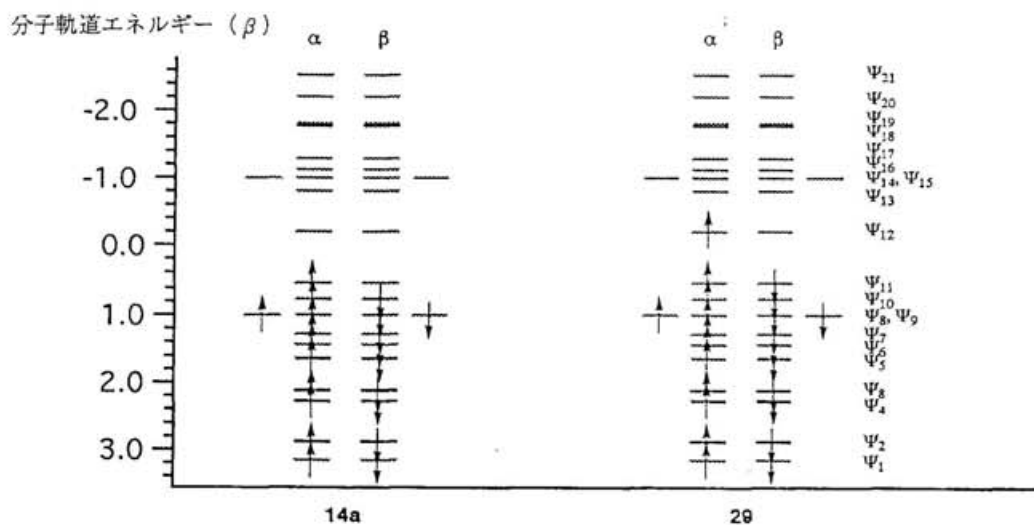


図 2-39. 2-フェニル-1,3-ヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 29 の π 軌道の軌道単位 (HMO法) の DODS 表示、局在スピン構造とその寄与の度合い。(α は α スピンの電子を配置した原子、 $\alpha\beta$ は α 、 β の両スピンの電子を配置した炭素原子の位置を示す。HMO法の結果を適用。)

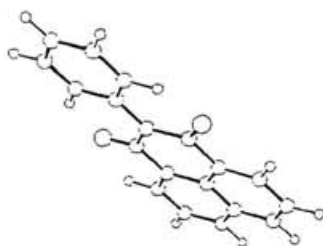


図 2-40. 2-フェニル-1,3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 29 の最適化構造 (PM3 法の結果。フェニル基、フェナレンジオニル部の平面性と分子全体の対称性の保持を仮定)。フェニル基とフェナレニル骨格のなす二面角は 0.1 度。

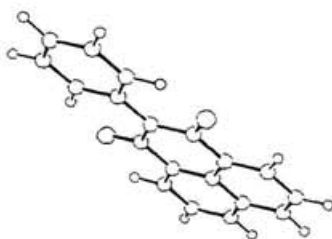


図 2-41. 2-フェニル-1,3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 29 の最適化構造 (PM3 法の結果)。フェニル基のフェナレンジオニル骨格の 2 位との結合に対する回転角は 0.7 度。

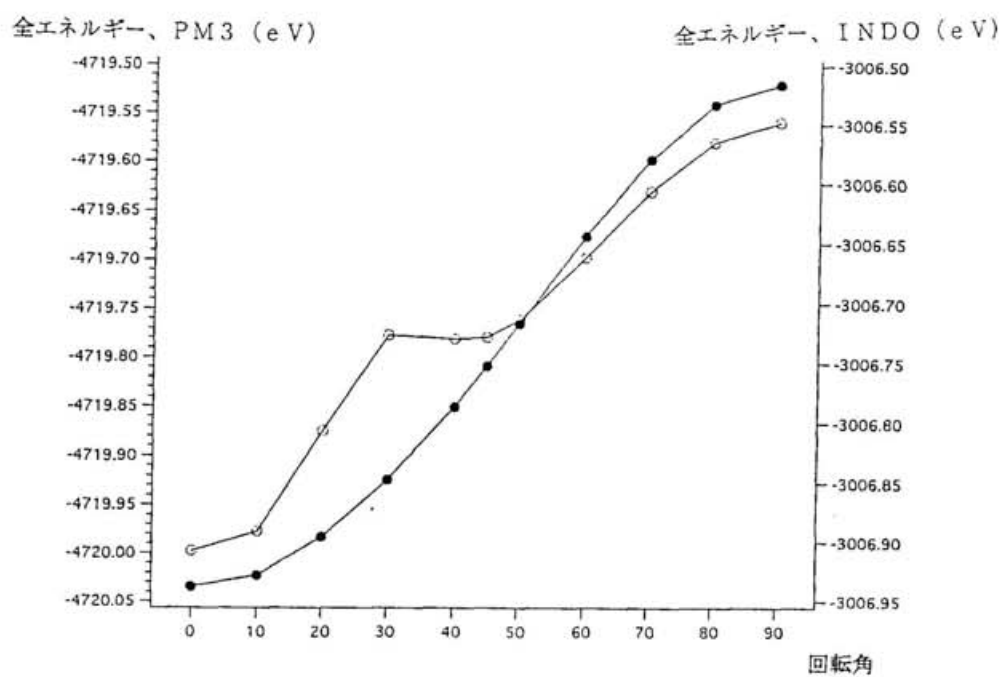


図2-42. 2-フェニル-1, 3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル29のフェニル基の回転角の変化に伴う全エネルギーの変化。白丸はPM3法、黒丸はINDO法の結果。

表 2-1. 3-オキソフェナレノキシルラジカル 2 a の各原子上のスピン密度。

	Spin Density (pz)			Spin Density (atomic)					
	(a)			(b)		(c)		UHF / 4-31G	UBLYP / 4-31G
	McLachlan	PM3	INDO	PM3	INDO	PM3	INDO		
1	0.0917	-0.14999	-0.29122	-0.24770	-0.35472	-0.24759	-0.35471	-0.83395	-0.10547
2	0.6018	0.82202	0.57537	1.01714	0.65651	1.01712	0.65645	1.18770	0.74873
3	0.0917	-0.14999	-0.29122	-0.24770	-0.35472	0.24764	-0.35473	-0.83400	0.01399
3a	-0.0188	0.34335	0.12172	0.45105	0.14500	0.45049	0.14891	1.01146	-0.01398
4	0.0013	-0.34205	-0.14402	-0.45271	-0.16615	-0.45188	-0.16606	-0.93436	0.00899
5	-0.0118	0.32751	0.08877	0.43598	0.10619	0.43654	0.10615	0.89481	-0.00418
6	-0.0001	-0.36606	-0.12886	-0.47889	-0.14755	-0.47845	-0.14749	-0.93711	0.00194
6a	-0.0211	0.29253	0.07369	0.40945	0.09161	0.40870	0.09163	0.97282	-0.01036
7	-0.0001	-0.36606	-0.12886	-0.47889	-0.14755	-0.47838	-0.14730	-0.93741	0.00812
8	-0.0188	0.32751	0.08877	0.43695	0.10619	0.43658	0.10608	0.89482	-0.01669
9	0.0013	-0.34205	-0.14402	-0.45271	-0.16615	-0.45170	-0.16589	-0.93467	0.01311
9a	-0.0118	0.34335	0.12172	0.45104	0.14900	0.45032	0.14876	1.01458	-0.10630
9b	0.0672	-0.26593	-0.08214	-0.40929	-0.10166	-0.40917	-0.10162	-1.03659	0.01106
1-O	0.1187	0.27793	0.57013	0.28258	0.59334	0.28252	0.59343	0.71681	0.23204
3-O	0.1187	0.27793	0.57013	0.28258	0.59334	0.28253	0.59331	0.71692	0.25009

(a) π 軌道のスピン密度のみを抽出。PM3法、INDO法の結果は構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(c) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 2-2. 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン誘導体 15 の酸素-水素伸縮振動の吸収波数値。

		ν_{O-H} Stretching cm^{-1}	
		KBr	CCl_2CCl_2
15a	R=H	3204	3509
15b	R=OMe	3236	3503
15c	R=Me	3100	3503
15d	R=Cl	3070	3517

表 2-3. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 14 の ESR スペクトル。

Radical	A_H/mT						g	T/K
	o	m	p	4,9	5,8	6,7		
14a	0.300	0.138	0.363				2.0046	433
	(+0.299)	(-0.106)	(+0.365)	(+0.016)	(-0.016)	(+0.021)		
14b	0.300	0.075					0.075	2.0038
	(+0.300)	(-0.100)		(+0.017)	(-0.016)	(+0.022)		

括弧内はHMO-McLachlan法によるスピン密度計算の結果から McConnell の式²⁸⁾により予想される各水素による超微細結合定数。14a: $Q_{CH} = 2.46$ 、14b: $Q_{CH} = 2.50$ mT。

表 2-4. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 14 a の各原子上のスピン密度。

		Spin Density (pz)				
		McLachian	PM3		INDO	
Obs. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)
QCH		2.456		0.790		1.926
1		0.0773	-0.10524		-0.25610	
2		0.3284	0.63695		0.50230	
3		0.0773	-0.10524		-0.25610	
3a		-0.0055	0.33434		0.10970	
4		0.0066	-0.33242	0.263	-0.12860	0.248
5		-0.0066	0.32073	0.253	0.07980	0.154
6		0.0086	-0.35736	0.282	-0.11500	0.221
6a		-0.0069	0.28594		0.06620	
7		0.0086	-0.35736	0.282	-0.11500	0.221
8		-0.0066	0.32073	0.253	0.07980	0.154
9		0.0066	-0.33242	0.263	-0.12860	0.248
9a		-0.0055	0.33434		0.10970	
9b		0.0491	-0.28465		-0.07490	
1-O		0.0699	0.20443		0.49000	
3-O		0.0699	0.20443		0.49000	
2-Ph		0.0228	-0.31063		-0.13140	
Ph-o	0.300	0.1218	0.40650	0.323	0.16730	0.322
Ph-o	0.300	0.1218	0.40650	0.323	0.16730	0.322
Ph-m	0.138	-0.0430	-0.33924	0.268	-0.10080	0.194
Ph-m	0.138	-0.0430	-0.33924	0.268	-0.10080	0.194
Ph-p	0.363	0.1484	0.40169	0.317	0.16540	0.319

π 軌道のスピン密度のみを抽出。McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。PM3法、INDO法の結果は構造最適化の際に分子全体の平面性と対称性の保持を仮定した場合。

表 2-5. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 14 a の各原子上のスピン密度。

		Spin Density (atomic)		
		PM3	INDO	
Obs. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)
QCH		0.605		1.679
1		-0.18558	-0.32347	
2		0.79815	0.57360	
3		-0.18558	-0.32347	
3a		0.43735	0.13414	
4		-0.44005	-0.14860	0.250
5		0.42773	0.09537	0.160
6		-0.46750	-0.13170	0.221
6a		0.39976	0.08248	
7		-0.46751	-0.13170	0.221
8		0.42773	0.09537	0.160
9		-0.44005	-0.14860	0.250
9a		0.43735	0.13414	
9b		-0.39405	-0.09231	
1-O		0.20603	0.51053	
3-O		0.20603	0.51053	
2-Ph		-0.45542	-0.16915	
Ph-o	0.300	0.53360	0.19264	0.323
Ph-o	0.300	0.53360	0.19264	0.323
Ph-m	0.138	-0.45757	-0.12137	0.204
Ph-m	0.138	-0.45757	-0.12137	0.204
Ph-p	0.363	0.52520	0.16850	0.317

McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。構造最適化の際に分子全体の平面性と対称性の保持を仮定した場合。

表 2-6. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 14 a の各原子上のスピン密度。

Spin Density (pz)					Spin Density (atomic)			
		(a)			(b)			
	Obs. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO
								Calc. (mT)
QCH			0.790		1.928		0.505	1.681
1		-0.10525		-0.26607		-0.18559		-0.32348
2		0.63981		0.50222		0.79795		0.57376
3		-0.10525		-0.26607		-0.18559		-0.32348
3a		0.33464		0.10983		0.43774		0.13434
4		-0.33258	0.253	-0.12886	0.248	-0.44025	0.256	-0.14872
5		0.32089	0.254	0.07984	0.154	0.42792	0.259	0.09548
6		-0.35757	0.283	-0.11519	0.222	-0.45777	0.283	-0.13191
6a		0.28595		0.06628		0.39978		0.08256
7		-0.35758	0.283	-0.11519	0.222	-0.46778	0.283	-0.13191
8		0.32089	0.254	0.07984	0.154	0.42792	0.259	0.09548
9		-0.33258	0.263	-0.12886	0.248	-0.44025	0.266	-0.14872
9a		0.33464		0.10983		0.43773		0.13434
9b		-0.28485		-0.07495		-0.39435		-0.09243
1-O		0.20448		0.49016		0.20608		0.51067
3-O		0.20448		0.49016		0.20608		0.51067
2-Ph		-0.31095		-0.13137		-0.45537		-0.16906
Ph-o	0.300	0.40855	0.323	0.16723	0.322	0.53350	0.323	0.19248
Ph-o	0.300	0.40868	0.323	0.16723	0.322	0.53349	0.323	0.19248
Ph-m	0.138	-0.33948	0.268	-0.10075	0.194	-0.45749	0.277	-0.12127
Ph-m	0.138	-0.33948	0.268	-0.10075	0.194	-0.45749	0.277	-0.12127
Ph-p	0.363	0.40206	0.318	0.16539	0.319	0.52523	0.318	0.18841

McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。構造最適化の際にフェニル基とフェナレンジオニル部の平面性と分子全体の対称性の保持を仮定した場合。フェニル基とフェナレニル骨格部のなす二面角は 0.5 度 (図 2-20)。(a) π 軌道のスピン密度のみを抽出。(b) 原子のスピン密度。

表 2-7. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 14 a の各原子上のスピン密度。

Spin Density (pz)					Spin Density (atomic)			
		(a)			(b)			
	Obs. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO
								Calc. (mT)
QCH			1.256		6.081		0.755	3.764
1		-0.13139		-0.27372		-0.22561		-0.33434
2		0.74867		0.53588		0.93298		0.60907
3		-0.13139		-0.27372		-0.22561		-0.33434
3a		0.34135		0.11372		0.44701		0.13888
4		-0.33913	0.426	-0.13427	0.816	-0.44699	0.339	-0.15496
5		0.32536	0.409	0.08296	0.504	0.43402	0.328	0.09920
6		-0.36310	0.456	-0.12010	0.730	-0.47502	0.359	-0.13751
6a		0.29023		0.06872		0.40602		0.08560
7		-0.36310	0.456	-0.12010	0.730	-0.47502	0.359	-0.13751
8		0.32536	0.409	0.08296	0.504	0.43402	0.328	0.09920
9		-0.33913	0.426	-0.13427	0.816	-0.44698	0.339	-0.15496
9a		0.34135		0.11372		0.44701		0.13888
9b		-0.29164		-0.07621		-0.40351		-0.09427
1-O		0.24390		0.52363		0.24737		0.54546
3-O		0.24399		0.52363		0.24736		0.54546
2-Ph		-0.23973		-0.04478		-0.43742		-0.09032
Ph-o	0.300	0.25997	0.327	0.05751	0.350	0.43459	0.328	0.09623
Ph-o	0.300	0.25997	0.327	0.05751	0.350	0.43459	0.328	0.09623
Ph-m	0.138	-0.22770	0.286	-0.03206	0.195	-0.38386	0.290	-0.06065
Ph-m	0.138	-0.22770	0.286	-0.03206	0.195	-0.38386	0.290	-0.06065
Ph-p	0.363	0.24842	0.312	0.04648	0.283	0.41077	0.310	0.07177

McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。構造最適化の際にフェニル基とフェナレンジオニル部の平面性と分子全体の対称性の保持を仮定した場合。フェニル基とフェナレニル骨格部のなす二面角は 49.7 度 (図 2-20)。(a) π 軌道のスピン密度のみを抽出。(b) 原子のスピン密度。

表 2-8. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 14 a の超微細結合定数。

Dihedral Angle	A_H / mT^a					
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	4,9	5,8	6,7
0.5 ^b	0.300	0.138	0.363			
	(0.322)	(-0.194)	(0.319)	(-0.248)	(0.154)	(-0.222)
49.7 ^c	(0.350)	(-0.195)	(0.283)	(-0.816)	(0.504)	(-0.730)

() 内は I N D O 法による計算結果を用いて McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値 (図 2-20)。 $Q_{CH} = 1.93^b$ 、 6.08^c mT。

表 2-9. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 14 a の各原子上のスピン密度。

	Spin Density (pz)				Spin Density (atomic)			
	Obs. (mT)	Calc. (mT)	Calc. (mT)	Calc. (mT)	Obs. (mT)	Calc. (mT)	Calc. (mT)	Calc. (mT)
Q_{CH}		0.974		2.054		0.585		1.323
1	-0.06367		-0.12674		-0.14854		-0.19306	
2	0.51710		0.43722		0.88362		0.67674	
3	-0.06343		-0.12631		-0.14774		-0.19069	
3a	0.32802		0.04483		0.43713		0.07798	
4	-0.31832	0.310	-0.04808	0.099	-0.42295	0.247	-0.05583	0.075
5	0.31493	0.307	0.03099	0.064	0.42002	0.246	0.03790	0.050
6	-0.34559	0.338	-0.04274	0.088	-0.45436	0.266	-0.04924	0.065
6a	0.27785		0.02544		0.36934		0.03400	
7	-0.34551	0.337	-0.04330	0.089	-0.45444	0.266	-0.04991	0.066
8	0.31448	0.306	0.03122	0.064	0.41967	0.246	0.03819	0.051
9	-0.31829	0.310	-0.04904	0.101	-0.42311	0.247	-0.05762	0.076
9a	0.32866		0.04530		0.43700		0.07829	
9b	-0.28038		-0.03068		-0.36920		-0.03977	
1-O					0.11578		0.24487	
3-O					0.11427		0.24091	
2-Ph	-0.28342		-0.12616		-0.45530		-0.20469	
Ph-o 0.300	0.33501	0.326	0.15783	0.324	0.55803	0.326	0.24526	0.325
Ph-o 0.300	0.33478	0.326	0.15750	0.324	0.55305	0.323	0.24477	0.324
Ph-m 0.138	-0.28122	0.274	-0.09640	0.198	-0.47413	0.277	-0.15288	0.202
Ph-m 0.138	-0.28142	0.274	-0.09649	0.198	-0.47441	0.277	-0.15296	0.202
Ph-p 0.363	0.32123	0.313	0.15400	0.316	0.53867	0.315	0.23857	0.316

McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。フェニル基のフェナレンジオニル骨格の 2 位との結合に対する回転角は 0.4 度 (図 2-22)。

表 2-10. 2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 14 a の超微細結合定数。

A_H / mT^a					
<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	4,9	5,8	6,7
0.300	0.138	0.363			
(0.324)	(-0.198)	(0.316)	(-0.100)	(0.064)	(-0.089)

() 内は I N D O 法による計算結果を用いて McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値 (図 2-22)。 $Q_{CH} = 2.05$ mT。

表 2-11. 2-フェニル-3-オキソフェナレンキシラジカル 14 a の全エネルギー、核間反発エネルギー、電子的エネルギー。

	rotation		flipping
	(1)	(2)	(3)
Dihedral Angle	0.49	49.73	
Core-Core Repulsion (eV)	17781.353	17761.420	17868.551
Electronic Energy (eV)	-20786.986	-20767.048	-20874.322
Total Energy (eV)	-3005.633	-3005.627	-3005.771

(1) 図 2-20 の (a)、(2) 図 2-20 の (b)、(3) 図 2-22 の各構造に対応。

表 2-12. 2-(4-メトキシフェニル)-3-オキソフェナレンキシラジカル 14 b の各原子上のスピン密度。

	Obs. (mT)	Spin Density (pz)			
		McLachlan	PM3		INDO
		Calc. (mT)	Calc. (mT)		Calc. (mT)
QCH		2.504	0.763		1.804
1		0.0759	-0.10232		-0.2603
2		0.3204	0.62043		0.4871
3		0.0759	-0.10149		-0.2598
3a		-0.0052	0.33437		0.1078
4		0.0066	-0.33246	0.254	-0.1264
5		-0.0064	0.32059	0.245	0.0783
6		0.0086	-0.35718	0.273	-0.1129
6a		-0.0065	0.28576		0.0650
7		0.0086	-0.35737	0.273	-0.1130
8		-0.0064	0.32080	0.245	0.0784
9		0.0066	-0.33222	0.254	-0.1264
9a		-0.0052	0.33455		0.1079
9b		0.0482	-0.28422		-0.0730
1-O		0.0683	0.20058		0.4800
3-O		0.0683	0.19987		0.4789
2-Ph		0.0270	-0.30109		-0.1339
Ph-o	0.300	0.1198	0.39945	0.305	0.1699
Ph-o	0.300	0.1198	0.38700	0.295	0.1629
Ph-m	0.075	-0.0399	-0.33065	0.252	-0.1030
Ph-m	0.075	-0.0399	-0.33558	0.256	-0.1039
Ph-p		0.1455	0.37497		0.1661
p-O					
s			0.00174		0.0010
px			-0.01764		-0.0041
py		0.0098	-0.00283		-0.0002
pz			0.05414		0.0302
p-O-C					
s			0.00020		-0.0001
px			0.00002		-0.0003
py			0.00101		-0.0005
pz		-0.0004	-0.00119		-0.0001
H	0.075	0.0007			
			-0.00017		0.0000
			-0.00049		-0.0002
			0.00271		0.0003

π 軌道のスピン密度のみを抽出。McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。PM3法、INDO法の結果は構造最適化の際に分子全体の平面性の保持を仮定した場合。

表 2-1 3. 2-(4-メトキシフェニル)-3-オキソフェナレノキシラジカル 14 b の各原子上のスピン密度。

		Spin Density (atomic)		
		PM3	INDO	
Obs. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)
QCH		0.584		1.566
1		-0.18098	-0.31635	
2		0.77330	0.55058	
3		-0.18004	-0.31581	
3a		0.43730	0.13173	
4		-0.44006	0.257	0.229
5		0.42754	0.250	0.147
6		-0.46727	0.273	0.203
6a		0.39948	0.08091	
7		-0.46753	0.273	0.203
8		0.42779	0.250	0.147
9		-0.43979	0.257	0.229
9a		0.43757	0.13185	
9b		-0.39354	-0.09011	
1-O		0.20216	0.50010	
3-O		0.20138	0.49897	
2-Ph		-0.44138	-0.17143	
Ph-o	0.300	0.52068	0.304	0.306
Ph-o	0.300	0.50607	0.296	0.294
Ph-m	0.075	-0.44396	0.259	0.195
Ph-m	0.075	-0.44840	0.262	0.198
Ph-p		0.47702	0.18732	
p-O		0.03541	0.02692	
p-O-C		0.00004	-0.00088	
H	0.750	-0.00017	0.00004	
		-0.00049	-0.00020	
		0.00271	0.00029	

McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。構造最適化の際に分子全体の平面性の保持を仮定した場合。

表 2-1 4. 2-(4-メトキシフェニル)-3-オキソフェナレノキシラジカル 14 b の各原子上のスピン密度。

		Spin Density (pz)			Spin Density (atomic)		
		PM3	INDO		PM3	INDO	
Obs. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)	Calc. (mT)		Calc. (mT)
QCH		0.851		1.944	0.572		1.449
1		-0.09360	-0.22932	-0.17515	-0.29425		
2		0.56460	0.43258	0.79859	0.58109		
3		-0.09415	-0.23198	-0.17540	-0.29580		
3a		0.33210	0.09341	0.43695	0.12156		
4		-0.32772	-0.10740	-0.43449	-0.12466	0.181	
5		0.31894	0.271	0.06712	0.243	0.08056	0.117
6		-0.35386	0.301	-0.09576	0.186	-0.10988	0.159
6a		0.28364	0.05535	0.39695	0.06992		
7		-0.35293	0.300	-0.09497	0.185	-0.40250	0.158
8		0.31829	0.271	0.06669	0.130	0.42477	0.116
9		-0.32819	0.279	-0.10698	0.208	-0.43516	0.180
9a		0.33190		0.09283	0.43701	0.12132	
9b		-0.28381		-0.06394	-0.39325	-0.07942	
1-O					0.18041	0.43923	
3-O					0.18214	0.44380	
2-Ph		-0.28840	-0.12499	-0.45440	-0.17980		
Ph-o	0.300	0.36179	0.308	0.53389	0.305	0.21264	0.308
Ph-o	0.300	0.34390	0.293	0.15011	0.295	0.20153	0.292
Ph-m	0.075	-0.30284	0.258	-0.09520	0.187	-0.45321	0.194
Ph-m	0.075	-0.30575	0.260	-0.09659	0.188	-0.45561	0.194
Ph-p		0.32835	0.15002	0.48479	0.20109		
p-O				0.03382	0.02738		
p-O-C				-0.00060	-0.00087		
H	0.075			0.00197	0.00029		
				-0.00142	-0.00036		
				0.00205	0.00033		

McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。フェニル基のフェナレンジオニル骨格の 2 位との結合に対する回転角は 0.9 度 (図 2-2 3)。

表 2-15. 2-フェニル-1,3-インダンジオニルラジカル 18 a の各原子上のスピン密度。

		Spin Density (pz)				Spin Density (atomic)			
		PM3	INDO		PM3	INDO			
Obs. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)	
QCH		0.983		2.111		0.764		1.838	
1		-0.05754		-0.21887		-0.11165		-0.26974	
2		0.64434		0.53331		0.81112		0.61105	
3		-0.05966		-0.22041		-0.10934		0.26808	
3a		0.00774		0.00700		0.00261		0.01448	
4	0.058	-0.00660	0.006	-0.01920	0.041	-0.00400	0.003	-0.02250	0.041
5		0.00159	0.002	-0.01005	0.021	-0.00292	0.002	-0.00919	0.017
6		-0.00244	0.002	-0.00924	0.020	0.00242	0.002	-0.01014	0.019
7	0.058	-0.00275	0.003	-0.02002	0.042	-0.00909	0.007	-0.02153	0.040
7a		0.00384		0.00782		0.00776		0.01355	
1-O		0.10722		0.36368		0.10545		0.38430	
3-O		0.11010		0.36777		0.10518		0.38018	
2-Ph		-0.31517		-0.14423		-0.46092		-0.18558	
Ph-o	0.390	0.42228	0.415	0.19868	0.419	0.55116	0.421	0.22836	0.420
Ph-o	0.390	0.42353	0.417	0.19855	0.419	0.55191	0.422	0.22913	0.421
Ph-m	0.131	-0.34832	0.343	-0.11870	0.251	-0.45932	0.359	-0.14332	0.263
Ph-m	0.131	-0.34838	0.343	-0.11878	0.251	-0.47033	0.360	-0.14346	0.264
Ph-p	0.478	0.43224	0.425	0.19880	0.420	0.54395	0.416	0.22712	0.417

McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。フェニル基のインダンジオニル骨格の2位との結合に対する回転角は2.1度(図2-25)。

表 2-16. 2-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3-インダンジオニルラジカル 18 h の各原子上のスピン密度。

		Spin Density (pz)				Spin Density (atomic)			
		PM3	INDO		PM3	INDO			
Obs. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)	
QCH		1.182		3.911		0.693		2.322	
1		-0.07095		-0.23152		-0.13395		-0.28577	
2		0.73867		0.58182		0.92989		0.66218	
3		-0.07017		-0.23065		-0.13359		-0.28626	
3a		0.00544		0.00757		0.00390		0.01476	
4	0.062	-0.00461	0.007	-0.01989	0.078	-0.00654	0.006	-0.02263	0.053
5		-0.00154	0.000	-0.01026	0.040	-0.00165	0.000	-0.01035	0.024
6		0.00025	0.002	-0.00949	0.037	0.00070	0.001	-0.00943	0.022
7	0.062	-0.00631	0.005	-0.02090	0.082	-0.00885	0.005	-0.02361	0.055
7a		0.00721		0.00858		0.00662		0.01538	
1-O		0.12701		0.39249		0.12657		0.40923	
3-O		0.12596		0.38854		0.12692		0.41282	
2-Ph		-0.26513		-0.07321		-0.48017		-0.13529	
Ph-o		0.29520		0.09260		0.49775		0.14726	
Ph-o	0.338	0.28501	0.338	0.08643	0.338	0.48742	0.338	0.14554	0.338
Ph-m	0.165	-0.26092	0.308	-0.05415	0.212	-0.44534	0.309	-0.08813	0.205
Ph-m	0.165	-0.25862	0.306	-0.05538	0.217	-0.44291	0.307	-0.08842	0.205
Ph-p		0.27943		0.07709		0.46581		0.12033	
o-C						-0.05251		-0.01537	
p-C						-0.04892		-0.01512	
o-C-H	0.228					0.00719		0.00284	
						0.02311		0.01481	
						0.01127		0.00430	
p-C-H	0.456					0.00461		0.00094	
						0.02019		0.01283	
						0.01560		0.00586	

McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。フェニル基とインダンジオニル骨格の2位との結合に対する回転角は48.7度(図2-25)。

	Obs. (mT)	Spin Density (calc)				Spin Density (atomic)			
		PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)
GCH			0.794		7.826		0.580		6.272
1		-0.08207		-0.24292		-0.15337		-0.29789	
2		0.63022		0.63049		1.04081		0.71346	
3		-0.08265		-0.24295		-0.15454		-0.29801	
3a		0.00995		0.00928		0.00949		0.01653	
4	0.062	-0.00917	0.007	-0.02201	0.172	-0.01252	0.007	-0.02472	0.155
5		0.00196	0.002	-0.01022	0.080	0.00308	0.002	-0.01016	0.064
6		-0.00369	0.003	-0.01026	0.080	-0.00444	0.003	-0.01020	0.064
7	0.062	-0.00381	0.003	-0.02201	0.172	-0.00552	0.003	-0.02469	0.155
7a		0.00461		0.00926		0.00235		0.01649	
1-O		0.14522		0.41686		0.14402		0.43346	
3-O		0.14674		0.41684		0.14524		0.43389	
2-Ph		-0.25055		-0.02196		-0.39433		-0.05944	
Ph-o		0.24858		0.02535		0.35065		0.05845	
Ph-o		0.24853		0.02562		0.35078		0.05693	
Ph-m	0.155	-0.23742	0.189	-0.01802	0.141	-0.32584	0.189	-0.02266	0.142
Ph-m	0.155	-0.23751	0.189	-0.01775	0.139	-0.32589	0.189	-0.02237	0.140
Ph-p	0.186	0.23420	0.186	0.02376	0.186	0.32048	0.186	0.02966	0.186
o-C						-0.03516		-0.00300	
o-C						-0.03518		-0.00295	
o-C-H	0.124					0.00696		0.00111	
						0.01544		0.00212	
						0.00508		0.00064	
o-C-H	0.124					0.00696		0.00109	
						0.01544		0.00207	
						0.00509		0.00062	

McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。フェニル基とインダンジオール骨格の2位との結合に対する回転角は78.9度(図2-25)。

表2-18. 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンのテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 22b、3-ヒドロキシフェナレノンのテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 23b のサイクリックボルタモメトリー法で測定した酸化還元電位。

salt	E_{ox}^1/V	E_{red}^1/V	E_{red}^2/V
22b	+0.28	-2.21	-2.78
23b	+0.50	-2.15	-2.74

測定条件：過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (0.1 mol dm⁻³)、THF、-30℃、アルゴン雰囲気下。作用電極にはグラッシーカーボン、対電極には白金、標準電極にはAg/Ag⁺ (0.01 mol dm⁻³ の硝酸銀、0.1 mol dm⁻³ の過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムのアセトニトリル溶液)を用いた。フェロセン/フェロセニウムカチオンの酸化電位 (0.31 V) を基準とし、飽和カロメル電極 (SCE) 基準に更正した値である。

表2-19. 2-フェニル-1、3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 29、1、3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 31 のESRスペクトル。

Radical	A_H/mT							g	T/K
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	2	4,9	5,8	6,7		
29					0.475	0.063	0.550	2.0044	243
	(-0.017)	(+0.000)	(-0.014)		(+0.475)	(-0.130)	(+0.550)		
31				0.063	0.475	0.063	0.550	2.0045	243
				(-0.115)	(+0.475)	(-0.130)	(+0.550)		

括弧内はHMO-McLachlan法によるスピン密度計算の結果からMcConnellの式²⁸⁾により予想される各水素による超微細結合定数。29: $Q_{CH} = 2.33$ 、31: $Q_{CH} = 2.34$ mT。

表 2-20. 1, 3-ヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 31 の各原子上のスピン密度。

Spin Density (a)						
Obs. (mT)		McLachlan		PM3		INDO
		Calc. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)
QCH		2.337		15.185		4.455
1		0.1410		0.00810		-0.01042
2	0.063	-0.0491	0.115	-0.05452	0.628	-0.06940
3		0.1410		0.00810		-0.01042
3a		-0.0127		0.21276		0.15223
4	0.475	0.2032	0.475	0.01656	0.251	0.07055
5	0.063	-0.0569	0.131	0.01236	0.168	0.00230
6	0.550	0.2354	0.550	0.32509	4.952	0.25251
6a		-0.0492		-0.14378		-0.06489
7	0.550	0.2354	0.550	0.32509	4.952	0.25251
8	0.063	-0.0569	0.131	0.01236	0.168	0.00230
9	0.475	0.2032	0.475	0.01656	0.251	0.07055
9a		-0.0127		0.21276		0.15223
9b		-0.0014		-0.05765		-0.02648
1-O		0.0388		0.05511		0.13321
3-O		0.0388		0.05511		0.13321

Spin Density (pz)				
Obs. (mT)		PM3		INDO
		Calc. (mT)		Calc. (mT)
QCH		14.949		4.443
1		0.00808		-0.01036
2	0.063	-0.05444	0.614	-0.06927
3		0.00808		-0.01058
3a		0.21256		0.15244
4	0.475	0.01742	0.260	0.07107
5	0.063	0.01139	0.170	0.00186
6	0.550	0.32736	4.894	0.25323
6a		-0.15026		-0.08504
7	0.550	0.32573	4.869	0.25212
8	0.063	0.01258	0.188	0.00244
9	0.475	0.01629	0.244	0.07029
9a		0.21265		0.15210
9b		-0.05749		-0.02660
1-O		0.05492		0.13265
3-O		0.05514		0.13355

π 軌道のスピン密度のみを抽出。McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。(a) PM3 法、INDO 法の結果は構造最適化の際に分子全体の平面性と対称性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に分子全体の平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 2-21. 1, 3-ヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 31 の各原子上のスピン密度。

Spin Density (atomic)							
(a)				(b)			
Obs. (mT)		PM3		PM3		INDO	
		Calc. (mT)		Calc. (mT)		Calc. (mT)	
QCH		30.411		4.199		29.265	
1		-0.00172		-0.0168		-0.01674	
2	0.063	-0.06925	2.106	-0.0985	0.414	-0.06917	0.413
3		-0.00172		-0.0168		-0.0175	
3a		0.25449		0.1650		0.25418	
4	0.475	0.00799	0.243	0.0738	0.310	0.00911	0.312
5	0.063	-0.00547	0.168	-0.0069	0.029	-0.00679	0.031
6	0.550	0.40053	12.181	0.2804	1.177	0.40217	1.179
6a		-0.21071		0.2804		0.21137	
7	0.550	0.40053	12.181	0.2804	1.177	0.39832	1.174
8	0.063	-0.00547	0.168	-0.0069	0.029	-0.00518	0.028
9	0.475	0.00799	0.243	0.0738	0.310	0.00764	0.308
9a		0.25449		0.1650		0.25437	
9b		-0.08249		-0.0345		-0.08222	
1-O		0.05503		0.1372		0.05483	
3-O		0.05503		0.1372		0.05507	

McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。(a) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 2-22. 2-フェニル-1, 3-ヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 29 の各原子上のスピン密度。

	Obs. (mT)	Spin Density (pz)			
		McLachlan	PM3		INDO
		Calc. (mT)	Calc. (mT)		Calc. (mT)
	QCH	2.333	3.182		3.870
1		0.1433	0.00810		-0.03637
2		-0.0403	-0.02511		-0.05950
3		0.1433	0.00810		-0.03637
3a		-0.0128	0.15881		0.14109
4	0.475	0.2038	0.09732	0.311	0.08544
5	0.063	-0.0559	-0.05906	0.179	-0.01195
6	0.550	0.2357	0.35523	1.108	0.25219
6a		-0.0490	-0.19565		-0.08766
7	0.550	0.2357	0.35583	1.108	0.25219
8	0.063	-0.0559	-0.05606	0.179	-0.01195
9	0.475	0.2038	0.09732	0.311	0.08544
9a		-0.0128	0.15881		0.14109
9b		-0.0008	-0.01676		-0.02906
1-O		0.0396	0.06123		0.18374
3-O		0.0396	0.06123		0.18374
2-Ph		0.0027	0.04076		0.00817
Ph-o		-0.0071	-0.05568	0.178	-0.02929
Ph-o		-0.0071	-0.05569	0.178	-0.02929
Ph-m		0.0002	0.05231	0.167	0.01770
Ph-m		0.0002	0.05232	0.167	0.01170
Ph-p		-0.0062	-0.06697	0.214	-0.03584

π 軌道のスピン密度のみを抽出。McConnell の式^{2,8)} から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。PM3 法、INDO 法の結果は構造最適化の際に分子全体の平面性と対称性の保持を仮定した場合。

表 2-23. 2-フェニル-1, 3-ヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 29 の各原子上のスピン密度。

	Obs. (mT)	Spin Density (atomic)	
		PM3	INDO
		Calc. (mT)	Calc. (mT)
	QCH	2.762	3.611
1		0.00009	-0.04706
2		-0.03578	-0.06420
3		0.00012	-0.04697
3a		0.18404	0.15359
4	0.475	0.11025	0.09039
5	0.063	-0.09320	-0.02237
6	0.550	0.45357	0.27974
6a		-0.27051	-0.10981
7	0.550	0.45360	0.27988
8	0.063	-0.09318	-0.02237
9	0.475	0.11014	0.09031
9a		0.18439	0.15399
9b		-0.02599	-0.03689
1-O		0.06226	0.16012
3-O		0.06226	0.16005
2-Ph		0.05659	0.01188
Ph-o		-0.07373	-0.03384
Ph-o		-0.07375	-0.03397
Ph-m		0.07074	0.02139
Ph-m		0.07070	0.02138
Ph-p		-0.08743	-0.04154

McConnell の式^{2,8)} から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。PM3 法、INDO 法の結果は構造最適化の際に分子全体の平面性と対称性の保持を仮定した場合。

表 2-24. 2-フェニル-1, 3-ヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 29 の各原子上のスピン密度。

Spin Density (pz)					Spin Density (atomic)				
(a)					(b)				
Obs. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)	
<i>OCH</i>									
		3.216		3.879		2.747		3.806	
1	0.00808		-0.03627		0.00019		-0.04695		
2	-0.02499		-0.05945		-0.03577		-0.06420		
3	0.00808		-0.03627		0.00019		-0.04695		
3a	0.15960		0.14148		0.18358		0.15349		
4	0.475	0.09644	0.310	0.08522	0.331	0.11099	0.305	0.09051	0.326
5	0.063	-0.05516	0.177	-0.01162	0.045	-0.09386	0.258	-0.02257	0.081
6	0.550	0.36493	1.174	0.25173	0.577	0.45435	1.248	0.28011	1.010
6a		-0.19486		-0.08764		-0.27142		-0.11005	
7	0.550	0.36493	1.174	0.25173	0.577	0.45435	1.248	0.28011	1.010
8	0.063	-0.05516	0.177	-0.01162	0.045	-0.09386	0.258	-0.02257	0.081
9	0.475	0.09645	0.310	0.08522	0.331	0.11099	0.305	0.09051	0.326
9a		0.15960		0.14148		0.18357		0.15349	
9b		-0.01736		-0.02921		-0.02543		-0.03675	
1-O		0.06122		0.18347		0.06225		0.19013	
3-O		0.06122		0.18347		0.06225		0.19013	
2-Ph		0.04101		0.00815		0.05667		0.01188	
Ph-o		-0.05605	0.180	-0.02924	0.113	-0.07385	0.203	-0.03385	0.122
Ph-o		-0.05605	0.180	-0.02924	0.113	-0.07386	0.203	-0.03385	0.122
Ph-m		0.05269	0.169	0.01768	0.069	0.07081	0.195	0.02138	0.077
Ph-m		0.05269	0.169	0.01768	0.069	0.07081	0.195	0.02138	0.077
Ph-p		-0.06729	0.216	-0.03673	0.142	-0.08751	0.240	-0.04152	0.150

McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。構造最適化の際にフェニル基とフェナレンジオニル部の平面性と分子全体の対称性の保持を仮定した場合。フェニル基とフェナレニル骨格部のなす二面角は 0.1 度 (図 2-40)。(a) π 軌道のスピン密度のみを抽出。(b) 原子のスピン密度。

表 2-25. 2-フェニル-1, 3-ヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 29 の各原子上のスピン密度。

Spin Density (pz)					Spin Density (atomic)				
Obs. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)	
<i>OCH</i>									
		3.231		3.885		2.762		3.611	
1	0.00802		-0.03635		0.00009		-0.04706		
2	-0.02499		-0.05944		-0.03578		-0.06420		
3	0.00803		-0.03629		0.00012		-0.04697		
3a	0.15994		0.14156		0.18404		0.15359		
4	0.475	0.09595	0.310	0.08511	0.331	0.11025	0.304	0.09039	0.326
5	0.063	-0.05467	0.177	-0.01145	0.044	-0.09320	0.257	-0.02237	0.081
6	0.550	0.36434	1.177	0.25140	0.977	0.45357	1.253	0.27974	1.010
6a		-0.19417		-0.08743		-0.27051		-0.10981	
7	0.550	0.36434	1.177	0.25152	0.977	0.45360	1.253	0.27988	1.011
8	0.063	-0.05464	0.177	-0.01145	0.044	-0.09318	0.257	-0.02237	0.081
9	0.475	0.09596	0.310	0.08506	0.330	0.11014	0.304	0.09031	0.326
9a		0.16023		0.14192		0.18439		0.15399	
9b		-0.01774		-0.02931		-0.02599		-0.03689	
1-O		0.06123		0.18345		0.06226		0.19012	
3-O		0.06124		0.18339		0.06226		0.19006	
2-Ph		0.04094		0.00815		0.06259		0.01188	
Ph-o		-0.05595	0.181	-0.02922	0.114	-0.07373	0.204	-0.03384	0.122
Ph-o		-0.05597	0.181	-0.02922	0.114	-0.07375	0.204	-0.03367	0.122
Ph-m		0.05262	0.170	0.01768	0.069	0.07074	0.195	0.02138	0.077
Ph-m		0.05269	0.170	0.01767	0.069	0.07070	0.195	0.02138	0.077
Ph-p		-0.06722	0.217	-0.03674	0.143	-0.08743	0.241	-0.04154	0.150

McConnell の式²⁸⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。フェニル基のフェナレンジオニル骨格の 2 位との結合に対する回転角は 0.7 度 (図 2-41)。

表 2-26. 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナノン 15a の結晶学的データと精密化の条件。

Crystal data		Structure determination parameters	
molecular formula	C ₁₉ H ₁₂ O ₂ ·C ₁₉ H ₁₂ O ₂	μ (CuK α)	7.26 cm ⁻¹
formula weight	544.61	scan type	ω -2 θ
crystal system	triclinic	2 θ _{max}	139.8
space group	P $\bar{1}$ (No.2)	range of h,k,l measured	$\pm 15/\pm 17/0.9$
a , Å	12.553(3)	no. of unique reflections measured	4817 ($R_{\text{int}} = 0.013$)
b , Å	14.536(9)	no. of observations ($I > 3.00\sigma(I)$)	3308
c , Å	7.569(1)	residuals: $R; R_w$	0.048 ; 0.047
α , deg	90.76(3)	goodness of fit indicator	1.14
β , deg	99.06(2)	final max/min $\Delta\rho$, e/Å ³	0.22/-0.24
γ , deg	109.44(4)		
V , Å ³	1283.0(9)		
Z value	2		
$D(\text{calcd})/\text{Mg m}^{-3}$	1.410		

表 2-27. 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナノン 15a の原子座標と等方性温度因子。

atom	x	y	z	B _{eq}
O(1)	0.9851(2)	0.4874(1)	0.7277(3)	3.67(5)
O(2)	0.9600(2)	0.7994(1)	0.7657(3)	3.40(5)
O(3)	1.0196(2)	0.9972(1)	0.7698(3)	3.62(5)
O(4)	1.0463(2)	1.3236(1)	0.7326(3)	3.33(5)
C(1)	1.0297(2)	0.5770(2)	0.7190(4)	2.72(6)
C(2)	0.9661(2)	0.6426(2)	0.7366(4)	2.51(5)
C(3)	1.0201(2)	0.7417(2)	0.7353(4)	2.56(6)
C(4)	1.1379(2)	0.7849(2)	0.7029(4)	2.67(6)
C(5)	1.1885(3)	0.8841(2)	0.6913(4)	3.39(7)
C(6)	1.3017(3)	0.9221(2)	0.6537(5)	3.93(7)
C(7)	1.3616(3)	0.8620(2)	0.6305(5)	3.71(7)
C(8)	1.3135(2)	0.7602(2)	0.6445(4)	3.11(6)
C(9)	1.3742(3)	0.6964(2)	0.6232(5)	3.88(8)
C(10)	1.3241(3)	0.5978(3)	0.6283(5)	4.14(8)
C(11)	1.2108(3)	0.5586(2)	0.6598(5)	3.61(7)
C(12)	1.1494(2)	0.6191(2)	0.6861(4)	2.71(6)
C(13)	1.1994(2)	0.7209(2)	0.6783(4)	2.57(6)
C(14)	0.8428(2)	0.6012(2)	0.7539(4)	2.59(6)
C(15)	0.8056(3)	0.5352(2)	0.8818(4)	3.04(6)
C(16)	0.6899(3)	0.4984(2)	0.8954(4)	3.55(7)
C(17)	0.6103(3)	0.5263(2)	0.7827(5)	3.84(7)
C(18)	0.6458(3)	0.5914(2)	0.6536(5)	3.79(7)
C(19)	0.7614(2)	0.6287(2)	0.6397(4)	3.16(6)
C(20)	0.9758(2)	1.0617(2)	0.7817(4)	2.59(6)
C(21)	1.0390(2)	1.1636(2)	0.7626(4)	2.49(5)
C(22)	0.9856(2)	1.2314(2)	0.7629(4)	2.47(5)
C(23)	0.8682(2)	1.2082(2)	0.7950(4)	2.56(6)
C(24)	0.8163(2)	1.2779(2)	0.8033(4)	3.27(7)
C(25)	0.7034(3)	1.2523(2)	0.8380(5)	3.84(7)
C(26)	0.6427(3)	1.1577(2)	0.8622(4)	3.57(7)
C(27)	0.6926(2)	1.0843(2)	0.8561(4)	2.89(6)
C(28)	0.6330(3)	0.9859(2)	0.8842(4)	3.56(7)
C(29)	0.6831(3)	0.9163(2)	0.8811(5)	3.83(7)
C(30)	0.7960(3)	0.9406(2)	0.8471(4)	3.37(7)
C(31)	0.8567(2)	1.0361(2)	0.8162(4)	2.64(6)
C(32)	0.8063(2)	1.1094(2)	0.8224(4)	2.53(6)
C(33)	1.1624(2)	1.1923(2)	0.7440(4)	2.55(6)
C(34)	1.1983(2)	1.1478(2)	0.6139(4)	3.06(6)
C(35)	1.3140(3)	1.1775(2)	0.5991(5)	3.68(7)
C(36)	1.3939(3)	1.2508(2)	0.7148(5)	3.84(7)
C(37)	1.3593(3)	1.2947(2)	0.8469(5)	3.73(7)
C(38)	1.2436(2)	1.2659(2)	0.8624(4)	3.22(6)

表 2-28. 2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノン 15 a のヒドロキシフェナレノン部の結合長。

atom	atom	distance	atom	atom	distance
O(1)	C(1)	1.241(3)	O(3)	C(20)	1.242(3)
O(2)	C(3)	1.340(3)	O(4)	C(22)	1.346(3)
C(1)	C(2)	1.449(4)	C(20)	C(21)	1.450(4)
C(1)	C(12)	1.485(4)	C(20)	C(31)	1.482(4)
C(2)	C(3)	1.374(4)	C(21)	C(22)	1.365(4)
C(2)	C(14)	1.490(4)	C(21)	C(33)	1.494(4)
C(3)	C(4)	1.464(4)	C(22)	C(23)	1.458(4)
C(4)	C(5)	1.379(4)	C(23)	C(24)	1.381(4)
C(4)	C(13)	1.420(4)	C(23)	C(32)	1.422(4)
C(5)	C(6)	1.420(4)	C(24)	C(25)	1.409(4)
C(6)	C(7)	1.354(5)	C(25)	C(26)	1.363(4)
C(7)	C(8)	1.414(4)	C(26)	C(27)	1.409(4)
C(8)	C(9)	1.404(4)	C(27)	C(28)	1.413(4)
C(8)	C(13)	1.421(4)	C(27)	C(32)	1.416(4)
C(9)	C(10)	1.364(5)	C(28)	C(29)	1.359(5)
C(10)	C(11)	1.406(4)	C(29)	C(30)	1.408(4)
C(11)	C(12)	1.380(4)	C(30)	C(31)	1.387(4)
C(12)	C(13)	1.408(4)	C(31)	C(32)	1.412(4)

表 2-29. 二量体 17 b の結晶学的データと精密化の条件。

Crystal data		Structure determination parameters	
molecular formula	C ₄₀ H ₂₆ O ₆ •2C ₆ H ₆	μ (CuK α)	6.41 cm ⁻¹
formula weight	758.87	scan type	ω
crystal system	triclinic	2 θ_{\max}	119.9
space group	$P\bar{1}$ (No.2)	no. of unique reflections	5995 ($R_{\text{int}} = 0.009$)
a , Å	10.822(1)	measured	
b , Å	21.295(3)	no of observations ($I >$	4867
c , Å	10.326(1)	3.00 $\sigma(I)$)	
α , deg	90.000(9)	residuals: $R; R_w$	0.060 ; 0.064
β , deg	118.498(6)	goodness of fit indicator	2.58
γ , deg	101.184(4)	final max/min $\Delta\rho$, e/Å ³	0.20/-0.26
V , Å ³	2039.7(5)		
Z value	2		
$D(\text{calcd})/\text{Mg m}^{-3}$	1.236		

表 2-30. 二量体 17b の原子座標と等方性温度因子。

atom	x	y	z	B _{eq}
O(1)	0.2248(2)	0.3309(1)	0.7096(3)	3.88(5)
O(2)	-0.1653(3)	0.2416(1)	0.2586(3)	4.32(6)
O(3)	-0.3497(3)	0.3468(2)	0.7682(3)	6.39(8)
O(4)	0.1655(3)	0.2585(1)	0.4244(3)	4.34(6)
O(5)	-0.2247(2)	0.1691(1)	0.4847(3)	3.90(6)
O(6)	0.3494(3)	0.1534(2)	1.1176(3)	6.44(8)
C(1)	0.1251(4)	0.3380(2)	0.5941(4)	3.25(7)
C(2)	-0.0163(3)	0.2850(2)	0.5137(3)	3.02(7)
C(3)	-0.0971(4)	0.2897(2)	0.3448(4)	3.50(8)
C(4)	-0.0912(4)	0.3546(2)	0.2924(4)	3.76(8)
C(5)	-0.1888(5)	0.3624(2)	0.1504(5)	5.2(1)
C(6)	-0.1835(6)	0.4230(2)	0.0973(5)	6.3(1)
C(7)	-0.0807(6)	0.4742(2)	0.1855(5)	5.8(1)
C(8)	0.0240(4)	0.4685(2)	0.3313(4)	4.50(9)
C(9)	0.1354(5)	0.5212(2)	0.4269(5)	5.4(1)
C(10)	0.2362(5)	0.5143(2)	0.5646(5)	5.4(1)
C(11)	0.2317(4)	0.4536(2)	0.6185(5)	4.46(9)
C(12)	0.1248(4)	0.4012(2)	0.5313(4)	3.51(8)
C(13)	0.0180(4)	0.4072(2)	0.3868(4)	3.59(8)
C(14)	-0.1096(3)	0.3011(2)	0.5798(4)	3.07(7)
C(15)	-0.0502(4)	0.3172(2)	0.7308(4)	3.57(8)
C(16)	-0.1325(4)	0.3320(2)	0.7911(4)	4.21(9)
C(17)	-0.2770(4)	0.3319(2)	0.6986(4)	4.39(9)
C(18)	-0.3376(4)	0.3177(2)	0.5473(5)	4.26(9)

表 2-30. の続き。

atom	x	y	z	B _{eq}
C(19)	-0.2536(4)	0.3026(2)	0.4888(4)	3.72(8)
C(20)	-0.4955(6)	0.3484(5)	0.6803(9)	9.7(2)
C(21)	0.0971(4)	0.2102(2)	0.4419(4)	3.43(8)
C(22)	0.0165(3)	0.2151(2)	0.5301(3)	2.97(7)
C(23)	-0.1248(4)	0.1620(2)	0.4691(4)	3.28(7)
C(24)	-0.1249(4)	0.0989(2)	0.4068(4)	3.52(8)
C(25)	-0.2313(4)	0.0465(2)	0.3872(5)	4.48(9)
C(26)	-0.2366(5)	-0.0145(2)	0.3283(5)	5.5(1)
C(27)	-0.1351(5)	-0.0214(2)	0.2904(5)	5.2(1)
C(28)	-0.0242(5)	0.0312(2)	0.3074(4)	4.54(9)
C(29)	0.0808(6)	0.0258(2)	0.2662(5)	5.9(1)
C(30)	0.1838(6)	0.0773(2)	0.2807(6)	6.3(1)
C(31)	0.1892(5)	0.1377(2)	0.3399(5)	5.2(1)
C(32)	0.0914(4)	0.1455(2)	0.3838(4)	3.79(8)
C(33)	-0.0180(4)	0.0928(2)	0.3688(4)	3.63(8)
C(34)	0.1095(3)	0.1987(2)	0.6893(4)	3.10(7)
C(35)	0.2539(4)	0.1974(2)	0.7426(4)	3.64(8)
C(36)	0.3369(4)	0.1821(2)	0.8844(4)	4.29(9)
C(37)	0.2773(4)	0.1680(2)	0.9760(4)	4.32(9)
C(38)	0.1322(4)	0.1683(2)	0.9229(4)	4.27(9)
C(39)	0.0504(4)	0.1829(2)	0.7816(4)	3.58(8)
C(40)	0.4966(6)	0.1512(4)	1.1751(8)	9.4(2)
C(41)	0.6479(9)	0.1555(4)	0.743(1)	11.2(2)
C(42)	0.7099(9)	0.1653(4)	0.887(1)	11.5(3)

表 2-30. の続き。

atom	x	y	z	B _{eq}
C(43)	0.727(1)	0.1168(7)	0.9668(8)	13.5(3)
C(44)	0.681(1)	0.0561(5)	0.901(1)	14.1(3)
C(45)	0.6184(8)	0.0465(4)	0.751(1)	10.9(2)
C(46)	0.6007(8)	0.0971(5)	0.6731(7)	10.2(2)
C(47)	0.3164(10)	0.4416(5)	0.222(1)	14.4(3)
C(48)	0.2734(9)	0.3808(6)	0.240(10)	13.0(3)
C(49)	0.2926(10)	0.3332(4)	0.175(1)	11.5(3)
C(50)	0.3556(10)	0.3445(4)	0.0951(9)	11.4(3)
C(51)	0.3986(8)	0.4041(5)	0.0729(7)	10.1(2)
C(52)	0.3808(8)	0.4538(4)	0.134(1)	11.3(2)
H(1)	-0.258(5)	0.326(2)	0.090(5)	4(1)
H(2)	-0.251(5)	0.428(2)	-0.014(5)	7(1)
H(3)	-0.073(5)	0.516(2)	0.148(5)	7(1)
H(4)	0.143(5)	0.558(2)	0.392(5)	5(1)
H(5)	0.320(5)	0.555(2)	0.629(5)	6(1)
H(6)	0.302(5)	0.449(2)	0.725(5)	6(1)
H(7)	0.040(5)	0.316(2)	0.797(5)	2(1)
H(8)	-0.088(5)	0.345(2)	0.905(5)	5(1)
H(9)	-0.434(5)	0.319(2)	0.474(5)	4(1)
H(10)	-0.303(5)	0.291(2)	0.383(5)	2(1)
H(11)	-0.524(5)	0.353(2)	0.745(5)	9(1)
H(12)	-0.511(5)	0.383(2)	0.593(5)	8(1)
H(13)	-0.551(5)	0.328(3)	0.603(6)	8(1)
H(14)	-0.306(5)	0.050(2)	0.424(5)	7(1)

表 2-30. の続き。

atom	x	y	z	B _{eq}
H(15)	-0.313(5)	-0.056(2)	0.324(5)	5(1)
H(16)	-0.139(5)	-0.066(2)	0.255(5)	6(1)
H(17)	0.081(5)	-0.016(2)	0.227(5)	7(1)
H(18)	0.258(5)	0.075(2)	0.252(5)	8(1)
H(19)	0.261(5)	0.172(2)	0.348(5)	5(1)
H(20)	0.306(5)	0.209(2)	0.689(5)	2(1)
H(21)	0.434(5)	0.184(2)	0.910(5)	6(1)
H(22)	0.096(5)	0.156(2)	0.992(5)	5(1)
H(23)	-0.046(5)	0.183(2)	0.757(5)	2(1)
H(24)	0.529(5)	0.138(2)	1.269(5)	9(1)
H(25)	0.506(5)	0.113(2)	1.112(5)	10(1)
H(26)	0.548(7)	0.197(3)	1.173(7)	12(2)
H(27)	0.6145	0.1893	0.6706	7.2406
H(28)	0.7268	0.2107	0.9216	10.5078
H(29)	0.7729	0.1194	1.0721	11.6831
H(30)	0.6642	0.0142	0.9482	11.6831
H(31)	0.5896	0.0032	0.6946	12.3194
H(32)	0.5762	0.0844	0.5701	10.7234
H(33)	0.3174	0.4748	0.2972	8.6634
H(34)	0.2398	0.3657	0.3071	12.2795
H(35)	0.2757	0.2874	0.1849	11.0513
H(36)	0.3666	0.3193	0.0097	7.2406
H(37)	0.4138	0.4083	-0.0286	7.2406
H(38)	0.4074	0.4994	0.1121	9.1096

$$B_{eq} = \frac{8}{3}\pi^2(U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aa^*bb^* \cos \gamma + 2U_{13}aa^*cc^* \cos \beta + 2U_{23}bb^*cc^* \cos \alpha)$$

表 2-31. 二量体 17b の結合長。

atom	atom	distance	atom	atom	distance
O(1)	C(1)	1.202(4)	O(2)	C(3)	1.211(4)
O(3)	C(17)	1.369(4)	O(3)	C(20)	1.403(7)
O(4)	C(21)	1.213(4)	O(5)	C(23)	1.203(4)
O(6)	C(37)	1.360(4)	O(6)	C(40)	1.421(7)
C(1)	C(2)	1.557(4)	C(1)	C(12)	1.493(5)
C(2)	C(3)	1.548(4)	C(2)	C(14)	1.546(4)
C(2)	C(22)	1.587(4)	C(3)	C(4)	1.484(5)
C(4)	C(5)	1.372(5)	C(4)	C(13)	1.411(5)
C(5)	C(6)	1.404(6)	C(6)	C(7)	1.350(7)
C(7)	C(8)	1.411(6)	C(8)	C(9)	1.423(6)
C(8)	C(13)	1.428(5)	C(9)	C(10)	1.348(6)
C(10)	C(11)	1.409(6)	C(11)	C(12)	1.378(5)
C(12)	C(13)	1.412(5)	C(14)	C(15)	1.385(5)
C(14)	C(19)	1.390(5)	C(15)	C(16)	1.385(5)
C(16)	C(17)	1.390(5)	C(17)	C(18)	1.381(5)
C(18)	C(19)	1.390(5)	C(21)	C(22)	1.546(5)
C(21)	C(32)	1.482(5)	C(22)	C(23)	1.557(4)
C(22)	C(34)	1.547(4)	C(23)	C(24)	1.491(5)
C(24)	C(25)	1.375(5)	C(24)	C(33)	1.414(5)
C(25)	C(26)	1.413(6)	C(26)	C(27)	1.361(6)
C(27)	C(28)	1.415(6)	C(28)	C(29)	1.413(6)
C(28)	C(33)	1.433(5)	C(29)	C(30)	1.354(7)
C(30)	C(31)	1.403(6)	C(31)	C(32)	1.370(5)
C(32)	C(33)	1.411(5)	C(34)	C(35)	1.394(5)

表 2-31 の続き。

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(34)	C(39)	1.388(5)	C(35)	C(36)	1.384(5)
C(36)	C(37)	1.382(6)	C(37)	C(38)	1.396(6)
C(38)	C(39)	1.372(5)	C(41)	C(42)	1.31(1)
C(41)	C(46)	1.31(1)	C(42)	C(43)	1.31(1)
C(43)	C(44)	1.34(1)	C(44)	C(45)	1.36(1)
C(45)	C(46)	1.34(1)	C(47)	C(48)	1.33(1)
C(47)	C(52)	1.38(1)	C(48)	C(49)	1.32(1)
C(49)	C(50)	1.29(1)	C(50)	C(51)	1.32(1)
C(51)	C(52)	1.32(1)			

第3章 6-オキソフェナレノキシラジカル

6-オキソフェナレノキシラジカル2は、フェナレニルラジカル1¹⁾を基盤として分子設計された新規中性ラジカルである。拡張された奇交互共役系と非共有電子対を持つ酸素の導入により、ラジカル種の熱力学的安定性の増大と大きなスピン分極の誘発が期待される。

第2章では、同じく1から分子設計した3-オキソフェナレノキシラジカル3について示した。3-オキソ体3は1とは逆のスピン密度やSOMOの係数の分布を持つラジカルであることがESRスペクトルの測定などによって示された。

6-オキソフェナレノキシラジカル2は、3-オキソ体3と同様に1とは逆のスピン密度やSOMOの係数の分布を持つラジカルであることが予測される。また6-オキソ体2は、3-オキソ体3よりも共役系が拡張されており、熱力学的に安定化されていることが予測される(下に詳述)。

第3章では、大きなスピン分極が生じ分子磁性体の構成成分として期待されるとともに、フェナレニルラジカル1とは逆のスピン密度を持つ6-オキソフェナレノキシラジカル2の電子構造の特色について示し、その発生、単離を検討するとともにESRスペクトルによるラジカルの検出の結果について示す。

第1節 6-オキソフェナレノキシラジカルの電子構造

分子軌道計算の概要

分子軌道計算はHMO-McLachlan法²⁾、PM3法³⁾、INDO法⁴⁾を用いて行った。PM3法、INDO法ではフェナレンジオニル骨格については平面とし、 C_{2v} の対称性を保持するとしてPM3法を用いて構造の最適化を行い、その結果に対してスピン密度計算を行った。さらに、対称性と平面性を保持しないとして構造の最適化を行い、同様にスピン密度計算を行った。6-オキソフェナレノキシラジカル2では両者の最適化構造、スピン密度分布、軌道準位などの結果にほとんど差異はなく、平面性と対称性の仮定は無理がないことを示した。軌道準位の検討は、INDO法による計算の結果に基づいて行った。ここでは特に π 性の軌道に注目した。

電子構造の特性・スピン密度分布

6-オキソフェナレノキシラジカル2の共鳴構造式を考えると、スピン密度は β 位(2、5、8位)、 α 位(3a、6a、9a位)および酸素上に大きく存在することが予想される(スキーム3-1)。これは、フェナレニルラジカル1の場合にはスピン密度が α 位に存在することとは対照的である。6-オキソ体2は1とは逆のスピン密度の分布を持つラジカルであり、これは2の電子構造のもっとも大きな特徴である。さらに6-オキソ体3は、先の3-オキソ体3に比べスピンが分子全体に広く非局在化することが予想され、2よりも熱力学的、速度論的安定性の増大が期待される。6-オキソ体2の共鳴構造式から、7、8、9、9a、9b、6aの6炭素で安定なベンゼンの共鳴構造を書くことができることがわかる。7、8、9位でこの安定なベンゼン構造の共役を崩すような反応がおこる可能性は低いと考える。すなわち2の電子構造をもっとも特徴的に示す共鳴構造式は2とであると考えられる。さらに、2、5位のスピン密度が高くなることが予想され、会合(二量化)、付加、置換などの反応はこの2、5位で起こりやすくなることが考えられる。

以上のことは分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果からも支持される(表3-1)。HMO-McLachlan法の結果では、2、5位と酸素上のスピン密度が高くなっている。スピンは分子全体に広く非局在化していることがわかる。7、8、9、9a、9b、6aの6炭素で書ける安定なベンゼンの構造部分のスピン密

度は小さい。これらの結果は共鳴構造式 2 とに特徴づけられる。

PM3法の結果はs軌道ならびに p_x 、 p_y 軌道のスピン密度は p_z 軌道のものに比べ小さく2が π ラジカルであることを示している。スピン密度は2、5位と3a位で大きくなっている。スピン密度の符号を見ると、大きなスピン分極が生じていることがわかる。PM3法の結果ではかなり大きな負のスピン密度が生じており、分子全体にスピン密度が広く非局在化しているという結果を得た。

INDO法の場合でも2は π ラジカルであるという結果を示した。INDO法では、酸素上に最も大きな正のスピン密度が存在し、ついで2、5位や3a位に大きな正のスピン密度が存在していることがわかる。またスピン密度の符号から、大きなスピン分極が生じていることがわかる。スピン密度は分子全体に広く非局在化している。

分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果から2は π ラジカルであることが示された。そこで次に2の π 軌道に注目し、その電子構造について検討する。検討にはHMO法の結果を用いた(図3-1)。ラジカル2では、 β 位(2、5、8位)とb位(9b位)に大きなSOMOの係数が存在することがわかる。これは1の場合には α 位のみが存在することとは対照的であり、これは2の電子構造の最も大きな特徴である。

ここでラジカル2のスピン構造について第1章で示したMoffittの理論⁵⁾を用いて考察する。6-オキソフェナレノキシルラジカル2は奇数個の原子(炭素と酸素)からなるためにグラフ理論から図3-2の(1)のようなスピン構造が予想される。しかしHMO法で計算したラジカル2のSOMOの係数の分布を見ると、1、6位にも係数が存在し、またHMO-McLachlan法のスピン密度計算の結果でも1、6位に正のスピン密度が存在するために(7)のようなスピン構造も考えられる。これは酸素の導入による影響であり、炭化水素ラジカルの場合のように単純にそのスピン構造を予測することはできないと考える。図3-2にはラジカル2のHMO法を用いて求めた非制限的 π -MOの軌道準位にDOS(Different Orbital for Different Spin)形式を用いて下から電子をつめた基底二重項状態の電子配置を示した。図3-1に示したようにラジカル2の ψ_0 (SOMO)に α スピンが存在すると、2、3a、5、7、9位の炭素ならびに酸素上で α スピンの密度が高まる。ここで非局在型の分子軌道を原子軌道基底のスレーター行列式に成分分解して、多電子系population解析を行うことにより、任意の局在スピン構造の寄与の度合いについて定量的に考察した。分子の対称性と基底二重項状態であることを仮定して任意に予想し、そのスピン構造の寄与の度合いをHMO法で求めた分子軌道の係数を用いて求めた。図3-2にその結果を示す。グラフ理論から予測されるような(1)のようなスピン構造の寄与が大きいことが示された。逆にフェナレニルの電子構造に対応する(12)のような電子(スピン)構造の寄与は小さいことがわかる。また非対称にスピンを配列した場合の(16)のようなスピン構造の寄与も存在することが示された。これはラジカル2のSOMOの係数分布から予想されるように、1、6位の炭素上に α スピンを置いたような電子構造の寄与も小さいが存在することを示しており、ヘテロ原子である酸素の導入の影響が現れていると考える。

以上のようにラジカル2では奇交互炭化水素の特性を反映して、大きなスピン分極を生じていることが示された。ラジカル2はフェナレニルラジカル1とは異なる新しい π 共役電子系を持つラジカルであり、これまで広範に研究されている1とは異なった物理的性質や化学的性質を示すことが予想される。また6-オキソ体2は、同様の電子構造を持つ3-オキソ体3の共役拡張系として有機化学的にも非常に興味深い化学種である。

電子構造の特性・軌道準位

次にラジカル2の軌道準位について検討する。図3-3にINDO法で計算した2の軌道準位を示す。スピン密度計算の結果から2は π ラジカルであることが示された。各軌道準位の係数を見ると、その骨格の平面性と対称性を仮定した場合でも、その仮定をはずした場合でも、 π 性の軌道と σ 性の軌道はだいたい分離している。ここでは π 性の軌道を選び、SOMO付近の軌道のみを示した。

スピン分極が生じることにより、 α スピンを持つ電子の軌道と β スピンを持つ電子の軌道とにエネルギー差が生じている。ラジカル 2 では、 β スピンを持つ電子の NHOMO のエネルギーが α スピンの電子の SOMO のエネルギーよりも少し低い非常に接近していることがわかる。これは第 1 章にも示したように有機強磁性体を構成する成分として有利な点である。

第2節 6-オキソフェナレノキシルラジカルの発生、単離の検討

まず、6-オキソフェナレノキシルラジカル2を6-ヒドロキシフェナレノン6の酸化反応により発生、単離を検討した結果について示す。

ラジカル2の対応する閉殻化合物6は母体6aも含めて、各種の誘導体が既知物である。しかしその種類は先の3-ヒドロキシフェナレノン誘導体7に比べ少ない。

共鳴構造式や分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果から2では、スピン密度の高い2、5位で会合(二量化)、付加、置換などの反応がおこる可能性が高いことが予想された。ラジカル2を安定化し単離するための方策として、この2、5位の炭素を立体的に保護するか、2、5位および酸素上のスピン密度を電子的に下げることが挙げられる。すなわち、

- 1) 2、5位へかさ高い置換基を導入し、2、5位ならびに酸素上での会合(二量化)、付加、置換などの反応を抑制する。具体的には t -ブチル基のような置換基の導入が考えられる。
- 2) 2、5位へ共鳴効果や誘起効果の期待できる置換基を導入し、2位や酸素上のスピン密度を減少させ、これらの位置での反応を抑制する。具体的には、フェニル基などのような共役系の置換基や、電子供与性置換基、電子吸引性置換基の導入が考えられる。
- 3) ラジカル2の7、8、9位に共鳴効果や誘起効果の期待できる置換基を導入する。置換基の電子効果により2の分子全体にスピン密度を非局在化させ、熱力学的、速度論的に安定化させるとともに、2、5位や酸素上での反応性の減少をねらった方法である。

のような分子設計指針が考えられる。特に立体的効果だけではなく、SOMOの係数の大きい2、5位への共役系、あるいは電子供与性、電子吸引性置換基の導入は2の安定性に大きく関与することが考えられ、置換基の選択如何では非常に有効な手段であろうと考える。

そこで母体の6-ヒドロキシフェナレノン6aとともに2、5位に適当な置換基を導入した誘導体6を合成し、その酸化反応を検討することを計画した。酸化反応中の挙動やその生成物の構造からラジカル2の生成条件や安定性に関する基礎的な知見を得ることを目的として、その酸化反応を検討した(スキーム3-2)。酸化反応の条件は第2章に示した3-ヒドロキシフェナレノン誘導体7の酸化反応の場合に準じて選択した。溶媒は凍結脱気法、あるいはアルゴンのバブリングにより脱酸素したものをを用いた。

3-2-1 母体6-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応

母体6-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応

まず、母体の6-ヒドロキシフェナレノン6aの酸化反応を検討し、その反応の挙動や生成物の構造などから6-オキソフェナレノキシルラジカルに関する知見を得た。

母体6aは文献記載の方法に従い合成した⁶⁾(スキーム3-3)。同定はNMRスペクトル、赤外吸収スペクトル、マススペクトル(EI)の測定により行った。

母体6aはベンゼン、トルエン、クロロホルム、アセトンのような溶媒にきわめて難溶であった。そこで6aの酸化反応は懸濁溶液で行った。まず6aをアセトン⁷⁾の懸濁溶液中で二酸化鉛と反応させた。TLC上で3日程度で原料は消失したが、その大部分が紫色の不溶性固体となった。TLC上では原料より低極性の新しいスポットが現われた(黄色蛍光)。溶媒と二酸化鉛ならびに紫色の不溶性固体を除去した後、微量のアセトン溶分をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製すると黄色油状物が得られた。¹H-NMRスペクトル、マススペクトル(FAB)により生成物の構造の決定を試みたが未決定である。クロロホルム中⁸⁾、ベンゼン中でも同様の挙動が見られた(スキーム3-4)。

次に6aをベンゼンと水の2層中で室温下、大過剰のアルカリ性フェリシアン化カリウムと反応させた。この場合は、6-ヒドロキシフェナレノンはアルカリ性水溶液中に溶解し、見かけ上均一系の反応と

なる。しかし長時間反応させても水溶液中の6-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種の紫色は消えず、またベンゼン層には極微量の生成物しか抽出されてこなかった。反応中のTLCの挙動や生成物の構造については先の場合と同様であった(スキーム3-4)。

以上のように母体6aの酸化反応による挙動や生成物からラジカル2aの生成の有無を含め、その情報を得ることは困難であった。その原因としては先の母体の3-ヒドロキシフェナレノンの場合と同様に母体6aの各種の有機溶媒への溶解度の低さや、ラジカル2aの安定性の低さが考えられる。

これらの問題点を解決する手段として適当な置換基の導入が考えられる。置換基の導入により出発物質6の溶解度が向上し、その酸化反応の条件のバリエーションを増やすことが期待できる。酸化反応中の挙動や生成物に関する情報を得る上でも有利な点が多い。また電子的、立体的効果を考慮した置換基の導入は誘導体6の酸化反応性、ラジカル2の安定性の増大に効果をもたらすことが期待できる。

以上の観点から次に置換基を導入した誘導体6の合成とその酸化反応によるラジカル2の発生を検討した。

3-2-2 2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応

現在までに我々のグループでは2、5-ジメチル(6b)、7、9-ジメチル(11a)、7、8、9-トリメチル(11b)-6-ヒドロキシフェナレノン誘導体の合成法を確立している(スキーム3-5)。分子設計指針から6-オキソフェナレノキシルラジカルではその2、5位の反応性が高いことが示唆された。置換基の導入位置は、分子の対称性と先の分子設計指針を考慮すると、その2、5位が適当と考える。そこですでに合成法の確立している2、5-ジメチル置換体6bを出発物質に用い、酸化反応を検討した。メチル基は立体的にさほど大きくないため、立体的安定化の寄与は小さいと考えられる。またメチル基では共鳴効果、誘起効果による電子的な安定化は期待できない。しかしメチル基は6-オキソフェナレノキシル骨格の電子構造に対し摂動が小さいと考えられ、その電子構造に関する知見を得るには有利であると考えられる。

2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応

2、7-ジメチル-3、6-ナフタレンジオール14は、2、7-ナフタレンジオール8を出発原料とし、4段階で合成した⁹⁾。母体6aの場合の方法⁶⁾に従い、2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン6bを合成した(収率40%)⁹⁾(スキーム3-6)。同定はNMRスペクトル、赤外吸収スペクトル、マスマスペクトル(EI、FAB)の測定により行った。

2、5-ジメチル置換体6bの各種溶媒への溶解度は、母体6aに比べると向上したが、ベンゼンやトルエンのような溶媒への溶解度は低かった。そこで6bの溶解度が少しでも高い溶媒を選択し、酸化反応の様子を検討した。溶媒と酸化剤は次のように選択した。

炭酸銀	クロロホルム ⁸⁾
二酸化鉛	クロロホルム
二酸化鉛	アセトン ⁷⁾

これらの条件はフェノール誘導体の酸化反応の条件を参考にして選択したものである。

クロロホルム中(飽和溶液)で過剰の炭酸銀を加えると、室温下でTLC上で2-3時間で出発物質6bは消失し、新しいスポットが生じた。終夜攪拌し、反応を完了させた後、溶媒と炭酸銀を除き、シリカゲルクロマトグラフィーで精製するとこのスポットに対応する生成物は赤橙色の固体として得られた。生成物の構造は各種スペクトルデータより決定した。マスマスペクトル(FAB)では出発物質の二量体に相当するピークが観測された。¹H-NMRスペクトルでは出発物質の水酸基のシグナルは観測されなかつ

た。芳香族領域の全ての種類の水素のシグナルが観測された。二量体を構成するフェナレノン骨格のそれぞれの水素は非等価に観測された。メチル基に相当するシグナルは2種類しか観測されず、代わりにメチレンに相当するシグナルが2種類観測された。 ^1H -NMRスペクトルの結果から、この二量化反応にはメチル基が関与していることがわかった。 ^{13}C -NMRスペクトルでは30本のシグナル(CH_3 :2本、 CH_2 :2本、 CH :10本、4級:16本)が観測された。 CH 炭素は全て芳香族領域に観測された。カルボニル炭素の領域には3本の4級炭素のシグナルが観測された。また152 ppmと81 ppmに4級炭素のシグナルが観測されたが、これらはそのケミカルシフトから酸素が結合した sp^2 、 sp^3 炭素であると考えられる。2次元NMRスペクトルの測定結果もあわせ、この二量化生成物の構造を15であると決定した(収率76%)。

一方、アセトン中(飽和溶液)で過剰の二酸化鉛を加えると、やはり室温下TLC上で2-3時間で出発物質**6b**は消失し、新しいスポットが生じた。終夜攪拌し、反応を完了させた後、溶媒と二酸化鉛を除き、シリカゲルクロマトグラフィーで精製するとこのスポットに対応する生成物は黄褐色の固体として得られた。生成物の構造は各種スペクトルデータより決定した。マススペクトル(FAB)では出発物質の二量体に相当するピークが観測された。 ^1H -NMRスペクトルでは出発物質の水酸基のシグナルは観測されなかった。この場合も二量体を構成するフェナレノン骨格のそれぞれの水素は非等価に観測された。芳香族領域では出発物質の6-ヒドロキシフェナレノンの3(5)位に相当するシグナルが1種類消失していた。メチル基に相当するシグナルは3種類しか観測されず、代わりにメチレンに相当するシグナルが1種類観測された。 ^1H -NMRスペクトルの結果より、この二量化反応にはメチル基とフェナレノンの3(5)位が関与していることがわかった。 ^{13}C -NMRスペクトルでは29本のシグナル(CH_3 :3本、 CH_2 :1本、 CH :9本、4級:16本)が観測された。4級炭素のシグナルが1本確認できなかったが、重なっているためか強度が小さかったためと考えられる。マススペクトルの結果からも、この二量化反応において減炭素反応が生じているとは考えにくい。 CH 炭素は全て芳香族領域に観測された。カルボニル炭素の領域には3本の4級炭素のシグナルが観測された。また159 ppmと147 ppmに4級炭素のシグナルが2本観測されたが、これらはそのケミカルシフトから酸素が結合した sp^2 炭素であると考えられる。一方、先の15と比べ45 ppmと高磁場に4級炭素のシグナルが観測された。2次元NMRスペクトルの測定結果もあわせ、この二量化生成物の構造を16であると決定した(収率56%)。なおこの16はクロロホルム中で酸化剤に炭酸銀を用いた酸化反応の粗生成物中にも微量含まれていることが ^1H -NMRスペクトルで確認された。さらにクロロホルム中で過剰の二酸化鉛を酸化剤に用いて反応させた場合にも15が生成した(収率75%)。この場合にも微量の16が粗生成物中に含まれていることが ^1H -NMRスペクトルで確認された(スキーム3-7)。また、いずれの場合にもTLC、クロマトグラフィーで赤色油状物ならびに紫色の不溶性固体が生成したがその構造は決定できなかった。

酸化反応生成物(二量体)の生成機構

今回得られた二量化生成物15、16は、ベンジル位に相当するメチル基、あるいはそれから誘導されたベンジルラジカルの反応性が高いために生成したと考える。まず水酸基が酸化され、目的とするラジカル**2b**が生成した後、メチル基の水素を引き抜いてベンジルラジカル17に変化する。このベンジルラジカルが二量化し、再び過剰の酸化剤により水酸基が酸化され酸素ラジカルとなり、6-オキソフェナレノキシル骨格のスピン密度の高い2(5)位と酸素との間で結合を生じると15が生成する。一方17と**2b**のスピン密度の高い2(5)位との間で二量化した後、再び過剰の酸化剤により一方(ベンジルラジカルであった方)の水酸基が酸化され、生成したこの酸素ラジカルがもう一方の6-オキソフェナレノキシル骨格の3(5)位で置換反応が生じると16が生成する。両者の反応にはラジカル**2b**から生成した o -キノンメチド構造の中間体18を経由して進行しているとも考えられる(スキーム3-8)。

二量化生成物15、16の酸素官能基周りの部分構造に相当する化合物は、オルト位にメチル基の存

在するフェノール誘導体の酸化反応により生成することが報告されている。第1章にも示したように二量化生成物16の部分構造に相当するスピロピラン型の化合物20¹⁰⁾は、2、4、6-トリ-*t*-ブチル-6-メチルフェノール19の酸化銀、フェリシアン化カリウム、2、4、6-トリ-*t*-ブチルフェノキシルを用いた酸化反応により生成する。著者らは、その中間体として対応するフェノキシラジカルを経由した反応性の高い o -キノンメチド21の生成を示唆している(スキーム3-9)。一方、二量化生成物16の部分構造に相当するキサンテノン型の化合物23¹¹⁾は、2、6-ジメチル-3、4、5-トリプロモフェノール22a、あるいは2、6-ジメチル-3、4-ジプロモフェノール22bのHMP T中、カリウム-*t*-ブトキシドの存在下でヨウ素との反応により生成することが報告されている。著者らはこの反応がラジカル機構ではなく、フェノキシドアニオンを経由して生成する反応性の高い o -キノンメチド24を中間体とした反応機構を示唆している(スキーム3-10)。

この二量化反応はラジカル2の共鳴構造式による考察や分子軌道法によるスピン密度計算の結果から予想されるように2(5)位と酸素上で起こっており、中間体として2が生成していることを強く示唆する結果である。また上述したようなフェノール誘導体の酸化反応の生成物は、酸化反応の条件が異なるが、15と16の生成の中間体としてラジカル2bが関与していることを支持する。反応性の高いベンジル位に相当するメチル基が存在するために複雑な二量化反応をおこし15、16を与えたと考えられる。

また厳密な比較はできないが、2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン6bは3-ヒドロキシフェナレノン誘導体7に比べ酸化されやすいことが酸化反応中のTLCなどの挙動より示唆された。6-オキソ体2の発生、単離のための6-ヒドロキシフェナレノン誘導体6の酸化反応の条件は3-ヒドロキシフェナレノン誘導体7の酸化反応条件に比べかなり穏やかにすることができそうである。今後、適当な誘導体6の合成に加え、酸化反応の条件(温度、酸化剤など)を検討する必要があると考えている。

第3節 6-オキソフェナレノキシルラジカル の ESR スペクトル による観測

次に6-オキソフェナレノキシルラジカル 2 の ESR スペクトル による直接観測の結果について述べていく。ESR スペクトル による観測結果から得られるラジカル 2 の電子構造に関する知見は単離の検討において非常に重要な情報となる。また先の3-オキソ体 3 との直接的な比較は困難であろうが、ESR スペクトルの測定条件の違いからラジカル 2 の安定性についての知見を得ることが可能であると考えられる。

ここでは以下のような方法でラジカル 2 を発生させ、ESR スペクトル による検出を検討した。

1) 2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 6 b の酸化反応

2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 6 b の酸化反応で得られた二量化生成物 15、16 はベンジル位に相当するメチル基が反応に関与しており、単純に熱分解反応を行ってもラジカル 2 b が発生するとは考えにくい構造をしている。そこで第2章に示した2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 4 の二量体 5 の熱分解反応のような方法は考慮からはずした。

ここでは ESR チューブ 中で 6 b と酸化剤を反応させ、ラジカル 2 b の発生と ESR スペクトル による測定を検討する。ESR スペクトル により 2 b を直接観測すれば、二量化生成物 15、16 の生成に 2 b が関与する反応機構を支持することになる。2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 6 b の場合には高温域で酸化反応を行ったとしても生成した 15、16 の熱分解反応により再びラジカル 2 b が生成する可能性は低いと考えられる。

第2章に示した2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル 4 の場合とは異なり、ラジカル 2 b ではフェニル基のような共役系の置換基を含んでいないので、6-オキソフェナレノキシル骨格の電子密度に関する情報が得られることが期待できる。ただし置換基がメチル基であるために、フェニル基の場合ような共鳴効果によるラジカル種の安定化は望めない。

2) 母体の6-ヒドロキシフェナレノン 6 a の酸化反応

6-オキソフェナレノキシルラジカル 2 では、スピン密度がもっとも高いと考えられる2、5位の情報が興味深い。2、5位の水素による超微細結合定数を観測するために、母体 6 a の酸化反応によるラジカル 2 a の発生と ESR スペクトル による観測を検討する。しかし2、5位を水素（無置換）とすると2の安定性が低くなり、ESR スペクトル による観測が可能であるほどの寿命が存在するかどうか問題となる。

さらに、1)、2)に示した ESR スペクトル によるラジカル種の観測実験は、3-ヒドロキシフェナレノン 3 の酸化反応による ESR スペクトル の測定の場合と同様に6-ヒドロキシフェナレノン 6 の酸化反応性、ラジカル 2 の発生条件や安定性に関する情報を収集する目的も含まれている。これらの情報はラジカル 2 の単離を検討していく時の反応条件の参考となるものである。

3) 母体の6-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種 25¹²⁾ の1電子酸化反応 (スキーム3-11)

アニオン種の1電子酸化反応には酸化剤を用いる方法もあるが、ここでは電気化学的にアニオン種 25 を酸化し、中性ラジカル 2 a へと導く方法を用いる。

3-3-1 2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応による2、5-ジメチル-6-オキソフェナレノキシルラジカル の発生と ESR スペクトル による観測

測定結果

サンプルには2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン **6 b** の過飽和（懸濁）溶液に細かく粉碎した二酸化鉛を加えたものを用いた。過飽和溶液を用いることの利点と問題点については第2章で述べた。溶媒にはトルエン、1-メチルナフタレン、ジフェニルエーテルを用いた。溶媒の選択の条件については第2章に示した。これらの溶媒に対する **6 b** の溶解度はさほど高くはなかったが、溶液が着色する程度に溶解した。

測定条件（酸化剤、溶媒、測定温度の範囲）を以下に示す。

1) 二酸化鉛	トルエン	-70 ~ 90℃
2) 二酸化鉛	1-メチルナフタレン	30 ~ 170℃
3) 二酸化鉛	ジフェニルエーテル	50 ~ 170℃

1) の場合、低温域ではシグナルは全く観測されなかった。シグナルは90℃で観測された。しかし超微細結合定数の測定が可能であるほどのシグナルの強度ではなかった。2) の場合には、溶液中の沈殿によるノイズにシグナルが重なったためシグナルの見え始める温度ははっきりしなかったが、50℃付近からシグナルが検出された。この温度は第2章に述べた2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応の場合に比べ著しく低い。シグナルの強度が十分に大きくなる温度まで加熱した後、超微細結合定数の測定を行った。測定には100℃を選択した。この程度の温度では時間を追うにつれシグナルの強度が減少し、消失した。測定後の試料は二酸化鉛が沈殿していたが、未反応の2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン **6 b** は全て消失し、溶液が赤橙色に着色していた。3) の場合にもシグナルは50℃以上で観測された。観測されたスペクトルは2) の場合と同様のものであった。2) と3) では溶媒の違いによる際だった差は見られなかった。そこで以下には、2) の場合のスペクトルについて解析を行った結果について述べる。

観測されたスペクトルはシミュレーションの結果なども参考にして、セブテット（0.735 mT）、トリプレット（0.225 mT）、ダブレット（0.150 mT）、トリプレット（0.075 mT）と解析された（表3-2）。図3-4、5に実測のESRスペクトルと上記の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトルを並べて示す。最初のセブテットは2つのメチル基の計6つの水素による超微細結合であると考えられる。残りの超微細結合は、フェナレニル骨格の水素によるものであると帰属される。以上の考察から、この時観測されたスペクトルは2、5-ジメチル-6-オキソフェナレノキシルラジカル **2 b** のものであると結論した（スキーム3-12）。

観測されたラジカル種のHMO-McLachlan 法を用いた帰属

観測されたラジカル種の水素による超微細結合定数の帰属を行うためにHMO-McLachlan 法²⁾によるラジカル **2 b** のスピン密度計算を行った。表3-2にはHMO-McLachlan 法により計算した各炭素上のスピン密度の計算結果をもとにMcConnell の式¹³⁾に従って計算した各炭素上の水素による超微細結合定数の値を予測したものを示した。これらの値は実測の超微細結合定数と非常に一致を示した。

HMO-McLachlan 法によるスピン密度計算の結果は、今回観測されたラジカル種が目的とするラジカル **2 b** であることを強く示唆するものであった。

2、5-ジメチル-6-オキソフェナレノキシルラジカルの電子構造に関する考察

HMO-McLachlan 法²⁾を用いたスピン密度計算の結果は、実測のESRスペクトルとよい一致を示した。ラジカル **2 b** においては、2、5位と3a位ならびに酸素上のスピン密度が高くなっていることがわかる（表3-3）。これはフェナレニルラジカル1の場合とは対照的である。スピンはラジカル種全体に広く非局在化しているという結果を得た。またラジカル **2 b** のg値は2.0061と通常の炭素ラジ

カル¹⁴⁾に比べ大きい。これはオキシル構造 **2 b** α の寄与を示唆するが、スピン密度計算の結果はこれを支持する。メチル基の効果は大きくないようで、スピン密度やSOMOの係数の分布は、母体のラジカル **2 a** の場合と同様であった。

次に構造の最適化を伴う分子軌道計算によりラジカル **2 b** の電子構造について検討を行った(表3-3、4)。計算は、PM3法³⁾、INDO法⁴⁾を用いて行った³⁰⁾。PM3法、INDO法ではフェナレンジオニル骨格については平面とし、 C_{2v} の対称性を保持するとしてPM3法を用いて構造の最適化を行い、その結果に対してスピン密度計算を行った。さらに対称性と平面性を保持しないとして構造の最適化を行い、同様にスピン密度計算を行った。この時、両者の最適化構造、スピン密度分布、軌道単位などの結果にはほとんど差異はなく、平面性と対称性の仮定は無理がないことを示した。

PM3法の結果ではs軌道ならびに p_x 、 p_y 軌道のスピン密度は p_z 軌道のものに比べ小さく**2 b**は π ラジカルであることを示している。スピン密度はラジカル種全体に非局在化して分布している。メチル基は電子系にそれほど大きな摂動を与えていないようであり、スピン密度分布の様子は母体**2 a**の結果と同様である。スピン密度分布の符号を見るとフェナレニルラジカル1とは逆の様相を示しており、 β 位と α 位に α スピンが存在している。PM3法の結果ではかなり大きな負のスピン密度が生じているという結果を得た。

INDO法の場合でも**2 b**は π ラジカルであるという結果を得た。メチル基は電子系にそれほど大きな摂動を与えていないようであり、スピン密度分布の様子は母体**2 a**の結果と同様である。これはフェナレニルラジカル1の場合とは逆の分布であり、また大きなスピン分極を生じているという結果を得た。

以上の結果からラジカル **2 b** は、フェナレニルラジカル1とは逆のスピン密度分布を持つラジカルであることが示された。これは6-オキソフェナレノキシルラジカルの電子構造の最大の特徴である。

また6-オキソ体**2**では、3-オキソフェナレノキシルラジカル3に比べ、スピン密度やSOMOの係数がフェナレンジオニル骨格に広く分布していることが示された。このような共役系の拡張によるスピン密度の非局在化の効果により**2**、5-ジメチル-6-オキソ体**2 b**は2-フェニル-3-オキソ体**4**よりも安定化されていると考えられる。6-オキソ体**2**ではスピン密度やSOMOの係数が3-オキソ体**3**以上に広く分子全体に分布していることから、置換基の導入による分子設計も多様に考えられる。今後ラジカル**2**の単離をめざし、さらに検討を進めていくことを計画している。

3-3-2 母体の6-オキソフェナレノキシルラジカルのESRスペクトルによる観測の検討

母体の6-ヒドロキシフェナレノン**6 a**の酸化反応を行った場合には、ラジカル**2 a**の発生を示唆するような結果は得られなかった。この原因として**6 a**の酸化反応性の低さとラジカル**2 a**の安定性の低さが考えられることを示した。

ESRスペクトルではごく少量のラジカル種が存在する場合でもこれを検出することが可能である。そこで次に、反応中の挙動に関する情報を得る目的でESRチューブ中で母体**6 a**の酸化反応を行い、反応に関与するラジカル種の有無やその検出について検討を行った。

母体の6-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応による6-オキソフェナレノキシルラジカルの発生とESRスペクトルによる観測の検討

測定結果

サンプルには**6 a**の過飽和(懸濁)溶液に細かく粉碎した酸化剤を加えたものを用いた。酸化剤には二酸化鉛と過酸化ニッケルの2種類を用いて検討を行った。ラジカル**2 a**の場合にはその安定性が低いことが考えられるため、室温以下の低温域での測定も行った。溶媒として1-メチルナフタレン、ジフェ

ニルエーテル、トルエン、2-メチルテトラヒドロフランを用いた。これら溶媒に6 aは室温ではほとんど溶解しなかった。

測定条件（酸化剤、溶媒、測定温度の範囲）を以下に示す。

二酸化鉛	トルエン	-70 ~ 70℃
二酸化鉛	1-メチルナフタレン	30 ~ 170℃
二酸化鉛	ジフェニルエーテル	50 ~ 170℃
過酸化ニッケル	トルエン	-70 ~ 70℃
過酸化ニッケル	2-メチルテトラヒドロフラン	-70 ~ 60℃
過酸化ニッケル	ジフェニルエーテル	50 ~ 170℃

しかし、これらの条件下では、シグナルは全く観測されなかった。測定後の試料は、測定前とほとんど変化がなかった。100℃以下までしか加熱しなかった場合には未反応の6 aが沈殿し、溶液もほとんど着色していなかった。100℃以上に加熱した場合にも、未反応の6 aが沈殿し、ごくわずかに溶液が褐色に着色している程度であった。

以上のようにラジカル2 aを含め、ラジカル種をESRスペクトルにより全く検出することはできなかった（スキーム3-13）。

7、9-ジメチル-6-オキシフェナレノキシルラジカルのESRスペクトルによる観測の検討

母体の3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応の場合とは異なり、母体6 aの酸化反応によって非常に高感度であるESRスペクトルでラジカル種が全く観測されないという結果から、母体6 aの溶媒への溶解度の低さが最大の問題点であると考えた。

溶解度の向上には、置換基の導入が有効な手段である。この測定の目的はラジカル2のスピン密度が高いと予想される2、5位のスピン密度に関する情報を得ることにあるから、この2、5位が無置換であることが要求される。そこで7、9-ジメチル置換体10 aを用い、ラジカル26の発生とESRスペクトルによる検出を検討した。

測定結果

酸化剤には二酸化鉛を、溶媒にはジフェニルエーテルを用いた。7、9-ジメチル置換体10 aは、室温ではジフェニルエーテルにわずかに着色する程度に溶解した。

測定条件（酸化剤、溶媒、測定温度の範囲）を以下に示す。

二酸化鉛	ジフェニルエーテル	50 ~ 170℃
------	-----------	-----------

しかし、この条件下では、シグナルは全く観測されなかった。測定後の試料は、測定前とほとんど変化がなかった。未反応の10 aが沈殿し、ごくわずかに溶液が褐色に着色している程度であった。

7、9-ジメチル置換体10 aの酸化反応からもラジカル26を含めラジカル種を検出することはできなかった（スキーム3-13）。

ここでは特に、出発物質の6-ヒドロキシフェナレノン6の溶解度に注目した。しかしラジカル種のシグナルが全く検出されなかったことから、この原因は出発物質6 a、10 aの溶解度の低さだけではなく、その酸化反応性の低さやラジカル2 a、26などのラジカル種の安定性の低さにあると考えられる。今後これらの点を念頭に置き、出発物質として用いる誘導体6の検討とともに、溶媒の種類の検討

やより酸化力の強い酸化剤を選択するなどの検討が必要であると考える。

3-3-3 母体の6-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種の電解酸化反応による母体の6-オキソフェナレノキシラジカルの発生とESRスペクトルによる観測の検討

アニオン種の合成

出発物質に用いるアニオン種 $25^{12)}$ は、第2章に示した3-ヒドロキシフェナレノンの場合と同様の方法で合成した(スキーム3-14)。

ナトリウム塩 $25a$ の同定は、 1H -NMRスペクトル、赤外吸収スペクトルの解析により行った。再結晶による精製と単結晶の育成ならびに元素分析による組成確認を行うことを計画している。しかし、このナトリウム塩 $25a$ はジクロロメタンやアセトニトリルのような溶媒への溶解度がそれほど高くない。再結晶を検討したが分解し、現在のところ単結晶や微結晶は得られていない。

ナトリウム塩 $25a$ の溶解度の低さは、電解ESRスペクトル法やそれに先立つサイクリックボルタンメトリー法による酸化電位の測定などの物性測定において非常に不利な点である。そこで、溶解度を向上させる目的で対カチオンをテトラ- n -ブチルアンモニウムに交換した $25b$ を合成した。母体の3-ヒドロキシフェナレノンのテトラ- n -ブチルアンモニウム塩の場合には、反応の操作中に分解する場合があったが $25b$ ではそのようなことはなく、容易に合成することができた。テトラ- n -ブチルアンモニウム塩 $25b$ の同定は、 1H -NMRスペクトル、赤外吸収スペクトルの解析により行った。再結晶による精製と単結晶の育成ならびに元素分析による組成確認を行うことを計画している。テトラ- n -ブチルアンモニウム塩 $25b$ はジクロロメタン、アセトニトリル、THFのような溶媒に易溶であった。単結晶の育成をジクロロメタン、アセトニトリル中で検討したが分解し、現在のところ微結晶も得られていない。

母体の6-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種の酸化還元電位

電解ESRスペクトルの測定に先立ち、サイクリックボルタンメトリー法によりアニオン種 25 の酸化電位の測定を行った。

測定溶媒には、アセトニトリル、ジクロロメタン、THFなどを用いた。いずれの場合にも酸化側0V付近に非可逆な酸化波が観測された。一方、還元側には-2V付近に可逆な酸化還元波、-3V付近に非可逆な酸化還元波が観測された。

3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種の場合と同様に、還元側の測定可能範囲が広がる条件として、溶媒にTHF、支持電解質に過塩素酸テトラ- n -ブチルアンモニウムを選択し $^{15)}$ 、サイクリックボルタンメトリー法による酸化還元電位の測定を行った。THFへの溶解度を考え、測定はまずテトラ- n -ブチルアンモニウム塩 $25b$ を用いて行った。以下の測定結果に伴う議論は、この条件下で測定した結果をもとに行ったものである。

表3-5に $25b$ の酸化還元電位を示す。図3-6にはボルタングラムを示した。測定は 0.1 mol dm^{-3} の支持電解質、過塩素酸テトラ- n -ブチルアンモニウムを溶解したTHF中、アルゴン雰囲気下、 -30°C で行った。作用電極にはグラッシーカーボン、対電極には白金、標準電極には Ag/Ag^+ (0.01 mol dm^{-3} の硝酸銀、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラ- n -ブチルアンモニウムのアセトニトリル溶液)を用いた。表3-5に示した値はフェロセン/フェロセニウムカチオンの酸化電位(0.31V)を基準とし、飽和カロメル電極(SCE)基準に更正したものである。

酸化側には+0.14Vに非可逆な酸化波が観測された。この酸化波はアニオン種 25 から中性ラジカル $2a$ への酸化に相当すると考えられる(スキーム3-15)。酸化電位の値は3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種のものとは比べて非常に低い。非可逆な酸化波が観測されたことからラジカル $2a$ は

この条件下では不安定であることが予想される。一方、還元側には -2.09 V に可逆な酸化還元波、 -2.74 V に非可逆な酸化還元波が観測された。最初の還元波はアニオン種25から相当するするジアニオン種27への還元に対応すると考えられる(スキーム3-15)。第1還元電位の値もまた3-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種のものに比べて非常に低い。ジアニオン種27は不対電子を持つことになり、電解ESRスペクトルにより観測される可能性がある。可逆な酸化還元波が観測されたことから27はラジカル2aよりもこの条件下では安定であることが予想される。

ナトリウム塩25aについても同様の条件下で測定を行った。ただし25aのTHFに対する溶解度は低く測定は 1 mmol dm^{-3} 以下の飽和溶液を用いて行った。酸化還元電位の値やその挙動はテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩25bの場合とはほぼ同様であった。

電解ESRスペクトルの測定結果

試料の調製条件はサイクリックボルタンメトリーの測定条件を参考とした。

測定条件(アニオン種、溶媒、支持電解質、温度)を以下に示す。なお電位は $0\sim 5\text{ V}$ の範囲で検討を行った。

25b	ジクロロメタン	過塩素酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	$-80\sim -10^{\circ}\text{C}$
25b	ジクロロメタン	四フッ化ホウ酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	$-80\sim -50^{\circ}\text{C}$
25b	アセトニトリル	過塩素酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	
25b	THF	過塩素酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	-30°C
25a	アセトニトリル	四フッ化ホウ酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	$-40^{\circ}\text{C}\sim \text{室温}$

テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩25bの場合には、用いた溶媒や支持電解質の種類によらず、同様のシグナルが観測された。シグナルの検出され始める電位、シグナルの観測される温度などの挙動もほぼ同様であった。ここではサイクリックボルタンメトリー法による酸化還元電位の測定の際と同様の条件であるTHF中、過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを支持電解質に用いた場合の測定結果を中心に述べる。

まず、作用電極に正の電位がかかるようにセットし、 -30°C で測定を行った。シグナルは 2.3 V 以上の電位で検出された。このシグナルは 4 V 以上の電位では強度が減少した。シグナルの強度が十分に大きくなるまで電位を大きくした後、超微細結合定数の測定を行った。測定には 3.0 V を選択した。観測されたシグナルは、アニオン種25が還元された1、6-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル27に帰属された(スキーム3-16)。対電極側で発生したジアニオンラジカル27を検出したことになると考えられる。 2.3 V 以下の電位ではシグナルは全く観測されなかった。 -80°C まで温度を下げ同様の測定を行ったが2aのシグナルは検出されなかった。

次に、作用電極に負の電位がかかるようにセットし、 -30°C で測定を行った。シグナルは 3.6 V 以上の電位で検出された。シグナルの強度が十分に大きくなるまで電位を大きくした後、超微細結合定数の測定を行った。測定には 4.2 V を選択した。観測されたシグナルはこの場合もアニオン種25が還元されたジアニオンラジカル27に帰属された(スキーム3-16)。 3.6 V 以下の電位ではシグナルは全く観測されなかった。 -80°C まで温度を下げ同様の測定を行ったが2aのシグナルは検出されなかった。

第2章でも示したようにこの測定には留意しなければならない点がある。測定に用いた電解ESRセルは2電極系であり、標準電極は存在しない¹⁶⁾。電位の測定値は両端電極間の電位差でしかなく、作用電極の電位を示すものではない。今回の測定では両端電極間の電位差を参照する方法がなく、サイクリックボルタンメトリー法の測定結果、特に酸化還元電位の値との比較には曖昧さが残るが、ここではあくまで定性的に評価する。サイクリックボルタンメトリーの測定結果におけるアニオン種25の酸化電位と第

1、第2還元電位の絶対値を比較すると、酸化電位の値は還元電位の値に比べ小さい。作用電極の電位の正負に関わらずジアニオンラジカル27のシグナルが検出されるよりも低い電位で中性ラジカル2aが検出されるはずである。しかしジアニオンラジカル27以外のシグナルは全く観測されなかった。

次に観測されたジアニオンラジカル27のスペクトルについて述べる。シグナルはシミュレーションの結果なども参考にして、トリプレット(0.563 mT)、トリプレット(0.463 mT)、ダブレット(0.150 mT)、トリプレット(0.113 mT)と解析された(表3-2)。図3-7に実測のESRスペクトルと上記の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトルを並べて示す。これらの超微細結合はフェナレニルラジカル1の1、6位をのぞいたラジカル種に帰属できる。次項に分子軌道法に基づくスピン密度計算による帰属について述べるが、この時観測されたラジカル種はアニオン種25が還元されて生成した27であると結論した。このジアニオンラジカル27のg値は2.0056であった。

ジアニオンラジカル27に帰属されたシグナルは、電位をかけたまま-10℃以上にまで昇温すると強度が減少し、0℃以上では消失した。また電位を切ると強度が減少し、消失した。電位をかけている間はシグナルは観測されるが、時間を経過するとシグナルの強度が減少した。観測後の試料は淡黄色の溶液となっており、アニオン種25bの濃い色は消失していた。

一方ナトリウム塩25aを用いた場合には、作用電極に負の電位、5Vをかけた時にシグナルが検出された。ラジカル濃度の低さと溶媒の誘電損失に起因するESRスペクトルの感度の低さから小さな超微細結合定数までは観測できなかったが、観測されたラジカル種のスペクトルはテトラ-n-ブチルアンモニウム塩25bを用いた場合と同様であった。図3-8にナトリウム塩25aから発生したラジカル種のスペクトルとテトラ-n-ブチルアンモニウム塩25bから発生したジアニオンラジカル27の同程度の変調磁場の条件下で測定したものを並べて示す。この時検出されたのはジアニオンラジカル27であると帰属した(スキーム3-16)。出発物質の塩25の対イオンの種類によらず、同様のラジカル種が観測されたことになる。他のラジカル種に帰属されるようなシグナルは全く観測されなかった。

観測されたラジカル27のHMO-McLachlan法を用いた帰属

観測されたジアニオンラジカル27の水素による超微細結合定数帰属を行うためにHMO-McLachlan法²⁾によるスピン密度計算を行った。表3-2にHMO-McLachlan法により計算した各炭素上のスピン密度の計算結果をもとにMcConnellの式¹³⁾に従って計算した各炭素上の水素による超微細結合定数の値を予測したものを並べて示した。

HMO-McLachlan法の計算結果では、3、4位と7、9位のスピン密度はほぼ同じ大きさであるという結果を得た。実測の水素による超微細結合定数はこの計算結果とは一致しない。これは酸素に対してトランスの位置にある3、4位の炭素とシスの位置にある7、9位の炭素とを明確に区別しないためであると考えられる。実測の水素による超微細結合定数を帰属するためには、電子間反発を考慮したより近似の進んだ分子軌道計算を行う必要がある。後に詳述するPM3法³⁾、INDO法⁴⁾の計算結果では3、4位の方が7、9位よりもスピン密度が大きくなるという結果を得た(表3-6、7)³⁰⁾。この結果をもとに3、4位の水素による超微細結合定数を0.563 mT、7、9位の水素による超微細結合定数を0.463 mTと帰属した。

以上のような分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果は、今回観測されたラジカル種が1、6-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル27であることを強く示唆するものであった。

なおRaboldらは1、6-ジヒドロキシフェナレニルラジカル29を2-プロパノール中の6-ヒドロキシフェナレノン6aの光反応により発生させ、ESRスペクトルにより観測している¹⁷⁾。この29の超微細結合定数の値やスペクトルはジアニオンラジカル27のものと類似している。

1、6-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル27の電子構造に関する考察

ジアニオンラジカル27の共鳴構造式を考えるとスピン密度はα位に存在し、しかも分子全体に非局

在化していることが予想される。フェナレニルラジカル 1 の 1、6 位に負の電荷を持つ酸素が置換した構造と考えられる (スキーム 3-17)。これは中性ラジカル 2 a ではスピン密度が β 位 (2、5 位) と α 位 (3 a 位) に存在していたこととは対照的である。ジアニオンラジカル 2 7 は、フェナレニルラジカル 1¹⁾ の電子構造の特性から熱力学的、速度論的に安定化されていることが考えられる。これはサイクリックボルタンメトリーや電解 ESR スペクトルの結果からも支持される。

以上のことは分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果からも支持される (表 3-6、7)³⁰⁾。分子軌道計算は HMO-McLachlan 法²⁾、PM3 法³⁾、INDO 法⁴⁾ を用いて行った。PM3 法、INDO 法ではフェナレンジオニル骨格については平面とし、 C_{2v} の対称性を保持するとして PM3 法を用いて構造の最適化を行い、その結果に対してスピン密度計算を行った。さらに対称性と平面性を保持しないとして構造の最適化を行い、同様にスピン密度計算を行った。中性ラジカル 2 a の場合と同様にジアニオンラジカル 2 7 の場合にも、両者の最適化構造、スピン密度分布、軌道単位などの結果にほとんど差異はなく、平面性と対称性の仮定は無理がないことを示した。

HMO-McLachlan 法の結果からスピンがラジカル種全体に広く非局在化していることがわかった。スピン密度の大きさや正負の符号の分布の様相はフェナレニルラジカル 1 のものと同様であり、大きなスピン分極が生じていることがわかる。ジアニオンラジカル 2 7 ではフェナレニルラジカル 1 と同様の電子構造の寄与による安定化の効果により、電解 ESR スペクトルにより観測できる程度に安定化されていたと考えられる。ジアニオンラジカル 2 7 の SOMO は HMO 法では、中性ラジカル 2 a の N LUMO に相当する。SOMO の係数の分布はフェナレニルラジカル 1 のものと非常によく類似している (図 3-9)。

PM3 法の結果では s 軌道ならびに p_x 、 p_y 軌道のスピン密度は p_z 軌道のものに比べ小さく 2 7 は π ラジカルであることを示している。スピンは分子全体に非局在化している。スピン密度の符号の分布は 1 のものと同様であり、大きなスピン分極が生じていることがわかる。PM3 法の結果ではかなり大きな負のスピン密度が生じているという結果を得た。INDO 法の場合にも 2 7 は π ラジカルであるという結果を得た。スピン密度の分布は 1 のものと同様であり、大きなスピン分極が生じているという結果を得た。

中性ラジカル 2 の場合と同様にジアニオンラジカル 2 7 についても Moffitt の理論⁵⁾ を適用して考察した。図 3-10 にジアニオンラジカル 2 7 の HMO 法を用いて求めた非制限的 π -MO の軌道単位に DODS 形式を用いて下から電子をつめた基底二重項状態の電子配置を示した。図 3-9 に示したように 2 7 の ψ_9 (SOMO) に α スピンが存在すると、1、3、5、7、9 位の炭素ならびに酸素上で α スピンの密度が高まる。ここで非局在型の分子軌道を原子軌道基底のスレーター行列式に成分分解して、多電子系 population 解析を行うことにより、任意の局在スピン構造の寄与の度合いについて定量的に考察した。局在スピン構造は最も電気陰性度の大きい酸素上に負電荷をおき、分子の対称性と基底二重項状態であることを仮定して任意に予想し、そのスピン構造の寄与の度合いを HMO 法で求めた分子軌道の係数を用いて求めた。図 3-10 にその結果を示す。ジアニオンラジカル 2 7 ではフェナレニルラジカル 1 の電子構造 (1) のようなスピン構造の寄与が大きいことが示された。逆に中性ラジカル 2 の場合にスピン構造の寄与が大きかった (2) 以下のような電子構造の寄与は小さいことが示された。

以上の結果から、ジアニオンラジカル 2 7 の電子構造は、フェナレニルラジカル 1 と類似しており、先の中性ラジカル 2 a とは異なることがわかる。

次にジアニオンラジカル 2 7 の軌道単位について検討する。図 3-11 に INDO 法で計算した 2 7 の軌道単位を示す。スピン密度計算の結果から 2 7 は π ラジカルであることが示された。各軌道の係数を見た場合、その骨格の平面性と対称性の保持を仮定した場合でも、その仮定をはずした場合でも、 π 性の軌道と σ 性の軌道はだいたい分離している。ここには π 性の軌道を選び、その軌道単位を示した。

スピン分極が生じることにより、 α スピン電子の軌道と β スピン電子の軌道とにエネルギー差が生じている。ジアニオンラジカル 2 7 ではフェナレニルラジカル 1 に比べ対称性が低いため、1 で見られた軌道の縮重が解けていることがわかる。

第4節 その他の6-オキソフェナレノキシルラジカルの合成の検討

2、5-2置換-6-オキソフェナレノキシルラジカルの合成の検討

2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン **6 b** の酸化反応では、中間体として目的とするラジカル **2 b** の発生を示唆するような二量化生成物 **1 5**、**1 6** が得られたが **2 b** の単離には至らなかった。ESRスペクトルでは **2 b** を直接観測することに成功した。ラジカル **2 b** のESRスペクトルの観測結果、二量化生成物 **1 5**、**1 6** の構造ならびに共鳴構造式による考察や分子軌道法によるスピン密度計算の結果から示されたとおり、反応はおもにスピン密度の高い2、5位と酸素上で起こっていることがわかる。この結果から2、5位にさらにかさ高い置換基を導入しこれらの位置を立体的に保護すれば、ラジカル **2** を単離できる可能性があると考えられる。またSOMOの係数が大きくスピン密度の高い2、5位に電子的効果を考慮した置換基を導入することによりラジカル **2** を安定化する方法が考えられる。そこで2、5位にメトキシ基 (**2 c**)、シアノ基 (**2 d**)、フェニル基 (**2 e**)、*t*-ブチル基 (**2 f**) を導入することを検討した。

メトキシ基の導入では、先の2、5-ジメチル置換体 **2 b** の場合のようなベンジル位に相当するメチル基が存在しないため、複雑な二量化反応は防げられると考えられる。また第1章にも示したようにフェノキシルラジカル¹⁸⁾やガルピノキシル誘導体¹⁹⁾の例では、メトキシ基は立体的に反応活性点での反応を抑制するのに有効であるとともに、電子的にラジカル種を安定化させることが示されている。

直線構造であるシアノ基は立体的効果を期待するには不十分であると考えられる。また、第1章のフェノキシルラジカルの例でも示したように、シアノ基部分で反応がおこる可能性もある²⁰⁾。しかし電子吸引性基であるシアノ基の導入はラジカル **2** の安定性に対する電子的効果を検討する上で非常に重要であると考えられる。特に、電子供与性基を導入した2、5-ジメトキシ置換体 **2 c** と、電子吸引性基を導入した2、5-ジシアノ置換体 **2 d** の安定性の比較については興味深い。

フェニル基の導入によるスピン密度の非局在化の効果は、第2章に示した2-フェニル-3-ヒドロキシフェナレノンの酸化反応から生成が示唆されたラジカル **4** の場合のように、6-オキソフェナレノキシルラジカル **2** の安定化に大きく寄与することが期待できる。またフェニル基上に電子的、立体的効果が期待できる置換基を導入することによりさらに多彩な分子設計が可能である。一方、フェニル基では2-フェニル-3-オキソフェナレノキシルラジカル **4** の場合と同様に立体的に2、5位を保護するには不十分であり、この位置で二量化が起こることが危惧される。

t-ブチル基は非常にかさ高い置換基であり、ラジカル **2** の反応活性点である2、5位を立体的に保護するには非常に有利である。

以上のような観点から、6-ヒドロキシフェナレノン誘導体 **6 c-f** を合成し、その酸化反応によりラジカル **2 c-f** の発生、単離を検討することを計画した。各誘導体の合成スキームを計画中の段階も含めスキーム3-18、19、20、21^{21、22)}に示した。

光照射、熱分解による6-オキソフェナレノキシルラジカル発生のための前駆体の合成の検討

6-オキソフェナレノキシルラジカル **2** を安定に単離するためには、立体的あるいは電子的な効果によりラジカル種を安定化させるような誘導体を分子設計し合成する方法の他に、発生条件を検討することが必要であると考えられる。その一例として、化学的酸化による方法だけでなく、光照射や熱分解による発生法も有効な手段であろうと考える。この考え方にに基づき3-オキシ体 **3** の場合と同様に6-ヒドロキシフェナレノン誘導体 **4 8** や過酸化物 **4 9** を前駆体に想定しその合成を検討したが目的とする生成物は得られなかった^{23、24)} (スキーム3-22)。

その他に、ラジカル **2** を誘導体 **50**²⁵⁾、**51**²⁶⁾ から発生させることを計画し、これらの化合物の合成を計画中である（スキーム3-23）。

第5節 ジアザフェナレノキシルオキシドラジカル

これまで強磁性体の実現を念頭に置いたその構成成分としての新規安定ラジカルとして、オキソフェナレノキシルラジカル2、3を分子設計し、その合成、単離、発生を検討してきた。

ところで本研究者は安定なラジカルであるフェナレニルラジカル1に注目し、また低温条件下で有機強磁性体となった4-ニトロフェニル- α -ニトロニルニトロキシド52²⁷⁾に着目した。そしてこのニトロニルニトロキシド53の共役拡張系であり、フェナレニル構造を持つ1、3-および1、6-ジアザフェナレノキシルオキシドラジカル55、56を分子設計した(スキーム3-25)。これらのラジカルはフェナレニル構造の特性から、

- 1) 共役系の拡張、共鳴構造の存在によるラジカル状態の熱力学的安定性の増加
- 2) 奇交互共役系であることにより生じるスピン分極に基づく分子間の強磁性的相互作用の安定化が期待される。

これまでこれらのラジカルの発生、単離に関する検討は行っていないが、第5節では分子軌道法に基づくスピン密度計算を用いてラジカルの電子構造に関する検討を行った結果について述べる。

ジアザフェナレノキシルオキシドラジカルの電子構造

分子軌道計算の概要

分子軌道計算はHMO-McLachlan法²⁾、PM3法³⁾、INDO法⁴⁾を用いて行った。PM3法、INDO法では、1、3-ならびに1、6-ジアザフェナレノキシルオキシド骨格については平面とし、 C_{2v} の対称を保持するとしてPM3法を用いて構造の最適化を行い、その結果に対してスピン密度計算を行った。さらに対称性と平面性を保持しないとして構造の最適化を行い、同様にスピン密度計算を行った。ラジカル55、56では両者の最適化構造、スピン密度分布、軌道準位などの結果にほとんど差異はなく、平面性と対称性の仮定は無理がないことを示した。軌道準位の検討は、INDO法による計算の結果に基づいて行った。ここでは特に π 性の軌道に注目した。

電子構造の特性・スピン密度分布

共鳴構造式を用いた考察から、1、3-ならびに1、6-ジアザフェナレノキシルオキシドラジカル55、56は、フェナレニルラジカル1と類似の電子構造を持つことが示唆される。窒素-酸素結合において極性構造を書けば、スピンは分子全体に非局在化することが予想される(スキーム3-26)。これはラジカル2、3とは大きく異なる点である。

以上のことは分子軌道法に基づくスピン密度計算の結果からも支持される(表3-8、9)。HMO-McLachlan法の結果から、ラジカル55、56のスピン密度の分布の様相はフェナレニルラジカル1に類似していることがわかる。スピンは分子全体に広く非局在化しており、大きなスピン分極が生じていることがわかる。HMO法で計算した場合のラジカル55、56のSOMOの様相はフェナレニルラジカル1と類似している(図3-12)。PM3法、INDO法の結果ではs軌道ならびに p_x 、 p_y 軌道のスピン密度は p_z 軌道のものに比べ小さく55、56が π ラジカルであることを示している。スピン密度の分布の様相はフェナレニルラジカル1に類似しており、分子全体に広く非局在化している。また大きなスピン分極が生じていることがわかる。

ここでラジカル55、56のスピン構造についてMoffittの理論⁵⁾を用いて考察した。図3-13、14には55、56のHMO法を用いて求めた非制限的 π -MOの軌道準位にDODS形式を用いて下から電子をつめた基底二重項状態の電子配置を示した。図3-12に示したように55、56の ϕ_9 (SOMO)に α スピンが存在すると、1、3、5、7、9位の炭素、窒素上ならびに酸素上で α スピンの密度が高まる。こ

ここで非局在型の分子軌道を原子軌道基底のスレーター行列式に成分分解して、多電子系 population 解析を行うことにより、任意の局在スピン構造の寄与の度合いについて定量的に考察した。局在スピン構造は最も電気陰性度の大きい酸素上に負電荷をおき、分子の対称性と基底二重項状態であることを仮定して任意に予想し、そのスピン構造の寄与の度合いをHMO法で求めた分子軌道の係数を用いて求めた。図3-13、14にその結果を示す。ラジカル55、56ともにフェナレニルラジカル1の電子構造(1)のようなスピン構造の寄与が大きいことが予想される。

同様の方法で1、3-および1、6-ジアザフェナレニルラジカル57、59(表3-10、11)、1、3-および1、6-ジアザフェナレノキシラジカル58、60(表3-12、13)についても分子軌道法に基づくスピン密度計算を行った。これらのラジカルでも、

- 1) π ラジカルである
- 2) スピン密度が広く分子全体に非局在化している
- 3) フェナレニルラジカル1と類似のスピン密度、SOMOの係数の分布をもつラジカルである
- 4) 大きなスピン分極を生じている

ことを示す結果を得た(スキーム3-27、28、図3-15、16)。

電子構造の特性・軌道準位

次にラジカル55、56の軌道準位について検討する。図3-17にINDO法で計算したラジカル55、56の軌道準位を示す。スピン密度計算の結果から55、56は π ラジカルであることが示された。各軌道準位の係数を見ると、ラジカル55、56ではその骨格の平面性と対称性の保持の仮定の有無に関わらず、 π 性の軌道と σ 性の軌道はだいたい分離している。ここでは π 性の軌道を選び、SOMO付近の軌道のみを示した。

スピン分極が生じることにより、 α スピン電子の軌道と β スピン電子の軌道とにエネルギー差が生じている。ラジカル55では、 β スピン電子のNHOMOのエネルギーが α スピン電子のSOMOのエネルギーよりも少し低い非常に接近していることがわかる。一方、ラジカル56の場合には β スピン電子のNHOMOのエネルギーが α スピン電子のSOMOのエネルギーよりも高くなっている。これはガルビノキシラ54や4-ニトロフェニル- α -ニトロニルニトロキシド52にも見られることである。第1章にも示したようにこのような軌道準位を持つラジカル種は、有機強磁性体を構成する成分として非常に有利な点を持っている。

第6節 実験項

6-ヒドロキシフェナレノン 6 a

2、7-ナフタレンジオール 8 と 1、1、3-トリメトキシプロベン 9 ²⁸⁾ をホウ酸、リン酸、硫酸鉄の存在下、160 °C に加熱した。得られた混合物を水にあげ、固体生成物を濾取し、10%炭酸ナトリウム水溶液に溶解させ不要物を除去し、濾液を濃塩酸で酸性とし橙色の沈殿を得た。この沈殿を酢酸より再結晶を繰り返し、目的の 6-ヒドロキシフェナレノン 6 a を得た (収率14%)。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 30 °C) δ 6.75 (2H, br), 7.83 (1H, t, *J* = 7.6 Hz), 7.86 (2H, d, *J* = 8.9 Hz), 8.56 (2H, d, *J* = 7.6 Hz).

IR (KBr) 1634 cm⁻¹.

MS (EI) *m/z* 196 (M⁺, 100%).

2、7-ジブプロモ-3、6-ナフタレンジオール 1 1

2、7-ジヒドロキシナフタレン 8 (18.51 g, 115.6 mmol) の酢酸溶液 (400 ml) に臭素 (25 ml, 485.3 mmol) の酢酸溶液 (120 ml) を 30 分かけて滴下した。水 60 ml を加えて加熱した。黄色の固体が析出したので酢酸をさらに 200 ml 加え、1 時間環流させた。油浴の温度を 100 °C 程度にまで下げスズ (25 g) を加えた。さらに 5 時間環流させた。約 50 °C まで冷却した後、反応溶液を濾過し、濾液を水にあげ、生成した灰色沈殿を濾取、水で洗浄し 2、7-ジブプロモ-3、6-ナフタレンジオール 1 1 を得た。沈殿の一部をとり乾燥させ、NMR スペクトルにより同定を行った。十分な乾燥を行うことなく次のメチル化反応に用いた。

¹H NMR (CDCl₃, rt) δ 5.67 (2H, br), 7.23 (2H, s), 7.85 (2H, s).

2、7-ジブプロモ-3、6-ジメトキシナフタレン 1 2

前反応で合成した 2、7-ジブプロモ-3、6-ナフタレンジオール 1 1 のアセトン溶液 (500 ml) に炭酸カリウム (52.43 g, 379.4 mmol) を加え、室温下ジメチル硫酸 (37 ml, 391.0 mmol) を滴下した。反応混合物を 3 時間加熱環流し、さらに 2 時間かけてアセトン 350 ml を留去した。水 5 l にあげ、生成した黄褐色沈殿を濾取、水で洗浄、乾燥し 27.16 g (2 段階の収率 68%) の 2、7-ジブプロモ-3、6-ジメトキシナフタレン 1 2 を得た。

¹H NMR (CDCl₃, rt) δ 3.99 (6H, s), 7.05 (2H, s), 7.94 (2H, s).

2、7-ジメトキシ-3、6-ジメチルナフタレン 1 3

アルゴン雰囲気下、2、7-ジブプロモ-3、6-ジメトキシナフタレン 1 2 (19.21 g, 55.5 mmol) のベンゼン-エーテル溶液 (300, 500 ml) に *n*-ブチルリチウム (1.6 M, *n*-ヘキサン溶液、260 ml) を室温下で 30 分かけて滴下し、さらにベンゼン 50 ml、エーテル 50 ml を加え 1 時間攪拌した。60 °C に冷却した後、ヨウ化メチル (50 ml, 803 mmol) のエーテル溶液 (200 ml) を 10 分かけて滴下した。室温まで昇温し、さらに 7 時間攪拌した。反応溶液を 2 N の塩酸にあげ、エーテルで抽出し有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、塩化メチレン) により原点成分をのぞき、得られた固体を冷メタノールで洗浄して、10.51 g (48.6 mmol、収率 88%) の 2、7-ジメトキシ-3、6-ジメチルナフタレン 1 3 を淡黄緑色固体として得た。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 2.32 (3H, s), 2.32 (3H, s), 3.92 (6H, s), 6.98 (2H, s), 7.40 (2H, s).

3、6-ジメチル-2、7-ナフタレンジオール 14

アルゴン雰囲気下、2、7-ジメトキシ-3、6-ジメチルナフタレン 13 (9.60 g, 44.4 mmol) の塩化メチレン溶液 (300 ml) に氷冷下、三臭化ホウ素 (2.5 g, 99.8 mmol) を加え、さらに2時間攪拌した。室温にまで昇温した後、さらに3時間攪拌し、反応溶液を飽和食塩水にかけ、生成した沈殿を濾取した。さらに水槽をエーテルで抽出し、溶媒を留去すると灰色の沈殿が得られた。両者はほぼ純粋の3、6-ジメチル-2、7-ナフタレンジオール 14 であった (収率はほぼ定量的)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 2.37 (6H, s), 6.92 (2H, s), 7.43 (2H, s).

2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 6b

3、6-ジメチル-2、7-ナフタレンジオール 14 (4.16 g, 22.1 mmol)、ホウ酸 (1.87 g)、硫酸鉄7水和物 (1.25 g)、リン酸 (Merck, 98%, 50 g) を100 °Cで1時間加熱した後、1、3、3-トリメトキシプロペン 9 ²⁸⁾ (3.81 g, 28.8 mmol) を加え、160 °Cまで昇温しさらに90分加熱した。500 mlの水にかけ生成した沈殿を濾取し、10%水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。不溶物をのぞき、濾液に濃塩酸を加え、生成した赤褐色の沈殿を濾取し乾燥させた (1.08 g, 収率22%)。これはかなり純度の高い2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 6b であったが、不純物を含んでいた。さらに10%炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解させ、不溶物をのぞき濾液に濃塩酸を加え沈殿させ、酢酸から再結晶する操作を繰り返すと2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 6b は橙色の固体として得られた。なお2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 6b の最高収率は40%であった。

$^1\text{H NMR}$ (acetone- d_6 , 30 °C) δ 2.06 (3H, s), 2.43 (3H, s), 7.59 (2H, s), 7.75 (1H, t, $J=7.3$ Hz), 8.48 (1H, d, $J=7.3$ Hz), 8.62 (1H, d, $J=7.3$ Hz).

IR (KBr) 1633, 3195 cm^{-1} .

MS (FAB) m/z 225 ($\text{M}^+ + \text{H}$).

2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 6b の酸化反応

1)

アルゴン雰囲気下、2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 6b (16.2 mg, 72 μmol) をクロロホルム100 mlに溶解させ、大過剰の二酸化鉛を加えた。室温下で終夜攪拌した後、酸化剤と不溶物をのぞき、溶媒を留去するとほぼ純粋の二量化生成物 15 (12.1 mg, 27 μmol) が得られた (収率75%)。なお $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定結果からは微量の 16 が含まれていることがわかった。

2)

アルゴン雰囲気下、2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 6b (17.8 mg, 79 μmol) をクロロホルム100 mlに溶解させ、大過剰の炭酸銀を加えた。室温下で終夜攪拌した後、酸化剤と不溶物をのぞき、溶媒を留去するとほぼ純粋の二量化生成物 15 (13.4 mg, 30 μmol) が得られた (収率76%)。なお $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定結果からは微量の 16 が含まれていることがわかった。

3)

アルゴン雰囲気下、2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 6b (16.4 mg, 73 μmol) をアセトン100 mlに溶解させ、大過剰の二酸化鉛を加えた。室温下で終夜攪拌した後、酸化剤と不溶物をのぞき、溶媒を留去するとほぼ純粋の二量化生成物 16 (9.1 mg, 20 μmol) が得られた (収率56%)。

得られた二酸化生成物 **15**、**16** はそれぞれ生成し、各種のスペクトルデータを測定し、構造を決定した。

1.5 のスペクトルデータ

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 8.64 (1H, dd, $J=7.2, 1.0$ Hz), 8.55 (1H, dd, $J=7.2, 1.0$ Hz), 8.53 (1H, dd, $J=7.9, 1.5$ Hz), 8.29 (1H, dd, $J=7.6, 1.5$ Hz), 7.73 (1H, t, $J=7.2$ Hz), 7.70 (1H, dd, $J=7.9, 7.6$ Hz), 7.50 (1H, d, $J=1.0$ Hz), 7.39 (1H, s), 7.28 (1H, d, $J=1.0$ Hz), 6.85 (1H, s), 2.98 (2H, t, $J=6.8$ Hz), 2.33 (2H, t, $J=6.8$ Hz), 2.21 (3H, d, $J=1.0$ Hz), 2.21 (3H, d, $J=1.0$ Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 195.38 (C), 185.71 (C), 183.70 (C), 151.79 (C), 138.96 (CH), 138.26 (CH), 137.72 (C), 136.62 (CH), 134.47 (C), 133.73 (C), 132.96 (CH), 132.26 (CH), 131.50 (CH), 130.31 (CH), 129.63 (CH), 129.49 (C), 129.06 (C), 128.34 (CH), 128.12 (C), 127.51 (C), 127.15 (C), 126.49 (CH), 124.15 (C), 121.46 (C), 114.97 (C), 80.65 (C), 29.60 (CH_2), 21.06 (CH_2), 16.57 (CH_3), 16.50 (CH_3).

IR (KBr) 1575, 1634, 1699 cm^{-1} .

MS (FAB) m/z : Found: 445.14432 ($\text{M}^+ + \text{H}$). Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_4$ ($\text{M}^+ + \text{H}$): 445.14398.

1.6 のスペクトルデータ

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 8.71 (1H, dd, $J=6.9, <1.0$ Hz), 8.69 (1H, dd, $J=7.2, <1.0$ Hz), 8.61 (1H, dd, $J=7.9, 1.5$ Hz), 8.28 (1H, dd, $J=7.5, 1.5$ Hz), 8.15 (1H, d, $J=1.2$ Hz), 7.93 (1H, t, $J=7.2, 6.9$ Hz), 7.63 (1H, dd, $J=7.9, 7.5$ Hz), 7.55 (1H, d, $J=1.2$ Hz), 7.50 (1H, s), 3.47 (1H, d, $J=6.8$ Hz), 3.22 (1H, d, $J=6.8$ Hz), 2.33 (3H, d, $J=1.2$ Hz), 2.24 (3H, d, $J=1.2$ Hz), 1.54 (3H, s).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , rt) δ 197.32 (C), 185.44 (C), 183.83 (C), 159.19 (C), 147.42 (C), 137.68 (CH), 136.08 (C), 135.89 (C), 135.13 (C), 133.71 (CH), 131.39 (CH), 131.39 (CH), 130.87 (CH), 129.85 (C), 129.56 (CH), 129.24 (C), 127.62 (CH), 127.46 (CH), 127.24 (CH), 125.82 (C), 124.55 (C), 122.68 (C), 115.08 (C), 106.70 (C), 45.25 (C), 31.07 (CH_2), 24.21 (CH_3), 17.06 (CH_3), 16.53 (CH_3).

IR (KBr) 1576, 1623, 1689 cm^{-1} .

MS (FAB) m/z : Found: 445.14301 ($\text{M}^+ + \text{H}$). Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_4$ ($\text{M}^+ + \text{H}$): 445.14398.

2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 6b の酸化反応による 2、5-ジメチル-6-オキソフェナレノキシルラジカル 2b の発生と ESR スペクトルの測定

サンプルには 2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン **6b** の過飽和（懸濁）溶液に細かく粉碎した二酸化鉛を加えたものを用いた。溶媒にはトルエン、1-メチルナフタレン、ジフェニルエーテルを用いた。これらの溶媒に **6b** は着色する程度に溶解した。

2、5-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン **6b** の過飽和（懸濁）溶液と大過剰の二酸化鉛を ESR チューブにいれ、凍結脱気法、あるいは減圧にして脱気した後、チューブ内をアルゴンで置換し封管したものをサンプルに用いた。室温で脱気などの調製の操作を行ったが、測定まではエタノール/ドライアイス中で冷却し保存した。測定は、サンプルを ESR 測定装置のキャビティー²⁹⁾ にセットし、キャビティー中で昇温しながら行った。この時、底に沈んだ過飽和の **6b** や二酸化鉛のノイズが観測されないように、沈殿部分をキャビティーの感度の高い部分からはずしてサンプルをセットした。溶媒にトルエンを用いた場合には、エタノール/ドライアイス中で冷却していたサンプルを -70 °C に冷却しておいたキャビティーにセットし、-70 °C から徐々に昇温していった。加熱温度は溶媒の沸点より約 20 °C 低い温度まで、または測定装置の限界から 180 °C までとした。予備測定により、十分な強度のシグナルが観測され

る温度を見つけておいた後、同様に調製した別のサンプルに交換し、設定温度まで昇温して超微細結合定数などの測定を行った。

測定結果の詳細については本文中に示した。

母体の6-ヒドロキシフェナレノン 6 a の酸化反応による6-オキソフェナレノキシルラジカル 2 a の発生とE S Rスペクトルの測定の検討

サンプルには6-ヒドロキシフェナレノン 6 a の過飽和（懸濁）溶液に細かく粉碎した酸化剤を加えたものを用いた。酸化剤には二酸化鉛と過酸化ニッケルの2種類を用いて検討を行った。溶媒には1-メチルナフタレン、ジフェニルエーテル、トルエン、2-メチルテトラヒドロフランを用いた。これら溶媒に 6 a は室温ではほとんど溶解しなかった。

母体 6 a の過飽和（懸濁）溶液と大過剰の酸化剤をE S Rチューブにいれ、凍結脱気法、あるいは減圧にして脱気した後、チューブ内をアルゴンで置換し封管したものを用いた。室温で脱気などの調製の操作を行ったが、その後、測定まではエタノール/ドライアイス中で冷却し保存した。測定は、サンプルをE S R測定装置のキャピティ²⁹⁾にセットし、キャピティ中で昇温しながら行った。この時、底に沈んだ過飽和の 6 a や酸化剤のノイズが観測されないように、沈殿の部分をキャピティの感度の高い部分からはずしてサンプルをセットした。融点の低い溶媒を用いた場合には、エタノール/ドライアイス中で冷却していたサンプルを-70℃に冷却しておいたキャピティにセットし、-70℃から徐々に昇温していった。加熱温度は溶媒の沸点より約20℃低い温度まで、または測定装置の限界から180℃までとした。この温度範囲内でシグナルの有無を検討した。

測定結果の詳細については本文中に示した。

7、9-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 1 1 a の酸化反応による7、9-ジメチル-6-オキソフェナレノキシルラジカル 4 9 の発生とE S Rスペクトルの測定の検討

サンプルには7、9-ジメチル-6-ヒドロキシフェナレノン 1 1 a の過飽和（懸濁）溶液に細かく粉碎した酸化剤を加えたものを用いた。酸化剤には二酸化鉛を、溶媒にはジフェニルエーテルを用いた。試料の調製や測定の方法は母体 2 a の場合と全く同様なので、ここでは省略する。

測定結果の詳細については本文中に示した。

6-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種

1) ナトリウム塩 2 5 a

アルゴン雰囲気下、メタノール（50 ml）に金属ナトリウム（11.0 mg、0.48 mmol）を溶かし、これに6-ヒドロキシフェナレノン 6 a（93.8 mg、0.48 mmol）を加えた。室温下で終夜攪拌した後、溶媒を留去するとほぼ純粋の6-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種のナトリウム塩 2 5 a がほぼ定量的に得られた。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 30℃) δ 6.04 (2H, d, *J* = 8.9 Hz), 7.41 (1H, t, *J* = 7.6 Hz), 7.43 (2H, d, *J* = 8.9 Hz), 8.39 (2H, d, *J* = 7.6 Hz).

IR (KBr) 1626 cm⁻¹.

2) テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 2 5 b

アルゴン雰囲気下、メタノール（100 ml）に金属ナトリウム（24.3 mg、1.06 mmol）を溶かし、これに6-ヒドロキシフェナレノン 6 a（207.4 mg、1.06 mmol）を加えた。室温下で終夜攪拌した後、溶媒を

留去し、アセトニトリル100 mlを加え、懸濁溶液とした。これに塩化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (315.8 mg、1.14 mmol)を加え室温下で終夜攪拌した。溶媒を留去した後、塩化メチレン100 mlを加え不溶物を濾別し、溶媒を留去するとほぼ純粋の6-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **2 5 b** がほぼ定量的に得られた。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 30 °C) δ 0.91 (12H, m), 2.00 (16H, m), 2.81 (8H, m), 6.43 (2H, d, $J=8.9$ Hz), 7.51 (1H, t, $J=7.6$ Hz), 7.52 (2H, d, $J=8.6$ Hz), 8.71 (2H, d, $J=7.6$ Hz). ($\text{DMSO}-d_6$, 30 °C) δ 0.93 (12H, m), 1.30 (8H, m), 1.56 (8H, m), 3.15 (8H, m), 6.02 (2H, d, $J=8.9$ Hz), 7.40 (1H, t, $J=7.6$ Hz), 7.42 (2H, d, $J=8.9$ Hz), 8.38 (2H, d, $J=7.6$ Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 30 °C) δ 13.36 (CH_3), 19.11 (CH_2), 22.99 (CH_2), 57.50 (CH_2), 107.49 (C), 114.58 (CH), 121.37 (CH), 128.99 (CH), 130.19 (C), 130.55 (C), 139.09 (CH), 179.62 (C).

IR (KBr) 1625 cm^{-1} .

電解 ESR スペクトル法による6-ヒドロキシフェナレノンのアニオン種 **2 5** の1電子酸化反応による6-オキソフェナレノキシルラジカル **2 a** の発生と ESR スペクトルによる観測の検討

試料の調製条件はサイクリックボルタンメトリーの測定条件を参考とした。窒素のバブリングにより脱気した溶媒に 0.1 mol dm^{-3} の支持電解質と、 $1-10\text{ mmol dm}^{-3}$ のアニオン種 **2 5** を溶解させた。この溶液を電解 ESR セルに導入した後、セル内を窒素で置換し、ESR 測定装置のキャビティー²⁹⁾ にセットした。このセルには内部にコイル状の金線のできた電極が存在するためにこれに伴うノイズが発生し ESR スペクトルの感度は小さくなる。測定の際には金線のコイルによるノイズが少しでも観測されないようにし、ESR スペクトルの感度が下がらないように、セルの先端部がキャビティーの感度の高い部分に来るようにセットした。目的とする温度に達した後、電位を0~5 Vの範囲で徐々に上げながら測定を行い、シグナルの有無を検討した。さらにシグナルが検出された場合にはその電位を見極め、予備測定により、十分な強度のシグナルが観測される電位と温度を見つけておいた。その後、同様に調製した別のサンプルに交換し、設定温度、設定電位にて超微細結合定数などの測定を行った。テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 **2 5 b** の場合は溶媒に THF、アセトニトリル、ジクロロメタンを、支持電解質には過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、あるいは四フッ化ホウ酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを用いた。一方、ナトリウム塩 **2 5 a** の場合には、THF やジクロロメタンに対する溶解度が低いために溶媒にはアセトニトリルを用いた。濃度は 1 mmol dm^{-3} 程度であり、ほぼ飽和であった。

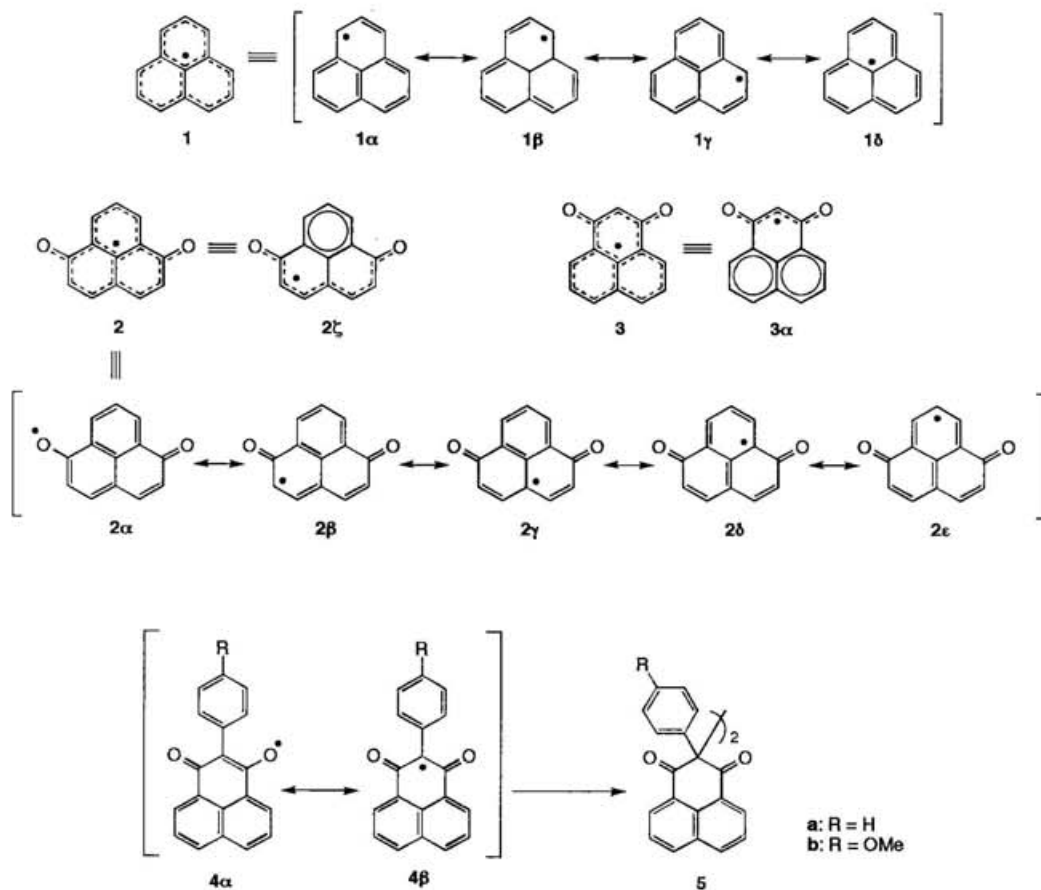
測定結果の詳細については本文中に示した。

参考文献

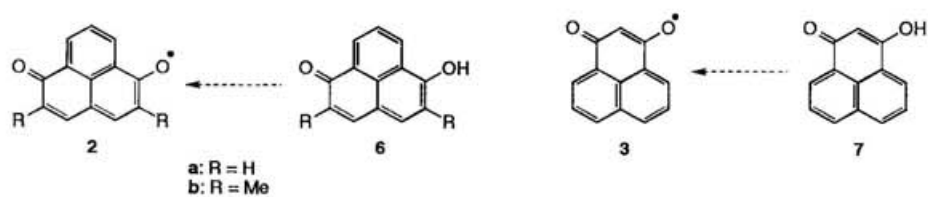
- 1) Reid, D. H. *Quart. Rev.* **1965**, 19, 274. McConnell, H. M.; Dearman, H. H. *J. Chem. Phys.* **1957**, 28, 51.
- 2) McLachlan, A. D. *Mol. Phys.* **1960**, 3, 233.
- 3) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209. Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 221.
- 4) Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2026.
- 5) Moffitt, W.; Scanlan, J. *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **1953**, 218, 464. Moffitt, W. *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **1953**, 218, 486.
- 6) Cooke, R. J.; Johnson, B. L.; Segsal, W. *Aust. J. Chem.* **1958**, 11, 230. Elwwod, J. K. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2425.
- 7) von Gizycki, U. *Ann.* **1971**, 753, 1. Taub, D.; Kuo, C. H.; Slates, H. L.; Wendler, N. L. *Tetrahedron* **1963**, 19, 1.
- 8) Kametani, T.; Kozuka, A.; Fukumoto, K. *J. Chem. Soc., C* **1971**, 1021.. Balogh, V.; Feitzon, M.; Golfer, M. *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1339.
- 9) 北川敏一、研究報告書 (分子科学研究所) .
- 10) Moore, R.; Warers, W. A. *J. Chem. Soc. [London]* **1954**, 243. Müller, E.; Mayer, R.; Narr, B.; Rieker, A.; Scheffler, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 645, 25. Fries, K.; Brandes, E. *Ann.* **1939**, 542, 48.
- 11) Price, C. C.; Semsarzadeh, M. A.; Nguyen, T. B. L. *Appl. Polym. Symp.* **1975**, 26, 319.
- 12) Sundberg, M. W.; McClune, G. J.; Babb, B. E. *Eur. Pat. Appl.* EP 232129 A2 870812. Kuznetsova, N. A.; Reznichenko, A. V.; Kokin, V. N.; Kaliya, O. L. *Zh. Org. Khim.* 1982, 18, 620.
- 13) McConnell, H. M.; Chesnut, D. B. *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 984.
- 14) *Magnetic Properties of Free Radicals*; Landolt-Börnstein, New Series, Group II, Hellwedge, K. H.; Fischer, H. Eds.; Springer-Verlag: Berlin.
- 15) Mann, C. K. *Electrochemical Chemistry*, Vol. 3; Bard, A. J. Eds.; Marcel Dekker, Inc: New York, 1969. p90.
- 16) Ohya-Nishiguchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 2064.
- 17) Rabold, G. P.; Bar-Eli, K. H.; Reid, E.; Weiss, K. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 2438.
- 18) Müller, E.; Ley, K. *Chem. Ber.* **1955**, 88, 601.
- 19) Steelink, C.; Hansen, R. E. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 105.
- 20) Müller, E.; Rieker, A.; Ley, K.; Mayer, R.; Scheffler, K. *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2278.
- 21) Laundon, B.; Morrison, G. A. *J. Chem. Soc., C* **1971**, 1694.
- 22) Laundon, B.; Morrison, G. A.; Brooks, J. S. *J. Chem. Soc., C* **1971**, 36. Laudon, B.; Morrison, G. A. *Chem. Commun.* **1968**, 1557. 他の合成手段として、Bycroft, B. W.; Eglington, J. *Chem. Commun.* **1968**, 72.
- 23) Modarelli, D. A.; Rossitto, F. C.; Lahti, P. M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4473.
- 24) Kharasch, M. S.; Fono, A.; Nudenberg, W. *J. Org. Chem.* **1950**, 15, 753.
- 25) Modarelli, D. A.; Rossitto, F. C.; Lahti, P. M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4477.
- 26) Kalgutkar, R.; Ionkin, A. S.; Quin, L. D.; Lahti, P. M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3889.
- 27) Tamura, M.; Nakazawa, Y.; Shiomi, D.; Nozawa, K.; Hosokoshi, Y.; Ishikawa, M.; Takahashi, M.; Kinoshita, M. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 401.

- 28) Aben, R. W. M.; Scheeren, J. W. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3597.
- 29) JEOL, JES-FE3XG. TE₀₁₁ 円筒形キャビティー.
- 30) McConnell の式は π ラジカルの炭素上の π 軌道のスピン密度とその炭素に結合した水素と超微細結合定数の比例関係を示したものである。

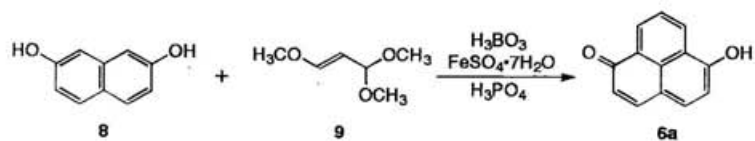
本論文では π 軌道のスピン密度の分子軌道計算による計算値からだけではなく、原子のスピン密度の計算値からも比例式を用いてその炭素に結合した水素の超微細結合定数を予測したものを併せて載せている。これは ESR スペクトルの測定より求めた水素による超微細結合定数の実測値と分子軌道法で求めたスピン密度の計算値との比較を容易にするためである。



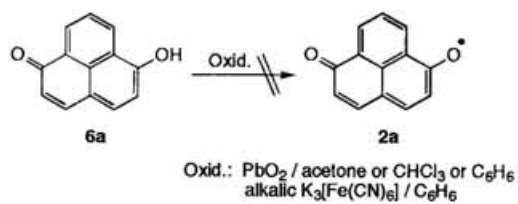
Scheme 3-1.



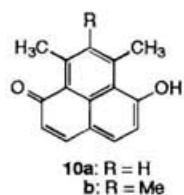
Scheme 3-2.



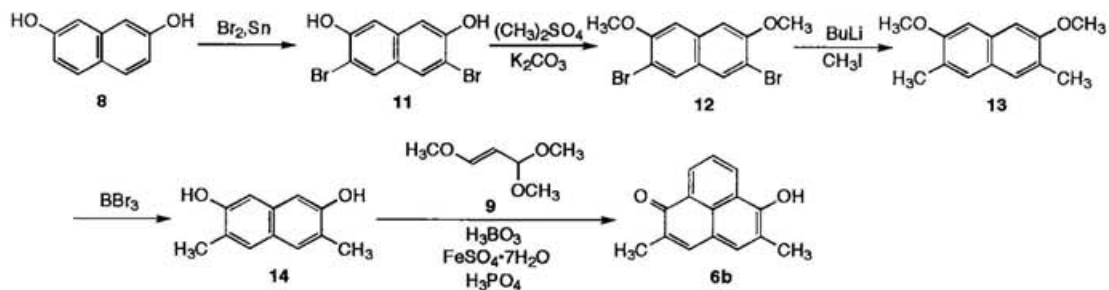
Scheme 3-3.



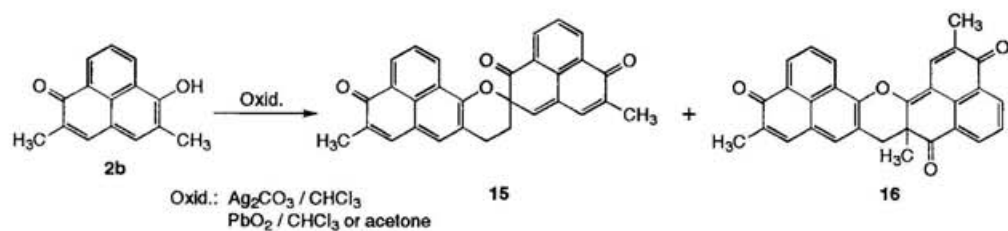
Scheme 3-4.



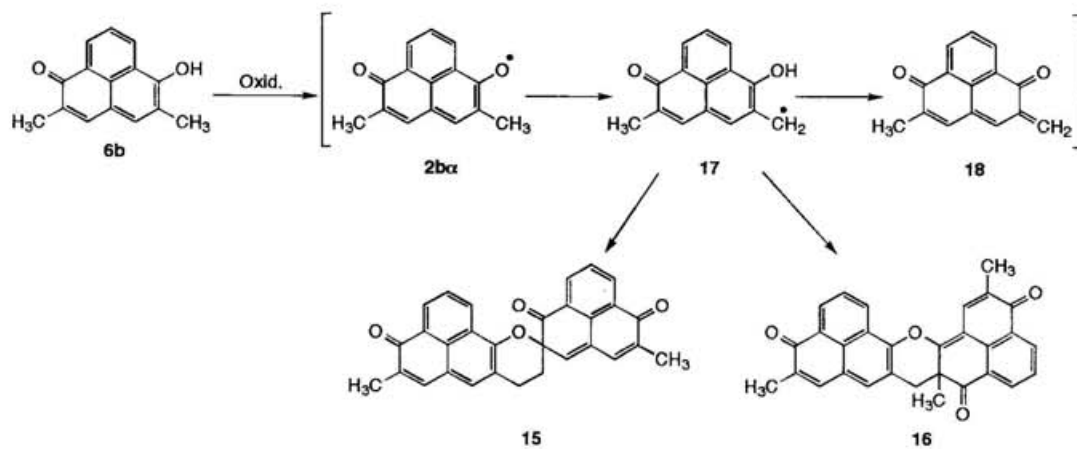
Scheme 3-5.



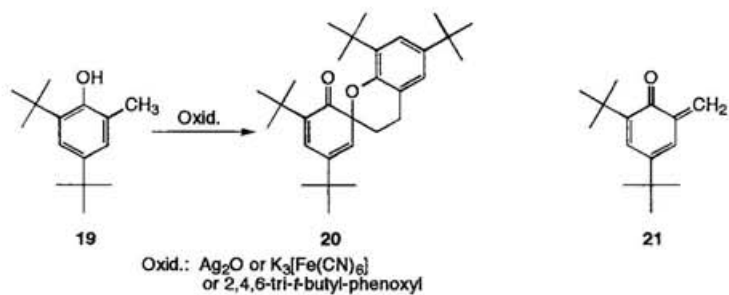
Scheme 3-6.



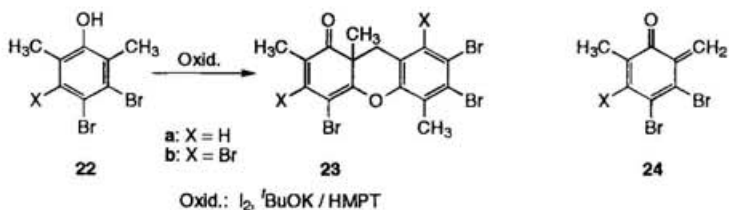
Scheme 3-7.



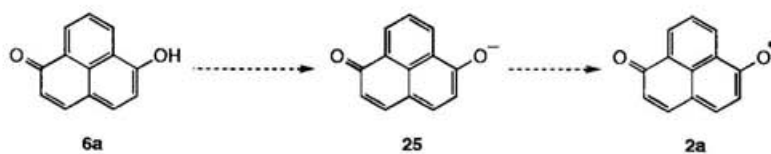
Scheme 3-8.



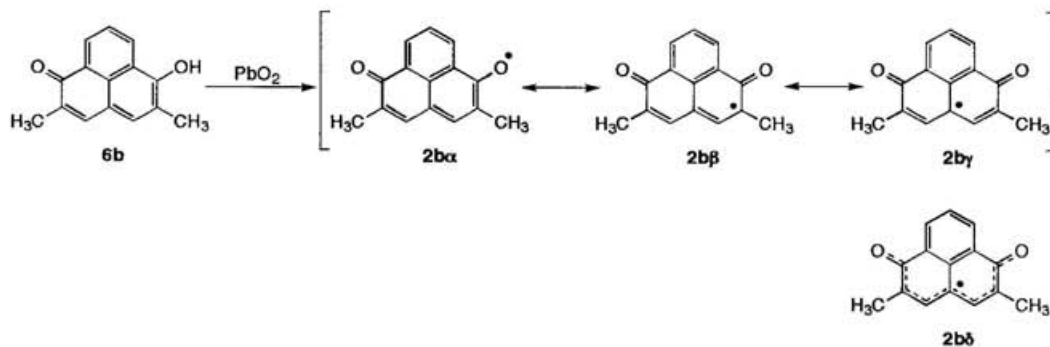
Scheme 3-9.



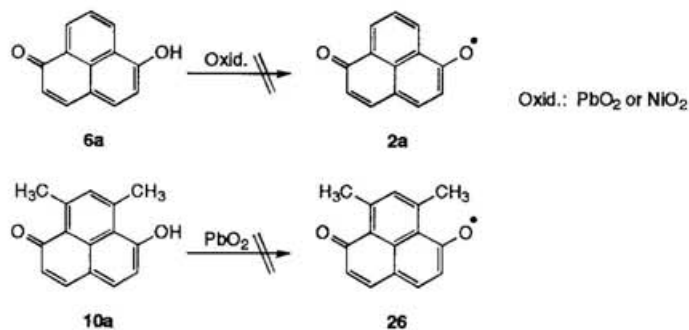
Scheme 3-10.



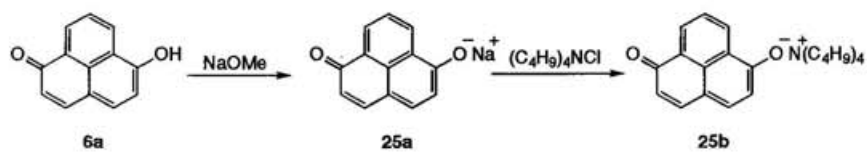
Scheme 3-11.



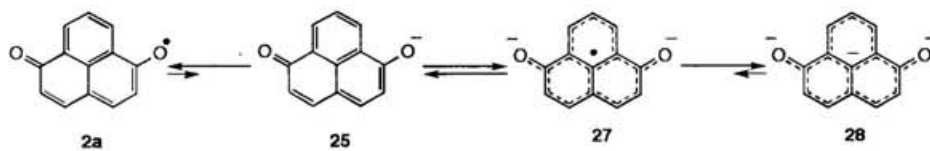
Scheme 3-12.



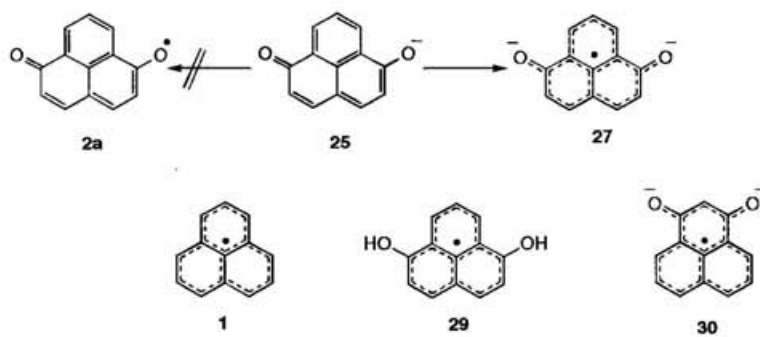
Scheme 3-13.



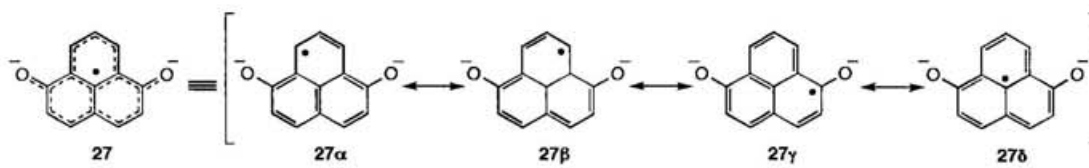
Scheme 3-14.



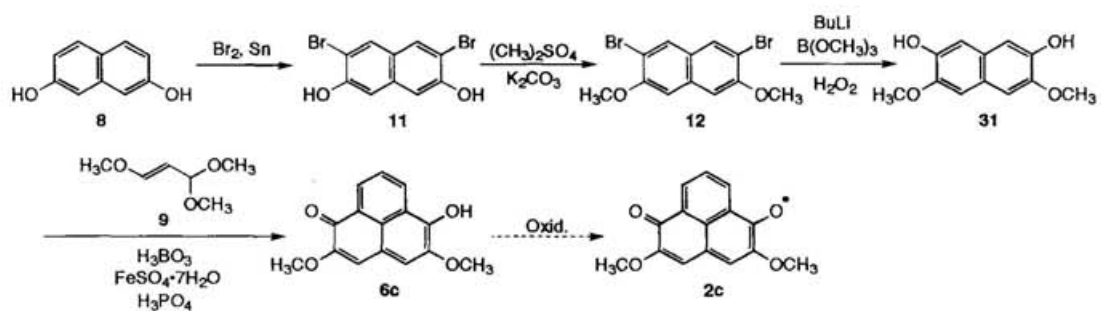
Scheme 3-15.



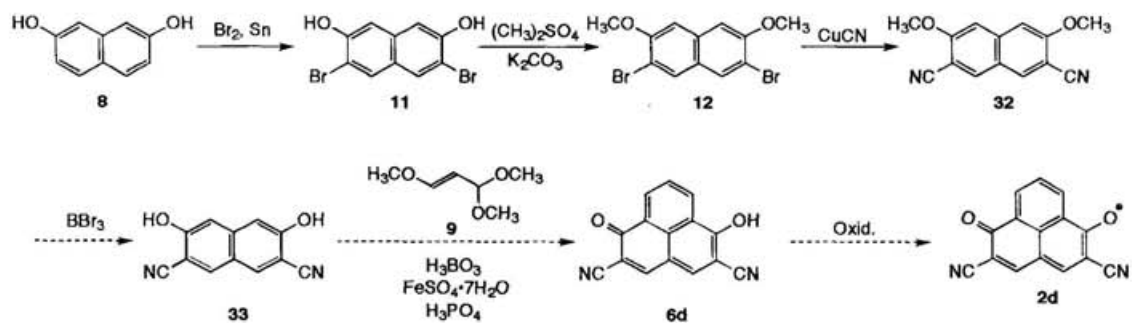
Scheme 3-16.



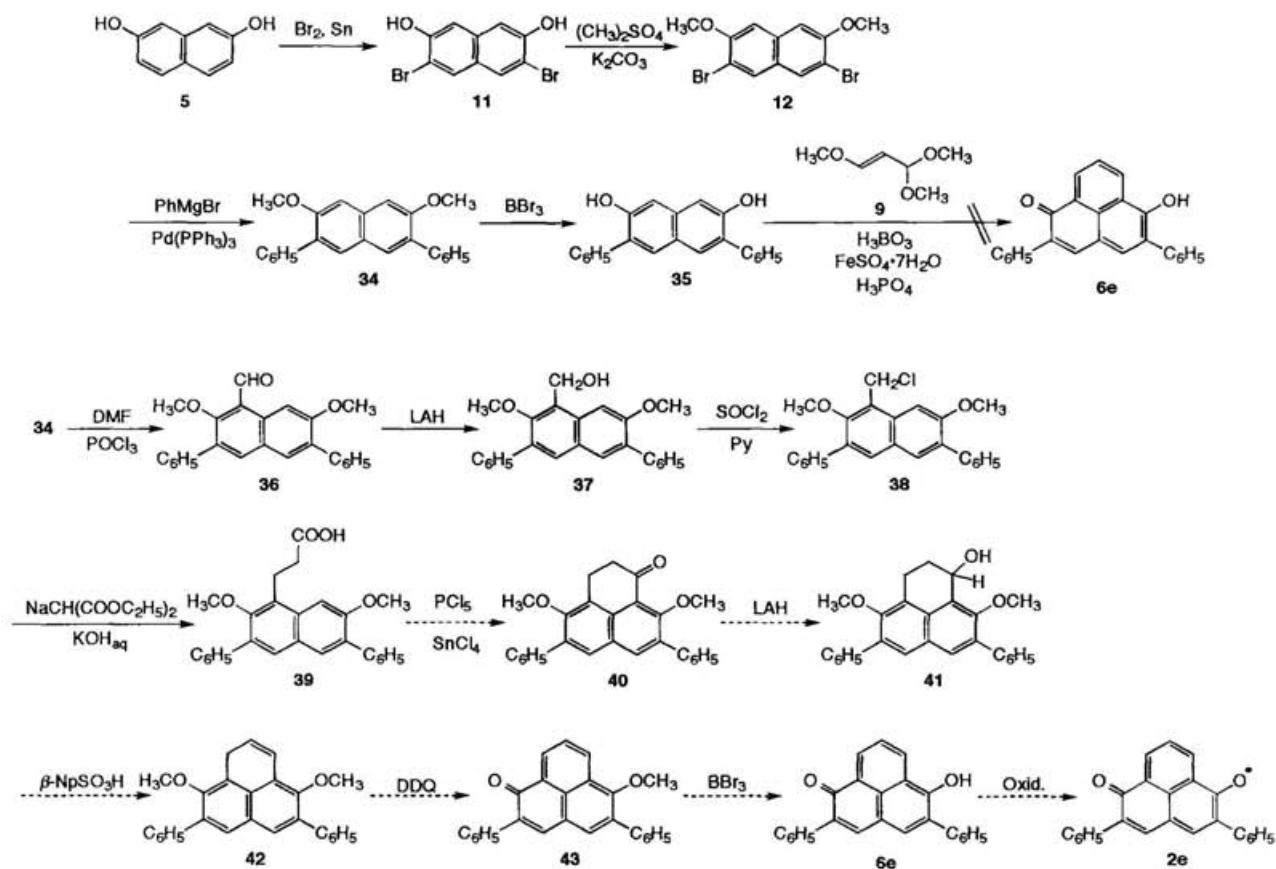
Scheme 3-17.



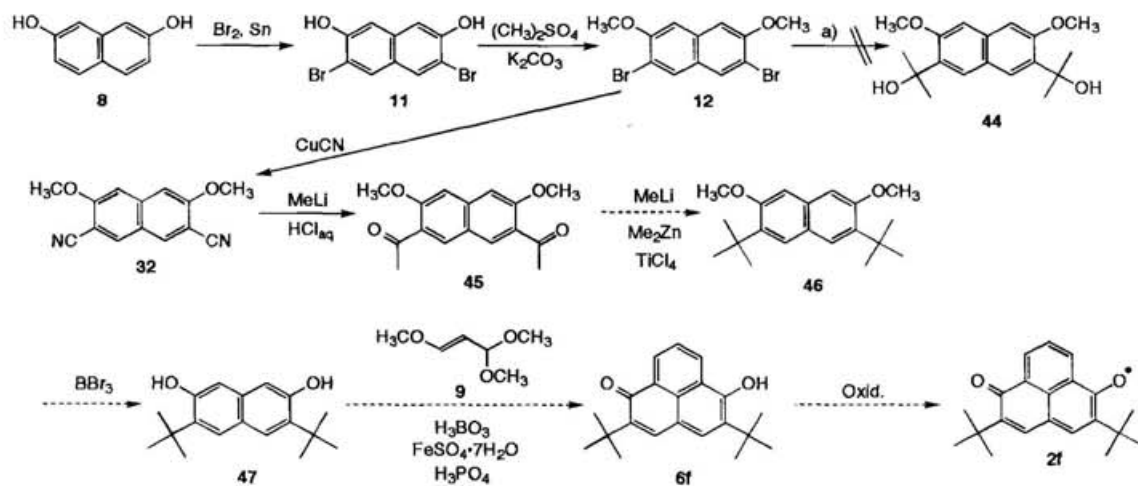
Scheme 3-18.



Scheme 3-19.

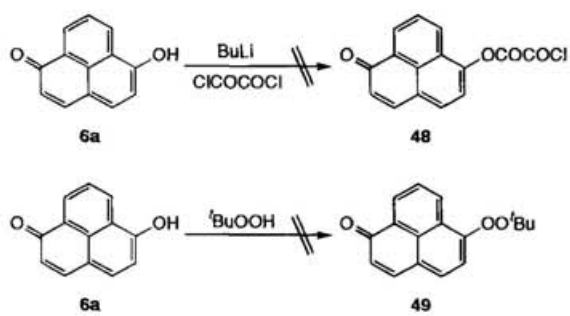


Scheme 3-20.

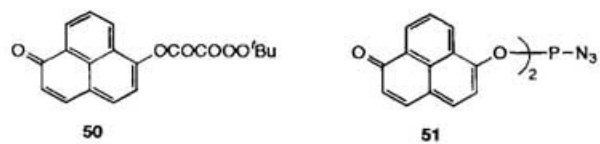


- a) $t\text{BuLi}$, acetone / THF
 $n\text{BuLi}$, ZnCl_2 , acetone / THF
 $t\text{BuLi}$, ZnCl_2 , acetone / THF
 $n\text{BuLi}$, $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$, acetone / THF
 $t\text{BuLi}$, $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$, acetone / THF
 $n\text{BuLi}$, CeI_3 , acetone / THF
 $t\text{BuLi}$, CeI_3 , acetone / THF

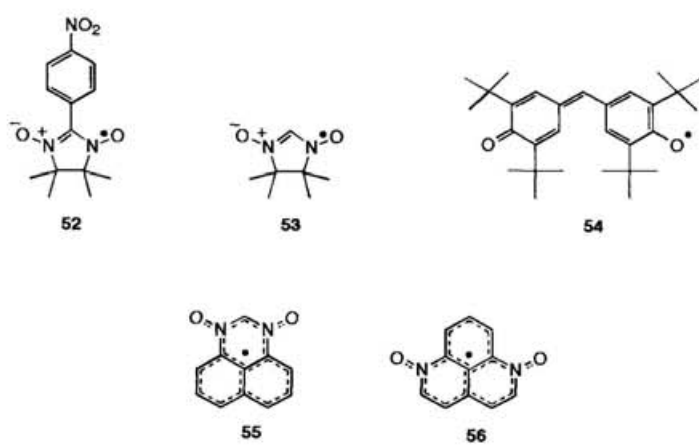
Scheme 3-21.



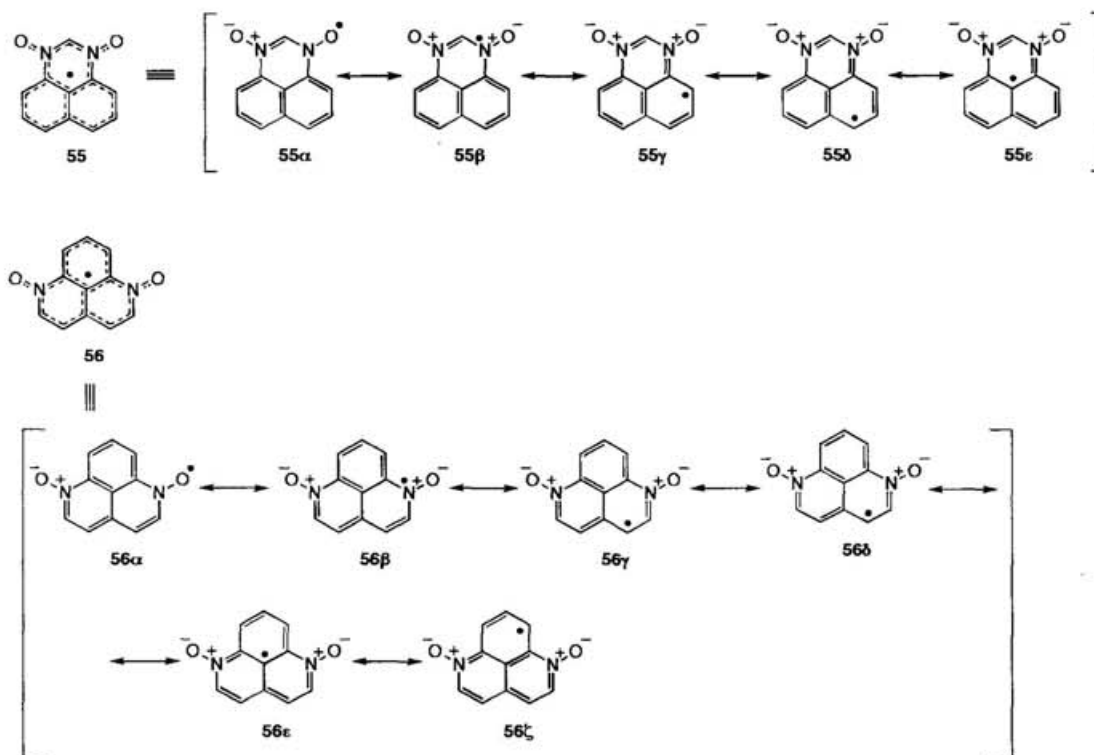
Scheme 3-22.



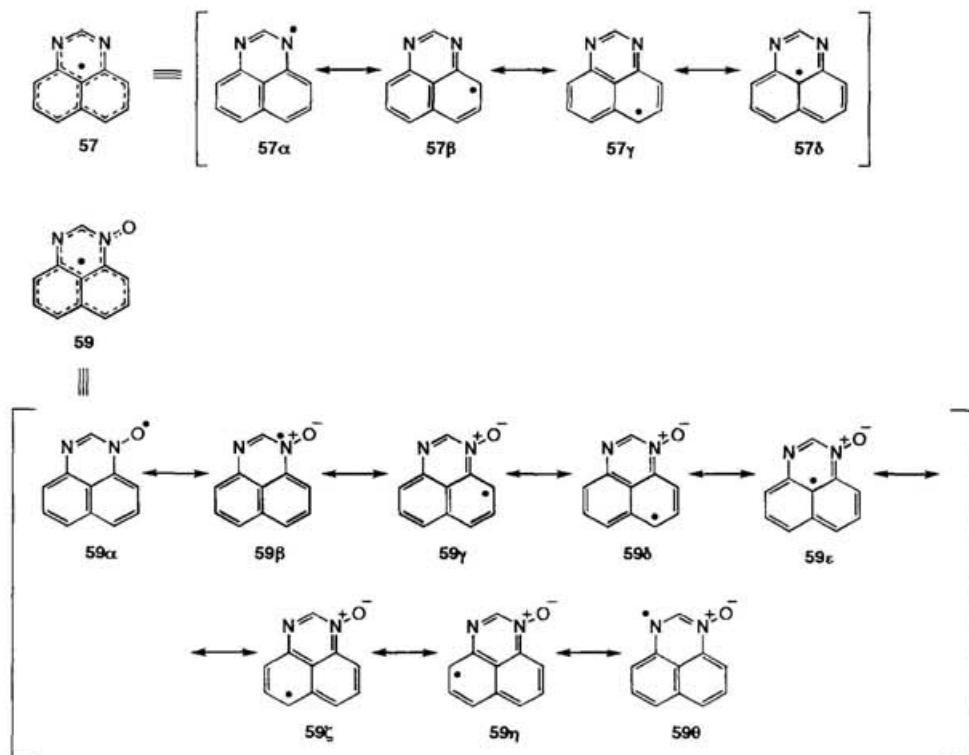
Scheme 3-23.



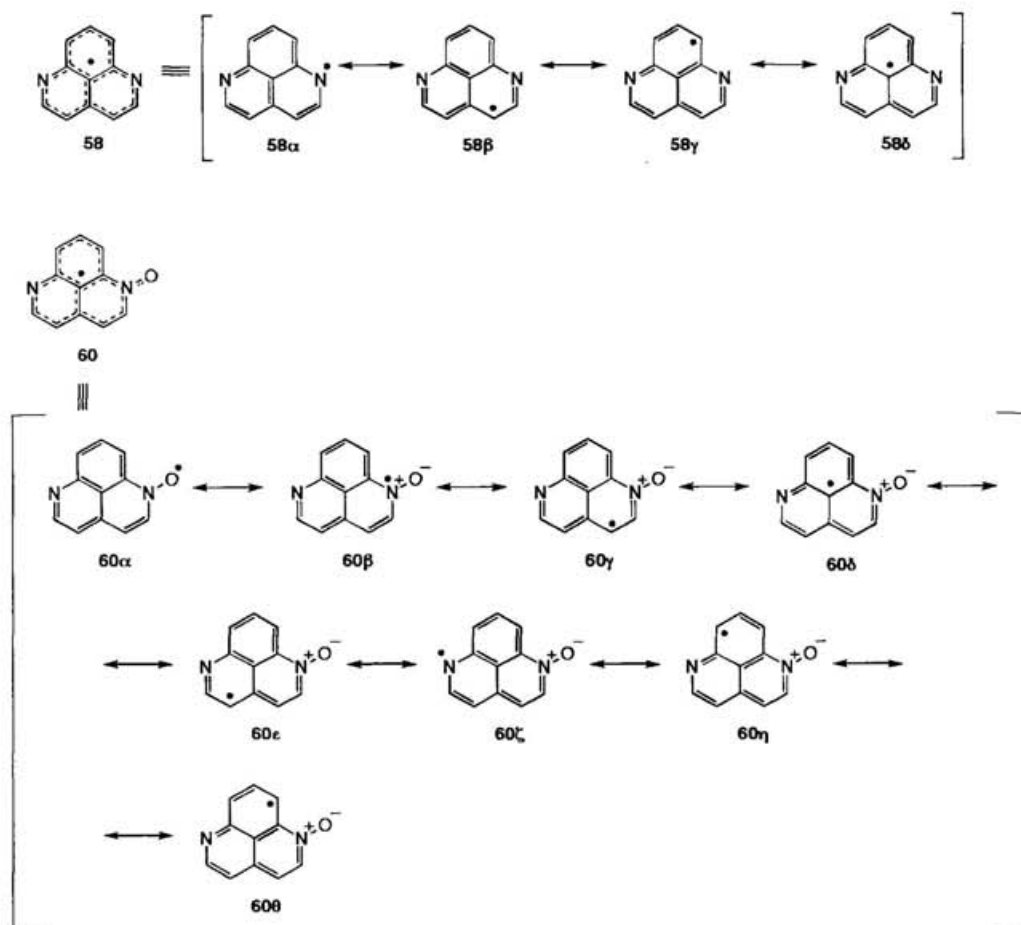
Scheme 3-24.



Scheme 3-25.



Scheme 3-26.



Scheme 3-27.

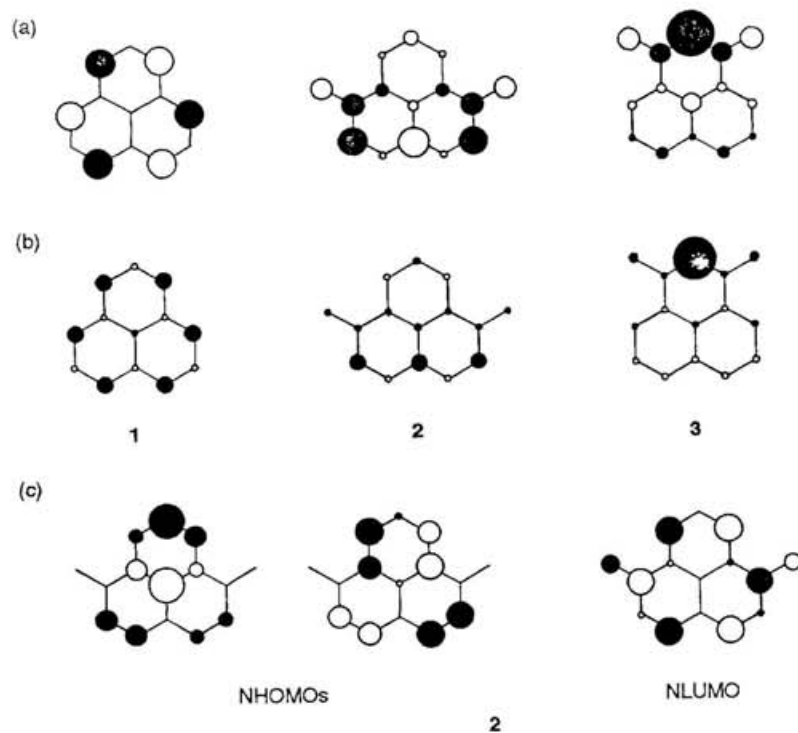


図 3-1. フェナレニルラジカル 1、6-オキソフェナレノキシルラジカル 2、3-オキソフェナレノキシルラジカル 3 の (a) SOMO (HMO 法)、(b) スピン密度 (HMO-McLachlan 法) と (c) 6-オキソフェナレノキシルラジカル 2 の NHOMO、NLUMO (HMO 法)。(HMO 法の結果では 6-オキソフェナレノキシルラジカル 2 の NHOMO は縮重している。)

分子軌道エネルギー (β)

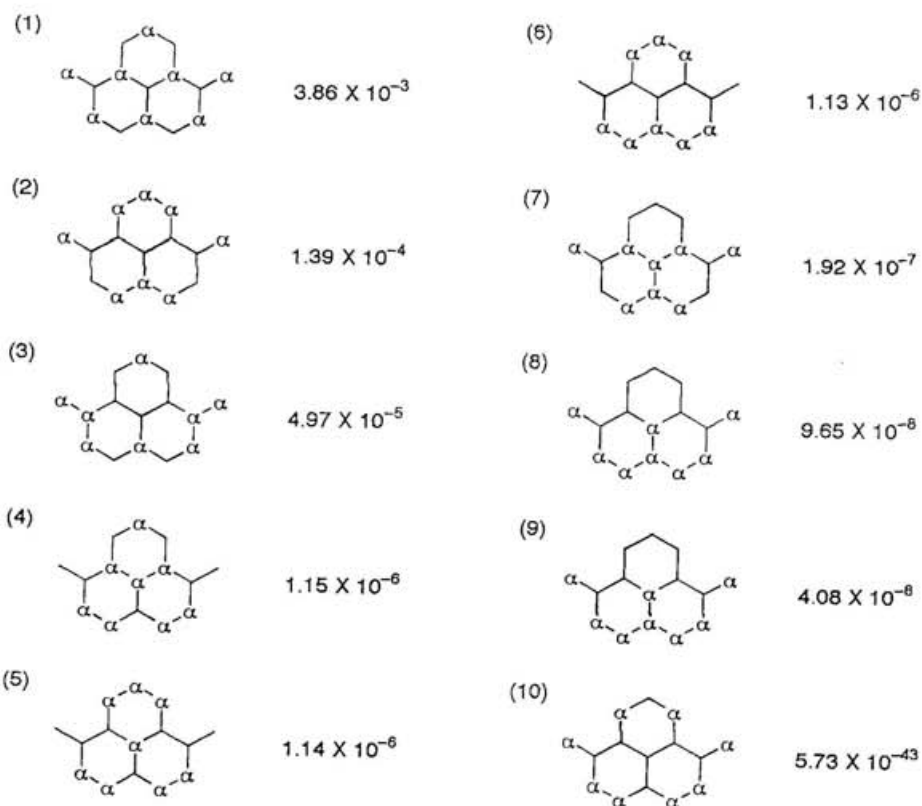
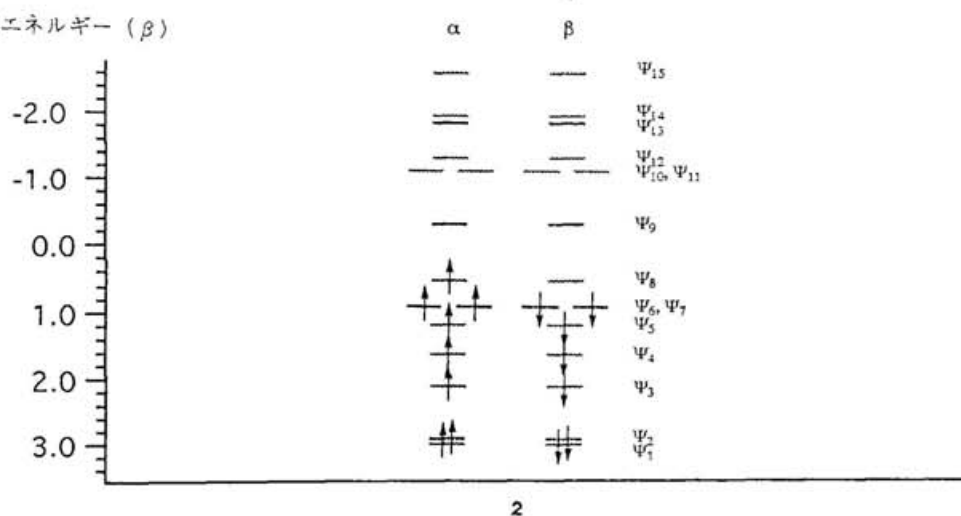


図3-2. 6-オキソフェナントリルラジカル2の π 軌道の軌道準位(HMO法)のDODS表示、局在スピン構造とその寄与の度合い。 α は α スピンの電子を配置した原子の位置を示す。(HMO法の結果を適用。)

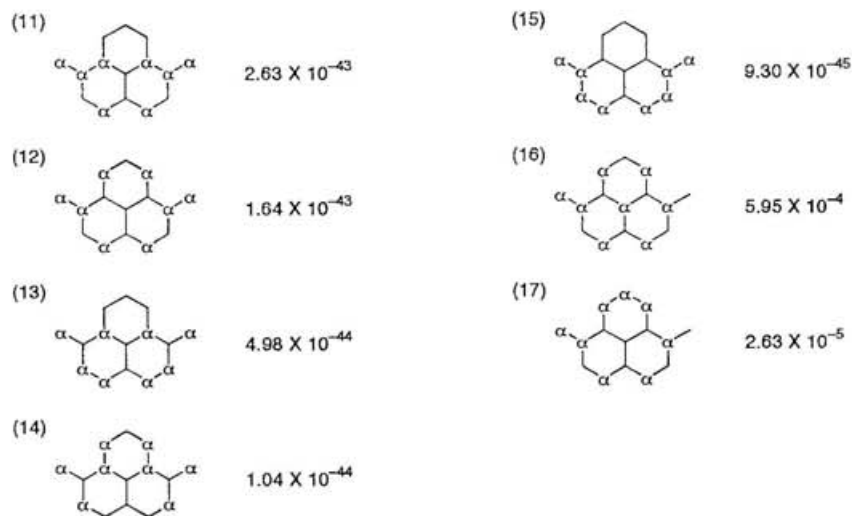


図 3-2. の続き

分子軌道エネルギー (eV)

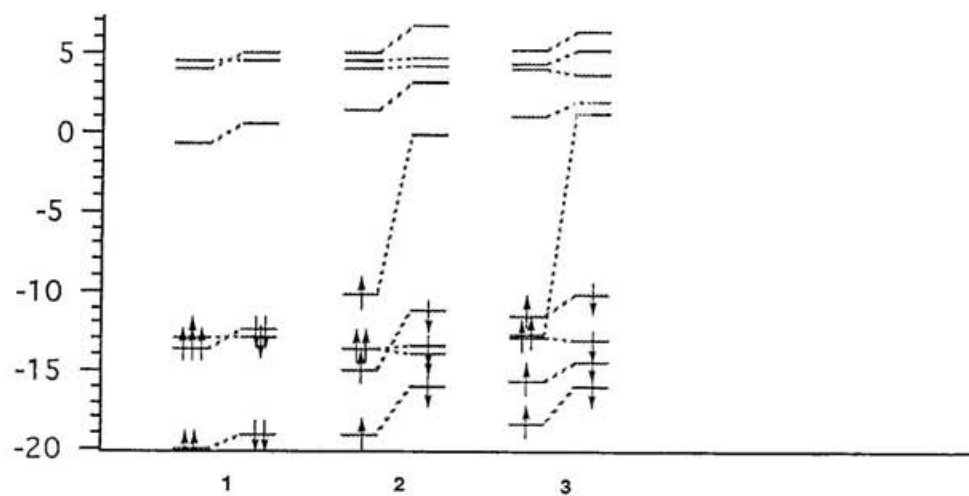


図 3-3. フェナレニルラジカル 1、6-オキソフェナレノキシルラジカル 2、3-オキソフェナレノキシルラジカル 3 の UHF 法による分子軌道単位 (INDO 法)。SOMO 付近の π 性の軌道のみを図示。

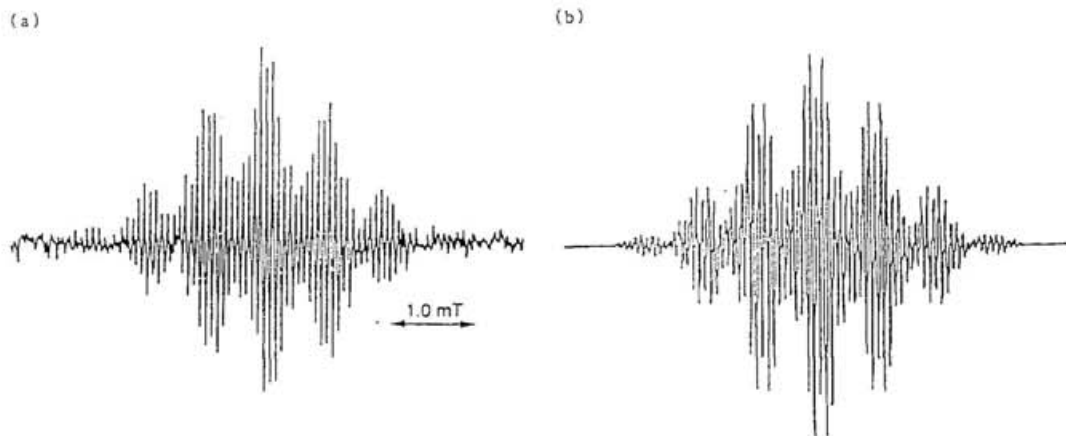


図3-4. 2、5-ジメチル-6-オキソフェナレンキシルラジカル 2b のESRスペクトル。
(a) 実測のスペクトル、(b) 表3-2の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトル。

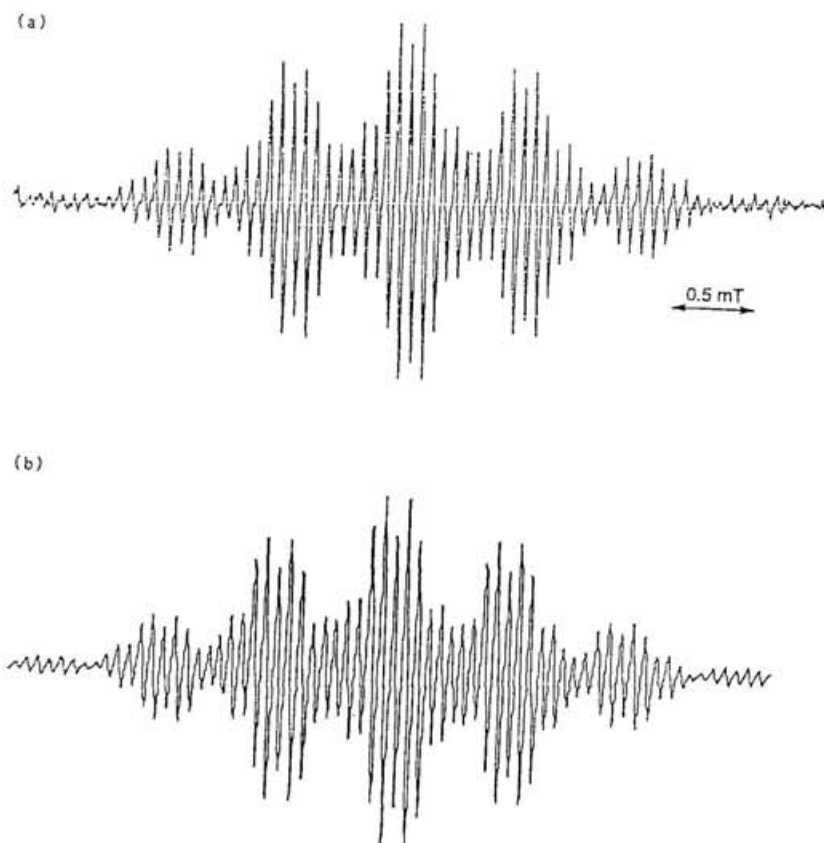


図3-5. 2、5-ジメチル-6-オキソフェナレンキシルラジカル 2b のESRスペクトル。
(a) 実測のスペクトル、(b) 表3-2の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトル。

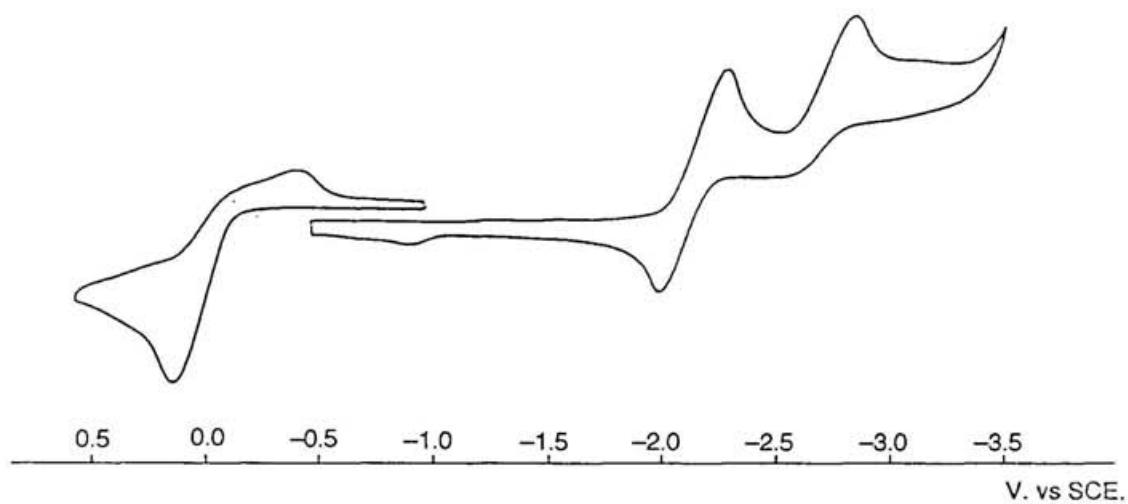


図 3-6. 6-ヒドロキシフェナレノンのテトラブチルアンモニウム塩 25b のサイクリックボルタングラム。

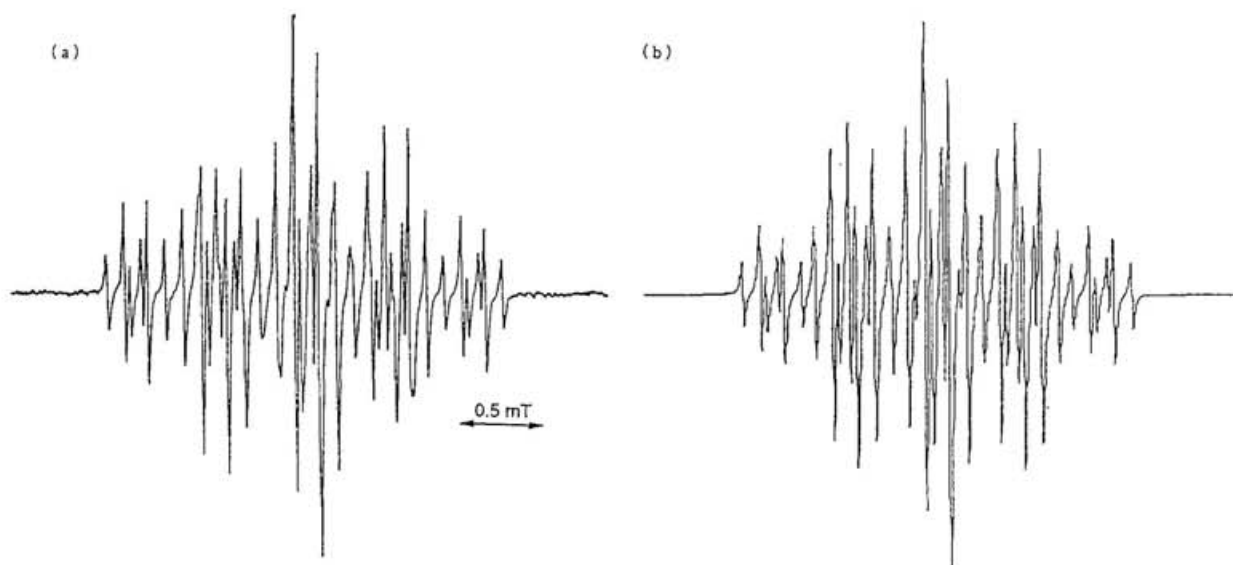


図 3-7. 1,6-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 27 の ESR スペクトル。(a) 実測のスペクトル、(b) 表 3-2 の値を用いてシミュレーションを行ったスペクトル。

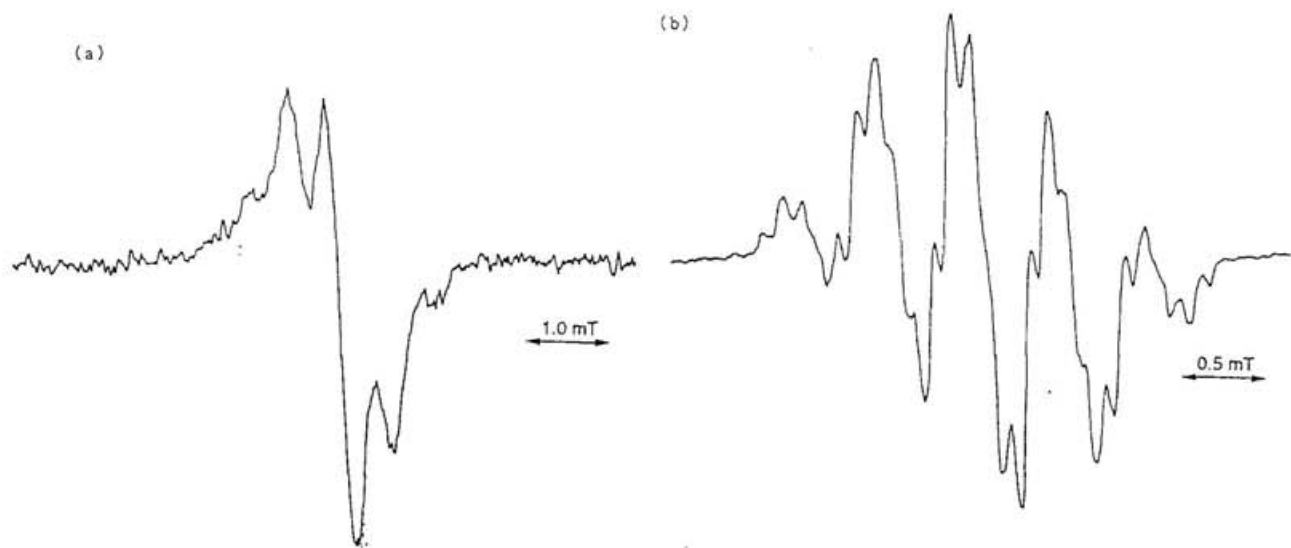


図 3-8. 1,6-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 27 の ESR スペクトル。(a) ナトリウム塩 25 a から発生したジアニオンラジカル 27 のスペクトル、(b) テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 25 b から発生したジアニオンラジカル 27 のスペクトル。両スペクトルは同程度の変調磁場の大きさの条件で測定したものである。

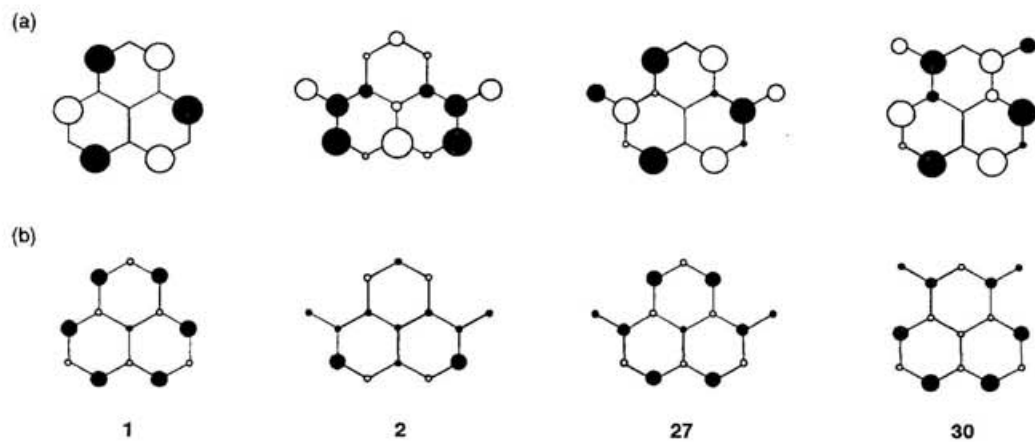


図 3-9. フェナレニルラジカル 1、6-オキソフェナレノキシルラジカル 2、1,6-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 27、1,3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 30 の (a) SOMO (HMO 法)、(b) スピン密度 (HMO-McLachlan 法)。

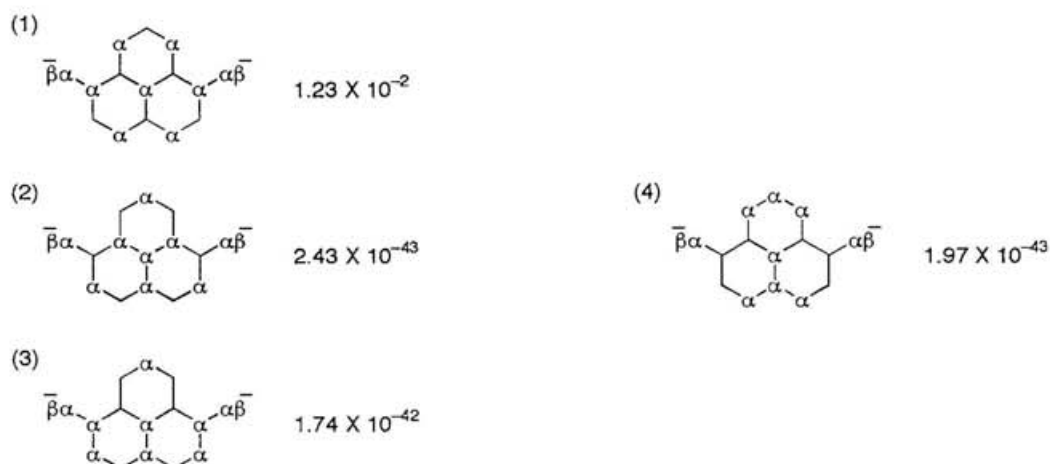
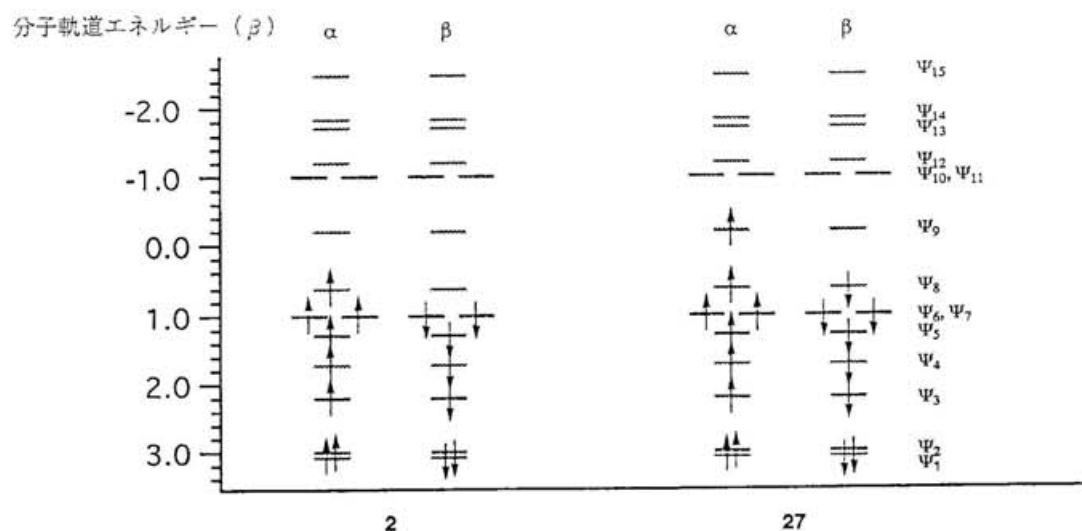


図 3-10. 1, 6-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 27 の π 軌道の軌道単位 (HMO 法) の DODS 表示、局在スピン構造とその寄与の度合い。(α は α スピンの電子を配置した原子、 $\alpha\beta$ は α 、 β の両スピンの電子を配置した炭素原子の位置を示す。HMO 法の結果を適用。)

分子軌道エネルギー (eV)

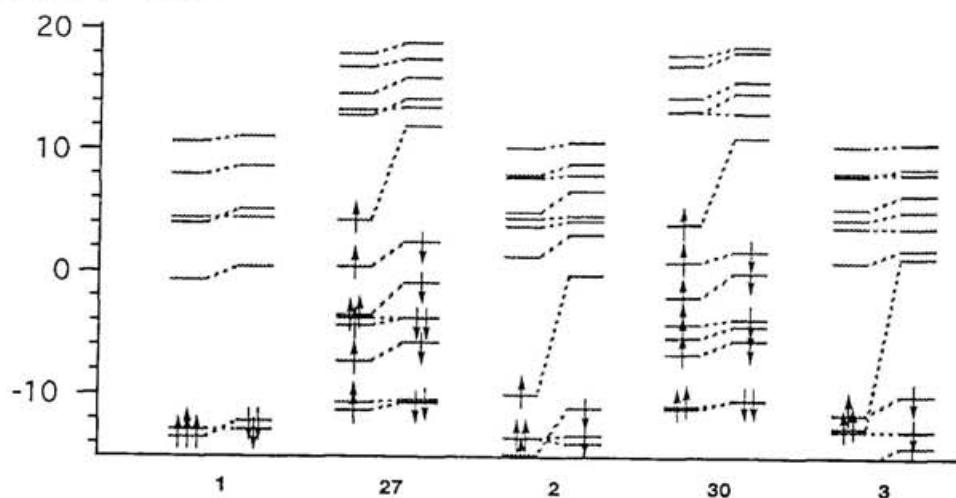


図3-11. フェナレニルラジカル1、1、6-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル27、6-オキソフェナレノキシルラジカル2、1、3-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル30、3-オキソフェナレノキシルラジカル3のUHF法による分子軌道準位 (INDO法)。SOMO付近の π 性の軌道のみを图示。

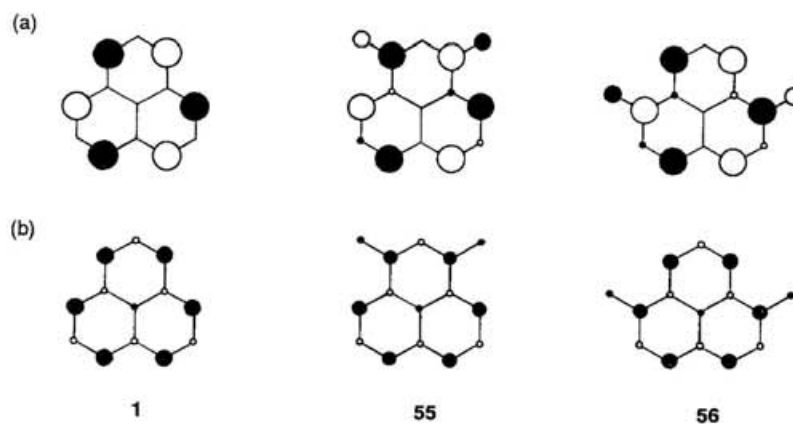
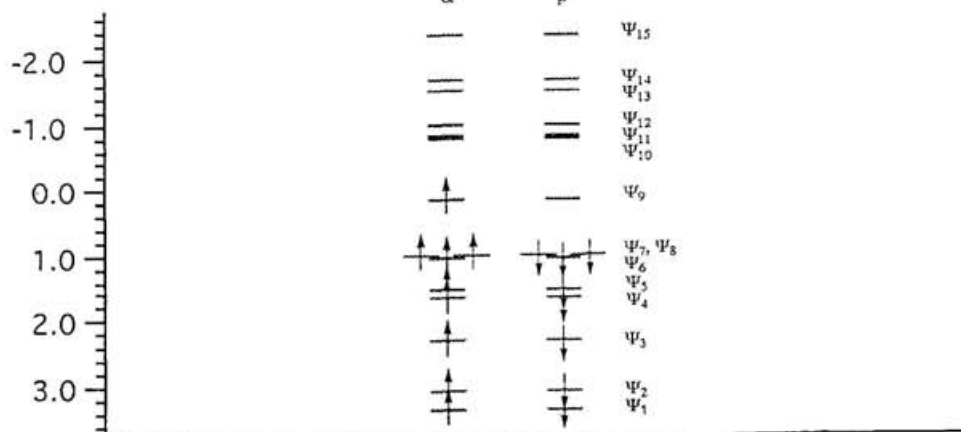


図3-12. フェナレニルラジカル1、1、3-ジアザフェナレノキシルオキシドラジカル55、1、6-ジアザフェナレノキシルオキシドラジカル56の (a) SOMO (HMO法) と (b) スピン密度 (HMO-McLachlan法)。

分子軌道エネルギー (β)



55

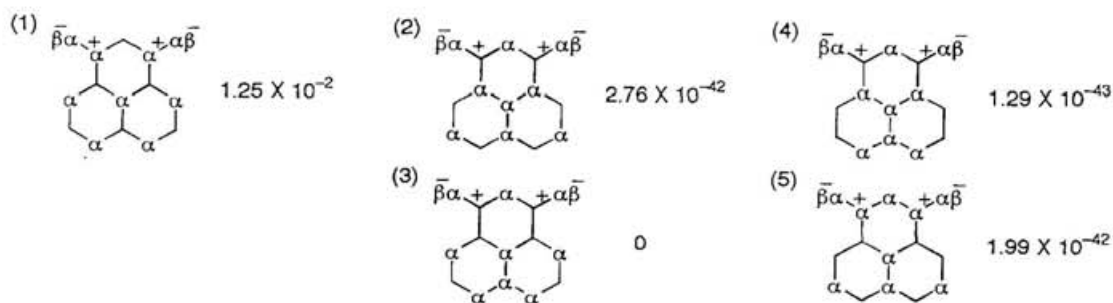


図3-13. 1,3-ジアザフェナレノキシルオキシドラジカル55の π 軌道の軌道準位(HMO法)のDODS表示、局在スピン構造とその寄与の度合い。(αはαスピンの電子を配置した原子、αβはα、βの両スピンの電子を配置した原子の位置を示す。HMO法の結果を適用。)

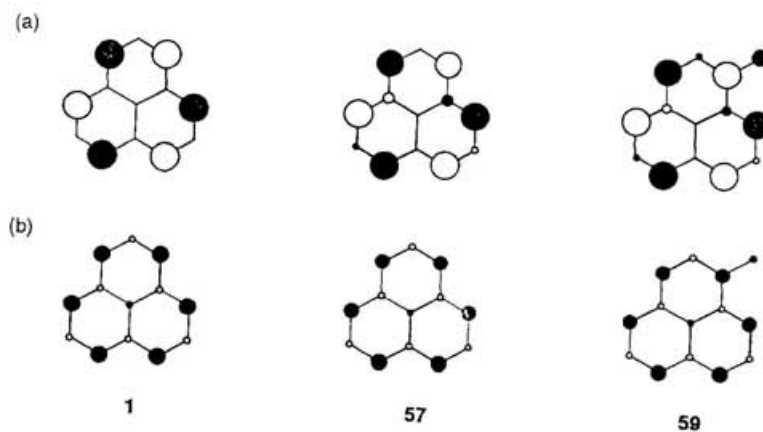


図 3-15. フェナレニルラジカル 1、1、3-ジアザフェナレニルラジカル 57、1、3-ジアザフェナレノキシルラジカル 59 の (a) SOMO (HMO 法) と (b) スピン密度 (HMO-McLachlan 法)。

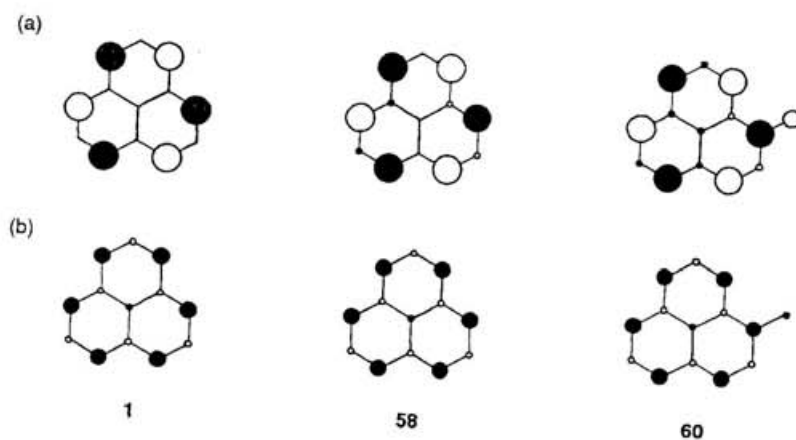


図 3-16. フェナレニルラジカル 1、1、6-ジアザフェナレニルラジカル 58、1、6-ジアザフェナレノキシルラジカル 60 の (a) SOMO (HMO 法) と (b) スピン密度 (HMO-McLachlan 法)。

分子軌道エネルギー (eV)

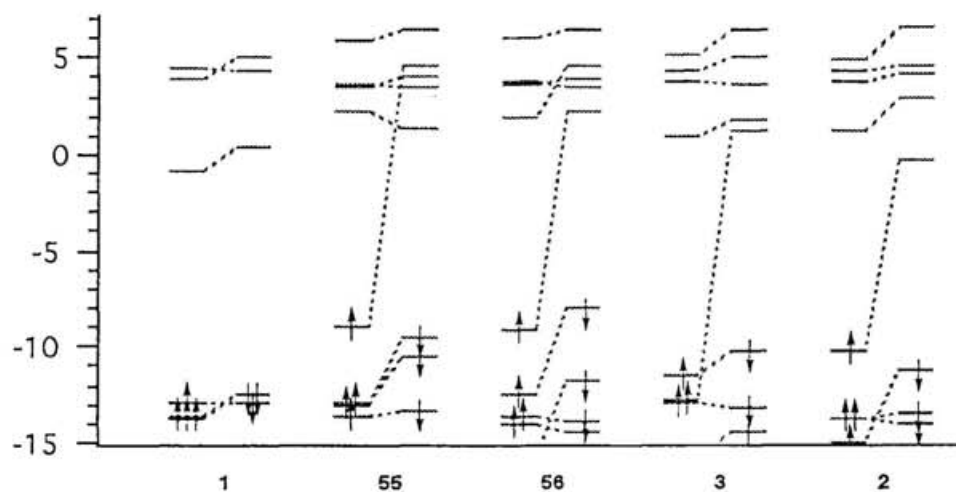


図 3-17. フェナレニルラジカル 1、1、3-ジアザフェナレノキシラジカル 55、1、6-ジアザフェナレノキシラジカル 56、3-オキソフェナレノキシラジカル 3、6-オキソフェナレノキシラジカル 2 の UHF 法による分子軌道準位 (INDO 法)。SOMO 付近の π 性の軌道のみを図示。

表 3-1. 6-オキソフェナレノキシルラジカル 2 a の各原子上のスピン密度。

	Spin Density (pz)			Spin Density (atomic)			
	(a)			(b)		(c)	
	McLachlan	PM3	INDO	PM3	INDO	PM3	INDO
1	0.0988	-0.11555	-0.26440	-0.19100	-0.31748	-0.19049	-0.31715
2	0.2212	0.49584	0.30707	0.62888	0.35435	0.6283	0.35416
3	-0.0643	-0.39214	-0.23134	-0.53240	-0.27528	-0.53188	-0.27503
3a	0.2309	0.52252	0.34179	0.68792	0.39303	0.68665	0.39371
4	-0.0643	-0.39214	-0.23134	-0.53240	-0.27528	-0.53198	-0.27517
5	0.2212	0.49584	0.30707	0.62888	0.35435	0.62855	0.35439
6	0.0988	-0.11555	-0.26440	-0.19100	-0.31748	-0.19067	-0.31738
6a	0.0258	0.35015	0.16722	0.46132	0.20120	0.46033	0.20078
7	-0.0214	-0.32940	-0.16976	-0.43886	-0.19778	-0.43784	-0.19721
8	0.0333	0.35120	0.15375	0.46266	0.18000	0.46211	0.17976
9	-0.0214	-0.32940	-0.16976	-0.43886	-0.19778	-0.43803	-0.19727
9a	0.0258	0.35015	0.16722	0.46132	0.20120	0.46047	0.20079
9b	0.0122	-0.33325	-0.14048	-0.46776	-0.17640	-0.4675	-0.17633
1-O	0.1017	0.22085	0.51367	0.22493	0.53495	0.22419	0.53388
6-O	0.1017	0.22085	0.51367	0.22493	0.53495	0.22449	0.53466

(a) π 軌道のスピン密度のみを抽出。PM3法、INDO法の結果は構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(c) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 3-2. 2,5-ジメチル-6-オキソフェナレノキシルラジカル 2 b、1,6-ジヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 27 の ESR スペクトル。

Radical	A_H/mT				g	T/K
	2,5	3,4	7,9	8		
2 b		0.225	0.075	0.150	0.735	2.0061
		(-0.256)	(-0.074)	(+0.123)		373
27	0.113	0.463	0.563	0.150	2.0056	243
	(-0.122)	(+0.512)	(+0.513)	(-0.153)		

括弧内はHMO-McLachlan法によるスピン密度計算の結果から McConnell の式³¹⁾により予想される各水素による超微細結合定数。2 b: $Q_{CH} = 3.99$ 、27: $Q_{CH} = 2.42$ mT。

表 3-3. 2, 5-ジメチル-6-オキソフェナレノキシルラジカル 2 b の各原子上のスピン密度。

		Spin Density (pz)							
		(a)				(b)			
	Obs. (mT)	McLachlan	Calc. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)	PM3	Calc. (mT)
	QCH		3.99		0.436		1.018		0.436
1		0.1008		-0.10612		-0.25580		-0.10589	-0.25567
2		0.2116		0.50371		0.30399		0.50404	0.30421
3	0.225	-0.0642	0.256	-0.41658	0.182	-0.23973	0.244	-0.41677	-0.23974
3a		0.2144		0.50875		0.32826		0.50909	0.32874
4	0.225	-0.0642	0.256	-0.41658	0.182	-0.23973	0.244	-0.41638	-0.23948
5		0.2116		0.50371		0.30399		0.50348	0.30387
6		0.1008		-0.10612		-0.25580		-0.10576	-0.25550
6a		0.0227		0.34368		0.16054		0.34297	0.16024
7	0.075	-0.0186	0.074	-0.32395	0.141	-0.16332	0.166	-0.32356	-0.16297
8	0.150	0.0309	0.123	0.34396	0.150	0.14728	0.150	0.34368	0.14720
9	0.075	-0.0186	0.074	-0.32395	0.141	-0.16332	0.166	-0.32233	-0.16286
9a		0.0227		0.34368		0.16054		0.34300	0.16028
9b		0.0237		-0.32738		-0.13611		-0.32682	-0.13594
1-O		0.0983		0.20838		0.49147		0.20785	0.49068
6-O		0.0983		0.20838		0.49147		0.20753	0.49068
2-C		-0.0022							
5-C		-0.0022							
H	0.735	0.0172							
H	0.735	0.0172							

π 軌道のスピン密度のみを抽出。McConnell の式¹³⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。(a) PM3 法、INDO 法の結果は構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。

(b) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 3-4. 2、5-ジメチル-6-オキソフェナレンキシルラジカル 2 b の各原子上のスピン密度。

Spin Density (atomic)								
(a)			(b)					
	Obs. (mT)	PM3 Calc. (mT)	INDO Calc. (mT)		PM3 Calc. (mT)	INDO Calc. (mT)		
	<i>QCH</i>	0.331	0.870		0.331	0.870		
1		-0.17971	-0.30757		-0.17944	-0.30733		
2		0.63344	0.34807		0.63390	0.34833		
3	0.225	-0.56133	0.186	-0.28463	0.248	-0.56164	0.186	-0.28468
3a		0.67318	0.37809	0.67365		0.37865		0.248
4	0.225	-0.56133	0.186	-0.28463	0.248	-0.56116	0.186	-0.28440
5		0.63346	0.34807	0.63327		0.34801		0.248
6		-0.17971	-0.30757	-0.17929		-0.30727		
6a		0.45220	0.19318	0.45132		0.19285		
7	0.075	-0.43151	0.143	-0.19027	0.166	-0.43105	0.143	-0.18991
8	0.150	0.45326	0.150	0.17245	0.150	0.45293	0.150	0.17236
9	0.075	-0.43151	0.143	-0.19027	0.166	-0.43064	0.143	-0.18978
9a		0.45220	0.19318	0.45132		0.19288		0.165
9b		-0.45920	-0.17069	-0.45849		-0.17052		
1-O		0.21173	0.51189	0.21121		0.51120		
6-O		0.21173	0.51189	0.21097		0.51076		
2-C		-0.06839	-0.04299	-0.06847		-0.04305		
5-C		-0.06841	-0.04299	-0.06845		-0.04300		
H	0.735	0.02731	0.03255	0.02685		0.03190		
		0.00517	0.00205	0.00518		0.00205		
		0.02657	0.03150	0.02711		0.03227		
H	0.735	0.02731	0.03255	0.02876		0.03462		
		0.00517	0.00205	0.00531		0.00224		
		0.02657	0.03150	0.02500		0.02928		

McConnell の式¹³⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。(a) 構造最適化の際に分子全体の平面性と対称性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に分子全体の平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 3-5. 6-ヒドロキシフェナレノンのテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 25b のサイクリックボルタンメトリー法で測定した酸化還元電位。

Salt	E_{ox}^1/V	E_{red}^1/V	E_{red}^2/V
25b	+0.14	-2.09	-2.74

測定条件：過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (0.1 mol dm^{-3})、THF、 -30°C 、アルゴン雰囲気下。
作用電極にはグラッシーカーボン、対電極には白金、標準電極には Ag/Ag^+ (0.01 mol dm^{-3} の硝酸銀、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムのアセトニトリル溶液) を用いた。フェロセン/フェロセニウムカチオンの酸化電位 (0.31 V) を基準とし、飽和カロメル電極 (SCE) 基準に更正した値である。

表 3-6. 1, 6-ヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 27 の各原子上のスピン密度。

		Spin Density (pz)							
		(a)				(b)			
	Obs. (mT)	McLachian Calc. (mT)	PM3 Calc. (mT)	INDO Calc. (mT)		PM3 Calc. (mT)	INDO Calc. (mT)		
	QCH	2.461		1.168		1.999		1.168	2.000
1		0.1689	0.16787	0.07638		0.16799	0.07630		
2	0.113	-0.0505	-0.19978	0.233	-0.12061	0.241	-0.20023	0.234	-0.12077
3	0.488	0.2118	0.36258	0.447	0.21856	0.437	0.36283	0.447	0.21832
3a		-0.0447	-0.29246		-0.16809		-0.29227		-0.16818
4	0.488	0.2118	0.36260	0.447	0.21856	0.437	0.36283	0.447	0.21836
5	0.113	-0.0505	-0.20003	0.234	-0.12081	0.241	-0.20023	0.234	-0.12077
6		0.1689	0.16801	0.07638		0.16799	0.07638		
6a		-0.0370	-0.24005		-0.07216		-0.24009		-0.07196
7	0.563	0.2123	0.39756	0.464	0.23323	0.466	0.39751	0.464	0.23329
8	0.150	-0.0632	-0.33755	0.394	-0.14498	0.290	-0.33724	0.394	-0.14500
9	0.563	0.2123	0.39762	0.464	0.23323	0.466	0.39750	0.464	0.23322
9a		-0.0370	-0.24009		-0.07216		-0.24008		-0.07198
9b		0.0026	0.24551	0.07283		0.24532	0.07280		
1-O		0.0471	0.18406	0.28493		0.18409	0.28489		
6-O		0.0471	0.18406	0.28493		0.18406	0.28511		

π 軌道のスピン密度のみを抽出。McConnell の式¹³⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。(a) PM3法、INDO法の結果は構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。
(b) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 3-7. 1, 6-ヒドロキシフェナレニルジアニオンラジカル 27 の各原子上のスピン密度。

Spin Density (atomic)								
Obs. (mT)	(a)				(b)			
	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)	PM3	Calc. (mT)	INDO	Calc. (mT)
<i>QCH</i>		1.044		2.047		1.044		2.048
1	0.21785		0.08344		0.21768		0.08335	
2	0.113	-0.27600	0.288	-0.14293	0.293	-0.27540	0.288	-0.14287
3	0.488	0.49128	0.513	0.24909	0.510	0.49094	0.513	0.24882
3a	-0.40736		-0.19953		-0.40757		-0.19962	
4	0.488	0.49128	0.513	0.24909	0.510	0.49096	0.513	0.24886
5	0.113	-0.27600	0.288	-0.14293	0.293	-0.27571	0.288	-0.14287
6	0.21785		0.08344		0.21784		0.08343	
6a	-0.33567		-0.09214		-0.33563		-0.09192	
7	0.563	0.51421	0.537	0.26369	0.540	0.51428	0.537	0.26376
8	0.150	-0.45355	0.474	-0.17289	0.354	-0.45396	0.474	-0.17291
9	0.563	0.51421	0.537	0.26369	0.540	0.51439	0.537	0.26368
9a	-0.33566		-0.09214		-0.33570		-0.09193	
9b	0.33832		0.08991		0.33857		0.08988	
1-O	0.18570		0.29147		0.18569		0.29144	
6-O	0.18569		0.29147		0.18576		0.29166	

McConnell の式¹³⁾ から予想される水素による超微細結合定数の値と実測の超微細結合定数とを比較したもの。(a) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 3-8. 1, 3-ジアザフェナレノキシルオキシドラジカル 55 の各原子上のスピン密度。

	Spin Density (pz)			Spin Density (atomic)			
	(a)			(b)		(c)	
	McLachlan	PM3	INDO	PM3	INDO	PM3	INDO
N1	0.1834	0.29931	0.18290	0.35416	0.21655	0.35412	0.21653
1-O	0.0536	0.27234	0.56173	0.27791	0.57049	0.27809	0.57086
2	-0.0593	-0.44371	-0.59874	-0.54268	-0.68378	-0.54206	-0.68336
N3	0.1834	0.29931	0.18290	0.35416	0.21655	0.35405	0.21671
3-O	0.0536	0.27234	0.56173	0.27791	0.57049	0.27750	0.56970
3a	-0.0257	-0.36002	-0.11062	-0.47667	-0.13568	-0.47712	-0.13595
4	0.1960	0.44250	0.12613	0.57598	0.14537	0.57593	0.14550
5	-0.0577	-0.37019	-0.08049	-0.49893	-0.09631	-0.49901	-0.09642
6	0.2028	0.44784	0.11966	0.58280	0.13684	0.58334	0.13710
6a	-0.0476	-0.33376	-0.06467	-0.46860	-0.08103	-0.46864	-0.08104
7	0.2028	0.44784	0.11966	0.58280	0.13684	0.58270	0.13670
8	-0.0577	-0.37019	-0.08049	-0.49893	-0.09631	-0.49888	-0.09642
9	0.1960	0.44251	0.12613	0.57599	0.14537	0.57550	0.14504
9a	-0.0257	-0.36003	-0.11062	-0.47668	-0.13568	-0.47605	-0.13535
9b	0.0021	0.31394	0.06481	0.43442	0.07964	0.43420	0.07961

(a) π 軌道のスピン密度のみを抽出。PM3法、INDO法の結果は構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(c) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 3-9. 1, 6-ジアザフェナレノキシルオキシドラジカル 56 の各原子上のスピン密度。

	Spin Density (pz)			Spin Density (atomic)			
	(a)			(b)		(c)	
	McLachlan	PM3	INDO	PM3	INDO	PM3	INDO
N1	0.1905	0.32386	0.15408	0.38092	0.17591	0.38093	0.17598
1-O	0.0548	0.28629	0.59701	0.29064	0.60799	0.29062	0.60794
2	-0.0568	0.41617	-0.32189	-0.53239	-0.37053	-0.53218	-0.37050
3	0.2028	0.45380	0.24421	0.59387	0.28938	0.59364	0.28929
3a	-0.0465	0.39612	-0.33551	-0.54297	-0.38518	-0.54294	-0.38520
4	0.2028	0.45380	0.24421	0.59386	0.28938	0.59388	0.28935
5	-0.0568	0.41617	-0.32189	-0.53239	-0.37053	-0.53228	-0.37044
N6	0.1905	0.32386	0.15408	0.38092	0.17591	0.38101	0.17585
6-O	0.0548	0.28629	0.59701	0.29064	0.60799	0.29070	0.60820
6a	-0.0413	-0.35421	-0.15362	-0.47123	-0.18539	-0.47122	-0.18532
7	0.2031	0.42170	0.15405	0.55037	0.17918	0.55005	0.17905
8	-0.0631	-0.36717	-0.13813	-0.49231	-0.16185	-0.49242	-0.16189
9	0.2031	0.42170	0.15405	0.55037	0.17918	0.55050	0.17917
9a	-0.0413	-0.35421	-0.15362	-0.47123	-0.18539	-0.47123	-0.18540
9b	0.0040	0.33277	0.12597	0.45977	0.15749	0.45977	0.15748

(a) π 軌道のスピン密度のみを抽出。PM3法、INDO法の結果は構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(c) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 3-10. 1、3-ジアザフェナレニルラジカル 57 の各原子上のスピン密度。

	Spin Density (pz)			Spin Density (atomic)			
	(a)			(b)		(c)	
	McLachlan	PM3	INDO	PM3	INDO	PM3	INDO
N1	0.2041	0.41669	0.42146	0.46967	0.46278	0.46916	0.46233
2	-0.0625	-0.33557	-0.27888	-0.41814	-0.33170	-0.41751	-0.33126
N3	0.2041	0.41669	0.42146	0.46967	0.46278	0.46967	0.46267
3a	-0.0146	-0.32111	-0.18859	-0.43544	-0.23260	-0.43587	-0.23291
4	0.2099	0.48443	0.29593	0.62597	0.33765	0.62541	0.33759
5	-0.0602	-0.38488	-0.17251	-0.52166	-0.20815	-0.52109	-0.20812
6	0.2185	0.48865	0.29452	0.63446	0.33551	0.63489	0.33608
6a	-0.0530	-0.35555	-0.14813	-0.49908	-0.18481	-0.49885	-0.18480
7	0.2185	0.48865	0.29452	0.63446	0.33551	0.63478	0.33589
8	-0.0602	-0.38488	-0.17251	-0.52166	-0.20815	-0.52054	-0.20781
9	0.2099	0.48443	0.29593	0.62957	0.33765	0.62448	0.33684
9a	-0.0146	-0.32111	-0.18859	-0.43544	-0.23260	-0.43542	-0.23254
9b	0.0002	0.32357	0.12539	0.44324	0.15477	0.44303	0.15472

(a) π 軌道のスピン密度のみを抽出。PM3法、INDO法の結果は構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(c) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 3-11. 1、6-ジアザフェナレニルラジカル 58 の各原子上のスピン密度。

	Spin Density (pz)			Spin Density (atomic)			
	(a)			(b)		(c)	
	McLachlan	PM3	INDO	PM3	INDO	PM3	INDO
N1	0.2189	0.42294	0.41193	0.47949	0.45084	0.47943	0.45061
2	-0.0592	-0.36085	-0.22828	-0.47017	-0.27287	-0.47018	-0.27287
3	0.2210	0.49568	0.32367	0.63879	0.37078	0.63882	0.37087
3a	-0.0512	-0.33647	-0.19082	-0.47646	-0.23287	-0.47668	-0.23296
4	0.2210	0.49568	0.32367	0.63879	0.37078	0.63905	0.37098
5	-0.0592	-0.36085	-0.22828	-0.47016	-0.27287	-0.47023	-0.27292
N6	0.2189	0.42294	0.41193	0.47949	0.45084	0.47970	0.45107
6a	-0.0430	-0.34333	-0.17519	-0.46278	-0.21759	-0.46295	-0.21769
7	0.2215	0.48168	0.28455	0.62409	0.32465	0.62401	0.32451
8	-0.0707	-0.38430	-0.17113	-0.51994	-0.20626	-0.52000	-0.20631
9	0.2215	0.48168	0.28455	0.62409	0.32465	0.62414	0.32468
9a	-0.0430	-0.34332	-0.17519	-0.46277	-0.21759	-0.46275	-0.21752
9b	0.0036	0.32853	0.12860	0.45028	0.15877	0.45033	0.15879

(a) π 軌道のスピン密度のみを抽出。PM3法、INDO法の結果は構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定した場合。(c) 構造最適化の際に平面性と対称性の保持を仮定しなかった場合。

表 3-12. 1,3-ジアザフェナレノキシラジカル 59 の各原子上のスピン密度。

	Spin Density (pz)			Spin Density (atomic)			
	(a)			(b)		(c)	
	McLachlan	PM3	INDO	PM3	INDO	PM3	INDO
N1	0.1859	0.34337	0.15171	0.39805	0.16426	0.39818	0.18428
1-O	0.0547	0.31797	0.69380	0.32305	0.70808	0.32313	0.70821
2	-0.0604	-0.35911	-0.18973	-0.44433	-0.22327	-0.44365	-0.22248
N3	0.2018	0.38527	0.22117	0.44062	0.24357	0.43986	0.24274
3a	-0.0210	-0.37138	-0.11367	-0.49277	-0.13768	-0.49265	-0.13754
4	0.2045	0.45910	0.13518	0.59794	0.15525	0.59784	0.15515
5	-0.0591	-0.38055	-0.08455	-0.51341	-0.10134	-0.51356	-0.10133
6	0.2119	0.46213	0.12929	0.60134	0.14761	0.60172	0.14769
6a	-0.0502	-0.34136	-0.06637	-0.47976	-0.08292	-0.47979	-0.08288
7	0.2090	0.45322	0.11967	0.59028	0.13693	0.59059	0.13698
8	-0.0590	-0.37743	-0.08105	-0.50854	-0.09687	-0.50866	-0.09687
9	0.2013	0.44798	0.12434	0.58367	0.14293	0.58287	0.14262
9a	-0.0209	-0.37135	-0.10518	-0.49303	-0.12849	-0.49291	-0.12841
9b	0.0012	0.33213	0.06539	0.45804	0.08042	0.44818	0.08039

(a) π 軌道のスピン密度のみを抽出。PM3法、INDO法の結果は構造最適化の際に平面性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に平面性の保持を仮定した場合。(c) 構造最適化の際に平面性の保持を仮定しなかった場合。

表 3-13. 1,6-ジアザフェナレノキシラジカル 60 の各原子上のスピン密度。

	Spin Density (pz)			Spin Density (atomic)			
	(a)			(b)		(c)	
	McLachlan	PM3	INDO	PM3	INDO	PM3	INDO
N1	0.1965	0.32973	0.14759	0.38718	0.16004	0.38724	0.15993
1-O	0.0559	0.29130	0.67982	0.29564	0.69387	0.29569	0.69423
2	-0.0617	-0.40417	-0.17859	-0.51879	-0.20971	-0.51874	-0.20950
3	0.2117	0.48252	0.17979	0.60138	0.20814	0.60127	0.20792
3a	-0.0483	-0.35607	-0.14540	-0.49658	-0.17249	-0.49651	-0.17227
4	0.2112	0.47665	0.17974	0.61621	0.20743	0.61588	0.20707
5	-0.0535	-0.34832	-0.13866	-0.45358	-0.16461	-0.45344	-0.16436
N6	0.2110	0.40235	0.22817	0.45662	0.24999	0.45660	0.24967
6a	-0.0401	-0.33136	-0.09519	-0.44623	-0.11839	-0.44602	-0.11819
7	0.2123	0.44465	0.13681	0.57761	0.15690	0.57727	0.15653
8	-0.0664	-0.37062	-0.09643	-0.49901	-0.11487	-0.49922	-0.11475
9	0.2114	0.44242	0.13754	0.57626	0.15831	0.57659	0.15819
9a	-0.0439	-0.36412	-0.11428	-0.48338	-0.13945	-0.48327	-0.13918
9b	0.0037	0.32506	0.07909	0.44768	0.09762	0.44763	0.09748

(a) π 軌道のスピン密度のみを抽出。PM3法、INDO法の結果は構造最適化の際に平面性の保持を仮定した場合。(b) 構造最適化の際に平面性の保持を仮定した場合。(c) 構造最適化の際に平面性の保持を仮定しなかった場合。

謝 辞

本研究は総合研究大学院大学・岡崎国立共同研究機構分子科学研究所、ならびに大阪大学理学部に於いて中筋一弘教授の下で行いました。本研究を遂行するにあたり、常に有益な御指導を頂きました中筋教授に心より御礼を申し上げます。直接御指導くださいました森田靖博士に御礼申し上げます。X線結晶構造解析や分子軌道計算を御指導くださいました豊田二郎博士に御礼申し上げます。また、種々の御助言を頂きました山本景祚博士、杉原美一博士、田所誠博士に感謝いたします。

E S Rスペクトルの測定装置を快く使用させて頂きますとともに測定方法、結果について有益で適切な御指導と御助言を頂きました大阪市立大学、工位武治教授に心より御礼を申し上げます。分子軌道計算のソフトを使用させて頂き、また ab initio 計算を行って頂きますとともに結果について有益な御助言を頂きました大阪大学理学部、山口兆教授、中野雅由博士ならびに研究室の皆様へ心より御礼を申し上げます。

研究の遂行上、必要不可欠な測定を快く引き受けてくださいました分子科学研究所、化学資料室の野村幸代氏、大阪大学理学部の李健一博士、土井幹嗣氏、安達清治氏、安達廣氏に御礼申し上げます。

本研究が、分子科学研究所関連領域研究系、大阪大学理学部中筋研究室の職員、諸先輩、同級生、後輩諸君、その他多くの方々の支えの上に成し遂げられたことをここに銘記し、お世話になりましたすべての方々に心より感謝いたします。

1995年12月