



Title	分子構造からみた炭素-13化学シフトの研究
Author(s)	並川, 啓志
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29340
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【17】

氏名・(本籍)	並	川	啓	志
	なみ	かわ	けい	し
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	1065	号	
学位授与の日付	昭和41年12月28日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	分子構造からみた炭素-13化学シフトの研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授	大河原六郎		
	(副査)			
	教授	小森 三郎	教授	吉川 彰一
	教授	三川 礼	教授	松田 住雄
	教授	堤 繁	教授	阿河 利男
	教授	戸倉仁一郎	教授	新良宏一郎
	教授	角戸 正夫	教授	桜井 洸
	教授	守谷 一郎	教授	大竹 伝雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は多数の有機化合物について C^{13} 化学シフトを測定し、化学シフトと分子構造との関係を見出し、さらに電子構造との関係についての知見をうることを目的とした研究であって、緒論本文4章および総括とからなっている。

緒論においては、本研究の意義についてのべている。すなわち、分子の骨格構造に関する重要な知見がプロトンの NMR スペクトル法から間接的に得られているが、 C^{13} NMR スペクトルは分子の炭素骨格に関する直接的な情報を提供することができる。 H^1 に比較して C^{13} はその天然存在度が低い(1.1%) ので、 C^{13} NMR スペクトル法は種々の測定技術的な困難をもっているが、反面、つぎのような利点をもっている。たとえば、 C^{13} アイソトープの存在度が低いために、 C^{13} - C^{13} 相互作用があらわれず、そのスペクトルは H^1 のそれより簡単になる。しかも、 C^{13} - H^1 の相互作用からくる微細構造を解析することによってピークの帰属は容易にできる。 C^{13} 化学シフトが 300 p.p.m. 以上の広い範囲にわたって変化することも一つの特長である。さらにまた、別の特長として、密接な関連をもった化合物の化学シフトの間に加成性があることを指摘している。

第2章には実験方法についてのべている。

第3章は置換基のない炭化水素の C^{13} 化学シフトの加成性について検討している。すなわち、従来オレフィンの C^{13} 化学シフトについては加成性があることが断片的に見出されている。著者は簡単な炭化水素の C^{13} 化学シフトには加成性があり、あたかもパラコール、分子屈折などのように、問題としている核に接している分子構造単位に割当てられたパラメータの合計によって求められるのではないかと考え70個の炭化水素の化学シフトからこのパラメータを求めた。ついでこのパラメータを用いて多数の化合物について加成性の検討を行ない、これが近似的に成立することを見出している。

第4章は置換基をもった炭化水素の C^{13} 化学シフトについて論じている。すなわち、炭化水素に極

性置換基 (X) が導入されると C^{13} 化学シフトは上述の加成的規則から、かなりの偏差を生じる。しかし、この偏差は C-X 結合距離に関連づけることができ、C-X 結合距離と加成的結合パラメータとから、 C^{13} 化学シフトを算出することができる。ただしこれは sp^3 炭素についてのみで、 sp^2 炭素については、今のところ適用できないようである。

第5章では環状ケトン類のカルボニル炭素の C^{13} 化学シフト構造との関係を論じている。環状ケトンやその関連化合物では、5員環化合物の sp^2 炭素の化学シフトが、4および6員環化合物のそれよりもかなり低い、しかし5員環が他の環と合体した場合には、もはやこの現象は見られない。本論文では、環状ケトンのカルボニルシフトと、 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移エネルギーとの間に良好な直線関係があることを実験的に見出している。

以上のように本研究では約90個の化合物につき C^{13} 化学シフトを測定し、これら化学シフトと化学構造との間に存在する一般的関係を追求め、つぎのような結論をえている。

(1) 置換基をもたない簡単な炭化水素の sp^3 および sp^2 炭素の化学シフトは、加成性があり、その炭素をとりまく結合に割当てられた結合パラメータの和として計算できる。

(2) 炭化水素に極性置換基 (X) が導入されると、 C^{13} 化学シフトは上述の加成的規則から、かなりの偏差を生じる。しかし sp^3 炭素についてはこの偏差は C-X の結合距離に関連づけることができ、この関係を用いて C^{13} 化学シフトを簡単に算出することができる。

(3) 環状ケトンのカルボニルシフト $n \rightarrow \pi^*$ と遷移エネルギーとの間には良好な直線関係がある。

論文の審査結果の要旨

本論文は比較的測定の困難な C^{13} 化学シフトを数多く正確に (± 0.5 p.p.m.) 測定し重要なデータを多数提供したことおよびこれらを基礎として化学シフトと化学構造とを関連づけることができることを示した点で意義があり、この方面の学術の進歩に幾多の知見を与えたものである。また C^{13} 化学シフトからえられる炭素骨格の情報は有機合成化学や生物化学に対して多くの示唆を与えるものであることは明らかである。

以上のように本論文は博士論文として価値あるものと認める。