

Title	ベンゼン側鎖上のプロトン磁気共鳴化学シフトにおける核置換基効果
Author(s)	山田, 博昭
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29728
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 1 】

氏名・(本籍)	山 田 博 昭
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 5 0 3 号
学位授与の日付	昭 和 4 3 年 6 月 1 9 日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	ベンゼン側鎖上のプロトン磁気共鳴化学シフトにおける核置換基効果
論文審査委員	(主査) 教授 湯川 泰秀 (副査) 教授 金子 武夫 教授 中川 正澄

論 文 内 容 の 要 旨

湯川, 都野によって提出された拡張ハメット則

$$\log k/k_0 = \rho(\sigma^0 + r \cdot \overline{\Delta\sigma_R}) \quad (1)$$

は置換ベンゼン系の極性効果を評価する場合, 広い適用性を示し, その成立精度も高い。

一方, 置換ベンゼン側鎖にあるプロトンの磁気共鳴化学シフト, (δ) は主として置換フェニル基の極性効果に依存して変動すると考えられ, したがって (1) 式を用いた取り扱いが可能であろうと予想された。

この点を検討するため若干種の置換ベンゼン側鎖系を合成し, 四塩化炭素のうすい溶液中で化学シフトの精密測定をおこなった。

まず相対化学シフト, ($\Delta\delta = \delta_X - \delta_H$) に対し (1) 式をそのまま適用してみたところ, かなり良好な相関々係,

$$\Delta\delta = a(\sigma^0 + r \cdot \overline{\Delta\sigma_R}) \quad (2)$$

が得られたが, 反応性 (1) の場合と比較すると相関はなお不充分であると見えた。

これは化学シフトに含まれる極性効果以外の因子を無視したことによると思われる。(2) 式からの偏差を詳しく調べてみると一般に $\Delta\delta$ の観測値は (2) 式による計算値よりも高磁場側にずれていることが指摘される。そこで (i) 置換基の導入による環電流の減少効果 (ΔS^{ring}) および (ii) 置換基自体の磁気異方性効果 ($\Delta\sigma_{anis}$) の存在を仮定し, (i) は湯川, 都野の極性共鳴定数 (δ_π) および Johnson, Bovey による環電流効果の計算値 $f(\rho, z)$ を利用して次のように見積り,

$$\Delta S^{ring} = 0.4f(\rho, z) |\sigma_\pi|$$

(ii) は McConnell の方法に従って算出した。

以上二つの補正項を考慮したのち, 湯川, 都野の式を適用してみたところ約20種の側鎖系に対して

満足すべき結果が得られた。

$$\Delta\delta + 0.4f(\rho, z) |\sigma_{\pi}| + \Delta_{anis} = a(\sigma^0 + r \cdot \overline{\Delta\sigma_R})$$

論文の審査結果の要旨

有機化合物の構造解明に重要な研究手段として用いられるプロトン磁気共鳴の化学シフトは、共鳴原子核の置かれている化学的環境によって異なるものであり、共鳴原子核周辺の電子による磁気しやへい効果に支配されるが、共鳴核以外の核や電子による磁気異方性効果の影響も大きく、化学シフトの解析を困難にしている。

山田君は、トルエン、アニソール、アセトフェノン、フェニルアセチレン、シフェニルエチレンの芳香環側鎖のプロトン化学シフトを基準としてそれぞれの系について種々のメタおよびパラ置換体約100種の相対化学シフトを測定した。これらの系の相対シフトにはハメット関係の傾向が見られ電子密度による影響が大きいことが認められたが、相関はよいとはいえない。山田君はこの偏差について種々考察を行っており、置換基の磁気異方性効果のみによっても説明できず、また置換基の極性効果による環電流の変化を評価してもその影響は小さく、置換基のベンゼン環との共役にもとづく芳香環性の低下によって環電流が減少すると考えると満足すべき結果が得られることを明らかにした。すなわち、メタ置換体について、置換基による電子密度変化をハメットの σ_m 、共役による環電流の変化を湯川、都野の $|\sigma_{\pi}|$ とジョンソン模型の幾何学的因子を用いて評価し、置換基の磁気異方性効果はマックコーネルの幾何的因子を用い、トルエン系を基準とした相対磁気異方性効果を求めることにより、芳香環側鎖および環プロトンのいずれの系についてもよい相関性を有する関係式を提出した。パラ置換体についても σ_m を湯川、都野による $\sigma_p^0 + r\sigma_{\pi}$ とすれば同様の関係が成立する。

この関係は芳香環化合物の化学シフトの解析を可能としたもので、未知化合物の化学シフトの予測に利用できるものである。

この研究は、物理有機化学に大きい貢献を加えたものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。