The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	しやへい係数とπ電子密度
Author(s)	鈴木, 美代子
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29871
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、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

【8】

氏名・(本籍)	鈴木 美代子（すずき みよこ）
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 1543 号
学位授与の日付	昭和 43 年 10 月 9 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	**しやへい係数とπ電子密度**
論文審査委員	(主査) 教授 池原 森男 (副査) 教授 堀井 善一 教授 桝井雅一郎 教授 田村 恭光

論文内容の要旨

本研究において用いたしゃへい係数とは mono 置換 benzene 誘導体の ***ortho, meta*** 及び ***para*** 位の環 ^{1}H の化学シフトを benzene の環 ^{1}H の化学シフトを基準として表現したものであり，これらの simple sum により多置換 benzene 誘導体の化学シフトを推定することが可能で芳香族化合物の構造研究に NMR スペクトルを利用する時の実用的な手段として有用である。

1961年，Schneider らはしゃへい係数を ABC 型の完全解析をする代わりに重水素置換の方法で決定した。さらに Martin, Diehl らは di 置換 benzene 誘導体よりしゃへい係数を求めた。

一方1963年 Sehaefer らは1π電子に対する環 ^{1}H の化学シフト環 ^{1}H が付着している炭素の余剰π電子密度に 10.7±1 ppm/e を乗じたものとしてあらわした。

$$\delta = 10.7 \pm 1\ \mathrm{ppm/e} \cdot \Delta\rho \qquad 1)$$

しゃへい係数を直接1）式に適用することができれば化学シフトから直ちにπ電子密度をうることが可能であるが，***para*** 位のしゃへい係数以外は共鳴効果，誘導効果，電場効果等に起因する化学シフトを混在しているため，***meta*** 位のしゃへい係数，***ortho*** 位のしゃへい係数からは直接π電子密度を算出できない。そこで HMO 法による mono 置換 benzene 誘導体の計算結果との対応から ***ortho*** 及び ***meta*** 位のしゃへい係数のうちπ電子密度のみに対応する化学シフトを求め，これをしゃへい係数の修正値と名付けた。しゃへい係数の修正値を1）式に適用すれば mono 置換 benzene 誘導体のπ電子密度を，又 simple sum rule　多置換 benzene 誘導体のπ電子密度を簡単に得ることができ広い応用性を期待することができる。

つぎに分子軌道法計算において，化学シフトより求めたπ電子密度を再現する目的で計算に必要なクーロン積分及び共鳴積分の parameter を求めた。Streitwieser の parameter を用いた HMO 法よりのπ電子密度は化学シフトより求めたπ電子密度と定性的な一致をも示さず，かつ ***meta*** 位は

相関々係を持たない。著者は ω-technique を採用して ***meta*** 位の化学シフトより求めた π 電子密度と計算からの π 電子密度間に相関々係を成立させると共に parameter の選定により後者を前者に近似させた。

しゃへい係数の修正値及び ω-tecnnique のための parameter を 1-置換-3, 4-dimethoxybenzene 誘導体, 2-置換 naphthalene 誘導体, 2-置換-6-methoxy naphthalene 誘導体に適用し, HMO 法による計算結果を含めて比較検討した。

別に環 ^{1}H, 側鎖 ^{1}H の化学シフト及び結合定数に及ぼす置換基効果を $\sigma\pi$, 置換基の電気陰性度等の物性定数から検討した。

〔基 礎 の 部〕

これまで ***para*** 位のしゃへい係数は ^{13}C の化学シフト及び σ 値と比例関係を示すことより主として共鳴効果に支配され, ***meta*** 位のしゃへい係数は主として電場効果に支配され共鳴効果は無視, ***ortho*** 位のしゃへい係数は共鳴効果, 置換基の磁気異方性効果, 誘導効果, ファンデルワールス相互作用に支配されると考えられていた。今回は共鳴効果を中心に検討した。

HMO 法より得られた mono 置換 benzene 誘導体の ***para*** 位の炭素の π 電子密度に対する ***ortho*** 位の炭素の π 電子密度の勾配を ***para*** 位のしゃへい係数に対する ***ortho*** 位のしゃへい係数の勾配と対応させることにより ***ortho*** 位のしゃへい係数の修正値を得た。次いで電子放出性置換基側の ***para*** 位のしゃへい係数に対する ***meta*** 位のしゃへい係数の直線性を利用して ***meta*** 位のしゃへい係数の修正値を求めたところ, mono 置換 benzene 誘導体の ***para*** 位の炭素の π 電子密度に対する ***meta*** 位の炭素の π 電子密度の勾配に比しその変動は大きく, 符号は逆になっている。この関係から従来の一般的な見解に反し, ***meta*** 位においても共鳴効果が支配的であることがうかがわれる。***ortho*** 位, ***meta*** 位のしゃへい係数の修正値及び ***para*** 位のしゃへい係数が $\sigma\pi$ と直線関係を有するように改良し最終の ***ortho*** 位, ***meta*** 位及び ***para*** 位のしゃへい係数の修正値を決定した。これらを 1) 式に適用して化学シフトよりの π 電子密度を求めた。

このようにして求めた π 電子密度に及ぼす置換基効果を分子軌道法計算によって再現するために ω-technique を採用した。まず ***meta*** 位に対する ***para*** 位, ***ortho*** 位に対する ***para*** 位の π 電子密度比が化学シフトから求めた π 電子密度のそれと近似するような ω 値を選定し, ***para*** 位の化学シフトから求めた π 電子密度を基準としてクーロン積分, 共鳴積分の parameter を求めた。これらの parameter を用いて計算した反応性指数 ω-localization energy が $\sigma\pi$ と直線関係を有することから, 求めた parameter が妥当であることを確認した。これらの parameter を用いて行なった π 電子密度の計算結果は化学シフトより求めた π 電子密度をよく再現する。

〔応 用 の 部〕

1. 1-置換-3, 4-dimethoxy 及び 1-置換-3, 4-methylenedioxy benzene 誘導体 vicinal に置換基を有する上記化合物の環 ^{1}H の化学シフトについてスペクトルの解析結果を dispersion method により検定し, simple sum rule の成立を検討した。Schneider らのしゃへい係数の simple sum より得られた化学シフトを計算値とし, 実側値と比較したところほとんどが 0.13 ppm 内で一致しており 3 置換基間の共鳴相互作用は小さく, しゃへい係数の加成則は十分成立していることがわか

る。しゃへい係数の修正値に simple sum rule と1）式を適用して求めた化学シフトよりの π 電子密度と量子化学的計算より得られた電子密度を比較検討したところ両者は定量的一致を示し，多置換 benzene 誘導体の環炭素の電子密度はしゃへい係数の修正値の simple sum から簡単に計算できることがわかる。

置換基効果の伝達性を側鎖 ^{1}H の化学シフトについては $\sigma\pi$，結合定数については置換基の電気陰性度で検討したところ，良好な直線関係を得た。

2. 2-置換 naphthalene 誘導体　A環のパターンを重水素化，spin decoupling により帰属し，しゃへい係数と対応させたところ，直線関係が認められ，δH_1, δH_3 は *ortho* 位のしゃへい係数の約1.2，及び0.8倍，δH_4 は *meta* 位のしゃへい係数の0.7倍の化学シフトを見積もればよいことがわかり帰属の予想に利用することができる。

次いで π 電子密度のみに由来する化学シフトの修正値を見積もり，1）式を適用して π 電子密度を求め HMO 法及び ω-technique による計算結果との対応を検討した。

ω-technique による余剰 π 電子密度はすべて同符号となっており，さらに電子吸引性置換基側と電子放出性置換基側との定量性も化学シフトよりの π 電子密度と同一傾向を示している。HMO 法による計算結果からはこれらの結果をうることはできなかった。結合定数と置換基の電気陰性度については δH_4 の帰属不能のスペクトルがあるため適用数は少ないが，明らかに相関々係が認められた。

3. 2-置換-6-methoxy naphthalene 誘導体　A，B両環の 3 spin 系のスペクトルに対し直観的な解析を行ない，dispersion method で検定した。

A環の化学シフトは2-置換 naphthalene 誘導体及び 2-deutero-6-methoxy naphthalene のA環の化学シフトの simple sum で求め得る。

A環の置換基Xがすべての環 ^{1}H の化学シフトに及ぼす影響を $\sigma\pi$ との相関々係から検討した結果置換基の伝達効果は $H_1>H_3>H_8>H_7>H_5>H_4$ なる結果を得た。

4位が置換基の影響を受けにくいという事実は化学反応性とほぼ平行するものである。intercepts は 2-deutero-6-methoxy naphthalene の化学シフトとよく対応し simple sum rule の成立を証明している。

このことから 2-置換-6-methoxy naphthalene 誘導体の化学シフトの修正値を求める際にも simple sum rule を適用した。

このように di 置換 naphthalene 誘導体の π 電子密度計算に simple sum rule が成立することは大きな実用性を意味している。

A環の置換基がB環の $CH_3O\,^1H$ に及ぼす影響は 6 methoxy naphthalene の $CH_3O\,^1H$ の化学シフトを基準にわずか ±0.04 ppm にすぎずほとんど認められない。

結合定数と置換基の電気陰性度　A環の $J_{1,3}$, $J_{3,4}$ の電気陰性度に対する勾配は2-置換 naphthalene 誘導体と変わらない。B環の $J_{7,8}$ は大きな勾配を示しA環の置換基の影響をうけていることがわかる。このことは環 ^{1}H の化学シフトと挙動を同じくしている。

〔結　　論〕

いままでの研究において求められたしゃへい係数の修正値及び分子軌道法計算のための parameter

に simple sum rule を併用すれば置換 benzene 及び縮環系誘導体の π 電子密度を容易に求めることができ，反応位置の予言，生物学的活性との対応等に広い応用性を期待するものである。

論文の審査結果の要旨

本論文は多数の置換ベンゼン及びナフタレン誘導体の核磁気共鳴スペクトルを測定し，モノ置換ベンゼン誘導体において得られている置換基しゃへい係数に対して，置換基定数を基準とする修正を行ない，π 電子密度の変化に対応する修正値を求めたものである。これらの代数和から得られる π 電子密度が量子化学的計算結果ともよい対応を示し，又，同時に実用的にも広い応用範囲を有することが示された。

以上の研究に対し，薬学博士の学位を授与することは適当であると認める。