



Title	ヘテロ三員環化合物の核磁気共鳴スペクトルの研究
Author(s)	植山, 真佐子
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30400
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

氏名・(本籍)	うえ 植	やま 山	まさ 真	さ 佐	こ 子
学位の種類	理	学	博	士	
学位記番号	第	2	1	6	4号
学位授与の日付	昭和45年12月16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	ヘテロ三員環化合物の核磁気共鳴スペクトルの研究				
論文審査委員	(主査) 教授	関 集三			
	(副査) 教授	千原	秀昭	教授	村田 一郎 助教授 桐山 秀子

論文内容の要旨

三員環化合物は特殊な結合をもつ興味深い化合物であるが、本論文ではヘテロ原子1個を含むヘテロ三員環化合物の高分解能核磁気共鳴 (NMR) スペクトルの研究から三員環結合の性質を検討し、またNMRパラメータに対するヘテロ原子の影響を明らかにしようとした。取扱った化合物は、シクロプロパン (参考), エチレンオキシド (I), エチレンイミン (II), エチレンスルフィド (III), エチレンエピスルホキシド (IV), とそれらの2-メチル誘導体、エチレンエピスルホン、(V) および2-(α -ナフチル) アジリジン¹⁵N (VI) である。スペクトルの完全解析法は、まず比較的弱い振動法による二重共鳴または三重共鳴法でスピン結合定数の相対符号を決定し、適切なエネルギー準位図を書き、遷移振動数に収れんさせた。シグナルの個々の陽子への帰属には、経験則の他に、常磁性金属錯体導入による緩和現象による方法を用いた。

得られた化学シフトは普通の直鎖化合物に比較して三員環では高磁場に現われることが確かめられた。ヘテロ原子がO、Nでは、誘起効果が化学シフトに影響を与える主因子であるがSになると異常である。陽子間のスピン結合定数にも同様の現象が見出された。これはSのd軌道のためであると考えられる。(IV)、(V) でのスピン結合定数は異常な値を示すことが明らかになったが、この理由について、Pople, Bothner-Byによる分子軌道法による理論に基づいて考察を行ない超共役効果がきいておるとした。陽子間遠隔スピン結合定数には、三員環のC-C結合の短縮が反映していることが明らかとなった。¹³C-H結合定数にも陽子間スピン結合と同様の置換基効果が見られた。(VI) においては、¹⁵N、Hスピン結合定数を求めたが、これがNの孤立電子対の方向に依存し、孤立電子対の非局在化の大きいC-H結合の陽子の方に大きいことが確認された。また、その大きさが介在する結合の π 性を反映していることがわかり、三員環での π 性を裏付ける結果が得られた。

その他、化学シフトに対するベンゼン添媒効果、水素結合シフトについても観測を行ない、議論を行なった。

論文の審査結果の要旨

液体又は溶液状態の分子構造の化学的研究において高分解能NMRスペクトルの研究が非常によく知られているが、多くのデータが時には混乱し、または誤って報告されてきている。このような情勢を考慮し、植山君はヘテロ三員環化合物をえらんでそのスペクトルの全解析をこころみ、有機化合物の高分解能NMRスペクトル研究の基礎づけの一つをこころみたのが本論文の内容である。すなわち、ヘテロ原子を1個ふくむ三員環骨格は、反転等の考慮を入れなくてよいこと、一般的な多くの有用な問題をふくんでいること、またヘテロ原子の影響を大きく拡大してみることが出来る等の理由によって研究対象としたものである。

本論文では、これまでほとんどくわしい測定がされていないシクロプロパンの一つのC原子の代りに、O, NH, S, SO, SO₂, ¹⁵NHをふくむ三員環計11種の化合物を研究対象とし、純液体および溶液状態で測定した。測定に際してはスペクトルの完全解析を行うための二重共鳴法のスピントイックリング法、部分デカップリング法を併用してJ値の相対符号をきめて後エネルギー準位図を作成、帰属を行い、Swalen-Reillyプログラム、NMRENおよびNMRITを用い電算機計算をくりかえして相互作用パラメータをきめ、また全スペクトルの観測のできないものではCastellano-Bohrer-ByのLAO CN3で近似によらず¹³C核をふくめた完全解析を行っている。

測定結果と計算結果をもとにして、一般的に見出されたことは化学シフトもJ-値もシクロプロパン環でしられた特長がヘテロ原子が入っても基本的に維持され、異常高磁場シフト、J_{cis} > J_{trans}, J_{C-H}¹³のsp²性が見出された。さらにヘテロ原子の置換効果としては化学シフトとして電気陰性度の高い原子のα位に入ると低磁場シフトを示すこと、また、電気陰性度の高いヘテロ原子が入った時の三員環プロトン間のJの変化の一般傾向を系統化して明かにした。

しかし上述の一般傾向とづれてS原子およびそのオキシドのときは化学シフトやJ-値に異常が見出され、J_{gem}, J_{vic}にその効果が顕著に現われ、その異常性についての若干の考察を行っている。又S→O基の部分三重結合性はアセチレン型の磁気異方性という形で出現していることがみいだされた。

さらに、遠隔スピン結合定数、¹³C-Hスピン結合定数についてのくわしい比較を行っているが、特に¹⁵N-Hスピン結合定数についてはアジルジン環を入れた化合物を利用して解析し、この値がN原子の孤立電子対方向と密接に関連していることが本論文で始めて実験的に立証された。

その他化学シフトに対するベンゼン溶媒効果、水素結合シフト、メチル基置換基効果についても議論している。

以上要するに、ここで得られた、ヘテロ原子または置換基の性質とその影響は、三員環骨格の化合物にとどまらず、広く一般の有機化合物のNMRスペクトルの解釈に有効なデータを提供し、この方面のくわしい定量的研究に貢献するところが大きい。既発表の参考論文18篇その他の発表論文と併せ考え

理学博士の学位論文として価値あるものと判定した。