



Title	芳香族環プロトンのNMR化学シフトにおける置換基効果
Author(s)	清水, 宣次郎
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30991
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)	清 水 宣 次 郎
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 2875 号
学位授与の日付	昭和48年6月15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	芳香族環プロトンのNMR化学シフトにおける置換基効果
論文審査委員	(主査) 教 授 湯川 泰秀
	(副査) 教 授 中川 正澄 教 授 村田 一郎

論 文 内 容 の 要 旨

芳香族環プロトン化学シフトは基底状態における分子の物理的性質を知る有力な検知器と云えるものであり、置換基効果理論の本質を解明する上で極めて興味深い。そこで筆者は一置換ベンゼン、ナフタレン及びフェナントレンの環プロトン化学シフト(SCS)に及ぼす置換基効果を詳細に検討し、¹H-化学シフトにおける分子内及び分子間効果を明らかにした。

一般にこれらの系は複雑なスピン系の為、スペクトルの解析が容易でないが、筆者は重水素置換を利用した極めて簡便な解析方法を見だし、46種類の一置換ベンゼンのオルト,メタ,パラ-プロトンのSCSを決定した。この手法は他の芳香環にも適用でき複雑なスピン系の解析手段として有役なものと思われる。得られたSCSは置換基定数 σ_i 及び σ_π により、 $\rho(\sigma_i + r\sigma_\pi)$ として定量的に整理され、 ρ , r 値は場因子及び結合-原子分極率と関係づけられ、一般に j -プロトンの化学シフトは分子内電子効果として次式で統一的に解釈しうることを明らかにした。更にこの関係を利用することにより従来定

$$SCS_j = \alpha \cdot \cos \theta / r^2 \{ \sigma_i + (\pi_{RX-j} + \beta \sum_k \pi_{RX-k}) \cdot r^2 / \cos \theta \sigma_\pi \}$$

説のなかったオルト、ペリプロトン化学シフトに対して定量的な取り扱いを可能にした。

¹H-化学シフトに及ぼす分子間相互作用として広範な種類の溶媒効果及びトリニトロベンゼン等による錯体形成の効果を詳細に検討し、弱い水素結合性相互作用、電場効果及び溶媒置換基相互作用が前者の主因となること、また後者では π - π 相互作用と配向性が重要であることを置換基効果の立場から明らかにした。

SCS が $(\sigma_i + r\sigma_\pi)$ と直線関係にあることは逆にSCSから種々の置換基の電子効果が評価できることを意味しているが、その応用として各種のフェニルメタロイドの環プロトン化学シフトを測定することにより種々の元素(B, C, N, O, Si, P, S, As, Se等)の電子的性質を定量的に明らかにした。

置換基効果の伝達は理論的にも興味をもたれているが筆者は一連の $\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{X}$ 系の環プロトン化学シフトに及ぼす置換基効果を検討し、カルボニル基の伝達能力を明らかにするとともに置換基効果論に対して新しい取り扱いを試みた。即ち置換基-M-Xの置換基定数はM,Xの電子的性質とMの伝達能力により表わされるとし、一連の元素の置換基定数を決めることにより、これらの組合せによってできる任意の置換基の電子的性質を簡単に半定量的に評価できることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

芳香環プロトンのNMRは置換基によって化学シフトに著しい差を生ずることがよく知られているが、ビシナルカップリングのためにそのスペクトルは複雑である。電算機を用いて完全解析も行われつつあるが、実際的な方法として特定位置の重水素置換によってパターンを単純化することが可能である。これは化学シフトを求めるに有用であるが、位置によっては面倒で、特に多核芳香環では困難である。清水君は重水素置換を巧みに応用して簡便に化学シフトを求めることに成功した。全ジューテロ化ベンゼンをモノプロム化ののち還元してモノプロチオペンタジューテロベンゼンを合成し、これに置換基を導入するとオルト、メタ、パラにそれぞれモノプロチオをもつ置換ベンゼン- d_4 の2:2:1混合物がえられ、置換基にオルト、メタ、パラ位置のプロトン化学シフトが同時に求められる。置換ナフタレン、置換フェナントレンなど従来解析不能のものもこの方法を応用して環プロトン化学シフトが求められ、またこれらのすべてについて10種以上の溶媒を用いてその影響が測定された。

その結果はオルト位、ペリ位を除いてすべて σ_i , σ_π をパラメーターとするLFER式によって相関できることが見出され、化学シフトの分極因子、溶媒因子、立体因子による解明が行われた。さらにこの方法をフェニルメタロイド類に用いてホウ素、ケイ素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、硫黄、セレン等がベンゼン環に置換基として結合したときの環プロトン化学シフトがはじめて測定された。一般に第二、第三周期間では化学シフトが大きく変化し、第三、第四周期間では小さいが、各元素の置換基定数が電気陰性度と原子-結合分極率により相関され、またこれらの元素の介在による極性効果の伝達度の定量的評価が行われた。

以上清水君の研究は創意工夫により多くの未知化合物分野にわたってプロトンNMRの化学シフトの測定とその解析を行い物理有機化学に大きい貢献をなしたもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。