

Title	ベンゼン誘導体の <sup>13</sup> CNMR化学シフトにおける置換基効果の研究
Author(s)	三島, 正章
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/31795">https://hdl.handle.net/11094/31795</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	三 島 正 章
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 3 7 2 2 号
学位授与の日付	昭和 51 年 9 月 29 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	ベンゼン誘導体の <sup>13</sup> C NMR化学シフトにおける置換基効果の研究
論文審査委員	(主査) 教授 湯川 泰秀 (副査) 教授 中川 正澄 教授 三角 荘一 教授 佐々木喜男

### 論 文 内 容 の 要 旨

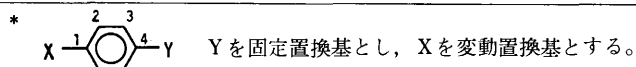
置換ベンゼン誘導体のNMR化学シフトの解釈では化学反応性の解析に用いられるLSFE関係式(I)の適用が重要な役割をなす。

$$\log K/K_0 = \rho_i (\sigma_i + q_r^+ \sigma_\pi^+ + q_r^- \sigma_\pi^-) \quad (I)$$

本研究は置換ベンゼン誘導体の<sup>13</sup>C NMR化学シフトにおける置換基効果の解明およびLSFE式の適用性を検討したものである。まず、最初に<sup>1</sup>Hおよび<sup>19</sup>F NMRと同程度の希薄溶液でメチル置換環炭素に60%<sup>13</sup>Cを含むパラ置換トルエンを用いて、その<sup>13</sup>C NMR化学シフトを代表的な溶媒中高希釈下で決定した。この結果から得られた新しい知見は、(1)置換トルエンのパラ位炭素 C<sub>4</sub>\*の化学シフトはLSFE (I) 式の $\sigma_\pi$ に対して直線関係を示す。(2)置換基効果は溶媒-置換基相互作用の影響を大きく受ける(3)DMF, DMSO中20%濃度で溶媒和は完了している、であった。(3)の結果に基づきモノ置換ベンゼンおよび1-X, 4-Y置換ベンゼンの10~20%DMSO溶液で<sup>13</sup>C化学シフトを決定した。C<sub>4</sub>置換基化学シフトに関して、1-X, 4-Y置換ベンゼンとモノ置換ベンゼン間に(II)式が得られ、

$$\Delta\delta_4 \times (Y) = \gamma^+ \Delta\delta_4 \times (H) \quad (II)$$

置換基Xの+R, -R基に対して2個のSusceptibility Parameter  $\gamma^+$ ,  $\gamma^-$ の必要性が示された。



LSFE式 (I) の適用では一般に (III) 式で表わされ、+R, -R基に対して $\rho_{\pi^+}$ ,  $\rho_{\pi^-}$

$$\Delta\delta_4(Y) = \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-} \quad (\text{III})$$

を与えることの妥当性が示された。この結果と Taft 式による取扱いの比較から +R, -R 基に対して同一の  $\rho_R$  を用いる Taft 式の限界を指摘した。(III) 式から置換基のパラ位炭素は  $\pi$ -電子効果だけに支配されていると結論した。これは共鳴効果の立体障害による置換効果の減少率から含まれる I-効果の大きさの評価を行う方法により立証された。さらに、置換アセトフェノンの共役酸である炭素陽イオンの  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフトにおける置換基効果でも、パラ置換基の  $\pi$ -電子効果が支配的であることが見い出された。

p-置換ベンゼンの  $^{13}\text{C}$  化学シフトにおける単純加成則からのずれは置換基 X, Y の  $\pi$ -電子効果の "Saturation" および "through conjugation" を示しており、Y の変動により置換基 X のベンゼン環各炭素への  $\pi$ 電荷の分布に差異のあることが明白となった。

### 論文の審査結果の要旨

$^{13}\text{C}$ NMRの化学シフトは有機化合物の構造決定に極めて有効な手段を提供しつつある。また化学シフトの置換基効果が平衡における電子効果に基づくハメット関係式で近似されることが知られている。しかし  $^{13}\text{C}$ の自然含有濃度が小さいため、従来 neat の液体もしくは濃厚溶液で測定され、化学シフトの溶媒依存性は無視されていた。

三島君の論文は置換ベンゼンの  $^{13}\text{C}$ NMR 化学シフトに対する置換基効果の解明と自由エネルギー直線関係則の適用性を検討したものである。

パラ置換トルエンのメチル基置換炭素を60%  $^{13}\text{C}$ で標識したものを合成し、その  $^{13}\text{C}$ NMR 化学シフトを化表的な溶媒中高希釈下で決定し、その結果化学シフトの置換基効果は溶媒-置換基相互作用の影響を大きく受け、DMF, DMSO中では20%濃度で溶媒和は完了するを見出した。化学シフトは  $\sigma\pi$ と直線関係をもつが、置換基は +R基, -R基それぞれについて別個の susceptibility parameter を必要とし、Taftの同一  $\rho_R$  を用いる取扱いの限界を指摘した。さらに共鳴効果の立体障害による減少率を利用して誘導効果の証価をおこない、置換基のパラ位置炭素の化学シフトは  $\pi$ 電子効果のみに支配されることを立証した。

またパラ二置換ベンゼンの  $^{13}\text{C}$ 化学シフトにおいて単純加成則からのずれは両置換基間の電子効果の飽和および through conjugation を示し、両者による環内各炭素への  $\pi$ 電荷分布の変化を実証している。

三島君の論文は物理有機化学に重要な知見を加えたものであり、理学博士の学位論文として十分と認める。