

氏名・（本籍）	たか 高	はし 橋	けん 憲	すけ 助
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理	第	1	1
学位授与年月日	昭和	4	1	年
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
最終学歴	昭和28年3月			
	東北大学理学部化学科卒業			
学位論文題目	酸素またはイオウを含む数種の化合物のスピ ン結合定数			
論文審査委員	(主査)			
	教授	羽	里	源二郎
		教授	磯	部
			教授	安
				積
				宏

論 文 目 次

第一章	序 論
第二章	NMR スペクトルの解析
第三章	チオフェン誘導体のスピ ン結合定数
第四章	ケトンにおける long-range スピ ン結合定数
第五章	硫化水素のスピ ン結合定数
第六章	結 論

論文内容要旨

第一章 序 論

この研究では異種原子^{*}を含む化合物を対象として、NMR スペクトルを測定し解析を行ない、それから得られるスピン結合定数と異種原子あるいは分子構造との関連性を考察し、原因と機構に関して検討を行なった。

第二章 NMR スペクトルの解析

この研究で問題とするスピン結合定数を求めるためにはまずスペクトルの解析が必要である。ここでは2-スピン系, ABC型3-スピン系, A_2B_2 型およびABCD型4-スピン系のスペクトル解析の計算法を述べ、それぞれのスピン系に対してスピン波動函数とエネルギーおよび遷移のエネルギーと相対強度を表にまとめて与えた。煩雑な加減乗除の計算を少しでも簡単にするために、分子に対するパラメーターとして、化学シフトの平均値を使用したのが特徴である。またパラメーターの補正には最小二乗法を採用して、高速電子計算機のための繰返し計算のプログラムを作成した。使用機種は東北大計算センターのNEAC 2230である。実際の解析には実測値とパラメーターの初期値を与えて、計算値を求め、実測値と比較して自動的にパラメーターを補正しながら繰返し計算を行ない、パラメーター、遷移周波数、相対強度の最終結果を印刷するように工夫した。ABC型3-スピン系の計算例では5回の繰返し計算を行なうのに約2分の計算時間を要するが、5回繰返し計算すればパラメーターは通常充分に良く収斂する。スペクトル解析の手順を次に記す。

1. 良い実測値を得ること、
2. 適当なパラメーターの初期値から遷移の周波数と相対強度を計算すること、
3. 各吸収線の帰属を決定すること、
4. 計算値と実測値を比較してパラメーターを補正すること。

1.は解析前の問題であるが、スペクトル解析に当っては、1の条件が最も重要なことである。2.と4.は電子計算機の使用によって短時間に目的を達することができるが、3.に対しては現在のところ電子計算機を使用せず、経験によって行なった。

第三章 チオフェン誘導体のスピン結合定数

単置換チオフェン約20種と二置換チオフェン約50種のスペクトルから、チオフェン環の水素の間のスピン結合定数は主としてその位置によって大きさが決定され、しかも比較的区別し易い領域にそれぞれ現われることが明らかとなった。即ち次のようである。

* ここで異種原子というのは炭素或は水素以外の酸素・イオウ・ハロゲンなどの原子を指すこととする。

(I)



$$J_{23} (J_{45}) = 4.7_5 - 6.0_5 \text{ cps,}$$

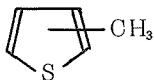
$$J_{34} = 3.4_5 - 4.4_5,$$

$$J_{25} = 2.7_5 - 3.9_5,$$

$$J_{35} (J_{24}) = 1.0_5 - 1.8_5$$

次にチオフェン環に導入された置換基と環水素の間にもしばしばスピン結合が観察され、その値から置換基の位置を推定することも可能である。即ちメチルチオフェンの場合にはメチル基の水素をMと表示すると次のような値が得られた。

(II)



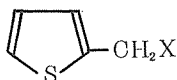
$$J_{3-M, 2-H} \sim 1.1 \text{ cps,} \quad J_{2-M, 3-H} \sim 1.1,$$

$$J_{3-M, 4-H} \sim 0.4, \quad J_{2-M, 4-H} \sim 0.4,$$

$$J_{3-M, 5-H} \sim 0.4$$

テニル誘導体のメチレン基の水素もまた環水素とスピン結合するが、その値はメチル基の場合より小さい。

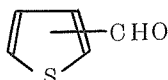
(III)



$$J_{2-CH_2, 3-H} = 0.6-1.0 \text{ cps.}$$

チオフェンアルデヒドのアルデヒド基も環水素とスピン結合を示し、次の値が得られた。

(IV)



$$J_{3-CHO, 5-H} \sim 0.8 \text{ cps,}$$

$$J_{2-CHO, 5-H} = 0.8-1.4,$$

$$J_{3-CHO, 4-H} \sim 0.4$$

チオフェンの環水素とその結合しているC¹³との間のスピン結合定数としては次の値が得られた。

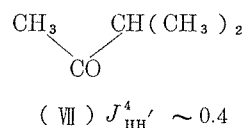
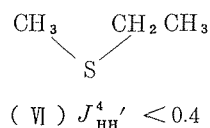
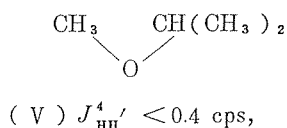
$$J(C^{13}-H)_\alpha = 187-196 \text{ cps,}$$

$$J(C^{13}-H)_\beta = 162-181.$$

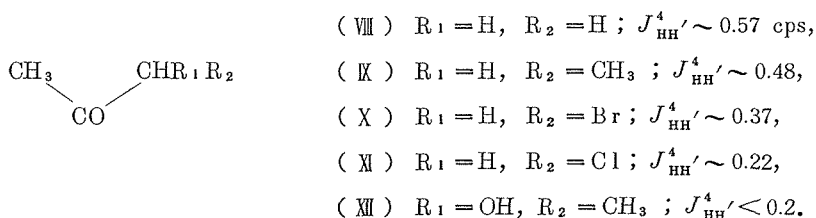
こゝに得られたスピン結合定数はチオフェン系の化合物の構造決定と同定に有用であることが明らかとなった。チオフェン環水素の間のスピン結合定数のうちJ₂₅が大きな値を示していることに特に注目したい。

第四章 ケトンの long-range スピン結合定数

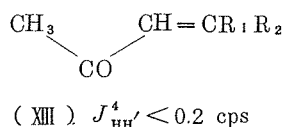
チオフェン環水素の間のスピン結合定数のうちJ₂₅が大きいことに興味を持って、異種原子を通ずる long-range スピン結合に寄与する要素を知る目的でR-X-R'型の分子のスペクトルからRとR'の間のスピン結合定数を知らうと考えた。スペクトルの単純化とスピン結合を観察するためにR=CH₃, R'≅R'の如き化合物を選び、化学結合4個を通ずるスピン結合定数J_{HH'}⁴をX基に隣接するメチル基の微細構造から知らうと考えた。X=O, S, COの場合に次の結果が得られた。



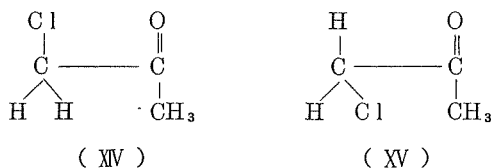
long-range スピン結合がエーテルとチオエーテルには観察されないで、ケトンだけに観察されるという結果は明らかに π -電子の寄与を示すものと考えられる。次にケトンの long-range スピン結合に対する置換基の影響を調べた。CH₃COCH₂X の如き化合物に対して X 基を次のように変化させてスピン結合定数を実測したところ、long-range スピン結合定数は X 基の電気陰性度が増加すれば減少することが明らかとなった。



電気陰性度から説明のできない XIII のような例外も現われた。



この事実を合理的に説明するためには、long-range スピン結合には角度依存性があると解釈すると都合良い。即ち CO の π -電子の long-range スピン結合に対する寄与は CO の π 軌道の主軸と C-H 結合の結合軸が平行になる時に最も大きいと考える。逆に CO の π 軌道と C-H 結合との間の dihedral angle が 90° の時には π -電子の寄与は最も小さく、その例が XIII であると考えられる。クロルアセトンの J_{HH}^4 は四塩化炭素で稀釈すると小さくなるが、これは J_{HH}^4 の角度依存性と次のような回転異性体 XIV と XV の存在重率の変化を考慮すれば合理的に説明できる。ケトンの long-range スピン結合は二重共鳴によっても確認することができた。



第五章 硫化水素のスピン結合定数

水素化物 H_nX 型の単純な分子のスピン結合定数を測定し、スピン結合機構を知る目的で、まだ測定値が報告されていない H₂S に対する測定を試みた。H₂S のまゝではスピン結合定数を測定できないので、これを一部重水素化して HDS として、 J_{HD} を求め、この値から J_{HH} に換算することとした。液体 H₂S と D₂O を試料管に封入して、液相と接触した状態で気相の H₂S と HDS のスペクトルを 24°C で測定した。H₂S の吸収は標準として加えられた TMS から 0.25 ppm 低磁場に現われる。HDS の三重線は H₂S より 0.028 ± 0.003 ppm 高磁場に現われ、その一部分は H₂S の吸収と重なっている。スピン結合定数は $J_{\text{HD}} = 2.1 \pm 0.2$ cps で、これから $J_{\text{HH}} = 13.7 \pm 1.3$ cps を得た。HDS の三

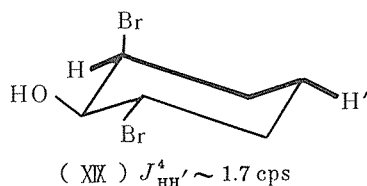
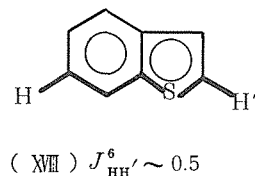
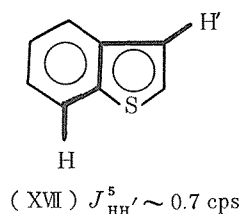
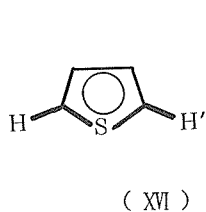
重線は気相のみならず液相においても気相同様に観察され、 H_2S と HDS の間の陽子交換の速さは $0.5/\text{sec}$ より遅いと推定される。これまでに重水素化によって測定された H_nX 型の水素化物のスピン結合定数 J_{HD} は H_2S , CH_4 , NH_3 , H_2O に対してこの順に小さくなり、これは X の電気陰性度の順とは一致する。

第六章 結 論

こゝでは各々の章の関連性を述べて結論とする。第二章では 4 スピンまでの NMR スペクトル解析の計算法について述べた。これに従って第三章で多数のチオフェン誘導体のスペクトルを解析してスピン結合定数を求めた。チオフェン環の水素のスピン結合定数のうち J_{25} が大きいことの原因として次の点が考えられる。

1. π -電子の寄与
2. 特殊な平面構造の寄与
3. 硫黄原子に特有な寄与

これらの点を明らかにしようとしたのが第四章と第五章の実験である。第四章で行なった $\text{CH}_3\text{XR}'$ 型の分子のメチル基の微細構造の検討から、硫黄原子が必ずしも常に long-range スピン結合に寄与するとはいえないことが明らかとなり、また long-range スピン結合に対する π -電子の寄与がケトンの例によって確認された。上述の 1 と 3 についてはある程度の知見を得たことになるが、2 の特殊な平面構造の寄与として考えられるのは "straight zig-zag path" である。これをチオフェンの J_{25} の場合にも XVI のように適用することが考えられる。このような構造の寄与は他にも XVII, XVIII の如き例がある。 π -電子を持っている化合物のみでなく、XIX の如き π -電子を持たな



い例もある。従ってこのような特殊な平面構造がチオフェンの J_{25} の場合にも寄与しているものと考えられる。

一般に異種原子を含む化合物のスピン結合定数は次のような項に分けて考えられる。

$$J_{\text{HH}'} = A(r, \theta) \rho(\text{H}) \rho'(\text{H}')$$

$\rho(\text{H})$ は水素Hの電子密度を表わすものであり、異種原子を含む化合物では異種原子の電気陰性度と関係する量である。電気陰性度の大きな原子の導入は通常 $\rho(\text{H})$ を小さくさせ、従ってスピ結合定数を小さくするように働らく。これまでエチル基、イソプロピル基、ビニル基のスピ結合定数と電気陰性度の関係については研究されていたが、long-rangeスピ結合に対するものとしては第四章の研究が初めてである。 $A(r, \theta)$ は水素と水素の立体的配置に依存する項であり、スピ結合定数が構造決定に利用されるのは何らかの意味でこの $A(r, \theta)$ の項に依存している。この $A(r, \theta)$ が具体的にどんな形の函数であるかということは個々の系について考えなければならぬ。第四章のケトンの例ではlong-rangeスピ結合をCOの π -電子の寄与と考えたから、スピ結合の媒介となる π -電子の軌道とC-H結合の重なりが主役を演じていると解釈された。第五章で述べたように H_nX 型の単純な化合物 H_2O , NH_3 , CH_4 , H_2S 等のスピ結合定数 J_{HH}^2 がXの電気陰性度の増加と共に減少することは、 $\rho(\text{H})$ の項を考えれば説明できる。

論文審査結果の要旨

高分解能核磁気共鳴スペクトルは近來構造化学研究の分野においては不可欠の手段である。本研究は炭素、水素のほかには酸素、イオウ等を含む代表的な種々の化合物につき、プロトンの化学シフトおよびスピン結合定数に注目し、それらの精密な測定と解析を行い、特に数種の化学結合を通じてのスピン結合定数の確認と化学構造との定性的な検討を行ったものである。

第1章の序論においては、従来の結果をまとめ本研究の目的をのべている。

第2章では、実測およびその結果をのべ、更に実測結果を東北大学計算センターのNEAC2230の電子計算機に適合したプログラミングとその結果について詳細な報告を行っている。この方法で5回繰返せば、パラメーターは十分に収斂する結果を得ている。

第3章では、チオフェン誘導体70種類についてのスピン結合定数を求め、この定数は同一の置換位置によってその大きさが決定され、チオフェン系誘導体の構造決定と同等に有用であり、とくにイオウ原子を通じてのスピン結合定数は予想以上に大きい結果を得ている。

第4章では、ケトン誘導体における4個の化学結合を通じてのスピン結合定数を確認し、更に二重共鳴の手段により実測的な再確認を行い、同形のエーテル、チオエーテルに比しスピン結合定数の値が大きいことを確かめ、この事実に関し定性的な説明を行っている。

第5章では、HDSのDとHのスピン結合定数を気相、液相両者について測定し、両者の場合、化学シフトは異なるが、スピン結合定数は不変である結果を得、この値を従来の CH_4 、 NH_3 、 H_2O のそれと比較した結果、この定数はH、Dによって挟まれた原子の電気陰性度と直線関係にあることを見出した。

第6章では、結論としてスピン結合定数の大きさを支配する因子として少くとも次の3者の組合さったものを考慮する必要ありとしている。1. π -電子の寄与 2. 特殊な平面構造の寄与 3. 原子の電気陰性度

以上を、要するにこの論文は long-range スピン結合定数の確認と、その大きさを支配する因子を定性的に検討したもので構造化学の分野に有力な貢献を与えたものといえよう。

なお、化学専攻の教官9名が参加して論文内容について約30分間説明させ、その後30分間質問を行い、その結果と以上の論文内容を総合判断して、高橋愷助提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。