

氏名・（本籍）	こにし かず より 小 西 和 頼
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理第 843 号
学位授与年月日	昭年 61年 9月 25日
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48年 3月 名古屋工業大学大学院工学研究科 （修士課程）合成化学専攻修了
学位論文題目	ピコリル型カルバニオンの構造に関する NMR 研究
論文審査委員	（主査） 教 授 池 上 雄 作 教 授 伊 東 徹 教 授 岩 泉 正 基

論 文 目 次

第 1 章	序 論
第 2 章	実 験 法
第 3 章	メチル置換ピリジンとブチルリチウムとの反応によって生成するアニオンの構造と ¹ H NMR
第 4 章	ピコリルアニオン Li 塩の ⁷ Li, ¹³ C および ¹⁵ N NMR スペクトル—イオン対形成—
第 5 章	エチル, イソプロピル, アミノ等の置換基をもつピリジンとブチルリチウムとの反応によって生成するアニオン
第 6 章	メチル置換ピリジン, -キノリン, -ピリミジン等とブチルリチウムとの反応によって生成する 2 種類のアニオン
第 7 章	ピコリル型カルバニオンの電子密度分布と化学シフト
第 8 章	総 括
	謝 辞
	文 献

論文内容要旨

第1章 序 論

本研究では、メチル置換ピリジンを中心に、エチル、アミノ等の置換基をもつピリジン、メチル置換キノリン、 β -ピリミジン等とブチルリチウム (BuLi) との反応から生成するアニオンを対象としてNMRスペクトルを測定し、そこから得られる化学シフト、スピン結合定数等の解釈により、アニオンの構造に関する次の三つの問題点について検討を行った。

- (1) メチル炭素 (α -炭素) の周囲の構造
- (2) 分子内電荷分布の状況
- (3) 対イオンとの間の結合状態

本論に先立って、ベンジル、ナフチルメチルアニオンといった比較的安定なカルバニオンの中で、ベンジルアニオンのオルソ位の一方を窒素原子に置き換えた形の2-ピコリルアニオンLi塩(1)を生成させ、窒素原子を含む芳香族アニオンとして初めてその ^1H スペクトルの観測結果を示した。本スペクトルにおいて、とくにメチレンプロトンの吸収幅が他の環プロトンに比べて広いことに注目し、考えられる理由の中で2個のメチレンプロトンの磁気的非等価性が最も有望であることを述べた。

第2章 実験法

対象とするアニオンの合成に用いる高真空系実験法と代表的な合成例、それらのアニオンに関する ^1H および ^{13}C を中心に ^7Li と ^{15}N を併せた4種類のNMRスペクトルの測定法、各原子上の π あるいは全($\sigma + \pi$)電子密度の理論計算に使用するPPP, CNDO/2および σ -included ω -HMO (以下 $\sigma - \omega$ と略す)法の3種類の分子軌道法等を示した。今回はとくに、MO計算の対象がアニオンであることから、従来の $\sigma - \omega$ 法における π 電子密度の計算に隣接原子からの静電効果を新しく加えた方法($\sigma - \omega'$ 法と呼ぶ)を提案し、これを用いて全電子密度を計算した。

第3章 メチル置換ピリジンとブチルリチウムとの反応によって生成するアニオンの構造と $^1\text{HNMR}$

メチル置換ピリジンとBuLiとの反応において、メチルプロトンとリチウム金属との交換によって生成する一連のアニオンは、その交換の位置により2-ピコリルアニオン系(1~6)と4-ピコリルアニオン系(7~9)の二つに区別され、2-ピコリルアニオン系の3と6は熱力学的により安定な4-ピコリルアニオン系の8と9にそれぞれ異性化することがわかった。

これら一連のピコリルアニオンは、オルソあるいはパラ位にある環窒素の効果により余剰電荷が芳香環の方へ大きく移動して分子内に広く非局在化したイオン種で、対応するベンジルアニオンに比べて大きく共鳴安定化している。また、第1章において注目した1のメチレンプロトンの

比較的幅の広い吸収について、その原因を調べるために、1を始めとする2-ピコリルアニオン系の測定温度を室温よりも下げて観測した結果、それぞれのメチレンプロトンの吸収は磁氣的非等価性により二つに分裂し、2個のメチレンプロトン間のスピ結合、さらにそれらの一方と4-位の環プロトンとの間の long-range スピ結合が確認された。一連のピコリルアニオンのメチレン炭素は本質的に sp^2 混成の構造をとっていると結論した。

第4章 ピコリルアニオン Li 塩の ^7Li , ^{13}C および ^{15}N NMR スペクトル—イオン対形成—

前章で取り上げた一連のピコリルアニオンの Li 塩について、まず ^7Li スペクトルを観測した結果、これらの吸収は基準ピークの付近で比較的狭い範囲 ($-1 \sim +1$ ppm) に特徴的に現われ、そして ^7Li 化学シフトに及ぼす溶媒効果と濃度効果については、ともに小さかった。つぎに、 ^{13}C 化学シフトに及ぼす溶媒効果と ^1H 化学シフトに及ぼす温度効果について調べた結果、2-ピコリルアニオン系の5-位 (パラ位) の化学シフトが比較的大きな溶媒と温度依存性をそれぞれ示した。さらに、テトラヒドロフラン (THF) 中における 1, 7, そしてベンジルアニオン (対イオンは K^+) の三つのアニオンについて、PPP法を用いて計算した π 電子密度と ^{13}C 化学シフトとの間にかなり良好な直線関係が成立した。また、2-ピコリルアニオン系の 6 と4-アニオン系の 9 の ^{15}N スペクトルを観測した結果、両者の間の化学シフトの差は約 7 ppm と比較的小さかった。以上の結果から、一連のピコリルアニオン Li 塩はジエチルエーテル (DEE), THF および 1,2-ジメトキシエタン (DME) 中室温では接触イオン対として存在しており、それらの環窒素をアニオン—カチオン相互作用の主たる位置であるとみなしうると結論した。

ここで、DEE, THF および DME 中室温におけるピコリルアニオン Li 塩の構造に関する三つの問題点についての検討結果を要約すると、次のようになる。

- (1) 本イオン種は、それらの出発物質の特定のメチル基でメタル—プロトンの交換により生成し、それらのメチレン炭素は本質的に sp^2 混成の構造をとっている。
- (2) 本イオン種は、分子内に余剰電荷が非局在化したイオン種で、それらの各炭素上の π 電子密度は ^{13}C 化学シフトから評価することができる。
- (3) 本イオン種は、接触イオン対として存在しており、それらのアニオン—カチオン相互作用が主として行われる位置は環窒素であるとみなしうる。

本イオン種をリチウムを対イオンとするピコリル型カルバニオンと名付けてベンジルおよびナフチルメチルアニオン (ベンジル型カルバニオン) と区別し、上記の構造上の知見を本イオン種に関する基本的な三つの特徴とした。次章以下で、これらの特徴を一層明らかにする。

第5章 エチル, イソプロピル, アミノ等の置換基をもつピリジンとブチルリチウムとの反応によって生成するアニオン

まず、エチルおよびイソプロピルピリジンと BuLi との反応において、 α -プロトンとリチ

ウム金属との交換によって生成するアニオン (10~13) は一連のピコリルアニオンに比べて大きく共鳴安定化したイオン種で、それらの α -炭素は sp^2 混成の構造をとっている。つぎに、アミノ、ヒドロキシおよびメルカプトピリジンと BuLi とから同様の交換反応によって生成するアニオン (14~21) において、少なくとも α 原子が窒素であるアニオン (14~19) は一連のピコリルアニオンと同じ意味で余剰電荷が非局在化したイオン種であり、それらの各炭素上の π 電子密度は ^{13}C 化学シフトから評価できる。

交換反応によって1よりも生成しやすい14, 20および21と生成しにくい10および11を, 21, 20, 14, 1, 10そして11の順に並べてみると, この順序に各アニオンの5-Cおよび5-Hの吸収は高磁場方向に現われる。ここで, 環プロトン領域におけるスペクトルのパターンがやや異なる21については一応除くことにすると, 上記の順序の中で1, 14および20についてはそれらの α -原子の電気陰性度の大きさから, また1, 10および11についてはそれらの α -位に置かれたメチル基の数によって容易に予想できる。このように, これらの側鎖が異なる一連のアニオンの中の一つとしてピコリルアニオンを位置付けると, 本 Li⁺塩は前章で要約された構造上の基本的な三つの特徴の中で第1および第2番目の特徴をもっているということが一層明確となった。

第6章 メチル置換ピリジン, キノリン, ピリミジン等とブチルリチウムとの反応によって生成する2種類のアニオン

メチル置換ピリジンを始め, キノリン, ピリミジン等と BuLi との反応において, 側鎖の α -位のプロトンと Li 金属との交換, またピリジン環等の骨格への BuLi の付加による2種類のアニオン(交換型1, 10, 11, 7, 12, 13, 22~26, 29と付加型30~33, そして 34) が両方ともあるいはいずれか一方のみ生成した。前者の交換反応は環窒素の隣の位置に結合した置換基で起こりやすく, また後者の付加反応も環窒素の隣の, 置換基のない位置で起きている。とくに, ピリジン環のように2個の環窒素をもっている場合, 環窒素の隣でかつ生成するアニオンがより安定な構造(共鳴構造において環窒素に余剰の負電荷のあるp-キノイド構造)をとれる側で両反応とも起こりやすい。

メチル置換キノリン, ピリミジン等から生成する交換型のアニオン (22~26, そして29) は, 同じ交換型でメチル置換ピリジンから生成する一連のピコリルアニオンに比べて一層大きく共鳴安定化したイオン種であり, それらのメチレン炭素は sp^2 混成の構造をとっている。芳香族イオン種の仲間を含めることのできるこれらの交換型のアニオンに対し, 一連の付加型のアニオン (30~33) は交換型と同様に共役系内で余剰電荷が非局在化したイオン種ではあるが, シクロヘキサジエニルアニオン(液体アンモニア中, $-60^\circ C$ でK塩)と類似の平面構造をとる非ホモ芳香族イオン種であると考えられる。

第7章 ピコリル型カルバニオンの電子密度分布と化学シフト

メチル置換キノリン, ピリミジン等を出発物質とする交換型のアニオン (22~26, そして29)

については、ピコリルアニオンと同様に各炭素上の全電子密度が ^{13}C 化学シフトから評価でき、構造上2-あるいは4-ピコリルアニオン系に含めることができるという意味において、リチウムを対イオンとするピコリル型カルバニオンであるとみなしうる。ピリジン、キノリン、ピリミジン、それらのメチル誘導体等を出発物質とする付加型のアニオン(30~33)については、交換型と同様に共役部分における各炭素上の全電子密度が ^{13}C 化学シフトから評価でき、対イオンとの間で行われる相互作用の位置が明らかに環窒素であるという点で、交換型のイオン対構造を検討する際の一つのモデルイオン種となる。

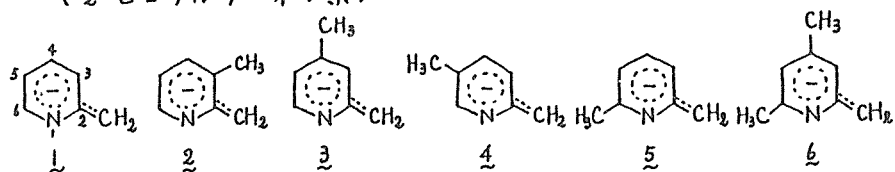
これらのモデルイオン種と一連の交換型の両イオン種が全電子密度分布を評価する上で類似のパターンとなっていることから、後者のイオン種の代表であるピコリルアニオンLi塩は、第4章で要約された構造に関する第3番目の特徴をもっているということが一層明確となった。

第8章 総括

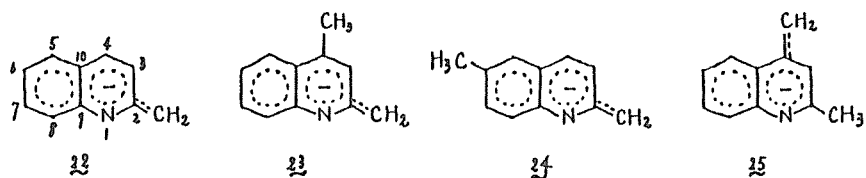
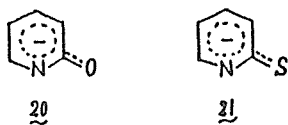
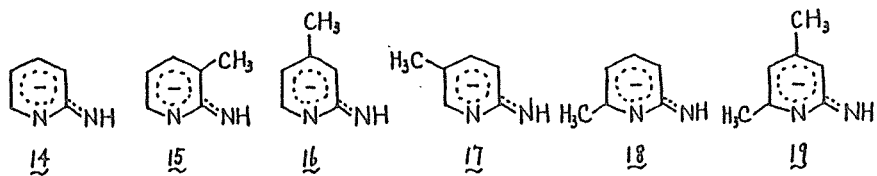
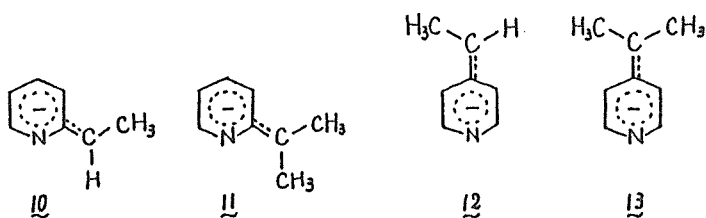
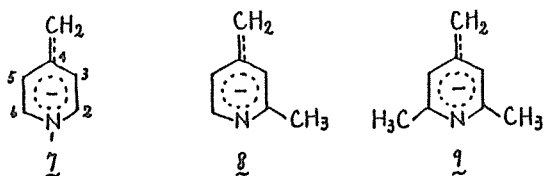
省略。

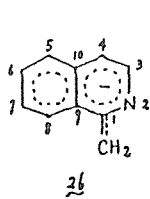
交換型のアニオン

(2-ピコリルアニオン系)

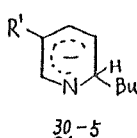
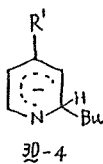
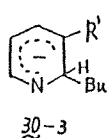
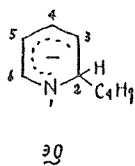


(4-ピコリルアニオン系)

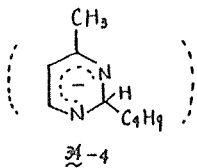
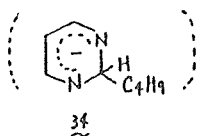
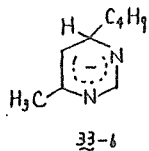
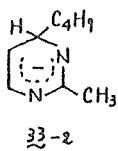
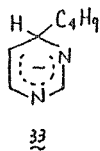
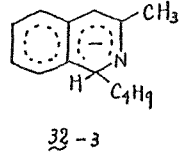
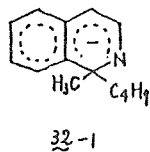
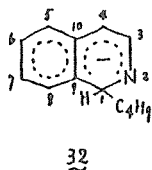
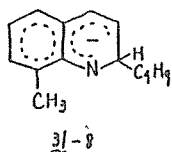
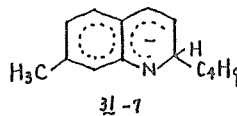
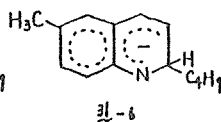
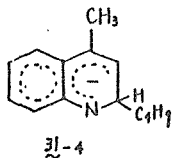
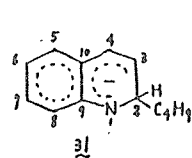




付加型のアニオン



R'
 30-6 Me CH₃
 30-6 Et CH₂CH₃
 30-6 iPr CH(CH₃)₂



論文審査の結果の要旨

本論文は、メチル、エチル、アミノ基等の置換基をもつピリジンやキノリンなどとブチルリチウム (BuLi) との反応によって生成するピコリル型カルバニオンの構造をNMR法によって解明した一連の研究成果を述べたものであり、カルバニオンの化学の一分野を開拓している。

本研究は、 α -ピコリンとフェニルリチウムとを脱気下で反応させて得られるアニオンの過剰電荷が非局在化しているというNMRスペクトル解釈を端緒に開始された。著者はまず、2-位にメチル基をもつピリジン9種について BuLi との反応の生成物を調べ、2-ピコリル型と4-ピコリル型が生成し、両方が生成するものは熱力学的に安定な4-ピコリル型に異性化していくことを見いだした。そしてアニオンにおける=CH₂基がsp²混成型をとり、過剰電荷が環内に多く非局在化していることを確認した。

対イオン⁷Li⁺のNMRを測定すると化学シフトは比較的狭い範囲に特徴的に現れ、これは、Li⁺が反磁性環電流効果を強く受けない位置にあることを示唆する。¹³C-NMRは比較的大きな温度依存性を示すが、一般的にイオン対は接触型が優位である。¹⁵N-NMRは中性の母体のそれとは大きく違うが、カチオンとアニオンの相互作用は環窒素原子の位置で大きいとの結論を示した。

2-位や4-位にエチルやイソプロピル基をもつピリジンから生成するアニオン類、さらに、2-NH₂, OH, SH置換ピリジンから生ずるアニオンも、本質的に過剰電荷が π -電子として非局在化した構造をもつことを明らかにし、それらの生成のしやすさを比較した。一方、Bu基付加型のアニオンを生成する一連の化合物について議論している。

最後に本論文では、ピコリル型カルバニオンの電子密度分布を、 π 電子密度の計算に隣接原子からの静電効果を加味した新しい σ - ω 法を適用させて評価し、¹³C化学シフトとの間により相関を見いだした。そして、¹³C化学シフトから各炭素位置での全電子密度を評価できるとした。

以上のような結果と考察を総合して、本論文ではピコリル型カルバニオンに関する三つの問題、(1)メチレン炭素の周囲の状況、(2)分子内電荷分布の状況、(3)対イオンとの結合状態がかなりよく解明されている。そして30数種類の化合物を対象にピコリル型カルバニオンの化学を生みだした成果は高く評価することができる。

この成果は、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって小西和頼提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。