

|         |                              |
|---------|------------------------------|
| 氏名      | 齊藤肇<br>さいとうはじめ               |
| 学位の種類   | 工学博士                         |
| 学位記番号   | 論工博第232号                     |
| 学位授与の日付 | 昭和43年11月25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  | イミノ化合物および関連物質の NMR による構造論的研究 |

論文調査委員 (主査) 教授 米澤貞次郎 教授 福井謙一 教授 新宮春男

### 論文内容の要旨

高分解能 NMR スペクトルは、主として化学シフトおよびセピン結合定数なる二種の情報量を与えるものであるが、これらのパラメータは分子構造、分子の立体配置、分子間相互作用などに関する重要な知見を与える。これらの情報量に関する理論的基礎はほぼ確立されているものの、これらに寄与する因子が複雑であるために非経験的計算によってその数値が予測できるのはきわめて簡単な分子に限られ、複雑な分子についての研究の多くは経験的なデータの集積と整理にとどまっている。著者はこのような現状に鑑み、理論的予測と実験結果の解析を結びつけて、より有効に確実な知識の利用を試みている。

すなわち化合物として、オキシム類、フェニルイミン類、フロロイミン類、アジリジン類、ジオール類、ピリジンなどを選び、その窒素原子または、酸素原子の磁気異方性効果および電場効果のプロトン付加、水素結合による変化を測定すると共に、これらの諸効果を詳細に検討し、その結果を異方性によって分裂するピークの帰属、異性体の同定、分子のコンホメーションの決定、水素結合の考察などの構造化学における諸問題に 응용している。

本論文は第1編7章と第2編3章から成っており、第1編においてはイミノ化合物における窒素原子の磁気異方性効果および電場効果を取りあげて、それを構造化学的諸問題の解明に適用している。まず第1章において、シクロヘキサノンオキシムとその塩酸塩の NMR スペクトルについて考察がおこなわれている。すなわちシクロヘキサノンオキシムの NMR スペクトルにおける隣接の syn, anti プロトンシグナルの分裂が、塩酸塩において消滅することを見だし、赤外、紫外吸収スペクトルとあわせてシクロヘキサノンオキシム—塩酸および二塩酸の構造を決定している。

第2章において著者は種々のオキシム塩酸塩について、赤外吸収スペクトル、NMR スペクトルを検討し、その syn, anti プロトンシグナルの分裂に窒素原子の磁気異方性効果、電場効果が主要な寄与をなすことを明らかにしている。

つぎに第3章では 1,4 にオキシイミノ基を有するジオキシム類においてβ位のプロトンに影響をおよぼ

すオキシイミノ基の異方性効果を検討し、二個のオキシイミノ基の配向によって生じる cis, trans 異性体の同定および分子のコンホメーションを論じた。

第4章では分子内に二個あるいは三個のオキシイミノ基が存在するジオキシムおよびトリオキシムについて、オキシイミノ基の配向のしかたによって生じる異性体の同定をオキシイミノ基の異方性効果から論じている。また各種のオキシムのピークを比較し、異方性効果の考察から syn, anti プロトンのスペクトルの帰属を結定した。

さらに第5章ではフェニルイミノ化合物についての研究を行ない、フェルイミノ基の立体配座および異方性効果を検討することにより、隣接の syn, anti プロトンシグナルの帰属を行なった。また第6章で、著者はクロロイミノ化合物についての研究を行ない、N, 2, 6-トリクロロ-P-ベンゾキノニンミンにおけるCHプロトンとプロトン受容体との間に水素結合が存在することをNMR, および赤外吸収スペクトルから明らかにしている。

またCH水素結合の低磁場シフトを利用して、syn, anti プロトンシグナルの帰属を行なうと共に、この結果がオキシイミノ基にも適用しうることを示している。第7章ではアジリジン化合物の syn, anti プロトンシグナルの帰属を溶媒効果を利用して行ないうることを示し、溶媒効果に関する理論的考察をおこなっている。

つぎに第2編においては第1編でプロトンシグナルの帰属に利用した水素結合についての研究を行ない、プロトン供与体のみならずプロトン受容体の挙動をNMR スペクトルから観測し、水素結合状態の尺度となる水素結合シフトを求めると共に、その理論的解釈を与えている。

まず、第1章においては分子間、分子内水素結合の両者が存在し得るジオール類について水素結合シフトを求め、一官能性のアルコール類と比較をおこなった。

さらに第2章においてはジオール類の分子内水素結合シフトを検討するためのモデル化合物としてジオールエーテル類を選び、分子内水素結合シフトを求め、この水素結合シフトが電場効果からほぼ説明しうることを明らかにしている。最後に第3章において著者はプロトン供与体の変化を論じるために、 $^{14}\text{N}$  共鳴の測定を行なった結果を報告している。すなわちこの場合のシフトはプロトンの水素結合シフトが低磁場シフトであるのにくらべて、高磁場シフトであることを見いだしている。またこの  $^{14}\text{N}$  水素結合シフトにもとずいて、水素結合に関連する各共鳴構造の寄与についての考察が可能であることを示している。

### 論文審査の結果の要旨

高分解能 NMR は分子構造の決定、異性体の同定、分子間相互作用の研究などにきわめて有用な手段として期待しうるものであるが、そのスペクトルの解釈にあたっては、種々の理論的考察を必要とするので、NMR スペクトルから得られる知見が常に完全に利用されているとは限らない。

本論文はナイロンの原料であるカプロラクタムの光合成反応の中間体として得られるシクロヘキサノンオキシムとその塩酸塩、シクロヘキサンジオキシムおよびトリオントリオキシムなどのオキシイミノ化合物、その他の関連化合物を対象にえらび、窒素原子などの孤立電子対に起因する磁気異方性効果、および電場効果などを理論的ならびに実験的に検討することによって、イミノ基に隣接する syn, anti プロト

ンシグナルの帰属を行なうとともに NMR における溶媒効果, 赤外吸収スペクトルの測定結果などをたくみに利用することによって分子構造の推定, 異性体の同定, コンホーメーションの解明などにおいて多くの成果を収めたものである。

その成果の主たるものをあげると,

- (1) シクロヘキサノンオキシム—塩酸塩, 二塩酸塩の構造を NMR スペクトルの解析から明らかにし, プロトン付加がまず窒素原子に, ついで酸素原子におこることを明らかに示した。
- (2) 各種モノオキシムの塩酸塩の NMR スペクトルの検討を行ない。プロトン付加によるスペクトル変化の原因を理論的に解明した。
- (3) シクロヘキサンの 1,2-, 1,3-, 1,4-ジオンジオキシム, および 1,3,5-トリオントリオキシムにおける anti型, amphi型, syn型, 対称型, 非対称型などの種々の異性体の存在比とそのコンホーメーション解析を, オキシイミノ基の異方性効果を利用して行ないうることを示し, NMR を用いるこれら混合物の迅速分析を可能にした。
- (4) N, 2,6-トリクロール-P-ベンゾキノノイミンについては,  $\alpha$ 位の C-H とプロトン受容体との間に水素結合が存在することを実験的に明らかにし, その結果を NMR スペクトルの帰属に応用しうることを示した。
- (5) 各種溶媒中のアジリジン化合物の NMR スペクトルを測定し, 無極性溶媒の場合には会合効果, プロトン性溶媒の場合には水素結合効果がスペクトルの変化に大きな役割を果すことを明らかにした。
- (6) ジオール類, ピリジンなどのプロトン共鳴,  $^{14}\text{N}$ 共鳴スペクトルの測定を行ない, 水素結合シフトの本質についての理論的考察を加えた。

これを要するに本論文はイミノ化合物および関連物質の NMR スペクトルを実験的, 理論的に詳細に検討し, 赤外線吸収スペクトルおよび, 磁気異方性効果に関する分子軌道法的計算を併用することによって, これら化合物の詳細な立体的構造の決定, 立体異性体の同定, コンホーメーション解析などに新しい手法を提供し, 数多い新知見をもたらしたものであって, 学術上, 工業上寄与するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。