スクシンイミドおよびマレイミド類における水素の NMR†

(昭和40年4月15日受理)

松 尾 拓*

無水コハク酸、無水マレイン酸をイミドにし、更にその *N*-置換体を系統的に変えた場合に、カルボニル基を連結するメチレンあるいはメチン基の水素および置換基の水素の化学シフトはいかに変化するかを調べた。酸無水物はそのイミドより 20 cps 程度低磁場側にメチレンおよびメチン基によるシグナルを有し、イミド類では置換基がアルキル基の場合ほとんど影響はないが、アリール基にすると、10 cps 程度低磁場側へずれる。これらの結果を解析し、カルボニル基の電子吸引効果と分子内環電流の影響を除いては、分子内電場の変化が重要な因子であると推論した。

1 緒 言

無水コハク酸と無水マレイン酸およびそれらのイミド類が有機化学、および生化学的に重要な種々の反応に関与するのは周知の事実である。しかしながら、その物理

化学的性質については Lee, Kumler¹⁾

による双極子モーメントの報告と, Mi-

rone, Chiorboli²⁾ および宇野, 町田³⁾

らによる赤外スペクトルの検討が若干の

例についてなされた以外は、極めて断片

的な研究が行なわれて来たのみである。従って環状酸無水物およびイミド類に関する構造化学的にまとまった知見は未だに十分なものとはいえない。これらの化合物を有機電子論的に見た場合、無水コハク酸およびそのイミド誘導体は、(I) にイオンの構造(II) および(III) の寄与が加わったものとして示され、無水マレイン酸およびそのイミド誘導体の場合も同様に共有結合構造(N) とイオンの構造(V), (VI), (VII) および(VIII) の間の共鳴が考えられる。

当然の結果として、これらカルボニル基の性質は上記のイオンの構造の寄与の程度に大きく影響されることになる。酸無水物(X=酸素原子, Rなし)に比しイミド類(X=窒素原子, R=水素または置換基)においては、(II), (III), (V), (VI) のイオンの構造の寄与が増大するのは問題の孤立電子対を供給する原子Xの電気陰性度の違いから予期されることであり、更にイミド類でも異なる置換基Rを取った場合、それぞれの分子における共鳴状態の変化が期待される。また、共役 C=C 二重結合からカルボニル基への電子供給を表わす構造(VII) および(VIII) の寄与は、コハク酸系とマレイン酸系の化合物の挙動の差として観測されるはずである。Kumler らは既に、その双極子モーメントの説明にこの議論を用いた¹⁾。同様な議論は *N* 置換フタルイミドその他のカルボニル吸収帯の変化を説明するのに利用されている⁴⁾。松尾は更にマレイミド類の紫外吸収スペクトルの変化も基本的に

(I)

(II)

(III)

(N)

(V)

(VI)

(VII)

(VIII)

は上述の共鳴構造を用いて理解できることを示唆した⁴⁾。このように環状酸無水物およびイミド類の種々の物理化学的性質の大部分が、イオンの構造の寄与によって左右されることを考えれば当然、この系統の化合物における水素の NMR スペクトルへの影響も予想される。この場合に問題となるプロトンは、主にコハク酸骨格のメチレン基 (H_S と略記) および マレイン酸骨格のメチン基 (H_M と略記) のそれらであるが、また置換基 R 中のプロトンも、イミド骨格内の電子状態の変化を反映するものとして研究の対象にすることができる。これらのプロトンの化学シフトを支配する因子としては、 H_S または H_M が直結した炭素における電子密度以外にカルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$ および $n \rightarrow \sigma^*$ 遷移、分子内電場、環電流等が考えられるが、そのいずれもが上述のイオン構造の寄与により変化する。よって本報告では前記の酸無水物およびイミドの系列の水素の化学シフトの値を報じ、それを左右する主要な因子について考察する。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 酸無水物およびイミド類

無水コハク酸：和光純薬製のコハク酸を無水酢酸で脱水、精製した酢酸エチルより再結晶。mp 119.0~119.3°C。

無水マレイン酸：和光純薬製の無水マレイン酸を蒸留によって精製。mp 53.0~53.3°C。

スクシンイミドおよびその *N*-置換誘導体：無水コハク酸とアミンを原料として作ったアミン酸の脱水により合成した。その詳細は既報⁴⁾の通りである。

マレイミドおよびその *N*-置換体：対応するマレイン酸アミドを酢酸ソーダと無水酢酸で脱水するか、あるいはリンゴ酸アミドのリン酸による脱水で合成、精製した⁴⁾。

2.1.2 溶 媒

5) T. Matsuo, Bull. Chem. Soc. Japan 38, 557 (1965).

† 九州大学工学部合成化学教室報告, No. 83.

* Taku MATSUO 九州大学工学部合成化学教室：福岡市箱崎町。

- 1) C. M. Lee, W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4586 (1961).
- 2) P. Mirone, P. Chiorboli, *Spectrochim. Acta*, 18, 1425 (1962); P. Chiorboli, P. Mirone, *Ann. Chim. (Rome)*, 42, 681 (1952).
- 3) T. Uno, K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 276 (1962).
- 4) T. Matsuo, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 1844 (1964).

アセトニトリル：市販のアセトニトリルを五酸化リンを加えて数回精留した。

四塩化炭素：市販品を常法で処理して二硫化炭素を除き精留して用いた。

ジオキサソ：和光純薬製特級試薬を用いた。

2.2 測定

2.2.1 測定装置 Varian 社製 A-60 型 NMR Spectrometer (60 Mc) を用い、温度可変プローブを取りつけた。温度変化の実験は同社の付属装置を使用し、窒素気流を加熱媒体として行なった。

2.2.2 測定条件 特に断らない限り測定は常温（プローブ温度 33°C）で行なった。温度変化の際の精度は $\pm 1^\circ\text{C}$ である。試料の濃度はアセトニトリル中では約 2 mol% の溶液であるが、四塩化炭素中での溶解度は一般に低く、0.5 mol% 前後で測定した。また $J_{\text{C}^{13}\text{-H}}$ の測定にあたっては、該当化合物の飽和溶液を用いた。測定はテトラメチルシラン (TMS) およびシクロヘキサンを内部標準として行ない、 CDCl_3 中の TMS と CHCl_3 シグナルの間隔 (436 cps) を用いて較正を行なった。

3 結果

3.1 化学シフト

水素の化学シフトを論ずる場合には、通常四塩化炭素溶液中の測定値をもって行なうが、ここで取りあげた化合物の多くは、無極性溶媒に難溶であるため、 τ 値として論ずることが不可能である。よって、この種の化合物にとり、比較的良好な溶媒であるアセトニトリル中で測定を行ない、かつ可能な場合は四塩化炭素溶液についても調べた。表 1 および 2 にその結果を示す。ただし酸無水物あるいはイミド骨格上の水素およびベンゼン環上のそれらについては下の通り略記する。

表 1 イミド骨格の水素の化学シフト^{a)}

R	H _S	H _M
(酸 素) ^{b)}	175.0 (175.0)	427.0 (418.0)
水 素	157.5	401.0
シクロヘキシル基	—	431.0
エチル基	154.0 (154.0)	403.0 (401.0)
ベンジル基	159.0	407.0
フェニル基	167.0	414.0
p-クロルフェニル基	166.0 (166.5)	415.0 (407.0)
p-トリル基	166.0	413.0
p-メトキシフェニル基	165.0	413.0

a) シフトは TMS シグナルの位置を原点とし、低磁場側へのシフトを正の方向として cps 単位で示した。カッコに入れたものは四塩化炭素溶液、そうでない場合はアセトニトリル溶液としての測定値である。

b) 酸無水物を意味する。

表 2 置換基にある水素の化学シフト

(アセトニトリル溶液)

置 換 基	該当水素	スクシンイミド	マレイイミド
エチル基	CH ₃	63.5	67.0
"	CH ₂	206.0	209.3
ベンジル基	C ₆ H ₅	438.5	438.0
"	CH ₂	276.0	278.0
フェニル基		図 1 (A)	図 1 (B)
p-クロルフェニル基	H _A	435.9	441.6
"	H _B	450.1	449.4
p-トリル基	CH ₃	143.0	143.0
"	H _A	428.5	433.4
"	H _B	437.5	437.6
p-メトキシフェニル基	CH ₃	229.0	230.0
"	H _A	429.4	432.8
"	H _B	421.6	422.2

図 1 (A) N-フェニルスクシンイミドにおけるフェニル基水素のシグナル

図 1 (B) N-フェニルマレイイミドにおけるフェニル基水素のシグナル

表 3 H_S および H_M の化学シフトの濃度依存性

化 合 物	濃 度 (mol%)	H _S または H _M	化 合 物	濃 度 (mol%)	H _S または H _M
無水コハク酸	0.88	174.5	無水マレイン酸	1.6	427.0
"	3.0	175.0	"	5.0	427.5
スクシンイミド	1.4	157.5	マレイイミド	0.91	401.0
"	3.1	158.0	"	3.3	402.0
N-フェニルスクシンイミド	0.69	167.0	N-(p-クロルフェニル)-マレイイミド	0.72	415.0
"	2.2	165.0	"	5.0	414.0

3.2 C¹³-H および H-H スピン結合定数^{a)}

マレイン酸系統の化合物数例についてはかなり高い溶解性が認められ、そのため H_M による主シグナルに対し、C¹³-Satellites

表 4 C¹³-H および H-H 結合定数^{a)}

無水マレイン酸 (アセトニトリル溶液)	{ J(C ¹³ -H) J(H-H)	189.4 ± 1 cps 5.5 ± 0.3 cps
マレイイミド (アセトニトリル溶液)	{ J(C ¹³ -H) J(H-H)	185 ± 1 cps 5.5 ± 0.3 cps
N-(p-クロルフェニル)-マレイイミド (アセトニトリル溶液)	{ J(C ¹³ -H) J(H-H)	186 ± 2 cps 6.5 ± 1 cps
同 上 (ジオキサソ溶液)	{ J(C ¹³ -H) J(H-H)	184 ± 2 cps 6.0 ± 0.5 cps

a) ここで H は H_M を意味する。

を測定することができた。その結果を表 4 に示す。

4 考 察

4.1 溶媒および濃度の影響

本実験に用いた化合物、特にスクシンイミド系の物質は著しく難溶性であるために、アセトニトリル中 2 mol % 前後の溶液での測定値をもって化学シフトの比較を行なった。しかしながら、アセトニトリルは、水素結合生成の可能性および磁気異方性を有する点からみて、かならずしも満足すべき溶媒ではない。よってこの溶媒の影響を調べるために、若干の物質については四塩化炭素溶液として測定し、その結果を表 1 に併せ示した。コハク酸系統では事実上アセトニトリル中と四塩化炭素中の測定値に差異は認められないが、マレイン酸系統では最大 9 cps の違いがある。しかし、表 1 の化学シフトの値は 60°C での測定でも全然変化せず、従ってマレイミド類とアセトニトリルの会合現象に基づく溶媒効果の寄与は考え難い。さらに表 3 に示したように、濃度の影響も事実上認められない所から溶質同志の相互作用もメチレンおよびメチン基の水素の NMR に関する限り無視することができ。結局マレイン酸無水物およびイミド類のメチンプロトンのシグナルが、アセトニトリル中では四塩化炭素中でのそれより低磁場側に現われる事実はいわゆる溶媒の Polar Effect⁶⁾ によるものであり、その大小は分子内電場の差異を反映していると考えられる。また、スクシンイミドおよびマレイミドの窒素について水素は、当然ニトリル基に水素結合しているはずであるが、イミド骨格の水素 H_S および H_M のシグナルは、60°C の測定でも動かず、水素結合生成がメチレンおよびメチン基水素の化学シフトにおよぼす影響は考慮する必要がない。

以上の結果をまとめると、アセトニトリル中で観測された H_S および H_M の化学シフトの値を、四塩化炭素中のそれに比べた時、 H_S はほとんど変わらないが、 H_M は分子の極性に応じ最大 10 cps 低磁場側にシフトを与えるし、また濃度によるシフトは両者ともに無視しうる程度である。

一方、置換基について水素のシグナルも若干濃度および溶媒の影響を受けるが、その変動は数サイクルにすぎず、またイミド骨格の差による特異性も認められぬ。従って表 2 に示した値を構造の変化と直接対応させて論ずることが可能である。

4.2 H_S および H_M の化学シフトを支配する因子

最初に述べた通り、 H_S および H_M の化学シフトの因子としては種々のものが考えられるが、その中で最初にとり挙げねばならぬのは問題の水素が直接結合した炭素の性質である。これを論ずるにあたっては Muller⁷⁾ や Goldstein⁸⁾ らによって行なわれてきたように $J(C^{13}-H)$ を測定するのが、もっとも適している。この結合定数が C-H 結合に用いられた炭素の軌道の混成状態、あるいはそれに類似した性質のみで規定され、それ以外のもの例えば分子内の磁気異方性等によって直接影響されないのは確かである。実験上の制約から、本実験では $J(C^{13}-H_M)$ のみしか観測で

きなかったが、その結果を見た場合マレイミド類の骨格にあるメチン基の C-H 結合はチオフェンの α 位におけるそれ $J(C^{13}-H) = 187 \text{ cps}$ ⁹⁾ とほぼ同じ状態にあるといえる。この値はベンゼン (159 cps)⁹⁾ とフランの α 位の C-H 結合 (201.4 cps)¹⁰⁾ の場合の中間に位置し、Muller と Pritchard¹¹⁾ が CH_3X 型の分子において指摘したのと同様に、メチン基の $J(C^{13}-H)$ も隣接する基の電気陰性度と共に増大することがうかがわれる。従って酸無水物よりイミドになった場合に $C^{13}-H$ の結合定数が 3 cps 程度減少するのは $OC-\ddot{X}-CO$ 基の電子吸引力が減少したことを意味し、後者においてイオンの構造 V および VI の寄与が増大し、VII および VIII のそれは逆に減少することに対応する。また H-H スピン結合定数の値は原理的には結合角およびイオン構造の寄与と対応している¹²⁾ が、表 4 に示した値の比較よりそれを論ずるのは不可能である。無水コハク酸およびそのイミド類については難溶性および C^{13} satellit の分裂のためにスピン結合定数を測定することはできなかったが、VII および VIII に対応するイオンの構造がないために、酸無水物とイミドの差は無水マレイン酸系統の場合より小さいと推定される。

これらの $J(C^{13}-H)$ の値は、分子内に異方性の基がない場合には、その水素の化学シフトと直線関係にあることが確かめられている⁹⁾。図 2 には Goldstein と Reddy により提出された sp^2 型炭素と、それに直結した水素に関して $J(C^{13}-H)$ と水素の化学シフトの間にみられる関係を示した。実線は化学シフトに異方性効果の寄与がない場合のものである。この実線の関係がそのまま問題のマレイン酸系化合物のメチン基に適用されるとすれば、無水マレイン酸の H_M はエチレンの水素より 0.9 ppm 低磁場側にシグナルを与えるはずであり、これがカルボニル基の電気陰性度に基づく化学シフトの成分だとみなされる。同様の議論により、無水マレイン酸水素 H_M の化学シフトは、マレイミドのそれより

図 2 $J(C^{13}-H)$ と水素の化学シフトの関係¹²⁾

化学シフトは 40 Mc で TMS を内部標準とした場合で低磁場方向へのシフトを cps で示す。

A: 無水マレイン酸 B: マレイミド C: *N*-(*p*-クロロフェニル)-マレイミド D: ベンゼン 点線はチオフェン類

A, C の化学シフトは四塩化炭素中、B はアセトニトリル中の測定値(表 1 参照)

- 6) A. D. Buckingham, T. Schaefer, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* 32, 1227 (1960).
- 7) N. Muller, *J. Chem. Phys.* 36, 359 (1962) およびその引用文献。
- 8) J. H. Goldstein, R. T. Hobgood, Jr., *J. Chem. Phys.*, 40, 3592 (1964).

- 9) J. H. Goldstein, G. S. Reddy, *J. Chem. Phys.* 36, 2644 (1962).
- 10) G. S. Reddy, J. H. Goldstein, *Am. Chem. Soc.* 84, 583 (1962).
- 11) N. Muller, D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* 31, 1476 (1959).
- 12) H. S. Gutowsky, M. Karplus, D. M. Grant *J. Chem. Phys.* 31, 1278 (1959).

0.1 ppm 低磁場にあることになるが、これは実測値の約3分の1にあたる。また、図2には表1および表4のデータから換算した結果を無水マレイン酸およびそのイミドについて採録したが、そのいずれも予期される実線上の位置より約0.7 ppm 程度低磁場側に離れている。この“偏移”の程度は、同じく図2に環電流による常磁性シフトの代表として挙げてあるベンゼン水素のそれより遙かに小さく、チオフェン類のそれにはほぼ匹敵することがわかる。これらのことから考えて、問題の H_M の化学シフトに関しては $C^{18}-H$ スピン結合定数の値より推定されるような、隣接カルボニル基の電子の影響に起因した炭素原子の結合状態変化による成分と、同程度の大きさの常磁性異常シフト成分が存在することが明らかである。問題の酸無水物およびイミド類の構造からみて、異常シフトの原因としては、次の3項目が考えられる。(1) 孤立電子対軌道より反結合性軌道への電子遷移に基づく磁気異方性。(2) 極性基の電場効果、および、(3) 分子内環電流。

孤立電子対の寄与についてまず考察すると、極限構造で孤立電子対として書かれる窒素原子の電子は、実際上完全に非局在化しているので対象とならず、結局カルボニル基の酸素原子に属する孤立電子対の挙動のみが問題となる。カルボニル酸素の孤立電子対は2個存在し、その電子状態に関しては種々議論があるが、ここでは Murrell の考え¹³⁾に従い、それらのうちひとつの軌道は強度の2s成分と若干の2p_x成分の混成よりなり、C-Oのσ結合と反対方向に張り出した比較的安定なものであり、今ひとつは純粋な2p_y軌道で、C-O軸に対して直角に張り出した非結合性軌道であるとする。電子スペクトルで観察される普通の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移は、後者の孤立電子対が関与するもので、前者の関与するものより遙か低エネルギーの遷移である。また、反結合性軌道としては、C-Oのσ*結合も考えられるが、これへの遷移はπ*のそれに比し当然より高エネルギーを要する。常磁異方性の原因になる電子遷移の重要性はその遷移エネルギーの大きさに逆比例するから、今問題のカルボニル酸素の場合では上述の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移の影響がもっとも大きいと考えられる。このような形の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移はカルボニル基に隣接する原子、あるいは原子団の性質を敏感に反映することは、周知の通りである。マレイミドおよびそのN-置換誘導体については置換基が水素、アルキル基、アリール基と変わるに従い、問題の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移は長波長側へ移行することが示唆されている⁵⁾。この遷移に基づく H_M の化学シフトは Popple の理論¹⁴⁾を用いて次のように表わされる。

$$\sigma_1 = \frac{1}{3H_0} \mu_{1z} \times \frac{1}{l_1^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_1) \quad (1)$$

ここに i は問題とする酸素原子を表し、 μ_{1z} は $n \rightarrow \pi^*$ 遷移による常磁性のZ成分で Popple の式から

$$\mu_{1z} = \left(\frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \times \frac{H_0}{E_{n \rightarrow \pi^*}} (C^*_{1x})^2 \quad (2)$$

と書くことができる。ただし $E_{n \rightarrow \pi^*}$ は $n \rightarrow \pi^*$ 遷移のエネルギーであり C^*_{1x} は π^* 軌道における i 原子の p_x 軌道に対する係数である。また H_0 は外部磁場、 l_1 および θ_1 はそれぞれ i 原子より問題の水素へ引いた直線の長さおよびそれが μ_{1z} に対してな

図3 マレイミド分子内の結合距離と結合角および孤立電子対の配置

す角度を表わす。マレイミド類に対しては、その結合距離および結合角が不明なので、スクシンイミドについて報告されたX線解析の結果¹⁵⁾を参照して図3に示す模型を想定する。今 π^* 軌道における酸素原子 i の p_x 軌道に対する係数 C^*_{1x} としては、Hückel 型 LCAO MO により得られた値を用いることにする。また $E_{n \rightarrow \pi^*}$ の値は 4.5~3.5 e.v. の範囲にある⁴⁾ ので問題の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移による磁気異方性が H_M の化学シフトにおよぼす寄与は次のようになる。

表5 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく H_M の化学シフトの推定値

C^*_{1x}	$E_{n \rightarrow \pi^*}$	σ_1	σ_2
------------	---------------------------	------------	------------

0.41 4.0 4.3×10^{-3} ppm -5.2×10^{-2} ppm

この結果からみると、今一つのより安定な孤立電子対軌道からの $n \rightarrow \pi^*$ および両孤立電子対からの σ^* への遷移による磁気異方性の寄与を併せて考えても、0.1 ppm 程度の低磁場シフトを生ずるに過ぎず、従って前述のマレイミド類における 0.7 ppm におよぶ異常シフトの原因の大部分は、他に求めねばならぬ。またスクシンイミド類の場合でも同じくその分子軌道の係数および遷移エネルギーの推定値からみて $n \rightarrow \pi^*$ 遷移がもたらす H_M の化学シフトの程度はマレイミド類で得られる値の約50%にすぎない。

カルボニル基に起因するシフトとして次に問題になるのは、その電場のもたらす影響が考えられる。環状イミド類では、そのイオンの極限構造、あるいは図4に示すような分子図からわかる通り、窒素原子上の形式荷電の存在も分子内電場を生ずる一原因となり得る。しかし、ここでは第1近似として図5に示すように、両カルボニル基の中心にある点双極子をもって、分子内電場を代表させることにする。化学シフトに対する電場の影響は問題の水素における電場の絶対値 E およびその結合軸に沿っての成分 E_z を用いて次式の形で与えられることが Buckingham によって示唆されている¹⁶⁾。

$$\Delta\sigma = -2.0 \times 10^{-12} E_z - 10^{-18} E^2 \quad (3)$$

図4 マレイミドの分子図 Hückel LCAO MO による値⁵⁾

図5 マレイミドにおける分子内電場のモデル
一点鎖線は H_M に対し矢印で示された点双極子が作用していることを示す。

13) J. N. Murrell, "The Theory of the Electronic Spectra of Organic molecules", Methuen & Co. Ltd., London (1963), p. 159.

14) J. A. Popple, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 239, 541 (1957) および J. A. Popple, *ibid.* A 239, 550 (1957).

15) R. Mason, *Acta Cryst.* 9, 405 (1956).

16) A. D. Buckingham, *Can. J. Chem.* 38, 300 (1960).

そこでカルボニル基上の点双極子の値として、酸素上に $-0.5e$ 炭素上に $+0.5e$ の電荷が存在する場合に対応する3デバイ単位を仮定して式(3)を適用した結果、2個のカルボニル基がもたらす電場の影響として、0.41 ppm の低磁場シフトが期待される。従って、これは H_M の異常シフトの一つの大きな成分であることは間違いない。またこの場合の電場は2個のカルボニル基によるそれが合成されたものであるが、今その各自が寄与する程度を調べるために、式(3)においてより重要な項である E_z およびそれに基づくシフトを $C_1=O_1$ および $C_2=O_2$ によるそれぞれの成分に分解して検討した結果は表6の通りである。

表6 E_z およびそれに基づく H_M の化学シフト
に対する両カルボニル基の寄与

	$(E_z)_1$ (esu)	$(\Delta\delta\sigma)_1^*$ (ppm)
$C_1=O_1$ による成分	1.06×10^6	-0.21
$C_2=O_2$ による成分	0.89×10^6	-0.18
* $(\Delta\delta\sigma)_1 = -2.0 \times 10^{-12} \times (E_z)_1$		

すなわち $C_2=O_2$ は H_M に対し $C_1=O_1$ より遠距離にあるけれども、その双極子の方向性のために結局両カルボニル基はほぼ等価な影響力を有することになる。このように、電場の影響は分子内電荷分布の状態に敏感に反映するので、この点に関しては今後更に厳密な検討を行なうべきであろう。また前述の通り酸無水物の方が、イミドに比し若干大きな異常シフトを有するとみられるが、これも分子内電場の違いが主要な原因と考えられる。ところで、上に論じた電場の問題はマレイン酸系統の化合物についてのことであるが、その根源は酸無水物あるいはイミドのカルボニル基にあり、従ってコハク酸系統の化合物についても大体同様なことがいえる。

環状酸無水物およびイミド類の化学シフトで明らかに問題になる今一つの因子は、分子内環電流である。 H_M の場合、その直結している炭素は共役5員環の一部であるから、当然そこに流れる π 電子流の影響を受けて低磁場シフトを生ずるはずである。簡単な針金モデル¹⁷⁾を用いれば、今の場合 π 電子1個当たり0.3 ppm のシフトをもたらすことになる。一方、 H_M の異常シフトは既述の通り0.7 ppm 程度であり、電場の効果を考慮に入れると更に少なくなる。従って、一般の環状共役系と異なり、今の場合の環電流効果はその極限構造から推定される値より遙かに小さいものと考えられる。このことは、複素環式芳香族化合物における環電流効果はヘテロ原子の電気陰性度増加に伴って減少する¹⁸⁾のと類似の現象と認められるが、詳細は更に検討を要する。

また置換基中に芳香核が存在する場合は、当然ベンゼン環の異方性が H_B あるいは H_M の化学シフトに影響をおよぼすことになる。事実、スクシンイミドおよびマレイミド系において、その置換基をエチル基からベンジル基に換えた場合、生ずる約5 cps の低磁場方向へのシフトは完全にこの効果に帰せられる。アリール基を置換基とする場合は、更に数 cps のシフトを生ずるが、これも主に同様の原因によるとみられる。

以上、主に H_M の化学シフトを支配する重要な因子について考察したが、要約すれば、まずカルボニル基の電子吸引性で代表されるような電子的因子によるシフトは、実測値の約半分を占め、

17) 例えば、藤原、中川、清水、“高分解能核磁気共鳴”，丸善(1962) p. 58.

18) G. G. Hall, A. Hardison, L. M. Jackman, *Disc. Farad. Soc.*, 34, 15 (1962).

残りは電場効果、環電流効果などによる異常シフトであるという結論になる。この結果を考慮に入れて、表1における H_M および H_B の化学シフトと構造の関連性を検討してみる。マレイン酸系統の化合物を取った場合、酸無水物よりイミドに移ると、イオンの極限構造VおよびVIの寄与が増して、カルボニル基の電子吸引性が減少すると同時に、その電場の影響も減少する。従って H_M は高磁場側にシグナルを有する訳である。ただし、この構造の変化に伴って5員環内の π 電子流が増加するために、低磁場方向への動きも同時に存在し、前者の効果を減殺するので、結局四塩化炭素中の測定値にみられる20 cps 足らずのシフトに落着くのである。 N -置換基をアルキル基、アリール基とすると従ってこれらの傾向はおおの助長されるが、その実際の値は例えば $J(C^{18}-H)$ の差に見られるように、かなり小さく、 N -置換基中のベンゼン核の磁気異方性による影響の方が、かえって大きい程である。一方、コハク酸系統の化合物ではカルボニル基の電子吸引性と電場だけが問題となり、酸無水物よりイミドへの変化は H_B の化学シフトに20 cps 強の高磁場シフトをもたらす。 N -置換スクシンイミドの骨格変化に伴う影響は、マレイミドの場合と同じく、本質的には数 cps 程度で置換基の磁気異方性効果の方が大きいとみられる。

4.3 置換基にある水素の化学シフト

同一置換基の水素でも、表2に示した通り、スクシンイミド系とマレイミド系では異なった化学シフトを有する。この差異はもちろん、スクシンイミドおよびマレイミド骨格の電子的ないし磁気的な差異に帰せられるものである。無水マレイン酸は、無水コハク酸に比して遙かに強力な電子受容体であり、芳香族化合物と電荷移動型錯化合物を形成することがわかっている。この電子受容能、あるいは電子吸引性の差異は、マレイミドおよびスクシンイミド骨格についても適用される。従ってエチル基およびベンジル基におけるメチレン水素のシグナル位置の差は、本質的にこの骨格の性質を反映するものとみなされる。更に離れた位置の水素の化学シフトについては、分子内回転、溶媒効果等の問題を含み複雑となるため、ここでは取り上げないこととする。 N -アリール置換体の場合では窒素に関してオルト位置にある水素 H_A が、イミド骨格の影響をもっとも敏感に反映するはずである。フェニル基自身の場合は、図1(A)、(B)にみられるようにその解析が容易ではないが、パラ位に置換基を入れた場合は、実際上AB型として解析される簡単なスペクトルを与える。表2にまとめた値は、Yに対しオルトに当る水素の化学シフトはほとんどYの性質のみで規定され、従ってスクシンイミド系と、マレイミド系ともに似た値になるという前提の下に、解析値を帰属したものである。事実 H_B の化学シフトは、両系において1 cps 以内で一致し、 H_A のそれが3ないし5 cps の差異を有するのと明白な対照を示した。 H_A の化学シフトの差の原因としては、上にメチレン基水素の場合に取り上げたイミド骨格の電子吸引性の他に、マレイミド骨格内の π 電子環電流が挙げられる。またその立体的配置より考えて、カルボニル基酸素の孤立電子対の影響も H_M や H_B の場合と異なって無視することはできなくなる。更に電場の影響も介入して来るが、これらの個々の値の推定は、分子の Conformation, 電子状態等の詳細な知識を要するため今後の問題として残されている。

(1964年11月14日、第4回核磁気共鳴討論会において発表)