バルビツール酸誘導体の C-13 NMR スペクトル (第 3 報¹⁾)

岡田寿太郎, 江崎俊之

京都大学薬学部²⁾

C-13 NMR Spectra of Barbituric Acid Derivatives. III¹⁾

JUTARO OKADA and TOSHIYUKI ESAKI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University²⁾

(Received May 29, 1974)

Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of six barbituric acid derivatives were measured. In addition, extended Hückel calculations were carried out on 18 barbituric acid derivatives, and the following examinations were made. (1) Shielding constants, based on Pople's theory, were calculated. (2) Additive equations on atomic populations of sp^3 -hybridized carbons were calculated. (3) Monoionized state of 5-ethylbarbituric acid was estimated from the standpoint of total energy.

著者らは、第 1 報³⁾において 5 位モノ置換バルビツール酸、第 2 報において 5 位ジ置換バルビツール酸の C-13 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルについて検討を加えた。本報では、6 種のバルビツール酸誘導体の C-13 NMR スペクトル測定結果を報告するとともに、いままでに C-13 NMR スペクトルを測定した誘導体のうち 18 種の誘導体について、拡張ヒュッケル理論に基づきその電子状態を計算し、考察を加えた。

測定結果

C-13 NMR スペクトルを測定した誘導体の測定結果を Table I に掲げる。

化学シフト値は、CS₂ を基準としたときの値である。5-(1-シクロヘキセニル)-5-メチルバルビツール酸 (No. 5)

TABLE I. C-13 Chemical Shifts of Barbituric Acid Derivatives

No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ring			
					C-2	C-4	C-5	C-6
1	H	H	CH ₃	H	40.4	25.4	(151.7)	25.9
2	H	H	CH ₃	CH ₃	39.9	26.4	(151.7) ^{a)}	26.4
3	H	H	C ₂ H ₅	H	40.8	25.5	(151.7)	25.9
4	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	40.7	26.7	(151.3)	26.7
5		CH ₃	H	H	41.9	20.0	136.0	20.0
6		CH ₃	CH ₃	H	41.6	20.6	135.8	21.4
7		CH ₃	CH ₃	CH ₃	40.9	21.6	135.1	21.6

1) Part II: J. Okada, T. Esaki, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 1580 (1974).

2) Location: Yoshida-Shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

3) 岡田寿太郎, 江崎俊之, 薬誌, **93**, 1014 (1973).

No.	R ₁						R ₂ C-1''	R ₃		R ₄	
	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'		C-1'''	C-2'''	C-1''''	C-2''''
1								165.7			
2								164.5		164.5	
3								157.1	179.5		
4								155.9	179.5	155.9	179.5
5	57.1	67.5	167.5	173.4	169.8	167.2	170.8				
6	56.7	67.6	167.9	173.5	170.4	167.4	171.5	165.0			
7	56.4	67.6	167.8	173.2	169.9	167.3	171.0	163.9		163.9	

a) The parenthesized numbers are not detected, but estimated.

(ppm)

については、一部前報に記載したが、新たに置換基炭素の化学シフト値を付け加えた。なお No. 1—No. 4 の誘導体では、5 位炭素に相当するシグナルを見出すことができなかったが、溶媒である DMSO のシグナル (av. 151.6 ppm) に蔽われているものとする。測定結果の一例として、Fig. 1 にヘキソバルビタール (No. 6) のチャートを示す。積算回数は 160 回である。

理論的計算

拡張ヒュッケル法⁴⁾ 拡張ヒュッケル法では、分子軌道をその分子を構成する原子の原子価軌道の一次結合 (1) で表わす。

$$\varphi_i = \sum_r C_{ri} \chi_r \quad (1)$$

例えば、水素原子はその 1s 軌道を、炭素、窒素、酸素原子では、2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z の 4 個の原子軌道を考慮する。変分法により、つぎの永年方程式 (2) が得られる。

$$|H_{rs} - \epsilon S_{rs}| = 0 \quad (2)$$

クーロン積分 H_{rr} , 共鳴積分 $H_{rs} (r \neq s)$ は、式 (3), (4) のように評価する。

$$H_{rr} = -I_r \quad (3)$$

$$H_{rs} = \frac{K}{2} \cdot S_{rs} (H_{rr} + H_{ss}) \quad K = 1.75 \quad (4)$$

ここで I_r は原子価軌道 r の原子価状態イオン化エネルギーの値である。重なり積分 S_{rs} は、スレーター軌道を用いて計算する。

全エネルギー (E) は、軌道エネルギー (ϵ) の和 (5) で与えられる。

$$E = 2 \sum_j^{\text{occ.}} \epsilon_j \quad (5)$$

軌道電子密度に対応する atomic orbital population N_r , 全電子密度に対応する atomic population M_x は、式 (6), (7) で与えられる。

$$N_r = 2 \sum_i^{\text{occ.}} \sum_s C_{ir} C_{is} S_{rs} \quad (6)$$

$$M_x = \sum_r^{\text{on X}} N_r \quad (7)$$

また遮蔽定数計算の際、 σ_p^A 式にあらわれる結合次数 $P_{\mu\nu}$ は重なり積分を無視した式 (8) を用いる。

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ.}} C_{i\mu} C_{i\nu} \quad (8)$$

4) 計算には、京都大学大型計算センター Facom 230-75 計算機を利用した。

Fig. 1. Spectrum of Hexobarbital (160 Scans)

TABLE II. Slater Orbital Exponents

Atom	Value
H	1.000
C	1.625
N	1.950
O	2.275

TABLE III. Valence State Ionization Potentials^{a)}

	S	p (eV)
H	13.60	
C	21.43	11.42
N	27.50	14.49
O	35.30	17.76

a) H.O. Pritchard, H.A. Skinner, *Chem. Rev.*,
55, 756 (1955).

Fig. 2. Geometry of Skeletal Structure

TABLE IV. Bond Length

Bond	Length (Å)	Bond	Length (Å)
C-C	1.54	C-N	1.47
C=C	1.35	C=N	1.30
C=O	1.22	N-H	1.00
C-O-	1.46	C-H	1.09

実際の計算に必要なパラメータは、slater orbital exponent, 原子価状態イオン化エネルギー, 分子を構成する原子の 3 次元座標の 3 つである。著者らの用いた slater orbital exponent, 原子価状態イオン化エネルギーの値

Fig. 3. Variation of Total Energy by Rotation around (5-1') Axis of 5-Ethylbarbituric Acid

を Table II, III に示す。原子座標は Table IV の原子間距離を用いて原子配置を定め計算した。

遮蔽定数の計算を行なった 18 種の誘導体に共通な原子配置を Fig. 2 に示す。

なおバルビツール酸を除く 17 種の誘導体については、コンホメーションの違いによる計算結果の変動が予想できる。著者らは、5-エチルバルビツール酸の atomic population (M_c) を例にとりその変動を調べた。5-エチルバルビツール酸の場合には、(5-1') 結合軸、および (1'-2') 結合軸のまわりの回転の 2 つが考えられるが、(1'-2') 結合軸のまわりの回転はメチル基水素の変化を伴うのみであり、(5-1') 結合軸のまわりの回転に較べ影響は小さいので無視し、(5-1') 結合軸のみを回転させてその影響を検討した。結果を Fig. 3, Table V に示す。

さて各コンホメーションの存在確率がボルツマン分布則にし

たがうとすると平均全電子密度 ($\bar{M}_c$) は (9) 式で与えられる。

TABLE V. Atomic Population Changes and Total Energy Variation for Rotation around (5-1') Axis of 5-Ethylbarbituric Acid

θ	C-2	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	E (eV)
0	2.3380	2.5615	4.0598	2.5615	4.1431	4.3836	-1217.8204
$\pi/6$	2.3380	2.5664	4.0642	2.5472	4.1471	4.4010	-1217.5430
$\pi/3$	2.3384	2.5652	4.0663	2.5581	4.1455	4.4208	-1216.9649
$\pi/2$	2.3383	2.5648	4.0598	2.5595	4.1394	4.4106	-1216.9790
$2\pi/3$	2.3384	2.5650	4.0552	2.5673	4.1360	4.4299	-1217.4652
$5\pi/6$	2.3381	2.5642	4.0630	2.5647	4.1414	4.3885	-1217.7553
π	2.3380	2.5637	4.0695	2.5637	4.1458	4.3779	-1217.6460
$\bar{M}_c$	2.3381	2.5625	4.0612	2.5611	4.1433	4.3859	

$$\bar{M}_c = \frac{\int_0^{2\pi} M_c \exp(-\Delta E/kT) d\theta}{\int_0^{2\pi} \exp(-\Delta E/kT) d\theta} \quad (9)$$

TABLE VI. Atomic Populations of Barbituric Acid Derivatives

No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ring			
					C-2	C-4	C-5	C-6
1	H	H	H	H	2.337	2.551	4.191	2.551
2	CH ₃	H	H	H	2.336	2.564	4.042	2.564
3	C ₂ H ₅	H	H	H	2.336	2.563	4.061	2.563
4	C ₃ H ₇	H	H	H	2.337	2.566	4.059	2.566
5	C ₄ H ₉	H	H	H	2.337	2.566	4.059	2.566
6	C ₃ H ₅	H	H	H	2.336	2.563	4.054	2.563
7	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	2.336	2.579	3.912	2.576
8	C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	2.337	2.579	3.910	2.579
9	C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	2.336	2.578	3.910	2.578
10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	2.336	2.574	3.932	2.574
11	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H	2.337	2.577	3.930	2.577
12	C ₃ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	2.336	2.575	3.924	2.575
13	C ₃ H ₅	C ₃ H ₇	H	H	2.336	2.578	3.922	2.578
14	C ₃ H ₅	C ₃ H ₅	H	H	2.336	2.576	3.917	2.576
15	H	H	CH ₃	H	2.358	2.553	4.190	2.577
16	H	H	CH ₃	CH ₃	2.379	2.579	4.190	2.579
17	H	H	C ₂ H ₅	H	2.356	2.552	4.191	2.574
18	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2.375	2.576	4.191	2.576

No.	R ₁				R ₂			R ₃		R ₄	
	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-1''	C-2''	C-3''	C-1'''	C-2'''	C-1'''	C-2'''
1											
2	4.318										
3	4.142	4.382									
4	4.157	4.204	4.384								
5	4.156	4.221	4.208	4.385							
6	4.136	4.027	4.381								
7	4.166	4.383			4.340						
8	4.182	4.205	4.384		4.339						
9	4.180	4.222	4.208	4.385	4.339						
10	4.164	4.383			4.164	4.383					
11	4.180	4.205	4.384		4.164	4.383					
12	4.157	4.027	4.382		4.164	4.383					
13	4.157	4.027	4.382		4.179	4.205	4.384				
14	4.157	4.027	4.382		4.157	4.027	4.382				
15								4.060			
16								4.061		4.061	
17								3.891	4.386		
18								3.891	4.386	3.891	4.386

いま全電子密度 (M_c), および全エネルギー (E) については各プロット間の変動が直線で近似できるとし, $T=293^\circ\text{K}$ として平均全電子密度 ($\bar{M}_c$) を算出すると Table V の最下欄に示すような結果が得られる. この結果は, もっとも安定なコンホメーション ($\theta=0$) における全電子密度 (M_c) と小数点以下第 3 位までよく一致する.

atomic orbital population (N_r), 結合次数 ($P_{\mu\nu}$) の変動, さらに他の誘導体の計算結果の変動についても同様であることが予想できるので, 本報ではもっとも安定と考えられるコンホメーションについてのみ計算を行ない, その計算結果でその分子の電子状態を代表させた. 得られた計算結果のうち atomic population の値を Table VI に示す.

考 察

遮蔽定数の計算 一般に遮蔽定数は式 (10) で与えられる.

$$\sigma^A = \sigma_d^A + \sigma_p^A + \sigma' \quad (10)$$

ここで σ_p^A は共鳴核自身の電子による反磁性項, σ_p^A は共鳴核自身の電子の励起状態に基づく常磁性項である. なお σ' は分子内の他の部分からの寄与を表わす項であるが, 本報では無視する.

Pople 等によると, σ_d^A , σ_p^A は分子軌道理論により計算可能であり, それぞれ式 (11), (13) で与えられる.⁵⁾

$$\sigma_d^A = (e^2/3m c^2) \sum_i \langle r_i^{-1} \rangle = 4.45 z^* q^A \quad (11)$$

z^* は有効核荷電であり, q^A は全電子密度である. 米沢らによると, z^* は式 (12) で与えられる.⁶⁾

$$z^* = \{3.25 - 0.35(q^A - 4)\} \quad (12)$$

本報では q^A として, atomic population を用いる.

ところで, 式 (11), (12) より明らかであるが, σ^A への σ_d^A の寄与は σ_p^A の寄与に較べほとんど無視できるほど小さい. 例えばバルビツール酸誘導体の sp^3 炭素では, σ_d^A の変動は (11) 式によると 3.9 ppm (56.9—60.8 ppm) であり, sp^3 炭素の化学シフト範囲 49.4 ppm (134.1—183.5 ppm) の約 1/13 を説明しうるのみである. このような理由により, 文献 (6) では σ_d^A の寄与を無視し, $\sigma^A \doteq \sigma_p^A$ として飽和炭化水素の遮蔽定数の計算を行なっている. しかしながら著者らの扱ったバルビツール酸誘導体では, sp^2 炭素を含むため σ_d^A の変動は (11) 式によると 21.0 ppm (39.8—60.8 ppm) となり, 化学シフト範囲 165.2 ppm (18.3—183.5 ppm) の約 1/8 の寄与をすることになる. したがって本報では σ_d^A の寄与を無視せず $\sigma^A \doteq \sigma_d^A + \sigma_p^A$ として遮蔽定数の計算を行なった.

また,

$$\sigma_p^A = (-e^2 \hbar^2 / 2m^2 c^2 \Delta E) \langle r^{-3} \rangle_{2p} \sum_B Q_{AB} \quad (13)$$

米沢らによると, $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ は式 (14) で与えられる.⁶⁾

$$\langle r^{-3} \rangle_{2p} = \frac{1}{24a_0^3} \{3.25 - 0.35(P-3)\}^3 \quad (14)$$

式 (14) 中, P は炭素原子 A の $2p$ 原子軌道の軌道電子密度の和である. 本報では軌道電子密度として atomic orbital population を用いる.

$$\begin{aligned} Q_{AB} = & \frac{4}{3} \cdot \delta_{AB}(P_{xAxB} + P_{yAyB} + P_{zAzB}) \\ & - \frac{2}{3} (P_{xAxB} \cdot P_{yAyB} + P_{yAyB} \cdot P_{zAzB} + P_{zAzB} \cdot P_{xAxB}) \\ & + \frac{2}{3} (P_{xAyB} \cdot P_{yAxB} + P_{yAzB} \cdot P_{zAyB} + P_{zAxB} \cdot P_{xAzB}) \end{aligned} \quad (15)$$

$P_{\mu\nu}$ としては重なり積分を無視した式 (8) を用いる. また $\sum_B$ はすべての構成原子について加え合わせることを示す.

なお式 (13) より明らかなように, σ_p^A の計算では平均励起エネルギー ΔE が任意であるため, ΔE を決定しなければ σ_p^A の値は一義的には定まらない. 著者らは, 例えば, 2, 4, 6 位 sp^2 炭素, アリル基 sp^2 炭素, 5 位 sp^3 炭素, および置換基 sp^3 炭素のそれぞれに対し, 異なった ΔE 設定することとし, 18 種の誘導体について

5) M. Karplus, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2803 (1963).

6) T. Yonezawa, I. Morishima, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1398 (1966).

TABLE VII. Calculations of Shielding Constants (Example: 5-Ethyl-5-allylbarbituric Acid)

Position	z^*	$\langle r^{-3} \rangle_{2p}$	$\sum_B Q_{AB}$	σ_d^A	σ_p^A	$\sigma^{13}C_{(calcd.)}$	$\sigma^{13}C_{(obsd.)}$
2	3.832	2.288	1.111	39.8	488.3	50.7	42.6
4	3.749	2.194	1.251	43.0	527.3	14.9	20.0
5	3.277	1.543	1.822	57.2	419.1	137.3	134.1
6	3.749	2.194	1.251	43.0	527.3	14.9	20.0
1'	3.193	1.440	1.712	59.2	392.7	165.7	159.4
2'	3.116	1.340	1.779	60.8	379.8	180.2	181.8
1''	3.195	1.440	1.782	59.1	408.8	149.5	148.5
2''	3.241	1.518	2.035	58.1	502.0	55.3	60.8
3''	3.116	1.353	2.190	60.8	481.5	78.5	72.9

TABLE VIII. Calculated Chemical Shifts of Barbituric Acid Derivatives

No.	R_1	R_2	R_3	R_4	Ring			
					C-2	C-4	C-5	C-6
1	H	H	H	H	52.5 (41.5)	30.2 (24.2)	152.7 (152.7)	30.2 (24.2)
2	CH ₃	H	H	H	51.6 (41.2)	21.0 (21.4)	151.7 (149.0)	21.0 (21.4)
3	C ₂ H ₅	H	H	H	51.6 (41.3)	25.3 (22.0)	149.1 (143.2)	25.3 (22.0)
4	C ₃ H ₇	H	H	H	51.7 (41.2)	21.2 (21.7)	146.4 (144.1)	21.2 (21.7)
5	C ₄ H ₉	H	H	H	51.7 (41.3)	21.6 (21.6)	146.4 (143.7)	21.6 (21.6)
6	C ₃ H ₅	H	H	H	51.6 (41.6)	21.6 (22.6)	148.1 (144.2)	21.6 (22.6)
7	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	54.1 (41.9)	15.8 (18.3)	141.5 (140.8)	15.8 (18.3)
8	C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	50.8 (43.1)	15.8 (18.4)	141.8 (141.7)	15.1 (18.4)
9	C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	50.7 (42.3)	14.5 (18.8)	141.4 (142.0)	14.5 (18.8)
10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	50.7 (42.3)	14.8 (19.2)	135.6 (135.5)	14.8 (19.2)
11	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H	50.4 (42.4)	14.1 (19.3)	135.6 (136.1)	14.1 (19.3)
12	C ₃ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	50.7 (42.6)	14.9 (20.0)	137.3 (134.1)	14.9 (20.0)
13	C ₃ H ₅	C ₃ H ₇	H	H	50.7 (42.8)	14.5 (19.9)	137.4 (136.6)	14.5 (19.9)
14	C ₃ H ₅	C ₃ H ₅	H	H	50.7 (42.6)	14.5 (20.4)	138.5 (136.8)	14.5 (20.4)
15	H	H	CH ₃	H	40.4 (40.4)	29.2 (25.4)	153.0 (151.7)	17.2 (25.9)
16	H	H	CH ₃	CH ₃	29.2 (39.9)	17.6 (26.4)	153.5 (151.7)	17.6 (26.4)
17	H	H	C ₂ H ₅	H	42.0 (40.8)	29.2 (25.5)	153.0 (151.7)	20.0 (25.9)
18	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	32.6 (40.7)	18.7 (26.7)	153.5 (151.3)	18.7 (26.7)

No.	R ₁				R ₂			R ₃		R ₄	
	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-1''	C-2''	C-3''	C-1'''	C-2'''	C-1'''	C-2'''
1											
2	173.7 (180.7) ^{a)}										
3	169.0 (170.3)	180.5 (181.9)									
4	162.0 (161.4)	173.8 (172.7)	178.8 (178.2)								
5	162.6 (162.5)	167.4 (163.7)	172.7 (169.5)	179.1 (178.2)							
6	153.2 (159.9)	55.0 (59.1)	78.5 (73.9)								
7	165.9 (159.6)	179.8 (182.7)			170.4 (169.7)						
8	159.3 (152.3)	174.0 (173.9)	179.1 (178.1)		170.1 (169.0)						
9	159.3 (153.4)	167.7 (165.2)	172.7 (169.9)	179.1 (178.3)	170.1 (169.1)						
10	165.2 (160.3)	180.2 (182.5)			165.2 (160.3)	180.2 (182.5)					
11	159.3 (152.4)	174.3 (174.5)	179.1 (178.7)		165.4 (160.6)	180.0 (183.5)					
12	149.5 (148.5)	55.3 (60.8)	78.5 (72.9)		165.7 (159.4)	180.2 (181.8)					
13	159.0 (152.1)	55.5 (61.1)	78.5 (72.9)		159.0 (152.4)	174.0 (174.4)	179.1 (178.5)				
14	150.2 (150.3)	55.5 (61.1)	78.5 (72.3)		150.2 (150.3)	55.5 (61.1)	78.5 (72.3)				
15								155.9 (165.7)			
16								155.8 (164.5)	155.8 (164.5)		
17								152.9 (157.1)	179.4 (179.5)		
18								152.9 (155.9)	179.4 (179.5)	152.9 (155.9)	179.4 (179.5)

^{a)} The parenthesized numbers are not calculated, but observed.

化学シフトの実測値を計算値の差の2乗の和が最小となるように ΔE を決定した。この計算の際には、例えばバルビツール酸の5位炭素化学シフト値 (152.7 ppm) を基準にとった。

このようにして得られた σ_p^A の計算式は式 (16) — 式 (19) で与えられる。

$$\sigma_p^A = -192.1 \langle r^{-3} \rangle_{2p} \sum_B Q_{AB} \text{ (2,4,6 位 } sp^2 \text{ 炭素)} \quad (16)$$

$$\sigma_p^A = -162.5 \langle r^{-3} \rangle_{2p} \sum_B Q_{AB} \text{ (アリル基 } sp^2 \text{ 炭素)} \quad (17)$$

$$\sigma_p^A = -149.1 \langle r^{-3} \rangle_{2p} \sum_B Q_{AB} \text{ (5 位 } sp^3 \text{ 炭素)} \quad (18)$$

$$\sigma_p^A = -159.3 \langle r^{-3} \rangle_{2p} \sum_B Q_{AB} \text{ (置換基 } sp^3 \text{ 炭素)} \quad (19)$$

Table VII に、一例として、5-エチル-5-アリルバルビツール酸の計算手順を示した。以上のようにして決定した化学シフトの計算値を Table VIII に示す。

Fig. 4 は各分子ごとに化学シフトの計算値 (黒丸) を実測値に対してプロットしたものである。比較のため atomic population (白丸) と化学シフトの実測値との関係も合せて示した。

(f), (l), (m), (n) に顕著にみられるように、atomic population (電子密度) のみでは説明できない化学シフトが、結合次数 ($P_{\mu\nu}$), 平均励起エネルギー (ΔE) を考慮することでよく説明できる。

Fig. 5 は、5 位炭素化学シフトについて、計算値を実測値に対してプロットしたものである。相関係数 (r) は 0.969、標準偏差 (s) は 2.452 である。また 18 種の誘導体すべての炭素化学シフトについて、計算値を実測値に対してプロットしたのが Fig. 6 である。相関係数 (r) は 0.997、標準偏差 (s) は 5.170 である。

加成則 Table VI より sp^3 炭素の atomic population について、化学シフトの場合と同様な加成則が成立することが予想できる。そこで著者らは sp^3 炭素の atomic population について、加成式を算出することを試みた。解析は化学シフトの加成式算出の際に用いた方法と同様な方法で行なった。

加成式は結合性を考慮した場合と無視した場合の両者について算出した。Table IX は、両者の加成式より得られた相関係数 (r) と標準偏差 (s) の値を比較したものである。

2つの方法に有意差があるか否かについて相関係数 (r) をもとに検定を行なったが、化学シフトの場合と異なり 5% 有意水準で有意となり、atomic population の場合には結合性を考慮して加成式を算出した方が適当である。という結果が得られた。Table X, XI, XII はそれぞれ 5 位炭素、1' 位炭素およびすべての sp^3 炭素について atomic population の加成式のパラメータ値を示したものである。なお化学シフトの加成式のパラメータ値も合せて示した。

さて Fig. 7, 8, 9 は、それぞれ 5 位炭素、1' 位炭素およびすべての sp^3 炭素について、atomic population を化学シフトに対してプロットしたものであるが、かなりのバラツキがある。

Fig. 4-1. Plot of Calculated Chemical Shifts and Atomic Populations *versus* Observed Chemical Shifts

Fig. 4-2. Plot of Calculated Chemical Shifts and Atomic Populations *versus* Observed Chemical Shifts

Fig. 5. Plot of Observed *versus* Calculated Chemical Shifts at C-5 ($r=0.969$, $s=2.452$)

Fig. 6. Plot of Observed *versus* Calculated Chemical Shifts of Barbituric Acid Derivatives ($r=0.997$, $s=5.170$)

TABLE IX. Comparison of Correlation Coefficients and Standard Deviations between Considering and Neglecting the Bond Character of Carbon Atoms

Position	Bond Character			
	Considered		Neglected	
	r	s	r	s
5	0.99998	0.00023	0.99968	0.00237
1'	0.99942	0.00236	0.99063	0.00984
sp^3 -Carbon	0.99906	0.00671	0.99779	0.01001

TABLE X. Additive Parameter Values of Atomic Populations and Chemical Shifts at C-5

	A.P.	C.S.
Constant	4.1909	151.35
α	-0.1491 ± 0.0009	-3.00 ± 1.04
β	0.0196 ± 0.0009	-4.37 ± 0.70
γ	-0.0022 ± 0.0008	0.57 ± 0.43
$(\beta\gamma)'$	0.0121 ± 0.0008	-4.43 ± 1.05
r	0.99998	0.980
s	0.00023	0.856

TABLE XI. Additive Parameter Values of Atomic Populations and Chemical Shifts at C-1'

	A.P.	C.S.
Constant	4.3192	177.57
α	-0.1770 ± 0.0040	-7.90 ± 0.99
β	0.0190 ± 0.0030	-8.21 ± 0.70
γ	0.0007 ± 0.0037	1.28 ± 0.67
$(\alpha\beta)'$	-0.1823 ± 0.0045	-18.94 ± 1.76
γ'	0.0009 ± 0.0047	-0.06 ± 1.68
r	0.99942	0.986
s	0.00236	1.355

TABLE XII. Additive Parameter Values of Atomic Populations and Chemical Shifts of sp^3 -Carbon

		A.P.	C.S.
Constant		4.5251	190.50
α	C_{sp^3}	-0.1676 ± 0.0058	-6.57 ± 0.57
	C_{sp^2}	-0.1948 ± 0.0139	-9.30 ± 2.44
β	C_{sp^3}	0.0219 ± 0.0059	-7.30 ± 0.53
	C_{sp^2}	0.0217 ± 0.0096	-6.84 ± 1.76
	N+O	0.0393 ± 0.0135	-6.04 ± 2.38
γ	C_{sp^3}	0.0025 ± 0.0058	1.51 ± 0.55
	C_{sp^2}	-0.0022 ± 0.0041	1.60 ± 0.54
	N+O	-0.0463 ± 0.0111	1.78 ± 1.91
r		0.99906	0.9905
s		0.00671	1.9500

Fig. 7. Plot of Atomic Populations versus Chemical Shifts at C-5 ($r=0.831$) Fig. 8. Plot of Atomic Populations versus Chemical Shifts at C-1' ($r=0.664$)

Fig. 9. Plot of Atomic Populations *versus* Chemical Shifts of sp^3 -Carbon ($\gamma = 0.923$)

を吟味する。5-エチルバルビツール酸の一価イオン型構造としては、Fig. 10 に示した (A), (B), (C) 3 つの限界構造を考えることができる。

ところで (A), (B), (C) それぞれの構造については、(5—1') 結合軸と (1'—2') 結合軸のまわりの回転の 2 つの回転を考えることができるが、いま (1'—2') 結合軸のまわりの回転による影響を無視し、(5—1') 結合軸のみを回転させて、種々のコンホメーションにおける全エネルギーを計算することを試みた。なお計算の際に必要な母核の原子配置は Fig. 10 の値を用いた。

Fig. 10. Presumable Formulas for Monoionized State of 5-Ethylbarbituric Acid

このパラッキは、Table X, XI, XII のパラメータ値を比較することにより、atomic population では α 炭素のみが大きく寄与するのに対し、化学シフトでは α 炭素のみならず β, γ 原子の寄与も大きいことに原因するものであることが加成則の立場から理解できる。

一価イオン型構造の推定 著者らは第 1 報において 5 位モノ置換バルビツール酸の一価イオン型構造を推定し、その構造式として炭素酸である (I) を提出した。³⁾

I

本報では 5-エチルバルビツール酸を例にとり、拡張ヒュッケル理論計算による全エネルギーの立場から (I) 構造の妥当性

Fig. 11. Variations of Total Energy by Rotation around (5-1') Axis
(○: (A), ◐: (B), ●: (C))

TABLE XIII. Total Energy Variations for Rotation around (5-1') Axis

θ	A	B	C (eV)
0	-1213.3896	-1213.3387	-1213.5853
$\pi/4$	-1212.8057	-1212.7521	-1213.3388
$\pi/2$	-1212.5605	-1212.4997	-1212.8215
$3\pi/4$	-1213.2967	-1213.2433	-1213.3388
π	-1213.2244	-1213.1679	-1213.5852
$5\pi/4$	-1213.2707	-1213.2851	-1212.9829
$3\pi/2$	-1212.5429	-1212.6353	-1211.6828
$7\pi/4$	-1212.8137	-1212.7960	-1212.9830
$\bar{E}$	-1213.3514	-1213.2951	-1213.5600
Ratio	0.0003	0.0000	0.9997

計算結果を Table XIII と Fig. 11 に示す.

さて各コンホメーションの存在確率がボルツマン分布則にしたがうと仮定すると, その平均全エネルギー ($\bar{E}$) は式 (20) で与えられる.

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{2\pi} E \cdot \exp(-\Delta E/kT) d\theta}{\int_0^{2\pi} \exp(-\Delta E/kT) d\theta} \quad (20)$$

いま各プロット間の全エネルギー変化は直線で近似できると仮定し, $T=293^\circ\text{K}$ として式 (20) より平均全エネルギー ($\bar{E}$) を算出する. 結果を Table XIII に示す. (C) 構造の平均全エネルギー ($\bar{E}$) の値がもっとも小さく安定であることが理解できる.

つぎに 5-エチルパルピツール酸の一価イオン型構造式を確定するため, 平均全エネルギー ($\bar{E}$) を対象にして (A), (B), (C) 各構造の存在比の計算を行なった. 計算は (A), (B), (C) 各構造の存在比がボルツマン分布則にしたがうと仮定し, $T=293^\circ\text{K}$ として行なった. 結果を Table XIII の最下欄に示す. (C) 構造の存在比が 99.97% と (A), (B) 構造に較べ圧倒的に大きい, したがってこの結果は, (C) 構造を 5-エチルパルピツール酸の一価イオン型構造とすることが妥当であることを示していると考えられる.

実 験 の 部

合成 試料の合成は文献記載の方法にしたがい行なった.⁷⁻⁹⁾ なおヘキソパルピタル (No. 6) は市販品である.

C-13 NMR スペクトル測定 C-13NMR スペクトルの測定には, 日立製高分解能核磁気共鳴装置 R-22 型 (22.63 MHz) を使用し, 完全プロトンデカップリング状態で測定を行なった. 検体は, 5-(1-シクロヘキセニル)-5-メチルパルピツール酸 (No. 5) を除き, 3M DMSO 溶液とした. 5-(1-シクロヘキセニル)-5-メチルパルピツール酸 (No. 5) のみは, 2M DMSO 溶液である.

謝辞 拡張ヒュッケル法プログラムは, 京都大学工学部石油化学科米沢研究室の御厚意により提供されたものを使用した. プログラム使用を承認され, 使用上の御指導をされた米沢教授とその教室員の方々に感謝します. また C-13 NMR スペクトルの測定をされた日立製作所那珂工場藤枝邦美氏に感謝します.

7) a) T.L. Davis, K.C. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1790 (1929); b) *Idem, ibid.*, **45**, 1816 (1923).

8) H. Biltz, H. Wittek, *Ber.*, **54**, 1035 (1921).

9) W. Kropp, L. Taub, U.S. Patent, 1947944 (1934). [*CA.*, **28**, 2850 (1934)].