

第 3 報

三員環芳香族のスペクトル特性

堀 卓也・安田 伍朗・井上 真一

Spectrum analyses of cyclopropenium ion derivatives.

Takuya HORI, Gorou YASUDA, Shinichi INOUE

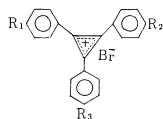
¹⁾²⁾ 第1報・第2報では、非ベンゼン系芳香族化合物の中で最も簡単なシクロプロベニウム系化合物の合成について報告した。この報告では、合成物の U.V, I.R, N.M.R と M.S の各スペクトル特性の測定結果について述べる。

1. 緒言

三員環芳香族 (*P*-置換トリアリールシクロプロベニウムイオン) についてのスペクトル測定結果を、文献中の類似三員環化合物と比較検討する。(三員環化合物のスペクトル特性を解析した報文はない。) 一般に三員環化合物の同定については、I.R, N.M.R スペクトルが常用せられておる。この中で、I.R スペクトルは極めて単純で $1400\sim 1430\text{cm}^{-1}$ の領域に非常に強いブロードの一本の吸収を持つのみで、これは主に三員環によるものでシクロプロベニウム系の特徴とされている。トリフルオル酢酸中で測定した N.M.R スペクトルは、環に対する *O* 位の6つのプロトンは τ 1.30 付近の低磁場に多重線を示し、無置換フェニルの *m* 位, *P* 位プロトンは τ 1.80 付近に多重線を示す。M.S に関する報告はないので興味を持たれるが、今回は結果を述べるだけにする。

2. 測定結果と考察

測定に使用した合成物は、*P*-ブロム-, *P*-クロル-, *P*-ジメチルアミノ-, *P*-ブロム-*P'*-ジメチルアミノ-, *P*-クロル-*P'*-ジメチルアミノ-, *P*-ブロム-*P'*-クロル-



- | | |
|----|--|
| 1 | $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{Br}$ |
| 2 | $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{Cl}$ |
| 3 | $R_1 = \text{NMe}_2, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{H}$ |
| 4 | $R_1 = \text{OMe}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{H}$ |
| 5 | $R_1 = \text{NMe}_2, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{Br}$ |
| 6 | $R_1 = \text{NMe}_2, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{Cl}$ |
| 7 | $R_1 = \text{OMe}, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{OMe}$ |
| 8 | $R_1 = \text{NMe}_2, R_2 = \text{Cl}, R_3 = \text{Br}$ |
| 9 | $R_1 = \text{NMe}_2, R_2 = \text{Cl}, R_3 = \text{Cl}$ |
| 10 | $R_1 = \text{OMe}, R_2 = \text{OMe}, R_3 = \text{OMe}$ |

図 I 化合物 $R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdot P$ 置換基

P''-ジメチルアミノ-, *P,P'*-ジクロル-*P''*-ジメチルアミノ-トリアリールシクロプロベニウムブロマイドである。Breslow らにより合成されている *P*-メトキシ-, *P,P'*-ジメトキシ-, *P,P',P''*-トリメトキシトリフェニルシクロプロベニウムイオンも例として示しておく。

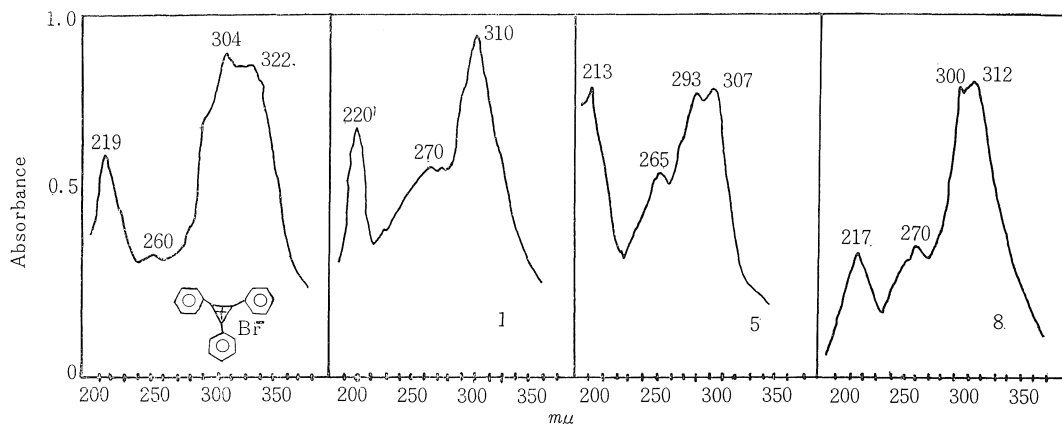
2-1 U.Vスペクトル^{3) 4) 5)}

新三員環化合物の U.V スペクトルは、対称トリフェニルシクロプロベニウムブロマイドと比較した。対称はトリフェニルシクロプロベニウムブロマイドは $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{CN}}$ 219 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.41$), 260 (3.94), 304 (4.52), 322 (4.48) で、219 $m\mu$ (E_2 吸収帯), 260 $m\mu$ (B 吸収帯) がベンゼン環の吸収、そして 304 $m\mu$ 付近が三員環の吸収帯と考えられる。ここでのベンゼン環吸収も $\pi-\pi^*$ 遷移によるもので、又高度の対称性 (D_{6h}) を有するベンゼン分子における禁制遷移によるとされているが、シクロプロベニウムイオンの結合により対称性が低下し禁制が解除されていると思われる。

表 I でのベンゼン吸収と考えられる吸収帯は、ベンゼン環にアルキル基が置換すると、この基の超共役のために B 吸収帯が深色移動をし、又助色基 ($\text{OH} \cdot \text{NH}_2$ 等) が置換すると、E 及び B 吸収帯は長波長へ移動し、 $n-\pi$ 共役のためにしばしば B 吸収帯の強度が増すという事を満足している。次に三員環自体の吸収と考えられる吸収帯であるが、これも予期される変化を満足しているといえる。例えば、ブロム、クロルのハロゲン類の置換体は 310 $m\mu$ 付近にメトキシ基置換体は 340 $m\mu$ 付近に表われている。ジメチルアミノ基置換体は予期に反し 295 $m\mu$ と長波長シフトしていないが、原因は不明である。U.V スペクトルの例として、対称トリフェニルシクロプロベニウムブロマイドと 1・5・8 を図 II で示す。表 I の 4・7・10 も、Robert. West らの合成した ClO_4^- 塩と比較した。 ClO_4^- 塩の U.V スペクトルも参照のため表 II に示す。

表I 三員環のU.Vスペクトル

compd	Solvent	$\lambda_{max} \quad m\mu \quad (\log \epsilon)$		
1	CH ₃ CN	2 2 0 (4.4 4),	2 7 0 (4.1 6),	3 1 0 (4.6 3)
2	CH ₃ CN	2 2 1. (4.4 0),	2 6 6 (4.0 3),	3 1 0 (4.5 0)
3	CH ₃ CN	2 1 9 (4.3 4),	2 7 1 (4.5 1),	2 8 1 (4.5 3), 2 9 5 (4.5 1)
4	CH ₃ CN	2 1 8 (4.4 2),	2 9 5 (4.2 3),	3 2 8 (4.2 3)
5	CH ₃ CN	2 1 3 (4.4 4),	2 6 5 (4.3 1),	2 9 3 (4.5 1), 3 0 7 (4.5 2)
6	CH ₃ CN	2 1 8 (4.4 2),	2 6 8 (4.2 9),	2 9 9 (4.4 7), 3 0 9 (4.4 8)
7	CH ₃ CN	2 1 9 (4.4 3),	2 9 8 (4.2 4),	3 2 7 (4.2 2)
8	CH ₃ CN	2 1 7 (4.1 7),	2 7 0 (4.2 7),	3 0 0 (4.3 2), 3 1 2 (4.3 3)
9	CH ₃ CN	2 2 3 (4.2 5),	2 6 5 (4.3 2),	3 1 9 (4.5 0)
10	CH ₃ CN	2 1 8 (4.4 3),	2 6 2 (4.3 5),	2 9 5 (4.3 7), 3 3 0 (4.3 6)



図II 対称トリフェニルシクロプロベニウムブロマイドと1・5・8のU.Vスペクトル

表II 4・7・10のClO₄⁻塩のU.Vスペクトル⁵⁾

compd	Solvent	$\lambda_{max} \quad m\mu \quad (\log \epsilon)$		
4	CH ₃ CN	2 3 6 (4.3 8),	3 4 0 (4.7 4),	3 5 5 (4.8 1)
7	CH ₃ CN	2 3 6 (4.3 8),	3 4 0 (4.7 5),	3 5 5 (4.8 1)
10	CH ₃ CN	2 3 8 (4.4 2),	2 8 0 (4.1 4),	3 4 3 (4.8 1), 3 6 2 (4.8 7)

2-2 I.Rスペクトル^{3) 6) 7)}

シクロプロベニウム系化合物のI.Rスペクトルを解析した報文は、ほとんどないといえよう。しかし、この系の化合物のI.Rスペクトルは、誘導体について研究が行なわれている。例えば、Robert. westらのハロゲン置換体 ;Breslow らのアルキル・アリールシクロプロベニウムイオン⁵⁾ ;J.Chatt & R.G.Guyのトリフェニルシクロプロベニウムイオン⁶⁾での研究などである。これらの研究から、シクロプロベニウム系化合物のI.Rスペクトルは1400~1430cm⁻¹の吸収帯を有し、これが唯一の特性

吸収帯と帰属されている。

合成した三員環及び新三員環のI.Rスペクトルも、置換基の種類により多少吸収位置は違うが、1400~1430cm⁻¹の領域に表われる又、図IIIから、J.chatt & R.G.Guyの示した1330cm⁻¹付近の吸収も三員環の吸収である事が明らかになる。しかし、置換基の種類により1400~1430cm⁻¹の肩として表われたり完全に分離して表われたりする。

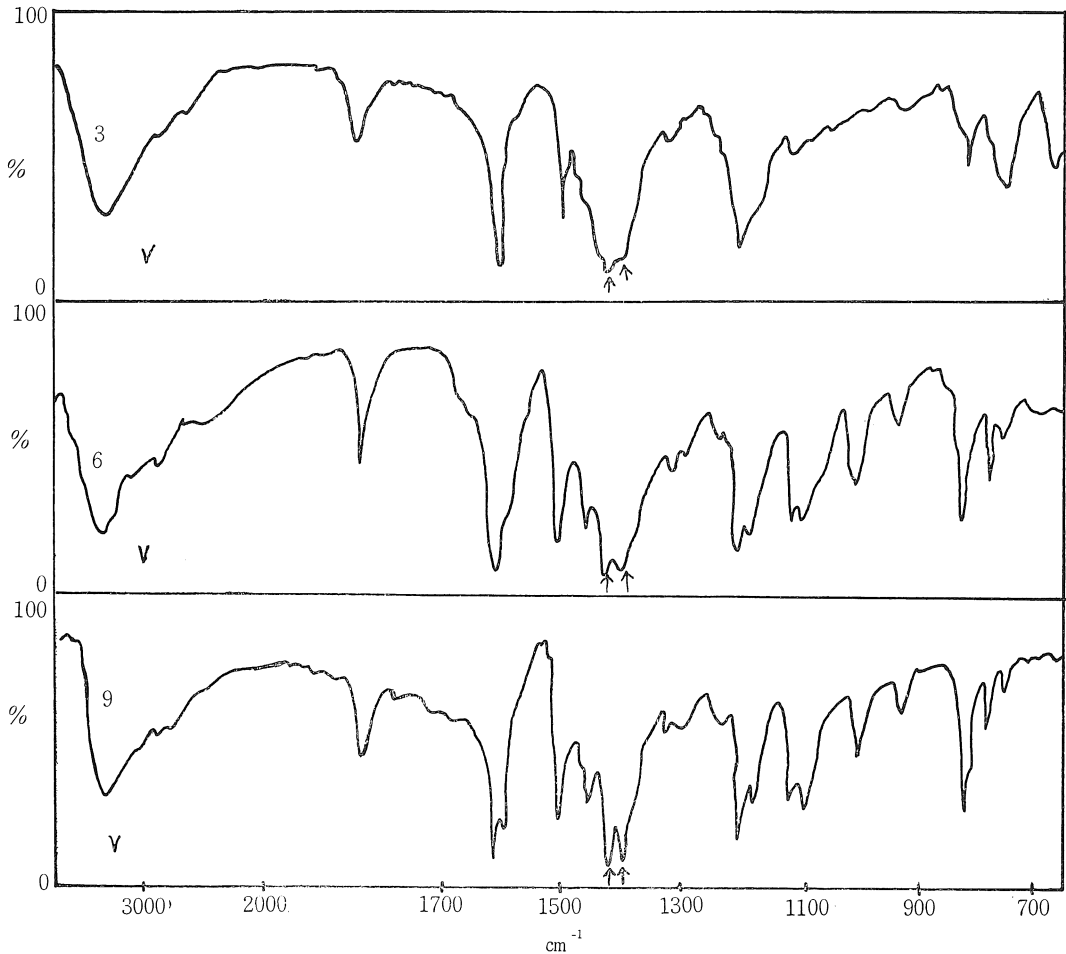
置換基及び置換位置を示す吸収帯については、一般的な解析法に従っており2900, 2850cm⁻¹はジメチルアミ

ノ及びメトキシのメチルの吸収, $1090, 1063\text{cm}^{-1}$ は臭素及び塩素の置換体を示す, 830cm^{-1} は二置換フェニル (隣接 2H) を $750, 680\text{cm}^{-1}$ は一置換フェニル (隣接 5H) を示す.

表III 三員環のI.R.スペクトル

compd	▽ 特性吸収	他の特性吸収
1	1420	1063, 830, 765・678
2	1420	1090, 835, 767・679
3	1425	2900, 823, 760・680
4	1425	1325, 1280, 1160, 1010, 830, 765・678
5	1420	2910・2850, 1063, 823, 779, 680
6	1425	2910・2800, 1088, 823
7	1415	1340・1290・1170・1000, 840
8	1430	2900・2850, 1090, 1063, 824
9	1425	2920・2850, 1095, 823
10	1420	1344・1295・1165・1015, 830

frequency (cm^{-1})



図III 3・6・9のI.R.スペクトル

2-3 N.M.Rスペクトル^{(4), (5), (7), (8), (9), (10)}

この N.M.R スペクトルは溶媒としてトリフルオル酢酸を使用し常温で濃度10%そしてJ.C.R. 6.0M_Hで測定したものである。無置換対称トリフェニルシクロプロペニウムイオンにおいては、無置換フェニルの芳香性プロト

ン5つは τ 1.25, 1.85に二つの多重線を示すもので、これは文献値 (τ 1.50, 2.02) から約 τ 2~3位磁場にシフトしている。これはカチオンの対抗陰イオンの違いと溶媒効果からくるものと考えられる。他のスペクトルも同様にシフトする。

表IV 三員環のN.M.Rスペクトル

No.	H (ar) & Proton N.M.R, τ			
1	1.34 (M),	1.80 (M)		
2	1.26 (M),	1.75 (M)		
3	1.25 (M),	1.80 (M),	6.30 (S)	
4	1.32 (M),	1.82 (M),	5.73 (S),	2.33 (D)
5	1.27 (M),	1.80 (M),	6.32 (S)	
6	1.30 (M),	1.87 (M),	6.30 (S)	
7	1.32 (M),	1.82 (M),	5.75 (S),	2.33 (D)
8	1.40 (M),	1.93 (D),	6.32 (S)	
9	1.30 (M),	1.90 (D),	6.30 (S)	
10	1.32 (M),		5.80 (S),	2.35 (D)

S=Singlet, D=Doublet, M=Multiplet

三員環の芳香性プロトンは、対称トリフェニルシクロプロペニウムイオンの無置換フェニルに見られる様に、 τ 1.25, 1.85と一般の芳香性プロトンより予期される様にたいそう低磁場に二つの多重線を示す。他のP-置換トリフェニルシクロプロペニウムイオンも同様のスペクトルを示す。

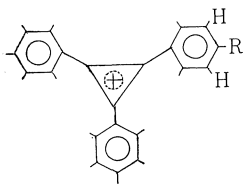


図 IV

図IVに示す様な No1~4の一置換体においては、置換フェニルと無置換フェニルを有す。従って置換フェニルと無置換フェニルの二つのスペクトルを示す。無置換フェニルは、上記した様に τ 1.30, 1.80付近に二つの多重線を示す。置換フェニルにおいては、置換基のO位プロトンが、その置換基の影響を受け無置換フェニルとは違った吸収を示す。例を取れば、No4のメトキシ置換体においてO位プロトンは τ 2.30付近と少し高磁場にシフトした2重線を示す。次にm位のプロトンであるが、これは τ 1.30付近に吸収を示し、無置換フェニルの吸収と重

なり解析は困難である。しかし、他の置換基(クロル、ブロムのハロゲン;ジメチルアミノ)の置換体は、その置換基の影響力からシフトしたO位プロトンの吸収が無置換フェニルの吸収帯と重なり解析は難かしい。

置換基プロトンについては、ジメチルアミノ基のメチルプロトンが一般的吸収位置より少し低磁場 (τ 7~10) であり τ 6.30付近に鋭い1重線を示し、同様にメトキシ基のメチルプロトンは τ 5.70付近に鋭い1重線を示す。

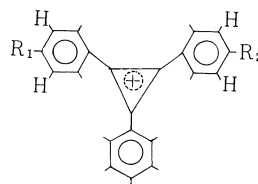


図 V

図Vに示す様な No5~7の二置換体も一置換体と同様に考えられる。無置換フェニルは τ 1.30, 1.80付近に二つの多重線を示し、置換フェニルのO位プロトンもメトキシ基の τ 2.30付近に2重線を示す。

図VIに示す様なNo8~10の三置換体は、無置換フェニルは存在せず置換フェニルだけである。従って置換基のO位及びm位プロトンの吸収だけである。No8とNo9のハロゲン、ジメチルアミノ置換体では、O位プロトンは

予期した通りに τ 1.85 付近に 2 重線を示し, No10 のメトキシ置換体は上記に示した様に τ 2.30 付近に吸収を示す. *m* 位プロトンは No8~10 共に τ 1.30 付近に多重線を示す. 置換基プロトンもやはり一, 二置換体と同じ位置に吸収を示す.

吸収位置の明細は表IVに示す. 又例として No3, 6, 8 を図VIIに示す.

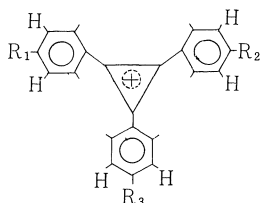


図 VI

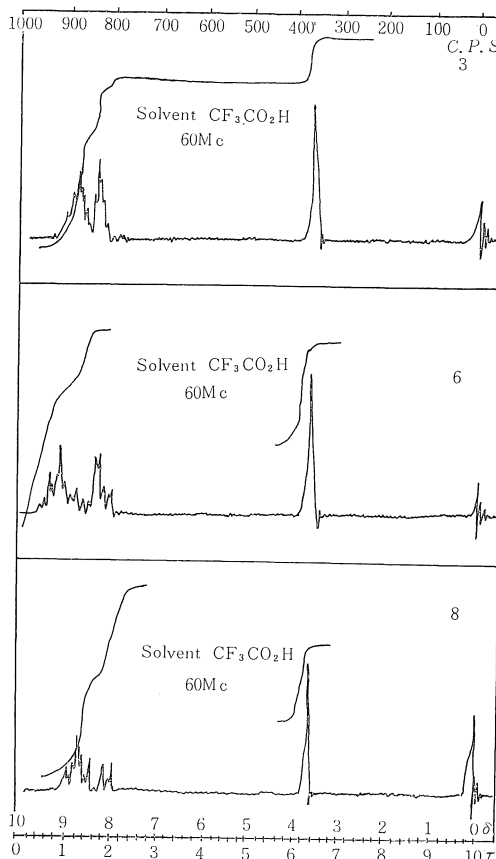
No4, 7, 10 は U.V スペクトルの所で述べた様に Westらにより合成されている. そして, N.M.R スペクトルでもアセトニトリル溶媒とした測定結果が示されている. 例として表Vに示す.

以上述べてきた事に加えて, No2とNo3の無置換フェニル及び置換フェニルの芳香性プロトンについて, 解析例を図VIIIに示す.

表V 4・7・10の ClO₄⁻塩の N.M.R スペクトル⁵⁾

No.	H (ar) & Proton N.M.R, τ			
4	1.62 (M),	1.97 (M),	5.87 (S),	2.52 (D)
7	1.62 (M),	1.97 (M),	5.87 (S),	2.52 (D)
10	1.63 (D)		6.90 (S),	2.60 (D)

Solvent CH₃CN



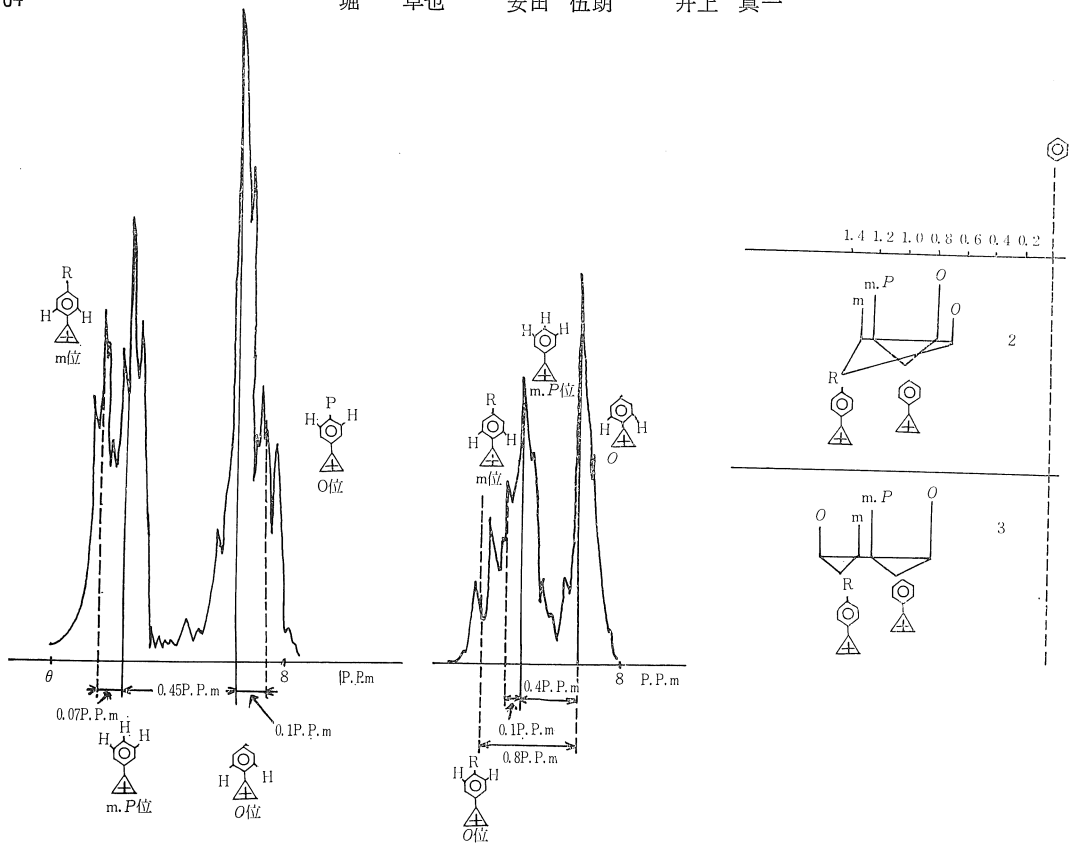
図VII No3・6・8の N.M.R スペクトル

2-4 質量スペクトル^{10),11),12),13)}

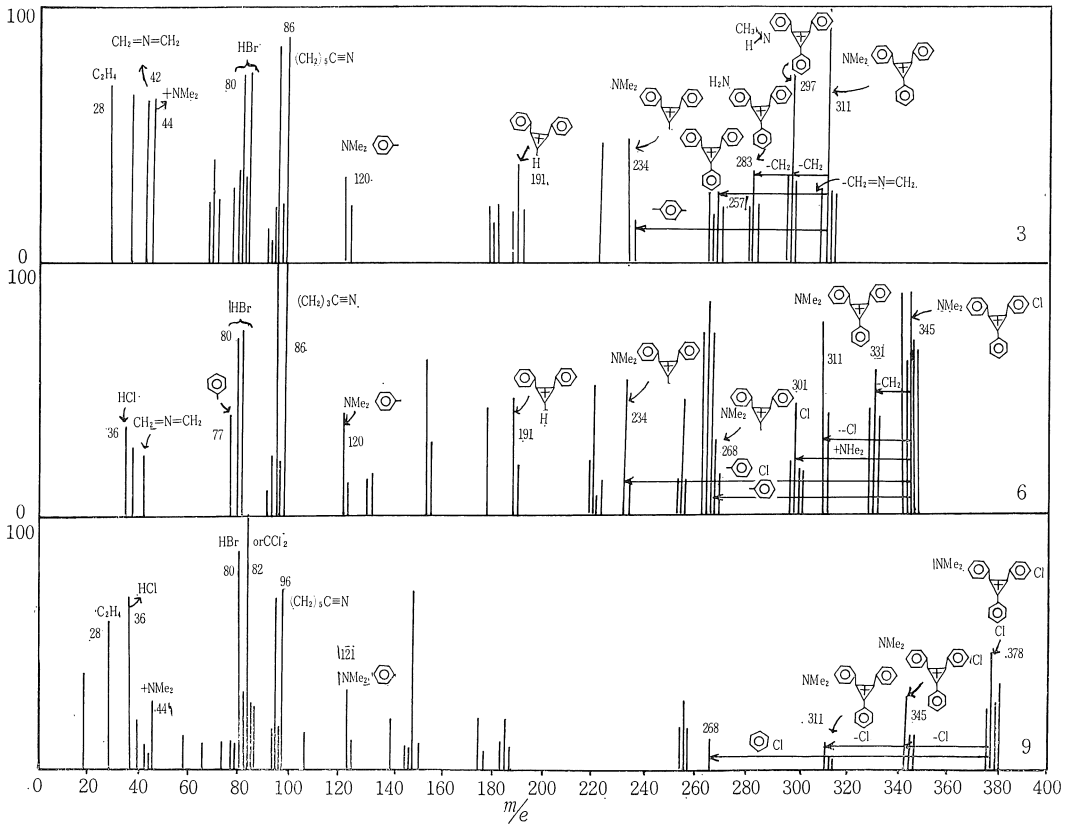
質量スペクトルの測定法は, 直接導入法を用いた日立製 RMU-7 型を用いて行なった. 化合物は一, 二, 三置換体ともに対抗陰イオンとしての臭素がとびイオンとしての形で存在する. 特に一置換体においては, イオン自身が親ピークとして示される. 次いで, フラグメンテーションであるが, スペクトル自体が複雑化しており色々推定ができ単一の推定は困難である. しかし, 同種置換基を有す一, 二, 三置換体のスペクトルを比較する事によりある程度の推定は可能である. 又塩素原子等のハロゲン原子が導入されていれば, 塩素の天然同位体比は ³⁵Cl=75.8% と ³⁷Cl=24.2% であるので, 質量スペクトル上で塩素原子が含まれていれば, そのピークと質量数で +2 のピークがおおよそ塩素原子一個につき 3:1 の

割合で出現する. その結果, イオンに塩素が含まれているか否かはすぐ判明するのでフラグメンテーションの推定には便利である. そこで, 塩素原子を含む化合物 No6 と No9 と共通置換基 (ジメチルアミノ) を含む No3 の三つを代表的に取り上げて検討をしてみた.

図IXのNo3に見られる様に一置換体は, ほとんど三員環イオン自体 (親ピーク) が基準ピークとなり他に数個の強いピークが見られる. 又フラグメントピークの中には準安定ピークも二, 三見られる. No3 では M⁺ ピーク (*m/e*311) から次々と脱離してゆき *m/e*297 (M-14), *m/e*283 (M-14-14), *m/e*267 (M-42) のフラグメントピークが現われる. 予期される様に, 第一に M⁺ ピークの置換基 (ジメチルアミノ) のメチルから開裂が始まり



図VIII No2とNo3のN.M.R. スペクトル解析



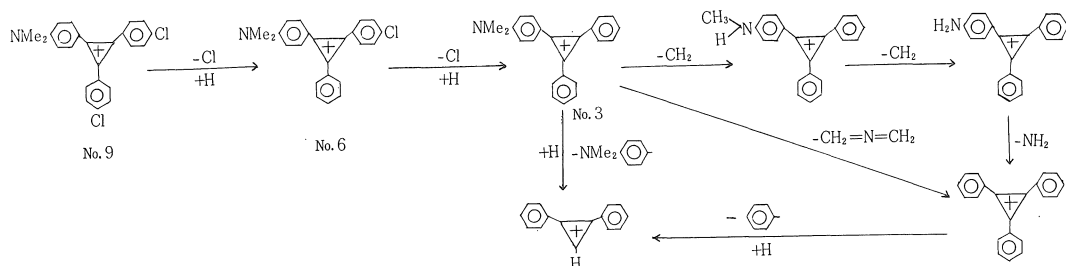
図IX 3·6·9の質量スペクトル

三員環イオン自体を保ちながらその状態を変えてゆくと推定される。又 $m/e80$ は対抗陰イオンの臭素が再配列し臭化水素として存在すると推定され、 $m/e93$ は開裂したジメチルアミノベンゼンがさらに開裂したものと推定される。

次いでNo6とNo9を見ると、No6 の二置換体の基準ピークは開裂物に移行し、ハロゲン置換基の影響が表われたと推定出来る。ハロゲンが導入されると、No3 に見られる様なジメチルアミノ置換基の開裂がハロゲン開裂に

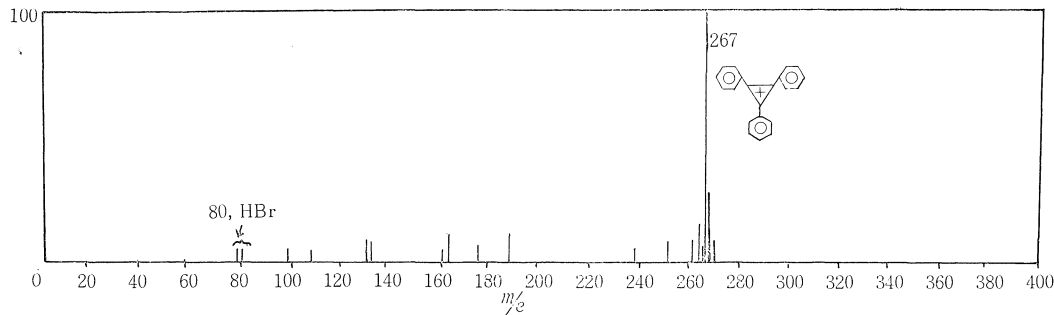
抑制され、細かな開裂は見られなくなる。例としては、 $m/e311$ (M-35) で $m/e331$ (M-14) の次に現われる。No9に至っては、 $m/e345$ (M-35), $m/e311$ (M-35-35) に見られる様に、ほとんどハロゲン開裂に支配される。この事は、基準ピークが開裂したハロゲンの再配列による CCl_2 と推定出来る事からもわかるであろう。

以上を総合して考えて見ると、図Xの様な開裂を行なってゆくと推定される。



置換基の質量スペクトルをよりわかりやすくするために、無置換対称トリフェニルシクロプロペニウムイオン

のスペクトルを例として図Ⅷに示しておく。



図Ⅷ 対称トリフェニルシクロプロペニウムイオンの質量スペクトル

最後にこの実験遂行にあたり、特に質量スペクトルの測定には名城大学立松研究室の御協力をいただき深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 堀 卓也, 居付敬三, 愛知工大研報 3, 129 (1967) .
- 2) 堀 卓也, 安田伍朗, 井上真一, 愛知工大研報, 6, 91 (1971) .
- 3) Ronald Breslow and Hai won chang, *J. Am. Chem.Soc.*, 83, 2367~ (1961) .
- 4) 柿沢寛訳, 有機化合物への吸収スペクトルの応用, 東京化学同人 (1970) .
- 5) Robert West, Davrd.C. Zecher and Wilhelm Goyet, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 149 (1970) .
- 6) Robert West, Akira Sad and Stephen W

- Tobey, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 149 (1970) .
- 7) 荒木峻, 益子洋一郎訳, 有機化合物のスペクトルによる同定法, 東京化学同人 (1970) .
- 8) 植山真佐子, 通 和夫, 日化誌, 92, 741~(197) .
- 9) Ronald. Breslow, Hermann. Höver and Hai Won Chang, *J. Am, Chem. Soc.*, 84, 3168~ (1962) .
- 10) Ronald Breslow, John. T. G~over aod Gordcn Ryen, *J. Am, Chem. Soc.*,89, 5048~ (1967) .
- 11) Sterhen. W. Tobey and Robert West, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2481 (1966) .
- 12) 立松 晃, 井上昭二, 杉浦寿美, 後藤俊夫, 日化誌, 87, 66~ (1966) .
- 13) 立松 晃, 後藤俊夫, 松浦貞郎, 日化誌, 87,71~ (1966) .