

# シクロプロペニルカチオン系化合物 第 6 報

## 三員環芳香族のスペクトル特性 [その2]

堀 卓也\*<sup>1</sup>, 安田伍朗\*<sup>1</sup>, 井上真一\*<sup>1</sup>, 高崎浩一\*<sup>1</sup>

### Compound of Cyclopropenyl Cation

#### Spectrum Analyses of Cyclopropenyl Cation Derivatives (Part II)

Takuya HORI, Goro YASUDA, Shinichi INOUE and Koichi TAKASAKI

<sup>1),2),3),4),5)</sup>  
第1報から第5報では、*p*-, *m*-置換フェニル誘導体シクロプロベニルカチオンの合成及び *p*-フェニル誘導体シクロプロベニルカチオンのスペクトル特性について報告した。この報告では、第3報に引き続き *m*-置換フェニル誘導体シクロプロベニルカチオンの UV, IR, NMR, MS スペクトルの各スペクトル特性について報告する。

#### 1. 緒 言

三員環芳香族 (*m*-置換 トリアリールシクロプロベニルカチオン) についてのスペクトル特性結果を文献中の類似三員環化合物及び第3報での三員環芳香族 (*p*-置換 トリアリールシクロプロベニルカチオン) と比較検討する。既知のごとく IR, NMR スペクトルが化合物の確認に使用せられている中で、*p*-置換誘導体シクロプロベニルカチオンの IR スペクトルが  $1400\sim 1430\text{cm}^{-1}$  の領域に非常に強いブロードの1本の吸収を持つのに対し、*m*-置換フェニル誘導体では  $1390\text{cm}^{-1}$  付近にもう1本の特性吸収を持ち *m*-置換体の特徴となっている。UV, NMR スペクトルは、*p*-置換誘導体シクロプロベニルカチオンとはほぼ同様に UV  $304\text{m}\mu$  付近と NMR  $\tau 1.40$  と  $1.80$  付近の低磁場に2本の吸収帯を示す。MS スペクトルにおいては、一置換体についての測定結果を述べる。

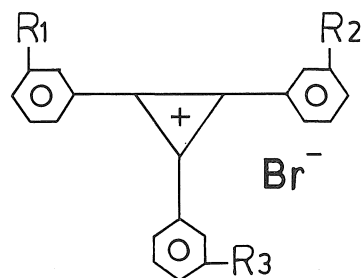
#### 2. 測定結果と考察

測定に使用した合成物は、(1) *m*-メトキシ-, (2) *m*-クロル-, (3) *m*・*m'*-ジクロル-, (4) *m*・*m'*・*m''*-トリクロル-, (5) *m*-ブロム-, (5) *m*-クロル-*m'*-ブロムトリフェニルシクロプロベニルプロマイドである。

UV スペクトルは、日立分光光度計 EDS-3 型, IR スペクトルは、日立赤外分光器 215 型, NMR スペクトルは、

表1 化合物の *m*-置換基  $R_1R_2R_3$

compd	$R_1$	$R_2$	$R_3$
1	OMe	H	H
2	Cl	H	H
3	Cl	Cl	H
4	Cl	Cl	Cl
5	Br	H	H
6	Br	Cl	H



日本電子 JNM-C-60-H 型, MS スペクトルは、日立質量分析計 RMU-6 型により測定した。

#### 2.1 紫外線吸収スペクトル<sup>6),7),f)</sup>

トリフェニルシクロプロベニルプロマイドは

\*1 応用化学教室

表2 三員環の UV スペクトル

comd	solvent	$\lambda$ max	$m\mu$ (log $\epsilon$ )
1	CH <sub>3</sub> CN	215 (3.98) 249(3.15)	311(4.02)
2	CH <sub>3</sub> CN	221	289(4.34) 302(4.39) 318 (4.31)
3	CH <sub>3</sub> OH	227	290(4.76) 302.5(4.84) 318(4.74)
4	CH <sub>3</sub> OH	218	229 289(4.49) 304(4.53) 322(4.46)
5	CH <sub>3</sub> CN	218	289(4.52) 303(4.62) 317(4.56)
6	CH <sub>3</sub> OH	218	290(4.46) 303 5(4.54) 319(4.46)

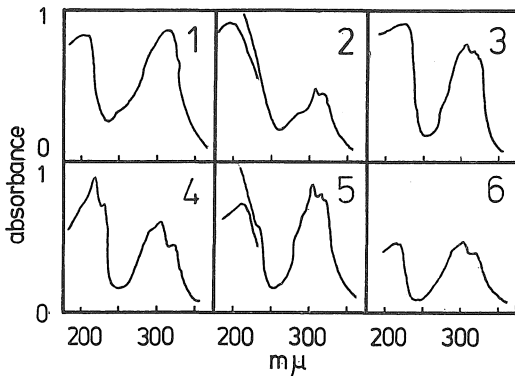


図1 三員環の UV スペクトル

$\lambda$  CH<sub>3</sub>CN<sub>max</sub> 219m $\mu$  (log $\epsilon$ =4.41), 260 (3.94), 304 (4.52), 322(4.48) に吸収帯を示し, 219m $\mu$  (E<sub>2</sub> 吸収帯), 260m $\mu$  (B 吸収帯) がベンゼン環の吸収, そして 304m $\mu$  付近が三員環の吸収帯と考えられる。ここでは, その三員環特性吸収帯の 304m $\mu$  付近の吸収帯について考える。p-フェニル誘導体が予想される置換基効果を満足している様に, m-フェニル誘導体も置換基が一つ付くと, 複雑な構造吸収帯は, 一般に単純になり, 吸収の強度が増大し, 長波長シフトする。またハロゲンとかアルキル基が結合してもほぼ同じ様な領域か, ごくわずかな長波長シフトし, 吸光係数も少し増大する。あるいは, 非結合電子対とか $\pi$ 電子などをもつ基が結合すると, 吸収は著しく長波長シフトし, 強度が大きくなるという置換効果を満足している。たとえば, (1) m-メトキシ基置換体は311m $\mu$  へ長波長シフトし, (2)~(6) m-ハロゲン基置換体は 303m $\mu$  付近に吸収帯を示す。他のベンゼン吸収と考えられる吸収帯もこの予想される変化を満足している。

## 2.2 赤外線吸収スペクトル<sup>8),9)</sup>

p-置換フェニル誘導体シクロプロペニルカチオン (第3報)で述べた様に, Westらのハロゲン置換体, Breslow

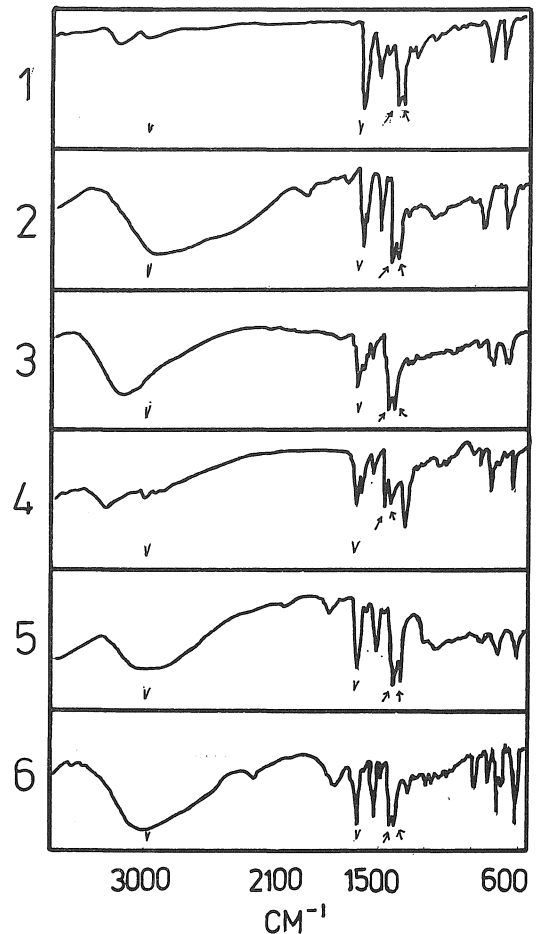


図2 三員環の IR スペクトル

らのアルキル, アリールシクロプロペニルカチオン, J.Chatt & R.G.Guy のトリフェニルシクロプロペニルカチオンでの研究から, シクロプロペニル化合物の特性吸収帯は1400~1430cm<sup>-1</sup> に帰属される。そしてm-置換フェニル誘導体シクロプロペニルカチオンも 1400~1430cm<sup>-1</sup> に帰属される。しかし, J.Chatt & R.G.Guy の示した 1390cm<sup>-1</sup> 付近の吸収は, p-置換体では

表3 三員環のIRスペクトル

化合物	特性吸収	他の特性吸収					
1	1430	1600	1510	895	765	675	
2	1420 1395	1600	1580	1500	865	780	678
3	1410 1390	1595	1497	762	670		
4	1400 1382	1587	1560	1490	875	795	663
5	1410 1380	1585	1490	800	770	670	
6	1410 1390	1600	1500	870	810	775	765 665

1430 $cm^{-1}$ の肩として表われたり、完全に分離したりして表われるのに反し、*m*-置換体は全てが完全に分離して2つの吸収帯として表われる。これは*m*-置換体の電子の寄与(分子構造)に起因するものと思われる。置換基及び置換位置を示す吸収帯については、第3報と同様に、一般的な解析法に従った。

### 2.3 核磁気共鳴スペクトル<sup>(6),(7),(9),(10),(11),(12)</sup>

NMRスペクトルは溶媒としてトリフルオル酢酸を使用し、20℃、濃度10%で測定したものである。

表4 三員環のNMRスペクトル

compd	$\tau$		
1	1.25 (M)	1.75 (M)	
2	1.42 (T)	1.92 (T)	5.84 (S)
3	1.38 (M)	1.80 (M)	
4	1.45 (M)	1.93 (M)	
5	1.43 (M)	1.95 (M)	
6	1.42 (M)	1.90 (M)	

S singlet T triplet  
M multiplet

芳香性プロトンは、 $\tau$ 1.40と[1.80付近に2つの多重線を示すもので、一般の芳香性プロトンより、約 $\tau$ 2~3低磁場にシフトしている。これはシクロプロベニルカチオンの構造的寄与と考えられる。*p*-置換体のように、*m*-置換体も複雑な多重線を示すことから、解析は非常に困難であるが、中でもわかりやすいクロル置換体について解析を試みた。それを以下に示す。

一、二、三置換体につき系統的に考えると、一置換体はフェニルの5つの芳香性プロトンと一置換体フェニルの置換基に影響された4つのプロトンが重なり合って、もっとも複雑な2つの多重線を示し、二置換体は置換基に

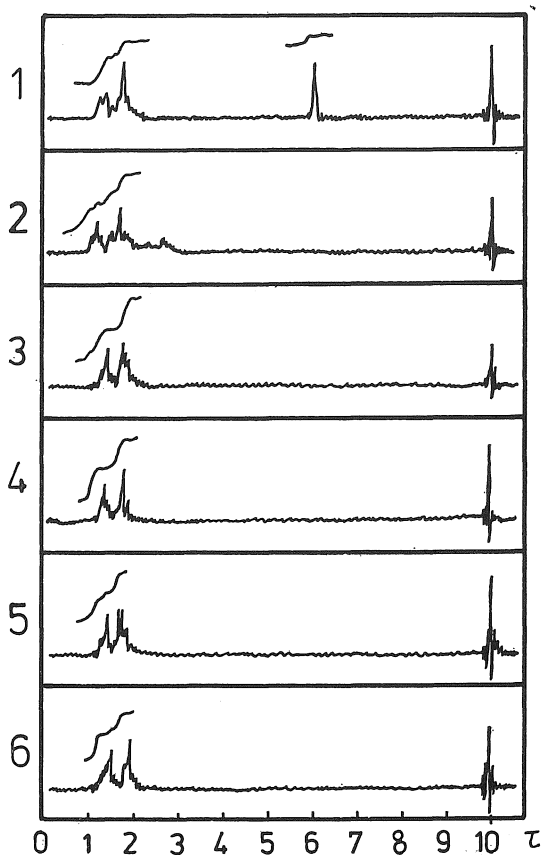


図3 三員環のNMRスペクトル

影響される4つのプロトンの影響力から複雑性は半減する。三置換体においては、置換基に影響される4つのプロトンのみであるので、もっと単純な2つの多重線となる。唯一の置換基メトキシ基のメチルプロトンは、*p*-置換体と同様に、一般的吸収位置より少し低磁場である $\tau$ 6.0付近に鋭い一重線を示す。

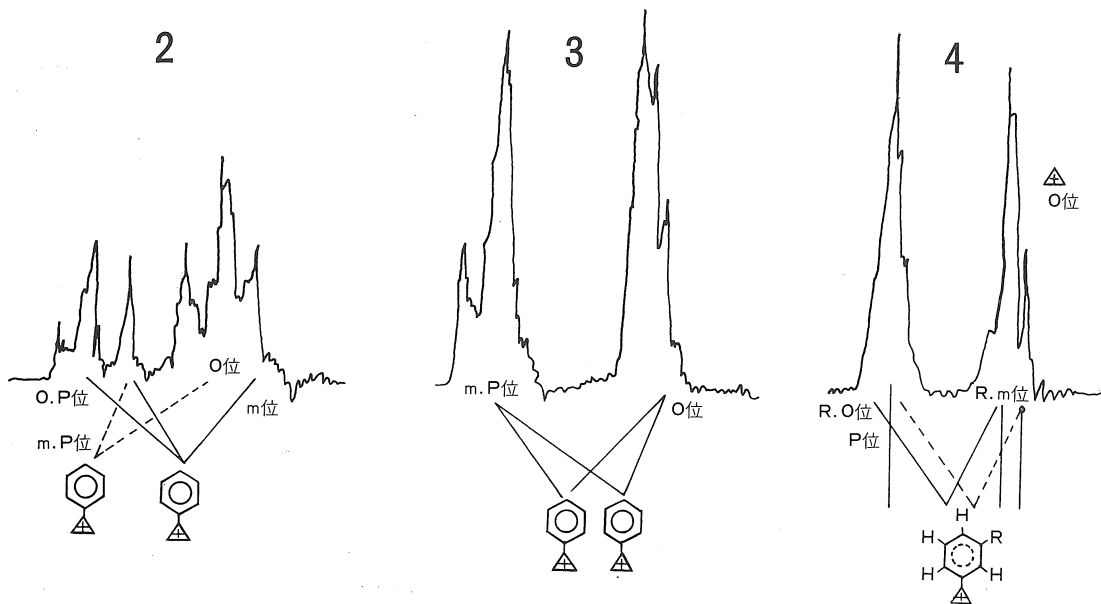


図4 ハロゲン置換体の NMRスペクトル解析

2.4 質量スペクトル<sup>10),11)</sup>

質量スペクトルの測定法は直接導入法を用いたもので、化合物は一置換体のみ行なったものである。考

られた様に、一置換体では、イオン自身が親ピークとして示されるが、それに反し、フラグメンテーションは単純なものである。又  $m/e$  79 と 80 のブromのフラグメントからイオン化合物であることを示唆している。図 5

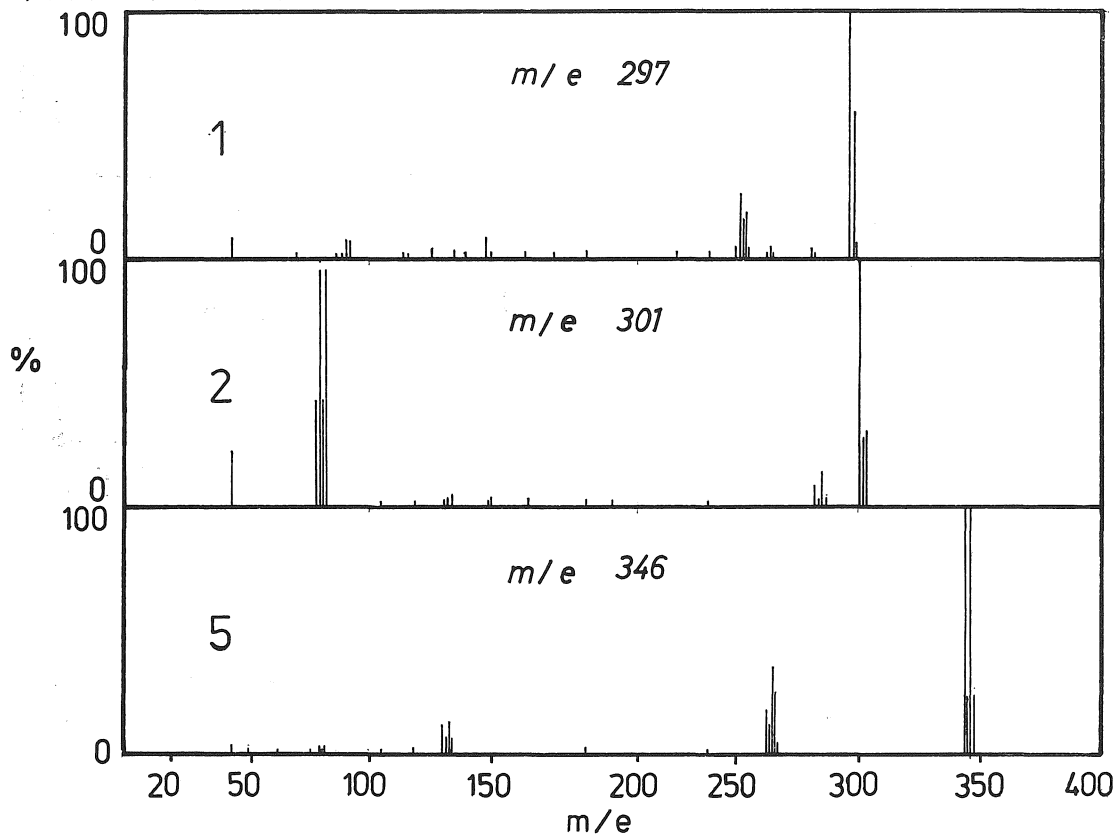


図5 一置換体の MS スペクトル

からわかる様に、メトキシ基は少し変わったフラグメントを示すが、ハロゲン置換体では、ハロゲン開裂が優先するという予想とよい一致を示し、多くのフラグメントが抑制されると考えられる。

最後に、この実験遂行にあたり、特にMSスペクトルの測定には日立製作所の御協力をいただき深く感謝の意を表します。

### 3. 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) 堀卓也, 安田伍朗, 井上真一, 愛知工大研報; **7**, 59 (1972) .
- 4) 堀卓也, 井上真一, 愛知工大研報; **8**, 35

(1973) .

- 5) 堀卓也, 安田伍朗, 井上真一, 愛知工大研報; **9**, 65 (1974) .
- 6) R. West, D. C. Zecher and W. Goyet, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 149 (1970) .
- 7) 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) .
- 8) R. Breslow and H. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2367 (1961)
- 9) 荒木峻. 益子洋一郎訳 有機スペクトルによる同定法 東京化学同人 (1970)
- 10) R. Breslow, J. T. Groves and G. Ryen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5048 (1967) .
- 11) S. W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2481 (1966) .
- 12) R. Breslow, H. Hover and H. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3168 (1962) .