

Meisenheimer 型錯体の構造と反応機構に およぼす溶媒効果

大 沢 茂 樹^{*}, 武 田 誠^{*}

(昭和52年9月8日受理)

The Reaction Mechanism and Structure of Meisenheimer Type Complexes Originates in the Solvent Effect.

SHIGEKI OHSAWA and MAKOTO TAKEDA

Abstract:—In order to study the reaction mechanism and structure change of Meisenheimer type complexes originated by the solvent effect, the interaction of the nitrobenzene derivatives and solvents was investigated.

The changes of absorption spectra of $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ band of Ketal bond and $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{N}$ band of $\begin{matrix} >\text{C} < \\ \text{OR} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ bond were estimated, and the effect of the substituents was investigated by IR, NMR, visible and ultraviolet spectra.

The complex OCH_3 proton shift observed in the higher magnetic field is subject to solvent effect obtained by the benzene or dichloromethane.

The chemical shift of the NH_2 proton observed in the lower magnetic field can be correlated with solvent effect.

Two absorption bands are assigned to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition at the part of the visible spectra, but they become one absorption band by the solvent effect, and a considerable hyperchromic shift of the ketal absorption band is observed as the substituent changes from the OR group to the NH_2 group.

The most important result concerning the structure is that the bonding lengths of the two methoxy groups and amide groups of the $\begin{matrix} >\text{C} < \\ \text{OR} \\ \text{OR} \end{matrix}$ and $\begin{matrix} >\text{C} < \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ were perfectly equal, but they were different to that of the $\begin{matrix} >\text{C} < \\ \text{OR} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$. These facts were confirmed by the earlier chemical and spectroscopic studies on the symmetrical structure.

From the studies on spectra of the NO_2 groups bonding on the complexes, some information on the structure was obtained.

In the complex with two nitro groups, the nitro groups being displaced para to the electrodonating groups they could associate with the cation group.

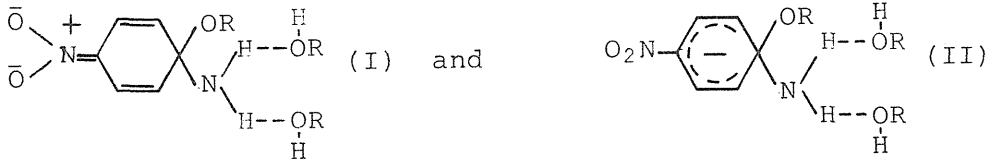
The transfer of negative charge to the ring accompanied with formation of either a charge-transfer complex or the Meisenheimer type structure (II) become slower with decreasing of the N-O bond of nitro-groups, and the transfer of negative charge to the ring become slower with lowering of the asymmetric and symmetric N-O stretching frequencies.

Electronic absorption spectra of these complexes seem to be greatly influenced by the number

^{*}茨城大学工学部金属工学科 (日立市中成沢町)

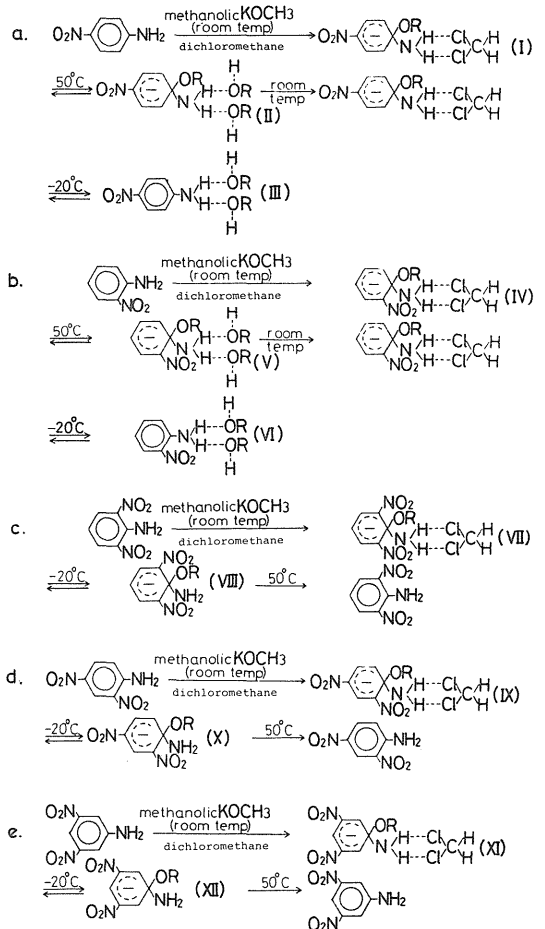
and position of nitro groups, and the same is the case for the stability of these substituent on the tetrahedral carbon atom.

Two structural formulae in the complexes, (I) and (II) have been proposed, but the structure has not yet been determined accurately. From the study of the ultraviolet, visible light, IR and NMR spectra the complex ions are found to have a quinoid structure of (I) in the crystals, but they almost take a form of (II) in the solution as the result of intra molecular hydrogen bonded at NH_2 group.



1. 緒 言

Meisenheimer 型錯体¹⁾の安定度は、錯体の陰電荷の非局在化の増減の程度と、錯体のもっとも活性な部分を、他の反応試剤から守るための溶媒効果による立体的な効果の増減によって決まることが期待される。また、溶媒効果の考察として、ニトロベンゼン誘導体と OCH_3 基、 NH_2 基との反応により得られる錯体は、溶質の NO_2 基が 3 個のときは、メタノールまたはエタノール溶媒中で、2 個のときはベンゼン溶媒中で、1 個のときはジクロロメタン溶媒中で、錯体をより安定に捉えることができる。このことに注目して、アルコール溶液中の錯体、ベンゼン溶液中の錯体、ジクロロメタン溶液中の錯体の構造について検討した。構造に関与する反応機構は、溶媒効果を微視的に表現する上で最も必要とされるので、特に溶媒分子の構造、不対電子の存在、溶媒自身の分極率などを考慮して、溶媒と反応に関与する試薬との相互作用、および遷移状態における溶媒和の状態など、反応の出発系から生成系に至る間に考えられる、あらゆる状態に対する溶媒の関与の模様を考へて、溶媒の構造と反応機構におよぼす溶媒効果を検討した。UV, ViS, IR, NMR スペクトルの測定から得られた反応機構は、つぎのようにあらわされる。



上記の溶媒効果による反応機構から、置換基の効果、 OCH_3 および NH_2 イオンの求核性、極性溶媒、プロトン溶媒、非プロトン溶媒および無極性溶媒の安定度におよぼす水素結合、会合の機構が明らかにされた。これらの知見は、溶液反応の性質を知るうえで重要な手がかりとなるばかりでなく、陰性試薬と芳香族化合物間の電子移動、アルコキシドイオンおよびアミドイオンによる附加反応の起りやすさ、溶媒和による反応機構の変化などについて、具体的な知識を提供するものと考えられる。

2. 実験

2.1 紫外、可視吸収スペクトルの測定

2.1.1 KOCH_3 メタノール溶液中の錯体(II), (V), (XIII), (XIV), 測定; 錯体(II) (カリウム1-アミノ-1-メトキシ-4-ニトロシクロヘキサジエニド), 錯体(V) (カリウム1-アミノ-1-メトキシ-2-ニトロシクロヘキサジエニド) の結晶 0.1360 g に 3 mol/l の KOCH_3 メタノール溶液 10 ml を加えて 0.0007 mol/l の溶液とし、島津QR-50型および島津SF-7 B型分光光度計を使用して紫外、可視吸収スペクトルを測定した。錯体(XIII) (カリウム1, 1-ジアミノ-4-ニトロシクロヘキサジエニド), 錯体(XIV) (カリウム1, 1-ジアミノ-2-ニトロシクロヘキサジエニド) の結晶 0.1353 g に 3 mol/l の KOCH_3 メタノール溶液 10 ml を加えて 0.0007 mol/l の溶液とし、日立200-10型分光光度計を使用して紫外、可視スペクトルを測定した。

2.1.2 KOCH_3 メタノール溶液とジクロロメタン混合溶液中の錯体(I), (IV)の測定; 錯体(I), (IV)を 3 mol/l の KOCH_3 メタノール溶液 5 ml とジクロロメタン 5 ml の混合溶液中で 0.0007 mol/l の溶液とし、日立200-10型分光光度計を使用して紫外、可視吸収スペクトルを測定した。

2.2 IRスペクトルの測定

IRスペクトルの測定には液体用固定セルを使用し、PerKin-Elmer Model 日立EPI-2型分光光度計、日立260-10型赤外分光光度計および日本分光IRA-2型分光光度計を用いた。 $10 \sim 25^\circ\text{C}$ 近傍のスペクトルは、オックスフォードDN 704 LN2クライオスタットを使用した。 KOCH_3 メタノール溶液とジクロロメタンの混合溶液中の錯体は、各錯体の結晶に 3 mol/l の KOCH_3 メタノール溶液を加えて溶解し、さらに当量のジクロロメタンで希釈し、溶液が赤色をたもった状態で測定した。 KOCH_3 メタノール溶液中の錯体は、各錯体の結晶に 3 mol/l の KOCH_3 溶液を加えて溶解し、溶液

が赤色を保った状態で測定した。

2.3 NMRスペクトルの測定

各錯体の結晶を $\text{DMSO}-d_6$ に溶解し、 34°C におけるPMRスペクトルを測定した。各錯体の C_6D_6 溶液は、錯体の KOCH_3 メタノール溶液を当量の C_6D_6 で希釈し、 CD_2Cl_2 溶液は、錯体の KOCH_3 メタノール溶液を CD_2Cl_2 で希釈し、これらのPMRスペクトルを、PerKin-Elmer Model 日立R-20 B型核磁気共鳴装置を使用して測定した。

2.4 反応速度の測定

2.4.1 KOCH_3 メタノール溶液中の錯体の反応速度の測定; 錯体(V)の吸収極大 455 nm , 錯体(II)の吸収極大 440 nm , 錯体(XIII)の吸収極大 478 nm , 錯体(XIV)の吸収極大 480 nm を規準とし、分光光度法により、島津QR-50型を使用して各温度における錯体の分解速度を測定し、速度定数 $K_1 (\text{sec}^{-1})$ および活性化エネルギー $E (\text{Kcal/mol})$ を求めた。

2.4.2 KOCH_3 メタノール溶液とジクロロメタン溶液中の錯体の分解速度; 錯体(IV)の吸収極大 435 nm を規準として、RSF-7 B型分光光度計を使用し、 $10 \sim 25^\circ\text{C}$ 近傍の各温度における錯体の分解速度を測定し活性化エネルギー $E (\text{Kcal/mol})$ を求めた。

2.5 試料の分析値

2.5.1 錯体(I) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{NO}_2]^- \text{K}^+$ としての分析値と計算値を得た。

分析値: C: 41.09%, H: 4.13%, N: 13.40%,
K: 18.05%

計算値: C: 40.17%, H: 4.82%, N: 13.39%,
K: 18.68%

2.5.2 錯体(IV) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{NO}_2]^- \text{K}^+$ としての分析値と計算値を得た。

分析値: C: 41.50%, H: 4.34%, N: 13.78%,
K: 18.67%

計算値: C: 40.17%, H: 4.82%, N: 13.39%,
K: 18.68%

2.5.3 錯体(XIII) $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{NO}_2]^- \text{K}^+$ としての分析値と計算値を得た。

分析値: C: 37.52%, H: 4.40%, N: 21.71%,
K: 20.20%

計算値: C: 37.29%, H: 4.17%, N: 21.75%,
K: 20.23%

2.5.4 錯体(XV) $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{NO}_2]^- \text{K}^+$ としての分析値と計算値を得た。

分析値：C：37.54%，H：4.42%，N：21.70%，
K：20.20%
計算値：C：37.29%，H：4.17%，N：21.75%，
K：20.23%

2.5.5 カリウム 1, 1-ジメトキシ-2, 4-ジニトロシクロヘキサジエニリド〔C₆H₃(OCH₃)₂(NO₂)₂]⁻K⁺としての分析値と計算値を得た。

分析値：C：36.82%，H：3.29%，N：8.33%，
K：14.6%
計算値：C：35.81%，H：3.38%，N：10.44%，
K：14.6%

3. 実験結果と考察

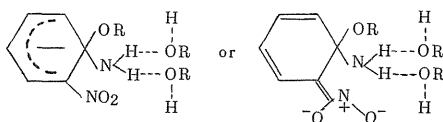
3.1 錯体の紫外・可視吸収スペクトルと構造

溶媒効果による錯体の電子状態の変化を調べるために錯体(Ⅳ)および(Ⅴ)の紫外・可視吸収スペクトルを測定した。

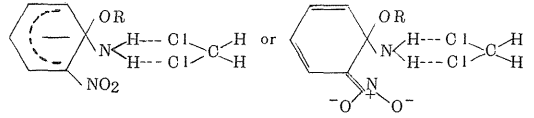
錯体(Ⅴ)のスペクトルは錯体(Ⅳ)の赤色結晶を 3 mol/l 程度の KOCH₃ メタノール溶液に溶解して、5℃ 近傍にたもちながら可視吸収スペクトルを測定した結果、KOCH₃ メタノール溶液中の錯体(Ⅴ)のスペクトルを純粹に測定できることがわかった。²⁾

錯体(Ⅴ)は 430, 455 nm に吸収極大を示し三点鎖線で示すスペクトルが得られた。錯体(Ⅳ)は *o*-ニトロアニリンのジクロロメタン溶液に、3 mol/l 程度の KOCH₃ メタノール溶液を加え、沈殿した赤色結晶を過剰の KOCH₃ メタノール溶液に溶解する。この溶液にさらにジクロロメタンと KOCH₃ メタノール溶液の当 *mole* を加えた混合溶媒を加えて赤色溶液として得られる。この錯体(Ⅳ)は 435 nm に吸収極大が現われ、実線で示すスペクトルが得られた。このように錯体(Ⅳ)のスペクトルは(Ⅴ)のスペクトルと比較するといちじるしく異なる。

錯体(Ⅴ)の 430, 455 nm の二つの吸収帯のうち、ベンゼン環からニトロ基の空軌道に π 電子の移った $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移による、長波長側の 455 nm の吸収帯は錯体(Ⅳ)の状態では消失して 435 nm の一つの吸収帯に変化する。この現象は明らかに溶媒効果によるものであり、KOCH₃ メタノール溶液中の錯体(Ⅴ)の吸収帯が長波長側にシフトするのは NH₂ 基に H O R の水素結合した状態を示しており、次のような構造が推定される。



混合溶媒中の錯体(Ⅳ)のスペクトルは(Ⅴ)のスペクトルよりも短波長側にシフトしており、NH₂基に H O R の水素結合した状態から、NH₂基に $\begin{matrix} H \\ | \\ H > C < \\ | \\ Cl \end{matrix}$ の結合した会合の状態に変化した、つぎのような構造が考えられる。



上記の構造から一つの吸収帯に変化した理由は、錯陰イオンと溶媒の双極子の作用により錯陰イオン中の NH₂ 基と溶媒に結合している Cl 基とがイオン双極子結合をしていることが明らかとなった。

混合溶媒中の錯体(Ⅳ)は、室温において実線で示す 435 nm に吸収極大をもつが 50℃ 近傍で長波長側にシフトし、破線で示す 445 nm に吸収極大がシフトする。KOCH₃ メタノール溶液のみの場合は 430, 455 nm の二つの吸収帯であるが、混合溶媒中ではジクロロメタンの影響をうけて NH₂ 基に H O R の水素結合した、錯体の吸収帯が変化したものとして推定される。

この錯体は、温度が低くなるに従い短波長側にシフトし、-50℃ 近傍では、一点鎖線で示す *o*-ニトロアニリンの吸収スペクトルと一致する (Fig. 1)。

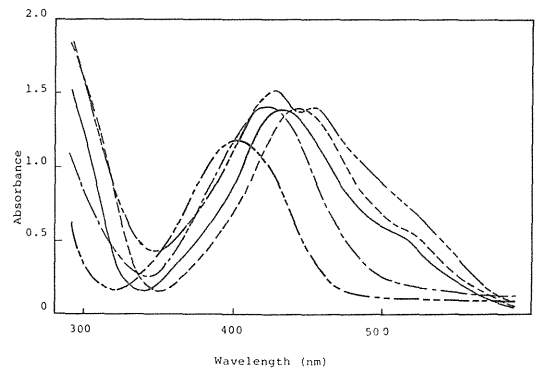


Fig. 1 The visible absorption spectra of 1-amino-1-methoxy-2-nitro-cyclohexadienylidene in a mixed solution of methanolic KOCH₃ and dichloromethane by changes of temperature.

- : A spectrum in the neighbourhood at -15℃.
- : A spectrum of from 5 to 20℃.
- · - ·: A spectrum in the neighbourhood at 40℃.
- · · ·: A dichloromethane solution of *o*-nitroaniline.
- · · ·: A methanolic KOCH₃ solution of 1-amino-1-methoxy-2-nitro-cyclohexadienylidene.

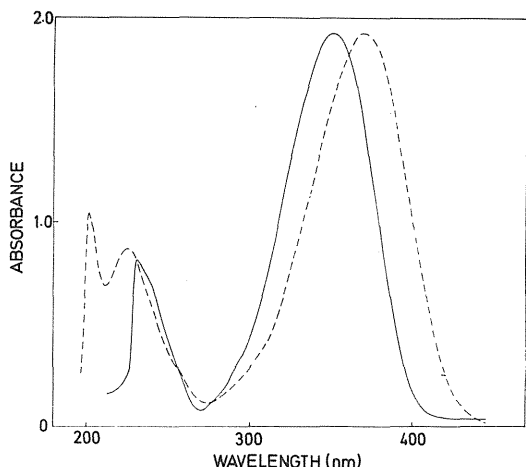


Fig. 2 The ultraviolet-visible absorption spectra of dichloromethane and methylalcohole solutions of p-nitroaniline.

—: A dichloromethane solution of p-nitroaniline.
 ----: A methylalcohole solution of p-nitroaniline.

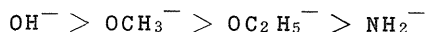
混合溶媒中における錯体(I), (V)の各温度における変化は, KOCH_3 メタノール溶液中の錯体(III), (V)とは異なり, 温度が低くなるに従い短波長側にシフトするが, 錯体(II), (V)は温度が低くなるにしたがい安定で, 吸収帯のシフトはみられない。さらに言及すれば, 錯体(III), (V)は混合溶媒中の錯体(I), (V)とは逆の機構を示し, 温度が高くなるにしたがい短波長側にシフトし, 錯体は分解して *o*-ニトロアニリンの吸収スペクトルと一致する。これらの現象から前述した反応機構 a, b の状態が指摘できる。

Fig. 2 に示す出発系の *p*-ニトロアニリンのジクロロメタン溶液の吸収極大 350 nm とアルコール溶液 370 nm のシフトの差 $\Delta\lambda$ は 20 nm であり, Fig. 1 の二点鎖線で示したジクロロメタン溶液中の *o*-ニトロアニリンの吸収極大 400 nm と一点鎖線で示すアルコール溶液中の *o*-ニトロアニリンの吸収極大 420 nm のシフトの差 $\Delta\lambda$ 20 nm も, とともに Meisenheimer 型錯体を形成することにより, $\Delta\lambda$ 10 nm に変化することが明らかになった。その事実は破線で示した混合溶媒中の吸収極大 445 nm と KOCH_3 メタノール溶液中の吸収極大 455 nm の波長の差 $\Delta\lambda$ 10 nm から肯定できる。この考え方が正しければ

前述した反応機構 a, b が確立されたものとなる。

3.2 反応速度におよぼす陰イオンの求核性と分極率

求核試薬の求核性(塩基性)を支配する一つの因子として, 求核試薬の分極率が重要な要素となる。求核試薬の塩基性の順序は次に示すとおりである。



の関係にあり, 求核試薬の分極率が反応速度を支配すると考えられる。そこで KOCH_3 メタノール溶液中の錯体の分解速度を測定し, 速度定数 k と活性化エネルギー E を求めた結果, Table 1 から求核イオン対 K^+OCH_3^- と $\text{R}_4\text{N}^+\text{OCH}_3^-$ の間の速度定数のだいたいの一致が得られた。この一致は遊離 OCH_3^- イオンが最も求核性が強いことを指示している。また錯体の分離速度は MOR の濃度に比例し, MOCH_3 メタノール溶液中において MOCH_3 3 mol/l が 4 mol/l にくらべて分解速度は増大する。その理由は 3 mol/l 溶液は 4 mol/l 溶液よりも遊離の OCH_3^- イオンが増大するので, 求核反応の反応性がイオン対を形成する M^+OCH_3^- よりも高いからである⁴⁾。






以上のように, プロトン溶媒中の求核試薬の反応性は水素結合性に影響をおよぼす試薬と溶媒の分極率によって支配されることが確定された。

Bunnett らおよび Bunton らは R_4N^+ の NO_2 基との会合およびベンゼン環の π 電子と陽イオンとの会合による極在化構造または非極在化構造を反応速度の測定から, 特殊塩効果として推定した^{5), 6)}。また Hyne は NO_2 基と R_4N^+ の会合を NMR スペクトルの測定から指摘している^{7), 8)}。すなわち, NO_2 基が陰電荷 (δ^-) を帯びることにより, ベンゼン環の正電荷 (δ^+) が OCH_3^- により求核されやすくなるため, 反応速度に大きく影響することが理解される。

KOCH_3 メタノール溶液中の OCH_3^- の求核性はニトロベンゼン誘導体のベンゼン環の π 電子システムの陰イオン OCH_3^- に対する引力の問題である。また電子供与体としての OCH_3^- の求核性は陽イオンのイオン半径および分極率によって左右されるが, K^+OCH_3^- 中の K^+ 分極率は小さく, $\text{R}_4\text{N}^+\text{OCH}_3^-$ 中の R_4N^+ の分極率は大きく反応速度の違いはこれに基づくことが多く, イオン半径は R_4N^+ の場合 NO_2^+ またはベンゼン環の π 電子に結合する場合, K^+ にくらべて立体障害をとまない易い。

陰イオンの求核性の順序はイオン半径の大きさの順序に従うが, NH_2^- はプロトン溶媒中または非プロトン溶媒中で水素結合によって溶媒和され安定化して求核性の

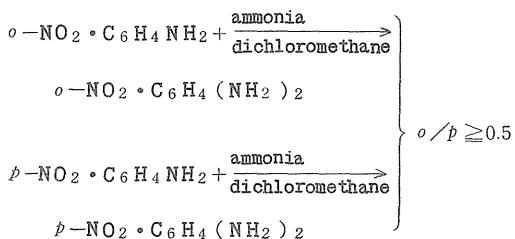
Table 1 Comparison of rate constant and activation energy in a mixed solution of methanolic KOCH₃ and dichloromethane.

Complexes ²⁾ (mol/l)	Temp. (°C)	Rate const. k_1 (sec ⁻¹)	Alkali conc. (mol/l)	Activation energy (Kcal)
 Na ⁺ (6.91x10 ⁻⁴)	20	8.25x10 ⁻²	4.0	14.63
	30	1.75x10 ⁻²	(NaOCH ₃)	
	40	4.17x10 ⁻²		
 Na ⁺ (6.91x10 ⁻⁴)	20	2.50x10 ⁻²	3.0	9.65
	30	4.50x10 ⁻²	(NaOCH ₃)	
	40	9.50x10 ⁻²		
 K ⁺ (6.91x10 ⁻⁴)	20	5.00x10 ⁻²	4.0	33.61
	32	2.00x10 ⁻²	(KOCH ₃)	
	40	1.05x10 ⁻²		
 K ⁺ (6.91x10 ⁻⁴)	20	2.80x10 ⁻²	3.0	12.75
	30	3.50x10 ⁻²	(KOCH ₃)	
	40	8.00x10 ⁻²		
 (6.91x10 ⁻⁴)	21	1.75x10 ⁻²	4.0	12.90
	30	3.62x10 ⁻²	(R ₃ NOCH ₃) ³⁾	
	40	6.52x10 ⁻²		

a) =OCH₃, b) =Benzyltrimethylammonium methoxide

低下することがあるので例外であるが、溶媒和しやすい陰イオンは一般的に云って、プロトン溶媒中では小さい陰イオンほど水素結合によって溶媒和され求核性の低下が起る。水素結合による反応速度の低下はプロトン溶媒による水素結合と求核性の低下の機構を与えた Leary⁹⁾らおよび Cauell¹⁰⁾らの報告からもこれを肯定することができる (Table 1)。

求核イオン NH₂⁻ の反応性を調べるために、*o*-または *p*-ニトロアニリンとカリウムアミドとの反応で錯体 1, 1-ジアミノシクロヘキサジエニドをつくる。そのとき錯体を KNH₂ アモニア溶液とジクロロメタンの混合溶液として、*o*-ニトロ錯体と *p*-ニトロ錯体の生成速度比をくらべると、*o*-にくらべ *p*-の方が遅い。その変化を次に示す。



NH₂ 基で *o*-の方が反応しやすいのは, Meisenheimer 型錯体が *o*-ニトロ基を介して接触イオン対になり, 生成しやすいからである。¹¹⁾ それを次に図示する。

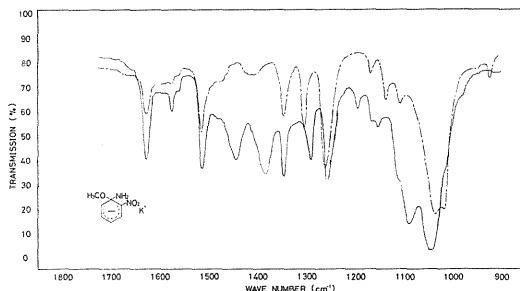
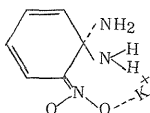


Fig. 3 Infrared spectra of potassium 1-amino-1-methoxy-2-nitrocyclohexadienylide in a mixed solution of methanolic KOCH₃ and dichloromethane.

--- : A methanolic KOCH₃ solution of 1-amino-1-methoxy-2-nitrocyclohexadienylide.
 — : A 1-amino-1-methoxy-2-nitrocyclohexadienylide in a mixed solution of methanolic KOCH₃ and dichloromethane.

反応速度によらず陰イオンの求核性と分極率の関係を示す結論として次のことが指摘できる。反応速度定数は求核の濃度の増加とともに増加するが、反応速度定数の減少はイオン対の増加とともに減少する。

3.3 IR 吸収スペクトルによる溶媒効果の測定

Meisenheimer 型錯体の $\text{>C} \begin{array}{c} \text{OR} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ 結合の NH₂ 基と ROH の水素結合および NH₂ 基と CH₂Cl₂ の会合をしらべるために 1-アミノ-1-メトキシ-2-ニトロシクロヘキサジエニドの IR スペクトルによる溶媒効果を測定した。

NH₂ 基と ROH の水素結合をしらべるために錯体を 3 mol/l の KOCH₃ メタノール溶液に溶解した。また NH₂ 基と CH₂Cl₂ の会合をしらべるために錯体を 3 mol/l の KOCH₃ メタノール溶液に溶解し、その溶液にさらに等量のジクロロメタンを加えて混合溶液とし、混合溶媒中におけるスペクトルを測定した。

二つのスペクトルの測定から得られた結果は、錯体の $\text{>C} \begin{array}{c} \text{OR} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ 結合の $\nu \text{N-C-O-C}$ 吸収帯の比較からつぎのことが明らかとなった。

NH₂ 基に HOR の水素結合した錯体の $\nu \text{N-C-O-C}$ の二重線の吸収帯 1018~1035 cm⁻¹ と NH₂ 基にジクロロメタンの会合した $\nu \text{N-C-O-C}$ の四重線の吸収帯 1018~1045~1090~1113 cm⁻¹ の波数の差 $\Delta \nu_s$ は 10 cm⁻¹ 高波数側にシフトし、混合溶媒中では 1090 cm⁻¹ と 1113 cm⁻¹ にさらに新しい強い吸収帯が現われる。

Fig. 3 に示すように 1018 cm⁻¹ はメタノールの $\nu \text{C-O}$

吸収帯であり, 1035 と 1045cm^{-1} は $\nu\text{N-C-O-C}$ 吸収帯であり, 波数の差 $\Delta\nu_s$ は 10cm^{-1} であるが, これは KOCH_3 メタノール溶液の吸収極大 455nm と混合溶媒中における 50°C の吸収極大 455nm の可視部の波長の差 $\Delta\lambda$ 10nm に対応する (Fig. 1)。

1090 と 1113cm^{-1} の吸収帯は $\text{>C}\begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ 結合の NH_2 基にジクロロメタンが会合したことにより高波数側にシフトした $\nu\text{N-C-O-C}$ の吸収帯である。

特に $\nu\text{N-C-O-C}$ 吸収帯のみのシフトは, $\text{>C}\begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$

結合の NH_2 基に H O R の水素結合した $\text{>C}\begin{smallmatrix} \text{OR} & \text{H} \\ \text{N} & \text{H} \cdots \text{OR} \\ & \text{H} \cdots \text{OR} \\ & \text{H} \end{smallmatrix}$

構造と, ジクロロメタンの会合した $\text{>C}\begin{smallmatrix} \text{OR} & \text{H} \\ \text{N} & \text{H} \cdots \text{Cl} \\ & \text{H} \cdots \text{Cl} \\ & \text{H} \end{smallmatrix}$ 構造が考えられる。その理由の一つは錯体中の NH_2 基が溶媒が変わっても変化しないことである。 KOCH_3 メタノール溶液中の錯体の $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ 1508cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ 1337cm^{-1} は混合溶媒中の錯体の NO_2 基と同じ波数を示し, シフトするのは溶媒効果の影響を受けた $\nu\text{N-C-O-C}$ 吸収帯のみである。

一般に伸縮振動吸収帯は水素結合により低波数側にシフトするが, 坪村による電荷移動型構造の寄与によるシフトを考慮して, 混合溶媒中の高波数側へのシフトは NH_2 基と H O R の水素結合が NH_2 基とジクロロメタンの会合に構造変化したことが推定される。

このように帰属の明らかな吸収帯を用いて, 溶媒を変えることによって, 溶液中の分子の存在状態を明らかに

することができる。それは上述の $\text{>C}\begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ 結合のプロトン溶媒と非プロトン溶媒の溶媒効果が構造に与える変化を伸縮振動吸収帯のシフトから明らかにすることができるからである (Fig. 3)。

3.4 NMRスペクトルと溶媒効果

出発系の溶質自身のもつ分子内水素結合と Meisenheimer型錯体と溶媒との相互作用から生じる分子間水素結合および会合を例にとりPMRのシフトを測定した。特に錯体と溶媒との分子間水素結合または会合が反応機構と構造に最も重要な要素となるので, 錯体の NH_2 基とジクロロメタンの会合および NH_2 基と H O R の水素結合による NH_2 基のプロトンのシフトを測定した。分子内水素結合は o -位に NO_2 基をもつ o -ニトロアニリン, 2, 4-ジニトロアニリンおよび2, 6-ジニトロアニリンの NO_2 基と NH_2 基の $\text{N-O}\cdots\text{H-N}$ 結合を温度を変えることによって, カップリングからデカップリングの状態に移して, ブロードでシャープでない吸収帯から, ブロードでシャープな吸収帯に変化した状態を測定した。これによって NH_2 基のPMRが明らかとなった (Fig. 4, 5)。

この方法が正しければプロトンのNMRは, これが水素結合の形成に関与するとき, とくに顕著な効果をうける筈である。その結果Table 2, 3, 4から水素結合に関するプロトンを溶媒および温度を変えることによって, その大きなシフトから明確に指定することができた。また温度変化から水素結合のモビリティについて明らか

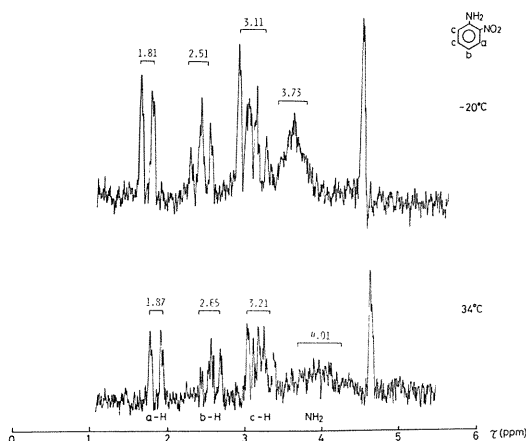


Fig. 4 ^1H NMR spectrum of *o*-nitroaniline in CD_2Cl_2 at 34°C and -20°C .

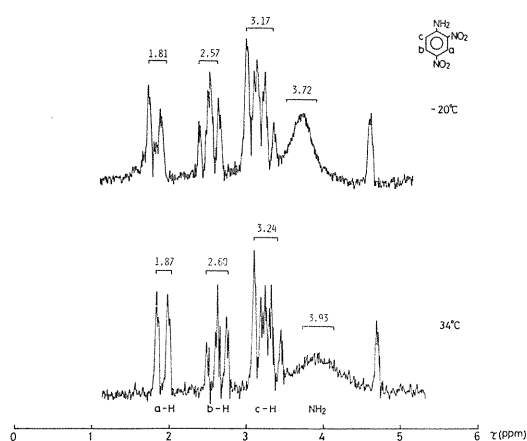


Fig. 5 ^1H NMR spectrum of 2,4-dinitroaniline in CD_2Cl_2 at 34°C and -20°C

Table 2 Dependence of chemical shifts on the solvents and temperature(1).

Compounds	Temp(°C)	Chemical shifts(τ)				Solvents
		a-H	b-H	c-H	NH ₂	
	34	1.92	2.62	3.27	4.01	CD ₂ Cl ₂
	-25	1.77	2.47	3.07	3.69	CD ₂ Cl ₂
	34	1.84	2.58	3.29	3.94	CDCl ₃
	0	1.78	2.49	3.21	3.73	CDCl ₃
	-5	1.76	2.47	3.19	3.70	CDCl ₃
	-10	1.76	2.47	3.18	3.67	CDCl ₃
	34	1.90	3.31	----	5.49	CD ₂ Cl ₂
	-25	1.78	3.23	----	5.32	CD ₂ Cl ₂
	34	1.87	3.34	----	5.65	CDCl ₃
	0	1.85	3.34	----	5.53	CDCl ₃
	-5	1.79	3.34	----	5.50	CDCl ₃
	-10	1.78	3.26	----	5.47	CDCl ₃
	34	1.89	2.58	3.21	5.47	CD ₂ Cl ₂
	-25	1.77	2.49	3.09	5.48	CD ₂ Cl ₂
	50	2.06	2.60	3.22	5.54	CD ₂ Cl ₂
	34	1.87	2.99	----	5.39	CD ₂ Cl ₂
	-25	1.78	2.92	----	5.35	CD ₂ Cl ₂
	50	2.12	3.34	----	5.39	CD ₂ Cl ₂

にされるので、IR スペクトルからは余り明らかにされなかった温度とともに変化する錯体の構造が明らかにされた。

Fig. 4 は *o*-ニトロアニリンのジクロロメタン溶液の34°Cおよび-20°CのPMR スペクトルである。この図からベンゼン環プロトンが低温になるに従い低磁場に共鳴しNH₂基のプロトンも低磁場に共鳴していることが確認される。3.73 ppm に共鳴するNH₂基のプロトンが温度が高く34°Cになるとブロードでシャープなシグナルが消失して、シャープでないシグナルに変化し、0.28 ppm 高磁場にシフトする。これは明らかに温度が低くなるに従い分子内水素結合N-O...H-Nの状態が変化し、分子内水素結合の相互作用が小さくなり、磁気異方性効果が減少したためと思われる。^{29),30),31),32)}

錯体のNH₂基のプロトンがHORとの水素結合またはジクロロメタンとの会合により低磁場にシフトする原因としてはNH₂基がNO₂基を>C=N⁺O⁻のイオンの共鳴の型に変えることにより結合次数を低下させる極性構造の寄与のためと考えられる。^{33),34),35),36)} またイオンの共鳴の型に変ることにより陽イオンとの会合も起りベンゼン誘導体を活性化させ分散力を大きくするため、水素結合および会合が起りプロトンのシフトが起ることになる。^{37),38)}

2, 3-ジクロロプロパンとベンゼンとはπ錯体をつくり会合することがNMRから推定されている。^{39),40),18),19)} このようなベンゼン効果の説明としての超極性率(hyperpolarizability)はニトロアニリンのNH₂基とジクロロメタンのCl基との会合をIR スペクトルおよびNMR スペクトルから推定し、a, b, c, d, eのような反応

Table 3 Dependence of Chemical Shifts on the Solvents and Temperature(2).

Compounds	Temp(°C)	Proton(τ)				Solvents
		a-H	b-H	c-H	NH ₂	
	34	2.96	3.90	----	----	C ₆ D ₆
	34	1.84	3.11	----	----	CD ₂ Cl ₂
	34	2.22	4.44	----	----	C ₆ D ₆
	34	1.40	3.18	----	----	CD ₂ Cl ₂
	-10	1.35	3.14	----	----	CD ₂ Cl ₂
	-20	1.34	3.14	----	----	CD ₂ Cl ₂
	34	2.23	5.34	----	----	C ₆ D ₆
	34	1.85	5.15	----	----	CD ₂ Cl ₂
	34	2.06	4.65	----	4.35	C ₆ D ₆
	34	2.76	5.27	----	----	CD ₂ Cl ₂
	34	1.80	2.36	4.20	----	C ₆ D ₆
	34	1.32	2.69	----	----	CD ₂ Cl ₂
	34	1.30	2.41	3.33	4.58	C ₆ D ₆
	34	1.89	2.60	3.24	3.93	CD ₂ Cl ₂
	-20	1.81	2.51	3.17	3.72	CD ₂ Cl ₂
	34	1.80	2.28	4.22	----	C ₆ D ₆
	34	1.39	2.67	4.10	----	CD ₂ Cl ₂
	34	1.68	2.45	----	----	C ₆ D ₆
	34	1.99	2.60	3.41	4.41	CD ₂ Cl ₂

Table 4 Dependence of Chemical Shifts on the Solvents and Temperature(3).

Compounds	Temp(°C)	Proton(τ)				Solvents
		a-H	b-H	c-H	NH ₂	
	34	1.74	2.58	----	----	C ₆ D ₆
	34	1.29	1.86	----	----	CD ₂ Cl ₂
	34	1.64	----	----	----	C ₆ D ₆
	34	0.55	----	----	----	CD ₂ Cl ₂
	-20	0.51	----	----	----	CD ₂ Cl ₂
	34	1.71	----	----	----	C ₆ D ₆
	34	1.99	4.37	----	----	C ₆ D ₆
	34	1.85	3.08	----	----	CD ₂ Cl ₂
	34	2.26	5.40	----	----	C ₆ D ₆
	34	2.32	5.40	----	----	CD ₂ Cl ₂
	34	1.76	4.75	----	----	C ₆ D ₆
	34	----	4.75	----	----	CD ₂ Cl ₂

機構を求めることができた。

S. Sekiguchiらによる>C^{OR}/_N<結合のνN-C-O-C吸収帯に関するNMRおよびSCF-MO-CI法による遷移エネルギーの計算結果から得たMeisenheimer錯体のπ→π*電子遷移の報告書からもアニオン性σ錯体の環プロトンのシフトとNH₂基のシフトの状態と構造との関係が確立されていることが理解できる。^{43),44),45),46),47),48),49),50)}

溶媒の双極子能率と溶媒和が錯体に関与する状態を理解するために、μ=0のベンゼンとμ=2.92のメタノールとμ=1.90のジクロロメタンを対象としてKOCH₃メタノール溶液中の錯体とKOCH₃メタノール溶液とジクロロメタンの混合溶媒中の錯体およびKOCH₃メタノール溶液とベンゼンとの混合溶媒中の錯体について、アニオンσ錯体の環プロトンのシフトとNH₂基およびOCH₃基のプロトンのシフトを検討した。μ=4.48 Dの*o*-ニ

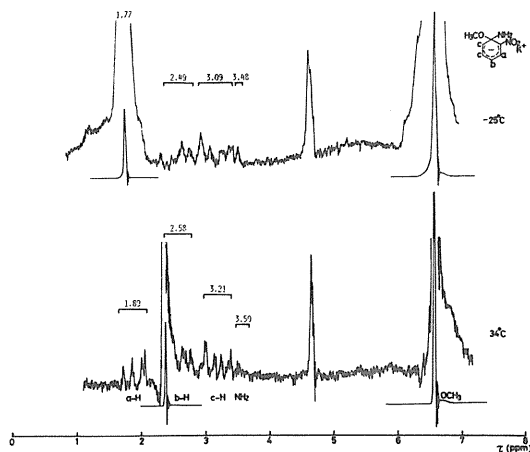


Fig. 6 ^1H NMR spectrum of 1-amino-1-methoxy-2-nitrocyclohexadienyliide in a mixed solution of methanolic KOCH_3 and CD_2Cl_2 at 34°C and -25°C .

トロアニン, $\mu = 6.20 \text{ D}$ ⁵⁵⁾ の *p*-ニトロアニン, $\mu = 1.90 \text{ D}$ ⁵⁶⁾ の 2,6-ジニトロアニン, $\mu = 5.85 \text{ D}$ ⁵⁷⁾ の 2,4-ジニトロアニンおよび $\mu = 5.45 \text{ D}$ ⁵⁸⁾ の 3,5-ジニトロアニンとベンゼンとの相互作用はジクロロメタンとの相互作用と比較して高磁場側に環プロトンがシフトするが, Meisenheimer 型錯体の環プロトンは低磁場側にシフトする。 $\mu = 0$ であるベンゼンも電子供与体として, 受容体であるニトロベンゼン誘導体などと電荷移動型錯体を形成するので, この場合双極子能率が溶媒の活性度を表わすための溶媒の極性を表わしてはいない。ゆえにベンゼンは $\mu = 0$ であっても溶媒和を無視することはできない。Table 3, 4 からは, ベンゼン溶媒も溶質と π 錯体を作ることが環プロトンの高磁場へのシフトから推定される。⁵⁹⁾

アミノ基をもつ錯体はベンゼン溶媒と比較して, ジクロロメタン溶媒の場合が高磁場に環プロトンが共鳴する。またジクロロメタン溶媒中の錯体の NH_2 基は溶媒和して, NH_2 基のプロトンはシグナルの強度は低く, 現われないことが多い。この事実は $-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \text{Cl} \\ \text{---} \text{Cl} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{---} \text{H} \\ \text{---} \text{H} \end{matrix}$ の会合の可能性を大きくする。また温度が高くなると高磁場に NH_2 基のプロトンはシフトするが, シグナルの形態も異なり

$-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \text{OR} \\ \text{---} \text{OR} \end{matrix}$ の水素結合による低磁場へのシフトとの相

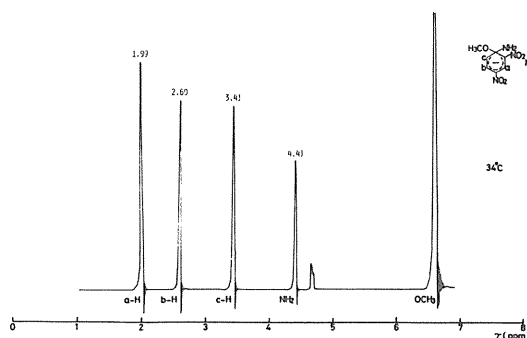


Fig. 7 ^1H NMR spectrum of 1-amino-1-methoxy-2,4-dinitrocyclohexadienyliide in a mixed solution of methanolic KOCH_3 and CD_2Cl_2 at 34°C and -25°C .

互作用により, 打消されて大きなシフトはみられない (Fig. 6, Fig. 7)。

4. 結 論

ニトロベンゼン誘導体と試薬との間の提供結合による電子の移動と反応機構については長倉の論文で完全に説明され,⁶⁰⁾ X線結晶解析による錯体の構造の確立は田中ら⁶¹⁾ によってなされ, 電子スペクトルと錯体の安定度との関係については, 錯体の陰イオンの π 電子構造を計算した Pariser-Parr-Pople 型 SCF-CI 計算が行なわれており, さらにベンタジエニル系からニトロ基へ電子の移る分子内電子移動吸収帯の説明も細矢ら⁶²⁾ 長倉によってなされている。さらに錯体の反応機構と構造に関して阿部および関口らの多くの論文があるが, 溶媒効果と錯体の構造およびその反応機構については, まだ著者らの講演発表があるのみである。錯体の NH_2 基と溶媒の HOR の水素結合およびジクロロメタンとの会合については UV・Vis 吸収スペクトル, IR 吸収スペクトルおよび NMR スペクトルから溶媒を変えることによってその構造および反応機構を明らかにすることができた。 σ 錯体を形成する反応機構とその安定性も反応機構 a, b, c, d, e に示すとおりである。Grunwald⁶³⁾ による説明も錯体の NO_2 基の酸素に M^+ イオンが会合することによってイオン対が形成され, これらのイオン対の形成により分散力が小さくなり, 極在化の構造をとり, M^+ イオンがベンゼン環の π 電子と会合することによって非局在化がお

こり、非局在化することによってベンゼン環はより大きな電荷を担うことになるというイメージを溶媒効果による錯体の構造と反応機構は、その実験事実から証明したと云える。

参 考 文 献

- 1) J.Meisenheimer, Ann. Chem., 323,205(1902).
- 2) S.Ohsawa, Nippon Kagaku Kaishi, 1486(1973).
S.Ohsawa, H.Nagasue, Nippon Kagaku Kaishi, 1974(1974).
- 3) T.Abe, Bull. Chem. Soc. Jap., 37,508 (1964). *ibid.*, 38,1314(1965). *ibid.*, 31, 904(1958). *ibid.*, 32,339(1959). *ibid.*, 34, 21(1961).
S.Nagakura, Mol. Phys., 3,152(1960).
S.Nagakura, J.Chem. Phys., 23,1441(1955).
S.Nagakura, M.Kojima, Y.Maruyama, J.Mol. Spectry., 13,174(1964).
- 4) W.Hostetler, J.D.Reinheimer, J.Org. Chem., 33,3510(1968).
- 5) J.F.Bunnett, C.Bernesconi, J.Amer. Chem. Soc., 87,5200(1965).
- 6) C.A.Bunton, S.J.Farbar, E.J.Fendler, J.Org. Chem., 33,29(1968).
- 7) J.B.Hyne, A.R.Fabris, Can. J.Chem., 46, 73(1968).
- 8) J.B.Hyne, J. Amer. Chem. Soc., 85,305 (1963).
- 9) J.A.Leary, M.Kahn, J.Amer. Chem. Soc., 85,1628(1963).
- 10) E.A.S.Cavell, J.A.Speed, J.Chem. Soc., 1453(1960).
- 11) F.Del. Cima, G.Biggi, F.Pietra, J.Chem. Soc., Perkin, II, 55(1973).
- 12) H.Tschamler, R.Leutner, Monatsh. Chem., 83,1502(1952).
- 13) E.D.Bergmann, S.Pinchas, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 71,161(1952).
- 14) S.Ohsawa, Nippon Kagaku Kaishi, 456(1976).
- 15) R.J.Francel, J.Amer. Chem. Soc., 74,1265 (1952).
- 16) W.G.Moulton, R.A.Kromhout, J.Chem. Phys., 25,34(1956).
- 17) S.Weckherlin, W.Lütke, Z.Electrochem., 64, 1228(1960).
- 18) C.A.Coulson et al, Trans. Faraday Soc., 48, 106(1952).
- 19) A.Neckel, H.Volk, Z.Electrochem., 62,1104 (1958).
- 20) C.J.W.Brooks, J.F.Morman, J.Chem. Soc., 1961,3372.
- 21) J.F.Brown, J.Amer. Chem. Soc., 77,6341 (1955).
- 22) C.P.Conduit, J.Chem. Soc., 1959,3273.
- 23) R.D.Kross, V.A.Fassel, J.Amer. Chem. Soc., 78,4225(1956).
- 24) R.R.Randle, D.H.Whiffen, J.Chem. Soc., 1952,4153.
- 25) G.C.Pimentel, J.Chem. Phys., 24,639 (1956).
- 26) N.D.Coggeshall, J.Chem. Phys., 18,978 (1950).
- 27) G.M.Barrow, J.Phys. Chem., 59,1129(1955).
- 28) H.Tsubomura, J.Chem. Phys., 24,927(1956).
- 29) M.Tsuboi, Kagaku no Ryoiki, 7,611(1953).
- 30) J.Tokura, *ibid.*, 21,89(1967).
- 31) A.D.Buckingham, T.Schaefer, W.G.Schneider, J.Chem. Phys., 32,1227(1960).
- 32) R.W.Reeves, W.G.Schneider, Can. J.Chem., 35,251(1957).
- 33) H.Ueda, N.Sakabe, J.Tanaka, A.Furusaki, Nature, 215,956(1967).
- 34) R.Destro, C.M.Gramaccioli, M.Simmonetta, Nature, 215,389(1967).
- 35) R.Foster, C.A.Fyfe, P.H.Emslie, M.I.Foreman, Tetrahedron, 23,227(1967).
- 36) R.Foster, C.A.Fyfe, Trans. Faraday Soc., 62,1400(1966).
- 37) R.Foster, C.A.Fyfe, J.Chem. Soc., (B) 53 (1966).
- 38) R.Foster, C.A.Fyfe, J.M.Morris, Rec. Trav. Chim., 84,516(1965).
- 39) K.Chitoku, K.Higasi, Bull. Chem. Soc.Japan, 40,773(1967).
- 40) S.Kondo et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 790(1968).

- 41) S.Ohsawa, M.Takeda, Presented at the 36th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Osaka, April, 1977.
- 42) S.Ohsawa, M.Takeda, Presented at the 35th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Sapporo, September, 1976.
- 43) S.Sekiguchi et al, Tetrahedron Letters, 19, 1745(1974).
- 44) S.Sekiguchi et al, Tetrahedron, 29, 3527 (1973).
- 45) S.Sekiguchi et al, Tetrahedron Letters, 13, 1209(1977).
- 46) S.Sekiguchi et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2264(1974).
- 47) S.Sekiguchi et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 693(1973).
- 48) S.Sekiguchi et al, J.Org. Chem., 40, 2782 (1975).
- 49) S.Sekiguchi et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 1451(1976).
- 50) S.Sekiguchi et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 1521(1976).
- 51) C.G.Le Féver, J.W.Le Fever, J.Chem. Soc., 1936, 487.
- 52) J.Barriol, A.Weisbecker, Compt. rend., 259, 4643(1964).
- 53) T.Hanai, N.Koizumi, R.Gotoh, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 39, 195(1961).
- 54) K.Højendahl, Physik.Z., 30, 391(1929).
- 55) J.W.Smith, S.M.Walshaw, J.Chem. Soc., 1957, 3217.
- 56) V.G.Vasilév, Ya.K.Syrkin, Acta Physicochem. URSS, 14, 414(1941).
- 57) J.W.Smith, S.M.Walshaw, J.Chem. Soc., 1957, 4527.
- 58) J.W.Smith, S.M.Walshaw, *ibid*, 1957, 4531.
- 59) J.C.Fanning, R.S.Drago, J.Amer. Chem. Soc., 90, 3987(1968).
- 60) S.Nagakura, Tetrahedron, 16, Suppl., 2, 361 (1963).
- 61) H.Ueda, N.Sakabe, J.Tanaka, A.Furusaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2866(1968).
- 62) H.Hosoya, S.Hosoya, S.Nagakura, Theor.Chim. Acta, 12, 117(1968).
- 63) E.Grunwald, E.Price, J.Amer. Chem. Soc., 86, 4517(1964).