

Meisenheimer 型錯体の溶媒和による 反応規制と立体選択性

大沢茂樹*, 武田 誠*

(昭和55年 9 月 8 日受理)

Control of Reaction and steric selectivity obtained by the Solvation of Meisenheimer Type Complexes

SHIGEKI OHSAWA and MAKOTO TAKEDA

Abstract— The structures of Meisenheimer type complexes formed by the bonding of anionic σ complexes with various cations are confirmed or established from observation of their IR and ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{14}N NMR spectra.

The IR spectra of a relation between several anionic σ complexes and cations have been reported from experimental results of the authors.

A normal aromatic NO_2 group has strong absorptions at 1530-1550 and 1345-1350 cm^{-1} due to the asymmetric and symmetric stretching modes.

The N-O symmetric stretching in 2,4,6-trinitroanisole was reported to decrease from 1343 to 1300-1290 cm^{-1} and the asymmetric stretching from 1552 to 1495-1483 cm^{-1} on conversion to the 1,1-dimethoxy-2,4,6-trinitrocyclohexadienyl complexes.

On the basis of these results, it is concluded by experimental results that the N-O asymmetric stretching in 2,4,6-trinitrochlorobenzene decreases from 1350 to 1300-1294 cm^{-1} and the asymmetric stretching decreases from 1553 to 1500-1479 cm^{-1} on conversion to the 1-methoxy-1-chloro-2,4,6-trinitrocyclohexadienyl complexes.

The stability of these complexes depends upon both shifts of asymmetric and symmetric stretching vibration bands of ketal bond and NO_2 bond.

The symmetric modes are determined by both N-C and N-O force constants, and hence both bond orders.

The N-O force constant, and hence the N-O bond order is determined from the overall force constant of a large extent for the asymmetric stretching vibration.

A relation between characteristic shifts of both ^{13}C , ^{14}N NMR spectra and IR spectra of NO_2 groups exhibit obtained by the difference of cations.

Control of the reaction and the steric selectivity by interaction of solutes to solvents depends upon both number and orientation of donor and acceptor.

It is confirmed or determined from changes of ^1H NMR spectra that the control of reaction is derived from the relation between concentration of ions and ionic pairs make an attack on the σ complexes in solutions.

On the basis of these results, it is concluded that the changes of structures originated from the control of reaction and steric selectivity by solvation in Meisenheimer type complexes synthesis.

* 茨城大学工学部金属工学科 (日立市中成沢町)

1. 緒 言

芳香族求核置換反応および求核付加反応によってつくられるMeisenheimer型錯体¹⁾は、反応機構として溶媒-溶質間相互作用(溶媒和)によって反応規制と立体選択性が行われる。Meisenheimer型錯体は電子吸引性基であるNO₂基の数によって選択的に溶媒和する。すなわちNO₂基1個のときはジクロロメタン溶媒、2個のときはベンゼン溶媒、3個のときはアルコール溶媒が選択される。これらの選択的溶媒和に関して、溶媒分子の化学構造と溶媒和との関係、攻撃試薬のイオンまたはイオン対としての反応に関与する機構と、溶媒和との関係などを、IR, UV, Vis, ¹HNMR, ¹³CNMR, ¹⁴NNMRスペクトルの測定結果から、溶媒効果を徹底的に捉え、検討した。特に錯体の構造に関与する反応機構は、溶媒自身の分極性と対電子の存在を考慮して、遷移状態における溶媒和状態を、反応の出発系から生成系に至る間に考えられる溶媒寄与の状態から考えて検討した。この反応機構と構造のイメージから、従来考えられていた溶媒効果を見放した反応機構とは非常に異なった、具体的な知識を提供するものとする。

2. 実験結果と考察

2.1. Meisenheimer型錯体の構造と反応機構

2.1.1 IRスペクトル

IRスペクトルによるNO₂基とケタール結合の振動様式の変化との関係について調べたところ、錯体の安定性について興味ある結果が得られた。

芳香環に結合しているNO₂基は、1530~1550 cm⁻¹と1345~1350 cm⁻¹に逆対称および対称伸縮振動にもとづく吸収帯が現われる。2, 4, 6-トリニトロアニオンとメトキシドイオンからMeisenheimer型錯体をつくると、逆対称伸縮振動は1552 cm⁻¹より1495~1483 cm⁻¹に、対称伸縮振動は1343 cm⁻¹より1300~1290 cm⁻¹に減少する。これはStrauss³⁾により報告されているが、NO₂基の化学シフトは錯体の安定度と密接な関係があり、ケタール結合の逆対称および対称伸縮振動様式の変化と対応する。これは錯体の陰イオンに対する陽イオン半径の大きさと、結合距離に大きく影響される。それらは、陽イオンのアルカリ金属イオンおよび、アルカリ土類金属メトキシドイオンと錯陰イオンとの関

係から、Meisenheimer型錯体においては、 $\nu_{as} C-O-C-O-C$ と $\nu_s C-O-C-O-C$ のシフトが $\nu_{as} NO_2$ と $\nu_s NO_2$ のシフトに関連していることをみつけることができる⁴⁾。また、錯体の分極性が大きいほど不安定であることと、陽イオンのNO₂基およびエーテル基の酸素を引きつける電荷の強さの違いが、安定度を支配する要素となることから、ケタール結合とNO₂基のIRスペクトルによるシフトの差が、錯体の構造変化と安定度を示す尺度となることが肯定できる(図1~4)。

表1から、2, 4, 6-トリニトロ錯体では $\nu_{as} NO_2$ 、 $\nu_s NO_2$ は低波数側にシフトし、 $\nu_{as} C-O-C-O-C$ 、 $\nu_s C-O-C-O-C$ は高波数にシフトする。表2から、

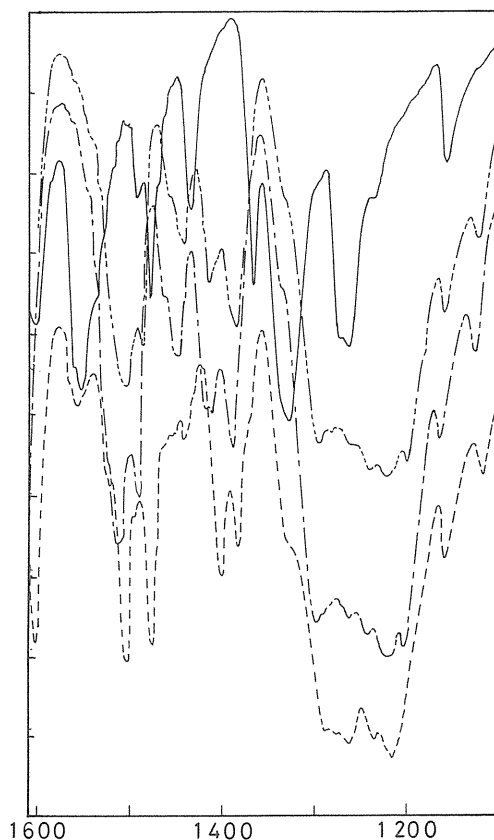


Fig. 1 Relation between the stabilities of Meisenheimer complexes were caused by the shifts of nitro groups and Ketals absorption bands. (2,4,6-trinitro-cyclohexadienate)
 K⁺ ——— Na⁺ - - - - Li⁺
 ——— 2,4,6-trinitroanisole.

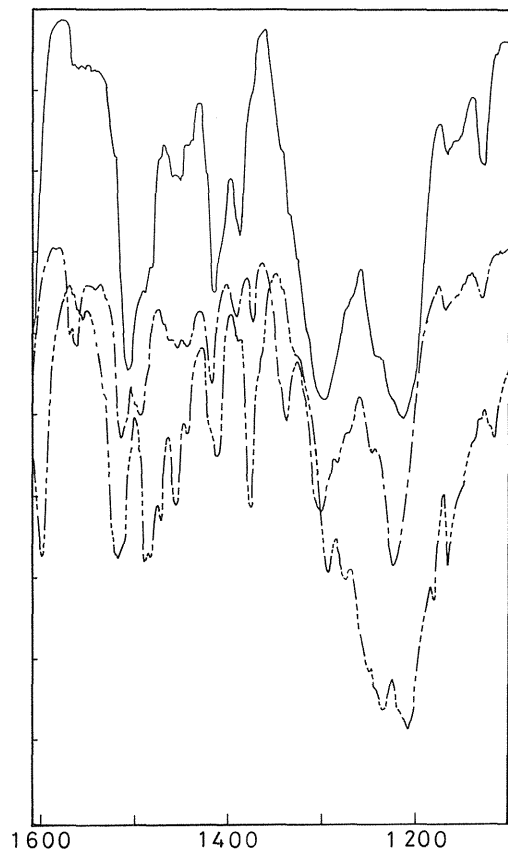


Fig. 2 Relation between the stabilities of Meisenheimer complexes were caused by the shifts of nitro groups and ketals absorption bands.

----- NR_4^+ - - - - Ba^+OCH_3
 ——— Sr^+OCH_3

2,4-ジニトロ錯体では $\nu_{as}\text{NO}_2$, $\nu_s\text{NO}_2$ は高波数にシフトし, $\nu_{as}\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\nu_s\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ は低波数にシフトする。これらのことから, 陽イオンが NO_2 基およびエーテル基の酸素と接触イオンを作

って溶液中で安定化することは, 錯体の構造と NO_2 基の位置および数によって支配されることが結論づけられる。
 NO_2 基の低波数側へのシフトは, 陰イオン σ 錯体の局在化構造から非局在化構造への寄与が, 出発系の非局在化構造から局在化構造への寄与よりも大きいためである⁵⁾。N-O 結合次数は, 逆対称伸縮振動の全体の力定数に大きく寄与することが知られているが, ケタール結合の逆対称伸縮振動の全体の力定数は, N-C 結合と N-O 結合の両方の力定数と結合次数に依存するこ

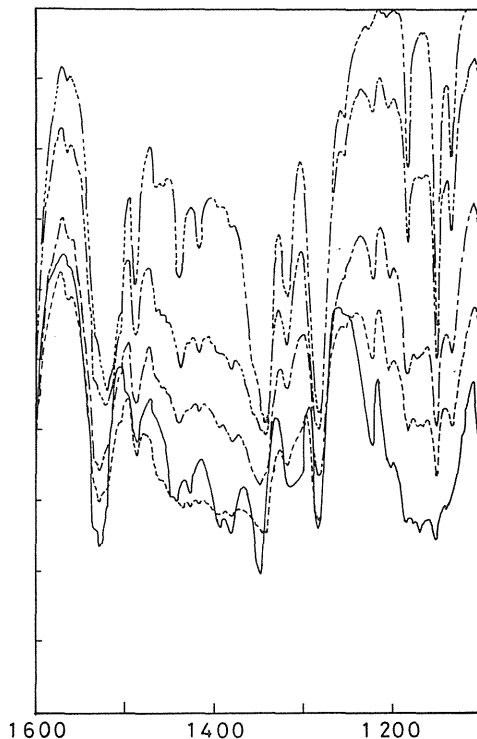


Fig. 3 Relation between the stabilities of Meisenheimer complexes were caused by the shifts of nitro groups and ketals absorption bands.

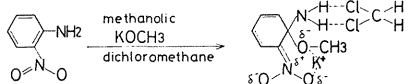
----- 2,4-Dinitroanisole
 - - - - Potassium 1,1-dimethoxy-2,4-dinitrocyclohexadienate.
 (immediately after preparation).
 ---, ---, --- A few hours after preparation.

とからも,⁵⁾ ケタール結合の対称伸縮振動の変化が NO_2 の対称伸縮振動に変化を与えていることが理解できる。

2.2 錯体の紫外・可視スペクトルと反応機構

2.2.1 イオン対による反応機構とスペクトル

o-, p-ニトロアニリンのジクロロメタン溶液中のカリウムアルコラートとの反応は, Meisenheimer 型錯体の生成速度を比較することにより次のような機構が推定される。まず o-ニトロアニリンの反応機構としては次のようになる。



contact ion pair
 (接触イオン対)

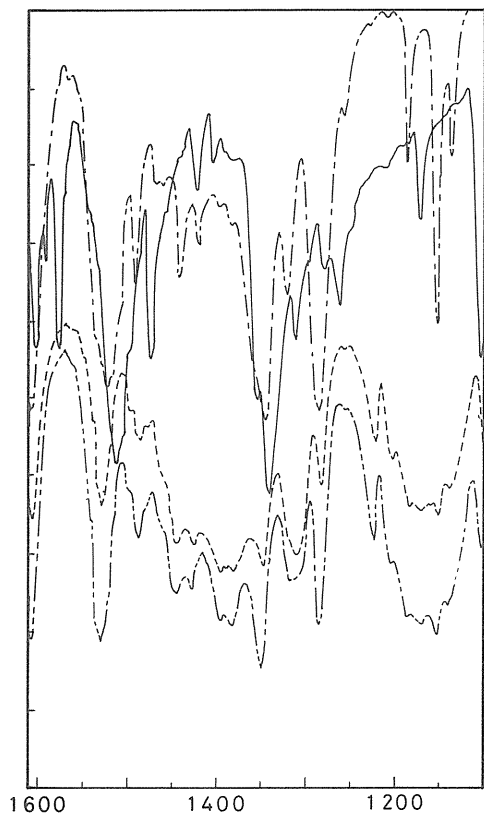
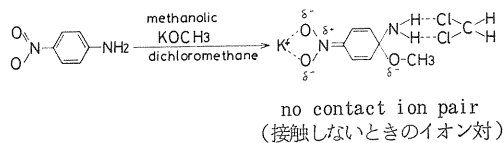


Fig. 4 Relation between the stabilities of Meisenheimer type complexes were caused by the shifts of nitro groups and ketals absorption bands.

- 2,4-Dinitroanisole
- Trimethylbenzylammonium 1,1-dimethoxy-2,4-dinitrocyclohexadienate.
- 1-(β -hydroxyethoxy)-2,4-dinitrobenzene.
- Potassium glycol-2,4-dinitrophenylether.

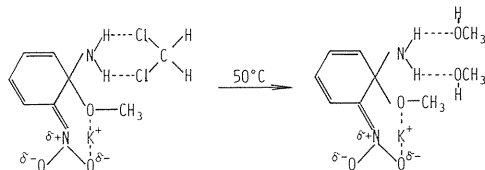
このような接触イオン対⁶⁾をつくる反応機構は、図5に示すスペクトルのシフトからも明らかにされた。図5は、ジクロロメタン中の o -ニトロアニリンを $KOCH_3$ のイオン対が攻撃することによりMeisenheimer型錯体をつくり、そのとき o -位のニトロ基を介して K^+ イオンと OCH_3^- イオンが接触イオン対となり錯体をつくる機構である。このとき、 o -ニトロアニリンでは NH_2 基と NO_2 基が分子内水素結合⁷⁾しているが、イオン対の攻撃により分子内水素結合は破れ、核攻撃をするとき接触イオン対となる。錯体の安定度は、隣接するアミノ基が溶媒と水素結合し溶媒和することにより保たれる。

p -ニトロアニリンの反応機構としては次のようになる。



このような反応機構からMeisenheimer型錯体の生成速度を比較すると、 o -錯体の方が反応しやすいことが理解される。 o -錯体の方が生成しやすいのは反応速度定数の比較から $o/p \cong 1.6$ となる。すなわち $5.80 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1} / 3.63 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ である。活性化エネルギーによる比較は $o/p \cong 2.6$ である。すなわち $33.61 / 12.90$ (kcal/mol)である。これによって o -位と p -位の NO_2 基により接触イオン対をつくる反応機構と接触イオン対を作らない反応機構とが明らかになり、 p -位は NO_2 基が K^+ と結合して、 NH_2 基の結合している炭素を OCH_3^- イオンが攻撃する遊離イオンの核攻撃とみなすことができる。

ジクロロメタン溶液中の o -ニトロアニリンを攻撃してMeisenheimer型錯体をつくらせたメタノリック $KOCH_3$ は、接触イオン対として反応機構を明らかにしたが、イオン対溶媒としてのメタノールは、 50°C 近傍で溶媒和しているアミノ基のジクロロメタンを置換反応して、アミノ基にメタノールが水素結合する。それは図5から明らかのように室温において 435 nm に吸収極大をもつ錯体(実線)が、 50°C 近傍で長波長にシフトし 445 nm に吸収極大をもつ錯体(破線)に変化する。このレッドシフトの機構は次のようにあらわされる。



この機構から深色効果の構造が明らかとなった。また、 -15°C 近傍ではブルーシフトし、 420 nm に吸収極大をもつ錯体(一点鎖線)が現われる。この反応機構は次のようにあらわされる。

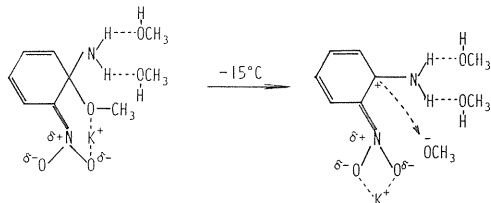
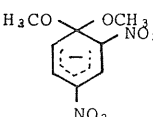
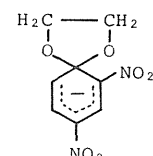


Table 1 Vibrational frequencies (cm^{-1}) and assignment for the nitro groups and ketals. (1,1-dimethoxy-2,4,6-trinitrocyclohexadienate) Compounds

	$\nu_{as}\text{NO}_2$	$\nu_s\text{NO}_2$	$\nu_{as}\text{C-O-C-O-C}$ $\nu_{as}\text{C-O-C}$	$\nu_s\text{C-O-C-O-C}$ $\nu_s\text{C-O-C}$
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OCH}_3)_2]^- \text{Li}^+$	1488	1296	1240, 1222, 1202	1050
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OCH}_3)_2]^- \text{Na}^+$	1490	1298	1243, 1225, 1205	1055
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OCH}_3)_2]^- \text{K}^+$	1483	1290	1238, 1224	1068, 1048
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OCH}_3)_2]^- \text{Rb}^+$	1490	1298	1243, 1225, 1205	1068, 1048
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OCH}_3)_2]^- \text{Cs}^+$	1490	1298	1243, 1225, 1205	1068, 1048
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OCH}_3)_2]^- \text{Ca}^+ \text{OCH}_3$	1490	1292	1245, 1228,	1057, 1048
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OCH}_3)_2]^- \text{Sr}^+ \text{OCH}_3$	1492	1300	1243, 1215	1057, 1048
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OCH}_3)_2]^- \text{Ba}^+ \text{OCH}_3$	1495	1300	1247, 1224	1057, 1048
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OCH}_3)_2]^- \text{NR}_4^+$	1488	1294	1243, ----, 1207	1063, 1052, 1043
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OCH}_3]$	1552	1343	1263,	1077
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Cl}]^- \text{Li}^+$	1498	1298	1246, 1208	1055
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Cl}]^- \text{Na}^+$	1498	1298	1246, 1208	1055
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Cl}]^- \text{K}^+$	1479	1280	1265, 1238, 1219	1065, 1048
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Cl}]^- \text{Rb}^+$	1500	1300	1246, 1208	1055
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Cl}]^- \text{Cs}^+$	1498	1298	1248, 1209	1058
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Cl}]^- \text{Ca}^+ \text{OCH}_3$	1496	1295	1250, 1218	1050
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Cl}]^- \text{Sr}^+ \text{OCH}_3$	1496	1295	1245, 1223	1055
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Cl}]^- \text{Ba}^+ \text{OCH}_3$	1497	1296	1244, 1223	1055
$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Cl}]$	1553	1350		
$[\text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3\text{OCH}_3 \cdot \text{Cl}]^- \text{NR}_4^+$	1488	1294	1250, 1234, 1208	1065, 1052, 1043

Table 2 Vibrational frequencies (cm^{-1}) and assignment for the nitro groups and ketals.

Complexes	$\nu_{as}\text{NO}_2$	$\nu_s\text{NO}_2$	$\nu_{as}\text{C-O-C-O-C}$	$\nu_s\text{C-O-C-O-C}$
2,4-Dinitro-anisole.	1520	1343	1256,	1070
 Na^+	1528	1348	1223, 1205, 1170	1093, 1058, 1029
K^+	1528	1348	1223, 1205, 1170	1093, 1058, 1029
Rb^+	1528	1348	1223, 1205, 1170	1093, 1058, 1029
Cs^+	1528	1348	1223, 1205, 1170	1093, 1058, 1029
NR_4^+	1528	1358	1223, 1205, 1170	1093, 1058, 1029
 K^+	1528	1348	1223, 1205, 1170	1090, 1065, 1053 1025.
Na^+	1528	1348	1223, 1205, 1170	1080, 1066, 1055 1027.
NR_4^+	1528	1348	1222, 1204, 1170	1090, 1065, 1055 1026.
1-(β -hydroxyethoxy)- 2,4-dinitrobenzene	1510	1340	1263,	1089, 1025

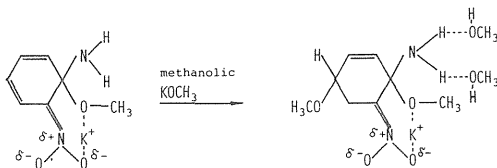
ブルーシフトによる浅色効果は、アミノ基の炭素に付加結合した OCH_3^- が、 -15°C 近傍では脱離して再びイオン対となり NO_2 基の酸素に会合した状態が推定される。

Kamletらによる NH_2 基に溶媒が水素結合するときの深色効果の考え方は、1-アミノ-1-メトキシ-

2-ニトロシクロヘキサジエネートのようなMeisenheimer型錯体の溶液中の構造に適応すると極めて良く理解できることが明らかにされた。これは基質による溶媒への水素結合で、NについたプロトンがアルコールのOH基のO原子に引っ張られる。したがってN原子の電

荷は増大して、アミノ基のUVスペクトルのK帯は可視部にシフトして深色効果をもたらす。

メタリック KOCH_3 溶媒中の錯体(三点鎖線)の反応機構はつぎのようにあらわされる。



この錯体の吸収極大は430と455nmに現われ、深色効果した構造に、さらにp一位に OCH_3^- が付加結合した状態の構造を示す。このスペクトルは420と445nmの重なった状態のスペクトルで、上に示した構造をつくることは、スペクトルの結果から確実なものと推定できる。

多くの有機反応においては遊離または解離イオンよりも、イオン対の形で反応が行われることが多い。イオン化能力の大きい溶媒中での接触イオン対(methanolic KOCH_3)は、より反応性の大きい溶媒介入イオン対に容易に変化して、加溶媒分解をうける。接触イオン対の反応性は、対イオン X^- の影響を受け易く、溶媒介入イオン対やフリーイオン R^+ の反応にはほとんど対イオンの影響がなく、これらはむしろ用いた溶媒の溶媒和によって反応性が決定される。このような結果から、Meisenheimer型錯体もイオン対による反応であることは、これらの事実から決定的なものと言える(図5)。

o-ニトロアニリンおよびp-ニトロアニリンのメタノール溶液とジクロロメタン溶液のUV, Visのスペクトルを図6に示す。o-ニトロアニリンのジクロロメタン溶液の吸収極大396nmとアルコール溶液の吸収極大404nmの波長の差 $\Delta\lambda$ は8nmであり、p-ニトロアニリンのジクロロメタン溶液の吸収極大350nmとアルコール溶液の吸収極大370nmの波長の差 $\Delta\lambda$ は20nmである。これら2つの化合物は、ともにMeisenheimer型錯体を形成することにより、 $\Delta\lambda$ 10nmに変化することが明らかになった。その事実、図5に破線で示した混合溶媒中の吸収極大445nmと KOCH_3 メタノール溶液中の吸収極大455nmの波長の差 $\Delta\lambda$ 10nmからも理解できる。この考え方が正しければ、前述した反応機構が正しく確立されたものとなる(図5, 6)。

2.3 NMRスペクトルと溶媒効果

出発系からMeisenheimer型錯体が生成したのち、

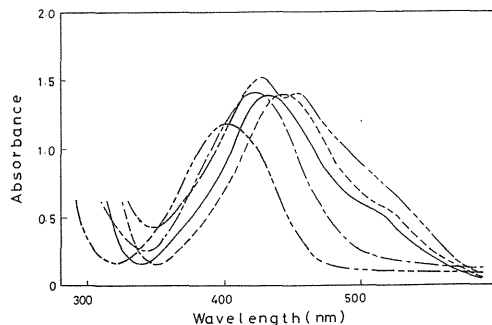


Fig. 5 The visible absorption spectra of 1-amino-1-methoxy-2-nitrocyclohexadiene in a mixed solution of methanolic KOCH_3 and dichloromethane by changes of temperature.

- A spectrum in the vicinity of -15°C .
- A spectrum at temperatures ranging from 5 to 20°C .
- A spectrum in the vicinity of 40°C .
- A dichloromethane solution of o-nitroaniline.
- A methanolic KOCH_3 solution of 1-amino-1-methoxy-2-nitrocyclohexadiene.

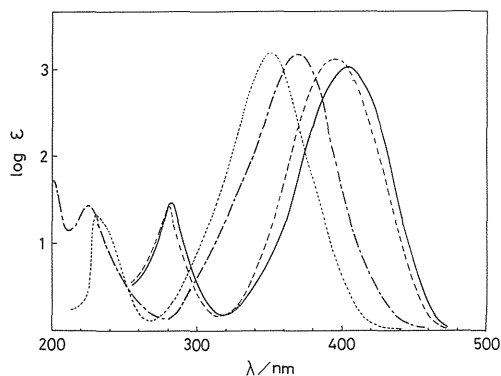


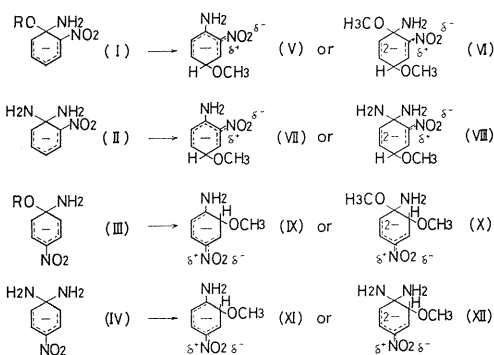
Fig. 6 Comparison of spectra obtained by solvent effects.

- A MeOH solution of o-Nitroaniline.
- A CH_2Cl_2 solution of o-Nitroaniline.
- A MeOH solution of P-Nitroaniline.
- A CH_2Cl_2 solution of P-Nitroaniline.

さらに錯体に過剰の攻撃試薬であるイオン対を与えることによって、錯体がさらに複雑な構造をとることを想定して、錯体と溶媒との水素結合による構造および攻撃試

葉のイオン対が過剰に存在するときの構造のあり方, また錯体が安定に存在するための条件として, 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立体的な効果を中心にして, それらの機構と構造を明らかにする目的で, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{14}N NMR スペクトルによる検討を試みた。

ニトロベンゼン誘導体とメトキシドイオンまたはアミドイオンの反応によって Meisenheimer 型錯体(I)~(IV)が生成するが, これらの錯体(I)~(IV)は, メトキシドイオンが過剰に加えられると次のような錯体の構造に変わることが推定される。



これら(V)から(XII)の錯体は, ジクロロメタン+メタノリック KOCH_3 の混合溶媒中とメタノリック KOCH_3 溶媒中では構造が異なることが考えられるので, ^1H NMR および ^{13}C NMR スペクトルにより検討した。 ^1H は τ 値を使用した。

2.3.1 ^1H NMR スペクトルと構造

錯体(I)→錯体(V)は *o*-ニトロアニリンの a-H 1.98, b-H 2.64, c-H 3.27 が Meisenheimer 型錯体(I)をつくることにより環プロトンのシグナルが, a-H 2.32, b-H 3.17, c-H 4.00, NH_2 4.23 に現われ低磁場にシフトする。(I)の錯体は, *o*-ニトロアニリンのジクロロメタン溶液に 1 : 1 モルの比で KOCH_3 を加えてつくった錯体である。この(I)の錯体にさらに過剰の KOCH_3 を加えると, 錯体はジクロロメタン+メタノリック KOCH_3 の混合溶媒中に存在する状態となり, 錯体(V)の構造をとることが考えられる。錯体(V)は錯体(I)と比較して, a-H 2.08, b-H 2.83, c-H 3.50 と低磁場にシフトしている。さらに特徴的なことは, 錯体(I)では弱い NH_2 の 4.23 のシグナルが錯体(V)では 3.99 と低磁場にシフトし強いシグナルとして共鳴する。これは NH_2 基が $\text{>C}=\overset{\text{OR}}{\text{N}}\text{H}_2$ 結合ではなく, $\text{>C}-\text{NH}_2$ 結合を

している有力な証しとなる(図7)。

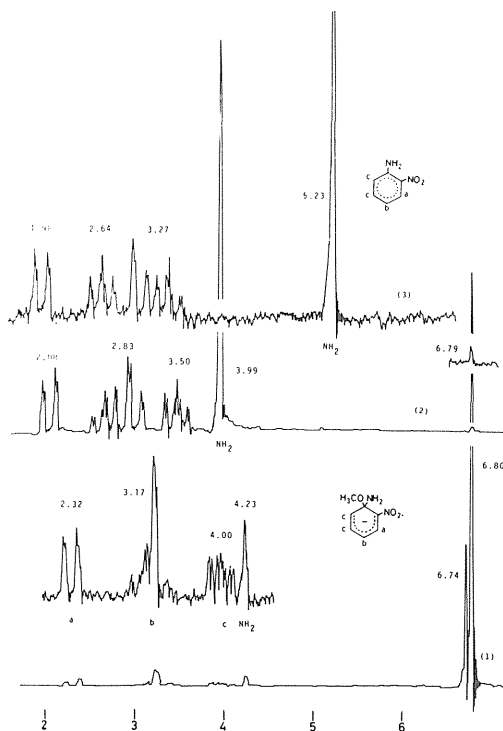
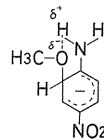


Fig. 7 The ^1H NMR spectra of Meisenheimer type complexes in DMSO-d_6 .

- (1) A DMSO-d_6 solution of Potassium 1-amino-1-methoxy-2-nitrocyclohexadienate.
- (2) A methanolic KOCH_3 added to dichloromethane solution of *o*-Nitroaniline makes mixed solution.
- (3) A DMSO-d_6 solution of *o*-Nitroaniline.

錯体(III)は a-H 2.10, b-H 3.46, NH_2 4.50 で環プロトンは, *p*-ニトロアニリンの a-H 2.01, b-H 3.34 と比較して高磁場にシフトしているが NH_2 は 5.72 と比較して低磁場にシフトしている。これは, 1 : 1 モルの比が錯体(III)であることを強く支持できる。図8の(3)は, 錯体(X)の構造をとることが考えられる。なぜならば, 錯体(X)においては NH_2 のシグナルが現われない。これは隣接する $\text{>C}=\overset{\text{OR}}{\text{N}}\text{H}_2$ 結合のために, NH_2 基の H と OCH_3 基の O とが水素結合して, NH_2 基が抑制されてシグナルの共鳴が現われないものと思われる。その型は次のような構造が溶液中において推定される(図8)。



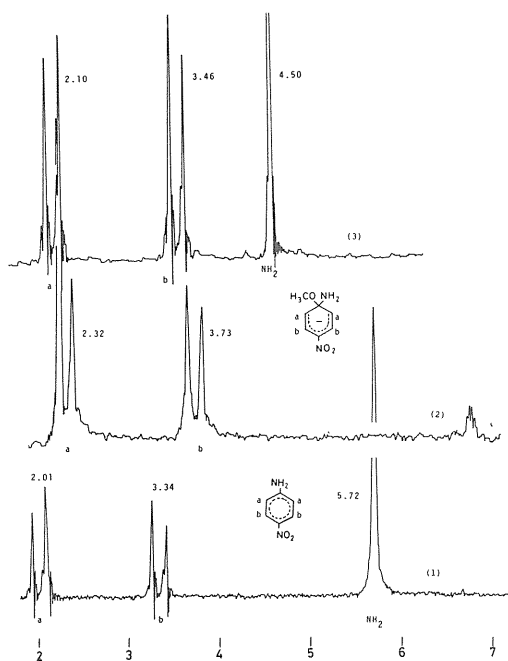


Fig. 8 The ^1H NMR spectra of Meisenheimer type complexes in DMSO-d_6 .

- (1) A DMSO-d_6 solution of p-Nitroaniline.
- (2) A DMSO-d_6 solution of p-Nitroaniline and methanolic KOCH_3 in the ratio of 1:50.
- (3) A DMSO-d_6 solution of p-Nitroaniline and methanolic KOCH_3 in the ratio of 1:1.

溶媒効果による構造の変化およびそれに伴う反応機構を検討するために、溶媒をジクロロメタンからメタノリック KOCD_3 に変え、 ^1H NMR スペクトルのシグナルが低磁場に共鳴するか、高磁場に共鳴するかを調べた。さらに錯体(X)の構造を求めるためには、p-ニトロアニジンのメタノール溶液の構造を知り、その ^1H NMRの環プロトン共鳴するシグナルの磁場を求め、錯体(X)から錯体(X)への構造変化を追及した。錯体(III)のメタノリック KOCD_3 溶液中の構造が錯体(X)に変わる証拠は、特有のシグナルが τ 値として 1.33 に共鳴することである。これは環プロトンの一つ、 $\text{>C}(\text{OR})\text{<}_{\text{H}}$ 結合のプロトンのシグナル 1.33 が新しく現われたものである。それにともない、a-H は 1.99 に b-H は 3.34 に NH_2 は 4.46 に共鳴する。環プロトンは、錯体(III)の a-H 2.08, b-H 3.44 と比較して低磁場にシフトし、さらに錯体(III)にはない $\text{>C}(\text{OR})\text{<}_{\text{H}}$ の環プロトンのシグナルが 1.33 に現われている。この構造が錯体(X)をあらわすもう一つの特徴は、

$\text{>C}(\text{OR})\text{<}_{\text{H}}$ 結合のORのプロトンが 5.40 に共鳴することである。また錯体(III)の NH_2 のシグナルは 4.22 に共鳴するが、錯体(X)では 4.46 に共鳴し高磁場にシフトする。この理由は隣接する $\text{>C}(\text{OR})\text{<}_{\text{H}}$ 結合のために $\text{>C}(\text{NH}_2)\text{<}_{\text{OR}}$ 結合の NH_2 基が影響を受けているためである。

錯体(X)は錯体(X)とくらべ、a-H 1.93, b-H 3.30, c-H 1.73 と高磁場にシフトする。これらのスペクトルは錯体(X)をメタノリック KOCD_3 溶媒中に一週間放置した状態を示す。この状態の錯体のスペクトルには NH_2 のシグナルが現われない。これは、隣接する $\text{>C}(\text{OCH}_3)\text{<}_{\text{H}}$ 結合を作るときに、 $\text{>C}(\text{NH}_2)\text{<}_{\text{OCH}_3}$ 結合の OCH_3 基が脱離して $\text{>C}-\text{NH}_2$ 結合を作ったためと考えることができる。さらに特徴的なシグナルは $\text{>C}(\text{OR})\text{<}_{\text{H}}$ 結合のORのプロトンの共鳴が 5.38 に現われる。これは錯体(X)の $\text{>C}(\text{OR})\text{<}_{\text{H}}$ 結合のORのプロトン 5.40 よりも低波数にシフトしている。このシフトの理由は、隣接する NH_2 基のために結合が強くなったためと考察することができる。これは明らかに錯体(III)の出現を意味する。メタノール中のp-ニトロアニジンは a-H 2.03, b-H 3.28, NH_2 5.18 である。これらのシグナルは a-H 以外はすべて低磁場にシフトしている。 $\text{>C}(\text{OR})\text{<}_{\text{H}}$ 結合のRのプロトンのシグナルは消失して $\text{>C}-\text{OR}$ 結合のORのプロトンが 6.04 に共鳴している。これらの理由から 錯体(X)がp-ニトロアニジンに近いシグナルを示し、錯体(X)が錯体(X)に近いシグナルを示すことが理解できる。

(図9)

図9に一週間放置後のメタノリック KOCD_3 中の錯体のスペクトル錯体(X)を示したが、さらに長時間放置した一ヶ月後のメタノリック KOCD_3 中の錯体のスペクトルを示す。このスペクトルの特徴は錯体(X)と異なり、 $\text{>C}(\text{OR})\text{<}_{\text{H}}$ 結合の環プロトン 1.73 のシグナルは消失して 3.10 に強いシグナルが現われ b-H のシグナルとなり、その両側に 2.73 と 3.40 に三重線のシグナルをもち、この3つのグループは b-H 3.08 の環プロトンのシグナルとして共鳴する。 NH_2 のプロトンは 4.45 に共鳴し、 $\text{>C}(\text{OR})\text{<}_{\text{H}}$ 結合のORのプロトンは 5.40 に共鳴する。このことから錯体(X)がp-ニトロアニジンに近い構造をとったスペクトルであることが理解できる(図10)。

錯体(V)のスペクトルの特徴は、 $\text{>C}(\text{OR})\text{<}_{\text{H}}$ 結合の環プロトンの 1.75 のシグナルである。このシグナルは、錯体(V)になると低磁場にシフトし 2.23 に共鳴する。もう一つの特徴は p-位の $\text{>C}(\text{OR})\text{<}_{\text{H}}$ の結合であり、錯体(V)ではこの結合の環プロトンが 5.38 に、錯体(V)では 5.35 に

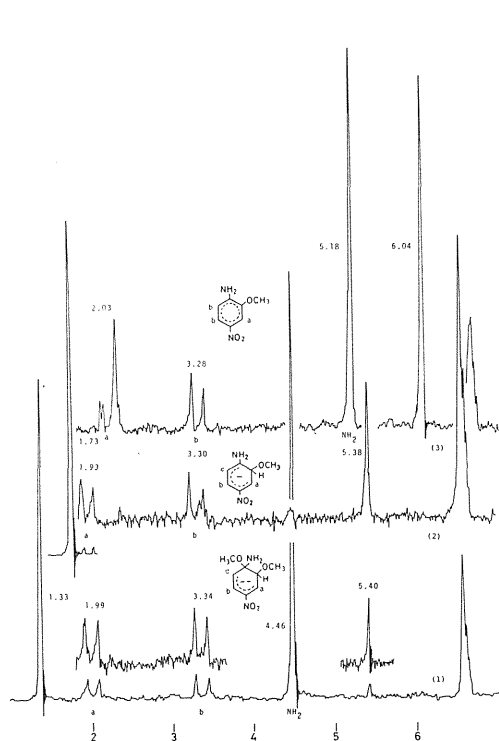


Fig. 9 The ^1H NMR spectra of Meisenheimer type complexes in methanolic KOCD_3 .

- (1) A methanolic KOCK_3 solution of Potassium 1-amino-1-methoxy-4-nitrocyclohexadienate.
- (2) A week after preparation.
- (3) A CD_3OD solution of p-Nitroanisidine.

共鳴する。このシグナルは錯体(V)の方が強いシグナルを示し、 $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ 結合中の OCH_3 基の脱離が、 $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ 結合のRのプロトンに影響を与えていることを意味する(図11)。

錯体(II)のスペクトルはa-H 1.99, b-H 2.58, c-H 3.14であり、 NH_2 は4.24~4.22に強い吸収帯を示す。¹³⁾この錯体をメタノリック KOCD_3 に溶解して ^1H NMRスペクトルを測定したところ興味ある結果が得られた。錯体(II)から錯体(III)に構造が移る証しとして、特徴のあるシグナルが1.14に共鳴することである。このシグナルは $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ 結合の環プロトンであり、この結合のORのプロトンは5.40に共鳴する。a-H 2.04, b-H 2.88 c-H 3.55に共鳴し、環プロトンのシグナルは、錯体(III)にくらべて低磁場にシフトする。また NH_2 のプロトンは、4.48に共鳴し高磁場にシフトする。

錯体(IV)の $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ 結合の環プロトンのシグナルは

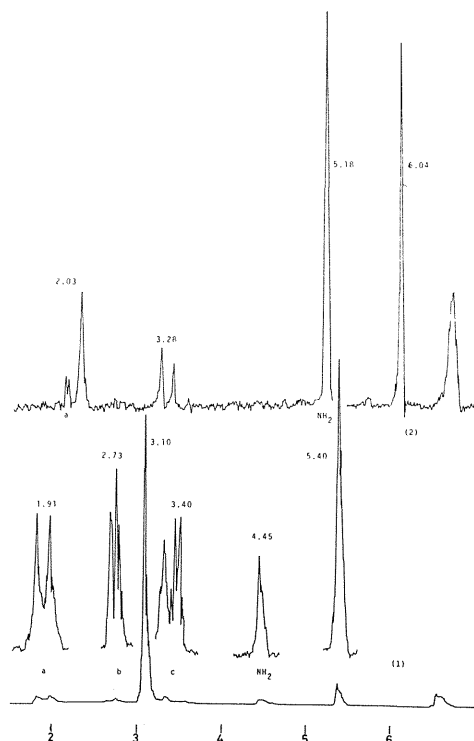


Fig. 10 The ^1H NMR spectra of Meisenheimer type complexes in methanolic KOCD_3 .

- (1) A methanolic KOCD_3 solution of Potassium 1-amino-1-methoxy-4-nitrocyclohexadienate (a month after preparation).
- (2) A CD_3OD solution of p-Nitroanisidine.

1.63に共鳴し、この結合のORのプロトンは5.35に共鳴する。環プロトンのシグナルはa-H 2.76, b-H 3.40, c-H 3.88に現われ、高磁場にシフトする。 NH_2 のプロトンは4.46に共鳴して、錯体(III)の構造は次のように示される(図12)。



錯体(IV)¹⁴⁾の環プロトンはa-H 2.01, b-H 3.35に共鳴し、 NH_2 のシグナルは4.42に共鳴する。この錯体(IV)をメタノリック KOCD_3 に溶解してスペクトルを測定した結果、 $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ の環プロトンは1.71に共鳴し、この結合のORのプロトンは5.40に共鳴した。環プロトンのa-Hは1.95にb-Hは3.29にシグナルが現われ低磁場にシフトする。 NH_2 のシグナルは4.46に現われ高磁

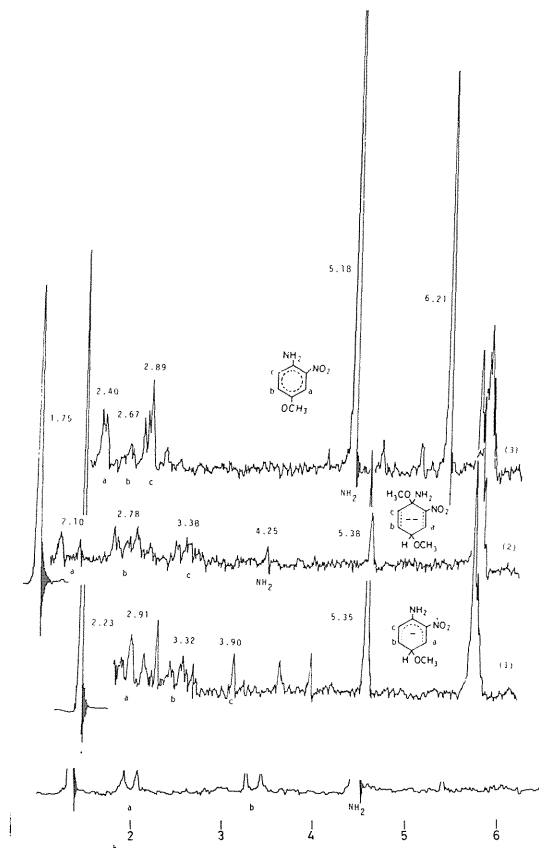
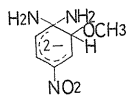


Fig. 11 The ^1H NMR spectra of Meisenheimer type complexes in methanolic KOCD_3 .

- (1) A methanolic KOCD_3 solution of Potassium 1-amino-1-methoxy-2-nitrocyclohexadienate (a few hours after preparation).
- (2) Immediately after preparation.
- (3) A CD_3OD solution of *o*-Nitroanisidine.

場にシフトする。このシグナルのシフトから錯体(IV)は錯体(V)に変化したものと推定し、次のような構造を与えることができる(図13)。



2.3.2 ^{13}C NMR スペクトルと構造

錯体(IV)¹⁵⁾をさらに確実に検討する目的で ^{13}C NMR スペクトルを測定した結果、 ^1H NMR スペクトルには現われない次のようなことが明らかになった。錯体(IV)にとってもっとも特徴的なシグナルは、 $\text{C}=\text{NH}_2$ 結合を示すことと $\text{C}=\text{OR}$ を示すことである。これらのシグナルは

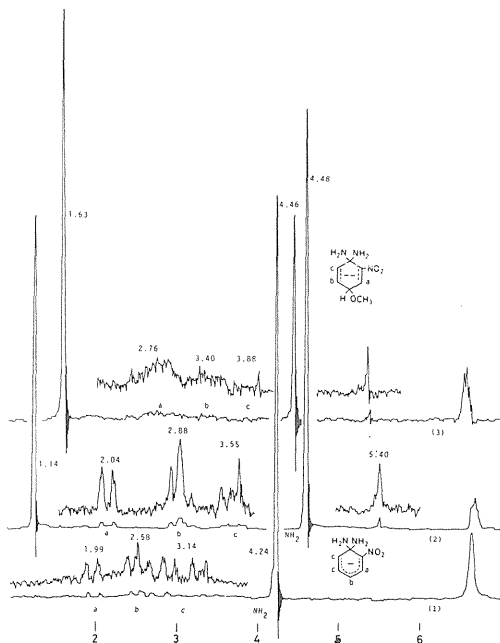


Fig. 12 The ^1H NMR spectra of Meisenheimer type complexes in methanolic KOCD_3 and DMSOd_6 .

- (1) A DMSOd_6 solution of Potassium 1,1-diamino-2-nitrocyclohexadienate.
- (2) A methanolic KOCD_3 solution of Potassium 1,1-diamino-2-nitrocyclohexadienate.
- (3) A few days after preparation (methanolic KOCD_3).

$f-c$ として与えられ $\delta=147.92$ に共鳴し、もう一方は $e-c$ として $\delta=98.18$ に共鳴する。溶媒としての KOCD_3 は $\delta=48.84$ に現われ、 $\text{C}=\text{OR}$ 結合の $\text{C}-\text{OR}$ のシグナルは $\delta=54.56$ に共鳴する。これらの事実から、錯体(IV)がもっとも妥当な構造であると言える(図14)。

2.3.3 ^{14}N NMR スペクトルと構造

Meisenheimer 型錯体 1-クロロ-1-メトキシ-2,4,6-トリニトロシクロヘキサジエネートの陽イオンによる影響を受けた σ 陰イオン錯体中の NO_2 基の挙動を ^{14}N NMRを使用して求めた結果、陽イオンの分子量の大きいほど低磁場にシフトすることが明らかとなった。すなわち $\delta=1035.89$ は C_5^+ イオンの影響を受けた NO_2 基であり、 $\delta=1039.40$ は NR_4^+ イオンの影響を受けた NO_2 基である。これらのシフトから NR_4^+ イオンの方が錯体が安定に存在することが明らかであり、錯陰イオンと陽イオンの分子量が同じ大きさになるほど錯体の安定

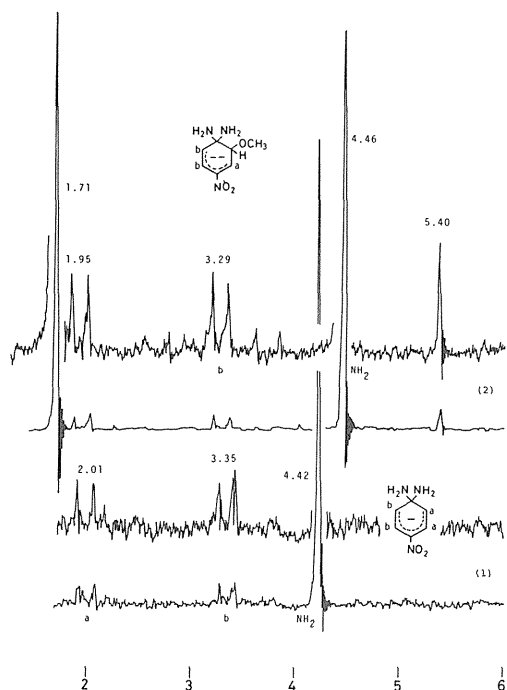


Fig. 13 The ^1H NMR spectra of Meisenheimer type complexes in methanolic KOCD_3 and DMSO-d_6 .

- (1) A DMSO-d_6 solution of Potassium 1,1-diamino-4-nitrocyclohexadienate.
- (2) A methanolic KOCD_3 solution of Potassium 1,1-diamino-4-nitrocyclohexadienate.

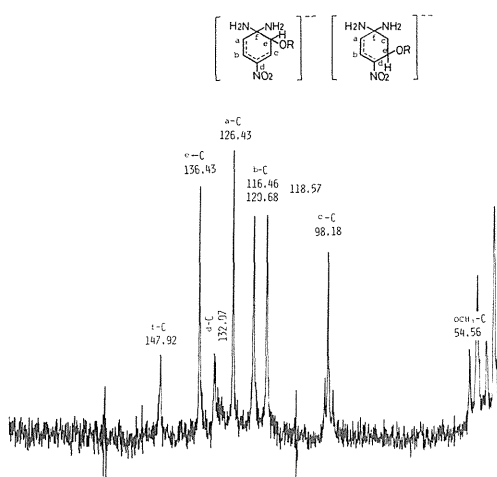




Fig. 14 A ^{13}C NMR spectrum of Meisenheimer type complex in methanolic KOCH_3 .

性が得られることが確認された(表3)。

Table 3 The relation between ^{13}C , ^{14}N NMR spectra and its shifts of NO_2 groups obtained by the cations of Meisenheimer complexes.

Compounds	NO_2	a-C	b-C	c-C	d-C	e-C	cation ion. wt
	1035.89	127.4	141.8	154.6	28.23	77.77	132.9
	1039.40	127.4	143.0	154.7	28.23	77.76	150.2

結論

Meisenheimer 型錯体の溶媒による反応規制と立体選択性の研究から, 次のような結果が得られた。① Meisenheimer 型錯体は, 出発系から生成系に移るときの攻撃試薬はイオン対として反応する。② o-位と p-位の NO_2 基の影響は $\text{o/p} \approx 2.6$ の速度定数の値の違いから o-位の反応が速いことが, 接触イオン対による立体選択性の説明となる。

溶媒和による反応規制は, 溶質と溶媒間の相互作用が出发系の溶質と溶媒の相互作用により, 攻撃するイオン対の核置換反応に大きく寄与することが反応規制となった。

立体選択性は電子吸引性基の数と位置の違いにより, それぞれメタノール, ベンゼン, メタノリック KOCH_3 , ジクロロメタンと溶媒が異なり, それぞれが溶媒和することにより, 錯体の安定度に大きく寄与することが解明された。(中部化学関係学協会第10回秋季大会にて発表)

参考文献

- 1) J. Meisenheimer, *Ann. Chem.*, **323**, 205 (1902).
- 2) E. C. Bergmann, S. Pinchas, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **71**, 161 (1952).
- 3) M. J. Strauss, *Chem. Rev.* **70**, 667 (1970).
- 4) S. Ohsawa, H. Nagaue, *Nippon Kagaku Kaishi*, **79** (1974).
- 5) K. A. Kovar, *Archiv. Pharm.*, **307**, 100 (1974).
- 6) F. Del Cima, G. Biggi, F. Pietra, *J. Chem. Soc., Perkin II* 1973, 55.
- 7) M. Tsuboi, *Kagaku no Ryoiki*, **7**, 611 (1953).
- 8) M. J. Kamlet, R. R. Minesinger, E. G. Kayser, *J. Org. Chem.*, **36**, 3852 (1971).
- 9) M. J. Kamlet, R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*,

- 98, 377 (1976).
- 10) R. W. Taft, D. Gurka, et al., J. Amer. Chem. Soc., 91, 4801 (1969).
- 11) R. W. Taft, M. J. Kamlet, J. Amer. Chem. Soc., 98, 2886 (1976).
- 12) T. Yokoyama, R. W. Taft, M. J. Kamlet, J. Amer. Chem. Soc., 98, 3233 (1976).
- 13) S. Ohsawa, Nippon Kagaku Kaishi, 1486 (1973).
- 14) S. Ohsawa, Nippon Kagaku Kaishi, 456 (1976).
- 15) S. Ohsawa, M. Takeda, J. Faculty Engineer. Ibaraki Univ., 10, Vol. 26 (1978).
- 16) R. Foster, R. K. Mackie, J. Chem. Soc., 3796 (1963).
- 17) H. Hosoya, M. Hosoya, S. Nagakura, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 12, 117 (1968).
- 18) R. Foster, C. A. Fyfe, Tetrahedron, 21, 3363 (1965).
- 19) S. Sekiguchi, Chem. Org. Synth., Vol. 36, No. 8, 2 (1978).
- 20) S. Ohsawa, M. Takeda, J. Faculty Engineer. Ibaraki Univ., Vol. 25, 102 (1977).
- 21) S. Ohsawa, M. Takeda, Presented at the 10th Annual Meeting of the Relation between CHUBU Chemical Society of Japan, Hamamatsu, Autumn, 1979.