

含酸素有機硫黄化合物の ^{13}C -核磁気共鳴化学シフトの図表化と構造解析への応用

佐藤 宗衛^{®*} , 永田 親清^{**} , 田中 誠之^{***}

(1985 年 1 月 11 日受理)

^{13}C -核磁気共鳴 (NMR) スペクトル法による含酸素有機硫黄化合物の構造解析を新たに検討するため、スルホン、スルホン酸及びその塩、スルホニルクロリド、スルトン、スルタムなどの各種タイプの有機硫黄化合物の ^{13}C -NMR スペクトルを測定するとともに、関連文献からのデータも収集した。硫黄原子に対する α 位炭素の ^{13}C -化学シフトを硫黄化合物の構造タイプ及び炭素の種類に類別して ^{13}C -化学シフト図表を作成し、構造とこれら化学シフトとの関連性を考察した。 ^{13}C -化学シフトは有機硫黄化合物の構造のタイプ及び炭素の種類によって特徴的な分布を示し、 ^{13}C -化学シフト図表はこの種化合物の構造解析に有用であることが分かった。又、データ数の多い化合物については、隣接基効果 (β 位, γ 位) を考慮した更に詳細な化学シフト図表も作成した。これらの図表を巧みに利用することにより、実際の試料に含まれる有機硫黄化合物の構造解析が可能であることが分かった。

1 緒 言

硫黄原子は数種の原子価を取り得るため、非常に複雑で多種多様の有機硫黄化合物を生じる。この中で、硫黄-酸素結合を有するスルホン、スルホキシド、スルホニルハライド、スルホン酸及びその誘導体などの含酸素有機硫黄化合物は医薬品、農薬、界面活性剤、染料などの原料や中間体として化学工業的に重要なため、我が国に単一の化合物から複雑な組成より成る調製品まで、多量に輸入されている。

これまで、これら化合物の分析は各試料の性状に応じて、赤外分光法、プロトン核磁気共鳴法、紫外、可視吸収スペクトル法などの構造解析法に、各種クロマトグラフィを併用して検討し、総合的に判断している^{1)~3)}。しかし、これらの方法によっても、構造及び組成的に複雑なものが多い有機硫黄化合物の分析は必ずしも満足すべき結果が得られていない。 ^{13}C -NMR 法は、有機化合物の骨格構造に関し、より直接的な知見が得られるため、構造解析法としての体系化が進み利用しやすくなっ

ている⁴⁾。この中で、有機硫黄化合物の ^{13}C -NMR スペクトルも一部の化合物について断片的に報告^{5)~9)}され、図表化もなされているが¹⁰⁾、含酸素有機硫黄化合物について系統的に整理した報告は見られない。

本報告では、含酸素有機硫黄化合物の構造解析をより容易に行うために、各種有機硫黄化合物の ^{13}C -NMR スペクトルを測定するとともに、文献^{5)~10)}からのデータをも補充して官能基別シフト図表を作成し、更に、実際試料の構造解析に応用し、良好な結果を得たので報告する。

2 実験方法

2.1 試 料

本研究で取り扱った有機硫黄化合物は、含酸素有機硫黄化合物である各種脂肪族及び芳香族のスルホキシド類 4 種、スルホン類 20 種 (うち文献⁵⁾⁹⁾からのデータ 12 種)、スルホニルクロライド 8 種 (うち文献⁹⁾からのデータ 3 種)、スルホン酸及びその塩 25 種 (うち文献⁷⁾⁹⁾からのデータ 6 種)、スルトン 2 種、スルタム誘導体 6 種 (うち文献⁸⁾からのデータ 4 種) などである。測定試料はいずれも試薬 1 級以上又はそれと同等の規格を有するもので、東京化成工業製、Aldrich 社及び和光純薬工業製のものを使用した。

2.2 装置及び測定法

^{13}C -NMR スペクトルの測定は日立 R-26 型 FT ^{13}C -

* 東京税関輸入部分析室：108 東京都港区港南 5-5-30

** 芝浦工業大学工業化学科：108 東京都港区芝浦 3-9-14

*** 東京大学工学部工業化学科：113 東京都文京区本郷 7-3-1

NMR 専用装置 (10 MHz) 及び日本電子製 FX-90Q (22.5 MHz) を用い, 試料濃度 (20~30 %) に調製した重クロロホルム又は重水溶液についてプロトンデカップリング法で行った. 化学シフトはテトラメチルシラン (TMS) 又は 2,2-ジメチル-2-シラペンタン-5-スルホン酸ナトリウム塩 (D. S. S.) からのシフト値を測定した. 二次基準としてベンゼンの 128.5 ppm, ジオキサンの 67.4 ppm のシグナルを用いた. TMS 基準以外のデータはすべて TMS 基準に換算した. なお, シグナルの帰属はオフレゾナンスデカップリング法, 非 NOE モードにおけるシグナル強度及び類似化合物のデータを併用して行った.

3 結果及び考察

3.1 含酸素有機硫黄化合物の ^{13}C -NMR 化学シフトとその図表化

含酸素有機硫黄化合物の中で, 化学工業の原料並びに反応中間体として比較的輸入事例の多いスルホキンド, スルホン, スルホニルクロリド, スルホン酸とその塩, スルトン及びスルタム誘導体などの ^{13}C -NMR スペクトルを測定するとともに, 文献からもデータを収集し

た.

次に, これら化合物の ^{13}C -化学シフトを構造タイプ別に分類し, 実用的な ^{13}C -化学シフト図表を作成するとともに, 化学構造と ^{13}C -化学シフトとの関連性について考察した. すなわち, これら化合物の硫黄原子に対する α 位炭素を 1 級炭素, 2 級炭素, 3 級炭素及び 4 級炭素に類別し, 更に, データ数の多い 2 級炭素, 3 級炭素については各系列化合物ごとに β 位の原子及び原子団の隣接基効果も考慮して詳細なシフト図表を作成した.

Fig. 1 は, 各種有機硫黄化合物の硫黄原子に対する α 位におけるメチル, メチレン, メチン及び第 4 級炭素の ^{13}C -化学シフトを系統的に分類整理したものである.

Fig. 1 から明らかなように, 含酸素有機硫黄化合物の ^{13}C -化学シフトとスルフィド, ジスルフィドのような非含酸素有機硫黄化合物の ^{13}C -化学シフトとの間には明りょうな差 (含酸素有機硫黄化合物の ^{13}C -化学シフトは酸素原子の誘起効果によりスルフィド及びジスルフィドの対応する炭素の化学シフトより低磁場側で共鳴する) があり, 後で詳細に述べるように, 構造タイプ別

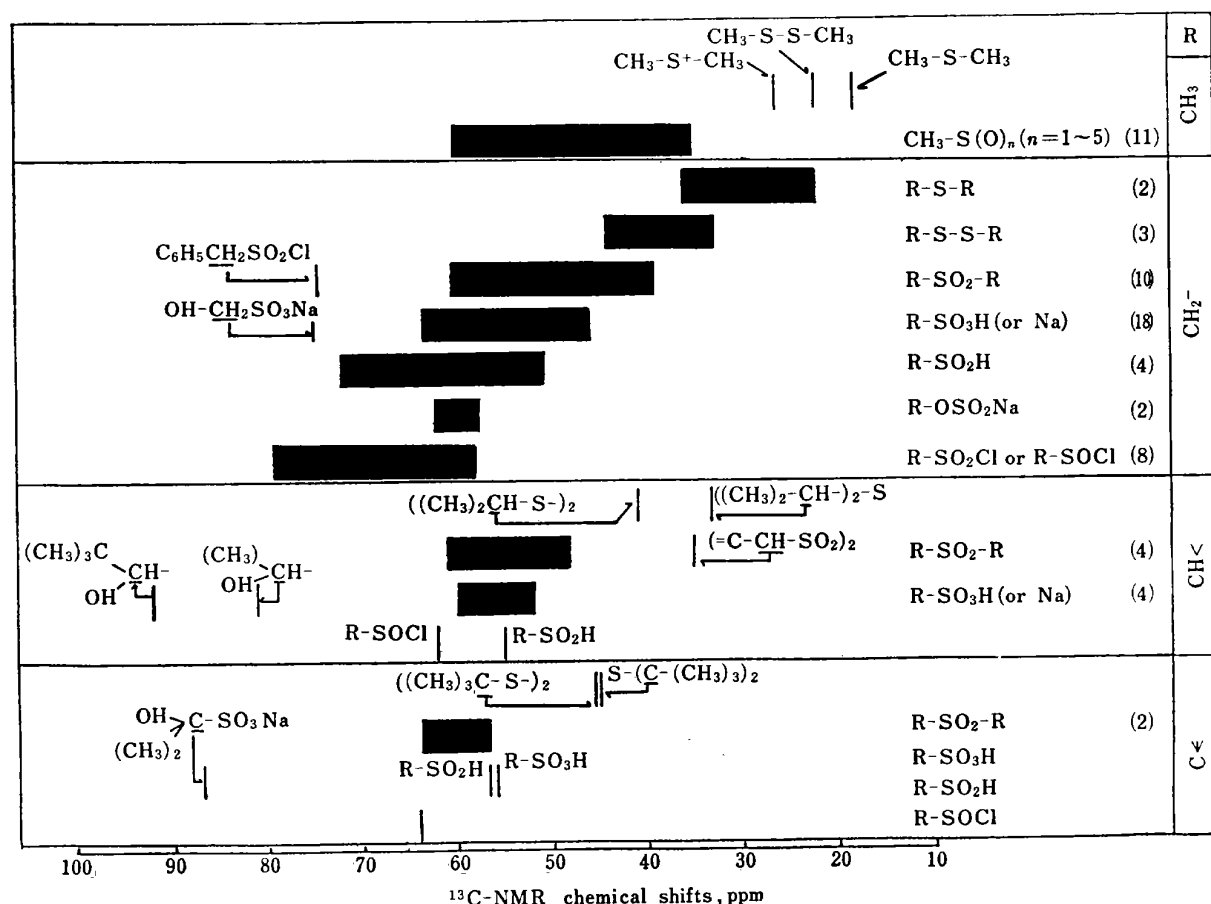


Fig. 1 Graphical representation of ^{13}C -NMR chemical shifts for the alkane carbons at α -position classified according to the chemical structure of organosulfur compounds

The number in parentheses denotes the number of data.

に特徴的に分布している。

3.1.1 含酸素有機硫黄化合物のメチル炭素の化学シフト Fig. 1 に示されるように含酸素有機硫黄化合物のメチル炭素の化学シフトは構造のタイプにより 37~60 ppm の範囲にあるが、Fig. 2 はこれら化合物におけるメチル炭素の ^{13}C -化学シフトを構造タイプとの関連で示したものである。Fig. 2 から分かるように、これら化合物のメチル炭素の化学シフトは硫黄原子の原子価及び酸素原子との結合状態の違いを反映し、高磁場側からスルホン酸エステル、スルホン酸塩、スルホキシド、スルホン類、スルフィオン酸、亜硫酸エステル、スルフィニルクロリド、硫酸エステル塩及び硫酸エステルの順に低磁場側で共鳴する。又、同じスルホン系化合物 ($-\text{SO}_2-$) でも、硫黄原子に結合する官能基の種類 (メチル基、アミノ基、ハロゲン原子) によりメチル炭素の化学シフトは変化し、これらの官能基が SO_2 結合を通じてメチル炭素の化学シフトに影響を与えることが分かる。従って、Fig. 2 の化学シフトより有機硫黄化合物のメチル誘導体におけるタイプ判別が可能と考えられる。

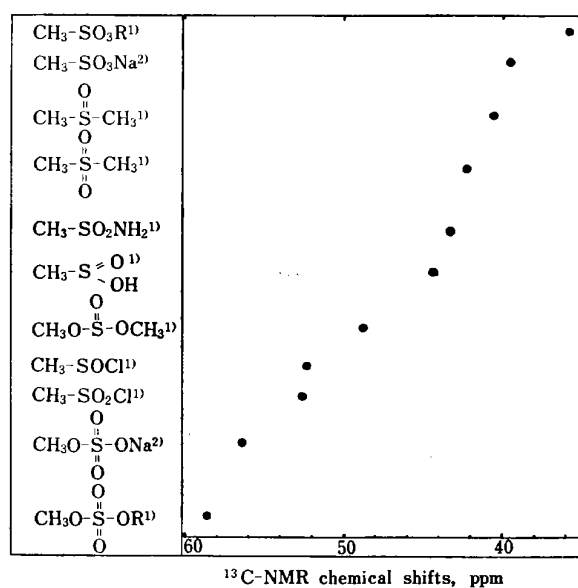


Fig. 2 ^{13}C -NMR chemical shifts of CH_3 carbons at α -position in oxygen-containing organosulfur compounds

Solvent: CDCl_3 for 1), D_2O for 2), Internal standard: TMS or Dioxane, Concentration: 20~40 %

3.1.2 含酸素有機硫黄化合物のメチレン炭素の ^{13}C -化学シフト Fig. 1 のシフト図表から明らかなように、含酸素有機硫黄化合物の硫黄原子に対する α 位 CH_2 炭素の化学シフトは、スルフィド、ジスルフィド

の CH_2 炭素のものより低磁場側で共鳴し、又、硫黄-酸素の結合様式及び隣接基の種類により 40~80 ppm の範囲で変化している。化学シフトの順序は少数の化合物を除き、高磁場側からスルホン、スルホン酸 (又はその塩)、スルフィオン酸、亜硫酸エステル及びスルホニルクロリド (又はスルフィニルクロリド) の順となっている。この中で、工業的に重要と思われ、かつシフト幅が広いスルホン酸塩について、隣接基効果を考慮した更に詳細なシフト図表を作成し、Fig. 3 に示した。脂肪族スルホン酸塩の CH_2 炭素は β 位隣接基がアセチレン結合炭素を除き、ほぼ 1 級炭素、2 級炭素、3 級炭素及び 4 級炭素の順に低磁場側にシフトする。Fig. 1 に示したように、OH 基が隣接した場合の CH_2 炭素は 75 ppm と著しく低磁場側で共鳴する。又、 β 位の官能基が同じ 2 級炭素でも、 γ 位の官能基の種類により α 位 CH_2 炭素は低磁場側にシフトしており、 α 位 CH_2 炭素の化学シフトは隣接する β 位官能基のみならず、 γ 位官能基の種類によっても影響されることが分かる。このことは、この系列の α 位 CH_2 炭素の化学シフトを知ることにより β 位官能基の種類を推定でき、更に、 γ 位官能基の種類もある範囲に限定して類推することも可能と考えられる。そのような観点から、この図表はこの系列の硫黄化合物の構造解析法として有用と思われる。なお、スルホン酸とスルホン酸塩との間における ^{13}C -化学シフトは顕著な差はないが、後者が前者に比較して、わずかに低磁場シフトする傾向がみられた。

3.1.3 スルホン誘導体の ^{13}C -化学シフト Fig. 4

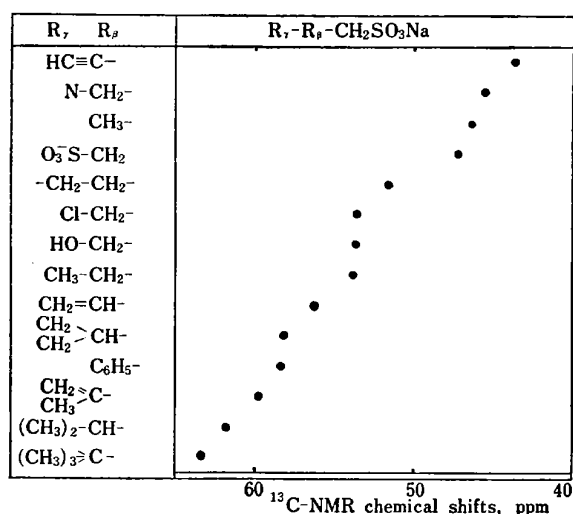


Fig. 3 Effects of substituents at β - and γ -positions on ^{13}C -NMR chemical shifts of α - CH_2 carbon in $\text{R}_\gamma-\text{R}_\beta-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (or, H)

Solvent: D_2O , Concentration: 20~40 %, Internal standard: TMS or dioxane

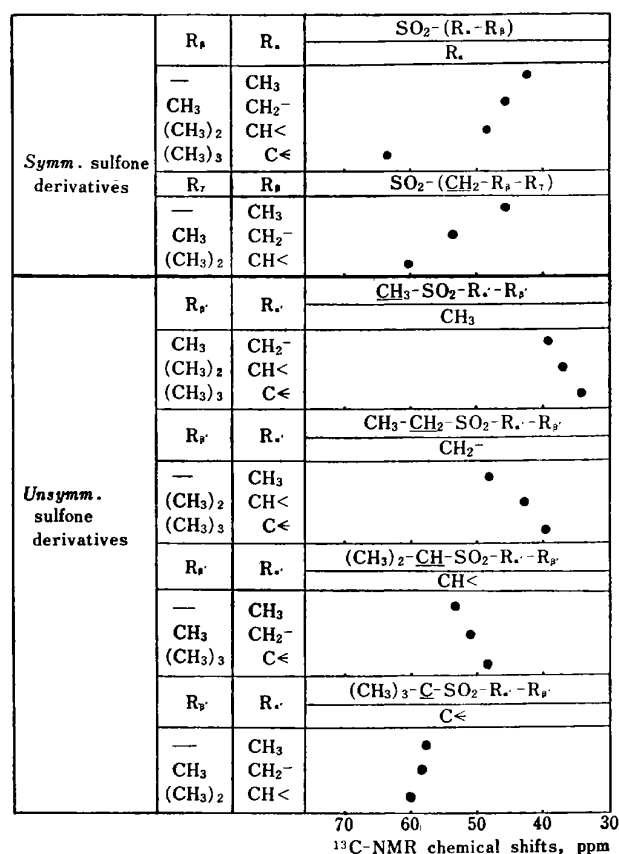


Fig. 4 ^{13}C -NMR chemical shifts of alkyl sulfone derivatives

Solvent: DMSO- d_6 or CDCl_3 , Internal standard: TMS

はスルホン誘導体の α 位炭素の化学シフトを示したものである。スルホン誘導体は置換基の種類, スルホンの数などにより対称型, 非対称型, 鎖式型, 環式型, モノ, ジスルホン型など種々のタイプが存在するが, ここでは一般的なモノスルホンの対称型及び非対称型を中心に整理した。対称型モノスルホンのスルホン基に隣接する α 位炭素の化学シフトはメチル, メチレン, メチンの順に 42 ppm 付近から約 3 ppm ずつ低磁場側にシフトし, 4 級炭素は著しい低磁場側 (64 ppm 付近) で共鳴する。又, CH_2 炭素の化学シフトは β 位炭素の種類により 45~60 ppm 付近に示し, β 位炭素が 1 級炭素, 2 級炭素, 3 級炭素に移行するに伴い約 6~8 ppm 程度ずつ低磁場側にシフトしている。一方, 非対称型モノスルホンの α 位炭素の化学シフトは隣接基のみならず, SO_2 結合を通じてアルキル基の種類によっても変化を受ける。例えば, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{R}_{\alpha'}$ のメチル炭素の化学シフトは $\text{R}_{\alpha'}$ が CH_3 炭素の場合, 42.3 ppm であるのに対し, CH_2 炭素では 37.1 ppm, 4 級炭素では 34.2 ppm と 1 級炭素から 4 級炭素に移行するに伴い高磁場側にシフトする。この傾向は, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{R}_{\alpha'}$ の CH_2 炭素及び

$(\text{CH}_3)_2\text{CHSO}_2\text{R}_{\alpha'}$ の CH 炭素についても同様である。一方, $(\text{CH}_3)_3\text{C-SO}_2\text{R}_{\alpha'}$ の 4 級炭素の化学シフトは, 1 級~3 級炭素の場合と異なり, $\text{R}_{\alpha'}$ が 1~4 級炭素に移行するに伴い低磁場側にシフトしている。これは, 非対称型スルホン $\text{R}_{\beta}\text{-R}_{\alpha}\text{-SO}_2\text{-R}_{\alpha'}$ において, SO_2 に隣接するアルキル炭素核 (R_{α}) の化学シフトは同一炭素核の場合, 隣接する官能基 (R_{β}) のみならず SO_2 をはさむ官能基 ($\text{R}_{\alpha'}$) の種類によっても影響されることを示し, 両官能基のアルキル炭素核に対する相対的な電子的効果の寄与の程度によって支配されることを示している。すなわち, Fig. 4 においては, CH_3 炭素, CH_2 炭素及び CH 炭素は隣接するアルキル基 (R_{β}) の低磁場シフトの効果よりも SO_2 をはさむアルキル基 ($\text{R}_{\alpha'}$) による高磁場シフトの相対的寄与が大きいために高磁場側にシフトし, 一方, 4 級炭素では隣接するアルキル基 (R_{β}) の低磁場側への誘起効果が相対的に大きいために低磁場側にシフトするものと考えられる。このように, スルホン結合に隣接するアルキル炭素の化学シフトは隣接基の種類及び構造のタイプによって異なることから, その化学シフトを知ることにより, 隣接基の種類及び構造のタイプを予測することが可能と考えられる。

3.1.4 スルトン及びスルタム系化合物の ^{13}C -化学シフト

Fig. 5 は環式含酸素有機硫黄化合物であるスルトン及びスルタム誘導体に関する ^{13}C -化学シフトを整理したものである。Fig. 5 から分かるように, 5 員環スルトン(2)及び6員環スルトン(7)並びに5員環スルタム(3)及び6員環スルタム(8)の SO_2 に隣接する α 位 CH_2 炭素の化学シフトは, いずれも, ピロリジン(1)及びピペリジン(6)の対応する α 位 CH_2 炭素に比較して低磁場側で共鳴する。スルタム誘導体(3)~(5), (8)~(10)の α 位 CH_2 炭素の化学シフトは窒素原子に結合する置換基の種類によってほとんどシフトの差がないが, 窒素原子に隣接する γ 位 (5 員環) 及び δ 位 (6 員環) CH_2 炭素の化学シフトは窒素原子に結合する置換基により影響される。スルトン(2)及び(7)の酸素原子に隣接する γ 位 CH_2 炭素 (5 員環) 及び δ 位 CH_2 炭素 (6 員環) の化学シフトは酸素原子の誘起効果によりスルタム誘導体のものより著しく低磁場側で共鳴する。又, 5 員環と 6 員環の α 位及び β 位 CH_2 の化学シフトを比較すると, 置換基がない場合, 6 員環の α 位及び β 位 CH_2 炭素の化学シフトのほうが, 5 員環のものより低磁場シフトする傾向がみられた。

3.1.5 芳香族有機硫黄化合物の ^{13}C -化学シフト

Fig. 6 は各種芳香族有機硫黄化合物 (芳香環に他の置

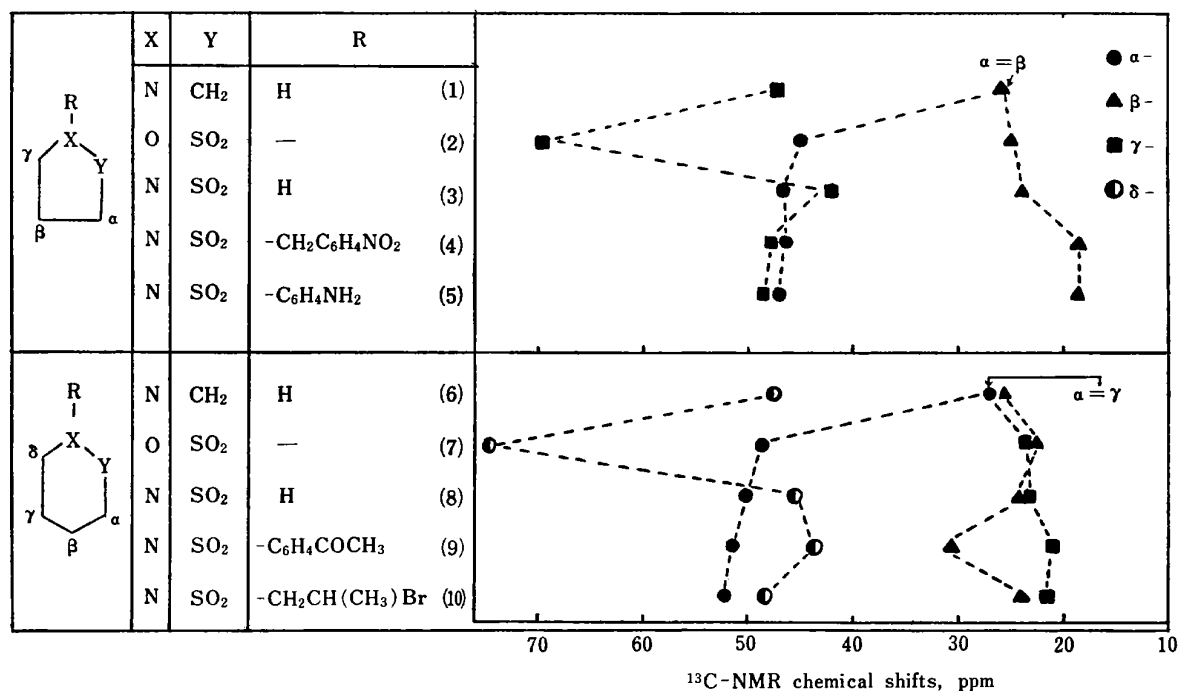


Fig. 5 ^{13}C -NMR chemical shifts of CH_2 carbons in some sultone and sultam derivatives

(1) : Pyrrolidine, (2) : Five-membered ring sultone, (3)~(5) : Five-membered ring sultam and its derivatives, (6) : Piperidine, (7) : Six-membered ring sultone, (8)~(10) : Six-membered ring sultam and its derivatives; Solvent : CDCl_3 or $\text{DMSO}-d_6$, Internal standard : TMS, Concentration : about 20~40 %

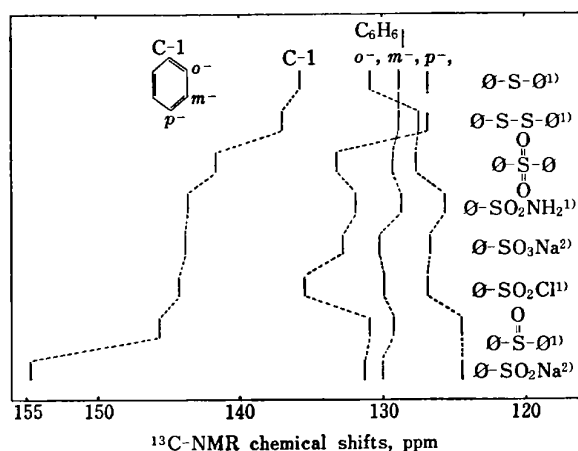


Fig. 6 ^{13}C -NMR chemical shifts of aromatic ring carbons in organosulfur compounds

Solvent : CDCl_3 for 1), D_2O for 2), Concentration : about 20~40 %, Internal standard : TMS or Dioxane

換基がない場合) の ^{13}C -化学シフトを示したものである。芳香族有機硫黄化合物における C_1 炭素, o -位, m -位, p -位炭素の化学シフトは構造のタイプにより異なっている。すなわち, 芳香族硫黄化合物の C_1 炭素は, ベンゼン炭素に比較して, いずれも低磁場側で共鳴し, スルフィド, ジスルフィド, 含酸素硫黄化合物の順に低磁場側にシフトしている。 C_1 炭素の化学シフトは構造のタイプにより 135~155 ppm の範囲にある。又,

o -位, m -位, p -位の炭素は, スルフィドでは p -位, m -位, o -位の順に, ジスルフィドの場合には p -位, o -位, m -位の順に低磁場シフトしているのに対し, 含酸素硫黄化合物ではすべて o -位, m -位, p -位の順に低磁場側にシフトしている。

なお, 含酸素硫黄化合物の p -位環炭素の化学シフトはベンゼン炭素よりも低磁場側で共鳴するが, o -位炭素の化学シフトは高磁場側で共鳴する。これは, ニトロベンゼンの環炭素の ^{13}C -化学シフト¹¹⁾ と類似しており, SO , SO_2 , SO_3 結合は芳香環に対して電子吸引的に作用して, p -位炭素の電子密度を減少させ, 低磁場シフトを誘起するものと考えられる。従って, 芳香族有機硫黄化合物の C_1 炭素及び他の環炭素の ^{13}C -化学シフトはその構造のタイプにより異なるため, 他の置換基がない場合には, この図表を利用することにより, 環炭素の帰属並びにタイプ判別が可能と考えられる。

3.2 実試料の構造解析への応用

3.1 で作成した ^{13}C -化学シフト図表並びに得られた知見を利用して実試料の構造解析を行った。この試料は繊維及び各種高分子品質改良剤として我が国に輸入された有機硫黄化合物で, 有機溶媒に不溶又は難溶であるが, 水に透明に溶解し, 強い酸性を示す。元素定性分析により, ヘテロ原子として硫黄原子及び窒素原子が検出

されるが, リン及びハロゲン原子類は検出されなかった. Fig. 7 はこの試料のプロトンデカップリング ^{13}C -NMR スペクトルを示したもので, Table 1 は赤外吸収スペクトルの主要吸収帯とその帰属並びに ^{13}C -NMR スペクトルの結果を示したものである. Table 1 の赤外の主要吸収帯から, この化合物には官能基として, アミド結合 (2級アミド), 不飽和結合 (アルケン), 短鎖ア

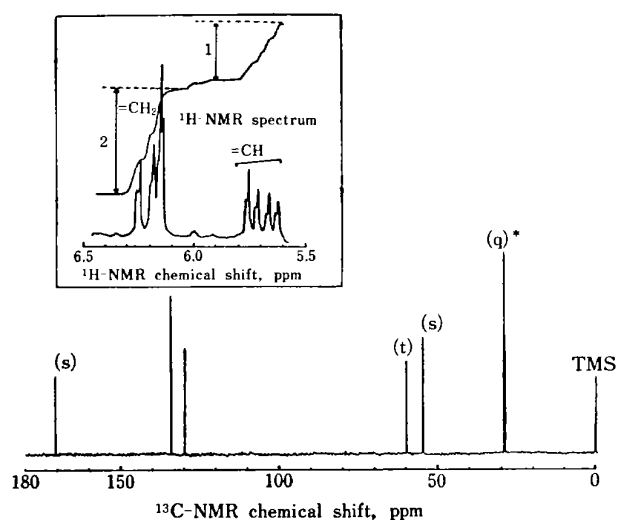


Fig. 7 ^{13}C -NMR and ^1H -NMR spectra of organosulfur compound imported as a textile and polymer additive

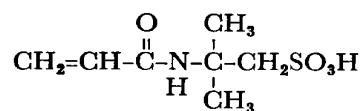
^{13}C -NMR spectrum; Proton decoupling method, Solvent: D_2O ; * The multiplet pattern measured by off-resonance decoupling method is given in parentheses.

Table 1 The data for infrared and ^{13}C -NMR spectra of organosulfur compound imported as a textile and polymer additive

Infrared spectrum ^{a)}		^{13}C -NMR spectrum ^{b)}		
Band/ cm^{-1}	Assignment	Signal, ppm	Rel. intensities	Assignment
3300	Amide νNH (s)	28.9 (q) ^{c)}	2.3	CH_3 ($\times 2$)
1660	Sec. Amide I (s)	54.6 (s)	1.2	-C-
1540	Sec. Amide II (s)	59.8 (t)	1.0 (base)	CH_2
3070	$\nu\text{CH}_2=$ (w)	129.3	1.1	$\text{CH}=$
3020	$\nu\text{CH}=$ (v. w)	133.5	1.8	$\text{CH}_2=$
1630 } 1610 }	$\nu\text{C}=\text{C}$ (s)	170.3(s)	0.9	$\text{C}=\text{O}$
990 } ~960 }	δCH (Alkene)			
2960 } ~2850 }	νCH_3 or CH_2			
1200	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$			
1060	$\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$			
640	δSO_2			

a) The sample was neutralized by 10% NaOH aqueous solution. The spectrum of solid sample was by a KBr disc method. b) The spectrum was measured by a non-NOE proton decoupling method. c) The alphabet in parentheses denotes the number of signals measured by an off-resonance decoupling method.

ルキル基及びスルホン酸基の存在が推定される. しかし, 赤外吸収スペクトルのみでは, これら官能基の結合様式に関する知見を得るのは困難である. そこで, ^{13}C -NMR スペクトルの知見を併用して考察した. まず, 29 ppm 付近のシグナルはオフレゾナンスデカップリング法で4本に分裂することから CH_3 炭素であるが, Fig. 2 の化学シフト図表から, スルホン酸基に隣接する α 位 CH_3 ではないことが予想できる. 54 ppm 付近のシグナルはオフレゾナンスデカップリング法でも分裂しないことから, 4級炭素に帰属され, この化合物には4級炭素を含むことが分かった. 59 ppm のシグナルはオフレゾナンスデカップリング法で3本に分裂するため CH_2 炭素であるが, Fig. 3 の化学シフト図表よりこの CH_2 炭素が SO_3 基に結合し, かつ, 隣接原子が3級又は4級炭素であることが推定できる. 又, 130 ppm 及び 133 ppm のシグナルはオフレゾナンスデカップリング法で明りょうな分裂線を示さないが, その化学シフト及び ^1H -NMR スペクトルでプロトン比がほぼ 1:2 であることから, それぞれ $\text{CH}=$, $=\text{CH}_2$ 炭素と帰属された. 更に, 170 ppm のシグナルはアミド結合のカルボニル炭素と帰属された. なお, 非核オーバーハウザー効果モード (非 NOE モード) により測定したこれらシグナルの相対強度は, Table 1 に示されるように, メチル炭素がわずかに多いほかは, 各炭素数にほぼ対応している. 以上の知見を総合的に, かつ合理的に説明しうる構造として次のような化合物が推定される.



2-アクリルアミド-2-メチル
プロパンスルホン酸

最後に, 本研究を行うに当たり, 装置の使用などについて種々御指導, 御助言いただいた大蔵省関税中央分析所の関係各位の方々並びに本論文を投稿するに際し, 御配慮いただいた東京税関輸入部関係各位の方々に深謝する.

文 献

- 1) 大饗 茂: “有機イオウ化合物, 下巻”, (1970), (化学同人).
- 2) 佐藤宗衛, 大城博伸, 田中誠之: 分化, **32**, 449 (1983).
- 3) 岡 恒, 小島次雄: 分化, **28**, 410 (1979).
- 4) 田中誠之編著: “有機化合物の構造決定法”, p. 33 (1981), (産業図書).
- 5) A. H. Fawcett, K. J. Ivin, C. D. Stewart: *Org. Magn. Reson.*, **11**, 360 (1978).
- 6) F. Freeman, C. N. Angeletakis: *Org. Magn. Reson.*, **21**, 86 (1983).

- 7) Y. Kosugi, H. Konishi : *Bunseki Kagaku*, **33**, E47 (1984).
- 8) M. Kausch, H. Dürr : *Org. Magn. Reson.*, **10**, 208 (1977).
- 9) Sadtler Research Laboratories : "*Sadtler ¹³C-NMR Standard Spectra*", Vol. 1~40 (1972~1983).
- 10) 永田親清, 斉藤 純, 田中誠之 : 分化, **26**, 64 (1977).
- 11) 田中誠之, 永田親清, 叶多謙蔵, 斉藤 純, 橋本茂, 清水靖男, 北沢英俊, 山口和夫訳 (G. C. Levy, G. L. Nelson 著) : "有機化学者のための炭素-13核磁気共鳴", 現代化学シリーズ55, p. 78 (1976), (東京化学同人).

☆

Graphic representation of ¹³C-nuclear magnetic resonance chemical shifts of oxygen-containing organosulfur compounds and its application to the structural analysis. Soei SATO*, Chikakiyo NAGATA**, and Shigeyuki TANAKA*** (*Tokyo Customs Laboratory, 5-5-30, Konan, Minato-ku, Tokyo, 108; **Department of Industrial Chemistry, Shibaura Institute of Technology, 3-9-14, Shibaura, Minato-ku, Tokyo, 108; ***Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113)

A new method for the structural analysis of oxygen-containing organosulfur compounds was examined by ¹³C-NMR spectroscopy. The ¹³C-NMR spectra were measured for organosulfur compounds of various types

such as sulfoxides, sulfones, sulfinic acids, sulfonyl chlorides, sulfonic acids and their salts, sulfuric acid ester compounds and sultam derivatives containing alkyl, alkenyl, alkynyl and aromatic ring groups. The spectra collected from literatures were also used. The ¹³C-chemical shifts of α -carbon adjacent to sulfur atom in organosulfur compounds were classified according to the structural types of the compounds and classes of carbon atoms of alkane(CH₃, CH₂, >CH-, >C-), alkene, aromatic ring types. The graphic representation for these data was carried out in view of the structural analysis of these compounds. The chemical shifts for α -carbon of oxygen-containing organosulfur compounds were observed at lower-field range than that of sulfide and disulfide compounds. The chemical shifts of α -carbon are gradually shifted to lower-field in order of methyl, methylene, methyne and quaternary carbons. The chemical shifts of α -carbons were also affected by the adjacent groups and their structural types. Detailed graphic representations including adjacent groups were made for a series of compounds which have many kinds of β -groups. This method was successfully applied to the structural analysis of a textile and polymer additive.

(Received January 11, 1985)

Keyword phrases

graphic representations of ¹³C-NMR chemical shifts; structural analysis; ¹³C-NMR spectrometry; oxygen-containing organosulfur compounds.