

第二回 N M R 討論会

講演予稿集

1962年11月21日(水)・22日(木)

於 日本化学会

共 催

日 本 化 学 会
日 本 農 芸 化 学 会
日 本 薬 学 会

オニ回NMR討論会

プログラム

オ一日 11月21日(水)

A. 9.00 ~ 10.30

リポーター [千葉大・文理] 清水博 (20分)

1. 亜硫酸ベンジルおよびベンゼンスルホン酸ベンジルのメチレンプロトンのNMRスペクトルについて
[東大・理] 大木道則・岩村秀 (15分) -----1
 2. ターゼニル類のNMRスペクトル
[原子力研] 早川直宏・[東大・理] 藤原鎮男・[通研] 野崎正 (15分) -----5
 3. 1-メチル-8-ハロゲンナフタレンにおける立体障害について
[神戸大・理] 衣笠俊男・雑賀重愷 中村美知子 初代正彦 (15分)
-----9
- 討論 — (25分)

B. 11.00 ~ 12.10

リポーター [東北大・理] 伊東椒 (20分)

1. ステロイドのエポキサイドおよびエピサルフィドのNMRスペクトル
[塩野義研] 通和夫 米野太一郎 中川俊夫 (15分) -----10
 2. アルコールのアセチル化による効果と化学構造との関連性
[東大・薬] 岡本敏彦 川添豊 (15分) -----14
- 討論 — (20分)

C. 14.00 ~ 15.10

リポーター [電通大] 中川直哉 (20分)

1. 陽子の化学シフトに与える $F_3C \cdot COOH$ の溶媒効果
[東大・薬] 川添豊 [日本電子] 大西亜子 (15分) -----17
 2. メチレンのNMRに対する構造及び溶媒の影響
[武田薬品] 朝日豊 高橋健 (15分) -----20
- 討論 — (20分)

D. 15.40 ~ 17.10

リポーター [東大・理] 岩村秀 (20分)

1. アルデヒド水溶液のNMR
[東大・理] 藤原謙 藤原鎮男 (15分) -----24

2. β -ジケトン類のNMRスペクトル
 [東北大・医] ◦近藤嘉和・近藤一恵・竹本常松
 [東北大・非水研] 池上桓男 (15分)-----28
3. アミノボラン誘導体の陽子磁気共鳴
 [塩野義研] ◦戸谷徹志・渡辺春幸 中川俊夫
 [名大・理] 大橋修・ス保昌ニ (15分)-----33
- 討論 — (25分)

才二日 11月22日(木)

E. 9.00 ~ 10.30

- リポーター [東レ・基礎研] 額田健吉 (20分)
1. 錯塩溶液の核磁気共鳴 [V]
 [理研] ◦林昭一 (15分)-----37
2. 種々の官能基によるプロトンの化学シフトの図表化(オミ報)
 [東工試] ◦鈴木昭夫・山本修・[日本電子] 大西亜子・竹内誠
 (15分)-----40
3. プテリジンのNMR
 [名大・理] ◦後藤俊夫 [名大・教養] 松浦貞郎 (15分)-----43
- 討論 — (25分)

F. 10.45 ~ 12.30

- リポーター [名大・工] 服部秀三 (20分)
1. スピンドカップリングの有機化学への応用
 [日本電子] ◦竹内誠・宮前照夫・関利正 [千葉大・文理] 清水博
 [電通大] 中川直哉 (15分)-----47
2. 核四重極緩和に対する分子形の影響
 [千葉大・文理] 清水博・清水光子 (15分)-----50
3. ^{10}B HのNMR septetに対する核四極子緩和の影響
 [名大・理] ◦ス保昌ニ (15分)-----55
4. 強い共鳴磁場による化学交換速度
 [千葉大・文理] ◦清水博 (15分)-----58
- 討論 — (25分)

G. 14.00 ~ 15.30

- リポーター [名大・理] 後藤俊夫 (20分)
1. Chromose AのNMRスペクトル
 [教育大・理] ◦中平靖弘・柳沢寛・中西香爾 [武田薬品]
 川松豊・篠原正和・朝日豊・宮本益雄 (15分)-----64

2. ビシクロ[2.2.2]オクタン誘導体のNMRスペクトル
 [塩野義研]・通和夫 高野良宏 北朴木馨三 中川俊夫(15分)---67
3. ホルナン誘導体のNMRスペクトルとその応用
 [塩野義研]・高見沢映 次島好男 通和夫 (15分)-----72
- 討論 — (25分)

H. 16.00 ~ 17.30

リポーター [神戸大・理] 雑賀亜帆 (20分)

1. 化学シフトの同位体置換効果
 [千葉大・文理]・清水博 [東大・理] 藤原鎮男 (15分)-----76
2. プロトンの化学シフトの計算について
 [金沢大] 松岡謹一 [京大・工] 米沢貞次郎 岩前博子
 ・服部秀三 福井謙一 (15分)-----81
- 討論 — (20分)

A-1 亜硫酸ベンジルおよびベンゼンスルフィン酸ベンジルのメチレン
プロトンのNMRスペクトルについて

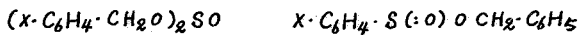
東大 理 大木道則 岩村秀

1. 緒言 亜硫酸ジエテル(I)のメチレンプロトンシグナルは単なる *quartet* とはならず、複雑な構造を示すことが *Finegold*¹⁾ によって報告された。その原因としては i) 2個のメチレングループが何らかの理由 (a. $\pi_{p,d}$ -結合軌道の寄与の差異による結合次数の違い b. 幾何学的非対称 c. C-H...O-S 型分子内水素結合の有無 など) によって等価でなくなること および ii) 両エテル基間の *long-range* スピン・スピンカップリングの存在 などが推論された。その後、*Waugh, Cotton*²⁾ はエテル基が1個しか含まれないベンゼンスルフィン酸エテル(II)について同じ現象を見出したため、上記の可能性はすべて否定されるに至り、それに代って、I, II においては -O-S- 結合のまわりに S の原子核が対称性を欠くために、メチレングループ上の2個のプロトンが等価でなくなり、単純な A_2X_3 スピン系とは見做せないとする解釈が提出された。最近 *Kaplan, Roberts*³⁾ は I のスペクトルを ABC_3 スピン系として解析し、実測されるスペクトルが十分に説明されると報告している。しかしながらこれは必要条件を明らかにしたに止るので、より直接的な実験的支持が望まれる。



I

II



III

IV

I, II においては、 α -メチレン[^]プロトンのシグナルは隣接するメチル基のプロトンとのカップリングによって複雑化されている。著者等はこれに着目し、 β -位に三級炭素原子を持つ I, II の同族体ではカップリングを起すべきプロトンが存在しないので、メチレンプロトンシグナルは単純になるであろうと期待した。そのため亜硫酸ベンジル(III)およびベンゼンスルフィン酸ベンジル(IV)を調製し、その *n.m.r.* スペクトルを調べ、メチレンプロトンが厳密な AB 型のシグナルを与えることを明らかにした。

メチレングループの2個のプロトンが等価でなく AB 型のシグナルを与えることは S 原子が -O-S- 結合軸のまわりに対称性を欠くためであり、この種の現象は不斉炭素原子を持つ RCH_2CXYZ 型化合物においては周知の所である⁴⁾。両メチレンプロトンのケミカルシフトのずれは隣接する磁化率の異质性の異なるグルーへの配向によって支配されるので、この値から III, IV のコンホメーションを検討できる。

一般に同一炭素原子にあるプロトン (*gem-protons*) 同士のカップリング定数を知るには重水素置換などの手段が必要である。III, IV においてはスペクトルのキヤートから J_{gem} が求まるので、J におよぼす置換基効果、溶媒効果の

有無を調べるのに通して11る。

2. 実験 a) スペクトルの測定; Varian DP 60 型核磁気共鳴スペクトロメータ (60 Mc./sec.) を使用。精製四塩化炭素を溶媒に用い、これに1%添加したシクロヘキサンを内部標準とした。シフトは11ずれも side-band 法で求めた。スピノックアップリング定数の読みに当って、side-band 用の変調波発振器の周波数はデジタル回転計数計によって校正した。高温の実験には Varian 温度可変付属装置を用いた。

b) 試料; III は乾燥エーテル中ベンジルアルコールとポリジンの分子量混合物に1/2モルの塩化チオニルを0°Cで作用させて合成。添加終了後さらに1時間高温でかき混ぜ、沈殿したポリジン塩酸塩をこし分け、エーテル層を希塩酸、水、炭酸ソーダ水溶液の順で洗浄。炭酸カリウムで乾燥し、エーテルを留去した後、残渣を減圧蒸留または再結晶で精製した。IV も塩化ベンゼンスルフィニルとベンジルアルコールから同様に調製した。III, X=H 以外は11ずれも文献記載のない新化合物なので、組成、純度を元素分析で確認した。

3. 結果および考察 a) 亜硫酸ベンジルの n.m.r. スペクトルを Fig. 1 に示す。

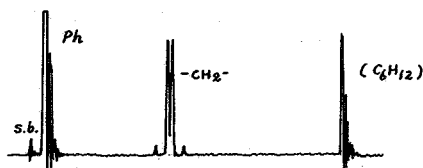


Fig. 1 (Ph·CH₂O)₂SO の n.m.r. スペクトル.

III および IV のメチレンプロトンはいずれも表 I に要約される様なパラメータを持つ典型的な AB 型スピノック系の quartet signal を与える。

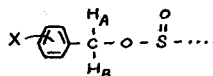


表 I 亜硫酸ベンジルおよびベンゼンスルフィニル酸ベンジル類のメチレンプロトンシグナル (四塩化炭素10%溶液)

(X·C ₆ H ₄ ·CH ₂ O) ₂ SO	($\delta_A + \delta_B$)/2 (τ -value)	$\nu_A - \nu_B$ (c.p.s.)	J _{AB} (c.p.s.)
p-NO ₂	4.85	7.77	12.81
m-Cl	5.13	6.98	11.95
p-Cl	5.17	6.43	12.03
m-MeO	5.16	7.23	11.95
H	5.19	7.44	11.87
p-Me	5.22	7.23	11.78
p-MeO	5.24	6.90	11.57
C ₆ H ₅ ·S(O)OCH ₂ C ₆ H ₅	5.34	31.38	11.37
p-Cl·C ₆ H ₄ ·S(O)OCH ₂ C ₆ H ₅	5.30	28.93	11.33

これからして、IおよびIIのスペクトルが単純な A_2X_3 型とはならないことが納得でき、またIを ABC_3 スピン系とした Kaplan, Roberts³⁾ の取扱いに実験的支拂を与えたこととなる。

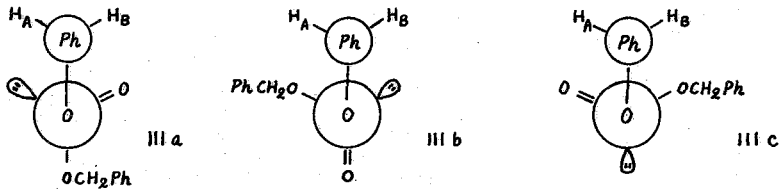
IVでは両メチレンプロトンのケミカルシフトのずれ ($\nu_A - \nu_B$) が 30 c.p.s. にも達し、 Ab^3 -混成を持つ炭素原子上の gem-プロトンどうしの不均等としては最大のものとなっている。

b) III, IVにはいくつかの安定なコンホメーションが考えられるが、-O-S-結合軸から見てS原子のまわりに対称性がないため、これらの各コンホメーションの居留時間 (residence time) が違えば時間平均を取っても2個のメチレンプロトンは等価とはならない⁵⁾。測定される $\nu_A - \nu_B$ は各コンホメーションに固有な $(\nu_A - \nu_B)_i$ にわたって平均化されたものである。 p_i を分布密度とすると次式が成立する。

$$\nu_A - \nu_B = \sum_i p_i (\nu_A - \nu_B)_i \quad (1)$$

$$p_i \sim a_i \exp(-E_i/RT) \quad (2)$$

IIIにおいてIIIa, IIIb, IIIcなどのコンホメーションが考えられるが、表Iが示す所によれば $\nu_A - \nu_B$ は置換基Xに有意な依存をしないので、ベンゼン環の環電流効果を H_A および H_B が不均等に受けている様なコンホメーションの寄与は考えられない。置換基Xと関係なく、磁化率の異方性の大きなグループとしては $S=0$ 結合が考えられるから、これによる H_A および H_B への影響が等しくない様なコンホメーションの寄与が大きいと推論できる。非結合原子間の van der Waals 反発力を考え、エネ



ルギー的にも最も有利なコンホメーションとしてIIIaが妥当である。亜硫酸エステルについて Pritchard, Lauterbur⁶⁾ は最近 $S=0$ 結合の電場の影響および磁化率の異方性を評価している。これに従えば、IIIaでは H_A プロトンの共鳴磁場への影響は少く、 H_B プロトンのみが $S=0$ グループを作る常磁性二次的磁場に位置していることが判り、従って H_A が H_B より数cps 高磁場側に現われると言う半定量的支拂が得られる。IIIbでは逆に $\nu_A \leq \nu_B$ となる。またこのコンホメーションはIIIaと比較してエネルギー的に不利であるから、このコンホメーションの寄与があれば温度の上昇に伴い $\nu_A - \nu_B$ にいくつかの減少が認められねばならない。表IIに温度変化の実験結果を要約した。IIIb, IIIcにおいては $\nu_A - \nu_B = 0$ と仮定すると、100° の温度上昇で $\nu_A - \nu_B$ に約10%の減少が認められるわけであるから、(1), (2)式からIIIaは他のコンホメーションにくらべて少くとも2 kcal/mole は安定であると言える。

IVでは H_A, H_B 両プロトン間の不均等性が増え $\nu_A - \nu_B$ が 30 c.p.s. にも達している。しかもこの場合にはベンゼン環上の置換基の影響が観察され、 β -クロル誘導

表 II 亜硫酸ベンジルのメチレンプロトンシグナルにおよぼす温度の影響

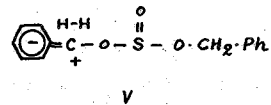
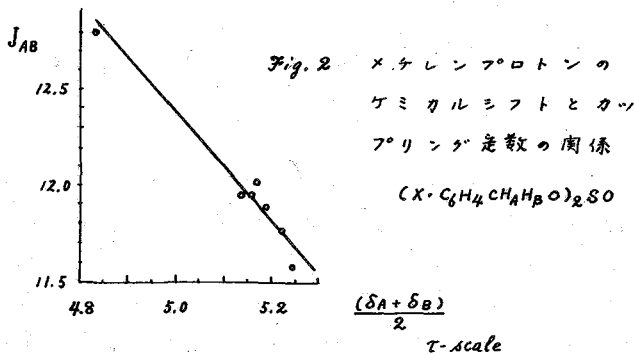
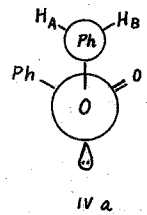
T (°C)	J_{AB} (c.p.s.)	$\nu_A - \nu_B$ (c.p.s.)
31.0	11.80	7.78
49.0	11.82	7.61
78.5	11.90	7.54
109.5	11.84	7.32
131.0	11.89	7.01

体では H_A と H_B のケミカルシフトの差が 2.5 c.p.s. つままっている。III と IV を比較すると、低磁場側のメチレンプロトン (H_B) の化学シフトは一致するって、IV は H_A がベンゼン環の環電流効果を受けその反磁性領域に位置している様なコンホメーションを取っ

ているはずである。従って IV a が分布密度の高いコンホメーションであると推論される。

C) 表 I から明らかなる様に、III においては J_{AB} に有意な置換基効果が観察される。これを $(\delta_A + \delta_B)/2$ に対してプロットすると Fig. 2 の関係を得る。 $(\delta_A + \delta_B)/2$ は Hammett の定数と置換基の直線関係にあり、メチレンプロトンの周囲にある電子による反磁性の遮蔽効果が電子吸引性置換基によって減少し、電子反撥性置換基によって増大することが明らかである。

このプロトンの周囲の電子密度の減少が大きな J_{AB} 値に対応することは、*hyperconjugation* (V) の寄与が大きくなるためと説明される。



文献

- 1) H. Finegold, Proc. Chem. Soc., 1960, 283.
- 2) J. S. Waugh and F. A. Cotton, J. Phys. Chem., 65, 562 (1961).
- 3) F. Kaplan and J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 83, 4668 (1961).
- 4) J. J. Drysdale and W. D. Phillips, *ibid.*, 79, 319 (1957).
- 5) P. M. Nair and J. D. Roberts, *ibid.*, 79, 4565 (1957).
- 6) J. G. Pritchard and P. C. Lauterbur, *ibid.*, 83, 2105 (1961).
- 7) M. Barfield and D. M. Grant, *ibid.*, 83, 4726 (1961).

○早川直宏 藤原鎮男 野崎正

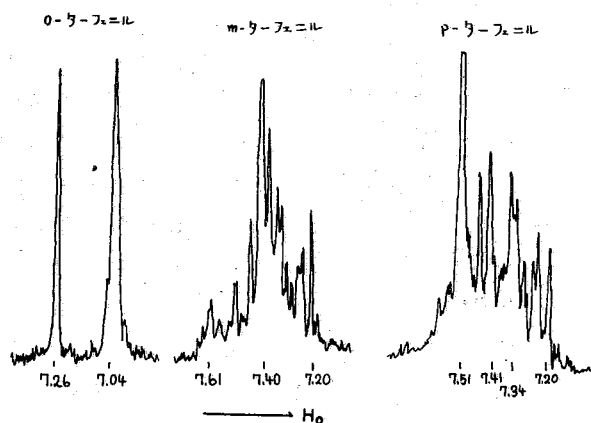
ベンゼン誘導体のベンゼン環プロトンのNMRスペクトルの研究は数多くなされてきて、これらのスペクトルは置換基の性質によって大きな影響を受ける事は良く知られている。置換ターフェニルの場合、ベンゼン環プロトンのNMRスペクトルは置換基の性質による効果の他に、ターフェニルの3つのベンゼン環が相互におよぼし合う、環電流による磁気異方性効果がベンゼン環相互の立体的な配置により変化すると考へられる。この様相に注目して、*o*-ターフェニルの一置換体について実験を行った。

NMRスペクトルの測定は次の16種のターフェニルについて行った。*o*-、*m*-、*p*-ターフェニル、2-X-*o*-ターフェニル、2'-X-*p*-ターフェニル、3-X-*o*-ターフェニル、及び4-X-*p*-ターフェニルで、XはCl, Br, I, NO₂である。溶媒には、これらの全部の化合物が、測定出来るだけ溶解する二硫化炭素を用いた。濃度は40mg/mlあるいは飽和溶液で、室温では溶解度の足りないものがあるため、測定は50℃にて行った。使用した周波数は56.4 Mc, シフトの決定は内部基準にテトラメチルシランを用い、サイドバンド法にて行った。その際、変調周波数の較正にはタケダ理研TR111型周波数計を用いた。

1) *o*-、*m*-、*p*-ターフェニル

o-、及び*m*-ターフェニルはすでにHoffman等¹⁾により、*o*-ターフェニルはシクロヘキサン溶液で、*m*-ターフェニルは四塩化炭素溶液で、40 Mcのスペクトロメーターを使用して測定が行われている。又*p*-ターフェニルは中心のベンゼン環の化学シフトのみがTiers' Table にあげてあるが、第1図には二硫化炭素中のスペクトルのトレスを示した。図中シフトはテトラメチルシランからのシフトをppmで示したものである。

第1図



o-ターフェニルのスペクトルで7.26 ppmのシグナルは中心のベンゼン環(II)によるものと考へられ、ベンゼンの二硫化炭素溶液のシグナルから0.04 ppm. 低磁場へシフトしている。

Hoffman等によれば、この化合物がこの様なスペクトルをあらわすのは、お互にオルト位にある2つのベンゼン環(I, II)が立体障害のため、ベンゼン環IIの平面に対して垂直に近い構造をとりためと考へられている。

o-タ-フェニルのスペクトルにくるべ、p-タ-フェニルのスペクトルは複雑であるが、7.51 p.p.m.に強い吸収が現われる。このピークとスペクトルの他の部分との面積強度の比は2:5となり、o-タ-フェニルのベンゼン環IIは分子の対称性から考へても一重線が期待され、上記の7.51 p.p.m.のピークをベンゼン環IIに帰属する事が出来る。尚この値は Tiers' Table の値より0.1 p.p.m. 低磁場であるが、これは溶媒の差、濃度の差によるものと思われる。p-タ-フェニルのベンゼン環IIのシグナルのベンゼンからのシフトは0.29 p.p.m. 低磁場で、この値はベンゼン環I & IIが共通平面にある構造を考へ、Johnson 等²⁾にしたがって算出した値0.9 p.p.m.にくるべるとはるかに小さい。この場合ベンゼン環I & IIの間の共鳴効果、あるいは誘導効果によるシフトが考へられるが、このシフトはp-タ-フェニルの場合小さいと考へられる。実測した0.29 p.p.m.からベンゼン環I & IIの間の角は約36°と推定。又ベンゼン環IIのフォロウアップのシフトは、このベンゼン環とIの環の対角に大きく依存するので、ベンゼン環I & IIを結ぶC-C結合のまわりの振動を考へても実測値と一致する値を得る事が出来る。例えば、10°~170°の間の振動を考へると0.34 p.p.m. となり。上記の様式2)の可能性の1つに、この実験のみからは決定する事は出来ない。

2) -置換p-タ-フェニル

これらの化合物は全て複雑なスペクトルを与えるが、そのスペクトルは3つのスピンスケッチ表の様に見えるものも考へられる。表々、I, II, III は中心のベンゼン環

表1

2-X-p-タ-フェニル, 3-X-p-タ-フェニル,

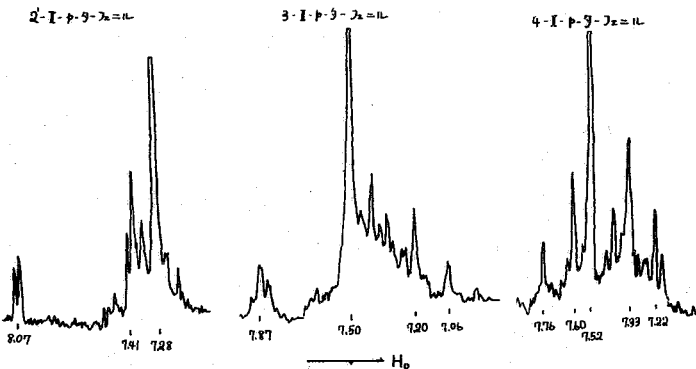
2'-X-p-タ-フェニル,

4-X-p-タ-フェニル

表II, *両端のベンゼン環で、置換基を待つ方をIとしたものである。得られたスペクトルをこれらの各スピンスケッチに分離する事は困難であり、又表中のA₂B₂及びABC系以外ではスピンスケッチの解析も困難であるので、スペクトルの解析は出来ない。これらの化合物のスペクトルのうち2-I, 3-I, 及び4-I-p-タ-フェニルのスペクトルを表2図に、又2-Br, 2-I, 及び2-NO₂

I	II	III
ABCD + A ₂ B ₂ + A ₂ B ₂ C		
A ₂ B ₂ C + A'B'C' + A ₂ B ₂ C''		
A ₂ B ₂ + A ₂ B ₂ ' + A ₂ B ₂ C''		

表2 図

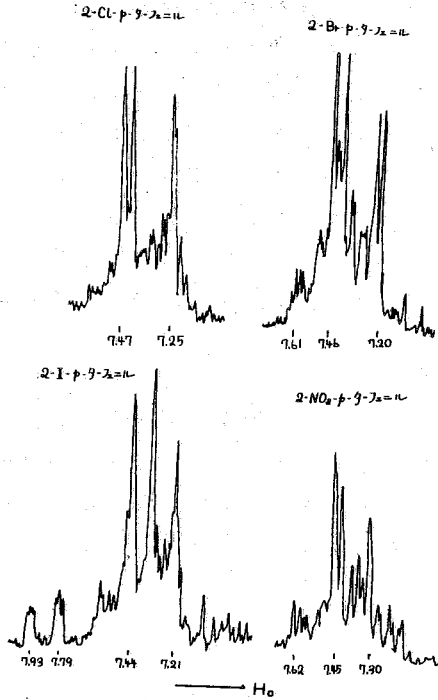


p-タ-フェニルのスペクトルを表3図に示す。各シグナルの位置は表1図と同じであ

* H. Suzukiにより双極子モーメントの測定から得られた値。

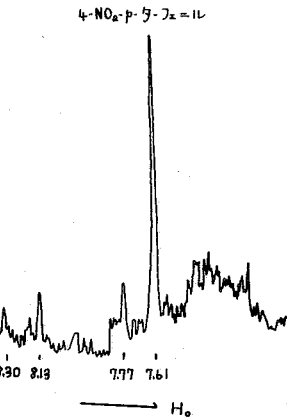
る。上述の如くスペクトルの解析は出来ぬが、置換基の種類、置換の位置により特徴的対スペクトルが得られ、これらの化合物についてある程度の知見を得る事が出来る。

第3図



3-X-p-フェニル, 4-X-p-フェニル;
Xが元素の場合のスペクトルが第2図にあげてあるが、このスペクトルに見られる、7.50 p.p.m.のピークはこの型の化合物全てに現われ、その化学シフトは、3-X-p-フェニルのXがCl, Br, I, NO₂のもので各々7.50, 7.51, 7.50, 7.63 p.p.m.、又4-X-p-フェニルでは、7.51, 7.52, 7.52, 7.61 p.p.m.、となりXがニトロ基のものとの向き、p-フェニルのベンゼン環IIのシグナルの7.51 p.p.m.と等しく、この化合物のベンゼン環IIの7.62 p.p.m.のシグナルがベンゼン環Iのメタあるいはパラ位のハロゲン置換の影響を受けたい事を示している。Xがニトロ基の場合、このピークは他の化合物のものにくらべ約0.1 p.p.m.の磁場へシフトしているが、シグナルは分割せずベンゼン環IIの7.62 p.p.m.と同程度の効果を受けていると思われる。

4-NO₂-p-フェニルでは、第1表に示(下3種のスピンの分離が可能で、ベンゼン環Iは7.95 p.p.m.に中心を有するA₂B₂型スペクトルに、ベンゼン環IIは上述の如く、7.61 p.p.m.に一重線として現われ、ベンゼン環IIIは7.40 p.p.m. 附近に中心を有する複雑なスペクトルとなる。このスペクトルを第4図に示してある。一次の近似でベンゼン環Iの2種のプロトンの間のスピンの結合定数及び化学シフトをみると、各々9.0 c/s, 0.52 p.p.m.、となり、この値はプロトロン工のアセトン溶液中での値⁴⁾ 9.5 c/s 及び0.62 p.p.m. にくらべると、シフトが0.1 p.p.m.ほど小さくしている。



2-X-p-フェニル; 第3図に示れる化合物のスペクトルがあげてある。この化合物では、置換基の立体障害のため、ベンゼン環IとIIの相対的配置がIIとIIIのものとは異なり、ベンゼン環Iのプロトンの位置により、磁気異方性効果によるシフトに差が生じこのシグナルがA₂B₂型になり、3-X, 又は4-X-p-

ターフェニルに見られる 7.50 p.p.m. の強い吸収が現われるものと考へられる。

2'-X-カターフェニル； 第2圖の2'-I-カターフェニルのスペクトル中、7.28 p.p.m. にある強い吸収は他の置換基の場合にも現われ、その位置はXがCl, Br, NO₂のものに対し、各々7.31, 7.30, 7.27 p.p.m. となり、置換基を変えても大きなシフトはなく、2'-X-カターフェニルに特徴的のシグナルと考へられる。この化合物では、2'の位置の置換基の立体障りのため、ベンゼン環Iが、ベンゼン環IIとの共通平面から大きくはずれ、ベンゼン環IIの磁気異方性効果によるシフトが小さくなり、ベンゼン環Iのオルト、メタ、パラ位のプロトンの間のシフトが、スピン結合定数(約9%)にくらべて小さくなり、上記の様は強い吸収と成ったものと考へられる。2'-I-カターフェニルでは8.07 p.p.m. に2重線が現われる。このシグナルはその化学シフトの値、スピン結合定数が互いにメタ位にあるプロトンの間のものと考へられる事から、ベンゼン環IIの沃系に対しオルト位のプロトンに帰せられる。このシグナルは置換基の種類により大きくシフトし、2'-Br-カターフェニルでは7.76 p.p.m.、2'-Cl-カターフェニルでは7.55 p.p.m. 以下と成る。

以上個々の化合物について議論して来たが、一置換カターフェニルのスペクトルでは、ベンゼン置換体一般に見られる、置換基の効果の他に、置換基の立体障りによる、ベンゼン環相互の間の立体配置の変化が大きな役割を成している。このうち前者の効果は、置換基がメタ、あるいはパラ位に入る場合には、隣のベンゼン環プロトンの化学シフトにおよぼす効果は小さく、オルト位に入る場合には、その立体配置におよぼす効果の方が大きく影響する。

文献

- 1) R.A. Hoffman, P.D. Kinell and G. Bergström. Arkiv Kemi 15 534 (1960)
- 2) C.E. Johnson and F.A. Bovey J. Chem. Phys. 29 1012 (1958)
- 3) H. Suzuki Bull. Chem. Soc. Japan. 33 109 (1960)
- 4) I. Yamaguchi and N. Hayakawa. ibid. 33 1128 (1960)

A-3 1-Methyl-8-halogenonaphthalene における 立体障害について。

神大理 衣笠俊男 雑賀亜愷 中村美智子 初代正彦

1-Methyl-8-bromonaphthalene において、メチル基が自由に回転できるとすれば、その水素と臭素の間の距離は最も近づいた所では臭化水素の結合距離に等しくなる。すでに炭素と結合した水素や臭素がこのように近づくには、大きなエネルギー障壁を越えねばならぬと考えられるから、この分子のメチル基の回転は完全に阻止されている可能性がある。もしそうならば、メチル基のプロトンスペクトルは AB_2 型の微細構造を示すはずである。

このような予測の下に、上記化合物を合成し、メチル基のスペクトルを観測したところ、確かに微細構造は見られたが、 $\delta \sim J/10$ と仮定したときの対称的な構造ではなく、非対称性をもつようである。しかもその非対称性が溶媒によって変化するようで、これはこの微細構造が環プロトンとのスピン相互作用に起因する可能性が大きいことを示すものと思う。この点を確認するには、メチル基の隣のプロトンを D で置換するのが、最も直接的であるが、その他メチル基と環プロトンの相互作用を考慮に入れてスペクトルを計算してみるとか、double resonance を試みるとかの方法も考えられる。

もしその結果、この微細構造が環プロトンとの相互作用に基づくものと結論すれば、メチル基の回転が束縛されていても、 $\delta < J/30$ のために NMR では観測されないか、メチル基と臭素が普通的位置から大きくずれてメチル基が回転しているかというようなことになろう。

B-1 ステロイドのエポキサイドとエピサルファイドの NMRスペクトル

塩野義製薬研究所 通 和夫, 米野太一郎, 中川俊夫

ステロイドの化学では epoxide は重要な誘導体であり, また最近 epoxy 基をもつ天然物も多く発見されている。ステロイドの epoxide の NMR スペクトルについては Zürcher¹⁾ が数種のものについて 19-メチル基のシフト値を求めているが, epoxy 基の根本のプロトンのシグナルについては未だ余り記載されていない様である。episulfide については未だ報告されていない。一方, ethylene oxide およびそのモノ置換体のスペクトルについては詳しく研究され²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ この系でも Karplus の式⁶⁾ が適用されるとされている。また ethylene sulfide では spin-spin coupling constant が oxide の場合よりもかなり大きくなる。⁵⁾ われわれは種々の位置に epoxy または epithio 基をもった種々のステロイドの NMR スペクトルを測定し, それらの angular methyl 基のシフト, epoxy または epithio 基の根本のプロトンの形, シフト値, coupling constant を求め, それらの α 体, β 体による差などについて結果をまとめ, 若干の考察を加える。

実験

NMR スペクトルは Varian A-60 analytical NMR spectrometer system を用い, 約 10~15% (w/v) のクロロホルム溶液とし, TMS (テトラメチルシラン) を内部基準として測定した。

結果と考察

NMR スペクトルの測定結果を Table I にまとめて示す。Table I の () 内は示す angular methyl 基のシフト値はすべて epoxy または epithio 基のないものを基準とした実測値である。また, Fig. 1 に代表的なものの epoxy または epithio 基の根本のプロトンのシグナル形を示す。 5.0 δ 付近に 2 重線

Epoxy または epithio 基による angular methyl のシグナルシフト ---- Table II に angular methyl 基のシグナルの epoxy または epithio 基によるシフト値を示すが, この効果は後者の方が大きい。また, α 体と β 体とを比べると一般に β 体の方が効果は大きい。angular methyl 基の隣接位置 (19-メチルでは 5, 9 位, 18-メチルでは 12, 14, 17 位) に置換した場合は α 体の場合も大きな効果を示す。この中 β 置換基はメチル基と空間的に近いために大きなシフトを与える様であり, 隣接位置の場合は α 体, β 体共, O または S 原子の bond を通した inductive effect の寄与も考えられる。(同様な研究が OH 基について川添ら⁷⁾によりなされている) epithio 基の効果の方が大きいのもこれらの点から考えて妥当である。しかし, Table II から見られる通り, 一般に α 置換, β 置換によるメチルシグナルのシフトの差は少く, これによって α 体, β 体を区別することは困難と考えられる。

Epoxy または epithio 基の根本のプロトンシグナルの形とシフト ---- Epoxy または epithio 基の根本のプロトンのシグナル形は, (Fig. 1) それらの置換位置が

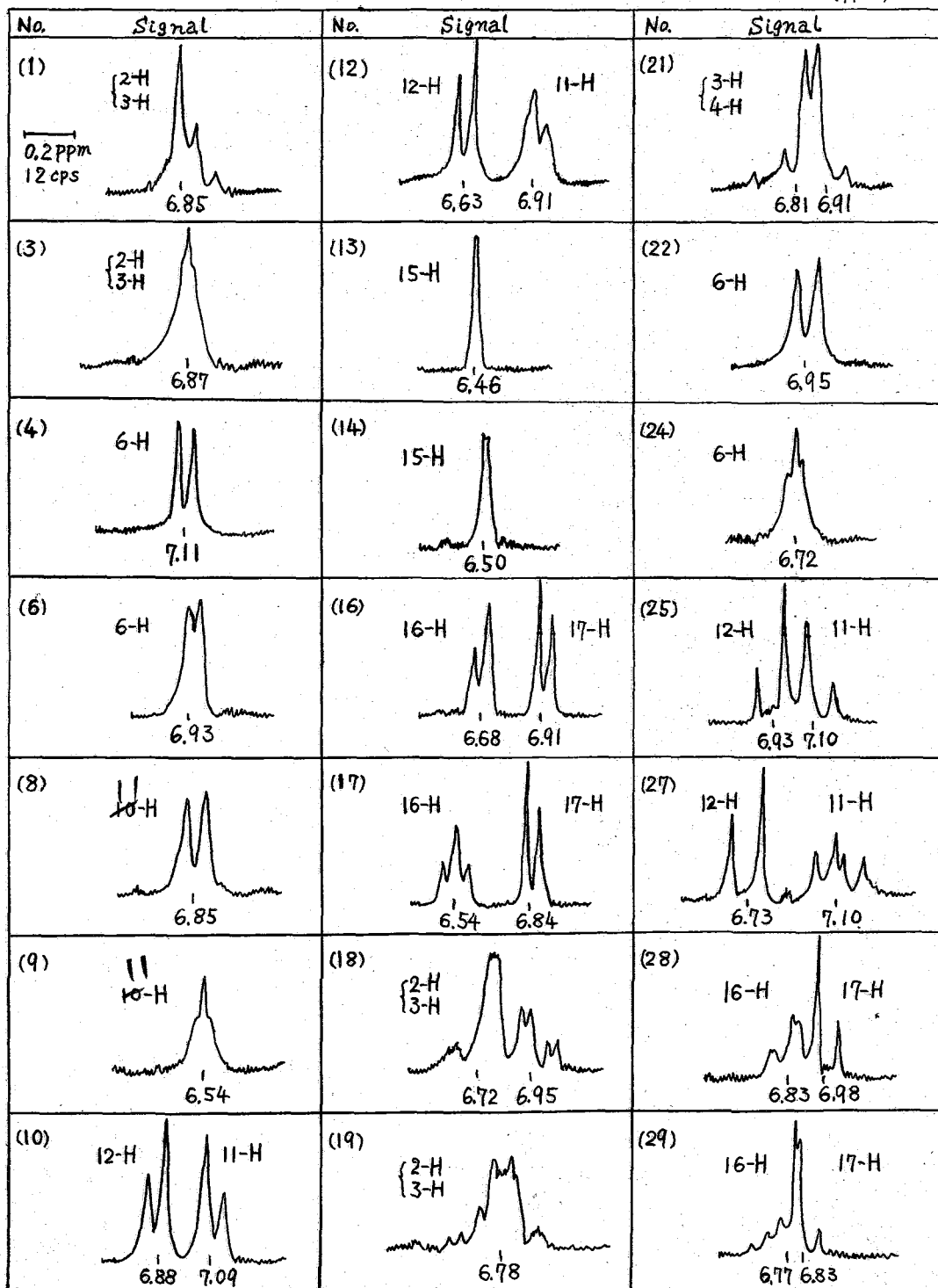
同じならば、常はほとんど同じ形であられるので、これによってα体、β体を決定
 することが出来る。また、これらのシグナルの位置は、実験される化合物の範囲内では、
 2,3-と14,15-置換体を除いて、α体の場合のみが高磁場にあることは興味深い。

Table I NMR Spectral Parameters of Steroidal Epoxides and Episulfides
 in CHCl₃ (10~15%) τ (ppm), J (cps)

No. Compound	19-H	18-H	$\Delta\tau^H$ the other H	No. Compound	19-H	18-H	$\Delta\tau^H$ or $\Delta\tau^S$ the other H
1	9.23 (+0.01)	9.35 (0.00)	6.85m (center)	18	9.17	9.28	{6.68d(16) 6.91d(17)} OAc J _{16,17} =3.0
2	9.24	9.24	6.85m (center) OAc 7.98	19	9.19	9.19	{6.54t(16) 6.84d(17)} OAc J _{16,17} =J _{15,16} =3.0
3	9.15 (-0.07)	9.36 (+0.01)	6.87m (center)	20	9.20 (-0.02)	9.36 (+0.01)	{6.72m 6.95m J _{2,3} =7.0
4	8.94 (-0.26)	9.38 (+0.02)	7.11d J _{5,6} =3.8	21	9.09 (-0.13)	9.36 (+0.01)	~6.78m (center)
5	8.92	9.21	7.18d J _{5,6} =3.5	22	9.10	9.24	~6.77m (center) OAc 7.97
6	8.98 (-0.20)	9.35 (0.00)	6.93d J _{5,6} =2.5 OAc 7.97	23	9.02	9.24	{6.81d 6.91d J _{3,4} =6.5 OAc 7.98
7	9.00	9.18	6.93d J _{5,6} =2.5	24	8.80 (-0.38)	9.39 (+0.04)	6.95d J _{5,6} =5.0 OAc 8.00
8	8.87 (-0.20)	9.26 (-0.09)	6.85d J _{11,12} =4.5 OAc 8.00 CO ₂ Me 6.34	25	8.81 (-0.39)	9.39 (+0.03)	6.95d J _{5,6} =5.0
9	8.60	9.17	6.54t J _{11,12} =1.5 OAc 7.84 4-H 4.20	26	8.85	9.36	6.72t J _{5,6} =1.6
10	9.00 (-0.07)	9.23 (-0.12)	{7.09d(11) 6.88d(12) J _{11,12} =4.0 OAc 7.98 CO ₂ Me 6.33	27	9.08 (-0.09)	9.09 (-0.28)	{7.10d(11) 6.93d(12)} OAc J _{11,12} =7.0 7.88
11	9.00	9.23	{7.10d(11) 6.89d(12) J _{11,12} =4.0 CO ₂ Me 6.33	28	8.83 (-0.15)	9.17 (-0.14)	{7.03s(11) 6.68d(12) J _{11,12} =7.0, J _{19,11} =5.0 CO ₂ Me 7.32
12	9.00 (-0.17)	9.28 (-0.09)	{6.91d(11) 6.63d(12) J _{11,12} =3.8 OAc 7.97 J _{9,11-15}	29	8.92 (-0.15)	9.21 (-0.14)	{7.10s(11) 6.73d(12)} CO ₂ Me J _{11,12} =7.0, J _{10,11} =5.0 7.33
13	9.00 (-0.01)	9.22 (-0.15)	6.46s OAc 7.94	30	9.17	9.11	{6.83s(16) 6.98d(17)} OAc J _{16,17} =4.8, J _{15,16} =1.5 8.00
14	8.98 (-0.03)	9.06 (-0.31)	6.50d OAc 7.95 J _{15,16} ~0.7	31	9.19	9.19	{6.77s(16) 6.83d(17)} OAc J _{16,17} =6.0, J _{15,16} =3.4 8.00
15	8.80 (+0.02)	8.93 (-0.42)	6.28s Ac 7.98	32	8.82	9.12	{6.75s(16) 6.82d(17)} 4-H 4.27 J _{16,17} =6.0, J _{15,16} =3.4

(): Difference from the compound having no epoxy or epithio group.
 s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet.

Fig. 1 The Signals of Protons Attached to $O<$ or $S<$ Bearing Carbon Atoms τ (ppm)



今、 α 体と β 体のこのシフト差を、同種ステロイドで比較可能なもののみについて Table III に示した。ただし、これらのシフト値とシフト角は epoxide または episulfide に他の置換基をもつ化合物 (例えば (15)) では当然変化する。このシフトの差の原因は現在の所あまり明らかではない。

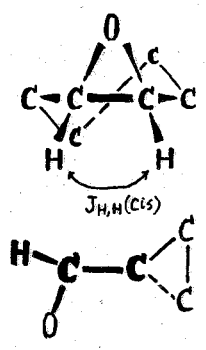


Fig. 2 Model of epoxy cyclohexane ring.

Table II — Shifts of angular methyl signals due to the epoxy- or epithio group. (ppm)

Site of substit.	α		β		
	19-H	18-H	19-H	18-H	
O	2,3	+0.01	0.00	-0.07 +0.01	
	3,4			(-0.042)	
	5,6	-0.26	+0.02	-0.20	0.00
	8,9	(-0.100)			
	9,11	-0.20	-0.09	-0.22	-0.09
	11,12	(-0.200)		(-0.125)	
S	11,12	-0.07	-0.12	-0.17	-0.09
		(-0.067)		(-0.192)	
	14,15	-0.01	-0.15	-0.03	-0.31
		(-0.017)		(-0.100)	
	2,3	-0.02	+0.01	-0.13	+0.01
	5,6	-0.38 ₅	+0.03 ₅	-0.35	0.00
11,12	-0.09	-0.28	-0.15	-0.14	

(): Zürcher's value¹⁾

Epoxide, episulfide の構造と coupling constant..... 電子線廻折の研究の結果.

epoxycyclohexane の cyclohexane ring は Fig. 2 に示す様に O 原子の逆側の 4 つの C 原子は coplanar で他の 2 つの C 原子はこの平面の上下にある。²⁾ 根本のプロトン間の coupling const., $J_{H,H(cis)}$ は epoxycyclohexane の時約 3~4 cps, epithio の時約 6~7 cps である (Table I), これは文献^{3),4)} の $J_{H,H(cis)}$ とよく一致している。(ethylene oxide では $J_{H,H(trans)}$ は $J_{H,H(cis)}$ より小さい⁵⁾) 今、この系に対して Karplus 式⁶⁾が適用されるとし、Dreiding Model から実測した置換基の根本の H と隣接 C 原子上の H 間の dihedral angle から Karplus 式にて予想される coupling constant よりも小さい値が、epoxide の場合には観測される (Table I, Fig. 1)。しかし、coupling const. が dihedral angle により支配されると言う点では変わらない。即ち、Karplus 式にて parameter を変えた式に大体適合する様である。(Episulfide の場合は coupling constant は大きくなる)、Karplus 式に近いものが適合する様である。

文献

- 1) R. F. Zürcher; Helv. Chim. Acta, 44, 1380 (1961). [1959]
- 2) H. S. Gutowsky, M. Karplus, D. M. Grant; J. Chem. Phys., 21, 1278
- 3) C. A. Reilly, J. D. Swalen; J. Chem. Phys., 32, 1378 (1960); ibid., 34, 980 (1961).
- 4) J. I. Musher; Molec. Phys., 4, 311 (1961).
- 5) F. S. Mostimer; J. Molac Spectr., 5, 199 (1960).
- 6) M. Karplus; J. Chem. Phys., 30, 11 (1959).
- 7) Y. Kawazoe, Y. Sato, M. Natsume, H. Hasegawa, T. Okamoto, K. Tsuda; Chem. & Pharm. Bull.,
- 8) B. Ottar; Acta Chem. Scand., 1, 283 (1947)

Table III — Difference of signal peaks of the protons attached to α or β bearing carbon atoms, $\Delta\tau_{\alpha,\beta}$ (ppm)

Site of substit.	$\Delta\tau_{\alpha,\beta}$	Compound
O	2,3	-0.02 (1)-(3)
	6	0.18 (4)-(6)
	6	0.25 (5)-(7)
	15	-0.04 (13)-(14)
	16	0.14 (16)-(17)
	17	0.07
S	2,3	0.06 (18)-(19)
	6	0.23 (23)-(24)
	16	0.06 (28)-(29)
	17	0.05

[12, 338 (1962).

(Oct. 5, 1962)

B-2 アルコールのアセチル化による効果と化学構造との相関性

東大・薬学部 岡本敏彦, 川添 豊

アルコールをアセチル化するとその根元の陽子は低磁場シフトする事はよく知られているが、そのシフトの大きさと化学構造との関連性については未だ研究がなされていない。又何故顯著な低磁場シフトが生ずるかという問題についても憶測以上の解答は得られていない。

今回我々は環状2級アルコールの根元陽子のアセチル化シフトとその環の環員数との間に規則性のある事を見出し、この規則性が化学構造の研究に活用され得る事を示すと同時にアセチル化シフトの全般について考察し、その原因の究明を行った実験。大部分のデータは CHCl_3 中 DP-60型 (Varian Associates) NMR スペクトロメーターを用い測定され、内部基準のシクロヘキサニよりの cps. 単位を以て表わされている。符号は基準より低磁場側を負とした。測定周波数は 60 Mcps である。

アセチル化シフトの原因について

種々の原因が考えられるが先ず 1) Inductive 効果の増大に伴う根元陽子の電子密度の減少。 2) アセチル化によるアルコール酸素原子の磁気異方性効果の変化。 3) アセチル C=O 基の磁気異方性効果又はその作る電場の効果等が考えられるが、大別して I-効果の増加に基づくか又は $-\text{OCOR} \sim -\text{O-COR}$ 基の回転異性に基づくかの二つに分けて考えよう。所てアセチル化シフトの特徴としては表Ⅱ&Ⅲ各論に於いて示される如くメタノール、1級アルコール&2級アルコールでそれぞれアセチル化シフトに大巾な差違が認められる事である。もしアセチル化シフトが I-効果の増加のみを基づくと考えられれば次の如く解釈出来る。即ち化学的にも認められている様に $\text{CH}_3-\text{OCOR} < -\text{CH}_2-\text{OCOR} < \text{CH}-\text{OCOR}$ の順に C-O 結合のイオン性が増加している故、根元の陽子はアセチル化により上の順序に従つてより deshield されるわけである。即ち効果が増えつれて I-効果はより効果的に効くと考える事が出来る。しかしながら表Ⅰ、表Ⅱに示す如く実験的には逆の様に見える。即ち H を OH で置換した場合 (表Ⅰ) & CH_3 を OH で置換した場合 (表Ⅱ) 共に OH の Inductive 効果はむしろ CH_3 に最も効果的に効き CH に対しては最も少い。勿論この実験結果は OH の I-効果のみによると考えられなからかも知れなから Br, I の場合と異なり O の paramagnetic current による磁気異方性の効果も割して大きいと考える方が一知 I-効果の結果と見做してもよいと考えられる。更に表Ⅱに示されている如くアセチル体と更におおむね I-効果が増加しているハロアセチル体と比較してみると I-効果の増加はむしろ $\text{CH}_3 > \text{CH}_2 > \text{CH}$ の順に効果は小さくなる様に見える。従つてアセチル化による根元陽子のシフトは勿論 I-効果による寄与もあると考えられるが、それに加えて $-\text{OCOR}$ 基の空間的效果が大々く効いているという事が出来る。この様に考えれば CH_3- , $-\text{CH}_2-$, $\text{CH}-$ の順に bulky な基が増えるに従つて $-\text{OCOR}$ の自由回転が影響を受け、各回転異性体で

Table I (CCl₄, SiMe₄)

R-H (c)	R-OH (c)	Δδ P.P.M.
CH ₃ -H 9.77	CH ₃ -OH 6.62	3.15
CH ₂ CH ₂ -H 9.12	CH ₂ CH ₂ -OH 6.41	2.71
CH ₃ >CH-H 8.75	CH ₃ >CH-OH 6.09	2.66

Table II (CCl₄, SiMe₄)

R-CH ₃	R-OH	Δδ P.P.M.
CH ₃ -CH ₃ 9.12	CH ₃ -OH 6.62	2.50
CH ₂ CH ₂ -CH ₃ 8.75	CH ₂ CH ₂ -OH 6.41	2.34
CH ₃ >CH-CH ₃ 8.44	CH ₃ >CH-OH 6.09	2.35

Table III (CHCl₃, \square). () 内は CCl₄, \square (H)

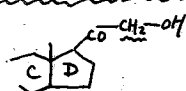


R' \ R	CH ₃ -			CH ₃ -CH ₂ -			CH ₃ >CH-		
	δ (c.p.s.)	Δ-OH	Δ-OCOCH ₃	δ (c.p.s.)	Δ-OH	Δ-OCOCH ₃	δ (c.p.s.)	Δ-OH	Δ-OCOCH ₃
(R-OH)	(-116)	0		(-155)	0		(-155)	0	
-CH ₃	(-132)	\square -16	0	(-129)	\square -28	0	(-148)	\square -59	0
-CH ₂ Br	(-139)	-23	-7	(-163)	-33	-5	(-214)		
-CH ₂ Cl	(-139)	-23	-7	(-157)	-35	-7	(-207)		
-CHCl ₂	(-149)	-33	-17	-170	-35	-7	-220	-65	-6
-CCl ₃				-180	-45	-17	-222	-67	-8
-CF ₃	(-151)	-35	-19	(-177)	(-48)	-20			
-CF ₂ ·CF ₂ ·CF ₃	(-172)	-56	-40						
-φ-OCH ₃ (P)	(-143)	-27	-11						
-φ	(-148)	-32	-16	(-177)	-42	-14	(-228)	-73	-14

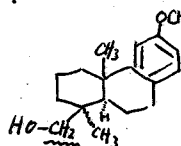
lifetime に差違が生じ -OCOR 基の根元陽子に与えられた空間的效果が異なり、従ってそのアセチル化レフトにも異なる差が表れて来る事が理解される。この様に考えると当然5員環2級アルコールと6員環2級アルコールでもその根元陽子のアセチル化レフトに異なる事が予想され、更に同じ員数環でもそのOHの空間的位置(空間的な隣接基の有無, 多少)によっても差が認められるはずである。表IV, 表V に示す様に多くの化合物を用いた実験的によりこの予想を裏づけた。

1級アルコール (-CH₂-OH)

複雑な化合物, 即ち多数のステロイド化合物



これは -29 ± 1 cps. であり, 又ステロイド類, 例えは podocarpol



これは -32 cps. であり CH₂CH₂-OH のアセチル化レフト

-28 cps. と殆んど同じである。即ち1級アルコール

の CH₂-O のアセチル化レフトは約30 cps. (0.5 ppm)

であると結論出来る。但し φ-CH₂-OH のアセチル化レフト

は36 cps であるが、これは benzyl alcohol type のOHをアセチル化すると、そ

の benzene 核に直結するアルキル基陽子はいずれも数 cps. 低磁場 レフトする故、これが本来のアセチル化レフトに加算され大きい値となつたと解釈する事が出来る。5員及び6員環の2級アルコールについても同様の現象が観察される。

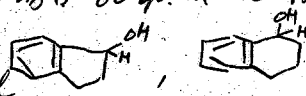
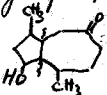
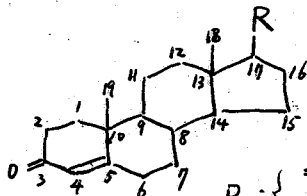
環状2級アルコールの根元陽子 Isopropyl alcohol で見られた様に鎖状2級アルコールでは約 60 cps. (1.0 ppm) のアセチル化レフトが見られる。環状アルコールについては、5員環は6員環に比べ常にアセチル化レフトは小さく、しかも置換基による影響が少く、狭い範囲内 (48 cps ~ 56 cps) に入る。6員環では空間的な影響等により相対大きく影響されるが、殆んど全ての場合 60 cps. 以上で 78 cps. まで達する事がある。なほ benzyl alcohol type, 即ち  ではそれぞれ 60 cps, 76 cps. と大きいが benzyl alcohol の場合と同様に解釈すれば容易に理解出来る。

Table IV (CHCl₃, [H])
Androstan & Pregnan

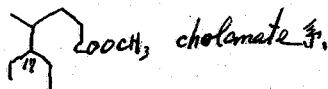
Table V (CHCl₃, [H])

		OH の 根元 の 陽子	
		化合物	PPMレフト
六員環	6α	6α-OH-4-Androstan-3,11-dione	-65 cps.
	6β	6β-OH " "	-65
		6β, 11β-di-OH-pregnan-3,20-dione	-64
		7β	7β, 15β-di-OH- " "
	11α	11α-OH-4- " "	-66
11β	11β-OH-4-Androstan-3,17-dione	-61	
五員環	15α	15α-OH-4-Pregnane-3,17-dione	-51
	15β	15β-OH- " "	-50
		6β, 15β-di-OH- " "	-50
		6β-OAc-15β-OH- " "	-51
17β	17β-OAc-4-Androstan-3-one	-50	

		OH の 根元 の 陽子	
		化合物	PPMレフト
六員環		cyclohexanol	-70 cps.
		1,2-cis-methylcyclohexanol	-67
		1,2-trans- " "	-79
		Methyl 3β, 6β-di-OH-Δ ⁴ cholemate	-62
		" 3α-OH-Δ ⁷ - " "	-68
		" 3α-OH-Δ ⁵ - " "	-57
		" 3α-OH-Δ ¹¹ - " "	-64
	Dihydrocodeine (6α-OH)	-76	
五員環		cyclopentanol	-49
			-54
		Kessyl alcohol	-56
	Kessoglycol	-54	



R : $\begin{cases} =O & \text{Androstan 系;} \\ -COCH_3 & \text{Pregnan 系;} \end{cases}$



なほアセチル化レフトの大きさと立体構造との関係等については目下検討中である。

(1962. 10. 5)

C-1 陽子の化学シフトに与える $F_3C \cdot COOH$ の溶媒効果

[東大薬学] 川添 豊 [日本電子] 大西 証子

NMR分光学の飛進に伴い、多くの研究者によってなされた経験則に従い、現在では陽子の化学シフトの値(で、 δ 等によって示される)によって、化学構造への重要な知見を得ることが出来る様になった。しかし、更にこの相関性を何等かの手法によって裏づけることが出来るならば、より正確な分析がなされる筈である。

又化学的に異なる陽子でもほぼ同一な化学シフトをもつ様な場合(例えば CH_3-C と CH_2-C)がありこれらを区別する事が出来るならばNMRは化学構造の研究上更に有効な手段となるであろう。

このような要請から、我々はヘテロ原子(即ち種々の functional group)は炭素原子に比して酸性或は塩基性を有することに着目し、酸性又は塩基性の溶媒を用いて functional group の種類とその近隣の陽子の受ける溶媒効果との相関性を検討し化学構造研究の一助とすることを意図した。

今回 $F_3C \cdot COOH$ を溶媒として使用したが、これは Tiers^{1,2)}等によって提唱されているように、殆どすべての有機化合物、極性の大きい物質、アンモニウム塩、betain etc. を溶解するすぐれた溶媒であること、又酸の陽子以外のシグナルが表われないこと等の利点から最も便利な陽子-供与体である。しかしながらこれは強力なアセチル化剤であるから、アセチル化されやすい試料(Alcohol, phenol)は検討することが出来なかつた。

実験 測定装置は Varian DP 60 型 NMR 分光計(60 Mcps) 及び日本電子 K.K. 製 JNM-3 型 NMR 分光計(40 Mcps) を使用した。測定は約 5% CCl_4 溶液及び同濃度の $F_3C \cdot COOH$ 溶液に於いて行われた。尚、内部標準としてシクロヘキサンを用い、化学シフトはシクロヘキサンの共鳴線を零として高磁場側を正、低磁場側を負として算出された。 $F_3C \cdot COOH$ は非常に吸湿性であるため、試料の調整は出来るだけ湿気を避け、更に溶解時に於ける発熱を防ぐため氷冷下行われた。

しかし少量の湿気又は試料濃度の僅かな変化は化学シフトへ影響を及ぼさない事が測定結果より知られた。

尚、測定値の誤差は ± 0.02 p.p.m. 以内である。

結果及び考察 CCl_4 及び $F_3C \cdot COOH$ 溶液中に於ける化学シフトの差は表-1 に示される通りである。

ケトン、アルデヒド、エステル、酸のカルボニル基に隣接する CH_3 , CH_2 , CH 陽子の化学シフトの差は、この順序でいくらかの相違は認められるが、ほぼ同程度の低磁場へのシフトを示している。しかし、アミドのカルボニル基に隣接する CH_3 に於いては、これらに比較して大きく -0.56 , -0.76 の値を示し、 $H-C-N$ の溶媒シフトより更に大きいことは興味あることである。次にエーテルの酸素に隣接するものでは、 CH_3 で -0.23 p.p.m. ~ -0.29 p.p.m., CH_2 , CH では約 -0.40 p.p.m. のシフトを示している。又ベンギルもしくはフェノールエーテルに属する CH_2 では、比

較的小さく約 -0.3 ppm. であり, 又 β -位にアミノ基のある morpholine では前記に比して大きく -0.56 ppm., -0.69 ppm. の値を示している。又アセチル化されたアルコールの酸素に隣接した陽子では, そのシフトの差は -0.12 ppm. \sim 0.24 ppm 程度であり, CH_3 , CH_2 , CH による差は認められない。しかしながらエーテルに於いては CH_3 , CH_2 , CH の溶媒シフトに有意の差違が見られることは注目すべきことである。このような傾向はエステルに於いては認められない。

次にアミノ基に隣接した陽子は, 非常に大きい溶媒シフトが認められるが, これはアミノ基の塩基性度が大きいため酸性溶媒によって, その電子構造が大きく変化することに基づくものと思われる。これは塩基性の大きい脂肪族アミンの溶媒シフトは芳香族アミンのそれより常に大きいことによつて示されている。

一オアルキルベンゼンのアルキルグループでは上記のような顕著なシフトの差は見られない。又アルデヒド C-H では測定試料の数が限られていたもので, 詳細な検討は出来ないが, 少なくとも近接して functional group が存在しない場合には脂肪族アルデヒドに於いても, 芳香族アルデヒドに於いてもシフトの差はあまりないものと思われる。

又芳香環の ring proton に関しては, benzene では全くシフトの差は認められずアルキルベンゼンで約 0.1 ppm のシフトが見られたにすぎない。しかしアミノ基メトキシ基, カルボニル基が ring に置換された場合には ring proton のシフトは大きく変化する。

又所謂 functional group から γ 位以遠にあるアルキルグループの溶媒シフトは小さく約 -0.05 から大きく -0.12 ppm. である。

結論

中性溶媒である CCl_4 及び強酸性溶媒である $\text{F}_3\text{C}\cdot\text{COOH}$ 溶液中に於ける陽子の化学シフトの差は, 隣接する functional group の性質によつて一定の傾向が認められた。即ちこの溶媒効果は functional group の塩基性度に相関し下記のような順で示される。

Aliphatic Amine $>$ Aryl Amine $>$ Aliphatic Ether $>$

Phenolic Ether $>$ Acylated Alcohol

尚, アルキルベンゼンのアルキル, CHO , CHCl , $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ の陽子に関してはこのような溶媒効果は認められなかった。

ニニでは中和による化学シフトの影響のみに着目したが, トリフルオロ酢酸のカルボニル基, もしくはフッ素による異方性効果に関しては更に詳細な検討を要すると思われる。

文献

- 1) G.V.D. Tiers J. Phys. Chem., 62 1151, (1958).
- 2) F.A. Bovey, G.V.D. Tiers J. Am. Chem. Soc., 81 2870, (1959).

表 - 1 .

Compound		α -CH ₃	α -CH ₂	α -CH	Compound		α -CH ₃	α -CH ₂	α -CH
Alkyl Amine		-0.78	-1.30		↑				
		-0.91	-1.33			Ester	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	-0.22	
			-0.64			RCOO-	CH ₃ COOCH(CH ₃) ₂	-0.23	
			-0.82				CH ₃ COO-	-0.22	
		(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	-0.70				CH ₃ COO-	-0.22	
	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	-0.90				CH ₃ COOCH ₂ -	-0.20		
Aryl Amine	(CH ₃) ₂ N-	-0.51					CH ₃ (CH ₂) ₂ COOCH ₂ -	-0.28	
	(CH ₃) ₂ N-	-0.58				-COOR	ClCH ₂ COOCH ₃	-0.19	
	(CH ₃) ₂ N-	-0.57					CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	-0.23	
	CH ₃ CH ₂ NH-		-0.63				CH ₃ COOCH(CH ₃) ₂	-0.25	
	CH ₃ (CH ₂) ₂ NH-		-0.60		CH ₃ COO-		-0.22		
				CH ₃ COO-	-0.22				
Amide	CH ₃ CONHCH ₃	-0.59				CH ₃ COOCH ₂ -	-0.19		
	RCON	CH ₃ CONHCH ₂ -	-0.75			CH ₃ (CH ₂) ₂ COOCH ₂ -	-0.24		
	HCON	HCON(CH ₃) ₂		(-0.53)		ClCH ₂ COOCH ₃	-0.15		
		HCON(CH ₂ CH ₃) ₂		(-0.45)			CH ₂ OCO-	-0.20	
	CON-R	CH ₃ CONHCH ₃	-0.46				OCH ₂ COOCH ₃	-0.20	
	HCON(CH ₃) ₂	-0.42			Carboxylic Acid	CH ₃ COOH	-0.16		
	CH ₃ CONHCH ₂ -	-0.46				CH ₃ CH ₂ COOH	-0.18		
	HCON(CH ₂ CH ₃) ₂	-0.41				CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-0.18		
Ether	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	-0.28	-0.48			CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	-0.15		
	(CH ₃ CH ₂) ₂ O		-0.42		Alkyl Benzene	Benzene			
	((CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂) ₂ O		-0.44			Toluene	+0.03		
	((CH ₃) ₂ CH) ₂ O		-0.47			o-Xylene	-0.01		
	HOCH(CH ₂ OCH ₂ CH ₃) ₂					m-Xylene	+0.01		
			-0.45			p-Xylene	0.00		
			-0.39			p-Cymene	0.00	-0.04	
			-0.69			Tetraline		-0.02	
			-0.67			o-Nitrotoluene	-0.03		
	CH ₃ O-	-0.23				o-Aminotoluene	-0.40		
CH ₃ CH ₂ O-	-0.30			p-Aminotoluene		-0.21			
CH ₃ OCH ₂ -	-0.23	-0.29		p-Dimethylaminotoluene	-0.24				
	(CH ₂) ₂ O	-0.23						
Ketone	CH ₃ COCH ₃	-0.27			Aldehyde	(CH ₃) ₂ CHCHO		CHO (-0.03)	
	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	-0.26	-0.29					CHO	(+0.05)
	CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	-0.27	-0.27				(CH ₃) ₂ N-	CHO	(-0.43)
	CH ₃ CO-	-0.26			Others	Cl ₂ CHCHCl ₂		0.00	
			-0.29				(CH ₃) ₄ Si	-0.02	

C-2 メチレンのNMRに対する構造および溶媒の影響

武田研究所

朝日 豊・高橋 健

ShooleryとRogers⁽¹⁾は21-Hydroxyおよび21-Acetoxy-steroid類の21-メチレンプロトンのNMRを研究し、重クロロホルム中で前者が一重線、後者が四重線を与える(図1)ことを見出し、その原因を余分のアセチル基をもつ後者においてメチレン基の回転障害が起り、可能なrotational conformations間における不均等分布が生ずるためと説明した。彼らが検討した化合物は17 α -位に置換基をもたないものに限られたが、われわれはピリジン中で17 α -位に水酸基をもつ21-置換ステロイドのNMRを測定したところ21-Hydroxyグループの方が21-Acetoxyグループよりも大きな分裂中をもつ四重線を与えることを認めた。Shooleryらの結果と一見矛盾するかにみえるこの現象はおそらく測定に使用した溶媒あるいは17 α -DHの有無に関係があると思われる。そこでこれらステロイド類●について、メチレンのNMRに対する溶媒および構造の影響を検討した。
〔実験装置および方法〕

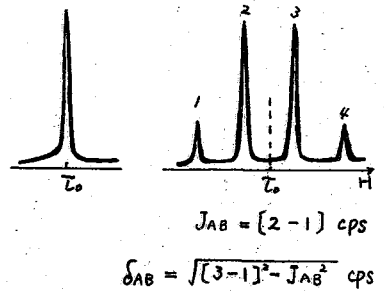


図1. メチレン共鳴線.

Varian A 60型核磁気共鳴分光計を用い、H₁ 60 Mcps, 0.2ミリガウス, 掃引速度 1~0.1 cps/sec. で測定した。測定温度 40°C。化学シフトは Si(CH₃)₄ を内部基準として値であらわした。

溶媒としては溶解性がよくかつ溶媒自身の吸収がメチレン基の吸収と重ならない7種の溶媒を選んだ。クロロホルム(CHCl₃)、塩化メチレン(CH₂Cl₂)、ピリジン(Py)、ピペリジン(Pip)、アセトン(A)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、およびホルムアミド(DMF)、以下カッコ内の略字を用いる。

測定濃度を決定するため、desoxycorticosterone acetate をクロロホルム中、0.1~2.0 モル濃度で測定したところ、その化学シフト、共鳴線の分裂中とも全く変化しなかったため以後の実験にはすべて 0.2~0.3 モル濃度を用いた。

〔実験結果および考察〕

まず21-および19-Hydroxysteroid 14種のNMRを測定した結果、向題のメチレンから離れた置換基はメチレンのNMRに対してほとんど影響を及ぼさなかった(表1)。つぎに向題のメチレン基の近くには置換基をもつ次の9種の化合物を前記7種の溶媒中で測定した(表2, 3)。desoxycorticosterone (I), desoxycorticosterone acetate (II), cortexolone (III), Δ^1 -cortexolone acetate (IV), cortexolone 17 α , 21-diacetate (V), 16 α , 17 α -epoxycortexolone 21-acetate (VI), 21-chlorocortexolone (VII), 19-hydroxyandrost-4-ene-3,17-dione (VIII) および 19-hydroxycortexolone 19,21-diacetate (IX)。

その結果、メチレン共鳴線が一重線になるか四重線になるかは主としてメチレン基周辺の部分構造によって決まるが、共鳴線の中点の化学シフト (τ_0) および2個のメチレンプロトン間の化学シフトの差 (δ_{AB})⁽²⁾ におよぼす溶媒の影響も無視し得ないことがわかった。

1. メチレンの化学シフトに対する置換基の影響

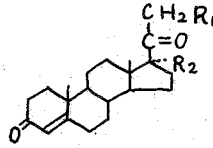
メチレン共鳴線の中点の化学シフト (τ_0) と置換基との関係とみるとクロロホルム溶液中で加成則の成立つことがわかった。たとえば 19-あるいは 21- CH_2OH と CH_2OAc に変えると 17 α -OH の有無に関係なく τ_0 は 0.44 ~ 0.47 ppm 低磁場側にシフトし、また 17 α -H と 17 α -OH の τ_0 の間にも 21 位の置換基の種類に無関係に 0.32 ~ 0.34 ppm の差が認められる。17 α -OH と OAc に変えると 19-または 21-位の場合とは逆に 0.22 ppm だけ高磁場側へ移行する。これらの事実

はメチレンに隣接する 19 または 21 位のアセチルのカルボニル基の結合異方性によってメチレンプロトンの新にできる平均磁場が常磁性であり、17-アセチルでは反磁性であることを示すものであろう。

一方ピペリジンまたはピペリジン中では加成則が成り立たない。たとえば 21-OH と 21-OAc の τ_0 に対する寄与の差は 17 α -位に OH がなければ 0.37 ppm を示し

19-OH と OAc との寄与の差 0.35 ~ 0.36 ppm によく一致するが、17位に OH があるとき 0.46 ppm を示す。また 17 α -H と 17 α -OH との寄与の差も 21-hydroxysteroid と 21-acetoxysteroid とで異なる。同じことはピペリジンについても云える。

このことはクロロホルム中では置換基間の相互作用が無視しうる程小さいが、ピペリジンやピペリジン中では、クロロホルム中で相互作用していることが置換基同志が溶



	R ₁	R ₂
I	OH	H
II	OAc	H
III	OH	OH
IV	OAc	OH
V	OAc	OAc
VI	Cl	OH

Ac = COCH_3 ,

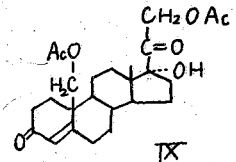
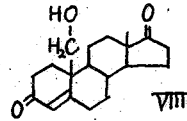
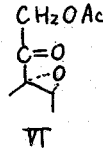


表1. メチレンの NMR に対する遠くの置換基の効果

化合物	メチレン基	溶媒	τ_0	J _{AB} cps	δ_{AB} ppm
Cortisolone (III)	21- CH_2OH	Py	5.10	19.2	0.41
6 β -Hydroxycortisolone	21- CH_2OH	Py	5.05	19.3	0.41
9 α -Hydroxycortisolone	21- CH_2OH	Py	5.06	19.3	0.41
11 α -Hydroxycortisolone	21- CH_2OH	Py	5.11	19.2	0.41
14 α -Hydroxycortisolone	21- CH_2OH	Py	5.17	19.4	0.41
15 α -Hydroxycortisolone	21- CH_2OH	Py	5.03	19.2	0.41
19-Hydroxycortisolone	21- CH_2OH	Py	4.96	19.3	0.41
19-Hydroxycortisolone	19- CH_2OH	Py	5.85	11.2	0.13
19-Hydroxyandrostenedione	19- CH_2OH	Py	5.88	11.1	0.09
19-Hydroxycortisolone diAc	19- CH_2OAc	Py	5.50	11.2	0.46
19-Acetoxyandrostenedione	19- CH_2OAc	Py	5.52	11.4	0.45
19-Hydroxycortisolone diAc	19- CH_2OAc	CHCl_3	5.59	11.2	0.49
19-Acetoxyandrostenedione	19- CH_2OAc	CHCl_3	5.58	11.4	0.49
19,20 α ,21-Triacetoxypregn-4-en-17 α -ol-3-one	19- CH_2OAc	CHCl_3	5.58	11.4	0.48

媒分子を媒介として相互作用^{*}をはじめその効果があられたためであると思われる。

*相互作用の機構としては2個の置換基が1個の溶媒分子に π 結合と水素結合によつて結合する場合、あるいは各置換基に溶媒和した溶媒分子間で相互作用する場合などが考えられる。

表2. メチレンの化学シフト

試料	メチレン基	17 α -位	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	P _g	Pip	A	DMSO	DMF	Range
I	21-CH ₂ OH	H	5.82	5.83	5.59	5.99	5.85		5.87	5.59 ~ 5.99
II	21-CH ₂ OAc	H	5.37	5.39	5.20	5.35	5.31	5.33	5.24	5.20 ~ 5.39
III	21-CH ₂ OH	OH	5.50	5.53	5.10	5.13		5.19	5.57	5.10 ~ 5.19
IV	21-CH ₂ OAc	OH	5.03		4.64	5.09	5.01	5.11	5.05	4.64 ~ 5.11
IX ₂₁	21-CH ₂ OAc	OH	5.03	5.06	4.63	5.07	5.02	5.10	5.00	4.63 ~ 5.10
V	21-CH ₂ OAc	OH	5.25	5.27	5.00	5.26	5.21	5.23	5.16	5.00 ~ 5.27
VI	21-CH ₂ OAc	oxide	5.27	5.29	5.10	5.27	5.22	5.21	5.23	5.10 ~ 5.29
VII	21-CH ₂ Cl	OH	5.53		5.10	5.28		5.22	5.29	5.10 ~ 5.53
VIII	19-CH ₂ OH	—	6.03	6.03	5.88	6.14	6.02	6.21		5.88 ~ 6.21
IX ₁₉	19-CH ₂ OAc	—	5.59	5.60	5.50	5.57	5.54	5.62	5.53	5.50 ~ 5.62

2. 化学シフトに対する溶媒効果

クロロホルム中では置換基間および溶媒と置換基間の相互作用が無視できることがわかったので、この溶液中での T_0 を基準として他の溶媒中での T_0 との比較を行なった。(1)ピリジンの溶媒効果は最も大きく、すべての試料について0.09~0.43 ppmだけ低磁場側へシフトさせる。(2)これに対してピペリジンはあまり大きな溶媒効果を示さず、一般的に高磁場側へシフトさせる(殊に水酸基を多く含む試料程著しい)。(3)これらの二者と異なり、DMSO、DMFおよびアセトンは試料に対して低磁場側または高磁場側のいずれにもシフトさせる。これは置換基がOHとOAcの場合でメチレンの化学シフトに対する溶媒の効果が逆になるからである(たゞし溶媒効果があるため加成性は認められない)。たとえばDMFの場合、OAcと溶媒分子との相互作用は T_0 を低磁場側へシフトさせるが、OHと溶媒分子の相互作用は逆に高磁場側へシフトさせることが表2からわかる。(4)塩化メチレンはクロロホルム同様ほとんど溶媒効果が無い。これらの溶媒は T_0 に対する効果から便宜的に上述の4種に分けられたが、この効果は溶媒分子とメチレンプロトンとの直接的相互作用によるものでなく、置換基を通して生ずるものであるため、その機構と想定することは容易でない。

3. メチレンの δ_{AB} に対する構造および溶媒の影響

表3に示したように2個のメチレンプロトン間の化学シフトの差 δ_{AB} はメチレンの周辺の置換基の有無によつて著しく変化する。この関係は次のように要約される。

- (1) 21-CH₂の δ_{AB} は17 α -OH体で最も大きく、17 α -OAcがこれにつき、17 α -Hおよび16 α 、17 α -epoxideではずつと小さい。(2) 17 α -位に置換基がない場合は21-CH₂OAcの方が21-CH₂OHよりも δ_{AB} が大きいが、17 α -OH体の場合は逆である。
- (3) 17 α にOHがある場合21-CH₂Cl体の δ_{AB} は21-CH₂OHと21-CH₂OAcの中間にある。

(4) $19\text{-CH}_2\text{OAc}$ の δ_{AB} はすべての試料中最大であるが、 $19\text{-CH}_2\text{OH}$ のそれは小さい。また δ_{AB} は溶媒によって $0.05 \sim 0.15$ ppm の範囲で変化し δ_{AB} の小さいものではスペクトル上で測定できなくなる（一重線になる）こともある。 δ_{AB} に対する溶媒の効果には構造の影響がからみ合って簡単な法則性を見出すことは困難であるが、つぎのよう傾向がみられた。(1) $17\alpha\text{-OH}$ 体

表3 メチレンの δ_{AB} に対する構造および溶媒の影響

試料	CHCl_3	CH_2Cl_2	Py	Pip	A	DMSO	DMF	Range
I	0	0	0	0	0	0	0	0
II	0.19	0.18	0.18	0.15	0.16	0	0	0.19 ~ 0
III	0.37	0.37	0.42	0.43		0.38	0.37	0.43 ~ 0.37
IV	0.14		0.18	0.21	0	0.14	0.11	0.21 ~ 0
IX ₂₁	0.22	0.23	0.19	0.25	0.10	0.15	0.14	0.25 ~ 0.10
V	0.25	0.22	0.17	0.26	0.23	0	0.15	0.26 ~ 0
VI	0	0.10	0.13	0	0.14	0.10	0.12	0.14 ~ 0
VII	0.29		0.34	0.32		0.31	0.31	0.34 ~ 0.29
VIII ₁₉	0.11	0.12	0.09	0	0.13	0.05		0.13 ~ 0
IX ₁₉	0.49	0.44	0.46	0.50	0.42	0.36	0.40	0.50 ~ 0.36

における 21-CH_2 の δ_{AB} はピリジンの存在によって大きくなる。一方 $17\alpha\text{-H}$ 体では δ_{AB} はピリジンによって減少するかまたは変わらない。(2) ヒペリジン は概してピリジンに近い効果を示す。(3) DMSO, DMF およびアセトンは δ_{AB} を減少させよまたは影響

しない。(4) CH_2Cl_2 はほとんど溶媒効果を示さない。磁気異方性をもつ π -ループに結合している CH_2 の δ_{AB} に寄与する因子としては、回転障害による *rotational conformations* への不均等分布と、Whitesides⁽³⁾ が実証したメチレンプロトンの本質的非対称性が考えられる。ステロイドのように対称性をもたない π -ループの磁気異方性の影響を受ける場合は後者の因子がかなり効いていることが予想される。したがって上に列記した δ_{AB} への構造および溶媒の効果においてもこれら2因子の関与することが推定される。

表4. メチレンの結合定数

4. 結合定数 J_{AB} に対する構造の影響

試料	II	III	IV	IX ₂₁	V	VI	VII	VIII	IX ₁₉
J_{AB}	16.7	19.1	17.4	17.4	16.8	17.2	16.7	11.0	11.4

メチレンの結合定数 J_{AB} は溶媒によってほとんど変化せず、表4からわかるように

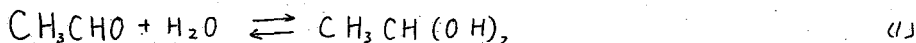
メチレンの近くの構造によって左右される。すなわち 19-CH_2 の J_{AB} は約 11、 21-CH_2 のそれは約 16.7 ~ 19 である。 J_{AB} がメチレンの結合角 (H-C-H) と密接な関係にあることは Gutowsky⁽⁴⁾ の研究によって理論的、実験的に確立された。彼らに従って、我々の得た J_{AB} の値から結合角を推定すると $21\text{-CH}_2\text{OH}$ で約 106° 、 $21\text{-CH}_2\text{OAc}$ および $21\text{-CH}_2\text{Cl}$ で約 107° 、 $19\text{-CH}_2\text{OH}$ および $19\text{-CH}_2\text{OAc}$ では 112° となる。この推定角が正しいとすればメチレン炭素に隣接する残りの2原子と炭素で作られる結合角は $21\text{-CH}_2\text{OH}$ の場合正常角より大きく、 $19\text{-CH}_2\text{OH}$ 、 $19\text{-CH}_2\text{OAc}$ では正常角より小さいことにならう。したがって前者の場合 20-カルボニル との水素結合は作り難く、後者の場合は回転障害がますます大きくなることになる。これらの効果は δ_{AB} に対して影響すると思われる。

文献 (1) J. N. Shoolery and M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 80, 5121 (1958). (2) L. M. Jackman 清水 博哉, 核磁気共鳴, P132. (3) G. M. Whitesides et al, Proc. Natl. Acad. Sci., 48, 1112 (1962). (4) H. S. Gutowsky, M. Karplus and M. Grant, J. Chem. Phys., 31, 1278 (1959).

東大理 藤原鎮男 藤原 讓

1. 序

アルデヒドの水溶液を測定しては古くから分光的又は熱量的手段を用いて研究がなされて、アセトアルデヒドでは下の平衡が成り立つことが知られている。



これらは主に分光学的に研究されており、アセトアルデヒドのC=Oの二重結合の消滅を手掛りとして、NMRでは両辺の状態を区別して同時に観測できるので分光学的な手段より精度のよい測定が可能である。一方アルデヒドの水素のシフトが非常に低磁場にあること、スピン-スピン結合定数が小さいことなど特徴を有している。NMR的にもアルデヒドの構造、電子状態を調べることは興味あることと思われ、本研究を行い、その結果を報告する。

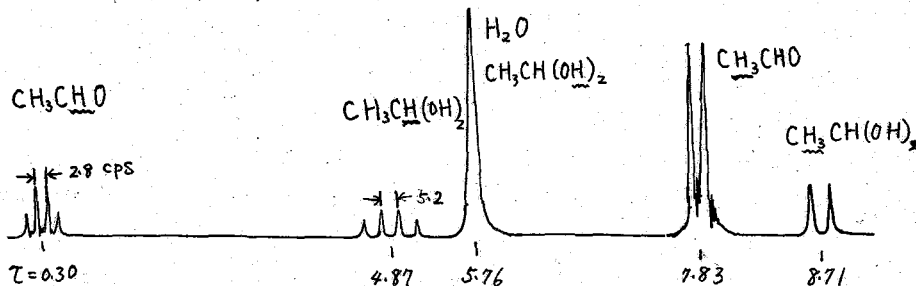
2. 実験

スペクトルは16.445 Mcで記録し、シフトは自由なアセトアルデヒドのメチルを基準としてサイドバンド法で決定した。定量は T_2 が磁場の不均一性のナドに基づく状態のスペクトルの吸収曲線の大きさとより行った。

試料のアセトアルデヒドはパラアルデヒドを酸触媒で分解蒸留し、さらに再蒸留したものを用い、水はイオン交換による脱イオン水を用いた。

3. 結果 および 検討

3-1 アセトアルデヒドのスペクトルは下を示すようなもので同定もシグナ



ルの形から容易であり、更に純粋のアセトアルデヒド、おまけ水合物と電子状態の殆ど変わらないパラアルデヒドのシグナルとから確認できる。

水のシグナルと水合物のOHのHとは同じところに現れて区別がつかないが、これは水と水合物の間のHの交換速度の早いことを示しており、本実験の範囲では自由な水に対し水合物の量が余り多くならないうちエチルアルコールと水との濃度変化の際に見られる分離は見られない。シフトは既にある報告²⁾と一致している。又スピン-スピン結合定数も水合物より大きく変化することが示されている。

3-2 水和物Hとアルデヒドの全量Aおよび水Wの量の比からアセトアルデヒド水和の平衡定数kが求まるので

$$k = \frac{[H]}{[A-H][W-H]}$$

これを濃度に対してプロットしたのがFig. 2である。アルデヒドの濃度が薄いとこでは 2.10×10^{-2} (mole/lit)¹ に収斂し、従来のU.V.を用いた結果と一致するが、高濃度ではそれより大きな値にずれてくる。これは濃度の決定がNMRのシグナルの大きさによっているので緩和時間の差、シグナルの形の差によって水の量の見積りが小さ過ぎる為と思われる。低濃度ではその影響が現れないので一定の値となる。

さらにkの温度変化(-50°C ~ +90°C)からFig. 3図が得られ水和熱を計算すると 4.98 kcal/mole となり、従来の報告値 $3.6 \sim 5.1$ と実験誤差の範囲内で一致する。

又温度変化によるシグナルの強さの変化と共に形の变化の差の著しく(オキ図参照)水和物の非水和物に比して中が広がり早く起る。これは水和物の運動の方が温度に敏感に变化し、従って緩和時間の变化の大きいことを示している。

3-3 アセトアルデヒドの濃度によるシフトはオキ図に CH_3CHO を基準としてppm単位で示してある。水以外は殆んど動かないが水の濃度が増すと水は低磁場へ移動する。即ち水和した水はアルコール型ではあるが水より高磁場に現れることから通常のアルコール、フェノールのOHとは可成り異なる状態にある。これはOHが直接水素結合が妨げられていることによると思われる。

次にアルデヒドのHは水和により著しく高磁場へ移動すると同時にJの値も2.8から5.2に変化するのでこれらの変化の様子を関連したデータと比較して検討してみる。オキにアルデヒドが水和した時の値は Gilich¹⁾ がイオプロピル誘導体に対して提

$$J_{\text{CH}_2-\text{CH}} = 8.0 - 0.5t \text{ E}$$

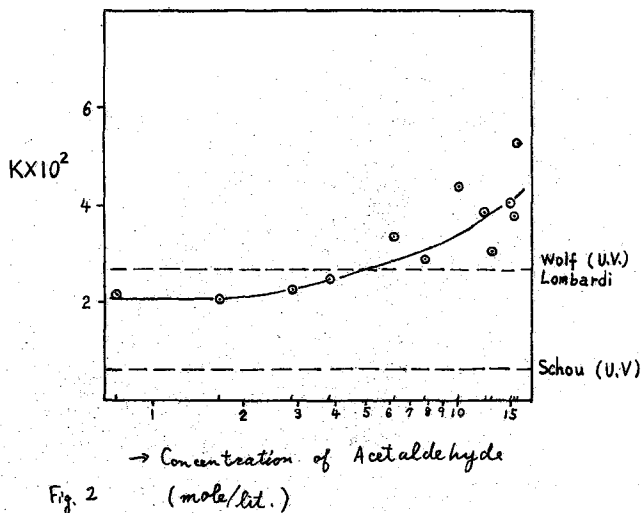


Fig. 2

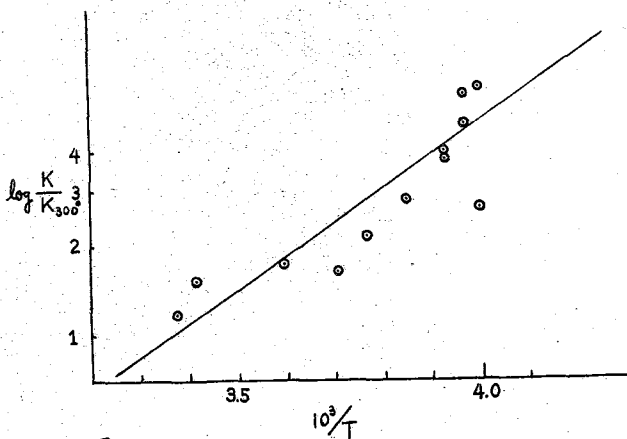


Fig. 3

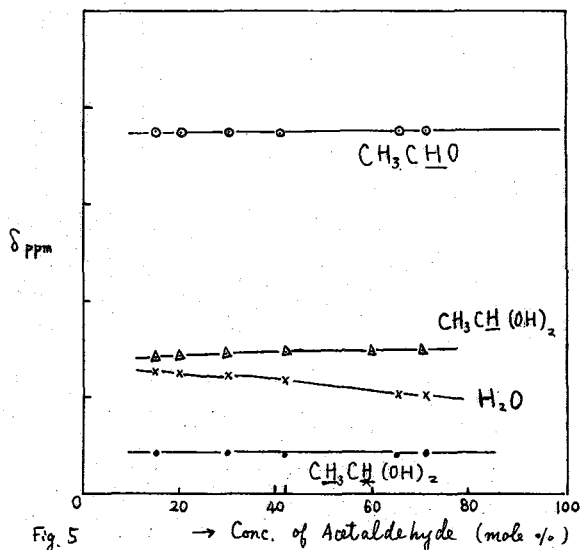


Fig. 5 → Conc. of Acetaldehyde (mole %)

長上記の経験式を用い、アルデヒド水和物ではイソプロピルのメチルがOHに代ってゐることの補正を加えてJを求めると下の如くとなる。但しEはHugginsの電気陰性度である。⁵⁾

$$J_{\text{CH}_2-\text{CH}} = 8.0 - 1.1E_O + 0.5E_C = 5.6$$

これは実験値と大体一致してゐる。しかるにJの値は原子価結合法では⁶⁾次式で与えられる。

$$J_{NN} = \frac{1}{4\pi E} \left(\frac{2}{3h} \right) \left(\frac{16\pi\beta h}{3} \right)^2 \delta_N \delta_{N'} \phi_N^{(0)} \phi_{N'}^{(0)}$$

$$X \sum_{j \neq l} c_j c_l \left(\frac{1}{2\pi - ijl} \right) [1 + 2 \text{fil}(PNW)] \quad (3)$$

置換基の効果が単に電子密度の差にだけ及ぶと

し且つそれが全てのHに一様であるとするればJの変化を有効な電子密度の変化として取り扱える。CH₃-CH₂-CH₃のJは7.26である⁷⁾からプロパンの水素に対してアセトアルデヒドの水素は電子密度が約16%少いこととなる。これはC-Oの結合のイオン性22%⁸⁾と対比すべき量である。

次に自由なアルデヒドではC=Oの双極子能率¹⁰⁾から求めると⁹⁾そのイオン結合性は約47%となり、C上の電子密度は水和物の場合とはほとんど変わらないこととなる。従つてアルデヒドの自由な場合と水和物でのJの差は電子密度では説明できない。

レオレンの場合、アルデヒドのHはC-C軸とはほぼ120°をなすが、水和物では109°に近くと差を求めたので当然(3)式のc_j, c_lを求める際の交換積分の値が異なり、J_{gem}¹²⁾ J_{trans}⁶⁾では実験的にも、理論的にもよく知られてゐる。

Cの混成がsp²からsp³に変る時のJの変化をプロパンとアセレン¹¹⁾の対応するJの変化(7.26→6.60)の割合に等しいと仮定してアルデヒドのJを求め、さらにC=Oと

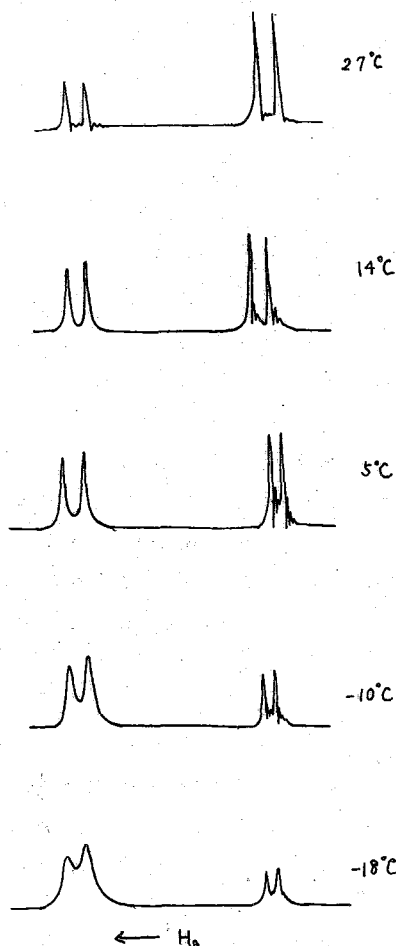


Fig. 4 NMR Spectra of Acetaldehyde Aqueous Solution (30 mole %)

C(OH)₂ の電気陰性度の差を考慮すると J は約 4.1 となり、実測値からかなりずれているがこれは炭化水素とアルデヒドでは奇合角、結合距離、ΔE、に差があることによるので水以上的一致はこのような簡単な類推では得られないのであろう。

一オシフトのオロアルデヒドの H の低磁場シフトの主な原因は C=O の電気吸収極子能率に基づく電場によるものと、二重結合によるシールドの異方性を説明されて¹⁴⁾ 水和による変化は先に述べたように電気的なのは余り交らないので主として後者であると推えられるが C=C に対する計算値は¹⁴⁾ -5.03 ppm、実測値ではエタンとエチレンの差 4.40、アルデヒドでは 4.57 となり、大体一致する。即ちアルデヒドの二重結合によるシフトが確認されたこととなる。

4 結 論

アセトアルデヒド水溶液では水和物に關しては従来の分光学的方法よりも NMR による方が簡便で且つ精度が高く、平衡定数として 0.021 (mole/lit)⁻¹、水和熱として 4.98 kcal/mole を得た。アルデヒドの H のシフトは C=O の電気的および二重結合の影響の異方性を説明され、前者は水和物で確認され、又他のデータ、J の変化ともつりあが合う。又均一溶液であつてもアセトアルデヒドもその水和物では当然のことながら運動性が非常に異り、従つて異なる緩和時間を持つことが確認された。

なほ測定にあたって種々の御便宜を計られたる原研 早川氏に感謝の意を表します。

5 参 考 文 献

1. R. P. Bell et al; *Trans. Farad. Soc.* 48 (1952) 439
R. P. Bell et al; *ibid.* 46 (1950) 34
2. G. V. D. Tiers; *Characteristic NMR Shielding Values for Hydrogen in Organic Structures Part I.* (1958)
3. E. Lombardi et al; *J. Chem. Phys.* 22 (1960) 635
4. R. E. Glick et al; *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 340
5. M. L. Huggins; *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4123
6. M. Karplus; *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 11
7. D. R. Whitman; *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 67
8. C. A. Coulson; *Valence* (1951)
9. L. Pauling; *The Nature of Chemical Bond* (1940)
10. L. G. Wesson; *Tables of Electric Dipole Moments* (1948)
11. L. E. Sutton et al; *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*
12. H. S. Gutowsky et al; *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1278
13. A. L. Bothner-By et al; *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 231
14. 清水博也; 高分解能核磁気共鳴 (1962)

D-2 β-ジケトン類のNMR

東北大学医学部
東北大学非水研

近藤嘉和, 近藤一恵, 竹本崇松
池上恒男

β-ジケトン類(β-DK)は化学的に興味ある化合物に属するが、鎖状のβ-DKはその構造中のπ-π配位により芳香的性質を有する chelate環を作ることから近年化学者の興味をひいている。¹⁾ β-DKは従来より keto-enol平衡と溶媒の物理恒数との関係が主として論じられてきた。²⁾ 近年β-DKのNMRも検討され、³⁾ 主として Reeves⁴⁾ と Schneiderら⁵⁾ により詳細な溶媒効果が発見されている。しかし溶媒効果をしらべる場合、溶着らのうちの池上ら⁶⁾ が述べたように試料の純度は勿論のことを用いる溶媒の精製度、また sampling の方法などにより著るしく shift に変動を来す場合がある。特に Reeves の論文においてその溶媒効果の点で溶着らの見解と矛盾する箇所がみられたのでβ-DKのNMRを検討した。

前述の如くβ-DKの keto-enol 平衡は古くより種々の角度から研究されて、⁷⁾ keto-enol 比を定めるのにブロム滴定、赤外線吸収スペクトル、紫外線吸収スペクトルあるいは屈折率などの手段が用いられてきたが、NMRでは signal-ratio より各溶媒、各濃度での比が直ちに求められる。⁸⁾ Reeves⁴⁾ は acetylacetone (AA) について keto-enol 平衡に及ぼす溶媒の関係を検討し、溶媒の誘電率に比例し、keto 側へずれるとしているが、溶着らは厳密に誘電率と比例関係を見とめなかった。keto 側へずれるのは溶媒和エネルギーがオー義的に働いたためと思われる。また濃度によっても平衡は移動する。Fig. 1は Reeves により測定されたものであるが、ここで興味あることは酢酸の平衡に及ぼす効果である。酢酸は enol OH と強く水素結合し、平衡を移動させると期待されるが、事實は平衡にはほとんど無関係である。これは酢酸自身が大部分 dimer とはり、不活性溶媒として行動することによると思われる。trifluoroacetic acid 中では keto-enol 平衡が濃度により移動する。triethylamine 中では keto 型の signal が溶媒と重なるため正確な判断は下せない。chemical shift の変化から AA の enol 型と triethylamine 間 interaction が考えられたが、これは溶媒中の不純物によるものである(後述)。また溶媒の塩基度あるいは dipole moment と keto-enol 平衡との間には関係がみとめられなかった。

AA の NMR^{5,9)} よりβ-DK の proton exchange に (i) enol 型の OH のみによるもの (ii) keto-enol 相互変換によるものの二種があることが知られている。AA に酢酸を加えると OH proton は

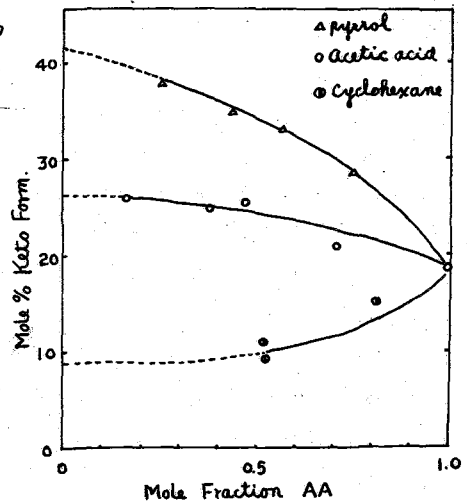
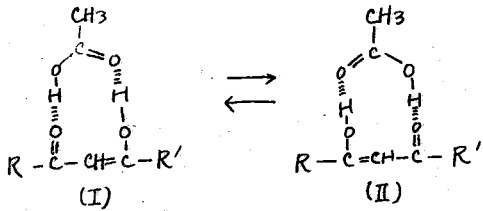


Fig. 1 Pyrurol, Acetic acid, Cyclohexane 中における Keto-enol 型の濃度変化

全領域にわたって著明な broadening を起す。
 この現象は従来 exchange broadening と考
 えられ、(I)と(II)間の exchange によると考
 へられた。酸と enol OH の各 proton は室温に
 おいては各別々に現われ、温度上昇にとも
 なる exchange rate は早まり 64°C を境とし



て single signal に変る。この温度では
 proton の lifetime は 1.5×10^{-3} sec. と算出さ
 れている。低温で酸と AA の OH proton が各別
 々に現われるのは、AA の intramolecular
 hydrogen bond および 酸の dimer 形成が強く
 いためとされた。

溶液では酢酸で broadening をみとめたが、

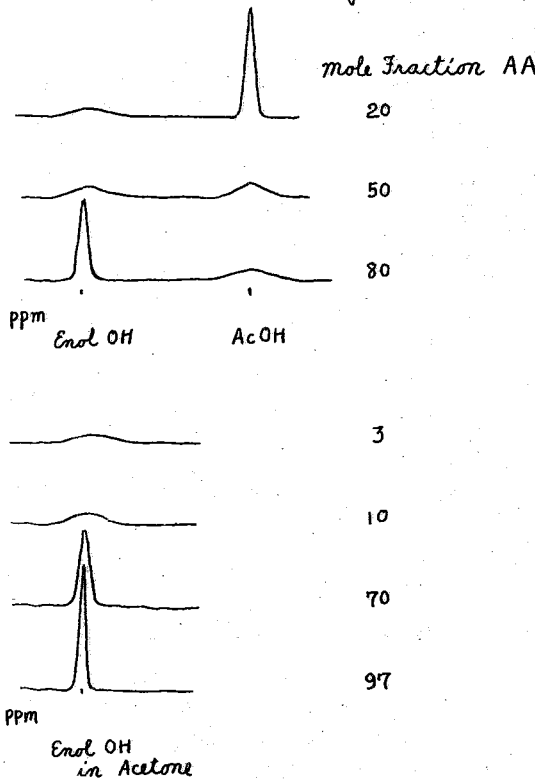


Fig. 2.

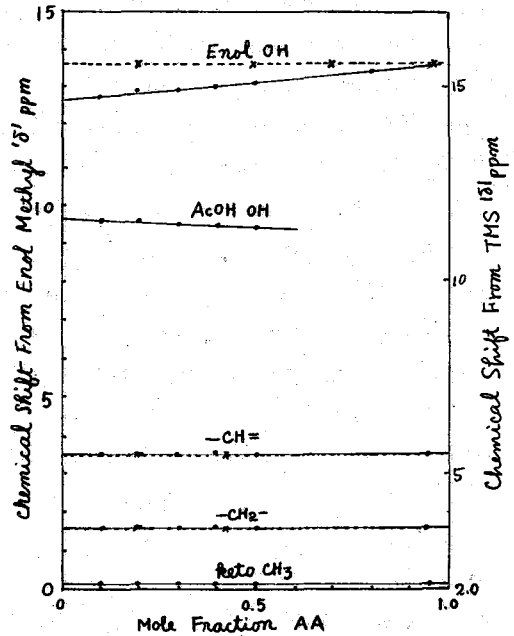


Fig. 3 Acetic acid および acetone 中における
 AA の chemical shift.
 ●—●—● acetic acid
 x---x---x acetone

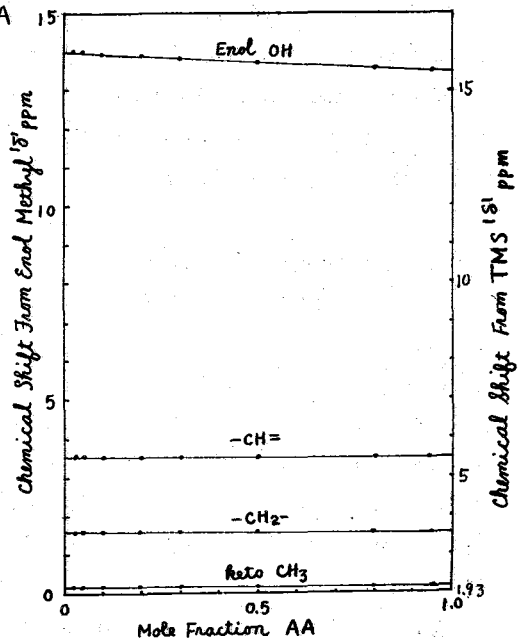


Fig. 4 Pyridine 中における AA の
 chemical shift.

AAの enol OH に shift をみとめず; triethylamine 中で顯著な shift があると報告した。演者らは十分精製した酢酸中では Fig. 3 に示すように若干の shift をみとめた。また pyridine 中でも shift をみとめたが (Fig. 4), triethylamine 中では β -DK の enol OH に shift をみとめた。Fig. 5 に Reeves と演者らの得た値を併記する。Reeves の得た値は溶媒中の不純物によるものであろう。四塩化炭素, benzene 中での shift を Fig. 6 に掲げる。trifluoroacetic acid の溶媒効果については Fig. 7 に示すか; 他の酸と異なるところは enol OH と酸の OH proton が各別々に現われる。AA の濃度が大きければ; やや broadening を示す。いかに OH proton の shift は酢酸のとよの何れの OH proton の shift よりも大きい。

実験方法

用いた sample; acetylacetone, trifluoroacetyl acetone, 2-thenoyltrifluoroacetone, 2-furyltrifluoroacetone はアルゴン気流中あるいは減圧精留により無色液体とした。 β -DK は空気中の酸素により着色しやすいため sampling はすべて真空装置中 ($10^{-5.3} \sim 10^{-4.7}$ mmHg) で行い。NMR は Varian V-4311 型 NMR Spectrometer を用い、使用周波数 60 Mc で測定した。shift の測定は internal standard 法により、記録紙上の距離を benzene-cyclohexane 等容量溶液のそれと比較し、benzene-cyclohexane の separation を 5.75 ppm とし算出した。使用した TMS の量は 0.25 mole % 以下とした。

文献

- 1) J. P. Collman, R. A. Moss, S. D. Goldby, W. S. Trahanovsky, *Chem. and Ind.*, 1213 (1960); J. P. Collman, R. A. Moss, H. Maltz, C. C. Heindel, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 531 (1961); *Chem. Eng. News*, **39**, No. 14, 46 (1961); J. P. Collman, R. L. Marshall, W. L. Young (III), *Chem. and Ind.*, 1380 (1962)
- 2) 最近の文献として M. C. de Wilde-Delvaux, P. Teyssié, *Spectrochim. Acta*, **12**, 289 (1958); *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2389, 5426 (1960); R. D. Campbell, H. M. Gilow, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1440 (1962)
- 3) H. S. Jarret, M. S. Sadler, J. N. Schoolery, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2092 (1953); B. N. Bhar, *Archiv. Kemi*, **10**, 223 (1956); B. N. Bhar, G. Lindström, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1958 (1955); B. N. Bhar, W. Forsling, G. Lindström,

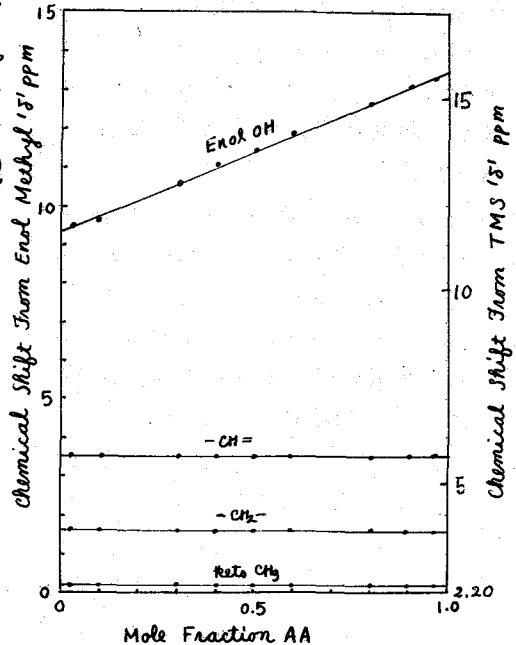


Fig. 7. Trifluoroacetic acid 中における AA の chemical shift

- Arkiv. Fys., 10, 59 (1956)
- 4) L. W. Reeves, *Canad. J. Chem.*, 35, 1351 (1957)
- 5) W. G. Schneider, L. W. Reeves, *Ann. New York Acad. Sci.*, 70, 858 (1958)
- 6) 池上, 構造化学討論会講演要旨集, p39 (1961); 池上, 近藤, 日本化学会第15年会講演要旨集, p441 (1962)
- 7) L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", Chapter 8 (1940)
- 8) 例として J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance" Chapter 17 (1959)
- 9) L. W. Reeves, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, 36, 793 (1958)
- 10) 東北大学非水溶液化学研究所有機部研究室および日本原子力事業の昆秀夫氏の御好意による。深謝致します。

D-3 アミノボラン誘導体の Proton Magnetic Spectrum

(塩野義研) 宇谷徹志 渡辺春幸 中川俊夫
(石大理) 大橋修 久保昌二

[目的]

ボラゾール¹⁾、アンモニアボラン誘導体²⁾のNB結合状態の研究に基づき、アミノボラン誘導体のNB結合状態を明らかにするための種々のメチル、エチル誘導体の陽子磁気共鳴吸収を観測しその帰属を行い、エチル基の内部化学シフト $\delta = \Delta\text{CH}_3 - \Delta\text{CH}_2$ を求め、エチル基がついたN原子の電気陰性度を求めた。又異性体の存在を確かめることによりNB結合の二重結合性を明らかにした。

[方法]

測定に供したアミノボラン誘導体は次に示す8種類であり文献既知の物値は渉良、赤外スペクトル等が文献記載と一致したものをを用いた。

$\text{B}(\text{Et}_2\text{N})_3$, Et_2NBCl_2 , Et_2NBEt_2 , Et_2NBH_2 , EtPrNBCl_2 , EtPrNBEt_2 , MePrNBCl_2 , MePrNBMeCl_2 * (*は未知物値)

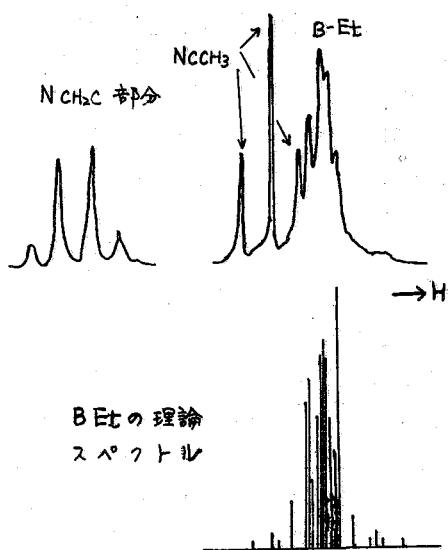
試料は10%四塩化炭素溶液とし、テトラメチルシランを内部標準として日本電子JNM-M-3 Spectrometer (40Mc) および Varian A-60 NMR Spectrometer (60Mc) で測定した。化学シフトおよびスピン結合定数の40Mcと60Mcの測定値は非常に一致を示した。化学シフトは τ -value で示した。

[帰属]

代表的な例として Et_2NBEt_2 のスペクトルを才1図にあげる。 Et_2NBEt_2 ではN-Etは典型的な3-4 Pattern²⁾であるがB-Etはアンモニアボラン、ボラゾールにみられたような intermediate coupling を示し2次の取扱いをしなければ化学シフト、スピン結合定数を求めることができない。したがってB-Etの CH_2 - CH_3 間の化学シフトの差と結合定数の値を変えて Corioの表³⁾から得た理論スペクトルと比較して一致するものをさがし、それをもつてメチル基とメチレン基の化学シフトとした。

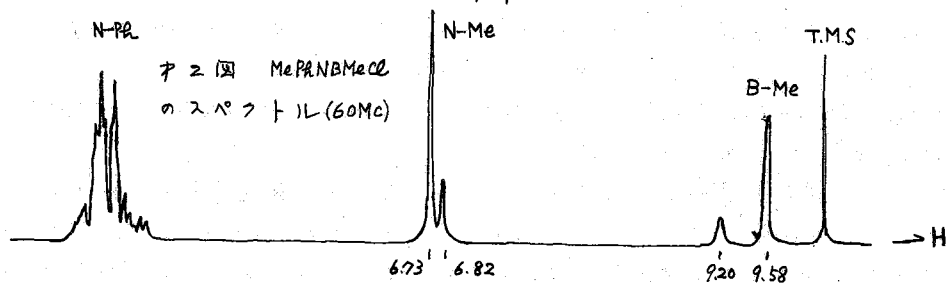
$\text{B}(\text{Et}_2\text{N})_3$ のスペクトルはエチル基特有の3-4 Patternを示す。メチル基とメチレン基の化学シフトはそれぞれ9.07、7.19 (τ -value) でありスピン結合定数Jは2.2 cpsである。 Et_2NBCl_2 の場合は $\text{B}(\text{NEt}_2)_3$ のスペクトルと殆んど同じ形を示しメチレン基の quartet line がわずかに巾広くなっている。 Et_2NBH_2 の7本の強い吸収はN-Etによるものであるが、その他に5.48、7.62、9.75、11.18に非常に巾広い弱い4本の吸収があることが見出された。これらの吸収は殆んど等しい強度と等しい間隔であら

才1図 Et_2NBEt_2 のスペクトル



われていることから¹⁴B (I=3/2) に直接結合しているプロトンに帰属される。スピン結合定数 $J(^{14}\text{BH}) = 128 \text{ cps}$ という値はボラゾールの $J(^{14}\text{BH}) = 138 \text{ cps}$ ¹⁾ に近い。

$\text{Et}_2\text{PNBCl}_2$ は N-Et による典型的な 3-4 pattern と N-PAl における Ph の nonequivalent proton による複雑な pattern を示す。 $\text{Et}_2\text{PNBEt}_2$ のスペクトルは N-Et のメチルプロトンによる 1:2:1 triplet が B-Et のシグナルに重畳してあらわれているほかは Et_2NBCl_2 のスペクトルと酷似している。 $\text{Me}_2\text{PNBCl}_2$ はメチルプロトンによる sharp の一本の吸収とフェニルプロトンが示す複雑なそれとだけである。 $\text{Me}_2\text{PNBMeCl}$ のスペクトルがシステランス異性体の存在を示唆していることは後に考察している通りであるがこの化合物の主な吸収は 6.73 9.58 2.70-3.05 でそれぞれ N-Me, B-Me, N-PAl に対応する。さらに同じ強さの二本の弱い peak が 6.82 と 9.20 に認められるがこれが不安定な isomer に対応するものである。オズ図に $\text{Me}_2\text{PNBMeCl}$ のスペクトルを示す。



(結果と考察) オズ表にアミノボラン誘導体のプロトン化学シフトとスピン結合定数を示した。

オズ表 アミノボラン誘導体のプロトン化学シフト(δ-value)とスピン結合定数

化合物	NC_6H_5	NCH_3 NCH_2	CCH_3	BH	BCH_3 BCH_2	$J(\text{H,H})$ c.p.s
$\text{B}(\text{Et}_2\text{N})_3$		7.19	9.07			7.2
Et_2NBCl_2		6.68	8.85			7.1
Et_2NBEt_2		6.94	8.95		9.12-9.22	7.5
Et_2NBH_2		7.19	8.85	8.68		7.1
						$J(^{14}\text{BH}) = 128$
$\text{Et}_2\text{PNBCl}_2$	2.62-3.02	6.29	8.88			7.1
$\text{Et}_2\text{PNBEt}_2$	2.72-3.13	6.54	9.00		8.63-9.42	7.0
$\text{Me}_2\text{PNBCl}_2$	2.77-2.85	6.72				
$\text{Me}_2\text{PNBMeCl}$	2.70-3.05	6.73			9.58	
		6.82			9.20	

Dailey と Schoenberg はエチルシグナルの内部化学シフト $\delta = \Delta\text{CH}_3 - \Delta\text{CH}_2$ とエチル基に結合している原子の電気陰性度 EN の間には次に示すような直線関係が成立することを示している。⁴⁾ $EN = 0.695(\Delta\text{CH}_3 - \Delta\text{CH}_2) + 1.71$

この関係にもとづきエチル基の内部化学シフトから N の電気陰性度を算出しオズ表に示した。比較のために先に報告したボラゾール、アンモニオボランについての値も併記した。上の式がどの程度の精度をもつかについてはさらに検討の余地があるが同じ元素にエチル基が結合しその相対的な電気陰性度を問題にする場合には以下に述べ

る程度のことは許されるであろう。

オモ表 N-C₂H₅ 基の内部化学シフト (P.P.m) と N 原子の電気陰性度

ボラゾール、(R₃NB₃R'₃)
 アンモニアボラン、(R₃NBR'₃)
 アミノボラン、(R₂NBR'₂)
 の N の電気陰性度を比較する場合に
 適当なアミノボランは Et₂NBEt₂ である。
 それは N 共にエチル基が結合
 しているの、置換基の効果が強ん
 ど相殺されると考えられるからである。
 対応するアミン、アンモニアボ
 ラン、ボラゾールはそれぞれ Et₃N,
 Et₃NBEt₃、Et₃N₃B₃Et₃ である。オモ

化合物	内部化学シフト	N の電気陰性度
B(NEt ₂) ₃	1.87	3.01
Et ₂ NBCl ₂	2.17	3.22
Et ₂ NBEt ₂	2.01	3.11
Et ₂ NBH ₂	1.66	2.86
Et ₂ PNBCl ₂	2.59	3.51
Et ₂ PNBEt ₂	2.46	3.42
NEt ₃	1.83	2.98
Et ₃ NBEt ₃	2.29	3.30
Et ₃ N ₃ B ₃ Et ₃	2.57	3.50

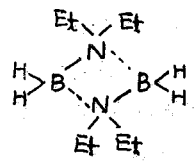
表からわかるように N の電気陰性度は Et₃N < Et₂NBEt₂ < Et₃NBEt₃ の順序で増大してい
 る。これは電子の移動量の大きさに対応し定性的には Becher によって求められたアン
 モニアボランとアミノボランの B-N 結合モーメントの大きさとよく一致している。⁵⁾

ボラゾールにおいて Et₃N₃B₃Et₃ の N の電気陰性度はボラゼンに近くアンモニアボ
 ランより小さい値が期待される。しかし、表に挙げたように予想外に大きい値 3.50 と
 求められた。これはボラゾール環の環電流による寄与として説明される。

環電流は同一平面内にあるプロトン化学シフトに負の寄与をし、その効果はエチル
 基ではメチルプロトンよりもメチレンプロトンの方が大きくうける。その結果エチル
 基の内部化学シフト δ は増大し N の電気陰性度を過大評価することになる。今、最も
 効果の小さい conformation、メチル、メチレンが共にボラゾール環と同一平面にある場
 合について計算してみれば、メチル、メチレンの化学シフトへ及ぼす効果の差は 0.307
 P.P.m (内部化学シフト) であって、N の電気陰性度に換算すれば 0.21 だけ過大評価した
 ことになる。最大の立体配置では電気陰性度を 0.36 過大評価したことになる。この平
 均値 0.29 を 3.50 から減すれば 3.21 となり、ボラゾールの環電流による寄与を補正すれ
 ば、かなり妥当な値となる。この計算には先に報告したように磁化率の測定値から、
 ボラゾールの環電流の大きさはベンゼンの 0.6667 倍と求めているのでその値を用いた。⁶⁾

Et₂NBCl₂ の N の電気陰性度が Et₂NBEt₂ のそれより 0.11 だけ大きいのは Cl 原子の誘起
 効果によるもので Et₂PNBCl₂ と Et₂PNBEt₂ の差 0.09 と略々一致している。しかし、
 Et₂PNBEt₂ の N の電気陰性度が Et₂NBEt₂ のそれよりもかなり大きいのはフェニル基の
 誘起効果とベンゼン環の環電流の効果とによるものであろう。

B(Et₂N)₃ の電気陰性度が Et₂NBEt₂ のそれより小さいのは立体障害のために 3 個の N
 の不対電子が同時に π 電子とはなり得ないことによる。そのために N から B への電子
 の移動量は NMR から測定する限り平均化されて同等となり、低くつたものと説明
 される。Et₂NBH₂ の N が異常に低い電気陰性度を示すことは
 この化合物が他のアミノボランとは異なった型をとっているこ
 とを示唆している。Bury によればこの化合物は右図に示す
 ようにジボランの bridge hydrogen をアミノ基で置換したよう

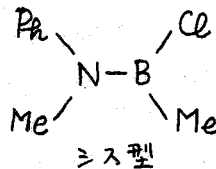
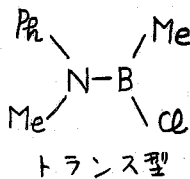


は二量体となっており、このためにNの電子状態がかなり変化しているのではF₁かと考えられる。一方¹¹BHのシグナルはボウゾールの場合と同様のquantetになっているが、それよりもはるかに幅広い。これはこの化合物の¹¹B核スピンの組成、I₂がボウゾールの¹¹B核スピンの緩和時間にくらべて短いことを意味している。

Et₂NBEt₂のB-EシグナルはEt₂NBEt₂のB-Eシグナルよりも広い領域にわたっている。一方、後者のB-EシグナルはA₂B₂スピン系としてConioによって計算された理論スペクトルとよく一致させることが可能であったのに対し、前者は広くパラメーターを変えても一致しなかった。これはフェニル基によって2個のエチル基が同等でなくなったためであり次に考察するMe₂NBMeClにシストランス異性体が存在することと関係がある。

Me₂NBMeClではN-MeおよびB-Meによる強い同強度の吸収線の他に異性体のN-Me、B-Meの弱い同強度の吸収線が6.80、9.20にあらわれる。これはNB結合の二重結合性によりシストランス幾何異性体の存在を示す。NiedenzuとDawson⁷⁾はすでに四つの異なる有機置換基をもつアミノボランに沸気中と蒸気圧特性の連続変化があることによりシストランス互変異性体の存在を推定している。

B-Meのシストランス異性体による化学シフトの差はN-Meの場合より大きくフェニル基においては殆んど変化がみられないのは、シストランス異性体の化学シフトの差に主に寄与しているのがフェニル基の環電流であることを示す。しかし、異性体のどちらの形が安定かをこのデータだけで決定することは困難である。フェニル基が分子面に直角の場合と同一平面内にある場合が考えられる。前者の場合はB-Meがトランス形の場合に高磁場側に吸収線があらわれ安定となる。一方後者ではシス形の方がB-Meの吸収線が高磁場側にのみ安定となる。立体障害の点から考えれば前者が有力で共鳴理論からは後者が有力となる。



[文献]

- 1) K. Ito, H. Watanabe and M. Kubo, *J. Chem. Phys.*, **32**, 947 (1960)
- K. Ito, H. Watanabe and M. Kubo, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1043 (1961)
- H. Watanabe, M. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2428 (1960)
- 2) O. Okashi, Y. Kurita, T. Totani, H. Watanabe, T. Nakajawa, M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1317 (1962)
- 3) P. L. Conio, *Chem. Revs.*, **52**, 363 (1960)
- 4) B. P. Dailey, J. N. Shoolery, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3977 (1955)
- 5) H. J. Becher, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **270**, 273 (1952)
- 6) H. Watanabe, K. Ito, M. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3294 (1960)
- 7) K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4223 (1960)

E-1 錯塩溶液の核磁気共鳴 (V)

水溶液中における $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 錯塩の存在状態

[理研] 林 昭一

〔結言〕

ジハロゲン・ビスエチレンジアミンコバルト(III)錯塩, $(\text{Coen}_2\text{X}_2)\text{X}$ の重水溶液における配位子エチレンジアミン, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ の化学シフトはハロゲン置換基, X (F, Cl, Br) の差異によってかなり変化し, またそのシス体とトランス体との間にはかなり大きなシフトが認められた¹⁾。ビスプロピレンジアミン錯塩, $(\text{Copr}_2\text{X}_2)\text{X}$ についても前者とはほぼ同様の結果をうる事ができた²⁾, その際, *cis*- $[\text{Copr}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ のスペクトル中に前者では観測できなかった幅の広いシグナルの存在する事に気がついた。再び, *cis*- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ のスペクトルを測定しなほし, これについても同様のシグナルが, ジオキサンを内部標準として -0.6 ppm 辺に存在することを確認することができた。従って, -0.6 ppm 辺のシグナルはシス・ジクロロ塩に特有のシグナルとみることが出来る。

水溶液中における $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 錯塩はアコ化し易く, また電気伝導度の測定から, その反応速度に差異があり, シス体の方がはやくといわれている。従って, シス体に特有のシグナルはその反応生成物, $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$ に由来するものとも考えられるので, ここに, まずスペクトル線の解析の容易なビスエチレンジアミン錯塩についてスペクトルの経時および温度変化を追跡し, 水溶液中における $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ の存在状態を説明することとした。

〔実験および結果〕

陽子共鳴スペクトルは日本電子の 40 MC スペクトロメータで測定した。ラジオ周磁場, H_1 は 0.5 miligauss, 磁場の掃引速度は 1 cycle/sec² とした。

試料溶液は 0.5 ml の 99.8 mol% 重水に溶解してつくり, 内部標準として溶媒の 0.5 wt% のジオキサンを加えた。

測定した代表的スペクトル^① 図 1 および 2 に示す。図 1 の試料は *trans*- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ の飽和重水溶液であり, また図 2 は図 1 の試料に 0.005 ml の冷り濃塩酸を加えた酸性溶液である。

図 1 a において, 内部標準のジオキサンより 1.6 ppm 低磁場のシグナルは NH_2 プロトンによるものであり, また 0.75 ppm 高磁場のシグナルは CH_2 プロトンによるものである。-1.0 ppm 辺のシグナルは溶媒系の H_2O によるものである。

図 1 b は a の 2 分時後のスペクトルを示す。 NH_2 シグナルの強度は減少し, それに対応して H_2O シグナルのそれは増大する。これは錯基内の N-H プロトンと溶媒系の D_2O との間に交換反応の存在することを示唆するものである。また b において, a において認められなかった幅の広いシグナルが -2.1 ppm 辺に観測される。

そこで, このシグナルが何に由来するものであるかをきめるために, スペクトルの温度変化を追跡することとした。42°C においてはスペクトルは b とほぼ同様であるが, 80°C においては, c に示すように, NH_2 と共に -2.1 ppm 辺のシグナルも

消失し、それに対応してHDOシグナルの強度は著しく増大する。従って、-2.1 ppm 位のシグナルもNH₂プロトンによるものと考えられる。しかし、このシグナルは溶液調製直後には認められないので、-1.6 ppm 位のシグナルとは異種のNH₂プロトンによるものと考えられる。

図2 a の *trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl の酸性重水溶液では、シグナルの位置および幅のいづれにおいても図1 a の通常の溶液と同様であるが、HDOシグナルの強度は図1 a

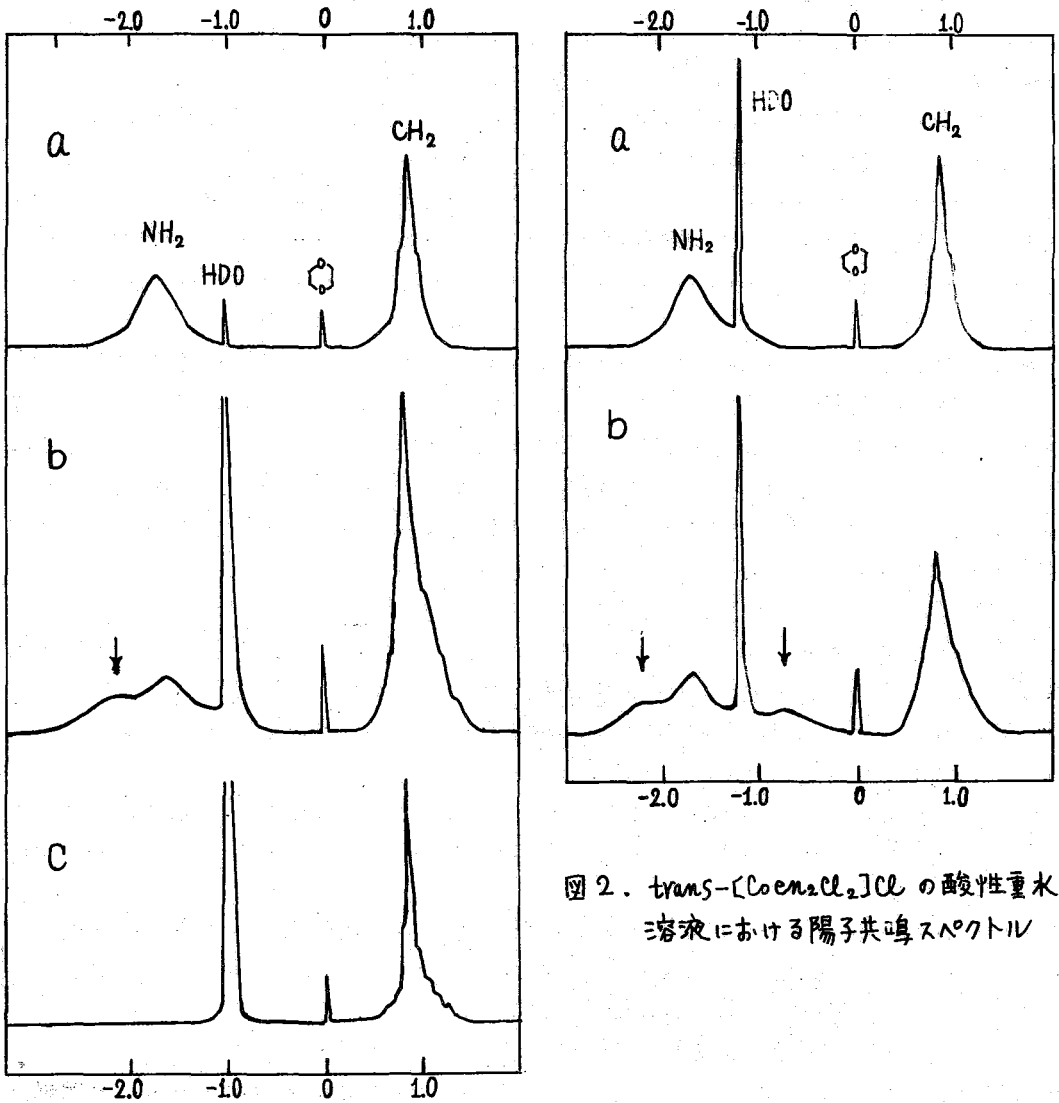


図2. *trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl の酸性重水溶液における陽子共鳴スペクトル

図1. *trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl の重水溶液における陽子共鳴スペクトル

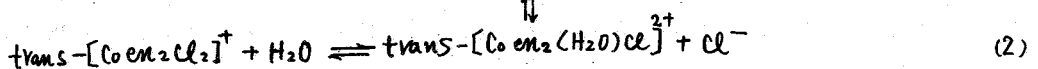
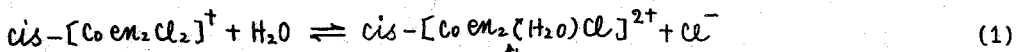
に比べて大きい。これは加えた塩酸と溶媒系との陽子交換から生じたH₂Oによるものと考えられる。

図2bはaの24時間後のスペクトルを示す。酸性溶液でも通常の重水溶液(図1b)と同様、-1.6と-2.1ppm には2つのNH₂シグナルが得られるが、さらに-0.6ppm にはミス体において試料調製直後に認められシグナルと同様のものが認められる。-0.6ppm 位のシグナルは通常の溶液で観測されず酸性溶液において観測され、しかも図1bのH₂Oシグナルは図2bのものに比べて著しい吸収強度が大きいので、やはりNH₂プロトンに由来するものと考えられる。

〔考察〕

以上の測定結果を要約すると、trans-[Coen₂Cl₂]Clの重水溶液における陽子スペクトル中には異なった3種のNH₂シグナルが得られ、溶液調製直後には、-1.6ppm 位に観測されるもの1種であるが、時間の経過と共に-2.1および-0.6ppm 位のものの2種が現われる。しかも、-0.6ppm のシグナルは、ミス体によって溶液調製直後に現われるシグナルと位置がよく一致する。

また、緒言にも述べたように、水溶液中における[Coen₂Cl₂]Cl錯塩はアコ化し易く、その反応は次式のように進行すると考えられている⁴⁾。



従って、-0.6ppm 位のシグナルはcis-[Coen₂(H₂O)Cl]²⁺に、また-2.1ppm 位のシグナルはtrans-[Coen₂(H₂O)Cl]²⁺の錯基内のエタレンジアミンによるものと推定される。

文献

- 1) 林, 第1回NMR討論会, 1961年11月25日, 東京.
- 2) 林, 日化15年会, 1962年4月, 京都.
- 3) A. Werner, Ch. Herty, Z. physik. Chem., 38, 341 (1901)
- 4) G.W. Ertle, C.H. Johnson, J. Chem. Soc., 1931, 1490.

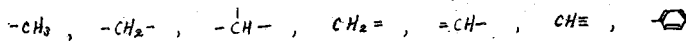
東京工業試験所
日本電子KK山本 修 鈴木 弘夫
大西 征子 竹内 誠まえがき

今より述べるまでもないが未知の有機物質の構造決定や定性分析をNMRスペクトルによつて行う際先づ問題となるのはプロトンの化学シフトの値である。従つて多くの既知物質中に含まれるプロトンの化学シフトの値を種々の方法で整理しておくことが極めて必要となるが、これについてはいろいろの方法が提案されて¹⁾いる。我々は前報及び前々報において系統的な分類法を用いてプロトンの化学シフトの値を整理し、これを図表として表示することを提案し、この分類法に従つて $-CH_3$ および $-CH_2-$ 基のプロトンについてわれわれの測定値およびTiersの表⁽²⁾の値を用い既に図表化を一応完了した⁽³⁾。

本報においては、上記分類法に従い $-CH-$ 基のプロトンについて図表化を行う。その第一段階として今迄に得られた結果を報告するが、このような図表化を行う際には、分類方法が極めて重要な問題であるので、一応われわれのこの分類規準を簡単に説明する。

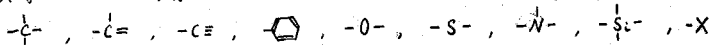
分類方法

1. 分類は主分類と細分類とから成つてゐる。
2. 主分類はプロトンが結合してゐる炭素原子の結合性の相違、および、その炭素原子に結合してゐるプロトンの数によつて分類される。従つて主分類には次の各群が含まれる。



3. 細分類は上の主分類の各群についてそれぞれを行われ、 α -一次、 α -二次、...と α により詳細な細分類を行うことができる。

4. α -一次細分類は位用としてゐるプロトンに付レ α 位にある置換原子の種類及びその結合型によつて分類が行われる。同様に α -二次分類以下は α のプロトンに付 β , γ , ...位にある置換原子の種類及びその結合形式によつて分類を行う。 α -一次細分類の置換原子として扱われる主なものは



但しXはハロゲンなどの電気的陰性度の強い基である

メチン基の分類法

$-CH-$ 基のプロトンの同定は他の方法、例えば赤外線スペクトルによる方法では、一般に困難であり、NMR法は非常に有力な手段となるから、 $-CH-$ プロトンの化学シフトの図表化を行うことは、 $-CH_3$, $-CH_2-$ 基の場合以上に重要な意義をもつものと考えられる。

とすることで述べた分類法によれば CH_3 -は2位の1個の置換基しかもたず、また $-\text{CH}_2-$ の場合には2個の置換基が存在する。従って第一級分類を行う際、 CH_3 - の場合は勿論、 $-\text{CH}_2-$ の場合においても、両方の置換基を同時に變化させた一枚の図表を表すことができた。これに反し $-\text{CH}-$ の場合には2位の3個の置換基が結合し得るから、この3個の置換基を同時に變化させた場合には三次元的な図表を使用しない限り、1枚の図表表示を与えることはできない。三次元的な表示法は実際上いかに不便であるから、複数の図表を作成する必要がある。この場合に次の二つの方法が考えられる。

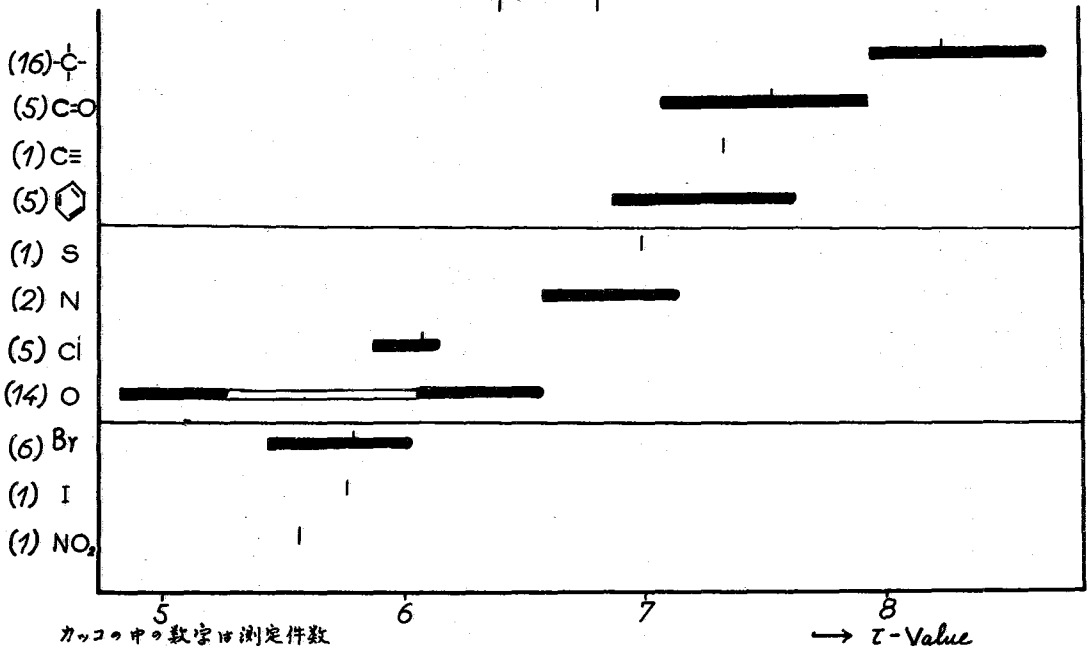
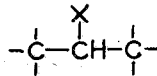
1. $-\text{CH}-$ の3個の置換基の中で1個だけを固定して他の2個を同時に變化させた表示法をとること。この場合には置換基の種類として n 個考えば n 枚の図表が必要である。

2. $-\text{CH}-$ の3個の置換基のうち2個を固定して他の1個のみを變化させた図表をつくること。この場合には $\frac{n(n+1)}{2}$ 枚の図表が必要である。しかし実際には $-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ などのように特定のサンプルが入ると難しい場合もあるから図表の数は減少する。

上の1又は2の方法のうちどちらがよいかと云うことはいろいろ議論もあろう。実際上の図表の見やすさや大抵の傾向の推察には2の方がよいと思われるが、図表の数や使用上の便利さは1の方法が優れている。

本法においては先づ2の方法を採用することにし、その中で2個の置換基が $-\text{C}-$ であるものについてこのみ測定を行い図表化を行った。

$-\text{CH}-$ 第一級分類



実験方法

測定条件、測定装置は前報までと略々同様である。試料は四塩化炭素又はクロロホルムより10%以下の濃液とし、 $S_2(CH_3)_2$ を内部基準として τ -値を表す。たゞ $-CH-$ プロトンの場合にはシグナルがブロードになり対称性を失われやすくなることが多いので、このような場合にはインテグレーションを使用し、シグナルの面積の重んじを τ -シフトの位置とした。

結果と考察

得られた $-CH-$ の τ -一次細分表を上図に示す。置換基がハロゲンである場合を除き、 α 位の置換基による傾向は概々 CH_3- 、 $-CH_2-$ の場合と同様である。 CH_3- 、及び片方の $-C-$ が置換された $-CH_2-$ 、および $-C(CH_3)-$ の場合を比較すると一般的傾向としてこの順序で τ -値が小さくなり、その差は最大 $0.4 \sim 0.5$ ppm である。

次に $-O-$ が置換基である場合には図の黒線の部分のように二つの明確なグループに分かれる。低磁場側がエステル型の $-O-$ に隣接する $-CH-$ であり、高磁場側はアルコール又はエーテル型の $-O-$ に隣接する $-CH-$ プロトンの示す τ -値の範囲である。この傾向は前報に発表されたように CH_3- 、および $-CH_2-$ の場合にも明らかに認められるが、 $-CH-$ 基の場合には両グループ間の差(平均値)が著しく増大している。

ハロゲンが置換基である場合には、 CH_3- 、および $-CH_2-$ の場合と比べて τ -値は低磁場側にシフトするが、その順序は逆に $-Cl-$ 、 $-Br-$ 、 $-I$ の順序で $-CH-$ プロトンの τ -値が低磁場側にずれていく。このことは既に簡単なハロゲン化炭化水素に就いては指摘されていくが、⁽⁴⁾一般的傾向としてわきわかれの場合にも認められる。

文献

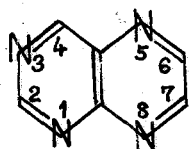
- 1) L. H. Meyer, A. Saika & H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4567 (1953)
B. L. Bohnenberger, C. Naar-Colin, B. L. Shapiro, "NMR Spectra & Structure Correlations Vol. I" (1958)
N. F. Chamberlain, *Anal. Chem.*, **31**, 56 (1959)
- 2) G. V. D. Tiers, Characteristic Nuclear Magnetic Resonance "Shielding Values" (Spectral Positions) for Hydrogen in Organic Structures
- 3) 大西, 頼田, 鈴木, 本討論会第一回講演発表 (1961年11月)
鈴木, 大西, 竹内, 山本, 頼田, 日本化学会第15年発表 (1962年4月)
- 4) A. A. Bohnenberger & C. Naar-Colin, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1728 (1958)

E-3 プロテリジンのNMR

名古屋大学教養部・理学部 松岡貞郎・後藤俊夫

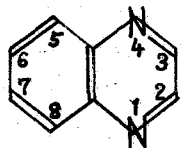
窒素を含む複素環式化合物は有機化学のみならず全化学的にも重要であるので、紫外、赤外スペクトルや酸解離定数などに関して多くの研究がある。これらの場合、置換基として大抵水酸基やアミノ基を持っているが、これらの研究の基礎となる母核をまず研究する必要がある。これらの母核のうちでNMR測定がなされたものにピロール¹⁾、イミダゾール²⁾、ピリジン³⁾、ピリミジン²⁾、プリン⁴⁾がある。さらにこれらの測定値と電子密度の計算値との比較がなされ⁵⁾、これらよりプロテリジン骨格の電子密度の計算と化学シフトの推定までなされている。我々はプロテリジン骨格のNMRの実測値を得、従来の推定の正否を見る目的で実験を行った。

1. 測定値



プロテリジン (P)

	置換基なし	2-Me	4-Me	7-Me
H ₄	0.20τ	0.33τ	—	0.32τ
H ₂	0.35	—	0.57	0.43
H ₇	0.67(d)	0.77(d)	0.73(d)	—
H ₆	0.85(d)	0.97(d)	0.92(d)	1.02
CH ₃	—	6.97	6.87	7.05
J _{6,7}	1.7 cps	1.7 cps	1.7 cps	—



キノキサリン (Q)

	置換基なし	2-Me	内部標準 TMS 溶媒 CHCl ₃ 濃度 10% 装置 60Mc
H ₂	1.17τ	—	
H ₃	1.17	1.28	
CH ₃	—	7.23	

2. Assignment

- i) 7-MePのみ1対の doublet があるから、この doublet は H₆, H₇ のカップリングによる。故に 2-MeP の $\tau = 0.33$ は H₄、4-MeP の $\tau = 0.57$ は H₂ による。
- ii) P の H₂, H₄。 $\tau = 0.20$ および $\tau = 0.35$ と 2-MeP の H₄ ($\tau = 0.33$) との差はそれぞれ $+0.13$, -0.02 となる。一般に α 位の導入によって核プロトンは高磁場に移行することから知られているから $\tau = 0.20$ のプロトンが H₄ である。したがって $\tau = 0.35$ は H₂。
- iii) P の H₆, H₇。 7-MeP の $\tau = 1.02$ は H₆ に基づく。これが P の $\tau = 0.67$ と 0.85 のどちらに相当するかを見る。6-MeP は含有すべき α 位の α 位の α 位の基を入れたときの 6 位の化学シフトの大きさを知るため、モデル化合物として 2 種のキノキサリンを測定した。この場合 Q の H₃ と 2-MeQ の H₃ との

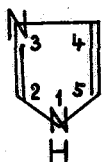
化学シフトの差は 0.11 ppm であった。したがって P の H_β は $\tau = 0.85$ であるのが妥当である。差を計算すると、 $1.02 - 0.85 = 0.17$ ppm, $1.02 - 0.67 = 0.35$ ppm。

iv) ピリミジンやイミダゾール誘導体では母核上のプロトンシフトと N の位置のメチル基のシフトとは平行関係がある。これがアテリジン類でも成立つておれば上述の Assignment は正しいことになる。



ピリミジン²⁾

	2位	4位	5位
核プロトン	0.75	1.23	2.64
メチルプロトン	7.25	7.47	7.70



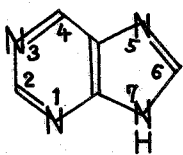
イミダゾール²⁾

	2位	4位
核プロトン	2.30	2.87
メチルプロトン	7.58	7.73

	2位	4位	7位
アテリジン 核プロトン	0.35	0.20	0.67
メチルプロトン	6.97	6.87	7.05

3. 計算値との比較

Veillard⁵⁾ は SCFPP 法によって各種の含窒素複素環式化合物の電子密度を計算し、これに Ring-current Anisotropy による補正を加えることにより NMR の実測値と直線関係が得られることを示している。この方法でアテリジン骨格を計算した値は $C_2 < C_4 < C_6 < C_7$ と高磁場に現われることになる。これは明らかに上記の実験値 $C_4 < C_2 < C_7 < C_6$ と一致しない。経験的にも2個の N τ は含まれた炭素(アテリジン, フォリン, ピリミジンの2位)は最も電子密度が小さいと考えられているが、これは必ずしも正しくないことになる。フォリンについてみると、Hückel 法, SCFPP 法, また最近発表された SCMO 法によって計算された順序がすべて違っている。



	2位	4位	6位
Hückel 法 ⁶⁾	0.844	0.864	0.820
SCFPP 法 ⁵⁾	0.819	0.828	0.889
SCMO 法 ⁶⁾	0.7937	0.7812	0.9103

Veillard が SCFPP 法に引用した実測値の Assignment は正確性が少ないの τ の順序が正しいとは言えない。我々はこれを確かめるためフォリンのメチル置換体の NMR を測定する。

4. メチル基によるシフト量

芳香族にメチル基が入ると核プロトンが高磁場へおられる。Reddy 5²⁾ はピリミジン核に1個のメチル基が入ると、その位置により各プロトンのおれは違ってくが、その總和をとると大体一定値(0.50ppm)とすることを見出した。これはメチル基のおる感応効果が一定であるものと考えられる。フタリジンの場合も非常によい一定値(0.35ppm)が得られる。

メチル置換基の効果 (ppm)	2位	4位	6位	7位	總和
2-Me	—	0.13	0.12	0.10	0.35
4-Me	0.22	—	0.06	0.07	0.35
7-Me	0.12	0.08	0.17	—	0.37

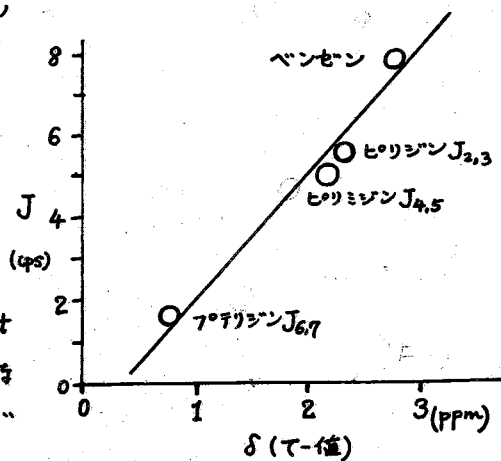
トルエンは總和が7.00ppmであるのに、ピリミジンやフタリジンがこの値が小さいのは、窒素原子上にも電荷が分散するためと考えられ、いま窒素原子にも炭素原子にも等量ずつ分散すると仮定して、メチル基1個の導入によっておこる假想的プロトンシフトの全量を計算してみるとおなりよい一定値(1.1ppm)が得られる。

$$\text{メチル基のおる總シフト量} = \frac{\text{核プロトンシフトの總和} \times \text{核の原子数}}{\text{窒素をお骨格炭素の数}} \cong 1.1 \text{ ppm}$$

$$\begin{aligned} \text{トルエン} & 7.00 \times 6/5 = 7.20 & \text{メチルピリミジン} & 0.54 \times 6/3 = 7.08 \\ \text{メチルイミダゾール} & 0.45 \times 5/2 = 1.13 & \text{メチルフタリジン} & 0.35 \times 10/3 = 1.17 \end{aligned}$$

5. カップリング定数

フタリジンの $J_{6,7}$ は $1.7 \pm 0.2 \text{ cps}$ ベンゼン環のオルト位の $J = 7 \sim 10 \text{ cps}$ に比して非常に小さい。エタレンの J_{cis} や J_{trans} は置換基の電気陰性度の増加とともに小さくなること知られている⁷⁾が、含窒素複素環の場合も窒素の電気陰性度が大きいため炭素上の電子密度が減少し、 J が小さくなると思われる。炭素上の電子密度が減少すればプロトンは低磁場へおられる、プロトンの化学シフトと J との間には関係があるはずである。これを図示すると右図のようになる。 J 値は2個のプロトンの平均値である。実際はring current anisotropyによる補正を加えなければならず、すべて6員環芳香族であるから等しいと考える。実際にVeillardによる補正を加えても直線は変化しない。



6. 文献

- 1) Schaeffer and Schneider, J. Chem. Phys., 1960, 32, 1224
- 2) Reddy, Hogbood, and Goldstein, J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 336
- 3) Elvidge and Jackman, J. Chem. Soc., 1961, 859.
- 4) Jardetzky, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 222.
- 5) Veillard and Pullman, Compt. rend., 1961, 353, 2418 及び私信.
- 6) R. L. Miller and P. G. Lykos, Tetrahedron Letters 1962, 493
- 7) Schaeffer, Canad. J. Chem. 1962, 40, 1,
 梅木, 中川, 私信.
 友池, J. Phys. Soc. Jap., 1962, 17, 538

F-1 スピンデカップリングの有機化学への応用

(日本電子)竹内誠 宮前輝夫 岡利正

(千葉大文理)清水博 (電通大)中川直哉⁽²⁾

高分解能NMRに於ける二重共鳴法はBlock⁽¹⁾によって提唱されその後多くの研究者によって発展せられたが、最近特に有機化合物への応用⁽²⁾に於いて注目を集めている。二重共鳴法の利用には次の点がある。(I)スピンデカップリング、(II)スピン結合定数の相対符号の決定、(III)化学シフトの決定。本報告は(I)二重共鳴装置の作製、(II)アセトアルデヒドによる試験、(III)他の化合物への応用を目的とする。

一般原理

高分解能NMRは通常化学シフト及び化学シフトのある核の間のスピン-スピン結合定数 $J I \cdot S$ のためにかなり複雑なスペクトルを与える。しかしながらこのようなスペクトルは二重共鳴法によって観測すると吸収線の数、その相対強度等が著しく変化し、適当な実験条件に於いては所謂スピンデカップリングの現象がおり、スペクトルは著しく簡単になってしまう。二重共鳴では一般に二つの γ 磁場と同時に用いてシグナルを観測する。通常一方の γ 磁場はシグナルの飽和が起きない程度の強さに設定される。二つの周波数を ω_1 とし、 γ 磁場の強さを $H_1(\omega)$ とする。 ω_2 の γ 磁場は目的によって種々の強さに設定されるが、一般に $H_1(\omega)$ よりはかなり強いのが普通である。このような事情のために二重共鳴スペクトルの吸収位置とその強度を求めるには ω_2 の γ 磁場 $H_2(\omega)$ と同一周期で回転する座標系に移って計算をしなければならぬ。このため吸収位置及び強度がかなり複雑になる。このような計算は最近 Freeman, Whiffen⁽⁵⁾ によって、更に詳しくは Anderson, Fireman⁽⁶⁾ によって行われているのでこゝで詳述しない。今観測するスピン系を I, S と書き強い γ 磁場 H_2 の周波数 ω_2 をスピン S の共鳴周波数の近くに設定し、弱い γ 磁場 H_1 によってスピン I のスペクトルを観測するものとする。この時の一般的傾向を述べるとスペクトルの様子は次の因子によって変化する。 ω_1 の因子は γ 磁場 H_2 の大きき (スピン結合定数 J に対する相対的な値) であり、 ω_2 の因子は ω_2 のスピン S の共鳴周波数 ω_s からのずれ $\omega_2 - \omega_s$ である。 ω_3 の因子は掃引方法 (周波数掃引か磁場掃引か) である。デカップリングが起るのは一般に $\gamma H_2 \gg 2\pi |J|$ に於いてである。 $\gamma H_2 \approx 2\pi |J|$ に於いて ω_3 の因子によってスペクトルは複雑に変化する。

装置

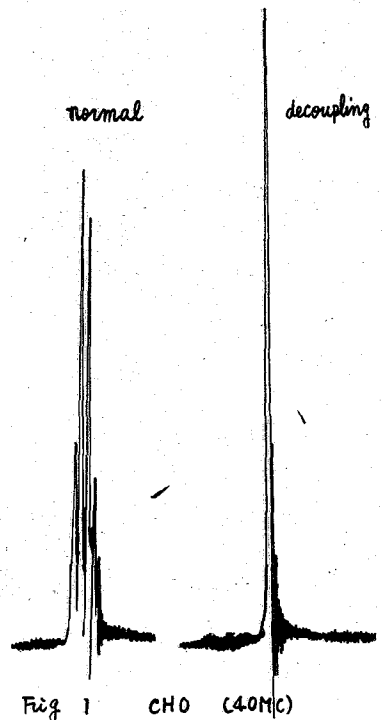
我々の使用した装置は水素核間の二重共鳴を目的としたもので、二つのオーディオ周波数の磁場変調によるサイドバンドシグナルを用いている。この方法は Freeman⁽⁴⁾ によって提唱されたものとほぼ同一のものである。即ち二つの変調の内一つは固定した周波数 ω_m (2KC) で、狭帯域増中器及び位相検波器によってNMRシグナルを観測する。他の一つはデカップリングに使用するもので周波数可変である。サイドバンドシグナルに対する有効 γ 磁場は $J_1(\beta) H_1$ で与えられる。 ω_2 で β は変調指数、 $\frac{\omega_m}{\omega_2}$ (但し H_m は変調磁場の強さ、 ω_m は変調周波数) であり、 H_1 は変調をかけない場合の γ 磁場である。従って ω_1 の γ 磁場 $H_1(\omega_1)$ はこの場合 $J_1(\beta) H_1$ であり、 ω_2 の

γ 核磁場 $H_2(\omega_2)$ は $J_1(\beta) H_1$ である。 ω_{m1} の変調指数 β はシグナルが飽和を起さぬ程度度の有効 γ 核磁場となるように充分小さくし、 ω_{m2} の変調指数 β は比較的大きな値に設定する。 例え Fig 1 のアセトアルデヒドのデカップリングには $\beta \approx 0.025$, $\beta = 1.0$ であり。 H_1 の強さは通常の方法で NMR シグナルを測定する時よりも約 100 倍の強さにしてある。 又 NMR 観測のための掃引手法としてはここでは磁場掃引方法によっている。 この装置はまた従来の高分解能 NMR のスペクトロメータに容易に付属させて使用するこゝが出来。 我々の測定では JNM-3H 型 (40 Mc) 及び JNM-3型 (60 Mc) スペクトロメータに付属させて使用した。 変調によるサイドバンドシグナルを使用する二重共鳴で一般に使用されている一つの変調周波数による方法と比較した場合、ここで使用した二つの変調周波数による方法は次の利点がある。 第一に高磁場側のサイドバンドと低磁場側のサイドバンドは $2\omega_{m1}$ だけ離れた位置にあらわれるため、 ω_{m1} を通常のケミカルシフトの範囲よりも大きく設定すれば複雑なスペクトルの場合にも重り合うこゝがなく、第二に観測する NMR シグナルは ω_{m1} 周波数成分だけであるので、 ω_{m1} に同調した狭帯域増幅器が使用出来る ω_{m1} を上げるこゝが出来。

実験及び結果

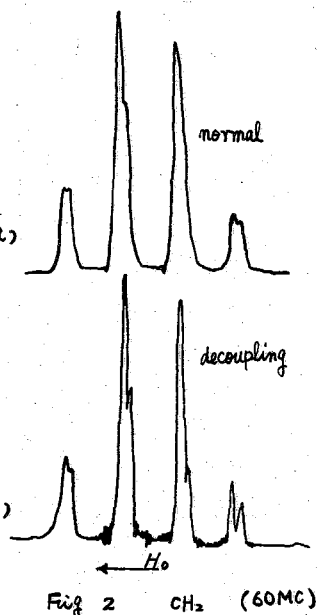
磁場変調を行って NMR を観測する時通常のスぺクトロメータで観測される DC 成分としてセンターバンドに $J_0(\beta) \nu$ 、高磁場及び低磁場サイドバンドとして $J_1(\beta) \nu$ があらわれるが、この他に AC 成分として変調周波数と同位相の成分としてサイドバンド $-\frac{1}{2} J_1(\beta) \nu$, $\frac{1}{2} J_1(\beta) \nu$ が、又 90° 位相のずれ成分としてサイドバンドとセンターバンドがあらわれる。 このセンターバンドは u, v 両モードが現れ、トリツジ検出器を $u \text{ mod}$ 選択に合せておくと $2J_0(\beta) J_1(\beta) \nu$ が観測される。 このシグナルを観測するこゝによって変調指数 β を直接求めるこゝが出来。

それは $\beta = 2.4$ を境として $J_0(\beta)$ の符号が変化するが $J_1(\beta)$ はこの付近では正であるのでシグナルは β が 2.4 に近づくにつれ小さくなり $\beta = 2.4$ の時消滅し、2.4 を越えるとシグナルは逆転して次第に大きくなるこのためシグナルを見ながら $\beta = 2.4$ になる点を求めるこゝが出来。 我々はこの方法によって β を求め、同時に変調コイルにかゝる電圧を測定し、周波数一定の場合変調中は電圧に比例するこゝから電圧を必要なだけ減衰させ β を設定した。 又 H_1 の強さは Anderson⁽⁹⁾ の方法によって測定した。 二重共鳴には $\pm \frac{1}{2} J_1(\beta) \nu$ 成分を使用した。 今 $H_2(\omega_2)$ を $\omega_2 \approx \omega_1 + \nu \delta(A-X)$, 但し A を高磁場側、X を低磁場側シグナルとするとこの時 ω 成分について位相検波して観測すると高磁場側サイドバンドの A シグナルと低磁場側サイドバンドの X シグナルがデカップルして観測される。 例えアセトアルデヒドの場合低磁場側サイドバンドシグナルの CHO



と高磁場側サイドバンドシグナルのCH₃がデカップルされる。Fig 1は低磁場側のシグナルのCHOスペクトルで(a)がデカップルしない時の、(b)がデカップルされたシグナルである。

エチルベンゼンのCH₂を高分解能スペクトロメーターで観測すると *second order splitting* が明瞭にあらわれA₃B₂スピンのAスペクトルとして計算されたスペクトルとよく一致する。しかしCH₂のスプリットはCH₃に較べて不鮮明でありBスペクトルとして計算されたものと必ずしもよく一致を見ない。この原因としてはリングプロトンとのカップリングによる分解されないスプリットによるものと考えられていた。我々はこれを確認する意味でリングプロトンに強いγ+磁場で照射してCH₂スペクトルを観測し、Fig 2のような結果を得た。(a)はデカップリングしないスペクトルでこの直後にデカップリングしたスペクトルが(b)である。(b)スペクトルは(a)に較べて明かにシャープになり、*second, order splitting* が明瞭にあらわれている。このようにスピンドカップリングは *long range coupling* の有無を確認する上にも有用である。



この他クロトンアルデヒド CH3CH=CHCHO について $\gamma H_2 \approx 2\pi|J|$ の条件で測定を行いデカップリングシグナルとは異った複雑なスペクトルを得た。更に他の有機化合物への応用を試みている。

文献

- (1) F. Bloch, *Phys. Rev.* **93**, 944 (1954)
- (2) A. L. Bloom and J. N. Shoolery, *Phys. Rev.* **97**, 1261 (1955)
- (3) J. A. Elvidge and L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.* 1961, 859.
- (4) R. Freeman and D. H. Whiffen, *Mol. Phys.* **4** 321 (1961)
- (5) R. Freeman and D. H. Whiffen, *Proc. Phys. Soc. (London)* **79** 794 (1962)
- (6) W. A. Anderson and R. Freeman, *J. Chem. Phys.* **37** 85 (1962)
- (7) R. Kaiser, *Rev. Sci. Instr.* **31** 963 (1960)
- (8) 伊藤 佐藤 *J. Phys. Soc. Japan* **14** 859 (1959)
- (9) W. A. Anderson, *Phys. Rev.* **102**, 151 (1956)

東大理・千葉大文理
千葉大文理

清水 博
清水 光子

スピン $I > \frac{1}{2}$ を持つ核の磁気緩和は核四重極子モーメントと分子回転のために生ずる揺動電場との相互作用が主な原因となっている。重陽子のように小さな四重極子モーメント ($2.8 \times 10^{-27} \text{ cm}^2$) しか持たない核ですら磁気緩和の主原因はこの四重極相互作用によっている。¹⁾

若し分子に球型モデルを使用すると、四重極相互作用によっておきるスピン-格子緩和時間は "extremely narrow case" においては

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{eQ}{\hbar} \frac{\partial^2 V}{\partial z_0^2}\right)^2 \tau_c \quad (1)$$

によって与えられる。²⁾ 但し η は asymmetric parameter で $\partial^2 V / \partial z_0^2$ は分子の最大電場勾配である。Masuda³⁾ は TiCl_4 , VOCl_3 , CrO_2Cl_2 , SiCl_4 等の Cl 核の T_1 および T_2 を測定しているが、これと $(eQ/\hbar)(\partial^2 V / \partial z_0^2)$ の値とから (1) 式をつかって、 τ_c を算出すると、 $0.3 \sim 0.5 \times 10^{-11}$ 程度の大きさとなり、この値は大體 reasonable であると考えられる。⁴⁾ しかしながら最近 Gutowsky⁵⁾ によれば、 CH_3CN , CH_3NO_2 等の置換アルキルでは実測した N 核の緩和時間とマイクロ分光学的に求めた eQq 値とから (1) 式を使って求めた $\tau_c(\text{exp})$ と、Debye-Bloembergen の理論によって分子半径, 粘性係数, 絶対温度等から算出した $\tau_c(\text{D-B})$ とは一致せず、ほゞ

$$\frac{\tau_c(\text{exp})}{\tau_c(\text{D-B})} = 5 \sim 9$$

のごとく実験値が少々大きく出ることがわかった。彼はこの不一致の原因を、分子形が球でないことによっておきる回転運動の異方性によるものと考えた。

又、注目する核のまわりの電子雲分布の球型からのズレが大きいものほど常磁性シフトと電場勾配が共に大きいと考えられるが、まだこの二つの間の相関はあまりはっきりしていない。⁶⁾ この点も分子回転の異方性を考えれば、ある程度説明がつく場合もあるかもしれない。

以上の点から考えて核四重極緩和に対する分子形の影響を考察することは必要であると思われる。本研究の目標は、まず非球形分子を仮定し、このため生じた分子の回転ブラウン運動の異方性が核四重極緩和にどのような影響を与えるかを理論的に求めることである。

一般理論

核スピン系と格子系との全ハミルトニアンを

$$H = H(E + F + G) \quad (2)$$

とする。ここでEはスピン系のゼーマンエネルギー演算子、Fは格子系のエネルギー演算子、Gはスピン系と格子系の相互作用エネルギー演算子である。

核スピン系に対する密度行列 σ の相互作用表示における master equation は

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\frac{1}{2} \int [G^*(t), [G^*(t-\tau), \sigma^* - \sigma_0]] d\tau \quad (3)$$

で与えられる。(3)において σ^* は

$$\sigma^* = e^{iEt} e^{iFt} \sigma e^{-iFt} e^{-iEt} \quad (4)$$

のように定義されている。またGは格子系およびスピン系の演算子FおよびKの積として

$$G = \sum_{\mathbf{r}} \mathcal{F}^{(\mathbf{r})} K^{(\mathbf{r})} \quad (5)$$

の形に与えられるものと仮定すれば、

$$\begin{aligned} G^*(t) &= e^{iEt} e^{iFt} G e^{-iFt} e^{-iEt} \\ &= e^{iEt} G(t) e^{-iEt} \\ &= \sum_{\mathbf{r}} e^{iFt} \mathcal{F}^{(\mathbf{r})} e^{-iFt} e^{iEt} K^{(\mathbf{r})} e^{-iEt} \\ &= \sum_{\mathbf{r}} \mathcal{F}^{(\mathbf{r})}(t) K^{(\mathbf{r})}(t) \\ &= \sum_{\mathbf{r}, p} \mathcal{F}^{(\mathbf{r})}(t) K_p^{(\mathbf{r})} e^{i\omega_p^{(\mathbf{r})}t} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。ここでスペクトル密度

$$J_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}^{(\mathbf{r})}(t) \mathcal{F}^{(\mathbf{r}')}(t-\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (7)$$

を使うと(3)は結局

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, p} J_{\mathbf{r}\mathbf{r}}(\omega_p^{(\mathbf{r})}) [K_p^{(\mathbf{r})}, [K_p^{(\mathbf{r})}, \sigma^* - \sigma_0]] \quad (8)$$

となる。さらに "extremely narrow" の場合には $|\omega_p^{(\mathbf{r})}| \tau_c \ll 1$ であるから(8)式の $J_{\mathbf{r}\mathbf{r}}(\omega_p^{(\mathbf{r})})$ を $J_{\mathbf{r}\mathbf{r}}(0)$ で置きかえることができる。

核スピン \mathbf{I} の相互作用系における期待値 $\langle \mathbf{I} \rangle$ は $\text{tr}\{\sigma^* \mathbf{I}\}$ で与えられるから(8)より $\langle \mathbf{I} \rangle$ に対する微分方程式として、

$$\frac{d\langle \mathbf{I} \rangle}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, p} J_{\mathbf{r}\mathbf{r}}(\omega_p^{(\mathbf{r})}) \langle [K_p^{(\mathbf{r})}, [K_p^{(\mathbf{r})}, \mathbf{I}\sigma - \mathbf{I}\sigma_0]] \rangle \quad (9)$$

をえる。これから先に進むためには G を具体的に与えなければならぬ。

四重極相互作用に対するハミルトニアンは

$$G = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z_0^2} \left[3I^2 - I(I+1) - \frac{1}{2} \hbar \{ (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z) - I_{\pm}^2 \} \right] \quad (10)$$

と書けるので、これを

$$G = \sum_{\mathcal{F}} \mathcal{F}^{(\mathcal{F})}(\Omega) K^{(\mathcal{F})} \quad (11)$$

なる形に書き直せば $K^{(\mathcal{F})}$ は分子の回転によって変化せず、

$$\left. \begin{aligned} K^{(0)} &= 3I_z^2 - I(I+1) \\ K^{(\pm 1)} &= \frac{1}{2} \sqrt{6} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z) \\ K^{(\pm 2)} &= \frac{1}{2} \sqrt{6} I_{\pm}^2 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

となる。一方(11)の Ω は分子の回転を表わす Euler の角度で、 $\mathcal{F}^{(\mathcal{F})}(\Omega)$ 演算子は分子内座標系 O_1 において表わすと最も簡単になり

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{F}^{(0)}(O_1) &= \frac{eQ}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z_0^2} \\ \mathcal{F}^{(\pm 1)}(O_1) &= 0 \\ \mathcal{F}^{(\pm 2)}(O_1) &= \frac{eQ}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z_0^2} \frac{\hbar}{\sqrt{6}} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

と表わされる。一方 O_1 は実験室座標系に対しランダムな回転運動をし、その相関関数は

$$g^{(\mathcal{F})}(\tau) = \frac{\mathcal{F}_{O_1}^{(\mathcal{F})}(\tau) \mathcal{F}_{O_1}^{(\mathcal{F})*}(\tau+\tau)}{\mathcal{F}_{O_1}^{(\mathcal{F})}(\tau) \mathcal{F}_{O_1}^{(\mathcal{F})*}(\tau+\tau)} \quad (14)$$

によって与えられる。この下の \mathcal{F} は座標 O_1 でみた函数であることを表わす。一般に \mathcal{F} は二次の球函数 $Y_2^{(\mathcal{F})}$ と同じ変換をするので、Wigner によって与えられた係数 $D_{\mathcal{F}\mathcal{F}}^2(\Omega)$ を使って

$$\mathcal{F}^{(\mathcal{F})}(\Omega) = \sum_{\mathcal{F}'} D_{\mathcal{F}\mathcal{F}'}^2(\Omega) \mathcal{F}_{O_1}^{(\mathcal{F}')} \quad (15)$$

のように表わされるが、一般に $\mathcal{F}_{O_1}^{(\mathcal{F})}(t)$ を回転の diffusion tensor を対角化する第一の分子内座標系に移って表わした方が以下の議論には便利となる。すなわち、 O_1 と O_2 の間の Euler の角を Ω_m とすれば、

$$\mathcal{F}_{O_1}^{(\mathcal{F})}(t) = \sum_{\mathcal{F}'} D_{\mathcal{F}\mathcal{F}'}^2(\Omega_m) \mathcal{F}_{O_2}^{(\mathcal{F}')} \quad (16)$$

とすると、相関関数(14)は $\mathcal{F}^{(\mathcal{F})}$ 函数の直交性より

$$g^{(\mathcal{F})}(\tau) = \sum_{\mathcal{F}'} |D_{\mathcal{F}\mathcal{F}'}^2(\Omega_m)|^2 \mathcal{F}_{O_2}^{(\mathcal{F}')}(\tau) \mathcal{F}_{O_2}^{(\mathcal{F}')}(\tau+\tau) \quad (17)$$

となる。(17)の計算はエルゴード仮定により拡散方程式

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi}{\partial t} &= \frac{1}{\sin \theta} (D_1 \cos^2 \chi + D_2 \sin^2 \chi) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) \\
&+ (D_1 \sin^2 \chi + D_2 \cos^2 \chi) \left\{ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial \Phi}{\partial \phi} - \frac{2 \cot \theta}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi \partial \chi} - \cot^2 \theta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \chi^2} \right\} \\
&- (D_1 - D_2) \left\{ \frac{\sin 2\chi}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta \partial \phi} + \cot \theta \sin 2\chi \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \chi \partial \theta} + \cot \theta \cos 2\chi \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta} \right. \\
&+ \cot \theta \cos 2\chi \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} - \frac{\cot \theta}{\sin \theta} \sin 2\chi \frac{\partial \Phi}{\partial \phi} \\
&\left. - \left(\frac{1}{2} + \cot^2 \theta \right) \sin 2\chi \frac{\partial \Phi}{\partial \chi} \right\} - D_3 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \chi^2}
\end{aligned}$$

の解

$$\Phi = \sum_n a_n \varphi_n(\Omega) e^{-W_n |t|} \quad (18)$$

を使って行われる。(18)の係数は初期条件

$$\Phi(\Omega, t=0) = \delta(\Omega - \Omega_0) \quad (19)$$

のFにおいて

$$\Phi(\Omega, \Omega_0; t) = \sum_n \varphi_n^*(\Omega_0) \varphi_n(\Omega) e^{-W_n |t|} \quad (20)$$

と書き直せる。但し(20)において、 $D_1 = D_2$ のときは

$$\left. \begin{aligned}
\varphi_n &= \varphi_{JKM}^0 = \pi^{-1} N_{JKM} \Theta(\theta) e^{iM\phi} e^{iK\chi} \\
W_n &= W_{JKM}^0 = D_1 J(J+1) + (D_3 - D_1) K^2
\end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Θ は $x = \frac{1}{2}(1 - \cos \theta)$ とすると超幾何函数 $F(x)$ を使って

$$\Theta(\theta) = x^{\frac{1}{2}|K-M|} (1-x)^{\frac{1}{2}|K+M|} F(x) \quad (22)$$

と表わされ、 N_{JKM} は規格化定数である。

(20)を利用すると相関函数(17)は

$$g^{(k)}(\tau) = \sum_q |D_{qq}^z(\Omega_m)| \left| \int \int F^{(k)}(\Omega_0) F^{(k)}(\Omega) \Phi(\Omega_0, \Omega, |\tau|) d\Omega_0 d\Omega \right. \quad (23)$$

となる。

(23)を眺めてみると被積分函数中の Φ は拡散係数 D_1, D_2, D_3 の函数になっているので分子の形によって変化する。また $D_{qq}^z(\Omega)$ は具体的には

$$\begin{aligned}
D_{qq}^z(\theta, \phi, \chi) &= e^{-iq\phi} e^{-iq\chi} P_{qq}^z(\cos \theta) \\
&= \frac{(-)^{q-q}}{2^q} \sqrt{\frac{(2+q)!(2-q)!}{(2+q)!(2-q)!}} (1+\cos \theta)^{\frac{q+q'}{2}} (1-\cos \theta)^{\frac{q-q'}{2}} P_{2-q'}^{(q-q, q+q')}(\cos \theta) \quad (24)
\end{aligned}$$

と与えられる。こゝで $P_n^{(\alpha, \beta)}(z)$ は Jacobi の多項式

$$z^{-n} \sum_{\nu=0}^n \binom{n+\alpha}{\nu} \binom{n+\beta}{n-\nu} (z-1)^{\nu} (z+1)^{n-\nu}$$

である。(23) の $D_{q,q}^z(\Omega_m)$ は Ox_1 が Ox_2 と異なるとき緩和の角 Ω_m に対する依存性を与える。(9) を (12) に代入すると、緩和時間を $f_{gg}(\omega)$ の函数として与えることができる。

文 献

- 1) N. Bloembergen "Nuclear Magnetic Relaxation" W. A. Benjamin Inc. (1961) Chap. 5
- 2) たとえば、藤原・中川・清水 "高分解能核磁気共鳴" 丸善 (1962) 15章 4節
- 3) Y. Masuda, J. Phys. Soc. Japan 11, 670 (1956)
- 4) A. Abragam, "The principles of Nuclear Magnetism" Oxford (1961) P.
- 5) H. S. Gutowsky, 私信
- 6) 伊藤 順吉, 物性物理学講座 7, 共立 (1958) P. 105

^{10}BH の NMR septet に対する

Nuclear electric quadrupole relaxation の影響

[名大理]

久保昌二

[問題の設定] 水素が核スピントップ ($I = 0$) 原子核 X と結合しているとき, Proton signal は I-I coupling のため強度および間隔が一様な $2I + 1$ 本の多重成分に分れる. もし X が極四極子をもっていて, X の核スピンの Zeeman 準位間の遷移が早ければ, Decoupling の結果シグナルは 1 本になる. この両極端の中間の段階が Multiplet collapse である. この方面の研究は X 核のまわりの電場勾配という動的な内因によるばかりでなく, さらに NMR のシグナルの帰属についても問題を提示する.

[従来の研究成果] 理論的には 2 段に考えられる. $\alpha = 1$ は弱い Collapse の場合で, 線の位置はあまり変わらず, 吸収の巾が広がり, 高さが変わる. つまり近似的には多重成分が別々に取扱える場合である. $\alpha = 2$ は Collapse の強い場合で, 吸収線の各成分の既り合い, 吸収曲線が変り, 遂に鏡の 1 本の線に移行する過程がある. 前者については Pople¹⁾ が $I = 2/5$ まで数値的に計算した.

$I > 2/5$ に対しても理論式はすぐ拡張できる. たいしいずれにしても, 経験的なピークの高さは理論的にあるが, 線の中にも多重線の間隔との関係は出ないから吸収曲線の図は書けない. 後者は Pople により NH_3 についてなされている.

実験的には NH_3 について Ogg & Ray²⁾ の研究があり, 外側の線からつぶれてゆくことがわかってる. ^{11}BH ($I = 3/2$) の四重線では³⁾ 4本の線が一掃につぶれるので, Collapse は明瞭でない. $I > 3/2$ に対しては, ^{10}BH ($I = 3$) の実験があるだけで, 一見意外なことに多重線の外側の成分を観測されている. もしあたり, この問題を明らかにするため, この研究を行った.

[理論] 理論の基礎は R. Kubo, Stochastic theory of magnetic resonance によって与えられている⁴⁾ その体系によれば, 吸収の強度 $I(\omega)$ は角振動数 $\omega = 2\pi\nu$ の函数として, 次の式によって与えられる.

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \sum_{j=1}^7 x_j(\omega)$$

こゝに $x_j(\omega)$ は次の連立方程式の解である.

$$i(\omega - \omega_j)x_j + \sum_k D_{kj}x_k = P^0_j \quad (j = 1, 2, \dots, 7)$$

ω_j : Zeeman 準位内の遷移がない場合の帯の位置.

P^0_j : j 準位における Equilibrium population.

$$D_{kj} = \delta_{kj} C_j - C_k P_{kj}$$

δ_{kj} : Dirac のデルタ函数.

C_j : 核スピン X の j -Zeeman 準位からの遷移の速度定数, すなわち平均寿命の逆数.

P_{kj} : k -準位から j -準位への遷移確率.

⇒ 一般式を右面の内定に適用するには後四角による Zeeman 準位内の遷移の確率を用いなければならない.

$$C_k P_{kj} = \frac{1}{\hbar^2} \langle |k|F|j\rangle^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega_{kj}^2 \tau_c^2}$$

たゞし

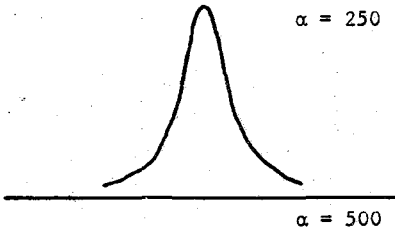
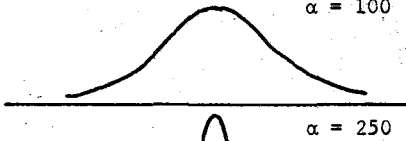
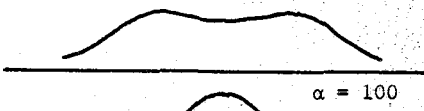
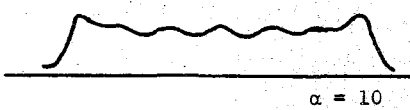
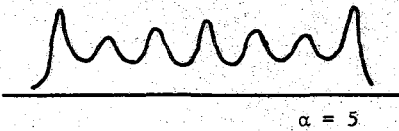
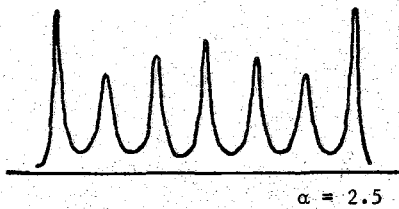
$$F = Q:VE$$

は極四極および電偶極の Diadic の Tensor scalar product, τ_c は相関時間である.

⇒ 理論に必要な仮定は (1) 変動する電場分布の帯の相関時間 τ_c で表わされることおよび (2) Markoffian process の仮定である. これですべての計算資料はととのつたが, ω を変えてその個々の値に対して, 7元連立方程式を解かなければならない. これは Computer によって計算した. その結果, 吸収係数 $I(\omega)$ を角振動数 ω の函数として図示すると, 次のようになる. こゝにパラメタ α は

$$\alpha = \tau_c (e^2 Qq)^2 / \hbar^2$$

たゞし eQ は Scalar electric quadrupole moment, eq は電場分布の平均値である.



[結果]

(1) 一般に外側の線があとまで残り、内側の線からつぶれて行く。
 NH_3 , ^{10}BH の場合はむしろ例外と見すべきである。

(2) ゆれゆれの ^{10}BH の実験結果の解釈は容易である。

(3) 外側の線が残るため、見かけ上つぶれて二重線に見えることがある。これは未知の物質のシグナルを解析する場合に注意すべきことである。

(4) $\text{N-Trideuteroborazole-}^{10}\text{B}$ で七重線を完全に観測すれば、理論曲線と比べて、 α がわかり、それから相関時間 τ_c が求められるはずである。

(1) Pople, Mol. Phys., 1, 168 (1958).
 (2) Ogg & Ray, J. Chem. Phys., 26, 1515 (1957).
 (3) Ito, Watanabe and Kubo, J. Chem. Phys., 32, 947 (1960).
 (4) R. Kubo, Nuovo Cimento, 6, 1063 (1957).

千葉大・文理

清水博

化学交換反応，束縛回転，核四重極緩和，電子スピン緩和などのいわゆる“速度”問題の研究は高分解能NMRの重要な研究分野の一つになっている。これまで，このような“速度”の研究はNMRスペクトルの形，巾，共鳴稜などを解析して得られているが，ここではこれらと異なる方法によるアプローチを考へ，その方法の長短所を検討する。すなわち，種々の強さのRF磁場において磁気緩和時間，磁気飽和などを測定して，これより“速度”を求める。このことができる理由は，いま“速度”を $1/T_e$ とし， $\gamma H_1 = \omega_1$ とするとき，スピン-スピン緩和時間 T_2 は

$$\frac{T_e}{1 + \omega_1^2 T_e^2}$$

なる項の函数となり，RF磁場の強さによる量となる。したがって種々の ω_1 において求めた T_2 を解析することより， T_e を知ることができからである。

一般理論

核スピン系とまわりの格子系に対する全ハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + F + G \quad (1)$$

で与えることにする。(1)において \mathcal{H}_0 は核スピン系のゼーマンエネルギーに対する演算子で，

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) \quad (2)$$

によって与えられる。ここで， \mathcal{H}_0 はスピン系と静磁場との相互作用， $\mathcal{H}_1(t)$ はスピン系とRF磁場との相互作用を与える。次に， F は格子系の演算子， G はスピン系と格子系の相互作用の演算子である。

(1)において，RF磁場の強さが十分弱ければ， $\mathcal{H}_1(t)$ を時間による摂動とみて，摂動論によって議論を進ることができるが，ここでは強いRF磁場も考慮するので，摂動論は使えない。そのため次のような相互作用表示を使って計算する。

全系の統計的平均を与える密度行列 ρ の時間変化は，実験室系においては方程式

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[\mathcal{H}, \rho] \quad (3)$$

によって与えられる。次に方程式

$$\frac{dU}{dt} = iU\mathcal{H}(t); \quad \text{初期条件} \quad U(t=0) = 1 \quad (4)$$

を満足する unitary 演算子 $U(t; 0) \equiv U(t)$ をつかい，変換

$$\rho^* = U(t) e^{iFt} \rho e^{-iFt} U^{-1}(t) \quad (5)$$

によって相互作用系に移れば，方程式(3)は

$$\frac{d\rho^*}{dt} = -i[G^*(t), \rho^*] \quad (6)$$

となる。(5), (6)において*印は相互作用系における表示を意味し， $G^*(t)$ は

$$G^*(t) = U(t) e^{iFt} G e^{-iFt} U^{-1}(t) = U(t) G(t) U^{-1}(t) \quad (7)$$

によって定義されている。(6)式より DIRAC 擾動論により

$$\frac{d\rho^*}{dt} = -i[G^*(t), \rho^*(0)] - \int_0^t [G^*(t), [G^*(t-\tau), \rho^*(0)]] d\tau + \dots \quad (8)$$

さうる。こゝでスピン系に対する密度行列 σ^* を

$$\sigma^* = \text{tr}_{\text{格子系}} \{ \rho^* \}$$

によって定義する。(8)式の tr をとれば，これより密度行列 σ^* に対する方程式を

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i[G(t)^*, \sigma^*(0)] - \int_0^t [G^*(t), [G^*(t-\tau), \sigma^*(0)]] d\tau \quad (9)$$

さうる。右辺の横棒は格子系について“跡”， tr をとったことを示す。(9)の虚数部を無視し，有限温度に対する補正として，格子系との熱平衡時に対する密度行列 σ_0 を導入すれば(9)から

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} [G^*(t), [G^*(t-\tau), \sigma^* - \sigma_0]] d\tau \quad (10)$$

をえる。(10)式の積分範囲の変化は，被積分函数が $|T|$ の函数でかつ大きい T に対してはゼロに近づくことを利用したために現れた。

長い相関時間の存在するときの Bloch 方程式

以上の一般理論を具体的な問題に應用する。いま，スピン系と格子系の相互作用が

$$\begin{aligned} G(t) &= A(t) \cdot \mathbf{I} + B(t) \cdot \mathbf{I} \\ &= A_0(t) I_z + A_+(t) I_- + A_-(t) I_+ \\ &\quad + B_0(t) I_z + B_+(t) I_- + B_-(t) I_+ \end{aligned} \quad (11)$$

のごとく二つの部分から成り立っていると考える。(11)で， $A(t)$ および $B(t)$ はそれぞれ格子系の性格を反映するランダム函数である。 $A(t)$ は分子のブラウン運動に特異的な函数であり， $B(t)$ は化学交換，束縛回転などのような“遅い”ランダム運動に対応していると考えられる。通常の溶液では $A(t)$ に対する相関時間 τ_c は $10^{-15} \sim 10^{-11}$ 秒程度であり，一方 $B(t)$ に対するもの τ_c は $10^{-4} \sim 10^{-1}$ 秒程度である。したがって

$\gamma H_0 = \omega_0$, $\gamma H_1 = \omega_1$ であつ $\omega_1 \ll \omega_0$ とするとき, 適当なる RF 磁場の下においては,

$$\tau_c |\omega_0| \ll 1; \tau_c |\omega_1| \sim 1 \quad (12)$$

なる条件を満すことができる. 以下このような場合についてのみ考へる.

こゝに詳述はさけるが, 液体中の核スピン系については, $A(t)$ と $B(t)$ の間の相関は無視できるから, (11) からできる相関函数のうちゼロにならないものは,

$$\left. \begin{aligned} \overline{A_0(t) A_0(t-\tau)} &= \overline{|A_0|^2} e^{-\tau/\tau_c} \\ \overline{A_+(t) A_-(t-\tau)} &= \overline{A_-(t) A_+(t-\tau)} = \overline{|A_1|^2} e^{-\tau/\tau_c} \\ \overline{B_0(t) B_0(t-\tau)} &= \overline{|B_0|^2} e^{-\tau/\tau_c} \\ \overline{B_+(t) B_-(t-\tau)} &= \overline{B_-(t) B_+(t-\tau)} = \overline{|B_1|^2} e^{-\tau/\tau_c} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

のみとなる.

(10) の計算を具体的にすゝめる準備はとゞいたことになる. (2) を具体的に

$$E(t) = \omega_0 I_z + \omega_1 \{ I_x \cos \omega t + I_y \sin \omega t \} \quad (14)$$

とおけば, (4) より $U(t)$ が求められるが, これを便宜上

$$U(t) = R(t) S(t) \quad (15)$$

$$S(t) = e^{i\omega I_z t}, \quad R(t) = e^{i\{(\omega_0 - \omega)I_z + \omega_1 I_x\}t}$$

と書く. (15) で $S(t)$ は実験室系から H_0 のまわりを ω なる速度で回転する座標系に移る変換に対応する unitary 演算子であり, $R(t)$ はこの回転系から更に effective field のまわりを速度 $\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}$ で回転する二重回転系に移る unitary 演算子である. 回転系におけるスピン系の密度行列を $\tilde{\sigma}$ とすれば, (10) 式は

$$\frac{d\sigma^x}{dt} = -U(t) \left\{ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} [\tilde{G}(\tau), [U(t-\tau, t) \tilde{G}(\tau) U^{-1}(t-\tau, t), \sigma - \sigma_0]] d\tau \right\} U^{-1}(t) \quad (10a)$$

と書き直せるから, これより,

$$\frac{d\tilde{\sigma}}{dt} = -i [(\omega_0 - \omega) I_z + \omega_1 I_x, \tilde{\sigma}] - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} [\tilde{G}(\tau), [R^{-1}(\tau) \tilde{G}(\tau) R(\tau), \tilde{\sigma} - \sigma_0]] d\tau \quad (16)$$

をうる. こゝで, \tilde{G} は回転系における相互作用演算子で,

$$\tilde{G}(t) = R^{-1} G^*(t) R \quad (17)$$

によつて与えられる. (10a) を導くに当つては關係

$$U(t-\tau) \equiv U(t-\tau, 0) = U(t-\tau, t) U(t, 0) \equiv U(t-\tau, t) U(t)$$

を利用した. 回転系における巨視的な磁化 $M = \gamma \hbar \langle I \rangle$ は $\gamma \hbar \text{tr}\{\tilde{\sigma} I\}$ によつて

与えられる。(16)より, $\langle \mathbf{I} \rangle$ に対する方程式

$$\frac{d\langle \mathbf{I} \rangle}{dt} = \gamma \{ \langle \mathbf{I} \rangle \times \mathbf{H}_{\text{eff}} \} - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle [R^1(\tau) \tilde{G}(t-\tau) R(\tau), [\tilde{G}(t), \mathbf{I} - \mathbf{I}_0]] \rangle d\tau \quad (18)$$

さうる。ここで, \mathbf{I}_0 は平衡値に対するものである。 $\text{tr}\{ABC\} = \text{tr}\{BCA\} = \text{tr}\{CAB\}$ なる関係を用いて使った。簡単のため共鳴角: $\omega = \omega_0$ における場合について考察をする。

このとき,

$$\begin{aligned} \tilde{G}(t) &= e^{-i\omega_1 I_x t} G(t) e^{i\omega_1 I_x t} \\ &= A_0(t) I_z + A_+ I_- e^{-i\omega t} + A_-(t) I_+ e^{i\omega t} + \{B \text{の項}\} \end{aligned} \quad (19)$$

$$[\tilde{G}(t), I_x] = i A_0 I_y - I_z A_+ e^{-i\omega t} + I_z A_- e^{i\omega t} + \{B \text{の項}\}$$

$$\therefore [\tilde{G}(t), I_y] = -i A_0 I_x + i I_z \{A_+ e^{-i\omega t} + A_- e^{i\omega t}\} + \{B \text{の項}\} \quad (20)$$

$$[\tilde{G}(t), I_z] = A_+ I_- e^{-i\omega t} - A_- I_+ e^{i\omega t} + \{B \text{の項}\}$$

および, $I_x' = I_y \pm i I_z$ とすれば,

$$\begin{aligned} R^1(\tau) \tilde{G}(t-\tau) R(\tau) &= \\ & I_x \{A_+(t-\tau) e^{-i\omega(t-\tau)} + A_-(t-\tau) e^{i\omega(t-\tau)}\} \\ & + \frac{1}{2} i I_x' e^{-i\omega_1 \tau} \{-A_0(t-\tau) - A_+(t-\tau) e^{-i\omega(t-\tau)} + A_-(t-\tau) e^{i\omega(t-\tau)}\} \\ & - \frac{1}{2} i I_x' e^{i\omega_1 \tau} \{-A_0(t-\tau) + A_+(t-\tau) e^{-i\omega(t-\tau)} - A_-(t-\tau) e^{i\omega(t-\tau)}\} \\ & + \{B \text{の項}\} \end{aligned} \quad (21)$$

となるから, (20), (21)より(18)の被積分函数が求められる。すなわち, (13)を利用し,

$$[R^1(\tau) \tilde{G}(t-\tau) R(\tau), [\tilde{G}(t), I_x]]$$

$$\begin{aligned} &= (\overline{|A_0|^2} e^{-\tau/\tau_c} \cos \omega_1 \tau + \overline{|A_+|^2} e^{-\tau/\tau_c} \cos(\omega_1 + \omega_2) \tau + \overline{|A_-|^2} e^{-\tau/\tau_c} \times \\ & \times \cos(\omega_1 - \omega) \tau) I_x + 2 \overline{|A_+|^2} e^{-\tau/\tau_c} \sin \omega \tau I_y + \{B \text{の項}\} \end{aligned}$$

$$[R^1(\tau) \tilde{G}(t-\tau) R(\tau), [\tilde{G}(t), I_y]]$$

$$\begin{aligned} &= \{ \overline{|A_+|^2} e^{-\tau/\tau_c} [\sin(\omega_1 - \omega) \tau - \sin(\omega_1 + \omega) \tau] \} I_x + \{ \overline{|A_0|^2} \cos \omega_1 \tau + 2 \overline{|A_+|^2} \cos \omega \tau \} \\ & \times e^{-\tau/\tau_c} I_y + \overline{|A_0|^2} e^{-\tau/\tau_c} \sin \omega_1 \tau I_z + \{B \text{の項}\} \end{aligned}$$

$$[R^1(\tau) \tilde{G}(t-\tau) R(\tau), [\tilde{G}(t), I_z]]$$

$$\begin{aligned} &= \overline{|A_+|^2} e^{-\tau/\tau_c} \{ \cos(\omega_1 + \omega) \tau - \cos(\omega_1 - \omega) \tau \} I_x \\ & + \overline{|A_+|^2} e^{-\tau/\tau_c} \{ 2 \cos \omega \tau + \cos(\omega_1 + \omega) \tau + \cos(\omega_1 - \omega) \tau \} I_z + \{B \text{の項}\} \end{aligned}$$

さうる。これから(18)の積分を計算すれば

$$\frac{d\langle \mathbf{I} \rangle}{dt} = \gamma \{ \langle \mathbf{I} \rangle \times \mathbf{H}_{\text{eff}} \} - i \frac{\langle I_x \rangle}{T_2} - j \frac{\langle I_y \rangle}{T_2} - k \frac{\langle I_z \rangle - \langle I_z^0 \rangle}{T_1} \quad (22)$$

をえる。但し緩和時間は条件(12)および $\omega T_c \gg 1$ を利用して、

$$\left. \begin{aligned} 1/T_1 &= 2(\overline{|A_0|^2} + \overline{|A_1|^2}) T_c \\ 1/T_2 &= 2(\frac{1}{2}\overline{|A_0|^2} + \overline{|A_1|^2}) T_c + \overline{|B_0|^2} \frac{T_c}{1 + \omega^2 T_c^2} \end{aligned} \right\} (23)$$

のように与えられる。これより明かなように T_2 は FR 磁場の強さによって変る。したがって T_2 をたとえばスピン・エコー法で測定すれば、($|B_0|$ がわかっていれば) T_c が求められる。また T_c がわかっていれば、 $|B_0|$ が求められる。

考 察

ここで論じたように A, B 二つの機構が存在する系としては次のようなものが考えられるであろう。

(1) A: 分子の回転に結びついた相互作用, B: 化学交換に結びついた相互作用

例 HF 分子, A は分子内の双極子-双極子相互作用で, B はスカラー相互作用, $J_{HF} \mathbf{I}_H \cdot \mathbf{I}_F$ である。

例 $-NH_2$ 基の陽子共鳴, A は双極子-双極子相互作用で, B は陽子と N 核の間のスカラー相互作用 (注意) $-NH_2$ は次の(2)の例になることもある。

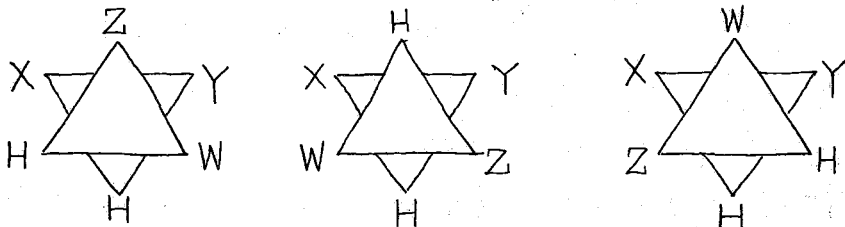
(2) A: 分子の回転, 並進に結びついた相互作用, B: 他のスピンの短い緩和時間に結びついたもの

例 $CHCl_3$ の陽子共鳴, A は分子内または分子間双極子-双極子相互作用, B は Cl 核とのスカラー相互作用 $J = 5.5$ cps, Cl 核のスピン-格子緩和時間は短くて, $T_{1c} = 34 \mu sec$ である。

例 常磁性塩水溶液の陽子共鳴, A は分子間および分子内双極子-双極子相互作用, B は不対電子と陽子の間の Contact 相互作用。

(3) A: 双極子-双極子相互作用, B: 分子内束縛回転や異なる conformation の間の反転に結びついたスカラー相互作用

例, $XYCH-CHZW$ のような化合物の陽子共鳴, この化合物では陽子のシグナルは各々二本ずつに分裂するが, この分裂の値は



上記の三つの conformation の平均値である。しかし実際のスピン結合の値は trans の配置と gauche の配置とでは異なるので, この例に入れることができる。

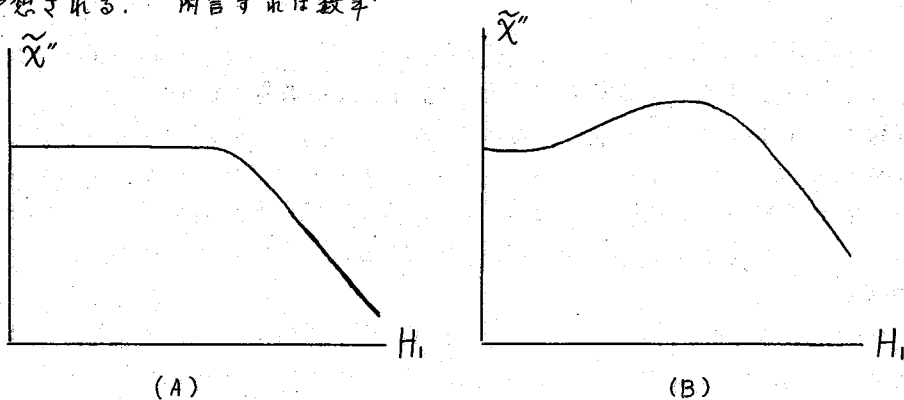
例, 同様な意味においてはシクロヘキサン系の陽子共鳴がある。

この他にも未だ多くの例を考えることができるが、問題はBの機構の寄与が十分観測できる程大きいかどうかということである。通常 $|A|$ の大きさは分子内双極子-双極子相互作用の場合(陽子-陽子)には1ガウス程度である。これに対してBは10 cps 程度スピン-スピン結合では1 ミリガウス程度であるから、 $\overline{|B|^2}/\overline{|A|^2}$ は大体 10^{-6} 程度である。また T_e/T_c は $(10^{-2} \sim 10^{-4})/10^{-11} = 10^9 \sim 10^7$ 程度であり、問題によっては(23)のBによる項の影響はかなり大きい。しかし、ここで注意すべきことは、以上で述べた取扱いにおいては、 T_e の上限が定められており、 B_0 も振動数単位に直して

$$|B_0| T_e \ll 1 \quad (24)$$

が成立っていなければならないので、(23)のBの関係する項の大きさにも自ずと限度があることになる。

以上述べて来たような化合物の核磁気共鳴においては、たとえば飽和曲線はBloch方程式から予想されるもの(A)とかなり異なるであろう。このようなスピン系においては T_2 は H_1 と共に増加するから、定性的に云って曲線(B)のような飽和曲線を与えるものと予想される。附言すれば数年[#]



[#] 前藤原鎮男教授によって常磁性塩水溶液、アルコールのメケル基などについて飽和曲線が報告されており、上図(B)のような形をしているものも発表されている。この実験も、ここで述べた意味において一度検討を要するようと思われる。

教育大理 中平靖弘 柿沢 寛 中西香爾
 武田薬品 川松 豊 篠原正和 朝日 豊
 宮本益雄

制ガン物質, chromomycin A₃ と酸で加水分解すると, 新物質, chromose A (I), C₇H₁₄O₄, mp. 151°C., $[\alpha]_D^{22}$; +93 (直後), +77 (1 時間後), +77 (1 日後) C=0.1, m H₂O, が得られる。以下述べるように NMR を中心にこの化学構造を検討した。

[I] は 1 分子脱水した 2,4-DNP 誘導体 (II), C₁₃H₁₆O₅N₄, mp. 146~7°C., を与え, この誘導体は, 374 m μ (ϵ : 3.0 \times 10⁴) に吸収極大を示し, この吸収帯はアルカリで 460 m μ に移動するが, 安定で時間とともに減することは無い。したがって (II) は α,β -不飽和アルデヒドの DNP 体であると考えられる。このことは, NMR (Fig. 1) から支持される。

vinyl 領域, $\delta = 6.11$ ppm, $\delta = 6.58$ ppm の signal は, ABXY 系の AB 部分である, すなわち典型的な AB 系がさらに各々 1 個の水素 (X, Y) と coupling して 8 本に分裂している。 $\delta = 7.90$ ppm の signal は, J_{H} : 8 cps で分裂しており ABXY 系の X 部分の signal と考えられる。chemical shift からこれらが不飽和アルデヒド部分に相当する水素 (-CH₂CH=CH₂CH=N-) の signal であることが分る。Y 部分の signal は, さらに隣接した水素と coupling して複雑な形となって, $\delta = 3.7$ ppm 付近に表われている。

スペクトルの面積強度は, 分子に 16 個の水素が存在することを示し, 分子式と一致する。 $\delta = 7.17$ ppm (J : 6 cps) の doublet はその強度が 3 個の水素に相当し, 2 本に

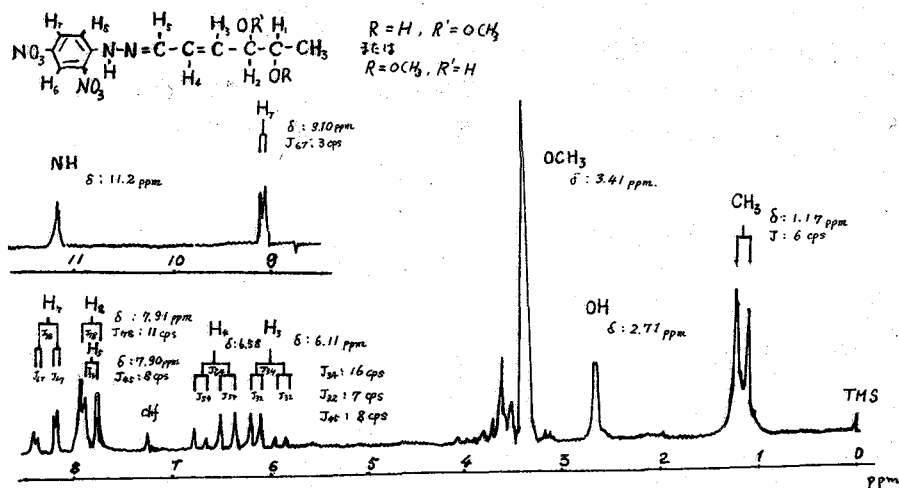
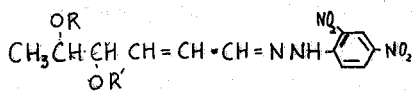


Fig. 1 DNP 体(II)の NMR. (DCCl₃, 60Mc)

分裂していることから, *sec*-methyl (CHCH_3), $\delta = 3.41 \text{ ppm}$. の強い singlet は O-CH_3 に基づくものである。aromatic 領域には, 1,2,4-トリ置換体に相当する signal が見られる。すなわち, 5,6位の水素は $\delta = 8.31 \text{ ppm}$, $\delta = 7.91 \text{ ppm}$ ($J: 11 \text{ cps}$) に AB 系として, 3位の水素は $\delta = 9.10 \text{ ppm}$ ($J: 3 \text{ cps}$) に signal を示す。この J の値は, 1-3 の coupling constant に相当し, 3位の水素が5位の水素と coupling している。



(IIa), $R = \text{H}$, $R' = \text{CH}_3$.

(IIb), $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{H}$.

$\delta = 3.2 \sim 4.0 \text{ ppm}$ の signal の強度は水素数5個に相当し, O-CH_3 の外に $-\text{O-CH}$ 基が2個分子中に存在する。また $\delta = 2.70 \text{ ppm}$, および $\delta = 11.2 \text{ ppm}$ の singlet は 各々 $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ に相当する peak である。以上の結果, この DNP 体(II)の構造は, (IIa) または (IIb) となる。

DNP 体の構造から (I) は $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OR})\text{CH}(\text{OR}')\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ の構造をもつと考えられる。(I) の NMR を見ると $\delta = 5.35 \text{ ppm}$ ($J: 3 \text{ cps}$) に triplet があるが, chemical shift からアルデヒドの水素とは考えられず, したがってこれは hemiacetal の水素の signal と考えられ, (I) が hemiacetal を形成していることがわかる。signal が3本に分裂していることは, 隣接水素が2個あることを示す。またこの coupling constant ($J: 3 \text{ cps}$) は, pyran 環での $\alpha-e$, または $e-e$ の水素間の coupling constant に相当する⁴⁾。したがってこの triplet は hemiacetal の e -水素に基づき, 隣接 methylene が存在することが分る。また $\delta = 4.8 \text{ ppm}$ の signal は, 1部 H₂O の peak のため隠れているが, $J = 3 \text{ cps}$,

$J_2 = \text{ca. } 8 \text{ cps}$ で 各々 J_{ae} , J_{aa} に相当する。このことからこの peak が hemiacetal の α -水素によることが分る。

この結果 (I) は, 2-desoxy-pyranose 構造をもつことが分り, 重水中では hemiacetal の水素が α -のものとは β -のものとは平衡にあると考えられる。このことから先述の DNP 体(II)の構造は (IIa) となる。

また chromomycin A₃ を塩酸-MeOH で処理すると, 2種の methyl glucoside (III), $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$, mp. 92°C ., $[\alpha]_D^{20} +122^\circ$, (IV), $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$, mp. 152°C ., $[\alpha]_D^{20} -36^\circ$ が得られる。(III), (IV) は希酢酸で加水分解されて, 共に (I) になる。(III), (IV) は NMR でともに2個の $-\text{OCH}_3$ の signal を示し, さらに (III) は $\delta = 4.64 \text{ ppm}$ (\pm), (IV) は $\delta = 4.25 \text{ ppm}$ (\pm) に acetal の signal を示す。前者は e -水素, 後者は α -水素に帰属される。この結果両者が anomer であることが分る。

Hudson 則 および (I) の変光から, (I) は D 系に属すると考えられる。(I) を D_2O 中に3日放置した後 NMR を測定すると, D_2O に溶した直後測定した場合 (Fig. 2) と比較すると, $\alpha\text{-H}_1$ の signal ($\delta = 4.8 \text{ ppm}$) の $e\text{-H}_1$ ($\delta = 5.35 \text{ ppm}$) に対する相対強度は, 積分

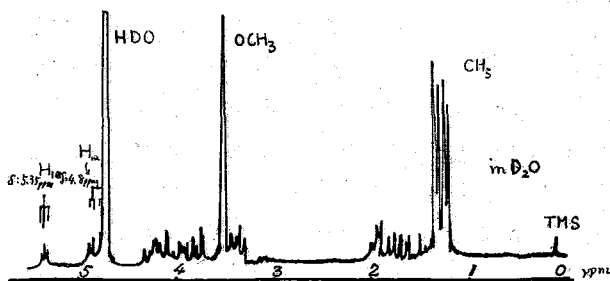
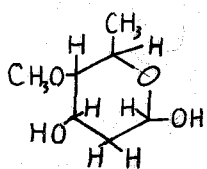


Fig. 2. Chromose A [I] の NMR (60Mc.)

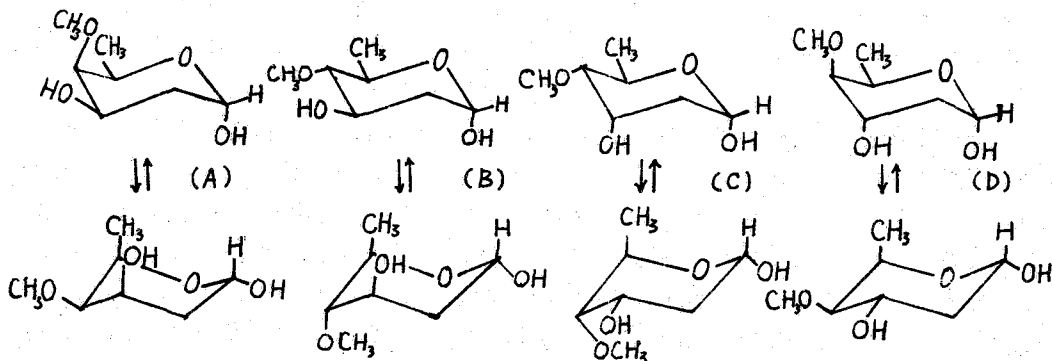
増大している。

このことは、 α -H, すなわち e -OH をもつ構造が e -H, すなわち α -OH をもつ構造より安定であることを示している。以上の結果から左に示した平面構造をもつと考えられる。



次に、(I) および (II) で 1 位の OH (III) では OMe) は、pyran 環が反転して e -OH となることなく、通常はより不安定と考えられる α -配位をもつて存在することに注目して conformational analysis を行う。(I) の可能な立体構造としては、以下に書く

A, B, C, D の 4 種である。(これらは α -体の構造であるが β 体は 1 位の OH を β にしたもの)



(C), (D) では、1, 3 diaxial の関係に大きな置換基があるため、反転してより安定な (C'), (B') になり、1 位の OH は e -配位をとると考えられる。しかし (A), (B) では、反転して 1 位の OH が e -配位をとると、 CH_3 と 3 位の OH が 1, 3-diaxial の関係になるためこの様な反転は起らず OH は α -配位をとる。

Whiffen の方法²⁾で旋光度を計算すると (A) : $+167^\circ$, β 体, $+54^\circ$, (B) ; $+120^\circ$, β 体, -77° で、前記の実測値はこの範囲内に在り、前述の Hudson 則の結果と一致し (I) が D 系に属することを示している

以上のことから、Chromose A (I) の構造は、2 つの可能性 (A), または (B) にしぼられる。ただし β 体の構造は α 体で 1 位の configuration を逆にしたものである。

1) J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", MacGraw-Hill Book Co., New York, N. Y., 1959, p. 390.

2) D. H. Whiffen, Chem. & Ind., 964, 1956.

、(井上, 平田訳), 化学の領域, 14, 155 (1960).

G-2 ビシクロ[2.2.2]オクタン誘導体のNMRスペクトル

(塩野義製薬研究所) 通和夫, 高野良宏, 北村木馨三, 中川俊夫

Bridged bicyclo化合物のNMRスペクトルの中 bicyclo[2,1,1]hexane と bicyclo[2,2,1]heptane 系については二重結合, ベンゼン環の効果や long-range spin-spin coupling 等について研究されている。^{1)~5)} 我々は数種の bicyclo[2,2,2]octane 系化合物並びに, *exo*-及び *endo*-ナフタリン-無キマレイン酸付加体より導かれる種々の benzobicyclo[2,2,2]octane 誘導体^{6)~11)} (*endo*-, *exo*-, *trans* 異性体) について立体化学的見地から同様の研究を行った。¹²⁾ すなわち bicyclo[2,2,1]octane では, bridge headの2つのプロトンを除き他はすべて同等のプロトンであり ringは通常の boat formをとっていると考えられるため, 特徴的な異は見られないが, これに二重結合, ベンゼン環が入るとそれらの効果により, 置換基や環のプロトンのシグナルがシフトし, coupling constantも変り, long-range couplingも明らかになると考えられ, これらの考察から置換基の配位が判明するであろうと考えた。

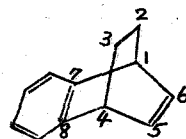


Fig. 1. Benzobicyclo[2,2,2]octa-5-ene (16)¹²⁾

実験

NMR スペクトルは Varian A-60 analytical spectrometer を用い, CDCl_3 (一部 CHCl_3 , pyridine) 中約 10% (W/V) の濃度で測定した。内部基準として TMS を用いた。又一部 OH の影響を除くために D_2O も応用した。¹³⁾

結果と考察

測定された全化合物の帰属可能なものについての spectral parameter を Table I に示す。

二重結合の効果—— Table II は二重結合の効果を概観して示したが, 一般に bicyclo[2,2,1]heptane と同様に二重結合に対して *endo* 位置にあるプロトンのシグナルは二重結合のない場合に比べて高磁場へ, *exo* 位置にあるものは低磁場へシフトする。しかも, 二重結合のない場合を基準にすることは少々疑問があるので, プロトンの *endo* 位置にあるものと *exo* 位置にあるものとの差を Table II の下段に記した。この場合 Fraser¹²⁾ と同じ方法で, Dreding Model によって実測した molecular geometry を用いてよく知られている $\Delta\sigma = (\chi_L - \chi_T) / (r^3) (1 - 3\cos^2\theta)$ ¹⁴⁾ の関係から, 二重結合の anisotropy effect を計算すると *endo*-H も *exo*-H も共にシフトは低磁場方向となって実験値とは一致しないが, (*Hendo*-*Hexo*) の値より逆算した $(\chi_L - \chi_T)$ 値は 25.5×10^{-30} となる。CO₂Me 基又は OAc 基に対する効果も定性的には同様になるが, これらの場合は置換基の自由回転のためメチルプロトンは広い空間を移動するため計算されにくいので割愛した。いずれにしてもこれで置換基の配位は決定できる。例えば (10), (11) の配位はこれまで推定に止っていたが, 確かに *endo* 配位であると云える。

*1) サンプル合成に協力された杉浦美智子, 島津昌子両氏に感謝する。

*2) この numbering は便宜的なものである。

*3) Fraser¹²⁾ は bicyclo[2,2,2]octane 系についても言及しているが, 発表はなされていない。

Table I NMR Spectral Parameters of Bicyclo[2.2.2]-octane deriv. in $CDCl_3$ (10%). τ (ppm), J (cps).
 s=singlet, d=doublet, t=triplet, g=quartet, (s)=singlet, (6)=sextet m=multiplet

No.	Compound	1-H(4H)	2-H(3H)	5-H(6-H)	7-H(8-H)	CO ₂ Me	the other H
1		7.72(6) $J_{1,2} \sim 1.5$	6.87t	{ 8.31 m 8.42 m	—	—	—
2		7.98(6) $J_{1,2} \sim 0.8$	7.08t	ca. 8.40 m	6.36s	—	—
3		7.93(6) $J_{1,2} \sim 0.8$	6.87t	ca. 8.47 m	6.30s	—	—
4		—	6.04t of d $J_{2,3} = 9.0, 2.8 (=J_{1,2})$	ca. 8.75 m	—	—	—
5		—	5.10t of d $J_{2,3} = 9.0, 3.0 (=J_{1,2})$	ca. 8.48 m	—	OAc 7.96s	—
6		7.51(12) $J = 1.6$	{ 8.50 m 8.73 m $J_{n,x} = 9.0$	3.75(6) $J_{5,6} = 8.5$	{ 8.50 m 8.73 m $J_{1,6} = 6.3$	—	$J_{1,5} = 1.3$
7		6.78m $J_{1,2} = 1.3$	6.84d $J_{1,2} = 1.3$	3.67(6) $J_{5,6} = 7.0$	{ 8.38 m 8.57 m $J_{1,6} = 5.8$	—	$J_{1,5} = 1.7$ $J_{n,x} = 10.0$
8		7.08m	7.00t? $J_{1,2} \sim 0.7$	3.67(6) $J_{5,6} = 8.6$	{ 8.45 m 8.73 m $J_{1,6} = 6.0$	6.42s	$J_{1,5} = 1.7$
9		~7m $J_{1,2} = 1.8$	{ 7.098? 6.81g $J_{2,3} = 6.0$	{ 3.62g 3.79g $J_{5,6} = 8.2$	~8.5m $J_{1,6} = 5.2$	{ 6.28s 6.35s $J_{1,5} = 1.8$	—
10		~7.3m	6.05t of d $J_{2,3} = 8.3, 2.6$	{ 3.56g 3.87g $J_{1,2} = 2.6$	~8.7m $J_{1,6} = 6.8$	—	$J_{1,5} = 1.5$ $J_{n,x} = 13.7$ 3x-H 8.00(8)
11		~7.3m	5.05t of d $J_{2,3} = 8.4, 2.6$	{ 3.60g 3.87g $J_{1,2} = 2.6$	~8.7m $J_{1,6} = 6.4$	—	OAc = 8.03s 3x-H 7.95(8) $J_{n,x} = 13.6$

No.	Compound	1-H(4-H)	2-H(3-H)	5-H(6-H)	ϕ	CO ₂ Me	
12		7.04(5) $J_{1,2} \sim 1.2$	{ 8.23 m 8.58 m $J_{n,x} = 10.0$	—	285s	—	
13		6.65g $J_{1,2} \sim 0.8 (=J_{2,6}?)$	7.18t $J_{n,x} = 8.5$	{ 8.73 m 7.80 m	282s	6.30s	
14		~6.5m	ca. 6.59 m ca. 6.95 m	8.1~8.7 m	282s	6.43s 6.22s	
15		6.62g $J_{1,2} = 0.9$	6.78d $J_{n,x} = 10.0$	{ 8.51 m 8.20 m	282s	6.55s	
16		6.09(12) $J_{1,2} = 1.4$	{ 8.57 t of d 8.47 t of d $J_{n,x} = 8.5$	3.52(6) $J_{5,6} = 7.8$	2.92 (A ₂ B ₂) $J_{1,6} = 6.1$	— $J_{1,5} = 1.6$	
17		5.78 t of g $J_{1,2} = 0.9 (=J_{1,3}?)$	6.99t $J_{n,x} = 8.5$	3.36(6) $J_{5,6} = 8.0$	2.82 (A ₂ B ₂) $J_{1,6} = 6.1$	6.35s $J_{1,5} = 1.3$	
18		5.65(6) $J_{1,2} = 2.5$	{ 6.83 d 6.71 d $J_{2,3} = 5.0$	{ 3.31 g 3.51 g $J_{5,6} = 8.8$	~2.87 m $J_{1,6} = 5.7$	{ 6.27s 6.43s $J_{1,5} = 1.8$ $J_{1,7} \sim 0.5$	
19		5.81 t of g $J_{1,2} = 1.0 (=J_{1,3}?)$	6.89t $J_{n,x} = 8.5$	3.47(6) $J_{5,6} = 8.0$	2.84 (A ₂ B ₂) $J_{1,6} = 6.1$	6.53s $J_{1,5} = 1.3$	
	Compound	1-H(4-H)	5-H(6-H)	ϕ	2-CH	3-CH	the other H
20		7.38g $J_{1,2} = 1.8$	—	288s	8.91s	9.37d	$J_{3,CH} = 6.4$
21		7.00(5) $J_{1,2} = 2.0$	{ 8.24 m 8.66 m $J_{n,x} = 14.0$	2.87s $J_{2,CH} = 7.2$	6.31d	{ 6.65g 7.31d	$J_{CH,CH} = 10.0$ $J_{3,CH} = 6.0$ $J_{3,CH'} \sim 0$
22		7.85g $J_{1,2} = 2.0$	8.0~8.7 m $J_{2,CH} = 7.6$	2.83s	5.76d	{ 6.34g 6.54g	$J_{CH,CH} = 10.5$ $J_{3,CH} = 6.0$ $J_{3,CH'} \sim 7.8$ OAc 7.90s 8.00s
23		7.03g $J_{1,2} = 2.0$	8.2~8.8 m $J_{2,CH} = 7.7$	2.1~3.1 m	5.92d	{ 6.57 6.74	$J_{CH,CH} = 9.8$ $J_{3,CH} = 6.4$ $J_{3,CH'} = 8.4$ Ts 7.63s

ベンゼン環の効果——Table III にベンゼン環の効果をもとめて示したが、これまで種々応用されて来た様に⁽⁹⁾ベンゼン環に対して *endo*位置のプロトンのシグナルは高磁場に、*exo*位置のものは低磁場へシフトして表れる。この場合もベンゼン環のないものを基準にすることには疑問があるので *endo*位置のものと *exo*位置のものとを差を Table III の下段に示した。この結果を用いれば、やはり置換基の配位は決定出来る。

今、Molecular geometry を Dreiding Model から実測し、Wauqh-Fessenden⁽¹⁰⁾, Johnson-Bovey⁽¹¹⁾の方法でベンゼン環の ring current effect を計算すると Table IV の上段に示した様に実測値とよく一致する。CO₂Me 基に対する effect も同様であるが、この場合は二重結合の時と同じ理由で計算しなかった。しかし 2,3 位にメチル又はメチレン基を有する化合物 (20) ~ (23) ではこれらの置換基に対する計算を試みた。

まず (20) の場合は Fig 2 に示す様にメチルシグナルは低磁場側のものが *singlet* となり (これは 2H が高磁場にシフトして偶然メチルシグナルと同じ値となったためと考えられる)、高磁場側のものは *doublet* で、いずれも余り hinder されていない様である。そこで上記の方法でメチルプロトンの各位置で効果を計算 (9回) して平均を求めたところ、Table IV に示す様に実測と一致した。しかし (21), (22), (23) の場合は Fig 2 からわかる通り、2-又は 3-位のメチレン基は自由回転が hinder されて AB type となってあらわれて来る。そこで 2-位の *exo* 型メチレンの方は大体自由回転とみなし、3-位の *endo* 型のメチレンは 3-*exo*-H との coupling constant から Karplus 式⁽¹²⁾ をあてはめて、Model からこの coupling constant に適合する大体の位置を可能な数だけ求め、それらについて各プロトンに対するベンゼン環の効果をすべて計算し、そのうちもっとも実測と合う位置の計算結果を Table IV に示す。その場合の角度を Fig 2 中に示した。なお (23) 中の OTs のメチル基は置換基が非常に長いため、どちらともベンゼン環の効果を受ける同位置にシグナルを出すと考えられる。

Table II Signal Shift due to the effect of the Double Bond, $\Delta\tau$ (ppm)

Compound	Hendo	Hexo	CO ₂ Me _{endo}	CO ₂ Me _{exo}
(7)-(1)		-0.03		
(8)-(2)		-0.08	+0.06	
(9)-(3)	ca+0.22	-0.06	+0.05	-0.02
(10)-(4)		-0.01		
(11)-(5)		-0.05	+0.07 (oAc)	
(16)-(12)	+0.24	-0.01		
(17)-(13)		-0.19	+0.05	
(18)-(14)	ca+0.12	ca-0.12	+0.05	0.00
(19)-(15)	+0.11			-0.02
aver.	+0.17	-0.07	+0.05	-0.01
	Hendo-Hexo		CO ₂ Me _{endo} -CO ₂ Me _{exo}	
above aver.	+0.24		+0.06	
in (6)	+0.23			
in (7)	+0.19			
in (8)	+0.28			
in (9)	+0.28		+0.07	
aver.	+0.24		+0.07	

Table III Signal Shift due to the Effect of the Benzene Ring, $\Delta\tau$ (ppm)

Compound	Hendo	Hexo	CO ₂ Me _{endo}	CO ₂ Me _{exo}
(13)-(2)	+0.10			-0.06
(14)-(3)	ca+0.08	ca-0.28	+0.13	-0.08
(15)-(2)		-0.30	+0.19	
(16)-(6)	+0.07	-0.26		
(17)-(8)	-0.01			-0.07
(18)-(9)	+0.02	-0.38	+0.15	-0.08
aver.	+0.05	-0.30	+0.16	-0.07
	Hendo-Hexo		CO ₂ Me _{endo} -CO ₂ Me _{exo}	
above aver.	+0.35		+0.23	
in (12)	+0.35			
(13)-(15)	+0.40		+0.25	
in (14)	+0.36		+0.21	
(17)-(19)	+0.34*		+0.24*	
in (18)	+0.36*		+0.22*	
aver.	+0.36		+0.23	

*excepting the double bond effect

long-range spin-spin coupling Bridged

bicyclo化合物ではしばしば long-range spin-spin couplingが見られるが、^{23,25)} この bicyclo[2.2.2]octane の場合にも Table I に見られる様に(13),(17),(18),(19)に明らかに認められる。すなわち、(13)では 2-H(3-H) のシグナル形から、 $J_{2,6}$, $J_{3,5}$ (~ 0.8 cps) が存在することが判る。(15)では $J_{2,6}$, $J_{3,5}$ が存在するとは考えられないので、この coupling はベンゼン環に対して endo-H 間のみに存在すると考えられる。同様に(17)(18)(19)では $J_{1,3}$, $J_{2,4}$ (0.9, ~ 0.5 , 1.0) が存在することが判る。

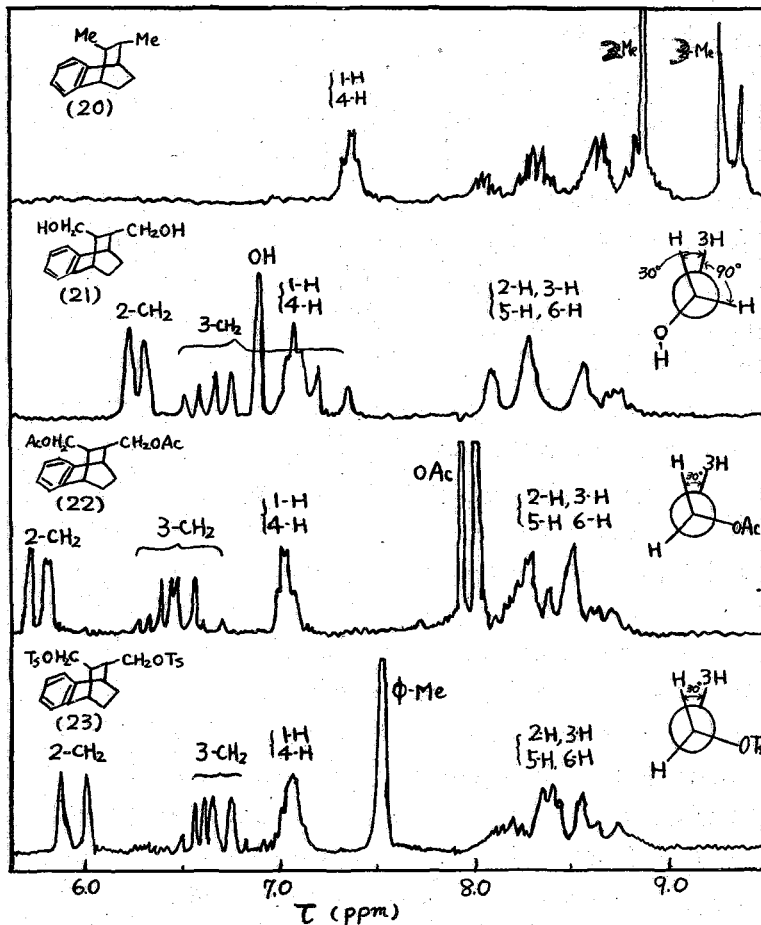


Fig. 2. NMR spectra of benzobicyclo[2.2.2]octane derivatives, in $CDCl_3$ (10%) soln, at 60 Mcs, referred to TMS(int.)

文献

- 1) R.R. Fraser, *Can. J. Chem.*, **40**, 78 (1962).
- 2) J. Meinwald, A. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2769 (1961).
- 3) K.B. Wiberg, B.R. Lowry, B.J. Nist, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1594 (1962).
- 4) K.H.E. Simons, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1657 (1961).
- 5) F.A.L. Anet, *Can. J. Chem.*, **39**, 789 (1961).
- 6) K. Takeda, K. Kitahonoki, M. Sugiura, Y. Takano, *Chem. Ber.*, in press.
- 7) H.M. Fales, A.T. Robertson, *Tetrahedron Lett.* **6**, 3, 111 (1962).
- 8) 例は J.B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **38**, 125 (1960), etc.
- 9) H.M. Mc. Connell, *J. Chem. Phys.*, **27**, 226 (1957).
- 10) J.S. Waugh, R.W. Fassenden, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 846 (1957).
- 11) C.E. Johnson, Jr., F.A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1012 (1958).
(Oct. 5, 1962)

Table V

Compound	H _{endo} -H _{exo}	
	obs.	calc.
aver. in Table III	+ 0.36 = {0.06 - (-0.28)}	+ 0.30 = {0.07 - (-0.23)}
Compound	C _{Hendo} -C _{Hexo}	
	obs.	calc.
(20)	+ 0.46	+ 0.35 - (-0.13) = 0.48
(21)	+ 0.34 + 1.00	+ 0.10 - (-0.13) = 0.23 + 0.45 - (-0.13) = 0.58
(22)	+ 0.58 + 0.78	+ 0.35 - (-0.13) = 0.48 + 0.75 - (-0.13) = 0.88
(23)	+ 0.68 + 0.82	+ 0.35 - (-0.13) = 0.48 + 0.75 - (-0.13) = 0.88

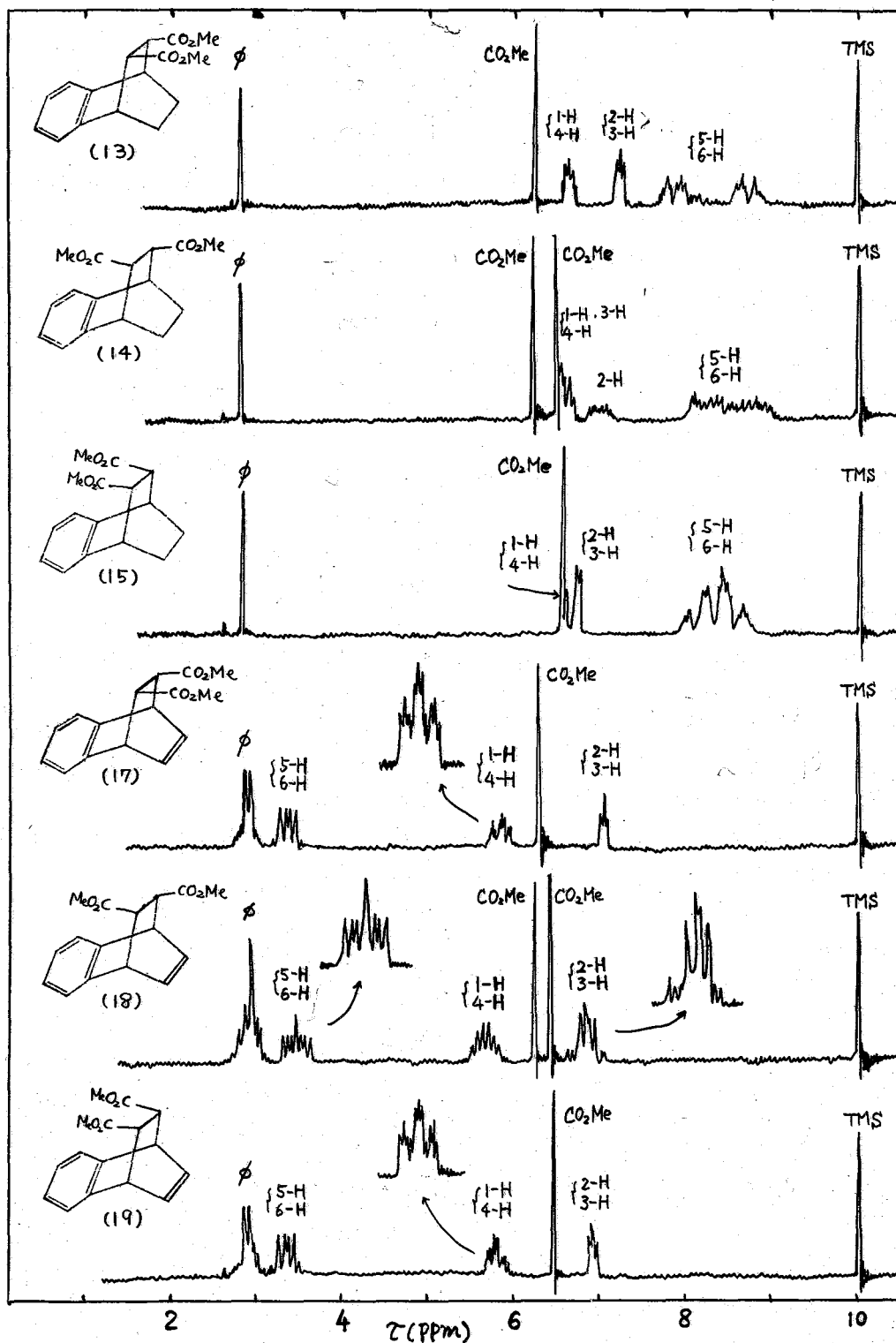
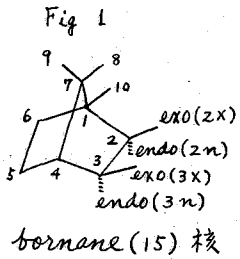


Fig. 3. NMR spectra of Benzobicyclo[2.2.2]octane derivatives in CDCl₃ (10%) soln., at 60 Mcs, referred to TMS (int.).

G-3 ボルナン誘導体のNMRスペクトルとその応用

塩野義製薬研究所 高見沢 映, 浜島好男, 通和夫

Bornane 誘導体の NMR スペクトルの研究は Kumler et al.¹⁾ の 3-halogenocamphors, Anet²⁾ の 2,3-dihydroxybornanes (およびこれに対する川澄等の考察)³⁾ についてのもの等があるが, 未だ系統的に(特にメチル基などの)完成されたとは云えない. 我々は bornane の oxazolidone 誘導体を種々合成した (chart 1) が, これ等の構造を決定するために NMR スペクトルを応用しようとし, そのために先ず bornane 誘導体のスペクトルに就て系統的に調べその結果を oxazolidone 誘導体に適用してこれらの構造を決定した.



測定 NMR スペクトルの測定は Varian A-60 Analytical NMR Spectrometer System にて CHCl_3 (一部 CDCl_3 , pyridine) を溶媒とし, 約 10% の濃度で TMS を internal reference として測定した. 尚 OH, NH の影響を消すために一部に D_2O ^{2),4)} を応用した.

結果と考察

Camphor (Bornane-2-one) 誘導体 :- camphor 誘導体のスペクトル (Table I) では一般に 3ヶのメチル基の中 1ヶのシグナルが他の 2ヶより鋭くあらわれ, これは立体障害の少ない 9 位のものとされている¹⁾ がこれを確かめるため 9- または 10 位置換体 (5)~(10) のスペクトルを調べた. この結果上の帰属は正しくまた 10-OH 体 (pyridine 中), 10-OAc 体では 10- CH_2 の Table I NMR Spectral Parameters of Camphor deriv. in CHCl_3 τ (ppm) J (cps)

No.	Compd.	8-H	9-H	10-H	3n-H	3x-H	4-H	the other H
1	camphor	9.15 ^s	9.08 ^s	9.02 ^s	8.21 ^d	7.61 ⁸		
2	oxime	9.17 ^s	8.99 ^s	9.08 ^s	7.98 ^d	7.38 ⁸		
3	3-ketone	9.06 ^s	8.90 ^s	8.93 ^s			7.36 ⁸	$J_{4,5} = 4.3; 1.2$
4	3-oxime	9.12 ^s	8.98 ^s	9.00 ^s			6.70 ⁸	$J_{4,5} = 3.8; 1.0$
5	9-OH	9.03 ^s	6.27 ^d 6.49 ^d	9.03 ^s	$J_{9,9'} = 12.0$			
6	10-OH	9.01 ^s	8.97 ^s	6.12 ^d 6.32 ^d	$J_{10,10'} = 11.0$			
7	9-OAc	8.88 ^s	5.81 ^d 6.00 ^d	8.85 ^s	$J_{9,9'} = 11.0$			OAc 7.90 ^s
8	10-OAc	9.01 ^s	8.94 ^s	5.73 ^s				OAc 7.96 ^s
9	9-Br	9.01 ^d	6.75 ^d 6.39 ⁸	9.03 ^s	$J_{9,9'} = 10.6$ $J_{8,9} = 0.9$			7.47 ^t
10	10-Br	9.07 ^s	8.90 ^s	6.59 ^d 6.37 ^d	$J_{10,10'} = 11.0$			
11	3n-Cl	9.07 ^s	9.03 ^s	8.93 ^s		5.73 ⁸	7.66 ^t	$J_{3n,4} = 4.7; J_{3n,5x} = 0.6$
12	3n-Br	9.06 ^s	9.04 ^s	8.91 ^s		5.36 ⁸	7.90 ^t	$J_{3n,4} = 4.0; J_{3n,5x} = 1.0$
13	3n-NHMe	9.10 ^s	9.08 ^s	8.98 ^s		6.78 ⁸	7.81 ^t	NHMe $J_{3n,4} = 4.5; J_{3n,5x} = 1.0$
14	3n-NHMe 9-OH	8.97 ^s	6.19 ^d 6.45 ^d	9.03 ^s	$J_{9,9'} = 11.2$	6.81 ⁸	7.50 ^t	NHMe $J_{3n,4} = 4.5; J_{3n,5x} = 0.8$

S = singlet; d = doublet; t = triplet, 8 = quant, m = multiplet

2-置換 Bornane 誘導体 :- 上記 camphor の場合と同様に 3ヶのメチル基のシグナルの帰属は isoborneol (17)

およびその9-及10-OH体(22),(23)のスペクトルによつた。その結果この場合は10-メチル基のシフトが他の2つのそれより鋭く現れ、またpyridine中のスペクトルでは9-メチル基のシフトのみがCHCl₃中のものと比べてシフトしないことが判つた。8-メチル基は2X-または3X-OH基で低磁場にシフトすることを川添らは指摘しているがTable IIからもこれは明らかで、Cl基も同様の効果がありOAc基ではこれが小さいことも分る。これは2n-置換体と2X-置換体の8-メチル基のシフト差ととれは更に判然とする。(Br基についてはWolinsky⁵⁾の報告がある。)次に2置換体の2n-Hと2X-Hのシフトのシフト差はOH体のときがOAc体、Cl体のときより大きい。また一般にendo-Hの方がexo-Hより高磁場にあらわれる。但し2,3-ジ置換体では置換基の効果が考えられるので、これを考えないで直接endo-Hとexo-Hの差を比較することは出来ないと考えられる。更にJ_{2,3}, J_{3,4}, J_{2x-6x}, J_{3x-5x}に就てはAnet²⁾と同じ結果を得た。この場合、結論としては8-メチル基のシフトの様相とJ_{2x-6x}或はJ_{3x-5x}の存在の有無、置換基のendo, exoの決定に最も重要な役割をする。尚、3n-NHAc置換体(28)-(31)の場合NHと3x-H間にspin-spin couplingがある。^{6),7)}

Table II NMR Spectral Parameters of Bornane Derivatives in CHCl₃ (10%) τ (ppm), J (cps)

No	Compd.	8-H	Diff. from (15) 8-H	9-H, 10-H	2n-H	2X-H	Diff. τ 2-H	3n-H	3X-H	NH	the other H
15	Bornane	9.17 ^s	0	9.17 ^s 9.17 ^s							
16	2n-OH	9.14 ^s	-0.03	9.14 ^s 9.15 ^s	—	9.58 ^{d4g}		J _{2x-3x} = 10.0			
17	2x-OH	8.98 ^s	-0.19	9.17 ^s 9.11 ^s	6.39 ^t	—		J _{2x-3n} = 3.6, J _{2x-6x} = 1.8			
18	2n-OAc	9.09 ^s	-0.08	9.13 ^s 9.17 ^s	—	5.08 ^{d4g}		J _{2x-3x} = 10.0			OAc
19	2x-OAc	9.01 ^s	-0.16	9.16 ^s 9.16 ^s	5.31 ^t	—		J _{2x-3n} = 3.6, J _{2x-6x} = 2.0			7.95 OAc 7.98
20	2n-Cl	9.07 ^s	-0.10	9.13 ^s 9.13 ^s	—	5.83 ^{d4g}		J _{2x-3x} = 10.0			
21	2x-Cl	8.90 ^s	-0.27	9.13 ^s 9.00 ^s	6.03 ^t	—		J _{2x-3n} = 4.3, J _{2x-6x} = 1.9			
22	2x-OH ^{**} 9-OH	8.83 ^s	-0.24	6.38 ^d 6.58 ^d 9.03 ^s J _{9d} = 10.5	6.38 ^{t?}	—					
23	2x-OH 10-OH	8.82 ^s	-0.25	9.11 ^s 6.05 ^d 6.29 ^d J _{10d} = 10.5	6.02 ^{t?}	—					
24	2n-OH 3n-NH ₂	9.10 ^s	-0.07	9.10 ^s 9.14 ^s	—	6.41 ^m		—	6.52 ^m	J _{2x-3x} ~ 10	
25	2x-OH 3n-NH ₂	8.94 ^s	-0.23	9.15 ^s 9.15 ^s	6.94 ^d	—		—	6.54 ^{dgt}	J _{2x-3x} = 3.4 J _{3x-5x} = 1.5	
26	2n-OH 3n-NHMe	9.10 ^s	-0.07	9.14 ^s 9.14 ^s	—	6.30 ^t		—	7.00 ^{d4g}	J _{2x-3x} = 1.0	NMe 7.65
27	2x-OH 3n-NHMe	8.93 ^s	-0.24	9.15 ^s 9.15 ^s	6.91 ^d	—		J _{2x-3x} = 3.6, J _{2x-6x} = 1.4	6.95 ^{dgt}	J _{2x-3x} = 3.4 J _{3x-5x} = 1.5	NMe 7.65
28	2n-OH [*] 3n-NHAc	9.06 ^s	-0.10	9.09 ^s 9.14 ^s	—	6.04 ^t		J _{2x-3x} = 3.7, J _{2x-6x} ~ 1.0	5.81 ^{d4g}	J _{2x-3x} ~ 10	3.66 ^d NAc J ~ 6.0 7.98
29	2x-OH [*] 3n-NHAc	8.85 ^s	-0.32	9.12 ^s 9.09 ^s	6.72 ^d	—		J _{2x-3x} = 3.8	6.02 ^{d4g}	J _{2x-3x} = 3.4 J _{2x-6x} ~ 1.0	4.00 ^d NAc J = 5.0 7.97
30	2n-OAc [*] 3n-NHAc	8.96 ^s	-0.21	9.07 ^s 9.17 ^s	—	4.85 ^t		J _{2x-3x} = 10.0, J _{2x-6x} ~ 1.4	5.45 ^{d4g}	J _{2x-3x} = 3.4 J _{2x-6x} ~ 1.0	4.23 ^d OAc 8.00 J = 7.5 NAc 7.87
31	2x-OAc [*] 3n-NHAc	8.90 ^s	-0.27	9.11 ^s 9.20 ^s	5.54 ^d	—		J _{2x-3x} = 4.0	5.68 ^{d4g}	J _{2x-3x} = 3.4 J _{2x-6x} ~ 1.0	3.65 ^d OAc 8.03 J = 6.3 NAc 7.94

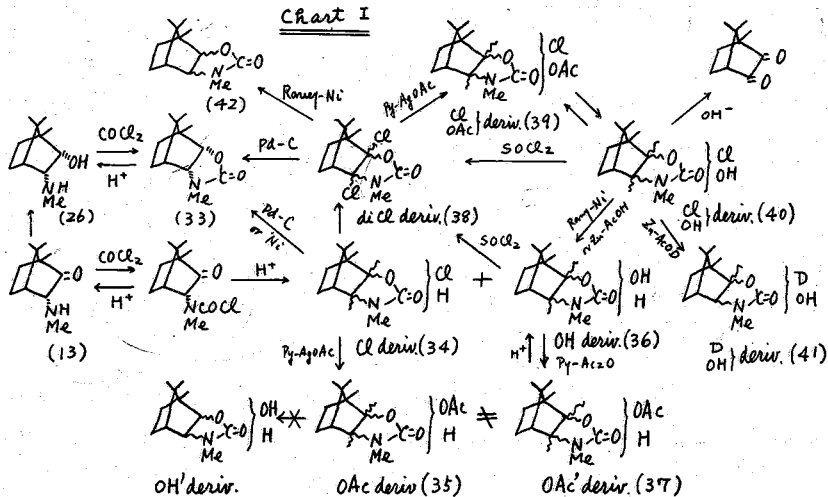
* in CDCl₃, ** saturated soln.

Bornaneのoxazolidone誘導体類の構造決定への応用:- 上述の結果を応用してchart 1に示す反応によつて得られたbornaneの新oxazolidone誘導体(33)-(42)の構造をそれらのNMRスペクトル(Table III)により確定した。先ず合成過程から立体構造の

判りきりしている *bornane* の *thiazolidone* 誘導体 (43)-(45) のスペクトルを測定したが、これらでは 8-メチル基のシフトや 3x-H のシグナルからこれらの構造の正しいことが確かめられた。さて (33) と (42) は元素分析値から立体異性体と考えられたがこれらのスペクトルは (Fig. 2, 3) いずれもその 2-H と 3-H のシグナルの位置、形が (33) は Fig. 4 に示す構造に矛盾なく、(42) はこれらの *exo* 体であることが決定される。この場合 (42) の 8-メチル基は

oxazolidone 核の C=O bond anisotropy 効果で高磁場にシフトされると考えられるが、9-メチル基との区別は明らかでない。

同様にして (34)-(37) の (33) のモノ置換体には



ついては 2-H または 3-H のシグナル位置と形および 4-H のシグナル形とより Table III に示す構造とこれ 8-メチルシフトも妥当な値を示している。さらに (38)-(41) の三置換体では先ず (41) が (35) と全く類似のスペクトルを示すことから決定され、これを参考として、また 8-メチル基のシフトおよび 4-H のシフトから考えて他の 3ヶの化合物も Table III のように決定した。尚この場合 8-メチル基に対する置換基の効果にはステロイドの場合と同様に加成性の成立を仮定した。これらの決定構造と化学的知見との間には矛盾は認められない。

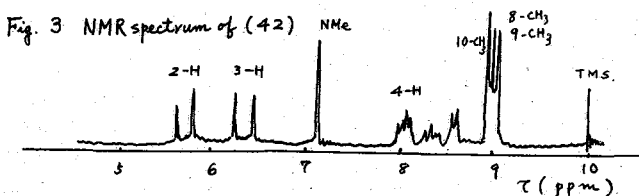
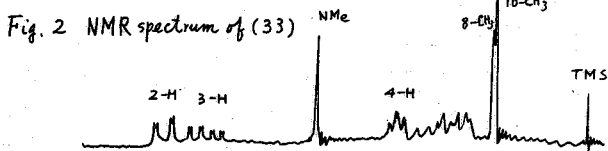
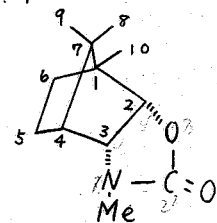


Fig. 4

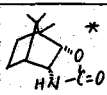
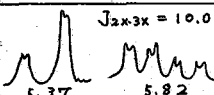
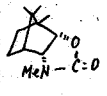
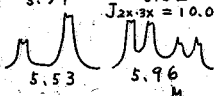
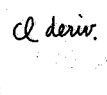
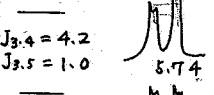
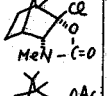
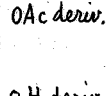
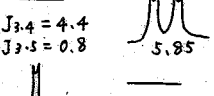
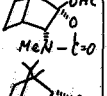
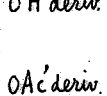
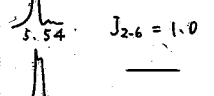
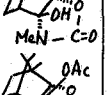
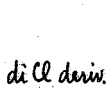
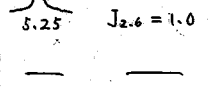
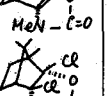
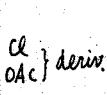
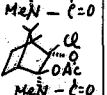
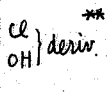
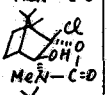
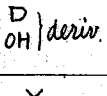
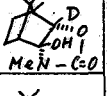
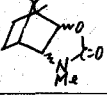
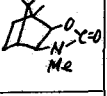
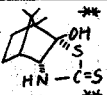
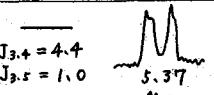

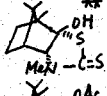
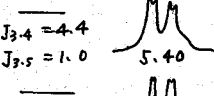
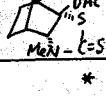
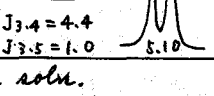
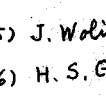
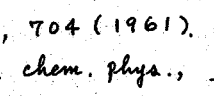


N-methyl-3 α ,7 α -bornano [3.2-d]-oxazolidine-2-one (33)

文献

- 1) W. D. Kumler, J. N. Shoolery, F. V. Bratcher, Jr.: J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2533 (1958).
- 2) F. A. L. Anet: Canad. J. Chem., **39**, 789 (1961).
- 3) Y. Kawazoe, Y. Sato, M. Natsume, H. Hasegawa, T. Okamoto, K. Tsuruta: Chem. + Pharm. Bull., **10**, 338 (1962).
- 4) H. M. Fales, A. V. Robertson: Tetrahedron letters, No. 3, 111 (1962).

Table III NMR Spectral Parameters of N-Methyl-3 α -7 α p-bar-nano[3.2-d]oxazolidine-2-one (33) and its Related Compd. in CHCl₃ (10%) τ (ppm), J (cps)

No	Compd.	8-H Diff. from (33)	9-H 10-H	2-H 3-H	4-H Diff. from (33)	the other H	Detnd. Struct.
32		9.04 ^s —	9.08 ^s 9.04 ^s	 J _{2x,3x} = 10.0	8.10 ^t — J _{3,4} = 4.4 J _{2x,6x} = J _{3x,5x} = 1.4	NH 7.32 ^s	
33		9.03 ^s 0	9.07 ^s 9.04 ^s	 J _{2x,3x} = 10.0	8.03 ^t 0 J _{3,4} = 4.0 J _{2x,6x} = J _{3x,5x} = 1.2	NMe 7.20 ^s	
34	Cl deriv. 	8.83 ^s -0.20	8.98 ^s 8.90 ^s	 J _{3,4} = 4.2 J _{3,5} = 1.0	7.89 ^t -0.14	NMe 7.12 ^s	
35	OAc deriv. 	9.01 ^s -0.02	9.01 ^s 9.01 ^s	 J _{3,4} = 4.4 J _{3,5} = 0.8	7.95 ^t -0.08	NMe 7.16 ^s	
36	OH deriv. 	8.83 ^s -0.20	9.05 ^s 9.03 ^s	 J _{2,6} = 1.0	8.01 ^d -0.02 J _{4,5} = 3.6	NMe 7.21 ^s	
37	OAc' deriv. 	8.98 ^s -0.05	9.01 ^s 9.01 ^s	 J _{2,6} = 1.0	7.77 ^d -0.26 J _{4,5} = 4.0	OAc 7.93 NMe 7.26	
38	di Cl deriv. 	8.61 ^s -0.42	8.97 ^s 8.84 ^s	—	7.50 ^d -0.53 J _{4,5} = 3.6	NMe 7.07	
39	Cl } deriv. 	8.77 ^s -0.26	8.99 ^s 8.87 ^s	—	7.44 ^d -0.59 J _{4,5} = 3.6	OAc 7.85 NMe 7.16	
40	Cl } deriv. 	8.72 ^s -0.31	8.99 ^s 8.85 ^s	—	7.81 ^d -0.22 J _{4,5} = 3.6	NMe 7.12	
41	D } deriv. 	8.82 ^s -0.21	9.05 ^s 9.03 ^s	—	8.01 ^d -0.02 J _{4,5} = 3.6	NMe 7.22	
42		9.03 ^s — (?)	9.09 ^s 8.97 ^s (?)	 J _{2x,3x} = 8.0	8.00 ^m —	NMe 7.16	
43		8.83 ^s —	9.00 ^s 9.03 ^s	 J _{3,4} = 4.4 J _{3,5} = 1.0	~7.9 —		
44		8.81 ^s —	8.99 ^s 9.03 ^s	 J _{3,4} = 4.4 J _{3,5} = 1.0	7.82 ^t —	NMe 6.80	
45		8.89 ^s —	8.96 ^s 9.06 ^s	 J _{3,4} = 4.4 J _{3,5} = 1.0	7.74 ^t —	OAc 7.84 NMe 6.78	

* in CDCl₃, ** saturated soln.

1962, 10. 2.

- 5) J. Wolinsky : J. Org. chem., 26, 704 (1961).
 6) H. S. Gutowsky, C. H. Holm, : J. chem. phys., 25, 1228 (1957).
 7) K. Jori : Ann. Rept. Shionogi Research Lab, 12, 114 (1962).
 8) 191-115 R. F. Zürcher ; Helv. chim. Acta., 44, 1380 (1961).

東大理・今葉大文理
東大理

清水 博
藤原 金男

分子内の非共鳴核を同位体置換すると NMR スペクトルにわずかなシフトが現れることが知られている。たとえば、 H_2 と HD では約 0.02 ppm 程度のシフトがある。 F^{19} 共鳴の同位体シフトはこれよりもずっと大きく、 $F_3C^{12}C^{12}OOH$ と $F_3C^{13}C^{12}OOH$ の間には約 0.13 ppm 、また $F_3C^{12}C^{12}OOH$ と $F_3C^{12}C^{13}OOH$ の間には約 0.02 ppm のシフトがあることが知られている。また、この同位体置換シフトと同様の原因によっておきると思われるものに気体試料における H 共鳴線の温度変化がある。このような種類のシフトがおきる原因は、同位体置換や温度の上昇などのために分子の振動状態が変化し、これが原子間距離、原子価角、振巾の自乗平均値、電子雲等を変化させるからである。

以上の簡単な考察よりわかるように化学シフトの同位体置換効果の解析から、分子振動時の共鳴核およびその附近の波動函数的変化や分子内ポテンシャルについての知見が得られる等 NMR の新しい応用面が開かれるものと思われる。しかし、この様に予想される利点があるのに拘らず、この効果の理論的研究は遅れており、本格的なものとしては Marshall の H_2 および HD の計算があるのみで、他の分子、殊に実用的に重要な多原子分子については未だ本格的な計算がなされておらず、したがって同位体シフトの意味づけも十分なされていない。このように理論面が遅れているのは、電子の波動函数を振動の基準座標の函数として陽に表わすことが困難であるからと考えられる。

本研究の目的は多原子分子の同位体シフトに対し、その一般的な取扱いと意味づけをしようとするところにある。

一般理論

σ はシャヘイ定数(またはテンソルの一成分)を核の平衡位置のまわりに基準座標 Q によって展開する。次にそれを分子の振動状態について平均すると

$$\langle \sigma \rangle = \sigma^0 + \sum_i \langle Q_i \rangle \left(\frac{\partial \sigma}{\partial Q_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle Q_i Q_j \rangle \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 + \dots \quad (1)$$

となる。ここで実測のシフトを与えるシャヘイ定数は σ^0 ではなく $\langle \sigma \rangle$ であることは明らかであろう。右辺の第一項目の $\langle Q_i \rangle$ は通常液体試料においてはゼロとなるが、気体試料においては、分子回転による centrifugal stretching が存在するため必ずしもゼロにはならない。この項の取扱いは後者がすでに発表しているもので、ここでは $\langle Q \rangle = 0$ なる場合についてのみ考察する。第二項の $\langle Q_i^2 \rangle$ は自乗平均振巾であり、これは平衡位置が不変でも、振巾の大きさに差があれば大きさが

変るから、たとえ振動が完全な調和振動であっても同位体置換によって異なる値をもつ。つぎに $i \neq j$ なるとき $\langle Q_i Q_j \rangle$ は実際の振動の中に非調和項が入っているので、一般にはゼロにならない。11つれにした同位体置換をしたときの $\langle Q_i Q_j \rangle$ などは振動スペクトルや電子線回折のテータを使って求めることができる。このことについてもすでに漢者らが発表しているのでここでは報告しない。NMRの問題として一番大変なのは係数 $(\partial^2 \sigma / \partial Q_i \partial Q_j)$ の計算である。このためには σ を核の座標の函数としてはっきりした形で与えなければならぬ。

Saika, Slichter, Pople といった人達の近似法によれば、ある共鳴核のシャヘイ定数は

$$\sigma = \sigma_{loc} + \sigma_{dis} \quad (2)$$

のように与えられる。ここで σ_{loc} は共鳴核のまわりの電子からの寄与で、 σ_{dis} は他の核のまわりの電子の寄与である。これらのシャヘイ定数はさらに分解できて

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{loc} &= \sigma_{loc}^d + \sigma_{loc}^p \\ \sigma_{dis} &= \sigma_{dis}^d + \sigma_{dis}^p \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\approx \sum_k \frac{1}{R_k^3} \Delta \chi_k$$

ここで、 σ_{loc}^d は反磁性項による寄与、 σ_{loc}^p は常磁性項による寄与 (σ_{dis} についても同様) を示す。 σ_{dis} はオス原子の磁化率の異方性 $\Delta \chi_k$ とその原子と共鳴核との間の距離 R_k を使って近似できる。これらの諸定数の外 van der Waals 相互作用内至は原子分極の効果を考えに入れると

$$\sigma_{loc}^d \rightarrow \sigma_{loc}^d \left(1 - 3\alpha \sum_k \frac{\alpha_k}{R_k^6} \right) \quad (4)$$

なる補正を要する場合がある。 α は共鳴核の α_k は他の核の分極率である。

適当な近似の下では上述の諸定数は形式的には電子の波動函数 ψ と電子に対する演算子 F とによって

$$\sigma_A = C_A \langle \psi^* | F | \psi \rangle \quad (5a)$$

$$\sigma_B = \frac{C_B}{R^n} \langle \psi^* | F | \psi \rangle \quad (5b)$$

のように書ける。ここで、 C_A, C_B は定数、 $\langle | \rangle$ は電子の座標に関する積分である。(5a), (5b) の基準座標に関する微係数は、たとえば、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma_B}{\partial Q^2} &= \frac{n(n+1)}{R^{n+2}} C_B \left(\frac{\partial R}{\partial Q} \right)^2 \langle \psi | F | \psi \rangle - \frac{n}{R^{n+1}} C_B \left[\frac{\partial^2 R}{\partial Q^2} \langle \psi | F | \psi \rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial R}{\partial Q} \left\langle \frac{\partial \psi^*}{\partial Q} | F | \psi \right\rangle + \frac{\partial R}{\partial Q} \langle \psi^* | F | \frac{\partial \psi}{\partial Q} \right] + \end{aligned}$$

$$+ \frac{C_B}{R^n} \left[\left\langle \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial Q^2} \middle| F \middle| \Psi \right\rangle + Z \left\langle \frac{\partial \Psi^*}{\partial Q} \middle| F \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial Q} \right\rangle + \left\langle \Psi^* \middle| F \middle| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q^2} \right\rangle \right] \quad (6)$$

となる。(6)を求めるには、まず電子の波動函数 Ψ に陽に核の座標 Q を入れることを考へなければならぬ。以下振動の非調和項を無視する近似において議論する。

まず分子の核および電子系に対する全ハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V(q, Q) \quad (7)$$

とする。ここで、 T_n は核系の運動エネルギー、 T_e は電子系の運動エネルギー、 V はポテンシャルエネルギー、 q は電子系の座標、 Q は核系の座標である。ここでシュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (8)$$

の解が

$$\Psi(q, Q) = \sum_k \phi_k(Q) \psi_k(q, Q) \quad (9)$$

のように書けると仮定する。(9)において $\phi_k(Q)$ は核の波動函数で、 $\psi_k(q, Q)$ は電子の波動函数である。 ψ_k の中には核の座標が電子に対するパラメーターとして含まれている。(8)、(9)より電子系に対するシュレディンガー方程式

$$[T_e + V(q, Q)]\psi_k(q, Q) = W_k(Q)\psi_k(q, Q) \quad (10)$$

を与える。ここで電子波動函数を核平衡位置に対応するもので展開し、それを

$$\psi_k(q, Q) = \sum_j a_{kj}(Q) \psi_j^0(q) \quad (11)$$

とする。また平衡位置からのポテンシャルエネルギー差を与える演算子

$$V'(Q) \equiv V(q, Q) - V(q_0, Q_0) \quad (12)$$

を定義すると、(11)は攝動論をつかって

$$\psi_k(q, Q) = \psi_k^0(q) - \sum_j' \frac{(k|V'|j)}{W_j^0 - W_k^0} \psi_j^0(q) \quad (13)$$

とおける。(13)より(11)の係数を求めると

$$a_{kj}(Q) = \begin{cases} 1 & ; k=j \\ -\frac{(k|V'|j)}{W_j^0 - W_k^0} & ; k \neq j \end{cases} \quad (14)$$

となる。また対応する固有値は

$$W_k(Q) = W_k^0 + (k|V'|k) - \sum_j' \frac{(k|V'|j)(j|V'|k)}{W_j^0 - W_k^0} \quad (15)$$

で与えられる。(15)の右辺の二次攝動エネルギーは^の大きさを考へてみると分母は電子

のレイ起エネルギー、分子は振動のエネルギーの程度であり、したがってこの項はオ二項に対して、ほぼ無視できる。その結果、

$$W_k(Q) = W_k^0 + (k|V|k) \quad (16)$$

さえる。\$|k\rangle\$ を力の定数とすれば、(16)は \$W_k^0 + \frac{1}{2}k_k(Q-Q_0)^2\$ となる。一般に \$(k|V(Q)|j)\$ の計算は余り簡単ではない。しかし、このうちゼロになるものも多い。すなわち、いま仮に核の変位が次の symmetry species から成るとする。

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \dots + \Gamma_n \quad (17)$$

このとき、\$\Gamma_m\$ に属する変位 \$V(\Gamma_m)\$ がおきたとき行列要素

$$(k|V(Q)|j) = \int \psi_k^*(q) V(\Gamma_m) \psi_j^0(q) dq \quad (18)$$

がゼロにならないためには、函数の積 \$\psi_k^*(q) \psi_j^0(q)\$ がやはり \$\Gamma_m\$ に属さなければならない。この公準を使うと積分(18)の値数さがなり減すことができる。(18)を実際計算するに当っては \$Q\$ を原子間隔や原子価角などを使う座標 \$R\$ に変換し、\$V(R)\$ の行列要素として表わした方がよい。電子系の波動函数として LCAOMO を用いれば、(18)は、適当な近似の下で、\$AO \varphi_\mu^a\$ をつかって

$$(k|V(Q)|j) = \sum b_{\mu\nu}^a (\varphi_\mu^a | v(R_{at}) | \varphi_\nu^a) + \sum C_{\mu\mu'\nu\nu'}^{at} (\varphi_\mu^a \varphi_{\mu'}^{at} | v(R_{at}) | \varphi_\nu^a \varphi_{\nu'}^{at}) \quad (19)$$

のように一中心および二中心積分の和として表現できる。ここで \$\varphi_\mu^a\$ の \$a\$ は原子、\$\mu\$ は軌道の番号を示す。(19)の係数 \$b, C\$ は基準座標と MO の形によってきまる。なお、~~同様~~ (19)の積分と分子内ポテンシャルの間には、たとえば、

$$\sum_{\substack{\mu\nu \\ \mu'\nu'}} C_{\mu\mu'\nu\nu'}^{at} (\varphi_\mu^a \varphi_{\mu'}^{at} | v(R_{at}) | \varphi_\nu^a \varphi_{\nu'}^{at}) = \frac{1}{2} f_{at} (R_{at} - R_{at}^0)^2 \quad (20)$$

のような関係がある。このことは (19)において、\$k=j=0\$ とする場合から想像できる。このときは (20)の右辺は通常の振動スペクトルの本にのっている力の定数をつかって表現できる。

~~~~~ 同位体シフト の意味 ~~~~~

以上の議論より考えて行列要素 (18)は核の変位 \$(Q-Q_0)\$ の 2 乗に比例する値であると思倣してもよいであろう。すなわち (14) において

$$a_{kj}(Q) = -\frac{g_{kj}}{\Delta W_{jk}^0} (Q-Q_0)^2 \quad (21)$$

とおける。ここで \$g_{kj}\$ は定数である。(21)を (13) に代入して直にわかることは、

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial Q}\right)_{Q_0} = 0 \quad (22)$$

である。また一般に二つの座標系 Q と R の間に $R = LQ$ のような linear な関係
を仮定すれば、

$$\frac{\partial^2 R}{\partial Q^2} = 0 \quad (23)$$

とえる。(22), (23) と (6) から

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \sigma_B}{\partial Q^2}\right)_{Q_0} &= \frac{n(n+1)}{R^{n+2}} C_B L^2 \langle \varphi_{0B}^* | F | \varphi_{0B} \rangle \\ &\quad - \frac{C_B}{R^n} \sum_j' \frac{g_{j0}}{\Delta W_{j0}} \left\{ \langle \varphi_{jB}^* | F | \varphi_{0B} \rangle + \langle \varphi_{0B}^* | F | \varphi_{jB} \rangle \right\} \quad (24) \end{aligned}$$

となる。 F^{19} の化学シフトはほとんど共鳴核のまわりの電子配置で決ってしまうので、
右辺第一項のように R の入る項は (4) から入るのみである。一方 H 共鳴のシフトにつ
いては他の原子のまわりの電子雲の寄与 (すなわち σ_{dia}) が無視できないので計算は
それだけ複雑になる。(24) は同位体置換によって不変と見れば、同位体シフト(の比)
を決めるものは自乗平均振巾であることがわかる。 F^{19} 共鳴においてはこゝで述べた
理由から $F-X$ の結合の自乗平均振巾が一番大きく寄与するものと考えられ、この意
味から $F-C^{13}-C^{12}$ と $F-C^{12}-C^{13}$ の同位体シフトの比較は良いチェックになる。実際
Tiers の同位体シフトの結果をみるとこのことが大体正しいことがわかる。

※これは(24)の R^n を $n=0$ とし得られる。

本研究の途上いろいろ御相談、御忠告をいただいた。神戸謙次郎博士、青野茂行博
士、朽津耕三博士、米沢貞次郎博士、および Gutowsky 博士に心から感謝をする次第
である。

参考文献

N. F. Ramsey, Phys. Rev., **82**, 1075 (1952)

T. W. Marshall, Mol. Phys., **4**, 61 (1961)

藤原・中川・清水共著、「高分解能核磁気共鳴」(丸善), 14章 (1962)

H-2 プロトンの化学シフトの計算について

[金沢大理*、京大工、名大工**] *松岡慎一・米沢貞次郎
岩前博子・服部秀三
福井謙一

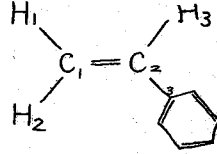
プロトンの化学シフトの理論としては、Ramsey の一般的理論を初めとして数多くの研究が行われている。我々が扱ってきたものは、パラフィン⁽¹⁾、アルコール⁽²⁾、ハロメタン⁽³⁾、それにビニル化合物⁽⁴⁾、ベンゼン置換体やアズレン等である。

今回はこれまでの結果を整理し再検討してこれからの問題点について考えてみたいと思う。取扱いの一例として先づスチレンを取上げてみよう。

◎ スチレン

(i) 実験値

	H ₁	H ₂	H ₃	Hring	文献
化学シフト*	0	0.52	1.50	2.05	(a)
	0	0.50	1.50		(b)
	0	0.55	1.55		(c)
	0	0.50	1.48		(d)



* $(H - H_1) / H$ (ppm).

(a) R. W. Fessenden & J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **31**, 996 (1959).

(b) T. Shimizu et al, *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 683 (1959).

(c) Pople, Schneider & Bernstein, "High Resolution NMR" (1959), p.238.

(d) C. N. Banwell & N. Sheppard, *Mol. Phys.* **3**, 351 (1960).

(ii) π -環電流

π -環電流の取扱いに關しては沢山の研究が行われているが、McWeeny の考⁽⁵⁾と、Waugh-Fessenden の模型とであらう。McWeeny の考⁽⁵⁾は、Pauling の模型⁽⁶⁾に基いたものであり、Waugh-Fessenden の模型は、ベンゼンの分子面の上下に環電流を考えたもので、これによる磁界を球函数で展開することによって計算が出来る。この結果は、表 1 の様になる。

スチレンの β プロトン (H₁, H₂) のシフトの差は、 π 環電流の効果と考えるだけで実験値に近い所まで行くが、量的には十分でなく、又 H₃ についてはこの効果のみでは説明出来ない。

(iii) 隣接炭素原子の磁気異方性

スチレンの炭素原子 C₁, C₂, C₃ の各々 3 つの sp² の A.O. と H₁, H₂, H₃ の 1s-A.O. とから局在 σ -M.O. を作り、一方 C₁, ... C₃ の π -A.O. から 8 個の π -M.O. を作る。これらの各 M.O. に対して $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ の各種の 1 電子励起状態を考⁽⁷⁾えて基底状態との間の電荷密度演算子のマトリクス要素を求め、Pople の取扱いに従って各炭素原子のまわりの常磁性電流密度を求めて、炭素原子の磁気異方性分極のプロトンシフトへの寄与を計算する。この寄与は、H₁ を 0 とすると

H₂で 0.05 ppm, H₃で 0.11 ppm 程度になる。

表 1.

環電流によるシフト

* ニつの環電流の間隔を $2d$ とした。

* β : resonance energy

Model	*	H ₁	H ₂	H ₃	H _{ring}	references
Waugh Model	$d = 0 \text{ \AA}$	0	0.372	0.470	2.404	
	0.35	0	0.344	0.433	1.971	Slater, P.R. 36, 57(30)
	0.45	0	0.327	0.410	1.723	Waugh, Fessenden, J. A. C. S. 79, 84b ('57)
	0.64	0	0.287	0.356	1.193	Johnson, Bovey, J. C. P. 29, 1012 ('58)
McWeeny Model	$\beta = -20 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	0	0.256	0.329	2.010	ケルソン, 化学結合論 252頁
	-25	0	0.320	0.411	2.513	
	-30	0	0.384	0.493	3.015	
	-35	0	0.448	0.576	3.518	
	-36.9	0	0.472	0.607	3.706	
	-40	0	0.512	0.658	4.020	

(iv) C-H 極性.

H₁, H₂の間には, C-H 結合のイオン性の差は認められないが, H₂, H₃の間には差が考えられる。簡単なσ系 M.O. からあたってみると, C₁-H₂ 結合の方が, C₂-H₃ 結合よりも3%位 イオン性(C-H⁺)が多いことが計算される。これによるシフトへの寄与は, 0.53 ppm 位である。

(v) その他の寄与

以上の他に, 部分的な環電流によるものも当ててみた。これは C₂-C₅, C₂-C₄ 間の π-π overlap integral があるために, 部分的に環電流が流れるとして, その寄与を Pople⁽⁸⁾ に従って計算したものである。これは, H₁ に対して H₃ では 0.03 ppm, H₂ では 0.01 ppm 程度であった。

又ベンゼンの平面が, C₂-C₃ 軸のまわりに, ねじれた場合について, ねじれの角と環電流によるシフトの関係を調べてみたが, 同一平面内にあると考えねばならない様である。

(vi) 結果

上に挙げて来た効果の寄与が加算されて, プロトンの化学シフトが説明されなければならないと云う考えでまとめてみたのが, 右の表である。定量的にはまだ問題があるが, かなり良い所まで近づけることが出来る。

	H ₁	H ₂	H ₃
i) π-ring current*	0	0.34	0.43
ii) C-anisotropy	0	0.05	0.11
iii) C-H polarity	0	0	0.53
iv) partial ring current	0	0.01	0.03
Total	0	0.40	1.10
observed value	0	0.50	1.50

* Waugh model, $d = 0.35 \text{ \AA}$ の値。

◎ 電子密度と化学シフト

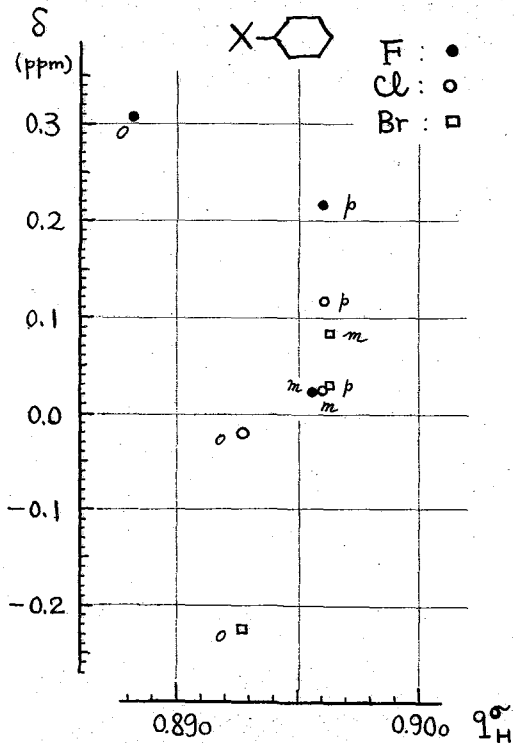
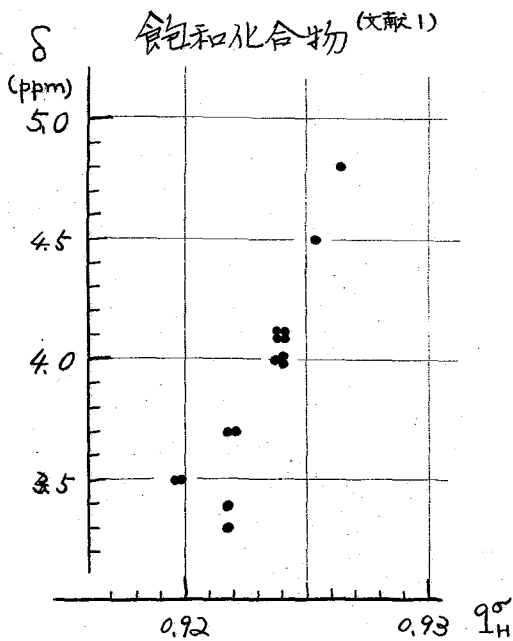
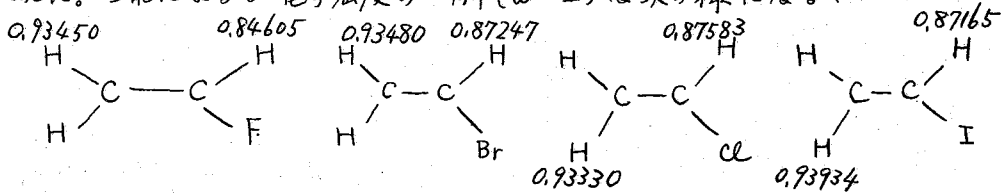
スケレンで行った様な方針でシフトを計算すると、定性的には実験値と一致するが、定量的には必ずしも満足出来ない。

スケレンでは、 π -環電流の奇与が、量的には最も大きい、シフトの差には、C-H極性の差が大きく起っていることがわかる。そこで、 σ 電子密度とプロトンの化学シフトの関係を、いくつかの化合物についてグラフにしてみたのが以下のグラフである。

又、隣接炭素原子の π 電子密度と化学シフトの関係も論ぜられている⁽¹⁾が、隣接炭素原子の π 電子密度の、プロトンの σ 電子密度への影響を考慮して計算したプロトンシフトの結果も報告を予定している。

電子密度とシフトの関係についての理論的な考察が今後の問題であらう。

σ 電子密度への π 電子密度の影響は、 $\alpha_\sigma = \alpha^\sigma + w(1 - \rho_\pi)\beta^\sigma$ とし
て取り入れた。これによる σ 電子密度の一例($w=1$)は次の様になる：



文献

- 1) 米沢他, 電子状態討論会講演 (1961).
- 2) 米沢他, 電子状態討論会講演 (1961).
- 3) 米沢他, NMR討論会講演 (1961)
及び日本化学会第15年会講演 (1962).
- 4) 米沢他, 日本化学会第15年会講演 (1962).
- 5) Bernstein, Schneider & Pople,
Proc. Roy. Soc. A236, 515 (1956)
J.S. Waugh & R. W. Fessenden,
J. Am. Chem. Soc. 79, 846 (1957),
80, 6697 (1958).
C. E. Johnson & F. A. Bovey,
J. Chem. Phys. 29, 1012 (1958).
J. A. Pople, Mol. Phys. 1, 175 (1958)
R. McWeeny, Mol. Phys. 1, 311 (1958)
- 6) L. Pauling, J. Chem. Phys. 4, 673 (1936)
- 7) J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. A237,
541, 550 (1957).
- 8) J. A. Pople, Mol. Phys. 1, 176 (1957)
- 9) G. Fraenkel et al, J. Am. Chem. Soc. 82, 5846 (1960).
McLean et al, Mol. Phys. 242 (1961).
Chem. & Engineer. News July 16 (1962) p. 34.

