

# 第三回 N M R 討 論 会

講 演 予 稿 集

1963年11月11日(月)・12日(火)

於 大阪市 日本生命ビル

日 本 化 学 会  
日 本 分 析 化 学 会

### 第三回 NMR 討論会プログラム

日時 昭和 38 年 11 月 11 日(月) 12 日(火)

場所 大阪市 日本生命中之島ビル

討論主題 A. 高分解能 NMR の化学への応用

#### A 会場

第 1 日 11 月 11 日(月)

午前 (9.00 ~ 12.00)

A1 化学シフトとハメット定数 ..... 1

[ 阪大産研 ]      ○山田博昭・都野雄甫・湯川泰秀

A2 ベンゼン環陽子の化学シフトの液性効果 — $\pi$  電子の局在化と化学シフト— ..... 4

[ 国立がんセンター研 ]      ○川添 豊・大西柊子・橘美佐子

A3 酸塩基系における  $\delta_0$  の有機化学への応用 ..... 8

[ 東北大医薬 ]      竹本常松・○近藤嘉和・近藤一恵

[ 同非水研 ]      池上恒男

( 休 憩 )

A4 フルベン誘導体の NMR ..... 12

[ 東北大非水研 ]      ○村田一郎・白幡公勝・北原喜男

A5 含窒素複素環式化合物の化学シフトと  $n \rightarrow \pi^*$  遷移 ..... 16

[ 塩野義製薬研 ]      ○山川真透・通 和夫

A6 オルトキシリレンの反応と NMR ..... 20

[ 京大工 ]      ○野崎 一・野依良治・谷 一英・宍戸圭一

A7 NMR による石炭ピリジン抽出物の構造に関する研究 ..... 24

[ 北大工 ]      武谷 恵・伊藤光臣・鈴木 章・○横山晋

午後 (13.00 ~ 17.00)

A8 マレイン酸ヒドラジドの陽子磁気共鳴 ..... 28

[ 名大理 ]      ○大橋 修・久保昌二

[ 佐賀大理 ]      真島光雄

A9 Grifolin の空間配列と NMR ..... 32

[ 名大理 ]      後藤俊夫

A10 複素環式化合物の  $C^{13}$ -satellites による  $J_{C^{13}H}$  の測定とその  
 $J_{H-H}(\text{ortho})$  との関係 ..... 36

[ 塩野義製薬研 ]      ○通 和夫・中川俊夫

A11	不飽和ケトン類のNMR	40
	〔阪大薬〕 佐々木喜男	
	〔東北大医薬〕 近藤嘉和	
	〔日立製作所〕 ○宮島 剛	
A12	メチレンプロトン間のスピン結合定数に対するカルボニル基の影響	43
	〔武田薬品研〕 高橋 健	
( 休 憩 )		
A13	招待講演	47
	核二重共鳴の有機化学への応用	
	〔千葉大文理〕 清水 博	
A14	メソおよびラセミ2,4-ジクロロペンタンの陽子二重共鳴	51
	〔呉羽紡高機研〕 ○佐藤至朗・中条利一郎・長井栄一	
A15	核三重共鳴の理論	53
	〔千葉大文理〕 ○清水光子・清水 博	
A16	スピンドカップラーの有機化学への応用(第2報)実験と応用例	57
	〔日本電子〕 ○竹内 誠	
	〔千葉大文理〕 清水 博	

#### A 会 場

第2日 11月12日(火)

午前(9.00 ~ 12.00)

A17	$\alpha$ -オキシカルボン酸メチルエステルのOHの化学シフトと水素結合	61
	〔京大工学研〕 西 朋太・○藤原一郎	
A18	1,4-ジヒドロニコチン酸アミドのNMRスペクトル	65
	〔小林理研〕 ○西田利昭・吉田瑞子	
A19	NMRによる四置換エチレン類の立体配置の決定	69
	〔理 研〕 ○林 俊雄・堀伊三郎・馬場英雄・五十嵐稔 林 昭一・緑川 沅	
( 休 憩 )		
A20	0,0'-架橋ビフェニルの反転	73
	〔東大理〕 大木道則・○岩村 秀	
	〔原子力研〕 早川直宏	
A21	6員環化合物のNMR	77
	〔東大理〕 藤原鎮男・○藤原 譲	
	〔原子力研〕 山口一郎・早川直宏	
	〔倉敷レイヨン〕 松本昌一・藤井 冽	

A 22	2,3-ブタンジオールのNMRスペクトルの温度変化	81
	〔原子力研〕      ○早川直宏・山口一郎	
A 23	トリエチルアルミニウムのプロトン共鳴スペクトルの温度変化	85
	〔東工試〕      ○山本 修・鈴木昭夫・早水紀久子	
	午後(13.00 ~ 17.00)	
A 24	ピラジン・トリフルオロ酢酸系のNMR	89
	〔電気試験所〕      亀井裕益	
A 25	アミノ酸のNMR(II)	92
	〔東大理〕      藤原鎮男	
	〔電通大〕      ○荒田洋治	
A 26	ポリプロピレンのNMRスペクトル	96
	〔電気通信研〕      ○西岡篤夫・加藤嘉則	
A 27	自動平衡回路を用いた $O^{17}$ 共鳴装置	99
	〔日本電子〕      中川和雄・池田武義・小川 寧・○宮前輝夫	
A 28	反磁性イオンのメタノール溶液のNMR	101
	〔千葉大文理〕      ○阿部哲也・清水 博	
	(休憩)	
A 29	化学シフトと炭素原子・窒素原子の磁化率異方性	105
	〔電通大〕      ○中川直哉	
	〔東大応微研〕      奥田典夫	
	〔三 共〕      山口定男	
A 30	ケミカルシフトに於ける反磁異方性の寄与	109
	〔名大工〕      ○服部秀三	
	〔金沢大理〕      松岡慎一	
A 31	アントラセンの9,10プロトンの化学シフトの特異性について	111
	〔東北大非水研〕      羽里源二郎	
A 32	招待講演	115
	高分解能NMR最近の話題	
	〔神戸大理〕      雑賀亜幌	

討論主題 B. 結晶の NMR

B 会 場

第 1 日 11月11日(月)

午前 (9.00 ~ 12.00)

B1	固体トリオキサンの広巾 NMR .....	117
	[東洋レーヨン基礎研] ○村山和永・額田健吉・蒲池幹治・三山 創	
B2	ポリエチレン結晶の分子運動 .....	121
	[理 研] ○岩柳茂夫・三浦郁子	
B3	柔粘性結晶の高分解能 NMR スペクトル .....	125
	[阪大理] ○菅 宏・番 典二・関 集三	
(休 憩)		
B4	$AgClO_4 \cdot 3C_4H_8O_2$ の陽子磁気共鳴 .....	129
	[阪大理] ○崎山 稔	
	[関学大理] 河盛阿佐子	
B5	包接化合物の NMR .....	133
	[北大理] 中島春雄	
B6	Triglyceride の多形転移と NMR .....	136
	[北大理] ○中島春雄	
	[雪印乳業] 岡田正和	
午後 (13.00 ~ 17.00)		
B7	結晶水の高分解能 NMR スペクトル .....	138
	[阪大産研] 和田猛郎	
B8	Würster's blue perchlorate の陽子磁気共鳴 .....	142
	[関学大理] ○河盛阿佐子・鈴木啓介	
B9	Tl Br 単結晶の NMR .....	146
	[神戸大教養] 齊藤裕四郎	
B10	コバルトアンミン錯塩類の広巾スペクトル .....	150
	[理 研] ○林 昭一・大内徹也	

(休 憩)

招待講演

B11	プロトン磁気共鳴による金属水酸化物の構造解析 .....	152
	[阪大産研] 桐山秀子	
B12	結晶の重水素核共鳴の測定 .....	156
	[東大物性研] 千葉雄彦	

招待講演

B13	NMR による氷の研究 .....	160
	[東大物性研] 久米 潔	

## A1 化学シフトとハメット定数

阪大産研 ○山田博昭, 都野雄南, 湯川泰秀

無極性溶媒を用いた稀薄溶液中における  $\rho, m, \nu$  化学シフトの置換基効果については主として置換基の極性効果によるプロトン近辺の電子状態の変化, 具体的にはまずプロトンのまわりの電子密度の変化の寄与が考えられる。一方化学反応性に対する置換基効果も反応中心の電子密度の変化に依存する場合が多い。このことから  $\rho, m, \nu$  化学シフトと化学反応性のパラメーターであるハメットの  $\sigma$  をはじめとする種々の置換基定数との相関性について多くの研究がなされてきた。

まずリングプロトンの化学シフトについては  $1, 3, 5$ -トリ-<sup>1)</sup>,  $1, 3$ -ジ-<sup>2), 3)</sup> 及び  $1, 4$ -ジ-<sup>3), 4)</sup> 置換ベンゼンについて検討されており, また重水素置換のモノ-置換ベンゼンを利用してオルト, メタ, 及びパラ位のリングプロトンの化学シフトが Schneider<sup>5)</sup> らによって決定された。多置換ベンゼンの置換基効果について加成性を仮定して求めたオルト, メタ, 及びパラ位のプロトンの化学シフトの値と Schneider らの値とはほぼ一致し, いずれも近似的に  $\sigma_{\text{H}} + 2\sigma_{\text{R}}$ <sup>6)</sup> と比例関係を有することが示された。

他方, ベンゼン環に結合する側鎖上のプロトンについてはリングプロトンの場合と異なった様相を呈しており, 置換アセトフェノン<sup>7)</sup>, 置換トルエン<sup>8)</sup>, 置換フェニルアセチレン<sup>2)</sup> においてリングプロトンの場合に顕著であった特殊な共鳴効果の寄与は小さく,  $\sigma^{\circ}$  との近似的な比例関係が成立することが認められた。

今回は側鎖上のプロトン化学シフトの一例として置換アニソールのデータを追加し, 置換フェニルアセチレンについてはパラ・カルボメトキシ, パラ・シアノフェニルアセチレンを追加することによってアセチレンプロトンの化学シフトに  $\sigma^{\circ} + \nu \cdot \Delta\sigma_{\text{R}}$  式が適用できることを確認した。

置換アニソール, 置換フェニルアセチレンの測定結果はそれぞれ表1, 表2に示すとうりである。

まず置換アニソールでは置換アセトフェノン, 置換トルエンの場合と同様,  $\sigma^{\circ}$  との近似的な比例関係が成立し, 又, パラ・ニトロ-, パラ・カルボエトキリアニソールについてメトキシ基の求核共鳴による  $\sigma^{-}$  側鎖の偏りは認められなかった(図1~図3)。

置換フェニルアセチレンではパラ・エトロなどパラ・(+R) 置換体を除外すれば  $\sigma^{\circ}$  との比例関係が成立し, パラ・(+R) 置換体は  $\sigma^{-}$  側鎖の偏差を示すが, 湯川・都野の式<sup>7)</sup> を求核反応にも拡張したかたちで適用すれば全置換体についてすぐれた直線関係が成立し(図4) アセチレン水素のイオン性にもとづく求核共鳴の存在を示している。

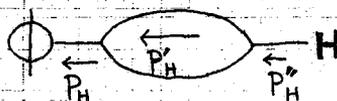
以上のように側鎖上のプロトンについては特殊な共鳴置換基を除外すれば, いずれも  $\sigma^{\circ}$  との比例関係が成立するが, このことは次のように説明される。

- i) ベンゼン環へ側鎖側の I 効果の置換基による変化  $P_{\text{X}} - P_{\text{H}}$  は  $\sigma^{\circ}$  に比例する。
- ii) 置換基による I 効果 P の変化に比例して側鎖の分極  $P'$  が変化する。  $P_{\text{X}} - P_{\text{H}} \propto P_{\text{X}} - P_{\text{H}}'$

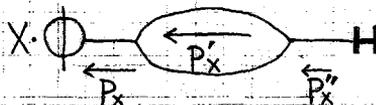
表 1. <chem>X-C6H4-OCH3</chem>			表 2. <chem>X-C6H4-C#C-H</chem>		
	0.1 M/L <chem>CCl4</chem> soln., 40°C K <sub>T</sub>			0.25 M/L <chem>CCl4</chem> soln., 40°C K <sub>T</sub>	
X	$\delta^{cps}$ from ext. H <sub>2</sub> O	$\Delta\delta$	X	$\delta^{cps}$ from int. TMS	$\Delta\delta$
p-MeO	43.3	+2.0	p-MeO	112.9	+3.6
p-HO	43.1	+1.8	p-Me	114.1	+2.4
m-MeO	42.0	+0.7	m-Me	115.3	+1.2
p-Me	42.0	+0.7	m-MeO	115.7	+0.8
m-Me	41.9	+0.6	H	116.5	0.0
H	41.3	0.0	p-Cl	119.2	-2.7
p-Cl	41.3	0.0	p-Br	119.5	-3.0
p-Br	41.2	-0.1	m-Cl	119.9	-3.4
p-COOEt	38.3	-3.0	m-Br	120.3	-3.8
p-CH <sub>3</sub> CO	37.8	-3.5	p-COOMe	123.8	-7.3
m-NO <sub>2</sub>	35.6	-5.7	m-NO <sub>2</sub>	125.8	-9.3
p-NO <sub>2</sub>	35.6	-5.7	p-CN	127.4	-10.9
			p-NO <sub>2</sub>	130.1	-13.6

iii) 側鎖内の分極P'の変化に比例して側鎖～プロトン間の分極P''が変化する。

$$P'_x - P'_H \propto P''_x - P''_H$$



パラ・(+R)置換体とortho置換フェニル

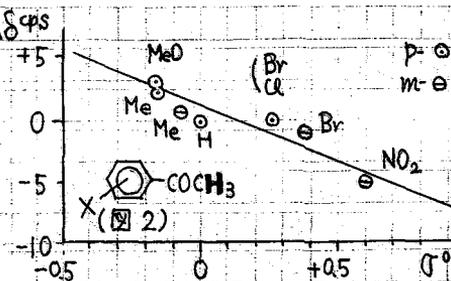
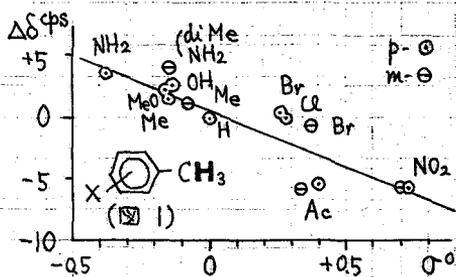


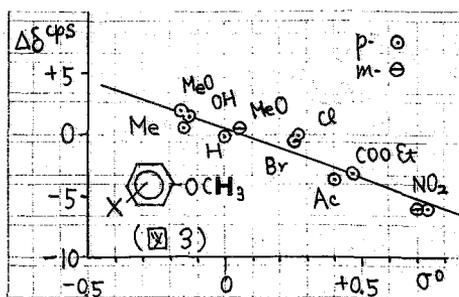
シタレンではベンゼン環～エチル基間のI効果

P, C≡C結合の分極P', 及びエチル末端の炭素～

アセチレンプロトン間の分極P''の間に i), ii), iii) の関係が成立する為にはσ<sup>+</sup>との比則関係が成立するが, パラ・(+R)置換体ではパラ・(+R)

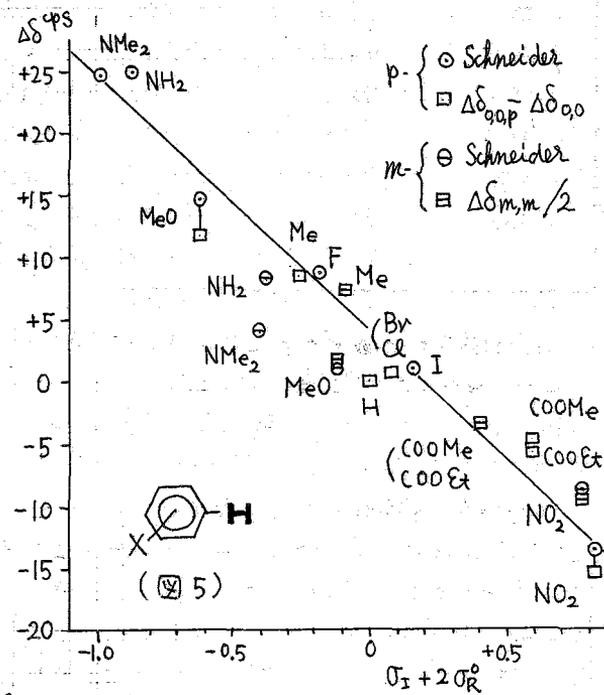
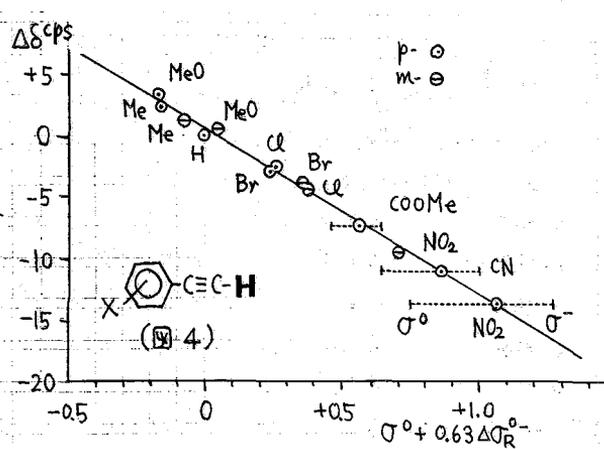
置換基との求核的共鳴によりエチル基末端の炭素原子の電子密度が著しく変化(減少)する為σ<sup>-</sup>側々の偏差を生ずるものと思われる。





リングプロトンの場合は、ベンゼン環へプロトン間のI効果の置換基による変化はまず $\sigma^0$ に比例するものと考えられ、したがって化学シフトは $\sigma^0$ に比例すると予想されるが実際は $\sigma^0$ との相関性はわるい。

しかし $\sigma_I + 2\sigma_R$ に対してプロットすれば全体として直線附近に並ぶが(図5)、このことはベンゼン環へプロトン間の $\sigma$ 結合の分極による効果の他にベンゼン環の $\pi$ -電子系が特殊な方法で化学シフトに寄与していることを示すものである。具体的にはまずメタ又はパラ位に局在化した $\pi$ 電子による異方性効果と $\pi$ -環電流に対する置換基効果が考えられる。局在化した電子による異方性効果については理論式が提出されてあり、これにFリ計算するとベンゼンの炭素上に局在化した余分の $2p\pi$ -電子1個によりこの炭素に結合するプロトンに対し



約 80 cps (40Mcにて) の高磁場シフトを与えてよいことがわかった。

正しくこれらの点については他の諸効果をも考え合わせて検討中である。

文献 1) Y. Yukawa, M. Sakai, K. Kabazawa, *Memoirs of Sci. & Ind. Research Osaka Univ.* 17, 185 ('60). 2) 湯川泰秀, 山田博昭, 未発表. 3) P. Diehl, *Helv. Chim. Acta*, XLIV-829 ('61) 4) 湯川泰秀, 酒井弥, 未発表. 5) H. Spiessicke, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 35, 731 ('61). 6) R.W. Taft, Jr., *J. Phys. Chem.*, 64, 1805 ('60). 7) Y. Yukawa, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 960 ('59) 8) K. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3502 ('58).

## A2 ベンゼン環陽子の化学シフトの液性効果

— $\pi$ 電子の局在化と化学シフト—

国立がんセンター研究所

○川添 豊, 大西 粧子, 橘美佐子

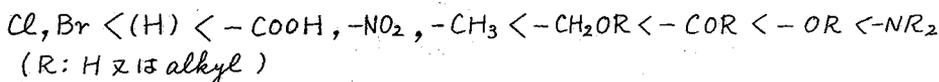
ベンゼン環陽子に対する各種置換基の環陽子に対する置換基効果についてはすでに数多くの報告があり、それらが環の $\pi$ 電子構造と密接な関係にあることが知られている。更に置換反応性の大小と各部位に於ける化学シフトがほぼ直線関係にあることなどについても可成の研究が進められている。我々は溶媒液性の環陽子化学シフトへの効果と環 $\pi$ 電子密度の局在化との関連に基づいて求電子置換反応機構の研究の一助とする目的から、多数のベンゼン誘導体を $F_3CCOOH$ 又は $NaOH$ 水溶液に於いてそのPMRを測定し、その結果から陽子の化学シフトが定性的ながら $\pi$ 電子の移動を比較的敏感に示すことを示した。まず芳香核環陽子の化学シフトを決定する因子について考察すると、(i)水素原子の電子密度、(ii)その電子雲の歪み (*paramagnetic term* の増大)、(iii)環構成炭素原子の反磁異方性、(iv)環電流による異方性、(v)置換基の空間的效果(磁気異方性及び電場による効果)などと極めて複雑な原因によって化学シフトが決定されていると考えられる。更にこの他に分子間の相互作用も大きな寄与があり全体としての電気的並びに磁気的諸因子を完全に解析するには幾多の困難があると考えられる。しかしながら過去に報告されたデータと考察とに基づいて次の推論を導くことが出来る。

- ①環陽子は環構成炭素原子の $\pi$ 電子密度の増加によって、よりshieldされる。
- ②一つの系統の化合物(例えば"benzene homologue")に於いては環構成炭素原子の $\pi$ 電子密度の増減に基づく磁気異方性効果は①に基づく変化にくらべて小さく、一応 neglect して考えてもよい。
- ③環電流の効果も例えば"benzene homologue"に於いては置換基の種類によつては大した変化はなく、(但し benzenium cation などの様に $\pi$ 電子構造が極めて大きく変化すれば勿論化学シフトへの影響も大である)、①の寄与にくらべると極めて小さいと考えられる。
- ④置換基の磁気的效果、及びそれの作る電場による効果は *ortho* 位の陽子へは顕著に影響するが *meta* 位及び *para* 位への影響は比較的小さく①に比べて無視出来る場合が多いと考えられる。但し①の局在化の効果が小さい時は②,③,④ etc. の効果が大きくなり、従つてその様な小さな差で $\pi$ 電子の局在化を議論するのは無意味になる。
- ⑤反応性との関連については化学シフトに関する上記①~④の考察はすべて基底状態に於けるものであり、反応を支配する $\pi$ 電子密度の議論はすべて *transition state* に於けるものであり本質的に異なる。更に化学シフトに大きな寄与を持つ磁気異方性効果は反応とは全く無関係で、又電場効果、立体的効果も反応性と化学シフトに対してはそれぞれ本質的に異つたものであると考えられる。にもかゝらず、すで

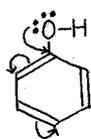
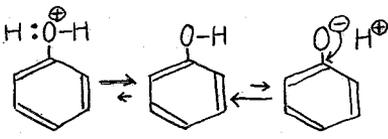
に報告されている様に化学シフトとHammettの値との検討から基底状態でのNMRシグナルの議論が化学的反応性と平行関係にあることが知られている。

今回、我々は置換基の種類をかえずにその電子構造をわずかにかえて(即ち溶媒効果を用いて)それに対応して化学シフトが如何に変化するか、そしてそれが所謂化学的反応性と如何に結びつくかを検討することを目的とし、環陽子の誘導効果を検討した。

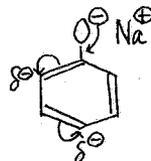
benzene誘導体において、種々の置換基の環陽子に対する置換基効果はすでに知られているが、これを強い水素供与体との共存の下で、即ち $F_3CCOOH$  溶媒中で置換基効果を測定した。これらはDiehlを始め多くの人達によつて認められている置換基効果の加成性を仮定して得た値である。尚、中性溶媒中の効果についてはDiehlやSpieseckeらがhexane, cyclohexane中で求めているが、表1には我々のデータとSmithの値(MELLONMR No. 48 1 (1962))から得た $CCl_4$ 中の $S$ (benzene陽子を基準とした置換基効果の値)を記載した。表1から明らかな如く、 $F_3CCOOH$ 中の $S$ を $CCl_4$ 中のものと比べると(ortho, meta又はpara位についてそれぞれ異った大きさではあるが)大ざっぱに見て次の順序でその低磁場シフトの効果が増大する。(〔 $S_{F_3CCOOH} - S_{CCl_4}$ 〕の値をくらべる。)



傾向として塩基性の強いもの程 $S$ は負の方向に大きくなる。即ち $F_3CCOOH$ の強いプロトン供与性によりそれぞれ ammonium, oxonium等の onium cationの寄与が増大するため、環 $\pi$ 電子に対する電子供与性は減少し、逆に電気陰性度は増大する。従つて中性溶媒中の $S$ に比べ負側へ大きくシフトすると考えられる。更にこの標はprotonizationによる電子供与性mesomerie効果の減少や、又はphenolのdeprotonizationによる共鳴効果の増大等に於ける $\pi$ 電子の局在化と化学シフトの移動をphenol類並びにamine類をモデル化合物として検討した。まずphenol類では解析を容易にする為表3(及び図1)に示す4種の化合物を選んだ。

 $CCl_4$ 

水性溶媒



強アルカリ性溶媒

図から明らかな様に meta 位陽子及び $CH_3$ 陽子の溶媒効果は同じ傾向であるが、para 位陽子については phenolate anion 型に於いて特徴的に高磁場シフトすることは、有刺電子論に於ける $\pi$ 電子密度の知見と一致するものである。しかしortho 位陽子に対してはOH基の空間的效果や、所謂溶媒効果など更に検討を要し今後の問題である。又amine類に於いては、中性溶媒では電子供与性共鳴効果を示すが、酸性溶媒中に於ける $-N^+R_3$ の $S$ は $S_o \cong S_m \cong S_p (\cong 0.3 \text{ ppm})$ である。 $\Phi-N^+R_3$ のUV吸収がbenzeneのそれと同じであることを考えれば anilinium cationの環陽子が equivalent である可能

A 2

表 1 置換基Xの環陽子の化学シフトに対する置換基効果

X	solv.	CCl <sub>4</sub>			F <sub>3</sub> CCOOH		
		S <sub>0</sub>	S <sub>m</sub>	S <sub>p</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>m</sub>	S <sub>p</sub>
NMe <sub>2</sub>		+0.58	+0.14	(+0.63)	-0.33	-0.34	-0.35
NHR			+0.18		-0.32	-0.32	-0.32
NH <sub>2</sub>		+0.72	+0.23		-0.32	-0.34	-0.32
OCH <sub>3</sub>		+0.43	+0.16	(+0.43)	+0.20	-0.03	(+0.24)
CH <sub>3</sub>		+0.17	+0.13	+0.17	+0.13	+0.10	+0.13
CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		+0.04	+0.04	+0.04	-0.05	-0.05	-0.05
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> φ		+0.03	+0.03	+0.03	-0.08	-0.08	-0.08
CH <sub>2</sub> OCOR		-0.02	-0.02	-0.02	-0.05	-0.05	-0.05
COCH <sub>3</sub>		-0.59	(-0.14)	(-0.14)	-0.78	(-0.27)	(-0.27)
CHO		-0.52	-0.21		-0.69	-0.31	
COOH		-0.89	(-0.25)	(-0.25)	(-0.84)	(-0.30)	(-0.30)
NO <sub>2</sub>		-0.96	-0.22	-0.32	-1.02	-0.27	(-0.28)
Cl		0	0	0	+0.03	+0.03	+0.03
Br		-0.23	+0.13		-0.17		
H		0	0	0	0	0	0

(註) 表1の単位はPPM  
表2, 3及び図1の値はτ-値

表 2

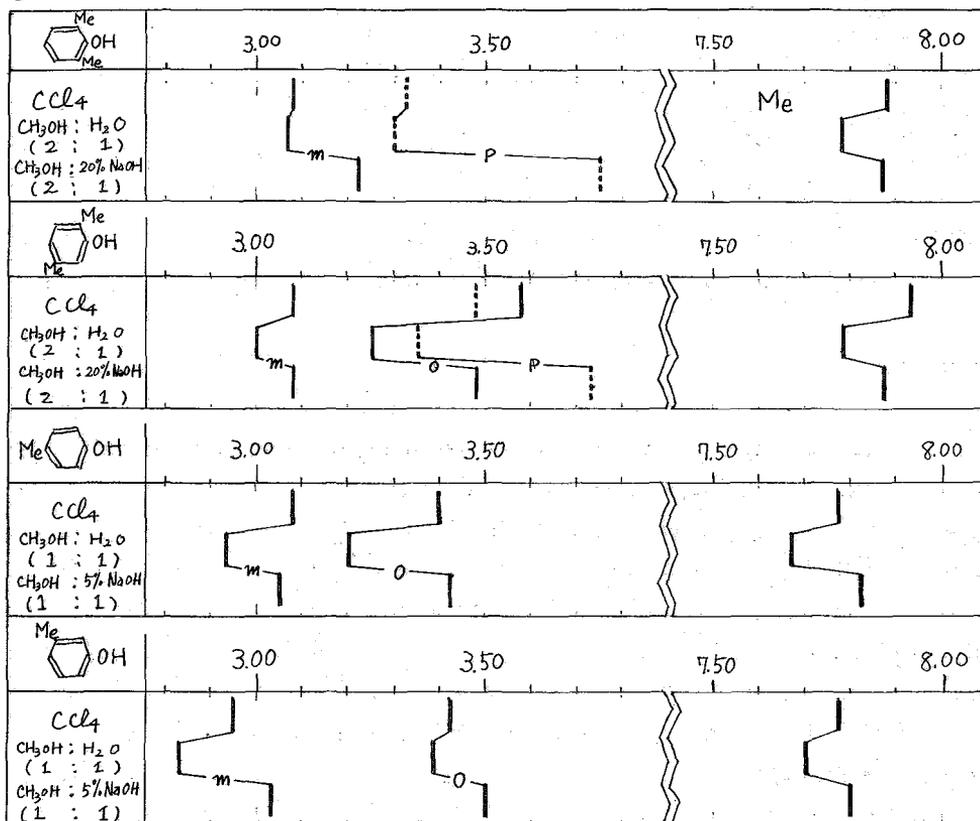
	solv.	O	M	P	Me		solv.	O	M	P	Me	
	CCl <sub>4</sub>	3.73	3.25	3.67	(7.97, 7.82)		CCl <sub>4</sub>	3.58	3.03	-	-	
	3N.HCl	2.80	2.85	2.85	(7.73, 7.63)		3N.HCl	2.57	2.57	-	-	
	F <sub>3</sub> CCOOH	2.67	2.65	2.67	(7.63, 7.58)		CCl <sub>4</sub>					7.92
	CCl <sub>4</sub>	-	3.25	3.55	7.93		3N.HCl	2.58	2.58	2.58	7.60	
	3N.HCl	-	2.80	2.80	7.55		F <sub>3</sub> CCOOH	2.65	2.65	2.65		
	F <sub>3</sub> CCOOH	-	2.73	2.73	7.60		CCl <sub>4</sub>		(2.97)			-
	CCl <sub>4</sub>	3.70	3.23	-	7.82		F <sub>3</sub> CCOOH	2.48	2.48	2.48	-	
	3N.HCl	2.68	2.68	-	7.63		CCl <sub>4</sub>		(2.92)			-
	F <sub>3</sub> CCOOH	2.70	2.70	-	7.67		F <sub>3</sub> CCOOH	2.42	2.42	2.42	-	
	CCl <sub>4</sub>	3.73	(3.15)		7.80							
	3N.HCl	2.65			7.60							

性もあるが、N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>による電場効果やそのinductive効果、更にその反応性から予想される。このC<sub>1</sub>炭素原子のelectronegativityの増大による共鳴寄与等がortho, meta, para水素の化学シフトに顕著には現われていない事実は興味ある問題である。一方上記の考察をさておきΔδ=10ρなる関係式を用いれば

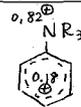
表 3

	solv.	O	M	P	Me		solv.	O	M	P	Me
	$\text{CCl}_4$	-	3.08	3.33	7.88		$\text{CCl}_4$	3.40	3.08	-	7.77
	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1)	-	3.07	3.30	7.78		$\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	3.20	2.93	-	7.67
	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{20\% NaOH}$ (2:1)	-	3.22	3.75	7.87		$\text{CH}_3\text{OH}:\text{5\% NaOH}$ (1:1)	3.42	3.05	-	7.82
	$\text{CCl}_4$	3.58	3.08	3.48	7.93		$\text{CCl}_4$	3.42	(2.95)		7.77
	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1)	3.25	3.00	3.35	7.78		$\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	3.38	(2.83)		7.70
	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{20\% NaOH}$ (2:1)	3.48	3.08	3.73	7.87		$\text{CH}_3\text{OH}:\text{5\% NaOH}$ (1:1)	3.50	(3.03)		7.80

④ 1



( $0.3 = 10p, p = 0.03$  環全体としては  $0.03 \times 6 = 0.18(e)$ ),  
を考へることも出来る。この点に関しては目下検討中である。



(1963.9.9)

[東北大学部] 竹本常規, 近藤嘉和, 近藤一恵, (金非水研) 池上恒男

### 1. 緒言

核磁気共鳴スペクトル(NMR)は分子の電子状態に鋭敏に反応することから置換基の *electroproperty* を知るに有効な手段であり, Shooley 則もこの一例である。

芳香族につく置換基の影響は有名な Hammett 則によって集大成され現在までこの法則に合致する化合物は無慮数千種と称されている。Hammett 則のパラメータ  $\sigma$  値を NMR によって研究したのは 1952 年 Gutowsky<sup>1)</sup> が始めである。彼らは置換フッ素ベンゼンのフッ素( $F^{19}$ )の *chemical shift* ( $\delta$ ) を測定し、これが置換基の *electronegativity* に左右されることを立証した真画期的なものであった。その後 Cario と Dailey<sup>2)</sup>, Bothner-By と Glick<sup>3)</sup>, 湯川<sup>4)</sup>, Diehl<sup>5)</sup> および Lauterbur<sup>6)</sup> によって  $\delta$  の値の關係が論じられてきた。

濱看らはモノ置換安息香酸およびモノ置換石炭酸類のポリジン中における無限希釈の *chemical shift* ( $\delta_0$ ) を測定し、 $\sigma$  値との相互關係を検討し、分子状態について考察を行った。

### 2. 実験方法

*o*-, *m*-, *p*-methyl benzoic acid, *o*-, *m*-, *p*-cyanobenzoic acid, *o*-, *m*-, *p*-nitrobenzoic acid, *o*-, *p*-methoxybenzoic acid, *o*-, *m*-, *p*-chlorobenzoic acid, *o*-, *m*-, *p*-bromobenzoic acid, *o*-, *m*-, *p*-iodobenzoic acid, *o*-, *p*-acetoxybenzoic acid, *o*-, *m*-, *p*-nitrophenol, *p*-acetylphenol, *p*-methoxyphenol etc. を用い、すべて再結晶後減圧下  $P_2O_5$  上で恒量となるまで乾燥した。溶媒に使用したポリジンは精製後、アルゴン気流中精留と脱水をくり返し、その含有水分を  $1/10000$  mole% 以下におさえた。含水率はポリジン・酢酸ニ成分系の *shift*<sup>7)</sup> によってチェックした。sampling はすべて真空装置中 ( $10^{-3.3} \sim 10^{-4.7}$  mm Hg) で行い、酸をまずこの真空中 0.5 ~ 1 時間おき充分脱水し、ついでポリジンで一度溶解かす抜きして再度乾燥の後、3 mole% 以下の溶液とした。装置は Varian V-4311 型 NMR spectrometer を用い、使用周波数は 60 Mc で測定した。shift の測定はポリジンの  $\beta$  proton と OH proton 間の *shift* の差をよみ、これに 5.956 p.p.m. (cyclohexane ~  $\beta$  proton 間の差) を加算して cyclohexane を基準とする  $\delta$  を求めた。shift の読みは記録紙上で benzene-cyclohexane 等容量溶液間の separation と測定するそれとを比較し、benzene-cyclohexane 間を 5.750 p.p.m. とし算出した。

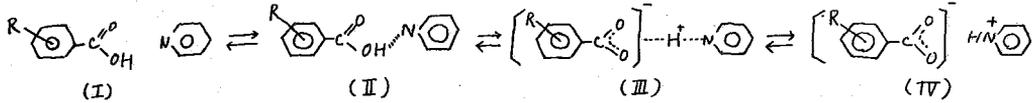
### 3. 結果および議論

$$\log k/k_0 = \rho\sigma$$

$\sigma$  値は安息香酸の解離自由エネルギーの置換基による変化を示し、置換基の極性効果のみがこれに関与すると考えられている。m 位に於ける  $\sigma$  値は溶媒の種類により変動が大きいものとされている。濱看らはポリジン系で置換基の電子密度の変化を見たのである

が、上の理由からすると水系と当然平行にほろと考えられる。

濃希らはポリシオン中における安息香酸誘導体(石炭酸誘導体でも同じ)のOH protonのshiftは(I), (II), (III)および(IV)の時間的平均によって表われて、従って無限希釈におけるOH proton



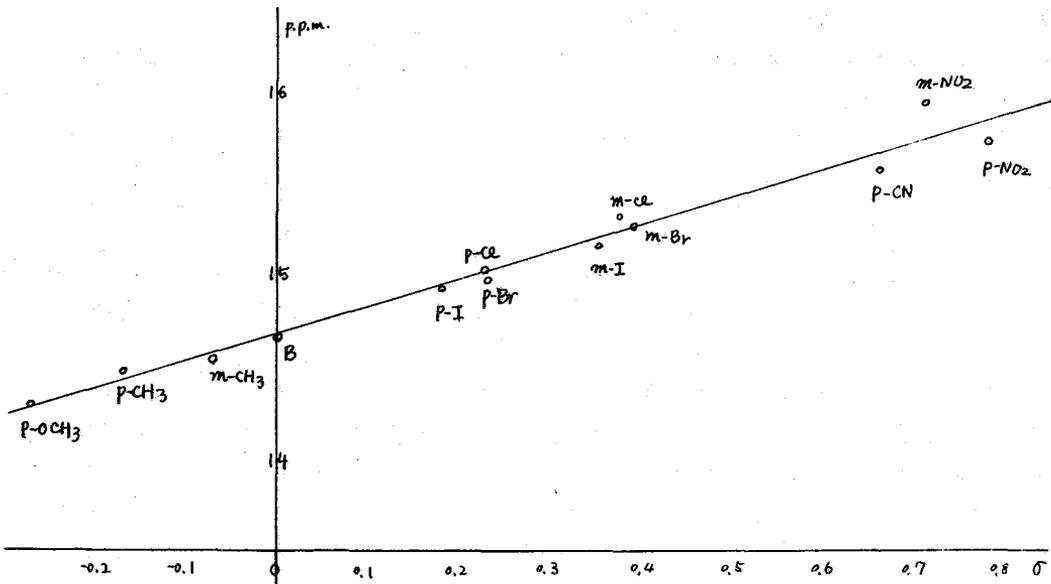
の $\delta$ は置換基の電子密度を示すためHammettの $\sigma$ 値とlinearな関係にあるものと考えた。Fig. IにHammett  $\sigma$  と  $\delta_0$  の関係と掲げる。こゝに用いた $\sigma$  値はBrownら<sup>2)</sup>が安息香酸誘導体の25水系での熱力学的解離定数にもとづく値から計算したprimary  $\sigma$  valueを用いた。Table Iにこの値を示す。

Fig. Iを見ると $\sigma$  と  $\delta_0$  はよい直線関係を示している。

Table I

Group	m		p	
	$\sigma$	$\pm$	$\sigma$	$\pm$
CH <sub>3</sub>	-0.069	0.02	-0.170	0.02
OCH <sub>3</sub>	0.115	0.02	-0.268	0.02
COCH <sub>3</sub>	0.376	0.02	0.502	0.02
OCOCH <sub>3</sub>	0.39	0.1	0.31	0.1
Cl	0.373	0.02	0.227	0.02
Br	0.391	0.02	0.232	0.02
I	0.352	0.02	0.18	0.1
CN	0.56	0.05	0.660	0.02
NO <sub>2</sub>	0.710	0.02	0.778	0.02

Fig. I. Hammett  $\sigma$  と  $\delta_0$  の関係



A3

しかし更に詳細に見ると少々の偏差が見られる。この意味について讀者らは次のように考えている。

Branch, Calvin<sup>9)</sup>によれば酸の強さは

$$\log K/K_0$$

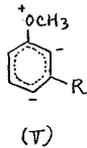
$$= I\sigma + R\sigma + H\sigma + P\sigma + S\sigma$$

で表現されるという。

当然  $S\sigma$  (solvent effect) の相異により水系とピリジン系では違ってくるであろう。

ピリジンは protophilic (proton acceptor) のため resonating acid において共鳴の寄与が水系より大きくなるものと考えた。

Fig. 2 に  $\sigma_I$  と  $\delta_0$  の関係を示す。これからみると  $\sigma$  の時より偏差が大きくなってきており、 $\delta_0$  が純粋な極性効果のみによるものであることが判る。次に Fig. 3 に  $\sigma_R$  と  $\delta_0$  の関係を図示する。 $(\sigma_I$  と  $\sigma_R$  は文献10よりとった) これは当然のことかも知れないが全く相関性がない。これは  $m$  置換体においても (V) のような共鳴型が寄与しているのではなかろうか。



$O$ -置換体は元来 Hammett 則に適合せず、現在までの NMR による研究でも適合していない。讀者らは Taft<sup>10)</sup> のもとめた  $O$ -置換体の置換基定数 ( $\sigma^*$ ) を用いた。(Table 2)

Fig. 4 に示すように  $\sigma^*$  と  $\delta_0$  との間に適合性が見られる。

石炭酸誘導体については測定例が少なく今までのデータは確定的なものばかりではないが、安息香酸誘導体と同じ議論ができるのではなかろうか。

Fig. 2  $\sigma_I$  と  $\delta_0$  の関係

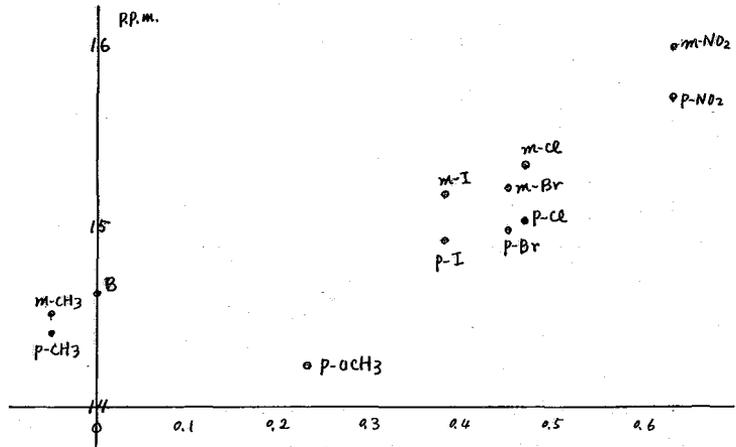


Fig. 3  $\sigma_R$  と  $\delta_0$  の関係

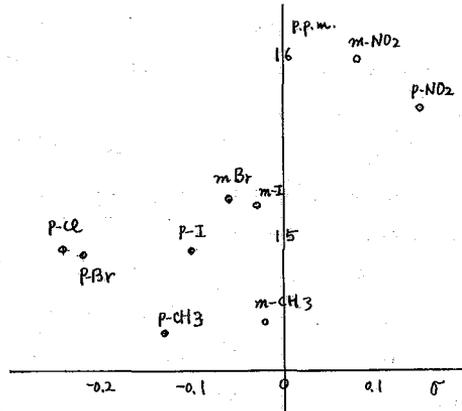
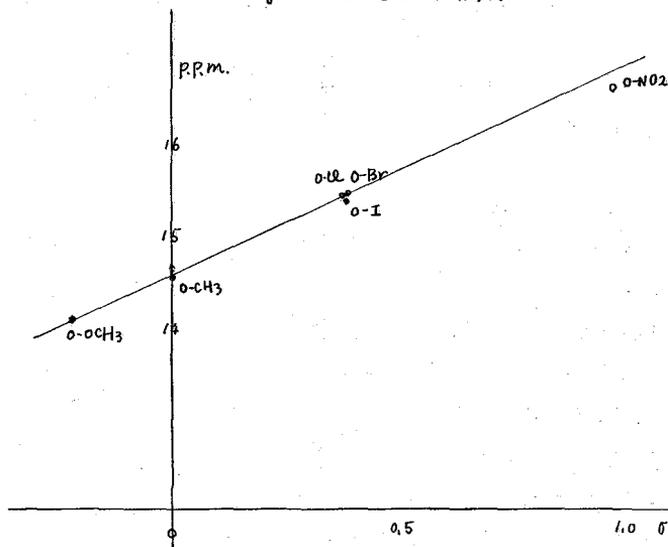


Table 2

Group	$\sigma$
	$\sigma^*$
OCH <sub>3</sub>	-0.39
CH <sub>3</sub>	-0.17
H	0.00
Cl	+0.20
Br	+0.21
I	+0.21
NO <sub>2</sub>	+0.80

## 4. 結論

ポリシン甲における $\delta_0$ を用いたHammett則の $\sigma$ 値を算出した。m, p-置換体においては $\sigma$ 値との間により適合性がみられた。またo-置換体においては現在まで、物理化学的手法にNMR等の直接方法によって求められなかったが、液相での求めたo-置換体の $\delta_0$ とTaftの $\sigma^*$ には直線関係が見出された。

Fig. 4.  $\sigma^*$ と $\delta_0$ の関係

## 5. 引用文献

- 1) H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McGarvey, L. H. Meyer: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4809 (1952)
- 2) P. L. Cario, B. P. Dailey: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3043 (1956)
- 3) A. A. Bothner-By, R. E. Glick: *J. Chem. Phys.*, **26**, 1651 (1957)
- 4) Y. Yukawa, M. Sakai, K. Kabazawa: *Memoirs Sci. and Ind. Research Osaka Univ.*, **17**, 185 (1960)
- 5) P. Diehl: *Helv. Chim. Acta*, **44**, 829 (1961); *ibid.*, **45**, 568 (1962)
- 6) P. C. Lauterbur: *Tetrahedron letters*, No. 8, 294, (1961)
- 7) 池上: 構造化学討論会講演要旨 (1961); 池上, 近藤: 日本化学会年会 (1962)
- 8) D. H. McDaniel, H. C. Brown: *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958)
- 9) G. E. K. Branch, M. Calvin: "Theory of Organic Chemistry" p193 (1946)
- 10) 井本: 有機反応の理論 p67 (1960)
- 11) M. S. Newman: "Steric Effect in Organic Chemistry" p591 (1956)

東北大・非水研 ○村田一郎, 白幡公勝, 北原喜男

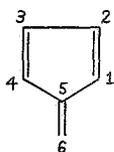
### 1. 緒 論

フルベンは最も基本的な非ベンゼン系芳香族化合物として古くから注目され、数多くの誘導体が合成されており<sup>1)</sup> 又種々の近似を用いた分子軌道法による理論的な取扱もなされ、その紫外線吸収スペクトル、双極子能率に対しては実験結果とほぼ満足すべき一致が得られている。<sup>2,3)</sup> しかし NMR によるフルベン類の系統的な研究は殆んどなされておらず、僅かに或る種の天然物に関連して 6-ethylfulvene の NMR が報告されているに過ぎない。著者等は先にトロポンと 1, 2, 3, 4-テトラクロロシクロペンタジエンとの反応で種々のトリクロロフルベン類を得、これらの NMR を測定<sup>5)</sup> したが、今回数種の基本的なフルベン誘導体について NMR を測定し、プロトン化学シフトに対する置換基の影響、フルベン核炭素原子の電子密度及びフルベン核プロトンの結合定数  $J_{1,2}$   $J_{2,3}$   $J_{1,3}$  を決定せんとして実験を行った。

### 2. 実 験

#### 2-1. 試 料

実験に使用したフルベン誘導体は次の如くである。



1, 2, 3, 4-tetrachloro-6-phenyl-<sup>6)</sup>, 1, 2, 3, 4-tetrachloro-6-(p-methoxyphenyl)-<sup>6)</sup>,  
 1, 2, 3-trichloro-6-(p-methoxyphenyl)-<sup>7)</sup>, 1, 2, 3-tribromo-6-(p-methoxyphenyl)-<sup>7)</sup>,  
 1, 2, 3-trichloro-6-(o-methoxyphenyl)-<sup>7)</sup>, 1, 2, 3-tribromo-6-(o-methoxyphenyl)-<sup>7)</sup>,  
 6, 6-dimethyl-<sup>1)</sup>, 6-methyl-6-ethyl-<sup>1)</sup>, 6, 6-pentamethylene-<sup>8)</sup>, 6-(p-methoxyphenyl)-<sup>9)</sup>,  
 6, 6-diphenyl-<sup>1)</sup>, 1, 2, 3, 4-tetra-phenyl-fulvene<sup>10)</sup>。

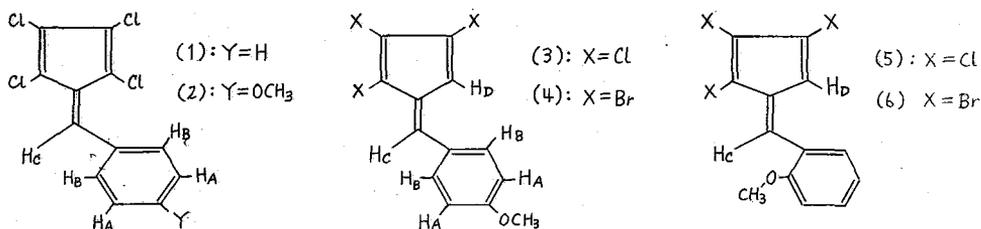
#### 2-2. 測定

Varian A-60 Analytical Spectrometer (三菱化成研, 塩野義研) および Varian V-4300 Spectrometer (非水研) を使用し、60 Mcps で常温で測定した。溶媒としては二硫化炭素を用い (10% w/v), テトラメチルシランを内部基準として、これ比りのシフトを ppm で示した。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. ハロフルベン類

上記6種のハロフルベン類のプロトン化学シフトを才I表に示した。化合物(1)(2)に於てフルベン核6-位のプロトン(Hc)は7.5~7.6 ppm に鋭い singlet として現れる。又(3), (4), (5), (6)の Hc はフルベン核1-位のプロトン(Hd)と long range 1, 3-spin-spin coupling<sup>11)</sup> して 7.22 ppm および 7.63 ppm にそれぞれ  $J=1$  cps の doublet となり、対応する Hd はこれよりも高磁場に  $J=1$  cps の doublet ととして現れる。Hd のシフトは X が臭素の場合には、塩素の場合よりも反磁性の寄与が大きいため 0.3 ppm 低磁場に吸収を示している。(2), (3), (4) のベンゼン核のプロトン(HA, HB)は  $J=9$  cps の  $A_2B_2$  型とな



表I ( )内は結合定数 cps.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
HA		6.86 (9)	6.86 (9)	6.88 (9)	7.5~6.7	7.6~6.8
HB		7.56 (9)	7.47 (9)	7.51 (9)		
Hc	7.58	7.48	7.22 (1)	7.22 (1)	7.63 (1)	7.63 (1)
Hd	—	—	6.57 (1)	6.87 (1)	6.47 (1)	6.77 (1)
OCH <sub>3</sub>	—	3.82	3.81	3.82	3.87	3.83

なる。メトキシ基が p-及び o-の場合を比較すると (5), (6) の Hc は (3), (4) の Hc に比べて 0.41 ppm

の低磁場に shift していることはメトキシ基の anisotropy のためと考えられ、Hc と OCH<sub>3</sub> とは接近した配置を取っているものと考えられる。これは双極子能率の結果とも矛盾しない。

3-2. フルベン核の電子密度

フルベンの電子密度は既に多くの研究者により計算されている<sup>2,3)</sup>。一方芳香族化合物の NMR に於けるプロトンの化学シフトと電子密度との間には比例関係のあることが知られている<sup>12)</sup>。

$\Delta\delta = a \cdot \rho$  において  $\Delta\delta$  は適当な基準物質のプロトンからの化学シフトであり、 $\rho$  は炭素原子上の過剰の冗電子である。Schneider 等は定数  $a$  の値として 10.6 を用いた<sup>13)</sup>。6-位のアルキルフルベン類ではフルベン核の 4' のプロトンは o-キシレン<sup>14)</sup>

表II フルベンの電子密度

	SCF *1)	SCF *2)	SCF *3)	SCF *4)	6,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6-Me,6-Et	Pentamethyl	1,2,3,4-Tetraphenyl	6,6-Diphenyl
C1	1.017	1.046	0.940	1.040	1.015	1.014	1.011	—	1.085
C2	1.016	1.002	1.137	0.993	1.015	1.014	1.011	—	1.048
C5	1.038	0.976	0.959	1.053	—	—	—	—	—
C6	0.897	0.928	0.887	0.881	—	—	—	0.974	—

の場合と同様に A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 型の吸収を示さず、6,6-dimethyl, 6-methyl-6-ethyl, 6,6-pentamethylene-fulvene では各々 6.266, 6.275, 6.31 ppm

\*1) G. Berthier, J. Chim. Phys., 50, 344 (1953); \*2) A. Julg & B. Pullman, ibid., 52, 481 (1955)

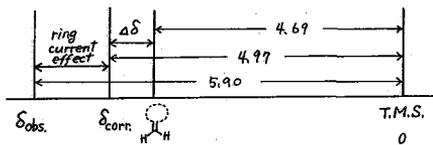
\*3) A. Julg & A. Pullman, ibid., 50, 359 (1953); \*4) P. François & A. Julg, ibid., 57, 490 (1960).

に何れも鋭い singlet を示す。基準としてシクロペンタジエンのオレフィンプロトン<sup>15)</sup> (6.42 ppm) を用いると、これと観測のシフトとの差 (+) はフルベン5員環炭素の電子密度が ⊕ であることに起因するとして Schneider の式を用いて計算した。フェニルフルベン類では観測されたプロトンのシフトには、近接して存在するフェニル基の環電流効果による反磁性シフトが大きく寄与していると考えられる。この効果を考慮するため、Pople の自由電子模型<sup>16)</sup> を用いてベンゼン環の中心とプロトン間の距離を求め、simple dipole approximation<sup>17)</sup> によってフェニル基よりの環電流効果を算出しこの補正をした後に

# A 4

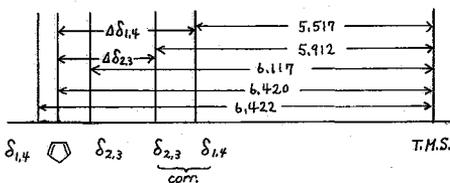
5員環プロトンの場合にはシクロペンタジエンのオレフィンプロトンを、又6位のプロトンの場合にはメケレンシクロアルカンのオレフィンプロトン(4.69 ± 0.15 ppm)<sup>18)</sup>を基準とした。

即ち 1,2,3,4-tetraphenylfulvene では6位のプロトンは 5.90 ppm. に singlet の吸収を示す。4位のフェニル基はフルベン核と同一平面にあると仮定し、これから6位のプロトンに対する環電流効果を算出すると(ベンゼンの半径を 1.40 Å とする) -0.9287 ppm の値が得られる。この補正をしたシフトの値(4.97 ppm)が基準物質であるメケレンシクロアルカンのオレフィンプロトンよりも猶低磁場(Δδ = 0.28 ppm)にあることは6位の電子密度によるものであり、従って6位は ⊕ (ρ<sub>6</sub> = 0.974)



であることを示している(才Ⅱ表)。

6,6-diphenylfulvene では 1,2,3,4位のプロトンは期待した如く典型的な A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 型のスペクトルを呈し、これから 1,4-位のプロトンの化学シフトとして 6.422 ppm, 2,3-位の化学シフトとして 6.117 ppm の値が得られる。

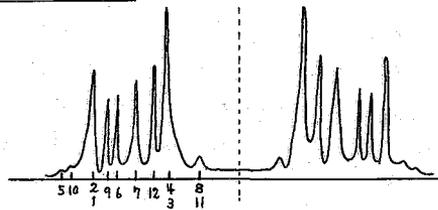
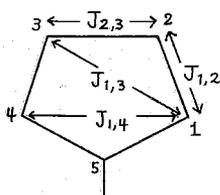


(後述) この値を用いて2位のフェニル基の環電流効果の補正(1,4-プロトンに対して -0.905 ppm, 2,3-プロトンに対して -0.205 ppm)を行った後1位及び2位の電子密度を求めると、各々 1.085, 1.048 と

なり何れも S.C.F. で得られた値(才Ⅱ表)とは可成の差を示している。これは 1,2,3,4-tetraphenylfulvene に比べて6位に2位のフェニル基がある場合、これが同一平面を取ることは(∠φ-C<sub>6</sub>-φ = 120°) オルト位の水素原子間の距離が極めて小さくなるために無理である。従ってこの効果のため環電流の影響が減少すると考えられるから、得られた電子密度は若干小さくなる筈である。何れにしても少くともフルベンの5員環は ⊖ になり、しかもその度合は C<sub>1</sub> > C<sub>2</sub> であると云える。

以上の計算においてはフルベン核の環電流効果は考慮しなかったが次に示すように、それは余り大きくないことが判る。即ち 6,6-dimethylfulvene, 6-methyl-6-ethylfulvene のメチル基は 2.12 ppm. に吸収を示すが、これはトルエン, キシレン等のメチル基の吸収より高磁場にあることは、ベンゼン環に比べてフルベンの環電流効果が非常に小さいことを物語っている。

### 3-3. フルベン核プロトンNMRの解析



先に述べた様にアルキルフルベン類は *singlet* を示すのに反して, 6,6-diphenylfulvene は微細構造を持ったスペクトルが得られたので  $A_2B_2$  型として解析を行った。<sup>19,20)</sup>

スペクトルは  $\frac{1}{2}(VA+VB)$  に関して完全に対称な 18 本の吸収線が観測された。  
 $J_{1,2} = 6.22$  cps,  $J_{1,3} = 0.29$  cps,  $J_{2,3} = 4.67$  cps,  $J_{1,4} = 0$ ,  $\nu_0\delta = 18.17$  cps を用いると計算スペクトルはオ III 表のようになり, 実測スペクトルと大体一致するこが示された。

オ III 表 6,6-Diphenylfulvene の実測及計算スペクトル

Line	Energy relative to $\frac{1}{2}(VA+VB)$		Relative Intensity		
	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	
11	3.60	3.60	0.37	2.2	
8	3.83		0.36		
4	6.23	6.40	1.34		
3	6.40		1.34		
12	7.60	7.60	0.90		1.5
7	8.30	9.25	0.75		1.4
6	11.00	10.70	0.73		
9	11.15	11.15	0.63		0.9
2	12.95	12.90	0.67		1.8
1	12.90		0.66		
10	14.85	14.85	0.10		
5	15.47	15.67	0.10		

#### 4. 文献

- 1) J. H. Day, *Chem. Revs.*, **53**, 167 (1953);
- 2) E. D. Bergmann, "Progress in Org. Chem." Vol. 3, p. 81
- 3) T. Nakajima & S. Katagiri, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 910 (1962);
- 4) G. A. Schönberg & W. v. Philipsborn, L. M. Jackman, H. Schmidt, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1406 (1962);
- 5) 村田, 船水, 北原, 有機反応機構討論会要旨集 (1963);
- 6) E. T. McBee, R. K. Meyers, F. Baranauckas, *J. A. C. S.*, **77**, 86 (1955);
- 7) 片桐, 島内, 安積, 村田, 北原, 未発表;
- 8) E. P. Kohler et al., *J. A. C. S.*, **57**, 917 (1935);
- 9) T. Thiele et al., *Ann.*, **348**, 1 (1906)
- 10) W. Diltthey et al., *J. prakt. Chem.*, **154**, 251 (1940);
- 11) T. A. Wittstruck, S. K. Malhotra, H. J. Ringold, *J. A. C. S.*, **85**, 1899 (1963) and refs. cited therein.
- 12) H. H. Freedman & V. R. Sandel, *ibid.*, **85**, 2328 (1963) and refs. cited therein.
- 13) H. Spiessacke & W. G. Schneider, *Tetrahedron Letters*, 468 (1961).
- 14) J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, "High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance" p. 262.
- 15) G. V. D. Tier, "Characteristic Nuclear Magnetic Resonance Shielding Values for Hydrogen in Organic Structures" (1958)
- 16) J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **1**, 176 (1958);
- 17) J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1111 (1956);
- 18) NMR Spectra Catalog, No. 132, 180, 109.
- 19) J. A. Martin & B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2594 (1963);
- 20) 文献 14, p. 142.

A5 含窒素複素環式化合物の化学シフトと  $n \rightarrow \pi^*$  遷移

(塩野義製薬研究所) 山川真透, 通 和夫

芳香族化合物の環陽子の化学シフトは反磁性環電流その他の影響を考慮すれば、環炭素上の局在電子密度に比例することが多数報告されている。<sup>1-6)</sup> Spiesscke, Schneider<sup>2)</sup> は  $C_5H_5^-$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_7H_7^+$  の NMR スペクトルの研究から  $C^{13}$  化学シフトと  $H^1$  のそれとの間には全く平行関係があることを見つけた。ベンゼンを基準とした環陽子の化学シフトを  $\delta$ , 局在電子密度を  $\Delta\rho$  とすれば,  $\delta = k\Delta\rho$  (1) が成立し,  $k$  は約 10 p.p.m./electron である。(1) 式を用いて多くの化合物の環陽子の化学シフトから求めた  $n$  電子密度  $\rho_{exp}$  は MO 計算から求めた  $\rho_{calc}$  とかなりよく一致している。しかし, この関係とそのまま複素環式化合物に適用することには疑問がある。環中に窒素原子をもつ化合物では窒素の  $\alpha$  位陽子の共鳴は異常に低磁場側へシフトする。Schaefer, Schneider<sup>6)</sup> はピリジンの  $\alpha$  位では (1) 式が成立しない理由として  $\alpha$  位陽子の共鳴が窒素の  $n \rightarrow \pi^*$  遷移による常磁異方性の効果により低磁場へシフトしてあらわれるためと考えた。これは  $N^{14}$  核磁気共鳴による実験から窒素の  $n \rightarrow \pi^*$  遷移による常磁異方性が存在すると云う Baldeschwieler, Randall<sup>7)</sup> の報告によっている。一方, 松岡<sup>8)</sup> は Pople<sup>9)</sup> の理論に基づいてピリジン分子中の窒素の常磁異方性を紫外吸収スペクトルのデータを用いて計算した。彼らの得た結果は SCFMO から求めた  $\rho_{calc}$  と Schaefer, Schneider<sup>6)</sup> の実験値から求めた  $\rho_{exp}$  の差をよく説明出来る。われわれは松岡<sup>8)</sup> の計算手法によって窒素の常磁異方性効果の補正を導入すれば, 窒素を含む複素環式化合物において  $\rho_{exp}$  と  $\rho_{calc}$  の間により対応が得られるのではないかと考えた。これを確かめるため, ピリジン (I), キノリン (II), イソキノリン (III), アクリジン (IV), フェナントリジン (V), ピラテン (VI), ポリミジン (VII), ポリタジン (VIII), キノキサリン (IX) などについて実験した。なお比較のため, これらのカチオンについても実験した。これらの結果を報告する。

**実験** --- NMR スペクトルは Varian A-60 NMR spectrometer で測定した。試料の 5mol% シクロヘキサン溶液から無限稀釈法により環陽子のベンゼンからのシフト (p.p.m. 単位) を求めた。また三フッ化酢酸中 5mol% 溶液において測定した。

**MO 計算** --- すべり Hückel MO により計算を行った。MO 計算に用いたパラメータは又賀<sup>10)</sup> が SCFMO に基づいて近い MO を与えるものとして定めた次の値を用いた。

中性分子:  $k_N = 0.5\beta$ ,  $\beta_{CN} = \beta_{NN} = \beta$  (両者共誘起効果は無視)

カチオン:  $k_N^+ = 2.4\beta$ ,  $k_C' = 0.4\beta$ ,  $\beta_{CN} = \beta_{NN} = \beta$   $C'$  は窒素に隣接した炭素

**$\rho_{exp}$  の計算方法** --- (1) 式にて  $\delta$  の代りに環電流効果, 異方性効果などの補正をした  $\delta_{corr}$  を用いれば Schaefer, Schneider<sup>6)</sup> に従って次式が得られる。

$$\delta_{corr} = k\Delta\rho \quad k = 10.7 \text{ p.p.m./electron} \quad (2)$$

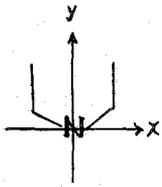
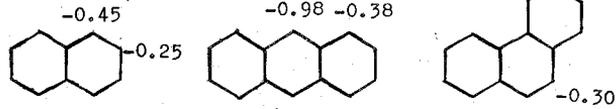
(2) 式から求めた  $\Delta\rho$  から  $\rho_{exp}$  は求められる。ここで  $\delta_{corr}$  は次式により与えられるとした。 $\delta_{corr} = \delta - (\delta' + \delta'' + \delta_{anis.})$  (3)

(i)  $\delta$ : 各環陽子のベンゼンからのシフト値 (p.p.m.)。溶媒効果の補正<sup>5)</sup>は行っていない。

(ii)  $\delta'$ : 窒素の存在によつて電子が窒素に局在化することによる環電流の補正值<sup>11)</sup>。複素環中の窒素に局在化する電子密度はMO計算によればほぼ1.2である。従つてベンゼンの環電流効果を1とすれば窒素が1個の場合は5.8/6, 2個の場合は5.7/6に減少すると考へた。すなわち、ベンゼンの環電流効果を1.5 p.p.m.<sup>6)</sup>とすれば、モノアジンの場合は0.05 p.p.m., グアイジンの場合は0.09 p.p.m.だけ効果を減少する。また、カチオンでは窒素に局在化する電子密度は約1.6である。従つてモノアジン, グアイジンについてそれぞれ0.18 p.p.m.および0.30 p.p.m.だけ減少するとした。これらの補正は窒素の存在する環だけを考へた。(NのScaleの詳細はFig. 1参照)

(iii)  $\delta''$ : 他環の環電流の補正值 (p.p.m.)。すべて実験値<sup>12)</sup>を用いた。ベンゼンと0とした場合の用いた値を次に示す。

(iv)  $\delta_{anis}$ : 窒素の  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移による常磁異方性の補正。



モノアジンの場合窒素のp軌道の方向をy軸に, y軸に直交して分子面に垂直な軸をz軸に, yおよびzの両軸に直交する軸をx軸にとれば, 松岡ら<sup>8)</sup>に従つて常磁性磁気能率  $\mu_x^{para}, \mu_y^{para}, \mu_z^{para}$  は

$$\mu_x^{para} = (eh/2\pi mc)^2 H \sum_n 2/3 \cdot C_{Nn}^{*2} / \Delta E_{l \rightarrow p_n^*} \quad (4)$$

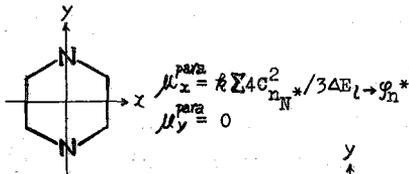
$$\mu_y^{para} = 0 \quad (5)$$

$$\mu_z^{para} = (eh/2\pi mc)^2 H \cdot 1/3 \Delta E_{l \rightarrow \sigma_N^*} \quad (6)$$

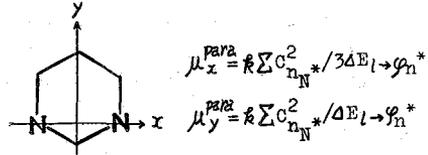
と与えられる。こゝに,  $C_{Nn}^*$  は空軌道のMOの窒素の係数,  $H$  は外部磁場,  $\Delta E_{l \rightarrow p_n^*}$  は  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移エネルギー,  $\Delta E_{l \rightarrow \sigma_N^*}$  は  $\pi \rightarrow \sigma^*$  遷移エネルギーとそれぞれを表わしている。従つて  $\delta_{anis}$  は次式によつて与えられる。<sup>13)</sup>

$$\delta_{anis} = -[\mu_x(3\cos^2\theta_x - 1) + \mu_y(3\cos^2\theta_y - 1) + \mu_z(3\cos^2\theta_z - 1)]/3R^3/H \quad (7)$$

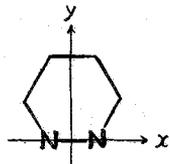
グアイジンの場合には  $\delta_{anis}$  の値は座標軸の選ぶ方によつて全く異なる。それで座標軸は必ず分子軸を含む様に選んだ。それぞれの場合の座標軸および1個の窒素に属する  $\mu^{para}$  を次に示す。



Pyrazine (VI)  
Quinoxaline (IX)



Pyrimidine (VII)



Pyridazine (VIII)

$$\mu_x^{para} = k(C_{41}^2/\Delta E_{l \rightarrow 4} + C_{51}^2/\Delta E_{l \rightarrow 4} + C_{61}^2/\Delta E_{l \rightarrow 6})$$

$$\mu_y^{para} = k(C_{41}^2/\Delta E_{l \rightarrow 4} + C_{51}^2/\Delta E_{l \rightarrow 5} + C_{61}^2/\Delta E_{l \rightarrow 6})/3$$

$$k = (eh/2\pi mc)^2/2$$

(H)

ピリジンでは2個の不対電子間の相互作用を考慮に入れた様な不対電子軌道を用いた。

$$\psi_L = (\psi_1 + \psi_2)/\sqrt{2} \quad (8)$$

$$\psi_R = (\psi_1 - \psi_2)/\sqrt{2} \quad (9)$$

これらの分子の全異性率は各窒素原子の異性率の和とした。また、 $\mu_x^{para}$  は全部の化合物に対して(6)式を用いた。

$\Delta E$  の評価 ---  $n \rightarrow \sigma^*$  遷移 ( $\Delta E_{n \rightarrow \sigma^*}$ ) はアミン類の  $n \rightarrow \sigma^*$  のデータからそのエネルギーを 6eV とした。<sup>14)</sup>  $n \rightarrow \pi^*$  遷移エネルギーの計算に必要な  $\beta$  および不対電子軌道エネルギーは Goodman, Harrell<sup>15)</sup> に従い次の値を用いた。

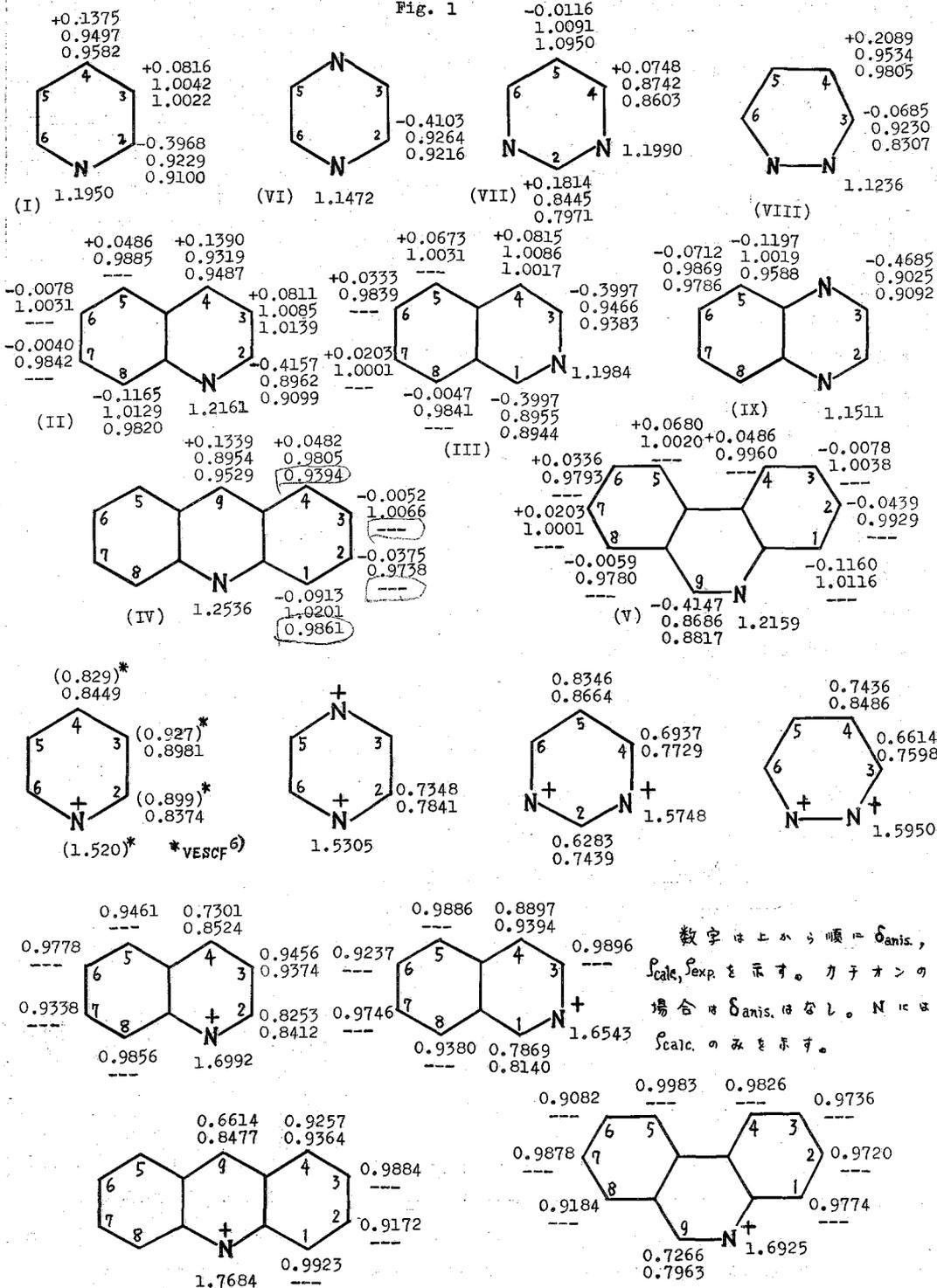
$$\alpha_L = \alpha + 1.05\beta \quad \beta = 2.3\text{eV}; \quad \alpha_L' = \alpha + 1.376\beta \quad (\psi_L); \quad \alpha_L'' = \alpha + 0.724\beta \quad (\psi_R)$$

**結果と考察** --- 得られた  $\delta_{anis}$ ,  $\delta_{calc}$ ,  $\delta_{exp}$  の値を Fig. 1 に示す。  $\delta_{calc}$  と  $\delta_{exp}$  とはかなり一致していると言える。ピリジンの  $\delta_{anis}$  が松岡ら<sup>8)</sup>の結果と異なるのはオニに  $\Delta E_{L \rightarrow \pi^*}$  の値を松岡らは一定としピリジンのオニ  $n \rightarrow \pi^*$  帯のエネルギーに等しいとしているためであり、これは  $\mu_x^{para}$  を過大に評価している。オニに  $\Delta E_{L \rightarrow \sigma^*}$  は 6eV 程度なのでオニ 2, オニ 3  $n \rightarrow \pi^*$  遷移エネルギーと同程度の値と考えられ、 $\mu_x^{para}$  を全く無視することは出来ない筈である。しかしおれおれの場合はこれを過大に評価していると考えられる。(6)式はベンゼンの C-H 結合が主に関与している  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  遷移による  $\mu_x^{para}$  を無視していることになるからである。しかし  $\Delta E_{L \rightarrow \sigma^*}$  は  $\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*}$  よりも相対的に小さいので  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  による寄与を無視してもそれ程近似が悪くなることは考えられない。一般にモノアジンでは窒素原子による異性率は MO の違いにもかかわらず次式でほぼ満足に与えられる。  $\delta_{anis} = (8 - 12\cos^2\theta)/R^3$  (p.p.m.) (10) ただし  $\theta$  は窒素を注目している陽子を結ぶ線と Z 軸のなす角であり、 $R$  (Å) は両原子間の距離である。(10)式の妥当なことは実験結果がよく示している。

アクリジンの 9 位陽子で  $\delta_{calc}$  と  $\delta_{exp}$  の一致がやや悪いのは MO によるかも知れぬが、アントラセンの 9,10 位の陽子のシフト値の異常と関係があると思われる。ピリジンの 6 位の一致が悪いのは不対電子間の相互作用がある場合で  $k_{N+} = 0.5\beta$ ,  $S_{NN} = 1$  としたとき、分子のコンブリレーションを他と同じとした真に原因があるのではないか。二価カチオンについては、実際には陽子の配位は二個でなく  $k_{N+} = 2.4\beta$  よりも小さくとらねばならなかったと考えられる結果を得た。

- 文献** --- (1) G. Fraenkel, R.E. Carter, A. McLachlan, J.H. Richards: J. Am. Chem. Soc., **82**, (2) H. Spiessacke, W.G. Schneider: Tetrahedron Letters, No. 14, 468 (1961). 5846 (1960).  
 (3) A. Veillard, B. Pullman: compt. rend., **253**, 2418 (1961).  
 (4) W. Seiffert, H. Zimmerman, G. Scheibe: Angew. Chem., **74**, 249 (1962).  
 (5) B.P. Dailey, A. Gawer, W.C. Neikam: Discuss. Faraday Soc., **34**, 18 (1962).  
 (6) T. Schaefer, W.G. Schneider: Can. J. Chem., **41**, 966 (1963).  
 (7) J.D. Baldeschwieler, E.W. Randall: Proc. Chem. Soc., 303 (1961).  
 (8) 松岡, 服部, 鈴木, 中川: "分子の電子状態討論会" 東京, 10月 (1961). → ibid., **19**, 231 (1959).  
 (9) J.A. Pople: Proc. Roy. Soc., **A239**, 541, 550 (1957); J. Chem. Phys., **37**, 53, 60 (1962).  
 (10) M. Mataga, K. Nishimoto: Z. Phys. Chem., N.F., **13**, 140 (1957); S. Mataga, N. Mataga: → ibid., **13**, 140 (1957).  
 (11) G.G. Hall, A. Hardisson, L.M. Jackman: Discuss. Faraday Soc., **34**, 15 (1962).  
 (12) J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein: "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance",  
 (13) H.M. McConnell: J. Chem. Phys., **27**, 226 (1957). p. 248 (1959), McGraw-Hill Book Co.  
 (14) E. Tannenbaum, E.M. Coffin, A.J. Harrison: J. Chem. Phys., **21**, 311 (1953).  
 (15) L. Goodman, W. Harrell: ibid., **30**, 1131 (1959).

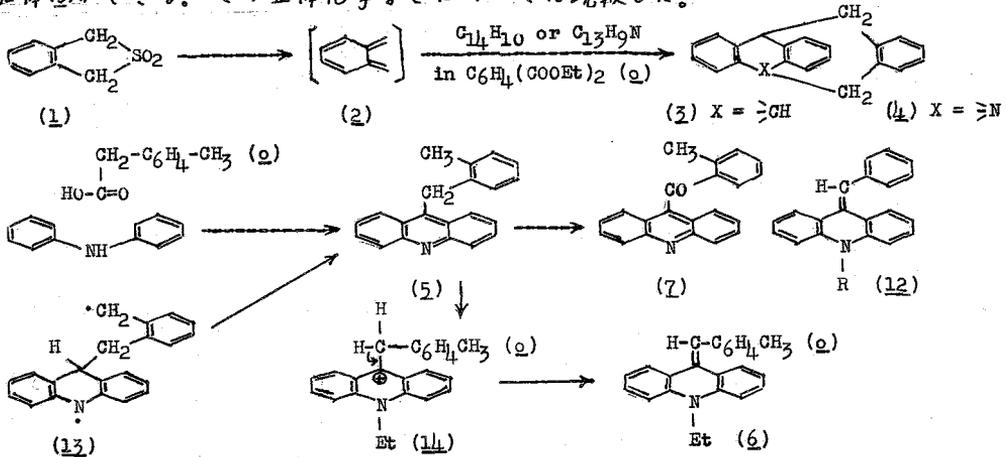
Fig. 1



A6 オルトキシリレンの反応とNMR

京大工 野崎 一, 野依良治, 谷 一英, 矢戸圭一

環状スルホン(1)をアントラセン共存下に熱分解させると, オルトキシリレン(2)を経て付加体(3)ができる。その立体化学などについては既報した。



アクリジンの9,10位はアントラセン同様ラジカルに対する反応性が高いから, アクリジンと2との反応では5の生成が期待される。アクリジンと1との等モル混合物をフタル酸ジエチルに溶かし,  $280 \sim 300^\circ$  に1.5 hr. 加熱した。生成物をアルミナ柱クロマトグラフィーにかけて分別したところ, 表1の6種類の新化合物(5~10)が単離された。期待の5は得られなかった。

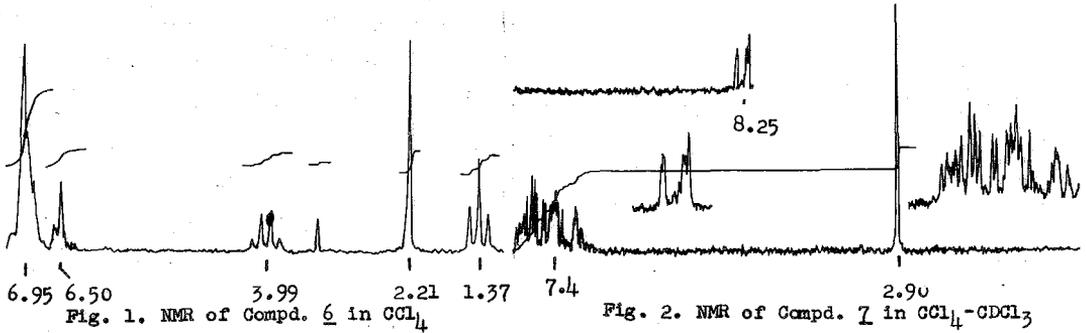
TABLE I. o-XYLYLENE-ACRIDINE REACTION PRODUCTS

Compd. (Yield %)	5 (2)	6 (5)	7 (3)	8 (3)	9 (7)	10 (4)
Formula	$C_{21}H_{17}N$	$C_{23}H_{21}N$	$C_{21}H_{15}NO$	$C_{21}H_{17}N$	$C_{21}H_{13}N$	$C_{29}H_{21}N$
Calcd. C :	89.01	88.70	84.82	89.01	90.29	90.83
H :	6.05	6.80	5.09	6.05	4.69	5.52
Found C :	88.73	88.80	85.26	88.98	90.23	90.81
H :	6.16	6.71	5.44	6.27	4.70	5.77
M.p. °C	167-9	115-7	200-1	194-5	223-4	238-40
UV (EtOH)	245s4.77	232/4.75	252/5.09	271s4.12	223/4.79	321s4.66
mp/log ε	252/5.16	294/4.11	296/3.50	276s4.23	243/4.79	327s4.60
s: shoulder	343/3.84	386/4.05	327s3.52	290/4.30	256/4.71	343/4.31
	352s3.89		344s3.82	340/3.65	266s4.37	268s4.21
	370/3.84		361/4.03		275s4.33	360/3.47
	386/3.63		382s3.69		290s4.46	293s4.41
					301/4.65	428/3.81
					313/4.78	317/4.79
IR (nujol) $cm^{-1}$	No 860		1660	3360		

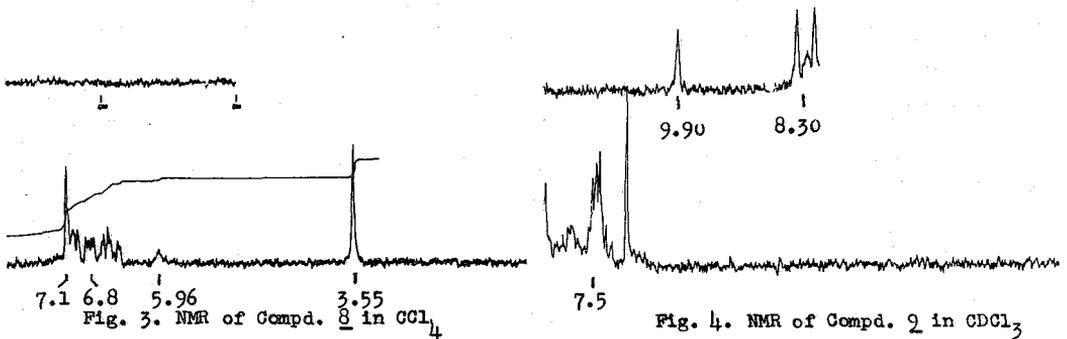
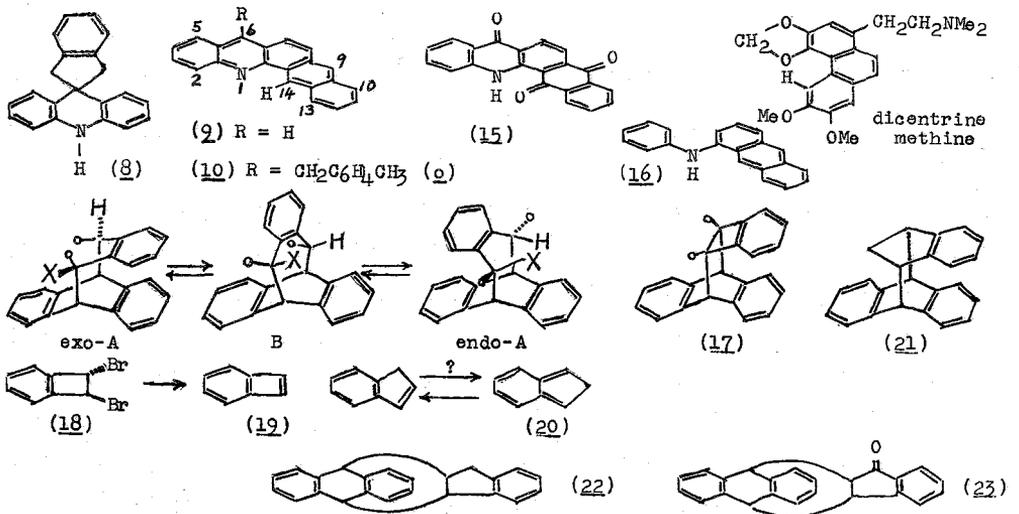
5の構造は, UV, IR, 元素分析値から5式と推定した。オルトトリル酢酸とジフェニルアミンとを塩化亜鉛共存下に $180 \sim 200^\circ$  に加熱縮合せ, 収率15%で同一物を得, 混融, IRによって同定した。5は中間体13が水素の移動を起こしてできたものであろう。

5についてはオ1図のNMRによってエチル基の存在を推定し, 5式を手えた。12の製

取<sub>5</sub>に依りて別途合成した標品とくらべて同定した(IR, 混融)。エチル基は溶媒からきたもので、おそらくエチル陽イオンとして導入され、14を<sub>5</sub>を通して<sub>6</sub>に<sub>5</sub>なるのであるj。



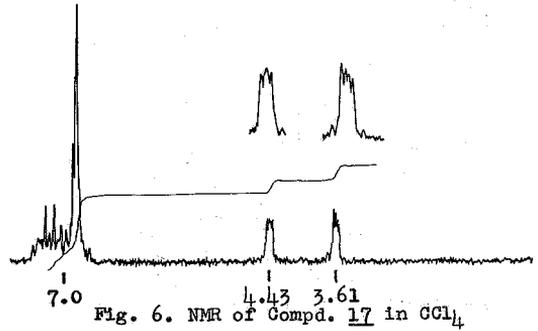
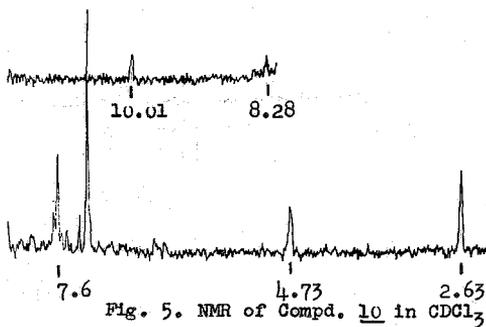
つぎに<sub>5</sub>はIR, UVおよびオ<sub>2</sub>個のNMRからこの構造式を推定した。<sub>5</sub>をニ酸化ゼレンで酸化し標品を作ったと<sub>5</sub>同一物であった(混融, IR)。



8にはUV, IR, 才3個のNMRおよび元素分析値から8式と予えている。また別途合成はできていない。

9は可視域にも吸収をもっていて、才4個のNMRには脂肪族プロトンの吸収がない。ふたつの芳香族プロトンよりずつと低磁場域, 9.90 ppmにプロトン1個分の強度をもつ単一線がある。9式を想定し, この特異なプロトンはアクリジン窒素に近い14位水素であろうと考えた。実際既知の15式トリオンと亜鉛ホととも蒸留(500~570°)したところ, 9が得られ, 混融, IR等によって同定した。

10のUVは9に酷似しているが, すべてのピークの波長μmが深色移動している。才5個のNMRは芳香環メチル, およびメチレンの存在を示す。5の生成に鑑み, 10式を推定,



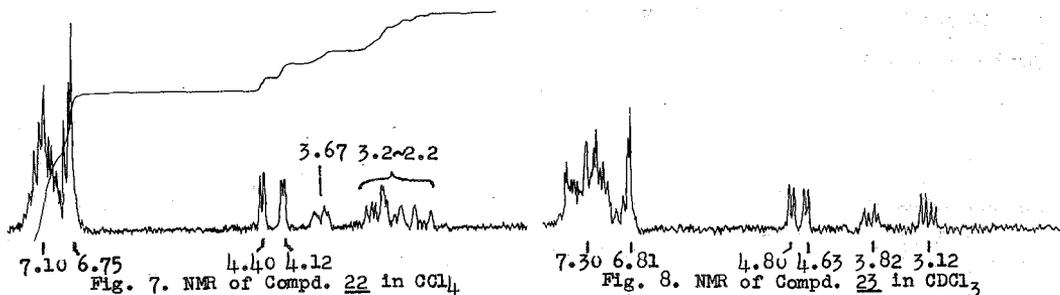
別途合成を行なった。まず16を作り, オルトトリル酢酸と縮合させたところ, ごく低收率ではあるが, 10と同一物<sup>①</sup>が得られた(混融, IR)。なお才5個にも10.01 ppmにプロトン1個分の単一線<sup>②</sup>あり, 同様14位水素に帰属される。Varianのカタログ<sup>③</sup>でもこれほど低磁場域に芳香族プロトンが観測された例はなく, ただ dicentrine methine の指示核水素が 8.52 ppm に吸収をもつのもっとも顕著なものである。

つぎに炭化水素(3)の関連体の合成について述べる。<sup>④</sup>既報の通り, 3およびそのモノ置換体の配座は図示のように exo-A, endo-A および B の3通りある。3は室温の溶液中では2つのA型配座の間を速やかに往復しており, B型配座はその遷移状態である。エネルギー障壁は J.D. Roberts, J. H. Westheimer の計算<sup>⑤</sup>から約 10 kcal 程度と考えられる。X<sup>⑥</sup>のさば, 置換基Eと, exo-A型が安定配座になるらしい(才1回本会講演)。

3の内側水素を2つ取り除いた形の17では, 新しい結合のためむしろ中央のベンゼン環の左右反転は不可能となり, 一方に倒れたまま固定されている。17式化合物の合成を行ないこれに成功した。Cavaらも同じ炭化水素の合成を報告している<sup>⑦</sup>。しかしこれはまた18の脱臭素をアントラセン共存下, 鉄粉の水懸濁液の作用で行なっても, ベンゾシクロブタジエン(19)を至て, 17が生じることを見出している。才6個のNMRは17の構造を支持する。

またインデンは無水マレイン酸との Diels-Alder 反応で20式のインデンに一旦変化してから反応するという考え<sup>⑧</sup>がある。20はオルトキシリレン(2)の誘導体とみることも<sup>⑨</sup>

できるので、インデンとアントラセンとの反応においては、21式付加体の生成が予想される。この付加体はすでに報告されて<sup>13)</sup>いて、22式を<sup>13)</sup>示されている。しかし、文献の記載だけでは21式の可能性を否定できない。付加体を実際に合成し、またそのメチレン基を酸化して新化合物(23)に導いた。NMR(才7, 8 図)から付加体に21式を示すのは不都合で、22式が正しいことがわかった。インデンのDiels-Alder反応は必ずしもインデンを経由するものでないという説<sup>14)</sup>があり、本研究は後者を支持するものである。



なお、17のUVは3のUVによく類似しており、3の安定配座は2種のA型配座であると推論はFrank-Condon原理によつて支持されることがわかった。

本研究のNMRスペクトルはいずれも塩野義製薬研究所でVarian A-60を使ってとって頂いた。通和夫氏はじめ物理化学研究室の方々、御高配頂いた谷田博氏に厚く感謝する。

### 3) 用 文 献

- (1) K. Sisido, Y. Udô and H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **26**, 584 (1961); K. Sisido, R. Noyori and H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3562 (1962).
- (2) A. L. J. Beckwith and W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1001 (1957); W. A. Waters and D. H. Watson, *J. Chem. Soc.* 253 (1957).
- (3) K. Sisido, K. Tani and H. Nozaki, *Tetrahedron* in press.
- (4) A. Bernthsen, *Ann.* **224**, 1 (1884); Ng. Ph. Buu-Hoi and J. Lecoq, *Rec. Trav. Chim.* **64**, 250 (1945).
- (5) H. Decker and T. Hock, *Ber.* **37**, 1564 (1904).
- (6) F. Ullmann and P. Ochsner, *Ann.* **381**, 1 (1911).
- (7) N. S. Bhacca, L. F. Johnson and J. N. Shoolery, *NMR Spectra Catalog*, Varian Associates, 1962. See Spectra No. 295 and 348.
- (8) K. Sisido, R. Noyori, N. Kôzaki and H. Nozaki, *Tetrahedron* **19**, 1185 (1963).
- (9) F. H. Westheimer in M. S. Newman ed., *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1956, p.535.
- (10) M. P. Cava and R. Pohlke, *J. Org. Chem.* **28**, 1012 (1963).
- (11) K. Alder, F. Pascher and H. Vagt, *Ber.* **75**, 1501 (1942).
- (12) K. Alder and M. Fremery, *Tetrahedron* **11**, 190 (1961).
- (13) E. Maneli, A. Pancotto and V. Crestani, *Gazz. chim. ital.* **67**, 669 (1937).
- (14) J. A. Berson and J. W. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3406 (1962).

## A7 NMRによる石炭ピリジン抽出物の構造に関する研究

(北大工) 武谷應、伊藤光臣、鈴木章、横山晋

## 1 緒言

最近、分析機器の目覚ましい発達に伴う石炭化学への貢献は著しいものがある。特に核磁気共鳴吸収が石炭の化学構造研究の手段として応用せられており、これ迄の化学的方法<sup>1)</sup>、及び物理的方法<sup>2)</sup>の構造解析と合わせて石炭及び石炭類似物質の化学的構造がより具体的に解明されてきた。

高分解能NMRに関しては試料が液体或は溶液の状態でのみ測定可能のため、石炭自体の構造研究には困難がある。此のためにBrown等<sup>3)</sup>は石炭の真空蒸留<sup>4)</sup>の抽出物、急速加熱生成物<sup>5)</sup>について、Oth等は石炭のベンゼン抽出物等の試料について研究を行なっている。

著者等は石炭の化学構造研究を目的とし、その第一段階として、石炭の各種の溶媒による抽出を行ない、その中で抽出収量の高いピリジンを溶媒として、その抽出物の化学的性状について調べて来た。今回は更に高分解能NMRを用いて石炭化度の異なる各種ピリジン抽出物の化学構造について研究を行なった。

## 2 実験

表1 石炭及び抽出物の分析値

(d.a.f)

## 2.1 ピリジン抽出物の試料調製

用いた試料は石炭化度の異なる(C%; 70.25~84.00 d.a.f) 北海道炭の代表的試料を選び、ソックスレー抽出器を用いて常法により抽出を行った。抽出後、抽出溶剤を留去し、抽出物は五酸化リン上で1mmHg減圧下、80°Cで一晝夜乾燥を行なった。

原炭及びピリジン抽出物の元素分析値、OH基含量、抽出収量の測定結果を両者の比較のために示すと表1表の如くなる。

2.2 NMR測定試料の調製 上記各抽出物のNMR測定のため、溶剤として重水素ピリジン(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N 純度98%以上)を用いて約20wt%の溶液を調製し、内部標準物質としてテトラメチルシランを約0.4%加えて試料に供した。

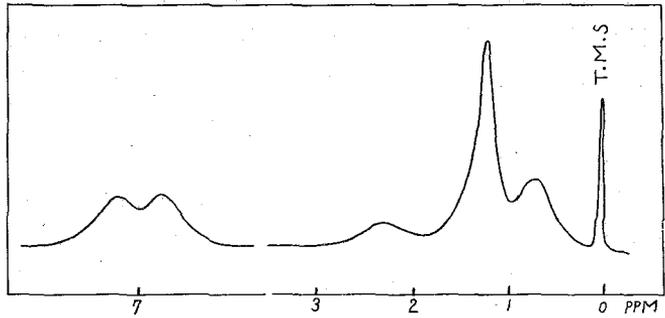
測定装置は日本電子製60Mc、H-R-60型NMRスペクトロメーターを用いた。

## 3 実験結果

表1図に代表的な抽出物のNMRスペクトルを示す。これらの各スペクトルの化学シフトは各抽出物とも同位置であるが、各スペクトルの相対強度は抽出物によって異なっている。化学シフトはテトラメチルシランを基準として7.0ppm近辺に芳香族プロトン

の吸収。更にこの位置には溶媒として用いた重水素ピリジン中に含まれる普通ピリジンのプロトンの吸収スペクトルが重なって現われている。2.3 ppm 近辺に抽出物構造中の芳香族側鎖の $\alpha$ 位脂肪族プロトンのスペクトル、又 1.2 ppm 及び 0.85 ppm に $\beta$ プロトン以外の脂肪族プロトンのスペクトルが最大吸収として現われている。0.85 ppm の吸収スペクトルは末端メチル基プロトンによるスペクトルと考えられる。

一般に各種プロトンの共鳴スペクトル強度は、そのプロトンの含量に比例することがわかっている。此の場合にも重水素ピリジンを溶媒とした場合のプロトン含量とその面積強度の関係を、標準物質としてエチルベンゼン、テトラリンその他を用いて確認を行なった。その結果抽出物構造中の各種プロトンの含



オ1図 抽出物のNMRスペクトル

量をスペクトルの面積強度より測定した。但し芳香族プロトンの吸収については、溶媒中の普通ピリジンのプロトン吸収スペクトルの補正を行なった。又フェノール性OH基プロトンは、溶媒としてピリジンを用いた場合には、化学シフトがテトラメチルシランより7.0 ppm 以上の低磁場の方向に現われることが確認されている。併し石炭のピリジン抽出物はOH基プロトン含量が著しく低く、比較的OH基含量の高い宍谷炭ピリジン抽出物にありて之を観察することが出来なかつた。オ2表は各ピリジン抽出物の各種プロトン分布を表わしたものである。又比較のため赤外線吸収スペクトルの、芳香族CH伸縮振動及び脂肪族CH伸縮振動の吸収強度より計算した含量割合を同じ表に掲げた。

オ2表 抽出物の各種プロトン分布

ピリジン抽出物		夕張炭	太平洋炭	住吉炭	宍谷炭
各種プロトン	H <sub>a</sub> /H	0.151	0.053	0.064	0.105
	H <sub>b</sub> /H	0.224	0.183	0.195	0.191
	H <sub>c</sub> /H	0.625	0.764	0.741	0.704
H <sub>ar</sub> / H <sub>al</sub>	NMR	0.18	0.06	0.07	0.12
	I R	0.10	0.04	0.04	0.07

\* OH基水素を除外した全水素に対する割合。

#### 4 考 察

研究の対象として用いた石炭ピリジン抽出物試料は、原炭よりの抽出収量が17~19%で、石炭構造を近似的に現わし得るものと考えられる。此のことは抽出物の赤外線吸収スペクトルを原炭と比較しても2950 cm<sup>-1</sup>近辺の脂肪族CH伸縮振動の吸収強度が稍々増加してゐる以外は非常に良く類似してゐることからも妥當と考えられる。この臭0th等が比較的抽出収量の少ないベンゼン抽出物を対象としているのと相違するものである。

赤外線吸収スペクトルによる各抽出物の芳香族水素に対する脂肪族水素の割合が、NMRより得た結果と略一致する。これは両者がまったく異なつた方法によつて得た結果

# A7

と考えると良好な一致と云い得る。しかもNMR測定結果が假定を含まない、その結果の信頼性を高めるものである。

4.1 構造パラメーター NMR測定結果より得た各種プロトンの含量割合を元素分析値と併用して、各抽出物の平均単位構造の解析を、Brown等により導き出された構造パラメーター、芳香族性  $f_a$ 、芳香族縮合度  $H_{ar}/C_{ar}$  (芳香族炭素数に対する芳香族環の水素置換可能な数の割合)、芳香族環の置換程度  $\delta$  (芳香族環の置換可能な数に対して実際置換してある割合) によって行なってみた。又NMRより脂肪族構造の水素分布から、脂肪族側鎖の長さを表わす構造パラメーターを次式により新たに設定した。

$$\frac{H_0}{H_\alpha} = \frac{H_0/H}{H_\alpha/H}$$

これらの構造パラメーターを用いるには、ピリジン抽出物構造について次の假定が成立つものとする。1) 構造中のN,Sを無視する。2) 全酸素は直接芳香族環に付き、且つフェニルエーテル型は存在しない。即ち大部分の酸素はフェニル性OH基、或はキノイド構造として存在する。3) 芳香族構造にはデフェニル構造、及びデフェニルメタン構造 (c1ccc(cc1)-c2ccccc2, c1ccc(cc1)Cc2ccccc2) は存在しない。4) 芳香族環に対して  $\alpha$  位脂肪族炭素に付く水素の平均数 ( $X$ )、及び同じく  $\beta$  位以上の各炭素についてある水素の平均数 ( $Y$ ) をいづれも2とする。

假定1はN,S元素含量より考え、これを無視しても大きな誤りはない。假定2は、これらの抽出物の原炭含酸素基 (OH, C=O, COOH, C-O-C等) 分布は、フェニル性OH基及びカルボニル基酸素が全酸素の60%以上をしめしている。併しエーテル結合等の不活性含酸素基が可成り存在することも考えられ、この点に検討をしなければならぬ。假定3に關するピリジン抽出物構造については殆ど資料は得られていないが、デフェニルメタン構造はメチレンプロトンのNMRスペクトルの化学シフトが芳香族環に対して  $\alpha$  位プロトンのスペクトル位置より低磁場に現われることが期待される。併し各抽出物NMRスペクトルには、この位置近辺には吸収が認められぬ。假定4は、Brown等により最も可能性ある値として用いらる  $X=Y=2$  を本研究についても選んだが、対象試料の相違及び石炭構造中、脂環部分が重要な要素をなしている報告もあり、NMR Broad line法による脂肪族構造のCH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>の各種水素分布から抽出物についてのX,Y値の決定に期待している。故に上の假定中には未解決の点もあるが、ピリジン抽出物構造のオー近似構造解析としては充分に採用し得るものと考えられた。

次の表に各抽出物の構造パラメーター、 $f_a$  (芳香族性)、 $\delta$  (芳香族環の置換程度)、 $H_{ar}/C_{ar}$  (芳香族縮合度)、 $H_0/H_\alpha$  (脂肪族側鎖の長さ指数) の計算結果を示す。

4.2 石炭化度の変化による各抽出物の構造パラメーター 石炭化度の変化による各抽出物の構造は均一化された傾向があることは指摘さ

次の表 抽出物の構造パラメーター及び平均単位構造

ピリジン抽出物	夕張炭	太平洋炭	住吉炭	宗谷炭
$f_a$	0.61	0.50	0.53	0.55
$\delta$	0.58	0.79	0.79	0.71
$H_{ar}/C_{ar}$	0.54	0.55	0.58	0.66
$H_0/H_\alpha$	2.9	4.2	3.8	3.7
芳香族縮合環数	6	6	5-6	4
脂肪族側鎖の長さ	4	5	5	5

5) 本研究に於ても石炭及びこれ等の抽出物の元素分析値から同様なことが見られる。NMRより抽出物の構造パラメータに原炭試料の相違による構造変化が変われてみる。faは太平洋炭抽出物のC% 80.1で最低の0.50となり、その前段のC%では増加する傾向がある。又これは原炭のKreuzlerの構造解析による芳香族性結果と近い値である。H<sub>au</sub>/C<sub>ar</sub>はC%増加により次第に減少を示す。これは縮合多環芳香族構造に進むものである。又脂肪族側鎖の長さはC% 80では殆ど変化はないが、夕張炭抽出物では側鎖脂肪族は短くなつてゐる。

4.3 構造パラメータからの各ピリジン抽出物の平均単位構造について 各構造パラメータ指数から、抽出物の平均単位構造を具体的な形として見たために、オ4表は各種モデル芳香族縮合環のH<sub>au</sub>/C<sub>ar</sub>の値を掲げた。これより夕張炭抽出物の平均縮合芳香族環数は約6環程度から構成されてゐることになる。更にこれらの芳香族環に対して、脂肪族、含酸素基の置換構造は置換可能位置の約6割程度、即ちデベンソピレン型の6環構造を考えた場合約7ヶ所で置換されてゐる。その内脂肪族側鎖構造は、H<sub>o</sub>/H<sub>a</sub>指数に1を加えた整数値を取り、約4ヶ程度の炭素数から構成されてゐる。

同様太平洋炭抽出物の平均芳香族環数は約6環、住吉炭抽出物は5~6環、宇谷抽出物は4環程度から構成してあり、原炭のC%増加につれて高次縮合多環構造に変化して行く。置換構造は置換可能数の内約7~8割をしめ、その内脂肪族側鎖の炭素数はいつれし約5ヶ程度である。

太平洋炭抽出物の水素含量が、他抽出物と比較して特に多いことは興味があるが、化学構造の芳香族環には大差はないが、脂肪族構造が他のものより可成多いことがわかつた。

これは太平洋炭の水素添加生成油性状の研究結果と一致してゐる。

以上本研究は石炭化学構造研究の一環として、ピリジン抽出物について高分解能NMR法により新たに構造解析を行い、オー近似構造を提示し大方の批判を乞ふ次第である。

#### 文 献

- 1) 例之は D.W. van Kreuzler, "Coal", pp 155~305 Elsevier Pub., Amsterdam (1961)
- 2) 同上 pp 309-426
- 3) J.K. Brown, W.R. Ladner and N. Sheppard, Fuel, 39, 79 (1960), 39, 87 (1960)
- 4) J.F.M. Oth and H. Tschamler, Brennstoff-Chem., 42, 378 (1961)
- 5) 武谷 又郷, 牧野 眞壁, 工化誌 61, No. 2, 206 (1958)
- 6) 池上 氏(東北大)の私信。(未発表), 7) 武谷, 牧野, 横山, 日化会14年会, 東京(1961)
- 8) J.F.M. Oth, H. Tschamler, Brennstoff-Chem., 43, 177 (1962)
- 9) J.F.M. Oth, H. Tschamler, The Fifth International Conference on Coal Science. 10) 長井 弘, 博士論文。

A8

A8 マレイソ酸ヒドラジドの陽子磁気共鳴

(名大理) 伏橋修 久保昌二  
(佐賀大文理) 真島光雄

[目的]

maleic hydrazide 分子には図1に示される 三つの構造が考えられる。真島<sup>1)</sup>は赤外吸収スペクトル(岩塩領域)の測定により maleic hydrazide 分子は結晶中において 図1のIIの構造をとっていると結論している。又 Miller 等<sup>2)</sup>が maleic hydrazide およびその誘導体の水溶液の紫外吸収スペクトルを観測して得た結論は真島の結論と一致している。

もしこのような対称性の低い構造が正しいならば  $-CH=CH-$  の二つの水素原子はそれぞれ磁氣的に異なった環境にあり 陽子磁気共鳴によってIやIIIとはっきり区別できるはずである。

本実験は真島や Miller 等の結論をさらに NMR によって検討する目的で行った。帰属と考察を完全にするために 1-methyl-3-oxy-pyridazine-(6) の陽子磁気共鳴スペクトルをも観測した。

[方法]

測定した maleic hydrazide と 1-methyl-3-oxy-pyridazine-(6) は文献<sup>1,3,4)</sup>に従って合成した化合物で分解点および融点は文献記載と一致した。maleic hydrazide は 11.3% dimethylsulfoxide 溶液にし、1-methyl-3-oxy-pyridazine-(6) は 8.4% dimethylsulfoxide 溶液にして それらの NMR スペクトルを室温(22°C)で日本電子 JNM-3NMR spectrometer (60 Mc) で記録した。dimethylsulfoxide 溶液は吸湿性であるため試料を作る時特に注意した。化学シフトは内部標準にしたテトラメチルシランを基準にして p.p.m. 単位で求めた。

[帰属]

maleic hydrazide および 1-methyl-3-oxy-pyridazine-(6) 中の水素原子に図2. のように番号をつける。図3. の(C)に示された 1-methyl-3-oxy-pyridazine-(6) の陽子磁気共鳴スペクトルは  $-3.49$  p.p.m. に  $N-CH_3$  に帰属さ

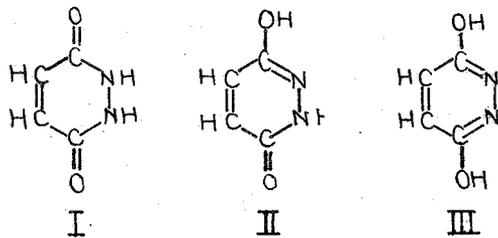


図 1.

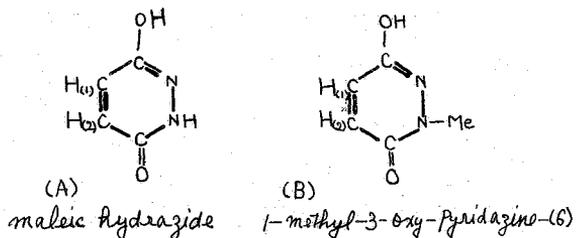


図 2.

ける一本の吸収線と $-6.99$  p.p.m. を中心とした4本の吸収線が、 $\text{O-H}$  に帰属する振動は $-11.06$  p.p.m. の吸収線よりなる。4本に分れた吸収線は考察で述べるように $\text{H}_1$ と $\text{H}_2$ が磁氣的に同等でないために2本に分れ、さらに $\text{H}_1$ と $\text{H}_2$ の spin-spin coupling により各々がさらに2本に分れたものである。スピン結合定数は $9.8$  o.p.s. である。

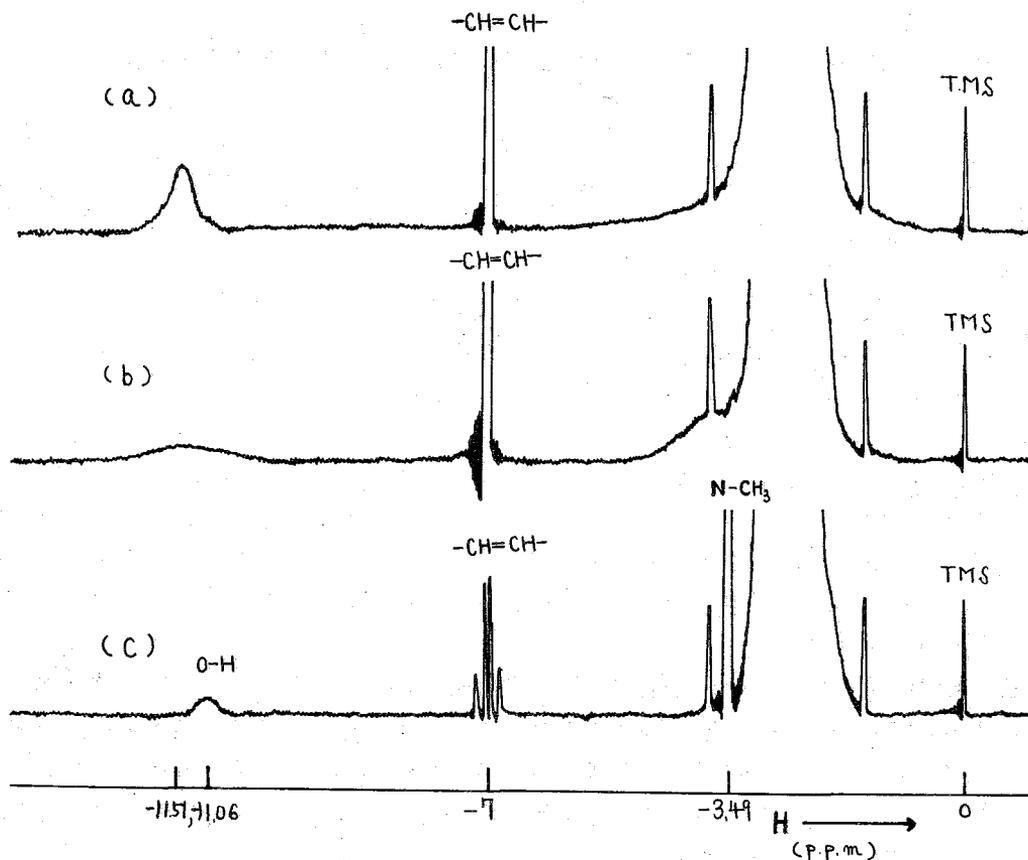


図3. (a) maleic hydrazide の 11.3% dimethylsulfoxide 溶液を作った直後に観測した陽子磁気共鳴スペクトル。(b), (a) の試料を6日後に観測した陽子磁気共鳴スペクトル。(c) 8.4% dimethylsulfoxide 溶液の 1-methyl-3-oxy-pyridazine-(b)陽子磁気共鳴スペクトル。

dimethylsulfoxide 溶液にした直後に観測した maleic hydrazide のスペクトルを図2の(a)に示した。 $-7.0$  p.p.m. の吸収線は 1-methyl-3-oxy-pyridazine-(b)のスペクトルの帰属と比較して $-\text{CH}=\text{CH}-$  に帰属出来る。この吸収線が1本であることは maleic hydrazide における $\text{H}_1$ と $\text{H}_2$ が磁氣的に等しい環境にあることを示す。又 $-11.5$  p.p.m. の振動した吸収線は $\text{H}_1$ と $\text{H}_2$ 以外の二つの水素原子によるものである。

図2の(b)のスペクトルは(a)の試料を6日後に観測したものである。このスペクトルでは $-11.5$  p.p.m. の吸収線が小さくなり、新しく $-1.46$  p.p.m. に吸収線が見られる。この試料

原  
籍  
の  
っ

に水を加えて観測すると新しい吸収線は強くなり その位置は水の量が増すにしたがって低磁場側に移る。それゆえ新しく現れた吸収線は溶媒が空気中の水分を吸収したてによるもので 溶媒中の水の量が増すにしたがって  $-11.5/ppm$  の吸収線に隣りしていた水素が解離したものと考えられる。

【結果と考察】

測定して得た化学シフトおよびスピン結合定数の値を第1表にまとめた。

第1表

	N-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>a</sub> =CH <sub>b</sub>	OH	J <sub>H<sub>a</sub>H<sub>b</sub></sub>
maleic hydrazide		-7.01	(-11.51)	
1-methyl-3-oxy-pyridazine-(6)	-3.49	-6.88, -7.11	-11.06	9.8 c.p.s.

1-methyl-3-oxy-pyridazine-(6)のH<sub>a</sub>とH<sub>b</sub>の化学シフトは0.23 ppm 分けていて その中心は maleic hydrazide のH<sub>a</sub>およびH<sub>b</sub>による1本の吸収線と一致している。このことから 1-methyl-3-oxy-pyridazine-(6)における -CH<sub>a</sub>=CH<sub>b</sub> の化学シフトがH<sub>a</sub>とH<sub>b</sub>に分かれたのは 1個の水素原子にメチル基が付いたため(図2の(B)のように >C=O および >C=N- の二重結合が固定されたためと考えられる。それゆえメチル基によって H<sub>a</sub>およびH<sub>b</sub>がそれぞれ結合している炭素原子に生ずる電子状態の差異は小さいものと考えられる。>C=O および >C=N- 二重結合の磁気異方性はいつでも H<sub>a</sub> の化学シフトを高磁場側に H<sub>b</sub> の場合は低磁場側にシフトす。

図3の(A)に示した -CH<sub>a</sub>=CH<sub>b</sub>による1本の吸収線と  $-11.5/ppm$  の抜った吸収線よりなる maleic hydrazide の陽子磁気共鳴スペクトルは 真島や Miller 等が推定した図1のIIに示される固定した構造では説明出来ない。しかし 図1のIの構造であるとするば 前述の考察より 二つの >C=O 二重結合の磁気異方性によって -CH<sub>a</sub>=CH<sub>b</sub> の吸収線は 1-methyl-3-oxy-pyridazine-(6)の -CH<sub>a</sub>=CH<sub>b</sub> による4本の吸収線の中心より低磁場側にシフトすることになる。又図1のIIIの構造を考えれば 二つの >C=N- 二重結合の磁気異方性のために、これとは逆に高磁場側にシフトする。したがって、図1のI,II,IIIの構造はいずれも固定した構造として考えると maleic hydrazide のスペクトルを説明出来ない。

図4に示すように2個の水素原子が互いに隣り合う酸素原子と窒素原子の間を移り変っているとするば >C=O および >C=N の二重結合はそれぞれ隣りの >C-N および >C-O- 結合に移り固定された状態ではなくなり、

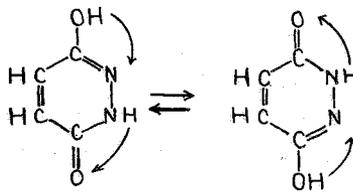


図4

-CH<sub>a</sub>=CH<sub>b</sub>の吸収線が1本で、1-methyl-3-oxy-pyridazine-(6)の -CH<sub>a</sub>=CH<sub>b</sub> による4本の吸収線の中心に一致することが説明される。又、水素原子が酸素原子と窒素

原子の間を移り変ることにより  $-11.5$  p.p.m. の吸収線が O-H による吸収線と N-H の吸収線の間現れたため 1-methyl-3-oxo-pyridazine-(6) の OH による吸収線より大きく低磁場側にシフトされたという説明が可能になる。

以上の考察より 溶液中における maleic hydrazide 分子の構造は 同分子中の 2 個の水素原子が酸素原子および窒素原子に固定されることなく 互等の原子間を移り変っていると結論される。

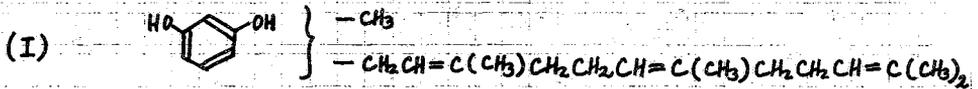
#### 文献

- 1) 真島, 日化, 83, 981(1962).
- 2) Miller, White, Can. J. Chem., 34, 1510(1956).
- 3) Feuer, White, Wyman, J. Am. Chem. Soc., 80, 3790(1958).
- 4) Eichenberger, Staehelin, Druey, Helv. Chem. Acta, 37, 837(1954)

# A9 Grifolinの空間配列とNMR

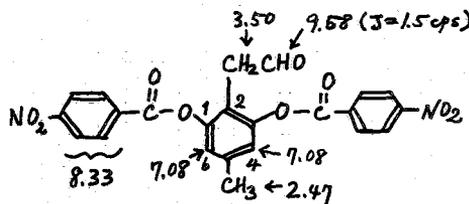
名古屋大学理学部 後藤俊夫

Grifolin は平田, 中西<sup>1)</sup> に よつて白マイタケ *Grifola confluens* から得られる抗菌性物質である。我々<sup>2)</sup> は先にこの物質が  $C_{22}H_{32}O_2$  の分子式を持ち、(I) 式の構造をもつことを化学的に示したが、今回、その置換基の位置、および側鎖の立体配置を NMR から推定しをて報告する。なお、この化合物やその di-*p*-nitrobenzoyl 誘導体とは一見、各種の自由な Conformation をとり得るようには考えられ、実際、NMR の結果を説明するにためには、ある固定された Conformation を考えなければならぬことがわかった。



Grifolin di-*p*-nitrobenzoate のオゾン分解で得られる  $C_{23}H_{16}O_9N_2$  の物質はその NMR から 5-methyl-1,3-bis-(*p*-nitrobenzoyloxy)phenyl-2-acetaldehyde であることを決定した。

2個の aromatic H の signal は singlet であるからベンゼン環に対称的に結合して112個になり、4,6-位と推定できる。メチル基が5位に2個あることは、その signal (2.42 ppm) を orcinol di-*p*-nitrobenzoate (2.43) と methylphloroglucinol tri-*p*-nitrobenzoate (2.15 ppm) と比較して決定した。



この場合、*p*-nitrobenzoyl 基が *o*-メチル基よりも *m*-メチル基を強く deshield するのは *p*-nitrobenzoyl 基の anisotropic 効果により説明することができる。すなわち、*p*-nitrobenzoyl 基のベンゼン環とカルボキシル基は共鳴によって同一平面上にあり、カルボキシル基と Grifolin のベンゼン環とは立体障害によりほぼ直角の平面をなしていると考えられる。すなわち、*p*-nitrobenzoyl 基のベンゼン環は Grifolin のベンゼン環に対して直角の Conformation を優先的にとる。この *p*-nitrobenzoyl 基のベンゼン環の anisotropy を考えると、*o*-メチル基の水素原子はほとんど影響を受けない位置にあり (図1参照)、*m*-メチル基は paramagnetic な場所にある。オルト位の水素原子はメチル基よりより接近したため paramagnetic な影響をうける。

以上のことから Grifolin は (II) 式で示される。

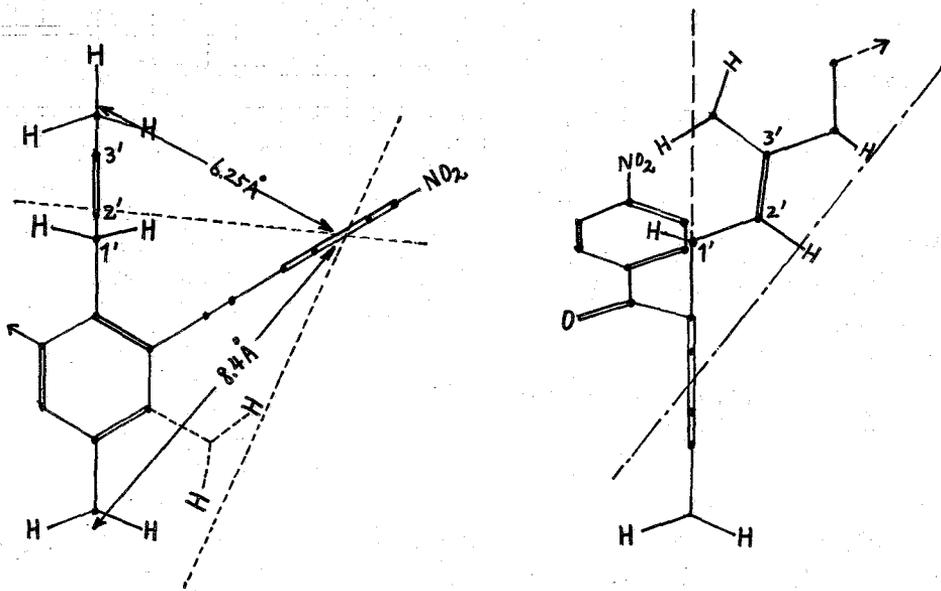
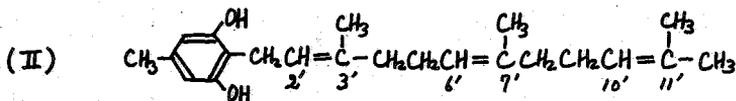
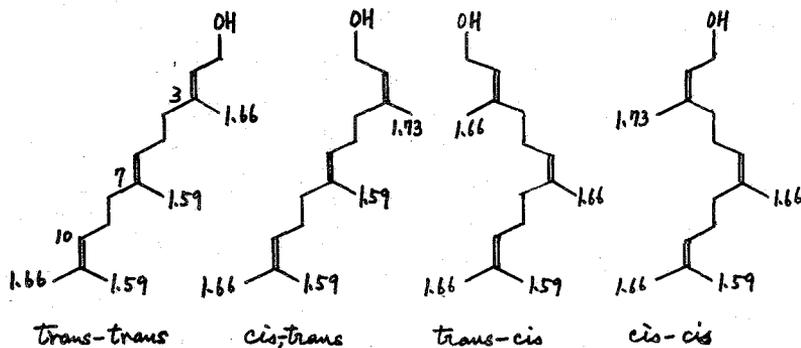


図1 Grifolin p-nitrobenzoate の最も安定な空間配列

farnesyl 側鎖の二重結合の立体配置がトランス-トランスであることを次のように決定した。

(a) 6',7'-二重結合。

Bates<sup>3)</sup> は 4 種の farnesol の立体異性体を分離し、そのメチル基の chem. shift を次のように決めた。Grifolin の 3' のメチル基はベンゼン環のその farnesol の場合と



異なる環境にあるが、その他のメチル基はほとんど変わらないと考えられる。Grifolin は 1.55 (6H) と 1.63 ppm (3H) に 3 個のメチル基に相当する signal を示すから、6',7'-

二重結合は farnesol との比較により トランスであることが推定できる。

(b) 2',3'-二重結合

残りの 1.77 ppm の signal は C<sub>3</sub>' のメチル基に付する。この場合、測定溶媒を重クロロホルムから 1:2 重クロロホルム-ベンゼンの混合溶媒に代えると、他のメチル基やメレン基のシグナルはほとんど変わらないのに対して、C<sub>3</sub>' のメチル基のシグナルが 0.1 ppm 高域へ入ってくる。これはこの signal が最初に入る Grifolin のベンゼン環の常磁性の影響を受けていることを示している。これは 2'-二重結合がトランスである場合を可

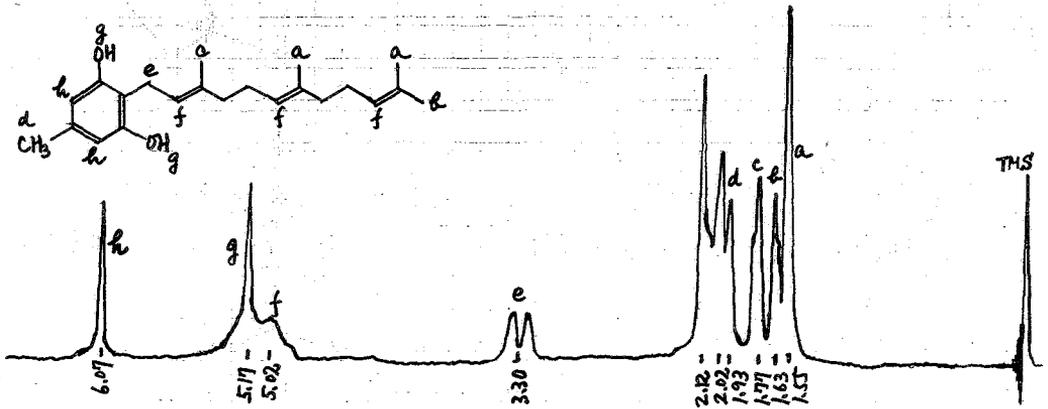


図2 Grifolin の NMR (CDCl<sub>3</sub>)

	h	g	f	e	d	c	b	a		
CDCl <sub>3</sub> 中	6.09	5.17	5.02	3.30	2.12	2.02	1.93	1.77	1.63	1.55
CDCl <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1:2) 中	5.92	4.55	5.12	3.33	2.05	1.96	2.02	1.67	1.67	1.53

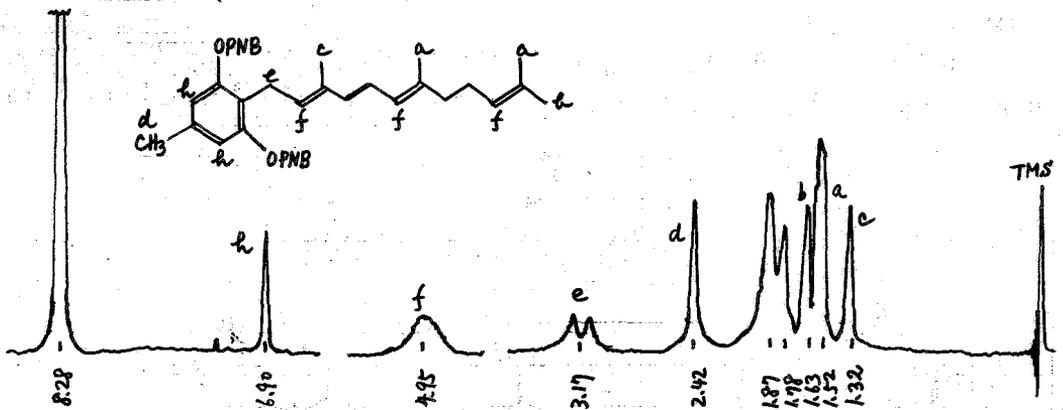


図3 Grifolin di-p-nitrobenzoate の NMR (CDCl<sub>3</sub>)

	PNB	h	f	e	d	b	a	c		
CDCl <sub>3</sub> 中	8.28	6.90	4.95	3.17	2.42	1.87	1.78	1.63	1.52	1.32
CDCl <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1:2) 中	7.98	6.82	5.12	3.26	2.10	1.93	1.83	1.62	1.48	1.27

能である。すなわち、この場合メチル基の水素はベンゼン環の平面上にあるため(図1)強い常磁場効果を受ける。

これはさらに *p*-nitrobenzoate のスロフトルネロを支持された。すなわち、他の signal は Grifolin の場合とくらべて大して違っていないが、このメチル基の signal を 0.45 ppm 高磁場へ shift している。C<sub>2</sub>' の二重結合がトランスであるとして、1回からわかるようにこのメチル基は2個の *p*-nitrobenzoyl 基をサンドイッチ型に生じたため、ベンゼン環の強い常磁場効果を受けることとなる。

### 文献

1. Y. Hirata and K. Nakanishi, *J. Biol. Chem.*, **184**, 135 (1949).
2. 後藤俊夫, 折沢寛, 平田義正, *日本化学会年15年会報告* (1962).
3. R. B. Bates, D. M. Gale, and B. J. Gruner, *J. Org. Chem.*, **28**, 1086 (1963).

A10 複素環式化合物の  $C^{13}$ -satellites による $J_{C^{13}-H}$  の測定とその  $J_{H-H(ortho)}$  との関係

(塩野義製薬研究所) 通 和夫, 中川俊夫

近年, 多くの炭素—水素間の結合定数  $J_{C^{13}-H}$  が測定されて来た。<sup>1)</sup> この  $J_{C^{13}-H}$  はその C-H 結合の s-character と関係があると報告されている。<sup>2,3,4)</sup> またこの炭素原子に大きい電気陰性度をもつ他の原子が隣接すると C-H 結合の s-character が増加し,<sup>5)</sup>  $J_{C^{13}-H}$  も大きくなるが,<sup>2,3,4)</sup> この時種々の置換基に対する  $J_{C^{13}-H}$  の増加には加減性が成立つことが methane 誘導体で見出され,<sup>6)</sup> 理論的にも取扱われている。<sup>7)</sup> また, cycloalkane,<sup>2)</sup> cycloalkene ( $sp^2CH$ )<sup>11,12,13)</sup> 等  $J_{C^{13}-H}$  は ring size の減少 (s-character の増加) と共に大きくなることが知られている。さらに,  $J_{C^{13}-H}$  と  $J_{H-H}$  とを直接関係づける試みもなされている。<sup>8,9,10)</sup> 芳香族化合物においても同様な事実があることが予想されるが, 未だ芳香族炭化水素とその誘導体<sup>14,15,16)</sup> および少数の複素環式化合物<sup>8,17,18)</sup> の測定値が知られていただけなので, これを確かめるため多くの複素環式化合物について  $J_{C^{13}-H}$  と  $C^{13}$ -satellites (natural abundance) から測定した。<sup>2,3,17,18)</sup>

**測定**---- NMR スペクトルの測定は Varian A-60 spectrometer を用いた。Calibration check は p-anisaldehyde (4%  $CCl_4$  soln.) で行った。<sup>19)</sup> 解析はすべて一次の取扱いをした。精度は  $J_{C^{13}-H}$  で約  $\pm 0.5$  c.p.s.,  $J_{H-H}$  で約  $\pm 0.3$  c.p.s. である。固体試料には適当な溶媒を加えた。

**結果**---- 測定結果を Table I に文献値と併せて示す。また二重結合に対する結果および隣接水素間の結合定数  $J_{H-H(ortho \text{ or } cis)}$  の値も示した。Table I から分る様は, 芳香族化合物の  $J_{C^{13}-H}$  とその他の場合と同様に二つの要素 (ring size と環中の要節原子の電気陰性度) により大きく支配される。また, ベンゼン誘導体に見られる様に強い電子吸引性基の置換により ortho 位の  $J_{C^{13}-H}$  は増加する。すなわち, ベンゼンに比べ, azine では窒素原子の  $\alpha$  位では約 17 c.p.s.,  $\beta$  位では約 3 c.p.s., diazine の  $\alpha$  位では約 23 c.p.s.,  $\beta$  位では約 8 c.p.s.,  $\alpha, \alpha'$  位 (窒素と窒素の間) では約 47 c.p.s., N-oxide の  $\alpha$  位では約 18 c.p.s. それぞれ増加する。また, pyridine と pyrrole を比べた後者の方がかなり大きい。このことは benzene と azulene または acenaphthylene の五員環との差によって表える。

**$J_{C^{13}-H}$  と  $J_{H-H(ortho)}$  との関係**----  $J_{H-H}$  は一般に軌道の混成状態に大きく支配されていると考えられている。これをうらみづける事実として芳香族化合物の  $J_{H-H(ortho)}$  または二重結合の  $J_{H-H(cis)}$  はやはり ring size の減少と共に小さくなり,<sup>12,13,20,21,22,29)</sup> 置換原子の電気陰性度と関係があること,<sup>23,24)</sup> 知られて来た。松浦俊藤<sup>25)</sup> は pteridine の  $J_{6,7}$  が異常に小さいのは隣接する二個の窒素原子の電気陰性度によるものとし, 芳香族化合物の  $J_{H-H(ortho)}$  と化学シフトを関係づけた。おそれおは軌道の混成状態に支配される  $J_{C^{13}-H}$ ,  $J_{H-H(ortho)}$  の間には何らかの関係があることを期待して,  $J_{H-H(ortho)}$  とこれに関連する二つの  $J_{C^{13}-H}$  の平均値を目盛って見たところ Fig. 1 を得た。また,  $J_{H-H(cis)}$  についても Fig. 1 中に示した。Fig. 1 中の矢印ははかなりのばらつきがあるが,  $J_{C^{13}-H}$  の増加に伴い  $J_{H-H(ortho \text{ or } cis)}$  は減少することを示している。 $J_{H-H}$  は  $\sigma$  電子だけでなく  $\pi$  電子にも関係があると

Table I Carbon-Hydrogen Spin Coupling Constants and Proton Spin Coupling Constants in Various Molecules, in c.p.s.

No.	Molecule	Position	Solvent	$J_{C^{13}-H}$	$J_{H-H(ortho)}$
1	Benzene			158.9 (158.7±0.8) <sup>(16)</sup> (159) <sup>(2,14)</sup>	
2	Mesitylene	2,4,6 Me		153.5 (154) <sup>(2)</sup> (160) <sup>(14)</sup> 125.5 (126) <sup>(2)</sup> (128) <sup>(14)</sup>	
3	1,3,5-Tri-nitrobenzene	2,4,6	acetone	(179.5±1.5) <sup>(16)</sup>	
4	p-Dimethoxybenzene	2,3,5,6 OMe	acetone	(161.1±1.0) <sup>(16)</sup> (158) <sup>(16)</sup> (146) <sup>(14)</sup>	( $J_{2,3}$ ~8.0) <sup>(16)</sup>
5	p-Dichlorobenzene	2,3,5,6	acetone	(169.0±1.0) <sup>(16)</sup>	( $J_{2,3}$ ~8.0) <sup>(16)</sup>
6	p-Chlorotoluene	2,6 3,5 Me		158.0 163.8 125.7	$J_{2,3}$ ~8.0 (8.4) <sup>(28)</sup> (8.2) <sup>(24)</sup>
7	p-Tolualdehyde	2,6 3,5 Me CHO		159.0 165.4 126.4 172.7	$J_{2,3}$ ~8.0
8	p-Nitrotoluene	2,6 3,5 Me	CDCl <sub>3</sub>	161 168 126.8	$J_{2,3}$ ~8.5 (8.5) <sup>(28)</sup>
9	p-Anisaldehyde	2,6 3,5 OMe CHO		161.2 161.6 144.8 172.7	$J_{2,3}$ ~8.4 (8.6) <sup>(28)</sup>
10	Azulene	1,3 2 4,8 5,7 6		(165) <sup>(5)</sup> (183) <sup>(5)</sup> (158) <sup>(5)</sup> (161) <sup>(5)</sup> (158) <sup>(5)</sup>	( $J_{1,2}$ =3.5 <sup>(24)</sup> or 3.8) <sup>(24)</sup> ( $J_{4,5}$ =10.0) <sup>(29)</sup> ( $J_{5,6}$ =10.0) <sup>(29)</sup>
11	Acenaphthylene	1,2		(174±1) <sup>(12)</sup>	( $J_{1,2}$ =5.2) <sup>(12)</sup>

No.	Molecule	Position	Solvent	$J_{C^{13}-H}$	$J_{H-H(ortho)}$
12	4-Methylpyridine	2,6 3,5 Me		174.4 160.0 126.7	$J_{2,3}$ =5.5
13	3,5-Dimethylpyridine	2,6 4 Me		176.0 156.6 126.8	
14	2,6-Dimethylpyridine	3,5 4 Me		161.0 161.5 126.5	$J_{3,4}$ =7.6
15	2,4,6-Tri-methylpyridine	3,5 Me		(158.5±0.7) <sup>(16)</sup> (126.4±0.5) <sup>(16)</sup>	
16	Quinoline	2 3		177.5 163.5	$J_{2,3}$ =4.2 (4.2±0.1) <sup>(30)</sup> (4.1±0.2) <sup>(31)</sup>
17	2-Methylquinoline	3 4 8 Me		160.8 156.8 160.0 126.8	$J_{3,4}$ =8.5
18	4-Methylquinoline	2 3 8 Me		175.0 162.0 160.0 127.4	$J_{2,3}$ =4.5
19	6-Methylquinoline	2 3 8 Me		176.6 164.0 160.0 126.8	$J_{2,3}$ =4.1 $J_{7,8}$ =8.2
20	7-Methylquinoline	2 8 Me		175.6 159.8 126.5	$J_{2,3}$ =4.2
21	8-Methylquinoline	2 3 4 Me		176.8 162.4 162.0 127.0	$J_{2,3}$ =4.0 (4.4) <sup>(32)</sup> (4.1) <sup>(33)</sup> $J_{3,4}$ =8.2 (8.3) <sup>(32)</sup> (7.9) <sup>(33)</sup>
22	Isoquinoline	1 3 4		176.0 176.0 163.0	$J_{3,4}$ =5.6 (6.0) <sup>(29)</sup>
23	Pyrazine	2,3,5,6	CDCl <sub>3</sub>	183.0	$J_{2,3}$ =1.8

- 37 -

No.	Molecule	Position	Solvent	$J_{C13-H}$	$J_{H-H(ortho)}$
24	Pyrimidine	2		206.0 (206) <sup>17)</sup>	$J_{4,5}=5.0$ (5.0) <sup>17)</sup>
		4,6		182.0 (181.8) <sup>17)</sup>	
		5		168.0 (168) <sup>17)</sup>	
25	4-Methyl-pyrimidine	2		200.5	$J_{5,6}=5.1$ (5.1) <sup>17)</sup>
		5		165.8	
		6		180.0	
		Me		127.4	
26	5-Methyl-pyrimidine	2		202.5	
		4,6		189.8	
		Me		127.0	
27	Pyridazine	3,6		181.5	$J_{3,4}=4.5$ $J_{4,5}=8.4$
		4,5		168.5	
28	3-Methyl-pyridazine	4,5		167.5 (mean)	$J_{4,5}=8.6$ $J_{5,6}=4.7$
		6		181.0	
		Me		128.0	
29	4-Methyl-pyridazine	3,6		181.5 (mean)	$J_{5,6}=5.0$
		5		167.0	
		Me		128.5	
30	Quinoxaline	2,3	CDCl <sub>3</sub>	181.8	$J_{2,3}=1.8$
31	Phthalazine	1,4	CDCl <sub>3</sub>	181±1	
32	4-Methyl-pyridine N-oxide	2,6	D <sub>2</sub> O	186.5	$J_{2,3}=6.8$
		3,5		163.5	
		Me		128.4	
33	Pyridazine N-oxide	3	D <sub>2</sub> O	~186	$J_{3,4}=5.2$ $J_{4,5}=7.8$ $J_{5,6}=6.5$
		4		175	
		5		174	
		6		193.0	
34	4-Methyl-pyridazine N-oxide	3	D <sub>2</sub> O	186	$J_{5,6}=6.2$
		5		174.5	
		6		192	
		Me		129.5	
35	5-Methyl-pyridazine N-oxide	3	D <sub>2</sub> O	184.5	$J_{3,4}=5.6$
		4		172	
		6		193.5	
		Me		129.5	

No.	Molecule	Position	Solvent	$J_{C13-H}$	$J_{H-H(ortho)}$
36	N-Methyl-pyrrole	2,5		182.0	$J_{2,3}=2.2$ $J_{3,4}=4.2$
		3,4		168.5	
		Me		137.5	
37	Furan	2,5		(201.4) <sup>18)</sup>	$(J_{2,3}=1.75)^{18)}$ $(J_{3,4}=3.3)^{18)}$
		3,4		(175.3) <sup>18)</sup>	
38	2-Methylfuran	3		172.4	$J_{3,4}=3.3$ <sup>34)</sup> $(3.4)^{34)}$
		4		172.8	
		5		200.4	
		Me		126.4	
39	2,5-Dimethyl-furan	3,4		169.8	$J_{3,4}=3.2$
40	Thiophene	2,5		(187.0) <sup>8)</sup>	$(J_{2,3}=4.7)^{35)}$ $(J_{3,4}=3.35)^{35)}$
		3,4		(180.0) <sup>8)</sup>	
41	2,5-Dimethyl-thiophene	3,4		(162.0) <sup>8)</sup>	
42	2,5-Dichloro-thiophene	3,4		(174.3) <sup>8)</sup>	
43	Ethylene	Double bond proton		(156.4) <sup>36)</sup>	$J_{H-H(cis)}$ (11.4) <sup>36)</sup> (11.7) <sup>37)</sup>
44	Cyclooctene	"		(153.5) <sup>13)</sup>	(~10) <sup>13)</sup> (10.3) <sup>21)</sup>
45	Cyclohexene	"		(155.5) <sup>13)</sup>	(~10) <sup>13)</sup>
		"		(171) <sup>12)</sup>	(9.60±0.10) <sup>12)</sup>
		"		(157) <sup>12)</sup>	(8.8) <sup>21)</sup>
46	Cyclopentene	"		(160.5) <sup>13)</sup>	(~5.8) <sup>13)</sup>
		"		(160±1) <sup>12)</sup>	(5.40±0.10) <sup>12)</sup> (5.1) <sup>21)</sup>
47	3,3-Dimethyl-cyclopropene	"		(220±1) <sup>11)</sup>	(0.5~1.5) <sup>12)</sup>
48	1,3,3-Trimethyl-cyclopropene	"		(218±1) <sup>11)</sup>	
49	Norbornene	"	CDCl <sub>3</sub>	(165.5) <sup>13)</sup>	(6.0) <sup>13)</sup>
		"		(174±1) <sup>12)</sup>	(5.80±0.10) <sup>12)</sup>
50	Norbornadiene	"		(172.5) <sup>13)</sup>	(5.2) <sup>13)</sup>
		"		(168.5±1) <sup>12)</sup>	(5.05±0.10) <sup>12)</sup>
51	Benzonorborna-diene	"		(175.5) <sup>13)</sup>	(5.4) <sup>13)</sup>

小さい数字は文献番号, ( )内は文献値

れを在り、<sup>22,24,26,38)</sup>芳香族化合物の結合次数との関係も考察され、<sup>27,38)</sup> Fig. 1 中の  
 矢のばらつきはπ電子に關係があるのではなからうか。

文献

(1) P.C. Lauterbur, "Determination of Organic Structures by Physical Methods", Ed. by F.C. Nachod, W.D. Phillips, Chap. 7, Academic Press, New York (1962). (2) N. Muller, D.E. Pritchard, J. Chem. Phys., 31, 768, 1471 (1959). (3) N. Muller, *ibid.*, 36, 359 (1962). (4) J.N. Shoolery, *ibid.*, 31, 1427 (1959). (5) H.A. Bent, Chem. Rev., 61, 275 (1961); J. Hinze, H.H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 84, 540 (1962). (6) E.R. Malinowsky, J. Am. Chem. Soc., 83, 4479 (1961). (7) H.S. Gutowsky, C.S. Juan, *ibid.*, 84, 307 (1962). (8) J.H. Goldstein, G.S. Reddy, J. Chem. Phys., 36, 2644 (1962). (9) N.A. Matwiyoff, R.S. Drago, *ibid.*, 38, 2583 (1963). (10) G.S. Reddy, J.H. Goldstein, *ibid.*, 38, 2736 (1963). (11) G.L. Closs, Proc. Chem. Soc., 152 (1962). (12) P. Laszlo, P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 85, 2017 (1963). (13) K. Tori, R. Muneyuki, H. Tanida, Can. J. Chem., to be published. (14) P.C. Lauterbur, J. Chem. Phys., 26, 217 (1957); J. Am. Chem. Soc., 83, 1838, 1846 (1961); J. Chem. Phys., 38, 1406, 1415, 1432 (1963). (15) H. Spiesscke, W.G. Schneider, Tetrahedron Letters, No. 14, 468 (1961). (16) H.M. Hutton, W.F. Reynolds, T. Schaefer, Can. J. Chem., 40, 1758 (1962). (17) G.S. Reddy, R.T. Hobgood, J.H. Goldstein, J. Am. Chem. Soc., 84, 336 (1962). (18) G.S. Reddy, J.H. Goldstein, *ibid.*, 84, 583 (1962). (19) G.V.D. Tiers, D.R. Hotchkiss, J. Phys. Chem., 66, 560 (1962). (20) O.L. Chapman, J. Am. Chem. Soc., 85, 2014 (1963). (21) G.V. Smith, H. Kriloff, *ibid.*, 85, 2016 (1963). (22) T. Isobe, Bull. Chem. Research Inst. of Non-aqueous Solutions Tohoku Univ., 2, 115 (1960). (23) For example, T. Schaefer, Can. J. Chem., 40, 1 (1962). (24) P.F. Cox, J. Am. Chem. Soc., 85, 380 (1963). (25) S. Matsuura, T. Goto, J. Chem. Soc., 1773 (1963): "the 2nd Symposium on Nuclear Magnetic Resonance", in Tokyo, Nov. (1962). (26) K. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1046 (1962). (27) N. Jonathan, S. Gordon, B.P. Dailey, J. Chem. Phys., 36, 2443 (1962). (28) J. Martin, B.P. Dailey, *ibid.*, 37, 2594 (1962). (29) J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill Book Co., New York (1959). (30) W.G. Paterson, G. Bigam, Can. J. Chem., 41, 1841 (1963). (31) T. Schaefer, *ibid.*, 39, 1864 (1961). (32) L.W. Reeves, K.O. Strøme, *ibid.*, 39, 2318 (1961). (33) F.A.L. Anet, J. Chem. Phys., 32, 1274 (1960). (34) G.S. Reddy, J.H. Goldstein, J. Phys. Chem., 65, 1539 (1961). (35) D.M. Grant, R.C. Hirst, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 38, 470 (1963). (36) G.S. Reddy, J.H. Goldstein, Spectrochim. Acta, 8, 475 (1962). (37) F.A.L. Anet, J. Am. Chem. Soc., 84, 671 (1963). (38) H.M. McConnell, J. Chem. Phys., 24, 460, 760 (1956); *ibid.*, 30, 126 (1959); J. Mol. Spectr., 1, 11 (1957).

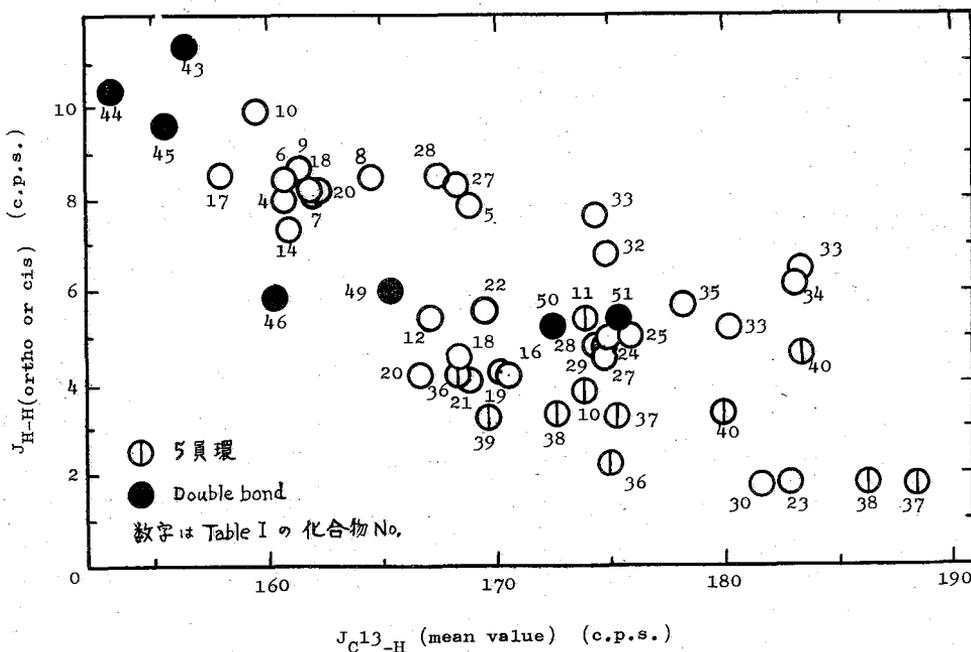


Fig. 1

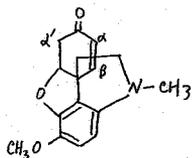
A11 不飽和ケトン類のNMR

(阪大薬)佐々木喜男, (東北大医薬)近藤嘉和, (日立那珂工場)宮島剛

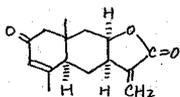
1. 緒言

演者らの一人佐々木<sup>1)</sup>は先に galanthaminone (I) の  $\alpha$  位 proton が  $\beta$  位との AB type coupling 以外に  $J=2.4$  cps の微細構造を示すことから,  $\alpha'$  位との long-range I-I coupling を行うことを示唆した。

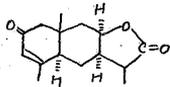
この系における  $\alpha$  位の long-range effect については例えば Herz<sup>2)</sup> は pinmatifidin (II) および dihydropinmatifidin (III) について, また Eaton<sup>3)</sup> は tricyclodecadienedione (IV) において観察しているが, その coupling の相子についてはふれていない。一方 Lavie<sup>4)</sup>, de Koch<sup>5)</sup> は cucurbitacin 類誘導体の (V) から (VII) について NMR を測定し,  $\alpha\beta$ -



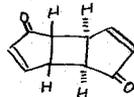
(I)  $J_{\alpha\alpha'} = 2.4$  cps



(II)

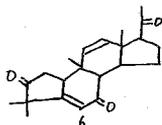


(III)

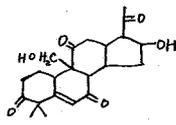


(IV)

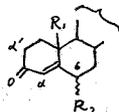
不飽和ケトンの  $\alpha$  位 (6 位) は vinyl proton (10 位) と long-range coupling すると述べている。また Wittstrück<sup>6)</sup> は  $\Delta^4$ -3-one 型 steroid について  $R_1, R_2$  に種々の置換基を入れ  $\alpha$  位 (4 位) が vinyl proton (6 位) と long-range coupling することを報告している。この様



(V)  $J_{6,10} = 2.0$  cps



(VI)  $J_{6,10} = 2.0$  cps



(VII)

に 2 つの異なる見方が述べられているので演者らはこの間の問題を解決するために, A 型, B 型および C 型の各部分構造を有する steroid 類について NMR の測定を行った。

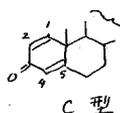
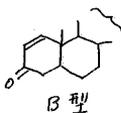
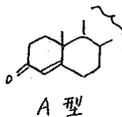
2. 実験方法

実験に供した sample は A 型 ----- hydrocortisone acetate, cortisone acetate, cholest-4-ene-3-one, hydrocortisone, progesterone, testosterone, testosterone propionate, keto-acetyloleanolic acid,  $3\beta$ -acetoxypregna-5,16-diene-20-one, B 型 -----  $\Delta^4$ -androsta-3,17-dione,  $\Delta^4$ -androsta-3-one-17-ol, C 型 -----  $\Delta^4$ -dehydrotestosterone propionate, dexamethasone, cholest-1,4-diene-3-one,  $\Delta^4$ -androsta-3,17-dione で sampling に当って特に脱ガスに留意した。その理由は一般に steroid 類は多量のガスを含むことあり, 特に酸素は二重結合に配位し signal の broadening を起し, low field への  $\delta$  shift を伴う。演者らも脱ガスを行ったことを行はばかたの場合において明らかに signal の相異を経験している。sampling はすべて真空装置中 ( $10^{-5.3} \sim 10^{-6.7}$  mmHg) で行い, 濃度は

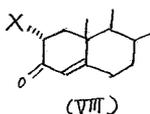
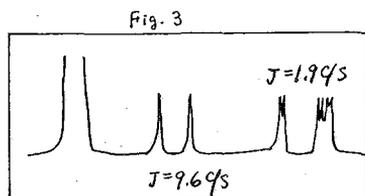
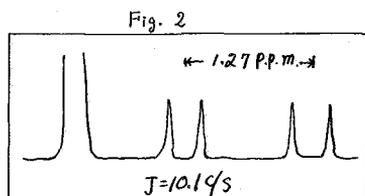
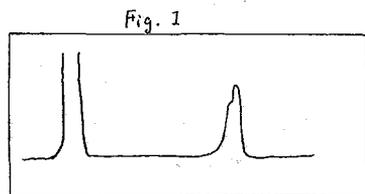
0.5 mole CDCl<sub>3</sub>, また CDCl<sub>3</sub> に難溶のものは MeOH を用いた。測定は Varian V-4311 型 Spectrometer (60 Mc) および日立 MNH-I 型 Spectrometer (60 Mc) を用いた。shift の測定は internal standard 法により, 記録紙上の距離を benzene-cyclohexane 等容量溶液のそれと比較し, benzene-cyclohexane の separation を 5.75 p.p.m. とし算出した。

3. 実験結果

Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 3 に A 型, B 型および C 型の pattern をそれぞれ掲げる。A 型においては  $\alpha$  型 proton の signal は肩を持つため broad 山として現われ, long-range coupling を示している。この系においては 2 位および 6 位 proton が観察出来た。



かつたので, long-range effect の相手を明確に決定出来なかった。そこで vinyl proton を有さない B 型について検討を行った。B 型は典型的な AB-Type の (I) と似た部分構造を有している。Fig. 2 に掲げる如く cis 型エチレン型プロトンの J ( $J=10.1$  cps) をもつた AB type pattern を示し long-range I-I coupling を観察出来た。この (VIII) の 4 位 proton の半値中は明らかに A 型のそれに比し小さくはなっていることから,  $\alpha$ - $\beta$ -不飽和ケト



ンの  $\alpha$ ,  $\alpha'$  位の long-range I-I coupling はあるものと考えられる。しかしその J は一般に少ない。

C 型は A 型および B 型とちがうと思うが, 1, 2 位が AB type ( $J=9.60$  cps) に合致, さらに 2 位は 4 位と long-range coupling をし, quartet ( $J=1.926$  cps) に split する。この場合 4 位 proton も明らかに doublet に split するのでこの間の interaction は一層明確である。

4. 結論

演者らの測定した  $\alpha$ - $\beta$  不飽和 steroid においては A 型では 4, 6 coupling の外に J の小さい 2, 4 coupling が存在することを確認され, C 型では明らかに 2, 4 coupling が認められる。(I), A 型および B 型は類似の構造を有するにも拘らず, その各々の long-range coupling の様子が大きく変化を生ずる。この機構については未だ明確な解釈を得ることがないが, 演者らは二重結合の電子雲と  $\alpha$ - $\alpha'$  エチレンの  $\alpha$ -水素の互角度の微細な関係が影響

# All

あるものと見てあり、特に(D)は他の例と特異な pattern を示すことからこの解析は興味ある問題と考ふる。

本研究に於いては試料をいただいた帝口臓器製菓 K.K. 森弘博士に深謝致します。

## 5. 文献

- 1) 佐々木: 高分解能 NMR の化学への応用, 第一回討論会講演要旨集, p.65 (1961)
- 2) W. Herz, R. B. Mitra, K. Robinson, N. Virwanathan: J. Org. Chem., 27, 4041 (1962)
- 3) P. E. Eaton: J. Am. Chem. Soc., 84, 2344 (1962)
- 4) D. Larie, Y. Shvo, O. R. Gottlieb, E. Glotter: Tetrahedron Letters, No. 18, 615 (1961)
- 5) W. T. de Koch, P. R. Enslin, K. B. Norton, D. H. R. Barton, B. Sklarz, A. A. Bothner-By: Tetrahedron Letters, No. 8, 309 (1962)
- 6) T. A. Wittstruck, S. K. Malhotra, H. J. Ringold: J. Am. Chem. Soc., 85, 1699 (1963)

およびその引用文献

# A12 メチレンプロトン間のスピンスピン結合定数に対する カルボニル基の影響

武田薬品研 高橋 健

演者らは昨年のNMR討論会において、ステロイドの1級アルコールのα-メチレンのNMRについて報告したが、その際メチレンプロトン間のスピンスピン結合定数(以下これをJと略記する)がメチレン周辺の構造によって大きく変ることを指摘した<sup>1)</sup>。メチレンのJ-値の大きさを決定する因子としてはH-C-H bond angleがよく知られている<sup>2)</sup>。さらにはvinyl基の場合には置換基の電気陰性度とJ-値との間に直線関係が成立することも報告された<sup>3)</sup>が、他方これを否定するもの<sup>4)</sup>もある。演者らはこれらの諸研究と比較しながら、ステロイドにおけるメチレンのJ-値の大きさに寄与する因子を明らかにすることを目的として本研究を行った。

## (実験方法)

スペクトルの測定：特に断らな限り試料をCDCl<sub>3</sub>に溶かし(0.1~0.2モル濃度) Varian A-60 NMR Spectrometer (60 Mcps) で測定した。

試料：ステロイド化合物は武田研究所野口俊作氏から、またチアゾール誘導体は同研究所長瀬弘始氏から頂いたものである。ここに記して感謝する。

## (結果および考察)

### I. カルボニル効果

プレグナン系ステロイドの1級アルコールおよびそのアセタイトのα-メチレンのNMRは図1aに示すような4重線と与えるのでそのJ-値はスペクトルから直接求めることができる。その結果を化合物の部分構造と共に表Iに記す。既に前報で指摘したように、A~Eタイプの21-メチレンが16~20 cpsなる大きなJ-値と与えるのに対し、19-メチレン(GおよびHタイプ)のJ-値は11 cpsに過ぎない。この大きな差に対応する構造上の差違を求めるならば、21-メチレンにおける隣接カルボニル基の存在において他にない。そこで20-カルボニル基を還元してFなる化合物を合成し、そのNMRを測定したところ図1bに示すスペクトルを得た。この尖鳴線は近似的にはABXタイプとして取扱えるが、ここではJ-値の僅かな差を問題としないので、荒田・清水・藤原らの方法<sup>5)</sup>に従い



図1a. A~EのCH<sub>2</sub>のスペクトル

表I. 側鎖の構造とJ-値

タイプ	メチレン周辺の部分構造			J (cps)
	17	20	21	
A	>COH	·CO	·CH <sub>2</sub> OH	19.7
B	>COH	·CO	·CH <sub>2</sub> OAc	17.6
C	>CH	·CO	·CH <sub>2</sub> OAc	16.9
D	>COAc	·CO	·CH <sub>2</sub> OAc	16.8
E	>COH	·CO	·CH <sub>2</sub> Cl	16.7
F	>COH	·C(H)OAc	·CH <sub>2</sub> OAc	12.0
G		10	19	
G	≥C	-CH <sub>2</sub> OAc		11.3
H	≥C	-CH <sub>2</sub> OH		11.0

ABCタイプとして取扱った。その結果  
12 cps なる J-値 を得た。この事実は  
21-メチレンの大きな J-値 が隣接する  
カルボニル基の存在と密接な関係にある  
ことを示すものである。

さらに、カルボニル基に隣接するメチ  
レンの J-値 の例を他に求めたのが表 II  
である。化合物 I, J は Gutowsky<sup>2)</sup> のデータ  
であるが、I では隣接する 2 個の C=O 基  
の存在に対応して極めて大きな J-値 を示  
す。K, L は重水中における測定値  $J_{H,D}$

から  $J_{H,H} = J_{H,D} \times 6.55$  によって求めたもので、概略値しか得られないが、いずれもか  
なり大きな J-値 を示す。したがってメチレンの J-値 に対するカルボニル効果はステロ  
イド側鎖に限らないうことがわかる。

II. カルボニル効果に影響を及ぼす因子

カルボニル基の存在と J-値 の増大とを結び  
つける尤もらしい根拠を見出すべく、2, 3  
の検討を試みた。まず次の二点を検討せねば  
ならない、① C=O 基の存在によって隣接す  
るメチレンの bond angle が変化するかどうか。  
② Bタイプと Fタイプ の J-値 の差に対応する電  
気陰性度の差がメチレンに隣接する置換基に  
認められるかどうか。①の可能性については  
現在われわれの手でチェックすることはでき  
ないで最後に觸れることにする。②につい  
ては論ずるまでもなく明らかに否定的である。すなわち B の C=O と F の CO-COCH<sub>3</sub> を比較  
すればわかる様に、B の置換基の方がむしろ電気陰性度は大である。従ってカルボニル  
効果と C=O の電気陰性度で説明することはできない。

II-i 水素結合の影響

カルボニル効果に關係のある他の因子を見出すため、表 I と  
詳しく検討する。A, B, E の比較 : A, B, E の J-値 の相違はメチレンに隣接する置  
換基の差によると考えられる。これらの置換基の電気陰性度 (Dailey と Shooley<sup>6)</sup> による) は  
OCOCH<sub>3</sub> (3.8) > OH (3.5) > Cl (3.2) であるから、 $J_A > J_B > J_E$  なるスピン-スピン  
結合定数の大きさの順序を説明できない。  $J_A - J_B = 1.8$  cps は OH と OCOCH<sub>3</sub> の電気陰  
性度の差違によって説明できそうに思われるが、 $J_E \approx J_H$  と比較すると別の因子の働  
いていることがわかる。 B, C, D の比較 : 17 位における置換基 (B: OH, C: H, D:  
OCOCH<sub>3</sub>) の相違が  $J_B, J_C, J_D$  に与える影響は、これらがメチレンに隣接していないので  
小さいが、明らかに認められる。この事実も置換基の電気陰性度からは説明できない。



図 1 b. F の CH<sub>2</sub>CHOR のスペクトル

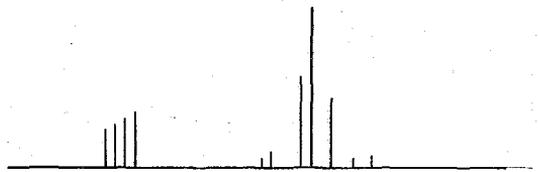
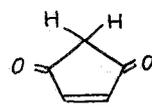
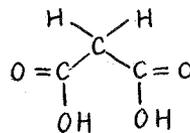


図 1 c. M-O の CH<sub>2</sub>CH のスペクトル

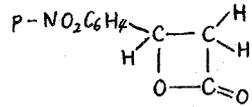
表 II



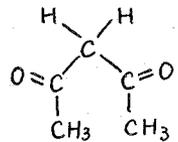
I: 21.5 cps



K: 16 ± 1 cps



J: 16.6 cps



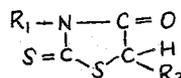
L: 16 ~ 19 cps

ステロイド側鎖の構造：既に報告したように A タイプの側鎖における  $20-C=O$  は  $21-OH$ ,  $17\alpha-OH$  の両者と水素結合を作りうる。そしてその強さは前者の方が大である。これらの側鎖における分子内水素結合を考慮すると、置換基の電気陰性度で説明のつかない  $J_A$  と  $J_B$  の差および  $J_B$  と  $J_C$  あるいは  $J_D$  の差を説明できる様に見える。すなわちタイプ A では  $C=O$  は  $21-OH$  と強い水素結合を作り、タイプ B では  $17\alpha-OH$  と弱い水素結合を作るに過ぎず、タイプ C あるいは D に至っては  $C=O$  は全く水素結合に関与しない。以上の関係を要約すると、メチレン基に隣接する  $C=O$  が水素結合に関与するとメチレンの J に対するカルボニル効果は強められる。(仮定 1)。

II-ii. 電子供与基の影響

カルボニル基に隣接するメチレンを側鎖にもつ一連のチアゾール誘導体のスペクトル (その 1 例と図 1 C に示す) を測定し、メチレンプロトン間の J-値を求めた。その結果を表 III に示す。J-値は側鎖の構造によってほぼ一定の値を示した、これらの構造を M, N, O, P とする。ここでカルボニル効果がはっきり認められ、カルボニル基に隣接する M, N, O のメチレンはすべて大きな J-値を示す。次に M, N, O の J-値の差違と構造上の相違との関係とみるために、メチレンに隣接する置換基 (R) を J-値の大ききの順に並べると  $CO-C_6H_5 > CO-OR' > CO-NHR'$  とする。この順序は  $CH_3COCH_2R$  の  $pK_a$  に対する R の効果の順序と parallel である<sup>2)</sup>。すなわちメチレンプロトンのイオン化のし易さと J-値の大ききとの間に平行関係があると云える。カルボニル効果の方から云えば、 $C=O$  と共役して電子を供給しうる置換基が  $C=O$  に隣接するとカルボニル効果は減少する (仮定 2)。

表 III



$\gamma 17^\circ$	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	J(cps)
M	-CH <sub>3</sub>	C-CH <sub>2</sub> COOH	17.6
	-CH <sub>2</sub> - 	C-CH <sub>2</sub> COOH	17.5
	-CH <sub>3</sub>	C-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	17.8
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	17.4
	-CH <sub>2</sub> - 	C-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	17.4
	-CH <sub>2</sub> - 	C-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	17.6
	-CH <sub>2</sub> - 	C-CH <sub>2</sub> COO- 	17.6
N	-CH <sub>3</sub>	C-CH <sub>2</sub> CONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	16.4
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C-CH <sub>2</sub> CONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	16.2
O	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C-CH <sub>2</sub> CO- 	18.8
	-CH <sub>2</sub> - 	C-CH <sub>2</sub> CO- 	18.4
	-nC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C-CH <sub>2</sub> CO- 	18.8
P	N-CH <sub>2</sub> - 	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	14.5

II-iii 仮定 1 および 2 の再検討

仮定 1 および 2 は、メチレンプロトンのイオン化を助長する置換基がつけば J-値は小さくなるとする既存の理論<sup>2)</sup>と全く逆を主張であるから慎重に再検討する必要がある。

仮定 1：既に報告したようにタイプ A の側鎖の分子内水素結合は極性溶媒によって切断される。そこで  $CHCl_3$  と  $(CH_3)_2SO$  の種々のモル比の混合溶媒中におけるタイプ A および C の J-値を測定した。結果を図 3 に示す。J<sub>A</sub> および J<sub>C</sub> のいずれにも溶媒効果は認められな。A に因する実験は次の二つの可能性に導く、① 仮定 1 の否定、②  $C=O$  への solvation が分子内水素結合とは同じ効果を生ずる。しかし C に因する実験から ② は否定される様に見える (しかし C-タイプ側鎖では carbonyl-carbonyl 相互作用のあることが知られている<sup>2)</sup>) ので、② を全く否定する訳にはゆかない。) 以上の実験から、仮定 1

を否定することはできないがこれを疑問視せねばならないことは明らかである。

仮定 2. もし  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}$ -,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOR}$  および  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CONHR}$  の J-値を正確に測定できるならば、これらの化合物の pKa との比較から仮定 2 を確認できる筈であるが、これらの化合物の J-値は重水中での測定<sup>(値)</sup>から求めなければならず、従って誤差が大きくなるために信頼できるデータを得ることはできなかった。

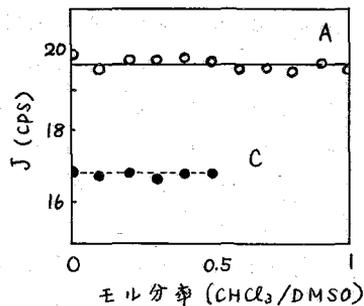


図 3. J に対する溶媒効果

### III. 結論

われわれは敢えて J-値の bond angle 依存性による説明を避けてカルボニル効果を説明しようと試みた。事例が少ないために何ら決定的な結論を得ることはできなかったが、唯一の収穫はカルボニル基に隣接するメチレン水素のイオン化傾向と J-値との間に平行関係のあることが見出された点である。しかしこの点も更に多数の化合物について実験し、その一般性を確認する必要がある。

もしカルボニル基が隣接することにより、常にメチレン基の H-C-H bond angle が減少するのであれば、“カルボニル効果は、メチレン基の bond angle を変えることにより起こる”ということになる(仮定 3)。置換基による bond angle の変化に関する知見は未だ乏しいので、仮定 3 の検討には将来の研究をまねねばならない。

以上われわれはメチレン基の J-値の増大がカルボニル基によって惹き起されることを明らかにするとともに、カルボニル効果に影響を与える因子について若干の検討を試みた。

- 1) 第 2 回 NMR 討論会要旨集, P 23.
- 2) H. S. Gutowsky, M. Karplus and D. M. Grant, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1278 (1959).
- 3) C. N. Banwell, N. Sheppard and J. J. Turner, *Spectrochim. Acta*, **16**, 794 (1960).
- 4) W. Brügel, *Z. Elektrochem.*, **66**, 159 (1962).
- 5) Y. Arata, H. Shimizu and S. Fujiwara, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1951 (1962).
- 6) B. P. Dailey and J. N. Shoolery, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3977 (1955).
- 7) E. S. Gould, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", Henry Holt and Comp. Inc., 1959, pp 367.
- 8) M. Karplus and D. H. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **30**, 6 (1959).
- 9) R. N. Jones, P. Humphries, F. Herling and K. Dobriner, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2820 (1952).

A/3 核二重共鳴の有機化学への応用 (招待講演)

千葉大文理 清水 博

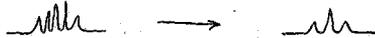
§1. 核二重共鳴とは

普通のNMRの装置では、まず主磁場がある。これに直角な方向に一つのrf-磁場をかけて、核による磁気的エネルギーの吸収を測定する形になっている。二重共鳴の実験は異なる振動数を持つ、二つのrf-磁場を試料にかけるところが、特徴である。

二重共鳴を用いることによる利点は次の様な点にある。

1. スピン・デカップリングを起させることが出来る。これを利用すると、

(a) 余り複雑すぎて、解析が出来なかつたスペクトルを簡単にして解析出来る形になる。



(b) スピン結合によって、お互いに分裂している多重線の集団があるとき、スピン結合を消して、元の多重線を決定することが出来る。

(c) 運の良い場合には broad なスペクトル帯りなかにかくれておるスペクトルの位置を決定出来る。

2. 直接には測定出来なかつた核種の化学シフトの位置を極めて正確に決定出来る。

3. スピン結合定数の相対符号を決定出来る。

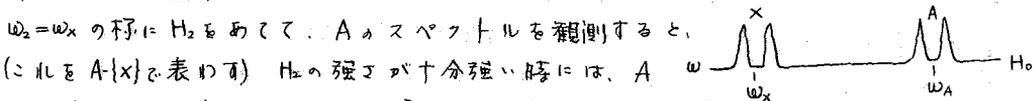
4. Overhauser 効果を利用して、スペクトルの強度を増加せしめることが出来る。特に、普通測定が非常に困難な $C^{13}$ のスペクトル等の感度を上昇させることが出来る。

5. 化学交換等の速度定数を求めることが出来る。

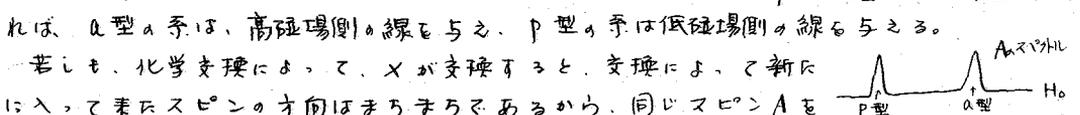
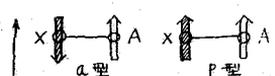
6. rf-磁場の強さを正確に測定出来る。等である。

§2. 二重共鳴による多重線の消失の原理

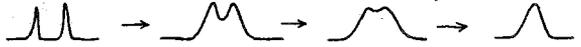
二重共鳴で使用する二つのrf-磁場を  $H_1(\omega_1)$ ,  $H_2(\omega_2)$  とする。ここで、 $H_1$ ,  $H_2$ , はrf-fieldの強さ、 $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , はその振動数である。 $H_1(\omega_1)$  は通常弱く、シグナルの飽和をさせる形にせられるが、 $H_2(\omega_2)$  は強さは原理上は任意である。今、AX というスピン系を例にとると、通常NMRスペクトルではそのシグナルは、Fig. 1 の形になる。この時



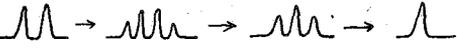
若しも、化学交換によって、X が交換すると、交換によって新たに入って来たスピンの方向はまちまちであるから、同じスピンAを



とって考えてみても、それはあるときにはA型に属し、あるときにはP型に属することになる。それに応じて、Aのスペクトルの位置は段々と歪まらなくなり、遂に、A型とP型との中間にある形になる。



二重共鳴によってスピン結合がとれるのもこれと似た原因であると考えられる。即ちXに強いrf-fieldを与えるとスピンXは激しいエネルギーを吸収したり、放出したりするからそのためにスピンの方向が変化して、化学交換の場合のA型⇄P型に似た現象が起るので線が一本になるのである。但し、交換による多重線の消失では、交換速度の増大に伴って線が徐々に一本になってゆくのであるが、二重共鳴では図の如く一旦複雑なパターンになってから一本になるのである。



この二つの多重線の消失の状況が異なるのは化学交換は全くランダムに起る過程であるのに対して、二重共鳴はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と与えおきる変化であるから周期的であることが、その原因である。この状況は次の形に考えれば説明できるであろう。今白黒二色の玉を下図の形に二つに分けて並べておき、この配列を二重線に対応させるものとする。

この状態から、隣り合う玉をランダムに交換することにし、単位時間だけ

行った後の配列状況を調べてみると交換の速度に応じて図の如くなり、遂には二つの色を識別出来なくなり、遠くから眺めると中間の灰色になってしまう。又周期的に交換が行われる場合には下図の形になってやはり遠くから眺めれば白黒識別不能になり灰色になってしまうが、その途中の段階は白色の細い線が識別出来る時がありこの段階がスペクトルに二重以上の線が現われる段階だと思えばよい。

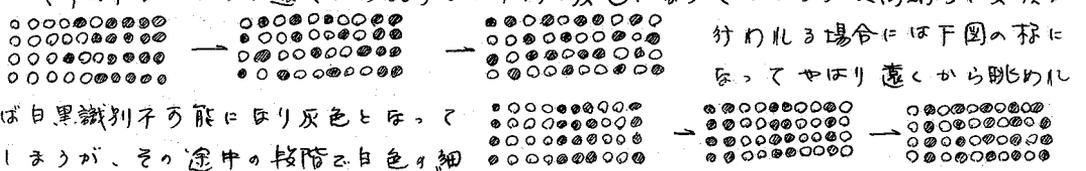
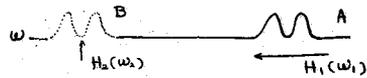


図3. 二重共鳴法の実験について

二重共鳴の実験に於て最も必要なのは、外磁場H<sub>0</sub>の強さ及ω rf. 磁場の周波数ω<sub>1</sub>, ω<sub>2</sub> が安定していることである。二重共鳴の初期の実験では、二つのrf-fieldsを独立なcoilを通して与えておくのでω<sub>1</sub>とω<sub>2</sub>とが共に安定であることが要求された。このためどちらか一方の不安定が他方にも影響を与えることとなり、要求される精度は著しく高く、実験も困難であった。しかし、阪大の伊藤順吉教授と佐藤至朗博士により、単一のコイルを使用し、サイドバンド法による二重共鳴の方法が考えられて以来、実験上の困難は著しく緩和された。この方法では、一つのrf-fieldの周波数ωを安定任のみが問題になる。以後二重共鳴の化学への応用が盛んになったのもこの方法によることが多く、単一コイル法の説明は高く評価されるであろう。実験法はいろいろの観点から分類出来る。(1) 周波数掃引法 と (2) 磁場掃引法の二つに分れる。周波数掃引法はH<sub>0</sub>を一定の周波数に固定してH<sub>0</sub>の振動周波数ω<sub>1</sub>のみを変化させて、スペクトルを観測する方法である。又磁場掃引法はω<sub>1</sub>とω<sub>2</sub>を一定に固定し、磁場を掃引する。この現象は磁場を固定してω<sub>1</sub>とω<sub>2</sub>を同じ速さで掃引することと等しい。即ち、Aのスペクトルを観測している間に、H<sub>0</sub>のかが、っている(位置)が変化することになる。この為、磁場掃引法で

は一般に非対称なスペクトルが現われるのが特徴である。又使用する $H_2$ の強さから考えて



(1) strong decouplings (2) Intermediate decouplings  $q = \pi$  に分類出来る。(1)は強い $H_2$ を与えてスピン結合を完全に取り除く方法で、(2)はスピン結合を部分的に取り除いたり、中間的な多重線を測定したりする方法である。

#### §4. スピン・デカップリングの応用

スピン・デカップリングを実験の実際に使って、有機化合物の構造を決定する例は、講演の時に紹介する予定であるので、ここでは、少し別な点についてふれておきたいと思う。

1. デカップリングによってスペクトルを簡単にして、解析可能にすること。

1例として Ogata 等による formamide の実験が有名である。即ち、この化合物のスペクトルは、 $N$ 核の四重線緩和時間が短いことが原因で、非常に broad であって解析をすることが不可能である。しかし $N^{14}$ に $H_2$ をかけると $N^{14}$ と $H^1$ とのスピン結合が切れ、スペクトルは sharp になり、解析が可能になった。又この手法はフッ化ベンゼンにおいて、プロトンと弗素核間の結合定数を求める場合にも利用されている。即ちベンゼン環上の種々のプロトンを $D^+$ で置換し、プロトンのスペクトルを眺めてみると、 $D^+$ との結合によって線中の広いシグナルが観測されるが、 $D^+$ に $H_2$ をかけるとシグナルが sharp になり解析が可能となる。一般に有機化合物のシグナルは複雑であり、一つの陽子と結合する陽子のグループも一種類のみとは限らない。従って三重共鳴によって、スピン結合を取り除いても尚かつ、別のグループとの結合が残って、スペクトルが複雑である場合が多い。この様なスペクトルを簡単にするには、更に、 $\pi$ の強い磁場 $H_2(\omega_2)$ を掛けて、スペクトルを三重にデカップルさせる三重共鳴が必要となる。三重共鳴の実験例は少ないが、Shoolery によって 1,2,5,6-tetrahydropyridine に対する興味深い実験例が報告されている。又わねわねの研究室に於いても、AMX系を例にして、三重共鳴スペクトルを理論的に研究している。又日本電子に於いても三重共鳴の実験を研究しているので、三重共鳴装置が我国の有機化学者の間に広まって、この有力な手法が広く利用される日も遠くないと思う。

2. デカップリングを利用してスペクトル帯の同位かくれ線の化学シフトを決定すること。

この実験は注目しているスピンの相手が、 $\pi$ 、 $\sigma$ りと1匹多重線を示している場合のみ、行うことが出来る。原理は帯スペクトルの色々な点に $H_2$ を掛け、丁度相手のスペクトルとがデカップルする点を見付けると、その点が今問題になっている $H$ の共鳴点である。

$H^1 \cdots H^1$ 間のデカップリングに關しては、既に多くの例が報告されている。たとえば Shoolery によって不飽和ラクトンに対する実験例が報告されている。又 Baldeschwieler が $NH_4^+$ に対して $N^{14}$ の化学シフトを $H^1$ のシグナルが変化することを利用して決定した。

この場合、 $N^{14}$ のスペクトルは、他の帯スペクトルによってかくられる訳ではないが、一種のかくれのスピンをと考えてよいであろう。この実験においては、 $H_2$ の強さが中間

的であつて、結合が完全に解消される方が望ましい。その理由は、中間的な強さの二重共鳴では、 $H_2(\omega_2)$  の  $\omega$  の値がわずかに変わると、相手側 ( $H_1$ ) のスペクトルが著しく変化するので、 $N^H$  の共鳴点を正確に決定出来るからである。これに反して  $H_2$  が著しく強い場合には、 $\omega$  が正確に  $N^H$  の共鳴点になくてもデカップリングが起るのである。

その他、スピンドカップリングの応用は色々考えられるけれども、例えば、互いにスピンド結合を合っている二組の  $H$  がスペクトル上のどの位置にあるから、二重共鳴によるデカップリングを調べることによつて知る事が出来る。

### 3. Overhauser 効果の利用

有機化合物の NMR における大きな問題点の一つは、かなり高濃度の試料を作らなければ、十分利用出来る程のスペクトルがとれないことであろう。この点を改善するため、これまでに多くの研究がなされて来ているが、二重共鳴法に於て、いわゆる Overhauser 効果を利用することにより、スペクトルの強度を増加させようとする試みが最近、主として、英国においてなされている。

Overhauser 効果の原理の説明は、ここでは省けるが、この効果に至る所を観察することが出来る。たとへば同一強さの二本のスペクトルが並んである場合、見かけの相対強度が掃引の方向 (どちらの方向からスペクトルをかかせるか) によつて著しく変わることがある。そして通常、後に現われるスペクトルの方が強く見える。このことを利用して、今  $H_2$  の一方の線を飽和させながら、他方線を観測すれば、強さの大きいスペクトルだけが観測されるであろう。

特にこの方法は通常の条件下ではスペクトルの観測が困難な天然含量の  $C^{13}$  のスペクトルに適用される効果を上げている。今後この方面の研究は有機化合物の  $H$  に対しても応用されることになると思われる。

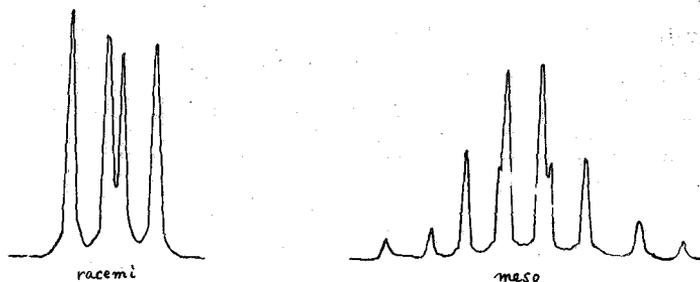
## A14 メゾ, およびラセミ, ジクロロペンタンの陽子二重共鳴

吳羽行 高規研究所 佐藤至朗 中條利一郎 長井栄一

Pentane-2,4-dichloride ( $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-CHCl-CH}_3$ )には, mesoとracemiの2種類の異性体があるが, これは磁氣的には,  $\text{CH}_2$  グループの2個の proton が同等であるかどうかにより區別し得る。即ち mesoの場合には,  $\text{CH}_2$  と両側の  $\text{CH}$  とで  $\text{ABC}_2$  (又は  $\text{ABK}_2$ )系を形成するのに対して, racemiの場合には,  $\text{A}_2\text{B}_2$  (又は  $\text{A}_2\text{K}_2$ )系を形成すると考えられるからである。

これ等の物質のスペクトルのうち,  $\text{CH}_3$  の共鳴線の構造は共に doublet,  $\text{CH}$  のは,  $\text{CH}_3$  と  $\text{CH}_2$  の両方との I-I 結合で大きく6本に分かれるが, mesoの場合には, 結合定数が一定のため, 6本の各線は更に細かい構造を帯びている。 $\text{CH}_2$  の共鳴線の構造は両者で全くことなり, racemiの場合には4本, mesoの場合には8本観測される。これ等のスペクトルは  $-25^\circ\text{C}$  から  $150^\circ\text{C}$  迄全く変化しない。 $\text{CH}_2$  グループの共鳴線を另一図に示した。

racemiの場合には容易に解析することから出来  $\text{CH}$  との coupling constants は夫々,  $5.8\text{ cps}$ ,  $7.1\text{ cps}$  である。



另一図  $\text{CH}_2$  グループの共鳴線

mesoの場合には, 一般の形でスペクトルを求め, 測定されたスペクトルとの比較から chemical shift, coupling constant 等を決定することはおぼろげな気がする。数値計算の場合には  $\text{CH}_2$  の二つの proton 間の chemical shift, coupling constant の二つが不明である。これを決定する簡便な方法は, double resonance法により,  $\text{CH}$  との I-I coupling を decouple することである。double resonanceの理論, 実験方法を肉しては, 清水博氏の講演があったと思ふから, ここでは省略する。この研究では,  $2\text{kc}$  の phase sensitive detector を利用して side band 法により, 二行した。另一図に得られた共鳴線を示す。予想されるように, racemi では1本 meso では  $\text{AB}$  型の4本が観測されている。結合定数  $J_{\text{AB}} = 14.5\text{ cps}$ , chemical shift  $\delta_{\text{AB}} = 15.3\text{ cps}$  である。

另一表に化学シフト, 結合定数を表示した。



## A15 核三重共鳴の理論

千葉大文理, ○清水光子, 清水博

## [序論]

最近二重共鳴法の実験が広く行われるようになり、スピン結合定数の決定、スピナーデカップリング等、非常に興味深い応用がなされている。特に後者はNMRスペクトルより有機化合物の構造を決定する上で大変強力な手段であり、広く内外の有機化学者の関心を集めている。しかし一般に天然有機化合物等構造決定を要求される化合物の構造は複雑であり、二重共鳴法だけでは十分に単純化されたスペクトルが得られぬ。即ち、通常のスペクトルを二重共鳴法により単純化したスペクトルもまた多くのスピンと結合していて解析出来ない場合が多い。この時、更にオニの磁場により、更にスピナーデカップリングを起させれば、より簡単なスペクトルが得られるのではないかと想像される。こゝでは、この様にスペクトルを二重にデカップリングをして簡単なスペクトルを得る事が出来るかどうかをAMX系を対象にして理論的に検討をする。我々が行った計算の結果は、スペクトルを二重にデカップリングさせる方法、即ち、三重共鳴によって3-スピン系AMXのスペクトルは各々のスピニンに対応する3本のスペクトル線になる事が分った。この事より、三重共鳴の方法は複雑なスペクトルを解析する上に非常に強力である事が分る。なお我々はこの計算を遂行中に、バリアン社のshooleryが昨年度のDiscussion of Faraday Society誌上に三重共鳴の簡単な実験結果を発表している事を知った。しかし、三重共鳴の理論は現在までの所まだ発表されてはおらぬ。なお、現在我々も日本電子と協力して、三重共鳴の実験を計画しており、順調にゆけば実験結果を一部紹介出来るかもしれない。

## I. エネルギー準位

今、3-スピン系AMXを外部静磁場の中に置いた時のハミルトニアンを角振動数単位で書けば、 $H^0 = -\omega_A I_{Az} - \omega_M I_{Mz} - \omega_X I_{Xz} + J_{AM} \vec{I}_A \cdot \vec{I}_M + J_{MX} \vec{I}_M \cdot \vec{I}_X + J_{XA} \vec{I}_X \cdot \vec{I}_A$  (1)

となる。こゝでは外部磁場の方向をz軸と選ぶ。簡単のためいま化学シフトとスピン結合の間に、 $|\omega_A - \omega_M| \gg |J_{AM}|$ ,  $|\omega_M - \omega_X| \gg |J_{MX}|$ ,  $|\omega_X - \omega_A| \gg |J_{XA}|$  (2)

なる関係があると考へる。即ち、一次摂動論によってスペクトルが表わされると仮定する。その時、(1)の代りに  $H_{trunc}^0 = -\omega_A I_{Az} - \omega_M I_{Mz} - \omega_X I_{Xz} + J_{AM} I_{Az} I_{Mz} + J_{MX} I_{Mz} I_{Xz} + J_{XA} I_{Xz} I_{Az}$  (3)

の様に truncate したハミルトニアンを使ってでもさしつかえがないであろう。今外部より、三つの r.f. 磁場  $H_1(\omega)$ ,  $H_2(\omega')$ ,  $H_3(\omega'')$  を同時にスピニン系にかけるものとする。但し、 $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  は各磁場の強さ、 $\omega$ ,  $\omega'$ ,  $\omega''$  はその角振動数である。全ハミルトニアンは

$H = H_{trunc}^0 + H'(t)$  と書ける。但し、 $H'(t)$  は r.f. 磁場とスピニン系の相互作用を表わす項で、 $H'(t) = -\frac{\omega_1 A}{2} (I_{A+} e^{i\omega t} + I_{A-} e^{-i\omega t}) - \frac{\omega_2 A}{2} (I_{A+} e^{i\omega' t} + I_{A-} e^{-i\omega' t}) - \frac{\omega_3 A}{2} (I_{A+} e^{i\omega'' t} + I_{A-} e^{-i\omega'' t})$  ... (4) (MとXに關する同様な項) である。但し、 $\omega_1 A = \gamma_A H_1$  etc. である。H'の効果が非常に小さい様は通常の実験においてはHを摂動と考へてよいが、この場合は、

# A15

$H_1$ の強さは弱いが $H_2$ ,  $H_3$ の強さは任意であると仮定するので、摂動法を使用する事は出来ない。勿論、これと同じ状況は二重共鳴法の理論では、 $H_2$ と同じ角振動数で回転する回転座標系に移ってスピンの系を眺める。この系では $H_2$ は時間によらないので、スピン系と $H_2$ との相互作用の項を $H_0$ に繰り入れる事が出来、問題は簡単になる。しかし、三重共鳴においては、 $H_2$ と同時に回転する系に移っても $H_3$ は依然として時間によって変化する事になり、二重共鳴の様に問題は簡単にならぬ。我々はそこで次の様な相互作用系に移る事にする。この系を言葉で表わせば、凡てのスピンを同一の角振動数で回転する系で眺めるのではなく、スピンAは $\omega_a$ で、Mは $\omega_m$ で、Xは $\omega_x$ で回転しながら眺める事になる。とにかくこの様な相互作用系におけるスピン固有函数を $\Psi_e$ とすれば、 $\Psi_e$ は、実験室系における函数と  $\Psi = U \Psi_e \dots (5)$  で結ばれる。但し、 $U$ は変換演算子で、 $U = \exp\{i(\omega_a I_{Az} + \omega_m I_{Mz} + \omega_x I_{Xz})t\} \dots (6)$  である。相互作用系への変換の結果として、Schrodinger 方程式も  $i\dot{\Psi} = H\Psi \rightarrow i\dot{\Psi}_e = H_e \Psi_e \dots (7)$  の如く変換される。但し、 $H_e$ は相互作用系におけるハミルトニアンで、

$$H_e = U^{-1} H U - iU^{-1} \dot{U} \dots (8) \quad \text{である。} \quad \omega_a \sim \omega, \quad \omega_m = \omega', \quad \text{及} \quad \omega_x = \omega'' \quad \text{と}$$

$$\text{仮定して(8)を計算すると} \quad H_e = H_e^0 + H_e'(t) + H_e''(t) \dots (9)$$

$$H_e^0 = -(\omega_a - \omega_a) I_{Az} - (\omega_m - \omega_m) I_{Mz} - (\omega_x - \omega_x) I_{Xz} + J_{AM} I_{Az} I_{Mz} + J_{MX} I_{Mz} I_{Xz} + J_{XA} I_{Xz} I_{Az} - \frac{1}{2} \omega_2 M (I_{M+} + I_{M-}) - \frac{1}{2} \omega_3 M (I_{X+} + I_{X-}) \quad (10.a)$$

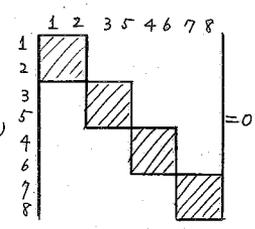
$$H_e'(t) = -\frac{1}{2} \omega_1 A \{ I_{A+} e^{i(\omega - \omega_a)t} + I_{A-} e^{-i(\omega - \omega_a)t} \} \quad (10.b)$$

$$H_e''(t) = -\frac{1}{2} \omega_2 A \{ I_{A+} e^{i(\omega' - \omega_a)t} + I_{A-} e^{-i(\omega' - \omega_a)t} \} - \frac{1}{2} \omega_3 M \{ I_{M+} e^{i(\omega'' - \omega')t} + I_{M-} e^{-i(\omega'' - \omega')t} \} + \dots \quad (10.c)$$

をうる。今、 $|\omega - \omega'|, |\omega' - \omega''|, |\omega'' - \omega| \gg |\omega_{2A}|, |\omega_{3A}|, |\omega_{3M}|, |\omega_{2X}|$  (11) が成立すれば、 $H_e'' \sim 0$ と置いてしまつて可い。 $H_1$ は小さいから $H_e'$ は $H_e^0$ に対して弱動と見做してしまつて可い。まず、定常状態の方程式  $H_e^0 \Psi_e = E \Psi_e$  (12) を解くと、相互作用系におけるエネルギー準位が求まる。 $\Psi_e$ を $H_e^0$ の固有函数

$$\Psi_1 = \alpha\alpha\alpha, \quad \Psi_2 = \alpha\alpha\beta, \quad \Psi_3 = \alpha\beta\alpha, \quad \Psi_4 = \beta\alpha\alpha, \quad \Psi_5 = \alpha\beta\beta, \quad \Psi_6 = \beta\alpha\beta, \quad \Psi_7 = \beta\beta\alpha, \quad \Psi_8 = \beta\beta\beta, \quad (13)$$

で展開して求める事が出来る。この過程は永年方程式の計算が必要になるが、このまゝでは常に4次の永年方程式を解く事になる。又二重共鳴との関連で三重共鳴を眺めたい為等のため、まず $\omega_{2z} = 0$ として(12)を解く事にする。この場合の永年方程式は右に示した様になり、容易に解ける。



固有値と固有函数は  $A_1 = \frac{J_{MX}}{2} + \frac{J_{XA}}{2}$ ,  $A_2 = \frac{J_{MX}}{2} - \frac{J_{XA}}{2}$  と定義

$$\text{すれば、} \quad E_1 = E_7 = \frac{J_{AM}}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{A_1^2 + \omega_3^2}, \quad E_2 = E_8 = \frac{J_{AM}}{4} - \sqrt{A_1^2 + \omega_3^2}, \quad (14)$$

$$E_3 = E_4 = -\frac{J_{AM}}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{A_2^2 + \omega_3^2}, \quad E_5 = E_6 = -\frac{J_{AM}}{4} - \sqrt{A_2^2 + \omega_3^2}$$

$$\Psi_1 = -\sin\theta_1 \alpha\alpha\alpha + \cos\theta_1 \alpha\alpha\beta, \quad \Psi_2 = \cos\theta_1 \alpha\alpha\alpha + \sin\theta_1 \alpha\alpha\beta$$

$$\Psi_3 = -\sin\theta_2 \alpha\beta\alpha + \cos\theta_2 \alpha\beta\beta, \quad \Psi_5 = \cos\theta_2 \alpha\beta\alpha + \sin\theta_2 \alpha\beta\beta$$

$$\Psi_4 = -\sin\theta_3 \beta\alpha\alpha + \cos\theta_3 \beta\alpha\beta, \quad \Psi_6 = \cos\theta_3 \beta\alpha\alpha + \sin\theta_3 \beta\alpha\beta$$

$$\Psi_7 = -\sin\theta_4 \beta\beta\alpha + \cos\theta_4 \beta\beta\beta, \quad \Psi_8 = \cos\theta_4 \beta\beta\alpha + \sin\theta_4 \beta\beta\beta \quad (15)$$

である。但し、 $\cos^2\theta_1 = \sin^2\theta_4 = \frac{1}{2} - \frac{A_1}{4\sqrt{A_1^2 + \omega_3^2}}$ ,  $\sin^2\theta_1 = \cos^2\theta_4 = \frac{1}{2} + \frac{A_1}{4\sqrt{A_1^2 + \omega_3^2}}$ ,  $\cos^2\theta_2 = \sin^2\theta_3 = \frac{1}{2} - \frac{A_2}{4\sqrt{A_2^2 + \omega_3^2}}$ ,  $\sin^2\theta_2 = \cos^2\theta_3 = \frac{1}{2} + \frac{A_2}{4\sqrt{A_2^2 + \omega_3^2}}$  である。

次に、この様に1で求めた固有値と固有函数を0-orderのもののみなして $\omega_2$ の項を摂動として解く。これを次の3つの場合に分けて考へる。(1)  $\omega_3^2 \gg A^2$ の場合。(2)  $\omega_2 = \omega_1$ 二次摂動法で扱へる場合。(3) 永年方程式の方法で解く場合である。

(1) まず"オ1"に  $\omega_3^2 \gg A^2$  の場合を考へるとこの時は  $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_+$  となり、永年方程式は四つの二次方程式に分離出来、容易に解く事が出来る。その固有値と固有函数は

$$E_1 = E_4 = \frac{\omega_2^2}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{J_{AM}^2}{4} + \omega_2^2}, \quad E_2 = E_6 = -\frac{\omega_2^2}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{J_{AM}^2}{4} + \omega_2^2}, \quad E_3 = E_7 = \frac{\omega_2^2}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{J_{AM}^2}{4} + \omega_2^2}, \quad E_5 = E_8 = -\frac{\omega_2^2}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{J_{AM}^2}{4} + \omega_2^2}$$

$$\Psi_1 = (-\sin\theta \alpha \alpha \alpha + \cos\theta \alpha \alpha \beta) \cos\phi - (-\sin\theta \alpha \beta \alpha + \cos\theta \alpha \beta \beta) \sin\phi \quad \Psi_4 = (\sin\theta \beta \alpha \alpha - \cos\theta \beta \alpha \beta) \sin\phi + (-\sin\theta \beta \beta \alpha + \cos\theta \beta \beta \beta) \cos\phi$$

$$\Psi_2 = (\cos\theta \alpha \alpha \alpha + \sin\theta \alpha \alpha \beta) \cos\phi - (\cos\theta \alpha \beta \alpha + \sin\theta \alpha \beta \beta) \sin\phi \quad \Psi_6 = (-\cos\theta \beta \alpha \alpha - \sin\theta \beta \alpha \beta) \sin\phi + (\cos\theta \beta \beta \alpha + \sin\theta \beta \beta \beta) \cos\phi$$

$$\Psi_3 = (-\sin\theta \alpha \alpha \alpha + \cos\theta \alpha \alpha \beta) \sin\phi + (-\sin\theta \alpha \beta \alpha + \cos\theta \alpha \beta \beta) \cos\phi \quad \Psi_7 = (-\sin\theta \beta \alpha \alpha + \cos\theta \beta \alpha \beta) \cos\phi + (-\sin\theta \beta \beta \alpha + \cos\theta \beta \beta \beta) \sin\phi$$

$$\Psi_5 = (\cos\theta \alpha \alpha \alpha + \sin\theta \alpha \alpha \beta) \sin\phi + (\cos\theta \alpha \beta \alpha + \sin\theta \alpha \beta \beta) \cos\phi \quad \Psi_8 = (\cos\theta \beta \alpha \alpha + \sin\theta \beta \alpha \beta) \cos\phi + (\cos\theta \beta \beta \alpha + \sin\theta \beta \beta \beta) \sin\phi$$

である。但し、 $\cos^2\phi = \frac{1}{2} + \frac{J_{AM}}{4\sqrt{\frac{J_{AM}^2}{4} + \omega_2^2}}$ ,  $\sin^2\phi = \frac{1}{2} - \frac{J_{AM}}{4\sqrt{\frac{J_{AM}^2}{4} + \omega_2^2}}$  である。  
 (2)  $\omega_2 = \omega_1$  の時は永年方程式の非対角要素が小さいため二次摂動法で扱へて良い。こゝでは一例として  $\omega_2 = 0.1 J_{AM}$  として  $\omega_3 = 0.1 J, 0.5 J, J, 5 J, 10 J$  の場合について数値計算をした。

(3)  $\omega_2, \omega_3$  が非常に大きくも又小さくもない時は四次の永年方程式を解く以外に方法がない。我々は一例として次の条件のもとで数値計算を行った。即ち、 $J_{AM}/J_{MX}/J_{XA} = 1/2/3$  ( $J_{AM} = J$  とする) とし、 $\omega_2, \omega_3$  が各々  $2J, 5J$  の場合の4つの場合について行った。

[ スペクトル ]

上に分類した各々の場合の計算結果を使って三重共鳴スペクトルを理論的に求めよう。我々がスペクトルを観測するのは実験室座標系(静止した座標系)であるが、一オこれまで取扱ったエネルギー準位及 $\omega$ スピ固有函数は相互作用座標系において求めたものである。従つて、このような固有値と固有函数とからスペクトルを求めるために遷移確率を最初から計算した。今  $H_1$  によつて遷移が起るから  $H_1$  と各スピとの相互作用を  $H^{(1)}$  とする。

$$H^{(1)}(t) = -\frac{\omega_1 \hbar}{2} [ I_{A+} e^{i(\omega - \omega_a)t} + I_{A-} e^{-i(\omega - \omega_a)t} + I_{H+} e^{i(\omega - \omega_m)t} + I_{H-} e^{-i(\omega - \omega_m)t} + I_{X+} e^{i(\omega - \omega_x)t} + I_{X-} e^{-i(\omega - \omega_x)t} ]$$

$$a_k^{(1)}(t) = \frac{\omega_1}{2} [ I_{A+} \frac{e^{i(\omega_{km} + (\omega - \omega_a)t) - 1}}{\omega_{km} + (\omega - \omega_a)} + I_{A-} \frac{e^{i(\omega_{km} - (\omega - \omega_a)t) - 1}}{\omega_{km} - (\omega - \omega_a)} + I_{H+} \frac{e^{i(\omega_{km} + (\omega - \omega_m)t) - 1}}{\omega_{km} + (\omega - \omega_m)} + \dots ] \quad (16)$$

となる。但し、 $\omega_{km} = \frac{E_k - E_m}{\hbar}$  である。今スピ=Aのスペクトル  $\alpha \rightarrow \beta$  を検討する。(16)より明らかには  $\omega_{km} - (\omega - \omega_a) = 0$  の時遷移確率が最大となる。結局スピ=Aの相対強度は  $\propto |I_{A-}|^2$  によつて与えられる事になる。又、実験室系における共鳴振動数は遷移確率の式より得られる。即ち、スペクトル強度を最大にする条件は分母=0、即ち、 $\omega_{km} - (\omega - \omega_a) = 0$  である。こゝで  $\omega_{km}$  は相互作用系での振動数であり、 $\omega$  は実験室系での振動数であるから  $\omega = \omega_{km} + \omega_a$  即ち相互作用系の振動数にスピ=Aを相互作用系で眺める速さ  $\omega_a$  を加えれば良い事になる。

$\omega_2, \omega_3$  の種々の大きさの場合についてスペクトルを求め検討を加へる。  
 (0)  $\omega_2 = 0$ :  $\omega_{\beta 1} = \omega_a - \frac{J_{AM}}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + \omega_3^2} - \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + \omega_3^2}$ ,  $I_{\beta 1} = \frac{\omega_1^2}{4} A^2 \cos^2(\theta_1 - \theta_2)$   
 $\omega_{\alpha 1} = \omega_a - \frac{J_{AM}}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + \omega_3^2} - \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + \omega_3^2}$ ,  $I_{\alpha 1} = \frac{\omega_1^2}{4} A^2 \sin^2(\theta_1 - \theta_2)$

$$\omega_{42} = \omega_a - \frac{J_{AM}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{A_2^2 + \omega_3^2} + \frac{1}{2}\sqrt{A_1^2 + \omega_3^2}, \quad I_{42} = \frac{\omega_3^2}{4} A^2 \sin^2(\theta_1 - \theta_2)$$

$$\omega_{62} = \omega_a - \frac{J_{AM}}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{A_2^2 + \omega_3^2} + \frac{1}{2}\sqrt{A_1^2 + \omega_3^2}, \quad I_{62} = \frac{\omega_3^2}{4} A^2 \cos^2(\theta_1 - \theta_2)$$

$$\omega_{93} = \omega_a + \frac{J_{AM}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{A_1^2 + \omega_3^2} - \frac{1}{2}\sqrt{A_2^2 + \omega_3^2}, \quad I_{93} = \frac{\omega_3^2}{4} A^2 \sin^2(\theta_1 - \theta_2)$$

$$\omega_{95} = \omega_a + \frac{J_{AM}}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{A_1^2 + \omega_3^2} - \frac{1}{2}\sqrt{A_2^2 + \omega_3^2}, \quad I_{95} = \frac{\omega_3^2}{4} A^2 \cos^2(\theta_1 - \theta_2)$$

$$\omega_{97} = \omega_a + \frac{J_{AM}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{A_1^2 + \omega_3^2} + \frac{1}{2}\sqrt{A_2^2 + \omega_3^2}, \quad I_{97} = \frac{\omega_3^2}{4} A^2 \sin^2(\theta_1 - \theta_2)$$

$$\omega_{99} = \omega_a + \frac{J_{AM}}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{A_1^2 + \omega_3^2} + \frac{1}{2}\sqrt{A_2^2 + \omega_3^2}, \quad I_{99} = \frac{\omega_3^2}{4} A^2 \cos^2(\theta_1 - \theta_2)$$

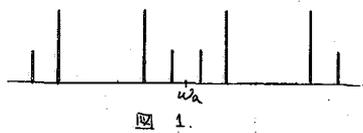


図 1.

$\omega_3 = 0$ : これは  $H_2, H_3$  をかけぬ時の AMX 系のスペクトルになるはずであり、AMX 系のスピ = A のスペクトルは4本の等しい強度のスペクトルになるはずである。実際  $\omega_3 = 0$  を入れるとスペクトルの強度は  $\omega_3 = 0$  とすると  $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_4$  のため4本の強度は0となり残りの4本の強度は等しくそのスペクトルの位置は  $\omega_{41} = \omega_a - \frac{J_{AM}}{2} - \frac{J_{XA}}{2}, \omega_{62} = \omega_a - \frac{J_{AM}}{2} + \frac{J_{XA}}{2}, \omega_{93} = \omega_a + \frac{J_{AM}}{2} + \frac{J_{XA}}{2}, \omega_{95} = \omega_a + \frac{J_{AM}}{2} - \frac{J_{XA}}{2}$  であり、 $H_2, H_3$  のない時の AMX 系のスペクトルと一致する。

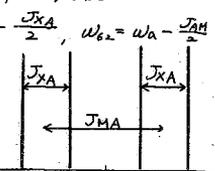


図 2.

$\omega_3 \gg |J_{MX}| + |J_{XA}|$ : この場合は  $\frac{A_1}{\omega_3}, \frac{A_2}{\omega_3} \approx 0$  とみてよく、そのスペクトルは  $(\omega_{41} = \omega_{62} = \omega_a - \frac{J_{AM}}{2}, \omega_{93} = \omega_{95} = \omega_a + \frac{J_{AM}}{2})$  図3の様になり、

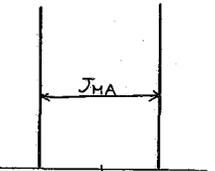


図 3

二重共鳴の時のデカップリングと一致する。この時の条件から単に直接デカップリングしようとしているスピ結合定数よりも大きい  $\nu, f$  磁場をかけるだけでは目的が達成されない事が分る。この例では A スペクトルの X との結合による分裂を消すためには、X にかける磁場の強さ  $\omega_3$  が単に  $\omega_3 \gg J_{AX}$  なる条件を持つだけでは不十分であり、

$\omega_3 \gg |J_{AX}| + |J_{MX}|$  でなければならぬ事が分る。換言すれば、X スペクトルの中に相当する  $\omega_3$  をかけなければ  $J_{AX}$  による結合をとる事が出来ない。

(1)  $\omega_2 \neq 0, \omega_3 \gg A^2$ : この時のスペクトルは図4aであり、

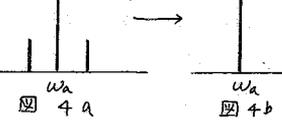


図 4a

図 4b

さらには  $\omega_3 \gg J_{AM}$  の時のスペクトルは図4bに示す如し1本になる。

(2)  $\omega_2 = \text{小}, \omega_3 \text{ 任意}$ : この場合は二次摂動法により数値計算されるが  $\omega_2 = 0.1J$  とし  $\omega_3$  を色々に変化させたスペクトルを下に示す。

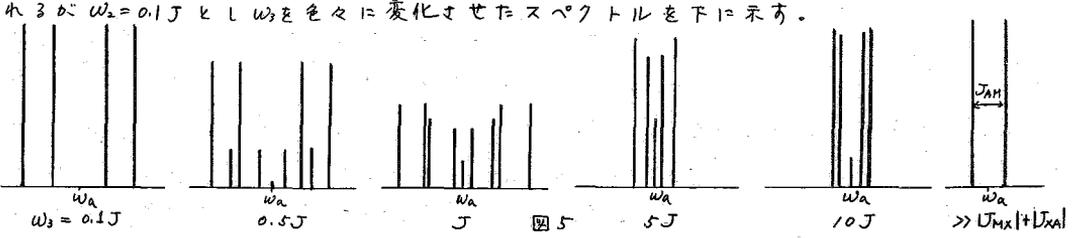


図 5

(3)  $\omega_2, \omega_3$  が中間的な値; この場合は摂動法を使えないから永年方程式によって計算し、その結果は下に示す通りである。下の数は  $\omega_2, \omega_3$  の値である。

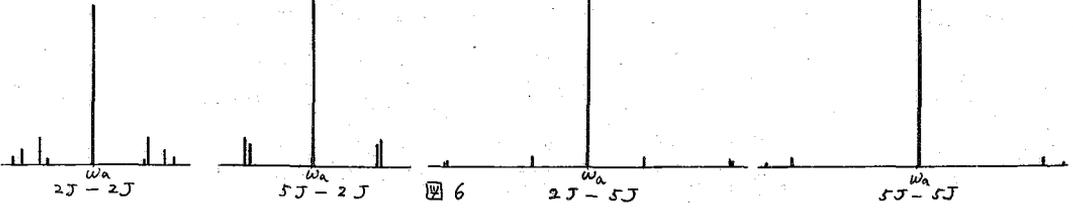


図 6

## A16 スピンデカップラーの有機化学への応用(第2報)

日本電子 ○竹内 誠  
千葉大文理 清水 博

昨年のも2回NMR討論会に於いて、我々は高分解能NMRの二重共鳴法のうち、水素核共鳴の場合の変調サイドバンド法によるスピンデカップリングについて検討した結果を報告したが、引き続き更にいくつかの装置的及び実験方法的検討を加え、有機化合物のいくつかに適用し、NMRスペクトルの解析に役立てることに於いて検討したのでその結果を報告する。

## 〔方法I〕

有機化合物の分析や構造決定にNMRを役立てる際に、予めP.P.M又はC.P.Sの単位で目盛りされた記録紙の上にそのスペクトルを記録することは、スペクトルの解析や整理の上で非常に便利であるが、このような測定方法は本来NMR共鳴自体を制御信号とするような磁場或いは周波数の安定化方式が採用されねばならない。これがいわゆるNMRコントロールであるが、日本電子製JNM-3H-60, JNM-C-60などもこのようなNMRコントロール方式が採用されている。その方法を一口に云えば、NMR測定試料の他に制御を目的とした試料が磁場の中に配置され、2K.Cの磁場変調によって生ずるNMR 2K.C成分について測定試料及び制御試料について夫々別の受信器系で増中し位相検波して、一方は記録し一方はスーパースタビライザーにフィードバックして制御し、この制御試料と測定試料の間で磁場の強さを相対的に変えられるように設けられたコイルに、記録計と連動して直流電流を流して磁場掃引により記録する方法である。

このような方法をとった高分解能NMR装置に附属させ、その機能を消失しないようにして上でスピンデカップリングが必要に応じて容易に行い得るような装置にすることを検討した。

先ず昨年報告したように高周波発振器の出力は通常の強さの約100倍に設定し、変調指数 $\beta \approx 0.01 \sim 0.02$ の2K.Cサイドバンドを使用し、着目しているシグナルA、Xのケミカルシフト $\nu_{0A}$ に頂度等しい周波数だけ2K.Cに加之した周波数の、比較的大きい変調指数( $\beta \approx 0.6 \sim 1.2$ )の磁場変調によるサイドバンドと重畳させスピンデカップリングを達成させる。この場合の周波数の設定は0.1cpsまで読み取れる周波数カウンターによって約 $\pm 0.1$  cps  $\sim \pm 0.3$  cpsの精度で行える。一方NMRコントロールのためには磁場掃引のために制御用試料の近傍にヒリつけられ比較的小さいコイルに局部的に比較的大きな磁場変調がかかるようにしてNMRコントロールを正常に動作させることが出来る。

デカップルされたスペクトルは2K.C 高磁場側サイドバンドで2つのケミカルシフトの内高磁場側のシグナルは、又2K.C低磁場側サイドバンドで低磁場側のシグナルを生ずる。

[実験結果1]

このような方法でエチルベンゼンの  $CH_3$  及び  $CH_2$  について JNM-3H-60 で測定した結果が Fig 1 である。

又  $l$ - $\beta$ -Santonine の NMR スペクトルのアサインメントについて応用した結果が Fig 2 である。この物質は図中の構造をもつがその NMR スペクトルのアサインメントは図中に記入したように行うことが出来る。ここで ring methyl の doublet はどのプロトンとの long range coupling であるか、alicyclic ring proton の更に詳しいアサインメントについてスピンドカップラーによって検討することが出来る。

ring methyl の doublet は alicyclic ring proton の内の酸素原子に隣接した methine との long range coupling かも知れないと云う期待のもとにデカップリングを行うと、2KC 高磁場側スペクトル(c)に見られるようにデカップリングにより doublet が Singlet になり 5 Bond を介した long range coupling が確認された。他方 2KC 低磁場側スペクトル(b)を見ると O-H プロトンの doublet が singlet に近づいている。

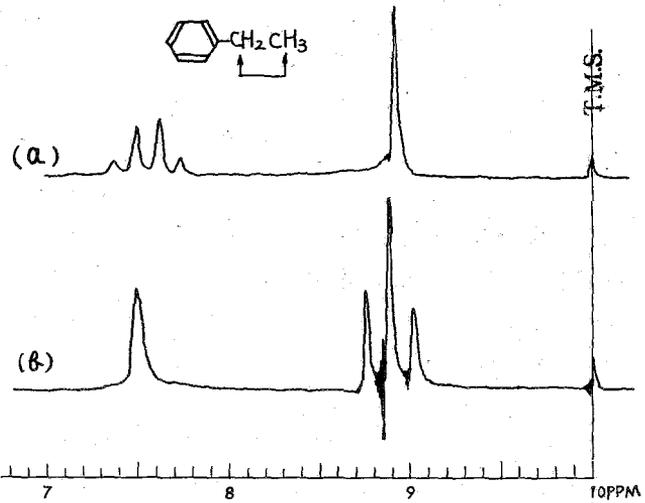


Fig 1 Ethylbenzene のデカップルスペクトル (60Mc)  
 (a) 高磁場側 2KC サイドバンド  
 (b) 低磁場側 2KC サイドバンド

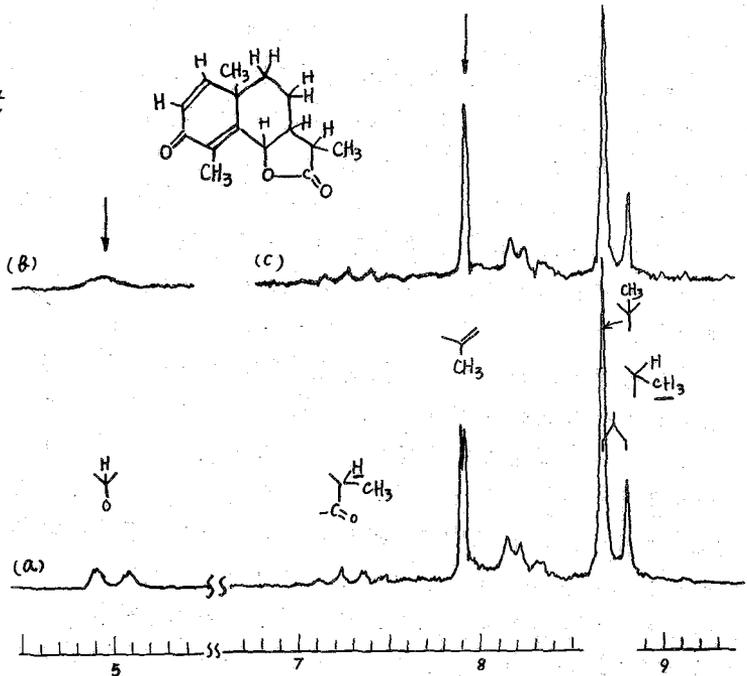


Fig 2  $l$ - $\beta$ -Santonine のデカップルスペクトル (60Mc)  
 (a) 高磁場側 2KC サイドバンドスペクトル  
 (c) 高磁場側 2KC サイドバンド デカップル  
 (b) 低磁場側 2KC サイドバンド デカップル

このことは ring proton をデカップルし同じ条件で doublet の原因である隣接プロトンがデカップルされたとを示している。この事実は alicyclic ring proton の残りの5個のプロトンの内 CH のケミカルシフトは頂度 ring methyl のケミカルシフトの位置で  $7.9$  ppm にあることを示している。他のスペクトルでかくされてしまったプロトンのケミカルシフトの概略値を知る事が出来ればよい。

### [検討]

上述のように高磁場側と低磁場側2KC サイドバンドを交互に測定することによって低磁場側及び高磁場側のケミカルシフトについてデカップルされたスペクトルを得ることが可能であるが、NMR コントロール方式を採用したいいわゆる標準チャート記録に於いては制御試料と観測試料の間に約2KC に相当した磁場の強さの差を設ける必要があるため、この Bias Field が観測試料領域に作る inhomogeneity を高磁場側か低磁場側の2KC サイドバンドシグナルを測定する都度、カレントシフトによってわずかながら補正しなければならぬ。又高磁場側2KC サイドバンドシグナルと低磁場側サイドバンドシグナルではその極性が反転するので、その都度ブリッジバランスの取り直しやリヌー又はレコーダー入力の極性切り換えを行わなければならない。後者の問題は NMR コントロールと無関係に必要な事項である。これに対して次の方法を述べればこのような不便は解消する。

### [方法2]

これまででは相互にスピンスピン相互作用のある2つのケミカルシフトの異なるデカップルスペクトルを記録するために、磁場を変えて低磁場と高磁場の2つのサイドバンドを記録したのに対して、今度は高磁場側か低磁場側の1つのサイドバンドのみにし、デカップリングのために使用する可変周波数振子の周波数を2KC を中心にして上下にケミカルシフト  $\nu_{AX}$  に等しいだけ加えるか又は減じた周波数を設定し、夫々シグナルのデカップルされたスペクトルを記録する。周波数の設定は周波数カウンタによって比較的容易であり、周波数設定に伴って変る変調指数の変化も予め設定された range を選択することによって大した変化なく設定出来る。

このような方法によれば一枚の記録紙の上にデカップルされたスペクトルと、必要な全てのデカップルされたスペクトルとを重ねて記録することが出来る。

### [実験結果2]

上述の方法によって少量の水を含むアセトアルデヒドに適用した結果が Fig. 3 である。アセトアルデヒドのシグナルの他に  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  のシグナルのデカップルも示し、即ち  $2000.0 + 449.2$  cps で  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の  $\text{CH}_3$  が、 $2000.0 + 228.0$  cps で  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  の  $\text{CH}_3$  が、 $2000.0 - 228.0$  cps で  $\text{CH}$  がそれぞれデカップルする。

天然物等の複雑な化合物では一組のスピンスピン相互作用をデカップルしただけでは、未だ充分容易に解析出来るスペクトルにならない場合がある。このような場合、残ったスピンスピン相互作用をデカップルするために、更にその磁場変調によるサイドバン

A16

ドを使用して、  
 いわゆる三重共鳴により、二組  
 のスピンスピン  
 相互作用を同時に  
 消すことも可  
 能であり、この  
 ような実験につ  
 いての試みも行  
 いつつある。

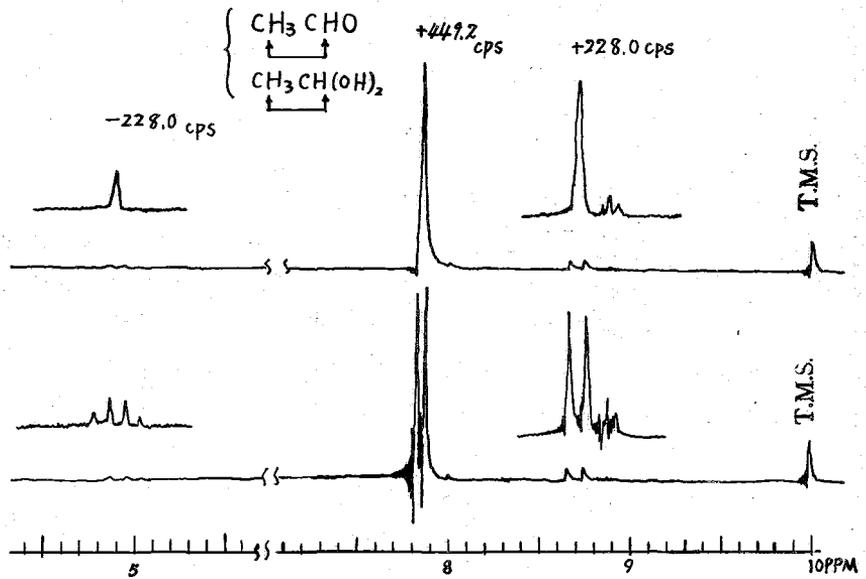


Fig 3. 含水アセトアルデヒドのデカップルスペクトル (60 MC)  
 高磁場側2KC サイドバンドのみ

A17  $\alpha$ -オキシカルボン酸メチルエステルのOHの化学シフトと水素結合

京都大学工学研究所 西朋太 藤原一郎

1) イオン交換クロマトグラフ法で希土類元素を相互に分離する場合の溶離剤として利用する目的で $\alpha$ -オキシカルボン酸と希土類元素の錯塩の生成について研究を行ってきた。この場合 $\alpha$ -オキシカルボン酸のOH基が錯塩の生成に重要な働きをしていることが $\alpha$ -オキシ酸の希土類との錯塩安定恒数がカルボン酸の希土類との錯塩安定恒数に比べてずっと大きいことや、 $\alpha$ -オキシ酸の塩でNa, Ba, 希土類, Cuと金属を換えて赤外吸収スペクトルを調べるとOHの伸縮振動が3300  $cm^{-1}$ , 3280  $cm^{-1}$ , 3180  $cm^{-1}$ , 2580  $cm^{-1}$ と変化してしかも吸収の中が広くなる等のことから推定される。そこでOHの化学シフトと錯塩安定恒数の間には何等かの関係があるものと思はれるが、しかし $\alpha$ -オキシ酸は酸のHとOH基のHとの間に交換反応があつてOH基の化学シフトを知ることは困難である、それでメチル基を入れてエステル化しその交換反応を無くした。それでもまだOH基は水素結合を作っているので水素結合が切れる濃度まで四塩化炭素で稀釋してNMRスペクトルを測定し稀釋曲線を得た。さらに同じ濃度での赤外吸収スペクトルを測定しモノマー、ダイマー、ポリマーのOH伸縮振動のスペクトルを区別することが出来たので、両者から水素結合していないモノマーのOHの化学シフト $\delta_H$ , 水素結合でダイマーとなっていると考えられるOHの化学シフト $\delta_0$ , モノマーダイマー重合反応の平衡恒数Kの値を、乳酸、 $\alpha$ -オキシ、イソ酪酸、 $\alpha$ -オキシ- $\alpha$ -メチル酪酸、 $\alpha$ -オキシ、イソ、キツ草酸、 $\alpha$ -オキシ、 $\alpha$ -キツ草酸、 $\alpha$ -hydroxy-cyclohexanoic acid, マンテル酸の各々のメチルエステルについて求め、 $\alpha$ 位置のアルキル基の種類とその値との関係及び希土類元素の錯塩安定恒数と $\delta_H$ との関係を考察した。

2) 乳酸メチルは市販の乳酸をメチル化して製造し、他の $\alpha$ -オキシ酸は相当するアルデヒド、或いはケトンにアルカリ性でHCNを附加縮合させシアンヒドリンとし塩酸で分解して製造し、その後メチルアルコールと硫酸でメチル化した。製造したエステルはNMRスペクトルをしらべながら蒸溜をくり返し、沸点在一定して、NMRスペクトルが不純物を示さなくなるまで精製した。次に測定したNMRスペクトルの化学シフトの値とカップリング定数を表一に示す。化学シフトはH<sub>2</sub>Oからの値(ppm)で測定は40MC 20°Cで行い日本電子製高分解能NMRスペクトロメーターを用いた。

表 1

		-CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>	<sup>OH</sup> -C-H	OH
乳酸メチル CH <sub>3</sub> CH(OH)COOCH <sub>3</sub>	$\delta$	3.79 3.58	1.04	0.67 0.97 0.27	0.13
	$\beta$	8.0cps		8.0cps 8.0cps	

A17

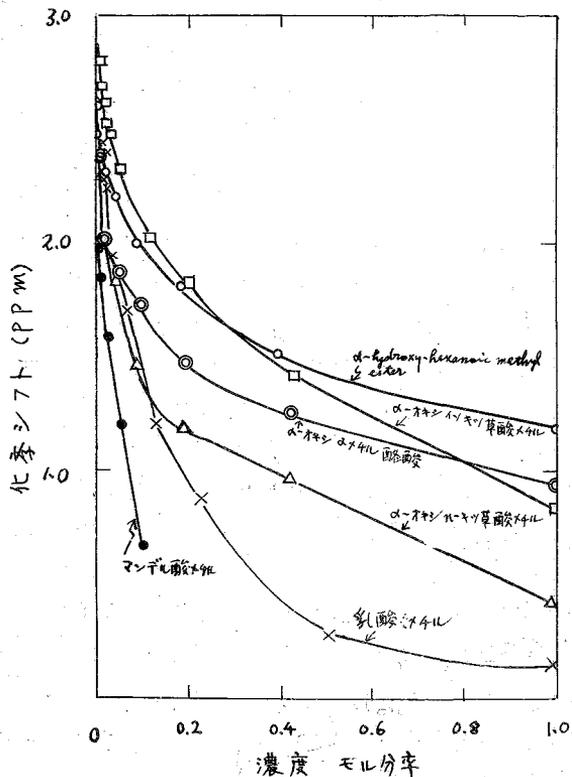
	$-\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}_3$	$-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{H}$	$\text{OH}$
$\alpha$ -オキシイソ酪酸メチル $\delta$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub> C(OH)COOCH <sub>3</sub>	3.67	1.06		0.63
$\alpha$ -オキシ $\alpha$ -メチル酪酸メチル $\delta$ ( $\text{CH}_3$ -CH <sub>2</sub> -(CH <sub>3</sub> )C(OH)COOCH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> 4.13 4.34 4.55 8.2 cps 8.2	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> - 3.90 3.69 3.48 3.27 8.2 8.2 8.2	-C-CH <sub>3</sub> 3.75 1.06	0.93
$\alpha$ -オキシ n-キツ草酸メチル $\delta$ ( $\text{CH}_3$ -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(OH)COOCH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> 4.15 3.97	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> 3.84 3.79 3.62 3.47	1.02	0.40 0.41
$\alpha$ -オキシイソキツ草酸メチル $\delta$ ( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub> CH-CH(OH)COOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C 4.38 4.26 4.18 4.06 8 cps	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C-H 3.40 3.27 3.20 3.00 2.98 2.80 2.73	1.05	0.83
$\alpha$ -hydroxy-hexanoic acid methyl ester $\delta$ <chem>CC(O)CCCC(=O)OC</chem>		3.40	1.06	1.20
マンデル酸メチル $\delta$ <chem>C1=CC=C(C=C1)C(O)C(=O)OC</chem>	-2.97	1.21	-0.46	0.66

オ1圖A

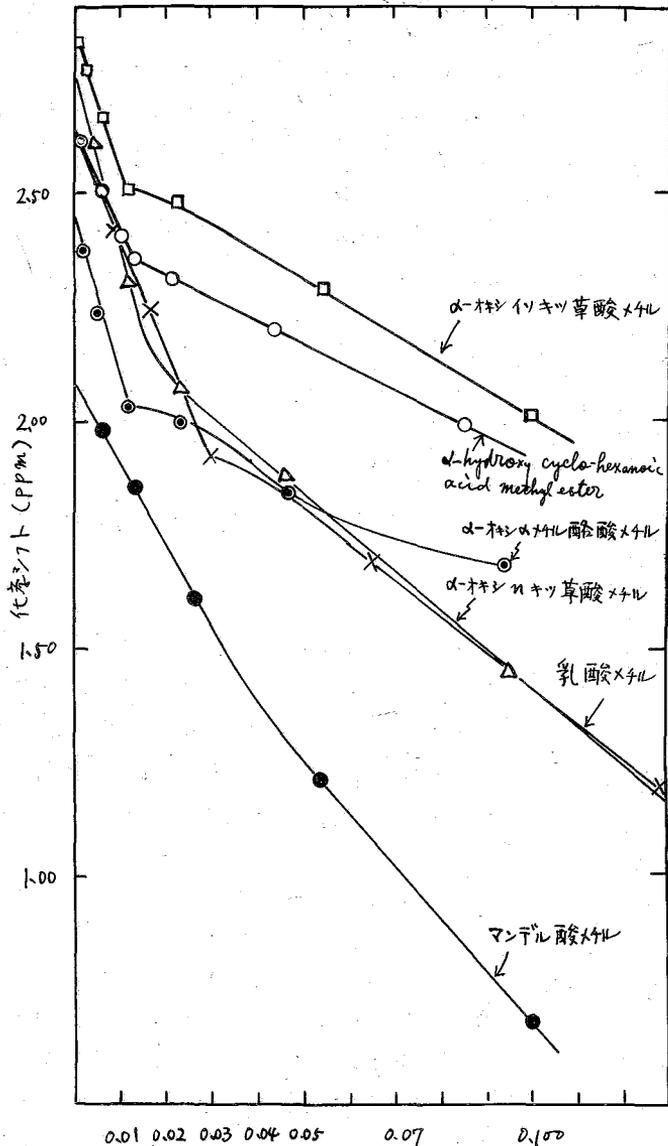
(モル分率0.1 CCl<sub>4</sub>溶液)

次にエステルを四塩化炭素で稀釋した場合のエステルの濃度と化学シフトの関係をオ1圖A, Bに示す濃度はモル分率代替シフトはH<sub>2</sub>Oからの値 (PPM)である。

3) オ1圖に示す様にOHの化学シフトは稀釋して行くに従って大きくなって行きモル分率0.01附近でクニックが出来て急に直線的に増大する、この濃度ではエステルは水素結合によってダイマーを形成しているものと考へられ濃度零へ外挿した代替シフトの値はモノマーの代替シフト  $\delta_H$ とある。回折格子赤外光分析器(日本分光402型)を用いた測定で $\alpha$ -オキシ、イソ、キツ草酸を例にとるとOH伸縮振動は3534 cm<sup>-1</sup>と3460 cm<sup>-1</sup>に現れその強度の消長はNMRの化



第1図 B



化学シフトの變化によく対応して前者はモノマー、後者はダイマーのものと推定される。さらに長波長にサイクリック、ダイマーとポリマーの吸収が現れると考えられるが吸収は非常にブロードになつて今の所それらを分離することは出来なかつた。赤外吸収のモノマー、ダイマーの吸収がそれぞれかの濃度をあらわすものとしてダイマーの化学シフト  $\delta_D$  をもとめた、するとこの  $\delta_D$  の値は稀釋曲線のクニックより高濃度の直線部分を濃度零まで外挿して得た値に一致した。この様にしてもとめたモノマーの化学シフト  $\delta_M$ 、ダイマーの化学シフト  $\delta_D$  及び稀釋曲線の濃度零での微係数  $(\frac{\partial \delta}{\partial x})_{x=0}$  から

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial x}\right)_{x=0} = 2k\Delta_0$$

$$(\Delta_0 = \delta_D - \delta_M)$$

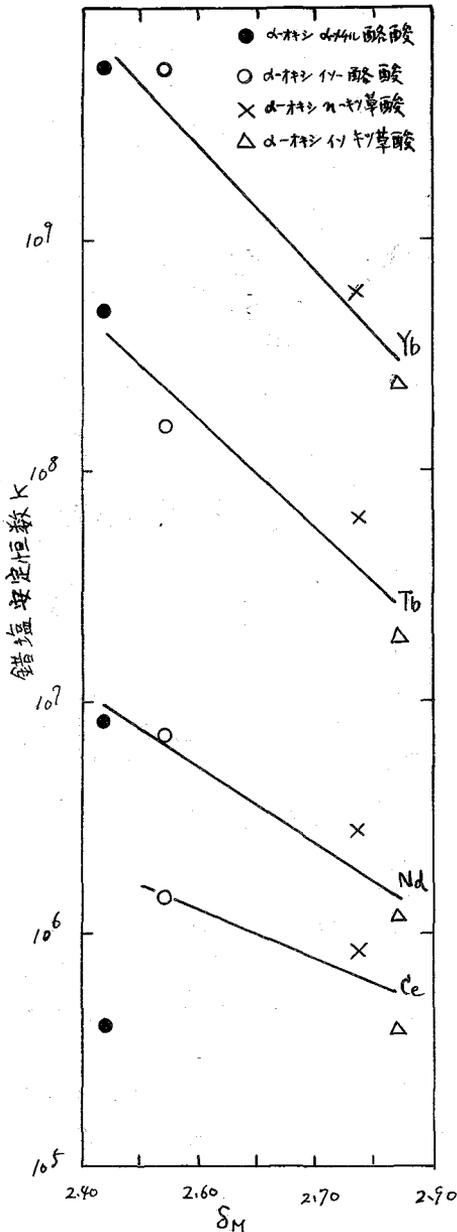
の式に従つてモノマー、ダイマーの平衡恒数  $k$  をもとめた。その結果を第2表に示す。

第2表

	$\delta_M$	$\delta_D$	$(\frac{\partial \delta}{\partial x})_{x=0}$	$k$
乳酸メチル	2.61	2.22	23	46
α-ヒドロキシ酪酸メチル	2.54	2.06	38	40
α-ヒドロキシ酪酸メチル	2.77	2.29	41	43
α-ヒドロキシ酪酸メチル	2.84	2.60	29	61
α-ヒドロキシ酪酸メチル	2.44	2.01	35	41
α-Hydroxy hexanoic acid methyl ester	2.66	2.42	22	46
マンデル酸メチル	2.09	1.80	19	33

第1表からわかる様にエステルメチルの化学シフトはマンデル酸以外はほぼ一定でその水素がほとんど同じ状態にあることを示している。これに反しOHの化学シフトは濃度零の極限でも

第 2 圖



次にα-オキシ酸エステルの  $\delta_M$  とその酸の希土元素との錯塩安定恒数 の関係を第 2 圖に示す。錯塩安定恒数  $K$  は  $K = ae^{-b\delta_M}$  の様な関係を持っている様な思はれ  $\delta_M$  が小さいほど錯塩安定恒数と分係数が大きい。しかしこの関係が成立しているのは直鎖状のα-オキシカルボン酸の間に限られ、α-hydroxy-cyclo-hexanoic acid やマンデル酸はこの関係から大きくはずれる。

濃度零の極限でもエステルのα位置のアルキル基の種類によつて相違変化する。

α-オキシ酸の構造を  $R_1R_2CH(OH)COOH$  として  $R_1$  を  $CH_3$  とし  $R_2$  を  $H, CH_3, C_2H_5$  と変えて行くくと  $OH$  の化学シフトは順次小さくなって  $H$  に及ぼす電子のシールドが小さくなって行くことを示している。同じ炭素数の異性体α-オキシ-αメチル酪酸, α-オキシ-*n*-キツ草酸, α-オキシ,イソ,キツ草酸の三つを比べるとα位置にメチル基のあるα-オキシαメチル酪酸の  $OH$  の化学シフトが最も小さくα-オキシ-*n*-キツ草酸になるほど大きくなり、α-オキシ-イソ,キツ草酸になるとさらに大きくなる。シクロヘキシル基のあるα-hydroxy-cyclo-hexanoic acid でもその  $OH$  の化学シフトは酪酸とあまり異なる。マンデル酸のみはいちじく低い値を示すがこれはベンゼン環の影響と考えられる。しかしα位置のアルキル基の種類によつて  $OH$  の化学シフトの傾向を一概にきめてしまうことはまだ出来なう様な様である。マイマ-ダイマーの平衡恒数は酪酸メチル, マンデル酸メチルが少し小さくα-オキシ,イソ,キツ草酸メチルが大きい他は大体同じぐらいの値をいれ  $R_1R_2$  による差があまりみとめられない。

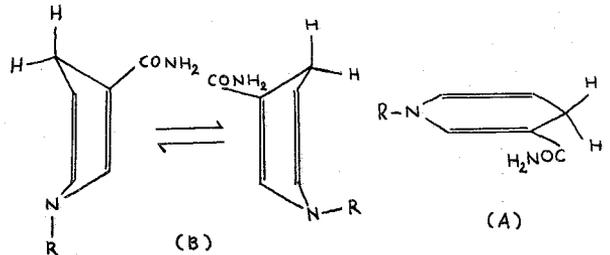
またα-オキシ,イソキツ草酸エステル  $(CH_3)_2CH(OH)$  の下線の部分の二つのメチル基はβ位置の水素のカップリングで二本に分裂するはずであるが実際は四本に分裂し、高磁場側の二本は低磁場側の二本の約倍の強度を有しているこれは hinder rotation による分裂と考えられ 4.8 cps で四塩化炭素での稀釋の影響で減少し 2.4 cps になる。

## A18 1,4-ジヒドロニコチン酸アミドのNMRスペクトル

小林理研 西田利昭 吉田瑞子

Pyridine nucleotide dehydrogenase の可逆的な酸化還元反応が立体特異的であり、その反応機構には補酵素  $\text{NADH}_2$  の1,4-ジヒドロニコチン酸アミド環の4位における特定の水素原子の hydrogen transfer が含まれることは既に解明されている。<sup>1)</sup> この立体特異性と1,4-ジヒドロニコチン酸アミド環の conformation との関連づけが試みられている。Levy と Vennessland<sup>2)</sup> はこの4位の2個の水素原子が化学的に等価でないとして想定し、'folded' 構造をもつシクロヘキサ-1,4-ジエンと構造的にも似ているので、1,4-ジヒドロニコチン酸アミド環は非平面的構造をとり、2つの 'boat-like form' の平衡混合物として存在すると結論した。<sup>3,4)</sup> この立体構造が酵素反応の特異性における差異に対して直接的因子になるか否かは未だ明確にされておらず、このためには  $\text{NADH}_2$  の立体構造、とくに1,4-ジヒドロニコチン酸アミド環の conformation の決定が望まれる。

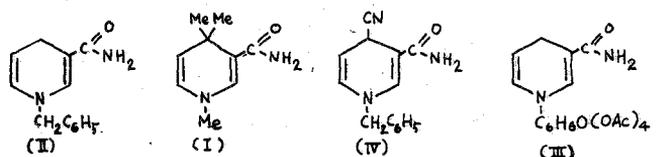
1,4-ジヒドロピリジン誘導体については窒素原子の混成の違い、二つの conformation が考えられる。その一つは、tri-gonal の N 原子を含む平面的構造 (A) であり、他の一つは tetrahedral の N 原子を含む boat-like の非平面的構造 (B) である。構造 (B) は分子モデルの考察から bond angle strain が最小になる構造であり、4位のメチレン水素は quasi-axial および quasi-equatorial で



化学的に等価でないことは上述の酵素反応における推論に好都合である。これに対して構造 (A) は窒素原子の非結合電子の軌道と二重結合の  $\pi$ -電子軌道との overlap が可能であり、この構造は分子の delocalization energy を増大せしめると考えられる。

3-置換1,4-ジヒドロピリジン誘導体の紫外吸収スペクトルは、二つの二重結合、窒素原子および3位の置換基が共役していることを示し、また塩基度も平面的構造 (A) により説明されている。<sup>5)</sup> さらに1,4,4-トリメチル-1,4-ジヒドロピリジン (I) の NMR スペクトルは二重結合領域に A, B 型のシグナルを与え、4位の gem-Me<sub>2</sub> は singlet となり磁氣的に等価であることを示す。<sup>6)</sup> 最近 Meyer ら<sup>7)</sup> は 1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチン酸アミド (II) の

NMR スペクトルにおいて、  
\*) dihydronicotinamide Adenine  
diphosphonucleotide の略。

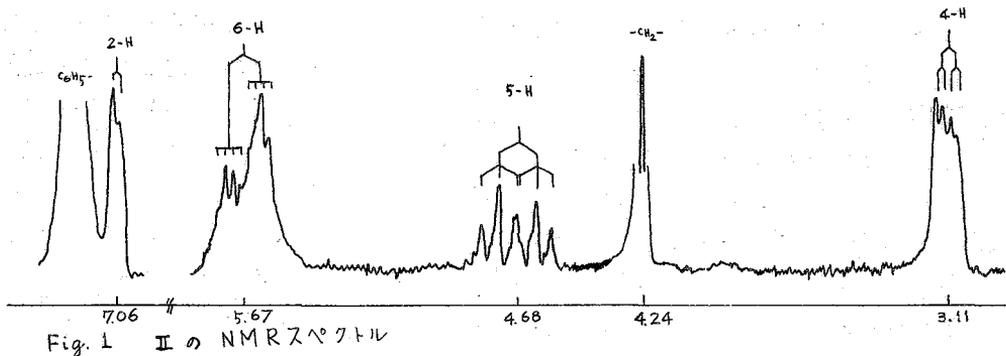


4位のメチレンに  $J_{gem}$  に相当する分裂が認められないので、このメチレンプロトンは磁氣的に等価であると結論した。これらの研究から1,4-ジヒドロピリジン環の平面的構造の妥当性が強調されるが、この平面構造が  $NADH_2$  のジヒドロニコチン酸アミド部分においても保持されているか否かはまだ明らかにされていない。  $NADH_2$  のモデル化合物として  $N-(2',3',4',6'-tetraacetyl \beta-D-glucopyranosidyl)-1,4-dihydronicotinamide$  (III) をとりあげ、1,4-ジヒドロニコチン酸アミド環の conformation に対する glucopyranosidyl 基の影響を (III) の NMR スペクトルを調べることにより明らかにした。

実験 1) スペクトルの測定: Varian A-60 Analytical NMR Spectrometer を使用。試料の濃度は約10%。内部標準として TMS を用いシフトは TMS より p.p.m. 値で、coupling constant は c.p.s. 単位で表わした。

2) 試料: I<sup>8)</sup> III<sup>9)</sup> および IV<sup>10)</sup> はそれぞれ文献に従い調製した。

結果と考察 II の NMR スペクトル ( $CDCl_3$  溶液) を Fig. 1 に示す。スペクトルの帰属は Meyer ら<sup>7)</sup> の報告に従った。



II はピリジン (Pyr.) およびアセトニトリル (MeCN) 中でも  $CDCl_3$  中とほぼ同じスペクトルを示し Coupling constant に対する溶媒効果は認められない (Table 1)。MeCN 中の II の各プロトンおよび Pyr. 中の 2, 5, 6, 位のプロトンならびにベンジル基のメチレンプロトンは  $CDCl_3$  溶液と比較してもシフトの差は認められない。これに対し、2, 4 位のメチレンプロトンは Pyr. 中では 0.32 p.p.m. 低磁場へシフトする。これは 1,4-ジヒドロニコチン酸アミド系の共役により 4-メチレン水素の酸性度が增大し

Table 1 II の chemical shifts と coupling constants.

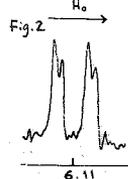
溶媒	2-H	4-H	5-H	6-H	$CH_2$	$C_6H_5$	$J_{26}$	$J_{45}$	$J_{46}$	$J_{56}$
$CDCl_3$	7.06	3.11	4.68	5.67	4.24	7.2	1.5	4	1.5	8
Pyr.	—	3.43	4.66	5.79	4.21	—	—	3.5	1.5	8
MeCN	6.92	(3.03)	4.66	5.77	4.26	7.26	1.5	3.5	1.5	8

このプロトンに対する塩基性の Pyr. の相互作用が 4-H を低磁場へシフトさせると解釈できる。このことは II の 1,4-ジヒドロニコチン酸アミド部分の平面性に対する間持的有証明となる。この赤の  $J_{24}$  に関する知見を得るために II の NMR スペクトルを測定した。II (Pyr. 溶液) と対照して、III の帰属は容易に出来る (Table 2)。

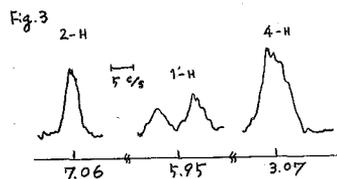
Table 2 II の NMR スペクトル (Pyr.)

2-H	4-H	5-H	6-H	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	J <sub>26</sub>	J <sub>45</sub>	J <sub>46</sub>	J <sub>56</sub>
—	5.03	4.85	6.11	4.35	—	2.0	5.0	—	9.5

2-H のシグナルは溶媒と重なって観測されないが、4-H は 5.03 p.p.m. に doublet /  $J_{4,5} = 5$  としてあらわれるが各ピークはそれ以上の分裂を示さず  $J_{2,4}$  は認められない。6-H のパターン (Fig. 2) から  $J_{2,6}$  が 2 c.p.s. であることが分るがこのことは II と III の環の conformation が同じであることを示している。したがって 1,4-ジヒドロニコチン酸アミドの  $J_{2,4}$  は II においても観測されないと考えられる。これ等の結果は II および III の 1,4-ジヒドロニコチン酸アミド環が平面構造であることすべて満足する。なお Wallenfels ら<sup>10)</sup> は III の UV スペクトルが他の 1,4-ジヒドロピリジン誘導体と類似性を示すことを根拠に 4-シアノ置換の構造を提案していたが、この構造が正しいことは III の NMR スペクトルで確認される。



つぎにジヒドロニコチン酸アミドの 1-グルコピラノシジル誘導体 (CDCl<sub>3</sub> 溶液) の NMR スペクトルを調べた。この化合物の 1-位の configuration に対しては合成過程の反応機構から一応  $\beta$ -configuration が与えられていた<sup>9)</sup> III の 1-H は  $\delta = 5.95$  に  $J = 7.5$  c.p.s. の doublet を与え、coupling constant より 1-H / 2-H は axial-axial<sup>11)</sup> 有なわち  $\beta$ -configuration であることが確認された。III は  $\delta = 2.07$ , 2.00 にそれぞれ AcO 基 1 個に相当する singlet を、2.03 に AcO 基 2 個に相当する singlet を与える。5-H および 6-H のシグナルはグルコピラノースのシグナルと重なり合っこの領域の帰属は確実にできないが、 $\delta = 3.07$  および  $\delta = 3.06$  のシグナルは II との対応により 4-H および 2-H に帰属できる (Fig. 3)。



1,4-ジヒドロニコチン酸アミド部分の Conformation に関する知見は上述の 2 つのシグナルからしか得られない。2-H および 4-H のシグナルはそれぞれ  $W_H = 3$ ,  $W_H = 7$  c.p.s. の中広いシグナルであり 4-H

の中は II の相するシグナルの中 (7 c.p.s.) と一致するが II の場合の fine structure は観察されないで、III におけるジヒドロピリジン環の conformation は II におけるそれとは異ると推定できる。III のスペクトルに対してもう一つの考え方がある。1-位の比較的大きな置換基のために溶液内における分子の tumbling の速度が減少し、そのために双極子によって誘起される局所的な磁場の平均化が不完全となって、その結果 line broadening が起るとも考えられる。いずれにしても、III の 2-H および 4-H のシグナルは NADH<sub>2</sub> の対応するプロトンのパターンと全く類似しており、このことは糖置換基

がNADH<sub>2</sub>における1,4ジヒドロニコチン酸アミドのconformationに対して支配的因子となることは明らかである。

## 文献

- 1) H. R. Levy and B. Vennessland, J. Biol. Chem., 228, 85 (1957).
- 2) F. H. Herbststein, J. Chem. Soc., 1959, 2292.
- 3) S. G. Waley, "Mechanisms of Organic and Enzymatic Reactions", Oxford University Press, 1962, p. 207.
- 4) H. R. Levy, P. Talalay and B. Vennessland, "Progress in Stereochemistry", F. B. D. de la Mare and W. Klyne ed., Butterworths, London, 1962, 2, 313.
- 5) E. M. Kosower, "Molecular Biochemistry", McGraw-Hill Book Co., Inc., 1962, 198.
- 6) E. M. Kosower and T. S. Sorensen, J. Org. Chem., 27, 3764 (1962).
- 7) W. L. Meyer, H. R. Mahler and R. H. Baker, Jr., Biochim. Biophys. Acta, 64, 353 (1962).
- 8) A. G. Anderson, Jr. and G. Berkelhammer, J. Am. Chem. Soc., 80, 992 (1958).
- 9) L. J. Haynes and A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1950, 303.
- 10) K. Wallenfels and H. Schülz, Ann., 621, 86 (1959).
- 11) R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein and W. G. Schneider, J. Am. Chem. Soc., 79, 1005 (1957); 80, 6093 (1958).

理研 林俊雄 堀伊三郎 馬場英雄 五十嵐裕 林昭一 緑川流

四置換エチレン類の立体配置の帰属は、U.V., I.R., 双極子モーメントなどの物理的手段を用いても一般に困難で、いまだ研究された報告をみない。二置換および三置換エチレン類の場合には、エチレンプロトンの結合定数の大きさから立体配置の決定を行うことが出来るが、エチレンプロトンをもとに四置換エチレンにこの方法を採用することは出来ない。1960年 Jackman<sup>1)</sup> は置換基の磁気異方性を利用することにより二置換および三置換エチレンの立体配置の帰属を行い、この方法が四置換エチレンの帰属に対しても適用出来ることを示唆した。

著者は、他の研究との関連からアルキリデンシアン酢酸エステル類の立体配置を知る必要を生じ、その n.m.r. スペクトルを検討して立体構造の推定を行った。そこで得られた結果が、化学的の証明とも一致することを確かめた。

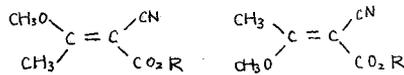
(測定) 測定装置は日本電子 KK 製 J.N.R.-H 型分光計 (40Mc; 60Mc) を使用した。測定は、内部標準として T.M.S を用い、アルキリデンシアン酢酸エステル類は四塩化炭素溶媒として、アシルシアン酢酸エステル類のエノールエーテルは、四塩化炭素と難溶性のたの重クロロホルム溶媒として、それぞれ約 8 モル% 濃度と行って行った。

J 値の決定は、サイドバンド法にて行った。

( $\alpha$ -シアノー- $\beta$ -メトキシクロトン酸エステル類の立体配置)

アセチルシアン酢酸メチルヒジメチル硫酸を作用させると  $\alpha$ -シアノー- $\beta$ -メトキシクロトン酸メチル mp 96-98°C (1) を生ずる。このメチル化をジアブメタンを用いて行うと (II) のほか mp 75-76°C (2) が半量生成する。(2) は室温において水に溶け (1) と移行するので、(1) の不安定型幾何異性体と考えられる。一方、アセチルシアン酢酸エチルをジアブメタンを用いてメチル化すると、ヒジメチル硫酸のエノールエーテル mp 134°C (3) が得られる。(1), (2), (3) および (1) と (2) の等量混合物の n.m.r. スペクトルを才 2 図に示す。

スペクトルより (1) と (2) が異性体であることは明瞭で、 $\beta$ -メチルプロトンの化学シフト差  $\Delta\delta$  は 0.17 ppm であり、またメトキシ基プロトンおよびカルボキシ基



(I)

(II)

プロトン (3) の  $\beta$ -メチル基プロトンおよびメトキシ基プロトンの吸収位置は (1) とほとんど一致

才 1 図

している。エステル類のアルキル基が、メチル基からエチル基に変化しても、 $\beta$  位にある置換基プロトンの吸収位置はほとんど影響がみられないから、(3) は (1) と同一の立体配置をもつと推定出来る。すなわちこの場合には安定型のみが生成する。

才 1 図において、 $\beta$ -メチル基の構造 (I) と構造 (II) の間のシフト差  $\Delta\delta = \sigma_{\text{CH}_3}^{\text{I}} - \sigma_{\text{CH}_3}^{\text{II}}$  の大きさおよび符号と関して、定性的に次のように考察を行う。

ある共鳴核のシグマへイ定数は、共鳴核のまわりの電子からの寄与を  $\sigma_{loc}$ 、他の核のまわりの電子からの寄与を  $\sigma_{dis}$  とすれば、

$$\sigma = \sigma_{loc} + \sigma_{dis}$$

のようになえられる<sup>2)</sup>。異性体間において、 $\beta$ -メチル基におよぼす置換基の効果が等しいと仮定すると

$$\begin{aligned} \Delta_{H,I} &= \sigma^{II} - \sigma^I \\ &= \sigma_{dis}^{II} - \sigma_{dis}^I \end{aligned}$$

となる。  $\sigma_{dis}$  を各置換基の遠隔磁気シグマへイ効果の和と考えると

$$\begin{aligned} \sigma_{dis}^{II} - \sigma_{dis}^I &= (\sigma_{trans}^{CO_2R} + \sigma_{cis}^{CN} + \sigma_{vic}^{OCH_3}) \\ &\quad - (\sigma_{trans}^{CO_2R} + \sigma_{trans}^{CN} + \sigma_{vic}^{OCH_3}) \\ &= (\sigma_{trans}^{CO_2R} - \sigma_{cis}^{CO_2R}) - (\sigma_{trans}^{CN} - \sigma_{cis}^{CN}) \end{aligned}$$

すなわち

$$\Delta_{H,I} = \Delta_{c,c}^{CO_2R} - \Delta_{c,c}^{CN}$$

ここで  $\sigma_{trans}^X$  は置換基 X が, *trans* 位置にあるメチル基におよぼす遠隔磁気シグマへイ効果である。  $\Delta_{c,c}^X$  を表 1 に与えられた値と等しいと仮定すれば

$$\Delta_{H,I} = 0.28 - 0.13 = +0.15 \text{ ppm}$$

となる。

したがって、構造 (II) のメチル基のシグナルは、構造 (I) のメチル基のシグナルより 0.15 ppm だけ高磁場にシフトするようになる。実験値は 0.17 ppm であって推定値とよい一致を示す。以上の議論では group dipole の  $\sigma_{loc}$  におよぼす影響を全く無視したが、一応定性的に成立するものと考えると、異性体 (1) と (3) は (I) の構造と、異性体 (2) は (II) の構造をとりそのと決めることが出来る。メトキシ基の立体効果は、メチル基の立体効果より大きく考えられるから、上の結論は、これらの異性体の安定性をよく説明出来る。

〔アルキリデンシアン酢酸エステル類の n.m.r スペクトル〕

アルキリデンシアン酢酸エステル類を Cope 法の条件で合成し、生成物の n.m.r スペクトルを検討した。その結果、常に二種の異性体が生成することが認められた。立体配置に関して、表 1 のように、(III) と (IV) の構造が考えられるが、前述の議論より、(IV) 型のメチル基のシグナルは、(III) 型のメチル基のシグナルより高磁場にシフトすると考えられる。測定した試料について、異性体間にはアルキリデンシアン酢酸

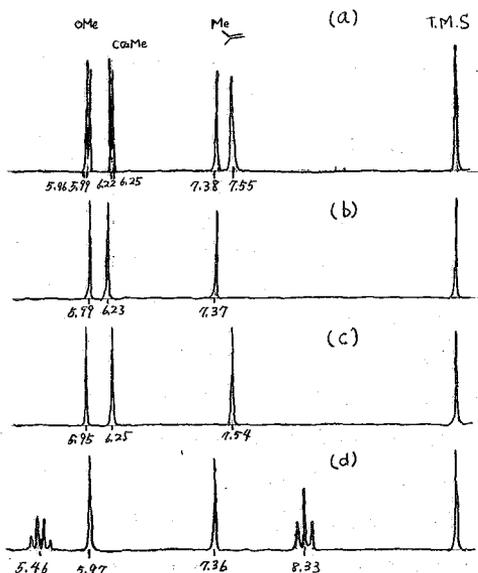
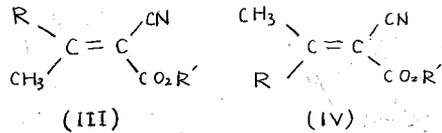


表 1

(a); (1) と (2) の等量混合物 (b); 結晶 (1)  
(c); 結晶 (2) (d); 結晶 (3)

	β-Me pp		Δ <sub>c,c</sub>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-CO <sub>2</sub> Me	8.16	7.88	+0.28
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-CO <sub>2</sub> Et	8.14	7.88	+0.26
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-CN	8.11	7.98	+0.13

エステルで 0.10 ~ 0.07 ppm, フェニルエチリジニンアン酢酸エステルで 0.17 ppm のシフト差が見出された。したがってメチル基の高磁場側のシグナルを (IV) の配置に、低磁場側のシグナルを (III) の配置に帰属する。



オ 3 図

シグナルの強度は濃度比比例するから、二の二本のシグナルの強度を比較すると、異性体の生成量の比を知る事が出来る。

オ 2 表 アルキリジニンアン酢酸エステルの化学シフト

	α β-CH <sub>3</sub>				γ δ-CH <sub>3</sub>			ε ζ-CH <sub>3</sub>		
	(IV)	(III)	Δ <sub>IV,III</sub>	面積比 (IV)/(III)	(IV)	(III)	Δ <sub>IV,III</sub>	(IV)	(III)	Δ <sub>IV,III</sub>
$\begin{array}{l} \text{Me} \\ \text{Me} \end{array} > \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	7.66	7.56	+0.10	1.00						
$\begin{array}{l} \text{Et} \\ \text{Me} \end{array} > \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	7.71	7.62	+0.09	1.00	8.80	8.86	-0.06			
$\begin{array}{l} n\text{-Pr} \\ \text{Me} \end{array} > \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	7.73	7.65	+0.08	0.80				9.00	9.04	-0.04
$\begin{array}{l} i\text{-Pr} \\ \text{Me} \end{array} > \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	7.82	7.75	+0.07	0.75	8.84	8.90	-0.06			
$\begin{array}{l} i\text{-Bu} \\ \text{Me} \end{array} > \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	7.73	7.66	+0.07	0.70				9.03	9.08	-0.05
$\begin{array}{l} i\text{-Bu} \\ \text{Me} \end{array} > \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{Et} \end{array}$	7.75	7.68	+0.07	0.65				9.02	9.07	-0.05
$\begin{array}{l} t\text{-Bu} \\ \text{Me} \end{array} > \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	7.82	7.75	+0.07	0.11	8.63	8.81	-0.18			
$\begin{array}{l} \text{Neop} \\ \text{Me} \end{array} > \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	7.74	7.66	+0.07	1.00				8.94	9.04	-0.08
$\begin{array}{l} \beta \\ \text{Me} \end{array} > \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	7.50	7.33	+0.17	0.60						
$\begin{array}{l} \beta \\ \text{Me} \end{array} > \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{Et} \end{array}$	7.50	7.33	+0.17	0.50						

来る。エステル基の立体効果は、シアニル基の立体効果より大きいため、置換アルキル基の容積が増加すると、(IV) 型の異性体の立体障害は増大する。したがって (IV) 型の異性体の生成量は減少し、これがシグナルの強度の減少として観察される等である。実際と、高磁場側のメチル基のシグナルの強度が、Me < Et < i-Bu < i-Pr < t-Bu の置換の順に急速に減少してゆくのが認められた。

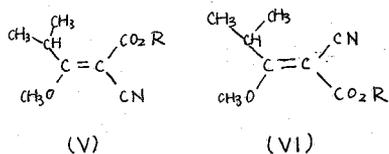
α位およびβ位のメチル基についても、なお異性体間に僅かながらシフト差が観察された。シグナルの強度と、β位メチル基のシグナルの強度との対応から、その帰属を行うことが出来るが、これらの場合には、Δ<sub>IV,III</sub> の符号が逆転していることは、興味あることに思われる。これは、おそらく、アルキル基の立体障害のため、カルボニル基が分子平面からねじれたためであると思われる。このことは、フェニルエチリジニンアン酢酸メチルのエステル基プロトンの化学シフトの説明にも用いられる。すなわち、測定した例について、エステル基プロトンのシグナルは、すべて 6.20 ± 0.01 に現れたが、フェニルエチリジニンアン酢酸メチルの場合には、このシグナルのほかにも、6.42 と、(IV) 型の構造に帰属するエステル基プロトンの吸収があらわれる。このことは、フェニル基とカルボメトキシ基が立体的干渉によって平面からずれるためであると想像さ

れる。

〔 $\alpha$ -シアアン- $\beta$ -メトキシ- $\gamma$ -ジメチルクロトン酸エステル の立体配置〕

$\alpha$ -シアアン- $\beta$ -メトキシ- $\gamma$ -ジメチルクロトン酸エステルは、(I)と同様にジメチルアセチルシアアン酢酸エステルと、ジブタンを作用させて合成出来る。しかしこの場合には、メチルエステルは、m.p. 67-70° の結晶であるが、エチルエステルは液体であり、どちらも異性体の分離を行っていない。これらのn.m.r.スペクトルを次の表に示す。

次の表



次の図

	$\gamma$ -CH <sub>3</sub>			面積比 a/b	OCH <sub>3</sub>
	a	b	$\Delta_{ab}$		
$\begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \text{X} = (\text{CN})\text{CO}_2\text{Me}$	8.91	8.81	0.10	ca 5	5.67
$\begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \text{X} = (\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}$	8.91	8.81	0.10	ca 5	5.68

前に指摘したように、 $\gamma$ 位メチル基の異性体間のシフト差は、符号がマイナスであることを考慮すると、シグナル(a)は(V)の構造、シグナル(b)は(VI)の構造に帰因するにちがいない。シグナル(a)の強度は、シグナル(b)に比べて圧倒的に強いから、安定型は、(V)の配置をとりっていると考えられる。

なお、化学的方法による立体配置の決定については、検討中である。

終りに、試料の一部を測定して下さった日本電子KKの大本要氏および原研の早川直宏氏に感謝します。

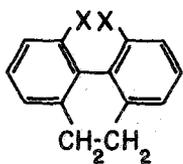
- 1) L.M. Jackman & R.H. Wiley, J. Chem. Soc., 2881 (1960)
- 2) H.M. McConnell, J. Chem. Phys., 27 226 (1957)

A20  $o,o'$ -架橋ビフェニルの反転

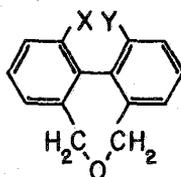
(東大理) 大木道則、岩村秀、(原子力研) 早川直宏

1. 緒言  $o,o'$ -架橋ビフェニル誘導体において、 $o$ -位に嵩ばった置換基を導入するとまたは二つのベンゼン環の  $o$ -位どうしを適当な大きさの環で結ぶと、軸結合のまわりの回転ないし反転が著しく束縛を受ける。この問題は1922年、Christie および Kenner<sup>1)</sup> による  $6,6'$ -ジニトロジフェニル酸の光学分割に端を発し、光学的に不安定な誘導体のラセミ化速度を旋光度を手掛りに測定する方法によって<sup>2)</sup> 定量的な研究へと受け継がれた。その結果、Adams 一派により<sup>3)</sup>、置換基の立体障害の大きさに対する目安が与えられ、立体化学に貴重な知見が導入された。しかしながら、旋光度を手掛りとした速度論的方法は、あらかじめ試料の光学分割を必要とするため、ラセミ化の半減期が短い試料については適用できないという欠点がある。

近年、高分解能核磁気共鳴スペクトルが *rate-process* の研究に有用な手法となり得ることが明らかにされ、シクロヘキサンの反転の研究<sup>4)</sup> などの好例を見ることのできる。この方法は今日まで未だ  $o,o'$ -架橋ビフェニル誘導体の反転には採用されておらず、有効に利用すれば、これまでの旋光度法が通用できないもう一桁早いラセミ化速度を持つ試料の速度論的研究に役立つことが期待される。著者はIRスペクトルに関連した研究から、 $9,10$ -ジヒドロフェナントレン(I)、 $2,7$ -ジヒドロ- $3,4:5,6$ -ジベンゾオキセピン(II) およびこれらの誘導体の反転速度に興味を持ち本研究を行った。



- I; X = H  
 III; X = CH<sub>3</sub>  
 V; X = CH<sub>2</sub>



- II; X=Y=H  
 IV; X=Y=CH<sub>3</sub>  
 VI; X+Y=CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-  
 VII; X+Y=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-  
 VIII; X=NO<sub>2</sub>, Y=H

2. 実験 a) スペクトルの測定; Varian V-4300 型分光ロメーター (56.4 Mc/sec.) を使用。精製した二硫化炭素 (低温実験) および四塩化炭素 (高温実験) を溶媒に用い、これに1%添加したテトラメチルシランを内部標準とした。シグナルの位置はいずれも *side-band* 法で求め、変調波発振器の周波数はその都度、デジタル回転計数計にて校正した。温度変化の実験には Varian 社温度可変付属装置を用い、熱電対の起電力の読みは直接標準温度計を入れて校正した。

b) 試料; I, III は対応するビス(ホルムキラル)- $o,o'$ -架橋ビフェニル誘導体にフェニルリチウムを作用させる方法で縮環合成した。II, IV, VI, VIII はいずれも対応するビス(ホルムキラル)- $o,o'$ -架橋ビフェニル誘導体を脱水環化した。V は Merck 社の市販品特級をそのまま用いた。VII, VIII は新化合物であり、組成、純度を元素分析で確認した。

3. 結果ならびに考察

IおよびIIの分子は、それぞれ6員環および7員環における歪のために、平面構造を取り難い。UVスペクトルによれば、基底状態においてIおよびIIにおける二つのベンゼン環はそれぞれ $20^\circ$ <sup>5)</sup>および $45^\circ$ <sup>6)</sup>ねじれておりと推論されている。分子が歪の形に固定されているか、または反転の速さが比較的遅ければ、各メチレングループに属する2個のプロトンには互いにe-結合のもの $\alpha$ -結合のもの $\beta$ とができ、等価でなくなる。隣接するベンゼン環の磁化率の異质性を避けるために、この両プロトンは磁気遮蔽定数を異にし、その結果Iでは $A_2B_2$ スピン系の、IIではABスピン系のメチレンプロトンシグナルの観察されるべきが期待される。このケースはIII, IVおよびVIにおいて実現される(表I)。

これに反して、I, IIおよびVのメチレンプロトンに由来するスペクトルは室温でsingletであり、反転によって各メチレングループ上の2個のプロトンの磁気的環境が速やかに交換し、ケミカルシフトの平均化が起っていることを意味する。この様相は $-90^\circ\text{C}$ に至っても変化せず、

singletなシグナルの幅が狭がるようなことも観察されない。即ちこの温度においてもこれらの分子の反転速度は $\delta_{AB}$ (c.p.s.単位)と同じorderの大きさを持つことが判り、更に $\log A = 12$ を仮定すると<sup>註)</sup>I, IIおよびVの反転の活性化エネルギーの上限が9 kcal/moleと求まる。

VIIも室温では $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ および $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ のメチレンプロトンに対応する2本のsingletシグナルをそれぞれ7.20 $\tau$ および5.75 $\tau$ に与えるに止り、室温における反転はかなり早いことが判る。しかしながら、この試料は温度を下げるに伴い、Fig. 14のようなスペクトルの変化を示す。室温において両メチレンプロトンシグナルはそのピーク強度比が殆んど等しく、TMSの強度の比を比し2.2倍である。 $-20^\circ\text{C}$ に至ると、まず低磁場側のピークの下降が目に着く。同時にこちらのシグナルは幅を持ち始める。 $-55^\circ\text{C}$ では偏平なシグナルとなり、この頃になるとようやく高磁場側のシグナルのピーク強度の減少が顕著となる。 $-60^\circ\text{C}$ では一度平らになつたシグナルの中央部分に2箇所突起が現われ、これが次第に生長し、 $-72^\circ\text{C}$ では明らかにAB-スピン系のquartetシグナルと判別できるようになる。 $-80^\circ\text{C}$ 以下になるともはやスペクトルは変化を示さず、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ プロトンのスペクトルは $\delta_{AB} = 25.9$  c.p.s.,  $J_{AB} = 11.4$  c.p.s.のAB-quartetと決る。また $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ プロトンのシグナルは分裂は起らないか、そのピーク

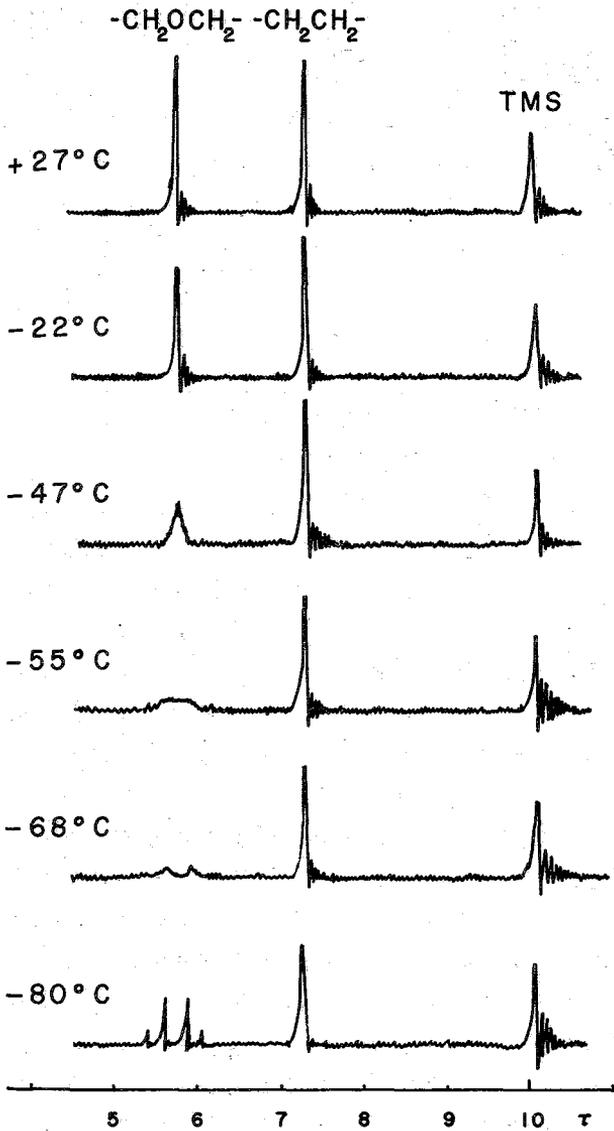
表I 固定された分子または反転の遅い分子のスペクトル(室温)

メチレンプロトン	シグナルの形	$\tau$	$\delta_{AB}^*$	$J_{AB}^*$	$k_{\text{反転}}/t_{1/2}(\%)$
III	broad( $A_2B_2$ )	7.38	< 5	—	10.8
IV	AB quartet	6.00	19.6	11.0	$\infty$
VI <sup>7)</sup>	AB quartet	—	22.8	11.5	10.7

\* c.p.s. 単位

註)  $k_{\text{反転}} = A \exp(-\frac{E}{RT})$ 。旋光度法によって求められた多数のデータを検討すると、 $0,0'$ -架橋ビフェニルでは $\log A = 12 \pm 1$ が成立している。

Fig. 1 VII のメチレンプロトン  
スペクトルの温度変化



強度は室温における強度の約 1/2  
となり、半幅幅は 5 c.p.s. に達し  
ていす。

AB-quartet シグナルを与えら  
る 2 スピン系の相互交換とスペクト  
ル型の間の関係は既に Alexander  
によって<sup>9)</sup> 与えられており、従っ  
て上の観察の各段階における回転  
速度を求めることが原理的には可  
能である。しかしながら、この一  
般式は繁雑な数値計算を必要とす  
るので、ここでは i) 一般式を  
 $\delta/\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}$  について展開し、2 次  
以上の項を省略した近似式を用い  
る方法 (平均寿命で比較的小さ  
い範囲においてのみ妥当) および  
ii) quartet シグナルが丁度重なり  
合う温度において (2) 式が成立す  
ると見做す方法 を採用した。

$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{2\pi\delta_{AB}} \quad (2)$$

i) の方法では -50°C よりも高温に  
おける -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>- プロトンシグナル  
のピーク強度が半減しとなり、式  
(1) をプロットした Fig. 2 より  
各測定温度における τ が求まる。  
更に式 (3) の関係より、回転の  
Arrhenius パラメータが求まる (Fig. 3)。

VIII は非対称構造を持つため  
2 組のメチレンプロトンも互に

等価ではない。室温におけるスペクトルは重複した 2 組の AB-quartet から成る。ニト  
ロ基の置換基効果と考慮するとその帰属は Fig. 4 の様に決る。この観察より、室温におけ  
る VIII の回転はかなり遅く、τ = 0.015 sec 以上の平均寿命を持つことが判る。このス

註) singlet ピークの相対強度が  $\left(\frac{V}{V_0}\right)_{\text{peak}} = \frac{2\delta^2 T_2 \tau}{4 + \tau^2 (J + \frac{1}{2}\delta^2)^2} + \frac{J^2 \tau^2 + 2T_2 \delta^2 \tau + 4}{(J^2 + T_2^2 \delta^4) \tau^2 + 4T_2 \delta^2 \tau + 4}$  (1)

(1) 式にて与えられる。

Fig. 2 ピーク強度の減少と平均寿命との関係。

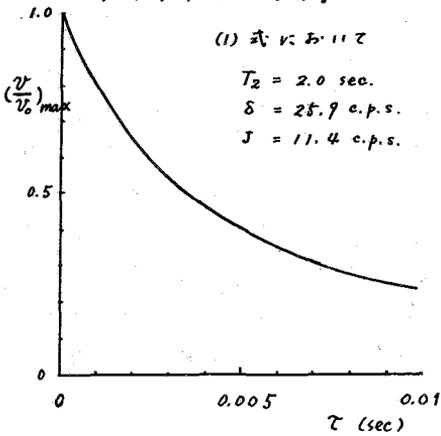
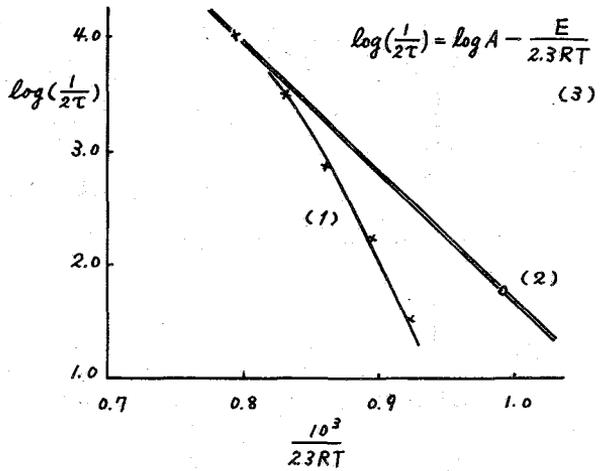
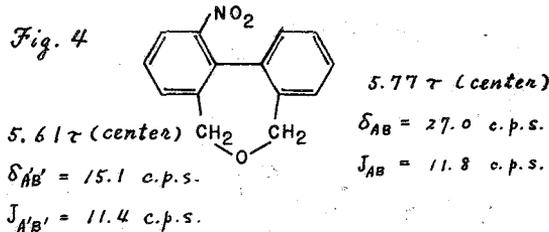


Fig. 3 VII の及転の活性化エネルギー



ペクトルは、温度を室温以上に上げて行くとたちまち幅が狭がり、両 quartet とそれぞれ1本のシグナルへと合体して行く。温度の上昇に伴い、次に反転運動が活発となるわけであるが、両メチレングループは  $\delta_{AB}$  を異にするために、

Fig. 4



quartet  $\rightarrow$  singlet シグナルへの転移を異にする。即ち、低磁場側の AB-quartet は 48°C で合体するのに対して、高磁場側のシグナルは 56°C で偏平な1本のシ

グナルとなるに至る。(2) 式より、反転運動の活性化エネルギーが求まる。結果を表 II に要約した。I, II, V の活性化エネルギーはシクロヘキサン ( $\Delta H^\ddagger = 11.1$  kcal/mole)<sup>4)</sup>

表 II 0,0'-架橋ビフェニルの反転の活性化エネルギー

	E (kcal/mole)	log A		E (kcal/mole)	log A
I	< 9	12 <sup>a)</sup>	V	< 9	12 <sup>a)</sup>
II	< 9	12 <sup>a)</sup>	VI <sup>7)</sup>	20.2	11.7
III <sup>10)</sup>	23.1	12.8	VII	11.2	12.9
IV	> 20	—	VIII	15.5	12.0

a) 12 と仮定した。

III, VI は旋光度法による文献値。

に比較すると意外に小さい。これは活性化状態で平面構造が実現され、共鳴による安定化があるためと考えられる。

- 1) G. H. Christie, J. Kenner, J. Chem. Soc., 121, 614 (1922).
- 2) R. Kuhn, O. Albrecht, Ann., 455, 272 (1927).
- 3) R. Adams, H. C. Yuan, Chem. Revs., 12, 261 (1932).
- 4) F. R. Jensen, et al., J. Am. Chem. Soc., 84, 386 (1962).
- 5) G. H. Beaven, et al., J. Chem. Soc., 1952, 854.
- 6) H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1357 (1959).
- 7) K. Mislow, M. A. W. Glass, J. Am. Chem. Soc., 83, 2780 (1961).
- 8) D. M. Hall, M. M. Harris, J. Chem. Soc., 1960, 490.
- 9) S. Alexander, J. Chem. Phys., 37, 967 (1962).
- 10) K. Mislow, H. B. Hopps, J. Am. Chem. Soc., 84, 3018 (1962).

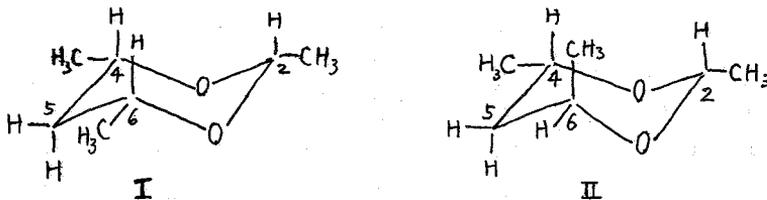
A21 6員環化合物のNMR

[東大理] 藤原鎮男、藤原讓 [原子力研] 山口一郎  
早川直宏 [倉敷レイヨン] 松本昌一、藤井洲

ポリビニルアルコールのアセタール化に対する立体特異性の影響を調べるために模型化合物として2,4, ペンタンジオールを用いると、*Syndiotactic* に相当する光学活性体と *isotactic* に相当する *meso* 型とではアセタール化の速度に約20倍の差があり、ポリビニルアルコールの *tacticity* と反応化速度の関係ともよく一致する<sup>1)</sup>。このアセタールはガスクロによって分離できたのであるが、同定はNMRによったのでそのスペクトルの解析とコンホーメイシオンに関する研究結果を報告する。

試料：ペンタンジオールとアセトアルデヒドをp-トルエンスルホン酸を触媒として60°Cで反応せしめ、脱水、蒸溜してDOPを充填剤としたガスクロマトグラフで分離を使用した。始めに出る方を  $f_1$ 、後から出る方を  $f_2$  と名付ける。

アセタール即ち4,6, -dimethyl, 2-methyl m-dioxane はペンタンジオールが  $\chi$  型であるとIのように4, 6のメチルが共にエカトリアルに在る筈であり、d型又はl型で



あると一方のメチルがアキシヤルに在る筈である。

結果および検討

NMRのスペクトルは  $f_1$  では二重項のメチルに2種類しかなく強度比が1:2である。一方  $f_2$  では二重項に3種類があり強度比が1:1:1である。従って  $f_1$  が *eg-eg* のI型であり、 $f_2$  が *ax-eg* のII型であることが容易に推定される。

次にこれを更に確認するために4, 6, のメチン水素を見ると  $f_1$  では  $AKLX_3$  であり  $f_2$  では  $AKLX_3 + BKLX_3$  の重りであることがわかる。この型の6スピンの解析は未だ報告がないと思われるので次頁以下にエネルギー準位を示し、現在必要なAの遷移の周波数と遷移確率を合せて示す。

2の位置のメチルがアキシヤルに在る可能性はパラクロールの場合にアキシヤルの存在が知られていること<sup>2)</sup> から否定できるが、NMRで観測する限りでは存在は確認できずパラアルデヒドの場合<sup>3)</sup> と一致する結果を得た。また6員環の椅子型と舟型と区別して検出できずまた温度を下げることによって区別できなかったため一方のみが存在すると思われる。2のメチルがエカトリアルであることを合せて考えると椅子型のみであると思われる。

Table 1. Basic Product Functions and Diagonal Matrix Elements for AKLX<sub>3</sub>

n	Φ <sub>n</sub>	F <sub>z</sub>	Symmetry	H <sub>mn</sub>								
				$\frac{V_A}{2}$	$\frac{V_K}{2}$	$\frac{V_L}{2}$	$\frac{V}{2}$	$\frac{J_{AK}}{4}$	$\frac{J_{AL}}{4}$	$\frac{J_{KL}}{4}$	$\frac{J_{KX}}{4}$	$\frac{J_{LX}}{4}$
1	α α α α α α	3	a <sub>3</sub>	+	+	+	+3	+	+	+3	+3	+3
2	β α α α α α	2	a <sub>2</sub>	-	+	+	+3	-	-	-3	+3	+3
3	α β α α α α	2	a <sub>2</sub>	+	-	+	+3	-	+	+3	-3	+3
4	α α β α α α	2	a <sub>2</sub>	+	+	-	+3	+	-	+3	-3	-3
5	α α α (β α α + α β α + α α β)/√3	2	a <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	α α α (β α α + α β α - 2α α β)/√6	2	e <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7	α α α (β α α - α β α)/√2	2	e <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8	β β α α α α	1	a <sub>1</sub>	-	-	+	+3	+	-	-3	-3	+3
9	β α β α α α	1	a <sub>1</sub>	-	+	-	+3	-	+	-3	-3	-3
10	α β β α α α	1	a <sub>1</sub>	+	-	-	+3	-	-	+3	-3	-3
11	β α α (β α α + α β β + α α β)/√3	1	a <sub>1</sub>	-	+	+	+	-	-	-	+	+
12	α β α (β α α + α β β + α α β)/√3	1	a <sub>1</sub>	+	-	+	+	-	+	-	-	+
13	α α β (β α α + α β β + α α β)/√3	1	a <sub>1</sub>	+	+	-	+	+	-	+	-	-
14	α α α (β β α + β α β + α β β)/√3	1	a <sub>1</sub>	+	+	+	-	+	+	-	+	-
15	β α α (β α α + α β α + 2α α β)/√6	1	e <sub>1</sub>	-	+	+	+	-	-	-	+	+
16	α β α (β α α + α β α - 2α α β)/√6	1	e <sub>1</sub>	+	-	+	+	-	+	+	-	-
17	α α β (β α α + α β α - 2α α β)/√6	1	e <sub>1</sub>	+	+	-	+	+	-	+	-	-
18	α α α (β β α + β α β - 2α β β)/√6	1	e <sub>1</sub>	+	+	+	-	+	+	-	+	-
19	β α α (β α α - α β α)/√2	1	e <sub>1</sub>	-	+	+	+	-	-	-	+	+
20	α β α (β α α - α β α)/√2	1	e <sub>1</sub>	+	-	+	+	-	+	+	-	-
21	α α β (β α α - α β α)/√2	1	e <sub>1</sub>	+	+	-	+	+	-	+	-	-
22	α α α (β β α - β α β)/√2	1	e <sub>1</sub>	+	+	+	-	+	+	-	+	-
23	β β β α α α	0	a <sub>0</sub>	-	-	-	+3	+	+	-3	+3	-3
24	β β α (β α α + α β α + α α β)/√3	0	a <sub>0</sub>	-	-	+	+	+	-	-	-	+
25	β α β (β α α + α β α + α α β)/√3	0	a <sub>0</sub>	-	+	-	+	-	+	-	-	+
26	α β β (β α α + α β α + α α β)/√3	0	a <sub>0</sub>	+	-	-	+	-	-	+	-	-
27	β α α (β β α + β α β + α β β)/√3	0	a <sub>0</sub>	-	+	+	-	-	-	+	+	-
28	α β α (β β α + β α β + α β β)/√3	0	a <sub>0</sub>	+	-	+	-	-	+	-	-	+
29	α α β (β β α + β α β + α β β)/√3	0	a <sub>0</sub>	+	+	-	-	+	-	-	-	+
30	α α α β β β	0	a <sub>0</sub>	+	+	+	-3	+	+	-3	+3	-3
31	β β α (β α α + α β α - 2α α β)/√6	0	e <sub>1</sub>	-	-	+	+	+	-	-	-	+
32	β α β (β α α + α β α - 2α α β)/√6	0	e <sub>0</sub>	-	+	-	+	-	+	-	+	-
33	α β β (β α α + α β α - 2α α β)/√6	0	e <sub>0</sub>	+	-	-	+	-	-	+	+	-
34	β α α (β β α + β α β - 2α β β)/√6	0	e <sub>0</sub>	-	+	+	-	-	-	+	+	-

Table 1 (contnd.)

n	$\phi_n$	$\Gamma_n$	Symmetry	$H_{nn}$									
				$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$		
35	$\alpha \beta \alpha (\beta \beta \alpha + \beta \alpha \beta - 2 \alpha \beta \beta) / \sqrt{3}$	0	$e_0$	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-
36	$\alpha \alpha \beta (\beta \beta \alpha + \beta \alpha \beta - 2 \alpha \beta \beta) / \sqrt{3}$	0	$e_0$	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+
37	$\beta \beta \alpha (\beta \alpha \alpha - \alpha \beta \alpha) / \sqrt{2}$	0	$e_0$	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+
38	$\beta \alpha \beta (\beta \alpha \alpha - \alpha \beta \alpha) / \sqrt{2}$	0	$e_0$	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-
39	$\alpha \beta \beta (\beta \alpha \alpha - \alpha \beta \alpha) / \sqrt{2}$	0	$e_0$	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-
40	$\beta \alpha \alpha (\beta \beta \alpha - \beta \alpha \beta) / \sqrt{2}$	0	$e_0$	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-
41	$\alpha \beta \alpha (\beta \beta \alpha - \beta \alpha \beta) / \sqrt{2}$	0	$e_0$	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-
42	$\alpha \alpha \beta (\beta \beta \alpha - \beta \alpha \beta) / \sqrt{2}$	0	$e_0$	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+
43	$\beta \beta \beta (\beta \alpha \alpha + \alpha \beta \alpha + \alpha \alpha \beta) / \sqrt{3}$	-1	$a_1$	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-
44	$\beta \beta \alpha (\beta \beta \alpha + \beta \alpha \beta + \alpha \beta \beta) / \sqrt{3}$	-1	$a_1$	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-
45	$\beta \alpha \beta (\beta \beta \alpha + \beta \alpha \beta + \alpha \beta \beta) / \sqrt{3}$	-1	$a_1$	-	+	-	-	-	+	-	-	-	+
46	$\alpha \beta \beta (\beta \beta \alpha + \beta \alpha \beta + \alpha \beta \beta) / \sqrt{3}$	-1	$a_1$	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+
47	$\beta \alpha \alpha \beta \beta \beta$	-1	$a_1$	-	+	+	-3	-	-	+3	-	-3	-3
48	$\alpha \beta \alpha \beta \beta \beta$	-1	$a_1$	+	-	+	-3	-	+	-3	-	+3	-3
49	$\alpha \alpha \beta \beta \beta \beta$	-1	$a_1$	+	+	-	-3	+	-	-3	-	-3	+3
50	$\beta \beta \beta (\beta \alpha \alpha + \alpha \beta \alpha - 2 \alpha \alpha \beta) / \sqrt{6}$	-1	$e_1$	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-
51	$\beta \beta \alpha (\beta \beta \alpha + \beta \alpha \beta - 2 \alpha \beta \beta) / \sqrt{6}$	-1	$e_1$	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-
52	$\beta \alpha \beta (\beta \beta \alpha + \beta \alpha \beta - 2 \alpha \beta \beta) / \sqrt{6}$	-1	$e_1$	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+
53	$\alpha \beta \beta (\beta \beta \alpha + \beta \alpha \beta - 2 \alpha \beta \beta) / \sqrt{6}$	-1	$e_1$	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+
54	$\beta \beta \beta (\beta \alpha \alpha - \alpha \beta \alpha) / \sqrt{2}$	-1	$e_1$	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-
55	$\beta \beta \alpha (\beta \beta \alpha - \beta \alpha \beta) / \sqrt{2}$	-1	$e_1$	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-
56	$\beta \alpha \beta (\beta \beta \alpha - \beta \alpha \beta) / \sqrt{2}$	-1	$e_1$	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+
57	$\alpha \beta \beta (\beta \beta \alpha - \beta \alpha \beta) / \sqrt{2}$	-1	$e_1$	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+
58	$\beta \beta \beta (\beta \beta \alpha + \beta \alpha \beta + \alpha \beta \beta) / \sqrt{3}$	-2	$a_2$	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
59	$\beta \beta \alpha \beta \beta \beta$	-2	$a_2$	-	-	+	-3	+	-	+3	-	+3	-3
60	$\beta \alpha \beta \beta \beta \beta$	-2	$a_2$	-	+	-	-3	-	+	+3	-	-3	+3
61	$\alpha \beta \beta \beta \beta \beta$	-2	$a_2$	+	-	-	-3	-	-	-3	+	+3	+3
62	$\beta \beta \beta (\beta \beta \alpha + \beta \alpha \beta - 2 \alpha \beta \beta) / \sqrt{3}$	-2	$e_2$	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
63	$\beta \beta \beta (\beta \beta \alpha - \beta \alpha \beta) / \sqrt{2}$	-2	$e_2$	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
64	$\beta \beta \beta \beta \beta \beta$	-3	$a_3$	-	-	-	-3	+	+	+3	+	+3	+3

第一近似として K, L の混合のみを考える。その際非対角項の大きいのは  $H_{34}, H_{89}$ ,  $H_{12,13}, H_{16,17}, H_{20,21}, H_{24,25}, H_{28,29}, H_{31,32}, H_{35,36}, H_{37,38}, H_{41,42}, H_{44,45}, H_{48,49}, H_{51,52}, H_{55,56}, H_{59,60}$  の 16 個であるからこれらを含む 2 次の行列式を解いてエネルギーを求め許される遷移の周波数と遷移確率を次に示す。

Table 2. Transitions of A part in AKLX<sub>3</sub>

Transition	Frequency	Relative Intensity
1 - 2	$\nu_A + \frac{1}{2}(J_{AK} + J_{AL} + 3J_{AX})$	1
5 - 11, 6 - 15, 7 - 19	$\nu_A + \frac{1}{2}(J_{AK} + J_{AL} + J_{AX})$	3
14 - 27, 18 - 34, 22 - 40	$\nu_A + \frac{1}{2}(J_{AK} + J_{AL} - J_{AX})$	3
30 - 47	$\nu_A + \frac{1}{2}(J_{AK} + J_{AL} - 3J_{AX})$	1
10 - 23	$\nu_A + \frac{1}{2}(-J_{AK} - J_{AL} + 3J_{AX})$	1
26 - 43, 33 - 50, 39 - 54	$\nu_A + \frac{1}{2}(-J_{AK} - J_{AL} + J_{AX})$	3
46 - 58, 53 - 62, 57 - 63	$\nu_A + \frac{1}{2}(-J_{AK} - J_{AL} - J_{AX})$	3
61 - 64	$\nu_A + \frac{1}{2}(-J_{AK} - J_{AL} - 3J_{AX})$	1
3' - 8'	$\nu_A + \frac{3}{2}J_{AX} + R_a - R_b$	$\cos^2(\theta_{Ra} - \theta_{Rb})$
12' - 24', 16' - 31', 20' - 37'	$\nu_A + \frac{1}{2}J_{AX} + S_a - S_b$	$3 \cos^2(\theta_{Sa} - \theta_{Sb})$
28' - 44', 35' - 51', 41' - 55'	$\nu_A - \frac{1}{2}J_{AX} + S_c - S_d$	$3 \cos^2(\theta_{Sc} - \theta_{Sd})$
48' - 59'	$\nu_A - \frac{3}{2}J_{AX} + R_c - R_d$	$\cos^2(\theta_{Rc} - \theta_{Rd})$
4' - 8'	$\nu_A + \frac{3}{2}J_{AX} - R_a + R_b$	$\sin^2(\theta_{Ra} - \theta_{Rb})$
12' - 24', 17' - 31', 21' - 37'	$\nu_A + \frac{1}{2}J_{AX} - S_a + S_b$	$3 \sin^2(\theta_{Sa} - \theta_{Sb})$
29' - 44', 36' - 51', 42' - 55'	$\nu_A - \frac{1}{2}J_{AX} - S_c + S_d$	$3 \sin^2(\theta_{Sc} - \theta_{Sd})$
49' - 59'	$\nu_A - \frac{3}{2}J_{AX} - R_c + R_d$	$\sin^2(\theta_{Rc} - \theta_{Rd})$
3' - 9'	$\nu_A + \frac{3}{2}J_{AX} + R_a + R_b$	$\sin^2(\theta_{Ra} - \theta_{Rb})$
12' - 25', 16' - 22', 20' - 38'	$\nu_A + \frac{1}{2}J_{AX} + S_a + S_b$	$3 \sin^2(\theta_{Sa} - \theta_{Sb})$
28' - 45', 35' - 52', 41' - 56'	$\nu_A - \frac{1}{2}J_{AX} + S_c + S_d$	$3 \sin^2(\theta_{Sc} - \theta_{Sd})$
48' - 60'	$\nu_A - \frac{3}{2}J_{AX} + R_c + R_d$	$\sin^2(\theta_{Rc} - \theta_{Rd})$
4' - 9'	$\nu_A + \frac{3}{2}J_{AX} - R_a - R_b$	$\cos^2(\theta_{Ra} - \theta_{Rb})$
13' - 25, 17' - 32', 21' - 38'	$\nu_A + \frac{1}{2}J_{AX} - S_a - S_b$	$3 \cos^2(\theta_{Sa} - \theta_{Sb})$
29' - 45', 36' - 52', 42' - 56'	$\nu_A - \frac{1}{2}J_{AX} - S_c - S_d$	$3 \cos^2(\theta_{Sc} - \theta_{Sd})$
49' - 60'	$\nu_A - \frac{3}{2}J_{AX} - R_c - R_d$	$\cos^2(\theta_{Rc} - \theta_{Rd})$

$$\begin{aligned}
 R_a &= \frac{1}{2} \left[ (\nu_L - \nu_K - \frac{J_{AK}}{2} + \frac{J_{AL}}{2} - \frac{3}{2}J_{KX} + \frac{3}{2}J_{AX})^2 + J_{KL}^2 \right]^{1/2} \\
 R_b &= \frac{1}{2} \left[ (\nu_L - \nu_K + \frac{1}{2}J_{AK} - \frac{1}{2}J_{AL} - \frac{3}{2}J_{KX} + \frac{3}{2}J_{LX})^2 + J_{KL}^2 \right]^{1/2} \\
 R_c &= \frac{1}{2} \left[ (\nu_L - \nu_K - \frac{1}{2}J_{AK} + \frac{1}{2}J_{AL} + \frac{3}{2}J_{KX} - \frac{3}{2}J_{LX})^2 + J_{KL}^2 \right]^{1/2} \\
 R_d &= \frac{1}{2} \left[ (\nu_L - \nu_K + \frac{1}{2}J_{AK} - \frac{1}{2}J_{AL} + \frac{3}{2}J_{KX} - \frac{3}{2}J_{LX})^2 + J_{KL}^2 \right]^{1/2} \\
 S_a &= \frac{1}{2} \left[ (\nu_L - \nu_K - \frac{1}{2}J_{AK} + \frac{1}{2}J_{AL} - \frac{1}{2}J_{KX} + \frac{1}{2}J_{LX})^2 + J_{KL}^2 \right]^{1/2} \\
 S_b &= \frac{1}{2} \left[ (\nu_L - \nu_K + \frac{1}{2}J_{AK} - \frac{1}{2}J_{AL} - \frac{1}{2}J_{KX} + \frac{1}{2}J_{LX})^2 + J_{KL}^2 \right]^{1/2} \\
 S_c &= \frac{1}{2} \left[ (\nu_L - \nu_K - \frac{1}{2}J_{AK} + \frac{1}{2}J_{AL} + \frac{1}{2}J_{KX} - \frac{1}{2}J_{LX})^2 + J_{KL}^2 \right]^{1/2} \\
 S_d &= \frac{1}{2} \left[ (\nu_L - \nu_K + \frac{1}{2}J_{AK} - \frac{1}{2}J_{AL} + \frac{1}{2}J_{KX} - \frac{1}{2}J_{LX})^2 + J_{KL}^2 \right]^{1/2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \theta_{Ra} &= \frac{1}{2} \sin^{-1} J_{AB}/2R_a \\
 \theta_{Rb} &= \frac{1}{2} \sin^{-1} J_{AB}/2R_b \\
 \theta_{Rc} &= \frac{1}{2} \sin^{-1} J_{AB}/2R_c \\
 \theta_{Rd} &= \frac{1}{2} \sin^{-1} J_{AB}/2R_d \\
 \theta_{Sa} &= \frac{1}{2} \sin^{-1} J_{AB}/2S_a \\
 \theta_{Sb} &= \frac{1}{2} \sin^{-1} J_{AB}/2S_b \\
 \theta_{Sc} &= \frac{1}{2} \sin^{-1} J_{AB}/2S_c \\
 \theta_{Sd} &= \frac{1}{2} \sin^{-1} J_{AB}/2S_d
 \end{aligned}$$

文献

1) 第13回高分子学会 (1963) 東京

2) A. Novrak + E. Whalley: Can. J. Chem. 36 1116 (1958)

3) P. Diell + R. Freeman: Mol. Phys. 4 39 (1961)

## A22 2, 3-ブタンジオールのNMRスペクトルの温度変化

〔日本原子力研究所〕 ○早川直宏, 山口一朗

2, 3-ブタンジオールは分子内回転, 分子内及び分子間水素結合等温度に依存する種々の性質をもち, これらはNMRスペクトルに温度依存性を果たせる。この化合物の示す顕著な温度効果は, 水酸基プロトンのシグナルのシフト及び分裂線の消失, メチル基及びメチン基のシグナルの線中の広がりなどである。これらの結果から, この化合物の上記の様な性質について知見を得る事が出来た。

## 〔実験〕

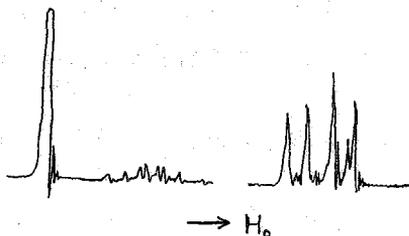
NMRスペクトルの測定は周波数56.4 Mc のスペクトロメーターを使用し, 温度の調整はバリアン社の温度可変装置を用いて行なった。ケミカルシフトは内部基準としてテトラメチルシランを用い, ナショナルRC共振器及びタケダ理研TR-111型周波数計を使用し, サイドバンド法で測定した。

2, 3-ブタンジオールは市販の一般薬を減圧蒸留したものを用いた。この化合物は常温でラセミ体及びメソ体の2種の光学異性体を持つ。使用した試料はガスクロマトグラフではピークが1つであった。〔担体 水リエチレングリコール, 180°C, He圧 0.15 kg/cm<sup>2</sup>〕。この化合物はラセミ体からはトランス, 又メソ体はシスの環状アセトンアセタールを互生させる。この2種のアセタールについてはAnet<sup>1)</sup>によりNMRの測定が行われている。シスのアセタールとトランスのアセタールのNMRスペクトルで顕著な差異は, 2つのgemメチル基がシスアセタールでは同等で無く, 2つのシグナルが現われ, トランスアセタールでは同等で, 1つのシグナルとなる。

使用したブタンジオールのアセトン溶液に塩酸を加えアセタール化したもののスペクトルを第1図に示す。最も高磁場にCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>のメチル基のシグナル(1.03 p.p.m. 及び

第1図

アセタールのNMRスペクトル



1.35 p.p.m.), 次に2つのgem-メチル基のシグナル(1.27 p.p.m. 及び 1.35 p.p.m.), メチン基のシグナル(4.21 p.p.m.)に, 最も低磁場にH<sub>2</sub>Oのシグナルが表われる。

このスペクトルから明らかにわかる様に今回我々の使用した試料は大部分(90%以上)がメソ体である。

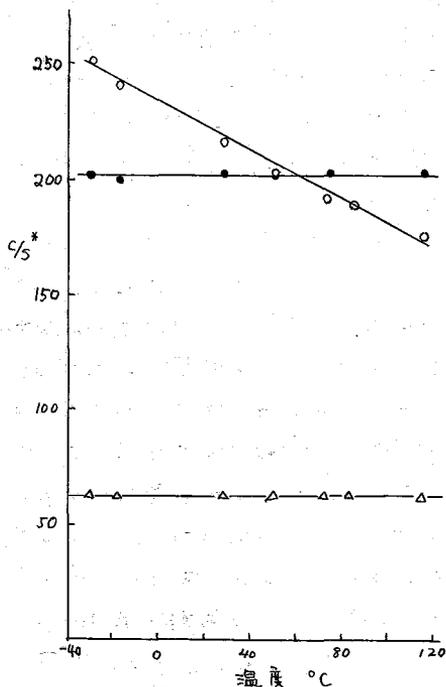
使用した溶媒は市販特級品を1度蒸留し

たものを用いた。

## 〔結果〕

第2図に15モル%アセトン溶液中の2, 3-ブタンジオールの各シグナルのシフトと温度の関係を示してある。

第2圖  
2,3-ブタンジオールの各シグナルの  
温度シフト  
アセトン 15モル% 溶液



この図中、(O)は水酸基プロトンのシグナル、(●)はメチル基プロトンのシグナル、(Δ)はメチン基プロトンのシグナルを示す。

測定した温度範囲  $-30^{\circ}\text{C}$  から  $+115^{\circ}\text{C}$  の間で、水酸基プロトンは温度と共に直線的に高磁場にシフトし、上記の温度範囲で約80%のシフトを示す。メチル基及びメチン基のシグナルは、この範囲では温度依存性を示さず、各々62%と203%の一定の値となる。

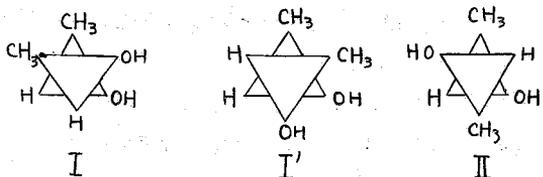
各シグナルの形も温度により変化し、水酸基プロトンのシグナルでは、 $50^{\circ}\text{C}$  付近までメチンプロトンとのスピン結合による2重構造が見られるが、 $60^{\circ}\text{C}$  ぐらいで線中の広い1重線となる。メチン基プロトンのシグナルもこれにしたがって、線中の狭りが見られ、 $115^{\circ}\text{C}$  まででは、 $X_3AA'X_3'$  のAA'部分のはっきりしたスペクトルを示さない。 $-10^{\circ}\text{C}$  でのスペクトルは、各ピーク共、線中が小さくなり、水酸基は5.1%のスプリットラインを持つ2重線となり、メチン基は複雑な構造を持つ3重線となる。

これらの様子に次ページの第3圖に示す。図中、スペクトル(a), (b), (c), (d)は各々  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $28^{\circ}\text{C}$ ,  $73^{\circ}\text{C}$ , 及び  $95^{\circ}\text{C}$  にて測定したものである。

メチン基のスペクトルの線中も温度により変化する。 $50^{\circ}\text{C}$  付近で線の中が狭がり、温度を下げて行くとしだして広くなり、 $-30^{\circ}\text{C}$  付近で再び広くなる。

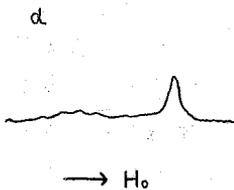
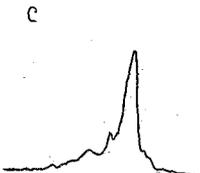
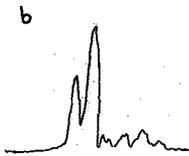
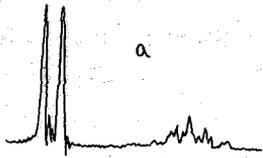
溶媒としてクロロホルムを使用すると、アセトンの場合と異なり、常温以上ではスペクトル線の中が狭がり顕著されず、温度を下げて行くとしだして  $-10^{\circ}\text{C}$  付近から線中の狭りが見られる。

これ等の事は、2,3-ブタンジオールの水素結合、水酸基プロトンの交換、分子内回転等に結びつけて考える事が出来る。



メソ体の2,3-ブタンジオールには左図の如き3種の回転異性体が考えられる。この3つのコンホメーションで、IはI'とIIでは、メチン基のプロトンはメチル基のプロトンが近隣の原子又は基から受ける、

第3図  
水酸基及びメチル基のプロトンのシグナル



→ H<sub>0</sub>

a: -10°C      b: 28°C  
c: 73°C      d: 95°C

磁気異方性効果によるシフト定数が異なる。

観測されるケミカルシフトはこの3つのコンホメーションに対する分布を入れた、各コンホメーションのシフトの平均値と見る事が出来る。したがって、温度を変化させる事によって、分布がある程度変化すれば、メチル基のプロトンのシグナル、メチル基のプロトンのシグナル共温度シフトする事が予想される。すでに第3図で示した様に、この化合物のメチル基、メチン基のプロトンのシグナル共、温度シフトは示さない。

赤外線吸収スペクトルの結果によれば、この化合物は水酸基がシスにあるコンホメーション (I及びI') を取る事が知られている。<sup>3),4)</sup> これは分子内水素結合がI及びI'を安定化しているためと説明されている。この様な理由で、今回の測定温度範囲ではI及びI'のコンホメーションからIIへの変換はあまり大きくなく、実際にかかるほどのシフトまで起さないと考へられる。又IとI'の間の変換ではシフトは変化はなく、又この2種のコンホメーションの間に分布の差があるとは考へるれない。この様な理由で温度シフトが観測されるのでないかと考へられる。

Naar-Colin, Barkner<sup>2)</sup>, Anet<sup>1)</sup> は2,3ジブromoブタン等のメチン基のプロトンの間のスピンスピン結合定数の値から、各コンホメーションの常温での分布を出している。2,3-ブタニジオールの場合、アセトン溶液では、先にのべた如く、X<sub>3</sub>AA'X'<sub>3</sub>のAA'の部分のスペクトルの解析が出来る。この方法は適用出来ない。

クロロホルム溶液の場合67°Cの測定と100°Cの測定

スペクトルの間に顕著な差は見られず、シフトの場合と同様の結果が得られる。

水酸基プロトンの温度シフトは顕著で、上述の如く測定した温度範囲で約80%のシフトが見られる。これは温度を上げるにしたがって、分子内水素結合が弱くなる事、又他の溶質分子又は溶媒分子との間の水素結合の切断に主として起因するものと考へられ、分子内水素結合の切断は、コンホメーションIからIIへの分布の移動が、上述した如く、あまり起っていない事から、このシフトの主たる原因は1つだけではないものと思われる。

水酸基プロトンのシグナルは、第3図に示した様に、-10°Cでははっきりした2重線に、この時メチン基のシグナルもシャープになる。60°C附近で1重線となり、115°Cまで、中の広いまま高磁場へシフトする。この様な事から、ブタニジオールの水酸基が

A22

ヒトンは、 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下では交換はほとんどなっていない事がわかる。この水酸基の交換は、メタノール溶液の場合も常温で同様にほとんど、14モル%で、水酸基がヒトンに構造が認められる。

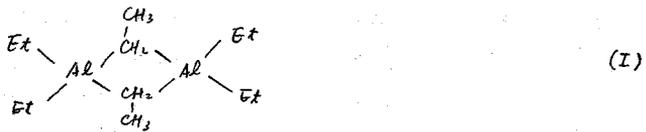
以上の如く、メソ2,3-ブタジオールのNMRスペクトルは種々の温度依存性を持つふるまいをするが、この化合物の性質を更によくわしく知るためには、温度範囲を拡大して測定をする必要がある。

- 1) F. A. L. Anet J. Am. Chem. Soc. 84 747 (1962)
- 2) A. A. Bothner-By and Naar-Colin *ibid* 84 743 (1962)
- 3) L. P. Kuhn *ibid* 76 4323 (1954)
- 4) L. P. Kuhn *ibid* 80 5950 (1958).

A23 トリエチルアルミニウムプロトン共鳴スペクトルの  
温度変化

東京工業試験所 山本修, 鈴木昭夫, 早水紀久子

前報においてトリエチルアルミニウム (AlEt<sub>3</sub>) とモノハロゲン誘導体 (AlEt<sub>2</sub>X) の NMR スペクトルについて報告を行ったが、その際 AlEt<sub>3</sub> のエチル基の δ 値 (エチル基の internal chemical shift) がモノハロゲン置換体を示す δ 値の中間の値をとることが認められた<sup>(1)</sup>。一般に MET<sub>n</sub>-X (M=金属) 型化合物の δ 値はハロゲンの誘起効果のために MET<sub>n</sub>-X 型化合物の δ 値よりも小さいとすることが普通である (この際符号を考慮する) このような AlEt<sub>3</sub> の δ 値の異常性を説明するために、前報において、トリエチルアルミニウムの場合<sup>(2)</sup>と同様に、AlEt<sub>3</sub> = 量体として



の構造を仮定し、Terminal Et と bridged Et との位置において異なる変位が行われていると仮定した。本報ではこの仮定を検討するために低温におけるプロトン共鳴スペクトルを測定した。

実験方法: NMR スペクトルは Varian DP-60 スペクトロメーターに温度可変セルを付属して 60 Mc で測定した。低温を得るためには日本電子 K.K. の液体窒素冷却装置を使用した。AlEt<sub>3</sub> は米国 Texas Alkyl Co. 製のものを精留して用い、高真空装置によってサンプリングを行った。測定に供したサンプルの組成は次の通りである。

番号	溶媒	AlEt <sub>3</sub> モル % <sup>*</sup>
No. 1	トルエン	31.3
No. 2	トルエン	8.3
No. 3	シクロヘキサン	51.9

\*モル%の決定にはインテグレーションを使用した。

結果および考察

試料 No. 1 において温度を下げていく場合のスペクトルの変化を図 1 の (a) ~ (f) に示す。-30°C 付近までは室温と同様のスペクトルを示すが、さらに温度を下げていくと -CH<sub>2</sub>-シフトに collapse がおこり、-42°C でメチレンシフトの collapse は最高に達し、-49°C では新しいピークが現れ始める、-82°C では -CH<sub>2</sub>-シフトよりも高炭素側に新しい quartet が現れる。CH<sub>3</sub>-シフトの変化は -CH<sub>2</sub>-シフトのよう

な collapse を伴わないが、 $-63^\circ$  附近から新しいシグナルが現われ始め、 $-82^\circ$  ではもとの triplet より少し低磁場側に新しい triplet が生じ、少し高磁場側に複雑なシグナルが現われる。No. 2 の  $-82^\circ$  のスペクトルではシグナルの分離がさらに明瞭である。(図 1 の (7))。No. 3 の  $-71^\circ$  のスペクトル(図 1 の (6)) では中間の複雑なシグナルが見られる。これはトルエンとシクロペンタンの溶媒効果の差によるものであろう。

以上の結果、No. 1 の試料について各シグナルの消長を表に 1 をもう、表 1 表に掲げる。

表 1 表 31.3 mol% トルエン溶液における  $AlEt_3$  のスペクトルの低温におけるシグナルの変化 (トルエン  $CH_3$  の 9%)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
室温(29.5°C)		57.3		65.8		72.8				102.7		109.5		117.5		126.1		
$-5^\circ$		56.1		64.4		71.8				102.2		109.3		117.2		125.5		
$-16^\circ$		55.5		63.9		71.1				101.1		108.2		116.4		124.7		
$-30^\circ$		56.0		64.3		71.4				101.8		109.1		117.2		126.9		
$-42^\circ$		56.2		64.7		71.5				102.9		109.9	113.3	117.9		126.9		
$-49^\circ$		55.5		63.5		70.9					106.1		113.4		121.4			
$-57^\circ$		54.9		63.3		70.1	75.5				106.7		113.7		121.8		128.1	
$-63^\circ$		54.1	59.8	62.5		69.7	75.2				106.7		113.9		122.0		128.6	136.9
$-74^\circ$	50.5		58.5		66.6	70.5	74.3	81.0			105.8		113.5		121.3		129.5	137.0
$-82^\circ$	50.3		58.3		66.1	72.1	76.5	83.3	91.7				113.5		121.3		128.0	136.8

以上の結果を総合すると、前述の式(II)による仮定が略正しくこのことを証明される。 $AlEt_3$  の室温におけるスペクトルは、前報において単一の  $A_3B_2$  系として満足に解析することから得られた。これは  $Al(CH_3)_3$  の場合と同様のように Terminal Et と Bridged Et との間には速い交換が行われ、その結果として一つの温度では交換は遅くか起らないと考へてよい。 $-82^\circ$  のスペクトルから得られたこの温度では交換は遅くか起らないと考へてよい。 $-82^\circ$  のスペクトルにおける高磁場側シグナルと低磁場側シグナルとの面積比は表 1 表に示す通りである。表 2 表における理論値とは

高磁場側シグナルに式(II)における 4 個の Terminal Et の  $\chi^2$  に基づくものに由来し、残り 4 は全部低磁場側のシグナルと等しいと仮定(この場合の値である)。表 2 表において良好一致が得られたことは、この帰属は正しいと考へられた。

最も低磁場側には triplet (シグナル A, B, C) は強度比 1:1:1 結合定数(略 8.0 cps)から Terminal Et の  $CH_3$ -シグナルであると帰属される。

また  $Al(CH_3)_3$  の場合 Terminal  $CH_3$  は Bridged

表 2 表  $-82^\circ$  スペクトルにおける強度比(%)

	低磁場側シグナル	高磁場側シグナル
No. 1	92	28
No. 2	74	26
式(II)による理論値	73	27

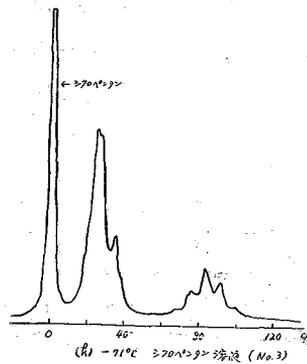
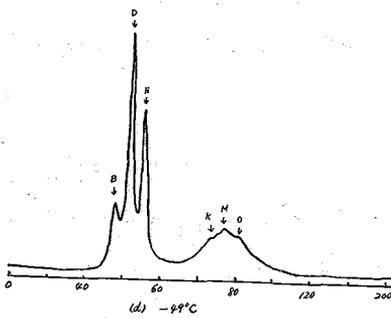
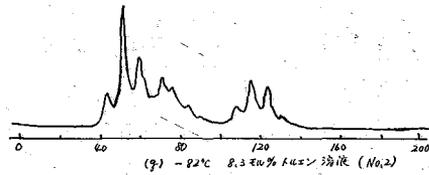
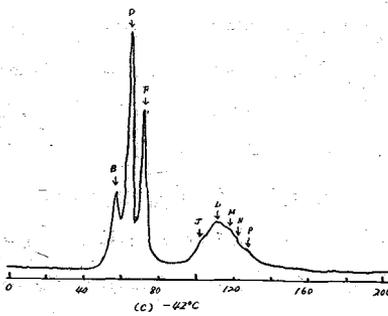
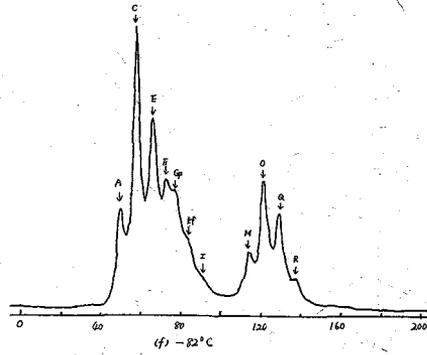
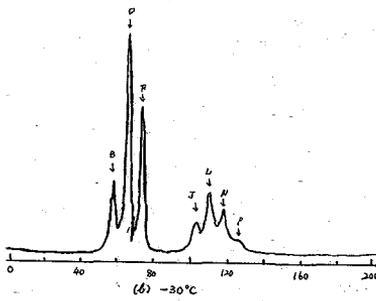
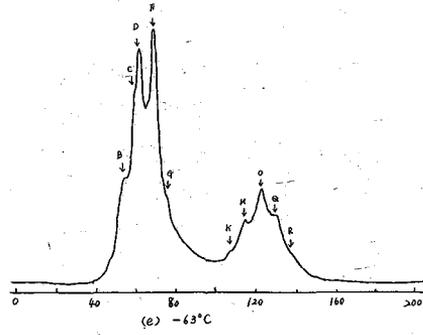
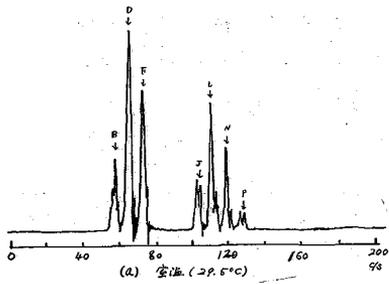


図1. (a)~(f) No.1, (g) No.2, (h) No.3  
 (a)~(g) はトルエンの CH<sub>3</sub> 基準, (h) は C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 基準, 11.5% c/s.

CH<sub>3</sub>より高磁場側への移動の差は約 (ppm) であるから、<sup>(2)</sup> 類推によりこの場合の bridged Et において -CH<sub>2</sub>- は CH<sub>3</sub>- の 1/2 近く移動の差を示す。従って 3-プロピルフェニル基の Bridged Et 基によるものと推定できる。以上のことから δ 値として次の値が得られる。

$$\begin{aligned}\delta_{\text{terminal}} &= -0.95 \text{ ppm}, & \delta_{\text{室温}} &= -0.81 \text{ ppm}, \\ \delta_{\text{bridge}} &= -0.28 \text{ ppm}\end{aligned}$$

AlEt<sub>2</sub>X のなかで最も小さな δ を示すものは AlEt<sub>2</sub>Cl (但し 1/2 濃度を除く) であり、同じ程度の濃度におけるベンゼン溶液において -0.85 ppm である<sup>(1)</sup>。今得られた結果によれば

$$\delta_{\text{AlEt}_2\text{Cl}} > \delta_{\text{terminal AlEt}_2}$$

となり、前に述べた δ 値に関する AlEt<sub>2</sub> の異常性と良く説明できることかである。

得られた δ<sub>terminal</sub> の値を使用し、Daily-Shoolery の修正式により Al の電気陰性度を求めると 1.48 とする値が得られる。室温における平均された δ 値を使用すると 1.57 が得られ、約 0.1 の差が存在する。このような方法で Al の電気陰性度を求める場合、どちらの値を使用しても合理的であるかは確かな異論があるであろう。その際一つの目安となるのは他の方法で得られた値と比較することである。X 4 元化合物の振動スペクトルから竹中・後藤<sup>(4)</sup> の式を用いて計算された値は 1.44 であるので、δ<sub>terminal</sub> を使用した場合の値に近い。

温度を下げている場合のシフトの collapse の状態を見ると、bridge の X 4 元基の炭素原子で生成していることは明らかであろう。-CH<sub>2</sub>- 基のプロトンは直接交換にあつてははいないから、交換の速い intermediate 段階においてのみシフトの collapse が生じるものと考へられる。また CH<sub>3</sub>- 基は交換の影響を直接に受けることはないから、強か collapse は起らない。従来 AlEt<sub>2</sub> の二量体の構造を表す式として上記の (I) 式が用いられており、種々の現象を良く説明できることかであるが、実際に -CH<sub>2</sub>- が bridge にあつてくれていると云う積極的な証明はなかなかないように思われる。NMR はこのような場合最も直接的な証明の手段となることを考へられる。

[附記] 本稿中の温度に因りては多少正確な補正を行つていない。補遺の時に訂正をさせていたかと思ふ。

#### 参考文献

- (1) O. Yamamoto; Bull. Chem. Soc. Japan. 投稿中、日化 16 年発表。
- (2) M. P. Groverewege, et al. J. Am. Chem. Soc., **82**, 4425 (1960)
- (3) 竹中; 日化, **82**, 1309 (1961), **83**, 267 (1962).
- 竹中、後藤, 日化, **83**, 997 (1962)

## A24 ピラジーン-トリフルオロ酢酸系のNMR

電気試験所

亀井 裕孟

## § 緒言

ピラジーン(1,4-ジアジン)は弱い塩基であり、水溶液の電位測定はできない。氷酢酸を溶媒とした過塩素酸溶液中および1モル濃度の塩酸中では、モノプロトン付加したピラジニウムモノイオンのみが生成し、ジプロトン付加はおこらないことが報告されている。また硫酸溶液中ではピラジニウムジイオンが生成していることが紫外吸収スペクトルの研究から示されている。こゝでは有機酸の中では強い酸であるトリフルオロ酢酸を溶媒としたとき、この溶液中におけるピラジーンのプロトン付加の様子とイオンの化学シフトの値を求めるため実験を行った、その結果を報告する。

## § 実験

NMRスペクトルの測定には日本電子社製JNM-3型核磁気共鳴装置(40Mc/s)を使用した。約1mole%のシクロヘキサンを内部基準とした。シフトはサイドバンド法で求めた。試料調製はすべて乾燥窒素雰囲気グローブボックス中で行い、液体窒素で凍結後 $10^{-2} \sim 10^{-3}$  mmHgで封じた。ピラジーンは窒素気流中で分別蒸留し、使用直前に真空中で昇華させ液体窒素で冷却捕集することにより精製した。トリフルオロ酢酸は $P_2O_5$ で乾燥後アルゴン気流中で分別蒸留した。

## § 結果および考察

ピラジーン環プロトンの化学シフトの濃度による変化を表1表に示す。ピラジーン濃度20mole%以上では、濃度の減少とともに環プロトンのシグナルは低磁場側へシフトし、20mole%附近で最大となる。さらに濃度が減少すると、それに伴って前とは逆に高磁場側へシフトし、濃度0まで同様な傾向を示す。このことは20mole%以上ではモノプロトン付加のみがおこり、20mole%附近より低濃度ではじめてジプロトン付加がおこると解釈してよいだろう。従って20mole%以上および以下の2領域に分けてプロトン付加

表1 表 トリフルオロ酢酸溶液中のピラジーン環プロトンの化学シフト  
(シクロヘキサン内部基準)

ピラジーン濃度 (mole %)	$\delta$ (p.p.m.)	ピラジーン濃度 (mole %)	$\delta$ (p.p.m.)
0	(-7.89)	18.39	-7.97
1.70	-7.90	24.44	-7.96
3.15	-7.91	27.34	-7.93
5.54	-7.92	30.11	-7.91
9.14	-7.94	34.46	-7.84
12.03	-7.95	39.57	-7.78

A24

を考察する。

i. 20 mole %以上: この濃度範囲においてはモノプロトン付加のみがおこると仮定すると, そのとき測定されるみかけの化学シフト  $\delta$  は次式で与えられる。すなわち,

$$\delta = \delta_p n_p / n_p^0 + \delta_m n_m / n_p^0 \quad (1a)$$

$$\text{または} \quad n_m = n_p^0 \Delta_p / \Delta_{mp} \quad (\Delta_p = \delta - \delta_p, \Delta_{mp} = \delta_m - \delta_p) \quad (1b)$$

ここで  $\delta_p$  および  $\delta_m$  はそれぞれピラジンおよびモノイオンの化学シフト,  $n_p$  および  $n_m$  はそれぞれピラジンおよびモノイオンのモル数で, 肩の  $^0$  は化学量論的モル数を表わす。モノプロトン付加反応の平衡定数  $K_1$  はモル分率単位で表わすと

$$K_1 = \frac{n_m^2}{(n_p^0 - n_m)(n_p^0 - n_m)} \quad (2)$$

となる。添字の  $m$  はトリフルオロ酢酸を意味する。ピラジンの化学量論的モル分率を  $x$  とし, さらに (1b) 式を用いると (2) 式は  $K_1 = x \Delta_p^2 / \{(1-x) \Delta_{mp}^2 - \Delta_{mp} \Delta_p + x \Delta_p^2\}$  となり, これを変形するとつぎのようになる。

$$\frac{1}{x \Delta_p} = \frac{1-x}{x \Delta_p^2} \cdot \Delta_{mp}^2 - \frac{1-K_1}{K_1 \Delta_{mp}} \quad (3)$$

従って  $\Delta_{mp}$  および  $K_1$  は  $1/x \Delta_p$  に対し  $(1-x)/x \Delta_p^2$  をプロットすることによって求められる。その結果,  $\Delta_{mp} = -1.295$  (p.p.m.),  $K_1 = 0.60$  となる。  $1/x \Delta_p$  対  $(1-x)/x \Delta_p^2$  は 25 ~ 40 mole % にわたってよい直線性を示すから, 25 mole % 以上ではモノプロトン付加のみがおこっていると考えるよい。

ii. 0 ~ 20 mole %: この場合にはモノプロトン付加と共にジプロトン付加がおこっている。ジイオンの化学シフト  $\delta_d$  を求めるわけであるが, 濃度が十分小さいときには中性ピラジン分子は殆んど存在しないであろう。そこでピラジン分子は存在しないと仮定すると, 測定されるみかけのシフト  $\delta$  はつぎのようになる。

$$\delta = \delta_m (n_m - n_d) / n_m + \delta_d n_d / n_m \quad (4a)$$

$$\text{または} \quad n_d = n_m \Delta_m / \Delta_{dm} \quad (\Delta_m = \delta - \delta_m, \Delta_{dm} = \delta_d - \delta_m) \quad (4b)$$

ここで  $n_d$  はジイオンのモル数である。またジプロトン付加反応の平衡定数  $K_2$  は

$$K_2 = \frac{n_d (n_m + n_d)}{(n_m - n_d)(n_p^0 - n_m - n_d)} \quad (5)$$

である。さらに  $n_m = n_p^0$  であるから (4b) および (5) 式から

$$\frac{(1-x) \Delta_m}{1-2x} = -\frac{x \Delta_m}{1-2x} \cdot \frac{1}{K_2} + \Delta_{dm} (1+A+2A^2+5A^3+\dots) \quad (6)$$

$$A = \frac{x K_2 (1-2x)(1-K_2)}{\{x + K_2(1-x)\}^2}$$

となる。  $A$  を含む項を無視して,  $(1-x) \Delta_m / (1-2x)$  に対し  $x \Delta_m / (1-2x)$  をプロットすると,  $\Delta_{dm}$  および  $K_2$  の近似値が得られる。この  $\Delta_{dm}$  および  $K_2$  を用いて  $A$  を含む項を補正項として加え, この操作を繰返すと  $\Delta_{dm} = 0.494$  (p.p.m.),  $K_2 = 2.0$  が得られる。

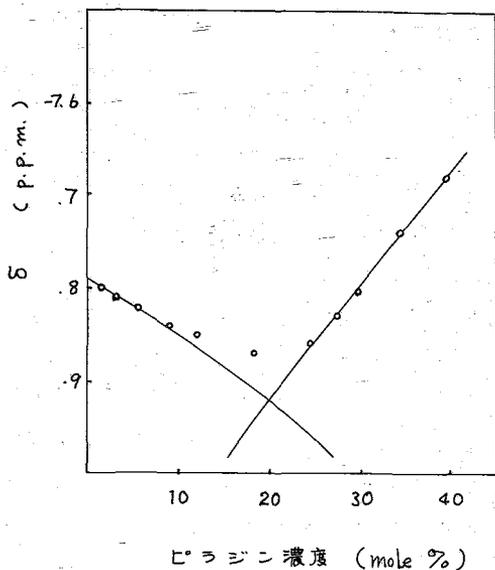
上で求めた  $\Delta n_p$ ,  $\Delta d_m$ ,  $K_1$  および  $K_2$  を用いて (3) および (6) 式から求めた  $\delta$  の濃度依存性をオ1図に実線で示した。また実験値もプロットした。25~40 mole % では実験値は計算値の曲線によくのっている。このことは 25 mole % 以上ではジプロトン付加はおこらず、モノプロトン付加のみがおこっていることを示している。また 0~7.5 mole % でも計算値と実験値はよく一致している。これはこの濃度範囲では中性ピラジン分子が存在していないことを示している。7.5~25 mole % ではピラジン、モノイオンおよびジイオンの3成分が存在する。

つぎに  $\delta_m$  および  $\delta_d$  は、 $\delta_p$  としてピラジンの四塩化炭素溶液における値 -7.087 (p.p.m.) (シクロヘキサン内部基準) を用いるとつぎのようになる。

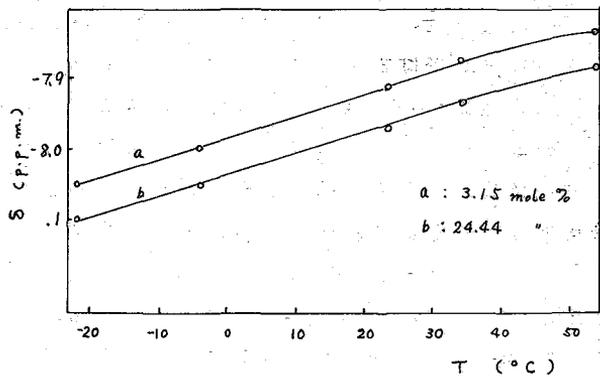
$$\begin{aligned} \delta_m &= -8.38 \quad (\text{p.p.m.}) \\ \delta_d &= -7.89 \quad ( \quad ) \end{aligned}$$

〔 $\delta$  の温度変化〕 アミン類の酸解離平衡の  $pK$  の温度による変化は  $pK$  の大きさと直線関係にある<sup>3)</sup>ことが報告されている。従ってピラジンのような弱い塩基では平衡定数の温度変化は非常に小さいと思われる。濃度 0~25 mole % では  $\delta$  は -22~54 °C にわたって

23.5 °C のときと同様な変化をする。すなわち各温度における  $\delta$ -C 曲線は  $\delta$  軸方向に移動することによってすべて重ね合わせることができる。これは  $K_2$  が温度によってほとんど変化しないことを示している。オ2図に  $\delta$  の温度変化を示す。-22~40 °C で  $\delta$  は温度に対し直線的に変化している。これは酸-塩基解離平衡の移動よりむしろ溶媒であるトリフルオロ酢酸による効果のためと考えるのが妥当であろう。



オ1図  $\delta$  の濃度依存性  
実線は (3) および (6) 式から求めた値



オ2図  $\delta$  の温度依存性

文献 1) D.A.Keyworth, J.Org.Chem.,24, 1355 (1959)      3) N.F.Hall and M.R.Sprinkle, J. Am.Chem. Soc.,54, 3469 (1932)  
2) A.S.Chia and R.F.Trimble, Jr., J.Phys.Chem.,45, 863 (1941)

## A25 アミノ酸のNMR (II)

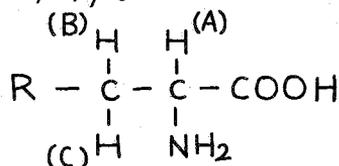
(東大理) 藤原 鎮男 (電通大) 〇 荒田 洋治

アミノ酸のNMRスペクトルについては、これまでにいくつかの研究がある。

Takeda と Jardetzky<sup>1)</sup> は glycine や alanine などの簡単なアミノ酸について、CHプロトンのスペクトルを測定し、更にNHプロトンのシグナルは強酸性の水溶液においてのみ観測できることも認めた。これに続いて、Jardetzky と Jardetzky<sup>2)</sup> は更に多種類のアミノ酸について実験を行い、CHプロトンとNHプロトンのケミカルシフトの表を作った。以上の研究はスピン結合によるスペクトルの微細構造については触れていないが、その後発表された Tiers と Bovey<sup>3)</sup> の論文では、3フッ化酢酸中のアミノ酸のスペクトルが多数集められていて、それらはスピン結合による微細構造を示している。彼らはこれらのスペクトルからスピン結合定数(以下、Jと略)を求めているが、それはフォークの法則(1次摂動論)によったものであり、スペクトル自身も今日の精度からすれば満足できるものとはいえない。

一般に、水溶液中ではプロトンの交換が盛んであるため、NHプロトンのシグナルを観測できないのが普通であるが、アミノ酸の2,4-dinitrophenyl (DNP)誘導体の無水dioxane溶液はNHプロトンのシグナルを示し、また、 $\alpha$ -プロトンとのスピン結合によるスペクトル線の分裂も観測される<sup>4)</sup>。このNHプロトンのシグナル、及び芳香環上のプロトンのシグナルはアミノ酸の同定に有用である<sup>4)</sup>。

CHプロトンのスペクトルは良い条件のもとで測定すれば、スピン結合による微細構造をもっていることがわかる。スペクトルを細く調べるために、次のような構造をもつアミノ酸を取りあげる。



ここで、"R" は3つのプロトン、 $H_A$ ,  $H_B$ ,  $H_C$  とスピン結合するプロトンをもたないものとする。

$H_A$ ,  $H_B$ ,  $H_C$  は一般に等価ではないが、"R" が OH, SH, COOH などの場合、酸性溶液では、 $H_B$  と  $H_C$  は等価である<sup>5)</sup>。等価でないこれらの3つのプロトンはいわゆるABC型の複雑なスペクトルを示す。

ABC型のスペクトルの解析には、普通 "Iterative method" が用いられる。Arata, Shimizu, Fujiwara により提案された方法<sup>6)</sup>もその一つで、いくつかの応用例がある。アミノ酸のスペクトルの解析にも応用され、その一部はすでに発表されているが<sup>5)</sup>、ここでは、この方法を利用して更に詳しい解析を行った結果を報告する。"Iterative method" の主な欠点は、解析の結果得られたJ, Oが、必ずしも

uniqueでないという点である。例えば、アクリル酸のスペクトルを解析してみると全く等しいスペクトル線の位置を与える2組の $J, \sigma$ の組が得られる<sup>6)</sup>。しかし、多くの場合、スペクトル線の強度まで考慮に入れれば、正しい $J, \sigma$ の組をみつけることはさして困難ではない。更に、磁場の強さの異なる条件でスペクトルを測定すればこれに対する検証がえられる。

$J$ の relative sign は2重共鳴の方法により原理的には決定できるが、上に述べた "Iterative method" により、線の強度を考慮に入れ、解析を進めれば、解答の得られることが多い。

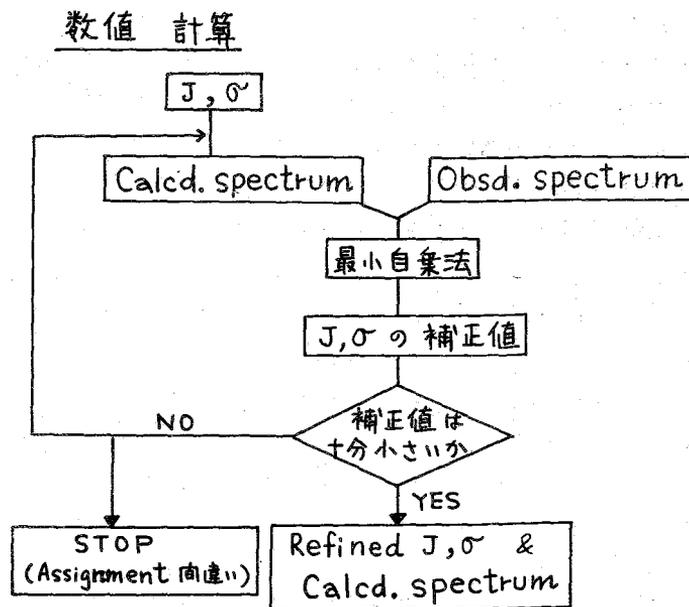
## 実験

使用したアミノ酸はすべて市販品(味の素)である。測定には、1モルの重水溶液を用い、酸性は conc. HCl または  $\text{Na}_2\text{O}_2$  を加えて調節した。(重水は昭和電工製、純度99.5(モル)%である)。測定装置は Varian (DP 60) & 日本電子 (40 Mc) のものを利用した。解析に用いたスペクトルのデータは10回の測定の平均によった。

ABC型スペクトルの解析には、東大計算センターのパラメロン電子計算機 PC-2 を利用した。フローダイアグラムは右の図のようである。

Assignment が正しいければ、4~5回の iterations のうち、refineされた $J, \sigma$  &  $\sigma$  値に対応するスペクトルが印刷される。

計算が始まってから、結果が(テープで)打ち出される迄の時間は、約1分である。



## 結果

1. スペクトルの解析;  $J$ の relative sign  
例として、phenylalanineの2N HCl &  $\omega$  2N NaOD溶液のスペクトルを Fig. 1 に示す。

スペクトルの解析にあたり、まず $J$ の relative sign が同じであると仮定してみると、Table I のBのような結果が得られる。Bは、スペクトル線の位置に関する

限り全く正しい結果と考えられる。Fig. 1のBは、いいで得られた  $J, \sigma$  を用いて計算したスペクトルである。しかし、強度の分布を注意してみると不満足な点がいくつかあることがわかる。Fig. 1についていえば、2N HCl 溶液のスペクトルでは、“e”と“j”の線が小さすぎ、2N NaOD 溶液のスペクトルでは“e”と“f”の線の強度の比が実測図と逆になる。これらの点から、Jの relative sign の異なる  $J, \sigma$  の組をさがした結果、Table IのAのような結果が得られた。Fig. 1のAは、これに対応するスペクトルである。図からわかるように、実測スペクトルと、位置、強度ともよく一致している。従って、いいで解析したアミノ酸では  $J_{BC}$  の relative sign が  $J_{CA}, J_{AB}$  の逆であることがわかる。構造の似た化合物、1,2-dibromopropane では、2重共鳴の方法を利用して解析した結果、 $J_{gem}$  と  $J_{vic}$  の relative sign が逆であることが確かめられている<sup>7)</sup>。

以上の解析の結果を更に確かめるため、40Mc で測定したスペクトルと、上で得た A, B 2組の  $J, \sigma$  より計算したスペクトルを比較した。しかし、2つの計算スペクトルが極めて類似しており、その上、測定時の S/N 比が満足すべき状態ではなかったため、この線からの傍証は得られなかった。

## 2. Serine のスペクトル； pHによる変化

Serine のスペクトルは溶液の pH により、Fig. 2 の如く変化する。解析してみると、 $H_b$  と  $H_c$  は等価であることがわかる。解析の結果は Table I に示される。

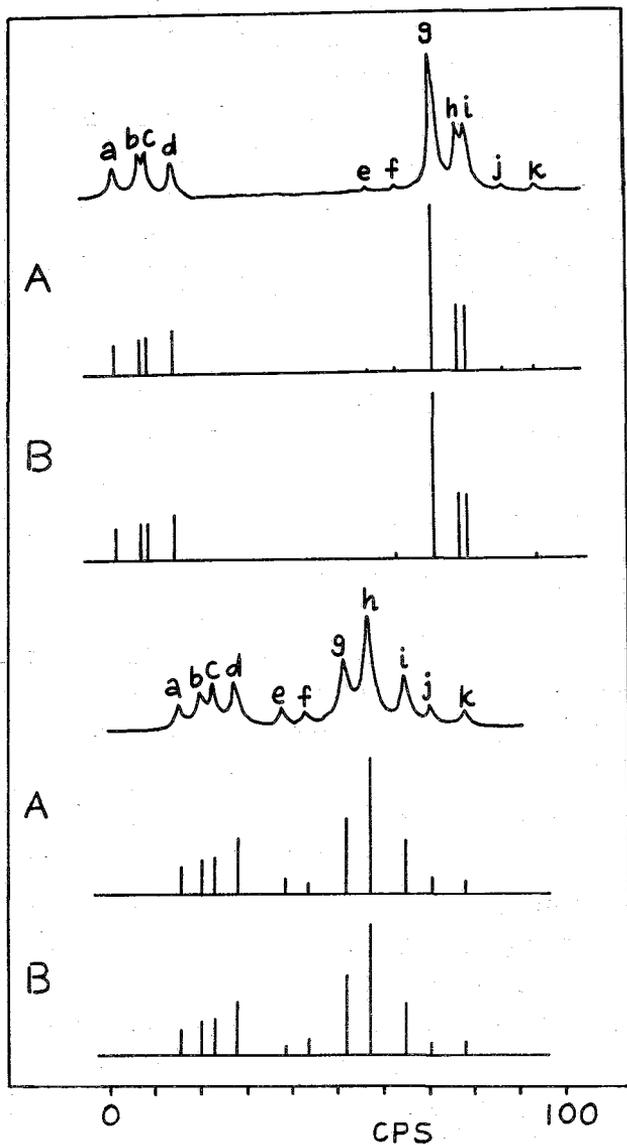


Fig. 1 Phenylalanine の NMR スペクトル (60Mc)： 上図、2N HCl 溶液  
下図、2N NaOD 溶液。

			$\nu_A - \nu_C$	$\nu_B - \nu_C$	J <sub>AB</sub>	J <sub>BC</sub>	J <sub>CA</sub>
Phenyl alanine	2N HCL	A	68.1	4.9	5.5	-14.6	7.7
		B	67.4	3.7	3.2	14.6	10.0
	2N NaOD	A	42.1	14.6	5.1	-13.5	7.9
		B	42.1	14.5	4.0	13.4	8.9
Aspartic acid	2N HCL		76.4	0	5.3	—	5.3
	2N NaOD	A	73.8	18.4	4.1	-15.5	9.4
Cystine	2N HCL	A	68.9	5.3	3.7	-15.1	8.2
		B	68.3	4.3	2.0	15.1	9.8
Cysteine	2N HCL		74.2	0	5.0	—	5.0
	D <sub>2</sub> O		55.5	0	4.9	—	4.9
	2N NaOD	A	39.5	13.0	4.5	-13.2	7.5
Serine	2N HCL		11.1	0	4.2	—	4.2
	pH	2	-5.2	0	4.6	—	4.6
		5	-6.9	0	4.8	—	4.8
		9	-10.6	0	4.9	—	4.9

Table I. アミノ酸の J と  $\nu$  (cps; 60Mc)

Fig. 2 Serine の NMR スペクトル (60Mc)

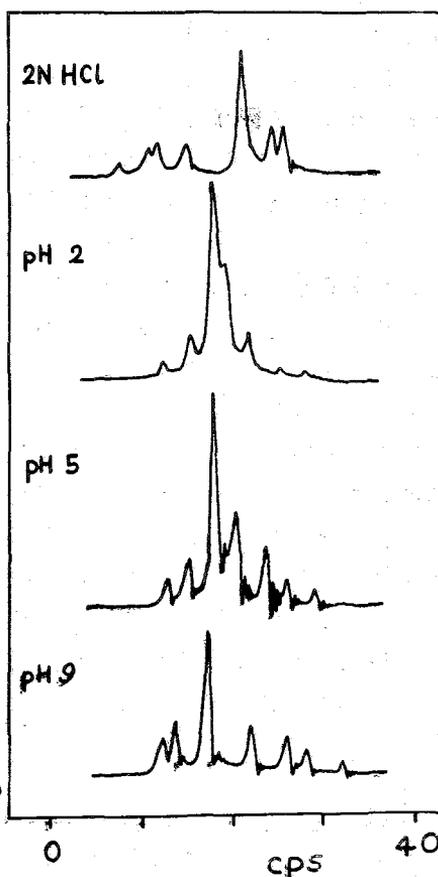
## 3. 付記

以上のようにして得られた J,  $\nu$  は, 速い分子内回転の結果による "平均値" である。Gutowsky はエタン誘導体のスペクトルの温度依存性より最小自乗法を利用して, rotamer の population の比や, 各 rotamer の J,  $\nu$  を求める方法を提案している<sup>8)</sup>。アミノ酸のスペクトルの温度変化が充分大きければ, この方法を利用して研究を進めるのも一法かと思われる。

\* \* \*

Varian DP-60 による測定を便をはかって下さった東工試の山本氏, 40Mc のスペクトルの測定をしていただいた理研の林氏, 計算機のプログラム作製上で, debugging に協力して下さいました東大(理)の山本氏に厚くお礼申し上げます。

1) JCP 26, 1346 (1957); 2) JBC 233, 383 (1958); 3) JACS 81, 2870 (59)  
 4) Bull. Chem. Soc. 25, 1658 (1962); 5) *ibid.*, 36, 579 (1963); 6) JCP 36, 1951 (1962); 7) JCP 32, 1028 (1963); 8) JCP 36, 3353 (1962)



## 1. 目的

ポリプロピレンのNMRスペクトルについては既に第1回の本討論会で佐藤氏ら(吳羽紡高視研)の報告があり、シンジオタクチックのものについては、近似計算も試みられているが未だに十分な解釈はなされていない。我々は今回主として次のような目的でポリプロピレンのNMRスペクトルを観測した。(1) ポリプロピレンの銘柄の違いによるスペクトルの変化(主として立体規則度とその分布の差による)。(2) ジクロロベンゼン溶液でどの程度の分子量のものまでが測定できるか。(3) 十分弱い熱分解による測定について。(4) できれば、立体規則性と相関度の高い、たとえば比重に相当するような、簡便な指数を定義できないか。

## 2. 試料作製及び測定

未処理状態の試料名及び $[\eta]_{\text{テトラリン}}^{135^\circ\text{C}}$ の値を第1表に示した。あまり重合度の大きい試料は高温でも難溶性のために高分解能のスペクトルが得られないので、まず真空中の弱い熱分解(カルボニル基が問題にならない程度)で重合度を小さくしたものと、さらにn-ヘプタンで抽出した残渣をNMR用の試料として用いた。処理条件は第2表に示してある。

第1表 熱分解前の試料

試料	$[\eta]_{\text{テトラリン}}^{135^\circ\text{C}}$
A	1.28
B	1.71
C-1	1.35
C-2	1.52

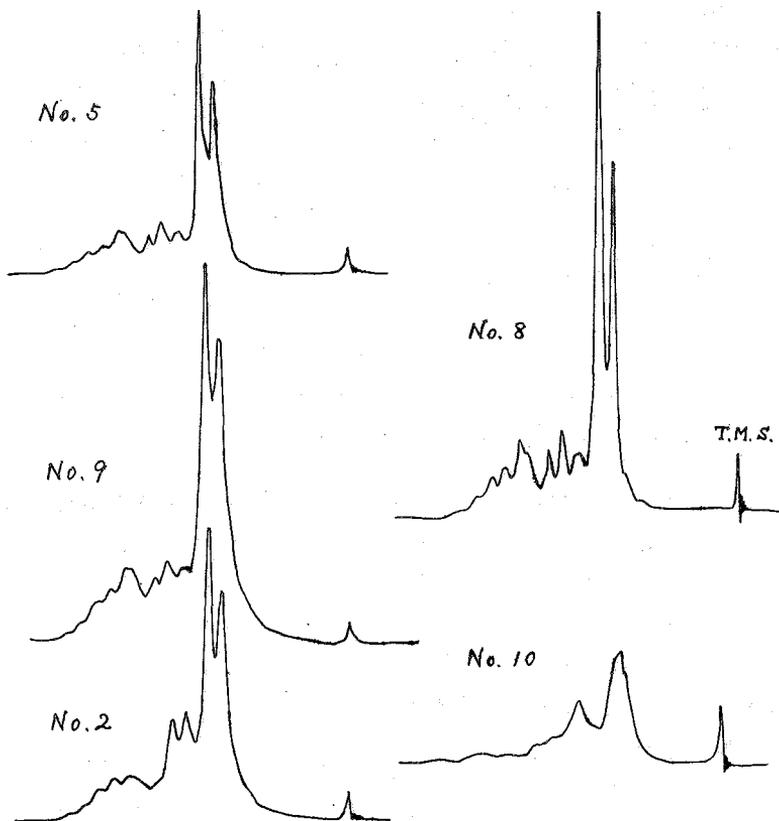
測定は東工試の60 Mc Varian DP-60型を用い、溶媒のジクロロベンゼン中にポリマー10%、酸化防止剤0.2%、及びT.M.S.を約0.4%入れて窒素置換後封入した。測定温度は約140°Cである。測定に際しては鈴木氏(東工試)に大変お骨折りをいただいた。スペクトルの代表例は第1図に示してある。

## 3. 測定結果

まずC-3(アタクチック)のアセトン抽出分は室温でも高温でもスペクトルは変化しない。Avisun 1067Xのアセトン抽出分では、 $\tau = 8.75$  p.p.m. に強い吸収線が見られ、

おそらくn-パラフィンやポリエチレンに類似したものによる吸収と考えられるが、上の場合にはかなり弱く、重合触媒もしくは酸化防止剤の違いなどに起因するものと思われる。エーテル抽出分は一応アタクチック・ポリプロピレンの示すスペクトルと見做され、他のスペクトルとは特にメチレン部分に大きな違いが認められる。第2表に各試料の処理条件と熱分解後の比重を記し、第2図にはそれぞれの試料についてとった化学シフト( $\tau$ 値)を示してある。試料番号①、⑤、⑧及び⑨は室温で見掛上ポリプロピレンと溶媒が明確に2相に分離しているので予め約130°Cの空気恒温槽で予熱溶解してから直ちに測定する必要があった。中でも①のみはこのような処理にもかかわらず依然粘度が高く溶媒のシグナルまでも非常に広がって所定の高分解能スペクトルを得ることはできなかった。また⑥も見掛上室温ではやゝ2相に分離気味であったが、予備処理なしにスペ

第1図 スペクトルの代表例 (試料番号は第2表参照)

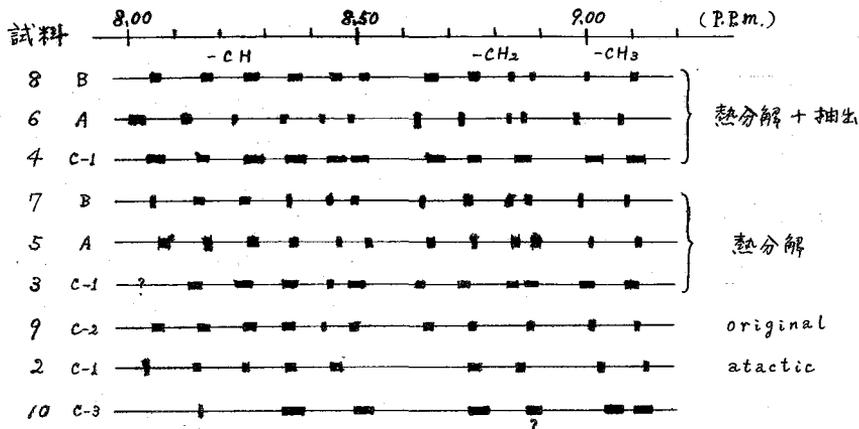


第2表 測定試料一覧表

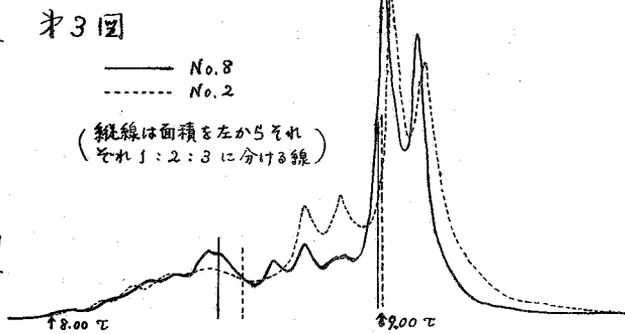
試料		測定前処理条件		熱処理後		
番号	銘柄	抽出	熱分解条件	$[\eta]_{\text{テトラリン}}^{135^\circ\text{C}}$	比重	X 値
1	C-1	n-ヘプタン抽出分	—			測定不可
2	〃	エーテル抽出分	—			0.428
3	〃	—	290°C, 3時間	0.85	0.910 <sub>2</sub>	0.19 <sub>2</sub>
4	〃	n-ヘプタン抽出残渣	280°C, 5時間	0.82	0.911 <sub>4</sub>	0.17 <sub>4</sub>
5	A	—	270°C, 0.5時間	0.82	0.912 <sub>5</sub>	0.18 <sub>3</sub>
6	〃	n-ヘプタン抽出残渣	290°C, 3時間	0.87	0.912 <sub>6</sub>	0.16 <sub>7</sub>
7	B	—	270°C, 3時間	0.85	0.913 <sub>2</sub>	0.17 <sub>5</sub>
8	〃	n-ヘプタン抽出残渣	300°C, 5時間	0.81	0.912 <sub>2</sub>	0.16 <sub>0</sub>
9	C-2	—	—	(1.52)		0.22 <sub>0</sub>
10	C-3 (atactic)	アセトン抽出分	—			

クトルを得ることができた。⑩は室温でも透明な溶液である。

才2図 化学シフト (τ値)



化学シフトから見ると、ポリプロピレンの銘柄による変化は認められない。またアタクチックポリプロピレンはアイソタクチックポリプロピレンにくらべて、 $-CH_3$ 基が僅かに高磁場へシフトする傾向が見られるが、極めて小さくて実験誤差と同程度なので明確なことは云えない。一般にビニール型のポリマーの $-CH_2$ 基のスペクトルは、いわゆるABC<sub>2</sub>型として取扱える場合が多いと考えられるが、4個のJの値を与えてやる必要があって簡単ではない。これらのJの値はいずれ重水素置換などの方法で精密に決めねばならない。才3図に、面積を同じにするよう変換した②及び⑩のスペクトルを重ねて示した。



最も著しい変化は $-CH_2$ 基の部分に現われているが、*n*-ヘプタン抽出残渣のスペクトルが殆んどアイソタクチックポリプロピレンによるものとするれば、適当な溶媒で抽出した試料、つまり分子鎖の構造組成がほぼ均一と見做される試料については、 $\tau=8.65$  p.p.m.のピークが *stereoblock* 構造の割合を示す目安になる。さらに十分な分解能で、 $\tau=8.87$  p.p.m.のピークが分離できれば、これの吸収線強度と、 $\tau=9.02$  p.p.m.及び $\tau=9.11$  p.p.m.の吸収線強度を平均したものとの比(これを仮にX値と呼んで才2表に示してある。)をポリプロピレンの立体規則性を表わす簡便な指数として用いることができる。この値はエチレン-プロピレン共重合体などにも適用できる。種々の抽出試料について調べた結果、今のところ $X=0.16 \sim 0.50$ の範囲が得られている。これについての詳細は目下ABC<sub>2</sub>型(及びA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>型)と見做して解釈できるかどうか検討中である。

# A27 自動平衡回路を用いた<sup>0</sup>共鳴装置

日本電子 中川和雄 池田武義 小川寧 菅新輝大

酸素の同位元素の中、核磁気モーメントをもつていて、NMRの測定ができる<sup>0</sup>は、自然存在比が、 $3.7 \times 10^{-2} \%$  という微量で、且つプロトとと比較して、相対感度が、 $2.9 \times 10^{-2}$  という小さな値であり、自然に存在する<sup>0</sup>のNMRを観測することは、非常に困難であった。

我々は、自動平衡回路をつけたブリッジ型検出器を用いて、<sup>0</sup>のケミカルシフトを測定するためのNMR装置をつくり、かなりよい感度で<sup>0</sup>共鳴を測定することができたので、その概要を報告する。

Fig.1は、この測定に用いた装置のブロックダイアグラムである。装置は、ケミカルシフトを正確に測定するため、周波数が一定のブリッジ型検出器を用い、補助コイルによって、記録針と連動させて、一定中の磁場掃引を行う。

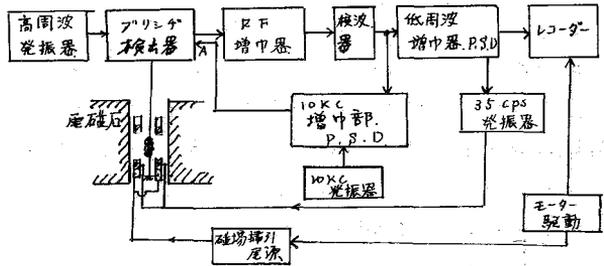


Fig.1 ブロックダイアグラム

標準記録紙に記録して、ケミカルシフトを直読できるようにした。周波数は、共鳴磁場を簡単に定めることができるように、プロトの60 Mcにおける共鳴磁場で共鳴するよう、8.134 Mcに選んだ。<sup>0</sup>の線中は、約0.3ガウス又はその倍以上で、他の核はくさばて高く、ケミカルシフトも比較的大きいため、感度をあげたため試料容積を大きくし、高周波磁場の強度Hも大きくした。又検出器も他周波磁場変調をかけ、位相検波方式をとり、バンド中を充分せまくして、ゆっくりと記録して、S/Nを向上させるようにした。

ブリッジは、並列T型ブリッジで、自動的にバランスを保てるための自動平衡回路をつけた。自動平衡回路は、Fig.1及びFig.2に示す如く、ブリッジの同調コンデンサに並列に容量可変型ダイオードを接続し、これに10 Kcの小さな交流電圧を加える。これによって、

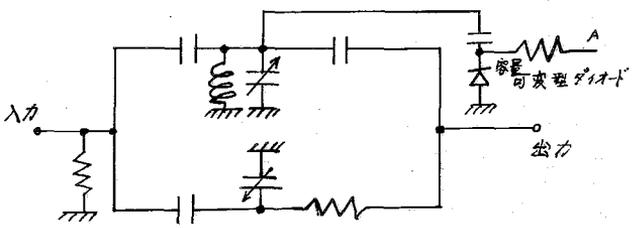


Fig.2 ブリッジ検出器

ブリッジのLC共振回路の共振周波数が10 Kcの同期で変化し、ブリッジのバランスがくずれると、出力に10 Kcの振中変調をかけた高周波信号(8.134 Mc)があらわれる。

10KC の振巾変動の大きさは、パラエスツブに比例するので、高周波信号を増幅後、NMR 信号 (磁場変動同液状と同じ) と区別して、10KC 増幅器で増幅し、位相検波後、その出力を前述の容量可変型ダイオードに負帰還して、パラエスがもとにもどるよりにする。Fig. 3 は、フリックの同期コンデンサーの回転とパラエスの関係を示した図で、(I) は自動平衡回路のない場合の曲線で、平衡点はシャープな Min. を示す。 (II) は自動平衡回路を動作させた時の曲線で、ブロードな Min. を示す。

最後に本装置により 2-3 の試料により測定した例を示す。Fig. 4 は、自然水の中の  $O^{17}$  の NMR で、線中は約 23 ガウスである。Fig. 5 は、酢酸エチル  $CH_3-C(=O)-O-CH_2CH_3$  の中の  $O^{17}$  の NMR で、低磁場側のスペクトルは  $-C=O^{17}$ 、高磁場側のスペクトルは  $-O^{17}-CH_2$  で、これらの同位体化学シフトは、190 ppm となり、H. A. Christ\* 等の結果とほぼ一致した。Fig. 6 は 30% 過酸化水素の  $H_2O_2$  の NMR 及び  $H_2O$  の NMR である。

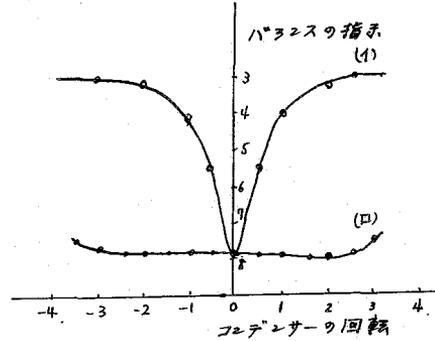


Fig. 3 同期コンデンサーの回転とフリックのパラエスの関係

\* Helvetica Chimica Acta, Vol. XLIV, 865 (1961)

Fig. 4  $H_2O$  中の  $O^{17}$  共鳴

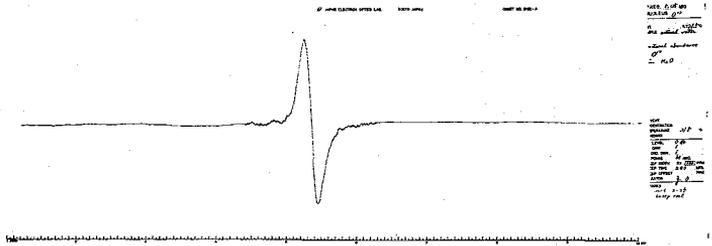


Fig. 5 酢酸エチルの  $O^{17}$  共鳴

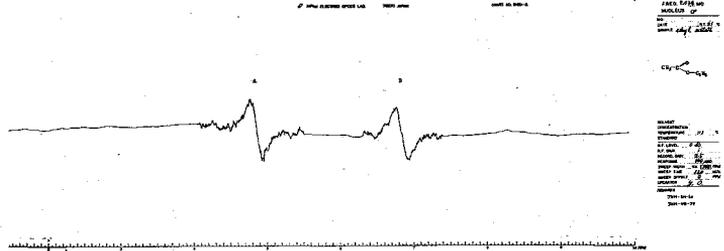
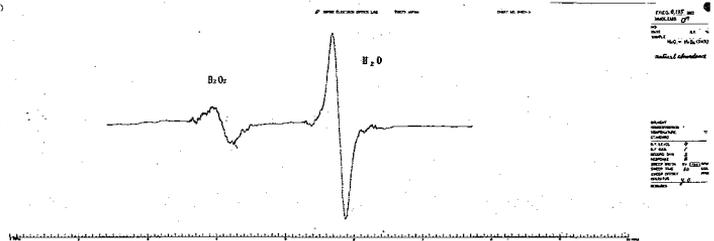


Fig. 6 30% 過酸化水素の  $H_2O$  及び  $H_2O_2$  の  $O^{17}$  共鳴



## A28 反磁性イオンのメタノール溶液のNMR

千葉大文理<sup>0</sup>阿部哲也、清水博

無機塩が種々の溶媒中でどの様な形をして溶けているかは、溶液中の化学反応を考へる上で重要な因子となっている。ShooleryとAlderは、反磁性イオン水溶液の化学シフトを測定し、これから、無機イオンと水分子との相互作用について多くの興味ある知見を得ている。まず、イオン濃度の薄い状態では水のプロトンのシフト $\delta$ は一つの加則則

$$\delta = m(n^+ \delta^+ + n^- \delta^-)$$

が成立することが知られていた。但し、 $\delta$ は純水のシグナルからのシフト、1.000gの水中のイオンのモル数であり、 $n^+$ 、 $n^-$ はそれぞれ正イオン、および負イオンの荷電数であり、 $\delta^+$ 、 $\delta^-$ 等は各イオンに特有の値である。次に $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $BeCl_2$ の各溶液に於いては線巾の顕著な広まりが観測され、このうち $AlCl_3$ 溶液に於いてはその中で外部磁場によって顕著に変化するため、イオンに結合した水と自由な水との間に交換が行われていることが結論されている。

われわれは、有機化合物との間の相互作用に興味を持っており、反磁性無機塩のメタノール溶液について、OH基プロトンのシフトを観測した。ここでメタノールを溶媒として取り上げたわけは、この物質が単にイオンを比較的良く溶かするためだけではなく、有機溶媒としての性質と、水としての性質を兼ちとえているからである。この様な物質について研究を行うに当って、我々が興味を持っているのは次の様な点である。

- 1) イオン又は無機塩がどの様な形でメタノールに溶けているのであろうか？
- 2) イオンによって、メタノール相互間の水素結合がどの程度破壊されるのであろうか？
- 3) メタノール中で無機イオンが何%程解離し、何%程分子のままの形で溶解しているのであろうか？
- 4)  $AlCl_3$ 水溶液について見られる様な交換反応は見られるのであろうか？
- 5) メタノールと水との混合溶液に無機塩を溶解した時に、無機イオンは、大ざっぱに云って、何%程水の分子に分配され、また何%程メタノール分子の間に分配されているのであろうか？

## 実 験

試料の調整；メタノールは市販特級品を金属マグネシウムと約6時間環流し脱水した後、二度蒸留したものをを使用した。又無機塩類は市販特級品を使用した。これ等の塩類中にはかなり吸湿性のものもあり、メタノールに溶解させる時吸湿したものを除く。しかし、この論文に於ける議論では、大ざっぱなシフトのみを取り上げるので、溶解過程に吸湿した水分は殆んど問題にならない。又試料管の許す範囲で、塩類の濃度変化を行った。又使用した溶媒は、メタノールと、メタノールと水の混合溶液( $M/W = 1/2 vol$ )である。使用した塩類は次の通りである。

メタノール； $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiI \cdot 3H_2O$ 、 $NaI$ 、 $KI$ 、 $NaClO_4$ 、 $HgCl_2$ 、 $AgNO_3$ 、 $ZnI_2$ 、

メタノール、水混合溶液；LiI·3H<sub>2</sub>O, NaBr, NaI, KBr, KI, CaI<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>.  
 サンプルの調整に当って注意すべき事はLiCl, LiBr, LiI (特に100%メタノール)は溶解させたとき激しく熱を発生した事である。NaIも発熱時には白濁する事であった。

測定；測定には定温20℃下日本電子製JNM-3HR-60型装置で60Mcに於いて行、この装置の分解能は1%以外、又この装置では標準チャート方式を採用しており波数の安定性は極めて良い。OH基のシフトの測定に当っては、そのシグナルの位置を直読チャート上より読まず、メチル基からのシフトととして表わした。そのわけは、前者では確率率の補正が必要となるが、後者ではその必要がないからと、メチル基のシフトが非常に小さいからである。

結果及び考察

われわれの目的はShoolery氏が水について求めた $\delta$ をメタノールについて求める事である。勿論メタノールの場合、後述する様な種々の理由により $\delta^+$ ,  $\delta^-$ 等を求めることに意味があるか、どうかと云う事で疑問の余地もあるが、一応水の場合との比較、又はイオンの溶存状態について定性的な、行けとする等の目的のためならば、意義がある。100%のメタノール溶液のシフトから $\delta^+$ ,  $\delta^-$ を求めることは比較的易いである。又80%メタノールにおける $\delta^+$ ,  $\delta^-$ は次の様に考之れば一応求める事が出来る。すなわち、イオンが全部解りして、水とメタノールとに等分に分配されていると仮定する。実測される共鳴点は、水の共鳴点とメタノールの共鳴点との荷重平均に現われる。この場合、水の共鳴点はShooleryの式を用いて計算出来るから、これと実測値とからメタノールの共鳴点が求められ、したがってメタノールの相中に於ける $\delta^+$ と $\delta^-$ とが求められる事になる。(水相、メタノール相のようを言葉は、ここでは直の現象を厳密にさせて置いているわけではなく、ある程度象徴的な用語である事に注意すべきである。) 以下実測した $\delta$ を表1に、以上の様にして計算した $\delta^+$ ,  $\delta^-$ を表2に掲載する。

表 1

100% メタノール						80% メタノール								
塩	濃度 (mol/l)		塩	濃度 (mol/l)		塩	濃度 (mol/l)		塩	濃度 (mol/l)				
LiCl	6.20	-2.2	LiI·3H <sub>2</sub> O	0.90	0	LiI·3H <sub>2</sub> O	3.6	2.5	ZnCl <sub>2</sub>	1.0	-0.7			
	3.10	-1.8		NaI	2.00		6.2	NaI		2.2	1.7	NaBr	1.3	0.7
	2.70	-0.8			1.00		3.2			1.1	0.8		0.7	0.5
LiBr	2.20	1.5	KI	0.67	2.2	KI	1.9	1.0	KBr	0.3	0.2			
	1.10	0.2		0.40	1.2		0.8	0.7						
LiI·3H <sub>2</sub> O	2.70	1.7	CaI <sub>2</sub>	0.20	0.5	CaI <sub>2</sub>	1.5	1.0						
	1.35	0.8		0.13	0.5		0.8	0.3						

この表の結果について考察する前に、OHシフトの起こる原因について考えてみる。その原因として次のものが考えられる。

1) イオン又は分子がメタノール中に溶けると、メタノール分子間の水素結合が切斷される。その大きさは、 $CCl_4$

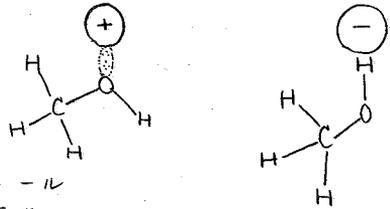
系に於けるメタノールOHの化学シフトの大きさから大体求める事が出来る。この効果はイオンによって、分子によって引き起こされ、その体積の大きさが、主要な因子となる。

2) イオンとメタノールとの結合によって、OHの陽子のまわりの電荷密度が変化することによるシフト。これは特に低磁場側へのシフトを与える。またアルコールが形成される様な場合には



の様な反応が起きることになりHは非常に裸になるため大きな低磁場シフトが期待される。

3) イオンの電場によって作られるシフトこれは低磁場シフトを与える。この場合正イオンに対しては図に画いた様に酸素の孤立電子対が正イオンに近づくために、Hはイオンから遠くにいる事になる。したがって、イオンから直接受ける電場の効果は比較的小さい。これに反して負イオンに対しては、図に示した様に配向し、結局大きな影響を受けるものと思われる。これ等、電場勾配の大きさはBuckinghamの与えた式により一応見積る事が可能である。



$\delta^+$ ,  $\delta^-$ を水に溶解した時にShooleryが得たもの(表3)と比較する。まずこの値と100%メタノール中に於ける値とを比較してはあまりわかる事は、両者の傾向は大体において一致するけれど

も、その絶対値が比較にならない程異なっていると云う事である。(Naの値は始めから等しくとってある)。特に絶対値がこれ程異なるのに傾向が比較的良く合っているのは驚くべき

ことである。メタノールにおける $\delta^+$ の値から、OHは負イオンによって著しく高磁場側へシフトをす事がわかる。メタノールは水に比較して、水素結合が弱いので、イオンによって切りやすい。ここがその原因であろう。それにしても、メタノールの水素結合は、陽イオンよりむしろ陰イオンによってより多く切斷される様に思われる。これは陰イオンの半径が陽イオンに比較して大きいことから考えられるが、この値が水に比

表 2

100% アルコール		80% アルコール	
$Li^+$ -2.47	$Cl^-$ 2.15	$Li^+$ 0.043	$Br^-$ 0.517
$Na^+$ +0.095	$Br^-$ 2.88	$Na^+$ 0.095	$I^-$ 0.642
$K^+$ 0.022	$I^-$ 3.07	$K^+$ -0.033	
$Zn^{2+}$ -8.633	$ClO_4^-$ 2.33	$Ca^{2+}$ -0.083	
$Hg^{2+}$ -4.283			

$\delta_{Na}^+ = +0.57$ と仮定した。

表 3

$Li^+$ -0.09	$Ca^{2+}$ -0.45	$Cl^-$ +0.01
$Na^+$ +0.57	$Zn^{2+}$ -1.24	$Br^-$ +0.21
$K^+$ +0.71		$I^-$ +0.35
		$ClO_4^-$ +0.85

A28

して著しく大きいのは、メタノールのOHは水のOHと比較して極性が弱く水の場合と比べてHが陰イオンに余り強く結合していないので、電場による化学シフトが大きいこととかなり影響しているであろう。又 $\delta^+$ が非常に大きいのは、このイオンが、アルコールを作ることによって説明出来る。(すでに実験の項で述べた様にLi塩をメタノールに入れると発熱する事がこれを示している)。ここで興味深い事は、80%メタノールに対応する $\delta^+$ が、100%のものに比較して著しく小さく、水の場合の $\delta^+$ に非常に近い値を示していることである。これは次の様に考えれば説明ががつく、すなわち、イオンが、水相とメタノール相との間に分配されており、これまで仮定した様に、メタノール相と水相とに等しく分配されていると考えるのである、80%溶液に於いては、イオンは大部分水相に分配されておき、メタノールの方には1~2割程度しか分配されていないと仮定すれば、表にある様な $\delta^+$ が得られることになる。溶液中に於けるイオンの配分については、これまでほとんど研究がなされていないが、われわれの方法によれば、これが可能であるとと思われる。

### 感謝

本研究に当ってNMRの測定を引続き下さった日本電子、竹内誠氏に感謝を捧る次第である。なお本研究の間に終始変わらぬ激励をいただいた、東京大学教授藤原金鎮男先生に御礼申上げる。

# A29 化学シフトと炭素原子・窒素原子の磁化率異方性

電通大・中川直哉，東大応微研 奥田重信，三共 山口定男

磁化率の異方性と化学シフト プロトンの化学シフトの因子には，電子密度，電場の影響の他に，近隣の原子(原子団)の磁化率の異方性が大きな寄与をしている。

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3} R^3 \sum_{i=1,2,3} \chi^{(i)} (1 - 3 \cos^2 \theta_i) \dots (1)$$

この大きさは，磁化率に軸対称がある場合は  $\Delta\chi = \chi_{||} - \chi_{\perp}$  を磁化率の異方性の大きさとし， $\chi_{||}$  の方向と  $R$  との角を  $\theta$  とすれば

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3} R^3 \Delta\chi (1 - 3 \cos^2 \theta) \dots (2)$$

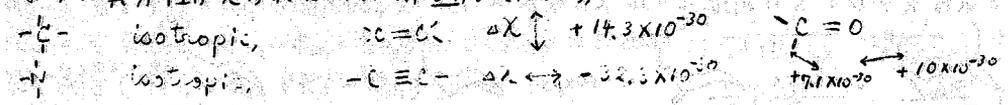
置換基の変化にともなう  $\Delta\sigma$  の大きさから，近隣の原子団，原子の  $\Delta\chi$  が求まる。

Bond anisotropy C-C, C-H, C≡C, C=C, C≡N などに磁化率の異方性を考え結合の中心にその原点をおくことか，Bothner-By (C-11) によつてなえられ，Jackman, Musher, Fraser, Florig などによつて拡張された。

$\chi$  はテンソル量であり，結合軸方向に  $\Delta\chi$  がいつもあるとは限らない，理論的には各原子磁化率の異方性を考え，その  $\Delta\chi_A$  の和として bond anisotropy があらわれると考える方が妥当であらう。芳香環のように分子電流がある場合は更にその効果が加わる。bond anisotropy について C-C については否定的な意見，Pople, がある。

原子磁化率の異方性についてのPopleの近似 分子の磁化率  $\chi$  もシヤヘイ係数のも磁場におかれた分子内の電子の運動にもとずいているテンソル量で，三つの主軸と三つの主値をもつ。Pascal は分子の磁化率を各原子にありあて原子磁化率  $\chi_A$  と構造補正項入を考えた。最近 Pople は (i.e. a.o. の m.o. 法で Pascal の法則を理論づけた。(その場合にも各原子の電子にその寄与を割りあてたのが Pople の近似である。)

Pascal の法則から磁化率の平均値がえられるのみであるが Pople の近似によれば次のように異方性がえられた (J.C.P. 37, 60 (1962),



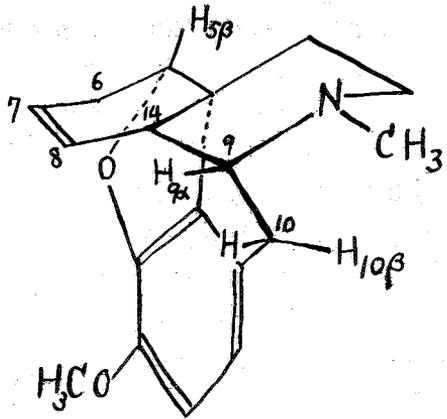
しかし C-C の bond anisotropy はでてこわい，C=C の  $\Delta\chi$  の方向も Jackman Fraser と異つており，このままでは化学シフトの計算に使えない。

## 実験の部

C=C の異方性 われわれがとり扱つたのはモルフィン系の化合物 約50種でいずれも 強ど弱しい炭素層格をもち，それらの N.m.r. スペクトルは 奥田によつて 1962年薬学会大会で報告されている。C=C の異方性についても 1963年の化学会年会で報告されたが要点は次の通りである。

磁化率には3つの主軸と主値  $\chi_{xx}, \chi_{yy}, \chi_{zz}$  がある。今  $\chi_{xx} > \chi_{yy} > \chi_{zz}$  とすれば異方性は X 軸方向に  $\Delta\chi_x = \chi_{xx} - \chi_{yy}$  と Z 軸方向に  $\Delta\chi_z = \chi_{zz} - \chi_{yy}$  の2つのベクトルで表わすことができる。

$\chi_{zz} \approx \chi_{yy}$  のときは  $\Delta\chi_x$  でよい。そこで異方性の方向1つをきめて(2)式を用いて  $\Delta\chi$  を求める。 $\Delta\chi$  の値が場所により大きく変動するような場合は直交する  $\Delta\chi'$  を求めてゆけばよい。



われわれは右側の  $C_7=C_8$  と  $C_8=C_{14}$

の二重結合について  $5\beta, 9\alpha, 10\beta$  のプロトンの化学シフトの変化をみた。

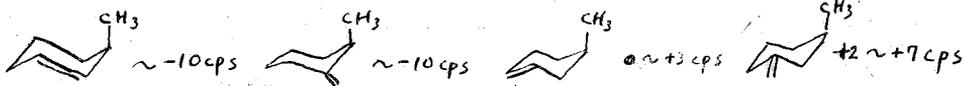
$\Delta\chi$  の方向として最初  $\pi$  電子の方向をとった。これは Jackman, Frazer, その他の実験的事実からである。

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\chi(1-3\cos^2\theta)}{3R_1^3} + \frac{\Delta\chi(1-3\cos^2\theta_2)}{3R_2^3} \quad (\chi=C' \text{ に2ヶ炭素がある})$$

$C_7=C_8$	$\Delta\chi_x \times 10^{-20}$						$\Delta\chi_\pi \times 10^{-20}$		
	$5\beta$	$9\alpha$	$10\beta$	$5\beta$	$9\alpha$	$10\beta$	$5\beta$	$9\alpha$	$10\beta$
	-0.33	-0.37	-0.08	-24	-18.5	-7.3	-4.0	-10.3	-36.0
	-0.27	-0.32	-0.09	-20.3	-16.0	-16.4	-7.95	-12.7	-37.4
	-0.51	-0.29	-0.08	-38.5	-14.5	-14.6	-3.3	-9.7	-31.0
	-0.43	-0.27	-0.04	-32.3	-13.5	-7.3	-10.0	-9.3	-28.4
	-0.59	-0.29	-0.08	-44.4	-14.5	-14.6	-2.8	-10.9	-36.0
	-0.01	-0.34	-0.05	-0.75	-17.0	-9.1	-13.0	-6.5	-37.0
	-0.11	-0.33	-0.05	-8.1	-16.5	-27.3			

$5\beta$  は遠く離れていること骨格の変動で6の置換基 OH, OAc との相対位置が変るなどによりあてにならぬ。 $C_8=C_{14}$  の  $10\beta$  は骨格の微妙な変化でフェニル核との相対位置が変るなどのため  $9\alpha$  の値  $C_7=C_8$  では  $\sim -15 \times 10^{-20}$ ;  $C_8=C_{14}$  では  $\sim -10 \times 10^{-20}$  がえらる。平均値  $-13.5 \times 10^{-20}$

これはステロイドの川添ルール (日薬大会 1962, 講演要旨より)



よりえられる  $\Delta\chi_\pi$   $-10 \sim -15 \times 10^{-20}$  によく合う。通氏 (塩野義) らの計算によっても bicycloheptane 系の場合に  $\Delta\chi_\pi = -10 \times 10^{-20}$  がよく合う (私信); Frazer の実験値にもよく合うことが確かめられた。

N の異方性 やはりモルフィン系について  $10\beta$  と  $10\alpha$  のシフトの差, N を含む鎖が  $9\alpha$  から  $14$  へ巻き代ったもの  $9\alpha, 10\beta$  のシフト  $NCH_3$  が  $NH$  に代った場合の  $9\alpha, 10\beta$  のシフトなどから,  $N$  では lone pair の方向に約  $6 \sim 8 \times 10^{-20}$  の  $\Delta\chi_z$  があることが分った。

此の場合には lone pair による電気的な原子分極の電場の影響を考えねばならない。  
 これには Buckingham の式  $\Delta\sigma_E = -2 \times 10^{-12} E_2 - 10^{-18} E^2$  (Can. J. Chem. 38 300 (1960))  
 を用いて差し引いておく。 猶  $C_{14}$  に OH を入れると水素結合により  $\Delta\chi_E$  は大きくなる。  
 この異方性は Quinolizidine で認められる。

理論の部

Pople 近似の問題点と改良 Pople の理論が実験に一致しないのはその近似に行き過ぎがあるのではないか、その方法 (J. C. P. 39 54~66 (1962)) の假定を調べてみる

1. a.o. と  $i$  で London の gauge invariant の a.o. を使う。
2. 磁場によるエネルギー変化が m.o. のエネルギー差より小さい。
3. 同一原子の a.o. は直交, 異なる原子の a.o. の重なり積分は無視  $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$
4.  $\int \phi_\mu^* (A-A_\nu) P \phi_\nu d\tau$  は  $\phi_\mu$  と  $\phi_\nu$  が異なる原子のときは無視
5.  $\int \phi_\mu^* (A-A_\nu) P \phi_\nu d\tau$  は  $\phi_\mu$  と  $\phi_\nu$  が一致するとき以外は無視
6. m.o. の励起エネルギー  $\Delta E_{occ \rightarrow unocc}$  はすべて  $\langle \Delta E \rangle_{AV}$  で平均する。(41210 eV)

この内5までは 3~5 で値が少し異なる程度で大勢に影響がなさそうである。

6 の近似をとり除いて計算してみるとが望ましい。

$$\chi_{ZZ}^A = -\frac{e^2}{4\pi c^2} \sum_{\mu} P_{\mu\mu} (x^2+y^2)_{\mu\mu} + \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi^2 c^2} \langle \Delta E^{-1} \rangle_{AV} Q_A \dots \quad \text{であるが 6 の近似を除けば} \quad (4)$$

第2項 (= 次常磁性項)  $\chi_{ZZ}^P$  は

$$\chi_{ZZ}^P = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \sum_i^{occ} \sum_j^{unocc} (E_i - E_j)^{-1} (C_{ix_A} C_{jy_A} - C_{iy_A} C_{jx_A}) \sum_B (C_{ix_B} C_{jy_B} - C_{iy_B} C_{jx_B}) \dots \quad (5)$$

$\Delta E_{i \rightarrow j}$  が  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  になり変わってくることを考えると 6 の假定は行き過ぎのようである。

$\chi = \chi <$  bond anisotropy

$\Phi_1 = \psi_{C-\sigma}$

$\Phi_2 = \frac{1}{2} (\psi_{CH_1} + \psi_{CH_2} + \psi_{CH_3} + \psi_{CH_4})$

$\Phi_3 = \frac{1}{2} (\psi_{CH_1} + \psi_{CH_2} - \psi_{CH_3} - \psi_{CH_4})$

$\Phi_4 = \frac{1}{2} (\psi_{CH_1} - \psi_{CH_2} - \psi_{CH_3} + \psi_{CH_4})$

$\Phi_5 = \frac{1}{2} (\psi_{C-H_1} - \psi_{C-H_2} + \psi_{C-H_3} - \psi_{C-H_4})$

$\Phi_6 = \psi_{C-\pi}$

以下 unocc  $\psi_{C-H}^*$  は " 炭素結合軌道を用い。

エチレン  $H_2C=CH_2$  をとって m.o. を書く

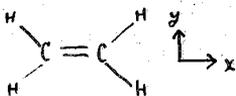
$$\chi_{XX}^P = 212 \times 10^{-30} \cdot \frac{1}{4} \left( \frac{1}{\Delta E_{CH \rightarrow \pi^*}} + \frac{1}{\Delta E_{\pi \rightarrow CH^*}} \right)$$

$$\chi_{YY}^P = 212 \times 10^{-30} \cdot \left\{ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\Delta E_{CC \rightarrow \pi^*}} + \frac{1}{\Delta E_{\pi \rightarrow CC^*}} \right) + \frac{1}{12} \left( \frac{1}{\Delta E_{CH \rightarrow \pi^*}} + \frac{1}{\Delta E_{\pi \rightarrow CH^*}} \right) \right\}$$

$$\chi_{ZZ}^P = 212 \times 10^{-30} \cdot \left\{ \frac{1}{6} \left( \frac{1}{\Delta E_{CH \rightarrow \pi^*}} + \frac{1}{\Delta E_{\pi \rightarrow CH^*}} \right) + \frac{1}{6} \left( \frac{1}{\Delta E_{CH \rightarrow \pi^*}} \right) \right\} \quad \Delta E_{C-\pi} \ll \Delta E_{\sigma-\sigma^*}$$

$\langle \Delta E \rangle_{AV}$  では  $\Delta\chi_{Yy} > 0$  であるが  $\Delta E_{CH \rightarrow \pi^*} < \Delta E_{CC \rightarrow \pi^*} \ll \Delta E_{\sigma-\sigma^*}$

をとれば  $\chi_{ZZ}^P < \chi_{Yy}^P \approx \chi_{Xx}^P$  となり実験に一致する。



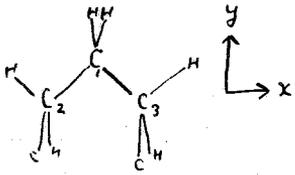
例えば  $\Delta E_{CH \rightarrow \pi^*} = \Delta E_{\pi \rightarrow CH^*} = 10 \text{ e.V.}$   
 $\Delta E_{CC \rightarrow \pi^*} = \Delta E_{\pi \rightarrow CC^*} = 20 \text{ e.V.}$

212  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  を無視

A29

すなわち  $\Delta\chi_{zz} = -10 \times 10^{-30}$  (実験より  $-24$ ) がえられる。

C-C bond anisotropy



C<sub>1</sub> 炭素に因る m.o. のみで C<sub>1</sub> の磁化率を計算してみる

$$\chi_{xx}^p = 212 \times 10^{-30} \cdot \left\{ \frac{1}{8} \left( \frac{1}{\Delta E_{cc \rightarrow CH^*}} + \frac{1}{\Delta E_{CH \rightarrow cc^*}} \right) + \frac{1}{4} \frac{1}{\Delta E_{CH \rightarrow CH^*}} \right\}$$

$$\chi_{yy}^p = 212 \times 10^{-30} \cdot \frac{1}{4} \left( \frac{1}{\Delta E_{cc \rightarrow CH^*}} + \frac{1}{\Delta E_{CH \rightarrow cc^*}} \right)$$

$$\chi_{zz}^p = 212 \times 10^{-30} \cdot \left\{ \frac{1}{8} \left( \frac{1}{\Delta E_{cc \rightarrow CH^*}} + \frac{1}{\Delta E_{CH \rightarrow cc^*}} \right) + \frac{1}{4} \frac{1}{\Delta E_{cc \rightarrow cc^*}} \right\}$$

$\Delta E$  を同一とすると isotropic だが 左記の如く

- C-C\*       $\Delta E_{CH \rightarrow CH^*} < \Delta E_{CH \rightarrow cc^*} \approx \Delta E_{cc \rightarrow CH^*} < \Delta E_{cc \rightarrow cc^*}$  とすると 異方性がで
- C-H\*      て  $\Delta\chi_x > 0 > \Delta\chi_z$  となり x 方向は低磁場, z 方向は高磁
- C-H      場の化学シフトが観測されるはず, これは ax. eg. のシフトの原
- C-C      因, C-C bond anisotropy の原因とならう。

C-X bond anisotropy の異常性

$\text{H}-\text{C}-\text{X}$  のプロトンの化学シフトがイソプロピルで逆転する。これは C-X 結合が置換基の立体障害で弱くなり  $\Delta E_{C-X \rightarrow CH^*}$   $\Delta E_{CH \rightarrow C-X^*}$  が小さくなり C の異方性が  $\Delta\chi_{zz}$  が大きな負の値になるためである。ハロゲンが大きい程, 置換基が大きい程この立体障害による影響は大きい。

N の anisotropy.

服部・松岡)

-N=, N≡ は  $E_{\pi \rightarrow \sigma^*}$  の影響が最も大きい (1961, 電子状態討論会 鈴木・中川)  
HCN の水素結合の異常性, 水素結合すれば する程高磁場へ行く, それで説明できる。



については  $\chi_{xx} = A \cdot \frac{3}{8} \left( \frac{1}{\Delta E_{\pi \rightarrow \sigma^*}} \right) + A \frac{1}{8} \frac{1}{\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*}}$   
 $\chi_{yy} = A \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*}} \right)$   
 $\chi_{zz} = A \cdot \frac{3}{8} \left( \frac{1}{\Delta E_{\pi \rightarrow \sigma^*}} \right) + A \frac{1}{8} \left( \frac{1}{\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*}} \right)$   
 $A = 212 \times 10^{-30}$

$\Delta E_{\pi \rightarrow \sigma^*} < \Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*}$  では 逆の結果(実験値と)になる。

$\Delta E_{\pi \rightarrow \sigma^*} = \frac{1}{2} \Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*} = 10 \text{ eV}$  では  $\Delta\chi_y = -4 \times 10^{-30}$ 。

これは反磁性項にそとめおけらぬ。 lone Pair の 2P<sub>y</sub> 電子の寄与は次の通り

$$\chi_{yy}^d = -\frac{e^2}{4mc^2} \int \rho(z^2+x^2) d\tau = -\frac{e^2}{4mc^2} \cdot 12 \cdot \frac{a_0^2}{8^2}, \quad \chi_{xx}^d = \chi_{zz}^d = -\frac{e^2}{4mc^2} \cdot 24 \cdot \frac{a_0^2}{8^2}$$

$\Sigma = 3.9$  を用いると lone pair に対しては  $\Delta\chi_y^d = \frac{3}{4} \times 1.55 \times 10^{-30}$  で不十分。

現在の所説明のつけようがない。残された肉題としては この他にベンゼン環の環状電流の評価, 環式化合物とくにシクロプロパンの異常磁化率, 異常化学シフトなどがあつた。測定に便宜をはかり下さつた。東工試 山本修, 鈴木昭夫氏, 又議論に参加し下さつた多くの方々に感謝します。

## A30 ケミカルシフトに於ける反磁異方性の寄与

名大工 服部秀三 金沢大理 松岡謙一

Pople の理論によれば、反磁性電流分布は、

$$\mathbf{j}^{\text{dia}}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{2m} \sum_{st\mu\nu} P_{s\mu,t\nu}^{(00)} \exp\left[\frac{ie}{\hbar c} (A_s - A_t) \cdot \mathbf{r}\right] \left\{ \frac{e}{c} (A - A_s) \phi_{s\mu} \phi_{t\nu} + \frac{e}{c} (A - A_t) \phi_{s\mu} \phi_{t\nu} \right. \\ \left. - \{ ik \phi_{s\mu} \text{grad} \phi_{t\nu} - ik \phi_{t\nu} \text{grad} \phi_{s\mu} \} \right\} \quad \dots (1)$$

で与えられる。

今、異なる原子に属する  $a, b$  の overlap を無視して、(1)より反磁性シフトを示せば、  
と、反磁性テンソル  $\sigma$  は、

$$-\sigma^{\text{dia}} \cdot \mathbf{H} = \frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{r}}{r^3} \times \mathbf{j}^{\text{dia}}(\mathbf{r}) d\tau \quad \dots (2)$$

で与えられるから、

$$-\sigma^{\text{dia}} \cdot \mathbf{H} = \frac{e^2}{2m c^2} \sum_s \sum_{\mu\nu} P_{s\mu,s\nu}^{(00)} \int \frac{1}{r^3} \mathbf{r} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \times \mathbf{H} \phi_{s\mu}(\mathbf{r}) \phi_{s\nu}(\mathbf{r}) d\tau \quad \dots (3)$$

で与えられる。こゝで

$$\mathbf{A} - \mathbf{A}_s = -\frac{1}{2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \times \mathbf{H}$$

を用いている。今

$$\sum_s \sum_{\mu\nu} P_{s\mu,s\nu}^{(00)} \phi_{s\mu}(\mathbf{r}) \phi_{s\nu}(\mathbf{r}) = \sum_s \rho_s(\mathbf{r}) \quad \dots (4)$$

とかき、距りをすべて atomic unit (5.2917 Å) を用いると、 $\alpha^2 = 53.245 \times 10^{-6}$  を用い、

$$-\sigma^{\text{dia}} \cdot \mathbf{H} = \sum_s \int \frac{1}{r^3} \mathbf{r} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \times \mathbf{H} \rho_s(\mathbf{r}) d\tau$$

今在り 1 箇の s 原子を考へ、 $(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \rightarrow \mathbf{r}$   $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} - \mathbf{R}$   $-\mathbf{r}_s \rightarrow \mathbf{R}$  と書きかえると、

$$-\sigma_{xx} = -\frac{1}{2} \alpha^2 \int \frac{y(y-z) + z(z-z)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^3} \rho(\mathbf{r}) d\tau$$

従つて

$$-\sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = \frac{1}{3} \alpha^2 \int \frac{\mathbf{r} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^3} \rho(\mathbf{r}) d\tau$$

こゝで multipole 展開を導入して、

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^3} = \frac{1}{R^3} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^n P_{n+1}\left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}}{rR}\right) \quad R > r$$

$$-\sigma = \frac{1}{3} \alpha^2 \frac{1}{R^3} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^n P_{n+1}\left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}}{rR}\right) \mathbf{r} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad \dots (5)$$

# A30

をうる。

(5)式に於て、 $r < R$ の關係が積分域の全体で満了する限りには於て、 $S$ 電子の寄与が無  
い事が證明される。即ち、 $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr$  とおいて、 $R/r = \omega\theta$  とすると、

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} 2\pi \left(\frac{r}{R}\right)^n r^2 dr \int_0^\pi P'_{n+1}(\omega\theta) r^2 \left(\frac{R}{r} \omega\theta - 1\right) \sin\theta d\theta P(r) \\ &= 2\pi \int r^4 \rho(r) dr \left( \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^{n+1} P'_{n+1}(\omega\theta) - \left(\frac{r}{R}\right)^n P'_{n+1}(\omega\theta) \right) \sin\theta d\theta \quad n=0 \text{ として } \int_0^\pi P'_{1}(\omega\theta) \sin\theta d\theta = 0 \\ &= 2\pi \int r^4 \rho(r) dr \int_0^\pi \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^n (P'_{n+2}(\omega\theta) \omega\theta - P'_{n+1}(\omega\theta)) \sin\theta d\theta \\ &= 2\pi \int r^4 \rho(r) dr \int_{-1}^1 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^n (P'_{n+2}(x)x - P'_{n+1}(x)) dx = 2\pi \int r^4 \rho(r) dr \int_{-1}^1 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^n (n+2) P_{n+2}(x) dx = 0 \end{aligned}$$

次に、 $P$ 電子の寄与を計算するために、

$$\begin{aligned} R &= (R \cos\delta, R \sin\delta, 0) & 0 \leq \cos\delta \leq 1 \\ r &= (r \cos\theta, r \sin\theta \cos\phi, r \sin\theta \sin\phi) \\ rR &= rR (\cos\theta \cos\delta + \sin\theta \sin\delta \cos\phi) \end{aligned}$$

とおき、

$$P(r) = \frac{1}{4\pi} P_{sp}(r) \cdot \cos^2\theta$$

とすると、

$$\Theta = \frac{1}{3} d^2 \frac{1}{R^3} \left( \frac{1}{3} - \frac{3}{5} \cos\delta \right) \int r^4 \rho_{sp}(r) dr + \frac{1}{3} d^2 \sum_{h=0}^{\infty} \frac{1}{R^3} \left(\frac{r}{R}\right)^{2h} \cdot (1 - \cos\delta) \quad \dots (6)$$

(6)式の結果を、 $S, P$ 直交性軌道をもつ原子を中心とした localized m.o. に訂して計算。

$\psi_1 = a\varphi_1 + b\varphi_a$	$\varphi_1 = \frac{(1-2\cos^2\delta)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2} \sin\delta} s + \frac{\cos\delta}{\sqrt{2} \sin\delta} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y$	$\varphi_1, \varphi_2$ の結合角 $2\delta$
$\psi_2 = a'\varphi_2 + b'\varphi_b$	$\varphi_2 = \frac{(1-2\cos^2\delta)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2} \sin\delta} s + \frac{\cos\delta}{\sqrt{2} \sin\delta} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y$	
$\psi_3 = \varphi_3$ ( lone pair )	$\varphi_3 = \frac{\cos\delta}{\sqrt{2} \sin\delta} s - \frac{(1-2\cos^2\delta)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2} \sin\delta} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_z$	
$\psi_4 = \varphi_4$ ( " )	$\varphi_4 = \frac{\cos\delta}{\sqrt{2} \sin\delta} s - \frac{(1-2\cos^2\delta)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2} \sin\delta} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_z$	
$\psi_1 = \varphi_1$	$\varphi_1 = -\frac{\sqrt{2} \cos\delta}{\sin\delta} s + \frac{(1-3\cos^2\delta)^{\frac{1}{2}}}{\sin\delta} p_z$	
$\psi_2 = a\varphi_2 + b\varphi_a$	$\varphi_2 = \frac{(1-3\cos^2\delta)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{3} \sin\delta} s + \frac{\sqrt{3}}{3} p_x + \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{\cos\delta}{\sin\delta} p_z$	
$\psi_3 = a'\varphi_3 + b'\varphi_b$	$\varphi_3 = \frac{(1-3\cos^2\delta)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{3} \sin\delta} s - \frac{\sqrt{3}}{6} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y + \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{\cos\delta}{\sin\delta} p_z$	
$\psi_4 = a''\varphi_4 + b''\varphi_c$	$\varphi_4 = \frac{(1-3\cos^2\delta)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{3} \sin\delta} s - \frac{\sqrt{3}}{6} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y + \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{\cos\delta}{\sin\delta} p_z$	

する。

なお a. o. の overlap が無視し得るときは、その効果については考察する。

## A31 アントラセンの9-, 10-プロトンの化学シフトの特異性について

(東北大非水研) 羽里源=郎

はしがき: ナフタリンおよびアントラセンのいずれの場合においても $\alpha$ ,  $\beta$ に関するかぎり, 突測的な環プロトンの化学シフトのずれ( $\delta_{\alpha\beta}$ )の大きさ<sup>1)</sup>は前回<sup>2)</sup>の側面因子を含めた環電流効果による評価値と殆んど一致する結果を得る. この $\delta_{\alpha\beta}$ の突測値と評価値とのずれ(4)を支配する最も大きな因子は各六員環に割当てられる磁気異方性分配の割合が支配的である. 例えば最も簡単なHückel-London方式(I)の場合<sup>3)</sup>は $\Delta = 0.04 \text{ ppm}$ , X線解析によるC-C結合間距離<sup>3)</sup>に対するresonance integralの補正<sup>4)</sup>を併用した方式(II), およびbond orderに関するselfconsistent MO<sup>5)</sup>を利用する方式(III)はいずれも近似は良好で $\Delta = 0.01 \text{ ppm}$ 程度の偏差しか示さない. 従って $\alpha\beta$ のプロトンでは電子密度あるいはその他の補正は無視できるとみてよさそうである.ところがアントラセンの中央の9-, 10-プロトンでは(I), (II), (III)いずれの方法によっても $0.4 \sim 0.5 \text{ ppm}$ の偏差が認められ, 例外なく突測の方が高磁場の位置を示す. このような結果の原因としては種々異つた因子が想定されるが, 今回は炭素原子, 水素原子にたかる電子密度不均一の可能性を考えてみることにした.

alternant hydrocarbon (A.H.)のCの $\pi$ 電子密度不均一性に関してはナフタリンにつき二三の報告があるが<sup>6)</sup>, 結果は夫々まちまちである. アントラセンについては筆者の見受けた範囲内ではPritchard Sumner<sup>6)</sup>の9-, 10-位置のCの $\pi$ 電子密度1.03が見出ただけである. 9-, 10-位置のプロトンの高磁場側へのシフトが同位置のCの $\pi$ 電子密度増大のためであるとするならば, この値のppmへの換算<sup>7)</sup>の結果は0.3 ppmとなり, まことに好都合な結果を与える. しかしながら, ここで従来の取扱いをそのまま受入れてよいかどうかを振り返ってみると, 芳香環のC-H fragmentでは $\sigma$ - $\pi$  interactionの可能性があり<sup>8)</sup>, CとHの電気陰性度の相異も見のがせないとことから, A.H.の電子分布の見積りには新たに何等かの方法でこれらの因子を導入すべきであると思われる. 今回はこの点に着目し, 最も簡単な方法でアントラセンの電子密度分布の評価を行い, 併せてSpieseke Schneider<sup>9)</sup>によつて示されたCの $\pi$ 電子密度とHおよびC<sup>13</sup>の化学シフトの直線関係についての再吟味を行つてみた.

方法: 芳香環の炭素骨格に対しては最も簡単な従来のHückel方式をそのまま利用した. C-H fragmentの $\sigma$ - $\pi$  interactionはESRおよびNMRにおけるcoupling const.の意味づけには重要な問題であると思われるが, 今回は $\pi$ 電子とHの1S電子系だけに限つた電子相互の交換, 移動<sup>8c)</sup>だけを考慮する意味で,  $\pi$ 電子と1S向のnon-orthogonalityを認めることとし, その共鳴積分をパラメータ( $P_{C-H}$ )としてHückel方式に導入した. CとHの電気陰性度の相違はNとCとの差よりは少ないから, HのCに対するCoulomb integralの補正を $\delta_H = -0.3 (\beta\text{-unit})$ と固定した. アントラセンではHを含めて24次のHückel型行列式を解くことになる. パラメータ $P_{C-H}$ を0.1から

2.5まで適当な間隔に変化させたときの電子密度分布の値を Fig.1 に示す。行列式の固有値と固有ベクトルの値は東北大NEAC-2230 電子計算機によって小数以下8位まで求めた。これと並行に同一方式により  $C_7H_7^+$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_5H_5$ ,  $C_8H_8^{2-}$  の各分子についての C および H の  $\rho$  の値をも求めた。その目的は C, H の  $\rho$  の値を Spiesske, Schneider の結果<sup>7)</sup> と比較するためである。

結果および検討: Fig.1 の  $\circ$   $\rho_C$  はアントラセンの値,  $\times$   $\rho_C$  は同一方法によるベンゼンの値を示すが、いずれの場合も単位密度  $\rho=1.00$  の横線より上部の曲線は C に関するもの、下部のものは H に関するものを示している。この結果と Spiesske, Schneider の経験事実<sup>7)</sup> から、 $\Delta\rho$  によるシフトの評価を行うためには、両方の電子密度のスケールを同一方法による値に統一しなければならない。これと同時に、彼等の使用した H' のシフトの値は ring current effect (R.C.E.) の補正が無視されているので、H' の値に対してこの補正を前回の方法<sup>2)</sup> によって行い、それに対応する H の  $\rho$  の値を  $\rho_{C-H}=2.5$  としたときの値を採用したのが Fig.2 である。C<sup>13</sup> のシフトには R.C.E. の補正は無視できるので、直ちに Fig.3 の結果が得られる。Spiesske, Schneider からの取り扱いでは  $C_8H_8^{2-}$  の H' の実測値<sup>9)</sup> が省略されており、この実は彼等の直線関係<sup>7)</sup> から可成りのずれを示すが、R.C.E. の補正を与えた Fig.2 では四点と一つの滑らかな曲線に乗る。この曲線は縦軸の値を y とし、横軸の値を x とすれば 3 次曲線で表わされ

$$y = -58.542 + 179.362x - 191.288x^2 + 70.931x^3 \text{ の換算式が得られる。}$$

Spiesske, Schneider からの直線関係からは、単位電子密度の変化量に対し H' では

10.6 ppm, C<sup>13</sup> では

160 ppm と出されているが、

Fig.2, Fig.3

では  $C_6H_6$  と  $C_7H_7^+$  の間

を近似的に直線とみなした

場合、対応する値はそれぞれ

8.4 ppm,

271 ppm となる。この

相違は勿論横軸の  $\rho$  の

スケール如何によるわけ

であるが、H' の場合

彼等の図形<sup>7)</sup> に R.C.E. の

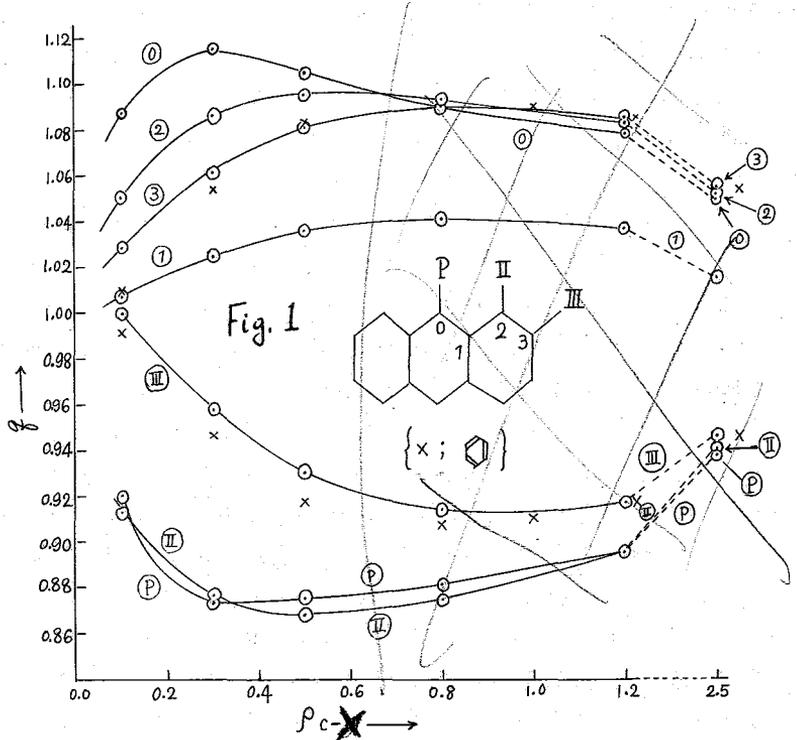
補正を与えただけで

8.5 ppm の値が得られる。

ところで、 $\rho_{C-H}=2.5$

とした Fig.2, Fig.3 の

場合も、Spiesske,



Schneiderの  
図形にR.C.E.  
の補正をよ  
めたもの、  
いずれも電  
子密度の増  
大と共にシ  
フトの値は  
それに伴っ  
て高磁場方  
向に増大す  
る規則性を  
示すが、 $P_{C-H}$ の十  
分小さな値  
の領域では、

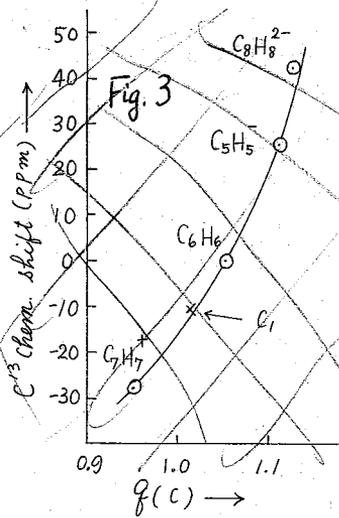
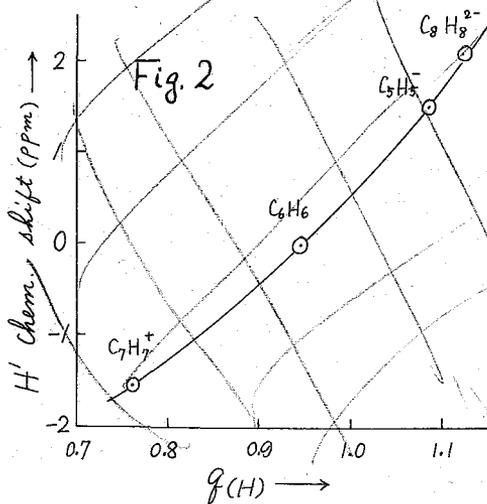


Fig. 2, Fig. 3の規則性は非常に乱れて来る。実例として表1に  $P_{C-H} = 0.3$  と  $2.5$  の場合の  $g$  の値を示した。令 Fig. 2, Fig. 3

においてシフトの値をそのままとし、表1の  $P_{C-H}$  のときの  $g$  の値を入れてみる。と前者では曲線の規則性が乱れ、後者ではシフトと  $g_C$  の順序逆転が起きる。現実に対応するためには  $P_{C-H} =$

表 1

	$C_7H_7^+$	$C_6H_6$	$C_5H_5^-$	$C_9H_9^{2-}$	
$P_{C-H} = 0.3$	$g_C$	1.0619	1.05367	1.1675	1.1348
	$g_H$	0.6523	0.94633	1.0325	1.1152
$P_{C-H} = 2.5$	$g_C$	0.9519	1.05366	1.1121	1.1264
	$g_H$	0.7623	0.94634	1.0879	1.1236

2.5 の場合のように  $g_C$  と  $g_H$  との並行性が要求される。Fig. 1 の場合と同様であつて、この場合は各曲線の交叉の無くなる領域、 $P_{C-H} = 1.2$  以上の領域がこの条件をみたす。Spieseke, Schneiderの図形では  $g_C, g_H$  の並行性の代りに従来の  $C$  の  $g$  の値を  $C, H$  共通として扱っていることになる。この二つの行き方は  $P_{C-H}$  の値を十分大きくとる程より接近した関係を与える筈である。

以上の考えにもとずき、 $P_{C-H} = 2.5$  の値を採用してみた。この近辺の値ならばどこでも Fig. 2, Fig. 3 の  $g$  のスケールが伸縮するだけでシフトの評価値にはひびかない筈である。

最終的な結果として、アントラセンおよびアナンセンの各  $g$  の値は Fig. 1 ( $P = 2.5$ ) から、そ

	P-0	II-2	III-3	I	$C_6H_6$
$g(H)$	0.937	0.940	0.946	—	0.946
$g(C)$	1.049	1.052	1.054	1.015	1.054
$H'$	-0.076	-0.05	0	—	0
$C^{13}$	-1.35	-0.54	0	-10.4	0

れに対応するシフトの値 (ppm) は Fig. 2, Fig. 3 の関係から左記の結果を得る。  $H'$   $C^{13}$  のいずれの場合も、II-2 ( $\alpha$ ), III-3 ( $\beta$ ), P-0 (9,10) 相互間のシフトのずれは評価値としては誤差の範囲に入ってしまう。

た  $junction\ carbon$  の値だけは合理的な値を示している。アントラセンの  $C^{13}$  に関する実測値は見当たらないが、Lauterbur<sup>10)</sup> の  $C^{13}$  に関する実測から各種の  $junction\ carbon$  の値を引出してみると、ビフェニル (-10.0 ppm), ナフタリン (-8.4),

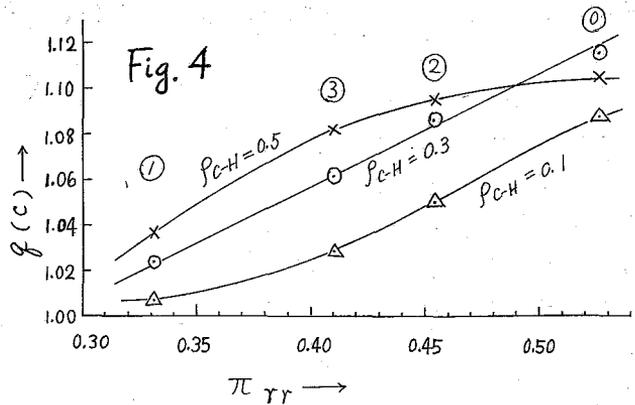
# A3L

左ナントレン (-4.8), ピレン (-8.1) の値が得られる。

今回の評価ではアントラセンの 9-, 10-プロトンのシフトの特異性は電子密度のためではないという結果になったわけであるが、後に残された可能性の多い原因としては、互に隣接する環プロトンの反撥によって生ずる C-H 結合の角度偏差が重要な役割を占めているように思われる。この角度偏差が一歩 tetrahedral angle に近づけ

ば高磁場方向へのシフトが可能であり、プロトン相互間の距離から推せば、α位よりは 9-, 10-位の方が敏感にこの影響を受けてよい筈である。

Fig. 1 で  $\rho_{C-H} = 0.3$  近辺の  $f(c)$  の値は今回のシフトの問題には適合しないが、この近辺は別に芳香環の炭素の位置とその反応性とに何等かの関連性がありそうである。Fig. 1 の C-H 対を部分的にみれば、C-H 間における一種の分極現象とも見なされるので、各  $f(c)$  の値とそれに対応する selfpolarisability ( $\pi_{rr}$ ) の値<sup>11)</sup> との関係を図示すれば Fig. 4 を得る。今 H を一般の電子供与体とみなしたとき、反応の初期或は中間状態では  $\rho_{C-H}$  の小さい時の電子分布をとると考えれば、 $\rho_{C-H} = 2.5$  近辺の  $f(c)$  の値と反応性との順序逆転と云う見かけ上の矛盾は解消せられる。



## 文献:

- Jonathan, Gordon, Dailey, J. C. P. 36, 244 (1962).
- 羽里, 池上, 日化 16 年会, 要旨集 P. 346, IR 11, (1963).
- Cruickshank, Sparks, Proc. Roy. Soc., A258, 270 (1960).
- Mulliken, Riek, Brown, JACS, 63, 41 (1941).
- Pritchard, Sumner, Proc. Roy. Soc., A226, 128 (1954).
- Pritchard, Sumner, ibid. A235, 136 (1956); Jaffe', J. C. P. 20, 798 (1952); McWeeny, J. C. P. 19, 1614 (1951); Sovers, Kangman, J. C. P. 33, 813 (1963).
- Spiesseke, Schneider, Tetrahed. L. No. 14, 468 (1961).
- 1312 文: a), Mc Connell, J. C. P. 24, 632, 764 (1956); b), Fraenkel, J. C. P. 35, 1312 (1961); c), Fraenkel, et al. JACS. 82, 5846 (1960).
- Katz, JACS. 82, 3984 (1960).
- Lauterbur, JACS. 83, 1838 (1961).
- Longuet-Higgins, Coulson, J. C. S. (London), 971 (1949).

A 32 高分解能NMR最近の話題(招待講演)

神戸大理 雑賀亜幌



## B I トリオキサンの広中NMR

東洋レーヨン基礎研究所 ○村山和永 額田健吉 蒲池幹治 三山創

## 緒言

低温で真空昇華したトリオキサンはESR吸収を示し $15^{\circ}\text{C}$ 附近において重合してポリオキシメチレンが生成する。<sup>1)</sup>  $40^{\circ}\text{C}$ になると発熱が起り重合速度が急激に増加する。我々は $15^{\circ}\text{C}$ 及び $45^{\circ}\text{C}$ において結晶状態が急激に変化することを期待して、広中NMRを測定し、運動の開始温度、運動の機構、運動の活性化エネルギーを求め昇華重合反応より求められたデータと比較検討をこころみた。

## 実験

真空昇華した試料をそのまま用いるのがもっとも好ましいが、 $15^{\circ}\text{C}$ 以上になると重合を起し、試料はモノマーとポリマーの混合物となってNMRによってモノマーの分子運動を調べることが困難となる。したがって結晶構造は真空昇華した試料と同一で、重合を起さない試料を用いる必要がある。結晶構造は試料の作り方によってよっては変わらないと考え、市販トリオキサンを溶融冷却した試料を用いた。Varian DPGO スペクトロメータを用いて16Mcにおいて広中スペクトルを $-100^{\circ}\text{C}$ より融点に到るまで測定し、微分曲線のmaximum slopeの間隔及び2次モーメントの温度変化を測定した。modulationの振動数は $80^{\circ}\text{P}^{\circ}\text{S}$ 、振巾は $0^{\circ}\text{C}$ 以下で5.6 Gauss、 $0^{\circ}\text{C}$ 以上で1.0 Gauss。2次モーメントはM.M. Perlmanらの方法<sup>2)</sup>によってmodulationの補正を行った。saturation freeの条件を微分曲線のmaximum slopeの高さのRF field依存性から求めた結果、室温( $23^{\circ}\text{C}$ )においてはRF fieldが約 $30\text{mG}$ 以下、 $-28^{\circ}\text{C}$ においては約 $0.3\text{mG}$ 以下であることを確かめた。 $-28^{\circ}\text{C}$ 以下においてはこのRF fieldの大きさに対してsaturation freeの状態は実現していないので、2次モーメントは求めていない。スペクトルの形の温度変化の様子を図1に、線巾及び2次モーメントをそれぞれ図2、図3に示す。

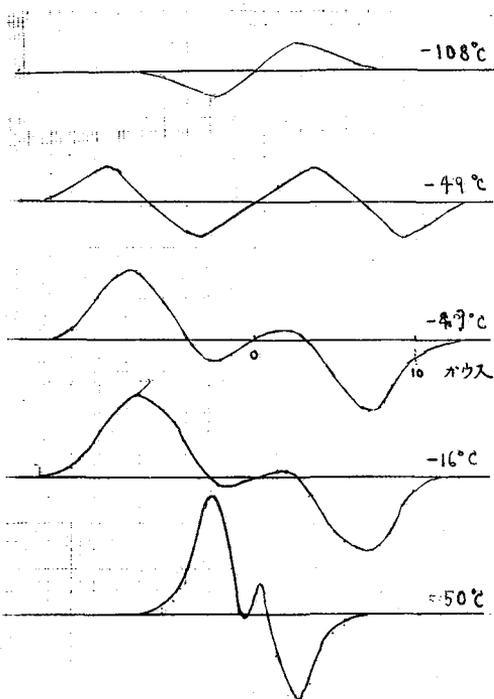


図1. スペクトルの温度変化

## 考察

スペクトルの解釈

図1にみられるようにスペクトルは測定温度領域にわたって構造をもっており、2つのピークが存在する。このことはトリオキサソのNMRが近似的にスピン系に起因していることを示す。図2によれば $-70^{\circ}\sim-50^{\circ}$ の付近から narrowing が起り始め、 $30^{\circ}$ から融点の間で線中はほぼ平坦になっている。融点直前においては、narrowingの原因となっている運動はNMR的には定常状態と考えられる。 $50\sim 60^{\circ}$ における二次モーメントの値は図3より $4.2\text{ G}^2$ である。narrowingの原因としては、

- (1) 分子のrandomな回転運動
- (2) 分子の拡散運動
- (3) 分子の3回転軸のまわりの回転運動
- (4) 分子の2つの安定な椅子型間の交換運動

の4つのcaseが考えられる。以下各caseについて考察する。

Case 1: 分子内の相互作用は平均化されて分子間相互作用のみが線のひろがりになってくるはずである。しかし、図1から分るように入ペクトルは narrowing が起った後もスピン系の形を保存していることから、Case (1)は否定される。

Case 2: 格子欠陥のある結晶で熱運動エネルギーが格子エネルギーより大きくなれば分子の拡散運動は可能となるが、この現象はシクロヘキサンの融点附近においてNMRによって認められている<sup>3)</sup>。本研究においてはトリオキサソの格子エネルギーが不明のために、分子拡散運動に起因する二次モーメントの大きさを推定することができなかった。しかし、拡散は他の自由度が解けた後に起ると思われるので今問題にしている narrowing に大きく効いているとは考えられない。

Case (3) : 分子軸のまわりの回転による二次モーメントを Gutowsky and Pake の方法

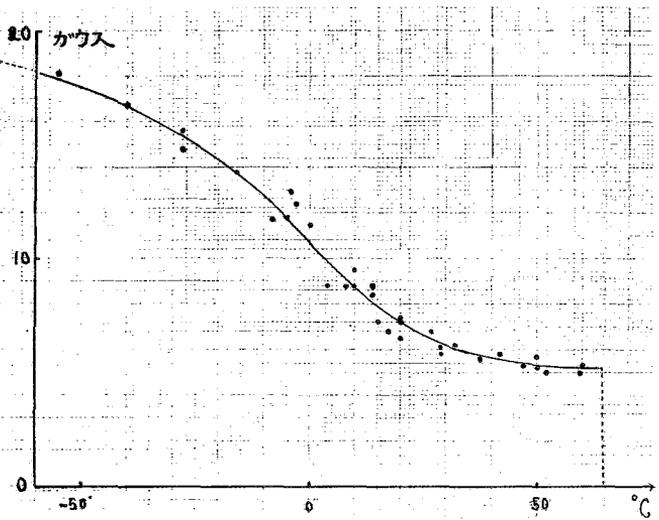


図2. 線巾の温度変化

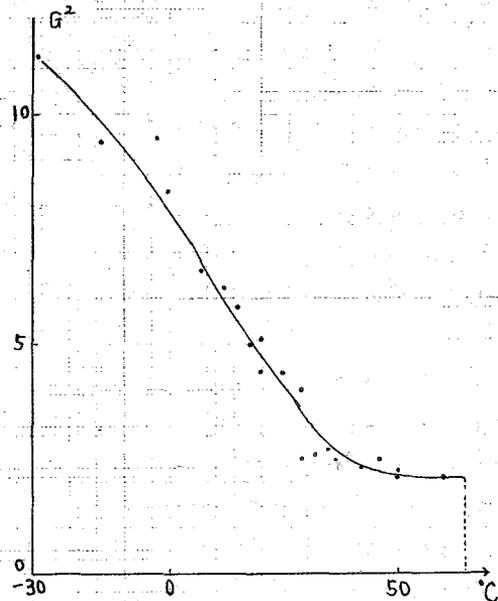


図3. 2次モーメントの温度変化

か)によって求めると  $3.4 G^2$  となる。

Case (4): 一般に6員環は2つの安定な椅子型をとり得るので、二水素の site 間の交換の可能性も考えられる。この様な運動に基づく二次モーメントの減少はまだ計算された例がない。Andrewらは運動している結晶の二次モーメントに対する分子間相互作用の寄与を求める方法を与えた<sup>3)</sup>が我々はこの方法を分子内の site の交換による narrowing の計算に応用した。その結果、分子内の寄与として  $4.0 G^2$  を得た。<sup>\*</sup>

Case (3) Case (4) 共に実験値より少しだけ小さいので、各 Case に対応した分子間相互作用の大きさを見積らないとどちらが起る、というは断言できない。しかし、次に述べる理由から我々は実測の narrowing を与えた原因は分子内での回転と考える。

(1) 振動スベクトルの研究から、はじめの多くのシクロヘキサンの置換体は固体においては椅子型間の反転を起さぬことが分っている。<sup>5)</sup> トリオキサンまたはその誘導体についても固体中で反転異性体が見出されてゐる例がない。

(2) 次の関係式<sup>3)</sup>を用いて中から reorientation frequency の温度変化を求め、これからポテンシャル障壁を求めた。

$$(\Delta H)^2 = V^2 + (U^2 - V^2) \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \frac{\alpha \Delta H}{V_c}$$

$$V_c \propto \exp(-E/RT)$$

ここで  $(\Delta H)$  はシグナルの線中で  $\Delta H$  では maximum slope の間隔をとった。U, V はそれぞれ rigid な状態及び運動によって狭くなった状態に対する線中。V<sub>c</sub> は reorientation frequency,  $\alpha$  は 1 のオーガーの定数。これよりポテンシャル障壁は 14 kcal/mol となる。この値は、Andrewらによって求められたシクロヘキサンの3回転のまわりの回転に対するポテンシャル障壁 11 kcal とほぼ同じ大きさである。

以上のデータから、我々が始めに予期していた 15°C 及び 40°C 附近での急激な中の変化は認められなかった。このことから我々は 15°C における重合開始の条件は、結晶中の何らかの transition と同時に起るものではなく、回転が温度上昇と共に次第に早くなり分子同志の衝突の際、重合開始に利用できる回転運動エネルギーがある値以上に達したときに重合が開始するものと考ええる。40°C における反応速度の急激な増大は NMR からは説明できない。これに関しは今後の研究に待つべきである。

シグナルの飽和について

トリオキサンの NMR は飽和に関して変わった性質をもっているので報告する。図4は -28°C におけるスペクトルの RF field 依存性、図5は内側の peak の高さ (A) 及び外側の peak の高さ (B) の RF field 依存性を示す。RF field を増やにつれ、内側のピークは外側のピークが飽和した後にも単調に増大する。図5は、内側のピークの高さが  $1 mG$  まで RF field に比例して増やのに対し、外側のピークは約  $0.3 mG$  を最大として減少する。同様のことは温度を下げても起り、-108°C のスペクトルは RF field  $0.3 mG$  に対して外側のピークは全くみとめられない。(図1)

# BI

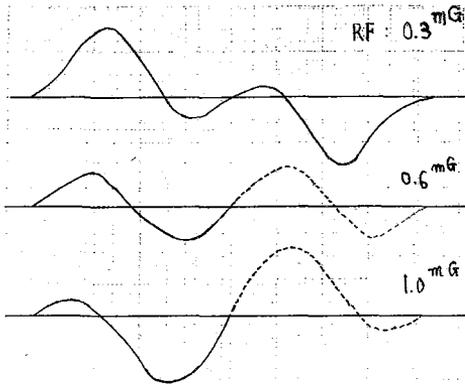


図4. signalのRFfield依存性  
(-29°C)

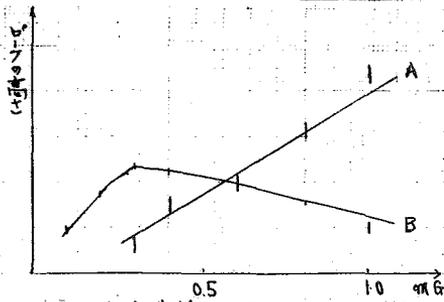


図5. 微分曲線の内側のPeakの高さ (A) と外側のPeakの高さのRF field依存性 (-29°C)

\* 2次モーメントは一般に次の式であらわされる。

$$\Delta H_z^2 = \frac{3}{2} I(I+1) g^2 \beta^2 N^{-1} \sum_{j,K} M_{jk}^2$$

$$M_{jk} = (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) r_{jk}^{-3}$$

ここで  $\Delta H_z^2$  は2次モーメント、 $I$ 、 $g\beta I$  は核スピンと磁気モーメント、 $\beta$  は核磁子、 $N$  は相互作用を考へるスピンの数、 $r_{jk}$  は  $j$ 、 $K$  という核の距離、 $\theta_{jk}$  は2つの核の向きと磁場とのなす角度である。粉末結晶について  $M_{jk}^2$  の平均を求め、 $j$ 、 $K$  のプロトンの向きを結晶軸に固定し、極座標で表示し、 $\psi_{jk}$  を極角、 $\phi_{jk}$  を方位角とすれば、運動によつて  $\psi_{jk}$ 、 $\phi_{jk}$  はいろいろした値をとるから可能なすべての状態について  $M_{jk}^2$  を平均すると

$$\overline{M_{jk}^2} = \frac{1}{6} (A^2 + D^2 + F^2 + 5G^2) + \frac{1}{15} (B^2 + C^2 + E^2) + \frac{2}{15} (AD + AF + DF) - \frac{2}{3} G(A + D + F)$$

$$\begin{aligned} A &= \langle 3 r_{jk}^{-3} \cos^2 \psi_{jk} \rangle & B &= \langle \frac{3}{2} r_{jk}^{-3} \sin 2\psi_{jk} \cos \phi_{jk} \rangle \\ C &= \langle \frac{3}{2} r_{jk}^{-3} \sin 2\psi_{jk} \sin \phi_{jk} \rangle & D &= \langle 3 r_{jk}^{-3} \sin^2 \psi_{jk} \cos^2 \phi_{jk} \rangle \\ E &= \langle \frac{3}{2} r_{jk}^{-3} \sin^2 \psi_{jk} \sin^2 \phi_{jk} \rangle & F &= \langle 3 r_{jk}^{-3} \sin^2 \psi_{jk} \sin^2 \phi_{jk} \rangle & G &= \langle r_{jk}^{-3} \rangle \end{aligned}$$

平均は  $j$ 、 $K$  プロトンの可能なすべての配向、距離に対してとるものとする。

測定を援助された当所菅谷忠浩君に感謝する。

## 参考文献

- 1) 三山, 蒲池 未発表
- 2) M.M. Perlman, Phys. Rev. **86**, 1290 (1952)
- 3) E.R. Andrew, R.G. Eades, Proc. Roy. Soc. (London) **216** 398 (1953)
- 4) H.S. Gutowsky, G.E. Pake, J. Chem. Phys. **18**, 162 (1950)
- 5) S. Mizushima, "Structure of Molecules and Internal Rotation" Academic Press, Inc. (1954)

## B2 ポリエチレン結晶の分子運動

理化学研究所<sup>○</sup>岩柳茂夫 三浦郁子

**目的** ポリエチレンには3つの力学的分散域が知られ、高温から順に $\alpha, \beta, \gamma$ の名で呼ばれている。たとえば一定振動数で $\tan \delta$ の温度変化を測定すれば3つのpeakが現れる。これらのうち $\beta$ (主)分散と $\gamma$ (副)分散とは無定形部分に由来し、室温と融点(線型ポリエチレンで $137^\circ\text{C}$ )の間に見出される $\alpha$ 分散は結晶部分に由来するものとされている。しかしこの $\alpha$ (結晶)分散がどのような分子運動に起因するかについては諸家の見解は一致していなかつた。これを結晶の部分的融解に帰するもの(1)、

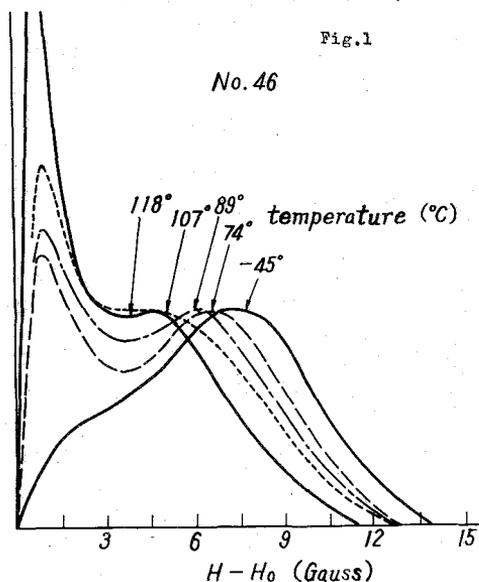
、結晶中の格子欠陥部分の分子運動に帰するもの

(2, 3)などあるうちに、われわれは折りたたまれて板状結晶を形成するポリエチレン分子鎖の振れ振動が $\alpha$ 分散の主因であるとの見解に達した(4, 5, 6)。 $\alpha$ 分散は広巾成分の狭化として観測される。

普通の分子性結晶と異り、高分子結晶にあつてはその力の場の異方性(分子軸方向には共有結合、それと直角方向にはvan der Waals力)が著しい。固相で分子鎖が運動できるとすれば、それは分子軸のまわりの振れ振動になることは容易に予見されるところで、最近の低温における比熱の研究もこれを示している。ポリテトラフルオロエチレン( $-\text{CF}_2-$ )では室温に固相転移があり、ここで分子の振れ振動が起つていることはNMRでもたしかめられている(8)。ポリエチレンでは固相転移とならず、分散現象となる訳であるが、 $n$ -パラフィンでは両者が存在する(4, 7)。

ポリエチレンの結晶分散の分子運動の性質を調べ、上記のわれわれの見解をたしかめるためブロードラインNMRの実験を行つたのでその結果について報告する。

**実験** 測定はすべて日本電子製ブロードライン装置(オートダイナ、12,30 MC)。記録された微分曲線(Fig. 1)からpeak-to-peakの線巾、2次モーメント、mobile fraction(2)を計算した(Fig. 2, 3, 4)。多くの場合変調巾2 Gauss程度を要した。これは室温以上での狭巾成分の巾をはるかに超えるがmobile fractionの算出は近似的には有意義であると考えられる。測定周波数30 Mcではある場合saturationの影響が除き得なかつた。

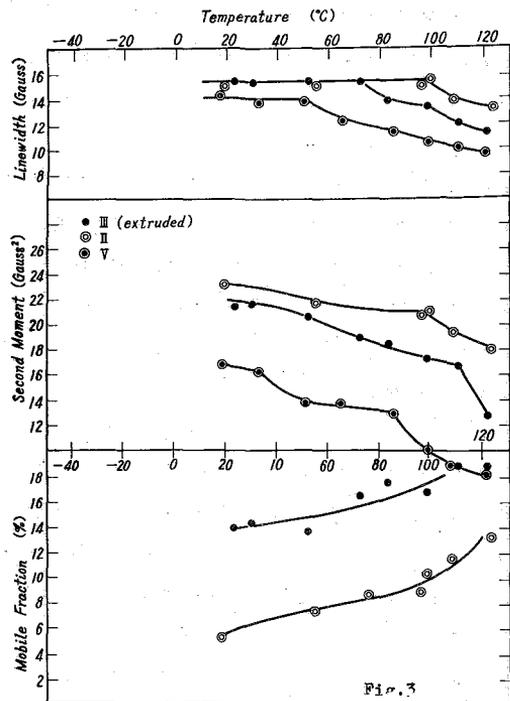
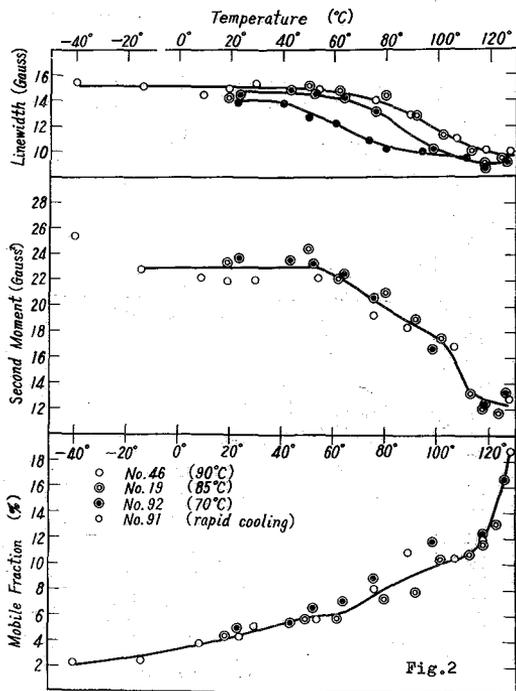


使用した試料はすべて Marlex 型の ポリエチレンから<sup>9</sup>、結晶化温度を変え、熱処理をばどこし、あるいは異方性をもたせた単結晶ならびに熔融成型物である (TABLE)。

100°Cにおける mobile fractionを1から差し引いた余りを NMR 結晶化度とすれば、熔融成型試料については、X線から決めた結晶化度と大略合致している。TABLEの最終列の lamellaの厚さLは直接の測定値でなく、文献値(9,10)からの推定である。

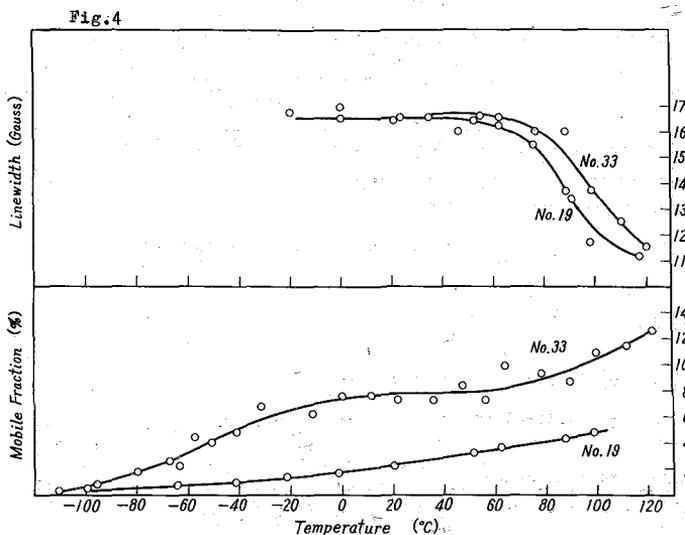
TABLE

	Crystallinity (%)		Thickness of lamella (Å)
	N M R	X-ray	
Single crystals (Sholex 6050, precipitated from 0.1 % xylene solutions)			
No.19 crystallized at 85°C	94		130
No.33 " 85°C, annealed at 125°C for 3 days	92		280
No.46 " 90°C	94		150
No.92 " 70°C			110
No.91 crystallized by rapid cooling			
No.71 crystallized at 70°C, stacked regularly			110
Melt-grown specimens			
III. Marlex 6000-9 extruded plate	84	80	250
II. same as III, annealed at 130°C for 16 days	91	89	460
V. Sholex 6050 extruded film (quenched)	65	67	
V-3 same as V, elongated threefold at 100°C			



結果 Fig.1は記録された吸収線の微分曲線の一例である(単結晶No.46)。他の試料についても大体同様である。Fig.2は単結晶の $\alpha$ 分散に対する結晶化度の影響を、Fig.3は溶融成型試料の $\alpha$ 分散に対する熱履歴の影響を、Fig.4は単結晶の熱処理の影響を示している。Fig.5は異方性試料の線巾狭化の角度依存性を示す。

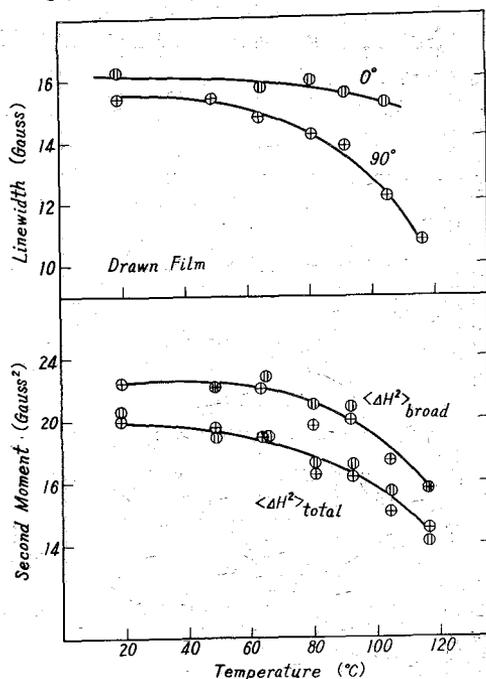
Fig.4に示される通り、温度が上がると先ずpeakが中央に移行し始め(巾の狭化)、ついで吸収線全体が狭ばまる(二次モーメントの低下)。この二段階の狭化はFig.2,3にもはつきり認められる。結晶の部分的融解や格子欠陥に局限された分子運動だけではこの様な全面的な狭化は説明しにくい。結晶全体にわたる分子運動と考える必要がある。



分子軸のまわりの振れ振動( $\text{CH}_2$ 基の回転)を実証するにはHyndman and Origliio(8)がテフロンの室温転移についてやつた様に、試料の分子軸を主磁場 $H_0$ の方向に一致せしめたとき線巾の狭化が起らないことを示すのが最も直接的である。Fig.5は定性的にそれを示している。分子軸と $H_0$ の間に角が $0^\circ$ のときと $90^\circ$ のときとでは線巾に著しい差がある。二次モーメントにその差があらはれないのは未だ説明できない。

$\alpha$ 分散の温度範囲で広巾成分の線巾は15から10 Gauss位まで(約 $2/3^\circ\text{K}$ )低下し、二次モーメントは24から12 Gauss<sup>2</sup>位まで(約 $1/2^\circ\text{K}$ )低下する(単結晶の場合, Fig.2)。この狭化の起る温度範囲の中央の温度を $\alpha$ 分散の温度 $T_\alpha$ とする。 $\alpha$ 分散の温度が試料の諸条件によつて変ることは粘弾

Fig.5



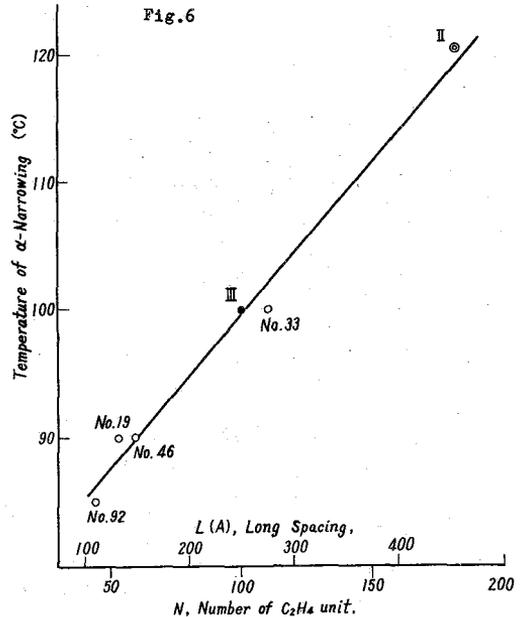
性の測定からも知られている(11)。この温度が高いことは分子運動の相関時間(粘弾性の方ではこれを緩和時間と呼ぶ)が大きいことを意味する。単結晶では溶融成型試料にくらべて結晶化度は高いにもかかわらず $T\alpha$ は低く(Fig.2,3)、単結晶を熱処理すれば結晶化は低下するにもかかわらず、 $T\alpha$ は高くなる(Fig.4)。これらの事実から相関時間を決めているのは結晶化度でなく、むしろ結晶 lamella の厚さ  $L$  であることが分る。 $T\alpha$  は  $L$  に対しては linear に増大する(Fig.6)。 $\alpha$  分散を折りたまれた分子鎖の振れ振動と考える以上この種の dependency は必然的なものである。この考えに基いた  $\alpha$  分散の一般理論は別の機会に述べる(理研, 岡野光治)。

線中の温度変化の形から通常の方法で活性化エネルギーを計算すれば 20 Kcal/mol 程度の値が得られる。粘弾性の方で云はれている値(4,5)の $1/3$ である。この差はやはり相関時間の広い分布に帰すべきものであろう。

測定に関しては当研究所林昭一氏から多くの教示と援助とを得た。また試料に関しては昭和電工中央研究所高橋彰博士、日立中央研究所中田修博士から便宜を与えられた。

### 引用文献

- (1) L.E.Nielsen : J.Polymer Sci. **42**, 357 (1960)
- (2) W.P.Slichter : J.Appl.Phys. **31**, 1865 (1960) ; **32**, 2343 (1961)
- (3) B.Wunderlich : J.Chem.Phys. **37**, 1203, 1207, 2429 (1962)
- (4) K.Tsuge, H.Enjoji, H.Terada, Y.Ozawa and Y.Wada : Japan.J.Appl.Phys. **1**, 270 (1962)
- (5) N.Saito, K.Okano, S.Iwayanagi and H.Hideshima :  
Solid State Physics (F.Seitz and D.Turnbull ed., Academic Press, 1963) vol.14, p.343
- (6) 山藤 繁 : 日本物理学会誌 **18**, 509 (1963)
- (7) A.Odajima, A.E.Woodward and J.A.Sauer : J.Phys. Chem. **66**, 718 (1962)
- (8) D.Hyndman and G.F.Origlio : J.Appl. Phys. **31**, 1849 (1960)
- (9) D.C.Bassett and A.Keller : Phil. Mag. **1**, 1553 (1962)
- (10) E.W.Fischer and G.F.Schmidt : Angew. Chem. **74**, 551 (1962)
- (11) 高橋 繁夫, 芳野正雄, 帆足典二 : 材料試験 **10**, 418 (1960)

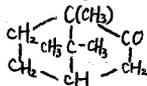
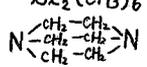


## B3 柔粘性結晶の高分解能NMRスペクトル

阪大理 菅 宏, 菅 典二, 関 集三

柔粘性結晶(plastic crystal)というのは、分子の外形が球状に近く、その融解エントロピーが約5エントロピー単位以下の分子性結晶に対して、Timmermans(1938)が与えた名称である。その後に行われた熱的、X線的、誘電的その他の物理化学的方法により、次のような特性をもつことが知られるに至った。(1)可塑性に富んでおり、また相互に混晶を作りやすい。(2)融点以下の温度で相転移現象を示し、その際のエントロピー変化は融解エントロピーに較べてかなり大きい。両者を加え合わせると普通の結晶が持つ融解エントロピーの大きさになる。(3)X線的には、三次元的な長距離の配列秩序を有する。回折強度は反射角と共に急激に減少し、分子運動が激しく起つてゐることを示している。

すなわち、柔粘性結晶は結晶と液体の中間相の一つを構成してゐて、分子配向に関しては液体状態、分子の相互配置に関しては結晶状態にあると考えられ、これと逆の関係にある液晶(liquid crystal)と対照的である。柔粘性結晶の一例を第1表に示した。

物質名	構造式	第1表 柔粘性結晶の例		格子形	融点(°K)	融解エントロピー
		転移温度(°K)	転移エントロピー			
ネオペンタン	$C(CH_3)_4$	140.	4.4	f. c. c.	256.6	3.03
ペンタエリスリトール	$C(CH_2OH)_4$	457.3	22.8	f. c. c.	539.2	3.16
シクロヘキササン	$C_6H_{12}$	186.2	8.6	f. c. c.	280.3	2.2
シクロヘキサノール	$C_6H_{11}OH$	263.	7.5	f. c. c.	298.2	1.4
トリメチル酢酸	$C(CH_3)_3COOH$	280.1	6.07	f. c. c.	309.6	1.56
D-シヨウノウ		243.8	6.87	f. c. c.	451.	2.8
ヘキサメチルジシラン	$Si_2(CH_3)_6$	221.3	10.5	f. c. c.	287.6	2.51
トリエチレンジアミン		351.1	7.19	f. c. c.	433.1	4.10
サクシニトリル	$(CH_2CN)_2$	233.3	6.35	f. c. c.	331.2	2.68

柔粘性結晶の広中核磁気共鳴による実験は、Andrewら<sup>(1)</sup>、Gutowskyら<sup>(2)</sup>、および我々<sup>(3)</sup>の所で行われ、結晶中で徐々に勵起される分子運動に対して興味ある知見が得られたが、いずれも共通してゐる事は融点近くになるとその吸収中が極度に狭くなり、普通の均一度をもつ磁場を使ったのでは融点前後でなんらの変化も認められないことである。第1図は、ヘキサメチルジシラン結晶の広中NMRスペクトルの吸収中を温度の関数として示したものであり、-51.3°Cの転移点以上では新たな motional narrowing を起して 8 mG (使用磁場の不均一度)まで狭くなり、この吸収中はそのまま融点(144°C)を過ぎて液体にまで續くのである。この narrowing の原因となる運動は、液体のブラウン運動に似た運

### B3

動、いわゆる分子の自己拡散の現象が結晶中で起っているためと解釈<sup>(1)</sup>されている。この程度に中が狭くなれば、結晶であっても高分解能NMR装置の測定対象になりうる事が期待され、従ってそのスペクトルの温度依存性を追求することによって結晶中で起る分子の自己拡散についての知見をうる事が可能になり、さらに結晶中でいわゆる化学シフトを検出し、結晶中での電子分布に対して新たな知見がえられる事も期待することができる。

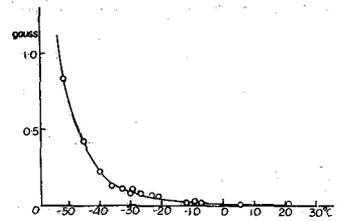
この目的に沿って次の5つの柔粘性結晶を取り上げ、結晶および液体の高分解能NMRスペクトルを測定した。測定はVarian Associates Model V-4311 Spectrometerその他によって行なった。

(1) トリメチル酢酸・・・本結晶は、南波、小田<sup>(2)</sup>のX線的研究によって柔粘性結晶特有のX線回折像を享与することが知られ、また我々の比熱測定<sup>(3)</sup>によっても柔粘性結晶の範疇に属することが確かめられている。第2図にそのNMRスペクトルの温度変化を示した。転移点以下では吸収中が数ガウス程度あるので測定できないが、転移温度を過ぎると急激に狭くなり、マイクロガウスの程度になる。第2図の2つの吸収は、その相対強度比(1:9)から容易に左側の吸収がOH基プロトン、右側の吸収がCH<sub>3</sub>基プロトンに帰属される。CH<sub>3</sub>-プロトンとOH-プロトンの化学シフト差は、温度が上昇するにつれて徐々に狭くなり、融点でやゝ不連続的な変化を見せており、水素結合の様式に多少の変化を伴うことも示している。また、CH<sub>3</sub>-プロトンの吸収の半値中(第3図)も motional narrowing によって徐々に小さくなり、融点で顕著に変化するのが認められる。久保-冨田の理論<sup>(4)</sup>を用いて、この narrowing の原因と目される分子の自己拡散に対して動力学的解析を行なってみた。この理論によれば、吸収中(1/T<sub>2</sub>')と、その運動に対する相関時間τ<sub>c</sub>との間に次の関係式が成立する。

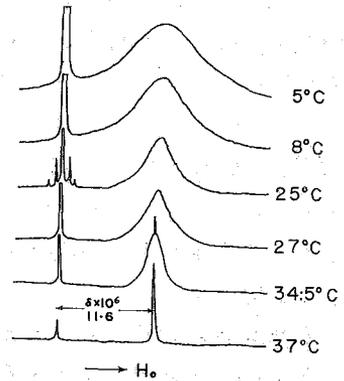
$$\left(\frac{1}{T_2'}\right)^2 = \frac{4 \log 2}{\pi} \sigma^2 \tan^{-1} \left( \frac{\pi}{4 \log 2} \frac{\tau_c}{T_2'} \right)$$

σ: rigid lattice に対する中

ここで、吸収中として半値中もとり、またσ<sup>2</sup>としてこの運動が励起される前の二次能率をとってτ<sub>c</sub>の

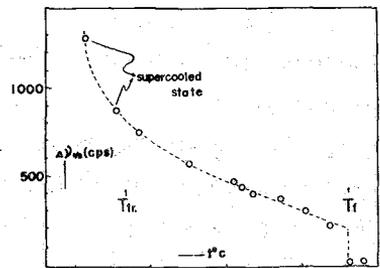


第1図 Si<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 結晶のNMR吸収中



第2図 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH 結晶および液体の高分解能NMRスペクトル

第3図 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH のCH<sub>3</sub>-プロトン吸収の半値中



温度依存性を求め、 $\nu_c = \nu_0 \exp(-\Delta H/RT)$  において  $\log \nu_c$  と  $1/T$  の関係を示したものがオ4図である。最少二乗法を用いて処理すると

$$\nu_0 = 4.28 \times 10^{10} \text{ c.p.s.} \quad \Delta H = 8.09 \text{ kcal/mole}$$

と求められる。

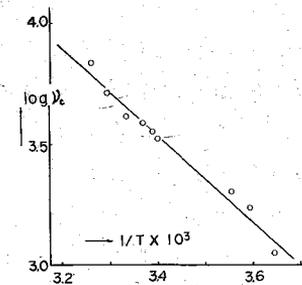
Radio-active tracer を使って金属中の自己拡散に対する広範な研究から Nachtriebら<sup>(7)</sup> は, f. c. c. および b. c. c. の金属に対して, その活性化エンタルピー  $\Delta H_a$  と融解熱  $\Delta H_f$  との間に次の実験式の成立することを見出している。

$$\Delta H_a = 16.5 \Delta H_f$$

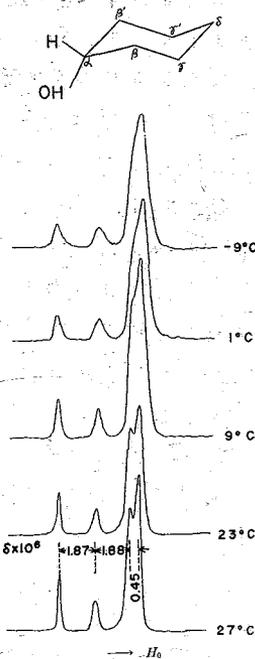
先に比熱測定から求められた本結晶の融解熱のデータを使い, この実験式をそのまま本結晶(f. c. c.)にも適用してみると,  $\Delta H_a = 7.92 \text{ kcal/mole}$  となり, 極めてよい一致が認められる。

(2) シクロヘキサノール . . . . . この結晶は Kelley<sup>(8)</sup> の比熱測定によって柔粘性結晶に属すること, および Averbuch<sup>(9)</sup> による広巾 NMR の測定から, 転移点 ( $-10^\circ\text{C}$ ) 以上で自己拡散現象の起る可能性のあることが指摘されている。本結晶の高分解能 NMR スペクトルをオ5図に示した。

本結晶の吸収中は転移点直上でも非常に狭く, 1.8 p.p.m. の化学シフトが明瞭に認められる。図の左側から OH,  $H_a$  および他の ring proton (10分) の吸収と帰属される。最強を示す吸収は温度の上昇と共に更に分裂を起し; 液体状態で 0.45 p.p.m. の差になる。この分裂は, 強度比がほぼ 2:3 であることから, シクロヘキサノール分子の axial-proton と equatorial-proton との存在に基くものではなく,  $H_\beta(H_{\beta'})$  プロトンと  $H_\gamma(H_{\gamma'})$  および  $H_\delta$  プロトンとの化学シフトの差によるものと考えられる。axial-equatorial conversion は固体中でもかなりの速度で行われていることがマイクロ波での誘電率の測定<sup>(10)</sup> から推測されており, 従ってその平均値が観測されているものと考えられる。なお, この結晶では融点前後でそのスペクトルの様相になんらの差異が認められないのは, その融解エントロピーが極めて小さいことと関連して興味深いと思われる。



オ4図  $\log \nu_c - 1/T$  プロット



オ5図 シクロヘキサノール結晶および液体の高分解能 NMR スペクトル

(3) サクシニトリル . . . 本結晶は Westrum ら<sup>(11)</sup>の比熱測定, Davies ら<sup>(12)</sup>の誘電的測定から, やはり柔粘性結晶の一つと考えられる。その NMR スペクトルを才6図に示した。前と同様の解析(才7図参照)により, 結晶中の自己拡散に対して次のデータを求めることができた。

$$D_0 = 1.51 \times 10^{12} \text{ c.p.s.}$$

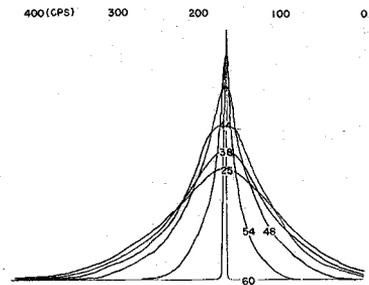
$$\Delta H = 10.7 \text{ kcal/mole}$$

本結晶(仮.c.c.)に対し Nachtrieb の実験式を使って  $\Delta H_a$  を求めると 14.0 kcal/mole となり, やや値が大きいが。先に行なった  $\gamma$ -サメチルジシラン結晶(仮.c.c.)の場合にも N.M.R. より求めた値が 10.5 kcal/mole に対し, 実験式からは 11.9 kcal/mole となり, 仮.c.c. の分子性結晶に対して実験式の定数 16.5 は, やや大きすぎるように思われるが, これについてはまだ実験データが不足しているので, 結論的なことは言えない段階である。

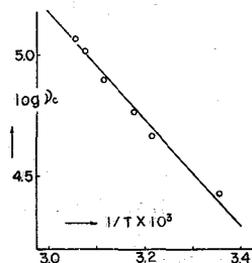
(4) D-ショウノウ, トリエチレンジアミン両結晶については, 目下実験中である。

### 参考文献

- (1) E. R. Andrew and R. G. Eades, Proc. Roy. Soc., 216A, 398 (1953).
- (2) J. G. Powles and H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 21, 1695 (1953).
- (3) T. Yukitoshi, H. Suga, S. Seki and J. Itoh, J. Phys. Soc. Japan, 12, 506 (1957).
- (4) H. Namba and T. Oda, Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 225 (1952).
- (5) 菅 宏, 小出力, 関集三, 日化キ9年会(1956)にて発表
- (6) R. Kubo and K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888 (1954).
- (7) N. H. Nachtrieb and G. S. Handler, Acta Met., 2, 797 (1954).
- (8) K. K. Kelley, J. Am. Chem. Soc., 51, 1400 (1929).
- (9) P. Averbuch, C. R. Acad. Sci. Paris, 2, 3147 (1957).
- (10) L. Reinisch, Compt. rend., 243, 1052 (1956).
- (11) E. F. Westrum, Jr., Private communication (1963).
- (12) M. Davies and C. Clementt, J. Phys. Chem. Solid, 18, 80 (1961).



才6図 サクシニトリル結晶および液体の高分解能NMRスペクトル  
数字は温度(°C)を示す。



才7図  $\log D_0$  対  $1/T$  プロット

B4  $\text{AgClO}_4 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  の陽子磁気共鳴

阪大理の崎山 稔・関学大理 河盛阿佐子

過塩素酸銀  $\text{AgClO}_4$  は、ジオキサン  $\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$  と反応して、モル比 1:3 の結晶性分子間化合物  $\text{AgClO}_4 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  を生成する。この結晶の常温安定相については、Prosen<sup>1)</sup>らによつて X 線による結晶構造解析がおこなわれ、次のことが明らかにされている。①結晶は立方晶系に属し、空間群は恐らく  $O_h^1 - \text{Pm}3\text{m}$  で、単位胞には  $\text{AgClO}_4 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  の 1 単位が含まれている。②銀イオンと塩素原子は、単位胞立方体の頂点と体心に位置し、これらに関して  $\text{CsCl}$  型の格子が形成され、ジオキサン分子は立方体の稜の上であり、その 2 位の酸素原子を 2 位の銀イオンに近づけた (2 位の銀イオンに橋をかけたような) 配向をとつてゐる。③ジオキサン分子は O-O 軸 (分子内) に関する軸性、過塩素酸イオンは球状の激しい回転状態にある。著者らは、この結晶を常温より冷却した時、約  $17^\circ\text{C}$  と約  $14^\circ\text{C}$  で相転移を起して新たな相に移ることを見出した。また、この結晶は大気圧の下で加熱すると約  $120^\circ\text{C}$  で過塩素酸銀とジオキサンに分解する。高温側から低温側へ順次現われる相を、相 I, II および III と名づける。

本研究は、この結晶の各相におけるジオキサン分子の運動状態を明らかにするために行われた。試料は、過塩素酸銀をジオキサンとアセト<sup>2)</sup>ンの等量混合物に加え、加熱して溶解せしめた後、除冷によつて析出した結晶を用いた。プロトン磁気共鳴吸収の実験は粉末多結晶試料を用い、 $-60^\circ\text{C}$  より  $+30^\circ\text{C}$  にわたり、加熱・冷却の 2 方向に温度を変えて行なつた。用いた周波数は 27 MC、発振器は Pound-Watkins 改良型である。

各温度における吸収線の微分曲線を図 1 に示し、これらから計算した二次能率の温度による変化を図 2 に示す。とくに低い温度での微分曲線の形は単純ではない。これは、ジオキサン分子には 8 位の水素原子が存在し、それらが 4 位ずつ異なつた幾何学的配置をもつ組に分れ、また相 II および III では結晶学的に不等価な分子が存在するなどの理由による。二次能率の温度変化を示す曲線は、三つの部分に大別され、それらはそれぞれ相 III, II および I に対応している。先づ、相 II, 相 III の結晶構造については詳しくはされていないが、これらの相での単位胞が、それぞれ、相 I のそれぞれの 8 倍、4 倍であり、またこれらの相の構造が混成構造であることから、これらの相でのジオキサン分子の配置は相 I のそれと大して変りないと仮定する。次に核磁気能率をもつ銀イオン、塩素原子の二次能率に対する寄与は、それぞれ、 $10^{-5}$ ,  $10^{-3}$  G<sup>2</sup> 程度で見積りできる。

さて、Van Vleck の式<sup>3)</sup>：

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \frac{3}{2} I(I+1) g^2 \beta^2 N' \sum_{j>k} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6} \quad (1)$$

但し、I および  $g\beta I$  は核スピンの磁気能率、 $N'$  は相互作用を考慮する核の総数、 $r_{jk}$  は核  $j$  と核  $k$  を結ぶベクトルの大きさ、 $\theta_{jk}$  はこのベクトルと外部磁場のなす角。

# B4

を粉末結晶に適用し、常数を代入すれば

$$\langle \Delta H^2 \rangle = 7.159 \times 10^{-46} \times N^{-1} \sum_{j>k} r_{jk}^{-6} \quad (2)$$

が得られる。ジオキサン<sup>(4)</sup>の分子構造パラメーターとして、龐子線回折によつて求められた次の値を用いる。

$$\begin{aligned} C-C &= 1.51 \text{ \AA}, & C-O &= 1.44 \text{ \AA}, & C-C-O &= 109.5^\circ \\ C-O-C &= 112^\circ, & C-H &= 1.09 \text{ \AA} \text{ (仮定)} \end{aligned}$$

a) 固定格子：二次能率と分子内相互作用について、(2)式を用いて計算すると、 $15.1 \text{ G}^2$ なる値がえらられる。とくに低温相における結晶構造が未確定であるため分子間の寄与を算出することは不可能であるが、シクロヘキサン結晶<sup>(5)</sup>の例などから見て数 $\text{G}^2$ の程度と考えられる。これらの和は $20 \text{ G}^2$ 程度となり実測された最大値より大きい。

b) 靱性回転：結晶内で分子が靱性回転又は配向変化を行なう時、分子内相互作用の二次能率の寄与は次式によつて与えられる。<sup>(6)</sup>

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \frac{3}{2} I(I+1) g^2 \beta^2 N^{-1} \sum_{j>k} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6} \quad (3)$$

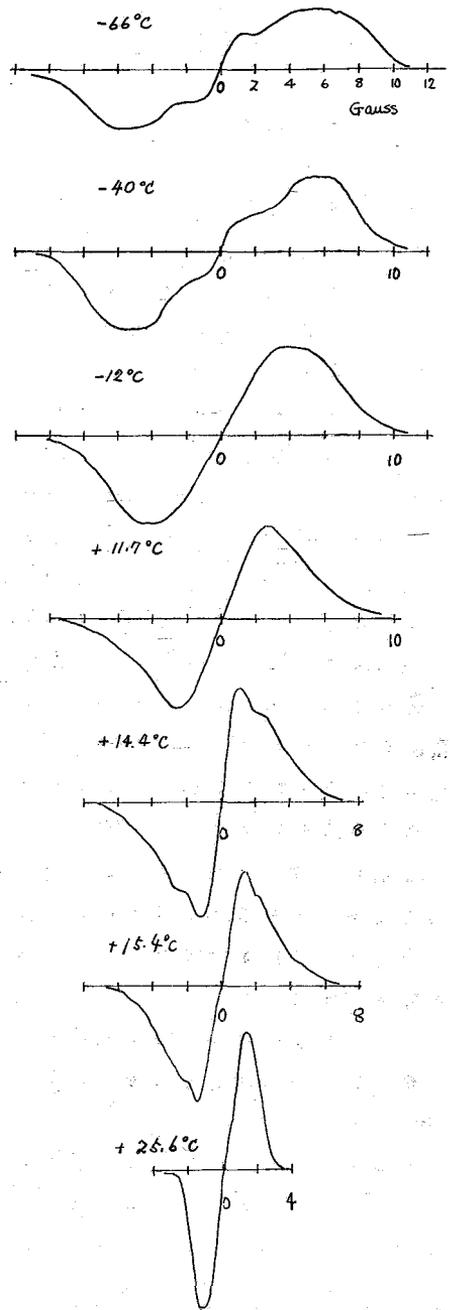
但し  $\theta_{jk}$  は核間ベクトルと回転軸のなす角である。

(3)式を用い、X線結晶構造解析の結果に基づいて分子内O-O軸に関する回転のモデルをとると、二次能率の計算値(分子内)は $2.1 \text{ G}^2$ となり、これに分子間の寄与を加えれば $5.3 \text{ G}^2$ となる。

結晶構造解析の結果によれば酸素原子の主軸に垂直な方向での熱振動温度因子は室温で $B=8 \text{ \AA}^2 = 10 \text{ \AA}^2$ 、但し $\bar{B}$ は平均乗振中であたえられる。一方 Gutowsky<sup>(7)</sup>によれば、分子が回転振動を行なうと二次能率は $\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$ 倍になる。但し $\theta$ は振動角である。 $\theta$ が小ならば

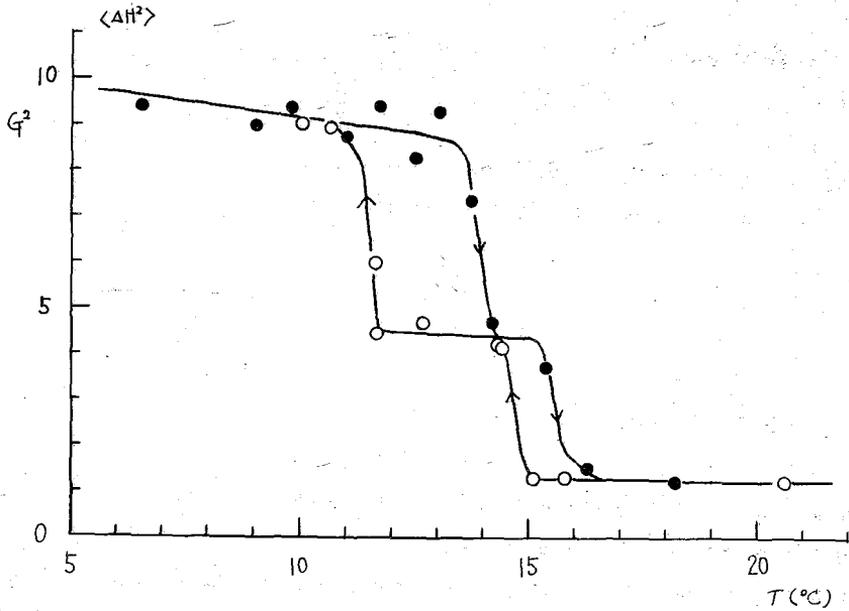
$$\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \rangle \approx 1 - \frac{3}{2} \bar{\theta}^2$$

で与えられ、一方 $\bar{\theta}$ と $\bar{\theta}^2$ の間には一義的な関係があるので、回転的振動に伴なう軸性回転の際の二次能率の分子内寄与は $1.7 \text{ G}^2$ となり、分子間寄与



第1図 各温度における共鳴線の微分曲線

第2図  
二次能率の温度変化曲線



と合わせて二次能率は  $4.9 G^2$  となる。

(c) 球回転：相Iに相当する温度では二次能率の実測値は  $1.25 G^2$  で一定である。結晶構造解析の結論はジオキサン分子の軸性回転であるにもかかわらず、この実測値は軸性回転のモデルでは説明されない。もし球回転モデルをとれば、分子内相互作用の寄与は消え、分子間の寄与 ( $0.99 G^2$ ) のみ残る。

以上の結果をまとめ、実測値と比較したものを、表1にかかげる。

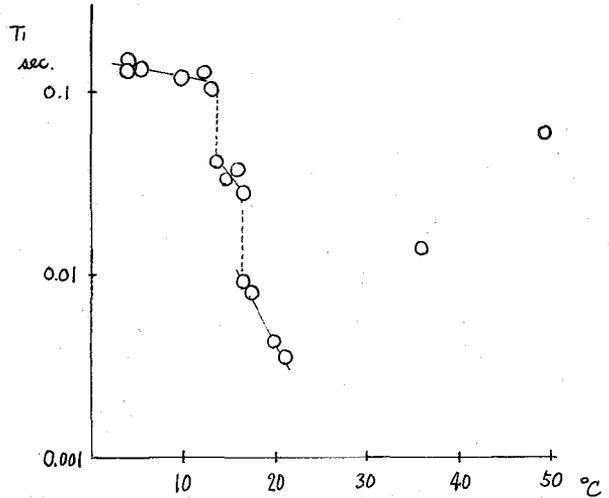
結論として、相IIとくにその高温領域では分子はもはや空間的に固定されていない、相IIでは分子の運動は軸性の回転(配向変化)であり、回転的振動の影響も与えている、相Iでは、相IIの軸性回転の外に他の軸に関する配向変化によつて、見かけ上“球状”の回転(配向変化)をおこなっている、ということが出来る。

次に、各種の運動の活性化エネルギーを求めるため、常温附近で逐次飽和法によるTの測定を行なった。各温度におけるTの値を罫3に示す。

第1表 二次能率実測値と計算値の比較。↑, ↓ はそれぞれ加熱、冷却方向を示す。

モデル	二次能率計算値 ( $G^2$ )			二次能率 実測値	温度範囲
	分子内	分子間	計		
固定格子	15.1			$> 9.3 \pm 0.5$	$T < 10^\circ\text{C}$
軸性回転	2.09	3.18	5.27	$4.5 \pm 0.5$	(↑) $15.5 > T > 14.5$
回転的振動を伴う軸性回転	1.70	3.18	4.88		(↓) $14.0 > T > 12.5$
球回転	0	0.99	0.99	$1.25 \pm 0.05$	(↑) $T > 17^\circ\text{C}$
					(⇒) $T > 15^\circ\text{C}$

逐次飽和法によつて求めた  $T_1$  は、その絶対値よりむしろその温度による相対的変化に意味がある。そこで  $T_1$  の対数値を  $1/T$  ( $T$  は絶対温度) に対してプロットし、この直線の勾配から、相Iの吸収線の狭まりをもたらしている運動可能な軸性回転の活性化エネルギーとして約  $4.4 \text{ kcal/mole}$ 、相IIのそれ、すなわち、軸性回転とあいまって、見かけ上球状回転の状態とさせる新たな回転（配向変化）の活性化エネルギーとして  $36 \text{ kcal/mole}$  なる値がえられた。



第3図 スピン格子緩和時間  $T_1$  の温度変化

前者の値は、シクロヘキサンの三回軸に関する配向変化に対する値、 $11 \text{ kcal/mole}$ 、と比較して妥当な値であり、後者については、結晶内で  $\text{Ag}^+$  イオンと  $\text{O}$  原子の間のイオン-双曲分子型の静電結合を二本切るエネルギー  $31.2 \text{ kcal/mole}$  に近いといえる。

[ 文 献 ]

- 1) R.J. Prosen and K.N. Trueblood, *Acta Cryst.* **2**, 741 (1956).
- 2) A.E. Comyns and H.J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1019 (1954).
- 3) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
- 4) P.W. Allen and L.E. Sutton, *Acta Cryst.* **3**, 46 (1950).
- 5) E.R. Andrew and R.G. Eades, *Proc. Roy. Soc.* **A216**, 398 (1958).
- 6) H.S. Gutowsky and G.E. Pake, *J. Chem. Phys.* **18**, 162 (1950).
- 7) H.S. Gutowsky, G.E. Pake and R. Bersohn, *ibid.* **22**, 643 (1954).

## B5 包接化合物のNMR

北大・理 中島春雄

緒言 包接化合物では、包接格子と云われる籠（例えば、キロル・尿素・水……）の中に包接分子と呼ばれる今一つの成分が（例えば、パラフィン・不活性ガス……）格子とは何らの化学的結合もなくとじこめられていいると考えられる。しかも包接分子を含まぬ場合には包接格子は同じ構造で独立には存在しえない。従ってこの種の物質の諸性質を調べるに当たっても、包接分子と格子の性質を各々独立に調べるような結果が多い。<sup>1), 2)</sup>

包接格子 では包接分子を含まぬ場合の自身の結晶からはかなり変形して居る場合が多く、殆んどの場合水素結合が分子間の結合に参与して居るようである。NMRでは、主としてこの水素結合の違う二つの構造（包接格子と自身の結晶）の間では同転を移る起る温度に差のある事が認められる。

包接分子 ではかなりの程度孤立した分子とみられる状態が通常の気体の凝固点以下の温度でも存在し、O<sub>2</sub>, NOなどのparamagneticな性質の研究などがある。もう一つの特徴は、通常の分子性結晶ではその構成分子の束縛ポテンシャルは同種の分子によって作られる居るのに反して、包接分子のそれは全く異種の物質によって作られて居るものである。又一般に包接格子中の分子（包接分子）のTranslational motionは殆んどおこらない場合が多いので、殆んどfreeな分子を調べていいるにかかわらず、NMRでは‘Broad-line’の領域で有用な知見が得られる。

以上の事に大体の焦点を置いて、之返に調べたいいくつかの包接化合物についてその結果を述べる。

実験結果

1) 尿素アダクト：この包接分子については既にUrea-d<sub>4</sub>格子内でのパラフィン分子の運動について GilsonとMcDonnellが報告して居る。<sup>3)</sup> 今回はn-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>-Ureaについて実験してみた。試料は尿素の水或はメチルアルコール溶液中にパラフィンを加えて出来たものを一度温を上げてから徐冷して再結晶させ作ったものである。吸収曲線から求めた尿素とパラフィンのプロトン数の比は大体3:2で予想される組成比 
$$\text{Urea molecules} / \text{Paraffin molecule} = 0.685(n-1) + 2.18$$
 (nはパラフィンのCの数) と一致して居る。包接格子を作っている尿素的の吸収線のnarrowingはtetragonalの尿素結晶の場合よりは非常に低温側にづれて居る事が認められる。(Fig. 1.) 包接分子が変わると格子の尿素分子の運動は殆んど変化しない事も判った。たゞし包接分子の吸収線は約200°K以下では尿素の中の広い吸収線

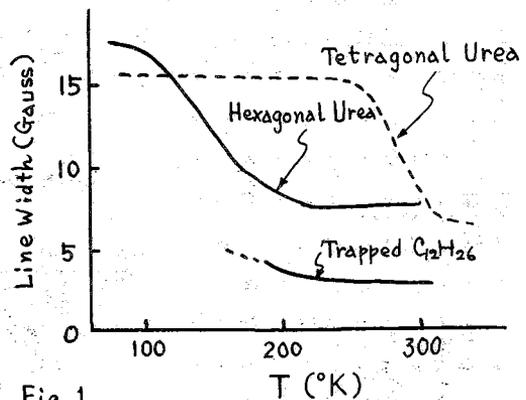


Fig. 1.

にかくされて正確な巾などを得る事は困難であった。室温附近で特に顕著にみられる狭い吸収線は液体などにみられるのと同様であり、尿素のトンネル内でのパラフィン分子がかなりの併進運動の自由度をもっていると考えられる。

2) チオ尿素アダクト：チオ尿素の作るトンネルは尿素のそれよりもヤ、内径が大きい為にはシクロヘキサン等の断面積の大きな分子が包接される。シクロヘキサン-チオ尿素アダクトでは Orthorhombic なチオ尿素結晶にみられる中心が  $230^{\circ}\text{K}$  附近の中での転移<sup>4)</sup>が、殆んど同じ温度範囲で変化の大ききも同じ程度に現われる。(Fig. 2) チオ尿素のトンネルは炭素原子が大きい為には周期的に節のようなものが出てくると考えられる。従ってシクロヘキサンのように球形に近い分子でも併進運動はかなり制限されて居るとみられ、分解を起すような温度でも約 2 Gauss 程度の巾を持ち続けられている。之は尿素のトンネル内のパラフィンの場合と比べ興味ある結果である。この事はシクロヘキサン結晶にみられる約  $185^{\circ}\text{K}$  以上の narrowing が分子の self-diffusion による為との説明<sup>5)</sup>ともくられるものである。室温でえられた吸収線から求めたシクロヘキサンとチオ尿素のプロトン数の比は 3:5 (シクロヘキサン1分子:チオ尿素5分子)の組成に好ましい。

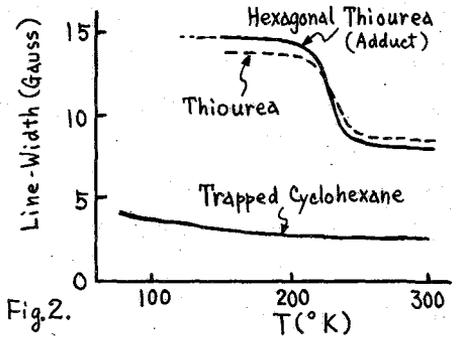


Fig. 2.

Orthorhombic なチオ尿素結晶に現われる強誘電性がチオ尿素分子の回転が止ったと考えられる温度で現われ居る。<sup>6)</sup> アダクトを作った場合の誘電的性質には興味があるが、測定は未だ行っていない。

3) Dicyan-amine-nickel clathrate:  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3 \cdot \text{M}$  (M: ベンゼン, アニリン, チオフェン等) の組成を有し、層状の格子の間に包接分子 M が入っているような構造である。実際にはサンドウィッチ型と籠型の中道的な構造の包接化合物と考えられる。(Fig. 4.) NMR の結果でこれらの試料に共通にみられる事は吸収曲線の非対称性 (Fig. 5.) 常磁性イオン  $\text{Ni}^{++}$  の為と考えられる。<sup>7)</sup> 包接分子がベンゼンとアニリンの場合を Fig. 6, 7 に示した。同時にベンゼンとアニリンの結晶の結果も加えた。

包接ベンゼン分子の場合、一般の他の包接分子にみられるのとは逆に、包接された場合の方が回転を起す温度が高い方にずれている。之を説明するには二つ

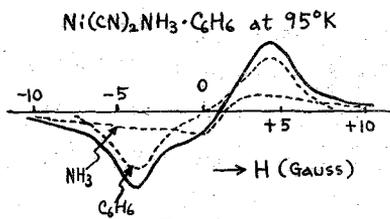


Fig. 5.

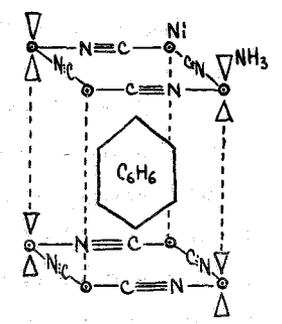


Fig. 4.

の可能性があると考えられる。一つは実際の束縛ポテンシャルが包接分子に対する方が高いとする考えで、実際にベンゼン分子の密度が包接化合物の場合ベンゼン結晶の $\frac{1}{2}$ にしかならず居ない事から予想される。もう一つの可能性はベンゼン結晶にみられる回転転移にはベンゼン分子間の換力現象の爲に実際のポテンシャルよりもかなり低い見掛けのポテンシャルが観測されて居るとする見方である。この二つの可能性のいずれが正しいかは今後の問題と云えよう。

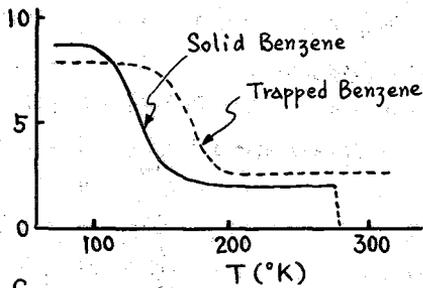


Fig. 6.

包接アニリン分子ではアニリンの結晶では融点迄起つていない $\text{NH}_2$ の回転がみとめられる。対称性の低いチオフェンやピロール等は殆んど何らの変化も示さない。

包接格子 $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3$ 中の $\text{NH}_3$ は測定された温度(77°K迄)範囲では殆んど自由回転している3-プロトン系の吸収線を示しており、包接格子の場合と違った構造をもつ $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3$ や $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ でも殆んど同様であった。

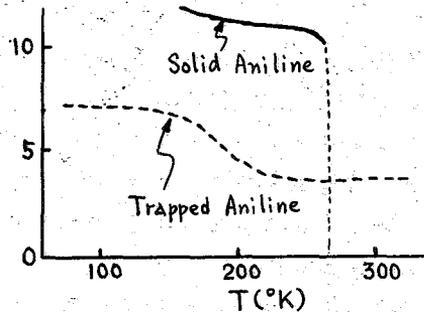


Fig. 7.

猶上記のもの以外にも、例えば典型的な包接化合物である気体水和物などについても興味ある問題があると思われるので、今後の課題としたい。

以上包接化合物の数例につき'broad-line' NMR の結果を述べた。この種物質の応用並びに研究は今后更に進むものと思われる。従つて物性論的な見地から興味ある問題も数多く見出されるものと期待している。

(References)

1. 廣 兼三, 科学, Vol. 31, 625 (1961).
2. Hagan, 'Clathrate Inclusion Compounds', Reinhold, N.Y., (1962).
3. Gilson & McDowell, Mol. Phys., Vol. 4, 125, (1961).
4. Emsley & Smith, Proc. Chem. Soc., 53, (1958).
5. Andrew & Eades, Proc. Roy. Soc. A, 216, 398, (1953).
6. Jona & Shirane, 'Ferroelectric Crystals', Pergamon, (1962). 及び 4.
7. Nakajima, et al, J. Phys. Soc. Japan, Vol. 17, 1194, (1962).

B6 Triglyceride の多形転移と NMR

[北大理] 中島春雄 [雪印乳業] 岡田正和

Triglyceride は特異な "double melting" を示す物質として知られている。又熱・X線・赤外線・電子顕微鏡・NMR などによる多数の之に対する研究がある。

今迄に知られている事を要約すれば、この分子の結晶中での形は音叉型(—□)であると考えられ、一度溶融したものを 0°C 程度で急冷固化したものと、安定な結晶(β-form)の間には明らかな差がある。室温付近では (Tristearin, Tripalmitin 等) α-form は hexagonal、β-form は triclinic の結晶構造を有する。α-form を徐々に熱して行くと、いわゆる lower melting point (Tristearin 54.5°C, Tripalmitin 45°C) で一度透明になり、更に再び固化し(β'-form)、融点(Tristearin 71.5°C, Tripalmitin 65°C)迄の間には更に β' → β と云われる転移(Tristearin 65°C, Tripalmitin 56°C)を有する。

NMR の結果では<sup>1)</sup>かなり低温度(約 200°K 以下)では、α-form と β-form も殆んど同じ吸収線を示す。それ以上の温度では α-form の吸収線の中(或は 2 次モーメント)は β-form のそれよりもずっと小さな値(2 次モーメントで約 1/2)となり lower melting point 迄続く。lower melting point では吸収線に変化がみとめられ β-form のそれに近くなる。

上に述べた実験での温度変化は 1°/1~30 min. 程度で熱した場合の観測、或は溶融した試料を転移点の間で結晶させたものなどが大半である。我々は α-, β', β-form 間の関係、各転移点の近くでの変化の仕方、或は不純物が転移点などにどのような影響を与えるか等の点に興味を持って調べている。

最近 X 線を調べたところ(岡田)、β'-form と云われるものは β- と α-form の混在するものと考えられるような結果を得た。(但しこの試料には少量の不純物が入っている事がみとめられる) 代表的な三つの試料についての結果を Fig. 1 に示した。(試料は Tristearin)

- 試料①: 溶融状態で 1 時間放置した後 0°C に急冷したもの。
- 試料②: 溶融後 60°C に 4 時間保ち、その後急冷したもの。
- 試料③: 溶融後 57°C で 20 時間保ち、その後徐冷したもの。

但し測定はすべて室温で行っている。①は典型的な α-form の pattern であり、d = 17.6 Å は

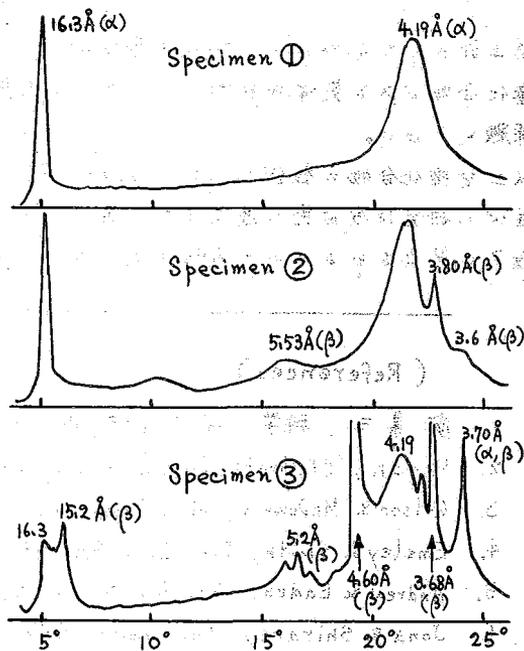


Fig. 1. X-ray powder patterns of tristearin.

c-軸方向の spacing、 $d=3.63\text{\AA}$  及  $d=4.19\text{\AA}$  は  $\alpha$ ,  $\beta$  軸方向のものともみられる。②ではごくわずかに  $\beta$ -form のものとみられる pattern が出て来て居り、③では  $\beta$ -form の peak が成長して居るが全体としては  $\alpha$ -form と  $\beta$ -form との重ったものとするのが妥当なようである。たゞ之からたゞちに  $\alpha$ -form の融点と云われる lower melting point の上でも  $\alpha$ -form が存在すると結論するのは多少無理のように思われる。例えば③の場合など  $57^\circ\text{C}$  で diffraction pattern をとってみる必要があり、それを目下準備中である。

転移点の近くで充分時間をかけて変化を調べよう試みは NMR を用いて行った。例えば lower melting point の  $2\sim 5^\circ\text{C}$  程度下の一定温度でも十分に時間をかければ  $\alpha$  から  $\beta$  への転移が観測された。

Tristearin の  $\alpha$ -form を  $52^\circ\text{C}$  に保った時の結果を Fig. 2. に示した。実験のプロットは常に

$$\ln \frac{S_\beta - S_t}{S_\beta - S_\alpha} = -\frac{t}{\tau}$$

の関係を見たと居るようである。

但し  $S_\beta, S_\alpha, S_t$  はそれぞれ  $\beta$ -form,  $\alpha$ -form, 或温度・時間で観測した試料の二次モーメントであり、 $\tau$  は時定数となる。 $\tau$  は一般に温度が転移点に近

づく程小さくなる。又  $\tau$  の不純物による影響は更に幾種類かの試料についての実験がなければ明瞭でない。この実験も実際の測定は室温で行ったものであるから、X-線の場合同様、熱処理したその温度で測定するよう準備している。

NMR では  $\beta'$ -form と  $\beta$ -form との区別は殆んどみとめられないう、 $\beta' \rightarrow \beta$  の転移の本質がどんなものであるかなどの点も加えて、今後研究して行く方針である。

以上 triglyceride の多形転移を X-線と NMR 等を中心としていま一度見直ししてみようとするのがこの研究の目的である。

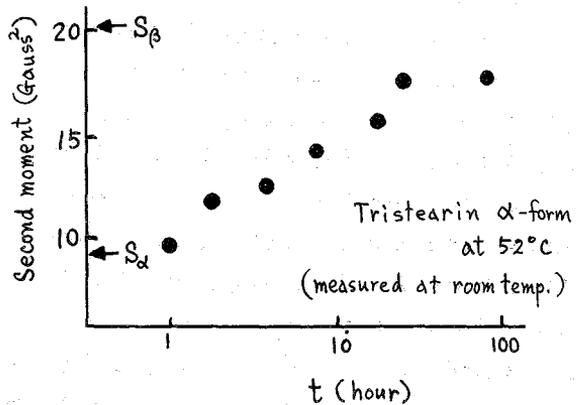


Fig. 2. Variation of 2<sup>nd</sup> moment by heat-treatment.

1. Chapman, et al, J. Chem. Soc., 436, (1960)  
 Nakajima, J. Phys. Soc. Japan, Vol. 16, 1778, (1961)

B7 結晶水の高分解能 N.M.R. スペクトル

[阪大産研] 和田 猛郎

結晶において、結晶水は一般に空まった位置を占め、その結晶場において、水分子が異なった運動をする場合、それぞれ、運動に基づいた吸収線の中から観測される。結晶内で、水分子が例えば自由回転したとしても、その中は高分解能 N.M.R. 装置で測れる程狭くはない。こゝでは、特異な結晶水として、高分解能 N.M.R. 装置で測れる程の狭い中の吸収線を持つ、沸石と異核縮合酸水和物について、その測定の結果を挙げる。

1. 沸石における結晶水

沸石は、アルミノケイ酸のあまりの大きい骨格構造を持ち、そのあまりの中に、陽イオンと水分子を含んでいる一種の包接化合物で、その骨格構造と変化させることなく、内部の水分子を出入りさせる。生成時に水分子を必要とする事より、これは特異な結晶水である。特に、三種の異なったあまりを持つ沸石について、水分子のプロトン磁気共鳴の実験を行い、各々特徴ある吸収線を得た。

方沸石  $\text{Na}_2(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は、三次元に網いりせん状のトンネルを持ち、その中に水分子と陽イオンを内蔵している。水溶液でイオン交換、産水交換等可能であるから、水分子の自己拡散は相当は早い。室温の吸収線は比較的広く、微分線の極大極小  $\Delta H_{\text{msl}}$  は  $10 \text{ gauss}$ 、二次モーメント  $\langle \Delta H^2 \rangle$  は  $13.5 \text{ gauss}^2$ 、陽子型に近い吸収線である。 $-75^\circ\text{C}$  から  $+142^\circ\text{C}$  までの間で  $\Delta H_{\text{msl}}$  は  $11 \text{ gauss}$  より  $8 \text{ gauss}$  まで徐々に減少するのに対し、 $\langle \Delta H^2 \rangle$  の  $20 \text{ gauss}^2$  から  $28 \text{ gauss}^2$  の一様な減少は少々割に合わない。これは分子内の運動による事から、分子間相互作用が弱くなる事を意味する。

これに対し、大きな空洞の連なりとして、水分子を内蔵できる沸石の、陽子磁気共鳴吸収線は、非常に狭く、室温において、高分解能 N.M.R. により測定可能となる。

縦径  $11\text{\AA}$ 、横径  $6.6\text{\AA}$  の楕円体の空洞が、互に斜対角線上に並び、くびれのある大のトンネルを持つ方沸石  $(\text{Ca Na}_2)_2(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  内の水分子は、室温において、一つの様な細い二重吸収線を示す。その二重線間隔は、 $0.74 \text{ gauss}$ 、二次モーメントは  $0.1 \pm 0.01 \text{ gauss}^2$  と非常に小さい。この様な狭い二重線は、分子間の相互作用が小さい事と、水分子内の P-P 結合が、楕円体の壁のために、一様な球状分布になり得ない事によって説明される。Ducros によると、この結晶の三軸(楕円体の長軸)と磁場のなす角を  $\alpha$  とすると、二重線の間隔は

$$\Delta H = 3\mu\gamma^3 \frac{(\gamma \cos^2 \theta - 1)}{2} \quad \theta: p-p \text{ と磁場のなす角}$$

$$\Delta H = 3\mu\gamma^3 \left\{ \frac{1}{2} (\gamma \cos^2 \alpha - 1)(\gamma \cos^2 \phi - 1) \right\}$$

で表われ、この  $\phi$  について、一様な球状分布してないとして、Spherical harmonics の  $\phi$  = 傾き  $\phi$  を、確率  $\pi(\phi)$  とし、 $\phi$  の周りの立体角  $d\Omega$  中に  $p-p$  結合の存する確率は

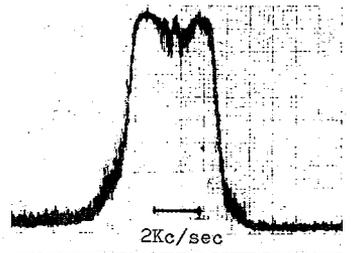


Fig. 1. The proton high resolution spectrum for chabazite at room tem.

$$\mathcal{P}(\psi) d\Omega = \frac{1}{4\pi} [1 + \lambda (\cos^2\psi - 1)] d\Omega$$

従って

$$AH = \frac{3}{2} \mu \gamma^2 (\cos^2\alpha - 1) \int \mathcal{P}(\psi) (\cos^2\psi - 1) d\Omega$$

その結果

$$AH = k (\cos^2\alpha - 1) \quad k = \text{constant.}$$

と表わされる。さらには粉末試料では

$$AH = k (\cos^2\alpha - 1) = \frac{k}{2}$$

とらば 細い = 重線の間隔を説明している。

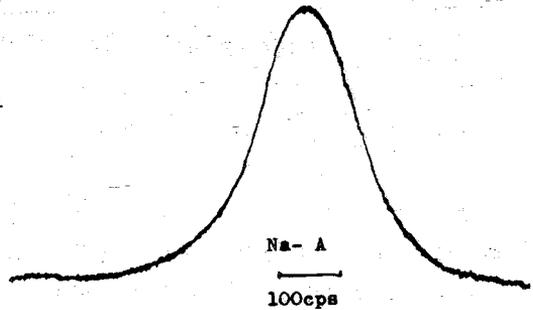


Fig.2 The typical line shape of proton magnetic resonance for zeolite-A

以上の様は理由から、球状(等方)の空洞の連りによるトンネルを持った沸石、例之ば、人工沸石ゼオライトA  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  及びゼオライトX- $\text{Na}_{55}(\text{AlO}_2)_{55}(\text{SiO}_2)_{147} \cdot 252\text{H}_2\text{O}$  については、細い単一吸収線が現れる。特にゼオライトA について、イオン交換体が、その中を要にする以外、吸収線の様子に変化はない。代表的な吸収線として、Na-ゼオライトA [Na-A] の吸収線を、才又図に示す。沸石水の骨格構造の為に回転運動に束縛を受ける他に、才又表に示す様に、骨格構造の同じゼオライトAのイオン交換体について中が異なる。これは陽イオンが水分子間の相互作用を幾分変える事を表わしている。

Samples	Tem. °C	Widthes Gauß	2nd Mo. Gauß <sup>2</sup>
Li-(A)	30	0.115	$2.4 \times 10^{-2}$
Na-(A)	25	0.035	$0.6 \times 10^{-3}$
K-(A)	30	0.085	$1.8 \times 10^{-3}$
Ca-(A)	26	0.19	$1.4 \times 10^{-2}$
Na-(X)	30	0.037	$0.6 \times 10^{-3}$
chabazite	30	0.94 *	$0.1 \pm 0.01$

三種の沸石に共通して、水分子内のp-pベクトルは骨格構造によって回転を束縛される事、又分子間相互作用はいたって小さい事が言える。イオン交換など他の性質と合せて、室温における沸石水は相当自由な自己拡散をしている。

2.  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  様、異核縮合酸の結晶水。

Illingworth等によると、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  の構造の組立方は、 $[\text{H}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  の塊りと、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  の陰イオン縮合体が、置換ダイヤモンド型に配列しており、結晶水自身も、塊りの中で、結晶自体と同じ対称で配列している事になっている。構造の組立て原理はゼオライト-Xと全く同じであるが、骨組となる $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  のお互の間を結ぶ結合が弱い為に、脱水の度に構造の変化が起る。この29分子の水の塊は、実際にどの様な状態にあるのか。又酸としてのプロトンは、どの様なところに存在するのか—縮合体についているのか—結晶水の塊の中に溶けているのか—興味のある問題である。

顕微鏡下で等軸な、 $1\text{mm}^3$  程度の小結晶群(粉碎すると水和量の小さい相が混入)を、粉末試料と同じ様にみえ、測定された高分解能N.M.R.スペクトルは、半値幅  $45 \pm 5 \text{ cps (kHz)}$  程度の細い単一吸収線である。この中は、今まで測定した種々の沸石水より、又セルロースリカゲル、ルケル等に吸着した水分子より吸収線よりも、なお細いもので、水の状態に近い様な、はたして複雑運動を含む様な運動を行っていると考えられる。此の点でIllingworth等の考えた様な固定した位置に水分子はおらぬ。

基準に  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  や  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  を用い、試料を溶かす液体 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3$   $\text{CH}_3$ ) を直接加え、

この両方より、 $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$  の水分子の吸収のずれをしらべると、才5図の様になる。正確な体積磁化率の補正、及び、加之に液体の磁化率の補正はしないが、此の水分子が、約  $0.8 \text{ p.p.m.}$  低磁場側にずれている事は明らかである。又、 $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$  についての同様実験の結果、さらに低磁場側にずれている才5図(b)

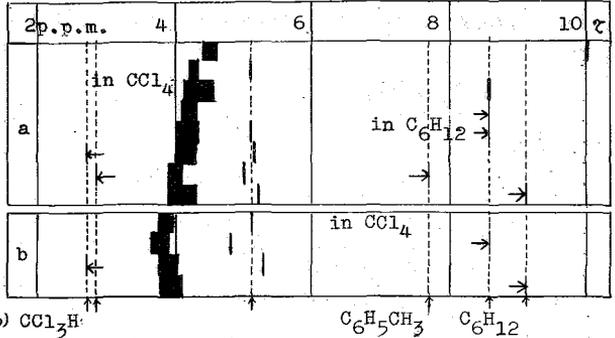
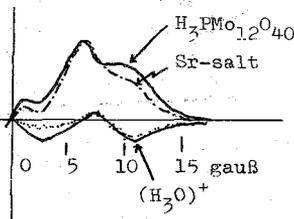


Fig. 3 Schematic representation of the proton resonance shifts for  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$  (a) and  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$  (b) referred to adding liquids

このずれは  $1^\circ H_7[PMo_{12}O_{40}] \cdot 29H_2O$  の様に  $Mo$  の一部還元され、陰イオン結合体が  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$  の性質を持つ為か、 $2^\circ$  酸プロトンが、結晶水に溶け出して  $(H_3O)^+$  となり、一種の強酸水溶液を作っている為かのどちらかである。 $1^\circ$  については  $Mo^{VI}$  による顕著な色の変化(橙黄色→黄緑色)が現われる。試料は橙黄色透明体であるからこれは否定される。 $2^\circ$  の事実を確かめる為に、低温(液体窒素温度)にして、全プロトンを固定し、その N.M.R 吸収線をしらべた。 $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$  と同形の  $Sr$  塩については、 $AH_{max} \approx 12.5 \text{ gauss}$  で、共に同じ値だが  $\langle AH^2 \rangle$  は  $30.5 \text{ gauss}^2$  と  $26.5 \text{ gauss}^2$  の様に酸の方が大きい。微分曲線にみられる差は才4図の様で中心より約  $10 \text{ gauss}$  の所に肩がみられる。これは二種の微分曲線より得られる微分曲線は  $(H_3O)^+$  を考えるに都合の良い形をしており、才5表に示す如く、 $HNO_3 \cdot H_2O$  や  $ClO_3 \cdot H_2O$  等の  $(H_3O)^+$  の値に近い。



	$HNO_3 \cdot H_2O$	$HClO_3 \cdot H_2O$	$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 29-H_2O$
Outer max. of derivatives	19.2	19.6	21
Separation min of derivatives	11.2	11.3	14
Outer max. of absorptions	13.4	13.4	15.8 ( in gauss)

Fig. 4 & Table 2 The derivative curve and its line widths of proton resonance for  $(H_3O)^+$  in phosphomolybdic acid obtained by comparison with its Sr-salt.

又、 $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$  の赤外吸収において  $1720 \text{ cm}^{-1}$  に band が認められ  $H_2O$  以外は  $(H_3O)^+$  の存在が確められた。従って、室温におけるずれの大きさは、強酸水溶液のずれとして説明出来る。ヒドロソウムのプロトンのモル濃度  $P$  とずれ  $G$  の関係は、解離定数を  $\alpha$  として、

$$G_{obs} = G_0 \alpha P$$

で表わされ、 $[(H_3O)^+_{25 \sim 27} H_2O]^{2+}$  では  $P \sim 0.15$   $\alpha = 1$  とみると、 $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_3$ ,  $H_2SO_4$  水溶液の  $P \sim 0.15$  付近のずれの大きさに近い。同様の理由で、酸プロトンの多い  $[H_4SiW_{12}O_{40}]^{4+}$  の、わずかながら、低磁場側にまたずれる事が説明出来る。

室温における、さらにくわしい結果を得べく、単結晶による実験を加えた。磁場に垂直に、結晶の形態上の二回軸、三回軸、四回軸を立て、その軸の周りに  $180^\circ$  回転した。いずれの場合にも、2-3 の吸収線の重なりと見得る非対称の吸収線が現われる事があり、回転角度に依存して変化する。代表的な吸収線の角度変化と分割した吸収線の位置の変化の様子を、才5図に示す。(二回軸の周りの回転、指示角度は四回軸と磁場-60 Mc. の方向)

相対的には、四回軸 = 回軸 = 回軸の周りの回転の順に中なる。  
 磁場の強さは 40 Mc, 60 Mc と変えた時  
 吸収線全体のすれは、 $\tau = 2.8 \sim 4.7$  p.p.m.  
 の中におさまるが、分解した吸収線間  
 の間隔は、磁場の強さによりない。例  
 えば、吸収線の寬なり 0.5、小さくて分  
 解する事が難かしい四回軸の周りの回  
 転について、その半値中の角度依存性  
 を、40 Mc と 60 Mc で測定した場合につ  
 いて比較すると第 6 圖の様になる。  
 この特異な、吸収線の角度依存性につ  
 いては、現在考察中である。

なお、 $H_2PMo_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$  は、液体窒素  
 温度の固室状態より、室温の細い状態  
 までの間で  $\langle AH_2 \rangle$  が 30 gauss<sup>2</sup> にほぼ急  
 激な狭まりを示す (-100°C)。これは、  
 温度上昇と共に、中かわずかに減少  
 (12.5 gauss  $\rightarrow$  9.5 gauss) する事と、真中の微細  
 構造部が増加する事に起因し、途中で  
 水分子の束はく回転による様な段階は  
 観測出来ない(第 7 圖参)。同様の現象  
 は、大きな空洞を持った沸石にも見られ、  
 特にゼオライト X の温度変化の様子を、  
 第 8 圖に実線を示した。この中の狭ま  
 りにより求めた活性化エネルギーは、  
 若くは 3.6 kcal/mole である。Barrer 等が  
 ゼオライト X の脱水の様子より求めた自己  
 拡散に基く活性化エネルギーも 3.6 kcal/mole  
 故、この狭まりも同じ機構に基くものと思わ  
 れる。

以上、沸石や異核縮合酸の様には、水分  
 子の塊があるもので、結晶内で水分子の自  
 己拡散のみならず、その溶液状の水分子内の  
 イオン(酸プロトンも含めて)により影響を受ける。  
 又、周囲の壁により、水分子の回転運動  
 が束はくされる。

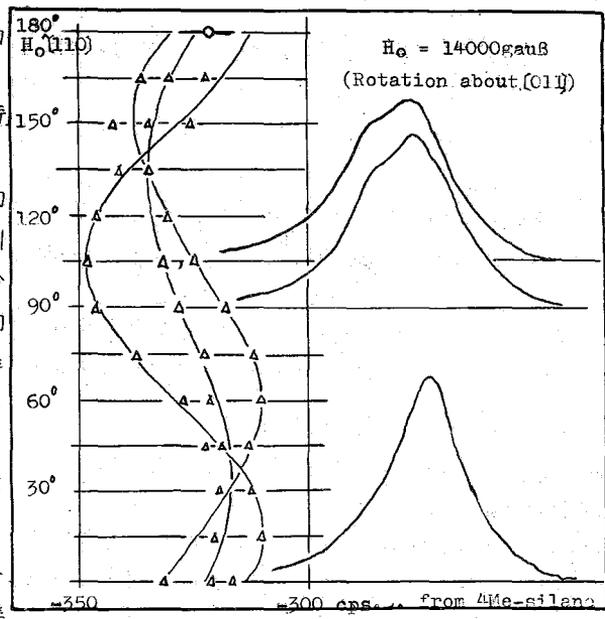


Fig. 5 Proton resonance line shapes and its positions for various orientations of phosphomolybdic acid single crystal.

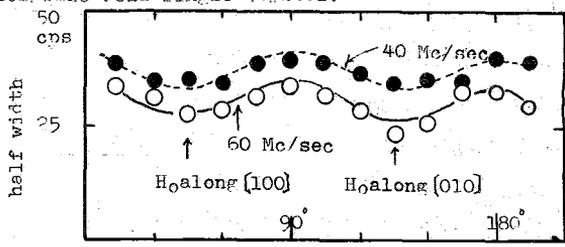


Fig. 6 Line widths of proton resonance for various direction of  $H_0$  in (001) plane

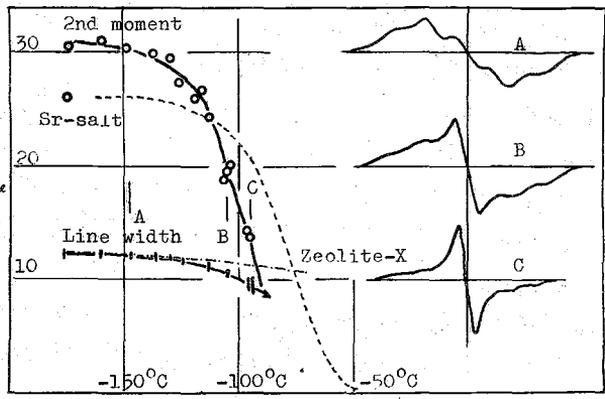
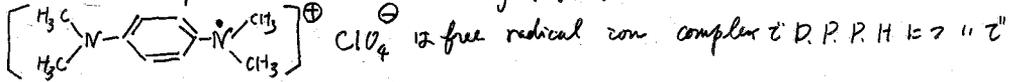


Fig. 7 Temperature dependence of the line width and the 2nd moment for phosphomolybdic acid and for zeolite-X. On the right hand the derivative curves at the temperature of A, B, and C are shown.

B8 Würster's blue perchlorate の陽子磁気共鳴

関西学院大理 河盛阿佐子、鈴木格介

Würster's blue perchlorate (N,N'-tetramethyl-p-phenylene diamine)



古くから知られて居り、常温では常磁性を示して居りますが 180 K 附近 (180 ~ 200°K まで sample に 7 " 2 " 異) が、常磁性から反強磁性性に似た転位変を susceptibility 測定で示す事で注目されて来た。

Würster's blue 陽 ion は  $\text{ClO}_4^-$  の他に  $\text{MnO}_4^-$  及  $\text{IO}_4^-$  と  $\text{complex}$  を形成するが  $\text{ClO}_4^-$  との  $\text{complex}$  が化学的には最も安定なので最近各方面で実験がなされている。

magnetic susceptibility は奥村<sup>(1)</sup> によつて測定されたものが最も新しく、常温より液体窒素温度までの測定結果を図 1 に示す。常温での結晶構造解析は Turner と Albrecht<sup>(2)</sup> によつてなされ、斜方晶系  $Pn2_1$   $a_0 = 5.98 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 14.21 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 10.23 \text{ \AA}$  で単位胞に 2 個分子を含む。Würster's blue 陽 ion は平板状で  $\text{ClO}_4^-$  をはさんで pancake 状に linear に並んでいると云われた。

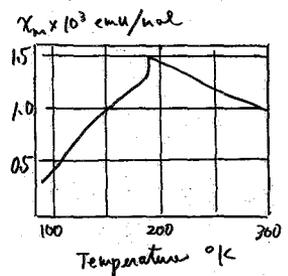


図 1. W. B の magnetic susceptibility

溶液中での光吸収は Haussler<sup>(3)</sup> によつて測定され、低温ではかなりの強度の時、常温の時とは異つた新しい吸収帯が観測され、陽 ion が 2 分子を含んで dimer を作り ground singlet から excited singlet への遷移が観測されると云われている。McConnell<sup>(4)</sup> 等は固相単結晶で液体窒素よりヘリウムの温度まで、E.S.R. を観測して triplet excitation が存在する事を示した。溶液中の E.S.R. は Weissman<sup>(5)</sup>, Haussler<sup>(6)</sup> によつてなされ、Balton<sup>(7)</sup> 等は Haussler の結果を解析して W. B 陽 ion の各位置での hyper fine constant を求めている。固体の N.M.R. に 7 " 2 " は D.P.R.H. に 7 " 2 " して Gutowsky, Pake<sup>(8)</sup> 等の測定があり、各 proton の位置での electron spin density に従つて解析されている。

Würster's blue perchlorate に 7 " 2 " は Overhauser 効果の測定以外には 7 " 2 " はない。

我々の所では粉末の Würster's blue perchlorate の陽子磁気共鳴の line shape 及び spin-lattice relaxation time ( $T_1$ ) の温度変化に 7 " 2 " 測定した。試料は Michaelis<sup>(9)</sup> の方法に従い  $[\text{Me}_2\text{N}_6(\text{H}_2\text{NMe}_2)]_2\text{ClO}_4$  より合成されたものを用いた。

装置は日本電子製 broad line 分光計、温度可変ヘッドを使用、液体窒素可変より除々に温度を上昇しながら磁場 sweep で後方曲線を観測した。 $\text{H}_0 = 8000$  ガウス、周波数約 34 Mc で描かせた chart を図 2 に示す。(a) は液体窒素温度附近で 1 本の line のみ観測されるが、温度を上昇したに従つて 2 本に分れて来た。(b) の転位、真附近で分離が最大となり、(d) の常温附近で多少減少する。図 3 はこれらの chart を互に重ね合わせる事で元の吸収曲線にもどしたものである。常温での吸収曲線からわかる様に、

intensity の強い direction の方 (high field) にずれた方が  
ベンゼンリソグ中の proton に対処し, lower field にずれた  
intensity の強い line が CH<sub>3</sub> proton に対処する。これら  
の積分した吸収曲線より 2 種の line の分離の间隔を求める。

D. P. R. H と呼ぶ G. Gutowsky<sup>(3)</sup> 等の考察では spin density  
の各 proton 位置での差が chemical shift の差を生じるとし、  
次式の様に表示した。

$$\Delta H = H^* - H_0 = -2 (r_e / \gamma_p) \chi_m H_0 \quad (1)$$

これは考えている proton の hyper fine constant,  $r_e$   $\gamma_p$  はそれぞれ  
electron と proton の gyromagnetic ratios,  $\chi_m$  は molar  
susceptibility である。Barton<sup>(4)</sup> によれば hyper fine constant  
は  $a_{CH_3} = 6.26$  G,  $a_H = 1.97$  G でありこれを入れて  
ベンゼン proton と CH<sub>3</sub> proton の分離は次の様になる。

$$\Delta H_{CH_3-H} = 4.12 \times 10^3 \chi_m \quad (\text{at } 8000 \text{ G}) \quad (2)$$

$\chi_m$  に奥村の data (図 1) を使用して各温度に於いて分離の  
大きさを計算し、plot すれば図 4 の実線の様になる。

ここで hyper fine constant は温度によつて変化するとし、式(2)  
からわかる様に chemical shift は  $\chi_m$  に比例する。

実験値を同時に図 4 に示したが、転移温度が少し異なり  
除いてよく一致する。(温度の違いは測定誤差又は試料の違い  
と考へられた。) この事より hyper fine constant は溶液中と  
固体中では殆ど変わらないと考へられた。

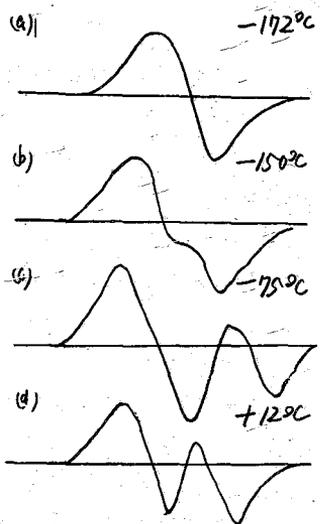


図 2. 微分曲線の温度変化

図 3. 元の吸収曲線

(5) の図 2 (d) より

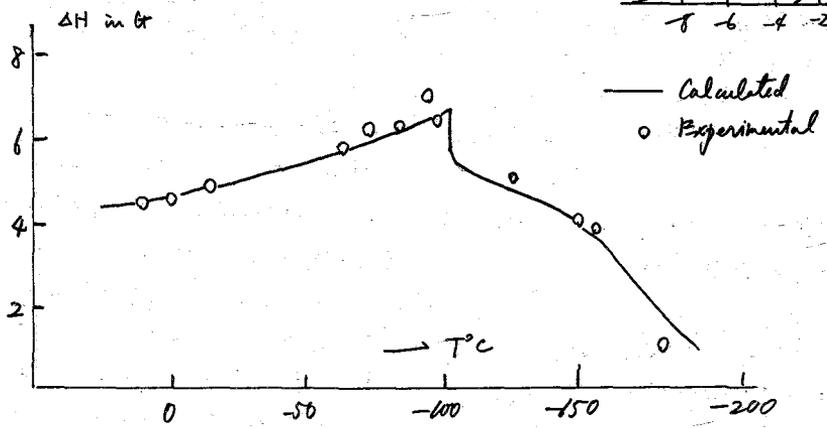
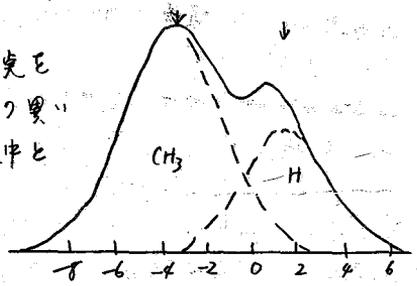


図 4. line splitting の温度変化

ニここでは2種のlineの分離のみを測定し、chemical shiftの絶対値については正確には測定出来なかつたが、傾向としてはhigh field側にshiftしたベンゼンリゾのprotonは温度変化に対して殆ど位置を変えず、主としてparamagnetic shiftを起す部分の温度変化をみる。この事から $\chi_m$ の温度変化には(1)位置のelectron spin densityが関与していると考えられる。

一方示差熱解析では転位直附近で100 cal/molの吸熱があり、才二次相転移に似た相相を示す。この転移のエントロピーは $\Delta S = 0.53 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で常磁性と反磁性転移と考えると場合の $\Delta S = 1.4 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に比べて小さい。

又転位直附近での誘電損失が観測され、結晶の対称性等から考へて誘電性転移の可能性も考えられる。

McConnell<sup>(1)</sup>等によれば転位直附近で結晶構造が多少変化すると予想され、彼のE.S.R.のデータを解析する上の仮定として、この時U.Bの2分子がdimerを形成してelectronic stateはsingletとみえ、excited triplet stateとの間隔はthermal energyのorder(約300E)でE.S.R.が観測されたのはこのtriplet excitationの結果であるとし、低温でのX-ray dataでは<sup>(2)</sup>余り大きい構造の変化は観測されておらず、現在ではdimer説が、かなり有力となつてゐる。

なおこの転位に際し、U.B陽ion及び $\text{ClO}_4^-$ がどの様子を役割を演ずるかには低温相での結晶構造解析、大きいsingle crystalを用いての誘電率、光学吸収、電気伝導等の測定を必要とするが、大きい結晶を得ることは困難である。

次に $H_0 = 2000 \text{ G}$ でspin-lattice relaxation timeを測定した。このfieldでは2種のlineは重なり合った1本のlineとして観測される。又普通のPowell-Watkins形オシレーターでは $\omega$  fieldが弱いため、かなり強い $\omega$  fieldのあるKnight型のオシレーターを使用し、saturationの方法で $T_1$ を求めた。line shapeはほぼLorentzianでexchange narrowすれば各componentの厚みであると考えられる。常温での $T_1$ は $T_2$ をline中から求めた値を用いて次の様になる。

$$\Delta H_{\frac{1}{2}} = 5.8 \text{ Gauss} \quad T_2 \geq 1 \times 10^{-5} \text{ sec}$$

$$T_1 \leq 2.1 \times 10^{-6} \text{ sec}$$

$T_1$ の温度変化は図5に示す。転位直附近に多少近づくと従い多少長くなるが、転位直では短く、低温相では較く長くなる。常温より転位直少し上までは常磁性ionを含む物質に通ずるdipole interaction又はhyper fine interactionを通じての緩和であり、このゆへに優勢の検討中である。又転位直前後及び以下の温度については更に精密なdataを得て検討する予定である。

文 献

- (1) K. Okumura, J. Phys. Soc Japan 18 (1963) 69
- (2) Turner and Albrecht: preprint
- (3) K. H. Haussler and J. W. Murrell, J. C. P. 27 (1957) 500
- (4) McConnell etc preprint
- (5) S. I. Weissman et al, J. Phys. Chem. 57 (1953) 502
- (6) K. H. Haussler Z. Naturforschung A 14 425 (1959) Naturwissenschaften 47 (1960) 251
- (7) J. R. Dalton, A. Carrington, and J. dos Santos-Reiga; Mol. Phys. 5 615 (1962)
- (8) H. S. Gutowsky et. al J. C. P. 25 (1958) 860  
M. E. Anderson, and G. E. Pake and T. R. Tuttle J. C. P. 33 (1960) 15+1
- (9) L. Michaelis and S. Granick; J. A. C S 65 (1923) 1927
- (10) 阪大 山田 和信

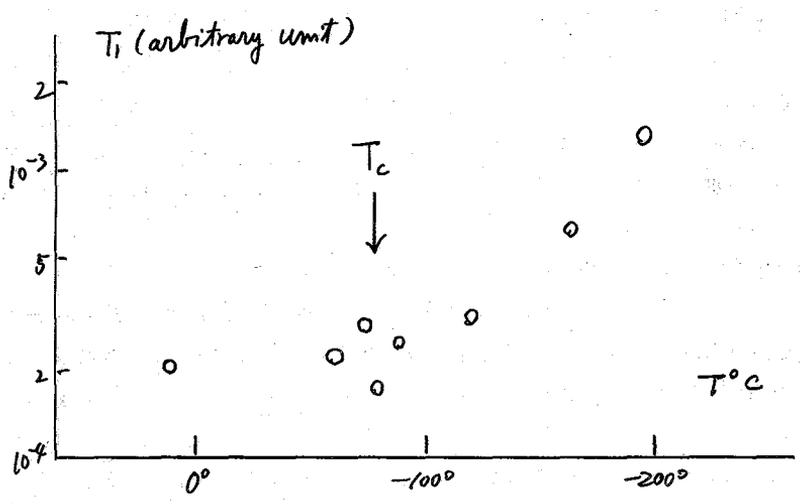


图 5 spin lattice relaxation time の 温度变化

B9 TlBr 単結晶の N.M.R.

神中大. 敬養 斎藤 祐四郎

§ Introduction TlBr は Tl, Br のどちらも line width は普通の dipolar interaction からくるものより相当大きく、これは双共振 double resonance の実験で indirect I-I coupling であることが証明された。(1) この indirect I-I coupling については covalency model (2), overlap model (3), (4) によって説明が試みられている。幸い最近になって TlBr 単結晶が市販される様になり、又 Tl (5) 及び Br (6) の  $\psi$  の wave function が得られるようになったので、今までの実験値より、一桁小さくしか理論的に推定出来なかったこの TlBr の indirect I-I coupling の origin を、単結晶を用いて更に詳しく調べてみるのが本研究の目的である。

§ Experimental TlBr は CsCl 型, lattice constant  $a_0 = 3.97 \text{ \AA}$  の結晶である。Tl 核及び Br 核の isotope abundance, 10K Gauss

における共鳴周波数  $\nu_0$  MHz, spin, は表 1 に示す通りである。Tl, Br の resonance line はどちらも Gaussian shape で、line width は  $\pm 5\%$  以内で角度変化はな(粉末試料と全く同じ値を示した。又 Tl<sup>205</sup> 又は Tl<sup>203</sup> に強い resonance rf field を加えて、Br の resonance を観測する実験(これを Br-Tl exp と

核種	abundance %	$\nu_0$ MHz	spin
Br <sup>79</sup>	50.57	10.70	3/2
Br <sup>81</sup>	49.43	11.53	3/2
Tl <sup>203</sup>	29.52	24.56	1/2
Tl <sup>205</sup>	70.48	24.80	1/2

表 1

をすることにする) で line width narrowing の Tl<sup>205</sup> 又は Tl<sup>203</sup> の Br 及び Tl の line width contribution を調べる実験も、粉末の場合と全く同じ結果を得た。実験値は表 2 に示してある。この実験結果から次の事が推定できる。

	$\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{single res.}}^{\text{exp}}$	$\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{double Res.}}^{\text{exp}}$	
Tl <sup>205</sup>	20.4	Br-Tl <sup>203</sup> exp.	Br-Tl <sup>205</sup> exp.
Br <sup>79,81</sup>	10.2	3.7	7.4

表 2

i) Br の line width は Tl<sup>205</sup>, Tl<sup>203</sup> との indirect I-I coupling のみによって決り、quadrupole broadening は考えなくてよい。即ち Br の 2nd moment 10.2 Gauss<sup>2</sup> のうち Tl<sup>205</sup> の 6.5 Gauss<sup>2</sup>, Tl<sup>203</sup> の 2.8 Gauss<sup>2</sup> の寄りでほぼ説明できる。

ii) この Tl-Br 間の coupling を用いて Tl<sup>205</sup> の line width の Br の寄りが  $\sim 12 \text{ Gauss}^2$  と推定(粉末試料) 8 Gauss<sup>2</sup> は Tl<sup>203</sup> との I-I coupling によると考えられる。

§ Theoretical

Löwdin の orthogonalized wave function を用いて overlap model による I-I coupling の計算は Shimizu (4) によって行われている。interaction hamiltonian

$$H = H_F + H_D \quad (1)$$

$$|d_F = \frac{16}{3} \pi \mu_B \hbar \left\{ \delta_H \sum_i \delta(r_i - r_H) (S_i \cdot I_H) + \delta_M \sum_i \delta(r_i - r_H) (S_i \cdot I_H) \right\} \quad (2)$$

$$|d_D = 2 \mu_B \hbar \left\{ \delta_H \sum_i \frac{1}{r_{iH}^3} \left\{ -(S_i \cdot I_H) + 3 r_{iH}^{-2} (S_i \cdot r_{iH})(r_{iH} \cdot I_H) \right\} + \delta_M \sum_i \frac{1}{r_{iM}^3} \left\{ -(S_i \cdot I_H) + 3 r_{iM}^{-2} (S_i \cdot r_{iM})(r_{iM} \cdot I_H) \right\} \right\} \quad (3)$$

を用いる。∴  $d_F$  は electron と nucleus との hyperfine interaction,  $d_D$  は dipolar interaction である。これから 2 次の摂動論で I-I coupling の項を拾い上げると次の式がえられる。

$$a I_M \cdot I_H + b \left\{ I_M \cdot I_H - 3 R_{MH}^{-2} (I_H \cdot R_{MH})(I_M \cdot R_{MH}) \right\} \quad (4)$$

$$a = \hbar^2 \mu_B^2 \delta_M \delta_H \frac{1}{\langle \Delta E \rangle} \left\{ \frac{256}{9} \pi^2 S_{HS,HS}^2 |\phi_{HS}^{(0)}|^2 |\phi_{HS}^{(0)}|^2 + \frac{124}{100} S_{MP,MP}^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{MP} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{MP} \right\} \quad (5)$$

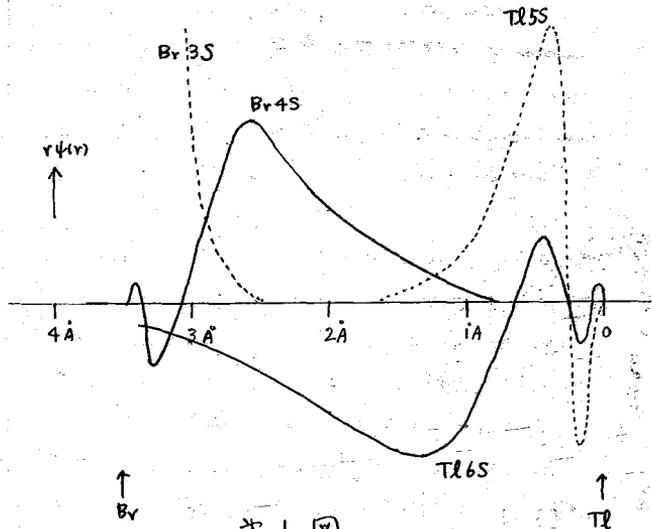
$$b = -\hbar^2 \mu_B^2 \delta_M \delta_H \frac{1}{\langle \Delta E \rangle} \left\{ \frac{64}{15} S_{HS,MP}^2 |\phi_{HS}^{(0)}|^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{MP} + \frac{64}{15} S_{HS,MP}^2 |\phi_{MS}^{(0)}|^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{MP} + \frac{64}{100} S_{MP,MP}^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{MP} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{MP} \right\} \quad (6)$$

(9)

$$S_{ij} = \int \phi_i(r) \phi_j(r) d\tau \quad (7)$$

これから interacting electron が共に s-function の時は exchange type, s と p との時は dipolar type, 両方共 p の時は exchange と dipolar の 2=1 の割合を含むからとこをわかる。

第1図は Tl, Br の wave function の軌道部分  $\psi(r)$  とした時、実際の Tl-Br の結晶の核間距離だけ入れて  $r\psi(r)$  を図示したものである。up の  $r\psi(r)$  は  $\psi(r)$  と大抵な5割分は一致するが、この図から判る様な Tl6s と Br4p とは 4s との overlap が一番大き、その他は極小である。又 Tl-Tl 間の核間距離は 3.97 Å であるから Tl6s-Tl6s の overlap も多少あるとこを判る。この overlap integral の計算は目下進行中である。Tl 及び Br の  $|\phi_c^{(0)}|^2$ ,  $\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_c$  の値は文献(5)及(6)から得られ



第1図

第3から Tl6s-Tl6s の overlap も多少あるとこを判る。この overlap integral の計算は目下進行中である。Tl 及び Br の  $|\phi_c^{(0)}|^2$ ,  $\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_c$  の値は文献(5)及(6)から得られ

これを表3に示した。この値を用いて TL-Br 間の I-I coupling は dipolar 型は小さく TL 6S と Br 4S の electron を通じた exchange 型のものが最も大きい。従って單結晶の line width の角度変化の主な原因として説明できる。又定量的には  $S_{TL6S, Br4S} \sim 0.1\%$ ,  $S_{TL6S, TL6S} \sim 0.7\%$  とおける。

Br <sup>+</sup>					
<del>4S</del>	E	$ \psi_{(0)} ^2$		E	$\langle \frac{1}{r^3} \rangle$
4S	-0.684	$2.30 \times 10^2$	4P	-0.137	$1.44 \times 10$
3S	-9.53	$2.59 \times 10^3$	3P	-0.14	$1.49 \times 10^2$
2S	-64.6	$1.63 \times 10^4$	2P	-58.2	$1.49 \times 10^3$
1S	-490	$1.67 \times 10^5$	3d	-2.88	$2.34 \times 10$

表3表, 単位は atomic unit

TL <sup>+</sup>	$ \psi_{(0)} ^2$
6S	$1.85 \times 10^2$
5S	$2.60 \times 10^3$
4S	$1.28 \times 10^4$
3S	$5.20 \times 10^4$
2S	$2.42 \times 10^5$
1S	$2.10 \times 10^6$
	$\langle \frac{1}{r^3} \rangle$
5P	$1.71 \times 10^2$

次に core electron の影響を考慮する。即ち overlapping electron と core electron と exchange interaction を polarize させ、その core electron を核の hyperfine field に作る affect を考慮する。Hamiltonian は (1) 式の exchange Hamiltonian

$$H_E = \sum J_{ij} (\frac{1}{2} + 2S_i \cdot S_j) \quad (8)$$

を用いて、Löwdin function と core 電子を含む全 electron を用いる。なお core と nearest neighbour ion との overlap は考慮しない。3次の摂動論を用いる。

$$\Delta E_3 = \sum_{i \neq m} \sum_{j \neq m} \frac{(m|H|j)(j|H|i)(i|H|m)}{(E_m - E_i)(E_m - E_j)} - \sum_{i \neq m} \frac{(m|H|j)(j|H|m)}{(E_m - E_i)^2} = \frac{(m|H^2|m)}{\Delta E_i \Delta E_j} \quad (9)$$

上の極限を近似を用いることは出来ない。今 metal ion は外殻電子と hyperfine coupling をし、halogen ion は外殻電子  $\psi_{H(0)}$  と metal ion と overlap し、その外殻電子  $\psi_{H(0)}$  は halogen の core の電子  $\psi_{H(1)}$  と exchange polarize し、その  $\psi_{H(1)}$  が halogen 核と hyperfine coupling する場合は考慮する。この exchange type の I-I coupling の大きさを  $a$  とする。

$$a = \frac{2}{3} \mu_B^2 \gamma_M \gamma_H \frac{1}{\langle \Delta E_i \rangle} \cdot \frac{256}{9} \pi^2 S_{MS, qH}^2 \phi_{H(0)}^2 \left\{ 3 \frac{J_{ij} \psi_{H(1)}^4}{\langle \Delta E_j \rangle} |\psi_{H(0)}|^2 \right\} \quad (10)$$

これを (9) 式の第一項目と比較すると (10) 式は  $\left\{ \right\}$  の部分 ~~より大きい~~  $|\psi_{H(0)}|^2$  と比較すればよい。Br の 4P が core nS を polarize させた場合、4S が core nS を polarize させた場合を計算してみると

右表の如くなり 4P 電子が core の S を polarize させたのは 49.4, 4S 電子が外の S を polarize させたのは総計 254 となり  $|\psi_{4S(0)}|^2 = 231$  と比較すると same order となり、考慮出来ること分かる。同様な結果が TL にも期待出来る。以下奇

i	j	$J_{ij}$	$\Delta E$	$ \psi_{(0)} ^2$	$3 \langle \psi_{(1)}^4 \rangle J_{ij}  \psi_{(0)} ^2$
4P	4S	0.0347	0.841	$2.31 \times 10^2$	28.56
"	3S	0.0150	9.69	$2.59 \times 10^3$	12.03
"	2S	0.00883	65.0	$1.63 \times 10^4$	6.66
"	1S	0.00210	490	$1.67 \times 10^5$	2.145
4S	3S	0.137	9.14	$2.59 \times 10^3$	116
"	2S	0.109	64.5	$1.63 \times 10^4$	82.8
"	1S	0.054	489	$1.67 \times 10^5$	25.2

算中である。この core effect は chemical shift によるものである。

この外、TlCl も単結晶を得ることができ、併せてこのことも報告した。TlCl の Tl-Tl 間距離は TlBr に近いよりも距離が近いこともわかる。Tl-Tl 間の I-I coupling は小さい。この意味がある。

References.

- 1) Y. Saito : J. Phys. Soc. Japan 13 ('58) 72
- 2) Yosida and Moriya : *ibid* 11 ('56) 33
- 3) Kondo and Yamashita : J. phys. chem. solid 10 ('54) 245
- 4) Shimizu : J. phy. Soc. Japan 16 ('61) 1264
- 5) Douglas, Hartree, Runciman : Proc. Cambridge Phil. Soc. 51 ('55) 486
- 6) Watson and Freeman : Phys. Rev. 124 1117 ('62)

B10 コバルトアンミン錯塩類の広巾スペクトル

〔理研〕 〇林 昭一, 大内徹也

コバルトヘキサアンミン錯塩,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$  の陽子共鳴線の幅は室温において 7 gauss, 常温において 2 gauss 程度の値をとり, 中間温度領域においてはその線形は著しく変化することが見出され, この結果は Co-N 軸に対する  $\text{NH}_3$  の回転および錯イオンの回転をモデルとして説明された<sup>1)</sup>. その際,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  についてさらに広い温度領域にわたる線幅の測定が行われ,  $\text{NH}_3$  の回転は水素温度付近でもなほとまらず, この温度近き境にして, それ以下では  $\text{NH}_3$  の回転にもとづく 9.8 gauss の線中が観測され, それ以上の温度領域では分子またはイオンの回転のために *narrowing* がおこり, 室温において 3 gauss 程度にまで線幅が減少することから示された<sup>2)</sup>. 本報において著者は,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Br}_2$  の NMR 広巾スペクトルの温度変化を測定し, 置換基の分子運動への寄与などについて検討することとした. 臭素塩を用いたのは, 中間温度領域における二次能率  $\langle \Delta H^2 \rangle$  の温度依存性が小さいであろうことが, Murray ら<sup>3)</sup> の結果から推測されたからである.

装置は日本電子の JNS-B 型分光計を使用した. ラジオ周波磁場,  $H_1$  は SN 比の許す範囲で最小とし, 磁場の掃引速度はサイドバンド法により校正した. 試料容積は 1 ~ 2 cc ぞ, 外径 10 mm のガラス管に封入して実験に供した.

Fig. 1 に  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Br}_2$  の室温における微分共鳴線の半分を示す.  $\text{X} = \text{NH}_3$  の場合には線中  $\Delta H = 2.0 \text{ gauss}$  でこの値は Murray らの結果,  $\Delta H = 2.5 \text{ gauss}$  とほぼ一致している.  $\text{X} = \text{NCS}$  の場合には  $\Delta H$  は 2.2 gauss で, これは  $\text{X} = \text{NH}_3$  の場合とほぼ一致しているが共鳴線の末端はいくぶんひろがりをもつ.  $\text{X} = \text{I}$  の場合は共鳴線は  $\Delta H = 2 \text{ gauss}$  の narrow line と  $\Delta H \cong 6 \text{ gauss}$  の wide line との重なったものとみることができ. 従って 2 つの結晶構造ないしは分子回転がこれに対応して推定される.  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_2$  の場合にほぼ同じ線形を示し, いずれも, 6 gauss 辺のピークと 9 gauss 辺のピークとからなり, 低温における  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$  の線形と類似して

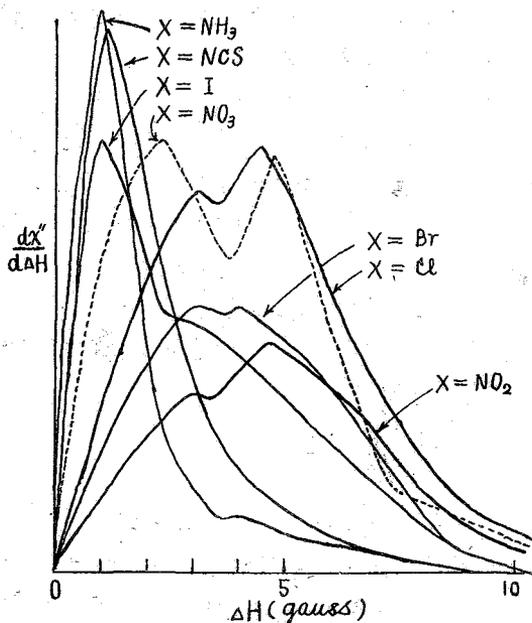


Fig. 1 室温における微分共鳴線

いる。  $X = NO_3$  の場合は以上に比べると特異で、4.5 gauss の narrow line と 9 gauss 位の wide line とが鋭く分離して観測される。  $X = NCS$  および  $I$  の場合には Fig 2 に示した低温での線形は室温でのそれと、いずれも著しく異なり、また線幅も著しく広くなる。これに対して、 $X = NO_3$ ,  $Br$ ,  $Cl$  および  $NO_2$  の場合には温度変化に伴う線形の変化はきわめてわずかである。これらの化合物の結晶構造は  $[Co(NH_3)_5X]Cl_2$  について報告があるのみであるから<sup>3)</sup>  $NH_3$  プロトンとほかの核との双極子相互作用による線中のひろがり計算することはできないが、温度変化

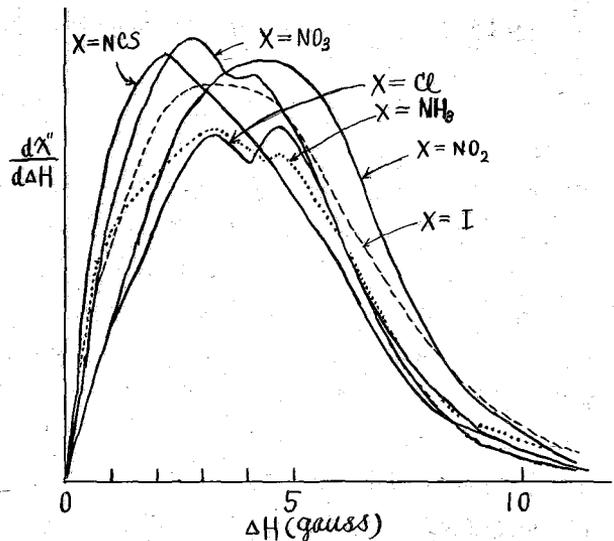


Fig. 2. 低温における微分共鳴線

に伴って生じる線幅の変化は分子運動に対応するものと考えられる。従って、コバルトペンタアミノ錯塩、 $[Co(NH_3)_5X]Br_2$  においては、 $X = Br, Cl, NO_2$  の場合、分子回転は  $NCS, I$  の場合より著しく抑制されていると考えられるであろう。しかも、置換基の分子回転への寄与は、 $X = I, Br$  および  $Cl$  の場合の比較からわかるように、その順序は置換基の大きさの順に従わないので、結晶場内では分子間力の差異によるものであろうことが推定される。

また、室温 (Fig 1) および低温 (Fig 2) における  $NO_3, Br, Cl$  および  $NO_2$  の共鳴線にみられる 9 gauss 位のピークは、Murray らの報告では論議されていなかった  $NH_3$  のものでもわずかに認められ、前記の結果および考察より分子回転はかなり抑制されているものと考えられるので、Kim<sup>2)</sup> の指摘した  $NH_3$  の回転または錯イオン内では分子の一軸回転の線幅に対応するものと推定される。

おわりに、有益な御助言をいただいた東京大学教授藤原鎮男博士、理化学研究所主任研究員岩柳茂夫博士および貴重な試料を御恵与下された東京大学理学部化学教室の伊藤静子氏に深謝する。

1) G. R. Murray, J. R., J. S. Waugh, J. Chem. Phys., 29, 207 (1958).

2) P. H. Kim, J. Phys. Soc. Japan, 15, 445 (1960).

3) C. D. West, Z. Krist., 91, 181 (1935).

## B11 プロトン磁気共鳴による金属水酸化物の構造解析 (招待講演)

阪大産研 桐山秀子

NMRの方法を用いて水素原子の位置をきめるには単結晶の使用が望ましいが、物質によっては、必ずしも実現可能ではない。筆者らは、実用的な見地から粉末試料を用いてどの程度までプロトンに関する構造解析を行いうるが、次の二種の金属水酸化物に適用して検討した。一つは天然産鉱物の明ばん石と合成ヒドロキシ硫酸アルミニウム、他はハイドロガーネットである。これらはいずれも多く同形系列をもつ代表的な構造型であるので、この格子の安定性を論ずることは価値がある。

1. 明ばん石  $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ 

この結晶構造は Hendricks によって解析された。空間群は  $C_{3v}^5-R3m$ 、単位格子の大きさは  $a_0=6.97 \text{ \AA}$ ,  $c_0=17.38 \text{ \AA}$ ,  $Z=3$  である。 $Al^{3+}$  は4つの  $OH^-$  と2つの  $SO_4^{2-}$  の酸素原子に八面体型にかこまれ、各八面体は他の4個の八面体および2個の  $SO_4$  四面体と頂点を共有する。この格子の中には、 $2.49 \text{ \AA}$  という短い  $O \cdots O$  の接近が見られ、水素原子の位置をきめる有力な手がかりとなる。

プロトン磁気共鳴吸収は7 Mc の Watkins 型スペクトロメーターを用いて測定した。液体窒素温度における吸収線は微細構造をもたないが、中心部はやや平らかで、 $2\Delta H_2 / \Delta H_{msl}$  は0.72となりガウス曲線からかなりずれている。線巾と二次モーメントは室温にいたるまでわずかに減少するにすぎない。すなわちこれらの測定値はプロトン系が

明ばん石	17 °C	-170 °C
$\Delta H_{msl}$ , gauss	$7.4 \pm 0.2$	$7.6 \pm 0.1$
$\langle \Delta H_2^2 \rangle$ , gauss <sup>2</sup>	$6.7 \pm 0.3$	$7.4 \pm 0.2$

$H_2O$  や  $H_3O$  としてでなく  $OH$  の形で存在し、しかもその  $OH$  プロトンの相互作用がかなり強いことを示す。

H原子は、すべて等価であり、 $C_{3v}^5$  の空間群の9(b) position をしめ  $(x, \bar{x}, z)$  の座標をもつ。したがって、きめるべきH原子のパラメーターは  $x$ ,  $z$  の2個である。重い原子の配列を考慮し最も可能なプロトンの存在場所として、 $2.49 \text{ \AA}$  の  $O \cdots O$  線の上にH原子を置く。このモデルは、第1図に示したように、8個のO原子によって囲まれたあきまにプロトンが6個集り、ほぼ実測の二次モーメントの値を説明しうる。そこで  $r_{O-H}$  と  $\angle OH-O$  (水素結合の非直線性を示す尺度) をパラメーターとして、二次モーメントを計算し、第2図に実測値(斜線部分)と比較した。図中のAおよびB点は

	$r_{O-H}(\text{Å})$	$\angle OH-O$	$r_{H-H}(\text{Å})$	$r_{H-H'}(\text{Å})$
A	0.99	180°	2.30	2.67
B	1.07	175°	2.26	2.88

に対応する代表的な2点である。 $r_{H-H}$  と  $r_{H-O}$  は6H集団内の最短および次に短い原子間距離を示し、この二つの距離が二次モーメントの大きさを支配する。H原子のファン・デル・ワールズ半径が約1.2 Åであることを考慮すると、非直線性を10°以上にとることは妥当でない。AからBにいたる範囲内のどの点を選ぶべきかの任意性は残るが、吸収線の形はA点に近い幾何学的配置を支持するように思える。これらの点に相当するプロトンの座標は次のようになる。

A :  $x=0.2230$  ,  $z=0.0998$

B :  $x=0.2250$  ,  $z=0.0930$

赤外吸収線は  $3500\text{ cm}^{-1}$  に鋭い1本の線

としてあらわれ、6 μ 近辺に吸収はない。

この波数は短い水素結合をもつ  $\alpha\text{-AlOOH}$

の  $2874\text{ cm}^{-1}$  にくらべて著しい相違を示し、

むしろ水素結合をもたない  $\text{NaOH}$  や  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に近い。第1図に示した如く、硫酸イオンの

O原子1個は、3個のOHと三つ脱水素結合をつくることになる。このため、本当りの

結合の強さは単にO...Oの距離から予想される値より、はるかに弱められるにちがいない。

OH...Oが2.49 Åである

にもかかわらず、 $r_{O-H}$  が

0.99 Åに、 $\nu_{OH}$  は  $3500\text{ cm}^{-1}$

にしか過ぎないという実験

事実はこの見解を支持する。

2. 合成ヒドロキシ硫酸

アルミニウム

塩基性塩化アルミニウム

に特定の条件のもとに芒硝

を加えて得られる結晶性試

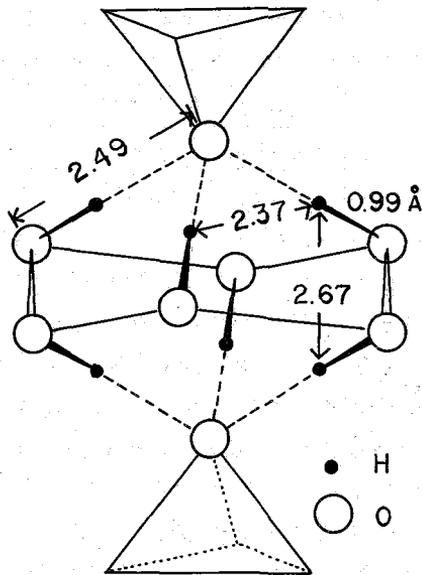
料は化学分析の結果、

$\text{Al}_2(\text{OH})_5(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の組

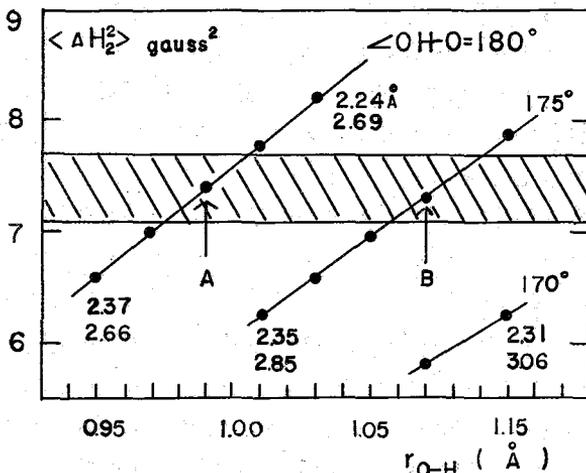
成式が想定された。この物質は加熱すると  $400^\circ\text{C}$  までに  $3\text{H}_2\text{O}$  を失うが、脱水しても結

晶構造は変わらない。  $400^\circ\text{C}$  で乾燥した試料は  $500^\circ\text{C}$  まで安定に存在し、その結晶構造は

明ばん石と同形であることがわかった。したがって、この五水和物および二水和物にお



第1図 明ばん石のプロトンの位置



第2図 明ばん石のプロトン座標と二次モーメント

# B11

けるプロトンの配列は明ばん石にもとずいて考えられる。

400° 乾燥試料の吸収線は明ばん石に極めてよく似ており、液体窒素温度から室温にいたるまでの変化も小さい。しかし吸収線の形は明ばん石よりもガウス型に近い。

400° 乾燥試料	17°C	-170°C
$\Delta H_{msl}$ , gauss	7.1 ± 0.4	7.4 ± 0.4
$\langle \Delta H_2^2 \rangle$ , gauss <sup>2</sup>	5.8 ± 0.4	8.6 ± 0.9

400° 乾燥試料が、果して (I)  $Al_3(OH)_5(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  か (II)  $(H_3O)Al_3(SO_4)_2(OH)$  の形式をとるかは吸収線の形から判定しうる。しかし、(I) と (II) 式から予想される吸収線の形は実測曲線に一致しない。この試料のプロトン系も  $H_2O$  や  $H_3O$  でなく  $OH$  の形で存在する。9個のH原子のうち、6個は明ばん石と同じく6Hの集団をつくり残り3個のHはKと置換した3(a) positionにあるO原子の周辺にあると考えられる。このO原子は6O(2.80Å)と6OH(2.85Å)の計12個の酸素によって取囲まれている。可能なモデルについて二次モーメントを計算し、実測値と合致させることによって、400° 乾燥試料は二水和物でなく(III)  $(OH)(HSO_4)_2 \cdot Al_3(OH)_6$  によって示されるものであると結論した。

吸着水を除くために100°で乾燥した試料の吸収線の $\Delta H_{msl}$ と $\langle \Delta H_2^2 \rangle$ の値およびその温度変化からおきらかに $3H_2O$ の存在をみとめた。しかもこの水分子は、室温以下ですでに *motional narrowing* を起し、結晶格子をこわすことなく脱水する。

### 3. ハイドロガーネット

$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  は *grossular*  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$  によって代表されるいわゆるガーネット構造をもつ。この型の構造はくわしく解析され、 $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ ,  $Si^{4+} \rightarrow 4H$  の同形置換が許される。結晶化学の見地よりすれば、ハイドロガーネットの水素原子は上に記した水分子の形でなく  $OH$  の形で格子形成に関与すると予想され、 $Si^{4+}$  に置換した  $4H^+$  の空間的配列が問題となる。ハイドロガーネットは天然に産しないので合成し、NMR法にてプロトンの位置をきめることを試みた。

液体窒素温度における吸収線の形はガウス曲線からかなりずれ、線中および二次モーメントの値は大きい。

ハイドロガーネット	10.5°C	-170°C
$\Delta H_{msl}$ , gauss	14.3	14.4
$\langle \Delta H_2^2 \rangle$ , gauss <sup>2</sup>	17.6	18.5

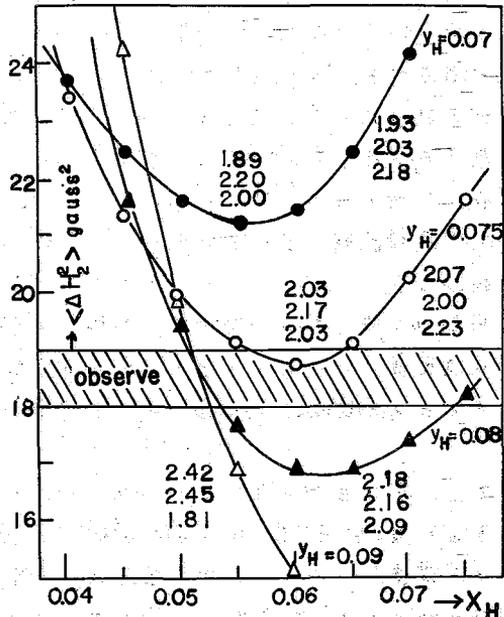
$H_2O$  分子の形で存在しないことを確認するため、加熱減量と赤外吸収を測定した。280°Cにて脱水が始まり350°Cまでに  $4H_2O$  に相当する減量をみとめた。また、 $3660\text{ cm}^{-1}$  に鋭い線と3500  $\text{cm}^{-1}$  に肩をもつ赤外吸収が観察されたが、 $1600\text{ cm}^{-1}$  に吸収はない。

以上の実験から、ハイドロガーネットのH原子は  $OH$  の形で、しかも互に密に近接し

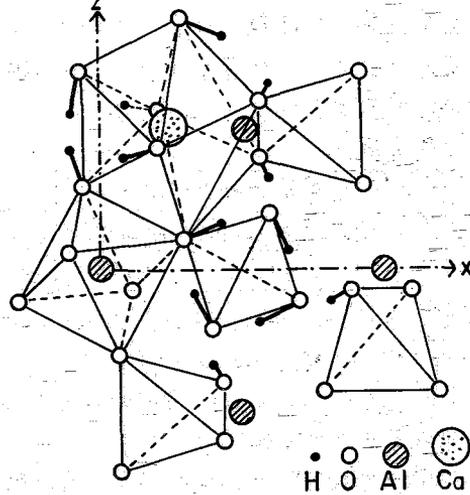
ていることがわかった。二次モーメントの計算は既知の結晶構造にもとづき、格子定数はデフラクトメーターにて測定した次の値を用いた。:-170°C  $a_0 = 12.536 \text{ \AA}$ , 24.3°C  $a_0 = 12.566 \text{ \AA}$ 。Al は 60 (八面体型) に, Ca は 80 (六面体が歪んだ八配位) に囲まれる。Al-O の延長線上に  $r_{O-H} = 0.96 \text{ \AA}$  の位置に H 原子をかりて二次モーメントを計算すると,  $19.1 \text{ gauss}^2$  とかなり実測値に近い。しかし, 最近接プロトン間の距離は  $1.83 \text{ \AA}$  とかなり短かすぎる。単位格子内の H 原子はすべて等価であり, 空間群  $O_h^2 - Ia3d$  の 96 (h) position をしり, (x, y, z) の座標をもつ。粉末試料の二次モーメントから, この x, y, z パラメーターを独立に決定することはできなから, H 原子の可能な位置の範囲を示すことはできる。座標パラメーターと  $\langle \Delta H^2 \rangle$  の函数関係を計算

によっておめ, オ3図に示へた。==では,  $r_{O-H}$  を  $0.96 \text{ \AA}$  に固定してある。実測値に適合し, しかも  $r_{H-H}$  を少くとも  $2 \text{ \AA}$  以上にとると, プロトンの位置はかなり制限される。最も望ましい位置として次の座標をえた。  $x = 0.065$ ,  $y = 0.0742$ ,  $z = 0.713$ 。この H 原子は Al-O 線から約  $12^\circ$  ずれてをり, Si に置換した 4H の配位はオ4図のようになる。各 H 原子は同じ四面体に属する 3H の他に隣る四面体に属する 1H が加わり, 計 4 個のプロトンを nearest neighbors にもつ。

いずれも  $2.1 \sim 2.2 \text{ \AA}$  の距離にあるので, 吸収線の中は極めて大きい。Si を 4H に置換すると格子定数が  $11.87$  から  $12.56 \text{ \AA}$  に増加するが, 構造から理解できる。事実, O-H 結合は酸素原子のつくる四面体から  $20^\circ$  外側にはみだし, また, Ca をとりまく 80 多面体からみても, すべて外側に配列している。以上のべた物値も, いずれも到底大きい単結晶をつくることが困難であるが, 粉末を用いても相当の知見がえられたことは, これらの構造が簡単でありよめるべき座標パラメーターの数が少ないことに幸いしている。



第3図 座標値と二次モーメント



第4図 ハドロゲネットの結晶構造

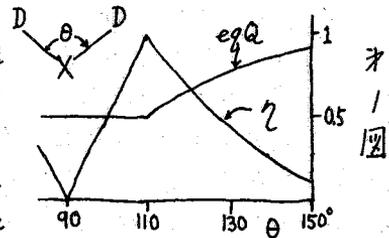
B12 結晶の重水素核共鳴の測定

東大物性研 千葉雄考

Proton resonance (PMR) の line shape, second moment,  $T_1$  等の測定により結晶内の水素に關した構造や分子内運動の研究が広く行はれてゐるが、H の代りに D を用いると quadrupole moment をもつ為には更に新しい知見がえられる。即ち結晶内の異なる D は quadrupole splitting の為には別々に観測され個々の D の  $eqQ$  が求められるからである。Deuteron magnetic resonance (DMR) により得られる情報は大別して、1) 結晶内の水素の運動(交換), 2)  $eqQ$  の大きさと結合の性質, 3) field gradient (f.g.) tensor の方向と結晶構造(結合の方向) の3つとなる。現在までに発表された DMR の結果と吾々の測定と合せて表1を示す。

1) 運動に關する問題 水素を含んだ基は一般に熱運動の環中が小さく有り得るから分子内回転や交換等を起す例が多い。

i).  $D_2X$  型の場合 結晶水はこの例で初に Ketudat 等が  $Li_2SO_4 \cdot D_2O$  で常温で2つのD間の違い交換があることを見出した。一般に個々のDのf.g.は結合方向に100%軸対称と成るから  $D_2X$  の二つのD間には交換がある時平均としてDの見るf.g.は表1図に示したようになる。即ち結合角が四面体角近くでは  $eqQ$  は元の半、 $\gamma$  は1に近づく。同時に主軸方向も変化する。二つの結晶水について測定した結果は表1にみるように何れも高温でこのよき交換が起つてゐることかわかる。この場合高温では二つのDの平均、低温では各々のDに相当したスペクトルがみられるが中間の温度では broadening を起して観測出来ない。これは交換の速さと個々のDのスペクトルの周波数差が同一 order になる為で、液体のNMRでよく行はれてゐると同様に line shape の温度変化より交換の速度更に運動の potential の山の高さを求めることが出来る。即ち二つのDの静止してゐる時のスペクトルの周波数を  $\nu_1, \nu_2$  とすれば  $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$  として交換速度  $V_{ex}$  と broadening を起す量との観測される line 中の  $\delta$  は dipole 中を無視すると、



低温側では  $\delta = V_{ex}$ , 高温側では  $\delta = \frac{1}{2} \nu^2 (\Delta\nu)^2 / V_{ex}$  とする。又 potential の山の高さ  $\Delta E$  は  $V_{ex} = \nu_0 \exp(-\Delta E/RT)$  で表されることを考へる。

この測定の場合、結晶の向きをかへることで  $\Delta\nu$  をいろいろにかえられるから都合がよい。実際には液体の場合と異り dipole 中で成る line 中 (層 structure をもつ) があり、又 SN 比があまりよく出来ぬので適当に近似を用いるが、このようにして求めた  $\Delta E$  の値(表1)は概ね他の方法 (PMR の  $T_1$ ) で求められた結晶水についてこの値と一致し、又同一体同程度の値 ( $10^{12} \sim 10^{13}$ ) となることから考へてかなり正確と思はれる。又この方法によれば結晶内に2つ以上の異なる種類の結晶水がある場合にも別々に求められる。  $\Delta E$  の値は物理的には結晶水の作る水素結合を切るに要するエネルギーとみられる。存はこの運動は PMR の line shape には変化を生じない。対称軸の周りの自由回転ならば  $\gamma \sim 0$  となるはずで、このよき運動の形式により著しく  $\gamma$  が変ることば DMR の特徴である。更に random を激

表

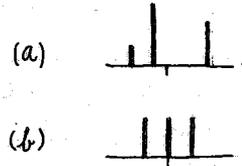
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$	egQ: $237 \pm 10$ kc $123 \pm 3$ kc	$\gamma: 0.14 \pm 0.04$ ( $-125^\circ\text{C}$ ) $0.80 \pm 0.02$ (常温)	常温で $\text{D}_2\text{O}$ の flip がある. f.g. 方向. Ketudat, Pound, J.C.P. <u>26</u> 708 (1957)
$\text{KD}_2\text{PO}_4$	egQ: $119$ kc	$\gamma: 0.049$ (常温)	
$\text{K}_2\text{D}_2\text{PO}_4$	$\text{T}_1$ の角度変化	相転移	Bjorkhem, Uehling, Phys. Rev. <u>114</u> 951 (1959)
$\text{D}_2\text{O}$ in zeolite	D の高温に於ける diffusion (Pulse法)		Schmidt, Uehling, P.R. <u>126</u> 447 (1962)
Ammonium salts	Double quantum transition		Ayant, et al., Compt. rend. <u>252</u> 550 (1961)
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	egQ: $243$ kc $121$ kc	$\gamma: 0.074$ ( $-130^\circ\text{C}$ ) $0.976$ ( $20^\circ\text{C}$ )	Chiba, J.C.P. <u>36</u> 1122 (1962) Chiba, J.C.P. <u>39</u> 947 (1963)
$(\text{COOD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	$\text{D}_2\text{O}$ : egQ: $219$ kc } $230$ kc }	$\gamma: 0.16$ } $0.06$ } ( $-70^\circ\text{C}$ )	千葉 (未発表)
Carboxyl D:	egQ: $139$ kc	$\gamma: 0.93$ ( $67^\circ\text{C}$ )	
$\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$	Ammonium の D: egQ: $3.4$ kc $6.0$ kc	$\gamma: 0$ (常温) $0.89$ ( $-40^\circ\text{C}$ ) (antiferroelectric phase)	"
$\text{KDCO}_3$	egQ: $154$ kc	$\gamma: 0.21$ (常温)	"
$\text{Ni}(\text{OD})_2\text{SiF}_6$	egQ: $119$ kc	$\gamma: 0.95$ (常温)	"
$\text{K}_2\text{D-maleate}$	egQ: $\sim 55$ kc ( $\gamma \sim 0$ )		"
$\text{OC}(\text{ND}_2)_2$	常温に於て D の交換なし.		"
$\text{CD}_4, \text{CHD}_3$	$\text{T}_1, \text{T}_2$ 温度変化. (Pulse法)		de Wit, Bloom, Bull. Am. Phys. Soc. II, <u>8</u> 467 (1963)

Microwave 等により自由分子について求めらるる D の egQ

HD	227	$\text{D}_2\text{O}$	305	$\text{C}_2\text{D}_2$	198
$\text{D}_2$	224.99	LiD	$30 \pm 3$		
DCN	$290 \pm 120$	DF	$340 \pm 40$		
DC:CCl	$175 \pm 20$	DBr	128		
$\text{ND}_3$	$200 \pm 20$	DI	112		

い運動が起れば  $D_4X$  型の場合と同様に *quadrupole splitting* はなくなる。尿素については常温では  $D$  の交換のないことが DMR より明かとなった。

Dipole interaction による *line structure*.  $D_2O$  の場合等で近くに能率の大きな核のない時ははつきりした 2 spin の dipole interaction による structure が見られる。この場合交換がある時は 2 つの  $D$  を見る  $f, g$  が等しい為には 2 回 (a) のように非対称となるがそうでない時は (b) のように等しい 2 つの核となる。(a) の型は常温に於ける結晶水に見られる (b) は尿素に於て見られる。



才 2 図

Pure quadrupole resonance に於けると同様に *splitting frequency* の温度変化を *torsional oscillation* の環中の変化によると考えると振動数の推定をすることが出来る。この場合慣性能率の小さなこと加振中を大きくしているので温度変化は比較的大きい。

ii)  $D_3X$  型の場合。この時は自由回転の場合も *hindered rotation* の場合も共に対称軸方向に  $\sim 0$  なる  $f, g$  を与える。 $D_3X$  型であるか  $D_2X+D$  型であるか (例えば結晶水が *oxonium* 型に変わっているか、或は *amino* 基が *ammonium* 型に変わっているか) の判定には DMR が有効である。酢酸ニ水比物の場合には *oxonium* でないこと既に X 線等で結論されているか DMR から明にこの事わかる。

iii)  $D_4X$  型の場合。  $ND_4^+$ ,  $CD_4$  等の場合で交換が速いときは自由回転でなくても四面体配置の為に  $f, g$  は 0 となる。実際には結晶場により四面体の対称よりずれている場合には  $egQ$  が残る (数ヶ程度)。  $ND_4^+$  塩についてよくみられる。これから  $NH_4^+$  ion の対称性や歪についてある程度の知識がえられる。

この他運動に関するものでは Schmidt 等の  $KD_2PO_4$  の  $D$  の移動の観測がある。これはこの運動の frequency が小さいので *steady state* では観測出来ないがやはり  $D$  の *quadrupole splitting* を利用して *pulse* 法で成功している。

2)  $egQ$  の大きさ と結合の性質 未だ系統的な測定結果が少い為には個々の  $egQ$  の大きさについて理論的予測などの程度可能か、或は逆に  $egQ$  の大きさ、 $f, g$  の方向から  $D$  と周りの原子との間にある *interaction* についての程度の推測が出来るかには明でない。ハロゲン等の  $egQ$  と著しく異なる又は、 $f, g$  が  $D$  の電子によるよりも結合している相手の核電荷と電子の核かりに大きく依存することである。波動函数から  $f, g$  を計算することは  $D_2O$  等について Bersohn (J.C.P. 32 85 (1960)) が、又  $LiD, DF$  について Kolker 等 (J.C.P. 36 960 (1962)) が行っているが最近  $f, g$  と *force constant* の関係を Salem (J.C.P. 38 1227 (1963)) 等が考察している。即ち  $D-X$  結合の *force constant*  $k$  と  $f, g$  との関係は、

$k = \frac{2}{3} + \frac{2}{3} \rho(D) - \int \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{z}{r^3} dz$  とする。こゝに  $\rho(D)$  は  $D$  に於ける電子密度、 $\rho$  は  $D$  より  $r(x, y, z)$  の距離にある電荷、 $X$  は  $D-X$  間隔である。これに関連して  $O-D \cdots O$  の水素結合を含む系について今までに測定された例を比較すると、 $egQ$  の大きさと  $O \cdots O$  距離の関係は才 3 図に示すようになる。同時に  $\nu_{OH}^+$  をこの振動の *force constant* の目安として plot すると  $egQ$  と  $\nu_{OH}^+$  が parallel な変化をしていることは興味がある。但し  $O \cdots O$  距

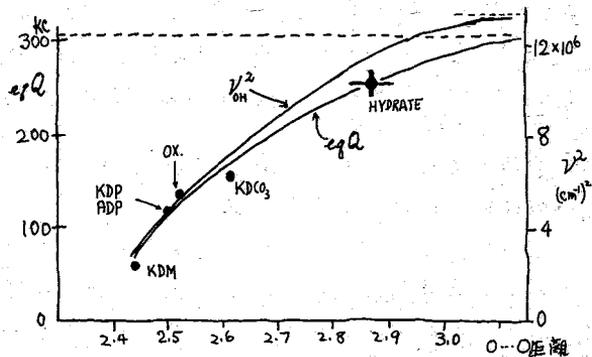
ヤ3四

離と振動数はHに対するものでD置換体については多少異ると見なされる。

現在までの例では類似の化合物についての $\epsilon g_Q$ は略同程度となり例之は結晶の似た $KD_2PO_4$ と $ND_4D_2PO_4$ では殆ど全く一致し、又 $Ni(OH_2)_6^{++}$ のような強く配位した水の場合も他の比較的弱い配位のものとは殆ど変わらない。

なほイオン結晶に於る電荷の通導f.g.への寄与を ammonium 塩についての point charge 近似で計算すると非常に小さく、又 Sternheimer 効果もDの場合は寧ろ shielding に依り一般の結晶では外部電荷の通導の影響は無視してよいと思はれる。

3). f.g. テンソルの方向と結晶構造、一般に最大の f.g. の方向と結晶内の結合の方向は略一致する。こゝが実験の例より云える。更に他の2つの主軸方向は主にD-X-YのYの配置によって影響される。例之は $D_2O$ では5番目の主軸方向は $D_2O$ 面に垂直となる。f.g.の方向は又結晶の対称性についての check となる場合が多い。例之は Ammonium 塩での $NH_4^+$  group の対称性が果して結晶の対称性から導かされるものであるか如何なる。



測定法の概要 DはI=1である為には center line がないから測定には単結晶を要する。特に $\epsilon g_Q$ が小さい時は band 中が狭くなるので粉末でも充分な signal が得られる場合がある。(ND<sub>4</sub>塩等) 種々の方向に置いた結晶のNMRの splitting の測定と光学的に結晶軸方向を決定することを組合せて f.g. テンソルを決定する。一般に結晶内での f.g. テンソルの主軸方向は分つていないから独立な2つの結晶の設置についての測定を必要とする。結晶の対称性、2回転軸や3回転軸のある場合は之を利用して簡単にすることを出来る。

最後にDMRの問題点をあげると、1). 結晶の作製が困難であること、大体6-7ミリ立方以上の結晶が必要となる。2). Line 中では一般に小さくその感度は比較的よい場合も中には broadening により観測が出来ない。この為多くの有機化合物が測定出来なくなる。これを避けるには分子内のHを全部D置換するか、強い共鳴磁場をHにかけて dipole interaction を decouple することが考へられるが何れの場合も困難がある。3). 水素結合系特に強い水素結合ではHとDで結合の強さ、距離等がかなりちがってくる場合もあると考へられる。DMRで得られるものはD置換体についての性質であることを注意を要する。

## B13 NMRによる氷の研究 (招待講演)

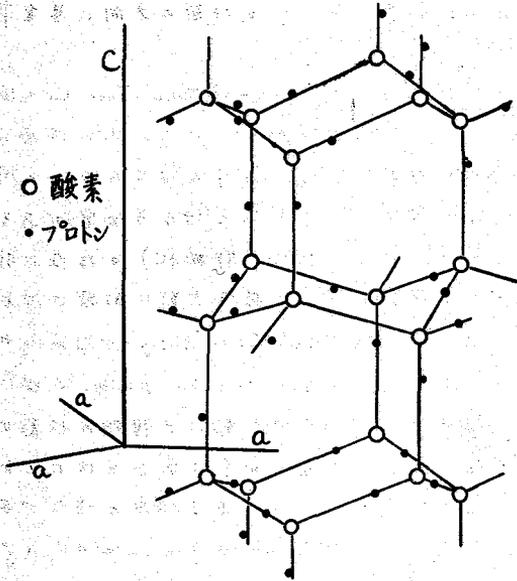
東大物性研 久米 潔

## § まえがき

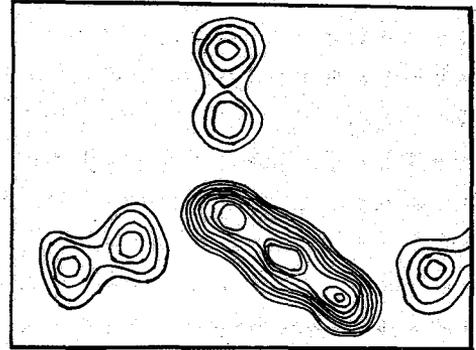
氷は普通の条件下で六方晶系に結晶し、(第1図) 酸素原子は他の4箇の酸素原子によって四面体的に囲まれるような配置をとっている。protonの方は二つの酸素を結ぶ線上一つずつ存在するが、その中央ではなくいずれかの酸素に近い位置にあり、結晶全体としてみると気体状態での水分子の形が近似的に保存されたままで、お互いに水素結合で結び合わされたような構造になっている。このprotonの配置に関連して古来興味ある現象が知られてきた。まず比熱の測定から低温で *residual entropy* が観測されたが、これは氷の結晶中では水分子の配列の仕方は一義的ではなく、実は同じエネルギーを持った多数の配列の仕方があるとして説明された。また、大きな誘電分散が観測され、これは水分子が結晶中で向きを変えるためであると考えられた。更に、氷での電気伝導の *carrier* は proton ではないかとの推測も行なわれてきたのである。最近になって実験方法の進歩と相まって、このようなprotonの配列ないし動きについては更に検討が行なわれるようになってきた。中性子回折による研究は上述のようなprotonの配置の仕方と、*consistent* な結果を与えた。(第2図) また、protonの動きを探るために純粋な試料のみでなく、微量の不純物を添加して微量の欠陥を格子中に作った試料でも誘電現象ないし伝導現象が *systematic* に調べられるようになってきた。これはこのような微量欠陥を媒介してのみ上述のような水分子の配向およびprotonの移動は可能だと考えられたからである。proton共鳴法は純粋にprotonのみを対照として取り出すことが可能で、しかも回折法などとは対照的に極く近距離の相互作用だけが関係するという特徴を持っているので、氷の中のprotonの問題を調べるのに重要な方法であると考えられ、すでに二三人達によっても試みられた。<sup>(1)(2)(3)</sup> しかし、特に低温では $T_1$ が非常に長くなるという実験的困難のため、有用な *information* を与えるまでには至らなかった。われわれは、 $T_1$ が長い場合の測定法に検討を加え、しかも注意深く測定を繰り返すことにより実験を行ない、protonの配置及び動きについて、新しい種類の *information* を加えることに成功した。<sup>(4)(5)</sup> 以下、主にその結果の紹介を行なうことにしたい。なお、極く最近スイスでも同様な研究が行なわれているようである。<sup>(6)</sup> これもあわせて紹介する。

## § 結果

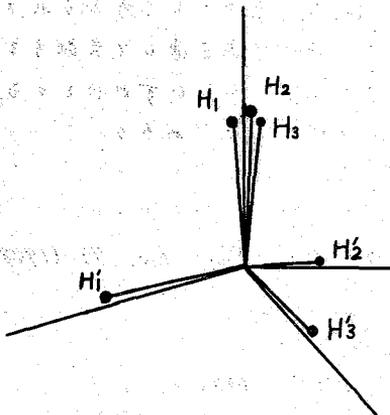
(1) 氷中における水分子の形。—— 低温で *rigid lattice* の条件が充分満たされている場合の *powder line* の *second moment* からprotonの位置を推論した。中性子回折の結果(第2図)とも *consistent* になるように考えるとprotonは酸素原子を結ぶ線には正確にはのらないことが結論される。(第3図) これは、水素結合は水分子の形に影響を及ぼしはするが、protonを線上的にのせるほどには酸素の *bond angle* をひろげてはいないこと



第1図 氷の結晶構造



第2図 氷の中性子回折  
(Peterson - Levy)



第3図 プロトンの位置

	pure		Sufficiently doped
	1st	2nd	3rd
プロトン共鳴	0.44	0.17	0.30 eV
誘電率	0.58	0.23	0.32
直流電導 Au 電極 サンドイッチ電極	0.60		0.33

第1表 活性化エネルギーの比較

を意味している。<sup>(4)</sup> このような実例は他の結晶でもいくつか見出される。また、単結晶で観測される *line shape* の異方性は水分子が氷の結晶中で許される 18 箇の方向に等重率で *static* に分布しているとした計算と合う。<sup>(5)</sup>

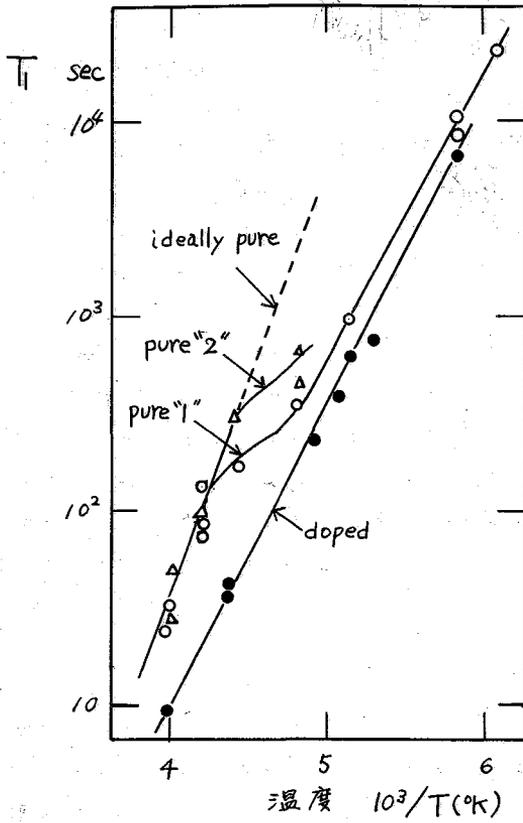
(2) 氷中における *proton* の移動。<sup>(4)</sup> —  $T_1$  及び  $T_2$  の温度変化から *correlation time*  $\tau_c$  の温度変化が知れるがこの  $1/\tau_c$  は氷中での *proton* の移動の速さに対応している。 $T_1$  には極微量の不純物でも *sensitive* に効くので試料の精製には特に注意しなければならないと同時に、一般に非常に長くなるので測定も特別の方法を用い、注意深く行なう必要がある。第 4.5 図に  $T_1$  の、第 6 図に  $T_2$  の測定結果を示す。いずれも不純物 (非磁性) の存在に非常に敏感である。これは *proton* の移動がこれらの不純物がつくる格子欠陥に敏感に左右されることを意味している。 $T_1$  の *curve* には一般に 3 種類の *activation energy* が認められ、これらは第一表に示すように誘電測定の結果ともよい対応を示している。*proton* 共鳴に 3 種の *activation energy* が現われるということは氷中の *proton* の移動に 3 種類の状態があることを示している。これらのそれぞれの実体まではまだ明らかにされたとは云えないが、更に直流電導の実験結果とも照し合わせてみることによりある程度の暗示が与えられる。それによれば第 1 の状態では *proton* の移動は、例えば水分子の *rotation* のように *local* なものであり、第 3 のそれはこれに反して *diffusive* なものであると考えてもよさそうである。

### § 今後の実験計画

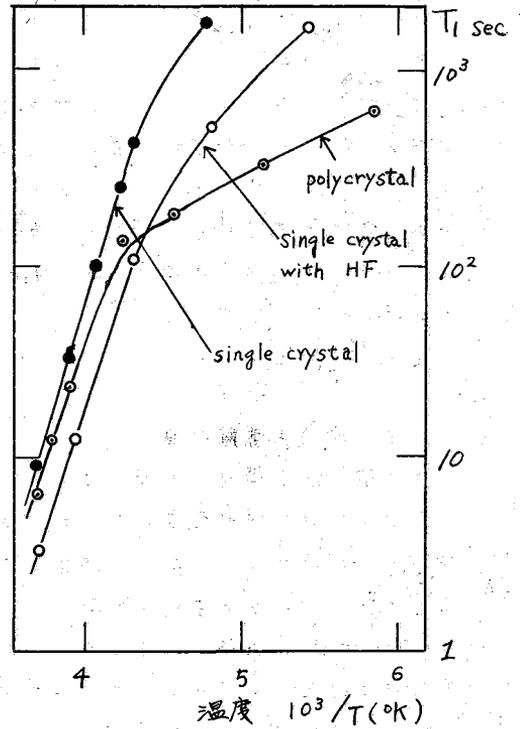
氷に関し最も興味ある現象はその中のプロトンの移動であるといえよう。上述のようなプロトン共鳴の  $\tau_c$  を通しての研究から、かなりはっきり現象がみえられてきたとはいえず、氷がどのような機構でおこるかは実験的に明らかにされたとはいえない。ここではこのような方向の研究として、プロトンの移動の媒介として考えられている  $\text{OH}_2$ ,  $\text{OH}$  などの格子欠陥の存在とその生成消滅のよさを  $\text{O}^{17}$  核共鳴を通して実証する実験の可能性を検討してみたい。実験は容易ではないと予想されるが、いずれにしても *enriched sample* の使用と *Mahn-Redfield* 流の二重共鳴法の応用は不可欠であろう。

### 文 献

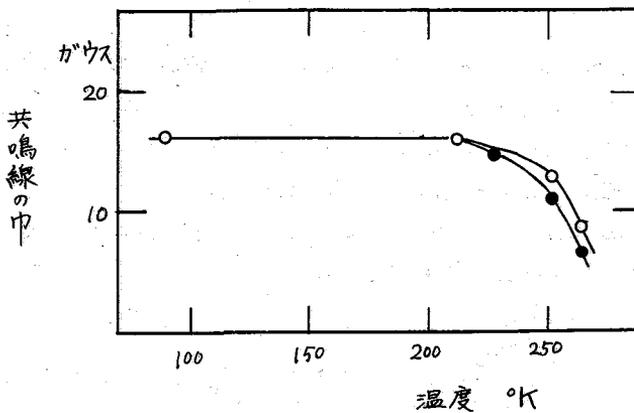
- (1) N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound: *Phys. Rev.* 73 (1948) 679.
- (2) J. Stoh, et. al. unpublished.
- (3) J. E. Turner: Ph. D. thesis (Harvard Univ.).
- (4) H. Kume: *J. Phys. Soc. Japan* 15 (1960) 1493.
- (5) H. Kume and R. Hoshino: *J. Phys. Soc. Japan* 16 (1961) 290.
- (6) G. J. Krüger: Ph. D. thesis (TH Stuttgart)



第4図  $T_1$ の温度変化 (I)



第5図  
 $T_1$ の温度変化 (II)  
(Krüger)



第6図  
中の温度変化