

第五回 N M R 討 論 会

講 演 要 旨 集

1966年9月23日(金)・24(土)

於 宮 城 県 民 会 館

日 本 化 学 会
日 本 分 析 化 学 会
日 本 薬 学 会

第 1 日 (9 月 23 日) (金)

午 前 の 部 9.30 ~ 12.30

(座長 山 本 修)

1. 有機リン化合物の NMR スペクトル (第 1 報)
(東北大・非水) ○高橋 憲助, (東北大・選) 山崎 太郎, (日立・那珂) 宮島 剛… 1
2. ハロビニル化合物の F^{19} NMR
(日本電子) ○村上 正二・大木 巽, (名工試) 村松 広重… 4
3. トリメチル・ビニル・アンモニウム・ブロマイドの $^{14}N-^1H$ スピン結合定数
(塩野義研) ○大鶴 真佐子・通 和夫… 5
4. キノリン ^{15}N の $^{15}N-^1H$ スピン結合定数の相対符号
(塩野義研) ○通 和夫・大鶴真佐子, (国立がんセンター) 大西 柊子・川添 豊…10

休 憩 (10.50 ~ 11.10)

(座長 額 田 健 吉)

5. ピロール・2 置換体の多重共鳴
(北大・工) ○下川 繁三・相馬 純吉…13
6. メトキシル基の long range coupling と構造決定に対する応用
(東北大・非水) ○佐々木 紘子・小倉 協三・瀬戸 秀一, (日立・那珂) 内海 由春…16
7. カルボキシル基を通じての long range coupling
(東工試) ○早水 紀久子・柳沢 勝・山本 修…19
8. α 位に置換された bibenzyl の NMR スペクトル
(東理大・理) 竹田 政民・近藤 昇一・○今 成 司・田上英二郎…22

午 後 の 部 14.00 ~ 17.20

(座長 通 和 夫)

9. 安定なイオウ・イリドの構造と NMR
(京大・工) ○野崎 一・常本 大英・高久 正昭・近藤 聖…25
10. N-イソプロピリデン-P-置換アニリンの立体構造と置換基効果
(茨城大・文理) ○古賀 元・岡野 三郎, (横浜市大・文理) 古賀ノブ子…28
(相模中研) 福山 勝
11. 芳香環置換基の遮蔽係数と化学構造
(阪大・薬) ○佐々木 喜 男・鈴木 美代子…31
12. 二環式テルペン特にカレンとピネンの分子構造と NMR スペクトル
(北大・工) 伊藤 光臣・鈴木 章, (電通大) ○中川 直哉・斎藤 梅朗…34

休 憩 (15.20 ~ 15.40)

(座長 中 西 香 爾)

13. Some aspects of the NMR of the Ginkgolides (ギンコライド類の NMR スペクトル)
(Varian) O.M. C. Woods, (東北大・理) 三浦 巖...37
14. An NMR Study of the Preparation of 1-bromo-2-trichloromethyl cyclooctane
(Varian) L. F. Johnson and N. S. Bhacca ...40
(座長 佐々木 喜 男)
15. NMR スペクトルによる新しい型のトロポン系光二量体の構造研究
(東北大・理) 宮仕 勉・○手塚 敬裕・向井 利夫, (Varian) M. C. Woods...43
16. チアナフテンの陽子磁気共鳴 (その 4) 重水素化チアナフテンのスペクトル
(東北大・非水) ○高橋 憲助・伊藤 イチ・松木 保夫...46
17. 生体高分子化合物の NMR スペクトル
(東北大・理) 井上 康男・○古館 信生・中西 香爾...48

第 2 日 (9 月 24 日) (土)

午 前 の 部 9.30 ~ 12.30

(座長 米 沢 貞次郎)

18. ニトロソジメチルアミンによるイミダゾールおよびアデノシンのシグナルの経時変化
(東北大・非水) ○羽里源二郎・(東北大・医) 近藤 一恵...51
19. イソプロパノールの交換反応
(東大・理) ○福見 俊男・藤原 譲・藤原 鎮男...54
20. 水溶液中における L-セリンの構造
(東大・理) ○小倉 啓男・荒田 洋治・藤原 鎮男...57
21. アジリジン化合物における窒素原子の磁気異方性効果と水素結合
(東レ・基礎) ○斎藤 肇・額田 健吉・小林 恒雄・森田 健一...61

休 憩 (10.50 ~ 11.10)

(座長 竹 田 政 民)

22. ベンゼン溶液中の極性化合物に対する水素結合性物質の添加効果
(京大・工) 武内 勝彦・○森島 績・米沢貞次郎...64
23. 電荷移動錯体の NMR
(京大・工) ○森島 績・米沢貞次郎...67
24. スチレン-白金 π 錯体の p. m. r
(神大・理) 衣笠 俊男・○山田 博昭・中村美智子, (京大・理) 雑賀 亜幌...70

25. 多重共鳴によるアセトアシド水溶液中のスピンの交換反応
(電気試験所) 亀井 裕 孟...73

午 後 の 部 14.00 ~ 18.00

(座長 雑賀 亜 幌)

26. SCF-LCAO-MO 法による分子の化学シフトの計算
(電気試験所) 米 本 理...76
27. 核スピン結合定数の分子軌道法による計算—II
(京大・工) ○藤井 睦男・森島 績・加藤 博史・米沢貞次郎...79
28. チオール型チアミン誘導体における平均寿命の異なる回転異性
(武田薬品研) ○朝日 豊・水田 栄治...82
29. アミド類の C-N 束縛回転と NMR
(日本電子) 落合 周吉・長谷川 竜・○大木 巽...85

休 憩 (15.20 ~ 15.40)

(座長 中 川 直 哉)

30. NMR における α , β 不飽和カルボニル化合物の溶媒効果とその応用
(東北大・理) 藤 瀬 裕...88
31. アニソールおよびその関連化合物の NMR と溶媒効果
(九大・工) 吉田 敏明・樋口 修・○松尾 拓...91
32. ビニルプロトン・スペクトルパターンの分散度と溶媒効果
(大阪市工研) ○平島 恒亮・亀尾 貴・真鍋 修・桧山 八郎...94

休 憩 (16.40 ~ 17.00)

(座長 藤 原 鎮 男)

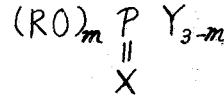
33. NMR によるベンゾオキサゾール誘導体の溶媒効果の研究
(三井化学中研) 奥田 寿・○永井 真...97
34. メチルスズ (VI) クロリド・メチルナマリ (VI) クロリドの NMR スペクトル溶媒効果
(阪大・工) ○松林 玄悦・川崎 吉包・田中 敏夫・大河原六郎...100
35. $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$ の NMR スペクトルの温度依存性
(阪大・工) ○川崎 吉包・田中 敏夫・大河原六郎...103

1 有機リン化合物のNMRスペクトル(第1報)

(東北大非水研)の高橋憲助(東北大選研)山崎太郎
(日立那珂) 宮島剛

前報では、主として有機リン化合物の P^{31} と H^1 の化学シフトについて論じた。¹⁾

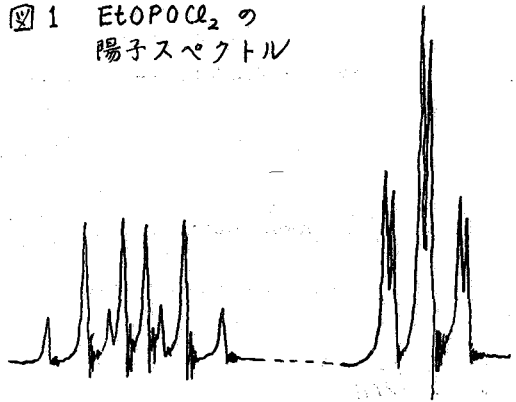
ここでは次のような式をもつ約20種のリン酸およびホスホン酸エステル類のNMRスペクトルについて、特にスピン結合定数と X, Y, m との関係について検討する。測定は少量のTMSを内部標準として加



えた液体試料について、日立H-60型およびVarian V-4311型のスペクトロメーターを使い、 H^1 に対しては60 Mc., P^{31} に対しては24.288 Mc.で行なった。得られた結果のうち陽子共鳴の化学シフトとスピン結合定数の一部を表1に示した。測定した化合物は主としてエチルエステルであり、陽子共鳴スペクトルは特長的な3-4パターンを示す。

典型的な例として $EtOPOCl_2$ のスペクトルを図1に示した。この例では3-4パターンがそれぞれ二重線となっているが、一般にはメチル基の三重線の分岐は極めて小さいか、分岐を示さない。これらの分岐はメチル基とリンあるいはメチレン基とリンがそれぞれスピン結合しているために起るものと理解される。 P^{31} の吸収にあらわれる多重線構造もこのことをうらづけている。

図1 $EtOPOCl_2$ の陽子スペクトル



1. 化学シフト

前報でも既に指摘したが、^{1b)}エトキシ基が塩素と置換すると、メチル基の化学

シフトは約0.08 ppm 低磁場側に变化する。PO, PS, PSeの化合物による違いはさして大きくないが、PとPOの間には約0.10 ppmの差がある。メチレン基の化学シフトについてもほぼ同様の傾向が認められるが、その変化の程度はメチル基の場合より大きくなっている。メチレン基の場合にもPO, PS, PSeによる違いは小さい。

2. スピン結合定数

リンと陽子のスピン結合定数についてはこれまでに多くの報告もあり興味ある問題が多い。特にスピン結合定数の大きさが結合数の増加と共に大きくなる例等が観測されていることなどの点から、スピン結合定数は電気陰性度、結合の混成の変化、角度等と関連して議論されており、溶媒による変化も認められている。これらの点から今後とも多くのデータの集積が必要であると感ぜられる。ここではスピン結合定数を J_{ij}

Table 1 PFR data of some organophosphorus compounds

No.	Compound	Coupling Constant, cps					Chemical Shift, #1 ppm	
		$^1J_{PH}$	$^2J_{PH}$	$^3J_{PH}$	$^4J_{PH}$	$^3J_{HH}$	δ_{CH_3}	δ_{CH_2}
1	EtOPCl ₂	--	--	8.5	<0.5	7	1.35	4.27
2	(EtO) ₂ PCl	--	--	8	<0.5	7	1.29	4.05 ₅
3	(EtO) ₃ P	--	--	8	<0.5	7	1.21	3.81
4	EtOPOCl ₂	--	--	11.5	1.2	7	1.44 ₅	4.42 ₅
5	(EtO) ₂ POCl	--	--	10	1.0	7	1.36 ₅	4.25 ₅
6	(EtO) ₃ PO	--	--	8.5	0.7	7	1.28 ₅	4.04
7	EtOPSCl ₂	--	--	13	1.0	7	1.46	4.43
8	(EtO) ₂ PSCl	--	--	11	0.8 ₅	7	1.37	4.26 ₅
9	(EtO) ₃ PS	--	--	10	0.7	7	1.27 ₅	4.06
10	(EtO) ₃ PSe	--	--	10.5	0.5	7	1.30	4.06
11	(EtO) ₂ POH	687	--	9	<0.5	7	1.30 ₅	4.10
12	(EtO) ₂ PSH	647.5	--	11	<0.5	7	1.30 ₅	4.13
13	(EtO) ₂ PSeH	630.5	--		<0.5	7	1.30 ₅	
14	(MeO) ₃ P	--	--	10.5	--	--	3.46 ₅	--
15	(MeO) ₂ POH ^{#3}	700.5	--	13	--	--		--
16	(MeO) ₂ PSH ^{#3}	657	--	13	--	--		--
17	MePO(OEt) ₂	--	16.5	8.5	<0.5	7	1.26 ₅ 1.40	4.02 ₅
18	MePO(OMe) ₂	--	17.5	11	--	--	1.44 ₅ 3.67 ₅	--
19	MePOCl ₂	--	16.5	--	--	--	2.60	--

#1 Downfield from TMS. #2 The notation $^nJ_{ij}$ denotes the coupling constant between nuclei i and j. #3 Ref. 2.

と記して結合数*n*を明示することとする。

2 a. $^1J_{PH}$

表 1 に示した化合物では 630-700 cps まで変化している。その大きさについては PO > PS > PSe の順となっている。これまでの研究によると $^1J_{PH}$ の値は 182-746 cps と報告されており、その値は主として P-H 結合の s-character によって説明されている。ここで得られた大きさの変化 PO > PS > PSe は s-character の変化によると説明しても矛盾しない。この $^1J_{PH}$ は原子価の相異によって特に大きく変化するようであり、一般に三価のホスフィン類では小さく、五価のホスファイトでは大きい。

2 b. $^2J_{PH}$

リンにアルキル基が直接付いていると $^2J_{PH}$ が観測されるが、表 1 のデータはメチル基のみのデータであって約 17 cps の値が得られた。メトキシ基が塩素と置換した場合にもさしたる変化が認められていない。これまでに測定された値を比較すると、 $^2J_{PH}$

モリンの原子価の相異によつてその値は大きく変化し、三価のホスフィン系は五価のホスホン酸の化合物より小さい値を示す。

2c $^3J_{PH}$

表1にみられるデータからエトキシ基に塩素が置換すると $^3J_{PH}$ の値は大きくなっている。また大きさは $P < PO < PS < PSe$ の順に大きくなっている。これは $^1J_{PH}$ の順と異なっている。エトキシ基の中のメチレンに対する値はメトキシ基に対する値より小さい。三価の化合物の値はこゝでも五価のそれより小さい。

2d $^4J_{PH}$

表1にみられるように $^4J_{PH}$ の大きさは三価の化合物では分解して観測できないが、五価の化合物では明瞭に認められるものと、そうでないものがある。まずエトキシ基に対して塩素が置換されると $^4J_{PH}$ は大きくなることを認められた。このことはYの電気陰性度が増加すると $^4J_{PH}$ が大きくなることを可能にする。Yが塩素の時は $^4J_{PH}$ が観測されるが、Y = H, CH₃の場合は $^4J_{PH}$ は分解して観測できない。しかも $^4J_{PH}$ はXの変化に対しても $PO > PS > PSe$ となり、これもXの電気陰性度の増加と一致する順となっている。このような long-range スピン結合はこれまで報告されていない。アセチレン結合を含む不飽和化合物では $^4J_{PH}$ までスピン結合を観測した例がある³⁾。さらに $^4J_{PH}$ の明瞭に観測できる化合物については二重共鳴によって $^3J_{PH}$ と $^4J_{PH}$ の相対符号を決定することが可能であると考へられ、その点については現在実験中である。

以上主として $^4J_{PH}$ の大きさに注目してデータを検討してきた結果をまとめると次のようになり、三価の化合物は常に小さなスピン結合定数を示すが、五価の

$$^1J_{PH}; \quad PO > PS > PSe > P$$

$$^2J_{PH}; \quad PO > P$$

$$^3J_{PH}; \quad PSe > PS > PO > P$$

$$^4J_{PH}; \quad PO > PS > PSe > P$$

PO, PS, PSeの順位は η によって変化している。そこでこの大きさの問題をさらに考察するには先づその相対符号を決定する必要があるように思われる。最近ホスフィン系の化合物に対する相対符号の決定が報せられている⁴⁾。この結果と関連させてこゝに得られた結果を比較すると興味深い。

文献

- 1) a) 羽里, 磯部, 山崎, 池上, 高橋, 東北大非水研報告, 5, 91 (1956);
b) 羽里, 磯部, 高橋, 山崎, 花淵, 全上, 10, 25 (1961).
- 2) 山崎, 日化, 79, 832 (1958).
- 3) C. Charrier, M.-P. Simonnin, W. Chodkiewicz et P. Cadot, Compt. Rendus, 258, 1537 (1964)
- 4) S.L. Manatt, G.L. Junnall, R.I. Wagner and D.D. Elleman, J. Am. Chem. Soc., 88, 2689 (1966)

2 ハロビニル化合物の $F^{19}NMR$ 日本電子
名工誠村正正 大木榮
村松広重

F^{19} 核のNMRはプロトンNMRに次いで測定例が多く、そのスペクトルは多くの場合プロトンスペクトルに類似している。しかし、ケミカルシフトやカップリング定数と分子構造の関係は必ずしも H^1 スペクトルの場合と一致せず、理論的又は実際的応用の面から興味ある問題が残されている。

我々は多くの F^{19} 化合物について系統的な測定を行い、 F^{19} スペクトルに特有な構造とケミカルシフト及びカップリング定数の関係も追求した。本講演はそのうち、これまでに比較的測定例の少ないと思われるハロビニル系化合物についての検討である。

1. 実験

測定には、先に竹内、中川ら¹⁾が F^{19} の他のケミカルシフトの分布の広いスペクトルを測定するに用いた方法として開発したNSS方式を取り入れたJNM-C-60高分解能NMR改良型装置を用いた。 F^{19} の測定に用いられた磁場の強さは、 H^1 の60 Mc測定と同じ14,100 Gaussで、周波数は56,446 Mcである。尚、この測定では磁場/周波数安定比のためにプロトンシグナルによるNMRコントロールを用いた。従って、得られたケミカルシフト及びカップリング定数の測定値は極めて信頼性の高いものである。

測定に用いたサンプルは全て新たに合成し、ガスクロ、赤外、及び元素分析で純度を確認したものである。25% CCl_4 溶液、 CF_3COOH 外部基準室温で測定を行った。

2. 結果及び考察

測定された32種の化合物は全て $Y-C=C(X_1)$ と表わされる。但し、 Y は、 $\begin{matrix} CH_3CH_2O \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH_2$ (以下 $-RE$ と略す)、 $\begin{matrix} O \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH_2 (-RH)$ 、 $\begin{matrix} O \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH_2 (-Rb)$ 又は、 $-SR$ (R :アルキル基)、 $-SOR$ 、 $-SO_2R$ 、 $-PO(OR)_2$ であり、これと同-炭素原子に結合しているフッ素原子を F_b とする。一方 X_1 、 X_2 はプロトン、ハロゲン又は CF_3 で特にハロゲンが F の場合は F_a で表す。

ケミカルシフト

Fig. 1は、 F_a 及び F_b のケミカルシフトの測定値と図表にまとめたものである。これより明らかのように、 F_a 、 F_b のケミカルシフトは、ハロビニル基のタイプにより著しく異なりその範囲は数10 ppmに及んでいる。同-タイプのハロビニル基においても、 Y と、 $-RE$ 、 $-RH$ 、 $-Rb$ など同-系列のグループで置換した場合のシフトは高々5~6 ppmであるが、 $-SR$ 、 $-SOR$ 、 $-SO_2R$ などで置換した場合にはかなり大きくシフトする。したがって、単にハロビニル基のタイプによりシフト範囲を予測することは出来ず、 Y をも考慮せねばならないことがわかる。

一般に、次に述べるような傾向が認められる。

1) F_A, F_B 共にそのケミカルシフトは、F原子が X_1 (F_B に隣り trans 位)にある場合、 X_2 にある場合より大きい。

2) X_1 (あるいは X_2) のみ異なる化合物間では、 F_B ケミカルシフトは、 X_1 または X_2 が H, Cl, CF_3 となるに従って小さくなり、 F_A ケミカルシフトは、H, CF_3 , Cl の順に小さくなる。

一般に、 $-CF$ の F^M ケミカルシフトは、 α 位の炭素につく原子又は原子団の電気陰性度に着しく影響を受け、置換基の電気陰性度の増加と共にケミカルシフトは小さくなることが知られている²⁾が、ハロビニル化合物の $=CF$ ケミカルシフトについては置換基と同一炭素につく F_A のケミカルシフトは、置換基の電気陰性度と直接関係はないと云うことが出来る。むしろ、二重結合と隣接した隣接炭素につく F_B のケミカルシフトが、 X_1 または X_2 置換基の電気陰性度と関係し、その増加と共に減少する傾向にある。

カップリング定数

F_A と F_B のカップリング J_{F-F} に關しては、 J_{F-F}^{trans} は J_{F-F}^{cis} よりはるかに大きく、簡単なフッ化オレフィンで見出されていると同じ $J_{F-F}^{trans} \gg J_{F-F}^{cis}$ の一般則^{3), 4)}が成立^{5) etc.}つ。従来報告されている J_{F-F}^{trans} の値は、その大部分が $110 \sim 130$ cps であ

Fig. 1 F_A, F_B のケミカルシフト (ppm)

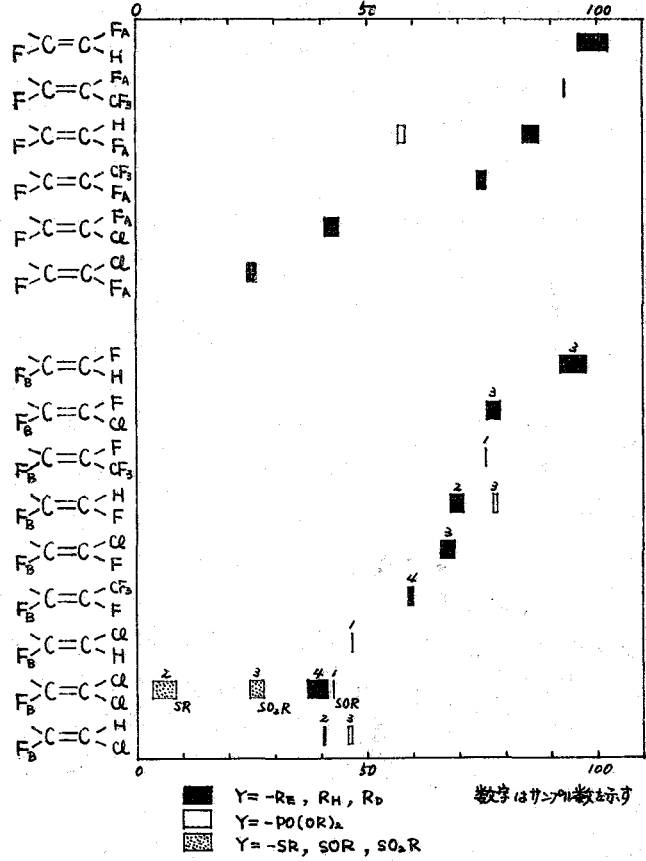


Table 1 Vicinal Coupling $J_{F_B H}$

Y	$R_E (CH_2CH_2OCH_2)$	$R_H (CH_2CH_2)$	$R_D (CH_2CH_2)$
$F_B-C=C-F$	29.7 cps	28 cps	25 cps
$F_B-C=C-Cl$	28	29	25
$F_B-C=C-CF_3$	—	28	—
$F_B-C=C-H$	19.7	—	12.5
$F_B-C=C-Cl$	28	28	25
$F_B-C=C-CF_3$	28	28	25
$F_B-C=C-H$	—	22.5	—
$F_B-C=C-Cl$	15	12.5	12.5

り、本結果では若干大きな値が得られている。一方 J_{F-F}^{cis} は文献値より若干小さい値となっている。極端な場合は、 $YXC=C(CF_3)$, $YXC=C(CF_2)$ においてみられ、 J_{F-F}^{trans} は 145 cps と非常に大きく、また、 J_{F-F}^{cis} は非常に小さく検出出来ないう。また、 J_{F-F}^{cis} が小さい値ととり得ることは、 J_{F-F} に寄与する factor のうち、positive と negative に働くものがあつてお互に打ち消し合い、時には J の符号を変えることがあるという Evans の議論を支持するものがある。

J_{F-H} に関しては、 $J_{F-H}^{gem} > J_{F-H}^{trans} > J_{F-H}^{cis}$ の順序があり、検討された化合物について、 $J_{F-H}^{gem} = 70 \sim 74$ cps, $J_{F-H}^{trans} = 16.8 \sim 25$ cps, $J_{F-H}^{cis} = 7 \sim 11$ cps である。

J_{F-CF_3} では、 $J_{F-CF_3}^{cis} > J_{F-CF_3}^{gem} > J_{F-CF_3}^{trans}$ の傾向が認められた。S. Andread⁴⁾ は、 $A_2XC=C(C)_2$ (A, B, C: F, CF_3) について測定を行い、 $J_{F-CF_3}^{cis} > J_{F-CF_3}^{trans}$ と指摘した⁴⁾が、本結果はこの順序を支持する。

H_1 と F_0 の vicinal カップリング定数 $J_{F_0H_1}$ を Table 1 にまとめて示す。これより、Y が $-R_0$ の場合の $J_{F_0H_1}$ は一般に、 $-R_H$, $-R_E$ の場合のそれより小さい傾向がある。また、 H_1 の位置による $J_{F_0H_1}$ の変化をみると、置換基 Y の拘束、 $YXC=C(C)_2$, $YXC=C(CF_2)$ の場合に基づいて小さい値となっている。この二つのタイプはいずれも置換基 Y の cis 位に小さいカップリングがあり、bulky な Cl, F が trans 位にある。

$YXC=C(CF_2)$ (Y = CF_2Cl , CF_2Br , CF_2I) の化合物について Kermit C. Ramey⁵⁾ は、C-Y 結合のまわりの回転を考へ、 J_{F-Y} についての検討を加えているが、本結果も、C-Y 結合のまわりの回転及び $-R_D$, $-R_H$ のコニホメーションを考へることによつて説明出来る。即ち、置換基 Y が H に対して cis にある場合 H_1 と F_0 は cis 位ととり易いと考へることが出来るからである。

H_1 と F_A の long range coupling は、 F_A が F_0 に対し trans 位にある場合の方が、 cis 位にある場合より幾分大きな値となっている。

F^1 と P のカップリング定数は、F と P が炭素 1 個を通しかつカップリングする場合の $J_{F-P} = 69.2 \sim 82.6$ cps, 炭素 2 個通じた場合の $J_{F-P} = 27.6 \sim 28.2$ cps と得られ、Gutowsky⁶⁾ によつて報告された F, P が直接結合する場合の $J_{F-P} = 700 \sim 1400$ cps に比しかなり小さい値となっている。また、 J_{F-P} は、 J_{F-CF_3} の約 2.5 分の 1 となっている。

なお、以上のいずれの場合にも、Y の置比によるカップリング定数の変化は小さい。

[文献]

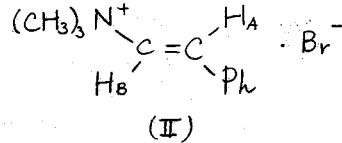
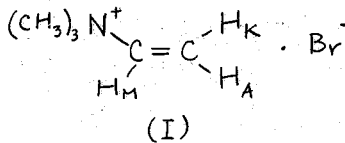
- 1) 竹内, 中川, 内山, 日本化学会 19 年会講演
- 2) L. H. Meyer & H. S. Gutowsky, *J. Phys. Chem.* **52**, 481 (1953)
- 3) G. D. Swalen & C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.* **34**, 2122 (1961)
- 4) S. Andread, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 864 (1962)
- 5) Kermit C. Ramey & Wallace S. Brey, Jr., *J. Chem. Phys.* **40**, 2349 (1964)
- 6) H. M. McConnell, C. A. Reilly, and A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **24**, 479 (1956)
- 7) D. F. Evans, *Mol. Phys.* **5**, 183 (1962)
- 8) H. S. Gutowsky, D. W. McCall, and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **21**, 279 (1953)

3 トリメチルビニルアンモニウム・ブロマイドの ^{14}N - ^1H スピン結合定数

塩野義研 ○大鶴真佐子, 通和夫

一般にPMRスペクトルでは ^{14}N 核 ($I=1$) と ^1H とのスピ結合は、 ^{14}N 核が電気四重極子能率をもつため核四極子緩和の作用で観測され得ないが、アルキルアンモニウム塩のように ^{14}N 原子のまわりの電場が球対称に近く ^{14}N 核の四重極緩和時間が比較的長い場合には、 ^{14}N - C - H や ^{14}N - C - C - H のスピ結合が観測され、議論の対象となって来ている。四級塩以外でこのような ^{14}N と H 間のスピ結合が観測されているのは、アルキルイソニトリル¹⁾ だけであり、この場合 $J^{14}\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ と $J_{\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}}$ (正) は、 $J^{14}\text{N}-\text{C}-\text{H}$ に対して複符号であると報告されている²⁾。

われわれは、トリメチルビニルアンモニウム・ブロマイド (I) のPMRスペクトルで ^{14}N , ^1H の異種核間スピ結合が、 ^{14}N とメチル基プロトン間だけでなく、ビニル基プロトンとの間にも存在し、普通の測定条件 ($\sim 38^\circ\text{C}$) でそれが明瞭に観測されることを見出した。そして、ビニル基プロトンと ^{14}N のスピ結合定数の相対符号を、この場合に最も適当と考えられた ^1H - $\{^1\text{H}\}$ スピンティックリング法³⁾を用いて決定した。更に、絶対符号の検討のため、トリメチル-(*trans*- β -フェニルビニル)-アンモニウム・ブロマイド (II) のスピ結合定数を調べた。

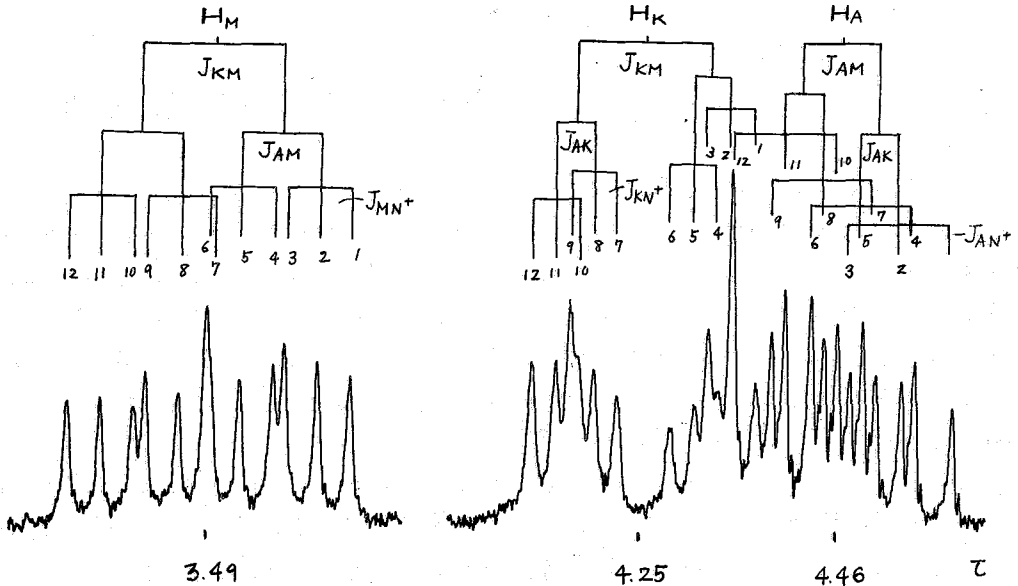


〔実験〕 (I), (II) のPMRスペクトルは、いずれも重水溶液、内部基準DSSで、Varian HA-100型NMR分光器で周波数掃引法で測定した。(I)のスピティックリングは、外部TMS locked modeで、Hewlett-Packard HP-200ABRオーディオ周波数発振器を用いて行った。また、各共鳴線の位置は直接HP-5212A電子管式計数器で読み取った。

〔結果と考察〕 (I)のビニル基プロトンのスペクトルはオ1図に示してあるように、 ^{14}N と ^1H のスピ結合があるため3本の共鳴線が観測される。なお、 ^{14}N とメチル基 (て6.65)との結合定数の絶対値は、0.5 cpsでメチル基が三重線に観測される。ビニル基プロトンの帰属は、モノ置換エチレンの置換基の電気陰性度と $J_{\text{H},\text{H}}$ との関係⁴⁾を用いて行った。われわれは、 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ の電気陰性度として $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ の internal 化学シフトから Cavanaugh, Dailey式⁵⁾を用いて3.16を得たので、 J の順序は次のようであると考えられる。 $J_{\text{H},\text{H}}(\text{trans}) > J_{\text{H},\text{H}}(\text{cis}) > |J_{\text{H},\text{H}}(\text{gem})|$ (おそろく負)

これで $|J^{14}\text{N},\text{H}|$ がわかったので、スピティックリングを行なったが、 ^{14}N の共鳴パターンが得られていないので、 J の相対符号は、 $J_{\text{H},\text{H}}$ 間と $J^{14}\text{N},\text{H}$ 間のそれぞれ独立

オ1図 トリメチルビニルアンモニウム・ブロマイドのビニル基のスペクトル



にしか決定できない。オ1図でわかるようにこのスペクトルは、殆んどオ一次近似で扱えるので AKMX 型 (X=¹⁴N) で考之ると、¹H-¹H} スポン・テックリングで区別のつく異なった 16 種の energy level diagram があるが、 $J_{H_K, H_M}(trans)$, $J_{H_A, H_M}(cis)$ と $J_{H_A, H_K}(gem)$ が異符号 (おそらく, $J_{trans} > 0$, $J_{cis} > 0$, $J_{gem} < 0$) で、 $J_{^{14}N, H}$ がすべて同符号である場合に、実験結果 (例えば A₁ に弱い高周波磁場で擾動を与之ると K₁, M₇ が sharp な K₄, M₁₀ が broad な二重線に分裂した) を完全に説明出来ることがわかった。これに対応するスピン状態と energy level diagram をオ2図に示しておく。

得られた J の値をまとめると、(cps)

$$J_{H_K, H_M}(trans) = \pm 14.8, \quad J_{H_A, H_M}(cis) = \pm 8.3, \quad J_{H_A, H_K}(gem) = \mp 4.1$$

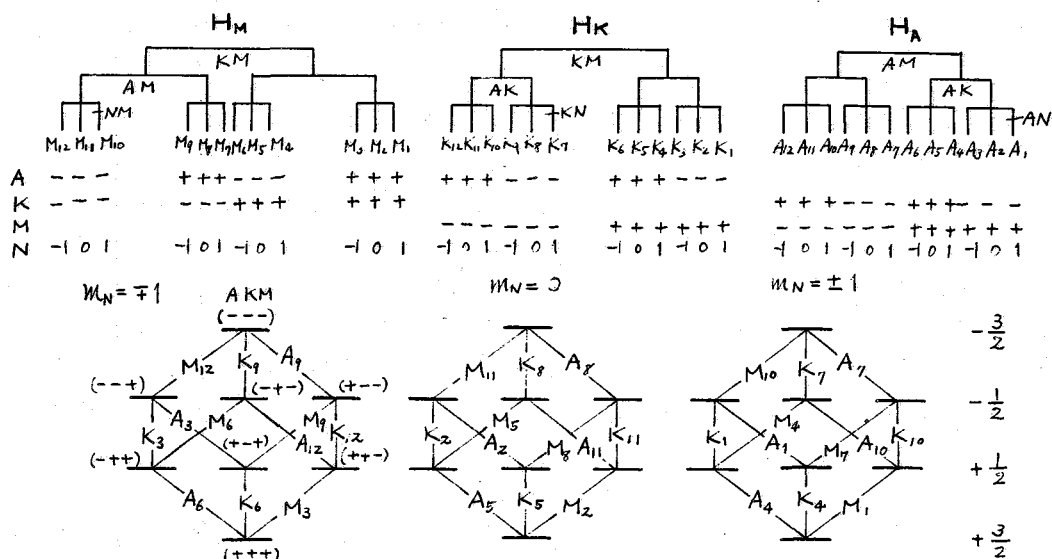
$$J_{^{14}N, H_A}(trans) = \pm 5.5, \quad J_{^{14}N, H_K}(cis) = \pm 2.6, \quad J_{^{14}N, H_M}(gem) = \pm 3.5 \quad \text{である。}$$

次に、(II) のスペクトルは 40°C 程度では H_A, H_B の AB 型四重線シグナルに ¹⁴N とのスポン結合がよく観測されないが、100°C まで昇温すると明瞭に分裂が観測された。その結果は

$$J_{H_A, H_B}(trans) = 14.2 \text{ (cps)}$$

$$J_{^{14}N, H_A}(cis) = 2.2 \text{ (cps)}, \quad J_{^{14}N, H_B}(gem) = 2.9 \text{ (cps)} \quad \text{である。}$$

(I) の測定結果は 100°C に昇温しても変化しないから、これらと比較してみると、対応する J の絶対値は、それぞれ (II) の方が減かしている。とこで CHR=CHX 系では置換基 X の電気陰性度の増加につれて J_{H,H} が逆に減かする (negative shift) ことが知られているので、|J_{H,H}(trans)| が、水素の代わりに、より電気陰性度の高いフェニル基が入ったために減かするのは、その符号が正とすれば説明出来る。⁴⁾ 一方、置換エチレンでの J_{H,H}(gem) の negative shift は Pople, Bothner-By によって理論的解釈が与えられていて、⁶⁾ これは、J_{IOC-C-H} にまで定性的に拡張されている。そしてまた、



オ 2 図

$J_{4N,H}$ と $J_{13C,H}$ は似た傾向を示すと考えられるので、 J_{4N-C-H} もまた置換基の電気陰性度に対して *negative shift* を示すと考えられるべきであろう。すると、(I), (II) の $J_{4N,H}$ (*gem*) の符号は正と考えるほうが、 $J_{4N,H}$ の符号はすべて正であると結論できる。

アルキルイソトトリルでは、 J_{4N-C-H} が負であるが、 $J_{13C-C-H}$, および $J_{13P-C-H}$ が $13C$, $31P$ 原子、あるいは存在する C 原子の混成状態によって正になったり負になったりする⁸⁾ を考えると、 J_{4N-C-H} でもやはり $4N$ 原子、あるいは C 原子の混成状態によって符号が変わることが期待され得るが、ここでこの事実が確認された。また、トリビニルプロスフィン、 $P(CH=CH_2)_3$ でも $J_{13P,H}$ がすべて正である⁹⁾ が、われわれの得た $J_{4N,H}$ と対応させると、その大ききの順が異なっている。これは、中性の $31P$ と、陽イオンの $4N^+$ 原子の違いによるものと考えられる。

〔文献〕

- 1) I. D. Kuntz, P. von R. Schleyer, A. Allerhand: *J. Chem. Phys.*, **35**, 1533 (1961).
- 2) (a) S. L. Manatt, G. L. Juvinal, D. D. Elleman: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2664 (1963), the footnote (12); (b) A. J. R. Bourn, D. G. Gillies, E. W. Randall: "Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry," ed. by B. Pesce, Academic Press, New York, p. 277 (1965).
- 3) R. Freeman, W. A. Anderson: *J. Chem. Phys.*, **37**, 2053 (1962).
- 4) (a) C. N. Banwell, N. Sheppard: *Discussion Faraday Soc.*, **34**, 115 (1962); (b) P. Laszlo, P. von R. Schleyer: *Bull. soc. chim. France*, **87** (1964); (c) F. Hruska, G. Kotowycz, T. Schaefer: *Can. J. Chem.*, **43**, 2827 (1965).
- 5) J. R. Cavanaugh, B. P. Dailey: *J. Chem. Phys.*, **34**, 1099 (1961).
- 6) J. A. Pople, A. A. Bothner-By: *J. Chem. Phys.*, **42**, 1339 (1965).
- 7) K. A. McLauchlan, T. Schaefer: *Can. J. Chem.*, **44**, 321 (1966).
- 8) S. L. Manatt, G. L. Juvinal, R. I. Wagner, D. D. Elleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2689 (1966).
- 9) W. A. Anderson, R. Freeman, C. A. Reilly: *J. Chem. Phys.*, **39**, 1518 (1963).

4 キノリン- ^{15}N の ^{15}N - ^1H スピン結合定数の相対符号

塩野義研、国立ガンセンター研

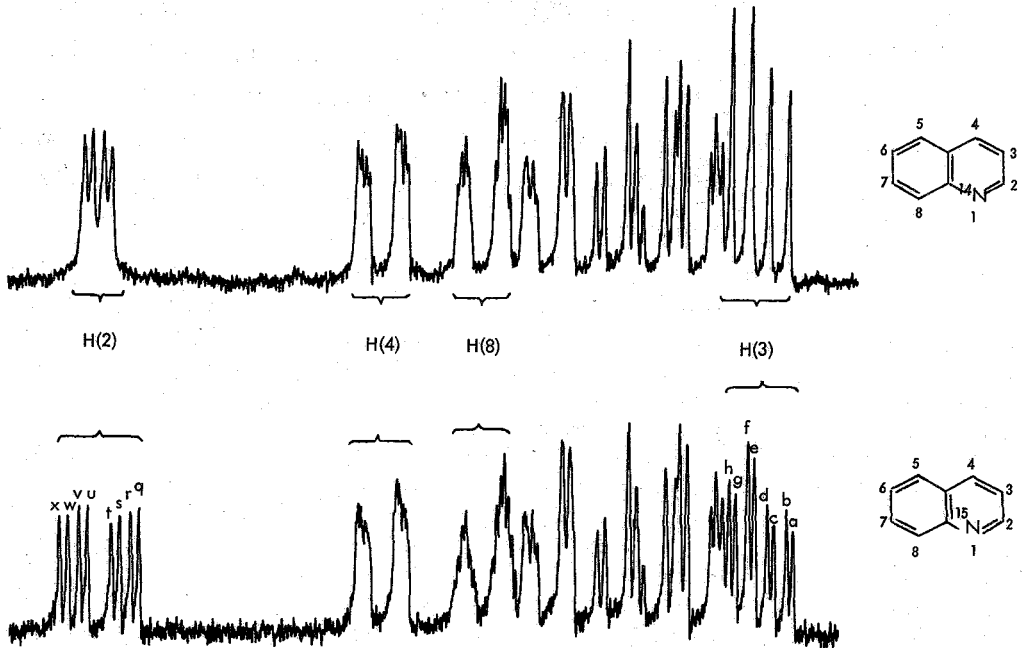
○通 和夫、大鶴真佐子、大西 征子、川添 豊

つれわれは、まきに¹⁵Nキノリン、およびそのエチオガイド、N-オキサイドのPMRスペクトルを種々の溶媒で測定し、¹⁵N-¹Hのスピン結合定数が¹⁵N原子に対する水素附加、脱離化、あるいは、N-オキサイド化により¹⁵N原子が陽イオン性になると、興味ある変化を示すことを発見した。すなわち、中性の¹⁵Nから陽イオン性の¹⁵Nになるに従い $|J_{^{15}\text{N},\text{H}(2)}|$ は約11 cpsから1.2 cpsに減少すると同時に $|J_{^{15}\text{N},\text{H}(3)}|$ は約2.0 cpsから4.5 cpsに増加する。また $|J_{^{15}\text{N},\text{H}(8)}|$ は非常に小さく1 cps以下であり、 $|J_{^{15}\text{N},\text{H}(4)}|$ は更に小さいので、この変化の測定はできなかった。

この問題を議論するためには、 $J_{^{15}\text{N},\text{H}(2)}$ と $J_{^{15}\text{N},\text{H}(3)}$ の相対符号を決定する必要があると考えた。そこで、これらの物質の種々の溶媒中のPMRスペクトルを検討した結果、キノリン-¹⁵Nの5%重アセトン溶液のスペクトルを用い、部分スピン・デカップリングを行うのが、相対符号を決定するのに最もよい方法であると考へた。

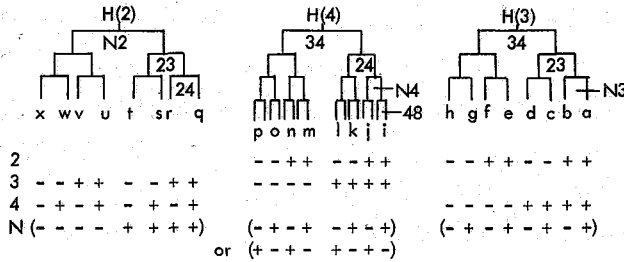
【実験】 Varian HA-100型NMR分光器を用い周波数掃引により内部TMS locked modeで、Hewlett-Packard HP-200ABRオーディオ周波数発振器とHP-5212A電子管式計数器を用いて、部分スピン・デカップリングを行った。

【結果と考察】 キノリン-¹⁴Nとキノリン-¹⁵NのPMRスペクトルを第1図に示す。

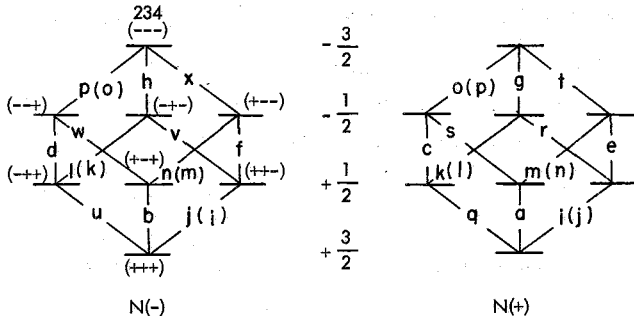


第1図 PMR spectra of ^{14}N - and ^{15}N -quinoline in CD_3COCD_3 at 100 Mc.p.s.

キノリン- ^{14}N ではヘテロ環のプロトンはほとんど第一近似で扱ってよいスペクトルを与えているので、 $H(4)$ と $H(8)$ の間の *cross-ring coupling* を除けば、独立した3スピン系として扱ってよいと考えられる。従ってキノリン- ^{15}N では4スピン系として取扱える。そして、キノリン- ^{14}N では Paterson, Bigam²⁾によりヘテロ環のプロトン間のスピン結合定数はすべて同符号(正)であることが立証されている。今、キノリン- ^{15}N のヘテロ環のプロトンのスペクトルを圖的に示すと、 ω 2周の上部に示したものがとなり、 $J_{H(4),H(8)}$ を除いて各スペクトル線にアルファベット符号をつける。 ω 2の擾動磁場を $H(2)$ のシグナルのうち線 g, t の中間の周波数で照射し、線 g, r, s, t に擾乱を与えると、 $H(3)$ のシグナルのうち線 a と c 、および、線 e と f がそれぞれつぶれて、それらの中央に一本線となって現われた。一方、線 h と i の中央に照射すると、 $H(3)$ のシグナルのうち線 b と d 、および、線 f と h が一本線となった。この結果を与えるのは、 ω 2周の下方に示したスピン状態とエネルギー準位図からわかるように、 $J_{^{15}N, H(2)}$, $J_{^{15}N, H(3)}$, $J_{^{15}N, H(4)}$ がすべて同符号であるか、また、 $J_{^{15}N, H(2)}$, $J_{^{15}N, H(3)}$ に対して $J_{^{15}N, H(4)}$ が異符号であるかのいずれかとなる。この区別をつけることは $H(4)$ のシグナルで $J_{^{15}N, H(4)}$, $J_{H(2), H(4)}$ が小さいため、実験的に不可能であった。しかし、いずれにしても必要な $J_{^{15}N, H(2)}$ と $J_{^{15}N, H(3)}$ は同符号であることが決定された。 ^{15}N の magnetogyric ratio が負であることから $^{15}N-H$ の reduced coupling constant は絶対的に負と考えられており、³⁾ 従って $^{15}N, H(3)$ の reduced coupling constant は負であると推定される。³⁾ それ故、 $^{15}N, H(2)$



ENERGY DIAGRAM

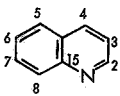
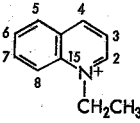
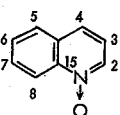


ω 2 図

の reduced coupling constant をまた見てあろう。

そこで以下の¹⁾添乗効果の結果をオ-表に再録すると、 $N \rightarrow ^+N$ の過程で $J_{N,H(2)}$ は

オ-表

		Spin Coupling Constant, J, in cps	
		Neutral media	Strongly acid media
	$J_{^{15}N,H(2)}$	± 11.1	± 2.0
	$J_{^{15}N,H(3)}$	± 1.4	± 4.5
	$J_{^{15}N,H(2)}$	± 1.6	obscured
	$J_{^{15}N,H(3)}$	± 4.3	± 4.4
	$J_{^{15}N,H(2)}$	~ 0	$\sim \pm 1.2$
	$J_{^{15}N,H(3)}$	± 5.0	± 6.0

絶対的に減り、 N -オキサイドでは、ついに 0 cps を通って約 -1.2 cps に達すると考えられる。一方、 $J_{N,H(3)}$ は絶対的に増加して N -オキサイドでは最大となる。(N -オキサイドでは N^+ 原子に最も電気陰性度の高い O 原子が結合しているので、 N 原子の s -character は最も増加していると考えられる。) この傾向は、 $P(CH_3)_3 \rightarrow P^+(CH_3)_3$ の過程で J_{P-C-H} が $+2.66$ cps から $-14 \sim -17$ cps へ絶対的に減り、^{4) 5)} $P(CH_2CH_3)_3 \rightarrow P^+(CH_2CH_3)_4$ の過程で J_{P-C-H} が $+13.65$ cps から $+17.98$ cps へと絶対的に増加すること⁴⁾ と関連させて考えると興味深い。また J_{N-C-H} が C 原子の s -character の増加で負³⁾ から正へと変化することは、トリメチルピニルアンモニウム・イオンの $J_{^{14}N^+-C-H}$ が正であること(本討論会で発表する)とも一致し、 J_{P-C-H} が同様に C 原子の s -character によって変化する傾向⁴⁾ と同じである。また、トリメチルピニルアンモニウム・イオンの $J_{^{14}N,H}$ とキノリン-¹⁵ N の $J_{^{15}N,H}$ とを比較して議論する。

[文献]

- 1) 川添, 通, 大西, 青野, 日化才19年会発表, 東京4月(1966).
- 2) W. G. Paterson, G. Bigam: Can. J. Chem., **41**, 1841 (1963).
- 3) A. J. R. Bourn, D. G. Gillies, E. W. Randall: "Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry," ed. by B. Pesce, Academic Press, New York, p. 277 (1965).
- 4) S. L. Manatt, G. L. Juvinal, R. I. Wagner, D. D. Elleman: J. Am. Chem. Soc., **88**, 2689 (1966).
- 5) A. R. Cullingworth, A. Pidcock, J. D. Smith: Chem. Commun., 89 (1966).

北大工・下川繁三, 相馬純吉

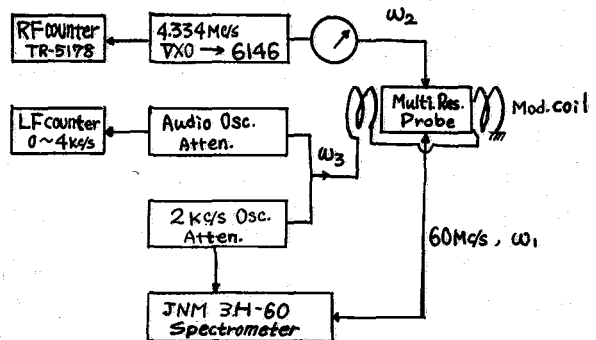
ピロールのNMRは初のAbraham-Bernstein¹⁾により行われ, Gronowitz-Hoffman²⁾等により各種置換体についても研究された。又, Cohen-McLaughlan³⁾はピロール2カルボン酸の環Hの相対符号を二重共鳴を適用して決定した。しかし, いずれの場合もN-Hの四極子緩和を避けるためにN-D置換や水素交換速度を早めるなどして環Hとのスピンの相互作用を無視して行われた。昨年国際NMR討論会で我々はピロールスペクトルの $H-\{^{14}N\}-\{H\}$ 三重共鳴について発表した⁴⁾。今回はピロール系の H -スペクトルの解析を容易にするために, 2置換体を用い, ABCX系とし, 環HとN-Hとのスピン相互作用を多重(二重, 三重)共鳴法により追跡した。この結果, N-Hと環Hとのスピン結合が4スピン系及び3スピン系の場合にも同じであることを確認した。又, A-X系に対するdecoupling法を適用して多重線の生成消滅からJの相対符号についての知識が得られるかどうかについて検討した。なお, ピロール2アルデヒドについての多重共鳴の実験結果も併せて報告する予定である。

試料と装置

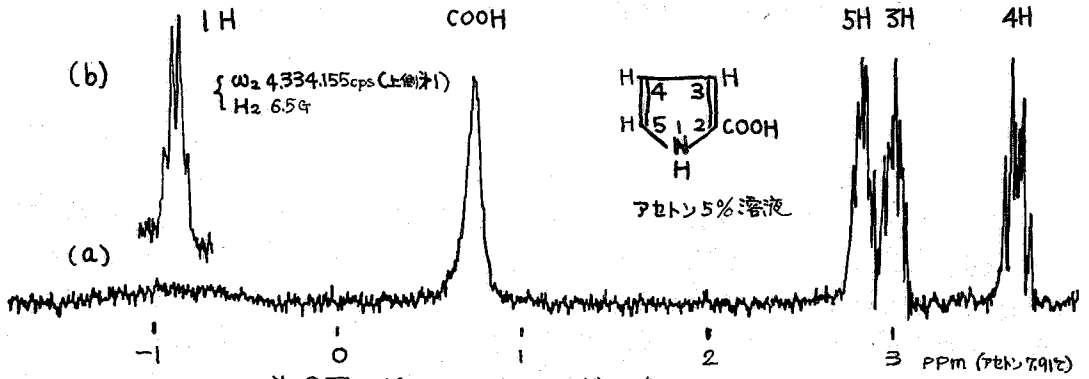
ピロール2カルボン酸(及びピロール2アルデヒド)はAldrich社製をそれぞれアセトン及びヘキサン中より再結晶して用いた。試料は乾燥窒素気流中で封管し, いずれもアセトン溶液で測定した。ピロール2カルボンは5%溶液, ピロール2アルデヒドは15%溶液である。測定は磁場掃引を行い, 測定温度は21°Cである。NMR装置は日本電子製の3H-60型を一部改造し, 多重共鳴装置⁵⁾として用いた。第1図に装置のブロックダイヤグラムを示す。 1H の観測は吸収シグナルの2KC磁場変調成分の上側波帯を用い, この条件下で ^{14}N をdecoupleするためのhigh power H_2 を注入した。 ω_2 はピロール2カルボン酸及びアルデヒド共4.334155 ± 10 cps (Eサイド)であり, H_2 の大きさは約6.5 gaussである。上記各種の置換体でのN核共鳴周波数の差は実験誤差内で認められなかった。

本実験中 ω_2 の変動は±0.5 cpsで共鳴周波数の係数はタケダTR-5178カウンターで測った実験結果と一致

ピロール2カルボン酸のスペクトルを第2図(a)に示す。化学シフトはアセトンを7.91 τとしてppm単位を与えた。N-Hのブロードスペクトルは $H-\{^{14}N\}$ 二重共鳴



第1図 ブロックダイヤグラム



第2図 ピロール2カルボン酸のスペクトル

により同図(b)に示すように1:2:2:1の四重線と観測された。スペクトルはNMRコントロールの下で5回繰り返し測定した。二重共鳴スペクトルの帰属を次の図に示す。NH(1-H)のスペクトルは明らかに二項分布の相対強度を持つ四重線である。このことはN-Hと環の3つのHとの結合が等しいことを示している。(J₁₃=J₁₄=J₁₅=2.5 cps)この事実はピロールでの三重共鳴⁴⁾によっても確かめられている。N-Hと環Hとの結合が置換基の有無に拘らず、等しいということは分子構造論的に興味ある事実と見られる。

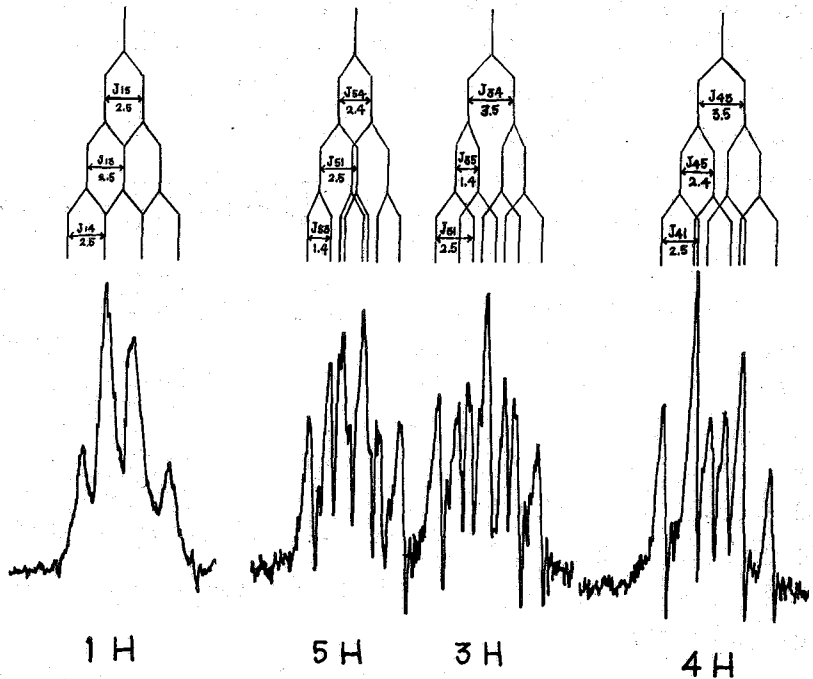
Abraham等の報告では置換基が

結合定数と化学シフト

メチルでJ₁₅とJ₁₄の値は2.4~2.8 cps
と与えられているがN-Hスペクトル

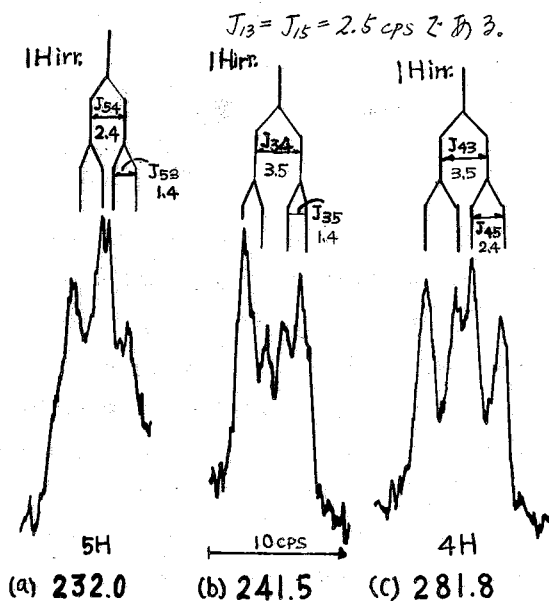
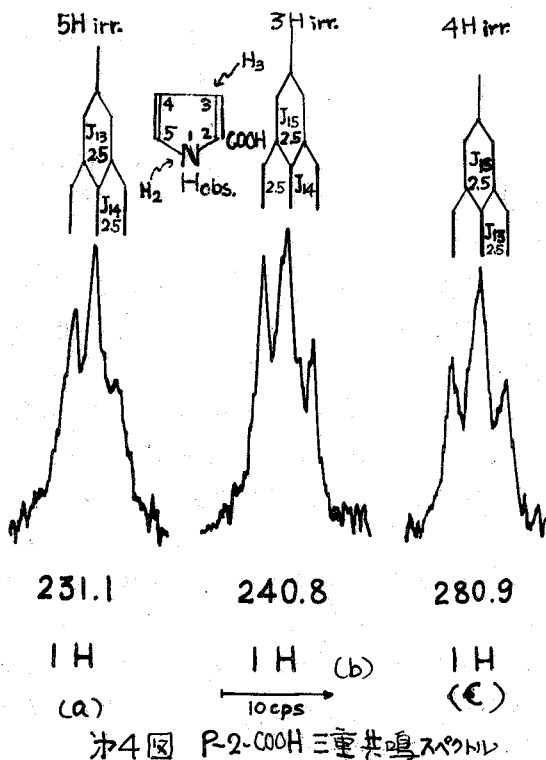
J ₃₄	J ₄₅	J ₃₅	J _{15,14,13}	τ ₁	τ ₃	τ ₄	τ ₅
3.5	2.4	1.4	2.5 cps	0.97	3	3.36	2.85

ルは観測されないので明確ではない。本研究に於けるJの測定誤差は±0.1 cpsである。スペクトル線の帰属とNHの観測結果から全結合定数に関する知識が得られKがもし次のγ-場を照射することで4つのスピンの1つを他とdecoupleすれば、次の図に示すassignmentから、環Hは四重線に、NHは三重線に



第3図 P-2-COOH スペクトルとその帰属

観測される筈である。そこで H_3 の値を $(H_3) \approx |J|$ の程度に保ちながら三重照射を行った。第4図は $N-H$ を観測して環の H を照射したスペクトルである。こゝでは N の四極子効果は十分消去してある。(a) は $5H$ を照射し、 $N-H$ スペクトルを観測している。231.1 cps は $5H-1H$ 間の間隙に相当する。オーデイオ周波数の計数誤差は ± 0.2 cps である。スペクトルはやゝ対称性に欠けているが、これは検出位相と掃引速度及び分解能に依存したためと思われる。 $J_{13} = J_{15} = 2.5$ cps と得られた。(b) は同様に $3H$ を照射した $N-H$ スペクトルである。共鳴周波数の差は 240.8 cps で $J_{15} = J_{14} = 2.5$ cps と得た。(c) は $4H$ を照射して NH を観測したスペクトルで共鳴周波数の差は 280.9 cps で、1:2:1 の三重線が得られた。すなわち



同様の実験を次は $N-H$ に H_3 を照射して環の H を観測した。第5図(a)がそのスペクトルである。1.4 cps の二重線が2つ見られ、予想通りの結果が得られた。(b) は同様に $N-H$ を照射し、 $3H$ を観測したスペクトルで共鳴周波数の差は 241.5 cps である。 $J_{35} = 1.4$ cps と得られ、(a) から得られた $J_{53} = 1.4$ cps と一致した。(c) は $4H$ を観測した図で J_{45} による 2.4 cps の間隙が可なりおに得られた。共鳴周波数の差は 281.8 cps である。以上の結果はすべて第5図の assignment の予想通りであり、三重共鳴によって、ピロール2カルボン酸の多重線を疑問の余地なしに同定することに成功し、しかも $N-H$ 及び環 H のスピン結合の値を十分正確に決定することが出来た。ピロール2アルデヒドについても同様の結果が得られた。

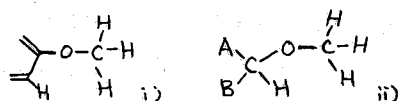
- 1) R. J. Abraham, H. J. Bernstein: Can. J. Chem. 37, 1056 (1959)
- 2) S. Gronowitz, A. Hoffman: Ark. Kemi 18, 133 (1961)
- 3) A. D. Cohen, K. A. McLeuchlan: Dis. Far. Soc. 34, 132 (1962)
- 4) S. Shimokawa, J. Sohma, M. Itoh: Inter. Symp. on NMR Sept. 3, Tokyo (1965)
- 5) S. Shimokawa: Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ. No. 40, 163 (1966)

6 メトキシル基の long range Coupling と構造決定に対する応用

(東北大・非水) ○佐々木絃子・小倉協三・瀬戸秀一
(日正・邦珂) 内海由春

MeO-基に関する long range Coupling についての報告はすくなくいくつか出されているが、今回は MeO-の J を測ることによって、構造決定をおこなう場合の条件等について検討をおこなってみた。

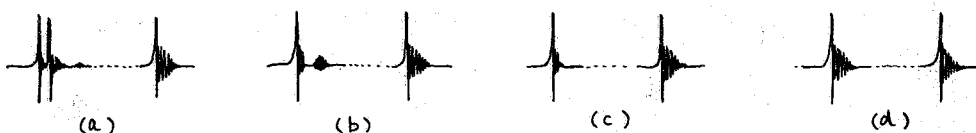
測定の対象としては、主として次の2種類を選んだ。i) 芳香環についた MeO-の水素と MeO-のついた炭素のとなりの炭素についた水素との間の J。 ii) 鎖状化合物における MeO-の水素とそのとなりの炭素についた水素との間の J。



MeO-の水素から最も近い次の水素までの距離は、芳香環化合物では5ボンド、鎖状化合物では4ボンドである。当然 J も小さいことが予想されたので、試料は真空装置を用いてガス抜きや混合をおこなった。スペクトルの測定は周波数掃引ではない。

Decoupling により Coupling の有無を確かめる方法をとった。装置は日正 H-60 を用いた。

測定: 1). MeO-のスペクトルは大別して次の4種類に分類される。(オ1図)



a) は測定の見合分解能(磁場安定度, 周波数安定度, サンプルによる不均一磁場の影響等を含む)で分裂が観察される場合である。b) は総合分解能より分裂の間隔が小さく分裂は直接観察されない場合であるが、いずれも Wiggles の Ringing を示しており、サンプルにおける静磁場は分裂に対して十分な分解能(均一度)を有している場合である。

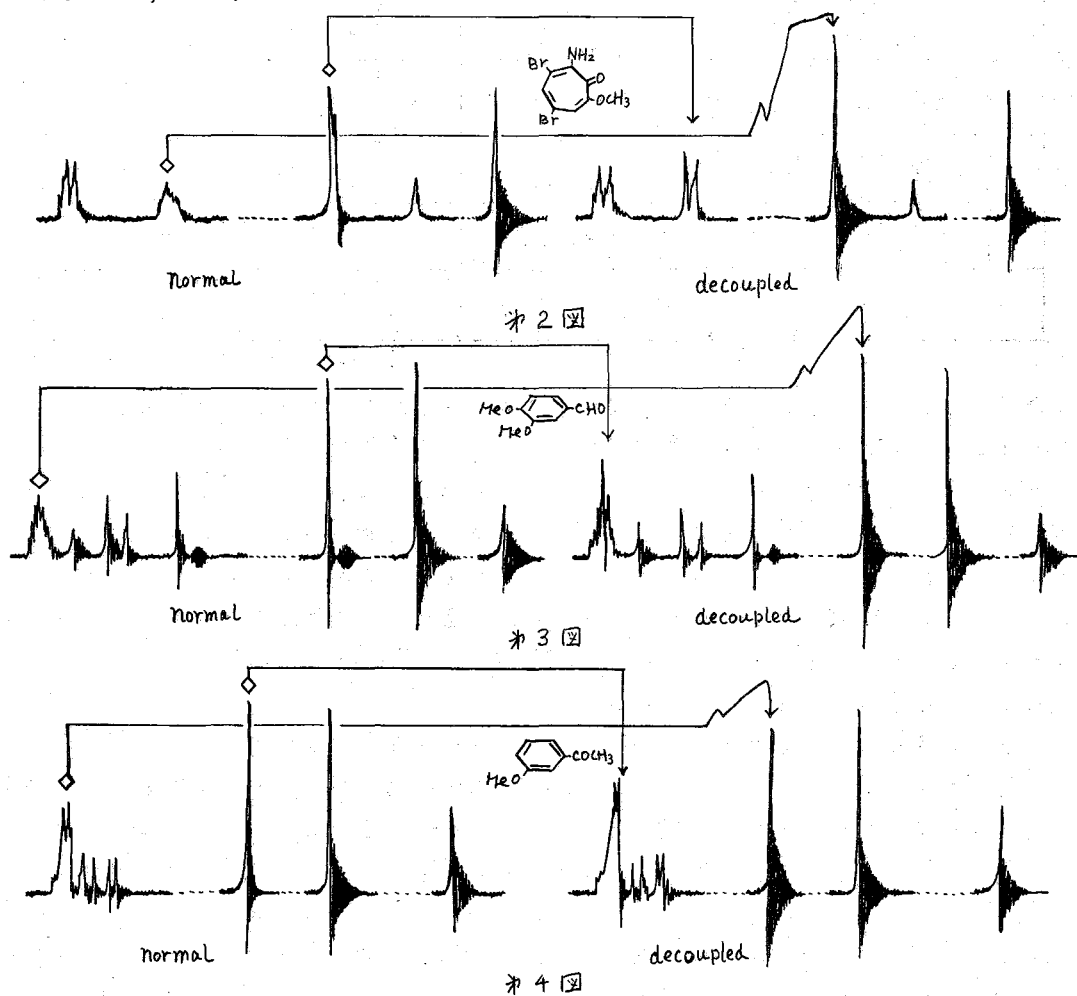
各図の右側の吸収はサンプル中に入れた T.M.S. (あるいは CHCl_3) 等吸収中の狭い Singlet の吸収である。これは磁場のチェックのためのものであり、サンプルを変えた時の均一度再調整, 装置的原因からの Sideband, Wiggles Ringing 等の監視のために必要であった。

c) は Wiggles もかなりあり、Ringing を示すが一見 Single の様であるが、分裂のヨリはその他の原因でゆがみに broadening を起している、そのために Wiggles の伸びが、比較のために入れた Singlet の吸収に比して大きく分らない場合である。d) は Wiggles の形も比較の Singlet と大体相似であって、J が非常に小さいか、あるいはほとんど無い場合である。

2). Decoupling はまず MeO-の吸収位置に、decouple 用高周波磁場 H_2 の周波数を合せたのち他の吸収を観察しながら H_2 の強さおよび周波数を調節し、他の吸収に形や高さが最大の変化が生じる条件を求め、次に変化の生じた吸収の付近に H_2 を移動し、前とは逆に MeO-

の吸収を観察しながら同様の調節を繰り返す。最も良い decoupling の条件を求めて双方の観察から確認した。

測定結果： 第1図の a) および b) に属する MeO- の吸収は decoupling によつて i) Wiggles の Ringing が消える。 ii) 吸収の高さが増す。 iii) Wiggles の伸びが良くなる。等の現象を生ずるので確認は容易である。例を第2図、第3図に示す。 c) に属する MeO- の吸収は、decoupling によつて i) Wiggles の伸びが良くなる。 ii) 高さも増す。等の変化を生ずるが、Sweep Rate や増巾回路の Time Const. に注意しないと、i) Wiggles は変化せず ii) 高さが逆に小さくなる。等の現象を示すことがある。例を第4図に示す。



d) に属する MeO- はこのまゝでは decoupling は観察できない。さらに Sweep Rate を下げると、磁場の均一度の調整を繰り返すことにより、比較物質との間に差を生ずれば、その測定条件下で c) に属することになり測定が可能になる。各サンプルについての測定結果を第1表に示す。

表 I

分類	化合物	J c.p.s.	分類	化合物	J c.p.s.	分類	化合物	J c.p.s.
a		0.6	b		0.4	C		
"		0.6-0.8	"		0.3	"		
b		0.5				"		
"		0.5				"		
"		0.4				"		
"		0.3	b		0.2	"		
"		0.5	C			d		—
"		0.5	"			"		—
"		0.5	"					

全般について云えることは、電子吸引基が存在する場合、Jが小さくなる傾向である。トロポロンメチルエーテルの誘導体の場合、MeO-の回転障壁はほぼ一定であると考えられるので、MeO-と3位プロトンとの間のJはもっぱら4〜7位の間に入る置換基の効果と考えられる。又、6員環化合物の中MeO-のとなり置換基がなく回転が自由な場合、電子吸引基が4位に入った時と3位に入った時とあまり変化がみられないばかりか、むしろ3位に入った時の方がJが大きくなる。および置換基の電気陰性度が大きい時はJが大きくなることは興味ある事実であり、 $\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OMe}$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2(\text{CH}_2\text{OH})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ において Coupling が認められなかった事実もこれを裏づけている。

これらの事実から、芳香環化合物における MeO-基のJは共鳴よりもむしろ誘導効果により影響されることが考えられる。又、MeO-基に回転障壁がある時にJが大きくなる場合が多いことを考へ合せるとき、酸素の lone pair と環のπ電子の Overlap も影響しているものと考えられるが現在までの実験からはそれ以上の推定は出来ない。

なお、Vanillin あるいは isovanillin 等においては、同様に decoupling により long range Coupling が認められた。Vanillin の場合は MeO-と5位の酸素との間のほか、6位の酸素との間にも微小ではあるがJが認められた。又、5-amino-6-isopropyl-2-methoxytropone や、5-amino-4-isopropyl-2-methoxytropone 等ではイソプロピル基のメチルととなりのリンゴプロトンとの間にも5ボンドの long range Coupling が認められた。以上の結果からはいわゆる、W Rule に関する知見は得られなかった。

7 カルボキシシル基を通じた long-range coupling

(東工試) 早水紀久子 柳沢勝 山本修

NMRコントロールを付属した高分解能スペクトロメーターは、再現性が著しく増加したのみならず、掃引速度を十分遅くすることが可能になったので、実際的には飛躍的に分解能が向上した。このため従来存在しないと考えられていた、エステル類のカルボキシシル基を通じて5コの結合を隔たつたプロトン相互間の long-range coupling を直接に測定することもできるようになった。またギ酸アルキルエステルでは比較的大きな long-range coupling があるので、すでにいくつかについては測定されている¹⁾が、その相対符号についてはまだ報告されていない。われわれは二重共鳴によって相対符号の決定をしたので報告する。

実験 スペクトルは Varian HA-100 型スペクトロメーターで、二重共鳴の測定の際は周波数掃引にて、他は磁場掃引にて測定した。分解能は single line の半値巾が 0.25 cps 以下になるように保ち、掃引速度は 0.02 cps/sec ~ 0.04 cps/sec にした。サンプルは市販品を用い、必要に応じて蒸留などの手段により精製した。少量の TMS を内部基準として加えて neat sample とし、フリンギングの際には脱ガスした。結合定数の値は記録紙から直接に読んだが、4回以上の測定から平均値として得た。読み取り誤差と測定上のばらつきとを合わせて、誤差は ± 0.02 cps 以下である。

結果と考察

1) ギ酸を除くカルボン酸エステル類の long-range coupling

Fig. 1 に70ピロオン酸メチルの $\text{CH}_3\text{O}-$ シグナルを示した。メチルシグナルは A_2B_2 pattern の典型的な A part を示しているのにメチレンシグナルはその B part として考えると非常にみだされている。このことはメトキシシル基のプロトンとメチレンプロトンがカルボキシシル基を通じて、結合を5コへだたせて long-range coupling があることを示している。測定の便宜上カルボキシシル基の片方はメチル基になるような化合物についての検討した。表1が測定の結果である。

化学構造と long-range coupling constant の大きさとの関連を考えてみると、ハロゲン原子や二重結合を含んだ官能基が入ると結合定数は小さくなる傾向がある。これはケトン類の long-range coupling についての測定結果²⁾とほぼ一致しているように考えられる。またカルボキシシル基の両側に同じ官能基がついたもの、例えば酢酸エチルと70ピロオン酸メチルと比較してみると、70ピロオン酸メチルの方が結合定数は大きい。

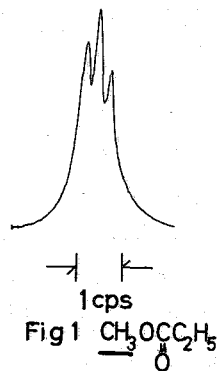


Table I

$\text{CH}_3\text{COCCH}_2$	0.21 cps
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	0.20
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.18
$\text{CH}_3\text{COO}-\overset{\text{H}^c}{\text{C}}=\overset{\text{H}^a}{\text{C}}-\overset{\text{H}^b}{\text{H}}$	$J_{AX} \approx J_{CX} \lesssim 0.1$ $J_{BX} \approx 0.0$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	0.25
$\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$	0.22
$\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$	0.18
$\text{Cl}_2\text{CHCOOCH}_3$	0.10
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOCH}_3$	0.20

Table II

	J_{AX}	J_{BX}
HCOOCH_3^*	0.82	
$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3^*$	0.83	0.63
$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3^*$	0.82	0.54
$\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2$	1.00	0.52
$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3^*$	0.86	0.54
$\text{HCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2^*$	0.87	0.42
$\text{HCOOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.89	0.42
$\text{HCOOCH}_2\text{C}^*\text{H}_5$	0.92	

また測定例が少ないので一般的な事象かどうかについては測定件数を増すことにより検討した。酢酸ビニル $\text{CH}_3\text{COO}-\overset{\text{H}^a}{\text{C}}=\overset{\text{H}^c}{\text{C}}-\overset{\text{H}^b}{\text{H}}$ において B プロトンのシグナルのみは非常にシャープである。これは B プロトンとメトキシル間には long-range coupling が存在しないことを意味する。酢酸ビニルの場合³⁾ formyl proton を X とすると, $J_{AX} = -0.9 \text{ cps}$, $J_{BX} = 1.6 \text{ cps}$, $J_{CX} = 0.8 \text{ cps}$ となり J_{BX} は大きいので coupling の機構が異なると考えられる。

2) 酢酸エステル類

今回測定した酢酸エステル類の結果は表 2 に示してある。このうち*のついた化合物については既に報告¹⁾ されてはいるが、今回の測定値より大体小さい傾向を示している。Kowalewski らの測定は NMR コントロールの附属する前の 60 Mc. の装置で行われており、化合物によっては fixed order で読み取ったとあるので、今回の 100 Mc. による測定の方が精度はよいものと考えてよさそう。酢酸エチルについては CCl_4 , CDCl_3 , CH_3OH , C_6H_6 について coupling constant に対する溶媒効果を測定したが系統的な変化はないようである。

3) 酢酸エチルの相対符号

酢酸エチルは A_3M_2X spin system として考えられる。そのスペクトルは Fig. 2 に示してある。図から直ちに A_3M_2 spin system が X プロトンによって 2 つ 2 つに分かれていることがわかる。 J_{AM} を正であるとして、決定すべき結合定数の符号は J_{AX} , J_{BX} についての 2 つである。 A_3M_2X spin system において相対符号の決定を試みる場合、Freeman の $ABX-R_3$ 系⁴⁾ に対して選択的な二重共鳴の方法が非常に参考になる。われわれが取り扱った酢酸エチルでは、完全に選択的な二重共鳴を起させようとすると、他の部分も乱れるので、弱い H_2 を照射し、spin tickling の考え方をもちいて相対符号を決定した。X part を選択的に弱く照射することによって、A, B 両方の part の両端がどのように変化するかを検討する。Fig. 3. (a), (b) は X part の中心からそれぞれ低磁場側あるいは高磁場側へ、0.8 cps ずらしたところへ、弱い H_2 field を照射したときの A part のスペクトルである。Fig. 3. (a'), (b') も同様であるが、この時の照射周波数の差は 0.9 cps であり、

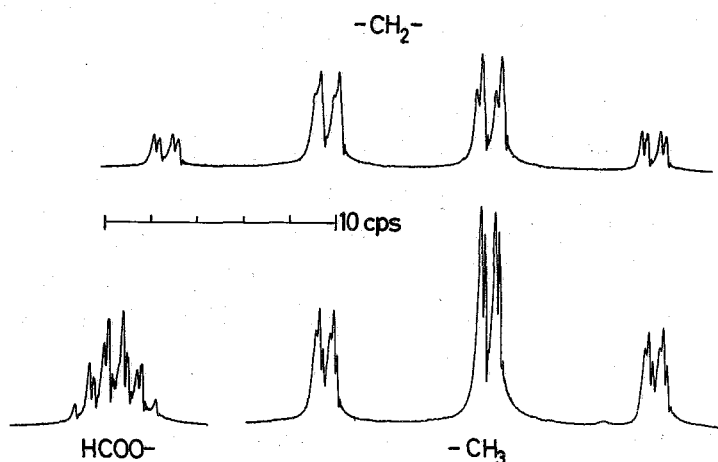
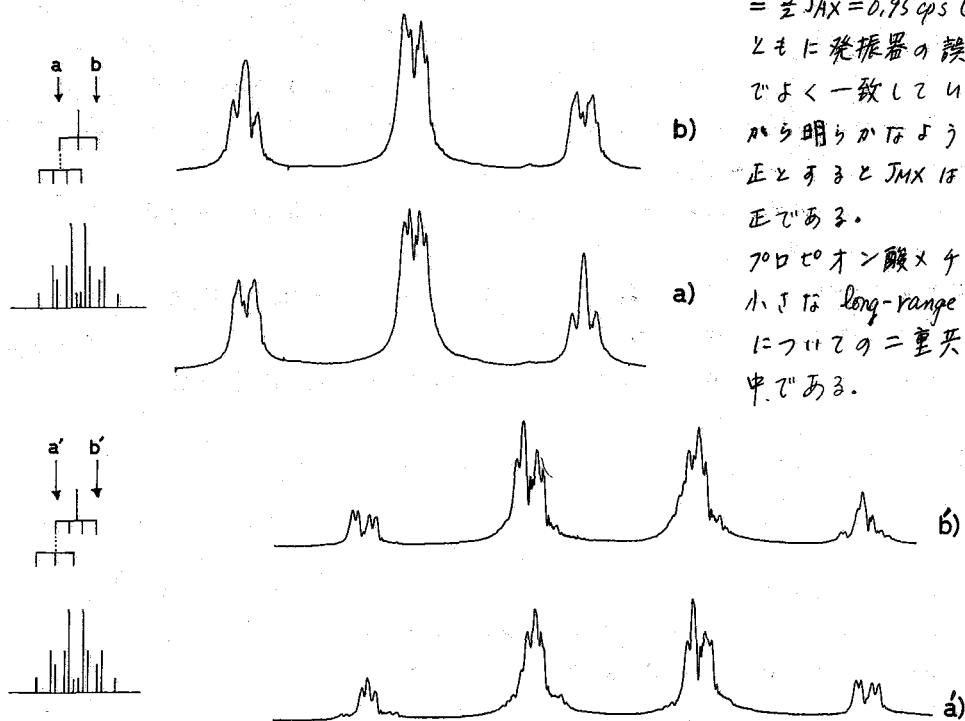
Fig. 2 HCOOCH₂CH₃

Fig. 3 Double Resonance Spectra of Ethyl Formate

- References: 1) D. E. de Fowalewski and V. J. Kowalewski, *Mol. Phys.*, **9**, 94 (1963)
 2) N. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 963 (1964)
 3) P. Hruska, H. E. Hutton, and T. Schaeffer, *Can. J. Chem.*, **43**, 1942 (1965)
 4) R. Freeman, *Mol. Phys.*, **4**, 385 (1961)

M part を示したものである。照射したときの両端を比較してみると明らかのように選択的な照射によって片方は *perturbation* を受けているが、他端は影響を受けていない。これはエネルギー準位と遷移の図式を書けば直ちに明らかになることである。メチル基の場合は、照射周波数の差 = $0.8 \text{ cps} = J_{AM} = 0.83 \text{ cps}$ (測定値) であり、メチレン基の場合、照射周波数の差 = $0.9 \text{ cps} = \frac{3}{2} J_{AX} = 0.95 \text{ cps}$ (測定値) ともに発振器の誤差範囲内でよく一致している。Fig. 3 から明らかのように J_{AM} を正とすると J_{MX} は負、 J_{AX} は正である。プロピオン酸メチルなどの小さな *long-range coupling* についての二重共鳴は検討中である。

8 α 位に置換されたビベンジルのNMRスペクトル.

(東理大) 竹田政民, 近藤一, ○今成司.

田上英二郎.

諸君、最近分子内回転に關してNMRによる研究がさかんに行われている。我々は α 位を種々の置換基で置換したビベンジル($C_6H_5CH_2CHXC_6H_5$)のC-C軸の回転に關する問題を解く目的でこの研究を始めた。そしてそれぞれの試料について温度と溶媒を変えて実験を行い、行われたスペクトルについて検討した。

実験.

試料として 1,2-diphenylethanal, 1,2-diphenylethyl chloride, 1,2-diphenylethyl bromide, 1,2-diphenylethyl acetate, 1,2-diphenylethyl benzoate, 1,2-diphenylethyl amine を用いた。簡便にするために以後これらの試料はそれぞれ Alcohol, Chloride, Bromide, Acetate, Benzoate, Amine, と呼ぶことにする。これらの試料は塩化ベンジルのグリニヤール試薬を作り、それにベンズアルデヒドを作用させて Alcohol を作り、これを出発物質とし、この Alcohol に塩化チオニルを作用させて Chloride を作り、又 HBr を作用させて Bromide を作り、それぞれは活性炭を通して口通して精製した。Acetate は Alcohol に無水酢酸を作用させ、Benzoate は Alcohol に塩化ベンズイルを作用させて作り、いずれも減圧蒸留によって精製した。Amine の製法は文献(2)による。

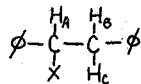
測定は Varian A-60 NMR Spectrometer を用い、スペクトルの解析は島内(3)の方法により、IBM 1620 計算機を用いて行った。

試料の濃度は 5mal% 以下とし、内部基準として TMS を少量加えて測定した。

溶媒としては二硫化炭素、四塩化炭素、重クロロホルム、アセトン、シクロヘキサン、o-ジクロルベンゼンを用い、o-ジクロルベンゼン溶液で温度変化を行った。

結果.

ここに用いた試料のスピン系を次のように ABC とする。

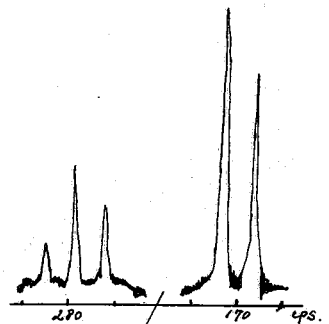


ここにおける X は置換基である。

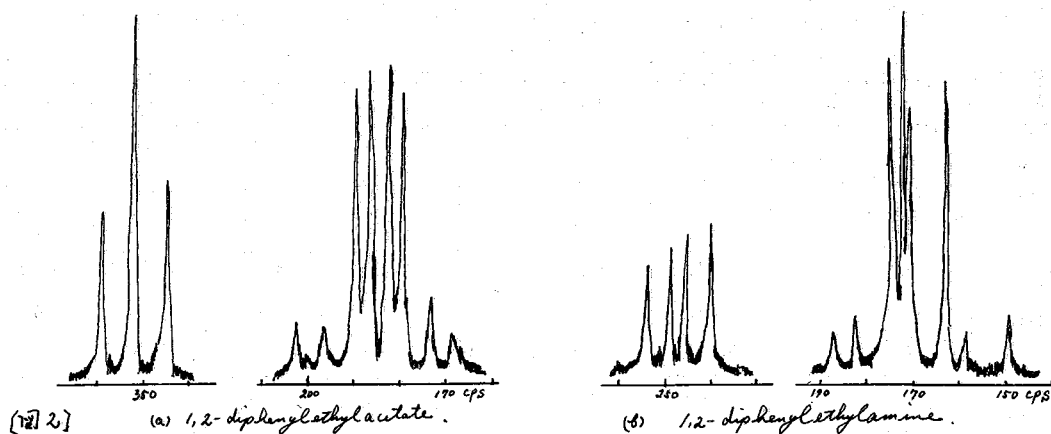
測定の結果得られたスペクトルは Alcohol, Chloride, Bromide, の三種は B, C の区別ができず $AB_2 (AX_2)$ 型のスペクトルであり、その他は ABC 型のスペクトルが得られた。

観測されたスペクトルの形を図(1)(2)に示す。Chloride と Bromide は Alcohol と同様なスペクトル、Benzoate は Acetate と同様なスペクトルを示るので省略した。

また $AB_2 (AX_2)$ 型スペクトルとなった三種の試料の 30°C における Coupling constant と Chemical shifts を表 1 に示す。



〔圖1〕 1,2-diphenylethanal



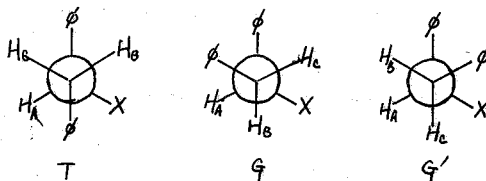
〔表1〕 AX₂型スペクトルの Coupling constant と Chemical shift.

試料 溶媒	1,2-diphenylethanal			1,2-diphenylethyl chloride			1,2-diphenylethyl bromide		
	J	H _B (37)	H _A (37)	J	νH _B	νH _A	J	νH _B	νH _A
エタナール	6.5	191.8 ^{CPS}	281.5 ^{CPS}	7.2	195.4 ^{CPS}	291.5 ^{CPS}	7.5	206.3 ^{CPS}	299.5 ^{CPS}
CS ₂	6.5	191.8	310.5	7.2	195.4	291.2	7.5	206.2	296.1
CCl ₄	6.5	173.2	283.0	7.2	196.9	293.8	7.5	208.7	300.8
CDCl ₃				7.2	201.4	301.7	7.5	211.0	307.4
Cl ₂				7.2	195.9	298.8	7.5	205.0	304.0
アセトン	6.5	179.1	294.3				7.5	214.2	324.0

表1に見られるように溶媒によつて Chemical shift には多少差があるが、Coupling constantは変じない。しかし同じようなAX₂型のスペクトルを示す三者の間には差が認められる。一般にC-C結合が自由回転をしている時のCoupling constantは6.5前後といわれているが、それより大きいCoupling constantを与えるchlorideやbromideは置換基が大きくなったことにより回転異性体の存在比が変化するものと見られる。又、これらのCoupling constantとOH, Br, ClのVan der Waals半径との間には直線関係が得られた。

ABC型スペクトルを与える他の三つの試料については0-ジクロロベンゼンを溶媒として温度範囲30°C~180°Cの間で温度変化を行つた。その結果得られたスペクトルの解析結果は表2に示した。表2からわかるようにJ_{AB}, J_{AC}, δ_{BC}は温度とともに変化している。しかしこの温度範囲ではH_BとH_Cのshiftが一致するまでに至らなかった。そこで geminal coupling constantを用いて、それぞれの試料のconformationを検討してみた。その際conformationとして左の三つを仮定した。

phenylが互にtrans位置にあるものをT、gauche位置にあるものをG, G'とし、それぞれの存在確率をP_T, P_G, P_{G'}とする。また、trans位置にある水素間のCoupling



[表 8] ABC型スペクトルの coupling constant と chemical shift 及び α -phenyl が互に trans または gauche にある存在確率

試料	温度	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}	δ_{HA}	δ_{HB}	P_T	P_G	P_G'
Acetate $\phi\text{-CH}_2\text{CH-}\phi$ OAc	30°C	7.08	6.93	-13.81	171.14	9.60	0.46	0.45	0.09
	100°C	7.05	6.77	-13.98	171.90	8.00	0.46	0.43	0.11
	150°C	7.21	6.40	-14.00	172.75	7.61	0.47	0.40	0.13
Benzoate $\phi\text{-CH}_2\text{CH-}\phi$ OOC ϕ	30°C	7.63	6.32	-13.96	177.24	10.98	0.51	0.39	0.10
	150°C	7.04	6.09	-13.65	178.10	8.67	0.45	0.37	0.18
	180°C	6.83	6.32	-14.00	179.60	7.92	0.44	0.39	0.17
Amine $\phi\text{-CH}_2\text{CH-}\phi$ NH ₂	30°C	4.77	8.80	-13.80	71.47	10.98	0.62	0.25	0.12
	100°C	5.33	8.41	-13.73	71.97	7.69	0.58	0.30	0.12
	150°C	5.59	7.94	-13.77	71.86	7.64	0.54	0.33	0.13

constant を J_T , gauche 位置にある水素間の coupling constant を J_G とすると

$$P_T + P_G + P_G' = 1$$

$$J_{AB} = P_T J_T + P_G J_G + P_G' J_G$$

$$J_{AC} = P_T J_G + P_G J_T + P_G' J_G$$

を得る。さきに $J_T = 13$, $J_G = 2$ と仮定して上の式から P_T, P_G, P_G' を求めると表 8 に示したようになる。この計算に際して J_{AB}, J_{AC} の assignment において、一般に trans proton との coupling constant の方が互に gauche 位置にある水素間の coupling constant より大きいことを考慮すると Acetate と Benzoate のスペクトルでは H_A に対して trans 位置にある水素の方が gauche 位置にある水素より低磁場側にあり、Amine では H_A に対して trans 位置の水素の方が gauche 位置の水素より高磁場側にあることを考慮して assignment した。この結果にみられるように、Amine においては温度の上昇にともなう P_T と P_G との差が小さくなっているが、他の二つにおいては P_T と P_G の差があまりなく、温度による変化もほとんどないのは置換基の大きさのちがいによるのであろう。

ここに用いた試料に対する溶媒の影響は、前記の 1-1 の部分に対しては顕著でないが、phenyl 基においてはかなり顕著なものがあり、どの試料も α 位の phenyl と β 位の phenyl では shift に差がみられる。この α 位と β 位の phenyl の assignment は α -phenylethanol と β -phenylethanol または α -phenylethylamine と β -phenylethylamine を用いた。この結果、この assignment に用いた試料においては溶媒の極性無極性にかかわらず α -phenyl の方が低磁場側にあるが、Alcohol では無極性溶媒で α -phenyl が高磁場にあると思われるスペクトルを与える Chloride, Bromide においても α -phenyl とと思われるシグナルは大きく溶媒の影響をうける。

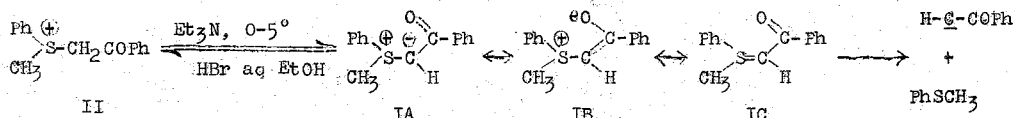
- 文献 1) David Y. Curtin & David B. Kellom, J. Am. Chem. Soc. 75 6011 (1953)
 2) Masao Nakajaki, J. Chem. Soc. Japan 36 1204 (1963)
 3) 島内 安部, 工業化学雑誌 68 1375 (1965)

MEMO

9 安定なイオウイリドの構造と NMR

京大工 ○野崎 一・常本大英・高久正昭・近藤 聖

スルホニウム・フェナジリド (IA~C) は安定な結晶体である。対応するスルホニウム塩 (II) を低温のもとに塩基で処理して得ることができる。I の単離, 確認, 反応などについては既に報告した。¹⁾ リンのイリドが Wittig 反応剤として重要な地歩を



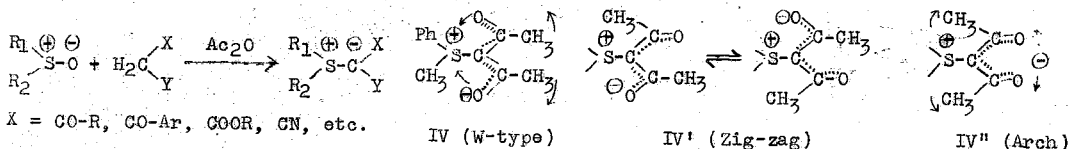
占めているのに反し, イオウイリドについては研究が少なかった。ここ一, 二年の間には俄かにその研究は世界的な活況を呈しているが, 構造, 反応の両面において, 未開拓の分野がなお残されている。演者等はカルベン化学との関連において, イオウイリドの反応性に注目し, 研究を進めているが, ここでは I および関連化合物の構造に関し, NMR スペクトルを利用して得た知見をとりまとめ報告したい。

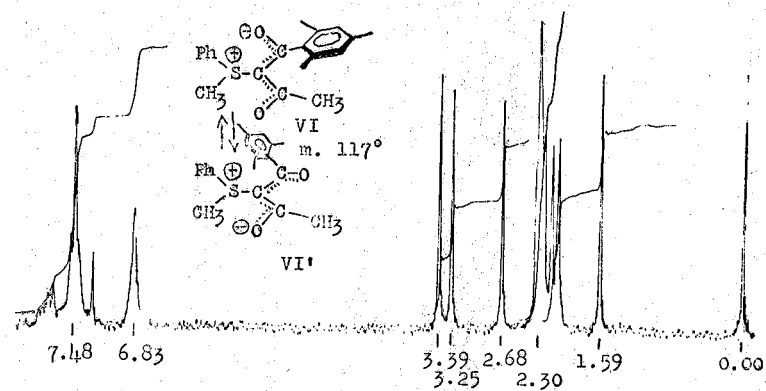
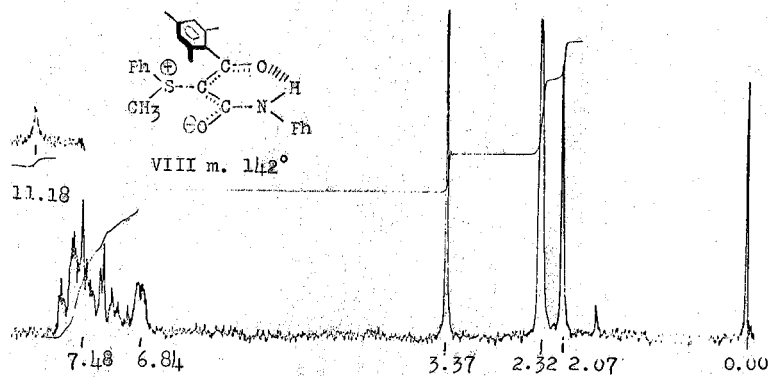
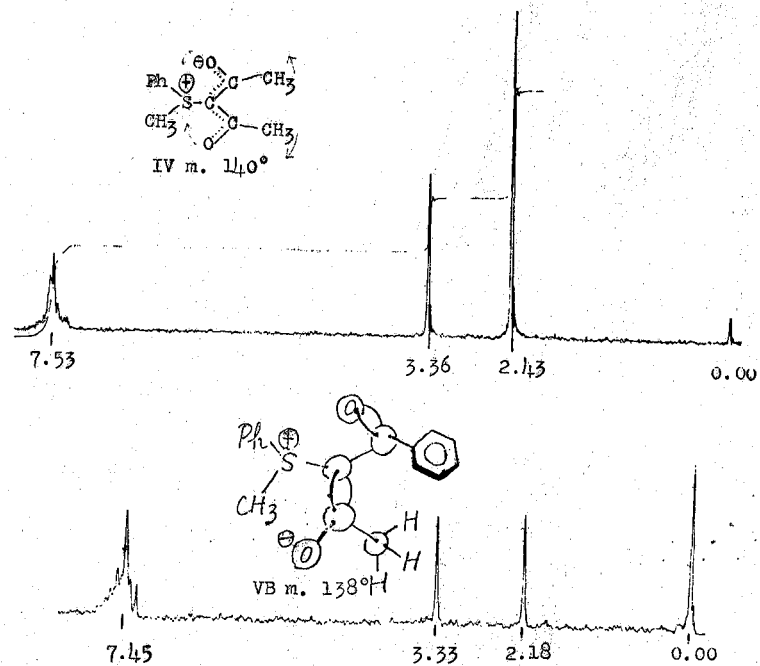
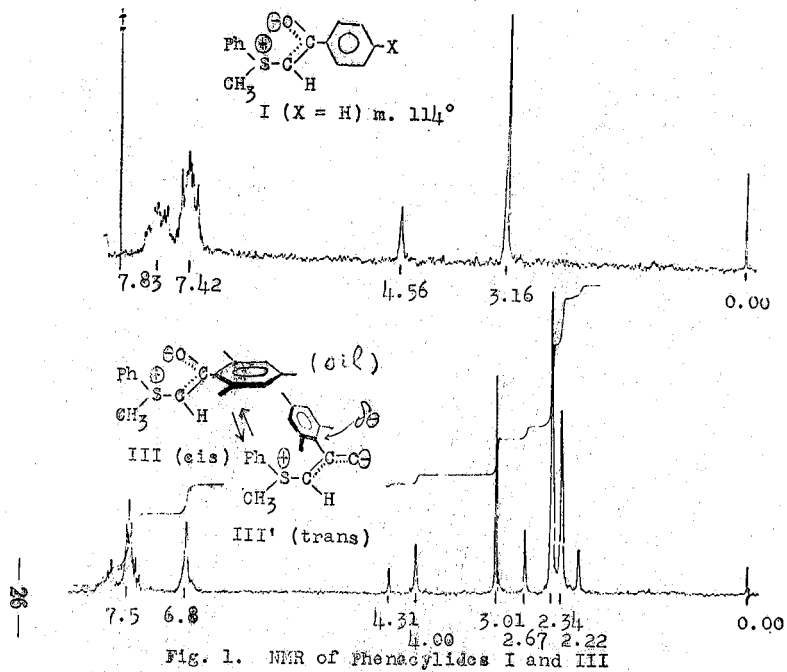
今回 I のベンゾイル基をメジチル基でおき換えたイリド III をはじめて合成した。III は油状体であるが, 各種誘導体を単一物として, かつ好収率で与えるから, 純品と考える。NMR スペクトル (図 1) は図示シス・トランス平衡の存在を示し, III, III' の比率はほぼ 3 : 1 である。

イリド III は類似構造のリンイリドに関する X線の研究に照らし,²⁾ シス型でしかもベータイン構造の寄与が大きいものとみられる。ヘテロ原子間の静電的な引き合いが安定化に役立っているのであろう。イリド I およびその誘導体では, 置換基 X (図 1) が深色的, 濃色的効果を示すことより, そのベンゼン環はほぼイリド-ベータイン共鳴系と同一平面にあると見られる。

イリド III においてはじめて, トランス型異性体 III' が安定性を獲得し, シス体 III と平衡を保つに至る。その原因は環メチル基の立体的, 電子的効果に帰せられる。立体障害のため, メジチル基はイリド-ベータイン系と同一平面を保ち得ない。かつ 1 位の環炭素は高い電子密度をもつわけであるが, これがベータインの酸素原子の負電荷にとって代って, イオウ原子の陽電荷とつり合うのであろう。

イリド I, III のアンル化, もしくは次式の新反応³⁾によって, β -ジケトン型のイリドたとえば IV~VI が得られる。その NMR スペクトルを図 2 に示す。



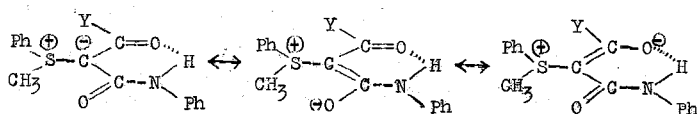


IVのC—メチル基は二つとも等価で、完全な単一ピークとして観測される。O=C=C=C=O結合の配置（正しくは配座）がW型（IV）か、もしくはアーチ型（IV'）のいずれかに固定している場合、2種のジグザグ型（IV'）が速い平衡にある場合、あるいはいくつかの配座の間に速い平衡が成り立つ場合などが想定できる。いろいろな傍証からも、W型配座に固定していると考えるのが妥当のようである。式中矢印は静電的引力および非結合原子間の反撥に由来する原子価角のひずみの方向を意味している。

VがIVと同様のW型配座をとるならば、アセチル基のメチルプロトンに対し、ベンゾイル・ベンゼン環の磁氣的異方性が強く作用するのではないかと予想される。しかしその化学シフト値は正常であるから、Vのベンゾイル・ベンゼン環はイリド—ベタイン共鳴系に対し、Iと同様、ほぼ同一平面にあると考えざるを得ない。オルト位の水素とメチル基との間に強い立体障害が作用する。しかし両酸素原子とイオウ原子との間の強い静電的引力はこれを打消す方向に原子価角をゆがめることになるし、加えて図示のようなO=C=C=C=O結合のねじれによって、この反撥は解消されるのであろう。

VIのNMRスペクトルはIIIと同様、異性体2種の混合物であることを示す。VIは精製容易なmp117°の結晶で、有機化学的には単一である。NMRの測定条件ではVI, VI'両配座異性体の1:1混合物に変わってろう。δ1.59 ppmに異常に遮断されたC—メチルのシグナルがあるが、VI式構造を支持する。またジグザグ配座VIがW型のVIと同等の安定性を獲得する理由は、IIIで述べたと同様、メチル基の環メチル基の立体的、電子的効果に帰せられる。アーチ型配座の実在は考えられない。

イリドI, IIIなどにイソシアン酸フェニルを作用させると、カルバモイル化体（VII, VIII）が得られる。VIIIのNMRスペクトル（図3）では水素結合したNHプロトンの存在が見られる。この型のカルバモイル化体はほかに10種以上も合成しているが、すべて安定な結晶で、ひとつの例外もなく、同様なNHプロトンのピークがδ10—12 ppmの領域にでてくる。従ってこの型のイリドのO=C=C=C=O結合はジグザグ型で、つぎのような環構造が存在することになる。



VII: Y = Ph; VIII: Y = mesityl

以上の所見を総合すると、イリド炭素とこれに直結するカルボニル基との結合は自由回転ではないにせよ、回転のエネルギー障壁はかなり低いと判断される。

本研究のNMRスペクトルを測定頂いた京大薬学部新宮徹朗博士、花王石鹼産研小西一生氏に感謝する。

引用文献：(1) 野崎，近藤，高久，Tetrahedron Letters 251 (1965); Tetrahedron 22, (1966) (2) A. J. Speziale, K. W. Ratts, J. Am. Chem. Soc. 87, 5603 (1965) (3) 野崎，森田，近藤，Tetrahedron Letters 2913 (1966)

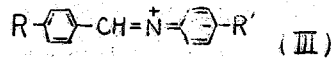
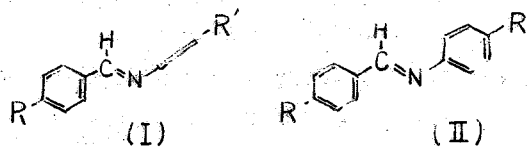
(茨城大文理) 古賀 元 岡野 三郎

(横浜市大文理) 古賀 ノブ子

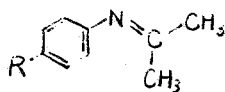
(相模中研) 福山 勝

1. 緒言 著者は、先に、置換N-ベンジリデンアニリンのメチル基の化学シフトに及ぼす置換基効果から、この化合物が、1) 主として (I) に示したようなニつのベンゼン環面が直母に近いコンホメーションを取っていること、2) N-フェニル基のp-位に+M置換基がある場合には、その+M効果の程度に応じて、共平面型コンホメーション (II) の寄与が大きくなること、を明らかにし、さらに、紫外スペクトルからモレキュラ理論が支持されることを報告した。¹⁾

N-ベンジリデンアニリンにおいて、(I) のようなコンホメーションが安定であるのは、主として、(III) に示したアニリン型共鳴のためであり、+M置換基によつて共平面型コンホメーションの寄与が多くなるのは、+M置換基によるアニリン型共鳴の阻害のためである。



ベンジリデンアニリンに類似した構造を持つN-イソプロピリデンアニリン (IV, R=H) については、簡単なNMRの測定結果が報告されており²⁾、この報告によれば、フェニル基に対してcis-位のメチル基のシグナルが、Trans-位メチル基のシグナルよりかなり高磁場側にあり、この化合物においても、ベンゼン環面とイソプロピリデン基の面とが、かなりの角度をなしていることが推定される。



(IV)

今回の報告では、様々なN-イソプロピリデン-p-置換アニリンについて、ニつのメチル基の化学シフトを測定し、このニつのメチル基の化学シフトの差から、ベンゼン環面とイソプロピリデン基の面との角度の推定、立体構造に及ぼす置換基効果の検討、などを試みた。

2. 試料及び測定 用いた各種のN-イソプロピリデン-p-置換アニリンは、いずれも、対応するp-置換アニリンとアセトンジエチルエーテルの縮合により合成し³⁾、生成物を、g.c.c.により分取精製して測定した。種々の加水分解を行う場合、いずれの場合にも1%程度の原料アニリンを含まれるが、化学シフトには影響はない。また後にあげたアルキルイミン類は、いずれも、対応するアミンとアセトンと無水炭酸カリウムで縮合させて合成した。⁴⁾

測定は、Varian HA-100型スポットロメーターを用い、測定温度28°C、T.M.と内部標準とし、10%の四塩化炭素溶液として行った。化学シフトは、四級叔酞で

補正し、TMSから基準場所へのシフトを ppm 単位で示した。

3. 結果および考察

これら8種のN-イソプロピリデンアニリンに於ける測定結果を下表に示す。

trans-メチル基の化学シフト

トを置換基定数に對して	R	m-H	o-H	Trans-Me	cis-Me
よし、第一圖のように	Me ₂ N-	6.59	6.43	2.06	1.76
に對して、かなりより直線	MeO-	6.72	6.46	2.08	1.75
関係 ($\rho = -0.104$, $r =$	Me-	6.98	6.43	2.09	1.74
$= 0.966$) が知られるが	H-	7.16	6.53	2.10	1.73
や、 σ^- の方がよりが見	Cl-	7.17	6.50	2.11	1.74
られる。これは(Ⅲ)に示し	EtO ₂ C-	7.91	6.59	2.13	1.76
たような説明のためである	NC-	7.51	6.66	2.16	1.79
う。こゝに見られるかなり	O ₂ N-	8.14	6.69	2.18	1.82

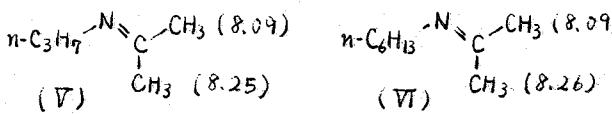
大きな置換基効果は、この

化合物がベンジリデンアニリンに比べ、

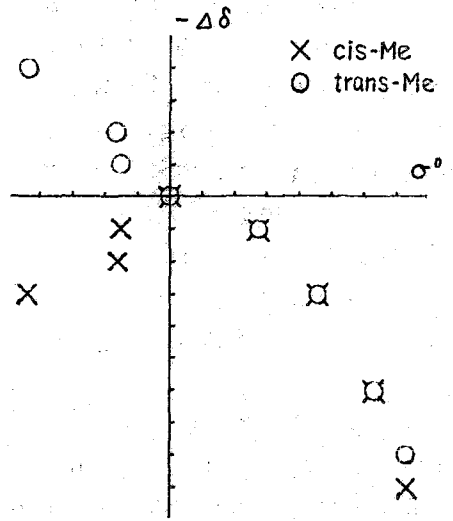
C=N二重結合とベンゼン環との共役とかなり強、残してあることを示してあり、このことはまた、ベンゼン環のorthoプロトンとmetaプロトンの化学シフトから推定される (Me)₂C=N-基の強い電子供与性とも一致している。このようなTrans-メチル基の傾向にくらぶ、cis-メチル基の化学シフトは、+M置換基で大きく、この直線関係からはずれている。

イソプロピリデン基の両メチルプロトンの化学シフトの差については、その原因として、(1) ベンゼン環の環電流によるシヤハイ効果のちがひ、(2) C(=N)-N結合、およびN原子上の孤立電子対によるシヤハイ効果のちがひ、が考えられる。

この地厳密には(3) N-フェニル基のσ電子系によるシヤハイ効果も考慮に入れるなければならないが、これら(2)、(3)の効果は、定量的な取扱ひが困難であるので、次のようなモデル化合物で近似的に評価した。すなわち、アルキルイミン(Ⅴ)、(Ⅵ)について、イソプロピリデン基の二つのメチル基の化学シフトを求めた結果、左のような値を得た。



第一圖



この二つのメチル基の化学シフトの差 0.16 ~ 0.17 ppm は、C-N結合、N-孤立電子対

及び N-アルキル基の σ 電子系による異方性シヤハイ効果の差と考えられるので、これと近似的に、上記 (2), (3) の二つの効果に差し引いて置いた。

一方 (1) の効果については、結合キヨリ、結合角を、

$$C(Ar)-C(Ar) \ 1.39 \text{ \AA}, \quad C(Ar)-N \ 1.41 \text{ \AA}, \quad N=C \ 1.30 \text{ \AA}, \quad C-C \ 1.55 \text{ \AA}, \\ C-H \ 1.10 \text{ \AA}, \quad \angle C(Ar)-N=C \ 120^\circ, \quad \angle N=C-C \ 120^\circ.$$

ととり、フェニル面を $C(Ar)-N$ 軸のまわりに回転させた場合のメチル基に与えられるベンゼン環のシヤハイ効果を Johnson-Bovey の表から計算して求めた。結果は才二図に示したように、Trans-メチル基に對するシヤハイ値はあまり変化しないうが、cis-メチル基に對するシヤハイ値は、+0.54 ppm から -0.55 ppm まで大きく変化している。

化合物 I ($R=H$) の二つのメチル基の化学シフトは、先の表に示したように

cis-メチル基が Trans-メチル基より、

0.37 ppm 高磁場側にあつたが、この差の中、0.17 ppm が上記 (2), (3) の効果によるものと考えられるので、

ベンゼン環の環電流による効果は結局

0.20 ppm となり、この値と右の図から、

瞬間平均的なベンゼン環の面と

イソプロピリデン基のなす角、 θ とし

て 50° という値をうる。この値は、紫

外スパクトルから推定された⁵⁾ β , β -ジ

メチルステレンでの値 40° よりやや大

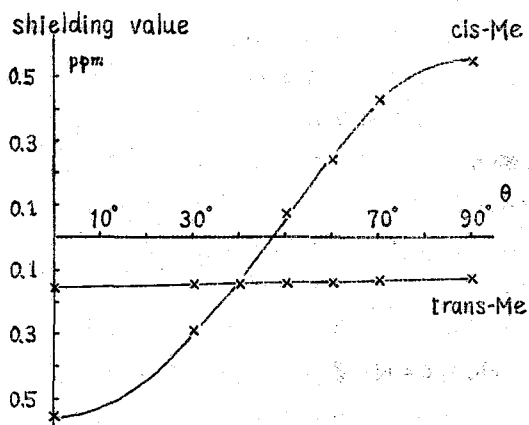
きいが、イソプロピリデンアニリンの場合には、最初に述べたように、アニリン型共鳴 (III) によつて非平面構造が安定化されていると考えられるので、ほぼ等しい値であるといえよう。

以上の考察から、才二図に見られる cis-メチル基の化学シフトの異常性は、ベンジリデンアニリンの場合と同様に、この場合にも、+M置換基によりアニリン型共鳴が阻害され、非平面構造の寄与が増大したためであると見ることが適当であろう。するわけ、I ($R=NMe_2$) の場合のベンゼン環の回転角 θ は、上と同様にして、約 46° と見積ることができる。

文献

- 1) 古賀・藤崎, 才二図 NMR 討論会 (1964), 東京; 古賀・古賀・藤崎, 日本化学会 18 年会 (1965), 大阪
- 2) H.A. Staab, F. Vögge und A. Mannschreck, Tetrahedron Letters, 1965, 697.
- 3) L. Claisen, Ber., 29, 2932 (1896).
- 4) Bütt. 702, 785, Jan 27, 1954.
- 5) H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 619 (1960).

才二図



阪大華 ○佐々木喜男, 鈴木美代子

NMRスペクトルの化学シフトの加減性については非環状系のアルキルプロトンの共鳴を予測する方法として B.P. Dailey, J.N. Shoolery¹⁾ によつて有効遮蔽定数 *effective shielding constant* が提せられてその有用性が広く認められている。一方芳香環のばあいにはベンゼン *mono* 置換体について置換基による遮蔽係数 *shielding parameter* ²⁾ が提せられ、最近 *ortho*, *meta*, *para* 各プロトンについてかなり正確な実験値があらえられている。他方多置換ベンゼン誘導体についてその環プロトンの化学シフトはこれら *shielding parameter* の代数和で示される可能性のあることが P.L. Corio, B.P. Dailey³⁾, H.S. Gutowsky, et al⁴⁾ により示唆されている。

著者はこれらの *shielding parameter* をさびらりの代数和の取扱いと天然有機化合物を含む多置換ベンゼン誘導体に拡張し、*shielding parameter* から得られる計算値と実験値を比較検討し、その適用限界をふくめてこの取扱いが芳香環プロトンをもつ有機化合物の立体構造の解明において有効な手段となり得る可能性のあることを述べた。

[実験]

測定は日立-Perkin Elmer H-60 型分光器を使用。試料濃度 0.3 mol. 以下, (CH₃)₄Si 内部標準, 溶媒 CH₂Cl₂, CCl₄ 等, 化学シフトは ppm を示す。試料は *para* 置換 *anisole*, *1*-置換-*3,4*-*dimethoxy*-, *1*-置換-*2,4*-*methyleneedioxy benzene* 誘導体なるものはこれらを含む構造の一部としてふくむ多数の天然有機化合物である。

[*shielding parameter* の取扱ひ]

shielding parameter として J.S. Martin, B.P. Dailey^{*2)}, P. Diehl^{**2)}, H. Spiesscke, u. G. Schneider^{***2)} のものをえらんだ。

置換基	遮蔽係数 (ppm +, - は 0 より高, 低磁場シフト)						遮蔽係数 (C.P.S.)			
	<i>d.ortho</i>		<i>d.meta</i>		<i>d.para</i>		<i>d.ortho</i>	<i>d.meta</i>	<i>d.para</i>	
	*	**	*	**	*	**	***	***	***	
NH ₂	+0.768	+0.68	+0.271	+0.22	+0.67	**	+18.5	+1.4	+13.0	
OCH ₃	+0.497	+0.42	+0.108	+0.10	+0.41	+0.33	0	+1.5	+7.0	
OH		+0.50		+0.16			Bz	-13.4	+5.1	+1.8
CH ₃	+0.183	+0.17	+0.107	+0.13	+0.16	+0.17	I	-24.0	+15.0	+2.0
F		+0.25		+0.01			OCH ₃	+26.0	+2.4	+22.0
Cl	0.000	-0.05	+0.067	+0.06	+0.16	+0.13	NH ₂	+45.3	+12.2	+37.5
Bz	-0.159	-0.22	+0.134	+0.11	+0.07	+0.06	NMe ₂	+26.0	+6.0	+26.9
I	-0.363	-0.41	+0.265	+0.22	+0.07		CHO	-34.8	-12.8	-16.5
NO ₂	-0.955	-0.98	-0.155	-0.21	-0.29		NO ₂	-56.9	-12.5	-20.0
CHO	-0.54		-0.195		-0.24					

COCH ₃	-0.84		-0.071	
COCl	-0.83		-0.156	
CN	-0.27	-0.35	-0.100	-0.13
CO ₂ CH ₃		-0.74	-0.10	-0.20

讀者らはまづこれらの shielding parameter の代数和の取扱いが多置換ベンゼン誘導体にも適用が可能であるか否かを知る目的で para 置換 anisole, 1-置換-3,4-dimethoxy- ならびに 1-置換-3,4-methylenedioxy-benzene 誘導体について側鎖置換基及び環プロトンの化学シフトについて評価を行なひその結果次の結論を得た。

1. 置換基相互間の立体的なこみ合いがなければ多置換体においても代数和の取扱いが可能である。
2. 置換基相互間の立体的なこみ合いは原則として環プロトンの化学シフトに対して計算値よりも低磁場に移動させる。
3. dimethoxy 基と methylenedioxy 基は equivalent 又はほぼ等しい 3 個の H を equivalent [スペクトルの解析]

para 置換 anisole 誘導体についてはすでに J. Martin, B.P. Dailey⁵⁾ によつて解析がなされてゐるのでその結果を実験値として使用した。1-置換-3,4-dimethoxy- 及び 1-置換-3,4-methylenedioxy benzene 誘導体の 3 スピン系については解析結果を平島ら⁶⁾ によつて考察されたスベクトルの分裂線の分散度 Δ 値の評価によつて校正を行つた。

[φ-CH₂, φ-CH, φ-C の取扱ひ]

上記の部分構造はとくに天然有機化合物にあつればあつて多々あるがこれに對し讀者らは*, ** における CH₃ につきては 2/3, 1/3, 0 をあてはめてみる。

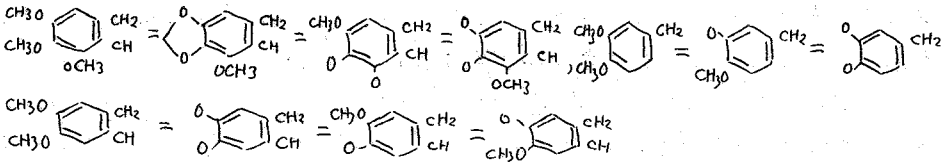
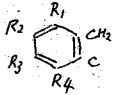
	ortho ** *	meta ** *	para ** *
φ-CH ₂	+0.133 (0.122)	+0.087 (0.071)	+0.113 (+0.107)
φ-CH	+0.057 (0.061)	+0.043 (0.036)	+0.057 (0.053)
φ-C	0 (0)	0 (0)	0 (0)

[多置換ベンゼン誘導体に対する拡張]

上記の各種の shielding parameter から以下の各 system に対し化学シフト (計算値) を提出するこゝができる。

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	δ _i	R ₂	R ₃	R ₄
H 3.47 (3.54)	OCH ₃	OCH ₃	Br		-OCH ₂ -	H 3.45 (3.49)	H 3.36 (3.44)
H 3.41 (3.47)	OCH ₃	OCH ₃	H 3.39 (3.45)	OCH ₃	OCH ₃	H 3.45 (3.49)	H 3.36 (3.44)
H 3.44 (3.88)	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H 3.45 (3.51)	-OCH ₂ -		H 3.45 (3.51)
H 3.47	OCH ₃	OH	H 3.47	H 3.78 (3.92)	-OCH ₂ -		OCH ₃
H 3.47	OH	OCH ₃	H 3.45				
H 3.05	H 3.37	OH	H 3.37				

H 2.99 (3.00)	H 3.29 (3.33)	OCH ₃	H 3.29 (3.34)	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
H 3.31 (3.37)	OCH ₃	H 3.3 (3.35)	H 2.97 (2.97)	H 3.00	H 3.32	OH	H 3.32	H 3.00
				H 2.94 (2.96)	H 3.27 (3.28)	OCH ₃	H 3.24 (3.28)	H 3.27 (3.37)
				H 3.36 (3.44)	OCH ₃	OCH ₃	H 3.34 (3.39)	H 3.27 (3.37)
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	H 3.42	OCH ₃	OH	H 3.42	H 3.33
H 3.27 (3.37)	H 3.34 (3.39)	OCH ₃	OCH ₃					
H 3.27 (3.37)	H 3.34 (3.39)	-O-CH ₂ -O-						
H	H 3.40	OCH ₃	OH	これらのほか次の近似取扱が可能になる。				



上記の化学シフトの計算値は、これらのシステムを含む多数の有機化合物の実験値とよく一致を示す。たとえば morphinan 系母核 (S. Okuda, et al: Chem & Pharm Bull 21, 104 (1964)), protoberberine 系母核 (佐々木喜男: 未公表), isoquinoline 系母核 (富田, 他: 薬学雑誌 86, 177, 296 (1966), 中里, 他: 同上, 86, 129 (1966)) など他多数。したがって計算値と実験値との偏差については環プロトンのおかれた立体的な環境その他の特殊な原因によるものと見て取扱うべきであろう。

[適用事例] 1-benzyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline 誘導体。

富田ら²⁾は多数の標記誘導体とそれらの環プロトンの重水酸化物のスペクトルを解析し preferred conformation を示唆している。

	δH_5	cal = 3.45 (3.47)	obs = 3.45	
	δH_8	cal = 3.29 (3.45)	obs = 3.97	$\Delta + \sim 0.5$
	$\delta H_{2'}$	cal = 2.94 (2.96)	obs = 3.00	
	OCH ₃	$\delta = 6.18, 4' = 6.25, 7 = 6.45$		

narcotine

	δH_5	cal = 3.74 (3.88)	obs = 3.70	$J \phi - \overset{N}{C} - \overset{H}{C} - \overset{O}{C} - \phi = 4.3 \text{ cps}$
	$\delta H_{5'}$	cal = 3.09	obs = 3.12	
	$\delta H_{6'}$	cal = 3.12	obs = 3.93	$\Delta + \sim 0.8$
	OCH ₃	6.14, 5.96, 5.90		
		$\angle \phi - \overset{H}{C} - \overset{H}{C} - \phi \approx 50^\circ$		

[参考文献] 1) B.P. Dailey, J.N. Shoolery: J. Am. Chem. Soc. 77, 3977 (1955). 2) *J.S. Martin, B.P. Dailey: J. Chem. Phys. 39, 1722 (1963). ** H. Spiesecke, W.G. Schneider: J. Chem. Phys. 35, 731 (1961). *** P. Diehl: Helv. Chim. Acta. 44, 829 (1961). 3) P.L. Corio, B.P. Dailey: J. Am. Chem. Soc. 78, 3043 (1956). 4) H.S. Gutowsky, et al: J. Am. Chem. Soc. 74, 4809 (1952) 5) J.S. Martin, B.P. Dailey: J. Chem. Phys. 37, 2594 (1962) 6) 平島, 龜尾, 眞鍋, 松山: 日本化学会第19年会講演要旨集1, 94 (1966) 7) M. Tomita, et al: Chem. & Pharm. Bull. 13, 921 (1965). 薬学雑誌 86, 373 (1966).

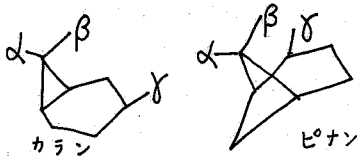
12 二環式テルペン、特にカレンとピネンの分子構造とNMRスペクトル

(北大工) 伊藤光臣 鈴木章, (電通大) 中川直哉 齊藤梅部

Carane類とPinane類はともにビシクロテルペン系の化合物で、前者は炭素の三員環、後者は炭素の四員環をもった炭化水素の誘導体である。

今回はこれらの誘導体のNMRスペクトルの化学シフトの値から(1)非結合原子間の相互作用によるシフト(ファンデルワールス・シフト)(2)二重結合炭素の磁気異方性(3)炭素三員環の磁気異方性(4)炭素四員環の磁気異方性についてのべる。

τ値はすべて CCl_4 中の値であるが、 α -Pineneと β -PineneはVarian社のCatalog($CDCl_3$ 中)



1 ファンデルワールス・シフト

飽和のピナンは cis 型が trans 型より低磁場。C-Cの $\Delta\chi_{cc}^{(1,2)}$ を用いて計算すれば、cis 型の方が β -CH₃で 0.08 ppm, δ -CH₃で 0.05 ppm 高くなるはず($\Delta\chi = 5.5 \times 10^{-30}/\text{bond}$)。観測値は逆。

これは隣接基の接近によるファンデルワールス・シフト^{3,4,5,6}で Abraham⁵の式

$$\delta = -3B\alpha I/r^6$$

を簡単にして次のようにつくった。

ファンデルワールス力を London の分散力とし、そのポテンシャルエネルギー U_L は

$$U_L = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1 \alpha_2 h\nu}{r^6} \dots (1)$$

α_1, α_2 は 2 つの分極率, $h\nu$ は励起エネルギーの平均, $\nu = \frac{2H_1 H_2}{H_1 + H_2}$

とし、これを Bothner-By⁷と同様に古典的な電場の中のエネルギー U_E と等しいとする。

$$U_E = -\frac{1}{2} \alpha_1 E^2 \dots (2)$$

2式の E^2 に相当するのは $E^2 = 3\alpha_2 h\nu / 2r^6 \dots (3)$ である。一方電場 E が水素原子にかかった時のシフト $\Delta\delta_E$ は⁸

	Carane類のCH ₃ のτ値			Pinane類のCH ₃ のτ値			
	γ	α	β	γ	α	β	
	8.40	8.95	9.22		9.13(d)	8.80	9.16
	9.10(d)	8.91	9.10		8.99(d)	8.80	8.98
	9.14(d)	8.97	9.18		8.35	8.73	9.16
	8.82(d)	8.92	9.05			8.77	9.28
	9.01(d)	(8.99)	(9.03)		8.97(d)	8.64	9.09
	8.84	(9.00)	(9.28)		8.85(d)	8.67	9.13
	8.78	(9.06)	(9.09)		8.91(d)	8.80	9.09
	9.18(d)	(9.02)	(9.06)		8.93(d)	8.82	8.94
	9.16	9.16	9.16		CH ₂ OH (6.73)	8.78	9.15
					CH ₂ OH (6.58)	8.83	9.05
						8.73	8.93
						8.73	9.06

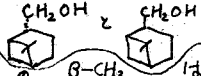
$$\Delta\sigma_E = -\frac{881}{216} \frac{a_0^3}{mc^2} E^2 \dots (4)$$

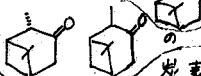
a_0 : ボーア半径, m : 電子の質量, c : 光速, E : 電場の強さ (G.S.)
4式に3式を代入すればファンデルワールス・シフト

$$\Delta\sigma_W = -0.746 \times 3\alpha^2 h\nu / 2r^6 \dots (5)$$

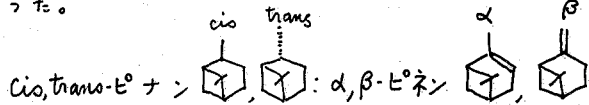
α の代わりに原子屈折[R]を用う。 $d = \frac{3[R]}{4\pi N}$
 r を一律に10 e.v.と r をÅ単位にすれば5式は簡単になり、次のように

$$\Delta\sigma_W = -7[R]/r^6 \text{ (ppm)} \dots (6)$$

cis-ピナンの場合, $\Delta\sigma_W$ は約 -0.2 ppm (α, β 両CH₃に対し)となる。ファンデルワールス・シフトは、のβ-CH₃とCH₂Oの向にもあらわれている。

いかに はカルボニルの影響で cisが高磁場である。
C=Oの炭素をC=Cの炭素の異方性^{9,10}と同様に $\Delta\chi_C = -10 \times 10^{-30} / \text{atom}$ として計算すれば、立体配座が立体障害のため制限されるため cisのβ-CH₃が trans型より0.15~0.35 ppm高くなる。この立体障害を含まない配座のためカルボニルの影響があらわれているのは Carane の cis, trans の 4-Ketone にみられる。分子模型の基準は Arbutov¹¹ その他^{12) 18) 19)} によった。

2 二重結合炭素の磁気異方性



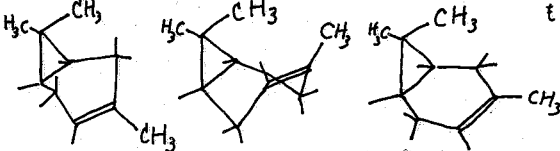
の α, β-CH₃ に及ぼす二重結合の影響の計算は右の通り。

trans-ピニンとの比較では α-ピネンの β-CH₃ が特に合わぬ。

α-ピネンの場合には Bridgehead の炭素2ヶと二重結合炭素2ヶとで弱い共役の四員環ができる可能性がある。(四員環炭素の混成は sp² ~ sp³ 中間と思われるので)。共役四員環に磁気異方性を考えれば α-ピネンの低磁場へのずれが説明できる。(四員環の項参照)

$\Delta\chi_C = -10 \times 10^{-30} / \text{atom}$ による $\Delta\delta_a$		
	α-CH ₃	β-CH ₃
α-ピネン (t-t+e-e)	-0.03 ^{obs} (-0.07)	+0.40 ^{obs} (0)
β-ピネン (t-t+e-e)	-0.04 ^{obs} (-0.03)	+0.30 ^{obs} (+0.12)

Δ^3, Δ^4 -Carane は立体配座によって $\Delta\delta_a$ の計算が異なる。 Δ^3 -Carane では平面型(L)が最もよい(0.20 ~ 0.16 ppm, β-CH₃ : -0.07, α-CH₃)。



N型 $\Delta\delta_a = (-0.015)$ U型 (+1.9) L型 (+0.2) β-CH₃
 $\Delta\delta_a = (-0.05)$ (+0.05) (-0.05) α-CH₃

Δ^4 -Carane も U型は立体障害は大きすぎるが $\Delta\delta_a$ は β-CH₃ で 0.2 ppm あり。N型は三員環との共役が U型より弱い, $\Delta\delta_a$ は β-CH₃ で 0.1 ppm, L型は中間で, ^{obs}値は 0.04 ppm である。立体障害による $\Delta\sigma_W$ を考えると

Δ^3 と Δ^4 も L型と思われる。

3 炭素三員環の磁気異方性

三員環の $\Delta\chi_a$ を計算に使うのに環電流^{13,14)}, 通りの結合異方性 $\Delta\chi_{C-C}$, 環電流+炭素原子異方性¹⁶⁾があるが、これらを使って、Carane のメチルの $\Delta\delta_a$ を求めると 中川の式で約 +0.19 ppm, 通の式で +0.23 ppm。環電流は更に大きい。ところが Bornane の gem-ジメチルの $\sigma = 9.16$ にくらべ、Carane ののは 9.02 ~ 9.06 と低い。これは炭素三員環の電子状態との超共役の結果 C-H の電子が環の軌道に流れたためであらう。トルエンのメチル基と同様。

Arbuzov¹⁷⁾は Δ^3 -Caraneの2つのエポキシサイドのcis-transを著者と逆にしている。著者の一人(鈴木)はエポキシ化の反応機構より決定した。

三員環の $\Delta\chi$ による δ -CH₃の $\Delta\sigma_a$ は右の通りで、Obs値0.06 ppm trans型がcis型より高いのと一致する。

transの $\tau = 9.28$ は恐らく β -CH₃によるものであろう。

エポキシ環を炭素三員環の $\Delta\chi\Delta$ と同じに見立てて計算すると、平面型(L)で β -CH₃がうける $\Delta\sigma_a$ は+0.07 ppmである。

(通, 中川の両方で) 環電流だけでは $\Delta\sigma_a$ はL型で負となる。(電通大計算機を使用した)

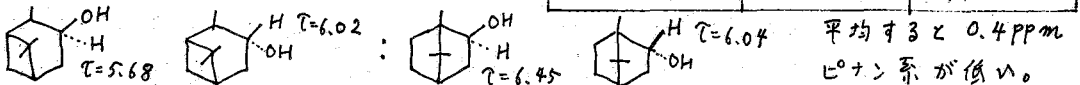
		trans	cis
δ -CH ₃	N型	0.04	-0.03
	L型	0.13	0.10
	U型	0.20	0.15

単位 ppm, 立体配座は三員環、六員環
cis-transは Δ と Δ の向

4 炭素四員環の磁気異方性

ピナンの四員環のLCCは約87°前後^{4,12,18)}

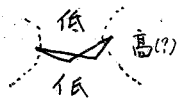
ax.とeg.がある。gem-メチルとCH₂CHの帯の範囲は右の通り。四員環の垂直方向は低磁場。更にピナンのOH誘導体のOHの根本のCHをボルネオールと比較すると、



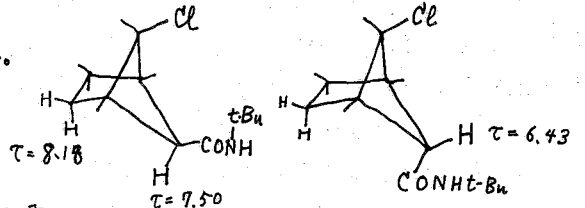
		gem-CH ₃ の τ 値		CH ₂ ~CHの範囲
		eg.	ax.	
Pinane	trans	9.16	8.80	7.75 ~ 8.60
	cis	8.78	8.80	7.50 ~ 8.40
Carane		(9.02 ~ 9.06)		8.0 ~ 9.0
Bornane		9.16		8.2 ~ 9.0

又ビシクロヘキサンの場合、四員環のax Hとその異性体のHeg.とは1 ppmをax.が低い。¹⁸⁾又CH₂も $\tau = 8.18$ でシクロ-

ペンタンの $\tau = 8.49$ より約0.3 ppm低い。



この四員環の低磁場シフトは磁化率の異方性 $\Delta\chi_{\square}$ によるもの



と思われるが、その原因が共役四員環の π 電子による paramagnetic Ring current によるものかどうか。通らのBornadiene⁹⁾の低磁場シフトや α -ピネンの β -CH₃などは有利な材料であるが、シクログタンの¹³Cの化学シフトは五員環、六員環より4 ppmも高い¹⁴⁾。

猶、終りに通風のボルナン、ビシクロ環、三員環の研究に負う所が多いことを付記する。

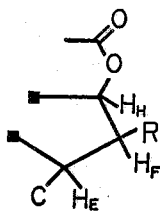
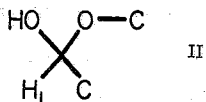
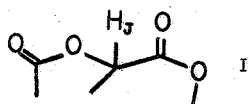
1) A.A. Bothner-By, C.Noar-Colin: Ann. N.Y. Acad. Sci., **70** 833 (1958). 2) R.C. Zürcher: J. Chem. Phys. **37** 2421 (1962)
3) 通・栗山: Chem. Ind., (1525 (1963)). 4) 永田寺沢通: J. Am. Chem. Soc., **86**, 3746 (1964). 5) R.J. Abraham, J.S.E. Holker: J. Chem. Soc. 806 (1963). 6) 通・米野: Tetrahedron, **21**, 309 (1965). 7) A.A. Bothner-By: J. Mol. Spect., **5**, 52 (1960).
8) J.A. Pople, T.W. Marshall: Mol. Phys., **1** 199 (1958) 9) 通・他: Canad. J. Chem., **42** 926 (1964). 10) 山口 興田, 中川: Chem. Pharm. Bull., **11** 1465 (1963), 中川: 電通大学報 **15** 5 (1963). 11) B.A. Arbuzov et al.: Doklady Akad. Nauk CCCP, **155** 592 (1964). 12) J.L. Karle, K. Byrhts: J. Am. Chem. Soc., **88** 2918 (1966).
13) J.D. Roberts et al.: J. Am. Chem. Soc., **85** 3218 (1963). 14) P.C. Lauterbur et al.: J. Am. Chem. Soc., **86** 1870 (1964). 15) 通・北村: J. Am. Chem. Soc., **87** 386 (1965). 16) 中川・香藤: 日化19年回(1966). 17) B.A. Arbuzov et al. Dokl. Akad. Nauk CCCP **150** 1036 (1963). 18) J. Meinwald, A. Lewis: J. Am. Chem. Soc., **83** 2769 (1961)
19) B. Osttar: Acta Chem. Scand. **1** 283 (1947).

Department of Chemistry, Tohoku University

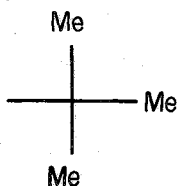
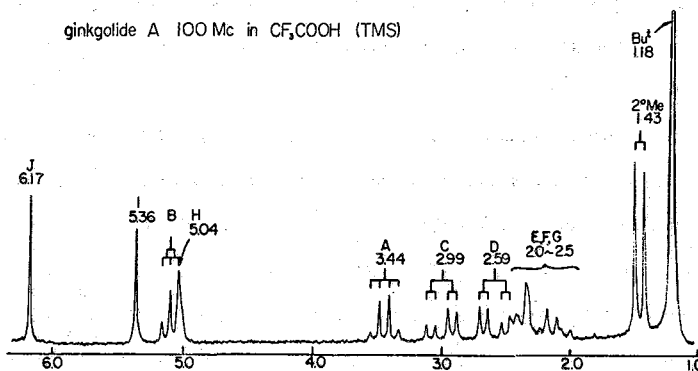
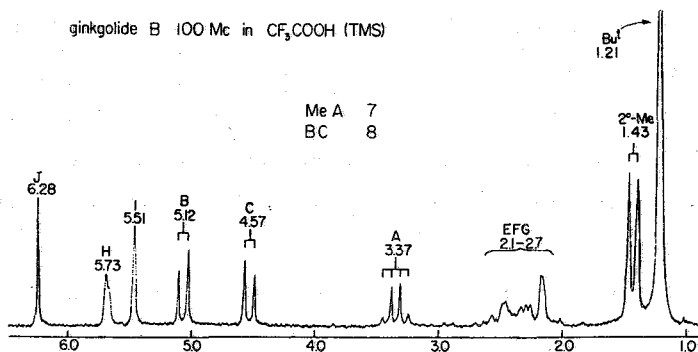
M. C. Woods and I. Miura¹⁾

A common difficulty, in the use of NMR to assign structures to complex organic molecules, occurs when the protons of the molecule being investigated exist in isolated groups with no observable spin-spin coupling between the protons of one group and those of another. The NMR of the ginkgolides presents such a case as can be seen from the following spectra. Although the NMR spectra are relatively simple, the fact that the twenty protons are divided among six distinct proton systems limits the usefulness of the spectra to the extent that nothing can be said about the relationships between the proton systems.

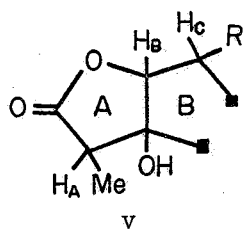
The ginkgolides, -A ($C_{20}H_{24}O_9$), -B ($C_{20}H_{24}O_{10}$) and -C ($C_{20}H_{24}O_{11}$), which are closely related diterpenoids from *Ginkgo biloba* L., were initially isolated and studied by the late Professor S. Fujise and are currently being investigated by Professor K. Nakanishi and his group at this University. The chemistry of these complex natural products is too involved to be discussed in the time (or space) available; it will

R=H_G in G-A and G-B

R=OH in G-C

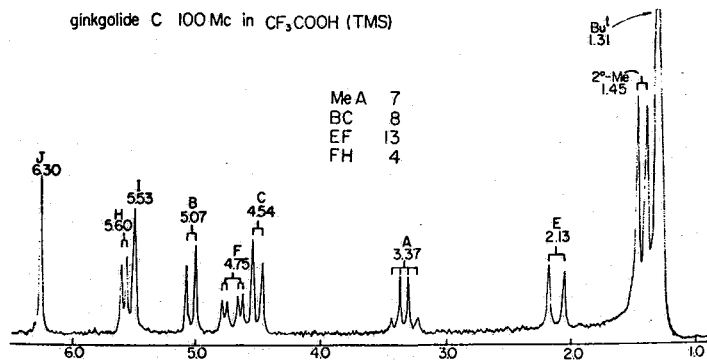
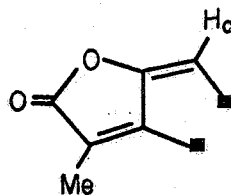
ginkgolide A 100 Mc in CF₃COOH (TMS)ginkgolide B 100 Mc in CF₃COOH (TMS)

* Varian Associates



R=H_D in G-A

R=OH in G-B and G-C



therefore have to be accepted that the ginkgolides have been shown to possess the part structures, I-V, which are in accord with the NMR spectra. The ginkgolides possess three lactone groupings and can be oxidized to a tetra-lactone. Dehydration of Ginkgolide-C (G-C) affords a diene (dianhydro-G-C) with part-structure (rings A and B) VI; its NMR spectrum shows proton -C as a quartet ($J=0.7$ cps) and the olefinic methyl as a doublet ($J=0.7$ cps) thus establishing a relationship between the A-Me and B-C proton systems (Cf. VI).

In an attempt to relate the isolated systems, by using NMR (double resonance) techniques to search for some indication of small long-range couplings between protons belonging to different systems, it was found that irradiation (saturation) of the tert-butyl group caused a significant increase (ca. 30%) in the height of the I and J proton signals, but did not cause any great decrease in the half-band width of these signals. Moreover, in the case of G-C, the heights of signals due to protons E and F were also found to increase on irradiation of the tert-butyl group. Since it seemed unlikely that all four of these protons could be coupled to the tert-butyl by a through-bond mechanism, the possibility of through-space coupling or an effect involving a relaxation mechanism was considered.

In a recent series of communications²⁾, Anet and his co-workers have shown that in certain rigid molecules, it is possible to observe an intramolecular Overhauser effect when a large contribution to the relaxation of a particular proton comes from one or more closely situated protons in the same molecule. In such a case, saturation (e. g. by double resonance) of the proton(s) responsible for the relaxation of the proton in question causes an appreciable increase (up to 50%) in the integrated intensity of the signal due to the latter proton²⁾.

The results of chemical studies so far carried out indicate that the ginkgolides possess a rigid cage-like skeleton, and it therefore appeared very likely that the increase in the height of the signals from the I, J, E and F protons in G-C, on irradiation of the tert-butyl group, might well arise from a nuclear Overhauser

effect. NMDR experiments support this view.

Integration of the I, J, E and F-proton signals both before and during irradiation of the tert-butyl group shows that a marked increase in the integrated intensities of these signals results from saturation of the tert-butyl group (See Table). On the other hand, irradiation of proton J for example does not cause any appreciable increase in the tert-butyl signal. In the case of iso-G-C triacetate, an isomer of the normal G-C triacetate, it is of interest to note that proton J does not exhibit any nuclear Overhauser effect but instead the tert-butyl protons now appear to be largely responsible for the relaxation of proton F which is not so affected in the case of the other compounds in the Table. The importance of these results in assigning structures and stereochemistry to the ginkgolides is obvious, since in order for this relaxation mechanism to operate the protons in question must be very closely situated²⁾.

TABLE

Signal observed	Proton irradiated	Effect	G-A	G-B	G-C	iso G-C triacetate	G-C dianhydro-mono OMe mono OAc **
I	t-Bu	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H^* \\ \Delta A^* \end{array} \right.$	32	24	26	32	34
			30	26		30	31
J	t-Bu	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H \\ \Delta A \end{array} \right.$	22	23	21	nil	35
			22	21	24	nil	27
E	t-Bu	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H \\ \Delta A \end{array} \right.$	-	-	20	14	20
			-	-		14	35
F	t-Bu	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H \\ \Delta A \end{array} \right.$	-	-	20	23	23
			-	-		24	18
H	t-Bu	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H \\ \Delta A \end{array} \right.$	nil	nil	nil	15	nil
			nil	nil		12	nil

* ΔH = percentage increase in signal height on irradiation.

ΔA = percentage increase in integrated intensity on irradiation.

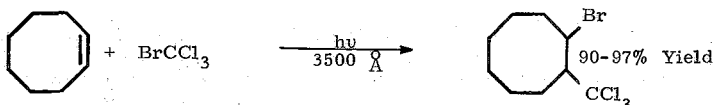
** Measured in $CDCl_3$ solution. Other compounds were measured in trifluoroacetic acid, at 100 Mc on a Varian HA-100 using 50 cps/500 secs sweeps for recording the spectra and 50 cps/100 secs sweeps for integrations.

- 1) The authors are deeply indebted to Professor Koji Nakanishi, Drs. M. Maruyama, A. Terahara and Y. Nakadaira, both for permission to make use of the results of their research on the chemistry of the ginkgolides and for the many valuable discussions.
- 2) S. Winstein, P. Carter, F. A. L. Anet and A. J. R. Bourn, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5247; F. A. L. Anet, and A. J. R. Bourn, Ibid. 5250.

Varian Associates, Palo Alto

LeRoy F. Johnson and Norman S. Bhacca

The addition of bromotrichloromethane to cis-cyclooctene with light irradiation gives as a principle product 1-bromo-2-chloromethylcyclooctane¹.



The 60 Mc NMR spectrum of 1-bromo-2-chloromethylcyclooctane so obtained showed, among other signals in CCl_4 solution, a pair of triplets centered at 4.82 ppm from TMS. The two triplets were separated by 16 cps and the total area of the pattern was 1/14 of the total for the spectrum. This pattern was assigned to the CHBr proton and the possibility of a large 16 cps vicinal coupling was considered. Subsequent NMR data taken at 100 Mc showed the triplets now separated by 29 cps indicating two chemically shifted CHBr protons were contributing to the pattern, and that the sample was, surprisingly, an equal mixture of two components, even though the sample had been purified by gas chromatography. Additional 100 Mc data in other solvents, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ and C_6D_6 with proton-proton spin-decoupling, allowed assignment of the two components to cis-trans- isomers of 1-bromo-2-chloromethylcyclooctane.²

Figure 1 shows the normal and frequency-swept double resonance spectra of the cis-, trans- mixture run in C_6D_6 and $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

In C_6D_6 solution, patterns from the two CHBr protons are seen at 4.82 and 4.60 ppm, while the CHCCl_3 signals are seen at 2.86 and 2.57 ppm. The patterns are quite complex due to the presence of vicinal spin-coupling between the CHBr and CHCCl_3 protons and the vicinal and allylic spin-coupling to the four adjacent CH_2 protons. Thus, for a given isomer the CHCCl_3 and CHBr protons are the MX portion of an ABCDMX case. In such cases, when the ABCD portion forms a complex pattern of signals (which is likely the case here since the resonance between 1.0 and 2.0 ppm are quite overlapped) the splittings in the M and X patterns need not be direct measurements of spin-coupling constants. This may be verified by running the sample at a different field strength or in a different solvent which will change the relative chemical shifts of the ABCD protons, and hence, the splitting within the M and X patterns.

The frequency-swept double resonance spectra of the C_6D_6 solution taken with a Varian HA-100 spectrometer (Fig. 1) show that while the CHBr pattern at 4.82 ppm is irradiated with an H_2 field of about 4 milligauss (indicated by the beat-note pattern recorded at the position in the spectrum being irradiated) the CHCCl_3 pattern at 2.57 ppm shows the loss of one small splitting (recorded at the same vertical level as that of the corresponding beat-note). Thus, the vicinal CHBr, CHCCl_3 spin-coupling is, in this isomer,

quite small, about 1.5 cps. A corresponding effect in the CHBr pattern at 4.82 ppm is seen when the CHCl_3 pattern at 2.57 ppm is irradiated. The remaining patterns at 4.60 and 2.86 ppm are thus attributable to the other isomer and double resonance data show that the vicinal CHBr, CHCl_3 spin-coupling is about 5 cps. On the basis of normal variation of vicinal spin-coupling constant with dihedral angle, this larger spin-coupling permits an assignment to the trans- isomer for these patterns and the other two patterns to the cis- isomer where the spin-coupling is 1.5 cps.

The 100 Mc spectra taken in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ show all four patterns³ shifted toward lower field with the cis- CHCl_3 shifting much more than the trans- CHCl_3 . This preferential solvent shift was also noted in the spectra taken in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ and suggested that a hydrogen bonding association is responsible for a greater deshielding of the cis- CHCl_3 proton. This further suggested that a stereoselective dehydrohalogenation might be possible.

In basic solution of dimethyl sulfoxide stereoselective dehydrohalogenations were indeed achieved. When the cis-, trans- mixture is treated in DMSO with half an equivalent of base the cis- isomer (whose NMR spectra is more strongly affected by solvent) is specifically consumed and the pure trans- isomer is isolated in nearly theoretical yield. Fig. 2 shows the 100 Mc spectra of the recovered trans- isomer run again in the two solvents C_6D_6 and $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

NMR studies of 1-bromo-2-trichloromethylcyclooctane not only have established that the product is an unexpected 50:50 mixture of geometrical isomers but also have led to stereoselective dehydrohalogenations.

¹ See J. G. Traynham and T. M. Couvillon, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5806 (1965).

² A description of the preparation and dehydrohalogenation of this sample and a discussion of the NMR data is covered in a paper by J. G. Traynham, N. Couvillon and N. S. Bhacca. This paper is currently in press in the *Journal of Organic Chemistry*.

³ It is interesting to note, that the patterns seen in the $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ spectra are quite different from corresponding ones in the C_6D_6 spectra which as mentioned previously is a consequence of small chemical shift differences within the ABCD pattern.

Fig. 1 1-BROMO-2-TRICHLOROMETHYLCYCLOOCTANE
(*cis-trans* MIXTURE)
100 mc

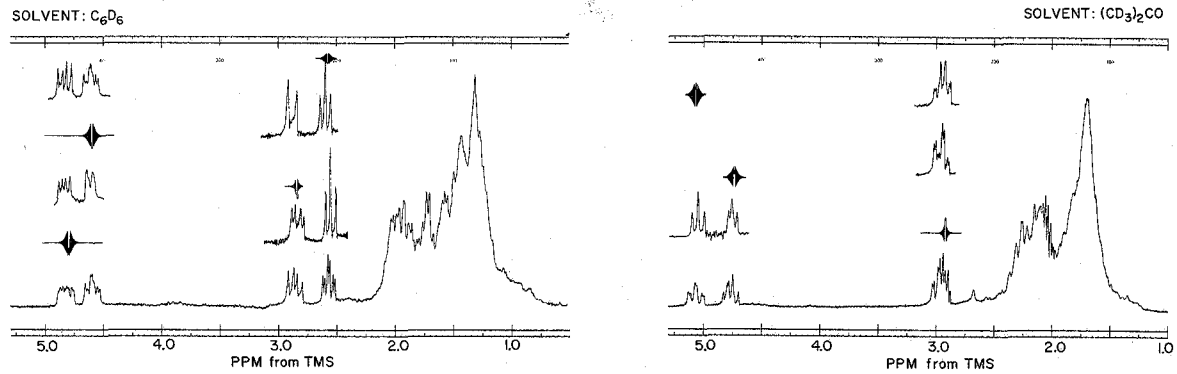
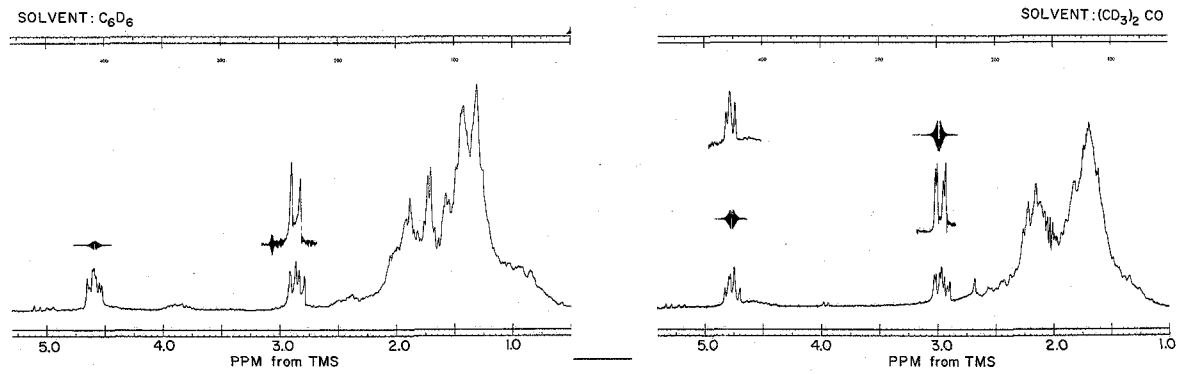


Fig. 2 *trans*-1-BROMO-2-CHLOROMETHYLCYCLOOCTANE
100mc



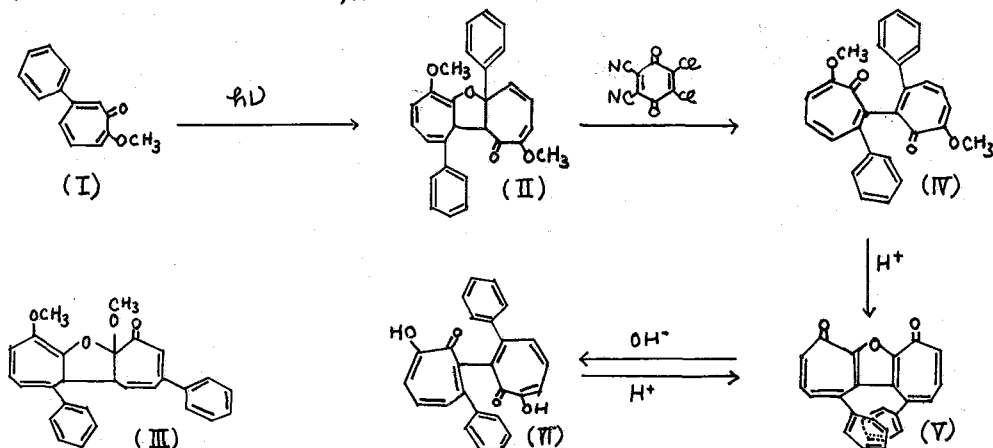
NMRスペクトルによる新しい型のトロポン系

15
光二量体の構造研究

東北大理化 宮仕 勉, の手塚敬裕, 向井利夫
Varian Assoc. H. C. Woods

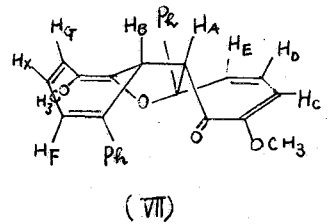
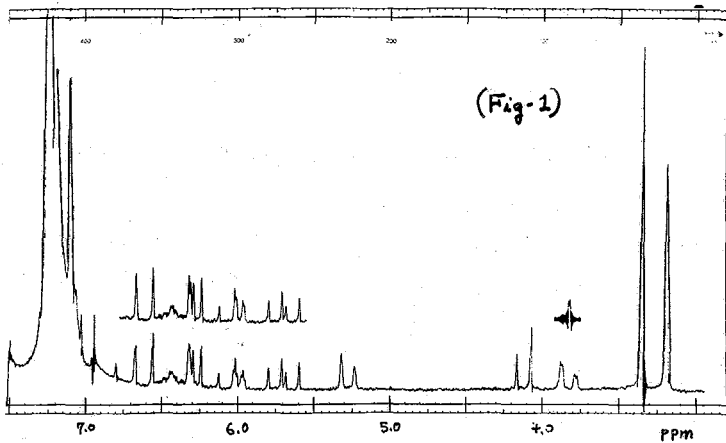
2-Methoxy-6-phenyltropone (I) をX-1-10中光照射(Toshiba H-400P)すると光二量体(II) mp 172° が得られる。今述トロポン系化合物のいくつかの光二量体が報告されているが、IIは全く新しい型の二量体である。IIのNMRスペクトルは60MCでは非常に複雑である。2, 2個のPhenyl基, 2個の-OCH₃基のほか, 6個のolefinic proton, 2個のmethine protonの存在の知り得るのみで, 構造を決めることが出来る。しかし100MCでのNMRスペクトルおよび, あと述べる脱水反応の結果から, 日に19年公にありこの光二量体に対しIIIの構造を推定構造として提出した。^① その後Decoupling法を用いることにより, 2光二量体の構造はIIであることが判明した。この報告はIIの立体構造を確立した過程に, 構造研究の途中に観察したトロポン核のprotonの結合定数が落後効果という現象について述べる。

光二量体(II)はDicyanodichloro-p-benzoquinoneで脱水すると, Dityropolonyl 誘導体(IV) mp 277° とする, IVは酸加水分解により(V) mp 303° とする。さらにVは希アルカリで処理すると, 3, 3'-Dityropolonyl 誘導体(VI) mp 225° とするが, 弱塩基で処理するとVに戻る。



100MCでCDCl₃+30% benzene 中におけるIIのスペクトルはFig. 1に, 主要Decoupling法の確認結果を右各プロトン(A~G, X)の化学シフトと結合定数を表1に示した。二つの値は右に提出した式では満足せず, いくつかの考えの中より構造式のうちIIの立体構造(VII)のみにより説明出来る。

すなわちChapman^③により七員環不飽和ケトンプロトンの結合定数, Roberto^④により2トロポリドのprotonの化学シフト, 結合定数が報告されているが, 表2の値は大体二つに矛盾がない。^⑤ J_{AB}=9.0c/sはABがcis配位であることを示す。

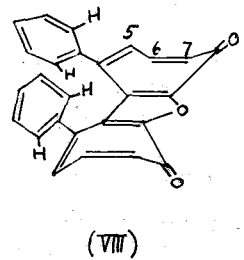
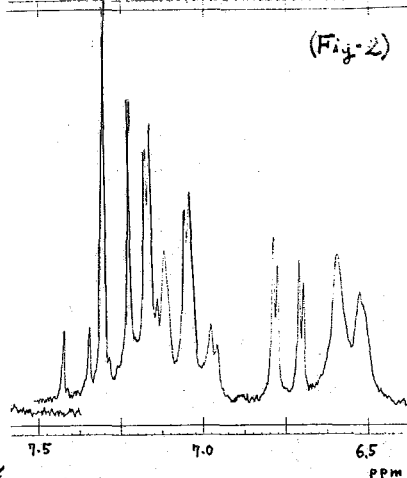


(表 1)

化学シフト (PPM) CDCl ₃	OMe (s)	OMe (b)	A	C	c	v	E	F	g	x
	3.27	5.60	4.06	5.75	5.57	5.75	6.68	6.55	6.41	6.31

結合定数 (C/s), CDCl ₃	J _{OMe-C}	J _{AB}	J _{AE}	J _{BF}	J _{CG}	J _{DC}	J _{DE}	J _{FG}	J _{FX}	J _{GX}
	2.5	7.0	2.8	1.5	2.6	8.5	11.2	1.4	4.8	12.0

Bridge-head の ph. 基の配位は主式が異構から VII のごとく決りゆく。
 (化合物 (V)) はこの系列の化合物の構造決定から既に Key-化合物である。Fig-1 に
 V の /OMe, CDCl₃ 中の NMR シフトを示す。Decoupling 法を用いることにより、
 各プロトンの化学シフトの結合定数が定まることになり、また Tropic 核の
 proton は天然一組の ABC pattern を示すことより明らかになる。この結果は
 V の構造が対称的であることを示している。ここで問題は V の構造が V 式か W 式か
 である。2つの Ph 基の立体障
 害が大きく、もし Tropic 核
 が平面内平、なら、Decoupling
 極端に相立たずに出る。
 11。J₅₆ と J₅₇ の差は平面構
 造では 1-Methoxytropic の
 J₅₆ = 10.0 c/s, J₅₇ = 12.0 c/s の差より
 大さくなる。V 式は平面構
 造に垂直結合の差が大さく
 可なり tropic 核は平面内
 平と見ると考えられる。



また興味あるのは J₅₇ が溶液
 効果を受けると、溶液の極性で J₅₇ は比較すると、極性が減少すると、J₅₆
 は減少し、J₅₇ は増大することから。溶液効果と単純に比較することは危険である。

るが、今かりに程度の減少に従って Troponone 核の平面性の減少を考へると、上の現象は説明出来る所がある。こゝから事實と合はしめて D の立体構造の推定は VIII のこゝまゝのと推定した。VIII の符号

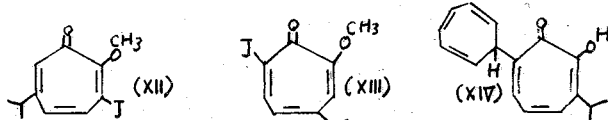
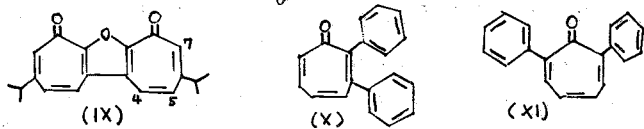
立体構造は、左の如く、この p-h 基の ortho-proton は phenyl 基や Troponone 核からの異方性の効果による、比較的高磁場 (6.50; 6.57 p.p.m.) に現われる。

(表2)

化学シフト (ppm) CDCl ₃			溶媒の変化による結合定数の変化			
			CDCl ₃	+28% Tolu	+5% C ₆ D ₆	+18% C ₆ D ₆
H ₅	7.11	J ₅₆	7.7%	8.2	7.5	6.5
H ₆	7.02	J ₆₇	12.3	12.3	12.4	?
H ₇	6.72	J ₅₇	1.5	0.8	1.8	2.7

この D の Troponone 核の非平面性に関する証拠は UV, IR スペクトルから得られる。Troponone 核の平面性と結合定数の溶媒効果を検討する大母に Furanotroponone 類化合物 (IX) の比較的研究から、大置換基を有する Troponone 誘導体 (X, XII) の NMR スペクトルを測定した。X, XI のスペクトルは複雑な解析を要するに至るが、他の化合物では D に見られる Troponone 核の proton の結合定数に類する溶媒効果を見出すことが出来る。例へば IX の vinyl proton の化学シフトと結合定数を示すと表 3 のごとくである。

Furanotroponone (IX) は Troponone 核の平面性構造であることが可能である。従つて D と IX の比較から見ると結合定数の溶媒効果は、Troponone 核の平面性に由来していることは大しからし。



(表3)

化学シフト (ppm) CDCl ₃			溶媒の变化による結合定数の変化			
			CDCl ₃	+50% Tolu	+20% C ₆ D ₆	+20% CF ₃ CO ₂ H
H ₄	7.64	J ₄₅	11.8%	12.0	11.4	11.4
H ₅	7.07	J ₅₇	1.3	1.5	1.5	1.3
H ₇	7.25					

参考文献

- ① 向井, 富仁, 実戸: "化学の領域" 増刊 74号 P107-127
- ② 富仁, 平松, 向井: 日化 17 年合議演習会 Ⅳ, P201 (1966).
- ③ D. L. Chapman; J. Am. Chem. Soc.; 82, 2014, (1960).
- ④ J. B. Lambert, L. J. Durham; P. Depouture and J. D. Roberts; J. Am. Chem. Soc. 87, 3896 (1965).
- ⑤ Troponone & ketone の NMR スペクトルは UV の NMR と関係があるが結合定数は必ず異なる。cf. C. J. Juty, I. Rommel; I. Jangyil and J. Fleisley, Tetrahedron, 1807 (1966)
- ⑥ 杉山宏 博士論文 (東北大学理学部 1963年).

チアナフテンの陽子磁気共鳴(その4)

重水素化チアナフテンのスペクトル

(東北大非水研) ○高橋憲助 伊藤イチ 松木保夫

前報では、¹⁻³⁾チアナフテン類の化合物に観測される long-range スピン結合について述べてきた。チアナフテンのスペクトルは重なり合った部分が多く複雑であるので、化学シフトの値を得るために重水素化チアナフテンを作成し、そのスペクトルからチアナフテンの化学シフトを評価しようと試みた。

チアナフテンの重水素化は対応する臭化物を亜鉛と重酢酸で還元することによって行なった。作成した化合物は(I) 5-D-, (II) 6-D-, (III) 7-D-チアナフテンである。測定は四塩化炭素、シクロヘキサン、アセトンの5モル%溶液に対して行なった。60 Mc で測定したスペクトルを図1 a, b, c にそれぞれ示した。図1 d にはチアナフテンのスペクトルを示す。

I. スペクトルの説明

チアナフテンのスペクトルは図1 d にみられるように大きく二つのグループに分けられる。低磁場側の4-Hと7-Hに帰属される吸収と、高磁場側の2-, 3-, 5-, 6-Hに帰属される吸収である。従って4-Hと7-Hの化学シフトは簡単に求められる。I の7-Hの吸収は8 cps の分岐を示し、その高磁場側の吸収に中の広い4-Hの吸収が重なっている。低磁場側の吸収は更に0.7 cps の分岐をもつ三重線となっている。これは3-Hと4-Hとのスピン結合によるものと説明される。2-Hと6-Hのスピン結合は小さく約

0.5 cps と思われるが通常なかなか観測しがたいが、スペクトロメーターの状態が良いと観測できる。II の吸収では4-Hが8 cps の分岐を示し、その低磁場側の吸収に7-Hの中広な吸収が重なっている。III のスペクトルでは4-Hは低磁場側に約4本の吸収を示す。高磁場側の吸収も単純な型を示すので帰属を決定するのはかえって困難である。これらのスペクトルから評価される化学シフトを表1に与え、測定値はI, II, IIIに対して極めて良く一致したので、これらの値からチアナフテンの化学シフトを評価した。

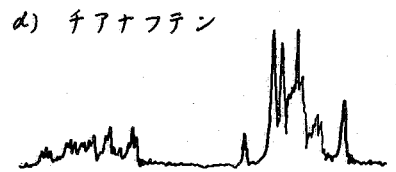
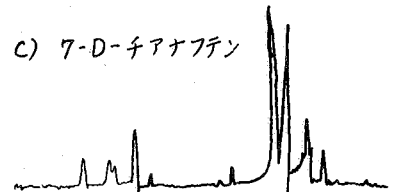
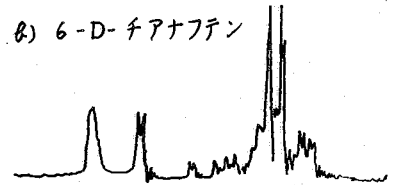


図1 チアナフテンの陽子スペクトル, 5モル%四塩化炭素溶液, 60 Mc, 石磁場は左から右へ増加する。

II. 化学シフト

チアナフテンの化学シフトは個々の環についてマチオフェンとナフタリンに似ている。2-Hは3-Hより約0.13 ppm 低磁場側にあらわれている。5-Hと6-Hの差は殆どない。また4-Hと7-Hの吸収は5-Hと6-Hの吸収より約0.5 ppm 低磁場側にシフトしているが、これはナフタリンに類似の環電流効果によるものと考えられる。0.5 ppmの値はナフタリンの α -Hと β -Hの差より大きいので、環電流効果のみではその大きさを説明できない。 π -電子密度は5-位と6-位の炭素の方が4-位と7-位のそれより大きいと計算されているから、或はその効果が0.05 ppm程度は効いていると思われる。ベンゼンの化学シフトを7.26₅⁴⁾ ppmととつて、これとチアナフテンの化学シフトの差をとると次のようになる。

	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H
ベンゼンとの差	0.06 ₅	-0.04 ₅	0.45 ₅	-0.00 ₅	-0.02 ₅	0.52 ₅ ppm
電子密度の寄与	-0.15	-0.24	-0.03	-0.05	-0.06 ₅	-0.01

その下に示した値は π 電子密度⁵⁾と化学シフトの関係をも $\delta = 10\rho$ と假定して算出した値である。4-Hと7-Hの差は約0.07 ppmであり、これはイオウ原子の磁気異方性効果によるものではなからうか。この効果は2-Hにも効いていると考えられる。以上のような化学シフトの傾向はメチルチアナフテンのメチル基の化学シフトにもあらわれている。

III. スピン結合定数

重水素化チアナフテンのスペクトルでは重水素置換位置に隣接する陽子のスペクトルが巾広くなるために、スピン結合定数に対する正確な値は得られない。大略な値としては $J_{23} \approx 5.5$, $J_{26} \approx 0.5$, $J_{37} \approx 0.7$, $J_{45} \approx J_{67} \approx 8-7.5$, $J_{58} \approx 7.5-7$, $J_{46} \approx J_{57} \approx 1.5-1$, $J_{47} = 0.7$ cpsである。

IV. 溶媒効果

アセトン⁶⁾を溶媒とすると化学シフトの変化のためにスペクトルの帰属が容易となる。これは2-Hと3-Hの化学シフトの変化が大きいためである。アセトン中での化学シフトをI, II, IIIについて測定すると、いずれも良く一致する値を得ることができ、これからチアナフテンの化学シフトに対するアセトンの溶媒効果を評価すると次のようになった。

Table I. Chemical shifts of some deuterated thianaphthenes in carbon tetrachloride, referred to TMS at 60 Mc.p.s.

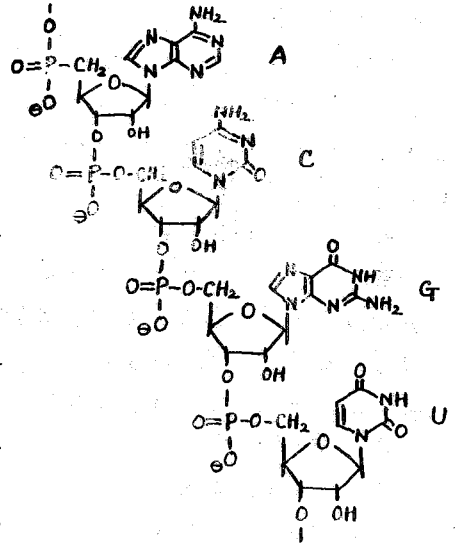
Substituent	Assignment					
	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H
5-D	7.33	7.23	7.72 ₅	--	7.24	7.78 ₅
6-D	7.34 ₅	7.21 ₅	7.72 ₅	7.25	--	7.79
7-D	7.30 ₅	7.22 ₅	7.71	7.26	7.24	--
--- (Estimated)	7.33	7.22	7.72	7.26	7.24	7.79

	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H
文献	0.26 ₅	0.17	0.14	0.10	0.10	0.14 ₅ ppm

1) K. Takahashi, T. Kanda and Y. Matsuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 768 (1964). 2) K. Takahashi, T. Kanda, F. Shoji and Y. Matsuki, *ibid.*, 38, 508 (1965). 3) K. Takahashi, T. Kanda and Y. Matsuki, *ibid.*, 38, 1799 (1965). 4) Tiers' table. 5) K. Kikuchi, Sci. Rept. Tohoku Univ., 41, 35 (1957).

東北大・理 ○古館信生, 井上康男, 中西香爾

核酸の NMR 試料は R.W.Holley の方法により酵母から単離精製した未分画の s-RNA を使用した。s-RNA は生体内にあり、蛋白質合成過程において重要な役割を演じている核酸の一種であり、各アミノ酸に特異的な生物活性を有するいくつかの種類があるが、いずれも分子量は 23,000~28,000 程度である。それらの中、現在迄にアラニンとセリンに特異的な二種の s-RNA の完全一次構造が決定され、二次構造に関する研究も活発に行われている。我々は、このような生物学的に重要な物質の高次構造や性質についての知見を NMR スペクトルから得るべく実験を行っている。核酸の構造単位としては例えば下に示すようなアデニル酸 (Ap), シチジル酸 (Cp), グアニル酸 (Gp) およびウリジル酸 (Up) がリン酸エステル結合したものを考えておく。このような重合様式をした分子が空間的には、一部分二本鎖ヘリックスを形成して安定化されているものと考えられている。



a) 尿素添加の効果 Fig. 1 に 0.1M-NaCl-D₂O 中での未分画 s-RNA の NMR スペクトルを示した。-7~-8 ppm 近傍のピーク I はウラシル (U) とシトシン (C) の H₄, グアニンの H₈, およびアデニン (A) の H₂ と H₈ に由来し、-5~-6 ppm 領域のピーク II はリボースの H_{1'} と C および U の H₅ に帰属される。図のように幅広い吸収線として観測されるのは、多数のプロトンが互いに数オングストローム程度の距離にあり、それぞれ異なる方向の隣接磁気双極子をもちて、それぞれ局所磁場を形成し、これらが平均化されずに加え合わさって外部磁場に幅広いシグナルとして現われる結果となる。したがって、一般に高分子の分子配座に変化が起れば、それに伴って線幅にも増減が見られ、生体高分子化合物の二次構造研究の重要な手段となる。本研究では、もともと、ピーク I の挙動に着目してスペクトル解析を行った。

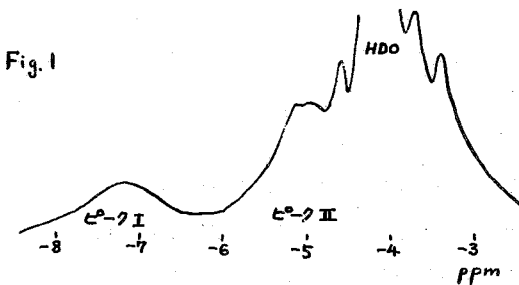
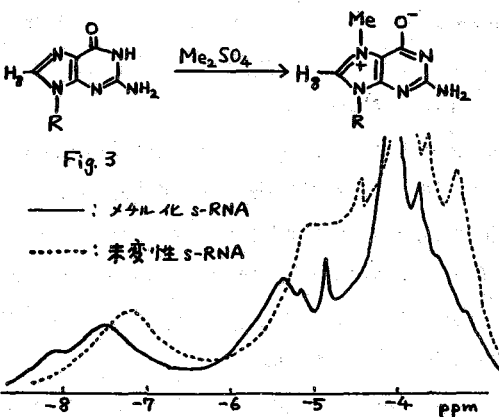


Fig. 1 酵母 s-RNA の NMR スペクトル (90 mg s-RNA/0.4 ml D₂O, 外部磁場 100 mc, 測定温度, 31.5°)

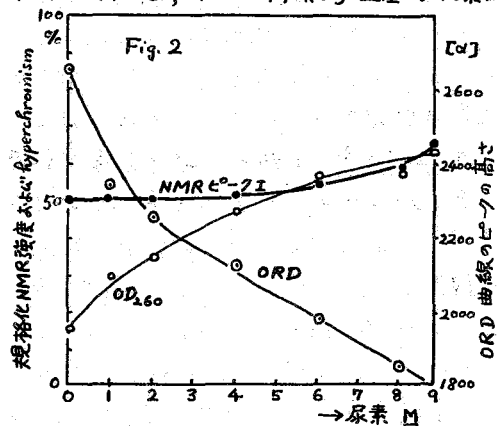
Fig. 2 にはピーク I の面積強度に対する尿素添加の効果を見た結果が示されている。尿素濃度の増加に伴いピーク I の位置は不変であるが、面積強度は若干増大している。これは、RNase I など蛋白質分子の二次構造に対する尿素添加の効果が顕著なものに比し対照的である。一方、s-RNA の ORD 曲線を

測定すると、最初のCotton効果の ρ の高さが連続的に減少し(ρ の位置も長波長側に移動する)、260m μ の塩基残基にもとづく $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移吸収も著しいHyperchromismを呈する(Fig.2)。これらの現象は、s-RNA分子は常温で60~70%のA-U, G-C特異的塩基対水素結合を以て二次構造の安定化が見られるのが、尿素添加により、一部分分子内水素結合がわれ、ランダムコイル構造化するためである。NMRスペクトルの変化が比較的僅かなのは、試料濃度が高いため、尿素の相対濃度変化があまり大きくないためであろう。

b) メチル化s-RNA 核酸の塩基部分を化学的に修飾することは、RNase 酵素作用の機構の研究や、RNA自身の構造研究など生化学における一つの重要な課題である。先ず、メチル化s-RNAを酢酸カリ溶液中4°CでMe₂SO₄と反応させたもの(s-RNA中のGが64%メチル化されている)を調製し、そのNMRと未変性s-RNAのそれと比較検討した。グアニン残基のメチル化は7位に起り、pH7附近ではベタイン構造として存在する。このメチル化処理



メチル化s-RNAのNMRスペクトル (60mgメチル化s-RNA/0.4ml D₂O)



未分画酵母s-RNAのピークI, OD₂₆₀ならぬにCotton効果のピークの高さに及ぼす尿素添加効果 (90mg s-RNA/0.4ml D₂O, 測定温度31.5°C)

ではs-RNAの低分子化は起らなかつた。Fig.3に見られる如くメチル化s-RNAのNMRスペクトルは未変性s-RNAに比し、ピークIは低磁場シフトを起して、-8,00ppm附近に新たなシグナルを生じている。この現象は、未変性s-RNAで、A-U, G-C特異的Watson-Crick型水素結合の形成により二本鎖ヘリックス構造をとっていて、 π -電子相互作用による塩基環のvertical stackingが起っていたのが、上記のベタイン構造の形成により、G-C対がなくなり、stackingが解けたため低磁場シフトしたものと解釈される。このことは、メチル化s-RNAの化学組成分析から、7-Me-GのH₈が容易に重水素交換して相当するシ

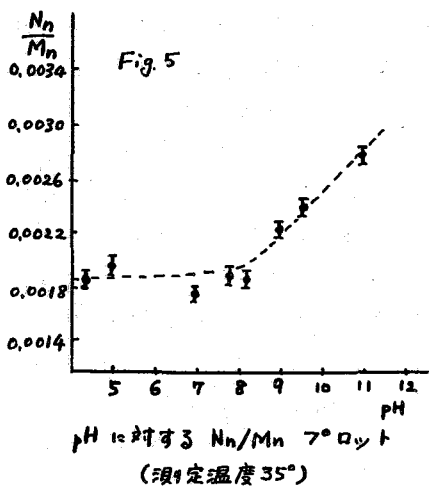
グナルが消失するといふ事実を考慮に入れてピークIへの寄与を計算すると、未変性s-RNAに比しメチル化RNAでは48%の面積強度の増加が見られることから支持される。

c) Mg²⁺添加の効果 Mg²⁺がs-RNAの生物活性の発現と重要な関係があることはよく知られているが、最近ではロイシン特異的s-RNAについて分子配座異性体の交換にMg²⁺の存在が必要であることがFrescoらによって報告されている。Mg²⁺とs-RNAとの相互作用の問題は興味を持たれている。我々の観測結果から、ピークIの面積強度に対するMg²⁺の効果はFig.4に示したようになり、Mg²⁺とs-RNAとの結合様式について推測し得る。

Mg²⁺濃度が増すにつれて、s-RNAは集合現象を呈し、Mg²⁺はリン酸残基以外に塩基部分と結合するものと考えられる。集合現象はMg²⁺濃度増加によるピークIの強度の減少から支持されるし、Mg²⁺が塩基部分に配位することによってピークIに寄与するプロトンが常磁性効果を受け低磁場シフトをしたものと考えられる。

d) pH効果 s-RNAに対する温度効果はNMRで最近研究され、きわめて興味ある結果を得ている^{2,3}。我々は酵母RNAのpH効果を検討した⁴。その結果はFig. 5に示してある。Fig. 5でY軸は

$N_n/M_n = r/n \cdot N_r/M_r \cdot S_n/S_r$ で、 S_n はここに使用した酵母RNAのピークIに相当する吸収の見かけの面積強度、 n はRNAの濃度(g/1000ml)、 N_n は平均分子量当りの尚題とこている(ピークI)プロトン数、 M_n は平均分子量であり、同様様に S_r, r, N_r, M_r は適当な低分子標準化合物の上記相当量である(NMRの測定は同一条件下で行った)。使用した酵母RNAの塩基組成分析から、全てのプロトンが分解能よく観測されるとすると $N_n/M_n \approx 0.004$ となる。ところが、実際の N_n/M_n 比は0.004より小さく、pH増加により増大していることは、塩基のイオン化により二次構造の変化を反映している。



以上、核酸のNMRについて述べたが、生体高分子のうちでいま一つ重要な群をなす酵素があるが、その代表的な例としてリボヌクレアーゼIAおよびT₁と基質との特異的な相互作用のNMRによる観測結果⁵やムコ多糖体の構造解明へのNMRの有効性⁶などにも若干触れたい。

最後にのぞみ100 mc NMRスペクトルの測定に便宜を与えられた Varian Associates の M.C. Woods 博士に感謝いたします。

文献

1. T. Lindahl, A. Adams, J.R. Fresco, Proc. N. A. S., U. S., 55, 941 (1966).
2. J.P. McTague, V. Ross, J.H. Gibbs, Biopolymers, 2, 163 (1964).
3. C.C. McDonald, W.D. Phillips, J. Penswick, Biopolymers, 3, 609 (1965).
4. Y. Inoue, K. Nakanishi, Biochim. Biophys. Acta, 120, 311 (1966).
5. Y. Inoue, S. Inoue, Biochim. Biophys. Acta, 印刷中.
6. S. Inoue, Y. Inoue, Biochem. Biophys. Res. Comm., 23, 513 (1966).

ニトロソジメチルアミンによるイミダゾールおよびアデノシンの
シグナルの経時変化

東北大学非水研 〇羽里源=郎
東北大学医 近藤一恵

まえがき: さきに16年會において、イミダゾールに対する溶媒効果の測定結果を報告したが¹⁾、その後溶媒としてニトロソジメチルアミンを使用した際、イミダゾールの環プロトンのシフトに緩慢な経時変化のあることを見出した。この経時変化は試料の組成に依存し、主溶媒としてのニトロソアミン以外に共存物質としてH₂OとCCl₄を含む場合と、H₂Oとシクロヘキサンを含む場合とでは経時変化によるシフトの移動方向は逆である。前者の場合経時変化の結果いずれの環プロトンも顕著な低磁場方向への移行を示す。アデノシンのNH₂およびOHについても全く相似的な経時変化の傾向を示す。この原因はニトロソアミンがCCl₄の加水分解反応を助長させていることによるものとみられる。一方高磁場方向への経時変化はイミダゾールの水素結合による會合度の減少のためとみられ、その總変化量は僅かなものである。

実験: 測定は日立H-60高分解能NMRスペクトロメーターおよびVarian 60Mc T-4311 スペクトロメーターの両方を使用した。測定試料の組成を表1に示す。

表1. 試料の組成 (mole %)

試料番号	イミダゾール	H ₂ O	CCl ₄	TMS	d ₆ DMSO	アデノシン	(H)	(CH ₂) ₂ NNO
No.1	1.4	—	0.5	0.05	98.0	—	—	—
No.2	2.0	6.4	0.5	0.05	—	—	—	91.0
No.3	7.7	5.8	—	—	—	—	3.6	82.9
No.4	10.6	13.8	5.0	—	70.6	—	—	—
No.5	—	2.9	0.5	—	54.6	1.6	—	40.4

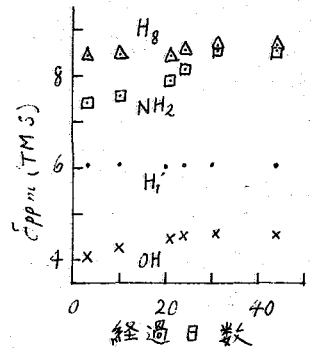
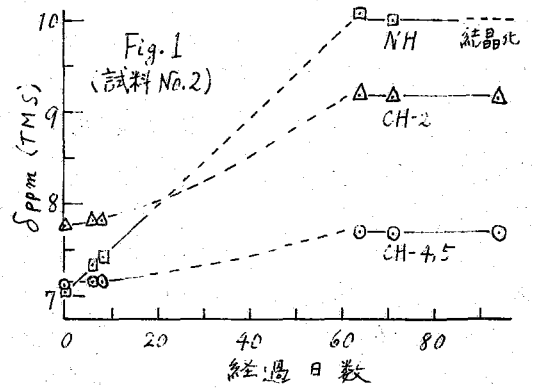
試薬イミダゾールは和光精製化学を一回再結晶したもの、アデノシンはCCBRのものとする。ニトロソジメチルアミンはBDH製試薬をNMR integratorで1.7%(重量)の水分を含むことを確かめて使用した。d₆DMSOはMerck製のものを使用した。NMRによるH₂Oの吸収は認められなかった。CCl₄は内部標準用TMSの溶媒に使用し得るに十分な純度のものので予め塩酸を含まない事を確かめて使用した。試料充填にはとくに真空システムによらずに試料管(SB)に封入した。

結果: プロトンのシフトの値はすべてTMSを基準とし、ppmにて示す。

試料No.1: イミダゾールの環プロトンのシグナルは4ヶ月後でも不変で、そのシフトの値はCH-4.5=7.07, CH-2=7.76, NH=10.5 である。この内前者の二つはアセトンまたはクロロフォルム中の値と大差ないが、NHの値は一般に濃度および溶媒の種類によって変わる。

試料No.2, No.5: この両者は同じ傾向の経時変化をたどる。特にNH, NH₂, OH

の三者の各プロトンは数十日の後には顕著な低磁場へのシフトを示し、やがてはそれぞれの一定値に到達する。これらの経過を Fig.1 および Fig.2 に示す。いずれも室温で放置した同一試料についての測定結果である。H₂O と交換可能なプロトンとみなされる NH と OH の各シグナルの経時変化には共通した性質が観測される。それは両者共試料調製直後の各シグナルはブロードな吸収を示すが、数日後にはそれぞれ尖鋭なシグナルとなる。一方試料 No.5 の NH₂ の場合は終始ブロードな吸収波型を与える。試料 No.2 についてこの変化過程を Fig.3 に示す。(a), (b), (c) 各の右側の単一ピークは内部標準 TMS のもので、それぞれ左側の環プロトンのシグナルと比較するためにかかげた。(b), (c) の NH と CH との強度比から NH に餘分の交換プロトンが参加していることは一目でわかるが、(b), (c) ではもはや (a) と異り單なる H₂O と NH だけ問題ではなくなっている筈である。この傾向は Fig.2 に示したアデノシンコリボースの OH に於ても同様に見受けられた。



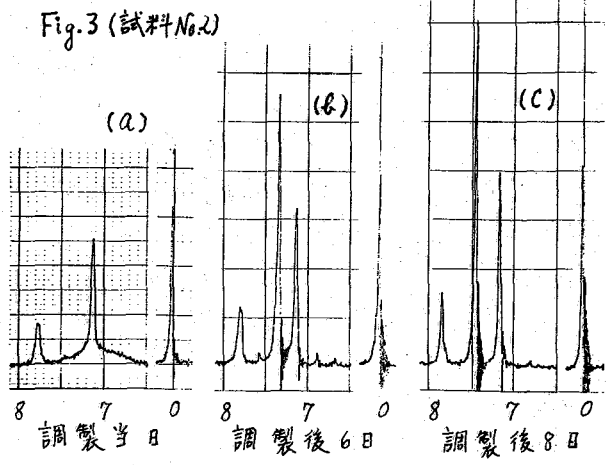
試料 No.2 で特筆すべきことは調製後約2ヶ月で二液相に分れ、下層に粘度の高い相が出て来る。この時の NH に相当する吸収は再び幅の廣い型となる。更に20日後にはこの相は完全に結晶化し、同時に NH の吸収だけが見えなくなる。そこでこの結晶を取り出し d₆DMSO に溶かしたものの NMR を測定し、上層液のものと比較した結果を表2に示した。表2の結果は NH を除き、わずかの溶媒効果による相違しか認められない。結晶溶液中の NH のシグナルは必ず幅が約 200 cps に及ぶ。

表2, No.2の結晶溶液と液相とのシフト

	NCH ₃ (=FON)	CH-45	CH-2	NH
上層液	3.08	3.85	7.71	9.17
結晶溶液	3.08	3.81	7.74	9.27

非常にブロードなものである。更に注目すべきこととして、結晶溶液中にはニトロソアミンとイミダゾールが等モル含まれていることを吸収の強度比から確かめることができた。

試料 No.3, No.4: No.3 は CCl₄ を含まない場合で、上記の例に比してわずかの経時変化しか認められないが、



その変化の方向は逆に高磁場側を向く。その結果を Fig. 4 に示した。試料 No. 4 では (NH + H₂O) の吸収位置が 5.5 ppm である以外は No. 1 と異ならない。これを 100°C で 1 時間加熱し、後一晝夜放置した後も吸収位置は変らなかった。

まとめ: Fig. 3 におけるシグナルの変り方は純エタールに適量の H₂O を加え更に HCl (aq.) を滴加するときの現象に酷似している。

そこで No. 2 および No. 5 の試料の一部を取り出し、AgNO₃ (aq.) に対する反応から HCl の生成を確認することができた。HCl の生成は CCl₄ の加水分解によるものであるが、CCl₄ が含まれていてもニトロソアミンを含まない No. 1 および No. 4 では HCl の生成は認められな。たゞし、空气中に開放された条件では CCl₄ と H₂O との接触で長時間後には HCl の生成が可能であるが、これにニトロソアミンが共存する場合は HCl の生成が促進されるようである。それで、No. 2, No. 5 の経時変化を支配している主要因子は逐次生成される HCl による protonation の過程であり、この間ニトロソアミンの N-CH₃ は高々 0.1 ppm 以下の変化しか認められなところから、protonation される分子はニトロソアミンよりはむしろイミダゾールあるいはアデノシン分子の方が優先するとみた方がよい。反応初期における No. 2 の CH-2, CH-45 の吸収位置は CHCl₃ および (CH₃)₂CO 中におけるものと大差なく、反応終結期のものは CH₃COOH 中のものに近い位置を示している。なお、表 2 の両試料につき、イミダゾールの 2- および 4,5-プロトンに関する結合定数の測定の結果は通常のそれと²⁾ 何等変るところがなかった。これらの事実と前述のモル比 (イミダゾール):(ニトロソアミン)=1:1 の関係、および表 1 No. 2 の (イミダゾール):(CCl₄) の量的関係から、析出結晶の組成はイミダゾール、HCl、(CH₃)₂NNO の 3 分子の組合せからなる ion complex が主体であろう。

以上と反対の方向の経時変化を示す Fig. 4 の場合は反応初期の NH, CH-2, CH-45 の吸収位置はそれぞれ Fig. 1 (No. 2) のそれよりは低磁場にあるが、これは溶質の濃度に依存するものであり、濃い程 NH...N⁺ 結合による會合度が高く、より低磁場側にある筈である³⁾。従って、Fig. 4 の経時変化としての高磁場側への移行の原因は、ニトロソアミンの全極化に伴って引き起されるイミダゾール分子相互の會合度の低下過程を示すものとみた方が妥当であろう。

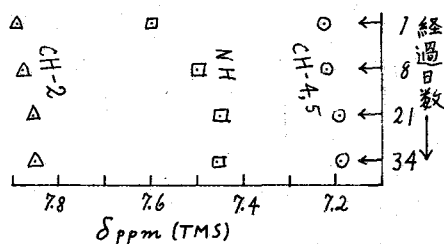


Fig. 4 (試料 No. 3)

- 文献: 1) 羽里, 池上, 近藤, 16年會講演要旨, P. 348, IR17 (1963)
 2) Reddy, Hobgood, Goldstein, J.A.C.S., 84, 336 (1962)
 3) Joop, Zimmermann, Z. Electrochem. 66, 542 (1962)

イソプロパノールの陽子交換反応

東大理・福見俊夫 藤原譲 藤原鎮男

1 緒言

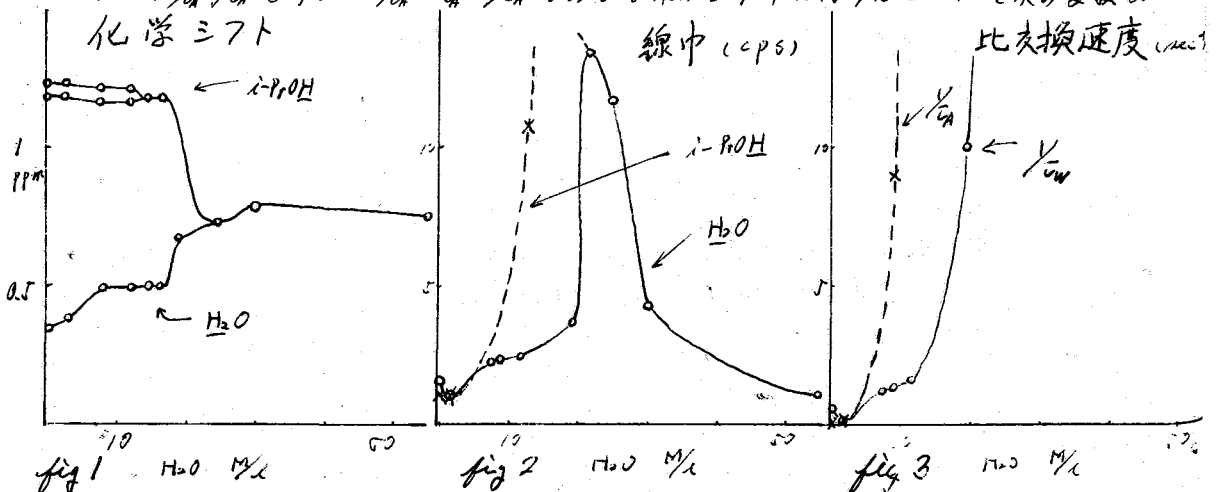
酸の触媒作用を受けたイソプロパノールと水との陽子交換反応を速度論的に取扱ひ、その反応機構を溶液構造の面から検討する。NMRの分子重合の研究への応用としては重合シフトを利用したものが、OH、NH₂、COOH等の水素結合に対して多数行われてゐる。また最近では、AcOHのスピナー格子緩和時間と分子重合度と関連づけようとする試みもBker¹⁾によって行われてゐる。我々はアルコールと水との陽子交換の速度論からアルコールと水の分子重合についての知見を得ることを試みた。アルコールの陽子交換についてはMitsum²⁾の研究があつて、メタノールでは律速段階を構造的拡散とする考えが報告されてゐる³⁾ほか、エタノールと水との陽子交換速度が求められてゐる⁴⁾ので、エタノールとイソプロパノールの反応性の相異について比較検討した。

2 実験

スペクトルの測定は100 Mc (Varian HA-100)で行ひ、イソプロパノールのOHメチン及び水の異常的なシグナルの線中から交換速度を求めた。実験は、水の濃度と酸の濃度と変えて行ひ、交換速度の濃度依存性を調べた。試料のイソプロパノールは、特級品をMg及びCaを加酸し脱水後、数回蒸留し、水は脱イオン水を煮沸して用いた。また酸は塩酸を用ひ、水素イオン濃度の測定は、ガラス電極pHメーターによつた。

3 速度定数の計算

吸収線の化学シフト及び線中の濃度依存性をFig. 1, 2に示す。線中から交換速度を求めるときは、交換を含む修正されたBloch方程式によつた。Fig. 2の線中から求めたアルコール及び水の比交換速度 $\frac{1}{T_{2H}}$ をFig. 3に示す。ここで各基に及ぼす交換の影響は、OH、XCH₂に対しては、アルコールと水、アルコール同士の交換が影響しそれぞれ $\frac{1}{T_{2H}} = \frac{1}{T_{2H}^0} + \frac{1}{T_{2H}^1}$ である。水のシグナルはアルコールと水の交換が



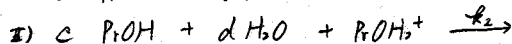
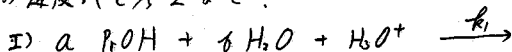
影響を及ぼす。

まず水とアルコールとの陽子交換では、交換速度は酸の濃度に対し一次となる。その分配を水の濃度に対してプロットしたのが図4である。



$$\text{を考へ、酸の量を } x \text{ とす。 } [\text{ii-PrOH}_2^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = x \quad \text{--- (2)}$$

次の速度式を考へると、



$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} &= \frac{z}{\tau_w} [\text{H}_2\text{O}] \\ &= k_1 [\text{PrOH}]^a [\text{H}_2\text{O}]^b [\text{H}_3\text{O}^+] + k_2 [\text{PrOH}]^c [\text{H}_2\text{O}]^d [\text{PrOH}_2^+] \end{aligned} \quad \text{--- (3)}$$

$$\text{(1)(2) によつて } \frac{z}{\tau_w} = \frac{k_1 [\text{PrOH}]^a [\text{H}_2\text{O}]^{b+1} + k_2 [\text{PrOH}]^c [\text{H}_2\text{O}]^{d+1} K \frac{[\text{PrOH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}}{1 + K \frac{[\text{PrOH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}} \quad \text{--- (4)}$$

(4) から水の低濃度では

$$\frac{z}{\tau_w h} \approx \frac{k_2 [\text{PrOH}]^c [\text{H}_2\text{O}]^{d-1} K \frac{[\text{PrOH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}}{1 + K \frac{[\text{PrOH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}}$$

水の高濃度では

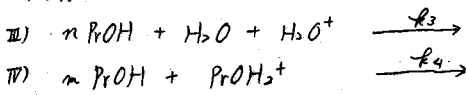
$$\frac{z}{\tau_w h} \approx k_1 [\text{PrOH}]^a [\text{H}_2\text{O}]^{b+1}$$

右に対して同様
の取扱いをすると

$$\left\{ \begin{aligned} k_1 &= 1.2 \times 10^4 & k_2 &= 1.4 \times 10^7 \\ K &= 2 \times 10^{-4} \\ a=1 & b=2 & d=1 \end{aligned} \right.$$

を得る。反応(II)の次数cはPrOHの濃度がこの領域で有効に変わったないので決定出来ないが(II)との類似から一次としておく。

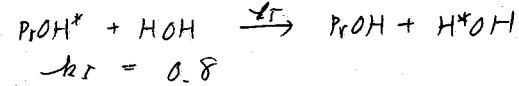
アルコール同士の交換は、濃度依存性を図5に見出す。上と同様にして



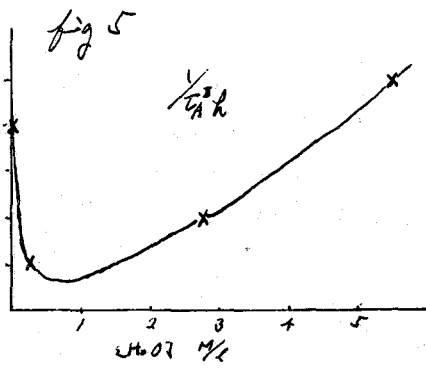
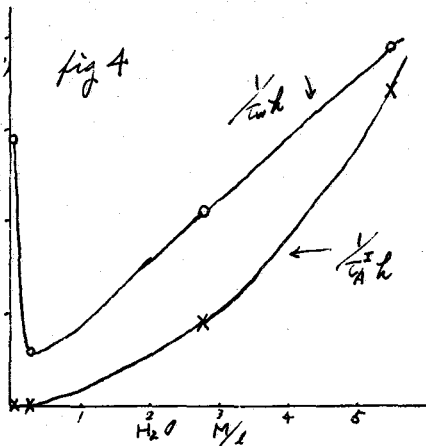
$$k_3 = 7 \times 10^4, k_4 = 9 \times 10^8$$

を得る。但し、n, m は決定出来ないので n=m=1 として速度定数をあしおいた。

酸の触媒作用を受けないものについては、酸の濃度0の切片から二次反応の速度定数として



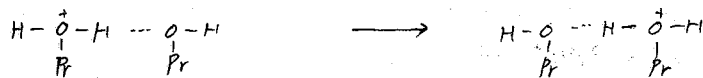
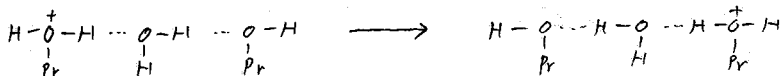
を得る。



4 考察

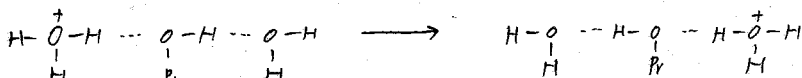
第2図に示した線中のがたいの形は上の様な速度式によつて説明出来る。系内での
 主な反応は

水の濃度 0.3%以下では、(1)の平衡が右に偏つていて

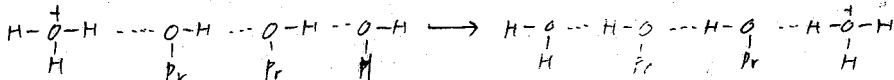


の様なものである。

水が 0.3%以上になると、(1)の平衡は左にずれる



またアルコール同士の交換速度が水の濃度と伴ひ増加するから



の様なアルコールに対して高次の反応が起つていふものと考えられる。

また水の濃度が 10%を超えたあたりから一部平坦部が見える(第2図)が、これは水の濃度が進んで、大きなクラスターを作つたためではなからと考へていい。この点に關しては第3の著者による詳細結果を検討中である。

次にエタノールとイソプロパノールの反応性と比較のため Mitsunobu 等の与えた³⁾ エタノールと水の交換速度定数を第5図に示しておく。但し Mitsunobu の値は全て2次反応としてある。

第5図

	i-PrOH	EtOH
k ₁	1.2 × 10 ⁴	2.8 × 10 ⁶
k ₂	1.4 × 10 ⁷	
k ₃	7 × 10 ⁴	
k ₄	1 × 10 ⁸	1.1 × 10 ⁸
k ₅	2.8	0.8

- 1) B.N. Bharr *Nuovo Cimento* **B40** 416 (1965)
- 2) E. Grunwald, C.F. Jumper & S. Mitsunobu *JACS* **84** 4664 (1962)
- 3) Luz. D. Gill & S. Mitsunobu *JCP* **30** 1540 (1959)
- 4) People 3の成書

20 水溶液中におけるL-セリンの構造

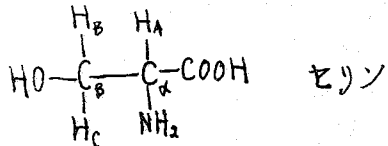
(東大理) 小倉啓男, 荒田洋治, 藤原鎮男

1. 序論

NMRによるアミノ酸水溶液に関する研究が分子の相互作用の観測から扱われたことが少ないのでその観測からアミノ酸の水溶液中における構造について研究した。

分子に内部回転の自由度があり回転異性体相互の切り変り速度がNMRの時間尺度に比して非常に速い場合には、観測されるスペクトルは安定ないくつかの回転異性体の示すスペクトルの時間平均であり、解析の結果得られる化学シフトとスピン結合定数も時間平均の値である。分子内部回転のポテンシャル曲線は、溶液中では分子が周囲の分子の影響を受けているので分子と周囲との相互作用の平均値を含んでいると考えられる。よって、内部回転のポテンシャルについての情報から分子の相互作用—溶液中での分子の構造—に関する知見が得られると期待される。

α 位と β 位のプロトン間のスピン結合定数は、回転異性体のポテンシャルが周期的であるLアラニンではPHによらない。ところがLセリンではPHによって異なり異なるPHでの温度変化についても興味ある相異が見られる。尚、 $pH < pK(COOH)$ の領域ではLセリン



のスペクトルが温度によって著しく変化するのである。この事は内部回転のポテンシャル曲線がPHによって相異して来るためであると考えられる。この点に着目して水溶液中におけるLセリンの構造を検討した。

2. 実験と計算

(A) 試料の調製 市販のLセリンの種々の酸度の1モル水溶液あるいは重水溶液を調製した。酸度はアセリソグ溶液と塩酸あるいは重塩酸溶液で調整した。PHはガラス電極PHメーターで測定した。ロックの為、重水溶液あるいは水のシグナルが近い時は試料に第三級ブタノールを10~15%を加えた。

(B) 測定 測定は全てVarian社製HA-100 NMR Spectrometerで室温(30°C)あるいは変動0.1°Cまでの温度範囲で行った。ロックシグナルは水あるいは第三級ブタノールのメチルプロトンである。

(C) 解析 周波数だけと考慮したASF法に基づいたプログラムで東京大学理学部のパラトロン電子計算機PC-2を用いて解析した。周波数だけでユークレイドメーターの粗が得られる時は、相対強度を実験スペクトルと計算スペクトルで比較して、誤ったパラメーターの粗を除いた。結果を室温で各種のPHについて解析したものを第一表、温度変化を行ったものを第二表に示す。(単位は全てCPSである)

3. 結果と考察

a. イオン構造

イオン化し得るグループに隣接したプロトンのスペクトル線はそのグループのイオン化状態に依存するので化学シフトとイオン構造とは密接に関係している。化学シフトをPHに対しプロットしたものを第一回に示す。(30°C) イオン化し得るグループ-NH₂, -COOHに隣接したαプロトンHAの変化が顕著であり、二つの変曲点が見え、PK(NH₂)=9.15, PK(COOH)=2.21 に一致しイオン構造の変化に対応している PK(NH₂) > PH > PK(COOH) の領域では大部分両性イオン形 -CH(NH₃⁺)COO⁻ であると認められるが、これに塩基を加えて -NH₂ グループがαプロトンをとれば、高磁場にシフトし、酸を加えて -COO⁻ グループをプロトン化すれば

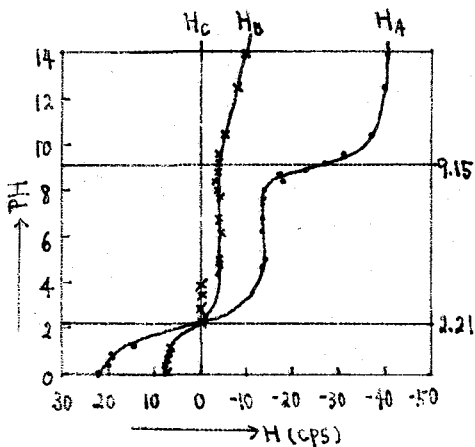
第一表

種々のPHにおけるL-セリンの解析 (30°C)

	$\nu_A - \nu_B$	$\nu_A - \nu_C$	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}
5M NaOH	-25.05	-42.57	6.71	4.07	-10.95
4M NaOH	-26.13	-42.05	6.58	4.02	-10.96
3M NaOH	-28.34	-41.33	6.58	3.92	-11.18
pH 13.9	-30.86	-40.26	6.12	4.24	-11.10
12.5	-32.39	-39.89	4.85	4.70	-10.67
10.4	-31.46	-36.85	5.81	4.22	-11.26
9.6	-25.68	-30.98	6.00	4.06	-11.62
9.2	-22.56	-26.78	7.40	3.78	-11.77
8.9	-18.80	-22.87	6.17	3.70	-12.10
8.7	-14.16	-17.13	6.48	3.16	-12.22
8.4	-14.45	-17.73	6.20	3.57	-12.58
8.0	- 9.92	-14.04	5.54	3.69	-11.87
7.7	- 9.97	-13.77	5.64	3.40	-11.95
6.8	- 9.55	-13.42	5.79	3.22	-11.81
6.2	- 9.20	-13.83	5.87	3.66	-12.64
5.0	-10.36	-14.48	5.73	3.71	-12.12
4.7	- 9.66	-13.57	5.83	3.46	-12.31
3.9	-10.76	-10.76	4.73	4.73	-
3.5	- 9.84	- 9.84	4.58	4.58	-
2.8	- 6.03	- 6.03	4.52	4.52	-
2.3	~ 0	~ 0	-	-	-
1.2	8.40	14.79	4.64	3.62	-12.74
0.9	12.40	19.49	4.41	3.38	-12.45
0.7	11.42	18.77	4.25	3.51	-12.24
0.4	12.30	20.14	4.33	3.51	-12.53
0.1	14.56	21.68	4.41	3.40	-12.57
3M DCl	16.51	23.57	4.30	3.42	-12.53
6M DCl	18.46	24.50	4.27	3.36	-12.63

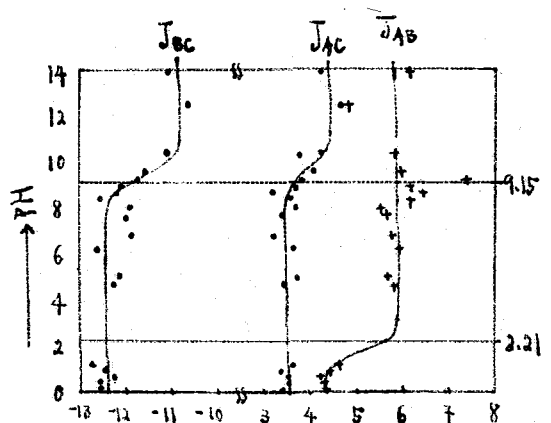
第一回

化学シフトのPH依存性



第二回

スピン結合定数のPH依存性



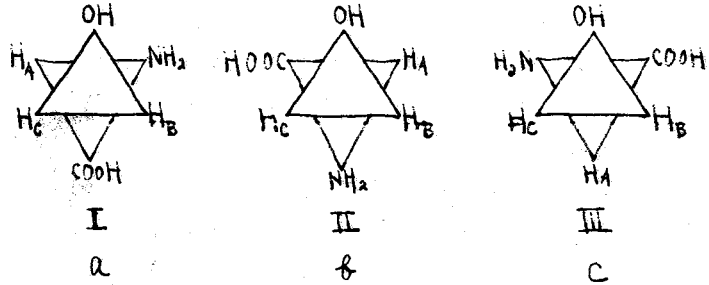
極端場へシフトしてあり、 $\text{pH} > \text{pK}(\text{NH}_3^+)$ の領域ではアニオン形 $-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$ の構造をとっており、 $\text{pH} < \text{pK}(\text{COOH})$ の領域ではカチオン形 $-\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$ の構造をとる。この領域でも化学シフトの変化が見られる(第一表参照)ことは分子が周囲の作用を受け、上記の構造に変化がおこることを示唆している。アピソ結合定数も化学シフトの場合と同様イオン構造が異なると変化するが化学シフトで明瞭では無い(参考文献)。

乙. アピソ結合定数と分子内部回転

三つの異性体のイオン構造をとる pH (アニオン形 13.9, 両性イオン形 5.0, カチオン形 3) M HCl 溶液で温度変化を行くと、カチオン形ではアピソトルが温度変化に対し敏感に変わる。これは反してアニオン形と両性イオン形では温度に余り影響されない。第一表の解析結果を見れば明瞭になる。この相異は溶液中における分子の構造と関連してのりく考へてみるので、これを説明するための例を示す。

既に述べた様に得られたアピソ結合定数は C-C 結合の周りの内部回転による生ずる回転異性体への平均時間平均値のものごあ。奇手する回転異性体へのものは通常の様に Staggered form を考慮する。

全ての回転異性体には、*Gauche*, *anti* *Trans* 位置にあるプロトン間のアピソ結合定数の大さは各々同じであると仮定し、 J_A, J_B, J_C で表わす。三つの回転異性体の相対的ポピュレーションを a, b, c とすれば



第一表

各種 pH における温度変化

三つの回転異性体の相対的ポピュレーションを a, b, c とすれば

$$J_{AB} = aJ_A + bJ_B + cJ_C$$

$$J_{AC} = aJ_A + bJ_B + cJ_C$$

$$a + b + c = 1$$

(1) より

$$a = \frac{J_{AB} - J_C}{J_A - J_C}$$

$$b = \frac{J_{AC} - J_C}{J_A - J_C}$$

$$c = 1 - (a + b)$$

pH	$\nu_A - \nu_B$	$\nu_A - \nu_C$	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}
pH 13.9					
30°C	-30.86	-40.26	6.12	4.24	-11.10
40°C	-30.91	-40.41	6.13	4.28	-11.03
60°C	-31.15	-40.80	6.31	4.41	-11.20
80°C	-30.48	-40.37	6.23	4.43	-11.10
pH 5.0					
30°C	-10.49	-14.11	5.64	3.79	-12.21
60°C	-10.25	-14.61	5.90	3.63	-12.18
70°C	-9.80	-14.36	5.90	3.93	-12.31
90°C	-9.71	-14.51	5.96	4.09	-12.40
3M HCl					
30°C	5.84	21.81	4.44	3.41	-12.59
40°C	6.23	21.67	4.71	3.41	-12.76
50°C	5.25	21.09	4.83	3.21	-12.87
60°C	4.13	20.75	5.05	3.29	-13.22
70°C	3.40	20.51	5.80	2.99	-13.19

I の異性体のポテンシャルエネルギーと基準に各異性体への

マン分布を決定するとポテンシャルエネルギー E_I, E_{II}, E_{III} と a, b, c との間に次の関係式が成立する。

$$\begin{aligned} \text{Exp}(-E_I/kT) &= a/a \\ \text{Exp}(-E_{III}/kT) &= c/a \quad (3) \\ E_I &= 0 \end{aligned}$$

J_g と J_t が既知ならば式(3)式(4)の相対的 population とポテンシャルエネルギーが分る。同様のポテンシャルを有する L-アラミンの α 位と β 位のプロトンのスピン結合定数は $\text{PH} 11.7$ で 2.1 cps , $\text{PH} 2.5$ で 2.2 cps (1/2)($2J_g + J_t$) が

第三表

相対的 population とポテンシャルエネルギー (kcal/mol.)

	a	b	c	E_I	E_{III}
<u>PH 13.9</u>					
30°C	0.321	0.150	0.529	0.464	-0.301
40°C	0.322	0.153	0.525	0.463	-0.304
60°C	0.339	0.165	0.496	0.476	-0.252
80°C	0.331	0.167	0.502	0.480	-0.292
<u>PH 5.0</u>					
30°C	0.277	0.109	0.617	0.562	-0.479
60°C	0.301	0.094	0.605	0.770	-0.412
70°C	0.301	0.121	0.578	0.621	-0.445
90°C	0.307	0.136	0.557	0.587	-0.430
<u>3M HCl</u>					
30°C	0.163	0.074	0.758	0.494	-0.907
40°C	0.193	0.079	0.728	0.556	-0.826
50°C	0.203	0.056	0.741	0.826	-0.831
60°C	0.224	0.063	0.713	0.839	-0.766
70°C	0.292	0.036	0.672	0.427	-0.568

であることとを示してゐるので、 J_g と J_t がイオン構造による J であると考えられる。K.G. Pachler³⁾ は J_g, J_t の値として $J_g = 2.60 \text{ cps}$, $J_t = 15.56 \text{ cps}$ と定め、 J のごとの値を使うことにより、式(4)と(3)より得られる結果を第三表に示す。第三表より内部回転のポテンシャル曲線の下降の極値を知ることが出来る。PH 13.9 と PH 5.0 の溶液中では内部回転のポテンシャルエネルギーは温度による違いはない。PH 13.9 では $E_{II} \approx 0.5 \text{ kcal/mol}$, $E_{III} \approx -0.3 \text{ kcal/mol}$, PH 5.0 では $E_{II} \approx 0.6 \text{ kcal/mol}$, $E_{III} \approx -0.45 \text{ kcal/mol}$ である。PH によるポテンシャル曲線が異なることは、一般の PH ではポテンシャル曲線は温度で変わるが、各状態に温度に対応したボルツマン分布をこころうことが結論されるが、この事はエネルギーの異なる状態の population が温度の昇降と共に増減し、 J の異なる背負される。一方 3M HCl 溶液では回転異性体のポテンシャルエネルギーは温度によらず大きく異なる。3M HCl 溶液中ではポテンシャル曲線が PH によるものと異なり、温度にも依存しないこととを示してゐる。温度による変化の部分は分子外との相互作用によるものである。この相互作用の大きさが分子の熱運動のエネルギー (kT) の程度であると考えるとポテンシャル曲線の変化は異性体には理解できる。

L-セリンを提供し下さり、味の素株式会社中央研究所竹西忠男博士に深く感謝致します。

References

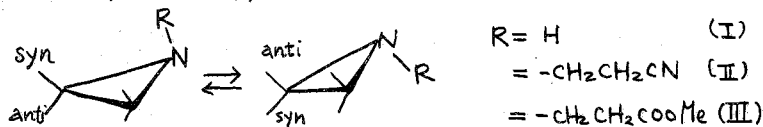
- 1) S. Fujiwara and Y. Arata, Bull. Chem. Soc. Japan **37**, 344 (1964) and references cited therein
- 2) A. Nakamura, 日化誌 **36**, 780 (1965) and references cited therein
- 3) K.G. Pachler, Spectrochim. Acta **20**, 581 (1964)
- 4) Y. Arata, H. Shimizu and S. Fujiwara, JCP **36**, 1951 (1962)

21 アジリジン化合物における窒素原子の磁気異方性と水素結合

東シ基礎研。齊藤 肇, 額田健吉, 小林恒雄, 森田健一

1. はじめに

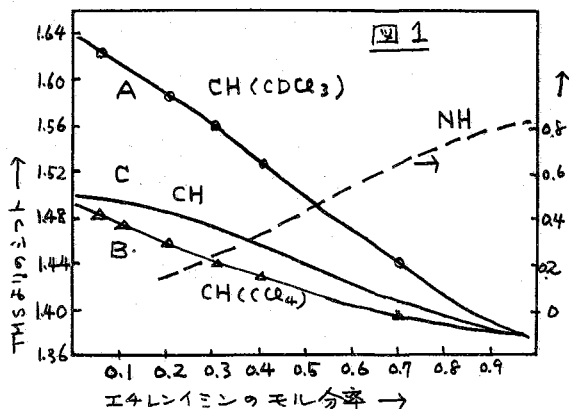
われわれはこれまでにオキシム類¹⁾, オキシム類似化合物²⁾の *syn*, *anti* のプロトンシグナルの帰属に関連して, オキシイミノ基の磁気異方性に主要な寄与をなす窒素原子の孤立電子対について種々の観点から検討した。今回は関連物質としてアジリジン環の窒素原子の異方性効果ととりあげた。アジリジン環(下図)は置換基Rの種類によっては, 内部反転が比較的おそく, その内部反転の過程がNMRスペクトルで観測される場合がある。反転前の *syn*, *anti* の化学シフトの差は約 0.5 ppm であるが, 内部反転が十分速くなるとその平均の位置にスペクトルが観測される。このことから, *syn*, *anti* の化学シフトの差はオキシイミノ基と同様, 窒素原子の異方性によることがわかる。本報ではエチレ



ニイミン(I), N-βシアニエチルアジリジン(II), N-βカルボメトキシエチルアジリジン(III) についてその窒素原子の異方性に着目して検討した。Iの重クロロホルム, 四塩化炭素中でのNMRスペクトルの濃度および温度変化を測定した結果, 重クロロホルムと水素結合によりIのアジリジンプロトンシグナルに変化がみられ, これから水素結合の平衡定数を求めた。II, IIIについては, 溶媒効果から *syn*, *anti* の帰属を行なった。

2. エチレンジイミン(I)と重クロロホルムの水素結合

Iは十分速い内部反転が起り, 40°C においても *syn*, *anti* プロトンの分裂が観測されない。Iを四塩化炭素, 重クロロホルムで希釈するといずれの溶媒においてもCHプロトンは低磁場, NHプロトンは高磁場にシフトする。(図1) CHプロトンピークが希釈により低磁場にシフトするのは, ミクロプロパン^{3,4)}, エポキシド⁵⁾, アジリジン環⁶⁾などの三員環の反磁性異方性によって説明される。NHシグナルが希釈により高磁場にシフトするのは, NH...N型の水素結合が切断されるからである。希釈による低磁場シフトは重クロロホルム溶液の方が約2倍大きい。重クロロホルムにおける希釈曲線Aから四塩化溶液のBをさし引くと, 重クロロホルムとIの水素結合の



次にふるミットCが得られる。Hugginsらの方法⁷⁾により、水素結合の平衡定数を求めるに $K=3 \pm 1$ が図1の曲線Cに一致する。0°C, -20°Cに対してそれぞれ 3.8 ± 1 , 7 ± 2 であり、水素結合エネルギー -2.8 kcal/mol が得られる。水素結合による低磁場シフトは 0.16 ppm である。

3. N-βニアンエチルアジリジン(II), N-βカルボメトキシエチルアジリジン(III)のNMRSスペクトル

IIおよびIIIのNMRスペクトルは室温では内部回転の速度が小さいために、アジリジン環および $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$ 部分はいずれも、 A_2B_2 型のスペクトルを与える。II, IIIのアジリジン

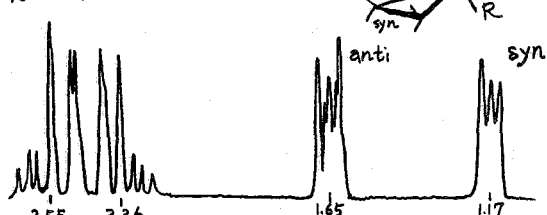
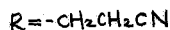
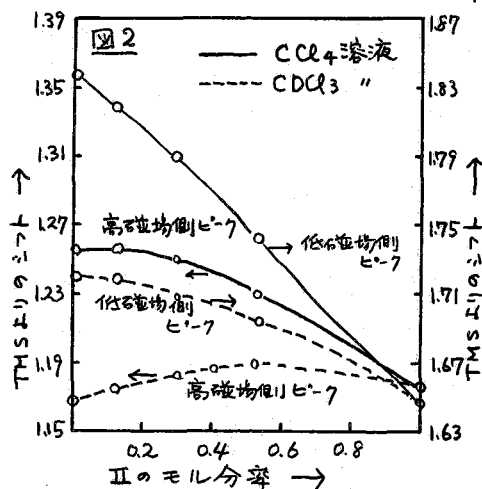


図3 IIのNMRスペクトル (room temp.)



リジン環の A_2B_2 型のパターンは 80°C 付近でくずれはじめ、 120°C ですると一本のピークになる。四塩化炭素およびクロロホルム溶液でのIIのアジリジン環の *syn*/*anti* プロトンシグナルの濃度変化を図2に示す。さきに示めたエチレンジイミンの濃度変化と同様、重クロロホルムの方が希釈による低磁場シフトが大きい。これはやはりアジリジンの窒素原子と重クロロホルムの水素結合によるものである。四塩化炭素溶液での希釈シフトは、低磁場側ピークはIの希釈シフトと類似しているが、高磁場ピークのそれは、 0.5 モル分率の付近で極大をもつ曲線になっている。高磁場ピークの異常性はつきのようにして説明される。溶質の他の分子が *syn* 側にくる確率は置換基 R による立体障害のため、*anti* 側にくる確率より小さい。三員環にはベンゼンと同様反磁極異方位が存在すると考えられるから、*anti* 側は *syn* 側にくるべより高磁場にシフトすることになる。これから、*syn* プロトンは高磁場側のピーク、*anti* プロトンは低磁場側のピークに帰属される。

4. 窒素原子の異方位と水素結合による変化

アジリジン環の窒素原子の混成軌道は、Goldsteinら⁸⁾によってMOO (Maximum Overlap Orbitals)法で求められたものを、図4の座標系に変換して用いた。これより、Pople α 法⁹⁾により、原子磁化率は、

$$\chi_{xx}^N = \frac{N e^2 h^2}{m^2 c^2} \left(\frac{0.5269}{\epsilon_{n \rightarrow \sigma^*}} + \frac{0.1151}{\epsilon_{\sigma \rightarrow \sigma^*}} \right)$$

$$\chi_{yy}^N = \frac{Ne^2\hbar^2}{m^2c^2} \left(\frac{0.4750}{E_{n\rightarrow\sigma^*}} + \frac{0.1574}{E_{\sigma\rightarrow\sigma^*}} \right)$$

$$\chi_{zz}^N = \frac{Ne^2\hbar^2}{m^2c^2} \left(\frac{0.6159}{E_{\sigma\rightarrow\sigma^*}} \right)$$

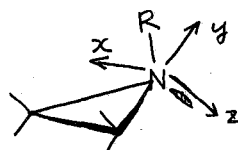


図4

である。ここで $E_{n\rightarrow\sigma^*}$ は孤立電子対から、 NC, NR 結合の反結合軌道への平均の励起エネルギー、 $E_{\sigma\rightarrow\sigma^*}$ は NC, NR 結合軌道からそれぞれの反結合軌道への平均の励起エネルギーである。 $E_{n\rightarrow\sigma^*} = 6\text{ eV}, 7\text{ eV}, E_{\sigma\rightarrow\sigma^*} = 10\text{ eV}$ とした時の syn, anti プロトンのシフトの定数を表1に示めた。case 1 の結果では syn, anti の化学シフトの差は、 0.35 ppm であり、実測値は 0.55 ppm であるからほぼ満足すべき値である。また syn プロ

表1. 窒素原子の磁気異方性および電場効果 (ppm)

	磁気異方性効果		電場効果		
	case 1 ($E_{n\rightarrow\sigma^*}=6\text{ eV}$, $E_{\sigma\rightarrow\sigma^*}=10\text{ eV}$)	case 2 ($E_{n\rightarrow\sigma^*}=7\text{ eV}$, $E_{\sigma\rightarrow\sigma^*}=10\text{ eV}$)	case 1 ($\mu=1D$)	case 2 ($\mu=2D$)	case 3 ($\mu=3D$)
syn	0.163	0.114	-0.190	-0.432	-0.726
anti	-0.190	-0.131	-0.129	-0.272	-0.432
差	0.353	0.245	-0.061	-0.160	-0.294

トンは anti プロトンより高磁場であることがわかり、さきの帰属に一致する。わけわけがこれまでに取り扱ったオキシミル基のばあいは孤立電子対の電場効果が大きな寄与をなすことがわかったが、このばあいも電場効果の寄与を Buckingham¹⁰⁾ の式から求めた。孤立電子対方向に対して有効な双極子能率 μ として、 $1D, 2D, 3D$ の三つの case について計算した。この結果を表1に示めた。表1から μ をなるべく小さくとった方が、両方の効果の代数和から得られる syn, anti の化学シフトは実測に近くなる。

最後に、重クロロホルムとアジリジン環の窒素原子の水素結合が syn, anti プロトンシフトにおよぼす効果について考えよう。水素結合による低磁場シフトは、窒素原子の磁気異方性効果の変化だけでは説明できない。すなわち、水素結合により変化するのは $E_{n\rightarrow\sigma^*}$ の増加だけであるが、これをかりに、 6 eV から 7 eV に変化すると考えれば、表1では case 1 から case 2 への変化であり、 syn プロトンは低磁場にシフトするのに対し、 anti プロトンは高磁場にシフトする。Sutton¹¹⁾ はトリエチルアミンとフェニル水素結合により、双極子能率が $1D$ 増加することを見出し、これを $N^{\delta-}H^{\delta+}\cdots O^{\delta-}$ であらわされる電荷移動構造の寄与で説明している。双極子能率の増加を $1D$ とすると、表1の電場効果の項で、たとえ $\mu=1D$ から $\mu=2D$ への増加を考えれば syn, anti のずれも低磁場にシフトし、実測値の 0.16 ppm の低磁場シフトを説明することができると

(引用文献)

- 1) H.Saitô, K.Nukada, J.Mol.Spectry, **18**, 1, 355 (1965), 2) H.Saitô, K.Nukada, Internat'l Symp. on NMR, 1965, 3) D.J.Patel, M.E.Houden, J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc. **82**, 3599 (1960), 4) J.J.Burke, P.C.Lauterbur, ibid. **86**, 1870 (1964), 5) P.R.Jefferies, R.S.Rosich, D.E.White, Tetrahedron Letters **1853** (1963), 6) K.Tori, K.Kitahonoki, Y.Tanida, T.Tsuji, ibid. **869** (1965), 7) C.M.Huggins, G.C.Pimentel, J.N.Shoolery, J.Chem.Phys. **23**, 1244 (1955) 8) P.R.Certain, V.S.Watts, T.H.Goldstein, Theoret.Chim, Acta. **2**, 324 (1964), 9) J.A.Pople, J.Chem.Phys. **37**, 53, 60 (1962), 10) A.D.Buckingham, Can.J.Chem. **38**, 300 (1960), 11) J.R.Hulett, J.A.Pegg, L.E.Sutton, J.Chem.Soc. **1955**, 3901.

ベンゼン溶液中の極性化合物に対する水素結合性物質の添加効果

京大・工 武内勝彦, 森島 纈, 米沢貞次郎

[序] 極性溶質に対するベンゼンの溶媒効果は多数報告されており、¹⁾ n.m.r. スペクトルの帰属、立体配座の解析などの補助手段として利用されている。一方、溶着剤はアセトン、エーテル、メチルイソプロピルケトンなどの極性化合物をベンゼン溶液中に、トリフルオロ酢酸、メタノールなどの水素結合性物質を少量添加すると、これらのプロトン化学シフトが高磁場側へシフトすることを見出した。さらに、この添加効果はベンゼンの溶媒効果と逆で、極性化合物の negative center から近いほどより大きく高磁場側へシフトすることがわかった。この現象はその要因について興味があり、またベンゼンの溶媒効果の予では判別し難いスペクトルの帰属、立体配座の解析などの補助手段として有用であると考えられる。そこで、これらの点を検討するために、種々の極性化合物、すなわちアミド、ニトロサミン、α,β-不飽和カルボニル化合物、アザベンゼン、脂環状ケトン、オキシムなどのベンゼン溶液にメタノール、トリフルオロ酢酸を添加し、n.m.r. スペクトルの変化を追求した。

[実験]

n.m.r. スペクトルは日本電子製 JNM-3H60 に Field-Frequency Lock 方式の NMR コントロールを付属させたものを用い、化学シフトは全て同濃数カウンターより、TMS のからの同濃数として読みとった(詳細は次報 23 号) 試料は 5% のベンゼンおよび四塩化炭素溶液にして、これに、トリフルオロ酢酸、メタノールなどを一定量ずつ添加した。尚四塩化炭素溶液は、添加物質の溶質に対するプロトン化、水素結合などの影響を補正用に用いた。

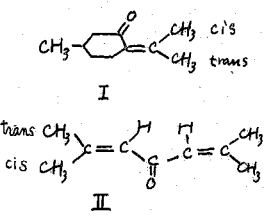
[結果]

1. アミド、ニトロサミン

ジメチルアセトアミドの測定結果を図 1 に示した。ベンゼンの溶媒効果では、負中心の酸素原子からより遠いトランス-メチル、C-メチル、ミス-メチルの順に高磁場側へシフトし、²⁾ 一方、水素結合性物質の添加効果では、逆の順序で高磁場シフトすることがわかる。また強力な酸であるトリフルオロ酢酸の方が、メタノールより添加効果は大きい。ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミドに於いても同様に、ベンゼンの溶媒効果はトランス-メチルが大きいことに対し、トリフルオロ酢酸の添加効果はミス位が大きい。ニトロサミン(ジメチルニトロサミン、ジエチルニトロサミン)に於いてもアミドと同傾向は同じであるが、ミス位とトランス位との差はアミドに比べて小さい。

2. α,β-不飽和カルボニル化合物

S-ミス構造をもつアセトン(I)、ホルン(II)では、ベンゼンに対してはトランス-メチルプロトンが、大きく高磁場シフトするが、トリフルオロ酢酸^(の添加)による、アミドの場合と同様に、ミス-メチルプロトンの方が



高磁場シフトを示す。次にメシケルオキシドの測定結果を図2に示す。ベンゼンの溶媒効果は高磁場側のメケル基ほど大であるが、これに対して、トリフルオロ酢酸の添加効果は逆に低磁場側のメケルプロトンほど大きいことはアレゴン、ホロンの場合と同様である。プロトン受容体中心から近いプロトンほど高磁場シフトを受ける事を考えれば、一般高磁場側のシグナルはトランス-メケルプロトンとなりやはりσ-結合構造の支配的と考えられる。これは Hatton, Richards³⁾ の結果 (S-シスとしている) とは逆であるが、赤外⁴⁾、ラマン⁵⁾、双極子能率⁶⁾ 及び類似化合物の NMR による結果⁷⁾、またカルボニル基の磁気異方性の計算⁸⁾ の結果と一致する。メタクリル酸メケルではσ-トランスの支配的であることが同様に確認でき、更にこの場合、トリフルオロ酢酸を滴々加えたとき、O-CH₃ と C-CH₃ に対する高磁場シフトの大きさの順が逆転する(図.3)。

3. アセトベンゼン

2,4-ル4ジエンと 2,4,6-トリジエンの測定結果を表1に示す。ベンゼンの溶媒効果では負中心の窒素原子から遠い4-メケルプロトンの方が、2-メケルプロトンより高磁場にシフトするが、トリフルオロ酢酸の添加効果では逆に窒素原子に近い2-メケルプロトンの方が高磁場にシフトする。2,4,6-トリジエンでは、2-メケルと4-メケルとの差が小さいがこれはNの対電子に対するトリフルオロ酢酸のプロトンシフトの立体障害のためと考えられる。

4. 脂環状アミン

カンファー、カンファーキノン、フェンコンなどについて測定を行った。何れも化合物ごとのトリフルオロ酢酸の添加効果の大きさは、ベンゼンの溶媒効果の場合と逆の順序となり、カルボニル酸素から近いメケルプロトンほど大きい高磁場シフトを受ける。この点アセトオキシムについても検討を行ない同様の結果を得た。

[考察]

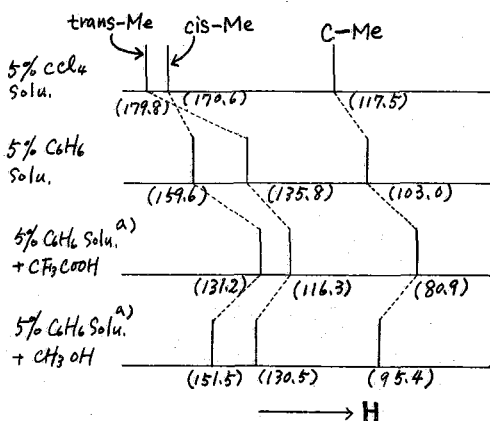
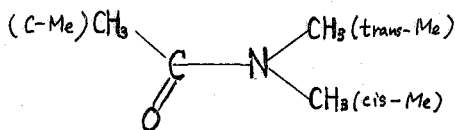
以上種々の極性化合物に対する結果から明らかな様に、分子の負中心から近いプロトン受容体に近いプロトンほど、トリフルオロ酢酸、メタノールなどの添加効果が大きく、また、無極性化合物、たとえばシクロヘキサン、n-ペンタンなどではこの効果は認められないことから考えると、負中心に近いプロトン受容体に対して、ベンゼンがπ-塩基として作用して近づき、したがって高磁場シフトを与えると考えられる。

[結論]

以上おれおれ測定した化合物については

- (1). 極性化合物に対するベンゼンの溶媒効果は負中心から遠いほど大きい。
 - (2). 逆に、ベンゼン溶液中の極性化合物に対する水素結合性物質の添加効果は負中心に近いほど大きい。
- (1),(2)を併用する事により m. m. v. スペクトルの帰属は容易になり、また立体配座解析の補助手段としても有用である事がわかった。

図1. ニメチルアセトアミド



a). CF₃CO₂H, CH₃OHの溶質に対する影響を差引いたものである。
() : TMS の3σ 化学シフト (C.P.S.)

図2. メチルアクリレート

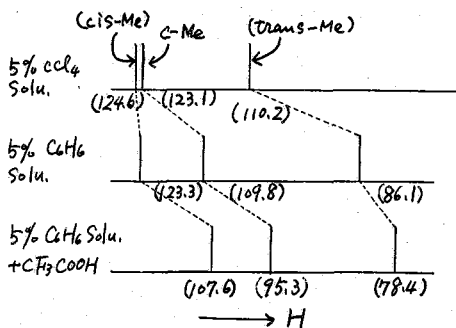
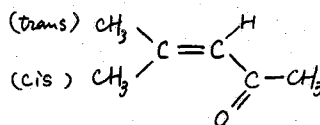


図3. メチルアクリレート

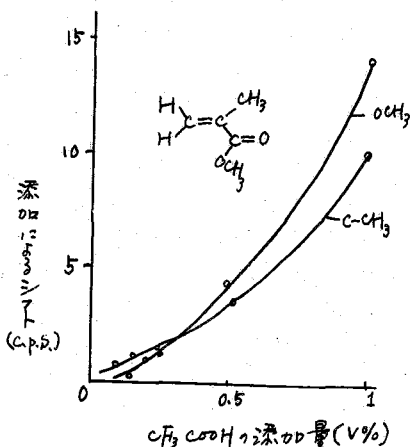
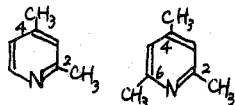


表1. 2,4-メチルピリジン, 2,4,6-トリメチルピリジン



溶媒効果	4-CH ₃	2-CH ₃	2,4-CH ₃	2,4,6-CH ₃
C ₆ H ₆ の	+25.0 c.p.s.	+18.8 c.p.s.		
添加効果		+0.7	+2.5	
CF ₃ COOH の	+5.6	+5.8		
添加効果		+8.4	+5.9	

+ : 高磁場シフト

[文献]

- 1). See T. Ledaal, *Tetrahedron Letters*, 1653 (1966) の引用文献
- 2). J. V. Hatton and Richards, *Mol. Phys.*, 5, 139 (1962)
- 3). J. V. Hatton and Richards, *ibid.*, 5, 153 (1962)
- 4). R. Mecke and K. Noack, *Chem. Ber.*, 93, 210 (1960); R. L. Erskine and E. S. Waigant, *J. Chem. Soc.*, 3425 (1960)
- 5). K. Noack and R. N. Jones, *Can. J. Chem.*, 39, 2201 (1961)
- 6). J. B. Bentley, and K. B. Everard et. al. *J. Chem. Soc.*, 2957 (1949)
- 7). J. E. Baldwin, *J. Org. Chem.*, 30, 2423 (1965).
- 8). 森島, 藤井, 木沢 分子構造論討論会 (1965). ; *Bull. Chem. Soc. Japan*. 投稿中.

23 電荷移動錯体の NMR

京大・工 〇森島 績, 米沢貞次郎

1. 序 電荷移動型分子間化合物の研究は、可視、近紫外吸収スペクトルなどによつて数多くおこなわれているが、これに対する NMR 法の適用については、プロトンの化学シフトが周囲の電荷分布の状態を鋭敏に反映することから考えて、とくに錯体のうち、電荷分布などに関して、他の方法では得られない知見を与之とくることが期待される。

近年、芳香族溶媒中の極性分子を溶かししたときに生ずる弱い「 π - π コンプレックス」の研究が盛んにおこなわれ、分子構造決定に広く応用されている。その相互作用の本質については明確でないものが多いが、電荷移動に基づく相互作用が働いていると考えられる場合もあり、たとえば、Hanna¹⁾ はこの立場に立ち、7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane とメチルベンゼンとが定量的に扱つてその平衡定数などを求めた。これらの研究はいずれも溶質分子に配位した芳香族化合物の π -ring の大きな反磁異方性効果による、溶質分子のプロトンの化学シフトの変化に注目しており、電荷移動に伴う NMR スペクトルの変化などは明確にはわがらな。これに対し濱着²⁾ は、電荷移動に基づく化学シフトの変化（以後電荷移動シフト、あるいは単に C.T. シフトと呼ぶ）に興味をもっており、これについては従来トリエチルアミンとトリニトロベンゼン³⁾、パラニトロフェンとテトラシアノエチレン (TCNE)⁴⁾ との C.T. complex について試みられたが、C.T. シフトは見出されなかった。なぜか。アミン類と I_2 との $n-\sigma$ 型の最も強い complex あるいは、メチレンと I_2 との complex において、電荷移動によると思われる C.T. シフトが観測されなかったにすぎない。これは、通常の C.T. complex においては、その基態状態において、電荷移動は少く、したがつてこれに伴う化学シフトの変化の測定精度のみに問題があったと思われる。

本研究においては、とくに化学シフトの測定精度をあげ、また強力な電子供与体 (Donor) と受容体 (Acceptor) とをえらんで、C.T. シフトの測定を試みた。すなわち、電子供与体としては、 π -Donor としてメチルベンゼン、 n -Donor としてアミド、アミン、また電子受容体としては、テトラシアノエチレン (TCNE)、クロロホルムなどの強力な π -Acceptor あるいは σ -Acceptor として I_2 を用いて、C.T. complex 生成に伴う Donor のプロトン化学シフトの変化を追究した。

2. 実験

NMR スペクトルは日本電子製 JNM-FH-60 (60 Mc) スペクトロメータに、NMR コントロールとして Field-Frequency Lock 方式（いわゆる One Sample NMR コントロール方式）を附属し、磁場掃引法で測定した。コントロールシグナルは内部 TMS を用い、各シグナル位置は TMS から周波数として、周波数カウンターから直接読みとった。シグナルのドリフトは全くなく、したがつて化学シフトの精度は、カウンター読み取り精度の ± 0.1 c.p.s. 以下である。測定温度は室温 (24°C)、磁場掃引速度は 0.9 ppm/10min. を用いた。

測定試料としては、Donorの一部はAcceptor物質に對する溶媒として用ひ、他は、四塩化炭素、塩化メチレンを溶媒として用いた。

3. 結果および論議

今回しらべた Donor-Acceptor Complex は $n-\sigma$, $n-\pi$, $\pi-\pi$, $\pi-\sigma$ の4つの型に分けられ、それぞれにおいて、Complex 生成に伴う Donor のプロトンシフトの変化の測定の一部を表 I ~ IV に示した。

(i) $n-\sigma$, $n-\pi$ 型 Complex

いずれの場合においても、 n -Donor のプロトンシフトは、アミン・ I_2 錯体の場合と同様に、一般に低磁場側へ C.T. シフトしている。DMF・ I_2 系で、Formyl プロトンは高磁場シフトしているが、これは、DMF + MeOH (少量) において認められ、主として $C=O$ 基の $n \rightarrow \pi^*$ 電子遷移に伴う常磁性異方性効果の減少によるものと思われる。2,4,6-Collidine・ I_2 において N 原子により近い 2,6-メチルプロトンの方が、4-メチルプロトンより C.T. シフトが小さいのは、同様に N の非対称電子による常磁性異方性効果の減少によるものであろう。とりわけ 4-メチルアミンと π -Acceptor との

相互作用で、アミンプロトンはやはり低磁場側へ C.T. シフトしているが、Acceptor の反磁異方性効果を考慮すると、電荷移動によるシフトは小さくなると思われる。この際、アミドの $N-CH_3$ プロトンシフトより Complex のおこるにまつての変化の知見については、

(ii) $\pi-\pi$, $\pi-\sigma$ 型 Complex

いずれの場合においても、 π -Donor のプロトンは一般に、Complex 生成に伴い、高磁場シフトを示している。この傾向はメチレン・ I_2 Complex における松岡らの結果と一致しており、(i) の n -Donor の場合と逆に付いている。Complex 生成に伴うスペクトルの変化を、マニッシュケルベンゼンを例にとりて示すと図1のように付る。

π -Donor に對する Acceptor として TCNE, I_2 以外にピリリン酸などを用いれば、当然、 π -Acceptor の反磁異方性効果をうけて、 π -Donor のプロトンは

表 I $n-\sigma$ 型 Complexes (Acceptor は I_2)

Donor	$\Delta\nu^c$ (c.p.s.)
DMF ^a	+0.5 (C-H) -0.2 (cis-Me) -0.6 (trans-Me)
DMA ^a	-1.3 (C-Me) -0.1 (cis-Me) -1.0 (trans-Me)
2,4,6-Collidine ^b	-2.1 (C-H) -0.5 (2-Me) -1.4 (4-Me)

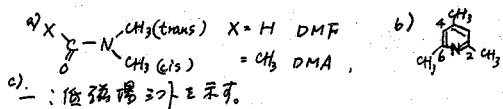
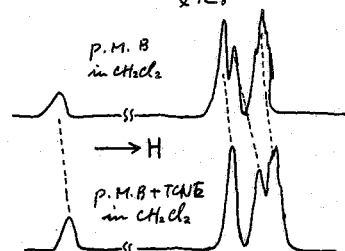


表 II $n-\pi$ 型 Complexes

Donor	Acceptor	$\Delta\nu$ (c.p.s.)
Acetone	TCNE	-0.8 (CH ₃)
Triethylamine	Chrolanil	-0.5 (CH ₂) -0.4 (CH ₃)
"	p-Benzoquinone	-0.4 (") -0.3 (")
DMA	TCNE	-2.4 (C-Me) -2.5 (cis-Me) -0.4 (trans-Me)
DMF	p-Benzoquinone	0 (C-H) -1.3 (cis-Me) -1.6 (trans-Me)

図1. マニッシュケルベンゼン・TCNE Complex 生成によるスペクトル変化。



表Ⅲ, IVの値よりは大きく高磁場ニツトを示す。表Ⅲ, IVにおいては, Complex生成力強弱とC.T.ニツトとの比較といった定量的な論議はできないが, 一般にメチル基の増方は高磁場へのC.T.ニツトは増加する傾向のみられる。

C.T. Complexに伴うπ-ringプロトンおよびメチルプロトンの化学シフトの変化には次の諸因子が考えられる。

- (1) π電子の電荷移動によるC-H結合のpolarizationの変化による,
- (2) π-ring currentの変化
- (3) 炭素原子の常磁異方性効果の変化
- (4) 配位したAcceptor分子の磁気異方性効果

これらのうち(1)は, 電荷移動による低磁場ニツトを示すため, この場合高磁場ニツトは下ニツトの主要因とは考えられぬ。

また(4)においては, AcceptorがTCNEの場合, C≡N基は結合方向に大きな常磁異方性があるため, 分子面上に重なるDonor分子のC-H, C-CH₃プロトンの高磁場ニツトの直接的原因と見られる。尤も, I₂の場合はI-I結合方向には常磁異方性の寄与は少なく, したがってベンゼン対称軸上に立っているI₂の異方性もその程度π-ringプロトンおよびCH₃プロトンの高磁場ニツトに寄与していると思われる。

また(4)においては, AcceptorがTCNEの場合, C≡N基は結合方向に大きな常磁異方性があるため, 分子面上に重なるDonor分子のC-H, C-CH₃プロトンの高磁場ニツトの直接的原因と見られる。尤も, I₂の場合はI-I結合方向には常磁異方性の寄与は少なく, したがってベンゼン対称軸上に立っているI₂の異方性もその程度π-ringプロトンおよびCH₃プロトンの高磁場ニツトに寄与していると思われる。

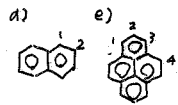
[文献]

- 1). M.W. Hanna and A.L. Ashbaugh, *J. Phys. Chem.*, **68**, 811 (1964)
- 2). P. R. Hammond, *Chem. and Ind.*, 737 (1963)
- 3). L. A. Singer and D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1080 (1963)
- 4). A. Fratello, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2204 (1964)
- 5). S. Matsunaka and S. Hattori, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 1073 (1962)
- 6). G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, and J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5846 (1960)
- 7). A. A. Bothner-By and J. A. Pople, *Ann. Rev. Phys. Chem.*

表Ⅲ π-π型 Complexes (AcceptorはTCNE)

Donor	Solvent	Δν (c.p.s.)
Benzene	neat	0
Mesitylene	neat	+0.2(CH ₃) +1.1(C-H)
Hamimellitene ^a	neat	~0(CH ₃) +1.0(C-H)
Pseudocumene ^b	neat	~0(CH ₃) +1.2(C-H)
Durene	cdcl ₄	+0.2(CH ₃) 0.4(C-H)
Pentamethylbenzene ^c	"	+1.1(0-Me) +0.5(1-Me) +0.8(2-Me) +0.6(C-H)
Hexamethylbenzene	"	+0.4(CH ₃)
Naphthalene ^a	CH ₂ Cl ₂	+0.5(1-H) +0.7(2-H)
Pyrene ^e	CH ₂ Cl ₂	+1.1(2-H) +1.2(3-H) +1.2(4-H)

- a) 1,2,3-Trimethylbenzene
- b) 1,2,4-Trimethylbenzene
- c)



表IV π-O型 Complexes (AcceptorはI₂)

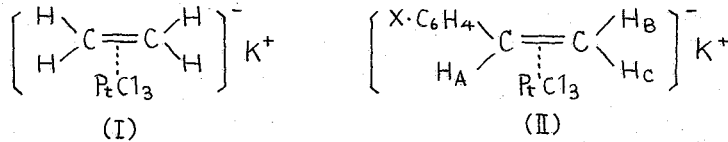
Donor	Solvent	Δν (c.p.s.)
Benzene	neat	0
Mesitylene	"	+0.1(CH ₃) +0.6(C-H)
Durene	cdcl ₄	0(CH ₃) +0.2(C-H)
Pentamethylbenzene	"	0(CH ₃) +0.3(C-H)
Naphthalene	CH ₂ Cl ₂	0
Pyrene	"	+1.2(2-H) +1.1(3-H) +1.5(4-H)

I₂濃度は0.1-1.0M程度に一定している。

24 スチレン-白金π錯体の p. m. r. について

神大理 衣笠俊男・中村美智子・○山田博昭
京大理 雑賀亜幌

オレフィンが遷移金属の塩と錯化合物をつくることは古くから知られている。たとえば Zeisse の塩 (I) はエチレンと白金の錯体で比較的安定な化合物である。この種の化合物の結合についてはいろいろ議論されてきたが、Chatt らは分光学的な研究の結果から、結合の安定性が白金の空席 dsp^2 混成軌道とエチレンの π 軌道の重なり、および白金の dp 混成軌道とエチレンの空席反結合性軌道の重なり (back donation) によるものであると説明した¹⁾。



先に我々らは、このような $d-\pi$ 電子間相互作用が n. m. r. スペクトルに如何なる効果をもたらすかを検討するため核置換スチレンの白金錯体 (II) のスペクトルをアセトニトリル中で測定した。測定結果は本年の化学会年会で既に報告したが、シグナルが「ヤブロード」であったため、ビニル基の J_{gem} および J_{H-Pt} に関するはっきりしたデータを得られなかった。その後 $p\text{-Cl}$ および $m\text{-NO}_2$ 置換体を追加して同様の測定を重アセトン中でおこなったところ、この点が改善され、より正確なデータを新しく得ることができたので報告する。

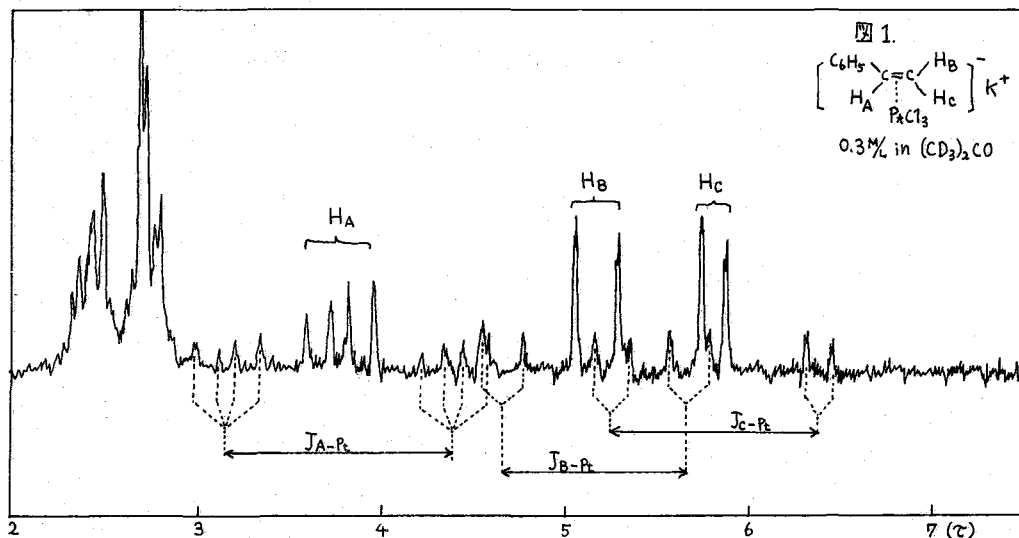
試料はいずれも 0.3M/L の重アセトン溶液とし、60Mc の日本電子製スペクトロメータを用いて室温で測定した。一例としてスチレン白金錯体のスペクトルを図1に示す。共鳴線の位置は内部基準として TMS を使用し、サイドバンド法により決定した。表において δ は各プロトンに所属する四重線の中心の位置、 J はスピン結合による分裂間隔をそのまま採用したもので、現在これらのパラメーターを使用し、オレフィンプロトンを ABC 型として Swalen 流の iteration をおこないつつある。なお後述するように錯体において cis, trans および gem の結合定数がすべて減少していることから、 J_{gem} は負の符号をとる可能性も考えられたが、二重共鳴法による実験の結果から J_{cis} および J_{trans} と同符号 (正) なることがわかった。

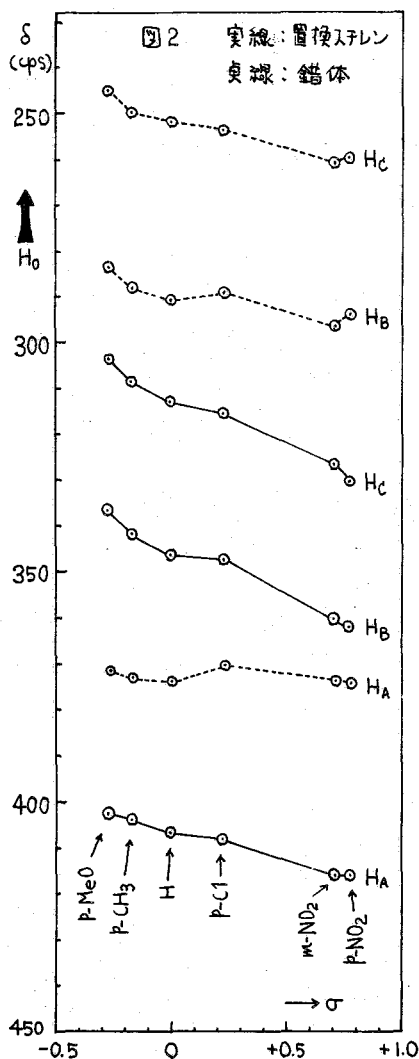
錯体のプロトン A, B および C のシグナルはいずれも白金とのスピン結合による分裂線 (satellite) をともない、三種の J_{Pt-H} として 60~75 cps なる値が得られた。ところが Powell ら²⁾ は Zeisse の塩の重水中での測定結果として $J_{Pt-H} = 34$ cps を報告しており値がはなはだしく異なる。この点を検討するために我々らは Zeisse の塩についてアセトニトリル中で再測定をおこなったところ $J_{Pt-H} = 67$ cps を得、重水中でもほぼ同じ値をとることを確認した。

〔考察〕

上述のように J_{R-H} として 60~75 cps の大きな値を得たが、理論的にはオレフィンの π 軌道および反結合性軌道を経由してのスピンの結合は殆ど無視できるほど小さいと評価され、この点で Chatt らの提出した構造は必ずしも妥当であると思えない。 J_{R-H} が大きな値をとるためには、白金~プロトン間の結合に σ 結合の寄与が要求され、このことから少くともオレフィン炭素の sp^2 混成は sp^3 的な性格を帯びているものと考えられる。置換スチレンおよび錯体の化学シフトをハメットの置換基定数 σ に対してプロットしてみると図 2 に示すような関係が得られる。両者を比較すればプロトン A, B および C のいずれについても置換基の極性効果に対する化学シフトの依存度が錯体において減少していることは明白である。錯体ではオレフィンの π 電子が白金の d_{sp^2} 軌道に流れ込むためにオレフィン二重結合の結合次数が低下し、オレフィン側鎖はパラフィン系の性格

置換基		δ_A	δ_B	δ_C	JAB	JAC	JBC	J _{A-Pt}	J _{B-Pt}	J _{C-Pt}
白金錯体	P-MeO	370.8	283.5	245.3	13.6	8.4	0.8	74	63	69
	P-CH ₃	372.7	288.1	249.9	13.9	8.4	0.7	72	61	69
	H	373.4	290.3	252.2	13.8	8.4	0.8	75	61	69
	P-Cl	370.1	289.1	254.1	13.7	8.4	0.6	74~75	60~61	67~68
	P-NO ₂	374.0	294.3	260.3	13.2	8.2	0.4	75	60	65~66
	m-NO ₂	373.5	296.8	261.2	13.0	8.1	0.4	75~76	60~61	66
	置換スチレン	P-MeO	402.3	336.9	304.0	17.5	10.9	1.3		
P-CH ₃	404.2	342.4	308.8	17.6	10.5	1.4				
H	406.6	346.5	312.9	17.7	10.7	1.4				
P-Cl	408.3	347.6	315.5	17.8	10.7	1.2				
P-NO ₂	416.1	362.6	330.9	17.5	10.8	1.0				
m-NO ₂	416.1	360.6	327.2	17.6	10.6	0.9				





を帯びてくる。このために主として置換基と側鎖との共鳴による極性効果の伝達がある程度阻害され、同時に置換フェニル基のI-効果も側鎖の二重結合を通して伝達し難くなるであろう。なお側鎖がパラフィン系の性格を帯びることは J_{R-H} の大きさからも支持され更に cis, trans および gem のスピン結合定数がすべて減少していることともよく対応する。

置換スチレン錯体と、母体の置換スチレンの化学シフトを比較すれば表からあきらかのように錯体においてA, B, C プロトンがいずれも高磁場シフトしておりしかも高磁場シフトの大きさは三種のプロトンでそれぞれ異なる。錯体では側鎖のπ電子が白金の d_{sp^2} 軌道との相互作用によりオレフィン平面からある程度遠ざかっていることが考えられ、このためにプロトンA, B, Cの高磁場シフトに寄与するπ電子の電場効果は減少するであろう。しかしそれと同時にπ電子による磁気異方性効果も弱体化して電場効果の減少による低磁場シフトは、少なくとも一部分はうちけされるはずである。これら二つの効果を量的に評価することは容易ではないが、上述のような sp^3 混成の寄与を考える立場よりすれば、結果的にみて高磁場シフトは sp^3 混成の寄与によると解釈される。

最後に演者は、プロトンA, B, Cについて互いにことなる J_{R-H} を観測したが、Zeiseの塩では白金がエチレン分子の中心に分子平面の真上から配位してあるため四つのプロトンは等価となり、たゞ一種の J_{R-H} しか観測されない。このようにスチレンの白金錯体における配位の非対称性は明らかであり、このことがオレフィンプロトンの高磁場シフトにも反映していると考えられる。

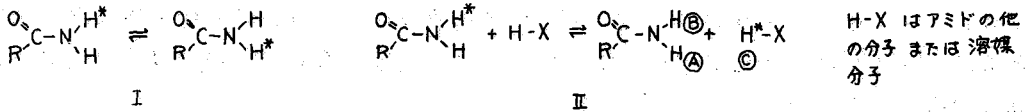
文献:

- 1) J. Chatt, L.A. Duncanson, J. Chem. Soc., 2939 (1953).
- 2) D.B. Powell, N. Sheppard, J. Chem. Soc., 2519 (1960).

25 多重共鳴によるアセトアミド水溶液中のスピンの交換反応

電気試験所 亀井裕孟

アミドの C-N 束縛回転に関する知見は、NMR スペクトルの温度依存性から得られる。ホルムアミド、アセトアミドなどでは、NH 陽子のシグナルの形は単に束縛回転 (I) だけでなく、分子間における陽子交換の影響も受ける。これら 2 つの速度過程は、



れも温度上昇とともに活発になり、NH 陽子のシグナル形にまったく同様な効果をもたらす。このため高温においては、分子間陽子交換の影響を無視できないので、一般に束縛回転に関する知見のみを分離して得ることは困難である。ホルムアミドでは、ホルミル陽子のスワフトル変化から、これら 2 つの速度過程を分離して評価できたが、アセトアミドなどではこのような操作ができないので、直接 NH 陽子のシグナルの温度依存性を取り扱わなければならない。したがって束縛回転に関する情報を得るには、交換に関し不活性な溶媒中の稀塩溶液を用いなければならないが、これは溶媒の影響をみようとすることは適した方法ではない。陽子交換を無視できるような低い温度での測定の方がより一般的な方法といえよう。シグナル強度の時間変化を取り扱う多重共鳴法 (dynamic method)²⁾ は、低温における速度過程、すなわち寿命の長い速度過程には有利な測定法と考えられる。この方法からは各 site における寿命と同時に T₁ も得られ、さらに各 site 間の転移の確率が求められる利点がある。

今回はアセトアミド水溶液をとりあげ、多重共鳴法 (¹H-¹⁴N-¹H-¹H) によって、C-N 束縛回転と分子間陽子交換に関する知見が得られたので報告する。

実験

試料: アセトアミドは水から再結晶させ、減圧下に 18 時間保った。水は通常の蒸留水に KMnO₄ を加え窒素気流中で蒸留。試料は窒素雰囲気中で調製し、真空脱気を 3 回繰返し、封じた。濃度 20.1 mole %。

装置: 構成を図 1 に示す。基体は JEOL-JNM-3 型 (40 Mc) で、陽子シグナルに対する ¹⁴N の四重極による緩和効果の影響を除くため、¹⁴N スピンデカップラー³⁾ が付加してある。陽子共鳴の観測および飽和には音声周波 (AF) の確率変調によるワイドバンドを利用した。観測用 AF (ν₁ = 1590.3 c/s) と飽和用

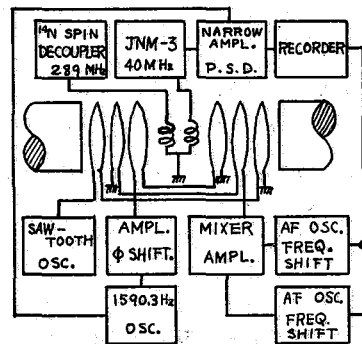


図 1

AF (ν_3 , ν_4) はそれぞれ別の交調コイルに印加し、交調振幅は CRO で監視した。鋸歯状波で磁場掃引し、掃引幅は約 2 milli Gauss とした。

dynamic method のため注意した点

a) 観測系の直線性 シグナル強度を取り扱うのであるから、検出から記録までの増幅系の入-出力関係は、十分な直線性をもっていなければならない。今回使用した系について直線性をチェックした結果、十分満足すべきものであった。

b) 観測系の帯域幅と掃引繰返し速度 掃引速度は低速通過の条件を満足させる範囲内で、できるだけ速いことが望ましい。ところが一方観測系の帯域幅はできるだけ狭い方がよく、今回のように ν_3 , ν_4 が近い値のときには、特に狭い帯域幅が要求される。ここでは帯域幅を 5 c/s とし、十分な応答速度を考慮して掃引繰返し周波数は約 0.6 c/s とした。

c) 飽和用 AF の on off 法 飽和用 AF は ν_3 と ν_4 を同一周波数で瞬間的に shift させることによって on off させた。この方法を用いると、観測系に現われる on off による過渡現象を減少させることができる。またつぎに速くなるような障害をさけることもできる。すなわち四重共鳴(陽子間では三重共鳴)の際には、大きな振幅をもった 2 つの AF, ν_3 と ν_4 , で交調するため、 $\nu_3 + \nu_4$, $\nu_3 \sim \nu_4$ などの周波数成分が現われる。このうち $\nu_3 \sim \nu_4$ は小さいため、観測しているシグナルに対する影響は顕著となり、サイドバンドシグナルが現われ、みかけのシグナル強度を減少させる。このため M_0 に対し結果と考察の項で速くなるような修正を施さないかぎり、シグナル強度変化の定量的取り扱いが困難となる。

結果と考察

dynamic 多重共鳴法によって、速度過程のパラメーターを求めるには 2 通りの方法が用いられる。²⁾ オーの方法 (A 法) は、速度過程に関係するシグナルのうち、 i 以外のすべての共鳴を時間 $t=0$ において瞬間的に飽和させ、その後の $M_{1/2}^i$ の時間変化をみるもので、それは

$$M_{1/2}^i(t) = (\tau_i / T_i) M_0^i e^{-t/\tau_i} + (\tau_i / T_i) M_0^i, \quad 1/T_i = 1/\tau_i + 1/T_i$$

で与えられる。 τ_i および T_i はそれぞれ i site における平均寿命および縦緩和時間である。オーの方法 (B 法) は、すべての共鳴を飽和させ、 $t=0$ において i 共鳴だけを弱い H 場にして $M_{1/2}^i$ の時間変化をみるもので、それは

$$M_{1/2}^i(t) = M_0^i (\tau_i / T_i) (1 - e^{-t/\tau_i})$$

で与えられる。B 法は A 法に比べ瞬間的飽和という困難な問題を含まない点が優れているが、飽和時に大きな出力が現われる欠点がある。一般に τ_i / T_i が小さいときには A 法が、大きいときには B 法が有利といえよう。ここでは観測系の問題から 15°C 以下の測定には B 法を、他の場合には A 法を適用した。

アセトアミドの2個のNH陽子間にはスピン結合があり、一方の共鳴を飽和させるために大きなrf場をかけると、デカップリングも同時にみこり、観測している陽子のシグナルの高さが増大する。このためA法のM_zⁱはlog[M_zⁱ(t)-M_zⁱ(∞)] vs. tプロットのt=0における外挿値から求めた。

図2にA法によるシグナル(NH₂, 30.7°C)を示す。tは飽和AFのonの時間を変えて記録した20~24枚の4γポートから得た真をプロットして求めた。TとT_iの温度変化の様子を図3に示す。束縛回転の活性化エネルギーは22.4 ± 0.7 kcal/mole と得られ、さきに定常状態法で得た値 26 ± 4 kcal/mole と一致している。

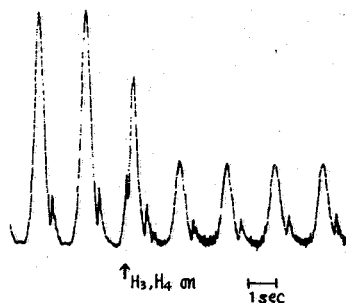


図 2

多site間で交換がおこる場合、多重共鳴では各site間の転移の確率 p_{ij} を求められる。

$$p_{ij} / \tau_i = (1 / \tau_{ij}) \left[\left(\frac{M_z^i}{M_z^j} - \frac{\tau_{ij}}{T_j} \right) / \frac{M_z^i}{M_z^j} \cdot \frac{M_z^j}{M_z^i} \right]$$

ここで M_zⁱ, M_z^j は i, j 以外のすべての共鳴を飽和させたときの定常状態における i, j の磁化である。高い温度では水分子との陽子交換の影響が現われてくる。43.6°C における p_{ij} を表Iに示す。この温度では水分子との陽子交換速度は遅く、より小さいと考えられる(溶液中)アミド分子間の陽子交換の影響は無視してよからう。水分子はA site すなわちO原子に対し Trans 位にある陽子とよりも、cis 位の陽子(B site)とより交換し易いことがわかる。これは立体効果による水分子の近づき易さに起因するものと思われる。

表 I

i	j	p _{ij} / τ _i (sec ⁻¹)*	1 / τ _i (sec ⁻¹)
A	B	5.67	5.55
A	C	0.00	
B	A	5.76	6.22
B	C	0.05	
C	A	0.00	0.01
C	B	0.01	

* M_z^B / M_z^A = M_z^A / M_z^C = 1, M_z^A / M_z^C = M_z^B / M_z^C = 0.1, M_z^C / M_z^A = M_z^C / M_z^B = 10 とした。

参考文献

- 1) H.Kamei: International Symposium on NMR (1965. 9).
- 2) S.Forsén & R.A.Hoffman: J. Chem. Phys. 40, 1189 ('64).
- 3) H.Kamei: Japan. J. Appl. Phys. 4, 212 ('65).

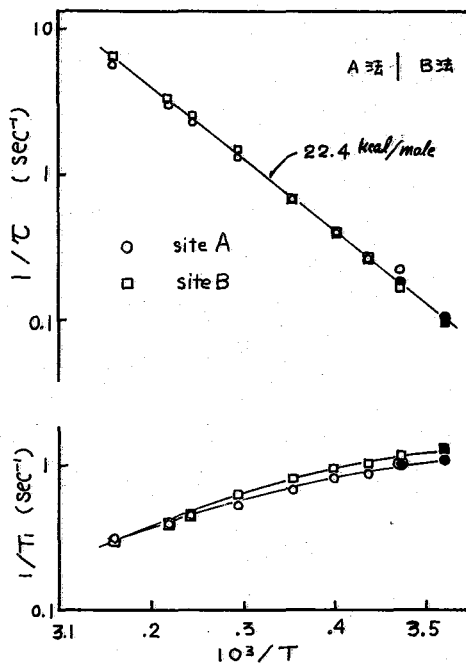


図 3

化学シフトの理論は Ramsey によつて基礎が確立されているが、この理論では振動論を用いているのでいわゆる常磁性項の計算の実行が殆ど不可能で、実際の分子に適用する際には大きな近似を用いなければならぬ。近似の方法としては

1) 平均の勵起エネルギー値を用いること 2) 有限個の勵起状態を用いる法 3) 変分法 4) Gauge 変換の利用 5) Hartree-Fock の法に振動を加えるもの 等が挙げられる。しかし何れの方法でも、現在までに蓄積された多くのシフトの精密なデータと定量的によく説明するには不十分なようである。また近似の精度、収斂性等については充分確立されることが少ない。

これらの近似法の内、原理的には 5) の方法が最も進んでいると考へられる。これは一種の線形変分関数法であるが、変分法を用いるときは変分関数とどのようなものか結果の良否を大きく左右する。5) の方法が幾つかの計算を行った Lipscomb は、変分関数の基底として、磁場のないときに求めた SCF-LCAO-MO を用いている。

LCAO-MO は常に分子の状態をよく表わしているとは云えないであらうが、直観的な分子モデルと与え、複雑な分子を考へるときに最も使いやすく、また一般性があるもので定性的、半定量的な考察に便利である。Roothaan によるその求め方も実用的な近似法として最もよいものであらうと考へられるので、ここでは LCAO-MO を基本とし、SCF 法と結びて分子の磁気的性質を求めると試みる。

磁気的振動がある場合に変分関数としてどのようなものを使うべきかといふことは、始めからは分らないが、次の様に考へてよいであらう。分子の状態にある LCAO-MO でよく表わされているものは、これに磁場が加はつたときの勵起電子状態は、始めに基底として用いられた AO の転移する確率の最も大きいような AO と多く混合したようなものであらう。磁場は一つの AO と、これと同じエネルギーで異なる対称性をもつ AO との間に行き混合を起させる。普通の分子の電子状態の計算では分子の対称性を考慮して 1, 2 の対称性の AO を用いてはいるが、磁気的性質を考へるにはこれらと 1, 2 とを入れ、混合によつて分子軌道は複素量になると考へる。そのための軌道角運動量の quench が解け、外磁場及び核磁気能率との間の結合が起る。外磁場との結合は分子の磁気エネルギーを低下させるが、軌道角運動量が現れるために起つた勵起によつて分子の電子エネルギーはより、両者の和が最小になるようにならうが変分原理によつて求められる。軌道角運動量と核磁気能率との結合が核の磁気シフトと与へる。

磁場が存在しないときの分子の LCAO-MO $\psi_i = \sum_p c_{ip} \phi_p$ (1)
 の SCF 法による ψ_i を求められたいとする。すなわち c_{ip} は Hartree-Fock の方程式

$$\sum_p (F_{pp} - \epsilon_i S_{pp}) c_{ip} = 0, \quad i=1, 2, \dots, n, \quad p=1, 2, \dots, M \quad (2)$$

の解である。磁場があるときには、系のハミルトニアンには

$$F_H^{(0)} + F_{\mu}^{(0)} + F_{H\mu}^{(1)} + F_{HH}^{(2)} + \dots$$

$$\therefore F_H^{(1)} = -\frac{ie\hbar}{2mc} \sum_{\alpha} H_{\alpha} \mathcal{L}_{\alpha} \quad \alpha = x, y, z \quad (3)$$

$$F_{\mu}^{(1)} = -\frac{ie\hbar}{2mc} \sum_{\alpha} 2\mu_{\alpha} \mathcal{L}_{\alpha} / r_A^3 \quad (4)$$

$$F_{H\mu}^{(1)} = \frac{e^2}{4m^2 c^2} \sum_{A, \alpha, \beta} H_{\alpha} \mu_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}, \quad \sigma_{\alpha\alpha} = \frac{y_A z_A + z_A^2}{r_A^3} \text{ 等} \quad (5)$$

が加わる。 $F_H^{(1)}$, $F_{\mu}^{(1)}$ は夫々磁場のベクトルポテンシャルの 1 次及 2 次 に比例する項で、1 次項は虚数、2 次項は実数の量を表わす。こゝうは電子の全エネルギーに比し非常に小さく、摂動項とみなす。我々の問題はこのハミルトニアンについて、適当な基底を逸んで (2) を解くことである。先づ、基底として用いる AO としては、前に述べたように (1) で用いた AO と同じエネルギーをもつ、対称性の異なる 2 の AO を ϵ と η 入れその数を $2M$ とする。次に、摂動が小さいから式 (2) の解 c_{ip} は磁場がないときの解 c_{ip}^0 を基として展開法による。すなわち 2 の量と M のベキによつて次のように展開する。

$$c_{ip} = c_{ip}^0 + c_{ip}^{(1)} + c_{ip}^{(2)} + \dots \quad (6)$$

$$\epsilon_i = \epsilon_i^0 + \epsilon_i^{(1)} + \epsilon_i^{(2)} + \dots \quad (7)$$

$$F_{pp} = F_{pp}^0 + F_{pp}^{(1)} + F_{pp}^{(2)} + \dots \quad (8)$$

$c_{ip}^{(1)}$ は A^1 に比例する項で一般に複素数、 c_{ip}^0 は実数で、その内の u と v が 0 であることもよい。 $\epsilon_i^{(1)}$ は常に実数である。更に $c_{ip}^{(1)}$, $F_{pp}^{(1)}$ と夫々実、虚数部に分け

$$c_{ip}^{(1)} = u_{ip}^{(1)} + i v_{ip}^{(1)}, \quad (9)$$

$$F_{pp}^{(1)} = f_{pp}^{(1)} + i g_{pp}^{(1)} \quad (10)$$

とあり、また (7) は上の二式を用いて

$$\epsilon_i^{(1)} = \sum_{rs} (2u_{ir}^0 u_{is}^{(1)} f_{rs}^0 + u_{ir}^0 u_{is}^0 f_{rs}^{(1)}),$$

$$\epsilon_i^{(2)} = \sum_{rs} [2(u_{ir}^0 u_{is}^{(2)} f_{rs}^0 + u_{ir}^0 u_{is}^{(1)} f_{rs}^{(1)} + u_{ir}^0 v_{is}^{(1)} g_{rs}^{(1)}) + (u_{ir}^{(1)} u_{is}^{(1)} - v_{ir}^{(1)} v_{is}^{(1)}) f_{rs}^0 + u_{ir}^{(1)} u_{is}^0 f_{rs}^{(1)}]$$

と書いておく。こゝうを用いて (2) を M の 1 次、2 次、 \dots 項に分け、夫々実数部分と虚数部分に分けるとか出来る。結果は

1次, 実数部分

$$\sum_f (a_{ip}^0 - 2 \sum_{rs} u_{ir}^0 u_{is}^0 S_{pr} F_{re}^0) u_{iq}^{(1)} = - \sum_f (F_{pe}^{(1)} - S_{pe} \sum_{rs} u_{ir}^0 u_{is}^0 F_{re}^{(1)}) u_{iq}^0, \quad (11)$$

1次, 虚数部分

$$\sum_f a_{ip}^0 v_{if}^{(1)} = - \sum_f f_{pe}^{(1)} u_{iq}^0, \quad a_{ip}^0 = F_{pe}^0 - \epsilon_i^0 S_{pe} \quad (12)$$

これらの式の中にある $F^{(1)}$, $f^{(1)}$ は Hartree-Fock ハミルトニアン F^0 の 1 次変化分であるから, C_{ip} の関数であり, 従って $u_{ip}^{(1)}$, $v_{ip}^{(1)}$ による変数である. F^0 の定義の式 (6) と (9) とを用い, $F^{(1)}$, $f^{(1)}$ の性質を考慮すると, $F_{pe}^{(1)}$ は $u_{jr}^{(1)}$ の一次式, $f_{pe}^{(1)}$ は

$(i^{-1}F^{(1)})_{pe} + v_{jr}^{(1)}$ の一次式. の形に書き直すことが出来る. この結果を (11), (12)

に入れた整理すると, 1 次の実数部は結局 M 個の未知数 $u_{jr}^{(1)}$ に関する M 本の 1 次式となり, 右辺は $F^{(1)}$ の性質からすべて 0 となる. 係数行列は一般に 0 とならないので, 解 $u_{ip}^{(1)} = 0$, $i=1, 2, \dots, n$, $p=1, 2, \dots, M$ となる. 1 次の虚数部分は,

$$\sum_f a_{ip}^0 v_{if}^{(1)} = \sum_{jrst} u_{jr}^{(1)} u_{is}^0 [(p|rst) - (ps|rt)] v_{jr}^{(1)} = - \sum_f (i^{-1}F^{(1)})_{pe} u_{iq}^0$$

となり, これらより $v_{if}^{(1)}$ が求められる.

2 次の項も同様に扱って, 実数部を定める方程式

$$\begin{aligned} & \sum_f (a_{ip}^0 - 2 \sum_{rs} u_{ir}^0 u_{is}^0 S_{pr} F_{re}^0) u_{iq}^{(2)} + \sum_{jrst} u_{jr}^{(1)} u_{is}^0 [3(p|rst) - (ps|rt)] u_{jr}^{(2)} \\ &= - \sum_f F_{pe}^{(2)} u_{iq}^0 + \sum_f [(i^{-1}F^{(2)})_{pe} + 2 \sum_{rs} u_{ir}^0 u_{is}^0 S_{pr} (i^{-1}F^{(1)})_{re}] v_{if}^{(1)} \\ & - \sum_{jrst} v_{jr}^{(1)} v_{is}^{(1)} u_{ie}^0 [2(p|rst) - (ps|rt)] \\ & + \sum_{jrst} v_{jr}^{(1)} v_{is}^{(1)} u_{js}^0 \{ [(ps|rt) - (pr|st)] + 2 \sum_{uv} u_{iu}^0 u_{iv}^0 S_{pr} [(us|rt) - (ur|st)] \} \end{aligned}$$

を得る. 虚数部は, $u_{jr}^{(1)}$ と同様の事情で $v_{jr}^{(2)} = 0$ となる.

このようにして求めた MO (の変化) により, エネルギー変化を求める

$$\delta^{(1)} E = 0,$$

$$\begin{aligned} \delta^{(2)} E &= 2 \sum_{ipq} u_{ip}^0 u_{iq}^0 F_{pq}^{(2)} \\ & + 2 \sum_{ipq} u_{ip}^{(1)} u_{iq}^0 (2H_{pq}^0 + \sum_{jrs} u_{jr}^{(1)} u_{js}^0 [2(pq|rs) - (ps|rq)]) \\ & + \sum_{ipq} v_{ip}^{(1)} v_{iq}^0 (2H_{pq}^0 + \sum_{jrs} u_{jr}^{(1)} u_{js}^0 [2(pq|rs) - (ps|rq)]) \end{aligned}$$

の 1 項は非摂動系の MO で求めた反磁性項, 2 項は常磁性項の一部, 3 項は両者を含む. この方法を水素分子に応用した結果を述べる.

27 核スピン結合定数の分子軌道法による計算-II.

京大工 ○藤井睦男, 森島 績, 加藤博史, 米沢貞次郎

1. 序 演者らは先に, 下記の方法で「H-H スピン結合定数の分子軌道法による計算-I」について報告した⁽¹⁾. 今回は, 分子軌道のパラメーターの取り方など計算における問題点についてさらに検討し, 実験値と符号が合わない, エチレン, エチレンオキサイド, エチレンイミンなどの gem. 結合定数²J_{HH}について調べた。またこの取扱いを用いて, H-Hだけでなく, ¹³C-H, ¹⁵N-H スピン結合定数をも計算し, さらに, 歪んだ構造を持つ化合物にも適用して, 核スピン結合定数と電子状態, 分子構造との関連を追求する。

2. 計算方法 核A, B間のスピン結合定数J_{AB}は, Popleらの一中心積分だけを考慮するM.O.法⁽²⁾による式で与えられる。ただし, contact termの寄与のみを考慮する。

$$J_{AB} = \mu \gamma_A \gamma_B \left(\frac{4}{3}\beta\right)^2 S_A^2(0) S_B^2(0) \pi_{S_A, S_B}$$

$$\pi_{S_A, S_B} = -4 \sum_j^{\text{occ}} \sum_i^{\text{unocc}} (\epsilon_j - \epsilon_i)^{-1} C_{iS_A} C_{iS_B} C_{jS_A} C_{jS_B}$$

β : Bohr 磁子. γ_A, γ_B : 核A, Bの磁気回転比.
 $S_A(0), S_B(0)$: 原子A, Bの原子価S軌道の核における値.
 C_{iS_A}, C_{iS_B} : LCAO MOにおける原子A, Bの原子価S軌道の係数.
 ϵ_i : LCAO MOにおける軌道エネルギー.

π_{S_A, S_B} の計算に用いた各化合物の分子軌道は, 前報⁽¹⁾では, 分子内の全ての原子のスレーター型原子価軌道の一次結合で表われ, 非隣接原子価軌道間の共鳴積分を考慮した単純LCAO MO法で求めた。ただし, 重なり積分は無視した。今回の計算方法と比較のため, パラメーターの取り方を表Iにまとめる。

表I-1. パラメーターの取り方

	計算方法A	計算方法B ⁽¹⁾	計算方法C
永年方程式	$ Hrs - \epsilon Srs = 0$	$ Hrs - \epsilon Srs = 0$	$ Hrs - \epsilon Srs = 0$
H _{rr} =	$-I_r$	$-I_r$	$-\frac{1}{2}(I_r + E_r)$
H _{rs} =	$\frac{K}{2} Srs (Hrr + Hss)$	$\frac{K}{2} Srs (Hrr + Hss)$	$\frac{K}{2} Srs (Hrr + Hss)$
K =	1.75	1	1

S_{rs}: 重なり積分. $S_{rs} = \begin{cases} 1 & (r=s) \\ 0 & (r \neq s) \end{cases}$

I_r, E_r: 原子価状態のイオン化ポテンシャル, 電子親和力.

表I-2. クーロン積分H_{rr}の値(eV.)

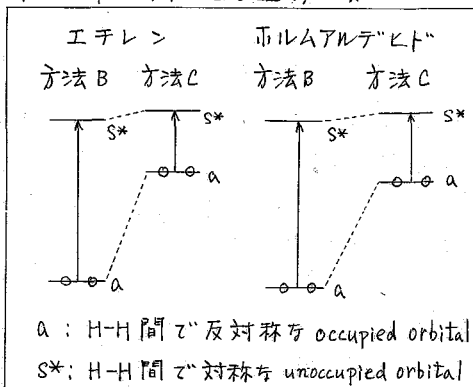
原子	計算方法A, B ⁽³⁾			計算方法C ⁽⁴⁾		
	1S	2S	2P	1S	2S	2P
H	-13.60			-7.175		
B		-15.15	-8.53		-10.365	-4.325
C		-21.43	-11.42		-15.345	-6.000
N		-27.50	-14.49		-20.645	-8.035
O		-35.30	-17.76		-27.575	-11.305

3. 結果と考察 上記の方法を用いたスピン結合定数 J_{AB} の計算結果の一例を示すと表II. のようになる。

表II. スピン結合定数 J_{AB} の計算値と実験値(C.P.S.)

化合物		計算方法A	計算方法B	計算方法C	実験値
CH ₄	$^2J_{HH'}$	-20.9	-3.9	-4.9	-12.4
	$^1J_{^{13}CH}$	+56.8	+48.7	+76.0	+125
$\begin{array}{c} H_1 \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} H_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ H \end{array}$	$^2J_{H_1H_2}$	-31.8	-2.0	+5.2	+2.5
	$^3J_{H_1H_3}$	+2.2	+3.8	+2.9	+11.6
	$^3J_{H_2H_3}$	+13.5	+13.5	+34.0	+19.1
	$^1J_{^{13}CH}$	+86.2	+72.6	+108.7	+156.4
	$^2J_{^{13}CH}$	-8.4	-0.1	+3.3	-2.4
$\begin{array}{c} H_1 \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ H_2 \end{array}$	$^2J_{H_1H_2}$	-39.8	+2.1	+23.7	+40.2
	$^1J_{^{13}CH}$	+105.6	+99.1	+161.7	+172
$\begin{array}{c} O \\ \diagdown \\ H_2C \text{---} CH_2 \\ \diagup \end{array}$	$^2J_{HH'}$	-35.3	-5.1	-1.9	+5.5
$\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ H_2C \text{---} CH_2 \\ \diagup \end{array}$	$^2J_{HH'}$	-32.9	-2.8	+5.1	+2.0

表II中の結合定数の計算値を見ると、メタンの $^2J_{HH'}$, $^1J_{^{13}CH}$; エチレンの $^2J_{H_1H_2}$, $^1J_{^{13}CH}$; ホルムアルデヒドの $^2J_{H_1H_2}$, $^1J_{^{13}CH}$; エチレンイミンの $^2J_{HH'}$ などは、方法Bよりも方法Cによる方が実験値により近い値とすることがわかる。エチレンの $^2J_{H_1H_2}$, $^3J_{H_1H_3}$, $^3J_{H_2H_3}$ の大小関係は、方法Bから方法Cに移ると実験の傾向と合致しなくなり、 $^3J_{H_1H_3}$ と $^3J_{H_2H_3}$ の大小関係は保持されている。方法Cの著しい点は、方法Bでは値が負であったエチレンの $^2J_{H_1H_2}$, エチレンイミンの $^2J_{HH'}$ が正になり、ホルムアルデヒドの $^2J_{H_1H_2}$, エチレンオキシドの $^2J_{HH'}$ がよりpositiveになり、なことである。このように改良されたのは、結合定数に最も大きく寄与する軌道間の電子遷移の変化を示した図Iからわかるように、方法Cでは、方法Bに比べてunocc. orbitalはわずかにだけ不安定化し、一方occ. orbitalが著しく不安定化して遷移エネルギー $(\epsilon_j - \epsilon_l)$ が小さくなり、その結果 $a \rightarrow S^*$ の遷移の寄与がより大きくなるためと考えられる。この傾向は $J_{^{13}CH}$ についても、また他の化合物の $J_{HH'}$, $J_{^{13}CH}$ についても見られる。なお、方法Cにおいても方法Bと同様に、結合定数の符号



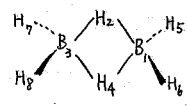
と軌道間の電子遷移の間に図IIに示したような一定の関係がある。表IIの方法A欄に重なり積

図II 結合定数に最も大きく寄与する軌道間の電子遷移

結合定数とその符号	最も大きく寄与する遷移	表IIの化合物の例
${}^2J_{HH'} < 0$	$\alpha \rightarrow \alpha^*$	CH ₄
${}^2J_{HH'} > 0$	$\alpha \rightarrow S^*$	H ₂ C=CH ₂ , HCHO, H ₂ C=CH ₂ ^H
${}^3J_{HH'}(\text{cis}) > 0$	$\alpha \rightarrow S^*$	H ₂ C=CH ₂
${}^3J_{HH'}(\text{trans}) > 0$	$S \rightarrow \alpha^*$	H ₂ C=CH ₂

分を考慮した、いわゆる Extended Hückel 法による計算値を示した。この方法では、値は negative に求まるが(特に gem. 結合定数において著しい)、炭化水素だけを対象とする限り実験的傾向を説明することからできる。最近、Faheyらは⁽⁵⁾、2中心積分からの寄与、たとえば $C_{1s}A C_{2s}B C_{2p_x} C_{2p_y} C_{2p_z} (S_A | \delta(r_A) | S_A) (S_B | \delta(r_B) | \phi_c)$ [ϕ_c は核Bから2Å以内にある原子の上の任意の原子価軌道]をも考慮してメタン、シクロプロパン、エチレン、ベンゼンなどの炭化水素について計算し、gem. 結合定数について実験値とかなり良い一致を得た。しかし、エチレンの gem. 結合定数は -15.2 cps. と依然として負の値である。Extended Hückel 法による計算の欠点は、N, O などのハテロアトムを分子内に含む化合物では、gem. 結合定数が著しく negative に求まることである。このような化合物については、重なり積分を無視した計算方法B, C によるければならない。次にC, H以外にBを含む化合物について

表III Bを含む化合物のスピンの結合定数(c.p.s.)

化合物	計算方法A		実験値
	${}^2J_{HH'}$	${}^1J_{BH}$	
NaBH ₄	-19.8*	+49.8*	±10.7
			±81
	-11.4		±7
	-17.5		
	+19.5		±46.1
	+72.0		±135

* BH₄⁻ として計算

Extended Hückel 法による計算がどの程度実験的傾向を説明することから

できるとを調べて見た。表III中の実験値は、±の符号が未定であるが、Bを含む化合物の ${}^2J_{HH'}$, ${}^1J_{BH}$ は、炭化水素の ${}^2J_{HH'}$, ${}^1J_{CH}$ の類推からいさろく前者は-, 後者は+の符号を持つと考えられる。したがって NaBH₄ の ${}^1J_{BH}$ と B₂H₆ の ${}^1J_{B_1H_2}$, ${}^1J_{B_1H_5}$ の大小関係は、実験と傾向が一致している。これはおそらくBの電気陰性度がCに似て小さいために、炭化水素についての方法Aによる計算が実験と傾向が一致したと同様に、Bを含む化合物でもそうだと考えられる。さらに、方法Aによる計算をノルボルネン、ノルボルナジエンなどの歪んだ構造を持つ炭化水素に適用して検討し、また方法Cによる計算をO, N などのハテロアトムを含む化合物に適用して、結合定数と電気陰性度、電子状態、分子構造との関連を追求する予定である。

[文献] (1) Yonezawa, Morishima, Fujii, Kato, Bull. Chem. Soc. Japan 投稿中; 日化19年會(1966).
 (2) Pople, Santry, Mol. Phys., 2, 1 (1964).
 (3) Pritchard, Skinner, Trans. Faraday Soc., 49, 1254 (1953).
 (4) 加藤ら, 分子の電子状態討論會, 75 (1964).
 (5) Fahey, Graham, Piccioni, J. Am. Chem. Soc., 88, 193 (1966).

武田薬品研究所 朝日 豊, 水田栄治

さきに濱者¹⁾はチアミン誘導体のNMRを研究し、チアミン同族体がアノモ=ウウ形、無色チオール形、黄色チオール形をとること、ピリミジン環内Nにプロトン付加が起ること、*β*-methyl-thiazoleの酸化体に幾何異性体が存在しうることなどを報告した。その際チオール形チアミン誘導体が2本の=CCH₂共鳴線(強度比約9:1)を示すことには気づき、その原因を究明するため本研究を行なった。その後小寺²⁾はチアミン同族体のNCH₂部の回転障害について報告し、村上³⁾および内海⁴⁾はチオール形チアミン誘導体に幾何異性体が存在することを明らかにし、西川および濱者⁵⁾はthiamine propyl disulfide (TPD)のX線解析からN,S-シス形であることを確認した。これらの報告およびNMRを検討した結果、分裂の原因はNCHO部の回転異性によることかわかった。化学交換または回転障害を伴う場合のNMRの形はその速度および緩和時間T₁, T₂で左右される。とくにA, B 2種の分子の存在確率p_A, p_Bが等しく、T₁が寿命に比して充分大きい場合はGutowsky⁶⁾に従って容易に解析しうる。最近中川⁷⁾はp_A≠p_Bの場合のNMRの形を計算している。著者はチオール形チアミン誘導体の回転のようはp_A≠p_Bの場合その速度を2ピークの間の隔から求める簡単な方法を提案した。

実験試料および装置

チアミンおよびチアゾール誘導体は当研究所万本、増田らによって合成された標品であり、thiamine methyl disulfide (TMD) 同族体は濱者らによって合成されたものである。NMR測定にはVarian A60またはHA100, 温度可変装置を用い、重水および重水素硫酸(D₂SO₄)溶解の場合はTMSを外部基準、その他の場合は内部基準とした。

実験結果および考察



チオール形チアミン同族体のNMR:

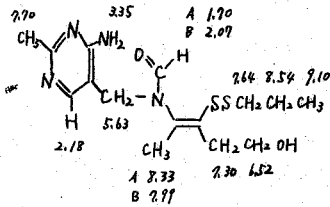
Thiamine alkyl disulfide類のNMRをN₂O₄中で測定し帰属を決定した。CDCl₃中⁸⁾とは異なりNCH₂共鳴線の幅は狭く、この部分の回転障害は大きくないことかわかる。

チアゾール部の=CCH₂はいずれも強度比9:1の2本線を示し両者の和が1このCH₂に相当する。この強度比は合成条件、精製度を変えても一定でありX線解析を用いたthiamine propyl disulfide (N,S-cis-TPD)単結晶についても同じなので、不純物によるとは思えない。村上³⁾に準じて合成したN,S-trans-TPDは通常のN,S-cis-TPDとわずかに異なった化学シフトを示し、N₂O₄中で=CCH₂の2本線(9:1)を示した。これらの分裂はd₆-DMSO中でも認められるがCDCl₃中では1本になる。5'非置換のTMD同族体(I)のCH=C-CHはJ=1.2 cpsの2組(強度比9:1)の2本線および4本線を与えた。4',5'非置換のTMD同族体(II)のHC=CHはJ_{obs}=9.3のAB形吸収を示した。トランスオレフィンの存在は確認

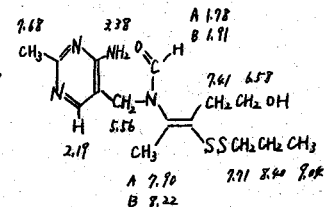
できなかった。これらの事実から=CCH₃の分裂の原因がC=Cに関する幾何異性とは考え難い。TPDのNMRをいろいろな濃度のD₂SO₄中で測定した。酸度の増加によって低磁場はシフトし、 $\rho_K 5.8$ および $\rho_{\text{約}} -3$ が求められた。ただし=CCH₃の二本線の比は酸度によって変らず、分裂の原因が解離平衡でもなりこたわかった。なおNCHOを重水素化したTPD (d -TPD) との比較から、NCHOは $\delta=CH$ よりわずかに低磁場にあることわかった。

表1. =CCH₃のヒ-7向隔 $\Delta\delta$ および強度比 P_B (37°C)

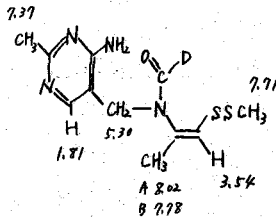
化合物名	SSの置換基	N ₂ S ₂ O ₄ cps (60 Mc)	$\Delta\delta$ P _B	d ₆ DMSO/cd ₃ cps (100 Mc)	$\Delta\delta$ P _B
TMD	CH ₃	7.8	0.93		
TED	CH ₂ CH ₃	7.8	0.91		
TPD	CH ₂ CH ₂ CH ₃	7.2	0.87	34.5	0.907
d -TPD	CH ₂ CH ₂ CH ₃			34.5	0.901
N,S-Trans-TPD	CH ₂ CH ₂ CH ₃			31.0	0.876
TDED	CH ₂ CH ₂ OH	7.8	0.86		
TTFD	CH ₂ 	6.6			
TFD	CH ₂ 	6.0	0.92		
TDS	B ₁	9.0	0.87	27.6	0.912
(I)	CH ₃	14.4	0.9		



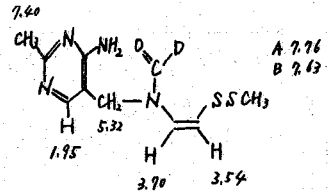
(TPD) τ in d_6 -DMSO



(N,S trans TPD)



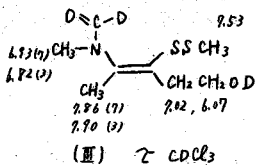
(I) τ' in N_2D_4



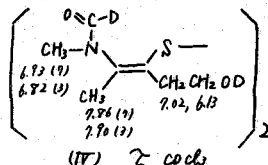
(II)

ジアゾール誘導体のNMR:

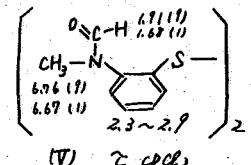
ジアミンのジアゾール部と *methyl thiosulfate* とから非対称形(III)および対称形(IV)を重水中で合成しNMRを測定した。これはTLCで単一スポットをよえる $\delta=CCH_3$ および $\delta=NCH_3$ は $CDCl_3$ 中でそれぞれ強度比7:3の二本線をよえた。N-methyl benzothiazolium 塩をアルカリ性で酸化して得た 2-N-methyl-formamido-phenyl disulfide (V) は N,S 3:1 形に固定されているのに2組のNCH₃ およびNCHO 共鳴線(強度比1:1)を示した。そこでこれらのNMRの分裂はC=Cに関する幾何異性ではなく、NCHO部の回転異性によることわかった。



(III) τ $CDCl_3$



(IV) τ $CDCl_3$



(V) τ $CDCl_3$

平均寿命の異なる異性体間の交換速度の計算法:

2異性体A, B間に交換がない場合の共鳴位置を ν_A, ν_B , 交換がある場合の存在確率を p_A, p_B 平均寿命を τ_A, τ_B とし $p_A + p_B = 1, p_B > p_A, p_B = \tau_B / (\tau_A + \tau_B), \tau = \tau_A \tau_B / (\tau_A + \tau_B)$ とする時NMRの形(IV)は式(1)でよえられる(1~7)

$$f(\nu) = \frac{k(\nu_A - \nu_B)^2}{A^2(\nu - \nu_A)^2(\nu - \nu_B)^2 + \{(\nu_A - \nu) - p_B(\nu_A - \nu_B)\}^2} \quad (1)$$

$$k = -\delta H_1 M_0 \tau p_A p_B, \quad A = 2\pi p_B \tau_A$$

この計算はかなりめんどうなので、著者らは吸収極大間のシフト Δx から簡単に寿命 τ_A を求める方法を検討した。 $g'(\gamma) = 0$ とおき、 $\gamma - \gamma_0 = x$, $\gamma_A - \gamma_0 = a$ とおけば (2) となる。

$$A^2 x(x-a)(2x-a) + \{x - (1-p_B)a\} = 0 \quad (2)$$

いま交換による極大のシフトが存在確率に反比例し (3) が成立するとみなせば (4) となる

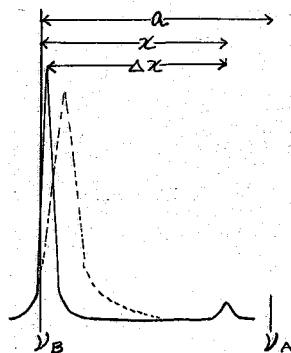
$$x = a - (a - \Delta x) p_B \quad (3)$$

$$A^2 = \Delta x / (a - \Delta x) \{a - (a - \Delta x) p_B\} \{a - 2(a - \Delta x) p_B\} \quad (4)$$

(2), (4) の計算結果は表 2 に示すようにかなりよく一致した。この係数を用いて (4) の値を補正すれば正確度が増加するはずである。

表 2. (2), (4) による計算値の比較

$\Delta x \backslash p_B$	0.9	0.8	0.7	0.6	0.55	0.5
95	1.005	1.008	1.009	1.006		1.000
90	1.009	1.015	1.017	1.012		1.000
85	1.011	1.020	1.024	1.018		1.000
80	1.010	1.021	1.028	1.024		1.000
75	1.005	1.017	1.030	1.029		1.000
70			1.025	1.034	1.023	1.000
60				1.027	1.029	1.000
50					1.023	1.000



子オール形のアミン誘導体の NCHO の回転異性:

N,S-cis TPD, *N,S*-trans TPD, *d*-TPD, TDS の $=\text{CCH}_2$ 共鳴線の温度変化を $\text{d}_6\text{DMSO}/\text{CCl}_4$ (3:2) 中 $0 \sim 120^\circ \text{C}$, 2-*N*-methyl-formamido phenyl disulfide (V) の NCH_2 共鳴線の温度変化を $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ (3:2) 中 $-40 \sim 110^\circ \text{C}$ で測定した。いずれも温度上昇とともに Δx が減少し約 90°C 合—し、強度比は必ずかに 1 に近づく。 Δx から (4) で A を求め $\log(\gamma/\tau_A)$ と $1/\tau$ との直線関係から ΔE^\ddagger および無限大温度における速度定数を求めた。平衡定数の温度変化から A , B 間の ΔH , ΔG , ΔS を求めた。これらの熱力学的数値は 5 種の化合物で大差なく, SS 部の回転障害, NCHO の水素結合または立体障害よりもアミドの部分的重結合性による NCHO の回転障害が考えられる。なお methyl formamide が回転異性体の混合物 (95:5) であることが最近発表された。⁹⁾

文献

- 1) 朝田: 第 16 回薬学大会要旨集, 13 (1962).
- 2) Kotera, K.: Chem. Pharm. Bull., 12, 440 (1965).
- 3) 村上, 高橋, 岩波, 岩本: 薬誌, 752 (1965).
- 4) 内海, 原田, 塚本: 第 20 回日本薬学大会要旨集 285 (1965).
- 5) 西川, 神谷, 高畑, 朝田: 第 21 回薬学大会要旨集 484 (1965).
- 6) Gutowsky, H.S. & Holm, C.H.: J. Chem. Phys., 25, 1228 (1956).
- 7) Nakagawa, T.: Ann. Rept. Shionogi Res. Lab., 13, 60 (1963).
- 8) Jolem: Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 1006 (1955).
- 9) Bourne, A.J.R. et al.: Tetrahedron, 22, 1725 (1966).

表 3. NCHO 回転異性の熱力学的数値

	<i>N,S</i> -cis TPD	<i>N,S</i> -trans TPD	<i>d</i> -TPD	TDS	(V)
ΔE^\ddagger kcal mol ⁻¹	0.95	0.97	0.91	1.01	1.58
$\log k_0$ sec ⁻¹	2.53	2.37	2.50	2.50	2.41
ΔG_{298° kcal mol ⁻¹	-1.33	-1.20	-1.20	-1.45	-1.26
ΔH kcal mol ⁻¹	-0.50	-0.72	-0.42	-0.93	-0.40
ΔS cal mol ⁻¹ deg ⁻¹	2.81	1.96	2.95	1.94	1.82

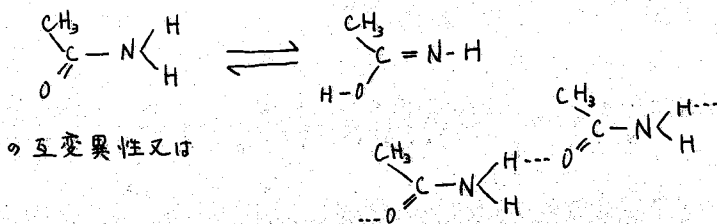
日本電子 落合周吉, 長谷川竜, 大木賢

NH_2 のプロトン置換したアミド類の C-N 結合を軸としての分子内束縛回転については、N.M.R. によつて *Phillips, Gutowsky*, その他多くの研究者及びグループが研究を行つてゐるが、我々は特に NH_2 基のプロトンを全く置換してゐないアミド類について測定を行つた。

NH_2 基のプロトンが例えば CH_3 基で置換されている場合には、C-N 結合まわりの回転はかなり高温で停止してしまふが、N 核に直接結合してゐるが、ニつとも小さいプロトンである場合には、回転の停止温度は著しく低くなる。従つて使用する N.M.R. 装置は低温においても充分安定に動作し、且つ分解能も十分に保たれるものでなければならぬ。又 N 核の四重極モーメントの影響が NH_2 シグナルのプロードニングに直接利いてくるので、回転が完全に静止した状態でもダブレットになつたシグナルの分離が完全ではなく、回転のエネルギーバリアーを正確に計算するためには重なりの影響を除去する工夫が必要になる。我々は測定に JNM-C-60H (60 Mc) 及び JNM-4H-100 高分解能 N.M.R. 装置を用いたが、これらの装置では -110°C までの低温測定が可能であり又 one-sample NMR コントロールを具備してゐるので、広範囲に温度を変えた場合でも安定な測定が可能で、シグナルの線巾の変化や又後に述べる回転以外の交換現象に基づいてシグナルの中心位置のずれについても充分信頼すべき値が得られた。

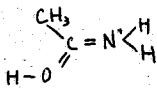
図 1 はアセトアミド 1.5% 重アセトン溶液の NH_2 シグナルの温度による変化を示したものである。常温では殆んど識別出来ない程プロードになっているが、温度を下げると従つてシャープさを増し遂にはプロードなはずは、ヨリしたダブレットが観測される。これは *Phillips, Gutowsky*, らが置換アミドについて確認したものと全く同じ現象で、部分的二重結合性をもつ C-N 結合まわりの回転が温度の低下と共に速度を落し遂には完全に停止して NH_2 の二つのプロトンが不等価になるためである。

アセトアミド及びアクリルアミドの場合特に注目しなければならないのは、温度の低下によつてシグナルの形が変化すると共にシグナルの中心位置が低磁場側へ徐々にずれることである。これはシグナルの変化の原因になつてゐる交換現象が単に C-N 結合を軸とする束縛回転ばかりでなく、他の交換現象即ち



の様は分子間水素結合、或いは溶媒との交換が存在することを示唆するものである。又溶媒を変えると回転のバリアーが大幅に影響され、ジメチルスルホキシドを用いるとか、或いは故意に少量の水を溶媒に加えるとダブレットになり始める温度が著しく上昇する。

これは



の様は構造が主れC-N結合の二重結合性が著しく増すためと考えられる。

回転のバリアーを求める計算はスペクトル解析用小型計算機JRA-5を用いた。この計算では上に述べたC-N軸まわりの回転以外の交換現象は一応無視して、シグナルの中心位置は温度によって変化しないものとして取扱った。

プログラムに用いた基本式は Gutowsky, Holm. の

$$\nu = \frac{\omega_M \{ P [1 + C \left(\frac{P_A}{T_{2A}} + \frac{P_B}{T_{2B}} \right)] + QR \}}{P^2 + R^2} \quad \dots (A-1)$$

で二つの準定状態A及びBの存在確率 P_A, P_B を等しいとおかなければN.M.R.シグナルのダブレットが不揃いになる様な非対称交換の場合にも適用出来るものである。但し(A-1)式中のP, Q, Rはシグナルの中心位置からの距離 $\Delta\omega$, A及びBに相当するシグナルのケミカルシフトの差 $\delta\omega$, 夫々の緩和時間 T_{2A}, T_{2B} , 及びCを含む式で ω_M は常数として扱うことが出来る。回転のバリアーを求めるには奥測スペクトルのダブレットの間隔を測定しこの式からCを求めアレニウスの式に代入してエネルギー E_a を計算す

NH₂シグナル

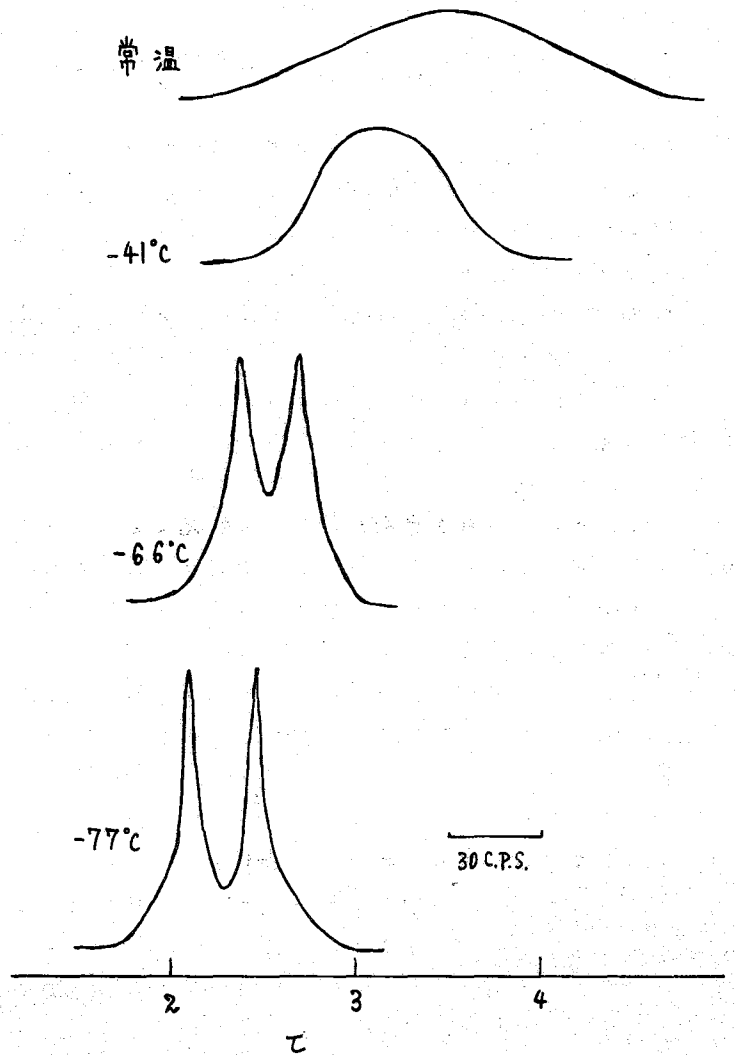


図1 アセトアミド重アセトン溶液の温度変化

る。我々が行ったアセトアミド、アクリルアミドの様に N^{H} の四重極モーメントにより線中が広がってシグナルの分離がよくない場合にも (A-1) 式を $\Delta\omega$ について微分して得られる5次式を0に等しいとして解き、 $\Delta\omega$ を ω の函数として表すことが出来又その最大最小の比が求められる。又 ω は上で求めた $\Delta\omega$ の解について $\omega \rightarrow \infty$ としたときの $\Delta\omega \rightarrow \Delta\omega_{\infty}$ として、 $\Delta\omega_{\infty}$ の函数として求めることが出来る。これによって重訂りの影響を補正することが出来る。実測スペクトルのダブレットの間隔と最大最小から ω が求められる。

参考文献

- 1) W.D. Phillips J. Chem. Phys. 23 1363 (1955)
- 2) H.S. Gutowsky and A. Saika J. Chem. Phys. 21 1688 (1953)
- 3) H.S. Gutowsky and C.H. Holm J. Chem. Phys. 25 1228 (1956)
- 4) M.T. Rogers and J.C. Woodbrey J. Phys. Chem. 66 540 (1962)

東北大理 藤瀬 裕

NMRにおけるベンゼンによる溶媒効果は、特にカルボニル化合物について問題HとC=O基との立体的環境に関連性があることがみいだされ、この現象を利用した構造解析の試みが最近多くみられるようになった。¹⁾²⁾ 演者は、 α, β 不飽和カルボニル化合物をはじめ、芳香族カルボニル化合物、キノン系化合物のベンゼンによる化学シフト $\Delta\delta = \delta_{\text{CDCl}_3}^{\text{TMS}} - \delta_{\text{Benzene}}^{\text{TMS}}$ を検討した所、この $\Delta\delta$ は上記のような極性分子では、問題Hの分子中の幾何学的な位置と密接な関係があることを観察したのでここに報告する。

測定は、Varian社A-60スペクトロメーターを使用、濃度は、極力5モル%を用いた。

I. 環状カルボニル化合物

TABLE I

$\Delta\delta$ Values for Products in Cyclic System.

Type of ring system	s-trans				s-cis			
	hydrogens		CH ₃ , CH ₂ and CH		hydrogens		CH ₃ , CH ₂ and CH	
	α	β	α	β	β	β	trans	cis
	-0.07~0.07 (5)	0.22~0.49 (4)	-0.04 (1)	0.53 (1)				
	-0.13 (1)	0.42 (1)						
					0.10 (1)	0.27 (1)	-0.11 (1)	
	0.41 (1)	0.88 (1)		0.45 (1)				
	-0.12~-0.05 (2)			0.40 (1)	0.71 (1)	-0.33~-0.10 (3)		
		0.43~0.67 (2)		0.42 (1)	0.01~0.07 (9)		0.06~0.13 (3)	γ : 0.52~0.60 (4)
			0.67 (1)		-0.17 (1)			
	0.46 (1)	0.97 (1)			0.84 (1)	0.26 (1)		
	0.18~0.52 (2)	0.40~0.71 (4)	0.08~0.10 (2)					γ : 0.36~0.53 (3)
			-0.29 (1)	0.40 (1)				

この系においては、表中の種々のHについて、次のような傾向がみられる。1) S-trans系では、 α 位の置換基は β 位よりも $\Delta\delta$ は常に小さい。2) この傾向は5員環ケトンでも成立する。3) S-cis系では、 β -cis位が β -trans位よりも $\Delta\delta$ は小さい。4) α 側にシクロプロピル、二重結合が存在しても上の傾向に変わりはない。5) ベンゾシクロヘキセノン系のペリ位の環Hは、S-cis系の β -cis位と同じ傾向を示す。6) メチレン基がエーテル結合となった形のラクトン、ピロン等は、 $\Delta\delta$ の傾向は変わらないが、その値はふえてる。7) S-trans系の β -cis位のメチレンは大きい $\Delta\delta$ をもつ。8) キノン環のHは、あたかも β 位のHであるかのような大きい $\Delta\delta$ を示す。9) トロポロン系でも1)と類似の傾向がみられる。

*本研究の一部は、Y. Fujise and S. Itô, Chem. Pharm. Bull., 14, 797 (1966) に発表。

II. 芳香族カルボニル化合物³⁾ TABLE II

System	Solvent Shift in Aromatic Carbonyl Compounds.			
	Hydrogen	Methyl		
	ortho	ortho	meta	para
	-0.12~0.18 (4) 0.03~0.07 (2) -0.02 (1)	0.15 (1)		0.35 (1)
	-0.12~0.05 (3)	0.00~0.01 (3)		0.15~0.26 (2)
	a ¹⁾ -0.18~0.01 (5) b ²⁾ 0.19~0.73 (3)			
	-0.02 (1)			
	0.48			
	A, 0.28 B, 0.58			
	-0.17~0.07 (3)	0.00 (1)	0.35 (1)	0.37 (1)
	-0.10~0.06 (4)	0.12 (1)	0.43 (1)	0.48 (1)
	0.06 (1)			

1) Those with no electron-attractive group.
2) Those with electron-attractive groups.

芳香環と共役したカルボニル化合物のO位のHは、Iの場合のβ位と同様の傾向にあることが認められた。m-, およびp-位のHは、溶媒ベンゼンにかくれてしまうが、CH₃基ではΔδの大きいことが観察された。O位にOH基をもつアルデヒドは、O位のHについて、Δδが大きく、これは強い水素結合によりカルボニル基が固定された geometry をとり、Iの場合のs-transのβ-cis に類似した状態となっているためと考えている。

III. 鎖状化合物 TABLE III

Compound	Δδ Values for Protons in Open Chain System.				Pref. conf.
	α	β-cis	B-trans		
	H	H	H	CH ₃	
	0.22	0.10	0.48		s-cis
	0.11	-0.06	0.28		"
	0.02	0.10		0.52	s-trans
	0.23		0.02	0.37	s-cis
	0.28	0.03	0.43		"
		-0.08			"

以上のような測定結果より、鎖状α,β不飽和カルボニル化合物は、各HのΔδを測定することにより、優先するコンフォメーションを推定することができる。この溶媒効果からの結果は、他の物理測定の方法による結果とよい一致をみている。

IV. 溶媒効果の説明に関する実験と考察

極性分子のベンゼンによる溶媒効果については、Schneiderの報告⁴⁾をはじめ、いくつかの報告があり、特に高磁場シフトするHの近くにベンゼンが存在する形のComplexを考えたモデルがSchneider⁴⁾, Hatton⁵⁾, Stothers⁶⁾等によって与えられているが、分子内の各HのΔδを定量的に説明するには至っていない⁷⁾。

問題HのΔδはそのベンゼンに対する「活性度」が何によって支配されるかに関係してくる。そこでカルボニル化合物と限らず、比較的簡単な芳香族化合物について Charge DensityとΔδの関係を試みた。(Fig. 1) その結果 Charge Density 約0.97でΔδが最小となる傾向がみられるが、図の曲線にのらないものもあり、そのような化合物の形から判断して、SchneiderのDipole Interactionの考えが一応妥当ではないかと考えた。

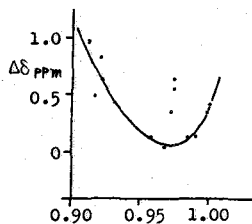
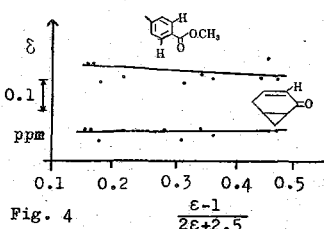
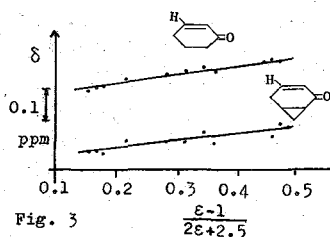
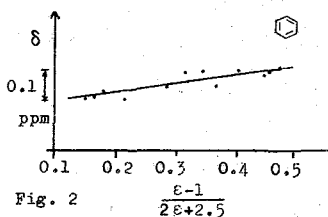


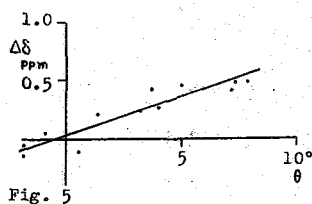
Fig. 1 Charge Density

そこで、ベンゼンを溶質として、誘電率の異なる種々の溶媒中でのベンゼンの環Hの挙動をみると (Fig. 2), 極性溶媒中では、化学シフトが明らかに低磁場に向っている。このことは逆に、ベン

ベンゼンが溶媒、極性分子が溶質の場合を考えると、溶質の極性部分にベンゼンによる会合すなわち Complex の生成が起きることを意味すると考えられる。



つぎに α,β 不飽和カルボニル化合物の問題Hの化学シフトを誘電率の異なる種々の溶媒で観察してみた。(Fig. 3, 4) これによると極性溶媒によって低磁場シフトする傾向は、 $\Delta\delta$ の大きいHで著しく、低磁場シフトの大きさは、分子内の幾何学的な位置によって大体一定している。各タイプのH別の直線の傾斜(θ)は、 $\Delta\delta$ と大体直線関係にあり、(Fig. 5) この θ は、ベンゼンに対する活性の割合を示すものと考える。



以上の結果から、不飽和カルボニル化合物のような極性分子のHのベンゼンによる溶媒効果の大きさは、問題H近辺の部分双極子によって作られる電場の大きさに比例することが結論される。

文献

- 1) N.S. Bhacca and D.H. Williams, "Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry", p.159, Holden-Day Inc., San Francisco (1964)
- 2) C.J. Timmons, Chem. Commun., 576 (1965)
- 3) P. Diehl, J. Chem. Phys., 61, 199 (1964)
- 4) W.G. Schneider, J. Phys. Chem., 66, 2653 (1962)
- 5) J.V. Hatton and R.E. Richards, Mol. Phys., 5, 153 (1962)
- 6) R.E. Klinck and J.B. Stothers, Can. J. Chem., 40, 2329 (1962)
- 7) D.H. Williams, and D.A. Wilson, J. Chem. Soc. (B), 1966, 144
- 8) A.D. Buckingham, Can. J. Chem., 38, 300 (1960)

31 アニソールおよびその関連化合物のNMRと溶媒効果

(九大工) 吉田敏明・樋口修・松尾拓

極性基に隣接したメチル基, メチレン基などのプロトンシグナルがベンゼン中では非芳香族溶媒中に比べて異常に高磁場に現れる例は数多く見られている。¹⁾ この原因については, 極性基をその部分とベンゼンの間に弱い相互作用があつてベンゼンの磁気異方性の影響は他に比べて問題のプロトンにより強く現れるものと推察されているが, その相互作用の正体はまだ明らかになつていない。またトルエン誘導体では溶媒ベンゼンによるシフトの大きさは置換基のハムメット定数に比例していることが報告されている。²⁾ これらのことからみて, ベンゼンと溶質分子の相互作用においては溶質分子の電子構造が重要な因子であると考えられる。この点をさらに追究するために, 本研究ではアニソールおよびその一連の誘導体をとりにて, そのメチル基プロトンについて溶媒ベンゼンによる高磁場シフトの大きさと置換基の性質との関連性を検討した。さらにその関連化合物として $RO-C_6H_4-CH_3$ のRを種々とり換え, 各プロトンシグナルの溶媒ベンゼンによるシフトの大きさを比較した。

測定は Varian A-60 を用い, TMS 内部基準によつた。化学シフトの値は低磁場方向を正とし, $CDCl_3$ 中における TMS と $CHCl_3$ のシグナルの間隔を 435 cps として校正してある。また溶液の濃度は 0.63 モル% とした。

メチル基プロトンについての結果を表1にまとめめた。またアニソール系にはほほきないがメチルシクロヘキサンエーテルも比較のため測定し表1に併記してある。さらに Δ はシクロヘキサン中のデータを基準としてめたベンゼンによる高磁場シフトの値である。

オブメチル基プロトン固有の化学シフトに対する置換基の影響を *p*-置換体について調べてみると, シクロヘキサン中のデータで分るようには, 置換基の電子吸引性が高いほど低磁場になつていゝるかその変化の程度はきわめて小さい。

これに反して, ベンゼンによる溶媒シフトの構造依存性は非

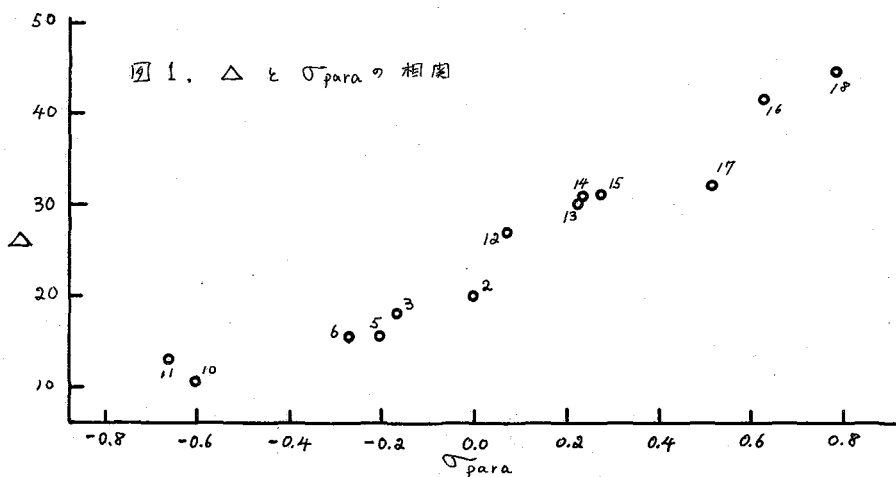
表1. アニソール類におけるメチル基プロトンの化学シフト

No.	置換基	溶 媒			Δ
		四塩化炭素	シクロヘキサン	ベンゼン	
1	1-メチルシクロヘキサン	194.0	193.5	190.5	3.0
2	H (アニソール)	225.0	220.0	200.0	20.0
3	<i>p</i> - CH_3	228.0	219.0	201.0	18.0
4	<i>p</i> -Cyclohexyl	223.0	219.0	202.5	16.5
5	<i>p</i> - <i>t</i> -Butyl	224.0	220.0	204.5	19.5
6	<i>o</i> - CH_3	227.5	222.5	201.0	21.5
7	<i>o</i> - <i>t</i> -Butyl	229.0	224.0	200.5	23.5
8	2,6-di- <i>t</i> -Butyl	220.5	216.0	204.0	12.0
9	<i>p</i> - OCH_3	221.0	218.0	202.5	15.5
10	<i>p</i> - $N(CH_3)_2$	220.5	217.0	206.0	11.0

常に大きい。と、この溶媒シフトの基準としてベンゼンとほぼ等しい誘電率を有する四塩化炭素を用いるべきかと思われるが、従来の反作用場に関する溶媒効果の研究では多ハロゲン化合物を溶媒として用いると異常な低確場シフトを起すことが認められている。そこで表1は

11	p-NH ₂	220.5	216.0	203.0	13.0
12	p-F	226.0	220.0	192.5	27.5
13	p-Cl	225.0	220.0	190.0	30.0
14	p-Br	226.0	220.0	189.0	31.0
15	p-J	224.0	219.0	188.0	31.0
16	p-CN	230.0	224.0	182.5	41.5
17	p-COCH ₃	233.0	227.0	195.0	32.0
18	p-NO ₂	233.0	226.5	182.0	44.5

は下置換ニトロと不難ナシテロヘキサンを溶媒にした場合を基準としてある。こうして得られた Δ の値を見ると、オプノテルシテロヘキシルエーテルの場合はアニソールのそれに比し約1/7であり、酸素に直接したフェニル基の存在が大きな役割を果していることは明らかである。つぎにフェニル基のp-位についての置換基の種類と Δ の値を較べてみると、電子放出性基の場合 Δ が小さく、電子吸引力になるほど急激に Δ が大きくなっていく。と、このベンゼン環に直接した置換基の有様物理化学的影響は置換基定数と関連づけられることが多い。²⁾ ところで表1の Δ の値を σ_{para} に対してプロットしてみた(図1)。この結果から両者は比較的良好な一次の関係にあることが分る。



アニソール類におけるメトキシ基の特徴は、エーテル酸素の孤立電子対がベンゼン環に供給され、メチル基が直接している酸素は正の有効核荷電を持つことである。この酸素における有効核荷電はp-位の置換基を含めたベンゼン核の電子吸引力が高ければ大きくなる。このように考えてみると、図1に見られる関係は酸素における正荷電の大きさがベンゼン溶液中の溶媒シフトの要因であることを示している。しかしながらメトキシ基の部分的正荷電のためにそのメチルプロトンが溶媒ベンゼンのπ電子雲に直接水素結合していると考へるのは早計であろう。何故ならばメトキシ基のみならずベンゼン環プロトン自身も場合にはまつてけがかりの高確場シフトを起すからである。すなわちp-ジ

メトキシベンゼンでは環プロトンの Δ は3 cps に過ぎないが、*p*-ニトロアニソールの場合、メトキシ基に対して0位のプロトンは40.5 cps, *m*-位のそれは22.0 cps の Δ 値を有しており、メトキシ基のみならずフェニル基自身も溶媒ベンゼンとの相互作用に関与していることを示している。結局、アニソール類と溶媒ベンゼンの相互作用の真相は、正の有効核荷電を持つたエーテル酸素と分極したベンゼン環の π 電子雲（とくにメトキシ基が直結している付近）の作る場に対して溶媒であるベンゼン分子（その数はかなり多い）がいくらか分子を対象に配向して起ると考えるのが自然である。脂肪族エーテルではこのような分極した場が小さいので Δ も小さいわけである。また2,6-ジ-*t*-ブチルアニソールでは立体障害のためにメトキシ基がベンゼン環に対して垂直になつてゐる可能性が強いか、その結果うえのような芳香族エーテルの特性が激減し Δ も他の場合の1/2になつてしまう。一方、0位の片側だけをアルキル基で塞いだ場合（No. 6と7）には若干ながら Δ が大きくなつてゐる。これはおそらくメトキシ基の廻転に束縛が起り、その構造ではかへつて溶媒ベンゼンの配向が容易になるものと考へられる。

以上の推論は表2に示す一連の*p*-トリルアルキルエーテルにおける溶媒効果にも合理的な説明を与える。すなわちベンゼン環に直結しているメチル（トリル基の）プロトンはベンゼン溶媒に当たると7 cps 前後の高磁場シフトであるが、酸素を介してゐるメトキシ基水素の場合はその3倍である。しかしこのアルコキシ基における α プロトンの溶媒シフトもメチル、エチル、イソプロピルとエーテル酸素の周囲の立体障害が増えるにつれてその程度が減少して行くことを示されてゐる。つまりエーテル酸素周辺におけるベンゼン分子の配向状態が問題なのである。

最後に以上のような相互作用は溶質溶媒間には如何なる親和力をもたらすかという問題が残つてゐる。磁運動している分子同志衝突した時に、配向が選択的におこればそれだけで高磁場シフトが起る。もし両者間に何等かの吸引力が存在し錯体形成に似た現象があればシフトはさらに著しい。このような事情は溶質シフトのシフトウバベンゼン濃度に対する依存性を調べれば見當がつく。³⁾四塩化炭素を稀釈剤としてメトキシプロトンの溶媒ベンゼン濃度に対する依存性を調べた結果 No. 8 は前者に近く、No. 2, 6, 7 などでは弱い方から錯体形成類似の現象が起つてゐることを認められた。

1) N.S. Bhacca and D.H. Williams 'Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry' Holden-Day Inc. San Francisco (1964) p.161.

2) N. Nakagawa and S. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan, 34 143 (1961)

3) 中山祐輔・松尾拓, 工業化学雑誌 No.10 (1966). 印刷中

表2. *p*-トリルアルキルエーテルの化学シフトとその溶媒効果*

アルキル基	エーテルの α プロトン	トリル基の α プロトン
CH ₃	221.3 (22.3)	134.5 (8.7)
CH ₂ CH ₃	234.4 (18.0)	134.0 (7.5)
CH(CH ₃) ₂	263.7 (9.6)	134.0 (6.1)

*括弧外は四塩化炭素中の化学シフト,
内はベンゼン溶媒による高磁場シフトの値。

大阪市工研 ○平島桓亮 亀尾貴 眞鍋修
 松山八郎

1)3スピン系のN.M.Rスペクトルは6つのパラメーター(3つの化学シフトと3つのカップリング定数)によって決まる。スペクトルの複雑さはパラメーター間の相互関係によって決まるのでスペクトルの解析が必要である。スペクトルの解析より6つのパラメーターが決定できても、これらを分子構造や反応性の問題に関連づけるためには、これらパラメーターを総合して考慮する方法を用いねばならない。我々は多スピン系パラメーターの総合化の1つの方法としてスペクトル全体をパターンとして取扱い、化学シフトとカップリング定数を含んだ新しいパラメーター(分散度) Δ とスペクトル群の中心 ν_0 の2つで表現しようと試みた。この変換によってパラメーターが多数あるときに起るデータの整理の複雑さが回避され、それぞれのスピン系を示す化合物の構造、反応性が検討できるであろう。

本報では分散度の導入と理論的取扱いからこれをビニルプロトンパターンに適用し分散度をもってビニル化合物の分類が可能であることを示した。本報ではビニル化合物の重合性と分散度の関連を検討した。この報告ではさらに分散度の分析手段としての有用性を確立するためにビニルプロトンパターンの分散度 Δ 及びスペクトル群の中心 ν_0 が溶媒効果をどの程度受けるかを調べた。

2)ビニル化合物としてアクリロニトリル($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)、アクリル酸メチル($\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$)、スチレン($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$)、ビニルアセテート($\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$)の4種、溶媒には四塩化炭素、アセトニトリル、アセトンを用いた。各々のビニル化合物をこれらの溶媒に溶かし、試料とした。試料溶液は試料管(180mm, ϕ 5mm, 日本電子製)に封入し、20°Cの恒温室内で24時間以内に測定した。N.M.R測定には60Mc スペクトロメーター(日本電子製 3H60型)を使用した。

3)理論的にはビニル領域に15本のスペクトルが現われる筈であるが、実際には多くの場合は本前後しか現われぬ。実測スペクトルより15本の吸収の周波数の決定には、Waight, Carterano の方法を用いた。実測吸収周波数間の相互関係より推定される周波数と実測値との間に僅かではあるがズレのある場合には実測値を用いた。

15本の吸収(または12本の吸収、Combination bandを除く)よりスペクトル群の中心 ν_0 をまず決定し、(Eq. 1)

$$\nu_0 = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i}{n} \quad n=12 \text{ or } 15 \quad (1)$$

ν_i : i 番目の吸収周波数

次いで分散度 Δ を次のように算出する。

$$\Delta = \frac{1}{15} \left\{ \sum_{i=1}^{15} (\nu_i - \nu_0)^2 \right\}^{1/2} = \frac{1}{15} \left\{ \sum_{i=1}^{15} \nu_i^2 - 15\nu_0^2 \right\}^{1/2} \quad (2)$$

Δの理論値はすでに報告したようにEq. 3 であらわされる。

$$\Delta = \frac{1}{15} \left\{ 8(\delta_A^2 + \delta_B^2 + \delta_C^2) + \frac{3}{16}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC})^2 + 6(J_{AB}^2 + J_{AC}^2 + J_{BC}^2) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

δ_A, δ_B, δ_C は3スピン系プロトンA, B, Cのよりの化学シフト。

$$\delta_A + \delta_B + \delta_C = 0$$

4)測定濃度, 溶媒および求めたΔの値は表1に示した。

アクリロニトリル, アクリ

表 1.

ル酸メチル(ストロングカップ

アクリロニトリル

四塩化炭素	濃度%	Δ(%)	アセトニトリル(CH ₃ 118.26%)	濃度%	Δ(%)
50 Mol%の濃度範囲でΔには最大10 C.P.S.の差が生じる。	2.91	361.81	5.39	248.28	5.33
Δには最大0.4 C.P.S.の差	4.99	365.60	10.25	248.54	5.28
Δは現われない。アセトン,	7.75	362.16	20.41	247.51	5.30
アセトニトリル中でもΔの値は四塩化炭素中の値に比べて20.29	17.01	360.77	5.09	244.65	4.74
Q3~Q4 C.P.S. 小くなるが、濃度変化による差は0.1 C.P.S.程度である。カップリングの	25.47	355.87	9.29	244.75	4.81
程度の小さいビニルアセター	28.08	356.04	18.17	244.16	4.88

ト, 中程度のスタレンでも

四塩化炭素

アセトニトリル

四塩化炭素	濃度%	Δ(%)	アセトニトリル	濃度%	Δ(%)
4.17	369.89	5.67	7.25	252.91	5.18
5.78	368.49	5.81	12.85	252.86	5.17
10.67	361.67	5.65	24.51	251.92	5.21
15.92	364.50	5.59	アセトン		
22.41	360.54	5.49	7.10	246.03	5.15
28.98	360.79	5.47	12.82	244.81	5.13
33.37	366.00	5.54	22.62	244.55	4.97

5) Eq. 3より明らかのように

ビニルアセター

スタレン

Δにはδ_iの項が含まれてい

四塩化炭素

四塩化炭素

四塩化炭素	濃度%	Δ(%)	アセトニトリル	濃度%	Δ(%)
2.88	333.49	24.79	2.82	354.62	12.61
5.96	333.34	24.76	5.30	352.64	12.75
8.65	333.49	24.59	9.69	352.64	12.71
22.44	327.26	24.17	22.09	345.04	12.93
30.86	326.34	24.88	28.00	344.28	12.41
37.25	328.17	24.21	33.46	343.07	12.38
アセトン	23.67	アセトン	アセトン		12.68
アセトニトリル	23.92	アセトニトリル	アセトニトリル		12.63

δ_iの変化によるΔの変化をお(ΔはT.M.S.よりの周波数, アセトニトリルではCH₃よりの周波数)

お雑把に見ると

a) $\delta_i \gg J_{ij}$ のとき, J_{ij} の項を無視して

$$\Delta_1^2 = \frac{1}{15} \sum (\delta_i + \Delta \delta_i)^2, \quad \Delta_2^2 = \frac{1}{15} \sum \delta_i^2, \quad \frac{\Delta \delta_i}{\delta_i} = 0.1 \text{ とすると.}$$

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = 1.1$$

となり, δ_i が 10% シフトすれば, Δ には 10% の変化が現われることになる。

b) $\delta_i \approx J_{ij}$ の場合. $\delta_i = J_{ij} = a, \Delta \delta_i = a/a$ とすると,

$$\Delta_1^2 = 48.73 \left(\frac{a}{15}\right)^2, \quad \Delta_2^2 = 43.69 \left(\frac{a}{15}\right)^2 \text{ となり.}$$

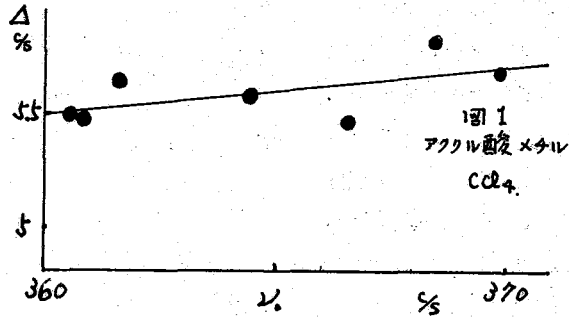
$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = 1.11 \approx (1.05)^2$ となる。 δ_i が 10% 変化すれば, Δ は 5% 変化することを意味している。

c) $\delta_i < J_{ij}$ の場合.

この場合には δ_i の変化による Δ の変化はもっと少なくなる事が予想される。

表 1 の結果より Δ を ν に対してプロットした一例が図 1 である。 Δ が 0.2 c.p.s 変化する

の ν に対応する ν の変化は 10 c.p.s 程度である。このことからかなりの濃度範囲にわたって ν を基準とした化学シフト δ_i はそれほど大きな変化を示していないことが予想される。また差の 0.2 c.p.s も実験精度が 0.1 c.p.s 位であるから、それほど大きな偏差ではないと云



える。他のものについても溶媒効果は ν には 10 c.p.s 位のシフトとして現われるのが最大であり, 5~50 Mol% の範囲で 5~10 c.p.s のシフトと思われる。溶媒が一定であれば Δ は濃度のかなり広い範囲にわたって 5% 位の偏差でもって一定の値をとる。

δ_i は溶媒効果をうけたとしても Δ にはそれほど大きな変化をもたらさないことが明らかとなった。溶媒効果はそれほど大きくても 5% 程度であらう。

以上の結果は ν, Δ を用いることにより構造決定が可能であることを示している。

各種ビニル化合物のパターンを ν, Δ によって分類すると表 2 のようである。

ν に $\pm 10\%$, Δ に 5% の中を与えても, ν, Δ は十分に構造の特徴を示している。

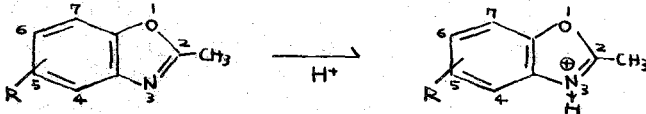
表 2

Type	60Mc ν (%)	Δ (%)
$\text{CH}_2=\text{CH}-$		
-O-Alkyl	277~307	19~22
-O-Aryl	301~323	16~19
-O-COR	300~340	23~29
-Aryl	335~363	11~16
-CH ₂ -R	295~321	6~10
-COOR	253~379	4~6

(三井化学・中研) 奥田壽 ○永井真

1. 序論

Benzoxazole 誘導体は弱塩基であり、 π 電子密度分布は酸性溶液中で大きく変化する(1)。



したがって、 π 電子密度分布は酸性溶液中で大きく変化する。この結果、 π 電子密度分布は酸性溶液中では各陽子シグナルは低磁場側へシフトする。

前報(日本化学会第19年会)では、2,5-Dimethylbenzoxazoleの化学シフトの變化を、種々の酸溶液中で測定し、HückelのLCAO MO法より算出した π 電子密度分布と対比して、化学シフトの變化は、単に π 電子密度分布の變化によることを説明するに成功したが、 π 電子の移動による結果と環境効果とを区別する必要があることを示した。

今回は、他のBenzoxazole誘導体についても、さらに検討を加え、化学シフトの面から考察した。その結果を報告する。

2. 実験方法

Benzoxazole 誘導体は文献(2)に於て合成し、その純度はNMR的に純粋である。溶媒として用いたのはCCl₄、CH₃COOH、HCOOH、CF₃COOHとCDCl₃は市販品をそのまま用いた。

NMRスペクトルは日本電子製60Mc高分解能核磁気共鳴装置(JNM 3H-60型)を用い、Tetramethylsilane(TMS)を内部基準として測定した。

HückelのLCAO MO法を用いてパラメーターは文献(2)に於て示した。

3. 結果

図1は、2,5-Dimethylbenzoxazoleの各陽子シグナルの、CCl₄、CH₃COOH、HCOOHとCF₃COOH中での化学シフトを示す。横軸には、酸の水溶液の解離定数(PKa)を示した。(3)

以下より明らかた、2,5-Dimethylbenzoxazoleのメチル基は5-メチル基よりも低磁場シフト層が大きく、またベンゼン環のメチル基は、6-メチル基よりも低磁場シフト層は、5-メチル

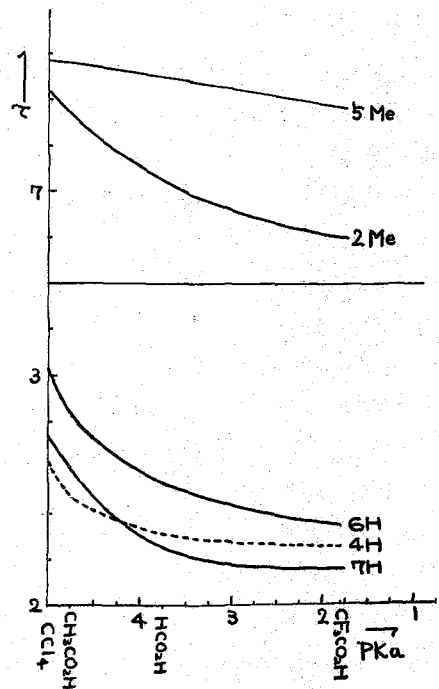


図1. 2,5-Dimethylbenzoxazoleの陽子シグナルの酸中でのシフト

等しいが、4の位置の陽子の低磁場シフト量は小さい。CCl₄(またはCDCl₃)溶媒中で測定した化学シフト (δ_{CCl_4} または δ_{CDCl_3})とCF₃COOH中測定した化学シフト ($\delta_{\text{CF}_3\text{COOH}}$)との差を測定したBenzoxazole誘導体下、117、517を示す。これは4の位置の陽子の低磁場シフト量は2-メチル基で0.5~0.6 ppm程度であるが、ベンゼン環に結合した5-メチル基は、0.2~0.25 ppm程度を示す。またベンゼン環陽子の低磁場シフト量は、0.6~0.7 ppm程度であるが、4の位置の陽子シフトは小さく、0.3 ppm程度を示さない。

4. 考察

4.1. π 電子密度

2,5-Dimethylbenzoxazole の陽子シフト

による π 電子密度の差は正負2つある

これは4の位置の陽子の低磁場シフト量は、5-メチル基の π 電子密度減少量は、5-メチル基に比べて、かなり大きいので、その低磁場シフト量の差は π 電子密度減少量の差であると説明できる。一方ベンゼン環陽子シフトは、 π 電子密度は4の位置が最大の減少量を示し、6,7の位置の減少となる。したがって、 π 電子密度の差から云えば、4の位置の低磁場シフト量は最大で0.7 ppm程度を示すことになるはずである。このように π 電子密度の差が大きいため、4の位置の陽子の低磁場シフト量は、これは、2原子の磁気異方性効果と誘導効果とで説明できる。

4.2. 磁気異方性効果

ベンゾオキサゾールのオキサゾール環は正五角形と見做すことができる。この場合、(N-C)結合は各誘導軌道の同軸の一次結合であると仮定した。この結合軌道と2,5-Dimethylbenzoxazoleの π 電子密度と π 結合次数とをPopleの方法(4)より、NとO原子の誘導性磁化率を求めた。(表3)より、2成分の計算では $\Delta E = 4.3eV$ 、その和では $\Delta E = 10eV$ と算出された。(5)

表1. ベンゾオキサゾール誘導体の陽子シフトによる低磁場シフト量 (δ_{CCl_4} (または δ_{CDCl_3}) - $\delta_{\text{CF}_3\text{COOH}}$)

	2Me	4Me	5Me	6Me	7Me
	ppm				
2,5-DMB	0.64	—	0.20	—	—
2,5,6-TMB	0.59	—	0.22	0.22	—
2,5,7-TMB	0.61	—	0.21	—	0.25
2Me-5Cl-B	0.51	—	—	—	—
2,4,5-TMB	0.51	0.09	0.20	—	—
	4H	6H	7H		
2,5-DMB	0.37	0.69	0.60		
2,5,6-TMB	0.32	—	0.58		
2,5,7-TMB	0.33	0.70	—		
2Me-5Cl-B	0.23	0.51	0.40		
2,4,5-TMB	—	0.56	0.46		

DMBはDimethylbenzoxazole, TMBはTrimethylbenzoxazole
2Me-5Cl-Bは2-Methyl-5-Chlorobenzoxazoleを、2,4,5-TMBは δ_{CCl_4} - $\delta_{\text{CF}_3\text{COOH}}$ と δ_{CF_3} - $\delta_{\text{CF}_3\text{COOH}}$ を

表2. 2,5-DMBと2,5-DMB[⊕]の π 電子密度

	2Me	5Me	4H	6H	7H
2,5-DMB	1.9328	1.9542	1.0957	1.0751	0.9970
2,5-DMB [⊕]	1.9009	1.9534	1.0733	1.0568	0.9958
差	0.0319	0.0008	0.0224	0.0183	0.0012

図2. N原子の軌道

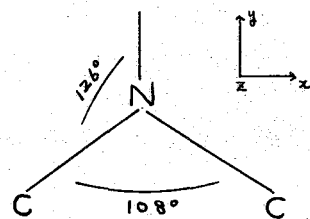


表3. NとO原子の磁化率

$(Q_{NP})_{xx}$ $(Q_{NP})_{yy}$ $(Q_{NP})_{zz}$			$(Q_{OP})_{xx}$ $(Q_{OP})_{yy}$ $(Q_{OP})_{zz}$		
232	322	2.00	1.59	2.68	2.00
$(\chi_N^p)_{xx}$ $(\chi_N^p)_{yy}$ $(\chi_N^p)_{zz}$			$(\chi_O^p)_{xx}$ $(\chi_O^p)_{yy}$ $(\chi_O^p)_{zz}$		
17.4	10.4	6.5	11.9	8.7	6.5

記号は Pople (4) にする。

表4. NとOの磁気異方性効果

核子種	核子種シフト量 (ppm)		
	4H	6H	7H
N 核子核種	-0.40	-0.03	0.01
O 核子核種	-0.00	-0.04	-0.20
合計	-0.41	-0.07	-0.19

の結果を用い、2,5-Dimethylbenzoxazole の N と O 原子の磁気異方性効果による基底場シフト量をベンゼン環核子種として求めることを表4の表として示す。

4.3. 電場効果.

文献 (8) によれば、フラン、ピリジン、ベンゾキサゾールとして観測された双極子モーメントは、それぞれ、0.7, 2.2, 1.5 Debye である。そこで、2,5-Dimethylbenzoxazole の N 核子から 1.0 Å 離れた位置に 2.0 D, O 核子から 1.0 Å 離れた位置に 0.5 D の双極子モーメントがあるとして、Buckingham の式 (6) と Musher の式 (7) とから、電場効果によるシフト量を求めた。(表5)

表5. 電場効果によるシフト量 (ppm)

核子種	式	4H	6H	7H
		N 核子核種	B -0.18	-0.03
	M -0.26	-0.04	-0.06	
O 核子核種	B -0.01	-0.01	-0.04	
	M -0.01	-0.01	-0.06	
	B -0.19	-0.04	-0.08	
	M -0.27	-0.05	-0.12	

B は Buckingham, M は Musher の式による。

磁気異方性効果と電場効果によるシフト量をそれぞれ表6の表として示す。ただし、電場効果は Buckingham の式によるものとして示す。これは核子種による磁場効果は全く今日までに見つかっていないが、文献実験値に一致する。また N 核子種から O 核子種へシフトする方向は、その異方性効果による実験結果は示すが、上述の方向と一致する傾向が、いくらかの結果を O 核子種から示していることは推察される。

表6. 磁気異方性効果と電場効果

核子種	核子種シフト量 (ppm)		
	4H	6H	7H
磁気異方性効果	-0.40	-0.07	-0.19
電場効果	-0.19	-0.04	-0.08
合計	-0.59	-0.11	-0.27

最近今後、また N 核子種と O 核子種との間接に検討する予定である。

本研究に協力するに依り、御助力を賜、東京大学理学部理学実験室教授 佐々木 隆 氏より同研究費の交付を感謝する。

(文 献)

- (1) F. H. Rodd, "Chemistry of Carbon Compounds," Elsevier Pub. Co. London ('51).
- (2) A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital theory for Organic Chemists," J. Wiley & Sons, Inc. N.Y. ('61).
- (3) R. A. Robinson & R. H. Stokes, "Electrolyte Solution," Butterworth Sci. Pub. London ('55).
- (4) J. A. Pople, J. Chem. Phys., **29**, 53, 60 ('62).
- (5) A. H. Gawley & B. P. Dootley, J. Chem. Phys., **42**, 2658 ('65).
- (6) A. D. Buckingham, Can. J. Chem., **38**, 300 ('60).
- (7) J. I. Musher, J. Chem. Phys., **29**, 34 ('61).
- (8) L. E. Orgel et al., Trans. Faraday Soc., **47**, 113 ('51).

34 メチルスズ(IV)クロリド, メチルナマリ(IV)クロリドの NMRにおける溶媒効果

(阪大工) ○松林玄悦, 川崎吉包, 田中敏夫, 大河原六郎

はじめに

最近メチルスズ, メチルナマリ化合物のNMRスペクトルが, 強い配位能力を有する溶媒中で測定され, その構造について議論がなされている^{(1)~(4)}。また, メチルスズハライドについては, ベンゼン系溶媒中での溶媒効果も検討されている⁽⁵⁾。我々は有機金属化合物の溶媒との相互作用を更にしらべるため, 比較的その構造がよく研究されているジメチルスズジクロリド, トリメチルスズクロリドおよびトリメチルナマリクロリドを選んだ。そして32種の溶媒中でNMRスペクトルを測定し, メチルプロトンのケミカルシフト(τ値)とメチルプロトンと金属(Sn¹¹⁹とPb²⁰⁷)との結合定数(J値)とを検討した。更に, 二三の溶媒中におけるトリメチルスズクロリドのおよびJ値の濃度, 温度依存性ととともに, IRスペクトルにおけるSn-C伸縮振動の強度から, 溶媒中での構造について考察を行なった。

実験

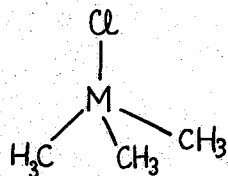
NMRスペクトル測定は, 日本電子-JNM-3H-60型分光器(60Mc/sec)を用い, テトラメチルランを内部基準とした。ベンゼン系溶媒を用いた時, τ値は必ず濃度依存性を示したが, その他の溶媒では, τ値とともに濃度依存性はみられなかった。溶質濃度約3wt%で測定した。

IRスペクトルは, 日立EPI-2G型回折格子赤外分光器により, 0.5mmの固定セルを用いて, 濃度約3wt%で測定した。

実験結果と考察

得られたτ値とJ値を表1に示す。またトリメチルスズクロリドについてτ値とJ値をプロットしたグラフを図1に示す。ジメチルスズジクロリドおよびトリメチルナマリクロリドについても同様の傾向を示すグラフが得られている。これらの結果から, ここで用いられた溶媒は次の4つのグループに分類される。すなわち, (1). 四塩化炭素で代表されるもの。(2). 通常の, 極性があるか金属に対する配位能力を有する溶媒。(3) ヒロジンで代表されるもの。(4). アルキル基あるいはハロゲン置換の芳香族溶媒である。

(1)のグループの溶媒は, 金属に対する配位能力を有しておらず, この溶媒中ではトリメチルスズならびにトリメチルナマリクロリドは, C_{3v}対称の構造(I)をしている⁽⁶⁾。

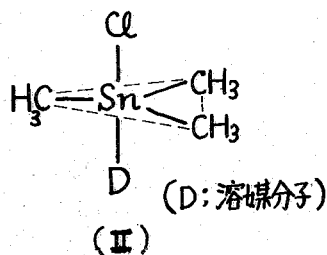


(I)

(M=Sn, Pb)

(2)と(3)のグループの溶媒はともに金属に対する配位能力を有している。ジメチルスルホキシドおよびヒロジン中ではトリメチルスズクロリドのJ値は約70 cpsである。Holmes and Kaeszの関係⁽⁷⁾を適用すると, (I)のグループの溶媒中ではトリメチルスズクロリドのメチル基炭素との結合に使わ

れたスズの軌道は sp^3 混成に近いが、上記二つの溶媒中では sp^2 混成していることになる。またこれらの溶媒中での IR スペクトルで、 $Sn-C$ 対称伸縮振動の強度が逆対称伸縮振動の強度にくらべて著しく弱いことからこれらの溶媒中では、 SnC_3 は平面あるいはそれに近く、五配位三方両錐構造(II)をしているものと思われる。



これはトリメチルスズクロリドのホリジン錯体において、X線解析で得られた結果と一致する⁽⁸⁾。アセトニトリル中ではトリメチルスズクロリドのJ値は 64.7 cpsで、これはジメチルスルホキシド中の値(70.0cps)と四塩化炭素中の値(58.2cps)の中間にある。アセトニトリル中では、トリメチルスズクロリドの濃度を変えても(1~25wt%)、 τ 、J値は変化しなかった。またIR スペクトルにおいて、この溶媒中では $Sn-Cl$ 伸縮振動が 900 cm^{-1} に一本観測されている。⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ 更に、 $Sn-C$ 対称伸縮振動の強度がかなり大きいことから、アセトニトリル中では、トリメチルスズクロリドは、溶媒分子がスズに弱く配位した(I)と(II)との中間構造(III)を有していると考えられる。

表1—メチルプロトンのケミカルシフトとメチルプロトンと金属との結合定数。

解 溶 媒	$(CH_3)_2SnCl_2$		$(CH_3)_3SnCl$		$(CH_3)_3PbCl$	
	τ	$J_{Sn^{119}CH_3}$ (cps)	τ	$J_{Sn^{119}CH_3}$ (cps)	τ	$J_{Pb^{207}CH_3}$ (ppm)
1. Carbon tetrachloride	8.84	68.9	9.34	58.2		
2. Chloroform	8.80	67.7	9.35	57.8		
3. 1,2-Dichloroethane	8.80	70.4	9.38	58.4	8.52	67.8
4. Benzene	9.66	69.3	9.78	58.9		
5. Toluene	9.60	68.9	9.73	58.3		
6. p-Xylene	9.58	68.5	9.73	57.3		
7. Mesitylene	9.55	69.5	9.72	58.3		
8. α -Chloronaphthalene	9.63	66.8	9.77	57.7		
9. Chlorobenzene	9.25	69.0	9.55	58.1		
10. Bromobenzene	9.20	67.8	9.54	58.1		
11. Iodobenzene	9.13	67.2	9.52	57.5		
12. o-Dichlorobenzene	9.03	68.1	9.45	58.1		
13. p-Chlorotoluene	9.20	68.9	9.56	58.2		
14. Thiophene	9.43	68.0	9.67	57.6		
15. Furan	9.22	71.3	9.58	58.9		
16. N,N-Dimethylaniline	9.36	71.7	9.69	58.2		
17. Anisole	9.26	72.4	9.59	58.0		
18. Aniline			9.52	64.5		
19. Nitrobenzene	8.55	75.6	9.21	60.5	8.30	70.5
20. Benzotrile	8.54	79.1	9.21	63.3	8.39	73.8
21. α -Picoline	8.47	93.9	9.21	64.6	8.39	76.6
22. γ -Picoline			9.16	67.4		
23. Pyridine			9.06	68.0	8.35	81.4
24. Dioxane			9.41	61.6	8.57	73.6
25. Acetonitrile	8.81	81.6	9.40	64.7	8.58	77.8
26. Tetrahydrofuran	8.87	85.4	9.41	65.8	8.60	78.9
27. Acetone	8.78	86.5	9.36	66.2	8.58	80.0
28. Methanol	8.83	93.7	9.39	67.0	8.56	78.6
29. N,N-Dimethylacetamide	8.84	102.6	9.42	69.5		
30. N,N-Dimethylformamide	8.81	106.1	9.37	69.6	8.55	81.8
31. Water		110.2		69.3		76.6
32. Dimethylsulfoxide	8.91	117.1	9.46	70.0	8.60	81.8

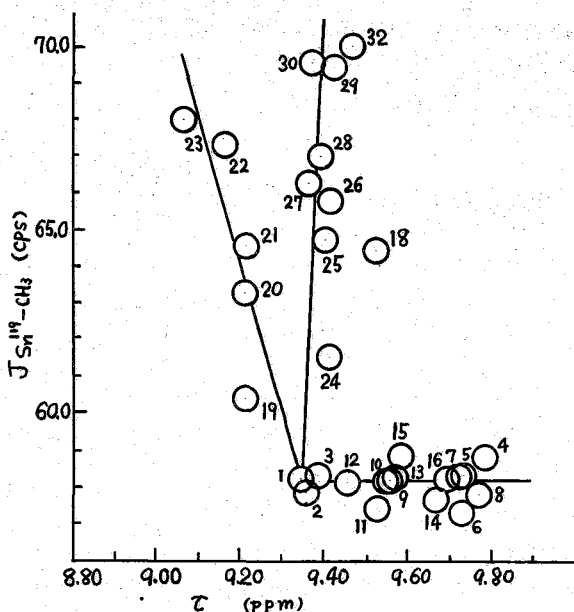
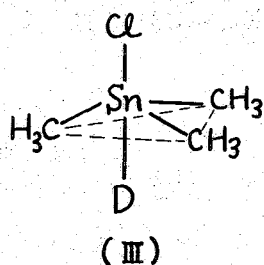


図1—各種溶媒中におけるトリメチルスズクロリドの τ 値と J 値との関係



(2)と(3)のグループの溶媒の大きな相違は τ 値にあらわれている。前者の場合、溶媒分子の金属への配位が強くなるほど(J 値が大きくなるほど)金属上の電子密度を増し、そのためメチルプロトンのシフトが増大する。しかし図1からわかるように、この効果は極めて小さい。後者では、溶媒分子が強く配位するほど τ 値は減少する。これは溶媒のベンゼン環またはヘリジン環の環電流による常磁性効果が上述の配位による反磁性効果よりかなり

大きくきいてくるためである。

(4)のグループの溶媒中では、 J 値はほぼ一定であるが、 τ 値は大きくかわる。しかも τ 値は他のどの溶媒中よりも高磁場にあらわれている。ベンゼン中で一番高磁場に観測された。溶媒がベンゼン、トルエン、*p*-キシレン、メジチレン、クロルベンゼン、フロムベンゼン、ヨードベンゼン、*o*-ジクロルベンゼンとなるにつれて τ 値は減少してゆく。この順序はアセトニトリルのメチルプロトンの τ 値で報告されているもの⁽¹¹⁾⁽¹²⁾と同じ順序を与えている。

トルエン、ベンゼン中におけるトリメチルスズクロリドの J 値は濃度依存性がないが τ 値は濃度が小さくなるほどわずかながら高磁場へシフトする。またトルエン中での温度依存性は、図2に示すように、温度を下げるほど τ 値は高磁場へ移動する。この場合も J 値の温度依存性はない。以上から、トリメチルスズクロリドとベンゼン系分子とは弱いながらも相互作用を有することかわかる。

文献

- (1) E.V. van der Berghe and G.P. van der Kelen, Ber. Bunsen Gesellsch. Phys. Chem., **68**, 652 (1964)
- (2) N.A. Matwyoff and Drago, Inorg. Chem., **3**, 337 (1964)
- (3) M.M. McGrady and R.S. Tobias, Inorg. Chem., **3**, 1157 (1964)
- (4) H.P. Fritz and K.E. Schwarzhan, J. Organometal. Chem., **1**, 297 (1964)
- (5) T.L. Brown and K. Stark, J. Phys. Chem., **69**, 2679 (1965)
- (6) L.E. Sutton, "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", Special publication of the Chemical Society, No 11 (1958)
- (7) J.R. Holmes and H.D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3903 (1961)
- (8) R. Hulme, J. Chem. Soc., 1524 (1963)
- (9) P. Taimsalu and J.L. Wood, Spectrochim. Acta, **20**, 1357 (1964)
- (10) I.R. Beattie, G.P. McQuillan and R. Hulme, Chem. Ind., 1429 (1962)
- (11) A.D. Buckingham, T.S. Schaefer and W.G. Schneider, J. Chem. Phys., **32**, 1227 (1960)
- (12) T. Ledaal, Tetrahedron Letters, 1653 (1966)

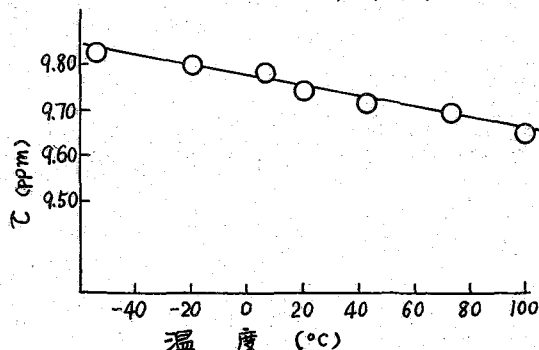


図2—トルエン中におけるトリメチルスズクロリドのメチルプロトンケミカルシフトの温度依存性

阪大工. 〇川崎吉包, 田中敏夫, 大河原六郎

1. 目的.

ビスアセチルアセトナトスズダイクロライド($\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$)およびその関連化合物の NMR スペクトルについては, 昨年の NMR 国際学会, その溶媒効果については, 今年春の日本化学会で発表して来た。このビスアセチルアセトナトスズダイクロライドの NMR スペクトルの特徴はアセチルアセトンのメチル基によるシグナルは等価な二本に分裂するが, γ 位のプロトンは分裂しない。一応良く似ていると思われるダイアルキルビスアセチルアセトナトスズでは両方のプロトンとも分裂を示さない。更に前掲の化合物ではベンゼン等芳香族炭化水素溶媒中ではプロトンシグナルはかなり高磁場へシフトするが後者ではその様な事はあまり顕著ではない。

この研究では特にビスアセチルアセトナトスズダイクロライドの NMR スペクトルの温度依存性を調べることにより, この化合物の構造推定を行う事を目的とする。

2. 実験.

化合物の合成。

四塩化スズの水溶液にアセチルアセトンを攪拌しながら徐々に加え, 出来て来た白色沈澱を沈別し, 風乾後クロロホルム-エタノールから再結晶して得る。

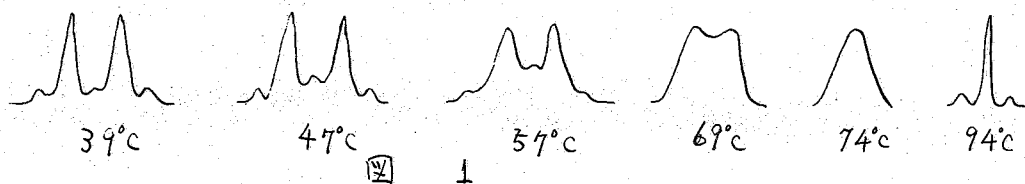
溶媒の精製。

ブロモホルムは常法に従い酸, アルカリ, 水洗をし塩化カルシウムで乾火暴した後窒素気流中減圧で蒸留した。その他の溶媒についても常法により精製した。

NMR スペクトルの測定

NMR スペクトルは日本電子製の JNM-3H-60 スペクトロメーターを使い, TMS を内部基準として用いた。試料の濃度は約 5% で 3~5 回の測定値の平均を取った。温度は同スペクトロメーター附属の銅-コンスタタタンを使った精度は $\pm 1^\circ\text{C}$ であった。

3. 結果と考察



ビスアセチルアセトナトスズダイクロライドのクロロホルム中でのメチルシグナルの

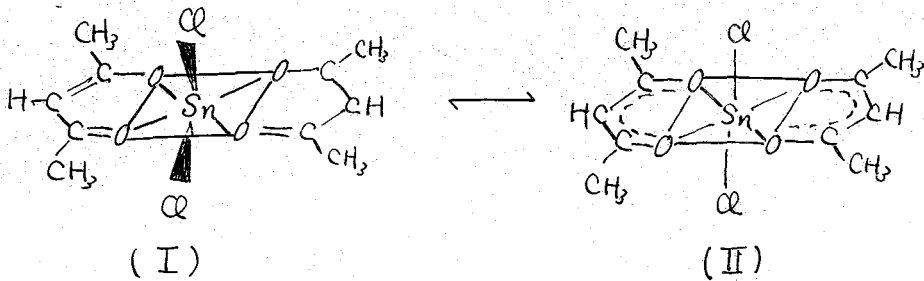
温度変化による変化の概略図を図1に示す。Long-Range スピーン・スピーン結合は途中にシグナルがプロトとなる為一時良くわかるが、シグナルがマープトになるが、再び明確に観測される。表 I にはこの化合物 ($\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$) の種々の溶媒中の Coalescence Temperature を示す。この表で特徴のあることは、クロロベンゼンの T_c がとくに低いことである。 T_c と溶媒の Polarity との向には直接関係は

なさそうである。今の所何に由来しているかはよくわからない。唯春の日本化学会で発表したごとくニトロベンゼン、シアノベンゼンではトルエンとベンゼンとは異り常温で低磁場にあるもののシグナルに附随した Long-Range スピーン・スピーン結合は高磁場側にあるもののシグナルも小さい、これは二つのメチルシグナルが入れかわっている事を示しており二つの溶媒の中間の Polarity を示すクロロベンゼンではまたまた二つのプロトのシグナルの入れかえがおこる状態にあった事を示しているのではないかと考えら

表 I.

$\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$ の Coalescence Temperature	
Solvent	T_c (°C)
CHBr_3	75
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	67
C_6H_6	65
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	55
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	36
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	21

れる。いずれにしてもビスアセチルアセトナトスズダイクロライドのメチルシグナルはある温度範囲で二本に分裂し温度が高くなるると一本になる事かわかった。この事はこの化合物は低温では二つのメチルグループは等価ではなく高温になると等価になる事を示している。この非等価なメチルグループを示す構造は色々考えられるが、NMR スペクトルの溶媒効果、温度依存性等を考慮あわせると、歪んだトランス構造(II)が最も適当な様に見える。そしてこの化合物はトランス型(II)と歪んだトランス型の間の平衡にあ



ると考えられる。この様な歪んだトランス型構造は他のスズ化合物(例へば「メチルアセチルアセトナト」)に於ても見出されておりスズ化合物の一つの特徴ではないかと思われる。この様な平衡のポテンシャル障壁は何であるかわからないがビスアセチルアセトナトスズダイクロライドのメチルシグナルの温度変化より、ポテンシャル障壁の値は $\Delta H = 5.4 \text{ kcal/mol}$ 、Frequency factor $\log A = 7.0$ と求められた(表 II)。アウロースペクトルは図2に示す。

次にこの化合物のNMR スペクトルの温度変化からわかることは、トルエン、ベンゼン中ではアセチルアセトンのプロトのケミカルシフトがかなり変化する事である。図3に

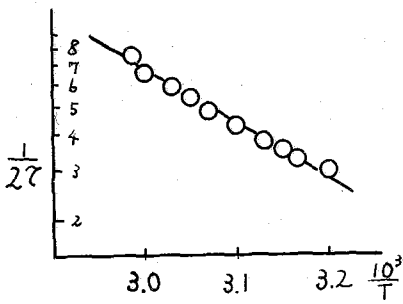


図 2 アウレニウスプロット
($\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$ in CHBr_3)

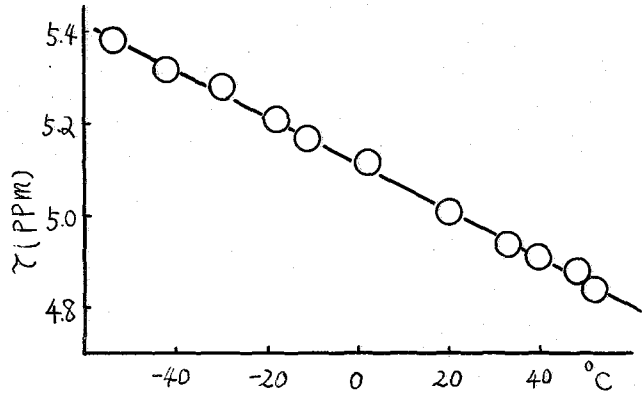


図 3 $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$ の γ プロットのトルエン
中でのケミカルシフトの温度変化

トルエン中での $\text{SnCl}_2(\text{acac})_2$ の γ プロットのケミカルシフトの温度変化を示す。この様な実験事実¹⁾はアセチルアセトンのプロットとヤンゼン又はトルエンとの相互作用によるもの²⁾、 $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$ のクロールとベンゼンとの相互作用によるもの³⁾、1)と2)との両者が共に関与しているのいずれかによると思われる。目下の所では前者か後者かは確かではないが始めにも述べた様に $\text{R}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$ ではベンゼン中でもクロロホルム中とそれ程ケミカルシフトには変化はない事、 $\text{I}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$ ならびに $\text{I}_2\text{Sn}(\text{acac})_2 \cdot \frac{1}{2}(\text{solvent})$ (solvent とはベンゼン、トルエン、キシレン等) が単離されている事よりリではないうように思われる。

この化合物の NMR スペクトルの温度変化のもう一つの特徴は、シアノベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン中ではかなりメチルシグナルの分裂の中が温度により変化することである。プロモホルム、ベンゼン等ではこの様な事は起こらない。この事はニトロベンゼン等では (I) \leftrightarrow (II) の構造向の平衡が温度によりずれる事だけでなく、温度が変化することにより、この様な polar な芳香族化合物と $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$ との相互作用の大きさも変化している事を示している。この事は図 3 の結果並に次の様な事実からもわかる。即ちトルエン溶液中では温度が上るとメチルシグナルは一本になるか、低温になると又一本になる。メチルシグナルが二本に分裂しているのはそれ故中向の温度だけである。

表 II
 $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$ の CHBr_3 中でのメチルシグナルの温度変化

t_c	$10^3/T$	ν	$1/2\tau$
40	3.20	10.00	3.01
43	3.17	8.34	3.30
45	3.15	7.26	3.58
47	3.13	6.31	3.81
50	3.10	5.05	4.30
53	3.07	3.83	4.87
55	3.05	3.25	5.37
57	3.03	2.83	5.88
60	3.00	2.30	6.62
63	2.98	2.02	7.57