

第7回NMR討論会

講演要旨集

1968年11月15日(金)~17日(日)

名城大学薬学部講堂

共 催

日本化学会・日本分析化学会

日本薬学会・日本農芸化学会

第7回 NMR討論会プログラム

共催 日本化学会・日本分析化学会・日本薬学会・日本農芸化学会
会場 名城大学薬学部6号館講堂(名古屋市昭和区天白町八事)
会期 11月15日(金)~17日(日)
(講演発表13分、討論5分)

第1日 11月15日(金)

午前の部(9:10~12:00)

座長 雑賀 亜 幌

- 1 Co-59の化学シフトと核磁気回転比の絶対値
(東大理) ○矢島 文和 山崎 昶 藤原 鎮男
- 2 ^{27}Al -NMR (■) アルミニウム錯体の配位状態
(東大理) ○原口 紘系 藤原 鎮男
- 3 トリフルオル酢酸を配位子とする遷移金属錯体の研究
(東大理) ○坂口 潮 荒田 洋治 藤原 鎮男
- 4 NMRによるChelation-Induced Proton Exchangeの研究
(和歌山大教育) ○米田 速水
(藤沢薬品中研) 森本 行洋

休憩(10:30~10:40)

座長 米田 速水

- 5 常磁性溶液のNMR、 σ 系におけるプロトン常磁性シフト
(京大工) 大森 洋 ○森島 績 米沢貞次郎
- 6 常磁性溶液のNMR、イソニトリル類におけるプロトン常磁性シフト
(京大工) ○福田 和彦 森島 績 中辻 博 加藤 博史 米沢貞次郎
- 7 生体活性物質の分子間相互作用(第1報)カテコールアミン誘導体とATPの
ternary metal complexesについて
(京大工) ○室 郁子 森島 績 米沢貞次郎
- 8 N,N-ジメチルアミドのNMRとメタルクロリドとの相互作用
(阪大工) ○松林 玄悦 西井 昇 田中 敏夫

昼休み(12:00~13:00)

午後の部(13:00~17:00)

座長 米沢 貞次郎

- 9 ^{13}C のシフトに有効な環電流効果の見積り(その3)
(東北大非水研) 羽里源二郎
- 10 C-13NMR スペクトルⅣ 臭素置換エタンおよびエチレン類のスペクトル
(日立那珂) 宮島 剛
(名工大) ○高橋 憲助

11 中止

- 12 ^{13}C NMR測定における Proton Noise Decoupling の応用
(Varian Assoc.) LeRoy F. Johnson
(Stanford Univ.) ○西田 利昭
座長・羽里 源二郎
- 13 高分解能NMRにおけるパルス二重共鳴
(電気試験所) 亀井 裕孟
- 14 異種核間デカップリング
(日本電子) ○後藤 興日 今 成司 竹内 誠
- 15 多重共鳴によるピロールおよびその置換体のスピン解析
(北大工) ○福井 洋之 下川 繁三 相馬 純吉
休憩(15:20~15:40)
座長 中川 直哉
- 16 2, 7, 8-Trioxa-1-phosphabicyclo[3, 2, 1]-octane (I) の
NMRスペクトルと立体構造
(味の素中研) ○甲斐荘正恒 羽室 淳爾 中村 朝郎
- 17 2-メチルノルトリシクレン誘導体およびその関連化合物のNMRスペクトル
(東北大非水研、日本電子) 今 成司 ○加藤 紀元 小杉 紘史 大木 巽
吉越 昭
- 18 エチレンエピスルホキシドのPMRスペクトル
(相模中研) 福山 勝 根岸 章
(塩野義研) ○植山(大鶴)真佐子
- 19 Indirect I-I Coupling に対する一考察
(金沢大理) 青野 茂行
(懇親会17:30~19:00)

第2日 11月16日(土)

午前の部(9:10~12:00)

座長 米本 理

- 20 ベンゼン側鎖上の p. m. r. 化学シフトにおける置換基効果
(阪大産研) 都野 雄甫 湯川 泰秀
(神戸大理) ○山田 博昭 衣笠 俊夫
- 21 置換基効果と溶媒シフト とくに置換基の立体障害が溶媒シフトにおよぼす影響
(東大教養) 野村祐次郎 ○竹内 敬人
- 22 含窒素複素環の ^1H 化学シフト
(阪大薬) ○佐々木喜男 鈴木美代子
- 23 ジシクロペンタジエンおよびその誘導体のNMRスペクトル
(日立化成・山崎工場) ○後藤 吉之 津国 肇 藤木 焱
休憩(10:30~10:40)

座長 荒田 洋治

- 24 スルホキシド類のNMR: 溶媒効果を用いた鎖状メチレンの絶対帰属と環状スルホキシドの立体配座解析

- (明治製菓中研) 西尾 元宏
- 25 β -フェニルエチルアルコールのNMRスペクトル
(日本電子) ○林 昭一 鈴木 昭夫 三友 紀子
- 26 NMRによる1,2-ジフルオロ、1,2-ジクロロ、1-ブromエタンの回転異性体の平衡の研究
(国際キリスト教大理) ○秋山 弘道 大内 謙一
- 27 チオール型チアミン誘導体のNMR ピリミジン- α -メチレンプロトンの非等価性に関する考察
(大日本製菓中研) ○荒河 敏 橋本 昌久 中野 純次 西村 温樹
昼休み(12:00~13:00)
(各社機器説明会13:00~14:00)
午後の部(14:00~18:00)
座長 清水 博
- 28 Relaxation Studies in High Resolution NMR
(Varian Assoc) ○Ray Freeman・Stefan Wittekoek
- 29 ヨウ化テトラメチルアンモニウムにおける核磁気緩和
(広大理) 下村 健次 ○児玉 皓雄 彌宜田久男
- 30 分子量の異なる直鎖炭化水素のスピン格子緩和
(昭電工中研) 小坂 研一 ○田中 信義
- 31 核磁気緩和とオーバーハウザー効果の化学への応用 IV
(東大理) ○福見 俊夫 荒田 洋治 藤原 鎮男
休憩(15:20~15:40)
座長 藤原 鎮男
- 32 ^{13}C - ^1H 二重共鳴と緩和
(電気試験所) 米本 理
- 33 非平衡系における動的過程の研究IV 強い相互作用によるスピン緩和
(九大薬) 清水 博
- 34 非平衡系における動的過程の研究V 強い相互作用のあるときの2スピン系のスペクトル
(九大薬) ○金沢 洋子 清水 博
- 35 非平衡系における動的過程の研究VI クロロアクリロニトルのNMR
(九大薬) ○宮崎 忠昭 金沢 洋子 清水 博
座長 通 和 夫
- 36 α -置換オキシムのNMRスペクトル
(東レ基礎研) ○額田 健吉 齊藤 肇 寺沢 功 大野 雅二
- 37 シスピクロ〔3, 3, 0〕オクタン誘導体の立体化学と化学シフト
(京大工) 田伏 岩夫 ○藤田佳平衛 小田 良平
- 38 オレフィンオキシ水銀化反応の立体化学
(東大工) ○齊藤 泰和 松尾 仁
(インホームルミーティング18:30~21:00)

第 3 日 11月17日(日)

午前の部(9:10~12:00)

座長 山本 修

39 NMRによるヒドロキシプテリジン類の水和の研究

(名大教養) 松浦 貞郎

(名城大薬) ○桜井 寛 立松 晃

(名大農) 後藤 俊夫

40 NMRによるTTAのケト-エノール互変異性体の分析と溶媒効果

(名大工) 武内 次夫 ○山崎 満

41 NMRによる磁化率の測定法

(日本電子) ○林 昭一 外山 紘

42 自動構造解析におけるNMRの利用

(日本電子) ○落合 周吉 大木 巽 坂本 正義 入江田紀夫

(宮城教育大) 佐々木慎一

休憩(10:30~10:40)

座長 額田 健吉

43 Further observations of NOE's and their applications in the determination of organic structures and conformations

(東北大理) ○M. C. Woods I. Miura

44 A/B bridged steroid (光転位生成物)で観測されるNOEについて

(東北大理) ○中平 靖弘 M. C. Woods 古館 信生 三浦 徹

中西 香爾

45 ナルコチン誘導体のNMRスペクトルの線形におよぼす気体酸素の影響

(京大薬) 新宮 徹朗

(塩野義研) ○佐藤 至朗

(大阪薬大) 山口 秀夫 沼田 敦

46 液晶溶液のNMR(第1報)

(東工試) 山本 修 ○早水紀久子 渡辺 正利 柳沢 勝

昼休み(12:00~13:00)

特別講演(13:00~14:00)

有機化学におけるORD, CDの役割と二、三の問題点

(塩野義研) 栗山 馨

インホームルミーティング

主 題 NMR研究の現状と将来の展望

期 日 11月16日(土) 18:30~21:00

座長 清水 博 中西 香爾

話題提供者 荒田洋治(東大理) 服部秀三(名大工) 亀井裕孟(電気試験所)

森島 績(京大工) 中川直哉(電通大) 通 和夫(塩野義研)

(ABC順)

東大・理化

矢島文和 ○山崎 祖 藤原鎮男

これまで我々は反磁性コバルト(Ⅲ)錯体約200種を合成し、Co-59のNMRにおける化学シフトが、配位原子の電気陰性度の平均値と直線関係を示すこと、およびスペクトルの線中が、錯体の対称性と密接に関連をもち、それが莫電荷モデルによる電場勾配でほぼ説明されることを明らかにした。我々は、前者についてさらに考察をすすめ、化学シフトを定法にしたがって解析した結果をのべたい。すなわち今回は、対称度の高い錯体をとくに対象とし、化学シフトを分子軌道法に基づいて取扱う。錯体の配位結合性につき、知見を進めることが出来た。さらにまた、化学シフトに関しては、その絶対値の決定、および核磁気回転比の絶対値(遮蔽効果を除去した核磁気回転比の値を絶対値と呼びこことにする)の算出を試みたので、あわせて報告したい。

結果と考察

反磁性コバルト(Ⅲ)錯体の温度非依存性常磁性項の計算に関連し、Griffith, Orgel は、Ramseyの化学シフトの一般式における二次の常磁性項の計算を、強結晶場近似のもとに行った。その結果はProctor, Yuにより報告されていた実験値とかなり良い一致を示した。Freeman, Murray, Richards は、Griffith, Orgelの考えを十数種の錯体に適用し、いくつかの知見を得たが、特に顕著な関係として、各錯体の共鳴周波数は、その錯体の吸収スペクトルにおけるπ-吸収帯(基底状態 $^1A_{1g}$ から励起状態 $^1T_{1g}$ への遷移に対応する)の波長と直線関係にあるべきことを指摘し実験的にも、この関係が成立する事を示した。

しかし、これまで我々がデータを得た数十種の錯体につき、この関係の存非を吟味してみると、特定の条件を満たす錯体を除いては、一般的には必ずしも成立しえない関係である事が判明した。とりわけ、5配位錯体 $Co(Et_2NCS_2)_3$, $Co(EtOCS_2)_3$ 等においては、この直線から著しくはずれる結果となった。この事実は、Freemanらの仮定、錯体中での電子軌道は本質的に配位子の性質に依存せずとする扱い、すなわち、 $\langle 1/r^3 \rangle_{3d}$ を不変と見なす考えは、少なくとも5配位錯体のように共有結合性の強いと考えられる錯体については適当でないことを示唆するのである。

我々は、上記の事実に鑑み、電子軌道の変化をも考慮した上での議論の必要性を感じ、結晶場近似を一步進め、分子軌道法に基づく化学シフトの扱いを行った。Ok対称下でのコバルト(Ⅲ)錯体の常磁性化学シフト σ_p は(1)式により示される。

$$\sigma_p = -4 \frac{A_B^2}{r^3} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_c \frac{(k')^2}{\Delta E('A_{1g} \rightarrow 'T_{1g})} \quad (1)$$

これは, Kamimura により常磁性 Co_3O_4 の化学シフト計算の際, 導かれた結果と一致する。

(1)式において, $\Delta E('A_{1g} \rightarrow 'T_{1g})$ は基底状態 $'A_{1g}$ から σ_p に影響を及ぼしうる唯一の励起状態 $'T_{1g}$ への励起エネルギーを示す。 k' は, 所謂軌道縮小因子で,

$\langle t_{2g} | \mathcal{H} | \tilde{e}_g \rangle = k' \langle t_{2g} | \mathcal{H} | e_g \rangle$ により定義される。この因子により, 錯体中での軌道, t_{2g} , \tilde{e}_g が, 自由イオン状態での軌道 t_{2g} , e_g と異なることが考慮される。従って, 純粋な d 軌道の場合は, $k'=1$ であり錯体中では, 一般に $k' < 1$ となる。また, $\langle 1/r^3 \rangle_c$ は錯体中における価電子についての $1/r^3$ の平均を示す。以上のごとく, (1)式においては, k' , $\langle 1/r^3 \rangle_c$ の因子を通して, 錯体中における軌道が自由イオン状態とは異なること, すなわち, 配位子の効果が考慮されている。

(1)式に基づき, 化学シフトのデータを解析し, 得られた結果を表-1にまとめて記した。表-1, 最後の欄に示した値, $\langle 1/r^3 \rangle_c (k')^2 / \langle 1/r^3 \rangle_F$ は, 自由イオンの場合のコバルト $3d$ 電子についての $\langle 1/r^3 \rangle$ の計算値, $\langle 1/r^3 \rangle_F = 6.7 \text{ a.u.}$ を用い全体を規格化した値である。

以上の結果から次の事実が明らかとなった。

- i) $\langle 1/r^3 \rangle_c (k')^2 / \langle 1/r^3 \rangle_F$ はいずれも 1 よりかなり小さい値を示し, かつ, その値は錯体の種類に応じて変化する。この事実より, 錯体中における軌道は, 配位子の性質に依存しないとする Freeman の仮定は適当でなく, むしろ, コバルト(II)錯体においては, 相当程度共有結合性を考慮したモデルを考える方が妥当であることがわかる。
- ii) $\langle 1/r^3 \rangle_c (k')^2 / \langle 1/r^3 \rangle_F$ が小さいほどコバルトの e_g 軌道は配位子側へ広がっており, 一般的には共有結合性が増していきと考えられる。従って, 定性的にはこの考えに基づき, 共有結合性を評価しうるわけで, コバルト(II)錯体の場合には, 上記の結果より, CoS_6 型が最も共有結合性は強く, CoC_6 型はそれに次ぎ, CoN_6 , CoO_6 型は最も弱いと結論される。

つぎに, 冒頭撮要に掲げたもう一つの問題につき考察する。

(1)式から $\langle 1/r^3 \rangle_c (k')^2$ を算出するに当たっては常磁性化学シフトの絶対値(シフトの原質からの値) σ_p が必要である。ところが, 通常 NMR の測定から得られる化学シフト δ は, $\delta = (H_R - H_S) / H_R$ (H_R , H_S はそれぞれ基準物質, サンプルの共鳴磁場) で与えられる通り, 特定の基準(コバルト錯体の場合には, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ / モル水溶液)からの相対値である。 δ と σ_p が一般に一致せぬことは明白であり, また, 実測値 δ から一意的に σ_p を算出することはできない。

Complex	σ %	ΔE KK	$\langle \frac{1}{r^3} \rangle_c (k)^2$ a.u.	$\langle \frac{1}{r^3} \rangle_c (k)^2 / \langle \frac{1}{r^3} \rangle_F$
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	1.10	32.4	3.84	0.57
$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_3$	1.74	16.2	3.03	0.45
$\text{Co}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSS})_3$	1.75	15.4	2.90	0.44
$\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6^{3+}$	1.76	22.8	4.32	0.64
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	1.85	21.4	4.26	0.64
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	1.92	21.0	4.34	0.65
$\text{Co}(\text{acac})_3$	2.38	17.0	4.36	0.65
$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	2.43	16.5	4.32	0.64
$\text{Co}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	2.52	15.7	4.26	0.64

表 - 1

δ と σ との対応関係は次式で与えられる。

$$\sigma_R - \sigma_S = \frac{H_0}{H_S} \cdot \delta \quad \text{--- (2)}$$

但し、 H_0 は $\sigma = 0$ に於ける共鳴磁場を表わす。 H のごとく、化学シフトの小さい核を扱う場合には、 $\sigma_R - \sigma_S \approx \delta$ と近似できる。しかし、 ^{59}Co のように、

%オーダーの化学シフトを有する核については、このような近似は許されず、何らかの手段により、 $\sigma = 0$ での共鳴磁場 H_0 を求める必要がある。我々は、つぎの方法により、 H_0 を求めることができた。

Freeman 流の直線関係が成立する、すなわち、 $\langle \frac{1}{r^3} \rangle_c (k)^2$ がほぼ一定と見なされる錯体数種につき、共鳴磁場の逆数 $1/H$ を $1/\Delta E$ に対しプロットする。

(2) 式より予測される通り、両者の間には、直線関係がえられる (図 - 1)。

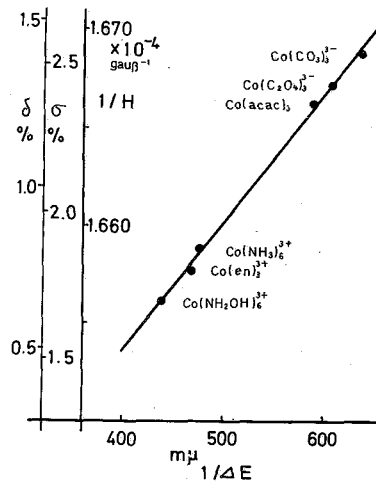


図 - 1

$$\frac{1}{H} = \frac{\gamma_0}{\omega} (1 - \sigma_\alpha - \sigma_p) = \frac{\gamma_0}{\omega} \left(1 - \sigma_\alpha - \frac{C}{\Delta E}\right) \quad \text{--- (3)}$$

Cは比例定数。ここで、 $1/\Delta E$ を0に外挿すれば、 $\sigma_p = 0$ における共鳴磁場 H_0 が求まる。この H_0 値および σ_α として Dickinson による計算値 0.00214 を用いよう。

$$\sigma_p = (1 - \sigma_\alpha) \left(\frac{H_s - H_0}{H_s} \right) \quad \text{--- (4)}$$

与る関係から各錯体につき σ_p を容易に求めることができる。表-1 の2欄に示した σ_p の値は、上述の方法に従い計算したものである。

さらに、(2)式の関係から $\sigma = 0$ における核磁気回転比 γ_0 を求めた。

$$\gamma_0 = (6.2928 \pm 0.0010) \times 10^3 \text{ sec}^{-1} \text{ oersted}^{-1}$$

この方法は、外挿法を用いており、この高精度的には若干の問題があるが、通常NMRの測定から得られる値とは異なり、遮蔽効果を除去した値である。

比較の為、Varianのテーブルから計算した γ 値を下記に示す。この値は、 $K_3[Co(CN)_6]$ 水溶液におけるNMRの測定より求められた値である。

$$\gamma = 6.3479 \times 10^3 \text{ sec}^{-1} \text{ oersted}^{-1}$$

参考文献

W. G. Proctor and F. C. Yu, *Phys. Rev.*, **21**, 20 (1951)

J. S. Griffith and L. E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.*,
53, 601 (1957)

R. Freeman, G. R. Murray and R. E. Richards
Proc. Roy. Soc., **A242**, 455 (1957)

W. C. Dickinson, *Phys. Rev.*, **20**, 563 (1950)

H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 484 (1966)

A. Yamaaki, F. Yajima and S. Fujimara,
Inorg. Chim. Acta, **2**, 39 (1968)

^{27}Al -NMR (第3報): アルミニウム錯体の配位状態

(東大理) ○原口 敏彦, 藤原 鏡男

序論

溶液中のアルミニウム錯体について、 $\text{Al-}^{27}\text{NMR}$ による研究を行った。その結果、アルミニウム錯体の $\text{Al-}^{27}\text{NMR}$ の線幅は核四極子相互作用によつて決定され、それは配位構造の対称性について知見を与える。また、化学シフトの値は四配位構造と六配位構造の間に顕著な差が認められることが明らかになった。以下、溶液中のアルミニウム錯体についての線幅および化学シフトの測定結果をまとめ、それより錯体の配位状態について考察する。

実験

装置: $\text{Al-}^{27}\text{NMR}$ スペクトルの測定は、6.1403 MHz および 13.557 MHz グリッチ方式 NMR 分光計を用いて、35 Hz の磁場変調を行ないシグナルの微分曲線を記録した。磁場強度は、試料 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の場合、6.1403 MHz で 5532.56 Gauss である。掃引磁場の校正は、500 Hz および 1 kHz の変調周波数を用いて、サイドバンド法によつた。掃引磁場校正の二次標準として、 AlCl_3 の CH_3CN 溶液 (※この溶液中には Al_2Cl_6 と $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{3+}$ が共存し、それらの間の化学シフトの差は 180 ppm である。(1)) を用いた。

測定: 線幅 δ は奥刻値から磁場の不均一幅 40 Hz を差し引いた値を用いた。化学シフトは、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の共鳴磁場 H_r を基準に、測定される錯体の共鳴磁場 H_c を用いて、(1)式で定義された値である。

$$\delta = [(H_c - H_r) / H_r] \times 10^6 \quad (\text{ppm}) \quad (1)$$

試料: $\text{Al}(\text{acac})_3$, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ は市販に従つて合成し、他は市販の試薬を、各種溶媒に溶解させて得た。

結果 および 考察

種々のアルミニウム錯体について、今回は測定できたものの $\text{Al-}^{27}\text{NMR}$ 化学シフトおよび線幅の測定結果を [表 I] に挙げる。

(A) 線幅:

先に報告したように、(1),(2) アルミニウム錯体の線幅は LiAlH_4 の場合 (プロトンへのスピン結合による幅を持つ) を除き、核四極子緩和で決まる。したがって、線幅は (2)式で表わされる。

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\gamma^2}{3}\right) \left(\frac{e^2 Q q}{h}\right)^2 \tau_c \quad (2)$$

相関時間 τ_c は、定性的には錯体の大きさによつて決められると考えよう。二二

[表 I] Al-27 NMR 測定結果

錯体 (溶媒)	対称性, 化学シフト, (ppm)	線幅, (Hz)	$\left(\frac{e^2Qq}{2\pi h}\right)$ (MHz)
<u>(1) AlO₆-</u>			
Al(H ₂ O) ₆ ³⁺ (acidic H ₂ O)	O _h 0(ref.)	48	1.0
Al(C ₂ H ₅ OH) ₆ ³⁺ (ethanol)	O _h ~0	71	1.2
Al(C ₃ H ₇ OH) ₆ ³⁺ (n-propanol)	O _h ~0	71	1.2
Al(acac) ₃ (benzene)	O _h * ~0	93	1.4
Al(C ₂ O ₄) ₃ ³⁺ (water)	O _h * ~0	126	1.7
{Al(iso-PrO) ₃ } ₄ (n-hexane)	O _h * ~0	93	1.4
<u>(2) AlN₆-</u>			
Al(CH ₃ CN) ₆ ³⁺ (acetonitrile)	O _h +36	71	1.2
Al(CH ₂ =CHCN) ₆ ³⁺ (acrylonitrile)	O _h +36	71	1.2
Al(C ₆ H ₅ CN) ₆ ³⁺ (benzonitrile)	O _h +36	71	1.2
<u>(3) AlO₄-</u>			
Al(OH) ₄ ⁻ (conc. alkali soln.)	T _d -117	93~242	1.4~2.3
<u>(4) AlH₄-</u>			
LiAlH ₄ (ethyl ether)	T _d -140	350
<u>(5) AlX₄ (X=Cl and Br)</u>			
Al ₂ Cl ₆ (ethyl ether, tetrahydrofuran, ethyl thiocyanate, acetonitrile, acrylonitrile, benzonitrile)	T _d * -144	71	1.2
Al ₂ Br ₆ (ethyl ether, acetonitrile etc.)	T _d * -135	126	1.7
C ₆ H ₅ CO...AlCl ₄ (benzoyl chloride)	T _d *~-144	1567	5.8
CH ₃ CO...AlCl ₄ (acetyl chloride)	T _d *~-144	340	2.5
SOCl...AlCl ₄ (thionyl chloride)	T _d *~-144	1332	5.3
<u>(6) AlC₄-</u>			
Al ₂ (C ₂ H ₅) ₆ (n-heptane)	T _d *~-150	2750	7.6

この調べる錯体の大きさはほぼ同じであるから、 τ_c と12同じ値を仮定すれば、線幅の比はほぼ錯体の対称性の違いを反映するのであろう。こゝでは、すべ2の錯体について共通な τ_c と12、 5×10^{-11} secをとって、核四極子結合定数 ($e^2Qq/2\pi h$) (MHz) を(2)式より算出したものを[表I]に示す。(※ $\tau_c = 5 \times 10^{-11}$ secは溶液中で球形モデル $\tau_c = 4\pi\gamma a^3/3kT$ が成立するとすれば、錯体の半径 $a = 3.5 \sim 4 \text{ \AA}$ に相当する。)

① Al(C₂H₅O)₆³⁺, Al(C₂H₅OH)₆³⁺, Al(C₃H₇OH)₆³⁺, Al(CH₃CN)₆³⁺, Al(CH₂=CHCN)₆³⁺, Al(C₆H₅CN)₆³⁺ :

これらは、 $(e^2Qq/2\pi h) = 1.0 \sim 1.2 \text{ MHz}$ の小さい値を示す。X線解析によると、一般に六配位のアルミニウム錯体は正八面体型配位構造をとる。

Pound は、 AlO_6 の単位をもつ $\alpha-Al_2O_3$ について、2.393 MHz, $\eta=0$ の値を報告している。⁽³⁾ 固体では、格子欠陥、不純物の存在、結晶の歪み等に依る電場歪配の影響が距離まで及ぶ。このことを考えると、溶液中で上記錯体は正八面体型の対称性 (O_h) にあると考えられる。故に、上記錯体について溶液中で得られた値、1.0 ~ 1.2 MHz は、孤立した AlO_6 , AlN_6 構造の四極子結合定数と考えるのは妥当であろう。尚、上記錯体は溶液中で配位子交換反応をしているが、その線幅への影響は非常に小さい。

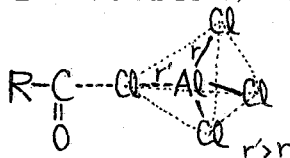
② $Al(acac)_3$, $Al(C_2O_4)_3^{3-}$:

これは、それぞれ6員環および5員環キレート配位子とする錯体である。四極子結合定数が、1.4 MHz, 1.7 MHz と①の錯体の値より大きいのは、キレート環の歪みに依るものであろう。後者が大きいのは、5員環が歪みが大きいためである。

③ $[Al(iso-PrO)_3]_4$, Al_2Cl_6 , Al_2Br_6 , $Al_2(C_2H_5)_6$:

極性の弱い溶媒中では、 $[Al(iso-PrO)_3]_4$ は4量体、 Al_2Cl_6 , Al_2Br_6 , $Al_2(C_2H_5)_6$ は2量体を形成し、ブリッジ構造を有する。電子線回折の結果に依ると、上記の2量体はブリッジ構造が歪み、正四面体よりずれている。⁽⁴⁾ また、NMRの結果でも Al_2Br_6 について非対称パラメーター、 $\eta=0.747$ と報告されている。⁽⁵⁾ 即ち、上記錯体はこのようなブリッジ構造の歪みによる対称性の低下のため、1.2 ~ 1.7 MHz と大きい結合定数をもつと考えれば自然に説明される。

④ $C_6H_5CO \cdots AlCl_4$, $CH_3CO \cdots AlCl_4$, $SOCl \cdots AlCl_4$.



R = C_6H_5 , CH_3

〔図1〕 伸びた四面体構造

これらの錯体では、アルミニウムの核が四配位構造の錯体に相当する化学シフト(後述, ~ -144 ppm)を示し、核四極子結合定数は2.5 ~ 5.8 MHz と非常に大きな値となり対称の悪い錯体であることを示唆する。その理由は、上記錯体は〔図1〕のように Al-Cl 結合の一本が置換基の方向に伸びた構造、即ち伸びた四面体構造をとっているためと考えられる。

以上の考察に基づき、核四極子結合定数の大きさより推定した溶液中のアルミニウム錯体の対称性を〔表I〕に示した。*印をつけたものは、正八面体および正四面体からずれた錯体と考えられるものである。

(B) 化学シフト

化学シフトは〔表I〕から介するよう、 AlO_6 および AlN_6 型の六配位正八面体型錯体の間で 36 ppm の差が見られる。それより 100 ppm 以上低磁場に、 AlX_4 ($X=Cl, Br$), AlH_4 , AlO_4 , AlC_4 等の四配位正四面体型錯体が位置し、配位原子の違いによりそれと並の向にも差が観測される。このような化学シフトによるアルミニウムの錯体の類別は、低磁場から高磁場へ次のような順序である。

- { 正八面体型: $AlO_6 < AlN_6$
- { 正四面体型: $AlC_4 < AlCl_4 < AlH_4 < AlBr_4 < AlO_4 (< AlI_4^{(6)})$

化学シフトによる上記のような正八面体および正四面体配位構造の類別は、特に、(A)線幅の項、④と同様に伸びた四面体構造を推定するのに有力な根拠となった。更に、この結果を用いると、アルミニウムの化合物を各種溶媒に溶かした際の溶液中の化

等種を知るのに有用である。 二山によ、2、例えば $AlCl_3$ は (i) 水、アルコール、ニトリル等の極性溶媒中では解離し、線幅の項 ① に示したような錯体を生成し、(ii) エーテル、THF、エチルチオシアネート、ニトリル中では2量体を、(iii) 塩化ベンゾイル、塩化アセチル中では [図1] のような付加化合物を形成、と大雑く分類された。

結論

溶液中のアルミニウム錯体の $Al-27$ NMR の測定から、次のような知見を得た。

- (1) 化学シフトは対称性の異なる錯体間(正四面体型錯体と正四面体型錯体)で、顕著な差を示す。
- (2) 核四極子緩和で生じる線幅(或核四極子結合定数)は錯体の対称性を反映し、それより予想される結果は、化学シフトによる類別の結果と一致する。更に、線幅は、キレート環の歪み、ブリッジ構造の歪み、伸縮四面体構造等の対称性の低下についての情報も含む。

(文献)

- (1). 藤原、原口; オ21年会(1968, 大阪), 要旨集 II, p1128,
- (2). 原口、藤原; オ 回銑塩化学討論会(1968, 京都), 要旨集 p163,
- (3). R.T. Pound; Phys. Rev., 79, 685 (1950)
- (4). K.J. Palmer and N. Elliott; J. Am. Chem. Soc., 60, 1852 (1938)
- (5). Casabella, Bray, Barnes; J. Chem. Phys., 30, 1393 (1959)
- (6). D.E. O'Reilly; J. Chem. Phys., 32, 1007 (1960)

3 トリフルオル酢酸を配位子とする遷移金属錯体の研究

東大理 ○坂口潮・荒田洋治・藤原鎮男

I. 序

常磁性金属錯体の NMR による研究は、溶液におけるリガンドのプロトン（あるいはフッ素 etc.）の NMR を通して行われることが多い¹⁾。溶液を用いる場合の欠点としては、①二種以上の化学種が共存する場合が多く、かつ②一般には、それらの間の化学交換が存在することが挙げられる。観測される化学シフトや線幅は、個々の化学種の化学シフト、存在比、およびそれら化学種間の交換の速さが変われば、大きく変化する。温度を下げても個々の化学種に対応するスペクトルを別々に観測できることは少ない。一般には、より少い情報（平均化された線の化学シフト、線幅、あるいはそれらの温度依存性）から個々の化学種の化学シフト、存在比、あるいは化学種間の交換の速さをあまりさなく求めることは、困難である。

本研究では、トリフルオル酢酸を配位子とする常磁性錯体の単結晶について、リガンドのプロトン、あるいはフッ素の化学シフトおよびその異方性に注目して研究を行った。ここではまず、錯体の合成とその結晶の性質を述べたのち、常磁性イオンを含む単結晶中の NMR スペクトルの解析について検討する。

II. 実験

1) 試料 : $M(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$.

合成は R. Hara & G. H. Cady²⁾ の方法に従って行ないトリフルオル酢酸より再結晶を行った。各試料についての分析結果は、いずれも結晶水四分子としてよく一致する。

	Mn		Co		Ni	
	calcd.*	found.	calcd.*	found.	calcd.*	found.
C	13.61 %	13.47	13.46	13.99	13.46	13.32
H	2.28	2.25	2.26	1.85	2.26	2.05
M	15.56	15.02	16.51	16.02	16.45	16.22

* calcd. for $M(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2) 結晶 トリフルオル酢酸より自然蒸発法により成長させた。Co-塩の結晶の外観を次頁の図 I に示す。本結晶は、振動写真およびワイセンベルグ写真を撮影した結果、単斜晶系であり、 $a = 13.1 \text{ \AA}$, $b = 11.6 \text{ \AA}$, $c = 8.4 \text{ \AA}$, $\beta = 98^\circ 16' (34'')$ とあった。

3) 装置 日本電子製 JEOL-W30 広幅装置を用い、30 MHz にて測定した。磁場変調周波数は 35 Hz である。結晶回転用のゴニオメーターはプロトン測定にはテフロン、フッ素測定にはメタクリル樹脂を使用、デザインは、宮川・伊藤³⁾によるものを用いた。

III. 測定例: $C_6(CF_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ の ^{19}F 共鳴.

図 I に示した α, β, γ 三軸のまわりで結晶を回転して測定を行った. スペクトルの例を図 II に示す. 一般には二本の吸収線が得られるが, 角度によって両者の間隔は変化し, β 軸, γ 軸のまわりでは, 180° おき, α 軸のまわりでは, 90° おきに一本になる方向が存在する.

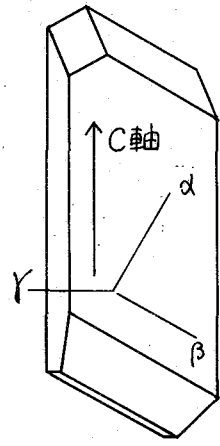


図 I. 結晶の外観

IV. 解析

$^1H, ^{19}F$ 共鳴線の中心は常磁性イオンの存在によって, シフトする. ^{19}F (あるいは 1H) 系のスピンハミルトニアンは, 静磁場の方向を lh として

$$H = -\gamma h H \cdot \sigma \cdot lh$$

ここでテンソル σ は

$$\sigma = 11 - \sigma$$

のような形をもつ. いま,

$$\delta = \sigma \cdot lh / \sigma$$

$$\delta \equiv |\sigma \cdot lh|$$

とすると

$$H = -\gamma h H I_z$$

となり, 吸収するエネルギー ν

(in Hz) は

$$\nu = \delta \nu_0$$

$$\nu_0 = \gamma H / 2\pi$$

となる.

δ は次のような角度依存性をもつ.

$$\delta^2 = \sum \Delta_{ij} l_i l_j$$

ここで, l_i, l_j, l_k は, 結晶に固定した座標系 (i, j, k) に対する静磁場の方向余弦, $\Delta_{ij} = (\sigma : \sigma)_{ij}$ である. δ^2, l_i, l_j, l_k より最小二乗法により, Δ_{ij} を決定し, 得られた Δ_{ij} より永年方程式

$$|\Delta_{ij} - \lambda \delta_{ij}| = 0$$

を解けば, σ テンソルの主軸の方向が求まる.

次に σ テンソルを決める因子について考える. 電子スピンと核スピンの相互作用は, 一般には contact interaction と, pseudo-contact interaction との和になる.

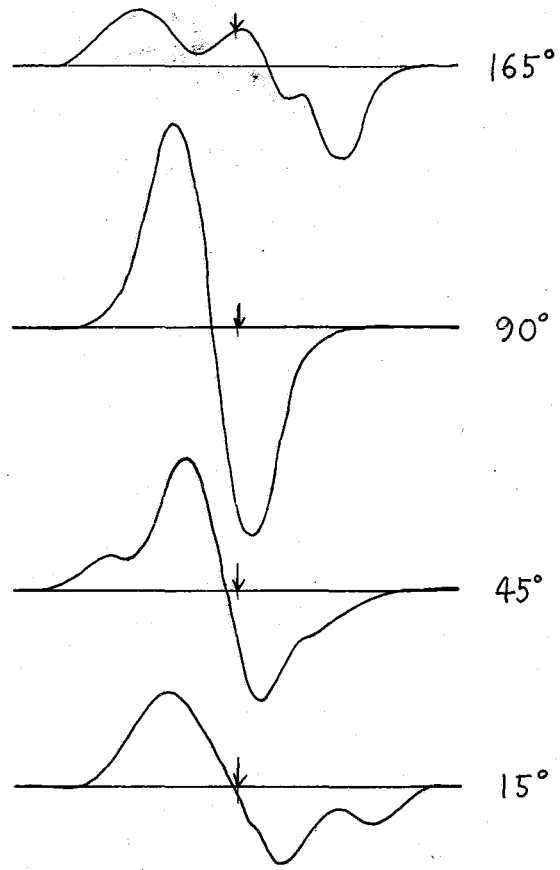


図 II. γ 軸のまわりで回転したときの ^{19}F 共鳴スペクトル. \downarrow 印は CF_3CO_2H の吸収線の位置を示す.

相互作用の大きさは、電子スピンと核スピンのラーモア周波数の差にくらべて充分小さく、かつ電子の緩和時間は、この相互作用を平均化するくらいに充分短いとすると、核は、電子スピンの作る平均の局所磁場を“見ている”と考えてよい。この局所磁場は、常磁性領域においては、Curie-Weissの法則に従うはずである。

まず、電子スピンによる双極子場を考えると、相互作用ハミルトニアン W_d は、

$$W_d = \nu^2 M_1 (U - 3r^2 \frac{r_i r_j}{r^2}) M_2$$

となる。ここで r は、核スピンと電子スピン (点双極子と仮定した) の距離ベクトル、又、

$$M_1 = \gamma h \mathbb{I}$$

$$M_2 = -|\beta| g \cdot S$$

である。上述のことを考慮すると

$$M_2 = -\frac{|\beta|^2 S(S+1)}{3kT} G \cdot H$$

但し、 $G \equiv g \cdot g$ である。 $R = r_i r_j / r^2$ とおくと

$$W_d = -\frac{\gamma h |\beta|^2 S(S+1) \nu^2}{3kT} \mathbb{I} (G - 3R G) H$$

となる。次に Fermi 相互作用による寄与を考える。

$$W_c = A \mathbb{I} \cdot S$$

上と同様、 S が $g \cdot h / |g \cdot h|$ の方向に量子化されていることを考えると

$$W_c = \frac{A |\beta| S(S+1)}{3kT} \mathbb{I} \cdot g \cdot H$$

以上のことから \mathbb{D} テンソル (実験的に決めらる) は

$$\mathbb{D} = -\frac{\gamma h |\beta|^2 S(S+1)}{3kT} \frac{1}{r^3} [G - 3R G] + \frac{A |\beta| S(S+1)}{3kT} g$$

のようになることがわかる。

謝辞 X線写真撮影に関して援助していただきました東大理、葉師久弥氏に感謝致します。

文献

- 1) 例之ば, E. de Boer and H. van Willigen *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 2 163 (1967)
- 2) R. Hara and G. H. Cady *J. A. C. S.* 76 4285 (1954)
- 3) 実験化学講座 (続) 13 (電子スピン共鳴) 185

4 NMRによる Chelation-Induced Proton Exchange の研究

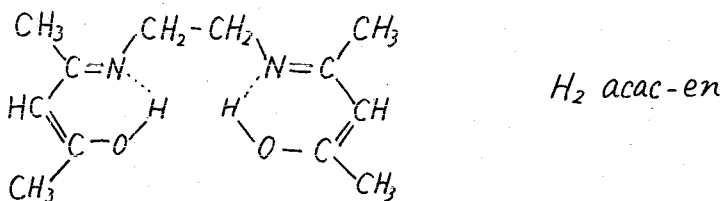
和歌山大教育 ○ 米田 速水
藤沢薬品中研 森 本 行 洋

有機配位子が金属イオンに配位すると、金属イオンの電子吸引効果を受けて、一般に遊離状態のときに比べて電子密度が低下する。その結果ある種の錯体では、溶液中で配位子プロトンの解離が起こる。したがってこのような錯体を重水に溶かせば、H-D 交換反応が見られる。われわれはこれを chelation-induced proton exchange とよぶ。そして NMR を検出手段として多くの錯体についてこの種の交換反応の有無を調べている。われわれの目標は、できるだけ多くの錯体について意識的、系統的にこの種の交換反応を探し出し、金属イオンの触媒作用の解明や有機合成への錯体の利用の途を開拓することである。すなわち交換活性のプロトンを有する配位子は、また他のいろいろの親電子性試薬とも反応する可能性をもつからである。前報¹⁾においてわれわれはマロン酸基がコバルト(III)イオンに配位すると、そのメチレン基が錯体形成によって著しく活性化され、常温で中性の重水溶液中で速やかに H-D 交換反応を行なうことを報告した。またグリシンのメチレン基もコバルト(III)イオンに配位することによって活性化され、弱アルカリ性の重水溶液中で H-D 交換反応を行なうことも報告した。今回は錯体形成によって配位子のメチルプロトンも活性化される 2, 3 の例について報告する。

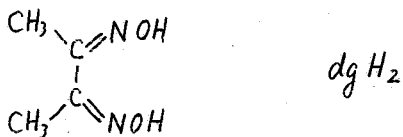
実 験

試料：錯体形成によって活性化されるメチル基を含む配位子とわかったものに、次の 2 つのものがある。

一つはアセチルアセトンとエチレンジアミンとが 2:1 のモル比で縮合したシッフ塩基



であり、 H_2 はジメチルグリオキシムである。



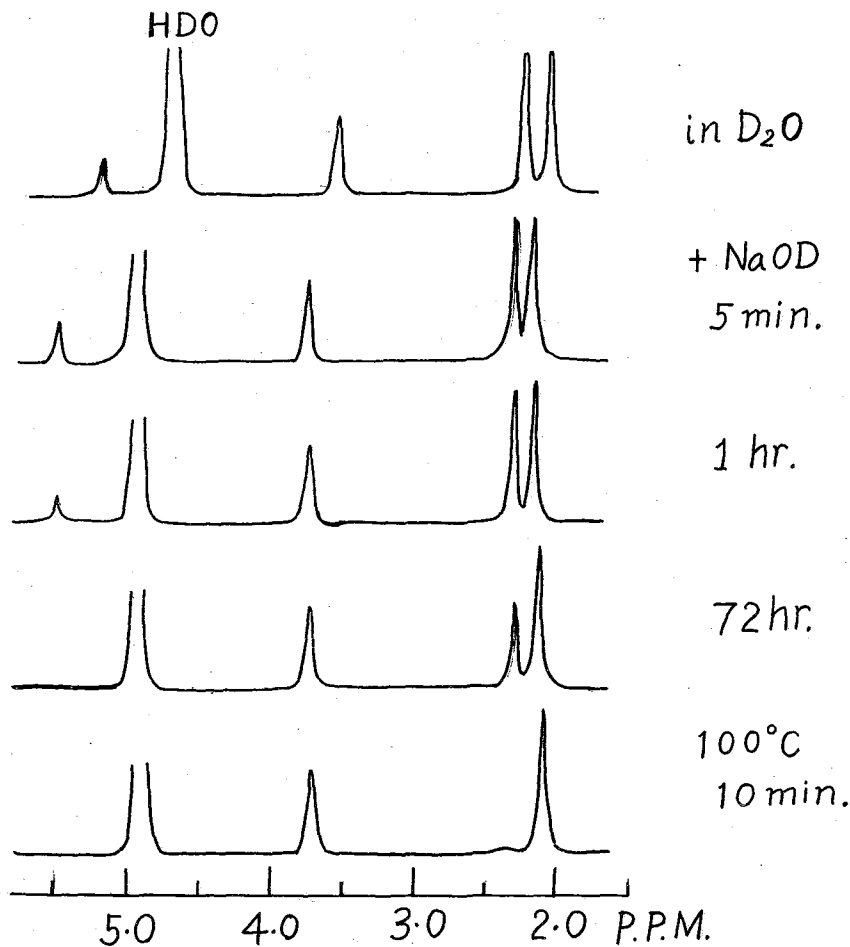
ジメチルグリオキシム錯体としては、通常の方法によって $K[Co(CN)_2(dgH)_2]$, $[Co(NH_3)_2(dgH)_2]Cl$, $[Co(CH_3NH_2)_2(dgH)_2]Cl$ を合成した。

シッフ塩基錯体のほうは $[Co\ acac-en(NH_3)_2]Cl$ が知られている。このものは $CoCl_2$ のアンモニア水溶液にシッフ塩基を加えて H_2O_2 で酸化することによって生じる。このほか $Na_3[Co(NO_2)_6]$ の熱水溶液にシッフ塩基を効かせることにより $Na[Co(NO_2)_2\ acac-en]$ を新たに合成した。またこのニトロ錯塩にメチルアミンの塩酸塩、ヒロリジンを効かせることにより、 $[Co(CH_3NH_2)_2\ acac-en]Cl$ および $[Co\ py_2\ acac-en]Cl$ を新たに合成した。

NMR測定: 測定は Varian A60 NMRスペクトロメーターを使用し、すべて重水溶液について行なった。化学シフトは 3-(trimethylsilyl)-propane sulfonic acid の Na 塩を内部標準とした。

結果と考察

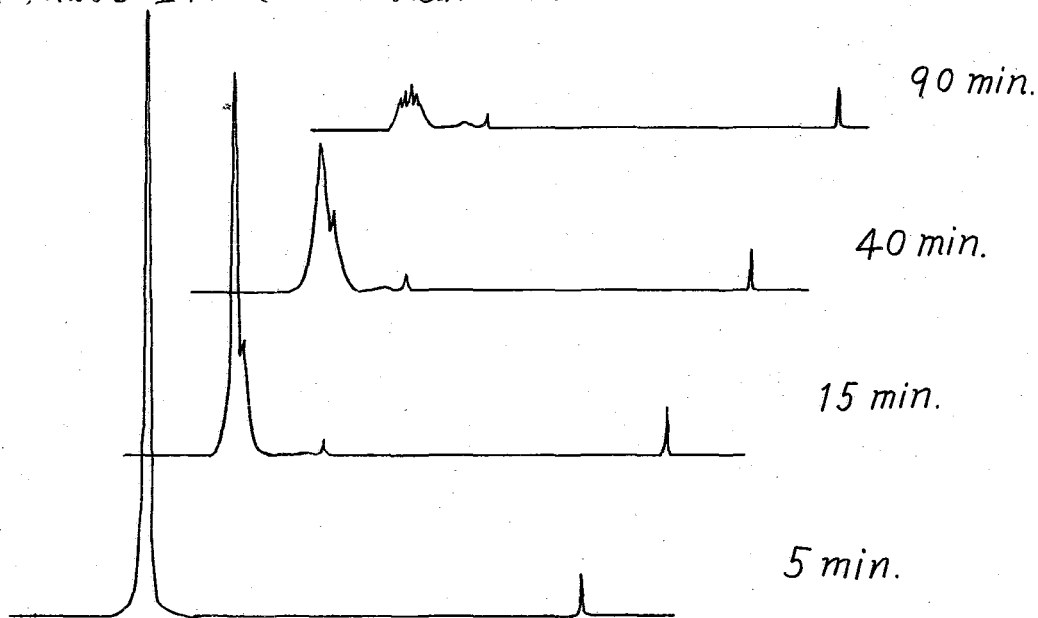
$[Co\ acac-en(NH_3)_2]Cl$ のスペクトルを才1図に示す。



才1図 $[Co\ acac-en(NH_3)_2]Cl$ の NMR スペクトル

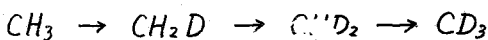
オ1回から明らかのように、NaOD 溶液中ではシッフ塩基の2種のメチル基のうちの一方が交換活性を示し、そのシグナルが時間とともに消失してゆくことがわかる。しかし2種のメチル基のうちのどちらが錯体形成によって活性化されたのかは、今のところわからない。

このようなメチル基のシグナル強度の減少は、ジメチルグリオキシムのコバルト錯体のNaOD重水溶液においても見出された。



オ2図 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{dgH})_2]\text{Cl}$ のメチルシグナル (NaOD重水溶液)

オ2図に $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{dgH})_2]\text{Cl}$ のメチルシグナルの時間的变化を示す。ここで明らかなのは、はじめシャープなシグナルが時間的経過とともに強度を減じるとともにブロードになる。これは



の変化の途中に生じた重水素化メチル基内のH-Dカップリングによるものと考えられる。

さらに興味あることは $\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{dgH})_2]$, $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{dgH})_2]\text{Cl}$ におけるメチル基シグナルの減少速度の著しいちがいである。メチルアミン錯体では dgH のメチルシグナルの消失速度が頗る大きいものに対して、シアノ錯体の場合はなかなかそのシグナルが消失しないのである。このことは $[\text{CoX}_2(\text{dgH})_2]$ 錯体において X の種類のちがいが中心金属の電気陰性度を変化させ、これが dgH のメチル基の活性化の程度のちがいとなって現われていると考えられる。同様な現象をシッフ塩基錯体の場合にも期待して目下研究中である。

1) H. Yoneda and Y. Morimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 1737 (1967).

5 常磁性溶液のNMR. σ 系におけるプロトン常磁性シフト.

(京大・工) 大森 洋, O森島 績, 米沢貞次郎

[序] σ 結合を通じて不対電子がどのように非局在化するかという問題は, σ 系の電子状態の理論的研究がますます盛んになりつつある今日極めて興味ある問題である。しかしながら利用し得る実験結果は限られており, 例えば σ ラジカルのESRデータからは, 不対電子密度の絶対値しかわからず, しかもその例は少ない。一方NMRのContact Shiftはわずかなスピン密度とその符号を鋭敏に反映し, これを用いて常磁性金属錯体, π ラジカルなどにおけるスピン密度の分布の研究が行われてきた。しかし σ 系におけるContact Shiftの研究はほとんど行われていない。われわれはこの点に着目して, これまでにオキシム, イミン, アジリジン, ピペリジン, イソニトリルなどの孤立電子対をもつ化合物のプロトンNMRを, 常磁性金属キレート, すなわち, $\text{Ni}(\text{AA})_2$, $\text{Co}(\text{AA})_2$ ($\text{AA}=\text{アセチルアセトネート}$)を含む溶液中で測定し, 常磁性金属錯体形成に伴って生じるこれらの化合物のプロトン常磁性シフト(コンタクトシフト(C.S.), 擬コンタクトシフト(P.S.))より, 各化合物の σ 系におけるプロトン上にスピン密度がどのように分布するかを主として追究して来た¹⁾。

今回は, 第21年会で発表したピペリジン類に引続いて, ビシクロ骨格をもつキヌクリジン(1-アザビシクロ[2,2,2]オクタン)誘導體, およびニ, 三のアミン類を加え, 同様にC.S., P.S.を測定し, 窒素-金属原子間の結合距離, 分子内の各プロトン上に分布した不対電子密度の相対比などを求めた。これらの結果と, これまでに得られている他の σ 系における値と比較検討を行い, さらにMO法による不対電子密度の計算結果と比較しつつ, 不対電子の分布機構についても論じる。われわれはさらにこれまでの σ 系におけるプロトンコンタクトシフトのデータを総括して, これらのシフトが, 対応する σ 結合を通じて起るH-Hスピン結合定数と相関関係があることを示す。

[方法] キヌクリジンは, 塩酸塩である市販品(K&K)を脱塩化水素化して用いた。また3-メチルキヌクリジンは, ピペリジンとプロピレンオキサイドよりN-(β -オキシプロピル)ピペリジンを作り, これを塩素化し, 水酸化カリウムで, 脱塩化水素による環化²⁾により得た。常磁性シフトの測定は前報と同様である。

[結果] $\text{Ni}(\text{AA})_2$ 及び $\text{Co}(\text{AA})_2$ の各濃度に対して, キヌクリジンにおける $\alpha\text{-CH}_2$, $\beta\text{-CH}_2$, $\gamma\text{-CH}$ の各プロトンの常磁性シフトをプロットした(図1)。この直線の勾配の比をとって相対的な常磁性シフトとして表Iにまとめた。ここで興味深いことは γ プロトンが, ピペリジンでは低磁場($\rho_H > 0$ ここで ρ_H はH上のスピン密度)のContact Shiftを示すのに対し, キヌクリジンでは逆に高磁場シフト($\rho_H < 0$)を示し, この特異性は, 3-メチルキヌクリジンにおける3-メチルプロトンが同様に高磁場シフト($\rho_H < 0$)を示し, これに対応する3-メチルピペリジンにおける挙動と異にする点においてもみられ, ビシクロ骨格における特異性とみなされる。次に従来と同様に, $\text{Co}(\text{AA})_2$ 系におけるC.S.

、P.S.の寄与を求めた。すなわちCo系における不対電子のリガンド上の各プロトンへの分布、すなわちC.S.の割合はNi(AA)₂系における相対比と同じであるととし、P.S.は $(3 \cos^2 \theta - 1)/r^3$ に比例するとして計算する。ここでrは窒素孤立電子対に配位したCo原子とプロトンとの距離、 θ はこのrと窒素-Co軸とのなす角である。図2にCo系におけるシフトの値、96 Hzに対し計算されたC.S.をN-Co結合距離lに対してプロットした。今Co系におけるC.S.が、これと同一濃度のNi系におけるシフト、すなわちC.S.に等しいと仮定するとlの値は図2より直ちに2.2 Åと求められ、金属-配位子結合距離としてはほぼ妥当な値と思われる。このlの値をこれまで得られた値と比較すると、2.4 Å (アジリジン), 1.8 Å (ピペリジン), 1.8 Å (イソニトリル), ~2.5 Å (アニン) とほぼ同様の値が得られている。この結合を通過してのスピンドensityの分布状態をみるために上記のキヌクリジン以外にもシクロヘキシルアミンについて測定し、こゝらの結果と従来得られている結果を合せて表Iにまとめた。

[考察] 表Iからわかるように、アミン誘導体では、これまでオキサム、イミン、イソニトリルの類において見られたC.S.の符号の交替があらわれず、一般に正のスピンドensityが一つの結合を隔てる毎に大きく減衰しながら、 α , β , γ プロトン上にあらかじめ、いわゆるスピンの“delocalization 機構”が重要であると思われる。この点を確かめるために

Extended Hückel MO法によって孤立電子対軌道における各プロトン上の1s軌道の係数の2乗を不対電子密度として求め、その相対値を表IIにまとめ、ピペリジン、シクロヘキシルアミンと比較した。この方法ではキヌクリジンの δ 位の負のスピンドensityは求められないが、これはいわゆるスピン分極機構によるもので、この点は非制限SCFMO法によって考察する予定である。

コンタクトシフトとJH-Hとの関係関係

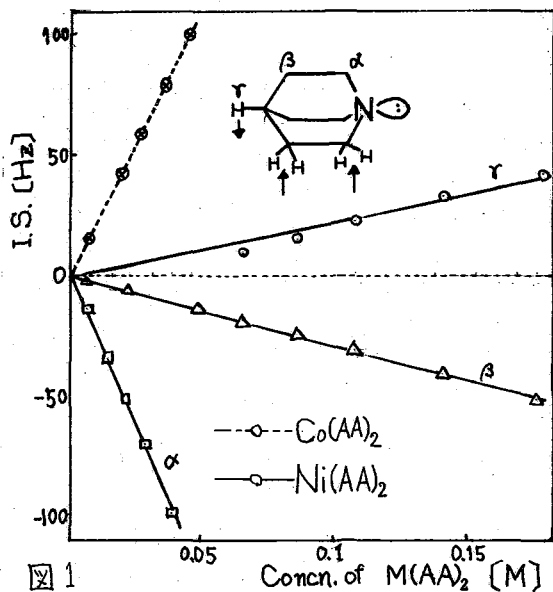


図1

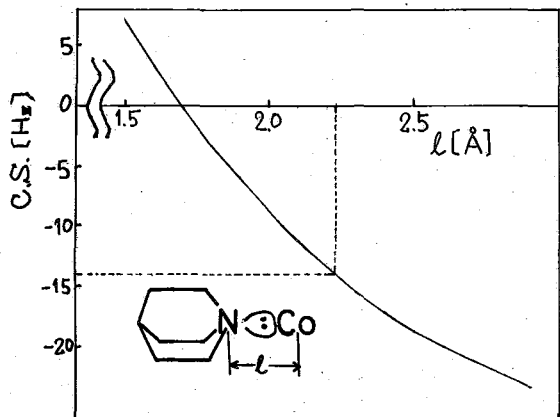


図2

Table I Ratio of Contact Shift

Ligand	α -CH ₂	β -CH ₂	γ -CH ₂ (CH)	
Quinuclidine	-1.00	-0.12	+0.08	Ours ³⁾
Piperidine	-1.00	-0.47	-0.11	Happe ³⁾ Ours
Cyclohexylamine	-1.00	-0.06	-0.01	Ours
n-Propylamine	-1.00	-0.20	-0.007	Drago ⁴⁾
Cyclohexylamine(π)	-1.00	+0.20	-0.05	Eaton ⁵⁾
n-Propylamine(π)	-1.00	-0.068	-0.036	Eaton ⁵⁾

これまで得られたプロトンのC.S.は一般

に(i)窒素孤立電子対の方向性, (ii)プロトンと窒素間の結合距離, などに依存し, その様子はこれに対応するσ結合を通じてのH-Hスピン結合定数とよく類似している(表II)。この相関関係の妥当性は以下に示すように理論的にも支持される。Popleらによれば⁶⁾ H_A-C-----C-H_BにおけるH_A-H_B間のスピン結合定数J_{AB}はHellman-Feynmanの定理を用いて

$$J_{AB} = \frac{\hbar \gamma_A^2}{2\pi} \left[\frac{\partial^2 E(\mu_A, \mu_B)}{\partial \mu_A \partial \mu_B} \right]_{\mu_A = \mu_B = 0}$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial \mu_B} \langle \psi(0, \mu_B) | \hat{H}^{(A)} | \psi(0, \mu_B) \rangle \right]_{\mu_A = \mu_B = 0}$$

で与えられる。ここでμ_A, μ_Bは各方向(磁場方向)に向った核磁気モーメントで, E(μ_A, μ_B)はハミルトニアン

$$\hat{H}(\mu_A, \mu_B) = \hat{H}^{(0)} + \mu_A \hat{H}^{(A)} + \mu_B \hat{H}^{(B)}$$

の期待値であり, $\hat{H}^{(A)}$, $\hat{H}^{(B)}$ は核A, BにおけるFermi相互作用のハミルトニアンである。J_{AB}の式で $\langle \psi(0, \mu_B) | \hat{H}^{(A)} | \psi(0, \mu_B) \rangle$ は,

核Bにμ_Bがかかれた時, $\hat{H}^{(B)}$ によってC-H_B結合にスピン分極が起り, これが結合を通じて伝わり, これによって生じた核Aにおける電子スピン密度に相当すると考えられる。これは丁度われわれの系H_A-C-----N-Niにおいて,

Niの配位によって必ずかに孤立電子対にunpairingが起り, これによってH_Aに正または負のスピン密度が誘起される状況と類似しており, H_A-C-----C-H_BにおいてJ_{AB}>0なるスピン結合定数は, これに対応するH_A-C-----N-Niにおける ρ_{H_A} >0(従って低磁場コンタクトシフト)に相当し, J_{AB}<0なるときには, ρ_{H_A} <0に対応させることができる。従ってキヌクリジンのγ-CHにおける ρ <0からこれに対応するH_A--H_BのJ_{AB}の値は負でもかなり大きなlong range couplingがあらわれると期待される。

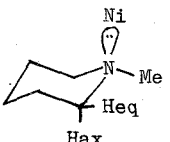
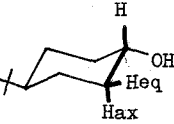
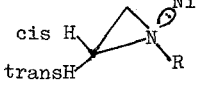

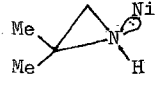
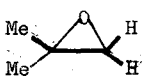
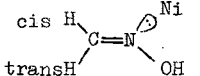
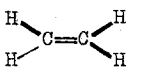
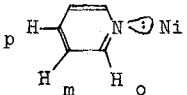
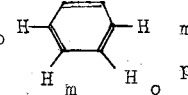
[文献]

- 1) 森島, 武内, 福田, 米沢, 第6回NMR討論会要旨集, P39 (1967), (京都).
大森, 森島, 米沢, 日化会21年会講演要旨, I, P297 (1968), (大阪).
- 2) A. S. Sadykov, M. Karimov and Kh. A. Aslanov, Zh. Obshch. Khim., **34**, 4104 (1964).
- 3) J. A. Happe and R. L. Ward, J. Chem. Phys., **39**, 1211 (1963).
- 4) R. J. Fitzgerald and R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2523 (1968).
- 5) D. R. Eaton, A. D. Josey and R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4040 (1967).
- 6) J. A. Pople, J. W. McIver Jr. and N. S. Ostlund, Chem. Phys. Letters, **1**, 465 (1967).

Table II Spin densities and C.S. (relative)

Compound		calcn.	obs.
Quinuclidine	α-CH ₂	1.00	1.00
	β-CH ₂	0.147	0.117
	γ-CH	4.464	-0.13
Piperidine	α-CH ₂	1.00	1.00
	β-CH ₂	0.539	0.47
Cyclohexylamine	α-CH	1.00	1.00
	β-CH ₂	0.045	0.06
	γ-CH ₂	0.019	0.01

Table III Correlation between C.S. and J_{H-H}

Relative C.S.		Relative J _{H-H}			
 Ni Me Heq Hax	eq	1.00	 H OH Heq Hax	eq	1.00
	ax	3.36		ax	2.57
 Ni R cis H trans H	cis	1.00	 H H cis trans	cis	1.00
	trans	0.68		trans	0.64
 Ni Me Me H	cis	-1.00	 Me H cis trans	cis	-1.00
	trans	6.41		trans	1.44
 Ni OH C=N H	cis	1.00	 H H C=C H	cis	1.00
	trans	1.78		trans	1.61
 Ni p H H m H p	o	1.00	 p H H m H p	o	1.00
	m	0.29		m	0.23
	p	0.077		p	0.083

6 常磁性溶液の NMR. イソニトリル類におけるプロトン常磁性シフト

(京大・工) ○福田 和彦・森島 績・中辻 博・加藤博史・米澤貞次郎

序 溶液中に常磁性物質を含む NMR は遷移金属錯体, ラジカルなどの分子構造や電子分布の追究, 金属イオンの溶媒和現象の解明などにおいて極めて

有用であることが示されてきた。

われわれは溶液中において孤立電子対をもつ化合物と常磁性キレート, ニッケル(II)及びコバルト(II)アセチルアセトネート ($Ni(AA)_2$, $Co(AA)_2$), との配位錯体形成による常磁性シフト及び緩和効果を用いて, これまでにオキシム, イミン, アジリジン, ピペリジン, アニリン, イソニトリルなどについて 1. プロトンシグナルの帰属 2. 配位場所の決定 3. 配位錯体の構造の推定 4. 孤立電子対の配向の決定 5. σ -骨格を通じての不對電子の分布の状態の追究などを目的として研究してきた。^{1,2)} 錯体形成時のスピン密度はオキシム, イミン, アジリジン, イソニトリルでは bond ごとに符号の交替がみられ, 但ではいずれも正のスピン密度が直接リガンドに分布していることが明らかにされた。

本研究では前報²⁾のニクロヘキシルイソニトリルの $Ni(AA)_2$ との配位錯体形成による Contact Shift (C.S.) のデータに, ベンジルイソニトリル, 及び β -ブチルイソニトリルのプロトン C.S. のデータを加え, σ -骨格を通じての不對電子密度の分布の様子を追究し, 併せて非制限(UHF)SCF-MO法³⁾による不對電子密度の計算の結果を示して, 既に発表した²⁾オキシム, イミンなどの場合におけるスピン分布機構と比較検討する。

実験 試料: イソニトリルは Ugi⁴⁾の方法で合成したものを用いた。 $Ni(AA)_2$ は市販品を $55^\circ C$, 12 時間真空乾燥したものを用いた。

NMR測定: 日本電子社 JNM-3H-60 スペクトロメータを用いた。 60 MHz で 10% $CDCl_3$ 溶液に秤量した $Ni(AA)_2$ を加え, TMS を内部基準として External 及び Internal locked system を併用して測定した。

Contact Shift は
$$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)_i = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_i = -A_i \frac{\gamma_e}{\gamma_N} \frac{g\beta S(S+1)}{r_{eN}^3} \quad (1)$$

で示される。⁵⁾ 本報では Hz を単位として高磁場シフトを正にとる。

従って (1) 式より C.S. の方向及び大きさより isotropic hyperfine Coupling Constant A_i の符号及び相対的大きさを知らることができる。

1) 森島, 武内, 福田, 米澤, 才6回NMR討論会 京都(1967) 要旨集P.39

2) 福田, 森島, 米澤, 日本化学会才21年会 大阪(1968) 予稿集I.P.295

3) J. A. Pople and R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., 22, 571 (1954)

4) I. Ugi and R. Meyr, Chem. Ber., 93, 239 (1960)

5) H. M. McConnell and R. E. Robertson, J. Chem. Phys., 29, 1361 (1958)

結果と考察

図1はイソニトリルの $Ni(AA)_2$ 濃度を横軸に、プロトン C.S. を縦軸にとってプロットしたものである。

表Iにイソニトリルの $Ni(AA)_2$ 濃度が 0.1 M/l の時の C.S. を示した。

表Iより(1)式の関係からシクロヘキシルイソニトリルの場合、1位のプロトンには負のスピン密度が、2,6位のプロトンには約4/11の大きさで正のスピン密度が誘起されている。3,4,5位のプロトンへのスピン密度の誘起は極くわずかで本実験では観測されなかった。

ベンジルイソニトリルの場合には、ベンジルのプロトンには、負のスピン密度が誘起されており、 α -オセブチルイソニトリルのメチルプロトンには正のスピン密度が誘起されていることがわかる。

スピン密度の分布の機構については従来次の機構が定性的に考えられてきた。

1 π -機構 金属の対電子が π 軌道に導かれてリガンド上に分布する。

2 σ -機構 金属の対電子が σ 軌道を通じて分布するもので次の2つに分類される

2-1 σ -delocalization 金属の対電子が直接リガンドの σ -軌道に分布していく機構でいずれも低磁場シフトをする

2-2 σ -polarization 金属の対電子がリガンドの σ -骨格を通じてスピンの反転を伴いながら減衰しつつ分布する機構

図2に示すように、オキシム、イミンなどにおいてみられたような、スピン密度の符号の交替がイソニトリルでもみられ、 σ -骨格を通じてスピンの反転を伴いながら減衰しつつ分布しており、上記の機構のうち σ -polarization によるものが支配的と考えられる。

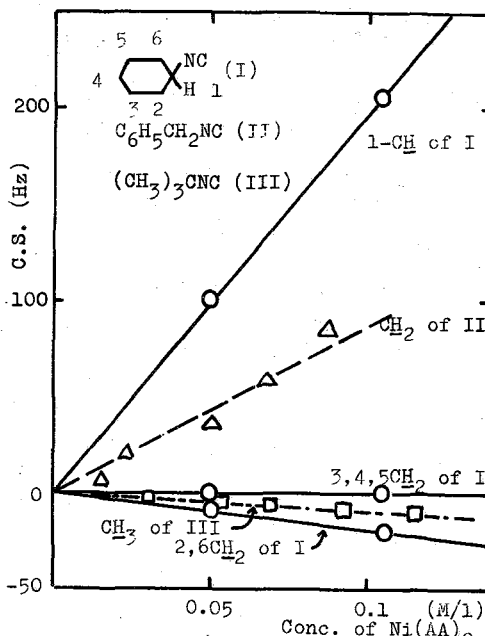


Fig. 1 Plot of the C.S. of Isonitriles vs. Conc. of $Ni(AA)_2$ in $CDCl_3$ Solution

Table I. Contact Shifts of Isonitriles at the Conc. of 0.1M/l in $CDCl_3$ Solution

isonitrile	proton	chem. shift	C.S.
Cyclohexyl	1CH	210 Hz	+200 Hz
	2,6CH ₂	105	-15
	3,4,5CH ₂	87	0
Benzyl	CH ₂	274.1 ^{a)}	+90
t-Butyl	CH ₃	86.5 ^{b)}	-8

a) triplet $J_{N-H} = 2.2 \pm 0.1$ Hz

b) triplet $J_{N-H} = 2.0 \pm 0.1$ Hz

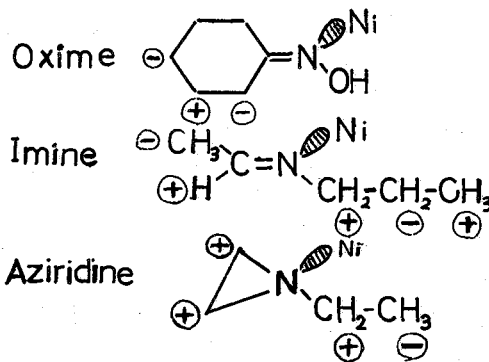


Fig. 2 Sign of Spin Density on the Ligand Proton

スピン密度の計算

スピン密度の上記
分布機構を総合的

理論的に取り扱うため、すべての原子価電子を考慮した非制限(UHF)SCF-MO法を用いてスピン密度を計算する。これまでにもC.S.に関連したスピン密度の計算は一部Extended Hückel MO法で行なわれている^{6,7)}

がこの方法は delocalization Mechanism に対しては有効であるが、負のスピン密度を算出することはできない。spin-delocalization機構及びSpin-polarization機構の双方を考えなければならぬ今の場合には、UHF-SCF-MO法によるのが適切である。しかしながら金属との錯体形成をMO法的に取り扱うことは実際上困難であるため金属の代りに水素ラジカルを置くことによ、て近似した。

イソニトリル, オキシム, アジリジンの

代表例について計算を行い表IIにその結果を示した。表IIは炭素, プロトンのスピン密度の符号を含めた値を示す。イソニトリルではイソプロピルイソニトリルの立体配置をシクロヘキシルイソニトリルと同じにして計算した。1位のプロトンには負のスピン密度が、2,6位のプロトンには1位のプロトンの約1/2の正のスピン密度が求められ、実験結果とほぼよく一致を示している。一方炭素のスピン密度から、N≡Cの炭素は大きな低磁場へのC.S.が、又1位及び2,6位の炭素はそれぞれ1/4の程度の低磁場への、及び1/1000程度の高磁場へのC.S.が観測されると期待される。この点を確かめるため、ヒトチルイソニトリルについて¹³C-NMRを測定したところ、N≡Cの炭素は予期された様に低磁場シフトを示した。一方他の炭素についてはシフトはほとんど観測されなかった。アジリジンではcis位のプロトン上のスピン密度の計算値はtrans位のそれに比べて小さく、実験結果の相対的の大きさとも一致していないが、N-H上の負のスピン密度は実験結果を説明している。ホルムアルドキシムにおいては、ホルミルプロトン上の正のスピン密度は実験結果と一致し、かつcisプロトン上のスピン密度はtrans位のその4倍であり実験値の傾向と一致する。さらにN-エチルアセトイミン、アセトアルドキシム、2,2ジメチルアジリジンについても同様の考察を行う予定である。なお表IIのスピン密度においてSpin-delocalizationとSpin-Polarizationとの符号を理論的に求めることができ⁸⁾この点についても触れる予定である。

Table II.

Spin Densities and Contact Shifts

compound	spin density	C.S.
$C_6H_{11}NC^a)$		
N≡C	0.1608 (1.000)	
1C	0.0083 (0.051)	
2,6C	-0.0013 (-0.008)	
1CH	-0.0056 (-1.000)	+1.00
2,6CH ₂ ax	0.0005 (0.087)	-0.09
eq	0.0004 (0.080)	
Aziridine ^{b)}		
cis-H	0.0134 (1.727)	-0.68
trans-H	0.0078 (1.000)	-1.00
Formaldoxime ^{c)}		
cis-H	0.0126 (3.970)	-1.78
trans-H	0.0032 (1.000)	-1.00

a) C-H length ; 1.85 Å

b) N-H length ; 1.60

c) N-H length ; 1.80

¹³C-NMRを測定していただいた日本電子 後藤 輝日氏、又試料を提供していただいた京都大学の松村功徳氏、庄野達也助教、小田良平教授、伊藤嘉彦氏、小林四郎氏、三塚武夫教授に感謝する。

6) R. J. Fitzgerald and R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2523 (1968)

7) 大森, 森島, 米澤, 日本化学会第21年會 大阪(1968) 予稿集I p.297

8) T. Yonezawa, H. Nakatsuji, T. Kawamura and H. Kato, Chem. Phys. Letters, **2**, in press

7 生体活性物質の分子間相互作用(オー観) カテコールアミン誘導体とATPの ternary metal complex について その一

(京大 工) ○室 郁子・森島 積・米沢貞次郎

カテコールアミン類が関与している、重要な生体内反応は次の二種類に区分されている。一つは平滑筋細胞の興奮作用のときで(即ち α 作用)、 Mg^{++} -活性化ATPaseの存在によってATPがADPに水解される反応に対して、カテコールアミンが促進的に作用すると考えられている。もう一つは、代謝的な平滑筋抑制作用(即ち β 作用)のときで、ATP- Mg^{++} -アデニルサイクラーゼにカテコールアミンが作用して、環状の3', 5'-AMPの形成速度を増大すると考えられている。これらに基づいて、カテコールアミンとATPと金属イオンとのternary complex模型が提唱されている。Belleau¹⁾によると、カテコールアミンのカテコール核の二つのOH基がATPの β , γ 位の磷酸基のO原子と金属イオンを介して結合しており、一方プロトン化したアミノ基が α 位の磷酸基のO原子とイオン対を形成している模型である。BloomとGoldman²⁾によると、ATPの α , β 位の磷酸基と、カテコール核のOH基との Mg^{++} を介して結合は勿論あるが、アルコール性OH基と β 位磷酸基のO原子との水素結合が重要であると強調されていて、更にアミノ基のH原子と β , γ 位の磷酸基のO原子との水素結合もある模型である。演者らは、ATPと l -アドレナリン(l -Adr)と金属イオンとの三者をin vitroで共存させることにより、上記の模型の妥当性を検討するために、特に次の点について実験を行なった。(i) ternary complexは形成されているか。(ii) 分子中の活性中心はどこか。(iii) complexを構成している各分子のモル比はどうか。(iv) 条件によって、Complex形成に難易があるか。

実験方法

試料: ATP-2Na \cdot 3H₂O (Sigma), l -Adr (Merk), CoCl₂ (無水)のD₂O溶液とし、pDはDCl溶液, NaOD溶液で調製した。

NMR測定: 日本電子社JNM-3H-60スペクトロメータを用いて、DSSを内部規準とし、External Lock Systemを用いた。

結果と考察

モデル実験に用いる金属イオンとして、 Mg^{++} はATPや l -Adrに対して、また Zn^{++} は l -Adrに対して、共にNMRスペクトルに何ら変化を生じないので、常磁性金属イオンである Co^{++} を送って実験を行なった。実験条件として、より生体条件に近い中性領域(pD5.4-6.4)と、1N DCl溶液との二条件を送った。

まず中性領域での実験結果をFig. 1に示してある。ATPとCoCl₂, l -AdrとCoCl₂更に三者共存の場合の化学シフトの変化がプロットされている。 l -Adrのカテコール核のプロトン(H_A)は、ATPの非存在下、低磁場シフトしてbroadeningするのに対して、ATP存在下では逆に大きく高磁場シフトし、しかもtripletにsplittingを生ずる。この点が最も顕著な変化である。 l -Adrのメチレン、メチルのプロトンで

あるHc, Hd はATPの存在下, 高磁場シフトが強められている。このことはATPの共存によって, Co^{++} のPseudo Contact Shiftが生じたことを暗示し, ternary complexが形成されたことを意味する。またATP, l-Adrの濃度はそれぞれ0.1Mにしてあり, これらのシフトが Co^{++} のほゞ0.1Mのところで平衡に達することから, Complexのモル比が1:1:1となっていると考えられる。

一方, ATPと $CoCl_2$ との相互作用については, Sternlichtらの報告^{3,4)}があり, Complex模型として, Co^{++} がATPの磷酸部分に結合していて, その背後から, ATPのアデニン環が3.5-5Åの距離に存在すると結論している。PM

Rスペクトルについての演者らの実験結果は彼等の報告と相応している。l-Adr存在下では, ATPのプロトンH₈, H₂, H_{1'}のシフトが少し減少するに過ぎない。このことはATPがl-Adr存在下でも, Co^{++} との相互作用が支配的であることを示す。

l-AdrとATPとの二者の相互作用については, Jardetzky⁵⁾やWeinerら⁶⁾の報告によると, l-AdrのH_Aの高磁場シフトは小さい(6cps)として無視し, T₁, T₂の測定からH_B, H_Cに有意な変化があるとしている。演者らの実験によると, l-Adr/ATPの濃度比を1-4に変化させて, この高磁場シフトが, 明らかに低磁場シフトに変わってくることを観察した。また一定量の Co^{++} 共存下に同様に実験してみると, 更にその傾向が強められることがわかった。

これらの結果から, Jardetzkyらによって提唱されたl-AdrとATPのcomplex模型——即ち, l-Adrのアルコール性OH基がATPの磷酸基と水素結合し, アミンのN原子と磷酸基のO原子とがイオン対を形成しているという模型——に加えて, l-Adrのカテコール核のOH基がATPと相互作用している臭を無視し得ないと考えられる。

そこで, l-Adrのカテコール核のOH基がATPのどの活性中心と作用するのかが問題になるが, 演者らの実験——l-Adr/ATPの濃度比を増したとき(ATPの濃度は一定)——では, Co^{++} の有無に拘らず, ATPのシフトに有意な差が得られず結論

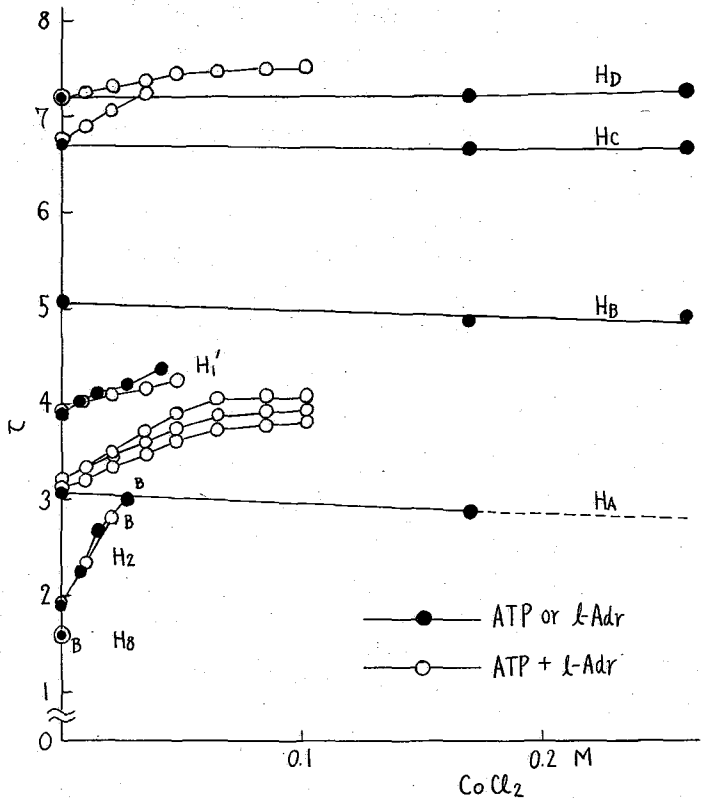


Fig.1 ATP 0.1M, l-Adr 0.1M, ATP 0.1M+l-Adr 0.1M
D₂O 溶液に対する $CoCl_2$ の効果 (pD 5.4-6.4)

は得られない。しかし、更に酸性側では (pD 2.0 付近), ATP の一定濃度 (0.1 M) に対して *l*-Adr の濃度が増加すると, H₂ がまず broadening を生じ, 次いで H₈ が broadening を生じることが明らかに認められた。このとき, 今までの実験と違って, 加えられた *l*-Adr の濃度差によって pD 変化が生じているがこの因子による現象ではないことが確かめられた。この実験結果は, ATP のアデニン環が何らかの形で関与していることを示すと考えられる。

次いで 1 N DCl という強い酸性の条件下で実験を行ない, その結果が Fig. 2 に示されている。Fig. 2 と同様に化学シフトの変化がプロットされている。*l*-Adr と Co⁺⁺ の作用は, ATP 非存在下, 中性領域の場合と全く異なっており, H_A, H_B はほとんど変化なく, H_C, H_D が高磁場シフトしている。二者の Complex 形成に関与している活性中心は, むしろアミノ基の N 原子と考えられる。

ATP と Co⁺⁺ との相互作用は, *l*-Adr 非存在下, 中性領域ほど強くないが H₂ が高磁場シフトし, H₈ が低磁場シフトする変は同じ現象である。しかし特徴的なことは, H₂, H₈ 両プロトンが Co⁺⁺ の濃度の増加につれて triplet になってくる変である。これは本実験の目的を少しはずれるが追求すべき興味ある知見である。このことは別に Fig. 2 から, 明らかに観察されることは, *l*-Adr と Co⁺⁺ との相互作用に, ATP はほとんど影響しないこと, 更に, ATP と Co⁺⁺ との相互作用にも *l*-Adr はほとんど影響しないことである。この条件下で, ternary complex は形成されないという実験事実は, 中性領域という生体内条件での ternary complex 形成の特異性を示すと考えられる。

以上の結果をまとめると (1) 中性領域で ATP と *l*-Adr と Co⁺⁺ は ternary complex を形成している, (2) その complex の構成モル比は 1 : 1 : 1 である, (3) その際, *l*-Adr の活性中心としてカテコール核の OH 基も重要であり, ATP の活性中心としてアデニン環も関与していると考えられることなどが明らかにされた。

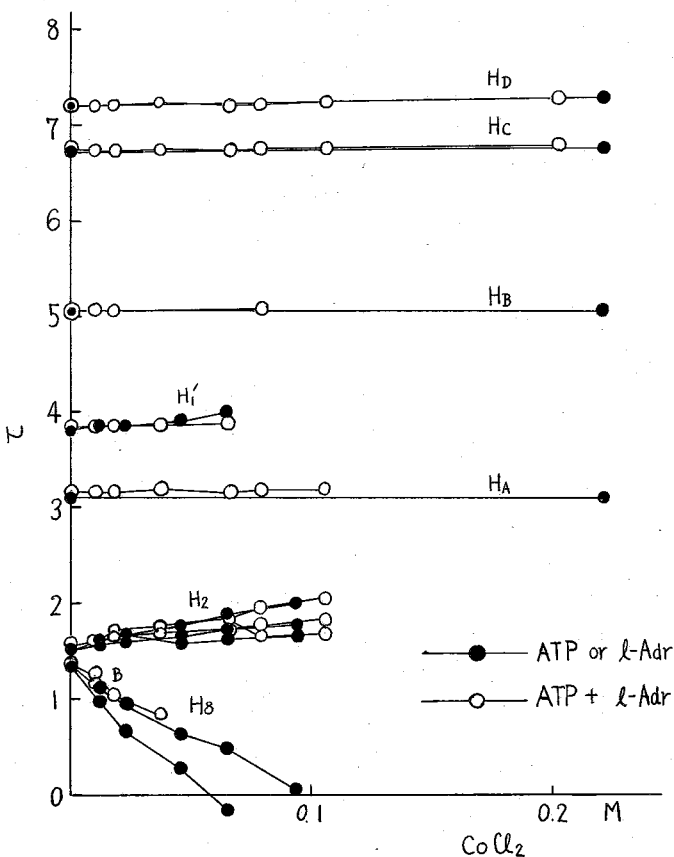
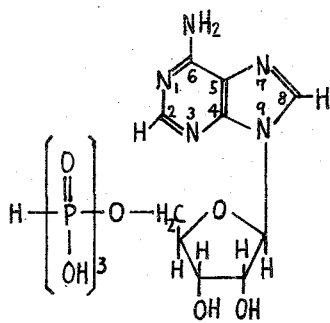
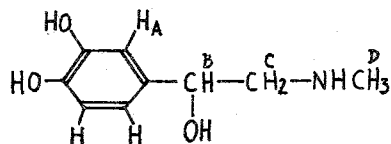


Fig. 2 ATP 0.1M, *l*-Adr 0.1M, ATP 0.1M + *l*-Adr 0.1M
D₂O 溶液に対する CoCl₂ の効果 (1 N DCl)



ATP



l-Adr

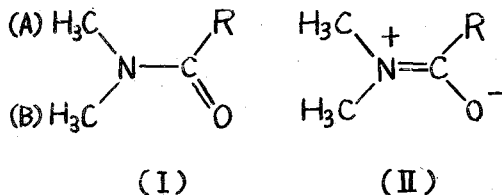
文献

- 1) B. Belleau, "Ciba Foundation Symposium on Adrenergic Mechanisms" (J.R. Vane, G.E.W. Wolstenholme and M. O'Connor, eds.) p223 (Churchill, London (1960))
- 2) B.M. Bloom and I.M. Goldman, *Advances in Drug Research*, 3 121 (1966)
- 3) H. Sternlicht, R.G. Shulman and E.W. Anderson, *J. Chem. Phys.* 43 3123 (1965)
- 4) *Ibid.*, 43 3133 (1965)
- 5) O. Jardetzky, *Advances in Chemical Physics*, I (J. Duchesne, ed) 13 Interscience, London (1964)
- 6) N. Weiner and O. Jardetzky, *Naunyn-Schmiedberg Arch. exp. Path. u. Pharmac.* 248 308 (1964)

(阪大工) ○松林玄悦, 西井昇, 田中敏夫, 大河原六郎

はじめに

N,N-ジメチルアミドのNMRにおいて、N-CH₃シグナルが適当な温度で2本観測されることはよく知られている。⁽¹⁻⁵⁾ これはアミドには(I)に加えて(II)の寄与があるためにN-C間の回転がさまたげられることによって2つのメチル基が非等価になるためであると考えられている。ここではp-置換N,N-ジメチルベンズアミドをとりあげてそのNMRスペクトルをしらべるとともに、二三のメタルクロリドとの相互作用を検討する。そして、N,N-ジメチルピコリン酸アミド、一イソニコチン酸アミドとメタルクロリドとの相互作用のNMRについても報告する。

実験

試料: p-置換N,N-ジメチルベンズアミドおよびN,N-ジメチルピコリン酸アミド、一イソニコチン酸アミドは、それぞれ相当するp-置換安息香酸およびピコリン酸、イソニコチン酸にチオニルクロリドを作用させて酸クロリドを作り、そこにジメチルアミンを吹きこんで合成した。メタルクロリドは常法により精製した。

NMRスペクトルは日本電子JNM-3H-60 スペクトロメーターを用いて60 Mcで測定した。ケミカルシフトはTMSを内部基準として求めた。系の温度はサンプルチューブ内に銅-コンスタンタン熱電対を入れて補正した。

結果と考察

(I) p-置換N,N-ジメチルベンズアミドのNMR.

N,N-ジメチルホルムアミドあるいは一アセトアミドをベンゼンですこしずつ希釈してNMRをしらべてゆくと、あるベンゼン濃度のところでもともと2本のN-CH₃シグナルが1本になり、ベンゼン濃度が更に高くなると再び2本になる。そしてベンゼン中ではもともと低磁場側にあったC=OにトランスのN-CH₃(A)が高磁場側に、C=OにシスのN-CH₃(B)は低磁場側にあらわれるようになる^(6,7)。我々はp-置換ベンズアミドをベンゼン-ジクロルメタ

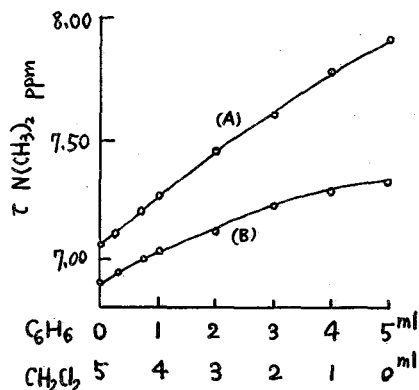
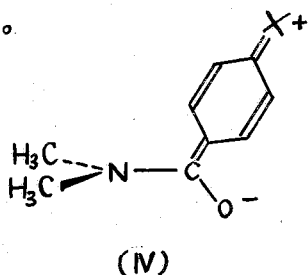
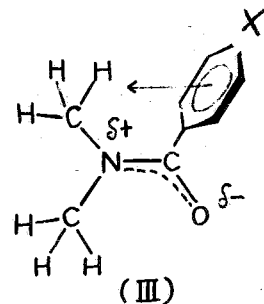


図1. ベンゼン-ジクロルメタン混合溶媒中におけるp-ニトロN,N-ジメチルベンズアミドのN(CH₃)₂シグナル

ン混合溶媒にとかしてそのNMRをしらべたが、図1にその一例を示す。この場合には、N,N-ジメチルホルムアミドのときのようなN(CH₃)₂シグナルが1本になる現象は見られず、C=OにトランスのN-CH₃(A)はジクロルメタン中でも高磁場側にあることかわかる。N,N-ジメチルホルムアミドの場合と異なった帰属になるのは(Ⅲ)に示すごとくN-CH₃(A)がフェニル基の反磁性異方性効果を受けるためと考えられる。

表1にはp-置換N,N-ジメチルベンズアミドのN-CH₃シグナルのケミカルシフト(ν), coalescenceの温度(T_c °K)、 T_c におけるC-N内部回転の自由エネルギー変化(ΔG^\ddagger kcal/mole)を示す。p-位の置換基Xの電子供与性が強いほどN-CH₃のケミカルシフトの差 $\delta\nu$ は小さくなり、XがN(CH₃)₂のときには、-60°Cにおいてモシャールな1本のシグナルを示した。これはXの電子供与性が強いほど(Ⅳ)の寄与が大きくなるためと考えられる。



(2) p-置換N,N-ジメチルベンズアミドと四塩化スズおよび他の二三のメタルクロリドとの相互作用。

p-置換N,N-ジメチルベンズアミド(0.25 mole/l)に10倍量の四塩化スズを加えたときのN-CH₃シグナルの ν , T_c , ΔG^\ddagger を表2に示す。四塩化スズはアミドのカルボニル酸素と相互作用をし、⁽³⁾このため(Ⅱ)の寄与が増してN-CH₃シグナルは低磁場シフトをおこす。同時にN-C間の2重結合性が増して、このために T_c は70~80°C ΔG^\ddagger は約4 kcal/mole増大する。

N-CH₃シグナルのセパレーション $\delta\nu$ の大きさと金属ハライドのルイス酸強度とは、ほぼ平行している。N,N-ジメチルベンズアミドにおける $\delta\nu$ は7.3 cpsであるが、過剰のジメチルスズクロリド存在下では8.4 cps、そして、非常に強いルイス酸である五塩化アンチモンを加えた時には18.0 cpsにも達する。

IV族金属クロリドを比較すると、N,N-ジメチルベンズアミドでは、四塩化スズを

表1. p-置換N,N-ジメチルベンズアミド XC₆H₄CN(CH₃)₂のN-CH₃シグナルの ν , T_c , ΔG^\ddagger .

溶媒: ジクロルメタン, アミド濃度 0.25 mole/l

X	ν_A (ppm)	ν_B	$\delta(\nu_A-\nu_B)$ (cps)	ΔG^\ddagger (kcal/mole)	T_c (°K)
N(CH ₃) ₂	7.01	7.04	0		
OCH ₃	7.01	6.96	2.8	14.6	265
CH ₃	7.06	6.98	5.5	15.1	283
H	7.07	6.96	7.3	15.4	293
Cl	7.07	6.96	6.5	15.5	291
NO ₂	7.08	6.92	10.0	16.2	308

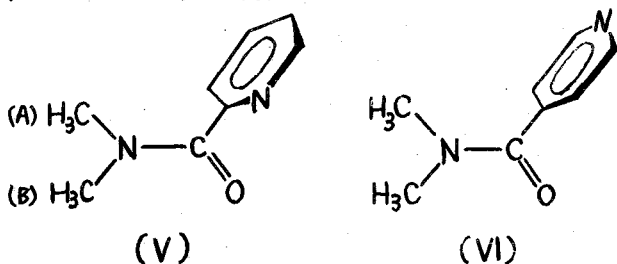
表2. p-置換N,N-ジメチルベンズアミド-四塩化スズ系のアミドのN-CH₃シグナルの ν , T_c , ΔG^\ddagger

溶媒: 1,1,2,2-テトラクロルエタン.

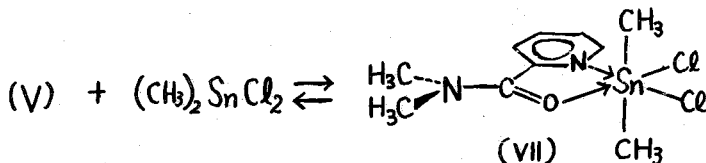
X	ν_A (ppm)	ν_B	$\delta(\nu_A-\nu_B)$ (cps)	ΔG^\ddagger (kcal/mole)	T_c (°K)
N(CH ₃) ₂	6.75		4.9	14.6	271
OCH ₃	6.81	6.61	7.6	18.5	345
CH ₃	6.87	6.71	9.6	19.0	359
H	6.86	6.67	11.3	19.1	364
Cl	6.87	6.68	12.0	19.6	371
NO ₂	6.90	6.65	15.0	20.0	384

加えたとき室温ではっきりと2本のN-CH₃シグナルを与えるが、四塩化ケルマニウム、四塩化ケイ素を加えると室温でもともと1本に減るN-CH₃シグナルはシャープな1本になってしまう。温度を下げてゆくと再び1本になり、2本にわかれてくる。IRスペクトルによってアミドのν(C=O)をしらべると、四塩化ケルマニウムを加えることによって吸収数にシフトしてあらわれるのでカルボニル基の酸素が配位にあわさっていることは確かである。上述のNMRの結果はN-C回転障壁が下がっていることを示しており、これは窒素でも配位がおこなっていることをあらわす。すなわち、四塩化ケルマニウム、四塩化ケイ素の場合には、N→Ge(あるいはSi)とO→Ge(あるいはSi)の速い交換があると考えられる。

(3) N,N-ジメチルピコリン酸アミド(V)およびN,N-ジメチルイソニコチン酸アミド(VI)のNMR。



(V)、(VI)ともに室温で2本のN-CH₃シグナルを与える。ジクロルメタン中において(V)にジメチルスズジクロリドを加えてゆくと図2に示すようなシグナル変化が観測される。スズジクロリドを加えることにより、はじめは2本のN-CH₃シグナルが他磁場シフトをおこすとともに途中でシグナルは1本になる。さらにジメチルスズジクロリドを加えると、(A)、(B)70プロトンシグナルが逆転して再び2本のシグナルを与える。この変化は次のように説明される。すなわち、



なる平衡式において、錯体をつくる前には芳香環の反磁性異方性効果を受けていた(A)70プロトンは錯体(VII)を形成することによってN-CH₃基はホリジン環と同一平面近くにきて常磁性異方性効果を受けようになる。したがって(A)70プロトンの他磁場シフトは(B)70プロトンのそれにくらべていちがうしく大きくなる。

尚、(VI)で同様の実験をこころみたりと、2本のN-CH₃シグナルが1本になる現象はみられず、2本のシグナルのセパレーションは徐々に増大した。

文献

- (1) J. Phys. Chem., 66, 540(1962) (5) Ber. Bunsens. phys. Chem., 70, 745(1966).
 (2) J.A.C.S., 86, 337(1964). (6) Mol. Phys., 3, 253(1960).
 (3) Can. J. Chem., 43, 375, 2135(1965). (7) ibid., 5, 139(1962).
 (4) ibid., 44, 1881(1966).

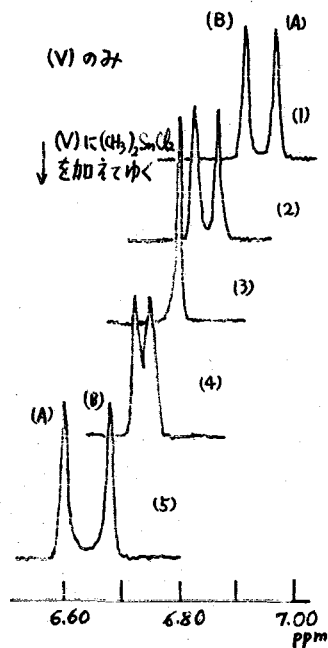


図2. ジメチルスズジクロリドを含んだジクロルメタン中でのN,N-ジメチルピコリン酸アミドのN-CH₃シグナル

(東北大学水研) 羽 里 彦 = 郎

ベンゼンの環電流の根源EをLondon susceptibility χ^L ($\equiv K_{\pi z}$) についての評価はその評価の方法により異なり、かなりのばらつきが見られる(表1参照)。理論的な立場からみれば χ^L の値のばらつきは、専ら共鳴積分 β の見積り如何に依存するとみられるから²⁾、近來採用されている β の値を取り上げ、これに対応する χ^L の値の妥当性と磁気化学的立場と表題のシフトの立場から検討してみた。

(I) β と χ^L

ベンゼンの π 電子状態が基底状態にあるとき、隣接の炭素原子間の共鳴積分 β (eV)と、環電流における環電流による分子磁気異方性 χ^L (10^6 /mole)との関係は量子力学的に次式で表わされる²⁾

$$\beta = \chi^L \times \frac{9}{2} \left(\frac{hc}{2\pi c} \right)^2 \times \frac{1}{(\textcircled{5})^2} \times \frac{6.29 \cdot 10^{11}}{N} \quad (1)$$

こゝに $\textcircled{5}$ はベンゼンの六角形の面積、 N はAvogadro's numberである。

表1は(1)式によつて算出された χ^L と β の対応値を示す。この表の内London, Whelandらによつて採用された χ^L の値は実は表2の ΔK_z (K.G.B.) そのものであり、当時彼等はこれと χ^L と誤認したとみることが正しい。現在 ΔK_z そのものの値としては単結晶についての実験から来たH.L.P.のもの信頼性は大きい。Davies⁶⁾はH.L.P.の K_z の値からPascalの $6(\chi^L + \chi^H)$ の値を差し引き、残りの -41.2×10^{-6} E χ^L とみなし、ベンゼンでは計算値として

$$\chi^L = \chi^L + 6\chi^H, \quad (2)$$

$$= \{-33.26 + 6 \times (-1.35)\} \times 10^{-6}$$

と見積つてゐる。元來Pascalのconstant

は sp^3 の結合系に空間的に平均し等方化された性質のものであるから、これをそのまま sp^2 系の磁気異方性の見積りに代用することは好ましくない。定性的にみても sp^2 系と sp^3 系とでは前者の方が反磁性が小さいとみられるから、 χ^L 並みに χ^H の反磁性はDaviesの値よりもっと大きいとみることが正しい。差当りこゝで必要なのは sp^2 型結合の磁気異方性の値であるが、エチレンとベンゼンのC-C、C-H結合に関する理論値がある^{7),8)}(表3)。これを利用することはある。

表1 χ^L と β

χ^L ($\equiv K_{\pi z}$ $\textcircled{5}$)	β
-54×10^{-6} /mole (London ²⁾ , Wheland ³⁾)	-424(eV)
-45.0 " (前同, 表1)	-353 "
-42.3 " (" 表2)	-332 "
-41.1 " (Langewin, 5典)	-323 "
-39.5 " (Mulliken ¹⁰⁾ , 1949)	-31 "
-36.8 " (Pople ¹²⁾ , 1964)	-289 "
-33.3 " (Davies ⁶⁾ , 1961)	-262 "
-32.6 " (Mulliken ¹⁰⁾ , 1949)	-256 "

表2. ベンゼンの分子磁気異方性(実験)

	K_z	$K_{x,y}$	ΔK_z
K.G.B. ⁴⁾	-91.2×10^6	-37.3	-53.9
H.L.P. ⁵⁾	-94.6	-34.9	-59.7

またベンゼンおよびエチレンにおける各 bond group の異方性 χ を表3からテンソル解析によって得られた結果を表4に掲げる。表4と表2から

	$C \rightarrow C$	$(C-C) \downarrow$	$C \rightarrow H$	$(C-H) \downarrow$	χ_{15}
エチレン ¹⁾	-2.04	-2.88	-3.41	-4.21	-0.51
ベンゼン ²⁾	-2.09	-3.05	全上	全上	全上

$$\{K_{x,y} - 6(\chi)_{xy}\} \times \frac{1}{8} = +0.71 \times 10^{-6} \quad (3)$$

この値は χ_{xy}^p 即ち localized p -electron の x, y 方向からみた寄与とみなされる。この値に關し表4ではベンゼンもエチレンも共通値を持つものと仮定した。ところで、これに対応する χ_x^p の値はベンゼンにおいては(2)式によつて、 χ^L と結合した χ_x^p の値として分離できるわけである。そこで、 χ_x^p の値は χ^L の寄与のないエチレンの data から導く以外に手段はない。

表4から

$$\left. \begin{aligned} (\sigma^-)_x &= (\sigma^-)_x + \chi_x^p = -10.01 + \chi_x^p \\ \sigma^{\rightarrow} &= \sigma^{\rightarrow} + 0.71 = -8.48 \\ \sigma^{\uparrow} &= \sigma^{\uparrow} + 0.71 = -8.10 \end{aligned} \right\}$$

ベンゼン	
$(\lambda)_z = -7.41$	$(\delta)_z = -9.02$
$\lambda = -6.69$	} $(\lambda)_{xy} = -6.53$ } $(\delta)_{xy} = -5.82$
$\lambda^{\rightarrow} = -6.37$	
$\lambda^{\uparrow} = -6.61$	
$\lambda^{\downarrow} = -6.45$	
エチレン	
$(\sigma^-)_x = -10.01$	$(\sigma^-)_z = -11.62$
$\sigma^{\rightarrow} = -9.19$	$\sigma^{\rightarrow} = -8.48$
$\sigma^{\uparrow} = -8.81$	$\sigma^{\uparrow} = -8.10$

更に

$$\bar{\chi}_M = \frac{1}{3} \{ (\sigma^-)_x + \sigma^{\rightarrow} + \sigma^{\uparrow} \} ; \quad \bar{\chi}_M \times 10^6 \text{ (エチレン, 実験)} = -1.88 \pm 0.8 \quad (4)$$

これらの関係から

$$\chi_x^p \times 10^6 = -1.61 \pm 1.20 \quad (5)$$

を得る。この値を使つて表4に $(\delta)_z = (\lambda)_z + \chi_x^p$ の値を示した。従つて、表2、表4の H. L. P. の値から

$$\chi^L = K_z - 6(\delta)_z = \{-40.5 \pm 7.2\} \times 10^{-6} \quad (6)$$

を得る。表1の χ^L の値は最上段と最下段との値を除き他のものは全部(6)の値の範囲内に入るが、平均として -40 近辺の値が最も妥当と思われる。Mulliken の β_1 についての半経験的評価値には二つあつて¹⁰⁾

$$\beta_{spec.} = -2.56 \text{ ev.} \quad \beta_{dis.} = -3.1 \text{ ev.}$$

前者は spectroscopic data からのもので、勿論 excited state を含む系から導かれた結果である。後者は熱分解の data を元にした共鳴エネルギーからの見積りである。

vertical resonance energy の補正も考慮されている。両者の内どちらの値かより正しいかは明らかでないが、従来の紫外スペクトルに關する議論では $\beta_{spec.}$ に近い値がよく使われている。¹¹⁾ 今回の場合はむしろ $\beta_{dis.}$ の方が好都合という新しい一例を示したことになる。Pople¹²⁾ の χ の値は $\Delta K_z \times 10^6$ の値を -54 (表2) と見積つてゐるため違ふ評価してゐると見るべきで、 -42.6 とした方が正しい。従つて表1の示す傾向からみて(6)の -40.5 の値は妥当である。

(E) エチレンとベンゼンの relative shift

前回(202)と同様の取扱いにより、 $\chi^L = -40.5 \times 10^{-6}$, Hoffmann の炭素原子密度、

表4の磁気異方性の値を用いたシフトの計算結果は

	ベンゼン	エチレン
電子密度の差($\Delta\rho$)による ^{13}C のシフト;	0.0 (ppm)	+8.36 ..
表4の bond group によるもの;	-14.11 ..	-12.71 ..
χ^t の ring current によるもの;	+3.83 ..	0.0
	<hr/>	<hr/>
	-10.28 ..	-4.35 ..
ベンゼンの shift を基準とすれば;	$\Delta = +5.93 \text{ ppm}$	(7)

(7)の値に対し、経験則による見積りでは $+6.5 \text{ ppm}^{13)}$ および $+5 \text{ ppm}^{14)}$ の値が得られている。Pople¹⁴⁾の理論的な評価値 $+12 \text{ ppm}$ に較べれば (7) は満足な結果とみえよう。

文 献

- * (その1); 羽星, 第6回NMR討論会要旨集 p.21 (1967)
- (その2); 羽星, 日化第21年会予稿集 No.1. p.291 (1968)
- 1) P. G. Lykos, R. G. Parr, J. C. P., 28, 361 (1958)
- 2) F. London, J. de physique, 2, 397 (1937)
- 3) G. W. Wheland et al., Proc. Nat. Acad. Sci., 38, 364 (1952)
- 4) K. S. Krishnan, B. C. Guha, S. Banerjee, Phil. Trans., A231, 235 (1933)
- 5) J. Horeau, N. Lumbroso, A. Pacault, Compt. rend., 242, 1702 (1956)
- 6) D. W. Davies, Nature, 192, 1102 (1961); Trans. Faraday Soc., 57, 2081 (1961)
- 7) J. Tillieu, J. Guy, Compt. rend., 242, 1279 (1956)
- 8) J. Baudet, J. Guy, J. Tillieu, J. de phys., 21, 600 (1960)
- 9) C. Barter et al., J. Phys. Chem., 64, 1312 (1960)
- 10) R. S. Mulliken, J. de chim. phys., 46, 709 (1949)
- 11) R. Pariser, R. G. Parr, J. C. P., 21, 466, 767 (1953)
- 12) J. A. Pople, J. C. P., 41, 2549 (1964)
- 13) G. B. Santsky, K. Namikawa, J. Phys. Chem., 68, 1956 (1964)
- 14) J. A. Pople, Mol. Phys., 7, 301 (1964)

C-13 NMR スペクトル IV 臭素置換エタンおよびエチレン類のスペクトル

(日立那珂) 宮島 剛 (名工大) 高橋 憲助

前報では塩素置換体の測定を行なったので、¹⁾これと比較する意味で臭素置換体の測定を試みた。化学シフトは塩素置換エタン類では、置換基の数が増加するにつれて低磁場側へのシフトが観察されるが、臭素の場合には必ずしもその様にならない場合も生じてくる。このような測定結果について塩素置換体と比較して述べる。

〔実験〕

C-13 スペクトルは Hitachi R-20 型分光計を使用して、約 15.085 MHz の周波数で周波数掃引によって測定した。また自然存在比の C-13 について測定するために 400 チャンネルの Hitachi RAH-403 型あるいは 1600 チャンネルの A-1600 A 型積算機によって繰返し積算を行なった。化学シフトは試料と enrich した ¹³CH₃I の吸収位置を置換法によって比較決定した。表に与えてあるシフトの値は ¹³CH₃I の吸収位置を C₂S₂ から 214.5 ppm とし、C₂S₂ 基準に換算してある。多くの実験を標準として使用されているベンゼンのシフトは 65.2 ppm であった。試料は常法によって製造したが不安定なものが多く、特にエチレン系の誘導体は室温に放置すると変質して、C-13 の吸収を観測し得なくなる場合もあった。スペクトル図の掃引中も 800 Hz 程度にすると全スペクトルを一枚のシートとして示すことができるが、更に微細構造を観測するには掃引巾を小さくして、掃引速度を 1~2.5 Hz/sec とし観測した。CHBr₂CHBr₂ のスペクトルは大きく分岐した二重線であるが、更に二つに分岐して、²J_{CH} = 1.0 Hz を示す。

〔結果と考察〕

A) C-13 の化学シフト

C-13 NMR スペクトルの測定から得られる化学シフトとスピン結合定数の値は表 1 に示してある。臭素置換エタン類のシフトは 135.1 ~ 173.4 ppm になっており、その範囲は塩素置換体より狭くなっている。塩素置換体では置換基の数が増加するにつれて低磁場へのシフトがみられるのであるが、臭素置換エタン類の場合に置換基の数と同じ炭素上で二個から三個となる時には高磁場側へのシフトが観測されている。即ち臭素置換を受ける炭素のシフトの変化を図示すると図 1 のようになる。このような傾向はメタン類の臭素置換体でも観察されており、多くの議論があるところである。²⁾シフトの傾向が置換基の数が増える時に大きく変わっていることは置換基間の立体的反撥の如き因子が強クシフトに寄与しているように思われる。このことは Grant 等がメタン類のシフトについて指摘している。前述の高磁場側へのシフトについての傾向は図 1 に一部図示してあるように塩素置換体では特に認められていないことから、置換基の大きさに関連があると考えられる。このような置換基間の相互作用を考慮しなければならぬので、化学シフトに対して置換基に関連する簡単な加成則が成り立つことは考えられない。

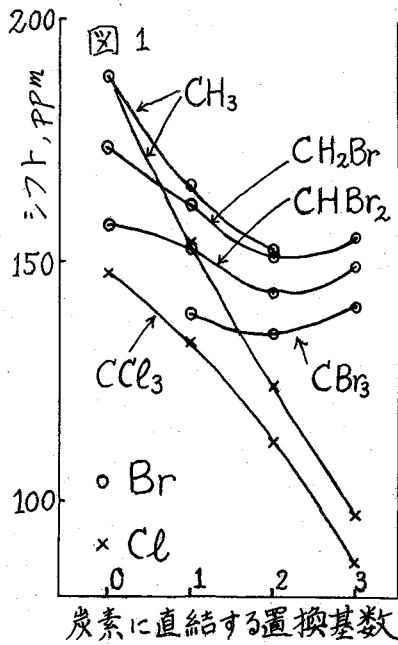
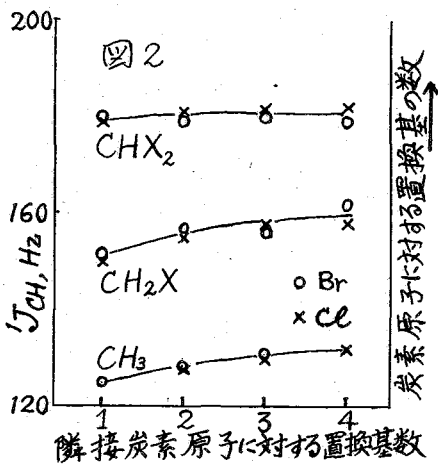


Table 1 C-13 NMR Data of Bromosubstituted Ethanes and Ethylenes

No. Compound	Functional Group	Shift, ppm	$^1J_{CH}$, Hz	$^2J_{CH}$, Hz
1	CH ₃ CH ₃	188.0 ^a	125 ^a	-4.5 ^a
2	CH ₃ CH ₂ Br	173.4	128.5 ^a	2.1
		165.4	151.6 ^a	4.0
3	CH ₃ CHBr ₂	157.5	131	<1.3
		152.4	180	5.0
4	CH ₂ BrCH ₂ Br	161.3	157	4.6
5	CH ₂ BrCHBr ₂	152.4	156	1.2
		150.8	179	4.0
6	CH ₂ BrCBr ₃	139.1	162	---
		155.2	---	2.7
7	CHBr ₂ CHBr ₂	143.4	180	1.0
8	CHBr ₂ CBr ₃	135.1	179	---
		149.0	---	<1.5
9	CBr ₃ CBr ₃	140.3	---	---
10	C ₂ H ₄		156.4 ^a	-2.4 ^a
11	C ₂ H ₃ Br	71.3	163	4.0
		79.0	201	6.6, 9.7
12	t-C ₂ H ₂ Br ₂	84.8	204	<2.0
13	c-C ₂ H ₂ Br ₂	79.1	200	15.0
14	g-C ₂ H ₂ Br ₂	66.5	167	---
		96.7	---	1.3
15	C ₂ HBr ₃	81.3	200	---
		98.7	---	8.0
16	C ₂ Br ₄	100.0	---	---

a) Lit. values.



次にエチレン類のシフトについては、臭素が導入されると多くの場合に高磁場側にシフトしており、その化学シフトの値は 66.5 ~ 100 ppm となっている。これは塩素の置換体の場合にそのスペクトル範囲が 66.6 ~ 80.4 ppm であることと比較して、その範囲が高磁場側に広がっていることで特徴がある。即ちエタン類では塩素置換体の方が低磁場側に広がった化学シフトの値を持ち、エチレン類では臭素置換体の方が高磁場側に広がった化学シフトの値を持つている。エタン類でもエチレン類でも臭素置換体の方が高磁場側にシフトしているのであるが、エチレン類では塩素の誘起効果から生ずる低磁場側へのシフトが何らかの他の効果と相殺されているといった感じである。分子内の二個の炭素のシフトの差は gem-C₂H₂Br₂ の場合に最も大きく 30.2 ppm となり、他のエタン誘導体の何れよりも大きいことも興味深いことである。

B) J_{CH}

C-13 に直結している水素から生ずるスピン結合定数の変化は図2に示したように置換基の種類によっては余り変化しているとは考えられず、置換基の数によって増減しており、隣接炭素原子の置換基数も若干寄与しているようである。

C) ${}^2J_{CH}$

C-13 スペクトルの微細構造の測定から ${}^2J_{CH}$ の値を得て表1に示してある。臭素置換体についてその ${}^2J_{CH}$ は塩素置換体について得られた結果とほぼ一致している。 ${}^2J_{CH}$ の値はエチレン類で比較的大きな値を觀察され、その範囲は 0~15 Hz に及んでいる。エタン類では CH_3CHBr_2 の 5.0 Hz が最大値である。置換基の数が分子に対して、非対称に一方の炭素のみについて増加すると、その置換基の結合する炭素の示す微細構造スペクトルから算出できる ${}^2J_{CH}$ の値は大きくなる。即ち CH_3CH_2Br では 4.0 Hz であり、 CH_3CHBr_2 では 5.0 Hz である。この点で興味ある化合物 CH_3CBr_3 は合成できなかった。置換基の数が二個の炭素に関して対称的に増加する場合には ${}^2J_{CH}$ の値はむしろ減少する。 ${}^2J_{CH}$ の値は J_{CH} と比較すると非常に小さな値であるから、その大小を比較するには絶対値のみではなく、その符号をも考慮しなければならぬが今回の測定では符号を決定するには致っていない。また積算器を使用した繰返し測定のために測定値の誤差も ± 0.3 Hz に及びるので余り厳密な測定値の比較はできない。 ${}^2J_{CH}$ に対する置換基の効果として、今スピン結合を論じようとする化合物の分子内の二個の炭素をそれぞれ H-C₁-C₂ のように番号付けで書き表わせば、始めに述べたように C₂ に臭素置換が起こると ${}^2J_{CH}$ は増加する。次に C₁ に置換基を導入されると ${}^2J_{CH}$ は減少する。この最も良い例はエチル基であり、一般にエチル基の C-13 スペクトルの微細構造から生ずると考えられる全中はメチレン基より小であり、従って観測される ${}^2J_{CH}$ の値はメチレン基の方が大である。しかし C₁ 炭素に置換基の数が多く導入されてしまっている場合には、更に C₂ 炭素に置換基が導入されても ${}^2J_{CH}$ には変化がみられない場合も多い。これらのことは塩素とか臭素の如き電気陰性な置換基による効果であるので、逆に電子供与性の置換基の ${}^2J_{CH}$ に対する効果を調べることは興味がある。次に塩素と臭素の対応する化合物の示す ${}^2J_{CH}$ を比較すると、例えば CH_3CH_2X と CH_3CHX_2 型の化合物の示す ${}^2J_{CH}$ は非常に似た値を示すのであるが、 CH_2XCH_2X では異なつて、 ${}^2J_{Br} = 4.6$ Hz に対して ${}^2J_{Cl} < 2$ Hz である。このことは ${}^2J_{CH}$ に対して C₁ と C₂ に位置する二つの置換基の相互作用が相当大きく寄与するのではないかということを示している。そして ${}^2J_{CH}$ の値が二つの置換基の相対的な位置によって生ずる同転異性の問題とも関連を生じてくるように思われる。二つの置換基の相対的な位置はエチレン系では平面上に固定されており、しかもそのトランス型とシス型の示す ${}^2J_{CH}$ の値には大きな差があること、置換基の種類による差が小さいことは ${}^2J_{CH}$ が立体的な因子によって大きく変化することを示しているように思われる。またこの事はエタン系の化合物の ${}^2J_{CH}$ に対しても重要な因子となるものと思われる。

1) 宮島、高橋、第21回日化年会予稿集, 1, p. 293 (1968).

2) P.C. Lauterbur, Ann. N.Y. Acad. Sci., 70, 841 (1958);

H. Spiesscke and W. G. Schneider, J. Chem. Phys., 35, 722 (1961);

W. M. Litchmann and D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc., 90, 1400 (1968).

Varian Assoc

L. F. Johnson

Stanford U

O 西田 利昭

1957年 Lauterbur が最初の ^{13}C -NMR スペクトル (natural abundance) を報告して以来、 ^{13}C -NMR が他の核種の NMR と同様に化学者に与えて興味ある領域であることが知られてきたが、 ^{13}C -NMR の化学への応用研究は ^1H -NMR の場合とは比較するまでもなくきわめて少い。その理由の1つとして ^{13}C 核の感度に起因する実験上の困難さがあり得る。すなわち ^{13}C の自然界における存在比は

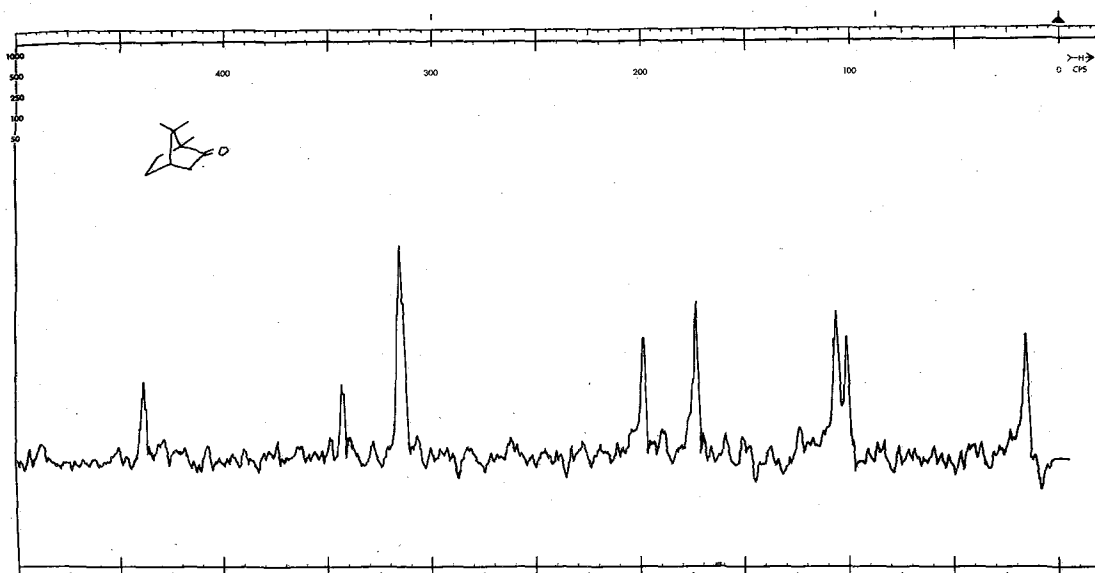
1.108% にすぎず、その NMR 感度は同じ強さの磁界で ^1H -NMR の 1.59% に相当する。さらに ^{13}C 核の緩和時間は一般に長いと信じられている。このうちのうち1つをとりあげてみれば NMR の測定にはきわめて都合の悪い因子である。しかしながらこの因子を人為的に変えることはできない。従って ^{13}C -NMR の測定を容易にする目的で Proton Noise Decoupling の応用を試みた。

実験には Varian HA-100 D NMR Spectrometer System, V-4311 RF Unit (25.1 MHz), V-3512-1 Heteronuclear Spin Decoupler (100 MHz), V-4335 8-mm Spinning Sample Double-tuned Probe を用い、測定はすべて frequency-sweep mode で行った。100 MHz の white noise を同時照射すると、 ^{13}C - ^1H の間の spin decoupling が起りすべての ^{13}C -NMR シグナルが singlet になる。この場合プロトンとの結合を有する ^{13}C の NMR は NOE によりその強度が著しく増加する。十分に強度の大きい singlet は lock-signal として用いることができる。

^{13}C -enriched CH_3I や CS_2 は external reference (capillary) として用いられ、また C_6H_6 , C_6H_{12} , $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ は溶媒の場合 (33% (v/v) 溶液) には溶媒のシグナルを lock することもできる。このようにして internal lock が容易に行なうため、常法により C-1024 Time-averaging Computer でシグナルを積算することもできる。実験の便宜上、従って External manual oscillator として HP-4204A

Digital oscillator を、また Swept oscillator には WAVETEK の voltage controlled oscillator を使用した。後者は C-1024 の Ramp により作動するようにした。C-1024 に積算されたシグナルは HA-100 D の recorder に記録される。

例として camphor および camphor- d_1 の ^{13}C -NMR スペクトルをここに示す (carbonyl のシグナルは別に記録されたため、このスペクトルには含まれていない)。その他の有機化合物の ^{13}C -NMR スペクトルを手に、実験法について説明する。



solvent : C_6H_6

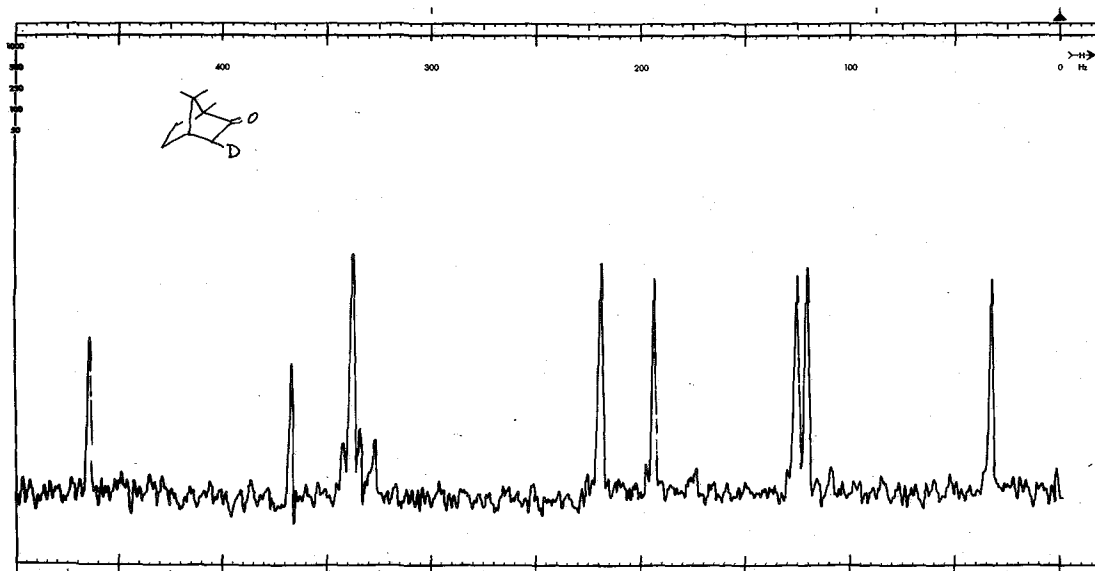
lock signal : C_6H_6

sweep range : 4611 ~ 3199 Hz

sweep width : 1412 Hz

sweep time : 25 sec.

multi-scans : 50 scans.



solvent : C_6H_6

lock signal : ext. $^{13}CH_3I$

sweep range : -2042 ~ -648 Hz

sweep width : 1394 Hz

sweep time : 50 sec.

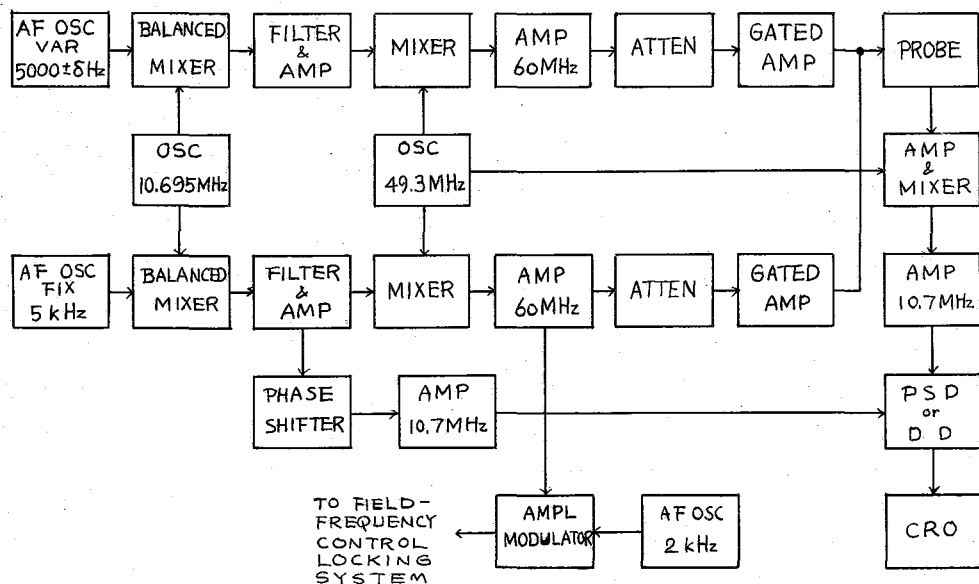
multi-scans : 100 scans.

高分解能NMRにおけるパルス二重共鳴

電気試験所

亀井裕孟

化学シフトの異なる陽子共鳴信号について、それぞれの緩和時間の測定やOverhauser効果の観測によって、緩和機構と分子構造に関する知見を得ようとする研究が活発に行われている。¹⁾ これらの測定には、速い断熱通過-直線掃引法などの観測法が多く用いられている。緩和時間の長い系の測定には、装置の安定度、簡便さなどの点から断熱的観測法は、パルス法に比べてはるかに有利である。また、より信頼性の高い結果が得られる。一方、緩和時間が比較的短い (< sec)系における測定にはパルス法が有利であり、より信頼度の高いデータを得ることができる。さらにパルス法には、横磁化の変化を容易に観測できる利点がある。パルス法には特別の装置が必要であるが、市販のスペクトロメータに付加して、容易にパルス法の測定ができる簡単な付加装置が報告されており、²⁻⁴⁾ 最近では、化学シフトで分れた共鳴信号の個々について、それぞれの T_1 を直接測定することができる付加装置も試みられている。^{2,4)} しかし既に報告されているパルスNMR装置は、単一周波数のrfで磁化の変化を観測するものであって、ある試料が2本以上の陽子共鳴信号を与える場合、一つの遷移を外部からの擾動によって励起したとき、他の共鳴信号の強度に現われる変化を観測するというようなことに用いることはできない。異った核種の場合⁵⁾と同様に、化学シフトで分れた陽子間における広義のOverhauser効果が、パルス法によって観測できるならば、



研究の対象をさらに広範囲に広げることができよう。そこで、化学シフトで分かれた陽子共鳴信号について、それぞれの共鳴条件とみたらす周波数のrfパルスをおけることができるパルスNMRを試みることは有意義なこと、考え、簡単な装置を試作した。さらに、この種の測定には、磁場-周波数の共鳴条件に関し、高い安定度が要求される。とまの外部ロック方式に加え、内部ロック方式も試みた。また、構成回路部品は入手容易な一般市販品だけを使用した。

[装置]

周波数の異なった2つ以上のrfが必要である。パルスNMRでは、通常のNMRのよつに、音声周波(a-f)磁場変調による側帯波信号を用いることはできない。そこで、こゝでは単側帯波(SSB)を利用して共鳴に必要なrfを合成した。図1に装置のブロック図を示す。主発振器(10.695 MHz)の出力を平衡変調器で、5 kHzのa-fで変調し、このときの上側帯波10.7 MHzを水晶フィルタを通して取り出す。これに49.3 MHzを混合し、60 MHzを合成する。これを共鳴用rfの1つとする。一方、化学シフトがこれと8 Hz異なる陽子の共鳴用rfは、5000 ± 8 Hzのa-fで変調したときの上側帯波を用いる。これらのrfをそれぞれ独立のゲート増幅器でパルス変調し、必要なrfパルスとしてプローブに供給する。共鳴信号は中間周波10.7 MHzにした後、位相検波によって観測する。また二極検波による観測もできる。増幅、検波系の通過帯域幅は±200 kHzで、こゝで対象とする程度の緩和時間をもつた系の測定には十分満足すべきものである。10.695 MHzおよび49.3 MHzは、一つの基本発振器の出力を多数の個所に供給しているため、スプリアス抑圧のため各部の入力には必ずや一段以上の増幅段がもうけてある。

単側帯波の発生 パルス二重共鳴の実験において、最も重要なことの1つは、つぎのような2つ以上のrfを発生させることである。すなわち、周波数差が数100 Hz以下であること、この周波数差は数10分にかたって0.1 Hz以下の安定度をもつこと、さらに必要な周波数以外の成分が含まれないことである。これらの条件を満足させるものとして上側帯波を用いたのであるが、搬送波および下側帯波の抑圧には特に注意を払った。平衡変調器としては、一般的な各種回路を試みたが、ダイオードを用いる回路ではダイオードの特性の不揃いのため、調整が複雑となり、今回の目的には適当でなかった*。今回使用した平衡変調器の回路図を図2に示す。この回路は製作、調整ともに容易であり、搬送波の抑圧も十分満足すべきものである。平衡変調器の出力は水晶フィルタ(10 MF)に注入し、上側帯波だけを取り出す。

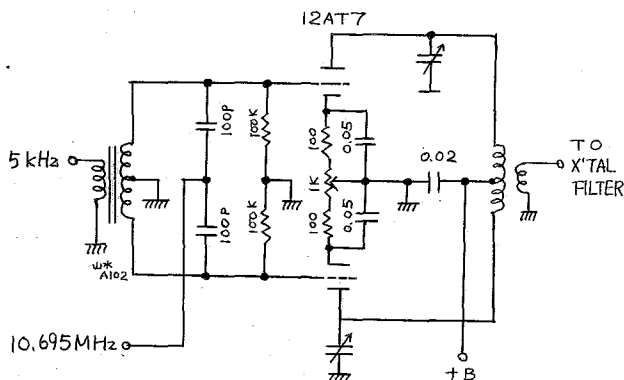


図 2

* パルスNMRには一般のSSB通信よりも、より高い搬送波抑圧比が要求される。

ゲート増幅器 さきに報告したものとほぼ同称で、構成は 68X6, 5763, 2E26 で、各段でゲートしている。rf が数10 MHz のときには、多段ゲートにすると比較的容易に搬送波抑圧比を大きくすることができる。ここで使用したものはパルスの on-off での抑圧比 120 dB 以上である。H₁ は最大 3 gauss (JEOL JNM-3H-60 用アローフ使用のとき) で、それぞれのパルスで任意に設定することができる。

内部ロックによる磁場一周波数制御
外部ロック方式はパルス rf によって妨害をうけないという利点があるが、その安定度はゆらぎも満足すべきものではない。このことは通常の NMR においてもよく知られているところである。比較的緩和時間の長い系の測定には、長時間にわたって高い安定度が要求される。すなわち、共鳴条件からのずれを周波数で表わしたとき、数10分にわたって ±1 Hz 程度の安定度が必要となる。このためには外部ロック方式では不十分である。そこで内部ロックを試みた。図3にブロック図を示す。ロック信号を得るための rf としては、振幅が十分小さい固定周波数の 60 MHz (CW) を使用する。ロック用信号は増幅し、中間周波 10.7 MHz とする。ここで 10.695 MHz と混合し 5 kHz 成分を取り出す。これに位相が異なる、適当な振幅をもった 5 kHz a-f を加え、5 kHz 搬送波をできるだけ小さくして、次段の 5 kHz 狭帯域増幅器の飽和をさけるようにする。狭帯域増幅器で十分な振幅に増幅された信号を位相検波し、制御用のシグナルとする。このときパルス rf による信号と位相検波で観測すると、パルス rf とロック用 rf との周波数差の非常に弱いビートが現われる。これは通常の観測では問題とならないが、信号強度

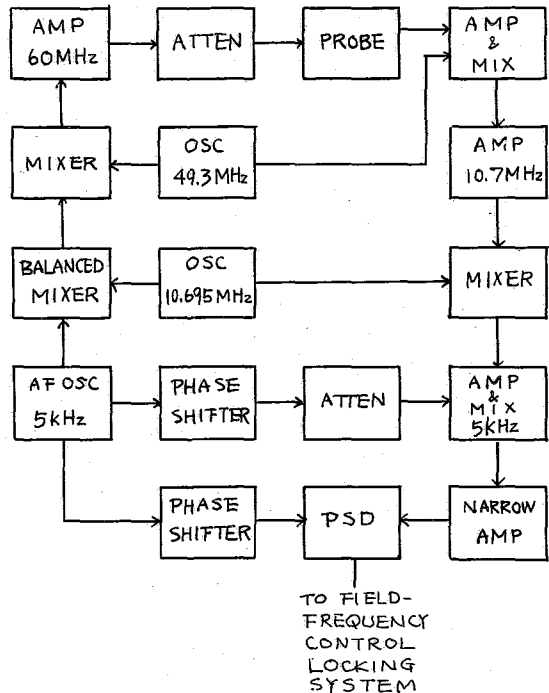


図 3

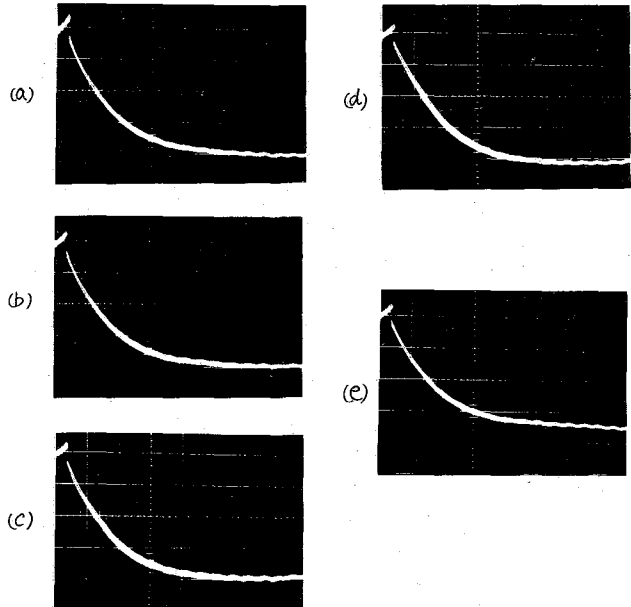


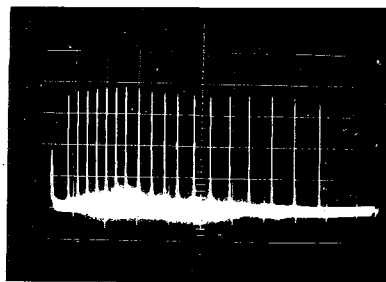
図 4

十分な振幅に増幅された信号を位相検波し、制御用のシグナルとする。このときパルス rf による信号と位相検波で観測すると、パルス rf とロック用 rf との周波数差の非常に弱いビートが現われる。これは通常の観測では問題とならないが、信号強度

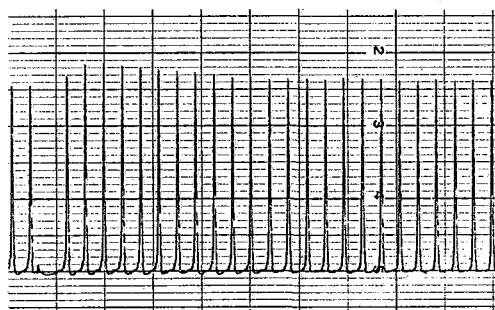
が特に弱い場合には肉題となるので外部ロックの方が有利である。図4は内部ロック方式の安定度を示したものである。常磁性イオンを含む水の90°パルス後のBloch減衰で、毛管に入れたシクロヘキサンの信号でロックした。(a)はロック直後、(b)は15分後、(c)は1時間後で、シグナルに変化はみられない。この間一切の調整は行なっていない。(d)は故意にrfを3Hz高くしたときの、(e)は3Hz低くしたときのシグナルの変化を示している。

〔応用例〕

図5 に酢酸における過渡的Overhauser効果の観測結果を示す。試料は市販の水酢酸を単に脱気しただけのもので、水などの不純物に対する考慮は一切おかれてない。(a)はCH₃に180°パルスをかけた後の、OHの90°パルスに伴うBloch減衰信号の大きさの変化を示したものである。このときH₁=6milligauss, $\delta = 569.3 \text{ Hz}$, 単位操作の繰返し時間は60 sec, 横軸は1目盛2 secである。(b)は断熱高速通過によってCH₃の磁化を逆転させたときのOHシグナル強度の変化を直線掃引法によって記録したものである。これから両者の結果はよく一致している。また、CH₃に180°パルスをかけた後のOHシグナル強度の変化を直線掃引法で観測することもでき、同一の結果が得られる。



(a)



10 sec

(b)

図 5

- 1) 例之は、 荒田洋治, 福見俊夫, 「磁気共鳴における緩和」, 分光化学 '68A, 南江堂 (1968) p. 83.
- 2) J.E. Anderson, J. Steele, and A. Warrnick, Rev. Sci. Instr. 38, 1139 (1967). (Varian A-60).
- 3) M. Sesson, A. Tzalmona, and A. Loewenstein, J. Sci. Instrum., 42, 133 (1963). (Varian HR-60).
- 4) H. Kamei, Japan. J. Appl. Phys. 6, 1471 (1967). (JEOL JNM-3)
- 5) I. Solomon, Phys. Rev. 99, 559 (1955); I. Solomon and N. Bloembergen, J. Chem. Phys. 25, 261 (1956)
- 6) 例之は、 無線工学ハンドブック, オー4社 (1964) p. 9-97.

異種核間デカップリング

(日本電子) ○後藤興日 今成 司 竹内 誠

(序) ^{1), 2)} NMR測定に於て異種核間デカップリングは、これまで多くの人々によって行われ、本邦でも亀井氏³⁾、下川氏⁴⁾らによって行われたが、この測定法はまだ充分には一般化されていない。我々はこの異種核間デカップリングを容易に行えるよう実験方法並に装置を検討した。

測定対象核は、 ^1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{11}B , ^{13}C , ^2D , ^{15}N である。これらの異種核間デカップリングは核種を異にしても、本質的には全く同一手段で達成されるが、各核種により、共鳴周波数、磁気回転比 (γ -ratio)、化学シフト範囲が異なる。さらに試料により、スピンスピン結合定数の大小があり、スピン系の様相が異なるので、測定装置はそれぞれの場合に適したものにすることが必要である。

上記核種のうち、 ^1H 測定は一般的であり、磁気回転比が最大で感度の良い測定が行える。また、その他の核の共鳴スペクトルを見ると、 ^1H 核とのスピンスピン結合がほとんど見られる。これらのことを考慮して、異種核間デカップリングは次の種に大別できるであろう。

- | | |
|--------------|------------------------------|
| 1) 水素核観測他核照射 | $^1\text{H} - \{\text{他核}\}$ |
| 2) 他核観測水素核照射 | 他核 - $\{^1\text{H}\}$ |
| 3) 他核観測他核照射 | 他核 - $\{\text{他核}\}$ |

りはこれまでも多くの測定が行われており、測定容易なプロトンスペクトルを通じて他核共鳴の情報を知ることができる。2)は、他核測定に於て、感度が悪い場合等に、プロトンデカップリングを行い、多重線がより単純な共鳴線にまとまることによってスペクトルのS/Nを良くし、解析を容易にすることができる。3)は測定要求の頻度は、1), 2)に比較すると極めて少ないと思われるが、1), 2)の測定結果を利用すれば容易に行うことができると考えられるので、1), 2)について十分なデータを得ておくことが有用である。

我々は前述の核種について、1), 2)の場合の測定を行い、いくつかの試料での異種核間デカップリングが達成される周波数関係から核の化学シフトを含めた磁気回転比を算出した。また文献^{5), 6)}から得られる各核の化学シフト範囲を参考にして、実際に必要な同一磁場での共鳴周波数範囲を各核について決定した。

(装置) 測定は、JNM-4H100, C-60HLを使用し、4H-100で他核測定の際には、BNS-100を使用してNS S方式による測定を行った。異種核間デカップリングは、ヘテロデカップラーJNM-SDHCを使用した。SDHCは、可変型RF発振器挿入部分、雑音変調器部分、電力増中器部分から構成されている。他核用可変型RF発振器は、本体装置の基準周波数(60MHzまたは100MHz)と混合し、共鳴周波数が合成される。雑音変調器は、IC Amp.をnoise源にした雑音発

生器と、雑音の周波数帯域制限器から成っている。電力増中器は、60MHz以下の帯域用のPA-1と94, 100MHz用のPA-2とが交換できる。

検出器は通常のブリッジ型ヘッドを使用し、照射コイルは観測用サンプルコイルと直角方向に巻いた。サンプル、検出器の冷却が必要な場合は、温度可変装置を使用してSampleの空冷と検出器の水冷を行った。

測定法] 1)の場合は、照射周波数を選び、測定は周波数掃引で行った。2)の場合は、照射する60MHzまたは100MHzはスペクトロメーター本体の固定周波数を使用し、観測する他核の共鳴周波数を選んで、N S S方式で観測しながら磁場掃引でデカップリングを行った。1), 2)いずれの場合も観測は、ベースライン安定化に使用している4KHzの低磁場側サイドバンドを使い、照射は照射核シグナルのメインバンドに行った。デカップリングは、メインバンド照射だけでなく、サイドバンド照射の場合も達成されることがあるが、照射効率ではメイン照射が有利である。照射核が単一でない、化学シフトのあるいくつかの同種核があり、測定核がそれらすべてとスピン結合を持つような場合と、照射核が単一でもスピン結合が大きい場合は雑音変調を使用した。周波数は、校正された周波数カウンターにより1.0Hzまで読みとった。試料管は ^{10}B , ^{14}N の測定には外径8mm, 10mmのものも使用し、すべてスピニングを行った。

結果] Fig-1, 2は1)の場合の測定例であり、Fig-3, 4は2)の場合の測定例である。

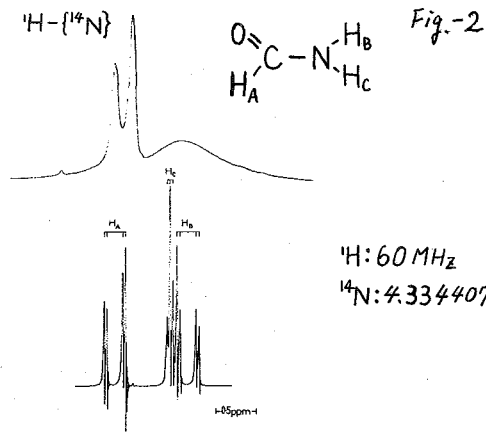
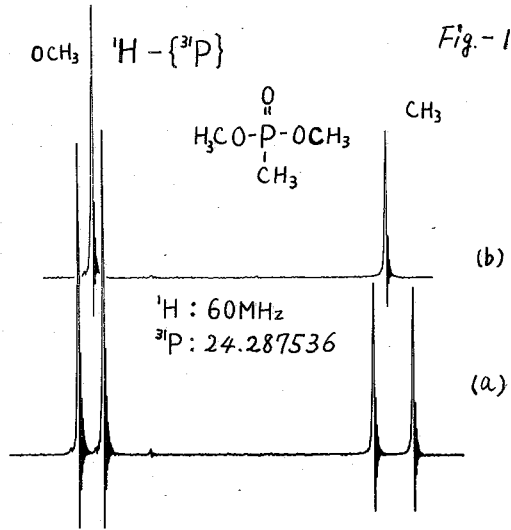
Fig-1は、dimethyl methylphosphate ($OP(OCH_3)_2CH_3$) で ^{31}P をデカップルしたもので、(a)オリジナル、(b) ^{31}P デカップルのシグナルである。

Fig-2は formamide の ^{14}N 核デカップリングスペクトルである。

Fig-1, 2はC-60HLで測定し、図中に記入の周波数が照射周波数である。これらの値は観測用60MHzがわずかにずれているため実測値を60MHzが正確な場合に換算したものである。

Fig-3は、trimethylamine borohydride ($(CH_3)_3BH_3$) の ^{10}B 核シグナルで 1H 核をデカップルしたものである。

Fig-4は benzene (C_6H_6) の ^{13}C 核シグナルで 1H 核をデカップリングする



と long range coupling もな
くなり、さらにオーバーハウザー
効果によるシグナル強度の増大が
見られている。

Fig. -3, 4は 4H-100 にて NS
S 方式により測定し、照射は 100
MHz (固定) で行い、図中に示し
た周波数にて観測したものである。

このようにして、各核に対して
適当な標準試料を選び(それより、
2)の測定を行い、実測周波数関係
よりスピン結合をしている核の間
での γ -ratio を算出した。

こうして得られたのが Table-I
である。この γ -ratio の値は、こ
れら試料中にある ^1H 核とスピン結
合をしている他核との関係である。
ただし、trimethylamineborohy
dride ($(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$) では BH_3
の間、acetone- d_6 ($\text{D}_3\text{C-CO-CD}_3$)
では D_2H の間、formamide (HCONH_2)
では、 NH_2 の間とし
た。

これら各標準サンプルの各核で
の化学シフト範囲内での位置を考
慮し、文献から得られる各核の必
要な化学シフトをそれぞれ考慮し
て実際に異種核間デカップリング
し、2)に必要な周波数範囲を算出
し、Table-II とした。ここでは前述したように、 ^1H 核用の 60, 100 MHz は、
常に固定であり、照射はメインバンド、観測は、4 KHz の低磁場側サイドバンドを
使うものとして周波数を決めている。この周波数決定には、 ^1H 核の化学シフトは他
核に比較して少いので、無視してある。従って、 ± 10 ppm 程度の誤差が考えられ
るか、化学シフト範囲は充分広くとってあるので問題にならない。この表によつて
異種核間デカップルに必要な周波数を知ることが出来る。我々はこれを元にして
さらに容易な異種核間デカップルを行う方法の実験を進めている。それは、2)
の測定の場合に、磁場掃引で行うため、観測と照射の相対関係がずれてしまう点を
改良した方法で、照射する 60, 100 MHz が磁場掃引によってずれた分自動的に補
正されながら異種核間デカップリングを行う方法である。これによつてたとえば、 ^1H
の悪いシグナルがずれた ^1H をデカップルするため飛躍的に ^1H が良くなる。

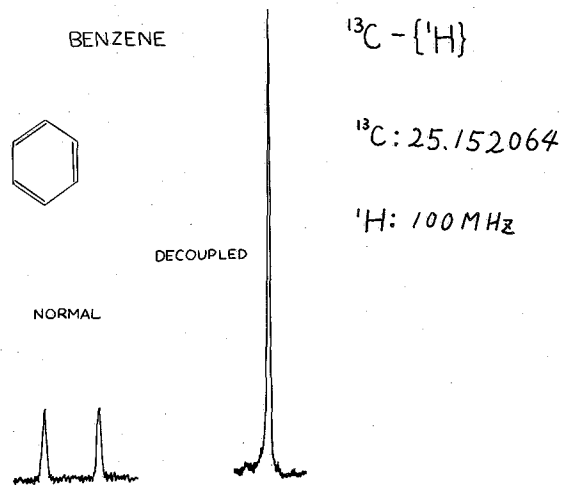
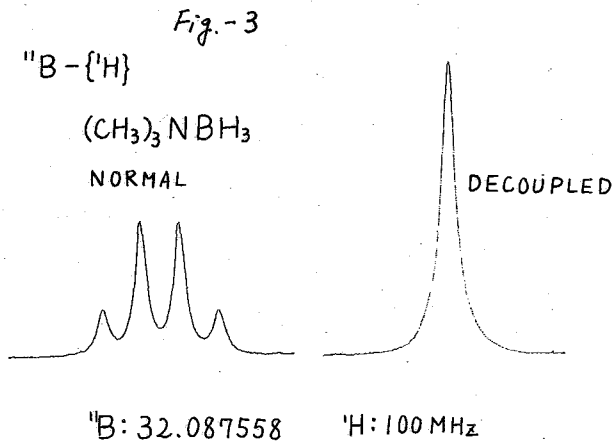


Table-I Relative γ -ratio of Standard Sample

Nucleus	Sample	Chemical Shift Range (ppm)	γ/γ_H
^{19}F	CHClF_2	-100~+200	0.94086564
^{31}P	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	-100~+400	0.40486513
^{11}B	$(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$	-100~+ 75	0.32083558
^{13}C	C_6H_6	-120~+180	0.25148064
^2D	$\text{D}_3\text{C-CO-CD}_2\text{H}$	-150~+150	0.15350634
^{14}N	H-CO-NH_2	-550~+150	0.07224493

Table-II RELATIVE FREQUENCY RANGE OF HETERO DECOUPLING

System	Chemical Shift Range (ppm)	^1H : 60MHz (at 14,092gauss)		^1H : 100MHz (at 23,490gauss)	
		lowest	highest	lowest	highest
$^1\text{H}-^{19}\text{F}$	300	56.437171	56.454107	94.064461	94.092685
$^{19}\text{F}-^1\text{H}$	300	56.444934	56.461870	94.072225	94.100449
$^1\text{H}-^{31}\text{P}$	500	24.280573	24.292718	40.468699	40.488941
$^{31}\text{P}-^1\text{H}$	500	24.286192	24.298338	40.474319	40.494562
$^1\text{H}-^{11}\text{B}$	175	19.247407	19.250778	32.079868	32.085487
$^{11}\text{B}-^1\text{H}$	175	19.252690	19.256061	32.085151	32.090767
$^1\text{H}-^{13}\text{C}$	300	15.084613	15.089142	25.141695	25.149240
$^{13}\text{C}-^1\text{H}$	300	15.089618	15.094148	25.146701	25.154246
$^1\text{H}-^2\text{D}$	300	9.208386	9.211148	15.347718	15.352322
$^2\text{D}-^1\text{H}$	300	9.213000	9.215762	15.352332	15.356936
$^1\text{H}-^{14}\text{N}$	700	4.333737	4.336776	7.223085	7.228154
$^{14}\text{N}-^1\text{H}$	700	4.338026	4.341065	7.227374	7.232443

Irradiation : Main Band

Measurement : Lower Side Band of 4KHz

Reference:

- 1). E.W.Randall and R.J.D.Baldeschwieler J. Mol. Spectroscopy, **2**, 66, (1958)
- 2). E.G.Paul and D.M.Grant J. Amer. Chem. Soc., **86**, 2977, (1964)
- 3). H.Kamei Japanese J. Appl. Phys., **4**, 212 (1965)
- 4). S.Shimokawa, J.Sohma and M.Itoh International Symposium on NMR Tokyo (1965)
- 5). J.A.Pople, W.S.Schneider and H.J.Bernstein
" High Resolution Nuclear Magnetic Resonance " McGRAW-HILL (1959)
- 6). J.W.Emsley, J.Feeney and L.H.Sutcliffe
" High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy vol.2 " Pergamon Press (1966)

北大工 福井洋え 下川繁三 相馬純吉

1. 序論 ピロール及びその置換体の N-H と環 H とのスピン結合定数の相対符号の決定には N-H の四極子緩和の影響を取除かなければ決定出来ない。2 年前の討論会に於てその可能性について報告したが、磁場掃引のため理論スペクトルとの比較が困難であり又安定性に欠けていたために正確な決定は出来なかつた。今回は装置を改良し internal lock system とし且周波数掃引のもとで選択的デカップリングを適用し、理論スペクトルと比較することにより N-H と環 H との相対符号を決定した。試料はピロール、ピロール 2 カルボン酸、ピロール 2 アルデヒドを用いた。ピロール 2 アルデヒドの long range coupling の相対符号については目下実験中である。こゝでは N-H と環 H とのスピン結合定数の相対符号について報告する。

2. 実験と計算

a) 試料 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つねもアセトン溶液中で測定した。ピロール 2 カルボン酸は飽和溶液(約 5%) ピロール 2 アルデヒドは 36% 溶液である。ピロールはキンダ化学製をアセトン 50% (V/V) 溶液に希釈して用いた。

b) 測定 装置は JEOL 3H-60 型を internal lock とし又 C-60HL を周波数掃引モードとして用いた。 ^{14}N デカップラー及多重共鳴の組合せは前回と同じである。測定は 4 KHz 変調の下側波帯を用い ^{14}N デカップリング周波数は 4.334488 MHz で凡そ 7 Gauss の H_2 を与へた。ケミカルシフトは全掃引中に対して $\pm 0.1 \text{ Hz}$, スピン結合定数は $\pm 0.05 \text{ Hz}$ の精度でタケダ TR 5578 C カウンターを用いて測定した。内部標準及 lock sample として TMS を用いた。

c) 計算 スペクトル解析は周波数のみを考慮した ASF 法¹⁾に基づいたプログラムで HITAC 5020E で行った。多重共鳴の実験に先立ち N-H と環 H とのスピン結合定数の相対符号(環 H は同符号²⁾)を仮定して理論スペクトルを計算した。理論スペクトルは二重共鳴ハミルトニアンを対角化して周波数と相対強度を求め各線に 0.3 Hz の Gaussian カーブの線巾をつけて重ね合せ FACOM 270-20/30 附属 X Y プロッターで描いた。

文献 1) R.J. Abraham, Can. J. Chem. 27, 1056 (1949) 2) Y. Arata et JCP 26, 1951 (1962)

3) S. Shimkawa, J. Schwa, Chem. Instr. 1, 33 (1968)

4) 第 5 回 NMR 研究会要旨集 1966, 他巻, P.13. 5) A.D. Cohen, K.A. McLeuchlan, Dis. Far. Soc. 24, 132 (1962)

3. 結果と考察

a) NMR 定数 ピロール 2 カルボン酸及びピロール 2 アルデヒドの NMR 定数を表 1 に示す。

ピロール 2 カルボン酸 (in Hz from TMS)				ピロール 2-CHO			
Chem.	shift	coupling Const.		Chem.	shift	coupling const.	
NH	653.9	J_{13}	2.53	/	NH	680.2	J_{13} 2.40
COOH	516.5	J_{14}	2.49		CHO	573.2	J_{14} 2.21
3H	413.0	J_{15}	2.64		3H	421.5	J_{15} 2.50
4H	370.9	J_{34}	3.85		4H	377.5	$J_{\text{CH}15}$ 1.24
5H	422.9	J_{35}	1.57		5H	434.5	J_{34} 3.93

図1はピロール2カルボン酸の環HとN-H
の実測及び計算スペクトルを示す。

b) N-Hと環Hのスピ
ン結合定数の相対符号

N-Hと環Hとのスピ
ン結合定数の相対符号を決めるた
めに $^{14}\text{N-H}$ の結合を ^{14}N デ
カップラ-を用いてほぼ完
全に除いておく (ω_2 照射)
一方プロトン照射用の ω_3 で
環Hを選択的にデカップル
しながら ω_1 を掃引すること
により N-H を観測した。

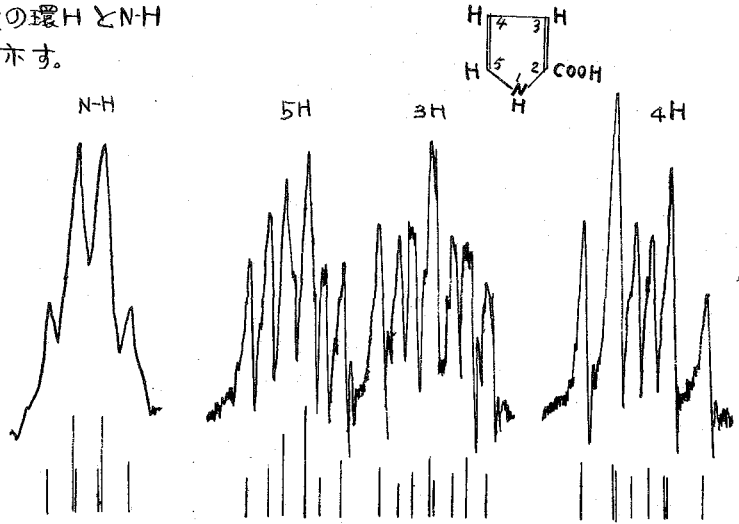


図 1 ピロール2カルボン酸

図2及図3はピロールの三
重共鳴の実測及び理論スペ
クトルである。図2は αH の中
心より 2.2H_2 だけ NH 寄りに照
射した時のスペクトルを示す。
理論スペクトルとの比較により
 $J_{\text{NH}-\beta} > 0$ ($J_{\alpha-\beta} > 0$ と仮定する)
であることが判明した。図3は
 βH の中心より 2.2H_2 NH 寄
りに照射した時のスペクトルを
示す。理論スペクトルとの比較
により $J_{\text{NH}-\alpha} > 0$ であることが知
られた。以上からピロールのN-
Hと環Hとのスピ
ン結合定数の
相対符号は環H間のスピ
ン結合
定数と同符号であることが判明
した。こゝで理論スペクトルと
実測スペクトルの縮尺は同一に
なっている。

図 2,3 ピロールの $\omega_0, \omega_2, \omega_3$ 固定 ω_1 掃引スペクトル

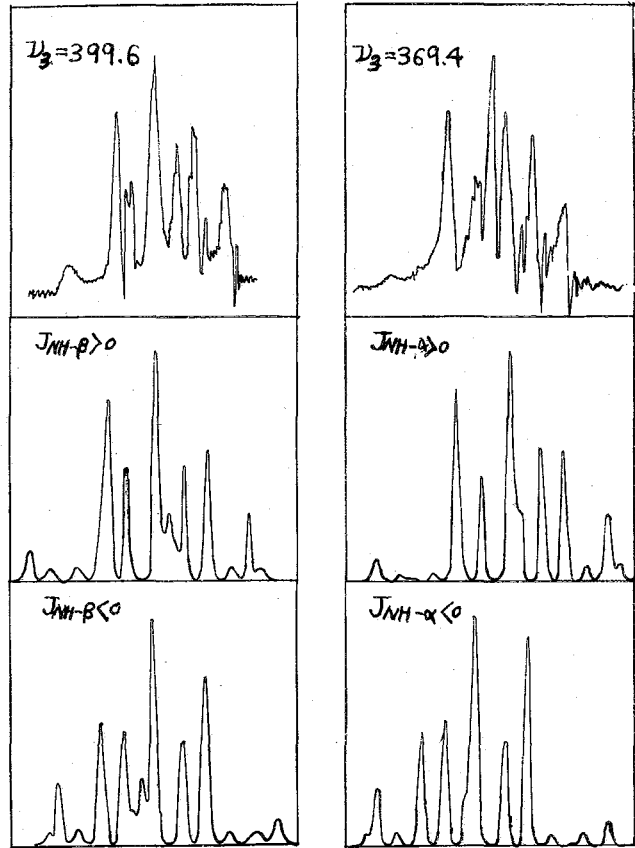
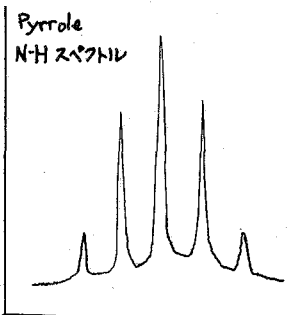
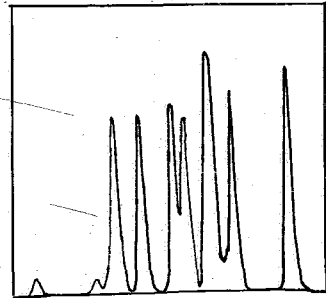
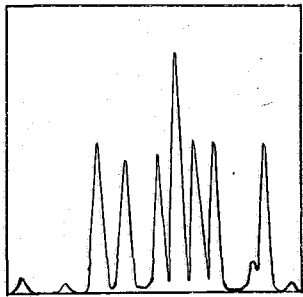
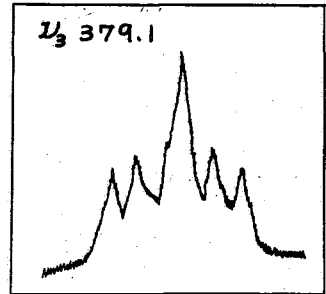
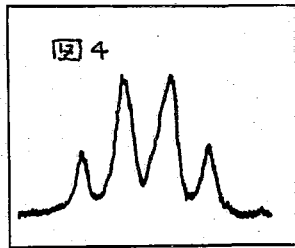
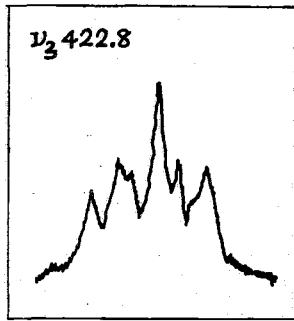


図 2

図 3





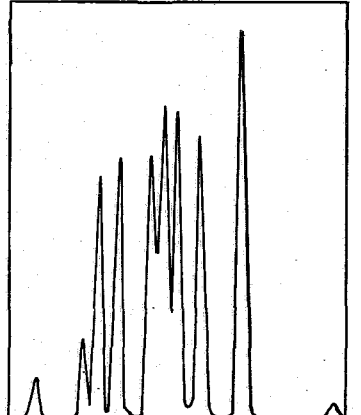
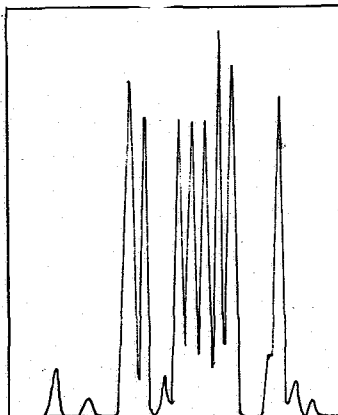
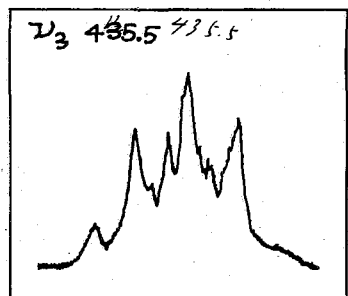
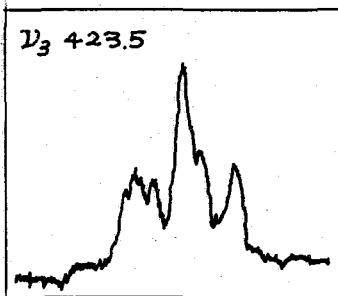
こゝではピロール-2アルデヒドのスペクトルを示す。図4はNデカップルした1Hスペクトルである。図5は3Hの中心より1.5Hz NH寄りに ω_3 を照射した時のスペクトルで上は実測、下は理論スペクトルである。 $J_{14} > 0$

図5

$J_{15} > 0$ と $J_{14} < 0, J_{15} < 0$ が

図7

妥当^よ思はれる。この二組のいづれであるかを決定するために図6の如く3Hの中心より2.0Hz NH寄りに照射した。その結果 $J_{14} > 0, J_{15} > 0$ が正しいことが判



明した。その理由はスペクトルの本数及強度の和が負と仮定したもののよりもより良い一致を示したことによる。図7は4Hの中心から1.6Hz NH寄りに照射したもので J_{13} と J_{15} の相対符号の4組の組合せのうち $J_{13} > 0, J_{15} > 0$ が一致することが判明した。図8は5Hの中心より1.0Hz NH寄りを照射し $J_{13} > 0, J_{14} > 0$ が最も良い一致を示した。以上から J_{13}, J_{14}, J_{15} はすべて環H間と同符号である。ピロール2カルボン酸もNHと環Hのスピ結合

図6

合は同符号と判明した。

図8

16 2, 7, 8 - Trioxa-1-Phosphabicyclo[3.2.1]octane (I)
の NMR スペクトルと立体構造

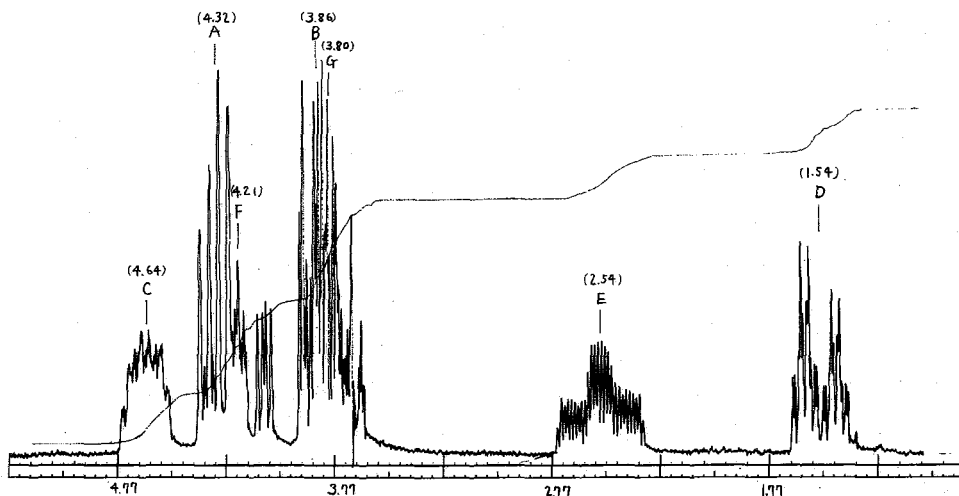
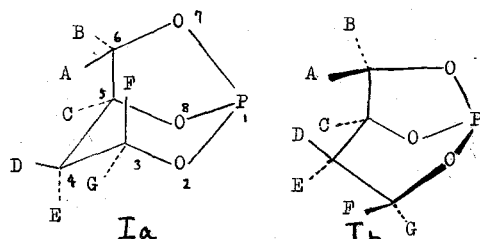
味の素中研 甲斐荘正恒^o 羽室淳爾 中村朝郎

1, 2, 4-ブタントリオールと重リン酸トリメチルとのエステル交換反応によって得られる、標題化合物 (I) は唯一つの非対称二環性重リン酸エステルであり、その立体構造に興味をもたれる。

6員環部分のコンホメーションを考えると Ia Ib と、2つの構造をとり得るが、その何れが優位であるかは必ずしも自明とはいえず、単に Ib の角型構造を不利と見なすことはできないだろう。

本報告は I の ¹H NMR スペクトルの一次近似による解析を行ない、Ia が優位であることを明らかにすること、解析の結果得られた種々の long-range 結合定数、並びに ³¹P と ¹H との 配対スピン結合定数の角度依存性についてのみ、その考察を含んでいる。

I の重クロロホルム中での 100 Mc NMR スペクトルは下図の如く、複雑ではあきよく分離したパターンを示している。



ニ、三重共鳴法並びに拡大スペクトル等を用いて示したスペクトルの一次近似による完全解析を行なった。強く結合している核は互にたがひある chemical shift を有しているため一次近似に適している。

得られたシフト、多重度、スピン結合定数は次頁の Table にまとめた通りであり。Table 中、よほどよのポロトンの後の数字は内部標準テトラメチルシランからの ppm であり、多重度 *d*, *dd* 等は doublet of doublets ... を示している。

Proton	Multiplicity
A(4.32)	d,d,d,d,d
B(3.86)	d,d,d,d,
C(4.64)	d,d,d,d,d,d,d
D(1.54)	d,d,d,d,d
E(2.54)	d,d,d,d,d,d,d
F(4.21)	d,d,d,d,d,d
G(3.80)	d,d,d,d,d

Spin-spin Coupling Constants

	³¹ P	A	B	C	D	E	F
A	4.4						
B	1.7	8.8					
C	9.6	0.67	5.2				
D	3.8	---	---	2.8			
E	1.7	0.42	1.7	3.1	14.4		
F	2.5	0.22	---	0.47	4.0	13.0	
G	9.3	---	---	1.1	1.0	6.4	12.0

<'H-'H> の J 値

Vicinal coupling J_{EF} , J_{GD} 等の値は Ia の構造を支持する。又 J_{AC} (0.67 Hz) は Ia の Dreiding model からの結合二面角がほぼ直角に近いことをよく説明する。種々の訂正観測されたが、'W' letter coupling J_{GC} , J_{BE} は適当な値である。non-'W' coupling の訂正は、 J_{BC} , J_{AE} の二つが見つかっただけで、これらも最近報告された類似化合物の例とほぼ一致する。¹⁾

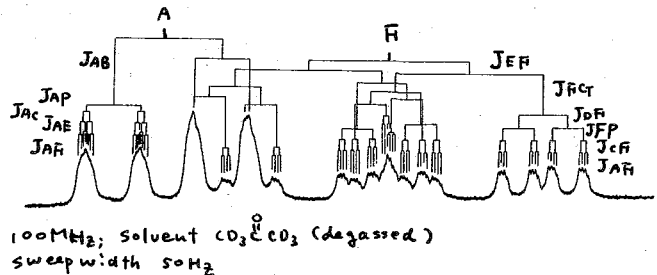
予期せぬ 5 本の結合を經由する訂正として J_{AF} (0.22 Hz) が観測された。現在までに報告された訂正は殆んど、複数のジグザグ型の経路やシクロロパン環を有する化合物についてであり²⁾、I のように歪のない化合物については余り報告されていない。

A, F プロトン部分の核スベクトルを右に示した: J_{AF} は virtual coupling³⁾ の範囲外である。

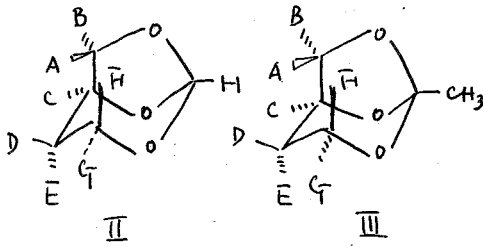
Anet 等⁴⁾ は Winstein の半リジ型化合物の nmr スペクトル中で観測された訂正、訂正に対して Through space coupling の可能性を報告している。

Ia 構造の A-F 間の距離 (枝間) は Dreiding model からの約 2.3 Å 程度であるから、A, F 間の直接の空間を通じた coupling を示した。Anet 等の化合物で示したように、酸素、或はリンの不対電子の構造を媒介とした coupling path を考えた方がより実際の訂正と思われる。Anet 等の場合は O...H 間の距離が非常に近く、H は強く立体圧縮を受けしていることが報告されているが、酸素の不対電子、リンの不対電子の構造がいくつか "カブ" 内部に存在している I のような化合物では必ずしも、その間が空間的に近づくことも、Through space spin-spin 相互作用の経路と有りうるということは無味深い。

重リニ酸エステルのかわりに、オルリエステル構造をもつ II, III の化合物はリニのようた不対電子構造を持たず、又環内の結合角もかなり変化することから比較する化合物に思っている。このような化合物はブタントリオールと対応する酸オルリエステルと



のエステル交換反応によつて合成した。



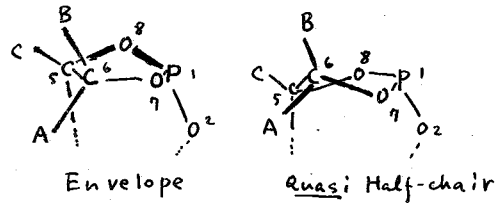
	II	III	I		II	III	I
J_{AE}	7.4	7.3	8.8	J_{BC}	3.4	3.4	3.1
J_{DE}	13.7	13.6	14.4	J_{BF}	12.3	12.4	13.0
J_{FG}	11.6	11.6	12.0	J_{BG}	6.8	6.9	6.4
J_{AC}	1.0	0.8	0.7	J_{BB}	1.7	1.7	1.7
J_{BC}	4.9	4.6	5.2	J_{AB}	0.4	0.4	0.4
J_{DC}	2.0	2.1	2.8	J_{GC}	1.1	1.0	1.1
J_{DG}	0.9	0.9	1.0	J_{PC}	0.4	0.3	0.5
J_{DF}	4.3	4.2	4.0	J_{AF}	---	---	0.2

右上の Table は II, III 及び I の coupling constant の表である。Vicinal coupling の比較から容易に環内の角度の変化の方向が理解できる。II, III ではともはや J_{AF} は観測されず、Trough-space interaction に π - π 対電子の behind orbital の寄与或は酸素の lonepair 電子の寄与が主な方向性の決め手となり、関与することを示唆している。

$\langle {}^3P - {}^1H \rangle$ の角度依存性

${}^3P-O-C-H$ fragment を持つ六員環型二酸エステル n の n m r スペクトルの検討から既に J_{PH} の角度依存性は明らかになっている。⁵⁾ Ia に於ける AF 間の立体交換を考慮すると五員環部分の γ -ボキソンは Quasi-"half-chair" 型の方が好ましい。⁶⁾

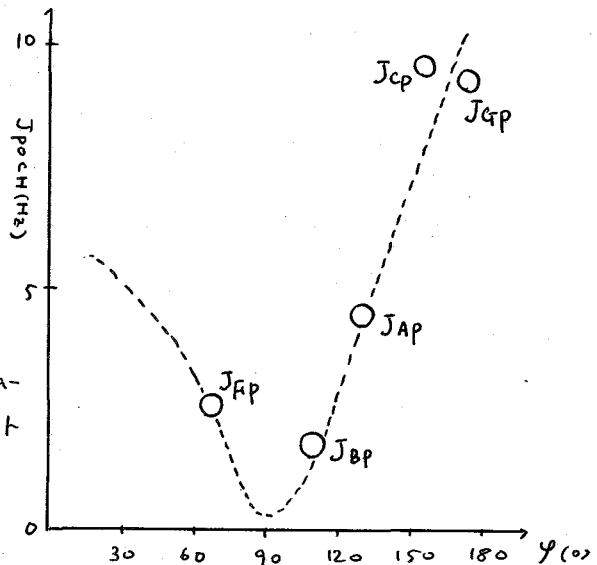
このよりに Conformation を仮定して $P-O-C-H$ の回転角と J の関係をプロットすると Karplus 型類似の曲線にたつた。

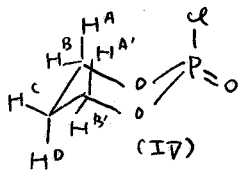


	γ	
J_{AP}	4.4 Hz	$130 \pm 5^\circ$
J_{BP}	$1.7 "$	$110 \pm 5^\circ$
J_{CP}	$9.6 "$	$155 \pm 5^\circ$
J_{AP}	$2.5 "$	$68 \pm 5^\circ$
J_{GP}	$9.93 "$	$172 \pm 5^\circ$

J_{POCH} の角度依存性については余り研究されていないが、著者等は六員環型二酸エステルでは一般的に存在していることを確かめている。

例として "2-chloro-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinane (IV) の n m r スペクトルを三重共鳴法を用いて解析した結果 $J_{CP} = 3.0 \text{ Hz}$, $J_{DP} = 1.5 \text{ Hz}$ と著しい角度依存性を示している。





I に於ける $J_{DP} = 3.8 \text{ Hz}$, $J_{EP} = 1.7 \text{ Hz}$ は IV と同様の傾向であり, "ク" "カ" 経路をたどる, たちの割合定数のちがいをいいう一般的事実と一致している。

しかしこれらの値はいずれも coupling path が二つあることから, その大きさは単一の path を通る場合に比

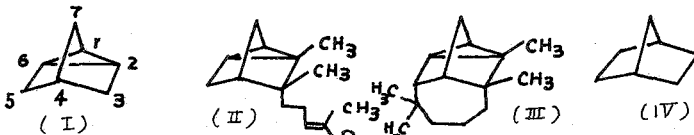
し多少大きく取られている。

<文献>

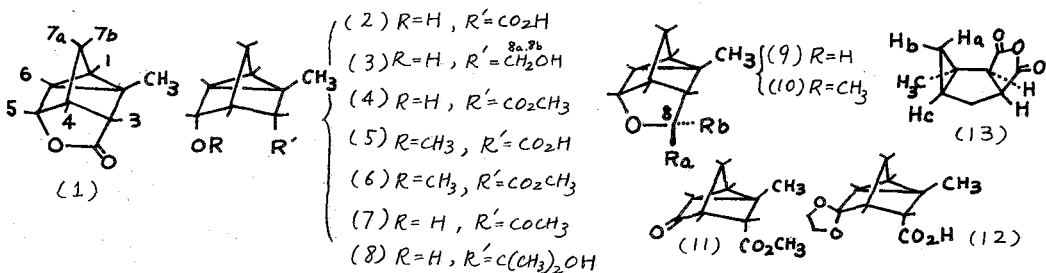
- 1) J. Delman and J. Duplan, *Tetrahedron Letters*, 1966, 559.; L. D. Hall, J. H. Manville, A. Tracey, *Carbohydr. Res.*, 4, 514 (1967)
- 2) 後藤, 通, *結晶化学講座* 12巻 pp. 415
- 3) J. I. Musher, E. J. Corey, *Tetrahedron* 18, 111 (1962)
- 4) F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, P. Carter, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5249 (1965)
- 5) Masa. Tsuboi, M. Kainosho, A. NAKAMURA; "Recent Developments of Magnetic Resonance in Biological System." ed. S. Fujiwara, L. H. Piette, Hirokawa Publishing Co. Inc. (Tokyo. (1968); pp. 43.

(東北大学水研・日本電子*) 今成司*・加藤紀元・小杉紘史・大木実*・吉越昭

序 Nortricyclene (Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane) (I) は Norbornene 類, Norbornadiene 類から種々の方法により合成され, またこの骨格は d-Santarene 類 (II), Longicyclene (III) など天然にも存在している。(I) の nmr スペクトルについては灯籠型誘導体について若干の報告が見られるのみで Jvic, Jlr などについてはほとんど不明である。(I) 自身は Norbornane (IV) の C₁, C₂, C₆ で三員環を形成したものであり D_{3h} model から C₄ と三員環の中点を結ぶ軸を通りて灯籠型であり, したがって3つの methylene および三員環の3つの methyne は等価になることを示していることから (I) の nmr スペクトルに於けるパターンは (IV) のそれと比較すると可成り異なっていることが予想される。そこで天然に存在する化合物の nmr 解析の基礎データの作成の意味も含めてこの骨格の解析を試みた。まず解析を容易にするために C₃ および C₅ に種々の置換基を結合した 2-methyl nortricyclene 類, および二, 三の関連化合物を合成し chemical shift および coupling constant などの検討をおこなった。

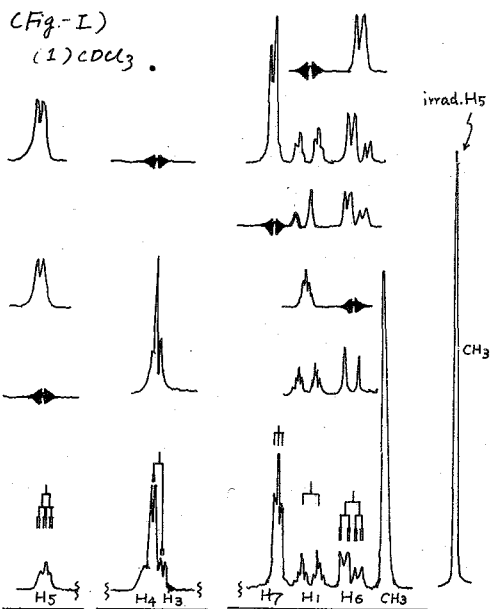
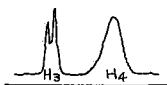


試料の合成 2-methyl norbornadiene-3-carboxylic acid を 50% H₂SO₄ で処理すると予想通り三員環形成がおこり Lactone (1) [ν_{max} 1775, 1752, 803 cm⁻¹] を高収率で与えることを見いだした。次に (1) のアルカリ加水分解, LAH 還元, Ag-salt/CH₃I 法により lactone の開環をおこなうと Nortricyclene 類 (2) ~ (6) を与える。また (2) の CH₃Li 処理により (7), (8) を得た。(3), (8) の脱水反応は五員環エーテル (9), (10) を与える。(4) は Jones 酸化により五員環ケトン (11) [ν_{max} 1765, 1735, 832 cm⁻¹] を与え, 次にケトン化により (12) を得た。これまでに得られた誘導体が三員環を保持していることを確認するために (11) のケトンの開裂反応をおこし最終的に Anhydride (13) に導いた。(13) の nmr スペクトルでは明らかに三員環の存在を示す peak (δ ; 0.2 ppm (Ha), 0.65 (Hb), 1.31 (Hc); J_{ab} = 7.2 cps, J_{ac} = 4.5, J_{bc} = 7.0) が確認された。

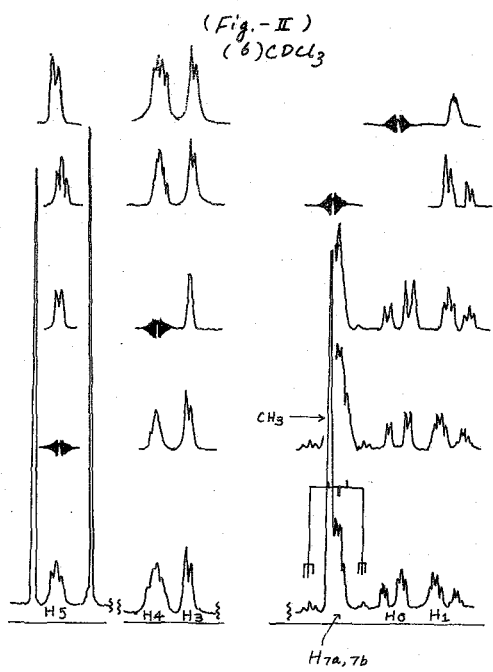


nmrスペクトルの測定 測定条件として少量のTMSを内部基準としてCDCl₃(benzene, pyridineを利用)を溶媒として用い、装置はVarian-HA-100, JNM-C-100Hを用いた。代表例として(1), (6)のpattern, および主要なdecouplingの結果を(Fig-I), (Fig-II)に示した。(1) chemical shift (δ) 得られた化合物のchemical shiftを(Table-I)に示した。三員環上のmethyl基は1.2~1.4ppmにbroad singletの吸収を示す。酸素と結合した炭素(C5)上のproton(H5)は常に最低磁場にNortricyclene類では3.4~3.9ppmに, Tetrayclic体では4.1~4.6ppmにbroad tripletとして現れる。このprotonは主にC5-endo-置換基の種類により影響されOCH₃ > OH > Ring ether > Lactoneの順に並ぶ。このpeakの帰属は上述の置換基効果のほか(11)で消失すること, 次に述べるH6との関係づけから明らかである。逆に大部分の誘導体で最高磁場(0.9~1.4ppm)に三員環のproton H₁, H₆が見かけ上doublet-multipletの吸収帯として現れる。これ等のchemical shiftの帰属および区別はH5のirradiationによるJ_{5,6}の消去により確認され一般にH₁がH₆より高磁場側に見られる(1), (9)では逆にH₆が高磁場側に見られた。なお互いに水素を持たないketal(12)の場合はJ_{vic}を1ヶ(J_{1,6})しか持たないH₆を低磁場側の吸収帯に帰属した。H₃は大部分の誘導体でdoublet [J_{vic}はJ_{3,4}のみ] (1.8~2.4ppm)に, 又このpeakに前後して現れるbroad peak (1.9~2.5ppm) [J_{vic}は3ヶ]はH₄であることをdecouplingなどから確認した。Lactone(1)ではH₃がcarbonyl基のα位にあるにもかかわらずbridge head H₄と同じchemical shiftを示しているのは後者が五員環lactoneのaxial protonのためcarbonyl基によりdeshieldされたことと推定(9)でH₄が0.5ppmをupfield shiftした結果H₄が高磁場側, H₃が低磁場側にpeakを示すことから明らかである。しかしNortricyclene類では必ずしも一定の順序を示しておらず, これはC₃およびC₅-endo-置換基の磁気異方向効果によるものと推定される。bridgeのH_{7a}, H_{7b}は1.3~1.7ppmに在るが(1)ではbroad peakを示し(Fig-I) (9), (6)などでは不完全なAB-patternを示すにすぎない。(Fig-II)これはH_{7a}, H_{7b}が磁氣的にほぼ等価のためと推定される。しかしC₅-ketal基を導入した(12)で始めて非等価になり典型的なAB-quartetのpatternを示した。(12)は各々のsignalの分離を良くするためにpyridine溶液中で測定したものでH_{7a}とH_{7b}のchemical shiftの帰属についてはketal基の酸素がH_{7a}をdeshieldするものと考えられ, したがってH_{7a}が低磁場側, H_{7b}が高磁場側のpatternと推定した。

(2) Coupling constant (J) 得られた化合物のcoupling constantを(Table-II)に示した。

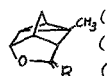
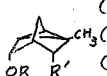
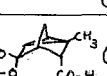


Jgem. (Table-II-1) では上述のニとく (1) は A_2 型に類似した pattern とすり broad triplet (おそろく $J_{1.7}, J_{4.7} = 8.3$) を示しているが (9), (6) 等では約 10.5 cps の値が得られた。(12) およびその methyl ester 体では明らかに AB-quartet の pattern を示し 10.0 cps の値が得られた。(3), (9) の H_{8a}, H_{8b} と H_3 と ABX 型の pattern を明瞭に示している。(Table-II-2) に J_{vic} を示した。三員環上の α の proton には $J_{1.6}$ は可成り明瞭に求められ Tetraacyclene 体 (1)(9)(10) では 4.8 ~ 4.9 cps, Nortricyclene 類では 5.4 ~ 5.5 cps と後者がやや大きい値を示している。逆に他の J_{vic} の内 $J_{3.4}, J_{4.5}, J_{5.6}$ は Tetraacyclene 体で 2-3 cps を示すのに対し Nortricyclene 類では 1~2 cps と小さい値をとっている。上述のニとく大部分の誘導体で H_7, H_4 の



proton が broad の吸収を示すことから $J_{1.7a(7b)}, J_{4.7a(7b)}$ の値を正確に求めることは困難であったがおそろく 1~2 cps と推定された。これ等の値は Norbornane 類のそれと比較すると小さい値を示しているが dreiding model による Dihedral angle から推定された値と類似している。これ等の J_{vic} の他に (13) では $J_{3.8a}, J_{3.8b}$ が見られたが (9) では H_3 は 2つの H_8 の一方のみと coupling して 12 これは dreiding model から $J_{3.8a}$ と推定した。 $J_{1.r}$ (Table-II-3) については dreiding model から $J_{3exo}, J_{6exo}, J_{1.4}, J_{4.6}, J_{3exo,6}, J_{6.7b}$ 等の W-letter-rule に基づく coupling の存在が推定され、同時に $J_{3,7a(7b)}, J_{5,7a(7b)}, J_{6,7a}$ 等はほとんど coupling して 12 12 と推定された。実際には小さい $J_{1.r}$ が重複しているものと考えられ、 $J_{4.6}, J_{1.4}$ の存在は明らかに確認された。また (1) 等では $J_{3.5}$ の存在が認められた。この系に特徴的と思われ $J_{3.6}$ の存在も非常に小さい値として認められて 13。さらに他の $J_{1.r}$ として $J_{CH_3,5}$ の三員環を通じた $J_{1.r}$ の存在が認められた。すなわち H_5 の irradiation で methyl 基の peak の強度が増

(Table-I) Chemical shifts (δ) for some Nortricyclene Derivatives ($CDCl_3, THS$)

Compl.	H1	H6	CH3	H3	H4	H5	H7a, H7b	H8a, H8b
 (1) R=O	1.40	1.33	1.32	2.36	2.41	4.60	1.74	
(9) R=H ₂	1.03	0.87	1.28	2.03	1.91	4.06	ca.1.6, 1.7	3.60, 3.78
(10) R=(CH ₃) ₂	0.95	1.16	1.16	1.88	2.25	4.10	1.59	
(3) R=H, R'=CH ₂ OH	0.92	1.05	1.27	1.78	1.83	3.85	1.32	3.72, 3.96
 (8) R=OR, R'=CH ₂ OH	0.87	1.04	1.26	1.54	1.96	3.81	1.5	
(4) R'=CO ₂ CH ₃	0.97	1.13	1.35	2.37	2.14	3.80	ca.1.4, 1.5	
(7) R'=COCH ₃	0.93	1.15	1.37	2.33	2.20	3.80	1.41	
(5) R=CH ₃ , R'=CO ₂ H	1.05	1.17	1.28	2.37	2.50	3.58	1.28	
(6) R'=CO ₂ CH ₃	0.92	1.08	1.40	2.17	2.37	3.36	ca.1.3, 1.4	
 (11) (CDCl ₃)	1.21	1.21	1.43	2.48	2.16	—	1.88, 1.48	
(pyridine)	1.18	1.32	1.62	2.65	2.39	—	2.01, 1.48	

大する = と (Fig-I), 遂に methyl の irradiation により H5 の broad triplet を sharp 78 pattern に変化す。また (9) では bridge proton (H7) と H8b の間に J_{1,r} の存在が decoupling から認められ, これは Dreiding model から zig-zag 線をとり J_{7a,8b} に由来するものと推定される。

(Table-II-1) J_{gem} (cps)

	J _{7a,7b}	J _{8a,8b}
(9)	ca. 10.5	7.2
(4)	ca. 10.6	—
(6)	ca. 10.5	—
(12) ^{**}	10.0	—
(3)		11.2

* Benzene 溶液にて測定

** pyridine 溶液にて測定

他は CDCl₃ 溶液にて測定した。

v.s. very small.

(Table-II-2) J_{vic} (cps)

	J _{1,6}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6}	J _{1,7a}	J _{1,7b}	J _{4,7a}	J _{4,7b}
(1) [*]	4.9	2.4	2.2	2.3	ca. 1.5	ca. 1.5	ca. 1.5	ca. 1.5
(9)	4.8	2.1	3.0	2.2	ca. 1.3	ca. 1.3		
(10)	4.6	2.4	3.2	2.2				
(3)	5.8							
(8)	5.5							
(4)	5.5	1.2	ca. 1.2	ca. 1.2	ca. 1.4	ca. 1.4	ca. 1.2	ca. 1.2
(7)	5.5	1.2						
(5)	5.5	1.4	ca. 1.5	ca. 1.5				
(6)	5.5	1.6	1.5	1.8	ca. 1.1	ca. 1.1		
(12) ^{**}	5.3	1.5	—	—	< 1.0	1.7	ca. 1.0	ca. 1.5

(9): J_{3,8a} = 3.3 cps, J_{3,8b} = 0 (3): J_{3,8a} or J_{3,8b} = 5.3 or 3.5 cps

(3) Lactone (14) および

(15) の nmr スペクトル

Ketone (11) は C₆H₅CO₂H に于ける Bayer-Villiger

反応により約 6:3 の割合で二種の δ-lactone

(14) [ν_{max} 1740^{cm}⁻¹], (15) [ν_{max} 1770^{cm}⁻¹] を与える。

(14), (15) は上述の誘導体と比較して可成り

geometry が変化していることが結果は直接

比較することは出来ぬが三員環を含むブリ

ツ4形化合物の nmr データと一致を認め

た。両者の chemical shift および coupling constant を (Table-III)

に示した。上述と同様の

操作で解析した H_{7a} と H_{7b} の chemical shift の区別は Dreiding model (Fig-IV)

から J_{4,7b}, J_{1,7b} > J_{4,7a}, J_{1,7a} と推定されることから AB-quartet の pattern の内 splitting

および振幅の大きい一対を H_{7b}, broad の一対を H_{7a} と帰属した。Decoupling の結果

はこの推定を満足している。J_{1,r} として J_{1,4}, J_{3,6}, J_{6,7b} および非常に小さい J_{1,3} の

存在が認められた。最後に Lactone (1) の溶解効果, および三員環の H₄ に付する Anisotropy

の結果について検討した。

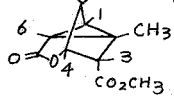
(Table-II-3) J_{1,r} (cps)

	J _{4,6}	J _{4,1}	J _{3,5}	J _{6,3}
(1) [*]	< 0.5	< 0.5	1.1	v.s.
(9)	< 1.0	1.1	v.s.	v.s.
(4)	1.1	1.1		
(6)	0.9	1.0		
(12) ^{**}	1.0	1.2	—	v.s.

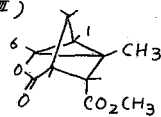
(Table-III) δ(ppm) and J(cps) for Lactone (14) and (15)

	H1	H6	H3	H4	CH ₃	H _{7a}	H _{7b}
(14) [*]	1.27	1.79	2.77	4.39	1.13	ca. 1.90	ca. 1.51
(15) [*]	0.87	3.65	2.67	2.81	1.01	1.43	1.74

7a, 7b (Fig-IV)



(14)



(15)

∠7a,1 = ca. 80°

∠7b,1 = ca. 52°

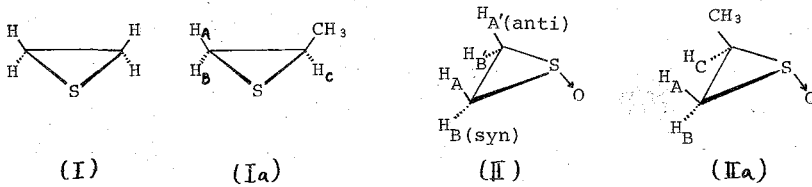
∠7a,4 = ca. 82°

∠7b,4 = ca. 38°

	J _{7a,7b}	J _{1,6}	J _{3,4}	J _{1,7a}	J _{1,7b}	J _{4,7a}	J _{4,7b}	J _{4,1}	J _{3,6}	J _{6,7b}	J _{1,3}
(14) [*]	13.0	7.3	3.5	ca. 2.5	2.5	ca. 1.5	ca. 2.5	1.3	1.0	< 0.5	v.s.
(15) [*]	12.4	6.3	4.5	ca. 1.0	2.7	1.0	4.5	< 1.0	1.3	1.1	v.s.

(相模中研) 福山勝, 根岸章
(塩野義研) 植山(大鶴)真佐子

三員環化合物のPMRスペクトルは、しばしば研究の対象となり、化学シフト、スピン結合定数、 J 、や、近接プロトンに対するしゃへい効果に種々の特徴を示すことが知られている。特にヘテロ環は興味あるものであるが、われわれは、その中で、これまであまり知られていない $\delta \rightarrow 0$ を含む三員環のPMRスペクトルについて検討することとし、エチレンスルフィド(I)とその2-メチル体(Ia)、およびエチレン・エピスルホキシド(II)とその2-メチル体(IIa)を対象を選んだ。今回、われわれはヘテロ原子が δ から $\delta \rightarrow 0$ に変化した時の環プロトンの化学シフトと、 J に対する影響を中心として考察し、さらに稀釈シフトと溶媒効果についても簡単に報告する。



[実験] PMRスペクトルは Varian HA-100型、および A-60A 型分光器で測定した。スペクトルの解析計算は、Swalen-ReillyによるNMREN1, NMRI T, および Castellano-Bothner ByによるLAOCOON IIプログラムを用いて、IBM7090, および $\delta/360$ M-50型電子計算機で行なった。

[結果と考察]

まず基本となるエピスルフィド類のスペクトルについては(I)で40MHzでの ^{13}C -H satellite スペクトルの解析が行なわれているが、 J_{trans} , J_{cis} の値しか求められていない。¹⁾ また(Ia)では²⁾ J の符号と long-range J がまだ求められていないので、それぞれ100 MHzで測定し、完全解析を行なった。

(Ia) に対してスピントックリング法により long-range J を含むすべての J の符号を決定し、それを基礎として(I)の ^{13}C -Hスペクトルを A_2B_2 系として解析した。得られた結果を表1に示す。(I)から(Ia)への J の違いは、Hと

表1

NMR parameters for ethylene sulfide (I) and propylene sulfide (Ia)

Solvent	Chemical shift (τ)	Coupling constant (Hz)				$J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$
		J_{gem}	J_{trans}	J_{cis}		
(I) neat	7.73	-0.7 ₆	5.7 ₄	6.8 ₉		170.2 ₄
(Ia) CCl_4	Chemical shift (τ)					
	H_A	H_B	H_C	CH_3		
	7.99	7.60	7.21	8.50		
	Coupling constant (Hz)					
	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}	J_{A,CH_3}	J_{B,CH_3}	J_{C,CH_3}
	-0.8 ₆	5.4 ₀	6.2 ₂	-0.2 ₇	0.2 ₄	5.7 ₀

メチル基との電気陰性度の相違で説明できる。 J_{A,CH_3} と J_{B,CH_3} の符号の逆転は、プロピレンオキシド³⁾ の場合と同様である。

(II) のスペクトルは全く対称形の典型的な A_2B_2 型のもとなり、 $\delta \rightarrow 0$ 結合が三員環の平面にはないことを示す。 *syn*, *anti* のプロトンの帰属は、常磁性物質であるニッケルアセチルアセトン錯体、 $Ni(AA)_2$ を導入したとき、O原子が Ni に配位すると考え、線幅の広がり程度の大きい方を *syn* と決定した。これは定性的に用いられている δ 原子を $\delta \rightarrow 0$ 結合にした場合に近接プロトンに及ぼす $\delta \rightarrow 0$ 結合のしめ合い効果⁴⁾ から帰属した場合と一致する。 A_2B_2 型のスペクトルの解析は数学的計算からだけでは、 J に任意性があるが、スピントックリングの結果によりエネルギーレベル図を得て解析を行ない、任意性のない J_{HH} を得た。 種々の溶媒中(約 5(10)%)での結果を表2に示す。

1-アルキル-アクリジンでは二つの J_{cis} にかかりの差が認められ、 N の不対電子に *trans* 側のプロトンの J_{cis} の方が大きいことがわかっている⁵⁾ ので、(II) の場合も $J_{cis(anti,anti)}$ と $J_{cis(syn,syn)}$ に差があってもよいと期待したが、ほとんど等しいことがわかった。 溶媒による J の変化はわずかしか見られない。 また、 J_{13C-H} を求めるために純液体で $13C-H$ satellite スペクトルを得、 A_2B_2 系として解析した。 J_{13C-H_A} と J_{13C-H_B} は、わずかに差があるが、この差は今の場合 *isotope effect* という可能性もあり、特に問題とすることはできない。 (I) から (II) へ J_{13C-H} が、若干増大している。 (IIa) は非常に分解しやすいため、今回は反応液中でのデータしか得られなかったが、 J 値に対する溶媒効果は少ないので、一応この値を比較してよいと考えられる(表2)。 しかし、(I) \rightarrow (IIa) の場合と比べてメチル基導入による J_{gem} の変化の方向が逆であるので、この点については、さらに検討を加える必要がある。

さて、(I) から (II) への J_{HH} を比較してみると、 J_{gem} が大きく減り、 J_{vic} が増大している。 一般に三員環では酸素の原子が C, N, O の場合、その原子の電気陰性度と J 値の間に、きれいな直線関係のあることが知られており、 δ の場合は、この直線からはずれる。⁶⁾ これは δ の d 軌道が原因と考えられている。 さらに $\delta \rightarrow 0$ になると、このずれは、ほぼ正しい。 J_{gem} について考えると大きく負となっている。

J_{gem} を減小させる原因は、Popple-Bothner-By の理論⁷⁾ によって、 CH_2 の対称軌道から $\delta \rightarrow 0$ 基に電子が流れるためと考えられる。 その具体的機構と

表2 NMR parameters for ethylene episulfoxide (II) and propylene episulfoxide (IIa)

Solvent	Chemical shift (τ)		Coupling constants (Hz)					
	H_A	H_B	$J_{AA'(c)}$	$J_{BB'(c)}$	$J_{AB'(f)}$	$J_{AB(g)}$		
CCl_4	8.08	7.58	11.5 ₁	11.7 ₂	10.5 ₅	-6.4 ₇		
$CCl_4 + BA$	7.95	7.29	11.6 ₅	11.6 ₆	10.8 ₉	-6.5 ₁		
$CDCl_3$	7.92	7.45	11.7 ₁	11.7 ₂	10.7 ₅	-6.7 ₃		
(II) CD_3OD	7.74	7.44	11.7 ₆	11.7 ₆	10.8 ₉	-6.5 ₁		
$DMSO-d_6$	7.83	7.49	11.5 ₀	11.7 ₂	10.8 ₁	-6.2 ₃		
C_6D_6	9.16	8.23	11.5 ₉	11.7 ₆	10.5 ₆	-6.4 ₈		
neat	8.06	7.68	11.5 ₅	11.7 ₈	10.8 ₄	-6.4 ₀		
	J_{13C-H_A}	J_{13C-H_B}						
	171.8 ₂	171.8 ₆						
	Chemical shift (τ)				Coupling constant (Hz)			
	H_A	H_B	H_C	CH_3	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}	J_{C,CH_3}
(IIa) $CCl_4 + BA$	8.06	7.07	6.81	8.78	-6.0 ₈	9.0 ₁	10.1 ₁	6.7 ₁

BA: Benzoic acid

ては、次の三つが可能であろう。(1) $\beta \rightarrow 0$ 結合の O 原子が電気陰性度の高い group として働く、(2) $\beta \rightarrow 0$ 結合と CH₂ 結合の超共役、(3) β の空の d 軌道が関係する超共役、が考えられる。一方、彼らの理論によると Induction による効果は J を増加させる。 $\beta \rightarrow 0$ の場合、両効果が可能であるが、前者の負への寄与が大きくなっているであろう。この効果が大きいのは、三員環結合の特異性もあずかっているからと思われる。J_{vic} についても、同様の理由で、定性的に J が大きくなっていくのであろう。

次に稀釈シフトを CCl₄, CDCl₃, および CD₃OD 中で調べた。CCl₄ の場合 (I) はほとんど稀釈シフトが見られない。従って (I) は溶液状態では互いに random な配向をとっていて、排他的な分子間相互作用はないと考えられる。一方 (II) では *syn* プロトンの方が稀釈によって、少し低磁場シフトを示す。 $\beta \rightarrow 0$ が入ったため、分子の互いの位置に優劣関係ができて、三員環、および $S \rightarrow 0$ 結合のしやへい効果の差が現われたものと思われる。CDCl₃, CD₃OD になると、(I) (II) 共、水素結合によって低磁場シフトするが、その程度は (II) の方が大きい。今 CCl₄ とプロトックな溶媒とのシフトの差を水素結合シフトと考えると、(I) では、CDCl₃ と CD₃OD とであまり差はない。一方 (II) では *anti* プロトンが CD₃OD 中 (3.35 ppm) で、CDCl₃ 中 (1.55 ppm) の場合の約 2 倍だけシフトするが、*syn* プロトンは両溶媒中でのシフトがほとんど等しい (~1.3 ppm)。アクリジンでも CDCl₃ と CD₃OD での稀釈シフトに差異が認められていて、⁸⁾ この傾向は、水素結合する位置に関して、われわれの場合と同じである。(II) の場合もアクリジンの場合のように、水素結合生成による磁気異方性効果と電場効果の変化に原因していると思われる。

最後に、ベンゼンの溶媒効果について言及すると、 $\Delta\tau \equiv \tau_{in C_6D_6} - \tau_{in CCl_4}$ として (I) では $\Delta\tau = 0.48$ (ppm), (II) では $\Delta\tau_{syn} = 0.65$, $\Delta\tau_{anti} = 1.08$ と、かなり大きな高磁場シフトを示す。 $\Delta\tau_{anti}$ の方が大きくシフトすることは負電荷をもつ O 原子があることから、容易に予想されたところである。⁹⁾

[文献]

- (1) F. S. Mortimer, J. Mol. Spectry., 5, 199 (1960).
- (2) J. I. Musher and R. G. Gordon, J. Chem. Phys., 36, 3097 (1962).
- (3) D. D. Elleman, S. L. Manatt, and C. D. Pearce, J. Chem. Phys., 42, 650 (1965).
- (4) J. G. Pritchard and P. C. Lauterbur, J. Am. Chem. Soc., 83, 2105 (1961); K. W. Buck, A. B. Foster, W. D. Pardoe, M. H. Qadir, and J. M. Webber, Chem. Commun., 759 (1966).
- (5) T. Yonezawa and I. Morishima, J. Mol. Spectry., in press.
- (6) S. L. Manatt, D. D. Elleman, and S. J. Brois, J. Am. Chem. Soc., 87, 2220 (1965).
- (7) J. A. Pople and A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys., 42, 1339 (1965).
- (8) H. Saito, K. Nukada, T. Kobayashi, and K. Morita, J. Am. Chem. Soc., 89, 6605 (1967).
- (9) 例として P. Laszlo, "Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," vol. 3, ed. by J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, p 231, Pergamon Press, 1967.

金沢大理学部 青野 茂行

核スピン I_N と $I_{N'}$ との間の相互作用エネルギーは coupling constant ϵJ として

$$E_{NN'} = \hbar J_{NN'} I_N \cdot I_{N'} \quad (1)$$

とかける。この機構として電子スピン S と I_N との間の Fermi 相互作用のみを考えることは出来る。それを一般的に

$$H = \sum_{\mu} A(x_{\mu} - R_N) S_{\mu} \cdot I_N \quad (2)$$

と書いておく。 x_{μ}, R_N はそれぞれ電子及び核の位置ベクトルである。注目する系(分子)の電子状態の波動関数は一電子軌道関数 ϕ_i からつくられるとする(例えば、Hartree-Fock 近似)。 ϕ_i に対する場の演算子

$$\begin{aligned} \phi_i(x) &= \sum_{\sigma} a_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(x) \\ \phi_i^+(x) &= \sum_{\sigma} a_{i\sigma}^+ \phi_{i\sigma}^+(x) \end{aligned} \quad (3)$$

を考える。ここで $a_{i\sigma}, a_{i\sigma}^+$ はそれぞれ準位 i , スピン σ の電子を消滅又は生成する演算子である。そのとき(2)は

$$\begin{aligned} H &= \int d^3x \phi_i^+(x) A(x - R_N) S \cdot I_N \phi_i(x) \\ &= \sum_{\substack{i, i' \\ \sigma, \sigma'}} \left[\int d^3x \phi_{i'\sigma'}^+(x) A(x - R_N) S \cdot I_N \phi_{i\sigma}(x) \right] a_{i'\sigma'}^+ a_{i\sigma} \end{aligned} \quad (4)$$

とかける¹⁾

つまり(4)において

$$S \cdot I_N = \frac{1}{2} (S^+ I_N^- + S^- I_N^+) + S^z I_N^z \quad (5)$$

を用いる。 σ, σ' についての和を行えば

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i, i'} A_{i'i} \left\{ I_N^+ a_{i'\downarrow}^+ a_{i\uparrow} + I_N^- a_{i'\uparrow}^+ a_{i\downarrow} + I_N^z (a_{i'\uparrow}^+ a_{i\uparrow} - a_{i'\downarrow}^+ a_{i\downarrow}) \right\} \quad (6)$$

となる。ここで

$$A_{i'i} = \int d^3x \phi_{i'\sigma'}^+(x) A(x - R_N) \phi_{i\sigma}(x), \quad (7)$$

また \uparrow 及 \downarrow はそれぞれスピンの up 及 down states とあらわす。

摂動(6)のもとで $\phi_{i\uparrow}$ 及び $\phi_{i\downarrow}$ の変化を摂動論により1次の補正までとめる:

$$\begin{aligned} |\phi_{i\uparrow}^{(1)}\rangle &= |\phi_{i\uparrow}\rangle + \sum_{i'\sigma'}' |\phi_{i'\sigma'}\rangle \frac{\langle \phi_{i'\sigma'} | H | \phi_{i\uparrow} \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_{i'}} \\ &= |\phi_{i\uparrow}\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i'}' \frac{A_{i'i}}{\epsilon_i - \epsilon_{i'}} \left[I_N^+ |\phi_{i'\downarrow}\rangle + I_N^z |\phi_{i'\uparrow}\rangle \right] \end{aligned} \quad (8)$$

$$|\phi_{i\downarrow}^{(1)}\rangle = |\phi_{i\downarrow}\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i'}' \frac{A_{i'i}}{\epsilon_i - \epsilon_{i'}} \left[I_N^- |\phi_{i'\uparrow}\rangle - I_N^z |\phi_{i'\downarrow}\rangle \right] \quad (9)$$

1) M.A. Ruderman and Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954)

K. Yosida, *ibid* 106 893, (1957)

C. Kittel, Quantum Theory of Solids, p.360, Wiley (1967)

ここで ϵ_i, ϵ_i' はそれぞれ ϕ_i, ϕ_i' の軌道エネルギーである。

擾動による生ずる spin fluctuation を求めてみる。(8), (9) に対応する電荷密度は

$$\left. \begin{aligned} P_{i\uparrow} &= \langle \phi_{i\uparrow}^{(i)} | \phi_{i\uparrow}^{(i)} \rangle^{spin} = \phi_i^* \phi_i + \sum_{i'}' \frac{A_{ii'}}{\epsilon_i - \epsilon_{i'}} \phi_i^* \phi_{i'} I_N^z, \\ P_{i\downarrow} &= \langle \phi_{i\downarrow}^{(i)} | \phi_{i\downarrow}^{(i)} \rangle^{spin} = \phi_i^* \phi_i - \sum_{i'}' \frac{A_{ii'}}{\epsilon_i - \epsilon_{i'}} \phi_i^* \phi_{i'} I_N^z, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

である ($\langle \dots \rangle^{spin}$ はスピンの座標についての積分), spin polarization は

$$\Delta\rho = \sum_i (P_{i\uparrow} - P_{i\downarrow}) = 2 \sum_i \sum_{i'}' \frac{A_{ii'}}{\epsilon_i - \epsilon_{i'}} \phi_i^* \phi_{i'} I_N^z \quad (11)$$

となる。 $\Delta\rho$ は場所の関数であり、これは indirect I-I coupling に并しては本質的な役割を演ずる。

さて、(8) 及び (9) によって擾動関数の 1 次の補正が求められ、エネルギーの 2 次の補正は容易に求められ次の形になる：

$$\sum_{i,i'} \sum_{\sigma,\sigma'} [\langle \phi_{i\sigma}^{(i)} | H | \phi_{i'\sigma'}^{(i')} \rangle + C.C. (complex conjugate)] \quad (12)$$

このほかから I_N^+ と I_N^- が couple する項をひろい出し、 N と N' が互場を交換する \pm と考慮して (12) の 2 倍とすれば

$$\begin{aligned} E_{NN'} &= \sum_i \sum_{\sigma} \frac{A_{ii'}^{(N)}}{\epsilon_i - \epsilon_{i'}} [\langle \phi_{i\uparrow}^{(N)} | H^{(N')} | \phi_{i'\downarrow} \rangle I_N^+ + \langle \phi_{i\uparrow} | H^{(N')} | \phi_{i'\downarrow} \rangle I_N^z \\ &\quad + \langle \phi_{i\downarrow} | H^{(N')} | \phi_{i'\uparrow} \rangle I_N^- - \langle \phi_{i\downarrow} | H^{(N')} | \phi_{i'\downarrow} \rangle I_N^z \\ &\quad + C.C.] \quad (13) \end{aligned}$$

ここで $A_{ii'}^{(N)}, H^{(N)}$ 等の肩の添字はそれぞれ核スピ $I_N, I_{N'}$ から生ずるものであることを示した。

(13) の各積分は (8), (9) を得たと同様な計算を行えば

$$\left. \begin{aligned} \langle \phi_{i\uparrow} | H^{(N')} | \phi_{i'\downarrow} \rangle I_N^+ &= \frac{1}{2} A_{ii'}^{(N')} I_{N'}^- I_N^+ \\ \langle \phi_{i\downarrow} | H^{(N')} | \phi_{i'\uparrow} \rangle I_N^- &= \frac{1}{2} A_{ii'}^{(N')} I_{N'}^+ I_N^- \\ \langle \phi_{i\uparrow} | H^{(N')} | \phi_{i'\uparrow} \rangle I_N^z &= \frac{1}{2} A_{ii'}^{(N')} I_{N'}^z I_N^z \\ \langle \phi_{i\downarrow} | H^{(N')} | \phi_{i'\downarrow} \rangle I_N^z &= -\frac{1}{2} A_{ii'}^{(N')} I_{N'}^z I_N^z \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

とすると

$$E_{NN'} = \sum_i \sum_{i'}' \frac{A_{ii'}^{(N')} A_{ii'}^{(N)}}{\epsilon_i - \epsilon_{i'}} I_{N'} I_N + C.C. \quad (15)$$

となる。これから、Fermi term を介して行われる Indirect I-I coupling が Isotropic である、すなわち (1) の如く J が scalar であつて tensor でないことを結論できる。これは Longuet-Higgins によつてと典雅に証明されている。²⁾

2) H.C. Longuet-Higgins, Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid States, ed. by Löwdin, p.105, Academic Press, 1966

また (11) を参照すれば

$$E_{NN'} = \text{Tr}(\Delta\rho^{(N')} H^{(N')}) \quad (16)$$

と書くことができる。Pople³⁾ はこの式により $J_{NN'}$ を求めた。実際、 $\Delta\rho^{(N')}$ は Unrestricted Hartree Fock に類する方法で計算している。

具体的な応用例として鎖状飽和炭化水素の場合を考えてみる。今迄の議論では、 ϕ_i は直交、完全、非縮退、電子のスピンアップに対して対角化されている、としてきた。最後の性質は特に強い要求であって我々はそんな波動関数はもっていない。そこで Hartree-Fock 近似でガウス関数を用いて、まず電子相関を無視する⁴⁾ 次は Hartree-Fock 関数を大まかに近似でつくりあげる。

鎖状飽和炭化水素の各結合に存在する bond orbital の線型結合で系全体の分子軌道をつくる。結合性及び反結合性の bond orbitals の組をそれぞれ $\{\chi_r\}$, $\{\tilde{\chi}_r\}$ として

$$\begin{aligned} \text{結合性 MO} \quad \phi_i &= \sum C_{ir} \chi_r, \\ \text{反結合性 MO} \quad \tilde{\phi}_i &= \sum \tilde{C}_{ir} \tilde{\chi}_r. \end{aligned} \quad (i, r = 1 \sim n) \quad (17)$$

おのおの n ありて bond orbital のすべて等しいと仮定し、隣りあつたものだけの共鳴積分 (それ以外の組については β 及び $\tilde{\beta}$) をとりよれば

$$\begin{aligned} C_{ir} &= \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{ir\pi}{n+1}\right), & \epsilon_i &= \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i\pi}{n+1}\right) \\ \tilde{C}_{ir} &= \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{i\tilde{r}\pi}{n+1}\right), & \tilde{\epsilon}_i &= \tilde{\alpha} + 2\tilde{\beta} \cos\left(\frac{i\tilde{r}\pi}{n+1}\right) \end{aligned} \quad (18)$$

おのづかの bond orbital 内の共鳴積分を α とすれば

$$\tilde{\alpha} - \alpha = 2\tilde{\beta} \quad (19)$$

としよう。また

$$\beta = -\tilde{\beta} \quad (20)$$

を考慮近似であらう。(図1参照)

$A_{ii}^{(N')}$ が具体的に

$$A_{ii}^{(N')} = (16\pi\beta/3) k_{iN} k_{iN'} k_{iN}^2 h_{N'}^2 \quad (21)$$

$$k_{iN} = \pm C_{iN}/\sqrt{2} \quad (\text{結合性, 反結合性に従って})$$

となることから直ちに

$$E_{NN'} = 2 \left(\frac{8\pi\beta}{3}\right)^2 k_{iN} k_{iN'} \sum_i^{\text{occ.}} \sum_{i'}^{\text{un}} \frac{k_{iN} k_{iN'} k_{iN} k_{iN'}}{\epsilon_i - \epsilon_{i'}} h_{N'}^2 h_{N'}^2 I_N I_{N'} \quad (22)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{8\pi\beta}{3}\right)^2 k_{iN} k_{iN'} \pi_{N,N'} h_{N'}^2 h_{N'}^2 I_N I_{N'} \quad (23)$$

ここで $\pi_{N,N'}$ は atom-atom polarizability である。こゝでよくて、Pople & Santory⁵⁾ の結果と一致するところがある。実験との一致はよくない。

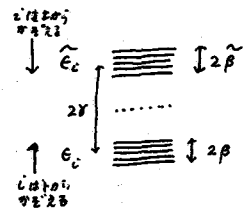


図1. 飽和炭化水素の軌道エネルギー

3) J. A. Pople, Chem. Phys. Letter 1, 465 (1967)

4) 電子相関の効果と強調するのが, E. Hiroike, J. Phys. Soc. Japan 22, 379 (1967)

5) J. A. Pople and D. P. Santory, Mol. Phys. 9, 311 (1965)

(阪大産研) 都野雄雨・湯川泰秀
(神大理) ○山田博昭・衣笠俊男

置換ベンゼンの側鎖上のプロトン(リングプロトンも含む)相対シフト, $\Delta\delta$ を置換基定数 σ あるいは σ° によって整理しようと試みた場合,

$$\Delta\delta = \alpha\sigma^{\circ} \quad (1)$$

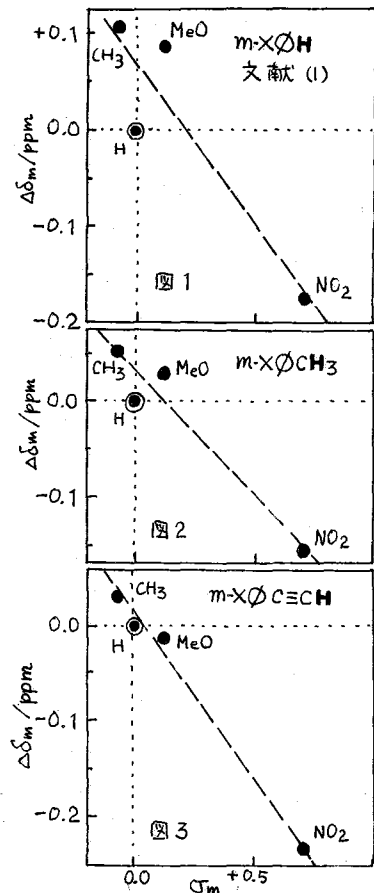
一般に満足すべき結果は得られない。そこで第二項を追加してパラメーターを一つ増やし Taft 流に

$$\Delta\delta = \alpha\sigma_I + \beta\sigma_R^{\circ} \quad (= \alpha\sigma^{\circ} + \beta\sigma_R^{\circ}) \quad (2)$$

によってかきあらわすと, $\beta > 0$ をもって相関はかたより改善される。しかしながら $\beta\sigma_R^{\circ}$ なる余分の共鳴項がメタ置換体においても寄与し, この現象をどのように説明すべきが明らかにされていない。また種々の磁気異方性効果についての配慮もおろそかになっている。今回はプロトン相対シフトに寄与する極性パラメーターとしていかなる形式の置換基定数が妥当なものであるかについて検討を加え, 相対シフトのハメット関係式における適切な補正項を見出そうと試みた。

パラ置換ベンゼン側鎖系では置換基と側鎖との附加共鳴のある場合に極性効果の内容が複雑化する。また置換基がハロゲンおよびシアノ基の場合には置換基自身の磁気異方性効果を無視できない。このため, はじめにメタ置換体のみをえらび, 置換基はメトキシ, メチル, ニトロ, および水素(無置換)の4種に限定した。まず種々のメタ置換側鎖系の測定値, $\Delta\delta_m$ を σ_m にプロットしてみると, いずれの場合も相関直線は原点を通らず, 高磁場側に偏差することが認められた。

(図1~図3に例を示す) 念の爲に高磁場偏差の原因として置換基の磁気異方性効果を仮定すると次のような不都合が起る。メタ-メトキシの場合, その異方性を Pople の $\Delta\chi$ により計算するとわずかに高磁場シフトをあたえることがわかり, 補正すれば偏差はやや減少するはずである。しかし偏差のすべてを説明するにはあきらかに不十分と見えた。メタ-メチル及びメタ-ニトロは磁気異方性効果があるとすれば低磁場シフトをあたえる方向に働くはずであり, その補正によって偏差はますます増大する。以上により, メタ位のメトキシ, メチル, ニトロに限り, 高磁場偏差の原因は置



置換自身の磁気異方性効果によるものでないと結論される。

(化学シフトにおける極性効果)

次に考えられるのは最初に示れたように、化学シフトに限り共鳴効果が見かけ上大きく寄与する可能性である。今共鳴能力の尺度として σ_R の代りに σ_π を使い、

$$\Delta\delta_m = a_m\sigma_m + b\sigma_\pi \quad (3)$$

上式の適用を試みると一般に相関は改善されるものゝやゝ不十分で、特に置換ベンゼン、置換トルエン系などではよい結果が得られない。

σ_π 項の寄与に対する説明として受け入れやすいのは反応性(σ_m)における π 電荷の寄与と、化学シフトにおける π 電荷の寄与の割合が異なるという見方である。

この点を確かめるために分子内の分布電荷を次のように分類しておく。

- (a) 置換基 $\sim C(\text{-phenyl})$ 結合の inductive 効果極にもとづく電荷 $\dots \sigma_I$ 的な性格
- (b) 置換基の極性共鳴にもとづく π 電荷 $\dots \sigma_\pi$ 的な性格
- (c) 側鎖上に分布する電荷 $\dots \sigma_m$ 的な性格

まず化学シフトに対する(a), (b), (c)の電場効果の性格を考えると(c)による効果は反応性における置換フェニル基の inductive effect (σ_m)は、内容的には類似している計算が大きいと思われる。したがって化学シフトと反応性における極性項の内容に、多少の違いがあるならば、それは主として(a), (b)の効き方が異なっていることによると考えるべきであろう。そこでまず化学シフトに寄与する(a), (b)の比 $E_2(a)/E_2(b)$ を Buckingham の E_2 項のみに注目して評価し、次に σ_m 反応性に寄与する(a), (b)の比、 $\sigma_m(a)/\sigma_m(b)$ は反応の静電気説にもとずき、ポテンシャルエネルギーに注目して評価した。それぞれの結果を比較するとメタ置換体に限り一般に、

$$\frac{E_2(a)}{E_2(b)} \simeq \frac{\sigma_m(a)}{\sigma_m(b)} \simeq \text{const.} \quad (\text{側鎖の長さに関係}) \quad (4)$$

なることが分り、化学シフトに対する余分な σ_π 項の寄与について否定的な結論が得られた。以上のことからメタ位の側鎖上にあるプロトン化学シフトに対しては極性パラメーターとして σ_m をそのまま使用するのが妥当と考えられる。

(ベンゼン環の磁気異方性に対する置換基効果)⁽³⁾

ここで図1~図3の高磁場偏差を別の角度から眺めると、二重結合の低磁場シフトが見かけ上減少している反面、メトキシおよびメチル基による高磁場シフトは増大していることが分る。しかもこの異常な傾向は共鳴プロトンがベンゼン環に近いほど大きくなっていることが明らかである。キノンやシクロヘキサノンなど二重結合の位置が固定化している化合物の環プロトンがベンゼンの環プロトンに比較してかなり高磁場にシフトする事は有名であるが、ベンゼン環に置換基を導入した場合も極性共鳴による

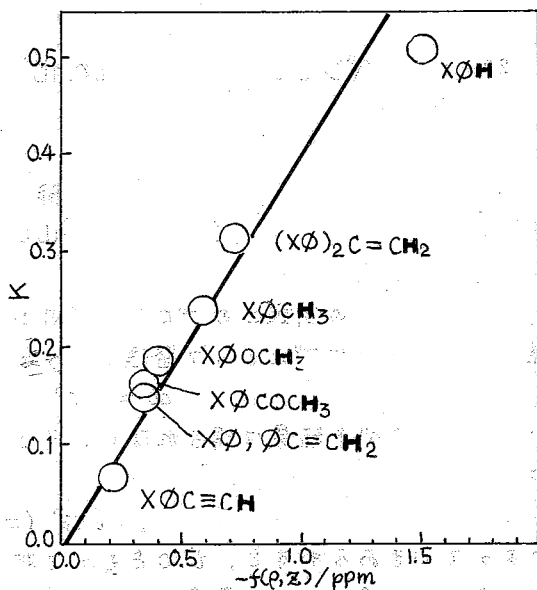


図4. 高磁場偏差と $f(p, z)$ の相関

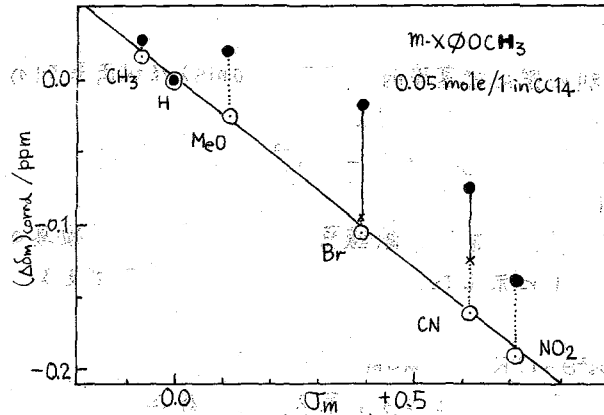


図5. (7)式の成立

表1

X	F	Cl	Br	I	CN
$-10^{23} A/cm^3 ppm$	1.1	1.7	2.0	(2.2)	1.5

表2

側鎖系	$-a_m$	相関係数
m-XOCH ₃	0.576	0.971
XOCH ₃	.339	.997
XOCH ₂	.271	.999
XOCOCH ₃	.229	.992
XO,OC=CH ₂	.297	.999
(XO) ₂ C=CH ₂	.603	.999
XOC≡CH	.368	.999

ベンゼン環の二重結合の位置がいくぶん固定化(キド構造の寄与)し、ベンゼン環を含む平面にある側鎖のプロトンが少し高磁場シフトする可能性が考えられる(これは厳密には置換基の導入によるベンゼン環異方性の変動と云うべきであろうが以下、環電流の減少と称する)。環電流の減少は極性共鳴の大きさに関係し、π電荷の移動方向には無関係であるとみなし、 σ_π の絶対値に比例すると仮定した。この仮定にしたがえば相対シフト、 $\Delta\delta_m$ は

$$\Delta\delta_m = a_m \sigma_m + K |\sigma_\pi| \quad (5)$$

のようにかまあらわすことができる。(5)式を種々の側鎖系に適用すると、(3)式を用いた場合よりもすぐれた相関係数が得られた。各系列における最も妥当なパラメーター a_m および K は最小自乗法によって求まるが、 a_m は置換フェニル基の極性効果の伝わりやすさをあらわしている。これに対し K は環電流減少による効果への依存度をあらわし、側鎖上の共鳴プロトンとベンゼン環との幾何学的関係に依存するはずである。たとえば共鳴プロトンがベンゼン環から非常に離れた位置にあれば環電流効果自体が小さくなり、環電流の変化による効果はほとんど無視できると考えられる。厳密には K はベンゼン環の磁気異方性効果に関する幾何因子に依存して変動するはずであるが、便宜上 Johnson, Bovey の計算値から各側鎖系の共鳴プロトンの位置(原点を環の中心に置いた円座標 ρ, φ)における環電流効果の大きさを求めて、これを幾何因子 $f(\rho, \varphi)$ として代用し、各々の側鎖系について $f(\rho, \varphi)$ と K の関係をしらべた。図4に示す如く一般に

$$K = -0.4 f(\rho, \varphi)$$

なる比例関係の成立が明白である。(5)式に代入すると未知パラメーター (a_m) を1個しか含まぬ補正ハメット式が得られる。

$$\Delta\delta_m + 0.4 f(\rho, \varphi) |\sigma_\pi| = a_m \sigma_m \quad (6)$$

置換基をメトキシ、メチル、水素、及びニトロに限り、種々のメタ置換側鎖系について(6)式が成立することを確認したが、全置換基を含めるとハロゲン及びシアノ基等磁気異方性の大きい置換基は直線(6)から偏差する。今、この偏差のすべてが置換基の磁気異方性効果(anis)にもとづく、

$$\Delta\delta_{m, obsd} + 0.4 f(\rho, \varphi) |\sigma_\pi| - a_m \sigma_m = (anis)$$

と仮定すれば一般側鎖系の $(anis)$ は特別に選んだ基準側鎖系の $(anis)_0$ 及び両系列の置換基磁気異方性にかゝる幾何因子から次のように求まる。

$$(anis) = [(anis)_0 (3\cos^2\theta_0 - 1)^{-1} R^3] \cdot (3\cos^2\theta - 1) R^{-3} \\ \equiv A \cdot (3\cos^2\theta - 1) R^{-3}$$

トルエン、ジフェニルエチレン (ジ置換体) を基準側鎖系に選び、異方性置換基の単位幾何因子あたりの効果^Aを算出して表1に示した。結局、全置換基に適用できる補正ハメット式は次のようになる。

$$\Delta\delta_m + 0.4 f(p, z) |\sigma_{\pi}| + A (3\cos^2\theta - 1) R^{-3} = a_m \sigma_m \quad (7)$$

この補正式を種々のメタ置換側鎖系に適用したところ、表2にまとめたとおり満足すべき結果が得られた。一例としてメタ置換アニール系の場合を図5に示すが、●は測定値、実線は環電流減少に対する補正量、実線は置換基の磁気異方性効果に対する補正量とあらわし(7)式の左辺に対応する。

(パラ置換ベンゼン側鎖系の化学シフト)

パラ置換体では側鎖~置換基の附加共鳴相互作用のある場合に極性項が複雑化し(8)式の右辺は次のようなかたちをとると思われる。

$$a_p (\sigma^o + r \cdot \overline{\Delta\sigma_R})$$

また、反応および化学シフトにおける電場効果の比較から、化学シフトでは必ずしも $a_m = a_p$ とはならず、 $|a_m| > |a_p|$ なる可能性が一般に強いことが予想された。更に(4)の関係を検討してみるとパラ位の環プロトンに限り、

$$\frac{E_2(a)}{E_2(b)} < \frac{\sigma_p(a)}{\sigma_p(b)}$$

なる関係が得られ、化学シフトにおいてπ電荷の寄与が大きいのことを暗示している。これはパラ位の環プロトンが σ_p^o に対するよりも、むしろ σ_{π} に対してより相関を示すこととよく一致する。

(1) Langenbacher, Schmid, Mecke, J. Chem. Phys. 39, 1901 (1963).

(2) 湯川, 都野, 日化 86 873 (1965).

(3) 衣笠, 山田, 湯川, 都野, 第21年発表, 予稿集 3 1507 (1968).

置換基効果と溶媒シフト——とくに置換基の立体障害が溶媒シフトにおよぼす影響

東大教養 野村祐次郎 ○竹内敬人

有機化合物の構造決定に際して、その化合物のプロトンNMR、およびその溶媒効果、すなわち溶媒を変えたときにおける化学シフトの変化が有力な手がかりになる。このいわゆる“溶媒シフト”の原因としては、(i)溶質-溶媒間の水素結合の形成、(ii)溶質-溶媒間のπ錯体生成などの“化学的相互作用”のほか、(iii)溶媒の体積磁化率の効果、(iv)溶媒分子の磁化率の異方性、(v)溶質-溶媒間のVan der Waals相互作用、(vi)溶質の極性効果(反作用電場の効果)などの“物理的相互作用”が考えられる。

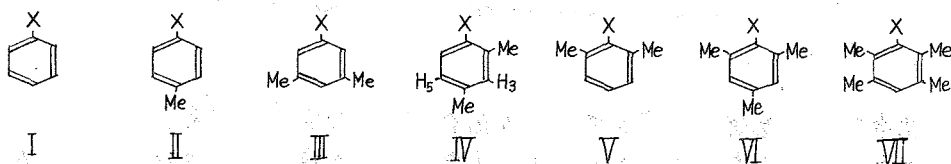
通常用いられる内部基準法による測定では(iii)の効果は考慮しなくてもよいので、上記の化学的相互作用の比較的小さい系では、主として(iv)-(vi)の効果の問題になってくる。

本研究ではシクロヘキサン、四塩化炭素および(重)ベンゼンの3種の溶媒をとりあげた。シクロヘキサンおよび四塩化炭素はともに無極性溶媒としてほぼ同等に取扱われているが、効果(iii)および(iv)に因って四塩化炭素はシクロヘキサンよりも大きな影響をあたえたと考えられる。またベンゼンはその大きな磁気異方性のため、特有の溶媒効果をもつことが知られている。(vi)の極性効果に因っては、ここで問題とする3種の溶媒はほぼ等しい誘電率をもつため、溶媒シフトには大きな影響をあたえないであろう。

溶媒シフトの方向、大きさとは化合物の構造との関係を議論する際に問題となるのは、溶質-溶媒間のgeometryである。Schneider, Williamsらは、ベンゼンの溶媒シフトを、極性溶質の双極子と、それによって誘起されたベンゼンの双極子の相互作用による、溶質-溶媒間の1:1錯体の生成によって説明している。この際、溶質のもつ極性に依って配位するベンゼンの配向は決まり、問題のプロトンが配位ベンゼンの反磁性場もしくは常磁性場に入るかに依って、高磁場または低磁場側へのシフトが見られる。これに対して、溶媒シフトは1個の溶媒分子ではなく、溶質の周囲の溶媒分子のすべての配向(clustering model)によって決まる、という考え方も有力である。またこの場合、双極子-誘起双極子相互作用ではなく、双極子-四重極子相互作用が重要であるという考え方もある。

いおれにせよ、このようなmicroscopicな議論に際しては、限られた種類の化合物に問題を限定するのは危険である。なるべく多くの類似化合物のデータを説明できる考え方をさぐる必要がある。当研究室では、最近ベンゼン誘導体のプロトンNMRにみとめられる置換基効果の本性を、立体障害が置換基効果におよぼす影響という見地から検討してきた。溶媒効果に対しても同じ見地から検討するため、1-置換3,5-ジメチルベンゼン(III)、1-置換2,4-ジメチルベンゼン(IV)、1-置換2,6-ジメチルベンゼン(V)および1-置換2,4,6-トリメチルベンゼン(VI)のプロトンNMRを前記の溶

媒中で測定した。測定はTMSを内部基準とし、1-5 mol%溶液中でおこなった (JNH 4H-100)。結果を1-置換ベンゼン(I), 1-置換4-メチルベンゼン(II), 1-置換 2,3,5,6-テトラメチルベンゼン(VII)の文献値とあわせて、表1~7に溶媒シフト $\Delta_{\text{benzene}} = \delta_{\text{cyclohexane}} - \delta_{\text{benzene}}$, $\Delta_{\text{CCl}_4} = \delta_{\text{cyclohexane}} - \delta_{\text{CCl}_4}$ としてまとめた (ppm単位)。 δ の誤差は ± 0.01 , したがって Δ の誤差範囲は ± 0.02 程度と見られる。



Schneider, Williams らによれば, N,N-ジメチルアニリンおよびニトロベンゼンにみられるベンゼン溶媒シフトは右図のような配向の1:1錯体で説明できるという。置換基Xのo位にMe基が入った場合, (a)純然たる立体障害のため, 溶媒の溶質とくにX-Hの接近が困難になる, (b)Xが大きくて立体障害による共鳴禁止を受ける場合, X (乃至溶質分子全体)の極性が低下し, 相互作用が弱まる, (c)Me基自身にも極性があるから, 溶媒が配位してくる, といった効果が新たに生じてくる。

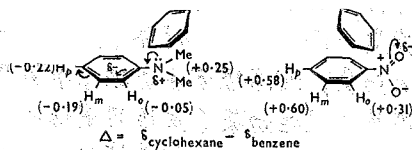


Table 1. Solvent Shifts for o-H

X	I*	III	IV
$\delta_{\text{cyclohexane}} - \delta_{\text{benzene}}$			
NH ₂	0.07		-0.02
NMe ₂	-0.05	-0.11	-0.11
OH	0.16	0.11	0.06
OMe	-0.07	-0.11	0.04
Cl	0.09	0.03	-0.03
Br	0.09	0.04	-0.02
I	0.09	0.03	-0.02
CO ₂ Me		-0.21	-0.18
CN	0.37		0.28
NO ₂	0.31	0.19	0.21
$\delta_{\text{cyclohexane}} - \delta_{\text{CCl}_4}$			
NH ₂	-0.10		-0.07
NMe ₂		0.05	-0.01
OH	-0.03	0.05	-0.02
OMe	-0.07	0.04	0.00
Cl	-0.03	-0.01	-0.03
Br	-0.03	-0.03	-0.07
I	-0.08	0.00	0.01
CO ₂ Me		0.05	-0.02
CN	-0.17		-0.08
NO ₂	0.08	0.01	-0.07

Table 2. Solvent Shifts for m-H

X	I*	IV(5-H)	IV(3-H)	V	VI
$\delta_{\text{cyclohexane}} - \delta_{\text{benzene}}$					
NH ₂	-0.10	-0.14	-0.08	-0.03	-0.10
NMe ₂	-0.19	-0.11	-0.11	-0.12	-0.14
OH	0.10	-0.06	-0.05		-0.03
OMe	-0.05	-0.09	-0.03		-0.08
Cl	0.26	0.18	0.23	0.10	0.12
Br	0.27	0.19	0.24	0.16	0.13
I	0.26	0.23	0.28	0.20	0.14
CO ₂ Me			0.08	0.15	0.09
CN	0.53	0.49	0.51	0.42	0.39
NO ₂	0.61	0.47	0.54	0.43	0.43
$\delta_{\text{cyclohexane}} - \delta_{\text{CCl}_4}$					
NH ₂	-0.06	-0.05	-0.06	0.01	0.04
NMe ₂		-0.01	-0.01	0.00	0.00
OH	0.03	-0.04	-0.07	0.01	0.00
OMe	-0.12	0.01	0.00	0.04	-0.01
Cl	-0.09	-0.03	-0.03	-0.04	-0.03
Br	-0.06	-0.07	-0.04	-0.03	-0.05
I	-0.07	0.00	0.01	-0.03	-0.02
CO ₂ Me		-0.05	-0.05		0.01
CN	0.03	-0.07	-0.05	-0.08	-0.06
NO ₂	0.09	-0.05	-0.07	-0.08	-0.05

Table 3. Solvent Shifts for p-H

X	I*	III	V	VII*	
$\delta_{\text{cyclohexane}}$	NH ₂		-0.20	-0.18	
	NMe ₂	-0.22	-0.19	-0.12	
	OH		0.02		
	OMe		-0.04	-0.13	
	Cl	0.26	0.23	0.10	0.08
	Br	0.27	0.26	0.16	0.08
δ_{benzene}	I	0.28	0.11	0.10	
	CO ₂ Me	0.25			
	CN		0.37		
	NO ₂	0.58	0.58	0.38	0.29

Table 4. Solvent Shifts for o-Me

X	IV	V	VI	VII*	
$\delta_{\text{cyclohexane}}$	NH ₂	0.10	0.11	0.08	0.09
	NMe ₂	-0.02	0.02	0.07	
	OH	-0.04	0.18	0.10	0.16
	OMe	-0.03	0.01	-0.02	
	Cl	0.12	0.10	0.10	0.04
	Br	0.08	0.16	0.03	0.05
δ_{benzene}	I	0.08	0.15	0.03	0.06
	CO ₂ Me	-0.08		-0.05	
	CN	0.30	0.32	0.20	
	NO ₂	0.21	0.29	0.17	0.24

$\delta_{\text{cyclohexane}}$	NH ₂		0.04		
	NMe ₂		0.05	0.00	
	OH		0.01	0.03	
	OMe		0.02	0.00	
	Cl	-0.12	-0.05	-0.04	
	Br	-0.06	-0.03	-0.04	
δ_{CCl_4}	I	-0.04	-0.03		
	CO ₂ Me	-0.02			
	CN		-0.09		
	NO ₂	-0.07	-0.08		

$\delta_{\text{cyclohexane}}$	NH ₂	-0.04	-0.06	-0.04
	NMe ₂	0.00	0.00	0.00
	OH	-0.12	-0.01	-0.02
	OMe	0.03	-0.04	0.01
	Cl	0.00	-0.04	0.04
	Br	-0.03	0.00	-0.02
δ_{CCl_4}	I	-0.03	-0.04	-0.04
	CO ₂ Me	0.04		-0.01
	CN		-0.04	-0.04
	NO ₂	-0.03	-0.08	-0.05

Table 5. Solvent Shifts for m-Me

X	III	VII*	
$\delta_{\text{cyclohexane}}$	NH ₂	-0.17	-0.03
	NMe ₂	-0.02	
	OH	0.08	0.10
	OMe	0.09	
	Cl	0.30	0.19
	Br	0.33	0.19
δ_{benzene}	I	0.34	0.20
	CO ₂ Me	0.27	
	CN	0.36	
	NO ₂	0.55	0.39

Table 6. Solvent Shifts for p-Me

X	IV	VI	
$\delta_{\text{cyclohexane}}$	NH ₂	-0.08	-0.08
	NMe ₂	-0.11	0.00
	OH	0.01	0.00
	OMe	0.02	0.06
	Cl	0.25	0.22
	Br	0.24	0.17
δ_{benzene}	I	0.23	0.18
	CO ₂ Me	0.26	0.17
	CN	0.47	0.35
	NO ₂	0.43	0.35

$\delta_{\text{cyclohexane}}$	NH ₂		
	NMe ₂	-0.02	
	OH	-0.08	
	OMe	-0.04	
	Cl	-0.08	
	Br	-0.06	
δ_{CCl_4}	I	-0.06	
	CO ₂ Me	-0.07	
	CN		
	NO ₂	-0.06	

$\delta_{\text{cyclohexane}}$	NH ₂	-0.03	0.00
	NMe ₂	-0.04	0.00
	OH	-0.09	-0.01
	OMe	0.01	0.01
	Cl	-0.01	0.04
	Br	-0.05	-0.04
δ_{CCl_4}	I	-0.05	-0.04
	CO ₂ Me	-0.03	-0.01
	CN		-0.04
	NO ₂	-0.07	-0.06

今効果(a),
 (b)についての
 み考慮すれば、
 いずれも Δ_{benzene}
 zone (符号の
 如何にかゝわ
 らず) を 0 方
 向に近づける。
 表にも明らか
 にこの傾向は
 認められる。

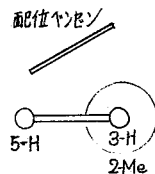
しかし、た
 とえば IV の 2
 位のメタフロ
 トンは X (お
 よびそれに配
 位したベンゼ
 ン) に対して
 同等の geomet-

ry にあり、したがって同、大き
さの $\Delta_{benzene}$ が予想される。1
かるに表見によれば2種の
必おしも等しくなく、しか
供給基の Δ 値は、立体的に注
いる 3-H のほうが 5-H よりもむ
に近いのに対して、ハロゲンおよ
び電子吸引基ではその傾向は正反
対である。V および VI の m-H の

Table 7. Solvent Shifts for Substituents

X	I*	III	IV	V	VI
NH ₂	0.71	0.50	0.46	0.43	0.46
H		0.31	0.10	0.18	0.06
OH	1.12	0.87	0.91	0.48	0.53
OMe	0.46	0.34	0.31	0.29	0.25
CO ₂ Me		0.31	0.24		0.24

Δ 値を比較すれば、上記の現象を効果(c)おなわち 2-Me 基に配位したベンゼンの影響
として説明することはできない。一つの可能な解釈は、o-Me 基の存在によってベ
ンゼンは溶質分子に対して対称的に配位できず、右図のような配向を
とり、そのため 5-H および 3-H はそれぞれ、対称的な配向の場合に比
べてベンゼンの常磁性場、反磁性場により強く影響されるようになった
ことである。



つ次に、o-, m- および p- の各位置について、環プロトンの $\Delta_{benzene}$ と
Me プロトンの $\Delta_{benzene}$ とをプロットしてみた。かなり良い直線関係
が成立する。溶媒シフトが X に配位している 1 個のベンゼン分子のみによるとする
と、X に対する geometry から考えて、Me プロトンの Δ 値は、対応する位置の環プロト
ンのそれよりもかなり小さいと予想される。プロットの勾配は p-位では < 1 である
が、m- および o-位では ≈ 1 , > 1 となり、別の要素が関与していることがわかる。
3つのプロットのいかれも原点を通らず、切片がほぼ +0.1 であるが、もしこれがそ
の Me 基に配位したベンゼンの影響であれば、置換基によつて配位の強さに差異があ
れば、先のプロットの勾配に影響をあたえるであろう。配位の強さは、立体因子と、
Me 基の超共役の強さに影響されるが、同一系統の化合物においては前者の効果はほ
ぼ等しいとすれば、問題は超共役に対する置換基効果に帰着される。もしこの効果
が存在すれば、Me 基の超共役は電子供給基の存在下ではより小さく、電子吸引基の
存在下ではより大きいから、プロットの勾配は大きくなる。実験結果から考えると
超共役に対する置換基効果が存在する可能性は依然として残っている。

Δ_{CCl_4} に関しては一定の置換基効果を認めることは困難であるが、原則として $\Delta < 0$
であるのは、先の検討から云っても妥当である。

要するに、取扱った化合物の範囲では、Williams 流の考え方は、すくなくとも定性
的には有効であるが、Me 基への配位、また Me 基が存在するために置換基に配位し
たベンゼンの配向がゆがむことを考えあわせると、結局、溶媒効果は溶質分子の周囲
に存在するすべての溶媒分子の配向によって決まるのであるが、その第一近似として
Williams 流の考え方が認められるのではなからうか。

本研究に際して NMR の測定をお願いした 本学農学部 相沢一行先生に感謝
の意を表す。

阪大葉 佐々木喜男 鈴木美代子

先に我々は電子放出性置換基をもつ mono 置換 benzene 誘導体の化学シフトの *ortho/para* 比と、多数の研究者により求められた HMO 法による同誘導体の π 電子密度の *ortho/para* 比がほぼ等しいことと互利用して、π 電子密度のみによ来する化学シフトを求め、 ρ との直線関係を確認後、 $\delta = 10.7 \Delta \rho$ 式に適用して NMR から π 電子密度を求めた。このようにして得られた π 系を經由する置換基効果を分子軌道法計算により再現する目的で ω -technique 用のクーロン積分、共鳴積分の parameters を求め、mono 置換 benzene 誘導体、多置換 benzene 誘導体及び縮環系化合物の π 電子密度計算を行った。今回はいこれらの parameters を含窒素複素環化合物に用いた電子密度を求め、NMR より算出した π 電子密度と比較検討した。

〔測定方法と解析〕

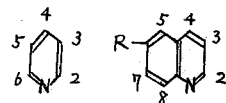
分光器の種類 Hitachi Perkin-Elmer Model H-60 Type Spectrometer. Reference 内部標準 TMS. 掃引巾の校正 side band method. 分解能 $\leq 5.0 \times 10^{-3}$ 化学シフト, 結合定数の精度 1.2 cps, 0.2 cps. δ obs. についての + sign は benzene より高磁場側, - sign は benzene より低磁場側を示す。実測値は ≤ 0.3 mole C_6H_{12} 溶液中のもの。不溶のものは CCl_4 , $CDCl_3$ 溶液としたがこれらの実測値は利用されていない。

解析 4 置換 pyridine 誘導体 AA'XX' type²⁾ として解析。3 置換 pyridine 誘導体置換基の電子吸引性及びハロゲンの時は Kowalewski³⁾ と同称 first order の解析を行ったが、電子供与性の時は周波数掃中の spin decoupling によった。この際各 signal は総て broad singlet となるため結合定数を決定するに至らなかった。6 置換 quinoline 及び 6 置換 quinoxaline 誘導体は A, B 両環に first order の解析を行った結果については A 環の H に dispersion method による検定を行った。

〔化学シフト〕

Dailey⁴⁾ は 4 置換 pyridine 誘導体の環窒素原子を 1 置換基とみなし α, β, γ 位の環 H に及ぼす (やへい) 値と mono 置換 benzene 誘導体より求められた (やへい) 係数とを simple sum して pyridine 誘導体の化学シフトを得、置換基による (やへい) 効果は benzene 系, pyridine 系で同じであると述べている。今回の実験において得られた各化合物のそれぞれの parent compound の化学シフトと (やへい) 係数の相関関係を求めると次の様な値が得られる。4 置換 pyridine 誘導体 $\delta H_3 = 0.88 d_0 + 0.05$

3 置換 pyridine 誘導体 $\begin{cases} \delta H_2 = 0.88 d_0 + 0.04 & \delta H_6 = 0.90 d_p - 0.04 \\ \delta H_4 = 1.00 d_0 - 0.03 \end{cases}$



但し

6 置換 quinoline 誘導体 $\delta H_5 = 1.21 d_0 + 0.06 \quad \delta H_7 = 0.79 d_0 - 0.13$ d_0 : *ortho* 位の (やへい) 係数

6 置換 quinoxaline 誘導体 $\delta H_5 = 1.13 d_0 - 0.06 \quad \delta H_7 = 0.85 d_0 - 0.14$ d_p : *para* 位の (やへい) 係数

得られた結果は多置換 benzene 誘導体、縮環系化合物の場合と類似してより Dailey の説を裏付けている。

(Table II, III, IV, Vの説明)

Table I. Correction Terms of Ring ¹H Chemical Shift in Nitrogen Heteroaromatics (ppm)

$\delta_{obs.}$		δ_{RC}	δ_{MA}	δ_E	Σ
benzeneを基準とした化学シフトの実測値。					
Pyridine					
$\delta_{corr.}$	2	0,06	-0,35	-0,41	-0,70
環電流効果(δ_{RC}), 窒素の磁気異方性効果(δ_{MA})及び窒素の電場効果(δ_E)をBlackらの文献 ⁵⁾ に従ってTable Iの如く見積り $\delta_{corr.}$ を得た。	3	0,06	0,00	-0,18	-0,12
	4	0,06	0,00	-0,14	-0,08
Quinoline					
	2	-0,17	-0,35	-0,41	-0,93
	3	-0,17	0,00	-0,18	-0,35
	4	-0,38	0,00	-0,14	-0,52
	5	-0,38	0,00	-0,06	-0,44
	6	-0,17	0,00	-0,03	-0,20
	7	-0,17	0,00	-0,03	-0,20
	8	-0,38	-0,15	-0,16	-0,69
Quinoxaline					
	2	-0,17	-0,35	-0,61	-1,13
	5	-0,38	-0,15	-0,23	-0,76
	6	-0,17	0,00	-0,07	-0,24

Table II. Observed, Corrected and Revised Chemical Shifts (ppm), ρ_{nmr} & $\rho_{calcd.}$ in 4-Pyridines

Substituent	$\delta_{obs.}$	$\delta_{corr.}$	$\delta_{rev.}$	ρ_{nmr}	ρ_{omega}
NO ₂	3	-0,57	-0,45	0,976	0,963
	2	-1,50	-0,80	0,930	0,973
CN	3	-0,02	+0,14	0,991	
	2	-0,85	-0,15	0,936	
CO ₂ Me	3	-0,39	-0,27	0,994	0,970
	2	-1,35	-0,65	0,939	0,976
COMe	3	-0,27	-0,15	0,983	0,962
	2	-1,39	-0,69	0,935	0,974
Me	3	+0,37	+0,49	1,045	1,010
	2	-1,11	-0,41	0,959	0,984
OCH ₃	3	+0,71	+0,83	1,078	1,037
	2	-0,99	-0,29	0,973	0,991
H	3	+0,21	+0,33	1,031	0,997
	2	-1,23	-0,58	0,953	0,982
NH ₂	3		+1,07	1,100	
	2		-0,16	0,985	
NMe ₂	3		+1,28	1,200	
	2		-0,06	0,995	

この直線上にくるよう $\delta_{corr.}$ と $\rho_{calcd.}$ に補正し $\delta_{rev.}$ と ρ_{nmr} と ρ_{omega} と $\rho_{calcd.}$ を比較した。置換基の meta 位に相当する H 化学シフトは他に比変化は小さいが mono 置換 benzene 誘導体の場合と同様 ortho 位と同程度の多配を示した。

6 置換 quinoline 及び quinoxaline 誘導体の置換基より遠隔位置に当る 2 及び 3 位の $\delta_{corr.}$ と ρ_{nmr} との比例関係は総ての置換基について良好であつたので全 $\delta_{corr.}$ を通る最小二乗法による直線を用いて、直線上の値を $\delta_{rev.}$ とした。

ρ_{nmr}

$$\rho_{nmr} = 1 + \frac{\delta_{rev.}}{10.7} \quad (6)$$

ρ_{omega}

w-technique より計算された ρ_{omega} 電子密度。環窒素の parameters として pyridine の

4位の ρ_{nmr} と最もよく
再現させる

Table IV. Observed, Corrected and Revised Chemical Shifts (ppm),
 ρ_{nmr} and $\rho_{calcd.}$ in 6-Quinolines

Substituent	$\delta_{obs.}$	$\delta_{corr.}$	$\delta_{rev.}$	ρ_{nmr}	ρ_{ω}	ρ_{SCF}	
NO ₂	2	-1,77	-1,00	-0,82	0,923	0,939	
	3	-0,24	+0,11	+0,35	1,033	0,981	
	4	-1,20	-0,68	-0,15	0,986	0,983	
	5	-1,48	-1,04	-0,93	0,913	1,009	
	7	-0,96	-0,76	-0,35	0,967	1,007	
	8	-1,04	-0,35	-0,47	0,956	0,968	
	CO ₂ Me	2	-1,58	-0,75	-0,77	0,928	0,968
		3	+0,05	+0,40	+0,39	1,036	0,994
4		-0,98	-0,46	-0,12	0,989	0,978	
5		-1,20	-0,76	-0,61	0,947	0,958	
7		-0,81	-0,61	-0,23	0,979	0,981	
8		-0,81	-0,12	-0,37	0,965	0,996	
H		2	-1,51	-0,68	-0,66	0,937	0,977
		3	+0,10	+0,45	+0,47	1,042	0,998
	4	-0,61	-0,09	-0,08	0,993	0,985	
	5		+0,05	+0,05	1,005	0,998	
	7		0,00	0,00	1,000	0,997	
	8	-0,83	-0,14	-0,13	0,988	1,001	
	Br	2	-1,49	-0,66	-0,63	0,941	0,979
		3	+0,12	+0,47	+0,48	1,045	0,999
4		-0,49	+0,03	-0,05	0,996	0,987	
5		-0,53	-0,09	+0,20	1,019	1,010	
7		+0,15	+0,35	+0,05	1,005	1,001	
8		-0,60	+0,09	-0,08	0,993	1,002	
Me		2	-1,42	-0,59	-0,62	0,941	0,980
		3	+0,16	+0,51	+0,49	1,046	0,999
	4	-0,53	-0,01	-0,03	0,998	0,988	
	5	-0,17	+0,27	+0,28	1,026	1,015	
	7	-0,12	+0,08	+0,08	1,008	1,005	
	8	-0,69	0	-0,04	0,996	1,003	
	OH	2			-0,49	0,954	0,943
		3			+0,57	1,053	1,007
4				+0,04	1,003	0,975	
5				+0,99	1,093	1,034	
7				+0,34	1,032	1,013	
8				+0,23	1,021	1,006	
CMe		2	-1,35	-0,52	-0,53	0,950	0,988
		3	+0,19	+0,54	+0,56	1,052	1,002
	4	-0,53	-0,01	+0,02	1,001	0,995	
	5	+0,41	+0,85	+0,86	1,080	1,053	
	7	+0,08	+0,28	+0,29	1,027	1,020	
	8	-0,53	+0,16	+0,17	1,016	1,006	
	NH ₂	2	-1,21	-0,37	-0,45	0,958	0,994
		3	+0,13	+0,48	+0,60	1,056	1,004
4		-0,58	-0,06	+0,05	1,004	1,000	
5		+0,52	+0,96	+1,24	1,116	1,075	
7		+0,26	+0,46	+0,43	1,040	1,028	
8		-0,50	+0,19	+0,32	1,030	1,009	
NMe ₂		2			-0,40	0,963	0,948
		3			+0,63	1,058	1,009
	4			+0,08	1,007	0,979	
	5			+1,58	1,148	1,052	
	7			+0,55	1,051	1,022	
	8			+0,43	1,040	1,006	

$k_N = 0.2, k_{CN} = 1.0$
を代入し、 ω 値及び各置換基のための parameters は先に mono 置換 benzene 誘導体から求められている。

ρ_{SCF} 7) variable core による方法 (結論)

ρ_{nmr} 算出に際し H 化学シフトを適用したとき、Black らによる環窒素の補正について異論もあること、更に ω -technique の環窒素複素環化合物、電子密度計算方法として最適なものはいろいろの ρ_{nmr} と ρ_{ω} 間には置換 benzene 誘導体におけるような定量的一致は得られないが、化学反応位置の予想等に十分利用しうる ρ_{nmr} 値が得られたものと信ずる。

(参考文献)
1) Y. Sasaki and M. Suzuki, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 15, 1429 (1967); 16, 1187, 1193, 1367 (1968); Abstract Papers of the 21th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, vol 1. p. 285. Osaka.
2) W. Bruzel, Z. Electrochem., 16, 159 (1962).
3) V. J. Kowalewski and D. G. de Kowalewski, J. Chem. Phys., 36, 266 (1962); ibid. 37, 2603 (1962).
4) T. K. Wu and B. P. Dailey, J. Chem. Phys., 41, 3307 (1964).
5) P. J. Black, R. D. Brown and M. L. Heffernan, Aus. J. Chem., 20, 1305 (1967).
6) T. Schaefer and W. G. Schneider, Can. J. Chem., 41, 966 (1963).
7) 西本, 私信
8) P. C. Lauterbur, J. Chem. Phys., 43, 360 (1965).
9) J. W. Emsley, J. Chem. Soc., (A), 1968, 1387.

Table III. Observed, Corrected and Revised Chemical Shifts (ppm),
 ρ_{nmr} & $\rho_{\text{calcd.}}$ in 3-Pyridines

Substituent	$\delta_{\text{obs.}}$	$\delta_{\text{corr.}}$	$\delta_{\text{rev.}}$	ρ_{nmr}	ρ_{omega}	ρ_{SCF}
NO ₂	2		-1,07	0,900		0,956
	4		-0,79	0,926		0,999
	5		+0,16	1,015		0,970
	6		-0,94	0,912		0,947
CO ₂ Me	2	-1,86	-1,16	-0,90	0,916	0,954
	4	-0,86	-0,78	-0,55	0,949	0,961
	5	+0,12	+0,24	+0,20	1,019	0,990
	6	-1,35	-0,65	-0,83	0,922	0,959
COMe	2	-1,78	-1,08	-0,98	0,908	0,946
	4	-0,83	-0,75	-0,65	0,939	0,954
	5	+0,20	+0,24	+0,17	1,015	0,987
	6	-1,38	-0,68	-0,90	0,916	0,950
CN	2	-1,50	-0,80	-0,93	0,913	0,888
	4	-0,52	-0,44	-0,57	0,948	0,948
	5	+0,04	+0,16	+0,19	1,018	1,012
	6	-1,42	-0,72	-0,84	0,922	0,890
Br	2	-1,18	-0,48	-0,47	0,956	0,990
	4	-0,39	-0,31	-0,04	0,996	0,997
	5	+0,27	+0,39	+0,31	1,027	0,999
	6	-1,38	-0,68	-0,51	0,952	0,989
H	2	-1,28	-0,58	-0,58	0,946	0,982
	4	-0,24	-0,16	-0,16	0,958	0,988
	5	+0,16	+0,28	+0,28	1,026	0,997
	6	-1,28	-0,58	-0,58	0,946	0,982
Me	2	-1,09	-0,39	-0,42	0,961	0,995
	4	-0,02	+0,06	+0,02	1,002	1,001
	5	+0,22	+0,34	+0,32	1,027	0,999
	6	-1,14	-0,44	-0,48	0,956	0,991
OMe	2	-0,84	-0,14	-0,13	0,988	1,021
	4	+0,27	+0,35	+0,38	1,027	1,028
	5	+0,27	+0,39	+0,40	1,037	1,005
	6	-0,96	-0,26	-0,25	0,977	1,014
NH ₂	2			+0,08	1,008	1,037
	4			+0,62	1,058	1,045
	5			+0,45	1,042	1,009
	6			-0,08	0,993	1,029
NMe ₂	2			+0,27	1,025	1,007
	4			+0,84	1,079	1,036
	5			+0,49	1,046	0,998
	6			+0,05	1,005	0,986

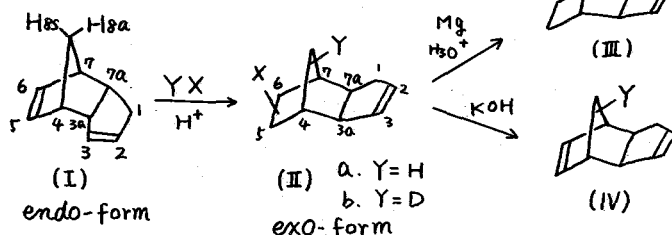
Table V. Observed, Corrected and Revised Chemical Shifts (ppm),
 ρ_{nmr} and $\rho_{\text{calcd.}}$ in 6-Quinoxalines

Substituent	$\delta_{\text{obs.}}$	$\delta_{\text{corr.}}$	$\delta_{\text{rev.}}$	ρ_{nmr}	ρ_{omega}
NO ₂	2	-1,68	-0,55	-0,42	0,961
	3	-1,68	-0,55	-0,35	0,967
	5	-1,73	-0,97	-0,94	0,912
	7	-1,24	-1,00	-0,50	0,953
CO ₂ Me	2	-1,42	-0,29	-0,38	0,964
	3	-1,42	-0,29	-0,33	0,968
	5	-1,48	-0,72	-0,62	0,942
	7	-0,98	-0,74	-0,38	0,964
CN	2	-1,64	-0,51	-0,39	0,964
	3	-1,64	-0,51	-0,34	0,967
	5	-1,23	-0,47	-0,67	0,937
	7	-0,65	-0,41	-0,41	0,962
H	2	-1,38	-0,25	-0,25	0,977
	3	-1,38	-0,25	-0,25	0,977
	5	-0,76	0	0	1,000
	7	-0,33	-0,09	-0,08	0,993
Cl	2	-1,33	-0,20	-0,22	0,979
	3	-1,33	-0,20	-0,24	0,978
	5	-0,74	+0,02	+0,20	1,019
	7	-0,25	+0,01	+0,01	1,001
Me	2	-1,29	-0,16	-0,22	0,979
	3	-1,29	-0,16	-0,23	0,979
	5	-0,52	+0,24	+0,23	1,022
	7	-0,11	+0,13	+0,03	1,003
OCH ₃	2	-1,29	-0,17	-0,17	0,984
	3	-1,29	-0,17	-0,17	0,984
	5	+0,01	+0,77	+0,77	1,072
	7	-0,01	+0,23	+0,25	1,023
NH ₂	2	-1,27	-0,14	-0,03	0,997
	3	-1,19	-0,06	-0,13	0,988
	5	+0,21	+0,97	+1,14	1,107
	7	+0,18	+0,42	+0,47	1,044
	2	-0,43	+0,33	+0,30	1,028
	3				1,007
	5				0,981
	7				1,077
	2				1,027
	3				1,027
	5				1,019
	7				1,019
	2				1,004
	3				1,004
	5				1,000
	7				1,000

(日立化成) ○後藤吉之・津国 肇・藤木 俊

1. はじめに ジシクロペンタジエン (以下DCPD) を酸性条件下で反応させると、ノルボルネン骨格の二重結合が反応し、Wagner-Meerwein転移反応を経てexo-formをもつ(IIa)になることが知られている。¹⁾²⁾

生成物(II)の化学構造については、はっきりした説明を試みた例が少なく、特にXの位置(5あるいは6位)を明確に決定した研究は行われていない。



一方、これら化合物のNMRスペクトルについての研究例も少なく、S. Cescaら³⁾がendo-およびexo-DCPDなどのNMRスペクトルを測定し、2, 3位および5, 6位のオレフィンプロトンの多重度の違いからendo-誘導体およびexo-誘導体の区別の可能性を指摘しているものの、これと詳しい解析はなされていないものと思われる。

われわれは(II), (III), (IV)など10数種のDCPDおよびその誘導体を合成し、そのNMRスペクトルを解析した結果、(II)の化学構造を推定することができた。以下NMRスペクトルの解析過程および解析結果をノルボルネン誘導体に関するNMRデータ⁴⁾と比較しながら報告した。

2. 実験 測定に供した化合物は物性値が文献値と一致したものを用いた。純度はV.P.CとNMRで測定した。NMR測定は日立H-60型およびVarian HA-100型分光器を用い、約7wt%の四塩化炭素溶液中、テトラメチルシランを内部標示として行なった。化学シフト値およびスピン結合定数はチャート上から直読した。化学シフト値は校正用試料⁵⁾を用いてあらかじめ校正しておいた。

3. 結果と考察 各種化合物の推定化学構造とNMRスペクトルデータは表1のとおりである。そのうち代表的な化合物のNMRスペクトルを図2-7に掲げた。NMRスペクトルの帰属および化学構造の推定は次のようにして行なった。

(1) 2, 3位および5, 6位オレフィンプロトン

(III), (IX), (X)のスペクトルを参照して容易に帰属できた。5, 6位オレフィンプロトンはexo-formよりもendo-formの方が0.13ppm程高磁場にシフトしておりexo-formの化学シフト値はノルボルネンのオレフィンプロトンにほぼ相当する。2, 3位オレフィンプロトンについてはendo-formではsingletであり、exo-formではABパターンを示した。5, 6位に置換基の入った(II), (V)

(VI) などの場合でもやはりABパターンを示しやすがながら置換基の電気陰性度に関係して低磁場側のシグナルがより低磁場にシフトすることがわかった(図. 1 参照)

ノルボルネンについて2位の炭素にendo-あるいはexo-位に置換基が入った場合の5, 6位オレフィンプロトンにおよぼす置換基の影響については表2のような結果がえられている。このデータは、置換基に近いオレフィンプロトンの方がより低磁場にシフトすることを示しているが、電気陰性度との関係を見るとendo-位にハロゲンがついた場合には、電気陰性度の大小に関係して低磁場側へずれるものの、exo-位の場合には逆であることがわかる。

exo-DCPDのハロゲン置換体についてえられた図. 1の事実を説明するためには、二重結合により近い位置、つまり5位にXが置換していると考え方が妥当と思われる。

exo-DCPD (IV)

の5, 6位の二重結合を飽和したところ、2, 3位オレフィンプロトンは、4~5Hz程度わずかに高磁場へシフトした。ところがendo-DCPD (I) を同じように飽和したところ逆に10Hz程度低磁場にシフトした。これは(I)の2, 3位オレフィンプロトンが分子模型から予想されるように5, 6位の二重結合による反磁性シフトを強く受けたためと思われる。(IV)と(IX)の5, 6位オレフィンプロトンの化学

表1. DCPD誘導体の化学構造と化学シフト

Comps.	Chemical shift (ppm, from TMS)					
	2, 3	5, 6	8.5, 8.0		5	4.7
(I)	5.38	5.85	1.47	1.25	—	2.76
(II)	5.40	5.65	—	1.60	1.32	3.80
(III)	5.39	5.58	—	0.96*	1.23*	—
(IV)	5.46	5.67	5.98	1.28	1.48	—
(V)	5.42	5.64	—	1.67	1.41	3.91
(VI)	5.40	5.60	—	1.71	1.41	3.93
(VII)	5.40	5.64	—	—	1.41	3.90
(VIII)	5.48	5.60	6.00	—	1.46	—
(IX)	—	6.00	—	—	—	2.42
(X)	5.54	—	—	—	—	—

(溶媒: CCl₄, 60MHz, 100MHz*)

表2. ノルボルネンの化学シフトにおよぼすC-2置換基の影響^{4b)}

	ノルボルネンからの化学シフトのずれ(ppm)						
	1	3x	3n	4	5	6	7
	-0.06	+	-	-0.06	-0.01	-0.19	-0.48
	-0.28	-0.72	—	-0.08	-0.01	-0.25	-0.03
	-0.26	+	-	-0.08	-0.07	-0.24	—
	-0.26	+0.65	—	+0.02	-0.04	-0.18	0

— (マイナス): 低磁場側へのずれ

シフトにはほとんど差がみられなかった。

(2) 8S, 8A位のプロトン

long range (W文字) decouplingにより決めた。特に exo-form の橋状メチレンの AB パターンの解析は、decoupling および deuterium decoupling を併用した。こうして求められた (VIII) の重水素の位置は、"一般にノルボルネン系の二重結合に対する付加は、exo- cis 付加である" という実験例⁽⁶⁾⁽⁷⁾と一致した。5, 6位に置換基 X が入ったことによって (III) や (IV) の H_{8s} プロトンの化学シフトが大きく低磁場へシフトしたことから置換基 X の位置が exo- 位であることがわかる。上に述べた 図. 1 の関係を説明するのにも 2, 3位オレフィンプロトンと5位のハロゲンがともに exo- 位である方がより合理的に説明されると考えられる。

endo- および exo- DCPD の橋状メチレンの化学シフトをみる。exo-DCPD (IV) の橋状プロトンは、 $\delta_{8s} = 1.28 \text{ ppm}$, $\delta_{8a} = 1.48 \text{ ppm}$ で δ_{8s} の方が高磁場であり、endo-DCPD (I) では $\delta_{8s} = 1.47 \text{ ppm}$, $\delta_{8a} = 1.25 \text{ ppm}$ とは、逆に δ_{8a} の方が高磁場になっている。ノルボルネン系でいう異常シフトが endo-DCPD では保存されているのに、exo-DCPD にはると近隣の 2, 3位の二重結合の存在のため失くばっている。endo- と exo- の違いで橋状メチレンの化学シフトが全く逆になったような様子を示したことは興味深い。

Coupling Constant $J_{8a, 8s}$ についてみれば、DCPD である (I) および (IV) が 9 Hz, (III) が 10 Hz, ハロゲン化 DCPD が 10~11 Hz であった。

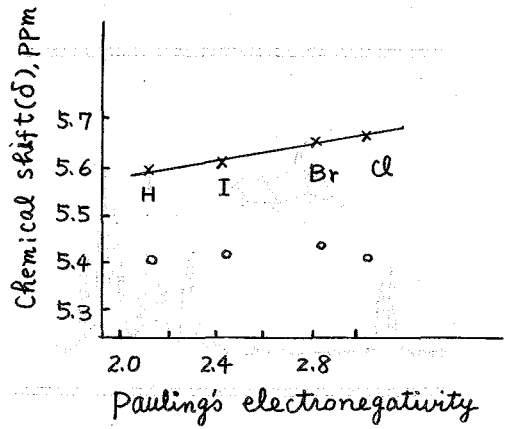


図. 1 ジヒドロ-DCPDの2, 3位オレフィンプロトンにおよぼすC-5置換基の影響

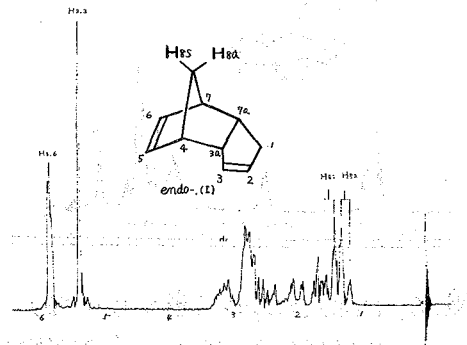


図. 2 endo-DCPD (I) の NMR スペクトル (60 MHz)

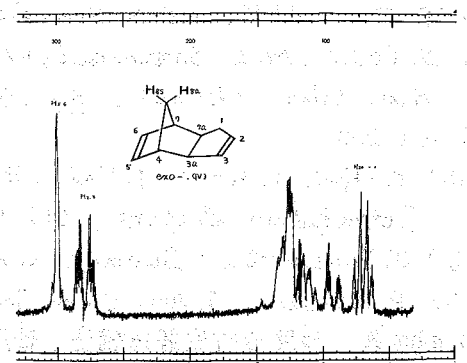


図. 3 exo-DCPD (IV) の NMR スペクトル (100 MHz)

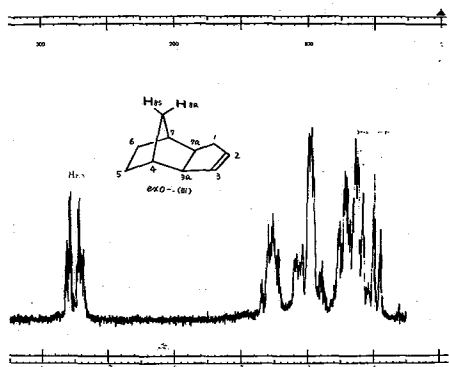


図. 4, 5,ジヒドロ-DCPD (III) の NMRスペクトル (100MHz)

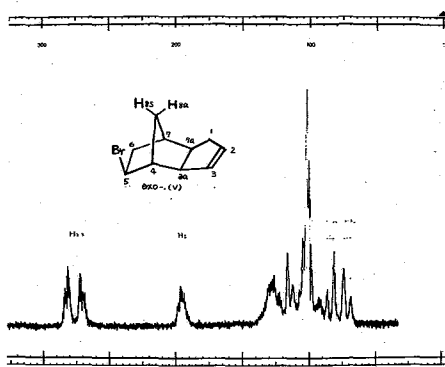


図. 5, Br化-DCPD (V) の NMR スペクトル (100MHz)

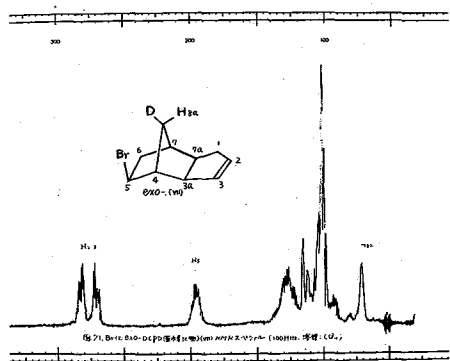


図. 6, Br化-DCPD (重水素化物) の NMRスペクトル (100MHz)

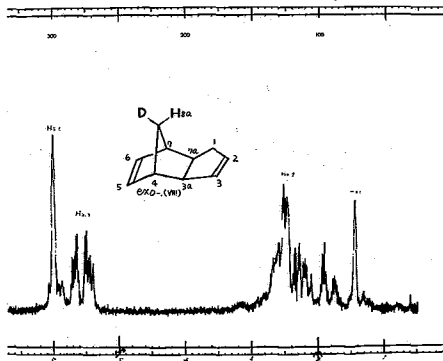


図. 7, exo-DCPD (重水素化物) の NMRスペクトル (100MHz)

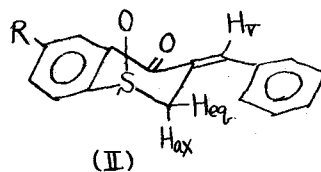
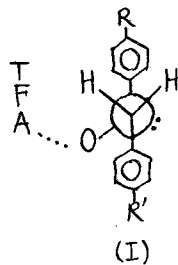
4. 文献

- 1) H. A. Bruson, and T.W. Riener, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 723 (1945), *ibid.*, **67**, 1178 (1945)
- 2) P. D. Bartlett, and A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 6 (1946)
- 3) S. Cesca, M. L. Santostasi, W. Marconi, and N. Palladino, *Ann. chim. (Rome)*, **55** (7) 704 (1965)
- 4) 以下
 - a) K. Tori, K. Aono, Y. Hata, R. Muneyuki, T. Tsuji, and H. Tanida, *Tetrahedron Letters*, (1) 9 (1966)
 - b) J. Paasivirta, *Suomen Kemistilehti*, **38B**, 130 (1965)
 - c) P. Laszlo, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1171 (1964)
- 5) 額田著, 核磁気分祈実験法講座, 核磁気共鳴法, p 117, オーム社.
- 6) S. J. Cristol, L. K. Gaston, and D.W. Johnson, *Tetrahedron Letters*, (4) 185 (1963)
- 7) J. K. Stille, and S. C. Stinson, *Tetrahedron* **20**(6) 1387 (1964)

24 スルホキシド類のNMR: 溶媒効果を用いた鎖状メチレンの絶対帰属と環状スルホキシドの立体配座解析

明治製菓中研 西尾元宏

[緒言] 前報(第6回n.m.r.討論会)において演者らはフェニルベンジルスルホキシド(I)のメチレンプロトンの相対的帰属が、磁気的非等価性(VA-VB)の置換基効果の考察からなされることを報告した¹⁾。ベンジルプロトンの各化学シフトとHammettの σ_p との間には直線関係が成立し、各々13.9 cps/ σ 及び6.3 cps/ σ の ρ をもつ。(ここで ρ の大きい方のプロトンをH_A、小さいプロトンをH_Bと名付けておく) この事実はとりもなおさず(I)のベンジルプロトンの相対帰属がなされることを示しているが、さらに興味あることはCF₃CO₂H(TFA)添加によってH_Bが大きく低磁場にシフトする事実である。いまCDCl₃とTFA中の共鳴値の差を Δ とすると、H_Aの Δ は-0.26~-0.40 ppm、H_Bのそれは-0.43~-0.66 ppmで、各化合物について常に約0.2 ppmの差がみられる。両プロトンの Δ にみられるように大きな差は各プロトンとS-O基との相対的位置の差に依ると考えられるので環状スルホキシド(II)をモデルとしてTFA添加の効果を検討し、そのデータに基づいてさきの相対的帰属から絶対帰属に導くことを試みた。なお(I)において二つのプロトンの ρ に差がみられる原因はプロトンの絶対帰属を明らかにすることによって自らあきらかになる。



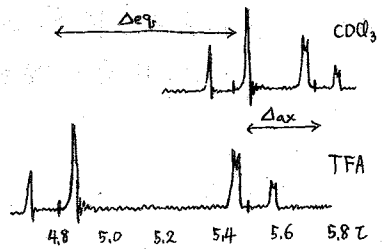
[実験] 試料の合成と性状については別に報告²⁾したが、未知化合物の場合は各種吸収スペクトル、元素分析によって構造と純度を確認した。n.m.r.スペクトルの測定は日本電子JNM-4H-100型により、2%の溶液でTMS内部標準、化学シフトの補正は附属の周波数カウンターによった。

(結果ならびに考察)

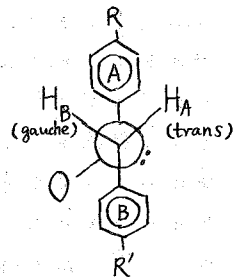
表 1

(II) R=Me, H, Cl の	R	solv.	T _{ax}	T _{eq}	T _{AE} ^{a)}	T _v	J _{AE}	J _{AV}
CDCl ₃ 及びTFA中に	Me	CDCl ₃	5.70	5.42	+0.28	1.83	12.5 ^{c)}	1.5
おけるデータと表1	H	"	5.69	5.32	+0.37	1.80	"	"
に示す。	Cl	"	5.70	5.32	+0.38	1.80	"	"
H _{ax} とH _{eq} の帰属	Me	TFA	-0.22 ^{b)}	-0.62	+0.66	-0.36	14.5	1.3
はH _v との遠隔スピ	H	"	-0.31	-0.50	+0.56	-0.35	"	"
ン結合の有無から	Cl	"	-0.31	-0.47	+0.54	-0.35	"	"
明らかであり。			a) T _{ax} -T _{eq}		b) Δ ppm.		c) cps	

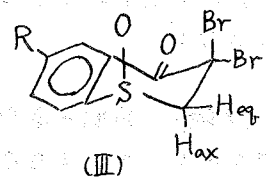
R = Me の化合物についてみると、 $CDCl_3$ 中で 5.70 τ 、TFA 中で 5.48 τ に共鳴しているのが H_{ax} である。として $S \rightarrow O \cdots HO_2C \cdot CF_3$ 水素結合生成^{注1)}によるシフト Δ をみると H_{ax} の -0.22 ppm. に対し H_{eq} のそれは -0.62 ppm. である。 Δ に大きな差がみられることから、(II)において $S-O$ 結合は axial 方向に出ていることが導かれ^{注2)}、さらに $S-O$ に対して gauche の位置にくるプロトン(IIでは H_{eq})の Δ が大きいことから鎖状化合物(I)においても、その最も寄与の大きい conformer において $S-O$ と gauche の位置にくるプロトンの Δ が大であると考えられる。従って(I)では H_B (Δ 大, ρ 小)が $S-O$ に gauche, H_A (Δ 小, ρ 大)が trans のプロトンであると結論される(右図)。



(I)において置換基 R の効果が両プロトンに不均等に伝わる機構についてはすでに議論し、三つの機構を考えた¹⁾。即ち R の変化によって; i) $S-O$ の ΔX が変化する, ii) $\sigma^* C-H$ (lone pair) (trans) と S の孤立電子対との相互作用が影響をうける, iii) A-Phenyl 環の conformation が変わる(いずれも右図参照)との三つの可能性であるが、i) 及び ii) の機構は上になされた帰属の結果否定される^{注3)}。従って R が変わると A-環の conformation が変化するという iii) の機構が正しいと結論されるが、これは UV-吸収に関する研究³⁾および表 1 にみる如く環状スルホキッド(IV)のメチレンプロトンは大きな置換基効果を示さず、両プロトンの ρ にも顕著な差がみられない事実からも支持される。即ち環状化合物(IV)及び(IV)…後述ではベンゼン環が固定されており、R の如何によらず回転不可能である。

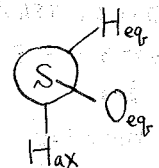


溶媒効果の考察から環状スルホキッドにおける $S-O$ の configuration が決定できることをすでに述べたが、(III)の如き化合物について実際の応用例を示す²⁾。R = Me の化合物と例にとると $CDCl_3$ 中で 5.22 及び 5.84 τ に中心をもつ AB-四重線 ($J_{AB} = 13.0$ cps) を与え、TFA 中でそれぞれ -0.31, -0.53 ppm. シフトする。従ってこの化合物の $S-O$ は axial 配位であり、低磁場側に共鳴しているプロトンが H_{ax} であることが同時に決定される。なおこの場合も Δ_{ax} と Δ_{eq} は置換基 R に殆んど依存せず、前述の結論を裏づけている。



注1) スルホキッド…TFA-錯体における水素結合生成の中心は S: ではなく O: であることは $-SCH_2-$, $-SOCH_2-$, $-SO_2CH_2-$ の Δ と比較することによって証明出来る⁴⁾。また IR-スペクトル⁴⁾検討の結果からも支持される。

注2) 若し equatorial であるとすると、 $S-O$ が H_{ax} と H_{eq} を bisect するので Δ にみられる大きな差は説明できない(右図)。



注3) i) の機構によると H_A は $S-O$ に対して gauche, ii) によると H_A が lone pair に対して trans でなければならず上述の帰属と矛盾する。

S-O基に隣接してメチレンをもつ化合物において、二つの水素のD-交換速度に差がみられることがn.m.rスペクトルを用いたニ三の研究⁵⁾によって明らかにされている。しかしながらこれらの水素の帰属がなされなかったため、この親電子置換反応の立体的過程の考察はこれまで不可能であった。そこで、すでに明らかとなつたベンジルプロトンの帰属に基づいて、いずれの水素が優先的に交換されるかを調べてみることにした。⁶⁾

モデルとして選んだp-クロロフェニル-ベンジルスルホキシド(I; R=Cl, R'=H)のメチレンプロトンは、CDCl₃及びアセトン中でAB-四重線を与えるが、(それぞれ $\tau_{AB}^{100} = 5.98$, JAB 12.5 cps, TAB 0.09 p.p.m. および $\tau_{AB}^{100} = 5.90$, JAB 12.5 cps, TAB -0.11 p.p.m.) CDCl₃ 中ではHAが高磁場に、アセトン中では低磁場側に共鳴していることがわかってゐる。右図の条件でD-置換をおこなつたのうち(約30%交換)、両溶媒中でn.m.r.スペクトルを測定すると右のようなキヤートが得られる。積分強度の検討から、あきらかにH_Bの方がより速やかに交換されていることがわかる。AB-四重線に重畳して、ややブロードな吸収を与えているのはH-C-Dで、J_{HD}(約2cps)による三重線である。なおこの吸収は同位体効果でAB-四重線(未置換体の吸収)⁷⁾よりやや高磁場にシフトしている。この結果はピラミッド構造を保持したカルバニオン(I[⊖])がS原子上の孤立電子対(トランス)との相互作用によって安定化されるためとして解釈出来る。なおこの際に炭素原子上で反転が起る⁷⁾ことは、フェニル-メチルベンジルスルホキシド^(IV)の diastereomerを用いた同様の実験⁷⁾から明らかにされる。(IV)の立体構造は不斉誘導における考察、C-Hプロトン共鳴の置換基効果(ρの大きさと比較)ならびに溶媒効果(TFA, ベンゼン)の検討から推定した。

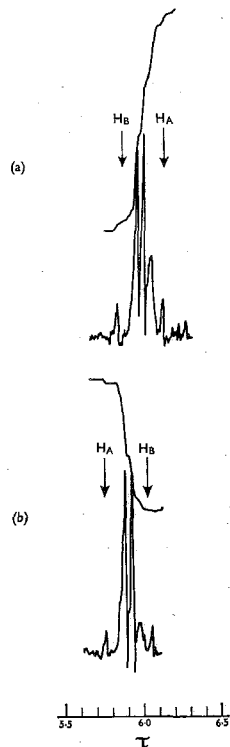
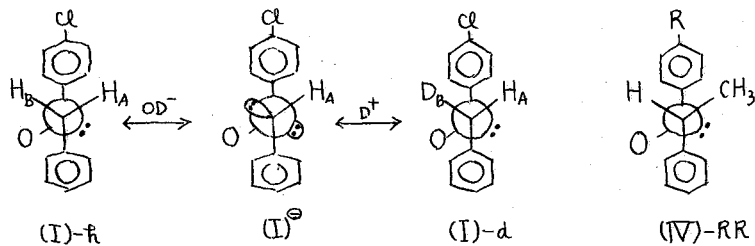


Figure. N.m.r. spectra of partially exchanged benzyl p-chlorophenyl sulphoxide (0.03 M NaOD-D₂O-dioxan, 55°, 10 min., quenched with ice-dilute HCl and recrystallized) in deuteriochloroform (a) and acetone (b)



〔文献〕

- 1, 2) M. Nishio, Chem. Pharm. Bull., in press
- 3) G. Leandri et al., J. Chem. Soc., 1957, 1386
- 4) A. Allerhand et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 1715 (1963)
- 5) A. Rauk et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 5498 (1965); E. Bullock et al., Chem. Comm., 1967, 168
- 6) M. Nishio, Chem. Comm., 1968, 562
- 7) M. Nishio, to be published

(日本電子) 林 昭一 鈴木昭夫 三友紀子

1) NMRによって、動力学的なデータを記録するためには、試料の温度を精度よく測定することが望まれる。従来、温度測定に用いられている標準物質として、種々の化合物が提案され、かつ報告されています。^{1,2)}

今回、取り上げた β -フェニルエチルアルコールは、NMRに用いられる通常の温度領域内において、極めて安定な化合物 (bp. 220°C) であり、内部基準物質としてのテトラメチルシランをよく溶かす性質をもつたので、内部ロックNMRコントロール方式における高温領域の測定において、容易に、精度よく化学シフトを測定することが出来る。更に、高温時においては、 β -フェニルエチルアルコールのメチレンプロトンが、 A_2B_2 スピン系の高次のスペクトルパターンを示すため、分解能のモニターとしても使用できることが判った。

我々は、測定温度範囲 24°C ~ 180°C で精度よく使用できる方法と β -フェニルエチルアルコールの線幅を検討し、OHシグナルの溶媒効果及び温度変化の実験から、平衡定数及び溶媒と溶媒のコンプレックス生成のエネルギーを算出した。

2,3) NMRスペクトルの測定は、日本電子製高分解能NMRスペクトロメーター JNM-C-60 HL (60 MHz) 及び JNM-4H-100 (100 MHz) に JES-PT-3 型温度可変装置を付属させて行った。測定試料は、市販特級品 (97%) および、分取ガスクロマトグラフィーを用いて、特に精製したものを脱気して作成した。溶媒は、 CCl_4 、 CS_2 およびベンゼンなどに検討を行った。試料の化学シフトは、TMS を内部基準とし、周波数計によって、直接チャートから得た。特に、 β -フェニルエチルアルコールのベンゼンリングプロトンは、単一線を示すため、内部ロックNMRコントロール用シグナルとして使用することができる。測定温度の較正は、NMR試料管の内、前もって較正した銅-コンスタンタン熱電対を挿入し、試料管を回転しながら行った。

試料を冷却ないし加熱すると、しばしばNMR試料管内に温度勾配ができることが、予想される。しかし実際には、試料管の Spinning の効果および熱電対の周りの環境等が、ほとんど無視できる。NMR試料管内に、実際の試料、シリコーンオイル及び空の場合の温度の差異については、測定誤差の範囲内で一致した。

高分解能NMRによって、水素結合の研究は、すでに活発に行われ、多くの新しい知見が得られており^{4,5)}

β -フェニルエチルアルコールに興味のあることは、OHプロトンの化学シフトが、140°C以上の高温になると、次第に、直線からズレていくことである。

図1では、OHの化学シフト (TMSから測定した値) と観測温度の演算をプロットした。また、参考までに従来から高温測定に用いられているエチレングリコール及び

1,3プロパンジオールについても記載した。
 エチレングリコール及び1,3プロパンジオールのOHプロトンの化学シフトは、いずれも温度上昇と共に、直線的に高磁場側へシフトしている。これに対し、 β -フェニルエチルアルコールでは、高温域において、OHプロトンの化学シフトが著しい温度依存性を示している。即ち、 $26^{\circ}\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度領域では、水素結合シフトと温度との間には、ほぼ直線関係が成り立っている。しかし、 140°C 以上の高温になると、次第に直線からズレが生じると共に、 α 位のメチレンの線幅が $24^{\circ}\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度変化に対し、温度上昇とともに著しく減少することが観測された。

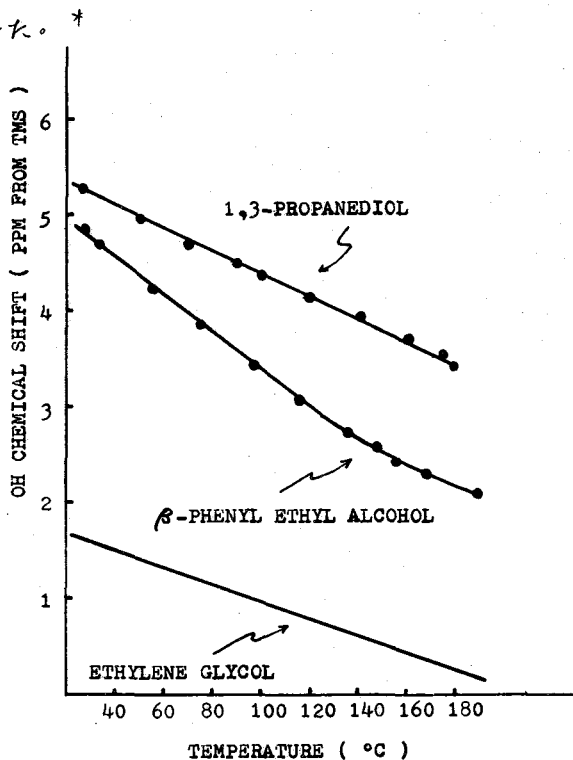


図1. OH化学シフト対温度

図3~6は、それぞれの測定温度における β -フェニルエチルアルコールのスペクトルを示す。スペクトルは、すべて、リングプロトンの単一線を内部ロックNMRコントロールシグナルとして使用し、図3~6は α 位のメチレン(B-parts)を5倍に拡大して記録した。 β -フェニルエチルアルコールと1,3プロパンジオールとの温度可変用試料としての対応から、次のことが総括できる。高温域の温度可変範囲において、 β -フェニルエチルアルコールのOHシフトは、 140°C まで直線的な変化が観測されながらも、温度によるシフトの

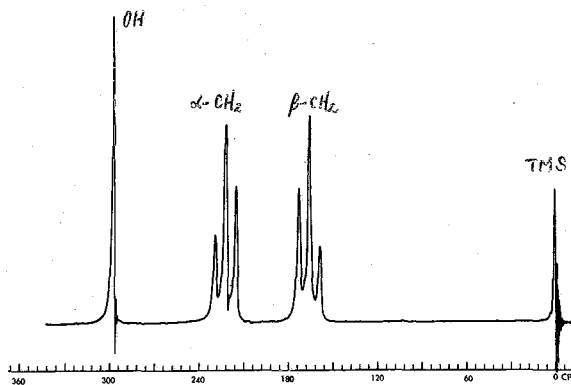


図2. β -フェニルエチルアルコールの60MHzのスペクトル (26°C)

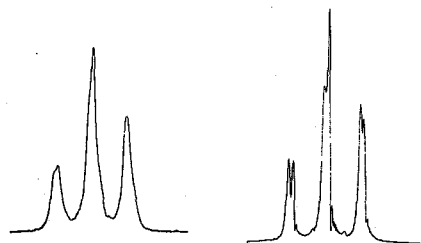


図3. (26°C)

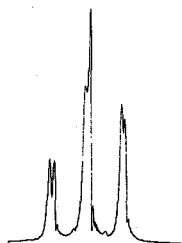


図4. (60°C)

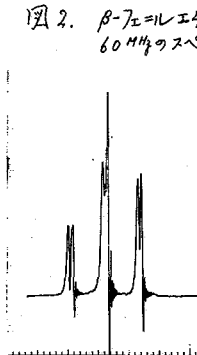


図5. (120°C)

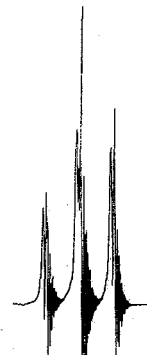


図6. (180°C)

変化が、1,3プロパンジオールよりも、僅くは塩程度大きい。また、操作程において、 β -フェニルエタールアルコールは、内部及び外部ロックNMRコントロール方式のいずれでもスペクトルを記録できるし、特に高温域の実験では、分解能のモニターとして使用できる特長をもっている。更に、稀薄溶液を使用することにより、S/N比も同時に確認できる。

通常、水素結合について研究する際に、高濃度の測定試料を用いることが困難である。高濃度領域のカーブは、会合の異化、大分子を多く含む可能性があり、非常に多くのパラメーターが含まれているので、系が複雑になり、種々の species の存在を十分に説明することは困難となる。従って、我々は、種々の溶媒を用いて、 β -フェニルエタールアルコールの dilution chemical shift について考察した。

無極性溶媒における無限希釈の外挿^{に得られる}OHの化学シフトは0.5 ppmであった。また、5モル%以下の濃度において、急激に高磁場シフトし、OH以外のシグナルは殆んどシフトしない。(図7)

20モル%以下の温度可変の実験から、各温度におけるシフトの値及び絶対零度^{に外挿して得られる}化学シフトの値を採用することにより、レガも1:1のコンプレックスの生成を仮定することにより、平衡定数を算出し、CS₂溶液における水素結合の生成熱 ΔH を求めた結果、 4 kcal/mol であった。

β -フェニルエタールアルコールのOHプロトンが水素結合している状態は、通常の会合の外に、ベンゼン核の π 電子と水素結合しているもので、溶媒により水素結合の切れる割合が異なり、かなり複雑な切れ方を示すものと解釈される。

種々の溶媒を用いた温度可変のスペクトル、試料の純度とOHシフトとの関連および β -フェニルエタールアルコールの関連化合物についての検討などについても、併せて報告する。

SOLVENT {
 • CS₂
 ▲ CCL₄
 ○ C₆H₆

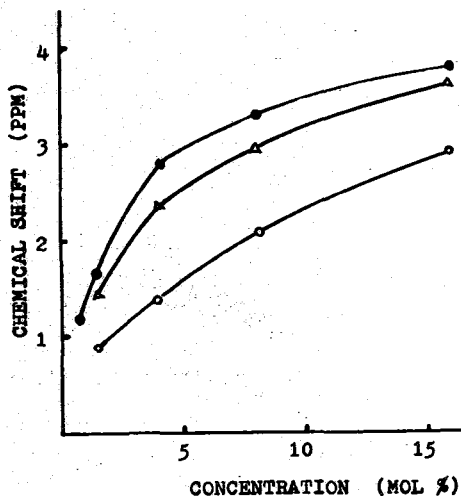


図7. β -フェニルエタールアルコールのOH化学シフトの濃度変化。

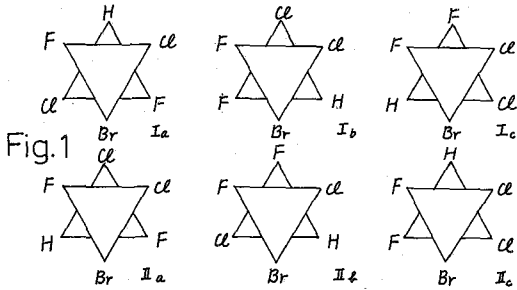
引用文献

- *1) H. Brown, MELLONMR NO. 43, 6, (1962)
- *2) J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe
 High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy vol I chap. 9 (1965)
- *3) Grunwald et al., J. Am. Chem. Soc., 84, 4664 (1962)

NMRによる1,2-ジフルオロ, 1,2-ジクロロ, 1-ブromoエタンの回転異性体の平衡の研究

国際基督教大 大内謙一, 秋山弘道

さきにわれわれは⁽¹⁾ 1,2-ジフルオロ, 1,2-ジクロロエチル, 1-フルオロスルホネートの東廻回転の研究についてAPQX系として解析したが、その際APX系の補助手段として用いた表題の化合物について回転異性体のあいだの平衡について報告する。この化合物もスズの不斉炭素を有するので、左図のような2つのステレオアイソマーに対応する2組のH, ¹⁹F NMRスペクトルがえられる。しかしこの2組の異性体の構造は非常に類似しているの、いづれの共鳴線かとの異性体に属しているのか平均化されたスペクトルでは明きうかできなかった。そこで



-120°C 附近で各々の回転異性体に凍結したスペクトルから帰属することができた。このようにフッ素化合物の内部回転に関する問題は Gutowsky⁽²⁾, Thompson⁽³⁾, Goril⁽⁴⁾らにより多くの研究がなされてきたが、ここで扱うものは分子の非対称性によるAPX系のため、もっとも複雑な部類に属し、わづかを回転異性体の違いがNMRパラメータの変化にどのように影響するかを知るのに格好なものであると考えられる。

[実験] ¹H, ¹⁹F NMRスペクトルは日立R-20で測定した。温度可変プローブを用いて Neat (CFCl₃内部基準) の場合で-109°~100°, またCFCl₃ 溶媒中 (33.3% v/v) で-117°~-65°で測定した。掃引は3回以上繰返し、周波数カウンターを用い補正した。この他に溶媒効果を常温にて10種の溶媒中で測定した。精確を期するため、正逆両掃引で10回の平均をとり、¹Hでは0.05 Hz, ¹⁹Fでは0.1 Hz 以内の誤差で測定した。これと比較すると温度

可変のデータの誤差は約2倍程度で多少精度はわるい。

[結果, 考察]

1. 各温度における平均のNMRパラメータは Table 1 に示した通りである。-60°Cより高温のスペクトルは Fig. 2 に示したものと同一パターンを示して

Fig. 2

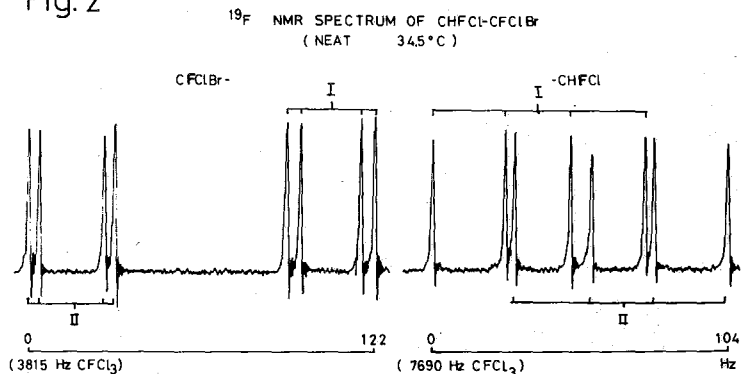


Table 1 NMR PARAMETERS OF CHFCl-CFClBr
NEAT, BY ¹⁹F(1H) SPECTRA

°C	Hz	$\langle J_{AX}^I \rangle$	$\langle J_{AX}^{II} \rangle$	$\langle J_{PX}^I \rangle$	$\langle J_{PX}^{II} \rangle$	$\langle J_{AP}^I \rangle$	$\langle J_{AP}^{II} \rangle$	$\langle \nu_A^I \rangle$	$\langle \nu_A^{II} \rangle$	$\langle \nu_B^I \rangle$	$\langle \nu_B^{II} \rangle$
100°		-(5.04)	-(4.17)	-(48.80)	-(48.81)	-	-	-	-	-	-
80		4.87(5.14)	4.06(4.02)	48.75(48.73)	48.82(48.71)	25.38	26.05	3903	3821	7715	7742
60		5.28(5.06)	3.90(3.81)	48.54(48.75)	49.01(48.75)	25.59	26.53	3910	3825	7720	7748
40		4.99(5.01)	3.81(3.74)	48.78(48.76)	48.64(48.74)	25.89	26.54	3919	3829	7725	7754
34		4.91(4.92)	3.57(3.61)	48.75(48.73)	48.63(48.75)	25.94	26.64	3921	3830	7727	7757
15		5.17(-)	3.49(-)	48.31(-)	48.66(-)	26.18	26.70	3924	3830	7732	7759
0		4.81(4.84)	3.57(3.40)	48.73(48.35)	48.48(48.44)	26.21	27.17	3927	3831	7731	7761
-15		4.68(-)	3.25(-)	47.95(-)	48.27(-)	26.56	26.95	3933	3832	7737	7768
-30		4.87(4.73)	3.23(3.17)	48.59(48.62)	48.50(48.54)	26.70	27.90	3939	3834	7743	7775
-45		4.28(-)	2.41(-)	47.78(-)	48.27(-)	27.30	27.73	3944	3834	7746	7729
-60		b(4.31)	b(2.93)	48.16(48.29)	47.94(48.37)	26.93	28.63	3949	3834	7749	7782
-75		b(-)	b(-)	b(-)	b(-)	b	b	b	b	b	b
-90		b(4.11)	b(2.04)	b(47.88)	b(47.75)	b	b	b	b	b	b

おり、異性体 I, II に対応する共鳴線は 4 重線であり上下に線で示した。-75°C 以下では異性体間の交換の速度が遅くまり -110°C 附近以下では試料が粘調になるので測定は不可能であった。この状態では回転異性体に対応づけられないので、Fig. 4 に示したように CFCl₃ を溶媒として用い -117°C で測定し、Neat の場合とあわせて帰属をおこなった。なお低温スペクトルの面積はポラニメーターで測定したものである。

2. 低温スペクトルの回転異性体はつぎの A-(a)~(d) までの 4 点を考慮し、B のように高い温度の化学シフト、カフリング定数を求め検討した。

A-(a) F_A核の各々の共鳴線と F_B核の共鳴線との面積の比較

(b) 各々の回転異性体について F_A核、F_B核の化学シフトの推定は Fig. 1 からそれぞれの核に対して cis-位に同じ原子をもつものを異性体 I, II より選ぶ

F_A: (I_a, II_a), (I_b, II_b), (I_c, II_c)

F_B: (I_a, II_a), (I_b, II_c), (I_c, II_b)

これら 3 つの対を Fig. 4 のピーク番号 (1~4), (5~7), (8~9); (10~13 および 17) (14 および 18~21), (22~28) に帰属し、2 対を上の一ツグツのピーク群のいずれかに帰属する。

(c) スペクトル上から直接とったカフリング定数の大小より、おのおのの回転異性体 F_A核、F_B核の組合せがわかる。特に Fig. 4 においてピーク (5~7), (22~28) の組合せであり、これら J_{AP} ~ 33~35 Hz の値がえられ、他のピークの組合せからえられる J_{AP} ~ 20 Hz なる値と著しく異なる。Fig. 1 の回転異性体と比較すると、前者は F_A-F_B が trans-位、後者が cis-位に配置しているものであることがわかる。

(d) Fig. 3 に -60° ~ -109° までのスペクトルの変化を示してあるが、これを更に詳しく測定してみると温度の降下にもともない異性体 II のスペクトルは I よりも早くプロットになる。この点はなお検討中ではあるが、回転異性体 I は II よりも回転の束縛状況がよりゆるやかであると考えられる。

Table 2 NMR PARAMETERS OF CHFCl-CFClBr
AT -117°C IN CFCl₃

	Peak No. in Fig. 4	No. in Fig. 4	Area		Chemical Shifts		Coupling Constants		
			from ν_A	from ν_B	ν_A	ν_B	from ν_A	J_{AP}	from ν_B
Ia	6, 7	22, 24, 25, 27	50.8*	52.4	3863	7871	33.0	34.7	47.3
Ib	3, 4	14, 15, 16, 17	26.2	33.0	3638	7615	19.6	19.4	51.0
Ic	8	10, 11, 12, 13	22.8	14.6	4470	7487	-	20.9	46.7
IIa	5, 6	23, 25, 26, 28	63.4*	65.2	3812	7882	33.8	35.1	46.0
IIb	1, 2	18, 19, 20, 21	27.4	23.4	3590	7747	21.0	20.9	50.8
IIc	9	10, 11, 12, 13	9.4	11.4	4523	7487	-	20.9	46.7

* I + II = 200% となるようにとってある。

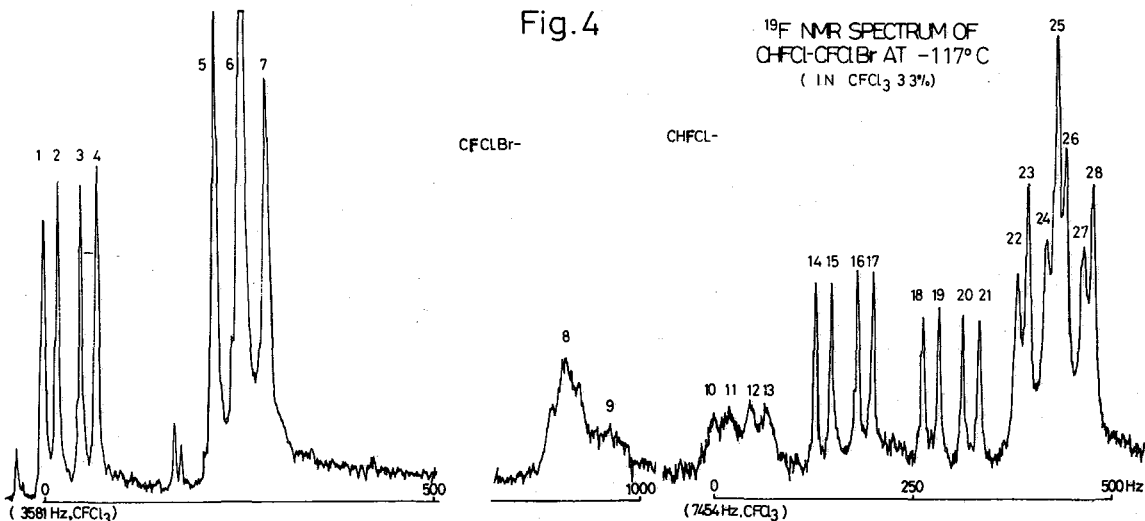
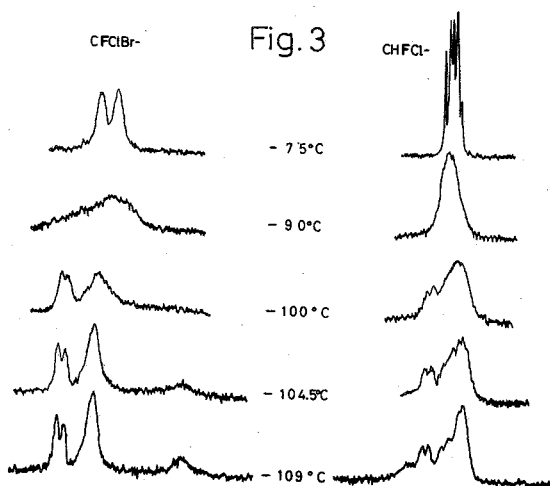
以上の推察とつきに述べる高い温度における平均のNMRパラメーターの計算により帰属を Table 2 に示した。

B-(a) A の考察により帰属されたスペクトルの -117°C におけるピークの面積より回転異性体間のエネルギーを $E_j(a, \bar{a}, c)$ として

$$\frac{x_{ib}}{x_{ia}} = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{ib-ia}}{RT}\right) \quad ; i=I, II \quad (1)$$

(ここに x は回転体のモル分率) なる関係を用いて次の値を計算した。

	ΔE_{ib-ia} Cal	ΔE_{c-a}
異性体 I	174	320
異性体 II	289	566



この結果からより高い温度におけるNMRパワースペクトル

$$\langle \nu_A^i \rangle = Q^{-1} [\nu_{A_{i\alpha}} + \nu_{A_{i\beta}} \exp(-\Delta E_{i\beta-i\alpha}/RT) + \nu_{A_{i\gamma}} \exp(-\Delta E_{i\gamma-i\alpha}/RT)] \quad \dots (2)$$

$$Q = 1 + \exp(-\Delta E_{i\beta-i\alpha}/RT) + \exp(-\Delta E_{i\gamma-i\alpha}/RT) \quad ; \quad i = I, II$$

を用いて計算した。たとえは、 -60°C においては、

$$\langle \nu_A^I \rangle = 3932 \text{ Hz}, \quad \langle \nu_A^{II} \rangle = 3841 \text{ Hz}$$

$$\langle \nu_p^I \rangle = 7727, \quad \langle \nu_p^{II} \rangle = 7791$$

$$\langle J_{AX}^I \rangle = 27.70, \quad \langle J_{AX}^{II} \rangle = 28.76$$

と計算された。溶媒を用いた場合の実測値がまゝのもので計算と実測の比較が出来ないが、試みに Table 1 の neat の場合の値をみるとほぼ近い値を示している。この場合溶媒効果の補正の必要をいふまでもない。

(b) さて(2)式により各回転異性体の population を計算した結果回転異性体 II の population は I のそれよりもかなり小さい。これは異性体 II における $\Delta E_{\alpha-\beta}$ および $\Delta E_{\alpha-\gamma}$ の値が異性体 I のそれよりもかなり大きいことに原因している。

H および F スペクトルから各異性体の J_{AX} の値は観察されなかった。ここには示していないが温度と population と $\langle J_{AX} \rangle$ の値の変化から、I, II の population が増加するにつれて $\langle J_{AX} \rangle$ も増加するので、各異性体の J_{AX} が同符号であるならば、 $J_{AX}^{trans} > J_{AX}^{cis}$ であることが推察される。

3. 最後にこの化合物の 34°C における溶媒効果について僅かに触れる。誘電定数 $\epsilon = 1.97 \sim 35.05$ の範囲にわたり 10 種類の溶媒で NMR パワースペクトルを測定した結果著るしい溶媒効果のあることを認めた。

J_{gem}^{HF} についての溶媒効果はすでに報告した⁽⁵⁾ $\text{CHFCl}_2\text{-CF}_2\text{SO}_2$ の J_{gem}^{HF} と全く同じである。又異性体 I, II についてほとんど同じ効果がみられる。

一方 J_{vic}^{HF} については溶媒による変化の様子は異性体 I, II について同じである。(しかし J_{vic}^{FF} については異性体 I, II について異なる効果がみられる点注目された。

化学シフトについて特に変わった効果はみられなかったが、同じ核の 2 つの異性体間の化学シフトが特に $|\langle \nu_A^I \rangle - \langle \nu_A^{II} \rangle|$ に著るしい。又 $|\langle \nu_p^I \rangle - \langle \nu_p^{II} \rangle|$ にも $|\langle \nu_A^I \rangle - \langle \nu_A^{II} \rangle|$ にも溶媒との性質との間に相関関係がみられた。

1. 秋山, 大内, オ20 日理化講演要旨集, 3, 122 (1967)
2. H.S. Gutowsky, G.G. Belford, P.E. McMahon, J. Chem. Phys., 36, 3353 (1962)
3. D.S. Thompson, R.A. Newmark, C.H. Sederholm, J. Chem. Phys., 37, 411 (1962)
4. G. Govil, H. Bernstein, J. Chem. Phys., 2818 (1967)
5. 秋山, 大内, オ21 日理化講演要旨集, 1, 286 (1968)

大日本製薬中研 ○ 荒河 敏, 橋本昌久, 中野純次, 西村温樹

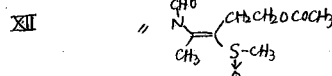
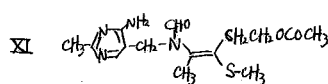
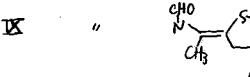
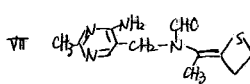
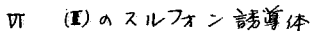
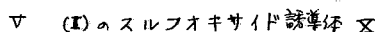
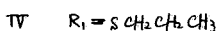
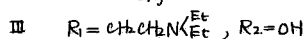
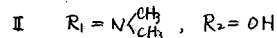
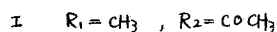
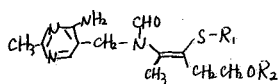
チオール形チアミン誘導体のうちスルフィド誘導体のNMR研究はすでに行われ、 $CDCl_3$ 中室温で観測されるピリミジン- α -メチレンプロトンのブロード化は NH_2 基と $NCHO$ 基との水素結合, 又は $S-S$ 結合による分子の大きさにもとづく CH_2-N 軸まわりの回転束縛と推論されている。¹⁾ 我々はスルフィド結合をもつチオール形チアミン誘導体を合成し、 $CDCl_3$ 中室温で上記メチレンプロトンが磁氣的に等価, 又は非等価になることを見出した。いくつかの誘導体について温度変化を行ない、この問題について検討し原因を明らかにした。

実験

スペクトルの測定は Varian A-60 spectrometer を用い、TMS を内部基準とし 8~10% (w/v) の $CDCl_3$ 溶液で行なった。線位置はサイドバンド法により補正した。温度変化測定は V6058 温度可変装置を用い、40°C 以上ではエチレングリコールにより、30°C 以下ではメタノールにより温度補正した ($\pm 2^\circ C$)。線幅は 5 回測定 of 平均値を用い、エネルギーパラメーターの計算は大本ら²⁾ により用いられている式を用いた。尚 $CDCl_3$ の沸騰より高い温度での測定には溶媒として $CDBr_3$, $DMSO-d_6$ を用い上記濃度で測定した。

結果及び考察

測定した化合物は (I)~(XII) 以下に示す。化合物 (I) の $CDCl_3$ 中の CH_2-N 部の共鳴線は図 1 に示す如く顕著な温度変化を示し、 $-40^\circ C$ 付近で A_2B 系、又は $+50^\circ C$ 付近で A_2 系のスペクトルであった。同様の現象が化合物 (II)~(IV), (VI), 及び (XI) において見られた。図 1 に見られる如く、 CH_2-N 部のスペクトルの顕著な変化は結合軸まわりの回転束縛が存在することを示唆する。各誘導体のメチレン基の τ -値を表 1 に示す。これらの値を用いて計算したエネルギーパラメーターを表 2 に示す。



ホルミル基(NCHO)はアミドの共鳴構造による幾何異性体の存在がNMRにより数多く示されているが、今回我々が測定した温度範囲でいずれの化合物においてもCDCl₃中ではアミドの異性体を示すピークは観測されず、ホルミルのプロトンや C=O のメチレンプロトンは常に1つの共鳴英をもつのみであった。(希塩酸やDMSO溶液中では朝日ら³⁾が見出している如く、その異性体を示すピークが観測された。) 又一般にアミド結合のエネ르기障壁は高く、14~20 kcal/molであり、ホルムアミド類ではこれより高く約21 kcal/molとわられている。⁴⁾ これに比し表2のΔG[‡]値はこれらより低い。これらのことよりCDCl₃中ではNCHO基がいつれか一方の構造を占むといえる。ホルミル基のコンフォメーションに関し aromatic-solvent-induced shift⁵⁾を検討した。N-benzyl-N-(o-tolyl)formamide の C=O 基と trans のメチレンプロトンは +20 cps の、cis のものは ~0 cps が示されている。⁶⁾ CDCl₃ と C₆D₆ 中の CH₂-N 部のメチレンプロトンのシフト差は化合物(I)で +21 cps, 化合物(XI)で +26 cps, 化合物(III)で +24 cps と大きな高磁場シフトを1つあり、メチレンプロトンが C=O 基に対し trans 位にあるものと考えられる。

そこで、ホルミル基の回転束縛により CH₂-N 部のメチレンプロトンが AB→A₂ 系スペクトルになることは説明出来ない。

温度変化によりメチレンプロトンが AB→A₂ に変化する原因は (1)ホルミル基の C=O とピリジンシ核の NH₂ 基との水素結合による CH₂-N 軸子わりの回転束縛, (2)ホルミル基の N と cis 位にある原子(基)との間の立体障壁に基が N(CH₂)C(CH₃) 軸子わりの回転束縛が考えられる。

化合物(I)を酸化して得られる化合物(V)及び(VI)は室温で CDCl₃ 中周2 に示す如く AB

図1

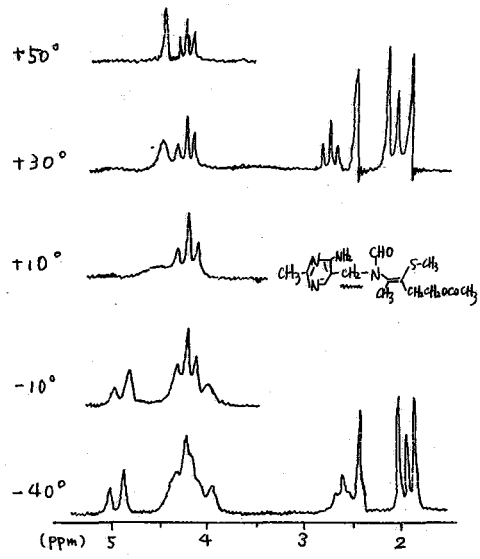


表1

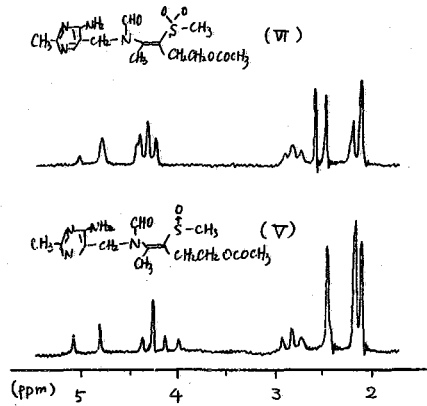
化合物	室温での line width (cps)	ΔAB (cps, ±0.4)	J (cps, ±0.4)	T _c (±5°C)
I	5.0 (b)	54.9	15.0	7
II	10.4 (b)	61.1	15.0	15
III	8.5 (b)	62.0	15.0	17
IV	13.0 (b)	65.0	15.0	23
V	(g)	47.5	15.2	
VI	(g)	35.3	15.4	
VII	2.0 (s)			
VIII	(g)	62.8	15.4	
IX	2.2 (s)			
X	(g)	51.3	15.2	
XI	13.0 (b)	61.8	15.0	21
XII	(g)	15.3	15.2	

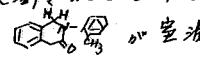
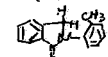
表2

化合物	ΔG [‡] (kcal/mol)	E (kcal/mol)	log A
I	13.6	14.7 ± 1.3	13.7 ± 2.1
II	13.9	15.4 ± 1.4	13.8 ± 2.3
III	14.0	15.2 ± 1.2	13.9 ± 2.0
IV	14.3	12.5 ± 1.2	11.8 ± 1.9

系のスルフトルを示す。誘導を CDCl_3 に
 し 140°C で加熱しても (V) は AB quartet
 であつた。又 (VI) は 57°C に coalescence
 温度をもち 96°C で singlet (HW: 2.5 cps) と
 なつた。一方チオール部が4員環及び5員環の誘導体 (VII) 及び (IX) は CDCl_3 中
 低温 (-50°C) においても隔は増す (HW: 2.0
 \rightarrow 3.5 cps) が singlet として観測される。
 これらを酸化して得られた化合物 (VIII)
 及び (X) は CDCl_3 中室温で AB quartet,
 CDCl_3 中 140°C で温度をあげても化学シフト差は小さくなるが AB quartet の
 子である。

図 2



これらの結果は (1) の水素結合による寄与ではなく、(2) の立体的因子が $\text{CH}_2\text{-N}$ 部の
 マチレンプロトンの非等価性に寄与していることを示唆する。即ち室温で $\text{CH}_2\text{-N}$ 部
 が「ブロード」、又は AB quartet に観測される誘導体ではアミドの平面性ととも
 $\text{CH}_2\text{-N}$ 部のマチレン基に對しホルミル基の C=O が先述した如く trans に配位するとい
 わゆる "Rule of six"⁷⁾ の位置にある S 原子は分子模型 (スフェア型) を組むと C=O と
 間の立体障害が大きくなりホルミル基と $\text{N(CH}_3\text{)}_2$ 基とは同一平面をとなれない。その結果「フェ
 ニル誘導体⁸⁾」に見られたと同様 $\text{N(CH}_3\text{)}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2$ 軸子わりに 2 つの E_{max} と E_{min} をもつこと
 になり $\text{CH}_2\text{-N}$ 部のマチレンプロトンは磁氣的に非等価になると考えられる。一方化合物
 (VII) や (IX) の如く、4員環、5員環の環状構造となつたものでは $\text{N(CH}_3\text{)}_2$ の角度が大き
 くなり effective bulk が小さくなる⁹⁾ ため上記障害も小さくなる。その結果低温でも
 singlet で観測されるものと考えられる。これと同様の効果が次の化合物で知られ
 ている。⁶⁾ 即ち  が室温で AB quartet であるのに対し、 では低温でも
 singlet で観測されている。

一方前述した如くチオール部の effective bulk が最も大きいスルフトン (VI) でも温
 度を上げると 57°C で coalesce するのに対し、スルフトキサイト (V, VII, 他) は高温
 においても化学シフト差は小さく AB quartet である。これは回転障害で説明出
 来ない。即ち不整合にふるふと考へる必要がある。化合物 (V) が室温 CDCl_3 中 $\delta_{\text{AB}} =$
 47.5 cps であるのに対し、(VI) の異性体である (XII) は $\delta_{\text{AB}} = 15.3$ cps と化学シフト差は小さ
 くなる。このことはスルフトキサイト誘導体では S 基が $\text{CH}_2\text{-N}$ 部のマチレンプロトン
 より five bonds 隔たっているにもかかわらずマチレン基に近いコンフォメーションをと
 ることを示すものである。

1) K. Kotera, Chem. pharm. Bull., 12, 440 (65)

2) M. Oki and H. Suwamura, Tetrahedron, 24, 2377 (67)

3) 朝田, 水田, 第5回 NMR 討論会要旨集 p82.

4) A. Mennshreck; Tetrahedron Letters, 1341 (65)

5) C. A. Laplanche and M. J. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 86, 337 (64)

6) Y. Shiro, et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 4710 (60)

7) H. S. Newman, "Steric Effects in Organic Chemistry,"
 John Wiley, New York, 1956, p 206

8) W. L. Meyer, R. B. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 85,
 2170 (63)

Ray Freeman and Stefan Wittekoek

Varian Associates Analytical Instrument Division, Palo Alto, California

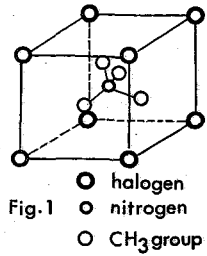
Spin-spin and spin-lattice relaxation times can be measured for an individual line of a high resolution NMR spectrum without appreciable perturbation from other lines, provided suitable selective pulse techniques are used. The radiofrequency level during the pulse must be chosen as a compromise--sufficiently not to perturb near neighborlines appreciably, yet strong enough to affect the complete line profile essentially uniformly. In practice a level $\gamma H_1 / 2\pi = 1$ Hz is normally used, necessitating a duration of 0.5 seconds for a 180° pulse. The experiments are greatly simplified by observing modulation sideband responses excited by pulsing the audio-frequency signal used to modulate the magnetic field; the equipment is simply a conventional high resolution spectrometer provided with a switch controlled by a suitable timing device. The technique opens up the possibility of using T_1 and T_2 as diagnostic chemical parameters in the way that chemical shifts and spin coupling constants have been used for years. In the one practical example studied in detail it appears that the intramolecular relaxation mechanisms can be quite intricate even for a relatively simple organic compound.

(広島大教養^{*}・広島大理^{**}) 下村健次^{*}・○児玉皓雄^{**}・福宣田久男^{**}

1 序 論

スピン $\frac{1}{2}$ を持つ固体中の核磁気緩和は多くの場合、おもに核の運動の結果生ずる時間依存性の磁気的雙極子-雙極子相互作用による。それゆえ核磁気緩和時間を測定することによって、核の固体中での内部運動を調べることができる。

ヨウ化テトラメチルアンモニウム(TMAI)は tetragonal 構造で、 $D_{4h}^7(P/nmm)$ の対称性を持っていることが知られている¹⁾。(Fig.1) NH_4X と比較して少し対称性が低下しているが、 NH_4X の場合と同様に、TMAIにおいても NMe_4^+ イオンの再配向の存在が類推される。もちろんC-N軸のまわりのメチル基の回転も存在しているため、TMAI中のプロトンの緩和は、二つの運動の影響を受けていることになる。そこでTMAI中のプロトンについて、静磁場 H_0 にそったスピン-格子緩和時間 T_1 と、回転磁場 H_1 にそったスピン-格子緩和時間 $T_{1\rho}$ とを、NMRのパルス法により、 $-110^\circ \sim 110^\circ$ の温度範囲で測定した。 $T_1, T_{1\rho}$ 曲線はいずれも二つの極小を示した。この結果からメチル基とテトラメチルアンモニウムイオンの運動の相関時間 τ_c 、活性化エネルギー E_a を分離決定した。



2. 実 験

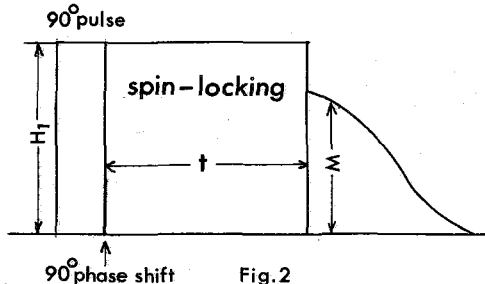
試料には、市販の特級試薬を用い、微粉末にして十分乾燥させた後、外径9mmのガラス管につめ、真空に引いた後 seal した。

パルスNMR装置は、交叉コイルプローブを持ち、phase sensitive detectorにより信号を検波した。 $H_0 = 4200$ G, プロトンの共鳴周波数は18 MHzのもとで実験を行なった。

T_1 の測定は $90^\circ-90^\circ$ パルス法によった。 $T_{1\rho}$ の測定は次の方法によった。(Fig.2) まず 90° パルスによってスピン磁化(熱平衡値 M_0)をX-Y面に倒し、その直後 90° 移相した長いパルスをかけて H_1 方向にスピン・ロッキングを行なう。時間 t の後にパルスを切れば、自由誘導減衰(振幅 M)が見られる。この振幅 M と t の関数として測定し、次式より $T_{1\rho}$ を決定した。

$$M = M_0 \exp(-t/T_{1\rho}) \quad (1)$$

温度は、液体窒素からのガス(低温用)またはコンプレッサーによる熱風(高温用)を試料に吹きつけ、それを水のヒーター電圧を如減して変化させた。試料付近の温度は銅-



コンスタンタン熱電対によって測定した。その結果は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の範囲で安定であった。

3. 結果と考察

TMAIにおけるプロトンの T_1 , T_{1p} の測定結果をFig. 3に示す。 T_1 , T_{1p} のいずれも二つの極小を示している。これらはC-N軸のまわりのメチル基の回転と NMe_4^+ イオンの結晶格子中での再配向による T_1 , T_{1p} への寄与の重ねあわせの結果とみられる。二つの内部運動を比較すると、メチル基の回転のほうがより容易であり、それゆえ低温側の極小はメチル基の回転によるものと考えられる。(TMAIの対称性から考察すると、メチル基の三つのプロトンのうち一つは等価な位置に入ることができない。この非対称性のためにメチル基の回転は困難になり、このようにかなり高い温度で $(T_1)_{\min}$ を示すものと思われる。)

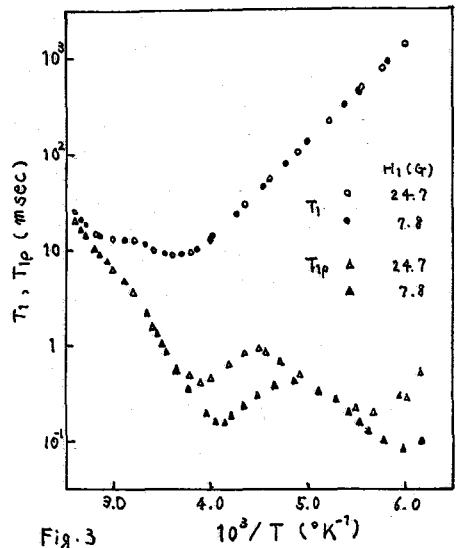


Fig. 3

$H_0 = 4000$ G程度の磁場にその通常の T_1 はweak collision theoryに従い、よく知られたBloembergen, Purcell, Pound²⁾の理論により説明される。

$$\frac{1}{T_1} = K \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (2)$$

一方 $\tau_c > (T_2)_{R.L.}$ (ここで $(T_2)_{R.L.}$ は不動格子でのスピン-スピン緩和時間 T_2 である) のようなゆっくりした運動による低磁場での緩和は、B.P.P.理論では取り扱えない。この場合 T_{1p} はstrong collision theoryに従い、その取り扱いにはSlichterとAilion^{3), 4)}によって行われた。しかし、我々の場合のように測定された全温度領域において、 $\tau_c \ll (T_2)_{R.L.}$ の場合には、依然としてweak collision theoryが低磁場において成り立っている。この状況はJones⁵⁾やLookとLowe^{6), 7)}により取り扱われた。

$$\frac{1}{T_{1p}} = K \left[\frac{3}{2} \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{5}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (3)$$

ここで K は二次モーメントに関係する定数である。

TMAI中のプロトンは、二つの内部運動(それぞれ $\tau_c^{\text{CH}_3}$, $\tau_c^{\text{NMe}_4^+}$ の相関時間を持つ)の擾動を受けており、それぞれ独立に緩和時間 $T_1^{\text{CH}_3}$, $T_1^{\text{NMe}_4^+}$ で緩和を受けていると考えられる。今磁場方向にそのプロトンの巨視的な磁化とその熱平衡値との差を M とすると、Bloch方程式は次のように書かれる。

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -\frac{M}{(T_1)_{\text{CH}_3}} - \frac{M}{(T_1)_{\text{NMe}_4^+}} \\ &= -\left[\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{CH}_3} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{NMe}_4^+} \right] M \end{aligned} \quad (4)$$

ゆえに、スピン-格子緩和時間の観測値 $(T_1)_{\text{obs}}$ は次式で与えられる。

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{obs}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{CH}_3} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{NMe}_4^+} \quad (5)$$

$T_{1\rho}$ に対しては(5)式と同様な式

$$\left(\frac{1}{T_{1\rho}}\right)_{obs} = \left(\frac{1}{T_{1\rho}}\right)_{CH_3} + \left(\frac{1}{T_{1\rho}}\right)_{NMe_4^+} \quad (6)$$

が導かれる。

α) メチル基の回転による緩和

Fig. 3における T_1 曲線の低温側の $(T_1)_{min}$ 以下の温度領域では NMe_4^+ イオンの再配向による緩和への寄与が無視されるほど $(T_1)_{NMe_4^+}$ は十分長くなっているため、(5)式より $(T_1)_{obs} = (T_1)_{CH_3}$ となる。それゆえ $(T_1)_{CH_3}$ の極小値は9.4 msとなり、これと次式を用いてメチル基の回転に対する相関時間 τ_c が計算される。

$$\frac{(T_1)_{min}}{T_1} = 0.702 \left[\frac{\omega_0 \tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4 \omega_0 \tau_c}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (7)$$

τ_c がArrheniusの式に従うと仮定すると

$$\tau_c = \tau_c^0 \exp(E_a / RT) \quad (8)$$

ここで τ_c^0 は温度無限大のときの τ_c の値で、 E_a は問題にしている運動の活性化エネルギーである。

Fig. 5に $\log \tau_c$ を $1/T$ に対して図示した。両者は良い直線性を示している。

τ_c の計算値と(2),(3),(8)式より、 $(T_1)_{min}$ の高温側における T_1 と、 $T_{1\rho}$ の理論曲線が得られる。Fig. 4において、 $T_1, T_{1\rho}$ の理論曲線が実線で示されている。測定値は理論値と、測定誤差範囲内でよく一致している。

$(T_1)_{min}$ は $\omega_0 \tau_c = 0.62$ ($\tau_c = 5.44 \times 10^{-9}$ sec)で起こり、(2)式は $K = 8.68 \times 10^9 \text{ sec}^{-2}$ を与える。

Fig. 5から、メチル基の回転に対して、 $\tau_c^0 = 6.90 \times 10^{-13}$ sec, $E_a = 4.92$ Kcal/molなる結果が得られた。

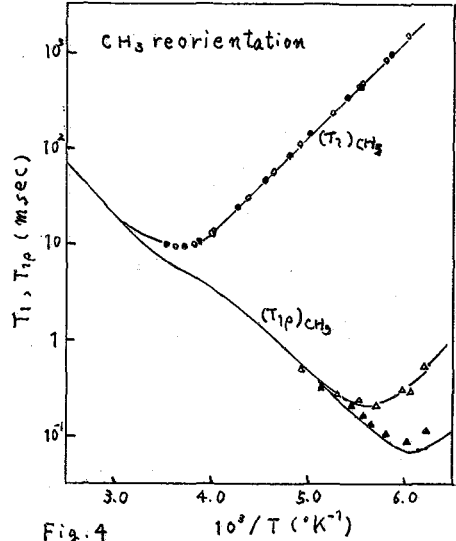


Fig. 4

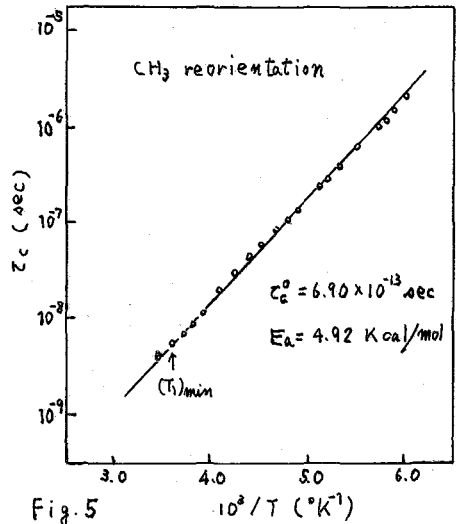


Fig. 5

β) テトラメチルアモニウムイオンの再配向による緩和。

NMe_4^+ イオンの再配向は、TMAIの結晶構造から考えて、メチル基の回転よりもより困難であり、したがって高温側に極小を生ずる。この温度領域では、両方の運動が緩和に寄与しているので、(5),(6)式とFig. 3のデータを使用して、 $(T_1)_{NMe_4^+}, (T_{1\rho})_{NMe_4^+}$ だけを取り出す必要がある。その結果をFig. 6に示す。

メチル基の場合と同様に、 $H_1 = 7.8$ Gに対する $(T_{1\rho})_{min} = 0.16$ msの値を用いて、 NMe_4^+ イオンの再配向についての $T_1, T_{1\rho}$ の理論曲線を求めると、Fig. 6における実

線が得られる。またこの再配向については、次の値が得られる。

$$k = 3.45 \times 10^9 \text{ sec}^{-2}, \quad \tau_c^0 = 1.15 \times 10^{-14} \text{ sec}, \quad E_a = 9.16 \text{ Kcal/mol}$$

$\log \tau_c$ 対 $1/T$ の関係を Fig. 7 に示す。

NMe_4^+ イオンの再配向の場合も、理論と実験とはよく一致している。

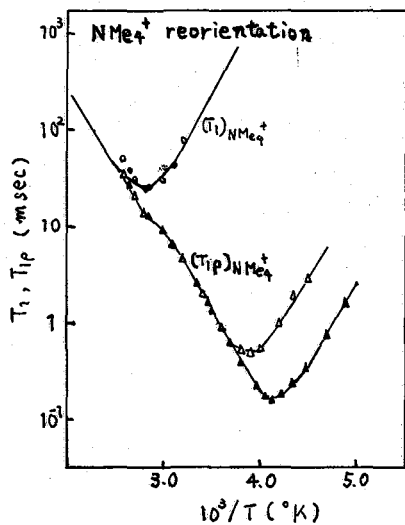


Fig. 6

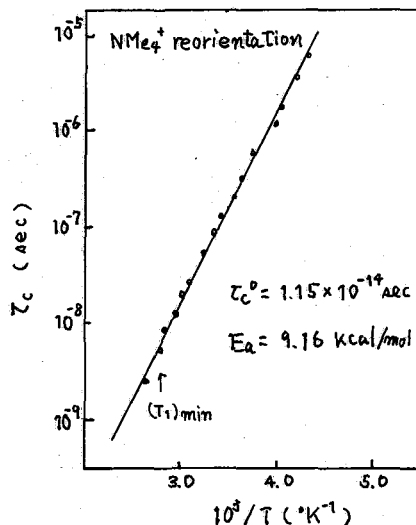


Fig. 7

なお、ハロゲン化アンモニウムとは異なり、ハロゲン核のスピン-格子緩和時間からの T_{1p} への寄与は、測定された温度領域では観測されなかった。

文 献

- 1) Wychoff: Crystal Structures, Vol 1, pp. 107.
- 2) N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound: Phys. Rev., 73, 679 (1948).
- 3) C.P. Slichter, D. Ailion: Phys. Rev., 135, A 1099 (1964).
- 4) D.C. Ailion, C.P. Slichter: Phys. Rev., 137, A 235 (1965).
- 5) G.P. Jones: Phys. Rev., 148, 332 (1966).
- 6) D.C. Look, I. J. Lowe: J. Chem. Phys., 44, 2995 (1966).
- 7) D.C. Look, I. J. Lowe: J. Chem. Phys., 44, 3441 (1966).

(昭電研) 小坂研一 ○田中信義

両末端を塩素置換した直鎖炭化水素のスピン格子緩和時間 (T_1) を高分解能 NMR の装置によって求め、緩和の機構を考察した。分子鎖の中程と分子末端の緩和の挙動を調べることは、高分子の溶液中におけるセグメント運動の予すを知ることに役立つ。

試料はジクロルメタンから、1,10-ジクロルデカンに至る 8 種で、市販特級または一級のものを用いた。

凍結法によって 10^{-5} mm Hg に減圧して脱気を繰り返し、焼酎した試料をたわらに測定した。なお、磁場をロックするためにテトラメチルシランを封入した毛細管を試料管の中へあらかじめ入れた。

測定した温度はどれも 29°C である。

共鳴周波数は 100 MHz で JNM 4H-100 型の分光器を用い、変調磁界は 4 kHz 、変調波レベルの切り換えによって変えた¹⁾。その大きさは最大約 6 m gauss に設定し、緩和時間を求める化学シフトの吸収線を飽和させ、変調レベルをリバーによって急に 5 db 減じて吸収のピークの回復を電磁オシログラフ記録計に表わした。

また、磁場掃引法による二重共鳴を行ったときの飽和一回復調線も記録したが S/N 比が著しく低下するため、その結果は多く得られなかった。

図 1 は 1,10-ジクロルデカンのメチレン鎖 (8.2 ppm) の飽和回復曲線で、 T_1 は 8.2 sec である。分子末端のメチレンプロトン (6.05 ppm) の T_1 は 2.08 sec であるが、この隣のメチレン基 (7.29 ppm) を二重共鳴によって飽和させると三重線は 1 本になって、 T_1 は 3.39 sec になる。図 1 に定常状態のスペクトルをあわせて掲げた。

なお、磁場の均一さの変化による影響を避けるため、磁場 Y 軸の自動電流シミングを行った。線幅から求めた見かけのスピン格子緩和時間 (T_1) は 1 sec より短い。下の長い吸収線は鉛直状液で断熱的に速い掃引を行い、サンプリング法によって回復を記録した。

図 2 は、ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、1,3-ジクロルプロパン、1,4-ジクロルブタン、1,5-ジクロルペンタン、1,6-ジクロルヘキサン、1,9-ジクロルノナン、1,10-ジクロルデカンについて、横軸をその炭素数で表わし、下線を施したメチレンプロトンの T_1 を示すグラフである。

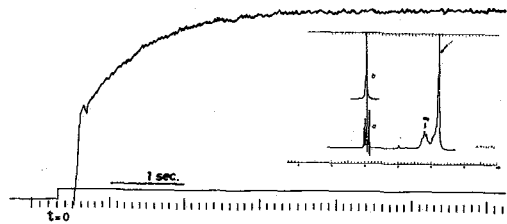


図 1. 1,10-ジクロルデカン メチレン鎖プロトンの回復曲線 29°C

1) 小坂・田中, 日化会21年会議講演集 1, 300 (1969).

表1. ジクロル炭化水素の緩和速度
29°C (sec⁻¹)

	-(CH ₂) _n	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ Cl
Dichloromethane	0.039	—	—
1,2-Dichloroethane	0.097	—	—
1,3-Dichloropropane	0.143	—	0.133
1,4-Dichlorobutane	0.220	—	0.170
1,5-Dichloropentane	0.339	—	0.313
1,6-Dichlorohexane	0.450	0.417	0.278
1,9-Dichlorononane	0.893	0.529	0.439
1,10-Dichlorodecane	1.219	0.575	0.481

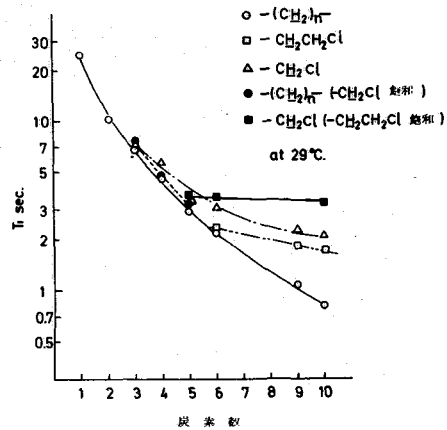


図2. ジクロル炭化水素の緩和時間

分子量が増すに伴って分子末端と、その隣のメチレンプロトンのT₁減少の割合は小さくなるが、分子内ポリメチレン鎖のそれは減少を続ける。粘度計によって求めたマクロな粘性と、表1の緩和速度とをそれぞれ対数目盛で関係づけると、ポリメチレン鎖は炭素数が増しても直線を書く。これらのことは鎖が長くなるにつれてポリメチレン鎖にペリタン効果が現われ、分子内緩和が容易になるためと考えられる。この効果は1,6-ジクロルヘキサンで生じ始まる。

ところで、正方向の磁化が熱平衡状態M₀へ緩和するスピンのM_zが

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0) \quad (1)$$

で表わされると、ブラウン運動をしている液体の回転による双極子緩和の速さ(1/T₁)_{rot.}は式(1)で示される。

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{rot.} = \frac{2}{5} \frac{\mu^2 \hbar^2}{b^6} I(I+1) \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad (2)$$

また、分子内緩和は分子の回転によるとし、溶液で薄めたときのT₁を取り、これを外挿して無限希釈値を取ると、おのれのメチレンプロトンの分子内緩和時間(T₁)_{intra.}が知られる。

四塩化炭素で薄めた1,10-ジクロルデカンのT₁と濃度との関係を図3に示す。

分子末端、その隣の、およびポリメチレン鎖プロトンをそれぞれ -CH₂Cl, -CH₂CH₂Cl, -(CH₂)_n で表わすと、

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{intra.(-CH_2Cl)} = 0.194, \quad \left(\frac{1}{T_1}\right)_{intra.(-CH_2CH_2Cl)} = 0.262,$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{intra.(-(CH_2)_n)} = 0.465 \text{ (sec}^{-1}\text{)} \text{ が得られる。}$$

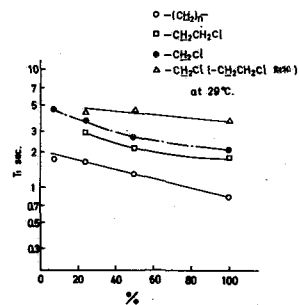


図3. 1,10-ジクロルデカン四塩化炭素溶液の緩和時間

同様にして 1,3-ジクロロプロパンの $(\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{Cl})_{intra.}$, $(\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-})_{intra.}$ を求めるとそれぞれ 0.098, 0.099 sec⁻¹ で、ほとんど変わらない。

なお、塩素核の加重率による緩和は $\Omega^{2.5}$ だけ

$$R = \frac{4}{15} \left(\frac{\gamma_H}{\gamma_{Cl}} \right) \frac{I_H(I_H+1)}{I_{Cl}(I_{Cl}+1)} = 0.0256 \quad 3)$$

すなわち T₁ への影響は 2.6% の程度で、溶媒の塩素核に比べては濃度 7% の時、1% であり、無視できよう。

1,3-ジクロロプロパンの T₁ と、無限希釈濃度の T₁ とから、 $(\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-})$ についての F₁ に表わすと $(\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-})_{inter.}$ が知られる。 $(\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-})_0$ は無限希釈値であり、添字の → は緩和の生じる方向を示す。

$$\begin{aligned} (\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-}) &= (\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-}\rightarrow\text{CH}_2)_{intra.} + (\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-}\rightarrow\text{CH}_2\text{Cl})_{intra.} \\ &\quad + (\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-}\rightarrow\text{CH}_2)_{inter.} + (\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-}\rightarrow\text{CH}_2\text{Cl})_{inter.} \\ &= 0.143 \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \quad 4)$$

$$\begin{aligned} (\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2)_0 &= (\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-}\rightarrow\text{CH}_2)_{intra.} + (\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-}\rightarrow\text{CH}_2\text{Cl})_{intra.} \\ &= 0.099 \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \quad 5)$$

$$\begin{aligned} 4) - 5) &= (\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-}\rightarrow\text{CH}_2)_{inter.} + (\frac{1}{T_1}\text{-CH}_2\text{-}\rightarrow\text{CH}_2\text{Cl})_{inter.} \\ &= 0.044 \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \quad 6)$$

一方、分子間の緩和は併進運動により、固有の回転によらねばとすれば式 7) によって分子全体の分子間緩和の速さが求まる。ここで η は 0.01223 poise (29°C), 密度から求めた単位体積当りの分子数 N は 9.33×10^{21} である。

$$\begin{aligned} (\frac{1}{T_1})_{trans} &= \frac{5}{6} \pi^2 r^2 \bar{v}^2 \frac{N \eta}{R T} \\ &= 0.013 \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \quad 7)$$

式 7) は分子が剛体球であると仮定するが、分子量が増すに伴って $(\frac{1}{T_1})_{trans}$, $(\frac{1}{T_1})_{inter.}$ ともに特異さが見られる。

式 2) によって分子末端メチレンプロトンの回転の τ_c を求めると、1,3-ジクロロプロパンは 29°C で 2.2×10^{-11} sec., 1,10-ジクロロプロパンでは 4.2×10^{-11} sec. であった。これはポリメチレン鎖が連なることによる分子端の運動への影響の大きさを示すと考えられる。

ポリメチレン鎖についての考察は、鎖の長さの異なる試料の各部分のメチレンプロトンの T₁ を三重共鳴を併用して求める必要があるが、十分な資料が得られていない。

なお、1,3-ジクロロプロパンの中心のメチレンプロトンの τ_c は 2.2×10^{-11} sec. で、末端の値とはほとんど変わらない。

31 核磁気緩和及び Overhauser 効果の 化学への応用 (IV)

東大理 福見俊夫・荒田洋治・藤原鎮男

緒言 エタノールの NMR スペクトルは、アルコール基のプロトンが酸またはアルカリの触媒作用を受け、交換する場合、さかめて複雑な様相を呈す。これはスピン結合が化学交換により、変調される結果、緩和時間とともに伴って変化するためである。この種の研究としては Solomon と Bloembergen によるフッ化水系の例がよく知られていゝが、最近いくつかの実験が報告される様になった。²⁾³⁾ 本研究では、エタノールの核 Overhauser 効果の測定を行い、後に示す様に適当な酸濃度の領域で Overhauser 効果が“負”になるという結果を得た。これはスピン結合が有力な緩和の原因となつてゐることを示すものである。またこの時 X4L 基のスペクトルに特徴的 Line Broadening が現われることを見出した。その機構について合わせて検討す。

実験及び方法 測定は 100 MHz と 60 MHz で行ひ、それぞれ日本電子 JNM 4H-100 及び C-60H スペクトロメーターを用いた。エタノールには、OH の化学交換を制御するためにルチウム塩酸塩 (Lu·HCl) を加え、測定直前に真空脱気した。

アルコール (A), X4L₂ (K), X4L (X) の各スピンの磁化の自由減衰は次の連立方程式に従ふ。

$$\begin{aligned}
 -\frac{dM_A}{dt} &= \frac{M_A - M_A^0}{T_1(A)} + \frac{M_K - M_K^0}{T_1(AK)} + \frac{M_X - M_X^0}{T_1(AX)} \\
 -\frac{dM_K}{dt} &= \frac{M_A - M_A^0}{T_1(KA)} + \frac{M_K - M_K^0}{T_1(K)} + \frac{M_X - M_X^0}{T_1(KX)} \\
 -\frac{dM_X}{dt} &= \frac{M_A - M_A^0}{T_1(XA)} + \frac{M_K - M_K^0}{T_1(XK)} + \frac{M_X - M_X^0}{T_1(X)}
 \end{aligned} \quad (1)$$

定常状態の下で (K) の共鳴を飽和 ($M_K = 0$) (右時の (A) の磁化の变化の割合は次の様になる。

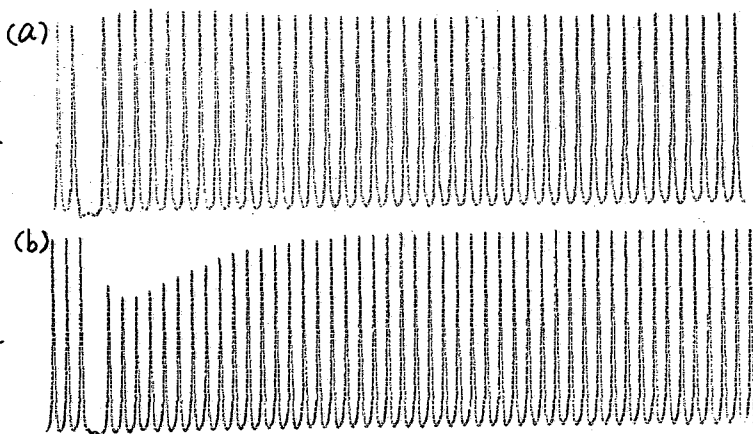
$$\begin{aligned}
 \frac{M_A - M_A^0}{M_A^0} &= \frac{T_1(A)}{T_1(AK)} \frac{M_K^0}{M_A^0} + \frac{T_1(A)}{T_1(AX)} \frac{M_X^0 - M_X}{M_A^0} \\
 &\equiv \mathcal{F}_0(AK)
 \end{aligned} \quad (2)$$

\mathcal{F}_0 により Overhauser Enhancement を表わすパラメーターとす。アルコールと X4L₂ の間には双極子相互作用をスカラー相互作用の 2 つの場合がある。

〔図1〕

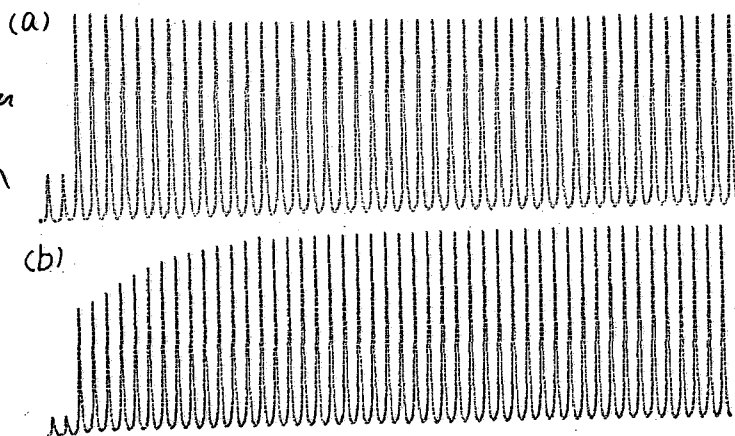
メチレンの磁化を断熱
反転した時、アルコール基
に現われる Overhauser
効果。

(a)は $7.54 \times 10^{-6} M$
(b)は $3.25 \times 10^{-5} M$
の Lu-HCl を含むサニ
プルである。(図2.38
に共通)



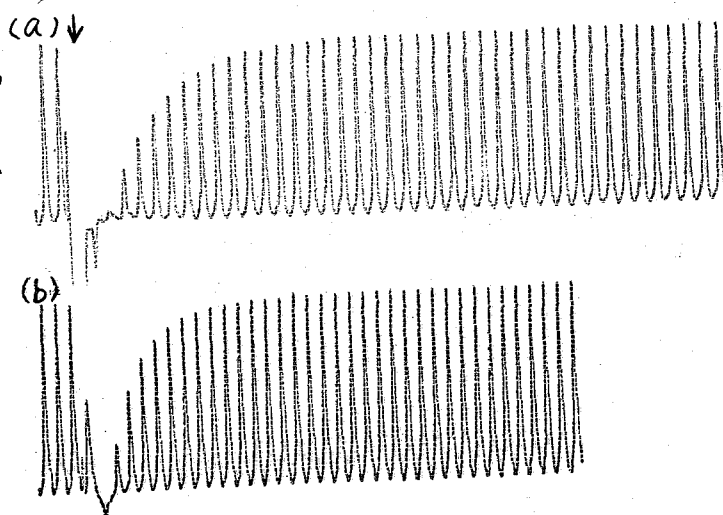
〔図2〕

メチレンを飽和した時
のアルコールの Overhauser
Enhancement と飽和
を切った後の熱平衡へ
の回復。



〔図3〕

アルコール基の磁化の
断熱反転(矢印)
とそれに続く平衡へ
の回復。



$$\frac{1}{T_1(AK)} = \frac{1}{T_1(AK)_{dip}} + \frac{1}{T_1(AK)_{sc}} \quad (3)$$

ここで dip, sc はそれぞれ双極子相互作用及びスカラー相互作用の寄与を示す。スカラー結合による緩和は、OHの交換速度 τ_e と次の関係にある。

$$\frac{1}{T_1(AK)_{sc}} = \frac{2}{3} A^2 S(S+1) \frac{\tau_e}{1 + \delta^2 \tau_e^2} \quad (4)$$

ここで A と δ はそれぞれアルコールと X4L へのスピ結合定数及び化学シフトである。

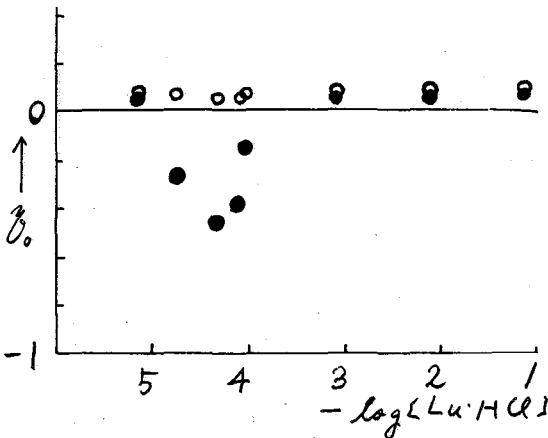
結果を考察 図(1)~(3)に実験例を示す。図(1)は、X4Lへの磁化を断熱反転した時アルコールのシグナルに見られる Overhauser 効果である。図(2)は同じく X4L の共鳴の飽和を解いた後のアルコールのシグナルの変化を示す。図(3)にはアルコールの磁化の断熱反転とを共に続く磁化の回復の様子が示されている。これらの実験から Overhauser Enhancement Parameter ρ 、及び緩和時間 $T_1(A)$ etc. を求め図(4)~(6)を示す。

〔アルコール基〕 図(4)に示した様にアルコールに見られる Overhauser 効果は、酸の濃度変化に伴って、符号と大きさが変る。X4L を飽和した時の Overhauser 効果は、酸濃度の低い処及び高い処で正の効果を示す。これはプロトンの交換速度が $1/\delta$ に比べて速すぎるか、速すぎないことを示している。酸濃度が $\sim 10^{-3} M$ の近くで大きな負の Overhauser 効果が観測され、この領域で τ_e が δ と同程度となり、スカラー結合が支配的な緩和の原因となることを示している。X4L 基の Overhauser 効果のわずかな変化は、OH のスカラー緩和のため X4L の OH の緩和への寄与の割合が相対的に変化していることに基く。同様に緩和時間 $T_1(A)$ は図(5)に示した様な変化を示す。この変化から OH の交換速度 $1/\tau_e$ を求め図(7)を示す。

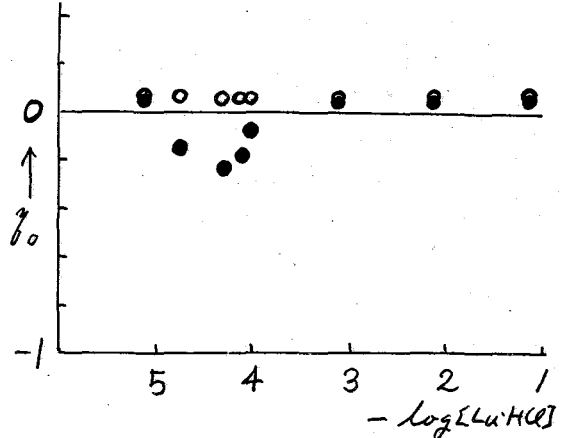
〔X4L 基〕 X4L に見られる Overhauser 効果及び緩和時間は図(5)(6)に示す様に全くアルコール基と平行関係にある。

〔X4L 基〕 X4L 基の緩和時間 $T_1(X)$ は図(6)に示された様に酸の濃度による。これは X4L 基の緩和が主として双極子相互作用に基くものであることを考へれば納得のいくことである。しかし、その Line Shape は酸の濃度によって顕著な変化を示す。代表的なスペクトルを図(8)に示した。(a)では X4L へのスピ結合による fine structure が見られるのに対し、(b)では高次の fine structure がぶれて中広スペクトルとなっている。この時、中央の線の低磁場側の吸収線だけが、中の広がりを見せていることが注目される。

この種の現象を示すスペクトルは Arnold によりエタール⁴⁾、また Anderson により 1,2-トリケロルエタン⁵⁾ をそれぞれ観測されている。



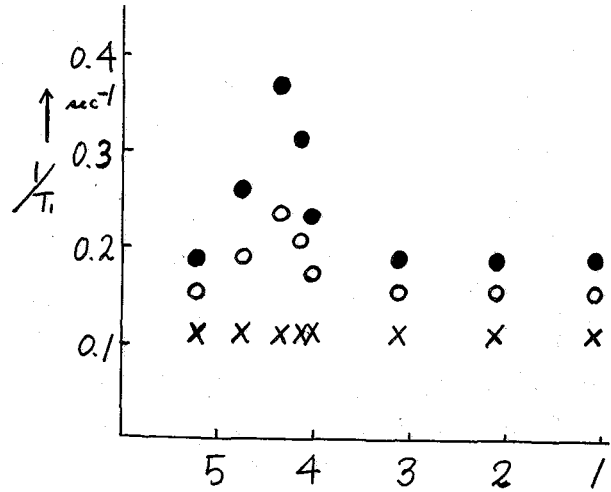
〔図4〕アルコ-ル基の Overhauser Enhancement. ● CH₂を飽和 ○ CH₃を飽和



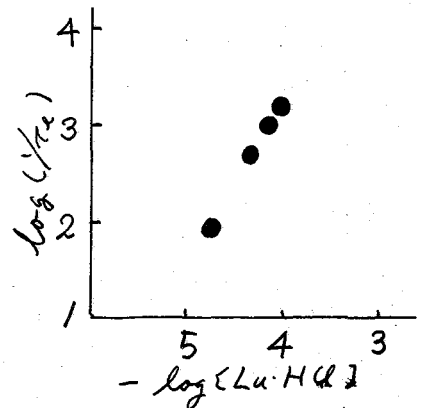
〔図5〕X4Lニ基の Overhauser Enhancement. ● OHを飽和 ○ CH₃を飽和

この時後等のおよそ半定量的な説明は次の様なものである。X4L基の三重項はX4Lニのスピニ結合によつて、一次近似では二本に分れ、中心の線は横の線の2倍の高さをもつ。高次の近似に進めば中心の線は、X4Lニの三重項(I_z=0, I=1)と一重項(I_z=0, I=0)の二本に分れる。X4Lニの緩和のためX4L基にはそれぞれ対応した線中がくが、スピニ波動函数 I=0 は2つのスピニの交換に対して反対称であるが、分子内の双極子相互作用のさく、2つのスピニの交換に対して対称的な振動からば、その影響を受け方ない。このために一重項状態は三重項状態に比べてはよから寿命が長く、X4L基のスペクトル中央の二本線は中が等しく方ない。

この説明は原理的には向是負は方ないが、図(8-a)に示す様に、分解能を上げた測定では、中央の線は単方1二本線ではなくさうに高次の構造が現われていふ。また双極子相互作用の基くX4Lニの緩和時間は0.55秒であり、これによつてX4L



〔図6〕緩和時間の酸濃度による変化 ● OH ○ CH₂ X CH₃



〔図7〕交換の速度

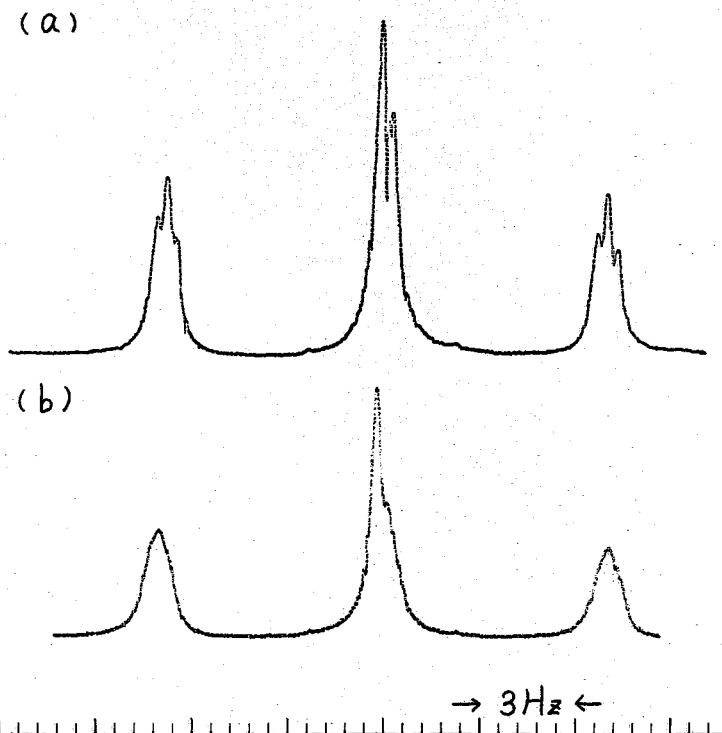
[図8]

メチル基のNMR

スペクトル(60MHz)

(a)は $7.5 \times 10^{-2} M$ の $Lu \cdot HCl$ を含み、fine structure が分離されて見えた。

(b)は $5.25 \times 10^{-5} M$ の $Lu \cdot HCl$ を含む。



のシグナルに付く線中の高々 $0.15 Hz$ 程度である。この内、線中の差をたす部分の小ささをいかに考慮し、後述の得たスペクトルの特徴が上の原因であるといわかに断定することは困難と思われる。

図(8-b)に得られたスペクトルはスカラー結合によるメチル基の緩和が活発に起っている酸濃度でのものであり、さらに酸の濃度を上げると再び(a)の様なスペクトルが得られる。これはスカラー緩和がメチル基の寿命を短くし、さらにメチル基のスペクトルに中をつけたのであつたことを示している。この時中央の一本の線は中心のぶらりを示している。このことをふまえて、アルコールとメチル基のスカラー結合は次の性質をもちと考えられる。すなわち、メチル基の等価な2つのスピンの交換に対して、対称的であるが、対称的な部分に比べて無視し得るほど小さい。

文献

- (1) I. Solomon and N. Bloembergen J. Chem. Phys. 25 261 (56)
- (2) M. Cocivera J. Chem. Phys. 49 1112 (67)
- (3) T. Fukumi, Y. Arata and S. Fujiwara J. Chem. Phys. 49 (68)
- (4) J. T. Arnold Phys. Rev. 102 136 (56)
- (5) W. A. Anderson *ibid.* 103 171 (56)

^{13}C はスピン $\frac{1}{2}$ の核で、その緩和は主としてそれ自身と結合しているプロトンとの間の双極子相互作用によって起ると考えられるから、 $\text{C}-\text{H}$ 系は動的磁化の問題としては因子の少い、むしろ簡単な例であらう。しかし ^{13}C のスペクトルをとる場合、一般には化学シフトの測定のためには差支えない程度で完全な定常状態にならないこともあり、また速い断熱通過を用いることもあるので、スペクトル強度まで考えると、測定条件やプロトンデカップリングの仕方などによりスペクトルの線が相当複雑な変化を示すであらう。したがってこの系について緩和、二重共鳴、Overhauser 効果などを検討しておくことは無駄ではないと思はれる。

ここではその最も簡単な例として、ベンゼンの二重共鳴における動的磁化の様子を、緩和の常数を求めてその残構を考える一助とすることを試みた。

ベンゼン分子中の 1/4 の ^{13}C 原子と、それに結合している ^1H とを 2-スピン系と考えると、その双極子相互作用による動的磁化は Solomon によつて HF について解かれた結果と適用して扱うことが出来る。いま、一方のスピン S の磁化を 180° パルスで反転すると、他方のスピン I には

$$\bar{I}_z = I_0 + S_0 [e^{-t/D_1} - e^{-t/T_1}]$$

の形で時間変化する磁化が生ずる。 $\text{C}-\text{H}$ の系ではスカラー結合によるスペクトルの分裂が残るが、その二本の線について文献¹⁾と同様の解析を行うと、初期条件(ここではスピン S の磁化の反転)を I スピンの 2 つの状態 ($+\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{2}$) について同一とすれば二本の線に対応する \bar{I}_z は両方共全く同じに上式で表わされること容易に示される。

ここで行った実験では、パルスを用いて、速い断熱通過でプロトン (S 系) の磁化を反転させた。続いて小さい H_1 を用いて ^{13}C (I 系) の吸収を測れば、 \bar{I}_z に比例する大きさの信号が得られる。

上式は一般に図 1 の曲線の形となるので、この曲線のどの 2 点で I 系のスペクトルを得れば、その間のプロトンの強い共鳴が起つてから ^{13}C シグナルの出るまでの時間、2 本の炭素の線の間の掃引時間によつてスペクトルの見掛けが変化する。図 2 の a) は通常のベンゼンの T₁ フレット、b) はプロトンの共鳴後 8 秒で始めのシグナルの表わした例、c) は同じく 20 秒、d) は 30 秒のものを示す。このような変化は始めに述べた、測定条件によるスペクトルの見かけの変化の最も簡単な、特別な一例といえる。

図1の表は測定した結果である。信号のS/Nが充分でないので表が散らばり、この結果から緩和定数 T_1 , D_1 を正確に求めるのは無理であるが、一応この表のある範囲に入る値として

$$T_1 = 15 \pm 2 \text{ sec.}$$

$$D_1 = 28 \pm 2 \text{ sec.}$$

が求められた。この結果から定常状態のOverhauser効果の式

$$\bar{I}_z = I_0 + \frac{\sigma}{\rho} S_0$$

の係数 σ/ρ を求めると 0.3 ± 0.1 となり、2-スピン系で双極子相互作用と分子の回転だけから計算される値 $1/2$ より小さい。

HFの場合もこの値は $1/3$ より小さいが、その差はAIX型の交換相互作用を通して化学交換が緩和に寄与しているためであることが示されたが、C-H系ではこの形の緩和はない。ベンゼンの場合、

σ/ρ の減少はよく言はれて
いるようにベンゼン中に
溶けている酸素のために
プロトンの緩和時間が短
かくなり、 ρ が増すよう
に表われるものと考えら
れる。脱気しないベンゼ
ンで同様の実験を予備的
に行つた結果では、図1
の曲線が左方へ寄つた形
となつて居て ρ の増加を
示している。また、定常
状態のOverhauser効果
は、こゝに用いた脱気し

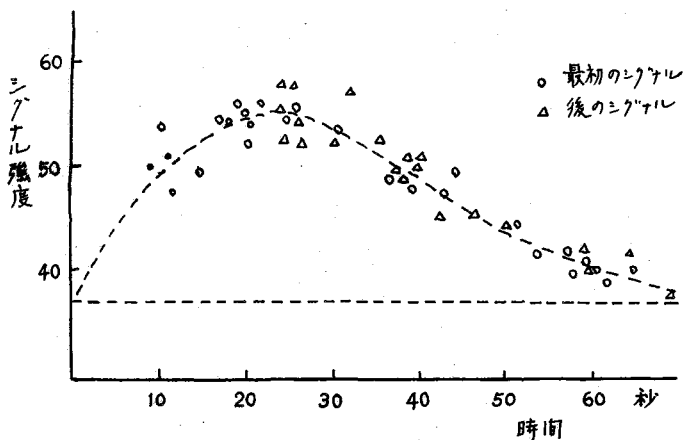


図1

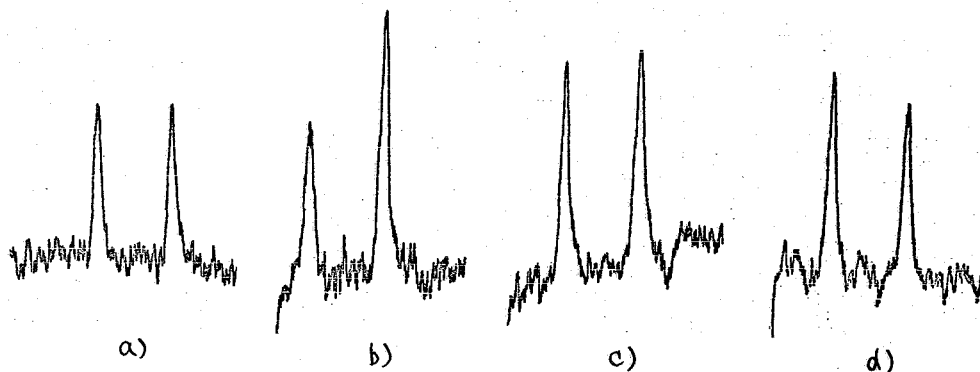


図2

(掃引は右方向)

た試料では見かけ上7"プロットの一本の5.5倍であるが、脱気しないものでは3倍にすぎない。

この他に、更に詳しく考之れば緩和の機構として70ロトンと隣の70ロトンとの間の相互作用、分子間の相互作用等も考慮しなければならぬであらう。

装置及び実験法

装置は JEOL-3 型 高分解 NMR 分光計を 10 MHz 用に改造して用いた。プロトン照射用コイルは cross coil 型とし、40 MHz 水晶発振器 (周波数可変) により長時間安定した二重共鳴が可能である。

測定に当つては、70ロトン用高周波の周波数を正しい二重共鳴の値から適当な値だけずらせておき、レコーダーと連動する磁場掃引によりプロトンの速い断熱通過を行い、照射磁場を切り、必要な時間の後掃引と続けて 13C スペクトルの記録を行う。13C 用の H_1 は S/N が余りに悪くならない範囲に出来る限り小さくしたが、この測定に大きい影響を与えるような大きさではなれないと考えられる。これは、 H_1 を小さくしても線中の変らず殆どベンゼンの吸収線の構造の中 (約 25 Hz) であること、スペクトルの記録と早くくり返したときにも線の強度に大きい変化のないこと、等から知ることが出来る。

試料のベンゼンは、凍結-排気-融解を数回繰返して真空中に封じ、更にその中で常温蒸溜と2回行って封じたものを用いている。

文献

I. Solomon: Phys. Rev. 99 559 (1955)

九大薬学部 清水 博

[序論]

液体において観測されるスピン緩和は, BlochやRedfieldによって考案された撮動論を使って解析され, 液体の物性や分子のランダム運動, 分子間相互作用などに関する多くの知見をもたらしてきた。この理論については, Abragamの有名な教科書に詳しい紹介があるので, ここで改めて説明をすることはないと思われるが, 次の矢だけは注意をすることが必要である。すなわち, この理論で取扱われてきたのは「速い撮動」の条件, $\tau^2 |\overline{H_1}|^2 \ll 1$, が成立する場合に限られているのに反して, 現実にはこの条件を満足することのできない場合も多いということである。ただし, τ はランダム撮動 $H_1(t)$ の相関時間である。一方, 撮動論を「速い撮動」の条件が成立しない範囲にまで拡張することは困難であるので, スピン緩和をより一般的に考察するためには, 撮動論以外の取扱が必要になる。ここではMori¹⁾によって考えられた不可逆過程の統計力学の理論を使い, 1スピン系を例にとり, 「速い撮動」の条件が成立しないときに, 観測された磁気共鳴スペクトルから, どのようにして τ を求めよるかを考察する。

[理論]

We assume that the spin Hamiltonian $\hbar H$ is given by

$$H = H_0 + H_1(t) \dots (1); \quad H_0 = \omega_L S_z \dots (2);$$

$$H_1(t) = \underline{F}(t) \cdot \underline{S} = F^{(0)}(t) S_z + F^{(+)}(t) S_+ + F^{(-)}(t) S_- \dots (3);$$

where S is the spin operator and the local field $F(t)$ is a random process of time t such that $\langle F(t) \rangle = 0$. The magnetic resonance absorption spectrum at angular frequency ω is proportional to $\omega \chi''(\omega)$, while the imaginary part of the admittance χ is given by a general theory of linear response²⁾ as

$$\chi''(\omega) = \omega \text{Re} \left[\int_0^{\infty} \Phi^{(+)}(t) \exp(-i\omega t) dt \right] \quad (4)$$

with the time-correlation function, $\Phi^{(+)}(t) \equiv (S_+(t), S_+^*) \cdot (S_+, S_+^*)^{-1}$. (5)

The function $(S_+(t), S_+^*)$ in (5) is defined as

$$(S_+(t), S_+^*) \equiv \frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} \langle \exp(\lambda H_0) S_+(t) \exp(-\lambda H_0) S_+^* \rangle d\lambda = \langle S_+(t) S_+^*(0) \rangle = \langle S_+(t) S_-(0) \rangle. \quad (6)$$

No explanation on the notation in (6) will be needed, since it is a quite familiar formalism. If we can obtain the time-correlation function (5) by any method, the spin-spin or the transverse spin relaxation time T_2 is easily obtained through (4).

The generalized Langevin equation for a dynamical variable $S(t)$,

$$\frac{d}{dt}S(t) - i\omega_0 \cdot S(t) + \int_0^t \phi_1(t-t')S(t')dt' = f_1(t), \quad (9)$$

has been derived by Mori¹⁾ from the equation of motion,

$$dS(t)/dt = iLS(t), \quad (10)$$

where the Liouville operator L is defined as $iLS \equiv i[H, S]$. In (9) the frequency matrix ω_0 is defined in terms of the time-correlation function $\phi_0(t) = (S(t), S^*) \cdot (S, S^*)^{-1}$ as

$$i\omega_0 \equiv [d\phi_0(t)/dt]_{t=0} = (\dot{S}, S^*) (S, S^*)^{-1}. \quad (11)$$

the random force $f_1(t)$ acting on $S(t)$ will be conveniently shown as

$$f_1(t) \equiv \exp[t(1 - P_0)iL](1 - P_0)S \quad (12)$$

by introducing a projection operator onto S , $P_0A \equiv (A, S^*) \cdot (S, S^*)^{-1} S$. (13)

Clearly, $(f_1(t), S^*) = 0$ (14) The function $\phi_1(t-t')$ is a time-correlation function of the random force $f_1(t)$,

$$\phi_1(t-t') \equiv (f_1(t), f_1^*(t')) \cdot (S, S^*)^{-1}. \quad (15)$$

Multiplying S^* from the right of (9), then taking ensemble average, and then using (14), we obtain the differential equation for the time-correlation function $\phi_0(t)$. Changing t' to $t' - t$, it may be written as

$$\frac{d}{dt}\phi_0(t) - i\omega_0\phi_0(t) + \int_0^t \phi_1(t')\phi_0(t-t')dt' = 0. \quad (16)$$

The Laplace transform of (16) results in

$$\phi_0(z) = \frac{1}{z - i\omega_0 + \phi_1(z)} \quad (17)$$

The time-evolution of $\phi_0(t)$ is determined by the analytic behavior of $\phi_0(z)$ in the complex z -plane: from the real part of the singularities we obtain the damping constants, the inverses of the relaxation times, and from the imaginary part the resonance frequencies.

A straightforward calculation using the Hamiltonian (1) and the dynamical variables $S_z(t)$, $S_+(t)$, and $S_-(t)$ results in the following set of equations;³⁾

$$\phi^{(q)}_0(z) = \frac{1}{z - i\omega^{(q)}_0 + \phi^{(q)}_1(z)} \quad (18)$$

with $q = 0, +, \text{ and } -$, where $\omega^{(0)}_0 = 0$, $\omega^{(\pm)}_0 = -(\pm\omega_L)$ (19)

$$\phi^{(0)}_1(t) = (S_z, S_z)^{-1} \cdot (S_+, S_-) [G^{(+)}(t)\phi^{(+)}_0(t) + G^{(-)}(t)\phi^{(-)}_0(t)] \quad (20)$$

$$\phi^{(\pm)}_1(t) = G^{(0)}(t)\phi^{(\pm)}_0(t) + \frac{4(S_z, S_z)}{(S_+, S_-)} G^{(\pm)}(t)\phi^{(0)}_0(t).$$

In (20) we used a notation, $G^{(q)}(t) \equiv \frac{F^{(q)}(t)F^{(-q)}(0)}{F^{(q)}(0)F^{(-q)}(0)}$. Moreover, the functions (20) are derived under an assumption

$$(F^{(q)}(t)S^{(q')}(t), F^{(q)}(t)S^{(q')*}(t)) \approx G^{(q)}(t)(S^{(q')}(t), S^{(q')*}(t)), \quad (21)$$

which is a quite useful approximation for the spin relaxation in the liquid state where no significant motional narrowing effect is present.

(A) THE EFFECTIVE RELAXATION TIMES

As mentioned before, the relaxation times and the resonance frequencies are obtained

from the RHS of (18). As far as $\tau^2 |H_1|^2 \approx \tau/T_q$ is reasonably small, we assume that there is only one singularity at $z_q = i(\omega_0^{(q)} + \Delta\omega^{(q)}) - 1/T_q$, and that the approximate value of the function $\phi_1^{(q)}(z)$ is obtained by assuming

$$G^{(q)}(t) = G^{(q)} \exp(-t/\tau) \quad \text{and} \quad \phi^{(q)}_0(t) = \exp[i(\omega_0^{(q)} + \Delta\omega^{(q)\#})t - t/T_q^{\#}] \quad (22)$$

in (20). The following relations are, therefore, obtained from (18).

$$1/T_1 \approx (S_+, S_-) \cdot (S_z, S_z)^{-1} \frac{2\tau G^{(1)} (1 + \tau/T_2^{\#} - \tau/T_1)}{(1 + \tau/T_2^{\#} - \tau/T_1)^2 + \tau^2 (\omega_0 + \Delta\omega^{\#})^2} \quad (23)$$

$$1/T_2 \approx \frac{1}{2} \frac{2\tau G^{(0)} (1 + \tau/T_2^{\#} - \tau/T_2)}{(1 + \tau/T_2^{\#} - \tau/T_2)^2 + \tau^2 (\omega_0 - \Delta\omega^{\#})^2} + 2(S_z, S_z) \cdot (S_+, S_-)^{-1} \frac{2\tau G^{(1)} (1 + \tau/T_1^{\#} - \tau/T_2)}{(1 + \tau/T_1^{\#} - \tau/T_2)^2 + \tau^2 (\omega_0 + \Delta\omega)^2} \quad (24)$$

$$\Delta\omega \approx \Delta\omega^{\#} + \frac{1}{2} \frac{2\tau G^{(0)} (\Delta\omega - \Delta\omega^{\#})}{(1 + \tau/T_2^{\#} - \tau/T_2)^2 + \tau^2 (\Delta\omega - \Delta\omega^{\#})^2} + 2(S_z, S_z) \cdot (S_+, S_-)^{-1} \frac{2\tau G^{(1)} (\omega_0 + \Delta\omega)}{(1 + \tau/T_1^{\#} - \tau/T_2)^2 + \tau^2 (\omega_0 + \Delta\omega)^2}, \quad (25)$$

where the relations $\underbrace{\Delta\omega^{(1)}}_{\omega_0 = \omega_L} \equiv \Delta\omega$, $\Delta\omega^{(1)\#} \equiv \Delta\omega^{\#}$, $\Delta\omega^{(0)} = \Delta\omega^{(0)\#} = 0$, and $G^{(+)} = G^{(-)} = G^{(1)}$ are used.

In the lowest order approximation we may assume $\tau/T_q \ll 1$ and $\tau\Delta\omega \ll 1$. Thus, from (23) and (24) we obtain

$$1/T_1^{[0]} \approx (S_+, S_-) \cdot (S_z, S_z)^{-1} J^{(1)}(\omega_0) \quad (26a)$$

$$= 2J^{(1)}(\omega_0) \quad \text{for } S = 1/2, \quad (26b)$$

$$1/T_2^{[0]} \approx J^{(0)}(0)/2 + 2(S_z, S_z) \cdot (S_+, S_-)^{-1} J^{(1)}(\omega_0) \quad (27a)$$

$$= J^{(0)}/2 + J^{(1)}(\omega_0) \quad \text{for } S = 1/2, \quad (27b)$$

where

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G^{(q)}(t) \exp(-i\omega t) dt = \frac{2\tau G^{(q)}}{1 + \tau^2 \omega^2} \quad (28)$$

The relations (26b) and (27b) have been obtained by Abragam⁴⁾ by using the perturbation theory. The lowest order approximation ~~for~~ ^{for} the frequency shift may be obtained by assuming $\Delta\omega/\omega_0 \approx \Delta\omega^{\#}/\omega_0 \approx 0$ in the RHS of (25);

$$\Delta\omega^{[0]} \approx 2(S_z, S_z) \cdot (S_+, S_-)^{-1} \omega_0 J^{(1)}(\omega_0) \quad (29a)$$

$$= \omega_0 J^{(1)}(\omega_0) \quad \text{for } S = 1/2. \quad (29b)$$

The approximation in the first order with respect to the ratio τ/T_q may be obtained as follows for $S = 1/2$. In this approximation we may assume in the RHS of (23) - (25) that $T_1^{\#} = T_1^{[0]}$, $T_2^{\#} = T_2^{[0]}$, and $\Delta\omega^{\#} = \Delta\omega^{[0]}$, and that $\tau/T_q - \tau/T_q^{\#} \approx 0(\tau^2/T^2)$ and $\tau\Delta\omega - \tau\Delta\omega^{\#} \approx 0(\tau^2/T^2)$. Thus, from (23) - (25)

$$1/T_1^{[1]} \approx 2 \frac{2\tau G^{(1)} [1 + K^{[0]}(\omega_0)]}{[1 + K^{[0]}(\omega_0)]^2 + \tau^2 \omega_0^2 [1 + J^{(1)}(\omega_0)]^2} \quad (30)$$

$$1/T_2^{[1]} \approx \frac{1}{2} J^{(0)}(0) + \frac{2\tau G^{(1)} [1 - K^{[0]}(\omega_0)]}{[1 - K^{[0]}(\omega_0)]^2 + \tau^2 \omega_0^2 [1 + J^{(1)}(\omega_0)]^2} \quad (31)$$

$$\Delta\omega^{[1]} \approx \omega_0 J^{(1)}(\omega_0) + \frac{2\tau G^{(1)} \omega_0 [1 + J^{(1)}(\omega_0)]}{[1 - K^{[0]}(\omega_0)]^2 + \tau^2 \omega_0^2 [1 + J^{(1)}(\omega_0)]^2} \quad (32)$$

where $K^{[0]}(\omega_0) \equiv 1/T_2^{[0]} - 1/T_1^{[0]} = \frac{1}{2}J^{(0)}(0) - J^{(1)}(\omega_0)$.

It might be thought that the higher order approximations would be obtained by repeating the procedures just described above. However, this is not true, since (18) has in general more than one singularity in the z -plane unless $\tau/T \ll 1$. The reason for this is as follows. In the limit of the rapid fluctuation, $\tau/T \ll 1$, the spin relaxation processes in $\phi_1(t)$ may be neglected with respect to the relaxation of the local field $F(t)$. This corresponds to neglect the dependence of $\phi_1(z)$ on z except the periodic part. Therefore, $\phi_1(z)$ may be approximated by $\phi_1(i\omega_0)$. When τ/T becomes large, the dependence has to be explicitly considered, and (18) gives multiple relaxation times and resonance frequencies.

(B) THE MOMENT METHOD

The correlation time τ can be also obtained directly from the second and the fourth moments of the observed spectrum. Writing out the periodic part explicitly,

$$\phi^{(q)}_0(t) = \phi^{(q)}(t) \exp(i\omega^{(q)}t).$$

Then, (16) may be rewritten as

$$\frac{d}{dt} \phi^{(q)}(t) = - \int_0^t \psi^{(q)}(t') \phi^{(q)}(t-t') dt', \quad (33)$$

where

$$\psi^{(q)}(t) \equiv \phi_1^{(q)}(t) \exp(-i\omega^{(q)}t).$$

Now the time-evolution of $\phi^{(q)}(t)$ depends only on the relaxation processes. The moments M_{2n} around ω_L may be given as

$$M_{2n} = (-1)^n \text{Re} [d^{2n} \phi^{(+)}(t) / dt^{2n}]_{t=0}. \quad (34)$$

From (33) and (34) we obtain

$$\begin{aligned} M_2 &= \psi^{(+)}(0) \\ &= G^{(0)}(0) + 4(S_z, S_z) \cdot (S_+, S_-)^{-1} G^{(+)}(0) \\ M_4 &= M_2^2 - \text{Re} \ddot{\psi}^{(+)}(0) \\ &= M_2^2 - [\ddot{G}^{(0)}(0) + G^{(0)}(0) \text{Re} \ddot{\phi}^{(+)}(0)] \\ &\quad - 4(S_z, S_z) \cdot (S_+, S_-)^{-1} [\ddot{G}^{(+)}(0) + G^{(+)}(0) \text{Re} \ddot{\phi}^{(0)}(0) - \omega_L^2 G^{(+)}(0)]. \end{aligned} \quad (35)$$

The quantities $\text{Re} \ddot{\phi}^{(+)}(0)$ and $\text{Re} \ddot{\phi}^{(0)}(0)$ in (36) are $-M_2$ and $-\psi^{(0)}(0) = -2(S_+, S_-) \cdot (S_z, S_z)^{-1} G^{(+)}(0)$, respectively, where $G^{(+)} = G^{(-)}$. As shown in (34), the moments sharply depend on the form of time-correlation functions at $t = 0$. Therefore, the exponential function such as $G^{(q)}(t) = G^{(q)} \exp(-t/\tau)$ should not be used for the calculation of the moments, since it very poorly describes the time-evolution near the origin of time. Instead, we may assume

$$G^{(q)}(t) \approx G^{(q)} \exp(-t^2/\tau^2). \quad (37)$$

From (35), (36), and (37) we obtain

$$M_4 = M_2^2 + [G^{(0)} + 2\tau^{-2}]M_2 + 8G^{(+)} + 4\omega_L^2 (S_z, S_z) \cdot (S_+, S_-)^{-1} G^{(+)}. \quad (38)$$

Contrasting to the second moment, the fourth moment is an explicit function of τ and ω_L . The increase in ω_L leads to the line-width narrowing, whereas the increase in τ results in the broadening. From (38) we obtain

$$\tau^2 = 2M_2[M_4 - M_2^2 - G^{(0)}M_2 - 8G^{(+)} - 4\omega_L^2 G^{(+)}(S_z, S_z) \cdot (S_+, S_-)^{-1}]^{-1}. \quad (39)$$

The terms M_2^2 and $G^{(0)}M_2$ in (38) represent the contributions from adiabatic relaxation processes, while the others relate to nonadiabatic processes. The latter, therefore, vanish in the spin relaxation in a rigid lattice.

[結論]

速い揺動の条件, $\tau^2 \overline{\omega^2} \approx \tau/T \ll 1$, が成立つときには, Abragamの教科書に紹介されているような攝動論を使って, スピン緩和を考察することが許される。しかし, τ の大きさが大きくなったり, 分子のランダム運動がおそくなったりするときには, 速い揺動の条件が成立しなくなるので, 攝動論を使うことはできない。このような例は電氣的四重極子モーメントをもった核のNMRや, ラジカルのESRではかなり広く見られるので, 緩和を解析できる理論を作るのが大変望ましい。にもかかわらず, このような理論がこれ迄作られてなかった理由は, その理論的困難さによるものと思われる。著者は, 森理論を使って, 速い揺動の条件が成立たないときのスピン緩和について考察を加えた。その結果を要約すると,

(1) Motional narrowingの現象が顕著にみられる程のゆっくりした運動が存在するときには, 上述の理論を適用することはできない。これは(21)のような近似を使ったからである。

(2) $\tau/T \ll 1$ からはずれが大きくなると, 複数の緩和時間とシフトとを使わなければスピン緩和や磁気共鳴スペクトルを表わすことができなくなる。スペクトルは(18)で $q=+$ とした場合に求められるが, (18)の分母をゼロとするような ω を $\omega_a = \omega'_a + i\omega''_a$ と書くと ω'_a は共鳴角振動数, ω''_a は $-1/T_2$ を与える。また(18)で $q=0$ とおいたときには, $\omega'_a = -1/T_1$ となる。 $\tau/T \ll 1$ の成立つときには $\phi^{(0)}(\omega) \approx$ 定数とみることができるので, 共鳴角と緩和時間は各1個しかえられない (ω''_a が1個しかないから)が, $\tau/T \ll 1$ からはずれが大きくなるにつれて $\phi^{(0)}(\omega)$ を ω の関数と考えなければならなくなり, ω''_a の数は1個とは限らなくなる。

(3) $\tau/T \ll 1$ からはずれが少いときには, また1個の緩和時間と共鳴角のみを考へればよいであろう。そのとき緩和時間は(30), (31), 共鳴角は(32)で与えられる。攝動論の計算と, $\tau/T \ll 1$ に対する演者の計算は, 一致する。(26b), (27b), (29b)

(4) $\tau/T \ll 1$ からはずれがもう少し大きくなった時には二次モーメント M_2 と四次モーメント M_4 を観測したスペクトルから求め, (39)を使って τ を求めることができる。

(19)(20)式の計算は清水光子氏によってなされた。

[文献]

- 1) H. Mori, Prog. Theor. Phys. 33, 423 (1965).
- 2) R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 12, 570 (1957).
- 3) H. Shimizu, Chem. Phys. Letters 2, (1968).
- 4) A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism (Clarendon Press, Oxford, 1961), pp. 310 - 311.

34) 非平衡系における動的過程(V).

強い相互作用のあるときの2スピン系のスペクトル

九大薬学部 °金沢洋子 清水博

[序論]

(IV)によって強い揺動の条件, $\mu^2 |H_1|^2 \ll 1$, が成立しないときのスピン緩和についてのべてきたが, このとき磁気共鳴スペクトルの形がどのように与えられるかを具体的に検討することは重要である。ここではまず1スピン系の場合の共鳴線の形を論じ, 2スピン系のスペクトルをこれと比較して考察する。

(IV)においては $\mu^2 |H_1|^2 \ll 1$ でない場合のスピン緩和の取扱いは森の理論¹⁾を用いておこなうことができることを示した。(IV)-(18)式によってスピン $S(t)$ の時間変化は $\Phi_0(t) = (S(t), S^*) \cdot (S, S^*)^{-1}$ によって与えられるが, $\Phi_0(t)$ をラプラス変換した量は

$$\Phi_0(\omega) = \frac{1}{\omega - i\tilde{\omega}_0 + \phi(\omega)} \quad (1)$$

となることが示されている。よって

$$\tilde{\omega}_0 \equiv \left[\frac{d\Phi_0(t)}{dt} \right]_{t=0} = (\dot{S}, S^*) \cdot (S, S^*)^{-1} \quad (2)$$

$$\phi(\omega) = (f(t), f^*) \cdot (S, S^*)^{-1} \quad (3)$$

である。よって $f(t)$ はスピン緩和の原因となる「揺動力」である。詳細は(IV)-(12)を参照されたい。式(1)の重要性は, これから共鳴点と緩和時間とを明確に知ることができるとある。すなわち $\Phi_0(\omega)$ の特異点における ω の値の虚数部が $\Phi_0(t)$ の時間変化の周期的な振動部分と, 実部がその減衰の速さをあらわす。たとえば, 最も簡単な場合には

$$\Phi_0(\omega) = \frac{1}{\omega - i\omega + \frac{1}{T}} \quad (\omega, T \text{ が実}) \quad (4)$$

と書くことができる。この逆変換は

$$\Phi_0(t) = \Phi_0(0) \exp(i\omega - \frac{1}{T})t \quad (5)$$

となり, $\Phi_0(t)$ は図1のような挙動をする。 $S(t)$ がスピン演算子 $S_x(t)$ である場合には, ω は Larmor 周波数であり, T は T_2 となる。もし $S(t) = S_y(t)$ ならば, T は T_1 と与える。したがって我々にとって(1)式の特異点を求めることが本質的な問題である。

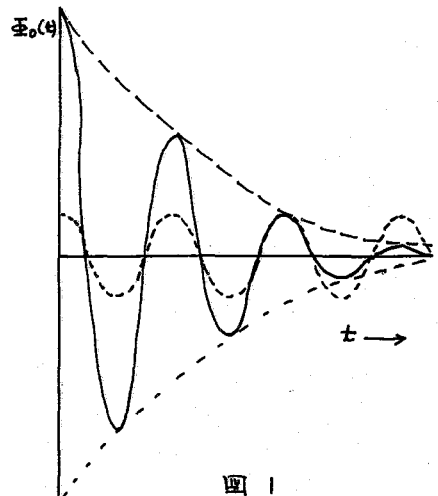


図 1

[理論および考察]

(1)式における $\hat{\omega}$ および $\phi(z)$ は, (2), (3) により示されてあり, 前者は直ちに計算する
 ことのできる量であるが, 後者は未知の物理量 $f(t)$ の関数であるために, この段階で
 $\phi(z)$ を具体的に求めることは不可能である。これを解決するためには, 二つは連分数
 の方法を使う²⁾。

(3) をかきかきおして

$$\begin{aligned} \phi(z) &= (f(t), f^*)(f, f^*)^{-1}(f, f^*)(S, S^*)^{-1} \\ &= \Delta_1 \Xi_1(t) \end{aligned} \quad (6)$$

とすることができる。ここで $\Xi_1(z) = (f(t), f^*)(f, f^*)^{-1}$ は $f(t)$ の相関関数であ
 り, $\Xi_0(z)$ の場合と同じく, $\Xi_1(z)$ を求めることができる。その結果を(1)に代入して

$$\Xi_0^{(1)}(z) = \frac{1}{z - i\hat{\omega}_0^{(1)} + \Delta_1 \Xi_1^{(1)}(z)} \quad (7)$$

をうる。一方また仮に $S(t) = f(t)$ と考えると $\Xi_1(z) = \Xi_0(z)$ と同様な扱いを
 することができるので結局

$$\Xi_0^{(1)}(z) = \frac{1}{z - i\hat{\omega}_0^{(1)} + \frac{\Delta_1}{z - i\hat{\omega}_1^{(1)} + \Delta_2 \Xi_2^{(1)}(z)}} \quad (8)$$

となる。 $\Xi_2(z)$ についてはまた $\hat{\omega}_2, \Xi_2(z)$ で表現し, 二つは連分数をうる。 ω_j お
 よび $\Delta_j \Xi_j(t)$ を 1 スピン系および 2 スピン系について表示すると次のようになる。

表 I. 1 スピン系; $H = \omega_L S_z(t) + F^{(0)}(t) S_x(t) + F^{(1)}(t) S_+(t) + F^{(2)}(t) S_-(t)$

	S_x	S_+
ω_0	0	$-\omega_L$
ω_1	0	$\omega_L F^{(0)} ^2 \{ F^{(0)} ^2 + 4 F^{(1)} ^2 (S_+, S_-) (S_+, S_-) \}^{-1}$
$\Delta_1 \Xi_1(t)$	$G^{(+)}(t) \Xi_0^{(+)}(t) \frac{(S_+, S_-)}{(S_+, S_+)} + G^{(-)}(t) \Xi_0^{(-)}(t) \frac{(S_+, S_-)}{(S_+, S_-)}$	$G^{(0)}(t) \Xi_0^{(0)}(t) + 4 G^{(1)}(t) \Xi_0^{(1)}(t) \frac{(S_+, S_-)}{(S_+, S_-)}$
$\Delta_2 \Xi_2(t)$	$\{ \omega_L^2 G^{(+)}(t) + G^{(0)}(t) \} \Xi_0^{(+)}(t) + \{ \omega_L^2 G^{(-)}(t) + G^{(0)}(t) \} \Xi_0^{(-)}(t) + \frac{4(S_+, S_-)}{(S_+, S_-)} \{ G^{(+)}(t) + G^{(-)}(t) \} \Xi_0^{(0)}(t) \left[2 F^{(1)} ^2 \right]^{-1}$	$\{ (\omega_L - \omega_1)^2 G^{(0)}(t) + G^{(0)}(t) + 4 G^{(+)}(t) \} \Xi_0^{(+)}(t) + 4 G^{(-)}(t) \Xi_0^{(-)}(t) + \{ \omega_L^2 G^{(+)}(t) + G^{(0)}(t) \} \frac{4(S_+, S_-)}{(S_+, S_-)} \Xi_0^{(0)}(t) \times \left[F^{(0)} ^2 + 4 F^{(1)} ^2 \frac{(S_+, S_-)}{(S_+, S_-)} \right]^{-1}$

よって

$$G^{(1)}(t) = \overline{F^{(1)}(t) F^{(2)}(t)}$$

$$G^{(2)}(t) = \frac{[F^{(1)}(t) F^{(2)}(t) - \overline{F^{(1)}(t) F^{(2)}(t)}][F^{(1)}(0) F^{(2)}(0) - \overline{F^{(1)}(0) F^{(2)}(0)}]^*}{[F^{(1)}(0) F^{(2)}(0) - \overline{F^{(1)}(0) F^{(2)}(0)}]^*}$$

である。

表 II, ススピ = 系; $\mathcal{H} = \omega_L S_z + \omega_1 \tilde{I} + J \tilde{I} \cdot \tilde{S} + \tilde{I} \cdot \tilde{A} \cdot \tilde{S} + \tilde{F}_z \cdot \tilde{S} + \tilde{F}_z \cdot \tilde{I}$
 $= \{ \bar{B}_z + B_0(t) | S_z(t) + B_+(t) S_+(t) + B_-(t) S_-(t) \}$
 $+ A_z(t) I_z(t) + A_+(t) I_+(t) + A_-(t) I_-(t)$

	S_z	S_+
ω_0	0	\bar{B}_z
ω_1	$\{ [A, B_+] B_+^* + [A, B_-] B_-^* \} \{ z B_+ ^2 \}^{-1}$	$\bar{B}_z B_0 ^2 \{ B_0 ^2 + \overline{\langle B_- ^2} (S_z, S_z) (S_+, S_+) \}^{-1}$ + (terms with I commutators)
$\Delta_1 \tilde{\Phi}_0(t)$	$G^{(0)}(t) \tilde{\Phi}_0^{(0)}(t) \frac{(S_+, S_+)}{(S_z, S_z)} + G^{(-)}(t) \tilde{\Phi}_0^{(-)}(t) \frac{(S_-, S_-)}{(S_z, S_z)}$	$G^{(0)}(t) \tilde{\Phi}_0^{(0)}(t) + \overline{\langle G^{(-)}(t) \tilde{\Phi}_0^{(-)}(t) \frac{(S_z, S_z)}{(S_+, S_-)} \rangle}$
$\Delta_2 \tilde{\Phi}_2(t)$	$\left[\{ (\bar{B}_z - \omega_1)^2 G^{(0)}(t) + G^{(00)}(t) \} \tilde{\Phi}_0^{(0)}(t) \right.$ $+ \{ (\bar{B}_z + \omega_1)^2 G^{(-)}(t) + G^{(-0)}(t) \} \tilde{\Phi}_0^{(-)}(t)$ $+ \overline{\langle \{ G^{(+)}(t) + G^{(-)}(t) \} \tilde{\Phi}_0^{(0)}(t) \frac{(S_z, S_z)}{(S_+, S_-)} \rangle}$ $\left. + (\text{terms with I commutators}) \right] \{ z B_+ ^2 \}^{-1}$	$\left[\{ (\bar{B}_z - \omega_1)^2 G^{(0)}(t) + G^{(00)}(t) + \overline{\langle G^{(-)}(t) \} \} \tilde{\Phi}_0^{(0)}(t) \right.$ $+ \{ \overline{\langle G^{(-)}(t) \} \} \tilde{\Phi}_0^{(-)}(t) + \{ \omega_1^2 G^{(+)}(t) + G^{(-)}(t) \} \tilde{\Phi}_0^{(0)}(t) \frac{(S_z, S_z)}{(S_+, S_-)} \}$ $\left. + (\text{terms with I commutators}) \right]$ $\times \{ B_0 ^2 + \overline{\langle B_- ^2} (S_z, S_z) (S_+, S_+) \}^{-1}$

こゝで $A = A_z I_z + A_+ I_+ + A_- I_-$, $G^{(0)}(t) = \overline{B_z(t) B_z^*}$
 $B_z = \omega_L + J I_z + A_{zz} I_z$ etc.

と書いた。もしスピ = I の緩和時間 τ が S のそれと比べて非常に長いならば、 $I_z = m$ でおきかえることができ

$\bar{B}_z = \omega_L + (J + A_{zz}) m$
 $G^{(0)}(t) = (J^2 + \text{ftn. of } A_{zz}) (\text{ftn. of } m^2) + \overline{F_z^{(0)}(t) F_z^{(0)*}$

などでお示されるように各項が m, m^2 の関数になる。

$\Delta_1 \tilde{\Phi}_0(t)$ がいずれも $G(t)$ と $\tilde{\Phi}_0(t)$ の関数になつてこゝから、もしこの連分がある英で切れるか、あるいは連分の中にも最初と同じ関数があるかわければ、この問題は厳密にとくことが出来る。

速い揺動の条件が成立、こゝまときは $F(t)$ の緩和速度に対して、 $S(t)$ の緩和速度を完全に無視できる。このときは (?) において $\Delta_1 \tilde{\Phi}_0(z) \approx \Delta_1 \tilde{\Phi}_0(i\omega_0)$ とおけるので、

$$\tilde{\Phi}_0(z) = \frac{1}{z - i\omega_0 + \Delta_1 \tilde{\Phi}_0(i\omega_0)} \quad (12)$$

をうる。したがって

$$\begin{aligned} \text{Re}(z_{\text{pole}}) &= \text{Re} \{ \Delta_1 \tilde{\Phi}_0(i\omega_0) \} = -\frac{1}{T} \\ \text{Im}(z_{\text{pole}}) &= \omega_0 - \text{Im} \{ \Delta_1 \tilde{\Phi}_0(i\omega_0) \} = \omega_a \end{aligned} \quad (13)$$

であり、スベクトル a 形

$$\frac{T}{1 + (\omega - \omega_a)^2 T^2}$$

はローレンツ型となり、擾動法で求めた結果と一致する。

次に「速い揺動」の条件から少しはずれてくると、 $S(t)$ の緩和速度を完全に無視することはできなくなる。すなわち数学的には、 $\Delta_1 \tilde{\Phi}_0(z)$ の z の実数部に対する依存性を無視することができなくなる。したがって $\tilde{\Phi}_0(z)$ として (1) と同様各形を具体的に考えなければならぬ。これを表わす第一近似として、

$$\Delta_1 \Phi_0(z) = \frac{\Delta_1}{z - i\omega_1 + \Delta_2 \Phi_0(z)} \approx \frac{\Delta_1}{z - i\omega_1 + \Delta_2 \Phi_0(i\omega_0)} \quad (14)$$

を使う。この式の中には \$z\$ が含まれており、(14) と (7) に代入すれば、\$z\$ の実部を無視した (12) よりもよい近似となる、と考える。 \$\Delta_2 \Phi_0(i\omega_0) = \xi_2\$ とし \$\Phi_0(z)\$ を具体的に書くと、

$$\Phi_0(z) = \frac{1}{z - i\omega_0 + \frac{\Delta_1}{z - i\omega_1 + \xi_2}} \quad (15)$$

となり、明らかに \$z\$ の特異点は \$z\$ が存在する。具体的な \$z\$ は、

$$z_{\alpha, \beta} = \frac{1}{2} \left[i(\omega_0 + \omega_1) - \xi_2 \pm \sqrt{\xi_2^2 - (\omega_0 - \omega_1)^2 - 4\Delta_1 + 2i\xi_2(\omega_0 - \omega_1)} \right] \quad (16)$$

である。これより直ちにスピニ緩和は二個の緩和時間

$$Re(z_{\alpha, \beta}) = -1/T_{\alpha, \beta}$$

で表わされ、また虚部は \$\frac{1}{2}(\omega_0 + \omega_1) - Im\xi_2\$ を中心とした二つの相異なる共鳴角

$$Im(z_{\alpha, \beta}) = \omega_{\alpha, \beta}$$

が存在する。とがわかる。共鳴スペクトルの形を具体的に考えるためには、部分分数の方法を使、て \$\Phi_0(z)\$ を書き直して

$$\begin{aligned} \Phi_0(z) &= \frac{1}{z_{\alpha} - z_{\beta}} \left[\frac{z_{\alpha} + \xi_2 - i\omega_1}{z - z_{\alpha}} - \frac{z_{\beta} + \xi_2 - i\omega_1}{z - z_{\beta}} \right] \\ &= \frac{R_{\alpha}}{z - z_{\alpha}} + \frac{R_{\beta}}{z - z_{\beta}} \end{aligned} \quad (17)$$

となる。一般に \$\Phi_0(z)\$ が

$$\Phi_0(z) = \sum_j \frac{R_j}{z - i\omega_j + \frac{1}{T_j}}$$

の形で表わすことができる場合には、

$$I(\omega) = \sum_j R_j \exp(i\omega_j - \frac{1}{T_j})t$$

となるため、スペクトルは夫々共振角 \$\omega_j\$ に \$T_j\$ の緩和時間をもつスペクトルの重なりとして与えられる。\$R_j\$ が複素数の場合にはスペクトルの形は

$$I(\omega) = \sum_j \left[\frac{Re(R_j)T_j}{1 + (\omega - \omega_j)^2 T_j^2} + \frac{Im(R_j)(\omega_j - \omega)}{1 + (\omega - \omega_j)^2 T_j^2} \right] \quad (18)$$

となる。★-項はこれまでよく知られているローレンツ型であるが、★=項は \$\omega_j\$ に対して奇函数となる。したがってスペクトルの全体としての形はローレンツのような対称型にならない。これを図 2 に示す。

われわれの取扱、である例では \$\Phi_0(z)\$ の特異点における留数、\$R_{\alpha}, R_{\beta}\$ は複素数となるから、今示したような非対称的なスペクトルが予想される。図 3 に \$\Delta_1 \Phi_0(z) = \xi_1\$ とした場合と、\$\Delta_2 \Phi_0(z) = \xi_2\$ とした場合について概念図を示す。

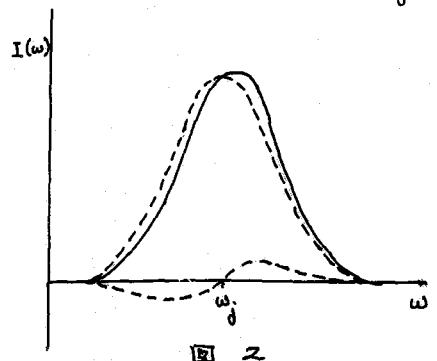


図 2

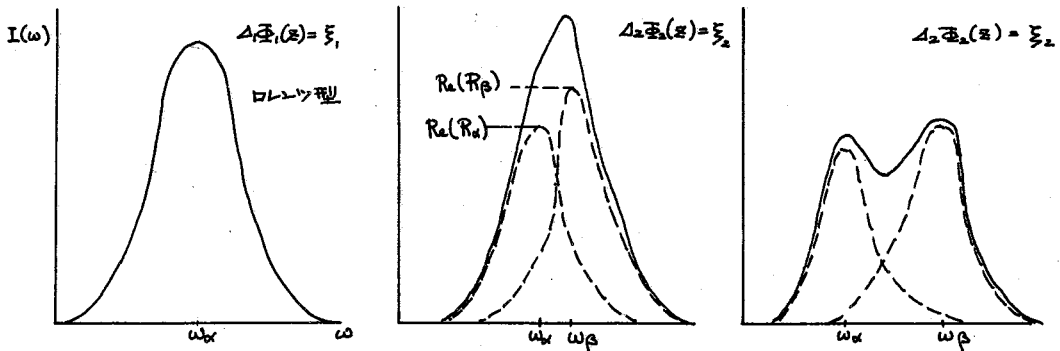


図 3

表 I, II から明らかなるように $\Delta z_j(z)$ はいずれも $Q^{(j)}(z)$ 至 $Q^{(j)'}(z)$, $Q^{(j)''}(z)$ 至 $Q^{(j)'''}(z)$ などの和としてあらわされるものである。 $Q^{(j)}(z)$ は一般に用いられる揺動の相関関数であり、 $Q^{(j)} \exp(-t/\tau)$ で近似される。しかし $Q^{(j)''}(z)$ は揺動のそれ自身の平均値からのゆらぎの仕方であらわす関数というべきものであり、その時間変化の仕方は $Q^{(j)}(z)$ のそれよりも早いと考えられる。

図 4 では $Q^{(j)}(t)$ とそのゆらぎを示した。したがって $\Delta z_j(z)$ はいずれもいくつもの相関時間をもった関数であらわされ、単純に τ のみでは示されることができない。さらにより高次の近似を用いた場合には

$Q^{(j)''''}(z)$ といった形の相関関数を扱うことになる。 $\Delta z_j(z)$ の特異点の数も当然増加し、それぞれに対応する共鳴スペクトルの形が複雑になるであろう。

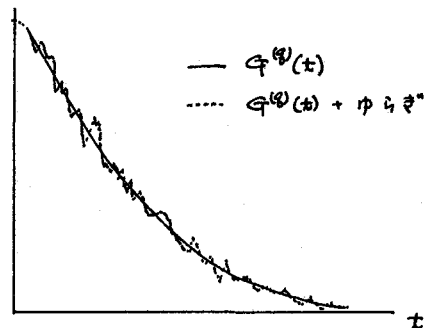


図 4

【文献】

- 1) H. Mori, Prog. Theor. Phys. 33, 423 (1965)
- 2) H. Mori, ibid. 34, 399 (1965)

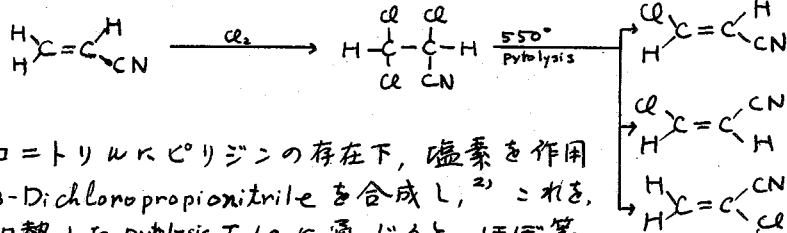
九大薬学部 宮崎忠昭 金沢洋子 清水博

〔序論〕

実測されたスピン緩和時間は通常、教種の異なる原因によっておこる緩和過程が寄与している。したがって、緩和時間から分子間相互作用や、分子運動に関する知見を定量的に求める為にはスピン緩和を各々の原因別に分離して解析しなければならない。この解析はスピンの数が増加するにつれて、幾何級数的に困難となる。この点 AB 系の緩和は、オーに構成スピンの数が少ないこと、オニにすぎない緩和が理論的にくわしく論じられていること¹⁾ から考えて、極めて興味深いものである。これ迄すでにオニフェン誘導体等の芳香族化合物上の Two-Spin 系については、研究が行われているようであるから、我々はオニフェン系誘導体について、その物理化学的性質を研究するためにクロルアクリロニトリルの異性体を合成し、そのプロトン緩和を測定した。

〔実験〕

i) 合成法



アクリロニトリルにピリジンの存在下、塩素を作用させ、 α, β -Dichloropropionitrile を合成し、²⁾ これを、 550° に加熱した Pyrolysis Tube に通じると、ほぼ等量の割合で三種の異性体³⁾ が得られる。これを高性能分留器にかけると上記の三種の異性体が分離する。

ii) 測定方法及び条件

a) 測定機種

日本電子 C60H 型 NMR スペクトロメーター

b) 測定条件

1) Two Sample-Field sweep, RF-level 48db, F.F. (4KC 効) 3-5

RF Gain 2

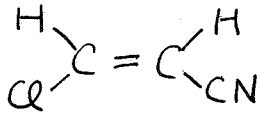
2) 濃度 約 15% (重量) CS_2 溶液, 温度 22°C

c) 測定方法

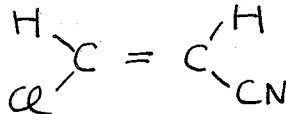
1) レゾナンスは周波数掃引に設定しモーターとして使用した。

- 2) NMRコントロールは使用しなかった。
- 3) 掃引はSawtoothで行ったが掃引中が応答が速く500KΩの抵抗を加えて、掃引中を狭くして使用した。

以上の設定条件で速い断熱通過の実験を行って、次の結果を得た。

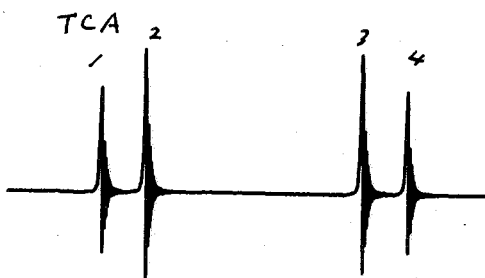


トランス-3-クロロアクリロニトリル(TCA)

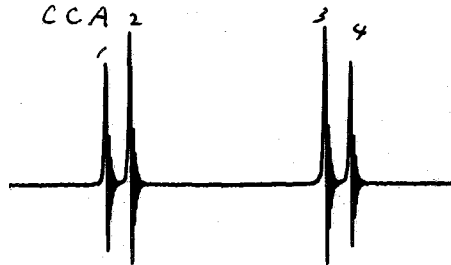


シス-3-クロロアクリロニトリル(CCA)

[結果]

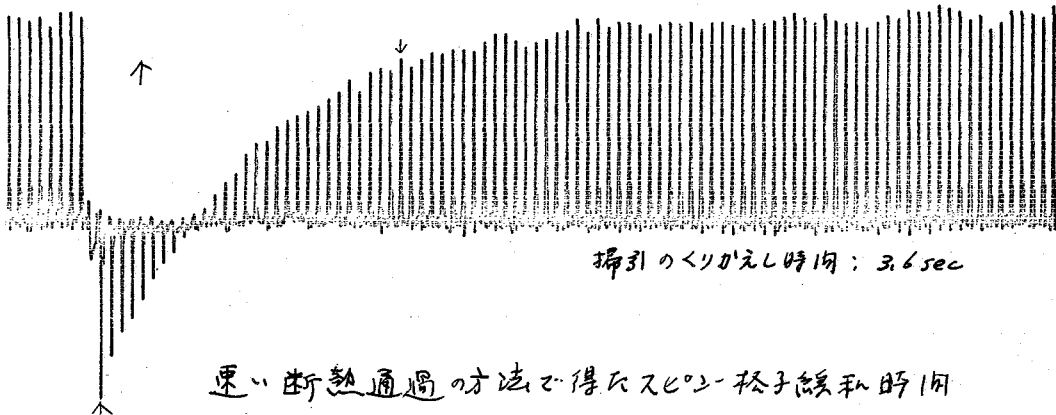


TCA $J = 13.9 \text{ cps}$
 $\nu_{\delta} = 80.5 \text{ cps}$



CCA $J = 7.8 \text{ cps}$
 $\nu_{\delta} = 69.6 \text{ cps}$

ここには示していないが飽和法による結果は内側が飽和しやすいため結果と一致した。



速い断熱通過の方法で得たスピン-格子緩和時間 (sec)

TCA 1	64	CCA-1	70
TCA 2	54	CCA-2	63
TCA 3	54	CCA-3	64
TCA 4	62	CCA-4	68

測定は6~8回おこなって平均をとった。

[考察]

Two-Spin系に於ける緩和の原因として、次のものが考えられるであろう

- a) 分子内双極子-双極子相互作用
- b) スピン-局所磁場相互作用 (分子間双極子-双極子相互作用等)
- c) スピン-回転相互作用
- d) その他

理論的研究によれば²⁾ニつのゼーマン準位間の遷移 $\alpha-\alpha'$ によって現れる定常スペクトルは Bloch 方程式の解

$$\frac{\omega H_1 T_2}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2 + (\omega H_1)^2 T_1 T_2}$$

と同じ形をもち、この時、各緩和時間は

$$T_1 = \frac{1}{4} I_{\alpha\alpha'} U_{\alpha\alpha'} \quad (1)$$

$$T_2 = -R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'} \quad (2)$$

によって与えられることがわかっている。但し、 $I_{\alpha\alpha'}$ は吸収線の強度であるが、(1)の $\frac{1}{4} I_{\alpha\alpha'}$ は Bloch 方程式との対比によって与えられるもので、実験的には transient な緩和に影響しない。 $(I_{\alpha\alpha'}$ は緩和マトリックスの中に入っていない)、しかし、スペクトル線の飽和によって T_1 を測定する時には (1) によって定義された緩和時間が影響する。

そこで参考までに (a) の機構によっておきる縦緩和を考察してみよう。その飽和法によって与えられる緩和時間 (1) は

$$T_1 \propto (2 + 7 I_{\alpha\alpha'}) \quad (3)$$

となり³⁾、中央の二本の線は、外側の線よりも長い T_1 を持つことが考えられる。すなわち、中央の二本の線の方が外側のものよりも飽和しやすい。

次に transient な方法で求めた T_1 は $U_{\alpha\alpha'}$ に比例するはずである、したがって外側と内側の T_1 の比を $\sin\theta$ の関数として与えると下のようになる。

$\sin\theta$	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\frac{T_1(\text{外})}{T_1(\text{内})}$	9	10	11	13
$\frac{T_1(\text{外})}{T_1(\text{内})}$	7	7	7	7

この表から、transient な方法によって測定される緩和時間は、(3)とは逆に外側から内側のものより大きいことがわかる。

我々の測定は以上のものを定性的に支持する。測定値の精密な解析には (a) - (d) の機構について上記の様な理論的計算

一般に transient 法といつても色々な種類がある。将来は一つ測定法について、実測される緩和時間と厳密に考えないと必要であろう。我々は上記のような研究を種々の温度と溶媒下について行う予定である。

文献

- 1) H. Shimizu, S. Fujiwara, J. chem. phys. 39 nos 1501-1511 (1961)
- 2) H. Brüttinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch, Angew. Chem. 60 311 (1948)
- 3) G. C. Morrison, W. O. Fugate U. S. patent 3,069,458 (1968)

(東洋レーヨン・基礎研) 額田健吉, 斎藤肇, 寺沢功, 大野雅二

われわれはこれまでにイミノ基(C=N')をふくむ多くの化合物の分子構造を主としてNMR, IRにより研究してきたが, 本講演ではこれらのテーマの一環として, α置換シクロヘキサノンオキシムおよびその塩酸塩について報告する。α置換シクロヘキサノンの構造については, IR, UV, 双極子モーメント, NMR, 旋光分散等による詳しい研究がなされているが,¹⁾ そのオキシムについては異性体の種類が多いため系統的な研究は行われていない。われわれは表1に示す7種類のオキシムについてそのconfigurationおよびconformationを決定した。異性体の名称および各原子の番号は図1に示すように定める。これらの立体配置中, 置換基Xがプロトン受容体となり得るO, N原子をふくむ場合は, OH...X型の分子内水素結合により, syn-eg型が最も安定であると考えられるが,²⁾ 実際には同時に存在する立体障害, 静電発散等の不安定化因子により, Xの種類, 溶媒の種類, 温度等により種々変化し得る。

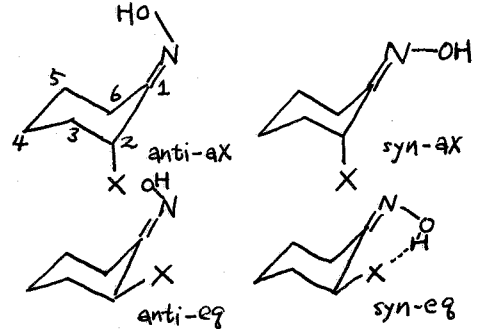


図1. 四種の異性体

実際, ここに述べるα置換シクロヘキサノンオキシムではいずれも大部分がanti体であり, syn体は一部(20%以下)にすぎない。置換基Xはメチル基を除いてすべてaxialにある。したがってsyn-egは存在しないことがわかる。置換基がOHの場合, anti-eg型ではOH...Nの分子内水素結合が見られるが, 極性溶媒中ではこの場合もanti-axに変化する。このように電気陰性基をもつ置換基がaxialにくる原因としては, オキシイミノ基の窒素原子, 置換基の酸素または窒素原子の孤立電子対向の静電発散効果によるものと考えられる。オキシイミノ基の窒素原子にプロトンが付加した塩酸塩ではコンホメーションが変化し, 置換基がメチルの場合はaxialに, OMe, OEt, Clの場合は一部がequatorialに変る。前者はN⁺Hとメチルの立体障害によるもの, 後者はプロトン付加によって生じた窒素原子上の正電荷と置換基の孤立電子対とのクーロン引力によるものであって, 上述の議論と支持する。

表1. α置換シクロヘキサノンオキシムのNMRスペクトル(CDCl₃溶液, ppm)

置換基	H _{2eg}		H _{6syn}		J _{2,3} ^{a)} (Hz)		
	syn	anti	eg.	ax. ^{b)}	δ _{aa}	syn	anti
I OMe	-4.83	-3.70	-3.03	-1.92	1.11	5.3	5.3
II OEt	-4.96	-3.86	-3.06	-2.03	1.03	5.2	5.3
III Me	-	-2.31 ^{c)}	-3.09	-1.80	1.29	-	19.0
IV Cl	-5.58	-4.65	-3.07	-2.23	0.84	5.2	5.2
V OH	-	-4.17	-3.00	-2.03	0.97	-	13.4
VI	-	-2.70	-2.99	-2.07	0.92	-	7.0
VII	-	-2.75	-3.02	-2.15	0.88	-	6.2

a) J_{2,3} ≡ J_{2eg,3ax} + J_{2eg,3eg} b) テカマソリニクにて決定 c) axialプロトン

・ ピークの帰属と configuration, conformation.

これらの化合物の NMR スペクトルの帰属を表 1 に示す。これらの帰属を行なう前に、構造の確定した類似化合物である 4-*t*-ブチルシクロヘキサノールオキシムの NMR スペクトルを検討し、表 2 の結果を得た。表 1, 2 の比較から、これらの化合物の configuration, conformation を決定した。

(1) H_{6eg} ピークは置換基の種類によらず -3 ppm 付近に独立したピークとして観測される。H_{6ax} の化学シフトは二重共鳴から求めた。H_{6eg} は置換基からの空間的距離が遠いため、H_{6ax} にくらべて置換基の異方性の影響が少なく、ほぼ一定の化学シフトを示す。表 1, 表 2 の δ_{ea} をくらべると、表 1 の H_{6eg} および H_{6ax} は anti 体によるものと結論される。^{*1}

(2) H₂ のピークは H_{6eg, syn}^{*1} のピークと面積強度が等しいので H_{2anti} と帰属することができ、I, II, IV ではさらに低磁場に小さい H₂ ピークをともなっている。両者の化学シフトの差と表 2 の Δ をくらべると、このプロトン対は equatorial によるもの。つまり H_{2eg} であることがわかる。すなわち、低磁場側のピークは H_{2eg, syn} である。塩酸塩形成によりその差が 0 に近くなること、オキシイミド基の異方性効果の影響の小さい H₃ プロトンの照射により、両者のピークが同時に鋭くなること、この帰属の妥当性と裏書きしている。

(3) 表 1 の J_{2,3} は ABX スピン系の X プロトンピークの分裂状態をあらわす量である。X プロトンが axial, equatorial にある場合、それぞれ J_{2,3} = J_{ax} ≡ J_{aa} + J_{ea}, J_{2,3} = J_{eg} ≡ 2J_{ea} (2J_{ee}) である。モデル物質である 2-*n*-*n*-4-*t*-ブチルシクロヘキサノールの場合 J_{ax} = 17~18 Hz, J_{eg} = 5.5~6.5 Hz であると報告されている。³⁾ 表 1 の化合物では III, V を除くと J_{2,3} はすべて J_{eg} に一致するから、置換基は axial 位置に固定している。-50°C ~ 150°C の温度領域で、J_{2,3} が変化しないこともこの結論を満足に説明するものである。III の J_{2,3} は 19 Hz であり、上述のモデル物質の J_{ax} の上限値であるから、置換基は equatorial に固定していることがわかる。温度変化の実験結果もこの結論を支持する。V の J_{2,3} は重クロロホルム溶液中では 13.4 Hz であり、上述の J_{ax} と J_{eg} の中間にあるから、他の化合物とは異なって内部回転を行なっている。 $\langle J_{2,3} \rangle = pJ_{ax} + (1-p)J_{eg}$ に従って p を計算すると、equatorial 置換基の分率は 60% であることがわかる。すなわち H₂ シグナルについてはそのピークが平均化されている。しかし、表 1 の H₆ プロトンは axial, equatorial が別々に観測され、シグナル位置は平均化されていない。 $\delta_{ea}(H_6) = 97 \text{ Hz}$, $\delta_{ea}(H_2) < 20 \text{ Hz}$ であるから、分子の内部回転速度は室温ではこの中間にある。

表 2. 4-*t*-ブチルシクロヘキサノールオキシム (VIII) とその塩酸塩の NMR

	equatorial		axial		δ_{ea}			
	syn	anti	syn	anti	syn	anti		
VIII	-3.38	-2.47	0.91	-1.67	-2.08	0.41	1.71	0.39
塩酸塩	-3.43	0	-2.36	0	1.07			
差	-0.05	-0.96	-	-0.69	-0.28	-	-	-

*1) $\delta_{ea} \equiv \delta_{axial} - \delta_{equatorial}$

以上の各分子の configuration および conformation を表 3 にまとめた。表 3

*1. anti 体, syn 体の両異性体は図 1 にしたがって定義した。ただし H_{6, syn} のように赤字で書いた場合は着目するプロトンがオキシイミド基に関して syn 側にあることを示す。たとえは、H_{6syn} は anti 体にいるプロトンであることを注意。

に於いては、分子内水素結合に起因する syn-eg 異性体 (図1) が全く認められないことは特筆に値する。V の一部および III を除き、anti, syn 両異性体にかかわらず、置換基はすべて axial にある。これはオキシイミノ基の窒素原子の孤立電子対と置換基の孤立電子対の孤立電子対の向の静電反発が、2 の置換基と 4, 6 位置の axial プロトンの向の立体障害より大きいことを意味する。これらのコンホメーションエネルギーは、99%以上が axial 配置にある (1%程度 equatorial 配置であっても見わけがつかない) として、2.7 kcal 以上である。αハロシクロハキサノンでは 1 kcal/mole 以下であるのにくらべて興味深い。このようなエネルギーの違いはイミノ基の窒素とカルボニルの酸素の孤立電子対の軌道の混成の差によるものと思われる。III は置換基がメチルであるため、上述のような静電反発の効果がなく、立体障害項のみによって構造がまざる。すなわち、anti-eg 異性体のみになる。V の場合、anti 異性体の場合でも、置換基の OH とオキシイミノ基の窒素原子の向に OH...N 型の分子内水素結合が作られ、anti-eg 体の安定化が起こる⁽¹⁰²⁾。この分子内水素結合は四塩化炭素溶液中で IR スペクトルにより確認することから得られた。強い極性溶媒 (たとえば DMSO) 中では $J_{2,3} = 6.9 \text{ Hz}$ であり、置換基は axial 配置のみになる。これは溶媒分子と置換基の分子内水素結合により分子内水素結合が妨げられ、anti-eg 体の安定化が失われるためである。

オキシム塩酸塩。オキシムの NMR スペクトルの帰属にあたって、塩酸塩のスペクトルを参照すると有用なことはこれまでしばしば指摘した。ここにのべた化合物についても、その塩酸塩の構造をしらべてみると、種々の興味ある知見が得られる。(表3, 表4)

I, II, IV の塩酸塩(それぞれ, I-HCl, II-HCl, IV-HCl と略記)のスペクトルを調べると、anti 体の $J_{2,3}$ が syn 体のそれにくらべて著しく増大していきることがわかる。syn 体にはほととのオキシムとの変化が見られない。すなわち、anti 体のみが塩酸塩形成により内部反転が生じ、それによって生じる equatorial 置換基が $J_{2,3}$ の値

表3 α置換シクロハキサノンオキシムおよびその塩酸塩の構造

置換基	anti 異性体 (%)	syn 異性体 (%)
I OMe	ax. (86)	ax. (14)
II OEt	ax. (86)	ax. (14)
III Me	eq. (100)	- (0)
IV Cl	ax. (78)	ax. (22)
V OH	ax. (40) ↔ eq. (60)	- (0)
VI N \square	ax. (100)	- (0)
VII N \square	ax. (100)	- (0)
I-HCl OMe	ax. (50) ↔ eq. (36)	ax. (14)
II-HCl OEt	ax. (69) ↔ eq. (17)	ax. (14)
III-HCl Me	ax. (56)	ax. (44)
IV-HCl Cl	ax. (62) ↔ eq. (16)	ax. (22)

表4. α置換シクロハキサノンオキシム塩酸塩の NMR スペクトル

塩酸塩	置換基	H ₂	H ₆			J _{2,3} (Hz)	
			eq.	ax.	δ _{eq}		
I-HCl	OMe	anti	-4.58	-2.91	-2.91	0	10.0
		syn	-4.77	-	-	-	5.3
II-HCl	OEt	anti	-4.66	-2.93	-2.78	0.15	7.5
		syn	-4.83	-	-	-	5.3
III-HCl	Me	anti	-3.39	-3.03	-2.47	0.56	6.5
		syn	-3.53	-3.24	-2.45	0.77	6.5
IV-HCl	Cl	anti	-5.61	-3.34	-2.61	0.73	8
		syn	-6.74	-	-	-	5.5

を増加させていると説明できる。Jax, Jeg の値がもとのオキシムの場合と変化しないと仮定すると, anti-eg の分率が I-HCl, II-HCl, IV-HCl それぞれ 36%, 17%, 16% であることがわかる。塩酸塩形成によって conformation が変化するのは anti 体のみであることは興味深い。すなわち syn 体では立体障害のために, 置換基が equatorial 配置をとることができないからである。anti 体の塩酸塩では窒素原子へのプロトン付加により, 上にのべた静電効果か引力に変化する^(四二)ためである。もちろ
 人新たに窒素原子に付加したプロトンと置換基の立体効果がかかるため, 100% 置換基が equatorial に移行するわけでは無い。このためコンホメーションエネルギーは, もとの 2.7 kcal 以上から, I-HCl; 0.3 kcal, II-HCl; 0.9 kcal, IV-HCl; 0.8 kcal となる。前二者のエネルギー差は置換基の立体障害の差によるものである。

III の塩酸塩 (III-HCl) では上にのべた静電効果が存在しないので, 事情が異なる。もとのオキシムでは anti-eg 体のみしか存在しないが, 塩酸塩形成によって一部が syn 体に転換する。これは塩酸塩でメチルグアレットが新しい異性体にもとづくグアレットと重なり, 鋭い三重線になることから明らかである。また表4で H₂, H₆ に syn, anti の二種類のピークが詳細な三重共鳴の実験から得られる。ピークの強度比から, 両異性体の存在比は 44% : 56% で anti 異性体の方がわずかに大きい。J_{2,3} は塩酸塩では syn, anti 両異性体ともに 6.5 Hz で, もとのオキシムの 19.0 Hz にくらべて著しく減少している。この値は上にのべた Jeg の値に相当し, 置換基が axial 位置に変化したこと, すなわち塩酸塩では anti-ax. および syn-ax 体をとることがわかる。これはあきらかにメチル基とオキシイミ基, プロトン付加によって生じる N-H プロトンとの向の立体障害によるものである。(図2)。

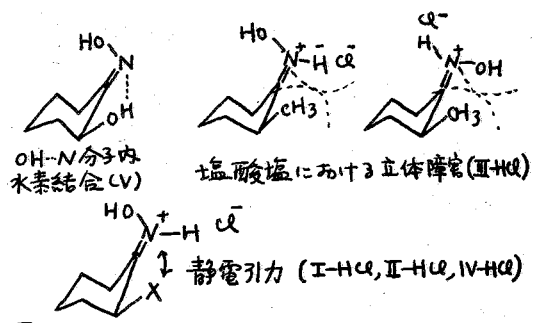


図2. コンホメーションを支配する諸因子

図3に固定状態の4-メチルシクロヘキサノンオキシムおよびその塩酸塩, 内部反転状態のオキシムおよびその塩酸塩はこれまで報告した結果, その両者を比較した。axial プロトンにおいて, syn プロトンが anti プロトンより高確率にあらわれているのは興味深い。α置換シクロヘキサノンオキシムもほぼこれに近い挙動を示す。この図は信頼性の高いものであり, 分子構造の研究はもとより, 二種の化合物の反転機構の解析等にも有用であると期待される。

引用文献

- 1) E.L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds" McGraw Hill, New York.
- 2) Y.L. Chow, Can. J. Chem. 43, 2711 (1965)
- 3) Y.H. Pan, J.B. Stothers, ibid. 45, 2943 (1967)

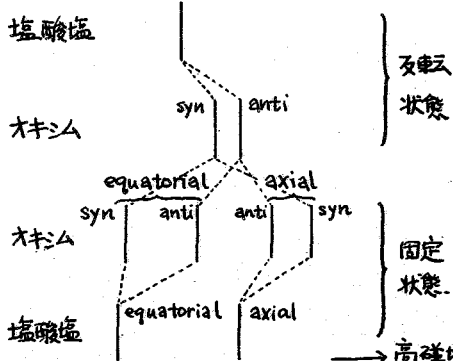
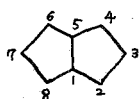


図3. 内部反転状態, 固定状態のオキシム, その塩酸塩の2-メチレンピークの比較

京大・工・田伏岩夫, ○藤田佳平衛, 小田良平

従来, *cis*-bicyclo[3.3.0]octane (以下 3,3,0 と略する) において, 2位誘導体の化学はかなり研究されているが, 3位については, Granger らが研究しているのみである。しかし, 彼らの同定にはかなり疑問があり, 結局3位の立体化学については, 十分な確証が得られていない。また NMR については, 2位のプロトンの NMR も報告が少なく, 3位については従来全く報告されていない。以前より我々は 3,3,0 の化学を研究してきた。²⁾ この結果, 3位に関する知見を得たので, 二水にもとずいて, NMR との関連において, 3,3,0 誘導体の Conformation を論議する。



3,3,0-2-ene の hydroboration では主として *exo*-3,3,0-ol と 3,3,0-ol とが得られた。他のオレフィンへの hydroboration の立体化学より, 後者の立体化学は *exo* であると一応推定した(後で示すように, この絶対構造は別途決定した)。また 3,3,0-2-one は LiAlH_4 又は NaBH_4

で還元すると, 主として *endo*-3,3,0-2-ol (少量 *exo*-3,3,0-2-ol も生じた。)を与えるのであるが, 3,3,0-3-one は 2:1 の割合で 2種の立体異性アルコールを与えた。主生成物が *endo* 体, 副生成物が *exo* 体と一応推定した。Granger³⁾ らは, LiAlH_4 還元では *endo* 体のみが生じることを報告している。hydroboration および, ケトンの還元によって生じる生成物の立体化学は, 3,3,0 の *exo* 側が *endo* 側より, 立体障害が少いと考えることにより解釈される。通常考えられるように, 立体障害の大きい側にあるプロトンは, 小さい側にあるプロトンより shield を受けるとすれば, 2-*endo*-プロトンは 2-*exo*-プロトンより, また 3-*endo*-プロトンは 3-*exo*-プロトンよりも高磁場で共鳴するはずである。しかし3位に関しては実測はこの予想とは逆である。また 3,3,0 を 2つの平面五員環が融合したものとして, Monitz⁴⁾ らが計算した shielding の値は 2位の *exo* および *endo*-プロトンに関しては方向は妥当である(しかし $\delta_{2\text{-exo-プロトン}} - \delta_{2\text{-endo-プロトン}} = 0.28 \text{ ppm}$ で 実測の $\Delta\delta = 0.36 \text{ ppm}$ とはちがっている。)が 3-*exo* と *endo*-プロトンの関係は我々の得た実測値とは逆である。我々は 3,3,0 のアルコールおよびそのアセテートの α 位のプロトンの化学シフトを実測した。そして, 我々は, 3,3,0 骨格を envelope 型および half chair 型五員環の融合体と考えて, 可能な種々の conformation について shielding を計算した。

3,3,0 誘導体の合成

exo-および *endo*-3,3,0-2-および 3-ol の合成法は図1の通りである。表1には生成物比を示してある。epoxide IVx および IVN の立体化学は, 還元反応(2)と(6)によって得られたアルコールを別途に合成したアルコールと同定することにより決定した。以上の反応より, IIIx, IIIN の立体化学は絶対的に決定されたことになる。

4 1

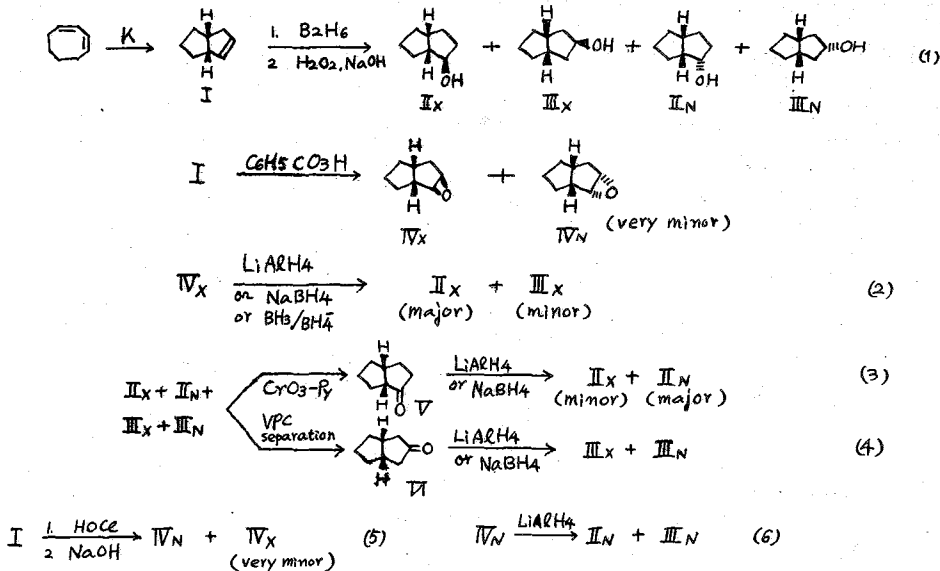


表 1

Reactions	Products (%)					
	II _x	II _N	III _x	III _N	IV _x	IV _N
(1)	45.3		56.5			
(2)	87.0		13.0			
(3)	80	20				
(4)			66	34		
(5)					14.2	85.8
(6)		77		23		

NMR 化学シフトと Conformation

測定は CCl₄ 中で行い、 δ 値は、TMS-CHCl₃ の二重基準を用いた。単一化合物の測定を行ったあと、混合物の測定を行い、測定誤差をさげた。 δ および $\Delta\delta$ は表 2 に示してある。3,3,0-3-ol または、3,3,0-3-acetate の *endo*-プロトンが α -*exo*-プロトンより低磁場で共鳴していることは非常に興味あることである。これに関して、従来のモデル (3,3,0 の平面五員環の融合体として考えたモデル) では説明がつかない。(図 3 の V モデル参照)。

表 2

3,3,0-3-one がハイドライド還元剤により還元されるさい、立体選択性があまり大きくないことから、3,3,0 は U 型より、むしろ W 型をとっていると推定される。最近、アルコール

		δ_{II_x}	δ_{II_N}	δ_{III_x}	δ_{III_N}	$\delta_{II_N} - \delta_{II_x}$		$\delta_{III_N} - \delta_{III_x}$	
						Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
							Y=OH	3.73	4.09
	Y=OAc	4.73	5.09	5.18	4.84	0.36	0.29	0.34	0.24

の α -プロトンの δ 値より、2-*endo*-ethyl-3,3,0-2,3-*exo*-*cis*-diol が S 型をとっていることが報告された。これは OH 基より大きなエチル基が conformational stability を決定していると解釈される。我々の計算によると、3,3,0 の 2 位の OH は 3,3,0 の Conformation を決定する (OH は equatorial に存在) が、3 位の OH については、骨格 (W 型) の安定性が OH の Conformational stability に優先すると考えられる。

Schilding の計算

図 3 に示した各モデルについて McConnell の式⁶⁾ $\sigma_{AV} = (3 \cos^2 \theta)(X_T - X_L) / 3r^3$ [θ は $X_T - X_L = -5.5 \times 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{molecule}$ ⁷⁾ を用いる。] を用いて各 C-C 結合のプロトンへの

shieldingの寄与を計算し、それらを合計してプロトンのshieldingを計算した。その結果は各モデルのプロトンの位置に記入して図3にあげてある。envelope型五員環のモデルとしてPitzerらのモデルを、half chair型五員環のモデルとしてBrutcherらのモデルを用いた。(図2)。図3において、W, S, T-W, T-Uはenvelope型五員環を、C₂C₁C₈=109.28°になるように融合して作ったモデルである。C₂はhalf chair型五員環を融合して作ったもので、原素OはC₁とC₅の中実であり、各五員環はOC₃又はOC₇をC₂軸として置いている。そしてZY面はC₁HとC₅Hのdihedral angleを2等分しており、Z軸がこのモデルのC₂軸となっている。実験のΔδと計算のΔδとの比較から、exo-3,3,0-2-olはW型、endo-3,3,0-2-olはS型、exo-およびendo-3,3,0-3-olはW型をとっていると仮定すれば、実験と計算とが、shieldの方向(shield土ゆるIIIはIIx > IIIx > Ix > IN)及びその値まで表2に示したように一致する。また、この関係は、アルコールをアセレートにかざせばかわりがない。

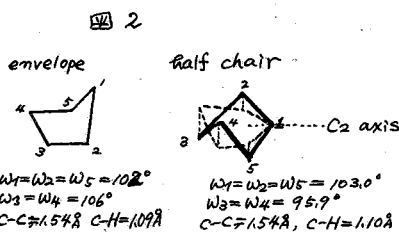
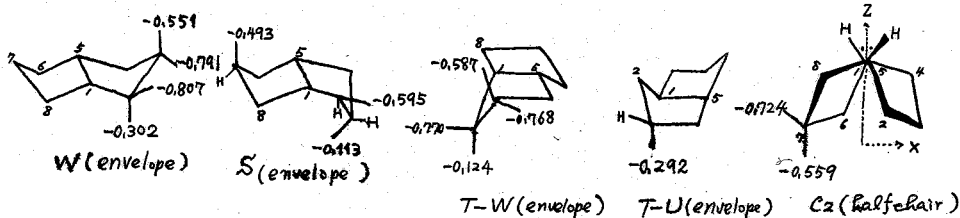


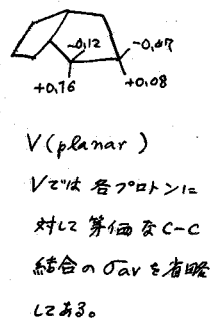
図3 (単位は ppm)



次に各モデルについてのσ_{av}の値(ppm)を表3にあげておく。

表3

モデル	W				S			T-W				T-U		C ₂	
	H _{2x}	H _{2N}	H _{3x}	H _{3N}	H _{2x}	H _{3N}	H _{7x}	H _{2x}	H _{2N}	H _{3x}	H _{3N}	H _{3N}	H _{3x}	H _{3N}	
C ₁ C ₂	-0.330	-0.330	+0.094	-0.076	-0.330	+0.094	-0.084	-0.330	-0.330	+0.090	-0.072	+0.090	-0.055	+0.052	
C ₂ C ₃	-0.330	-0.330	-0.330	-0.330	-0.330	-0.330	+0.019	-0.330	-0.330	-0.330	-0.330	-0.330	-0.338	-0.338	
C ₃ C ₄	-0.072	+0.090	-0.330	-0.330	+0.090	-0.330	+0.019	-0.076	0.094	-0.330	-0.330	-0.330	-0.338	-0.338	
C ₄ C ₅	+0.053	+0.085	+0.094	-0.076	+0.085	+0.094	-0.084	+0.053	0.109	+0.023	-0.075	+0.023	+0.012	-0.055	
C ₅ C ₆	-0.017	+0.032	-0.083	-0.019	-0.046	+0.097	+0.094	+0.017	0.108	-0.043	+0.013	+0.038	-0.066	-0.034	
C ₆ C ₇	+0.022	+0.040	+0.009	+0.003	+0.021	+0.031	-0.330	+0.027	0.047	+0.005	-0.008	+0.015	+0.013	+0.021	
C ₇ C ₈	-0.042	-0.053	+0.009	+0.003	-0.015	+0.031	-0.330	-0.038	0.068	+0.005	+0.011	+0.011	+0.018	-0.034	
C ₈ C ₁	-0.016	+0.141	-0.083	-0.019	-0.093	+0.097	+0.094	-0.017	0.016	-0.082	-0.026	+0.096	+0.008	+0.065	
C ₁ C ₅	-0.075	+0.023	+0.109	+0.053	+0.023	+0.109	+0.109	-0.076	0.094	+0.085	+0.053	+0.085	+0.058	+0.058	



文献 1) 本報 脂肪族多環化合物の立体選択的70ルカホニル化 本報 9月号 討論会講演集(1960)
2) 田伏, 藤田, 小田, Tetrahedron Letters 3755, 3815 (1967) 3) Granger, Compt. rend. 227 2016 (1958) 4) Monitz, JACS, 83, 1171 (1961) 5) Ghara, J.O.C. 33 1042 (1968) 6) McConnell, J.C.P. 20, 226 (1957) 7) Bothner-By, Ann. N.Y. Acad. Sci., 70 833 (1958) 8) Pitzer, J.A.C.S. 81 3210 (1959) 9) Brutcher, J.A.C.S. 84 2233 (1962).

オレフィンオキシ水銀化反応の立体化学

(東大工) ○音藤泰和 松尾仁

§ 1 はじめに

オレフィンオキシ水銀化反応の立体化学については、従来から多くの研究がなされてきた¹⁾。現在のところ、ビシクロオレフィン類については簡単に統一的理解を与えないけれども、シクロヘキセンや歪のかかっているオレフィン、シクロペンテンなど通常のオレフィンについては、それはトランス付加である、と結論されている。すなわち、プロモニウムイオンから類推されるマーキュリニウムイオン(オレフィン-Hg²⁺ π配位錯体)への、ヒドロキシ、メトキシ、アセトキシなどの酸素イオン塩基の背後攻撃によるσ錯体生成、と考えられている²⁾。

一方、金属イオンとオレフィンからσ錯体を生成する反応が配位子挿入型となる例は少ない。Wacker反応として良く知られる、オレフィンのヒドロキシパラジウム化とそれに続く redox 分解反応は、π配位の [(C₂H₄)Pd(OH)Cl₂]⁻錯体がσ配位の [CH₂OHCH₂PdCl₂]⁻錯体に移行する過程を律速的としているが、Henryが明らかにしたように、この過程は Pd²⁺ OH⁻ のオレフィンへの配位子挿入反応である³⁾。著者はかねてから、Wacker反応と対比する意味で、水銀イオンによるオレフィンの酸化反応を検討してきた⁴⁾。その結果、プロピレン、1-ブテン、trans-2-ブテン、cis-2-ブテン、cis-2-ペンテンの水溶液中でのパラジウム酸化および水銀酸化は同一ケトン生成物を与え、反応速度式はよく律速段階法を適用することができて、それぞれ律速過程の原系に対する単純な一次式で表わされ、協奏的な、分子内水素移行を伴う炭素金属の結合の redox 分解過程がどちらにも含まれることを明らかにした。もしオキシ水銀化反応がマーキュリニウムイオンを経由するものならば、両者の相異点は、律速段階がパラジウム酸化ではπ配位からσ配位への移行にあり、引続いておこる協奏的な redox 分解過程は速やかであるのに対して、水銀酸化においては、π配位からσ配位への移行は速やかに進み、その後のσ錯体分解過程が律速的となるところにある、ということになる。このように考えると、オレフィンのオキシ水銀化は配位子挿入反応であってもおかしくない。従来から定説のように考えられて来たトランス付加が本当に正しいかどうかを、少なくとも再検討する必要があると思われる。

たとえば、シクロヘキセンのメトキシ水銀化物は、単結晶のX線解析によって⁵⁾、溶液中のnmr解析によって⁶⁾、図1a)の構造であつてはでないことが確定している⁷⁾。しかし、シクロヘキセンマーキュリニウムイオンにメトキシ基が背後から攻撃するなら、b)の方が自然ではないか。一方、配位子挿入反応ならa)が得られてよい。また、TraylorによるOH伸縮振動のシフトは-OHと-Hg⁺とがcis位にあるかどうかをよく反映するけれども⁸⁾、分子内回転の可能性およびgauche位に関する吟味がなげない限り、説得的とはいえないのである。

実際, *trans*-2-ブテンおよび *cis*-2-ブテンから得られるβ-ヒドロキシブチル水銀(II)錯体のnmrパターンは, 配位子挿入反応によるものとも考えることができた⁸⁾. そこで, オレフィンオキシ水銀化反応がトランス付加か配位子挿入かを知るため, 分子内回転のできない環状オレフィン類についてオキシ水銀化物のnmrを測定し, また *trans*-および *cis*-2-ブテンについても生成物スペクトルの温度依存性を調べて検討を加えた.

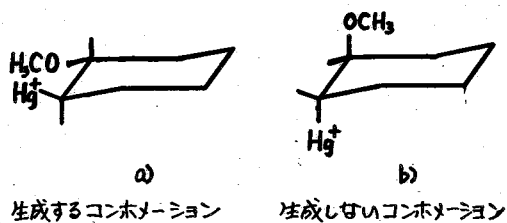


図1 メチル水銀化シクロヘキセンの立体構造

および *cis*-2-ブテンについても生成物スペクトル

§2 環状オレフィンオキシ水銀化物の立体化学

酢酸チニ水銀 10mmole に, 重水, ナトリール, または酢酸をそれぞれ 3ml 加え, さらに 10mmole のオレフィンを加えて振とう, 30~50°C に温めた. 重水溶液はそのまま, ナトリール溶液あるいは酢酸溶液に対しては, 反応後等モルの食塩を加えて塩化物とし, ナトリールあるいは酢酸で再結晶したのち, それぞれクロホルム飽和溶液としてnmrの測定を行った(日本電子C-60型 測定室温). 環状オレフィンとしては, 6員環のシクロヘキセン, 5員環のシクロペンテンおよび2,5-ジヒドロフランを用いた. 水銀置換基のつくメチル水素をαプロトン, 酸素置換基のつくメチル水素をβプロトンとすると, シクロヘキセンのβオキシ水銀化物は, αプロトン-βプロトン間の二面体角を60°または180°ととることができる. また, シクロペンテンおよび2,5-ジヒドロフランの場合は, 0°または120°ととることとする.

さて, オキシ水銀化反応がトランス付加か配位子挿入かに応じて, オキシ水銀化物のα,βプロトン間の二面体角は表1のようになろう. ただし, 6員環オレフィントランス付加で60°, 5員環オレフィン配位子挿入で120°の可能性は否定できない. しかし6員環・配位子挿入で180°, 5員環・トランス付加で0°となることは, 極めて不自然であろう.

nmrスペクトルの解析は既往の手法に従った⁹⁾. すなわち, α,βプロトン間の二面体角が表1の左右どちらであっても, βプロトンにとってαプロトンと同じ二面体角にあるプロトンがγ位に必ず一つあるから, J_{vic} の値が置換基の電気陰性度よりは二面

体角によってほぼ決まらざり(この点オレフィンオキシ水銀化物に関して確認済. 後述), nmrパターンは二組の三重項の重なりとなり, 三重項を与える結合定数からα,βプロトン間の J_{vic} は一義的に決まる. しかもその値は, αプロトンとβプロトンのそれぞれから独立に求められる. ニウレて求められる J_{vic} の値は, さらにKarplusの関係と対照, 吟味することができる.

表1 環状オレフィンオキシ水銀化反応の立体化学と生成物プロトン間の二面体角

オレフィン	トランス付加	配位子挿入
6員環	180°	60°
5員環	120°	0°

本表にあげた角度の数値は, 厳密なものではない. 分子内回転が阻害されていることは, 別図に確認されている.

上述の方法で求めた環状オレフィンオキシ水銀化物の J_{vic} の値は、表2に示す通りである。ただし ω 位は、 α に隣りて β とは反対隣の位置を意味する。

3,3,6,6-シクロヘキセン- d_4 のテューテロキシ水銀化物は、 $J_{vic} = 10.3$ cps の AB 系パターンを与え⁹⁾、表2にみるように本実験との一致は良く、また初期の $J_{\beta\alpha} = 10$ cps、

$J_{\alpha\omega} = 3$ cps⁹⁾ を再現してゐる。したがって、ヒドロキシ、メトキシ、およびアセトキシ水銀化シクロヘキセンはいずれも図1ののコンホメーションをとり、b) のようではないと結論することが出来る。また同時に、生成反応あるいは nmr 測定の場合には、シクロヘキサン環の ring puckering は起っていないことも結論される。

5員環オレフィンオキシ水銀化物の α, β プロトン間結合定数は、表2にみるように 6~7 cps の値をとる(空欄未確定)。もう一つの二面体角にあるプロトンとの結合定数は 2~5 cps である。ヒドロキシ水銀化 2-ノルボルネンは *cis-exo* 付加であることが知られている。 α, β プロトン間の二面体角は 0° で、その結合定数は 6.8 cps と測定され、もう一つの二面体角 120° にあたる J_{vic} は 2.1 cps であった⁹⁾。また、*endo*-ジシクロペンタジエンのヒドロキシ水銀化物は、赤外 OH 伸縮のシフトから *cis* 付加体であることが確認されているが、その α, β プロトン間結合定数は 6 cps であった⁹⁾。したがって、表2に与えられた5員環オレフィンオキシ水銀化物は、 α, β プロトン間二面体角が 0° 、すなわち *cis* 付加、換言すれば配位子挿入反応によるものと推論される。

さて、オキシ水銀化オレフィンのビシナル結合定数がほぼ二面体角によって決まり、置換基の電気陰性度の影響は小さい、という前提は、上の推論を支える根拠となっている。そこで二面体角 180° と 0° の場合を検討すると、3,3,4,4,5,5-シクロヘキサール- d_6 の D_2O 溶液から求められた 1,2-プロトン間結合定数は、*ax-ax* で 10.17 cps、*ax-eg* で 4.09 cps (D_2O 中では OH は 8.09:1 で *eg* 位)¹⁰⁾、また、上にあげた *endo*-ジシクロペンタジエンのヒドロキシ水銀化物を D_2O 中で $Na(Hg)$ 還元して $-HgCl$ を $-D$ に変えても、結合定数 6 cps は変わらない⁹⁾。故に、この前提は正しいと考えられる。表2の結果を二面体角に対してプロットすると、図2が得られる。各々の関係と思われる。

表2 環状オレフィンオキシ水銀化物の J_{vic} 値 (cps)

環状オレフィン	オキシ基	α プロトン		β プロトン	
		$J_{\beta\alpha}$	$J_{\alpha\omega}$	$J_{\beta\alpha}$	$J_{\beta\omega}$
	ヒドロキシ	10.9	3.6	9.5	3.6
シクロヘキセン	メトキシ	10.9	3.9	9.6	3.9
	アセトキシ	9.3	3.8	9.0	3.8
	ヒドロキシ	5.9	5.4	6.0	3.8
シクロペンテン	メトキシ	7.0	4.4	7.0	4.1
	アセトキシ	6.0	1.8		
	ヒドロキシ	6.8	4.4	6.8	4.8
2,5-ジヒドロラン	メトキシ	6.0	3.0		
	アセトキシ	6.8	3.0	6.0	3.0

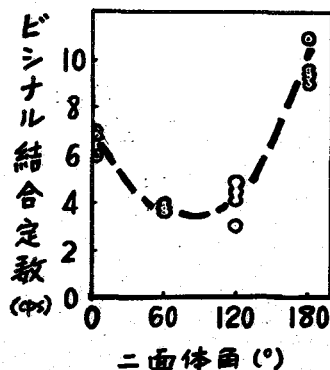


図2 オキシ水銀化オレフィンにおける Karplus の関係

§3 2-ブテンオキシ水銀化物の立体化学

trans-2-ブテンおよび *cis*-2-ブテンのヒドロキシ、メトキシ、およびアセトキシ水銀化物のビシナル結合定数は、表3に示す通りである。ヒドロキシ、メトキシ、アセトキシのいずれのオキシ水銀化物についても、*cis*-2-ブテンからのものより *trans*-2-ブテンからのものが、 α, β プロトン間の結合定数は明らかに大きい。この事實は、 C_2-C_3 軸の分子内自由回転を前提にし、 $-Hg^+$ 基と $-CH_3$ 基とは立体的に反発し、 $-OR$ 基とは静電的に吸引することと仮定すると、2-ブテンオキシ水銀化反応がトランス付加でなく配位子挿入であるとき、よく説明される⁹⁾。

表3 2-ブテンオキシ水銀化物の J_{vic} 値(cps)

2-ブテン	オキシ基	α プロトン		β プロトン	
		$J_{\alpha\beta}$	$J_{\alpha\gamma}$	$J_{\beta\alpha}$	$J_{\beta\gamma}$
<i>trans</i>	ヒドロキシ	5.4	7.6	5.4	6.0
	メトキシ	4.8	7.2	4.8	5.8
	アセトキシ	6.0	7.5	6.0	5.9
<i>cis</i>	ヒドロキシ	4.0	7.6	4.0	6.0
	メトキシ	4.2	7.7	4.2	6.0
	アセトキシ	4.5	7.2	4.5	5.8

C_2-C_3 軸分子内自由回転の前提は、すでに室温での n mr パターンから推論されていた⁹⁾が、さらに、表4に示すように、その温度依存性から確認された。*trans*-2-ブテンの場合は、低温ほど $J_{\alpha\beta}$ が大きくなり、*cis*-2-ブテンとは逆の温度依存性を示す。したがって、エリスロ体およびスレオ体はそれぞれ三種のコンホメーションの間で平衡が成立し、低温ではそれぞれ有利なコンホマーの重率が増す。そして、*cis*-2-ブテンからエリスロ体、*trans*-2-ブテンからスレオ体が生成する、としてこれらの事実を統一的に理解することができる。

表4 メトキシ水銀化 *cis*-2-ブテン $J_{\alpha\beta}$ と温度

温度 (°C)	$J_{\alpha\beta}$ (cps)
25	4.2
13	3.9
2	3.6
-22	3.3

§4 結論

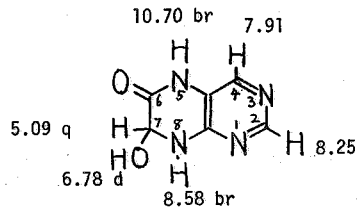
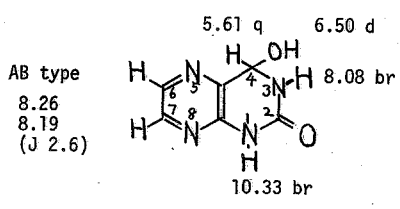
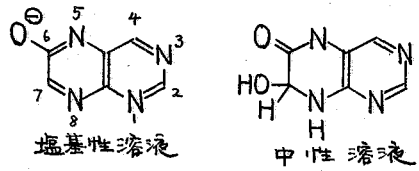
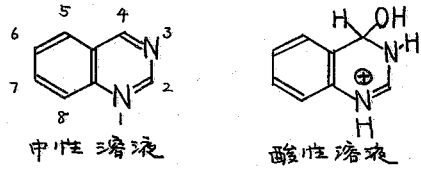
環状オレフィンおよび2-ブテンオキシ水銀化物の n mr 定数を解析すると、オレフィンのオキシ水銀化反応は、 $Hg^{2+}-OR$ のオレフィンへの配位子挿入によって進むものと結論される。したがって、オレフィンのパラジウム酸化および水銀酸化反応において、後者をまず π 配位から σ 配位に変わる過程を含むならば、その立体化学は前者と同じであることになる。

- 1) J. Chatt, *Chem. Revs.*, **42**, 7 (1951) 2) W. Kitching, *Organometal. Chem. Revs.*, **2**, 61 (1968) 3) P. M. Henry, *Adv. in Chem. Ser.*, **20**, 126 (1968) 4) Y. Saito, M. Matsuo, *J. Organometal. Chem.*, **10**, 524 (1967); *触媒* **9**, 28 (1967), **10**, 22 (1968); *日化学会* **50**(3) (1968); 第19回有機反応機構討論会 p13 (1968); *油化学* **17**, 287 (1968) 5) A. G. Brook, G. F. Wright, *Acta Cryst.*, **4**, 50 (1951) 6) M. M. Anderson, P. M. Henry, *Chem. & Ind.*, **50**, 2053 (1961) 7) T. G. Traylor, A. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2746 (1963) 8) 斎藤、松尾、第6回 NMR 討論会 p22 (1967) 9) S. Wolfe, P. G. Campbell, *Can. J. Chem.*, **43**, 1184 (1965) 10) 同前: 11) F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1053 (1962)

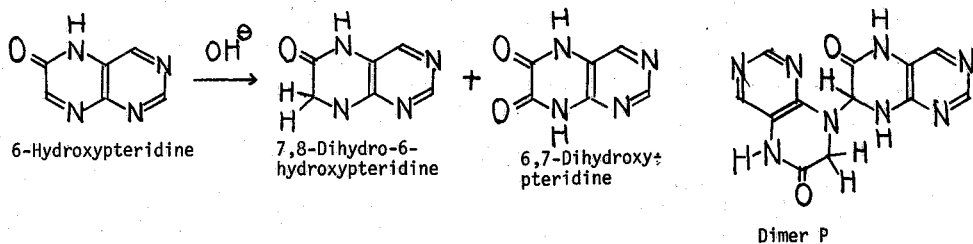
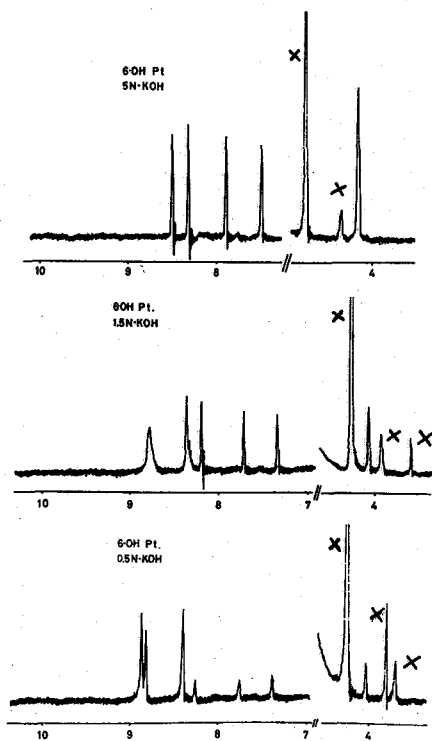
(名大教養) 松浦 貞郎
 (名城大薬) 桜井 寛 立松 晃
 (名大農) 後藤 俊夫

窒素を含んだ複素芳香環化合物で窒素-炭素二重結合に水和が起っている現象は、これまでいくつかの例が知られている。たとえばキナゾリンは酸性溶液中では、水和したカチオンとして存在するが、中性溶液では脱水して完全な芳香環を形成している。又6-オキシプテリジンは中性水溶液中で既に水和した状態で存在していることが知られている。これらの事実は主として水溶液中のUVスペクトルやpKaの測定などによって得られたものであるが、これらの方法では水和が結晶状態や有機溶媒中でも起っているかどうかの推定、水和の位置の確実な証明、溶液中で2種以上の構造間に平衡があるような場合これらの分離測定などは困難である。

演者は各種オキシプテリジン誘導体の水和の有無、位置、その平衡をNMRスペクトルの解析から求めるため、各種溶液中でのNMRを測定した。DMSO中では、C=N結合したプロトンと隣接OHやNHとのカップリングが明確に現れるため水和の位置が確定できる。さらに炭素上のHをDで置換した化合物を合成し、Assignmentを確実にした。その結果からカチオンやアニオンとして存在するときの水和の有無を推論した。これらの結果を表にまとめた。すなわちモノアニオンは一般に水和しない状態として存在するが中性又は酸性では、2-及び6-オキシ誘導体のみは、それぞれ3,4-及び7,8-水和物を作る事が分った。又これらの条件下では、それぞれ単一な分子種を含み水和物と無水和物との共存は認められなかった。2-オキシプテリジンのDMSO溶液のNMRスペクトルのAssignmentは次のようである、即ちこの溶液に重水を添加すると、 δ 10.33, 8.08の2本の幅広いピーク、及び6.50の



二重線は消失し、5.61の四重線は一重線になる。さらに8.08の中位のピークを照射すると、5.61の四重線は二重線になる。6-オキシプテリジンについても同様に行う。 (前式)。なお6-オキシプテリジンは、0.2N KOH溶液中では無水のモノアニオンとして存在することがNMRより分る。しかしアルカリ濃度を0.5N以上にすると、図のように、8.41, 8.38, 7.80, 7.42, 4.07のところに新しくシグナルが現れてくる。Perrin¹⁾は6-オキシプテリジンが強アルカリ性溶液中で水補されたジアニオンを生成すると報告しているから、この新しいシグナルがジアニオンに基づくかどうかを検討した。アルカリ濃度の増加により、最初のモノアニオンのシグナル強度が減ずると同時に5本の新しいシグナルの強度が増し、5Nでは完全にモノアニオンのシグナルは消失し、新しい5本のシグナルの強度比は1:1:1:1:2となる。これはジアニオンのシグナルとしては説明できない。Albert²⁾は6-オキシプテリジンをアルカリ中で分解した結果二量体P, 6,7-ジオキシプテリジン, 7,8-ジヒドロ-6-オキシプテリジンを分離している。したがってこれらの化合物が生成した可能性を検討するに水や水も合成してNMRを比較したところ、二量体Pではなく、6,7-ジオキシプテリジンと7,8-ジヒドロ-6-オキシプテリジンの当量混合物であることが確かめられた。したがって5Nアルカリ条件下では、6-オキシプテリジンは、6,7-ジオキシプテリジンと7,8-ジヒドロ-6-オキシプテリジンに完全に不均化することは分り、二量体Pは生成せず、またジアニオンも存在していないことが分る。



- 1) J. w. Buntig and D. D. Perrin, *Aust. J. Chem.*, **19**, 337 (1966)
- 2) A. Albert, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2690

NMR Spectra of Hydroxypteridines

Pteridines	DMSO (neutral molecule)	Trifluoroacetic acid (cation)	aq: KOH (anion)
2-OH	3,4-Hydrate C(4)-H 5.61 (q 3.7, 7.0) C(6)-H } 8.26 (d 2.6) C(7)-H } 8.19 (d 2.6) N(1)-H 10.33 (br) †† N(3)-H 8.08 (br) †† O(4)-H 6.50 (d 7.0)		C(4)-H 9.12 C(6)-H } 8.75 (d 2.0) C(7)-H } 8.42 (d 2.0)
4-OH	C(2)-H 8.39 C(6)-H } 9.04 (d 2.2) C(7)-H } 8.88 (d 2.2) N(1)-H 12.8 (br)	C(2)-H 9.09 C(6)-H } 9.36 C(7)-H }	C(2)-H 8.45 C(6)-H } 8.86 (d 2.3) C(7)-H } 8.74 (d 2.3)
6-OH	7,8-Hydrate C(2)-H 8.25 + C(4)-H 7.91 + C(7)-H 5.09 (q 3.0, 6.7) N(5)-H 10.70 (br) †† N(8)-H 8.58 (br) †† O(7)-H 6.78 (d 6.7)	Hydrate C(2)-H 8.75 + C(4)-H 8.35 + C(7)-H 6.13	C(2)-H 8.86 + C(4)-H 8.92 + C(7)-H 8.41
7-OH	C(2)-H } 9.13 C(4)-H } 8.99 C(6)-H } 8.27 N(8)-H 13.15 (br)	C(2)-H } 9.65 C(4)-H } 9.44 C(6)-H } 8.75	C(2)-H } 8.86 (2H) C(4)-H } 8.13 C(6)-H }
2,4-diOH	C(6)-H } 8.68 (d 2.4) C(7)-H } 8.55 (d 2.4) N(1,3)-H 11.75	C(6)-H } 9.00 C(7)-H }	C(6)-H } 8.49 (d 2.4) C(7)-H } 8.22 (d 2.4) *
2,6-diOH		Hydrate C(4)-H 7.97 C(7)-H 6.09	C(4)-H } 8.75 C(7)-H } 8.27 *
2,7-diOH	C(4)-H } 8.05 C(6)-H } 7.75		C(4)-H } 8.63 C(6)-H } 7.72 *
4,6-diOH	C(2)-H } 8.38 C(7)-H } 8.07	C(2)-H } 9.15 C(7)-H } 8.86	C(2)-H } 8.19 C(7)-H } *
4,7-diOH			C(2)-H } 8.24 C(6)-H } 7.93 *
6,7-diOH			C(2)-H } 8.50 C(4)-H } 8.37 *

数値は τ (ppm), カッコ内は J (cps)

+ 重水素置換化合物と同様に確認。

†† デカップリングにより確認。

* dianion

名大工 武内次夫 ○山崎 満

Thenoyltrifluoroacetone (TTA) は核分裂物質やアクチニウム属の金属の分離に広く用いられる溶媒抽出試薬として分析化学上重要である。分離抽出や、金属とのキレート生成などについての研究はかなり行なわれているが、しかしTTA自身、および有機溶媒中に溶解している状態についてはまだ未知の真が多いようである。従来、 β -ジケトン類のNMRによる研究は行なわれているが、^{1), 2), 3), 4), 5)}、TTAの溶媒効果についての報告は少ないようである^{4), 6)}。

演者らはプロトン、およびフッ素核NMRにより、TTAの結晶の融解状態のケト-エノール互変異性体の定量、その化学シフト、平衡定数を測定した。つづいて種々な溶媒中のTTAの dilution chemical shift と平衡定数の測定、およびケト型とエノール型の間の conversion enthalpy ΔH を概算した。種々な溶媒中におけるエノールOH共鳴の線幅の挙動について検討を行なった。フッ素核共鳴スペクトルの測定より、ケト型、およびエノール型CF₃基の種々な溶媒中における dilution chemical shift を検討した。

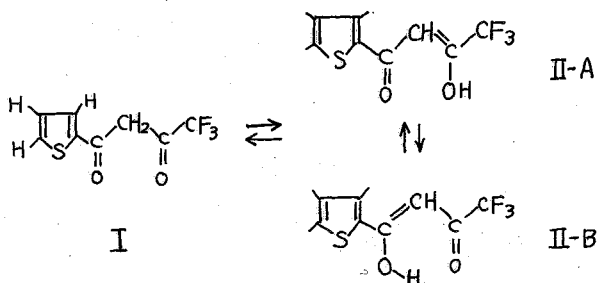
実験方法

日本電子C-60型分光計を用い、プロトン共鳴は60 Mc、フッ素核共鳴は56.4 Mcでスペクトル測定を行なった。TTAは同仁薬化学研究所製ド-タイトTTAを使用し、溶媒は同仁薬化学製の吸収

スペクトル用純溶媒、および市販特級品を脱水、精製したものを使用した。フッ素核共鳴スペクトルはトリフルオロ酢酸を外部基準として化学シフトを測定した。TTA結晶の融解状態のスペクトルは試料管中にTTAの結晶とTMSを直接封入して、高温測定を行なった。

実験結果

TTA結晶の融解状態(39~102℃)のスペクトルを検討した結果、ケト型CH₂ピークは6.7 τ 、エノール型=CH-ピークは3.6 τ に明瞭に現われ、エノール型OHピークは温度上昇と共に低磁場側へ0.5 ppmシフトし、かつその線幅は39℃から102℃の温度変化に対し、33 cpsから5 cpsまで減少した(図1a, 図2, 図3)。CH₂、および=CH-ピークは温度変化によって化学シフトの変化はない。=CH-ピーク面積とCH₂ピーク面積との測定によって、ケト型、エノール型含有率を計算した。ケト型含有率は温度上昇と共に直線的に減少する傾向があり、39℃、および95℃において、それぞれケト型1.5 mol%、0.8 mol%であった。



種々の溶媒中における TTA の NMR スペクトルも検討した。その代表スペクトルを図 1b に示す。溶媒中における

dilution chemical shift は OH ピークが特に顕著であって、溶媒の種類によってその挙動が異なった (図 4)。エノール OH は非極性の四塩化炭素中ではあまり顕著な高磁場シフトをせず、無限希釈まで τ 値に約 0.8 ppm であつた。極性溶媒であるアセトン、アセトニトリル、シクロヘキサノン中では、エノール OH は特に顕著に高磁場シフトする。

誘電率の小さいジオキサノン中でも、これら溶媒中と同程度の高磁場シフトした。CH₂基、および =CH- は化学シフトに大きい変化がないが、ベンゼン、およびジオキサノン中でのみ、無限希釈の場合 約 0.3 ppm 高磁場シフトした。

種々の溶媒中における TTA のケト型の含有率は溶媒の種類によって異なり、かつ TTA 濃度によって変化した (図 5)。シクロヘキサノン、ジオキサノン中では、TTA 20 mol% 以下において、TTA 濃度の減少につれケト型含有率は急激に増加する。アセトン中では、TTA 10 mol% 以下において、TTA 濃度の減少につれ、ケト型が著しく増加する傾向がある。

ベンゼン、重クロロホルム、四塩化炭素中では TTA 濃度の減少と共に、ケト型含有率は漸次減少する。四塩化炭素中におけるケト型含有率は 3 mol% 以下であつた。

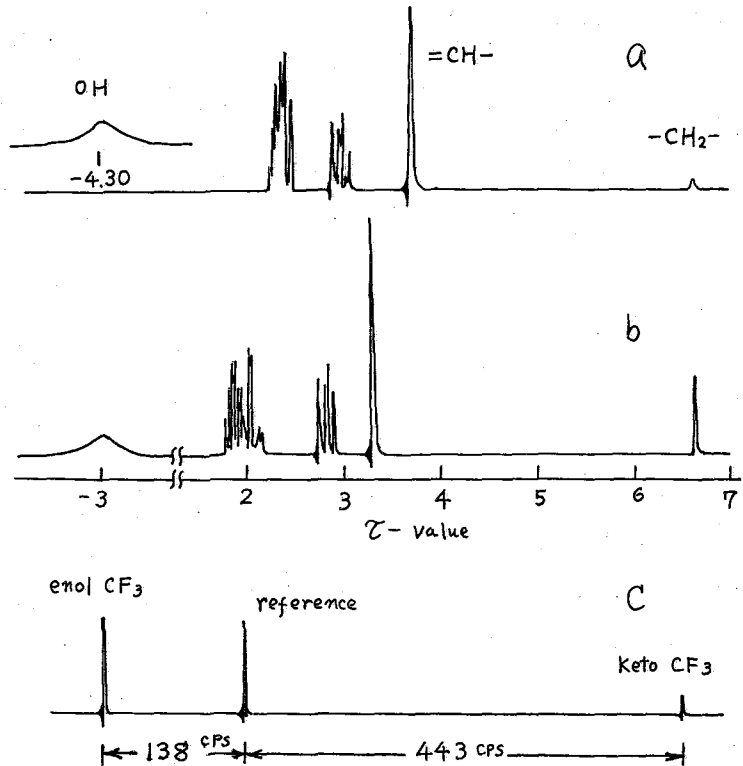


図 1 TTA の NMR スペクトル

- a: プロトン共鳴, 融解状態の TTA (51°C)
- b: " 10 mol% シクロヘキサノン 溶液
- c: フッ素核共鳴 10 mol% シクロヘキサノン 溶液

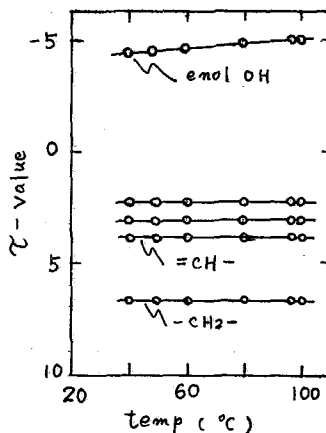


図 2. 融解状態 TTA の化学シフト

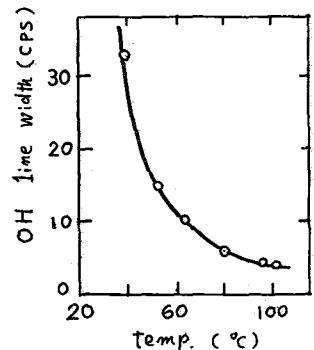


図 3. 融解状態 TTA のエノール OH の線幅

アセトニトリル中におけるケト型含有率^(の変化の様子)はアセトン中におけるそれとやや似ている。

フツ素核共鳴スペクトルから、シクロヘキサノン、四塩化炭素、重クロロホルム、アセトン、アセトニトリル中におけるケト型含有率の定量を行なった結果と、プロトン共鳴より得られた結果と比較するとほぼ一致した(図5)。従って、プロトン共鳴スペクトルの注目ピークが溶媒ピークと重畳する場合には、フツ素核共鳴よりケト-エノール互変異性体の定量が可能である。

種々の溶媒中における平衡定数Kを測定した。平衡定数Kは溶媒中のTTA濃度によって変化する。種々の溶媒中における平衡定数Kと温度変化 $1/T$ との関係を図6に示した。図6より、ケト型とエノール型の Conversion

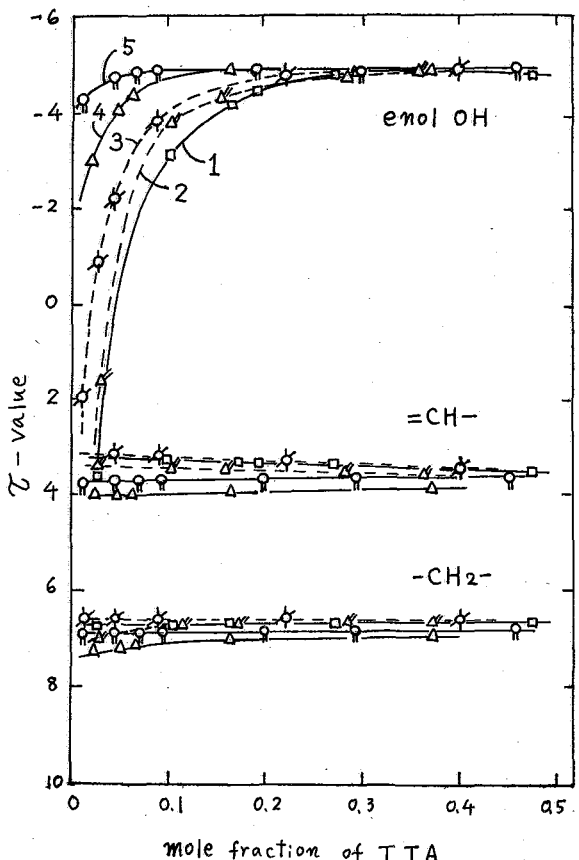


図4. 種々の溶媒中のTTAの化学シフト
 1: シクロヘキサノン 4: ベンゼン
 2: ジオキサン 5: 四塩化炭素
 3: アセトン

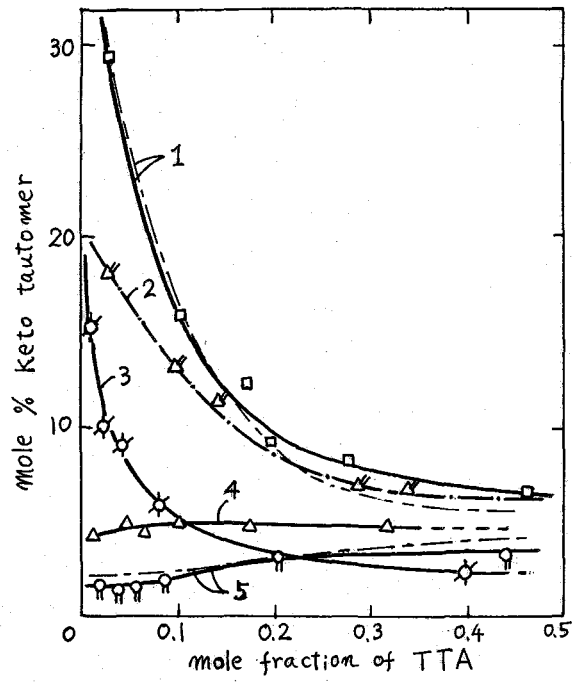


図5. 種々の溶媒中のTTAのケト型含有率
 — プロトン共鳴, - - - ^{19}F 共鳴

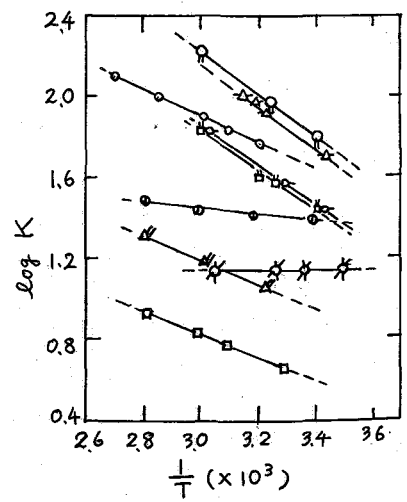


図6. 平衡定数対温度との関係。
 $K = \frac{[\text{enol}]}{[\text{keto}]}$ TTA 10 mol%

enthalpy ΔH を概算した結果を表1に示した。
TTA 結晶の融解状態の ΔH は 1.4 Kcal/mol, アセトン, アセトニトリル中では 0.3 Kcal/mol 以下, その他の溶媒中では 1~2 Kcal/mol の値であることがわかった。 ΔH の値と溶媒の誘電率との間に定量的関係は見られないが, おおざっぱな相関として, 誘電率の大きい溶媒中では ΔH が小さい。

種々な溶媒中におけるエノールOHシグナルの線幅(半値幅)を検討した結果を図7に示した。

表1. TTAのケト型とエノール型との間のエンタルピー ΔH

溶媒	ΔH (Kcal/mol)
アセトニトリル	+0.30
アセトン	+0.06
シクロヘキサノン	+1.13
酢酸	+1.98
重クロロホルム	+1.89
四塩化炭素	+1.32
二硫化炭素	+1.48
ジオキサソ	+1.01
融解状態 TTA	+1.43

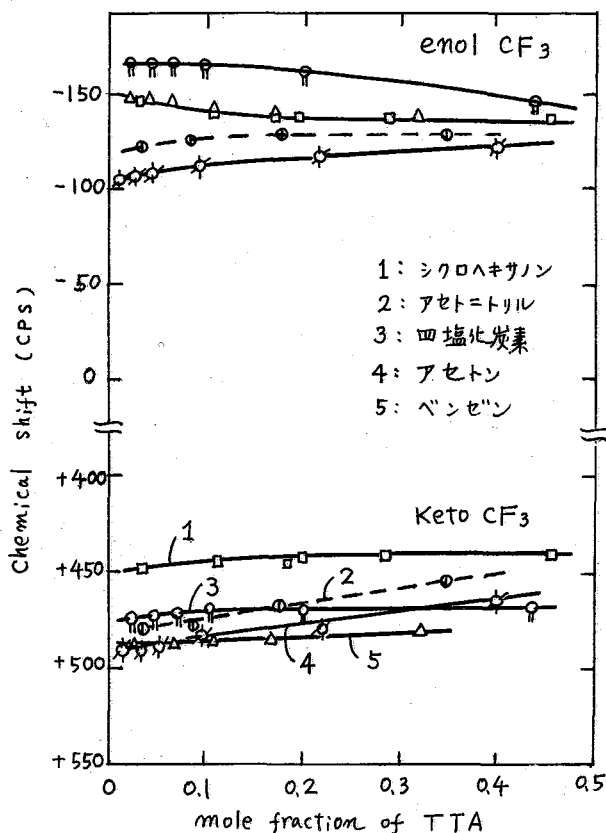


図8. 種々な溶媒中における TTA の ^{19}F NMR の化学シフト

四塩化炭素, ベンゼン, 重クロロホルム中での OH 線幅は 30~35 cps であり, TTA 濃度の減少につれ線幅は 10~20 cps まで減少する。アセトンなど極性溶媒中では 15~20 cps の線幅を有するが, TTA 濃度の減少と共に 5~10 cps まで減少し, 最小値を示して無限希釈において線幅が増加する特徴的な興味ある挙動を示した。

種々な溶媒中における TTA のフツ素核共鳴スペクトルの化学シフトの挙動を図8に示した。エノール CF_3 は興味あるシフトを示す。

文献 4) Rogers, Can. J. Chem. 43, 1516 (1965), 5) 近藤ら, 工化 68, 1404 (1965)

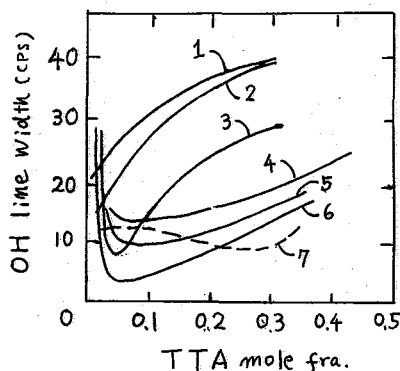


図7. 種々な溶媒中におけるエノールOHの線幅

- 1: ベンゼン 5: アセトニトリル
2: 重クロロホルム 6: アセトン
3: 四塩化炭素 7: ジオキサソ
4: シクロヘキサノン

文献 1) Burdett ら, J. Am. Chem. Soc. 86, 2105 (1964)
2) Jarret ら, J. Chem. Phys. 21, 2092 (1953)
3) Reeves, Can. J. Chem. 35, 1351 (1957)

NMR による磁化率測定法

(日本電子) ○林 昭一, 外山 敏

高分解能 NMR 装置を用いた磁化率の測定法⁽¹⁾に関しては、すでにいくつもの報告があるが、測定精度に影響を及ぼす装置の磁場分布ならし分解能および感度などが最近著しく向上していることおよび従来は測定対象が反磁性物質(液体)に限られていたが、これを常磁性物質に拡張することを検討するため本研究を意図した。

測定法は、測定セルに 1) 同軸円筒二重管を用いる方法⁽²⁾と 2) 球形試料管を用いる方法⁽³⁾に大別される。本実験では、追試の結果、試料交換および測定値の処理が容易な 1) の方法を採用した。測定の際は、同軸二重管の外側に、陽子共鳴の観測可能な基準試料(液体に限る)を、内側に測定試料を入れ、この二つの試料の磁化率の違いに対応して生じる基準試料の NMR シグナルの分裂幅より磁化率を測定するものである⁽³⁾。本実験では、基準試料としてシクロヘキサン C_6H_{12} を用いた。測定セルは、5 mm 中標準試料管に 2.7 mm 中のガラス管を挿入し、外管と内管とはテフロン製リングにより固定させた。

分解能調整は、通常の NMR 測定と同様、標準試料(100% E.B. 使用)を用いて「スピニング」なしの状態⁽⁴⁾で最高分解能が得られるようカレント・コムを調整し、次いで測定セルに差し換え、そのまゝの状態での分裂幅を測定する。図 1 に、内管に四塩化エチレンを入れた場合における、基準のシクロヘキサンの NMR シグナルの分裂する状態を示す。

Douglas⁽⁵⁾は、対象性がよく、しかもオーバーラップしたシグナルが得られるよう、X および Z 軸の電流を調整しているが、本実験では、そのような調整は殆んど必要としなかった。X, Z 電流は通常の NMR 測定⁽⁶⁾の最適値よりかなり変化を伴うことにより、立上りの良い、分裂幅の大きなシグナルが観測されるが、コムの増減により、分裂幅はかなり大きく変化することが認められた。本実験では、測定値(分裂幅)の

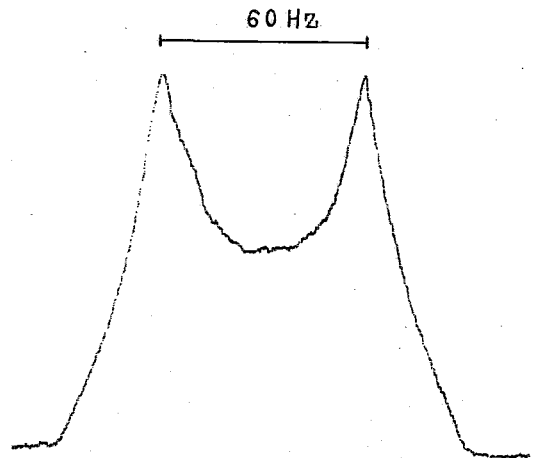


図 1 $CCl_2=CCl_2-C_6H_{12}$ 系試料における 1H NMR シグナルの分裂(内管: $CCl_2=CCl_2$)

再現性を良くするため、Douglas⁽⁵⁾の方法を避け、試料管(内管)を選択することにより、通常の NMR 測定における分解能が最高の設定で、おのこの測定を行なうこと

とした。装置は、60MHz 高分解能分光計 JNM-C-60HL に External Lock にて使用した。試料は、すべて市販の特級品を用い、試料量は 0.15 ml とした。測定試料に水銀を用いた場合における、溶容と分裂幅の関係(図2)より、試料量は 0.05 ml でも測定可能と思われる。

測定結果のうち、反磁性物質に対してはすでに報告したので、詳細については触れないことにする。⁴⁾

本法の常磁性領域の拡張と検討するため、0.125 ~ 1 mol の硝酸銅水溶液を用い、NMR 法と Gouy の磁反天秤による方法の測定結果と比較検討した。図3は実際に得られる NMR シグナルを示したものである。分裂幅は濃度の増加と共に増大し、内管の測定試料中の H₂O シグナルは、同時に高磁場側にシフトする。(通常の NMR 測定における)外部基準の際の磁化率の補正より、上記のシフトは反磁性の減少ないし常磁性の増大と関連して説明できる。本測定法の欠陥は、Gouy 法ほど簡単に X の符号と決定できない点にあるが、本試料系では H₂O シグナルのシフトからこれを決定できる。

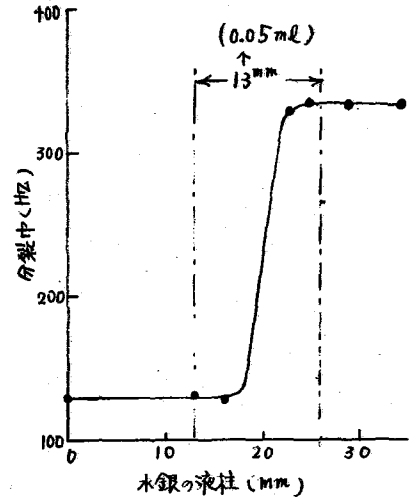


図2. 溶容と分裂幅との関係 (試料: 水銀)

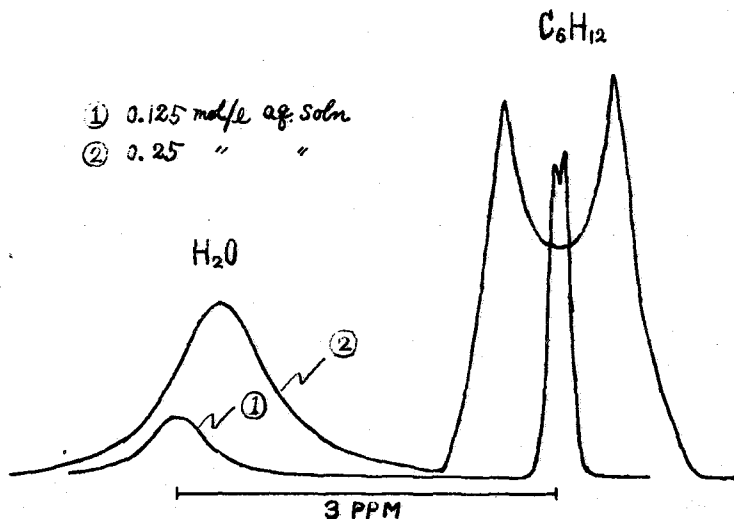
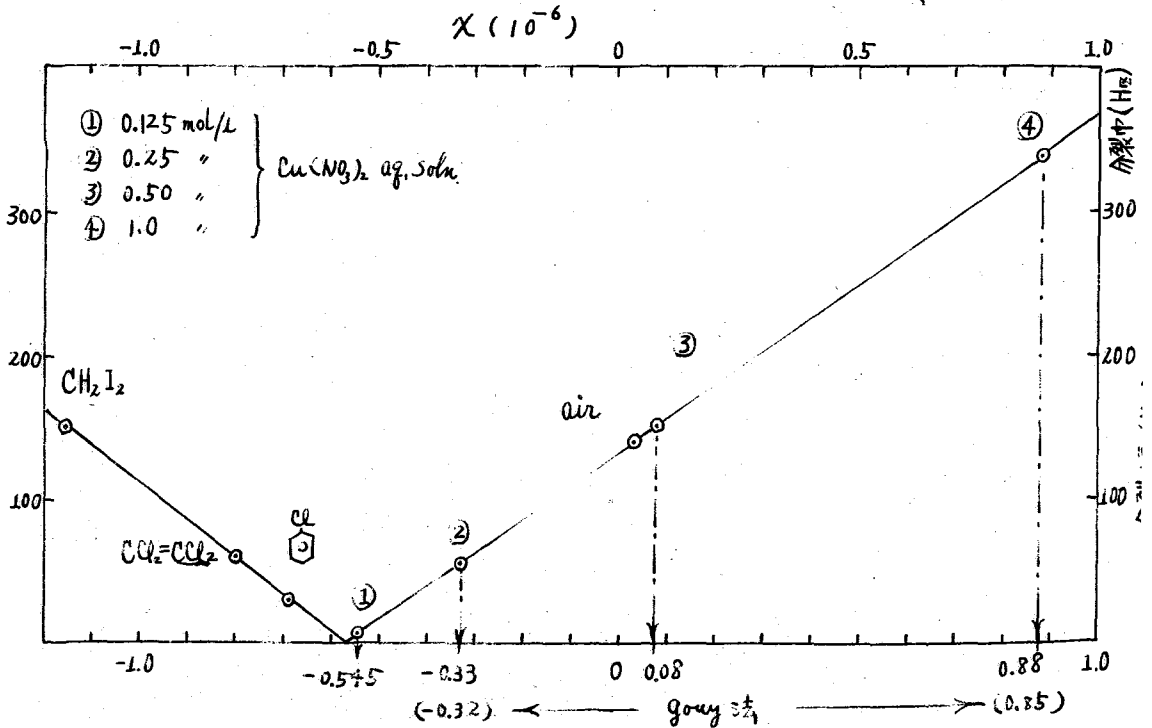


図3 硝酸銅水溶液における濃度変化と実測スペクトルとの関係 (内管 Cu(NO₃)₂ aq. soln., 外管 C₆H₁₂)

本実験では基準試料にシクロヘキサンを用いたため、 $X_{C_6H_{12}} = -0.627 \times 10^{-6}$ に近い磁化率の試料に用いては測定精度が低下することが予想される。実際には、内管のガラスの磁化率の寄与からなるため、その値(分裂中が zero に合する点)は $X = -0.57 \times 10^{-6}$ に見られる。逆反の磁化率は 1.003×10^{-6} であるので、これに対応する分裂中 = 140 Hz (注) 付近に直線を描き、 $X = -0.57$ 、分裂中 $\Delta V = 0$ の向に直線を描き、各濃度の試料に対応する ΔV をその直線上にとれば、各 ΔV に対応する横軸はそれぞれ磁化率となる。0.25, 1.0 mol/l soln に対し NMR 法ではそれぞれ -0.33×10^{-6} , -0.58×10^{-6} goug 法では -0.32×10^{-6} , -0.85×10^{-6} という実測値が得られた。goug 法の場合、基準試料として H_2O を用いているので、より一般と考えてよいであろう。本測定法の測定限界としての精度は、内管の外径をその機械的精度によつて決定されるので、現在この点に関して検討中であるが、現在のモルにおける測定限界は 0.5×10^{-8} / Hz である。

- 1) D.C. Douglass et al. J. Chem. Phys. 39 3161 (1963)
- 2) K. Fred. et al. J. Chem. Phys. 27 1891 (1962)
- 3) J.R. Zimmerman et al. J. Phys. Chem. 61 282 (1957)
- 4) 日本電子ニユ人 Vol. 80, No. 2, P11 (1968).
- 5) 文献3)より $\Delta V / 4\pi V_0 = X_1(a/r)^2 - X_2(a^2 - b^2/r^2) - X_3(b/r)^2$

V_0 : 観測周波数
 ΔV : 分裂幅
 X_1 : 内管試料の X
 X_2 : ガラス(内管)の X
 X_3 : 外管試料の X
 a : 内管の内半径
 b : "の外半径
 r : 環状部分の平均半径



図十 磁化率と分裂幅の関係
 (基準試料: C_6H_{12} , 内管外径: 2.7 mm 中, 観測共鳴周波数: 60 MHz)

日本電子 〇落合 周吉, 大木 実, 坂本 正義, 入江田 紀夫
 宮教大 佐々木 慎一
 東北大理 阿部 英次

有機化合物の自動構造解析を行うために電子計算機とMass, NMR, IR, UVの4種のスペクトロメトリーを使用し, 対象をC, H, O, で構成される化合物として実験を行っている。今回は主にNMRの情報をもどのようにとり上げているのを報告するが, まず全体の構成について記す。全体の構成図を図1に示す。中央の

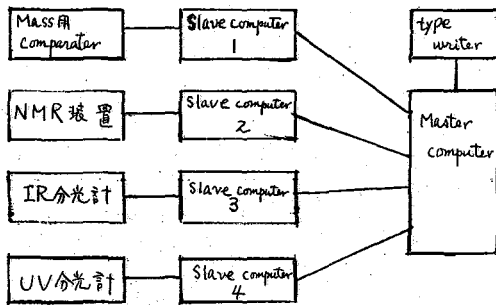


図1 全体構成図

master computerに4台の小型計算機 (slave computer) が on line で接続されている。各々の slave computer に, Mass用 automatic microphotometer-comparator, NMR装置, 赤外分光計, 紫外分光計が on line で接続されている。

Slave computer 1は, Mass用 comparator から信号を受けて可能な組成式, 強度を算出して Master computer へ送る。

Slave computer 3は, 赤外分光計より

信号を受けて, 各シグナルの位置 (cm^{-1}) と強度を計算して master computer へ送る。Slave computer 4は紫外分光計より信号を受けて 吸収極大の波長を計算して master computer へ送る。

NMRについては現在のところ, メチル基の数及び種類, 芳香族プロトン, アルデヒドプロトン, オレフィンプロトン等を見つけ出すことに主眼を置いている。

測定されたNMRスペクトルは analogue - digital converter を通り digital 化され slave computer 2に入る。ベースライン近くに置いた不感帯を越えたものについて シグナルの算出を行いシグナルの位置, peak height, 面積の算出が行われる。サンプリング間隔は 1Hz に 5point で行っている。シグナル位置は TMS よりの Hz で表わされる。面積の計算はシグナルが単離している場合はあまり問題ないが, overlap している場合は図2の如く, 極少英で区別をつけて算出を行っているので半値中, ピーク height の異りにより誤差を生じやすい。特にブロードなシグナル

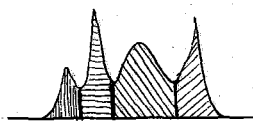


図2

には sharp なシグナルが重った図3の様の場合には, 明らかに誤差の原因となる。これは現在問題集の1つとなっている。

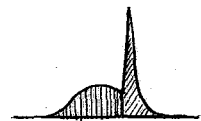


図3

以上の様に slave computer で NMR スペクトルはシグナル位置に付する peak height, 面積に整理されて Master computer へ送られる。 Master computer にはこの解析のプログラムに 適応しやすくするために更にこれらの data を data reduction する。 以下この data reduction の手順を図4 に示す様なスペクトルについて説明する。

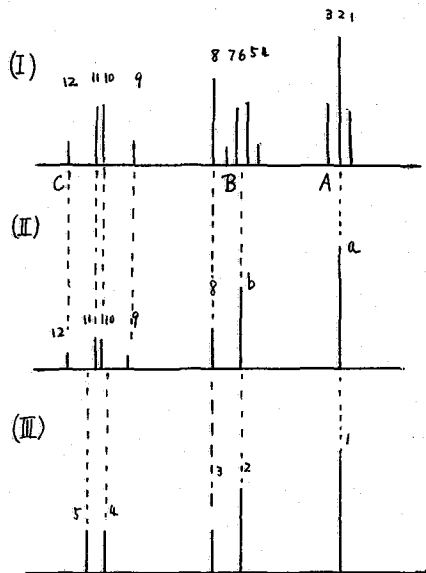


図 4

シグナルをまとめ図4(II)の様な結果を得る。ここでまた同様なことを繰返すと $d_{6-8} = d_{9-10} = d_{11-12}$ とするが data reduction された結果のシグナルbと原スペクトル中のシグナル8との間隔はカップリングによる分裂とは考えられないので d_{8-6} のような間隔はシグナルの collapse には寄与させないという条件を入れた。よって $d_{9-10} = d_{11-12}$ 間によってシグナルがまとめられて 図4(III)を得る。シグナルの collapse に寄与しない条件として上記の外に 間隔を見る相手のシグナルの peak height が $1/5 \sim 5$ 倍以外のもは寄与しないものとした。このような値 ($1/5 \sim 5$) は今メチルを見つけていることを優先に考えているところから出した値である。このような操作は一応カップリングによる分裂を見つけ出すことに対応するが、現在は first order の解析を行っているので 1 Hz 以下の分裂は見ないこととし、又同間隔のものを検出する時の誤差範囲を $\pm 0.5 \text{ Hz}$ として行っている。図5は上記のような解析にうまく適合した例として trans-クロトニ酸をあげたものである。 $J=7.0$ 等の後の () 中の数字はシグナルが何本からまとめられたかを示すものである。又 IR, Mass, 等の結果より OH基, COOH基等の存在が示唆される時は、温度変化測定を行い常温測定のスベクトルと比較し大きくシフトしたシグナルを除外して上述の様な data reduction を行う。

このような課程により data reduction された結果が解析用のプログラムに入って構造解析が行われる。解析のプログラムには主にケミカルシフトと面積が使用される。ケミカルシフトはあらかじめ table にして Master computer に格納されている。この Chemical shift 表は、TMSより 840 Hz 間を 46 の block にわけ (等間

i) 20 Hz 間シグナルがないときはその間で区切りを付けてグループ分けを行う。

一般に J_{H-H} は最大 20 Hz 程度と思われるのでこれ以上のシグナル間隔はケミカルシフトと考えられる。図4に従えばシグナル3-4間及び8-9間が 20 Hz 以上の間隔があるのでまず A, B, C, の様な3つのグループにわけろ。

ii) 各グループ中にあるシグナル本数の少ないグループのシグナル間隔を計算して、同じ間隔のシグナルを見つけ出してシグナルをまとめる。図4の例では Aグループがシグナル3本で最も数が少ないので、まずシグナル1-2間の間隔 d_{1-2} を計算し、これと同間隔のものをまとめる。

$d_{4-2} = d_{2-3}$ 又 $d_{1-2} = d_{4-5} = d_{5-6} = d_{6-7}$ であるので 1-2-3 及び 4-5-6-7 がそれぞれ同間隔であることがわかる。そこでそれぞれの重心にシ

NMR CONDITIONS

DATA NUMBER=1/2
 SWEEP RANGE=770-540
 NOISE LEVEL=2

DATA NUMBER=2/2
 SWEEP RANGE=540- 60
 NOISE LEVEL=2

NMR DATA

NO	POSI	INT	AREA
1	742.4	417	2186
2	441.2	23	151
3	434.4	67	423
4	427.4	67	423
5	425.8	29	155
6	420.6	29	325
7	418.8	82	398
8	412.2	83	506
9	405.6	29	181
10	357.0	41	367
11	355.4	97	462
12	353.8	87	392
13	352.6	27	136
14	341.2	30	259
15	339.6	75	328
16	338.0	69	300
17	336.8	21	101
18	120.2	349	2743
19	118.6	316	1464
20	113.2	323	2299
21	111.6	308	1359

TOTAL AREA=14958

NMR COUPLING

NO	POSI	AREA	COUPLING
1	742.4	2186	
2	423.2	2562	J= 7.0(4) J=15.3(2)
3	346.8	2345	J=15.3(2) J= 1.6(4)
4	115.9	7865	J= 7.0(2) J= 1.6(2)

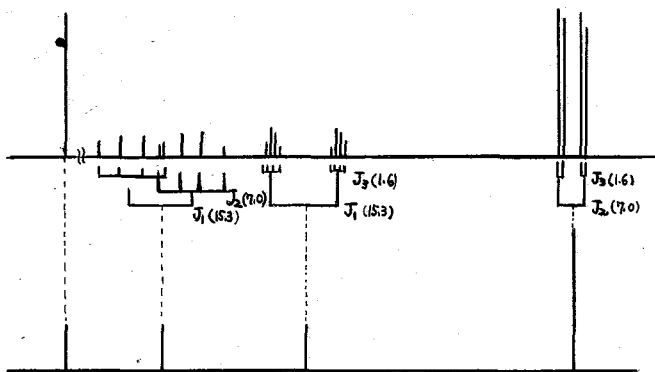


図5 7プロトン酸 reduction

隔では有り。又これらの block を Chemical shift Index (1... 46 と呼ぶ) Chemical shift Index 毎にシグナルの有無を調べて、シグナルのあった場合はその該当の Index よりプログラムへ入る。 Chemical shift Index 3, 4, 5, 6, のプログラム flow chart の一部を 図6 に挙げる。ここで ME はメチル基の有無の判定を表す。メチル基を有する条件は 1本のシグナルが3 or 3の倍数のプロトンに相当する面積を有していること及び full scale の $1/4$ 以上の peak height を持つシグナルを含んでまとめられている事である。

但し $\tau = 8.9$ ppm 以上の場合には peak height の条件を除外している。しかしこれだけの条件では、メチレン基の多い化合物等では偶然的に何れかのシグナルをまとめた結果 メチル基判定の条件に合致する場合があります。大きな問題を行なっている。メチル基の判定で No の方へ流れたものについてはその面積からメチレン基、メチル基の可能な組合せを算出する。

もう一つの例として Chemical shift Index 40 に於ける flow chart を 図7 に示す。この領域はメチル基は存在せず芳香族プロトン、フラン、オレフィンプロトン等の

Chemical shift
Index 3-6

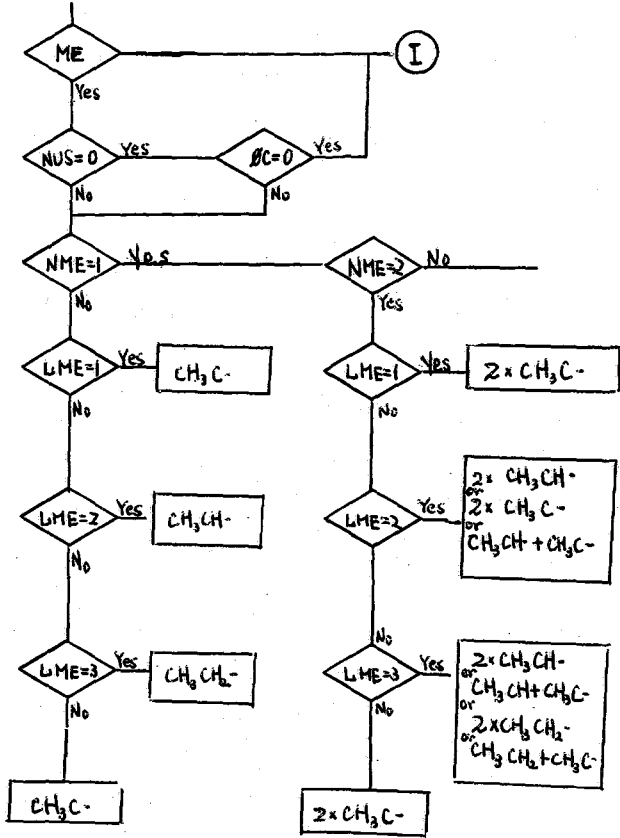


図 6

この Index 40 中プロトンが何個存在するかを計算し、不飽和度、酸素の概等を考慮して可能な組合せを選択する。

概ね今のべた様な方法で NMR を利用しているわけであるが、この様な方法では first order の解析による error、面種のとり方による error、メチル基判定の規準による誤り、又カップリング定数を全く利用していない等いくつかの不備の臭が残されている。これらは SD の使用、高磁場の使用、reduction の方法の改良、等によ、て今後改善していかなければならない問題である。

Chemical shift
Index 40

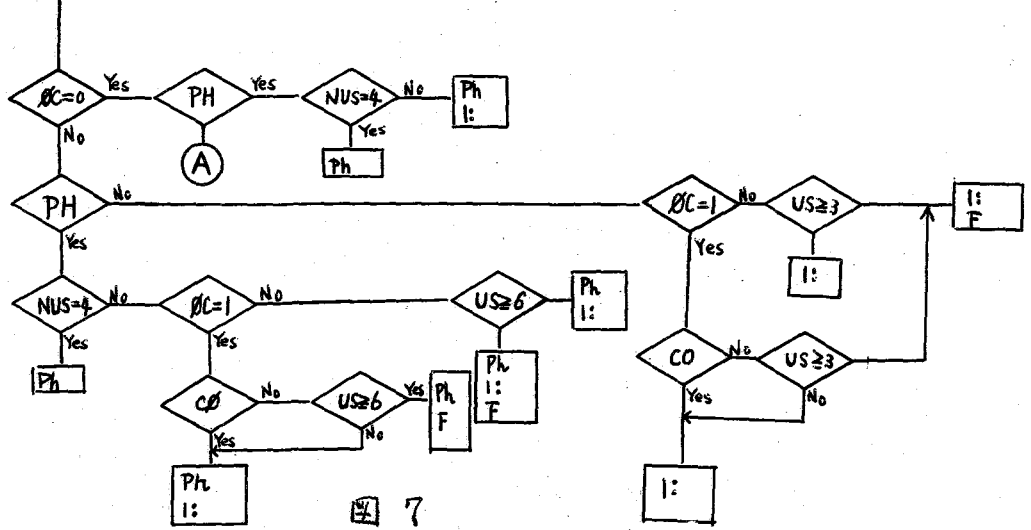


図 7

(東北大・理・日電バリオン) M. C. Woods, I. Miura.

The intramolecular nuclear Overhauser effect (NOE)¹⁾ is becoming increasingly popular as a powerful means of determining stereostructures of organic molecules and in the assignment of n. m. r. signals. Since our initial observation of this effect in 1966²⁾, we have made numerous measurements of these NOE's in a variety of groupings, many of which are as yet unpublished. Some of these results are presented below.

1. METHOXYL GROUPINGS*

As pointed out earlier^{3, 4)}, the methoxyl methyl in the grouping $-\text{CH}=\text{C}(\text{OMe})-$ can give rise to a substantial NOE with the adjacent hydrogen. We have measured this effect in more than forty compounds, both aromatic and ethylenic, representative examples of which are discussed in the following.

(a) Aliphatic methoxyl

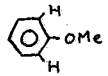
Irradiation of the methoxyl methyl ($W_{\frac{1}{2}} 0.$) in $\text{CHMe}^{\ddagger}\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2$ appears to have little effect on the adjacent tertiary proton indicating that there is no appreciable NOE ($< 3\%$)* or coupling (< 0.05 cps) between these two methyls and the tertiary proton.

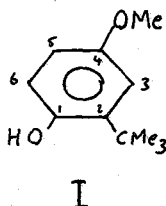
(b) Ethylenic methoxyls

NOE's ranging in value from 7 to 30%, have been observed with the grouping $-\text{CH}_A=\text{C}(\text{OMe})-$ in cyclohexa-1,4-dienes, a cyclohexa-1,4-dienone, a cyclohexa-1,4-dienedione, a cyclohexa-1,3-diene, in cyclopenten-1,4-diones, and in cyclobutene systems.

$J_{\text{OMe}, \text{H}_A}$ (undegassed CDCl_3 solutions) ranged from ca 0.25 down to ca 0.1 cps.

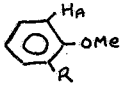
(c) Aromatic methoxyls

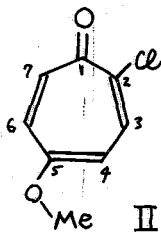
(i) In the grouping . Examples studied so far indicate that the NOE's are small, but significant (ca 10%), and that couplings between the OMe and the adjacent hydrogen can be as small as ca 0.1 cps (Cf. Compound I).



	NOE's*
[OMe] H ₃	ca 0%
[OMe] H ₅	9
[OH] H ₆	21
[CMe ₃] H ₃	40
	(DMSO-d ₆ solution)

* Unless otherwise stated NOE's (for methoxyl groupings) are given as the % increase in area of the adjacent proton when the OMe is irradiated, abbreviated as [OMe] H.

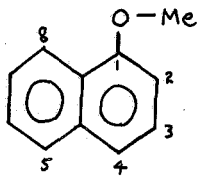
(ii) In the grouping  Ten examples were studied. NOE's are in the range 5 to 25% and coupling constants (J_{OMe, H_A}) varied from ca 0.15 to 0.3 cps.



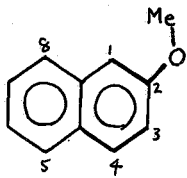
<u>NOE's</u>	
[OMe] H_4	= 10%
[OMe] H_6	= 0
J_{OMe, H_4}	= 0.5
J_{OMe, H_6}	= 0.0

(iii) Troponoids. In contrast to other aromatic systems, quite large couplings (0.45 to 0.65 cps) have been observed⁴⁾ between the OMe protons and the adjacent proton in these compounds. NOE's (10 to 17%) are also observed. It is of interest that, as shown in the case of II, couplings and NOE's are only observed between the OMe and the hydrogen on the same double bond, and not between an OMe and hydrogen separated by a single bond.

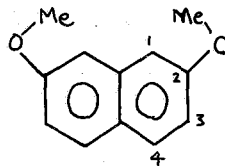
(iv) Naphthalenes. Three methoxy naphthalene derivatives III, IV, V have been examined.



III



IV



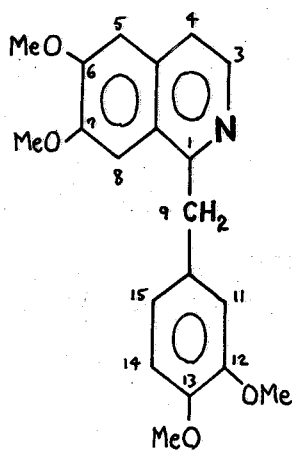
V

It is to be noted that the OMe in III ($J_{\text{OMe}, H_2} = 0.35$) shows a large NOE with H_2 (26%) but a relatively small NOE (5 to 10%) with H_8 , despite the fact that the OMe protons could be much closer to H_8 than to H_2 , thus indicating that the OMe prefers the conformation with the methyl proton oriented towards the H_2 proton.

In IV and V, although the OMe protons are practically equi-distant from H_1 and H_3 (assuming no preferred conformation), the H_1 proton shows a greater NOE (23 to 29%) with the OMe than does the H_3 proton (10%, in degassed acetone- d_6). $J_{\text{OMe}, H_1} = \text{ca } 0.25$ is also much greater than J_{OMe, H_3} (< 0.05 cps).

These and other aspects of OMe couplings and NOE's will be discussed.

(v) Given below are a series of NOE measurements which permit the unequivocal assignment of the OMe signals, as well as H_5 and H_8 , in papaverine (VI).



VI

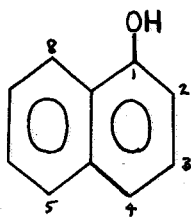
	δ HMDS CDCl ₃	NOE' s *
H ₅	= 6.96	[6-OMe] H ₅ = 22
6-OMe	= 3.91	[7-OMe] H ₈ = 17
7-OMe	= 3.82	[H ₉] H ₈ = 20
H ₈	= 7.27	[H ₉] H ₁₁ = 13
H ₉	= 4.47	[H ₉] H ₁₅ = 9
H ₁₁	= 6.77	[12-OMe] H ₁₁ = 17
12-OMe	= 3.69	[13-OMe] H ₁₄ = 18
13-OMe	= 3.73	
H ₁₄	= 6.69	
H ₁₅	= 6.73	

* Degassed C₆D₆-DMSO-d₆
solution.

That this type of NMR analysis can be of tremendous value in structure determination should be obvious.

2. HYDROXYL GROUPINGS

That aliphatic hydroxyl groups can be involved in NOE' s has already been noted in the case of a ginkgolide derivative⁵⁾. As far as we are aware, it has not yet been reported that NOE' s can also be observed with phenolic hydroxyls. We have observed this effect in at least twelve phenols (compounds I and VII are examples). These NOE' s, which in some respects are similar to OMe NOE' s, will be discussed in more detail.



VII

<u>NOE' s</u>	
[OH] H ₂	= 23
H ₂ [OH]	= 16
[OH] H ₈	= 8
[H ₈] OH	= ca 5

(degassed DMSO-d₆ solution)

3. If time permits, the following will also be discussed:

- (i) The effect of measuring NOE' s in degassed and undegassed solutions, and the effect of change of solvent.
- (ii) Comments on the conditions necessary for the measurement of NOE' s.

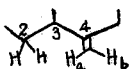
REFERENCES

- 1) F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5250 (1965). M. C. Woods, I. Miura, Y. Nakadaira, A. Terahara, M. Maruyama, K. Nakanishi, Tetrahedron Letters, **321** (1967).
- 2) M. C. Woods and I. Miura Abstracts of NMR Symposium, Sendai, 1966 .
- 3) M. C. Woods, I. Miura, A. Ogiso, M. Kurabayashi, H. Mishima, Tetrahedron Letters, **2009** (1968).
- 4) T. Mukai, T. Miyashi, M. C. Woods, Tetrahedron Letters, **433** (1967).
- 5) K. Nakanishi, M. Maruyama, Y. Nakadaira, M. C. Woods, K. Habaguchi, R. T. Major, Abstracts of Annual Meeting of the Chemical Society of Japan , **7022** (1968).

44. A/B bridged steroid (光転位生成物) で観測される NOE (核 Overhauser 効果) について
 On NOE's observed in an A/B bridged steroid (photoarranged product)

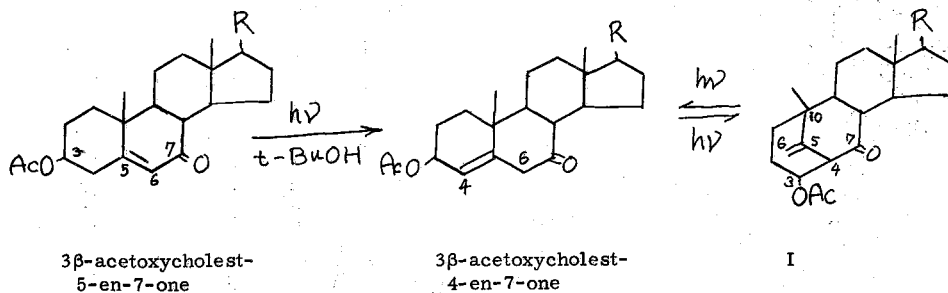
東北大理 中平靖弘, M.C. Woods, 古館信生, 三浦巖, 中西杏爾

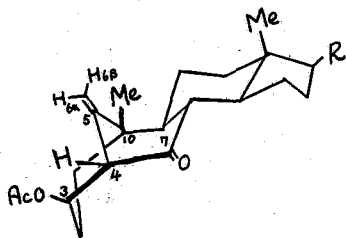
Quite often during the careful measurement of nuclear Overhauser effects (NOE's) in proton NMR, it has been noted¹⁾ that while certain signals exhibit the increase in area expected for a normal NOE²⁾, some, but not all, of the other signals appear to undergo a small but significant decrease in area. At first this was assumed to be an instrumental effect such as that observed when strong signals are irradiated or when H₂ (the irradiating frequency) is set at too high a power. However, in 1967, while carrying out double irradiation experiments on a taxinine derivative³⁾, containing the grouping



it was found that irradiation of what appeared to be one of the C₂-methylene protons caused an increase in the area of H_a and a concomitant decrease in the area of H_b¹⁾. Because the C₂ methylene protons were overlapped by other signals, and could not be separated by solvent shifts, this sample did not appear to be a suitable one on which to further study this effect and hence to determine its origin. However, since the pairs H₂/H_a and H_a/H_b are both known to exhibit NOE's¹⁾, it was thought that this decrease in area might be due to a relayed effect, i. e. the increase in population of the lower energy spin state of H_a, resulting from irradiation of H₂, would cause a decrease in the population of the lower energy spin state of H_b and hence a decrease in the signal area of H_b¹⁾.

A more suitable compound for a detailed study of this effect was the steroid derivative (I) obtained from 3β-acetoxycholest-5-en-7-one by a photochemical reaction (see reaction scheme)⁴⁾.





Because of the exocyclic methylene bridge across rings A and B, protons H_4 , H_{6a} , H_{6b} , and the C_{10} -Me are kept in a fairly rigid co-planar arrangement. For this reason the C_{10} -Me and H_{6b} , and H_4 and H_{6a} show large NOE's (see Table 1).

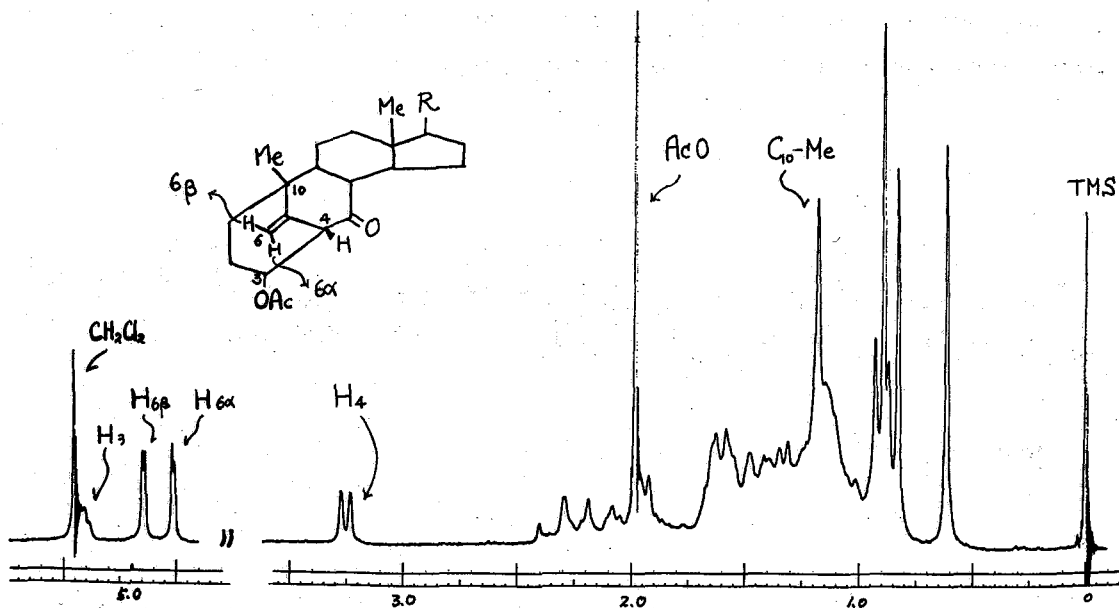
Table of NMR data^{1*} for Compound I in $CDCl_3$ ^{2*}

	δ TMS ppm	J (cps)		NOE's ^{3*}
10-Me	1.18	$J_{6a, 6\beta}$	1.1	$[10\text{-Me}] H_{6\beta}$ + 17
6β -H	4.90	$J_{4, 6\beta}$	0.0	$[10\text{-Me}] H_{6a}$ - 4
$6a$ -H	4.78	$J_{4, 6a}$	~ 0.1	$[H_{6\beta}] H_4$ - 3
4-H	3.25	$J_{3, 4}$	4.0	$[H_{6a}] H_4$ + 19
3-H	5.20			$[H_4] H_{6a}$ + 7
				$[H_4] H_{6\beta}$ - 3

Note: 1* Spectra measured on HA-100.

2* Degassed solution containing C_6H_6 for field-frequency lock.

3* The expression $[10\text{-Me}] H_{6\beta} = +17$ means that the $H_{6\beta}$ signal showed a 17% increase in integrated area when the 10-Me signal was strongly irradiated. A negative value in the last column means that a decrease in the integrated area was observed during double resonance.



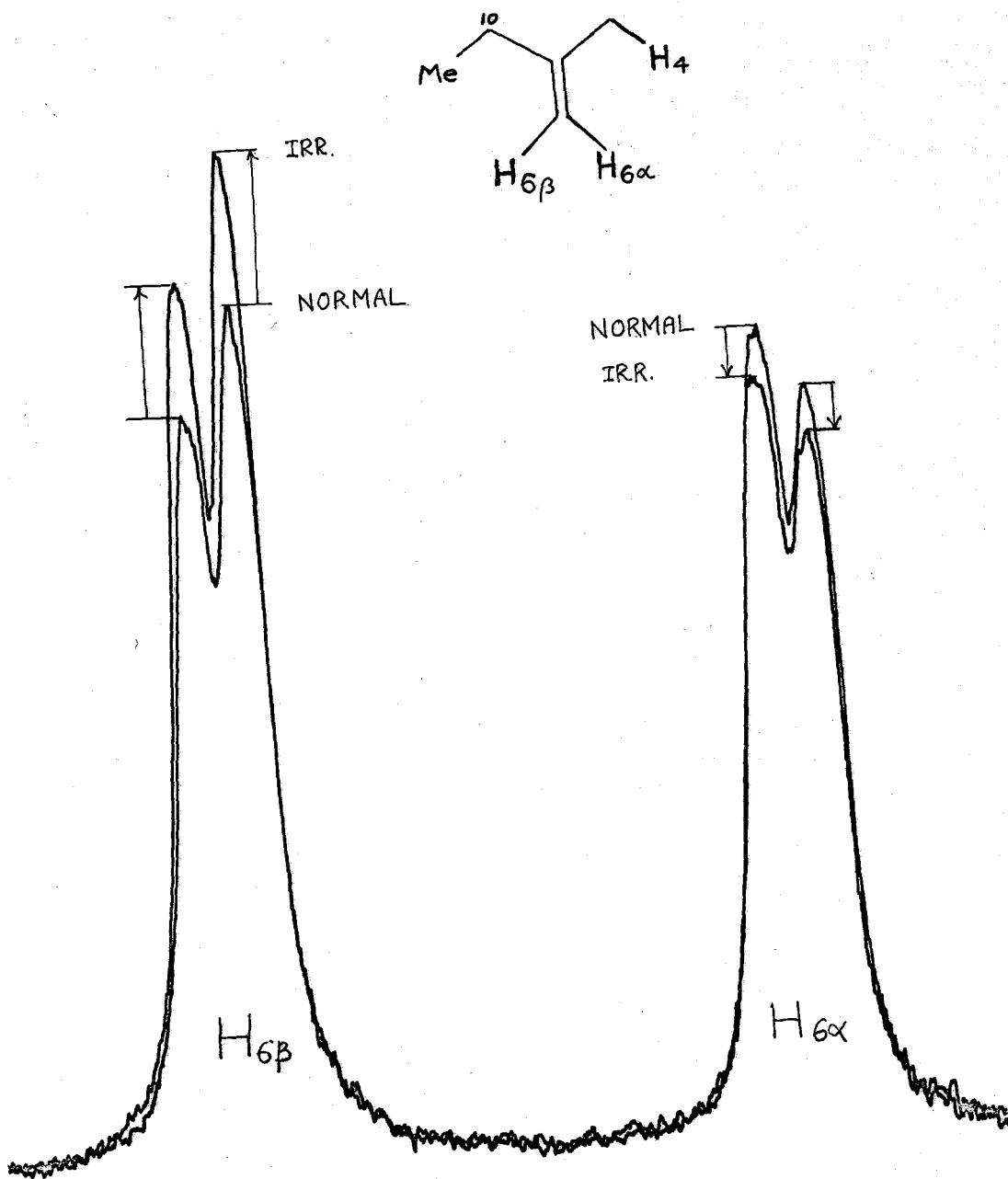


FIG. 2. Effect on H_{6β} and H_{6α} of irradiating C₁₀-Me

The 100 Mc spectrum of compound I is shown in Fig. 1 and the effect on the $H_{6\beta}$ and H_{6a} signals of strong irradiation of the C_{10} -methyl signal is shown in Fig. 2.

The significance of the small decreases in area of protons H_{6a} , H_4 and $H_{6\beta}$, when the 10-Me, $H_{6\beta}$ and H_4 , respectively, are irradiated will be discussed, and further experimental evidence bearing on the validity of these effects will be presented.

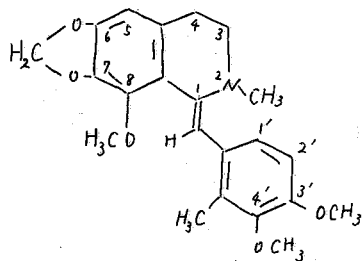
REFERENCES

- 1) Unpublished observations of M. C. Woods and I. Miura.
- 2) F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5250 (1965).
M. C. Woods, I. Miura, Y. Nakadaira, A. Terahara, M. Maruyama, K. Nakanishi, *Tetrahedron Letters*, 321 (1967).
- 3) Sample kindly provided by Dr. H. Mishima of Sankyo Pharmaceutical Co., to whom thanks are due.
- 4) Abstract, Symposium on Photochemistry, October 1968.

45. ナルコチン誘導体のNMR線形におよぼす気体酸素の影響

(京大薬) 新宮徹朗, (塩野義研) 佐藤至朗,
(大友薬大) 山口秀夫 沼田 敦

高分解能NMRスペクトルの線幅に対して気体酸素の影響があること、また緩和時間の測定の際には、この影響は無視することの出来ないものであること等は、以前からよく云われていることである。しかし高分解能NMRスペクトルを構造解析の手段として利用する場合には、この点に留意する注意があまり拂われていないのが通常であろうし、また酸素の影響を明らかに受けていると考えられるスペクトルが観測されるのは極めて稀なことも事実であろう。ここに報告する物質の場合には、特に著しい影響を酸素から受けるものと判断される数少ない例の一つであろう。



(I)

ナルコチンの誘導体(I)のNMRスペクトルは、 $C-CH_3$ ($\tau=7.99$), $N-CH_3$ ($\tau=7.27$), $O-CH_3$ ($\tau=6.85, 6.24, 6.17$) メチレンジオキシ($\tau=4.12$), ヒ=ルプロトン ($\tau=3.90$), 5位のフェニルプロトン ($\tau=3.57$) によるシングレット8本と、3,4位の二つの CH_2 グループによる A_2B_2 型パターン ($\tau \sim 7.1, 6.5$) および1',2'の相隣り合った二つのプロトンによる AB 型四重線 ($\tau=3.26, 3.06$) とより成る。二つの CH_2

グループによる A_2B_2 型パターンのうち低磁場側のものは、高磁場側のものより線幅が広く、高磁場側のものが4位の、低磁場側のものが3位の CH_2 による共鳴線であることを示すものと考えられる。このことは、高磁場側の多重線の重心の周波数に著しいセセ振幅の大きい周波数を導入して観測した場合、5位のプロトンによる共鳴線の積分強度が、通常の条件下で観測されるよりも30%程度増加するといふ、いわゆる Nuclear Overhauser Effect による positive enhancement が観測されたといふ事実からも支持される。

二つのフェニルプロトン(1', 2'のH)による AB 型四重線のうち高磁場側の二本の共鳴線は低磁場側のものよりもセセ広い線幅をもち、従ってピークの高さは異なる。 $\tau=6.24$ の $O-CH_3$ の共鳴周波数で照射により、低磁場側の二本の共鳴線の積分強度に変化が認められないのに対して高磁場側のものでは数パーセント増加するが、明らかに差の範囲をこえる積分強度の増加が認められる。これら二つのフェニルプロトンおよび $O-CH_3$ の帰属は明らかであろう。

この試料を溶液中にごく少量の空気を吸き込むか、あるいは密封のまま放置すると多くの共鳴線の線幅に著しい変化がおこる。この模様はスライドでも示すが、 $N-CH_3$

での変化が特に大きく、ビニルプロトン、3位のCH₂、C-CH₃、メチレンジオキシ、1位のフェニルプロトンがこれに就き、3', 4'位のO-CH₃、5位のフェニルプロトン等による共鳴線での変化は比較的少い。変化は線幅だけで、共鳴位置の変化は認められない。

このように広い線幅を有する溶液を蒸沸後再び測定すると、最初得られたのと同様な幅広い線幅を有する共鳴線が観測される。また回収された試料には何らの化学的変化も認められない。これらのことは、線幅に影響を及ぼすものが少なくとも空気であることを意味するものと判断される。

線幅(緩和時間)に影響をおよぼす可能性のある因子としては、粘度、帯磁性物質の混在等が考えられる。高分子物質の溶液でのNMRの研究の場合には局所的粘度という考え方があがあるが、この程度の大きさの分子で、しかも例えば1', 2'のように相隣り合った炭素に結合した水素の周囲で局所的粘度がかなり違っていることは考えにくいことである。またO-CH₃のように比較的運動の自由度の高いと思われるグルーポの共鳴線にしてもかなり大きな影響があるということも、この考えからは説明し難い。以上の考察の結果から観測された線幅の増加は、酸素分子の帯磁性によるものか、あるいは、酸素とこの物質とが形成する電荷移動錯体が溶液中でわずかに帯磁性を示すことによるものと考えられる。

充分脱ガスされた試料で観測される各共鳴線の緩和時間は正確には求められないが、充分小さな高周波磁場で観測されたスぺクトルの半線幅、および飽和回線の挙動から判断して少くとも数秒以上と推察される。各共鳴線の緩和時間の間、特に著しい差があるとは考えられない。表1は脱ガス時、および酸素の共存下での各共鳴線の線幅である。使用した磁石の不均一度は0.3cps程度であるから、脱ガス時に測定

表1 各共鳴線の線幅(cps)

	N-CH ₃	ニール	1'	メチレン 2'	C-CH ₃	3-OCH ₃	4-OCH ₃	5
脱ガス時	0.4	0.4	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3	0.4
酸素共存時	4.4	4.0	3.4	1.7	1.8	1.4	0.5	1.1
両者の差	4.0	3.6	3.0	1.4	1.3	1.0	0.2	0.7
NCH ₃ の対照 パーセント	100	93	75	35	30	25	5	17

された線幅は、磁場の不均一度によつてさまざまなものである。表1表のデータのうち、酸素共存時のものは、絶対値は無いけれども、長さを比較し得られた一つの場合を示

したことがない。しかし最下欄に示したパーセントの値がかなり広範囲の酸素含量の場合について認められるものである。観測された緩和時間T₁^{obs}は、脱ガス時のそれT₁⁰と、酸素の共存するのとによって新しく発生した緩和経路の時間定数T₁^{*}と

$$1/T_{1}^{obs} = 1/T_{1}^{0} + 1/T_{1}^{*}$$

と書けば、1/T₁^{*}は不対電子密度に比例するとすれば、表1表の最下欄の数値は不対電子密度の一つの目安と考えることが出来る。線幅の変化は不対電子の非局在化によるものと考えられているが、不対電子の伝播は主としてπ結合を通しておこり、従つて、かなり遠く迄影響をおこすものと判断される。酸素原子の位置ごとの不対電子密度がかなり高いことから、双極子相互作用による局所場が、3位のCH₂の緩和時間を短くする可能性もあり得る。しかし3位のO-CH₃の線幅の変化が殆んど観測されぬ理由はよくわかっていない。

(東工試) 山本 修, 早水 紀久子, 渡部 正利, 柳沢 勝

液晶状態を示す物質を溶媒としてその中に比較的小さな分子を溶質として溶かしてNMRを測定すると、液晶物質のシグナルは base line の中に埋もれてしまい、溶質だけのシグナルが測定できないが、このときには等方的な溶液のNMRからは得られない新しい知見が得られることが Saupe と Engelert および Snyder と Meiboom らによって示されている⁽¹⁾。液晶溶液の研究から次のようなことが明らかにされると期待できる。

- (1) 分子内の直接的な双極子-双極子相互作用が求まるので、平均的な分子の配向および分子構造の解析ができる。
- (2) 化学シフトの異方性。
- (3) スカラー・スピンの定数Jの絶対符号の決定。

実際は Saupe と Engelert らによってベンゼンおよびアセチレン誘導体の研究がなされJの絶対符号の決定や化学シフトの異方性が見積もられている。また Snyder, Meiboom, Cocivera らによりシクロロパンおよび5-トリオキサンの分子構造の解析がなされ、他の7-ル-7の研究も発表されている。我々は nematic の液晶 p,p'-di-n-hexyloxy-azoxy benzene ($C_{18}H_{30}-\text{N}=\text{N}-O_2C_6H_{13}$) を用い、3種類の溶質分子パラ=置換ハロベンゼン ($X-\text{C}_6\text{H}_4-X$, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) のNMRを測定した。

理論

nematic の液晶は大概細長い分子によって作られ、長い軸を平行にして配向する。この軸は光軸といわれている。液晶に 1000 Gauss 以上の高磁場をかけると、磁場の方向と光軸とが一致することが知られている。このような溶媒中に溶解された分子も等方的な運動が阻げられ、平均的に特定の方向に配向する。溶質の配向の程度を表わす量として Saupe らによって degree of ordering S が次のように定義される。

$$S = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \quad (1)$$

ここで θ は光軸と分子の主軸とがなす角度であり、 $\langle \rangle$ は平均を意味する。パラ=置換ベンゼンの主軸を図1のようにとって各々の軸の degree of ordering を S_1, S_2, S_3 とする。

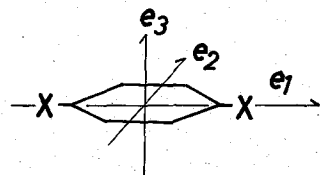
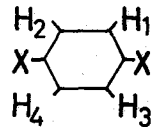


図 1.

$$S_1 + S_2 + S_3 = 0 \quad (2)$$

となる。この分子には3個の双極子-双極子結合定数 $B_{12} = B_{34}$, $B_{13} = B_{24}$, $B_{14} = B_{23}$ が存在する。 J_{pg} , B_{pg} をそれぞれ核 p, g 間のスカラー・スピンの結合定数、双極子結合定数とすると、この全スピンのハミルトニアンは次の式で表わすことができる。

$$\omega = -h\gamma(1-\sigma-\delta)H_0 \sum I_z + h \sum_{P \neq Q} J_{PQ} I_P I_Q + h \sum_{P \neq Q} B_{PQ} (3I_z^P I_z^Q - I_P I_Q) \quad (3)$$

ここで σ と δ はそれぞれ等方的および異方的なシフト定数である。

$$\frac{3}{2}\delta = (S_1\sigma_1 + S_2\sigma_2 + S_3\sigma_3) \quad (4)$$

$$B_{PQ} = -\frac{\delta^2 h}{4\pi^2 r_{PQ}^2} S_{PQ} \quad (5)$$

で与えられている。 r_{PQ} は核 P, Q 間の距離, S_{PQ} は核 P と Q との結合ベクトルの degree of ordering である。

液晶溶液におけるシフト定数は異方性と等方性のシフト定数の和となり、化学シフトの値は双極相互作用による分裂の中心になる。スカラー・スピン結合定数 J_{PQ} は B_{PQ} に比べると非常に小さいので無視する。スピンハミルトニアン(3)式に積スピン関数を作用させてエネルギー準位を求め、遷移の周波数と相対強度を計算

表1. 遷移の周波数と相対強度

	相対強度
1. $\pm 3/2 (B_{12} - B_{13} - B_{14})$	1
2. $\pm 3/2 (B_{12} + B_{13} - B_{14})$	1
3. $\pm 3/2 (B_{12} - B_{13} + B_{14})$	1
4. $\pm 3/2 (B_{12} + B_{13} + B_{14})$	2
5. $\pm 1/2 [(B_{12} + B_{13} + B_{14})^2 + 4\{(B_{12} - B_{13})^2 + (B_{13} - B_{14})^2 + (B_{14} - B_{12})^2\}]^{1/2}$	3

すると表1になる。このスペクトルは強度比が1:1:1:2:3の5本線のほかからなっていることがわかる。スカラー・スピン結合定数を考慮しても、その影響を受けずのは遷移5だけであり、そのスキームは実例のとおりを示す。

実験

p, p'-di-n-hexyloxy azoxybenzene は p-nitrophenol と n-hexylbromide を原料として合成した⁽²⁾。融点 81°C, 透明点 128°C である。パラニ置換ハロベンゼンは再結晶して使用した。スペクトルの測定は Varian HA 100 スペクトロメーターを用い、ベンゼンの capillary を入れてこれを lock signal として internal lock system を使用した。SN 向上および測定精度を上げるために CAT で 10~16 回積算した。内部規準として極く少量の TMS を用いた。温度は同じ状態の Ethylene glycol の OH プロトンのシフトから求めた。液晶状態の測定の際はサンゴルスピニング⁽⁴⁾は行なっていない。

結果

パラニ置換ベンゼンの濃度 20.6 モル% 76°C のスペクトルを図2に示す。また表2にスペクトル線の中心からの周波数の実験値と計算値を示す。この時遷移5の周波数の計算値にはスカラー・スピン結合定数を考慮してある。遷移5はわずかながら分裂している筈ではあるが、実際にはスペクトル線の半値幅が 20 cps ある。

表2. パラニ置換ベンゼンのスペクトル

遷移	中心からの周波数(cps)		相対強度
	実験値	計算値	
2	3302	3303	1
4	3323	3324	2
5	3588	3589.2	2
		3585.0	1
1	3714	3714	1
3	3736	3735	1

ので、分離は測定できない。測定した3種類の化合物のスペクトルの解析から求めた $B_{\beta\beta}$ の値およびプロトン間の距離がベンゼンのプロトン間の距離 $r_{12} = 2.48 \text{ \AA}$, $r_{13} = 4.30 \text{ \AA}$ に等しいとして計算した S_1 の値を表3に示す。この時 S_1 の値は正にならなくてはならない。

各化合物の S_1 , S_2 の値を比較してみると、置換基が Cl, Br, I と大きくなって S_1 の値はあまり変化していない。一般に S_1 は温度および濃度に依存することが明らかにされているが、今回の3種類の化合物に対しての測定条件は大体同じようにとってあるので、3種類の化合物の配向の仕方や分子運動の形はほぼ等しいと考えられるように思われる。

表3には TMS を内部標準とした時の化学シフトの値もまた載せられている。液晶状態のときには化学シフトは等方的な寄与と異方的な寄与の和になっているので、温度を上げて得られる等方的な溶液の化学シフトと差引くことにより異方的な化学シフトが残りと決定した値が表3の最左欄に与えられている。これらの値から Cl, Br, I の順序でハロゲンの大きさが増すに従って、環プロトンの受けている π 効果の異方性部分が増加していることがわかる。これが従来いわれていたハロゲン原子の化学シフトに及ぼす異方性効果と一致するかどうかについては検討の余地があるように思われる。

- 文献 (1) G. R. Luckhurst, *Quant. Rev.*, **22**, 179 (1968)
 (2) *Org. Syn.*, **2**, 57 (1943), *ibid.* **3**, 140 (1955)

表3. 各化合物のパラメーター

置換基	濃度(%)	温度	$B_{12}(qs)$	$B_{13}(cps)$	S_1	S_2	$\nu(\text{ppm})$	$\delta(\text{ppm})$
Cl	20.6	76°	-2346	137	0.301	-0.092	6.44	0.58
		121° (等方性溶液)					7.02	
Br	19.1	74°	-2202	141	0.283	-0.094	6.32	0.80
		123° (等方性溶液)					7.12	
I	17.1	76°	-2265	155	0.291	-0.104	6.16	0.99
		115° (等方性溶液)					7.15	

図2

