

第8回NMR討論会

講演要旨集

1969年9月24日(水)・25日(木)
日本都市センター講堂

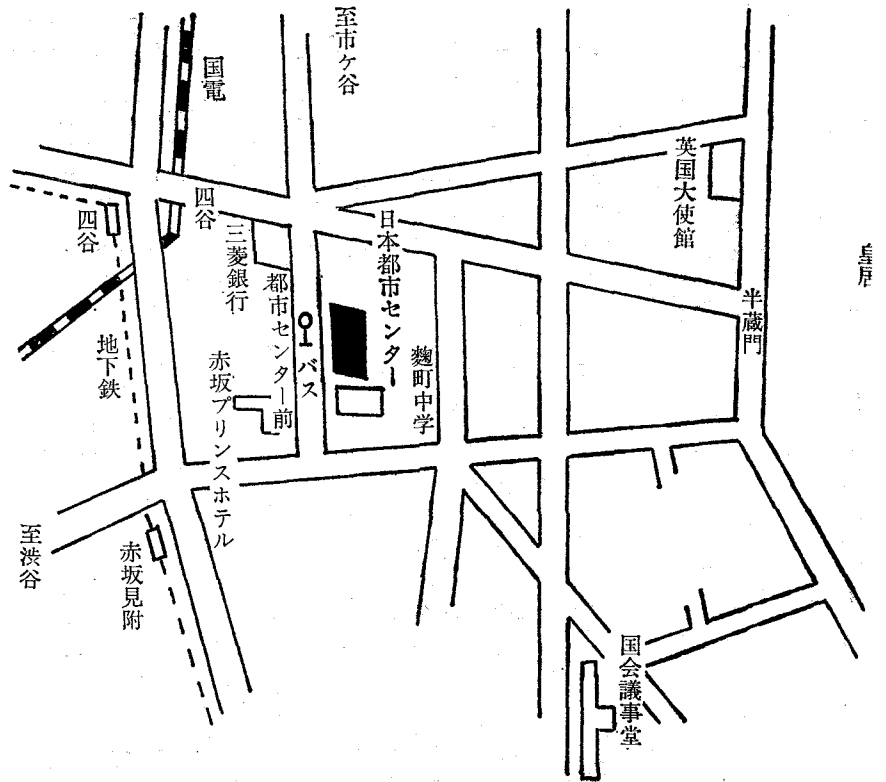
共 催

日本化学会・日本分析化学会
日本薬学会・日本農芸化学会

討論会会場

日本都市センター講堂(東京都千代田区平河町2-6)

TEL (265) 8211 (大代表)



- 1) 地下鉄赤坂見附から徒歩約5分
- 2) バス停麴町四丁目から(新宿～銀座) 徒歩約3分
(新宿～銀座)
- 3) 都バス・京王バス(新橋～中野哲学堂)
平河町二丁目・都市センター前下車

第8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 日本都市センター（東京都千代田区平河町2-6）
会期 9月24日（水）～25日（木）
討論主題 1. NMRと化学構造
2. NMRの新しい手法と技術
（講演発表15分、討論10分）

第1日 9月24日（水）

A会場

座長 米 沢 貞次郎（9:15～10:30）

- A 1. SCF-LCAO-MO法による ^{13}C 化学シフトの計算 1
（電試）米 本 理
- A 2. Indirect I-I coupling — Green 関数による取扱い— 4
（金沢大理）青 野 茂 行
- A 3. NMR装置の改良と ^{127}I の共鳴 7
（理研）○鷗 沢 洵 加藤 祐一

座長 藤 原 鎮 男（10:45～12:00）

- A 4. 簡単な回転エコー装置 11
（電試）亀 井 裕 孟
- A 5. n-パラフィン類のスピン格子緩和 15
（昭和電工中研）開 田 泰 憲 小坂 研一 ○田 中 信 義
- A 6. ヌクレオシドと二価金属イオンの相互作用について 19
（北大工）○下 川 繁 三 福 井 洋 之 相 馬 純 吉

昼 休 み

座長 相 馬 純 吉（13:00～14:00）

- 特別講演 NMRにおける緩和の応用 23
（東大理）荒 田 洋 治

座長 米 本 理（15:30～16:20）

- A 7. アンモニウム塩等のプロトン低磁場緩和と分子運動 26
（日大文理）千 葉 雄 彦
- A 8. 電解質水溶液のBr-NMRによる研究 30
（東大理）○岡 部 勝 郎 山 崎 稔 藤 原 鎮 男

座長 千 葉 雄 彦（16:30～17:45）

- A 9. Dichlorobis(picoline)cobalt(II)の陽子共鳴 34
（東大理）○坂 口 潮 荒 田 洋 治 藤 原 鎮 男

A 10. 液体二成分系における臨界現象の研究

(東大理) ○荒田 洋治 福見 俊夫 藤原 鎮男

A 11. 題未定

(ブリティッシュ・コロンビア大) C.A. McDowell

B会場

座長 中川 直哉 (9:15~10:30)

B 1. NMR分析における二重試料管の利用

(阪大基礎工) 畑田 耕一 ○寺脇 義男 奥田 寛

B 2. NMRによるTTAの互変平衡およびTTA金属キレート分析

(名大工) 武内 次夫 ○山崎 満

B 3. 分子構造とスペクトルパターン

(Ⅱ) ジクロロトルエンのスペクトルパターン

(大阪市工研) 野田 健一郎 平島 恒亮 山本 宗一
真鍋 修 檜山 八郎

座長 通 和夫 (10:45~12:00)

B 4. α -および β -IononeのNMRスペクトルとその溶媒効果

(日本電子) 江角 直文 ○鈴木 昭夫

B 5. α -(5-ニトロ-2-フリル)ニترون誘導体のNMRと分子構造

(大日本製薬中研) ○荒河 敏 橋本 昌久 松本 純一

B 6. アミノ酸とペプチド類のNMR研究(2)

(東工大) 西岡 篤夫 ○永井 真 吉村 寿次

昼 休 み

座長 後藤 俊夫 (14:15~15:15)

特別講演 分子内核オーバーハウザー効果の有機化学への応用

(塩野義研) 通 和夫

座長 佐々木 喜男 (15:30~16:45)

B 7. 置換エピスルホキシドのNMRスペクトルと立体配置

(相模中央化研) ○近藤 聖 根岸 章 土橋 源一

B 8. 5員環オレフィンオキシ水銀化物の立体化学

(東大工) ○斉藤 泰和 豊田 昭徳 松尾 仁

B 9. トリフルオロアセトアミド類のNMRスペクトル

(国際基督教大理) 秋山 弘道 ○山内 富妙子 大内 謙一

座長 山口 一郎 (16:55~17:45)

B 10. ^{31}P -NMRスペクトルによる六員環リン酸エステル類の配座解析

(味の素中研) ○甲斐荘 正恒 中村 朝郎

311. 有機リン化合物のNMRスペクトル(Ⅳ)	84
環状ホスファイトおよびホスフェート	
(日立那珂) 宮島 剛 藤枝 邦美	
(東北大選研) 山崎 太郎	
(名工大) ○高橋 憲助	

第2日 9月25日(木)

B会場

座長 額田 健吉 (9:15~10:30)	
B12. 液晶溶液のNMR(第2報)	88
Lyotropic Mesophaseにおける分子の挙動	
(東工試) ○早水 紀久子 山本 修	
B13. 液晶中で配向した分子のNMR(Ⅱ)	92
エチレン置換体の特異な配向状態	
(京大工) ○森島 績 米沢 貞次郎	
B14. 芳香族ニトロソ化合物における磁気異方性	96
(東大理) ○岡崎 廉治 稲本 直樹	
座長 山本 修 (10:45~12:00)	
B15. 置換基効果(Ⅲ)	100
芳香族環プロトンの化学シフトと溶媒効果	
(阪大産研) 湯川 泰秀 都野 雄甫 ○清水 宣次郎	
高井 嘉雄	
B16. 脂肪族化合物のNMRパラメーター	104
(阪大薬) ○佐々木 喜男 鈴木 美代子	
B17. ^{14}N 共鳴による水素結合の研究(第2報)	108
ピロールおよびその類似物質の ^{14}N シフト	
(東レ基礎研) ○斉藤 肇 額田 健吉	
昼 休 み	

座長 池上 恒男 (13:00~14:15)

B18. 異種核間デカップリング法による ^{13}C - ^{14}N および ^1H - ^1H スピン結合定数と ^{14}N 核化学シフトの測定	112
(日本電子) ○後藤 興日 鈴木 昭夫	
(京大工) 森島 績 米沢 貞次郎	
B19. NSS法によるプロトンをデカップルした ^{13}C スペクトル	116
(日本電子) ○今成 司 竹内 誠	
B20. C-13 NMRにおけるProton Noise DecouplingとAF/RF Sweepの応用	120
(日電パリアン) 西田 利昭 三浦 巖 佐藤 至朗	

- 座長 荒田 洋 治 (14:30~15:45)
- B 21. ビニル化合物の C-13 スペクトル 121
 (日立那珂) ○宮 島 剛
 (名工大) 高 橋 憲 助
- B 22. 単置換チオフェン類の ^{13}C 化学シフトとプロトンとの結合定数 124
 (日立那珂) ○藤 枝 邦 美 内 海 由 美
 (名工大) 高 橋 憲 助
 (山形大工) 曾 根 澄
- B 23. シクロヘキサン系化合物の ^{13}C スペクトル 127
 (日本電子) 松 下 和 弘 ○清 水 章 三 今 成 司
 竹 内 誠
- 座長 青 野 茂 行 (16:00~17:15)
- B 24. C-13 NMR の立体化学への応用 (第 1 報) 132
 非環式化合物の幾何異性、立体配座と C-13 ケミカルシフト
 (京大工) ○大 森 洋 森 島 績 米 沢 貞 次 郎
 (日本電子) 後 藤 興 日 竹 内 誠
- B 25. C-13 NMR の立体化学への応用 (第 2 報) 136
 環式化合物の立体配座と C-13 ケミカルシフト
 (京大工) 大 森 洋 ○森 島 績 米 沢 貞 次 郎
 (日本電子) 後 藤 興 日 竹 内 誠
- B 26. イオンサイクロトロン共鳴による質量測定 140
 (東大理) ○藤 原 鎮 男
 (日本電子) 宮 前 輝 夫 青 柳 勝 行

インホームルミーティング

主 題 NMR 研究の現状と将来への展望 (第 3 回)

期 日 9 月 25 日 (木) 18:00 から

座長 相 馬 純 吉

話題提供者

上 村 洸 (東大物) 朝 日 豊 (武田薬品工業)
 米 本 理 (電 試) 藤 原 鎮 男 (東大化)

SCF-LCAO-MO 法による ^{13}C 化学シフトの計算

電 試 米 本 理

共鳴構造をもつ分子の化学シフト, ring current シフトなどを考える場合には, 分子全体, 或は少くともその共鳴構造や ring current の関与する原子に亘る "分子電流" (Pople) が本質的な役割を果すことにはなる。このような性質のシフトの量 (ハの寄与) を量子力学的な計算によつて求め, 分子の電子構造との関連を求めようと試みる際には, 分子内での分子電流の広がりに対応して多数の原子に亘る各種の原子積分を用いなければならぬ。しかしこれを実行することは計算の量を非常に増やし, 計算に要する労力と時間を大きくするので, 出来れば近似を用いたい。計算の方法として振動を入れた SCF-LCAO-MO 法を用いることにしたとき, このような近似がどの迄可能であるか, 即ち, 計算が分子の物理に有効な apparatus であるためにはどんな近似まで許されるかを知っておくことは有用である。特に, 3 中心以上の原子積分は恒に厳密に求めることが必ずしも容易でないので, 省略或は近似を行はなければならぬか。これが計算の結果にどの程に影響をおよぼすかを検討しておくことは, ring current 効果などの計算を企てる前に必要なことであると考えられる。

この自的で, ^{13}C 化学シフトについて計算を行い, 更に計算を継続中である。

方法

Lipscomb¹⁾ により用いられている方法と同様であるので簡単に記す。計算の原理は分子の電子状態を求める Roothaan²⁾ の SCF-LCAO-MO 法と同じで, 外部磁場のある場合を扱うので磁場の作用項を振動としてハミルトニアンに加え, Roothaan と同様に連立方程式

$$F - SE = 0 \tag{1}$$

を解き, MO の係数が self-consistent になるような解を探るのであるが, 磁気エネルギーは非常に小さいので実際には「繰返し法」は行はない。磁気ハミルトニアンが小さいことを利用して (1) を磁気エネルギー項の次数によつて展開する。1 次の項から, MO の係数の 1 次の変化量を定める方程式として, $m \times m$ 次元の連立一次方程式

$$\sum_g a_{pg}^{(1)} v_{ig}^{(1)} - \sum_{jr} [(p|r|j) - (p|j|r)] v_{jr}^{(1)} = - \Delta_m H_{pi}^{(1)} \tag{2}$$

を得る。こゝに $v_{ig}^{(1)}$ は i 番目の MO における係数 c_{ig} の 1 次の変化量, $H_{pi}^{(1)}$ は磁気ハミルトニアン項 $H^{(1)}$ により作られたマトリクス要素 $\langle \phi_p | H^{(1)} | \phi_i \rangle$, $p, q; i, j$ は夫々 AOs 及び MO の番号

$$a_{ipq}^0 = F_{pq}^0 - \epsilon_i^0 S_{pq},$$

F^0 は磁場のないときの Hartree-Fock 演算子,
 ϵ_i^0 は同じく無擾動系の i 番目 MO の軌道エネルギー

である。擾動のエネルギーは2次項から始まり、 $v^{(1)}$ により与えられる常磁性項は

$$-2 \sum_{ip} v_{ip}^{(1)} \sum_m H_{pi}^{(1)}$$

となる。

この計算を実行すると、Roothaan の場合と異なるとは

- 1) 基底に必要な原子軌道関数の種類は分子の対称性によって減ることはない。
- 2) 解くべき連立方程式の次数はM倍になる。
- 3) π 電子近似はあえない。
- 4) 磁気演算子に関する原子積分が必要。

計算

予備的に次のような計算を試みた。エチレンを考へ、 σ_{C-C} 及び π_{C-C} 結合の電子による常磁性項を求め、これらの軌道には C-H 結合との間に相互作用もつが、簡単のためこれを除いた。MOは

$$\varphi_1 = C(\phi_{a\pi} + \phi_{b\pi})$$

$$\varphi_2 = C'(\phi_{a\sigma} + \phi_{b\sigma} + \sqrt{2}(\phi_{a\pi} + \phi_{b\pi}))$$

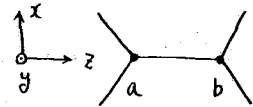
とした。 φ_2 においては sp^2 混成になつてゐる。

この系に磁場 H_x を加へ、 x 方向のゼーマン定数 (の常數項) を求める。但し、軌道エネルギーは、

σ_{C-C} , π_{C-C} 以外の軌道が略されることが不当に大きい値となつてしまうので、 φ_1 については厳密に求められ値 -0.28 a.u. ³⁾ を用いた。 φ_2 に対しては定められず、この方法から求められ値 -1.43 a.u. とした。計算の結果は 43 ppm となり、order としては妥当な値と云へよう。

ここで、 π 電子近似の計算で用いられる "differential overlap" の無視を行つてみる。即ち (2) 式の左辺中に現れる $(pq|rs)$ の内、 $(pp|pp)$ 及 $(pp|qq)$ 型以外のものを 0 とおくと、結果は上記の 10 倍以上となり妥当でない。すなわち、このようは近似が危険であると考へられる。

また、式 (2) の右辺中、磁気相互作用のマトリクス要素の対角項のみを用いると結果はやや大きく、52 ppm となる。これはゼーマンを受けず原子が自分以外の原子から受ける磁氣的相互作用と無視した結果として逆にあつてゐるものであり不恰



理論結果と考えられる。このような不合理は、 ϵ_2 値が正しくないことその他、

C-H 結合との相互作用を無視したためと思われ、これに類する近似も危険と考えられるのではない。

結局すべての原子積分を出来る限り正しくおこなう必要があると考えられるので、(pq|rs) 型の 3, 4-中心積分以外の積分値を正しくおこなって計算を進めたい。但、式(2)の右辺中 $(l\alpha_0/r_A^3)$ pagb. 型の積分は計算出来るが、 ^{13}C -シフトを考える場合この項が現れるのは約 $2.5 \text{ }^\circ A$ 以上離れたプロトンによるので、 r^{-3} の性質によりこの値は充分小さく無視し得る程度であろうと考えられる。

原子積分の計算

Kotani の表⁴⁾ にあるものはすべてこれにより、補助関数を用いて求めた。

3中心型の Resonance Integral $\langle \phi_{ap} | 1/r_{01} | \phi_{bq} \rangle$ は

χ_{00} と Neuman 展開して求められる。ここで補助関数

$$\int_1^\lambda e^{-\alpha \xi} Q_n(\xi) \xi^m d\xi \quad \text{及} \quad \int_1^\infty "$$

を必要とする。

$l\alpha$, $l\alpha/r_0$ の 以上記の表にある補助関数により求められる。

1S と 2S 及 2p についで α は、補助関数

$$\int_1^\infty \xi^n e^{-(\alpha/\beta)\xi} [Ei(\beta\xi+1) - Ei(\beta\xi-1)] d\xi$$

を用いる。

これらの計算の結果は $\pm 2 \times 10^{-8}$ 以上の精度をもつと考えられる。

文献

- 1) Lipscomb & others : JCP., 38 550 (1963), 40 2238 (1964) 等.
- 2) Roothaan : Rev. Mod. Phys. 23 69 (1951)
- 3) Polak & Paldus : Theor. Chim. Acta. 5 422 (1966)
- 4) Kotani & others : Tables of Molecular Integrals (1963)

Indirect I-I coupling

— Green 関数による取扱 —

金沢大理 青野茂行

核スピン向の相互作用は Fermi 項によるものだけに限れば、ハミルトニアンは次の量子化した形で

$$H = \sum_i \epsilon_i a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_N \sum_{i,i'} A_{ii'}^{(N)} (\sigma_i \cdot S_N \cdot I_{N1} \sigma'_i) a_{i\sigma}^\dagger a_{i'\sigma'} \quad (1)$$

記号は常法によるが、 S は Pauli matrix, spin index σ についてはくりかえした時には和をとることにしてある。更に、電子エネルギーについては既に対角化されてあるとする。 $A_{ii'}^{(N)}$ は規格直交化された一電子軌道関数を用いて

$$A_{ii'}^{(N)} = \langle i | A | i' \rangle = \frac{16\pi\beta\hbar\alpha_N}{3} \langle i | \delta(\mathbf{r}_N) | i' \rangle \quad (2)$$

もし $|i\rangle$ が LCAO 近似で与えられるならば: $|i\rangle = C_{iN} |r\rangle$,

$$A_{ii'}^{(N)} \approx \frac{16\pi\beta\hbar\alpha_N}{3} |z_{N0}|^2 C_{iN}^* C_{i'N} \equiv A^{(N)} C_{iN}^* C_{i'N} \quad (2')$$

さて、Fermion 演算子 $A(t), B(t)$ に対する Green 関数を

$$\langle\langle A(t); B(t) \rangle\rangle = -i\theta(t) \langle [A(t), B(t)]_+ \rangle \quad (3)$$

と定義し、その運動方程式の Fourier transform とすれば ($\hbar=1$)

$$E \langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_+ \rangle + \langle\langle [A, H], B \rangle\rangle_E \quad (4)$$

上の A, B に対して $a_{i\sigma}, a_{i'\sigma}^\dagger$ とすれば

$$(E - \epsilon_i) \langle\langle a_{i\sigma}; a_{i'\sigma}^\dagger \rangle\rangle - \frac{1}{2} \sum_N \sum_j A_{ij}^{(N)} \langle\langle (\sigma_i \cdot S_N \cdot I_{N1} \lambda) a_{j\lambda}; a_{i'\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \delta_{ii'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (5)$$

新にあらわれた Green 関数 $\langle\langle (\sigma_i \cdot S_N \cdot I_{N1} \lambda) a_{j\lambda}; a_{i'\sigma}^\dagger \rangle\rangle$ は再び (4) をつかうと

$$\begin{aligned} & (E - \epsilon_j) \langle\langle (\sigma_i \cdot S_N \cdot I_{N1} \lambda) a_{j\lambda}; a_{i'\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{e'} A_{je'}^{(N)} I(I+1) \langle\langle a_{e'\sigma}; a_{i'\sigma}^\dagger \rangle\rangle + \frac{1}{2} \sum_{N'} \sum_{e'} A_{je'}^{(N')} I_{N'} \cdot I_{N'} \langle\langle a_{e'\sigma}; a_{i'\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\ & - \frac{1}{2} \sum_{e'} A_{je'}^{(N)} \langle\langle (\sigma_i \cdot S_N \cdot I_N \mu') a_{e'\mu'}; a_{i'\sigma}^\dagger \rangle\rangle + \sum_{N'} \sum_{e'} A_{je'}^{(N')} \langle\langle (\sigma_i \cdot S_N \cdot I_N \times I_{N'} \mu') a_{e'\mu'}; a_{i'\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\ & + \frac{1}{4} \sum_{e\lambda} \langle\langle (\sigma_i \cdot S_N \cdot \mathbf{e}_i \mu' \cdot I_N \mu') a_{e'\mu'}^\dagger a_{e'\mu'} a_{j\lambda}; a_{i'\sigma}^\dagger \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

このように次々と高次の Green 関数があらわれるが、この階級制を Zubarev¹⁾ に従って decouple する:

1) D.N. Zubarev, Soviet Phys. - Uspekhi 3, 320 (1960)

$$\begin{aligned} & \langle (\sigma | S | \lambda) \cdot (\mu | \epsilon | S \times I_N | \mu') \rangle a_{e\mu}^+ a_{e'\mu'} a_{j\lambda}; a_{i\sigma}^+ \rangle \\ & \simeq \langle a_{e\lambda}^+ a_{j\lambda} \rangle \langle (\sigma | S \cdot I_N | \mu') \rangle a_{e'\mu'}; a_{i\sigma}^+ \rangle - \langle (\mu | S \cdot I_N | \lambda) \rangle a_{e\mu}^+ a_{j\lambda} \rangle \langle a_{e'\sigma'}; a_{i\sigma}^+ \rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

更に $I_N \parallel I_N'$ と仮定して二水が入っている項を無視して整理すると (5), (6) は

$$(E - \epsilon_i) G_{ii'} - \frac{1}{2} \sum_N \sum_j A_{ij}^{(N)} \Gamma_{j i'}^{(N)} = \frac{1}{2\pi} \delta_{ii'} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & (E - \epsilon_j) \Gamma_{j i'}^{(N)} + \sum_{e'} \frac{1}{2} (A_{j e'}^{(N)} - \sum_e A_{e e'} \langle a_{e\lambda}^+ a_{j\lambda} \rangle) \Gamma_{e' i'}^{(N)} \\ & + \sum_{e'} \frac{1}{2} \left[\sum_e A_{e e'}^{(N)} \langle (\mu | S \cdot I_N | \lambda) \rangle a_{e\mu}^+ a_{j\lambda} \right] - \sum_N' I_N \cdot I_N' A_{j e'}^{(N')} - I_N (I_N + 1) A_{j e'}^{(N)} \Big] G_{e' i'} \\ & = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

$\equiv \tau$,

$$G_{ii'} = \frac{1}{2} \langle a_{i\sigma}; a_{i'\sigma}^+ \rangle. \quad (10)$$

$$\Gamma_{ii'}^{(N)} = \frac{1}{2} \langle (\mu | S \cdot I_N | \mu') \rangle a_{i\mu}; a_{i'\mu'}^+ \rangle.$$

(8) および (9) は長関²⁾が s-d 相互作用において導いた式に対する一般化になっている。すなわち, a) A がレベル i, j に依存する = c, b) I_N, I_N' の相関が入っている = c.

次の問題は (8), (9) と連立させて解いて $G_{ii'}$ と求める = c だが, これは本来そうにはいから iteration で解く = c にし, しかも一項目ご一応満足する = c にする。(9) の 2 行目の高次の補正項, すなわち中 1 項をまず無視し, 次は $G_{e' i'}$ に対して零次の Green 関数をつかう。

$$G_{e' i'}^0 = \frac{1}{2\pi} \frac{\delta_{e' i'}}{E - \epsilon_{i'}}. \quad (11)$$

$\langle a_{e\lambda}^+ a_{j\lambda} \rangle$ に対しては, $f(\omega)$ を分布関数として

$$\langle a_{e\lambda}^+ a_{j\lambda} \rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega 2 \text{Im} \langle a_{e\lambda}^+; a_{j\lambda} \rangle_{\omega + i\epsilon} f(\omega) \quad (12)$$

である, (11) より

$$\sum_{e'} A_{e e'}^{(N)} \langle a_{e\lambda}^+ a_{j\lambda} \rangle \Gamma_{e' i'}^{(N)} = 2 \sum_{e'} A_{j e'}^{(N)} \Gamma_{e' i'}^{(N)} f(\epsilon_j). \quad (13)$$

以上の近似をつかう, $A_{j e}^{(N)}$ に対しては (2') をつかうと

$$\delta_{\lambda i'}^{(N)} \equiv \sum_j A_{ij}^{(N)} \Gamma_{j i'}^{(N)} \quad (14)$$

を次のように求める = c 水で与える。

$$\begin{aligned} \delta_{ii'}^{(N)} = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{1 + A^{(N)} G_{(N,N)}^{(H)}} & \left[I_N (I_N + 1) A^{(N)} G_{(N,N)} G_{e' i'}^{(N,N)} \right. \\ & \left. + \sum_N' I_N \cdot I_N' A^{(N)} A^{(N')} G_{(N,N')} G_{e' i'}^{(N,N')} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

2) Y. Nagaoka, Prog. Theoret. Phys. 37, 13 (1967)

$$G(N, N') = \sum_j \frac{C_{jN} C_{jN'}^*}{E - \epsilon_j}$$

$$G_{i,i'}(N, N') = \frac{C_{iN} C_{i'N'}^*}{E - \epsilon_{i'}} \quad (16)$$

$$G^{(H)}(N, N') = \sum_j \frac{C_{jN} C_{jN'}^*}{E - \epsilon_j} \left(\frac{1}{2} - f(\epsilon_j) \right)$$

(15) と (8) によって $G_{i,i'}$ を求め、 $G_{i,i}$ の pole を求めれば "それらの固有値がえられる。その式を詳しくかけば"

$$E = \epsilon_i + \sum_N \frac{1}{1 + \underbrace{G^{(H)}(N, N)}_{A(N)}} \left[\frac{1}{2} I_N (I_N + 1) A^2(N) \sum_j \frac{C_{jN} C_{jN'}^*}{E - \epsilon_j} C_{iN} C_{i'N}^* \right]$$

$$+ \sum_{N, N'}' \frac{1}{1 + \underbrace{G^{(H)}(N, N)}_{A(N)}} \left[\frac{1}{2} I_N \cdot I_{N'} \cdot A(N) A(N') \sum_j \frac{C_{jN} C_{jN'}^*}{E - \epsilon_j} C_{iN} C_{i'N'}^* \right] \quad (17)$$

右辺の $E = \epsilon_i$ に近似的に入れると擾動論と対応する式になる。第2項からの固有値の shift が生じ、第3項からの I-I coupling の定数が入る。後者を考えるために、 i のフックの和、スピンにフックの和、および $N \times N'$ の入れかえから生ずる factor を考慮して

$$J_{NN'} = \sum_i^{\text{occ.}} \frac{2}{1 + A(N) G^{(H)}(N, N)} \left[A(N) A(N') \sum_j \frac{C_{jN} C_{jN'}^*}{\epsilon_i - \epsilon_j} C_{iN} C_{i'N'}^* \right]$$

$$\simeq 2 A(N) A(N') \sum_i^{\text{occ.}} \sum_j^{\text{un.}} \frac{C_{jN} C_{jN'}^* C_{iN} C_{i'N'}^*}{\epsilon_i - \epsilon_j} \left[1 + \frac{A(N)}{2} \left(\sum_j^{\text{occ.}} - \sum_j^{\text{un.}} \right) \frac{|C_{jN}|^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \right] \quad (18)$$

ここで

$$f(\epsilon_j) = \begin{cases} 1 & j \text{ が occ.} \\ 0 & j \text{ が un.} \end{cases} \quad (19)$$

とつけた。[] 内は 1 のみとすれば通常の擾動論による結果である。補正項はスピン-スピン結合の自己エネルギーから生ずる補正で、式からわかる通り、通常の分子では無視できる値である。然し分子が大きくなり ϵ_i と ϵ_j が殆ど縮退するほどになると重要性を失し、通常の擾動計算が正しい結果を与えなくなる可能性がある。その時は最近研究の進んでいる S-d 相互作用と同様な取扱いをする必要がある。

NMR装置の改良と¹²⁷Iの共鳴

理研 鶴沢洵 加藤祐一

序

NMRを観測する装置の一種であるオートゲイン方式は、吸収成分のみ検出できない、H₁をあまり低くはできないなどの欠点もあるが、同波数と簡単に変更されること、製作の容易で感度もかなり良いなどの特色を持っている。

演者らはオートゲインの一種であるRobinson型¹⁾を検討し、簡易化して製作した。

一方、¹²⁷Iは天然存在比100%で相対強度も 9.35×10^{-2} であるが、スピンの5/2で核四極子緩和に降り線幅が広がるため、測定例は少ない。

Pound²⁾がKI単結晶中で測定した他、Myers³⁾によってKI水溶液中のIの共鳴幅を測定し、I₂との交換とIの平均寿命を研究した。

本邦では益田⁴⁾がHI中の¹²⁷Iの研究がある。

演者らは前記の装置を使い、一部の結晶中とKIを含めいくつかの強電解質溶液についてI-E測定し、若干の知見が得られたのであわせて報告する。

装置

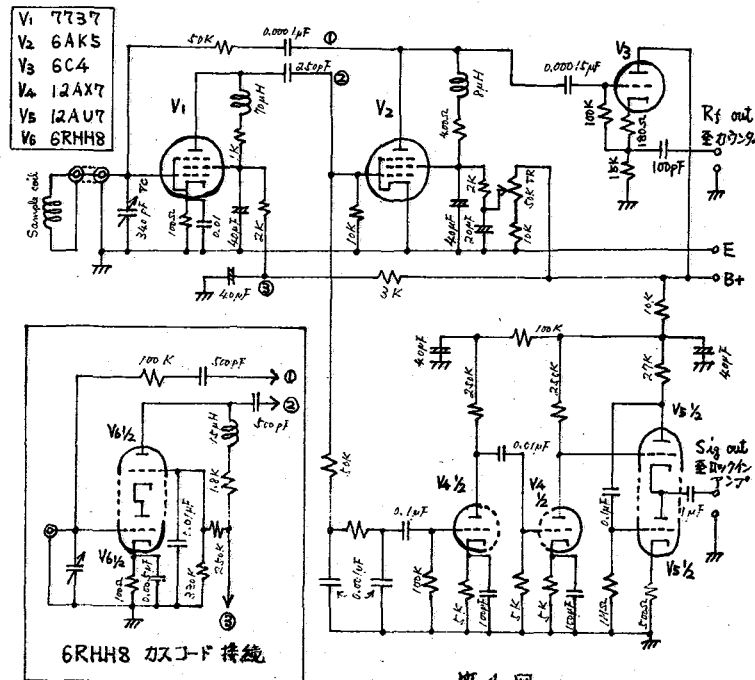
Robinson型発振検波器は、主として低いH₁電圧で使用するため開発された。そのため、3段増幅1段リミッター、または1段同調増幅1段リミッターとした。しかし、H₁をそれほど低くする必要がないならば1段増幅1段リミッターでも良いので、製作調整とも容易になるべきである。演者らは主として¹²⁷Iの共鳴を測定する

目的であったため1図のような回路とした。

初段管は7737の他、6688、6RHH8カソード接続のいすれも良好に動作した。

プレート負荷抵抗、ローレングコイルは増幅度と帯域を決めるため、回路定数の内で最も注意を要するが、これは増幅器の特性を測定しながら独自の方法で決定した。

その他の回路定数は分散分析法により検討したが、飛躍的S/Nの向上は見出せなかったためRobinsonの原回路に準じら。



第1図

この回路はPKW型, Knight型とくらべ, 真空管や回路定数が多少変るが動作するので, 最も作りやすく, 発振が広帯域で安定であった。

発振特性については, リミッター部を含む広帯域増幅器の増幅度を A , 試料コイルのインダクタンスを L , 試料コイルの実効抵抗を r , バリコンの容量を C , フィードバック抵抗を R_f とすれば, 一般的に発振条件 $AQ = 1$ の関係から, 次式が導かれる。

$$A = 1 + \frac{R_f C r}{L} \quad \text{----- (1)}$$

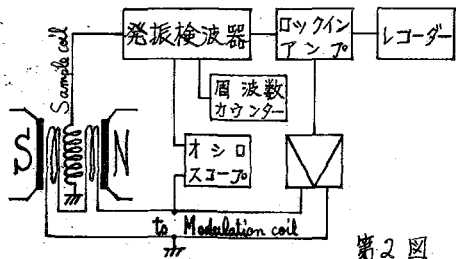
(1)式から, Q をよくするために, high C Low L とすれば増幅度も大きくなければならぬ。

増幅度は帯域幅との関係から限定され, 発振周波数を L, r, C は限定されるので R_f を適宜に選んで安定した発振を行わせる。

発振電圧は, C を可変して行うので, 広帯域増幅器の周波数特性によって変化する。本回路では $6AK5$ プレート供給電圧が $70V$ のとき, コンデンサー両端の電圧は $8MHz$ のとき $1.0 V_{pp}$ $12MHz$ のとき $1.2 V_{pp}$ $15MHz$ のとき $1.05 V_{pp}$ $20MHz$ のとき $0.64 V_{pp}$ である。

測定

本測定のブロック図を第2図に示す。



第2図

磁石はJNM-3型を 9400 ガウスで使用し, 磁場変調は $158 Hz$, $0.1 \sim 4$ ガウスの範囲で測定した。

発振周波数はタケダ理研TR-5578型カウンタにより監視した。周波数変動は $8MHz$ において, 室温 $\pm 0.1^\circ C$ の変動に対して $50 Hz/hour$ 以下であった。

ロックインアンプはPrinceton Applied ResearchのModel 121及びSkuster型自

作品を併用した。

磁場の較正は ^{21}P と ^{7}Li 共鳴をサイドバンド法により行った。

固体中の ^{129}I 共鳴

試料

試料は市販品の特級を使い, 内径 $9m\phi$ のパイロックス試料管に封入して測定した。

測定結果及び考察

^{129}I は核四極子モーメントが大きく, 線幅は核四極子緩和による。したがって線幅は原口, 藤原の式により示される。

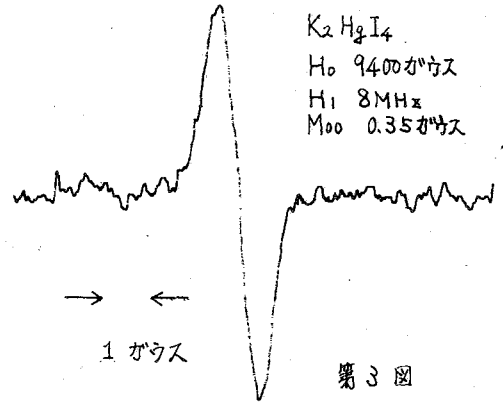
$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{e^2 Q q}{\hbar}\right)^2 \tau_c \quad \text{----- (2)}$$

R.V. Poundの核四極子効果に関する研究によれば, KI は対象性がよく, I のかわりの電場こうばい ρ に近く, H_i は $5.5 MHz$ で測定して $600 Hz$ の幅を観測した。

濃者らの測定したいくつかの化合物中の ^{127}I の幅を表に示す。また第3図に K_2HgI_4 のスペクトルを示す。

—(表)—

化合物名	変調幅	最大傾斜幅
KI	0.2 (ガウス)	0.71 (ガウス)
NaI	0.35 (")	1.4 (")
CuI	" (")	1.7 (")
AgI	1.8 (")	2.5 (")
K_2HgI_4	0.35 (")	0.75 (")



これらの化合物はどれも電場こうばい
が0に近い対象性のものであるが、結
晶のわずかな相違を示している。

水溶液中における ^{127}I の共鳴 試料

試料は市販品を使い、それを水秤量してメスフラスコに溶解し、その一部にヨード結晶を数mg溶解させ、これを混入して測定後、チオ硫酸ナトリウムによる滴定を行い、 I_2 を定量した。

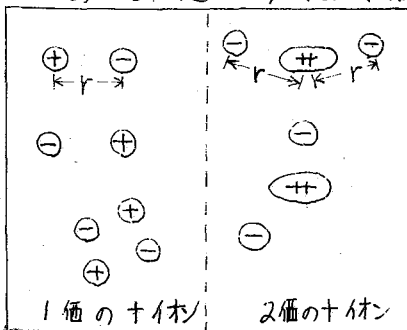
濃度を変えて幅を観測した測定では、 I_2 と I^- のどくため、チオ硫酸ナトリウムを極くわずかに入れて測定した。

測定結果及び考察

第4図は I_2 がないときの濃度変化に対する幅の変化を示す。この結果から次のことが言える
1. 1個と2個では濃度が0になる点に差がある。

2. 濃度が濃くなったときの幅の増加の割合が異なる。

Jardetzky⁽⁶⁾は核四極子モーメントを $\frac{2}{3}eQq$ の共鳴幅を測定して、NaI水溶液中でイオン対



第5図

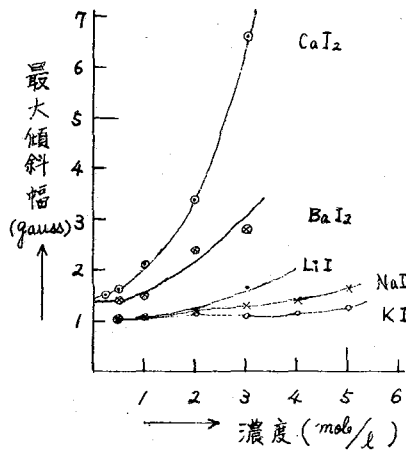
が存在することと結論が付けられた。

濃者らは一つのモデルとして

第5図の状態を仮定した。即ち1個のLi, Na, Kではそれぞれ1個の I^- とイオン対をつくり、2個では2個の I^- とイオン対をつくる。

イオン間の距離は2個の方が1個よりも近い。

I^- に対する+イオンの電場の影響は、濃度が薄ければ



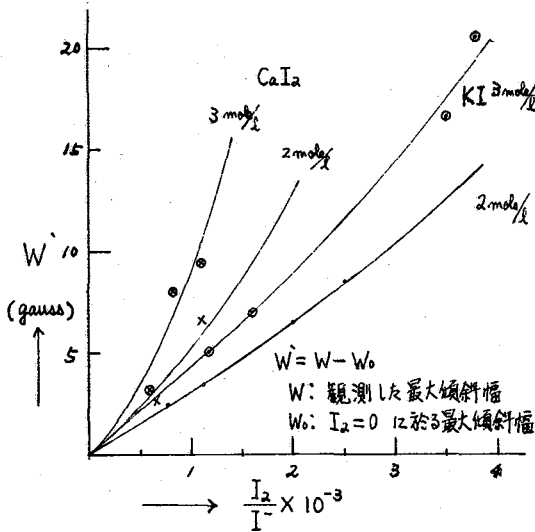
第4図

ば、イオン間の距離が支配的となり、濃くたけは立体的な構造による効果加わ、てくる。この仮定は測定結果とよく一致する。即ち、測定結果は1価と2価との距離による電場こうばいのちがいが線幅を決定することを示し、測定結果は濃いときの立体的な構造により、I⁻のまわりの電場こうばいが不均一となることを示している。また、Li Na Kの濃厚溶液のとき線幅がLi > Na > Kの関係があるのはイオン半径によるものと考えられる。

第6図はKI溶液とCaI₂溶液中のI⁻とI₃⁻の比と幅の測定結果を示している。

O. E. Myersの研究によれば、 $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$ の交換時間が早く、I₂分子やI₃⁻の状態では電場こうばいが大きく、線幅が広くて観測できない。

Myersによれば、観測された幅はI⁻の幅とI₃⁻の幅の平均値としているが、演者の測定結果からは他の要素も考へなくてはならないことを示している。



第6図

CaとKの濃度による曲線のこうばいの差は、イオン強度 $I = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2)$ に、ほぼ一致する。但し、C₁ C₂は正負イオンの溶液1ℓについての容積モル濃度とし、Z₁ Z₂をそれぞれ価数とする。

Li, Naについてもほぼ同様の結果が得られたが、更にBa Znについて測定中なので、あわせて検討している。

また、1価と2価の相違について第5図のモデルで考へれば、2価のときは、近くにI⁻があるので交換時間が早くなり線幅が広くなるものと考えられる。

尚、NaI水溶液中のNaの幅はI₂の量を2ケタ程度、増加しても幅の変化は観測できなかった。

結 論

装置に関しては、約1年にわたる¹²⁷Iをはじめとする⁶³Cu, ²³Na, ⁷Li等の測定と、高分子化合物中のHの温度可変の測定から、使いやすい装置であると言える。

また¹²⁷Iの共鳴は特にイオンの研究に応用して新しい情報が得られるのではないかと予想できる。

最後に、親身の御指導と貴重な御助言をくださいました電気通信大学中川直哉先生に心から感謝致します。

引用文献

- 1) F. N. H. Robinson, J. Sci. Instr., 36 481 (1959)
- 2) R. V. Pound, Physical Review, 79 685 (1950)
- 3) O. E. Myers, J. Chem. Phys., 28 1027 (1958)
- 4) Y. Masuda, T. Kand, J. Phys. Soc. Japan, 9 82 (1954)
- 5) 原口, 藤原 第7回NMR討論会 (1968) 講演要旨集 P.5
- 6) O. Jardetzky, J. E. Wertz, J. Am. Chem. Soc., 82 318 (1960)

簡単な回転エコー装置

(電気試験所) 亀井裕孟

通常の液体の緩和時間を測定するには、一般にスピンエコー法が用いられるが、これを緩和時間の長い系に適用すると、測定結果に拡散やパルス精度の影響が現れ易く、しばしば真の値よりも短い測定値が得られる。また化学シフトの異なる陽子種々について、その緩和時間を測定する場合には、十分に均一な静磁場 H_0 中の測定が必要であるが、このため高精度の測定を行なうに十分な数のエコーを観測することができない。スピンエコー法のこれらの欠点を補うと期待されるものに Solomon の回転エコー rotary echoes 法²⁾がある。回転エコー法では、 H_0 , rf 磁場 H_1 などの測定条件を同一にした場合、スピンエコー法にくらべ、はるかに多数のエコー信号を観測することができ、長い T_2 をよりより精度で求めることができる。そこで今回は、通常の高分解能スペクトロメータに付加させて、回転エコーの観測が容易に行なえる簡単な装置を試作した。

回転エコー法は回転系におけるエコー信号を観測する。 $t=0$ でパルス的に H_1 をかけ、 $t=\tau$ で rf 磁場の位相を反転させ、 $t=2\tau$ に現われるエコー信号を観測する。 τ を変化させてエコーを観測すると、その大きさは略定数 $2T_1T_2/(T_1+T_2)$ で指数関数的に減衰する。したがって T_1 が既知なら T_2 を求めることができる。一般に高分解能 NMR で対象とするような試料については、速い断熱通過法によって容易に T_1 を求めることができるので、

回転エコーの測定から T_2 を求めることは容易である。また拡散の影響をさけるためには Carr-Purcell 型の測定、すなわち $t=\tau, 3\tau, \dots, (2n+1)\tau$... において rf 磁場の位相を反転させて、 $t=2\tau, 4\tau, \dots, 2n\tau$... におけるエコーを観測すればよい。²⁾

[装置]

ブロック図

装置のブロック図を図1に示す。基本のスペクトロメータとして日本電子社製 JNM-3H-60型を用い、受信部にダイオード検波部から直接出力を取ったための

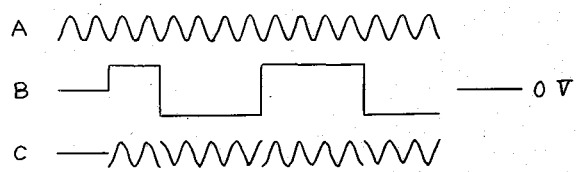
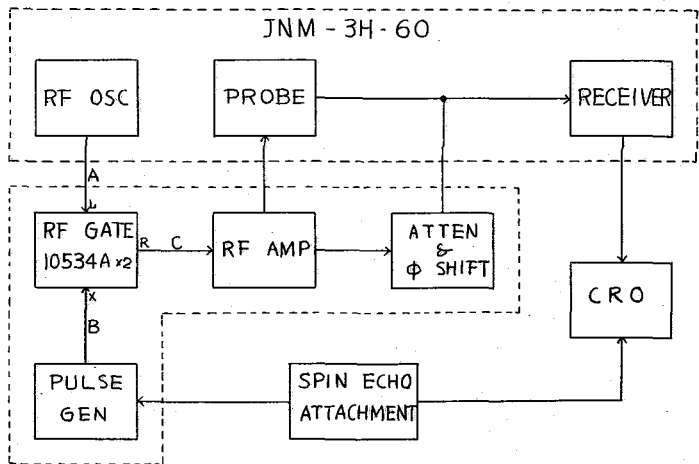


図 1

端子を付加させた。60MHz rf源には3H-60の発振器出力を用いた。この出力をrfゲートで、パルス発生器からの変調信号で変調し、rf増幅器で必要な振幅まで増幅させた後、3H-60のフローブに供給する。

共鳴信号は前置増幅器で増幅し、これにrf増幅器の出力を移相器および減衰器を通して比較信号としたものと混合し、rfユニットで増幅、検波後、シンクロスコープで観測する。比較信号混合によって低歪増幅をおこなうことができる。

rfゲート

Carr-Purcell型の回転エコー信号を観測するためには、 $t=0$ でパルスの振幅一定の

rfを発生させ、 $t=\tau, 3\tau, 5\tau, \dots$ でその位相を反転させる必要がある。ここではHewlett-Packard model 10534A mixerを2回重ねてrfゲートとして用いた。10534A1回の搬送波抑圧比は45dB以上で、2回重ねて使用することにより90dB以上の抑圧比が期待される。10534Aの'L'端子に発振器の出力を、'X'端子にパルス発生器からの変調信号を供給し、'R'端子から出力を取出す。'X'への供給電圧0Vのとき、'R'にrf出力はなく、供給電圧の極性によってrf出力の位相が反転する。したがって図1Bに示した波形のパルスを'X'に供給することにより、'R'からCarr-Purcell型回転エコーの測定に必要なrf(図1C)を取出すことができる。この出力を次段の増幅器で必要な振幅まで増幅する。増幅器は全てのタンクコイルをQダンピングすることによって、その通過帯域幅を上げ、rfパ

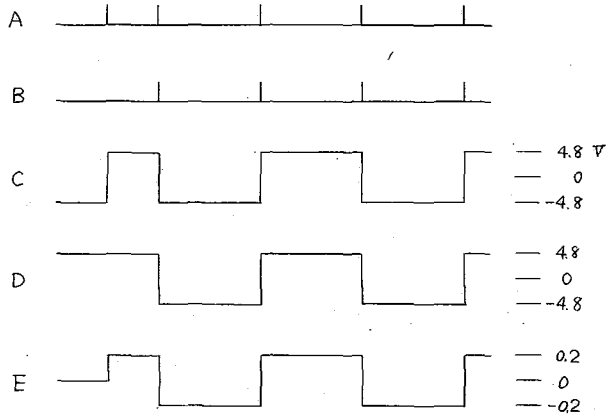
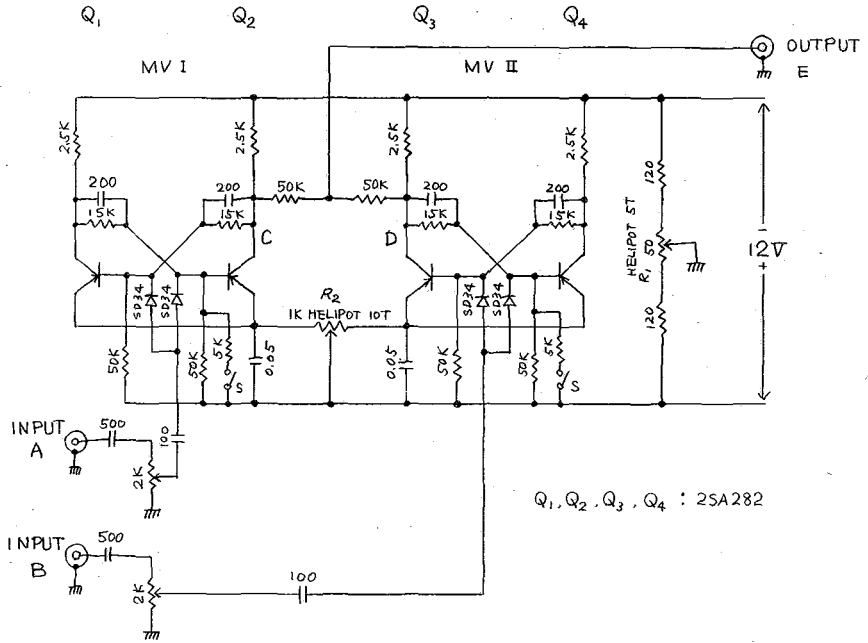


図 2

ルスの波形をできるだけ小さくするようにした。

パルス発生器

2位の双安定マルチバイブレータ MVI, II の出力を合成することによって目的のパルス(図1B)を発生させた。回路図と図2に示す。リセットによってトランジスタ Q_1, Q_3 は導通に、 Q_2, Q_4 はカットオフになる。この状態で MVI にスピニング装置³⁾の dc パルス出力のうち、 $90^\circ-2\pi-180^\circ-2\pi-180^\circ-\dots$ パルス列(図2A)をトリガーパルスとして供給する。したがって MVI の安定状態は $t=0, 2\pi, 4\pi, \dots$ で反転する。一方 MVII は $180^\circ-2\pi-180^\circ-\dots$ パルス列(図2B)でトリガーする。したがって $t=\pi, 3\pi, \dots$ で安定状態が反転する。これからマルチバイブレータの出力は、0V を中心に振れるように R_1 によってレベル調整を行なう。 Q_2 および Q_3 のコレクタから出力を取り出し合成する。リセットさせた状態では、両出力は電圧の絶対値が等しく、符号が異なるので、それらを加え合せたものは 0V となる。スピニング装置の操作スイッチを投入することによって、 Q_2, Q_3 のコレクタ電圧は図2C, D のように変化し、それらを加え合せたものは目的の dc パルス(図2E)となる。

[装置の特性]

dc パルスの立ち上がり時間は約 $0.3 \mu\text{sec}$ (図3a), rf パルスの立ち上がり時間は約 $1 \mu\text{sec}$ (図3b)で、この立ち上がり時間の増加は rf 増幅器の通過帯域幅に起因する。rf の位相反転の様子を図4に示す。rf の位相反転に際し電圧が 0 になっているが、これは入力 rf の周期に対し、dc パルスの立ち上がり時間が十分短くないためである。しかしこのことは長い緩和時間の測定に際しては、何ら障碍とならない。さらに速い立ち上がり時間を必要とするときには、パルス発生器に超高速スイッチング用トランジスタを使用し、広帯域増幅器を使用すればよい。こゝで使用した2位の 10534A の搬送波抑圧比はそれぞれ 51 および 55 dB であり、rf ゲートとしての抑圧比は

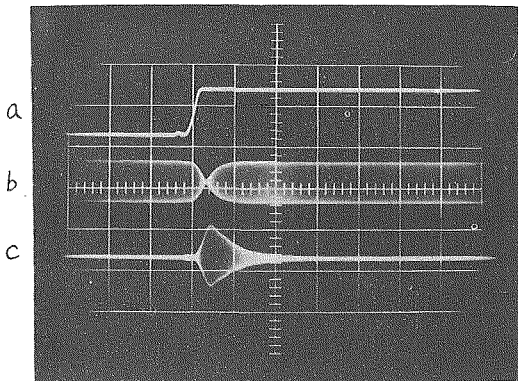


図3. a, dc パルス; b, rf 増幅器出力; c, 70° - Γ 出力; 掃引速度 $1 \mu\text{sec}/\text{cm}$

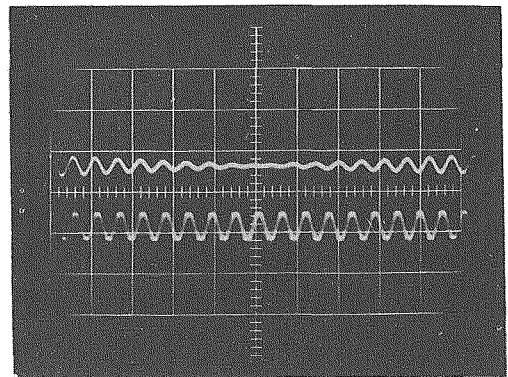


図4. a, rf 増幅器出力; b, rf 入力, 掃引速度 $30 \text{ nsec}/\text{cm}$ $1 \text{ div} = 1 \text{ cm}$

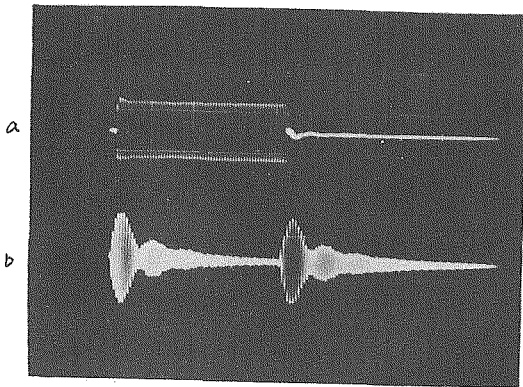


図5. Twin-Tブリッジの a, 入力,
b, 出力 波形. パルス幅 $1\mu\text{sec}$
掃引速度 $0.25\mu\text{sec/cm}$. 利得 $a/b \sim 10$.

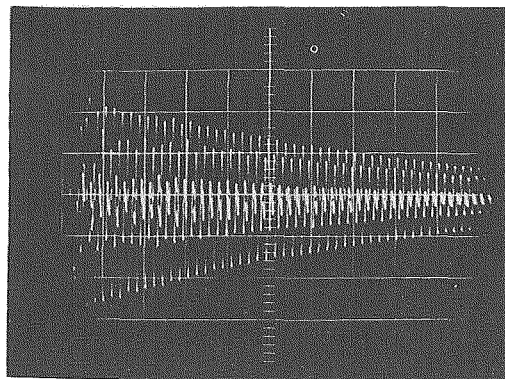


図6. ベンゼンの回転エコー信号
掃引速度 2sec/cm .

約 100dB であった。

3H-60 型スペクトロメータは、共鳴の検出器として Anderson 型の Twin-T フリッジを使用している。このフリッジは非対称フリッジであり、パルス入力に対しては過渡的な不平衡出力が現われる。この不平衡信号の減衰の時定数よりも短い時定数をもった現象を、このフリッジによって検出することはできない。ここで用いたアローフの応答時間は前置増幅器のみで約 $1\mu\text{sec}$ (図3c) で、通常の液体試料のパルス NMR には改造せずに使用することができ。フリッジの応答波形を入力パルス波形とともに図5に示す。この測定には立上り時間の十分短いパルスが入力として必要なので、スピンエコー用の rf パルスを用いた。フリッジの応答時間を短くするには、サンプルコイルの Q を下げればよい。

[測定例]

ベンゼンの回転エコー信号を図6に示す。測定条件は $\tau = 0.2\text{sec}$, $H_1 \sim 2\text{mG}$ で、位相反転間隔などに特別の注意は払っていない。エコー減衰の時定数は $\sim 17\text{sec}$ である。速い断熱通過法から T_1 を求めると 18.2sec であるから、 $T_2 \sim 16\text{sec}$ が得られる。 T_1, T_2 が一致しないのは、回転エコーの減衰に H_0 の不均一性の影響が現われており、その結果減衰の時定数が小さく求められているためと考えられる。これは H_1 をさらに大きくすることによって容易に取除くことができる。

本装置の搬送波抑圧比は約 100dB であるが、さらに高いことが望ましい。また、外部試料による磁場-周波数ロック (AM-rf 使用)³⁾ を使用しているが、この rf のリークに対しては十分注意しなければならない。

文献

- 1) 例2は K. H. Weiss, Colloque Ampère 14, 21-12 (1967).
- 2) I. Solomon, Phys. Rev. Letters 2, 301 (1959).
- 3) H. Kamei, Japan. J. Appl. Phys. 6, 1471 (1967).

m -パラフィン類の スピン格子緩和
(昭和電工中研) 棚田泰憲 小坂研一
○田中信義

1 分子量の異なる m -パラフィンのスピン格子緩和時間 (T_1) を高分解能 NMR法によつて求めた。

直鎖の炭化水素は化学的な官能基をもたないからランダムコイルの分子間および分子間の相互作用を知るには最も簡単な系であると言える。

高分子の溶液中の運動はいろいろな方法によつて調べられているが、その挙動は一般に複雑である。高分子物質は通常分子量の分布や分岐などを伴うのでよりモデル物質を重合することは一般に困難である。そこで分子量の異なる m -パラフィンをポリエチレンのモデルあるいはオリゴマーとして用い、分子末端の緩和と主鎖のそれとを調べた。

2 試料は m -ペンタンから m -アイコサンに至る 13 種類で、一部分一級を含む市販の特級のものを用いた。NMRスペクトルには不純物を示す吸収は見られなかった。

磁場のインターロックのためにベンゼンを封じ込んだ細管を試料管に入れ、試料は凍結法で 10^5 mmHg 以下に脱気をくり返して熔封した後、たゞちに測定した。溶液は重量の減量から濃度を補正した。

高分解能 NMR の装置は JNM 4H-100 型で共鳴周波数は 100 MHz. である。下の測定は直接法により、変調側波帯出力の減衰量を急に切り換えて実効磁界を変化させた。¹⁾ NMR信号の吸収成分を 4KHz 狭帯域増幅器で、ロッキングのためのベンゼンの分散成分を中帯域増幅器でそれぞれ増幅検波すると、側波帯の変調出力が大きいと中帯域増幅器が入力過剰のために飽和してロッキングが不能になったり、減衰量を切り換えたときに過渡時間が長くなる。回復の始まる時間 (τ_0) は正しく知らねばならないので下が短い試料は NMR信号の吸収成分を中帯域増幅器に導いた。周波数帯域成分だけ S/N 比は小さくなるのでくり返し測定した。なお NMR分光計の時定数は 0.15 秒に設定し、飽和からの回復は電磁オシログラフに記録した。

また下が長い試料は飽和からの回復信号をのこぎり波で導引し、いわゆるサンプリング法で記録した。用いた装置はこの場合磁場のロッキングができないので磁場の変動を少なくするため室温と電磁石冷却水温は精密に制御した。

下による影響を避けるため、時間に対して灯数であらわした回復強度の初期の値は除いた。

3 m -パラフィンのメチル基およびメチレン基プロトンの 24°C での T_1 と緩和の速さをそれぞれ図 1 と表 1 に示す。

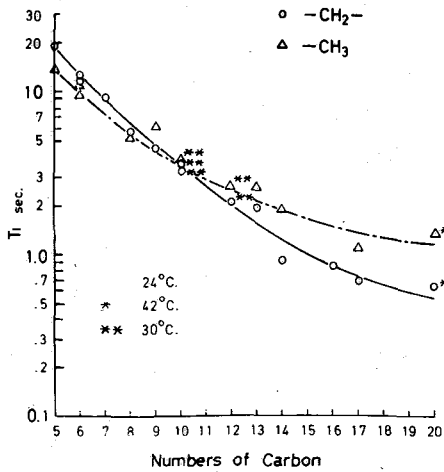


表1 n-パラフィン類の緩和速度

	$(1/T_1)_{CH_3}$ sec ⁻¹	$(1/T_1)_{CH_2}$ sec ⁻¹
n-Pentane	0.075	0.055
n-Hexane	0.11	0.084
n-Heptane	0.14	0.11
n-Octane	0.19	0.18
n-Nonane	0.17	0.22
n-Decane	0.26	0.27
n-Dodecane	0.45	0.63
n-Tetradecane	0.51	1.08
n-Hexadecane		1.11
n-Heptadecane	0.91	1.25
n-Eicosane	0.67*	1.56*

24°C
* 37.5°C

図1 n-パラフィン類メチル基およびメチレン基プロトンの T₁

分子量の小さいものはメチル基プロトンの T₁ がメチレン基のよりも短く、n-デカンでほぼ等しくなる。これよりも炭素数を増すとメチレン基プロトンの T₁ が飽和し難くなる。

n-パラフィンとは $CH_3CH_2(CH_2)_{n-4}CH_2CH_3$ のようにあらわすことができる。メチレン鎖が長くなると末端に近しいプロトンと内部のそれと T₁ が異なると考えられるが、定常状態の NMR スペクトルのメチレンプロトンシフトは純品、四塩化炭素溶液ともに単一線である。n-アイコサンではわずかに「肩」を生じるがクロロルチフラン溶液のように末端に近しいメチレン基プロトンが分離することはない。

粘度はおもに分子のマクロな併進運動を反映する。緩和の速さを粘度に対してあらわすと図2のようになり、ほぼ直線関係にある。n-ペンタンから n-ノナンに至る範囲でメチル基の勾配は 1.0 で球状分子における通常の理論²⁾ とよく一致するがメチレン基の値は 1.6 ずつれが大きいの。炭素数が増すと勾配はややゆるやかになり、C₁₀ から C₂₀ の間で 1.3 である。主鎖が長くなってもメチル基は変化が少く 0.9 であった。

また、炭素数と $(\eta/T)^{-1}$ との関係は図3のようであり、メチレン鎖の $(\eta/T)^{-1}$ はわずかな増加が見られ、緩和は併進運動が支配的である。メチル基の値は分子量増加に伴って減少したのちほぼ直線になつて分子量によらなくなる。

n-パラフィンの引長と融点の違いのため粘度は二つの温度であらわした。³⁾

緩和の双極子相互作用によるとき、プロトンの緩和は分子内および分子間緩和の和として式(1)のようであらわされる。

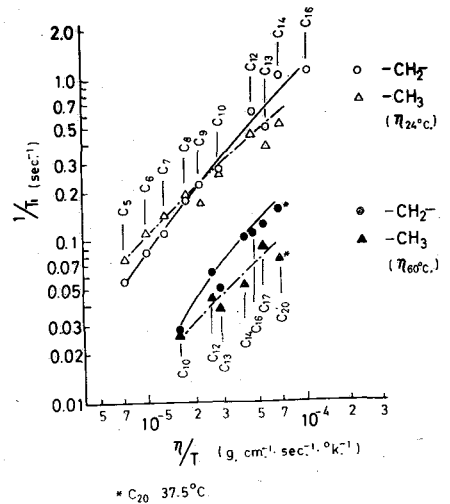
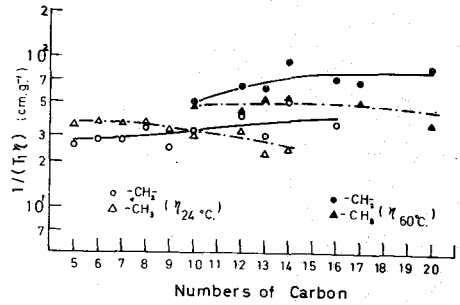


図2 n-パラフィン類の 1/T₁ と粘度との関係

$$(\frac{1}{T_1})_{total} = (\frac{1}{T_1})_{intra.} + (\frac{1}{T_1})_{inter.}$$

1)



分子内緩和は分子の回転運動により、分子間緩和は異なる分子との相対的な併進運動に依存し分子が球状のとき固有の回転による影響は少ない。従つて試料を薄めて T_1 を測るとその無限希釈値から $(\frac{1}{T_1})_{intra.}$ を知ることが出来る。溶媒は四塩化炭素を用いたが、溶媒分子への緩和は塩素核の磁気回転比が小さいので無視できる。

ところで、 n -パラフィン類の T_1 と濃度との関係は一様でない。ある濃度で T_1 は極小値を示したりあるいは低濃度で T_1 は短くなる。

このような場合、単純に外挿値から $(\frac{1}{T_1})_{intra.}$ の値を求めることはできない。

メチル基とメチレン鎖の相互作用や分子のコンフィグレーションが濃度によって変化するためと考えられ、このようなとき緩和の機構は複雑で、単純な緩和の理論を用いることは不適当である。

分子量の小さい系で希釈値の T_1 が短くなることは興味深い。両末端を塩素で置換したシクロロ炭化水素は炭素数の1から10に至るまでBPPの理論がよく適用できること⁴⁾と対照的である。

n -デカンの T_1 と濃度との関係は図4)のようである。メチル基プロトンの T_1 が低い濃度で長くなるがメチレン基の値はわずかに短くなる。メチル基プロトンの分子内緩和時間は25°Cで6.8秒、分子間緩和時間は57秒であった。

分子量が n -デカンよりも大きいパラフィンではメチル基プロトンの T_1 が希釈によって長くなる。この場合は分子内および分子間緩和の速さを求めることができて、その関係は図5に示される。

分子量が増るとメチル基の緩和は併進運動に支配され分子内緩和の速さはメチレン鎖10ヶ以上では変わらない。従つて分子末端のメチル基の運動におよぼすメチレンセグメントの大きさは連鎖数で10であることが知られる。

n -ドデカンより炭素数の少ないパラフィンではメチル基プロトンの分子内緩和の速さの減少が大きく有りことに比べて、分子間緩和の速さは著しく小さくなるために $(\frac{1}{T_1})_{intra.}$ が支配的になる。

一オ、メチレン鎖プロトンも n -デカンより連鎖が長いとき同様にこの緩和機構が分けられる。メチル基の場合と同じように、 $(\frac{1}{T_1})_{intra.}$ の変化は認められるが

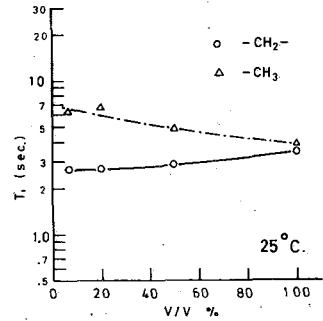


図4 n -デカンの T_1 と濃度との関係。(溶媒 四塩化炭素)

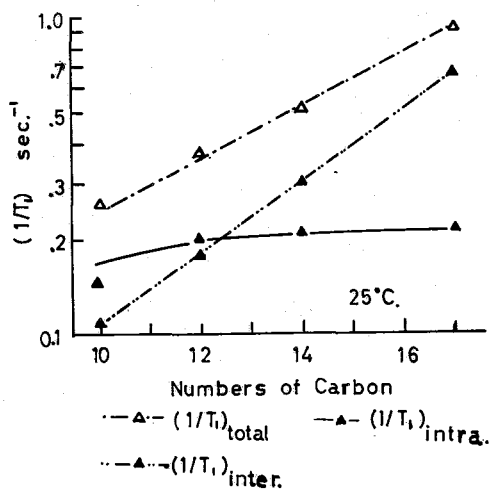


図5 n-パラフィン類メチル基プロトンの緩和速度

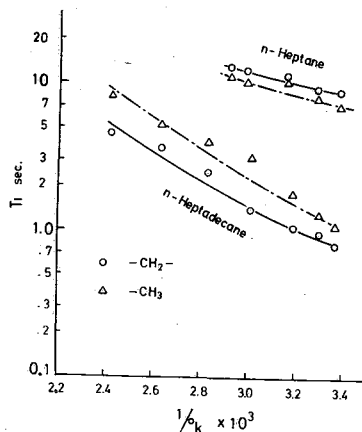


図6 n-ヘプタンとn-ヘプタデカンのT1の温度による変化

25°C で約 0.4 sec⁻¹ である。分子間緩和の値は炭素数とともに増加するが一概ではない。分子鎖の長さによって固有の回転や配位が異なり、相互作用は複雑なためであろう。

T1の温度による変化の例を図6に示す。メチル基およびメチレン基プロトンともに分子量の大きい試料はT1の増加が大きい。活性化エネルギーはn-ヘプタンからn-アイコサンまでメチル基プロトンで2~4.5 Kcal/mol.の間にある。メチル基回転の活性化エネルギー3.5 Kcal/mol.に比べて変動があるのは分子鎖の大きさが影響するためである。希釈した溶液での温度変化とT1との関係はS/N比が小さいためその結果が得られていない。

- 文献
- 1) 小坂, 田中,
 - 2) P. S. Hubbard,
 - 3) J. B. Maxwell,
 - 4) 小坂, 田中,

- 日本化学会才21年会 講演要旨集 (1968),
 Phys. Rev., 131, 275 (1963).
 'Data Book on Hydrocarbons' D. Van Nostrand Co., (1950).
 NMR 討論会才1回 講演要旨集 (1968).

ヌクレオシドと二価金属イオンの相互作用について
(DMSO 中での PMR による)

北大工 下川繁三 福井洋之 相馬純吉

生体の重要な基礎物質であるヌクレオシドやヌクレオチドは水溶液中では塩基部分の stacking を形成し、¹⁾ 又非水系の溶媒 (DMSO) では水素結合による dimer が優勢²⁾ である。一方生体内に於ける二価金属イオンの挙動はエネルギー代謝に於ける Mg^{2+} , Ca^{2+} の働き、基質と酵素の反応に於ける Zn^{2+} などの触媒作用、又核酸中に於ける微量金属イオンの蛋白合成過程への寄与等極めて興味深い問題がある。ヌクレオシドと二価金属イオンの相互作用を調べることは生体内に於ける金属イオンの働きを知る上で重要と思はれる。これは又金属イオンをプローブとして活性部位の決定が出来ることを示している。我々はヌクレオシドと反磁性二価金属イオンの binary complex をヌクレオシドは Ad. In. Gu. Uri. Cyt. Tyn. の五種、金属イオンでは II_a , II_b 属全部についてその相互作用を研究した。次の点に注意した。即ち binding site は II_a , II_b によって異なるが、それはヌクレオシドの活性部位に選択的であるが、新しい binding site はあるが、complex のモル比、平衡定数、糖の影響、活性部位と金属イオンとの距離である。ここではヌクレオシドにグアノシンを例として述べる。

[実験] ヌクレオシドは sigma 製を用い真空中で 12 時間脱水乾燥シリカゲル上に保存した。DMSO は和光製を CaH_2 で還流後 10 mmHg で蒸留しモレキュラシーブ上に保存した。二価金属塩は常法により脱水乾燥し水も塩化物として用いた。試料の調整はすべてドライボックス中で行った。乾燥 N_2 中でセミマイクロ天秤により秤量しヌクレオシドは 0.2M 0.5cc の DMSO 溶媒に入れて使用した。内部標準として TMS を用いた。装置は JEOL 3H-60 (60MHz) の PMR で field sweep モード、化学シフトの更正は標準物質法 (TMS- $CHCl_3$ in CCl_4) によった。シフトの誤差は全掃引巾 700 Hz に対して 3 回平均で ± 0.4 Hz である。測定温度は 21°C

[ν_c 及 K の決定] 自己会合を無視してヌクレオシドにメタルを加えた時の base の ring プロトンのシフトはメタル free (ν_f) と complex (ν_c) の周波数の weight average として与えることが出来る。観測周波数は

$$\nu = \frac{B_0 - \alpha(MB_x)}{B_0} \nu_f + \frac{\alpha(MB_x)}{B_0} \nu_c = \nu_f + \frac{\alpha(MB_x)}{B_0} (\nu_c - \nu_f) \quad (1)$$

B_0 は加えたヌクレオシドの濃度、 α はヌクレオシド分子の数、 M はメタル
今メタルとヌクレオシドの反応が $M + \alpha B = MB_x$ (2)
の時平衡定数は

$$K = \frac{MB_x}{[M_0 - (MB_x)] [B_0 - \alpha(MB_x)]^\alpha} \quad (3)$$

M_0 は加えたメタルの濃度、次に二つの極限条件を考える。

$B_0 \gg M_0$ の場合 即ち $B_0 \gg (MB_x)$

1) 式は $\nu = \nu_f + S M_0$ $S = \frac{\alpha B_0^{\alpha-1}}{1 + B_0^\alpha K} (\nu_c - \nu_f)$ (4)

$$K = \frac{S}{B_0 S - \alpha B_0^{x-1} (\nu_c - \nu_f)} \quad (5)$$

$B_0 \ll M_0$ の場合即ち 1:1 complex MBが存在する。 $\alpha = 1$ (1), (3)式より $(MB)^2$ の項を省略すると

$$\frac{1}{\nu - \nu_f} = \frac{1}{\nu_c - \nu_f} + S' \frac{1}{M_0} \quad (6)$$

$$S' = \frac{1 + B_0 K}{K(\nu_c - \nu_f)}, \quad K = \frac{1}{S'(\nu_c - \nu_f) - B_0} \quad (7)$$

$B_0 \gg M_0$ のCaseについてはすでに一部発表した。本実験は $B_0 \ll M_0$ の条件下で行った。即ち此の時には $\alpha = 1$ とする。(6), (7)より ν_c 及 K を求めた。

[結果と考察]

Hg-G系 グアノシンに対する Hg^{2+} の濃度変化によるシフトを Fig.1 に示す。NH 及 8H に大きな低磁場シフトが見られる。又 $2NH_2$ も総分シフトが大きい。自己会合を無視すると Hg^{2+} -G complex は 1:1 ($\alpha=1$) である。NH は $|\nu_c - \nu_f| = 71.5 \text{ Hz}$ で $K = 3.88 \text{ (l/mol)}$ 又 8H では $|\nu_c - \nu_f| = 64.5 \text{ Hz}$ で $K = 2.23$, 又 NH_2 では $|\nu_c - \nu_f| = 36.0 \text{ Hz}$ で $K = 11$ と得られた。Liらは⁴⁾ Zn-G系では 8H の K は 1.77 と報告している。Hg-G complex は明らかに 6-O が binding site となっている。この結果は Eichhorn らの titration による結果と一致する。(JACS 85 4020 63) 又同じ Eichhorn⁵⁾ らによれば Cu^{2+} イオンについては 8H のみが生ずることから binding site は 7-N と推定している。Zn-G系に比べて Hg-G complex では NH_2 のシフトが 36 Hz もあるから Hg^{2+} イオンはグアノシンのプリン base 全体に極めて大きな影響を与えているものと考えられる。線巾の変化を見ると NH が濃度の増加と共に linear に増加しているのに対して NH_2 はモル比 3 附近迄変化ない。一方 ribose の OH は Hg^{2+} の濃度変化に対して 1H との coupling による三重線の消失は全くない。水溶液系ではプリンヌクレオシドの base の 3-N が ribose の 2'-OH と分子内水素結合をしていることが知られているが DMSO 溶媒中に Hg^{2+} の如き金属イオンを加えても ribose への影響は少ないことがグアノシンの例で判った。塩の高濃度域で

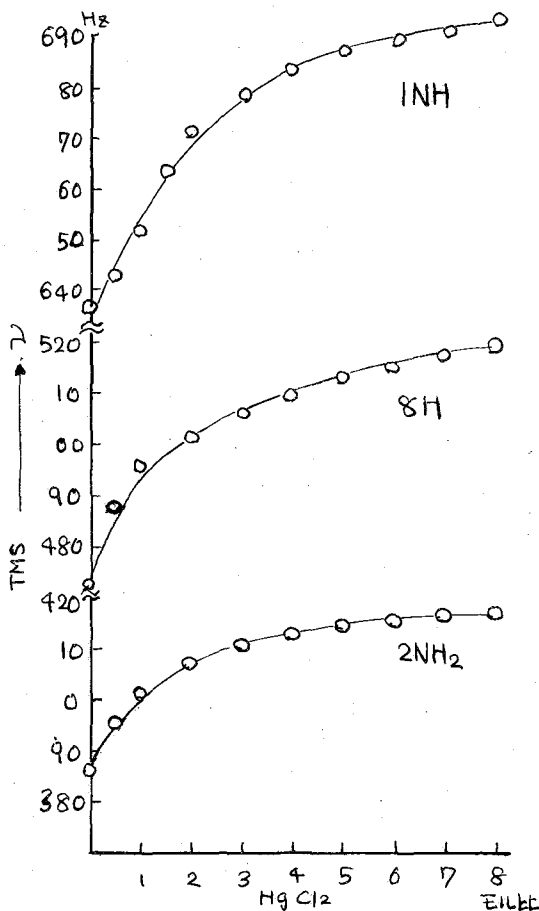
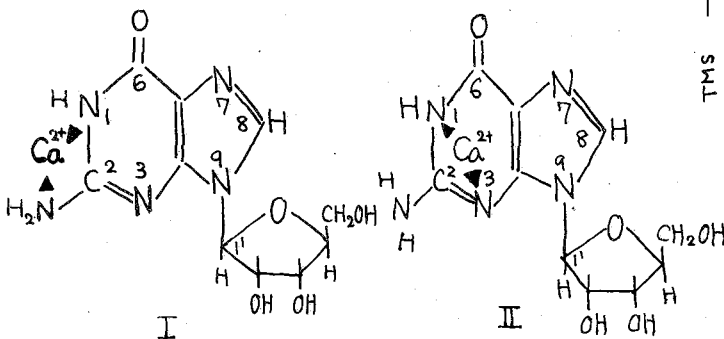
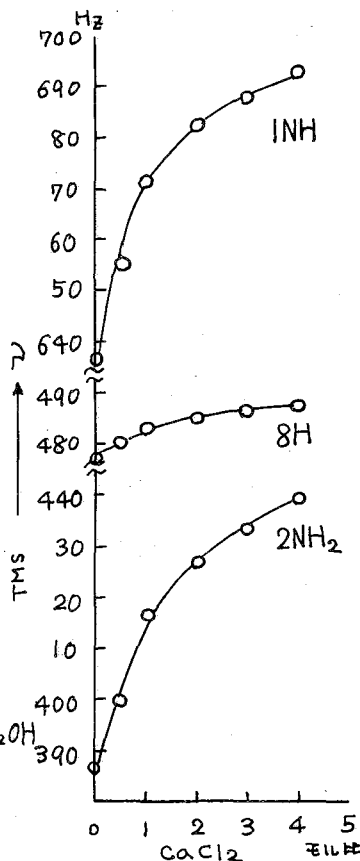


Fig.1. グアノシン 0.2M, DMSO 中に於ける $HgCl_2$ の濃度変化 ribose の OH のシフトは省略した。

Collapse することから Ribose の OH は Hg^{2+} と十分離れた位置に存在していることを示している。これは Hg -イリジウム系の糖の OH の exchange による collapse が極めて低濃度域で生ずることに対比される。⁶⁾

Ca-G 系、グアニシンの $CaCl_2$ の濃度変化によるシフトを Fig 2 に示す。INH と $2NH_2$ が大きく低磁場シフトしていることが判る。8H はほとんどメタルの影響を受けていない。シフトの大きさは NH では $|2\nu_c - 2\nu_f| = 72.5 Hz$ で $K = 1.7 (l/mol)$ 、 $2NH_2$ では $|2\nu_c - 2\nu_f| = 85.0 Hz$ で $K = 3.46$ と得られた。一方線巾の変化を見ると $CaCl_2$ の濃度と共に NH プロトンが sharp になる特徴がある。 $2NH_2$ ではモル比3付近変化無し。又 ribose の OH は四重線が高濃度を保持される如から OH の exchange を速進させる効果はあまり無い。これらのことから Ca^{2+} -G complex の binding site は IN とアミノ基の N 原子、又は 1N と 3N 原子が考えられる。しかし 3N との相互作用が優勢であるとすれば 11H や 8H により effective であると考えられる。又次の $MgCl_2$ によつてこれは下記 I の binding が優勢と考えられる



此の場合も Ribose の OH の配向はグアニン base より十分離れた位置にある。

Mg -G 系 $MgCl_2$ は非常に溶けにくいので 1:1 濃度変化糖のシフトは省略した。モル以上の高濃度域の実験は出来なかつた。 Mg^{2+} の濃度変化によるシフトを Fig 3 に示す。 $2NH_2$ は大きく低磁場シフトをしていることが判る。又 NH は Mg^{2+} の濃度と共に低磁場シフトを示すが 0.25 モルまで線巾が broad になり signal が消失した。又 8H のシフトは少しい。NH₂ のシフトの大きさは $|2\nu_c - 2\nu_f| = 44.5 Hz$ であるが逆プロットの方法からは K の決定は出来なかつた。一方 ribose の OH はモル比 0.5 の時にすでに低磁場シフトをしながら collapse して四重線を消失している。これ等の事実から Mg^{2+} イオンは IN とアミノ基の N 原子に bind していることが判明した。又 1N プロトン signal の消失が exchange によるとすれば 1N に於ける exchange rate は十分遅くなっている(結合が強い)ことを示している。又 base と ribose の角度は C-N 軸のまわりの回転が生じて 1:1 complex の時には Mg^{2+} の方に十分近づいていることを示

Fig 2 グアニン 0.2M, DMSO 中の $CaCl_2$ の濃度変化糖のシフトは省略した。

してゐる。この結果は $B_0 \gg M_0$ の条件に於けるイノシンのINHの Mg^{2+} によるシフトに比べられる。⁶⁾ (しかしイノシン-Mg系の角程度ではない!)

[金属イオンとの距離]

Ca^{2+} -G complex について距離を計算した。即ちグアノシンのN原子とアミノ基のN原子がbindしてゐるとして Buckingham の方法によつた。⁷⁾ グアノシンのデータはX線より求めたものを用いた。グアノシンのプリン塩基のNH及NH₂を含めた面は同一平面にあるから Fig 4 の如く書ける。こゝで Ca^{2+} イオンは二つのN原子の中点上にあると仮定する。此の仮定はNHとNH₂のシフトが最大でほぼ同程度の値(72.5, 85.0Hz)を持つ理由によつた。 Ca^{2+} イオンの座標はN-Nの中心から面に垂直に立てた点をRとすると $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

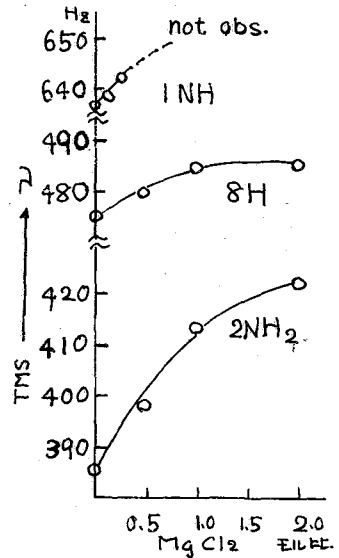
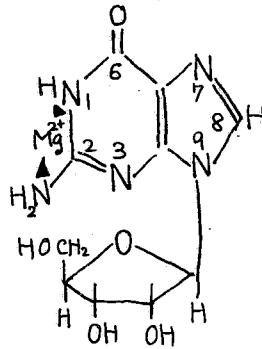
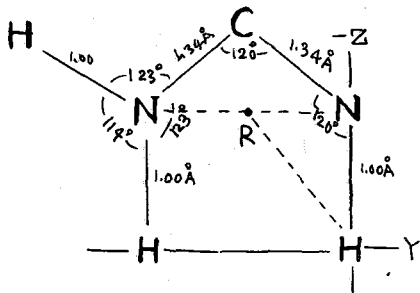


Fig 3. グアノシン 0.2M, DMSO 0.5cc MgCl₂ 濃度変化 ribose は省略。
(1)'

この距離

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \sqrt{R^2 + 2.35}$$



NH bond に平行な N から H に向う電場が作用すれば電子は $H \rightarrow N$ に流れ NH プロトンは低磁場シフトする。この電場による効果は

$$\Delta\sigma = -2.9 \times 10^{-12} E_z - 7.38 \times 10^{-19} E_z^2 \quad (2)'$$

こゝで E^2 の項は無視して E_z の linear term だけ考える。従つて

$$\Delta\sigma = -2.9 \times 10^{-12} E_z \quad (e. s. u.) \quad (3)'$$

Ca^{2+} イオンが原点のプロトンの位置に作る電場は

$$E_z = -\frac{ez}{\epsilon r^3} \quad \text{但 } \epsilon = 1 \text{ と仮定する。} \quad (4)'$$

(3) 及 (4) より

$$\epsilon r^3 (\text{cm}) = -27.8 \times 10^{-30} / \Delta\sigma \quad (5)'$$

NH₂ のシフト 85.0Hz. low field. NH. 72.5 Hz low field. 8H no shift 2' あるいは NH のシフトから (5)' により $\epsilon = 1$ とし計算すると $r = 2.8 \text{ \AA}$, $R = 2.4 \text{ \AA}$. となった。

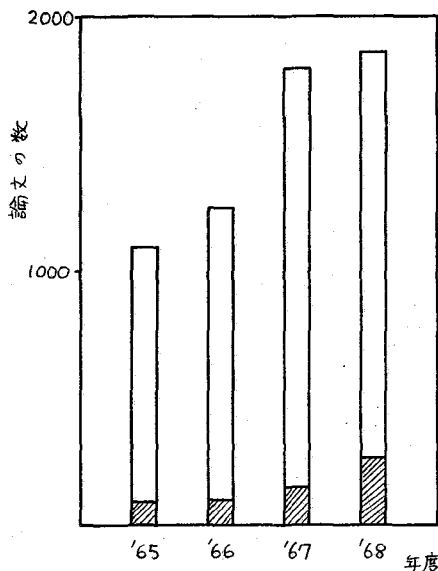
文献: 1) 1例は "S. I. Chan. JACS 86 4182 '64 2) 1例は "R. A. Newmark etc. JACS 90 5010 ('68)
3) 日北北海道学大会 1968年8月函館. 下川, 逸各, 相馬 4) S. M. Wang, N. C. Li. JACS 90 5069 ('68)
5) G. L. Eichhorn, P. C. Clark, E. D. Becker. Biochem. 5 245 '66
6) 下川, 相馬, 堀田 日北20年会-邦学誌(67) J. Sohma, S. Shimkawa, K. Hotta. Recent developments of Magnetic resonance in biological system P-57~69. 7) A. D. Buckingham. Can. J. Chem. 38 300 ('60)
8) 1例は "P. I. J. M. J. C. P. 32 34 ('62) 9) 1例は "P. I. J. M. J. C. P. 32 34 ('62) 8) 1例は "P. I. J. M. J. C. P. 32 34 ('62)

NMRにおける緩和の応用

(東大理) 荒田 洋治

I. はじめに

1965年後半から1968年後半にかけて発表されたNMRに関する論文のうち、何らかの形で「緩和」に関係ある論文の割合を右の図に示した。(ただし、この結果はChemical Titles 1965-1968による)。



II. 緩和を調べると何かがわかる
形式的な答: スピンを持つ原子核を「探り針」として、原子・分子系に関する動的な情報が得られる。

現実: 緩和そのものを理解するために行われた基礎固めの実験が一心出さなかったあと、いざ外へ向って足を伸ばそうとしたとき、いろいろ難しい問題があつて、なかなか理屈通りには進まなかった。

まず実験装置; いろいろな性質の試料について広い範囲の緩和時間を測定するには、いくつかの方法を組み合わせる必要がある。この場合、なにもかも市販品で、というわけにはいかない。

つぎに試料; 緩和時間の長い場合は不純物の影響が大きく、ときには致命傷ともなる。例えば、液体試料における微量の酸素、固体における微量の常磁性塩。

そして実験結果の解釈; 結果が簡単な理論、例えばBPP理論(弱い相互作用の考え)で取扱えるか? その場合、スペクトル密度をいかなる分子運動のモデルと結びつけ、いかにして求めるか?

さらに、緩和そのものを理解するための基礎固めが終つたいま、いかなる系で、何を求めて実験するのか; 有機化学者はこれまで、物理的手法に対して動物的な感覚を發揮して選り出し、有効に活用してきた。その有機化学者がしばらく前までは緩和には殆ど関心を示さなかったが、ここ一二年緩和に対する態度が違つてきたようである。核Overhauser効果を利用することにより分子の幾何学的な形についての情報が得られる場合があることが示されたためである。

III. いくつかの例

I. 核Overhauser効果による分子の幾何学的な形の推察:(これはついでには通常の詳しいお話があるはずなので省略します)。

II. 核四極子をもつ核のNMRと分子の対称性: $1/T_2 \sim (e^2qQ/h)^2 \tau_c$ より、線幅を測つて電場勾配のオーダーを見積り、核のまわりの対称性と結び付ける。これは定性的にさうりを使うと仲々有効である。¹⁾ ^{27}Al の例をあげる。 $AlCl_3$ を

有機溶媒に溶かすと正四面形の $[AlCl_4]^-$ が生成するところがあるが、これは正四面体形の ^{27}Al の化学シフトをもつ鋭いスペクトル線を与えるので容易にその存在を確認することができる。また、 $CH_3COCl-AlCl_3$ -ベンゼンの系では同じ位置にやや幅の広いシグナルが得られる。これから、 $[AlCl_4]^- \cdots COCH_3^+$ のような形の錯体が生成している可能性が大きい。これに対して、 $\phi COCl$ の場合には線幅は更に広い。この結果は $Cl_3Al \cdots O=C-\phi$ のような錯体の生成を考慮しないと説明できない。

ハ. 「速い」化学交換の研究: 相互作用する二つの核の γ が同符号なら、双極子相互作用は正、スカラー相互作用は負のOverhauser enhancementをひき起す。後者によるenhancementの大きさは「交換」の速さが二つの核の共鳴周波数の程度であるとき、もっとも大きくなる。この種の実験としてはSolomon-BloembergenのHFの実験²⁾が有名である。同じことは、プロトン同志でも実行でき、メタノールやエタノールでOverhauser効果と緩和時間の測定から $10^{-2} - 10^{-3}$ 秒程度の交換の速さをもつ系の研究がされている。³⁾

ニ. Dynamic Polarizationの利用: 電子スピンと核スピンの相互作用する系において、電子スピン系の磁化の偏りの変化を核スピン系の信号によってモニターする。電子スピンを強い H_1 で飽和させ、それに伴う核の信号の変化を調べることも有効でこれは古くから実験が沢山報告されている。ここでは、やや異なった角度からこの方法を応用した例をあげておく。

a) opticalに電子を励起状態にたたきあげ、それに伴う電子スピン系の偏りの変化を核スピンの信号を通してみる。P型ドーパしたシリコン型半導体の ^{29}Si では $T_1 > 200$ hrとであるが、光照射(900W Xeランプ)によって $T_1 \sim 22$ hrとなる(実験は77°K)。このとき、 ^{29}Si の信号は ~ 6 倍負にenhanceされる。 γ の比と電子励起状態の寿命とから、電子スピンの T_1 を見積ることができる($T_1 \sim 6 \times 10^8$ sec)⁴⁾

b) anthracene結晶に光を照射するとプロトンの T_1 が変化する。この変化は測定磁場に強く依存する(例えば、10MHz, 室温で $T_1 \sim 4$ hr(光なし), $T_1 \sim 1$ hr(光照射))。この結果をもとにして、光照射によって生成したtriplet excitonのhopping timeを見積ることができる($\sim 5 \times 10^{-12}$ sec)⁵⁾

c) 互変中間体として生成するラジカルの寿命を調べた実験も面白い。例としてbenzoyl peroxideの熱分解の実験をあげる。⁶⁾シクロヘキサン中、110°Cで熱分解をはじめると、ベンゼンのシグナルが見えてくるが、このシグナルは向きがさまざま、つまりemissionに相当する。このシグナルは互変開始後、2.5 minで最大になり、ついで次第に小さくなり7 minでほとんど見えなくなる。そこで、再びシグナルが吸収として現われ、 ~ 12 minで一定の大きさに達する。互変中間体として生成する $\odot \cdot$ ラジカルにおいて、「できたて」の電子スピンは \uparrow, \downarrow が等しい確率で存在する(つまり電子スピンの $T_1 = \infty$)。この結果、電子スピンと核スピンの間の双極子相互作用を通じて、負のenhancementがもたらされる。この結果を解析するラジカルの寿命を見積ることができる。($\tau \sim 5 \times 10^{-5}$ sec)

ホ. 通常の実験においては、 T_1 の測定からゼーマン周波数程度の速さの運動についての情報が得られる。同じことを回転系でやれば、回転系における緩和時間 T_1

から、回転系における有効磁場（≪外部磁場）に相当する「遅い運動」についての情報が得られる。⁷⁾

文献

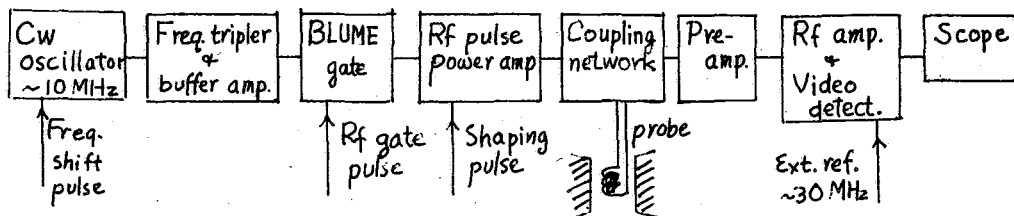
1. 原口, 藤原, *J. Phys. Chem.* (1969) 印刷中.
2. I. Solomon, N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.* 25, 261 (1956).
3. 福見, 荒田, 藤原, *J. Chem. Phys.* 49, 4198 (1968).
荒田, 福見, 藤原, *J. Chem. Phys.* 51, (1969) 印刷中.
4. G. Lampel, *Phys. Rev. Lett.* 20, 491 (1968).
5. G. Maier, U. Haeberlen, H. C. Wolf, K. H. Hauser, *Phys. Lett.* 25A, 384 (1967).
Idem, *Z. Naturforschung*, A23, 1068 (1968).
G. Maier, U. Haeberlen, H. C. Wolf, *Phys. Lett.* 25A, 323 (1967).
6. J. Bargon, H. Fischer, U. Johnson, *Z. Naturforschung*, 22A, 1551 (1967).
J. Bargon, H. Fischer, *ibid.*, 22A, 1556 (1967).
7. 曾田, 千原, 固体の構造化学(化学増刊 35) p. 264, および引用された文献参照.

アンモニウム塩等のプロトン低磁場緩和と分子運動

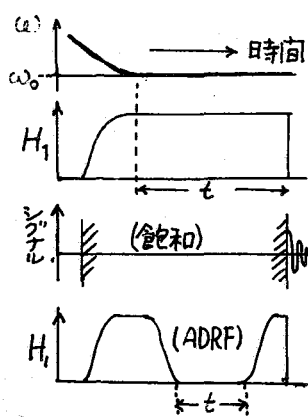
日大文理 千葉雄彦

スピン格子緩和はその原因となる熱運動の相関時間(τ)が共鳴角周波数(ω)に対して $\tau\omega \ll 1$ を中心として強く起るから低い磁場では高磁場に較べて τ の長い運動の効果が顕著になる。更に低磁場ではスピンのゼーマンエネルギーと双極子エネルギーとの交換が容易となること、又運動がおそくなるとスペクトル密度が上がることなどのために低磁場緩和は遅い運動に敏感で、このような運動の情報源として重要であるが、実験操作に *field cycling* を要するので τ の比較的短い場合には不向きである。rf 磁場と同じ角速度でまわる回転座標系において擬熱平衡状態が考えられることから、この系でのスピン格子緩和時間 $T_{1\rho}$ は殆ど静止系での低磁場緩和時間と同称な意味をもつが、 $T_{1\rho}$ は短かくても測れる利点がある。ここではアンモニウム塩等についての $T_{1\rho}$ の測定結果にあらわれた興味ある事柄について報告する。

実験装置, 方法 装置は通常のパルス法に準ずるが次のような構成のものを用いた。



約 30 MHz の CW 波を Blume gate で rf パルスとし電力増幅して試料にかける。(single coil 方式) H_1 の大きさは 4~10 G 程度。rf パルスを発する直前に rf 発振器のタンク回路に入れた可変容量ダイオードにパルス電圧をかけて周波数を共鳴周波数からシフトしてあり、徐々に共鳴点に戻る。これによりスピンのように有効磁場 (H_{eff}) を H_0 方向 (z) から回転系 (x, y, z') で z' 方向に断熱的にまわすことになる。



ので磁化ベクトルは H_{eff} に従って z' 方向に倒される (スピンロックされる)。7 秒後 H_1 を急に切ればこの向に $\exp(-t/T_{1\rho})$ に減少した磁化ベクトルの free precession signal がみられる。これをかえてこれを測れば $T_{1\rho}$ が求まる。 $H_1 \rightarrow 0$ の時の $T_{1\rho}$ を T_{1AD} (回転系断熱消磁 (ADRF) 状態での緩和) とすればこの時運動の影響は最もよく現れる。 T_{1AD} の測定にはスピンロックの後一旦 H_1 を断熱的に切り 7 秒後再び断熱的に上げる操作を入れる。これは power amp. に適当な shaping pulse を入力して行なうが、この時間 (2~3 msec) の内の T_{1AD} は余り短かくては測れない。信号は検波の直線性をよくするため rf を重ねて

ビートにして観測する。

実験の結果

^{17}O enriched $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , $NH_4H_2PO_4$ の 1H の T_{1AD} .

NMRの線幅や緩和から結晶内原子団(たとえば BiO^- や ND_4^+ と)のreorientation(VT reor.と略す)がわかるのはreor.によってmagneticな核の位置が変ることによって双極子又は四重極相互作用の大きさ、方向が変化するかである。しかし SO_4 や PO_4 ではreor.が起つても位置をかえるのはnonmagneticな ^{16}O 核であるので結晶の ^1H 等のNMRにその線幅や緩和からこれらの運動を知ることは出来ない。又たとえば $(\text{ND}_4)_2\text{SO}_4$ では SO_4 のreor.によってOと水素結合しているDの電場勾配(EFG)は変動をうけるが、reor.の途中の時間が無視出来る程小さいと考えられるから殆ど効かない。

酸素酸グループは多くの重要なイオン結晶の構成要素であり、これらのグループの挙動を知ることは強誘電体との関連を含めて興味あること、と思われる。アンモニウム塩でHの $T_{1\rho}$ を観測すれば貴重な ^{17}O の濃度が比較的低くとも SO_4 等の運動が $^{17}\text{C}-\text{H}$ 間の双極子相互作用を通して検出できることが期待される。

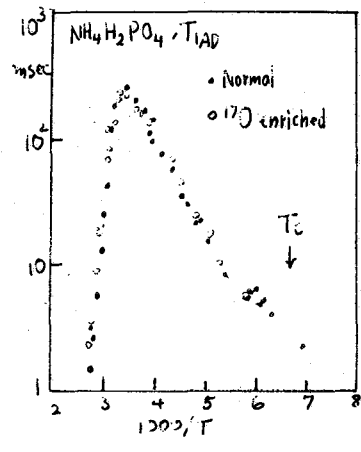
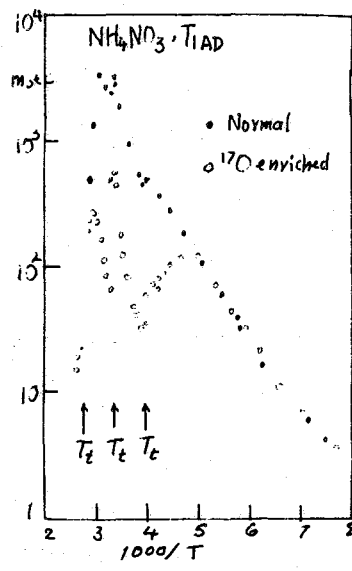
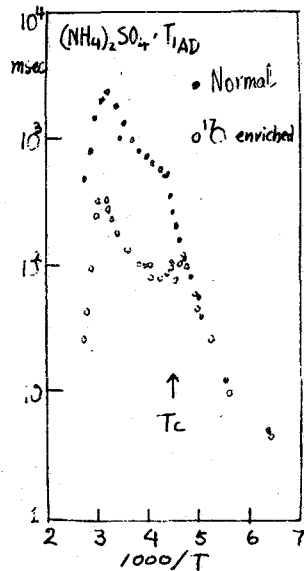
試料合成の概略—— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^*$ 2.6% ^{17}O の水1gを Br_2 と混じ SO_2 を通じ HBr を除去し冷却し、 NH_3 水で中和。

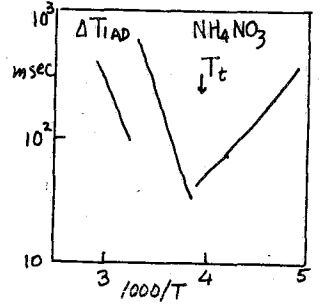
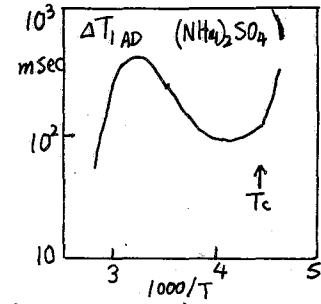
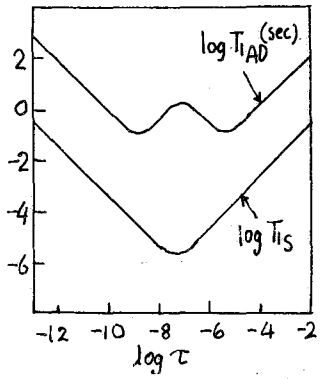
NH_4NO_3^* 無水の HNO_3 1.5gと2.6% ^{17}O の水1.0gを 25°C に10日 75°C に20時間保ち、後 N_2 で微量の NO_2 を除き NH_3 ガスで中和。

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4^*$ PCl_5 2.9gを CCl_4 少量で磨き約1.3% ^{17}O の水1.1gを加え加温減圧、 CCl_4 HCl を除去し、低温で NH_3 水で中和し $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ とする。乾燥後 150°C に加熱分解 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ とする。この時一部脱水のおそれのため更に少量の1.3% ^{17}O 水に加熱溶解後乾燥する。

これらの試料の理論 ^{17}O 濃度はどれも約1.3% (定量は行っていない)。これらの試料の室温の T_1 は凡て通常のものと一致した。

T_{1AD} の温度変化の測定結果を通常のものと比較すると下図のようになる。 SO_4 、 NO_3 塩では顕著な差異がみられる。しかし $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ では正常のものとの差異は殆ど認められない。これらの T_{1AD} の低下は SO_4 や NO_3^- のreor.に起因していると推定されるが直接的な測定であること、 ^{17}O のeqn.について充分わかっていないこと、一般に酸素酸イオンのreor.について殆どわかっていないこと等のために定量的な解釈は難しい。





^{17}O (S スピンとする) は eq Q のために SO_4^{2-} 等の reor. によって強い緩和を起すと考えられるから ^{17}O 自身の T_1 (T_{1S} とする) は充分短かく、これによる S_2 成分の変動が ^1H (I スピンとする) の I_x' の緩和を起すと考えられる。このような例は既に CsBr_2 の取扱⁴⁾ にあるが最近 NH_4Br , NH_4Cl における ^1H の T_1 もこのような機構で考えられた²⁾。ハロゲン化物に限らず大きな Q をもつ核を含む NH_4 塩で ^1H の T_{1AD} が T_1 よりかなり小さくなるのこみられる³⁾ 同様の機構によると思われる。 T_{1S} , T_{1AD} は粗い近似で $1/T_{1S} = B \cdot 2\tau / (1 + \omega_S^2 \tau^2)$, $1/T_{1AD} = A \cdot 2T_1 \cdot / (1 + \Omega^2 T_1^2)$ で与えられる。 τ は SO_4^{2-} 等の運動の相関時間, ω_S は S スピンの共鳴角周波数, B は S スピンの eq Q の運動による変化分の自乗, 又 A は I スピンの 2 次モーメント (M_2) への S スピンの寄与程度, $\Omega^2 = M_2/3$ である。

O-H 最短距離を A と見て積ると $A \sim 10^5 \sim 10^6 \text{ sec}^{-2}$, 又 ^{17}O の eq Q/r を 1 MHz と仮定して $B \sim 10^{13} \text{ sec}^{-2}$, 更に $\omega_S = 2.5 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$, $\Omega = 3 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ とし、 τ に対して T_{1S}, T_{1AD} をプロットすると上図左のようになる。(τ の温度変化をアレニウスの式的とするとこの図は勾配 $1/T$ に規格化した時の $1/T$ に対するプロットとなる) T_{1S} は $\omega_S \tau \sim 1$ に極小をもつが T_{1AD} は $\omega_S \tau \sim 1$ を中心として $\Omega T_1 \sim 1$ の 2 つの極小が出来る。このような機構を仮定する限りパラメタの如何にかかわらず $1/T$ に対する勾配は ΔE を示すことに注目したい。

実測の T_{1AD} は NH_4 の運動による緩和に重なっているから通常の塩と ^{17}O enriched した試料の T_{1AD} の差をとってプロットしたのが上図右のようになる。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の -50°C の転移点の上下でわづかな ^{17}O による T_{1AD} の jump がみられる。この図の極小は τ の大きさを考慮して理論曲線の低温側の極小に対応していると考えれば -30°C で $\sim 10^4$ 程度又勾配は大凡 $4 \sim 5 \text{ kcal}$ に相当する。 T_{1AD} の極小値は A の大きさによってつまり実測値は大體仮定したものに近い。 NH_4NO_3 では多くの相転移点がありそれらの上下で T_{1AD} は大きく jump し NH_4 の運動状態の変化を示しているが、ここでは ^{17}O による変化のみに着目する。この値も転移点でかなり不連続的な変化を示すが 3.2°C の転移点では勾配そのものは殆ど変わらないのが注目される。転移のため T_{1AD} の極小は直捷理にならないが大凡 -25°C 付近と考えるとこの時 $\tau \sim 10^{-4} \text{ sec}$ に対応する。勾配から NO_3^- の reor. のポテンシャルは高温側で $9 \sim 10 \text{ kcal}$, 低温側で $\sim 4.5 \text{ kcal}$ と見積られる。 LiNO_3 等での NO_3^- の libration を赤外で観測し reor. の隣接としてはるかに低い値がえられているが NH_4 塩では水素結合があるために Li 塩等とは比較出来ないであろう。

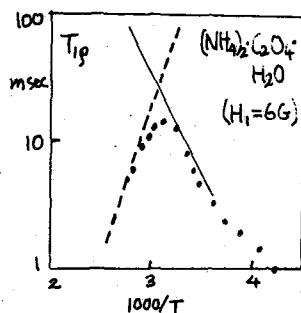
一応 SO_4^{2-} や NO_3^- の reor. が T_{1AD} を通じて検出できたと思われるが用いた仮定など種々の問題点が残る。又 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ で殆ど差異がみられないのは T_{1AD} の小さな領域

に¹⁷Oによる極小があるためと思われる。今後¹⁷Oの濃度や、H₀, H₁をかえた測定などが必要と思われる。又¹⁷O NMRをHをつかってHartmann-Hahnの二重共鳴により検出することが出来ればより直接的であるが現在のところ成功していない。

若干の結晶にみられる高温でのT_{1ρ}の低下と分子運動

約50°Cより上の温度でT_{1ρ}が急激に減少するものかかなり存在する。(NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂C₂O₄·H₂O, (COOH)₂·2H₂O, KH₂PO₄などその例であるがCH₃NH₃-Alumでも同様の現象が報告されている⁵⁾。この中(NH₄)₂C₂O₄·H₂OはH₂Oの180° flip運動による。

右図に示すように~50°C以上でT_{1ρ}が急に下がるがNH₄⁺のreor.による緩和の寄与を差引いた分は実線で示したようになる。この結晶のH₂O flipの障壁はかかなり高く"slow motion"の緩和の機構かは知られていないと思われる。



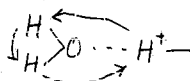
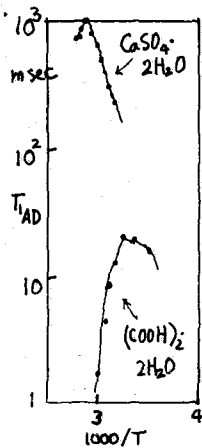
Slichter-Ailionの理論式⁶⁾に従ってこれを見積ると、 τ が求まるが、これは(ND₄)₂C₂O₄·D₂OのD共鳴の線幅の温度変化からの τ とよく一致する。

KH₂PO₄ (NH₄H₂PO₄)では水素結合網にあるHが他の同等な水素結合網の位置へjumpすることが知られているがこれでは説明できる。

一般にこのような高温でのT_{1ρ}の低下は何等かのかなりポテンシャルの高い運動かslow motionの機構を通して効いていると思われるが上記の場合を除きどのような運動によるかはわかっていない。

又例えば(NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, NH₄H₂PO₄等は顕著であるがNH₄Cl, NH₄Br等は殆ど起らず、又(COOH)₂·2H₂Oでは起るか石膏の場合は殆どない(右図)。

KH₂PO₄では起るかLiH₃(SiO₃)₂では起らない。(NH₄)₂SO₄等ではNH₄⁺かNH₃, H⁺などの拡散が原因であろうと想像される。又(COOH)₂·2H₂Oでは酸のHに関係ある運動か



のような運動かあるのかもしれない。これらの現象は結晶内の拡散の問題にかからず興味がある。

装置の作製に協力された伊藤武氏に感謝する。

- 1) Bloembergen, Sorokin, Phys. Rev. 110, 865(58).
- 2) Shimomura, Kodama, Negita, J. Phys. Soc. Japan 27, 255('69).
- 3) Chiba, Ito, Proceedings: Institute of Natural Sciences, Nihon Univ. No. 4 p.15 ('68).
- 4) Schroeder, Weir, Lippincott, J. Res. Natl. Bur. Std. 66A 407('62).
- 5) O'Reilly, Tsang, Phys. Rev. 167, 417('67).
- 6) Slichter, Ailion, Phys. Rev. 135, A1099 ('64).

電解質水溶液のBr-NMR による研究

(東大理) 岡部勝郎 山崎 昶 藤原鎮男

序

本研究ではBr-NMRによって、水溶液中における各種無機塩類の解離・溶存状態について議論する。

実験

サンプルはHBr, LiBr, NaBr, KBr, MgBr₂, CaBr₂, AlBr₃, NH₄Brの各種濃度の水溶液である。測定核はBr-79, Br-81, 測定周波数は3MHz, 測定温度は20°C, 磁場の不均一度は約50ミリガウスである。粘度はオストワルドの粘度計により測定した。

結果と考察

1) 線幅の原因: 核四重極相互作用

まず第一に問題になることはBr-79, Br-81の吸収曲線の線幅を既定している要因である。線幅の原因としては一応双極子相互作用、交換相互作用、四重極相互作用が考えられるが、この場合前二者は適当でない。 $\omega^2 \tau \ll 1$ なる関係が成立する場合には四重極相互作用によって決まる吸収曲線の線幅は次の式で与えられる。

$$\Delta H = \frac{1}{\sqrt{3}\gamma} \left(\frac{e^2 q Q}{k} \right)^2 \tau_c \dots (1)$$

臭素には質量79, 81の二種の同位体がほぼ1:1の割合で存在する。同一サンプルにおいて(1)式の中の定数のうち、Br-79, 81で異なった値を示すものは γ とQである。この事実を考慮して、Br-79, 81の共鳴吸収曲線の幅の比を計算すると

$$\frac{\Delta H_{79}}{\Delta H_{81}} = \frac{\gamma_{81}}{\gamma_{79}} \left(\frac{Q_{79}}{Q_{81}} \right)^2 = 1.045$$

となる。図Iに示されているBr-79, 81の幅の比の計算結果は上記理論値に一致する。CaBr₂だけでなく、他のサンプルについても同様である。これにより四重極緩和が臭素において重要であることが確かめられた。図Iにおいて臭素の濃度を零に外挿した値はBr-79においては0.40ガウス、Br-81においては0.26ガウスで値自身も大きく依然として上記の比の値に一致している。

無限希釈においては無限個の水分子中の一個のBrイオンを考えればよい。Brイオンへの水の配位数は第一水和圏内で一説に4.8¹⁾と言われている。この測定値は静的な測定法によるため、いくつかの配位数の異なった状態の平均を観測していることになる。完全な正八面体、正四面体型の配位は電場勾配の値が核の位置において零になるため緩和には寄与しない。しかし第二水和圏の影響を含めると、この場合でも緩和に寄与しうることが考えられる。また正八面体、正四面体が歪んだような場合として、三配位、五配位等の錯体も考えられ、存在する割合は小であっても核の位置における電場勾配の値が大であるため、これらの配位状態による寄与は大であると考えられる。そ

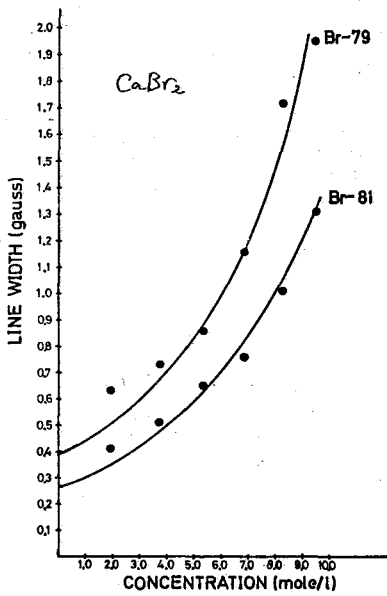


图 I.

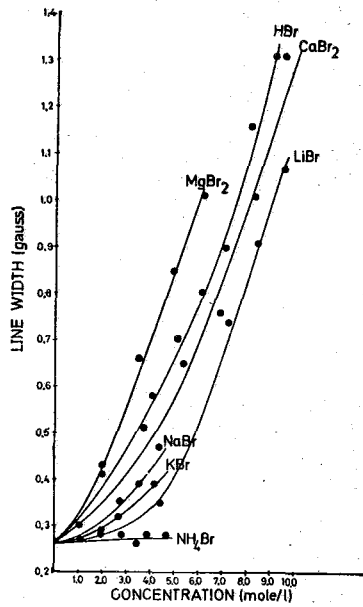


图 II.

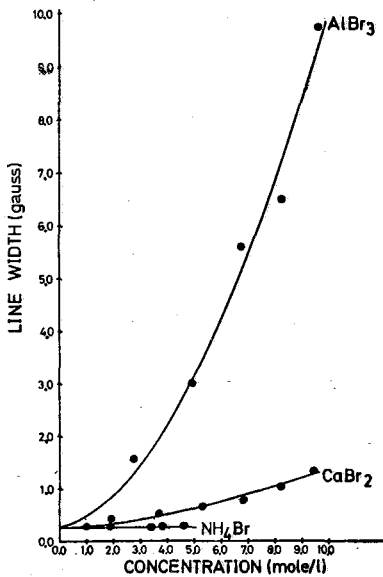


图 III.

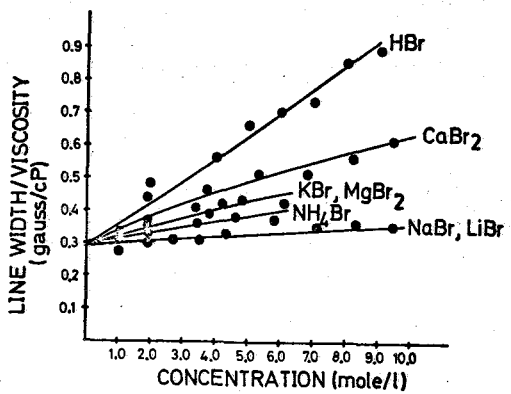


图 IV.

の他にも考えられる要因は多数あるであろうが、これらの要因が複雑に関連して緩和を支配していると思われる。このことについては理論的な考察が発表されているが充分とは言えない。

2) 線幅の濃度依存性

共鳴吸収曲線の線幅は濃度に依存している。その依存の仕方は塩の種類により異なり、一般に単調増加の傾向を示す。その様子は図IIIに示してある。1)式より線幅を決定する因子としては τ_c が主である。それぞれに応じて次の三種の場合が考えられる。

1) 主に τ_c に依存する場合

2) 主に τ_2 に依存する場合

3) τ_2 が τ_c に比較して支配的に線幅を決定しているとは考え難い場合

τ_c が $\tau_c = 4\pi^2 a^3 / 3RT$ で与えられると仮定すると1)式は

$$\Delta H = \frac{1}{5\sqrt{3}} \left(\frac{c^2 Q^2 4\pi^2 a^3}{k} \right) \dots (2)$$

と書き改められる。Br⁻イオンと溶媒の相互作用が四重極緩和の原因であるような場合には、Br⁻イオンの濃度に比較して溶媒の量が大であるため、 τ_c はBr⁻イオンの濃度によらず一定と考えられる。これは上記の1)に相当する。この場合には ΔH なる量は定数となる。図IVには各サンプルについて ΔH なる量を濃度に対してプロットした。LiBr, NaBrが1)に該当することがわかる。

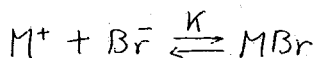
図IVよりHBr, AlBr₃は他のものと比較して、一つのグループを形成していると考えられる。HBrにおいては非解離分子の存在が考えられる。AlBr₃においては強いイオン対の形成が暗示されている。このような場合には τ_c の変化は電場勾配の影響に比較すれば無視できる。これは2)の場合に相当する。結合した臭素はフリーな状態になるBr⁻イオンと速い交換をしている。このことは13MHz, 21MHzの異なる二つの周波数により測定することにより確かめられた。解離してBr⁻イオンとして存在する場合の緩和時間を τ_A , 結合状態に存在する場合に τ_B と観測される緩和時間も τ_2 とすると

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{P_A}{\tau_A} + \frac{P_B}{\tau_B} + P_A^2 P_B^2 \Delta\omega^2 (\tau_A + \tau_B) \dots (3)$$

なる関係式が成立する。 P_A, P_B は各状態に存在する割合、 $\Delta\omega$ は各状態に存在する場合の化学シフトの差、 τ_A, τ_B は各状態に於ける寿命である。 $\Delta\omega, P_B$ は小であると考えられるため(3)式の右辺第三項は省略でき

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{P_A}{\tau_A} + \frac{P_B}{\tau_B} \dots (4)$$

となる。



で示される平衡を考える。平衡定数を K , 臭素の濃度を C とする。(4)式は

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_A} \left(\frac{CK+1}{2CK+1} \right) + \frac{1}{\tau_B} \left(\frac{CK}{2CK+1} \right) \dots (5)$$

結合状態における臭素の四極子結合定数 ν を見積ることによって平衡定数 K が求まる。前述の平衡式中の MBr に相当するspeciesとして臭化水素酸においては非解離の HBr を考へる。 $AlBr_3$ の場合には、次の様に考へる。 NMR によるアルミニウムの研究³⁾から、水溶液中においては、 $Al(H_2O)_6^{3+}$ なる状態にあることが知られている。本試料中のアルミニウムの NMR シグナルはその位置においても、また線幅においても $Al(H_2O)_6^{3+}$ の場合に比較して変化がなかった。 $Al(H_2O)_6^{3+} \cdot Br_m^{(3-m)+}$ のようなspeciesが存在すれば、そのアルミニウムの線幅に対する影響は臭素の線幅に対する影響と同程度になると考へられる。以上の事実を考へて $Al(H_2O)_6 \cdot Br$ なる形の錯体を考へる。

最後に3)の場合について考へる。これは ν が ν に比較して支配的に線幅を決定しているとは考へ難い場合である。これに属するものとしては、 $NH_4Br, KBr, CaBr_2, MgBr_2$ があげられる。これらの水溶液においてはイオン対が形成され、イオン対と Br^- イオンとの間には交換が生じていると思われる。しかし、陽イオンの電荷が+1, +2であるため、 $AlBr_3$ の場合に比較して、イオン対形成によって生じる電場勾配 ν は小であると考へられる。しかもその ν は溶媒との相互作用によって生じる ν と大差がない。このことは図I, IIから言える。

結論

- 1) $Br-NMR$ の線幅は四重極緩和によって決まる。
- 2) 四重極緩和に寄与する要因で、サンプルを分類すると三通りの場合にわかれる。

参考文献

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1) オーヤー: サモイロフ | イオンの水和 |
| 2) H.G. Hertz | Z. Elektrochem., <u>66</u> , 20 (1961) |
| 3) H. Haraguchi and S. Fujiwara | J. Phys. Chem. (in press) |

Dichlorobis(picoline)cobalt (II) の陽子共鳴

東大理 ○坂口潮 荒田洋治 藤原鎮男

序論 McConnellらのグループによる研究以来、常磁性錯体のNMRによる研究は多くの有益な結果を与えていた。Happe & Wardによる、コバルト、ニッケルアセチルアセトン錯体に配位したピリジン型塩基の化学シフトの研究、あるいは、D. R. Eatonらによるニッケルアミノトロボロンイミネートの研究等は特に有名である。コバルト(II)錯体についても多くの研究があるが、その多くは六配位のものに關してである。

ここでは、二価のコバルトに配位したピコリン(メチルピリジン)の化学シフトと吸収線の中とを測定して得た結果を報告し、考察する。これらの錯体は四配位および六配位の両方の形が存在するという点に興味深いものである。

実験 $Co(L)_2Cl_2$ ($L = \alpha, \beta$ および γ -pic. pic. \equiv picoline) は学法¹⁾に従って作り、エタノールから再結晶した。これらを、重水素化クロホルムに溶かし($10^{-1} \sim 10^{-2} M$)、錯体とフリーリガンドの濃度比を、この溶液にピコリンを加えることにより調整した。

測定は、すべて60 MHzで行い、日本電子製JNM C-60Hを用いた。温度変化は、同じくVT-300可変温度調節器を用いた。

結果と考察

[1, 化学シフト] 図1に、 $CDCl_3$ に溶かした $Co(L)_2Cl_2$ ($L = \alpha, \beta, \gamma$ -pic.) のスペクトルを与えてある。得られた化学シフトを表1にまとめる。

— 表1 —

化合物	プロトン	化学シフト(Hz)	A_2 (Hz)	備考
$Co(\alpha\text{-Pic})_2Cl_2$	$\alpha(6)$ -H	-8800 ± 500	$+1255$ *	* 図3. による extrapolation から求めた.
	$\beta(5)$ -H	-2580 ± 50	$+371$	
	$\beta'(3)$ -H	-2100 ± 50	$+298$	
	$\gamma(4)$ -H	$+80 \pm 5$	-11	
	CH_3	-790 ± 30	$+106$	
$Co(\beta\text{-Pic})_2Cl_2$	$\alpha(2.6)$ -H	-8800 ± 500	$+1255$ *	
	$\beta(5)$ -H	-2320 ± 50	$+327$	
	$\gamma(4)$ -H	$+180 \pm 10$	-27	
	CH_3	-190 ± 10	$+27$	
$Co(\gamma\text{-Pic})_2Cl_2$	$\alpha(2.6)$ -H	-7600 ± 500	$+1084$ *	
	$\beta(3.5)$ -H	-2270 ± 100	$+302$	
	CH_3	-165 ± 5	$+23$	
$Co(\delta\text{-Pic})_4Cl_2$	$\beta(5)$ -H	-2360	—	$-57^\circ C$
	$\gamma(4)$ -H	$+600$	—	"
	CH_3	$+210$	—	"

Tetrahedral Co(II) 錯体とは、一般に \$g\$ 値の異方性が小さく、特に、上述のピコリン錯体に於ては、シフトに対する pseudocontact interaction の寄与は、ほぼ近似で無視できる。* この場合、配位しているリガンドのプロトンの化学シフト (\$\Delta\nu_i\$) は次式で与えられる。

$$\frac{\Delta\nu_i}{\nu} = -A_i \frac{\tau_c}{h\nu} \frac{g\beta S(S+1)}{3kT} \dots\dots\dots(1)$$

図2に観測された化学シフトの温度依存性を示す。この図からわかるように、シフトは温度に逆比例しているから、(1)式を用いると、\$A_i\$ が求められる。かくして求めた \$A_i\$ の値を表1に示した。

次に、これらの溶液に、ピコリンを少しずつ加えてゆくと、室温では、速い交換の為に各プロトンについて、一本の吸収線が見られる。(図3)即ち、観測された化学シフトは次式で説明できる。

$$\Delta\nu_i = (1-P_M)(\nu_F)_i + P_M(\nu_M)_i \dots\dots\dots(2)$$

このことはまた、これらの系に於ては、四配位錯体が主であり、六配位錯体などの他の型の化学種の存在は無視できることを示している。しかし、低温では事情は異なってくる。d-pic. 錯体の場合は、-60°C 迄交換は止まらないが、\$\beta\$ および \$\gamma\$-pic. 錯体では -60°C 近くでは交換は止まってしまい、\$\beta\$-pic. 錯体では free ligand と配位したリガンドとに対応する別々の吸収線が見られる(図4)。(\$\gamma\$-pic. 錯体は、沈殿してししまう)。\$\beta\$-pic. 錯体は約0°C以下で溶液の色が青から赤に変化し、従って Co(\$\beta\$-pic.) \times Cl₂ ができた事を思わせるが、事実、吸収線の強度比から六配位の錯体ができていることが確かめられた。

[2. 電子スピンの緩和時間]

(方法A) 上述の錯体に於ては、配位したリガンドのプロトンの吸収線中は、

$$\left(\frac{1}{T_{2M}}\right)_i = \tau_S \left\{ \frac{8}{3} \frac{\mu^2 g^2}{h\nu^6} + \frac{2}{3} S(S+1) (2\pi A_i)^2 \right\} \dots\dots(3)$$

で与えられる。ここで \$\mu\$ は錯体の有効磁気モーメント、\$\tau_S\$ は電子スピンの緩和時間である。特に、注目するプロトンの緩和が双極子相互作用によって支配されるければ、

$$\left(\frac{1}{T_{2M}}\right)_i = \frac{8}{3} \frac{\mu^2 g^2}{h\nu^6} \tau_S \dots\dots\dots(4)$$

(方法B) 電子スピン緩和時間 \$\tau_S\$ が、分子運動の相関時間 \$\tau_d\$ に比べてずっと短い場合 (\$\tau_S \ll \tau_d\$ の場合)、met-t な溶媒(今の場合 CHCl₃ を用いる)

* 電子スピンの緩和時間(\$\tau_{ie}\$)と分子運動の相関時間(\$\tau_c\$)との間には、\$\tau_{ie} \ll \tau_c\$ の関係のある場合、軸対称錯体の化学シフトの pseudocontact shift の寄与は、

$$\frac{\Delta\nu_i}{\nu} = -\frac{\beta^2 S(S+1)}{45kT} \frac{3\cos^2\phi - 1}{r^3} (3g_{||} + 2g_{\perp})(g_{||} - g_{\perp})$$

\$r = 3\text{\AA}\$, \$\phi \cong 90^\circ\$, \$2g_{||} \sim 0.2\$, \$g_{\perp} = 2.3\$ (J. D. Dunitz, Acta Cryst. 10 307(57)) と仮定すると、ピコリンの d-H に対し約 7 ppm の pseudocontact shift の値を得るが、これは観測された 147 ppm に比べて小さく、誤差の中に入ってしまう。

線中は次式で与えられる。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{2\pi}{9} \frac{NM^2\gamma^2}{a^3} T_S \dots\dots\dots (5)$$

ここで N は 1cm^3 当りの錯体の数, a は溶媒のプロトンと常磁性イオンとの最近接距離である。

表2

錯体	T_S を見積もる為に 用いたプロトン	T_S (ARC.)	温度
$\text{Co}(\alpha\text{-Pic})_2\text{Cl}_2$	CHCl_3	3.3×10^{-12}	R.T.
$\text{Co}(\beta\text{-Pic})_2\text{Cl}_2$	$\gamma(4)\text{-H}$ CH_3	1.5×10^{-12} 1.4×10^{-12}	R.T. "
$\text{Co}(\beta\text{-Pic})_4\text{Cl}_2$	CH_3	3.3×10^{-12}	-60°C
$\text{Co}(\gamma\text{-Pic})_2\text{Cl}_2$	CH_3	1.9×10^{-12}	R.T.

方法 A 又は B によって, T_S を見積ることを試みるが, 表2にその結果を示す。
 $\text{Co}(\alpha\text{-Pic})_2\text{Cl}_2$ は, 方法 B を用いて, 即ち, 溶媒 CHCl_3 の線中の錯体濃度依存性を用いて, 他の錯体についてはすべて方法 A を用いて T_S を評価した。方法 A を使った錯体については, 表1の A_i および $r_{\beta} = 6\text{\AA}$, $r_{\text{CH}_3} = 2.6\text{\AA}$, $r_{\beta\text{CH}_3} = 6.6\text{\AA}$ を用いると,
 $\frac{4}{3} \frac{M^2\gamma^2}{r_{\beta}^6} \gg \frac{2}{3} S(S+1) (2\pi A_i)^2$

が示されるので, これらの錯体に於ては, 線中はもっぱら双極子相互作用で決まることがわかる。なお, 分子間双極子相互作用の効果は, CHCl_3 の中を引き去ることによって除いた。

LaMar⁽²⁾によると, T_d に近い対称性をもつ $\text{Co}(\text{II})$ 錯体では T_S を決める主要因子は, ゼロ磁場分裂が分子の回転運動によって変調されることから来る。彼はその場合の T_S を, BPP理論を使って見積つて次式を得た。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{32\pi^2}{5} \left(\frac{D}{h}\right)^2 \left[\frac{\tau}{1+\omega_0\tau^2} + \frac{\tau}{1+(2\omega_0\tau)^2} \right] \dots\dots\dots (6)$$

D はゼロ磁場分裂, τ は回転の相関時間である。これを用いて, T_S を代入すると D の値として $1.4 \sim 2.0 \text{ cm}^{-1}$ を得るが, これは $T_d(\text{Co}(\text{II}))$ 錯体で認められる値と非常に近い。(3-5)

*** $T_S \ll T_d$ の場合, 相関関数 $G(t)$ は

$$G(t) = \frac{N}{(2a)^3} \int_0^\infty [J_{\frac{1}{2}}(u)]^2 \exp\left\{-\left(\frac{u^2}{T_d} + \frac{1}{T_S}\right)t\right\} \frac{du}{u}$$

$$J(\omega) \cong \frac{2}{3} \frac{N}{(2a)^3} T_S \quad \left(T_S/T_d \ll 1 \text{ による一次近似の場合} \right)$$

$J(\omega)$ は $G(t)$ に対するスペクトル密度。これから(5)式が導かれる。

- 1) H.C.A. King, E. Körös and S.M. Nelson J. Chem. Soc. 1963 5KR9
- 2) G.N. LaMaze J. Am. Chem. Soc. 87 3567 ('65)
- 3) B.R. McGarvey J. Chem. Phys. 61 1232 ('57)
- 4) K.D. Bowers and J. Owen. Rept. Progr. Phys. 18 204 ('55)
- 5) B.N. Figgis Trans. Faraday Soc. 56 1553 ('60)

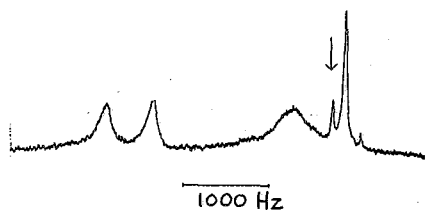


図1. $\text{Co}(\alpha\text{-Pic})_2\text{Cl}_2$, CDCl_3 溶液 (0.6 M) のスペクトル。↓印は CH_3 。左から各々 5-H, 3-H, CH_3 , 4-H の吸収線。

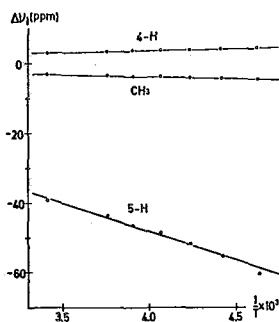


図2. $\text{Co}(\beta\text{-Pic})_2\text{Cl}_2$, CDCl_3 溶液 (0.2 M) の各吸収線の化学シフトの温度依存性。

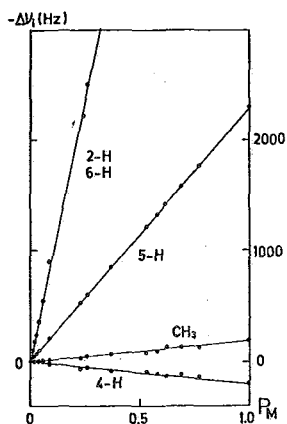


図3. $\text{Co}(\beta\text{-Pic})_2\text{Cl}_2$, CDCl_3 溶液に於ける $\Delta\delta - P_M$ 曲線。

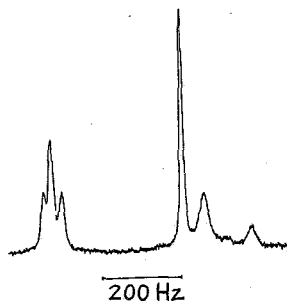


図4. $\text{Co}(\beta\text{-Pic})_4\text{Cl}_2$ と配位して「な」(β-pic) のシフト。-60°C。

液体二成分系における臨界現象の研究

(東大 理) ○ 荒田 洋治 福見 俊夫 藤原 鏡男

I. 序

二種の成分より成る液体のなかには、ある温度以上（あるいは以下）で二つの相に分離するものがある。この種の液体のうちのあるものは、濃度がある特別の値の時、二つの相に分離する温度（臨界温度、 T_c ）のごく近傍で神秘的な散乱光を発する。この現象は臨界蛋白光（Critical Opalescence）として古くから知られていた。臨界点においては両相のすべての性質は等しい。しかし、臨界点の近傍には好きなだけ近い濃度を持つ二相が共存するような状態がある¹⁾。

液体二成分系における臨界点は、一成分液体（例えば CO_2 ）における臨界点、強磁性体における Curie 点、反強磁性体における Néel 点、合金（Cu-Zn など）における秩序・無秩序転移の T_c 、 ^4He の入点、超電導金属における臨界点などと密接な関係がある^{2,5)}。このような臨界点における相転移においては、自由エネルギーの一次微分は連続であり、高次の微分（比熱、圧縮率、帯磁率など）に「とび」が現われる。（ $n=2$ 種相転移）

液体二成分系においては、 T_c の近傍で濃度のゆらぎが非常に大きくなる。これは組成が局部的に変化しても自由エネルギーの変化がなりという T_c 近傍の特性と関係している。同時に、系が熱平衡に落ちつくに要する緩和時間は非常に長くなる。これは大きなゆらぎが実現されるという事実と表裏一体をなすものである。（Critical Slowing-down）液体二成分系における臨界現象は主に電磁波の散乱によって研究されてきた。これから粘度、比熱などが T_c の近傍で異常なふるまいをもちことが明らかにされている。また、拡散などの輸送現象についても最近になって結果が出はじめている。臨界現象はこれ自身の興味もさることながら、これを通じて液体における物理・化学的性質（例えば、分子間相互作用とエネルギー移動の問題）についての情報を提供する。

液体二成分系における臨界現象の研究には磁気共鳴は極めて有効な手段と考えられるが、これまで予備的な研究が一二報告されているのみである³⁾。これはスピノエコー法によって拡散を調べたもの（系は triethylamine-H₂O）であるが、臨界点近傍では、なんら異常性は見つからなかったと報告されている。本研究では、2,6-lutidine-H₂O の系を用い、① H₂O の化学シフト、② 微量の *trans*-acetylacetonato chromium (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) を添加、H₂O および 2,6-lutidine の Me 基のプロトンの線幅（常磁性 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ との分子間双極子相互作用により決まっている）より拡散を調べる、③ H₂O および 2,6-lutidine の Me 基のプロトンの T_1 を測定する実験を行った。

II. 実験

1) 測定装置： JEOLCO JNM C-60H (60MHz)

2) 温度コントロール： 2,6-lutidine-H₂O の $T_c = 33.93^\circ\text{C}$ の前後で、できる

だけ精度のより温度コントロールが必要である。通常の熱風を送る方法はこの場合、不適当である。一つの方法としては、検出部分を熱的に絶縁した銅容器に入れ、その温度をコントロールすることが考えられる。⁶⁾ ここで次のような方法を採用した。トルエン・水銀ローリーを用いて温度をコントロールした水をプローブの内側に巻いてある銅パイプを循環させる。試料は外径5mmの普通の試料管に入れるが、量を極力少くして温度均配、および(初く可能性のある)重力の影響をできるだけ避ける。これは Critical Opalescence の光り具合から逆に見当がつく。温度は銅・コンスタンタン熱電対を用いて測定した。ただし、温度の基準は測定温度にできるだけ近い温度に調節したカニの恒温槽(アセトン・水銀ローリー使用)⁷⁾を用い、この恒温槽の温度は白金抵抗温度計によってあらかじめ校正した Beckmann 温度計によった。なお、熱電対と試料の場所の温度差は T_c より逆に補正した。恒温槽の温度は長時間にわたって 10^{-3} 以下にコントロールできるが、実際の測定試料の温度コントロールは $\pm 0.01^\circ$ が限度である。

3) 試料: 2,6-Lutidine-H₂O⁴⁾ $T_c = 33.93^\circ\text{C}$, 2,6-Lutidine の濃度 29.94%(w/w) この系はその他の N をもつ系と異なり、 $T < T_c$ で一相、 $T > T_c$ で二相である。dipolar broadening によって拡散を調べるため、 $\sim 0.2\%$ の Cr(acac)₃ を加えた溶液を調製した。

III. 結果と考察

1) H₂O の化学シフト (図1)

H₂O の化学シフトは温度の上昇とともに高磁場方向に移動するが、臨界点に近づくに従ってその変化の割合 $\Delta\delta/\Delta T$ が小さくなる。そして、臨界点の極く近くでは、逆に低磁場方向にシフトする。臨界点を通り、二相に分離が起きると再び、著しく高磁場側にずれる。よく知られているように、温度の上昇と共に「自由な水の数が増加し、H₂O のシグナルは高磁場方向に移動する。2,6-Lutidine-H₂O の系でも、 $T < T_c$ では定性的には同様に考えればよいであろう。しかし、 $T \approx T_c$ では事情が非常に異なり、温度が上昇して臨界点に近づくにつれ、「自由な水の数」が減少する。臨界点近傍においては遠距離的な相関が著しいことが光散乱の実験などから確かめられている。⁵⁾ これは、同じ実力の分子間相互作用でありながら、その効果が遠くまで及ぶことを意味している。これは臨界点近傍における "collective" なふるまいの一つのあらわれと考えられている。なにがせ、このようなことが起きるは現段階では全く明らかでないが、ともかく、このような遠距離相関の結果と考えられる現象が NMR でつかまったことは興味深いと思う。

2) Cr(acac)₃ による H₂O および 2,6-Lutidine の Me 基の dipolar broadening (図2)

H₂O の線幅は $T < T_c$ では、ほとんど変化しないが、 $T \approx T_c$ で著しく増大し、 T_c を通過すると、すくと狭くなる。Me 基の方も、傾向は同じであるが、 $T \approx T_c$ での拡がり H₂O の場合ほど著しくなる。(ただし、 $T < T_c$ では H₂O ~ 14 Hz であるのに対し、Me ~ 21 Hz)

今考えている系では、線幅 $\sim \gamma^2 \overline{\Delta H^2} \tau_c$ としてよいであろう。ここで、 ΔH

は $\text{Cr}(\text{acac})_3$ が問題にして いるプロトシの場所に作る局所磁場, T_c はそのゆらぎの相関時間である。一般に T_c は温度が上昇するにつれて短くなりから、線幅は減少する。このことは過去に報告された多くの実験例が示すとおりである。2,6-lutidine-H₂O- $\text{Cr}(\text{acac})_3$ の系でも $T < T_c$ では極くわずかなのであつたがこの傾向が見られる。しかしに、 $T \approx T_c$ では逆に、線幅は温度が T_c に近づくにつれて、著しく増大する。この原因としては、次ぎの二つが考えられる。

1. $T \approx T_c$ で分子の自己拡散が遅くなる。実際、巨視的には、 $T \approx T_c$ において粘度が異常に増加することが確かめられている。(例えば、 $\text{Et}_3\text{N}-\text{H}_2\text{O}$ に $\text{C}_8\text{H}_{18}-\text{C}_7\text{F}_{16}$ など)
 2. $\text{Cr}(\text{acac})_3$ の濃度のゆらぎが $T \approx T_c$ で非常に大きくなり、したがつて実際には幅の異なる多数の線の重ね合せを観測することになり、線幅が見かけ上増大する。
3. ならば、強い H_1 の実験ができれば、線の飽和特性を調べればよいであろう。実際には、1. がより重要と考えられる。この結果は上で引用した Нерохов, Дравкин の $\text{Et}_3\text{N}-\text{H}_2\text{O}$ の系の結果と相容れなり。

以上述べたように、液体における臨界現象の研究にとって高分解能 NMR が有用な手段となり得ることが明らかになった。今後は更に実験精度の向上をはかり、液体における臨界現象を色々な角度から検討して行きたい。

[謝辞] 白金抵抗温度計によって Beckmann 温度計の検定、校正をして下さりました計量研究所 望月武博士に感謝いたします。また、温度コントロールについて色々御教示いただきました理化学研究所 橋谷卓成博士、巻出義紘氏にも感謝いたします。

文献

1. ランダウ・リフシッツ, 統計物理学, オ9章 (岩波書店)
2. M. E. Fisher, Rep. Prog. Phys. 30, 615 (1967); P. Heller, *ibid* 30, 731 (1967).
3. Ю. И. Нерохов и П. М. Дравкин, Ж. Физ. Хим. 39, 2691 (1965).
4. R. Pancirov and H. Brumberger, J. Am. Chem. Soc. 86, 3562 (1964).
5. M. S. Green and J. V. Sengers (編), Critical Phenomena, N. B. S. Misc. Publ. No. 273 (1966)
6. J. D. Noble, Ph. D. Thesis, Univ. British Columbia (1965).
7. H. L. Lorentzen and B. B. Hansen, 文献 5. p. 213.

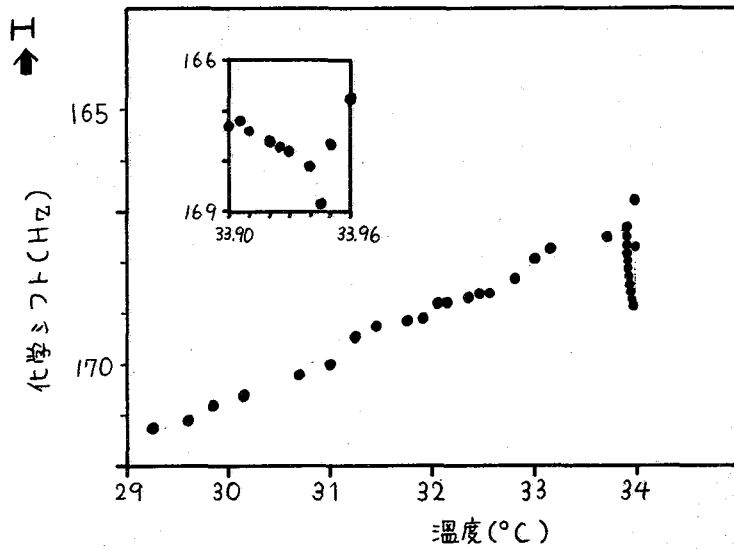


図1 2,6-lutidine-H₂O (Critical mixture) における H₂O プロトンの化学シフトの温度依存性 (化学シフトは 2,6-lutidine のメチル基より測ったもの)

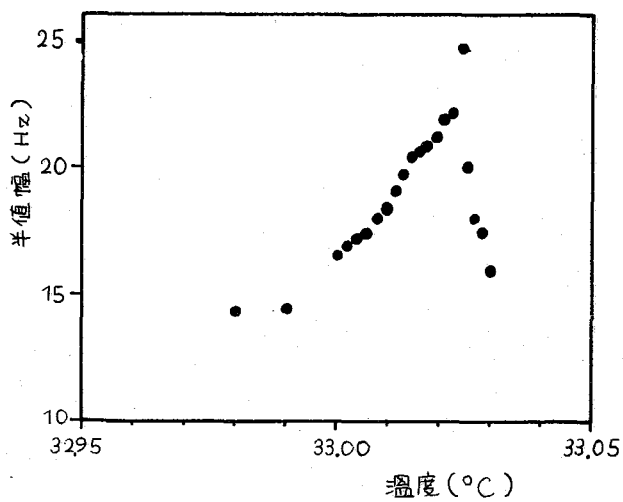


図2 2,6-lutidine-H₂O (Critical mixture, 0.2% Cr(acac)₃ を添加) における H₂O プロトンのシグナルの半値幅の温度変化

NMR分析における二重試料管の利用

(阪大基礎工) 畑田 耕一, 寺脇 義男, 奥田 寛

NMRによる定量分析は有機化学のいろいろな分野に広く応用されてきているが、その分析精度は必ずしも満足すべきものではない。我々は先に種々の低分子および高分子化合物の定量分析に於ける精度と測定条件との関係について詳しく検討した¹⁾。本報では同軸二重試料管を用いた定量分析の精度の向上を図る方法について述べる²⁾。またFlackの二重試料管による体積磁化率の簡単な測定法について併せて報告する³⁾。

NMRスペクトルは日本電子製JNM-4H-100型装置を用い、100MHz、 $22.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で、*internal lock system*により測定した。シグナル強度はJES-ID-2型積分器により決定した。測定値の平均値を採用した。ケミカルシフトは装置組込みの周波数計により較正した。その測定精度は $\pm 0.1\text{Hz}$ であった。なおXVの測定実験では一部日本電子製C-60HL型分光計を用いて60MHz、 $22.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で測定を行った。

I シグナル強度による分析

NMRによる定量分析の精度を向上させる手段として通常*intensity standard*による方法がとられている。これには*external standard*による方法と*internal standard*による方法があるが、前者は測定所要時間が長くその間の装置の経時変化により誤差が大きくなる欠点を持ち、また後者の方法では試料の基準物質による汚染は避けられない。本報では二重試料管の内管に基準物質を、外管に分析試料を入れ測定を行うことによりこれらの難点を避け迅速に正確な分析を行うことが出来た。

先ずトルエン- CCl_4 混合物を分析試料として測定条件の影響を調べた。内管には基準物質のトルエンとNMR lock signal用の基準物質としてヘキサメチルジシラン(HMDS)を入れ測定を行った。(トルエン濃度64.3モル%)との際内管と外管の溶液の体積磁化率の相違によつて内管のトルエンシグナルは外管のそれとは別の位置に現れるのでこの内管のトルエンシグナルを*intensity standard*として使用する事が出来る。外管シグナルと内管シグナルとの強度比と混合物中のトルエンの濃度との間には図1に示す様な直線関係が得られた。

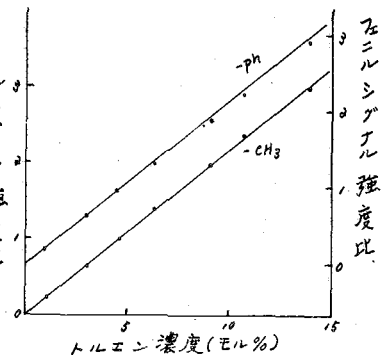


図1. トルエン- CCl_4 混合物の分析。

各プロットのバラッキは強度比が1を越えるときや、大きくなる。同一の試料について種々のRFレベルで強度比の測定を行ったところRFレベル-35~-50dbの範囲にわたつてほぼ等しい値が得られ、測定値のRSDは3%以下であった。

上述の実験はすべて同一の試料管を用いたものであるが、同一の内管を用い外管を変えて測定を行った結果を表1に示す。

表1. 試料管による測定値のバラッキ
分析試料トルエン- CCl_4 混合物(トルエン67.0モル%)

試料管	メチルシグナル		フェルシグナル	
	強度比	RSD(%)	強度比	RSD(%)
V-1	1.45	0.09	1.38	0.40
V-2	1.44	0.54	1.45	0.80
V-3	1.43	0.31	1.37	0.85
W-1	1.45	0.68	1.36	1.03
W-2	1.41	1.24	1.43	1.31
W-3	1.36	0.17	1.33	1.30

これらの結果はあらかじめ厳選した試料管群を用いる限り、各試料管共通の検量線を作成し得ることとを示している。同一表は、試料管の交換法との比較

試料をこの方法と従来の試料管の交換による external standard 法とによる分析の結果を表すに示した。本法による分析結果の方が計算値からのズレ、バラッキと小さいことがわかる。またその分析所要時間は交換法の1/2以下である。本法が試料管の交換法に比べて迅速に正確な

分析試料 トルエン- CCl_4 混合物

トルエン濃度 (モル%)	本 法			交換法			
	実測値	誤差	R.S.D.	実測値	誤差	R.S.D.	
メチル基	2.1	2.1	0.0	2.0	2.2	-0.1	2.2
4.0	4.0	4.0	0.0	2.0	2.9	0.1	5.4
5.9	5.6	0.3	2.3	6.0	-0.1	4.1	
8.2	8.4	-0.2	2.3	8.5	-0.3	3.8	
エニル基	2.1	2.1	0.0	1.1	2.6	-0.5	2.6
4.0	2.9	0.1	2.0	4.1	-0.1	2.4	
5.9	6.1	-0.2	2.3	6.3	-0.4	4.1	
8.2	8.5	-0.3	2.3	8.3	-0.1	4.4	

分析を行えることがわかった。その種々の重水素化溶媒の isotope purity の測定を行う。例えば重水の分析は水を基準物質として NMR lock signal には基準物質の水に混合した酢酸のメチル基シグナルを用いる。市販重水に既知量の水を添加し、数種の試料について外管と内管の -OH シグナルの比を添加した水の量に打ちまプロットすると図2の様な直線が得られる。この直線のx軸切片よりその重水の純度は99.6 wt% であることがわかった。同様にして重ベンゼン、重クロロホルム、重アセトンなどの純度を決定した。

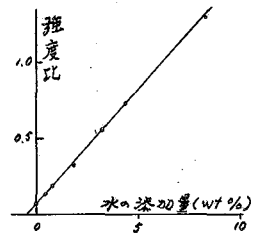


図2 重水の純度分析

次にこの方法を有機化合物の水素含有量の分析に応用した例について述べる。(試料管の交換法による元素分析について Williams⁵⁾ の報告がある。) すなわち内管に三弗化酢酸と TMS の混合物を、外管には水素含有量既知の有機化合物の CCl_4 溶液を入れ測定を行い、外管中の有機化合物の全シグナル強度と内管の三弗化酢酸のプロトンシグナルとの比を各溶液中の水素含有量に打ちまプロットすると原点を通る直線が得られた。これを検量線として高分子化合物を含む数種の有機化合物の水素含有量の分析を行って、この通常の元素分析法に匹敵する精度で分析が可能になると表3. 水素含有量 (wt%) の分析

化合物	計算値	NMR		燃焼法	
		実測値	誤差	実測値	誤差
ポリステレン	7.72	7.60	-0.12	7.80	0.08
P.B.V.E. ^{a)}	7.50	7.67	0.17	7.30	-0.20
P(p-MeBVE) ^{b)}	8.16	8.03	-0.13	8.12	-0.04
メソ-1,2-ジフェニルエタン	12.58	12.51	-0.07	—	—
D.M.F. ^{c)}	9.65	9.22	-0.33	—	—

a. poly (benzylvinylether) b. poly (p-methyl benzylvinylether) c. Dimethylformamide.

がわかった。(表3)燃焼法では測定が行い難い低沸点化合物や一部の高分子化合物には有効な手段になると思われる。なお三弗化酢酸はそのプロトンシグナルが大部分の有機化合物のプロトンシグナルと重ならないので、この方法のすぐれた intensity standard の一つであると考えられる。

II 化学シフトによる分析

化学シフトの測定の精度は一般にシグナル強度比測定値のそれらに比べてかなり高く、測定条件に左右されることと少ない。それ故に化学シフトの測定による定量は精度の高い分析が可能になると思われるが、そのような報告は少ない。先に述べた様に二重試料管の外管に二成分混合物を入れ、内管中の物質のシグナルを基準として測定を行うと外管中の成分シグナルの化学シフト値は外管溶液の主として環境磁化率の変化、すなわち混合比の変化によって変化する。例えば種々の

濃度のトルエン-CCL₄混合物を外管に入れ、内管中のトルエンシグナルを基準とて、メチルおよびフェニル基の化学シフトを測定しそれらの値を外管溶液のトルエン濃度に対してプロットするとスムーズな曲線が得られ、これらを検量線として絶対誤差±0.3 mole%以下でトルエン濃度の迅速な定量が可能である。検量線の一部を図3に示した。この方法による化学シフト測定値のバラッキはRSDが0.4%以下であり、また外管の相違による測定値の差は殆んど認められなかつた。

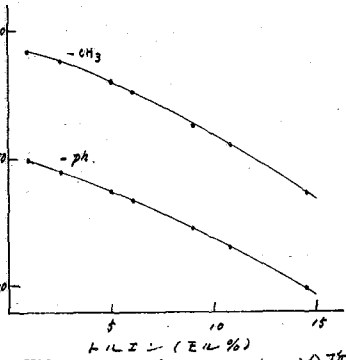


図3. トルエン-CCL₄ ケミカルシフトによる分析

同一方法をベンゼン-CCL₄混合物に適用した場合に検量線は直線になつた。本法の検量線の形は溶液の体積磁化率の変化のほか溶液中に於ける分子間相互作用の影響も多少受けるものと考へられる。従つて検量線の外挿による分析は避けねばならない。また両成分の体積磁化率の差が

表4. ベンゼン-トルエン、水-重水混合物の分析

混合物	モル %		誤差
	実測値	計算値	
ベンゼン-トルエン	78.8	77.5	0.7
	47.0	48.5	-0.5
	10.6	10.6	0.0
水-重水	77.2	75.0	-2.2
	28.0	40.0	2.0
	9.5	10.5	1.0

小さい時は分析誤差が大きくなるふきれがあるが、我々の実験では表4に示すようにベンゼン-トルエンあるいは水-重水混合物について十分分析が可能である。(X_v × 10⁶ (20°C) ベンゼン 0.611, トルエン 0.618 水 0.719, 重水 0.715)。

次にε-ブチルεニルエーテル(ε-BVE)-トルエン混合物の分析例について述べる。この場合検量線(図4)はε-BVEについて4本、トルエンについて2本得られるので分析誤差を1層小さくすることが出来る。ε-BVEについての検量線の傾きはεニル基メチレンプロトンについての2本と他の2本とでかなり異つており、ε-BVEとトルエンとの間の stereospecific collisional complex の生成を暗示している。この様な傾向は他の種々のεニルエーテルのトルエン溶液に全く認められず、εニルエーテルのCCL₄溶液では全く認められず、すべまのプロトンシグナルについてはほぼ同様の傾きをとつた検量線が得られた。

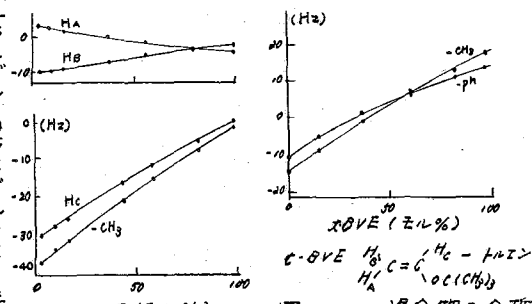


図4. 混合物の分析

以上の如くこの分析方法は二成分混合物の分析に極めて迅速且つ正確に行きよるので装置を安定に作動しおれば一試料当り数分で分析が完了する。したがって三成分の混入は誤差の原因となるので十分留意せねばならない。

Ⅲ Flackの二重試料管による体積磁化率X_vの測定

液体のX_vをNMRにより求める方法は従来 Douglass²¹⁾およびFrei²²⁾により提唱されてきたが、前者はスピンを止め測定を行う点で後者は試料管の調整が難しいなど多少の難点があった。我々は微量試料の測定のために考案されたFlackの二重試料管(図5)を利用して液体のX_vを簡単に測定することが出来た。

以下に測定法を述べる。内管の内筒部のつじ根の部分まで基準物質の HMDS' を満ち、外管に測定試料を入れる。先ず内管球部を receiver coil の中心に置きこの部分の HMDS' によるシグナルを基準にして化学シフト δ_1 を測定する。次に内管を底まで押し下げ内管の内筒部の HMDS' によるシグナルを基準として試料の化学シフト δ_2 を測定する。X_v 値の異なる各種の液体ブロモホルム、クロロホルム、ベンゼンおよびアセトンについてこの測定を行い $\delta_1 - \delta_2$ (ppm) をそれぞれの X_v 値に対してプロットすると直線関係が得られる。球型試料管を用いた測定を行う場合は試料の X_v の変化によるシフトはないので、この直線は次式で表わさるようになる。この場合の値は理想的な場合

$$\delta_1 - \delta_2 = k [X_v(\text{sample}) - X_v(\text{HMDS}')]]$$

には $g_{\text{yl}} - g_{\text{sp}} = 2\pi/\lambda = 2.093$ (但し 表5. X_v の測定

g は geometrical constant) になる筈であるが本実験では $k = 2.245$ なる値が得られた。この値は試料管とくにその内管が異なれば変化するので、同一の試料管を用いた NMR 装置が異なれば若干相違し、異なる場所に設置される二台の日本電子製 C-60HL spectrometer (60 MHz) についてそれぞれ $k = 2.263$ および 2.370 なる値が得られた。

本法によつて数種の物質の X_v 値を測定し、この文献値¹⁰⁾ とよく一致する値が得られた(表5)。測定値のバラッキをイソブタノールの各シグナルについて調べた結果を表6に示した。かなりの精度で分析の可能なことがわかる。

本法によつて数種の物質の X_v 値を測定し、この文献値¹⁰⁾ とよく一致する値が得られた(表5)。測定値のバラッキをイソブタノールの各シグナルについて調べた結果を表6に示した。かなりの精度で分析の可能なことがわかる。

(文献)

1) 畑田耕一、寺脇義男、工化 71, 1163 (1968) 2) 畑田耕一、寺脇義男、太田浩三、結城平明、工化 71, 1168 (1968) 3) K. Hatada, Y. Terawaki, H. Okuda and H. Yuki, Anal. Chem., in press. 4) K. Hatada, Y. Terawaki and H. Okuda, Bull. Chem. Soc. Japan., 42, 1781 (1969). 5) R. B. Williams "Conference on Molecular Spectroscopy", Pergamon Press, New York, 1959, p26. 6) B. B. Murray and R. C. Axtonann, Anal. Chem., 31, 450 (1959). 7) D. C. Douglass and A. Fratiello, J. Chem. Phys., 39, 3163 (1963). 8) H. J. Bernstein and K. Frei, J. Chem. Phys., 32, 1891 (1962). 9) R. A. Flath, N. Henderson, R. E. Lundin and R. Teranishi, Appl. Spectry., 21, 183 (1967). 10) J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press. (1965) p 605.

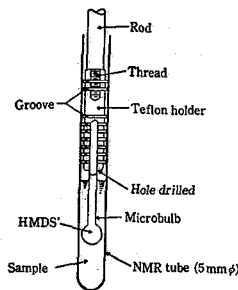


図5 Flathの試料管

表6. 測定値のバラッキ
試料(CH₃), CH, CH₂, OH.

シグナル	$\delta_1 - \delta_2$ (ppm)	RSD (%)
CH ₃	-0.086	0.71
CH	-0.084	4.25
CH ₂	-0.086	2.44
OH	-0.088	1.20

化合物	-X _v × 10 ⁶	
	測定値	文献値 ¹⁰⁾
トルエン	0.620	0.620
エトキシカン	0.610	0.628
1,1,2,2-テトラフル	0.623	0.623
メチル	0.523	0.527
アセトン	0.527	0.531
HMDS'	0.585	—

NMRによるTTAの互変平衡および TTA金属キレートの分析

(名大・工) 武内次夫・〇山崎 満

Thenyltrifluoroacetone (TTA) は希土類, アクテニド金属などの抽出試薬として分析化学上重要である。従来, β -ジケトン類のNMRによる研究は行なわれているが, TTA自身のNMRによる研究はまだ少ないようである。また, TTA金属キレートのうちの或るもの, 例へば, Eu-TTAキレートは有機レーザーとして, かなり興味ある性質をもつことが知られているが, 一般には, TTAキレート自身のNMRによる研究はまだ少ないようである。先きにわかれは極性, および無極性溶媒中におけるTTAの互変平衡におよぼす溶媒効果, 温度の影響, 希釈シフトなどについて報告した¹⁾²⁾。

今回はピリジン, キノリンなど塩基性溶媒中, およびトリフルオロ酢酸など酸性溶媒中におけるTTAの互変平衡におよぼす溶媒, 濃度の影響, およびケト・エノールの間のconversion enthalpy ΔH の概算, プロトン, および¹⁹F NMRの希釈シフトなどにつき検討した。また, アルカリ土族金属, アルミニウム族, 亜鉛族, 鉛のTTAキレートを合成し, これらキレートの有機溶媒中での挙動をNMRにより検討を行なった。

実験方法

日本電子JNM-C-60型分光計を用い, プロトンは60MHz, ¹⁹Fは56.4MHzでスペクトルを測定した。TTAは同に薬化学研究所製ドータイトTTAを使用し, TTAキレートは文献記載の方法により合成し, マススペクトル, および元素分析などにより構造と純度を確認した。溶媒はドータイトスペクトロゾール, および市販特級品を脱水, 精製したものを使用した。¹⁹F NMRはトリフルオロ酢酸を外卸基準として化学シフトを測定した。

実験結果

ピリジン, キノリン, トリエテルアミン, ピペリジン, トリフルオロ酢酸などの溶媒中におけるNMRスペクトルを検討した。その代表例としてキノリン中のTTAのスペクトルを図1に示す。

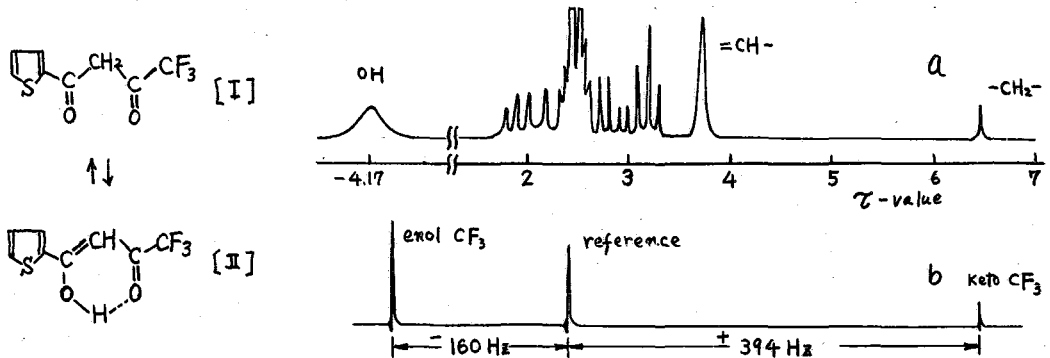


図1. TTAのNMRスペクトル { a: 55.2%キノリン溶液 ¹H共鳴
b: " " ¹⁹F共鳴

図1aの-4.17でのブロードピークはエノール型OH基, 3.17での三重線は
 メオフェン置換基の5-位=CH-プロトン, 3.7でピークはエノール型=CH-,
 6.44でピークはケト型CH₂に, 1.1~3.0での多重線は溶媒ピークに帰属でき
 る。各種溶媒中の希釈シフトの挙動をまとめて図2に示す。ピリジン, キノリン
 , トリエタールアミン, トリフルオロ酢酸
 中のTTAのエノール型=CH-および,
 ケト型-CH₂-プロトンの希釈シフトは僅
 か(0.4 ppm)であるが, しかし, エノ
 ール型OHプロトンはブロードピークを示
 し, かつ顕著な希釈シフトが認められ,
 特に, ピリジン, キノリン中において,
 これが顕著で約6 ppm高磁場シフトした。
 トリエタールアミン中では, OHプロトン
 の希釈シフトは顕著でなく, しかもピリ
 ジン, キノリン中でのOHプロトンの化
 学シフトより相対的にかなり高磁場シ
 フトしている。トリフルオロ酢酸, および
 ピペリジン中では, エノール型OHプロ
 トンはそれぞれの溶媒のOH, NHプロ
 トンと融合して1本のブロードピークを
 与えた。ここで興味あることは, エノ
 ール型OHシグナル以外に, ピリジン, キ
 ノリン中では, =CH-シグナルにもブ
 ロードニングが観察されたことである。

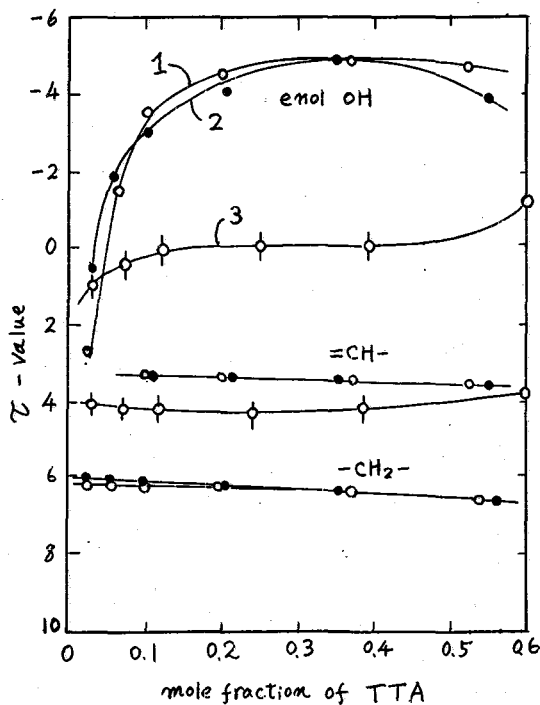


図2 各種溶媒中のTTAの化学シフト
 1: ピリジン, 2: キノリン, 3: トリエタール
 アミン

各種溶媒中におけるTTAの互変平衡
 を検討したところ, ケト型含有率は溶媒
 によって異なり, また濃度により変化し
 , 特にピリジン, キノリン中では濃度
 による影響が大きい(図3)。トリエタ
 ルアミン, ピペリジン中ではTTA濃度
 50モル%以下では, エノール型99~100
 %である。ピリジン, キノリン, トリ
 エタールアミンの3種の溶媒中で, TTA濃
 度10モル%以下でのケト型含有率を比較
 すると, 溶媒の順はピリジン>キノリン
 >トリエタールアミンの順序にケト含有率
 を大きくする。一オにおいて, この3種
 の溶媒中で, エノールOHプロトンの高
 磁場方向への希釈シフトを大きくする溶

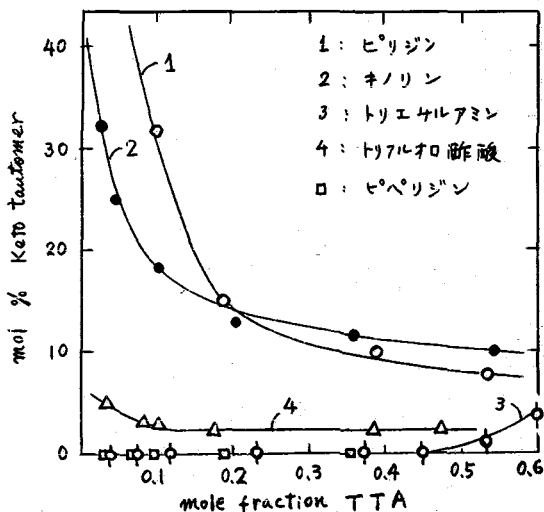


図3 各種溶媒中のケト型含有率

媒の順序はピリジン>キノリン>トリエテールアミンの順になっている(図2)。このように、ケト型含有率を大きくする溶媒の順序と、エノールOHプロトンの高磁場方向への希釈シフトを大きくする溶媒の順序と一致するという興味ある結果が得られた。このような対応は極性および無極性溶媒中での先の研究²⁾でも見出された。

また、溶媒中における平衡定数Kと温度変化1/φとの関係を検討した結果を図4に示した。この関係から、ケト型とエノール型の間の conversion enthalpy ΔH を概算すると、ピリジン、キノリン、トリフルオロ酢酸中では、それぞれ、+1.78, +3.61, -3.70 Kcal/mol となった。トリフルオロ酢酸中では温度が高いほど平衡はケト型にずれ、ピリジン、キノリン中では、逆に、温度が高いほど平衡はエノール型にずれる。おれおれの先の研究²⁾においては、アセトンのような極性溶媒中、および四塩化炭素のような無極性溶媒中においても、温度が高いほど平衡はエノール型にずれ、かつその conversion enthalpy ΔH は⁺4 Kcal/mol 程度以下であることがわかってる。

各種溶媒中におけるTTAの¹⁹F NMRスペクトルを検討したところ、溶媒によってかなり異なった希釈シフトが観察された。その代表的スペクトルを図1bに示した。図1bの外部基準より高磁場側394 Hzにケト型CF₃基(化学シフトの値に正符号)が現われ、外部基準より低磁場側160 Hzにエノール型CF₃基(化学シフトの値に負符号)が現われた。高磁場側ピークと低磁場側ピークの面積比は1) 溶媒濃度が変わるにつれて変化する、2) 図1aの3.71でピーク面積の2倍と6.44でピーク面積との比に等しいことを根拠にしてピークの帰属を行なった。各種溶媒中における^(エノール型)CF₃基とケト型CF₃基の希釈シフトをまとめたものを図5に示す。キノリン中では、エノール型、ケト型両者のCF₃基は低磁場方向への顕著な希釈シフト(75 Hzのシフト)が起こり、トリフルオロ酢酸中では、逆に、高磁場方向への顕著な希釈シフト(70 Hzのシフト)が起こった。ピリジン中ではこれらCF₃基の希釈シフトが比較的小さいこ

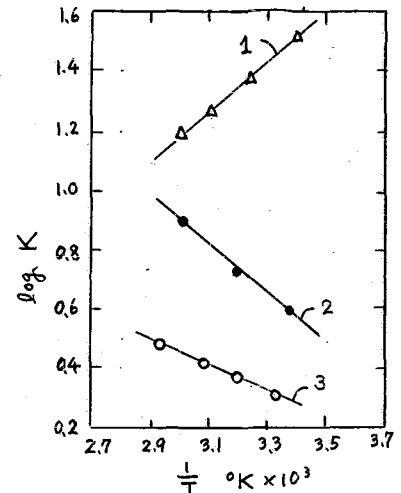


図4 平衡定数対温度との関係

$$K = \frac{[enol]}{[Keto]}$$

- 1: トリフルオロ酢酸 2: キノリン
3: ピリジン

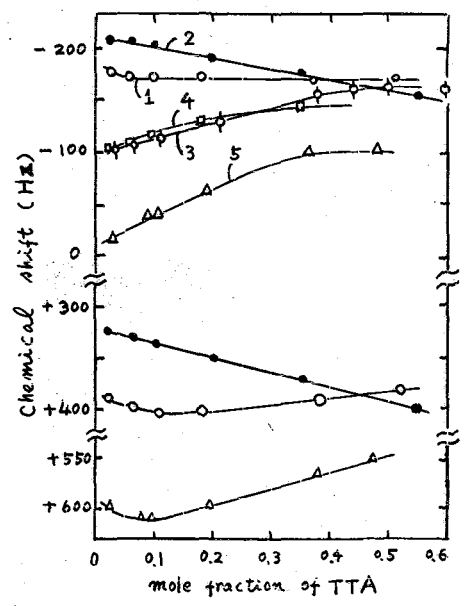


図5 各種溶媒中におけるTTAの¹⁹F NMR化学シフト

- 1: ピリジン 2: キノリン, 3: トリエテールアミン
4: ピペリジン, 5: トリフルオロ酢酸

とは興味深い。

次に、アルカリ土族金属、アルミニウム族、亜鉛族、鉛などのTTAキレートE合成し、これらのTTAキレートのアセトニトリル溶液中でのNMRスペクトルを検討した。その結果、キレート環の=CH-プロトンの化学シフトはその金属の電気陰性度と相関があることを見出された。すなわち、アルカリ土族金属キレートでは、電気陰性度の大きい金属のキレートほど低磁場シフトする、すなわち、 $Mg(TTA)_2 > Ca(TTA)_2 > Sr(TTA)_2 > Ba(TTA)_2$ の順に低磁場シフトする(図7)。

アルミニウム族、亜鉛族のキレートでは、電気陰性度の大きい金属のキレートほど高磁場シフトする。すなわち、アルミニウム族では $In(TTA)_3 > Ga(TTA)_3 > Al(TTA)_3$ の順に高磁場シフトする。亜鉛族では $Cd(TTA)_2 > Zn(TTA)_2$ の順に高磁場シフトしている。

このように、アルカリ土族金属キレートとアルミニウム族金属キレートとのキレート環の=CH-プロトンシフトを電気陰性度と相関づけたとき、逆の相関になったことは興味深い。

また、これらのキレートの任意の混合物をアセトニトリル中に溶解し、その混合物のNMRスペクトルを測定した場合、それぞれ水の成分に基く=CH-プロトンピークは化学シフトにはほとんど変化もなく、ほととの単一成分のキレートの化学シフトに一致した。

これらのことから、キレート環の=CH-プロトンに注目すれば、TTA金属キレートの同定が可能である。

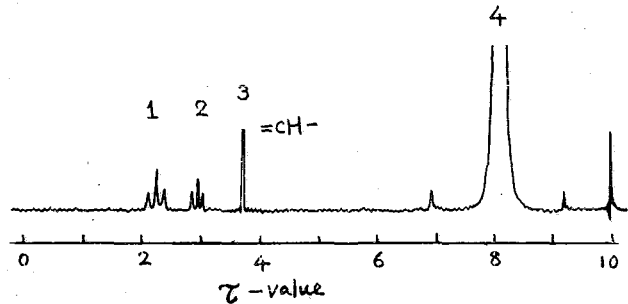


図6 Mg(TTA)₂ キレートのNMRスペクトル

0.7 mol% アセトニトリル 溶液, 60 MHz, 20°C

- ピーク 1): 4-オフェン置換基 3,5-位=CH-プロトン
 2): " " 4-位=CH-"
 3): キレート環 =CH-プロトン
 4): 溶媒 ピーク

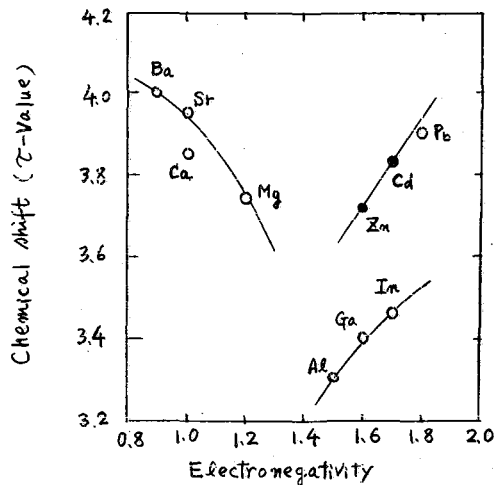


図7. TTA金属キレートの=CH-プロトン化学シフトと電気陰性度との関係

- 1) 日本分析化学会第17年会要旨集B206, (1968), オ7回NMR討論会要旨集134 (1968)
- 2) 武内, 山崎, 工化誌印刷中

分子構造とスペクトルパターン

II. ジクロロトルエンのスペクトルパターン

(阪市工研) ○ 野田健一郎 平島恒彦 山本宗一
真鍋 修 松山八郎

3スピン系化合物の内、ビニル化合物については、ビニルエステル、ビニルエーテルなどの構造が、分散度 Δ とスペクトル中心 ν_0 で分類されることを示し、¹⁾また、芳香族化合物では、2-置換-1,4-ジクロロベンゼン類(アセトン溶液)について検討したところ、 $\Delta = 5.0 \sim 8.0$ (Hz)の範囲内で、置換基が電子吸引性基となるにつれて Δ は小さくなることを見出した。²⁾

芳香族化合物の Δ と ν_0 をしらべることにより、置換基種による変化および置換基位置による変化から、芳香族3スピン系化合物の構造と Δ との関係を明らかにすることを目的とし、今回は、一連のジクロロトルエン類について、置換基種が共通で、置換基位置の変化による分散度 Δ の変化の様子を検討した。

〔実験〕

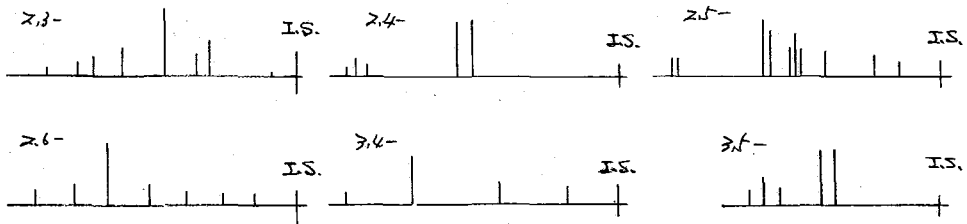
測定試料は、2,3-ジクロロトルエン、2,4-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロトルエン、2,6-ジクロロトルエン、3,4-ジクロロトルエンおよび3,5-ジクロロトルエンの6種で、これらの化合物を合成し、ガスクロマトグラフで純粋であることを確認した。

測定装置は、JNM-3H-60(日本電子製)を用いた。測定温度は室温で、試料はアセトンおよび四塩化炭素溶液とし、内部基準にトリクロルエチレンを添加した。スペクトルより、内部基準からの芳香核プロトンのシグナルの化学シフトを求めた。化学シフトの補正には、サイドバンド法を用いた。

〔結果と考察〕

各化合物について得られたスペクトルタイプを図1に示している。

0. 四塩化炭素



0. アセトン

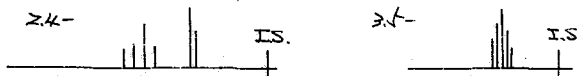


図1

四塩化炭素溶液とアセトン溶液とで、極端なスペクトル変化を示すのは、ス4-ジクロロトルエンとス5-ジクロロトルエンで、この内、ス5-ジクロロトルエンは、四塩化炭素溶液では、典型的なA2Bであるが、アセトン溶液では、A2BタイプのAおよびBの化学シフトがほぼ同じである場合と考えられる。溶液効果が著しいのは、ス4-ジクロロトルエン、ス5-ジクロロトルエンであり、いずれもアセトン溶液になると化学シフトが近づく傾向があり、ス5-ジクロロトルエンでは、4位のプロトンが相対的に動きが大きい。ス4-ジクロロトルエンの場合、この系の他の化合物についても観測されているメチル基との long-range coupling の表われとも重なりスペクトルは複雑である。

各プロトンの化学シフトを示したのが表1である。

表1

○ 四塩化炭素溶液

ス3-ジクロロトルエン	(35.23 , 36.21 , 49.78)
ス4-	(39.32 , 52.79)
ス5-	(42.50 , 35.74 , 48.30)
ス6-	(31.95 , 49.73 , 47.76)
ス4-	
ス5-	(33.96 , 41.81)

○ アセトン溶液

ス3-	(15.44, 16.74, 27.20) (16.80, 18.12, 28.94)
	(17.53, 19.03, 30.58)
ス5-	(20.57, 13.09, 26.14) (21.81, 14.55, 27.40)
	(22.73, 15.38, 28.35) (22.55, 15.52, 27.83)
ス6-	(12.10, 24.27, 27.06) (12.33, 25.14, 27.87)
	(13.23, 25.82, 28.77) (12.91, 26.21, 29.14)
ス5-	(14.40, 14.33) (14.51, 14.44)
	(15.27, 15.19) (15.16, 15.08)

アセトン溶液中での3種のプロトンの化学シフトを濃度に対してプロットしたのが、図2である。1つの化合物において、3種のプロトンが受ける溶液効果はほぼ平均化されていると考えられる。

図1に示したスペクトルから、2本のシグナルを読みとり、3本の combination band を計算して、分散度 Δ を次式により求めた結果を表2に示している。

$$\Delta = \frac{1}{15} \left\{ \sum_{i=1}^{12} \nu_i^2 + (\nu_A^{comb})^2 + (\nu_B^{comb})^2 + (\nu_C^{comb})^2 - 15\nu_0^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

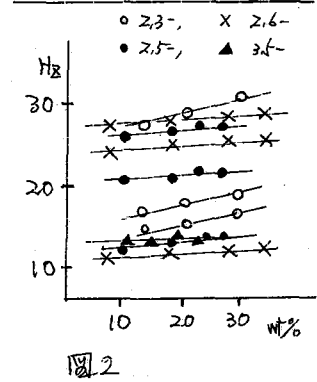


図2

$$\%_0 = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^{12} \%_i \quad (\%_i : i\text{-番目のシグナルの化学シフト})$$

表2

o. 四塩化炭素溶液 (同一濃度)

	$\%_0$	Δ	$\%_0$	Δ
ス3-ジクロロトルエン	40.41	2.26	40.64	2.22
ス4-	43.81	2.08	43.68	2.10
ス5-	42.18	1.89	42.19	1.88
ス6-	43.14	2.80	42.84	2.80
ス5-	36.52	1.23	36.76	1.22

o. アセトン溶液

ス3-	concn. (wt.%)	74.18	21.78	30.00	
	$\%_0$	19.79	21.31	22.37	
	Δ	1.86	1.90	2.04	
ス5-	concn.	70.84	17.84	24.04	27.47
	$\%_0$	19.93	21.26	22.15	21.96
	Δ	1.92	1.88	1.90	1.83
ス6-	concn.	8.82	19.78	28.32	33.75
	$\%_0$	21.14	21.78	22.63	22.75
	Δ	2.39	2.44	2.44	2.52
ス5-	concn.	11.45	15.80	18.03	23.14
	$\%_0$	14.38	14.49	15.24	15.13
	Δ	0.16	0.14	0.20	0.22

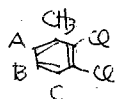
溶媒四塩化炭素では、同一濃度で再測定した結果は、かなり再現性の良さを表わしている。一方、溶媒アセトンの場合は、濃度変化させず場合、若干 $\%_0$ 、 Δ の値にずれを生じているが、これでも Δ としては、ほぼ一定と考えられる。特に $\%_0$ が Δ よりも大きく変化しているのは、図2からも示されるように、化学シフトそのものが一様に変化する($\%_0$ の変化となって表われる)が、全体のスペクトルパターン(Δ)としての変化はほとんど何のことも示している。ビニル化合物の場合でもやはり $\%_0$ と Δ は10:1位の割合で変動していた。

置換基位置の決定の一因子として、 σ 値を選んだ。メタおよびパラ置換基に対しては、McDaniel and Brown の σ 値³⁾を、オルト置換基の σ 値に対しては、 σ_p ⁴⁾を用い、 $\Sigma(\sigma_o + \sigma_m + \sigma_p)$ を用いたのが表2の Δ との関係を図2に示したのが図3である。 σ_o と σ_m および σ_p と単なる和で表わした式を用いるととくに若干矛盾があるけれども、四塩化炭素溶液中では、ス3、ス4、ス5およびス6-ジクロロトルエンについては、この $\Sigma\sigma$ との関係をもっていると考えられる。ス3-ジクロロトルエンはかなりおかれているが、アセトン溶液中でのこの大きさを母は、アセトン溶液中で観測されたように、4位プロトンにあるように考えら

れが、四極化炭素陽電中でのずれについては、説明困難である。ΔとΣσの関係で、勾配負の直線関係は、不置換-1,4-ジクロロベンゼン類について得られた結果、即ち、電子吸引性基ほどΔが小さくなるという傾向と一致する。

表3

σ値	CH ₃	オルト	×σ	ρσ
		0	-0.069	-0.170
	Cl	0.37	0.373	0.227

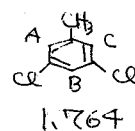
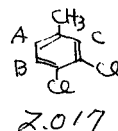
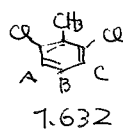
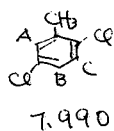
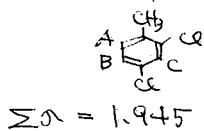


$$A: o\text{-CH}_3 + m\text{-Cl} + p\text{-Cl}$$

$$B: m\text{-CH}_3 + m\text{-Cl} + p\text{-Cl}$$

$$C: o\text{-Cl} + m\text{-Cl} + p\text{-CH}_3$$

$$A+B+C = \Sigma\sigma = (o\text{-CH}_3 + o\text{-Cl}) + (m\text{-CH}_3 + 3m\text{-Cl}) + (p\text{-CH}_3 + 2p\text{-Cl}) = 1.704$$



芳香族三置換体の置換基種と置換基位置の決定に、このΔを利用することが目的であるが、この方法で、Δをこの目的に広く利用するためには、オルト位のσ値の決定が優先するので、σ値のかわりに、別の因子を考慮する必要があると考えられる。

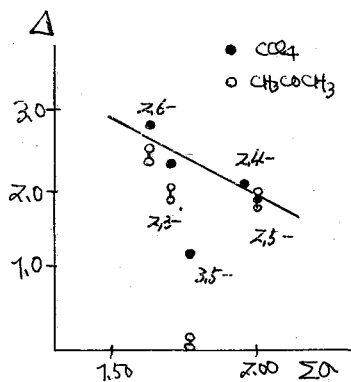


図3

文献

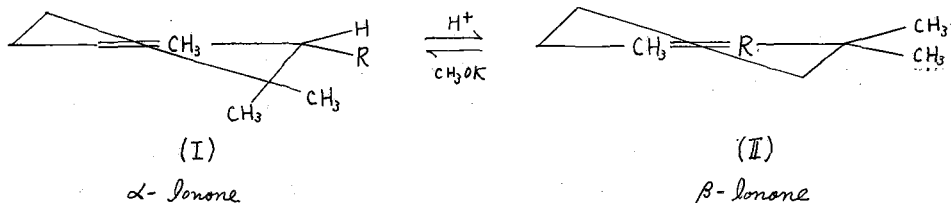
- 1) 日化才19年会発表
- 2) 日化才21年会発表
- 3) J. Org. Chem., 23, 430(1958)
- 4) M.S. Newman, "Steric Effects in Org. Chem.", p.591

αおよびβ-IononeのNMRスペクトルとその溶媒効果

(日本電子K.K) 江角 直文 ○鈴木 昭夫

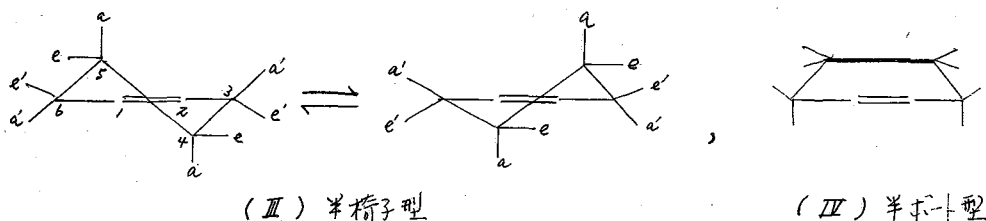
まえがき

シクロヘキセン類のうち、α-Ionone および β-Ionone の二種の異性体のシクロヘキセン環は、それぞれ次のような構造で書き表わされている¹⁾。



しかも、これらの二種の異性体は、酸あるいはアルカリアルコールによつて、容易に異性化する性質がある。(R; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}^{\text{O}}\text{CH}_3$)

一般に、シクロヘキセン類において、二重結合の少ないコンホーメーションは、半椅子型と半ボート型の二つである。



シクロヘキセン分子において、Beckett²⁾は、熱力学的な計算から半椅子型の方が2.7 Kcal/molだけ、半ボート型より安定であると結論したが、同様のことが、X線結晶解析³⁾によつても証明されている。シクロヘキセン類の置換基の安定性についての研究は、あまり多くないが、equatorial および quasi-equatorial の方が、

axial および quasi-axial 置換よりも安定であると報告されている⁴⁾。半椅子型において、二重結合を付するC₁とC₂および、それに隣接するC₃とC₆は同一平面にある。C₃とC₆上の結合は、quasi-equatorial (e), quasi-axial (a)の配置をとる。他のC₄とC₅上のCH結合はシクロヘキサンの場合と同様に互にstaggerの関係になる。

今回、我々はαおよびβ-IononeのNMRスペクトルを測定したところ、興味ある事実が得られたので、系統的な研究を行ない、またこれらの化合物のNMRスペクトルにおける溶媒効果についても検討を加えたので報告する。

方法

NMRスペクトルは、JNM-C-60HL および 4H-100 分光計を用いて測定し、測定温度は、JES-VT-3 型温度可変装置により、室温から特^ニ、低温域で行った。¹³C-{¹H} NMRスペクトルは、とも^ニ JNM-C-60HL に特殊付属装置 JNM-SD-HC ヘテロスピンデカップラーおよび、JNM-IS-60 プロトン照射誘引ユニットを付属させて測定した。

測定試料は、市販物を分取ガスクロマトによって分取精製した。試料の純度は、更にガスクロマトグラフによって、99%以上であることを確認した。

Fig. 1 は、 α および β -Ionone のガスクロマトグラムである。試料の濃度は、各種溶媒を用いて、全て 10% 以下の濃度範囲のものを用意し、TMS を内部基準として、使用した。特^ニ NOE 測定のための試料は、高真空装置 (真空度 10^{-5} mmHg) により脱気を繰り返して作成した。

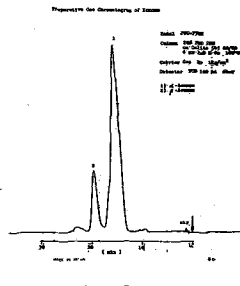
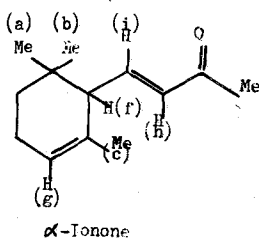


Fig. 1

結果と考察

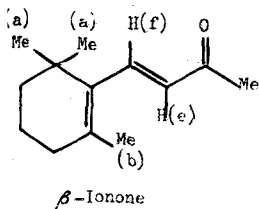
各種溶媒を用いて測定した α および β -Ionone の NMR 定数を Table 1 および 2 に示した。



Chemical shifts and Coupling constants for α -Ionone

Solvent	(a)Me	(b)Me	(c)Me	(f)H	(i)H	(h)H	J_{i-h}
CS ₂	0.88	0.93	1.58	2.1	6.46	5.94	15.5
Octadeutrotoluol	0.84	0.91	1.55	2.03	6.64	6.02	15.5
DMS-d ₆	0.83	0.90	1.55	2.02	6.63	6.01	15.5
C ₅ D ₅ N	0.82	0.88	1.56	1.97	6.76	6.23	15.5
CDCl ₃	0.87	0.93	1.57	2.05	6.64	6.06	15.5

Table 1



Chemical shifts and Coupling constants for β -Ionone

Solvent	(a)Me	(b)Me	(f)H	(e)H	J_{f-e}
	δ (PPM)				(Hz)
CS ₂	1.02	1.72	7.02	5.90	16.3
Octadeuterotoluol	0.97	1.55	7.14	6.06	16.3
DMSO-d ₆	1.07	1.76	7.24	6.07	16.3
C ₅ D ₅ N	1.04	1.68	7.38	6.28	16.3
CDCl ₃	1.06	1.76	7.25	6.11	16.3

Table 2

α -Ionone の NMR スペクトルでは、 α -end group のメチルレグナルは、強度の等しい本のレグナルを与える。Fig. 2 は、=硫^ニ炭素溶液における α -Ionone の 100 MHz のスペクトルを示す。 $\delta = 1.58$ の吸収線は、明らかにオレフィン^ニの炭素原子に結合したメチル基によるものである。他の二本は、一般に飽和炭化水

素のメチル基からも予想されるように、高磁場測に観測される。

α -Ionone の二個の gem-methyl 基が等価でないことは、bulky な側鎖が quasi-equatorial の位置にある。即ち、model (I) のコンホーメーションより考えて明かである。model (I) では五環の cyclic double bond に対する二個の gem-methyl 基の空間的関係に着目し、差があるため、特に gem-methyl 基の一つは cyclic double bond によって、高磁場測へシフトする。一般に、 π 結合のあるときは、各原子の π 電子の方向は反磁性が大きい。

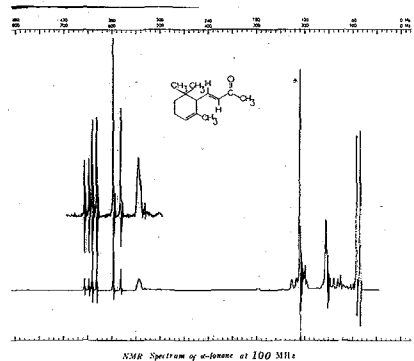


Fig. 2

地方、 β -Ionone のスペクトル (Fig. 3) における $\delta = 1.7$ と 1.02 の吸収 (β -end group) は、それぞれメチル基によるものであり、その相対強度は 1:2 である。 $\delta = 1.7$ におけるシグナルは、 α -Ionone の場合と同様に、オレフィンックの炭素原子に結合したメチル基によるものである。また、このメチル基は、一般に β -エン結合の end of chain 型に属しているから、 α -Ionone の olefinic methyl 基のそれに比べて、若干高磁場シフトする。 $\delta = 1.02$ の二個の gem-methyl 基は隣接の二重結合によって若干配向し、その結果 de-shield する。しかし、シクロヘキセン環のコンホーメーション (IV) および (IV') 間の交換速度が速いため、二個のメチル基は平均化され、単一線として観測される。このことは、常温における ^{13}C NMR スペクトルによっても確認される。

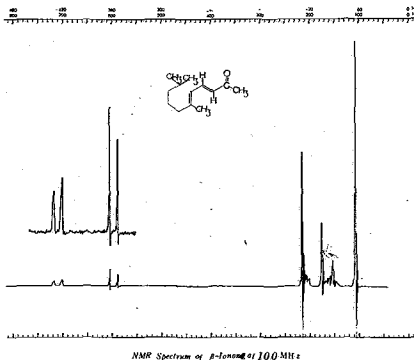


Fig. 3

一般に ^{13}C 核シフトでは、分子中の炭素原子の電子密度および結合次数が大きく寄与してくるため、二個の gem-methyl 基が、若干不等価性を帯びているならば、プロトンシフトに比べて、 ^{13}C 核シフトの方が、より観測しやすくなることが予想される。

α -Ionone のビニルプロトン、 $\text{H}(a)$ と $\text{H}(b)$ 間のカップリング定数、 $J_{ab} = 15.5$ 秒、 β -Ionone の J_{bc} では 16.3 秒であることから、両化合物のビニルプロトンは、恐らくトランス型をとっているものと思われる。quasi-axial $\text{H}(a)$ は、二個の gem-methyl シグナルをそれぞれ照射すると、右の如く、 $\text{CH}_3(a)$ の照射によって、 $\text{H}(a)$ は 31%、 $\text{CH}_3(b)$ では 21% のシグナル強度の増加が観測されることから、quasi-axial $\text{H}(a)$ と $\text{CH}_3(a)$ プロトンは、可成り近い距離に配向しているものと解釈される。また、 β -メチルプロトンを照射すると、 $\text{H}(c)$ に NOE が観測される (15.6% の増加)。したがって、 $\text{H}(c)$ と $\text{CH}_3(c)$ プロトンは、少なくとも、gauche の関係をとっているものと思われる。 β -Ionone の NOE についても、講演の際に報告する。

次に、両異性体の各濃度におけるシフトとスピン結合定数の結果から、ス

ピン結合定数は、溶媒効果を受けないことは明らかである。しかし、各官能基の化学シフトは溶媒効果を若干受け、特に、ピリジン溶媒においてはオレフィンックプロトン(2組)は著るしく低磁場シフトするのに対し、その他の官能基はわずかに高磁場シフトする。

また、一つの溶媒分子中の各種プロトンの化学シフトの差について、オレフィンックプロトンを除いて共通に観測されることは、いずれの場合も溶媒の極性が増加するにしたがって、若干高磁場シフトする。

不活性溶媒中における無限希釈に外挿した値を求め、常法により、溶媒-溶質間の活性化エネルギーを算出した。溶質分子(α -lonone)と溶媒分子(Toluene-d₈)では、 $-sH = 2 \text{ kcal/mol}$ 以下であることを加わった。このように、熱力学的には極めて弱く、溶媒分子と会合することにより、大さな遮へい効果を受けていないことが確かめられた。

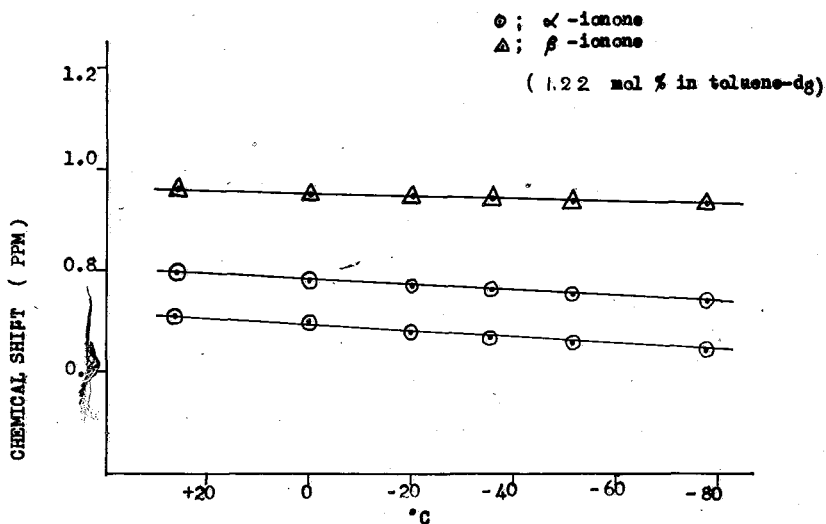


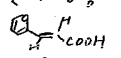

Fig. 4. α -および β -lononeのgem-CH₃の温度変化

Reference

- 1) M.S.Barber, J.B.Davis, L.M.Jackman and B.C.L.Weedon
J.Chem.Soc., 2870 (1960)
- 2) C.w.Beckett, N.K.Freeman and K.S.Pitzer
J.Am.Chem. Soc., 70, 4227 (1948)
- 3) Linsey, Barnes,
Acta Cryst., 6, 227 (1955)
- 4) Corey, Sneen,
J.Am.Chem.Soc., 77, 2505 (1955)

α -(5-ニトロ-2-フリル) = トロン誘導体の NMR スペクトルと分子構造

大日本製薬(株) 荒河 敬 橋本昌久 松本純一

α -(5-ニトロ-2-フリル) = トロン誘導体 (図1) は *in vitro* において一般的に強い抗菌性を有し、抗菌作用と構造に關する興味がある。この誘導体は図1から明らかなる如く、(1) = トロン基の C=N 結合に關する幾何異性体と、(2) C α -C β 結合軸まわりの回転異性体が存在する。(1) α -ニトロ基の幾何異性体については α -フェニル = トロン誘導体について研究され *trans* (即ち $\text{Ph}^{\text{H}}-\text{N}^{\text{O}}$) の構造をとるといわれている¹⁾。一方(2)については類似体の結晶解析がなされ *trans*- β -2-フリルアクリル酸は  の構造を²⁾、また *anti*-フルフラアルドキシムについては  の構造を有し³⁾、倒鎖の基によりフリル基は異なる *conformation* をとっている。しかしこの場合もフリル基と倒鎖ニ重結合とはほぼ同一平面をもつと報告されている。我々が合成した α -(5-ニトロ-2-フリル) = トロンについて NMR スペクトルを測定し、その構造について検討した。

実験 — 試料は 5-ニトロ-2-フリルアルデヒドと N-置換ヒドロキシルアミンとを反応させて得たものである。NMR スペクトルは Varian A-60 型分光器で測定した。測定は 6~10% (W/v) CDCl_3 溶液を用い、TMS を内部基準とした。Chemical shift は side band 法により補正した値を、また coupling constant は 1 次近似で求めた値を用いた。尚、試料の一部については日電リオン(株) 応用技術研究所の西田博士の御好意により Varian HA-100D で測定した。

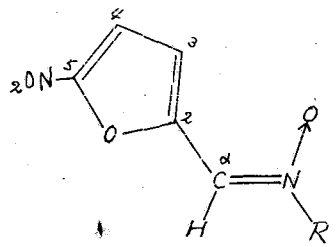


図1. N-置換 α -(5-ニトロ-2-フリル) = トロン

結果と考察 — 測定した化合物と NMR パラメータを表1に示す。

化合物(I)は図2

図2 化合物(I)の 80MHz のスペクトル

図3 化合物(I)の 100MHz のスペクトル

に示す如く AKM X₃型 (CH₃基のスペクトルを除いた) のスペクトルを示す。60MHz では 7.81 ppm の吸収が multiplet に伴って 1 次近似による解析が困難な

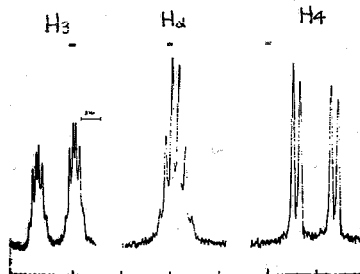
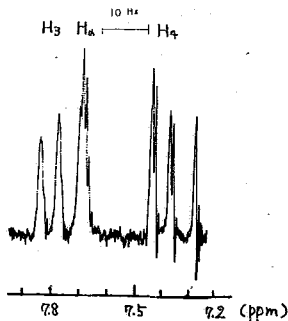



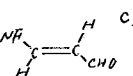
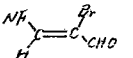



表 1. NMR parameters for N-substituted α -(5-nitro-furyl) nitrons and related compounds

compds.	chemical shift (δ)			coupling constant (Hz)	
	H _a	H ₄	H ₃	$ J_{H_a, H_4} $	$ J_{H_a, H_3} $
I. R = -CF ₃	7.68 (7.68)	7.41	7.81	0.7 0.75	--- a) 0.60 $ J_{H_3, C-CH_3} = 0.40$ b)
II. -CH ₂ CH ₃	7.70	7.40	7.81	0.7	---
III. 	8.25	7.44	8.01	0.7	0.6
IV.  -CH ₃	8.23	7.43	8.02	0.7	0.6
V.  -CH ₃ (C ₄ -CH ₃)		7.39	8.00	($ J_{H_3, C-CH_3} = 0$, $ J_{H_3, C-CH_3} = 0.35$, $ J_{H_3, N-CH_3} = 0.35$)	
VI.  c)	H _a	H ₄	H ₃	$ J_{H_a, H_4} $	$ J_{H_a, H_3} $
	7.31	7.39	6.95	--- (0.25)	--- (0.40)
VII. 	7.90	7.46	7.73	0.6	0.5

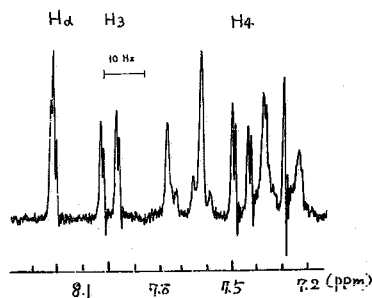
a) A-60 では明確な分裂を示さないので値を求めるとが難しい。

b) HA-100D で測定し 1 次近似で求めた値。

c) NF = = トロフリル基 (-NO₂) を示す。

あり。しかし、この 100 MHz の 7~8 ppm 領域のスペクトル (図 3) では 1 次近似でパラメータを求めるとが出来た。一方化合物 (III), (IV) ではフリル環プロトンと H_a は図 4 に示すように AKM 型のスペクトルを示す 60 MHz でも 1 次近似による解析が可能である。

図 4. 化合物 (IV) の 60 MHz のスペクトル

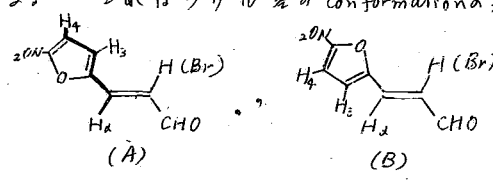


フリル環プロトンの帰属 — ニトロフリル = トロン誘導体のフリル環プロトンは 7.40, 及び 7.8~8.0 ppm 附近に観測されるが磁気異方性効果の大きいニトロ基とニトロン基を同一分子内に持つため化学シフトから簡単に帰属しにくい。化合物 (I) のフリル環プロトンは図 3 に示す如く、高磁場側の吸収は環プロトン間で doublet に分裂したうえ、さらに H_a とより doublet に分裂している。一方低磁場側の吸収は環プロトン間で分裂した doublet はそれぞれ見かけ上 6 本に分裂している。これは H_a 及び N-CH₃ の両者が遠隔スピン結合していることを示している。一方 H_a と CH₃ に置換した化合物 (V) ではこの遠隔スピン結合は次の如くである。即ち高磁場側の吸収は C₄-CH₃ との遠隔スピン結合が認められなくなるのに対し、低磁場側の吸収は C₄-CH₃ と N-CH₃ の両者が遠隔スピン結合している。上記の化合物 (I) 及び (V) のフリル環プロトンの遠隔スピン結合より N-CH₃ とスピン結合している低磁場側

の吸収が低であり高磁場側の吸収が H₄ と帰属しうろ。

フリル環プロトンの Chemical shift. — 化合物 (I) の環プロトンは H₃ が 7.81 ppm に、H₄ が 7.41 ppm と帰属されたが、H₄ は通常、5-ニトロフラン誘導体の Chemical shift と大差がないのに対し、H₃ のそれは大きく低磁場シフトしている。即ちニトロ基を持つニトロフリル誘導体 (VI) の H₃ が 6.95 ppm に比し 0.86 ppm も低磁場シフトしている。この低磁場シフトは他のニトロフリルニトロニトロ誘導体 (II~V) についても 0.86 ~ 1.06 ppm 認められる。これは磁気異方性の大きい N→O 基に H₃ が極めて近い位置をとる conformation, 即ち図 1 が考えられる。C₂-C₆ 軸に關し 180° 回転した conformer はニトロ基との近接性が極めて悪くなり、また他の幾何異性体 cis-ニトロ構造ではフリル環がいずれの conformation をとって説明しにくい。そこで図 1 の conformer のみか、さらに C₂-C₆ 軸で回転 (180°) した conformer の存在のいずれかについては N→O 基の磁気異方性の大きさが問題となる。(温度変化からは明確な結果は得られなかった。) ニトロフリルの代りにフェニルの同族体、*o*, N-diphenyl nitron の *o*-フェニル基の 2,6 位のプロトンの化学シフトは N→O 基に近いプロトンは 0.52 τ に、他は 2.76 τ と推定している⁴⁾。この差 2.26 ppm の低磁場シフトを N→O 基の磁気異方性によると粗く推定し、フェニル基の場合よりフリル基の H₃ の場合を作用して推定すると少なくとも以下になると予想される。上記の 0.86 ~ 1.06 ppm の低磁場シフトはこれに対応する大まかのものであり、前述の conformer の一例の可能性のうちの前者、即ち図 1 の conformer の状態が存在すると解釈する方が妥当である。

フリル環プロトンの遠隔スピン結合 — フリル環プロトンと側鎖 H_α プロトンとの間に観測される遠隔スピン結合定数は表 I に示す如く、化合物 (I) ~ (V) では |J_{H_α, H₄}| = 0.7 ~ 0.75 Hz であり、|J_{H_α, H₃}| = 0.6 Hz で化合物間には差は認められない。ニトロフリルアクリルアルデヒド誘導体 (VII) では上と同様 |J_{H_α, H₄}| = 0.6 Hz, |J_{H_α, H₃}| = 0.5 Hz とニトロニトロ誘導体とより対応を平しているのに対し同族の化合物 (VI) では |J_{H_α, H₄}| = 0.25 Hz と小さく |J_{H_α, H₃}| = 0.40 Hz となっている。これはフリル基の conformation の差として解釈しうる。右図の (A), (B) 二種の conformation のうち (VII) では H₄ と H_α の関係が W 字型 zig-zag 則⁵⁾ が成立する (A) の構造をとるのに対し、(VI) では (B) または (A) の存在と考えると相違を解釈している。そのために (VII) では |J_{H_α, H₄}| > |J_{H_α, H₃}| であるのに対し (VI) では |J_{H_α, H₄}| < |J_{H_α, H₃}| と反りもつと考へる。(VI) 及び (VII) の両者でフリル基の conformation が異なした理由はあつたのである。化合物 (I) ~ (V) の |J_{H_α, H₄}| と |J_{H_α, H₃}| の間と同様に観測されることからこれらの化合物は (A), 即ち図 1 の様な conformation をとると考えられ前記の chemical shift の考察から得られた結果と一致する。フリル環プロトンの遠隔スピン結合は H_α 以外にも観測される化合物 (I) では |J_{H₃, N-CH₃}| = 0.40 Hz 及び化合物 (V) では |J_{H₂, C-CH₃}| = 0.75, |J_{H₃, N-CH₃}| = 0.35 Hz である。特に H₃ プロトンと N-CH₃ プロトン間の遠隔スピン結合は 6 つの結合を通じたものであり β = IV 系の遠隔スピン結合と 12 はあり例を見ないものである。この β = IV 系の遠隔



右図の (A), (B) 二種の conformation のうち (VII) では H₄ と H_α の関係が W 字型 zig-zag 則⁵⁾ が成立する (A) の構造をとるのに対し、(VI) では (B) または (A) の存在と考へると相違を解釈している。

そのために (VII) では |J_{H_α, H₄}| > |J_{H_α, H₃}| であるのに対し (VI) では |J_{H_α, H₄}| < |J_{H_α, H₃}| と反りもつと考へる。(VI) 及び (VII) の両者でフリル基の conformation が異なした理由はあつたのである。化合物 (I) ~ (V) の |J_{H_α, H₄}| と |J_{H_α, H₃}| の間と同様に観測されることからこれらの化合物は (A), 即ち図 1 の様な conformation をとると考えられ前記の chemical shift の考察から得られた結果と一致する。フリル環プロトンの遠隔スピン結合は H_α 以外にも観測される化合物 (I) では |J_{H₃, N-CH₃}| = 0.40 Hz 及び化合物 (V) では |J_{H₂, C-CH₃}| = 0.75, |J_{H₃, N-CH₃}| = 0.35 Hz である。特に H₃ プロトンと N-CH₃ プロトン間の遠隔スピン結合は 6 つの結合を通じたものであり β = IV 系の遠隔スピン結合と 12 はあり例を見ないものである。この β = IV 系の遠隔

スピ結合がπ電子と C-H結合のσ電子との間の hyperconjugation の寄りに依存するとすれば、⁶⁾ これら化合物での異なる遠隔スピ結合が観測されることはニトロフリル基がほぼ同一平面をとっていると考えられる。

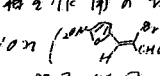
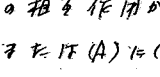
フリル環の conformation について考察 —— フリル環の conformation を支配している因子について考察すると (i) フリル環の酸素とニトロ基の酸素間の静電的相互作用, (ii) ニトロフリル基とニトロ基との dipole-dipole 相互作用, 及び (iii) ニトロフリル基とニトロ基との尖鳴寄与が考えられる。 anti-フルフラルアルドキシム³⁾ の結晶解析結果³⁾ を参考に、α-2-フリルニトロンの二種の平面構造の分子型と作用因子と下図の (A), (B) のようになる。

C-C 軸をわりの回転に対し特に立体障害を考慮するのならば α-2-フルニトロニ誘導体ではフェニル基が回転している⁴⁾ からである。

(i), (ii) に因しては conformer (A) が有利であるが (iii) については conformer (B) が有利と考えられる。

α-(5-ニトロ-2-フリル)ニトロニ誘導体では (i), (ii) の相互作用が

conformer (B) には比較的大きなため (A) で存在すると考えられる。一方、(i), (ii) が小さいと考えられる trans-β-2-フリルアクリル酸の結晶状態では (B) に対応する conformation をとると報告されている²⁾。同様の考察が化合物 (VI) と (VII) に適用できる。

即ち、(VI) では Br 原子とフリル基との間の (i), (ii) の相互作用のため (B) に対応する conformation は不安定となり、(A) に対応する conformation () で存在するのに対し、(VII) では Br 原子の代りに H があるため (i), (ii) の相互作用が有意でなく、(A) に対応する conformation () で存在するから (A) と (B) と共存するものと考えられる。

試料の一部は HA-100D で測定していただいた日電(株) 応用技術研究所の西田博士に感謝します。

参考文献

T. Kubota, M. Yamakawa and Y. Mori, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1552 (1963)
 S. E. Filippakis, and G. E. J. Schmidt, J. Chem. Soc., (B), **1967**, 229
 B. Jensen and B. Jerslev, Acta Chem. Scand., **21**, 930 (1967)
 K. Koyano and E. Suzuki, Tetrahedron Letters, 1859 (1968)
 C. N. Banwell and A. Sheppard, Discuss. Faraday Soc., **34**, 115 (1962)
 J. W. Emsley, J. Feeney and L. E. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," Vol. I, Pergamon Press. (1965), p176

(東京工大・工・理) 西岡 篤夫 永井 真 吉村 寿次

1. 序 論

高分解能NMRによる、アミノ酸とペプチド類の研究は、近年、盛んに行なわれるようになって、^{1)~8)}特に、ペプチド類の研究に多いのは、Jardetzky¹⁾は、簡単なジペプチドのNMRスペクトルを測定して居り、Bovey³⁾は、 C_2H_5COOH を溶媒⁴⁾として測定し、その構造とNMRパラメーターとの關係を考察している。Mandel⁵⁾とBak⁶⁾は、アミノ酸・ペプチド類の測定から、通常の蛋白質の構造を知ることを試み、Sheinblatt⁵⁾は、ペプチド類のイオン構造と化学シフトとの關係を報告している。又、Martin⁶⁾は、グリニルペプチドの2種のグリニルプロトンの非等価性について調べている。このように、従来、種々の研究で、アミノ酸・ペプチド類について、行なわれて来たが、その構造の特异性の研究で、NMRパラメーターの結果は、十分であるとは云えない。

今回、我々は、NMR的に構造の簡単なグリシン(Gly)、L-バリン(Val)などのアミノ酸、および、そのペプチド類を研究の対象として、そのNMRパラメーターを、アミノ酸との対比に於いて考察することを試みる。

2. 実 験

高分解能NMRスペクトルの測定は、日本電子製高分解能NMR分光計 C-60H (60 MHz) を用いて行なう。測定に用いた試料は、L-Val, Gly-L-Val, Gly-L-Ala, DL-Ala-DL-Ala, Gly-Gly, tetra-Gly (以上、東京化成工業) L-Ala, Gly (日本理化学薬品、特級) tri-Gly (和光純薬、特級) L-Val-L-Val, L-Val-Gly-Gly, L-Val-L-Val-D-Val, L-Val-L-グルタミン酸(Glu), L-Val-L-Val-L-Glu, L-Ala-Gly, L-Ala-Gly-Gly (味の素工業) Gly-L-Val-Gly, L-Val-Gly-L-Val-L-Val-L-Val (大阪大学 蛋白質研) をそのまま用いた。

測定は、難溶なもの以外は、25mgのペプチド類を、0.5ccのD₂O (E. Merck A.G. Darmstadt 99.975%) に溶解し、基準物質として、5mgのSodium 2,2-Dimethyl-2-Silapentane-5-Sulfonate (DSS) を加えて行った。即ち、この測定条件下に於いて、アミノ酸、ペプチド類はZwitter ion形式をとる。化学シフトは、60 MHzで測定し、ppmを、Hz from DSSとして表わす。

3. 結果および考察

1) 化学シフト

アミノ酸とペプチド結合を形成すると、その化学シフトは、どのような変化を示すか。その化学シフトの差は、アミノ酸のα-プロトン(H)が最も大きく、図1のa-bの間は、トリペプチドの末端と中央のアミノ酸残基のα-Hに注目して、その化学シフトの差を示す。図1に示す化学シフトは、*印で示すア

ニ、酸残基のα-Hである。

ペプチドの末端のアミノ酸残基のα-Hは、ペプチドでは、アミノ酸のそれとは、かなり変化する(20 Hz 程度)が、トリペプチドでは、せいぜい数 Hz の変化を来さない(図1)。一方、トリペプチドの中央のアミノ酸残基に注目すると、そのα-Hは、2つのペプチド結合により、かなり大きく、低磁場シフトする。さらに、この場合、α-メチル基がβ-アミノ基とペプチド結合を形成したとき、そのα-Hのシフト量は大きい(Valの場合で約2倍)とことが判る(図2)。又、ペプチド中のGlyの存在は、同様の傾向が認められる。

表1には、L-ValのCH₃基の化学シフトとβ-Hクロスポリン結合定数を示した。ペプチドが長くなるとValの2つのCH₃基の化学シフトが一致する傾向が認められる。

2) スピリン結合定数

L-Valのα-Hは、β-Hクロスポリンスピリン相互作用により、三重線に分裂する。化学シフトの場合と同様に、ペプチド結合を形成するようになる。そのスピリン結合定数(Jvic)は変化する。トリペプチドの中央、及び末端のアミノ酸残基のJvicに注目すると、その値は異なるが、4つ示した。図2は、大印を付けたアミノ酸残基のα-HのJvicを記している。その値の変化は、1) 化学シフトに於いて述べたような傾向が認められる。トリペ

表1 L-ValのCH₃基の化学シフトとスピリン結合定数

	$\delta_{CH_3}^{(1)}$	$\delta_{CH_3}^{(2)}$	J_{H-C}	J
L-Val	57.7	60.9	3.2	7.1
Gly-L-Val	52.4	54.7	2.3	6.9
L-Val-Gly	61.2	62.4	1.2	6.9
Gly-L-Val-Gly	55.3	56.4	1.1	6.8
L-Val-Gly-Gly	62.2	62.2	0	6.8

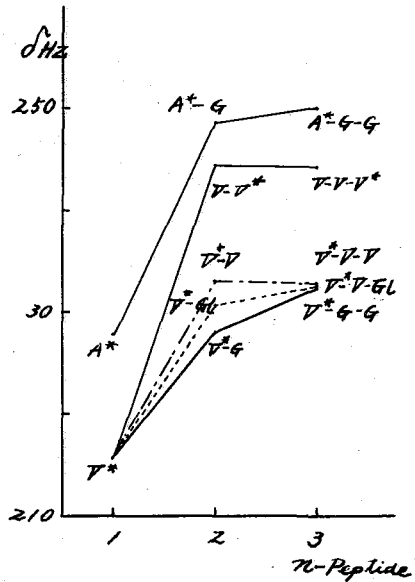


図1 末端アミノ酸残基α-Hの化学シフト変化 (V: Val, G: Gly, A: Ala を表わす)

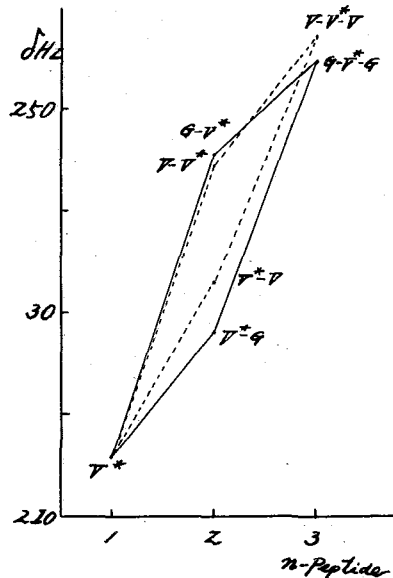


図2 中央アミノ酸残基α-Hの化学シフト変化

チドの中央のアミノ酸残基が、蛋白質中のせ
れの良いモデルとなり得ることを判る。

Pachter 5) は. "If in any system
the value of a CHCHOH coupling changes
on acetylation of the hydroxyl group then
the molecular conformation will also have
changed (i.e. either the precise
conformation of the molecule alters, or,
more likely, the proportions of the possible
conformers change.)" と述べていることは類
推する。又、内部回転異性体の存在比の變化
の影響を受けず、ハロゲン結合形成による電
気陰性度の變化の影響のみを受けると考えら
れる。L-Ala の J_{vic} は、トリペプチドとす
っても、殆んど変化しないことから、これを

表2. L-Val誘導体の内部回転異性体存
在比 (P_T と P_G) と、その相対的エネルギー
(ΔE kcal/mol)

Compd.	J_{vic}	P_T	$P_G/2$	ΔE
Val*	4.3	0.15	0.43	-0.63
Gly-Val*	5.5	0.26	0.37	-0.21
Val*-Val	6.0	0.31	0.35	-0.07
Val-Val*	6.5	0.36	0.32	0.07
Gly-Val*-Gly	6.6	0.36	0.32	0.07
Val-Val*-Val	7.5	0.45	0.28	0.29
Val-Val*-Glu	8.3	0.52	0.24	0.47
Val*-Gly	6.1	0.31	0.34	-0.06
Val*-Val	6.0	0.31	0.35	-0.07
Val*-Glu	5.8	0.29	0.35	-0.11
Val-Gly-Gly	6.0	0.31	0.35	-0.07
Val*-Val-Val	5.8	0.29	0.35	-0.11
Val*-Val-Glu	5.8	0.29	0.35	-0.11

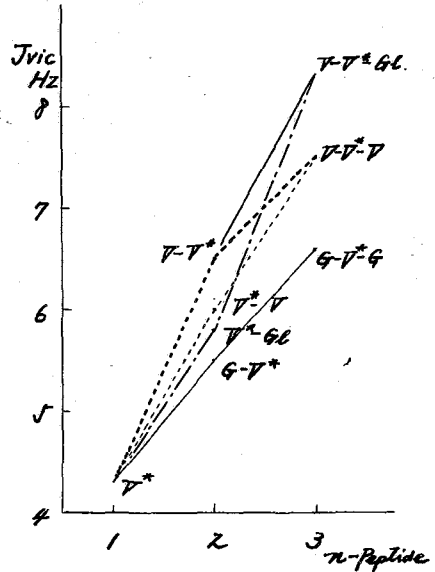


図3 末端アミノ酸残基の J_{vic} .

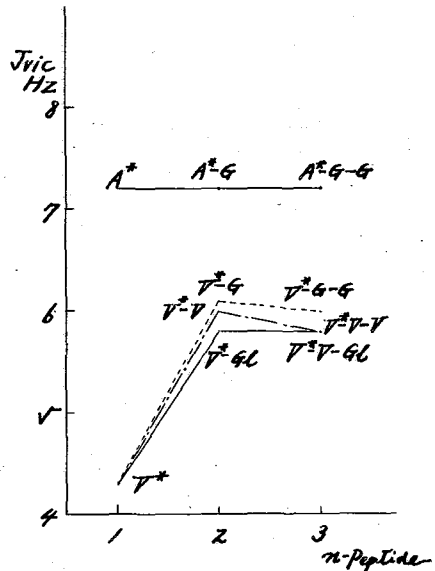


図4 中央アミノ酸残基の J_{vic} .

J_{vic} の変化は、内部回転異性体の存在比の変化によるものと考えてよい。そこで、トランス体と gauche 体の J_{vic} の値は、 $J_b = 13.6$, $J_g = 2.6$ Hz と仮定して、トランス体と gauche 体の内部回転異性体の存在比、 $P_T < P_g$ 、及びトランス体の基準として gauche 体の相対エネルギーを試算した(表2)。これは、L-Val の両側に大きな π 電子系が結合するに従って、トランス体がエネルギー的に安定となり、その内部回転異性体の存在比が増加するに可成判る。これは、分子内の官能基の立体障害により生ずる傾向である、と説明される。

更に、 α プロトン種のイオン構造の変化による、NMR の α - γ - 又、 β 種中の変化についても発表する予定である。

測定に用いた試料の一部は御提供頂いた、味の素(株)に感謝致します。

文 献

- 1) M. Takeda, and O. Jardetzky, J. Chem. Phys., 26, 1346 (1957)
- 2) O. Jardetzky, and C. D. Jardetzky, J. Biol. Chem., 233, 383 (1958)
- 3) F. A. Bovey, and G. V. D. Tiers, J. Am. Chem. Soc., 81, 2780 (1958)
- 4) M. Mandel, J. Biol. Chem., 240, 1586 (1965)
- 5) M. Sheinblatt, J. Am. Chem. Soc., 88, 2845 (1966)
- 6) V. J. Movlino, and R. B. Martin, J. Am. Chem. Soc., 89, 3107 (1967)
- 7) H. Ogura, Y. Avata, and S. Fujiwara, J. Mol. Spect., 23, 176 (1967)
- 8) B. Bak, C. Dammann, F. Nicolaisen, E. J. Pedersen, and N. S. Bhaccha, J. Mol. Spect., 26, 78 (1968)
- 9) R. J. Abraham, and K. G. R. Pachler, Mol. Phys., II, 165 (1963)

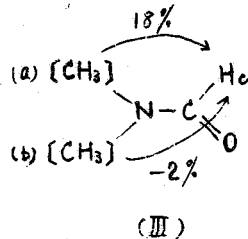
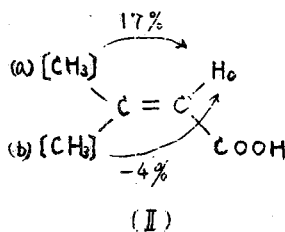
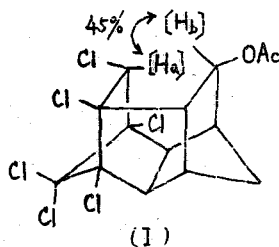
分子内核オーバーハウザー効果の有機化学への応用

(塩野義研) 通 和夫

ここ十数年間、NMRスペクトル法の応用は比類のないほど発展し、有機化学者はもつともその恩恵に浴してきたといっても過言ではなく、現在ではその研究にはなくてはならないものとなっている。しかし、特殊な分野を除いては、一般に、化学シフト、スピン結合定数、あるいは面積強度比が、NMRスペクトルから得られる情報のすべてとして用いられてきたのが実情である。

1965年11月、アメリカ化学会誌はAnetとBournの題名のもいえる速報論文を掲載した。その冒頭の一節を次に引用する。¹⁾ "Assignments in proton high-resolution nuclear magnetic resonance spectra are usually made on the basis of chemical shifts and coupling constants. We now show that additional valuable information can sometimes be obtained by a consideration of the intramolecular spin-lattice relaxation paths for the various protons in a molecule." 続いて、非常に要領よく、分子内核オーバーハウザー効果 (intramolecular nuclear Overhauser effect, 以下NOEと略す) が、どのように分子の形を推定したり、NMRシフトの帰属を正すのに役立つかを説明し、実験、応用上の注意と、広い応用範囲を予見して終っている。

彼らはWinsteinの半かご型分子 (I) のNMRスペクトルにおいて、 H_a と H_b のシグナルの117%増を二重共鳴法により飽和させれば、他方の面積強度が45%増加することを見つけた。^{1,2)} そこで簡単な β,β -ジメチルアクリル酸 (II) とN,N-ジメチルホルムアミド (III) について実験したと考えられる。(II) では高磁場側

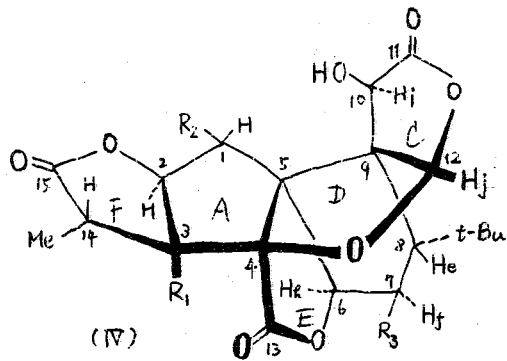


(III) では低磁場側のメチル基シグナルの飽和で、 H_c のシグナルの面積強度が増加したもので、このメチル基シグナルは H_c に近しいもの (a) であると帰属が確認された。すなわち、二重共鳴法により、至近距離にある一対のプロトンのシグナルの一方を飽和させると、他方の面積強度が増加する。この増加は理想的2スピンの系では、距離が近いほど大きくなる。これがいわゆるNOEと呼ばれる現象である。

次に、AnetとBournの記述に従って、NOEの観測される理由を述べる。大抵の有機化合物では、スピン-格子緩和時間 T_1 に寄与する主な機構は直接の双極子相互作用である。この機構による分子間の効果は、化合物を磁気的に不活性な、少なくとも7フ素核やプロトンのような大きな磁気能率をもつものに含まない溶媒に溶かすことにより非常に小さくすることができ、ゆえに、致素分子もその効果が

常磁性物質とできるが、除くことが重要である。そのとき、核A, B (スピン $1/2$)間の分子内における双極子相互作用の T_1 に対する寄与 T_1^{AB} は、 T_0 をラングムア分子回転の相関時間、 d をABの核間距離、 γ を磁気回転比とすれば、 $1/T_1^{AB} = \frac{1}{2} \gamma_A^2 \gamma_B^2 \times T_0 / d^6$ となる。すなわち、緩和の起りやすさは分子の運動性をめぐる分子の形と核間距離によつてきまつてゐるといえる。もし、核AとBがプロトンで、 $1/T_1^A = 1/T_1^{AB}$ ならば、Bシグナルの完全飽和により、Aのシグナルの面積強度の増加は50%になることが理論的に示された。これがいわゆる分子内NOEなのであるが、ここでもし、核Aの緩和は他核が明白に関与してゐるとせば、ほかの緩和の原因をもつときは、それに対応してAシグナルの面積強度増加は減少する。一般に上記のような理想的な場合はほとんどないから、NOEの値(プロトン一個に対して)は50%にはならない。詳細な理論に興味のある方はAnet, Bournの論文中に引用されてゐる各文献を参照されたい。また、志田-福見の簡明な解説がある。

最初にNOEが有機化学に活用されたのは、イソコライド類(IV)の構造決定であり、1966年9月のNMR討論会で公表され、翌年4月に連載が出版された。⁴⁾ イソコライド類の構造の符號を、構造決定に長い年月を要したこと、NOEが構造決定に重要な役割を演じたことなどから、NOEの応用は、最初の例から、奇にも注目の対象となった。(IV)において、 α -ブチル基シグナルの飽和により、 H_i, H_j, H_f, H_e のシグナルの

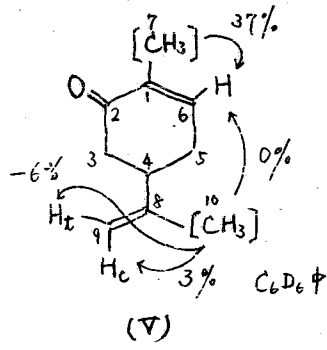


面積強度が約4~30%増加した。同時にイソコライドC ($R_1 = R_2 = R_3 = OH$) のC-6, C-7トランスラクトン化(たいていイソコライド)についても実験され、この場合は α -ブチル基シグナルの飽和で、 H_i の影響がなく、かわりに H_e シグナルの面積強度が増加した。こゝして α -ブチル基の近傍の立体構造が明らかになつてゐた。

その後、NOEの応用は次第に数多く行なわれ、特に立体配位や立体配座など、溶液中における分子の立体構造の解明には有力な手段となつてきた。二、三の総説もかかれてゐる。^{3), 6), 7)} しかしながら、NOEの応用のほとんどが構造決定に用ゐられてゐる。基礎的な研究は少なく、また、NOEの応用が多くの有機化学者から熱望されてゐるにも拘わらず、そのが満ちた十分な理由は、この実験にはかなりの熟練を要することと測定に長時間を費す必要があることである。しかも、分子の構造の普及度とも関係が深いと考へられる。

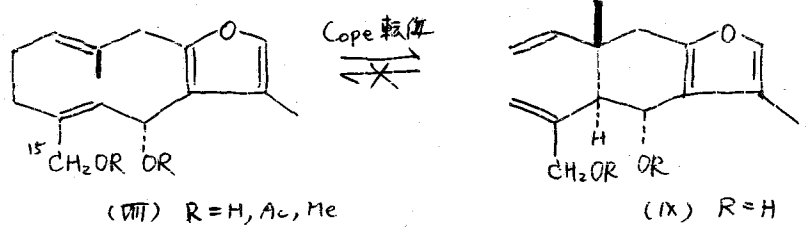
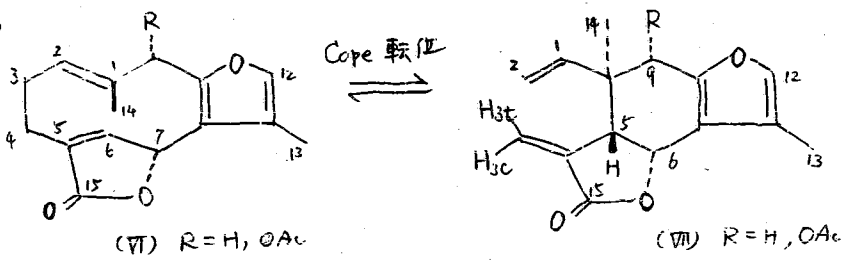
さて、実験が理想的に行なわれたとしても、NOE値の解釈には種々の問題がまつてくる。個々のプロトンの緩和環境はすべて異なるので、一般にNOE値は一定のプロトン間の距離を単純に反映するものではない。特殊な場合には、NOEが観測されなくても近接プロトンである可能性もある。もし、実験に欠陥があれば、得られた情報は激減するであろう。こゝらの例として、 α -カルボン (V)、イソリ

ンテララクトン (VII, R=H), イソリトセララクトン (VII, R=OAc) の実験を挙げておく。(V) では, [7-CH₃] → H₆ が 37% に対し, [10-CH₃] → H_{9c} は 3% と非常に小さな NOE 値を示した。これは H_{9c} の存在が知られているためである。また, (VII) では, [H_{3c}] → H_{3t} と [H_{3t}] → H_{3c} は当然のことながら NOE 値は異なり, 前者は約 38%, 後者は約 46% であった。



さらに, 分子にゆがみがあるため, 同原プロトン間にはスピン結合があるためにも, NOE 値の解釈はもっと複雑になってくるであろう。また, テララクトンと NOE を混同しない様な配慮も必要である。

最後に, わがわがの研究室で行なった, 炭素 10 員環の立体配座決定に対する NOE の応用を挙げる。さきに, 天然物で 10 員環をもつゼイラニン, ゼイラニン,⁸⁾ フラノジエン, イソフラノジエン⁹⁾ について立体配座を説明したが, 今回はリテララクトン (VII, R=H), リトセララクトン (VII, R=OAc), その誘導体 (VIII), これらの Cope 転位生成物 (IX) など多数について実験し, これらの立体配座を決定した。すなわち, (VII) (VIII) では Cope 転位に関与する二つの二重結合は, いわゆる "crossed orientation" であり, (VIII) では非常に近接しており, (IX) では互に離れた立体配座をとっている。このように反応に関与する二重結合の空間的相互関係が, 転位反応の容易さと生成物の立体配座に寄与していることが明らかになった。



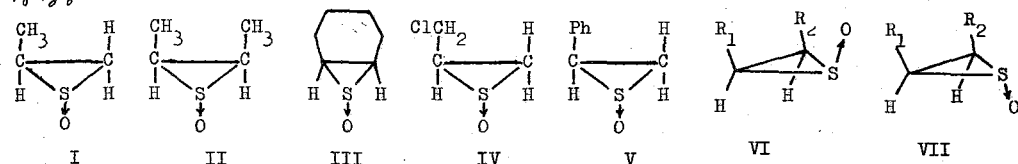
〔文献〕

(1) F.A.L. Anet, A.J.R. Bourn, J. Am. Chem. Soc., 87, 5250 (1965). (2) S. Winstein, P. Carter, F.A.L. Anet, A.J.R. Bourn, J. Am. Chem. Soc., 87, 5249 (1965). (3) 荒田, 福見, "分光化学'68A", P. 83, 南江堂 (1968). (4) M.C. Woods, I. Miura, 第 5 回 NMR 討論会講演要旨, P. 37, 仙台 (1966). (5) M. G. Woods, I. Miura, Y. Nakadaira, A. Terahara, M. Maruyama, K. Nakanishi, Tetrahedron Letters, 321 (1967). (6) 通, フラマシア, 4, 475 (1968). (7) G. Moreau, Bull. Soc. Chim. France, 1770 (1969). (8) K. Tori, M. Ohtsuru, I. Horibe, K. Takeda, Chem. Comm., 943 (1968). (9) H. Hikino, C. Konno, T. Takemoto, K. Tori, M. Ohtsuru, I. Horibe, Chem. Comm., 662 (1969).

置換エピスルホキシドのNMRスペクトルと立体配置

(相模中央化研) ○近藤 聖・根岸 章・土橋珠一

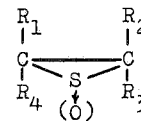
エピスルフィド類をメタ過ヨウ素酸ナトリウムで酸化すると、相当するエピスルホキシドが得られるという報告がある。⁽¹⁾しかし、この方法で単離可能なものはエチレンエピスルホキシドのみで、その置換誘導体は純粋に得られていない。したがって、構造に関し明確な知見が得られているのは、エチレンエピスルホキシドの場合だけである。^(2,3)我々は、非水溶媒中、過安息香酸を用いてエピスルフィドを酸化し、副生する安息香酸をアンモニウム塩に変えて系外に除去すると、容易に純粋な置換エピスルホキシドが得られることを見出した。⁽⁴⁾以下に述べるNMRの知見から、得られた置換エピスルホキシドの立体構造を検討し、さらに、我々の系における酸化反応の立体経路を考察したい。今回、合成単離に成功したエピスルホキシドは次の5種(I~V)である。いずれのスルホキシドも、置換基とS-O結合がsyn-型(VI)の場合と、anti-型(VII)の場合があり、そのどちらかを決定するにはNMRが有力な手段となる。



化学シフト

典型的な置換エピスルホキシドとして、プロピレンおよびシス-2-ブテンエピスルホキシド(I, II)のNMRスペクトルを図1, 2に示す。また、各種誘導体の環プロトン、置換基の化学シフトを原料のエピスルフィドと比較させ表1にまとめた。I, IIいずれのエピスルホキシドも一種類のメチル基吸収が示さない。その理由として、(i) syn-型(VI)と anti-型(VII)が早い平衡にある。(ii) syn-型と anti-型の混合物であるが、偶然両異性体のメチル基の吸収が重なっている。(iii)すべて syn-型のみ、(iv)すべて anti-型のみ、の4つの場合が考えられる。この内、(i)はエチレンエピスルホキシドが典型的なA₂B₂型の吸収⁽³⁾を示すことから容易に否定できる。(ii)の可能性は非常に少ないが、この点に関しては、S-O結合と同じ側にあるメチル基と反対側にあるメチル基の化学シフトに差があるかどうかを調べれば解決できる。そこで、イソブテンおよびトランス-2-ブテンエピスルフィドの酸化を試みた。この場合、I~Vと同様の条件では分解生成物しか得られない。酸化反応、後処理、溶媒除去などの操作すべてを-10°C以下で行うと、純物質として相当するエピスルホキシドVIII, IXが得られた。それぞれのメチル基の化学シフトは表1下段に示した通りである。明らかにエピスルホキシドでは3員環平面の両側でメチル基の化学シフトが異なる。このことから上記(ii)の可能性は否定できる。残る可能性は(iii), (iv)であるが、次に述べる様に、スルフィド→スルホキシドの変換が周りのプロトンに与える効果や、溶媒効果などのデータは、I~Vが anti-型の立体配置であることを示している。

TABLE I Chemical Shifts (τ) of Substituted Episulfides and Episulfoxides



Compd. No.	Substituents				Episulfides in CCl ₄				Episulfoxides								$\Delta = (\tau)_{PhH} - (\tau)_{CCl_4}$			
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	in CCl ₄				in PhH				R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
	H	H	H	H	7.73	7.73	7.73	7.73	8.08	8.08	7.58	7.58	9.16	9.16	8.23	8.23	1.08	1.08	0.65	0.65
I	CH ₃	H	H	H	8.52	8.00	7.62	7.21	8.82	8.21	7.46	7.21	9.62	9.04	7.95	7.71	0.80	0.83	0.49	0.50
I		(in PhCl)											9.33	8.70	7.79	7.56	0.51	0.49	0.33	0.35
II	CH ₃	CH ₃	H	H	8.55	8.55	7.12	7.12	8.76	8.76	7.07	7.07	9.51	9.51	7.44	7.44	0.75	0.75	0.37	0.37
III	-(CH ₂) ₄ -	H	H	H	8.60 (β)	7.87 (α)	6.95	6.95	8.96 (β)	7.85 (α)	6.96	6.96	9.54 (β)	8.50 (α)	7.26	7.26	0.58 (β)	0.65 (α)	0.30	0.30
IV	ClCH ₂	H	H	H	6.89 6.46	7.78	7.46	6.89	~6.8 ~6.2	7.86	7.22	~6.8	~7.7 ~7.3	8.76	7.82	~7.3	~0.9 ~1.1	0.90	0.60	0.50
V	Ph	H	H	H	2.84	7.55	7.29	6.30	~2.9	7.29	6.99	6.03	—	8.06	7.53	6.41	—	0.77	0.54	0.38
VIII	CH ₃	H	H	CH ₃	8.41	7.74	7.74	8.41	8.75 (in CDCl ₃ at -38°)	7.73	7.73	8.23	9.33 (in PhCl at -27°)	8.50	8.33	8.60	0.58	0.77	0.60	0.37
IX	CH ₃	H	CH ₃	H	8.55	7.50	8.55	7.50	8.72 (in CDCl ₃ at -50°)	7.82	8.35	7.52	9.32 (in PhCl at -27°)	8.62	8.65	8.08	0.60	0.80	0.30	0.56

Fig. 1. NMR spectrum of propylene episulfoxide (I)

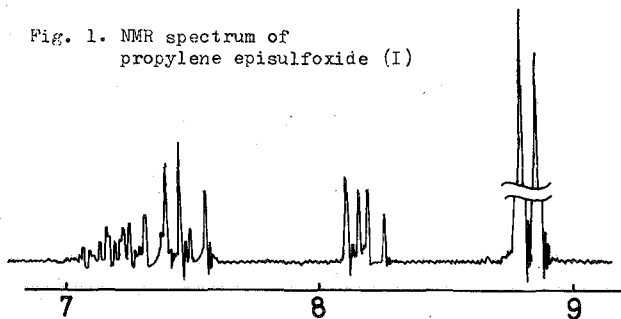
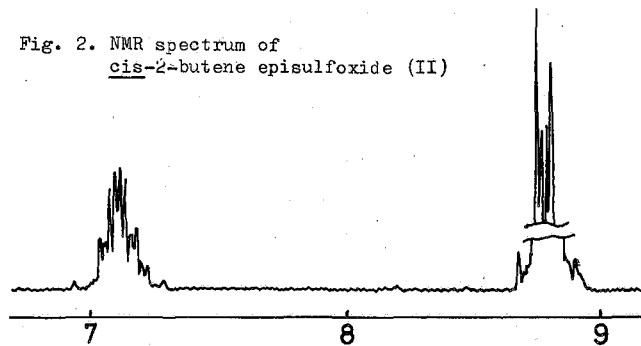


Fig. 2. NMR spectrum of cis-2-butene episulfoxide (II)



まず、イソブテン-およびトランス-2-ブテンエポスルホキシド (VIII, IX) における2種のメチル基の化学シフトを、もとのエポスルフィドのメチル基と比較してみると、一方は高磁場側に、他方は低磁場側にシフトしている。従来、スルフィド結合をスルホキシド結合に変えた場合、スルホキシド酸素の近傍のプロトンはもとのスルフィドに比べマシヤヘイが減少し、スルホキシドの反対電子側にあるプロトンはマシヤヘイが増大することが知られており、^(5,6) この通則にははずれる例はまだ見出されていない。⁽⁷⁾ したがって、上記 VIII, IX では S-O 結合と anti-側のメチル基が高磁場側で吸収し、syn-側のメチル基が低磁場側のシグナルを与えると解釈できる。この観点から、モノ置換およびジス-置換体の置換基の化学シフト (I, II のメチル基, III の β -位メチレン基) を調べてみると、いずれも 30 Hz 程度高磁場側にシフトしている。このことは置換基と S-O 結合が anti-型の立体配置をもつことを強く示唆する。ただし、VIII のメチレン基の吸収 (τ 7.73) にみられる様に、上記の通則は環に直結したプロトンに対しては必ずしも成立しない。

溶媒効果 (ASIS)⁽⁸⁾

固定した分子構造をもつスルホキシドの立体配置を決める方法として芳香族溶媒によるシフト (ASIS) は有用な手段であり、最近もペニシリンスルホキシドの構造決定に用いられている。⁽⁹⁾ VIII, IX の CHCl_3 中、 PhCl 中の化学シフトを比較すれば明らかになる様に、メチル基、環上のプロトンのいずれも、高磁場側の吸収、すなわち、S-O 結合と anti-側にあると考えられるものの方がより強くマシヤヘイされている。この傾向は表 1 にまとめたと如く、I~V のいずれのスルホキシドにおいても例外なく認められ、S-O 結合と反対側の置換基 (R_1, R_2) のプロトンの方が、担当する syn-側 (R_3, R_4) のプロトンよりシフトが大きい。すなわち、I~V は VIII の立体配置をもつと結論できる。このことはエポスルホキシドの化学反応性によっても裏付けることができる。ところで、プロピレンスルフィドを酸化して得られる粗製品の NMR スペクトルは、I の純品のスペクトルとはほとんど変わらない。したがって、我々の酸化条件では、anti-型のエポスルホキシド (VIII) のみが立体特異的に生成すると考えよう。一般の過酸酸化反応においてよく見られる様に、この場合も置換基の立体規制が強く作用していることになる。

NMR測定に際し、熱心に協力いただいた当研究所、佐藤健一氏に深く感謝する。

References

- 1) G. E. Hartzell and J. N. Paige, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2616 (1966).
- 2) S. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 663 (1969); W. F. White and J. E. Wollrab, Chem. Phys. Letters, **3**, 25 (1969).
- 3) 福山, 根岸, 植山, 第7回 NMR 討論会要旨集 p. 55 (1968).
- 4) K. Kondo, A. Negishi and M. Fukuyama, Tetrahedron Letters, No. 29. in press (1969).
- 5) A. B. Foster, T. D. Inch, M. H. Qadir and J. M. Webber, Chem. Comm., 1086 (1968).
- 6) C. R. Johnson and W. O. Siegel, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2796 (1969).
- 7) C. R. Johnson and W. O. Siegel, Tetrahedron Letters, 1879 (1969).
- 8) P. Laszlo, "Progress in NMR spectroscopy", vol. 3, ed. by J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, p. 231 (1967).
- 9) R. D. G. Cooper, P. V. DeMarco, J. C. Cheng and M. D. Jones, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1408 (1969); D. H. R. Barton, F. Comer and P. G. Sammes, *ibid.*, **91**, 1529 (1969).

5員環オレフィンオキシ水銀化物の立体化学

(東大工) ○香藤泰和 豊田昭徳 松尾 仁

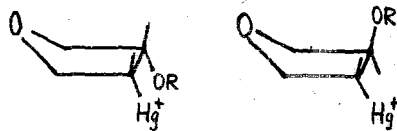
§1 はじめに

オレフィンオキシ水銀化物の立体化学については、かねてから多くの研究がなされてきた¹⁾。現在までのところ、歪の少ない通常のオレフィン(脂肪族オレフィンやシクロヘキセン、それにシクロペンテン)については背後から攻撃を受けるトランス付加型、そして歪の大きいノルボルネン²⁾は例外的に *exo-exo* のシス付加型をとると考えられている²⁾。ただし、ビシクロオレフィン類³⁾ およびステレン誘導体⁴⁾ については、完全な立体選択性を与えないため簡単に統一的理解を与えることができず、またアレン類については、立体選択性は良好であるがトランス付加⁵⁾ カシス付加⁶⁾ について意見が分れている。著者らは、歪の少ないオレフィンに対しても、オキシ水銀化反応はシス付加であると主張している⁷⁾。

オレフィンオキシ水銀化反応の立体化学をとりあげるにあたっては、次の二点を留意すべきであろう。一つは、オキシ水銀化生成物が分子内回転をする場合それをよく考慮しないと、分子内回転の結果あらわれる平衡的に有利なトランスコンホメーション⁸⁾ を付加生成物のそれととり違えることである。もう一つは、生成物のコンホメーションを求める際にしばしば使われるホウ水素化ナトリウムによる水素化反応は、光学保持であるとされた⁹⁾ けれども実はラジカル反応¹⁰⁾ であって、必ずしも保持ではないことである。したがって、オレフィンオキシ水銀化反応の立体化学は、生成物が分子内回転する可能性のないオレフィンを選べ、生成物そのものを解析することによって明らかにしていくことと望ましい。

生成物そのもののコンホメーションを解析するには、1) 単結晶X線解析、2) ヒドロキシ水銀化物の水酸基と水銀基がシス位にあるとそれを OH 伸縮振動のシフトがよく反映するという Taylor の基準、および 3) ビシナル水素間の Karplus 関係に依拠する nmr パターンの解析 の三方法がある。2) はヒドロキシ水銀化反応にしか適用できない制限をもつうえ、水酸基と水銀基の二面体角のシフトに及ぼす影響がいまいであるけれども、3) は Jvic に対する置換基の影響をよく吟味しておけば、各種のオキシ水銀化反応に対して一義的に適用でき、しかも 1) と違って反応の環境を測定できる長所がある。

そこで本研究では、生成物は環バックリングをするであろうけれども二面体角には影響があらわれないう員環オレフィンについて、特に nmr スペクトルが単純になる 2,5-ジヒドロフランに対して、ヒドロキシ、メトキシ、アセトキシ水銀化反応を行ない、反応溶液の nmr スペクトルの解析から、Fig. 1 における a) b) の立体化学的検討を試みた。その結果、生成物はシス付加体であると結論された。

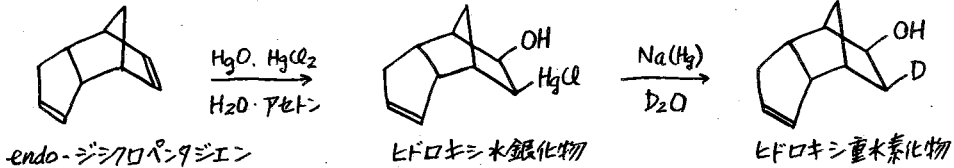


a) シス付加 b) トランス付加

Fig. 1 2,5-ジヒドロフランオキシ水銀化物

§2 オレフィンオキシ水銀化物のnmrパターン

オレフィンオキシ水銀化物 $\alpha\beta$ 水素のビシナル結合定数 $CH(H_\alpha)CH(OR)$ は、主としてビシナル水素間の二面体角によって決まり、水銀置換基の電気陰性度の影響は小さい。それは次の事実から確かめられる。1) 3,3,4,4,5,5-シクロヘキサ-1-ル- d_6 の D_2O 溶液から求められた $\alpha\beta$ 水素間結合定数が $ax-ax$ で10.17cps, $ax-eg$ で4.09cpsを与える¹⁰⁾のに対して、3,3,6,6-シクロヘキセン- d_6 のデューテロキシ水銀化物のAB系 J_{vic} が10.3cpsを与える¹²⁾。 d 化しないシクロヘキセンのヒドロキシ水銀化物に関しても、 $ax-ax$ が10cps¹³⁾または9.5ないし10.9cps¹⁴⁾を、また $ax-eg$ が3.5cps¹²⁾または3.6cps¹⁴⁾を与える。2) *endo*-ジシクロペンタジエンのヒドロキシ水銀化物は、赤外吸収のシフト(Traylorの基準)からシス付加体であるとされているが、 D_2O 中でアマルガム還元して $-HgCl$ を $-D$ に変えても、 $\alpha\beta$ 水素のビシナル結合定数は6cpsのまま変化しない¹⁶⁾。3) *exo-exo*シス付加体であることが知られている1ルボルネンヒドロキシ水



銀化物の $\alpha\beta$ ビシナル結合定数は、二面体角 0° で6.8cps, 120° で2.1cpsと求められている¹²⁾ので、オレフィンオキシ水銀化物は水銀置換基を含むにモカかわらず、二面体角 $0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ$ に対してそれぞれ6, 4, 2, 10cpsのビシナル結合定数を与え、ビシナル水素間のKarplus関係が成立していることがわかる。

前報¹⁷⁾では、シクロヘキセンとシクロペンテンのヒドロキシ、メトキシおよびアセトキシ水銀化物についてKarplus関係の成立することを確かめた。2,5-ジヒドロフランオキシ水銀化物の水銀置換位メチン水素のnmrスペクトルはFig. 2に示す通りである。

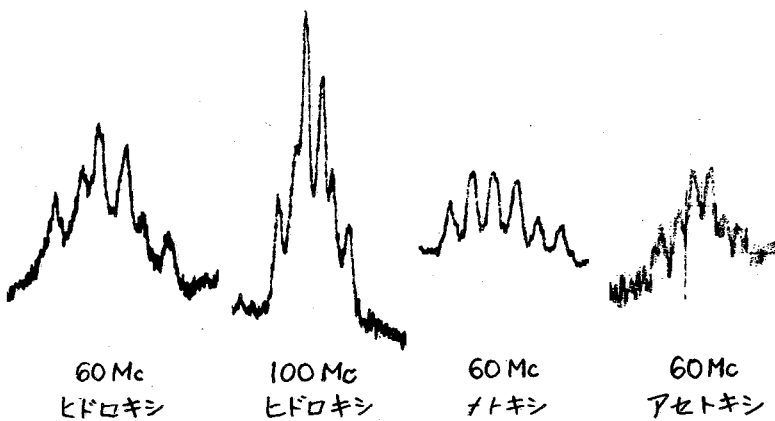


Fig. 2 2,5-ジヒドロフランオキシ水銀化物の水銀置換位メチン水素スペクトル

と、ほぼ同じ大きさの小さい J_{vic} をもつ水素2個を隣りにとてば、中央と両端の各2本が低い6本のピークからなるスペクトルが得られるはずである。2,5-ジヒドロ

フランオキシ水銀化合物の場合も、水銀置換位メチン水素のビシナル結合定数が二面体角のみによって決まり、その値は Karplus 関係により *exo-exo* 位 (0°) の方が *exo-endo* 位 (120°) より大きいことは充分考えられるから、Fig. 2 の結果は、2,5-ジヒドロフランのオキシ水銀化反応がシス付加であることを示している。すなわち、生成物は、Fig. 1 の a) のようになり、b) のようでは無いことが結論される。

次に述べた結論を確かめるために、2,5-ジヒドロフランヒドロキシ水銀化合物の NMR スペクトルについて、それが 2 組の ABMX 系スペクトルの重畳であるとみてシミュレーション解析を行なった。日本電子 KK 製 JRA-5 型電子計算機を用い、同社の NMR 5 スピン系シミュレーションプログラムを利用した。Fig. 3 に 2,5-ジヒドロフランヒドロキシ水銀化合物の 60 Mc スペクトルを、Fig. 4 a) にそれを 2 倍に拡大したものを、そして b) にシミュレーションの結果を示す。

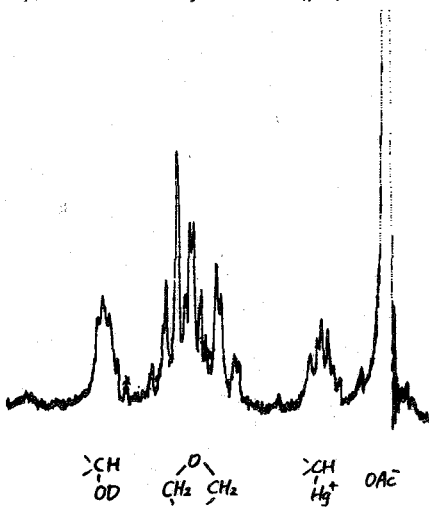


Fig. 3 2,5-ジヒドロフランヒドロキシ水銀化合物の 60 Mc スペクトル (酢酸塩, D_2O 溶液)

Table 1 同上スペクトルの nmr 定数

化学シフト	結合定数
δ_{H^2} 0.00 cps	J_{vic}
δ_{H^3} 132.60	H^2H^3 6.75 cps
δ_{H^4} 96.00	H^2H^4 6.75
δ_{H^5} 80.51	H^2H^5 4.13
δ_{H^6} 81.55	H^3H^4 4.77
δ_{H^7} 58.10	H^3H^5 2.97
	J_{gem}
	H^4H^5 -9.38
	H^4H^6 -9.19

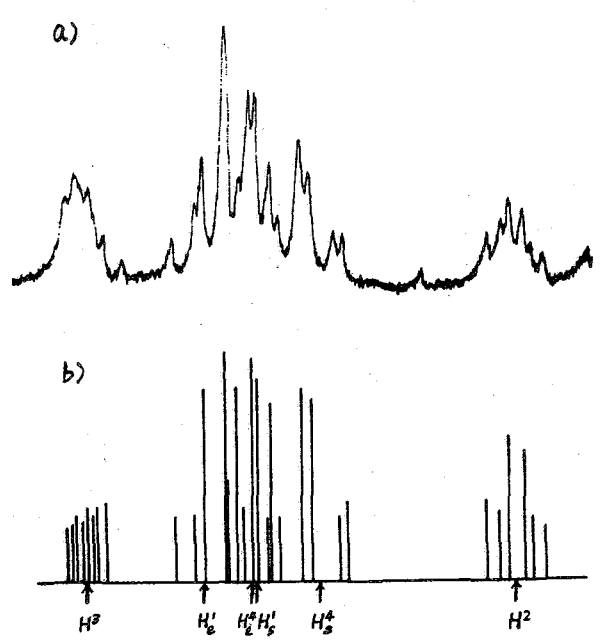
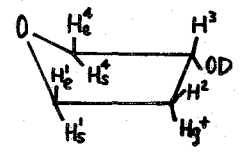


Fig. 4 同上スペクトル拡大図およびそのシミュレーションパターン

シミュレーションパターン作成に用いた nmr 定数は、Table 1 にまとめた。それらを 100 Mc 用に換算し、100 Mc の実測スペクトルと比較すると、良い対応を示す。また、Table 1 からわかるように、ビシナル結合定数は、二面体角 0° で 4.8, 6.8 cps, 120° で 3.0, 4.1 cps であり、前述の前提および結論と一致する。ただし、水酸基置換メチン水素の場合、値はそれだけ小さいのである。

§3 オレフィンオキシ水銀化反応の立体選択性に及ぼす溶媒と温度の影響

すなわち、ビシクロ[2,2,2]オクテンのヒドロキシ水銀化反応は、H₂O溶媒にアセトンを加えると立体選択性が悪化する³⁾ことが知られている。また反応温度ないし処理温度が高くて反応がラジカル的に進むと、立体選択性に影響があらわれる¹⁾。そこで5員環オレフィンのシクロペンテンについて、オキシ水銀化反応の溶媒をアセトンにし、H₂O, CH₃OH, CH₃COOH はそれぞれオレフィンおよび酢酸オキシ水銀との反応量だけ加え、前報²⁾で確かめられているシス付加選択性がどうなるか調べた。酢素置換基メチン水素(H^a)のピークパターンから、二面体角 0°(2組)および120°(1組)のビシナル結合定数が Table 2 のように求められた。アセトン溶媒は付加の立体

Table 2 シクロペンテンオキシ水銀化物のnmr定数(アセトン溶媒)

オキシ水銀化反応	ビシナル結合定数(cps) ^(*)	
	0°	120°
ヒドロキシ	6.3	2.7
メトキシ	6.2	3.0
アセトキシ	5.8	3.2

(*) 酢素置換基メチン水素(H^a)のピークパターンから求めた。

選択性に影響しないことがわかる。

シクロペンテンオキシ水銀化反応について、反応温度、処理温度あるいはnmr測定温度の影響をみると Table 3 のようである。やはり、シス付加のパターンは変わらないことがわかる。これらの結果は、2,5-ジヒドロフランについても同じであ

た。したがって、反応媒質をアセトンにしたり、温度を-3~60°C程度に変えても、5員環オレフィンオキシ水銀化反応の立体化学は影響を受けず、選択的にシス付加体を与えると結論される。

Table 3 シクロペンテンオキシ水銀化物のnmr定数(反応温度、処理温度あるいは測定温度の影響)

オキシ水銀化	反応温度(°C)	処理温度(°C)	測定温度(°C)	ビシナル結合定数(cps) ^(*)	
				0°	120°
ヒドロキシ水銀化	26	26	26	6.0	3.0
	26	60(1hr)	22	6.0	2.8
	26	40(2.5hr)	24	6.0	3.1
	51	26	60	5.7	3.1
	51	0	0	5.6	3.2
	-3	0	0	5.7	2.6
	-3	40(1hr)	20	5.6	2.9
	アセトキシ水銀化	26	26	22	5.8
26		26	45	6.0	3.0
26		26	55	6.0	3.4
26		60(2hr)	40	6.0	3.0
41		50(1hr)	50	6.3	3.0
-3		26	60	6.3	3.5

(*) 酢素置換基メチン水素(H^a)のピークパターンから求めた。

1) J. Chett, *Chem. Revs.*, **42**, 7(1951) 2) W. Kitching, *Organometal. Chem. Revs.*, **3**, 61(1968) 3) T.G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 244(1964) 4) W.R.R. Peak, G.F. Wright, *J. Org. Chem.*, **12**, 1435(1947) 5) W.L. Waters, W.S. Linn, H.C. Caserio, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6741(1968) 6) R.D. Bach, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1701(1959) 7) 齊藤 邦彦 第7回NMR討論会(昭和三十九年) p.127(1968) 8) Y.H. Kisevov, J.F. Schoefer, *J. Organometal. Chem.*, **5**, 539(1964) 9) F.G. Bondwell, H.L. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 993(1966) 10) D.J. Paato, J.A. Gontarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 777(1969) 11) F.A.L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1053(1962) 12) S. Wolfe, P.G. Campbell, *Can. J. Chem.*, **43**, 1184(1965) 13) M.H. Anderson, P.H. Henry, *Chem. & Ind.*, **50**, 2053(1961) 14) 7/10/6 15) T.G. Traylor, A.W. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2746(1963)

トリフルオロアセトアミド類の NMR スペクトル

(国際キリスト教大) 秋山弘道, 山内富妙子, 大内謙一

$\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ R_2 \\ \diagup \\ R_3 \end{matrix}$ の構造式で示されるアミド類の東廻回転については、非常に多くの研究がある。たとえば、 R_2, R_3 が同じ置換基である場合、NMR のシグナルは、それぞれ異なる化学シフトを有し、2つの置換基が磁気的に非等価になることを示す。この現象が、従来 C-N 結合の東廻回転の状況を知るのに、直接用いられてきた。すでに研究された化合物も 2~3 あげるならば、ホルムアミド⁽¹⁾、 N, N -ジメチルホルムアミド^(2,3) などがある。特に最近にも、アセトアミド⁽⁴⁾ の C-N 結合の東廻回転の研究がなされた。そこで、われわれは、 $R_1=CF_3, R_2=R_3=H$ であるトリフルオロアセトアミドを合成して、この NMR スペクトルから回転の東廻の状況、および、フッ素-プロトン間のスピン結合について若干の興味ある事実を見出したので報告する。

<実験> 1H , および ^{19}F NMR スペクトルは、日立-パーキンエルマー R-20 型を用いて、60.0, および 56.4 MHz にて測定した。両核とも、温度可変装置を用いて、 $-80^\circ \sim 70^\circ C$ の範囲にてスペクトルを記録した。NMR パラメーターは、各温度正逆両核引合せて 5 回の平均値である。溶媒は、よく脱水したテトラヒドロフラン (THF) またはジオキサンを用い、測定直前に、8% 濃度の試料を作成した。また、脱ガスを行った。 1H 核の化学シフトは、TMS を内部基準とし、 ^{19}F については、TFA を外部基準として用いた。

トリフルオロアセトアミド、およびその誘導体は、エタルトリフルオロアセートに乾燥 NH_3, ND_3 , または CH_3NH_2 と反応させて、エーテル中で合成した。

<結果、および考察> 表 1 にトリフルオロアセトアミドの化学シフトを平した。試料濃度が高いと、分子間会合をおこし、化学シフトに影響をおよぼす。実際に溶媒としてジオキサンを用いて測定した結果によれば、濃度 8% 以上において、 1H 化学シフトは急激に変化することを知った。THF を溶媒とした場合にも同じ傾向をもち、また、8% 以下の濃度では、 1H ピークは広巾でシフトの測定が困難であった。

1. 1H NMR スペクトル…………… NH_2 部分の吸収線は N の 4 量子能率のため、広巾になるので、正確な NMR パラメーターはとれない。Fig. 1 の左部分に示すように常温付近以上では、1本の広巾な吸収線である。その温度以下では、2本のピークが現われる。 $-50^\circ C$ 以下では、2本の吸収線の間隔には、ほとんど変化がみられまいが、吸収線は次第にシャープになる。 $-80^\circ C$ においては、高磁場側のピークがより広巾である。これは α のフッ素と $H(B)$ との間の化学結合を通じてスピン-スピン結合することによるものである。C=O 結合の磁気異方性効果によって、 $H(B)$ が高磁場にあるものと考えられるので、⁽⁵⁾ フッ素とプロトンは互にトランス位にあることになる。 ^{19}F スペクトルによっても、この位のフッ素は、結合しない。 N, N -ジメチルトリフルオロアセトアミド (構造 II) ⁽⁶⁾ においては through space coupling によってシス位のフッ素-プロトン間により大きな分張がみられるとされ、シス位の分張の大きさは、トランス位のものの倍である。したがって、化合物におよ

が正の結果は全く逆である。

2. ^{19}F NMR スペクトル……………Fig

1の右に示すように、60°C 付近では、THFとジオキサン中のものと、幾分異なるスペクトルがみられる。ジオキサン中のものは、60°Cのスペクトルで、明らかに3重線を示している。ここに示さなかったが70°Cのスペクトルも3重線である。50°Cのスペクトルにおいてジオキサン中のものは、4重線の如く見える。これは掃引が速いため、ケイクルが残りはっきりしないが、逆掃引すると、1,2のピークが分離し、3,4のピークが合わさるがごとくである。34°C付近より下では、明瞭な2重線を示している。34°Cにおいて、溶媒を変えて測定しても、2重線の間隔には変化がみられない。このことは、前述した如く、フッ素-プロトンによる結合の分裂であることを示している。更に低温になると、かなり明らかに2重線となることから、プロトンH(B)が結合をしていることを示している。また高温においては、C-N結合の自由回転のため、 NH_2 のプロトンが等価になり、3重線を示えるものと解釈される。これらのスペクトルが

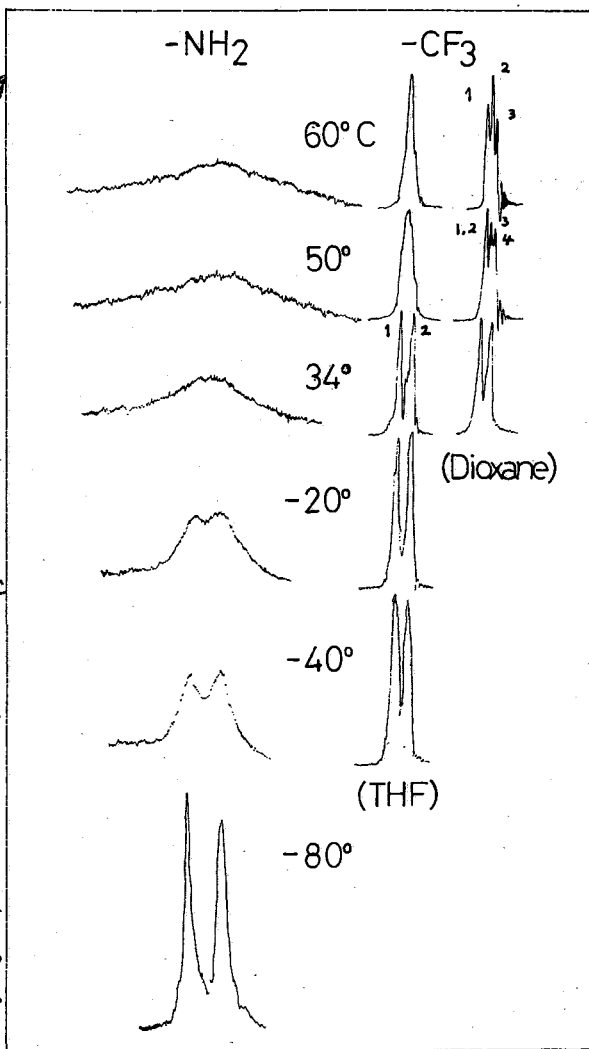


Fig.1 ^1H & ^{19}F nmr spectra of trifluoroacetamide at various temperatures

$$J_{\text{H-F}}^{\text{trans}} \approx 1.8 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{H-F}}^{\text{cis}} \approx 0$$

とされた。

3. 他のアミド類の ^{19}F NMR スペクトル……………1, 2に示した解釈の根拠とまった類似化合物のスペクトルについて述べる。Fig. 3に同位体置換、なごびにメチル基置換化合物のNMR スペクトルを示した。構造式は、右側のFig. 2にまとめて示してある。化合物IIIについて、D置換体の混合物がえられたので、最

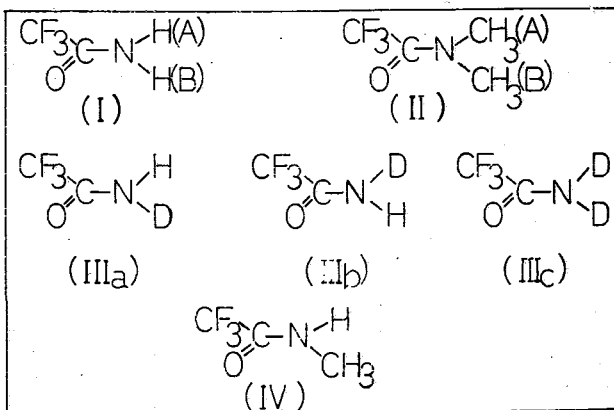


Fig.2 Structures of amides

最終的な結論にはいたっていないが、フッ素-プロトン結合がトランス位にあるとすれば、III_aの¹⁹F スペクトルは2重線、III_b, III_cは1重線である。III_a, III_bは等しい割合で存在するので、図示したようき帰属となる。またIII_aの化学シフトは、III_bよりわずかに低磁場になされている。化合物IVについては、構造上ミス、トランスの異性体が存在する。しかしその構造は、メチル基かCF₃基がトランス位にあるものと考えられる。⁽⁷⁾しかし2.で示した結果より $J_{HF}^{obs} \sim 0$ であることと、化合物IIの $J_{HF}^{theor} \sim 0.7$ Hz か34重線が予想されるが、実際は、もっと複雑に分裂している。Fig. 3の下段は比較のために化合物IIのスペクトルを平均した。化合物IVの温度可変スペクトルを測定することにより、はっきりした化合物Iの帰属も決定されるであろう。

4. C-N回転の状況………まずNH₂シグナルより、C-N束縛回転の状況について考察する。Fig. 1にみられるNH₂シグナルの *coalescent temperature* は、THF中で、約46°Cである。しかしシグナルが広巾を有するため、これは正確な値ではない。2本のシグナルが分離してくるのを見られるのは、-10°C以下においてである。この2本のシグナルは、非等価な、化合物Iの2つのプロトンH(A), H(B)に対応する。HCO¹⁵NH₂のNH₂プロトンでは $J_{AB} = 2.4$ Hzであり⁽¹⁾ プロトンA, Bにはカブリングが存在する。したがってIのA, Bプロトンの吸収線の間隔をとることにより、化学シフトの正しい値はえられまい。しかし-80°Cの低温のスペクトルの形より判断して、この化合物の J_{AB} はかなり小さく、2つのピークの間隔とA, Bプロトンの化学シフトの差としても、さしつかえまい。温度とA, Bプロトンのピークの間隔の差のグラフから $\delta\nu_0 = 25.5$ Hz が求められる。ただし $\delta\nu_0$ は *lifetime* $\tau \rightarrow \infty$ の時の値である。

スペクトル線が広巾を有するため、Gutowsky, Holm⁽⁸⁾の式の仮定 $\delta\nu \gg \frac{1}{\tau_{2A}}, \frac{1}{\tau_{2B}}$ が確認できないが、こころみに次式

$$\frac{\delta\nu}{\delta\nu_0} = \left(1 - \frac{1}{2\pi^2\tau^2(\delta\nu_0)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

をつかって τ を求めることができる。($\tau \delta\nu > \sqrt{2}$ の関係を満たしていない時は *intermediate rate of exchange* の式を用いなければならぬ。) これによって求めると

$$\log \frac{1}{2\tau} = \log A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

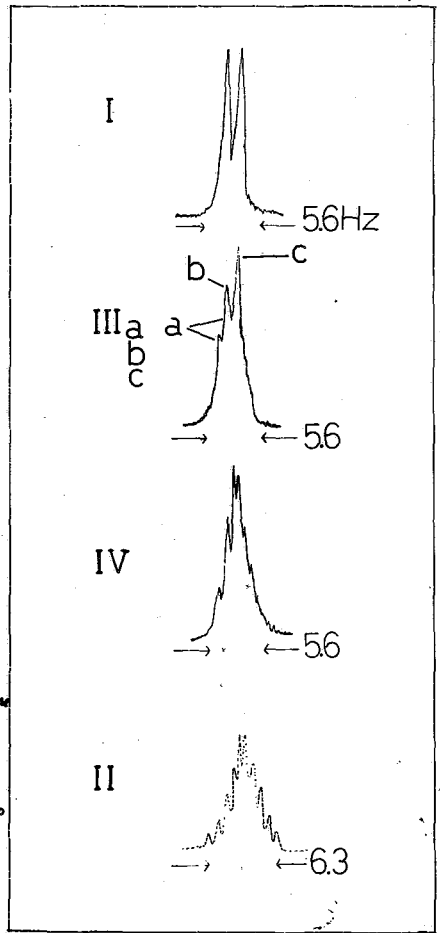


Fig. 3 ¹⁹F nmr spectra of trifluoroacetamides

より活性化エネルギーを求めると、 $E_a = 2.2 \text{ Kcal/mole}$ という非常に低い値を得た。また $A = 3.3 \times 10^3$ である。M. Rogers の用いた式によってもこの値を求められる。(4)

$$\sigma D = \pm \frac{1}{\pi\sqrt{2}} (T \pm (r^2 - r)^{\pm})^{\pm} \quad (\pi\sqrt{2}\sigma D > 1) \quad (3)$$

ここに r は、吸収線 V -mode の最大、最小比である。この式より T を求め、 E_a を計算すると $\sim 2 \text{ Kcal/mole}$ である。しかしスペクトル線が広くなるため、誤差が大きくなり、信頼すべき値が求められなかった。すなわち、低温部のデータで降いてデータのバラツキが大きいためである。活性化自由エネルギーは

$$\Delta F_T^\ddagger = 2.30 RT \log \frac{2.718 kT}{h}$$

より求めると $\Delta F_T^\ddagger \sim 16.0 \text{ Kcal/mole}$ である。ただし透過係数を 1 と仮定している。 E_a の値は、誤差が許分大きいにもかかわらず、今迄測定されたアミド類のうちで、最も低いものである。このことは、 $C-N$ の二重結合性が小さいことを示している。したがって温度が低い場合にも、交換が速いことを示している。

Table 1 Chemical shifts of CF_3CONH_2 and differences of peaks (8% THF, Hz)

t°C	1H (TMS)		^{19}F (TFA)	
	ν_{NH_2}	$\nu_{Ha} - \nu_{Hb}$	ν_{F_3}	$\nu_1 - \nu_2$
60	444.7	-	58.8	-
50	449.1	-	62.4	-
40	455.3	-	-	-
34.5	459.2	-	66.3	1.6
10	465.5	-	-	-
0	467.9	-	73.0	1.9
-5	468.7	-	-	-
-10	471.7	14.7	75.2	2.0
-20	477.7	17.2	76.4	1.8
-30	478.8	19.8	-	-
-40	483.4	22.7	-	1.9
-50	485.5	24.2	-	-
-60	491.1	24.3	-	1.8
-70	494.8	24.6	-	-
-80	490.8	25.7	-	-

References:

1. B. Sunners, L. H. Piette, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **38**, 681(1960)
2. 梅本公子, J. D. Elears, S. S. Danyluk, *日化誌*, **88**, 16(1967)
3. E. S. Gore, J. D. Elears, S. S. Danyluk, *Can. J. Chem.* **43**, 2135(1965)
4. 落合周吉, 長谷川竜, 大木賢, 才5回 NMR 討論会講演要旨集, 29(1967)
5. P. T. Narashimhan, M. T. Rogers, *J. A. C. S.* **63**, 1338(1959)
6. M. T. Rogers, J. C. Woodbrey, *J. Phys. Chem.* **66**, 540(1962)
7. L. A. Laplanche, M. T. Rogers, *J. A. C. S.* **86**, 337(1964)
8. H. S. Gutowsky, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25**, 1228(1956)

(味の素・中研) ○甲斐荘正恒 中村朝郎

1. はじめに

高分解能核磁気共鳴スペクトルによる有機化合物の配座解析は多くの興味を集め、従ってその成果には著しいものがある。殊に、本報で扱う化合物もそのひとつであるが、複素原子を環内に持つものを含めて脂環式六員環系は配座解析が最も良く研究されている系である¹⁾。しかしながら、従来殆んどの場合に用いられて来た *pnmr* スペクトルによる方法は観測している核(プロトン)が直接に骨格原子として組み込まれていないという点に本質的な弱点があると考えられる。既に Buchanan 等²⁾は数年前に ^{13}C -nmr 法によるシクロヘキサン系の配座解析への可能性を述べている。有機化合物はすべて炭素原子を含んでいるし、多くの環式化合物はその母核に炭素原子を含んでいることから、この方法は当然配座解析の手段として最も信頼性の高いものになる可能性がある。しかしながら現在の処、 ^{13}C -nmr スペクトルを通常の *pnmr* スペクトルと同様の“気軽さ”で測定することは困難である。我々はこのような背景から、 ^{13}C -核のかわりにそのモデルとしてリン原子を含む環状化合物の配座解析に興味を持った。含リン環状化合物は次の点で配座解析に向いている。(1) リン原子は骨格原子として環内に組み入れることが可能である。(2) ^{31}P の天然存在比は 100% であり、nmr の感度がかかり高い。(同一磁場強度で対プロトン比 6.6%) (3) ^{31}P と ^1H のスピン結合定数は非常に顕著な角度依存性を示す。特に vicinal の J_{POCH} の二面角依存性は J_{HCCH} の Karplus 式と同様に配座解析を助けてくれる³⁾。

我々は既に *pnmr*-スペクトルによる 1,3,2-ジオキサホスホリナン環(六員環リン酸、亜リン酸誘導体)の配座解析を、主として J_{POCH} の溶媒による変化に注目して進めて来た。これらの結果は双極子能率⁴⁾、赤外線吸収スペクトル⁵⁾、X線結晶構造解析⁶⁾等の結果と照らし合わせてほぼ明確な結論を得たと考えている。本報では、これらの知見を基にして ^{31}P -nmr のケミカルシフトの配座解析への応用の可能性に就いて検討する。

2. 実験

^{31}P -nmr スペクトルの測定は Varian 社 HA-100 nmr スペクトロメーターを用い、40.5 MHz、室温で測定した。通常の外径 5 mm 管に、脱気した P_4O_6 を封入した co-axial 毛細管を入れ、ロックシグナルとした。MOF (ロック周波数) は外部の YH-4204A オシレーターによった。試料 I は各溶媒に対する溶解度が低く、濃度は高い場合でも ~10 w/v % 程度であり、多くは 5% 以下しか溶けない。従って S/N 比向上のためにスペクトルはすべて数 10 回から数 100 回スキャンし、C-1024 積算機を用いて積算した。(例えはクロロホルムの場合では 40 回で良質のスペクトルが得られるが、DMSO 溶液では約 500 回の積算でかろうじて多重度を含めてスペクトルを観測できる。) ケミカルシフトの測定には多少難かしい問題がある。即ちロッ

クシグナルの P_4O_6 からのシフトに対する体積磁化率の補正 (2 ppm を越えないと報告されてはいるが、これは余り小さいとは思われない) はかなりやっかいであり、又 pmr における TMS のような適当な内部標準物質がない。本報では、試料と同じリン酸エステルであるという理由で、リン酸トリメチル (TMP) を数% 濃度で試料溶液中にとかし込み、内部標準シグナルとした。ロックシグナルからの各シグナルの位置の測定は pmr スペクトルの場合と同様 0.1 Hz 程度の正確さで求まると考えているが、ロックシグナルに強く照射しているために実際はこれよりや、精度が落ちるかもしれない。いずれにせよ、TMP と試料シグナルとのケミカルシフトの差は十分に精度が高いものと思われる。

3. 結果と考察

既に報告したように J_{POCH} はその結合二面角と Karplus 式類似の関係がある。一方図-1 で示されるような化合物 (I) の α/β 配座異性体の存在比と J_{POCH} の観測値との関係は良く知られた関係式 (1) で示される。

$$J_{PH\beta} = p J_{PH}^{\alpha} + (1-p) J_{PH}^{\beta} \quad (p: \alpha \text{ 体の存在モル分率}) \quad (1)$$

双極子能率の計算値は α 体に対し 3.5~3.9 D, β 体に対し 5.6~6.1 D⁷⁾ である。(実測値はベンゼン中 4.08 D⁸⁾) これらのことから容易に図-1 に示したような α, β の帰属ができる。この結果は $\nu_{P=O}$ スペクトルの $P=O$ 伸縮振動の検討⁵⁾ から裏づけられる。このように化合物 (I) は α, β の 2 つのイス型配座の平衡にあり、その存在比は溶媒の極性に依存することが明らかとなった。適当な J^{α} および J^{β} の値を仮定することにより、容易にその溶媒におけるモル分率 p を求め、更によれより配座エネルギー差を求めることができる。しかしこれは本報の目的には余り重要ではないので、縦軸には J_{POCH} とそのまゝ、横軸には溶媒の極性を示すパラメーターとして $(D-1)/(2D+1)$ (D : 誘電率) を目盛った。

さて、 α 体に含まれる ^{31}P のケミカルシフト (δ_{α}) と β 体のシフト (δ_{β}) とが異なっているならば、種々の溶媒中で観測される ^{31}P のケミカルシフトは当然 (2) 式で示されるはずである。

$$\delta_{obs} = p \delta_{\alpha} + (1-p) \delta_{\beta} \quad (2)$$

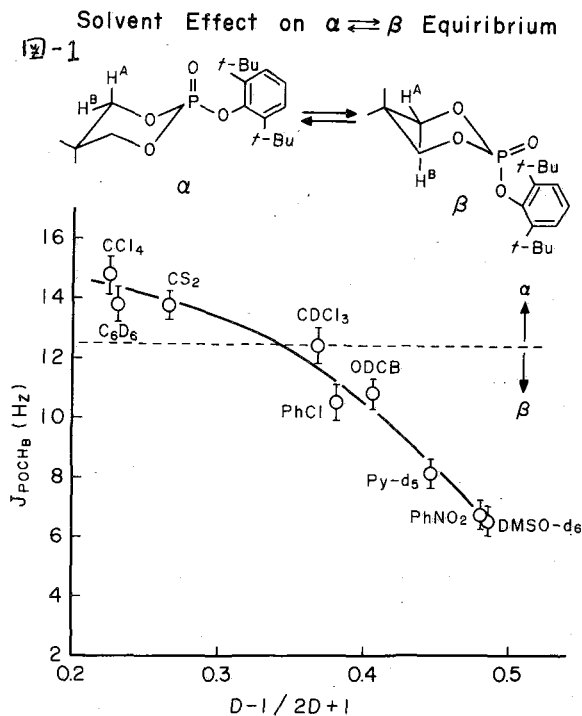


表-1に(I)の種々の溶媒中での ^{31}P のケミカルシフトを示した。この表で3行目および4行目の数字はロックシグナル(実際は P_4O_6 の*up-1st*サイドバンドにロックして、(I)の*low-1st*サイドバンドを観測したのだが)からのケミカルシフト(Hz)であり、5行目の数字は内部標準のTMPからの

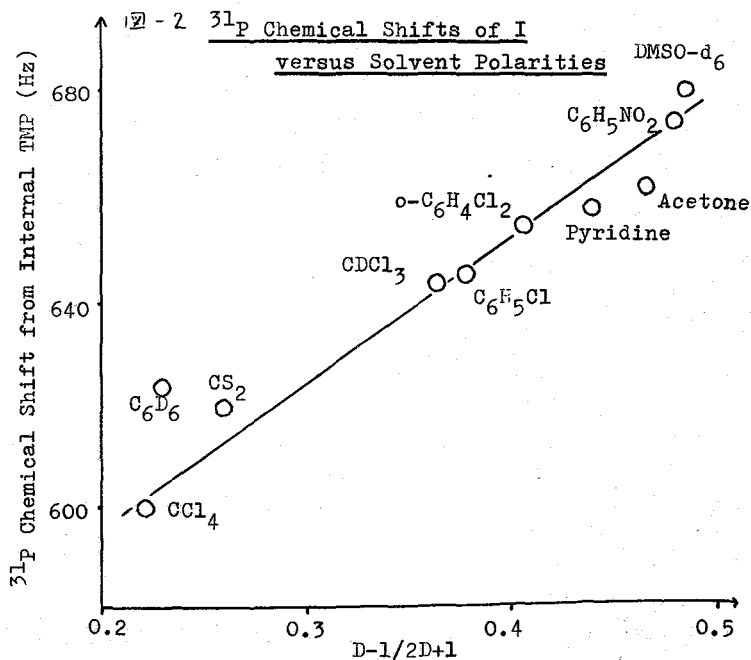
表 1 ^{31}P Chemical Shifts of I in Various Solvents

Solvent	D-1/2D+1	δ^{TMP}	δ^{I}	$\delta^{\text{TMP}} - \delta^{\text{I}}$
CCl_4	0.226	4455.1	5054.5	599.4
C_6D_6	0.230	4463.6	5087.0	623.4
CS_2	0.260	4468.9	5088.4	619.5
CDCl_3	0.365	4458.5	5101.0	642.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0.379	4468.2	5112.2	644.0
<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0.406	4466.9	5120.3	653.4
Pyridine	0.442	4474.7	5131.7	657.0
Acetone	0.466	4486.0	5147.1	661.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	0.480	4476.7	5151.5	674.3
DMSO-d_6	0.485	4465.5	5145.8	680.4

(I)の ^{31}P -シフトである。数字の大きい程高磁場で共鳴することになる。

表-1から明らかなように、溶媒の極性が增大するにつれて ^{31}P -ケミカルシフトは高磁場に移行する。図-1の図係で極性の高い溶媒中では β 体の寄与が増大することが明らかであるから、 β 体に含まれる ^{31}P -核の方が α 体に比してよりしゃへいされていることが理解できよう。図-2は表-1の結果をグラフにしたものであるが、この図で極性の低い溶媒中での値が直線関係からずれるのはこれらの溶媒中で内部標準として加えたTMPにより溶液としての極性がかなり変化(高い方へ)してしまっことによるのであろうと考えられる。

完全に純粋な $\delta_\alpha, \delta_\beta$ の値を求めることができれば、(2)式を用いて容易に配座平衡に関する定量的な知識を得ることが出来る筈である。赤外線吸収スペクトルに於



ける $\text{P}=\text{O}$ 伸縮振動領域に、(I)は2本の吸収を示し、それぞれ α 体、 β 体の振動に帰属された⁵⁾が、これらについて最近さらに検討した結果、両配座における $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ のモル当りの面積強度はほぼ等しいことが明らかとなった。クロルベンゼンおよびオルトジクロルベンゼン中での(I)の α 体、 β 体の存在比を、 $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ の面積強度の

測定より求めた結果を次に示す。

α 体: 41%; β 体: 59% (クロルベンゼン中)
 α 体: 33%; β 体: 67% (o-ジクロルベンゼン中)

(2)式にこれらの値を代入すると, $\delta\alpha \approx 572$ Hz, $\delta\beta \approx 694$ Hz となり, β 体に含まれる 3P は α 体のそれに比して約 3ppm 程度高磁場で共鳴することを示している。

(文献)

- 1) E. L. Eliel et al., "Conformational Analysis"
- 2) C. W. Buchanan, D. A. Ross, and J. B. Stothers, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4301 (1966)
- 3) M. Kainosho, A. Nakamura, and M. Tsuboi, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1713 (1969)
- 4) M. Kainosho and T. Shimozawa, Tetrahedron Letters, 1969, 1865
- 5) M. Kainosho, T. Morofushi, and A. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 845 (1969)
- 6) W. Murayama and M. Kainosho, *ibid.*, 42, 1819 (1969)
- 7) T. Shimozawa and M. Kainosho, unpublished result.

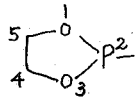
有核リン化合物のNMRスペクトル(IV)

環状ホスファイトおよびホスフェート

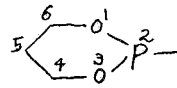
(日立那珂) 宮島 剛, 藤枝 邦美
(東北大選研) 山崎 太郎 (名工大) 高橋 憲助

リン化合物のNMRスペクトルについては既にVan Wazerの成書もあり多くの測定結果が集積されている。^{1,2)} 我々はオ1報で主として簡単な有核化合物のスピ結合定数について論じたが,³⁾ スピ結合定数と化学構造を結びつけるには、そこに結合角との関係がどうしても必要となってくる。例えばエタン、エチレン系化合物のスピ結合定数とその角度依存性に関するKarplusの式はその有用性を大いに発揮している。⁴⁾ リンの関与するスピ結合定数にも当然同様な角度依存性が考えられる。このことを明らかにするため、我々は数年前より環状化合物の系統的研究をすることを計画していたがそれは余り進展しなかつた。それには次の二つの理由があつた。スペクトルを解析するには複雑すぎることに、期待するモデル化合物を合成することの困難なことであつた。この間にリンを含まスピ結合定数の角度依存性に関しては坪井、甲斐荘氏らの研究成果が報告された。^{5,6,7)}

今回は約20種の $\langle \text{O} \rangle\text{P}$ -および $\langle \text{O} \rangle\text{P}$ -骨格を有する環状有核リン化合物の³¹Pおよび¹Hスペクトルの測定結果を報告する。環骨格の番号による位置づけは次のようになる。



1,3,2-dioxaphospholan



1,3,2-dioxaphosphorinan

測定は日立R-20型分光計を使用し、¹Hについては60MHz、³¹Pについては24288 MHzの周波数で行なつた。³¹Pスペクトルは液体または融解した状態で、外部標準物質としてH₃PO₄(85%)を使用して測定し、¹HスペクトルはCCl₄溶液として、TMSを内部標準として測定した。

A) ³¹Pのスペクトル

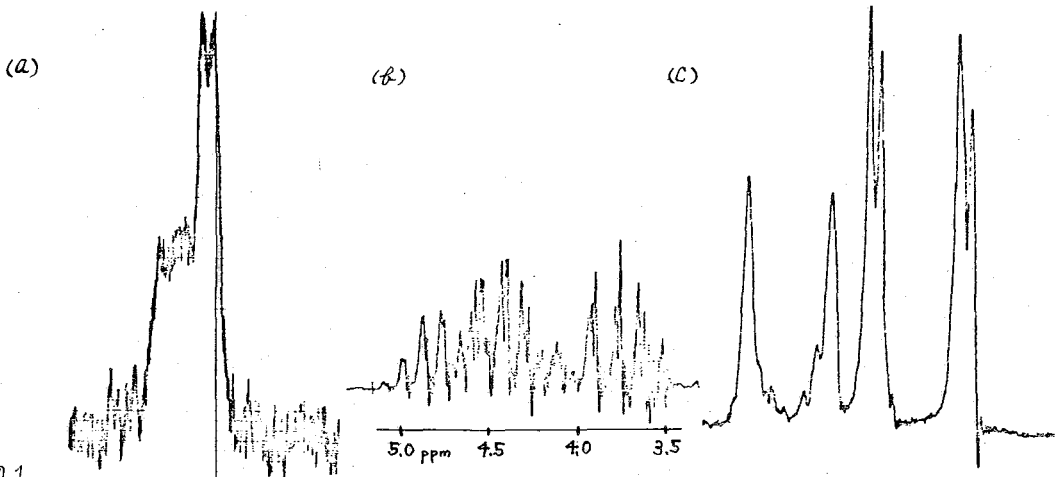


図1

2-chloro-4-methyl-1,3,2-dioxaphospholan, (a) ³¹P, (b) methylene (c) methyl(H⁺)

図1aに2-chloro-4-methyl-1,3,2-dioxaphospholanの³¹Pスペクトルを示した。今回の測定ではスペクトル中の広いものも多く、そのスペクトルからスピン結合定数を読みとる事が困難であった。特に窒素とホウ素に直結するリンの吸収は中か広かった。

B) ³¹Pの化学シフト

表1に測定した化合物および³¹Pの化学シフトを示す。³¹P NMRの興味ある問題は三価と五価の比較であり、時には三価と五価の相異によってスピン結合定数の符号の反転することも報告されているが、化学シフトの値について三価と五価のリンでは大きな差があることは良く知られている。しかし $[O^>POR]$ の系列でRが異なるための効果を論じた報告はない。リンの化学シフトに対するRの効果は勿論小さく、二次的な効果と考えて良いが表1に示されているようにOMeからOBuまで変えた時に、³¹Pの化学シフト134.1~130.7 ppmとわずかに3.4 ppmの変化しか示していない。前報では $(RO)_2P(O)H$ の如き化合物のRの効果について述べたので、それと

Table 1. ³¹P-31 Chemical shifts of some 1,3,2-dioxaphospholans and phosphorinans

No.	Compound	δ, ppm	No.	Compound	δ, ppm
1	<chem>[O]P(=O)(Cl)O</chem>	167.8	11	<chem>CC1OC(=O)P(Cl)O1</chem>	170.4
2	<chem>[O]P(=O)(N(CC)CC)O</chem>	143.0	12	<chem>CC1OC(=O)P(OCC)O1</chem>	134.6, 138.8
3	<chem>[O]P(=O)(OC)O</chem>	130.7	13	<chem>CC1OC(=O)P(Cl)C1</chem>	171.0, 167.1
4	<chem>[O]P(=O)(OCC)O</chem>	131.9	14	<chem>[O]P(=O)(Cl)O</chem>	81.0
5	<chem>[O]P(=O)(OC(C)C)O</chem>	131.6	15	<chem>CC1OC(=O)P(=O)(Cl)O1</chem>	79.6
6	<chem>[O]P(=O)(OC(C)C)O</chem>	133.5	16	<chem>CC1OC(=O)P(OCC)O1</chem>	15.5
7	<chem>[O]P(=O)(OC(C)C)O</chem>	132.2	17	<chem>[O]P(=O)(Cl)O</chem>	154.1
8	<chem>[O]P(=O)(OC(C)C)O</chem>	134.1	18	<chem>[O]P(=O)(OCC)O</chem>	-7.5
9	<chem>[O]P(=O)(OC(C)C)O</chem>	132.9	19	<chem>O=C1OC(=O)P(Cl)O1</chem>	147.6
10	<chem>[O]P(=O)(OC(C)C)O</chem>	133.7			

* Downfield from external 85% orthophosphoric acid.

関連させる意味で両者の化学シフトを比較したのが図2である。前報ではRのbulkyな効果ということ述べたが、図2において両者の化学シフトに相関があるとすれば、その傾斜が-0.5であることは興味がある。これについては例えば $[O^>P(O)OR]$ の如き化合物のデータを検討してみなければなんともいえないように思われる。理由として考えられる

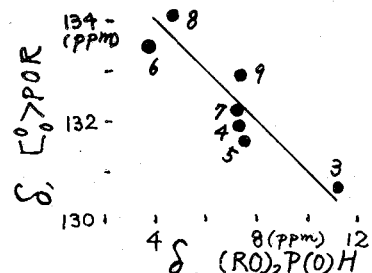


図2. ³¹P化学シフトの相関性

のは(1) 三価と五価の差に基づく, (2) 環状と非環状の差に基づく, という二つのことである. 前報で $(RO)_3P$ の化学シフトの測定値を報告したか, その値は五価の $(RO)_2P(O)H$ とほぼ parallel の関係を示すように考えられるので, 上述の(1)の理由は成立しないように思われる. これについてはもう少しデータを集積する必要がある.

C) 1H スペクトル

1H スペクトルで興味深いのは環水素の吸収の型であって, これには比較的単純にみえるスペクトルと非常に複雑なスペクトルとがある. 先づ 1,3,2-dioxaphospholan $[C_2O]_2PX$ の置換基 X とスペクトルの型について考えてみる. この化合物は点群 C_{2v} に属すると思われるので, そのスペクトルの型として考えられるのは A_1, A_2, B_1, B_2 である. しかしそのスペクトルはこれらの型と考えられない. $X=Cl, (S)Cl$ の場合にはスペクトルは比較的単純にみえる. $X=OR$ ($R=Me, Et$ etc), $N(Et)_2$ の場合には非常に複雑なスペクトルとなる. その主要な吸収線の型を図3に示す. これらの何れをみても中心に対して対称な A_2, B_2, A_1, B_1 のスペクトルとは異

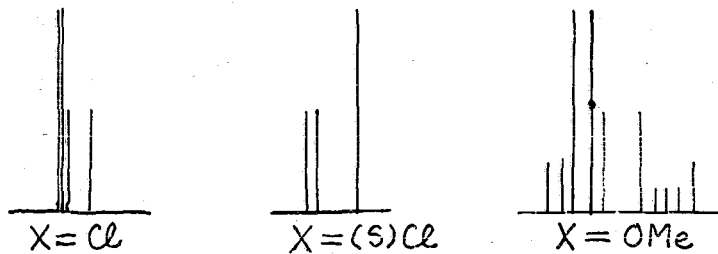
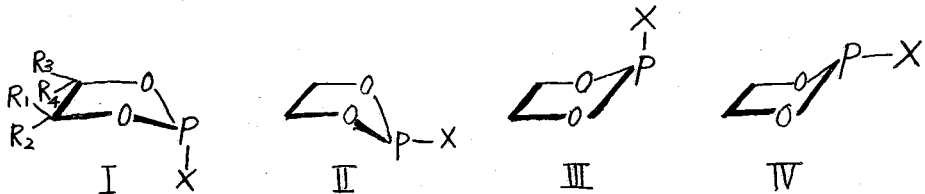


図3 1,3,2-dioxaphospholan の環水素スペクトルの代表例

なっている. 若し環が平面性を持つていならば環水素は等価となり, 単純なスペクトルを示す筈である. ところがスペクトルの型は環水素が等価であると解釈することをお許さない. そこで環水素が非等価となる原因を考えなければならぬ. メチレン基水素の非等価な例はリン化合物によく見出だされている. また特に五員環化合物については Foster らの報告がある.¹⁰⁾

非等価性の原因として次のような構造が考えられる. 即ち $R_1=R_2=R_3=$



$R_4=H$ の場合には $I \equiv III, II \equiv IV$ となるが, 平面からのずれのために R_1 と R_2 或は R_3 と R_4 は非等価になる. しかし上の各構造の向の交換があつたらどうなるか,

- 1) $I \leftrightarrow II$ あるいは $III \leftrightarrow IV$, リン原子の反転
- 2) $I \leftrightarrow IV$ あるいは $II \leftrightarrow III$, 酸素原子の反転

1)および2)の変化が假に非常に速いとしたら, メチレン基の水素は等価になる筈である. 即ち R_1, R_2, R_3, R_4 のすべての位置は等価になる. しかし4つのすべての位

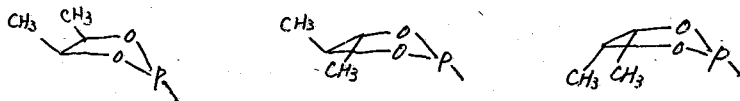
置な等価であるということは、図3のスペクトル図からも否定されるし、また図1に示した 4-methyl-1,3,2-dioxaphospholan のメチル基および3Pのスペクトルはこの化合物が異性体の混合物であることを示している。このことから、1)および2)の何れか一方が少なくとも遅いとしなければならない。そこで環水素の一個をメチル基で置換した化合物のスペクトルを調べて1)と2)の何れが環水素の非等価性の原因となるか調べることにする。この時環メチル基とX基のNMRスペクトルにみられる異性体の数は次のようになる。図1の例では環メチルの吸収は2種であった。し

	1)	2)	環メチルの種類	X基の種類
Case I	速	遅	2種	2種
Case II	遅	速	2種	2種
Case III	遅	遅	4種	4種

かXの方は重複のため明確ではない。次にメチル基を環に導入していない1,3,2-dioxaphospholan ではどうなるであろうか。非等価と考えられる環水素とX基の

	1)	2)	環水素の種類	X基の種類
Case I	速	遅	2種	1種
Case II	遅	速	2種	2種
Case III	遅	遅	4種	2種

種類は最大で上表のようになるが、観測されたすべての例でX基の吸収は1種であった。これは尚若干の可能性を残すとしても、非等価性の原因がCase Iに基づいて起っているものであることを結論づける。No.13ではR₁, R₂の何れか一方とR₃, R₄の何れか一方がCH₃となる。スペクトルは重複しているが三種のCH₃を確認することができる。そこでこの化合物については次の三種の異性体の存在が可能であり異なっ



た4種のメチル基を観測して良い筈である。1,3,2-dioxaphosphorinane となる競争は一層複雑である。No.1, No.14, No.17の¹Hスペクトルは80°Cまで温度を変えてもスペクトルに変化がみられなかった。これと同様のことを Abel, Goldwhite, Mavelら^{11,12,13)}が述べている。

- 1) M.M.Crutchfield et al., "P-31 NMR", John Wiley and Sons, 1967.
- 2) G. Mavel, "Progress in NMR Spectroscopy" vol.1, chap.4, Pergamon('67).
- 3) 高橋, 宮島, 山崎, 才5回NMR討論会要旨, p.4
- 4) M. Karplus, J. Chem. Phys., 30, 11 (1959).
- 5) M. Tsuboi, F. Kuriyagawa, K. Matsuo and Y. Kyogoku, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1813(1967).
- 6) M. Kainosho, A. Nakamura and M. Tsuboi, ibid., 42, 1713(1969).
- 7) 甲斐荘, 羽釜, 中村, 才7回NMR討論会要旨 p.47 (1968)
- 8) 山崎, 坂田, 高橋, 宮島, 才6回NMR討論会要旨 p.118 (1967)
- 10) R. Foster and C. A. Fyfe, Spectrochim. Acta, 21, 1785(1965).
- 11) E. W. Abel and R. P. Bush, J. Organomet. Chem., 3, 245(1965).
- 12) H. Goldwhite, Chem. & Ind., 1964, 494.
- 13) G. Mavel and G. Martin, Comptes rendus, 252, 110(1964)

液晶溶液のNMR (オズ報)

Lyotropic Mesophase における分子の挙動

(東工試) ° 早水紀久子 山本 修

液晶状態を示す物質を溶媒にして、その中で配向している比較的小さな分子のNMRスペクトルに関しては、数多くの研究が報告されているが、種々の問題も残されている。そのうちの一つは液晶物質そのものである。従来から主に使われている化合物は、*p,p'*-di-*n*-hexyloxyazoxybenzene のような芳香族化合物が大部分である。これらの化合物が液晶になる温度はかなり高いので、高温のNMRを測定しなければならぬ。ところが、液晶溶液では分子の配向の度合は温度によってきわめて鋭敏に変化するので、サンプル内の温度の均一性が強く要求される。しかし現在市販されている温度変化の附属装置の方式をそのまま使うと、サンプル内の縦方向および横方向の温度勾配があるので(サンプルのスコミングをしないので、特に顕著に現われるのだと思われ)、線幅が広がってしまったり、異なった配向性を示すスペクトルが同時に測定されたりする。従って線幅の狭い再現性のよい安定したスペクトルを得るのはかなり注意が必要である。このため液晶溶液中の分子の挙動を詳細に研究するためには、常温付近で液晶状態を示す物質を溶媒にしてNMRを測定するのが望ましい。常温における液晶として、芳香族誘導体の液晶物質を混合して、その中で分子を配向させてNMRを測定した報告¹⁾もあるが、ここでは異なった系統の液晶を使って、その中で配向している分子のNMRを報告する。

水とアルコールの中に表面活性剤を濃厚に溶解すると、常温でnematicな性質を示すことはよく知られている。この状態をLyotropic Mesophaseという。ここでは D_2O , $C_{10}H_{21}SO_4Na$, $C_{10}H_{21}OH$, Na_2SO_4 の混合系を使用した。この混合系については、Lawson²⁾³⁾らがすでに報告しており、配向したメチルベンゼンの線幅の狭いスペクトルを発表している。この液晶に関する詳細な研究は少ないようであるが、中で配向している分子の挙動を研究する上で好都合であることがわかった。Lyotropic Mesophase に種々の化合物を配向させてNMRを測定した。

液晶中で配向している分子のNMRから、化学シフトの異方性部分を決定できるが、何を基準物質にしたらよいかという点に関して、実験上では重要な問題が存在する。液晶が相変化する時に、化学シフトの異方性をもつ分子と、基準物質の分子とが受ける溶媒効果の差を取り除く方法についてはすでに報告してある⁴⁾。今回は基準物質として広く使われているtetramethylsilane ($Si(CH_3)_4$)を中心に、methane (CH_4), neopentane ($C(CH_3)_4$), tetramethyltin ($Sn(CH_3)_4$)の四面体分子に焦点を合わせて研究を行った。また前に報告した*p,p'*-di-*n*-hexyloxyazoxybenzene 中における分子の挙動と比較するため、1,3,5-trichlorobenzene と 1,3,5-tri-bromobenzene をこのLyotropic Mesophase 中で配向させて、NMRスペクトルを観測した。

実験 Lyotropic Mesophase として Lawson らが報告²⁾している組成 (重水 50%) テリル硫酸ナトリウム (36%), テリルアルコール (7%), 硫酸ナトリウム (7%) をそのまま使用した。これらと重量%で秤取り、昇温した後で常温にもどると液晶状態を示すようになる。Sn(CH₃)₄ は合成したが⁵⁾、他はすべて市販品である。溶質物質の濃度は約 1×10^{-4} モル/g である。少し多量に溶質を溶解すると、常温においても isotropic な状態になってしまう。CH₄ および C(CH₃)₄ は高真空系を使用して封入した。液晶状態における測定温度は常温から大体 60° 前後までである。高温にあると isotropic な状態になるので、この時の化学シフトの値と等方的な化学シフトであるとみなした。

測定には Varian HA-100 型スペクトロメーターを使用し、Lyotropic Mesophase 中に含まれる H₂O を lock signal とし、タンポルスコインクをしながらスペクトルを得た。感度が足りない場合には CAT を使って積算した。

結果と考察 常温における C(CH₃)₄, Si(CH₃)₄, Sn(CH₃)₄ のスペクトルを図 1 に示す。基準として CH₄ が封入してある。図から明らかたように、C(CH₃)₄ は CH₄ のシグナルと比べると線幅は幾分広いが singlet であるのに、Si(CH₃)₄, Sn(CH₃)₄ はかなり大きく分裂して triplet になることがわかる。表 1 に分裂の大きさ (分裂している外側の線の分の分離幅) および常温 (Lyotropic Mesophase) と高温 (Isotropic Phase) における CH₄ からの化学シフトを示す。Si(CH₃)₄ と Sn(CH₃)₄ の分離幅は温度の上昇とともに小さくなる。しかし、液晶溶液中においてはこれらの 3 種の四面体型分子の化学シフトは値はほぼ一定である。相変化があると化学シフトは変化するが、表 1 にその際に生じる化学シフトの差も示してある。C(CH₃)₄ は CH₄ と同様に液晶溶液中では分裂を示さず、正四面体型の対称性を保っていると考えられるが、相変化の時には CH₄ とは異なった溶媒効果を受けるといえるようである。テトラメチル誘導体において相変化の時に生じる化学シフトの差を比較すると、中心原子の大きさに伴って大きくなる。このこ

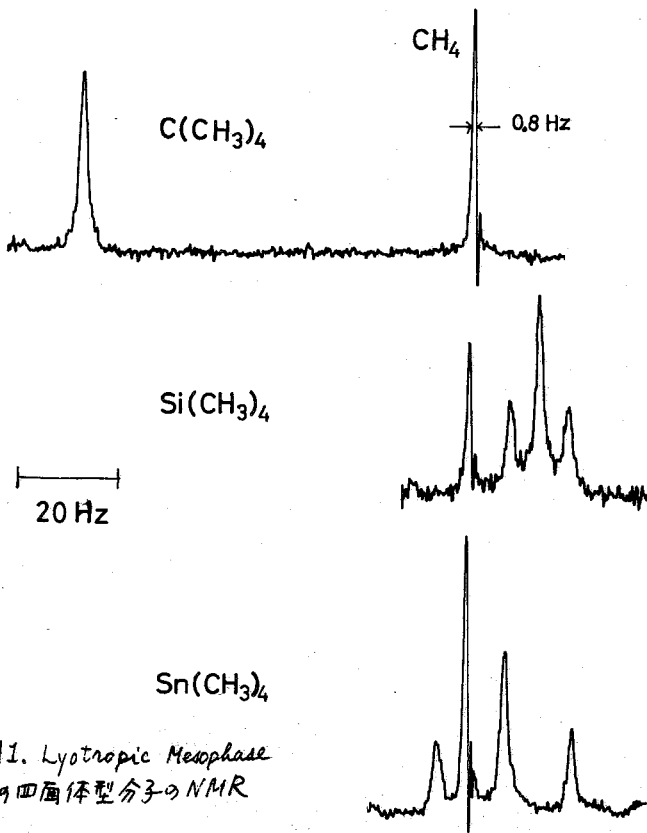


図 1. Lyotropic Mesophase 中の四面体型分子の NMR

こ

表 1

	CH ₄ からの化学シフト (Hz)		分離幅	
	液晶中	等方的な相	差	(室温)
C(CH ₃) ₄	-78.3	-72	6.3	0
Si(CH ₃) ₄	12.4	20	7.6	13.9
Sn(CH ₃) ₄	6.4	15	8.6	32.4

とが異なった系統の液晶においてても成立するかどうに
 については検討中である。

Snyder⁶⁾は p,p'-di-n-hexyloxyazoxybenzene 中で
 C(CH₃)₄ および Si(CH₃)₄ が
 triplet に分裂することと

報告し、^{2H=83と}75°C における分裂の大きさは C(CH₃)₄ は 7.8 Hz, Si(CH₃)₄ が 11.2 Hz である。Lyotropic Mesophase においては図 1 から明らかたように、C(CH₃)₄ では分裂は全くみられず、中心原子の大きさが増すにつれて急速に分裂幅が大きくなる。彼らは分裂の原因として、メチル基の 3 回回転軸が液晶の軸方向に平行になると、メチル基がすぼまると説明しているが、Lyotropic Mesophase においても同じ機構で説明できるか否かについては検討中である。ただ分裂の大きさが中心原子の大きさに極めて密接に依存している事実を考慮すると、p,p'-di-n-hexyloxyazoxybenzene 中の挙動とは少し異なっているようである。

液晶溶液を用いて化学シフトの異方性を求める際には、相変化の際に生じる溶媒効果をとどのように取り扱ったらよいか問題になる。我々はこの問題を解決するために、p,p'-di-n-hexyloxyazoxybenzene 中で配向している 1,3,5-trichlorobenzene と 1,3,5-tribromobenzene を液晶の温度と変化させて測定した。すなわち、3 回回転軸をもつ分子では一般に

$$\delta_{obs} = \delta_{iso} + \frac{2}{3} \Delta\sigma - S_{33}$$

が成立する。ここで δ_{obs} , δ_{iso} はそれぞれ液晶中および等方性溶液中での化学シフトであり、 $\Delta\sigma = \sigma_{33} - \frac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22})$, $S_{33} = \langle \frac{1-3\cos^2\theta}{2} \rangle$, θ は 3 回回転軸と磁場とかなる角度である。液晶の温度が変化すると、配向の度合を表わす S_{33} が変化するから、その時の δ_{obs} を測定し、この値と S_{33} でプロットすると、その勾配から化学シフトの異方性 $\Delta\sigma$ を求めることができる。以上のようにして求めた $\Delta\sigma$ は 1,3,5-trichlorobenzene では -4.82×10^{-6} , 1,3,5-tribromobenzene では -6.95×10^{-6} であった。この方法が今回研究している Lyotropic Mesophase 中でも成立するかどうかを検討するために、TMS を基準にして実験を行った。結果を図 2 と図 3 に示した。比較のために、p,p'-di-n-hexyloxyazoxybenzene 中で得られた結果を同じグラフ中に示した。各直線の勾配がほぼ等しくなることがわかる。ただしこの場合注目すべきことは、 S_{33} の符号である。p,p'-di-n-hexyloxyazoxybenzene 中には、溶媒分子のベンゼン平面が液晶の長手軸と平行になると仮定し、その結果として S_{33} は負になった。Lyotropic Mesophase においても S_{33} が負になると仮定すると、 $\Delta\sigma$ の符号が逆にならなければならず、これは起こりそうもない。従って S_{33} は正になると考えた方がよいであろう。この結果、ベンゼン平面と磁場との方向は平行にならず、むしろわずかながら垂直に近い方向で配向していることがわかる。一方、液晶溶液の NMR を測定する際に、サンポルスピニングを速く行なうと、一般的には配

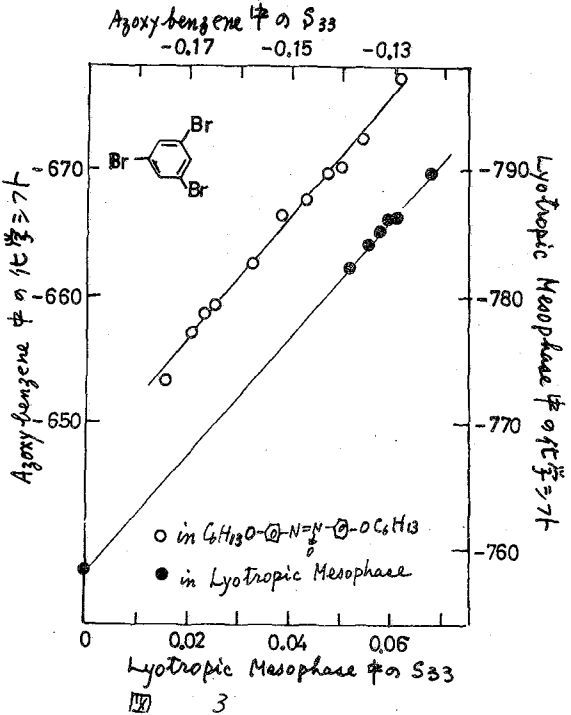
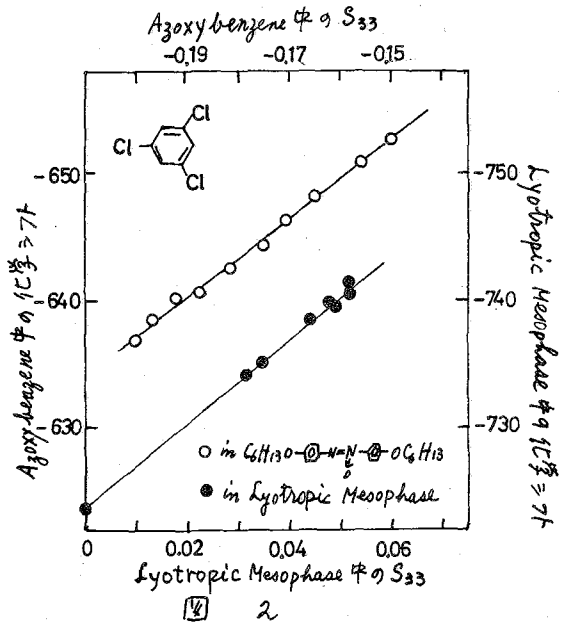
向がくずれてしまうが、Lyotropic Mesophase ではかなり速くカンポルスピンニングをしても、配向には少しも影響しない。この点を考慮すると、Lyotropic Mesophase では液晶の長手軸は磁場に対して垂直になっていると思われるが、さらに詳細な検討が必要である。

化学シフトの異方性部分を決定するために、勾配をとる方法が二つの異なった種類の液晶系において有効であることがわかった。次は基準物質の問題である。TMSを基準にすると、液晶状態で得た直線の外挿点として求まる δ_{iso} の値は測定値と一致する。このことは二つの液晶系でともに成り立つ。

もしCH₄を基準にしたらどうかを検討してみた。液晶溶液中ではCH₄を基準にするとC(CH₃)₄, Si(CH₃)₄, Sn(CH₃)₄の化学シフトは温度を変えてもほとんど変化しないことがわかったから、上述の方法でS₃₃に対する δ_{iso} の勾配から $\Delta\sigma$ を求めるのは差しつかえないと思われるが、実際は1,3,5-trichlorobenzeneとCH₄, Si(CH₃)₄をLyotropic Mesophaseに溶かして測定してみたところ、等方的な化学シフト δ_{iso} こそ異なるが、CH₄, Si(CH₃)₄のどちらを基準にしても勾配は等しくなることが実証できた。従って勾配をとる方法は基準物質や液晶物質の種類によらず、一般的に使えるように思われる。

以上の研究を行なうに当って、表面活性剤の性質等について教示して下さい。当所の鈴木洋氏、およびテシル硫酸ナトリウムを合成して下さい。ライオン油脂K.K.の永井、橋本両氏に深く感謝する。

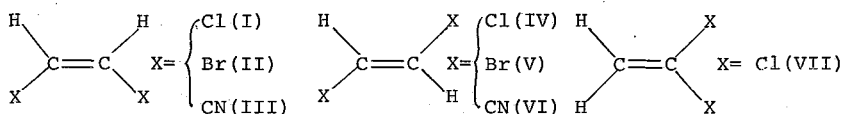
(文献) (1) H. Spiesscke, J.B. Jordan, *Angew. Chem.*, **29**, 475 (1967). (2) K.D. Dawson, T.J. Flatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5489 (1967), (3) P.J. Black, K.D. Dawson, T.J. Flatt, *J. Chem. Phys.*, **50**, 542 (1969), (4) K. Hayamizu, O. Yamamoto, *J. Chem. Phys.*, 印刷中 (5) W.F. Edgell, C.H. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 189 (1954), (6) L.C. Snyder, S. Meiboom, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4057 (1966)



液晶中で配向した分子のNMR (II).
エチレン置換体の特異な配向状態

(京大工) の森島 績, 米沢貞次郎

[序] 液晶(liquid crystal)中に目的の分子をばさんで高分解能スペクトルをとる手法が, Saupe, Englert¹⁾らによって開発されて以来, 分子構造の解析, ケミカルシフト, スピン結合定数(J)の異方性, スピン結合定数の絶対符号の決定等, 分子の構造, 電子状態に関する多くの知見をもたらすことが明らかにこめて来た。本研究では, 従来ほとんど研究されていなかったエチレン誘導体の液晶中でのNMRスペクトルを測定し, とくに, 二置換エチレン(I~VII)の特異な配向状態について論議する。



[実験] 用いた液晶は 4,4'-di-n-hexyloxyazoxybenzene で, 上記スペクトルの測定は日本電子 JNM-3H-60 (60MHz) スペクトロメータを用い external lock 方式を使用した。また試料管はスピニング装置で測定した。

[結果] トランスジクロロエチレンの 30 mol% のスペクトルを図1に示す。ニスペクトル系では, 分子内の直接的な双極子-双極子相互作用によって doublet pattern

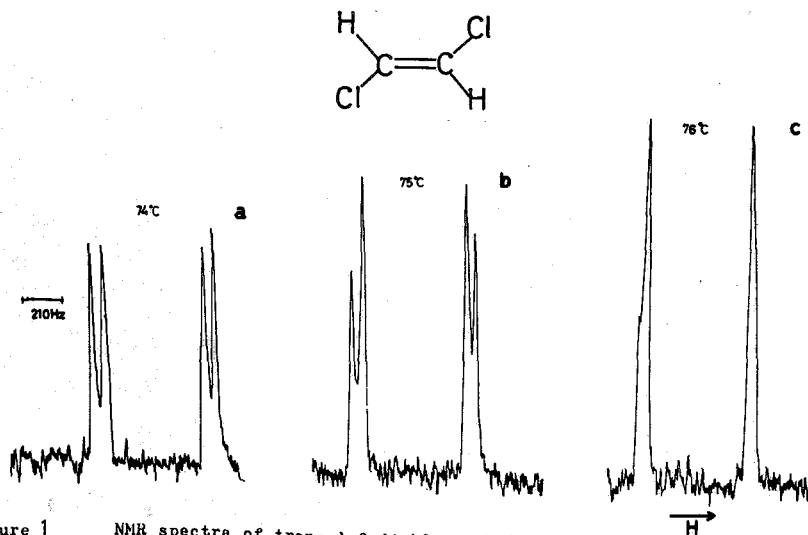


Figure 1 NMR spectra of trans-1,2-dichloroethylene dissolved in 4,4'-di-n-hexyloxyazoxybenzene (30 mole%) at various temperatures.

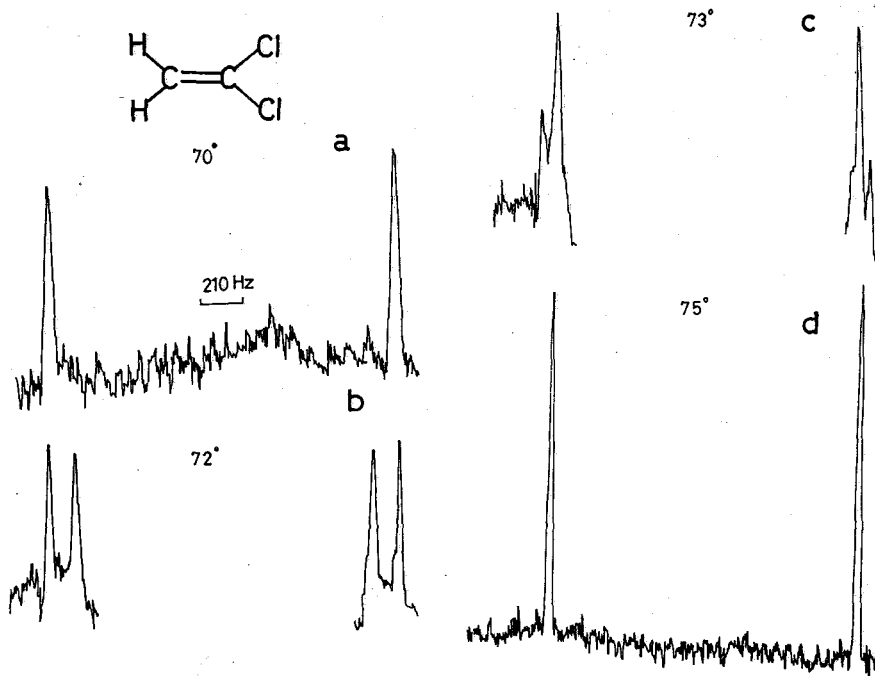


Figure 2 NMR spectra of 1,1-dichloroethylene dissolved in 4,4'-di-n-hexyloxyazoxybenzene(30 mole%) at various temperatures.

のスペクトルが得られるか(c), 液晶状態の比較的低温領域では、2組の doublet pair が現われている(図 a, b)。この特異な現象は、1,2-ジクロルエチレン、1,1-ジクロルエチレン(図 2) においても認められる。図 3 に、これらの化合物の NMR スペクトルの温度変化の状態を図式的に示した。これから明らかになるようにある温度範囲において2組の doublet pair が現われ、このうち結合定数の大きい pair (outer pair) は温度上昇と共にシグナル強度が減少し、一方 inner pair の方は次第に成長し、78°C 以上で、これらの平均の1組の doublet pair が現われる。この2組の doublet pair は、1種

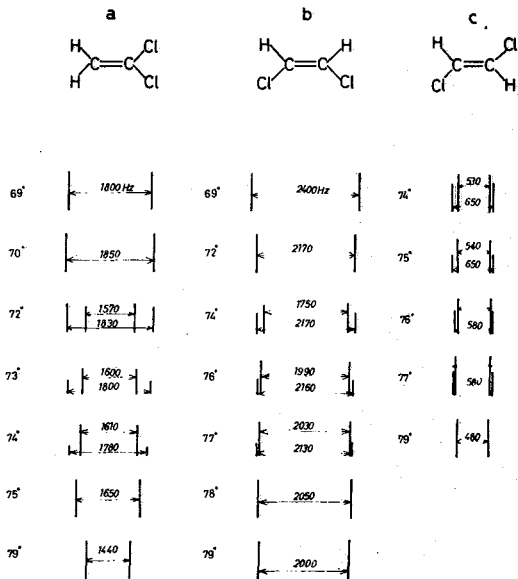


Figure 3

Schematic representation of temperature dependence of nematic phase NMR spectra for 1,1- and 1,2-dichloroethylenes. The figures are the spacing (in Hz) of the doublet pair.

pair と inner pair の中心位置が異なること、すなわち等方的溶液 (120°C に於いて得られる) における位置からそれぞれ -20 Hz および -15 Hz シフトしていることから確認される。これはケミカルシフト異方性のある場合、nematic 状態と isotropic 状態とにおけるシフト差は分子の平均の配向状態に依るためである。

この二種類の配向状態をとる原因は、この状態が比較的低温領域、すなわち、固体 \rightarrow 液晶への転移点に近い nematic 状態で得られること、二種類の doublet pair の間隔からみて、溶質分子が二種類の方角をとるエネルギー差が大き過ぎることなどから考へると、この様な温度範囲においては、液晶は定常状態に達しておらず、二種類の "intermediate nematic phases" が存在し、これらに溶質分子が配向しているためと考へられる。

一オニス体、トランス体の混合物として存在する 1,2-ジブロモエチレンでは、二種類の doublet pair は得られず (図 4) また分子の大きい 1,2-ジシアノエチレンにおいても二種類の配向状態は得られない (図 5a)。これより、上記の intermediate phase の存在は比較的不安定で、異なる溶質分子の混在する場合は、大きい溶質分子の場合には容易に定常の nematic phase になるものと思われる。

さて 1,2-ジシアノエチレンでは予期される doublet pattern は得られず (Fig. 5b), nematic 状態においても比較的線中の大きい singlet が得られる。これは、溶質分子が特異な方向に配向し、直接スピン結合定数がゼロに近い値に近づいたためと考へられる。

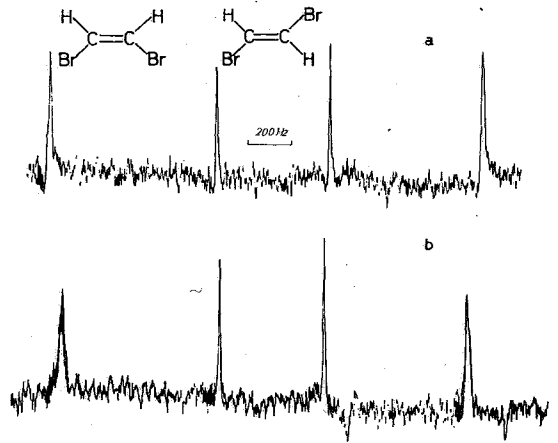


Figure 4 NMR spectra of mixtures of cis- and trans-1,2-dibromoethylenes (15 mole %) dissolved in 4,4'-di-n-hexyloxyazoxybenzene at 70° (a) and at 72° (b).

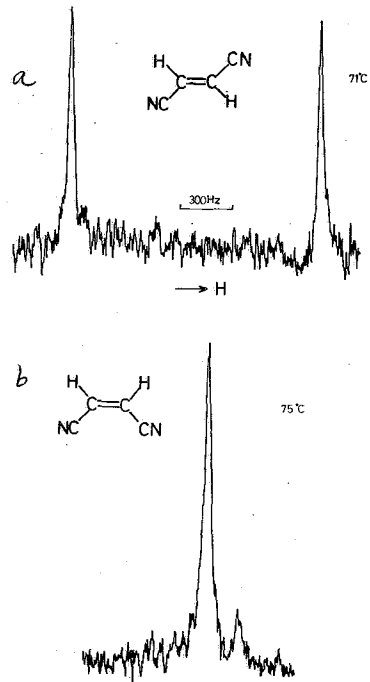


Figure 5 NMR spectra of trans- and cis-1,2-dicyanoethylenes (30 mole %) dissolved in 4,4'-di-n-hexyloxyazoxybenzene at 71° and 75° respectively.

一般に等価な2スピン系では, doublet patternの間隔($\Delta\nu$ (KHz))は

$$\Delta\nu = 3|D|$$

$$= 2 \cdot \frac{\mu r_H^2}{4\pi^2 r^3} \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$$

$$= -\frac{120.11}{r^3} S_{HH}$$

で与えられる。rはプロトン間距離(A), θ はrと外部磁場のなす角, Dは直接スピン結合定数, S_{HH} は配向の程度もあるがすばやく

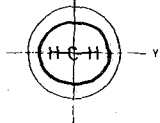
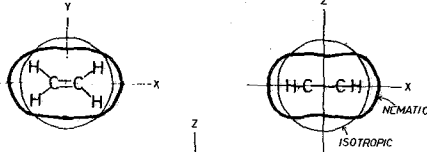
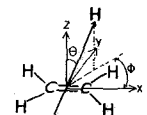
回転している。今I~VIIの化合物について, rの値としてエチレンのそれを用いて, D, Sを求めると表1のようになる。ここで, D, Sは定常的なnematic状態における値である。D, Sの値の符号はエチレンの値より推定した。 $\Delta\delta$ はnematic状態とisotropic状態におけるケミカルシフト差である。表から明らかなように, ジクロルエチレンにおける D_{gem} , D_{cis} , D_{trans} はエチレンのそれとほとんど差がなく。また, ジブromoエチレンにおいても, 二水素の値の相対的々比はほとんどエチレンと同じであることがわかる。これは, ジハロエチレンのそれと置換体における配向状態が, エチレンの場合とほとんど同じであることと示し, 溶媒分子と溶質との相互作用によって分子の平均的な配向状態の影響が小さいことを示していると考えられる。

最後に, 図6に, Snyder²⁾によって定義された確率密度函数 $P(\theta, \phi)$ を表1のrの値を用いて計算し, エチレン分子の平均的な配向状態を図示した。

Table 1 Direct Coupling Constants, S Values and Chemical Shift (δ) for 1,1- and 1,2-Disubstituted Ethylenes

Molecule	X	D(Hz)	S_{HH}	$\Delta\delta$ (Hz)
	Cl	(-)680	0.077	-30
	Br	(-)640	0.072	-60
	CN	0	0	-60
	H ^a	-740.5	0.083	—
	Cl	(-)186	0.048	-5
	Br	(-)140	0.036	-20
	CN	(-)510	0.131	-20
	H ^a	-199.6	0.051	—
	Cl	(+)480	-0.034	-15
	H ^a	+480.1	-0.034	—

a W. Bovee, C. W. Hilborn, C. MacLean, Private Communication



$$P(\theta, \phi) = 0.089 - 0.029\cos^2\theta + 0.023\sin^2\theta\cos 2\phi$$

Figure 6 Pictorial representations of anisotropic motion of ethylene in the nematic solvent.

文献

- (1) A. Saupe and B. Englert, Phys. Rev. Letters, 11, 462(1963).
- (2) L. C. Snyder, J. Chem. Phys., 43, 4041 (1965)

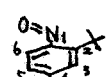


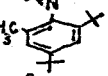


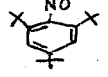

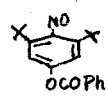
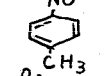
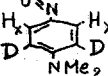
芳香族ニトロソ化合物における磁気異方性

(東大理) ○岡崎謙治 稲本直樹

I 化学シフトの異常

ニトロソ基をもつ化合物についてこれまでになされてきたNMRスペクトルの研究は、ニトロソアミン R_2NNO , 亜硝酸エステル $RONO$ における東廻回転ともかきに基づく異性現象に関するものに限られていた。¹⁾ C-ニトロソ化合物であるp-ジメチルアミノニトロソベンゼンについてモニシの研究があるが²⁾ これもその東廻回転への興味に基づいたものであった。演者らは、下記のようなオルト位にオクタチル基をもつ立体障害の大きいニトロソ化合物I, II, III, IVおよびVI³⁾のプロトンNMRスペクトルを測定し、ニトロソ基に対してオルト位にある水素、メチル基およびオクタチル基について一連の異常な化学シフトが観測されることを見出した。また、オルトニトロソトルエンについても同様な異常化学シフトが観測された。これらの結果を関連化合物の化学シフトとともに表1にまとめた(特にことわらない限りTMSを内部標準とし、四塩化炭素中(約10重量%), 室温で測定した)。

表1 ニトロソベンゼン類および関連化合物の化学シフト(τ値)

	1	2	3	4	5	6	
I 	(2.94) *1	8.20	2.45	8.65	3.01	4.26	* 2 
II 	(2.82)	8.24	2.45	2.45	8.77	4.15	
III 	(3.13)	8.32	2.40	8.65	3.05	8.14	* 3 
IV 	(2.77)	6.63	2.46	2.46	2.87	3.80	
V 	(2.80)	8.80	2.75	8.65	2.75	8.80	* 4 
	-NH ₂ *2	8.55	2.98	8.73	2.98	8.55	
	-NO ₂ *3	8.63	2.62	8.68	2.62	8.63	
VI 	(2.80)	8.80	2.91	(2.55 m 1.92 m)	2.91	8.80	
	-NH ₂ *4	8.51	2.95	(2.40 m 1.70 m)	2.95	8.51	
VII 		2.20	2.63	7.55	2.63	2.20	
VIII 							

H_x 3.33, H_y 1.17 in $CDCl_3$ at $-30^\circ C$ ³⁾

*1 () 内の数値はニトロソ基を水素にかえた母体炭化水素の化学シフト

表1から次のことがわかる。1. 非対称置換体においてはニトロソ基の酸素原子は立体障害を避けてI~IIIについてはメチル基から遠のくように、IVについてはメチル基から遠のくように位置していると考えられる。このとき、a) ニトロソ基の酸素原子に近いオルト位(表1ではb位)の芳香族プロトンおよびメチルプロトンの化学シフトは異常に高い。b) 逆にニトロソ基の酸素原子に遠いオルト位(表1ではa位)のメチルプロトンおよびメチルプロトンの化学シフトは異常に低い。2. ニトロソ基のオルト位に置換基がなく、かつニトロソ基が自由に回転できる場合(VIIの場合)には平均化のためオルト位のプロトンの化学シフトには異常が認められない(β-ニトロトルエンにおけるニトロ基に対してオルト位のプロトンの化学シフト $\tau = 1.90$ よりやや高磁場にある)。これはVIIIの τ_{Hx} と τ_{Hy} の平均の位置($\tau = 2.25$)とはほとんど同じである。3. オルト位がともにメチル基で置換されている場合(V, VIの場合)には、そのメチル基の化学シフトは対応する未置換体、アニリン、ニトロ化合物のそれよりむしろ高い。

II ニトロソ基の磁気異方性効果および電場効果

プロトンNMRスペクトルにおける化学シフトは現在磁気異方性効果と電場効果が説明されている。我々は表1にみられる現象1~3をニトロソ基のこの二つの効果に基いて説明することを試みた。

$$\delta = \delta_E + \delta_M$$

電場効果による遮蔽定数 δ_E はBuckinghamの式(1)により、磁気異方性効果による遮蔽定数 δ_M はMcConnellの式(2)により評価した。

$$\delta_E \times 10^6 = \frac{9.6 e \cos \theta}{R^2} - \frac{23 e^2}{R^4} \quad (1), \quad \delta_M = \frac{10^{24}}{3N} \frac{1 - 3 \cos^2 \varphi}{r^3} \Delta\chi \quad (2)$$

ここで、(1)、(2)式で e は問題の結合の極性を電子電荷の単位で表わしたもの(双極子能率の測定より求められた0.36の値を用いた)、 N はアボガドロ数、 θ は問題のC-H結合と酸素原子とを結ぶ直線がなす角度、 R はその直線の長さ、 r はプロトンと問題の結合の中炭を結ぶ距離、 φ はその直線が問題の結合となす角度、 $\Delta\chi$ は問題の結合の磁気異方性である(図1参照)。計算は図2に示したような原子間

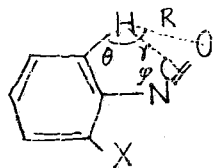


図 1

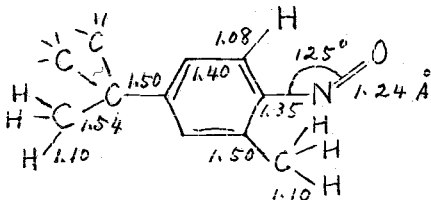


図 2

隔および結合角を用い、次の三つの仮定をおいて行った; (1) メチル基の場合にはその三つの水素が作る正三角形の中心の位置に水素がある。(2) メチル基の場合には三つのメチル基に

ついておこなわれ(1)のような操作をし、その仮想的メチル基水素が作る正三角形の中心に水素がある。(3) ニトロソ基は表1に示した構造式が表すような方向をおいておろかつベンゼン環と同一平面にある。用いた R, r, θ, φ および δ_E, δ_M の計算値を用いたデータとともに表2に示した。表2の結果を用い、 $\delta_M/\Delta\chi$ に対し $\Sigma - \delta_E$ をプロットすると図3のようなよい直線関係が得られた。このことは、ニトロソベンゼン類における化学シフトがニトロソ基の電場効果と磁気異方性効果によ

く説明されることを示している。その直線の勾配から $\Delta\chi = 36 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{mole}$

表2 σ_E, σ_M およびその計算のための構造パラメーター

	R	θ	r	φ	σ_M	σ_E	σ^*1	Σ^*2	Δ^*3
I	H	2.46Å	95°	2.45Å	96°	0.0365Δχ			
	t-Bu	4.45	52	3.85	14	1.31(*4)	-0.13	1.18	1.32
II	H	2.46	95	2.45	96	-0.0176Δχ			
	t-Bu	4.45	52	3.85	14	-0.63	0.10	-0.53	-0.49
III	CH ₃	2.54	76	2.70	114	0.0365Δχ			
	t-Bu	4.45	52	3.85	14	1.31	-0.13	1.18	1.33
IV	H	2.46	95	2.45	96	-0.0176Δχ			
	CH ₃	4.25	56	3.64	10	-0.63	0.10	-0.53	-0.45
VIII	H _x	2.46	95	2.45	96	0.0142Δχ			
	H _y	3.86	65	3.24	1	0.51	0.06	0.57	0.42
VIII	H _x	2.46	95	2.45	96	-0.0176Δχ			
	H _y	3.86	65	3.24	1	-0.63	0.10	-0.53	-0.40
VIII	H _x	2.46	95	2.45	96	0.0365Δχ			
	H _y	3.86	65	3.24	1	1.31	-0.13	1.18	1.03
VIII	H _x	2.46	95	2.45	96	-0.0220Δχ			
	H _y	3.86	65	3.24	1	-0.79	0.10	-0.69	-0.98
VIII	H _x	2.46	95	2.45	96	0.0365Δχ			
	H _y	3.86	65	3.24	1	1.31	-0.13	1.18	2.16*5
VIII	H _x	2.46	95	2.45	96	-0.0327Δχ			
	H _y	3.86	65	3.24	1	-1.18	0.09		

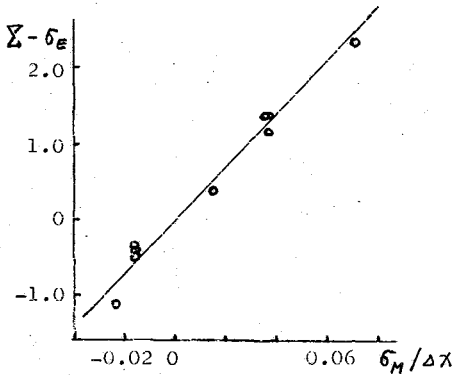
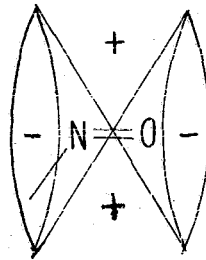


図3 $\Sigma\sigma_E$ と $\sigma_M/\Delta\chi$ の関係



+、- はそれぞれ高磁場シフト、低磁場シフトを示す

図4 ニトロソ基の磁気異方性

が求められた。この $36 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{mole}$ の値は従来知られている原子団による磁気異方性効果として知られるベンゼン環 ($-54 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{mole}$) について大きすぎるものと見られる。ニトロソ基の磁気異方性は図4のように示される。

ニトロソ化合物V, VIにおける化学シフトも図4の磁気異方性を考えれば定性的には容易に説明できる。ニフオムブチル基には含まれているためこれらの化合物ではニトロソ基はベンゼン環平面とほとんど直交していると考えられる。従って、オムブチル基は高磁場シフトを示す領域に入り予想より高い化学シフトを示すのであろう。

III 化学シフトの温度依存性

ニトロソベンゼンVIIIは室温では一本の芳香族プロトンシグナルを示すが -30°C では二本の二重線 ($\nu_{H_x} - \nu_{H_y} = 129 \text{ cps}$, $J_{H_x, H_y} = 2.5 \text{ cps}$) を与える²⁾。このことはVIIIのニトロソ基は室温では自由回転していることを示している。またVIIも室温では典型的な $A_2 B_2$ 型スペクトルを与えやはりニトロソ基は自由回転していることがわかる。しかるにI~IVの室温でのNMRスペクトルで前述のような一連の化学シフトの異常が観測されることはこれらの化合物では室温に於いて回転が強く束縛されていることを示している。尤もIIとIVのスペクトルをそれぞれ $n-\text{ヘキサン}$ 中 $-70^\circ \sim +60^\circ$,

窒素の核スピン中 $-40^{\circ} \sim +60^{\circ}$ の条件で測定し、その温度依存性を検討した。正に
 ついてはスペクトルの形が化学シフトの位置は全く変化しなかった。IVに
 ついてはプロトンとメチルプロトンの化学シフトは室温におけるそれと変化
 がなかったが温度の低下に従い、二量体によると考えられるシグナルの急激に増加
 してくると認められた。これらのことはIIがIVにおいてニトロソ基は 60°C
 においてさえも自由回転をしないことを示しており興味深い。

IV. ニトロソアミンおよび亜硝酸エステルについて考察

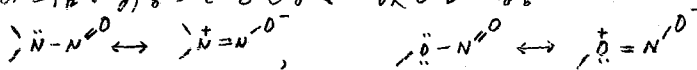
ニトロソアミンと亜硝酸エステルについてはその東緯回転への興味から多くのNMR
 による研究が行われている。これらの場合にもニトロソ基に近接したsyn位の
 メチル、メチレンプロトンのシグナルは高磁場には、anti位のメチル、メチレンプロ
 トンのそれは低磁場にびると報告されており⁵⁾、これはニトロソベンゼン類につい
 ての我々の結果とよく一致している。ニトロソアミン ($N=O$ 1.22\AA , $N-N$ 1.30\AA , $N-C$ 1.48\AA ,
 $C-H$ 1.10\AA , $\angle ONC$ 120° , $\angle NCC$ 123°)、亜硝酸エステル ($N=O$ 1.22\AA , $N-O$ 1.27\AA , $O-C$ 1.44\AA , $C-H$
 1.10\AA , $\angle ONO = \angle CON = 109.5^{\circ}$) についてニトロソベンゼン類についてと同じ方法で σ_E ,
 σ_M を計算した。結果を表3に示した。ニトロソアミンについては、 $\Delta\chi = 16 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{mole}$

表3 ニトロソアミン、亜硝酸エステルの σ_E , σ_M , $\Delta\chi$ の計算

	R	θ	r	φ	$4\sigma_M^{*1}$	$4\sigma_E^{*2}$	$4\sigma^{*3}$	Σ^{*4}
Nitrosamine	syn-CH ₃	2.95Å	48°	2.80Å	82°	0.64754X	0.76 ^{*5}	0.03
	anti-CH ₃	3.95	15	3.35	21			
Nitrite	syn-CH ₃	2.50	57	2.50	96	0.06224X	1.06 ^{*6}	0.01
	anti-CH ₃	3.75	20	3.15	23			

*1 $\sigma_M(\text{syn-CH}_3) - \sigma_M(\text{anti-CH}_3)$ *2 $\sigma_E(\text{syn-CH}_3) - \sigma_E(\text{anti-CH}_3)$ *3 $4\sigma_M^{*4} E^{*4} \tau_{\text{syn-CH}_3}$
 $-\tau_{\text{anti-CH}_3}$ *5 $4\sigma_M$ when $\Delta\chi = 16 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{mole}$ *6 $4\sigma_M$ when $\Delta\chi = 17 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{mole}$

mole, 亜硝酸エステルについては $\Delta\chi = 17 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{mole}$ が得られるがこれは互いによく
 一致しているが、ニトロソベンゼン類のそれとは大きく異なりその約半分である。
 これはニトロソ基の性質がニトロソアミン、亜硝酸エステル類とニトロソベンゼン
 類とが異なることによると考えられる。前者では後者のニトロソ基とベンゼ
 ン環との共鳴よりむしろ次のような共鳴構造があり $N=O$ 二重結合性が弱く
 行っているのだから。この結果は $S=O$ 結合の異方性からスルホキド ($\Delta\chi = 12 \times 10^{-6}$
 cm^3/mole)⁶⁾ については、この原子に更に酸素原子が結合している亜硫酸エステル ($\Delta\chi =$
 $6 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{mole}$)⁷⁾ の二倍であることとよく一致している。



文献

- 1) J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press, 1965, Vol. 1, p. 551. 2) a) D.D. MacNicol, R. Wallace, J.C.D. Brand, Trans. Faraday Soc., 1956, 61, 1. b) P.K. Kosover, P.J. van der Haak, Th.J. de Boer, Tetrahedron 22, 3157 (1966). c) I.C. Calder, P.J. Garratt, F. Sondheimer, Chem. Comm., 1967, 41. 3) R. Okazaki, T. Hosogai, E. Iwatate, M. Hashimoto, N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 42, No. 12 (1969). 4) C.C. Price, Chem. Rev., 29, 37 (1941). 5) a) G.J. Karabatsos, R.A. Taller, J. Am. Chem. Soc., 86, 4373 (1964). b) L.H. Piette, J.D. Ray, R.A. Ogg, Jr., J. Chem. Phys., 26, 1341 (1957). c) W.D. Phillips, C.E. Looney, C.P. Spaeth, J. Mol. Spect., 1, 35 (1957). 6) M. Oki, H. Iwamura, K. Sakaguchi, Internatl. Symposium on NMR, Tokyo, 1965, Abstracts N-3-8. 7) J.G. Pritchard, P.C. Lauterbur, J. Am. Chem. Soc., 83, 2105 (1961).

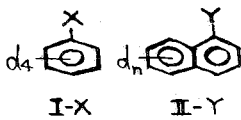
置換基効果 VIII

芳香族環プロトンの化学シフトと溶媒効果

(阪大産研) 湯川泰秀 都野雄甫・清水宣次郎 高井嘉雄

芳香族環プロトンの化学シフトは原系に於ける電子状態を知る手段として、かなりの関心もたれ、既に多数の研究例があるが、化学シフトの解釈については、置換基に近接したオルトプロトンの挙動など、曖昧な点も多く残されている。また取り扱われている系もほとんどがベンゼン系であり、他の芳香環への拡張は例が少ない。我々はNMRに於ける置換基効果の適用性を検討してきたが、今回はナフタレン系と含めた環プロトンの化学シフトについて、置換基効果、および溶媒効果の面から詳細な検討を加えた。

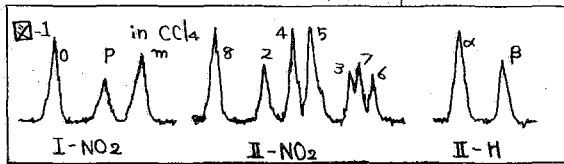
実験 モ) 置換ベンゼン-d₄ (I-X, X; NO₂, CN, SO₂Cl, COCH₃, CO₂H, CO₂Et, Br, I, D,



CH₃, t-Bu, OCH₃, OPh, OH, NH₂, NMe₂) はベンゼン-d₅から合成し、 α -置換ナフタレン-d (II-Y, Y; NO₂, CN, CO₂H, D, Br, OH, NH₂)

は、DCI-AlCl₃でD置換したナフタレン-d ($\alpha/\beta=1$)とトリフルオル酢酸中で α 位を脱重水素化したナフタレン ($\alpha/\beta=3/2$)を用い

て合成した。代表的なシグナルの様子を図1に示す。シグナルの同定は強度比および別途に合成した重水素化合物によったが、(II)の α 、及び β 内の帰



属は、溶媒効果、(I)との比較から決めた。測定は日立R-20を用い、(I)は無限希釈として、(II)は5 mol%濃度でTMS内部標準からのシフトを求めた。

結果と考察 (I-X)の ρ 化学シフトは特殊な溶媒を除いて、 $\rho(\sigma_1 + r\sigma_2)$ ($r=3.1$)として整理でき、シフトは電子効果にのみ支配され、主に π 電子変化に対応するものとして解釈できる。このことは程度の差はあれ、 o, m に対しても適用できると考えられ、電子効果以外の寄与はこれからの偏位として評価するのが妥当であろう。各種溶媒の効果は表Iにまとめた。rは2変数最小自乗法により求めた値であるが、アセトン-水混合溶媒では、水の増加とともにrの減少が認められ、この傾向はmよりもpに著しい。これは置換基、特にNH₂, OHなどと水の間には水素結合的な相互作用が強まり、 σ_2 が減少する結果と考えられ、その極端な場合としてトリフルオル酢酸が挙げられる。塩基溶媒では逆の効果が期待されてよい。いい替えれば、これらの置換基の σ 値は溶媒に依存していることになる。ベンゼンは多数の報告に述べられているように電子ドナー配位による磁気異方性効果が著しいが、その大きさはpよりもむしろmの方が大きく、シグマ電子密度にも関係しているようである。ピリジンの ρ が異常に小さく、rが大きいことは、ベンゼンと同様な傾向をもつことを示している。m化学シフトはハロゲンを除いて $r=1.6$ で整理され、溶媒によるrの変化は少ない。反応性から期待されるrよりも大きい値をとるのは、 o, p に誘起される π 電子変化が二次的にmプロトンに伝達される為と考えられる。CO₂H, OPhは溶媒によって偏位するが、前者は o, p でも認められ構造変化に対応したシフトと考え

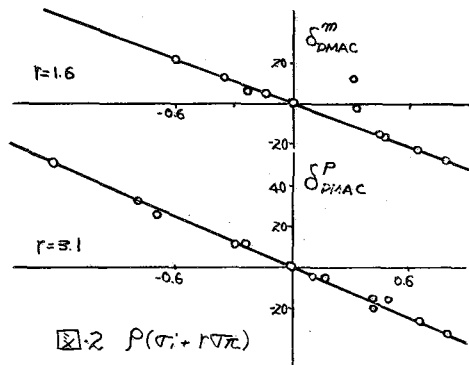
表I 溶媒効果¹⁾

溶媒	(I-X)							(II-Y)			
	Pラ			Xタ			オルト	ρ_{rel} ²⁾			
	ρ_{cps} ²⁾	r_{LSM}	ρ_{rel} ²⁾	ρ_{cps} ³⁾	r_{LSM}	ρ_{rel} ³⁾	ρ_{rel} ⁴⁾	2	3	4	5
⊙	-28.7	3.4	1.00	-20.0	1.8	1.00	1.00				
CCl ₄	-33.9	2.8	1.18	-23.4	1.4	1.17	1.03	1.03	1.17	1.18	1.00
CH ₃ CN	-36.2	3.2	1.26	-26.6	1.6	1.33	0.97	0.93	1.48	1.48	1.26
(CH ₃) ₂ CO	-39.6 ⁵⁾	2.9	1.35	-31.2 ⁵⁾	1.6	1.56	0.97	0.92	1.69	1.54	1.47
50% aq. Ac.	-42.3 ⁵⁾	2.7	1.47	-31.0 ⁵⁾	1.7	1.55	0.96				
25% aq. Ac.	-43.3 ⁵⁾	2.5	1.51	-31.4 ⁵⁾	1.5	1.57	0.96				
H ₂ O ⁶⁾	-44.2 ⁵⁾	2.2	1.54	-34.3 ⁵⁾	1.3	1.71	0.96				
EtOH	-34.4	3.3	1.20	-27.0	1.7	1.35	0.96	0.90	1.28	1.30	1.20
DMSO	-41.3	3.3	1.44	-33.0	1.6	1.65	1.01				
DMAC	-42.2	3.0	1.47	-34.8	1.6	1.74	0.99	0.98	2.11	1.81	2.78
CF ₃ CO ₂ H	-48.1 ⁵⁾	1.7	1.67	-26.5 ⁵⁾	1.3	1.32	—				
BF ₃ (OEt ₂) ₂	-32.4	2.8	1.13	-21.2	1.9	1.07	0.90				
Et ₃ N	-34.4	4.3	1.20	-27.2	2.2	1.36	1.02				
Pyrindine	-8.8 ⁵⁾	9.1	0.84	-24 ⁵⁾	7.2	0.52	0.95				
Benzene	—	—	—	—	—	—	0.90				

表II II-Y系の置換基効果

	DMAC		Acetone		CH ₃ CN	
	ρ_{cps}	r_{LSM}	ρ_{cps}	r_{LSM}	ρ_{cps}	r_{LSM}
3位	-29.1	1.9	-27.5	1.7	-22.3	1.8
4	-36.7	3.1	-24.5	4.1	-23.5	3.8
5	-26.9	1.3	-9.5	2.3	-9.3	1.8
6	-29.4	1.2	-11.7	1.6	-9.8	1.6
7	-27.5	1.1	-19.0	1.2	-12.9	0.9

1) 電子求引性置換基 σ_{12} は $\sigma_{12} = \frac{1}{2}\sigma_{12}$ を用い、統一した r 値を算出した。2) $r = 3.10$ 3) $r = 1.60$ Eを用いて求めた。4) $1.40\sigma_{12} + 2.10\sigma_{21}$ を用いた。5) r_{LSM} Eを用いた場合の値。6) 外挿値。7) cd_{42} ベンゼン系と等しいとした。



表III (I), (II)系の比較

	$\frac{\sigma_N^x}{\sigma_B^x}$					
	CCl ₄	EtOH	DMAC	Ac	AN	⊙
2位	1.10	1.06	1.09	1.10	1.09	1.09
3	0.88	0.88	0.98	0.89	0.89	0.98
4	0.80	0.65	0.89	0.84	0.80	1.00

られ、後者は近接するベンゼン環の影響と思われる。ハロゲンの高磁場シフトは電子効果以外の寄与によるものだが、 ρ では認められないこと、溶媒の影響が大きいこと、2,6ジメチル置換体では特異な偏位²⁾としては認められないこと等を考えると必ずしも置換基の磁気異方性だけでは説明できないように思える。メナフタレン系(II-Y)化学シフトの置換基効果、溶媒効果は表I, IIに数例を記した。シフトの大きさは、2>4>3>5-7>6位の傾向があるが、 ρ , r の値については必ずしも同順で

表Ⅳ オルト水素とペリ水素の比較

置換基	$(V/V_B)^2$	$V \times 10^{-24} \text{ cm}^3$		立体効果 δ_{st}		分子内水素結合効果 δ_{HB}						
		I-X	II-Y	$\delta_{st} \text{ (cps)}$		CCl ₄			AN			
				δ^{st+}	δ^{st-}	$\delta^s - \delta^6$	δ_{HB}^{st+}	δ_{st+HB}^{cps}	$\delta^s - \delta^6$	δ_{HB}^{st+}	δ_{st+HB}^{cps}	
t-Bu		1.63		-15.0								
NO ₂	0.46	0.03	1.45	-0.3	-13.3	-41.4	-13	-13	-29.0	-8	-8	
CO ₂ H	0.47	1.00	3.89	-9.2	-35.8	-76.4	-19	-28	-77.6	-20	-29	
Br	0.74	0.09	0.97	-0.8	-8.9	-22.6	-9	-10	-13.4	-3	-4	
OH	0.54	0.0	1.00	0	-12.2	-20.3	-4	-4	-26.1	-7	-7	
NH ₂	0.52	0.0	0.82	0	-8.0	-8.0	0	0	-4.8	0	0	
COCH ₃		1.01		-9.3								
NMe ₂		1.88		-17.4								
I		0.31		-2.9								

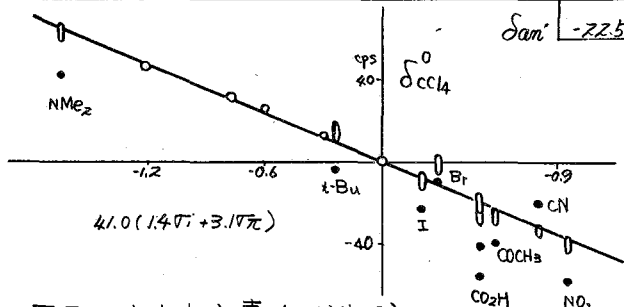


図3 オルト水素 (●: 未補正值)

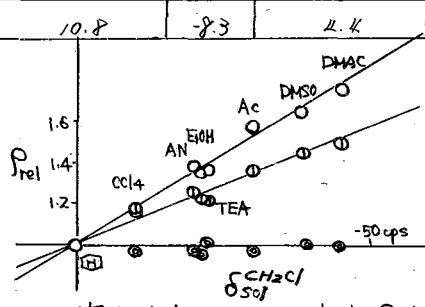


図4 塩化メチレンシフトと Prel (○, m; ⊙, p; ⊗, o)

でない。(I-X)系にくらべると、5,6,7位のrはかなり減少するが、3,4では幾分大きくなっている。表Ⅲは(I)と(II)を比較したもののだが、 $\delta^s/\delta^6=1.1$, $\delta^s/\delta^m=0.9$, $\delta^s/\delta^p=0.8$ と、3,4位については(I)より小さくなり、F¹⁹シフトや化学反応性のそれとは異なる結果を示す。立体効果の少ないBr, CNではむしろII系のシフトの方が大きいこと、 δ_H/δ_B は3位より4位の方が小さいこと、しかもこの比は極性溶媒中では1に近づくことを考え合わせると、II系に於いては置換基が立体拘束を受ける結果π電子伝達が減少するとして解釈できる。このような系では溶媒の影響がより敏感になると考えられるが、事実4位に対してはやはり効果著しい。同様の結果は(I)と、2,6ジメチル-置換ベンゼン(III)を比較した場合にも得られ、 $\delta_p^m/\delta_p^s=0.8$ となる。オルトは置換基に隣接しているためシフトの解釈は複雑になり、定量的な評価は難かしいとされている。これはアにもいくつかのモデルが提案されているが、十分な説明はし得ないようである。我々はペリ水素との関係に着目し、この点を検討した。オルトの電子効果($\alpha\pi + \beta\pi$)については現在のところ α, β の正確な評価はないが、π電子効果については、MO計算や反応性、結合定数の研究からパラと等しいとしても誤りは少ないだろう。実際にオルトに対して電子供給基とBr, CNを含めた置換基について最小自乗法により求めた結果は $-53(\alpha + 2.4\pi)$ となるが、 $\beta=3/1$ と仮定すれば $\rho=-41$, $\alpha=1.3$ となりシフトマ結合を減衰伝達とした時の値1.37に近く、 ρ もパラ

に比較して妥当な値となる。そこでシグマ電子効果については問題も多いが、一応オルトの電子効果は $\sigma = 1.407 + 3.107x$ で表現されるものと仮定した。この σ に対して σ -化学シフトをプロットすると、 NMe_2 , $t-Bu$, I , $COCH_3$, CO_2H , CO_2Et , CN , NO_2 が大きく偏位する(図3)が、このシフトは次の理由により、主に立体的反撥による寄与 δ_{st} と分子内水素結合的電場効果 δ_{HB}^x による低磁場シフト、及び磁気異方性効果 δ_{an}^{CN} による高磁場シフトに基づくものと考えられる。第一に $t-Bu$ 基では溶媒の如何を問わずオルトはパラよりも15 cps 程低磁場シフトすることであり、立体効果以外に原因を求めることは難しい。第二にペリ水素はいつれの置換基に対しても著しい低磁場シフトを示すが、このシフトは他の位置とは逆に無極性溶媒程大きいこと、更に $\Pi-CO_2H$ の場合、DMAC 中にトリエチルアミンを加えると他の位置は高磁場シフトするのにペリは1.4 ppm 程低磁場側にシフトする事実である。そこで、 δ_{st}^x は Van der Waals 半径をもつ球同志の最大の重なり体積 V_{max} に比例するとし、 δ_{HB}^x は問題にする原子間の距離の2乗に反比例して伝達されるものと考えた。ペリの電子効果は δ 位に等しいとすれば、 $\Delta = \delta^o - \delta^x$ はペリの特殊効果を示すことになる。したがって、 $t-Bu$ 基を基準として計算した立体効果も Δ から差し引いた残りは、ペリに於ける δ_{HB}^x を表わし、この値を用いてオルトに於ける δ_{HB}^x が算出できる。 CN については、双極子の中心を $C \equiv N$ の中点とし、 Δ を δ_{an} だけによるとして、McComell の式を適用するとオルトに於ける効果は $\delta_{an} = -0.52 \Delta$ となる。結果を表IVに示す。無極性溶媒中では、これら3つの効果は同程度に寄与しているが、極性溶媒中では δ_{HB}^x 及び δ_{an} の寄与はかなり減少することがわかる。 δ_{st}^x , δ_{HB}^x 及び δ_{an} を補正した値は図3に示されるように、置換基効果から期待される値に良く一致しており、オルトの評価に妥当性を与えている。芳香環プロトンにおよぼす溶媒効果の特徴は、オルトではほとんど影響を受けないことと、相対溶媒効果 ρ_{rel} はパラよりもむしろメタの方が大きいことがあげられる。 ρ_{rel} 値は ρ 値やその他の溶媒パラメーターともあまり相関がないが、塩化メチレンやフェノールのOHシフトとは特殊な溶媒を除いて直線関係が認められる。このことは中性の環プロトンに於いても溶媒の水素結合作用が強いことを示しており、 ρ_{rel} は溶媒の塩基性、及び極性に支配されていると考えられる。

1) 湯川, 都野, 清水, 化学会報 22 年会発表 予稿集 III 1696 (1969)

2) R.R. Fraser, Can. J. Chem., 38 2226 (1960)

3) R.W. Taft, Progress in Phys. org. Chem., 5 147.

4) Graham, J. Am. Chem. Soc., 91 280 (1969)

阪大薬 〇佐々木喜男 鈴木美代子

緒言 脂肪族化合物のうち Alkyl 誘導体ならびに Ethylene 誘導体の ^1H 化学シフト及び $J_{\text{C-H}}$, $J_{\text{H-H}}$ の意味を明かにするために 讀者らはこれらのパラメーターの置換基定数による解析を試みた。

I. Alkyl 誘導体

a. ^1H 化学シフト (Table I, II 参照)

まづ Alkyl-R ($R =$ 置換基) においては $\beta\text{-H}$ シフトは置換基定数のと直線関係にあるが, $\alpha\text{-H}$ シフトは $\sigma_{\text{C}} - 0.25$ の σ_{C} と直線関係にある。このことから $\alpha\text{-H}$ シフトが 80% の電子効果と 20% の π 電子効果の寄与から成立つことを意味することになる。元素 σ_{C} ならびに σ_{C} は置換ベンゼン系に与えられたものであつたが, 前者の σ_{C} や σ_{C} とは比例関係にあり脂肪族系にも適用できるものである。一方 σ_{C} であらばされる π 電子効果の存在ならびに: このものがどのような形で $\alpha\text{-H}$ シフトのなかに組みこまれているかは興味のあるところである。こゝに讀者らは $\alpha\text{-H}$ 及び $\beta\text{-H}$ シフトに対し以下のような取り扱いを行つた。

さて Me-R 系においては

$$\delta \alpha\text{-H} = \delta \sigma_{\text{C}} - \alpha\text{-H} + \delta \sigma_{\text{C}} - \alpha\text{-H}$$

従つて Et-R 系においては

$$\begin{aligned} \delta \beta\text{-H} - \delta \alpha\text{-H} &= \delta \sigma_{\text{C}} - \beta\text{-H} - (\delta \sigma_{\text{C}} - \alpha\text{-H} + \delta \sigma_{\text{C}} - \alpha\text{-H}) \\ &= \delta \sigma_{\text{C}} (\beta\text{-H} - \alpha\text{-H}) - \delta \sigma_{\text{C}} - \alpha\text{-H} \end{aligned}$$

こゝの二つの条件を考慮することにする。

1. σ_{C} 効果の α 位から β 位への伝達は無視する。
2. $\delta \sigma_{\text{C}} - \alpha\text{-H}$ と $\delta \sigma_{\text{C}} - \beta\text{-H}$ との間の σ_{C} 効果の伝達係数を $1/2.8$ とする

然らば

$$\Delta = \delta \sigma_{\text{C}} (\beta\text{-H} - \alpha\text{-H}) = -0.643 \delta \sigma_{\text{C}} - \alpha\text{-H} = \delta (\beta\text{-H} - \alpha\text{-H}) + \delta \sigma_{\text{C}} - \alpha\text{-H} \quad (1)$$

(1) 式と実験データならびに解析結果との対応は略満はすべきものである。

b. $\alpha\text{-H}$ 化学シフトにおける σ_{C} 効果 (Table III 参照)

これまでに脂肪族 ^1H 化学シフトの要因についてはいろいろ論議がなされておられその主たるものは ^1H 核のおかれた electronic な状態, 置換基の異方性効果, 置換基による分子内電場, C-C 結合シフトなどが考えられている。今回の讀者らの解析結果から σ_{C} が代表される π 電子効果の寄与が約 20% に到達することからこのものが分子内電場効果によるものとの推定のもとに以下の取り扱いを行つた。

さて極性分子のつくる電場 E は次式で示される。

$$E = \mu / \alpha \quad (2)$$

但し $\mu =$ 双極子モーメント $\alpha =$ 分極率

こゝに α は次式から求めることができる。

$$P_e + P_a = 4\pi N/3 \cdot \alpha \quad (3)$$

但し P_e = 電子分極 P_a = 原子分極 N = Avogadro 数

(2), (3) から求めた E は δ の α と β との相対関係にあることがわかった。

c. Me-R における ^{13}C 化学シフト (Table Ⅱ 参照)

Me-R における ^{13}C シフトを置換基定数について解析すると ^1H のときと同様の -0.25 の良好な直線関係を示し, $R = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}$ では ^1H のときと同じ相対的位置関係を示し, 2 つの置換基の示す異方性効果は $+$ と推定される。

d. Me-R における $J_{\text{C-H}}$ (Table Ⅱ 参照)

Me-R における $J_{\text{C-H}}$ の解析結果は 0.2 の π と良好な直線関係を示し, 0.2 は π -電子効果の支配は 83.4% , 16.6% となる。この比率で実験値の分離を行って CH_4 を基準として $J_{\text{C-H}} \Delta i, J_{\text{C-H}} \Delta \pi$ を求めた。これらを用いると CHXY 型分子の $J_{\text{C-H}}$ は次式で求めることができる。

$$J_{\text{C-H}} = J_{\text{C-H}}(\text{CH}_4) + \sum J_{\text{C-H}} \Delta i + \sum J_{\text{C-H}} \Delta \pi$$

2-に得た $J_{\text{C-H}}$ はかつて Malinowski が ζ (ζ value) の和によつて得たものに等しい。

以上 a. b. c. d. において示されたように Me-R では ^1H , ^{13}C 化学シフト, $J_{\text{C-H}}$ に対する置換基効果は σ の共通の因子により支配されていることがうかがわれ, この点についての量子化学的取り扱いについては目下検討中である。

II. Ethylene 誘導体

a. $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{X}$ 型及び関連化合物の化学シフト (Table VI, VII 参照)

$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{X}$ 型化合物の ^1H 化学シフトは σ の良好な直線関係を示し π -電子効果の支配を示唆する。 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ を基準とする δ の simple sum は各置換基の化学シフトと良好な一致を示す。又 $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{X}$ 型化合物の双極子モーメント μ と Clausius-Mosotti の式 $n^2 - 1 / n^2 + 2 \cdot M/d = 4/3 \pi N \alpha$ から求めた α を用いて得られた電場 E は δ と相対関係を示し, Me-R のときと同様の E は置換基による π -電子効果に由来する極化のものがあつたことがわかる。

b. $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{X}$ 型ならびに関連化合物の結合定数 (Table Ⅷ, IX, X, XI 参照)

$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{X}$ 型化合物の $J_{\text{gem.}}, J_{\text{trans.}}, J_{\text{cis.}}$ の置換基定数による解析は 0.5 の良好な直線関係が得られ 2 つのことは上記 J 値に対する π -電子効果 67% , π -電子効果 33% から成り立つことになる。又 disubstituted ethylene 誘導体の J 値は次式で近似できる。

$$J_{\text{cis}} = J_{\text{cis-CH}_4} + \sum \Delta J_{\text{cis-i}}$$

$$J_{\text{trans}} = J_{\text{trans-CH}_4} + \sum \Delta J_{\text{trans}}$$

$$J_{\text{gem.}} = J_{\text{gem-CH}_4} + \sum \Delta J_{\text{gem}}$$

Table I σ_1 & σ_2 Fraction of α - ^1H Chemical Shifts of Me-R, Et-R, iso-Pr-R Series from CH_4 Reference (ppm)

R	Me-		Et-		iso-Pr-	
	$\delta\sigma_1$	$\delta\sigma_2$	$\delta\sigma_1$	$\delta\sigma_2$	$\delta\sigma_1$	$\delta\sigma_2$
NO_2	-3,26	-0,82	-3,32	-0,83	-3,44	-0,86
COMe	1,56	0,39	1,78	0,45	1,74	0,44
CO_2Me	1,48	0,37	1,70	0,43	1,86	0,47
CN	2,88	0,72	2,96	0,74	3,20	0,80
F	3,24	0,81	3,38	0,85		
Cl	2,96	0,74	3,04	0,76	3,14	0,79
Br	2,88	0,72	2,96	0,74	3,18	0,80
Me	0,55	0,14	0,90	0,22		
OMe	2,42	0,61	2,52	0,63	2,66	0,67
OH	2,54	0,64	2,70	0,68	2,96	0,74
NH_2	1,78	0,45	2,02	0,51	2,28	0,57
NMe_2	1,62	0,41				
H	0	0	0,54	0,14	0,90	0,23

Table II ^1H Chemical Shift of Et-R Series (ppm)

R	$\delta\alpha$ - ^1H	$\delta\beta$ - ^1H	$\delta\gamma$ - ^1H	$\delta\alpha$ - $^1\text{H}/\text{MeR}$	Δ
NO_2	-4,15	-1,35	2,80	-0,82	1,98
CO_2H	-2,13	-0,93	1,20	0,37	0,83
CN	-3,90	-1,08	2,82	0,72	2,10
H	-0,75	-0,75	0	0	0
Br	-3,90	-1,47	2,43	0,72	1,71
Cl	-4,00	-1,29	2,71	0,74	1,97
F	-4,23	-1,14	3,09	0,81	2,28
Et	-1,21	-0,81	0,40	0,14	0,26
OEt	-3,30	-1,02	2,28	0,61	1,67
OH	-3,37	-0,95	2,42	0,64	1,78
NH_2	-2,52	-0,87	1,65	0,45	1,20
NMe_2	-2,39	-0,90	1,49	0,41	1,08

Table III Polarizability $\alpha \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ and $E \times 10^5 \text{ esu/cm}^2$ of Me-R

R	α	E
H	0,26	0
Me	0,45	0
F	0,36	5,10
Cl	0,54	3,73
Br	0,61	3,07
OMe	0,52	2,50
OH	0,40	4,00
NH_2	0,53	1,89
Me_2N	0,83	0,77
MeCO	0,66	4,33
NO_2	0,72	4,80

Table IV ^{13}C Chemical Shifts of Me-R (in ppm referred to C_6H_6) and $I_t, s \delta\sigma_2$ (ppm)

R	δ	$\delta\sigma_2$
H	130,8	26,1
Me	122,8	24,6
t-Bu	97,1	19,4
F	53,3	8,0
Cl	103,8	9,0
Br	119,3	10,0
OMe	69,3	13,8
NMe_2	81,2	16,2
NO_2	71,4	8,0
COMe	104	20,8
CN	124	10,0
CHO	99,1	19,8

Table V $J_{\text{C-H}}$ (cps) of Me-R Series

	$J_{\text{C-H}}$	$J_{\text{C}'}$	$\Delta J_{\text{C}'}$	J_{C}	ΔJ_{C}
t-Bu	120	100	-4,2	20	-0,8
H	125	104,2	0	20,8	0
Me	126	105	+0,8	21	+0,2
MeCO	126	105	0,8	21	0,2
C_6H_5	126	105	0,8	21	0,2
CO_2H	130	108,4	4,2	21,6	0,8
NMe_2	131	109,2	5,0	21,8	0,8
NH_2	133	110,8	6,6	22,2	1,4
CN	136	113,4	9,2	22,6	1,6
OH	141	117,6	13,4	23,4	2,6
OC_6H_5	143	119,2	15,0	23,8	3,0
NO_2	147	122,5	18,3	24,5	3,7
F	149	124,2	20,0	24,8	4,0
Cl	150	125	20,8	25,0	4,2
Br	152	126,7	22,5	25,3	4,5
OMe	140	116,7	12,5	23,3	2,5

Table VI ^1H Chemical Shifts of Monosubstituted Ethylenes (ppm)

Substituent	δA	$\delta\Delta\text{A}$	δB	$\delta\Delta\text{B}$	δX	$\delta\Delta\text{X}$
Alkyl	4,77	+0,52	4,85	+0,44	5,67	+0,47
C_6H_5	5,21	+0,08	5,71	-0,42	6,69	-1,40
OR	3,90	+1,39	4,10	+1,19	6,33	-1,04
CO_2Me	5,82	-0,53	6,38	-1,09	6,20	-0,91
F	4,03	+1,26	4,37	+0,92	6,17	-0,88
Cl	5,44	-0,15	5,52	-0,23	6,30	-1,01
Br	6,03	-0,74	5,88	-0,59	6,49	-1,20
CN	6,05	-0,76	5,91	-0,62	5,53	-0,24
H	5,29		5,29		5,29	

Table VI Observed and Calculated ^1H Chemical Shifts of 2-Substituted Propene-1 (ppm)

Substituent	$\delta^A_{\text{obs.}}$	$\delta^A_{\text{calcd.}}$	$\delta^B_{\text{obs.}}$	$\delta^B_{\text{calcd.}}$
Alkyl	4,80	4,33	4,63	4,33
C_6H_5	5,02	4,77	5,28	5,39
CO_2Me	5,49	5,38	6,04	5,86
CO_2H	5,72	5,38	6,30	5,86
Cl	5,08	5,00	5,08	5,00
Br	5,53	5,59	5,33	5,36
CN	5,76	5,61	5,72	5,39

Table VII J_{gem} Values of Disubstituted Ethylenes

R_1	R_2	$J_{\text{calcd.}}$	$J_{\text{obs.}}$
Me	Br	2,2	2,0
Me	Cl	1,8	1,25
Me	CHO	2,2	1,5
Me	CO_2Me	1,3	1,8
Me	OMe	1,4	0,7

Table VIII Coupling Constants (cps) of Monosubstituted Ethylenes

Substituent	J_{gem}	J'_A	J_π	J_{cis}	J'_A	J_π	J_{trans}	J'_A	J_π
H	+2,5	1,7	0,8	11,6	7,8	3,8	19,1	12,8	6,3
OMe	1,1	0,7	0,4	10,8	7,2	3,6	17,8	11,9	5,9
CHO	1,7	1,2	0,6	6,3	4,2	2,1	13,8	9,2	4,6
CN	0,9	0,6	0,3	11,8	7,9	3,9	17,9	12,0	5,9
CO_2Et	0,24	0,2	0,1	11,7	7,8	3,9	19,0	12,7	6,3
CO_2H	1,7	1,1	0,6	10,2	6,8	3,4	17,2	11,5	5,7
C_6H_5	1,1	0,7	0,4	11,0	7,4	3,6	17,8	11,9	5,9
F	-3,2	-2,1	-1,1	4,7	3,1	1,6	12,8	8,6	4,2
Cl	1,4	0,9	0,5	7,3	4,9	2,4	14,6	9,8	4,8
Br	1,8	1,2	0,6	7,1	4,8	2,3	15,2	10,2	5,0
OMe	2,2	1,3	0,9	7,0	4,7	2,3	14,1	9,4	4,7

Table IX J_{trans} Values of Disubstituted Ethylenes

R_1	R_2	$J_{\text{calcd.}}$	$J_{\text{obs.}}$
C_6H_5	CHO	16,7	15,6
Me	CO_2Et	14,9	15,4
Me	CHO	15,7	15,5
F	F	6,5	9,5
Br	F	8,9	11,0
Me	F	10,5	11,1
Cl	Cl	10,1	12,2
CO_2Et	CO_2Et	15,3	15,5
C_6H_5	Me	15,5	15,6
Me	CO_2H	14,9	14,9

Table X J_{cis} Values of Disubstituted Ethylenes

R_1	R_2	$J_{\text{calcd.}}$	$J_{\text{obs.}}$
Me	CO_2Me	8,6	11,4
C_6H_5	OMe	10,4	11,5
F	F	2,2	2,0
F	Br	3,9	3,5
F	Me	5,8	5,2
Cl	Cl	5,8	5,2
CO_2Et	CO_2Et	11,8	11,9
C_6H_5	CHO	7,6	7,7
Me	CHO	6,9	7,9
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	OMe	7,4	6,4

^{14}N 共鳴による水素結合の研究 (沖又 報) ピロールおよびその類似物質の ^{14}N シフト

(東洋レーヨン基礎研究所) 齋藤 肇, 額田健吉

1. はじめに

プロトンNMRスペクトルによる水素結合系 $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ の研究は数多く見られ、方法自体確立された感がある。プロトンスペクトルはプロトン受容体Yのおよぼす電場効果, 磁気異方性効果に主として影響される。これに對して, ^{14}N または ^{15}N 共鳴により, XまたはYのシフトを測定すれば, 水素結合構造についてのより直接的な知見が得られるはずである。 ^{14}N 共鳴によるピリジン¹⁾, アセトニトリル²⁾, ^{17}O 共鳴によるメタール³⁾等の研究例はこの部類に属する。

本報ではピロールおよびその類似物質のN-Hプロトンが関与する水素結合系について, H側二重共鳴法による ^{14}N シフトの測定結果についてのべる。水素結合の生成平衡から考えて, 測定はできるかぎり希薄状態で行なうのが望ましい。このため, 直接法は感度の点から限界があり, プロトンと同等の感度で測定できる二重共鳴法は著しい利便をもつ。後者はスピン結合の大きさ, 核四重極緩和時間, プロトン交換速度に大きく影響されるが, ピロール類に関しては後の二つの条件はそれほど大きな問題を与えない。N-H基が供与体として働く時, 2-14 ppmの低磁場シフトが見られたが, このように大きな変化はプロトンとは異なる要因の説明を必要とする。

2. 実験方法

^{14}N およびプロトンスペクトルは, Varian HA-100, NMR specialties HD-60B スピンデカッファラーを用い, H- ^{14}N 二重共鳴法によった。100 MHz (ω_1), 7.22 MHz (ω_2) の二重同調アローブを使用した。 ω_1/H_0 を一定にしておき, 減速キヤーによりHP-200 ABR低周波発振器の周波数を変化させ, ω_2 の掃引に對する強度変化を外部レコーダーで記録する。精密測定の際は ω_2/H_0 一定で ω_1 を掃引し, N-Hピークの変化をグラフ用紙にプロットする。変調周波数 ω_c はタケ分理研TR-3977から読みとった。 ^{14}N シフトの基準は4.5M NH_4NO_3 3N塩酸溶液の ^{14}N ピークを用いた。磁場lock用として, 基準試料にはDSS, 測定試料にはTMSを加えた。測定は少なくとも3回以上くり返して, その平均をとった。

3. 結果と考察

A. ^{14}N およびプロトン水素結合シフト

ピロール(I): ピロールのN-Hプロトンシグナルは低濃度では $J_{\text{NH}} = 64 \text{ Hz}$ のトリ



プレットが見られる。中央ピークの強度と ^{14}N 照射周波数の関係とプロットすると図のようなピークが得られ, これから ^{14}N シフトを求めることができ

(I) る。各種溶媒(主としてプロトン受容体)中で0.01~1モル分率の範囲で濃度変化の実験と行った。結果を同2に示す。四塩化炭素溶媒で, ^{14}N シグナルは希釈によって高磁場側にシフトする。四塩化炭素は不活性溶媒であるから, この変化

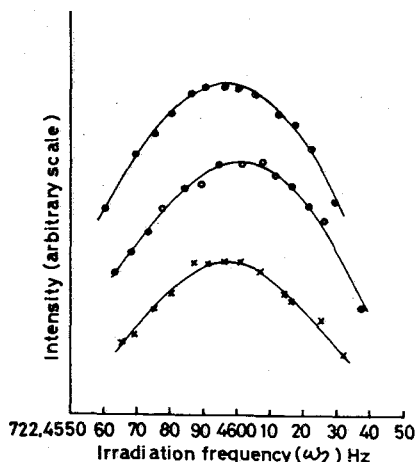


図1. ピロールの¹⁴N照射周波数とN-Hプロトンシグナルの強度の関係(無溶媒)

はピロールの自己会合によるものである。Happeはピロールのπ電子系をプロトン受容体とする、N-H…π型の水素結合を解釈している。一オプロトンシフトは希釈によって高磁場シフトをうけず、これは上述のプロトン受容体の環電流効果で説明される。¹⁴Nシフトの低磁場シフトは、プロトン受容体の接近によって¹⁴N核周辺の電子分布を変化させる効果によるものであり、この点からプロトンシフトにくらべてより詳細な情報を¹⁴Nシフトがふくむことがわかる。

つきに各種溶媒中の¹⁴Nシフトの変化を論じる。図2の希釈曲線によれば、四塩化炭素、ベンゼン-d₆を除く8種類の溶媒中では、希釈により低磁場側にシフトしている。溶媒はいずれもプロトン受容体として働き得るものであるから、図

2の挙動はN-H…溶媒の水素結合によるものである。ベンゼン-d₆はピロール環と同様π型の水素結合を形成するが、低磁場シフト-1.2 ppmはピロールの-5.0にくらべて小さい。¹⁴Nおよび¹Hシフトの水素結合シフト(=各種溶媒中での無限希釈外挿—四塩化炭素中の無限希釈外挿値)を表1に示す。DMSO溶液では-14.1 ppm

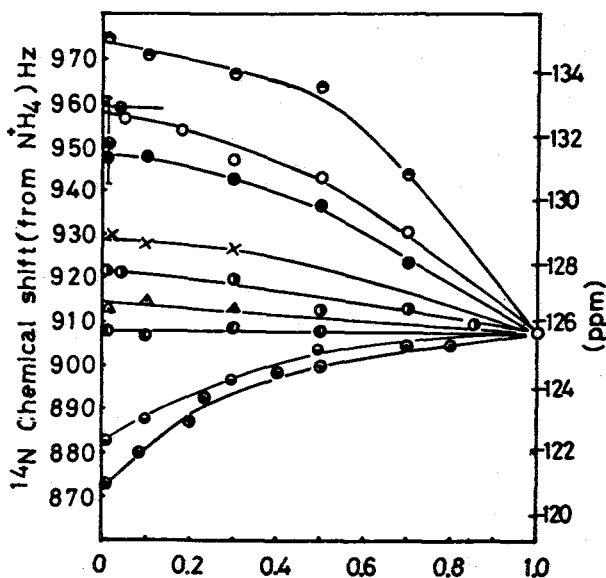


図2. ピロールの各種溶媒中の¹⁴Nシフトの濃度変化
○トリエチルアミン, ●DMF-d₇, ⊙アセトン, ⊙酢酸, ⊙四塩化炭素, ⊙ベンゼン-d₆, DMSO ⊙, H₂O ⊙, アセトンX, シオキササン△

表1. ピロールおよびインドールの水素結合シフト(ppm)

溶媒	ピロール (I)			インドール (II)		
	¹⁴ Nシフト ^a	水素結合シフト ^b	¹ H	¹⁴ Nシフト ^a	水素結合シフト ^b	¹ H
DMSO	-134.8	-14.1	-3.14	-114.9	-15.4	-2.67
H ₂ O	-132.8	-12.1	-2.54	-	-	-
トリエチルアミン	-132.6	-11.9	-3.04	-111.7	-12.2	-3.53
DMF-d ₇	-131.2	-10.5	-2.90	-	-	-
アセトニトリル	-128.6	-7.9	-1.22	-107.0	-7.5	-1.56
アセトン	-127.5	-6.8	-2.08	-105.9	-6.4	-2.50
シオキササン	-126.5	-5.8	-1.38	-105.3	-5.8	-1.95
酢酸	-125.7	-5.0	-1.33	-105.5	-6.0	-1.67
neat	-125.7	-5.0	+0.55	-105.2	-5.7	-
ベンゼン-d ₆	-122.0	-1.3	+0.98	-100.5	-1.0	+0.98
四塩化炭素	-120.7	0	0	-99.5	0	0

^a無限希釈状態, ^b誤差±0.8 ppm, ^c誤差±2.4 ppm以外

に達する。

ベンゼン-d₆ 溶媒を除外した、¹⁴Nシフトとプロトンシフトの向には上記の考察から、同じN-H...溶媒の相互作用を反映している以上、何らかの相関関係が存在することが予想される。図3に無限希釈状態の両者のプロットを示す。若干のバラツキがあるが、ほぼ直線関係がある。最小二乗法によってそのこう係は $\frac{\Delta \delta^{14}\text{N}}{\Delta \delta^1\text{H}}$ は 3.9 (いずれも ppm 単位で) である。

インドール(II)：IIはピロール骨格を有するすため、Iと同じ溶媒効果が存在する

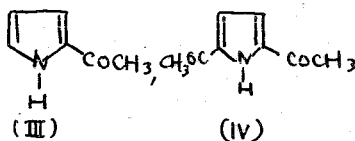


(II) ことが期待される。水素結合シフトの測定結果と表1にあ

わせ記す。¹⁴Nシフトの低磁場シフトはIにくらべて大きいようであるが、実験誤差を考慮すれば必ずしも断言できない。しかし測定精度の良いプロトンシフトをくらべると、IIの方がプロトン供与性が大きくなっていることが結論できる。

アセチルピロール(III) ジアセチル

ピロール(IV)：ピロールのα位置に電子吸引性のアセチル基が入った、III, IVではその



プロトン供与性に差異が生じると期待される。III, IVはこれまでに検討した各種溶媒に難溶であり、0.01モル分率の濃度で比較を行った。これでの検討では、この濃度では自己会合の影響を無視できる。この場合も表2に示すように、¹⁴N, ¹Hシフトともに低磁場シフトが見られる。しかし、その大きさはI, IIにくらべて小さい。低磁場シフトの順序は

インドール > ピロール > ジアセチルピロール > アセチルピロール

の順に変化しており、¹⁴Nシフトの測定値(無極性溶媒中)は上記の順序に一致している。これは窒素原子のπ電子密度とプロトン供与性を結びつける関係である。

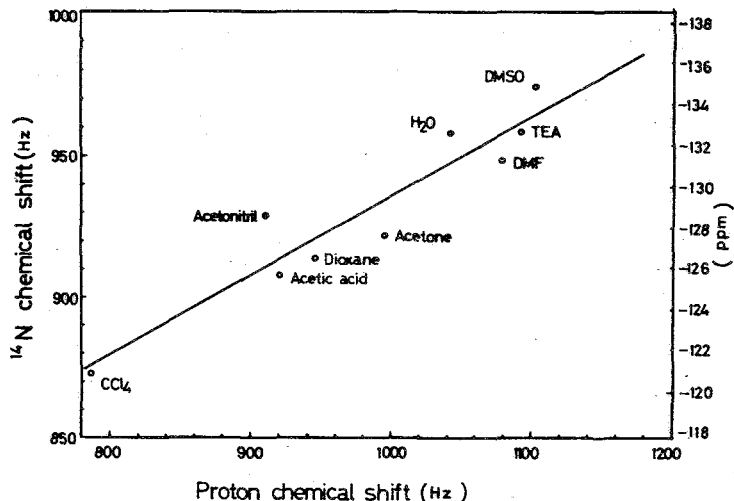


図3. ピロールの各種溶媒における¹⁴Nシフト、プロトンシフトの関係

表2 アセチルピロール、ジアセチルピロールの水素結合シフト (ppm) (0.01モル分率)

溶媒	アセチルピロール(III)			ジアセチルピロール(IV)		
	¹⁴ Nシフト	水素結合シフト ¹⁴ N	¹ H	¹⁴ Nシフト	水素結合シフト ¹⁴ N	¹ H
DMSO	-137.9	-10.4	-2.28	-133.0	-11.7	-2.31
DMF-d ₇	-133.4	-5.9	-1.93	-	-	-
トリエチルアミン	-132.8	-5.3	-1.54	-	-	-
酢酸	-	-	-	-125.6	-4.3	-1.02
アセトン	-130.3	-3.0	-1.01	-124.4	-3.1	-0.81
ジオキサソ	-131.2	-3.7	-0.92	-128.0	-6.7	-1.21
アセトニトリル	-130.1	-2.6	-0.16	-124.9	-3.6	-0.17
CDCl ₃	-127.5	0	0	-121.3	0	0
ベンゼン-d ₆	-127.6	-0.1	-0.22	-122.0	-0.7	-0.07

B. 水素結合の電荷移動効果

X-H...Yで表わされる水素結合系は Coulsonらの研究によれば電荷移動構造, $X^{\ominus}H^{\oplus}Y^{\ominus}$ を5~10%占む。これによってプロトン供与体の電子密度が増大し, ^{14}N シフトの高磁場シフトが期待される。しかしながら, 上記の実験結果はすべて低磁場シフトを示すから, X-H...Y以外の電子分布の両配列が起こると考えねばならぬ。諸熊らは水分子の自己会合の種々のモデルについてガウス重波動関数を用いた計算を行っているが, 大きい分子は計算量の膨大さのため試みられていない。

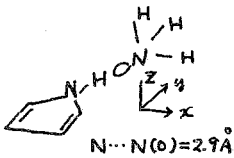


図4 座標系

図4の座標系をとり, ピロール, ピロール+H₂O, ピロール+NH₃ (トリエチルアミンのモデル) について, CNDO法の計算を行った。(表3) プロトン受容体が接近すると, 受容体からの電子移動が起こり, N-H結合を形成する窒素の電子密度 P_{yy} , P_{zz} は増大するが, P_{xx} , P_{zz} は減少し, 前者の増加の一部を占めていることがわかる。全体としての窒素原子の電子密度, 特に ^{14}N シフトの常磁性項に寄与する2p軌道の電子密度は増大している。Karplus, Pople式を用い,

平均励起エネルギー10eVを仮定すると, ピロール+H₂O (+44ppm), ピロール+NH₃ (+27.0ppm)でいすれも逆の高磁場シフトを与える。しかしながら, アミノ酸のNHプロトンの関与する水素結合(分子構造総合討論会要旨集1969)においても, ^{14}N シフトの低磁場シフトが見られることから, 2p_z軌道を通じての共役部分への電子の両配列機構が重要な要因であると否定できないと思われる。

表3. 自由および水素結合状態のピロールの電子密度

	ピロール	ピロール+H ₂ O	ピロール+NH ₃
P_{xx}	1.1769	1.1766	1.1710
P_{yy}	1.0382	1.0616	1.0638
P_{zz}	1.6859	1.6835	1.6794
P_{ss}	1.2095	1.2183	1.2192

C. ^{14}N シフトとプロトンシフトの関係

^{14}N シフトと 1H シフトの相関は長女のこうほいを持つ直線関係で近似できるから, $\delta^{14}N \propto \delta^1H \dots (1)$ が得られる。水素結合のプロトンシフトは $\delta^1H = \sigma_{dia} + \sigma_{elec} \dots (2)$ のように入力項と電場効果の寄与の和であるが, 近似的には, $\sigma_{dia} \propto \sigma_{elec}$ であると考えられる。したがって(1)の関係が成立するに際しては, $\delta^{14}N \propto \sigma_{dia}$ と受けねばならぬが, N-H結合を通じての電子移動ともなう遷移である限り不合理的なものではない。

長女の値は窒素原子が共役系に入る場合は正, それ以外は負である。Reuben³⁾のα,β-1,2-¹³C, の ^{13}C シフトの測定結果はそのような傾向を示しているが, β項の符号はともなう興味あることと思われる。

CNDO法の計算に指導と援助をいただいた国立がんセンター 永田親義博士, 今村隆博博士にあつくお礼を申しあげます。

文献 1) H. Saito, K. Nukada, H. Kato, T. Yonezawa & K. Fukui, Tetrahedron Letters, 1965, (11) 2) A. Loewenstein, Y. Mangalitz, J. phys. Chem. 69, 4(25) (1965) 3) J. Reuben, D. Samuel, Israel J. Chem. L, No. 2a, 279 (1963), 4) K. Morokuma & L. Pedersen, J. Chem. phys. 42, 5136 (1968)

表4. こうほい $\frac{\partial \delta^{14}N}{\partial \delta^1H}$

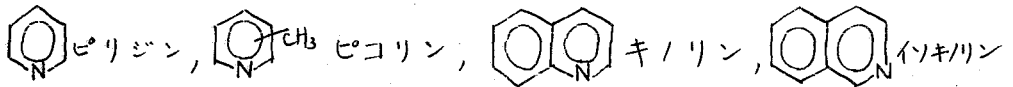
ピロール	3.9
インドール	4.1
アセチルピロール	3.4
シアセチルピロール	4.1
ホルムアミン	trans 7.1
	cis 7.4
アミノ酸	約-98

異種核間デカップリング法による、 ^{13}C - ^{14}N 及び
 ^1H - ^1H スピン結合定数と ^{14}N 核化学シフトの測定
 (日本電子) ○後藤興日 鈴木昭夫
 (京大(工)) 森島 績 米沢貞次郎

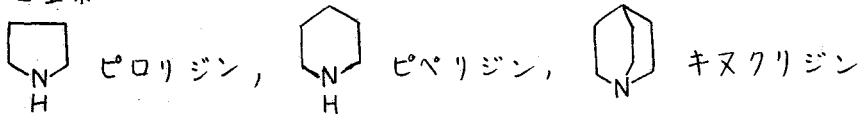
(序) 水素核以外の核(他核)のNMR測定の技術的進歩に伴い異種核間スピンデカップリングの手法が比較的手軽に行なわれるようになって来た^{1,2)}。本研究では、 ^{14}N 核照射によるプロトンNMR測定(^1H - ^{14}N)及び ^{13}C 核照射による ^{13}C 核NMR測定(^{13}C - ^1H)を行ない、含窒素化合物及びそのプロトン付加体の分子構造、電子状態を追求することを目的として、 ^{14}N 核化学シフト、 ^{13}C - ^{14}N 及び ^1H - ^1H スピン結合定数、 ^{14}N 核化学シフト及び窒素原子に付加したプロトンと他のプロトンのスピン結合定数を測定し、これらから窒素原子のまわりの骨格構造、混成状態等に大きく支配されることを見出された。また、イソニトリル類の α -ブチルイソニトリルでは、 ^{13}C スペクトルに ^{13}C - ^{14}N スピン結合による分裂が見出され、その値から、イソニトリル基の結合状態に対する検討を行なった。

測定した化合物は次のような系列のものである。

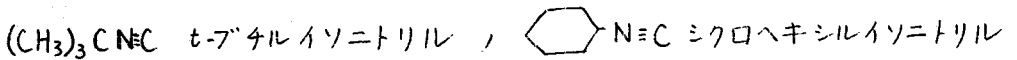
(i) アザベンゼン、キノリン類



(ii) 含窒素環状化合物



(iii) イソニトリル類



(実験) NMRの測定は日本電子JNM-4H-100及びJNM-C-60HLEを使用した。異種核間デカップリングには、Hetero Decoupler JNM-SD-HCを用い、プロトン照射 ^{13}C 核測定には、JNM-IS-60及びIS-100を用いた。

アザベンゼン、キノリン類及び含窒素環状化合物へのプロトン付加の方法は、Schneiderらの方法³⁾に従って、各化合物を三フッ化酢酸中約5モル%の濃度に調整して行なった。測定は内部基準のテトラメチルシランに、Internal Lockを行ない、磁場/周波数掃引法によった。

イソニトリル類の ^{13}C 核測定は純物質で外径8mmの試料管を使用し、プロトン測定は四塩化炭素中10%溶液として行なった。

^{14}N 核化学シフトの測定は、異種核間デカップリング ^1H - ^{14}N にて、プロトンシグナルを観測しながら ^{14}N 核デカップリングの最適条件の照射周波数を選び、校正され

た周波数カウンターにて読取った。この測定では、プロトンは4KHzの磁場変調による低磁場側サイドバンドを用いており、 ^{14}N 核照射はメインバンドに行なっているので、メインバンド同志の正しい磁気回転比に換算した上で、化学シフトを算出した。なお各値ともにTMSの共鳴磁場にて測定した値に換算してある。

窒素原子に付加したプロトンと他のプロトンとのスピン結合定数の測定は、 ^{14}N 核をデカップリングしながら拡大測定を行ない、カウンターによって校正して値を読取った。またどの位置のプロトンとのスピン結合であるかは、 ^{14}N 核デカップリングを行ないながらプロトン-プロトン間のデカップリング(^{14}N 核照射を含む三重共鳴)を行なって決定した。

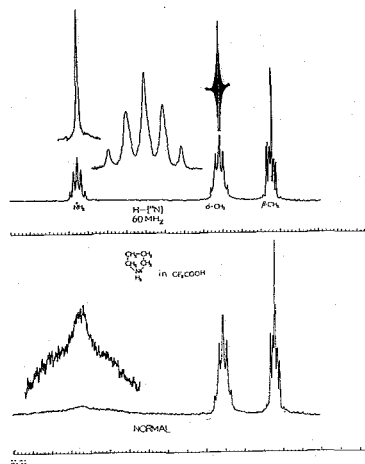


Fig-1 プロトン付加したピロリジンの60MHzプロトンスペクトル

(結果と考察) Fig-1はピロリジンのプロトン付加体での測定例を示したものである。下段は通常のプロトンスペクトルであり、このとき NH_2 シグナルは非常にブロードなシグナルである。上段は ^{14}N 核デカップリングによるスペクトルであり、 NH_2 シグナルは6.2 Hzの隔で5重線を示す。これは、 $\alpha\text{-CH}_2$ をデカップリングすることにより単一線が得られることから $\alpha\text{-CH}_2$ の4個のプロトンとのスピン結合によるものであることが確認できる。

Fig-2はアザベンゼン、キノリン類の NH シグナルの位置(δH)と波形を示したものである。通常のプロトン測定ではこれらシグナルはブロードなる重線を示すが、 ^{14}N 核照射により、このようなはっきりした波形が見られる。

Table-1はプロトン付加体含窒素化合物の ^{14}N 核、プロトン化学シフト及び窒素に付加したプロトンと他のプロトンとのスピン結合定数を表にまとめたものである。 ^{14}N 核化学シフトは、ピロリジンイオン、ピロリジンイオン、キヌクリジンイオン、アンモニアイオンの順で高磁場へシフトしていることが見出される。この順序は、 ^{14}N 核原子のまわりの骨格構造から電子の軌道混成状態が sp_2 から完全に対称な sp_3 (NH_4)へ移っていく順序と一致している。プロトン化学シフトはFig-2からもわかるように置換基効果等が寄与しているが、

NH Signals by ^{14}N 60MHz

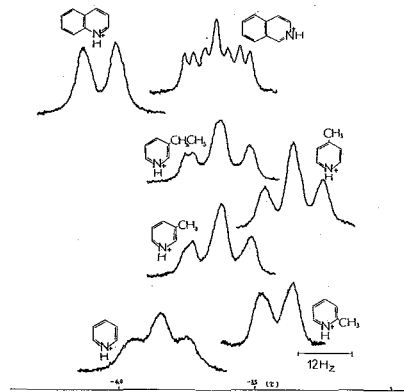


Fig-2 アザベンゼン、キノリン類に付加した NH シグナル ($^1\text{H}-^{14}\text{N}$)

アザベンゼン、キノリン類のNHシグナル位置は $\tau = -3 \sim -4$ と全体的に非常に低磁場に見えている。NHプロトンと他のプロトンとのスピン結合定数も変化が見られるが特に興味深いのは、イソキノリンに於て、3種のスピン結合定数が観測されること、これはイソキノリンの¹⁴N原子と両側の炭素原子との結合状態がそれぞれ異なることを示しているものといえる。

Table-1. プロトン付加体含窒素化合物の¹⁴N核, ¹H-¹⁴Nスピン結合定数

構造式	δ_N (ppm)	δ_H (τ)	J_{H-N} (Hz)
$N^+H_4^{(*)}$	0	2.82	5.3
	-19	3.00	2.2
	-24	2.75	6.4
	-183 <small>Actual -292</small>	2.86	6.0 ^{6.3}
	-175 <small>Actual -177</small>	-4.07	7.4
	-169	-3.65	6.6, 4.7, 2.2 <small>(2)</small>

(*) NH_4NO_3 (5.3% in 7.5N HNO_3)

Fig-3は ϵ -ブチルイソニトリルのプロトンスペクトルである。通常スペクトルで¹⁴N核とのスピン結合 ($J_{NH} = 1.96$ Hz) にてシャープな等強度の3重線を示す。これは、イソニトリル基の¹⁴N核のまわりでは電場勾配が対称であるために、¹⁴N核

の電気四極子モーメントによるシグナルのブロードニングが起きないためである。このシグナルは¹⁴N核デカップリングにより単一線となる。この照射周波数から¹⁴N核の化学シフトが -187 ppm (from NH_4^+) と得られた。

Fig-4は、 ϵ -ブチルイソニトリルの ϵ -ブチル基のプロトンデカップリングによる¹³Cスペクトルである。高磁場側のシャープな単一線は、3個のメチル基シグナルであり、それより 48.2 ppm 低磁場にある四級炭素のシ

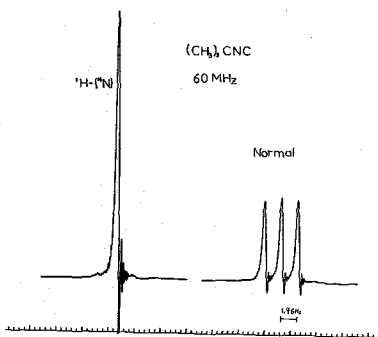


Fig-3. ϵ -ブチルイソニトリルのプロトンスペクトル

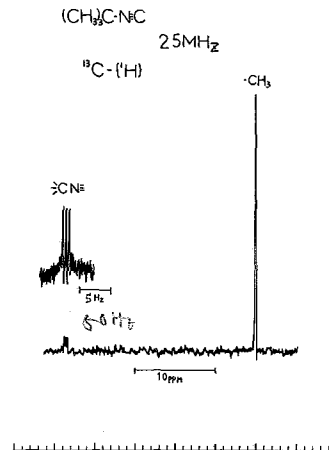


Fig-4. ϵ -ブチルイソニトリルの¹³Cスペクトル (N≡Cシグナルを除く)

グナルは拡大すると三重線に分裂していることが観測された。イソニトリル基の炭素シグナルはこれよりさらに 97 ppm 偏磁場に得られるが、これも三重線になっている。これはいずれも、¹⁴N核とのスピンの結合によるものである。通常の測定では、¹³Cシグナルがプロトンとの long range coupling によりブロードになっているため、この三重線は見られないがプロトン照射により、明瞭に得られたものである。Table-2 は、*t*-ブチルイソニトリルについて得られた ¹³C-¹⁴N スピン結合定数、¹⁴N核、¹³C核化学シフトをまとめたものである。他の化合物の値は、Binshらによって ¹³C-¹⁵N スピン結合定数が観測されているのを $J_{^{13}\text{C}-^{15}\text{N}} = 0.713 J_{^{13}\text{C}-^{14}\text{N}}$ として換算した値である。

Table-2. *t*-ブチルイソニトリルの ¹³C-¹⁴N スピン結合定数と ¹⁴N核、¹³C核化学シフト。

構造式	J _{CN} (Hz)	δ _N (ppm) from NH ₃	δ _C (ppm) from CS ₂
(CH ₃) ₃ CN ¹³ C	4.1	-187	37.5
(CH ₃) ₃ ¹³ CN≡C	5.1		134.5
(¹³ CH ₃) ₃ CN≡C	~0		182.8
CH ₃ ¹³ C≡N	12.5	-215	
C ₆ H ₅ ¹³ CH=NCH ₃	4.9	-298	
C ₆ H ₅ CHN ¹³ CH ₃	<2		
¹³ CH ₂ NH ₂	5.0	0	
¹³ CH ₃ N=C=S	9.4	-82	

J_{CN} の値をイソニトリルとニトリルとで比較すると本質的の違いがあることがわかる。イソニトリルの J_{CN} の値がニトリルの三重結合の場合よりずっと小さく、むしろ二重結合の場合の値に近いといえる。

以上述べてきた各異について、MO計算の結果と実測値との比較検討を行う予定である。

(文献)

1. 後藤, 今成, 竹内, 第7回NMR討論会要旨集, p. 40 (1968) (名古屋)
2. 後藤, 今成, 竹内, 「分析機器」, 7, No. 4, 213 (1969)
3. C. Smith, W. G. Schneider, Can. J. Chem., 39, 1158 (1961)
4. Binsh et al., J. Am. Chem. Soc., 86, 5564 (1964)

日本電子 今成 司, 竹内 誠

¹³C共鳴の化学への応用の際の最大の困難は、検出感度因づく、*natural abundance*での観測の困難さにあることは周知の事である。

Paul, Grant¹⁾等の示したプロトンデカップリングによる¹³Cシグナルの ρ 改善法は、スペクトルを吸収形で、且つ高分解能の下に観測する装置に適用すると、極めて顕著な効果が達成されることか示された²⁾。

我々はこの手段を、先に開発したNMR法³⁾による、磁場掃引法での¹³C観測に適用すべく、装置及び方法の検討を行い、水素核60MHz用装置(C-60HL)では、ピリジンの場合において、その通常測定結果に比し、約10倍以上の ρ 改善の達成をみた。そしてこの結果の一部は昨年のNMR討論会で発表した⁴⁾が、今回水素核100MHz用装置(4H-100)では、ほぼ理論通り60MHz用装置の場合の約2倍の ρ が達成されることを確かめた。更にこの方法を細部にわたって発表させ、種々の試料系において予備的に適用し、夫々に今後の広範な応用の可能性について、肯定的な見通しを得た⁵⁾。

今回、我々はこの装置、方法の概要を示し、いくつかの予備的応用結果について報告する。

〔装置〕 装置システムの概要は、以下の内容をもって構成されている。

1) 4kHzの磁場変調により生ずるオーサイドバンド心管信号のうち低磁場側シグナルのみを、NMR法により、ベースライン変動や主共鳴シグナル及び他の不必要なサイドバンドシグナル等と重り合うことなく、磁場掃引法により観測する。

2) コヒーレント、又は周波数変調を受けた強い水素核共鳴周波が温度変化可能な検出器の断熱用真空二重管の外周に設けられた照射用エイルを通して試料に加えられる。この照射周波数は、 ρ 改善方式により、装置本体内の記録計と連動して掃引される掃引周波と、水晶発振器から作られ、磁場掃引と合せて、デカップル条件を満す様に掃引される。

3) NMR controlとしては主としてExternal Lock方式を使用し、電算機JRA-1又はJRA-5が時間平均法による ρ 向上のために用いられる。

4) 強いデカップリング用高周波による試料の加熱を防ぎ、任意の試料温度にて測定すべく、常法の如く、冷風による、試料温度可変装置が常用される。使用した装置のブロックダイヤグラムを図1に示す。

〔方法〕 試料は外径8mmの標準試料管に、スピニングにより生ずるメニスカスの低下防止用のテフロンプラグを用いて使用した。特に低温測定の場合は、ガラスとテフロンの熱膨張率の相違により、プラグが液中に沈むのを防ぐために特別のサポーターを工夫した。

デカップリング条件の選択及び高分解能の調節には、濃縮試料 $HCOOH$ や CH_3OH あるいは通常のシクロヘキサン(C_6H_{12})やベンゼン(C_6H_6)等を用いて行い、又 δ ミカル

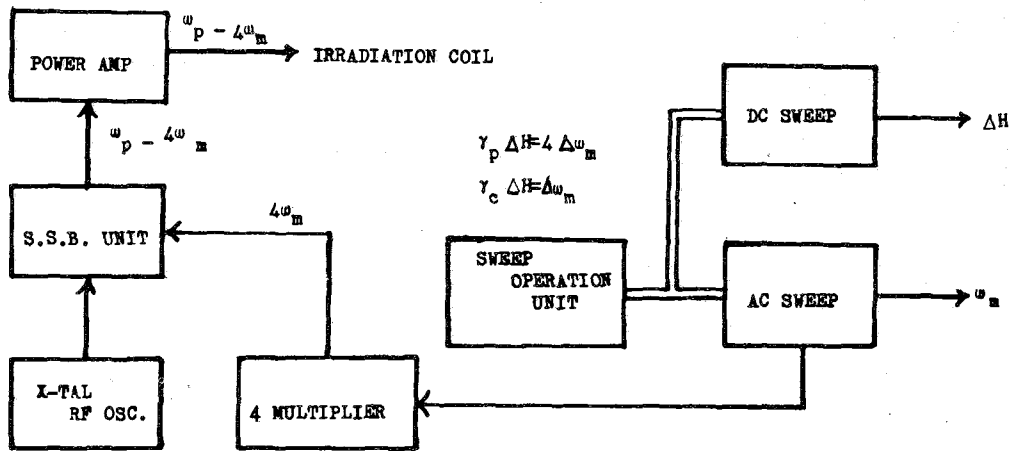


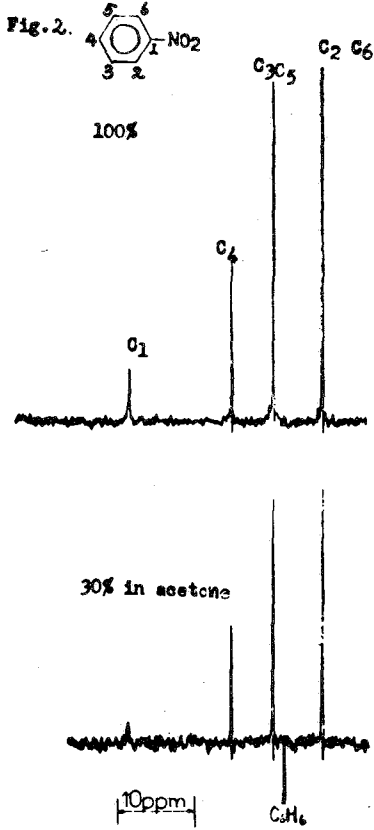
Fig 1 BLOCK DIAGRAM OF FIELD FREQ. SYNCHRONIZATION SWEEP
¹H IRRADIATION

シフトの基準として、これを試料を内部基準又は外部基準として用いた。

〔結果〕約20件体のモノ置換ベンゼン、純液体又は高濃度の溶液で測定した結果、環炭素6個のケミカルシフトについて、既報データのある、このラジカルシフトについては測定誤差の範囲内で良い一致を示し、他のこれまでに報告のない試料についても、全て、唯一回の掃引により得られたデータから容易にケミカルシフトを求める事ができた。下の表にその結果を示す。パラ置換体について夫々の炭素のケミカルシフトの実測値は夫々の対応するモノ置換体のケミカルシフト値（ベンゼンを基準としている）の単純な和とかなり良く一致することを見出した。これまでに確かめられた化合物は、パラフロロトルエン、パラクロロトルエン、パラニトロトルエン、パラキシレン、パラフロロアニリン、パラクロロアニリンの6件体であるが、これは Lautner⁴⁾等が示した "conjugated compound" においてケミカルシフト δA (ベンゼン基準) が対応するπ電子密度 ρ に正比例し $\delta A = \alpha(\rho - 1)$ で与えられる実験的事実や、Karpulius, Poppe 等の理論から想定される事であるが、もし他の置換体即ち、オルト、メタ置換体、並びに多置換体にも成立するならば、未知試料のケミカルシフトの推定に役立つ。

Compounds	Chemical Shift form CS ₂ ext.			
	C ₁	ortho	meta	para
C ₆ H ₆ CH ₂ (CH ₃) ₂	53.3	64.0	64.7	66.0
C ₆ H ₅ CN	74.6	61.1	64.0	60.2
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	48.6	65.0	64.4	67.1
C ₆ H ₅ OC ₆ H ₅	35.5	74.0	63.2	69.7
C ₆ H ₅ OH	37.2	77.5	63.3	72.3
C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ OH	53.8	63.8	64.5	66.6
C ₆ H ₅ CH(OH)CH ₃	47.0	67.8	65.1	66.4

ppm



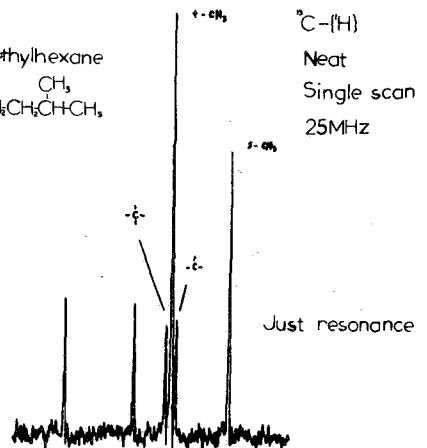
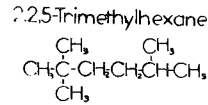
つてあろう。

Overhauser 効果による信号強度の増加は Kuhlman²⁾により、双極子相互作用による緩和が支配的である場合のニスピ系について理論的並に実験的に、2.98倍である事が示されたが、モノ置換ベンゼンに於いて、置換基のついている炭素C₁と直接水素が結合していない炭素-と対応する隣の炭素-直接水素が結合している-との信号強度比を求めることにより、どの程度、置換基の種類により Overhauser 効果が変わるかを見る事が出来る。これまでに得られた結果ではまだ定量的な議論は出来ないが、定性的には次の事が云える。既述、磁気モーメントを有する核がその大部分であるF, Cl, Br, I の如きハロゲン並に一部の例外を除くものが置換基として水素の代りに結合したものである核 Overhauser 効果が小さい。一方メチル等が置換基としてついていた場合は直接水素核が結合していない炭素でも Overhauser 効果による Signal Intensity enhancement は大きい。この場合はより複雑である、例之ば、ニトロベンゼンの場合を図2に示すように、その純液体での測定結

果より、アセトン50%溶液の場合の方が C₁/C₄ の peak height の比は著しく低下する。一方マニリンの場合は C₁ の信号強度は C₄ に比して充分大きいし、又これはアセトン50%溶液中でも殆んど変じない。信号強度はこの場合、C₁ 核と C₄ 核とのスピンスピン相互作用の可能性もあり、ライン中を念めて議論されねばならないが、いずれにしても、着目している¹³Cの緩和が磁気モーメントを持つ水素核以外の核との相互作用を通じての緩和により多く依存していることを示すものと考えられ、今後更に詳しく検討されるならば、これ等の事実は¹³C-NMR スペクトルのシグナルの帰属に役立てられるであろう。

特に電気陰性度の大きいグル-70 と含まないパラフィン系化合物、

Fig. 3



水素核共鳴に於いて置換差効果の差が生れないような化合物の系に於いても ^{13}C - ^1H は充分大きな役割を持つことが期待出来る。特に水素核が完全にデカップルされたスペクトルはかなりシロップであり(0.5Hz以下)。一方ケミカルシフトは対応する水素核共鳴の場合より一桁以上大きいので、極めて重畳の少ないスペクトルの観測が可能である。この意味で、混合物の測定に於いても水素核の場合に比較して有利である。例として、図3に2,2,5-trimethylhexaneの ^{13}C - ^1H のスペクトルを示す。

上述した様な分野の応用例として、1,0,3,5-ジメチルベンゼン、ポリエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンの分子重量測定、キシレンの混合物の定量について検討した結果を報告する。

文献

- 1) E. G. Paul and D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2977 (1964)
- 2) F. Kuhlman and D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc.
- 3) 第17回日本化学会年会, 行内, 中川: 講演要旨集 1W303
- 4) P. C. Lautner, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1838, 1886, (1961)
H. Spiesecke and W. G. Schneider, Tetrahedron Lett. 458 (1961)
- 5) M. Karplus and J. A. Apple, J. Chem. Phys. 38, 2503 (1963)
- 6) I. Morishima and T. Yonezawa TAMU NMR News Letter.

C-13 NMR における proton Noise Decoupling と AF/RF Sweep の応用

(日電バリオン) 西田利昭 三浦巖 佐藤至朗

^{13}C の NMR スペクトルの特徴の一つは、プロトンにくらべて、その化学シフトが非常に大きいということであろう。プロトンの場合には、大部分のものケミカルシフトが 10 p.p.m. 程度の範囲に入るが、従来報告されている ^{13}C のケミカルシフトは 350 ~ 360 p.p.m.⁽¹⁾ (25.1 MHz のラジオ波を使用する場合に約 9 kHz) におよんでいる。

プロトンの場合でもそのようであるが、周波数掃引法で ^{13}C スペクトルを観測する場合にしばしばおこる問題の一つは、掃引に使用する可聴波の位相の変化にもとづくものである。このよきな広範囲を周波数掃引すると base line の fluctuation がおこる。ことに普通の試料中の ^{13}C の濃度は極めて低く、またプロトンとの相対感度は、一定の磁場で測定した場合に % 程度であるから、実際の測定にあたっては、装置の感度をあげ、しかも積算しないと必要の知見が得られぬことが多い。base line の fluctuation はこのよきな測定の場合には掃引をやめるべき問題をおこし、場合によっては幅のない信号線のものを与える。

これをさけるためには、観測する周波数を一定に保ち、その周波数で動作する phase sensitive detector を使用すればよいことは明らかであろう。

長時間にわたってスペクトルを掃引する必要がある場合には、internal lock 方式による装置を安定に動作させることが出来ると判断される。このためには lock に使う周波数が必要になるが観測に使用する周波数を一定に保ち base line の fluctuation をさけるわけであるから、lock の周波数をかえなければならぬ。これらの条件を満足するようになるためには、例えば center band を低周波数側に掃引した場合と同じ掃引重なり lock に使用する周波数を高周波数側に掃引してやる必要がある。

プロトン-プロトンの spin-decoupling の場合に主スピン結合定数の大きい場合、またはスピン結合の結果 decoupling しないプロトンの信号が多数本にわかれ、それらがかなりの周波数にわたって抜かっている場合には単一の rf 磁場だけで decoupling することは不十分である。しかしこの種の問題は coherent な高周波磁場のかわりに適当な周波数の分布を持つ incoherent な rf 磁場⁽²⁾ を使えばこの種の問題は解決出来る。incoherent な高周波磁場を作るのに white noise modulation を使用するのが有利なことは明らかであろう。

以上の要求をみたす装置の実験結果について報告する

(1) "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" ed. J.W. Emsley et al. Pergamon Press. (1966) p 988

(2) R. R. Ernst; J. Chem. Phys. 45 3845 (1966)

ビニル化合物のC-13スペクトル

(日立那珂)の官島 剛
(名工大) 高橋 憲助

前報で我々はC-13 NMRスペクトルにあらわれるLong-rangeのスピ
ン結合定数について論じた¹⁾特にエチレン化合物のトランスとシス型の二置換体の $^2J_{CH}$ が極端に相異していることは興味深い。最近この問題について理論的な計算が
行なわれ²⁾また単置換体の $^2J_{CH}$ を使用した加成則の成立するという報告もなされた³⁾
これらの問題に関してより多くの実験事実を得たいという目的で今回はビニル化合
物のC-13スペクトルの微細構造について報告する。ビニル化合物の化学シフトに
ついてはMacielの報告があり17種の化合物の測定値か他の系列の化合物の置換基効
果と比較して述べられている⁴⁾

C-13スペクトル測定の方法はこれまでと同じであり特別変わったとこ
ろはない¹⁾化学シフトは試料とenrichした $^{13}C_6H_6I$ の吸収位置を置換基によって比較
決定した。この測定値を CS_2 基準に換算するのであるが、これまでの測定におい
てはベンゼンで希釈した $^{13}C_6H_6I$ を使っていたので CS_2 から $^{13}C_6H_6I$ までの化学シフト
は214.5 ppmであるとしていたが、今回は $^{13}C_6H_6I$ を $^{12}C_6H_6I$ で希釈したものを基準
として使用した。この場合の CH_6I のシフトは CS_2 から213.3 ppmであり、測定中
心周波数15.085 MHzにおいて3.218 KHzの周波数差に相当する。これはこれまでの
値と若干異なっている。またMacielおよびSchneiderらのデータはベンゼン
基準となっているが、ベンゼンのシフトは CS_2 から65.2 ppmとなった。試料は市販
のものをそのまま使用したものが多い。ビニル化合物は光および熱によって重合し
易いので市販品は重合禁止剤を含んでいる。従って蒸溜等の操作は特にしなかつた。

A) C-13スペクトル

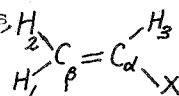
C-13 NMRスペクトルを測定した化合物とそのデータは表1に示し
た。10種の化合物について微細構造から $^2J_{CH}$ の値を得ることができた。ビニル化合
物の二個の炭素について置換基からそれぞれ α -位と β -位にあるとして表示する
と、 C_α の吸収は大きく二つに分岐する。そのスピン結合定数は155~198 Hzの周
で変化する。その各 β の吸収線は直結していない水素のために更に微細構造を示す。
その分岐の様子は2個の水素との $^2J_{CH}$ の大きさによって次のように変化する。分解



能は約1 Hzでそれより小さなスピン結合定数は検出できない。表1の結果からA)の
型を示すものはNo. 9, 12, 13, 14の化合物であり、B)の型はNo. 2の化合物、C)の型
はNo. 4, 8, 15が示すことになる。 C_β の吸収は大きく三つに分岐する。そのうち

表 1

C-13 NMR Data of Mono-substituted ethylene derivatives,



No.	Substituent	δ_{C_β}	δ_{C_α}	$^1J_{C_\beta-H}$	$^1J_{C_\alpha-H}$	$^2J_{C_\beta-H}$	$^2J_{C_\alpha-H}$
1	OC ₂ H ₅	110.2	41.9	{156 161	179	10.2	#1
2	OGOCH ₃	97.1	52.0	{159 163	189	10.1	{7.4 7.4
3	C ₆ H ₅	79.9	56.0	155#2	#3	9.0	#1
4	Cl	76.5	67.6	165#2	197	4.3	{9.3 6.7
5	CH ₂ Cl	75.1	58.7				
6	CH ₂ Br	73.8	58.2				
7	CH ₂ I	74.4	56.2				
8	Br	71.3	79.4	163#2	198	3.8	{9.7 6.5
9	COCH ₃	64.2	56.0	{162 164	164	3.0	{<2.0 4.7
10	COOEt	63.6	64.0				
11	COOMe	63.5	64.7				
12	COOH	60.7	65.3	163	169	3.0	{<2.0 6.5
13	CHO	55.9	55.4	160#2	165	2.3	{<2.0 4.9
14	CN	55.7	85.5	166	179	7.0	{<2.0 6.2
15	SiCl ₃	54.3	61.7	163	155	10.4	{5.3 1.8

δ in ppm referring to CS₂, \pm 0.2 ppm, 1J in Hz, \pm 1 Hz, 2J in Hz, \pm 0.3 Hz

#1 Complex multiplet signal, #2 Average value for two hydrogens,

#3 Uncertain due to signal overlap.

両端の吸収の微細構造は直接結合していない水素のために2本に分歧する。向題となるのは中心の吸収であり、これの最も典型的なものは4本に分歧する。これは J_{CH} が2個の水素に関して異なるためと考えられる。従って J_{CH} の帰属を明らかにするには H のスペクトルを検討する必要がある。今回はその検討を行っていないのでその帰属は定められない。 C_α の吸収にあらわれる $^2J_{CH}$ の帰属も同様に決まらない。 C_β の吸収の中心の吸収線の微細構造は C_β にあらわれる微細構造と同じような形を示す。この時には J_{CH} の2つの差の大きさと $^2J_{CH}$ の大きさの相互関係によって、前述の如きA, B, Cの三つの型となるが、Aの型を示すものはNo.14, Bの型はNo.9

Cの型はNo. 1, 2, 12の化合物である。 $J_{C\alpha-H}$ について平均値を表に示した化合物については中心の吸収の構造に理解し得ない英があり、これについては現在検討中である。

B) C-13のスピンの結合定数

J_{CH} に関しては C_{α} に関するものは155~198 Hzまで変化する。これに比して C_{β} に関する J_{CH} は155~166 Hzまで変化し、その変化範囲は極めて小さい。また2個の水素についての相異は5 Hz以内に限られている。 J_{CH} , $^2J_{CH}$ の挙動は共に置換基Xに依存する筈であるが、そこに規則性を見出だすことはできない。特にClとBrの効果は J_{CH} には著しい、 $^2J_{CH}$ でも全く同じ傾向を持っている。COCH₃, CHO, COOHはほぼ同じ傾向を持っている。またOCOCH₃とOEtは電子的な効果では差のある置換基と思われるが J_{CH} および $^2J_{CH}$ の挙動は一致している。この事はスピンの結合に対する置換基の効果が主として置換基の幾何的な配置例えば結合角の変化のようなものとしてあらわれるのではないであろうか、そうすればOCOCH₃とOEtの似ていることも納得がゆくものとなる。

C) C-13の化学シフト

この系列の化合物のシフトも説明するのに困難な多くの問題を含んでいる。エチル基やベンゼン誘導体の化学シフトが電気陰性度とかハメット定数と関係づけられることは良く知られている。特にエチル基のシフトは電気陰性度との相関があり、それからのずれは磁気異方性によるものとして説明された。エチレン系の化合物ではエチル基に比して更に共鳴効果と考えられる別の要素が加わってくる。しかしエチレン系化合物の化学シフトでは特に C_{α} と C_{β} の挙動が異なることである。例えば C_{β} が最も高磁場にあるNo. 1の化合物で C_{α} が逆に最も低磁場に吸収を示すことである。例えばこのような傾向は通常の誘起効果では説明不能である。そこでこの化学シフトの傾向を説明できそうな要素として考えられるのは置換基の磁気異方性である。その中で顕著な効果を持つものとしてはNo. 1, 2, 14の化合物のシフトである。若しこのようにして置換基の効果が主として磁気異方性によって決まってくるとするとスピンの結合定数におけると同様に置換基の幾何的な配置が重要な問題となってくる。しからはエチル基の場合よりエチレン基の場合に異方性効果が特に有効となる理由が考えられるであろうか。考えうることはC-C結合の周りの自由回転が可能か否かということによってある程度説明可能と思われることである。

(文献)

- 1) G. Miyazima, Y. Utsumi and K. Takahashi, J. Phys. Chem., 73, 1370(1969).
- 2) T. Yonezawa, I. Morishima, M. Fujii and H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1248(1969).
- 3) F. J. Weigert and J. D. Roberts, J. Phys. Chem., 73, 449(1969).
- 4) G. E. Maciel, J. Phys. Chem., 69, 1947(1965).

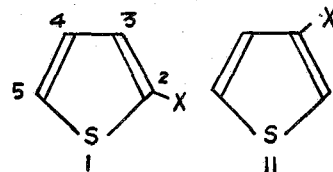
単置換チオフェン類の¹³C化学シフトと水素との結合定数.

(日立那珂) ○藤枝 邦美, 内海 由春.

(名工大工) 高橋 憲財 (山形大工) 曾根 澄

¹³Cスペクトルは測定上の困難さからプロトンに比べ測定例が少なく、その化学シフトを支取する原因についても明確な報告は少ないようである。ここでは、典型的なI, II単置換チオフェン類について、環を形成している¹³Cのスペクトルを測定し、その化学シフト、環プロトンとの結合定数を得た。

測定には通常の方法の外に、感度の向上を計ると共にシフト値を正確に求めるためプロトン全領域のデカップリングを行なった測定した。置換基の種類は図に示す。



X = Br, I, COOCH₃, OCH₃, CH₃, CHO

環の¹³C化学シフトは置換基の位置によって大きく変化し興味ある変化を示す。炭素に直接結合しているプロ

トンとの結合定数J_{CH}については、置換基の種類・置換位置に依らず環を形成している¹³Cの位置に左右される一定の値を有する。J_{CCH}, J_{CCCH}の値は今までに測定された芳香環上の¹³Cの結合定数と同様な傾向を示した。

〔実験〕 測定を行なった試料は既知の方法に従って合成した。沸点、屈折率、元素分析等の物理定数はいづれも既存の文献値に等しく、化合物の置換基の種類・位置を支持する。スペクトル測定には永久磁石を用いたR-20Aスペクトロメータを使用し、中心周波数15.085MHzで周波数掃引を行なった。スペクトロメータはproton external lockシステムを使用している。化学シフト測定には、R-20B PWD, proton wide band decouplerを使用し、プロトン全領域(約20ppm)をデカップルして¹³Cスペクトルを測定した。このデカップラーの出力は、検出コイルと掃引コイルに対して直交するクロスコイルより試料に加えられる、そのバンド中は任意に変換することが出来る。試料は全てneatで天然存在比の¹³Cを測定した。試料管は9mmODを使用しスピニングを行って測定し、繰返し測定による雑音平均化のためA-1600A (1600CH.) noise averaging analyzerを使用した。化学シフト値は試料とenrichしたCH₃¹³COOHの吸収位置を置換法によって比較決定した。表に示すCS₂ ref. はCS₂=CH₃¹³COOH + 15.7ppmとして、CS₂基準として表わした。測定中に試料が僅かに変化(液体が着色)したが、測定前後のプロトンスペクトルは全く同一である。スペクトル線は、いづれも周波数カウンターで直読した。化学シフトの精度は±0.2ppm以下、最大日時周線し測定したスペクトルの分解能は1.5Hz以下、プロトンとのスピン結合定数は±0.3Hz以下の精度である。

〔結果と考察〕

D化学シフト; ¹³Cスペクトルの化学シフトは表に示した。各位置の帰属は芳香族の環¹³Cとプロトンとの結合定数J_{CH}, J_{CCH}, J_{CCCH}に於て、今までに得られた値を考慮して行なった。例えば2-OCH₃thiopheneの場合、J_{CH}を有するスペクトルはDecouplingにより68.0, 81.1, 88.9ppmのシフト値を持ち、各々J_{CH}は168.1Hz, 189.6Hz, 166.5Hzの分裂を示すことから2位以外の炭素、すなわち3, 4, 5と考えた。これらの分裂ス

Compound	¹³ C Position				Compound	¹³ C Position			
	2	3	4	5		2	3	4	5
2-BrT	79.9	62.5	64.8	65.4	3-BrT	65.6	82.1	62.4	69.5
2-IT	117.7	54.8	62.8	60.2	3-IT	64.4	113.8	57.3	63.3
2-CHOT	49.1	56.1	64.4	57.9	3-CHOT	55.4	49.9	67.6	65.2
2-CO ₂ CH ₃ T	59.3	59.7	65.4	60.6	3-CO ₂ CH ₃ T	60.6	59.6	65.4	67.1
2-CH ₃ T	53.5	67.8	66.1	69.9	3-CH ₃ T	72.4	55.7	62.7	67.8
2-OCH ₃ T	25.7	88.9	68.0	81.1	3-OCH ₃ T	95.8	33.6	73.3	68.0
T	66.3	68.1							

表1. 単置換チオフェンの化学シフト.

注) T; Thiophene と示す.

化学シフトは CS₂ より高磁場へ向かって PPM 単位で示した。プロトンデカップルして求めた。精度 ± 0.2ppm 以下。

クトルは更に微細な分裂を示し $J_{CH} = 168.1$ のものは Triplet-Triplet, $J_{CH} = 166.5$ のものは Quartet-Quartet に分裂を示す。一般に 5 員環のプロトンスパートルより $J_{CH} > J_{CH}$ である事と, $J_{CCH} < J_{CCCH}$ である事を考慮すると $J_{CH} = 189.6$ Hz のスパートルは α -Carbon の 5-位, $J_{CH} = 168.1$ は β -Carbon の内の 4 位, $J_{CH} = 166.5$ のものは β -Carbon の内の 3 位の炭素に依るものと言えらる。以上, 他化合物についても同様に考察して, その帰属を決定した。

表より知れる様にチオフェン環の化学シフトは, エチレン系で得られたオレフィンの炭素とは同様であり, プロトンスパートルに於て著しい環電流による影響はない。たものは無視できると考えられる。

表2. 位置による化学シフトの偏差.

¹³ C posn.	2-Substituted T	3-Substituted T
2.	25.7 ~ 117.7 PPM	55.4 ~ 45.8 ppm
3.	54.8 ~ 88.9	33.6 ~ 113.8
4.	62.8 ~ 68.0	57.3 ~ 73.3
5.	57.9 ~ 81.1	63.3 ~ 69.5

表2にまとめられた様に, 置換基の直接結合している位の化学シフトについては 2-, 3-位置置換体共に, そのシフト値の偏差が最大で, しかも 2-位置置換体は 3-位よりも 10ppm 以上大きい。この類似化合物を数多く測定しなければ明確ではない。

が, ヘテロ原子の寄与と考えられ, 例えばオルソ位の置換基とイソ原子の lone pair 電子の相互関係, 立体的な因子の如きが考慮されてよいように思われる。又, シフトの偏向は置換基の種類によって同一であり, CH₃O-, CHO-, CH₃-, CO₂CH₃-, Br-, I- の順となった。この置換基による化学シフトの差は炭素原子の電子状態が単に I-effect, M-effect などによる電子状態の局在化ということでは説明ができません, この場合隣接基による影響と考えてよさそうに思われる。

他の位置の化学シフトの変化の様子をみると, 置換基に対してメタ位の炭素に於ては, そのシフト変化が最少であることから, 置換基による影響は極めて小さく, それに比べオルソ位, パラ位に於ける炭素の化学シフトの偏差は約 2 倍ある。ここで測定した置換基に於てはオルソ-パラ配向の置換基であることを ^{メタ位に比べて} 考へ合わせる。置換基による環の共鳴効果という因子が大きく影響しているものと考えられる。

2) J_{CH}.

環の¹³Cへ直接結合している水素との結合定数を表3に示した。この結果より、T. Page, D. Grant³⁾らがチオフェンのJ_{CH}について J_{C₂H} = 168 Hz, J_{C₃H} = 189 Hz を得たと同様、チオフェン単置換体についてもその結合定数の大きさは置換基によらず、環を構成している¹³Cの位置によって決まっているようである。ここで得られた値については J_{C₄H} > J_{C₃H} であり、182 Hz < J_{C₄H} < 190 Hz, 161 Hz < J_{C₃H} < 176 Hz で、同一化合物の比較ではその差は15~20 Hzであった。J_{CH}が結合のs-characterを、忠実に示していると考えられているから C₂-H, C₃-Hの結合距離とs-characterには何らかの関連がある筈である。

すなわち C₂-H結合が C₃-H結合よりs-characterが大きく、かつ結合の長さも長いと考えられる。チオフェン系についてのこの結果は以前に報告されている^{4), 5)}

3) J_{CC₂H}, J_{CC₃H}.

環¹³Cとプロトンとのスピノン結合による微細構造の測定から J_{CC₂H}, J_{CC₃H} (J_{CS₂H})

の long rang coupling 定数の値を得て表4に示した。

表4. ¹³Cとプロトンとの Long rang. Coupling constant. (J_{CC₂H}, J_{CC₃H})

前記 2-臭素チオフェンに於て

G. Govil⁶⁾が報告した数値の傾向は同様である。ここで得られた値より 0.5~1.0 Hz 小さい。

この結果では J_{CC₂H} < J_{CC₃H} であり置換基によって長い一致を示している。例えは「ハロゲン類、カルボニル類」で、置換基の電気陰性度に大きく影響を受けているように思われる。

1) T.F. Page, J.T. Alger, and D.M. Grant, J. Am. Chem. Soc., 87, 5833 (1965)
 2) K. Tori, T. Nakayama, J. phys. Chem., 68, 3163 (1964)
 3), 1) 4) K. Takahashi, T. Sone, Y. Matsuki and G. Hazato. Bull. Chem. Soc. Japan 38, 1041 (1965)
 5) J.H. Goldstein, G.S. Reddy J. Chem. Phys 36 2644 (1962)
 6) G. Govil, J. Chem. Soc. (A) 1420 (1967) * 1) Page et al の得た数値を示した。

表3. ¹³Cに直接結合している水素との結合定数。

compound	J _{C₂H}	J _{C₃H}	J _{C₄H}	J _{C₅H}
2-CHO T	—	167.5	172.9	187.3
3-CHO T	190.0	—	175.0	190.0
2-Br T	—	171.0	169.6	189.7
3-Br T	188.0	—	175.8	187.5
2-I T	—	171.5	170.0	186.9
3-I T	183.0	—	171.0	190.0
2-CH ₃ T	—	161.7	164.6	184.8
3-CH ₃ T	182.8	—	166.8	185.9
2-CO ₂ CH ₃ T	—	171.6	170.8	186.9
3-CO ₂ CH ₃ T	188.4	—	172.4	186.9
2-OCH ₃ T	—	166.5	168.1	189.6
3-OCH ₃ T	183.5	—	167.2	187.3

Jの値は Hz で示す。
 T; Thiophene を示す。

Compound	J _{C₃H₄}	J _{C₃H₅}	J _{C₄H₃}	J _{C₄H₅}	J _{C₅H₃}	J _{C₅H₄}
2-Br T	6.1	8.5	4.0	4.0	10.1	6.6
2-I T	6.1	8.9	3.8	3.8	10.4	6.9
2-CO ₂ CH ₃ T	5.0	9.0	4.5	4.5	10.5	7.5
2-CHO T	5.0	9.0	4.5	4.5	10.5	7.5
2-OCH ₃ T	5.4	7.5	3.1	3.1	10.7	5.6
2-CH ₃ T	5.8*	8.2*	5.55*	3.8*	6.8*	9.8*

compound	J _{C₂H₄}	J _{C₂H₅}	J _{C₄H₂}	J _{C₄H₅}	J _{C₅H₂}	J _{C₅H₄}
3-Br T	7.3	4.7	7.0	5.7	5.8	5.8
3-I T	7.3	5.1	9.0	5.0	6.6	6.6
3-CO ₂ CH ₃ T	8.3	5.3	8.4	4.7	6.7	6.7
3-CHO T	8.2	5.1	8.9	4.5	6.3	6.3
3-OCH ₃ T	6.5	3.4	7.3	4.6	5.9	5.9
3-CH ₃ T	8.95*	4.3*	7.2*	5.5*	7.5	5.9

Jの値は Hz で示す。精度 ± 0.3 Hz 以下。

シクロヘキサン系化合物の¹³Cスペクトル

日本電子

松下和弘

清水章三

今成司

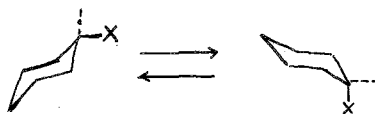
竹内誠

Cyclohexane 系化合物の proton NMR にする conformation の研究は数多く報告されているが、¹³C NMR にする conformation の研究は Dalling, Grant¹⁾ 等の methylcyclohexane 系化合物に関する報告及び Buchanan, Ross, Stothers²⁾ 等の cyclohexanol derivatives の報告等わずか二三報のみである。その理由は natural abundance のため、¹³C の NMR の測定が困難であったためであるが、最近 proton decouple の手法により ¹³C の測定が容易になつて来た。そこで我々は ¹³C NMR の一つの応用として Cyclohexane 系の二三の化合物について conformation の検討を試みた。

測定は JNM-C-60HL 及び JNM-4H-100 の核共鳴装置と附属装置 SDHC 型ハテロスピンドカプラー及び IS-60/100 周波数掃引ユニットを使用し磁場掃引で測定した。測定を行った試料は Bromocyclohexane, Cyclohexanol, Aminocyclohexane, piperidine, phenylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, trans-1,4-dicyclohexylcyclohexane, cis-1,4-dicyclohexylcyclohexane, trans-Decaline, cis-Decaline の 10 種類についてである。これらの試料の測定は、純液体又は高濃度の二硫化炭素溶液中で、積算機を使用する事なく唯一回の掃引で行なった。その結果得られた chemical shift は表 1 に示した。この chemical shift の値は、外部基準として使用した Cyclohexane からの shift であり磁化率補正は行っていない。

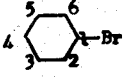
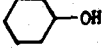
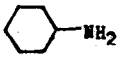
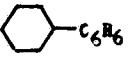

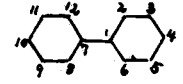
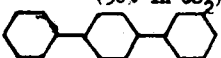
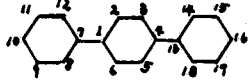
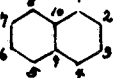
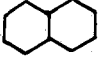
一置換 Cyclohexane の spectra の帰属は、C₁ 及び C₄ と、C₂, C₆, 及び C₃, C₅ に分類して考へられる。そしてこれらの信号強度比は 1:2:2 となると予想される。従つて、信号強度が 1 に相当するものを C₁ 及び C₄ に、信号強度が 2 に相当するものは C₂, C₆, 及び C₃, C₅ と帰属出来る。C₁ と C₄ の区別については照射 power を弱めるか、又は off resonance にする事により、不完全な decouple を行うと proton とのいわゆる Residual coupling が現われて、C₁ は doublet となり、C₄ は triplet となる。この事から容易に C₁ と C₄ と帰属する事が出来る。C₂, C₆, 及び C₃, C₅ に対する帰属は置換基に近い C₂, C₆ の方が置換基の影響をより大きく受けるとし、このため Cyclohexane からの shift は C₂, C₆ の方が C₃, C₅ より大きいものと考へて帰属した。この様にして帰属した結果を表 1 に示す。

Dalling, Grant¹⁾ 等の methylcyclohexane の帰属も同様に低磁場側 Signal から C₂, C₆, C₁, C₃, C₅, C₄, と帰属している。これらの一置換体は



の様に反転運動を行つてゐるものと考へられるが、室温においては¹³C 共鳴に於いてもその差は見られる。反転の活性化エネルギーが小さいため、室温においてはこれらの平均を観測してゐる事になるが、置換基が axial についた場合と、equatorial についた場合の¹³C の chemical shift の差は期待出来るから温度を変へる事により、

Table 1. C-13 chemical shifts from external cyclohexane

compounds	position	shift(PPM)
Bromocyclohexane	1	-25.91
	2,6	-11.09
	3,5	+ 0.59
	4	+ 1.11
Cyclohexanol	1	-42.13
	2,6	- 8.41
	4	+ 0.87
	3,5	+ 2.23
Aminocyclohexane	1	-23.76
	2,6	-10.14
	4	+ 0.99
	3,5	+ 1.86
Phenylcyclohexane	1	-17.60
	2,6	- 7.55
	3,5	- 0.25
	4	+ 0.50
Piperidine	2,6	-20.17
	3,5	- 0.17
	4	+ 1.49
Cyclohexylcyclohexane	1,7	-16.60
	2,6,8,12	- 3.22
	3,4,5	+ 0.10
	9,10,11	
trans-1,4-dicyclohexyl-cyclohexane (30% in CS ₂)	1,4,7,13	-17.26
	2,3,5,6,8,12,14,18	- 3.96
	9,10,11,15,16,17	- 0.69
cis-1,4-dicyclohexyl-cyclohexane (30% in CS ₂)	7,13,	-14.97
	1,4	-13.00
	8,12,18,14	-4. 75
	9,10,11,15,16,17	- 0.86
	2,5,3,6	- 0.45
trans-Decaline	9,10	-16.83
	1,4,5,8	- 7.55
	2,3,6,7	- 0.12
cis-Decaline	9,10	- 9.77
	1,4,5,8	- 2.60
	2,3,6,7	+ 2.52

二つの Conformation の各々の population が異なるれば chemical shift が変化すると予想出来る。Bromo cyclohexane に於ては、 -10°C の場合、室温の chemical shift からの変化を認めた。この結果については、検討中である。

Cyclohexylcyclohexane の帰属は一置換体の場合と同様に考へて行なつた。この ^{13}C スペクトルは、図 1-A に示してある。このスペクトルのシグナル a, b, c の信号強度比は、1:2:3 となる。この事から、a は C₁ に、b は C₂ に、c は C₃ に、夫々帰属出来る。しかし Cyclohexylcyclohexane の場合は、他の一置換体の場合と少し事情が異なっている。即ち、二つの Cyclohexyl group が夫々二つの conformation ととり得るので、その結果として、axial-axial, equatorial-equatorial, 及び axial-equatorial の三つの conformation が考へられ、室温でのスペクトルは、これらの平均値を観測している事になる。

1,4-dicyclohexylcyclohexane は、cyclohexyl group が互いに di-axial (又は di-equatorial) か、或いは axial-equatorial になっているかによつて二つの異性体、trans 及び cis が存在する。trans-1,4-dicyclohexylcyclohexane の場合は、次の様に二つの conformation が中央 ring だけに於て考へられる事になる。

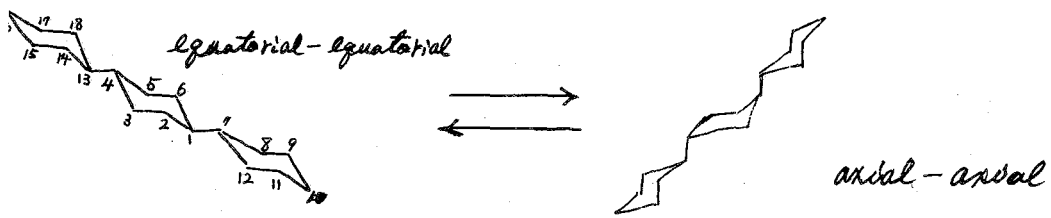
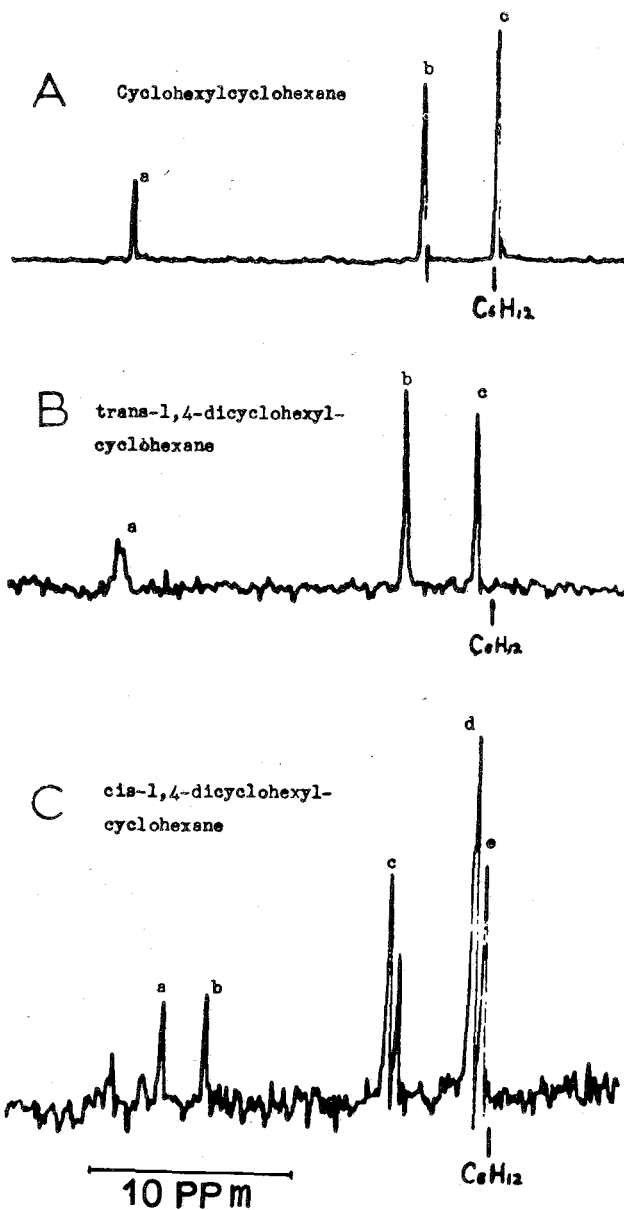


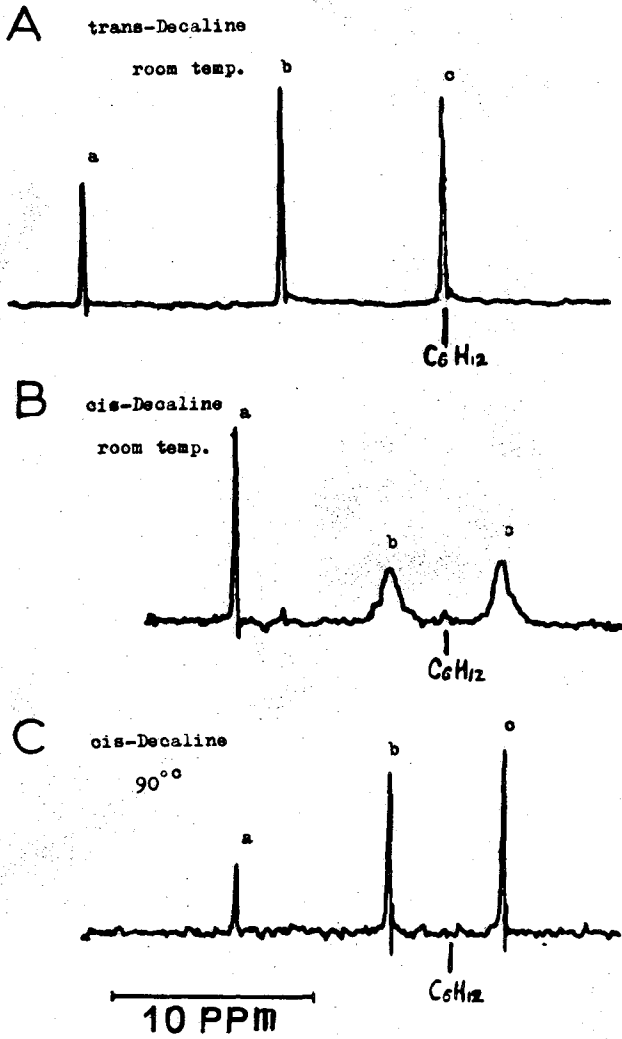
Fig 1



この物質のスペクトル
 図 I.-B を見ると、
 Cyclohexylcyclohexane
 と殆んど同様のスペク
 トルを与へる。但し、a
 : b : c の信号強度比は
 , cyclohexylcyclohexane
 の場合と異なり、b : c
 の比が 4 : 3 になつてい
 る。一方、この化合物の
 構造を考へた場合、両端
 の cyclohexyl group は、
 Cyclohexylcyclohexane
 と全く同様の環境にある
 ものと考えられる。従つ
 て、C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₅, C₁₆, C₁₇ と
 c と帰属する事が出来る
 。残つた Carbon のうち、
 C₈, C₁₂, C₂, C₆, C₃, C₅, C₁₄, C₁₈ の
 8 個の Carbon が b のシグ
 ナルに帰属出来る。こ
 の様に帰属すれば、b : c
 の信号強度比が 4 : 3 で
 ある事が納得出来る。残
 つた carbon C₁, C₇, C₄, C₁₃
 と a のシグナルに帰属す
 る。a のシグナルの高さ
 が、b, c の割合に於いて
 低いのは、C₁, C₄ 及び C₇
 C₁₃ の間に chemical shift
 がある為である。

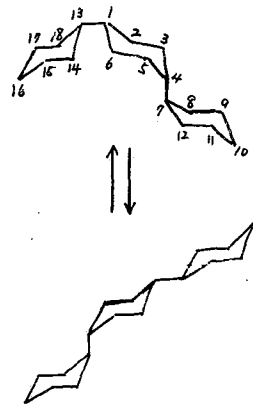
これらの結果から判断
 して、中央の cyclohexane

Fig 2



環が axial-axial ⇌ equatorial-equatorial 向の反転運動を行ってゐる為、 C_2, C_3, C_5, C_6 と $C_8, C_{12}, C_{14}, C_{18}$ との向に差が無くなるものと思われる。

cis-1,4-dicyclohexyl cyclohexane は、中央の cyclohexane 環の conformation だけについて、お次の如き二つの構造が考へられるが、この conformation は全く等しい。



この化合物の ^{13}C スペクトルは、図 1-C に示してある。スペクトルの帰属は、両端の Cyclohexyl group については、Cyclohexyl-cyclohexane と同様と考えられるから、 $C_9, C_{10}, C_{11}, C_{15}$

C_6, C_{17} は同一の chemical shift を与え、 $C_8, C_{12}, C_{14}, C_{18}$ と C_7, C_{13} も夫々同一 chemical shift を与へるものと考えられる。これらの強度比は、3:2:1 となるであろう。従つて、a は C_7, C_{13} , c は $C_8, C_{12}, C_{14}, C_{18}$, d は $C_9, C_{10}, C_{11}, C_{15}, C_{16}, C_{17}$ と帰属する事が出来る。とこが中央の Cyclohexane 環は、axial と equatorial に置換置を持つ conformation を必ずとする為、相当する trans isomer や cyclohexylcyclohexane とは異なる。 C_2, C_6 と C_5, C_3 , 及び C_1 と C_4 は、反転運動を行つてゐる限り同一の環境にあるから、 C_2, C_6 と C_5, C_3 , 及び C_1 と C_4 は、それぞれ一つの信号を示しその強度比は、2:1 になる。従つて、f は C_1, C_4 , e は C_2, C_6, C_3, C_5 と帰属出来る。

図 1-C の他のシグナルは, *impurity* として *trans-isomer* が混入していると考ええる。

Dalling, Grant 等は, *methyl cyclohexane* に於て, *trans-1,4-dimethylcyclohexane* より *cis-1,4-dimethylcyclohexane* の方が高磁場に shift している事を報告しているが, この事は我々の帰属と矛盾しない。

Decaline については, *trans* と *cis* の *isomer* が夫々異なるスペクトルを示す。(図 2 A 及び B) このスペクトルの帰属は, A: α , C の信号強度比が, 1:2:2 の割合になっている事から, A は C_9, C_{10} とし, α は C_1, C_4, C_5, C_8 , C は C_2, C_3, C_6, C_7 と行いする。

trans-Decaline の場合は, 固定した一つの *Conformation* のみをとるが, *cis-Decaline* に於ては, *Chair-Chair*, *Boat-Boat* の *conformation* と夫々の反転構造が考えられる。しかし 1H 核共鳴の場合と異い, ^{13}C 共鳴では *Chair-Chair* と *Boat-Boat* の間に shift を認められる。即ち, 室温のスペクトルで, α, C のシグナルが broad なのは, この *conformation* の *exchange* が既に中間速度となっている事ともなっている。従って, 図 2-C に示した様に *cis-Decaline* も $90^\circ C$ に於ては, 三本のシャープなスペクトルとなる。一方, 温度を下げ $-40^\circ C$ になると broad な信号は, 夫々二本づつに分裂し, 信号強度は α と同様になる。そこで我々は, 温度可変の data より, *cis-Decaline* の *conformation exchange* に関する *activation energy* の算出を試みた。

計算は, Meiboom, Luz, Gill³⁾ 等の使用した式をそのまま用い, 低温の data に於て, 信号強度が見えなくなる事から考え, 二つの状態の *population* は等しいと仮定し, 又磁場の不均一等のための *line width* の不正確さをさける為に, 温度可変を行っても変化しないシグナル α に対する強度比を求め, Lorentz 型の信号波形を仮定して半値巾を算出した。この様な仮定のもとに計算を行った結果, 活性化エネルギーとして 16.5 Kcal/mole を得た。

^{13}C でこの種の仕事をを行う場合, proton に比較して周波数が低いので, 速い交換を行うものに対しては不利の様に見えるが, ^{13}C の *Chemical Shift* が大きい為, おしるシグナルの *coalescence temperature* は一般に proton の場合より高くなる事である。我々は *formamide* 系の化合物で認めている。Decaline に於ては *Chair-Chair*, *Boat-Boat* の *exchange* が停止してもなお, 各々の反転運動が残される為, 1H 共鳴では観測出来ない二つの状態が, ^{13}C に於ては観測出来た。この事は, 増格構造に因するより直接的な, 新しい情報を示えるものとして注目される。又 *decouple* した ^{13}C スペクトルによって, この種の研究を行う事は一つの状態に対して一本のシグナルを示える為, 最も単純な系で考えられる事も有利である。

文献

- 1) Don K. Dalling and David M. Grant J. Am. Chem. Soc. 89 6612 (1967)
- 2) G.W. Bachman, D.A. Ross and J.B. Stathers *ibid* 88 4301 (1966)
- 3) Meiboom, S.Z. Luz and D. Gill J. Chem. Phys. 27 1411 (1957)

C-13 NMRの立体化学への応用(才1報)

非環式化合物の幾何異性, 立体配座とC-13 ケミカルシフト

(京大・工) ○大森 洋 森島 績 米沢貞次郎
(日本電子) 後藤興日 竹内 誠

〔序〕 C-13 ケミカルシフトは, 分子の電子状態, とくに炭素原子のまわりの電荷分布を極めて鋭敏に反映するため, これより炭素骨格の立体構造に関する種々の知見を得ることが出来る。

従来, C-13 NMRはLauterbur¹⁾, Savitsky²⁾, Stothers³⁾, Grant⁴⁾らによって種々の有機化合物について測定されてきたが, いずれも比較的簡単な分子が扱われ, 立体構造化学上興味ある複雑な骨格を有する化合物, あるいは種々の構造異性体におけるC-13 ケミカルシフトについてはほとんど研究されていない。本研究では立体化学上基本的な立体異性体である(i) syn体-anti体, (ii) cis体-trans体, (iii) threo体-erythro体等におけるC-13 ケミカルシフトを測定し, この結果とくにσ結合系におけるC-13 ケミカルシフトが骨格構造の差異を鋭敏に反映することが見出された。またこれを利用することによって 従来のプロトンNMRではシグナルの重なりや帰属上の問題などで困難であった(i)~(iii)の構造決定が容易にできることが明らかになった。

さてC-13 ケミカルシフトは, プロトンケミカルシフトのように, 溶媒効果, 遠隔シフトへの効果のような複雑な因子に依らず⁵⁾ ほとんど分子の電子状態のみによって決定されるため, C-13 シグナルの帰属も電子状態の計算に基いて理論的に行われ得ることが期待される。このような観点から上記化合物におけるσ骨格系のC-13 ケミカルシフトを次の3つの方法で解釈し, C-13 シグナルの帰属を検討した。

- (1) 炭素原子上の電子密度とC-13 ケミカルシフトとの間の比例関係^{5,6)}
- (2) 平均の励起エネルギー近似を用いるPopleの理論⁷⁾
- (3) Coupled Hartree-Fockの理論に基づくHegstrom, Lipscombの理論⁸⁾

ここでは主に(1)によってC-13 ケミカルシフトとExtended Hückel⁹⁾ MO, およびSCF-MO計算¹⁰⁾による炭素原子上の電子密度との関係を検討しスペクトルを解釈する。

〔実験〕 C-13 NMRスペクトルは(A)通常の積算方式, および(B)プロトンデカップリング方式の2つの方式によって測定した。すなわち(A)JEOL-JNM-3H-60型分光計にNSS(Nuclear Single Side Band)方式によるJNM-NS-100およびRA-1型積算機を付属させ約15.1MHzの周波数で磁場掃引により積算測定した。測定にはexternalのプロトンロック方式を用いた。積算回数は10~200回であった。(B)(A)の方式によって得られたスペクトルにおいて各C-13 シグナルが重なり合っていて分離されていない場合はJEOL-IS-100(4H-100), IS-60(C-60HL)を利用したプロトンデカップリング方式によって測定した。なお試料は全

て市販品を用い液体試料は neat liquid として, また固体試料は CCl_4 溶液として, 10mm 中の試料管を用い, スピニングを行って測定した。

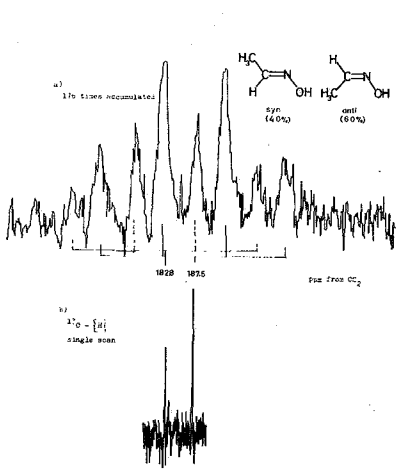


Fig. 1 ^{13}C -NMR Spectra of Acetaldoxime

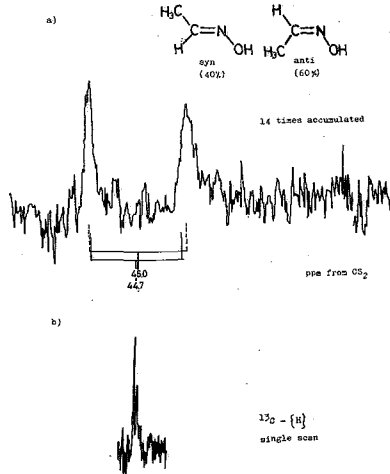


Fig. 2 ^{13}C -NMR Spectra of Acetoxime

【結果と考察】

(i) syn-anti C-13 スペクトルにおけるシグナルの帰属は, ^{13}C -H スピニング結合によるシグナルの分裂, (A), (B) の二つの方法によるスペクトルの比較, および MO 計算による推定などを総合的に考慮して行った。図 1, 2 に例としてアセトアルドオキシムにおける CH_3 , $C=N$ の C-13 NMR スペクトルを示す。a) は (A) の積算方式, b) は (B) のプロトンデカップリング方式によるスペクトルである。さて一般に C-13 ケミカルシフトは, 炭素原子上の電子密度が大なる程高磁場シフトを示すことが知られている^{5,6)}。アセトアルドオキシムの syn 体, anti 体についての Extended Hückel MO 計算の結果(巻 I) からわかるように電子密度はメチル基については anti 体の方が大きく, 従ってシグナル強度の大きい高磁場側のシグナルが anti 体によるものと推定される。この傾向は C-13 ケミカルシフトのさらに厳密な取扱いがある方法(2), (3) によっても確認され (i) の定性的な方法でも充分信頼し得ることがわかる(この点は次の本 2 報に

Table I C-13 Chemical Shifts and Electron Densities

Compound	Carbon	Chemical shift*	Electron density [§]
Acetaldoxime $\begin{matrix} H \\ \\ H_2C \\ \\ CH_3 \\ \\ C=N \\ \\ OH \\ \text{anti} \end{matrix}$	anti- CH_3 (1)	187.5	2.854
	syn- CH_3 (3)	182.8	2.827
		+4.7	+0.027
	Acetoxime $\begin{matrix} H \\ \\ CH_3 \\ \\ C=N \\ \\ OH \\ \text{syn} \end{matrix}$	anti-CH (2)	44.7
syn-CH (4)		45.0	2.133
		-0.3	+0.008
Acetoxime $\begin{matrix} CH_3 \\ \\ C=N \\ \\ OH \end{matrix}$	anti- CH_3 (1)	177.5	2.952
	syn- CH_3 (2)	171.2	2.925
		+6.3	+0.027

* ppm from CS_2
[§] calculated by EHMO

Table II C-13 Chemical Shifts of Oximes

Oxime	Carbon	Chemical shift§	Difference
Propionaldoxime $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ anti	anti-CH ₃ (1)	181.6	+0.4
	syn -CH ₃ (4)	181.2	
	anti-CH ₂ (2)	177.0	+3.8
	syn -CH ₂ (5)	173.2	
	anti-CH (3)	39.6	-0.7
	syn -CH (6)	40.3	
Methylethyl-ketoxime* $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ anti $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ syn	anti-CH ₃ (1)	183.5	+1.2
	syn -CH ₃ (5)	182.3	
	anti-CH ₂ (2)	171.2	+7.0
	syn -CH ₂ (6)	164.2	
	anti- C (3)	30.5	-0.5
	syn - C (7)	31.0	
	anti-CH ₃ (4)	174.4	-6.0
	syn -CH ₃ (8)	180.4	

* Proton decoupling data
 § ppm from CS₂

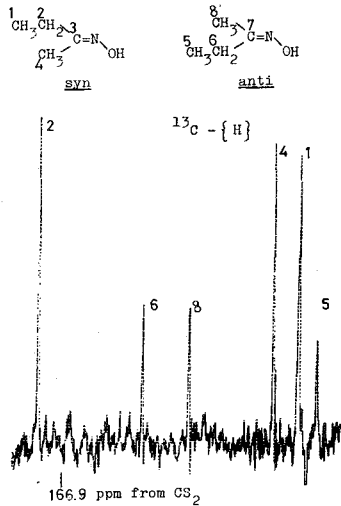


Fig. 3 ¹³C-NMR Spectrum of Methyl Ethyl Ketoxime

おいてくわしく論議する)。この帰属は、シグナルの相対強度 (syn:anti=2:3) を考えると、Phillips⁽¹⁾ のプロトンNMRにおける syn, anti 体の帰属と一致している。オキサムにおけるメチル基の C-13 ケミカルシフトは、このように OH 基に対しシス位とトランス位とで著しく異なるが、アセトキシムにおいても、C-13 ケミカルシフトと電子密度との相関関係は見られ、一般に OH 基に対しシス位にあるメチル炭素はトランス位よりも 4~7 ppm 高磁場側にあることがわかる。

さらにプロピオンアルドキシム、メチルエチルケトキシムについての結果を図3、表IIに示した。シグナルの帰属は上記のメチル基に対する一般的傾向に基づいて行った。これよりエチル基におけるメチル炭素のシフトにおいても、OH 基に対しシス位にある方が高磁場シフトを示していることがわかる。またメチルエチルケトキシムについては、図3から明らかのように、syn 体、anti 体がほぼ 2:1 の割合で存在し、通常のプロトンNMRからはシグナルの重なりで容易に解決できない問題が C-13 NMR を用いることによって、このように簡単に行い得ることは興味深い。

(ii) cis-trans

α, β-不飽和カルボニル化合物には s-cis 体, s-trans 体の両構造異性体が存在し得るが、(i)と同様に cis 位, trans 位にメチル基をもつ α, β-不飽和カルボニル化合物のメチル基の C-13 ケミカルシフトを用いて

Table III C-13 Chemical Shifts and Electron Densities in Mesityl oxide

Carbon	Chemical shift*	Electro Density [§]	
		s-cis	s-trans
trans-CH ₃ (1)	169.6	2.894	2.896
cis -CH ₃ (2)	177.0	2.915	3.000
difference	-7.4	-0.021	-0.104
O=C-CH ₃ (3)	165.0	2.904	3.434

* ppm from CS₂
 § calculated by EMO

この問題を論議する。表IIIにメジカルオキシドのメチル炭素のケミカルシフト、*S-cis*体、*S-trans*体のMO計算より得られた電子密度を示す。シフトとの比較より*S-cis*体が支配的であると考えられ、従来のプロトンNMRによる結果と一致する。ここでシフトのメチル炭素の方がトランス位より高磁場シフトを示しており(i)の場合と同傾向である。このケミカルシフト差は、*S-cis*構造をとるアレゴンにおける両メチル炭素のシフトの差がメジカルオキシドと同程度であることから確認される。この他2置換エチレン誘導

体におけるシス、トランス

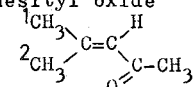
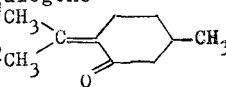
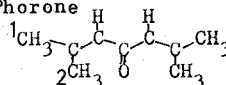
異性体のC-13ケミカルシフトおよびその理論的解釈についても述べる予定がある。

(iii) threo-erythro (i),(ii)において2重結合に関する立体構造体のC-13ケミカルシフトについて述べてきたが、ここでは一重結合のまわりの回転異性体である *threo*, *erythro* 体におけるC-13ケミカルシフトについて述べる。表IVに1,2-ジハロプロピルエーテルの *threo* 体, *erythro* 体の1位の炭素のケミカルシフトを示した。Br体ではシフト差を認められなかったが, Cl体では1ppm程度の差異が認められた。またイソプロピル基のメチン炭素においても0.6ppm程度の差異が認められ、わずかな骨格構造の差異がC-13ケミカルシフトに鋭敏に反映されることわかれる。

Literature

- 1) P. C. Lauterbur, Determination of Organic Structure, Vol. II ed. F. C. Nachod and W. D. Phillips, Academic Press, New York, N. Y., 1962, chapter 7
- 2) G. B. Savitsky and K. Namikawa, J. Phys. Chem., **67**, 2430 (1963).
- 3) J. B. Stothers and P. C. Lauterbur, Can. J. Chem., **42**, 1563 (1964).
- 4) D. M. Grant and E. G. Paul, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2984 (1964).
- 5) T. Yonezawa, I. Morishima, and H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1398 (1966).
- 6) J. M. Sichel and M. A. Whitehead, Theoret. Chim. Acta, **5**, 35 (1966).
- 7) J. A. Pople, Mol. Phys., **7**, 301 (1963-64).
- 8) R. A. Hegstrom and W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **46**, 1954 (1967).
- 9) R. Hoffman, J. Chem. Phys., **39**, 1397 (1963).
- 10) H. Kato, H. Konishi and T. Yonezawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1017 (1967).
- 11) W. D. Phillips, Annals N. Y. Acad. Sci., **10**, 817 (1958).
- 12) T. Yonezawa, I. Morishima and K. Takeuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1807 (1967).

Table IV C-13 Chemical Shifts of α,β -unsaturated ketones

Compound	Carbon	Chemical shift*	Difference
Mesityl oxide 	trans-CH ₃ (1)	169.6	-7.4
	cis-CH ₃ (2)	177.0	
Pulegone 	trans-CH ₃ (1)	169.7 170.2	-5.8
	cis-CH ₃ (2)	176.1 170.7	
Phorone 	trans-CH ₃ (1)	175.8	-7.0
	cis-CH ₃ (2)	182.8	

* ppm from CS₂

Table V Differences in C-13 Chemical Shifts* between threo- and erythro-conformers of $3\text{CH}_3\text{C}(\text{X})=\text{CH}-\text{CH}-\text{OR}$

R	X	Carbon	threo	erythro	Difference
CH ₃	Cl	1	134.7	133.7	1.0
CH ₃	Br	1	132.8	132.8	0.0
CH(CH ₃) ₂	Cl	1	134.6	134.0	0.6

* ppm from CS₂

C-13 NMRの立体化学への応用(第2報)

環式化合物の立体配座と C-13 ケミカルシフト

(京大・工) 大森 洋, 森島 績, 末次 貞次郎
 (日本電子) 後藤 興日, 竹内 誠

[序] 前報において C-13 ケミカルシフトは分子の立体構造の差異, 従ってそれに伴う差重電子と電子分布の差異を著しく反映するニエカ示されたが, 本報においては, 環式化合物とくに六員環化合物における C-13 ケミカルシフトについて検討する。扱った化合物はシメチルシクロヘキサノール類, シメチルピペラジン類, メチルシクロヘキサノール類およびこれらに関連した化合物である。これらの化合物においてはメチル基が axial (ax) 位および equatorial (eq) 位にある²の立体配置がメチル炭素および骨格炭素の C-13 ケミカルシフトにどのような効果及びすか³を追究し, これら分子軌道法に基く計算により検討する。

[実験 および シグナルの帰属]

C-13 NMR スペクトルの測定は前報と同様であるが, 上記化合物ではシグナルの重なりが多いため, フォトデカフリンギによる方法 (single scan) と 200~300 回積算によるデカフリンギしない通常の方法とを併用した。また前報から各炭素の共鳴位置を求め, これをもとにして C-H 結合による分裂パターンを考慮してスペクトルを合成し, 積算スペクトルと一致する様にして行った。またこの帰属は類似化合物との比較, 分子軌道計算による推定を以て

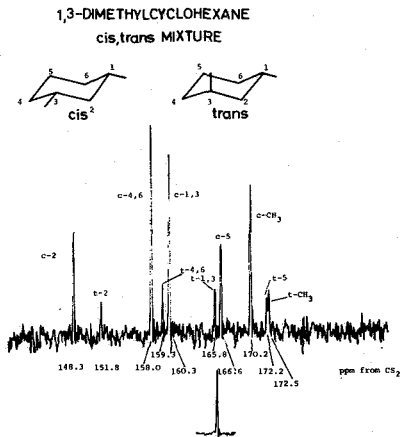


図1

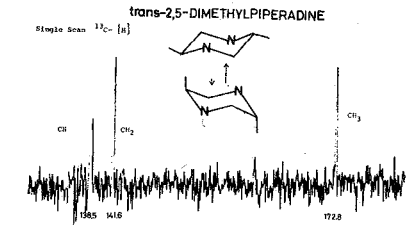
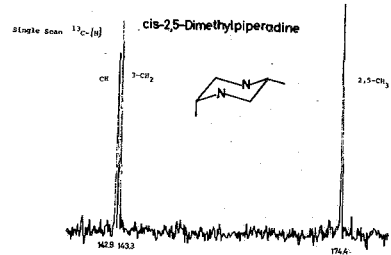


図2



↓

考慮して確認した。
 シメタルシクロヘキサン類については Grant¹⁾ の測定しているが、帰属は一致した。

[結果および考察]

図1, 2に1,3シメタルシクロヘキサン(トランス-反混合物) および2,5シメタルピペラジンのC-βスワクトルを示す。表1にシメタルシクロヘキサン類のC-βケミカルシフトをまとめた。

また Extended Hückel法を用いて1,2-, 1,3- および1,4シメタルシクロヘキサンについてそれぞれ二重体(CH₂は axial と equatorial に配位) および トランス体(ax-ax 体 および eq-eq 体) の三つの立体配座について MO 計算を行ない、メタル炭素および骨格炭素について Atom population を求めた。

Table 1C-13 Chemical Shift Data and Atom Population for Methylcyclohexanes

Compd	$\delta^{13}\text{C}$	cis-form		trans-form			
		Atom Popu.		$\delta^{13}\text{C}$	Atom Popu.		
		CH ₃					
1,2	177.2	ax	4.453	} 4.441	172.7	ax	4.446
		eq	4.429				eq
1,3	170.2	ax		} 4.435	172.5	ax	4.447
		eq	4.422				eq
1,4	172.9	ax	4.447	} 4.435	170.5	ax	4.448
		eq	4.422				eq
		CH ₂ (β)*					
1,2	161.6	ax	4.237	} 4.244	157.1	ax	4.253
		eq	4.251				eq
1,3	158.0 (4,6)	ax		} 4.236	159.3 (4,6)	ax	4.238
		eq	4.236				eq
	148.4 (2)	ax		} 4.246	151.8 (2)		4.247
		eq	4.246				
1,4	162.4	ax	4.237	} 4.245	157.7	ax	4.253
		eq	4.252				eq
		CH ₂ (γ)*					
1,2	169.4	ax	4.242	} 4.233	166.0	ax	4.240
		eq	4.223				eq
1,3	166.6	ax		} 4.225	172.2	ax	4.241
		eq	4.225				eq
1,4	162.4	ax	4.252	} 4.245	157.7	ax	4.253
		eq	4.237				eq
		CH(α)*					
1,2	158.6	ax	4.070	} 4.072	153.5	ax	4.071
		eq	4.074				eq
1,3	160.3	ax		} 4.062	165.8	ax	4.069
		eq	4.062				eq
1,4	162.9	ax	4.060	} 4.060	160.5	ax	4.058
		eq	4.060				eq

Chemical Shifts in ppm from CS₂.

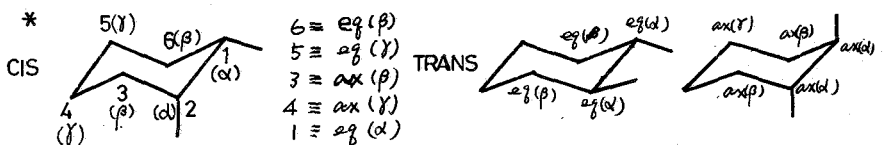


Table 2 C-13 Chemical Shift Data for Methylpiperadines

Compound	Ring Carbon						Methyl
	1	2	3	4	5	6	
Dimethylpiperadines							
trans-2,5	-	138.5	141.6	-	-	-	172.8
cis-2,5	-	142.9	143.3	-	-	-	174.4

* Chemical Shifts in ppm from CS₂

ニニで実測の
C-13ケミカル
シフトとAtom
Popu. とを比較
する為に、
1,2-, 1,4-ジ
シス体, 1,3-ク
トランス体に
ついては

ax, eq に
ついての値
を平均し、
1,2-, 1,4-
トランス体, 1,3-ク
シス体
については、
eq-eq 体の
支配的と仮定した。
これらの
値は表1において下
線を施してある。
C-13ケ
ミカルシフトは近似的
には炭素原子上の電子密
度に依存するが、
実測値
と計算値との比較は
CH₂、
すなわちメチル基の結合
している骨格炭素を除い
ては良好である。
CH₂
についてはSCF法に基
く詳しい理論的方法(前
報方法3)によって検討
する。

次に表2にジメチルピ
ペラジンのC-13ケミカル
シフトを示した。シス体
のC-13シフトが全トラン
ス体よりも高磁場側
にあることは、1,4-ジメチル
シクロヘキサンと同様
であるが、その差はシクロ
ヘキサンの場合に比較し
て小さくなるている。

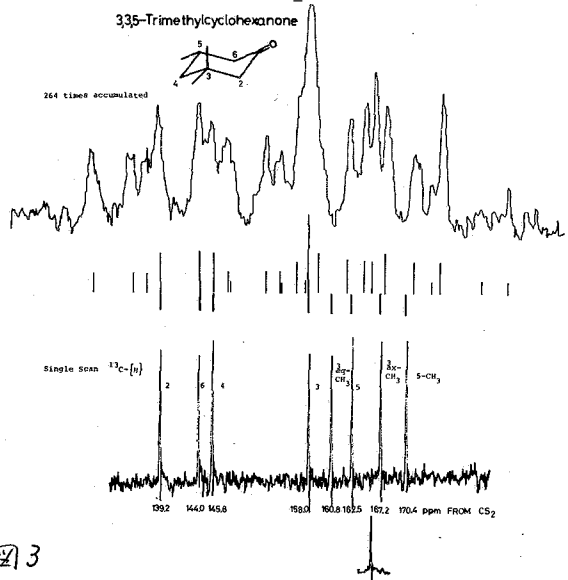


図3

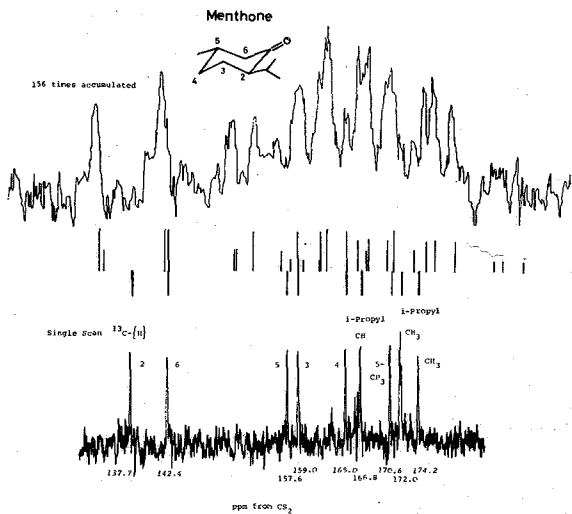


図4

Table 3

C-13 Chemical Shift Data* for Methylcyclohexanones

Compound	Ring Carbon					Methyl		
	2	3	4	5	6			
2-Methyl	148.2	156.9	165.2	167.9	151.6	178.5		
3-Methyl	143.5	159.0	159.9	167.8	152.4	171.1		
4-Methyl	153.5	158.3	161.9	158.3	153.5	173.0		
3,3,5-Trimethyl	139.2	158.0	145.8	162.5	144.0	3-ax	3-eq	5
Menthone	137.7	159.0	165.0	157.6	142.4	5	i-Propyl	
						170.6	172.0	174.4

*Chemical Shifts in ppm from CS₂

また図3, 4にシクロヘキサノールのメチル置換体のC-13 NMRスペクトルを示した。表3には、これら結果を示した。このうちとくに興味深いのは、メチル基においてイソプロピル基の2つのメチル基がスペクトル上非等価性を持ってあらわれるのは、一重結合のまわりの回転がある程度障害を受けているためと考えられる。また表3より、メチル置換による骨格炭素のC-13シフト変化をみると、 α 炭素(表2参照)は約-5 ppm, β 炭素は約-10 ppm となる値がえられ、Grant¹⁾のメチルシクロヘキサノール誘導体による値-5.64 ppm, -8.9 ppmに近い。これらの値についても110計算によって検討する予定がある。

文献

- (1) D. K. Dalling and D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6612 (1967)

イオンサイクロトロン共鳴による質量測定

○(東大理) 藤原 鎮 男

(日本電子) 宮前 輝 夫 青柳 勝 行

磁気共鳴を、「磁場下で共鳴現象を測定する分光学」とすると、イオンサイクロトロン共鳴(ICR)も磁気共鳴の一合科に数えられる。本研究はICRによる質量測定に關するもので、質量ないし原子量測定上の意義と、磁気共鳴自体における意義の二面について述べる。

[質量測定上の意義]

標準量のうち、質量の標準は他にくらべてより便宜的な現状にある。たとえ、国際標準について見ると、長さやクリプトンの原子スペクトルに、時間や同位体シウム原子スペクトルに、より標準化が行われている。いわば、この二つは原子の本源的属性に基づいて規定された量になっている。これに反して質量は現在でも便宜的に定められた国際標準体に依存していて、前二者のように原子ないし分子の本源的属性に準拠してはいないである。

ICRはこの奥、物質の質量を測定可能な量で表示しうるわけであり、窮極的にはなお $C=12$ スケールによる陽子の質量に依存するとはいえ、本質的な意義をもつものといえる。ICRの共鳴周波数を ω_c とすると、 ω_c は(1)式の二とくあらわされる。

$$\omega_c = \frac{e}{mc} H \quad (1)$$

ここに e , m はサイクロトロン運動をする荷電粒子の荷電ないし質量, c は光速, H は磁場強度である。 H は陽子共鳴で測定可能であるから、結局、粒子の質量 m は、測定可能な量となる。原子量を求めようとするには、アボガドロ数 N と乗すればよく、結局、粒子の原子量 M は

$$M = \frac{e}{c} \frac{N}{\sigma_p} \frac{\omega_p}{\omega_c} \quad (2)$$

ないし

$$M = \frac{m_p}{\mu_p} \frac{\omega_p}{\omega_c} \quad (3)$$

の何れかの式で求められる。 ω_p , σ_p はそれぞれ、陽子の共鳴周波数と磁気回転比, m_p および μ_p は陽子の質量と磁気双極子である。

実際には (1)式は厳密に実験装置内で実現されるものではなく、Beauchamp は共鳴箱(Probe)中で、試料粒子は磁場方向にかけられた静電位 V_T (トラップ電圧) が原因となってつくす微小な磁場 ΔH を経験するとし、

$$\Delta H = \frac{Z \times 10^4}{\omega_c d^2} \cdot V_T \quad (1')$$

なる式を導いた。(1')によれば、 $V_T \rightarrow 0$ のとき $\Delta H \rightarrow 0$ であり共鳴箱中の静電位が0になることが(1)式の条件になる。

しかしながら、実際には試料管中には V_T 以外にドリフト電圧 V_D も作用しているものあり、これを考えると、(1') は (1'') 式によりおまかえらるべきであると考
えらる。

$$\Delta H = \frac{K}{\omega_c d^2} (V_T - \frac{V_D}{Z}) \quad (1'')$$

K は装置に固有の定数である。(1'') によれば、 $V_T = V_D / Z$ のとき、 $\Delta H \rightarrow 0$ である。したがって、これと (1') の条件 $V_T \rightarrow 0$ の二つの条件下で (1) に基づく正しい共鳴磁場 H が求まるものと考えらる。

Ar 40 について行った実験結果は才一回のごとくなり、(1'') に従って外挿して $\Delta H \rightarrow 0$ の点から Ar 40 の原子量を求めると、その値は、

$$39.970 \pm 0.001$$

となった。この値は現行の質量分析法による値、39.961324 にほぼ近く、以上の推論および操作が妥当であることを示唆している。ICR による値が、MS による値より、より正しいとは現在言い得ないが、逆にどちらか一方が正しいという二つもい得ない。

[磁気共鳴への意義]

上記の結果は、本法が質量測定にかなり高い能力をもつことを示すものがあり、これを逆にいえば、現段階の精度をもってしても、もし仮に質量分析法で得られた質量 Z 又は (3) に採用すれば ICR の結果から陽子の磁気回転比 γ_p 、磁気双極子能率 μ_p をかなりの精度をもってあらわすことが出来る。

たとえば Ar 40 についての実験結果から我々は、

$$\gamma_p = 2.66637 \times 10^8 \text{ erg gauss}^{-1}$$

$$\mu_p = 1.41083 \times 10^{-23} \text{ erg gauss}^{-1}$$

$$\text{or } 2.7936 \beta_N$$

の値を得た。上記諸量の現行の文献値は、磁場強度を磁気共鳴法による、別途に測定するので、著しく困難であり、かつ精度が低い。

$$\gamma_p = 2.6751985 \times 10^8 \text{ erg. gauss}^{-1}$$

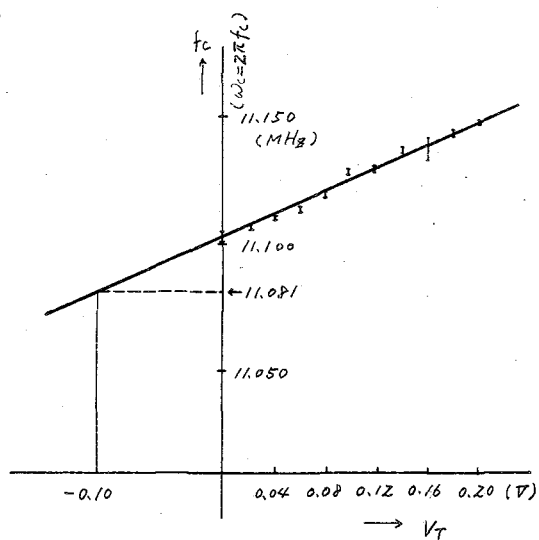
$$\mu_p = 1.42 \times 10^{-23} \text{ erg. gauss}^{-1}$$

$$\text{or } 2.7928 \beta_N$$

これを考慮すれば、ここで得られた値は、すてか、かなり高い精度の値といつてよいであろう。

原子量測定の問題には、以上のような質量そのものの測定の外に同位体頻出度の測定も問題になる。

藤原は、後者については陽子共鳴における超微細構造線の測定から、これを行う試みをしている。



[才-四]