

第9回NMR討論会 講演要旨集

1970年10月5日(月)・6日(火)
金沢大学教養部

共 催

日本化学会・日本分析化学会
日本薬学会・日本農芸化学会

第9回NMR討論会

主催 日本化学会近畿支部
日時 10月5日(月)、6日(火)
会場 金沢大学教養部(2会場)

研究発表

A 会場

10月5日 (9時30分から)

1. 常磁性溶液の ^{13}C NMR(第2報)、 σ 系における ^{13}C コンタクトシフト
(京大工、日本電子) ○森島 積 岡田 耕治 米沢 貞次郎
後藤 興日
2. 液晶中で配向した分子の ^{13}C NMR、 $^{13}\text{CH}_3\text{CN}$ の ^{13}C ケミカルシフトの異方性
(京大工) ○水野 章 森島 積 米沢 貞次郎
3. C-CおよびC-H結合の磁化率とその磁気異方性
(茨大理) 浜野 英一
4. 鎖状高分子の化学シフトと磁気異方性(I)、ポリエチレン
(東工大) 西岡 篤夫 ○安藤 勲

(10時50分から)

5. アルキル水銀(II)錯体のゼミナル $\text{Hg}^{199}-\text{H}^1$ 結合定数と化学構造
(東大工) ○松尾 仁 斉藤 泰和
6. スピン緩和関数のモーメント展開
(九大薬) ○金沢 洋子 清水 博
7. 核磁気共鳴緩和における同位体効果
(東大理) ○小沢 宏 荒田 洋治 藤原 鎮男
8. 液晶の核磁気緩和
(電子技術総研) 亀井 裕孟

(13時30分から)

9. Fourier Transform NMR-1 緩和効果
(日電パリアン) ○串田 克彦 ・ 佐藤 至郎 西田 利昭
(東工試) ○山本 修
10. Fourier Transform NMR-2 スペクトルの線形
(日電パリアン) ○佐藤 至郎 串田 克彦 西田 利昭
(東工試) 山本 修
11. Fourier Transform NMR-3 応用、利点と問題点
(日電パリアン) ○西田 利昭 佐藤 至郎 串田 克彦
12. オンラインミニコンピュータによる T_1 の測定
(東工大) ○横山 佳雄、西岡 篤夫 中条 利一郎 神戸 昌雄

(15時から)

13. 高速フーリエ変換によるNMR観測法に関する実験
(日本電子) 加瀬輝文 今成 司 松下和弘 伊藤 明
内山泰三 中川和雄 松本真澄 竹内 誠
14. INDOOR法によるアミノ酸のNの化学シフト
(日立・那珂) ○羽生孔昭 藤枝邦美
15. NMRの測定法をめぐると、三の問題(パルス・フーリエNMRによる C^{13} スペクトルにおけるサンプリング点の配分、プロトン・ホモデカップル・スペクトルなど)についての提案
(名大工) 服部秀三

10月6日 (9時50分から)

16. 鎖状分子のスピン格子緩和(第三報)
(昭電・中研) 小坂研一 ○田中信義
17. ^{31}P - {H} 時の ^{31}P 核の T_1 変化
(日本電子) ○清水章三 後藤興日 鴨 修 石櫃鴻吉
丸山哲男
18. 高分解能 2D NMRの T_1
(日本電子) 清水泰三 ○後藤興日 鴨 修 石櫃鴻吉
丸山哲男

(10時50分から)

19. N-メチルアセトアミド及びN・N-ジメチルアセトアミド溶液のスピン格子緩和と化学シフト(I)
(東工大) ○佐藤和雄 西岡篤夫
20. N-メチルアセトアミド及びN・N-ジメチルアセトアミド溶液のスピン格子緩和と化学シフト(II)
(東工大) ○佐藤和雄 西岡篤夫
21. 電解還元による有機ラジカルのNMR
(北大工) 下川繁三 ○福井洋之 相馬純吉
22. アルキルアルミニウム混合系のNMRのスペクトル $AlMe_2Cl$ - $AlMe_2Br$ 系の交換
(東工試) ○山本 修 柳沢 勝 早水紀久子

(13時30分)

23. 塩化アルミニウムとアルキルベンゼン錯合体について
(関西大工) ○岡見吉偉 浜中佐和子 井藤一良
小川雅彌
24. Na族金属水素化合物の重水素および水素の核磁気共鳴吸収
(金属材料技研) 中村恵吉
25. 1-シアノー-1-メチルエチル遊離基の付加反応とCIDNP
(東大理) ○岩村 秀(東邦大理) 岩村道子 田村昌子

(日電バリアン) 西田利昭 佐藤至郎

- 2.6. スタウロライトのプロトンNMR
(東大理) ○山本毅雄 藤原鎮男
- 2.7. 塩化第一スズニ水和物の重水素核NMR
(阪大産研) ○中村治 桐山秀子 桐山良一
- 2.8. 高分子ゲル中の水の物理化学的性質
(東工大資源研) 相沢益夫(故) 水口純 鈴木周一
(日本電子) ○外村紘 鈴木昭夫 林昭一
- 2.9. 二、三の塩素酸塩の ^{35}Cl のNQRの線形
(金大理) ○須原正彦 清水賢一

B 会場

10月5日 ————— (9時30分から) —————

1. モノ置換ベンゼン誘導体の環H-1化学シフト
(阪大薬) ○佐々木喜男 鈴木美代子
2. 分子構造とスペクトルパターン 1.2.4.-置換ベンゼ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 真鍋修 桧山八郎
3. 置換基効果XV, PhCOX系の環プロトン化学シフト
(北大理) 清水宣次郎(阪大産研) 湯川泰秀 都野雄甫
高井嘉雄

4. アザナフタリン類のプロトンNMRスペクトル
(東大教養、Univ. of East Anglia) 竹内敬人

————— (10時50分から) —————

5. ジカルボキシル置換ノルボルネン類の ^1H および ^{13}C のNMRスペクトル
(日立、日立研) 植田豊一(日立那珂) 藤枝邦美(日立化成) 中原武
6. ケトン樹脂モデル化合物の分子構造とNMRスペクトル
(日立化成、山崎) ○向山吉元 阿保雅宏(日立那珂) 藤枝邦美
7. カルバニオンのNMRスペクトル(第5報) トリフェニルエチレンおよびそのメチル置換誘導体より生成するカルバニオン
(名工大) 藤原英明 ○高橋憲助 浅見柳三
8. カルバニオンのNMRスペクトル(第6報) クミルー、 α -メチルベンジルー、ベンジルカルバニオン
(名大工) ○高橋憲助 高木幹夫 浅見柳三

————— (13時30分から) —————

9. テレフタル酸エステルジアニオンのNMR
(茨城大理) ○平山昌甫 金子美津夫 野内文夫
10. σ 系化合物の立体配座とプロトン常磁性シフト(220MHz NMRの応用)
(京大工) ○岡田耕治 森島 績 大橋守 米沢貞次郎
11. アミノ酸のNMR VII
(東大理) ○石塚英弘 荒田洋治 藤原鎮男

1.2. 重水中における単糖類のNMRスペクトル

(京工織大工学) ○泉 邦彦 木田尊幸

————— (15時から) —————

1.3. ジメチルアミノプロパン誘導体の回転障害

(武田化研) ○朝日 豊 沼田光雄 水田栄治

1.4. ビス(2,4,5-トリフェニルイミダゾリル)異性体の構造と無置換フェニル基の回転障害

(名大農) 谷野秀雄 近藤忠雄 岡田邦輔 ○後藤俊夫

1.5. 9、9-ジ置換×チレンシクロオクター2,4,6-トリエン類の環反転について

(日電バリアン) 西田利昭 佐藤至郎 横山端正

(東北大理) 向井利夫 富沢一雪

————— (16時20分から) —————

特-1 特別講演 液晶中に配向した分子のNMRと化学シフトの異方性について

(東工試) 山本 修

————— (18時30分から21時まで) —————

INFORMAL MEETING

10月6日 ————— (9時30分から) —————

1.6. 2-アリルオキシ-2-オキソ-5,5-ジメチル-1,3,5-ジオキサホスホリン類の³¹Pケミカルシフト

(味の素中研) ○甲斐荘正恒 宮崎光江

1.7. ビリシン-水系の¹Hおよび¹⁴N NMRによる研究

(東大理) ○春日井由利 荒田洋治 藤原鎮男

1.8. 酸-塩基二成分系におけるNMR(その3)

(東北大非水研) 吉田信行 藤原英明 池上恒男

(日立那珂) 宮島 剛

1.9. ¹³Cシフトによる弱い分子間相互作用の研究

(東レ基研) ○斉藤 肇 田中裕司 永田幸子 額田健吉

————— (10時50分から) —————

2.0. 分岐パラフィン類、脂環式化合物、二置換芳香族化合物の¹³C NMR

(名大工) 武内次夫 ○山崎 満 (日本電子) 松下和弘

2.1. ベンゼンヘキサクロライド(BHC)異性体のNMRスペクトル

(東工試) 山本 修 ○早水紀久子

(日電バリアン) 西田利昭 佐藤至郎 串田克彦

2.2. 置換ベンゼン誘導体の環¹³C-¹³C化学シフト

(日立那珂) 宮島 剛 (阪大薬) 佐々木喜男 鈴木美代子

2.3. ¹³C NMRにおけるPNDの応用-2

(日電バリアン) ○西田利昭 佐藤至郎 (京大工) 大橋 守

————— (13時30分から) —————

24. アルキルピペリジン類の $C-13$ NMR
(国立ガンセンター) ○津田充宥 川添 豊 (日本電子) 今成 司 竹内 誠
25. アルキルピフェニールにおける $^{13}C-NMR$ のケミカルシフトに現われる置換基の効果
(日本電子) ○長谷川秀夫 今成 司 丸山哲男
(愛媛大理) 根本藤人 石津和彦
26. 2-置換チオフエン誘導体の ^{13}C NMR
(日立那珂) ○藤枝邦美 (名工大) 高橋憲助
(山形大工) 曾根 澄
27. 含イオウリン酸およびホスヒン酸イオンを配位子とする金属錯体のNMR法による研究
(東北大選鉱製錬研) 山崎太郎 ○南條道夫

————— (15時から) —————

28. O、O-ジアキル-S-(N-置換ホルムアミドメチル)ジチオリン酸類の ^{31}P NMR
(北興化学中研) ○大山広志 中 浩之 高橋三郎
29. 二塩化窒化リン誘導体の ^{31}P NMRスペクトル
(名大工) 武内次夫 ○山崎 満 斉藤 肇
30. $C-59$ NMRによるヒドロキソ-アンミンコバルト(IV)錯体の研究
(東大理) ○矢島文和 山崎 昶 藤原鎮男

————— (16時20分から) —————

- 特-2 特別講演 ^{13}C のNMR
(京大工) 森島 績

————— (18時から20時まで) —————

懇親会 会場：兼六園三好庵
(補)

1. 懇親会(1000円)の申込みは、初日(10月5日)中にお問い合わせいたします。
2. 講演のA、B両会場への分類は、講演数が多かったため、世話人がかなり任意に行いました。
3. 両会場では、それぞれスライド(35mmのみ)2台まで使用可能です。



常磁性溶液の¹³C NMR (才2報). σ系における

A-1 ¹³C コンタクトシフト

(京大工) 森島 績, 岡田 耕治, 米沢 貞次郎
(日本電子) 後藤 興 日

[序] 演者らはこれまで孤立電子対をもつ種々の化合物のプロトンNMRと、常磁性金属錯体 (Ni又はCoの2アセチルアセトナート, Ni(AA)₂, Co(AA)₂ と記す) を含む溶液中で測定し、錯体形成による遷移を伴う常磁性シフト (コンタクトシフト (C.S.) および擬コンタクトシフト (P.S.)) より、とくにσ結合を通過する対電子密度の分布について追究してきた。(本討論会, 論文B10を参照) また今春日化学会では、これらの系に対する¹³C NMRによる¹³C常磁性シフトが容易に測定できることを示し、とくにビリジン, アニリン, トリス=ルネアスフィンにおける¹³Cコンタクトシフトについて報告した²。今回は、σ骨格を通して炭素上にどのような対電子が分布するかが明らかになる目的で、各種のσ系化合物 (六員環をもつピペリジン, キヌクリジン類, および三員環をもつアジリジン類) に対する¹³Cコンタクトシフトを測定し、σ骨格の立体構造と¹³Cコンタクトシフトとの関係を追究した。

¹³Cコンタクトシフトは

$$\frac{\Delta H}{H} = -a_c \frac{Y_0}{Y_0} \frac{g\beta S(S+1)}{3kT} \quad a_c = \frac{4\pi}{3} g\beta Y_0 \langle k \cdot r_{c2s}^{-3} \rangle \phi_{c2s} (V_{c2s}) / \rho_{scsc}$$

ρ_{scsc} = unpaired electron population on the carbon 2s AO's

右の式で示されるように、炭素2s原子軌道上のスピン密度の符号を変えたものに比例する。従ってプロトンC.S.と同様に、¹³Cコンタクトシフトより、スピンの密度の分布する符号を知ることはできる。また前回²明らかにしたように、Ni(AA)₂系においてみられる常磁性シフトは、¹³C NMRにおいても、プロトンと同様コンタクトシフトが反動的である。Ni(AA)₂系で見出された¹³C C.S.は、通常結合を隔る毎に符号の交替を伴いながら減衰し、対電子は、いわゆる“スピンの極”による各炭素上に分布するところが明らかとなり、プロトンC.S.においてみられる“スピンの非局在化”はキヌクリジンの炭素にのみみられ、一般にはより符号は小さいことがわかった。またこれらの¹³C C.S.はσ炭素骨格の立体構造、窒素孤立電子対の配向に極めて鋭敏に依存するところが明らかとなり、複雑な分子の立体構造の決定に有用なことが示唆された。

[実験]

日本電子JNM-4H-100分光器に附属装置SD-HCヘテロスピンドリカッブロー及びIS-100周波数掃引ユニットを使用し、プロトンをドリカッブリングし、¹³C NMRを25.1MHzで磁場掃引にて測定した。NMRコントロールはプロトンをロックによる“External Lock”方式を使用し、低濃度試料、常磁性溶液に対しては積算機を用い、8回〜32回積算測定を行った。試料は全て8mm試料管に調整しNeat又はCDCl₃溶液を用いた。ピペリジン, 4×4ル, N-メチルピペリジン, キヌクリジンは市販品を用い、1,4-ジメチルは4×4ルピペリジンのN-メチル化により合成した。

また、2,2-ジメチルピペリジン(1,2,2-トリメチルピペリジン)は Roberts の方法により合成した。Ni(AA)₂ は市販品を 60°C 真空乾燥したものを用いた。

[結果および考察]

図1は例としてキヌクリジンの¹³C スペクトルを示した。(a)は Free ligand に対するスペクトルで1回掃引により測定したもの、(b)は Ni(AA)₂ を含む溶液を16回積算して測定したものである。(a)、(b)両スペクトルにおける各¹³Cシフトのシフト差は Ni(AA)₂ の濃度按比例して変化する。図2は、例として1,4-ジメチルピペリジンの各炭素に対する¹³Cシフト対 Ni(AA)₂ の濃度の直線関係を示したものである。この直線関係は、Complex ⇌ Free ligand の交換が速く、ゆがけ上のシフト差が、Complex と Free ligand とのシフト差に比例することを示している。Ni(AA)₂ 系に対するこの直線の勾配の相対値を¹³C C.S. の相対値とし、各 ligand に対する値を表1にまとめた。ここで正、負の符号はそれぞれ高磁場、低磁場シフト、すなわち、負および正のスピンドensityが各炭素の2SAO上に誘起されていることを示す。

表1から明らかのように、¹³C C.S. は結合を一つ隔る毎に符号の交替を示す。(キヌクリジンのγ位、1,4-ジメチルピペリジンのδ位は例外) また N-CH₃ ピペリジン類と N-H ピペリジン類とを比較すると、とくにβ位炭素の相対的C.S. に著しい相異がみられる。一般に N-CH₃ ピペリジンでは窒素孤立電子対は axial 位に、また N-H ピペリジンでは equatorial 位に配座していることが知られている(Ref. 1, 本討論会 B.10 を参照)。β炭素の¹³C C.S. の相異はこのσ骨格の立体構造(N-H ピペリジンでは "zig zag", N-CH₃ ピペリジンでは "folded" の骨格を通じて電子スピンドensityが分布する)の差異を反映

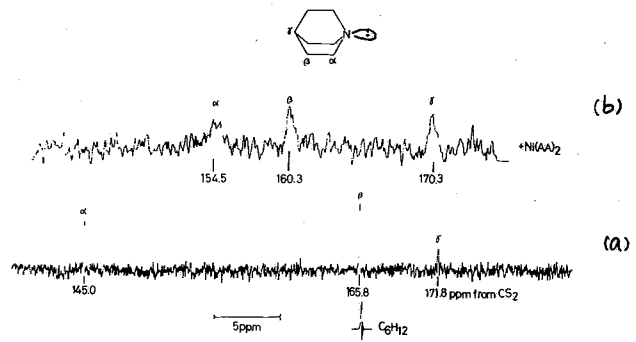


図1. ¹³C-NMR spectra at 25.1 MHz for quinuclidine (a) in CDCl₃ (1 mol%, single scan) (b) + Ni(AA)₂ (0.14 M) 16 times accumulated.

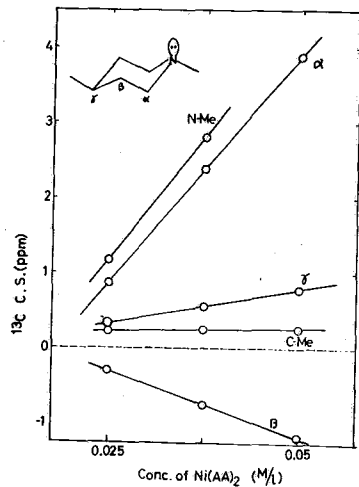
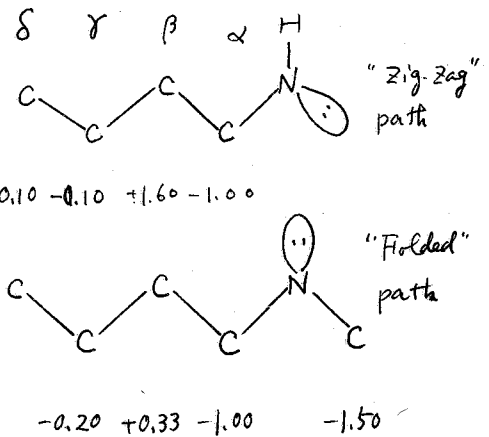


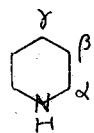
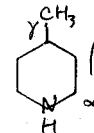
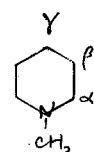
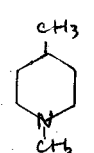
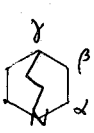
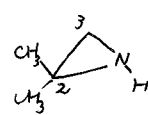
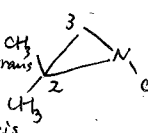
図2. Plots of ¹³C shifts vs. concn. of Ni(AA)₂ for 1,4-dimethylpiperidine



しこいる色々と考えらる。
 すなわち、"zig-zag" 結合を通じて不対電子が分布する N-H ピペリジンでは、スピニ密度は遠隔炭素上に分布し易く、一方 "Folded" 結合を通じて分布する N-CH₃ ピペリジンではスピニ密度は急速に減衰する。この事は、左に"Z-ビニル結合" による不対電子が分布する分子は核スピン結合においてあるおける立体構造依存性の類似している。一方キヌクリジンの炭素には、ピペリジンとは異なり正のスピニ密度が誘起され、これは、"Z-ビニル結合" よりも "Z-ビニル結合" による N-孤立電子対より直接スピニが分布する。いわゆる "Through Space Spin Transfer" によるものと考えらる。従って γ 位プロトンと α 位プロトンのトシットにみられる異常性 (Ref. 1, 本討論会 B.10 参照) すなわち、γCH プロトン上の負のスピニ密度は、γ 炭素の誘起された正のスピニの C-H 結合を"Z-ビニル結合" した結果あるおける色々と解釈される。

また三置環化合物であるアソリジンに対する ¹³C NMR も同様の立体構造依存性を示し、対応するプロトンの C-S₂ 核スピン結合定数の値の類似している。

表 1. Relative ¹³C Contact Shifts

Compounds	Position	δ ¹³ C ppm from CS ₂	Relative ¹³ C C. S.	
	α	145.8	+10.0	
	β	165.8	-16.2	
	γ	167.5	+2.0	
	α	146.2	+10.0	
	β	157.2	-16.0	
	γ	161.5	+2.6	
	γ-CH ₃	170.2	-1.0	
	α	136.1	+10.0	
	β	166.9	-2.9	
	γ	169.1	+1.4	
	N-CH ₃	146.0	+11.2	
	α	136.5	+10.0	
	β	158.2	-3.0	
	γ	162.4	+1.0	
	N-CH ₃	146.5	+11.3	
	γ-CH ₃	169.1	~0	
	α	145.0	+10.0	
	β	165.8	-5.7	
	γ	171.8	-0.6	
	2	159.9	+10.0	
	3	161.8	+10.0	
	CH ₃	167.7	-19.0	
		2	150.4	+10.0
		3	152.9	+10.0
		cis-CH ₃	176.5	-3.0
trans-CH ₃	166.0	-8.0		

[文献] (1) 萩島ら, J. Am. Chem. Soc. 92, 1267 (1970); Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 379 (1970). J. C. p. in press.
 (2) 萩島, 未決, 信藤, 竹内, 第 23 回日比年會, 東京 (1970), 投稿中, (3) A. Loewenstern, J. F. Neumer, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 82, 3599 (1960).

液晶中で配向した分子の¹³C NMR

A-2

¹³CH₃I, ¹³CH₃CN の¹³Cケミカルシフトの異方性

(京大工) ・水野 章 森島 績 米沢 貞次郎

[序] 液晶中で配向した分子のNMRより、われわれはケミカルシフト、スピン結合定数(J)の異方性、スピン結合定数の絶対符号、液晶中での分子構造、液晶中での分子の異方的運動状態など、分子構造、電子状態などに関する種々の知見を得ることができる。従来液晶中で配向した分子のNMR測定は主としてH、F核に限られていたが、今回われわれは¹³CH₃Iの¹³Cケミカルシフトがヨードの電気陰性度に比し、異常に高磁場シフトすることに注目し、そのOriginの追究を目的として、¹³CH₃I, ¹³CH₃CNを種々の液晶中に配向させた状態で¹³C共鳴によるNMR測定を行ない、¹³Cケミカルシフトの異方性を求め、その結果を理論的に考察したので報告する。

[実験]

1. 試料 測定試料は約50% ¹³C enrichした¹³CH₃I, ¹³CH₃CN (Canada Merck社製)を10φ試料管にて約20-30 mol%の濃度に調製した。今回用いた液晶溶媒は P,P'-Bis(n-octyloxy)azobenzene (I), 60 mol%, P-(P-ethoxyphenylazo)phenyl hexanoate + 40 mol%, P-(P-ethoxyphenylazo)phenyl valerate (II), P-n-octyloxybenzoic acid (III) である。
2. 測定装置 ¹³C NMR測定は日本電子JNM-3H-60型分光計にNMR方式によるJNM-NS-60を附属させ15.1 MHzの周波数で磁場掃引により、1回の掃引でexternalプロトンロック方式で測定した。

[結果]

液晶中で配向した¹³CH₃X (X=I, CN)の¹³C NMRスペクトルは、スピン結合定数(J_{CH})、その異方性(ΔJ_{CH})、分子内直接双極子双極子相互作用(D_{CH})によつて quartet patternを示す(図1)。その spectral splitting (ΔV)_{CH} は、次式で示される、

$$(\Delta V)_{CH} = J_{CH} + D_{CH} + \frac{2}{3} S_{zz} \Delta J_{CH}$$

ここで ΔJ_{CH} を無視すると

$$(\Delta V)_{CH} = J_{CH} + \frac{\gamma_C \gamma_H \hbar}{2\pi r_{CH}^3} S_{zz} (1-3\cos^2\alpha) \quad (1)$$

ここで S_{zz} は分子の3重回転軸の配向パラメータ、r_{CH} は¹³CとHの核間距離、αは∠HCX結合角である。

シフトの異方性の測定は、正確には、内部基準物質を入れて行なうべきであるが、今回の場合、困難であるので、次の関係式より求めた。すなわち3重回転軸をもつ分子では、一般に

$$\sigma_{nema} - \sigma_{iso} = \frac{2}{3} S_{zz} (\sigma_{||} - \sigma_{\perp}) = \frac{2}{3} S_{zz} \Delta\sigma \quad (2)$$

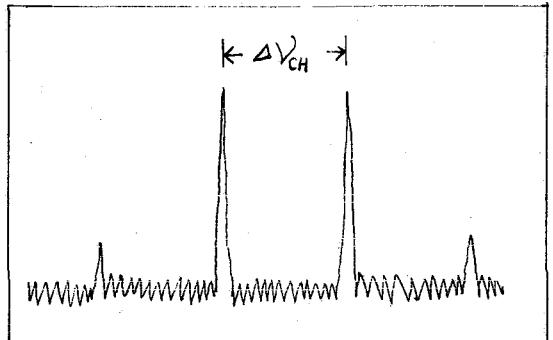


図1. 液晶中で配向したCH₃Xの¹³C NMRスペクトル

ここで σ_{nema} , σ_{iso} はそれぞれ液晶中, 等方的溶液中での $^{13}\text{C}_\text{H}_3\text{X}$ のシフト, $\sigma_{||}$, σ_{\perp} はケミカルシフトテンソルの3回回転軸に平行及び垂直成分である。

種々の温度に対して S_{zz} および σ_{nema} を求め、 $\sigma_{nema} - \sigma_{iso}$ を S_{zz} に対してプロットすると、その傾きより $\Delta\sigma$ を求めることができる(式2)¹⁾。種々の溶媒に対する結果を図2に示した。 ^{13}C ケミカルシフトの異方性, スピン結合定数および代表的温度での ΔV_{CH} , S_{zz} などの測定値を表1に示した。

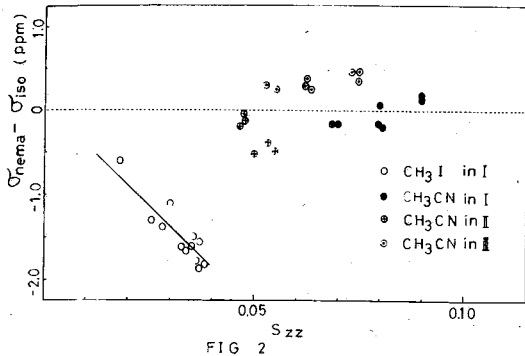


FIG 2

J_{CH} は高温にして等方的溶液にした時のNMRスペクトルより求めたが、 J_{CH} の異方性は無視した。又 γ_{CH} , α については、マイクロ波スペクトルより得られるパラメーターを使用した。ケミカルシフトの異方性の測定には、上の仮定をおいてもほとんど影響はない。内部基準物質を入れなかった

表 1

分子	溶媒	$J_{\text{CH}}(\text{Hz})$	代表的温度での $\Delta V_{\text{CH}}(\text{Hz})$	S_{zz}	$\Delta\sigma(\text{PPM})$
$^{13}\text{C}_\text{H}_3\text{I}$	I	150 ± 2	761 ± 3	0.03575	-75 ± 20
	I	135 ± 2	1441 ± 3	0.08918	0 ± 10
$^{13}\text{C}_\text{H}_3\text{CN}$	II	134 ± 2	773 ± 3	0.04395	-8 ± 10
	III	136 ± 2	1091 ± 3	0.06517	$+7 \pm 10$

ことに起因する溶媒効果による必然的な測定誤差は、 $^{13}\text{C}_\text{H}_3\text{CN}$ のような電ケミカルシフトの異方性の小さな分子では、 $\sigma_{nema} - \sigma_{iso}$ 対 S_{zz} のプロットが直線にのりにくいこと、及びその実測値の液晶依存性から考えて、約20 PPM程度であると考えられる。

一方 $^{13}\text{C}_\text{H}_3\text{I}$ の ^{13}C ケミカルシフトの異方性 $\Delta\sigma = -75 \text{ PPM}$ は、溶媒

効果を考えても十分に大きい。YamoniらはINDOR法を用いて $^{13}\text{C}_\text{H}_3\text{I}$ に対する $\Delta\sigma$ を求め、約-30 PPMの値を得ており、定性的には、本研究の結果と一致するが、彼は、2異なる温度での値のみから $\Delta\sigma$ を求めており、その測定精度に疑問が持たれる。²⁾
 $^{13}\text{C}_\text{H}_3\text{I}$ の ^{13}C ケミカルシフトの大きな異方性は、その異常な高磁場シフトと考之合わせて十分に興味深いものである。

(考察)

^{13}C ケミカルシフトは、常磁性項 σ_{para} が支配的でPopleにより次式で与えられる。³⁾

$$\sigma_{ZZ}^P = -\frac{e^2 \hbar^2}{2m c^2 \Delta E} \langle r^{-3} \rangle_{2P} \left\{ (Q_{AA})_{ZZ} + \sum_{B \neq A} (Q_{AB})_{ZZ} \right\}$$

$$(Q_{AA})_{ZZ} = 2 - 2(P_{AxAx} - 1)(P_{AyAy} - 1) + 2P_{AzAz}^2$$

$$(Q_{AB})_{ZZ} = -2P_{AxBx} P_{AyBy} + 2P_{AxBy} P_{AyBx}$$

$$\langle r^{-3} \rangle_{2P} = \frac{1}{24} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \quad Z = 3.25 - 0.35 (P_{AzAz} - 1)$$

ΔE は平均励起エネルギーである。

但し ここで A は注目する原子で B はその他の原子である。

Pople はこの式を用い、 CO_3^{2-} における ^{13}C ケミカルシフトの異方性を説明している。⁴⁾ 上式より $\Delta\sigma$ は次式で与えられ、これを用いて $^{13}CH_3I$, $^{13}CH_3CN$ における $\Delta\sigma$ を計算すると表 2 に示す結果を得る。ただし用いた MO はすべての原子価電子を考慮した CNDO-SCF-MO であり、平均励起エネルギーとして 10 eV をとった。

$$\Delta\sigma = \sigma_{||} - \sigma_{\perp} = -\frac{e^2 \hbar^2}{2m c^2 \Delta E} \left\{ (Q_{AA})_{ZZ} + \sum_{B \neq A} (Q_{AB})_{ZZ} \right\} - \frac{1}{2} \left\{ (Q_{AA})_{xx} + \sum_{B \neq A} (Q_{AB})_{xx} + (Q_{AA})_{yy} + \sum_{B \neq A} (Q_{AB})_{yy} \right\}$$

表 2

分子	$\Delta\sigma$ (P.P.M.)			
	実験値	計算値		
		$\Delta\sigma^{Param}$ (2nd Order)	$\Delta\sigma^{LS}$ (3rd Order)	$\Delta\sigma^{Total}$
CH_3I	-75 ± 20	16	-2	14
CH_3F	—	14	0	14
CH_3CN	0 ± 20	32	0	32

いずれの場合も $\Delta\sigma > 0$ で $^{13}CH_3I$ における実験値と大きく異なっている。 ΔE 近似を用いなり全ての励起エネルギーを考慮してもほぼ同様な結果が得られ、 $^{13}CH_3I$ に対する大きな負の値の $\Delta\sigma$ 値はヨード原子による重原子効果によるものと考えられる。一対共有結合で結ばれたハロゲン化合物の NMR を測定するとヨードの相手原子のケミカルシフト

が大きく高磁場にシフトする事実があり、その原因として、ヨードのような重原子の電子状態の特徴であるスピン-軌道相互作用 (L-S 結合) によるものと考えられている⁵⁾。この L-S 結合によるシフトの異方性を 3 次摂動⁶⁾ を用い ΔE 近似で計算した (表 2)、 $\Delta\sigma^{LS}$ の値は小さいが $^{13}CH_3I$ の異方性を説明する方向にあることが注目される。なおこの計算ではかなり粗い近似を用いており、これに基づく誤差はかなりあると思われるのでさらに詳細な計算を行なう予定である。

文献

1. 早水, 山本, 第 8 回 NMR 討論会 東京 (1969); J. Chem. Phys. 51 1876 (1969)
2. C. S. Yannoni and E. B. Whipple, J. Chem. Phys., 49 2508 (1967)
3. J. A. Pople, *ibid.*, 37 53, 60 (1962)
4. J. A. Pople, *ibid.*, 38 1270 (1963)
5. 中川 S, 第 0 回 NMR 討論会 京都 (1967); Tetrahedron Letters 1969 631
6. 遠藤, 森島, 米沢, 第 23 回 日化年会 (1970), J. Chem. Phys. 投稿中

C-C および C-H 結合の磁化率とその磁気異方性

A-3

(茨城大理) 浜野 英一

C-C および C-H 結合の磁化率とその磁気異方性は NMR の shielding constant と関連して興味ある問題¹⁾ である。特にその磁気異方性は NMR の測定や、環状電流モデルと結び付く量として注目されてきている。

しかしながらこれらの量の理論的計算²⁾ は非常に少く、特に厳密な計算は殆どない。我々の目的は C-C, C=C, C=C, C≡C, C(sp)-H, C(sp)-H および C(sp)-H 結合の磁化率とその異方性を理論的に計算し、実験と比較することにある。

計算方法と結果

計算方法は Hammett の理論³⁾ による。この方法は本質的にはゲージ不変 A0 の応用にもとづく。彼の方法の大意は次の通りである。

一様な磁場内におかれた 2N 電子をもつ分子のハミルトニアンは次のように書ける。

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{2N} (P_i + \frac{e}{c} A_i)^2 + V(r_1, r_2, \dots, r_{2N})$$

$$A_i = \frac{1}{2} [H, r_i - \mathcal{Q}]$$

\mathcal{Q} はベクトルポテンシャル A のゲージに關係した任意のベクトルである。

今ハミルトニアンを 1 電子ハミルトニアン G を用いて

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{2N} G(i)$$

$$G(i) = G_0(i) + (e/mc)(A_i \cdot P_i) + (e^2/2mc^2)(A_i)^2$$

と書き、話を 2 原子分子に限ることにする。

ϕ_k を G_0 の固有関数とし、摂動論を用いて磁場の存在するときの分子のエネルギーの変化 ΔE_0 を求める。もし \mathcal{Q} を演算子が働く A0 の核の位置にとれば、ゲージ因子は消えて、エネルギー ΔE_0 は次のように求まる。

$$\Delta E_0 = 2 \sum_{k=1}^N \Delta E_k + Q$$

$$\Delta E_k = \langle \phi_k | \mathcal{G}_1 | \phi_k \rangle - \sum_{n=N+1}^{2N} (\epsilon_n - \epsilon_k)^{-1} \langle \phi_n | \mathcal{G}_1 | \phi_k \rangle \langle \phi_n | \mathcal{G}_1 | \phi_k \rangle^*$$

$$Q = 2 \sum_{k=1}^N \left[\langle \phi_k | \alpha^2 | \phi_k \rangle + \langle \phi_k | \alpha \cdot \mathcal{G}_1 | \phi_k \rangle - \langle \phi_k | \alpha \cdot \mathcal{G}_1 | \phi_k \rangle - \sum_{k \neq n}^N \left\{ \langle \phi_k | \alpha | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \alpha (G_0 - \epsilon_k) | \phi_k \rangle \right. \right. \\ \left. \left. + \langle \phi_n | \alpha | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \alpha (G_0 - \epsilon_n) | \phi_n \rangle + \langle \phi_k | \mathcal{G}_1 | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \alpha | \phi_k \rangle - \langle \phi_n | \mathcal{G}_1 | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \alpha | \phi_n \rangle \right\} \right. \\ \left. - \sum_{n=N+1}^{2N} (\epsilon_n - \epsilon_k)^{-1} \left\{ \langle \phi_n | \alpha (G_0 - \epsilon_k) | \phi_k \rangle \langle \phi_n | \alpha (G_0 - \epsilon_k) | \phi_k \rangle^* + \langle \phi_n | \alpha (G_0 - \epsilon_k) | \phi_k \rangle \langle \phi_n | \mathcal{G}_1 | \phi_k \rangle^* \right. \right. \\ \left. \left. + \langle \phi_n | \alpha (G_0 - \epsilon_k) | \phi_k \rangle^* \langle \phi_n | \mathcal{G}_1 | \phi_k \rangle \right\} \right]$$

⇒

$$i \mathcal{G}_1 = (e/mc)(A \cdot P)$$

$$\mathcal{G}_2 = (e^2/2mc^2)(A)^2$$

$$\alpha = eR(H_y x - H_x y) / 4 \pi c$$

$$\phi_a = \psi_{a\alpha} + \psi_{a\beta}$$

$$\psi_a = \psi_{a\alpha} - \psi_{a\beta}$$

z軸は a から b に分子軸に沿って取り、 R は核間距離である。 φ は係数をも含めた相当する AO である。

$$A = \frac{eR\hbar}{4\pi mc} (H_y \frac{\partial}{\partial x} - H_x \frac{\partial}{\partial y})$$

を定義し、適当な近似を用いて簡単化する。

$$Q = 2 \sum_{k=1}^N [Q_k + \sum_{l \neq k}^N Q_{kl} + \sum_i \{ (C_{ki}/\epsilon_{ki}) (T_{jk} - \sum_{l \neq k}^N T_{jkl}) + (C_{ki}/\epsilon_{ki}') (T'_{ik} - \sum_{l \neq k}^N T'_{jkl}) \}]$$

と書ける。 $\therefore > 2$

$$Q_k = \langle \psi_a | A^2 | \psi_a \rangle - \langle \psi_a | A | \psi_a \rangle \langle \psi_a | A | \psi_a \rangle^*$$

$$Q_{kl} = \langle \psi_a | A | \psi_b \rangle \langle \psi_b | A | \psi_a \rangle - \langle \psi_a | A | \psi_b \rangle \langle \psi_b | A | \psi_a \rangle + \langle \psi_a | A | \psi_b \rangle \langle \psi_b | A | \psi_a \rangle^* + \langle \psi_a | A | \psi_b \rangle^* \langle \psi_b | A | \psi_a \rangle^*$$

$$T_{ik} = \langle \psi_a | A^2 | \phi_i \rangle$$

$$T_{jkl} = \langle \psi_a | A | \psi_b \rangle \langle \psi_b | A | \phi_i \rangle$$

$$T'_{jk} = \langle \phi_j | A | \psi_a \rangle + \langle \phi_j | A | \psi_a \rangle^*$$

$$T'_{jkl} = \langle \phi_j | A | \psi_b \rangle \langle \psi_b | A | \psi_a \rangle + \langle \phi_j | A | \psi_b \rangle^* \langle \psi_b | A | \psi_a \rangle^*$$

$$\epsilon_{ki} \sim \delta_{ki} - (\epsilon_k - \epsilon_i)$$

$$\epsilon'_{ki} \sim \delta_{ki} - (\epsilon_k - \epsilon_i)$$

C_{ij}, δ_{ij} および δ'_{ij} は次式より求めた。

$$\psi_a = \sum_i C_{ij} \phi_j$$

$$\langle \psi_a | A^2 | \phi_i \rangle - \sum_{k=1}^N \langle \psi_a | A | \psi_k \rangle \langle \psi_k | A | \phi_i \rangle = -\delta_{ij} \langle \psi_a | A^2 | \phi_i \rangle - \sum_{k=1}^N \langle \psi_a | A | \psi_k \rangle \langle \psi_k | A | \phi_i \rangle \}$$

$$\langle \phi_j | A | \psi_a \rangle - \sum_{k=1}^N \langle \phi_j | A | \psi_k \rangle \langle \psi_k | A | \psi_a \rangle = \delta'_{ij} \{ \langle \phi_j | A | \psi_a \rangle - \sum_{k=1}^N \langle \phi_j | A | \psi_k \rangle \langle \psi_k | A | \psi_a \rangle \}$$

これらのエネルギー積分の計算に用いた AO は

$$C(1s) = (1s)_{0.517}$$

$$C(2s) = -0.2260 (1s)_{0.517} + 1.0252 (2s)_{1.625}$$

$$C(2p) = 0.5143 (2p)_{2.00} + 0.5561 (2p)_{1.00}$$

核間距離 R は

	C-C	C=C	C=C	C≡C	C(sp ³)-H	C(sp ²)-H	C(sp)-H
RCA)	1.54	1.40	1.34	1.205	1.10	1.085	1.06

と仮定された。すなわちの積分は非経験的に計算された。

結合および反結合軌道は Hoffmann の Extended Hückel 法⁵⁾ に従って求められた。得られた軌道およびエネルギーは

<u>C(sp³)-H</u>	ψ_{CH}	ψ_{CH}^*
	0.5467 (ψ_a) + 0.5290 (ψ_b)	1.3534 (ψ_a) - 1.3607 (ψ_b)

$$\epsilon_{(e\psi)}$$

$$-18.10$$

$$13.92$$

C(sp²)-H

ψ_{CH}

ψ_{CH}^*

0.5669 (tr) + 0.5008 (ch)

1.4107 (tr) - 1.4355 (ch)

ϵ (ev)

-18.75

18.28

C(sp)-H

ψ_{CH}

ψ_{CH}^*

0.6039 (di) + 0.4542 (ch)

1.4865 (di) - 1.5388 (ch)

ϵ (ev)

-20.05

25.47

こゝで tr, tr および di はそれぞれ sp, sp² および sp 混成軌道を表わす。

磁化率は $\chi_1 = -\frac{\partial^2(\Delta E_0)}{\partial H^2}$ $\chi_2 = -\frac{\partial^2(\Delta E_0)}{\partial H^2}$ 等

と定義されるから、これらの軌道を用いて計算された磁化率 χ および異方性 $\Delta\chi$ ($=\chi_2 - \chi_1$) は

	C(sp ²)-H	C(sp)-H	C(sp)-H
$-\chi$ ($\times 10^6$ e.g.s)	+4808	+4710	+4593
$-\chi_2$ (")	4652	4649	4689
$-\chi_1, -\chi_3$ (")	4886	4739	4544
$\Delta\chi_{CH}$	0.234	0.076	-0.145

議論

得られた結果はすべての C-H 結合について異方性が小さいことを示している。この結論は NMR から実験的に得られた C-H 結合は強じ等方性であるという結論⁶⁾とよく一致している。こゝで得られた結合磁化率 χ は結合軌道に対応したものであるが、これらの和は全分子の磁化率を必ずしも与えない。すなわち和の法則を満足しない。何故ならば前述のエネルギー式が示すように、隣接結合との間の交叉項は消えないから。又炭素の 15 電子の寄与 (C-H 結合にはその 1/4 を割当てたものが妥当と考えられる) は $\chi_{15} = -0.146 \times 10^6$ e.g.s と得られた。これらのは結合磁化率の定義についての曖昧さを生ずるが、異方性の項はそれにより大きく変化するはないであろう。又得られた結合磁化率は分子の磁化率を各結合に割当てたものよりやや大きいが、前述のことを考えれば驚くに当らない。C-C 結合については目下計算中である。

- 1) R. F. Zürcher, *J. Chem. Phys.* **39**, 2421 ('62); J. Hower, D. Callaghan, *J. C. S* ('68) 439
J. I. Musher, *Mol. Phys.* **6**, 93 ('63); D. W. Davies, *Mol. Phys.* **6**, 489 ('63)
- 2) J. Guy, J. Tillieu, *Comptes rendus*, **242**, 1279 ('56); **241**, 382 ('55)
- 3) H. F. Hamaker, *Physics*, **28**, 567 ('62)
- 4) H. Shull, *J. Chem. Phys.* **20**, 1095 ('52)
- 5) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 ('63)
- 6) 文献¹⁾を見よ。

1 緒言

前報¹⁾でアイソタクチックポリメタクリル酸メチルのプロトンの化学シフトにおけるカルボニル基の磁気異方性と電場効果の寄与を計算し各基の順序は実験結果と一致したが定量的には不十分であった。これはC-C結合の磁気異方性を無視したことにもよると思われる。そこで今回は高分子の化学シフトにおける主鎖の磁気異方性の寄与をしらべるため、最も簡単なポリエチレンに着目し、そのモデルとしてn-アルカンを用いて検討を行った。

$\text{Li}^{2), 3)}$ はn-アルカンと α -クロルナフタレン中のNMRスペクトル(60MHz)を測定し、メチレンプロトンの化学シフトは炭素数の増加と共に低磁場にシフトし、炭素数18以上では本に分裂し、これをInternalメチレン(低磁場)およびExternalメチレン(高磁場)と帰属し、Externalメチレンの方がInternalメチレンより炭素数に対して化学シフトがはやく一定値となることを報告している。これらの原因については明らかでないが著者らはC-C結合の磁気異方性 $\Delta\chi_{C-C}$ による化学シフトへの寄与が鎖の中央部と末端部とで異なるのではないかと考えてこの計算を試みた。 $\Delta\chi_{C-C}$, $\Delta\chi_{C-H}$ については表1に示すように種々の値が報告されている。

表1

$\Delta\chi_{C-C} \times 10^{30} \text{ cm}^3 \text{ esu.}$	$\Delta\chi_{C-H} \times 10^{30} \text{ cm}^3 \text{ esu.}$	
5.5	0	Bothner-By et al. ⁴⁾
2.5-5.0	0.4-2.5	Rogers et al. ⁵⁾
8.3	0	Musher ⁶⁾
3.25	0-1.5	Zürcher ⁷⁾
6.6	5.0	Davis ⁸⁾
7.3	0	Homer ⁹⁾

著者らはまず上記の問題が主鎖の $\Delta\chi_{C-C}$ により定性的にどの程度説明できるかに重点をおいたので、ここでは $\Delta\chi_{C-H}$ は $\Delta\chi_{C-C}$ より小さくして考えてこれを無視し

Bothner-By⁴⁾の値 $\Delta\chi_{C-C} = 5.5 \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \text{ e.s.u.}$ を用いた。

2 実験

n-アルカンとして炭素数4, 5, 9, 10, 12, 14, 17, 22, 28, 38のものと同濃度および α -クロルナフタレン溶液(10%)としてJNM C-60H(60MHz), 4H100(100MHz) NMR分光器を用いて測定した。 C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} については $-30^\circ\text{C} \sim +80^\circ\text{C}$ までの温度範囲にわたって測定した。外部基準としてジオキサンの四塩化炭素溶液(20%)を用いた。温度変化の場合の体積磁化率の補正にはシクロヘキサンの体積磁化率の温度変化のデータ¹⁰⁾を基準とした。

3 計算方法

磁気異方性による化学シフトを計算するのK McConnellの式¹¹⁾

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

を用いた。ここで $\Delta\chi (= \chi_{||} - \chi_{\perp})$ は磁気異方性、Rは着目核とC-C結合の中心と結んだ距離、 θ はC-C結合とRとのなす角である。使用した結合距離および

結合角を表すを示した。¹²⁾ 数値計算は東大計算センターによる。

$l(C-C)$	1.54 Å
$l(C-H)$	1.10
$\angle C-C-C$	109.5°
$\angle C-C-H$	109.5

4 結果および考察

鎖状に長いnアルカン分子の主鎖C-C結合のΔXを考えたとき、これの末端および中央部における寄与は一般に異なりと考えられる。ただ長くなるに可能なコンホメーションの数が著しく多くなり、この平均化により上記の効果が殺されて化学シフトとして明瞭な区別を難しくなるものと思われる。

しかし、近年ポリエチレンの単結晶が折りたたまれた分子鎖の形をとることはよく知られており、トランスの多いコンホメーションを特定の溶媒と温度で可能にするものと思われる。Liu^{1), 2)}の見出した結果がα-クロロナフタレンの様な芳香族の大きな分子でのみみられる現象であることと考えるとこの化学シフトはnアルカンの特別な形態に因縁するのかもしれない。

著者はこの計算をまず最も簡単なトランスの平面ジグザグ鎖について行い、次にZ-型を適当に考慮してゆく方法をとった。図1(a)にnアルカンのα-クロロナフタレン溶液での化学シフトの結果を示した。図1(b)にLiu¹⁾の結果と比較のため示した。これらの図からメチルおよびメチレンが炭素数(n≥5)の増加と共に低磁

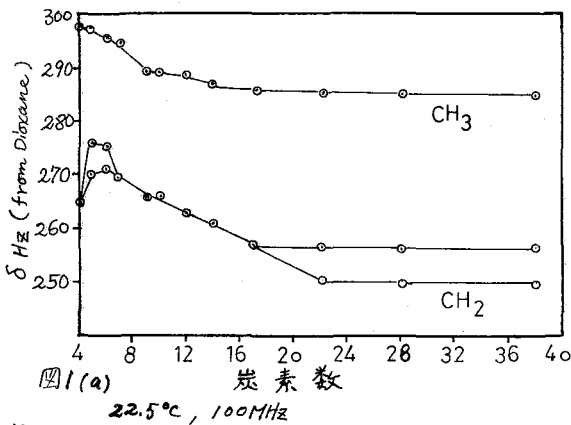


図1(a) 22.5°C, 100MHz

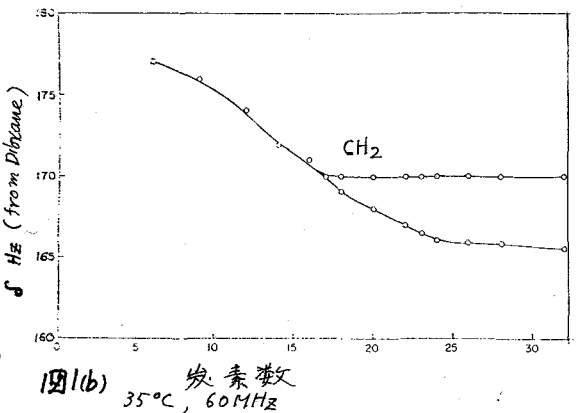


図1(b) 35°C, 60MHz

場にシフトしてゆくことがわかる。またnが18以上でメチレンプロトンが2本に分裂している。図2に平面ジグザグのコンホメーションをとったnアルカンの化学シフトの計算結果を示した。図2から末端メチルおよびメチレンプロトンは炭素数(n≥5)の増加と共に低磁場にシフトすることがわかる。この傾向は実験の傾向と同じである。また中央のメチレンCH₂ (2/2 or 2/2) と末端部のメチレンに化学シフト差があることがわかり、中央部のメチレンは末端部のメチレンに比べて低磁場にでている。このことから、メチレンプロトンが2本に分裂(n≥18)することに関して定性的に理解できる。またメチレンプロトンが炭素数5のときより山がでる

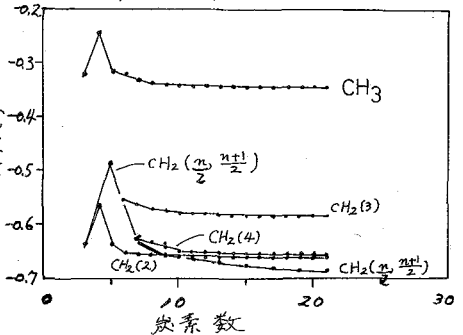


図2 CH₂(i)は末端メチル(i=1)からi番目の炭素原子に属する。

のは実測の傾向と一致している。

次に、通常の場合 α -アルカンの CH_2 はこの様な分岐を示すが、これは種々のコンホメーションの平均化によると思われる。更にはこのシフトの温度変化はコンホメーションの変化をあらわすと考えられるので純 α -アルカンのコンホメーションの温度による変化の化学シフトへの寄与を C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} について計算し実測値と比較した。その化学シフトを次の式を用いて表わした。

$$\delta = \sum_i X_i \delta_i \quad (2)$$

$$X_i = \frac{e^{-E_i/RT}}{\sum_i e^{-E_i/RT}} \quad (3)$$

ここで δ_i はコンホメーション i の化学シフト、 X_i は i のpopulation、 E_i はコンホメーション i の自由エネルギー ($\Delta E = E_g - E_t = 500 \text{ cal/mol}$ を用いた²⁾)、 R は気体定数、 T は絶対温度、 \sum は各分子がとりうるコンホメーションについての総和である。 C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} について、表3に示したコンホメーションを考えた(ここで G' 又は G'' は異種した)。

表3

C_4H_{10}	T, G, G'
C_5H_{12}	TT, TG(G'T), TG'(GT), GG(G'G')
C_6H_{14}	TTT, TTG(G'TT), TTG'(GTT), TGT(TG'T), TGG(G'G'T), GTG(G'TG'), GTG', G'TG, GGG(G'G'G')
C_7H_{16}	TTTT, TTTG'(GTTT), TTTG(G'TTT), TTGT(TG'TT), TTGG(G'G'TT), TTG'G'(GGTT), TG'TG'(GTGT), TGTG(G'TG'T), TGTG'(GTG'T), TG'TG(G'TGT), TGGT(TG'G'T), G'TTG'(GTG), G'TTG, GTTG', GTGG(G'G'TG'), G'TG'G'(GGTG), G'G'G'T(TGGG), G'G'TG(G'TGG), GGGG(G'G'G'G')

これらのコンホメーションを考慮したときのメチレンの化学シフトの温度変化を図3に示した。実測値に対してはシクロヘキサン¹⁰⁾の積磁化率温度変化の値を用いて積磁化率の補正をした。 C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} の温度に

() は mirror image のコンホメーション

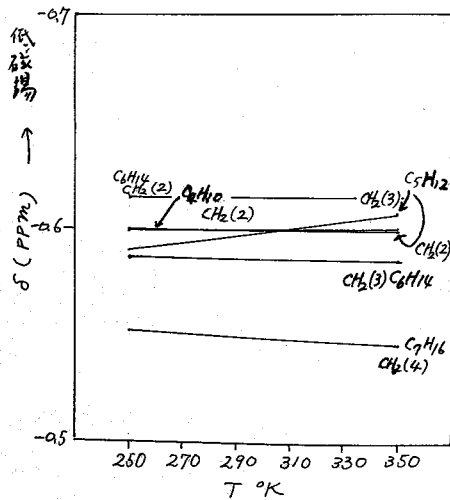


図3

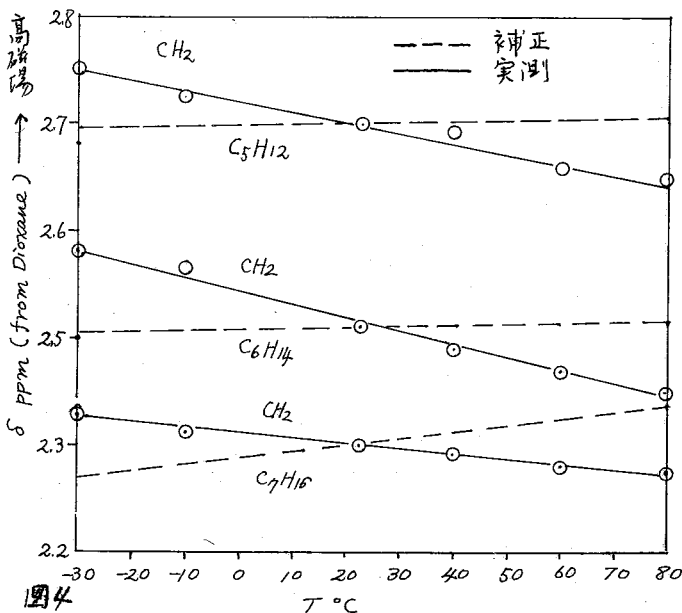


図4

対する化学シフトを図4に示した。図4の破線は温度変化に対する補正を行なったものである。 C_6H_4 , C_7H_6 のメチレンの化学シフトは温度の増加に対して僅かに高磁場にシフトし、計算結果と一致している。 C_5H_2 は温度変化に対して余り変化しなく、計算では $CH_2(3)$ は低磁場に僅かにシフトするけれども $CH_2(2)$ は強くと変化しない。^{これは} $CH_2(3)$ と $CH_2(2)$ のプロトン比が1:2なので、メチレンプロトン全体として化学シフトが余り変化しなかつたのではないかと思われる。

文献

- 1) I. Ando, A. Mishioka, *Polymer J.*, 1, 288 (1970)
- 2) Kang-Jen Liu, *J. Polymer Sci.*, 5, 1209 (1967)
- 3) Kang-Jen Liu, *Polymer*, 10, 951 (1970)
- 4) A. A. Bothner-By, R. Naar-Colins, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 20, 833 (1958)
- 5) M. T. Rogers, P. T. Narasimhan, *J. Chem. Phys.*, 31, 1302 (1959)
- 6) J. I. Musher, *J. Chem. Phys.*, 35, 1159 (1961)
- 7) R. F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1755 (1961)
- 8) D. W. Davis, *Mol. Phys.*, 6, 489 (1963)
- 9) J. Homer, O. Callaghan, *J. Chem. Soc.*, 439 (1968)
- 10) M. A. Azim, S. S. Bhatnagar, R. N. Mathur, *Phil. Mag.*, 16, 580 (1933)
- 11) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 27, 226 (1957)
- 12) L. Pauling, *Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, 1960

アルキル水銀(II)化合物の $^{2J}J_{\text{Hg-H}}$ と化学構造

A-5

(東大工) O松尾仁, 香藤泰和

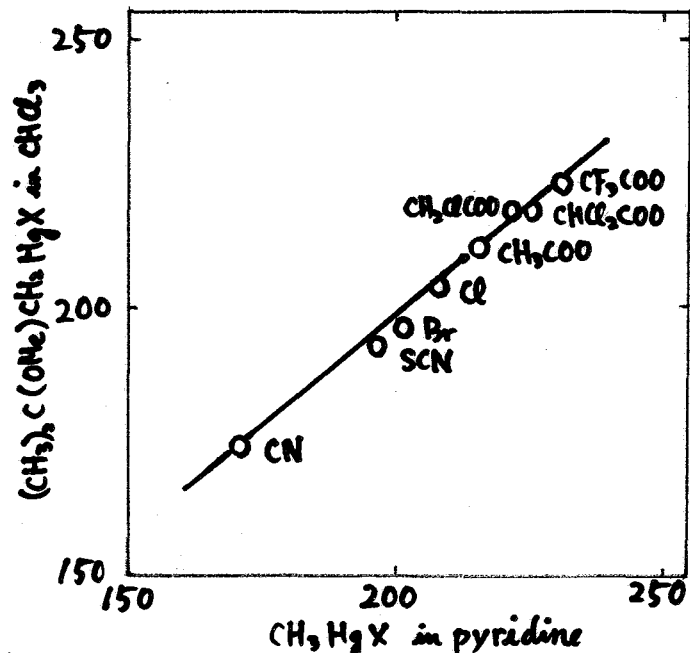
§1 はじめに

オキ水銀水溶液にオレフィンを導入して得られる低温で安定なβ-ヒドロキシアルキル水銀(II)化合物は昇温すると、Redox分解してカルボニル化合物を与える。Wacker

$$\text{H}_2\text{C}=\text{C} < + \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{Hg}^+}{\text{C}}}-\text{C}-\text{H} + \text{H}^+ \cdots 1) \quad \text{H}-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{Hg}^+}{\text{C}}}-\text{C}-\text{H} \longrightarrow \text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{H} + \text{Hg}^0 \cdots 2)$$
 反応¹⁾に対応するこの反応はNMRで追跡することができ、β-ヒドロキシアルキル水銀(II)化合物の減少量と生成カルボニル化合物の増加量が外部標準からそれぞれ独立に決定されるので、反応の化学量論性を確認しつつ、NMRによる反応追跡を行うことができる²⁾。特にこれらβ-ヒドロキシアルキル水銀(II)化合物の反応をNMRにより追跡することに意味があるのは、 ^{199}Hg によるサテライトは容易に見い出され、反応中に常にモニターできるからである。実際、有機水銀化合物はNMR研究の対象となっており、特に ^{199}Hg (I=1/2 自然存在率 16.78%) とプロトンとのNMR結合定数は大きく変化するので、水銀と配位子との関係はかなり研究されてきた³⁾。ここで一歩進んで、C-Hg結合の性格がこのNMR結合定数により理解されれば、水銀のみならず多くの触媒反応では錯体が中間体と考えられているので意味がある。本研究ではまずβ-オキアルキル水銀(II)化合物の $^{2J}J_{\text{Hg-H}}$ 値におよぼす配位子効果を調べ、比較的よく研究されている CH_3HgX の場合³⁾と対比した。さらに、 CH_3HgX では力の定数や結合距離などが知られているのでC-Hg結合の性格を議論した。β-ヒドロキシイソブチル水銀(II)化合物はプロトンにより $\text{C} \cdots \text{Hg}^{2+}$ 型の解離が起り、tert-ブタノールを与えるがこの配位子効果を $^{2J}J_{\text{Hg-H}}$ 値で整理して、この化合物の反応性の理解を試みた。

図1. β-メチルイソブチル水銀(II)塩とメチル水銀(II)塩の J 値の対比

$^{2J}J_{\text{Hg-H}}$ の値はいわゆるFermi Contact項の寄与が支配的であり⁵⁾、平均励起エネルギー近似を用いると結局 $J_{\text{ac}}(\Delta E)^{-1}(d^2)(a_N a_{N'})$ となる。ここで ΔE は平均励起エネルギー、 d はvalence orbitalのs性、 a_N は超微細構造定数である。β-オキアルキル水銀(II)化合物の置換基、触媒効果と調べることにより先の配位子効果ともあわせて、どのパラメータが支配的であるかを検討した。



§2 実験および実験結果

i) β -オキシアアルキル水銀(II)化合物の $^2J_{\text{Hg-H}}$ 値におよぼす配位子置換基溶媒効果

酢酸水銀メタノール溶液にイソブテンを導入すると β -メトキシイソブチル水銀(II)酢酸塩が生成する。炭酸ナトリウムで中和しメタノールを除き、クロロホルムを加えて酢酸ナトリウムを過剰除去すると β -メトキシイソブチル水銀(II)酢酸塩のクロロホルム溶液が得られる。この溶液にNaCl, NaBr等の水溶液を加えて振とうすると、 CH_3COO 基はCl, Br等により置換される。(NMRにより CH_3COO 基のメチル基のピークが消失したことから確認) こうして得られた種々の β -メトキシイソブチル水銀(II)塩の $^2J_{\text{Hg-H}}$ 値は図1に示したようにメチル水銀(II)塩のそれとよい直線関係にあった。なお CF_3COO^- , $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$, $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ は完全に CH_3COO^- では置換しないため CH_3COO^- 基のメチル基ピークの減少量から置換した量を求め外挿法により完全に置換した場合の値を推定した。2Mの過塩素酸水銀水溶液に種々のオレフィンと各々等モル導入

表1 β -オキシアアルキル水銀(II)化合物の $^2J_{\text{Hg-H}}$ 値の置換基効果

置換基(R)	$^2J_{\text{Hg-H}}$ (H ₂ O)	$^2J_{\text{Hg-H}}$ (H ₂ O)	$^2J_{\text{Hg-H}}$ (MeOH)	σ_{I}	ルキル水銀(II)イオンの $^2J_{\text{Hg-H}}$ 値を表1に示した。 β -メトキシアルキル水銀(II)酢酸塩、 β -ヒドロキシアルキル水銀(II)酢酸塩の場合もほぼ同じ傾向を示した。上の方法で得た β -メトキシイソブチル水銀(II)塩化合物を種々の溶媒に溶かし $^2J_{\text{Hg-H}}$ を求めた結果は表2に示した。溶媒の選択に際しては水素結合をつくる溶媒、ベンゼン、トリジン系溶媒は除いた。 ⁶⁾ なおNMR測定は日本電子製C-60.4H100,日立製R-20AおよびR-20Bで行った。
CH_2CH_3	255.6	231.2	226.5	-0.05	表2. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{HgCl}$ の $^2J_{\text{Hg-H}}$ 値の溶媒効果
CH_3	258.0	231.8	227.0	-0.05	
CH_2OH	267.0	237.1	236.2	0.05	
CH_2Cl	267.9	237.3	233.3	0.15	
H	270.0	241.5	234.4	0.00	
$\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	282.9	—	—	0.17	
Cl	371.4	—	—	0.47	
OCOCH_3	382.5	—	—	0.29	
OC_2H_5	384.0	—	—	0.27	

a) M. Charton, J. O. C. 29 1222 (1964)

を求めた結果は表2に示した。溶媒の選択に際しては水素結合をつくる溶媒、ベンゼン、トリジン系溶媒は除いた。⁶⁾なおNMR測定は日本電子製C-60.4H100,日立製R-20AおよびR-20Bで行った。

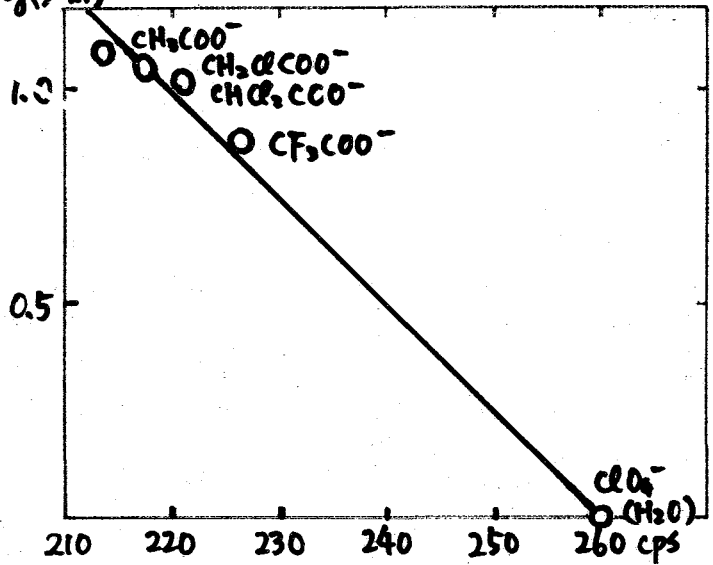
ii) β -ヒドロキシイソブチル水銀(II)化合物

のプロトンによる置換反応における配位子効果
過塩素酸水銀水溶液にイソブテンを導入して得られる β -ヒドロキシイソブチル水銀(II)イオンは室温では安定であるが昇温するとプロトンとの置換反応が起りtert-ブチノールを与える。この反応をNMRで追跡し、 β -ヒドロキシイソブチル水銀(II)イオンのメチル基の減少量およびtert-ブチノールのメチル基の増加量から速度を求めた。この系に CF_3COONa , $\text{CHCl}_2\text{COONa}$, $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$, CH_3COONa とそれぞれ添加し、反応性におよぼす配位子効果を検討した。速度式は $v = \{k_1[\text{RHg}^+] + k_2[\text{RHgX}]\} [\text{H}^+]$ とかける。なお、 $[\text{RHg}^+]$, $[\text{RHgX}]$ はプロトンおよびX配位子をもつ β -ヒドロキシイソブチル水銀(II)塩の濃度でこの値は $^2J_{\text{Hg-H}}$ の値から次式を使って求めた。

$$^2J_{\text{obs}} = \{J_1[\text{RHg}^+] + J_2[\text{RHgX}]\} / \{[\text{RHg}^+] + [\text{RHgX}]\}$$

J_2 の値はメチル水銀(II)塩のそれから推定した。またプロトン濃度は pK_a 値から求めた。縦軸に $\log(k_2/k_1)$ 、横軸にメチル水銀(II)塩の ${}^2J_{\text{CH}_3\text{Hg}-^1\text{H}}$ 値をとったところ、図2のような直線関係が得られた。

$\log(k_2/k_1)$



${}^2J_{\text{CH}_3\text{Hg}-^1\text{H}}$ (CH_3HgX in benzene)

§3 議論

β -メトキシイソブチル水銀(II)化合物の配位子による ${}^2J_{\text{CH}_3\text{Hg}-^1\text{H}}$ 値がメチル水銀(II)塩のそれとよい直線関係にあることは C-Hg 結合に対する hyperconjugation の寄与が無視できることを示唆する。メチル水銀(II)塩の ${}^2J_{\text{CH}_3\text{Hg}-^1\text{H}}$ 値は $\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgX}$ の平衡定数の対数と負の勾配をもつよい直線関係にあることが知られている³⁾ので、Hg-X 結合が強まるほど J 値が小さくなることはいえる。表3に示したように J 値は他の物性値と相関性があり、

表3 CH_3HgX の分子定数のまとめ

配位子	$k_{\text{CH}_3\text{Hg}}$ (10^5 dyne/cm)	結合距離 CH-Hg (\AA)	$J_{\text{CH}_3\text{Hg}-^1\text{H}}$ (cps)	C-Hg-X Bond population
F	—	—	233	0.66 (0.14)
Cl	2.69	2.06	215.2	0.63 (0.53)
Br	2.60	2.07	212.0	—
I	2.50	—	200.0	—
CH_3	2.45	2.23	104.3	0.60 (0.59)

J 値が大きくなると C-Hg 結合は強まるといえる。β-ヒドロキシイソブチル水銀(II)イオンのプロトンによる置換反応は C-Hg 結合が $\text{C} \cdots \text{Hg}^{2+}$ 型に切れる反応であり、C-Hg 結合の共有性が大きいほど (C-Hg 結合のイオン性が小さいほど) この型には切れにくくなるであろう。

従って図2は ${}^2J_{\text{CH}_3\text{Hg}-^1\text{H}}$ 値が C-Hg 結合の共有性の強さを反映しているといえる。Winstein³⁾は $\text{RHgX} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Hg}^0$ の反応では X の効果として $\text{ClO}_4^- \gg \text{OAc}^- \gg \text{Br}^-$ という結果を出している。この点は C-Hg 結合の共有性が増せば水銀イオンは電子をひきとって還元されやすくなることを意味し上の結果と矛盾しない。 ${}^2J_{\text{CH}_3\text{Hg}-^1\text{H}}$ は Fermi Contact 項が支配的であることが知られているので、 $J \propto (\Delta E)^{-1} (\alpha^2) (a_{\text{Hg}} a_{\text{H}})$ と書ける。ここで ΔE は平均電子エネルギー、 α は valence orbital の s 性、 a は超微細構造定数。Schneiderらは CH_3HgX において、 $\text{X} = \text{CH}_3$ のときは sp 混成、 $\text{X} = \text{ClO}_4^- (\text{H}_2\text{O})$ のときは s 混成であるとして CH_3HgX の ${}^2J_{\text{CH}_3\text{Hg}-^1\text{H}}$ の変化を説明した⁵⁾。他方、Macrollは混成の程度による重なり積分の大きさが、 $sp > sp^2 > sp^3 \gg s$ であることを示した⁹⁾。重なり積分は結合の強さを反映しているから s 混成から sp 混成になるほど結合が強まることになる。従って、もし混成が J 値の変化に支配的であると考えると、表3の結果は説明できない。平均励起エネルギーは CH_3HgX の UV データ¹⁰⁾で

$X = Cl, Br, I$ の各々 206, 209, 206 $m\mu$ とほとんど変化がないからこのパラメータの寄与は小さいとしてよいであろう。Hg-X 結合の共有性が増すことは Hg 上の電子密度が増すことを意味し、従って Z^* が小さくなることと同義である。Q は Z^* の 3 乗に比例することが知られている¹¹⁾ から Q は小さくなり、 τ 値が小さくなることは理解できる。表 1 から I 効果の大きい置換基がつくと、 τ 値は大きくなるといえよう。このことは Hg 上の電子密度が I 効果の大きい置換基がつくと減少し、 Z^* が大きくなるとして理解できる。溶媒効果は誘電率の大きい溶媒ほど、分子の誘起双極子モーメントが大きくなり Hg 上の正電荷が増し、 Z^* が大きくなるから表 2 の結果も理解できる。しかしこれらは平均励起エネルギー近似に基づく議論であり、Pople らが提唱した¹²⁾ それぞれの分子軌道間の電子励起エネルギーを考慮した考え方で Z^* の寄与が小さいとしても説明できるかもしれない。この点は水銀を含んだ分子軌道法の計算を待たねばならない。

§4 まとめ

以上の結果をまとめてみると、1) アルキル水銀(II)化合物の τ_{Mg-H} 値は CH_3X でも、 β -オキシアルキル水銀(II)塩でも、C-Hg 結合の共有性の強さをあらわすよいパラメータである。2) アルキル水銀(II)化合物の C-Hg 結合分解反応において、 $C \cdots Hg^{2+}$ 型の解離は共有結合性が小さいほど起こり易く、 $C^+ \cdots Hg^0$ 型の redox 開裂は共有結合性が大きいほど有利になると考えられる。その考えは一連のアルキル水銀(II)化合物の τ_{Mg-H} 値から裏付けられた。3) 平均励起エネルギー近似による議論では、 τ_{Mg-H} 値におよぼす配位子、置換基、溶媒効果は、いずれも Hg の Z^* が支配因子であるとしてよく理解された。4) Pople らの各々の分子軌道間の励起電子エネルギーを考慮した考え方の τ_{Mg-H} の解釈は水銀を含んだ分子軌道法の計算を待たねばならない。

文献

- 1) J. Smidt *Angew. Chem.*, **71** 176 (1959); **74** 93 (1962)
- 2) Y. Saito and M. Matsuo *J. Organometal. Chem.* **10** 524 (1967)
- 3) R. Scheffold *Helv. Chim. Acta* **52** 56 (1969)
- 4) P. L. Goggin *Trans. Faraday Soc.*, **62** 1423 (1966)
- 5) J. V. Katton, W. G. Schneider and W. Siebrand *J. C. P.* **39** 1330 (1963)
- 6) R. J. Abraham *J. Phys. Chem.*, **73** 1192 (1969)
- 7) 松尾, 齊藤 *日本化学会 23 年会* 218 (1970)
- 8) S. Winstein *Chem. & Ind.* 2061 (1962)
- 9) A. Macroll *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 369 (1950)
- 10) B. G. Gomenlock and J. Trotman *J. C. S.* **1955** 1454
- 11) H. Kahn 'Atomic Spectra' Academic Press Inc., New York, (1962) p. 328
- 12) J. A. Pople and A. A. Bothner-By *J. C. P.* **42** 1339 (1965)

〔序論〕

液体における単一スピンの緩和時間は一様に T_1 , T_2 によってあらわされるが、これらの定数が厳密に意味をもつのはスピンの緩和関数 $\overline{\alpha}_s(t)$ が指数関数的に減衰する場合に限られている。B.P.P.-Bloch-Wangsness-Redfield の理論によれば $\overline{\alpha}_s(t)$ (これは巨視的変量と考えてよいが) は微視的変量である分子運動をあらわす相関時間化と拡散方程式を通じて結びつけられている。その結果 $\overline{\alpha}_s(t)$ は指数関数的に減衰することか期待されている。しかし実際の液体の系において B.P.P. の理論が成立条件である weak collision あるいは拡散が仮定が必ずしもみたされておらずとは限らない。赤外線吸収やラマン分光から求めた緩和関数は直接分子運動をあらわしておくと考えてよいが、これらの時間が短くそこで指数関数として近似するのはよくあらずである¹⁾。そこでスピンの共鳴スピンとして緩和関数が指数関数として減衰を示さないような場合、可能な限り強い相互作用のありと、または分子運動のゆるくなりによっておこる場合などについて検討する。

〔実験〕

電子スピン $1/2$, 核スピン $1/2$ の V^{4+} の ESR スペクトルを用いた。試料は新しく合成した $VO(acac)_2$ の $0.01 \sim 0.001 M/l$ のベンゼンあるいはトルエン溶液を脱気したものである。装置は JES-3BG-X を用いて $20 \pm 2^\circ C$ で測定を行った。その超微細構造のそれぞれ半値中は Kivelson の値²⁾ とよく一致している。これより $\overline{\alpha}_s(t)$, 2次, 4次, 6次モーメントを求めた。以下に実験値として示すのは核スピンの状態が $-1/2$ に対応する共鳴線を用いたものである。

〔解析〕

図1に示されるように $\overline{\alpha}_s(t)$ の微係数は時間の短いところでは指数関数からなるかに見られる。緩和関数は指数関数との比較の便のため図2に $\log \overline{\alpha}_s(t)$ としてあらわす。ここで興味のあることは $\log \overline{\alpha}_s(t)$ の $t \rightarrow 0$ への延長線が0に収れんしないことである。 $\overline{\alpha}_s(t) = e^{-t/T_2}$ のときは

$$T_2 = \int_0^\infty \overline{\alpha}_s(t) dt = \int_0^\infty e^{-t/T_2} dt$$

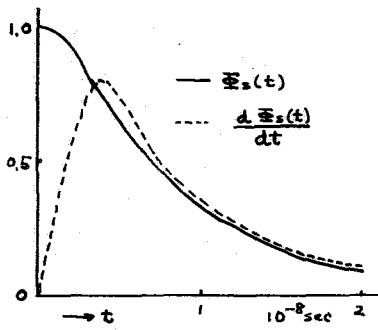


図1.

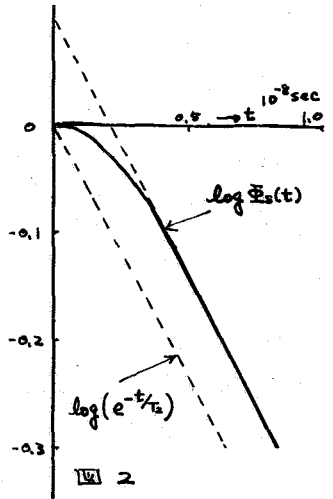


図2

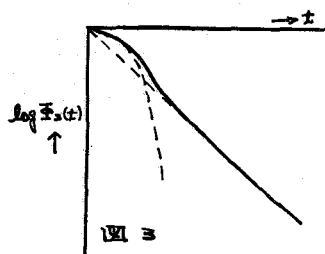


図3

により勾配が T_2 とあらわす。また $t \sim 0$ において指数関数でなくとも図3のようは t が大きいところでは e^{-t/T_2} に似るものについては近似的に勾配から T_2 を求めたとしても $\int_0^{\infty} \Xi_2(t) dt$ と大差ないであろう。しかし図2の場合は時間の長いところでは $\Xi_2(t) \sim ce^{-t/T_2}$ ($c > 1$) の形をしており、近似的にも

$$T_2 \sim \int_0^{\infty} ce^{-t/T_2} = cT_2$$

となり勾配のみであらわすことができないことがわかる。よって B.P.P. の理論の成立し下いときの緩和関数の形をあらわしうる理論について検討する。

物理量 A の相関関数を $(A(t), A^*) = \Xi(t)$ とすると $2M$ 次のモーメントは

$$M_{2m} = (-1)^m \left[\frac{\partial^{2m} \Xi(t)}{\partial t^{2m}} \right]_{t=0}$$

であらわされる³⁾。したがって $t \sim 0$ の領域では

$$\Xi(t) = 1 - \frac{M_2}{2} t^2 + \frac{M_4}{4!} t^4 - \frac{M_6}{6!} t^6 + \dots$$

の展開が可能である。実測値と対応は $t \sim 0$ の付近4に示されるように2次の項までとってよくあらわされている。時間のやゝ長いところでは4次、6次とすれば実測と合わせることもできるが、モーメント自体が $t=0$ で定義されているものである以上、これは意味をなさない。

森の取扱⁴⁾によれば $S(t)$ の時間相関関数 $\Xi_2(t) = (S(t), S^*) \cdot (S, S^*)^{-1}$ は

$$\frac{d}{dt} \Xi_2(t) - i\omega_0 \Xi_2(t) + \int_0^t \phi_1(t-t') \Xi_2(t-t') dt' = 0$$

による動きを平し、 $\Xi_2(t)$ のラプラス変換は次のようになる。

$$\Xi_2(z) = \frac{1}{z - i\omega_0 + \phi_1(z)}$$

よって

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

$$i\omega_0 \equiv \left[\frac{d \Xi_2(t)}{dt} \right]_{t=0}$$

であり、 $f_1(t)$ は $S(t)$ に比べてより高次の力である。さらに f_1 をあらためて物理変数として扱えば、

$$\phi_1(z) = \frac{\Delta_1^2}{z - i\omega_1 + \phi_2(z)} \equiv \Delta_1^2 \Xi_1(z)$$

をうる。よって $\Delta_1^2 = (f_1, f_1^*) \cdot (S, S^*)^{-1}$ である。この操作を続けることにより

$$\Xi_2(z) = \frac{1}{z - i\omega_0 + \frac{\Delta_1^2}{z - i\omega_1 + \frac{\Delta_2^2}{z - i\omega_{n-1} + \frac{\Delta_n^2}{z - i\omega_{n-1} + \Delta_n^2 \Xi_n(z)}}}}$$

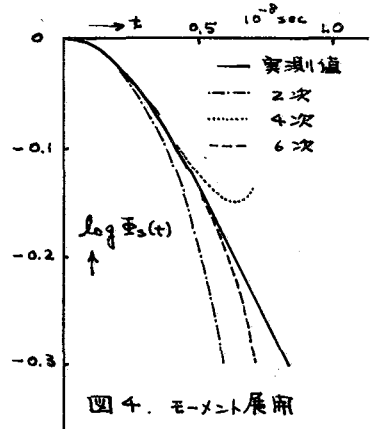


図4. モーメント展開

をうる。この連分数は必ずしも有限ではないが、実際には有限次数で切断する必要がある。こゝでは森の長時間近似を用いる。もし $S(t)$ の運動が $f_n(t)$ の動きと比較して十分ゆっくりであるとすると $S_s(t)$ の運動をみる上で近似的に $f_n(t)$ を定数 $S_n = \Delta_n^2 t_n$ (t_n は n 次のランダム力 f_n の相関時間) とおくとおこなうことができる。連分数が n 次で切断できる条件としては $\Delta_n^2 / \Delta^2 \gg 1$ であることが示されている⁵⁾。また Δ_n^2 はモーメント M_2, M_4, \dots, M_{2n} の関数である⁶⁾。この n 次連分数を解き、その特異点を α_i 、対応する留数を R_i とすると緩和関数 $S_s(t)$ は

$$S_s(t) = \sum_{i=1}^n R_i \exp(\alpha_i t)$$

によってあらわされる。 n 個の特異点のうち最も絶対値の小さいものが長い時間までわたる減衰をあらわし、B.P.P. の $1/T_2$ に対応する。

連分数を1次で切断すると

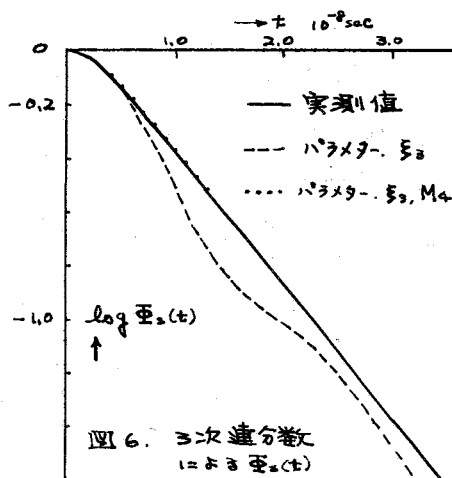
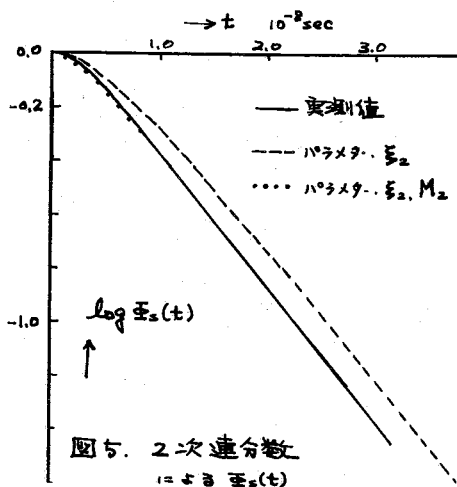
$$S_s(\omega) = \frac{1}{\omega + \xi_1}, \quad S_s(t) = \exp(-\xi_1 t)$$

となる。こゝでは共鳴線の中心 ω_0 を 0 としたスロクトルを扱うため $\omega_j = 0$ となる。 $\xi_1 = \Delta^2 t_1 = T_2^{-1}$ とすれば B.P.P. の理論と一致するがこれは図5に示すように実験と一致しない。

2次で切った場合、

$$S_s(\omega) = \frac{1}{\omega + \frac{\Delta^2}{\omega + \xi_2}}$$

となり $\xi_2 = \Delta^2 t_2$ のうち t_2 は未知であるからこれをパラメータとして勾配を合わせると図5のようになる。右の小さいところでのふるまいはよく示されているが時間の長いところで平行にみられる。3次で切断した場合、同様に ξ_3 をパラメータとして合わせると図6のような結果をうる。これらとより良く一致させるには M_{2n-2} を変化させることによりパラメータをもう一つ増加することから考えられる。この結果は図5、6に同時に示すが、実験値に非常に良く一致している。これら



γ_n のみはパラメータとしたときの不一致の原因は切断条件 $\Delta_n^2/\Delta^2 \gg 1$ が十分にみたされていなければいけないかと考えられる。図に示す系について求めた比は

$\Delta_2^2/\Delta^2 \sim 4.2$, $\Delta_3^2/\Delta^2 \sim 5.4$ であり、上記の条件としては適当といえず、本来 γ_n は $\gamma_n(\omega)$ として扱わなくてはならないものがある。したがって定数 γ_n とした影響が M_{2n-2} の値にあらわれたと解釈せざるを得ない。二次において補正された二次モーメント M_2' と実測された M_2 の比は $M_2'/M_2 \sim 2.1$ 、三次では $M_4/M_4 \sim 1.9$ 、四次では $M_6'/M_6 \sim 1.6$ 、 2.0 であった。

[考察]

実測されたスピン緩和関数を解析するために B.P.P. の理論とモーメント展開を併用する方法として森の理論を用いたとき、こゝで使用した系が長時間近似の条件を十分満足しないものがあるためまだ問題は残されているが、かなり良い結果が得られることがわかった。連分数の方法の使用にあたっては長時間近似以外には特に仮定がおかれていない。特殊な条件下をなわち連分数を1次で切断できるときには B.P.P. の結果とも一致する。短い時間のところで非常に良く実測値と合うことから B.P.P. の理論とモーメント展開をつなぐ方法として森の理論は良いものがあるといえる。

なお、ローレンツ形のスペクトルを用いるとモーメントは発散してしまい求めることができないが、連分数を n 次までとって求めた $\omega(\tau)$ をフーリエ変換したスペクトルを用いると $M_2, M_4, \dots, M_{2n-2}$ までがあらわされることがわかった。これは連分数の方法の特徴として興味深いものがある。

おわりに ESR の装置の使用をさせていただきました九州工業技術試験所の垣山仁夫博士、今村健化に感謝いたします。

使用した計算機は九州大学大型計算機センター - FACOM 230-60 である。

[文献]

1. たとえば R. G. Gordon, J. Chem. Phys. **43**, 1307 (1965)
H. Shimizu, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2385 (1966)
2. R. Wilson & D. Kivelson, J. Chem. Phys. **44**, 154 (1966)
3. A. Abragam, The Principle of Nuclear Magnetism, Oxford, 1961 4章
4. H. Mori, Progr. Theor. Phys. **34**, 399 (1965)
5. K. Kometani & H. Shimizu, J. Chem. Phys. 投稿中
6. J. A. Tjon, Phys. Rev. **143**, 259 (1966)

I. 序

天然における炭素は核スピン0の ^{12}C の他、核スピン $\frac{1}{2}$ の ^{13}C を約1.1%含む。このためC-H結合をもつ化合物の高分解能核磁気共鳴吸収スペクトルは ^{12}C -H陽子による吸収線を中心にしてその高磁場側および低磁場側に1本ずつの ^{13}C -H陽子による吸収線をもつ。これらのサテライトに関する研究は従来、陽子と ^{13}C 核とのスピン結合定数に関するものが主となっていた。本研究はこれらのシグナルのスピン格子緩和時間を測定することにより、C-H陽子の緩和の ^{12}C 、 ^{13}C による同位体効果を調べることを目的とした。両者の緩和時間の違いは ^{13}C 核のスピン格子緩和時間に関する知見を与える。また ^{12}C -H陽子、 ^{13}C -H陽子について核Overhauser効果の測定を行った。

II. 実験

測定はJEOLCO JNM-4H-100 高分解能核磁気共鳴測定装置を用いて、100 MHzで行い、測定温度は $23.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ とした。試料は ^{13}C を約40%に濃縮したギ酸を、拡散ポンプを用いた減圧下で凍結脱気して用いた。なお ^{12}C -H陽子とO-H陽子との化学シフトの大きさからこの試料は不純物として約3%の水を含んでいることが確かめられた。吸収線は4本あり、これらは高磁場側から順に、高磁場側 ^{13}C -H陽子、 ^{12}C -H陽子、低磁場側 ^{13}C -H陽子、O-H陽子に対応する。以下ではこれらをH、M、L、Oで示すことにする。

スピン格子緩和時間の測定は、平衡状態にある陽子の磁化を1回の断熱通過で反転させた後、その回復を十分弱いラジオ波磁場で繰り返し掃引して検出することにより行った。また核Overhauser効果の測定は、照射陽子を十分強いラジオ波磁場で照射し、その照射を切った後の観測陽子の磁化の変化を十分弱いラジオ波磁場で繰り返し掃引して観測し、その変化を照射磁場を切った直後に外挿することにより行った。緩和時間の測定、核Overhauser効果の測定ともに、掃引周期は約2 sec、掃引幅は観測するシグナルを中心に $\pm 22\text{ Hz}$ とした。

III. 解析の方法

Mのスピン格子緩和は次の式で示される。

$$\frac{d\langle M \rangle}{dt} = -\frac{\langle M \rangle - M_0}{T_1(M)} - \frac{\langle H \rangle - H_0}{T_1(MH)} - \frac{\langle L \rangle - L_0}{T_1(ML)} - \frac{\langle O \rangle - O_0}{T_1(MO)} \quad (1)$$

ここで $\langle M \rangle$ はMの磁化の大きさ、 M_0 はMの磁化の平衡状態での大きさ、 $T_1(M)$ はMのスピン格子緩和時間、 $T_1(MH)$ はMのHとの交叉緩和時間を表わすものとする。

HおよびLのシグナルはC-H陽子が ^{13}C 核とのスピン結合により分裂して

できたものであるから、 ^{13}C 核が独自の緩和機構によってそのスピンの向きを反転すると、その ^{13}C 核のために今まで H として現れていた陽子のシグナルは L に移り、また L として現れていた陽子のシグナルは H に移る。この ^{13}C 核による C-H陽子のサテライトの間の population transfer は Forsén と Hoffman¹⁾によってアセチルアセトンのケトエノール互変異性について報告されたものに類似している。上記の効果は $\langle H \rangle$ と $\langle L \rangle$ との大きさに相違のあるときにはそれらの時間的变化に影響をおよぼす。いま ^{13}C 核のスピン格子緩和時間を τ とすれば、H および L のスピン格子緩和は次の式で表わされる。

$$\frac{d\langle H \rangle}{dt} = -\frac{\langle H \rangle - H_0}{T_1(H)} - \frac{\langle M \rangle - M_0}{T_1(HM)} - \frac{\langle L \rangle - L_0}{T_1(HL)} - \frac{\langle O \rangle - O_0}{T_1(HO)} - \frac{\langle H \rangle}{\tau} + \frac{\langle L \rangle}{\tau} \quad (2)$$

$$\frac{d\langle L \rangle}{dt} = -\frac{\langle L \rangle - L_0}{T_1(L)} - \frac{\langle H \rangle - H_0}{T_1(LH)} - \frac{\langle M \rangle - M_0}{T_1(LM)} - \frac{\langle O \rangle - O_0}{T_1(LO)} - \frac{\langle L \rangle}{\tau} + \frac{\langle H \rangle}{\tau} \quad (3)$$

また O に対しては M に対するのと同様に次の式が成立する。

$$\frac{d\langle O \rangle}{dt} = -\frac{\langle O \rangle - O_0}{T_1(O)} - \frac{\langle H \rangle - H_0}{T_1(OH)} - \frac{\langle M \rangle - M_0}{T_1(OM)} - \frac{\langle L \rangle - L_0}{T_1(OL)} \quad (4)$$

M の磁化を断熱通過により反転させたあとの $\langle M \rangle$ の変化は式 (1) - (4) を $\langle M \rangle = -M_0$ 、 $\langle H \rangle = H_0$ 、 $\langle L \rangle = L_0$ 、 $\langle O \rangle = O_0$ の初期条件のもとに解くことによつて求められるが、 $T_1(M)$ が交叉緩和時間に比較して十分小さいことを考慮すれば

$$\frac{d\langle M \rangle}{dt} = -\frac{\langle M \rangle - M_0}{T_1(M)} \quad (5)$$

で近似され、 $\langle M \rangle$ は単一の時定数 $T_1(M)$ で指数関数的に回復する。

H の磁化を断熱反転させたあとの $\langle H \rangle$ の変化も同様に式 (1) - (4) を $\langle H \rangle = -H_0$ 、 $\langle M \rangle = M_0$ 、 $\langle L \rangle = L_0$ 、 $\langle O \rangle = O_0$ の初期条件のもとに解くことによつて求められるが、H と M または O との相互作用はただ交叉緩和のみによるのに反して H と L とは ^{13}C 核のスピンの反転によつても結ばれているので、次の式を $\langle H \rangle = -H_0$ 、 $\langle L \rangle = L_0$ の初期条件のもとに解く必要がある。

$$\frac{d\langle H \rangle}{dt} = -\frac{\langle H \rangle - H_0}{T_1(H)} - \frac{\langle L \rangle - L_0}{T_1(HL)} - \frac{\langle H \rangle}{\tau} + \frac{\langle L \rangle}{\tau} \quad (6)$$

$$\frac{d\langle L \rangle}{dt} = -\frac{\langle L \rangle - L_0}{T_1(L)} - \frac{\langle H \rangle - H_0}{T_1(LH)} - \frac{\langle L \rangle}{\tau} + \frac{\langle H \rangle}{\tau} \quad (7)$$

その結果、 $\langle H \rangle$ は $\left(\frac{1}{T_1(H)} - \frac{1}{T_1(HL)} + \frac{2}{\tau}\right)^{-1}$ および $\left(\frac{1}{T_1(H)} + \frac{1}{T_1(HL)}\right)^{-1}$ という時定数をもつ2つの指数関数の和の形で回復することがわかる。よつて $\langle H \rangle$ の回復の初期の部分は M に対するのと同様な近似によつて $\left(\frac{1}{T_1(H)} + \frac{2}{\tau}\right)^{-1}$ という時定数をもつ指数関数によつて表わされる。

L についても H に対するのと同様に考えることができる。

また L を照射した直後の $\langle M \rangle$ または $\langle H \rangle$ をみたときの Overhauser enhancement parameter は式 (1) または (2) を用いて次のように表わされる。

$$\eta(ML) \equiv \frac{\langle M \rangle - M_0}{M_0} = \frac{T_1(M)}{T_1(ML)} \frac{L_0}{M_0} \quad (8)$$

$$\eta(HL) \equiv \frac{\langle H \rangle - H_0}{H_0} = \frac{\frac{L_0}{T_1(HL)} - \frac{H_0}{\tau}}{\frac{1}{T_1(H)} + \frac{1}{\tau}} \frac{1}{H_0} \quad (9)$$

III. 結果

H, M, L, O に対するスピン格子緩和の様子を図1 a-d に示した。H および L と M との間には明らかな差が認められる。またこの図から求めた磁化の回復の様子を示すグラフを図2にあげた。H と L に対するグラフは同一のものとなったので図2では L については省略してある。グラフより断熱通過の瞬間において磁化が正しく反転したこと、および磁化の回復は指数関数的であることがわかる。H, M, L, O のグラフより求めた緩和時間は次に示すようになった。

$$\frac{1}{T_1(H)} + \frac{2}{\tau} = \frac{1}{T_1(L)} + \frac{2}{\tau} = \frac{1}{4.9}, \quad \frac{1}{T_1(M)} = \frac{1}{7.5}, \quad \frac{1}{T_1(O)} = \frac{1}{3.5} \quad \text{sec}^{-1} \quad (10)$$

また Overhauser 効果の測定では実験誤差以上の変化はみられなかった。すなわち

$$\eta(ML) \sim 0, \quad \eta(HL) \sim 0 \quad (11)$$

IV. 考察

$^{13}\text{C-H}$ 陽子の緩和は核スピン $\frac{1}{2}$ をもつ ^{13}C 核との間に磁気双極子相互作用が存在する点で $^{12}\text{C-H}$ 陽子の緩和と異なる。よって

$$\frac{1}{T_d^{PC}} = \frac{1}{T_1(H)} + \frac{1}{T_1(M)} = \frac{1}{T_1(L)} + \frac{1}{T_1(M)} \quad (12)$$

により定まる T_d^{PC} は陽子の ^{13}C 核による双極子相互作用の緩和時間である。陽子および ^{13}C 核はともに核スピン $\frac{1}{2}$ をもつので、これは ^{13}C 核の陽子による双極子相互作用の緩和時間 T_d^{CP} に等しい。これらの緩和時間と分子の回転ブラウン運動の相関時間 τ_c との間には、 r を C-H 結合の距離、 γ_p, γ_c をそれぞれ陽子、 ^{13}C 核の磁気回転比として、次の式が成立する。

$$\frac{1}{T_d^{PC}} = \frac{1}{T_d^{CP}} = \frac{\gamma_p^2 \gamma_c^2 \hbar^2}{r^6} \tau_c \quad (13)$$

一方、 ^{13}C 核の緩和時間 τ は T_d^{CP} の他、 ^{13}C 核の化学シフトの異方性などによる緩和時間 T_a を含んでいるので $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{T_d^{CP}} + \frac{1}{T_a}$ と表わされるが、いま ^{13}C 核の緩和は主に陽子との双極子相互作用によると仮定して

$$\tau = T_d^{CP} \quad (14)$$

とおく。この仮定の正当性については後に考えることにする。

(10) の結果および式 (12), (14) を用いれば、陽子の緩和時間として

$$T_1(H) = T_1(L) = 6.4, \quad T_1(M) = 7.5, \quad T_1(O) = 3.5 \quad \text{sec} \quad (15)$$

^{13}C 核の緩和時間として

$$\tau = T_d^{CP} = 42 \quad \text{sec} \quad (16)$$

の値が得られる。また式 (13) において $r = 1.09 \text{ \AA}$ 、 $\gamma_p = 2.68 \times 10^4 \text{ sec}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$ 、 $\gamma_c = 6.73 \times 10^3 \text{ sec}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$ の値を用いれば、回転ブラウン運動の相関時間は

$$T_c = 1.1 \times 10^{-12} \text{ sec}$$

(17)

となる。これは回転ブラウン運動の相関時間として妥当な値である。

次に式(14)を導くとき用いた仮定について考える。式(8)において(11), (15)の結果を用いれば $T_1(\text{ML})$ の値は $\sim 10^2 \text{ sec}$ と思われる。よって $T_1(\text{HL})$ も $\sim 10^2 \text{ sec}$ であることが予想される。一方の値が $T_1(\text{HL})$ に比べて十分小さければ、式(9)より $\eta(\text{HL})$ は大きな負の値をとるはずであるが、実験結果は(16)に示したように誤差の範囲で $\eta(\text{HL}) \sim 0$ であった。これは $T_1(\text{HL})$ と τ とがほぼ等しい値をもつことを示している。もし ^{13}C 核の緩和がその化学シフトの異方性などに大きく依存していて T_1 の値が小さいとすれば、計算される τ の値はさらに小さくなり、上の結果にあわないことになる。よって ^{13}C 核のスピン格子緩和は主に分子内の陽子との双極子相互作用に依存していると考えられる。

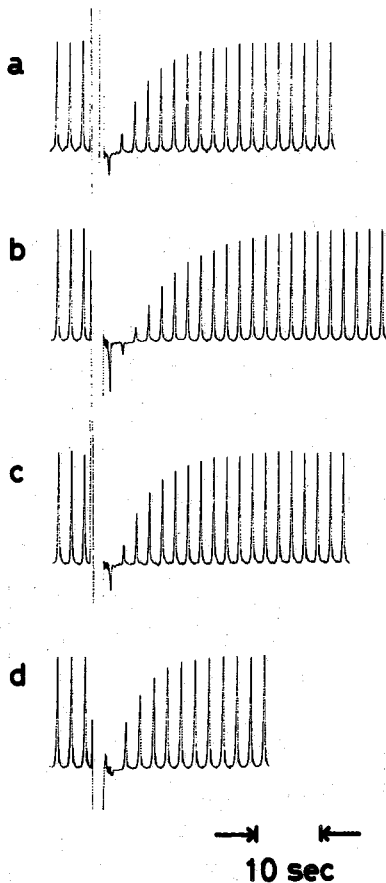


図1. キ酸陽子の断熱反転後の磁化の回復。a-d はそれぞれ H, M, L, O 陽子を示す。

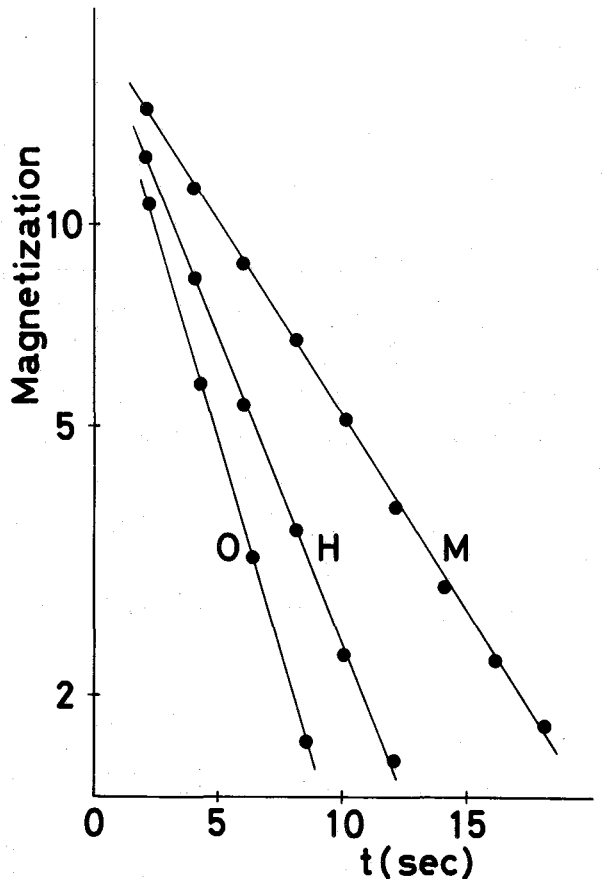


図2. 図1の変化をグラフで示したもの。縦軸の磁化は対数目盛。横軸の $t=0$ は断熱反転した時を示す。

1) S. Forsén and R.A. Hoffman, J. Chem. Phys., 39, 2892 (1963); 40, 1189 (1964).

最近、液晶が電子技術をはじめ広範囲の分野で、有望な新材料として注目されている。ところが液晶の基礎物性に関する研究はまだ十分に成されておらず、広範な研究が要望されている。われわれは新しい性能をもった材料の開発という立場から液晶の基礎物性の研究を進めつゝある。今回、その一環として、液晶の核磁気緩和時間を測定した結果、プロトンのT₁が特徴的な温度依存性を示すことを見出したので報告する。使用した物質は *p*-azoxy anisole (PAA, CH3-O-C6H4-N=N-C6H4-O-CH3) および anisylidene-*p*-amino-phenyl acetate (APAPA, CH3-O-C6H4-CH=N-C6H4-O-CO-CH3) で、いずれも温度を上昇させるヒネマティック相になり、電界によって動的散乱モードを示す。

[実験]

測定は180°-90°パルス列による null method によった。使用した装置のブロック図を図1に示す。WAVE FORM GENERATOR (TEKTRONIX 162) または FUNCTION GENERATOR (HP-3300A) によつて、パルス列の繰返し時間を決める。PULSE GENERATOR (2) (TEKTRONIX 161 をパルス幅1μsecまで変えられよう改定) は WFG 162 からのパルス出力でトリガーされ、180°パルス用のdcパルスを発生する。WFG 162 の鋸歯状波出力によつて、PULSE GENERATOR (1) (#161 の遅延時間調整用可変抵抗器を10回転ヘリカロームに交換) を動作させ、遅延パルスを発生させる。PULSE GENERATOR (3) はこのパルスによつてトリガーされ、90°パルス用のdcパルスを発生する。180°-90°パルス間隔は、ELECTRONIC COUNTER (TR-5157) で読みとる。2つのdcパルスは混合し、BALANCED MIXER (HP 10534A) (1), (2) に加え、RF OSCILLATOR

(JNM-3H-60) からのRFをゲートするのにも用いる。BM (2) の出力RFパルスはAMPLIFIERによつて必要な振幅まで増幅される。RF AMPの終段は3E29x2で、出力は約4.5 kW p-p, H₁ ~ 25 Gauss である。

測定はつぎのようになす。まず、S₁を180°の位置にし、CRO 180°パルス用のトリガーパルスでトリガーし、シグナルを鏡

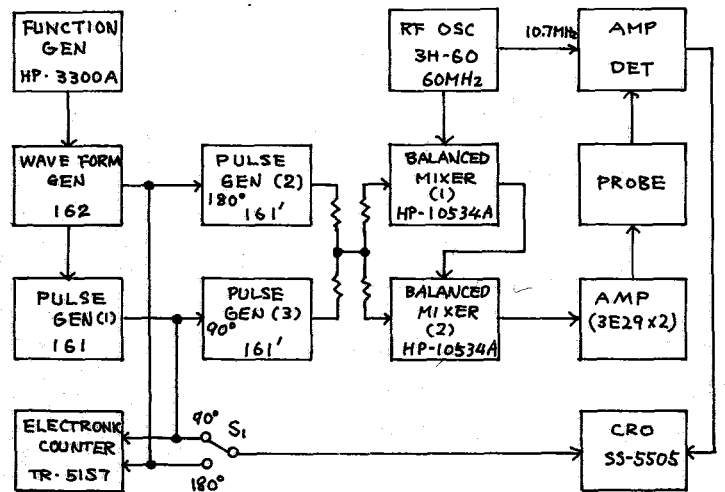


図1. パルスNMR装置ブロック図

測しながら180°パルス調整する。ついで S_1 を90°位置に切換え、90°パルスに伴う free induction decay signal (FID) を観測しながら、PULSE GEN (1) のヘリカロー4を調整し、FIDが0になる点を見出す。このときのパルス間隔 t_1 を読みとる。 $t_1 = T_1 \ln 2$ から T_1 を求めることができる。以上のようにすると、FIDとスイープを十分に上げた状態で観測できるので、精度よく t_1 を求めることができる。180°パルスの精度を考慮すると、 T_1 はFIDの強度変化から求める方が望ましいが、強度変化から求めた値と、null method の値とは、測定誤差内でよく一致したので、こゝではすべて null method によって測定した。

試料管は8mmφ (PAA) および10mmφ (APAPA) のものを使用した。温度は通常の高分解能スペクトロメータと同様の N_2 気流による方法で変化させた。温度変化は同相内では1時間、転移域付近では2~3時間同一温度に保つことによりおこなった。

試料はいずれも市販品を用いた。PAAはゲンゼンおよびゲンジンを用いて、APAPAはゲンゼンおよびエタノールを用いて再結晶を数回繰返して精製し、加熱、真空脱気して試料管に封入した。

[結果]

PAAおよびAPAPAのプロトンの温度依存性を図2、3に示す。PAAおよびAPAPAには種類の異なるプロトンが含まれているが、こゝで測定した T_1 は、これらのプロトンを一まとめにしたもので、各プロトンの T_1 の荷重平均ともいえるべきものである。固相におけるFIDは構造ともたないが、ネマティック相では分子内の双極子相互作用は拡散によって平均化されるため、分子内の双極子相互作用による分裂による構造が理わかる。また磁場の均一度を下げた使用しているため、等方的液体における構造は観測されない。

固相では、PAA, APAPA いずれの T_1 も温度上昇とともに増大し、Bline が *p-anisaldazine*¹⁾ で観測したような極大値は観測されなかった。固相-ネマティック

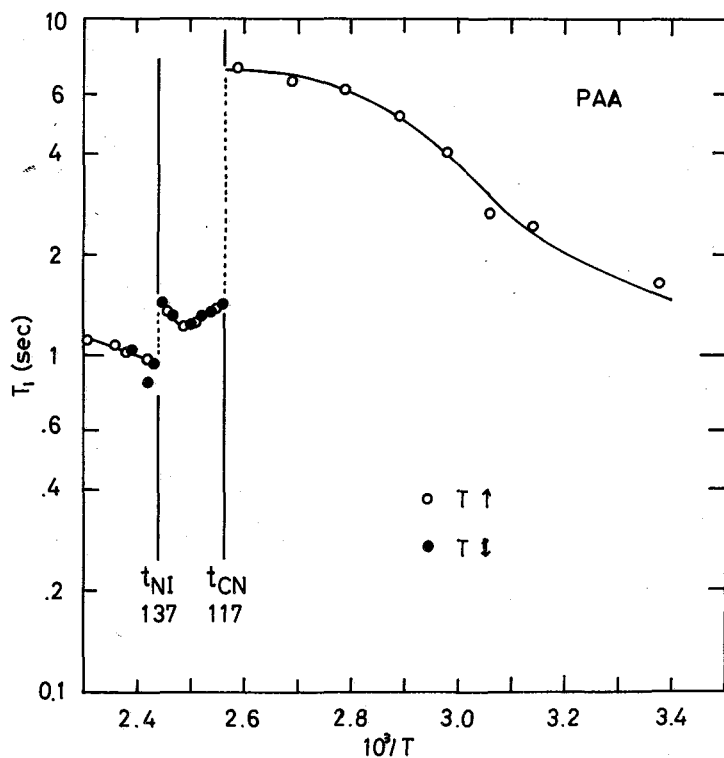


図2. PAAの T_1 の温度変化

相転移点 t_{CN} で T_1 は急激に変化し、約1桁短くなる。

t_{CN} 以上の温度では、PAAとAPAPAとは多少異なった T_1 の温度依存性を示す。

PAA PAAのネマティック相 ($t_{CN} = 117^\circ\text{C}$) では、はじめ温度の上昇とともに T_1 は減少し、 127°C 付近に極小値をとり、ついで温度上昇に伴って T_1 は増大する。ネマティック相-等方的液相転移点 $t_{NI} = 137^\circ\text{C}$ における T_1 は t_{CN} における T_1 にほぼ等しい。 t_{NI} で T_1 は不連続的に減少する。等方的液相では T_1 は温度とともに単調に増大していく。この変化は t_{NI} における粘度²⁾の変化と対応している。温度上昇時も下降時も T_1 の温度変化はよく一致している。

APAPA APAPAでは $t_{CN} = 82^\circ\text{C}$ から温度上昇とともに T_1 は急激に減少し、 87°C で極小値をとる。さらに温度を上昇させると、 105°C まで T_1 は単調に増大し、この温度で極大値をとる。つづいて温度を上昇させると、 $t_{NI} = 110$ で T_1 の急激な減少を伴って、等方的液相に転移する。転移後、温度上昇とともに T_1 は急激に増大し、 114°C からは単調に増大する。一方温度下降時には、 t_{NI} 付近から高温側における T_1 の急激な減少は観測されなかった。 t_{NI} 付近では、等方的液相の信号と、ネマティック相の信号とを観測することができ、両者の T_1 を求めることができる。このときの観測は、臨界溶液の臨界点における外観と類似している。ネマティック相においても、 T_1 の温度変化は、温度上昇時と異なり、ヒステリシスが見られる。

以上結果のみについて述べたが、現在¹⁴Nの T_1 の測定を準備中であり、内容についてはその結果とともに検討したい。

[文献]

- (1) Blinc et al. Solid State Communications 6, 839 (1966).
- (2) Bechener & Kast Ann. Phys. 41, 355 (1942).

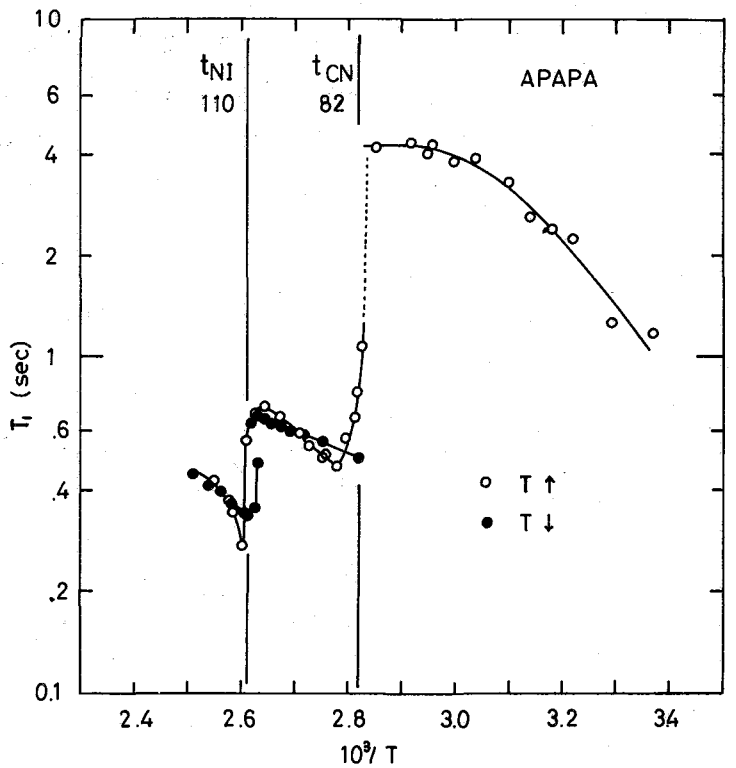


図3 APAPAの T_1 の温度変化

Fourier Transform NMR-1 緩和効果

A-9

(日電パリアン) [○] 岸田克彦 佐藤至朗 西田利昭
(康工試) 山本 修

I はじめに

感度の小さな原子核 例えは ^{13}C の NMR を測定する場合、または プロトンの NMR を測定する場合でも、その稀薄溶液で測定する場合には、従来定常法で積算する事により 信号と雑音の比の改善に努めて 必要な知見を得てきた。この手法を利用する場合には、実験時間全体にわたって、磁場の均一度並びに装置の動作状態を一定に保つことが必要である。例えは 一回の掃引時間を 50 秒と仮定しても、400 回の積算、亦たわち S/N を 20 倍改善しようとする時、測定時間は $50 \times 400 = 20,000$ 秒 約 5.6 時間必要であり、その間 磁場の均一度は可能な限り一定に保つことが要請される。例えは Varian 社の SS-100 のような装置を使って 積算回数ごとに 磁場の調整を電子計算機にやらせるとか、或は 測定室の温度をかなり厳密に制御するとかの工夫が必要になってくる。また測定時間が長いという事は 当然の事ながらその間 その測定のために装置を独占的に使用することになる。

Ernst, Anderson によって報告された フーリエ変換法を使用すれば、測定時間は著しく短縮される。フーリエ変換法では、糸にラジオ波を連続的に加えるのではなく、パルスの形で加える。パルスの周期 T を周期とする 周期関数として、この rf パルスをフーリエ変換して 周波数領域で その周波数分布を見ると $\gamma(\omega_0)$ を中心周波数として $1/T$ の間隔で一組の側帯波が分布していることはよく知られている通りである。この側帯波の強度が ほぼ一定とみせる範囲を充分広くとり、測定したいスペクトル全域を被うようなパルスを使って、それに対する時間領域での応答を測定し、フーリエ変換によって 周波数領域に変換すれば、定常法で観測するのと同様のスペクトルが得られるはずである。

$$\alpha = \gamma H_1 T$$

即ち、rf パルス法による 磁化の回転角であるから $\alpha = \pi/2$ にするような条件下で測定すれば パルスに対する応答は最大になる。ただし γ は観測している核の gyromagnetic ratio, H_1 は rf の振幅、 T はパルスの幅である。パルスとパルスの間隔 T_1 が T_1 よりも長い場合には問題ないが $T < T_1$ の繰返しの間で実験すると、磁化が熱平衡に達しないうちに次のパルスが加えられしことになって、パルスの加えられた直後の磁化は y 成分だけでなく x 成分も持つことになる。

$$M_x(0) = \frac{-(1-E_1)E_2 \sin\theta \sin\alpha}{(1-E_1 \cos\alpha)(1-E_2 \cos\theta) - (E_1 - \cos\alpha)(E_2 - \cos\theta)E_2} \quad (1)$$

$$M_y(0) = \frac{(1-E_1)E_2 \sin\theta \sin\alpha}{(1-E_1 \cos\alpha)(1-E_2 \cos\theta) - (E_1 - \cos\alpha)(E_2 - \cos\theta) E_2}$$

ただし $E_1 = \exp(-T/T_1)$, $E_2 = \exp(-T/T_2)$ である。 $\theta = (\Omega_i - \omega_1)T$ は回転座標系で見て 時間 T の間に effective field $(\Omega_i - \omega_1)/\gamma$ のまわりにもわった回転角である。(2)が容易にわかきように $M_y(0)$, したがって 多数回のパルスのうちのあるパルス後の応答の大きさは T, T_1 および α, θ の関数になっている。このことは $T < T_1, T_2$ なり条件下で フーリエ変換法で NMR スペクトルを測定して 共鳴線の強度を論ずる場合には 注意しておくてはいけないという事を意味するものと考えられる。ここでは モデル試料を用いた 実験の試みとのやりこに示す。

2 実験およびその結果

実験には Varian HA-100D, FT-100, SS-100 を使用した。測定試料は, TMS, シクロヘキサン, ジオキサン とベンゼンの混合物 2%, 四塩化炭素 80% の混合物である。定常法で測定したスペクトルをカー図に, 速い断熱法で測定した緩和時間 T_1 を カー表に示してある。

TMS	シクロヘキサン	ジオキサン	ベンゼン
11.6 ± 0.3	13.5 ± 0.2	14.4 ± 0.3	33.3 ± 0.5

ただし誤差は 平均偏差である

表 1 各信号の緩和時間 T_1 (Sec)

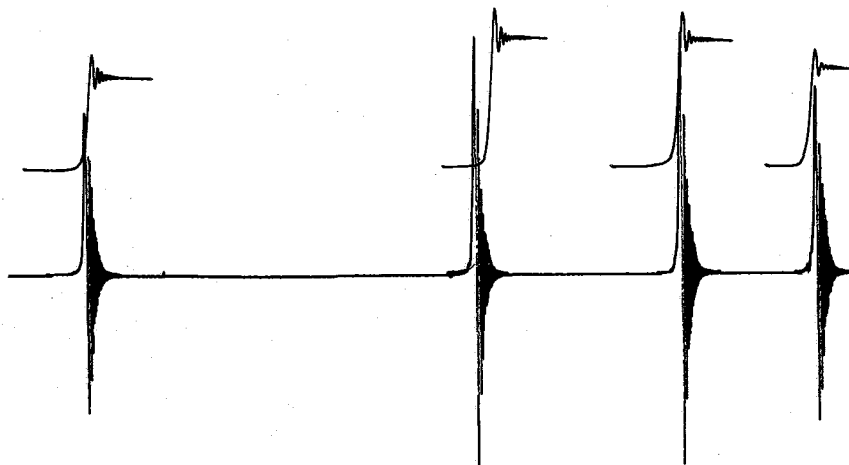


図 1 定常法で測定したスペクトル (Varian T-60)

パルス間隔 T は > 2 秒で、パルス幅で $10 \mu\text{Sec} \sim 100 \mu\text{Sec}$ までおいて測定した。
 10個の free induction を積算した後 フーリエ変換し、信号の強度は各共鳴線ご
 とに位相を調整した後 デジタル積分によって求めた。これはすべて SS-100
 データシステム によっておこなった。この種の実験を5回繰り返して、平均値を求め
 た。結果をオス図に示した。この実験では適当な標準が求められなかったために、
 便宜的にジオキサンの信号に対する比で他の信号の強度を図示した。

ベンゼンでは $\tau = 10 \mu\text{sec}$ から $100 \mu\text{Sec}$ まで単調に強度が減少し、 $\tau = 100 \mu$
 では $10 \mu\text{Sec}$ の場合の約 50% まで減少してしまふ。一方 TMS は、相対強度が
 少し大きくなっている。便宜的にとつた標準 ジオキサン に比べて T_1 の長いもの、
 存在わりベンゼンでは測定された相対強度がパルス間隔と共に減少し、長いもの
 には増加する傾向にあることは興味ある結果であろう。ベンゼンの場合には、
 τ が長くなるにつれて磁化の外部磁場だけの時の平衡の方向からのずれが大きくなり、
 そのため測定された強度が減少していく。同様なことはジオキサンについても
 おこなっているであろうが、たまたまこの信号を標準にとつたために、これより
 も T_1 の短い TMS の強度は τ の増加とともに増加して観測されるのであろう。

このことから、同一分子内に緩和時間のことなる信号が二種以上存在し、しか
 もその緩和時間が著しくちがう場合には、パルス幅で充分短かくするか、あ
 りいはパルスの周期 T を充分に長くとりかして測定しないと、強度の議論は危険
 であることがわかる。

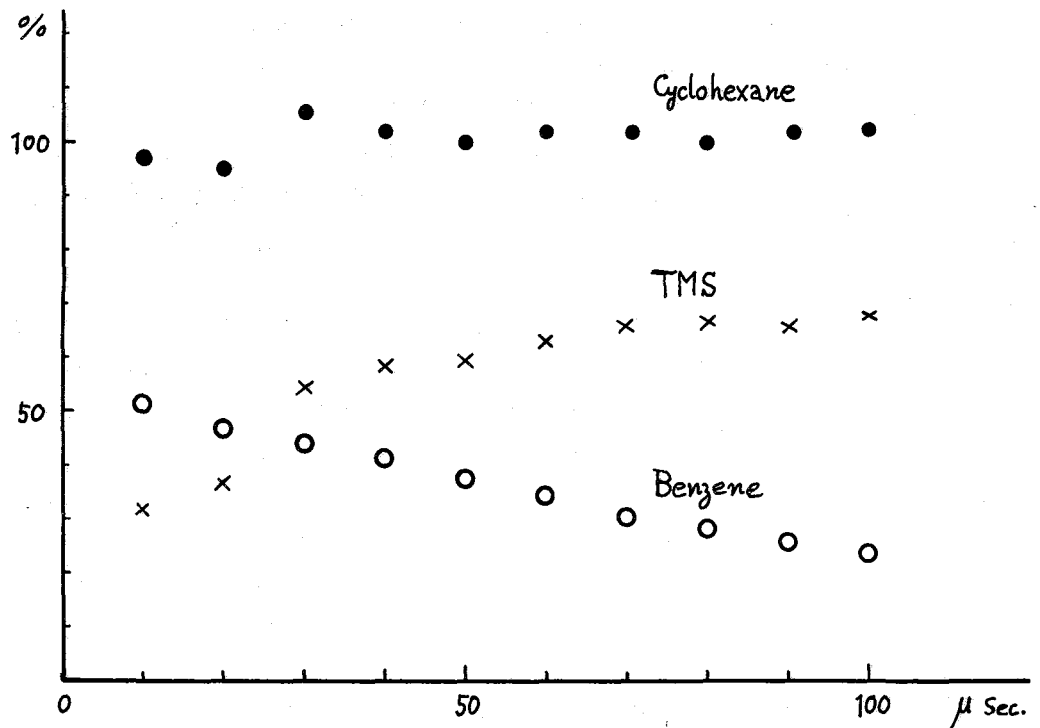


図2 パルス幅に対する相対強度

Fourier Transform NMR-2

A-10

スペクトルの線形とデータ数

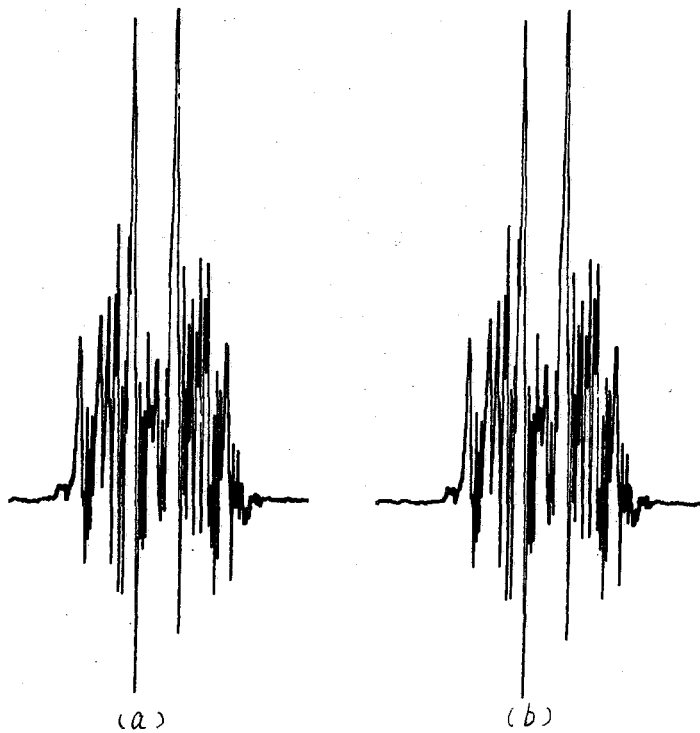
(日電バリアン) 藤井弘道 串田克彦 佐藤至朗 西田判昭
(東工試) 山本修

Fourier Transform NMR スペクトル法では、ラジオ波パルスに対する時間領域での応答、free induction decay をフーリエ変換して周波数領域の情報になおすといふ手段をとる。この場合、NMR スペクトルメーターからの出力は、高速のADC (Analog to Digital Converter) によって digital 量に変換され、電子計算機に入力される。観測される free induction decay を可能な限りこまかく、また可能な限り多数長サンプリングする程、電子計算機に入力される情報は、NMR スペクトルメーターから出力される情報に近づくことはいふまでもない。しかし高速といつても fast ADC の Analogue 量から digital 量への変換時間は有限であり、また使用する電子計算機の語長および記憶容量も有限であり、データ数が多くなると演算時間も長くなるので、その演算時間と兼ねあいで、欲しい情報を得るために必ずサンプリングポイント数はある optimum な長があるものと判断される。シミュレーションによつてこの条件を検討してやることは出来た。

対象となるのは、NMR の信号であるから、定常法で測定した NMR スペクトルを電子計算機でフーリエ変換し、時間領域の信号になおした後この信号の $1/2$, $1/4$, などを倍、周波数領域の信号に変換し、記録計に読み出さるる法を用いた。定常法の NMR は Varian A-60D で測定し、電子計算機は Varian Data Machine 6201 を使った。フーリエ変換は、Cooley Turkey の fast Fourier Transform algorithm をもとづき、4,000 点の変換をこなせるようにしたソフトウェアを作った。このプログラムは約 350 ステップ、4,000 点の変換に必要時間は 6 秒以内である。A-60D のレコーダーを使つたために、電子計算機からの読み出し速度が大きい場合には、レコーダーの応答が追いつかず、見かけの線幅が広がってしまう可能性はある。

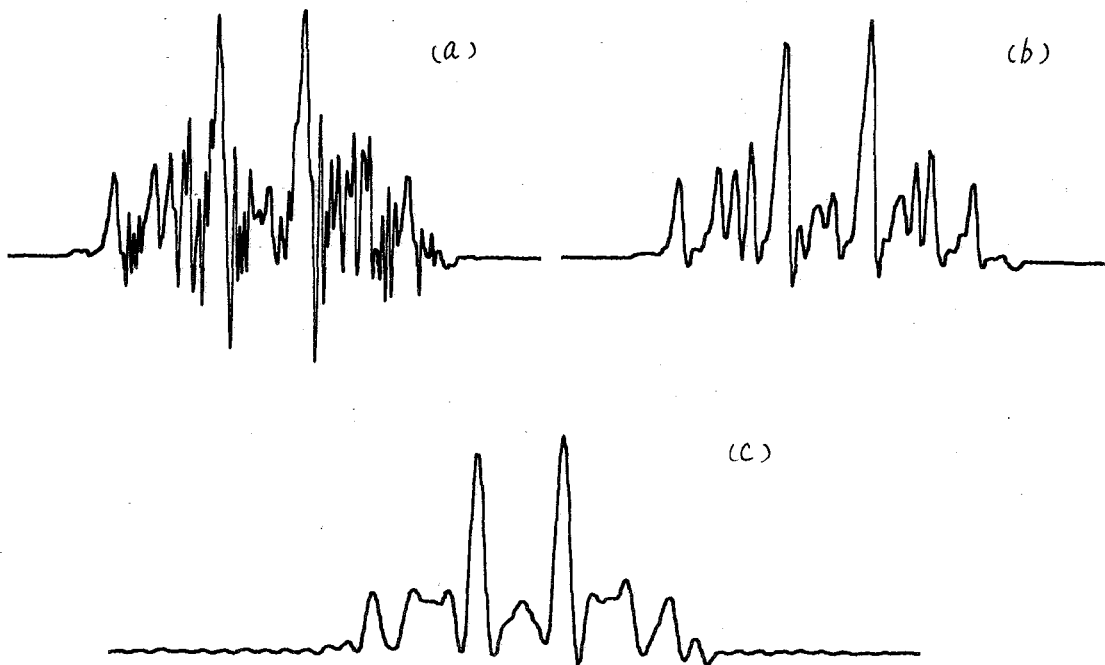
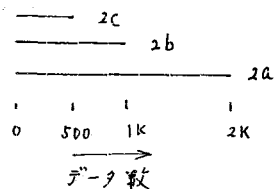
図 1(a) は、普通に測定した o -ジフクロルベンゼン (ODCB) のスペクトルを電子計算機に記憶させて後、出力させたものである。掃引幅 500 Hz, サンプルポイント 2K, すなわち $1/Hz$ 4 ポイントに相当する。(b) はこの信号をフーリエ変換および逆変換をしたもので、この操作によるスペクトルの変形はめとあらわれない。同様のチェックは、プロピレンオキサイドのスペクトルの変換、逆変換を次々におこなつて、少くとも 4 回までは、この操作によって生ずる誤差はスペクトル上認められぬことを確かめられている。5 回以上になると、低磁場および高磁場側に高周波雑音が入り始める。その理由は、はっきりしないが、正弦、余弦関数の表の精度と無関係ではないと考えられる。

図 2(a) は (a) の掃方向スケールを倍にとつたものである。このスペクトルで wiggle beat が見られるのは、もとのデータがパルス法で測定したものでなく、



才1図 (a) ODCB の電子計算機に記憶されたスペクトル
 (b) (a) のフーリエ変換, 逆変換後のスペクトル

定常法で測定したもので
 あることによつていふ。
 才2図(a)は図1(b)に対応
 するデータの130から
 1Kまでを用い、すなわ
 ち1Kから2Kまでの1
 Kのデータをもつて反復、
 時間領域から、周波数領
 域に変換して得たスペク
 トル、2(c)は、更に1/2
 半分、0から500までの
 データを用いたもので
 ある。このことを図示す
 るば下のようになる。



才2図 Truncated free induction decay とその frequency domain のスペクトル

才2図 (a), (b), (c) の順に見ていくと (b) では, (a) で見られた wobble beat がほとんどなくなり, 残っているが, 必ずしも共鳴線はほぼ全て観測されている。(c) になると接近した共鳴線がよりつぶされてしまっており, 必ずしも情報のいくつかはなくなり, 残ったばかりか, スペクトルの左右両側に正弦波状の振動が認められる。この種の現象は, この場合に限らず, 他の場合にも認められる。たとえば, 同じ DCB を測定し秤川幅を $1/10$, すなわち 50 Hz に対し 50 Hz に 2 K ポイントで分割サンプリングした場合に $1/8$, 256 点だけサンプリングポイントを使えば, 本場合の 0.2 Hz の間隔の等強度の二本線がよりつぶれてしまい, 同時にスペクトルの両側のベースラインに正弦波様の振動が認められている。

free induction decay の後の F を取り去るといふことは, 信号と雑音の比を改善するのには有効である。free induction decay は, その名の通り, 時間とともに減少するものであるから, 後 F をほど, S/N が悪い情報になる。このことからである。Varian の FT-100 という Fourier Transform NMR スペクトルメーターでは, このことを利用して S/N の改善を必ずしも怠りてやらずにしている。しかし free induction をあまり短くしてしまえば必ずしも情報も少なくなる。このことは, 以下のスペクトルからも明らかである。2(c) で認められる正弦波様の振動は, 高周波成分を去ったことによるものと考えられる。

data をどこまで取るかといふことは, 勿論観測したい共鳴線の線幅と, 共鳴線の構造とによつて異なることである。一概には結論は出せないが, 普通の有機化合物のスペクトルの場合には, 500 Hz 1 k のゲートが必ずしも判断材料である。しかも, free induction decay 全体について 1 k のゲートを取り去るのではなく, S/N の悪い領域でサンプリングする方が得策である。

ただし現実にはフーリエ変換法で NMR を測定する場合に, あるべきよりも狭い帯域のスペクトルの中だけを観測することは, 現在の所まだその成功をみない。したがって, 100 MHz の装置でプロトンを対象とする場合にはほぼスペクトルの分布は 1 k Hz 以内にとらえるべきである。この場合には 4 k のサンプリングポイントを使うのが必然だと考えられる。一方プロトンを decouple した状態で ^{13}C の NMR を測定する場合には, 微細構造はなくなっているはずであるから, 5 kHz を 4 k サンプリングしても充分必要な情報は得られるものと考えられる。

Fast Fourier Transformation については

Cooley and Tukey : Math. Comput. vol. 19 297 ~ 301 1965

Bergland : IEE Spectrum, July p41 1969

城戸健一 : 電子通信学会誌 52 1524 1969

Fourier Transform NMR — 3 応用

利点と問題点

(日電バリオン) °西田利昭、佐藤至朗、串田克彦

A-11

通常 NMR を測定する場合、磁場または周波数掃引を行って共鳴を観測する。この際スペクトル上のある一点で積分時間は全スペクトルの測定に要する時間に比較すると極めて短い。一方 NMR の情報密度はその情報を得るために費した時間による。すなわちスペクトルの分解能と感度はその測定の際の dH/dt に因る。つまり slow sweep 法や時間平均法 (Multiscan Average) を採用すると分解能と感度を向上する。しかしこれだけの方法で持つにこれに要する測定時間が増え長くなる。繰返して時間平均法 (MSA) で S/N が向上することはすでに実用化されているが、今より短い時間内で数多くの MSA を行い、しかも分解能も低下せずに感度を向上させるには Multichannel experiment が有効である。つまり Fourier transform NMR により、今より短い時間により数多くの MSA ができる。

測定は Varian HA 100D と FT-100 Fourier Transform NMR Accessory を用いて行い、control は Varian SpectroSystem 100 により行った。観測した核はすべてプロトンである。

利点。 一方で R. R. Ernst と W. A. Anderson¹⁾ により報告されているが、Fourier transform による MSA を行くと sweep 法に比較して a) 全測定時間が同じならば S/N は約 10 倍、b) 同一 S/N を得る実験時間は約 1/100 となる。種々の応用があるが、まず試料の量が極めて微量な例—天然有機化合物の同定と構造決定に有効である。Preparative TLC で得られた試料で十分解析できるスペクトルが数百回の MSA (時間が数百秒) で観測される。つまり TLC による分離の確認と同定ができる。試料が難溶な場合に Fourier transform による MSA の NMR スペクトルが容易に測定できる。UV の測定試料溶液の NMR を観測できる。つまり分子間相互作用の研究に役立つ。稀釈により混合の正しい状態の NMR スペクトルが容易に測定できる。混合物中の微量成分の検出と同定も行える。これらの応用例は通常の NMR でその時間の制限が無ければ可能であるが、Fourier transform NMR の MSA の方が実験時間の短い点の有利である。Fourier transform NMR では掃引が正しいので、通常の NMR スペクトルに現れる wiggle beat, ringing や sweep による line broadening が無い。これらの点について Fourier transform NMR と通常の測定結果を比較検討する。

問題点。 1mg あるいはそれ以下の微量試料の NMR スペクトルを MSA で測定すると、Impurities のスペクトルの方が試料のスペクトルよりも強くなる場合がある。deuterated solvent 中の残留プロトンのシグナルや混在する水分のシグナルが強く現れる。また試料に残存する有機溶媒のシグナルを観測した NMR スペクトルよりも強く現れる場合がある。微量試料の調製に注意が必要である。溶媒量は純水の高いものが必要となる。

通常の NMR 測定では、必要に応じて全領域の一部を拡大し測定することもできる

が、Fourier transform NMR の場合にはスペクトルの一部分だけを測定すること
は特別の場合を除きできない。通常測定では sweep を広くして分解能を向上させる
ことのできる Fourier transform NMR の分解能は使用する Central Processor
Unit (CPU) の memory 数で決まる。

$$(\text{Data points/Hz}) \times (\text{spectrum width in Hz}) = \frac{\text{input channels}}{2}$$

MSA の際、spectrometer の安定度、感度と分解能に影響するのを、Field/Frequency
stabilization の必要である。Homonuclear decoupling は特に pmr において実
験手段であるが、現在の Fourier transform NMR の実験法では homonuclear の
double resonance の行なわれる。したがって decoupling や double quantum transi-
tion の観測はできない。実験条件により共鳴線の相対強度が変化するのを定量的に NMR
スペクトルを用いる場合は注意しなければならない。T₁ の T₂ に比べて長いときは
Fourier transform NMR は使えない。

以上のように Fourier transform NMR の実験に問題点があり、通常 NMR 測定
法のおおむねを FT に置換することはできない。特に spin decoupling (Homonuclear)
のことはできない。NMR の応用範囲が限られるところがあるが、MSA における実験時
間の短縮は実質的に有利であり、また 1 回の測定が速いことは kinetics の研究
に有用であると思われる。

御指導を賜りまして東京工業大学 山本 修博 先生に感謝いたします。

文献

- 1) R. R. Ernst and W. A. Anderson, Rev. Sci. Instr., 37, 93 (1966).

オンライン ミニコンピューターによる T_1 の測定

A-12

(東工大工) 横山佳雄, 西岡篤夫, 中条利一郎, 神戸昌雄

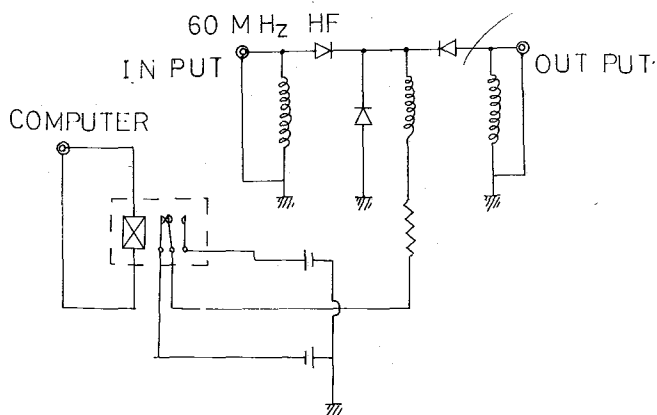
1. 緒言

近年 高分解能 NMR 装置によるスピン-格子緩和時間, T_1 , の測定が盛んになり 特に *rapid passage* によるサンプリング法は 1 秒以上の長い T_1 をもつ物質によく用いられ, 他方 高分解能パルス法の応用も試みられ, 更に短い T_1 の測定に有理であるが技術的に容易でない。0.1 ~ 1 秒の領域は結局何れの方法によっても高い精度の測定はむつかしいとされていた。高分子溶液における高分子の T_1 にはこの領域にある場合が多いと考えられるので, この方面の研究を進めるため飽和回復法による T_1 をオンラインミニコンピューターで従来より高い精度で求めることを試み, ほぼ所期の成果を得たのでここに報告する。

この方法の骨子はダイオードスイッチにより RF を *on-off* (-52 ~ -2 dB) しこの間のデータを高速でサンプリングして記憶させ, 一旦これを記録紙上に描かせて, T_1 の計算に必要なパラメーターを決めた後, 次にコンピューターで最少 2 乗法により T_1 の値を計算し, テレタイプに打出すもので, 更にチェックのため, この値を用いて回復曲線を描かせてシミュレーションを行なうことせ, 精度を高めるための積算も可能である。

2. 方法

使用した NMR と computer はそれぞれ日本電子製 C-60H N.M.R., EC-5 Spectrum Computer である。EC-5 Spectrum Computer について少し説明すると, 記憶容量 4K word (1 word = 16 ビット), サイクルタイム $10 \mu\text{sec}$ で 8 ビットの A-D, D-A 変換器, リレーを内蔵しており, これらを操作する基本命令をも含めて命令数は 21 である。使用できるソフトウェアは JESP (構文語に相当), JAL (アッセンブラーに相当) の 2 種であり, この system を運用するために作られたプログラムは, JAL, JESP を適当に組み合わせて組み, Computer との情報授受は全てテレタイプによる会話形式とした。

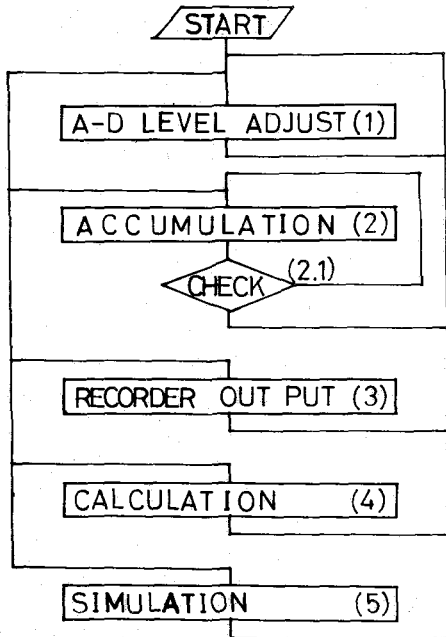


測定は *external lock* を使用し H_1 (60 MHz) を computer により *on-off* し, NMR から出力した 10 mV を A-D 変換し, computer に記憶させる。 H_1 を *on-off* する回路を左に示した。ここに示してあるリレーは外部リレーであり, computer の内部リレー (12V *on-off*) によりこのリレーを操作し, H_1 を *on-off* するようにした。

測定時の H_1 は -52 dB である。

T_i が短い試料まで測定できるようにするため、PSD回路の *time-constant* を現状の 20 m sec から 2 m sec にした。 $200 \mu \text{ sec}$ にしても T_i を測定する上で 2 m sec の場合と大差がない反面、*modulation* に使う 4 kc が強くでてくるので *time-constant* は 2 m sec ぐらいが適当であると思う。

左にフローチャートを示す。順を追って説明すると



(1) A-D LEVEL ADJUST

A-D変換器の誤差は2ビットであり、かつ noise がかならず存在するので、A-D変換器の0点をNMRの無信号時に合わせることは極めて困難であり、この対策としてNMRスペクトル中信号のない場所にレコーダーのペンを合わせた時の電圧をA-D変換器のレジスター(8ビット)中3~4ビット点灯するように合わせ computer に記憶させる。(ZERO LEVEL)

ピークの Max の位置にレコーダーのペンを合わせた時の電圧をA-D変換器が *over-flow* しない程度でなるべく大きい値となるようにNMRの AF Gain で合わせる。

測定中 回復の各点における信号を computer のメモリーに入れる場合には実際入ってきた信

号の大きさから、前もって記憶している "ZERO LEVEL" の値を差し引いたものを実際の信号の強度としてメモリーに入れる。

(2) ACCUMULATION

S/N を改善するために積算できるようにした。この時間問題となるのは積算に対するトリガーを何で引くかということである。この方法として

i) STRONG H_1 を切った瞬間をトリガーとする。

ii) STRONG H_1 を切った後、信号が回復してきてある年えられた値となった点をトリガーとする。

などがあると思われるが、ii) の方法だと電氣的ショック、S-METERのずれなどでトリガーが引かれるおそれがあり、この研究では確定を期すための方法を採用した。

STRONG H_1 をかけている時間、その後のサンプリングをしている時間を可変とし (H_1 , $1 \text{ sec} \sim$; *sampling time* 約 $1.2 \text{ sec} \sim$)。STRONG H_1 はその条件下において平衡に至るのに充分長い時間に、又 *sampling time* は回復に要するの

充分長い時間に設定する必要がある。F-D変換の命令を実行するのにEC-5
80 μ sec要するので、5回サンプリングし平均したものを1つのデータとした。
(2-1)

サンプリングしたデータが磁場のドリフトの影響を受けた場合、これをネグレ
ム、サンプリング後、平衡に達したと思われる部分のデータを平均し、ある設定
れた範囲に入らない場合はやり直しをするためのルーチンである。T₁が短い場
合あまり必要ではないが、長い場合有用である。

(3) RECORDER OUTPUT

Computerはパターン認識力が弱いので人間がその形を見て判定するため、積算
したデータをNMRに付属のレコーダーなどにoutputするルーチンである。

(4) CALCULATION

(3)でoutputしたデータを見て計算に使用する範囲を定め、最少2乗法により
を下の式に従って計算するルーチンである。

$$M(t) = M_0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad \dots \quad (1)$$

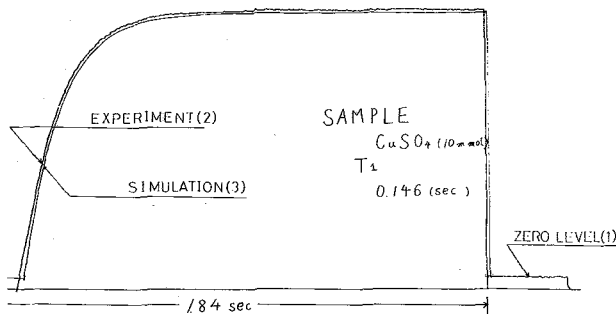
- M₀ : 平衡時の縦磁化
- M(t) : 時刻tにおける縦磁化
- t : 時間
- T₁ : スピナー格子緩和時間

(5) SIMULATION

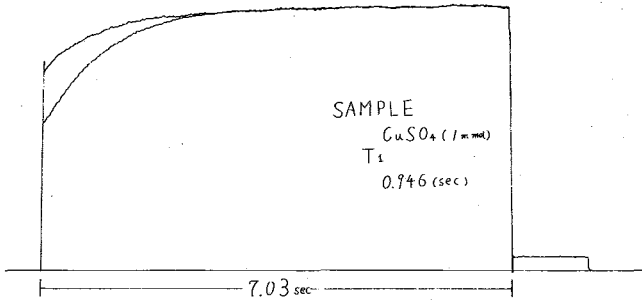
(4)で計算したT₁の値が測定したデータとどの程度合うか検定するために、計算
したT₁の値と、測定したM₀の値を使用して、computerのメモリーに記憶されて
データをoutputした時と同じスケールで(1)式に従いレコーダー上に回復曲
を描かせるルーチンである。このルーチンによりT₁の信頼性ならずに計算する
合、どの範囲のデータを使、て計算すれば良いかわかる。

3. 結果ならずに考察

このsystemを使用し測定した回復曲線を下に示す。

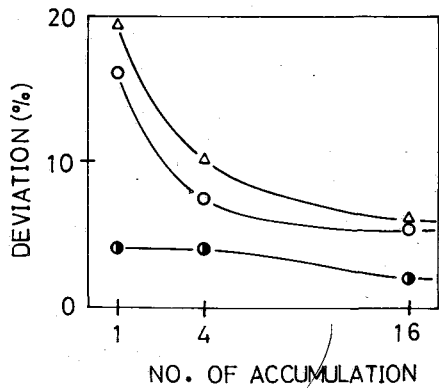
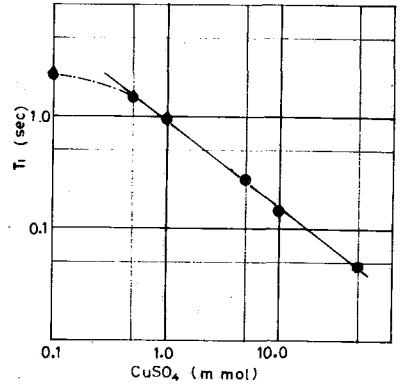


硫酸銅溶液の(10 mM/L)水の回
復曲線であり、測定した曲線(2)
simulateした曲線(3)とERF LEVEL
(1)を示す。回復曲線とsimulate
した曲線が非常によく一致を示し
ているのがわかる。(図中わかり
やすくするため、2種の回復曲線
は少しずらしてある)

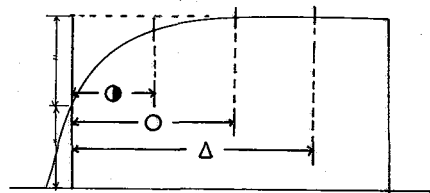


左に完全に飽和せず途中から回復を始めたデータを示す。共に実験誤差範囲の T₁ の値を手えた。この方法を使えば NMR の H₂ を power up することなく T₁ の相当短い試料まで測定できると思う。

右に銅イオンの濃度 c を少しずつ高めていった時の T₁ と c の関係 (table 1) を plot してある。BPP²⁾ のデータとほぼ一致しており T₁ が 1 秒以上の 3 点はサンプリング法 (saturation recovery) により求めたデータと誤差範囲内で一致している。濃度が 100 mEq 500 mEq の試料も測定したが右図の直線に乗らなかった (約 30 ~ 40 msec)。装置全体で決まる time-constant が別にあるのかもしれない。



左図は積算の効果を表わす図である。T₁ が 1 秒程度でも約 16 回積算すれば回復曲線の中心をとり、てもほぼ同じ T₁ の値を手えることがわかる。



T₁ = 1.04 sec
記号は計算に使用した範囲を示す。
● : 0.62 sec
○ : 1.26 sec
△ : 1.89 sec

終りにこの研究を進めるに当り、Computer の雇用について御骨打いただいた日本電子株式会社 に感謝いたします。

参考文献

- 1) ANTHONY L. VAN GEET and DAVID N. HUME, ANALYTICAL CHEMIST, 37 (8), 979
- 2) N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, and R.V. POUND, PHYSICAL REVIEW, 73 (7), 679
- 3) 富田, 田中訳 ABRAHAM 著 "核の磁性" 第 2 章 吉岡書店 1966

table 1 (全て 4 回積算)

濃度 (mEq)	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	50.0
T ₁ sec	2.34	1.45	0.946	0.276	0.146	0.049
偏差 %	9.8	5.4	3.5	2.5	2.0	2.0

高速フーリエ変換によるNMR観測法に関する実験

A-13

(日本電子) 加瀬輝文 今成 司 ○竹内 誠
伊東 明 松下和弘 中川和雄

〔序〕高周波パルスによるNMR共鳴の時間応答を、電子計算機を用いてフーリエ変換し、周波数スペクトルを得る方法が、Ernst & Anderson¹⁾ によって始められてから既に久しいが、最近、小型コンピュータの普及と、その使用技術の発展により、高速フーリエ変換が、オンラインで短時間の処理が可能となり、この応用が活発化して来た。この方法の主たる特徴は、1) 測定時間が短くて済む、2) 一定時間内での検出感度が著しく良い、3) ケミカルシフトの測定精度が良い 等であるが、これらを目的とした時、現在なお 装置システムとコンピュータ使用法について種々の発展が考えられる。^{2), 3)} 我々もこの技術に関し、2, 3の試みを行ったのでこの結果について報告する。

〔パルスNMR装置〕装置のブロック図の一例を図1に示す。ここに示したのは基本のスペクトロメーターとしてJNM-3H-60を使用し、これに¹³C 観測用附属装置 BNS-100 及び RF ユニットを用いた。従って周波数は15.1 MHzで、60 MHz の外部プロトンロックが用いられた。検出器は試料管外径 8 mm用のブリッジ型検出器を、その入出力にダイオード・リミッターを追加して用いた。RFパルスはBaker等⁴⁾ が用いたものと同型のゲートを用い、DCパルスでスイッチして作り、これをアンテスピンドカップラー SDHCのパワーアンプを用いて増幅した。受信部 RH-C-60 は N, S, S、狭帯域増幅器系と、広帯域増幅器系とより成るが、この広帯域増幅器から、直接信号を取り出せる様にし、この出力を Low Pass Filter を介してシンクロスコープ、並に EC-6型スペクトロコンピュータに結合した。

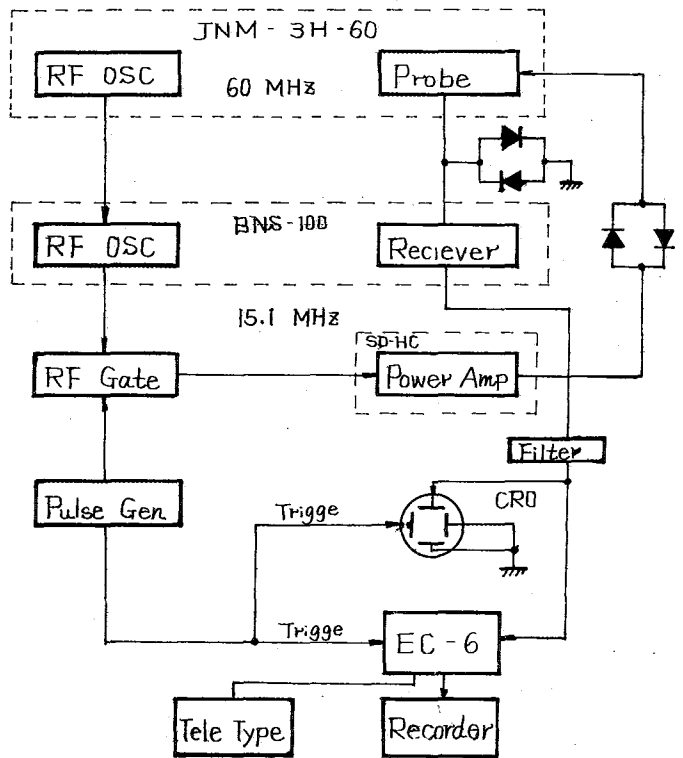


図1. パルスNMR/FFTシステムのブロック図

JNM-MH-100 高分解能NMRスペクトロメータを用いて行った。ここで用いられたパルスNMRスペクトロメータは、基本的な系は前記の方法と変わらないが、新しく単体としてトランジスタ回路で構成されたものである。

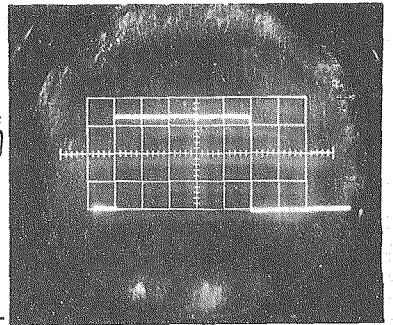
〔装置の特性〕 用いたDCパルス、及びこれによって作ったRFパルスの特性は、図2(a)(b)に示す通りである。又このRFパルスE. スペクトロアナライザによって見た周波数スペクトルは、図2(c)に示す通り、パルス間隔 $T = 1.2$ 秒、パルス中で 100 μ 秒に対応して、 $1/4$ 間隔の、 $1/2$ E周期として0となる線スペクトルを示している。図2.(d)は中心周波成分を拡大して示したもので、RFパワーが殆んど平坦である領域は、中心より約4KHzである。この周波数中は水素核共鳴の場合は、全ケミカルシフト領域を励起するのには充分である。又必要とする高周波磁界強度は、 $\gamma H_1 T = \pi/2$ で与えられるから、矩形波パルスを用いる場合は、観測核(γ)と必要とするケミカルシフト範囲—従ってパルス中、 T —が決まると、一般的に決まる。例えば、 ^{13}C 核の場合は、水素核の場合に比して、 H_1 強度は γ の比から先づ約4倍、そしてケミカルシフトの範囲が水素核のそれの約3~4倍(Hz単位で)であるので、合せて12~16倍必要である。

図1のブロック図に示した装置システムでは、 ^{13}C の場合、パルス中約100 μ 秒が最適であった。従って周波数範囲は約4KHzをカバーするが、更に広い領域にわたっての測定には不充足である。これは主としてパワーアップの終段のダイナミックレンジが低いためであり、これを改善するためにはパワーアップの動作電圧を高くする必要がある。

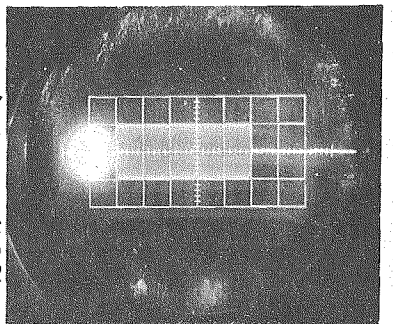
〔コンピューターシステム及びその特性〕

コンピューターシステムとして、我々は先づEC-6の4Kメモリーのものを使用した。使用したソフトウェアは専用用に新しく開発されたものであるが、そのメモリー構成は、2K words、データ入出力チャンネル

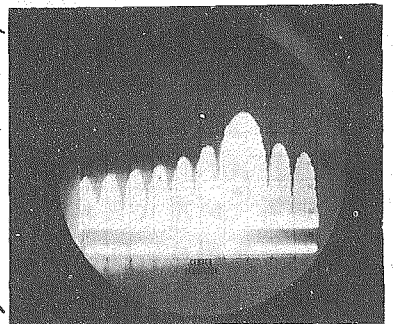
1/K { Cosine 表 FFT
プログラム Apodization.



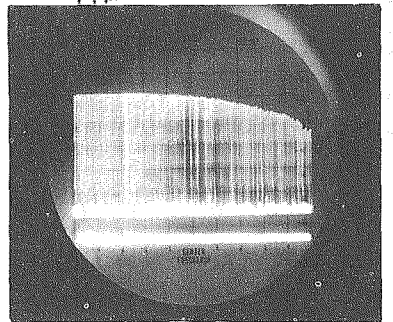
(a) DC パルス
X軸 20 μ sec/div.



(b) RF パルス Carrier 100MHz
X軸 20 μ sec/div.



(c) (b)のスペクトロアナライザによる周波数スペクトル
X軸 10 KHz/div.
Y軸 10 dB/div.



(d) X軸 1 KHz/div. Y軸 10 dB/div.

図2. パルスの特性

0.9 K ----- { 積算. パワースペ
 フト計算等々
 プログラム (a)

以上であり、データ数 $N = 2K(2048)$
 に対して、フーリエ変換に要する時間は、
 約 20 秒である。AD コンバーターの
 bit 数は、8 (512 分割), AD コン
 バーターの速度は最も速い場合 $10 \mu\text{sec}$
 point まで取り得るが、実際には 60μ (b)
 sec / point 以上は必要としない。

高速フーリエ変換⁶の特徴は、二進演算
 コンピューターの特性を極度に活かした
 もので、演算時間を短縮し、演算精度を
 上げたものであるため、一方でサンプリ
 ングした全ての周波数を計算し、特定の
 周波数成分だけを求めるわけに行かない
 ことと、サンプリング間隔は一定でなけ
 ればならないなどの制約がある。このた
 め限られたメモリーのコンピューターを

使用すると次の問題が生ずる。即ち、データメモリー数 N 、観測時間 T とした
 時、周波数情報の数は $N/2$ 、フーリエ変換される周波数範囲は $0 \sim N/2T$ Hz, とい
 て極限分解能 (Hz / point) は $1/T$ となる。従って、 N が限定されると分解能を犠牲
 にしない限り必要とするケツカルシフト範囲 $N/2T$ をカバーすることが出来ない。
 又仮に、分解能を良くしようとする、必然的にフーリエ変換される周波数範囲は
 全ケツカルシフトの一部になる。この場合 AD コンバーターはこの限界周波数より
 大きい周波数の信号が入ると、これは観測周波スペクトルの領域に折り込まれて来
 る。このイメージ信号を除く方法として、二つのアプローチがある。その一つは
 FID (Free Induction Decay) に sharp-cut-off の Low Pass フィルターを AD
 変換する以前でかける方法⁶であり、他の一つは、RF pulse 自体を周波数につい
 て選択的なものとし、不要な信号の FID 自体を生じない様にすることである。

[結果] この装置を用いて得られた結果の一つを図 3 に示す。試料はギ酸 HCOOH
 の ^{13}C 濃縮試料で、(a) は ^{13}C の FID、(b) はその FFT 結果である。観測時間は 1
 秒である。尚、使用したソフトウェアは日本電子 EC 事業部大段氏によって
 開発されたもの

であり、多大の
 協力を得たこと
 に深謝する。

- 1) R. Erenst and W.A. Anderson, Rev. Sci. Instrum. 37, 93, (1966)
- 2) E.D. Becker, J.A. Ferretti and J.C. Farrar, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7784, (1969)
- 3) J.S. Waugh, Private communication. (1970)
- 4) E.B. Baker, L.W. Burd and G.N. Roor, Rev. Sci. Instrum. 36, 1495, (1965)
- 5) J.W. Cooley and J.W. Tukey, Math. Comput. 19, 797, (1965)
- 6) R.E. Graves, Private communication. (1970)

INDOR法によるアミノ酸の ^{14}N の化学シフト

A-14

(日立那珂) 〇羽生弘昭 藤枝那美

〔まえがき〕

アミノ酸のプロトンの高分解能NMRによる研究は古くから行なわれている。

すなわち O. Jardetzky と C. D. Jardetzky⁽¹⁾ による水溶液中でのアミノ酸の測定, F. A. Bovey と G. V. Teers⁽²⁾ による CF_3COOH 溶液中での測定等がある。またわが国でも, S. Fujiwara and Y. Arata⁽³⁾ による スピンスピン結合定数の解析, や 永井, 西岡, 吉村⁽⁴⁾ による最近の測定 等が行なわれている。

アミノ酸のプロトン以外の核種についての測定はあまりないが, C^{13} についての測定が W. J. Horsley と H. Sternlicht⁽⁵⁾ により報告されている。彼等は, 水溶液中のプロトン信号の C^{13} satellites を利用して INDOR スペクトルより多くの興味ある知見を得ている。

しかし, アミノ酸を構成しているもう一つの核種 N についての測定はほとんど行なわれていない。我々の知るところでは D. Herbison Evans と R. E. Richard⁽⁶⁾ の N の直接測定の報告のなかに, 二, 三の例が報告されているのみで, 組織的な測定は行なわれていない。

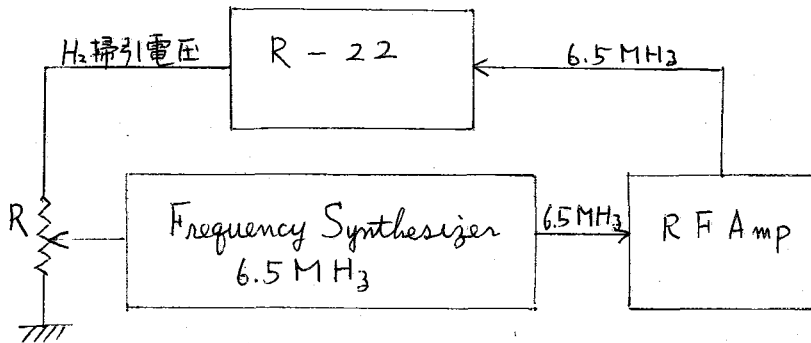
^{14}N の NMR 吸収強度は 同じ磁場中 T , 同じ数のプロトンのそれに比べて 1.0×10^{-3} の程度であり, さらに水素交換や電気核四極子モーメントによるスペクトル線の広がりがあり, その直接測定は容易なものではない。それに反し, 二重共鳴を利用した間接測定は 直接測定に比し対象分子種にはより多くの制約があるにもかかわらず, プロトンと同程度の感度を得られたことから有益であり, 近年この方法によるかなりの測定が行なわれている。

この間接的な二重共鳴法には, 具体的実験法として H_1 掃引と H_2 掃引をもち二種の方法がある。 H_1 掃引法は P. L. H. Ray, J. D. & C. R. A.⁽⁷⁾ によりホルムアミドの解析に用いられている方法で, かなり一般的方法である。 H_2 掃引法は E. B. Baker によりアンモニウムイオンの INDOR スペクトルを得るために初めて使用された方法である。また最近 P. H. Hampson と A. Mathias⁽⁸⁾ によるアミノ酸の N の化学シフトの測定は, E. B. Baker の測定に使用したのより強い H_2 を掃引して行っている。

〔実験〕

CF_3COOH 溶液中でのアミノ酸のアミノ基のプロトン信号は, 水素交換や電気核四極子モーメントのためかなり広いスペクトルである。たとえばグリシンの場合, TMS を基準にすると 7.43 ppm に中心をもつ 5 半値巾 38 Hz の吸収を与える。したがって, P. H. Hampson と A. Mathias により行なわれた測定法がアミノ酸の N の測定には適当であると考えられるので, すべての測定はこの方法によった。測定に使用した装置は日立製 90 MHz 用高分解能 NMR 装置 R-22, RF Power Amp R-209 PA と電立電気製 Frequency Synthesizer MG-

514 B (発振周波数 0 ~ 100 MHz) である。90 MHz 用装置では、N のスペクトルは 6.50 MHz で得られる。



上図は使用した装置のブロック図である。

N核照射は Frequency Synthesizer より 6.5 MHz の出力を RF Amp で必要な出力に増中し、90 MHz と 6.5 MHz の両方に同調がとってある。二重同調プロードの照射コイルに加えらる。照射周波数を掃引は R-22 本体の記録計用掃引電圧を可逆抵抗 R を通し Frequency Synthesizer に印加して行なう。したがって掃引周波数範囲は R により自由に選べることができる。また測定に便利ように記録計の横軸すなわち H₂ の較正もこの R の調整により容易にできる。

N核照射はメインバンドで行なったので R-22 本体の Mode 切換スイッチは INDOR に設定したまま、H₂ level は OFF にして測定を行なった。

実際の測定にさしては、H₁ を manual でアミノ基のプロトンスペクトルの中心に設定した後はほとんどプロトンの測定と同様の手続きで N の化学シフトを測定することができた。

測定に供されたアミノ酸は味の素のまゝで、特別精製は行なわれなかった。

溶媒は水素交換によるスペクトルの乱れを防ぐため C₂H₅COOH を使用した。試料濃度は 15 mg のアミノ酸を C₂H₅COOH に溶解し全量を 0.4 cc とした。

また internal lock on 標準試料として TMS を約 1% 試料に混ぜたものを使用した。

[結果]

測定された N のスペクトルの中心の周波数は下表に示されている。

表に示されている N

のスペクトルは半値中 300 Hz 以上の中を占めていた。この中は水素交換、N-H 結合によるスペクトルの分離、電気極電極子モーメント等によるものと考えられるが、いずれ

アミノ酸	N の共鳴周波数 (Hz)
グリシン	6,501,734
グリニル・グリニン	6,501,730
グリニル・グリニル・グリニン	6,501,763
アラニン	6,501,817
バリン	6,501,777
アスパラギン酸	6,501,774
グルタミン酸	6,501,797

にしても、かなりの中のみで、中心周波数の決定にはかなりの誤差がもたらされる。表には数回の測定値の平均値が与えられているが、測定値の変動をみても、 $\pm 1.5 \text{ Hz}$ の変動(誤差)を考えた必要がある。しかし R. E. Richards 等の N の直接測定の結果による誤差は 1.0 ppm である。 1.5 Hz は $1.5/6.5 \text{ ppm}$ $\approx 0.23 \text{ ppm}$ に相当するが、この結果から間接法による化学シフトの測定精度は直接法の 5 倍あることになる。

測定周波数の範囲は 14 ppm にわたっており、アミノ基のプロトンスペクトルの存在する範囲 0.5 ppm に比較して非常に大きい。N の化学シフトは N のまわりの電荷分布の対称性もろわち常磁性項の ρ に依存していると考えられているが、我々の系の場合、アミノ基へのプロトン付加が起っているため、その影響はあまり大きくないと考えられる。

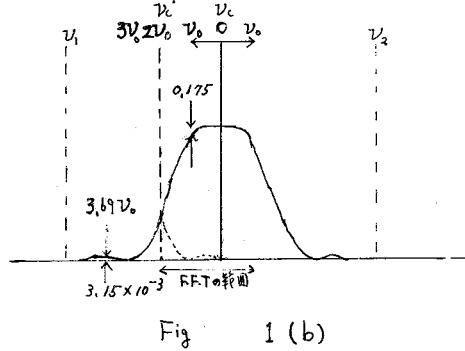
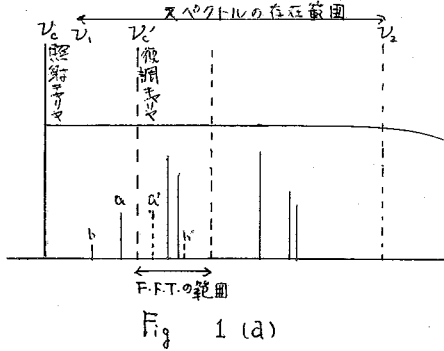
- | | |
|---|---|
| (1) O. Jardetzky and C. D. Jardetzky | J. Biol. Chem. <u>233</u> , 383 (1957) |
| (2) F. A. Bovey and G. V. D. Tiers | J. Am. Chem. Soc. <u>81</u> , 2780 (1958) |
| (3) Shizuo Fujiwara and Yoji Arata | Bull. Chem. Soc. Japan <u>37</u> , 344 (1964) |
| (4) 永井 稔, 西岡 篤夫, 吉村 寿次 | 日本化学会第 23 年会, 東京 (1970) |
| (5) W. J. Horsley and H. Sternlicht | J. Am. Chem. Soc. <u>90</u> , 3738 (1968) |
| (6) D. Herbison-Evans and R. E. Richards | Mol. Phys., <u>8</u> , 19 (1964) |
| (7) L. H. Piette, J. D. Ray, and R. A. Oggs | J. Mol. Spectrosc. <u>2</u> , 66 (1958) |
| (8) P. Hampson and A. Mathias | Mol. Phys. <u>11</u> , 541 (1966) |

NMRの測定法をめぐる、二三の問題

A-15

(名大・工) 服部 秀三

1. time-frequency limited observation
 パルス・フーリエ・NMR法に於ては、照射に用いられる高周波パルスの中では観測しようとするNMRスペクトルの存在範囲 ($\nu_2 - \nu_1$) の逆数より十分小さく選ばれる。フリーインダクション・信号は $\nu_1 \sim \nu_2$ の範囲に存在するわけであるが、A



D変換器のレスポンスは数kHzの低周波に限定されるので、 ν_2 の周波数をもつ変調キャリアを用いて同期検波を行って $\nu_2 - \nu_c \sim \nu_1 - \nu_c$ の範囲の信号とする。高速フーリエ変換器に用いられる計算機のデータ領域を4kWとすると、フーリエ変換によって得られるスペクトルの分解能は、 $(\nu_2 - \nu_c)/2000$ である。 C^{13} スペクトルの如く $\nu_2 - \nu_1$ が5kHzに及ぶ場合には、これはNMRスペクトルの本来の分解能にはるかに及ばない。そこで、 $\nu_2 - \nu_1$ を分割して、時間サンプル数を倍増隔にとりスペクトルの一部を $(\nu_2 - \nu_c)/n \times 2000$ の分解能で測定したい要求が生ずる。そのために復調キャリアを ν_2 と ν_1 の中間にとるとすると、Fig. 1(a) の a, b の成分は、a, b の位置にスプリアスを作り、スペクトルの同定を困難とする。

もし $\nu_2 \sim \nu_1$ のうちの一部だけを照射するパルス励振が可能ならば此の困難は解決される。一例として、 ν_0 を特性周波数とするガウス・エルミット波形で ν_2 の周波数を変調して加える場合を考える。そのフーリエ・スペクトルも同じ項数のガウス・エルミット関数となる。今照射パルスのフーリエ・スペクトルを4項のガウス・エルミット関数

$$f_1(\nu) = \sum_{m=0}^3 H_m(\sqrt{2\nu/\nu_0}) e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{2\nu_0^2}} \quad (\nu-\nu_0)/\nu_0 = x \quad (1)$$

を、 $x \approx 0$ の付近で $f_1(\nu) = f_1(0)(1 - cx^4 + \dots)$ と展開され、 $x = 3$ で $f_1(\nu) = 0, f_1'(\nu) = 0$ の条件を満す如くに定めると、Fig. 1(b) に示す如く、

$$f_1(\nu) = f_1(0) \left\{ 1 + \frac{1}{2}x^2 - \frac{4}{27}x^4 + \frac{13}{(27)^2}x^6 \right\} e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (2)$$

がえられる。 $x = 1$ に対しては、 $f_1(\nu) = f_1(0) \times 0.825$ ($|x| > 3$ に於ける最大値は $|f_1(\nu)|_{\max(|x|>3)} = f_1(0) \times 3.15 \times 10^{-3}$ となる。この様な波形がえられたものとして、復調キャリアを $\nu_c' = \nu_c - 2\nu_0$ にとるとき、又 $\nu_c + \nu_0 \sim \nu_c - \nu_0$ の信号のみを出力としてとり出すと、分解能は上記の例で $3\nu_0/2000$ となり有効中は全域の2/3となる。

パルス・フーリエ・NMR法に於て、共振波のフーリエ・スペクトルは対応した周波数領域の共鳴周波数とスピン磁気モーメントのみが選択的に横成分を持つ。これは適当な仮定の下にプロウプ方程式を用いて検証することが出来る。緩和を無視したプロウプ方程式を、静磁場軸のまわりには角速度 ω_0 で回転する座標系に移すと

$$\frac{\partial}{\partial t} M = M \times (\gamma H_0 + \omega_0) \quad (3)$$

を3つ。

$$\gamma H_0 + \omega_0 = -\omega, \quad \gamma H_1 = (f_{1x}(t), f_{1y}(t))$$

$$M_x = M(t) \sin \theta(t) \cos \phi(t)$$

$$M_y = M(t) \sin \theta(t) \sin \phi(t) \quad (4)$$

$$M_z = M(t) \cos \theta(t)$$

の書き換えをすると、次の様な方程式を3つ。

$$\dot{M}(t) = 0$$

$$\dot{\theta}(t) = f_{1y}(t) \cos \phi + f_{1x}(t) \sin \phi \quad (5)$$

$$(\dot{\phi}(t) - \omega) \tan \theta = f_{1x}(t) \cos \phi - f_{1y}(t) \sin \phi$$

今、

$$f_{1x}(t) = \int f_1(\omega') \sin \omega t \, d\omega', \quad f_{1y}(t) = \int f_1(\omega') \cos \omega t \, d\omega' \quad (6)$$

$$\phi = \omega t - \alpha \quad (7)$$

とみると、(5)式は、

$$\dot{\theta} = \int f_1(\omega') \cos \alpha \, d\omega' \quad (8)$$

$$\tan \theta = \int f_1(\omega') \frac{\sin \alpha}{\omega' - \omega - \alpha} \, d\omega' \quad (9)$$

の如き解がえられる。 α は時間 t を含んではいないがゆりやかな変化をする。 Fig. 2 の如き解をもつ。

$t \rightarrow \infty$ として (9) 式を近似的に時間を含まないものと考えよと、

$$(\tan \theta)_\infty = \int f_1(\omega') \frac{\alpha \omega'}{\omega' - \omega} \, d\omega' \quad (10)$$

がえられ、一応上述の仮定が成立する ϕ を示す。各周波数成分の位相関係を論ずるには $\alpha(t)$ に関する論議を必要とする。

2. Saturation recovery spectrum

スピン・結合はNMRの重要な情報でもあるが、スペクトルの同定を困難にする。 Fig. 3

の如きノイズ・サイドバンドを伴う H_1 を加えて

磁場を掃引するとき、共鳴条件を満たすスピン

のみが飽和から回復して、所望のスペクトルを与える。 Fig.

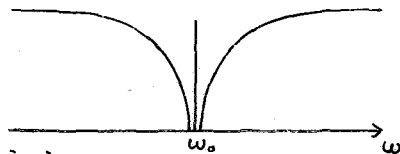


Fig. 2.

3

鎖状分子のスピン格子緩和 (オ3報*)

A-16

(昭和電工 中研) ○ 田中信義 小坂研一

分子を構成する基本的なプロトン群のスピン格子緩和時間を測ると分子末端や内部の運動のようすを知ることが出来る。

立体構造の異なる分子として dl-および meso-1, 2, 3, 4-テトラクロルブタンを用いて緩和の速さからコンホメーションを考察した。

1, 2, 3, 4-テトラクロルブタン (Aldrich Chemical 社) の dl 体はカスクロマト分取し, meso 体は四酸化炭素を用いて 2 回再結晶した。希釈剤として高純度クロロホルム (E. Merck 社 99.8% 以上) を用い, 溶液は凍結法で 10^{-5} mm Hg に脱気をくり返し, 脱気による濃度変化は補正した。

51°C でメチン基およびメチレン基プロトンのスピン格子緩和時間 (T_1) を直接法, または“中間の速さによる掃引”で飽和 (intermediate passage saturation) をさせたリモードの回復を非断熱的の速い掃引 (non adiabatic rapid passage) でサンプリングして求めた。

高分解能 NMR の装置は JNM 4H-100 型を用い, 別に組み込んだ回路によって AF 変調指数を切り換えて実効磁界 ($H_{1,eff.}$) を変化させた。直接法のときはベンゼンを封入した毛细管を試料管に入れて磁場のインターナルロックをした。

dl-1, 2, 3, 4-テトラクロルブタン 17.4 重量% 溶液のメチン基プロトンの T_1 は直接法で 22.6 sec であった。波形はローレンツ形で $T_1 = T_2$ とすると見かけの横緩和時間 T_2' は磁場の不均一さによるひろがり $\Delta H_{1/2}$ が 0.6 Hz であるから式 1)

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_2} + \pi \Delta H_{1/2} \quad (1)$$

にまつて 0.5 sec である。飽和させるときの $H_{1,eff.}$ は 2.9 mgauss, 回復の記録は 0.005 mgauss で行った。従つて飽和因子 Σ は

$$\Sigma = [1 + (\pi H_{1,eff.})^2 T_1 T_2']^{-1} \quad (2)$$

からそれぞれ 5.7×10^{-4} , 0.99 である。

のこぎり波による掃引のくり返しで飽和させると $H_{1,eff.}$ 2.9 mgauss, T_2' 0.5 sec, 掃引速度 45 Hz/3 sec のとき, 1 回の掃引についで次のようになり, 中間の速さによる掃引での飽和条件を満足する。

$$\alpha \sqrt{T_1 T_2'} / \pi H_{1,eff.} = 4.6, \quad \alpha T_2' / \pi H_{1,eff.} = 0.75, \quad \alpha / (\pi H_{1,eff.})^2 = 0.016$$

* 分子量の異なる直鎖炭化水素のスピン格子緩和, 小坂, 田中 (オ4国 NMR 討論会), m-パラフィン類のスピン格子緩和, 前田, 小坂, 田中 (オ5国 NMR 討論会) をそれぞれオ1報, オ2報とする。

ただし、 α は磁気回転比, α は rad/sec^2 を単位とする掃引の速さである。

サンプリングの H_{eff} は 0.01 mgauss で同じ速さで掃引すると

$$\alpha T_2^2 = 36, \quad \alpha / (\delta H_{\text{eff}})^2 = 1.3 \times 10^2$$

で非断熱的な速い掃引である。この方法で求めた T_1 の値と直接法による値はよく一致する。なお、たとえば磁場の不均一さを 0.4 Hz , $H_{\text{eff}} = 2.0 \text{ mgauss}$, 掃引速度 32 Hz/sec にすると

$$\alpha T_2' / \delta H_{\text{eff}} = 2.9, \quad \alpha / (\delta H_{\text{eff}})^2 = 7 \times 10^{-2}$$

になり、断熱的な速い掃引条件となって信号は反転するがこの程度では磁化損失が大きく T_1 は短く求まる。

表1 dl および meso-1,2,3,4-テトラクロロブタン重クロロホルム溶液の T_1

dl-1,2,3,4-TBC				meso-1,2,3,4-TBC		
濃度	CH ₂	CH	濃度	CH ₂	CH	
w/w%	sec	sec	w/w%	sec	sec	
9.1	7.6	23.2	4.0	7.4	21.1	
17.4	7.9	22.6	9.7	7.6	18.4	
44.9	5.7	15.3	17.8	7.3	17.0	
65.4	5.1	10.8	45.0	5.1	9.7	
82.0	4.6	8.5	100	(3.3)	(3.3)	
100	2.5	5.4				

表1は dl および meso 体重量クロロホルム溶液の T_1 の値である。

BPP¹⁾ の理論によれば双極子相互作用による緩和が支配的であると、分子内と分子間緩和は次のようにならわされる

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{intra}} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{inter}} \quad 3)$$

分子内緩和はおもに回転により、分子間

緩和は併進運動によって生じるからそれぞれ

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{rot}} = 2\gamma^2 \hbar^2 \left[I(I+1) \sum_i \delta_i^2 \langle r_{ii}^{-3} \rangle + \frac{4}{3} \sum_j I_j(I_j+1) \delta_j^2 \langle r_{ij}^{-6} \rangle \right] \tau_{\text{rot}} \quad 4)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{trans}} = \pi \hbar^2 \gamma^2 N / a^2 \left[6\delta_i^2 \sum_j \langle r_{ij} \rangle + 16 \delta_j^2 (I_j+1) I_j / 3 \cdot \sum_j \langle r_{ij} \rangle \right] \tau_{\text{trans}} \quad 5)$$

とあらわされる。²⁾ r は核間距離で添字 ii はプロトン間, ij, if は異種スピン間を、 τ は相関時間を、 N はアボガドロ数を示す。

無限希釈した T_1 と最小二乗法で外挿して求め、Cl核とD核への緩和を補正した緩和の速さを表2に示す。meso体の融点は 73°C であるから融解した温度での T_1 から 5°C の仮想値を求めた。なお溶液で T_1 は温度に対して直線的に変る。

回転の相関時間 τ_{rot} は Gierer と Wirtz³⁾ による microviscosity 係数で補正した粘度 η_{eff} を用いて計算した。すなわち、

$$\tau_{\text{rot}} = V \cdot \eta_{\text{eff}} / N k T \quad 6)$$

$$\eta_{\text{eff}} = \text{frot} \cdot \eta \quad 7)$$

$$\frac{1}{\text{frot}} = 6 \left(\frac{r_e}{r}\right)^4 \left[1 + \sum_{m=0}^{\infty} (2m \frac{r_e}{r})^4 \right] \quad 8)$$

ここで V はモル体積, r_e は溶媒分子半径, r は溶質のそれ、 $r_e/r = (V_e/V)^{1/3}$ とした。粘度 η と密度は実験した。meso体は 80°C の値から 5°C の仮想値を求

のた。 ζ_{eff} は Stokes-Einstein の流体モデルよりも1桁小さい。これらの値を表2に示す。

メタン基とメチレン基はそれぞれ剛体小球であると考へて、これらが連結されてホンドの廻りを糸縛回転するとき双極子相互作用による緩和のおよぶ平均距離 $\langle r \rangle$ が求められる。結果を表2にあわせて記した。

たゞし相関時間 τ_{rot} はメタン基およびメチレン基プロトンについての平均として算出されるから前者は得られた値より小さく、後者はより大きいであろう。

一方、meso, dl 体おののおの分子構造の配位を Cl 核との立体障害から考へてパラメターを与へプロトン間距離を計算する。文献⁴⁾によつて結合距離を C-H 1.068 Å, C-Cl 1.74 Å, C-C 1.54 Å, 結合角を H-C-H 112°, H-C-Cl 111° とした。たとへば dl 体が図1のような歪んだテトラグンヤフト形であるとプロトン間距離は次の通りである。

表2 dl および meso-1,2,3,4-テトラクロロブタン 51°C での緩和速度, $\langle r \rangle$ など

	dl-1,2,3,4-TBC		meso-1,2,3,4-TBC	
	CH ₂	CH	CH ₂	CH
$(\zeta_{Ti})_{obs}^{act}$	0.32	0.19	0.30	0.30
$(\zeta_{Ti})_{intra}^{act}$	0.10 ₂	0.032 ₆	0.11 ₄	0.041 ₁
η CP	1.522		2.176	
ρ	1.419		1.411	
τ_{rot}	0.206		0.208	
τ_{rot}^{acc}	3.1×10^{-12}		4.5×10^{-12}	
$\langle r \rangle$ Å	1.69	2.05	1.76	2.10

表3 プロトン間距離と r

H ₁ -H ₂ 2.58 Å	H ₂ -H ₃ 3.74 Å
H ₁ -H ₃ 3.09	H ₂ -H ₄ 3.74
H ₁ -H ₄ 2.60	H ₂ -H ₅ 2.53
H ₁ -H ₅ 3.74	H ₂ -H ₆ 3.12
H ₁ -H ₆ 3.74	$r = 2.19$ Å
$r = 2.21$ Å	

H ₃ -H ₄ 1.77 Å	H ₄ -H ₅ 2.90 Å	H ₆ $r = 1.74$ Å
H ₃ -H ₅ 1.95	H ₄ -H ₆ 1.77	$\langle r \rangle_{CH_2} = 1.68$ Å
H ₃ -H ₆ 2.85	$r = 1.61$ Å	$\langle r \rangle_{CH} = 2.20$ Å
$r = 1.62$ Å		

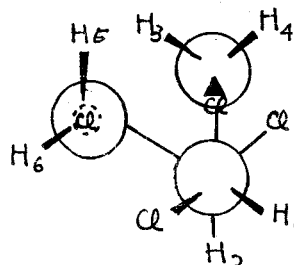


図1, dl-1,2,3,4-テトラクロロブタンの一配位

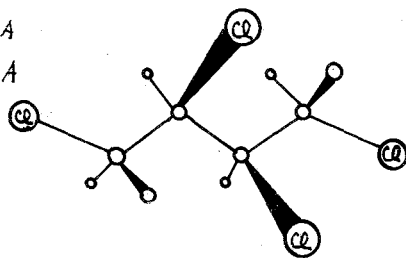


図2, 平面ジグザグ配位の dl 体

計算の結果は dl, meso 体とも図2のようなのびた平面ジグザグ配位が Ti から求めた実験値によく合う。計算値は dl 体で $\langle r \rangle_{CH_2} 2.05$ Å, $\langle r \rangle_{CH} 1.72$ Å, meso 体はそれぞれ 2.12 Å, 1.73 Å である。

また、これらの結果から microviscosity 補正をみるとこの分子では BPP の理論がよく適合できると言える。

1) N. Bloembergen, E. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., 22, 679 (1948). 3) A. Gierer, K. Witz, Z. Naturforsch., (1953) 8a, 532. 2) H. S. Gutowsky, D. E. Woessner, Phys. Rev., 104, 843 (1956). 4) Handbook of Chemistry and Physics, 32, Chem. Rubber Co. U.S.A.

"P-1H" 時の ³¹P 核の T₁ 変化

A-17

(日本電子)

清水章三, 後藤興日, 鴨 修
石櫃鴻吉, 丸山哲男,

< 緒 言 >

リン酸 (H₃PO₄) 水溶液中の P 核の磁気緩和時間 τ_c は、化学交換を行っている H 核との間の双極子相互作用によりほぼ決定されていると考えられる。この為 H 核と飽和させた時、当然 P の核 Overhauser 効果が期待されるし又同時に双極子相互作用エネルギーの変化に伴う T₁ の変化も期待される所である。即ち双極子緩和が有力な緩和の原因となっている系にあっては核 Overhauser 効果の量と T₁ との間には不可分の関係が認められるはずである。

本報に記す研究ではこの予測に反し、H 核照射の効果は T₁ には現れず、Overhauser 効果にのみ顕著に現れるという結果が得られている。詳細な実験結果及びその理由について検討してみる。

< 実 験 >

測定は全て常温、14 KG の磁場で行った。P 核は 24 MHz, H 核は 60 MHz である。T₁ の測定は Adiabatic Rapid passage の方法により求めた。H₃PO₄ は市販特級 (関東化学製) のものを使用し、濃度は純水稀釈により 10, 20, 30, 50, 75, 85 % のものを準備した。各濃度の水溶液の粘度は、実測値ではなく表に与れているものを用いた。

< 結果と検討 >

表 1 に実測結果の P 核の T₁ を記す。

(1)

相関時間 (τ_c) と Debye の理論を使用して求めた B.P.P. の表式に従うと、85 % の濃度の場合

$$\tau_c = 0.39 \times 10^{-9} \text{ sec}$$

となり、H₃PO₄ 分子を球体の rigid molecule と考えた時の半径 (a) 2.4 Å の値を代入すると ($2\pi\tau_c \ll 1$ 5))

$$1/T_1 = \frac{3}{10} (\gamma_H^2 \gamma_P^2 \hbar^2 / b^6) \times 3 \tau_c \approx 2.8 \text{ ----- (1)}$$

実測の T₁ = 1.3 sec との差は H₃PO₄ 分子の球体近似による τ_c の overestimate と H₃PO₄ 中の H 核の化学交換の効果を見無視している所にある。

一般に化学交換がある場合の τ_c は、交換速度により定めらるが、分子の random 回転並進及び回転運動を一次近似として交換と切り離して考へる時、 τ_c は粘度だけから求め、交換の寄与は双極子相互作用エネルギーの立場から ρ_H に重みを乗じた補正とする事により記述される。

即ち H₃PO₄ 内に H 核が一定の結合距離で存在する確率 (S) は交換速度に依存し交換速度が極端に大きい場合は 1 に近づくがそれ以外は S < 1 となる。従って T₁ の表式は次の如く書ける。

表 - 1

H ₂ O 中の H ₃ PO ₄ 濃度	粘 度	T _i	T _i [P-1H1]	N. O. E.
85 %	0.280 Poise	1.3 ± 0.0 sec	1.3 ± 0.0 sec	0.70
75	0.150	2.1 ± 0.1	2.0 ± 0.0	0.67
50	0.043	3.7 ± 0.1	3.6 ± 0.1	0.59
30	0.022	4.2 ± 0.1	4.3 ± 0.0	0.48
20	0.016	5.5 ± 0.4	5.1 ± 0.2	0.40
10	0.012	6.6 ± 0.2	5.2 ± 0.2	0.40

$$1/T_i = \frac{3}{10} (\rho r_H)^2 \sigma_p^2 h^2 / b^6 \times 3 \tau_c \text{ ----- (2)}$$

濃度 85% の場合において実測値と計算値の一致は $\rho = 0.46$ の値を代入する時に一致する。

[2]

Kuhlman, Grant³⁾ 著に於れば dipolar relaxation が支配的なる系では

$$1/T_i = \frac{1}{2} \rho_H^2 \sigma_p^2 h^2 \sum J_{Di} + 2 W_{IP}^* \text{ ----- (3)}$$

$$\rho_H^2 \sigma_p^2 h^2 \sum J_{Di} = \frac{4 \rho_p}{\rho_H} \cdot \frac{\eta_{P-1H1}}{T_i} \text{ ----- (4)}$$

(W_{IP}^* : 双極子緩和以外の全 Σ を含む緩和機構)
 η_{P-1H1} : Overhauser enhancement factor

4 式で左辺は遷移確率を表しているが, Summation を分子内の H のみに
 についてると, H₃PO₄ 濃度には依存しない。(すくとも交換速度の濃度依存
 性を無視する限りでは) 従つて右辺の η_{P-1H1} / T_i は濃度に対して不変で
 ある事になる。

実測値 (表 1) より η_{P-1H1} / T_i を算出して表-2 にまとめると次の如くなる。

表 - 2

H ₃ PO ₄ 濃度	10 %	20 %	30 %	50 %	75 %	85 %
$\eta_{P-1H1} / T_i \times 100$	7.7	7.8	11.2	16.4	33.5	53.1

明らかなに (4) 式より期待されるものと大巾に変わっている。ここで H の化学
 交換効果を考慮に入れると [1] と全く同様議論で ρ_H の代りに,
 時間平均とした H の存在確率 (ρ) と乗じたもの (ρr_H) を導入する。
 ρ は濃度に依存し, 濃度が高くなるに従い大きくなる事から (4) 式
 は一定性的には理解される。

[3]

(3) 式の第二項 (W_{IP}^*) が無視出来る程小さいものとする。

$$\eta_{P-HH} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_H}{\sigma_P} \right) = 1.25 \text{ ----- (5)}$$

全く逆の場合を考慮してみると

$$\eta_{H-PP} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_P}{\sigma_H} \right) = 0.20 \text{ ----- (6)}$$

75%濃度の H_3PO_4 についての実測結果は表-3の如きものである。

(実測の H-NMR の NOE は見掛け 0.06 と出るが、 H_3PO_4 の H の分だけに換算した値として 0.09 を求めた。)

表-3

$(\eta_{P-HH})_{obs}$	$(\eta_{P-HH})_{max}$	η_{obs}/η_{max}
0.70	1.25	0.56
$(\eta_{H-PP})_{obs}$	$(\eta_{H-PP})_{max}$	η_{obs}/η_{max}
0.09	0.20	0.45

$(\eta_{obs}/\eta_{max})_{P-HH}$ と $(\eta_{obs}/\eta_{max})_{H-PP}$

との差は P 核に対する H の寄与は、逆の H に対する P の寄与よりも大

きい事を意味している。この差は、二つには H の双極子緩和が、P との結合の他に H 同志の相互作用が効いている事を意味し、二番目には P の双極子緩和が分子内の H との結合の他に分子間の H との相互作用が考慮される。この二つの寄与の分離は現在出来ていない。

[4]

表-1 に示す如く、P 核の下は H と照射している時と、していない時とではほとんど変わっている。 H_3PO_4 中の P の T_1 が H との双極子相互作用で殆ど決まられている事は N.O.E. の結果からも明らかである。

H と照射する事は $\langle I_{zH} \rangle_{av}$ を零に近づける事に外ならない。従って P-H 間の相互作用エネルギーは極端に小さくなるはずである。実際 P-HH の実験では H 照射の為の RF の H_1 は σH_1 として 800 Hz 以上であり、H の I_z 成分が 2π 回転するに要する時間約は 7~8 msec である。この事は P の T_1 の時間範囲で時間平均をとった時、 $\langle I_{zH} \rangle = 0$ は良い近似となっている。

双極子相互作用エネルギーの減少は、必然的に双極子緩和が支配的であって、 T_1 を増加させるはずである。前述の Kuhlman *et al* によって示された (3), (4) 式も言外にこの事を示している。

実験結果に見られる様に P の T_1 が H 照射に対して不変であるにも関わらず、 η_{P-HH} が 0.7 にも及ぶのは理解しにくい。

P-P 間の分子間の相互作用は、一般には大変小さいと考えられているが H-decouple の状態では P 核の分極が誘起されている為、dipole-dipole 相互作用エネルギーが P の分極率の二乗で効いてくる。この効果が新しい relaxation path を広げ、 T_1 を短くする方向に効いているとも考えられる。

然しなから定量的にこの機構が現象を説明するには思えない。

Reference

1) I. Solomon Phys Rev 99 559 (1955)
 2) T. Fukumi *et al* J. Chem. Phys. 49 4198 (1968)
 3) K. Kuhlman *et al* *ibid* 52 3439 (1970)

高分解能 ^2D NMR の T_1

A-18

(日本電子) ○後藤興日, 清水章三, 鴨 修,

石櫃鴻吉, 丸山哲男

{序} 重水素核 (^2D) はスピン量子数 $I = 1$ であり、電気四極子モーメントを持つが、液体による高分解能 ^2D NMR は ^1H NMR とほぼ同様なシャープなシグナルを与えることが知られている。これは、試料が液体であること、 Q が比較的小さいこと ($2.77 \times 10^{-3} \text{ e} \times 10^{-24}$)、 ^2D 原子の電子は球対称な $1s$ 電子 1 個だけであること等によるものと考えられる。

しかし、電気四極子の存在による効果として、 ^1H (または ^2D) 核の周囲の電場勾配は ^2D の場合 *Quadrupole Relaxation* の形でスピン格子緩和時間 (T_1) に影響するはずであり、 $I = 1/2$ の ^1H にはこの影響がない、同一化合物での両者の T_1 を測定し比較することから電気四極子モーメントの寄与を検討する目的でこの実験を始めた。

測定した化合物の選択は C-H 結合の性質の差に注目して各種のものをとりあげた。

{実験} ^1H , ^2D 測定共に装置は、JNM-C-60 HL にて行い、測定周波数はそれぞれ、60 MHz, 9.2 MHz である。

^1H では 5 mm ϕ , ^2D では 8 mm ϕ の試料管を使用した。試料はすべて neat で行い、凍結法で真空脱気を行った。 ^1H と ^2D で試料が異ると脱気の違い等サンプリングによる差が考えられるので、一部試料は、 ^1H , ^2D を同一試料管に 50% ずつ封入したものを測定したが、neat のものと実験誤差内で結果は一致している。このことは ^2D 及び ^1H の T_1 に及ぼす *intermolecular* の双極子相互作用、及び H-D 間の同位体交換の影響が実験誤差以上のものでないことを示している。

測定を行った ^2D 核用化合物は、Methylalcohol- d_4 , Acetone- d_6 , Cyclohexane- d_{12} , Benzene- d_6 , Toluene- d_8 , Chloroform- d_1 であり、市販の 99.0% 以上の濃縮品をそのまま使用した。 ^1H 核用試料は市販の特級試薬を用い、Chloroform は混入されている Ethylalcohol を除いた。

T_1 の測定は、Adiabatic Rapid Passage 法により、Saw Tooth 掃引による Sampling で行った。 H_1 の変化は RF 強度の切替えで行ったが、これにはダイオードスイッチと Power Amp. の組合せで行った。

{結果と考察} Table-1 に測定結果を示すが、Methylalcohol の Methyl 基では、 $T_{1H} = 8.8$ 秒が、 $T_{1D} = 3.3$ 秒となり、大きな変化はないが、Benzene では、 $T_{1H} = 23.3$ 秒が、 $T_{1D} = 1.3$ 秒と短くなっており、さらに Chloroform では、 $T_{1H} = 68.1$ 秒と非常に長かったのが、 $T_{1D} = 0.7$ 秒と非常に短くなっている。このように化合物により、 T_{1D}/T_{1H} が極端に変化しているのは、電気四極子効果による緩和時間 T_{1Q} が大きく変っているためと考えられる。

全体の緩和時間 T_{1D} には、電気四極子効果による緩和時間 T_{1Q} と双極子-双極子効果による緩和時間 T_{1D} とが寄与するので、

$$\frac{1}{T_{1D}} = \frac{1}{T_{1Q}} + \frac{1}{T_{1D}} \dots\dots (1)$$

ここで、電気四極子効果のない 1H 核の T_{1H} が T_{1D} であるとされるならば

$$\frac{1}{T_{1Q}} = \frac{1}{T_{1D}} - \frac{1}{T_{1H}} \dots\dots (2)$$

として、 T_{1Q} を見積ることができる。

非対称パラメーターが非常に小さいと考えられる場合には、 T_{1Q} は次のように与えられる。^{1), 2)}

$$\frac{1}{T_{1Q}} = \frac{3}{8} e^2 q^2 Q^2 h^{-2} \tau_c \dots\dots (3)$$

(3)式において、 T_{1Q} は、電気四極子効果 $e^2 q^2$ と相関時間 τ_c に関係づけられていることがわかり、 τ_c をどう見積るかという問題がある。当然 1H だけを含む通常化合物と 2D だけを含む濃縮試料では同一物質であっても *Viscosity* から見積る τ_c は異なるはずである。更に重要なことは、巨視的に考えた τ_c の他に、 1H と 2D の差による分子運動の *local friction* の問題がより支配的に τ_c を決めて来ているであろうという点である。こうした局所的相関の問題は現在の所 *Estimate* の方法がなく、今回の実験結果についても如何に考慮すべきか判断がつかない。

2D 核の共鳴の T_1 を測定した例は少ないが、*Woessner* ら³⁾ は、*n-Dodecane* の 1H 及び 2D の T_1 をスピンエコー法によって求めて、分子運動との関係を調べている。この *n-Dodecane* のように分子鎖

Table-1 The Ratio of Relaxation Time T_{1H} & T_{1D}

Sample	Structure	$T_{1H}(\text{sec})$	$T_{1D}(\text{sec})$	T_{1D}/T_{1H}
Methanol (Me)	<chem>CH3OH</chem>	8.8 ± 0.2	3.3 ± 0.1	3.8×10^{-1}
Acetone	<chem>(CH3)2CO</chem>	7.5 ± 0.1	2.8 ± 0.1	3.7×10^{-1}
Toluene (Me)	<chem>CH3-C6H5</chem>	11.0 ± 0.1	2.8 ± 0.1	2.5×10^{-1}
Cyclohexane	<chem>C6H12</chem>	9.2 ± 0.4	~ 0.7	7.6×10^{-2}
Benzene	<chem>C6H6</chem>	23.3 ± 0.2	1.3 ± 0.1	5.6×10^{-2}
Toluene (\odot)	<chem>C6H5-Me</chem>	22.1 ± 0.0	1.0 ± 0.0	4.5×10^{-2}
Chloroform	<chem>CHCl3</chem>	68.1 ± 0.4	~ 0.9	1.3×10^{-2}

Table-2. Quadrupole Relaxation Time

Sample	$1/T_{1H}$	$1/T_{1D}$	$1/T_{1Q}$	$T_{1Q}(\text{sec})$
Methanol (Me)	0.114	0.303	0.189	5.3
Acetone	0.133	0.357	0.224	4.5
Toluene (Me)	0.091	0.357	0.266	3.8
Toluene (\odot)	0.045	1.000	0.957	1.0
Benzene	0.043	0.769	0.726	1.4
Chloroform	0.015	1.111	1.096	0.9
Cyclohexane	0.114	1.430	1.316	0.8

の長い化合物では全体の分子運動が τ_c を決めており、 T_1 がそれに関連すると考えられるが、ここで取扱ったような非粘性の低分子有機化合物では、 τ_c の寄与を一定として考えれば、(3)式から各化合物での電気四極子モーメントの寄与の大きさを論じられる。Table-2 は (2)式を使って算出した T_{1a} の値を示したものである。

しかし、この取扱いをするには大きな問題として、 T_{1H} と T_{1D} が異なる周波数で観測された値を使っているということがある。すなわち、Spin sub-level 間のエネルギー差が遷移確率のエネルギー間隔依存性を考慮に入れる時、直接的な T_{1D} と T_{1H} の比較をする事には若干の問題があると考えている。この同一周波数での測定は今後の課題として残っている。

文献.

- 1). A. Abragam, "Principles of Nuclear Magnetism"
Clarendon Press Oxford (1961)
- 2). 藤原、中川、清水、「高分解能核磁気共鳴化学への応用」
丸善 (昭和37年)
- 3). D. E. Woessner, B. S. Snowden, Jr., R. A. McKay, and E. Thomas
Strom, Journal of Magnetic Resonance 1 105~118 (1969)

東京工業大学

○佐藤和夫 西岡篤夫

序文

N-メチルアセトアミド(NMA), N, N-ジメチルアセトアミド(DMA)をペプチド結合を含むモデル化合物とし, 種々の溶媒中で, ペプチド結合の特性, アミド間相互作用, アミド-溶媒相互作用も, スピン-格子緩和時間, T_1 , 化学シフトから検討した。溶媒は, D_2O , CCl_4 , $CDCl_3$ ($CHCl_3$), p-dioxaneを用いた。各溶媒中で, $1/10$ のO-濃度への外挿によって $(T_1)_{intra}$, および, プロトン間の距離を考慮して回転の相関時間 τ_c を求めた。

実験

D_2O , $CDCl_3$ は, E. Merck, AG, Darmstadt 試料を, その他は, Tokyo Kasei 特級試料を用いた。測定試料は, 数回の脱気をくりかえし, 真空下で密封後15分以内に測定を行った。測定装置は, JNM-C-60Hであり, T_1 は速い断熱通過法および飽和回復法で求めた。測定誤差は, $T_1 \geq 3 \text{ sec}$ で $\leq \pm 3\%$, $T_1 < 3 \text{ sec}$ では $\pm 5\%$ である。NMAのN-メチルはN-Hとのスピン結合で2本に分裂するが, 結合定数が小さいため合成された回復曲線が得られた。DMAの非等価なN-メチルの T_1 は誤差範囲内で一致したので, 平均値を採用した。

化学シフトは, side-band法により, 内部基準のTMSから測定した。

測定はすべて25°Cで行った。

結果と考察

D_2O 溶液 — 図1にNMA, DMAのC-メチルとN-メチルの $1/10$ の濃度依存性を示す。いずれの場合もC-およびN-メチルの T_1 は誤差範囲内で等しい。さらに, NMAとDMAとで緩和速度に差がないことが判明した。O-濃度への外挿によって得られた τ_c の値(表1)もほとんど等しく, NMA, DMAの分子運動性が同一であることを示している。水溶液中において, ペプチド結合の特性, アミド間の水素結合による会合は非常に弱く(会合が存在したとしても, その寿命は $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ sec}$ 以下であろう)スピン-格子緩和に効果を持たない程度であると結論される。DMAの非等価なN-メチル間の化学シフトの濃度依存性(図2)はほとんどなく, CCl_4 溶液の場合にのべるようなDMA分子間の会合も水溶液中では確認されない。

O水溶液中において, アミド間の相互作用, 特に水素結合による会合が非常に弱いことは, タンパク質などの高次構造の安定化に対するアミド間の相互作用からの寄与と関連して興味がある。

CCl₄ 溶液 — 図3に、NMA, DMAのそれぞれのメチルプロトンのT₁の濃度依存性を示す。DMAでは、C-メチルとN-メチルのT₁は異なり、実験の濃度範囲内で、二本の直線で表わされる緩急挙動を示す。NMAでは、C-メチルとN-メチルのT₁は等しい。NMAのT_cは、 1.4×10^{-11} sec (表1) と通常の低分子化合物で得られる値より大きい。このように大きな値が得られたことは、CCl₄ 溶液中で、NMAがアミド間水素結合によって会合鎖を形成し、外挿によって得られたT_cが分子鎖中で束縛されたNMA分子の相関時間を表わしているためであると考えられる。実験の濃度範囲内で、NMA分子間の水素結合による会合が強いことは、N-Hプロトンの化学シフトの濃度依存性(図4)からも示される。

このように、CCl₄ 溶液中では、NMA間の水素結合による会合は強く(会合分子の寿命は、 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ sec 程度がそれ以上であろう) スピン-格子緩和に大きな効果をもつ。この事実は、KellottらのIRによる実験結果を支持する。²⁾

DMAの非等価なN-メチル間の化学シフトの濃度依存性は大きく(図2)、この変化は、1/2の濃度依存性と対応する。アミド濃度の増加に伴う化学シフトの増大は、DMA分子間の2分子会合による中央のC-N結合の安定化によるものであると考えられる。²⁾

DMAの1/T₁の濃度依存性で、低濃度領域と、高濃度領域とから0-濃度への外挿によって得られたT_cの値は、それぞれ孤立したDMA分子、および、2分子会合の効果を受けて束縛されているDMA分子の相関時間を表わしているであろう。(低濃度領域で、DMA間の相互作用が弱いことは、N-メチルのダブレットの化学シフトが0-濃度で、D₂O溶液の化学シフトと一致することからも支持される。図2) DMAのC-メチルとN-メチルのT₁が異なることは、CCl₄ 溶液中でのDMA分子の運動の異方性によるためとも考えられるが、その機構は明らかではない。0 CCl₄ 溶液のように、非極性溶媒中で、アミド間の相互作用が強いことは、例えばタンパク質などの内部にとりこまれた非極性部分の構造の安定化に対するアミド間の相互作用の寄与が大きいことを示唆するものであろう。

CDCl₃(CHCl₃) 溶液 — NMA, DMAのCHCl₃ 溶液の溶媒プロトンの化学シフトのアミド濃度依存性を図5に示す。アミド濃度の増加と共に、NMAの場合は、DMAに比べて低磁場へのシフトが減少する。CHCl₃の低磁場シフトは、アミド-CHCl₃間の水素結合によるものであると考えられる。³⁾ NMAでの溶媒プロトンの低磁場シフトの減少は、NMA間のアミドの水素結合による会合が、アミド-溶媒間の相互作用よりも強く、CHCl₃はNMA同志の会合鎖の末端への結合がゆるさされるだけであるために生ずるものであろう。DMAの場合には、1:1のDMA-CHCl₃会合が可能である。

上記のアミド-溶媒間相互作用は、CHCl₃プロトンの緩和速度のアミド濃度依存性をも説明する。(図6) 即ち、NMAの溶液では、CHCl₃がNMA同志の会合鎖の末端にのみ会合しうるだけであるために、会合CHCl₃分子の割合が少いが、その分子運動性は、DMA溶液の場合にくらべて大きく束縛されるために、みか

け上緩和速度が大きくなるものと考えられる。

図7に、NMA, DMAのメチルプロトンの T_1 (C-, N-メチルプロトンの T_1 は等しい)の濃度依存性を示す。CDCl₃ 溶液中で、O-濃度への外挿によって得た T_c の値(表2)は、NMA分子の方が大きい、これは、次にのべるp-dioxaneの溶液の場合と同様に、得らせた T_c の値が、NMAの会合鎖中でわずかに束縛をうけている分子の T_c を表わしているためとも考えられる。(CDCl₃ 溶液の場合にくらべてその効果は小さいと思われ。図4参照) D₂O溶液の場合とくらべて、溶液粘度が約1/2であるにもかかわらず、NMA, DMAともD₂O溶液での値とほぼ等しい。これは、上記のアミド-溶媒間の水素結合による会合のためと推察されよう。

p-dioxane 溶液— 図8, 9にアミド, および溶媒プロトンの T_1 の濃度依存性を示す。図から溶媒プロトンの緩和速度は、アミドの存在には全く無関係である、つまり、溶媒のp-dioxaneは、化学的にも、磁氣的にもアミドとの相互作用が認められないことが結論される。したがって、逆にアミドのプロトンの緩和に対してはp-dioxaneの効果はないと仮定し、 T_c の値を計算した(表2)。 T_c の値が大きいのは、溶液粘度が大きいためであろう。

○ CHCl₃, p-dioxaneは、それぞれ水素結合のプロトンドナーおよびアクセプターとしての能力を持ち、(NMAはどちらの能力も有する)のすれもホリペプチドのヘリックス形成溶媒として作用あることを考えると、これらの溶媒とアミド間の相互作用の有無の差は興味がある。

文献 1) I. M. Kolotz, J. S. Fransen J. Am. Chem. Soc. 84 3261 (62)

2) M. Rabinowitz, A. Pines J. Am. Chem. Soc. 91 1585 (69)

3) G. C. Pimentel, A. L. McClellan

"The Hydrogen Bond" W. H. Freeman and Co, New York, 1960.

表1. (T_1)rot および T_c (D₂O, CCl₄ 溶液)

solvent	solute	NMA			DMA		
		observed protons	(T_1)rot	$T_c \times 10^{12}$	observed protons	(T_1)rot	$T_c \times 10^{12}$
D ₂ O	<chem>O=C(N)C</chem>	6.90sec	2.58 sec	<chem>O=C(N)C</chem>	6.90sec	2.54 sec	
	<chem>CN</chem>	6.90	2.50	<chem>CN(C)C</chem>	6.90	2.48	
CCl ₄	<chem>O=C(N)C</chem>	125	14.4	<chem>O=C(N)C</chem>	11.1	$T_{c1}: 1.59$ $T_{c2}: 2.40$	
	<chem>CN</chem>	1.25	14.0	<chem>CN(C)C</chem>	7.80	$T_{c1}: 1.41$ $T_{c2}: 2.20$	

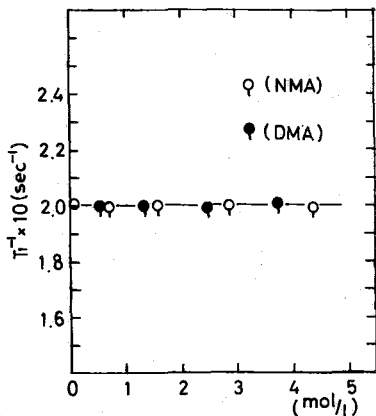


図9. 1/2-アミド濃度、溶媒プロトン NMA(○), DMA(●)のp-dioxane 溶液

表2. (T_1)rot および T_c (CDCl₃, p-dioxane 溶液)

solvent	solute	NMA			DMA		
		observed protons	(T_1)intra.	$T_c \times 10^{12}$	observed protons	(T_1)intra.	$T_c \times 10^{12}$
CDCl ₃	<chem>O=C(N)C</chem>	6.30sec	2.85 sec	<chem>O=C(N)C</chem>	7.11 sec	2.45 sec	
	<chem>CN</chem>	6.30	2.76	<chem>CN(C)C</chem>	7.11	2.40	
C ₄ H ₁₀ O ₂	<chem>O=C(N)C</chem>	4.27	4.14	<chem>O=C(N)C</chem>	5.42	3.29	
	<chem>CN</chem>	4.27	4.05	<chem>CN(C)C</chem>	5.42	3.23	

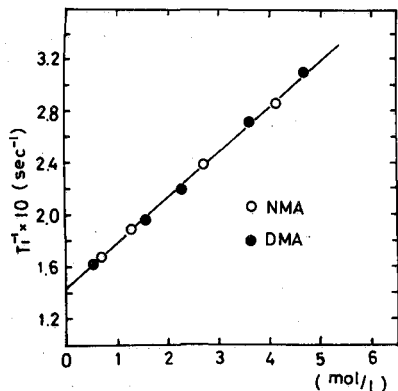
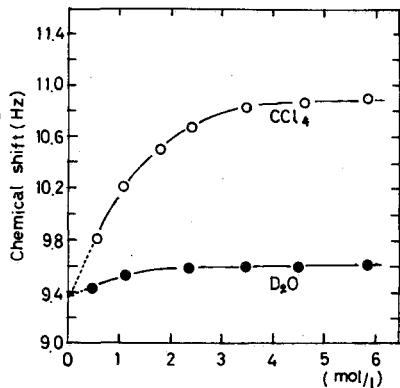
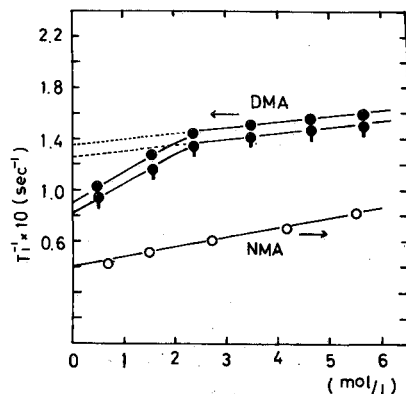


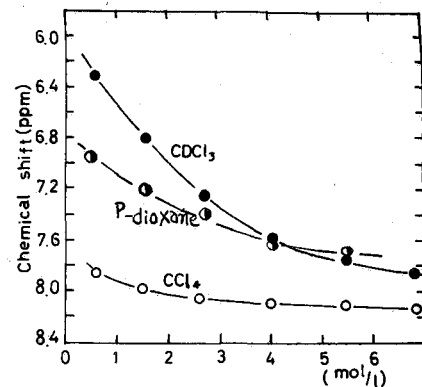
図1. $1/T_1$ -アミド濃度 (D_2O 溶液)
 ○—NMA ($C-CH_3, N-CH_3$)
 ●—DMA ($C-CH_3, N(CH_3)_2$)



2. $N(CH_3)_2$ グループの化学シフト
 —アミド濃度
 (CCl_4, D_2O 溶液)



3. $1/T_1$ -アミド濃度 (CCl_4 溶液)
 ○—NMA ($C-CH_3, N-CH_3$)
 ●—DMA ($C-CH_3$)
 ◐—DMA ($N(CH_3)_2$)



4. N-Hプロトン(NMA)化学シフト
 —アミド濃度
 ($CDCl_3, p$ -dioxane, CCl_4 溶液)

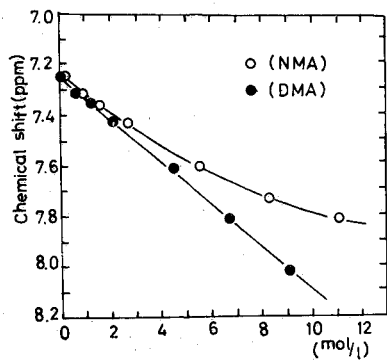
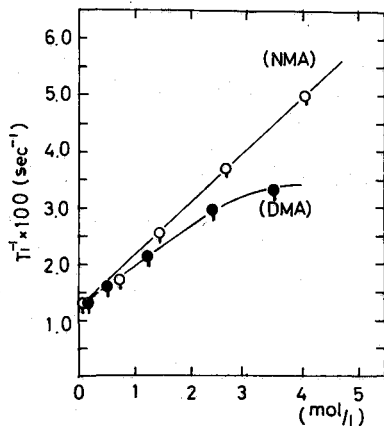
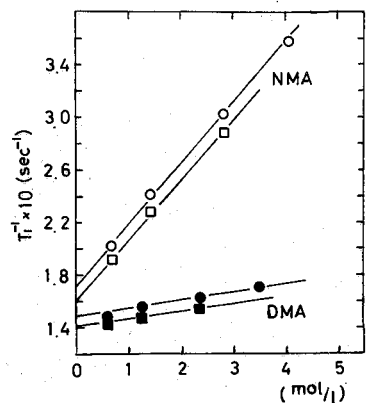


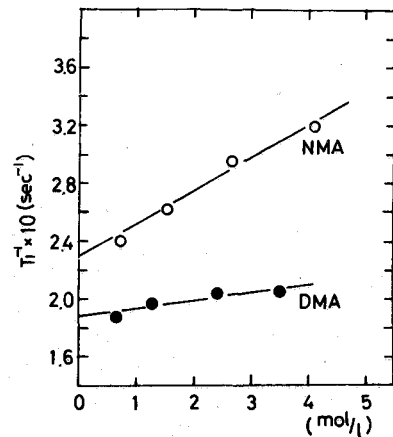
図5. $CHCl_3$ 化学シフト—アミド濃度
 NMA(○) および DMA(●) の
 $CHCl_3$ 溶液



6. $1/T_1$ -アミド濃度
 溶媒プロトン
 NMA(○), DMA(●) の $CHCl_3$
 溶液



7. $1/T_1$ -アミド濃度 ($CHCl_3$ 溶液)
 NMA ($C-CH_3, N-CH_3$)—○ $CHCl_3$, □ $CDCl_3$
 DMA ($C-CH_3, N(CH_3)_2$)—● $CHCl_3$, ■ $CDCl_3$



8. $1/T_1$ -アミド濃度
 (p -dioxane 溶液)
 ○—NMA ($C-CH_3, N-CH_3$)
 ●—DMA ($C-CH_3, N(CH_3)_2$)

東京工業大学

〇佐藤お夫 西岡篤夫

序文

ポリペプチドの簡単なモデル物質としてN-メチルアセトアミド(NMA)およびN, N-ジメチルアセトアミド(DMA)を用い、これらの化合物が、ポリペプチドのヘリックス-コイル溶媒系において示す挙動を溶媒、溶媒プロトンの化学シフトと T_1 の測定から検討した。ポリペプチドのヘリックス-コイル転移が、室温において、ヘリックス溶媒とコイル溶媒のあま組成で協同的に生じ、ヘリックス形態は、クロロホルム等のヘリックス溶媒組成の大きいところで安定であり、コイル形態はDCA, DC A等のコイル溶媒である酸濃度の大きいところで安定となることはよく知られている。ポリペプチドの残基とこれらの溶媒との相互作用に関する知見は、ヘリックス-コイル転移の機構を理解する際に基礎的な情報となる。

コイル溶媒中でのアミドのprotonationの問題は、Klotzら¹⁾により、主としてIRの研究から考察され、またStewartら²⁾によって混合溶媒系($\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CDCl}_3$)の溶媒プロトンの化学シフトからもアミド-酸相互作用が検討されている。ここでは、コイル溶媒、ヘリックス溶媒としてジクロル酢酸(DCA)、クロロホルムを用い、アミド-溶媒間相互作用を検討し、その機構を従来提出されているモデルの組み合わせで解釈した。

実験

NMA DMAはTokyo Kaseiの試料、DCA クロロホルムは常法によって精製して用いた。測定試料は数回の脱気の後、真空下で溶封したばかりに測定した。測定装置はJNM-C-60Hで、 T_1 は、連い断熱通過法および飽和回復法で測定を行った。測定誤差は、 $T_1 \geq 1 \text{ sec}$ で $\pm 5\%$ 、 $T_1 < 1 \text{ sec}$ で $\pm 10\%$ である。DMAの非等価なN-メチルプロトンの T_1 は誤差範囲内で一致したので、平均値を採用した。化学シフトは、side-band法により内部基準のTMSから測定した。なお、外部基準(TMS)によるシフトを行った。

測定は、すべて25°Cで行った。

結果と考察

混合溶媒系— 図1, 2に各プロトンの化学シフト, ν_1 の組成(体積分率)依存性も示す。酸プロトンの化学シフト, ν_1 には其にあま極小(DCA $\approx 50\%$ 近傍)が存在する。これらの変化は、酸の会合状態の変化を反映していると考えられる。特に、スピン-格子緩和に対する会合状態の影響は興味があるが、その詳細は検討中である。DCA(CHCl_2 -)と CHCl_3 の化学シフトの変化は類似しているが、これらのプロトンが似た環境にあるためであろう。注意すべき点は、DCA 80% (モル比で、DCA: $\text{CHCl}_3 = 4:1$)における化学シフトの異常な高磁場シフトである。(T_1 には、異常は認められなかった) 溶媒系でのこのような異常性は、DCA 80%の

の近傍で多くのホリペプチドが(室温で)ヘリックス-コイル転移を起すことと関連して興味がある。DCA 80%での化学シフトの異常性は、以前にも、DCA-βクロロエタンの系で見出されて³⁾。ところが、80%での高磁場シフトはアミドの存在によって消失する(以下の図参照)。DCA-βクロロエタンの系でも、ホリ-γ-メチル-ε-グルタメートの存在で、同様な現象が見られた。アミドおよびホリペプチドの存在によって、溶媒系の構造が変化を受けるためであろう。

混合溶媒系-NMA (3 mol/l) — 図3に、溶媒プロトンの化学シフトの組成依存性を示す。酸プロトンは、混合溶媒系にくらべ、NMAの存在によって大きな低磁場シフトを示し、NMA:DCA=1:1(モル比)において極小が存在する。(極小が、1:1の近傍で生ずることは、NMAの濃度変化により極小の位置が1:1に対応して移動することから確認した。)これは、① NMA-酸の1:1の強い相互作用が存在することを結論する。CHCl₃の化学シフトの挙動は、混合溶媒系と逆の傾向にある。CHCl₃とアミドが水素結合によってComplexを形成することは、前報で示した。② 酸濃度の小さいところでは、NMA-CHCl₃の相互作用が存在しうが、酸濃度の増加と共にNMA-酸相互作用が支配的となり、CHCl₃が"しめ出される"ために、このような化学シフトの変化が生ずるのでであろう。DCA(CHCl₂-)の化学シフトは、NMAによってほとんど変化をうけない。

図4に、溶質プロトンの化学シフト、結合定数J(N-H-N-CH₃)の変化を示す。化学シフトは、いずれも直線的に低磁場にシフトしており、DCA≈40%を境に傾きが異なる点が目される。(Jの変化にも認められる。) Jの減少と各プロトンの低磁場シフトは、NMAの電子状態の変化を反映しているであろう。NMAがprotonationをうけることのためと考えられるが、化学シフト(およびJ)の変化が二本の直線で表わされること(さらに、酸プロトンのDCA≈30%以後の高磁場シフト)は、③ NMA-酸の強い相互作用が全領域にわたって単一の機構で説明できないことを示唆する。

図5、6に、溶媒および溶質プロトンの¹Hの組成依存性を示す。溶媒プロトンでは、混合溶媒系に見られた極小はなくなり、緩和速度は酸濃度と共に直線的に変化する。NMAの存在によって、緩和速度に大きな効果を行うのは酸プロトンであり、CHCl₃はその効果が最も小さい。これは、同じ溶媒系、DCA-βクロロエタンの系で、ホリ-γ-メチル-ε-グルタメートによってうける緩和速度の変化の大小関係と対応する³⁾。DCA(CHCl₂-)の緩和はCHCl₃以上にNMAの効果をうける。化学シフトの結果(図3)と対照的である。NMAのメチルプロトンの¹H(C-メチル、N-メチルのTは該差範囲内で等しい)の変化には、化学シフトの変化に見られたような屈曲点はなく直線的に変化する。このことは、例え、④ NMA-酸相互作用の機構が変化しても、緩和速度を変えるほどの変化ではないことを示唆する。

混合溶媒系-DMA (3 mol/l) — 図7、8に溶媒および溶質プロトンの化学シフト(図8には、非等価なN-メチルHの化学シフトも示す)の組成依存性を示す。溶媒プロトンの化学シフトの変化は、NMAの場合とくらべ、傾向、値とも非常に

類似し、溶質プロトンでは、DCA≒40%で化学シフトの変化に同様な屈曲点が見られる。N-メチル間の化学シフトは、DCA≒30~40%で特異的な変化を示し、酸濃度が50%以上では、一本のブロードなシグナルが観測された。このような変化もアミド-酸相互作用機構の変化によるものであろう。図9に、溶媒プロトンの τ の変化を示す。緩和速度、酸濃度依存性ともNMAの場合とほとんど等しい。溶媒、溶質の化学シフト、および溶媒の τ に依存する限りNMAとDMAの差はほとんどない。しかしながら、溶質プロトンの τ の酸濃度依存性ではNMAとDMAとの差は顕著であり(図6)、NMAの方が酸濃度依存性が大きい。これは④NMAのN-H部分が酸との相互作用(酸の緩和速度には、ほとんど影響しないような)に、ほんのりかの役割をはたしていることを示している。DMAの場合、DCA≒20%で、C-メチルとN-メチルの τ が異なる点に興味がある。

以上①~⑤までの結論を主な基礎とし、またこれらに矛盾しないようなアミド-溶媒間相互作用の機構を、アミド- CHCl_3 、アミド-酸、アミド/カー酸^④、アミド H^+ -酸^⑤、酸^⑥-酸^⑦等の相互作用で考察する。

文献

- 1), S. Hanlon, S. F. Russo, I. M. Klotz, J. Am. Chem. Soc. **85** 2024 (1963).
I. M. Klotz, S. F. Russo, S. Hanlon, *ibid* **86** 4774 (1964), S. Hanlon, I. M. Klotz, Biochem **4** 37 (1965)
- 2), W. E. Stewart, L. Manderkern, R. E. Glick Biochem, **6** 150 (1967)
- 3), 西岡, 佐藤, 第18回高分子討論会(東京) 1967

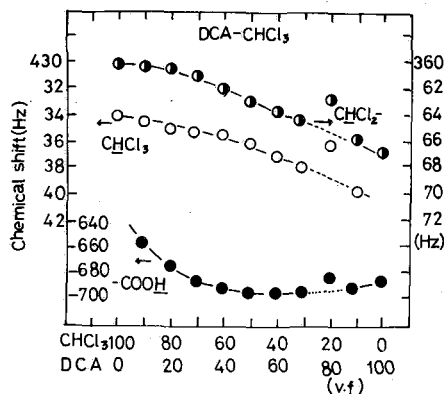
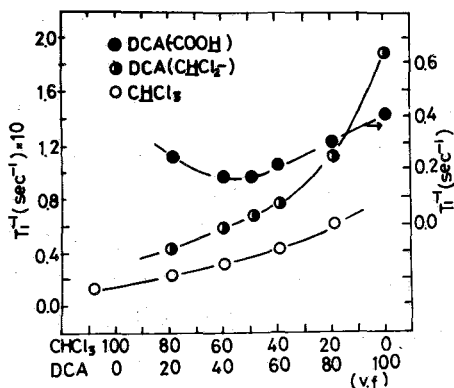
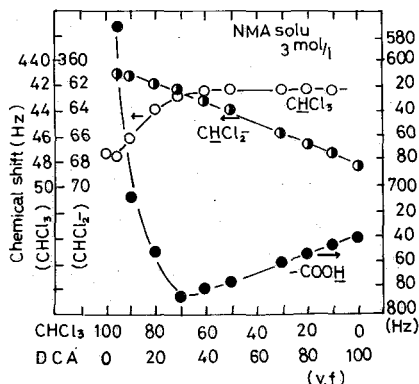


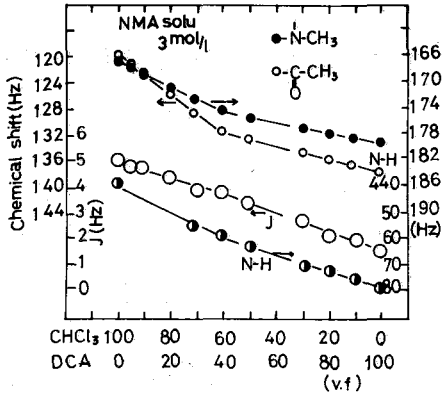
図1. 混合溶媒系, プロトン化学シフト一組成, (内部基準TMS)



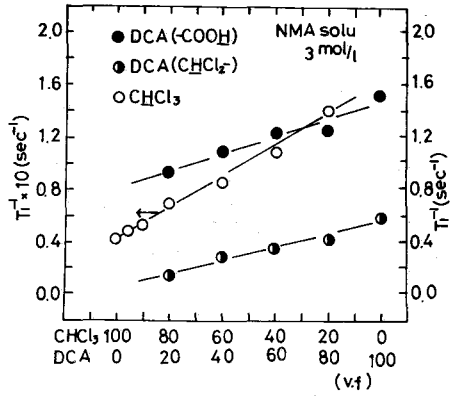
2. 混合溶媒系, プロトン一組成依存性.



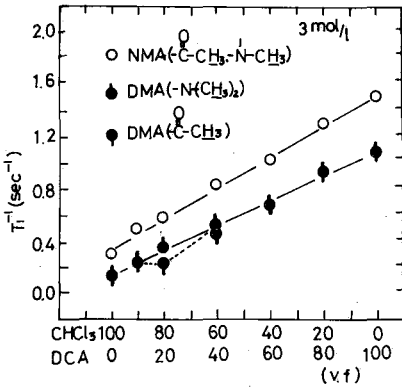
3. 混合溶媒-NMA系
溶媒プロトン化学シフト一組成
(内部基準TMS)



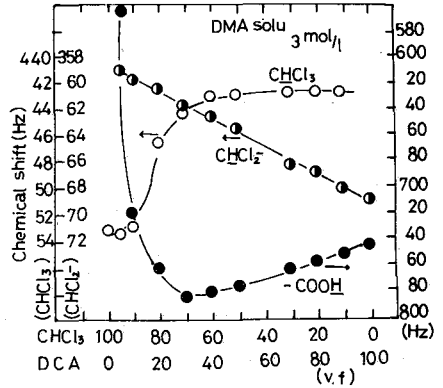
4. 混合溶媒-NMA系
溶媒ポットの化学シフト一組成
(内部TMS)



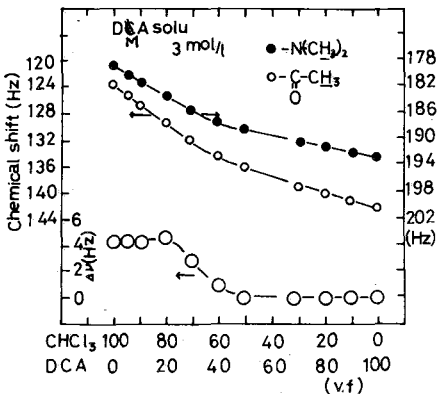
5. 混合溶媒-NMA系
溶媒ポットのT1一組成



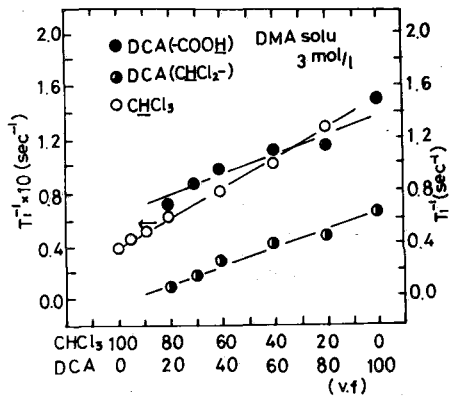
6. 混合溶媒-NMA/DMA系
溶媒ポットのT1一組成



7. 混合溶媒-DMA系
溶媒ポットの化学シフト一組成
(内部TMS)



8. 混合溶媒-DMA系
溶媒ポットの化学シフト一組成
(内部TMS)



9. 混合溶媒-DMA系
溶媒ポットのT1一組成

電解還元による有機ラジカルのNMR (I)

A-21

O, M, P = トロトルエンの α_{CH_3} の符号と電子交換速度について

(北大工) 下川繁三・福井洋之 相馬純吉

中性分子とそのアニオンラジカルの間に電子の交換反応がある場合のNMRスペクトルから hfc の符号及び電子交換速度が求められることが知られている。^{1,2} 本研究は電子移動反応がある場合の線巾とシフトを与える式を導きその式を用いてトロトルエンのメチル基に於ける hfc の符号と電子交換速度を求め見た。線巾とシフトは extend Bloch の方法及び Alexander の密度行列の方法で計算されているがここでは速い移動の場合と一般の場合について考察し緩和時間の計算に緩和関数を用いた方法で計算した。トロトルエンのアニオンラジカルはNMR試料管の中で電解する方法によって得た。

§1. ラジカルを含む溶液内で、ラジカルと中性分子の間に電子の移動反応がある場合の共鳴線の線巾とシフトを与える式を導く。

1) 速い移動の場合 反応は次式で表わすことが出来る。



ここでMは中性分子を表わす。NMRスペクトルの線巾 ρ は T_{2ex}^{-1} で与えられるから T_{2ex}^{-1} を計算すればよい。 T_{2ex}^{-1} は次式によって与えられる。³

$$\frac{1}{T_{2ex}} = \frac{S(S+1)}{6} \{ J_{ex}(0) + J_{ex}(\omega_I - \omega_S) \} \quad (2)$$

$$J_{ex}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \overline{a(t)a(t+\tau)} dt \quad (3)$$

ここで $a(t)$ は電子と核のスピン結合定数で、分子Mでは $a(t) = 0$ 、分子M⁻では $a(t) = a$ である。Sは電子のスピンで $S = \frac{1}{2}$ 。 $a(t)$ の規格化された相関関数を

$$\frac{a(t)a(t+\tau)}{|a(t)|^2} = e^{-\tau/\tau_p} \quad (4)$$

とすれば $|a(t)|^2 = f_p a^2 \quad (5)$

であるから $a(t)a(t+\tau) = f_p a^2 e^{-\tau/\tau_p} \quad (6)$

となる。ここで f_p はMのfraction である。 τ_p はMの平均寿命である。(2)と(6)から

$$\frac{1}{T_{2ex}} = \frac{1}{4} f_p a^2 \left\{ \tau_p + \frac{\tau_p}{1 + (\omega_S - \omega_I)^2 \tau_p^2} \right\} \quad (7)$$

ここで ω_S と ω_I はそれぞれ電子と核のラーモア周波数である。通常の速い移動の条件では $\omega_S \tau_p \gg 1$ ぞ $\omega_I \tau_p \ll 1$

であるから (7)は $\frac{1}{T_{2ex}} = \frac{1}{4} a^2 f_p \tau_p \quad (9)$

となる。シフトは電子が a に比較して速い時間で緩和するために ($\omega_I \tau_p \ll 1$) 核は電子の作る平均の磁場を受けることによつて生ずる。外部磁場の方向を-z方向とすれば

$$\mathcal{H} = \gamma_I \hbar H_0 I_z + \hbar \langle a S_z \rangle I_z = \gamma_I \hbar \left(H_0 + \frac{1}{\gamma_I} \langle a S_z \rangle \right) I_z \quad (10)$$

$\langle \rangle$ は平均を意味している。 $\langle a S_z \rangle = \langle a \rangle \langle S_z \rangle$ と書ける

明らかに $\langle a \rangle = f_p a$ (11)
 とする。 $\langle S_z \rangle$ は時間平均を ensemble 平均で置き換えて

$$\langle S_z \rangle = \frac{\sum_{S_z} m_s e^{-\delta_s \pi H_0 m_s / kT}}{\sum_{S_z} e^{-\delta_s \pi H_0 m_s / kT}} \cong -\delta_s \pi H_0 S(S+1) / 3kT \quad (12)$$

(10), (11), (12) から

$$\delta = \delta_s \pi H_0 \left\{ 1 - \frac{a f_p \delta_s \pi S(S+1)}{3kT \delta_s} \right\} I_z \quad (13)$$

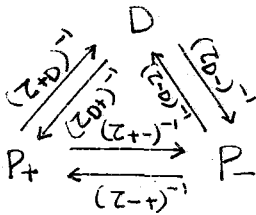
$\delta_s \pi < 0$ であるから $\langle a \rangle > 0$ ならば低磁場シフト, $\langle a \rangle < 0$ ならば高磁場シフトを
 与える。高磁場シフトを (+) のシフトにとればシフト量は

$$\Delta \omega = -\frac{1}{T} a f_p (\pi \omega_s / kT) \quad (14)$$

である。

ii) 一般の場合。溶媒が中性分子 D と $S_z = 1/2$ のラジカル P_+ と $S_z = -1/2$ の P_- の
 三成分を含み、それらの間に下図の核磁遷移があるとする。

ラジカルの寿命を τ_p 電子スピンの緩和時間を T_{1e} とす
 れば



$$\begin{aligned} \tau_{+D}^{-1} &= \tau_{-D}^{-1} = \tau_p^{-1} & \tau_{D+} &= (P_+/D) \tau_p^{-1} \\ \tau_{D-}^{-1} &= (P_-/D) \tau_p^{-1} & (15) \\ T_{1e}^{-1} &= \tau_{+P}^{-1} + \tau_{-P}^{-1} \text{ だから} \\ \tau_{+P}^{-1} &= (P_-/P) T_{1e}^{-1} & \tau_{-P}^{-1} &= (P_+/P) T_{1e}^{-1} \end{aligned}$$

となる。 (16)

NMRの共鳴線の線形は

$$I(\omega) \propto \text{Re} \{ W A^{-1} \mathbf{1} \} \quad (17)$$

で与えられる。 Re は実数部を意味する。 W は P_+ , D , P_- の吸収線が元来とり得る
 確率を表わすベクトルで $W = (P_+ \ D \ P_-)$ 。 $\mathbf{1}$ は列ベクトルで

$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ 。 A^{-1} は線形行列 A の逆行列で A は (18) 式で与えられる。

$$A = \begin{pmatrix} i(\omega_0 + \frac{a}{2} - \omega) - \frac{1}{T_2P} - (\tau_{+P}^{-1} + \tau_{+D}^{-1}) & \tau_{+D}^{-1} & \tau_{+P}^{-1} \\ & \tau_{D+}^{-1} & i(\omega_0 - \omega) - \frac{1}{T_2D} - (\tau_{D+}^{-1} + \tau_{D-}^{-1}) \\ \tau_{-P}^{-1} & \tau_{-D}^{-1} & i(\omega_0 - \frac{a}{2} - \omega) - \frac{1}{T_2P} - (\tau_{-P}^{-1} + \tau_{-D}^{-1}) \end{pmatrix}$$

ここで ω_0 は中性分子だけがあるときの共鳴周波数であり (18)

$(1/T_2D)$, $(1/T_2P)$ はそれぞれ中性分子とラジカルの固有の線巾である。我々は ω
 が ω_0 の近傍にある場合のみを考慮しているから $|a| \gg |\omega - \omega_0|$ (19)
 とする。この条件では A の行列式を $|A|$ で表せば

$$I(\omega) \propto \text{Re} \left(\frac{1}{A} \right) \quad (20)$$

$$\text{となる。} \quad 1/T_2^D = 1/T_2^P \ll \tau_p^{-1}, T_1 e^{-1}, \tau_{D+}^{-1}, \tau_{D-}^{-1} \quad (21)$$

として(18)から

$$\begin{aligned} |A| = & i[(\omega_0 - \omega) + \frac{1}{4} a_{fp} \left(\frac{-\gamma \hbar H_0}{kT} \right) (1 + \tau_p T_1 e^{-1}) \\ & \times (1 + \tau_p T_1 e^{-1} + \frac{1}{4} a^2 f_D \tau_p^2)^{-1}] \\ & - \left[\frac{1}{T_2^D} + \frac{1}{4} a^2 f_p \tau_p (1 + \tau_p T_1 e^{-1} + \frac{1}{4} a^2 f_D \tau_p^2)^{-1} \right] \quad (22) \end{aligned}$$

となり、線巾は

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^D} + \frac{1}{4} a^2 f_p \tau_p (1 + \tau_p T_1 e^{-1} + \frac{1}{4} a^2 f_D \tau_p^2)^{-1} \quad (23)$$

シフトは 高磁場シフトを (+) のシフトとすれば、

$$\Delta\omega = -\frac{1}{4} a_{fp} (\hbar \omega_s / kT) (1 + \tau_p T_1 e^{-1}) (1 + \tau_p T_1 e^{-1} + \frac{1}{4} a^2 f_D \tau_p^2)^{-1}$$

速い交換の条件では (24)

$$(1 + \tau_p T_1 e^{-1} + \frac{1}{4} a^2 f_D \tau_p^2) \approx 1 \text{ と近似できるから (23), (24)}$$

の結果は i) で求めた (9), (14) の結果と一致する。

§2. 実験法について述べる。電解セルはNMR試料管を用いた。電極はPt-Ptとし溶媒にはCH₃CN, DMFをそれぞれ用いた。支持電解質にはTEPを0.1Mとして用いた。電解は定電圧電解として行った。電源には0.350A容量J.24のものを用いた。NMRの観測は電解電流を切った直後よりの回復過程の過渡的変化を見る。故に電解は磁場の中でも外でもいづれでもよい。但し磁場の中では電解中はファラデー効果によってスペクトルは(ロック信号も含め)消失することに注意する。シグナルの回復時間は電解電流の制御部から4ケル濃度の調節で任意に決めることが出来る。このため回復時間は1min ~ 5hourにわたって調節出来る。又実験条件を任意の温度に設定出来る特徴を有する。試料のスピンはスピンノイズが観測を妨げる時は止めて外部ロックで測定した。適当なスピン状態であると内部ロックも用いることが出来る。外部ロック使用の場合のシフトの誤差は±0.2Hzである。測定精度は2%とした。

§3. 結果 オルト, xタ, パラニトロトルエンを電解還元すると溶媒を除いていづれもイオンラジカルの生成により線巾が広がってシグナルは消失する。3ケル濃度が濃い場合にはTEPの線巾も広がるが観測することは出来る。電解時間は通常10mA 60secで完全回復には凡そ1時間かかる。内部標準として溶媒のメチルシグナルを用いた。オルト, xタ, パラニトロトルエンは1ケル濃度の2Hz ~ 6Hz高磁場シフトとして観測された。此れ等の試料では環プロトンはA₂B₂型の分裂をしてるのでシフトの方向を決めることは難しい。

§4. 考察 上に述べた様にO, m, pニトロトルエンの三つの異性体の何れに於ても3ケルの存在下ではメチル基の高磁場シフトが観測された。従って先に述べた理論

により、 $\times 4$ ル基に於ける hfc の符号は負となる。ラジカルの存在下では溶媒のシフトがシフトするかどうかと云う疑問がある。溶媒のシフトは磁化率の変化によつて生ずるが本実験の測定条件ではラジカルの濃度は小さいから、この効果は無視出来る。仮に磁化率の変化による溶媒のシフトが存在しても全ての成分に同じだけのシフトがあるからアセトニトリルの CH_3 からのシフトを測ることによつて此の効果による誤差は尠減する。又アセトニトリルのシグナルの線中は電解によつて変化しないから、不対電子の一部がアセトニトリルに移動することは無い。従つてアセトニトリルにはコンタクトシフトは無いから此の溶媒から測られたニトロトルエンのシフトの変化は純粹にニトロトルエンのコンタクトシフトによるものである。又アセトニトリルの線中は電解によつて変化しないから、アセトニトリルのシグナルの裾の影響は無視出来る。

$\times 4$ ル基の hfc と環の炭素原子のスピン密度との間には $a_{\text{CH}_3}^{\text{CH}_3} = Q_{\text{C-CH}_3} \rho_{\text{CH}_3}^{\text{CH}_3}$ の関係がある。こゝでは $a_{\text{CH}_3}^{\text{CH}_3}$ は α 番目の炭素原子に結合した $\times 4$ ル基の hfc (gauss) で $\rho_{\text{CH}_3}^{\text{CH}_3}$ はその炭素原子上での π 電子のスピン密度である。 $Q_{\text{C-CH}_3}$ の符号は正で、その大きさは約 25 g である⁵。ニトロトルエンの三つの異性体の何れに於ても a_{CH_3} は負であるから、 $\times 4$ ル基の結合した炭素原子上でのスピン密度は負となる。

次に電子交換速度を計算して見る。通常の電子交換は速い移動の条件を満たしていると考えられるから (9) と (14) の式から電子交換速度を求めることが出来る。電子交換速度定数を k ($\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$) で表せば k と τ_p の間には

$$k = [D]^{-1} \tau_p^{-1} \quad (25)$$

の関係がある。(9), (14), (25) から

$$k = \frac{|a| \Delta \omega}{[D] T_{2ex}} \left(\frac{kT}{h \omega_s} \right) \quad (26)$$

となる。 $(kT/h \omega_s)$ はプロトン 60 MHz, 22°C の測定条件では常数が 155 の値を持つているから a_{CH_3} の大きさが判別はよい。 a_{CH_3} の大きさは ESR の測定からニトロトルエンの o, m, p についてそれぞれ、ガウス単位で 3.32, 1.09, 3.90 である⁶。アセトニトリル溶媒中でのニトロトルエンの電子交換速度定数は、 o, m, p についてそれぞれ ($\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$) 単位で 2.9×10^8 , 1.6×10^8 , 9.8×10^8 である。此の値は明らかに速い移動の条件を満たしており且、(8) の条件を満足している ($\omega_s = 2.5 \times 10^{11} \text{sec}^{-1}$)。

	T_{2ex}^{-1} (Hz)	$\Delta \omega$ (Hz)	a (Hz)	$[D]$ (M)	k ($\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$)	τ_p (sec)
PNT	8	3	1.10×10^7	4.12	9.8×10^8	2.4×10^{-10}
MNT	9	2	3.07×10^6	4.24	1.6×10^8	15×10^{-10}
ONT	15	2	9.35×10^6	4.27	2.9×10^8	8.2×10^{-10}

最後に本研究は昭和44年度文部省科学研究費 No. 50112 によつて行なつた。

文献

1. E. de Boer, C. Maclean JCP 44 1334 (1966)
2. C. S. Johnson. JCP 39 2111 (1963)
3. A. Abragam. The Principles of Nuclear Magnetism p308. (1961)
p447 (1961)
4. A. D. McLachlan Mol. Phys. 1 233 (1958)
5. T. Fujinaga, Y. Desuchi, K. Uemoto Bull. Chem. Soc. Japan 39 822 (1964)

アルキルアルミニウム混合系のNMRスペクトル

A-22

AlMe₂Cl-AlMe₂Br系の交換

(東工記) °山本 修, 柳沢 勝, 早水 紀久子

前報⁽¹⁾ においてわれわれは AlMe₂X-AlMe₃ 混合系の NMR スペクトルを 0°C ~ -70°C の範囲で測定し、この系におけるアルキル交換の機構について三つの知見を得た。すなわち X は Cl, Br, I と変化させても、交換に関する NMR プロラマ-ター-はほとんど変化しない。オ-には (AlMe₃)₂ の terminal または bridge のメチル基の交換速度 ν_{T_M} およびそれから得られる活性化エネルギーは (AlMe₃)₂ 自身の terminal-bridge 交換の活性化エネルギーと全く一致する。このことは AlMe₂X-AlMe₃ 混合系において、AlMe₂X と AlMe₃ との間でアルキル交換は (AlMe₃)₂ 内部での bridge-terminal 交換の速度に比べて著しく速いことを物証づけている。

オ-には AlMe₂X のメチル基の交換速度 ν_{T_X} は X のいかに拘わらずほぼ等しい。この事実と ν_{T_X} の Arrhenius plot から得られる活性化エネルギーとを考慮して、われわれはこの混合系の AlMe₂X \rightleftharpoons AlMe₃ 間のアルキル交換の律速段階は (AlMe₃)₂ = 量体から単量体に解離する過程であること、および AlMe₂X のアルキル交換は (AlMe₂X)₂ = 量体と単量体 AlMe₃ との間で起るのではないかと推論した。

このような反応機構がアルキルアルミニウム混合系に適用して一般的であるかどうかを見るために、今回はもう少し簡単な系として AlMe₂Cl-AlMe₂Br 系を取上げ、その交換について検討を行った。

実験: AlMe₂Cl および AlMe₂Br は文献記載の方法⁽²⁾ により合成したものをを用いた。溶媒としてシクロヘキサンを使用し、全アルミニウム化合物は約 10 重量%程度になるようにした。

NMR スペクトルは Varian-HA-100 を使用し、室温から -60°C にわたる範囲で測定を行った。測定と同時に測定データを C-1024 積算機の記憶装置に格納し、測定終了後これを Apex 社の Coupler により紙テープ穿孔機により紙テープへ移し、次にこの紙テープを電算機に読み込ませて必要の処理を行った後、計算結果と実験スペクトルとを比較して示した。

Arrhenius プロラマ-ター-を算出する際の温度目盛は既報の方法⁽³⁾ で校正した値を用いた。

結果および考察: AlMe₂Cl-AlMe₂Br の 40/60 重量%混合系の室温から -60°C に亘るスペクトルを図 1 に示す。この両者の混合系においても室温では速いアルキル交換が行われているために、シグナルは 1 本しか現れず、-60°C の低温では交換はほぼ停止し、3 本のシグナルが現れる。ここで溶媒のシクロヘキサンを基準にして高磁場側 165.7 cps のところに現れるシグナルは

$(AlMe_2Br)_2$ のメチルシグナルであり、また 181.1 cps に現われるシグナルは $(AlMe_2Cl)_2$ のメチルシグナルであることは純品との比較により容易に帰属することができる。 173.5 cps に現われる真中のシグナルは、混合に起こる生じた混合二量体 Al_2Me_4BrCl のメチルシグナルであると推定される。このシグナルが1本しか現われていないことは、Cl および Br が常に bridge の位置を占め（しかもこの混合二量体は $Al_2Me_4Cl_2$ と同じような構造、すなわち $\begin{matrix} Al & Br \\ \diagdown & / \\ & Cl \end{matrix}$ の面に垂直な面内で上下に4つの基が結合している構造をもっていることを支持している。

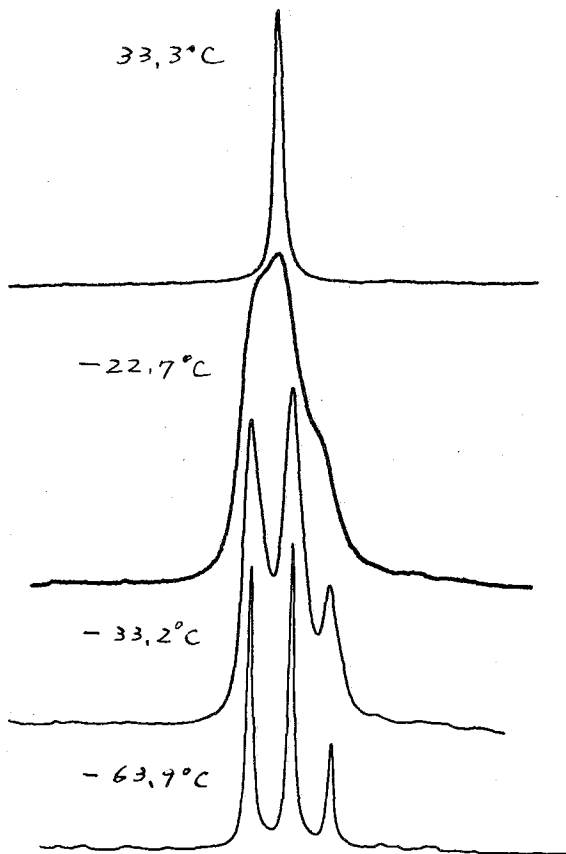


図1. $AlMe_2Cl-AlMe_2Br$ (40/60) 混合物のNMRスペクトル

表1 混合二量体の化学シフトと予測値

	実測値	予測値
Al_2Me_4ClBr	173.5	173.5
Al_2Me_4ClI	161.2	160.2
Al_2Me_4BrI	152.3	151.9

ところで興味あることには、この混合二量体のメチルシグナルが $(AlMe_2Cl)_2$ と $(AlMe_2Br)_2$ の丁度中位にきてることである（計算値は 173.45 cps）。この場合、terminal の位置にあるメチル基の化学シフトは bridge に存在する110°ゲージ原子の誘起効果または磁気異方性効果で説明することからできようが、とにかく混合二量体においてその効果が丁度平均値として現われたことは興味深い。

そこで $AlMe_2X$ の他の組合わせにおいてこのようにいえるかどうかを確かめるために、 $AlMe_2Cl-AlMe_2I$ および $AlMe_2Br-AlMe_2I$ の二つの系について同様の測定を行なった。その結果を表1に示す。表1から明らかのように、この場合も同様に混合二量体が生じ、そのメチルシグナルのシフトは、もとの成分二量体のメチルシグナルの丁度平均値になつてゐる。換言すれば terminal メチルの化学シフトには加成則が成立する。

さて交換速度 $1/\tau$ の計算には次式を用いた⁽⁴⁾。

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left\{ -P \cdot x [i(\Omega - \omega) + D]^{-1} \cdot 1 \right\}$$

ここで $I(\omega)$ は交換系において周波数 ω におけるNMRシグナルの強度、 P は各 site における population と等

素とする行ベクトル, Ω は各 site の共鳴周波数を要素とする対角行列, D は交換効果のすべてを含んだ正定行列である。

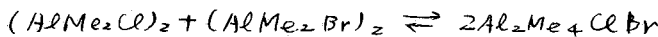
$AlMe_2Cl - AlMe_2Br$ 系における D の計算には次のような仮定を行なった。図 1 のスペクトルから明らかのようにこの系は 3-site の問題として取扱わなければならない。しかし極めて自然に考えて $(AlMe_2Cl)_2 \times (AlMe_2Br)_2$ の間のアルキル交換は必ず混合二量体 $Me \begin{matrix} \diagup \\ Al \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} Br \\ \diagdown \\ Cl \end{matrix}$ を介して行なわれると考えられる。 $AlMe_2Cl$

$\Rightarrow AlMe_2Br$ 間の直接的なアルキル交換には terminal の $Al-Me$ 結合の切断が含まれるので、起らないと仮定することができよう。この仮定の下では D は次のような形をとる。

$$\begin{matrix} (AlMe_2Cl)_2 & Al_2Me_4ClBr & (AlMe_2Br)_2 \\ \left(\begin{array}{ccc} -1/T_{Cl} - T_{Cl}^2 & 1/T_{Cl} & 0 \\ \frac{P_{Cl}}{T_{Cl}} / \left(\frac{P_{Cl}}{T_{Cl}} + \frac{P_{Br}}{T_{Br}} \right) & -\frac{1}{T_M} - T_M^2 & \frac{P_{Br}}{T_{Br}} / \left(\frac{P_{Cl}}{T_{Cl}} + \frac{P_{Br}}{T_{Br}} \right) \\ 0 & 1/T_{Br} & -1/T_{Br} - T_{Br}^2 \end{array} \right) \end{matrix}$$

従って $I(\omega)$ は T_{Cl} と T_{Br} とを互に代換して計算できる。

ここで厄介な問題は 3 つの site の共鳴周波数が近接しているために、測定可能な最低温度でも、3 個のシグナルが完全に分離せず、従ってシグナルの面積から各 site の population を正確には決定できないことである。また



の平衡が温度によって大きく変化すると各 site における population がそれぞれ変化することである。実際には T_{Cl} および T_{Br} と共に population を少しずつ変化させ、最も良く実験スペクトルと一致するようパラメータの値を求めた。計算スペクトルと実験スペクトルとの一致は tail の部分を除いては大體満足すべきものであった。その一例を図 2 に示す。

予想外であったことは温度の変化による各 site の population の変化は、実験誤差以内では認められなかったことである。例之は図 1 に示した試料に於いては

$(AlMe_2Cl)_2$ 17.0%, Al_2Me_4ClBr

45%, $(AlMe_2Br)_2$ 38% の値を

使って各温度におけるスペクトルをほぼ満足に説明することができた。

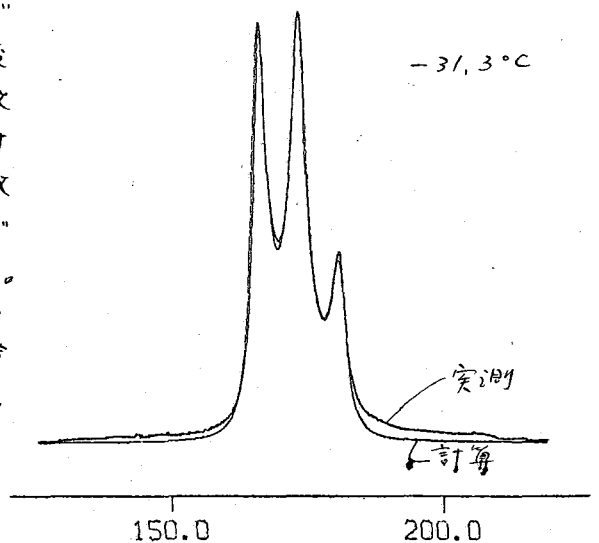


図 2 $AlMe_2Cl - AlMe_2Br$ 混合物の
実験スペクトルと計算値との比較

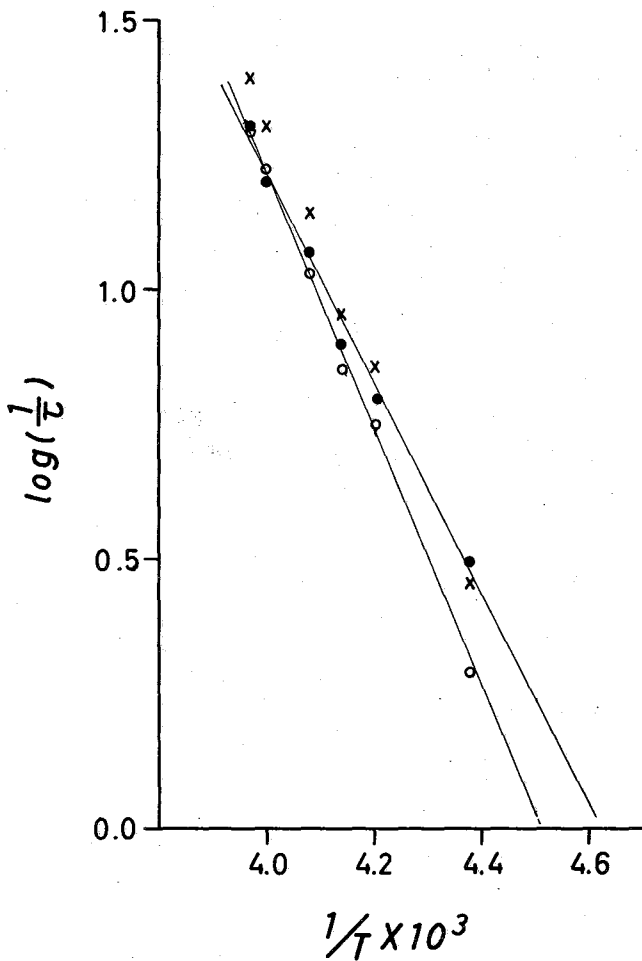
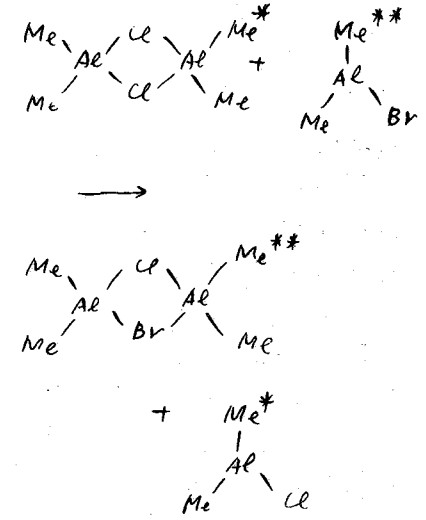


図3 AlMe₂Cl-AlMe₂Br (40/60) 混合系における $1/\tau$ の Arrhenius plot
 ● $1/\tau_{CCl}$ x $1/\tau_{Br}$
 ○ $1/\tau_{Br}$

この資料についての Arrhenius plot を図3に示す。この結果から $1/\tau_{CCl}$ の変化による掛けの活性化エネルギーは約 8~9 kcal/Mol、 $1/\tau_{Br}$ の変化によるものは約 12 kcal/Mol と計算できる。この結果に対する検討は現在行なっている段階であるが AlMe₂X-AlMe₂ 系と同じように、



のようになっていると大体一致するようである。

参考文献

- 1) 山本他. 日化22年会講演(1970)
- 2) A. von Grosse, J. M. Marvity, J. Org. Chem. 5, 106 (1940)
- 3) O. Yamamoto, M. Yanagisawa, Anal. Chem., EPBMF
- 4) C. S. Johnson, Jr., Advance in Magnetic Resonance 1, p. 33 (1965), Academic Press. N. Y.

1. 結 言

芳香族親電子置換反応において形成される芳香族錯体は、その反応過程において中間体と密接な関係があるものとして数多く報告されている。プロトンが芳香環に付加した錯体については、蒸気圧測定¹⁾、赤外吸収スペクトル²⁾およびNMRスペクトル³⁾の測定などによって明らかにされているが、芳香族-ルイス酸π錯体に関する研究は少なく、ニミの報告がなされているにすぎない^{4) 5)}。本研究は塩化アルミニウムを種々の芳香族炭化水素に吸収溶解させて得られた液状錯合体相をNMRによって測定し、塩化アルミニウムと芳香族炭化水素錯合体の構造について検討したものである。

2. 実 験

反応は、脱水した試料を反応容器内に入れた後、反応装置を2~3 mm Hgに減圧して保ち、側管中の塩化アルミニウムをヒーターによって徐々に加熱昇華し、アルキルベンゼンを攪拌しながらゆっくり吸収させて行なった。反応温度は4~5℃の範囲内で、反応時間約3時間で行なった。NMRスペクトルはいずれの場合もTMSを外部標準とし(τ=10)、溶媒は使用せずに液状錯合体相をそのまま60 MHzで測定した。

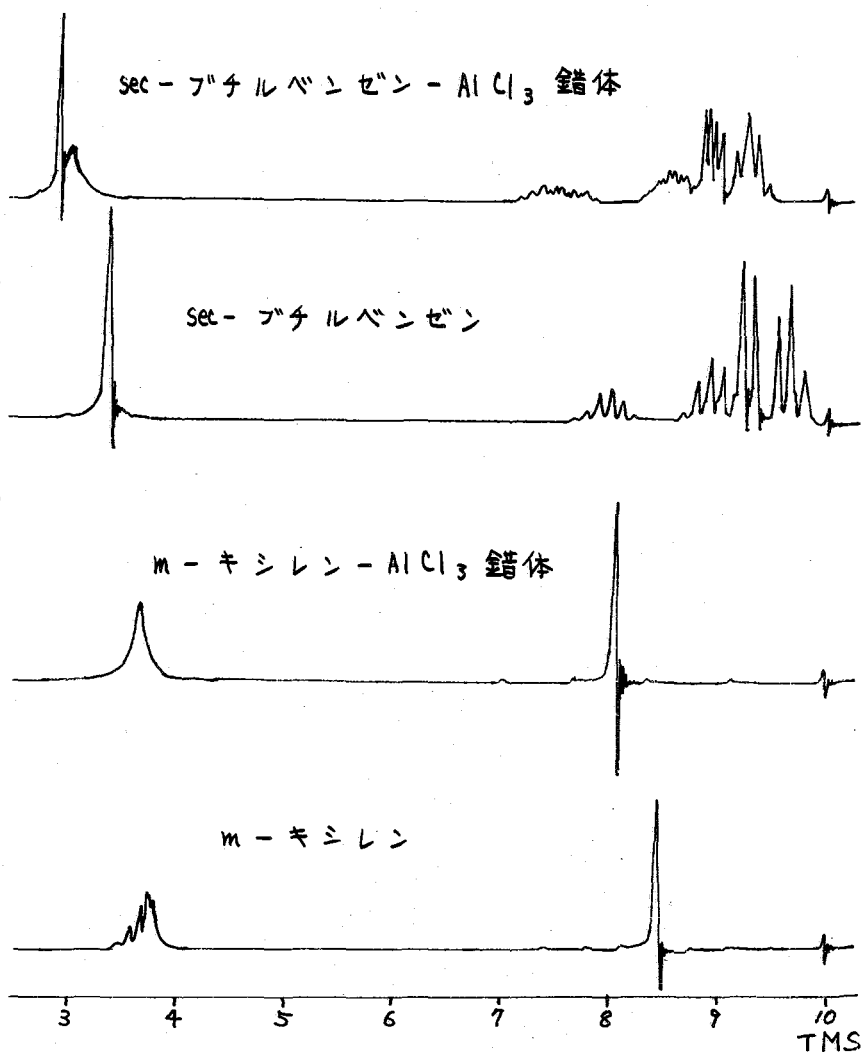


図1. sec-ブチルベンゼンおよびm-キシレンとそのAlCl₃錯体のNMRスペクトル

3. 結果および考察

種々のアルキルベンゼンに $AlCl_3$ を徐々に昇華し吸収させると最初溶液は淡黄色に着色した。さらに $AlCl_3$ の導入量を増加すると、この着色溶液中に赤り透明な微粒子が沈殿して朱色の下層を形成し、溶液は2層に分離された。このようにして得られた朱色の液状錯合体相すなわち、アルキルベンゼン： $AlCl_3$ 錯体と思われる溶液の NMR スペクトルを図1に示す。m-キシレンおよびメシチレンを除いて、錯体の各アルキル基のシグナルはそれぞれ2重線に分裂していることおよび錯体の各プロトンのシグナルは原料の各プロトンのシグナルに較べていずれも低磁場にシフトすることが認められた。この結果を表1に示す。表1、No3~5において、環プロトンの δ 値はほとんど変らないが、 α 位のプロトンについては Prim-アルキル基を持つエチルベンゼンが最も小さく、ついで sec-アルキル基を持つイソプロピルベンゼンおよび sec-ブチルベンゼンはほぼ同じ値を示した。また β および γ 位のプロトンについてはいずれも α 位の値が大きく、 β および γ 位の値は α 位のそれと較べて小さく、ほぼ同じ値であった。しかしながら s, m-キシレンおよびメシチレン錯体は他の錯体とは著しく異なり、m-キシレンの環プロトンは他の錯体の環プロトンに較べて約20%も高磁場側に (No2)、さらにメシチレンの環プロトンは原料のそれより7.5%も高磁場にシフトすることが認められた (No1)。つぎに2重線の分裂の大きさを示すJ値については、 β 位のプロトンが最も大きく (No5)、ついで α および γ の順であった (No3~4)。m-キシレンおよびメシチレン錯体において、そのメチル基は単一の鋭いシグナルで2重線に分裂しなかった。以上の結果から、 δ 値が一定ではなく α β γ の順になることから、ベンゼン環の環電流効果が塩化アルミニウム

によって何んらかの影響をうけているものと考えられるし、J値の大きさの順からもアルキル基の各プロトンと塩化アルミニウムとの間に相互作用があることが予想される。つぎにエチルベンゼン： $AlCl_3$ 錯体の温度による影響を図2に示す。225℃では α および β 位

表1. アルキルベンゼン： $AlCl_3$ 錯体の化学シフト

No	X- ϕ	δ (c/s) ^{a)}									
		環	α			β			γ		
			-CH ₃	>CH ₂	>CH	-CH ₃	>CH ₂	>CH	-CH ₃	>CH ₂	>CH
1	-1.3.5-トリ-Me	-7.5 ^{b)}	17.6	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-1.4-ジ-Me	6.5	26.0	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-Et	26.1	-	21.1 (2.8) ^{c)}	-	18.4 (2.3)	-	-	-	-	-
4	-i-Pr	25.5	-	-	32.2 (3.8)	22.4 (2.3)	-	-	-	-	-
5	-s-Bu	25.5	-	-	34.1 (3.8)	18.8 (3.8)	19.2 (3.9)	-	19.6 (6.8)	-	-

a) 原料のアルキルベンゼンの各プロトンの化学シフトの値と錯体の化学シフトの値との差を求め、 δ (c/s) で示す。

b) - は高磁場側を示す。

c) () 内の値は2つに分裂しているアルキル基のプロトンのシグナル間の差 (c/s) である。

のプロトンのシグナルは2重線に分裂しているが、50℃になると2重線はいずれも消滅し、環プロトンによるシグナルはややブロードになることが認められた。さらに80℃まで加熱すると環プロトンによるシグナルは完全にブロードな吸収を示した。このことから、温度が低い場合(22.5℃)、ベンゼン環上に配位した塩化アルミニウムの塩素原子とアルキル基のプロトンとが何んらかの相互作用によってそのアルキル基が固定され、温度が高くなるとアルキル基の束縛がとかれて自由に回転するもの

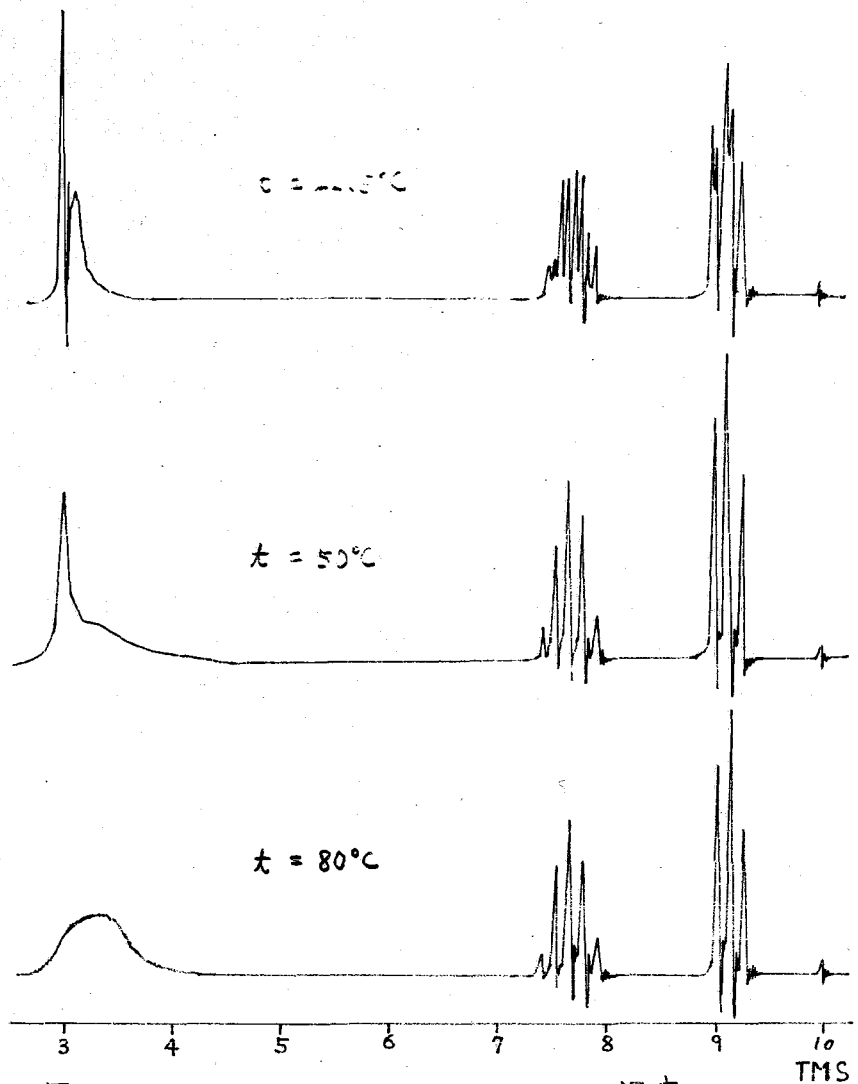


図2. エチルベンゼン： AlCl_3 錯体の温度による影響

と思われる。またエチルベンゼン： AlCl_3 錯体に塩化水素を作用させると、加熱した場合 ($t=50^\circ\text{C}$) と同様にアルキル基の2重線が消失することが認められた。したがって、エチルベンゼン：塩化アルミニウム錯体は π 錯体 ($\text{ArHR}^+\text{AlCl}_4^-$) ではなく、明らかに π 錯体であることを示していると同時に、アルキルプロトンのシグナルの2重線分裂作用は AlCl_3 に依ることを意味する一つの重要な根拠であると思われる。

- 1). H. C. Brown, J. D. Brady, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3570 (1952).
- 2). H. H. Perkampus, E. Baumgarten, Angew. Chem., 76, 965 (1964).
- 3). G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1103 (1965).
- 4). S. U. Choi, H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 88, 903 (1966).
- 5). M. Strohmeyer, C. Witte, Liebigs. Ann. Chem., 729, 21 (1969).

広中 NMR で吸収線をみずきのないようを得るためには、1) 掃引速度は、 $\gamma \frac{dH_1}{dt} \ll (\gamma \alpha H)^2$ を満たすように十分遅く、2) ラジオ波振幅 (H_1) は $(\gamma H_1)^2 T_2$ 近く 1 を満足し、かつ 3) 変調振幅 (H_m) は線中の H に比較して十分小さく ($\frac{1}{2}$ 以下) なければならぬとされている。良い S/N の吸収線を得るために、上述した条件を満たす限界近 H_1 , H_m を加えて測定するのが普通である。しかし、シフトの小さい、緩和時間の異なった二つ以上の成分が共存している場合、双方とも満足する条件で、S/N のよい吸収線を得ることは困難である。しかしながら、線中が広く T_2 が長い成分と線中が狭く T_2 の短い成分が共存している試料を観測する場合、十分小さな変調中を用いてかつ大きな H_1 を与えて線中の広い成分を飽和した場合は、線中の狭い成分がわずかの量しか存在している場合でも、狭い成分のみが観測可能となる。本研究においては、Stalinski, Coym, Gutowsky¹⁾ が二次能率の測定から、同じく広田、藤原²⁾ が線中の測定から見出した $T_2 H_2$ ($\alpha = 1.6 \sim 1.99$) の octahedral の位置にある水素 (1.25%) や H_{ON} ³⁾ が $ZrH_{1.99}$ の高温において見出した複合スペクトル (二成分) について、広中 NMR のラジオ波振幅、変調中および変調周波数等の条件を変えた場合のスペクトルの変化から複合スペクトルについて定量的な議論をするとともに、 T_2 、 T_1 の重水素化物を合成しその重水素共鳴吸収スペクトルから結晶中の水素の位置およびその分布状態 (*uniformly distribution* の *cluster* を成生しているか)、相転移との関係および拡散等について情報を得る目的で行った。

I) 実験

1) 試料: 4g ン、ジルコニウムの水素化物は、高純度水素精製装置で精製した水素及重水素 (水素及重水素が 99.999%) を一定量採取して、既知の量の T_2 および Zr と反応させた。反応は $600^\circ C$ で初め、温度を徐々に下げて $250^\circ C$ で 5 時間程保持した。得られた試料の最高水素含有量は $T_2 H_{1.999}$ および $Zr H_{1.99}$ であった。

2) 測定: Varian VF-16 型 ($2 \sim 16 MHz$) を使い、水素は $3700 g$ ($15.25 MHz$)、 $H_1 = 1 \sim 200 mg$ 、重水素は $10,000 g$ ($6.53 MHz$) で測定をおこなった。吸収線形の計算は NEAC-3100 を使った。

II) 測定条件による吸収線形計算

掃引速度を過渡的効果のないようにゆっくりとした場合、線形におよぼす測定条件としては 1) ラジオ波振幅 (H_1) 2) 変調振幅 (H_m) 3) 変調周波数 (ω_m) の三つであるとして計算した。

1) 変調振幅: 変調振幅の線形および二次能率におよぼす効果に関する報告は多くあるが、ここでは Willson⁴⁾ の方法に従う。すなわち正弦波変調 $H = H_0(t) + H_m \cos \omega_m t$ をかけると吸収線形関数 $\chi(H) = \chi(H_0(t) + H_m \cos \omega_m t)$ となり ω_m 周波数の偶関数で χ

ーリエ級数に展開でき

$$G(H_0(t) + H_m \cos \omega_m t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(H_0(t)) \cos n \omega_m t$$

となる。変調周波数の n 次の高調波で位相検波ある場合シグナルの強さは

$$H_n(H_0(t)) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} G(H_0(t) + H_m \cos \theta) \cos n \theta d\theta$$

となる。普通一次の高調波で検出するので $n=1$ となる

2) ラジオ波振巾 (H_2): H_2 をかけた場合シグナル強度は

$$Z = (1 + \frac{1}{2} \gamma^2 H_1^2 T_2 g(\nu))^{-1}$$

の因子で減少する。

3) 変調周波数 (ω_m): BPP に従って、 ω_m の信号強度によらず効果は

1) $\omega_m T_2 \ll 1$ の場合は、一次の高調波で検出する信号強度 I は

$$I = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} G(H_0(t) + H_m \cos \theta) \cdot Z(H_0(t) + H_m \cos \theta) \cos \theta d\theta$$

2) $\omega_m T_2 \gg 1$ の場合は

$$I = \left\{ \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} G(H_0(t) + H_m \cos \theta) \cos \theta d\theta \right\} \cdot Z(H_0)$$

となる。

4) 不動格子 = 二次能率が同じで相関時間の異なる成分が存在している場合

緩和時間と相関時間の関係は Kubo-Tomita の式を使って計算した。 $T_2 (\tau_c \rightarrow 0) = 6.4 \times 10^{-6}$ sec の試料が $\tau_c = 2.44 \times 10^{-4}$ sec と 2.9×10^{-6} sec の二つの相関時間をもつ成分に分かれた場合の吸収線形の測定条件依存性を図 1 に示す。この場合の T_1 および T_2 と存在比は下に示す。

τ_c (sec)	存在比 (%)	T_2	T_1
2.44×10^{-4}	2	6.5×10^{-6}	18
6.4×10^{-6}	98	3.01×10^{-3}	2.085

$H_m = 9550$ cps をかけて観測した場合 H_1 の強い場合は、はっきり成分が分離して観測されるようになる。

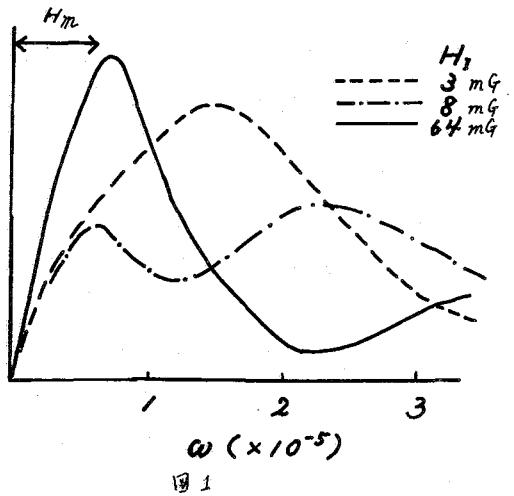


図 1

1) T_2 , Zr 水素化物の水素芝鳴における狭い線中と早い T_1 をもつ成分の存在

T_1 および Zr の水素化物の線中および二次能率によらず水素濃度の影響によることは Gutowsky et al.¹⁾、衣田、藤原²⁾ および Horn³⁾ の論文がある。それによると常温における線中は 14.4 年で水素濃度が減少すると線中、二次能率とも減少することが見出され、水素は Zr (Zr) の f.c.c 格子の tetrahedral の位置にあるとされている。我々の研究において T_2 (Zr) H_2 の線中、二次能率の値は十分弱い H_1 で観測した場合上の研究者の値と良好一致を示すが、強い H_1 で観測した場合水素の含有量が 2.0 に近い場合と

1.98 以下の場合は、吸収線型の H_1 依存性の著しい相違が見出された。図 2 はその一例を示す。すなわち $TcH_{1.88}$ では H_1 の増大とともに線巾が増加し、 H_1 が 130 mg においては 144 から 184 迄増加しているが、 $TcH_{1.99}$ の試料では逆に著しい線巾の減少が観察され 132 mg の H_1 では線巾は 5.74 と 1/2 以下となっている。このことは水素の含有量が化学量論的に 2.0 に近づくにつれて緩和時間下の種い新しい成分が形成されることを示している。この線巾の小さい成分は負のナイトシフト (0.028%) をもつことから石榴石の中にほい、 H_2 水素で、吸着水素あるいは他の測定上の設定からくることはいないことは確度であり、Galeevsky 等が推し及した octahedral の位置にある様明能性が最も強いが、その場合不動格子二次能率は 6.12 μ^2 となり、tetrahedral の水素と同じ吸収線型をもつと仮定すれば線巾は約 2.44 となり観察された値よりはるかに大きいことになる。このことは常温における線巾が 3.74 程度に狭くなる程十分早い運動をしていると設定すれば短い T_2 をもつと云う実験結果とよく一致を示す。

V) 重水素共鳴

Tc および Zr の水素化物の常温における線巾および二次能率の水素濃度依存性を図 4 に示す。 TcH_x の γ 相は 315°K 以上では f.c.c. であり水素のまほりの Tc 原子の配列は図 3 に示すように完全な立方対称となっている。単単位図 4 に示すように $TcDx$ の場合に加え、この二次能率は重水の双極子相互作用のみを考慮した場合の値 (1.54 μ^2) に近づく。一方重水素の含有量が 2.0 より少なくなると線巾、二次能率とも Dipole のみの寄与より増大して水素の vacancy による四重極相互作用の影響がでてくる。又重水素含有量が 1.6 ~ 1.2 迄は線巾、二次能率ともほとんど変化しない。このことは

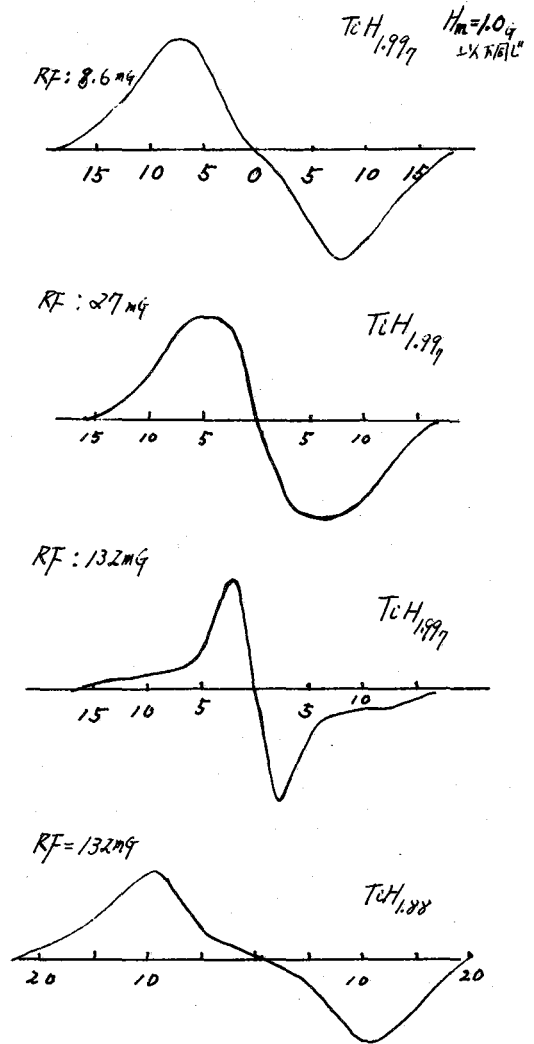


図 2, $TcH_{1.99}$ と $TcH_{1.88}$ の線巾の H_1 依存性

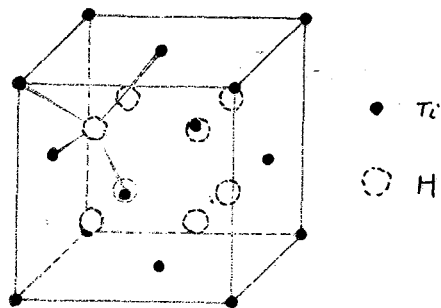


図 3 f.c.c. 金属における水素の位置

TiD_xにおいてxが2.0→1.6近くまでは重水素がf.c.c.のTi格子のtetrahedralの位置にrandomに分布するがxが1.6以下ではclusterを形成すると推定されKorn等のβ相TiH₂のT₁測定の結果ともまゝ一致を示している。一方ZrD_xはxが1.75~2.0迄はf.c.c.

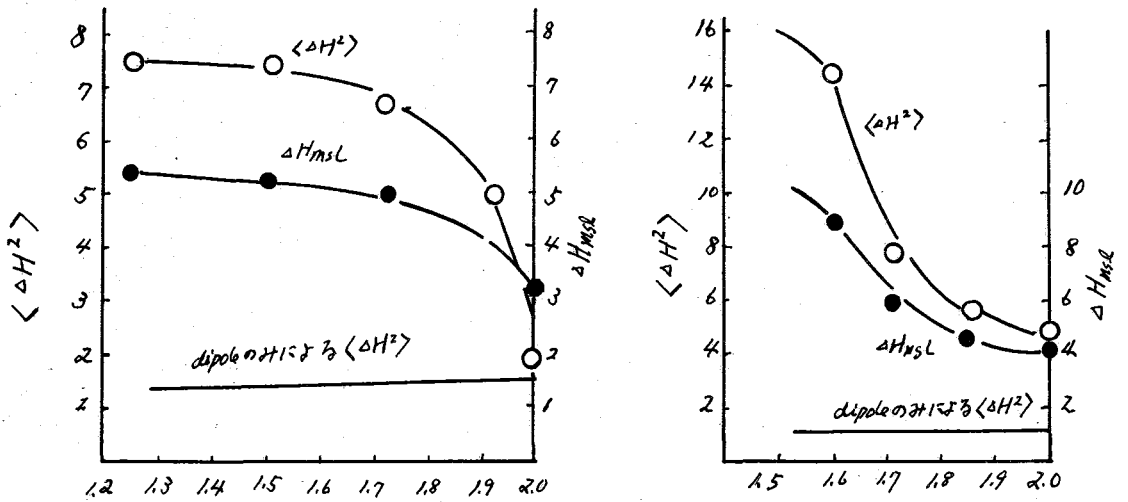


図4 TiD_xおよびZrD_xにおける二次エネルギー○と線中●の重水素濃度依存性

でありx=2.0近くの組成におけるは双極子相互作用のみ考慮した値よりむしろはるかに大きい二次エネルギーもZrのふたの格子からの四重極相互作用への寄与も考慮される。又xが減少するとc/aは1に近付きx=1.5のあたりf.c.c.となる。しかし重水素基鳴の二次エネルギーや線中には結晶形の変化に対応せず、単に重水素の含有量に依存している。

vi) 本研究を行うにあたり種々の有益な助言と激励をいただきました東京大学藤原鎮男教授に深く感謝致します。

(文献)

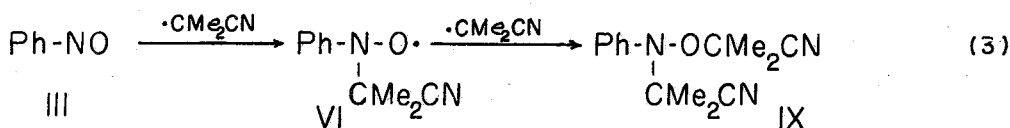
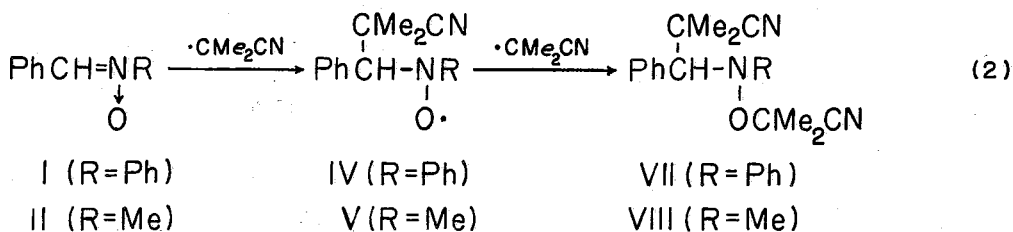
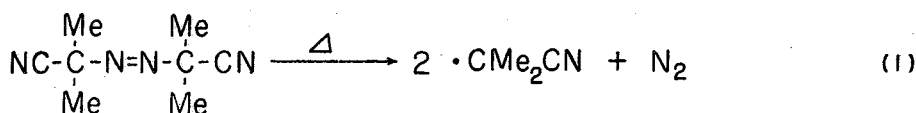
- 1) B. Stalinski, C.K. Coogan and H.S. Gutowsky, J. Chem. Phys. vol 34, 1191(1961)
- 2) 広田文彦, 藤原鎮男, 1965年卒論
- 3) J.F. Hon, J. Chem. Phys., vol 36, 759(1962)
- 4) G.V.H. Willson, J. Appl. Phys., 34 3276(1963)

1-シアノ-1-メチルエチル 遊離基の付加反応と CIDNP

A-25

(東大理)[○]岩村秀 (東邦大理) 岩村道子・田村昌子
(日電バリアン) 西田 利昭・佐藤至朗

遊離基を中間体とする反応を NMR の cavity の中で行なうと、反磁性の最終生成物のスペクトルに *emission* や *enhanced absorption* が観測されることが知られて来た。核スピンの動的分極が化学反応によって誘起されたと見なされる所から、この現象は *Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization* と呼ばれる。¹⁾ ESR スペクトルが反応中間体の遊離基を直接検出できるにも拘わらず、最終生成物との一義的な対応に及ぶる手段を持つものに対して、CIDNP ではあくまで生成物のスペクトルを見ているわけであるから、遊離基反応のよう直接的な証明となし、有機反応論の一手法として非常に優れたものと期待される。ここでは、演者らの一人が先に見出した 1-シアノ-1-メチルエチル基 ($\cdot\text{CMe}_2\text{CN}$) の新しい型の付加反応²⁾ において CIDNP がどの様な現われ方をし、そこからどの様な知見が得られるかを明らかにすることを目的とする。



実験 1. 50mg の I と 14mg の α, α' -アゾビスイソブチロニトリルを 0.4ml のテトラクロロエタンに溶かし、NMR 試料管に脱気、封入する。Varian 社製 HA-100D 型分光器のプローブをあらかじめ 130° に加熱しておき、これに試料管を挿入し、溶媒のシフトでロックし、適当な時間から C-Me 領域のスペクトルを 250 sec/1000 Hz でくり返し掃引、記録する。図 1 にその一部を掲げる。内部標準 TMS から δ 1.66 ppm に現われる AIBN の吸収強度は単調に減少し、その半減期は約 20 秒と算出される。この間 δ 1.30, 1.41, 1.70, 1.95 ppm に *emission* が、1.23 および 1.92 ppm に *enhanced absorption* が観測される。30 秒以後には δ 1.19, 1.46 および 1.88 ppm に新しい *singlet* が現われて来る。1.41 および 1.70 ppm

の emission は 40 秒で強度が極大となり、約 80 秒で見掛け上消失し、150 秒後には 1.19 および 1.88 ppm のピークと等強度になる。

実験 2. 同上の試料について、各 C-Me シグナルを別個にくぐ返し測定すると、同じを得る。この目的には manual な方法のほかに、Varian 社 V3530 RF/AF sweep unit の V.C. 発振器で R.C 発振器を置き換え、C1024 の ramp voltage で掃引幅と掃引時間を制御し、インターロック方式の周波数掃引装置 HA100D の記録計で観取する方法が適している。

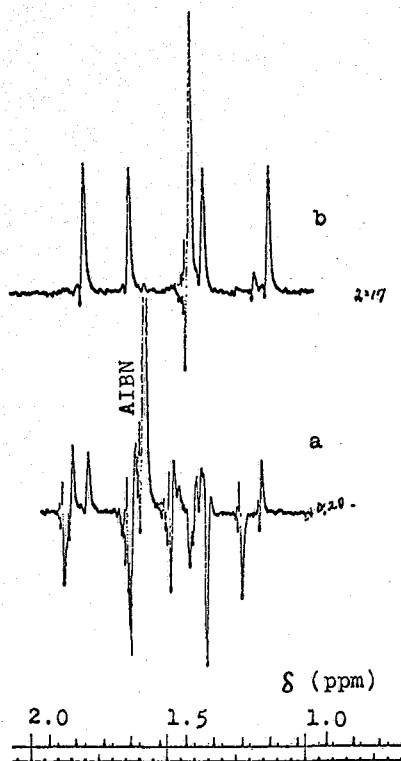


図 1. テトラクロロエタン中 130°C で反応している I と AIBN のスペクトル (100 MHz)

実験 3. II について I と同様の実験を行なうと、 δ 1.18, 1.53, 1.61 および 1.70 ppm の C-Me シグナルのうち真中の 2 本だけ emission スペクトルを与える。 δ 3.90 および 2.72 ppm の CH および N-Me シグナルの強度は急激に増大し、約 60 秒で極大に達した後再び減少し、平衡濃度に達する (図 3)。

実験 4. テトラクロロエタン-*o*-ジクロロベンゼン (容積 1:1) 中で AIBN と過剰のニトロソベンゼン III を 110°C で反応させると、AIBN は半減期約 89 秒で分解する。同時に 1.44 ppm に強い emission が観測される。これは 40 秒で極大となり、80 秒で零となり、ひき続き最終濃度へと増大して行く。

実験 5. 実験 1 で使った試料について、4 個の C-Me シグナルの T_1 を異なる断熱通過の方法で測定した。いずれも 2.5 秒であり、実験誤差範囲内で一致を見た。

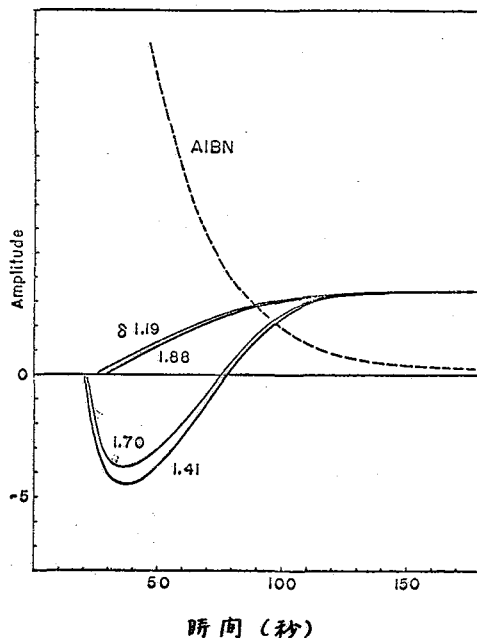


図 2. 生成して来る VII の 4 本の C-Me ピーク強度の時間変化

考察

α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) をニトロソ (I, II) およびニトロソベンゼン (III) の存在で熱分解すると, (1) 式に従って生成した 1-シアノ-1-メチルエチル基が遊離付加反応を起し, 多少なりとも安定なニトロキシドラジカル (IV~VI) を中間体として, 安定なヒドロキシラミン誘導体 (VII~IX) を与える (2) および (3) 式。²⁾ 別途に合成した VII および VIII の標準スペクトルと比較することにより, 最終的に等強度となる 1.18~1.88 ppm のシグナルは C-Me 基のそれと確認できる。これが

2本ではなく4本に分かれるのは, 不整炭素原子の存在で同一の CMe₂CN グループ上の2個のメチル基が互いに diastereomeric であるためである。化学シフトで long range coupling を科すとす。これまでの方法では, これら4本のメチル基のシグナルがどうなるかを決定することは全く不可能である。実験1~3において4本のうち2本だけが核スピンの分極効果にもとづく emission を示すという興味深い現象が見出された。IX においても N-CMe₂CN と O-CMe₂CN のうち一方だけが emission シグナルを与える。一度生成した VIII は反応条件下では安定であるから, 図3の効果は enhanced absorption である。さらに標準試料のスペクトルとの比較から, 図1a の一番高磁場側と低磁場側とに現われている emission-enhanced absorption は, それぞれ 1-シアノ-1-メチルエチル遊離基の不均化反応で少量生成するイソブチロニトリルおよびメチルクロニトリルであることを判った。図1bに認められる δ 1.46 ppm の吸収は 34% の収量で得られる \cdot CMe₂CN の二量重合体である。

ニトロキシドラジカル (IV~VI) にはメチンプロトンで 3 gauss, N-Me プロトンで 12 gauss の hyperfine 結合定数が予想される。1-シアノ-1-メチルエチル基 (\cdot CMe₂CN) では 21.5 gauss という実験値がある。Cross の理論による³⁾ ニトロキシドラジカルが \cdot CMe₂CN とラジカル対を形成した時に hyperfine 相互作用は g -シフトに由来する一重項-三重項状態の mixing が起こり, これが核スピンの分極をもたらし得られる。したがって emission を示した C-Me シグナルは VII~IX のいずれにおいても, およそ酸素原子に付加した CMe₂CN 基とそれと帰属される。この結論は, Fischer-Bargon らの cross-relaxation の機構とも矛盾しない。¹⁾ すなわちメチンプロトンおよび N-メチルプロトンはスカラー相互作用による緩和, C-Me プロトンは双極子相互作用による緩和で核スピンの分極が起こったと考えられる。

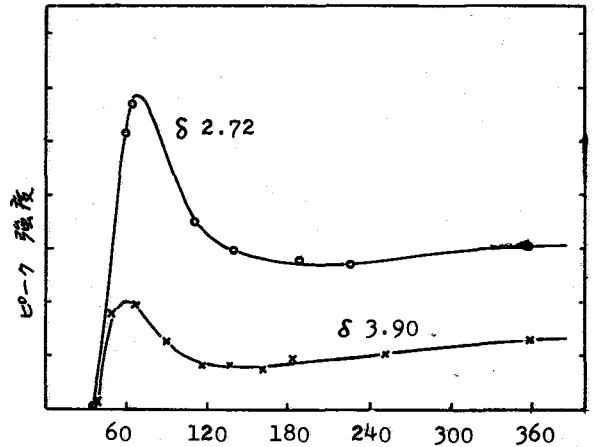


図3. VIII の CH (δ 3.90) および \cdot N-Me (δ 2.72) シグナル強度の時間変化

1) Accounts Chem. Res., 2, 110 (1969). 2) Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 856, 860 (1970). 3) J. Am. Chem. Soc., 92, 2186 (1970) and earlier papers.

(東大理) ○山本毅雄, 藤原鎮男

スタウロライト (Staurolite) は Fe^{2+} と OH^- を含むアルミノけい酸塩鉱物である。X線回折によれば, この結晶は空間群 $C2/m$ を有し, 骨格の C 軸方向への投影は図 1 のようになってゐる¹。図中の数字は C 軸上の高さを示す。ここで, 高さ 0 の Al^{3+} イオンは, 水酸基プロトンによって確率的に置換されるものと想像される²が, 水酸基プロトンの確実な位置は不明である。

この結晶の, 常温におけるフロン NMR は, Fe^{2+} の常磁性のためは角度に依存したシフトと吸収線幅を示す。これを解析して, 水酸基プロトンの位置を推定し, 同時に Fe^{2+} イオンの常磁性磁化率の異方性について知見を得るため, まずスペクトルの測定と, フロンの常磁性シフトテンソルの解析をおこなった。

実験 スタウロライトの結晶 (約 $6\text{mm} \times 8\text{mm} \times 8\text{mm}$) をテフロン製ゴニオメーターにとりつけ, 主磁場方向をそれぞれ ab 面内, ac 面内および bc 面内で回転させ, 常温, 30MHz で NMR スペクトルを測定した。測定には日本電子製広幅 NMR スペクトロメーターを使用した。

結果の解析には最小自乗法によりシフトテンソルを求めるプログラム³ を使用し, 東大大型計算機センターの HITAC 5020E を利用した。

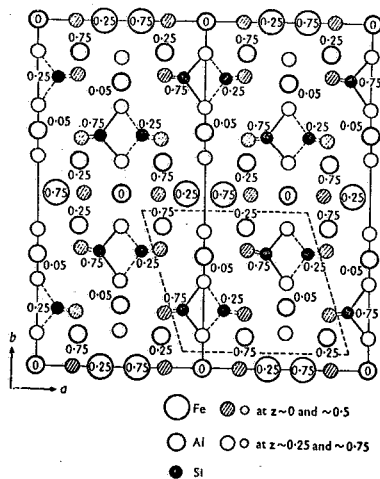


図 1 スタウロライトの結晶構造

結果 図 2 のように, 主磁場 H_0 の結晶軸に対する方向を (θ, ϕ) であらわす。測定したスペクトルのうち, $\phi = 0^\circ$ のシリーズと $\theta = 90^\circ$ のシリーズの一部を図 3 に示す。一般の方向では, 微量の包含水によると思われる鋭い吸収のほか, 2 種の水酸基プロトンに帰属しうる, (A, B) および (C, D) の二組の吸収線があらわれる。このほか, $\phi = 90^\circ$ のシリーズでも C, D に対応する吸収線がみられる。

図 3 において, A と C が同一の水酸基プロトンに対応すると仮定したときの, このプロトンの常磁性シフトテンソルの主値と, その主軸の方向余弦を表 I に示す。主値の比が $1:-1/2:-1/2$ から大きく外れていることから, このシフトテンソルの原因である Fe^{2+} の常磁性磁化率は大きな異方性をもつことがわかる。

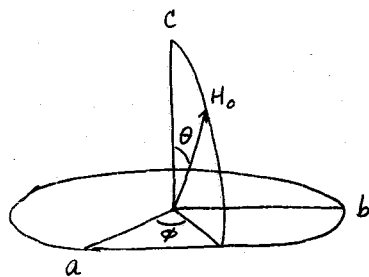


図 2 θ, ϕ の定義

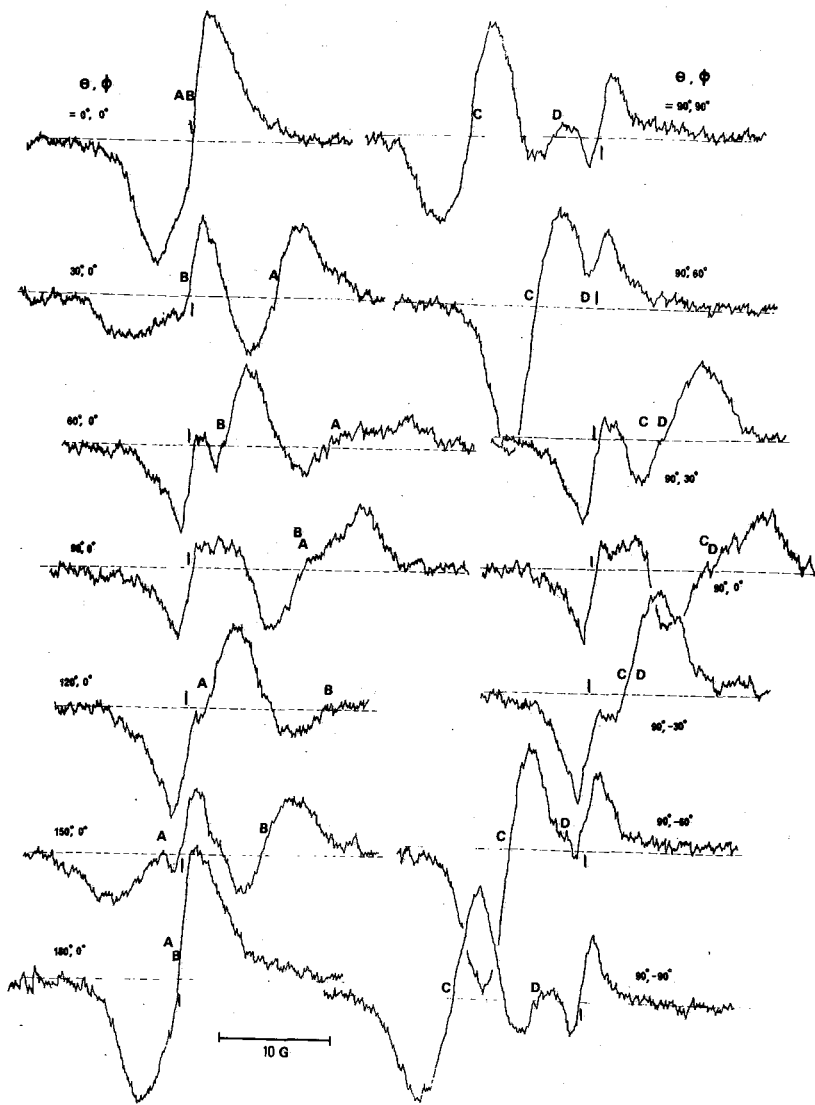


図3 スタウロライトのフロン NMR スペクトル (30MHz, 常温)

表1 水酸基プロトン (A, C) のシフトテンソル (本文参照)

主値 ppm	方向余弦		
	a軸	b軸	c軸
1.89×10^3	0.90	0.07	0.43
-1.58×10^3	-0.10	0.99	0.06
-0.46×10^3	-0.42	-0.10	0.90

注

1 Náráy-Szabó, K. Sasvári, *Acta Cryst.*, 11, 862 (1958).

2 竹内慶夫, 私信.

3 坂口潮, 荒田洋治, 私信.

塩化第一スズニ水和物の重水素共鳴

A-27

(阪大産研)

○中村治, 桐山秀子, 桐山良一

目的 塩化第一スズニ水和物 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は図1に示したような層状構造をもち、空間群は $P2_1/c$, $a=9.38\text{\AA}$, $b=7.22\text{\AA}$, $c=9.02\text{\AA}$, $\beta=114^\circ 58'$, $Z=4$ である。

水分子の配列に着目すると、三方錐分子 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の一脚としてスズ原子に直接配位する H_2O (I) および独立に存在する H_2O (II) の二種類があり、これらは互いに水素結合で連なって (100) 面に平行な二次元の水素結合の網目を形成する。似た層状結晶水をもつギ酸銅四水和物, 黄血塩の場合と同様に、塩化第一スズニ水和物も誘電異常を伴う相転移を示す。

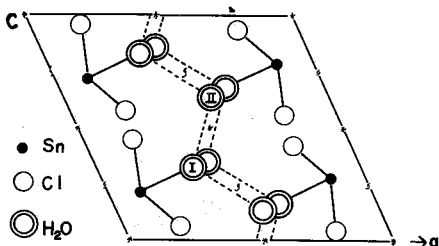


図1 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ 単結晶の直流電気伝導度, 誘電率, 示差熱解析から決められた転移点は -57°C および -40°C であり、重水素置換によって約 17°C 上昇する²⁾。顕著な誘電異常は b と c 方向にあらわれるが、その一例を図2に示した。

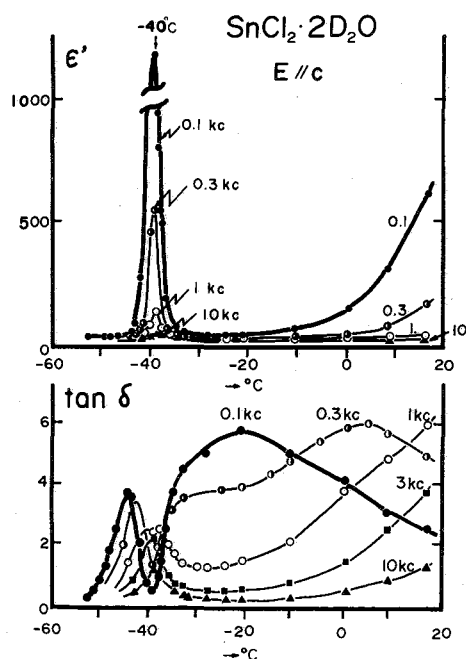


図2 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ の誘電率

直流電気伝導度が大きいので、ヒステリシス曲線は観測されなかったが、強誘電性または反強誘電性の有無、および相転移と水分子の運動との相関を明らかにするため、H共鳴とD共鳴をおこなった。ここでは主としてD共鳴について報告する。

実験 市販の特級 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を細粉し、常温で真空にひいて約1週間かけて脱水した。脱水完了は赤外吸収、およびX線ディフラクトメータによって認めた。得られた無水物を約20%の重塩酸に飽和させ、きわめて徐々に温度を下げて単結晶を育成した。結晶形態およびX線回折により、重水素置換による構造変化がないことを確かめた。

重水素共鳴は周波数掃引型に改造した Pound-Watkins 検出器を用い、10500 Oe の磁場の下で測定した。 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ 単結晶は単斜晶系に属し、 m , a 面が発達した柱状であるから、直交した結晶軸 a^* , b , c の3軸を選び、これらの回転スペクトルを Volkoff の方法で解析した。

回転パターンにもとずき最小自乗法を用いて、独立な成分 V_{xx}^2 , V_{yy}^2 , V_{zz}^2 , V_{xy}^2 , V_{yz}^2 を求め、主軸変換をして四極子結合定数 e^2qQ/h , 非対称パラメータ η , および電場勾配テンソルの主軸の方向余弦を求めた。これらの計算のためのプログラムを

作成し、すべての計算は電子計算機 NEAC 2200 で行なった。

結果及び考察 図3はb軸のまわりの $\varphi=185^\circ$ に対するスペクトルの温度変化を示す。液体窒素温度から転移点にいたるまで、スペクトル線はほとんど変化しない。転移点 -40°C から上部約 40°C の温度範囲にわたっては信号が観測できなくなり室温近くになって再び観測できるようになる。しかし、低温相とは異なった様相のパターンが得られ、吸収線の数が半減するとともに四極子分裂の値も半分以下に減少する。四極子分裂の温度依存性は低温相で D_2O 分子が静止しており高温相においては水分子のflippingあるいはこれに束縛回転が加わることを示し、H共鳴の結果²⁾と一致した。

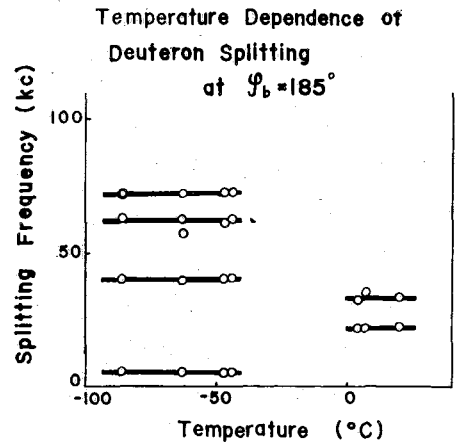


図3

低温相におけるc軸のまわりの回転パターンは図4に示したような8対の正弦曲線からなっている。 α^* ($=a \sin \beta$)軸のまわりのパターンも同じく8対の曲線からなっている。ここで相転移にもなう結晶構造の変化の有無が問題となるがc軸およびb軸のまわりのワイゼンベルグ写真によって変化のないことを確認した。したがって水素原子の配列に関して構造の変化がないと仮定すると単位胞には8種のNMR的に等価でないD原子が存在することになる。c軸、 α^* 軸回転パターンはそれぞれ α^* 軸、c軸方向に関して、ほとんど対称となり水素原子に対しても結晶の対称性が保たれているように見える。他方、2回軸であるb軸のまわりの回転パターンは図5に示したように4対の正弦曲線よりなっている。

以上 α^* 、b、c 3軸のまわりのパターンより、計算して得られた e^2q/a 、 η 、および最大主値の方向余弦の値を水素結合の距離とともに表1にまとめた。

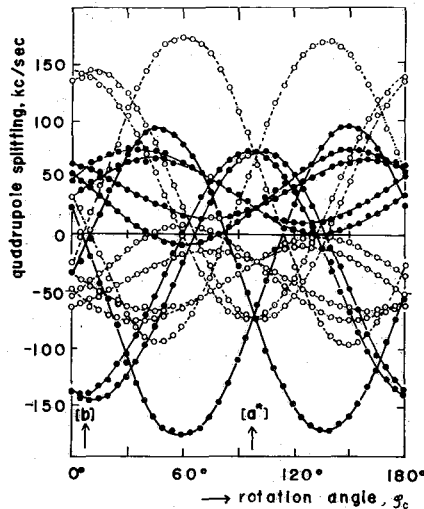


図4. c軸回転パターン

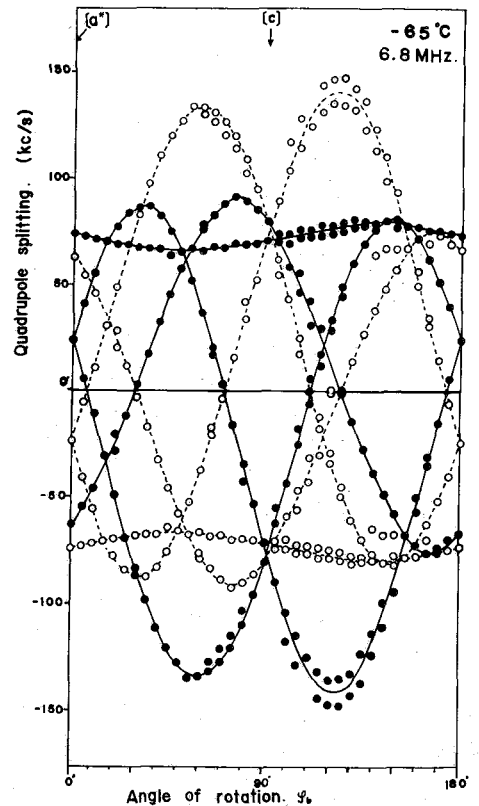


図5. b軸回転パターン

ここで A, B は O-D...O の結合に、C, D, E, H, F, G はいずれも O-D...O の水素結合にあずかるものである。水素結合の長さ R(O-D...O) と $e\beta Q/\hbar$ の値を比較すると、この系においても O...O 距離の短いほど $e\beta Q/\hbar$ の値が小さくなる傾向はみ

表 1

名前	donor-accepter 間の距離	結合定数 $e\beta Q/\hbar$	非対称パラメータ η	方向余弦		
				a*方向	b方向	c方向
A	3.36 Å	239.0 kc	0.0552	0.7679	0.6161	0.1752
B	3.36	246.0	0.0724	0.7643	-0.6222	0.1693
C	2.65	193.5	0.1152	-0.5003	0.2297	0.8348
D	2.65	199.3	0.0677	-0.4990	-0.2665	0.8246
E	2.83	193.1	0.0627	0.0625	0.9894	-0.1307
H	2.83	196.8	0.0650	-0.0533	0.9901	0.1397
F	3.03	226.1	0.0668	0.4910	-0.3508	0.7974
G	3.03	223.9	0.1425	0.4832	0.3386	0.8074

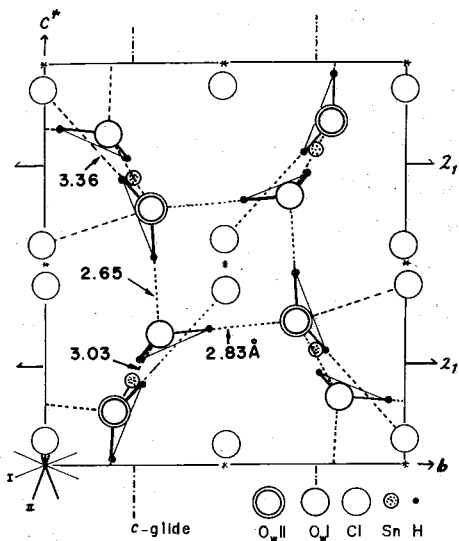
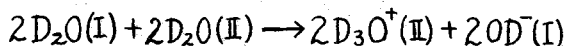


図6. 水素原子の位置

られさきに千葉, 曾田³⁾が報告した実験式に近い関係が得られた。表1に名付けたA, B, ……F, GのD核は、千葉らの導いた電場勾配主値の方位に関する一般則にしたがい、さきに得られたH共鳴の結果²⁾(図6)にもとずいて帰属された。表中、AとB, CとD, FとGはそれぞれ対をなしていて $e\beta Q/\hbar$ の値はほぼ等しく、b方向に対する向きだけが逆になっているので明らかに映進面の存在を示している。しかし、EとHはもはや映進面の関係にない。この事実は水素結合の double minimum 間を水素原子が移動していると考えると説明がつく。すなわち図6にみられる水素結合の四員環のうち原点を中心とするものにおいてのみ、



で示されるD原子の移動がおこり、ヒドロニウムイオンが形成されると解釈した。このような一部の水分子の固体内での解離は塩化第一スズニ水和物の特異な電気性質と密接な関係があろう。

結晶水分子の近接があるため、H共鳴のスペクトルの解析にはいくぶんかの不確かさがまめ加えられないが、D共鳴の結果と相俟って水素原子の位置を論ずる。

文献 1) B. Kamenar and D. Grdenic, J. Chem. Soc. 3954 (1961)

2) H. Kiriya and R. Kiriya, J. Phys. Soc. Japan, 28, Suppl. 114 (1970)

3) G. Soda and T. Chiba, ibid. 26, 249 (1969)

高分子ゲル中の水の物理化学的性質

A-28

東工大資源研 相沢益男, 故水口 純, 鈴木周一
日本電子KK 外山 純, 鈴木昭夫, 林 昭一

1. はじめに

生体組織は生体高分子の立体的網目構造によってつくられている micro space に多量の水を包接し、水の自己流出を防いでいる。従来、生体組織中の水に関する研究については数多く報告があるが、いわゆるマイクロ空間に水を包接している生体組織の特徴に注目し、水のあり方について検討した例はないようである¹⁾。従ってこの生体組織中のマイクロ空間に着目し、その構造が水の性質におよぼす作用効果も種々の観点から究明している^{2)~4)}。生体に関連するタンパク質、デンプン、セルロースなどの高分子における水の性質は古くから研究されているが、その多くは低水分含量の状態かあるいは水溶液状態についてである⁵⁾。一般に生体組織中には結合水 (bound water) と自由水 (free water) に分類される2種類の水の分子状態が存在すると考えられている。結合水の生理的機能との関連を示した報告も多いが両者の区別は必ずしも明確ではない。既に従って寒天、ゼラチンゲルなどについて電荷の測定を含む電気化学的研究によってこれらの高分子ゲル中には少なくとも2種類の分子状態の異なる水が存在することも示唆する結果を得た⁶⁾が、本報ではさらに高分解能NMRを用いてアガロースゲル中の水の分子状態を検討した。従来、林ら⁷⁾はセルロース系における水の吸着状態の解析に高分解能NMR法を適用したがこの地NMRを用いてリボヌクレオゼ⁸⁾、リゾチーム⁹⁾、アルブミン⁹⁾などの酵素、タンパク質あるいは毛髪¹⁰⁾などの水の分子状態を検討した例はある。特にNMRシグナルの幅の大小はスピン・スピン緩和時間 T_2 に関連し、核スピンの運動状態を示すきわめて有効な量である^{11), 12)}。

2. 試料および実験方法

アガロース¹⁾(図1)は表1に示す灰分含量の免疫電気泳動用市販品を用いた。各種水分含量に調整したアガロースゲルを5mmφ標準試験管に封入し、NMR測定に供した。ゲルの水分含量は常法に従い、105°C、24時間乾燥して求めた。プロトンスペクトルの測定は日本電子製高分解能NMR装置JNM-C-60HL(60MHz)を用いて行った。その観測現象による誤差が少なくなるように測定条件を詳細に検討し、一定条件で測定した。試料の温度は試料管に挿入した銅-コンスタンタン熱電対で測定した。

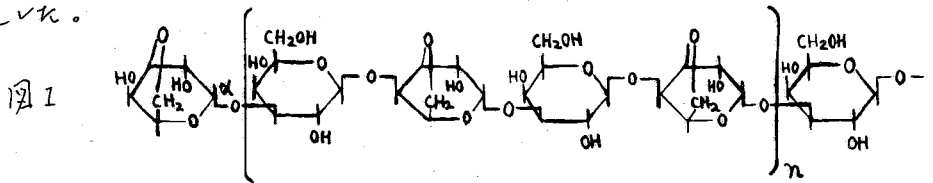


表1 アガロースの灰分含有量

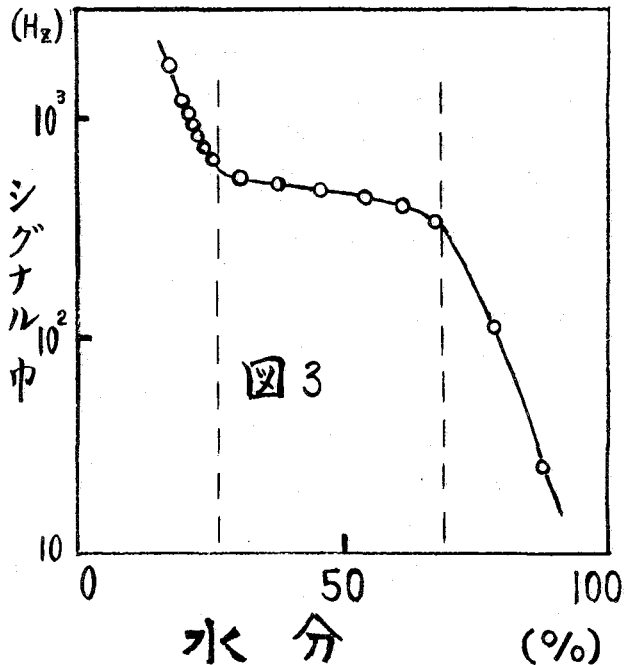
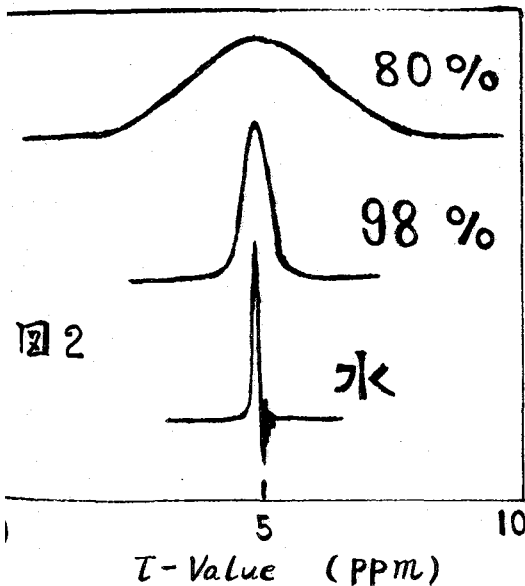
灰分含有量 (mg/g)	Mg	Ca	K	Na	Fe, Cu
	0.04	1.01	0.09	1.75	—

3. 結果

図2に示したように純水のプロトンシグナルは $\tau = 4.8$ に鋭い単一線を与える。一定温度において、試料の水分含量を減少させる (98% \rightarrow 80%) と、シグナルの幅は増大することが認められた。固液試料を使用することによる分解能の低下は殆んど観測されなかった。また、純水とゲル中の水との間には化学シフトの著しい差異は認められなかった。

3.1 ゲル中の水の状態

一般に水分子の運動が激しくなるほどシグナルは鋭くなるが、それが緩慢になると分子間相互作用が強くなることからシグナルの幅は増大することは定性的に説明される。ゲル中の水の運動状態を推定するために、各種水分含量のアガロースゲルについて、ゲル中の水のシグナル幅をそれぞれ測定した。その結果を図3に示す。シグナル幅は半値幅、測定温度は25°Cである。水分含量約60%までの高水分アガロースゲルにおいては、初期の通り水分含量が減少するとともにシグナル幅が増大することが認められた。しかし水分含量約35%から60%のゲルにおいてはシグナル幅の水分依存性はほとんど認められず、水分含量約35%以下の低水分ゲルにおいてはシグナル幅は水分含量によって著しく変化し、水分含量の減少とともに却ってシグナル幅が増大することが見出された。



3.2 低温領域におけるゲル中の水の状態転移

通常、水は0°Cで氷と融解して単相から二相の状態転移をし、この際水のシグナル幅は著しく変化する。既に述べたようにゲル中には少なくとも3種類の水の分子状態が存在することを示唆する結果を得ており、本報ではシグナル幅と温度との関係からこれらの3種類の分子状態に対応する水の状態転移を検討した。試料は水分含量によって3種類調整して測定した。ちなみに、図3のシグナ

ル幅対温度曲線における2つの屈曲点に対応する水分含量に基づき、水分含量35%以下のゲルを第1類、35~60%を第2類、60%以上を第3類とした。図4にみられるように高水分含量のゲルについて、シグナル幅の1/4(°K)に対する変化量が著しく変化する点が見出された。しかも初期の通り水分含量35%以下の低水分ゲルには1つの屈曲点、35~60%のゲルには2つの屈曲点、60%以上の高水分ゲルには3つの屈曲点が認められた。従ってこれら3つの屈曲点をゲル中の水の状態転移温度とみなし、3種類の状態転移温度をそれぞれ T_1 , T_2 , および T_3 とした。

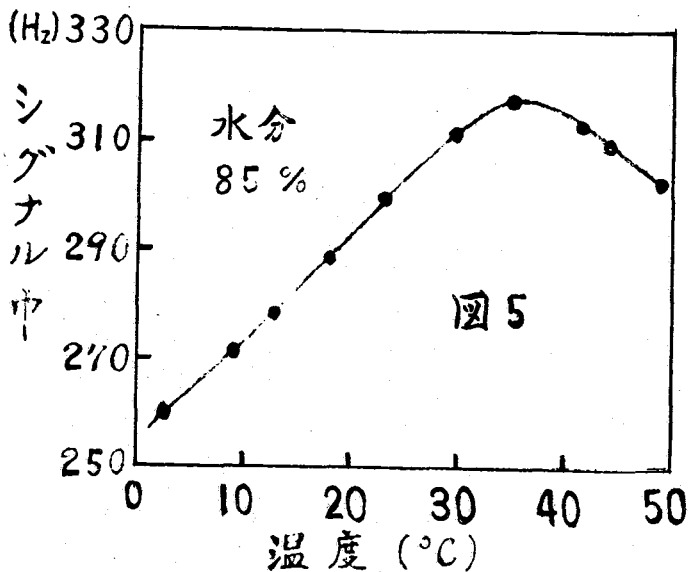
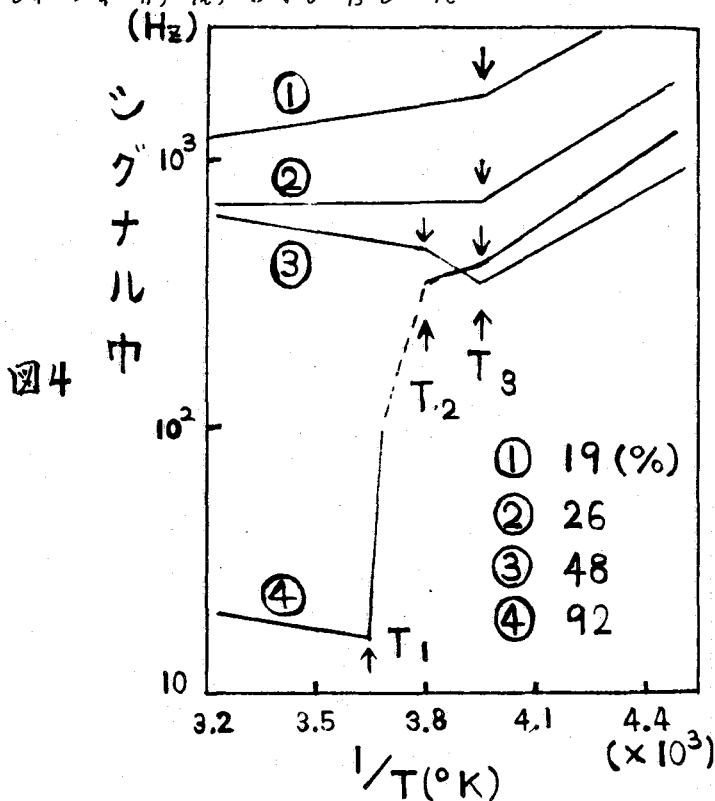
3.3 シグナル幅の温度依存性における異常現象

一般に、温度が上昇すればそのNMRシグナルの幅は狭くなる。しかしアガロースゲルにおいても、温度の上昇に伴ってゲル中の水のシグナル幅は狭くなるに反して増大される。しかし、図4-④から明らかのように、 $T_1(0^\circ\text{C})$ 以上におけるシグナル幅の温度依存性を水分85%のアガロースゲルについて詳細に検討した結果を図5に示す。横軸は温度、縦軸は等間隔同位体のシグナル幅である。図5は 0°C 以上においてゲル中の水のシグナル幅が温度の上昇に伴って著しく増大して行くことを明確に示している。すなわち、水分85%のアガロースゲルにおいては、 $0\sim 30^\circ\text{C}$ までの 30°C の温度変化に対して、シグナル幅が約50%増大している。

4 考察

4.1 ゲル中の水の状態

図3に示したようにシグナル幅対水分含量曲線には2つの屈曲点A, Bが存在する。これらの屈曲点のうち低水分



測の屈曲率 B における水分含量は、いわゆる結合水量に対応する。一方、その屈曲率のシグナル幅が水分含量に依存せず、ほぼ一定な値 (約 600 Hz) を示していることから、この水分領域の水の分子の挙動はほぼ同程度であるように推察される。また、屈曲率 A 以上の高水分領域においてはシグナル幅が水分の増加にともない減少しているが、これは自由水の増加に対応するものと考えられる。これらの結果から、溶液はゲル中にはいわゆる結合水および自由水の他に、両者の中間的挙動を示す水が存在すると考える。現在のところいわゆる結合水および自由水の概念は必ずしも明確ではないので、ここではこれらの3者の水とその挙動の差異に対応して W_1 , W_2 および W_3 とする。したがって図3において、水分含量約 35% 以下の低水分領域では W_1 のみが存在し、約 35~60% においては W_2 と W_3 が共存し、約 60% 以上の高水分領域では W_1 , W_2 , W_3 の3者が共存している状態であると考える。

ゲル中には W_1 , W_2 および W_3 の3者が共存することはゲル中の水の状態転移を検討した結果によっても支持される。すなわち図4-④から明らかなるように W_1 , W_2 , W_3 が共存していると考えられる高水分含量ゲルにおいては 0°C 以下に3種類の状態転移温度が認められるが、 W_2 , W_3 の共存状態と考えられるゲルでは2種類の転移温度となり、さらに W_1 のみが存在すると考えられるゲルでは、たゞ一つの転移温度を示すだけになり、他の2種類は認められない。したがって、図中の転移温度 T_1 , T_2 , T_3 はそれぞれ W_1 , W_2 , W_3 に対応する転移温度とみなすことができる。以上の結果から、ゲル中には少なくとも3種類の水の分子状態が存在すると考えてよいであろう。

4.2 ミクロ空間効果

ゲル中の水のシグナル幅と温度との関係を検討している過程で、溶液は図5に示すように、温度の上昇にともないシグナル幅が増大する異常現象を見出した。この異常現象については未だ充分な理論的取扱いを行っていないが、ゲル中の高水分の立体的網状構造によつてつくられるミクロ空間が水に及ぼす効果であると考え、これを“ミクロ空間効果”と提唱したい。

Reference

- 1) L.P. Kayushin, "Water in Biological Systems" Consultants Bureau, New York (1969)
- 2) 水口純, 高橋正昭, 相沢益男, 白水, 91 (8) (1970)
- 3) 相沢益男, 水口純, 鈴木周一, 林昭一, 三友紀子, 白水, 92 年会講演 (1969)
- 4) 相沢益男, 水口純, 鈴木周一, 鈴木昭一, 外山敏, 白水, 93 年会講演 (1970)
- 5) 東健一, "蛋白質化学", 4, 英三出版 (1965)
- 6) C. Araki, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 543 (1956)
- 7) Y. Ogiwara, H. Kubota, S. Hayashi, N. Mitomo, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1689 (1969)
ibid., 14, 303 (1970)
- 8) D.J. Blears, Biochim. Biophys. Acta, 154, 17 (1968)
- 9) W. S. Brey, et al., J. Colloid. Interface Sci., 26, 306 (1968)
- 10) J. Clifford, B. Sheard, Biopolymers, 4, 1057 (1968)
- 11) J.H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168 (1948)
- 12) A. Odajima, J. Phys. Soc. Japan, 14, 308 (1959)

〔目的〕 核磁気共鳴(NMR)の場合におけると同様に、核四重極共鳴(NQR)の線形の原因は興味ある問題であるが、多くの要因を含むのでその解析は容易ではない。又従来の研究は、線形というよりは線幅についてしか行われているにすぎない。今回は、未だ未だに忠実に共鳴吸収線を記録し、得られたスペクトルから線形を決めているパラメーターを、どの程度解析し得るかを試み、その結果の信頼性を検討し、線形を決めている要因を究明する手がかりを得ることを目的とし、二、三の塩素酸塩の³⁵Clの共鳴吸収線と観測し、その線形の解析を行った。

〔実験および解析〕 (1) 試料 AgClO₃ は NaClO₃ と AgNO₃ との、Cu(ClO₃)₂·6H₂O は CuSO₄·6H₂O と NaClO₃ との複分解によってそれぞれ合成し、再結晶により精製した。Ba(ClO₃)₂·H₂O は 市販特級品を再結晶法により精製した。
 (2) 測定 スペクトロメーターの構成は、定常的な信号の検出に従来用いられているものと同様であり、磁場変調を用いたマーゼナル共振器により検出された信号はフックインアンプを通して記録紙上に記録させた。検出には、正確な線形を得るために、忠実度、感度、安定度のよい再生共振検波方式の Kuschida の回路¹⁾ を作製して用いた。周波数変調による種々なトラブルを避けるため、on-off 短形波による磁場変調方式(変調周波数は 200 Hz)を採用した。RF レベルは飽和の起らないように低くして測定した。特殊な設計の可変コンデンサーで周波数を掃引し、周波数マークはデジタルカウンタによって行った。試料の温度は氷のジュワービンを用いて、測定中は±0.01°C の一定さを保った。記録された共鳴線の強度を周波数に対し等間隔でサンプリングし(100~300点) また S/N を更に向上させるために、線形をそのおおよそ範囲内で Least Square Smoothing^{2,3,4)} とほどこした。また、ゆがみはベスラインのドリフトの補正も行い、之を共鳴吸収線のデータとした。これらの数値計算は NEAC 2300 によって行った。

(3) 共鳴吸収線の解析 得られた共鳴吸収線から、次のような線形パラメータを求めた。全てサンプリングしたデータを用い、NEAC 2300 によって行った。
 (i) 共鳴吸収線より 全面積(M₀)、ピークの周波数(ν₀)、ピークの高さ(g(ν₀)) および 全半値幅(Δν<sub>1/2}) を求める。
 (ii) 一次および二次微分曲線を Least Square Smoothing を拡張した方法⁴⁾ によって求め、これから 最大勾配向きの周波数差(Δν<sub>msl}) および 一次微分の最大強度(g'(ν)<sub>max}) を求める。
 (iii) 吸収線より 二次および四次モーメント(M₂ および M₄) を求める。
 (iv) 吸収線を Lorentzian 関数と Gaussian 関数との convolution であると仮定して(NMR における不均一磁場による拡がりに対応する) Frach と Teitelbaum の方法⁵⁾ によって Lorentzian 関数の線形パラメータ(T₂)</sub></sub></sub>

と Gaussian 関数の線形パラメータ (T_2^+) を決定する。

[結果および考察] 各試料についての解析の結果を 表1 に示す。

表1

	AgClO_3	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
ν_0 (KHz)	28847.93 ± 0.05	29335.80 ± 0.05	29118.58 ± 0.05
$\Delta\nu_{1/2}$ (KHz)	2.00 ± 0.05	$2.80 \pm 0.05^*$	2.92 ± 0.05
$\Delta\nu_{\text{msl}}$ (KHz)	1.65 ± 0.05	2.14 ± 0.05	2.38 ± 0.05
M_2 ((KHz) ²)	1.65 ± 0.3	2.72 ± 0.3	3.48 ± 0.3
M_4 ((KHz) ⁴)	11.16 ± 3.0	27.23 ± 3.0	37.56 ± 3.0
T_2 (msec)	0.77 ± 0.1	0.60 ± 0.1	0.58 ± 0.1
T_2^+ (msec)	0.22 ± 0.05	0.17 ± 0.05	0.16 ± 0.05

* 2.8 KHz ; V.S. Grechishkin Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz., 36, 630 (1959).

線形を定める要因として、静的な相互作用と動的な相互作用とに分けられると仮定する。前者はその相互作用が比較的小さい場合は、スペクトルに多重構造を示すというよりも振りが与えらる。もし結晶格子が Rigid であると仮定し得る場合は、線幅のほとんどは スピン-スピン相互作用によって決められ、その線形は Gaussian に近い。しかし一般には格子は振動、回転、並進などの運動を行って居るので、双極子相互作用を通じての磁化の横成分は減衰しにくくなり、幅が減少する。一方格子振動などがある場合、電場勾配テンソルの時間変化の結果、四重極相互作用の時間依存性が、 T_2 に従って線幅に与えらる。今、 T_2^+ を決めて居るのは、運動により Lorentzian へ移行した残りの静的な双極子相互作用 (あくまで見かけ上の) であり、 T_2 は、スピンの運動による線幅を示すものじ、この残像として双極子相互作用および四重極相互作用であると仮定し、得られた吸収線の形を決めている要因を推定するため、種々の線形パラメータと比較したのが表2である。

表2

	Gaussian	Lorentzian	AgClO_3	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\Delta\nu_{1/2} / \Delta\nu_{\text{msl}}$	1.177	1.732	1.21	1.30	1.22
$g(\nu) / g(\nu)_{\text{max}} \cdot \Delta\nu_{\text{msl}}$	0.824	1.333	0.89	0.83	0.89
$M_0 / g(\nu) \cdot \Delta\nu_{1/2}$	1.064	1.571	1.22	1.25	1.35
$M_0 / g(\nu)_{\text{max}} \cdot \Delta\nu_{\text{msl}}$	1.033	3.628	1.32	2.30	1.47
M_4 / M_2^2	3.000	∞	8.08	3.68	3.09

これらの結果から、いずれの場合も線形は Gaussian に近く、 Ag 塩から Cu 塩の順に幅の広いガウリアン曲線になっており、これは結晶格のアトムと共鳴核である塩素

板の磁気モノト間の静的な双粒子相互作用が主たる線形の要因であることがわかる。次に線形E Gaussianと仮定し、 $\Delta\nu_{msl}$ と M_2 からそれぞれ $\Delta\nu_{1/2}$ を求めてみると、表3のようになり、 $\Delta\nu_{msl}$ から求めた $\Delta\nu_{1/2}$ は観測値と一致するが、 M_2 から求めたものは大きくなりすぎている。これは M_2 の中に吸収線のオモのオから大きく寄与のある Lorentzian の成分が含まれていることを示している。

表3.

	AgClO_3	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
観測値	2.00	2.80	2.92
$\Delta\nu_{msl}$ より	1.9	2.5	2.8
M_2 より	3.0	3.8	4.39

一般に極酸化の緩衝に寄与する擾動が多くある場合は、スペクトルは種々の線幅の Lorentzian 線形の総和で与えられる。合成された線の形は必ずしも Lorentzian ではない。⁶⁾ 更にスペクトル全体の形が Gaussian に近い場合、外部の不均一場を考慮するのには Bloch 方程式を一般化した単一の T_2 を導入することは正確なことではない。しかし、第一近似として、前に述べたように得られた吸収線を Lorentzian と Gaussian の成分に合せる場合、表1に示されているように、幾分 Lorentzian 成分が含まれていることは明らかである。そこで、こうして求めた T_2 の値と Transient な方法で測定した T_2 の値と比較してみたのが表4である。

表4.

	T_2 (m sec)	
	steady State*	Transient**
KClO_3	—	1.50
AgClO_3	0.77	—
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.60	0.70
$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$	—	0.60
$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	—	0.70
$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	0.60
$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.58	—

* Present result , ** V.S. Grechishkin, Optika i Spektroskopiya, 18, 327 (1965)

両者の値はほぼ一致しており、一見 Gaussian 型とみえる吸収線（つまり Lorentzian 成分を無視せよ）を解析して抽出し得ることが明らかとなった。

- 1) G.D. Benedek and T. Kushida, Phys. Rev. 116, 46 (1960); T. Cole, T. Kushida and H.C. Meier, J. Chem. Phys., 38, 2915 (1963)
- 2) R.R. Ernst, Advances in Magnetic Resonance vol. 2, 39 (1966)
- 3) 宇野 利雄, 計算機工学の数理計算, p. 203 (1966) 刊行
- 4) A. Savitzky and M. Golay, Anal. Chem., 36, 1627 (1964)
- 5) H. Frach and H. Testelbaum, Can. J. Phys., 45, 2913 (1967)
- 6) J.H. Freed and G.K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 32, 326 (1963)

モノ置換ベンゼン誘導体の環H-1化学シフト

B-1

大阪大学薬学部 ○佐々木喜男 鈴木美代子

緒言 モノ置換ベンゼン誘導体の環H-1については正確な化学シフトが得られている。¹⁾ 又化学シフトの起源についても多くの論議がなされており電子密度、電場、異方性なび van der Waals 等の諸効果の寄与があるとされている。なかでもパラ位のH-1シフトがその附着炭素のπ電子密度に依存することが示唆されているほか、最近山田ら²⁾ によつてメタ位H-1シフトについて考察が加えられこれらが極性効果を代表する σ_m に対応する項と環電流及び異方性効果の和で示されることが明にされている。讀者らはこれらの知見を参考として、主として環H-1シフトにかいつてくるの電子効果について考察を加えた。なほ炭素原子の混成の率化に伴なう常磁性及び反磁性項並にの結合による異方性効果は無視した。

1. π電子密度による化学シフト。

これには Schaefer 及び Schneider³⁾ の式 (1) を用いた。

$$\delta \Delta p^\pi = \Delta p^\pi \times 10.7 \text{ ppm} \quad (1)$$

こゝに Δp^π ⁴⁾ は讀者らがモノ置換ベンゼン誘導体のパラH-1化学シフトと置換基定数 ρ ⁵⁾ との相関を係及び w -technique を使つて求めたものを用いた。

2. 環電流効果 δARC

かつて Figey's 及び Flammang⁶⁾

はベンゼン環に置換基を導入すれば置換基が電子放出性のときも電子吸引性のときも環電流の低下を来し高磁場側へのシフトを示しかつ各種の置換基群に対する δARC の寄与を計算している。讀者らは Figey's らの得た δARC が単純

Table I pi-Electron Charge Densities of Mono-substituted Benzene Derivatives

Substituent	C-R	ortho	meta	para
NH ₂	-0.029	+0.056	+0.012	+0.046
OMe	-0.026	+0.040	+0.008	+0.032
Me	-0.019	+0.013	+0.003	+0.009
CHO	-0.001	-0.036	-0.009	-0.033
CO ₂ Me	+0.004	-0.028	-0.006	-0.025
NO ₂	-0.034	-0.035	-0.010	-0.037

HM O法で得た環内 $\sum \Delta p^\pi$ に比例すること、並に $\sum \Delta p^\pi$ が置換基定数 ρ と直線関係をもつることから讀者らが得た $\sum \Delta p^\pi$ への換算を行なつた。その結果得られた δARC は電子吸引性置換基側では大差ないが、電子放出性置換基側では減少する。

3. メタ及びパラH-1化学シフト。

オルト位とちがつてメタ及びパラ位では置換基による極性効果が支配的である。

1. 及び2. において $\delta \Delta p^\pi$ と δARC とが求められたのであるが、メタ及びパラ位にはこのほか置換基によるの電子効果に対応するものが存在するはずである。たとへばパラ位においてはこの項の寄与はかたがた小さいものと推定されるが無視することはできない。讀者らはこれらを求めるために実験値から $\delta \Delta p^\pi + \delta ARC$ と差をこゝとを試みた。なかでも置換基 CH₃⁷⁾, OMe⁸⁾, NO₂²⁾ については異方性効果は無視し得る程度であるとされており、このようなものでは残余シフトが主として電子効果に対応するものになる可能性が大きい。

その結果 Diff. meta-para は置換基底数 σ_i と直線関係を示し、又 Diff. para / Diff. meta も直線関係を示した。このことから次式 (2), (3) を得た。

$$\delta_{i\text{-meta}} - \delta_{i\text{-para}} = 0.4 \sigma_i \quad (2)$$

$$\delta_{i\text{-para}} = 0.45 \delta_{i\text{-meta}} + 0.04 \quad (3)$$

但し $\delta_{i\text{-meta}}$ 及び $\delta_{i\text{-para}}$ はメタ及びパラ位における電子効果の寄与を示す。上記 (2), (3) 式からは

$$\delta_{i\text{-meta}} = \frac{0.4 \sigma_i + 0.04}{0.55}$$

$$\delta_{i\text{-para}} = \delta_{i\text{-meta}} - 0.4 \sigma_i$$

が得られ、 σ_i が各種置換基に対しあたえられているので $\delta_{i\text{-meta}}$ と $\delta_{i\text{-para}}$ が求まる。これらはいづれも置換基底数 σ_i と直線関係を示すが原点を通らないので高磁場側への平行移動を行ない $\delta_{i\text{-meta rev.}}$ と $\delta_{i\text{-para rev.}}$ (rev. = revised) を得た。こゝに $\delta_{i\text{-meta rev.}} / \delta_{i\text{-para rev.}} \sim 2.2$ でこれは sp^2 型 C-C 結合 1ヶ当りの電子効果の伝達係数になる。年月メタ H-1 レフトでは δ_{ARC} と浮出した $\delta_{\Delta p_{meta}^{\pi}}$ + $\delta_{i\text{-meta rev.}}$ は置換基底数 σ_m と直線関係を示す。

4. オルト H-1 化学シフト。

オルト H-1 化学シフトに対しても上記伝達係数 ~ 2.2 を仮定して $\delta_{i\text{-ortho rev.}}$ と $\delta_{i\text{-ortho}}$ を求めた。この考え方は次式 (4)⁸⁾ によった。

$$E = \epsilon^n \cdot D \quad (4)$$

但し $D =$ 隣接基に対する置換基効果, $n =$ 置換基と官能基間の原子数, $\epsilon =$ 経路的因子 $1/3.0 \sim 1/2.8$ とこゝが $\delta_{ortho H-1}$ から $\delta_{i\text{-ortho rev.}} + \delta_{\Delta p_{ortho}^{\pi}} + \delta_{ARC}$ を差し引いても尚残差シフト Δ がのこる。 Δ は C, N, O 原子の電気陰性度と関係する量であり、又 Δ の符号からこのものがオルト H-1 と置換基との電気的な相互作用をあらはすものと考へている。

5. モノ置換ベンゼン誘導体の電子密度

すでに Table I に示すようにモノ置換ベンゼン誘導体の各位置における π 電子密度が得られ、又これに対応する H-1 レフトも求められている。又これまでの論議で σ_i と関係する量すなわちの電子効果又はの電子密度の変化に対処する量が得られているので各位置の化学シフトを次式で示すことができる。

$$\begin{aligned} \delta_{ortho} &= -(1.43 \sigma_{\pi} + 1.58 \sigma_i) + \delta_{ARC} + \Delta \\ &= -1.43 (\sigma_{\pi} + 1.10 \sigma_i) + \delta_{ARC} + \Delta \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta_{meta} &= -(0.28 \sigma_{\pi} + 0.73 \sigma_i) + \delta_{ARC} \\ &= -0.28 (\sigma_{\pi} + 2.60 \sigma_i) + \delta_{ARC} \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta_{para} &= -(1.20 \sigma_{\pi} + 0.33 \sigma_i) + \delta_{ARC} \\ &= -1.20 (\sigma_{\pi} + 0.28 \sigma_i) + \delta_{ARC} \quad (7) \end{aligned}$$

こゝで π 電子密度、置換基底数 σ_i 及び σ_{π} があたえられるとの電子密度が求まることができる。たとえばアニソンのオルト位では $\sigma_i = +0.06$, $\sigma_{\pi} = -0.42$, $\Delta p^{\pi} = +0.056$ から $\Delta p^{\sigma} = -0.056 \times 1.10 \times 0.06 / 0.42 = -0.009$

同様の取扱いをすれば置換ベンゼン環の各位置における Δp^{σ} が求められる。

このようにして求めた $\Delta\rho^\pi$ は置換基定数のと直線関係にあり又伝達係数 ~ 2.2 を満足し、電子放出性置換基側では CND O 法^{9,10}) で求めたものと略満足すべき傾向を示すが、電子吸引性置換基側ではこの対応は必ずしも良好ではない。

Table II meta H-1 Chemical Shifts of Monosubstituted Benzene Derivatives (ppm)

Substituent	δ meta	$\Delta\rho^\pi \times 10.7$	$\delta \Delta RC$	Diff.	δ i-meta	δ i-meta rev.
NH ₂	+0.243	+0.128	+0.097	+0.018	-0.12	-0.04
OMe	+0.092	+0.085	+0.053	-0.046	-0.20	-0.12
Me	+0.107	+0.032	+0.010	+0.065	-0.04	+0.03
CO ₂ Me	-0.106	-0.064	+0.076	-0.118	-0.23	-0.15
CHO	-0.219	-0.096	+0.116	-0.239	-0.23	-0.14
COMe	-0.126	-0.096	+0.116	-0.146	-0.23	-0.14
NO ₂	-0.264	-0.107	+0.150	-0.307	-0.41	-0.32

Table III

para H-1 Chemical Shifts of Monosubstituted Benzene Derivatives (ppm)

Substituent	δ para	$\Delta\rho^\pi \times 10.7$	$\delta \Delta RC$	Diff.	δ i-para	δ i-para rev.
NH ₂	+0.642	+0.482	+0.098	+0.062	-0.10	-0.02
OMe	+0.434	+0.342	+0.053	+0.039	-0.13	-0.05
Me	+0.17	+0.096	+0.010	+0.064	-0.06	+0.02
CO ₂ Me	-0.207	-0.268	+0.076	-0.015	-0.14	-0.06
CHO	-0.296	-0.353	+0.116	-0.059	-0.14	-0.06
COMe	-0.208	-0.353	+0.116	-0.029	-0.14	-0.06
NO ₂	-0.395	-0.396	+0.150	-0.149	-0.22	-0.13

Table IV ortho H-1 Chemical Shifts of Monosubstituted Benzene Derivatives (ppm)

Substituent	δ ortho	$\Delta\rho^\pi \times 10.7$	$\delta \Delta RC$	Diff.	δ i-ortho	rev. δ i-ortho	Δ
NH ₂	+0.763	+0.599	+0.097	+0.07	-0.09	-0.17	+0.24
OMe	+0.479	+0.428	+0.053	0	-0.28	-0.37	+0.37
Me	+0.17	+0.139	+0.010	+0.02	+0.07	0	+0.02
CO ₂ Me	-0.718	-0.295	+0.076	-0.50	-0.34	-0.42	-0.08
CHO	-0.558	-0.385	+0.116	-0.29	-0.33	-0.41	+0.12
COMe	-0.615	-0.385	+0.116	-0.35	-0.33	-0.41	+0.06
NO ₂	-0.938	-0.374	+0.150	-0.71	-0.74	-0.81	+0.10

Table V sigma-Electron Charge Densities of Mono-substituted Benzene Derivatives

Substituent	C-R	ortho	meta	para	1) K.Hayamizu and O.Yamamoto, J.Mol.Spectry., 28, 89(1968)
Me	+0.035	+0.008	+0.003	+0.001	2) H.Yamada, Y.Tsuno and Y.Yukawa, Bull.Chem.Soc.Japan, 43, 1459(1970)
NH ₂	-0.040	-0.009	-0.004	-0.002	3) T.Schaefer and W.G.Schneider, Can.J.Chem., 41, 966(1961)
OMe	-0.132	-0.030	-0.014	-0.006	4) Y.Sasaki and M.Suzuki, Chem.Pharm.Bull., 17, 1090(1969)
CHO	-0.145	-0.033	-0.016	-0.007	5) Y.Yukawa and Y.Tsuno, Nippon Kagaku Zasshi, 86, 873(1965)
CO ₂ Me	-0.150	-0.035	-0.017	-0.007	
NO ₂	-0.326	-0.074	-0.036	-0.015	

6) H.P.Figeys and R.Flammang, Mol.Phys., 12, 581(1967)

7) J.A.Pople, J.Chem.Phys., 37, 60(1962)

8) G.E.Branch and M.Calvin, The Theory of Organic Chemistry, Prentice Hall Englewood Cliffs, N.J. 1946 Sec. 25

9) J.E.Bloor and D.L.Breen, J.Phys.Chem., 72, 716(1968)

10) J.D.Bene and H.H.Jaffé, J.Chem.Phys., 49, 1221(1968)

分子構造とスペクトルパターン

B-2

1,2,4-置換ベンゼン類とそのスペクトルパターン

(大阪市工研) ○野田健一郎 幸島桓亮 真鍋修

[I] ベンゼン三置換体の環陽子のスペクトルパターンを数値化し、それを式(1)および(2)で表わされる分散度(Δ)を検討してきた。特に3種の置換基のうち、2種が同じであるような2置換-1,4-ジクロロベンゼン類においては、異なる1種の置換基が電子吸引性基ほど、 Δ が小さくなり、電子供与性基ほど大きくなる傾向を示した。そこで、種々の置換基を1,2,4-位に導入された化合物について、そのスペクトルより Δ を求め、置換基数との関係から、化合物の構造推定を試みた。

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

$$\nu_0 = \frac{1}{15} \sum_{i=1}^{15} \nu_i = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^{12} \nu_i \dots\dots\dots (2)$$

ν_i : i -番目のスペクトル線位置

ν_0 : 全スペクトル線を中心

[II] NMRスペクトルは、JNM-3H-60 (日本電子製)を用い、60MHz 20°Cで、10~20wt.%のアセトン溶液(内部基準:トリクロロエタレン)で測定した。化学シフトの補正はワイドバンド法によった。

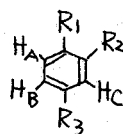
[III] 分散度(Δ)は、実験的には、式(1)および(2)で表わされるが、理論的には、(3)式で表わされる。

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

$$\delta_A = \nu_A - \nu_0, \delta_B = \nu_B - \nu_0, \delta_C = \nu_C - \nu_0 \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 ν_A, ν_B, ν_C はそれぞれ3種の陽子A, B, Cの内部基準からの化学シフトである。

ビニル化合物では、 J_{ij} の大きさは化合物により異なるが、ベンゼン三置換体、特に1,2,4-置換ベンゼン(左図)では $J_{AB} \approx 8 \sim 9$, $J_{BC} \approx 2 \sim 3$ Hz, $J_{AC} \approx 0 \sim 1$ Hz の範囲の値をとるものが多く、おおむね一定であるので、(3)式はつぎのように表わされる。



$$\Delta^2 = \frac{8}{15^2} (\delta_A^2 + \delta_B^2 + \delta_C^2) + C \dots\dots\dots (5)$$

$$C = \frac{1}{15^2} \left\{ \frac{3}{16} (J_{AB} + J_{BC} + J_{AC})^2 + 6(J_{AB}^2 + J_{BC}^2 + J_{AC}^2) \right\}$$

ここで、Cの大きさを見積ると(J_{AB}, J_{BC}, J_{AC} をそれぞれ、9, 3, 1 Hzとして)FかDか、2.6 Hzとなる。したがって、 Δ^2 は、ほとんど化学シフト値だけで決まる。

(5)式と(4)式より
$$\Delta^2 = \frac{8}{15^2} \left\{ (\nu_A - \nu_0)^2 + (\nu_B - \nu_0)^2 + (\nu_C - \nu_0)^2 \right\} + C \dots\dots\dots (6)$$

ν_0 はスペクトル中心であるので、 $\nu_0 = \frac{1}{3} (\nu_A + \nu_B + \nu_C)$
 が成り立つ。 ν から、最終的には、(6)式は(7)式で表わされる。

$$\Delta^2 = \frac{8}{15 \times 3} \left\{ (\nu_A - \nu_B)^2 + (\nu_B - \nu_C)^2 + (\nu_C - \nu_A)^2 \right\} + C \dots (7)$$

表1に各種化合物の化学シフト (ν_A, ν_B, ν_C) を示す。置換基定数と各陽子の化学シフトについては、2-置換-1,4-ジクロルベンゼン系化合物については、 ν_A と ΣO_A および ν_B と ΣO_B の間に直線関係が見出され、また ν_C と ΣO_C については、 $\text{NO}_2, \text{Cl}, \text{OCH}_3$ についてプロットすると直線関係を示した。それで、他の置換基について ν_C と ΣO_C とを同じ直線上にのせ(図1)、オルト置換基定数を求めた(表2)。この表2の値を用いて、種々の1,2,4-置換ベンゼンの各陽子の化学シフトと置換基定数の和をプロットした(図2)。この結果、各陽子の化学シフトはおおむね2種の直線上にのるようによろしく考えられる。すなわち

$$\begin{cases} \nu = 50 \Sigma O - 27 & \dots \dots \dots (8) \\ \nu = 50 \Sigma O + 5 & \dots \dots \dots (9) \end{cases}$$

一般的には式(8)で表わされる関係をもつようである。特に式(9)の関係を示す化合物の特徴および陽子の種類を検討すると、環にN原子が2ヶ結合したもの(この場合、 NO_2 基およびNH₂ 基)で、その化合物において、ニトロ基に対してオルト位の陽子が、これに相当するようである。しかし、この現象については理由が明らかではない。

ν_A, ν_B, ν_C が式(8)にあてはまる場合

$$\Delta^2_0 = \frac{8 \times 50^2}{15 \times 3} \left\{ (\Sigma O_A - \Sigma O_B)^2 + (\Sigma O_B - \Sigma O_C)^2 + (\Sigma O_C - \Sigma O_A)^2 \right\} + C \dots (10)$$

ν_A, ν_B が式(8)に、 ν_C が式(9)にあてはまる場合

$$\Delta^2_0 = \frac{8}{15 \times 3} \left\{ 50^2 (\Sigma O_A - \Sigma O_B)^2 + (50 \Sigma O_B - 50 \Sigma O_C - 32)^2 + (50 \Sigma O_C - 50 \Sigma O_A + 32)^2 \right\} + C \dots (11)$$

ν_A が式(8)に、 ν_B, ν_C が式(9)にあてはまる場合

$$\Delta^2_0 = \frac{8}{15 \times 3} \left\{ (50 \Sigma O_A - 50 \Sigma O_B - 32)^2 + 50^2 (\Sigma O_B - \Sigma O_C)^2 + (50 \Sigma O_C - 50 \Sigma O_A + 32)^2 \right\} + C \dots (12)$$

で表わすことができる。式(10)、(11)および(12)より求めた Δ^2_0 と線位置より求めた Δ^2 とを表すに示し、 Δ^2_0 を Δ^2 に対してプロットしたのが図3である。図3中の直線は勾配1、縦軸の切片が3の直線である。置換基種、および置換基位置を推定しようとするには、この図からつぎのような欠点が考えられる。 Δ^2 あるいは Δ^2_0 が小さい場合には、置換基種、置換基位置がはっきり断定し難い。 Δ^2 あるいは Δ^2_0 が比較的大きい場合には、化合物2や4のようにばらつきの大きいものがあるものの一定の対を示していると考えられる。以上が、分散度(Δ)をパラメータとした結果であるが、なお数多くの化合物について、 ν_A, ν_B, ν_C を求めて、これらが前述の直線(式8,式9)に対応すれば、置換基種、置換基位置の同定はより容易になると考えられる。

表1

化合物	ν_A	ν_B	ν_C	Δ	ΣO_A^{**}	ΣO_B	ΣO_C
1) 2,4-ジクロロフェニル	31.15	95.63	120.86	12.37	1.23*	2.11	2.13
2) 2,4-トリクロロフェニル	39.94	95.90	107.24	9.65	1.34	2.10	2.12
3) 2,4-ジブロモフェニル	54.38	91.40	109.83	7.58	1.56	1.92	1.94
4) 2,4-ジイodobenzol	68.69	99.37	117.17	6.60	1.93	2.36	2.38
5) 2-ブロモ-4-クロロフェニル	1.90	62.69	72.32	10.22	0.72*	1.27	1.24
6) 2-クロロ-4-ブロモフェニル	24.09	43.12	55.54	4.30	1.00	1.50	1.52
7) 2-クロロ-4-ブロモアセチル	21.49	41.40	55.27	4.63	1.04	1.49	1.51
8) 2-ブロモ-4-クロロフェニル	14.68	30.93	40.04	3.52	0.68	0.48	0.47*
9) 2-ブロモ-4-クロロフェニル	-9.57	50.86	42.69	8.77	0.46*	0.77	0.65
10) 2-クロロ-4-ブロモフェニル	9.64	28.01	65.04	7.58	0.89*	1.22	1.24
11) 2,4-ジクロロ安息香酸	59.62	30.30	38.02	4.13	1.57*	1.21	1.18
12) 1,2,4-トリクロロベンゼン	36.13	22.95	37.32	2.27	1.18	1.04	1.18
13) 2-ブロモ-1,4-ジクロロベンゼン	13.78	-19.88	-3.19	4.55	0.65	0.15	0.31*
14) 2-ブロモ-1,4-ジクロロベンゼン	22.42	-4.74	5.41	3.74	0.93	0.44	0.48*
15) 2-ブロモ-1,4-ジクロロベンゼン	24.69	0.39	9.87	3.35	0.93	0.54	0.59
16) 2-ブロモ-1,4-ジクロロベンゼン	26.54	7.58	77.92	9.74	1.02	0.81	2.01*
17) 2-クロロ-1,4-ジクロロベンゼン	44.93	44.93	62.62	2.89	1.52	1.59	1.78*
18) 2-ブロモ-1,4-ジクロロベンゼン	33.60	33.60	52.29	2.88	1.18	1.26	1.52*
19) 2-ブロモ-1,4-ジクロロベンゼン	41.55	44.85	55.97	2.04	1.37	1.47	1.60*

* 2-位の置換基の O_0 (加トヨク) は図1より読み取った。

** O_m, O_p : D.H. McDaniel, H.C. Brown, J. Org. Chem., 23, 420 (1958) より引用
 O_0 : Steric Effects in Org. Chem., p. 591 (1956) より引用

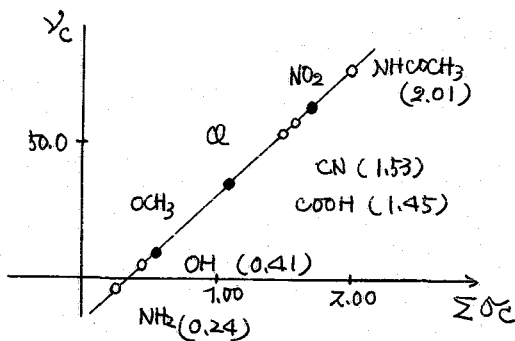


図1. ΣO_C と ν_C
 (2-置換1,4-ジクロロベンゼン)

表2. O_0 の評価

置換基	$O_0 = \Sigma O_C - 0.74$
NHCOCH ₃	7.27
CN	0.79
COOH	0.71
OH	-0.33
NH ₂	-0.50

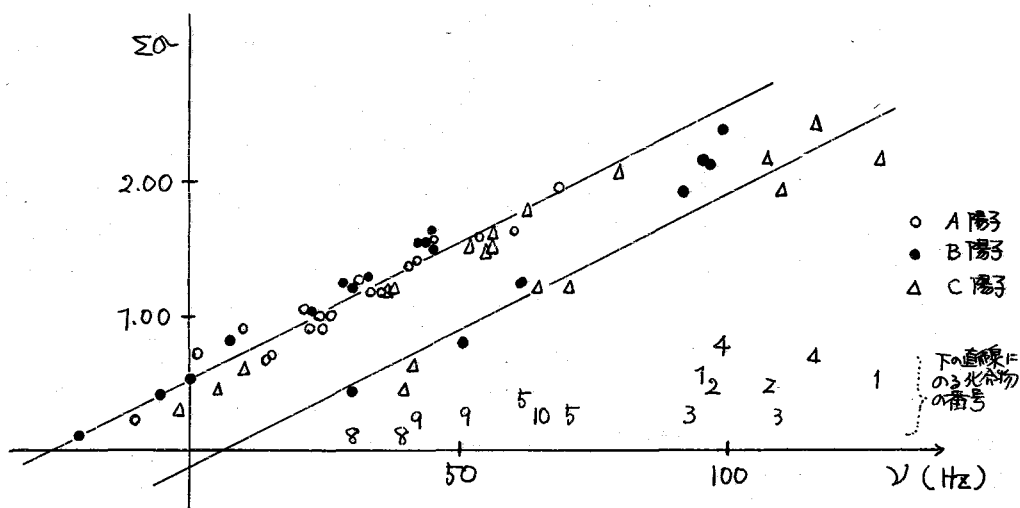


図2. 置換基定数の和と化学シフト

表3.

化合物	Δ^2	$\Delta\sigma$
(1)	153.02	138.74
(2)	93.12	117.83
(3)	57.46	60.47
(4)	43.56	69.14
(5)	104.45	81.85
(6)	18.49	15.43
(7)	21.44	12.56
(8)	12.39	11.22
(9)	76.91	47.58
(10)	57.46	45.17
(11)	17.06	9.29
(12)	5.15	1.16
(13)	20.70	11.59
(14)	13.99	13.16
(15)	11.22	8.01
(16)	94.87	73.01
(17)	8.35	3.22
(18)	8.29	5.62
(19)	4.16	2.36

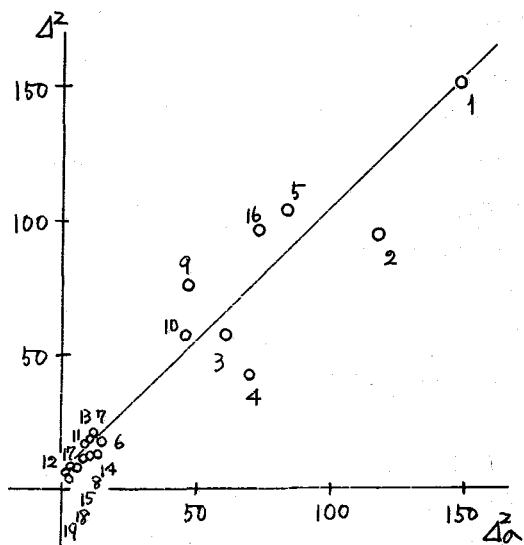


図3. 置換基定数からの分散度と化学シフトからの分散度

置換基効果XV

B-3

環プロトン化学シフトにおよぼす置換カルボニル基の効果

(北大理) 清水宣次郎

(阪大産研) 湯川泰秀, 都野雄甫, 高井嘉雄

NMRにおける置換基効果は種々の系について論じられてきたが、芳香族環プロトン化学シフトについても研究例が多い。Hammett定数との相関性は定量的な議論ができる程精度の良いものばかりではないが、置換基効果とシグマ電子の関与する効果(σ_i)と π 電子に帰因する効果(σ_π)に分けて取扱うことにより、NMR分子定数との相関性を著しく改善することができる。これらの置換基定数の物理量に対しては非常に良い近似値として適用できることを先に示した。両者の間の直線的相関性は、逆に種々の置換基の電子効果—例えばソルボリシスのような反応条件下では不安定な置換基や、重元素を含むような置換基の効果—を推定する上にも、また置換基効果自身の問題を検討する上にも、いくつかの利点を備えていると考えられる。本報告では、掲題の系にみられる置換基効果ととりあげ、置換カルボニル基-COXと置換基Xとの関係について検討した。更に、Ph-MX_j系における置換基MX_jとオス置換基X_jとの間にみられる、より一般的な関係についても二三の問題を検討したい。

(実験) 試料PhCOX (X: CN, CO₂H, Cl, H, CH₃, Bu^t, Ph, OH, OEt, SEt, NH₂, NMe₂)は、すべて重水素均一分散法による重水素化試料として合成した。従ってこれらのNMRスペクトルは、*o*-, *m*-, *p*-プロトンに相当する強度比 δ : δ : δ の3本ないしは5本のシグナルを示し、それぞれの帰属は、強度比、別途合成による定位置重水素化試料、及びシグナルの半幅値、オルトプロトンの特異性などを考慮して決定した。測定は日立R20スペクトロメーターを用い、濃度5 ml/l, 内部標準としてTMSを用いた。溶媒として、シクロヘキサン(C₆H₁₂), *N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAC)トリフルオル酢酸(TFA), 三弗化ホウ素エーテラート(BF₃), 及びベンゼン(B-d₆)を使用した。

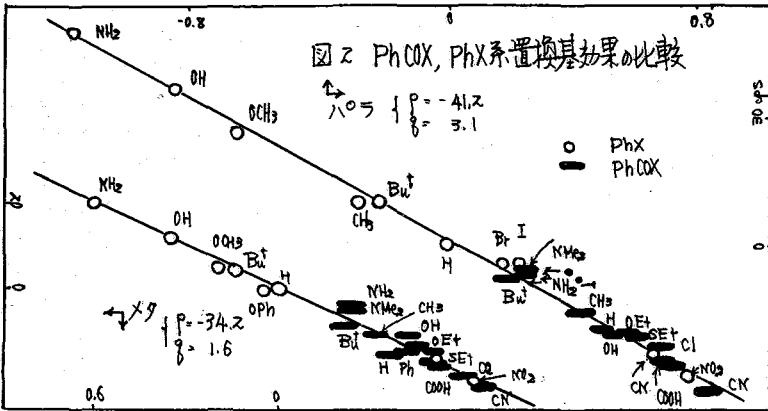
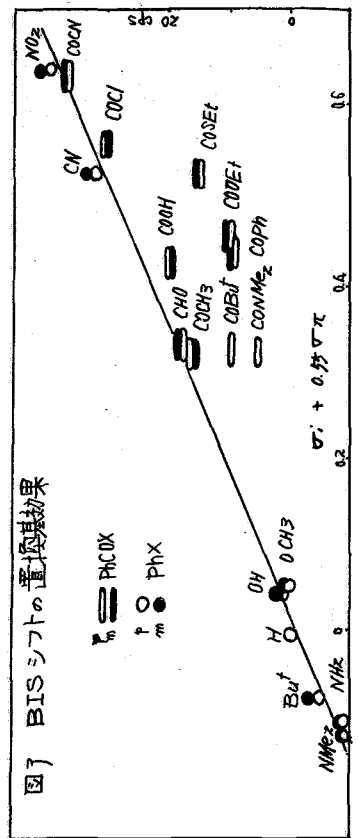
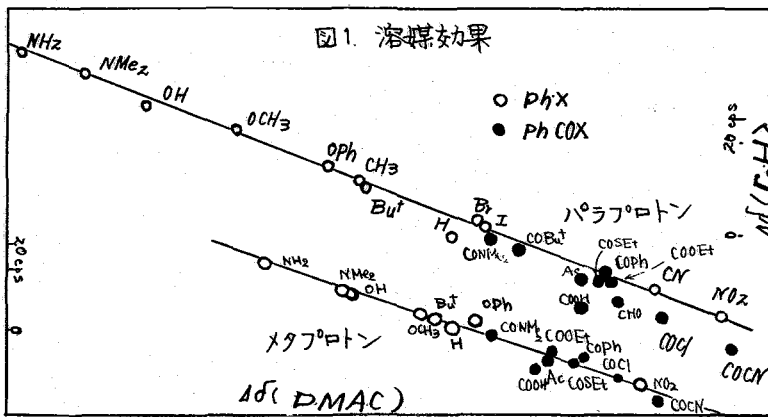
(結果と考察) 表に示されるごとく置換基Xの性質によつて置換カルボニル基(COX)の効果が大きく変化していることがわかる。PhCOXにおいては、カルボニル基の分極に対してフェニル基と置換基Xとが競争的に作用しているものと考えられる。したがって、Xがフェニル基よりも電子供給性の場合には、分極は主にカルボニルと置換基Xとの間に起る結果、カルボニルとフェニル基間の分極は減少することになる。逆にXがより電子求引性置換基の場合には結果としてフェニル基を含む分極が有利になると考え、定性的には矛盾がない。しかしながら、カルボニル基の分極は置換基の誘起効果および共鳴効果のいずれにも依存するものと考えられ、定量的な説明には両者を分離して考える必要があるが、それには先づ、置換カルボニル基のシグマ電子効果、 π 電子効果を評価しなければならぬ。PhX系の置換基効果の結果から、PhCOXの場合にも(1)式が成立すると考えられるので、*m*-, *p*-プロトン

$$\delta_j^{PhCOX} = \rho_j (\sigma_i^{COX} + \rho_j \sigma_\pi^{COX}) \quad (j: m, p) \dots (1)$$

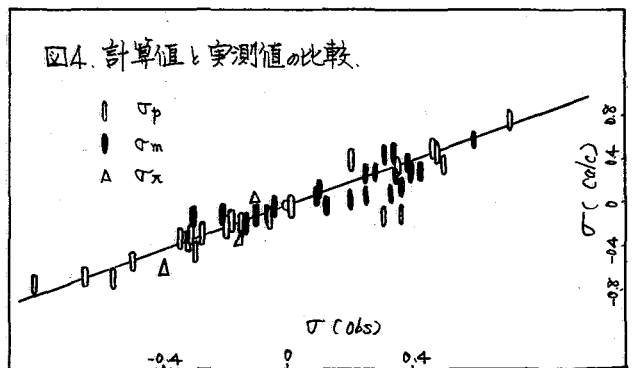
表I. PhCOXにおける環プロトシの相対化学シフト < 単位 cps >

溶媒	置換基	オルト	メタ	パラ	置換基	オルト	メタ	パラ
CH	CN	-51.5	-16.6	-26.2	NMe ₂	-4.8	-0.6	-0.6
	COOH*	-61.8	-10.3		NH ₂	-	-	-
	Cl	-50.7	-10.3	-18.5	OH	-54.2	-8.9	-16.4
	H	-33.1	-10.5	-14.5	OEt	-47.5	-4.4	-10.1
	CH ₃	-39.7	-7.4	-10.4	SEt	-42.5	-6.4	-9.0
	Bu [†]	-26.6	-3.2	-3.2	Ph	-28.7	-5.5	-8.1
DMAC	CN	-47.1	-25.0	-35.4	NMe ₂	-4.8	-4.8	-4.8
	COOH	-39.5	-18.2	-25.6	NH ₂	-37.9	-3.3	-6.2
	Cl	-47.0	-20.6	-23.1	OH	-40.3	-10.3	-16.2
	H	-36.4	-17.5	-20.9	OEt	-40.1	-12.4	-19.4
	CH ₃	-38.7	-11.7	-15.2	SEt	-35.9	-14.2	-20.5
	Bu [†]	-22.9	-8.8	-8.8	Ph	-25.0	-14.5	-18.7
CF ₃ COOH	CN	-52.3	-19.9	-32.3	NMe ₂	-18.3	-11.4	-24.4
	Cl	-48.5	-11.3	-22.1	OH	-49.1	-11.2	-21.2
	H	-40.5	-16.5	-25.3	OEt	-45.8	-9.9	-18.6
	CH ₃	-44.2	-12.3	-20.9	SEt	-37.0	-7.3	-15.4
	Bu [†]	-16.8	-6.5	-11.5	Ph	-28.5	-11.3	-20.6
BF ₃ -OEt ₂	CN	-46.1	-18.0	-28.4	NMe ₂	-15.2	-15.2	-15.2
	Cl	-46.6	-13.5	-24.0	NH ₂	-39.6	-16.8	-26.7
	H	-49.0	-21.2	-35.9	OH	-46.5	-12.0	-21.6
	CH ₃	-47.8	-14.9	-22.8	OEt	-40.3	-6.8	-14.4
	Ph	-25.1	-10.5	-18.2	SEt	-46.6	-13.5	-24.0
B-d ₆	CN	-30.4	19.2	7.9	NMe ₂	-9.7	5.4	5.4
	COOH	-52.5	10.2	5.0	NH ₂	0.0	0.0	0.0
	Cl	-38.3	19.0	10.2	OH	-56.4	10.5	3.6
	H	-22.4	6.2	1.7	OEt	-59.3	6.2	-0.3
	CH ₃	-35.1	6.6	4.1	SEt	-51.7	8.9	5.8
	Bu [†]	-27.0	7.0	7.0	Ph	-32.1	5.4	1.1

化学シフトの値から逆に-COX基の置換基定数 $\sigma_p(\text{COX})$, $\sigma_m(\text{COX})$ を求めることができる。
 溶媒の極性変化に対して、 m, p が大きく変化する。o-プロトンはほとんど影響されないことは PhX 系の結果と同じである。図1に示すように、パラ溶媒シフトは PhX の場合よりも幾分小さい。X が電子吸引性基の場合カルボニル分極(π)は溶媒効果を受けやすいと考えられる。トリフルル酢酸によるプロトン化の効果は X が電子供給性基の場合に大きい低磁場シフトとして認められ、予想されるカルボニル分極の程度と一致している。X が O, S などの場合には、効果が小さいのは $\text{H-O-X} = \text{X}^{\oplus}$ 共鳴寄与が増加し、フェニル関子が減少する為と考えられる。BF₃ による効果もこれに類似しているが、一般にパラプロトンの方がメタよりも変化が大きく、これらの効果が主に共鳴効果の変化に基づいている。



とを示している。オルトプロトンでは変化は比較的小さいが、H, CH₃, NMe₂ などではやはりかなりの低磁場シフトが認められる。置換カルボニル基はXの如何を問はず、いづれも電子吸引性を有する(δ<0)ので、ベンゼン中では高磁場シフトが予想される。表から明らかのように、m, pプロトンに関してはベンゼン誘起シフト(BIS)は予想に一致した傾向を示し、その大きさはDMAC CH₂中の置換基シフトの順になっている。



しかしながらオルトプロトンは、OH, OEt, SEt, NMe₂ などでは逆に低磁場シフトしている。このことはベンゼンの両位置に1:1型錯体だけでなく、両位中心がこれらの置換基上にも在ることを示している。これらの置換基ではπ=C^{Ph}=X⁺共鳴が在るので、ジメチルアリンのBISと同じような効果も考えてよいと思われる。BISに於ける置換基効果は(σ_i+0.55σ_r)で相関されるので、これから逆に置換カルボニルの電子効果を評価することも可能であるが、後述の方法で求めた置換基定数(適用した例と図3)を示す。PhX系BISからの偏位は主に上記の効果によるものであろう。

置換基効果は、σ_iとσ_rを分離して極めて多くの系で定量的解釈が可能になったが、更に置換基とそれを構成する個々の元素、あるいは群に分離する可能性を先に若干検討した。今PhMX_j系について考えると、X=置換基X_jの効果はMを介してフェニル環(あるいは反応中心)に伝達されることによる。この場合、いくつかの考え方が可能で

あるが、 π -MX_j の置換基定数を σ^{total} とし、M、及び X_j のそれ、それぞれ σ^M 、 σ^X とすれば、MX_j のシフト及び π 電子効果は (2), (3) 式で近似されるものと考へた。 σ^M は仮想的な元素置換基定数である。

$$\sigma_i^{\text{total}} = \sigma_i^M + \sum (\sigma_i^X - \sigma_i^M) / f_i \quad \dots (2) \quad \sigma_{\pi}^{\text{total}} = \sigma_{\pi}^M + \sum (\sigma_{\pi}^X - \sigma_{\pi}^M) / f_{\pi} \quad \dots (3)$$

即ち、置換基効果は主に α 位元素の電子効果に依存し、 β 位以降元素の効果は補正項として考へられ、前位元素との性質の差に比例して伝達されるものと仮定した。後者は二次置換基効果を表わしているが、伝達係数をそれぞれ $1/f_i$, $1/f_{\pi}$ とした。今 PhX_j 系に於いて (4) 式が成立しているとすれば、MX_j を置換基と考へれば同じ関係を満足するはずである。(式 (5))

$$\Delta\delta^{\text{PhX}} = \rho(\sigma_i + f\sigma_{\pi}) \quad \dots (4) \quad \Delta\delta^{\text{PhMX}} = \rho(\sigma_i^M + f\sigma_{\pi}^M) + (\rho/f_i)[\sum(\sigma_i^X - \sigma_i^M) + (f_{\pi}/f_{\pi})\sum(\sigma_{\pi}^X - \sigma_{\pi}^M)]$$

したがって二次置換基効果 ($\Delta\delta^{\text{PhMX}} - \Delta\delta^{\text{PhMX}^0} \equiv \Delta\Delta\delta$) は結局 (6) 式のように表わされることになる。

$$\Delta\Delta\delta = (\rho/f_i) \cdot [\sum \Delta\sigma_i^X + (f_{\pi}/f_{\pi}) \sum \Delta\sigma_{\pi}^X] \quad \dots (6)$$

即ち、M を通して伝達される置換基効果は、M のない場合に比べて、反応定数 ρ は $1/f_i$ に、共鳴定数 q は (f_i/f_{π}) 倍に変化することになる。この取扱いを今の置換カルボニル基について適用すれば、DMAC 中、パラプロトンについて、 $-30.0(\sigma_i + 1.07\sigma_{\pi})$ となり、PhX 系の $-41.2(\sigma_i + 3.11\sigma_{\pi})$ と比較することにより、 $f_i = 1.4$, $f_{\pi} = 4.0$ が求められる。カルボニル基を通して伝達される置換基の π 電子効果は著しく減衰することを示している。これは X の共鳴効果が $\text{O}^{\ominus} \text{C}=\text{X}^{\oplus}$ 型に寄与する為、フェニル環への伝達は間接的にしか起らないことによるものと思われる。一オメガ電子効果はメチレン基などに比べると減衰の程度は小さくなっている。Taft²⁾ は誘起効果に対して $f_i = 2$ を報告している。さて、もしも X=C=O 基の σ 値がなんらかの方法で求められれば、任意の置換カルボニル基の置換基定数は、(2), (3) 式から計算することが出来る。COMe の σ_i , σ_{π} の値を用いて計算すると、カルボニル基に対して $\sigma_i = 0.21$, $\sigma_{\pi} = 0.40$ が得られる。これらの値を用いて計算した結果も、DMAC 中の m, p プロトン化学シフトに適用したものが図 2 である。結果は PhX 系置換基シフトとよく一致している。COBu⁺, CONMe₂, CONH₂ の偏位は、主にカルボニルとフェニル基が同一平面上になつたため、カルボニル基との共鳴効果が減少する結果であろう。図 2 は BIS 置換基シフトに適用した例である。置換カルボニル基(特に X が O, S の場合)の偏位は先述したように、ベンゼンの X への取位による寄与がある為であるとして説明される。CHO, COCH₃, COCl, COCN などは PhX 系とよく相関づけられる。

次に以上の取扱いを一般の置換基にも適用してみる。各元素の電子効果は、いくつかの代表的な置換基から逆算して求めた。得られた値を用いて、(2), (3) 式に従つて種々の置換基についてシグマ電子効果、および π 電子効果を計算し、それらを用いて σ_m , および σ_p を求めた。図 4 は実測値と比較したものであるが、近似の粗さを考へれば、よく一致といえるだろう。検討すべき問題点も多いが、以上のようない取扱いにより、少なくとも定性的には置換基の効果も個々の元素(群)から推定することが出来るものと思われる。



芳香族化合物のフロン化学シフトに対する置換基効果の研究は古くからなされているが、まだ最終的結論を見るには至っていない。π電子密度効果が置換基効果の主因であることには異論がないとしても、これだけでは説明しきれない部分かなり残っていて、その部分を置換基の磁気異方性効果や、Van der Waals 相互作用などに割りつけて説明しているのが現状である。

一方、より複雑な系、特に複素環化合物における置換基効果に関するデータも次第に集まってきたが、炭素環化合物も含めて、これらすべての芳香族化合物における置換基効果を統一的に取扱えるような理論はまだない。

そこで、本研究ではこれらのデータを経験的・統計的に処理して芳香族化合物一般における置換基効果に対する、包括的取扱法を得ることを試みてみた。

実験と結果

複雑な系として炭素環上に一個の置換基をもつアザナフタリン(ナフタリンを含む)を取上げた。すなわちナフタリン(II)、キノリン(III)、キノキサリン(IV)のフロンNMRスペクトルをアセトン、DMSO- d_6 、(可能のときは)シクロヘキサン中で測定し(Varian HA-100)、化学シフト(δ)と結合定数(J)を算出した(Bothner-By & Castellano によるLAOCOON IIによる)。得られた化学シフトを、置換基を持たない親化合物の化学シフトと比較して、置換基化学シフト(SCS)を求めた。

このSCSをTable 1~3にまとめた。比較のため、これらの化合物に因りてすでに発表されている値からSCSを算出して表に加えた。又モノ置換キノゾリン(IV)に因りるデータも加えた。

考察

II~IVの双環化合物の炭素環上のフロンの受ける置換基効果は、基本的にはモノ置換ベンゼン(I)のフロンが受ける置換基効果が、溶接複素環によって攝動をうけたものと考えることができる。しかし、双環系であるために特に考慮しなければならない点もある。

(Bond-fixation 効果) 双環系における結合の部分固定のため、置換基は二つのo位フロンに対して、等しくない置換基効果を及ぼす。従ってo-Hの場合は、同題のフロンと置換基に因りるC-C結合の結合次数に応じて、二つのグループに分けて考える必要がある。例えば、6-置換キノリンの5-Hおよび7-Hは、置換基に対してそれぞれ-CH=CX- および =CH-CX= 因りにある。

(Peri 効果) 双環系では1(8)または4(5)位の置換基は8(1)または5(4)位と大きな非結合性相互作用をもち、そのため置換基がπ電子系平面からねじれることが知

TABLE 1. o-H SCS OF (AZA)NAPHTHALENES.

Compounds	-CH=CX- Relation								
	X in peri								
	II	III		IV		V	II	III	
Position of X	1	5	8	5	8	5	2	6	7
Position of H	2	6	7	6	7	6	1	5	8
NH ₂			0.80 ^b 0.84 ^c			0.92 ^{c*}	0.93 ^{a*} 0.99 ^b 1.26 ^c	0.94 ^{a*}	
OH	0.62 ^b 0.73 ^c	0.65 ^c	0.49 ^a 0.59 ^b 0.65 ^c	0.80 ^{c*}	0.79 ^{c*}	0.61 ^b 0.68 ^{c*}	0.76 ^b 0.92 ^c		
OMe				0.69 ^{c*}	0.62 ^{c*}		0.75 ^{a*}	0.32 ^{a*}	
OAc						0.25 ^b 0.27 ^{c*}			
Me			0.14 ^b 0.15 ^c		0.31 ^{c*}	0.18 ^b 0.26 ^{c*}	0.37 ^{a*}	0.20 ^a 0.23 ^b 0.25 ^c	0.24 ^{a*}
Cl		0.13 ^{a*}			-0.14 ^{c*}		-0.03 ^{a*}		
Br		-0.09 ^{a*}					-0.16 ^{a*}	-0.12 ^{a*}	
CN							-0.33 ^{a*}	-0.47 ^{a*}	
Ac							-0.62 ^{a*}		
CHO							-0.32 ^a -0.56 ^b -0.51 ^c	-0.65 ^b -0.63 ^c	
CO ₂ Me								-0.79 ^{a*} -0.78 ^b -0.75 ^c	
NO ₂		-0.89 ^{b*} -0.84 ^c	-0.39 ^{b*}	-0.73 ^{c*}	-0.49 ^{c*}	-0.55 ^{c*}		-1.04 ^{a*} -1.05 ^{b*} -1.05 ^c	-0.78 ^{b*}

In ppm unit. a; in inert solvent. b; in acetone. c; in DMSO.

られてゐる(立体障害による共鳴禁止)。この点も考慮する必要がある。

この他、本来ならば考慮しなければならないのは(溶媒効果)である。極性分子のプロトンNMRを異なる溶媒中で測定すると、しばしばSCS以上の大きさの溶媒シフトが見られる。しかし、集まったデータは単一の溶媒中のデータのみで統計的処理をほどこすには不十分なので、一応溶媒効果を無視して取扱った。

以上のことを考慮して、o-およびp-H SCSは置換基が電子供与性か、受容性かによって分類し、o-Hの場合はさらに結合次数およびperi効果の有無によって分類した。この格にして分類した各グループのSCSを、Iの対応するSCSに対してプロットし、最適直線を最小自乗法によって求めた。本来直線は原点を通るべきであるが、統計的処理に際してはこの条件を要求せず、式

$$SCS = a \cdot SCS_I + b \quad (1)$$

X not in peri		=CH-CX= Relation							I ⁺
		IV	V	II	III		IV	V	
7	6	2	6	7	6	7	6	0.75	
5	8	3	7	6	7	6	7		
		0.87 ^{a*}	0.66 ^{a*}	0.63 ^{a*}			0.41 ^{a*}	0.56	
		1.10 ^{c*}	0.73 ^c				0.44 ^{c*}		
0.93 ^{c*}	0.92 ^{c*}	0.65 ^{c*}	0.41 ^b			0.53 ^{c*}	0.57 ^{c*}	0.27 ^{c*}	0.48
			0.58 ^c						
0.80 ^{c*}	0.80 ^{c*}	0.77 ^{a*}	0.32 ^{a*}	0.42 ^{a*}		0.54 ^{c*}	0.52 ^{c*}	0.32 ^{a*}	0.25
		0.25 ^b						0.19 ^b	
		0.34 ^{c*}						0.25 ^{c*}	0.20
	0.33 ^{c*}	0.24 ^{a*}	0.07 ^{a*}	0.16 ^a	0.19 ^{a*}		0.28 ^{c*}	0.20 ^{c*}	
		0.23 ^{c*}		0.15 ^b					-0.02
-0.05 ^{c*}	0.07 ^{c*}	0.02 ^{a*}	-0.02 ^{a*}	0.17 ^c		0.12 ^{c*}	0.08 ^{c*}	0.08 ^{a*}	
			-0.10 ^{a*}	0.22 ^{a*}	-0.15 ^{a*}				-0.18
		-0.44 ^{a*}	-0.16 ^{a*}	-0.20 ^{a*}				-0.29 ^{a*}	-0.36
			-0.66 ^{a*}						-0.62
			-0.41 ^a	-0.44 ^b					-0.56
			-0.49 ^b	-0.40 ^c					
			-0.50 ^c						
		-0.72 ^{a*}	-0.54 ^{a*}	-0.47 ^{a*}				-0.65 ^{a*}	-0.71
				-0.59 ^b					
				-0.44 ^c					
-0.94 ^{c*}	-0.65 ^{c*}	-0.94 ^{c*}		-0.59 ^{a*}	-0.78 ^{b*}	-0.53 ^{c*}	-0.69 ^{c*}	-0.88 ^{a*}	-0.95
		-0.70 ^{c*}		-0.76 ^{b*}				-0.63 ^{c*}	
				-0.67 ^c					

⁺; Data taken from Hayamizu and Yamamoto. *; Data taken from literatures.

を仮定し、勾配 α 、セツ片 β 、相関係数 ρ を求め、これらの値をTable 4 にまとめた。 ρ 値から判断すると、相関関係は必ずしも良くないが、その原因の多くは雑多なデータを、溶媒の種類を無視して用いたためと考えられ、単一溶媒(Iも含めて)中でのデータが揃えば、結果は改善されるであろう。

o-H SCSの場合、直線の勾配と結合次数の間にははっきりした関係があり、 π 電子密度効果の大きさの、定性的な目安を与える。置換基の種類によっても勾配には大きな差があり、電子受容基の場合の勾配が小さいのは、置換基と複素環の窒素との間に π 電子に対する競合があるからと考えられる。

m-H SCSの場合には一般的に相関関係が低く、置換基の分類はあまり意味がない。p-H SCSに関しては、電子供給基に関してだけ十分なデータが得られた。

TABLE 2. m-H SCS OF (AZA)NAPHTHALENES.

Compounds	II		III				IV			
	Position of X	Position of H	5	6	7	8	5	6	7	8
NH ₂	0.21 ^{a*}			0.36 ^{a*}		0.26 ^b				
OH	0.26 ^b	0.31 ^c				0.31 ^c	0.31 ^{c*}	0.22 ^{c*}	0.26 ^{c*}	0.30 ^{c*}
	0.39 ^c					0.08 ^a				
OMe	0.13 ^{a*}			0.30 ^{a*}		0.19 ^c	0.20 ^{c*}	0.26 ^{c*}	0.21 ^{c*}	0.13 ^{c*}
OAc										
Me				0.10 ^a		0.08 ^b			0.22 ^{c*}	0.24 ^{c*}
				0.14 ^b		0.13 ^c				
				0.03 ^c						
Cl		0.01 ^{a*}						0.06 ^{c*}	0.04 ^{c*}	0.04 ^{c*}
Br			0.08 ^{a*}	0.23 ^{a*}	0.02 ^{a*}					
CN				-0.05 ^{a*}						
Ac	0.01 ^{a*}									
CHO	0.03 ^a			-0.12 ^b						
	0.00 ^b			-0.15 ^c						
	-0.17 ^c									
CO ₂ Me	0.06 ^{a*}			0.02 ^{a*}						
				-0.16 ^b						
				-0.13 ^c						
NO ₂			-0.22 ^{b*}	-0.18 ^{a*}	-0.29 ^{b*}	-0.22 ^{b*}	-0.11 ^{c*}	-0.08 ^{c*}	-0.23 ^{c*}	-0.11 ^{c*}
				-0.19 ^{b*}						
				-0.19 ^{c*}						

In ppm unit. a; in inert solvent. b; in acetone. c; in DMSO.

+; Data taken from Hayamizu and Yamamoto. *; Data taken from literatures.

結論

以上の結果をまとめると, bond fixation および peri効果に対し適当な注意をばらせば, 置換アガナフタリン(ナフタリンも含む)(II~IV)の炭素環プロトンSCSと, モノ置換ベンゼン(I)のSCSとの間には, 溶媒複素環の種類に関係なく一定の相関関係がある。

この取扱いは本質的に経験的ではあるが, まわめて広い範囲の化合物に対して, 式(1)を用いて, その化学シフトを予言できる可能性を示す。もとより式(1)の近似関係はほとんどa prioriに予言できることであるが, これが実用的価値を持つか否かは, どの範囲の化合物の化学シフトが, どの程度の正確さを予言できるかにかかっている。溶媒複素環や溶媒の種類を無視してもなお, 有意の相関関係が得られたことは, 例之は本法がcomputer解析のための近似データを求める目的などに利用できる可能性を示している。

(付記) 本研究はUniv. of East Angliaで, 主としてProf Katritzkyと共同で行なっ

TABLE 3. p-H SCS OF (AZA)NAPHTHALENES.

V		I ⁺	Compds.	III		IV		V	I ⁺
5	6		Post. X	5	8	5	8	5	
7	8		Post. H	8	5	8	5	8	
0.34 ^{c*}	0.23 ^{a*}	0.25	NH ₂		0.85 ^b			0.93 ^{c*}	0.65
	0.32 ^{c*}				0.93 ^c				
0.11 ^b	0.01 ^{c*}	0.12	OH	0.48 ^c	0.51 ^a	0.69 ^{c*}	0.71 ^{c*}	0.49 ^b	0.45
0.19 ^{c*}					0.54 ^b			0.60 ^{c*}	
	0.19 ^{a*}	0.09	OMe			0.58 ^{c*}	0.54 ^{c*}		0.44
	0.16 ^{c*}		OAc					0.08 ^b	0.13
-0.02 ^b	-0.03 ^b	-0.03						0.15 ^{c*}	
0.05 ^{c*}	0.15 ^{c*}		Me		0.17		0.32	0.18	0.22
0.14 ^b	0.17 ^{a*}	0.12			0.19			0.29	
0.22 ^{c*}	0.13 ^{c*}		Cl	0.11 ^{a*}			0.01 ^{c*}		0.00
			Br	0.04 ^{a*}					0.04
	0.13 ^{a*}	0.02	NO ₂	-0.37 ^{b*}	-0.31 ^{b*}	-0.30 ^{c*}	-0.28 ^{c*}	-0.33 ^{c*}	-0.38
	0.08 ^{c*}								
		0.08							
	-0.14 ^{a*}	-0.18							
		-0.14							
		-0.22							
	0.00 ^{a*}	-0.11							
-0.15 ^{c*}	-0.18 ^{a*}	-0.26							
	-0.15 ^{c*}								

In ppm. a; in inert solvent. b; in acetone.
 c; in DMSO. +; Data taken from Hayamizu and Yamamoto.
 *; Data taken from literatures.

たものであり、その大要は *Org. Magnetic Resonance* 誌上に
 発表される予定である。

TABLE 4. THE CORRELATION FACTORS.

	bond order	substituent	slope(a)	intercept(b)	correlation coefficient(r)
o-H	-CH=CX-	X in peri	donor 1.22	0.05	0.946
		X in peri	acceptor (data insufficient)		
	=CH-CX=	X not peri	donor 1.42	-0.02	0.927
		X not peri	acceptor 1.12	0.05	0.985
		all	0.78	0.03	0.980
m-H		all	0.90	0.07	0.895
p-H		donor	1.52	-0.10	0.967
		acceptor	(data insufficient)		

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}$$

where X = SCS of I and Y = SCS of II-V.

ジカルボキシルノルボルネン誘導体の¹³CのNMRスペクトル

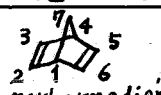
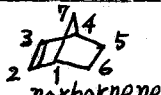
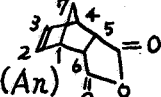
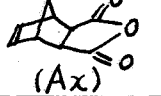
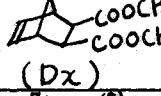
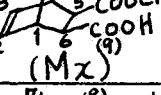
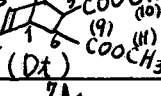
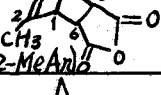
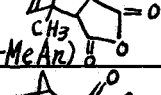
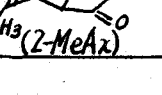
B-5

(日立・日立研) 植田 豊一 (日立・那珂) 藤枝 邦美
(日立化成・山崎) 中原 武

[序] 多年、念願であった¹³CのNMRスペクトルが、最近、proton wide decouple 法の出現によって容易に得られるようになってきた。¹³Cの化学シフトおよびスピン結合定数は有機化合物の立体構造の差異を鋭敏に反映することが期待できる。そこで、この¹³CのNMRスペクトルを用いて、これまで¹HのNMRにより構造解析を進めてきたジカルボキシルノルボルネン誘導体^{1,2)}、およびジカルボキシルシクロヘキセン誘導体について検討した結果、従来の¹HのNMRではシグナルの重なり等で困難であった各種異性体の組成比の決定等の新しい知見を得ることができた。

表1. ハイミック酸誘導体の¹³Cの化学シフト (ppm, from CS₂)

[実験] 測定した試料のうちで、ノルボルネン、ノルボルナジエン、シクロヘキセンは市販品をそのまま用い、他は既知の方法に従って合成した。純度は全て、¹HのNMRスペクトルを用いて確認した。¹³CのNMRスペクトルは永久磁石方式のR-20B型スペクトロメータを用い、中心周波数15.08MHzで周波数掃引方式で測定した。スペクトロメータは¹H external lock方式を用いている。化学シフトはR-208PWD型¹H wide decouplerを使用し¹H全領域をdecoupleした¹³Cのスペクトルより求め、通常のスペクトルはA-1600A型、noise averaging analyzerを用いて積算して求めた。試料管は8.0 mm O.D. を使用し、

化合物	濃度	C=O	C _{2,3}	C _{1,4}	C _{5,6}	C ₇	CH ₃
 norbornadiene	neat		50.0 [49]	143.6 [141]		118.4 [119]	
 norbornene	neat		58.0 [56]	151.7 [148]	169.2 [160]	143.8 [140]	
 (An)	70% % PETN Soln.	21.6	58.3	145.8 (147.0)	147.0 (145.8)	140.3	
 (Ax)	40% % PETN Soln.	21.2	56.0	146.5 (144.2)	144.2 (146.5)	149.4	
 (Dx)	50% % PETN Soln.	19.5	55.3	147.5 (146.9)	146.9 (147.5)	147.7	141.8
 (Mx)	50% % PETN Soln.	(C ₈) 19.9 (C ₉) 17.8	56.2 54.9	147.3 (146.0)	146.0 (147.3)	148.0	141.9
 (Dx)	neat	(C ₈) 19.3 (C ₉) 20.8	C ₂ 58.5 C ₃ 56.5	144.9, 145.2 145.7, 145.8		147.1	141.4 141.1
 (2-MeAn)	50% % PETN Soln.		C ₂ 45.8 C ₃ 65.4	146.2, 145.4 144.3, 141.9		139.9	176.8
 (1-MeAn)	50% % PETN Soln.		C ₂ 52.6 C ₃ 56.9	146.6, 143.1 140.9, 137.4		134.4	176.0
 (2-MeAx)	neat		C ₂ 44.3 C ₃ 61.2				178.2

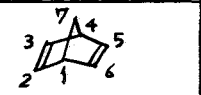
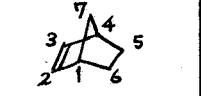
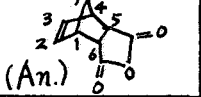
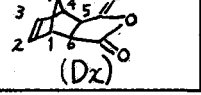
スピニングを行なって測定した。sampling は液体試料は neat liquid で、固体試料はアセトン溶液で行なった。各シグナルの化学シフトは全て固液数カウンターで直読し、試料と enrich した CH_3I の吸収位置を置換法によって比較決定した。 CH_3I の化学シフトは CS_2 基準で 213.6 ppm であった。化学シフトの精度は $\pm 0.2 \text{ ppm}$ 以下である。

表2 ジカルボキシルノルボルネン誘導体の $J_{\text{C-H}}$ (Hz)

[結果と考察]

(1) ジカルボキシルノルボルネン誘導体

表1にその ^{13}C の化学シフトを示す。各シグナルの帰属はノルボルネンの化学シフト、および J_{CH} による split, 面積強度算より決定したが, $\text{C}_{1,4}$ と $\text{C}_{5,6}$ は $1\sim 3 \text{ ppm}$ の間隔で近接しており, その帰属はできなかった。ノルボルネン, ノルボルナジエンについては既に

化合物	$J_{\text{C}_{2,3}-\text{H}}$	$J_{\text{C}_{1,4}-\text{H}}$	$J_{\text{C}_{5,6}-\text{H}}$	$J_{\text{C}_7-\text{H}}$	$J_{\text{C}_{4,5}-\text{H}}$
	174 ± 1.5 [175.5]	146 ± 3.0 [146]		134 ± 3.0	
	166 ± 1.5 [165.5]	146 ± 3.0 [142]	133 ± 3.0	133 ± 3.0	
	172 ± 1.5	156 ± 5.0 a)	152 ± 5.0 b)	137 ± 3.0	
	170 ± 1.5	149 ± 1.5 c)	138 ± 3 d)	136 ± 1.5	147 ± 1.5

[]内の値は通らの値。 a)は 147 ppm , b)は 146 ppm , c)は 147 ppm , d)は 146 ppm の $J_{\text{C-H}}$ である。

Lippman³⁾らによって化学シフトが求められているが, ノルボルネンの値にはかなりの差が認められる。表2に4種の化合物の J_{CH} を示す。ノルボルネン, ノルボルナジエンの J_{CH} は, 通ら⁴⁾の値(^1H のスペクトルから求めたもの)とほぼ一致している。図1~3に代表的なスペクトルを示す。

さて, 表1, 表2において, ノルボルネンはノルボルナジエンに比べて $\text{C}_{1,4}$, C_7 , $\text{C}_{2,3}$ が夫々 $+9, +27, +8 \text{ ppm}$ shift (+は高磁場への shift) しており, 特に C_7 の変化量は大きい。これに対して J_{CH} の変化は少なく, 前者の $\text{C}_{2,3}$ の値が後者より 8 Hz 減少した他は差が認められない。次に An, Ax の化学シフトをノルボルネンのそれと比較してみる。特に著しい変化を示しているのは C_7 である。An が -5 ppm , Ax が $+4 \text{ ppm}$ 夫々 shift しており, 両者の差は 9 ppm 隔っている。Ax の7位の ^1H の化学シフトがAnのそれより $+0.2 \text{ ppm}$ であるのに対して, Ax の C_7 の化学シフトはAnのそれより 9 ppm あり, ^1H に比べて ^{13}C の化学シフトは両者の立体構造の差異を鋭敏に表現している。又, 表2において, An の $J_{\text{C-H}}$ はノルボルネン, および Dx に比べて高い値を示しており, 特に $\text{C}_{1,4}$ の値はノルボルネン

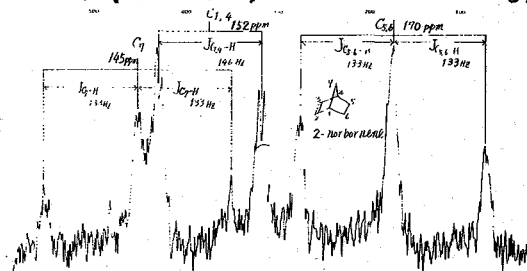


図1 ノルボルネンの ^{13}C のNMRスペクトル (Neat, 50 ppm) (None Decoupled)

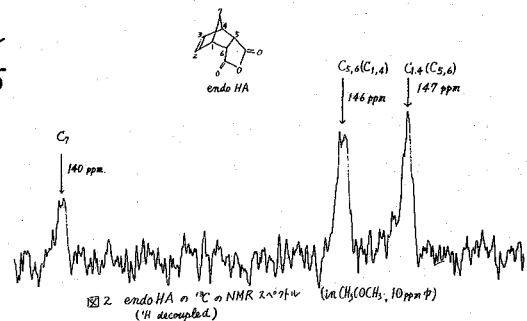


図2 endo HA の ^{13}C のNMRスペクトル (in CH_2COCH_3 , 10 ppm) (^1H decoupled)

ンよりも6~10 Hz大きい。Mxの化学シフトはDxに比べてほとんど差が無い。Mzの2つのC=Oの化学シフトのうち、COOHをlow fieldにしたのは、CH₃COOHがCH₃COOCH₃より7 ppm shiftしていることより帰属した。Dxでは全ての炭素の化学シフトが異なるのが認められ、特にC₂とC₃、および2つのC=Oの化学シフトの差は2 ppmの開きがある。又、C₇の値はAxより-2 ppm、Dx, Mxより-1 ppmの位置にあり、exo体に近い値を示している。

次にメチル置換体について述べる。表1にその化学シフト、図4にスペクトル(模式図)を示す。図4にはAn および AxのC_{2,3}の化学シフトを示す。図4において、2-MeAn および 1-MeAnの化学シフトは夫々の化合物を単離することが極めて困難であるため、両者の混合物(存在比は既知)のスペクトルより得たものである。又、2-MeAxの化学シフトも、このものの単離が困難なので、上述の混合物を加熱異性化させたものをそのまま測定したスペクトル⁵⁾求めたものである。

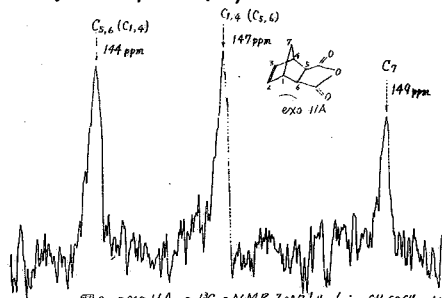
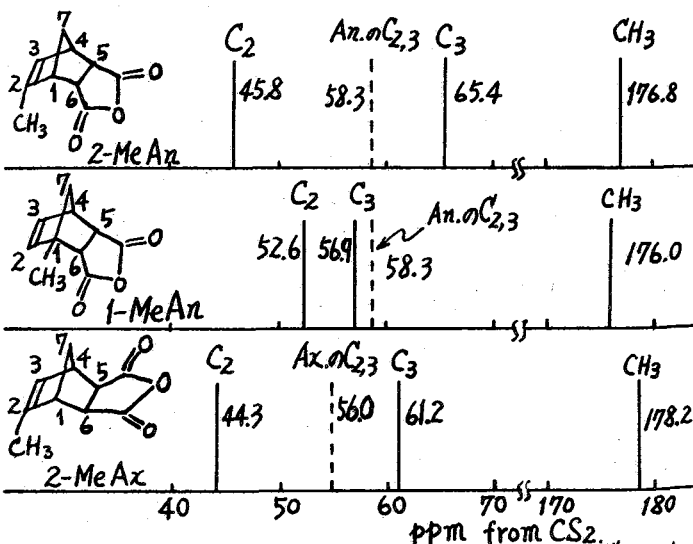


図3 exo HAの¹³C NMRスペクトル (in CH₃COCH₃, 10 ppm中)
(¹H decoupled)

2-MeAnのC₂の化学シフトはAn

のそれより-12.5 ppm, C₃はAnのそれより+7.1 ppmの位置にある。この帰属はエチレンに対するモノメチルエチレンのα,β位の¹³Cの化学シフト⁵⁾(-12.9, +7.4 ppm)に準じて行なったものである。同様な方法で2-MeAxのC₂, C₃の化学シフトを決定した。



1-MeAnのC₂, C₃はAnのそれに対して変化量が少なく、このうち、shiftの大きい52.6 ppmのシグナルをC₂に帰属した。

図4 メチル置換体のC=C, CH₃の化学シフト

残念ながら1-MeAxについては、加熱異性化物中の含有率が少なく検討できなかった。

ところで、3種のメチル異性体のCH₃は170~180 ppmにあり、夫々の化学シフトは明らかに異なっている。

¹HのNMRでは1-メチル、2-メチル置換体の夫々のendo体、exo体を個々に識別することはできなかったが、上記の結果から、¹³CのNMRによってそれらを識別することが可能となった。

- 参考文献 1) N. Kamezawa et. al.; Organic Magnetic Resonance, 1, 405, '69
 2) N. Kamezawa et. al.; Anal. Chem. (In press)
 3) T. Lippman et. al.; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 173, 358, '67
 4) 通他; 第6回NMR討論会講演要旨集, 1967年, 於京都.
 5) Zavoisky; J. Chem. Phys., 16, 1023, '68

ケトン樹脂モデル化合物の分子構造とNMRスペクトル

B-6

(日立化成 山崎) ○向山吉之 阿保雅宏
(日立 那珂) 藤枝邦美

1. 序論

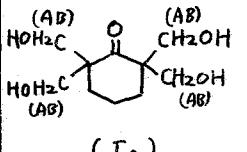
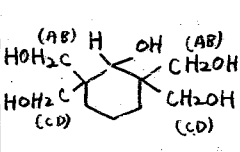
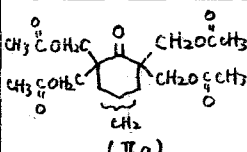
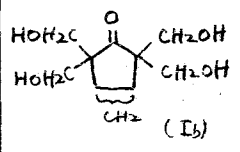
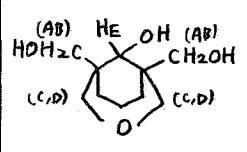
各種ケトン類を水溶液中でホルマリンと共にアルカリ存在下で処理するとアルドール縮合をおこして樹脂化する。阿保⁽¹⁾は動力学的な面から各種ケトン類の樹脂化反応を詳細に調べ、アルカリの消費速度や平均分子量、元素分析値等から反応機構や樹脂の平均構造を考え、各種ケトン類の反応性の相違を分子構造のちがいにともづくと推定している。しかし上述の方法では直接分子構造を観測してはいないことと、今迄分子構造を調べた例が少ないため、議論の余地を残していた。そこで今回、10数種のモデル化合物を合成し、分子構造の様子を検索するためにNMRスペクトルを調べた。NMRスペクトル上ではα位のメチロールのメチレンプロトンは各々のケトンのカルボニル基と水酸基の相互作用により、構造を示唆すると思われる興味ある結果を示したので以下報告する。

2. 実験

測定した化合物は大別して次の系統のケトン化合物である。

1) シラロヘキサノン系, 2) シラロペンタン系, 3) メチルエチルケトン系, 供試料は既知方法によって合成し、純度の確認のためはゆれをもつを用いた。溶媒は市販のスペクトル用試薬を使用した。測定は日立R-20B型NMRスペクトルメータ、および試料温度の可変はR-20ZVT温度可変装置を使用した。ケミカルシフトの測定にはあらかじめ周波数カウンターで較正された10ppm掃引

表1. ケトン樹脂モデル化合物のNMR定数

試料(番号)	溶媒	NMR定数	試料(番号)	溶媒	NMR定数
 <p>(Ia)</p>	D ₂ O	δ_A 3.60 δ_B 3.73 J_{AB} 12.0	 <p>(IVa)</p>	D ₂ O	$\delta_A \approx 3.62$ $\delta_B \approx 3.62$ J_{AB} 12.0 δ_C 3.79 δ_D 3.88 J_{CD} 12.0
 <p>(IIa)</p>	CDCl ₃	δ_A 4.12 δ_B 4.21 δ_{CH_2} 1.86	 <p>(Ib)</p>	D ₂ O	δ_A 3.55 δ_B 3.66 J_{AB} 12.0 δ_{CH_2} 2.01
 <p>(IIIa)</p>	D ₂ O	δ_A 3.63 δ_B 3.64 J_{AB} 12.0 δ_{CD} 3.35 δ_E 3.55	注) ケミカルシフト(δ)はDSSを4ppm (溶媒がCDCl ₃ の時)はTMS, スピン結合定数(J)はHzで表した。		

中で測定し、必要に応じて5ppm, 2ppm中に拡大して測定した。ケミカルシフトはTMS(溶媒がD₂Oの時)を内部標準として読んだ。

3. 結果と考察

測定結果はまとめて表1に示した。各々のピークの帰属はAB系あるいはABX系として取扱い、水酸基プロトンとの相互作用に関しては水酸基プロトンのピークがやはりシャープなsingletとして観測されることからJに比べてそれ以上の交換速度と考へスピン系から除外して考へた。

3.1 Eノキチロール体 (VIa), (Ic) の NMR スペクトル

VIa, Ic 各化合物の濃度変化による NMR 定数を表2に示した。濃度変化によるスペクトルの変化の様子を図2に示した。

J_{AX}, J_{BX} の大きさは H_X プロトンの結合角によって決まると考へて J_{vic} を Karplus の式を使用して求めた。Karplus の式は種々の変形があるがここでは

$$J_{vic} = 8.5 \cos^2 \theta - 0.28 \text{ (Hz)} \quad (0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ)$$

$$= 9.5 \cos^2 \theta - 0.28 \text{ (Hz)} \quad (90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ)$$

を使用した。⁽²⁾

四塩化炭素中の濃度変化による J の変化は平均的に -CH₂OH の回転角の相違にもとづくものと考へ、19.5 Mol/l と 0.78 Mol/l の時の θ₁, θ₂ を求めてみると次のようになる。

19.5 Mol/l の時、θ₁ ≃ 31°, θ₂ ≃ 141°
0.78 Mol/l の時、θ₁ ≃ 29°, θ₂ ≃ 135°

さらに濃度によるケミカルシフトの変化は H_B プロトンによくあらわれており、この理由はカルボニル基の反磁性シフトをうけやすい位置になるためと考へればこれらの結果から平均的な分子構造は次のように推定できる。

濃度が低くなるにつれ分子間水素結合がきれ(水酸基プロトンケミカルシフトの濃度変化は図1に示した)分子内水素結合がヒリやすい構造に近づくこ

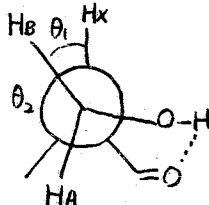
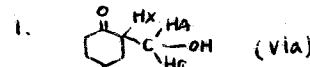
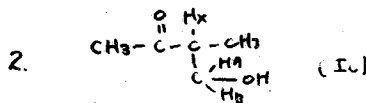


表2 Eノキチロール体の NMR スペクトルの濃度変化 (溶媒 = CCl₄)



濃度	δ _A	δ _B	δ _{OH}	J _{AB}	J _{AX}	J _{BX}
Neat	3.47	3.74	3.95	11.1	5.9	5.6
19.5	3.46	3.72	3.74	11.1	5.6	6.0
9.9	3.42	3.64	3.67	11.2	5.2	6.0
4.95	3.46	3.67	3.34	11.4	5.3	6.0
3.3	3.47	3.56	3.19	11.2	4.7	6.0
1.56	3.41	3.57	3.00	11.2	4.9	6.2
1.11	3.44	3.57	2.75	11.4	4.5	6.0
0.98	3.48	3.61	2.60	11.2	4.5	6.2



濃度	δ _A	δ _B	δ _X	J _{AB}	J _{AX}	J _{BX}
8.44	3.58	3.65	2.90	11.0	5.4	7.0
16.8	3.55	3.62	2.73	10.8	5.4	7.0

注) 濃度は Mol/l

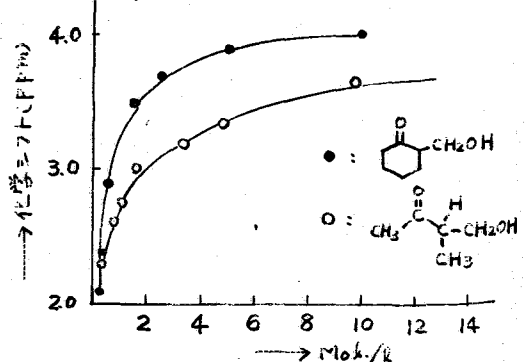
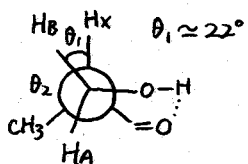


図1 -CH₂OHプロトンの濃度変化 (溶媒 = CCl₄)

とを示しているものと考之。Icの化合物について同様の検討も亦こなしX4ロ-ル基のX4レンプロトンの帰属もVlaの場合と同様に考て次々ような分子構造を推定した。

ABパターンの濃度変化
 はVlaに比べてほとんどみられなかった。IcとVlaとを比較した場合に δ_A と δ_B の差はわずかながらVlaの方が大きい。



3.2 α 位の4置換化合物のNMRスペクトル

表1のNMR定数からIa, IIa, IIIa, IVa, Ibの分子構造を推定してみた。Iaの化合物では一組のABパターンしか示さないことから、シクロヘキサノン環はゆじ中形をとり、4つのX4ロ-ル基はアキシャル、エカトリアル、差はほとんどみられないような分子構造をとっているものと考之られる。70°C迄温度を上げてモスペクトルは変化しなかった。シクロヘキサノン環の3つのX4レンプロトンが等価になつたのは興味深い。Iaのアセチル化物であるIIaにおいても同様にsingletを示した。これに比べてIbではやはり一組のABパターンを示すもこの中はシクロペンタノン環が比較的平面構造をとりやすいためKEカトリアル、アキシャルの差が少なければと考之られる。X4ロ-ル基、X4レンプロトンや環プロトンの化学シフトがわずかながらシクロヘキサノン系とシクロペンタノン系とで異なっているのは、 $C=O$ 基の磁気異方性効果も考之するのに興味深い値と思ふ。

IIIaの化合物では $J_{AB} = 12.0 \text{ Hz}$ を示す H_A, H_B プロトンをX4ロ-ル基のX4レン(エカトリアル)プロトンに、3.35 ppmの共鳴点をX4レン(エ-ル結合)プロトンと帰属した。

IVaの化合物では δ_A, δ_B の差はほとんど差がなく δ_C, δ_D には0.09 ppm程の差のみみられる。IVaの構造をイヌ形構造と仮定して単純に H_A, H_B がエカトリアル、 H_C, H_D がアキシャル

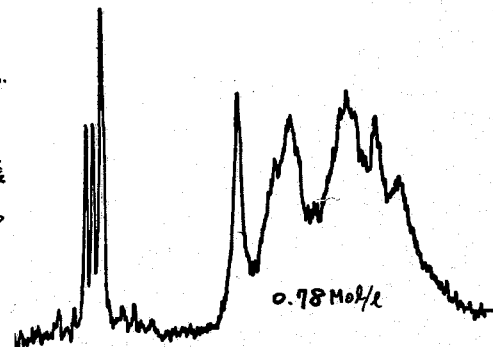
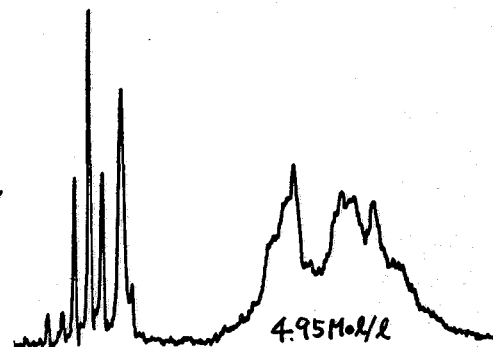
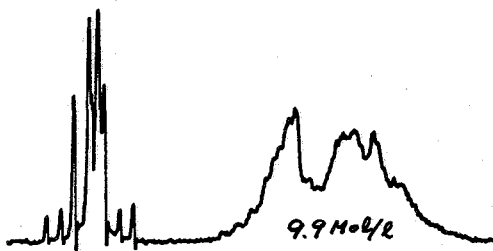
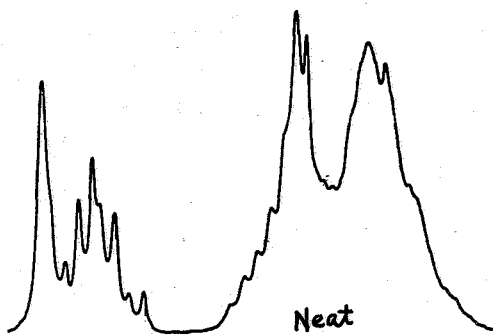
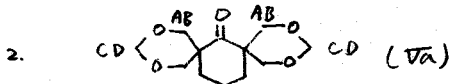


図2, シクロヘキサノンE(X4ロ-ル体(VIa)) NMRスペクトルの濃度変化 (溶媒: CCl_4)

表.3, スピロ環含有化合物の
NMRスペクトル
温度変化(溶媒: DMSO-d₆)

温度	δ_A	δ_B	δ_C	δ_D	J_{AB}	J_{CD}	δ_E
35°C	3.57	3.77	4.60	4.86	10.5	6.0	2.10
50°C	3.57	3.77	4.59	4.84	10.5	6.0	2.10
130°C	≈ 3.67	≈ 3.67	4.60	4.82	≈ 12.0	6.0	2.10
190°C	≈ 4.38	≈ 4.38	4.58	4.78	≈ 10.8	6.0	2.09



温度	δ_A	δ_B	δ_C	δ_D	J_{AB}	J_{CD}
35°C	≈ 3.76	≈ 3.76	4.53	4.83	≈ 11.4	6.0
80°C	3.78	3.78	4.53	4.80	0	6.0

と帰属するよりは、むしろ形構造を考へた方がよくなる。
と考へられる。

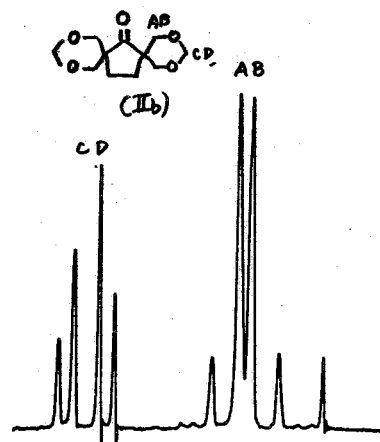
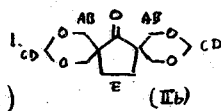
3.3 スピロ環含有化合物の NMR スペクトル

NMR スペクトルの温度変化を図. 3 に示した。
NMR 定数を表すに掲げた。各スペクトルの帰属は
面積強度および J_{gem} の大きさからおこなった。

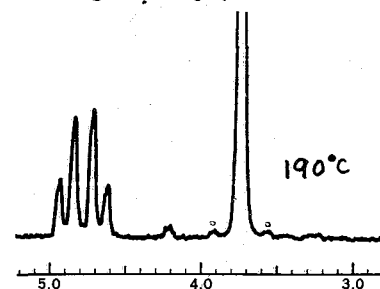
IIb と Va を比較して大きく異なることは、スピロ
環の AB × 4 レンプロトンの化学シフトの挙動である。
IIb の方では 190°C でも δ_A , δ_B に差があるため、
 J_{AB} が観測されるのに対して Va のシクロヘキサノ
ン系の方では 80°C ですでに J_{AB} 0 になり、
singlet になる。このことはスピロ環の反転エネルギーがシクロヘキサ
ノン系とシクロペンタノン系とでは大きく異なることを
示しており、シクロヘキサノン系の方が容易である
ということは、シクロヘキサノン環がむしろ形をと
ていふことと密接な関係があるものと考へられる。

4. 参考文献

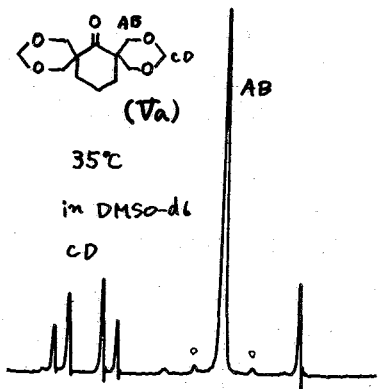
- (1) 阿保, 工業化学雑誌, 73, (6): 54 (1969).
- (2) Karplus, M., J. Chem. Phys., 30, 11 (1959).



50°C. in DMSO-d₆

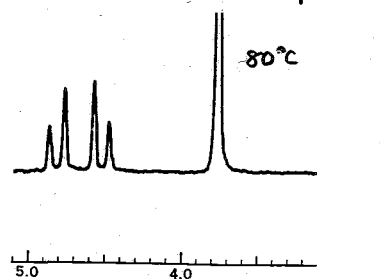


190°C



35°C

in DMSO-d₆
CD



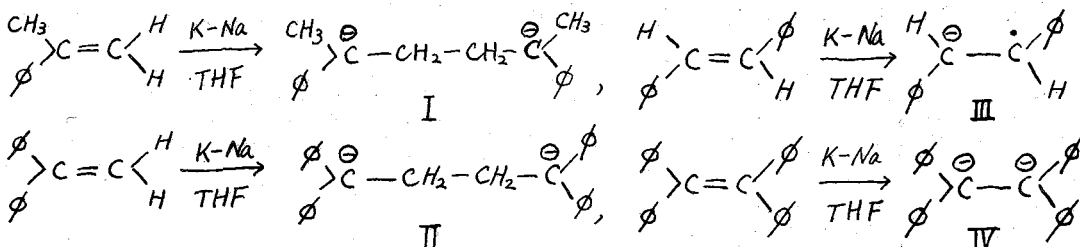
80°C

図. 3 スピロ環含有化合物
の NMR スペクトルの温度変化

カルバニオンのNMRスペクトル(第5報)トリフェニルエチレン及びそのメチル置換誘導体より生成するカルバニオン
(名工大)藤原英明・高橋憲助・浅見柳三

1. はじめに

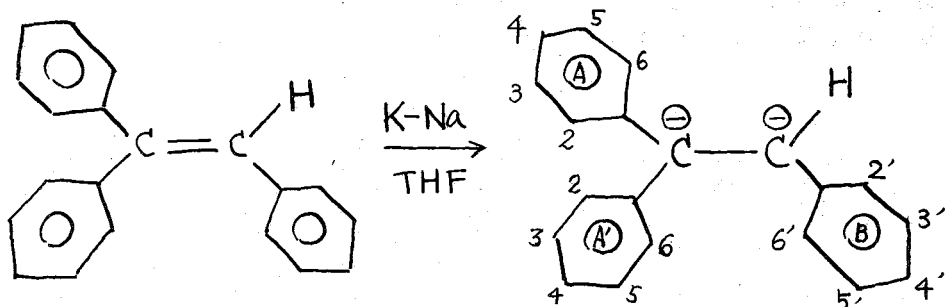
これまでに次のようなフェニル置換エチレンがTHF中でアルカリ金属と反応することにより生成するカルバニオンのNMRスペクトルについて報告した。^{1,2,3)} エチ



レンの炭素にフェニル基が1個置換している化合物と2個置換している場合の化合物ではそれから生成したカルバニオンの芳香核プロトンの化学シフトの値が非常に異なっていることがわかった。即ちIでは低磁場側から高磁場側へ順にメタ、オルソ、パラの吸収が観測されるが、IIおよびIVではオルソ、メタ、パラの順となる。そこで今回は1分子中に2種類のエチレン炭素が存在するようなトリフェニルエチレンを選んで、その芳香核水素のNMRスペクトルなどになるべく調べてみた。その帰属はまだ完全ではないが、これまでに得られた結果を報告する。

2. 実験

カルバニオン生成の手順は前報と同様である。¹⁾ 使用したエチレン系化合物は次の四種で、帰属を確かめる目的で芳香核にメチル基を導入した。これらの出発物質はベンジルクロライドと対応するケトンからグリニヤ反応によって合成した。その沸点または融点および化学シフトの値を表1に示した。これらの化合物からそれぞれ対応するジアニオンがアルカリ金属と反応させることによって生成するが、そのTHF溶液は濃紫色を呈する。生成したカルバニオンと水を反応させると炭化水素



- V トリフェニルエチレン(TPE)
 VI 4,4'-ジメチル-TPE
 VII 2',5'-ジメチル-TPE
 VIII 4,4',2',5'-テトラメチル-TPE

を生成する。この炭化水素の化学シフトを表2に示す。カルバニオンの対イオンであるアルカリを定量したところ、K-Naを使用した反応から生成したカルバニオンではエチレン1個に対し金属の附加は2個となったが、NaあるいはLiの場合には金属の附加は2個より小さくなった。またカルバニオンのNMRスペクトルはK-Na合金と反応させたものは良く観測できるが、NaあるいはLi金属と反応させたものは中広くなり解析が困難である。この時には *radical anion* が混在しているものと推定される。また至時変化を示す例もあった。そこでこれからのカルバニオンのスペクトルはすべてK-Na合金を使って得たものに限る。カルバニオンの化学シフトは

表1 出発物質の化学シフト, ppm (in CCl₄) 表2. 水処理生成物の化学シフト, ppm (in CCl₄)

	b.p. °C/mmHg	フェニル	フェニル	C-H	CH ₃
V	m. 69°	7.19 ₅	7.00	6.88 ₅	--
VI	175°/5.5	7.00	7.09 ₅	6.84	2.37
		7.21			2.40
VII	194°/7	7.20	6.83		2.14 ₅
		7.33	6.97 ₅	6.68	2.37 ₅
			7.03		
VIII	172°/3	6.89 ₅	6.72 ₅		2.05
		7.22 ₅	6.95 ₅	6.63 ₅	2.23
			6.97 ₅		2.32 ₅
					2.37 ₅

	フェニル	フェニル	CH	CH ₂	CH ₃
V	7.13	~7.0	4.17	3.30	---
VI	6.93 ₅	6.93 ₅	4.07	3.22 ₅	2.24
VII	7.08 ₅	6.51 ₅	4.09 ₅	3.19 ₅	1.99 ₅
		6.70 ₅			2.10 ₅
		6.81 ₅			
VIII	6.92 ₅	6.54 ₅	4.02 ₅	3.14 ₅	2.00
		6.68			2.11 ₅
		6.82			2.25 ₅

溶媒のTHFの高磁場側の吸収をTMSから1.79 ppmとして算出した。

3. 結果と考察

カルバニオンのNMRスペクトルから帰属可能な芳香核水素の主な吸収の位置を前報の値と共に表3に示した。V及びVIのカルバニオンの2,6'-Hの吸収の位置はまだ確認できない。その他の吸収位置についてはV, VI, VII, VIIIにそれぞれほぼ共通した位置に吸収を見出すことから、その帰属を決定し得たものと考えられる。

表3の化学シフトの値にみられる特徴についてまとめてみると、次のようになる。

表3 カルバニオンの芳香核水素の化学シフト, ppm (in THF)

帰属	I ²⁾	II ¹⁾	IV ³⁾	V	VI	VII	VIII
2,6-H	---	7.01	7.01	} 6.57 } 6.64	} 6.47	} 6.58 } 6.68	} 6.43 } 6.61
3,5-H	---	6.55	6.57				
4-H	---	5.67	5.66	5.65	---	5.65 ₅	---
2,6'-H	4.80, 5.38	---	---			4.11	4.04
3,5'-H	5.89, 6.01	---	---	6.05	6.02 ₅	6.06	6.04
4'-H	4.20	---	---	4.50	4.42 ₅	4.60 ₅	4.57

- (1) VとVIおよびVIIとVIIIを比較すると、メチル基の置換基効果として高磁場側へのシフトがみられる。このことは表1と表2についても同じ傾向である。
- (2) V, VI, VII, VIIIでは2-Hと6-HがIIおよびIVより高磁場側にあらわれる。
- (3) 4-HのシフトはII, IV, V, VIIについてほぼ一致した値を示す。
- (4) 3', 5'-HはV, VI, VII, VIIIについて一致している。
- (5) 4'-Hは3', 5'-Hより大きく変化している。
- (6) 6'-HのシフトはVIIとVIIIについてはIより相当高磁場にある。

以上を総合してトリフェニルエチレンより生成するカルバニオンの芳香核水素の化学シフトには二種類あり、それぞれIとIIの特徴ある化学シフトの傾向を持つていると考えられる。

電荷分布について

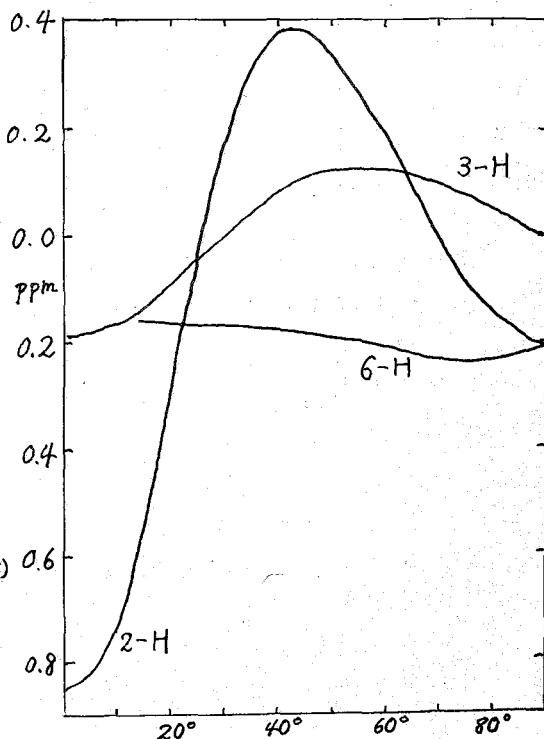
化学シフトの値から分子内電荷分布の状態を評価することが可能である。しかしカルバニオンの負電荷の効果から生ずる化学シフトを考慮する前に、化学シフトに影響を与える他の因子について考慮する必要はある。磁気異方性効果は後述べる。フェニル基の環状電流以外の因子を考慮しないとして、電荷分布評価の標準物質として、Vから生成するカルバニオンの水処理生成物のフェニル基の化学シフトの値を選び、その化学シフトはTHF中で7.23 ppmである。単位電荷当りの化学シフトを10 ppmとすると、Vのカルバニオンの2, 3, 4, 3', 4'の位置の負電荷は-0.065, -0.065, -0.16, -0.12, -0.23となる。2と3-Hの帰属は決定してないので同じ値を与えた。

環状電流について

A環とB環のフェニル基水素の化学シフトが大きく異なり、IとIIではオルソとメタの化学シフトが逆転している。これはフェニル基の環状電流効果によるものと考えられるのでA環とA環の相互作用を失わず計算したのが右図である。ベンゼン環の平面からのずれの角度が30°で最も高磁場側のシフトがみられる。計算にはJohnson-Boveyの表とモデルを使用した。⁴⁾ 平面からのずれの角度が30°で2-Hと6-Hも平均したシフトは丁度0となる。

文献

- 1) 高橋, 浅見, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 231 (1968);
日化学20年会要旨, 1, 160 (1967)
- 2) 高橋, 高木, 浅見, J. Phys. Chem. 投稿中
- 3) 井上, 高橋, 浅見, 高分子化学17年会要旨, 1, 120 (1968)
- 4) Johnson, Bovey, J. Chem. Phys., 29, 1012 (1959).



カルバニオンのNMRスペクトル(第6報)

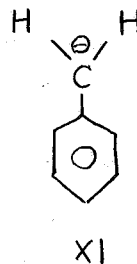
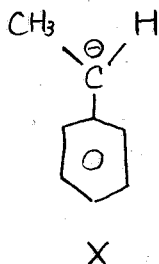
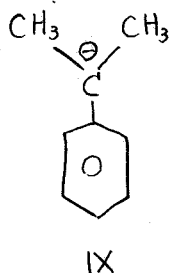
B-8

クミル-, α -メチルベンジル-, ベンジルカルバニオン

(名工大) 高橋憲助・高木幹夫・浅見柳三

1. はじめに

前報のはじめに述べたカルバニオン(IとII)では芳香環水素のスペクトルが著しく異なり、(1) Iのオルソ-水素は異なった化学シフトを持つ二つの吸収を示し、磁氣的に非等価であるが、IIではオルソ-水素の2個は磁氣的に等価である。(2) IとIIでは化学シフトの大きさの順が異なり、Iでは低磁場側からメタ、オルソ、パラの順となるが、IIではオルソ、メタ、パラの順となる。^{1,2)}これらの点のうち第一の向題について、次の如き三種のカルバニオンを生成させて、そのNMRスペクトルを観測し、比較した結果を報告する。



2. 実験

目的とするカルバニオンは、前報と同じようにして、対応するクミルメチルエーテル、 α -メチルベンジルエーテル、ベンジルメチルエーテルから、これらのエーテルをTHF中でK-Na合金と反応させて生成させた。その際には副反応も起っており、目的とするカルバニオンのみを生成するわけではない。例えばクミルカルバニオンを生成する時には不純物として2,3-ジメチル-, 2,3-ジフェニルブタンも生成していると考えられる。これはカルバニオン生成の際にクミルラジカルが生成し、このクミルラジカルの二量化が起っているものと考えられる。

NMRスペクトルは日立R-20およびバリアンA-60Aにより60 MHzで測定し、化学シフトは溶媒THFの高磁場側のメチレン水素の吸収を内部標準として、TMSからこの吸収を1.79 ppmとして算出した。

3. 結果と考察

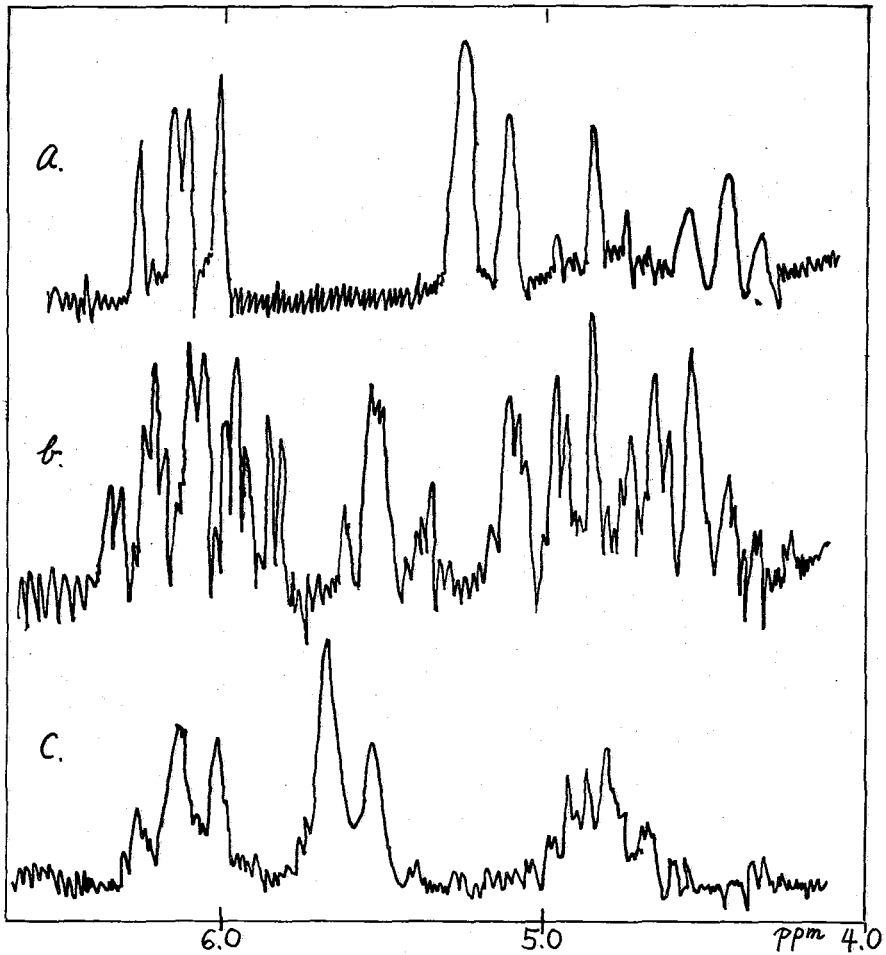
得られたカルバニオンのスペクトルを図1 a, b, cに示す。また化学シフトの値は表1に示した。興味ある点は次の2点である。

- (1) XのスペクトルにはIと同様に2個のオルソ位が非等価となっている。
- (2) XIの化学シフトはSandelの値と一致しない。³⁾

A. XIの化学シフト

先づ第一の点について、Sandelの化学シフトの値はLiが対イオンとなっているが、今回の値はKが対イオンとなっていることである。Sandelの記述によれば³⁾

図 1



トリフェニルカルバニオンの場合にそのスペクトルは金属の種類に依存しないと報告されている。しかし図1cのスペクトルは Sandel^{1,4)}の報告の中で図示したスペクトルとその形も一致しない。したがってこの不一致は単なる誤差とは考えられず、結局この場合に対イオンの相異なスペクトルに現われたと解釈するのが最も適当ではなからうか。これまで研究したII, IVのカルバニオンでは対イオンの効果は表2に示すごとくさほど大きくはななつた。何故XIのみがこのように大きな差を示すがまたその差は特にオルソとパラ位で大きくメタ位は小さい。このことは金属からフェニル基への電荷移動の程度がLiよりKの方が大きいと考えると説明できる。即ち対イオンがKの場合の方がLiの場合よりもカルバニオンの金属炭素結合のイオン性が大きいと考えられる。逆にLiの場合に他の有機リチウム化合物の場合と同じようにC-Li結合が共有結合性を持っていると解釈できるのではななろうか。IIおよびIVでは金属の種類が異なつた場合の差が少なかつたのはどうしてであろうか。この場合にはフェニル基の数を増加したために、有機骨格部分の親電子性が増加し、XIに比して、金属炭素結合のイオン性が増加したために、対イオンの差が良くあらわれなかつたと解釈したら良いのではななろうか。

B. オルソ位の非等価性

オルソ位の非等価性についてはこれまでもIについて報告した^{1,5)}が Sandelら

表1. カルバニオンの化学シフト
(ppm, in THF)

	オルソ	メタ	パラ	その他
I ²⁾	4.80	5.89	4.20	1.32 (CH ₃)
	5.38	6.01		
II ¹⁾	7.01	6.55	5.67	2.48 (CH ₃)
IV ⁴⁾	7.01	6.57	5.66	
IX	5.16	6.11 ₅	4.39	1.47 (CH ₃)
X	5.03	5.99	4.55	
	5.46	6.23		
XI	5.59	6.12	4.79	

表2. 対イオンの種類とカルバニオンの化学シフト (ppm in THF)

	対イオン	オルソ	メタ	パラ	その他
II ⁴⁾	K	7.01	6.55	5.67	2.48 (CH ₃)
	Na	7.18	6.61	5.75	2.45 (CH ₃)
	Li	7.03	6.49	5.66	2.51 (CH ₃)
IV ⁴⁾	K	7.01	6.50	5.59	
	Na	7.01	6.57	5.66	
	Li	6.98	6.48	5.65	
XI	K	5.59	6.12	4.79	
	Li ³⁾	6.09	6.30	5.50	

もフェニルアリルリチウムの低温の実験で同様の実験事実を報告している⁶⁾。Sandelらの場合には室温では非等価ではない。Xが室温でオルソ位が非等価であるということはIと同様に興味あることで、このカルバニオンが平面型をとって共鳴安定化しており、 α -炭素とフェニル基の間の結合のまわりに自由回転が起らないと考えるとオルソ位の非等価性を良く説明できるように考えられる。非等価性の原因はまたフェニル基に垂直な対称面の有無によるとも考えられる。IIあるいはIVではオルソ位の非等価性は室温で観測されていないこともXの結果と比較して考えなければならぬ。

C 電荷分布

表1の化学シフトの値はベンゼン(7.32 ppm in THF)あるいは中性の炭化水素の芳香環水素の化学シフトと比較して、負電荷の効果を受けて高磁場にシフトしている。このシフトの値から前報と同様にして電荷分布を知ることが可能である。IX, X, XIの三者を比較するとIXが最も高磁場側に吸収を示しており、ベンジル基の α 位にメチル基を置換した効果を明らかに示している。その変化はIXとXIを比較してオルソ位とパラ位でそれぞれ0.4 ppmであるが、メタ位は全く変化していない。これらのカルバニオンの化学シフトと対応するカルボニウムイオンのそれと比較することも興味深い。Farnumはクミルカチオンのスペクトルを観測している⁷⁾。その化学シフトはオルソ, メタ, パラについて1.12, 1.99, 1.37 ppmと報告されており、クミルカルバニオンの逆の順とはなっていないようである。

文献

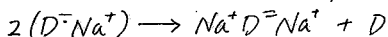
- 1) 高橋, 浅見, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 231 (1968); 日化才20年会要旨, **1**, 160 (1967).
- 2) 高橋, 高木, 浅見, *J. Phys. Chem.* 投稿中.
- 3) Sandel, Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2328 (1963).
- 4) 井上, 高橋, 浅見, *高分子化学才17年会要旨*, **1**, 120 (1968).
- 5) 高橋, 藤原, 高木, 浅見, 日化才22年会発表 (1969).
- 6) Sandel, McKinley, Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 495 (1968).
- 7) Farnum, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2970 (1967).

テレフタル酸ジエステルアニオンのNMR

B-9

(茨城大・理) 〇平山昌甫 金子美津夫 野内文夫

1. テレフタル酸ジメチルエステル (DMTP, D) を高真空で THF, DME 中でアルカリ金属と接触させると、ただちに赤紫色のアニオンラジカル $D^{\cdot-}$ ($D^{\cdot-}Na^+$) が生成し、ESR で明確な $h\nu$ が得られていたが、Na, Li の場合更に数分間接触させるか、あるいは金属からはずしても、尚も赤紫色となり、特に後者の場合比較的速やかに反磁性になる。⁽¹⁾ 又、この溶液に薄い濃度の無水ピロトリット酸を加えると、溶液はこの物質のアニオンラジカル独特の青色となり ESR が観測された。木幡等⁽²⁾ は、同様を反応をトリニトロベンゼン (TNB) で行ない、 $TNB^{\cdot-}$ を紫外スペクトルでも確認し、又これらの系の紫外スペクトルの経時変化、特に $D^{\cdot-}$ の溶液が Na からはずれてくる緑色溶液になる過程で D が再生する事実等から不均等化反応、



によりジアニオンの Na 塩, $Na^+D^{\cdot-}Na^+$ が生成すると結論した。本研究では、この緑色物質の NMR を測定し、主に環プロトンに関して D からのシフトを考察することにより、 $D^{\cdot-}$ (あるいは Na 塩) としての存在を検討する。

2. パイロックス封管高真空系で DMTP の THF 溶液 (濃度約 0.2 M/l) を Na と約 5 分間接触させ、得られた緑色溶液の NMR を 85° ~ -75°C で測定した。装置は日立 R-20, 又、電子密度の MO 計算には日立 HIPAC 103 を使用した。

3. 観測した環プロトンの部分の NMR を図 1 に示す。低磁場側ピーク A はわずかも未反応の D によるもので、金属からはずして後にはごく微量に存在する $D^{\cdot-}$ との速いスピン交換のため、いさづきなく線幅が広い (a)。又後で考察する様にピーク B を与える $Na^+D^{\cdot-}$ は $D^{\cdot-}$ とのスピン交換は非常におおいことがわかる。A より高磁場側 0.61 ppm のピーク B は、約 30°C 以上では中心が二つに割れ始め、(d → c → b) 又 0°C 位から約 -30°C まで比較的シャープな単一線 (f, g) で、-30°C 以下では幅が狭くなる (h, i)。80°C 以上では、緑色が次第に黒ずんできて、試料管壁に黒い固体が付着し始める。又、同時に B の強度が減少する。試料に空気を入けると白い沈澱をともなった黄色溶液となり、ピーク B は消失し、同時にピーク A は増大する。エステル基のメチルプロトンのピークは THF の低磁場側のピークに接近しているため、詳細な変化は観測出来なかったが、ほぼピーク A と同じ変化の傾向を示す。

以上の結果をおよびすことで知られてくるこの物質の性質、反応性より、ピーク B は $D^{\cdot-}$ (あるいは Na 塩) によるものとして考察を進める。先ず芳香環プロトンシフト (δ_H) と結合している環炭素上の excess charge の関係式⁽³⁾

$$\delta_H = k \Delta q$$

を用い、 $D^{\cdot-}$ の環プロトンの D からのシフトを簡単な HMO で計算した。この場合 δ_H および Δq は必ずしも D を基準とした値とし、 $k = 10.7 \text{ ppm/electron}$ とした。

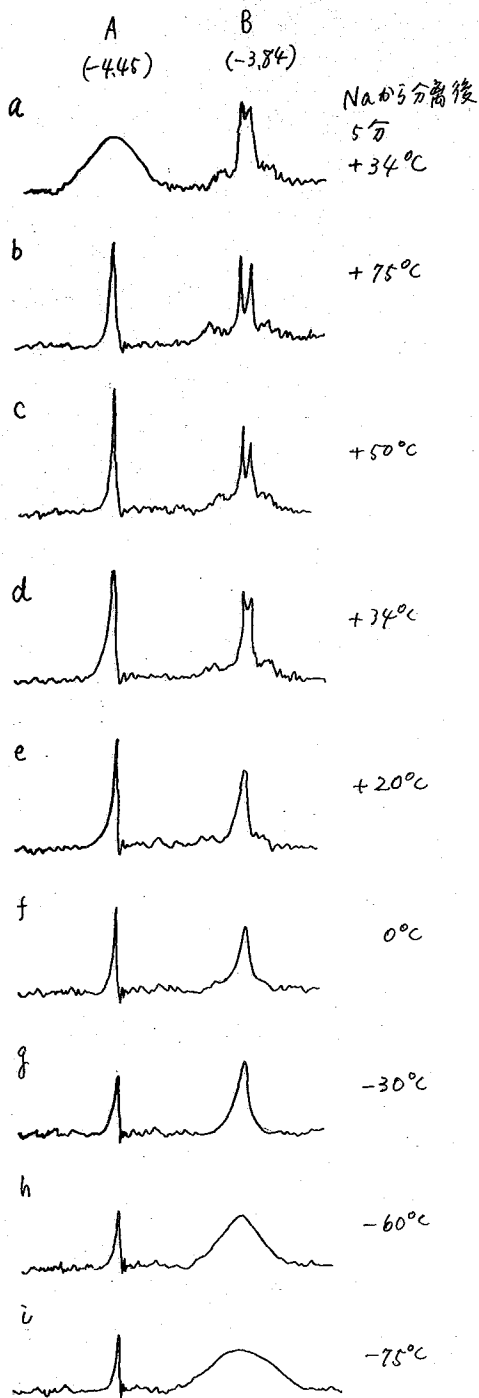


図1. 環プロトンのNMRの温度変化
 (シフト値はTHFの磁場を基準)
 PPM
 (b~iはNa分離後24時間以上経過したもの)

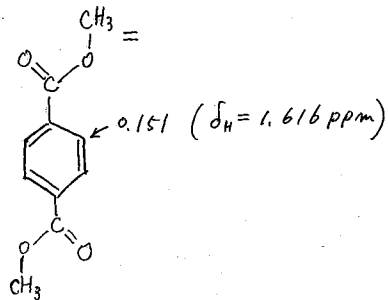


図2. D⁻の電子密度増加, Δδ

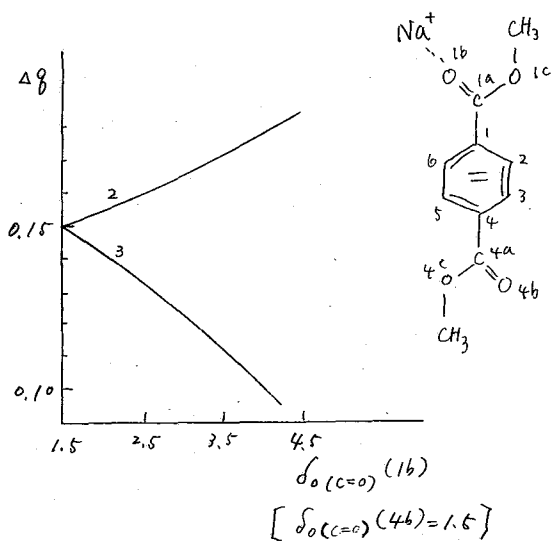
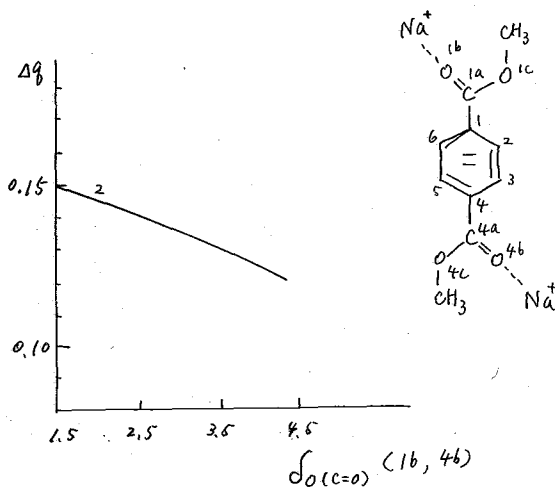
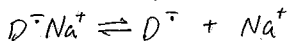


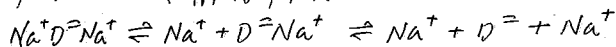
図3. Na⁺D⁻ = Na⁺, Na⁺D⁻の電子密度増加, Δδ
 の δ_o(C=O)依存性

又、MOパラメーターは D^- のスピンドル計算 (McLachlan type) に使用した値⁽⁴⁾を用いた。結果は図2に示す様に、 δ_H (実測) = 0.61 ppm より15%ほど大きい値を與える。又 D^- の ESR 値 kfs の温度変化を説明するに、 Na^+ が片側のカルボニル酸素と相互作用を持つイオン対モデル、 D^-Na^+ が提案され、スピンドル計算のMO計算の結果も kfs の実測と予値しなり。そこでこの計算法を今回の系に予想される $Na^+D^-Na^+$, Na^+D^- について適用してみた。即ち HMO 法で、 Na^+ の電荷の効果として、 Na^+ と結合しているカルボニル酸素のクーロン積分を増加させて (フリージオン D^- については $\int_0(\text{C=O}) = 1.5$ とした) $\Delta\epsilon$ を求めた。結果を図3に示す。 $Na^+D^-Na^+$, Na^+D^- についても $\int_0(\text{C=O}) \sim 3.5$ 程度では δ_H (計算) は以然として δ_H (実測) よりも15%ほど大きくなる。またと近似の多いMOは、別の計算法が要求される。又、環電流効果の D より D^- への増大は、2つの電子が反結合性軌道に入ることで期待される⁽⁵⁾ (しかし図3の結果より Na^+ の結合による $\Delta\epsilon$ の増減の傾向は、 $Na^+D^-Na^+$ の減少、 Na^+D^- では2位で増大、3位で減少する)とが期待される。これに基づいて予想される各分子種のスペクトルの相対位置を概略を図4に示す。 D^-Na^+ については、 $-COOCH_3 \cdots Na^+$ は、 $-COOCH_3$ よりも電子吸引力が少し大きく⁽⁶⁾、 $x-\text{C}_6\text{H}_4-X'$ タイプの A_2B_2 型スペクトル⁽⁶⁾を與えると考えると、実際図1(b)-Bは $CHO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$, $CH_3CO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$ 等と類似している。

一方、THF中での解離平衡



が存在し、低温で解離の方向へ平衡が移動することを知り、室温では $[D^-Na^+]/[D^-] > 10$ である⁽⁴⁾。これをより類推して、解離平衡



も低温で解離型方向へ移動することとが予想され、75°C附近では Na^+D^- が大半を占めており(b)、これをより低温になるにつれて D^- の占める割合が増加する (c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f \rightarrow g) と云うこととスペクトルの説明がつく。更に Na^+ の D^- 内での交換運動が共鳴線のぼやけの原因となることを十分考えられるが、この緑色分子種のTHFへの溶解度が小さく、そのため測定試料に微量の細かい粒子が分散

図4. 予想される D^- , Na^+D^- , $Na^+D^-Na^+$ の ESR 中心位置の相対位置

(文献)

1. M. Hirayama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2234 (1967).
2. T. Kowata and M. Koizumi; *ibid.*, 42, 3352 (1969).
3. G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, and J. H. Richards, *J. A. C. S.*, 82, 5846 (1961); T. Schaefer and W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, 41, 966 (1963).
4. M. Hirayama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1822 (1967).
5. J. A. Pople, *Mol. Phys.*, 1, 175 (1958).
6. J. Martin and B. P. Dailey, *J. C. P.*, 37, 2594 (1962).

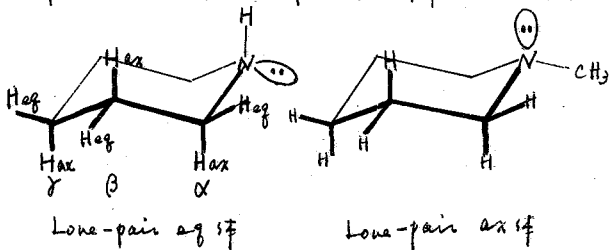
0系化合物の立体配座とプロトン常磁性シフト

B-10

—220MHz NMRの応用—

(京大工) ○ 岡田耕治, 森島 績, 大橋 守 米沢貞次郎

(序) 換言すれば、これまでに孤立電子対をもつ種々の化合物のプロトンNMRと常磁性錯体(Ni及びCoビスアセチルアセトート)(Ni(AA)₂, Co(AA)₂と記す)を含む溶液中で測定し、錯体形成によつて生ずる常磁性シフト(コンタクトシフト(c.s.)及び配座コンタクトシフト(p.s.))よりとくにσ結合を通じてのs軌道電子密度の分布ならぬに錯体の構造等とについて明らかにして来た。例え、ピペリジン誘導体においては、α位のメチレンプロトン(ax位ならぬにegプロトン)の常磁性シフト(c.s.ならぬにp.s.)は隣接の窒素孤立電子対の配座(ax位ならぬにeg位)に鋭敏に依存し、これよりスピンの密度の分布、錯体の立体構造が明らかになり、特にc.s.及びp.s.の構造決定に利用されることと示された。



本研究では、σ骨格の立体構造と常磁性シフトの関連を明らかにするために、ピペリジン誘導体のβ位、γ位にあり、ax位ならぬにeg位のプロトンのコンタクトシフト及び配座コンタクトシフトを220MHz NMR装置を用いて測定した。Ni系において得られるコンタクトシフトよりスピンの密度が遠隔プロトン上にσ結合を通じてどのように分布するかと明らかにし、さらにこれを分子軌道法によるスピンの密度の理論的計算と対照して検討を行った。この結果、いわゆる“zig-zag”σ骨格を通じて遠隔プロトン上に正のスピンの密度が大きく分布し、一方“folded”σ骨格を通じては急速に減衰し、10%以下のスピンの密度が誘起されることと明らかにされた。一方、Co系において知られる常磁性シフトをc.s.とp.s.とを分離し、p.s.の立体構造依存性が明らかにされ、遠隔プロトンではp.s.の寄与が小さく、分子構造決定に利用されることと示された。

(実験) 試料; ピペリジン, 3-メチル, 4-メチル, N-メチルピペリジン, 7-アザリジン市販品, 1,3-ジメチル及び1,4-ジメチルピペリジンは3-メチル及び4-メチルピペリジンのN-メチル化により合成した。7-アザリジン市販品はW.N. Speckamp博士より提供して頂いた。Ni(AA)₂, Co(AA)₂は市販品を60°C c.a. 30mmHg, 30時間乾燥させたものを使用した。

測定; ピペリジン誘導体は10% CDCl₃溶液, 7-アザリジン及び1-アザリジン誘導体は約0.1% CDCl₃溶液をTMSを内部基準とし、Varian社、HR-220スペクトロメーターにより測定した。

1. 森島ら, 第6回NMR討論会 京都(1967)要旨集 p29; 日化年会 T.ik (1968) 要旨集 p295, p297; 第7回NMR討論会 名古屋(1968)要旨集 p15, p18; J. Amer. Chem. Soc., 92, 1267 (1970); Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 379 (1970); J. Chem. Phys., in press.
2. H. T. Clarke et. al., J. Amer. Chem. Soc., 55, 4576 (1933)

図1. 1-Adamantane in the presence of Ni(AA)₂

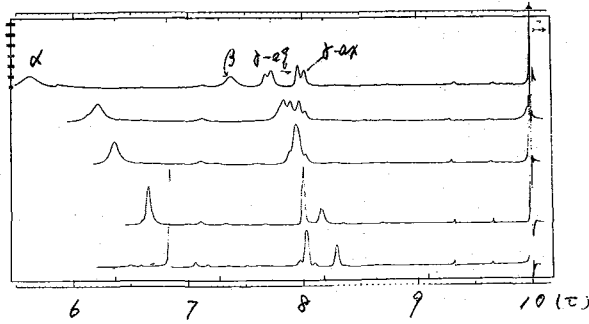


図2. 1-Adamantane in the presence of Co(AA)₂

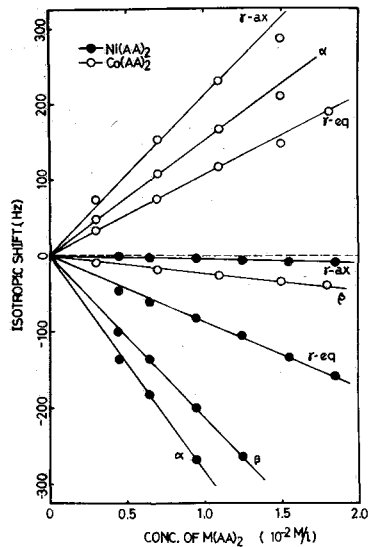
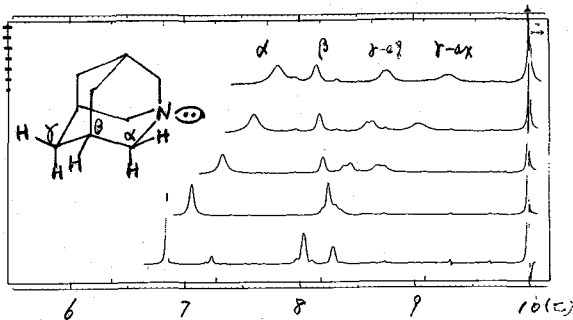


図3. Isotropic shifts of 1-adamantane in Ni(AA)₂ and Co(AA)₂ adducts

表1. Relative Contact Shifts in Ni(AA)₂

化合物	ax α	eq β	ax β	eq δ	ax δ	eq γ
Co(AA) ₂ /I	-1.00	-0.25	-0.15			
3-AF/I	-1.00	-0.64	+0.22	-	-0.05	-0.14
4-AF/I	-1.00	-0.77	+0.11	-0.67	-0.09	
N-AF/I	-1.00		+0.04		-0.04	
1.3-AF/I	-1.00	-0.36	-0.07	+0.04	+0.08	+0.08
1.4-AF/I	-1.00	-0.28	-0.42	+0.09	~0	
F27/I	-1.00		-0.10			+1.00
1-AF	-1.00			-0.77	+0.02	-0.30
F27/I	-1.00		+0.38	+0.38		
トコ/√ (IX)		-1.00	+0.11	+0.32		
			exo +0.75, endo -0.44			

* α, β, γ, δ は低磁場側へ、δ, γ, β, α は高磁場側へ、δ, γ, β, α は低磁場側へ、α, β, γ, δ は高磁場側へ

表2. Relative Shifts in Co(AA)₂ Adducts

化合物	ax α	eq β	ax β	eq δ	ax δ	eq γ
Co(AA) ₂ /I	+1.00		+0.77		+0.64	
3-AF/I	+0.87	+0.76	+1.00	-0.09	+0.26	+0.61
4-AF/I	+0.83	+0.75	+1.00	-0.07	+0.83	
N-AF/I		-1.00		+0.24		+0.10
1.3-AF/I	-1.00	+0.18	+0.82	+0.15	+0.22	~
1.4-AF/I	-1.00	+0.20	+0.05	+0.17	~0	
F27/I		+0.72		+0.85		+1.00
1-AF						
F27/I		+0.73		-0.11	+1.00	+0.50
トコ/√		+1.00	+0.11	-0.32		
			exo 0.24, endo -0.24			

(結果) 1-アデマンタンとの Ni 系及び Co 系の 2:1 の割合で、それぞれ図1及び図2に示した Ni(AA)₂ 及び Co(AA)₂ の各濃度にて得られた 1-アデマンタンとの α-H₂, β-H₂, δ-ax, δ-ax の各常磁性シフトをプロットした(図3)は直線の勾配の比と、相対的な常磁性シフトを Ni 系, Co 系にて得られた化合物と一対にそれぞれ表1, 表2に示した。この表に示した符号は正のものは高磁場側へシフト, 負のものは低磁場側へシフトを示すと意味する。次に結果と同様の Co 系に於ける C.S. と P.S. の番号を求めた。(Ni 系では P.S. はほとんど番号がない)。Co 系に於ける C.S. の相対比(配位子の各プロトンへの不対電子の分布の相対比)

表3 Contact shifts and Pseudocontact shifts

化合物	位置	Ni(AA) ₂		Co(AA) ₂			
		C.S. (Hz)	I.S. (Hz)	l (Å)	C.S. (Hz)	P.S. (Hz)	exp
コペリジン*	α	-164.6	+198.2	2.06	-146.0	+344.2	-2.36
	β	-74.3	+143.7		-51.8	+195.5	-2.77
	γ	-27.0	+112.4		-51.5	+143.9	-2.18
3-メチルコペリジン*	α-ax	-65.0	+129.8	1.67	-28.0	+167.8	-5.64
	α-ax'	-45.4	+119.3		-19.8	+133.1	-6.72
	β-ax	+6.8	+148.3		-9.4	+157.7	-16.78
	β-ax'	**	-10.0		-120.5	+130.5	-1.98
	γ-ax	-3.7	+117.0		-12.5	+129.5	-10.36
	γ-ax'	-5.0	+82.8		-8.7	+96.8	-10.52
4-メチルコペリジン*	α-ax	-58.8	+300.0	1.69	-49.0	+241.0	-4.08
	α-ax'	-42.3	+264.0		-38.6	+225.4	-5.86
	β-ax	+4.9	+356.4		-42.6	+313.8	-7.37
	β-ax'	-35.0	-24.3		-267.9	+243.6	-0.91
	γ-ax	-4.0	+300.0		-8.6	+308.6	-25.88
アスタリジン*	α	-111.0	+83.0	2.10	-110.4	+193.4	-1.75
	β	-11.0	+97.2		-11.0	+108.2	-9.84
	γ	+11.0	+115.0		+16.2	+98.8	+6.10
1-アザアスタリジン*	α	-420.8	+234.0	2.28	-437.5	+671.5	-1.53
	β	-326.6	-36.0		-337.7	+301.7	-0.90
	γ-ax	-6.4	+321.4		-4.2	+325.6	-70.62
	γ-ax'	-128.2	+162.2		-100.0	+262.2	-2.62

* コペリジン誘導体は α 誘導体 70%, αx 誘導体 10% と分析。
 ** Broadening が早く、シフト量と計算値との差は 2-3 Hz.

1) Ni系における相対比と同じであると、P.S. は $(3 \cos^2 \theta - 1) / r^3$ に比例するとして計算した。ここで r は窒素孤立電子対の配位長、 θ は Ni 系に於ける C.S. の中心と同一濃度における Ni 系の C.S. と等しいと置いて C.S., P.S. の r (窒素-Co 結合距離) を求め表3に示した。

表3の Rigid 分子モデルよりアスタリジン及び 1-アザアスタリジンの結果より、我々の推定法は妥当である。

あり、 γ は N-H コペリジンでは lone-pair eq 誘導体の特徴であることは明白である。(参考) (i) 骨格の立体配座とコンタクト

この系の骨格を通じて α のスピンドル密度の分布は異なる。これは特徴を示す“スピンドル合座”と“スピンドル非局在化” $\alpha \rightarrow \alpha$ の機構がある。孤立電子対が eq の場合、コペリジン誘導体 α β -Hax 及び 1-アスタリジン γ -H の高磁場側コンタクトになる。このことは α のスピンドル密度が誘起したことを示し、“スピンドル合座”及びスピンドル密度の骨格を通じて分布したことが知られることを示唆している。コペリジン α lone-pair ax 誘導体の“スピンドル合座”には γ スピンドル密度の分布が起る。このこと (表1, 図4)

窒素孤立電子対の結合を1つ隔てて

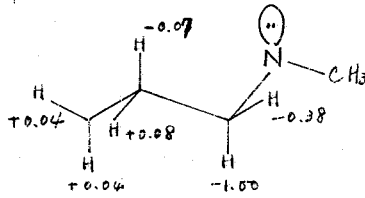


図4 Relative C.S. in 1,3-DiMe-piperidine.

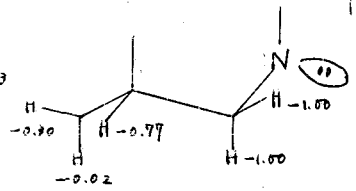


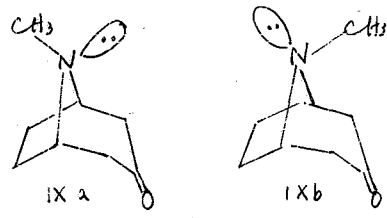
図5 Relative C.S. in 1-azadamantane.

3. 森島ら 当量骨集 A-1 ¹³C C.S. の結果と比較。

シフトは減衰してゆくが、 σ 骨格を通じては 'zig-zag' path であり 'folded' path よりも遠くまで分布してゆくとは同じ、図5及び表1より明らかである。

さて、窒素孤立電子対が α 位と β 位とに配向している場合 α 位のプロトンと β 位のスピンの密度を比較してみると、 $N-X$ 結合のベクトル α 位の H_2 のベクトル β 位とほぼ逆の高磁場側へシフトしている。 $\alpha > \beta$ とは、 $low\text{-pair}$ の α 位と β 位の異なる σ 結合のスピンの密度を誘起していることを意味している。 α の結果を用いて、窒素孤立電子対の配向方向を決定する事ができる。

例としてトロピノンにおいて IXa と IXb の二つの構造の名をいれるが、 β 位の二つのプロトン (α 位及び β 位) の高磁場側へシフトしてゆくこと及び β 位の α 位と β 位のプロトンのシフト方向から IXa の構造をとっていると名をいれることとなる。(表1)



(iii) σ 骨格の立体配座と擬コンタクトシフト

Co 系におけるシフトの窒素孤立電子対の配向方向の相違により各プロトンの全く異なるシフトを示すことは表2より明白である。一般に p.s. の電子は孤立電子対よりも遠く隔たっているため、 β 位よりも α 位と β 位とを比較する事は、表3の p.s./c.s. の比較より明らかで、c.s. の β 位のプロトンに付しては、p.s. を用いることにより、構造決定及びシフトの帰属に利用することとなる。複雑な化合物、天然物に付しては、実験結果は第14回天然有機化合物討論会(福岡)で発表予定である。

(iii) 分子軌道法計算による検証

表4 Relative Spin Densities

化合物	位置	N-H 距離	Relative spin densities	Relative c.s.
1,3-ジプロピルアミン	α	2.55	+1.00	-1.00
	β -eq		+0.80	-0.77
	δ -ax		+0.70	-0.02
	δ -eq		+3.32	-0.30
1,3-ジプロピルコペリジン	δ -ax	2.75	+1.00	-1.00
	δ -eq		+0.31	-0.38
	β -ax		-0.12	-0.07
	β -eq		-0.63	+0.04
	γ -ax		+0.47	+0.08
	γ -eq		+0.25	+0.08

スピンの密度 α 上記の化合物構造を総合的に理論的に取扱うため、全ての原子価電子及び電子の correlation を考慮し(非割込ハートリー・フォック(UHF) SCF MO法(INDO)を用いてスピンの密度を計算し(閉殻 shell の MO法(EHMO, CNDO/2, INDO)による検証)による。これは α 方法による非局在化の機構に付しては有効であるが、自らのスピンの密度を計算し(非割込ハートリー・フォック)求めることは出来ない。"スピン分極", "スピン非局在化"の両方の機構を考慮し(非割込ハートリー・フォック)の場合、UHF-SCF-MO法(INDO)による α の適切である。10-11 年より金属との錯体形成を MO 法的に取扱うことは更に

際上困難である。Ni と窒素孤立電子対との結合は σ 結合であると名をいれているが、Ni の代りに水素原子を置くことにより近似した。スピンの密度の計算結果と c.s. の関連を表4に示す。この計算法による、コンタクトシフトの符号及び相対比に付してはスピンの密度の結果が得られた。

4 J. H. Eckert et. al., J. Chem. Soc., 1962, 3991 a Kerr const. Res. dipole moment の結果と同じ。

(東大理) ○石塚 英弘, 荒田 洋治, 藤原 鎮男

〔序論〕

我々はこれまで高分解能NMRによって色々な角度からアミノ酸の研究を行ってきた。^{1), 2), 3), 4)} 特に最近、各pHにおけるL-セリンの構造をNMRによって研究した。⁴⁾ 本研究は、上記研究を基として、アミノ酸と他の生体物質との相互作用を、NMRを用いて研究しようとするものである。

生体酵素、特に加水分解酵素において、L-ヒスチジンのイミダゾール環とL-セリンとが重要な働きをしていることが知られている。各種の加水分解酵素において、酵素たんぱく中のL-ヒスチジンのイミダゾール環が加水分解反応触媒の活性中心となり、さらに、L-ヒスチジンのそばに存在するL-セリンが、なんらかの機構で、触媒能を上げる働きをしていることが知られている。⁵⁾

そこで、本研究では、酵素のモデル系として、L-セリン-イミダゾール-H₂Oの系をとりあげ、100MHz NMRスペクトルを測定し、L-セリン部分の解析を行い、L-セリン-イミダゾール間の相互作用について論じる。

〔実験〕

試薬は全て試薬特級を用い、溶媒は重水を用いた。測定に用いたL-セリン水溶液の濃度は、全て、1重量モルである。pHは、東亜電波製HM-5A pHメーターで測定した。

NMRスペクトルは、日本電子製JNM 4H-100を用い、溶液内のOHプロトンにロックシグナルとして、測定した。

〔結果と考察〕

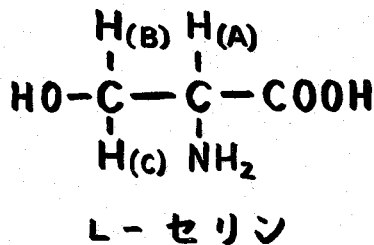
スペクトルの解析

スペクトルの解析は、最小自乗法を用い、コンピューターによるくり返し試行法を行い、NMRパラメーターを求めた。

ABCスペクトルにおいては、3つのプロトンのうち、2つの化学シフトの差が小さくなると、解析が困難になり、⁶⁾ また、結果に誤差を生じやすくなるのが普通である。従って、この種のABCスペクトルをくり返し試行法によって解析する際には、最初のパラメーターは、できる限り真のそれに近いものを用いる必要がある。⁶⁾

そこで、当研究室の小倉、荒田、藤原⁴⁾によって、すでに求められたL-セリン1M水溶液中のパラメーターを、最初のパラメーターとして、イミダゾール共存下のL-セリンのスペクトルを解析した。

得られたNMRパラメーターを表1, 2, 3に示す。共存するイミダゾールの濃度が増すにつれ、 Δ_{bc} が小さくなり、前に述べた理由により、誤差が増大する。



共存のイミダゾールの濃度変化によるL-セリンのNMRパラメーターの変化

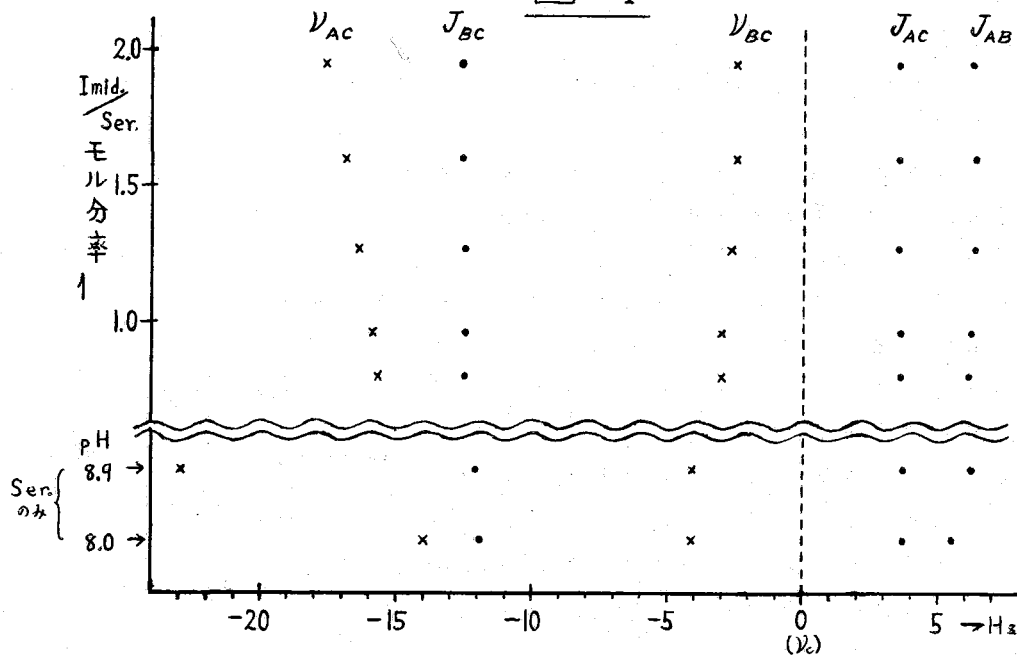
酵素反応は、中性領域で行われるため、その条件に近いpH 8付近で、主に実験を行った。表1、及び図1に、共存のイミダゾールの濃度によるNMRパラメーターの変化を示す。L-セリン-イミダゾール間の相互作用に対する妨害を防ぐため、シフトの内部基準となるものは入れていないので、Cプロトンを基準として

表 1

Imid./Ser. モル分率	0.80	0.96	1.27	1.60	1.95	0	0
pH	8.2	—	8.3	8.4	8.4	8.0	8.9
ν_{AC}	-15.7 Hz	-15.9	-16.4	-16.9	-17.6	-14.0	-22.9
ν_{BC}	-3.0	-3.0	-2.7	-2.5	-2.5	-4.1	-4.1
J_{AB}	6.1	6.2	6.3	6.3	6.2	5.5	6.2
J_{AC}	3.6	3.6	3.5	3.5	3.5	3.7	3.7
J_{BC}	-12.5	-12.5	-12.5	-12.6	-12.6	-11.9	-12.1

用いた。イミダゾールの濃度が増すにつれ、決定されるNMRパラメーターの誤差は大きくなるが、各モル分率における表1の結果には明らかに有意の差が認められる。すでに、L-セリンのNMRパラメーターは、pHによって変化することが確かめられている⁴⁾ので、比較のため、同じpHの、イミダゾールが共存しない場合のL-セリンのパラメーターも示した。明らかに、イミダゾールの濃度が増すにつれ、 ν_{BC} が小さくなっていく。また ν_{AC} は大きくなっていくが、pHが高くなると ν_{AC} は大きくなるので、必ずしも、イミダゾール共存の効果とは速断できない。また、Jに関しては、 J_{AB} がやや大きく、 J_{AC} がやや小さくなる傾向がみられる。

図 1



上記の変化を確かめるため、 pH が上記のそれに近く、 ν_{BC} がより大きい $pH 10.5$ で実験を行った。 pH を上げるために、適当量の $NaOH$ を添加した。 その結果を表2に示す。 前述の $pH 8$ 付近の結果と同じく、明らかに、 ν_{BC} が小さくなっている

表 2

Imid. Ser. モル分率	5.71	0
pH	10.5	10.4
ν_{AC}	-38.9 Hz	-36.9
ν_{BC}	-3.7	-5.4
J_{AB}	6.2	5.8
J_{AC}	4.1	4.2
J_{BC}	-11.5	-11.3

表 3

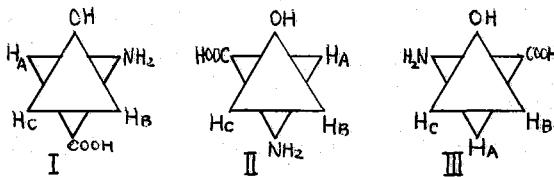
Pyr. Ser. モル分率	1.22	6.95	0	0
pH	7.7	8.0	7.7	8.0
ν_{AC}	-14.4	-14.4	-13.8	-14.0
ν_{BC}	-4.2	-4.4	-3.8	-4.1
J_{AB}	5.9	6.0	5.6	5.5
J_{AC}	3.5	3.8	3.4	3.7
J_{BC}	-12.2	-12.2	-12.0	-11.9

のが認められる。

さらに、上記の変化が、イミダゾール固有の性質によるのか、あるいは、単に弱塩基としての性質によるのかを調べる目的で、イミダゾールの代わりに、弱塩基であるピリジンと共存させた実験を行った。 その結果を表3に示す。 イミダゾール共存の際見られた変化は認められない。

そこで、イミダゾール共存により、 ν_{BC} が小さくなること、 J_{AB} , J_{AC} の変化は、小さいことの2点が結論される。

さらに議論を進めるために、回転異性体について述べる。 L-セリンには、左図



に示す3種の回転異性体が存在し、各々の存在確率を、 p_I, p_{II}, p_{III} とすれば、次式が成立する。さらに、 $J_t = 13.6 \text{ Hz}$, $J_g = 2.6 \text{ Hz}$ として、

$$J_{AB} = p_I J_t + p_{II} J_g + p_{III} J_g \quad -①$$

$$J_{AC} = p_I J_g + p_{II} J_t + p_{III} J_g \quad -②$$

$$p_I + p_{II} + p_{III} = 1 \quad -③$$

J_{AB} , J_{AC} の測定から、水溶液中の L-セリンの各回転異性体の存在確率、 p_I, p_{II}, p_{III} が求められた。⁴⁾ 本研究において、イミダゾール共存による J_{AB} , J_{AC} の変化は小さいことが結論されたが、これは、イミダゾールが共存しても、各回転異性体の存在確率の変化は小さいことを示すものである。

一方、観測される化学シフト、 ν_A, ν_B, ν_C は、各回転異性体におけるシフトの統計的平均であるから、次式で表わせる。

$$\nu_A = p_I \nu_{AI} + p_{II} \nu_{AII} + p_{III} \nu_{AIII} \quad -④$$

$$\nu_B = p_I \nu_{BI} + p_{II} \nu_{BII} + p_{III} \nu_{BIII} \quad -⑤$$

$$\nu_C = p_I \nu_{CI} + p_{II} \nu_{CII} + p_{III} \nu_{CIII} \quad -⑥$$

なお、 ν_{AI} は、回転異性体 I の A プロトンの化学シフトを示す。以下同様。
 それ故、 ν_{BC} は、

$$\nu_{BC} = \nu_B - \nu_C = p_I (\nu_{BI} - \nu_{CI}) + p_{II} (\nu_{BII} - \nu_{CII}) + p_{III} (\nu_{BIII} - \nu_{CIII}) \quad (17)$$

と表わせる。一方、前述の議論から、イミダザールが共存しても、 p_I, p_{II}, p_{III} の変化は小さいことが結論された。それにもかかわらず、 ν_{BC} が小さくなることは、イミダザールの共存効果により、各回転異性体の B, C プロトンの化学シフトが変化したためと考えるのが、一番妥当である。

[結論]

イミダザールの共存によって、L-セリンの NMR パラメーターは変化し、両者の間に相互作用の存在することが認められた。さらに、この変化は、ペリジン共存下では認められないことから、単なる弱塩基の効果ではないことが指摘された。 ν_{BC} が小さくなり、一方、各回転異性体の存在確率の変化は小さいことから、上記の相互作用は、各回転異性体の B, C プロトンの化学シフトの差を小さくする作用であることが認められた。この相互作用の詳細については、さらに検討中である。

[文献]

- 1) S. Fujiwara, Y. Arata, N. Hayakawa and H. Momoi,
Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1658, (1962)
- 2) S. Fujiwara and Y. Arata, *ibid.*, 36, 578, (1963)
- 3) S. Fujiwara and Y. Arata, *ibid.*, 37, 344, (1964)
- 4) H. Ogura, Y. Arata and S. Fujiwara,
J. Mol. Spectroscopy, 23, 76, (1967)
- 5) E. A. Barnard and W. D. Stein, *Adv. Enzymology*, 20, 51, (1958)
- 6) T. Yamamoto and S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 333, (1966)

重水中におけるガラクトース系糖類のNMRスペクトル

B-12

京工織大・工学・化学 ○泉 邦彦 木田 尊幸

ガラクトース系糖類 (D-ガラクトース、L-フコース、L-アラビノース、D-ガラクトロン酸、D-ガラクトサミン、3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースなど) は、グルコース系およびマンノース系糖類とともに、生体細胞壁や細胞間硬質を構成する多糖の成分として広く分布している。著者は、これらの多糖の構造解明に、従来の方法とならんでNMRスペクトルから得られる情報を利用することの可能性を検討するために、一連のガラクトース系単糖について重水中でNMRスペクトルを測定し、メタンおよびメチレン水素の帰属を行った。得られた結果をグルコース系糖類のスペクトルとも比較検討しながら、いくつかの特徴点を整理し、多糖のスペクトルの解析のための基礎データとした。

〔方法〕

装置は日本電子製品JNM-4H-100 (100MHz) を使用し、主として磁場周波数掃引法 (掃引速度5分) によった。糖類試料は主として市販品を用い7-10%重水溶液として20°Cで測定した。ウロン酸についてはDCl、ピリジンまたはNaODを加えて各種のpHの溶液について測定した。標準物質は内部基準としてDSS (1.5%) を用いた。

スペクトルの帰属は、化学シフトから明らかに確認し得るシグナル (たとえばC-1に結合している水素 (以下H₁と略) やフコースのメチル水素など) を基準として面積比、分裂のパターン、スピンドカップリング実験 (周波数掃引法) の結果などを総合的に検討して行ない、AX系 (H₁とH₂)、AB系 (H₂~H₅)、AB₂系 (H₅とH₆)、AX₃系 (フコースのH₅とH₆) 等として解析した。また、必要に応じて2倍または5倍拡大測定、および昇温測定 (H₂Oシグナルをシフトさせるため) を併せて行ない解析に便ならしめた。(化学シフトはDSSのτ値が9.98なので、補正し真のτ値で表)

〔結果と考察〕

1. H₁の化学シフトとJ_{H₁H₂} — 表1に示したようにガラクトース系糖類のJ_{H₁H₂}はいずれもα-アノマーが3.0~3.5、β-アノマーが7.2~7.8なので、これらがC1配座 (L-フコースは1C配座) をとっていることが分る。フェニル-β-D-ガラクトシドのJ_{H₁H₂}は6.5で最も低めである。H₁の化学シフトは同じく表1から分るようにC-2、C-3、C-6におけるアセチルアミノ基、グリコシル基、カルボキシル基、メチル基などの導入あるいはC-3とC-6間のアンヒドロ化によって殆んど影響を受けない。しかしC-1がグリコシド結合を行なうと大きく影響を受け、アグリコンの種類によってα、βともにほぼ「メチル基>糖残基>遊離型>フェニル基」の順にτ値は小さくなる。これはアグリコンの電子吸引性または電子供与性による、H₁のまわりの局所反磁性電流への影響とみられる。以上のJ_{H₁H₂}とH₁の性質は表2に参考として示したグルコース系糖類についてもほぼ同じことがあてはまるが、化学シフトのアノマー間の差はグルコース系が0.4~0.6 ppmであるのに比してガラクトース系は0.5~0.7 ppmとより大きくなっている (βのτ値が増大し、αのそれが減少している) のが特

[表1]ガラクトース系糖類のH₁の化学シフトとJ_{H₁H₂} [表2]グルコース系糖類のH₁の化学シフトとJ_{H₁H₂}

糖 類	化学シフト(τ)		J _{H₁H₂} (cps)		糖 類	化学シフト(τ)		J _{H₁H₂} (cps)	
	α	β	α	β		α	β	α	β
D-ガラクトース	4.71	5.39	3.2	7.5	D-グルコース	4.74	5.33	3.5	7.5
メチル-D-ガラクトシド	5.13	5.65	3.2	7.2	メチル-D-グルコシド	5.16	5.60	3.7	7.5
フェニル-D-ガラクトシド	4.15	4.91	3.5	6.5	フェニル-D-グルコシド	4.31	4.84	3.3	6.0
アガロビオース (^D Galβ-4G) _{Agar}		5.40		7.4	α,α'-トレハロース	4.76		3.7	
D-メリビオース (^D Galα-6G) _{Mel}	4.99		2.7		セロビオース (^D Gβ-4DG) _{Cel}		5.46		7.5
D-乳糖 (^D Galβ-4G) _{Lac}		5.52		7.0	" (^D Gβ-4DG) _{Lac}	4.74	5.30-5.31	3.5	7.4-7.6
D-ガラクトース-6-リン酸	4.70	5.36	3.2	7.5	マルトース (^D Gα-4DG) _{Mal}	4.58		3.5	
ネオアガロビオース (^H Galα-3Gal) _{Neo}	4.70	5.36	3.0	7.5	" (^D Gα-4DG) _{Neo}	4.76	5.33	3.5	7.5
L-フコース (^L Fuc) _{Fuc}	4.79	5.42	3.2	7.6	ゲンチオビオース (^D Gβ-6DG) _{Gent}		5.45		7.5
D-ガラクトツロン酸 (pH 1.8)	4.65	5.35	3.5	7.5	" (^D Gβ-6DG) _{Gent}	4.71	5.30	3.0	8.0
N-アセチル-D-ガラクトサミン	4.74	5.31	3.3	7.8	D-メリビオース (^D Galα-6DG) _{Mel}	4.73	5.30	3.5	7.5
メチル3,6-アヘドロ-D-ガラクトシド	5.14		3.2		D-乳糖 (^D Galβ-4DG) _{Lac}	4.75	5.31	3.6	7.6
ネオアガロビオース (^H Galα-3Gal) _{Neo}	4.84		2.5		D-キシロース	4.78	5.40	2.4	7.3
					D-グルクロン酸 (pH 1.5)	4.68	5.25	3.3	7.6
					N-アセチル-D-グルコサミン	4.75	5.24	3.0	7.5

G: グルコース Gal: ガラクトース
AGal: 3,6-アヘドロ-ガラクトース

[表3] ガラクトース系糖類のメチンおよびメチレン水素の化学シフトとスピン結合定数

		D-ガラクトース		L-フコース		D-ガラクトツロン酸 (pH 1.8)		N-アセチル-D-ガラクトサミン		フェニル-D-ガラクトシド	
		α	β	α	β	α	β	α	α	β	
化学シフト(τ)	H ₁	4.71	5.39	4.79	5.42	4.65	5.35	4.74	4.15	4.91	
	H ₂	6.14~6.18	6.50	6.20~6.22	6.54	6.17	6.47	5.84	4.69	6.13~6.16	
	H ₃	6.11~6.15	6.32	6.10~6.12	6.34	6.04	6.24	6.07	4.42	6.20~6.23	
	H ₄	5.96~6.00	6.05	6.16~6.18	6.22~6.24	5.64	5.71	5.98	4.41	5.97	
	H ₅	5.89	6.26~6.30	5.78	6.17	5.25	5.57	5.86	5.47	6.14~6.21	
	H ₆	6.23	6.20~6.22	8.76	8.72	—	—	6.22	5.84	6.14~6.21	
スピン結合定数 (cps)	J _{H₁H₂}	3.2	7.5	3.2	7.6	3.5	7.5	3.3	3.5	6.5	
	J _{H₂H₃}		10.5	9.0~9.5	9.8	10.7	10.0	10.0~10.5	12.0	10.0	
	J _{H₃H₄}		3.2	3.5~4.0	3.2	3.2	3.5	3.5~4.0	3.5	2.7	
	J _{H₄H₅}	<0.5	<0.5	<0.5	1.0	1.6	1.5	<0.5	1.5	<0.5	
	J _{H₅H₆}	6.2		6.7	6.4	—	—	6.0~6.5	6.5		

徴である。これはC-4と酸素の結合(アキシマルになった)による磁気異方性効果の現れと考えられる。

2. D-ガラクトースのH₂~H₆の化学シフト —— D-ガラクトースのH₁~H₆の化学シフトをまずグルコース系糖類で明らかにされた例(たとえばα,α'-トレハロース(α), D-キシロース(β))と比較すると、エキソリアルになったH₄が大きく低磁場側へシフトしていることが分るが、そのほかにαではH₅が、またβではH₅, H₆,

[表4] シロン酸のH5の化学シフトのpHによる変化

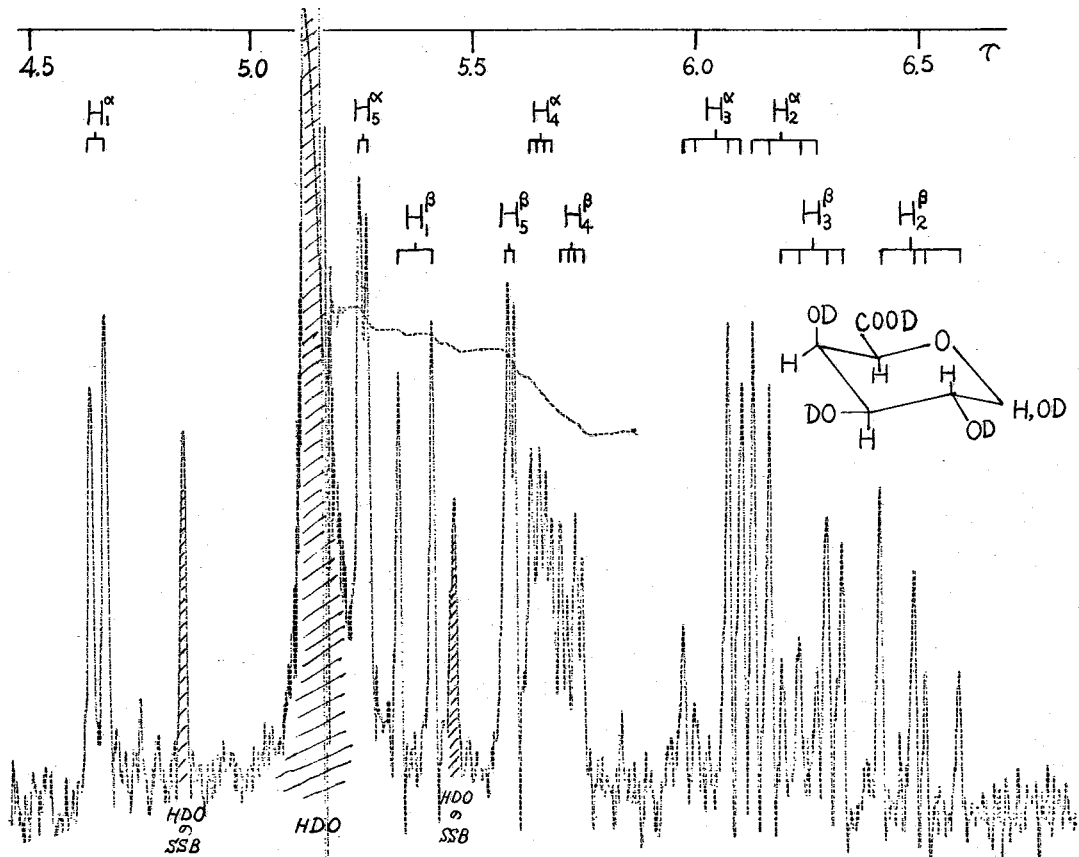
D-ガラクトツロン酸			D-グルクロン酸		
pH	α	β	pH	α	β
0.4	5.22 [↑]	5.52 [↑]	0.4	5.61 [↑]	5.92 [↑]
1.8	5.25	5.57	1.5	5.61	5.94
2.4	5.29	5.63	2.7	5.71	6.05
3.0	5.37	5.70	5.5	5.89	6.22
3.7	5.52	5.86			
6.5	5.56	5.91			

[表5] ガラクトース系糖類の化学シフトのA1マ-差 ($\beta-\alpha$)

	D-ガラクトース	L-フコース	D-ガラクトツロン酸 (pH 1.8)	フェニル-D-ガラクトシド
	ppm	ppm	ppm	ppm
H ₁	0.68	0.63	0.70	0.76
H ₂	0.32~0.36	0.32~0.34	0.30	1.44~1.47
H ₃	0.17~0.21	0.22~0.24	0.20	1.78~1.81
H ₄	0.05~0.09	0.04~0.08	0.07	1.56
H ₅	0.37~0.41	0.39	0.32	0.67~0.74
H ₆	-0.03~-0.01	-0.04	—	0.30~0.37

[表6] ガラクトース系糖類の化学シフトとD-ガラクトースの化学シフトの差

	L-フコース		D-ガラクトツロン酸 (pH 1.8)		N-アセチル-D-ガラクトサミン	フェニル-D-ガラクトシド	
	α	β	α	β		α	β
H ₁	0.08 ^{ppm}	0.03 ^{ppm}	-0.06 ^{ppm}	-0.04 ^{ppm}	0.03 ^{ppm}	-0.56 ^{ppm}	-0.48 ^{ppm}
H ₂	0.02~0.08	0.04	-0.01~0.03	-0.03	-0.34~-0.30	-1.49~-1.45	-0.37~-0.34
H ₃	-0.05~0.01	0.02	-0.11~-0.07	-0.08	-0.08~-0.04	-1.73~-1.69	-0.12~-0.09
H ₄	0.16~0.22	0.17~0.19	-0.36~-0.32	-0.34	-0.02~0.02	-1.59~-1.55	-0.08
H ₅	-0.11	-0.13~-0.09	-0.64	-0.73~-0.69	-0.03	-0.42	-0.16~-0.05
H ₆	—	—	—	—	-0.01	-0.39	-0.08~0.01



[図1] 重水中におけるD-ガラクトツロン酸のNMRスペクトル (pH 1.8)

H₂がいずれもかなり低磁場側へシフトし複雑な相相を呈している。化学シフトのアンマー間の差($\beta - \alpha$)は表5に示したように殆んどの場合正で、H₁で最も大きくH₂、H₃、H₄と順次小さくなるがH₅のみはH₂と同じ程度の差(0.3~0.4 ppm)を有する。この関係はL-ブコース、D-ガラクトロン酸についても同様に成立し、かなり一般的なものと考えられる。(表5)おそらくC-1と酸素の結合による磁気異方性効果に由来すると思われる。

3. 他のガラクトース系糖類のH₂~H₆の化学シフト—— L-ブコースをD-ガラクトースと比較するとH₁、H₂、H₃の化学シフトは殆んど変わらずH₄が高磁場側へ、またH₅が逆に低磁場側へシフトしていることが分る。(表6)

D-ガラクトロン酸のNMRスペクトルは図1に示したように最も分離の良い例の一つである。その化学シフトは表6にあるようにD-ガラクトースに比してH₃が少し、H₄、H₅が大きく(H₄ 0.3~0.4 ppm, H₅ 0.6~0.7 ppm)いずれも低磁場側へシフトしているのが特徴である。これは酸性の条件で測定されたものであり、非解離の-COOHによる磁気異方性効果と考えられるが、表4に示したようにpHを変化させるとH₅の化学シフトは漸次高磁場側へシフトし、中性での値は酸性でのそれより α で0.34、 β で0.39大きくなる。これは-COO⁻の負電荷によるしねへの増大の効果と考えられる。一方H₁~H₄の化学シフトはpHによつては殆んど変化しないので結局中性ではD-ガラクトロン酸のH₄とH₅の化学シフトのD-ガラクトースとの差はほぼ同じ程度になる。このようなカルボキシル基による影響は表4に示したようにD-グルクロン酸についても同様に存在する。

N-アセチル- α -D-ガラクトサミンを α -D-ガラクトースと比較すると、電気陰性度の大きい-ND-CO-CH₃基の影響によつて当然H₂の化学シフトのみが大きく低磁場側へシフトしていることが分る。(表6)

フェニル-D-ガラクトシドの各水素の化学シフトは異常な値を示し、特にアンマー間できわ立って大きな相違を見せている。芳香環の環電流による効果によつてD-ガラクトースに比して全体として低磁場側へシフトする傾向が強いのは当然であるが、 α ではこの効果がH₂、H₃、H₄において極端に大きく現れているのに対し、 β ではH₃、H₄、H₅、H₆においてこれが強く抑制されているのは興味深く、芳香環とピラノース環との立体的関係を考察するのに役立つ。(表6)

4. J_{H₄H₂}以外のスピン結合定数—— 表3から分るようにJ_{H₂H₃} = 9.5~10.7、J_{H₃H₄} = 2.7~3.5、J_{H₄H₅} = < 0.5~1.6、J_{H₅H₆} = 6.0~6.7 cps という値がガラクトース系糖類についてかなり一般的なものであると結論できる。このうちJ_{H₄H₅}の値から、Karplusの式によつてgaucheの関係(平面角60°)から予想されるものより格段に小さいのが特徴的であり、真のC1(または1C)配座からの若干の歪みが存在することを示唆するものではないかと思われる。

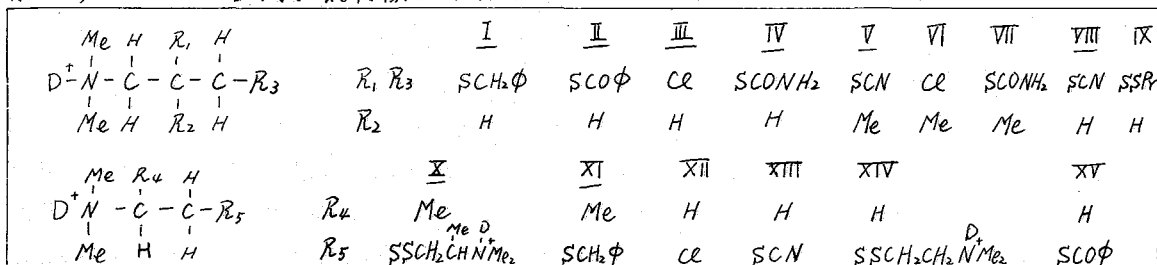
ジメチルアミノプロパン類における回転障害

B-13

武田研 ○朝日 豊, 沼田光雄, 水田栄治

イソメの殺虫成分 *nerisotoxin* すなわち 4-N,N-dimethylamino-1,2-dithiolane および関連物質が沼田ら¹⁾によって合成された。著者らはそれらの構造研究, 異性体の分析などに NMR を応用し, そのうち非対称置換 N,N-ジメチルアミノプロパン類の Nメチルが分裂した NMR を示すが対称置換体は分裂を示さないことを知った。この分裂の温度, 溶媒による変化から, この現象は C-N の回転障害によると思われる。回転障害の NMR による研究は多く発表されているが, C-N 1重結合の回転障害については少ない。²⁾

実験試料および装置 試料 (I-XV) および対称型異性体は沼田, 奥谷, 小西らによって合成された標品である。



NMR測定には Varian A 60, 温度変化装置, NOE測定には HA100 を用い, 有機溶媒では TMS 内部基準, 重水溶液では TMS 外部基準 ($\tau = \tau + 0.06$) で行なつた。

実験結果 I-XVのうち下線を付けたものは酸性溶液中室温で等強度二本Z組の Nメチル共鳴線を示し, 重水素置換すると NH とのカップリング ($J_{\text{NHMe}} = 5\text{Hz}$) がとれて二本になった。塩基の Nメチルは溶媒にかかわらず室温で分裂しなかつた。I の二本の Nメチル共鳴線の間隔 δ_{Me} の温度変化を図 1 に示す。

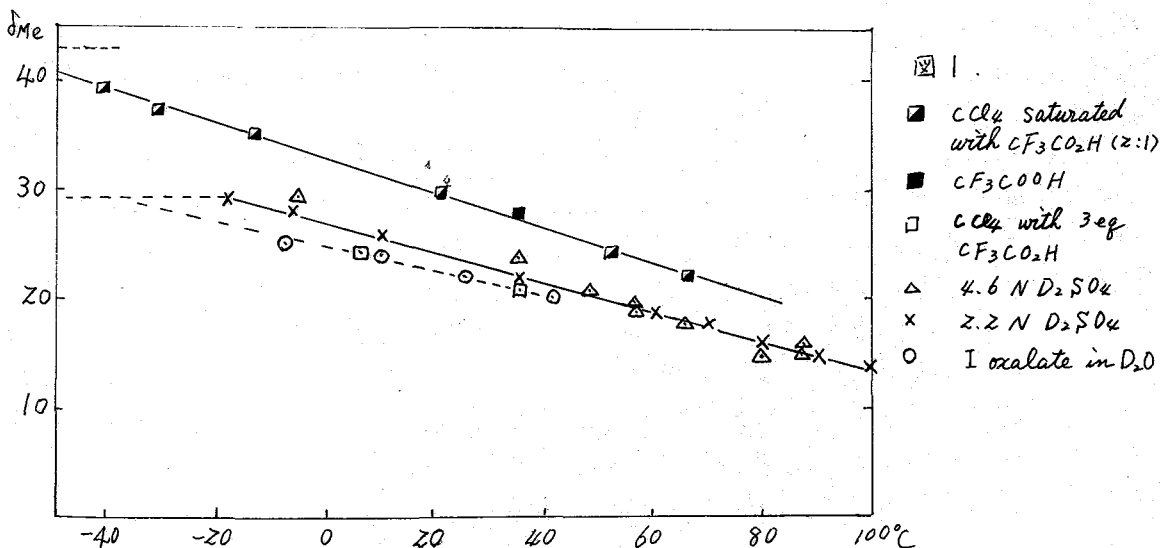


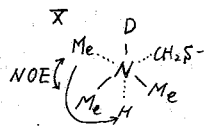
図 1.
 ■ CCl_4 saturated with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (2:1)
 ● CF_3COOH
 □ CCl_4 with 3 eq $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
 △ 4.6 N D_2SO_4
 × 2.2 N D_2SO_4
 ○ I oxalate in D_2O

トリフルオロ酢酸 (TFA) または TFA- CCl_4 (1:2) 混液中 $-40^\circ \sim 66^\circ$ で I の δ_{Me} は 39-24 Hz に変化し, NHMe_2 のカップリングは 0° 以下で認められた. I 塩基の CCl_4 溶液に 1 eq の TFA を加えると Nメチルの化学シフト τ_{Me} が 7.90 から 7.43 まで変化したのが分裂しなかった. TFA を増すと Nメチルの幅が広くなり 3 eq では二本 (35° で δ_{Me} 2/1 Hz, 67° で 0 Hz) になった. I の CH_2CHCH_2 は複雑な多重線を与え温度, 溶媒で変わるが, 中 CH_2 部の τ_{CH_2} 7.3, 6.33 の吸収は酸の添加で変わらなかった.

80% D_2SO_4 (または TFA) 中 35° での I-XI の δ_{Me} , τ_{Me} を表 1 に示す.

(表 1)

Subs	I	II	III	IV	V	VIII	X	XI
δ_{Me}	28	5(4.9)	4.8	1.8	(3.7)	2.1	5	5
τ_{Me}	7.58	6.67(6.70)	6.73	6.72	(6.73)	6.54	6.85	7.32

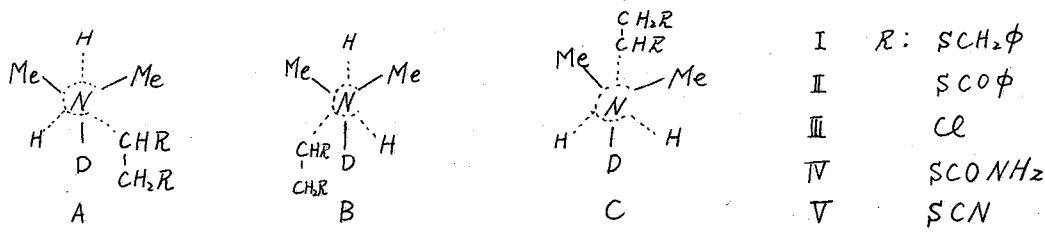


いずれの場合にも温度の上昇につれて δ_{Me} が減少する. たとえば II は TFA 中 -12° で δ_{Me} 5.1, -25° で 5.3 Hz, J_{NHMe} 4.8 Hz を示すが TFA- D_2O 中 87° では分裂しない. IV は 80% D_2SO_4 中 $52-88^\circ$ で δ_{Me} 1.7-1.1 Hz, X は 50% D_2SO_4 中 $35-100^\circ$ で δ_{Me} 6.5-4.5 Hz, XI 修酸塩は D_2O 中 30° で δ_{Me} 4.9 を示すが 51° で広幅の 1 本となり 80° で幅 0.9 Hz になる.

X の Nメチル共鳴線の帰属を NOE で試みた. ND_2SO_4 溶液中 X の CHMe に照射すると CHMe がテカッフルし +9.7% 増大し, 低磁場側の NMe および CH_2F は変わらないが, 高磁場側の NMe は +1.2% 増大した. 逆に低磁場 NMe を照射しても CMe は変わらないが高磁場 NMe を照射すると 2% 増大した. したがって高磁場側 NMe は CMe に比較的近接すると思われる.

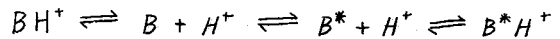
なお X-XI の CH_2CHMe は ABMX_3 型 の多重線を与え温度で変化するので C-C 軸の回転障害も考えられる. XII-XV の CH_2CH_2 は A_2B_2 型 多重線を与え δ_{AB} は 0.6 (XII) 0.2 (XIII), 0.4 (XIV), 0 (XV) ppm で温度, 溶媒で変わらず, 著明な回転障害は認められなかった.

考察 2 置換 1-dimethylaminoethane 類 (XII-XV), 1,3 置換 2-dimethylamino propane 類は 1 本の Nメチル共鳴線を与えるが, 数種の 2,3 置換 1-dimethylamino propane 類 (I-V), 1 置換 2-dimethylamino propane 類 (X-XI) は酸性重水中で 2 本の Nメチル共鳴線を与えた. この分裂はスピンスピン相互作用, 分解によるものではなく $\text{Me}_2\text{DN}-\text{C}$ の回転障害によると思われる. 従来アミド類, 芳香環または異項環に隣接するアルキルアミノ基が $\text{C}=\text{N}$ の部分二重結合性のため大きな回転障害を示すことが知られている^{2,3)} しかし本報の化合物ではかような原因は考えにくく, かさ高い置換基の立体障害および置換基間の電子的相互作用が考えられる. 3級アミンは三角錐型, アンモニウム塩は四面体型構造をとり, 前者では lone pair の回転, 後者では N-C 軸の回転が考えられる.²⁾ 本件ではアンモニウム型でのみ分裂が認められるので, 3種の staggered rotamer (A, B, C) を考えると, 立体障害の大きさから C よりも A, B の存在確率が大きいとみなされ, C_2 に対し gauche または trans 位にある 2 つの NMe は非等価になる.



IのδMeが異常に大きく高磁場にシフトするのはSCH₂φ基の大きな磁気異方性効果によると思われる。

よく知られているようにZ状態間の交換速度が中程度であり寿命が等しい場合Zピーク間の間隔δと交換がない場合の間隔δ₀とから平均寿命τが求められ、log 1/2と1/τとは直線関係にある⁴⁾ Iの場合δ₀が実測しえなかったのでδ₀を仮定してτを試算し Arrhenius式を満足する値を求めるとTFA中δ₀ = 4.25 Hz, E_a = 0.7 (kcal mole⁻¹), Z,Z ND₂SO₄中δ₀ = 29 Hz, E_a = 0.9であった。この回転エネルギー障壁の高さE_aはアミド類などのそれ 7-20よりずっと小さい。これは本質的にE_aが小さいのか、回転と競合する他の機構があるためかも知れない。溶媒の酸度を減らるとδMeが0に近づく温度が低下することは塩基BへのH⁺(D⁺)の着脱反応が関与していることを暗示する。



塩基Bは lone pairの回転で他の回転異性体B*になり、別の方向からH⁺が付加してB*H⁺になるとすればN-Cの回転が起ったことになる。H⁺の脱離速度は強酸性で遅くなる⁵⁾ので、BH⁺とB*H⁺との交換が強酸性で遅くなることも考えられる。

N-C軸の回転障害のほかC-C軸のそれも考えられる。かりに3種のC-C軸回転異性体が1本ずつのNMeを示すとすればその強度比は存在確率で変わるはずである。ところが凡に關係なく1:1の強度比を示すのでこの要因は考えにくい。

本報の化合物は不整炭素をもちラセミ体を用いているが、光学不活性溶媒中でd, l体が化学シフト差を示すとは考えにくい⁶⁾ また溶質の会合でdd + llとdl + ldとがシフト差を示す可能性もあるが、Iの濃度によるδMeの変化がみられないので否定される。

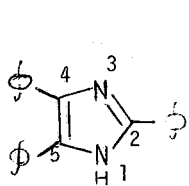
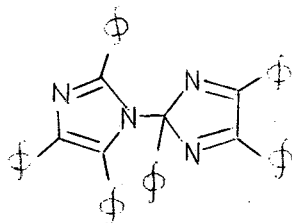
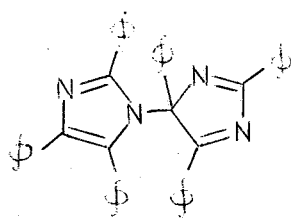
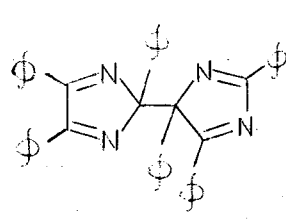
文献 1) H. Hagiwara et al., Chem. Pharm. Bull (Tokyo) 13 253 (1965); 16, 311 (1968). 2) G. Binsch "Topics in Stereochemistry" ed. E.L. Eliel, Vol. 3, Interscience Publishers, 1968, pp 126-191. 3) G. Fraenkel, 朝日豊, 武田研, 24, 209 (1965). 4) H.S. Gutowsky, C.H. Holm, J. Chem. Phys, 25, 1228 (1956). 5) G. Fraenkel, Y. Asahi, J. Phys. Chem., 71, 1706 (1967). 6) W.H. Pinkle et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 1837, 4294 (1966); 89, 5485 (1967).

(a) 3種の安定形二量体の構造

2,4,5-triphenylimidazole (lophine) (I) をアルカリ性フェリシアン化カリウムで酸化すると triphenylimidazolyl の二量体が生成する。生成直後は piezochromism を示す不安定形固体であり、これをベンゼンに溶かすと、一旦ラジカルに解離し、photochromism を示す安定形二量体 (dimer A) となることが報告されている。

White⁵⁾ は固体における IR の解析から両二量体の構造を推定しているが、我々のデータによれば、この方法は極めて確実性に乏しい。

二量体中で imidazole 核の結合しうる位置は3種 (N, 2位, 4位) あり、したがって理論的に左右対称形3種 (N-N, 2-2, 4-4) と左右非対称形3種 (N-2, N-4, 2-4) の6種が可能である。このうち 4-4 型は d, l 及び meso 型、又 N-4, 2-4 型には d, l が存在しうる。我々は上記 dimer A のベンゼン溶液を加熱することにより、更に新しい2種の二量体 (dimer B と dimer C) を単離することができた。dimer B は photochromism を示すが、dimer C は示さない。dimer B は光により dimer A に変換し、dimer A, B, C は熱により相互変換する。これらの二量体は暗所では溶液中で比較的安定であるので、NMR を用いて構造を推定した。これらの二量体のフェニル基のシグナルは複雑で解析困難なため、フェニル基の p 位へ Cl, CH₃, CH₃O などの置換基を入れた 2-p-置換, 4,5-p-二置換, 2,4,5-p-三置換口フィン誘導体を合成し、これらから dimer A, B, C に相当する各二量体を得た。これらの NMR では p-置換されたフェニル基は A₂B₂ 型となり、比較的単純で確認が容易とな

Lophine
(I)Dimer A
(N-2)Dimer B
(N-4)Dimer C
(2-4)

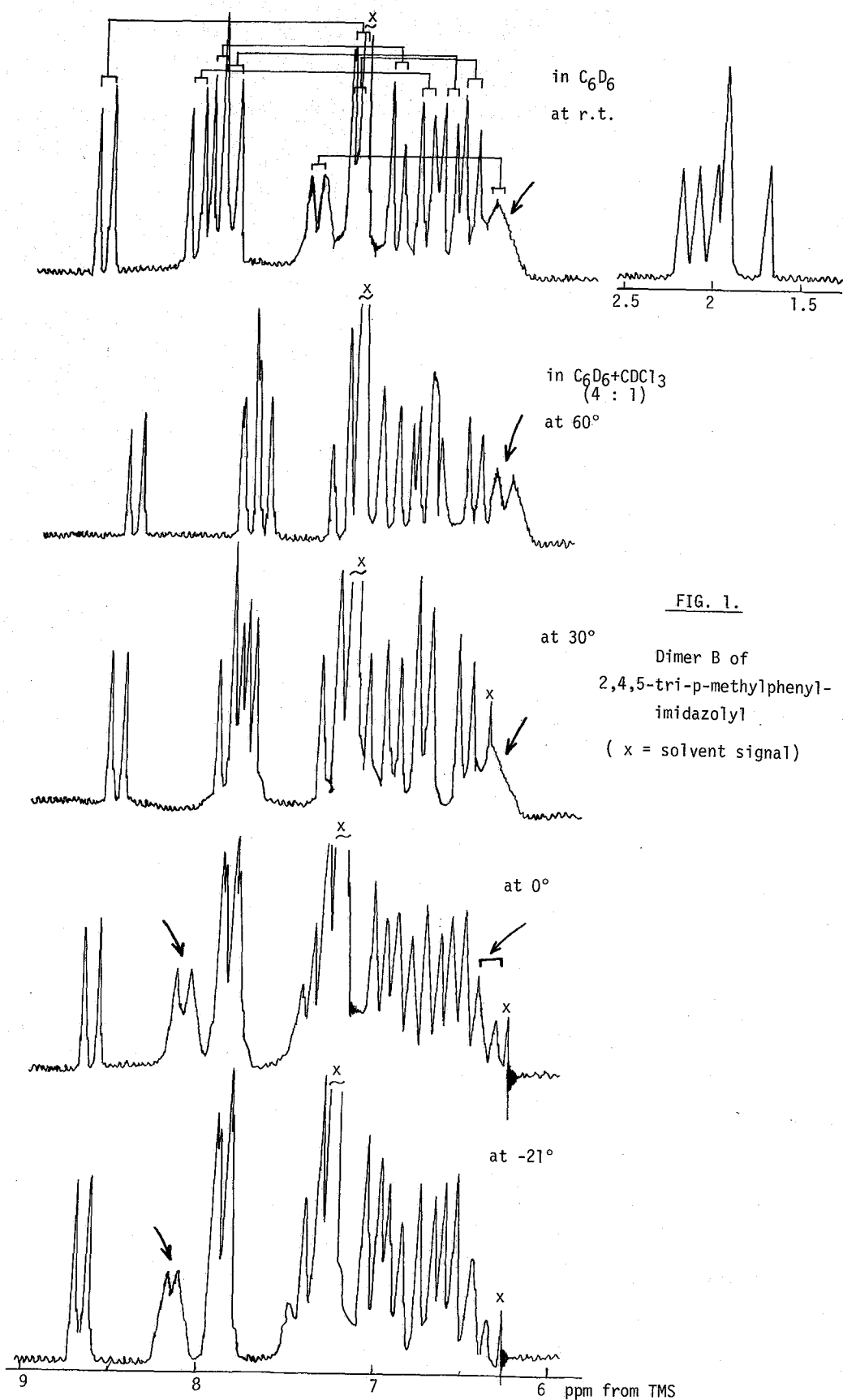
る。又、同時に CH₃ や CH₃O のシグナルも解析に用いた。各種誘導体を CDCl₃, C₆D₆、又はその混合溶媒中で NMR をとり、最もシグナル間の分離のよいものを用いて解析した。その結果3種の dimer とも 左右非対称形 であり、dimer B は6個のフェニル基が 全部非等価 (図1)、dimer A, C は6個のうち 2個のみが等価 (図2) となっている。又、dimer B と C には低磁場 (~8.5 ppm) に2位フェニル基1個のオ

ルト位H 2個に基づきシグナルが現われる。このような低磁場のシグナルはN-置換口フィン(N-methyl-2,4,5-triphenylimidazole)や2位置換体(2-ethoxy-2,4,5-triphenyl-2H-imidazole)には見られず、4位置換体(4-ethoxy-2,4,5-triphenyl-4H-imidazole)でのみ2位のフェニル基がこの位置に現われる。したがってdimer BとCではimidazole核の1つは4位で結合している。以上のことより3種のdimerの構造は前記のように推定される。³⁾

(b) 無置換フェニル基の回転障害

2,4,5-tri-p-tolylimidazoleからのdimer BはC₆D₆中でシグナルがよく分離し、P-置換フェニル基のA₂B₂型シグナルが現われ、これをdecouplingによりassignmentすると図1のようになる。ここで5個のフェニル基にもとづくシグナルは鋭いA₂B₂型を示すが、他の1個のフェニル基にもとづくシグナルは極めてbroadになる。これは他のdimer Bに相当する誘導体でもすべて見られる。この溶液の温度を60°にするとこのbroadなシグナルははっきりdoubletに近い形となる。又温度を0°に下げるとやはりdoublet的なシグナルとなるが、この場合はプロトン数が少(すなわちH1個分)となっているものと考えられる。これは1個のフェニル基の回転が障害されて、そのフェニル基のmとm'位のプロトンが等価でなくなり、broad doubletが2個となり、そのうち高磁場側のもののみが見えていると考ええるとよく説明できる。更に温度を下げると、8.12 ppmのシグナルがbroadeningを起こす。この場合、高磁場側のbroadeningを起こすフェニル基はimidazole核の4位に、また低磁場側のbroadeningを起こすフェニル基は2位に結合したものであることが誘導体のNMRから決定できた。このようなbroadeningはdimer Aでは-30°でも現われず、dimer Cについては-40°付近で、特定のシグナルがややbroadeningを起こすことが認められたが顕著ではない。モデルで検討してみると、dimer AとCでは中心結合を軸とする回転が不可能ではないのに比べて、dimer Bでは図3に示したように中心C-N結合を軸とする回転に対してフェニル基aとd、eとの間の立体障害が大きく、オルト位置換ジフェニルの回転障害のように、自由回転ができず、フェニル基aが2個のフェニル基d、eの中間に入った形でconformationが固定されるとすればフェニル基bとdとは平行に並んで面を向け合う形となるため、このフェニル基2個が回転障害を起こすものと考えられる。この場合、フェニル基bのT_cは約30°、フェニル基dのT_cは<-30°である。

- 1) T. Hayashi and K. Maeda, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 565 (1960)
林太郎, 前田侯子, 日化, 90, 325 (1969) 及引用文献
- 2) D. M. White and J. Sonnenberg, J. Am. Chem. Soc., 88, 3825 (1966)
- 3) ヘキサフェニルエタンの場合にはフェニル基のp-位が置換に予っていることが最近見出された。H. Lamkamp et al., Tetrahedron Letters, 249 (1968); H. A. Staab et al., Chem. Ber., 103, 1101 (1970).



しかしロフィンの場合、フェニル基が結合に関与していないことは *ortho*-*p*-置換 dimer B および C で A_2B_2 の *ortho* がすべて 8.0 cps であること、dimer A では 6.8 ppm 以上にシグナルが見られないことからわかる。

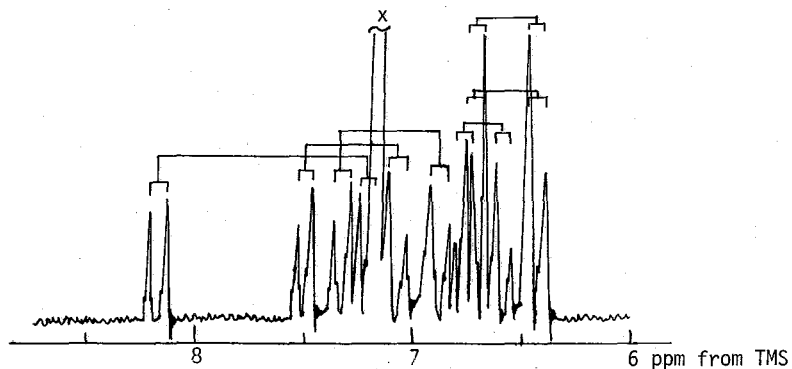


FIG. 2.

NMR spectrum of
Dimer C of 2,4,5-tri-*p*-chlorophenylimidazolyl in C_6D_6
at room temp.

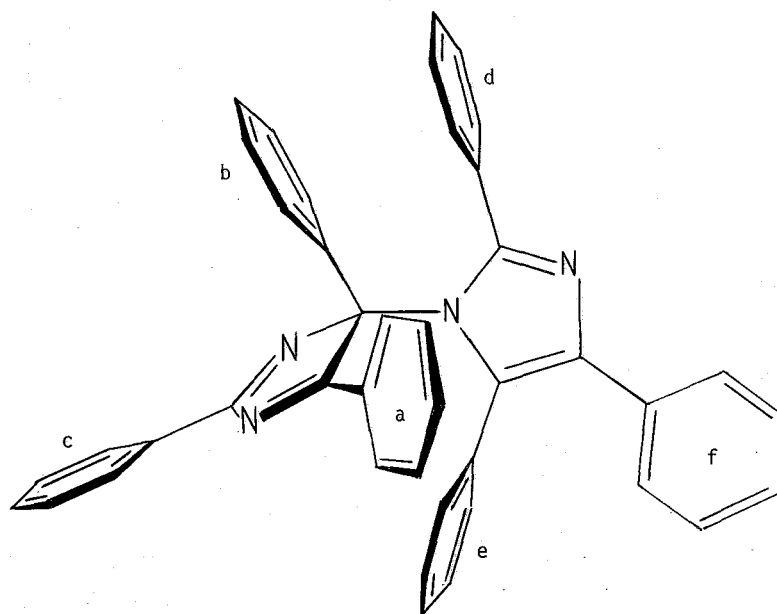


FIG. 3

The most stable conformation of
dimer B of 2,4,5-triphenylimidazolyl

9,9-ジ置換メチレンシクロオクタ-2,4,6-トリエン類の
環反転について

B-15

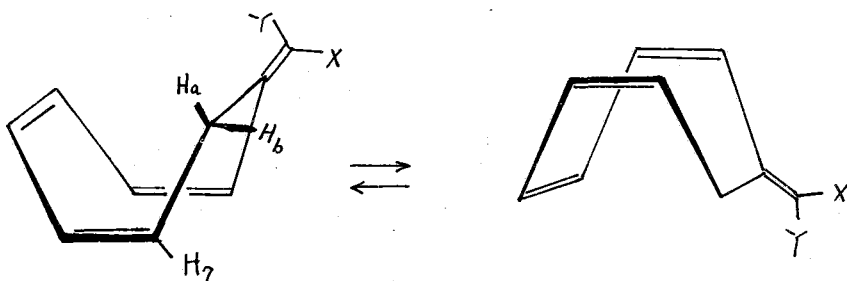
(東北大理) 向井利夫 富沢一雪

(日電バリアン) 横山靖正 佐藤至朗 西田利昭

9,9-ジシアノメチレンシクロオクタ-2,4,6-トリエンの常温でのNMRスペクトルは、 δ 位の2つのプロトンの共鳴線は H_A と H_B のスピンの結合で二重線として観測される。これは、環の速い反転がおこっているため二つのプロトンが、磁気的に同等に観測されていることを意味する。常温では H_A, H_B が $\delta = 3.34$ μ , H_C が、微細構造を持つ、二つの三重線の重なりで四重線様を観測される($\delta = 5.8$), この5箇のプロトンが多重線として $\delta \sim 7.7 \sim 6.57$ の間に観測される。(才1回)

温度を上げていくと、 δ -CH₂の信号が broadening をおこしはじめ0°C附近で幅40Hz程度におよび振る。更に低温になるとベースラインに埋もれた形となり次に幅100Hzくらいのおよび振る。ついで信号の強度を増すか、この場合には二つの幅広い線となり観測される。

環反転を模式的に下図に示した。この図からも容易に類推されるように、どちらかの形でとまるといえば、 H_A, H_B のパターンは、ABXのAB部分で近似されること予想される。このようにするスピンの温度依存性のNMRによる研究は、J.D. Robertsらによっておこなわれている¹⁾。彼らは、3,5,7-シクロオクタトリエン



を測定し、-44°Cで二重線の幅広い一本線となり、-73°CではNMR的には分子の反転運動がとまるといえることに対応するパターンを捉えることと報告している。

ここではパターンの変化の見逃しをよくするため、 H_C と δ -CH₂とのスピン結合を decoupling した。-20°Cでは幅広い線が85Hzはなれて観測されるだけであるが、-40°Cでは H_A, H_B 間のスピン結合による構造が観測されるようになり、-70°CではAB型の四重線が観測される。 H_A, H_B の化学シフトの差は0.95 ppm, $|J_{AB}| = 11.3$ Hz である。この模様は才2回(a)~(d)に示した。

-10°よりも高温の場合には、上に模式的に示した二つのコンホマーの間の交換がおおきく早く、 H_A, H_B の化学シフトの差が認められず、従って、これら二つのプロトンの間のスピン結合による共鳴線の構造は観測されない。-10°から-35°C附近の温度までには、化学シフトの差を区別出来ず程度には交換速度は中々より速い。

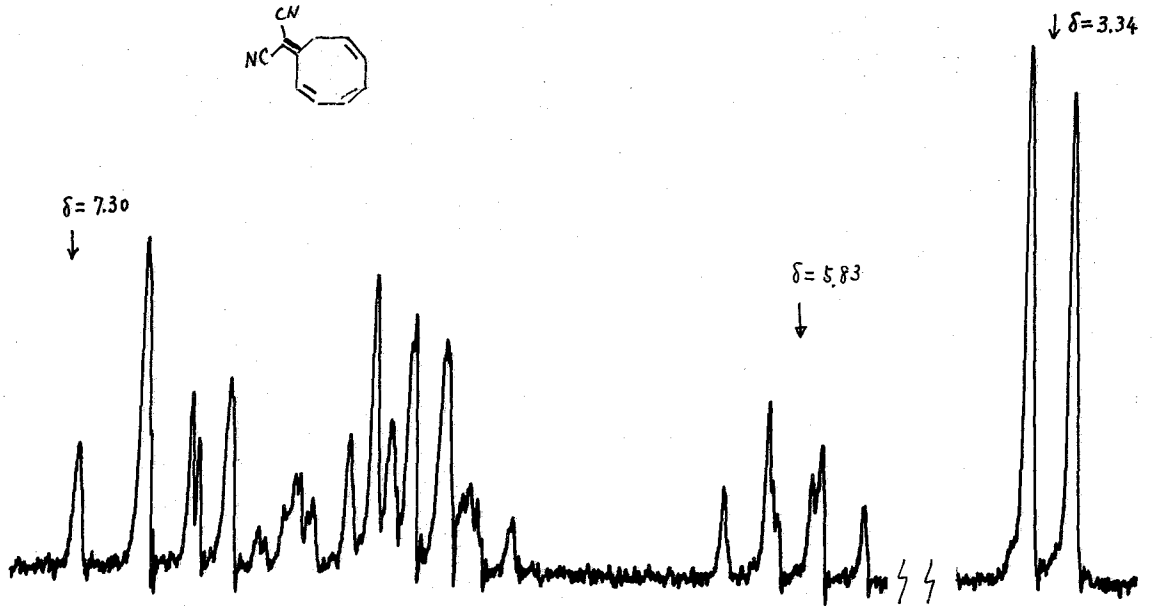
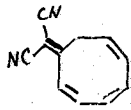


図1 9,9-ジシアリルアセチレンの常温NMRスペクトル

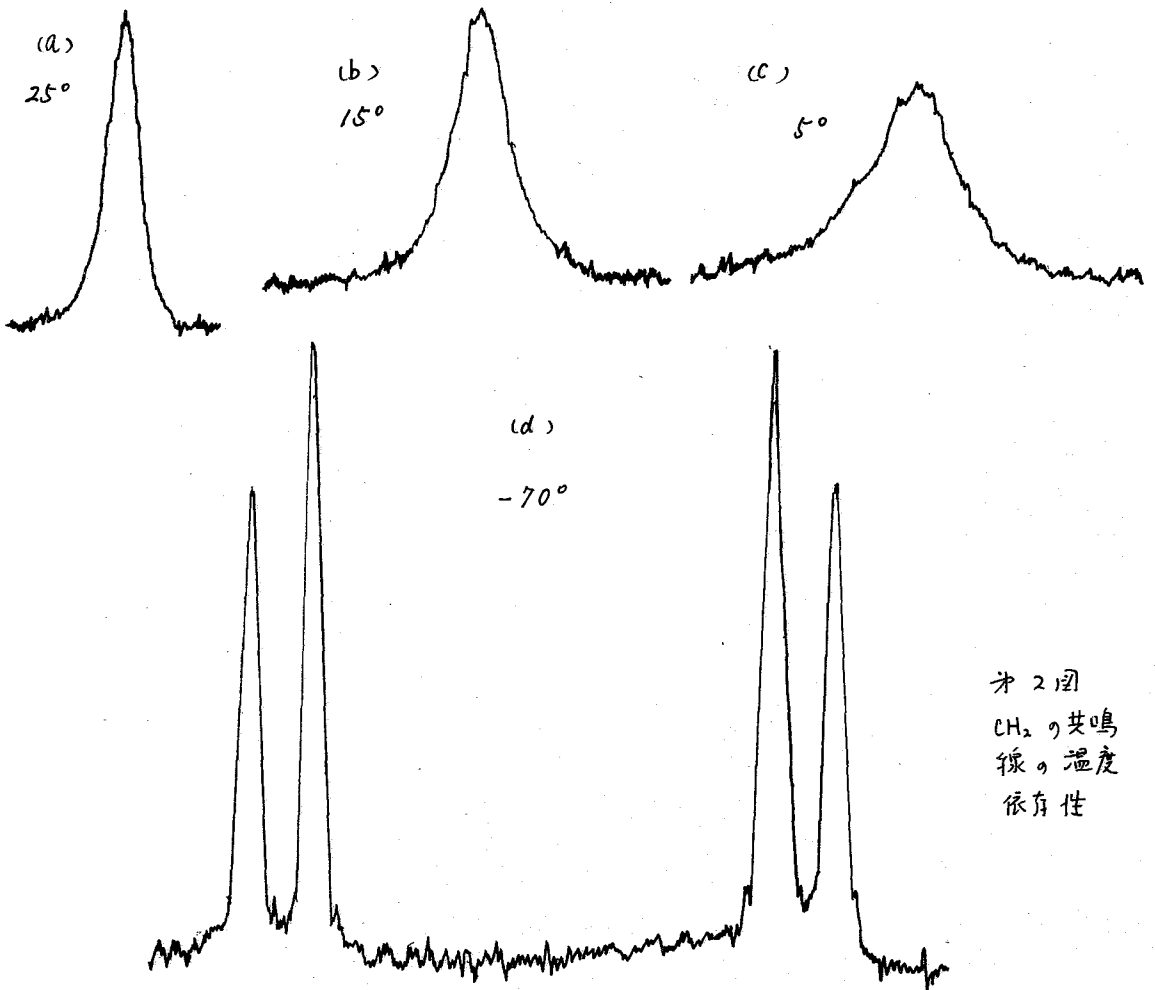


図2
 CH₂の共鳴線、温度依存性

$J_{a,b}$ による微細構造を区別するまでにはおきかな、ていない。これよりも更に低温側では、交換速度は小さくなるとスピニ結合による微細構造の明瞭になる、てくる。

これらの共鳴線の形を解析すれば、各コンポーネントの平均寿命が求められ、それを使えば、環反転に対する見かけの活性化エネルギーが求められる。

$X=Y=CN$; $X=CN$, $Y=COOC_2H_5$ 二種類の化合物についてこの活性化エネルギーを概算すると、前者の場合には 11.0 kcal/mol , 後者の場合には 9.9 kcal/mol となる。

表1 環反転の活性化エネルギー (kcal/mol)

⁽¹⁾ 3,5,7-Cyclooctatrienone 11.9 ± 0.5	⁽²⁾ Cyclooctatetraenyldimethylcarbinol 14.7	⁽³⁾ cis-1,2-dibromo-3,5,7-cyclooctatriene 13
---	--	---

表1に3種の類似した系の活性化エネルギーを表示した。今回求めた結果はこれらと大きく矛盾するとは考えられぬが、なお詳細な検討を要するものと思われ。現在これら2つの化合物の活性化エネルギーの差が何によるものかも不明である。これらの臭もあわせて検討し報告する。

参考文献

- (1) C. Ganter, S. M. Pokras and J. D. Roberts; *J. Am. Chem. Soc.* 88 4355 (1966)
- (2) F. A. L. Anet; *J. Am. Chem. Soc.* 84 671 (1962)
F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn and Y. S. Lin. *ibid* 86 3576 (1964)
- (3) R. Huisgen and G. Boche, *Tetrahedron Letters* NO. 23 1769 (1965)

液晶中に配向した分子の NMR と化学シフトの
異方性について

特1

(東工試) 山本 修

液晶中に配向した小さい分子の「高分解能」NMR (以下 HR-NMR と略す) は 1963 年
Sanpe & Englest により始めて測定されたが、以後各国の研究グループにより
多くの研究がなされて来た。すでに良く知られているように、液晶の中でも最も構
造のゆるい Nematic の状態をとり液晶中に小さい分子を溶解すると、この分子はな
お液晶媒質の中で回転することができるが、その回転はもはや等方的なものではな
く、分子の形状によりある一つの方向の周りの回転の方が、他の一つの周りの回
転よりも優先的に行なわれるようになる。(しかしこの場合にも分子全体としての回
転はいわゆる "apolar" に行なわれる。

その結果分子間の dipolar coupling は取除かれすが、一つの分子内に与る磁気的
な核間の dipolar coupling は平均して 0 にならずに残ることになる。従ってこの
ような状態で NMR スペクトルを測定すると、通常の HR-NMR で得られる情報の他に、
dipolar coupling による分裂が見られることになる。一般的には核間の相互作用
でトレースレスの二次のテンソルで与えられる量は、空間の等方的な回転に対し平
均すれば 0 になるから、等方的な溶液の NMR ではすべて消えてしまうが、液晶中
ではこれらの量も残ることになる。従って液晶中の HR-NMR では dipolar
coupling の他に、化学シフトの異方性や Quadrupole coupling についての知見
が得られる。

液晶中の HR-NMR の場合のスピントロニクスは次式で与えられる。

$$\mathcal{H} = \sum_p \sigma_{iso}^p \mathbf{I}_z(p) + \frac{1}{3} (3 \cos^2 \alpha - 1) \sum_p \delta_p \mathbf{I}_z(p) \\ + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) \sum_{p > q} B_{pq} (3 \mathbf{I}_z(p) \mathbf{I}_z(q) - \mathbf{I}(p) \cdot \mathbf{I}(q))$$

$$\text{ただし } B_{pq} = \frac{\gamma_p \gamma_q^2}{4\pi^2 r_{pq}^3} \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_{pq} - 1}{2} \right\rangle$$

ここで σ_{iso}^p は核 p の等方的な遮蔽定数、 δ_p は異方的な遮蔽定数、 α は液晶の長
手軸と磁場とのなす角、 θ_{pq} は核 p と核 q とを結ぶベクトルと磁場とのなす角、 r_{pq}
は核 p と q との間の距離である。 $\left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_{pq} - 1}{2} \right\rangle$ は液晶中における回転に対
しての平均を意味し、この値は普通 S_{pq} と書かれ、ベクトル \vec{p}_q の平均の配向を示
す目安とされる。

すでに液晶中の HR-NMR については多くの報告がなされているが、その主な傾
向は次のような方向である。

1. 分子の構造に関するもの…… dipolar coupling による分裂から $\left\langle \frac{1}{r_{pq}^3} \right\rangle$
が得られ、これをもとにして分子の構造が決定される。

2. 化学シフトの異方性の問題

3. 間接的なスピン結合定数の絶対符号の決定

4. Quadrupole Coupling に関する見解

われわれの研究室においては、2, 3年前から液晶溶液のNMRのなかに、主として化学シフトの異方性に関りて研究を続けて来たので、今回は主としてこれについて述べたいと思う。

従来化学シフトの異方性(すなわち磁化率の異方性)はそれと直接測定する他は高分解能NMRで求められていたが、これはあくまでも間接的な推論の域を出ないものが多かったように思われる。それが液晶中でHR-NMRを測定すると簡単に得られるのからこんなうまい話はないはずである。化学シフトの異方性を液晶中のHR-NMRから得る最も簡単な方法は、最初ある温度で液晶中のHR-NMRの測定を行ない、次にそのまわりの状態で温度を上げ、等方的な溶液にして普通のNMRを測定し、両者の場合の化学シフトの差から異方性を求める方法である。初期の頃はこの方法で多くの測定が行なわれ、いわゆる異方性の値が文献に続々と報告された。

しかしA. D. Buckinghamらはこの方法について早くから異議を唱え、特にプロトンの化学シフトの異方性については全然駄目であるという立場をとっている。その理由としてはnematic \rightarrow isotropicの相変化による溶媒効果のため、化学シフトにかなり大きな差を生じ、これは実際の異方性の差をはるかに上まわると言うのである。これは確かに大きな問題であって、これまでに出版文献値が一見奇妙に見えざる原因になっている。

そこでわれわれはnematic \rightarrow isotropicの相変化の影響を受けない測定法を考案し、これまでに2, 3の物質について異方性の値を報告して来た。この方法の大きな特徴はisotropic phaseにおける値と全く使用せず、nematic phaseにおいて温度を変えて δ を変化させて測定を行ない、その値と δ に對してプロットしてその時の勾配から異方性の値を求めようとする所にある。従つて従来方法において一番大きな誤差の源を除いた点で成功していると思ふ。

しかしBuckinghamらはこの方法にも文句をつけて来た。確かにこれだけでは彼らのいうようにまだ種々の問題が残っていると思ふ。特にnematicな状態で δ を変化させるためには温度を変えなければならぬ。そうすると温度による化学シフトの変化が内題に存らう。特に液晶媒質のまわりのベンゼン環と10又は20を含む物質から構成されている場合には、試料と基準物質とでベンゼン環の環電流による効果の受け方が δ と共に変化し、従つて勾配をとつても正しい値が得られないという危険がある。そこでわれわれはベンゼン環を全く含まない液晶系、例之は

$D_2O-C_{10}H_{21}SO_4Na-C_{10}H_{21}OH-Na_2SO_4$ などのlyotropic mesophaseを利用することとを考へ、これから得た値とベンゼン環を含む媒質を用いた場合とを比較してみた。その1例を表1に示す。表1から明らかになるように、両方の値には実験誤差以上の開きがある。△Oの本當の値はわからぬから、どちらの値が正しいかは云々だがやはりベンゼン環の影響があるとすれば、ベンゼン環を含まない媒質を使った

方が良いであろう。

次に基準物質の問題がある。通常基準物質には等方性の分子が選ばれているが、等方性の分子が必ずしも等方的な回転運動をしているとは必ずしも保証されない。従ってもしその回転の中に少しでも異方性部分が含まれるとすると、その化学シフトにも異方性部分が含まれることになり、基準物質の甲乙をたさなくなる。事実 TMS を標準としてよければ "dipolar coupling" による分裂を示し、それがどのような由来に異かかは明らかでないけれども、とにかく異方性を含むことは明らかであろう。再び表 1 に示す実験結果を見ても、TMS とメタンとを基準にした場合には差が現れる。

以上液晶中の NMR から化学シフトの異方性を求める問題にはまだいろいろ問題が残されているが、Buckingham らのように中たらしめておいておいても構わないと思う。要は地道なデータの集積と巧妙な方法の開発が必要であらうから、当日はこのような問題を中心に、液晶中の HR-NMR の測定法をも含めてガンクバランをお話させていただきたいと思う。

表 1

化合物	基準物質	$\Delta\sigma (\times 10^{-6})$	液晶物質
1, 3, 5-トリクロロベンゼン	CH ₄	-5.7 ± 0.4	HAB*
	CH ₄	-6.3 ± 0.4	Lyotropic
	TMS	-4.9 ± 0.4	HAB
	TMS	-4.1 ± 0.5	Lyotropic
1, 3, 5-トリフルオロベンゼン	CH ₄	-7.7 ± 0.6	HAB
	CH ₄	-7.4 ± 0.4	Lyotropic
	TMS	-6.9 ± 0.5	HAB
	TMS	-6.2 ± 0.3	Lyotropic

* HAB = p-ヘキサキシロアソキシベンゼン

(味の素・中研) ○甲斐荘正恒 宮崎光江

1. はじめに

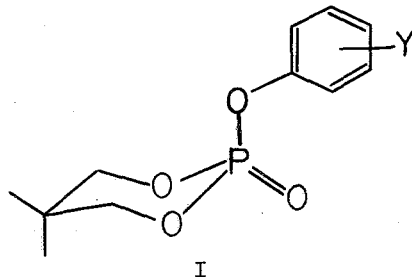
³¹P (I = 100%) は天然存在比が100%であり、又同一磁場強度でのNMR信号強度が対プロトン比、約6.6%とかなり強いことから、測定が容易な核種に属する。従ってリン酸エステル類だけでも非常に多くの測定データが報告されており、化学構造とケミカルシフトの関係についても、Monsantoグループの仕事を中心として既にかかりの報告がある¹⁾。しかしながら、一般に他核のNMRスペクトルがやうであるように、³¹Pシフトがプロトンのそれとほぼ同様の精度で測定できるようには、たのは極く最近の事であり、その結果充分詳細な置換基効果の検討等に耐えるだけのデータはオニに少ない。引用文献1に記載のある以外で系統的に³¹Pシフトと簡単なパラメーター(σ, σ*等)とを関連づけた研究は数少ない²⁾。我々は¹³C, ¹⁴N等については置換ニトロベンゼン類或は置換アリルエトキシ類等を用いたシフトの置換基効果が有用な関係が得られたかどうかが疑問だが、一応検討されているにもかかわらず相当する³¹Pシフトについては全く新しいことに注目し、主として³¹Pシフトのハメット関係の成立の有無を検討する目的で標題の一連のモデル化合物を合成しその³¹P nmrを測定した。

2. 実験

³¹P nmrスペクトルはVarian HA-100を用い40.5 MHzでP₄O₆をロック・シグナルのソースとしてField/Frequencyコントロール・モードで測定した。ケミカルシフトの精度は±0.4 Hz程度、体積磁化率の補正は行わず、外部標準のP₄O₆から高磁場側にppmで表わした。試料の濃度は~10 w/v%程度にしたが濃度変化は小さいことは実験的に確かめた。測定データは湯川-都野式⁴⁾に従って計算し、各パラメーターの最適値、相関係数等を算出した。

3. 結果と考察

化合物(I)は既に報告した如く⁵⁾ P=O結合とエウアトリアル位にもつius型構造(β)をとり(90%以上)しかも誘電率の高い溶媒中ではむしろβが増加するにわかっている。このことから、これらの一群の化合物は均一なコンホメーションをとっていると見付けて良く、従って置換基効果を観測するには適切な化合物である⁶⁾。³¹P nmrスペクトルは全ての化合物又11種の全ての溶媒中でtriplet of tripletsの多重度をもつシグナルとして現われ⁷⁾ ³¹Pシフトは容易に中央の共鳴線の位置から求めることができる。



p-NO₂, p-CN, m-NO₂, m-Br, m-Cl, p-Br, p-Cl, p-I, m-OMe, p-F, H, m-Me, 3,5-Dimethyl, p-Me, p-OMe

Table 1. ^{31}P Chemical Shifts of 2-Aryloxy-2-oxo-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinanes in Various Solvents.

R	σ^-	σ^+	PhOH	TFE	ClE	MeOH	DMSO	Me ₂ CO	Dioxane	PhH	DMA	ODCB	PhNO ₂
p-NO ₂	0.778	0.790	126.24	126.02	126.51	127.03	127.29	128.29	128.27	128.64	128.37	128.27	128.06
p-CN	0.660	0.659	126.15	125.93	126.46	126.90	127.21	128.18	128.19	128.36	128.31	128.23	127.96
m-NO ₂	0.710	0.674	125.70	125.52	126.08	126.55	126.82	127.84	127.76	128.20	127.96	127.85	127.54
m-Br	0.391	0.405	125.37	125.21	125.91	126.41	126.76	127.80	127.80	128.11	127.88	127.72	127.48
m-Cl	0.373	0.399	125.39	125.15	125.89	126.44	126.77	127.81	127.90	128.07	127.92	127.76	127.48
p-Br	0.232	0.150	125.27	125.09	125.74	126.30	126.70	127.75	127.67	127.88	127.69	127.54	127.38
p-Cl	0.227	0.114	125.20	125.09	125.67	126.24	126.68	127.68	127.69	127.80	127.60	127.55	127.28
p-I	0.18	0.135	125.32	125.02	125.79	126.34	126.73	127.83	127.76	127.92	127.80	127.57	127.37
m-OMe	0.115	0.047	124.93	124.74	125.66	126.17	126.71	127.75	127.72	127.77	127.66	127.49	127.27
p-F	0.062	-0.073	124.83	124.69	125.45	125.96	126.41	127.45	127.31	127.50	127.42	127.20	127.01
H	0.0	0.0	124.90	124.54	125.45	126.06	126.56	127.67	127.56	127.69	127.57	127.40	127.13
m-Me	-0.069	-0.066	124.57	124.38	125.44	126.04	126.62	127.59	127.58	127.73	127.54	127.29	127.13
3,5-Me ₂	-0.138	-0.132	124.52	124.54	125.29	125.82	126.65	127.57	127.58	127.51	127.54	127.26	127.10
p-Me	-0.170	-0.311	124.50	124.42	125.22	125.87	126.41	127.41	127.35	127.38	127.34	127.06	126.91
p-OMe	-0.268	-0.778	124.33	124.25	124.95	125.55	126.09	127.11	127.04	126.97	127.03	126.68	126.70

PhOH; Phenol. TFE; 2,2,2-Trifluoroethanol. ClE; 2-Chloroethanol.
 MeOH; Methanol. DMSO; Dimethylsulfoxide. Me₂CO; Acetone.
 PhH; Benzene. DMA; N,N-Dimethylaniline. ODCB; o-Dichlorobenzene.
 PhNO₂; Nitrobenzene.

表1にP₄O₆からのシフト (ppm) を示してある。この結果から、m-Cl, m-Br, m-NO₂ の三点は³¹P核に対する long-range shielding がはかり過ぎなので除外し、又 p-F の化合物は少々異常な挙動を示すことから除外し、残り11点について、湯川-都野式、 $\delta = \rho\{\delta + r(\delta - \delta')\} + \delta_0$ の成立を検討した結果が表2である。

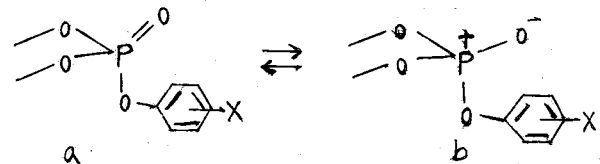
相関係数0.99
程度のきれいな直
線関係が得られた
ことは多少驚くべ
きことかもしれな
い。例として、図
1, 図2にフェノ
ールとp-ジフロ
ルベンゼン中のハ
メット関係のプロ
ットを示した。
表2の結果は一応
溶媒を三つのグル
ープに分けて考え
るとわかりやすい。
先ず Protic 溶媒
としてメタノール、

Table 2 Parameters of Yukawa-Tsuno Correlation of ³¹P Chemical Shifts in Various Solvents

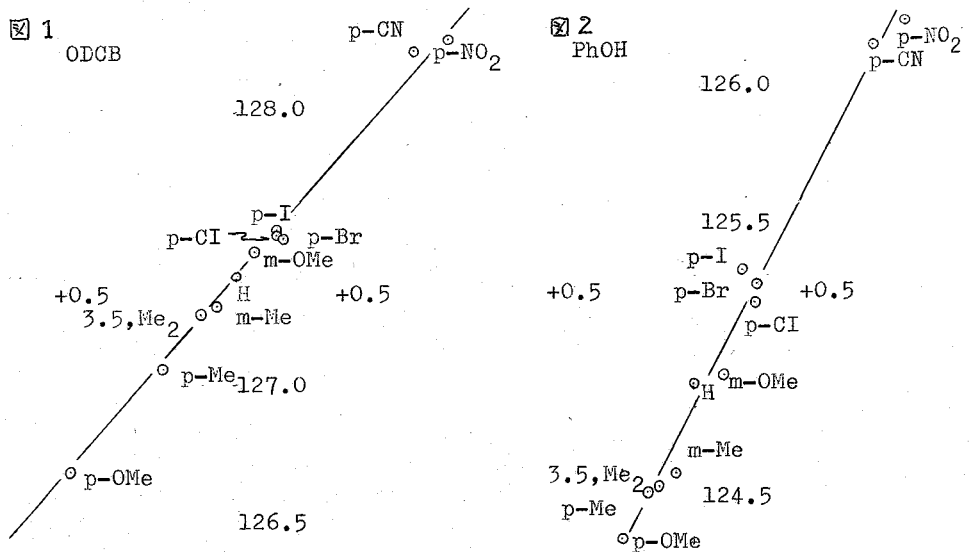
Solvent	pKa ^{25°}	ϵ^{25°	ρ	r	δ^0	R
MeOH	15.5	32.63	1.229	0.299	126.07	0.994
CLEtOH	14.31	25.8	1.351	0.283	125.50	0.994
TFE	12.37	26.67	1.842	-0.132	124.63	0.989
PhOH	9.89*	9.78**	1.938	-0.041	124.81	0.992
PhH	----	2.275	1.094	0.829	127.71	0.993
N,N-DMA	----	5.14	0.960	0.725	127.60	0.986
ODCB	----	9.93	1.170	0.684	127.39	0.997
PhNO ₂	----	34.82	1.107	0.384	127.18	0.993
Dioxane	----	2.209	0.811	0.936	127.62	0.991
Me ₂ CO	----	20.7	0.780	0.910	127.66	0.993
DMSO	----	48	0.775	0.960	126.65	0.985

* 20°; ** 60°

2-フルオロエタノール, 2, 2, 2-トリフルオロエタノール, フェノールを考慮す
う。(ρが全て正であることは
興味のあることである, 多分
電子吸引性の基によっては,
b型の共鳴型が不安定化する
こととその原因であら
う。)

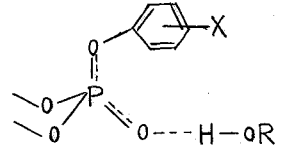


先ず溶媒の誘電率と ρ値やr値は相関がよいことは明らかだが、水酸基の pKa値が小さくなるにつれ、即ち

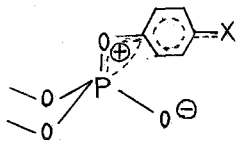


酸性が強くなるにつれて ρ 値は著しく大きくなり又置換基の共鳴効果 (γ) は減少する。この結果は、 $\rho = 0$ 結合の酸素に水酸基のプロトンが水素結合内至はプロトン付加することにより $\rho = 0$ 結合が分極しやすくなり、フェニル環の置換基効果が増幅された結果と解釈できよう。 γ 値については後述する。

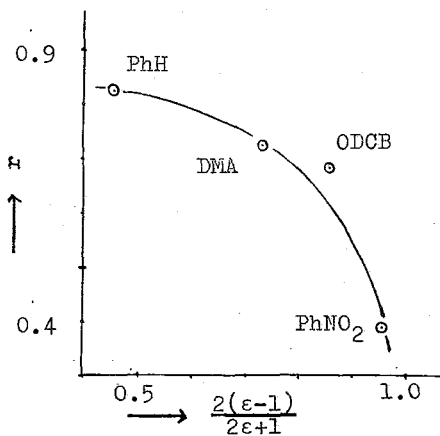
次に、aprotic solvent として ϵ の異なる ρ -ジオキサン、アセトン、DMSO の三種を考へる。これらの溶媒は、その誘電率が全く異なるにもかかわらず、 ρ 値や γ 値は殆んど変化していない。このことは単なる reaction field による効果が ρ , γ 値を変化させないことを意味している。



protic solvent に比し ρ 値が著しく小さいことは予想通りである。又、 γ 値が非常に大きいことは興味がありこれは明らかに b 型共鳴構造の P 原子上の正電荷がフェニル環と直接共鳴安定化を受ける結果 (下図) と解釈される。



この結果から先の protic solvent の γ 値が小さいことはリン原子上の正電荷が $\rho = 0$ に対するプロトン付加によって減少しフェニル環との共鳴相互作用が小さくなることで説明されよう。aromatic solvent ではやはり様子が異なる、ベンゼン、N, N-ジメチルアセトン、オルトジクロルベンゼン、ニトロベンゼンと他の異なる4つの溶媒を検討したが ρ 値はほぼ一定のものがあり大きく、又 γ の増大と共に、 γ 値が著しく減少する。リン酸エステル類は aromatic solvent により、いわゆる ASIS を示す⁷⁾ ことから、これらの溶媒とは specific の溶媒-溶質相互作用を考へねばならない。ASIS の原因については、必ずしも明確とは言いがたいが、カルボニルの場合⁷⁾ と同様に極性の $\rho = 0$ グループと、溶媒間の dipole induced-dipole 相互作用の様相ものを考へてよいと思われる。



横軸に Onsager のパラメーターをとり共鳴寄与 γ をプロットすると左図のようになり一定の曲線が引ける。この結果は多分リン酸エステル類と aromatic solvent 間の complex の性質についての有力の手がかりを与えていると思われる。

- (参考文献) 1. Crutchfield, Dungan, Letcher, Mark, van Wazer, "31P Nuclear Magnetic Resonance" Interscience, New York (1967). 2. A. Schmidpeter and H. Brecht, Angew. chem. internat. Edit., 6, 945 (1967). 3. E. F.

Mooney ed., "Annual Review of NMR spectroscopy" vol. 2, Academic, London (1969). 4. 湯川, 都野, 日誌, 36 873 (1965). 5. 本討論会 (8回) 要旨集と引用文献. 6. 村井, 甲斐荘, 有機化合物のマス・スペクトルマトリ-討論会. 7. P. Lazlo, "Progress in NMR. Spectroscopy" vol. 3, Pergamon, Oxford (1969).

(東大理)

○春日井由利, 荒田洋治, 藤原鎮男

序

ポリジンは、化学において、溶媒・反応原料として一般に重要である。さらに、近年、その錯体が化学的に重要性を持つ事が指摘されるに至る。たとえば、アルテヒド等とは、特定の溶存錯体の存在が考えられている⁽¹⁾。この錯結合は、元来極めて微弱であり、この様な錯体の研究を行なう事は、化学にとっての重要な課題である。即ち、非破壊的測定法による、錯体の形成が鋭敏に測定量にあらわれる事を狙わなければならない。我々は同種の問題について、核オーバーハウザー効果による、アルコール系の水素結合の微弱な変化を研究しうる事を先に示したが、本研究では、 ^1H NMRおよび ^{14}N NMRの緩和を測定する事により、ポリジン-水について、溶存錯体の研究を試みたので、その結果を報告する。

実験

ポリジンは、市販の特級試薬をそのまま用い、水は、イオン交換水を再蒸留したのちを用いて、混合体積比を変化させて作成した試料について測定を行なった。以下、実験結果は、ポリジンのモル分率 M を用いて議論する。

1) ^1H NMRスペクトル

試料はすべて脱気し、日本電子製4H-100を用いて、 25°C において測定した。

2) ^{14}N NMRスペクトル

Varian社製VF16を用いて 24.5°C において広幅法により測定した。測定周波数は 4.15MHz である。

結果

1) ^1H NMRスペクトル

ポリジン-水系においては、 α プロトンの線幅が、混合比によつて著しく変化する。純ポリジンにおいては半値幅 1.5Hz であるが、水を加えていくと減少して、 $M \approx 0.3$ において極小($\sim 0.8\text{Hz}$)になる。 M が更に小さくなると、幅は再び増加する。一方、化学シフトは図1に示したように変化する。図1における化学シフトは、それぞれの M における β プロトンを基準として α 、 β プロトンのシフトを示してある。なお、スピン結合定数は、実験誤差の範囲内で一定であった。

2) ^{14}N NMRスペクトル

プロトンスペクトルと同様、線幅はポリジンのモル分率 M によつて著しく変化する。 T_2 の変化を図2に示す。この場合にも $M \approx 0.3$ において T_2 は極小となる。

議論

ポリジン-水系について、これまで知られている事実は次のとおりである。

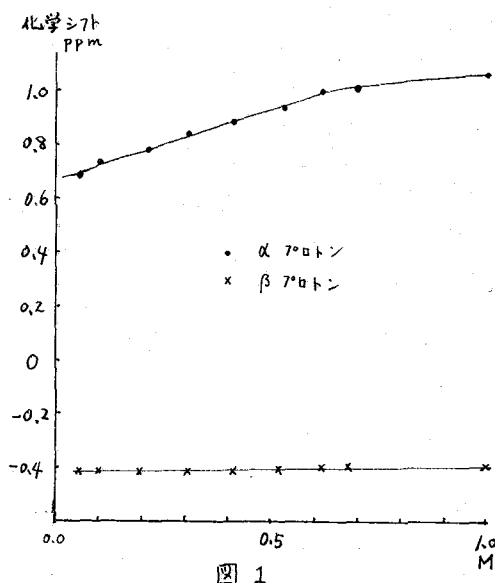


図 1

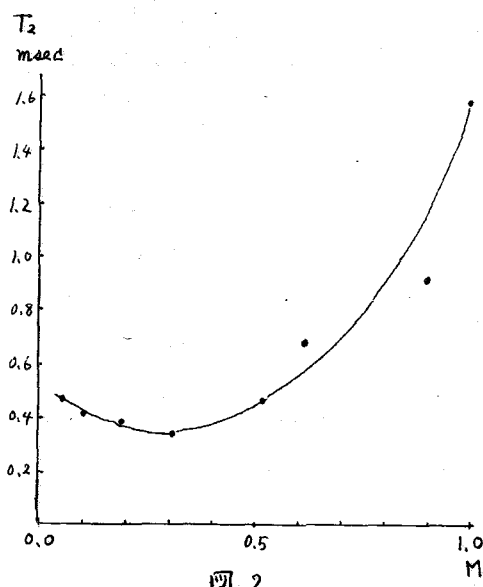
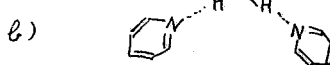
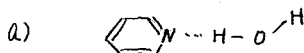


図 2

1). 熱力学的データ: ⁽²⁾ピリジン水溶液における粘度・比重は、混合によつて増加し、粘度はピリジンのモル分率 $M \approx 0.3$ において、また比重は $M \approx 0.2$ においてそれぞれ最大となる。さらに、 $M \approx 0.1$ において 94°C の共沸混合物をつくる事が知られている。また、混合における過剰函数 ($\Delta F^E, \Delta H^E, \Delta S^E$) が大きい事からも、強い相互作用の存在が示唆される。

2). IR スペクトル: ⁽³⁾OH 伸縮振動の水溶液中での変化から、少なくとも下図のような 2 種の水素結合錯体が存在し、ピリジンが低濃度の場合には α が多く、高濃度になると β も無視できない量になる事が結論されている。ピリジンの骨格自体の振動も、平面内における振動が水溶液中で大きく変化して、doublet になる。



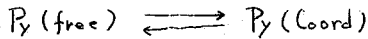
3). 3 マンズペクトル: ⁽⁴⁾水溶液中において、ピリジンの骨格の振動による 3 マン線が 2 つに分裂し、その分裂の程度は、ピリジンのモル分率に依存する。これから、1対1錯体と仮定した場合の平衡定数が求められている。

4). その他: 拡散⁽⁵⁾、光散乱⁽⁶⁾によつても、錯体の形成が結論されており、Extended Hückel 法による計算によつても、1対1錯体の可能な分子配置のうち、 $H-O \cdots N$ が平面上に一直線に並んだものが、ポテンシャル曲線においてわずかながらも極小を持つ事が示唆されている。

これらの実験事実を考慮すると、我々の実験結果は次のように解釈できる。

α プロトンの線幅が極小になる $M \approx 0.3$ においては、図 2 に示すように ^{15}N の T_2 もまた極小となる。更に、前述の如く、 $M \approx 0.3$ においては溶液の粘度が極大に達する。即ち、 α プロトンの線幅は、 ^{15}N の T_2 によつて決められている事がわかる。つぎに、 ^{15}N の T_2 の変化について考えてみる。前述したこれまでの実験結果から、ピリジン-水系においては、ピリジンの濃度が薄い場合には、free なピリジン $Py(\text{free})$ と

弱い錯結合をつくり、たヒリジン $P_2(\text{coord})$ が共存し、両者の間に化学平衡



が成り立ち、といると考えられる。 $P_2(\text{free})$ と、 $P_2(\text{Coord})$ は速い交換をしていて、 ^1H , ^{15}N NMR スペクトルにおいては、両者に対応するスペクトルの平均を見ていると考えるのが自然である。図2に示した ^1N の T_2 の変化は、上に述べた $P_2(\text{free})$ と、 $P_2(\text{Coord})$ の存在比と、試料の粘度の変化によつて決められている。粘度の寄与を除くために、 T_2 にそれぞれのモル分率における粘度をかけるると、図3のようになる。 $P_2(\text{free})$ と、 $P_2(\text{Coord})$ が、粘度で同じように変化をうけるとすれば、図3は、 $P_2(\text{Coord})$ の存在比の変化をあらわしている事になる。

ラマンスペクトルのデータをもとにして求められた1対1錯体の平衡定数 $K = 2.8 \text{ (l mole}^{-1}\text{)}$ を用いて、各々の試料における $P_2(\text{Coord})$ の存在比 $\omega = \frac{[P_2(\text{Coord})]}{[P_2(\text{free})] + [P_2(\text{Coord})]}$ を算出する。その結果を用い、 $P_2(\text{free})$ と、 $P_2(\text{Coord})$ の間に速い交換があるとすれば、次のように近似する事が出来る。

$$\Delta H^{\text{obs}} = \omega \Delta H_2 + (1-\omega) \Delta H_1$$

$\Delta H_2 = P_2(\text{Coord})$ の線幅

$\Delta H_1 = P_2(\text{free})$ の線幅

ΔH にはすべて、粘度で補正した値を使用する。ここで、 ΔH_2 としては、 $M \approx 0.1$ 以下の濃度での線幅を平均して用いた。これによつて計算された ΔH^{obs} を、実測値とともに図4に示す。この結果は、ヒリジンの濃度の薄い場合には、ヒリジン-水系においては、 $P_2(\text{free})$ と一種類の $P_2(\text{Coord})$ の間に平衡が成り立ち、といるというこれまでの実験結果と一致する。さらに、粘度で補正した T_2 は、 $P_2(\text{Coord})$ の方が $P_2(\text{free})$ の約 $1/2$ である事から、 $P_2(\text{Coord})$ においては、 N のまわりの電場勾配の対称性が $P_2(\text{free})$ の場合に比べてかなり低下している事がわかる。

前述の通り、ヒリジンのモル分率の高いところでは、2種以上の他の形の錯体の存在が無視できないため、その部分については比較が不可能である。

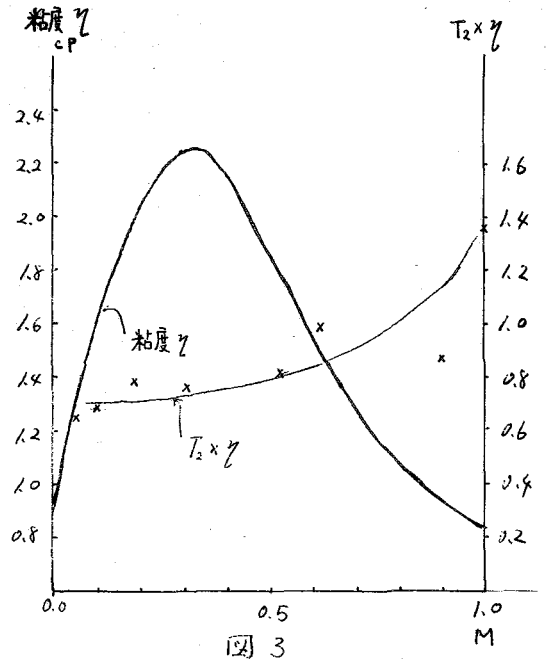


図3

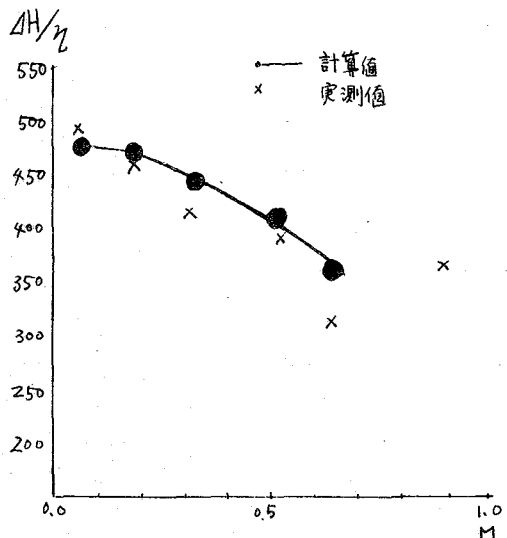


図4

[謝辞]

^{14}N NMRスペクトルの測定は、金属材料研究所の中村忠吉氏にお願い致しました。
厚く御礼申し上げます。

[文献]

1. 藤原譲 (未発表一夕)
2. a) H. Hartley, N. G. Thomas, M. P. Appleby : *J. Chem. Soc.* 1908 538.
b) R. J. L. Andon, J. D. Cox, E. F. G. Herrington ; *Trans. Faraday Soc.* 53 410 (1957).
3. a) E. Grainger, W. Lüttke, R. Macha, ; *Z. Elektrochem.* 59 23 (1955).
b) A. N. Sidrov. : *Optics and Spectroscopy* : 1960, 8 24
c) A. Fratiello, J. P. Luongo : *J. Am. Chem. Soc.* 85 3072 (1963).
d) S. C. Mohr, W. D. Wilk, G. M. Barrow ; *J. Am. Chem. Soc.* 87 3049 (1965).
e) B. Brun, R. Goufre, J. Rouviere, J. Salvinien, ; *Compt. Rend.* 260 3943 (1965).
f) H. Takahashi, K. Mamala, E. K. Plyer. ; *J. Mol. Spectrosc.* 21 217 (1966).
4. J. Rouviere, J. Salvinien. : *Compt. Rend.* 268 949 (1969).
5. a) B. Brun, R. Goufre, J. Rouviere, J. Salvinien : *Compt. Rend.* 260 3636 (1965).
b) B. Brun, J. Salvinien, : *J. Chim. Phys.* 64 1319 (1967).
6. a) M. F. Vuks, L. I. Lisnyanski : *Khibicheskie Yavleniya i Fluktuatskii v Rastvorakh*, Moscow Gosudarst. Univ. im. M. V. Lomonosova, *Trudy Sovoschkanija*, Moscow 1960 29
b) L. I. Lisnyanski, M. F. Vuks. : *Fiz. Probl. Spektroskopii*; *Akad. Nauk. SSSR, Materialy* 13-90 [Trinadtsatogo] *Soveshch. Leningrad*, 1960, 2, 233

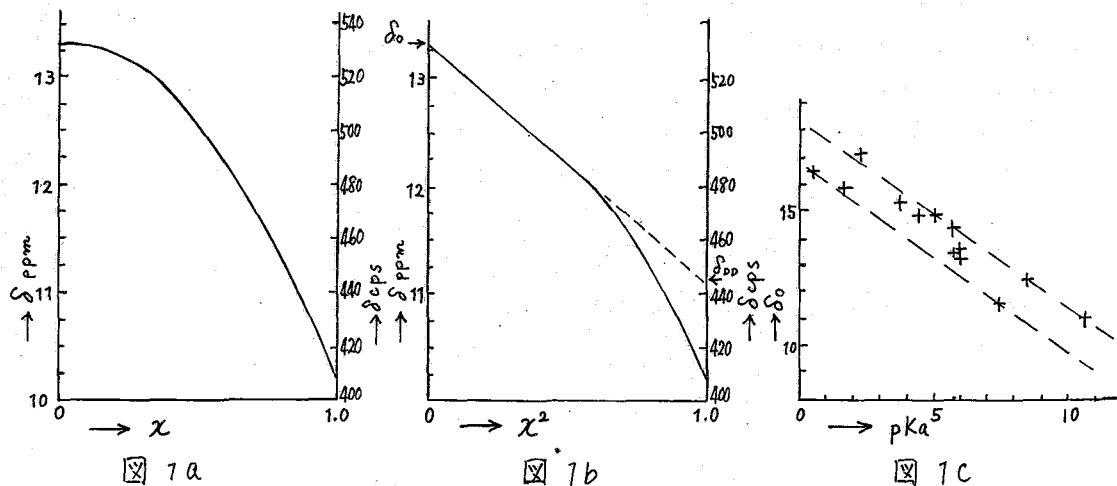
酸・塩基二成分系のNMR (その3)

B-18

(東北大学非水研) 吉田信行 (日立製作所) 宮島 剛
(東北大学非水研) 藤原英明 O池上恒男

酸塩基二成分系における酸や塩基の状態をH'のNMRスペクトルから観察する試みは既に数多く行われてをり、その成果もかなりあがっている。筆者等の中の池上はヒリジン等の三級アミンを溶媒とした二成分系で、水分炭酸ガスその他の電解質不純物が測定結果に非常に大きな影響を与えることを見出し、不純物を充分に取り除くことにより、酸塩基二成分系に共通なOH-protonのshift曲線を得た。^(1,2)又shift曲線と酸濃度零に延長してshift極限值を δ_0 とした場合、溶媒が一定であれば酸のpKaと δ_0 の間に直線関係があることを見出した。(図1-c)

今回は既にH'についての測定を行った二成分系について C^{13} のNMRスペクトルを観察し、そのshift曲線の形あるいは傾向を求めることを主な目的として実験を



行った。測定は日立製R20A型スペクトルメーターにより周波数15MHzで行ない、S/Nをあげるためには1600 channel信号平均装置を用いた。 C^{13} の感度が小さいことから来る実験の困難さから、このような系の精密な測定には非常に多くの時間を要するので今回は実験の目的からも考慮して測定誤差を $\pm 0.2 \sim 0.4$ ppm程度まで許し測定時間の短縮を計った。そのため sweep rateは2.5~1/ppm位にとり、freq. responseを3~5 Hz程度にして測定を行い、また温度効果に注意しながら noise decouplingを併用した。Sweepはすべて magnetic field modulationのfreq. sweepで行い、外部基準には CH_3I の C^{13} enrichサンプルと測定試料中の100% AcOH, 100% benzeneを用いた。shiftはchart上で読み取るに依りてfreq. counterを用いた。

試料中にH'についての内部基準として、T.M.S.を0.1~0.2 mol%程度入れたが前に行ったOH protonのshift測定の場合と同様系この程度のT.M.S.の量ではshift曲線に影響は認められなかった。しかしH'の測定を行うことが出来なかった。

この異種核内部基準による補正は後でまとめて行う予定である。

試料に使用した試薬の精製は shield system 中で行い、そのまま脱ガスを行って真空中で計量、混合した。真空封入の場合、試料温度が上がると蒸気圧の高い成分が気相に多くなるので decoupling による温度上昇の影響が懸念されたが、測定結果が

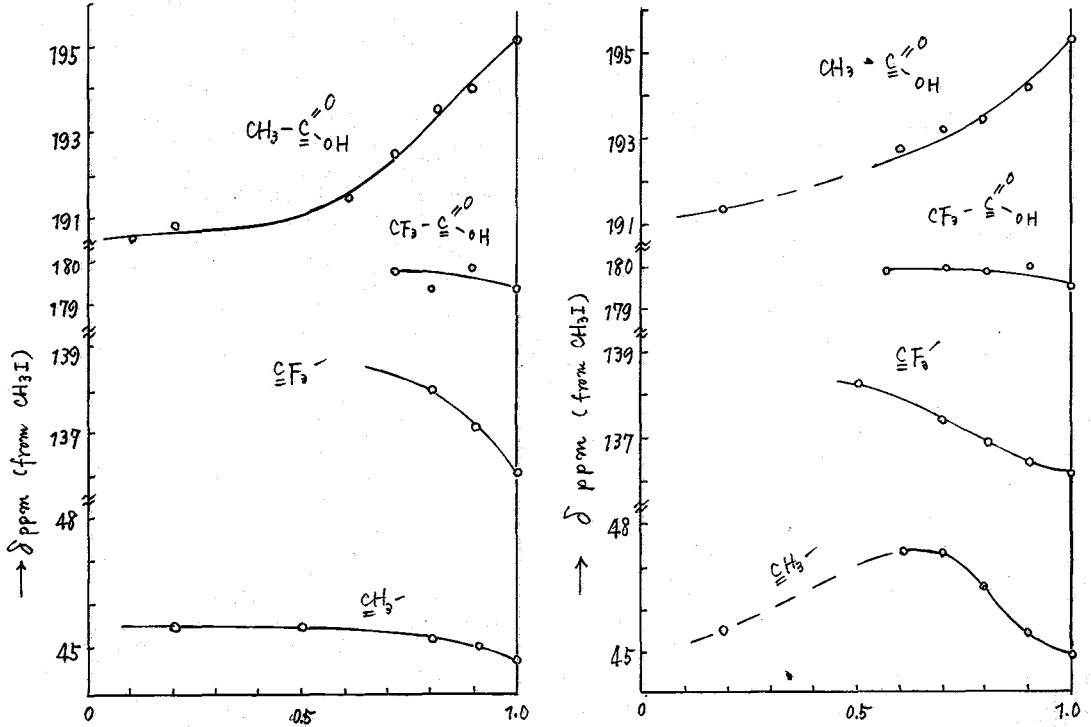


図2 酸の各¹³Cのシフト

a 酸-ペリジン

b 酸-トリエタールミン

らその量の影響は認められなかった。decoupling による温度上昇は60~70°C程度と推定される。

当初、筆者等は -COOH 基の C¹³ が塩基によって遮蔽されるにつれ low freq 側 (more shield) に shift するものと考えたが、この予想は外れ -COOH 基の shift 曲線は -COOH 基に付く group により大きく変化する事がわかった。図1-a, b に示した OH proton の shift 曲線に対して図2に示した -COOH 曲線中、酢酸の -COOH の C¹³ は一応の対応を示し塩基による遮蔽によって more shield 側に shift している。非水系においてより強い塩基であるトリエタールミン系の方が shift 量が大きい。しかしその変化量は塩基分子の各 C¹³ に比して同程度またはそれ以下である。トリフルオロ酢酸の場合は -COOH 基はほとんど変化を示さず、むしろ遮蔽によって less shield 側に変化する傾向にある。

酢酸の -CH₃ はペリジン系ではほとんど変化を示さないがトリエタールミンの場合にはかなりの変化量を示す。またトリフルオロ酢酸の -CF₃ は -COOH が変化を示さないのに反して大きく変化する。いつれも酸の高濃度領域では遮蔽に従って less

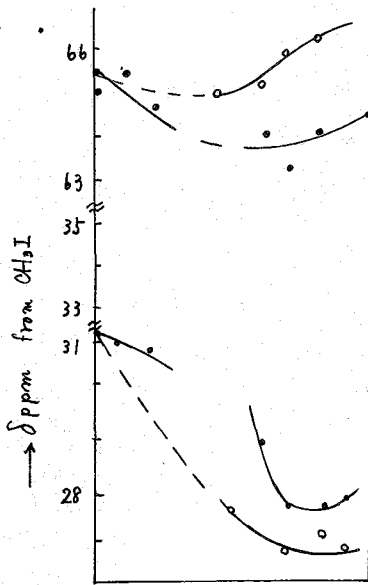


図3. トリエチルアミンのシフト

- 酢酸
- トリフルオロ酢酸

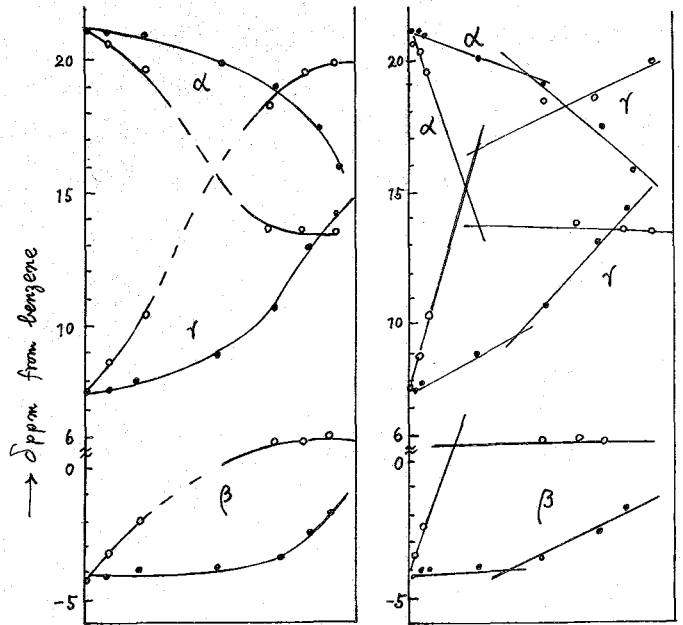


図4. ベンゼンのシフト

- 酢酸
- トリフルオロ酢酸

shield側にshiftするのが特徴である。

塩基分子の C^{13} shift で共通するものは、N原子の隣の C^{13} が酸の高濃度側で more shield側にshiftすることと、他の C^{13} が less shield側にshiftすることである。トリエチルアミンでは、 $-CH_2-$ の変化に比し $-CH_3$ の変化量は当然小さい。また中濃度以下の領域で二層に分離することもあって曲線の形は全体的に捉え難い。

ベンゼンの各 C^{13} の shift は酸の強さに応じて大きくなる。最も shift 量の大きいのは γ 位であり β 位が最も小さい。また α 位と γ 位は酸濃度が増加につれ近寄り交叉するが、その位置は当然、酸の強い場合と酸の低濃度に生ずる。

ベンゼン系の C^{13} の shift 曲線は OH proton の場合と同じく酸のモル分率を α として横軸を α^2 にとると、図4に示すように直線化されるがトリエチルアミン系ではこのように簡明な関係を得ることが出来なかった。 α^2 目盛の場合に shift が直線化するという事は酸の二分子が塩基に対して反応可能と考えられるが、これは今後 dimer を除いた酸、フェール、アルコールなどで実験して確かめたい。

塩基の N 原子や酸の $-COOH$ 基の隣に位置する C^{13} の shift が予想される電荷の動きに対して逆の変化を示す原因は電子雲の long range 効果や α 位の電子雲の対称性などが複雑な cancellation を行っていると考えられる。今後は $-COOH$ 基や N 原子につく group を変えることにより系統的な観察を進めたい。

トリエチルアミン系ではかなり強い酸に対しては塩を生ずることなく、弱い酸に対しては均相より二相に分離することがあるが、原因は互斥障害と考えられる。水系では強い塩基でも、非水二成分系では弱い塩基としてしか働かないのである。この事は分光的または電気化学的測定と比較して観察を行う予定である。

^{13}C シフトによる弱い分子間相互作用の研究

B-19

(東京(特)基礎研) 倉藤 浩, 田中裕司, 永田幸子, 齋田健吉

(1) 序論

最近、異核共鳴を使って分子間相互作用を調べる試みが増加してきている。特に水素結合系 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ では、 X または Y の化学シフトを測定し、その系の電荷移動状態と知ることができると、プロトンスペクトルにくらべて有利である。¹⁾ 異核共鳴では化学シフトにあよばり常磁性効果の寄与が大きく、電子分布の微小変化が拡大されるからである。したがって、異核の化学シフトの測定精度を上げることができれば、プロトンスペクトルの段階では測定にかゝらないような微小変化も検出することができるといえる。分子間相互作用として、水素結合、電荷移動錯体のように分子間の電子移動をともなうもの他に、静電的相互作用がある。静電的相互作用はエネルギー的に前者にくらべて小さい場合が多く、その生成の平衡定数は一般に小さい。このため、二量体あるいは多量体生成平衡について検討した例はきわめて少ない。最近、ケトン類の水、四塩化炭素への分配係数の実験から、シクロペンタジエン²⁾、アセトン³⁾ の自己会合の存在が提唱されている。これらの実験は直接的に会合の存在を示唆するものであり、スペクトルによる検証が望ましい。本報では、 ^{13}C シフトの詳細な検討を行い、ケトン類、アミド類に双極子-双極子相互作用による会合が存在することを見出し、二量体平衡定数を求め、二量体生成によって、メチル ^{13}C シフトの高磁場シフトがみられるが、これは Pople ら⁴⁾ の双極性置換差の隣接基分極の交替効果と立証するものである。ベンゼン-アミド、シクロペンタジエン、プロトン付加シフトについても検討を行った。

(2) 実験方法

^{13}C 共鳴の測定はすべて通常の INDDR 法による。Varian HA-100 スペクトロメーターを母体とし、NMR Specialties HD-60B, HP-200 ABR によって、25.1 MHz, 100 MHz の $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 二重共鳴の実験を行った。スペクトロメーターの lock シグナルは TMS を使用した。化学シフトの精度は $\pm 2 \text{ Hz}$ ($\pm 0.08 \text{ ppm}$) 以内である。

(3) 結果と考察

A. 双極性分子の会合

アセトン、ニトロメタン、MEK、DMF、DMA、アセトニトリルの ^{13}C メチル(メチレン)シフトを四塩化炭素溶液で測定した。これらのピークは図1にアセトンの例を示すように希釈によって低磁場(高周波数)シフトがみられる。逆に濃度を上げれば高磁場シフトとなるわけであり、これらの分子の自己会合にもとづくことが期待される。これを単量体-二量体平衡と考え、Happé⁵⁾ 法によって以下のようにして平衡定数を求めた。溶質、溶媒のモル数をそれぞれ a, S モル、会合二量体の

モル数を x とすると、平衡定数 K は

$$K = \frac{x(a-x+s)}{(a-2x)^2} \quad (1)$$

となる。 δ_1, δ_2 を非会合状態、会合状態の化学シフトとすると、化学シフト δ は

$$\delta = \frac{a-x}{a} \delta_1 + \frac{x}{a} \delta_2 \quad (2)$$

$\Delta = \delta - \delta_1, \Delta u = \delta_2 - \delta_1$ とすると、
 $x = a \Delta / \Delta u$ であり、(1), (2) から、

$$\Delta^2 \frac{4K+1}{\Delta u} - (4K + \frac{1}{x}) \Delta + K \Delta u = 0 \quad (3)$$

そこで $x = a/s$ 。(3) を解く

$$\Delta/x = -4K\Delta + K\Delta u [1 + A + A^2 + \dots], \quad A = \frac{K(4K+1)}{(4K + \frac{1}{x})^2} \quad (4)$$

くりかえし法で Δ/x と Δ の関係から $K, \Delta u$ をもとの、希釈曲線に合うパラメーターをみつけよることが出来る。このようにして得られた平衡定数 $K, \Delta u$ の計算結果を表1に示す。表1の平衡定数は $0.1 \sim 0.5$ であり、通常の本素結合では $K > 1$ であるのにくらべて一ケタ小さい。クロロホルムの自己会合定数 $K=0.13$ が代表である。

表1. 双極子会合にもとづく化学シフトの変化と平衡定数 K

	^{13}C シフト		Δu	^1H シフト $\delta_0 - \delta_{\infty}^a$	
	$\delta_0 - \delta_{\infty}$ (ppm)	K			
アセトン	+0.88	0.51	2.01	-0.02	
ニトロメタン	+0.32	0.53	0.91	-0.08	
MEK	CH_2	+0.80	0.15	3.85	-0.09
	CH_3	+0.76	0.13	4.05	0
DMF	cis	+0.64	0.20	2.89	0
	trans	+0.48	0.20	1.98	0
DMA	cis	+0.72	0.23	2.46	+0.02
	trans	+0.64	0.27	1.98	0
アセトニトリル	+0.80	0.13	3.61	-0.06	

a. Neat 状態と四塩化炭素無極希釈状態のシフト差

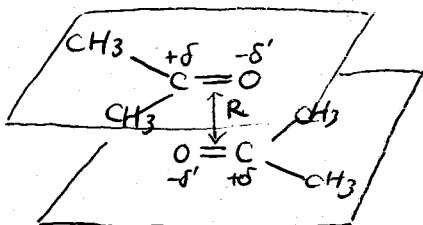


図2. アセトンの双極子会合モデル

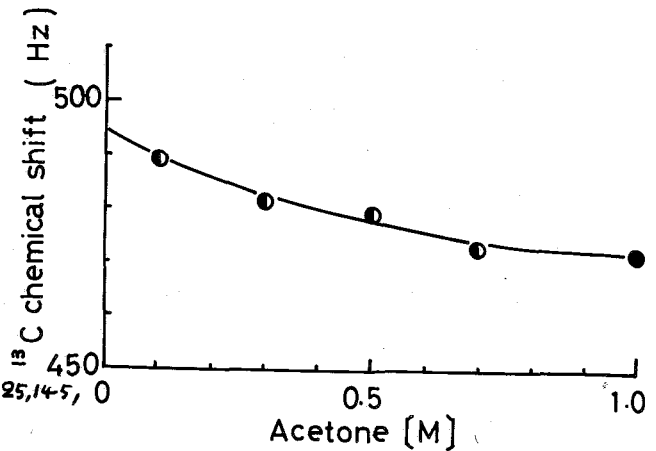


図1. アセトンの化学シフトの濃度変化 (四塩化炭素希釈)

プロトンシフトは 0.1 ppm 程度の変化であるが、表1に示すように低磁場シフトである。

これらの極性分子の会合の形式として図2にアセトンの例を示すように、「頭-尾」型のモデルを考へることが出来る。二量体の安定化エネルギーは主として静電エネルギーによるものと考へられるが、Shiragaら⁶⁾がホルムアミド、 N -メチルアセトアミドについて CNDO/2 法から示したように、上下の π - π の重なりによる安定化もあり得る。二量体形式に π 結合による

シフトの高磁場シフトについては、次のように説明が可能である。(1) 分子間の磁気異方性効果、(2) 系の誘電率の変化にもよる電場効果、(3) 置換基 X の分極にもよる誘起効果。以下に示すように、実験結果と等価に説明するのは(3)である

ことがわかる。分子間磁気異方性効果は、DMF, DMAのアミド二量体について議論されているが、⁷³⁾ アセトン, アセトニトリルの例と表2に示すようにせいぜい0.2 ppm程度であり、部分的な寄与しか与えない。プロトンスペクトルの変化も同時に計算したが、プロトンスペクトルの変化はアミド基との置き換わり効果のみであり、(1)の効果だけでは説明できない。(2)については3つ化メチル, アセトニトリルの溶液に3つ化メチルの変化を

表2. 分子間の磁気異方性効果 (ppm)

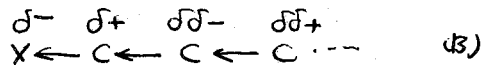
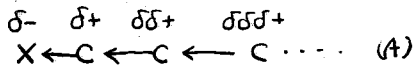
	R	¹³ Cシフト	¹ Hシフト
CH ₃ CN ^a	2Å	0.27 (0.22)	0.29 (0.23)
	3Å	0.002 (0.002)	0.04 (0.03)
	4Å	-0.04 (-0.03)	-0.02 (-0.02)
アセトン ^b	3Å	0.12	0.03

^a $\Delta\chi = -34 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{mole}$ カゴ内は $\Delta\chi = -27$

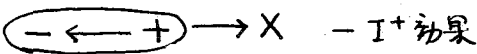
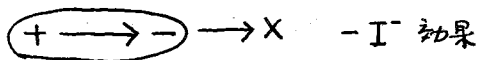
^b $\chi_x = 28.8 \quad \chi_y = 34.6 \quad \chi_z = 18.0 \quad \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{mole}$

の溶液に3つ化メチルの変化をいれり相互作用電荷効果であらわした Beconsall⁷⁹⁾ の報告があるが、その報告でも実験値を十分説明しているとは言えない。また Beconsall⁷⁹⁾ のプロットはわれわれの実験結果ともあわない。③)については、Pople⁷⁴⁾は双極性分子の電子分布とCNDO/2法で示し、誘起効果は従来考

られていたものとは異なるとも報告結果と与えることを示した。すなわち、置換基Xの誘起効果には従来考えられていた(A)タイプの他に、(B)のような分極の交替性のある



るものがある。Pople⁷⁴⁾の定義によれば、-I効果には二種類あり、隣接基の分極の方向によって下の2つを -I⁻, -I⁺効果とあらわされる。-I⁻効果として、RC=O,



C≡N, NO₂をあげていすが、アセトンに例えれば、図3のように分極が起る。これは置換基Xの孤立電子対の隣接のメチル基に超共役効果として back donation されるためである。このように交替性のために、二量体形成によって

C-O⁻の分極が大きくなれば、メチル炭素の電子密度が増大し、したがって¹³Cシフトの高磁場シフトの期待される。MEK, ニトロメタン, アセトニトリルも全く同様の説明がつけられる。この結果はPopleの理論の妥当性を示すものである。またこの考案では¹Hの電子密度が減少するから、プロトンの低磁場シフトも説明がつく。CNDO/2法で示した電荷分布と化学シフトの関係では、約260 ppm/electronであり、プロトンの場合 ~25 ppm/electron程度である。したがってC-H結合で0.01

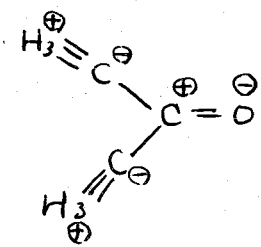


図3. アセトンの分極

電子密度の分極が起れば、¹³C, ¹Hシフトのそれぞれ高磁場, 低磁場シフトは2.6 ppm, -0.25 ppm とする。DMF, DMAについては図2と同様に「頭-尾」型の二量体モデルが提出されている。¹³Cシフトの変化は2ppm以上であり、窒素の地並

電子対がメチル基に配位効果を示す流れをモデルで説明がつけられる。もちろん、一部には森島らの指摘する配位効果の影響があり、cisメチル炭素の方が高磁場シフトが大きい。双極子相互作用による会合は違った種類の分子によってもあり、たとえばDMF, DMAとアセトンの系でも起こる。これは、アミドのカルボニル基とアセトンのカルボニル基の両者の双極子同士の相互作用による会合であり、この時のメチル基(Nメチル, Cメチルとも)のシフトは高磁場にシフトし、アミドの自己会合の時とはほぼ同じ値となる。

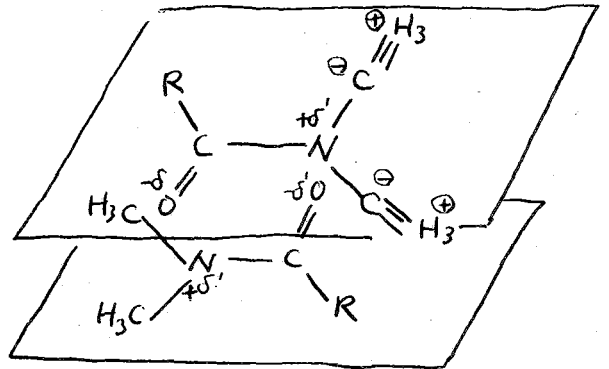


図4 DMF, DMAの双極子会合

B. ベンゼン-アミド会合

アミド系では双極性分子と芳香族化合物の間には1:1錯体を形成し、その核相は双極子-誘起双極子相互作用であるとされている。

DMF, DMAのベンゼン希釈シフトは、四極炭素溶液の場合よりも高磁場シフトが知られる。その変化はtransメチルの方がcisメチルよりも大きく、Hutton, Richardsの結果に一致する。¹³C, ¹Hシフトを比較すると、¹³Cシフトの方が若干高磁場シフトが大きい、ほぼ同じ程度であり、従来考えられていたベンゼンとアミドのそれと平行に電子テールに誘起される。

表3. DMF, DMAの¹³C, ¹Hシフト(ppm)

		¹³ Cシフト	¹ Hシフト
DMF	trans CH ₃	1.19	1.04
	cis "	0.64	0.42
	trans "	1.12	0.90
	cis "	0.45	0.22

a CCl₄, ベンゼンの無限希釈状態のシフト差(高磁場シフト)

C. プロトン付加シフト

CF₃COOH溶液でプロトン付加が起る場合、プロトンスペクトルは可視領域にシフトを示すが、アミド、ケトン類のカルボニルに対してα位にあり炭素のシフトは高磁場シフトを示す。これはアミドに¹⁰Horsleyらの結果に一致する。この点について詳細を後述する。

文献) 1) H. Saito et al, Tetrahedron Letters, 111 (1965), A. Loewenstein, et al, J. Phys. Chem. 69, 4125 (1965), 斎藤, 額田, 半井同NMR討論会要旨集(1965)
 2) R.L. Lynch et al, J. Phys. Chem. 72, 3273 (1969), 3) T.F. Lin et al, ibid, 71, 968 (1967), 4) J.A. Pople et al, J. Am. Chem. Soc., 89, 4253 (1967),
 5) J.A. Happe, J. Phys. Chem. 72, 72 (1968), 6) F.A. Nomany et al, ibid, 74, 2424 (1970), 7) T. Yonezawa et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2346 (1966), 8) M. Rabinovitz et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 1585 (1969), 9) J.K. Bevan et al, Mol. Phys. 10, 31 (1965), 10) W.-J. Horsley, et al, J. Am. Chem. Soc., 90, 3738 (1968)

分岐パラフィン類, 脂環式化合物, ニ置換芳香族化合物
の ^{13}C NMR スペクトル

B-20

(名大工) 武内次夫・山崎 満
(日本電子) 松下和弘

〔序〕

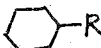
^{13}C NMR は有機化合物の骨格構造に関して得られる情報は直接的であり, その化学シフトもプロトンNMRのそれと比べて30~40倍も大きいので, プロトンNMRで分離, 検出できない化学構造上の差異でも, 十分, 分離, 検出できる場合が考えられる。したがって, ^{13}C NMRを分析化学の分野に応用した場合にはプロトンNMRより, 一層有力な手段として利用できることが期待される。パラフィン類の分離, 精製の工程管理, 品質管理には物理的, 化学的な種々の分析法の適用が考えられる。 n -パラフィン類, iso -パラフィン類の末端 CH_3 基, または CH_2 基連鎖のプロトンNMRスペクトルのパターンが炭素数に応じて, 特徴的变化が現われることから, パラフィン類の構造決定に適用しようとした試みがあるが¹⁾, しかし, n -パラフィンの末端 CH_3 基の三重線のパターンは炭素数4個以内のパラフィンでは特徴的变化を示すが, それ以上のものはほとんど類似のパターンを示すこと, また CH_2 基の連鎖も同様であるから, プロトンNMRでは炭素数4個以上のパラフィン類の同定には困難である。演者らは炭素数8~11の分岐パラフィン類, 炭素数10~15の n -パラフィン類の ^{13}C NMRスペクトルの測定とその帰属を行なうとともに, 炭素数11以上の未知の n -パラフィン試料, iso -パラフィン試料の ^{13}C NMRによる同定法の検討を行なった。また, シクロペンタン類, シクロヘキサン類, 芳香族ニ置換体の ^{13}C スペクトルの測定と帰属, および置換基の置換位置と化学シフトとの関係を検討した。

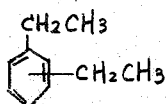
〔実験〕

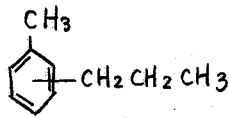
日本電子製JNM-4H-100S型分光計を使用し, JNM-SD-HC型異種核用スピンドカップラーとJNM-IS-100型プロトン照射掃引ユニットを使用して, プロトンをデカップルした ^{13}C NMRスペクトルを測定した。試料中の ^{13}C は天然存在比のまま, 無溶媒で, 8.0 mm 外径の試料管に採取し, スピニングして単一掃引で測定した。基準物質として脂肪族部分はシクロヘキサンを, 芳香族部分はベンゼンを使用し, そのシグナル位置は置換法によってチーポ^上に記録した。シクロヘキサンはベンゼンから100.5 ppm 高磁場に現われるので, 換算して全ての化学シフトはベンゼン基準値で表わした。

検討した化合物は American Petroleum Institute から提供されたものである。

シクロペンタン類:  R: propyl, isopropyl, butyl

シクロヘキサン類:  R: Propyl, isopropyl, butyl

芳香族ニ置換体:  1,2-置換, 1,3-置換, 1,4-置換体



1,2-置換, 1,3-置換, 1,4-置換体 など。

パラフィン類; 2-メチルヘプタン, 3-メチルヘプタン, 2-メチルノナン, 3-メチルノナンなど。

n-パラフィンは炭素数 10~15個のもの。

【結果】

分岐パラフィン類の¹³Cスペクトルの帰属はシグナル強度を根拠にすること, Grantら²⁾の加減則の定数項を若干補正した式を用いての化学シフトの計算値を考慮して行なった。^(化学シフト)計算値と測定値との偏差(平均偏差)は0.4 ppm以内で一致(表1)していること, 計算値と測定値との関係プロットは良く直線上にあること(図1)から, 帰属は確実と思われる。

表1 2-メチルノナンの¹³C化学シフトの測定値*

炭素位置	測定値	計算値	偏差
1	105.5	105.30	0.20
2	99.8	99.05	0.75
3	88.5	88.19	0.31
4	100.3	100.07	0.23
5	97.3	97.07	0.23
6	98.3	97.47	0.83
7	95.8	95.09	0.71
8	105.2	104.49	0.71
9	114.0	113.58	0.42

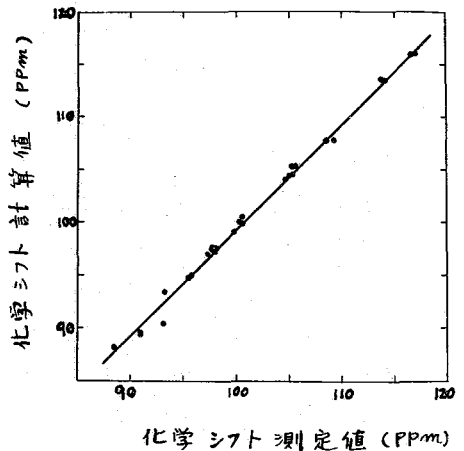


図1. 分岐パラフィン¹³C化学シフトの測定値と計算値との関係

* ベンゼンからのシフト (PPM)

上記のことから, 上記加減則による^(化学シフト)計算値は炭素数 8~10 の分岐パラフィンの¹³Cスペクトルの帰属のための有力な助けとなり, その化学シフトをかなりの正確度で予言することができる。シクロヘキサン誘導体の化学シフト測定値を表2に示す。

表2 シクロヘキサン誘導体の化学シフト測定値

化合物	炭素位置	化学シフト	化合物	炭素位置	化学シフト	化合物	炭素位置	化学シフト
n-ブチルシクロヘキサン	1	89.5	n-70ピコシクロヘキサン	1	87.3	150-70ピコシクロヘキサン	1	82.8
	2,6	93.5		2,6	94.0		2,6	97.3
	3,5	101.0		3,5	101.2		3,5	100.3
	4	98.3		4	100.7		4	94.2
	7	90.0		7	89.8		7	100.3
シクロヘキサン	8	100.7	シクロヘキサン	8	107.7	シクロヘキサン	8,9	107.7
	9	104.5		9	113.7			
	10	113.8						

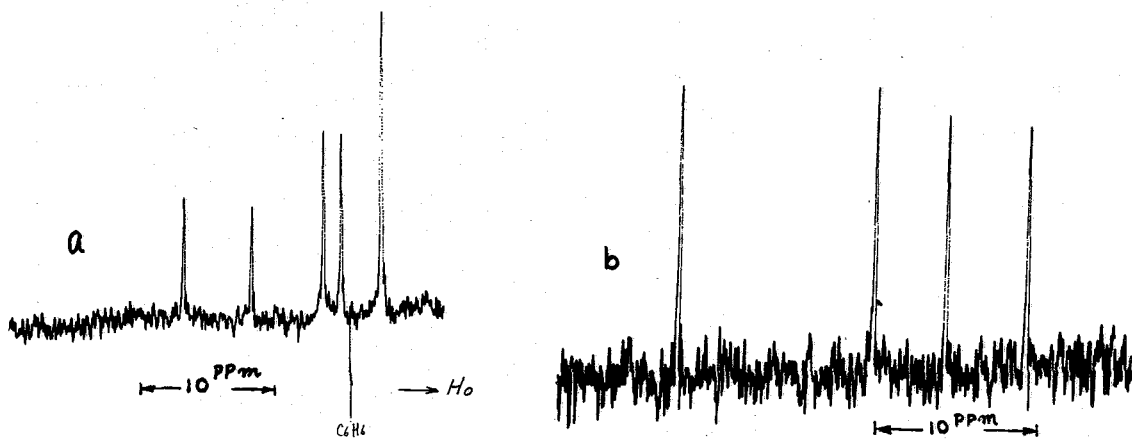
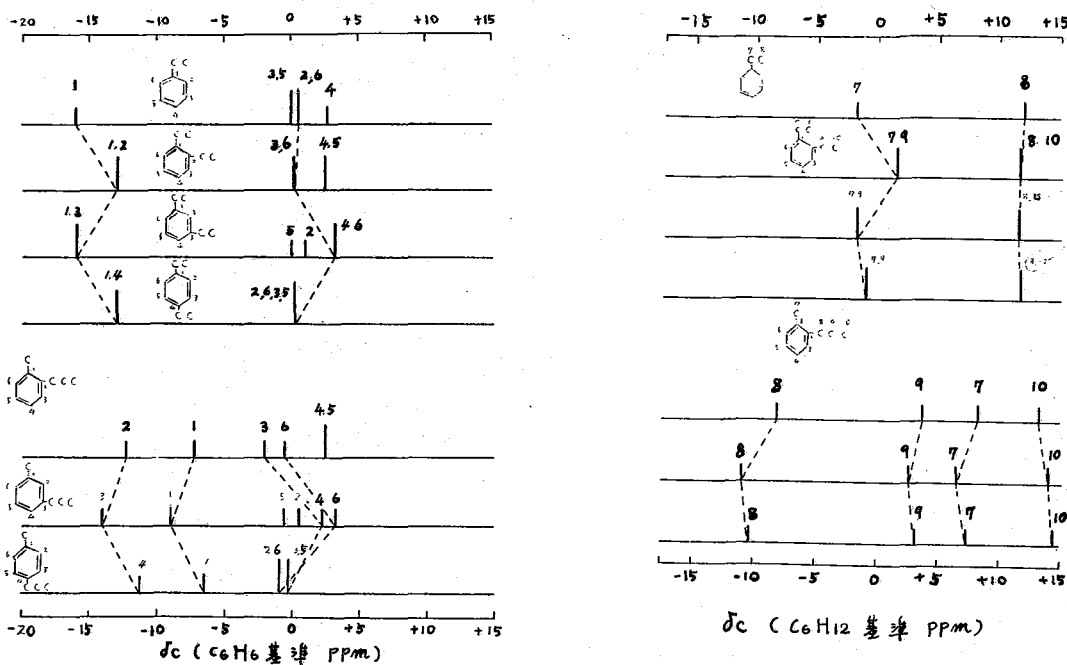


図2. 1-メチル-2-*m*-プロピルベンゼンの¹³Cスペクトル a: 芳香族部分, b: 脂肪族部分



(a) 環炭素部分

(b) 置換基炭素部分

図3 ジエチルベンゼンと1-メチル-プロピルベンゼンの¹³C化学シフトダイヤグラム

ジエチルベンゼンと1-メチル-プロピルベンゼンの特定の炭素の化学シフトには一定の規則性が見出される。即ち、ジエチルベンゼンの7, 9-位の置換基炭素の化学シフトは *m*-位置換 < *p*-位置換 < *o*-位置換の順序で高磁場シフトする。1-メチル-プロピルベンゼンの7, 8, 9-位の置換基炭素も同じ順序で高磁場シフトする(図3b)。一方、これら化合物の置換基の結合部分の環炭素は、置換基位置が *m*-位 < *o*-位 < *p*-位の順になるにつれ、この順序で高磁場シフトする。また、結合部分の環炭素のすぐ隣りの炭素は *o*-位 < *p*-位 < *m*-位の順序で高磁場シフトする(図3a)。この規則性はこの種の化合物の¹³Cスペクトルの帰属に役立つと思われる。

炭素数未知の市販 *n*-パラフィン油の ¹³C スペクトルを図4に示す。ピークは5本(a~e)現われ、そのスペクトルパターンは炭素数10以上の *n*-パラフィンの典型的なパターンに類似している。100 MHzのプロトンスペクトルを測定したが得られる情報は有力でなかった。

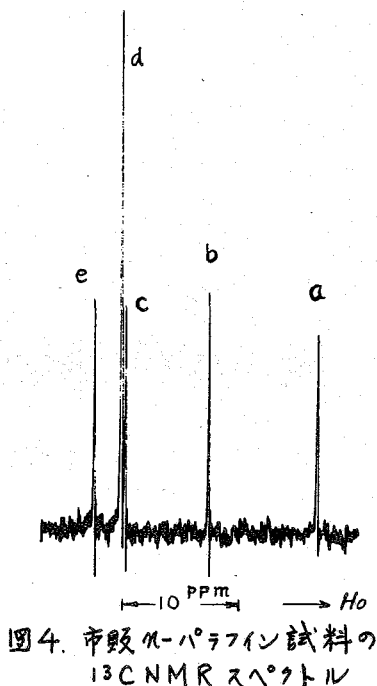


図4. 市販 *n*-パラフィン試料の ¹³C NMR スペクトル

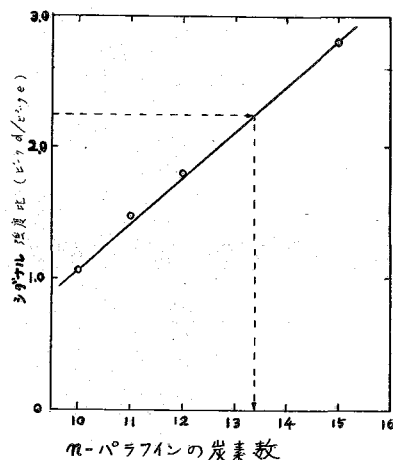


図5 *n*-パラフィンの炭素数とシグナル強度比との関係
シグナル強度比; ピーク高さ比 d/e

表3 市販 *n*-パラフィン油試料の ¹³C 化学シフト測定値*

ピーク記号	炭素位置	試料の測定値	純粋 <i>n</i> -パラフィン測定値				計算値**
			10	11	12	15	
a	1	114.2 ₅	115.0 ₀	115.0 ₀	114.9 ₅	114.9 ₅	114.75
b	2	104.5 ₇	105.2 ₉	105.2 ₅	105.1 ₂	105.2 ₇	105.63
c	4	98.3 ₇	97.7 ₀	97.6 ₉	97.5 ₀	97.6 ₉	98.78
d	5以上	98.0 ₀	97.3 ₀	97.3 ₂	97.1 ₇	97.2 ₈	98.24
e	3	95.2 ₅	94.8 ₅	94.8 ₃	94.6 ₈	94.8 ₅	95.00

* ベンゼン基準値 (ppm)

** Grant et al.²⁾ による加減則、炭素数12以上とて計算。

未知試料の化学シフト測定値、純粋な *n*-パラフィンの化学シフト値、および化学シフトの計算値を表3に示す。また、純粋な *n*-パラフィン試料の炭素数とその ¹³C スペクトルのシグナル強度比との関係を表わす検量線を図5に示す。この検量線を使って未知試料の炭素数を求めると13.4となる。未知試料は炭素数13または14であるか、或いは13と14の混合物であることが概算として決定できる。この結果はガスクロマトグラフィーによる分析結果(表4)とほぼ一致した。

文献1) K.W. Bartz et al, Anal. Chem. **36**, 2151(1964)

2) D. M. Grant et al, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2984(1964)

表4 市販 *n*-パラフィン試料のガスクロマトグラフィーによる定量結果

炭素数	重量百分率(%)
10	0.1
11	1.4
12	7.9
13	47.8
14	40.8
15	0.5
残り (i-iso-パラフィン)	1.5

ベンゼンヘキサクロライド (BHC) 異性体の

B-21

NMR スペクトル

(東工試)

山本 修, 早水 紀久子

(日電バリアン)

西田利昭, 佐藤至朗, 串田克彦

1, 2, 3, 4, 5, 6 - Hexachlorocyclohexane すなわち Benzene Hexachloride (BHC) には 5 種類の異性体があることが知られている。これらの NMR スペクトルについて demieux ら¹⁾ によりジオキサン溶液を 40 MHz で測定した結果が報告されているが、その中では大体の化学シフトの位置がジオキサンを基準にして示されているにすぎない。また 1968 年に Homer ら²⁾ は C-Cl 結合の磁気異方性の研究に関連して 2 つの異性体を 60 MHz で測定しているが、スペクトルの解析計算をしていないので、各々のプロトンに対する化学シフトは求められていない。

本報告において演者らは 4 種類の異性体の NMR スペクトルを測定して解析計算を行ない、すべてのスピン結合定数および化学シフトの値を得た。特に β 異性体は 6 個の塩素原子が全部 equatorial の位置を占めるので、6 個のプロトンは等価にほなり、通常のスペクトルからスピン結合定数を知ることはできないので、¹³C サテライトを測定してスピン結合定数を得た。 β 体の溶解度は一般に小さく、¹³C サテライトのスペクトルパターンは複雑に分裂するので、スペクトルの積算が不可欠であるが、従来の CAT 法では長時間かかりすぎて多くの困難が伴う。本報告ではこの ¹³C サテライトのスペクトルを Fourier Transform Spectroscopy (FT 法) を応用して測定した。

また γ 異性体の NMR スペクトルは常温では比較的線幅の広い single line になる。これは demieux らにより指摘されているように、環の反転によって生じる 2 つの chair 型が同じ形をとるので、常温では速い反転が起っているためと思われる。したがって低温にして分離したスペクトルを得て解析計算を行なった。

実験: Fourier 変換スペクトルは Varian FT-100 を Varian HA-100D に接続して測定し、スペクトルの積算および Fourier 変換は SS-100 コンピューターによって行なった。

測定はパルス間隔 2 秒で行ない Free Induction Decay (FID) を 16 回積算 (メモリー 2k を使用) した後、Fourier 変換して定常状態のスペクトルを計算してコンピュータ内には格納し (メモリー 2k)、これを繰返して定常状態のスペ

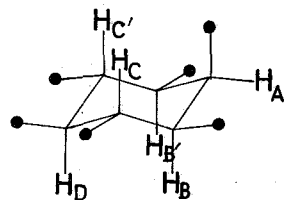
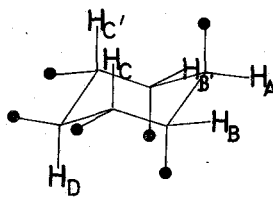
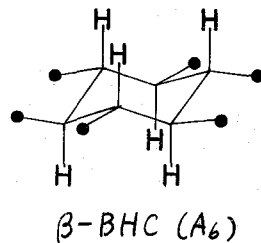
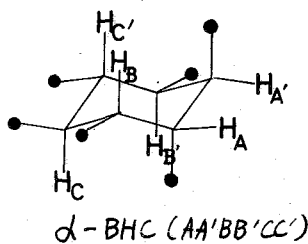


Fig. 1. BHC 異性体の化学構造

クトルを加算する方式を採った。FIDを全部で400回測定した。この間の時間は約4時間半であった。ロックシグナルには main peak を用い、FIDの測定には TMS のような基準物質は添加していない。

通常の定常状態のスペクトルはすべて Varian HA-100 で測定した。化学シフトは TMS から Hz 単位 (100 MHz) で表わしてある。

試料はすべて市販品を用い、ゾーンメルティング法あるいは昇華法によって精製した。重アセトンの飽和溶液あるいは約 20% 溶液に TMS を加えて内部基準とし、脱ガスをしてサンプリングした。

スペクトルの解析計算は LAOCOON II を FACOM 270/30 用に修正したプログラムを用いた。スペクトルパターンはローレンツ型として仮をつけてプロッターに描き出すようにした。

結果と考察. Fig. 1 に本報告で取り扱った4つの BHC 異性体の構造式を示した。また定常状態のスペクトルの解析の一例として、 δ 異性体の測定および計算スペクトルを Fig. 2 に示した。Fig. 3 は Fourier Transform Spectroscopy によって得た β 異性体の低磁場側および高磁場側の ^{13}C サテライトスペクトルである。同時にこの図の下側には、他の異性体の構造との比較類推から、Three-bond coupling $J^3 = 10.2$ Four-bond coupling $J^4 = -0.2 \text{ Hz}$ として計算した ^{13}C サテライトは、 0.4 Hz の半振幅の仮をつけたスペクトルが与えられているが、実測スペクトルとほぼ一致していることがわかる。

以上の結果を Table I にまとめて掲げた。 α 異性体および δ 異性体は常温で鏡い

Fig. 2. δ -BHC の NMR スペクトル

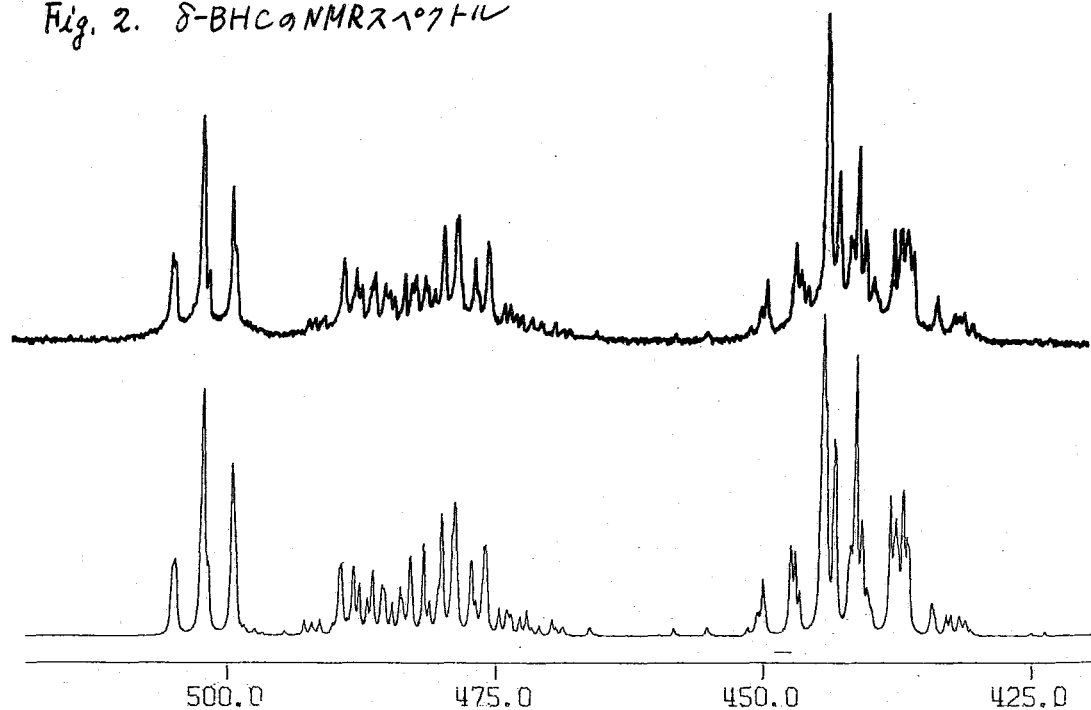
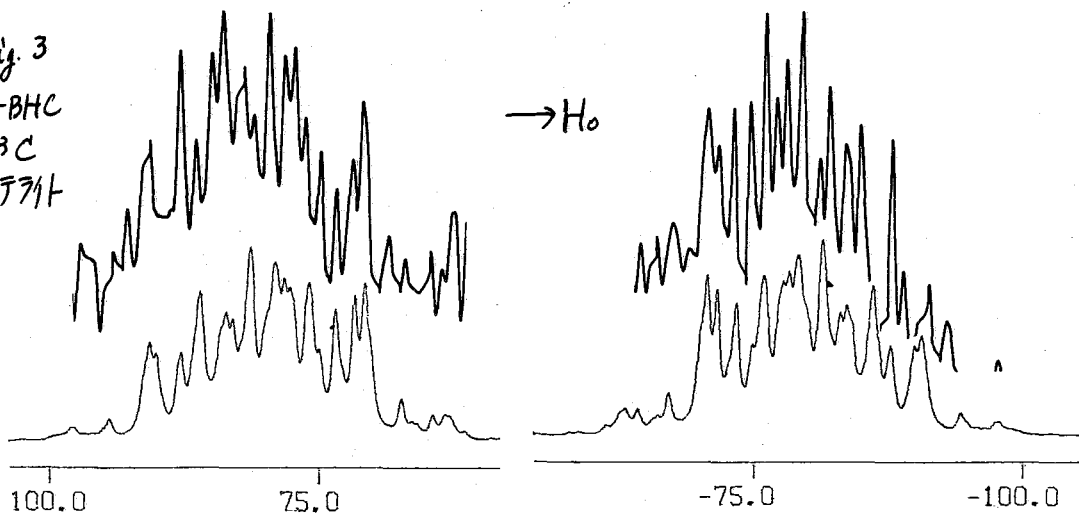


Fig. 3

β -BHC
の ^{13}C
サテライト



スペクトルを与えるので、これらの化合物のパラメーターの標準誤差は小さく、 $\pm 0.05\text{Hz}$ 以内である。ところが δ 異性体では上に述べたように低温スペクトルを解析しなければならなかったため、実際のスペクトルが得られず、パラメーターの標準誤差は一般に $\pm 0.2\text{Hz}$ 前後である。

また Three-bond coupling (J^3) および Five-bond coupling (J^5) の符号は正、Four-bond coupling (J^4) の符号は負と一般に考えられているが、Table I の 2, 3 の場合にはあてはまらない。しかしこれらの符号を変えて計算しても iteration法を使うとほぼ同じ値にもどってしまうこと、およびこれらのスピン結合定数の絶対値は小さいことなどから、実験誤差以内の問題と思われる。本報告で求めたスピン結合定数を比較検討してみると、同じような環の fragment、例えば α 異性体の $J_{\text{C-C}}$ と δ 異性体の $J_{\text{C-D}}$ においては、 α 体の C-C のプロトンと δ 体の C, D のプロトンとは隣接した環構造が同じであり、このような場合にはスピン結合定数はほぼ等しい値をとることがわかった。dihedral angle の変化とスピン結合定数との関連については検討中である。

化学シフトは濃度や測定温度によって変化するので、本報告のデータは厳密な議論に対しては適さないが、濃度条件は各化合物に対してほぼ等しいので、比較検討してみた。 δ 体の場合、 -51.5°C で測定したスペクトルを解析したが、この時の化学シフトの荷重平均値は 507.2Hz である。常温のスペクトル (single line) は 493.0Hz であるから 14.2Hz の差がある。温度を下げるとスペクトルは低磁場側に平行移動し、次第に分離してゆく傾向があるところから、この差は温度効果によって生じたものと考えられる。 δ 体の化学シフトを他の異性体の常温の化学シフトと比較するにあたって、 14.2Hz を低温で求めた値から差引いて考察した。一般に知られているように、equatorial proton の化学シフトの方が axial proton の場合よりも低磁場側に現われるが、この場合にも同じことがいえる。しかし隣接した炭素原子に塩素原子がどのように結合するかによって、化学シフトはかなり変化することがわかる。この様子を図にして Fig. 4 に示した。図で、a, e で表わし

たのは、隣接した炭素原子に塩素原子がどのように結合しているかと明らかにするためである。問題にしてゐるプロトンの近所は axial 位の塩素原子が存在す

equatorial proton

axial proton

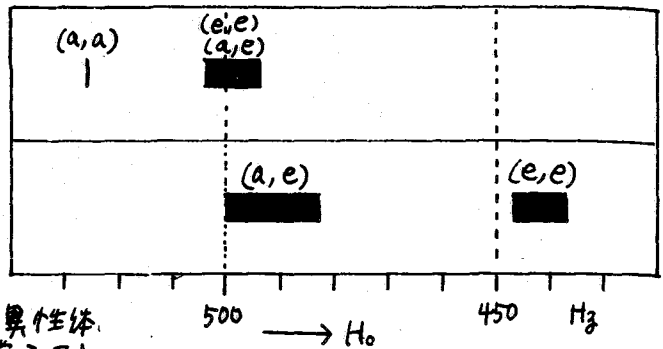


Fig. 4. BHC 異性体の化学シフト

ると、化学シフトは axial proton にあつても equatorial proton にあつてもほぼ同じように、低磁場側へ移動することこの図は明瞭に示している。これは C-Cl 結合の磁化率の異方性によつて生じたものと思われる。

Table I BHC 異性体の化学シフトとスピン結合定数 (Hz)

	d-BHC	β-BHC	γ-BHC *	δ-BHC	
化学シフト (100 MHz)	δ_A	504.1 (e)	447.3 (a)	541.8 (e)	502.0 (e)
	δ_B	496.5 (a)		507.9 (e) **	482.1 (a)
	δ_C	437.2 (a)		513.8 (a)	440.9 (a)
	δ_D			458.0 (a)	441.9 (a)
Three-bond coupling J^3	$J_{AA'}$	3.38 (ee)	10.2 (aa)		
	J_{AB}	3.28 (ea)		1.9 (ee)	2.83 (ea)
	J_{BC}	10.94 (aa)		.	
	$J_{CC'}$	10.25 (aa)		2.9 (ea)	10.88 (aa)
	J_{CD}			10.5 (ae)	10.17 (aa)
Four-bond coupling J^4	$J_{AB'}$	-0.49 (ea)	-0.2 (aa)		
	J_{AC}	-0.42 (ea)		-0.1 (ae)	-0.41 (ea)
	$J_{BB'}$			-0.2 (ee)	0.05 (aa)
	$J_{BC'}$	-0.26 (aa)			
	J_{BD}			-0.4 (ea)	-0.22 (aa)
Five-bond coupling J^5	$J_{CC'}$			0.2 (aa)	-0.16 (aa)
	$J_{AC'}$	0.29 (ea)			
	J_{AD}			0.0 (ea)	0.20 (ea)
	$J_{BB'}$	-0.04 (aa)			
	$J_{BC'}$			1.2 (ea)	-0.04 (aa)

* -51.5°C で測定。 ** 荷重平均値は 507.2 Hz, 常温の測定値は 493.0 Hz。

文献 1) R. U. Demieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein and W. G. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6098 (1958). 2) J. Homer and D. Callaghan, *J. Chem. Soc.*, **A1968**, 578.

○宮島 剛(日立那珂) 佐々木 喜男, 鈴木 美代子(阪大薬)

緒言 モノ置換ベンゼン メタ(M)及パラ(P)2置換ベンゼン誘導体に対するC-13化学シフトを測定し、化学シフトに対する置換基効果についての検討を試みた。又ベンゼンのC-13化学シフトへの環電流効果についても検討した。

実験 使用した試料は、すべて市販品である。モノ置換体C6H5Xで21種、m,p,2置換体C6H4XYで40種測定した。使用したNMR測定器は、日立R-20B形にR-206C炭素ユニット、R-208PWDプロトンワイドバンドデカフアラを附属させ、一部A-1600A S/N改善器を併用した。測定周波数は、15.0775MHzで、高周波掃引、External Lockで化学シフトは周波数カウンタで読みだした。又使用した試料管は、8mm o.d. 7mm i.d. のSample Spinningにて測定した。固体試料に対してはDM50溶媒を使用した。液体試料で溶媒効果を調べたが、測定濃度における溶媒効果は小さく、以後の検討では無視する。

ベンゼンC6H6をExternal Referenceとして採用した。測定の一例をFig 1に示す。その中のC-13信号の2本に分裂してあるが、これは¹³Jc-Fによるものである。¹³Jc-Fについては別の機会に発表する。(n=1~4)

実験結果の一部をTable I及IIに示す。

考察

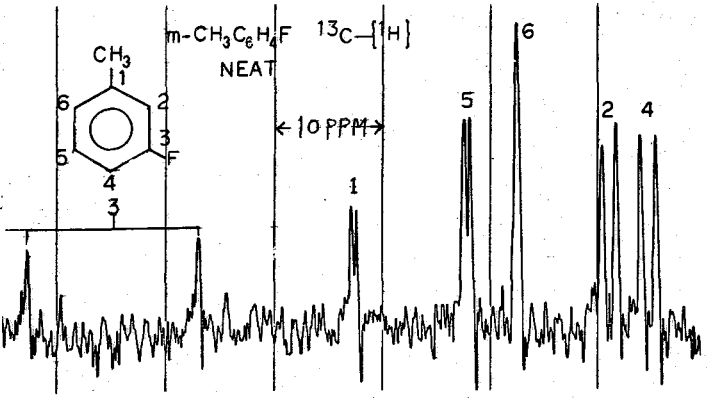
1. Simple Sum Rule について

演者が¹³C測定したm,p-C6H4XYのC-13化学シフトは、C6H6を基準としたC6H5XのΔ(C-13シフト)の和で表現する事が出来る。Table IIに見ることく、測定値と、計算値がよく一致している。異方性¹³C環電流効果等が小さいとすれば、C-13シフトはπ及σの電子密度により支配されることと考へるから、化学シフトに於けるSimple Sum Ruleの成立は、π及σ電子密度に於いても成立する事を示している。

2. 置換基効果

先に、C6H5XのH-1化学シフトと置換基定数σ¹⁾との相関係からπ電子密度を

求めることが出来、又これをσ²⁾ techniqueにより再現できることが判った。²⁾別に化学シフトに含まれるσ-電子密度の変化に対応する量を見積り、置換基定数σ¹⁾を用いて解析し、H-1化学シフトとσ^πとσ^σの和で表現し、σ-電子密度を求める事が出来た。Table IIIは、



6種のC6H5XのC-R, Ortho, Fig. 1 m-CH3C6H4Fの¹³C-[H]スペクトラム

meta, Para位の π 及 σ 電子密度のTotal電子密度について C_6H_6 からの変化分 $\Delta\rho_{Total}$ を示す。

化学シフトについては、電子密度、置換基の異方性、環電流効果等の諸因が働いておると考えられる。Fig.2に見られる如く、置換基の異方性の無視は得ると考えられる $CH_3^{(1)}$ $OCH_3^{(2)}$ $NO_2^{(3)}$ は、置換基の附着炭素、 m 位、 p 位の $C-13$ 化学シフトは $\Delta\rho_{Total}$ とよい相関関係がある事が判つた。又置換ベンゼン誘導体でも異方性の小さいものについては、たとえば $m-NH_2C_6H_4OCH_3$, $m-NH_2C_6H_4OEt$, $m-NH_2C_6H_4CH_3$ についても同様のことが言える。

この様に求めた $\Delta\rho_{Total}$ がortho $C-13$ 化学シフトのみが、直線関係から言えることは、 $H-1$ 化学シフトのときと同様にortho位と置換基との間の特殊な相互作用がある事を考えられる。Fig.2における直線からのズレのシフト値を $\Delta\rho_{ortho}$ とし電気陰性 $E.N.$ との関係を見ると相関関係が認められた。これをFig.3で示す。 $H-1$ の場合と比較すると、直線勾配が違っている。

3. 環電流効果について

演者は、別にベンゼン環電流が $C-13$ 化学シフトに及ぼす効果を見積る為には ρ の実験として、ベンゼン環の状態を考慮した銅線 ρ のJohnson & Bovey ρ の二種形 ρ_1 及 ρ_2 の變形の六角形ベンゼン模形をつくり、これに直流を流し、これによつて生ずる磁場増減の変化を追跡した。この結果判つたことは環電流効果は、 $H-1$ シフトのときと反対に負の符号を持つ。又その大きさは、円形模形で約3倍、六角形模形で約1.5倍である。炭素の場合、実際には ρ_1 の模形が ρ_2 の模形に比して、連続困難 ρ_1 が ρ_2 の平均値を採用し、 $H-1$ 環電流効果の2.2倍とする。

エチレン C_2H_4 は二重結合を持つが環電流はない。従つて、 C_6H_6 と C_2H_4 を比較検討する事により、 C_6H_6 の環電流効果を見積つた。 C_6H_6 , C_2H_4 の $C-13$ 化学シフトは次のごとくを示す。

$$\delta C_6H_6 = \delta\rho_{\pi_1} + \delta\rho_{\sigma_1} + \delta\rho_{ring\ current} + \delta Bond\ Anisotropy_1 \quad (1)$$

$$\delta C_2H_4 = \delta\rho_{\pi_2} + \delta\rho_{\sigma_2} + \delta Bond\ Anisotropy_2 \quad (2)$$

ここで C_6H_6 , C_2H_4 の $C-C$ 及 $C-H$ のBond Anisotropyの差は、小さいとする。これは、Cis-Dimethyl Ethyleneの二重結合炭素の $C-13$ 化学シフトが C_2H_4 と等しい⁽⁶⁾事からも推定出来る。従つて(1),(2)式の $\delta Bond\ Anisotropy$ は等しいとする。

$$\Delta\delta \equiv \delta C_2H_4 - \delta C_6H_6 = (\delta\rho_{\pi_2} - \delta\rho_{\pi_1}) + (\delta\rho_{\sigma_2} - \delta\rho_{\sigma_1}) - \delta\rho_{ring\ current} \quad (3)$$

$$\delta\rho_{\pi_2} - \delta\rho_{\pi_1} = 0 \quad (7)$$

$$\text{従つて} \quad \Delta\delta = (\delta\rho_{\sigma_2} - \delta\rho_{\sigma_1}) - \delta\rho_{ring\ current} \quad (4)$$

ρ_{π} (π 電子密度), ρ_{σ} (σ 電子密度)については多くの文献^{(7) (8) (9) (10)}があるが、ここではHoffman⁽⁷⁾の値を採用する。

$$\rho_{\sigma_2} - \rho_{\sigma_1} = +0.226 - (+0.101) = +0.125 \quad (5)$$

$$\Delta\delta = 5.2 \text{ p.p.m.}^{(10)} \quad (6)$$

よ、化学シフト/ σ 電子 1% = $76 \text{ ppm}^{(11)}$ を採用すると、

$$\delta\rho_{\sigma_2} - \delta\rho_{\sigma_1} = +0.125 \times 76 \div 9.5 \text{ p.p.m.} \quad (9)$$

(4), (6) (7) 式より, 次の値が得られる

$$\delta_{\text{ring current}} = -4.3 \text{ ppm} \quad (8)$$

一方, H-1 におけるは, C_2H_4 (in CCl_4) の τ 値 = 4.67⁽¹²⁾ 及び C_6H_6 (in CCl_4) の τ 値 = 2.734⁽¹³⁾ であるから, $\delta^{13}C_2H_4 - C_6H_6 \div 1.94 \text{ ppm}$ が得られ, この値は, 環電流効果の有無の差として, 一般に認められる。

$$\delta_{\text{ring current}} = 1.94 \times 2.2 \div 4.3 \text{ ppm} \quad (9)$$

(9) 式は, H-1 環電流シフト値と, 前述の環電流効果比から見積った値と, 前述の値とく, C-13 におけるは, H-1 と符号が逆の負であるから, 上記(8)式の計算結果とよく一致している。この事から, C_6H_6 の C-13 化学シフトに対する環電流効果は, -4.3 ppm と考えられる。

環電流による化学シフト $\delta_{\text{ring current}} \propto n^5$ (n : π 電子の数) で表わされる。Figey, Flammang⁽¹⁴⁾ はベンゼン置換体の環電流効果を, $\sum \Delta \rho_{\pi}$ (全 π 電子密度とベンゼンの全 π 電子密度の差分) に比例するとして, H-1 における置換ベンゼンの環電流効果を見積った。C-13 におけるは, 符号反対で 2.2 倍すればよい事から, 置換ベンゼンの C-13 における環電流シフトを, 見積った事が出来る。ベンゼンを基準にとれば, この値は, $\delta > +0.3 \text{ ppm}$ 以下と推定されることから, 化学シフトの検討において, 環電流シフトは無視する事とした。

Table I C_6H_5X C-13 Chemical Shift

X	C-X	ortho	meta	para
NH ₂	-19.29	+12.73	- 1.46	+ 9.81
OMe	-32.15	+14.05	- 1.53	+ 7.36
Me	- 9.21	- 0.73	+ 0.13	+ 2.85
NO ₂	-19.82	+ 5.10	- 1.13	- 6.36
CHO	- 8.62	- 0.80	- 1.33	- 5.97
COMe	- 9.21	- 0.27	- 0.27	- 4.71
CO ₂ Me	- 2.25	+ 0.07	- 1.26	- 4.51

Table III Total Charge Densities of Monosubstituted Benzene Derivatives

Substituent	C-R	ortho	meta	para
NH ₂	-0.069	+0.047	+0.008	+0.044
OMe	-0.158	+0.010	-0.006	+0.026
Me	+0.016	+0.021	+0.006	+0.010
CHO	-0.146	-0.069	-0.025	-0.040
CO ₂ Me	-0.146	-0.063	-0.023	-0.032
NO ₂	-0.360	-0.109	-0.046	-0.052

Ref. C_6H_6 (PPM)

Table II C-13 Chemical Shifts of 1,3-Disubstituted Benzene Derivatives (PPM)

R ₁	R ₃		1	2	3	4	5	6
NH ₂	OMe	obs.	-21.5	+27.0	-33.3	+24.3	- 2.5	+20.0
		calcd.	-20.8	+26.8	-33.7	+23.9	- 3.0	+20.1
		diff.	- 0.7	+ 0.2	+ 0.4	+ 0.4	+ 0.5	- 0.1
NH ₂	OEt	obs.	-21.8	+26.4	-32.6	+24.0	- 2.3	+19.9
		calcd.	-20.8	+26.8	-33.7	+23.9	- 3.0	+20.1
		diff.	- 1.0	- 0.4	+ 1.1	+ 0.1	+ 0.7	- 0.2
Me	F	obs.	-12.1	+11.9	-35.0	+16.1	- 1.3	+ 3.5
		calcd.	-10.7	+12.3	-35.0	+15.9	- 1.4	+ 3.3
		diff.	- 1.4	- 0.4	0	+ 0.2	+ 0.1	+ 0.2

文献

- 1) Y. Yukawa and Y. Tsuno; Nippon Kagaku Zasshi, **86**, 873 (1965)
- 2) Y. Sasaki and M. Suzuki; Chem. Pharm. Bull., **17**, 1090 (1969)
- 3) J. A. Pople; J. Chem. Phys., **37**, 60 (1962)

4) H. Yamada, Y. Tsuno and Y. Yukawa; Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1459 (1970)

5) C. E. Johnson and F. A. Bovey; J. Chem. Phys., **22**, 1012 (1958)

6) G. B. Savitsky et al; J. Chem. Phys., **49**, 2395 (1968)

- 7) R. Hoffman; J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963)
- 8) J. A. Poplitz and D. P. Santry; Mol. Phys., 9, 301 (1965)
- 9) J. P. Bone and H. H. Jaffé; J. Chem. Phys., 48, 1807 (1968)
- 10) K. Fukui et al; Bull. Chem. Soc. Japan., 35, 38, (1962)
- 11) T. D. Alger, D. M. Grant and E. G. Paul; J. A. C. S., 88, 5398 (1966)
- 12) Banwell et al; Mol. Phys., 3, 351 (1960)
- 13) Tiens ; J. Phys. Chem., 62, 1151 (1958)
- 14) H. P. Figeys and R. Flammang; Mol. Phys., 12, 581 (1967)

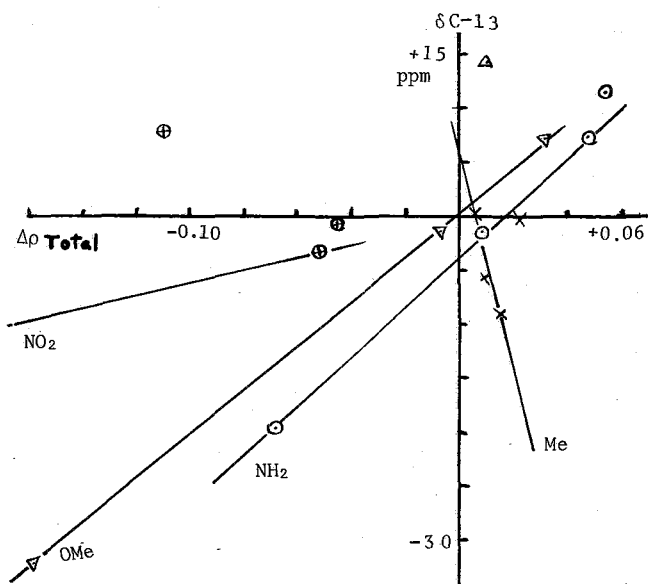


Fig 2. C_6H_5X a $\delta C-13$ a $\Delta\rho_{Total}(\pi+\sigma)$ a 相関

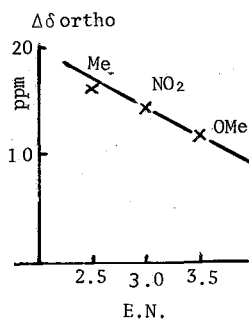


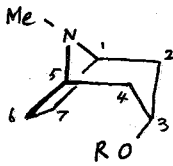
Fig 3.
 C_6H_5X a $\Delta\delta_{ortho}$
 a 電気陰性度 E.N.
 a 相関

C-13 NMR におけるPNDの応用 - 2

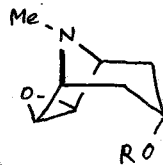
B-23

(日電バリアン) ○西田利昭 佐藤至朗
(京大工) 大橋 守

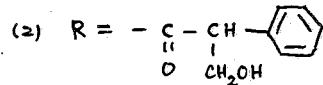
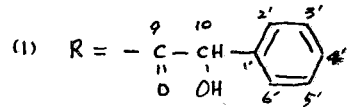
著者らは SuperCom-NMR の応用としてアルカロイド類のプロトンスペクトルにおける contact shift を調べようとして、Homatropine (1) の環上のプロトンがオバ2 chemical shift を異にすることに気づいた。部分的に構造上の対称性があること同一分子内に不斉中心が存在するとプロトンの非等価が観測される例はすでに報告されている。例えば (-) - scopolamine (2) の 6-H と 7-H は chemical shift が異なり AB-quartet を示す。¹⁾ この chemical shift の差異は、分子内の不斉中心とそれらに結合したフェニル基の異方性効果によるものと、6-H および 7-H がフェニル基による異った効果を受けようとするためと説明されている。



(1)



(2)



Homatropine (1) の 220 MHz プロトンスペクトルの assignment を表 1 に示す。²⁾ この方の chemical shift の差異が置換基の異方性効果によるものか、あるいは環状構造に非対称があるのかを調べる目的で、C-13 NMR を測定した。

実験

試料は市販品を精製せよにえつた。装置は Varian HA-100D, V3530 wide sweep unit, V3512-1 proton noise decoupler, YHP-4204A audio oscillator, V4335-1 double tuned 8mm probe を用い、25.144 MHz frequency sweep mode の natural abundance PND および CW decouple スペクトルを積算した。spectrometer および V3530 wide sweep unit は Varian SpectroSystem 100 により制御した。測定は 8mm (od) 試料管を使用し、ジオキサンおよびベンゼンを溶媒とした。また溶媒のシグナルを internal lock のシグナルに使用した。C-13 chemical shift は内部標準 TMS を 0 ppm とし、低磁場側へ正符号を振り出した (δ_c)。

結果と考察

Homatropine (1) の C-13 NMR スペクトルの assignment を表 2 に示す。CW-off resonance スペクトルと対応させることにより、CH₃-, -CH₂-, -C- の帰

表1 220 MHz proton spectrum

assignment	chemical shift
1 - H	2.94 ppm
5 - H	3.10
2 - Hax	1.43
4 - Hax	1.73
2 - Heq	2.07
4 - Heq	2.18
3 - H	5.05
6 - Hexo	1.63
7 - Hexo	1.76
6 - Hendo	1.88
7 - Hendo	0.98
N - CH ₃	2.23

in CDCl₃

表2 C-13 spectrum

assignment	chemical shift (δc)
1 - C } 5 - C }	59.8 ppm
2 - C } 4 - C }	36.4
3 - C } 10 - C }	69.0
6 - C } 7 - C }	73.6
	25.4
	25.8
N - CH ₃	40.0
9 - C	172.4
1' - C	140.0
2',6' - C } 3',5' - C }	126.8
	128.3
4' - C	127.9

in C₄H₈O₂ at 25.144 MHz.

順が容易にできる。環と構成に2113炭素のうち1-Cと5-C, 2-Cと4-Cは互いにほぼ同じ chemical shift を示すが、6-Cと7-Cは0.4 ppm chemical shift が異なる(この測定における分解能は0.2 ppm)。

この環が歪んで対称性が下がる、2113と仮定すると他の炭素の chemical shift にも差異を生ずると考えられる。このプロトンおよび炭素の非等価性は置換基による異方性効果と解釈できる。

文献

- 1) S. R. Johns and J. A. Lamberton, Chem. Commun., 1965, 458.
- 2) M. Ohashi, I. Morishima, T. Yonezawa, and T. Nishida, Tetrahedron in press.

国立がんセンター研. ○津田 充 彦, 川 添 豊
日本電子 今 成 司, 竹 内 誠

1. はじめに

C-13 NMR に関しては、最近 Proton Decoupled Method による測定が容易になり、多くの報告がなされつつある。有機化学、特に構造化学、更に分子の反応性の研究への応用についても極めて、有用であることが示されている。我々は含窒素化合物、特に piperidine の様な脂環化合物の溶液中に於ける立体構造の研究を行って来たが、今回その基礎的データの一つとして、主として alkylpiperidine 類の四級塩の、C-13 化学シフトの測定を行い、既に Grant,¹⁾ 森島²⁾ 等により報告されている CH₃ 置換基の効果と対比して考察を行った結果について報告する。

2. 実験及び測定

C-13 NMR の測定は、JNM-FH-100 を用い、C-13 共鳴周波数は 25.1 MHz で観測し、power amp SD-HC と IS-100 を併用し、全 proton を decouple して測定。Sample は飽和水溶液を 8 中 sample tube に入れて用いた。測定を行なった化合物は、次のものの methiodides 及びそれらの重水素化合物である。piperidine, N-CH₃ piperidine, N-CH₃ pipercolines (α, β, γ), N-CH₃-dimethyl piperidines (2,3-cis, 2,4-cis, 2,5-cis 及び trans, 2,6-cis, 3,4-cis, 3,5-cis,) N-CH₃-2,4,6-trimethyl piperidine (cis-cis) 等である。水に難溶のものについては、その counter anion を I⁻ → Cl⁻ に 交換して測定した。測定濃度については、厳密な考慮を払わなかった。Chemical shift は CH₃OH を外部規準にして表わした。

3. Spectral Assignments

signal の帰属は次の 3 点を基礎にして行った。

1) symmetric substituted derivatives による signal intensity からの考察 (図表 1)

2) 適当な重水素化合物を合成し、それらのスペクトルの比較による帰属。N-¹³CH₃ の eg. αX 及び側鎖 C-¹³CH₃ の帰属はこの本法を基礎とした。その 1 例を Fig 1 a-c で比較して示した。

3) 環内炭素の帰属は Grant¹⁾ の cyclohexane 系化合物に於けるメチル置換基則を考慮して行った。しかし、環内 3,4,5 position については、Grant rule を適用しても決定出来ない場合もあり、未帰属のもの>残されているものもある。

4. 結果と考察

A. Chemical Shifts of Ring Carbons

(I) の α, β, γ 位 C の chemical shift (CH₃OH ext. stand.) を基準値として、側鎖 C-Me

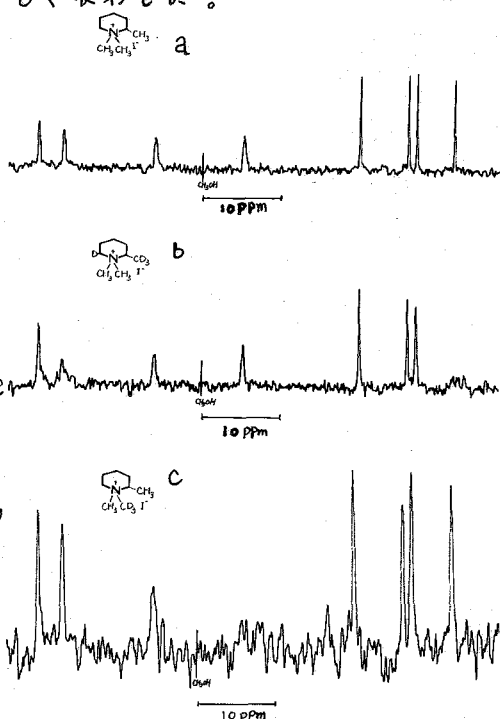
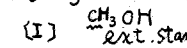
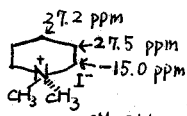
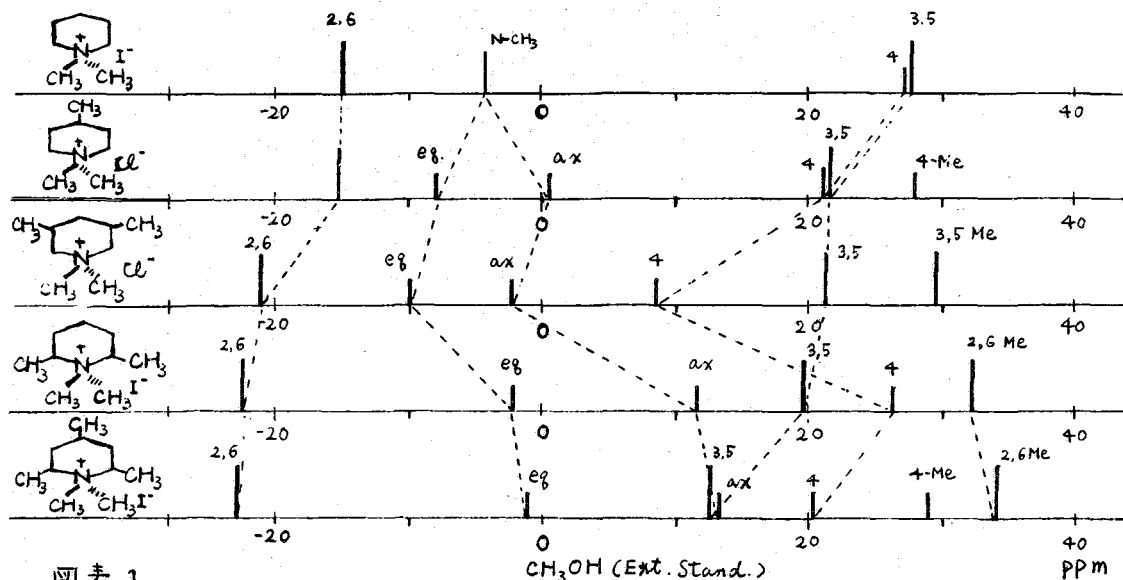


Fig 1. C-13 NMR Spectrum

C-13 Chemical Shifts of Symmetric Substituted Piperidinium Derivatives



図表 1

の環炭素に対する置換基効果の考察を行った。その結果を図表3に示した。Grant¹⁾等が報告している cyclohexane 誘導体について得た、置換基効果に関する規則性、即ち、high shift, low shift の符合及び shift の大きさは piperidinium 誘導体についても、一般に適用出来るものと結論され~~た~~。特に γ -C 及び δ -C にみられる効果は、四級窒素を通じてその電子的効果が T 位に及んでいるものとして興味あることである。 β e 効果は cyclohexane のそれより、小さい値を与えており、更に環内 ^{13}C 2.6 に与える効果は、環内 ^{13}C 3, 4, 5 に与える効果よりも小さい値となる傾向が認められた。 α a, β a 効果については、例数も少く又同時に含まれる他の効果を消去して求めた為、今後更に検討する必要がある。

B. Chemical Shifts of N-methyl carbons

piperidinium 誘導体において、piperidine

ring の反転がとまっている場合、一般にその eg-methyl¹³C

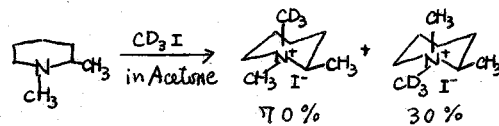
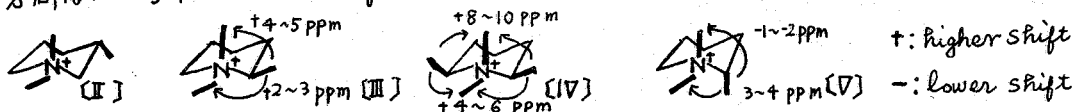


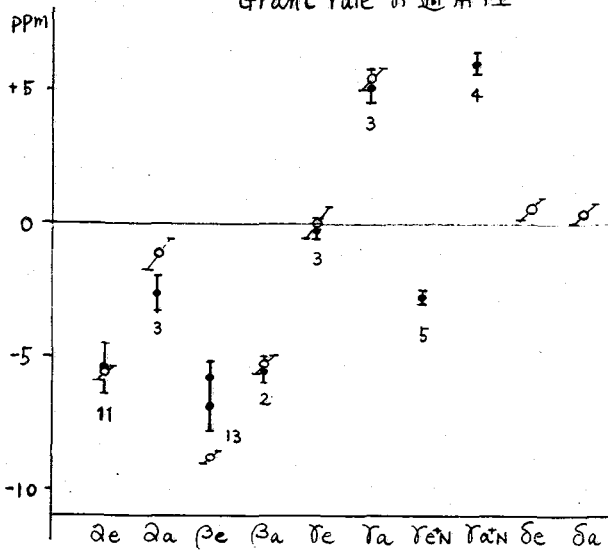
図-2

及び α -ax-methyl¹³C は、それぞれ異なる chemical shift をもっており、一般に ax-N-¹³CH₃ が対応する eg-N-¹³CH₃ より higher field に吸収線を与える。この事は Fig-1c に示す如く、図-2 の様な反応を得た化合物を利用して確かめた。即ち Fig1c に示す化合物中の axial N-methyl の 70% は N-CD₃ であり、従って singlet signal として観測される吸収は 30% に過ぎない。従って吸収強度の大きい low field の signal が equatorial N-¹³CH₃ と帰属出来る。eg-N-¹³CH₃ 及び α -ax-N-¹³CH₃ の chemical shift に与える側鎖 C-CH_3 基の置換基効果として次の様な規則性が認められる。即ち α 位 CH_3 基の効果は下図に示す通りであるが、興味あることにこの効果の lower, higher の方向は N-CH₃ proton の shift に与える α -CH₃ の効果と同様の傾向である。

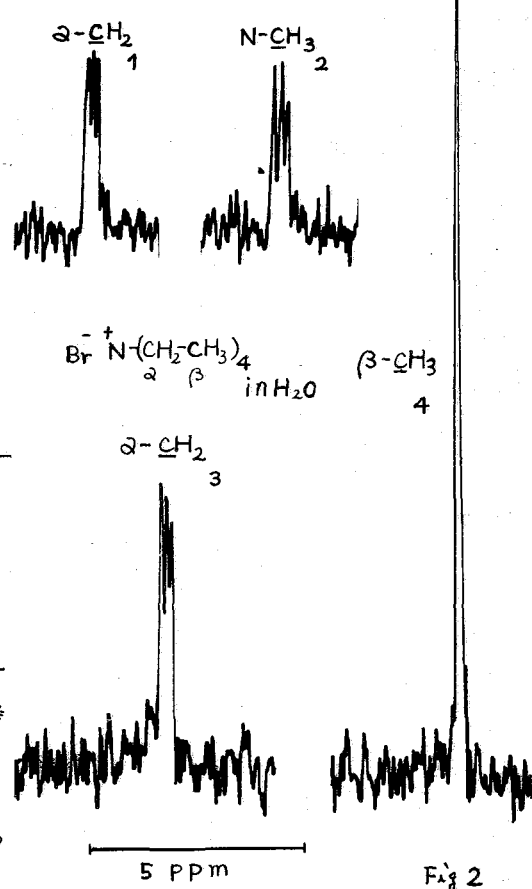
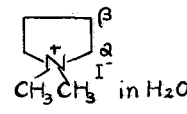


置換基効果による化学シフト

Grant rule の通用性



○— cyclohexane deriva. (Grant)
 ●— piperidinium deriva. (this work)
 数字は頻度を示す 図表3

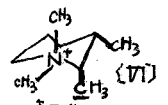


¹⁴N-¹³C Spin Spin Coupling

また eq- 及び ax- N-¹³CH₃ の shift の差 (internal shift) は [II] type で 8.0 ± 0.5 ppm, [III] type で 11.7 ± 0.3 ppm, [IV] type で 14.2 ± 0.3 ppm, [V] type で 2.5 ± 0.5 ppm となり. この internal shift の差だけからも α-CH₃ の配座に依る知見が得られることとなる. この効果は Grant³等が述べている, sterically induced non bonded repulsive interaction による.

¹³C 電子密度の変化に対応すると考えられ. 演者らが先に述べた PMR の効果も bond anisotropy の効果だけによるものではないことを示唆している. C. Chemical Shifts of C-methyl Carbons

piperidinium 誘導体に於いて. α 及び β 位の C-¹³CH₃ が β, γ 位の C-¹³CH₃ に比して, higher field にあるのは. 上述した如く sterically induced non bonded repulsive effect によるものと考えられ. 特に [VI] の α-axial C-¹³CH₃ のように. 立体的にこみ合った位置にある α-methyl 基は 40.3 ppm と. 更に 7~8 ppm higher shift し

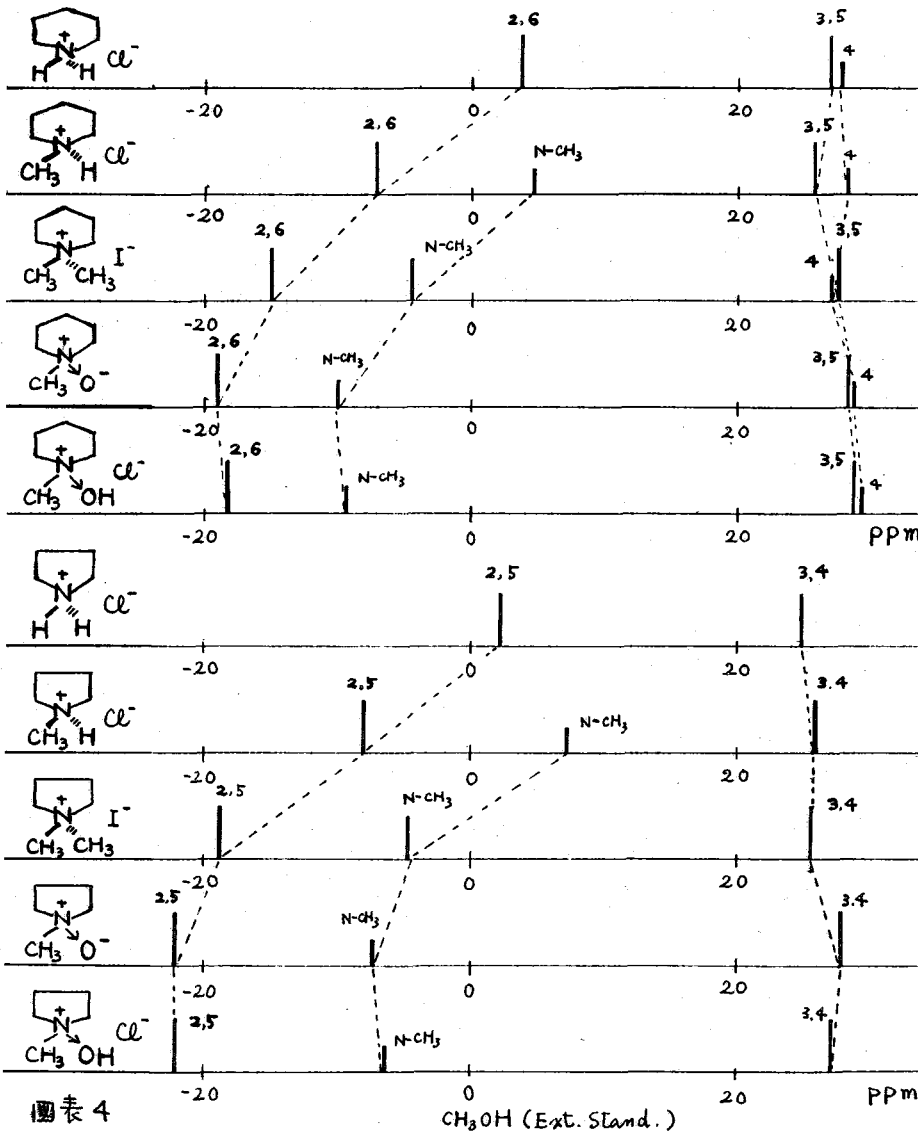


ている. また C-¹³CH₃ の equatorial, axial による差も. Grant¹⁾, 森島²⁾らが報告しているように. Ca. 4~5 ppm axial methyl carbon が対応する equatorial methyl carbon より higher field に共鳴線を与える.

D. ¹⁴N-¹³C Spin-Spin Coupling 窒素原子に於いて. 球対称性のよい N 原子. 即ち四級塩型の ¹⁴N 化合物に於いては. 窒素核との spin coupling が PMR に於いて. β 位 proton と 1.8~2.0 Hz の order で観測されるが. C-¹³NMR に於いても同様の条件下では. ¹⁴N-¹³C spin-spin coupling が期待されるので. 慎重な測定を行

¹³C-化学シフトに与える⁺N置換基の効果

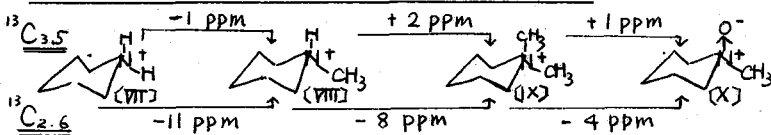
検討した。その結果 Fig 2 に示すように、明瞭な coupling が、⁺N の α 位 Carbon に対して観測された。
pyrrolidinium 塩については、ring methylene ¹³C と N-¹³CH₃ とでは明らかに、その Coupling constant が異なり、それぞれ、3.1 Hz, 4.2 Hz であつた。この様に四級塩型⁺N の α 位 ¹³C の signal は、⁺N との Spin coupling により、signal height が明らかに低く観測され、従つて該 ¹³C の signal assignment の一助とすることが出来る。



図表 4

E. ¹³C-化学シフトに与える⁺N置換基の効果

piperidinium 誘導体に於



いて、⁺N 置換基による環内炭素への効果を検討した結果を図表 4 に示した。(VII) から (VIII) への変換は、βe 及 α' γe に対応する βeN, γeN であり、(VII) から (IX) への変換は βa 及 α' γa に対応する βaN, γaN である。cyclohexane 系に於ける置換基効果と、これらの値を比べると、興味あることに βe, βa の効果は enhance されるのに反して、γa の効果は殆んど観測されない。これらの相違については現在検討中である。なお、N-oxide とすると (X)、O の inductive effect と考えられる lower shift が α' C に見られる。

- 1) Don K. Dalling and David M. Grant. J. Am. Chem. Soc., 89 6612 '67
- 2) 才 8 回 NMR 討論会 p. 136. 1969. 東京
- 3) David M. Grant and B. Vernon Cheney J. Am. Chem. Soc., 89 5315 '67
- 4) Y. Kawazoe, M. Tsuda and M. Ohnishi. Chem. Pharm. Bull. 15 214 '67

アルキルビフェニールにおける NMR-¹³C のケミカルシフトに現われる置換基の効果日本電子 長谷川 秀夫・今成 司・丸山 哲男
愛媛大 理 根本 藤人・石津 和彦

〔序〕 芳香族化合物の中で、ビフェニールは、簡単な分子構造でありながら、立体構造的に興味ある多くの問題を含んでいる、中でも、ビフェニールのオルソ置換体は、立体障害が考えられることから特に注目される化合物である。

我々は、今までにアルキルビフェニールの陰イオンラジカル(アルカリ金属還元により生成)の対電子密度の分布を、ESR法により決定し、置換基の効果・立体障害・超共役あるいは、イオン対の問題について報告してきた¹⁾

これらは、いずれもアルキルビフェニールの陰イオンラジカルを構成する水素核に注目して論じたものであった。立体構造についてこれらの結果と比較する目的でここでは、アルキルビフェニールの中性分子に関する¹³C核および¹H核のNMRの観測より、置換基の効果に基づく立体構造を検討する。

1) K.Ishizu, et al., Bull. Chem. Soc. Japan., 42, 2808 (1969) etc. ²⁾

〔実験〕 各試料は合成し、ESR法などで確認されたものを使用した。

¹³C-NMRの測定は、水素核用 100 Mc NMR装置に、25 Mc ¹³C用の検出器を接続した。測定方法は、NMRテクニックの一方法である、デカップル法を使用し、ヘテロデカップラーで水素核を完全デカップルし観測する、これは、¹³Cスペクトルに対し、水素核完全照射により多重線が単一線になると同時に、



NOE (Nuclear Overhauser Effect) による NMR信号の増大化を使用し観測した。試料管は、8 mmφ のものを使用し、濃度は、各々数 10% の THF 溶媒とした。

2) K.Ishizu, et al., Kogyo Kagaku Zasshi 68, 1522 (1965) etc.

〔結果と考察〕

----- Aromatic Ring Carbon -----

1) p-, m- Alkyl Biphenyl - ¹³C Chemical Shift

図-1 および図-2 において、印で示めす各位置は、ベンゼン環-¹³C を基準とした時の各位置における¹³C-ケミカルシフトの観測値を示めず、また 印は、ビフェニールの各ケミカルシフトの値に、各化合物に相当する mono-alkyl benzene の各値を加算した値で、加成性が成立すると仮定した時の値である。各置換体とも、非常によく一致がみられる、すなわち加成性³⁾が成立しているといえる。

3) H.Spiesecke and W.G.Schneider, J.Chem.Phys., 35, 731 (1961)

----- Chemical Shift の計算 -----

alkyl基のパラメーター: δ として Inductive Model を考えた。 $\alpha_R = \alpha - \delta\beta$ として Hückel M.O. を計算する。この結果をもとに、各炭素上の全電子密度:

ρ , および, その位置の自由原子価: F を求める, この値より

Karplus-Pople の式⁴⁾

$\Delta\sigma_{ppm} = (86.7 + 460 \lambda_n)(\rho - 1) + 460(F - 0.399)$ を持ち, ベンゼン環-¹³C の共鳴点からのシフト $\Delta\sigma$ の結果を 図-2 および 図-4 に示す. (ここで, λ_H (polarization of a C-H bond) = 0 とした.)

図-1 p-alkyl biphenyl (aromatic carbon-¹³C)

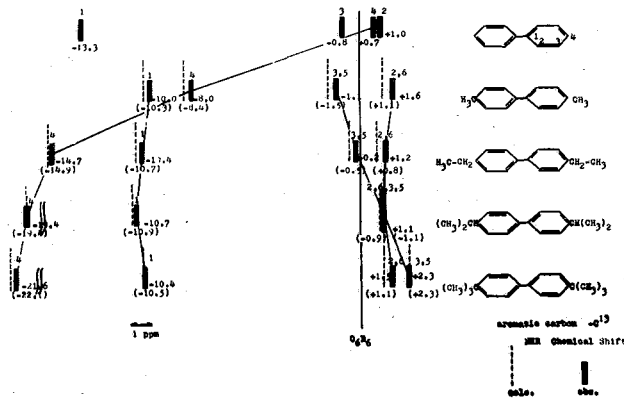
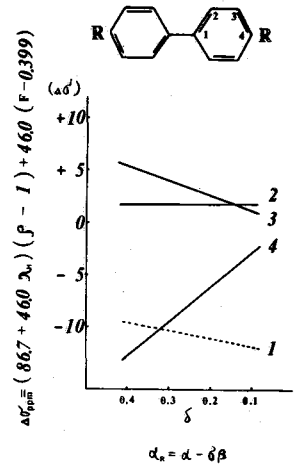


図-2 p-alkyl biphenyl



4) M. Karplus and J.A. Pople, J. Chem. Phys., 38, 2803 (1963)

図-3 m-alkyl biphenyl (aromatic carbon-¹³C)

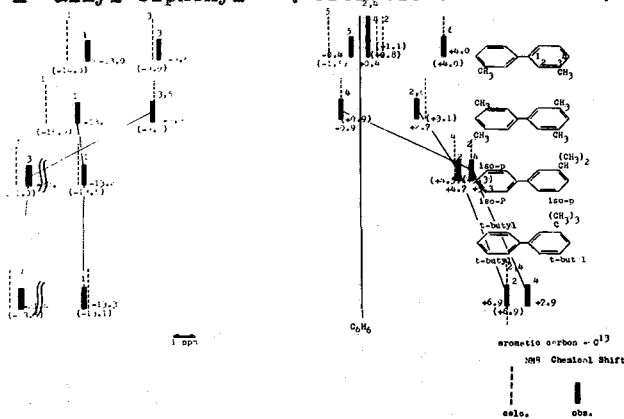
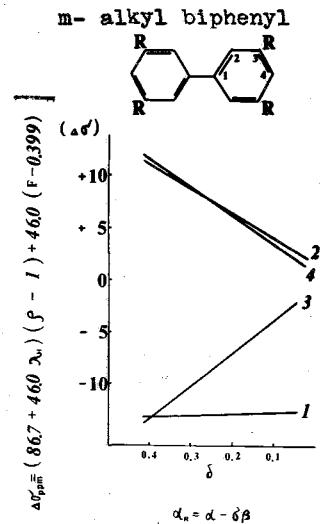


図-4



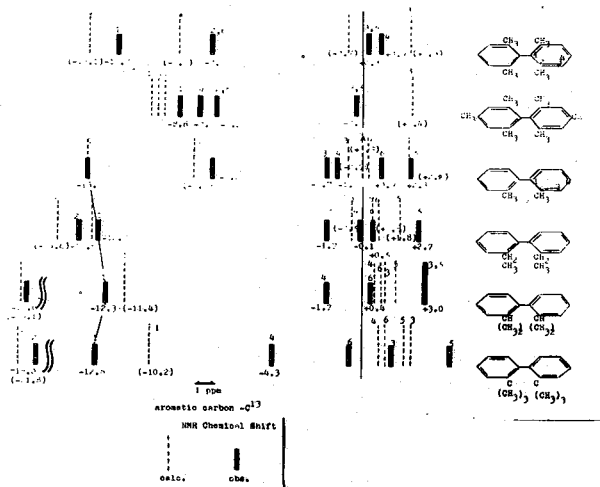
P -, および m -, 置換体については, ¹³C-ケミカルシフトに関して, いずれも, 先に仮定した Inductive モデルによって説明された. 即ち, アルキル基として加わったメチル基の増加に対して δ の値を大きく取ることによって, ケミカルシフトは, 説明された.

2) o-Alkyl Biphenyl ^{13}C Chemical Shift

同様な方法で、一連の O-置換体の結果を図-5に示めす。

図-5

o-alkyl biphenyl (aromatic carbon- ^{13}C)



加成性は成立せず、また近似計算とも大きく、くいつが説明できなかつた。

そのために、アルキル基に注目した。

Aliphatic Carbon

i) p-, m-Alkyl Biphenyl ^{13}C Chemical Shift

図-6および図-7は、cyclohexane- ^{13}C を基準とした時の、アルキル基自身の、 ^{13}C ケミカルシフトを [] 印で示めす。 [] 印は、各化合物に相当する alkyl benzene の各値を示めす。各ドフェニール置換体とも、アルキルベンゼンにおける各値と変っていない。

p-alkyl biphenyl (aliphatic carbon- ^{13}C)

図-6

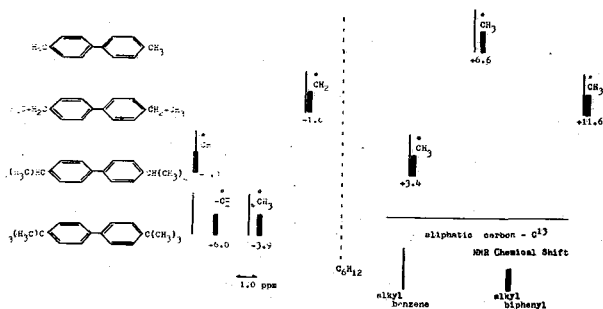
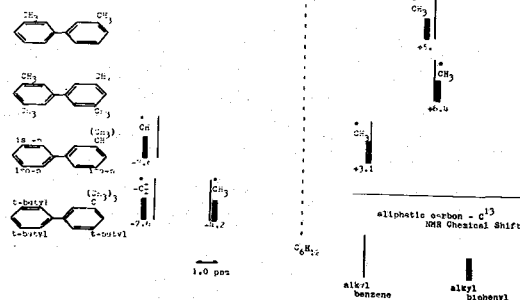


図-7

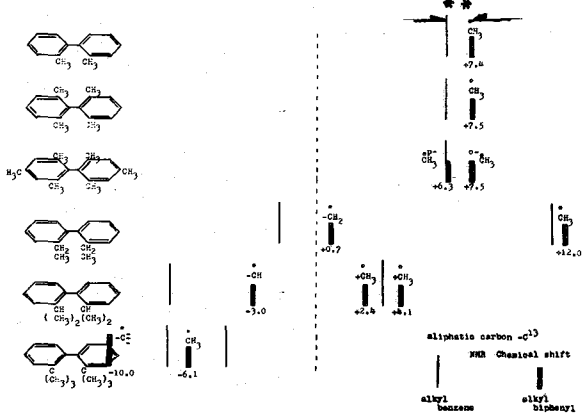
alkyl biphenyl (aliphatic carbon- ^{13}C)



ii) o- Alkyl Biphenyl -¹³C Chemical Shift

図-8 o- alkyl biphenyl (aliphatic carbon -¹³C)

同様な方法で、一連の o-置換体の結果を、図-8に示めす。ここでは、アルキル基として、メチル基のみに注目する。o-位置の値は、p-位置(あるいは、トルエン)の、値よりおよそ 1 ppm high field shift していることに注目したい。同様な操作によって、メチル基の ¹H核の各ケミカルシフトを、図-9に示めす、o-位置の値は、トルエンなどの値に対して、



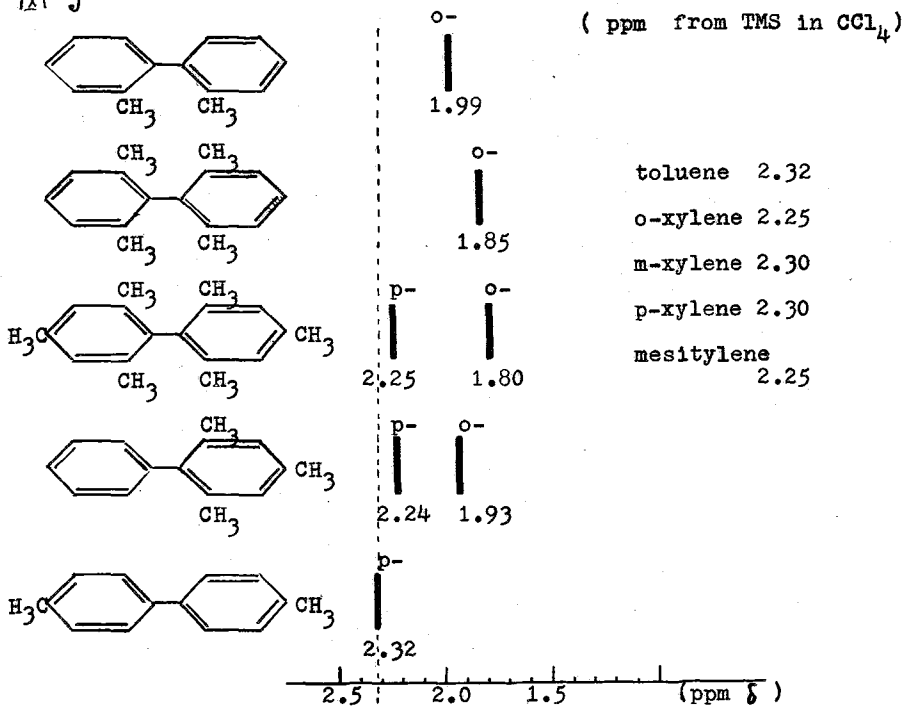
おおよそ 0.4 ppm high field shift していることが認められた。

上記する所の

o-置換体におけるメチル基の高磁場シフトは、立体障害による影響が加味しているものと恐れられるが、その取扱いについては検討中である。

図-9

¹H Chemical Shifts in CH₃ group



【結論】

- 1) Aromatic Ring Carbon の Chemical Shift ----- p-, m-, 置換体 ----- アルキル基による Inductive effect によって説明される, 加減性が成立する.
- 2) Alkyl Carbon の Chemical Shift ----- p-, m-, 置換体 ----- モノアルキルベンゼンの各値と変らない.
- 3) Methyl Carbon の Chemical Shift ----- o-メチル置換体 ----- o-メチル基は、トルエンの値に対して、1 ppm high field shift する.
- 4) Methyl Proton の Chemical Shift ----- o-メチル置換体 ----- o-メチル基は、トルエンの値に対して、0.4 ppm high field shift する.

2 置換ナオフェン誘導体の¹³C NMR.

B-26

(日之・那珂) ° 藤枝 邦美
 (名工大) 高橋 憲助
 (山形大・工) 曾根 澄

ナオフェン化合物の内代表的な2-位置置換化合物について、置換基がナオフェン環の各炭素へ及ぼす影響を¹³C NMRスペクトルから調べた。

置換基の直接結合しているC-13のケミカルシフトは、ベンゼン環に於ける同じ置換基のC-13ケミカルシフトと、非常に類似した傾向を示し、又3-, 4-, 5-位のケミカルシフトはo-, m-, p-位と同様な様子を示した。従って、前にSpiescke, Schneider¹⁾らがベンゼン化合物について示した置換基の共鳴効果も考慮してもよいと思われる。

炭素に直接結合したプロトンとのスピン結合定数J_{CH}は、前に²⁾確認したごとく、置換基の種類によらず、環を形成しているC-13の位置にのみ関係している。

ベンゼン・ピリジン類^{3)~6)}については置換基の効果が、¹³C NMRスペクトルより論じられているが、ここでは上記の様な結果がナオフェン化合物について得られたので報告する。

〔実験〕 供試料は全て既知の文献値に合致する。測定試料は大部分

Neat, 一部アセトン溶媒で天然存在比のC-13を測定した。測定機は永石並石システムの日之R-20B型NMRスペクトロメータ、¹³C測定用RFユニットR-206を使用し、中心周波数15.078MHzで周波数掃引を行なった。スペクトロメータは'HシグナルによるExt. lockシステムを採用している。ケミカルシフト測定はプロトン全域をデカップリングしながら測定した。デカップル・スペクトルの一例を図1に示した。

この測定機は日之R-20B PWDプロトンワイドバンドデカップラを使用し、雑音平均化には日之A-1600A信号平均化分析計を用いた。試料は8mm O.D. サンプルチューブを回転し、ケミカルシフト値はEnrichしたCH₃IをExt. ref.とし、CS₂ ref.への換算は $\Delta\delta = \delta_{CH_3I} - \delta_{CS_2} = 213.6 \text{ ppm}$ として表示した。

各ピークはピークの中点を周波数カウンターで直読し、ケミカルシフトは $\pm 0.2 \text{ ppm}$ 以下、Jについては $\pm 0.3 \text{ Hz}$ 以下の精度である。

〔結果と考察〕 スペクトルの各ピークの帰属の確認はプロトンをデカップルしない¹³Cスペクトルの¹J_{CH}、及α'プロトンとのLong rang 結合定数(²J_{CCCH}, ³J_{CCCH})を検討して決定した。例えば典型的な例として2-CNナオフェンについて記述すると、このプロトンデカップルスペクトルは各々5本のピークを有し、通常のスぺクトルは3種のプロトン直結の¹J_{CH}を持ち各々174, 173, 194 Hzの大きさを示す組と、Long rang 結合のみで微細なスペクトルを示す2種の組がある。先に発表された例²⁾のごとくナオフェンの場合 $182 \text{ Hz} < ¹J_{CaH} < 190 \text{ Hz}$, $161 \text{ Hz} < ¹J_{CbH} < 176 \text{ Hz}$ である

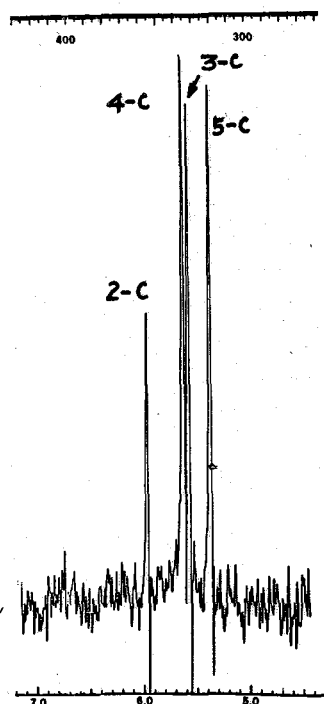


図1. 2-CNナオフェンの¹³Cスペクトル (プロトン・デカップル)
 SWEEP WIDTH 100PPM
 SWEEP TIME 100 sec.

表1. 2置換ナオフェンのケミカルシフト (^{13}C , ^1H)

Substituent	C-13 Position ¹⁾					H-1 Position ⁴⁾		
	2	3	4	5	Others	3	4	5
1. Thiophene.	68.1	66.3	66.3	68.1		5.54	5.54	5.73 ₅
2. CHO ²⁾	49.1	56.1	64.4	57.9	9.7(CO)	6.13 ⁵⁾	5.61	6.13
3. CH ₃ CO	47.8	60.5	64.7	59.5		6.09 ₅	5.57 ₅	5.99
4. I	117.7	54.8	62.8	60.2		5.67	5.22	5.74
5. CO ₂ CH ₃	59.3	59.7	65.4	60.6	30.7(CO)	6.24	5.51	5.92
6. CN	85.4	56.5	66.2	61.1	80.5(CN)	6.00 ⁶⁾	5.53	6.18
7. NO ₂ ³⁾	49.0	66.3	67.9	61.7		6.30 ₅	5.46 ₅	5.88
8. Br	74.9	62.5	64.8	65.4		5.46	5.26 ₅	5.60
9. Cl	63.1	67.2	66.6	69.1		5.31 ₅	5.29	5.46 ₅
10. CH ₃	53.5	67.8	66.1	69.9		5.17	5.33	5.46
11. C ₂ H ₅	47.9	71.9	68.2	72.7	171.7(CH ₂) 174.4(CH ₃)			
12. OCH ₃	25.8	88.9	68.0	81.1		4.59 ⁶⁾	5.10	4.90

1). CS₂よりのシフトを PPM で示した。精度は ±0.2ppm 以内である。

2). CHO, I, CO₂CH₃, NO₂, Br, CH₃ については Ref. 参照。

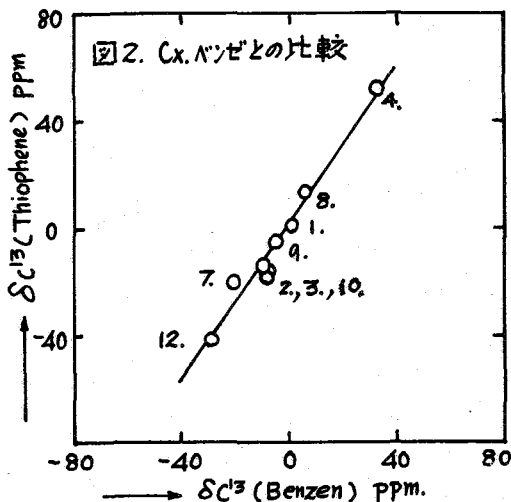
3). 61wt% アセトン溶液で測定した。

4). C₆H₁₂ よりのシフトを PPM で示した。5mol% シクロヘキサン溶液。精度は ±0.02ppm。

5). CHO, CH₃ については一次ホフの解析値である。

6). R.A.Hoffman, S. Gronowitz, Arkiv Kemi, 16, 539 (1960)

ことを考慮すると $J_{\text{CH}} = 174, 173 \text{ Hz}$ を示すのは $\beta\text{-}^{13}\text{C}$, しかも Long. Lang 結合定数で Triplet Triplet を示す事を考えて $J = 173$ は 4位の C-13, 174 は 3位, 従って残り 194Hz は 5位 C-13 となる。残り 2種の内で Multiplet を示すのが, 他の化合物とも同様であり環の C-13, つまり 2位, 小さな J を有しているが見掛け上 Singlet のスペクトルは -CN と判断できる。



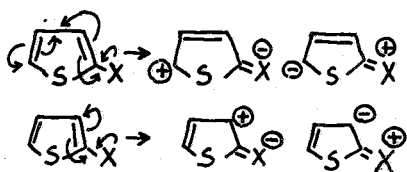
他の化合物についても同様に考えて帰属を決定した。

(a). ケミカルシフト。表1に C-13 のケミカルシフトを示した。2位の $^{13}\text{C}_x$ のケミカルシフトはおよそ 80ppm の範囲に, 大きな偏差を示すが, ベンゼン・モノ置換体の $^{13}\text{C}_x$ のケミカルシフトと近似した様子を示す。隣接した位置に S-原子がありながら, ほとんど置換基の種類によって C_x のケミカルシフトは左右される事がわかる。つまりシフトに及ぼす効果は, C_x の場合置換基の Inductive effect が支配的と考えてよさそうに思える。

例えば +I のハロゲン原子の (A)
 場合 その大きさは $-Cl > -Br >$
 $-I$ であり、 $-I$ のアルキル基が
 $-CH_2CH_3 > -CH_3$ であって
 δ_{Cx} のシフトと良く合っている。
 図2にベンゼンの δ_{Cx}
 (ベンゼンを 0ppm) とナオフェ
 ンの δ_{Cx} (ナオフェを 0ppm)
 との関連を示した。

3位, 4位, 5位の C-13
 ケミカルシフトは, 3位
 の場合, 偏差は約 34
 , 4位のそれは 5.4; 5位
 は 23.2ppm を示した。

この様子を表1より図表化したもの
 を図4に示した。置換基に
 対して o-, m-, p- 位と考えると、
 環の 3, 5位はベンゼン核
 の o-, p- 位に相当する性質
 を有すると考えよかろう。
 この説明の一つは環の共
 鳴による交か果, すなわち、



の様な電子状態の局在化を、
 考えてもよかろう。

3位と5位に於て、いずれの置
 換の場合も 3位のシフトは5位
 に比べ 最大約 5ppm (Iの場合), 通常
 0.8ppm ~ 約 3ppm 低磁場シフト
 する。オルソ位であるための特殊
 性か、あるいは置換の異方向性
 によるものかは明確ではない。

但し立体的に共鳴構造をとる
 のに制約を受けている、 $-OCH_3$,
 $-NO_2$ については、あてはまらない。

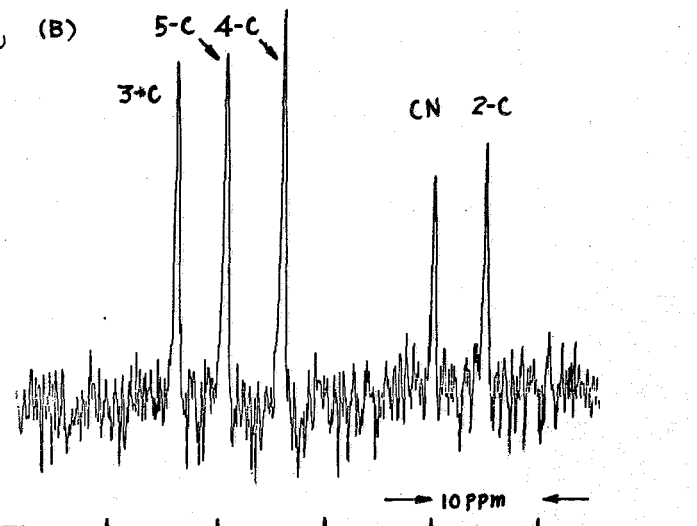
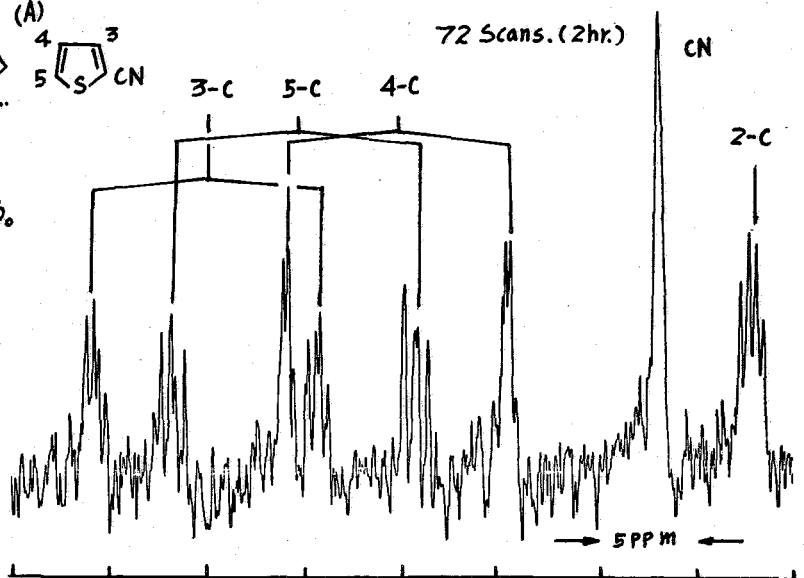


図3. 2-CNナオフェンの ^{13}C スパクトル。

(A) 通常のスパクトル (B) プロトンデカップリングスパクトル

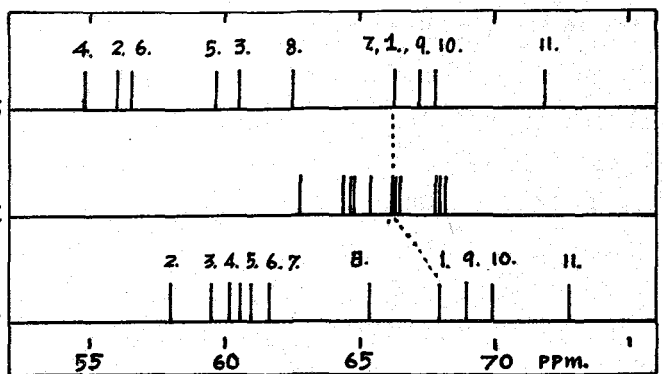


図4. ^{13}C 化学シフト。縦はC-13の位置、シフトは CS_2 より ppm で表示。

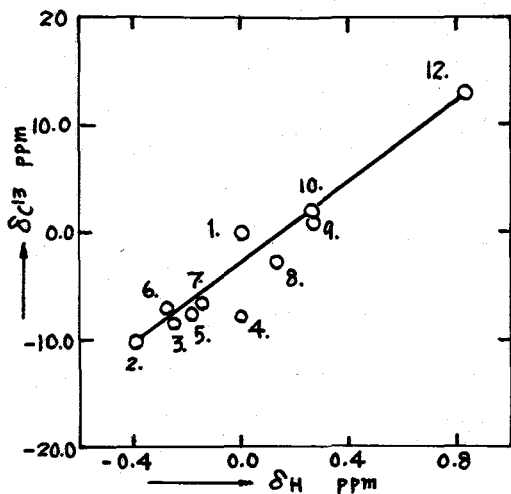


図5. ナオフェン2置換体の δH と δC^{13} の相関。

ナオフェン置換体の5-Cについて、ナオフェンの δH , δC^{13} を σ_{ppm} として表示した。

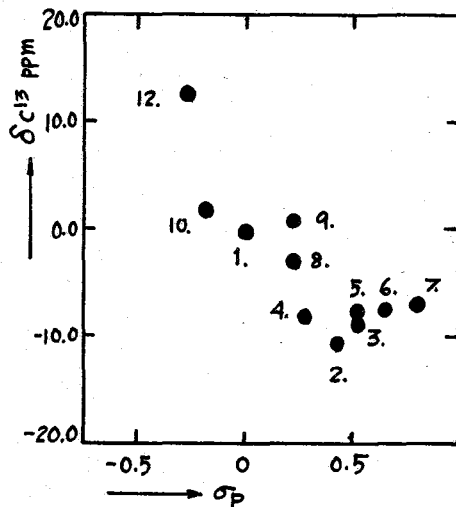


図6. δC^{13} と σ_p の相関。

ナオフェン置換体の5-Cについて、ナオフェンの δC^{13} を σ_{ppm} として表示した。

図5でプロトンとの相関を示した。相対5位のC-13の、プロトンシフトと比較的相関性を示し、ほぼ直線になる。つまりHammettの定数との相関直線関係が存在すると考えられるが、図6に示すように問題があり σ_p との関係はバラツキの程度が大きいというより直線が弱き。これについてはチオフェン系化合物にベンゼン系の σ_p が適用できるかどうか疑問もありそう。例えば σ_p を共鳴効果を考えた σ_p (Para) を使用しても良く合うかどうかは不明で、余り良くなるとも思えない。この問題については Gronowitz が *Ark. Kemi* **16**, 539 (1960) で報告していることが正しい様々思われる。

(b). プロトンとのスピン結合定数 $^1J_{CH}$ 。前々2-CNTのスペクトルを示したごとく、置換基の種類によらず α 位は β 位に比べて15~20Hz大きくなる。結果を表2に示した。チオフェン系に適用しては全て同様の変化を示すと考えられ、例えば「チオフェン自体21Hzを示す」ベンゼン系のような対象性の良い化合物では考えにくく、異原子Sの及ぼす効果によるものと考えられよう。(文献) 1) F. Spiesscke, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35**, 731 (1961), 2) K. Takahashi, T. Sone, K. Fujieda, *J. Chem. Phys.* **74**, 2765 (1970), 3) P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1838, 1846 (1961) / *J. Chem. Phys.*, **38**, 1406, 1415, 1432 (1963) 4) G. B. Savitsky, *J. Phys. Chem.* **67**, 2723 (1963), / G. E. Maciel, J. J. Natterstad, *J. Chem. Phys.* **42**, 2427 (1965), 5) H. L. Retcofsky, R. A. Friedel, *J. Phys. Chem.* **71**, 3592 (1967) / **72**, 290, 2619 (1968), 6) G. Miyajima, Y. Utsumi, K. Takahashi, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1370 (1969) 7) J. H. Goldstein & S. Reddy, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2644 (1962)

Substituent.	¹³ C Position		
	3	4	5
H.	168	168	189
CHO	167.5	172.9	187.3
CH ₃ CO	165.5	169.4	189.1
I	171.5	170.0	186.9
CO ₂ CH ₃	171.6	170.8	186.9
CN	174.	173.	194.
NO ₂	178.3	177.1	191.0
Br	171.0	169.6	189.7
Cl	175.2	173.0	191.6
CH ₃	161.7	164.6	184.8
CH ₂ CH ₃	165.0	167.8	188.
OCH ₃	166.5	168.1	189.6

表2. ナオフェン2置換体の $^1J_{CH}$ (Hz). 精度 ± 0.3 Hz 以下。

含イオウリン酸およびホスフィン酸を配位子とする
 金属錯体のNMR法による研究
 (東北大選研) O南條道夫 故山崎太郎

はじめに

最近、イオウヤリンを配位原子とする金属錯体の研究が盛んにおこなわれ、その配位子の soft-baseとしての性質が注目されている。我々は選鉍剤として広く用いられている、ジアルキルジチオリン酸イオン(エロフロート), アルキルキサントゲン酸イオン(ザンセート)を配位子とする金属錯体の研究をおこなってきた。今回はこれらの錯体の溶存状態, スペクトルの帰属, アミンとの付加反応をNMR法により研究した。

実験方法

測定は ^1H については Varian A-60D, ^{31}P については日立R-20型分光計を用いた。 ^{31}P スペクトルは 24,288 MHzの周波数でおこない、溶媒として CDCl_3 を用いた。外部標準物質として H_3PO_4 (85%) を使用した。 ^1H スペクトルは CDCl_3 溶液として、TMSを内部標準として測定した。

実験結果

1: 各金属錯体の ^1H スペクトル

ジエチルジチオリン酸イオン, dtp^- , ジエチルチオリン酸イオン, dmp^- 比較のため, エチルキサントゲン酸イオン, ex^- , およびジエチルジチオカルバミン酸イオン, dte^- の各金属錯体について $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ の ^1H スペクトルを表1に示す。dtp dmp 錯体ではメチレンプロトンは ^{31}P のため2組の多重線が見られるが, dmp錯体ではdtp錯体にくらべ吸収線は鋭くなく, 分子会合が予想される。蒸気圧法による分子量測定によるベンゼン中における会合度, ν を表1に示す。dmp錯体はすべて会合しているが, dtp錯体では銅(I), カドミウム(II)錯体以外は単量体である。dmp錯体の会合構造は図1に示すようなものであろう。

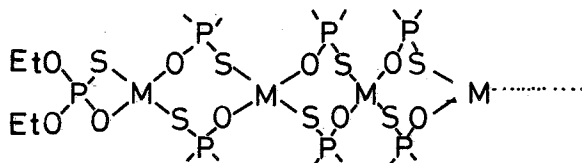


図1 $\text{M}(\text{dmp})_2$ の会合構造

また, dtpとdmp錯体の $[\text{CH}_3]$, $[\text{CH}_2^-]$ を比較するとdtp錯体よりdmp錯体は高磁場側に化学シフトが観測される。また J_{PCH_2} は前者は9~10cps,

表1 ^1H スペクトルデータ

錯体	$[\text{CH}_2]$	J_{PCH_2}	J_{HH}	$[\text{CH}_3]$	J_{PCH_3}	J_{HH}	ν
$\text{Ni}(\text{dtp})_2$	5.71	10	7	8.60	—	7	1.0
$\text{Pd}(\text{dtp})_2$	5.77	10	7	8.60	—	7	
$\text{Pt}(\text{dtp})_2$	5.79	10	7	8.68	—	7	
$\text{Pb}(\text{dtp})_2$	5.78	10	7	8.61	—	7	1.0
$\text{Zn}(\text{dtp})_2$	5.74	10	7	8.60	—	7	1.1
$\text{Hg}(\text{dtp})_2$	5.70	10	7	8.58	—	7	
$\text{Co}(\text{dtp})_2$	5.76	9	7	8.64	—	7	1.0
$\text{Cu}(\text{dtp})_2$	5.76	10	7	8.62	0.5	7	4.0
H dtp	5.76	10	7	8.66	—	7	
$\text{Cd}(\text{dtp})_2$							2.0
$\text{Cd}(\text{dmp})_2$	5.89	8	7	8.68	—	7	4.8
$\text{Zn}(\text{dmp})_2$	5.88	8	7	8.69	—	7	7.9
$\text{Pb}(\text{dmp})_2$	5.82	8	7	8.65	—	7	2.6
$\text{Co}(\text{dmp})_2$	常磁性						6.0
$\text{Cu}(\text{dmp})$	5.83	7	7	8.66	—	7	3.6
$\text{Ag}(\text{dmp})$	5.84	7	7	8.66	—	7	
錯体	$[\text{CH}_2]$	$[\text{CH}_3]$	錯体	$[\text{CH}_2]$	$[\text{CH}_3]$		
$\text{Ni}(\text{ex})_2$	5.42	8.55	$\text{Co}(\text{ex})_3$	5.38	8.53		
$\text{Pd}(\text{ex})_2$	5.39	8.50					
$\text{Pt}(\text{ex})_2$	5.32	8.46	$\text{Ni}(\text{dte})_2$	6.39	8.76		
$\text{In}(\text{ex})_3$	5.48	8.51	$\text{Co}(\text{dte})_3$	6.27	8.74		

後者は7~8 cpsである。金属イオンの種類による差は顕著でない。表2 ³¹Pスペクトル

化合物	τ ppm	J _{PH}
Hdtp	-85	10
Ni(dtp) ₂	-92	9
Ni(prodtp) ₂	-93	8
Ni(i-prodtp) ₂	-93	—
Ni(medtp) ₂	-97	15
Pd(dtp) ₂	-104	8
Pt(dtp) ₂	-101	9
Pb(dtp) ₂	-96	10
Zn(dtp) ₂	-99	10
Hdmp	-26	—
Cd(dmp) ₂	-47	—

2: 各金属錯体の³¹Pスペクトル, 表2にその結果を示す。

ジアルキルジチオリン酸錯体は相当する酸よりも低磁場シフトを示している。アルキル基の変化によるτの変化はメチルの場合以外ほぼ同じであるが, メチル置換体では-97ppmとより低磁場に現れる, J_{PH}も15 cpsと異常に大きい。

3: Ni{(RO)₂PSS}₂の¹Hスペクトル, ジアルキルジチオリン酸ニッケル(II)錯体の¹H NMRスペクトルの結果を表3に示す。ここでもメチル置換体での大きなJ_{HP}が見られた。³¹Pとのカップリングは炭素に結合したプロトン以外では, ほとんど見られない。

4: ジエチルジチオホスフィン酸ニッケル(II)錯体, Ni(dtn)₂の

NMRスペクトルを図2に示す。Ni(dtp)₂, 表3 Ni{(RO)₂PSS}₂の¹Hスペクトル

Ni(ex)₂の¹Hスペクトルの帰属は容易にできるが, エチル基が直接リンに結合したNi(dtn)₂のスペクトルは非常に複雑である。Ni(dtn)₂は可視吸収スペクトルおよび磁化率の測定から正方平面構造を取っている。図2のNi(dtn)₂のスペクトルを-8.6ppmで左右に分割し, 面積比を求めると1.0:2.1となり, CH₂:CH₃の2:3にはなっていない。比較のため, Ni(dtn)₂の出発物質である(Et)₂P(S)P(S)(Et)₂の¹Hスペクトルを図3に示す。τ, 8.3~9.1ppmに一群の吸収帯と7.3~8.2ppmの吸収帯に分割でき, それぞれの面積比を取ると, 1.0:2.1となり-CH₂, -CH₃とに分離していることがわかる。高磁場側の吸収帯はメチルプロトンによるものであるが, τ:8.89, 8.54ppmの2組に分裂しJ_{PC_H3}として20 cpsと大きな値を取っている。一方, メチレンプロトンと³¹Pのカップリング定数は6~7 cps, τ_{CH₂}として7.77ppmが求められた。Ni(dtn)₂についても図3を手がかりにして解析するとτ_{CH₃}として8.60ppm, J_{PC_H3}として

R	τ _{CH} (J _{HH} J _{PH})		τ _{CH} (J _{HH} J _{PH})		τ _{CH} (J _{HH} J _{PH})	
	τ _{CH}	J _{HH} J _{PH}	τ _{CH}	J _{HH} J _{PH}	τ _{CH}	J _{HH} J _{PH}
Me	6.08	(0, 16)	—	—	—	—
Et	5.61	(7, 9)	8.60	(7, —)	8.99	(7, 0)
Pr	5.82	(6, 9)	8.21	(7, —)	—	—
i-But	6.00	(7, 8)	8.04	(7, —)	9.00	(6, —)
n-But	5.19	(7, 6)	8.34	(7, —)	8.57	(7, 0)
					9.01	(7, 0)

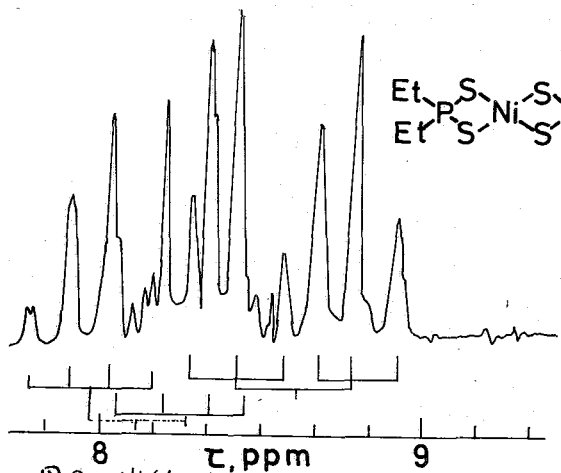


図2 Ni(dtn)₂のスペクトル,

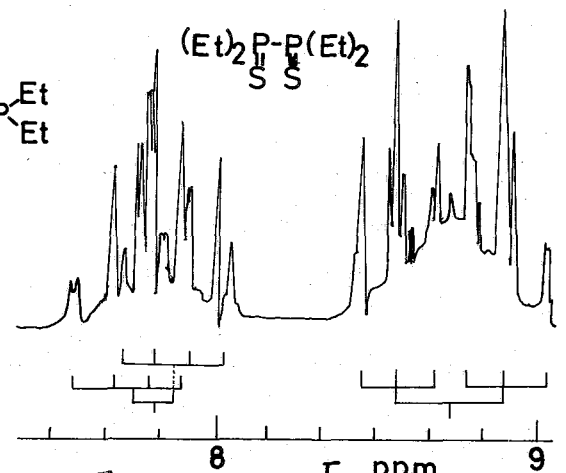
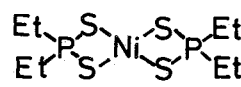


図3 (Et)₂P(S)P(S)(Et)₂のスペクトル,

22 CPS, τ_{CH_2} , 8.11 PPM, J_{pCH_2} として18 CPSが求められた。これらの化合物では J_{pCH_3} より J_{pCH_2} が小さくなっている。

5: イオウ配位ニッケル(II)およびコバルト(II)錯体の付加反応:

前述の金属錯体中で、 $Ni(dtp)_2$, $Ni(ex)_2$, $Ni(dtn)_2$, $Co(dtn)_2$ はピリジンなどのアミンと反応し、1:1, 1:2付加体を形成する。一方、 $Co(dmp)_2$ はピリジンと1:4付加体を形成する。これらの付加反応は可視吸収スペクトルによってもわかるが、NMRスペクトルの変化によっても研究することができる。すなわち、付加結合により常磁性電子が反磁性のアミンに流入し、アミンの各プロトンにコンタクトシフト、アソイドコンタクトシフトをもたらし、また、配位子にも流入し、配位子のプロトンに同様な効果を引き起こす。ここでは主として、コバルト(II)錯体とアミンの反応について述べる。コバルト(II)錯体としては $Co(dtn)_2$, $Co(dmp)_2$, $Co(dmn)_2$ を用いた。 dmp^- は dtn^- の2個の配位原子の一方を酸素原子でおきかえたものである。

5-1: $Co(dtn)_2$ とピリジンの反応; ピリジン

1.27Mの $CDCl_3$ 溶液に $Co(dtn)_2$ を添加すると図4に示されるようにピリジンの各プロトンは低磁場シフトする。α-Hは幅広の1重線であるが、β-Hは2重、γ-Hは3重線となっている。それぞれ錯体のモル分率1の場合のシフトはα-H: -17100, β-H: -5680, γ-H: -360 CPSとなり、 $Ni(dtn)_2$ の場合より低磁場シフトの程度が小さい。この差はアソイドコンタクトシフトによるものとして Co-N 間の距離を求めると 2.1 Å が求められた。

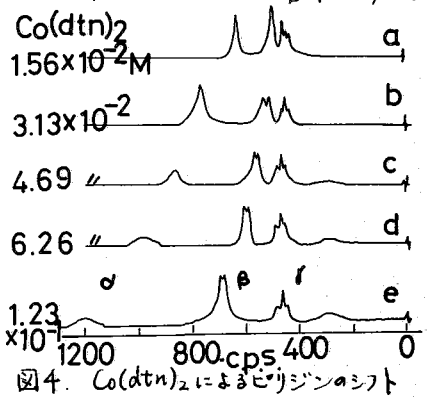


図4. $Co(dtn)_2$ によるピリジンのシフト

5-2: $Co(dmp)_2$ とピリジンの反応; 1:4付加体を

形成する $Co(dmp)_2$ は $Co(dtn)_2$ と異なり、大きなシフトを示す。各プロトンの $Co(dmp)_2$ 濃度依存性を図5に示す。各プロトンは $Co(dtn)_2$ と同じく構造を保ったままシフトするが、γ-Hは高磁場シフトし、α, β-Hは低磁場シフトである。このシフトは $Ni(II)$ 錯体では見られず、アソイドコンタクトシフトの寄与が大きいことを $Co(dmp)_2$ による α, β, γ-各ピコリンのシフトもまとめて

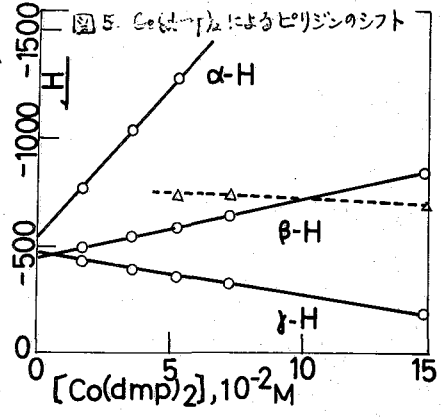


図5. $Co(dmp)_2$ によるピリジンのシフト

表4 コバルト(II)錯体とアミンの反応による Δv_i

ピリジン	Δv_i , CPS		α-ピコリン	Δv_i , CPS		β-ピコリン	Δv_i , CPS		γ-ピコリン	Δv_i , CPS	
	$Co(dmp)_2$	$Co(dmn)_2$		H	$Co(dmp)_2$		$Co(dmn)_2$	H		$Co(dmp)_2$	$Co(dmn)_2$
α-H	-35400	-15350	α-H	-33250	-2870	α-H	-38600	-23650	α-H	-38000	-25700
β-H	-9950	-3130	α-CH ₃	-2070	-140	β-H	-8290	-5660	β-H	-7220	-5520
γ-H	+4270	+910	β-H	-6090	—	β-CH ₃	+950	-260	γ-H	+7420	+1360
			γ-H	+460	+540	γ-H	+510	-1150	γ-CH ₃	+7420	+1360

表4に示す。比較のために Co(dmp)_2 の場合についても示す。同一四面体会合構造を取っている両錯体は最終的に1:4のピリジン付加体を形成するがシフトの値は Co(dmp)_2 が非常に大きい。特に付加に際しての立体障害がある α -ピコリンでのシフトの差は顕著である。 Co(dmp)_2 とピリジンの系では β -H に2種の化学シフトが表われる。これは立体障害によって自由回転が妨害されるためであろう。以上のような電子系による不對電子の伝達他に、 Co(dmp)_2 -ピリジンN-オキサイド系では π 系による伝達が見られた。その結果を表5にまとめた。 α -H と δ -H は高磁場、 β -H は低磁場シフトする。また $-\text{CH}_3$ は結合している炭素の位置によりHと異なった符号を示し、 π 系の寄与が大きいことがわかる。

表5. Co(dmp)_2 とアミンN-オキサイドの ΔU

H	$\Delta U, \text{CPS}$			
	ピリジン N-オキザド	α -ピコリン N-オキザド	β -ピコリン N-オキザド	δ -ピコリン N-オキザド
α -H	+6010	+2690	+5850	+6120
α -CH	—	-4490	—	—
β -H	-3460	-3780 -3390	-3590	-3640
β -CH ₃	—	—	+2460	—
δ -H	+8210	+7020	+4060	—
δ -CH ₃	—	—	—	-8170

5-3 Co(dmp)_2 の配位子中のエチル基のスピノトル

すでに Ni(dtp)_2 , Ni(ex)_2 の配位子中のエチル基にも不對電子が流入し、エチル基のプロトンにシフトをひきおこすことを報告した。今回は、 Co(dmp)_2 が常磁性であるためエチル基のプロトンの吸収は測定できなかったが、ピリジンを添加すると図6に示されるように -700CPS 付近に幅広の吸収が一本現われる。この吸収はピリジンを一一定にし、 Co(dmp)_2 濃度を増加させると、それに比例して面積が大となる。図6のa)では α -H, β -H, δ -H はそれぞれ $-1800, -816, -204 \text{CPS}$ に現われ、錯体濃度を0に外挿することによって帰属できるが、 -710CPS の吸収はアミンのプロトンとは帰属できない。面積比を取ると $\beta\text{-H}:\delta\text{-H}:\text{H}_{-710\text{CPS}} = 2.11:1.00:1.36$ となり、 $\beta, \delta\text{-H}$ の比は合致するが H_{-710} は不明である。これを配位子内のプロトンによるものとする、配位子には錯体1分子当り20個のプロトンがあり錯体とピリジンの濃度比から面積比を計算すると、 $2.00:1.00:2.30$ となり、実測の1.36と合わない。これを配位子内のメチルプロトンのみが観測されるとすると面積比は $2.00:1.00:1.38$ とよい一致を示す。このことから配位子のメチルプロトンが常磁性錯体中では見られなかったが、ピリジンで常磁性を薄めた結果観測されるようになったものと考えられる。図7, 8に Co(dmp)_2 とピリジンの混合比を変化させた場合の配位子中のメチルプロトンの挙動を示した。図7 $\text{Co(dmp)}_2: 1.46 \times 10^{-4} \text{M}$ 一定, 図8. ピリジン: 2.54M 一定

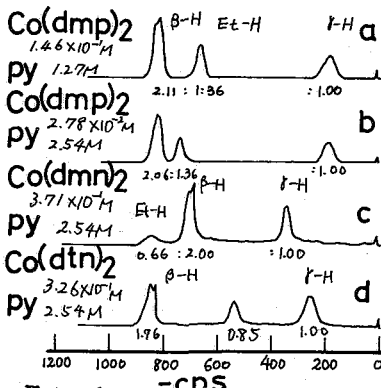


図6. Co(II) 錯体によるスピノトル

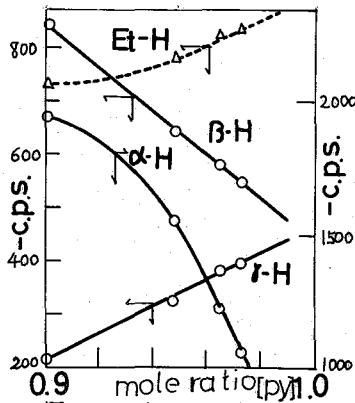


図7. ピリジン Co(dmp)_2 によるシフト

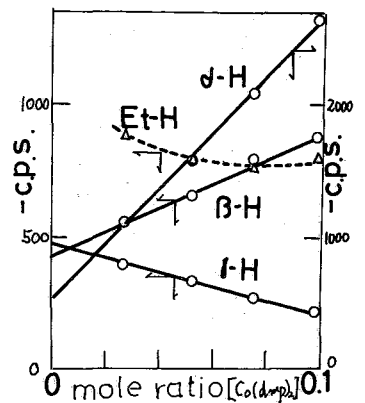


図8. ピリジンの Co(dmp)_2 によるシフト

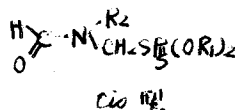
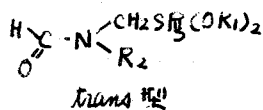
O,O-ジアルキル S-(N-置換ホルムアミドメチル)

B-28

ジチオリン酸類の ^{31}P NMR

(北興化学中研) ○ 大山 慶志 中 浩之 高橋 三郎

O,O,S-ジチオリン酸トリエステルである題記化合物は ジチオリン酸と N-ヒドロキシメチルホルムアミド誘導体との反応,あるいはジチオリン酸,ホルムアミド,ホルムアミド誘導体のジョイント反応により合成される。NMRにより反応経路の検討及び生成物の構造解析を行なった。生成物は蒸留回転による回転異性体が存在し, O,O,S-非対称型エステルであることと合わせて通常の ^{31}P NMR はスペクトルが複雑化するので, 水素核全域デカップリング法を使用し, スペクトルの単純化と相対的 *cis/trans* 比をはかった。

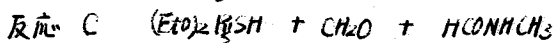
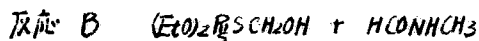


〔NMR測定〕

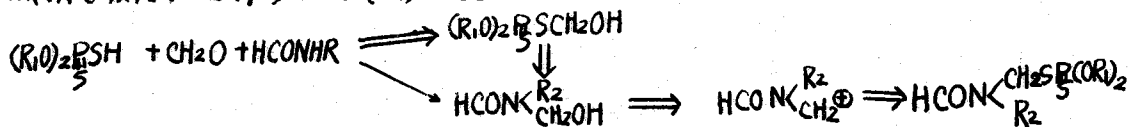
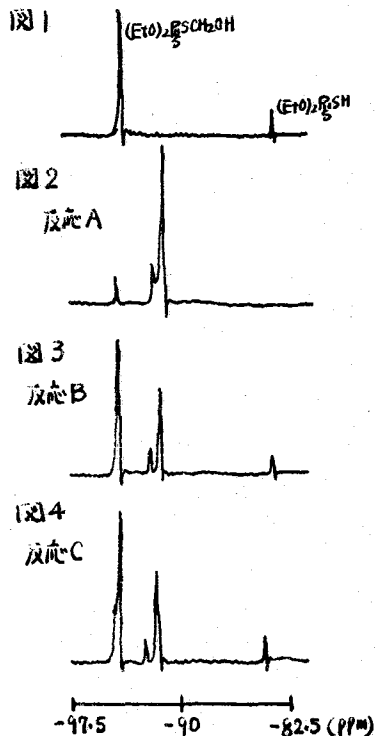
JNM-C-60HM を使用し, JNM-IS-60C ^{31}P 測定時 ^1H 全域照射, JNM-SD-HC C ^1H 測定時異核種照射を行なった。

〔反応経路の検討〕

ジョイント反応に関しては既に一部検討しているが、反応に於けるヒドロキシメチルジチオリン酸の生成の有無を知る為に次の反応を行なった。



反応は A, B, C 共 1 mol/L (BF₃·Et₂O 1部 + Diexone 5部) で行い経時的に反応系よりサンプルを取り出し、そのまま NMR 測定を行なった。図 2~4 は 35°C・20分後の ^1H 照射 ^{31}P NMR スペクトルである。反応 A は速い反応 C はほとんど目的物の *cis-trans* 混合物に変化している。反応 B, C は反応の初期よりほぼ同一のスペクトルを与えることより、反応 C のジョイント反応はこの反応条件下では最初大部分ジチオリン酸のヒドロキシメチル化物になり、次にメチルホルムアミドのヒドロキシメチル化物に変換し、反応 A と同様のカルボニウムイオン機構で反応が進行すると思われる。



〔NMRスペクトル〕

スペクトルデータを得る為の試料は、いずれも反応式Aに従って合成したものをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、薄層クロマトグラフィーで高純度であることを確認したものを使用した。長鎖の化合物中 XIIを除き薄層クロマトグラフィーではスポット分離せず1スポットを与える。XIIは立体障害が大きく東緯回転による同軸異性体が常温でシリカゲル薄層クロマトグラフィーで分離し各々単離できるが加温により速やかに平衡混合物となる。trans型、cis型の帰属はいずれもN-メチレン基のベンゼンによる溶媒シフトにより行った(図5-8)。³¹P NMRは通常30~40本に分裂し正確なケミカルシフトを求めることは困難であるが¹H全域デカップリングがあることにより cis-trans の単純な2本のピークに変わりケミカルシフトを求めることができ(図9)、10% CCl₄, Benzene 溶液でも十分測定可能であった(図10, 図11)。測定はN-メチレン基及びその CCl₄中, Benzene 中での溶媒シフト及び³¹Pとメチレン基との結合定数の測定に重点を置いた。

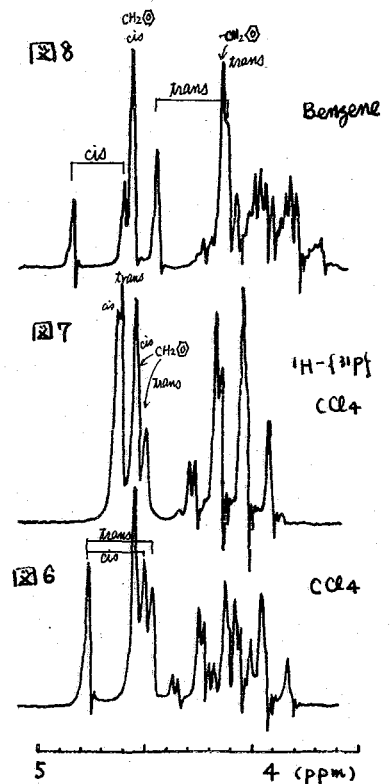
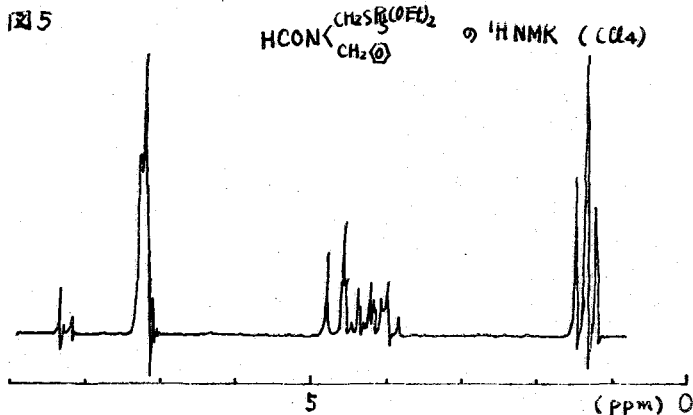
CCl₄ 中での存在比

N-メチレン誘導体はジチオリン酸部位の変化にかかわらず70%前後 trans 体が存在するが、ベンジル基を除きN-置換基の増大と共に cis型が増加し、芳香核になると、trans 型は10%台に低下する。存在比は置換基の大きさに依存している。

溶媒とケミカルシフト

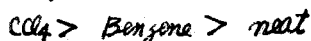
N-メチレン基は trans 型はいずれも 0.3~0.5 ppm 高磁場へのシフトがみられる。cis型はN-メチレン誘導体でわずかな高磁場へ、N-Et体より大なる置換基に付ると逆に低磁場へのシフトがみられ立体的な影響でメチレン基が負のシフト領域に入っている³⁾

³¹Pも同様にベンゼン中ではおぼろげのシフトがみられるが、N-メチレンとは正反対に cis 体の方が高磁場へのシフトが大きく約 1.0~1.5 ppm, trans 体のシフトは



0.5~1.0 ppm であり、同一化合物で大体一定の割合でシフトしている。neat の場合 CCl_4 中に比較し、*trans* 型は 10 ppm 以下で、ベンゼンのそれとはほぼ同じであるが、*cis* 体のシフトは大きく *N*-アルキル基の場合 2~3 ppm である。このずれは中々異常であり、ケミカルシフトの差が濃度にもかなり依存しているので、この種のものもケミカルシフト測定は注意がいる。⁴⁾

同一溶媒中での *trans*, *cis* 型のケミカルシフトの差は *N*-Xチレン基の場合 CCl_4 中でわずか *cis* 型が高い磁場が共鳴するが大差なく、Benzene 中では 0.3~0.5 ppm *trans* 型が高い。3P の場合はごく一部を除いて、*trans* 型が *cis* 型より高い磁場が共鳴するが、差は *N*-Xチレン基とは逆に CCl_4 中の方が Benzene 中よりもかなり大きい。neat は Benzene のそれよりもさらに小さい。順序は



であるが増加の割合は化合物間で大体一定である。構造との関係については *N*-Xチレン置換エチオリン酸部位を変化させたものは化合物間大差ない。*N*-アルキルを変化させたものはかなり差に影響を与え、直鎖アルキル基の増大と共に差は広がるが、 iPr , $-CH_2$, $-CH$ の如き分枝アルキル基がつくと差は直鎖アルキルに比較し著しく小さくなる。他方 *N*-芳香核置換化合物は、溶媒の使用の有無にかかわらず *trans*-*cis* のケミカルシフトの差は小さく、例えば *N*- \odot の場合 CCl_4 , Benzene, *soln* とした場合照射を行ってもシグナルは重なって neat のみ分離測定ができた。

N-Xチレン基と³¹Pとの結合定数

J_{P-CH} は *trans* 型はかなり大きく、大体 16~19 Hz ほど一定しているが、*cis* 型は 11~17 Hz とかなり広範囲の値をとる。*trans* と *cis* の差は 3 Hz 前後であるが、特に大きなものは *N*- iPr 5.0, *N*- \odot 4.0 であり、小さいものは *N*-Me の 1.5 である。エチオリン酸のアルキル基の変化に対する影響は少く、*N*-置換基の影響を主として受け持っている。

図9

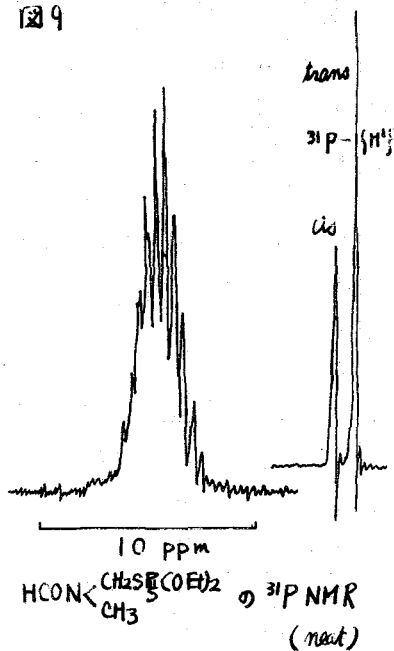


図10

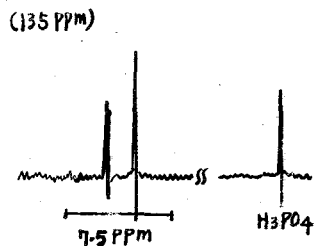
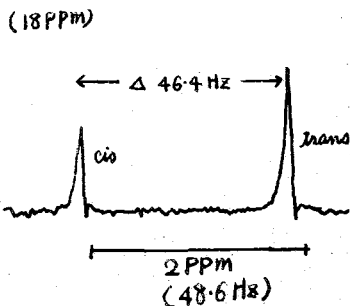


図11



HCON(Et)CH2COEt2 の 10% Benzene soln
³¹P NMR (31P- ν)

表1 HCONC(CH₂SR)₂(COR₁)₂ の ³¹P NMR ケミカルシフト^{*1)}

化合物 No	R ₁	R ₂	CCl ₄ (-PPM) ^{*2)}			⊙ (-PPM)			neat (-PPM)			Δ ⊙ (-CCl ₄)		Δ neat-CCl ₄		trans (%) CCl ₄ ^{*3)}
			trans	cis	Δ (Hz)	trans	cis	Δ (Hz)	trans	cis	Δ (Hz)	trans	cis	trans	cis	
I	Me	Me	97.6	91.9	56.6	96.7	98.5	44.5	96.6	97.5	21.3	0.9	1.4	1.0	2.4	70
II	Et	Me	92.5	95.1	62.0	92.1	93.8	41.1	91.5	92.4	20.7	0.4	1.3	1.0	2.7	67
III	nPr	Me	93.5	95.8	55.9	93.0	94.6	37.7	92.4	93.2	18.2	0.5	1.2	1.1	3.6	70
IV	iPr	Me	90.5	92.8	55.5	89.6	91.1	36.2	89.2	89.7	16.4	0.9	1.7	1.3	3.1	72
V	nBu	Me	93.5	95.9	58.6	93.1	94.7	37.7	92.7	93.6	21.0	0.4	1.2	0.8	2.3	67
VI	Et	Et	93.0	95.6	64.0	92.1	94.0	46.4	92.4	93.6	28.0	0.9	1.6	0.6	2.0	65
VII	Et	nPr	92.9	95.7	68.0	92.2	94.2	47.9	92.0	93.3	31.6	0.7	1.5	0.9	2.4	55
VIII	Et	iPr	92.9	94.0	27.9	92.2	93.0	18.8	92.4	92.9	12.6	0.7	1.0	0.5	2.1	43
IX	Et	-CH ₂ ⊙	92.0	93.0	23.1	91.6	92.4	19.0	91.9	92.4	12.9	0.4	0.6	0.1	0.6	73
X	Et	-⊙	92.9	94.3	34.0	92.4	93.4	23.1	92.7	93.3	16.3	0.5	0.9	0.2	1.0	43
XI	Et	-⊙	92.1	92.1	<2	91.6	91.6	<2	92.2	91.9	-8.5	0.5	0.5	-0.1	0.2	16
XII	Et		94.7	95.0	7.3	94.0	93.8	-4.2	93.9	94.0	2.5	0.7	1.2	0.8	1.0	12
XIII	Et	-CH ₂ SR(OEt) ₂	92.5	93.9	34.8	91.6	93.1	37.2	91.6	92.5	22.5	0.9	0.8	0.9	1.4	50

表2 HCONC(CH₂SR)₂(COR₁)₂ の N-X 外基の ¹H NMR ケミカルシフト及び ³¹P との結合定数^{*4)}

化合物 No	R ₁	R ₂	CCl ₄ (PPM)			⊙ (PPM)			Δ (PPM)		J _{P-CH₂} (Hz)			trans (%) CCl ₄
			trans	cis	Δ	trans	cis	Δ	trans	cis	trans	cis	Δ	
I	Me	Me	4.84	4.91	-0.03	4.35	4.68	0.33	0.49	0.13	18.0	15.8	2.2	70
II	Et	Me	4.88	4.81	-0.07	4.34	4.74	0.40	0.54	0.07	18.0	16.5	1.5	67
III	nPr	Me	4.85	4.83	-0.02	4.41	4.78	0.37	0.44	0.05	18.4	15.4	3.0	70
IV	iPr	Me	4.86	4.85	-0.01	4.42	4.81	0.39	0.44	0.04	19.0	16.5	2.5	72
V	nBu	Me	4.86	4.85	-0.01	4.39	4.80	0.41	0.47	0.05	18.8	15.6	3.2	67
VI	Et	Et	4.84	4.82	-0.02	4.44	4.85	0.41	0.40	-0.03	17.4	14.5	2.9	65
VII	Et	nPr	4.83	4.82	-0.01	4.43	4.85	0.42	0.40	-0.03	19.0	14.7	3.1	55
VIII	Et	iPr	4.82	4.74	-0.08	4.50	4.83	0.33	0.32	-0.09	16.2	11.2	5.0	43
IX	Et	-CH ₂ ⊙	4.61	4.63	+0.02	4.26	4.70	0.54	0.35	-0.07	18.3	15.3	3.0	73
X	Et	-⊙	4.82	4.75	-0.07	4.53	4.88	0.35	0.29	-0.13	16.2	12.3	4.0	43
XI	Et	-⊙	5.18	5.18	0	4.81	5.19	0.38	0.37	-0.01	18.0	14.3	3.7	16
XII	Et		5.15	5.11	-0.04	4.86	5.25	0.39	0.29	-0.14	17.2	14.8	2.4	12
XIII	Et	-CH ₂ SR(OEt) ₂	4.42	4.88	-0.04	4.70	5.01	0.31	0.29	-0.13	19.0	17.1	1.9	50

*1) 85% H₃PO₄ external. CCl₄, ⊙ 共 濃度 10%

*2) 拡大測定 (図 11)

*3) ¹H NMR より算出

*4) 濃度 10%

(文献)

1) 大山, 高橋, 日化 22 年公報 1818 (189)

2) Laplanche, L.A., Rogers, M.T., J. Am. Chem. Soc., 86 337 (1964)

3) Williams, D.H., Nilsson, D.A., J. Chem. Soc. (B), 1966 144

4) G. Marvel, "Progress in NMR Spectroscopy" vol. 1, Chap. 4, Pergamon Press (1967)

二塩化窒化リン誘導体の ^{31}P NMR スペクトル

B-29

(名大工) 武内次夫, 山崎満, 斎藤肇, 梶原鳴雪

〔序〕

二塩化窒化リン $(\text{PNCl}_2)_3$ [I] を適当な温度で加熱し, 閉環重合して得られるゴム状重合体 $(\text{PNCl}_2)_3 n$ や, $(\text{PNCl}_2)_3$ と PCl_5 との反応により得られる油状重合体 $\text{Cl}(\text{PNCl}_2)_3 n \cdot \text{PCl}_4$ [II] は化学的, 物理的に興味ある性質を有し, 近年, この化合物のリン原子に結合する塩素を他の原子, または置換基で置換して, 耐熱性, 耐水性の良好な無機高分子を合成する研究が行なわれている。

本研究では $(\text{PNCl}_2)_3 n$ や, $\text{Cl}(\text{PNCl}_2)_3 n \cdot \text{PCl}_4$ の塩素原子を芳香族置換基で置換して得られた誘導体の ^{31}P NMR スペクトルを検討し, 構造とスペクトルとの対応を関係づけるとともに, 誘導体の構造決定への適用を試みた。

〔実験〕

^{31}P NMR スペクトルは日本電子製, JNM-C-60-HL 型分光計と JNM-RH-P60 A 高周波ユニットを使用し, 24.288 MHz で測定した。基準物質は H_3PO_4 (85%) を外部基準として用い, 置換法により基準シグナルをチャート紙上に記録し, 化学シフトの校正は H_3PO_4 と P_4O_6 の化学シフトを用いて行なった。試料は四塩化炭素, DMSO 溶液として, 8 mm 外径試料管に採取して測定した。 ^1H NMR スペクトルは日本電子 JNM-C-60 型分光計を使用して 60 MHz で, 四塩化炭素溶液で TMS を内部基準として測定した。

検討した化合物

[I] の塩素原子を PhCH_2O 基で置換した誘導体, $\text{OCH}_2\text{PhCH}_2\text{OH}$ 基で置換した誘導体, $\text{OCH}_2\text{PhCH}_2\text{O}$ 基または OCH_2PhO 基で置換した誘導体。

[II] の $n=3$ の誘導体, $n=3$ の誘導体の塩素原子を OPhCH_3 基で置換した誘導体など。

〔結果〕

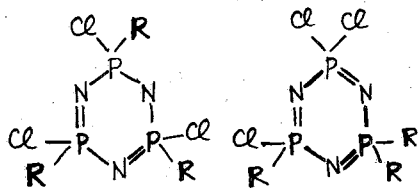
基本化合物 [I] に 3 つの PhCH_2O 基を導入した ^{31}P NMR スペクトルを図 1 に示す。その化学シフト値, シグナル相対面積比を表 1 に示した。帰属は文献値¹⁾²⁾ を参考にして推定帰属した。

表 1. $(\text{PNCl}_2)_3$ の PhCH_2O 置換誘導体の化学シフト (H_3PO_4 からの PPM)

≡ PCl_2 の化学シフトが文献値 ^{1)~3)} より高磁場シフトしている原因は置換基が導入されたことによる P_3N_3 の六員環に歪み	ピーク記号	化学シフト	シグナル面積比	帰属
	a	+ 1.3	1.1	≡ PCl_2
	b	+ 12.9	1.0	≡ $\text{P}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{Cl}$
	c	+ 26.2	0.9	≡ $\text{P}(\text{OCH}_2\text{Ph})_2$

が生じ、対称性がくずれたことによる影響が考えられる。KoBayashiら³⁾は構造[I]に対して塩素原子のaziridineでの2置換体、4置換体の誘導体がGeminal置換か、non-Geminalかの決定に³¹P NMRのシグナル面積強度比、化学シフトを根拠に行なっている。

構造[I]に対して3つのPhCH₂O基を導入して得られる誘導体として考えられる異性体には[III]と[IV]の2つが考えられる。



[III]

[IV]

non-Geminal

Geminal

R = OCH₂Ph

[III]の誘導体は3つのリン原子は磁氣的に等価であるため、その³¹P NMRスペクトルは単一線シグナルが観測されることが期待される。[IV]の誘導体は3つのリン原子は磁氣的に非等価であるため、その³¹P NMRスペクトルは化学シフトの異なる3つのシグナルが観測されることが期待される。測定した³¹P NMRスペクトル(図1)からは化学シフトの異なる3つのシグナルが観測され、そのシグナルの面積比が1:1:1になっていることから誘導体の構造は[IV]を支持する。

この誘導体のプロトンNMRスペクトルを図2に示す。置換基部分のOCH₂、Ph基がそれぞれ、5.6 ppm、2.8 ppmに現われ、対応の化学シフト値を示している。ここで興味あることはOCH₂基もPh基もどちらも二本線を示していることである。この二本線はスピン結合によるものではなく、化学シフトによるものと考えられるので、これは置換基PhCH₂OがP₃N₃の六員環に対して取り得る構造異性体⁴⁾由来して、磁氣的に異なる置換基PhCH₂Oがスペクトルに反映したものであろう。

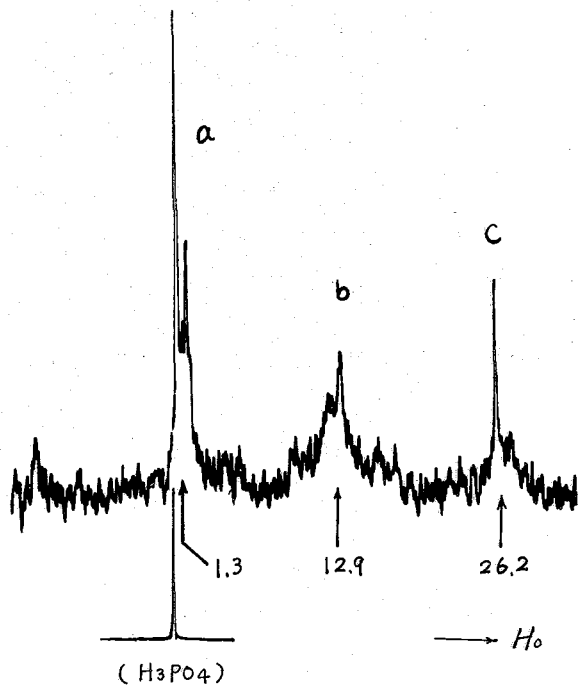


図1. P₃N₃Cl₃(PhCH₂O)₃ 誘導体の³¹P NMRスペクトル
(24.288 MHz, DMSO soln. room temp.)

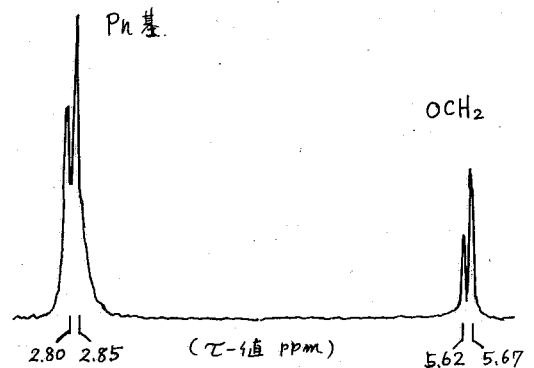


図2 P₃N₃Cl₃(PhCH₂O)₃ 誘導体の
プロトンNMRスペクトル
(60 MHz, CCl₄ soln. room temp.)

基本構造〔II〕で $n=3$ の誘導体の ^{31}P NMR スペクトルを図3に示す。この誘導体は〔V〕に示すような構造である故、

磁気的環境の異なる3種のリン原子をもつ。図3のスペクトルのa, b, cの3つの帰属は文献値を参考^{4) 5)}にすると、 -10.4 ppm シグナルは、 $=\text{P}-\text{Cl}_3$ に基づき、 $+16.1$ ppm は、 $-\text{P}-\text{Cl}_4$ に基づき、 $+18.6$ ppm は、直鎖中の $\equiv\text{P}-\text{Cl}_2$ に基づいている。これら3つのシグナルの実際のシグナル面積比は、それぞれ1:1:8を算出したことから、期待した構造〔V〕と矛盾しない。Moran⁴⁾ は $(\text{PNCl}_2)_n$ の直鎖化合物では n の数が大きくなるにつれ、直鎖中のリン原子のシグナル幅は減少していき、かつ single peak になることを述べているが、この化合物についても $+18.6$ ppm の幅のせまい、鋭いピークを示していることから、彼の報告⁴⁾ と矛盾しない。

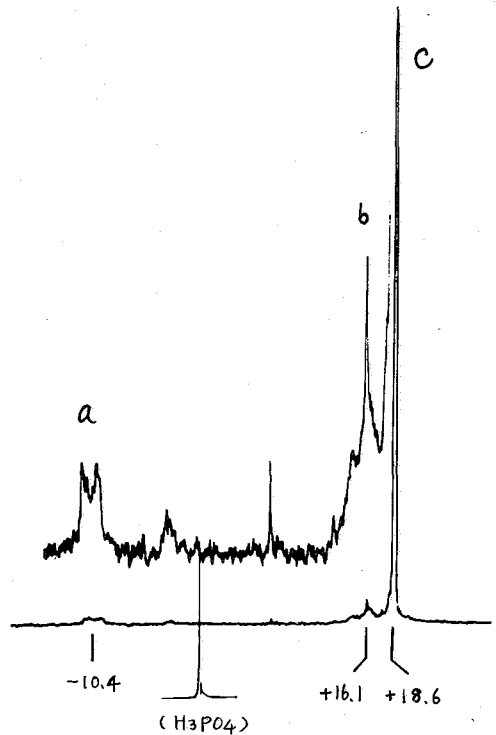
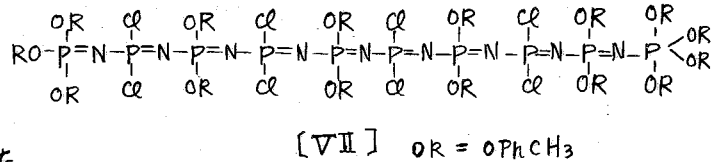
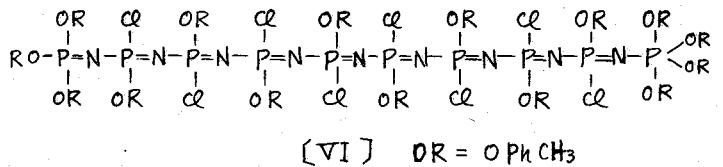
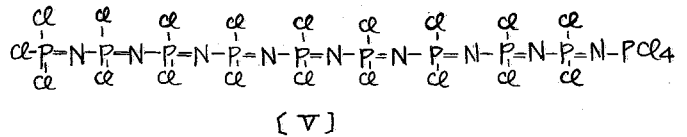


図3 $\text{Cl}(\text{PNCl}_2)_3\text{P}_4$ の ^{31}P NMR スペクトル (24,288 MHz, CCl_4 soln.)

構造〔V〕の化合物に対して、塩素原子15個を OPhCH_3 基で置換した誘導体は構造〔VI〕と、〔VII〕の2つが期待される。

この誘導体の ^{31}P NMR スペクトルは、 10.5 ppm, 17.3 ppm, 25.3 ppm, 38.5 ppm に4つのシグナルが観測され、各シグナルの面積比はそれぞれ、1:1:4:4の測定値が得られた事実から、この誘導体の構造は〔VII〕を支持すると思われる。



終りに、^{スペクトルの}測定に御尽力下さった日本電子、竹内誠室長、後藤興日研究員に感謝いたします。

文献 1) M.M. Crutchfield et al, "Topics in phosphorus Chemistry" Vol 5. Interscience Publishers New York (1967)
 2) 吉藤正明, 有機合成化学 28, 177 (1970)
 3) Y. Kobayashi, L.A. Chassin, L.B. Clapp, Inorg. Chem. 2, 212 (1963)
 4) E.F. Moran, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1405 (1968)
 5) L.G. Lund, N.L. Paddock, J.E. Procter, H.T. Searle, J. Chem. Soc., 2542 (1960)

(東大理) 〇矢島文和 山崎 祖 藤原 鎮男

はじめに

演者らは先に Co-59 NMR を各種コバルト(Ⅳ)錯体につき測定し、その化学シフトから錯体の電子状態を、また線中から錯体の構造(特に対称性)に関し考察した。最近、無機溶液反応の研究に Co-59 NMR を利用することを考え、錯体のシーストランス異性化反応および加水分解反応の解析にこれを応用してきた。ここでは、アコアンミンおよびヒドロキソアンミンコバルト(Ⅳ)錯体の間に見られる酸-塩基解離平衡を、Co-59 NMR の線中の変化から追跡した結果につき報告する。あわせて、ヒドロキソアンミン錯体の異常に狭い線中に関し、また種々のヒドロキソアンミン錯体の化学シフトに見られる加減性につき述べる。

実験

試料 ヒドロキソアンミンコバルト(Ⅳ)錯体の多くは固体として単離することからむずかしいため、アコアンミンコバルト(Ⅳ)錯体を合成、精製し、これをアルカリ溶液に溶解して所定のヒドロキソアンミン錯体の溶液をえた。相当するアコ錯体のえられないもの 例えげ $[\text{Coen}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]^+$ は、 $[\text{Coen}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl}_2)]^+$ をアルカリ溶液中で加水分解して $[\text{Coen}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]^+$ の溶液をえた。

装置 Co-59 NMR の測定には、

表 1

JEOL LNM-WB-20 スペクトロメータを改良して用いた。測定周波数は 13,557 MHz (~ 13000 ガウス)、変調周波数は 25 Hz を使用。化学シフトの測定に際しては、ごく少量の $[\text{Coen}_3]^{3+}$ を試料溶液中に溶解し、これを内部標準として用いた。線中は 35 Hz 変調による一次微分型の peak to peak 間隔をとり変調振中は線中の三分の一以下におさえた。なお、PH の測定には、東亜電波 HM-5A 型 PH X-7 を使用した。	錯 体	化学シフト (ppm)	線 中 (gauss)
	$[\text{Coen}_3]^{3+}$	0	0.05
	$t\text{-}[\text{Coen}_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	270	0.43
	$c\text{-}[\text{Coen}_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	320	0.27
	$[\text{Coen}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	670	0.23
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	1030	0.05
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$	2000	0.23
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$	2970	0.14
	$t\text{-}[\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{OH}]^{2+}$	1140	0.18
	$c\text{-}[\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{OH}]^{2+}$	1250	0.29
	$t\text{-}[\text{Coen}_2(\text{OH})_2]^+$	2160	0.14
	$c\text{-}[\text{Coen}_2(\text{OH})_2]^+$	2180	0.20
	$[\text{Coen}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})]^{2+}$	1600	0.15
	$[\text{Coen}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]^+$	2610	0.18
		2700	0.17
	$[\text{Coen}(\text{NH}_3)(\text{OH})_3]$	3740	0.20

結果

各種ヒドロキソアンミンコバルト(Ⅳ)錯体の化学シフトおよび線中の値を表 1 に記す。

線中

Co-59 核は大きな四重極モーメントをもつため、Co-59 NMR の線中

は主として四重極相互作用の大小によって決まる。従って Co の位置における電場勾配が小さい対称性の良い錯体 (例えば、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$) では線中は狭く、対称性の悪いものでは中は広い。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ 等のアコアンミン錯体はいずれも対称性の悪い錯体に属するものであり、線中は 2~3 ガウス以上で広い。所がこれらアコアンミン錯体の溶液にアルカリを添加していくと、Co-59 NMR の線中は次第に狭くなり、最終的には 0.2~0.3 ガウス程度におちつくことが観測される。

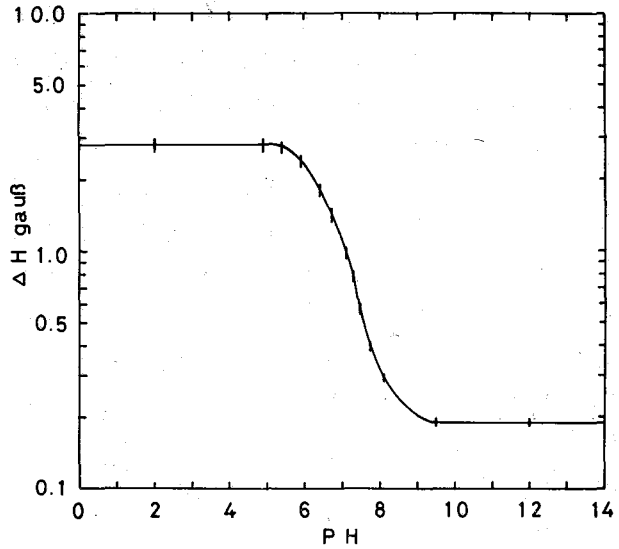
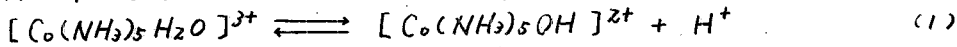


図 1

。図 1 は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ を例にとり、このような変化の様相を示したものを各 pH 値に対する線中の実測値をプロットしてある。アコアンミン錯体は、アルカリ溶液中でヒドロキソアンミン錯体と平衡にあると考えられる。



もし $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ の線中が狭いと仮定すれば、図 1 の結果は次のように説明される。pH 5 以下ではほとんど $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$ のみ存在するが、pH 5~9 の

間では pH の上昇とともに (1) の平衡は右により $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ が生成し、pH 9 以上ではほとんど

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ のみとなり線中も一定値を示す。アコ、ヒドロキソ両錯体が共存する pH 領域では、両イオン間の速い交換のため観測される線中は両者の荷重平均となる。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ の線中を ΔH_A , ΔH_B 、各 pH での線中の測定値を ΔH_0 とすれば、反応 (1) の解離平衡定数、 pK_A は次式で与えられる。

$$pK_A = \text{pH} + \log \frac{\Delta H_0 - \Delta H_B}{\Delta H_A - \Delta H_0} \quad (2)$$

上式を用いれば、各 pH での pK_A の平均値として $pK_A = 6.61$ を得る。ガラス電極を用いて求めた

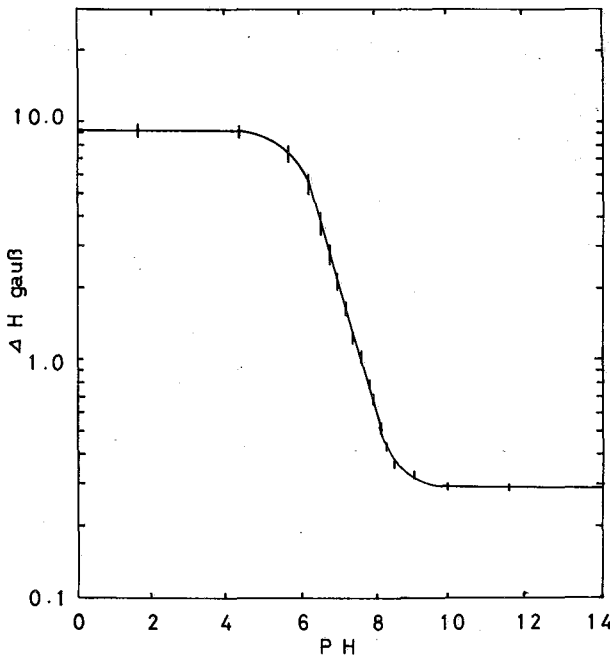


図 2

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ の酸解離平衡定数の値は 6.55 であり本実験の結果とほぼ一致する。このことから Co-59 NMR の線巾の変化が(1)式に起因することは明白であろう。他のヒドロキソアンミンコバルト(II)錯体についても同様の方法で pK_A を求めることが出来る。図 2 には $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ イオンの線巾の pH 依存性を示した。(pK_A = 6.40)

ここで何故アミン錯体とヒドロキソアンミン錯体とでこれほど線巾が異なるかであるが、Co³⁺ イオンの周りの価電子の分布が多少異なっていると考えられる。事実、両者の化学シフトにはほとんど差がない(数 ppm 以下)ことはこの点を示唆するものである。従って、両者の線巾の相違は、脱プロトンに伴う局所的な電荷の変化によるものと考えられるが妥当であろう。

化学シフト 先に演者は、対称性の良い CoO_6 , CoN_6 , Co_2Co , Co_2S_6 型錯体の化学シフトを分子軌道法により取り扱い、化学シフトと電子励起エネルギーおよび軌道縮小因子との関係につき報告した。しかし、錯体の対称性が低下した場合には、その取り扱いは複雑になり、かつ単純な関係はつかみにくい。したがって、本実験で対象としたヒドロキソアンミン錯体の場合には、図 3 に示すように化学シフトに明瞭な加成性が見とめられる。例えば、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}(\text{OH})_n]^{3+}$ の系列をみると一つの NH_3 が OH に置きかわるとほぼ 1000 ppm ずつ低磁場側へシフトする。同様な変化が、 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_{4-n}(\text{OH})_n]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_{2-n}(\text{OH})_n]^{3+}$ 系列にもみられる。さらに、 $[\text{Co}(\text{en})_{3-n}(\text{NH}_3)_{2n}]^{3+}$ 系列にも加成性がありこの場合には en 一コをニコの NH_3 で置き換えることにより約 300 ppm 低磁場シフトする。他のコバルト(II)錯体では化学シフトの加成性は明瞭でなく、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}(\text{NO}_2)_n]^{3+}$ 系列では明らかに成り立っていない。一般には、配位子間の相互作用が強いほどシフトは単純な加成則からはずれるはずであり、その取り扱いも複雑になる。従ってヒドロキソアンミン錯体は、低対称性錯体の化学シフトを解析する際の対象として適しており、この点に関し更に検討の必要であろう。

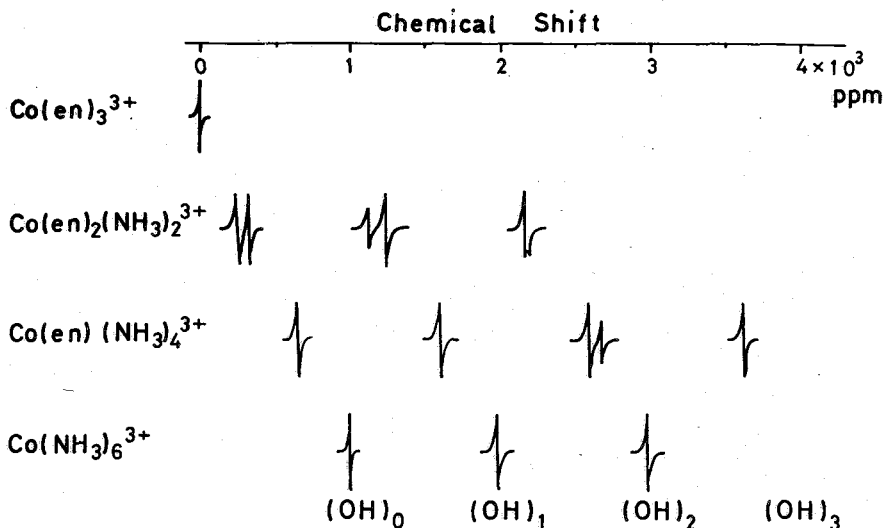


図 3

^{13}C の NMR

特2

(京大、工) 森島 績

[序] 炭素は有機化合物の最も基本的な構成要素であり、その NMR は従来のプロト NMR と垂んで極めて重要かつ興味深い。しかしながら NMR 吸収を示す ^{13}C 核は天然存在比が 1.1%、シグナル感度がプロトンに対し 1.6% 程度で、結局プロトンに対し 1/1000 の感度しかもならず、したがって ^{13}C NMR シグナルの検出は極めて困難であった。このため、従来は ^{13}C NMR 測定に多量の液体試料を用い、しかも電算機による積算を利用した S/N 向上が必須であった。ところが最近プロトン共鳴を飽和させて核オーバハウザー効果による ^{13}C NMR シグナルの S/N 向上を利用すれば、比較的 low 濃度でも、一回の掃引により ^{13}C NMR スペクトルが得られるようになり、 ^{13}C NMR 測定が容易となり、 ^{13}C NMR の応用範囲が飛躍的に拡張されるようになった。

さて ^{13}C 核の共鳴範囲はプロトン (約 10 ppm) にくらべて非常に広く (約 300 ppm)、また後述するように、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、 ^{13}C ケミカルシフトを利用することによって炭素骨格の複雑な結合状態、立体構造、電子状態等に関する種々の知見が得られ、有機化学への応用はもとより、他のあらゆる分野への応用が期待される。ところで、 ^{13}C NMR は、プロトンデカップリング法が開発される以前、比較的古くから Lauterbur らによっていわゆる "Rapid-passage" 法を用いて、限られた分子について研究せられたり、これについては成書^{1,2}、総説^{3,4} もあろうとしているので、ここでは触れない。一方プロトンデカップリング法の出現は、 ^{13}C 共鳴シグナルの検出を技術的に容易にしたばかりではなく、鋭い単一シグナルが得られることから、 ^{13}C ケミカルシフトの精密測定やさらに複雑な分子への適用が可能にし、これによって化学への応用への途がけられてきたと言、て過言ではなからう。本講演では、プロトンデカップリング法によって最近著しい発展を遂げている ^{13}C NMR の立体構造化学への応用を中心に、 ^{13}C NMR の測定法、 ^{13}C ケミカルシフトの理論、さらには最近の興味ある構造化学への応用例のいくつかを紹介したい。

[^{13}C NMR 測定法]

ここで ^{13}C NMR 測定の種類の方法を簡単に列挙しておく。

- (1) Rapid-passage dispersion mode 法。¹⁻⁴ ^{13}C NMR の一番初期に (1957) Lauterbur によって知られる方法。ケミカルシフトの精度は悪い。分解能は悪く、波形が正確。
- (2) Slow-passage absorption mode 法 (proton nondecoupling)。検出感度は (1) にくらべて低くなるため、Time average による S/N 向上が必要。 J_{CH} が得られるため、 ^{13}C シグナルの帰属が容易。
- (3) Proton-decoupling 法^{5,6}
 $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ = 寛共鳴によって、H と ^{13}C の結合がデカップリングされる = 同時に、核オーバハウザー効果によってシグナル強度が一層強くなる。

(i) Partial-proton-decoupling⁵ 選択的にプロトンとエタールのプロトンを結合する。
¹³C核と結合しているプロトンのケミカルシフトがわかっている場合は、このケミカルシフトの帰属に利用できる。

(ii) Complete-proton-decoupling (Noise decoupling)^{6,7}
 約10ppm程度まであるプロトンの核に対して同時に飽和(予照射)して、¹³C NMRシグナルを観測する方法で、水素核照射高周波と、¹³C核観測の高周波掃引に同期させる方式や、いわゆるwhite noise modulationを用いた高周波をくくする方式がある。この方法では¹³Cシグナルのスペクトルが単一線となり、ケミカルシフトの帰属に困難さがないが、完全デカップリングの条件を満たさない条件で観測すると("off resonance decoupling") "Reduced C-H coupling" があり、Multiplet pattern となり、同様に(2シグナル)の帰属を行うことができない。

(4) INDOOR法⁸

これは、¹³C共鳴を直接観測するのではなく、プロトンのNMRにあるわけである¹³Cシフトシグナルを観測しつつ、¹³C核を予照射して(H-¹³C)の周波数より¹³Cケミカルシフトを測定する方法で、分子により有効な方法である。

[¹³Cケミカルシフトの理論]

NMRにあるしをハの定数は一般に次のようになっている。

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} + \sigma'$$

¹³C核しをハの定数は、プロトンはにおいて支配的であり、 σ_{dia} , σ' (遠隔しをハの結果) の変化は数ppm以下で、その寄与は小さく、 σ_{para} となるp電子の寄与が支配的である。従って¹³Cケミカルシフトはプロトンのケミカルシフトのよりに溶媒効果、遠隔しをハの結果(σ') のよりに複雑な因子によるが、次に示すようにほとんど分子の電子状態のみによって決定される。

σ_{para} は

$$\sigma_{para}^A = - \left(\frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \right) \sum (E_n - E_0)^{-1} \left\langle \Psi_0 \left| \sum_i \frac{M_z}{r_i^3} \right| \Psi_n \right\rangle \langle \Psi_n | M_z | \Psi_0 \rangle + c.c. \quad (1)$$

と与えられる。ここでMは角運動量オペレーターである。この式を用いた計算法にはいろいろあるが、LCAO-MOを用い、中心積分のみをとり、定数を積分を無視する⁹

$$(\sigma_{para}^A)_{zz} = - \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \langle r_{zp}^{-3} \sum_{m, l}^{occ} \sum_{m, l}^{occ} (E_m - E_l)^{-1} (C_{lz}^A C_{mj}^A - C_{lj}^A C_{mz}^A) \sum_B (C_{lx}^B C_{mj}^B - C_{lj}^B C_{mx}^B) \rangle$$

と与えられる。ここには平均の励起エネルギーの近似を用いる¹⁰

$$(\sigma_{para}^A)_{zz} = - \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{\langle r_{zp}^{-3} \rangle}{\Delta E} \left\{ (Q_{AA})_{zz} + \sum_{B \neq A} (Q_{AB})_{zz} \right\} \quad (3)$$

$$(Q_{AA})_{zz} = 2 - 2(P_{AxAx} - 1)(P_{AyAy} - 1) + 2P_{AzAz}$$

$$(Q_{AB})_{zz} = -2P_{AxBx} P_{AyBy} + 2P_{AzBz} P_{AyBz}, \quad P_{A\mu\nu} = 2 \sum_{i,j}^{occ} C_{i\mu}^A C_{i\nu}^B$$

と与えられる。また Coupled Hartree-Fock 法を用い、 σ_{para} の近似をみると

$$(\sigma_{para}^A)_{zz} = - \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_{abcd} (\chi_a | r_z | \chi_b) (\chi_c | r_z | \chi_d) \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=k+1}^{\infty} (E_j - E_l)^{-1} \times C_{aj} C_{cl} C_{ep} C_{lp} \quad (4)$$

$$\therefore \psi = \text{波動関数} - E_{pj} - E_0 \text{ 等}$$

$$E_{pj} - E_0 = \epsilon_p - \epsilon_j - J_{pj} + K_{pj} \quad , \quad \epsilon_p, \epsilon_j : \text{orbital energy}$$

と与えられ、この式は一般に中心極限の近似、 ΔE 近似でよく成り立ち、上式と一致する。

$\langle r^{-3} \rangle_{sp}$ は charge density に依存し、 π とは π 電子系、 σ は σ 電子系。

$$\langle r^{-3} \rangle_{sp} = \frac{Z^3}{24 a_0^3} \quad Z^* = 3.25 - 0.35(Z_{\pi} - 1), \quad Z_{\pi} : \pi \text{ 電子数}$$

と与えらる。この関係を用いると、 π 電子系、 σ 電子系一般に δ^3 が与えられる。12

$$\delta^3 = A \Delta Q_{\pi} + B \Delta Q_{\sigma} - C \Delta P \quad (5)$$

$\Delta Q_{\pi}, \Delta Q_{\sigma}$ は π 電子の charge の基準物質に対する変化量、 ΔP は直接結合した隣接原子との間の π 結合の次数の和の変化量で、 A, B, C はそれぞれ 100, 67, 76 と与えられている。このより、経験的によく知られた ^{13}C ケミカルシフトと π charge density との関係が導かれるが、 σ 電子、結合次数も ^{13}C ケミカルシフトに寄与するところがある。

一般に飽和系化合物に対しては (5) 式の形は簡単に式で与えられるが、全 charge density に比例するところ、理論的に導かれる。しかしながらこの形は、炭素原子のまわりの局所的な電荷分布に比例しない例も多くあるから、上式採った種の近似とくは ΔE 近似に大なる問題点がある。

[^{13}C NMR の応用]

(1) 立体構造化学への応用¹⁵

従来 ^{13}C NMR は種々の有機化合物について測定されているが、主として不飽和化合物が中心で、立体構造化学上興味ある複雑な骨格をもつ化合物、あるいは種々の構造異性体における ^{13}C ケミカルシフトについては、ほとんど研究されていない。ここでは立体構造化学上基本的な (i) 幾何異性体 (cis, trans 体, syn, anti 体) (ii) 六員環化合物の立体配座 (iii) ステアチン、(iv) ビンケル環など固定した骨格をもつ化合物等における ^{13}C ケミカルシフトを測定し、とくに骨格の立体構造と ^{13}C ケミカルシフトとの関係を明らかにし、これを分子軌道法による計算から検討を加えた結果を紹介する。

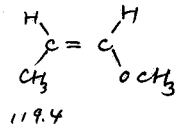
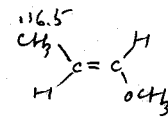
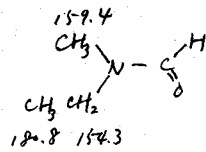
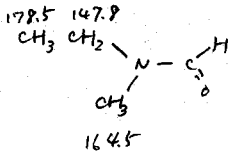
(i) 幾何異性体

例としてアセトアルドキシムの syn 体, anti 体における ^{13}C ケミカルシフト、全電子密度 σ_{para} の計算値を表 1 に示す。これは MO 計算は全 20 原子の電子を考慮した SCF-MO による。明らかには、 ^{13}C ケミカルシフトの実験値は、全電子密度の傾向で説明できる (電子密度差の小さい飽和炭素を除く)、また、 σ_{para} の計算値とよく一致を示す。この傾向は、他の π 系、トランス異性体も同様である。

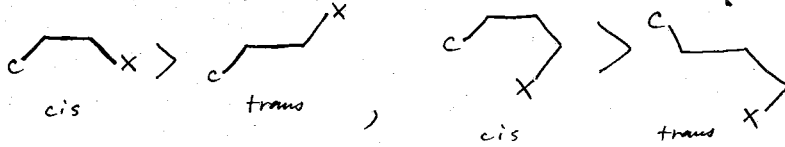
Table 1. ^{13}C Chemical Shifts of Acetaldoxime

Molecule	$\delta^{13}\text{C}$ ppm	Total Electron Density	σ_{para} ppm
<chem>CC(=N)O</chem>	187.5	2.854	-222.48
<chem>CC(=N)O</chem>	182.8	2.827	-224.06
anti	+4.7	+0.027	+1.58
<chem>CC(=N)O</chem>	44.7	2.141	-345.75
<chem>CC(=N)O</chem>	45.0	2.133	-345.01
syn	-0.3	+0.008	-0.74

あつた飽和炭素の ^{13}C シフトは、一般に次の通り。



また他の数多くの置換位、トランス位での ^{13}C シフトは、一般に



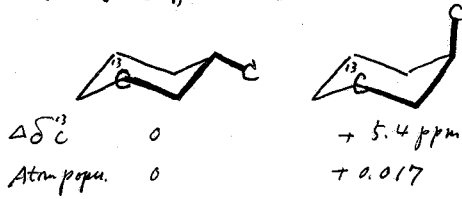
X(O, N, C) に対し cis 位にある炭素のシフトは、trans 位にある炭素より ^{13}C シフトは高磁場側で、また全電子密度の傾向とも一致する。

(ii) 六員環化合物の立体配座と ^{13}C シフト

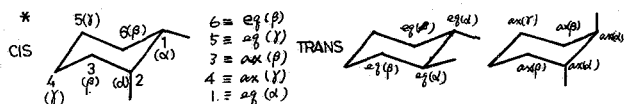
Table C-13 Chemical Shift Data and Atom Population for Methylcyclohexanes

Compd	$\delta^{13}\text{C}$	cis-form		trans-form	
		Atom Popu.	$\delta^{13}\text{C}$	Atom Popu.	$\delta^{13}\text{C}$
CH_3					
1,2	177.2	ax 4.453	4.441	172.7	eq 4.428
		eq 4.429			
1,3	170.2	eq 4.422	4.435	172.5	ax 4.447, eq 4.421
		ax 4.447			
1,4	172.9	ax 4.447	4.435	170.5	eq 4.422
		eq 4.422			
$\text{CH}_2(\beta)^*$					
1,2	161.6	ax 4.237	4.244	157.1	eq 4.235
		eq 4.251			
1,3	158.0 (4,6)	eq 4.236	4.236	159.3 (4,6)	ax 4.238, eq 4.234
		ax 4.237			
1,4	148.4 (2)	eq 4.246	4.245	151.8 (2)	4.247
		ax 4.237			
$\text{CH}_2(\gamma)^*$					
1,2	169.4	ax 4.242	4.233	166.0	eq 4.226
		eq 4.223			
1,3	166.6	eq 4.225	4.245	172.2	ax 4.241, eq 4.241
		ax 4.252			
1,4	162.4	ax 4.252	4.245	157.7	ax 4.253, eq 4.235
		eq 4.237			
$\text{CH}(\alpha)^*$					
1,2	158.6	ax 4.070	4.072	153.5	eq 4.073
		eq 4.074			
1,3	160.3	eq 4.062	4.061	165.8	ax 4.069, eq 4.079
		ax 4.060			
1,4	162.9	ax 4.060	4.060	160.5	ax 4.058, eq 4.063
		eq 4.060			

表1に示す4種類の置換位での ^{13}C シフトは、EOMO(Extended Hückel MO)法によるAtom population (全電子密度に相当)を示した。これは、1,2-置換位では、axial, equatorialに配位した炭素に対して平均をとり、トランス位では、diequatorial体のシフトを考慮し、これに対する計算結果を示した。また、トランス位では、 ^{13}C シフトの差は、Atom population により説明できることわかった(組立位(メチル基の結合した環炭素)の例外、 ΔE 近似の問題を考慮した)。置換位の他、トランス位、メチルシフトのシフトは、置換位のaxial位に配位した α, β, γ 炭素は、equatorialに配位した炭素より ^{13}C シフトは高磁場にあるため、Atom population により説明できる。



Chemical Shifts in ppm from CS_2 .



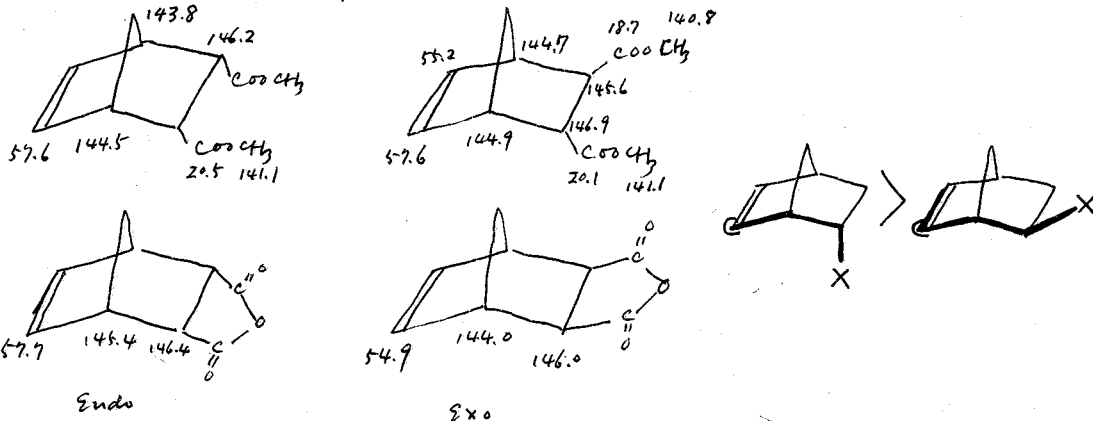
左と比べ $\times 4$ になるが γ 質素は $\times 4$ になる equatorial 位にあると ^{13}C が α 位に γ 質素は $\times 4$ になる axial 位に γ 質素は $\times 4$ になる 5.4 ppm 高磁場になる (i) には γ 質素は $\times 4$ になる γ 質素は $\times 4$ になる。

(ii) ジアステロマー

(i), (ii) の例からわかるように ^{13}C NMR スペクトルは γ 質素の立体構造の差異を鋭敏に反映し、分子の立体構造を決定する有力な手段となる。これは期待される。これは $R\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}'$ ($R = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, R' = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, X = \text{Br}, \text{Cl}$) に対する *threo*, *erythro* 体の ^{13}C NMR スペクトルを測定し、これに基づいて、それぞれの isomer に対する ^{13}C NMR スペクトルを決定した例を示す。

(iv) Endo-Exo 異性体

ビシロ γ 質素の位置をもつ化合物には *endo*, *exo* 異性体をもつものが多く、それぞれの異性体中の ^{13}C NMR スペクトルは、ビシロ γ 質素の電荷分布を調べた点から興味深い。その一例を下に示す。



一般に *endo* 体の方が *exo* 体よりも ^{13}C NMR スペクトルは高磁場になる。これは γ 質素が *cis* 位に配置される場合の方が *trans* 位よりも高磁場側にあるからである。一般則が成り立つ。

(2) 立体構造決定への応用

最近では、有機金属化合物に対する結合状態の解明、天然物化合物、生体分子の構造決定への応用など、 ^{13}C NMR の応用研究が著しい。これは ^{13}C NMR の応用研究の発展は著しい。これは ^{13}C NMR の応用研究の発展は著しい。

文献

(1) P.C. Lauterbur, "Determination of Organic Structures by physical Methods", Academic Press, New York, 1962.
 (2) J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, "High Resolution NMR Spectroscopy" Pergamon Press, vol. 2, London, 1965.
 (3) J.B. Stothers, *Quart. Rev.* **19**, 144 (1965) (4) 米沢 義典, *化学*, **20**, 345 (1965).
 (5) D.M. Grant, E.G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2984 (1964). (6) F.J. Weigert, J.D. Roberts, *ibid.*, **89**, 2967 (1967).
 (7) 寺内, 今成, E.N.C. Conference, Pittsburg, 1969. (8) G.A. Olah, A.M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3956 (1969).
 (9) J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **37**, 53 (1962). (10) J.A. Pople, *Mol. Phys.*, **5**, 301 (1963). (11) R.A. Hegstrom, W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1594 (1967). (12) T.D. Alger, D.M. Grant, E.G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5397 (1966). (13) M. Karplus, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2803 (1963). (14) T. Yonezawa, I. Morishima, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1398 (1966). (15) 森島 文雄, 米沢 義典, 藤藤 芳 8回 NMR 討論会, 東京 (1969); 投稿中一部未発表. (16) R.G. Parker, J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 787 (1970) (17) J.D. Roberts, *ibid.*, **91**, 7045 (1969).

金沢大学城内建物置図配

