

第 10 回  
N M R 討 論 会  
講演要旨集

昭和46年

10月12日(火)・13日(水)

東京大学教養学部第7本館

(日本化学会第25秋季年会  
連合討論会合同大会M, N会場)

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10回 NMR 討論会

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

日 時 10月12日(火), 13日(水)  
会 場 東京大学教養学部第7本館(目黒区駒場)  
(日本化学会第25年会, 連合討論会合同大会  
M, N会場)

### プログラムについて

1. 研究発表時間は20分, 討論5分, 計25分。
2. 講演番号に, 化学会年会と同様な記号, 数字を用いておりますので, ご注意下さい。
3. 特別講演は, 質疑討論時間を含めて1件50分。特別講演中はM, N会場とも研究発表は行なわない。

### [M会場]

10月12日 午前

座長 加藤 義文 (9:00~10:15)

- 2M01.**  $\sigma$ 系分子の立体構造と電子状態(その1)  $\sigma$ 結合における電子スピン分布および核スピン結合定数の立体構造依存性(京大工) ○岡田耕治・吉川研一・森島 績・米沢貞次郎
- 2M02.**  $\sigma$ 系分子の立体構造と電子状態(その2)  $^{13}\text{C}$  NMRによる誘起効果の立体構造依存性(京大工・日本電子) ○吉川研一・岡田耕治・森島 績・米沢貞次郎・後藤興日
- 2M03.**  $\sigma$ 系分子の立体構造と電子状態(その3) 飽和炭化水素化合物の  $^{13}\text{C}$  化学シフト(京大工) ○岡田耕治・森島 績・米沢貞次郎

座長 米 本 理 (10:35~11:15)

- 2M04.** 開殻系-開殻系分子間の相互作用- $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  コンタクトシフトによるプロトン供与体とニトロキシドラジカルとの水素結合(京大工・日本電子) ○遠藤一央・森島 績・米沢貞次郎・後藤興日
- 2M05.** 開殻系-開殻系分子間の相互作用- $^{13}\text{C}$  NMRによるフリーラジカルのEDA相互作用(京大工・日本電子) ○森島 績・犬伏俊郎・遠藤一央・米沢貞次郎・松下和弘・後藤興日
- 2M06.** F-Fスピン結合定数の理論的研究(II), 角度依存性と long-range coupling(京大工・名大教養) 平尾公彦・中辻 博・米沢貞次郎・加藤博史

10月12日 午後

座長 川 添 豊 (13:00~13:50)

特別講演 1 生体高分子の NMR(東大理) 和田昭允

座長 山 本 修 (14:00~14:50)

特別講演 2 CIDNPから得られる化学情報(東大理)

岩村 秀

座長 岩 村 秀 (15:00~16:50)

- 2M07.** アミノ酸とペプチド類の NMR(IV) ポリグルタミン酸エステルの液晶(東工大) 永井 真
- 2M08.** アミノ酸の NMR(VII)(東大理) ○石塚英弘・荒田洋治・藤原鎮男
- 2M09.** NMRによる紅藻細胞壁多糖の分析(京工繊大) 泉 邦彦
- 2M10.** フーリエ変換 NMR スペクトロスコピーの展開(日本電子) ○今成 司・加瀬輝文・竹内 誠

10月13日 午前

座長 森 島 績 (9:00~10:15)

- 3M01.** 核磁気緩和および Overhauser 効果の化学への応用(V)(東大理) ○福見俊夫・藤原鎮男
- 3M02.** 液晶の核磁気緩和(III) nematic-isotropic 転移(電子総研) ○亀井裕孟・片山義郎・鈴木英夫
- 3M03.** 臨界混濁点における核磁気緩和(九大薬・電子総研) ○金沢洋子・亀井裕孟

座長 亀 井 裕 孟 (10:35~11:50)

- 3M04.** プロトン磁気緩和による分子運動(東工大) ○佐藤和夫・西岡篤夫
- 3M05.** 鎖状分子の核磁気緩和(第4報)(昭電中研) 田中信義
- 3M06.** 分子内オーバーハウザー効果および陽子スピン-格子緩和時間とステロイド構造との関係(塩野義研) 通 和夫

10月13日 午後

座長 米 沢 貞 次 郎 (13:00~13:50)

特別講演 3 化学結合と磁気共鳴(東大理) 上村 洗

座長 湯 川 泰 秀 (14:00~14:50)

特別講演 4 海外における NMR 研究の現状(講演者未定, 国際磁気共鳴シンポジウム(イスラエル)出席者の予定)

座長 服 部 秀 三 (15:10~16:25)

- 3M07.** 非ベンゼン系芳香族化合物の  $^{13}\text{C}$  NMR による研究(I) トロポロン, トロポロン, アルキルトロポロン(東北大理・日本電子) 上原忠夫・北原喜男 ○蛭田 恵子・今成 司・後藤興日・林 昭一
- 3M08.** *n*-ペンタンの化学シフト(東工大) ○安藤 勲・西岡篤夫
- 3M09.** ベンゼンヘキサクロリドの NMR スペクトル(第2報)  $\beta$ -および  $\epsilon$ -異性体の完全解析(東工試・日電パリアン) 山本 修・早水紀久子 ○串田克彦・佐藤 至朗

### [N会場]

10月12日 午前

座長 千 葉 雄 彦 (9:00~10:15)

- 2N01.** 合成アパタイトに対する水の吸着状態の核磁気共鳴および示差熱(緒方医研・東大生研) ○平松幹夫・高井信治・梅沢香代子・山辺武郎
- 2N02.** 塩化スズ(II)二水和物の構造(阪大産研) ○桐山秀子・中村 治・桐山良一
- 2N03.** Na, Va 族金属の層間に配置したプロトンの NMR 吸収線形(金材研) 中村恵吉

座長 竹 内 敬 人 (10:35~11:50)

- 2N04.** 2-テノイルトリフルオロアセトン金属キレート付加錯体の NMR(名大工) 武内次夫 ○山崎 満・藤井滋子
- 2N05.** フェニル置換フェロセンの NMR スペクトルの解析(日立日立) 亀沢範正
- 2N06.** 線形識別関数を用いた NMR パターンの同定

—置換アルキルベンゼン (東工試) ○山本 修・柳  
沢 勝・早水紀久子

10月12日 午後

座長 棚 橋 善 昭 (15:00~16:50)

- 2N07.** アミノ安息香酸を配位したテトラフェニルポ  
ルフィンコバルト (III) 錯化合物の NMR による研究 (理  
研) 山本喜代子
- 2N08.** 1-アルキル-4-フェニルピペリジンの NMR ス  
ペクトル (東大教養) 竹内敬人
- 2N09.** おもにN原子を有する分子の  $\text{Eu}^{3+}$  による  $^{13}\text{C}$   
化学シフトへの影響 (日立那珂・茨城大理) 羽生孔昭  
○平山昌甫
- 2N10.** OやNを含む化合物の  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  による擬コ  
ンタクトシフト (日立那珂) ○羽生孔昭・菱田真三郎

10月13日 午前

座長 都 野 雄 甫 (9:00~10:15)

- 3N01.** カルバニオンの NMR スペクトル (第9報)  
メチル置換ピリジンより生成するカルバニオン (名工  
大) ○小西和頼・牛尾正弘・高木幹夫・高橋憲助・浅  
見柳三
- 3N02.** 1,3-dioxolan-4-one 類における long range  
coupling constant と立体構造 (東京理大薬・日本電  
子) ○浅部喜博・滝谷昭司・鈴木昭夫・外山 紘
- 3N03.** 多層化合物の NMR 的研究 (立体圧縮効果, 核  
Overhauser 効果, 温度変化)——積層化合物の合成と  
性質 (第3報) (阪大産研) ○溝上恵彬・大坪徹夫・坂  
田祥光・三角荘一

座長 中 川 直 哉 (10:35~11:50)

- 3N04.**  $^{13}\text{C}$  シフトによる分子間相互作用 (II) 双極子  
会合と分極効果 (東レ基礎研) ○斎藤 肇・田中裕  
司・永田幸子
- 3N05.** *p-tert*-ブチルフェノール誘導体の  $^{13}\text{C}$  の NMR  
スペクトル (日立日立・日立那珂・日立化成山崎) 植  
田豊一・藤枝邦美・丹野 毅
- 3N06.** 二置換ベンゼンの  $^{13}\text{C}$ -化学シフト (阪大産研)  
○都野雄甫・三島正章・藤尾瑞枝・高井嘉雄・湯川泰  
秀

10月13日 午後

座長 高 橋 憲 助 (15:10~16:25)

- 3N07.** イオン対化合物, とくにアンモニウム塩化合物  
の NMR 化学シフト (がんセンター・東邦大薬) ○津  
田充宥・川添 豊・津田昌子
- 3N08.** 酸・塩基二成分系の NMR (その4) (東北大非  
水研) 吉田信行・藤原英明○池上恒男
- 3N09.** ジアルキル鉛化合物の NMR スペクトルにおけ  
る溶媒効果 (阪大工) ○有富充利・川崎吉包・大河原  
六郎

### NMR 討論会懇親会

10月13日 (水) 18時~20時, 万葉会館 (渋谷区宇田  
川町72, 電話 (03) 463-5241) で開催します。参加申  
込みの方には地図を差上げます。なお, 参加申込みは  
NMR 討論会開催中, M, N 会場に隣接する休憩室にて  
受付けます。そのさい会費 1,500 円を申し受けます。

σ系分子の立体構造と電子状態 (その1) — σ結合系における電子スピン分布及び核スピン結合定数の立体構造依存性

(京大工) 岡田耕治, 吉川研一, 森島 績, 米沢貞次郎

〔序〕 演者らはこれまで孤立電子対を有する遷移金属化合物の<sup>13</sup>C NMRと常磁性金属錯体 (= N-メチルピコリルアミン, Ni(AA)<sub>2</sub> と記す) と含む溶液中で測定し, 錯体形成による誘起されるコンタクトシフト<sup>1</sup>、特にσ結合を通じての電子スピン密度の分布状態及び分布機構の構造依存性について報告してきた<sup>2</sup>。また今年度の年会において, コンタクトシフトの結果からσ系の実素孤立電子対を有する化合物の錯体形成時と等電子構造を有する炭素σラジカル<sup>3</sup>の超微細結合定数、或いは同じ立体構造に当たる遠隔H-H核スピン結合定数の符号及び大きさの予見が可能であると明らかにした<sup>2</sup>。今回はN-メチルピコリルアミンの<sup>13</sup>Cコンタクトシフトを測定し, 興味ある電子スピン分布の結果を得られたので報告する。またコンタクトシフト, 超微細結合定数, 遠隔核スピン結合定数の間の相互関係性を理論的に追究した結果とあわせて報告する。

〔実験〕 N-メチルピコリルアミンはCava<sup>3</sup>の方法により合成した。Ni(AA)<sub>2</sub>は市販品を55°, 30mmHg, 30時間乾燥させたものを使用した。<sup>13</sup>Cスペクトルは日本電子Jecolco-C-60MHz (c.f. 1MHz) 分光器で完全プロトン<sup>1</sup>カーポル状態で測定した。

〔結果, 考察〕 N-メチルピコリルアミンのCHCl<sub>3</sub>溶液に加えられたNi(AA)<sub>2</sub>の各濃度に対する<sup>13</sup>Cコンタクトシフトの値は図1にプロットした。この直線の勾配を求めた各炭素上に誘起したスピン密度の相対値を表1に記した。(誘起したスピン密度の正の符号の時は低磁場側, 負の時は高磁場側へのシフトが観測される。) 図1, 表1は全ての炭

表1. N-メチルピコリルアミンの炭素上に誘起した相対スピン密度

位置	α	α'	β	β'	γ	N-CH <sub>3</sub>
(%)	-1.00	-0.87	0.00*	-0.23	-0.46	-1.03

\* 符号は逆になる可能性がある。

表上は負のスピン密度の誘起していることを示している。従来より報告してきた<sup>1</sup>コペリソ<sup>4</sup>類等では結合を二つ経る毎にスピン密度の符号が逆転する事実と比較して極めて特異的である。これは演者らの昨年<sup>2</sup>のNMR討論会においてN-メチルピコリルアミンのα位炭素及びβ位の炭素の特異的なコンタクトシフト結果を説明する<sup>5</sup>に提案した孤立電子対の電子雲との直接的な結合を通じて“Spin transfer through space” (後詳述) によるβ位の炭素上にも負のスピン密度の誘起

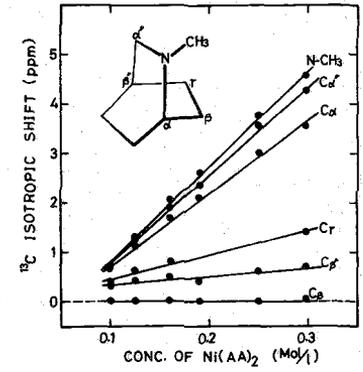


図1. N-メチルピコリルアミンの<sup>13</sup>Cコンタクトシフト

\* α位炭素の特異性は逆になる可能性がある。

これらと考えられる。

① ユニタリシフト, 超微細結合定数  
核スピン結合定数の相互関係性

類似した立体構造と有する系ユニタリシフト, 超微細結合定数, 核スピン結合定数の相互関係性について分子軌道法計算を用いた理論的検討の結果を報告する。ユニタリシフトは

$$\frac{\Delta H}{H} = -a_N \frac{\gamma_e}{\gamma_N} \frac{8\beta S(S+1)}{3kT} \quad N = ^1\text{H} \text{ or } ^2\text{D}$$

$$a_N = \frac{4\pi}{3} \frac{8\beta \delta N \hbar \langle S_z \rangle^{-1} 4.5 (N\mu_B)}{r^3} \rho_{SN}$$

$\rho_{SN}$ : H atom の  $1s$  or  $^2s$  原子軌道に  $\sigma$  対電子密度であらうと見れば,  $^2s, 40$  上のスピン密度の符号と変化したものは比例する。錯体形成時の配位子の電子構造は窒素孤立電子対から常磁性金属の  $\sigma$  電子が一つ移行した形と見れば, 対応する炭素ラジカルと等電子構造である。 (例えば配位子が  $\text{CO}$  の場合は  $\text{Fe} = \text{C}$  ラジカル) 従ってユニタリシフトに依り  $a_N$  は ESR で観測される超微細結合定数 ( $a_N$ ) に相応するものである。よって, ユニタリシフト, ESR の測定結果から求まる H,  $^2\text{D}$  上のスピン密度の相対値が相等しくなると考えられる。 ESR では直接求めることができない  $a_N$  の符号もユニタリシフトの観測から推定可能となる。次に  $a_N$  或いは  $\rho_{SN}$  を理論的によく再現する Pople が開発した非相関法 (UHF-SCF-MO, INDO 近似) を用いてラジカル計算結果から核スピン結合定数との関係性と追究する。図2は

$\sigma$  型のエチルラジカル  $\beta$  位のプロトン上に誘起されるスピン密度 ( $\rho_{\text{unf}}$ ) の角度依存性 MO 計算結果を図示した。スピン分極による誘起されるスピン密度 ( $\rho_{\text{sp}}$ ) とスピン非局在化機構による  $\rho_{\text{sd}}$  とは Amos & Snyder の方法 (消去法) による分離した結果も含めて図示した。H-H スピン結合はスピン分極機構による生じるものと知られている故、図2の  $\rho_{\text{sp}}$  の曲線は  $\sigma$  シフト結合に依り Karplus の式に対応するものである。図2から明らかであるように、 $\rho_{\text{unf}}$ ,  $\rho_{\text{sp}}$ ,  $\rho_{\text{sd}}$  はいずれも  $90^\circ$  付近に極小値をもつ角度依存性を持つ。  $\rho_{\text{unf}}$  に対する  $\rho_{\text{sp}}$  と  $\rho_{\text{sd}}$  の符号の差も角度依存性を検討し (2分子と (図3) 変角  $0^\circ, 90^\circ$  付近を除く) は  $\rho_{\text{sp}} \approx \rho_{\text{sd}} \approx \frac{1}{2} \rho_{\text{unf}}$  なる関係が存在する。従って核スピン結合

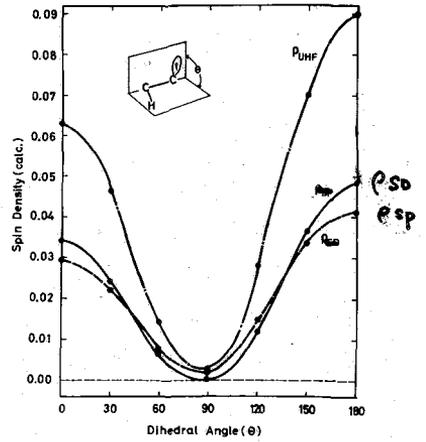


図1.  $\beta$  位プロトン上に誘起される電子密度の角度依存性。

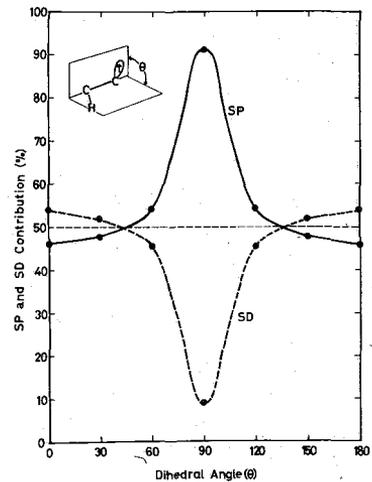


図2. スピン分極機構及びスピン非局在化機構の電子密度の角度依存性

定数間の相対関係は、コンタクトシフト、超微細結合定数に依り相対関係と同様の立体構造依存性を示している。

③ Spin transfer through space

シフト構造ととり4つの結合を介して、例えばペンゼンのメチル基間、シフトへキケンの1,3位のキケトリアイル(eg)プロトン間のスピン結合定数は、従来のスピン結合機構からの予想に反して正の符号であると知られている。  $\tau_2 = -10$ ラジカル等ら  $u_i$  はシフトへキシラジカルのUHF計算を行な、たとへば、 $\tau_2 = -10$ ラジカルの3位、シフトへキシラジカルの3位のegプロトンの  $\rho_{UHF}$ ,  $\rho_{SP}$ ,  $\rho_{SD}$  とは正の符号を示す。スピン結合機構によるスピン伝達においては結合を介する毎にスピン密度の符号が反転するとは同調であるが、計算結果はこれに反している。従って1,3位の炭素間の相互作用を無視した(但し1,5位間は無視しない)

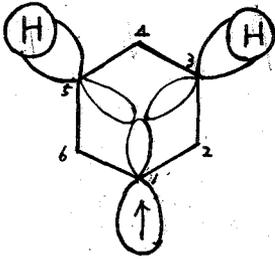
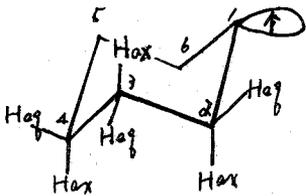


表2. 1,3位炭素間の相互作用を無視した( $\tau_2 = -10$ 及び  $u_i$  はシフトへキシラジカルの  $^1H$  及び  $^{13}C$  上のスピン密度)

ラジカル	位置	$^{13}C$			$^1H$		
		$\rho_{UHF}$	$\rho_{SP}$	$\rho_{SD}$	$\rho_{UHF}$	$\rho_{SP}$	$\rho_{SD}$
シフトへキシラジカル	2	-0.0067	-0.0733	0.0067	0.0404	0.0189	0.0215
	3	0.0174	0.0058	0.0116	-0.0014	-0.0027	0.0013
	4	-0.0029	-0.0021	0.0002	0.0098	0.0064	0.0034
	5	0.0142	0.0044	0.0098	0.0154	0.0075	0.0079
	6	-0.0084	-0.0125	0.0040	0.0380	0.0172	0.0207
	シフトへキシラジカル	2	$\rho_{ax} = -0.0086$ $\rho_{eq} = -0.0110$	$\rho_{ax} = 0.0051$ $\rho_{eq} = 0.0051$	$\rho_{ax} = 0.0105$ $\rho_{eq} = 0.0001$	$\rho_{ax} = 0.0115$ $\rho_{eq} = 0.0147$	$\rho_{ax} = 0.0064$ $\rho_{eq} = 0.0079$
3	$\rho_{ax} = 0.0156$ $\rho_{eq} = 0.0001$	$\rho_{ax} = 0.0051$ $\rho_{eq} = 0.0051$	$\rho_{ax} = 0.0105$ $\rho_{eq} = 0.0001$	$\rho_{ax} = -0.0013$ $\rho_{eq} = -0.0021$	$\rho_{ax} = -0.0019$ $\rho_{eq} = -0.0025$	$\rho_{ax} = 0.0005$ $\rho_{eq} = 0.0006$	
4	$\rho_{ax} = -0.0011$ $\rho_{eq} = -0.0012$	$\rho_{ax} = -0.0012$ $\rho_{eq} = -0.0012$	$\rho_{ax} = 0.0001$ $\rho_{eq} = 0.0001$	$\rho_{ax} = 0.0013$ $\rho_{eq} = 0.0096$	$\rho_{ax} = 0.0009$ $\rho_{eq} = 0.0062$	$\rho_{ax} = 0.0004$ $\rho_{eq} = 0.0034$	
5	$\rho_{ax} = 0.0119$ $\rho_{eq} = 0.0039$	$\rho_{ax} = 0.0039$ $\rho_{eq} = 0.0039$	$\rho_{ax} = 0.0080$ $\rho_{eq} = 0.0080$	$\rho_{ax} = -0.0024$ $\rho_{eq} = 0.0113$	$\rho_{ax} = -0.0026$ $\rho_{eq} = 0.0005$	$\rho_{ax} = 0.0002$ $\rho_{eq} = 0.0058$	
6	$\rho_{ax} = -0.0081$ $\rho_{eq} = -0.0095$	$\rho_{ax} = -0.0095$ $\rho_{eq} = -0.0095$	$\rho_{ax} = 0.0014$ $\rho_{eq} = 0.0014$	$\rho_{ax} = 0.0120$ $\rho_{eq} = 0.0125$	$\rho_{ax} = 0.0062$ $\rho_{eq} = 0.0064$	$\rho_{ax} = 0.0067$ $\rho_{eq} = 0.0061$	



UHF計算を行な、たとへば相互作用を無視した際のプロトンの  $\rho_{SP}$  は正の符号から負の符号へと転化した。

以上の結果よりシフト構造の場合には through bond 及び rear side lobe の重なり等により結合を介して through space による spin transfer が大きいと考えられる。ペンゼンの  $J_{H-H}$  は  $0$  である結合を介して生じると考えられ、従来のスピン結合によるスピン伝達を考えると正の符号を示すことが説明できる。従って立体構造に伴う spin transfer through space の検討結果は討論会において報告された予定である。

1. 森島, J.A.C.S. 92, 1267 (70); *ibid.*, 92, 3922 (71); Chem. Comm. 1970, 1535; *ibid.*, 1971, 33. 2. 岡田, 森島, 永沢, 日本化学会誌 B14433 (71); J.A.C.S. (EPR) 93. 3. M. P. Cava, et al., J.O.C., 30, 3772 (65). 4. T. Amos & L.C. Snyder, J.C.P. 41, 1770 (64)

—<sup>13</sup>C NMRによる誘起効果の立体構造依存性の研究—

(京大工) ○吉川研一, 岡田耕治, 森島績, 米沢貞次郎

(日本電子) 後藤興日

〔序〕 <sup>13</sup>C NMRはその化学シフトが炭素原子のまわりの電子構造を鋭敏に反映するため、有機化合物の電子状態を研究する最も優れた方法の一つである。演者らは有機化合物における誘起効果の立体構造依存性を明らかにするために種々の含窒素化合物をプロトン化し、プロトン化に伴う<sup>13</sup>C化学シフトの変化を測定することにより、炭素骨格の電子状態の変化を追究し、立体構造・誘起効果等との関連において考察を行なった。

〔実験〕 試料; *N*-メチルイソキヌクリジン, 2-アザビシクロ[2.2.2]オクト-5-エンは *in vacuo*<sup>1)</sup> の法に依り合成した。*N*-メチルピペリジン誘導体は *N*-Hピペリジン誘導体の *N*-メチル化により合成した。その他の試料は全て市販品を使用した。

測定; <sup>13</sup>C NMRは Jeolco-C-60-HL 分光器に IS-60 (プロトン照射装置) 並びに SD-HC (ヘテロスピントカップラー) を附属させ、プロトン完全テックフリック方式を用い、15.1 MHzにて測定した。測定には 8 mm φ 試料管を用い、2-アザビシクロ[2.2.2]オクト-5-エン及び *N*-メチルアミンは約 30 回積算を行ない、その他の試料は 1 回掃引にて記録した。内部規準に約 5% のシクロヘキサミン又はベンゼンを用い、全ての化学シフトは CS<sub>2</sub> 基準値で表わした。プロトン化試薬としてはトリフルオロ酢酸 (以下 TFA と略す) を用いた。

〔結果〕 種々の含窒素化合物を TFA 濃度をかえてプロトン化し、その<sup>13</sup>C化学シフトの変化を測定した。例として図1にピペリジンの<sup>13</sup>Cスペクトルの変化を、図2には *N*-メチルピペリジンの<sup>13</sup>C化学シフトの変化 (遊離状態を基準としたときの変化値) を図示した。又表1, 2にはプロトン化による化学シフトの変化を、TFA (ca. 80~90 mol%) における化学シフトの値と、遊離状態との差で示した。この表に於て変化の符号の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したことを意味する。*N*-メチルイソキヌクリジンはプロトン化により、*N*-CH<sub>3</sub>の交差が止まり全ての炭素原子は非等価となった。又ピペリジン、シクロヘキシルアミン、ピロリジン、1,3-ジメチルピペリジンは TFA 約 50 mol% の濃度で塩が生成し、NMR測定はできなかった。

〔考察〕 TFA 濃度による化学シフトの変化一般にプロトン化により<sup>13</sup>C化学シフトは低磁場側へシフトするが、<sup>13</sup>C化学シフトは逆に高磁場側へシフトする。この実験結果は、孤立電子対へのプロトン化による炭素原子上に生じる

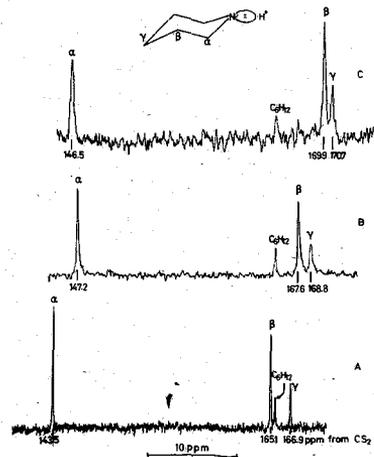


図1. ピペリジンのプロトン化による化学シフトの変化

(A: neat, B: TFA 30 mol%, C: TFA 85 mol%)

正電荷はσ骨格を通じて伝播し、水素原子上に正電荷をもたらすが、これによりC-H結合は分極し炭素原子には負電荷が生じていることに起因していると解釈される。これを理論的に検討

するためにMO(CNDO/2法)計算により、N-H<sup>+</sup>距離を変化させて、プロトン化によるピペリジンの炭素原子上の電荷密度の変化を求めた(図3)プロトン化によりσ骨格上の炭素原子の電荷密度は増加しており、実験結果とよく対応している。又、α位の炭素原子の化学シフトのTFA濃度による変化は、α位の電荷密度のN-H<sup>+</sup>距離による変化と対応していると考えられる。

—化学シフトの変化の立体構造依存性—

N-CH<sub>3</sub>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位の炭素の<sup>13</sup>C化学シフトの変化に相異がみられ、N-Hピペリジン類の方が2~3ppm大きい。(表1)一般にN-CH<sub>3</sub>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が、β炭素の化学シフト変化量の相異はこのσ骨格の立体構造の差異(N-Hピペリジンでは“zig-zag”, N-CH<sub>3</sub>ピペリジンでは“Folded”骨格を通して、lone pairへのプロトン化の影響が伝播する。)を反映しているものと考えられる。この立体構造による差異は他の化合物にもあてはまり、例えばキノリタジン(孤立電子対axial方向に固定)の5位の変化量はN-CH<sub>3</sub>ピペリジン類のβ位の変化量と、又キヌクリジン(孤立電子対はequatorial方向に固定)の3位の変化量はN-Hピペリジン類のβ位の変化量と近い値をとっている。さらに表2から明らかのように、化学シフトの変化値は結合を一つ隔る毎に交代性を示す。例えばシクロヘキシルアミンは化学シフトの変化値がα位から順に、-2.7, +6.1, +1.2, +1.8 ppmであり大きさが一フゴとに逆転している。これはPople<sup>5)</sup>の唱えている誘起効果の交代性と対応しており興味深い。

—メチル基或いはメチレン基の置換基効果—

メチル基或いはメチレン基の置換した炭素原子は、プロトン化による化学シフトの変化が、置換していない炭素原子に比して、より低磁場側へ移行している。例えば3-メチルピペリジンの3位の炭素の化学シフトの変化量は、同じβ位である5位の炭素の変化量よりも少なく、ている。C-C結合はC-H結合に比して分極し

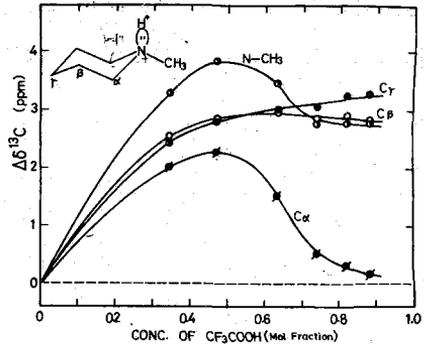


図2 N-メチルピペリジンのプロトン化による化学シフトの変化 (遊離状態を基準とした。)

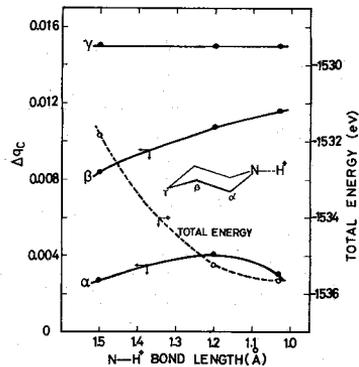
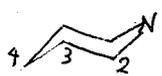
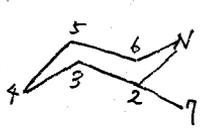
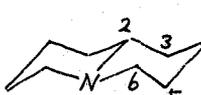
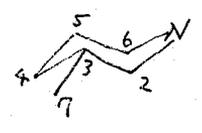
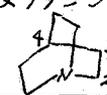
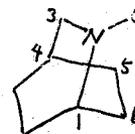
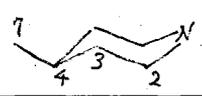
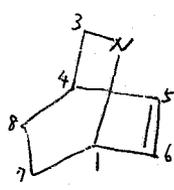
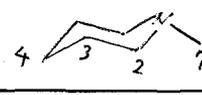
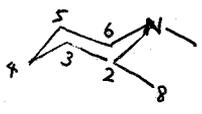
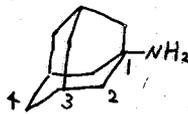
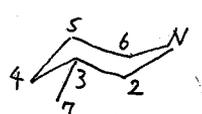
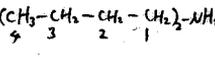


図3 ピペリジンのプロトン化による電荷密度の変化 (遊離状態を基準、CNDO法による計算結果)

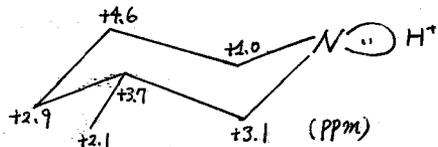
表1.  $\alpha$ 系分子のアロトン化による化学シフトの変化

化合物	位置	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm from $\text{CS}_2$ )	$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	化合物	位置	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm from $\text{CS}_2$ )	$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
ピペリジン	2	143.5	+2.8	1,4-ジメチルピペリジン	2	136.4	-0.2
	3	165.1	+4.8		3	157.8	+3.0
	4	166.9	+3.9		4	162.0	+2.2
2-メチルピペリジン	2	139.9	-2.6		7	146.1	+2.5
	3	157.4	+4.6		8	170.7	+1.9
	4	167.0	+3.5	キノリジン	2	129.6	-3.7
	5	165.9	+4.8		3	158.7	+2.7
	6	145.0	+1.2		4	167.4	+3.1
	7	169.4	+4.6		5	166.2	+2.6
3-メチルピペリジン	2	137.3	+3.1		6	135.6	+0.2
	3	158.3	+3.7	キヌクリジン	2	144.6	+0.1
	4	160.2	+2.9		3	165.5	+4.4
	5	165.5	+4.6		4	171.5	+2.0
	6	145.5	+1.0	N-メチルイソキノクリジン	1	141.0	-2.5
	7	172.9	+2.1		3	134.2	+1.0
4-メチルピペリジン	2	145.7	+0.9		4	166.0	+5.2
	3	156.6	+5.2		5	167.2 (*)	+0.7 (4) +6.6 (4)
	4	160.7	+2.8		6	168.1 (*)	+2.8 (4) +11.2 (4)
	7	169.9	+2.4	2-アザビニトロ[2.2.2] オクト-5-エン	1	146.2	-2.5
N-メチルピペリジン	2	135.8	+0.1		3	146.2	+1.0
	3	166.4	+2.8		4	162.2	+2.4
	4	168.4	+3.3		5	59.7	+9.2
	7	145.7	+2.7		6	58.0	+8.0
1,2-ジメチルピペリジン	2	133.3	-4.3		7	165.7	+4.8
	3	157.5	+3.0		8	168.9	+3.5
	4	167.6	+2.9	ミプロヘキシルアミン	1	142.0	-2.7
	5	166.0	+2.9		2	155.3	+6.1
	6	135.3	-0.1		3	167.2	+1.2
	7	149.3	+1.8		4	166.4	+1.8
	8	172.1	+3.3	アタマンチルアミン	1	144.9	-8.2
1,3-ジメチルピペリジン	2	128.2	+2.5		2	146.0	+5.8
	3	161.4	+0.8		3	156.0	+1.6
	4	159.7	+3.0		4	162.4	+0.6
	5	166.9	+2.3	ジ-n-ブチルアミン	1	143.0	+0.5
	6	136.5	+0.1	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	2	160.0	+4.3
	7	146.0	+2.4		3	172.3	+0.8
	8	173.0	+1.9		4	179.1	+0.9

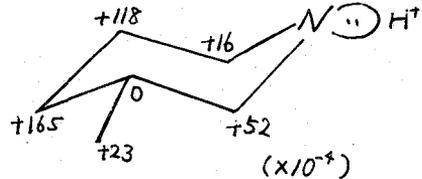
(\*) ミチアルの同定に疑問有.

くいために、炭素原子に直接結合している水素原子の数の少ないのがプロトン化によって生じる正電荷を打ち消しにくくなり、その炭素原子上にはより正電荷が増加する傾向にあることによると考えられる。CNMR法による3-メチルピペリジンのプロトン化による電荷密度の変化はこの考えと対応している。(図4)

[化学シフトの変化]



[電荷密度の変化]



①ピリジン類のプロトン化による化学シフト変化—ピリジン類のパラ位の大きな低磁場シフト(表2)はプロトン化によりパラ位の炭素原子上の電荷密度が著しく減少していることに起因していると考えられる。オルト位の高磁場シフトは電荷密度の変化だけでは説明できず今後更に検討を要する。<sup>4)</sup>α-ピコリンはオルト、パラ位の炭素の化学シフトの変化が著しく減少しており、メチル基がもつ効果として興味深い。又、α-ピコリンのメチル基の高磁場シフトは従来の、メチル基は hyperconjugation で他に電子を与えるという考えでは説明できない。

図4 3-メチルピペリジンのプロトン化による変化 (遊離状態基準)

2-メチルピペリジンのメチル基の炭素がほぼ同じく5の低磁場シフト(+4.6ppm)していることと比較すると、骨格を通じてプロトン化の影響が大きく伝わっていると考えられるが、これも今後更に検討を要する。

表2 ピリジン類のプロトン化による化学シフトの変化

化合物	位置	$\delta^{13}C$ (ppm from C <sub>62</sub> )	$\Delta\delta^{13}C$ (ppm)
ピリジン	2	43.4	+8.7
	3	69.7	-4.0
	4	57.8	-11.8
	5	72.8	-4.2
α-ピコリン	2	34.9	+3.7
	3	70.4	-5.4
	4	57.5	-5.1
	5	72.8	-4.2
	6	44.1	+2.2
	7	168.2	+5.3
	7	168.2	+5.3
β-ピコリン	2	43.0	+8.1
	3	60.4	-6.9
	4	57.4	-13.2
	5	70.4	-4.0
	6	46.4	+8.4
	7	174.6	+0.4
	7	174.6	+0.4
γ-ピコリン	2	44.1	+9.0
	3	68.8	-3.5
	4	47.0	-15.6
	7	172.0	-1.1

②骨格を通じてプロトン化の影響が大きく伝わっていると考えられるが、これも今後更に検討を要する。

③炭素原子に直接結合している水素原子の数が少ない程、プロトン化による正電荷を打ち消しにくくなり、その炭素原子上にはより正電荷が増加する。

④プロトン化による化学シフトの変化には立体構造依存性がある。

[文献] 1) M. P. Cava et al., J. O. C., 30, 3772 (195) 2) 数島 S J. A. C. S., 23, 1267 (1970) 3) Pope et al., J. A. C. S., 29, 4253 (1967) 4) Grant et al., J. A. C. S., 20, 697 (1958); ibid., 23, 1887 (1971)

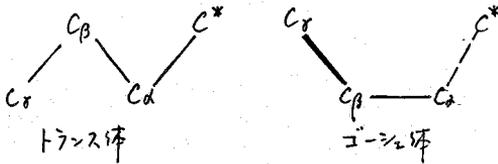
α-系分子の立体構造と電子状態 (2a3)  
 — 飽和炭化水素化合物の<sup>13</sup>C化学シフト —

(京大工) ○ 岡田耕浩, 森島 績, 米沢貞次郎

<sup>13</sup>C核の共鳴範囲は非常に広く(約300ppm), 分子の電子状態, 特に炭素原子の周りの電子構造と極めて鋭敏に反映するため, <sup>13</sup>C化学シフトと利用するとにより炭素骨格の複雑な結合状態, 微細な置換基効果や立体構造, 電子状態等に關する種々の知見が得られる。<sup>13</sup>C化学シフトの理論的取扱いは従来の数多く行なわれ, 実験結果は電子密度と多量結合性による効果を評價するとにより, 説明できると考えられてきた。Popleは<sup>13</sup>C化学シフトと支配すると知られている常磁場項を(1)式

$$(\sigma_p^{AA})_{zz} = -\left(\frac{e^2 h^2}{2m^2 c^2 \Delta E}\right) \langle r^{-3} \rangle_{pp} \left\{ (Q_{AA})_{zz} + \sum_{B \neq A} (Q_{AB})_{zz} \right\} \quad (1)$$

(Q<sub>AA</sub>)<sub>zz</sub> は注目する炭素の local charge density, (Q<sub>AB</sub>)<sub>zz</sub> は隣接炭素と a bond order による量のため簡便な理論式で展開している。最近ではさらに近似を高めたり単純論的, 非経験的方法が報告されているが, 実験結果と充分満足できるとは至っていない。一方 Grantらは経験的に立体構造とも考慮して置換基パラメータを算出し, 種々の<sup>13</sup>C化学シフトの帰属ならびに構造決定に大きく貢献してきた。Grantらはゴ-シフトの<sup>13</sup>C効果(C\*のC<sub>r1</sub>及びその効果)として



トランス体は経験的に立体構造とも考慮して置換基パラメータを算出し, 種々の<sup>13</sup>C化学シフトの帰属ならびに構造決定に大きく貢献してきた。Grantらはゴ-シフトの<sup>13</sup>C効果(C\*のC<sub>r1</sub>及びその効果)として

トランス体は経験的に立体構造とも考慮して置換基パラメータを算出し, 種々の<sup>13</sup>C化学シフトの帰属ならびに構造決定に大きく貢献してきた。Grantらはゴ-シフトの<sup>13</sup>C効果(C\*のC<sub>r1</sub>及びその効果)としてトランス体と比べてC\*-C<sub>r</sub>間の直接炭素-水素間の立体的な相互作用により大きな高磁場シフトをあらわすパラメータを評価している。しかし, ゴ-シフトのC<sub>r</sub>, C<sub>β</sub>もトランス体のそれらより高磁場側には現れることは理論的に考慮は知られていない。CND0/2や localized orbital (ab initio) 法によりトランス体のC\*やC<sub>r</sub>上の電子密度が大きくなり, 電子密度が大きいほど高磁場側にはシフトは現れるという通説とは矛盾した結果に分れている。特に最近, Grantらによるパラメータでは説明できなかった報告もいくつかの報告されている。本講演において, 演者らは従来の理論的取扱いは説明できない原因, 或いはGrantらの理論的根拠等について新しい角度から検討した結果を報告する。

分子の分子全体のエネルギーは<sup>13</sup>C化学シフトの式に類似した monatomic 項と diatomic 項を加 (E<sub>total</sub> = E<sub>at</sub> + ∑<sub>B</sub> E<sub>AB</sub>) からなる。この点に注目し, ある分子の全ての炭素上の<sup>13</sup>C化学シフトの総和(∑δ<sup>13</sup>C)と分子の分子全体のエネルギー(=2倍生成熱, ΔH<sub>f</sub>)とを比較した。(図1) 図1に2mAと書いてあるのは2-メチルプロパンと意味する。この図より3つの大きな特徴が見られる。①直鎖パラフィンにおいてはΔH<sub>f</sub>と∑δ<sup>13</sup>C間に直線関係が成立している。②この関係は簡便な(2)式により説明できる。ΔH<sub>f</sub> (kcal/mol) = -0.05 × ∑δ<sup>13</sup>C (バレンツ基準) - 2.0 (2) この式からΔH<sub>f</sub>に代ると同様∑δ<sup>13</sup>Cにも相成性があることがわかる。③他の分子化合物と見られるプロパン, イソブタン, ネオペンタン間にも直線関係が成立する。④同じ炭素数の異性体間では分子全体のエネルギーδ<sup>13</sup>Cが一般的に小さい。これらの特徴は電子密度で傾向を説明できる点もあるが, 全てを説明しつく

すとはできない。演者らは鏡和系<sup>13</sup>C化学シフトと支配する要因として電子密度の他に何らかの重要な項があると考え、(1)式の平均一重項・一重項励起エネルギー( $\Delta E$ )に注目した。真空紫外吸収の結果から—①M-パラフィンでは鎖長に長くなるに従って吸収スペクトルの波長は増大する。②側鎖が多く分るに従って波長は増大する。—とが動いている。例えげペンタン異性体の紫外吸収エネルギーは表1の如くに被測されている。分岐が多い分子は小さい $\Delta E$ 値をとるため常磁場項が大きく作用して電子密度の影響以上に低磁場側に現われていると理解できる。鏡和炭素の<sup>13</sup>C化学シフトは $\Delta E = 10 \text{ eV}$ 一定として従来計算されている。最近 $\Delta E$ をイオン化ポテンシャル(IP)で近似する方法が採用され、理論計算結果が幾分改善されるようになったが、表1の如くにペンタン異性体等炭素数が多く分るとこの方法では不適当である。また $\Delta E$ の値と最低励起エネルギーに比例する方法とGrantらは元々の計算に採用しているが、実験結果と完全に再現できずには至っていない。これは<sup>13</sup>C化学シフトの計算において $\Delta E$ 近似の式を採用する場合上記1にいずれの方法も一つの分子中の全ての炭素に対しては同じ $\Delta E$ 値が評価されてきた点にあると考えられる。演者らはGrantの置換基パラメータに注目している炭素原子に置換基が及ぼす電子密度のみならず平均励起エネルギーの変化に基づいていることと分子軌道計算結果から見出し、 $\Delta E$ に対して二次なるパラメータ化を行なった。計算方法は決して混成軌道法を用いて(1)式から導出した(3)式( $\Delta E = 10 \text{ eV}$ と仮定)に於いて $\Delta E$

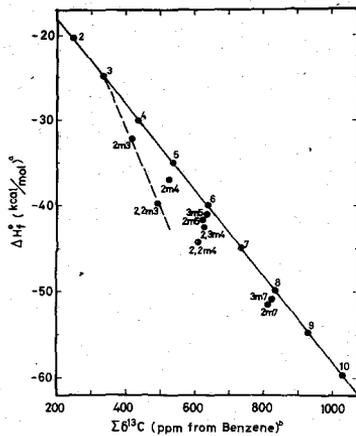


図1. <sup>13</sup>C化学シフトの鏡和( $\delta^{13}\text{C}$ )と生成熱( $\Delta H_f$ )  
 a. A.P.I., Project 44 ('53).  
 b. D.M. Grant and E.G. Paul, J.A.C.S. 86, 2984('64)

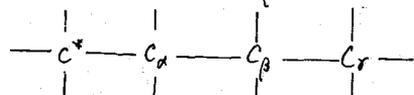
表1. 一重項・一重項励起エネルギー( $\Delta E$ )とイオン化ポテンシャル(IP)\*

	M-ペンタン	i-ペンタン	n-ペンタン
$\Delta E$	8.762 <sup>eV</sup>	8.405 <sup>eV</sup>	(7.560) <sup>eV</sup>
	9.218	8.984	7.897 (8.434) 9.183 (9.801)
IP	10.35	10.32	10.35

( )内は shoulder  
 \* Sandorfy, et al., Theoret. chim. Acta (Berl.) 20, 227 ('71)

と評価し(2)式に $\delta$ ,  $\epsilon$ 。(3)式中 $P_1$ は $P_0$ 電子密度、 $P_2$ は $P_0$ 電子の変換による項、 $Q_{\text{sp}} = (P_1 - 3)$ と意味し、結合次数=依存する項は零である。

$$\sigma_P = \sigma_P^0 / \alpha^a \beta^b \gamma^c \epsilon^d \quad (4) \quad \text{但 } \alpha = 0.974, \beta = 0.960, \gamma = \epsilon = 1.009$$
  
 即ち  $\Delta E = 10 \times \alpha^a \times \beta^b \times \gamma^c \times \epsilon^d$  (eV)である。  
 $\alpha$ は注目する炭素( $C^*$ )の最隣接炭素( $\alpha$ 炭素)  
 $\beta, \gamma$ はそれぞれ $\beta$ 及び $\gamma$ 炭素=なるパラメータ。  
 $\epsilon$ は分岐パラフィンにおいて $\gamma$ -型<sup>2</sup>の相互作用に与る影響を考慮したパラメータで



ある。これら以外の効果は全て無視した。a, b, c, d は  $C^+$  の影響と及び可各効果の個数と意味する。(但し四次素素に於いても  $a=3$ )。この方法に於て計算した結果を表2に示した。電子密度の影響のみを考慮した場合と比較する意味で(3)式に於ける結果もあわせて記載した。\* 演算のパラメータに於ける値は実験結果はよく再現できるとする。\* 演算のパラメータの理論的根拠は討論会に於て報告する予定である。

表2. 飽和炭化水素化合物の $C^+$ に於ける計算結果

化合物	炭素番号	$P_1$	$P_2$	$-\sigma^+$		$-\sigma^E$				実測値 $\delta^E$		
				計算値 PPM	$\delta^E$ PPM	a	b	c	d		計算値 PPM	$\delta^E$ PPM
メタン	1	3.2261	1.7295	191.4	0.0	0	0	0	0	191.4	0.0	0.0
エタン	1	3.1707	1.6752	195.1	-3.7	1	0	0	0	200.2	-8.8	-8.0
プロパン	1	3.1691	1.6734	195.5	-4.1	1	0	0	0	208.8	-17.4	-17.7
	2	3.1209	1.6231	198.8	-7.4	2	0	0	0	209.3	-17.9	-18.2
ブタン	1	3.1689	1.6732	195.2	-3.8	1	1	1	0	206.6	-15.2	-15.3
	2	3.1193	1.6243	198.9	-7.5	2	1	0	0	218.0	-26.6	-27.1
イソブタン	1	3.1689	1.6731	196.0	-4.6	1	2	0	0	217.9	-26.5	-26.4
	2	3.0706	1.5713	202.3	-10.9	3	0	0	0	218.5	-27.1	-27.3
n-ペンタン	1	3.1689	1.6732	195.2	-3.8	1	1	1	0	206.6	-15.2	-15.8
	2	3.1192	1.6212	198.9	-7.5	2	1	1	0	216.7	-24.6	-24.7
	3	3.1176	1.6195	199.0	-7.6	2	2	0	0	227.0	-35.6	-36.6
イソペンタン	1	3.1672	1.6714	195.4	-4.0	1	2	1	0	215.3	-23.9	-24.1
	2	3.0701	1.5706	202.4	-11.0	3	1	0	2	223.5	-32.1	-32.0
	3	3.1177	1.6195	199.0	-7.6	2	2	0	1	225.0	-33.6	-33.9
	4	3.1688	1.6731	195.2	-3.8	1	1	2	0	204.8	-13.4	-13.6
ネオペンタン	1	3.1657	1.6698	195.5	-4.1	1	3	0	0	226.3	-34.9	-33.6
	2	3.0230	1.5231	205.6	-14.2	3	0	0	0	222.0	-30.6	-30.0
n-ヘキサン	1	3.1689	1.6732	195.2	-3.8	1	1	1	1	206.7	-15.3	-16.0
	2	3.1192	1.6242	198.9	-7.5	2	1	1	0	216.0	-24.6	-25.0
	3	3.1175	1.6194	199.0	-7.6	2	2	1	0	225.0	-33.6	-34.1
2-メチルペンタン	1	3.1672	1.6714	195.4	-4.0	1	2	1	0	215.3	-23.9	-24.6
	2	3.0701	1.5705	202.4	-11.0	3	1	1	2	221.5	-30.1	-29.9
	3	3.1160	1.6177	199.1	-7.7	2	3	0	1	234.4	-43.0	-43.9
	4	3.1192	1.6211	198.9	-7.5	2	1	2	0	214.8	-22.7	-22.8
	5	3.1689	1.6732	195.2	-3.8	1	1	1	0	206.7	-15.3	-16.2

\* D. M. Grant and E. G. Paul, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2984 (1964)

1. J. R. Hoyland, J. Chem. Phys., 42, 2563 (1968).  
 2. D. M. Grant, et al., J. Amer. Chem. Soc., 90, 4232 (1968); *ibid.*, 93, 1880, 1887 (1971).  
 3. 栗沢, 森島, 加藤, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1398 (1966).

2 M O 4

閉殻系-開殻系分子間の相互作用

<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>Cコンタクトシフト

によるニトロキシドラジカルの水素結合

(京大工) ○遠藤一夫, 森島績, 米沢貞次郎

(日本電子) 後藤興白

(序)

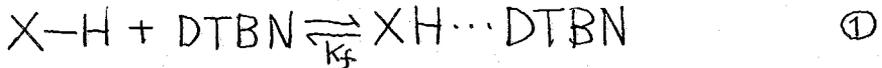
演者らは、これまで閉殻系分子と開殻系分子間の相互作用の一巻として<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>Cコンタクトシフトによるニトロキシドラジカルとプロトン供与体間の水素結合について追究してきた。今春日化年会で主にプロトン供与体の<sup>1</sup>H NMRコンタクトシフトの測定から得た結果を述べた。今回は<sup>13</sup>C NMRコンタクトシフトを測定し、ニトロキシドラジカルとプロトン供与体間の水素結合における物理定数を報告すると共に、MO計算との比較から水素結合の機構を明らかにする。

(実験)

<sup>1</sup>H NMRはバリアンHR-220を用い、内部基準としてTMSを用いた。<sup>13</sup>C NMRはヘテロスピンドカップラーIS-60を附属した日本電子JNM-C-60HLを用いてプロトンデカップリングを行って測定した。溶媒及び各プロトン供与体は市販品を用い、ジ-テ-ブチルニトロキシドラジカル(DTBN)はBrier et. al.<sup>1)</sup>の方法により合成した。

(結果)

プロトン供与体(XH)とジ-テ-ブチルニトロキシドラジカル(DTBN)との水素結合における物理定数(平衡定数 $K_f$ , エンタルピー $\Delta H$ , Limiting Shift  $\Delta$ )を決定する為に必要な1:1の反応を仮定した。



又速い交換が成立している時 観測されるスペクトルの位置は 次式で与えられる。

$$\delta = P_f \delta_f + P_c \delta_c \quad (2)$$

ここで $P_f$ ,  $P_c$ はそれぞれプロトン供与体の単独な場合と、結合した場合の確率を表わし、 $\delta_f$ 及び $\delta_c$ はそれぞれの状態のスペクトルの化学シフトである。(2)式は次の様に変形される。

$$P_c = \frac{\delta_f - \delta}{\delta_f - \delta_c} = \frac{[XH \cdots DTBN]}{[XH]_0} = \frac{\Delta}{\Delta_0} \quad (3)$$

$\Delta$ ,  $\Delta_0$ はそれぞれ観測されるコンタクトシフトと、Limitingコンタクトシフトとであり、 $[ ]_0$ はプロトン供与体などの初濃度を表わす。 $[XH]_0 \gg [DTBN]_0$ の反応条件における平衡定数は( $K_f$ )。次のように書ける。

表(1)

Proton Donor	$K_f$ (1/mol)	$\Delta H$ (Kcal/mol)	Proton Limiting Shift $\Delta_0$ (PPM)	Spin Density on the Proton
CH <sub>3</sub> OH	1.26 (4%)	-4.5	32	A.V. -0.00082
	0.53 (22%)		30	
	0.42 (42%)		29	
	0.27 (57%)		29	
CHCl <sub>3</sub>	0.26 (25%)	-2.6	35	A.V. -0.00091
	0.23 (38%)		32	
	0.20 (49%)		32	
	0.18 (56%)		31	
φ-NH <sub>2</sub>	0.51 (24%)	-1.1	4.7	A.V. -0.00013
	0.47 (42%)		4.6	
	0.42 (54%)		4.3	
	0.40 (78%)		3.9	

$$K_f = \frac{(XH \cdots DTBN)}{(XH)_0(DTBN)_0 - (XH \cdots DTBN)} \quad (4)$$

③と④より

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{K_f(DTBN)_0 \Delta_0} + \frac{(XH)_0}{(DTBN)_0 \Delta_0} \quad (5)$$

この式より  $1/\Delta$  (コンタクトシフトの逆数) と  $(XH)_0$  (プロトン供与体の初濃度) をプロットすることにより  $K_f$  及び  $\Delta_0$  を決定した。又  $K_f$  の温度依存性から水素結合の  $\Delta H$  を決定した。表(1)には  $^1H$  コンタクトシフトの測定から得たプロトン供与体 ( $CH_3OH$ ,  $C_6H_5NH_2$ ,  $CHCl_3$ ) と DTBN との水素結合における物理定数を、表(2)には  $^{13}C$  コンタクトシフトの測定から  $XH$  ( $^{13}CHCl_3$ ,  $^{13}CH_2Cl_2$ ,  $C_6H_5C \equiv ^{13}CH$ ) と DTBN との水素結合における物理定数を示した。

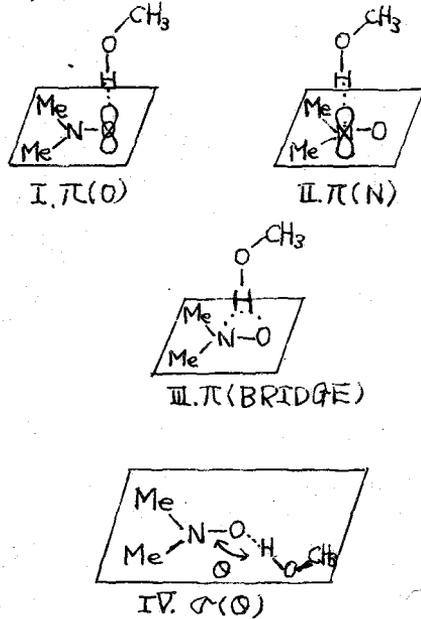
実験結果と比較する為 UHFMO (Popple's INDO MO SCF 法<sup>2)</sup>) 計算を行った。実験の  $XH \cdots DTBN$  の水素結合系のかわりに計算では  $XH \cdots DMNO$  (ジ・メチル・ニトロキシドラジカル) の水素結合系を用いた。MO計算の際に DMNO の N, O, C は同一平面上にあると仮定し、それぞれの結合距離は NO が  $1.215 \text{ \AA}$ , NC が  $1.550 \text{ \AA}$ ,  $\angle CNC$  の結合角は  $120^\circ$  にした。プロトン供与体の分子構造定数は Sutton<sup>3)</sup> の表の値を用いた。水素結合の結合型としては 図(1) に示したような  $\pi(O)$ ,  $\pi(N)$ ,  $\pi(BRIDGE)$ ,  $\sigma(O)$  ( $\theta = 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$ ) の4種類を考慮した。

$XH \cdots O$  ( $\text{or } N$ ) の水素結合距離をかわり MO 計算を行った。実験値と比較するためプロトン供与体として  $ROH$ ,  $RCH$ ,  $RNH$  として  $CH_3OH$ ,  $H \equiv CH$ ,  $(CH_3)_2NH$  ( $\text{or } NH_3$ ) を用いた。計算結果は表(3)に示した。表(1), (2), (3) から分かるようにプロトン供与体のプロトン上の実験値の負のスピンドensityは  $\pi$  型の ( $\pi(O)$ ,  $\pi(N)$ ) の時に生じると考えられ、又  $^{13}C$  核上の観測される正のスピンドensityも  $\pi$  型の時に誘起されると云える。

表(2)

Proton Donor	$K_f$ (Kcal/mol)	$\Delta H$ (Kcal/mol)	$^{13}C$ Limiting Shift (PPM)	SPIN Density on the carbon
$CHCl_3$	0.56 (10°C)	-3.5	-410	A.V. 0.00150
	0.45 (20°C)		-370	
	0.35 (27°C)		-330	
	0.21 (45°C)		-320	
$CH_2Cl_2$	0.23 (5°C)	-2.3	-380	A.V. 0.00140
	0.20 (15°C)		-360	
	0.16 (20°C)		-340	
	0.14 (33°C)		-320	
$\phi C \equiv CH$	0.30 (10°C)	-1.0	-150	A.V. 0.00055
	0.29 (20°C)		-140	
	0.28 (30°C)		-130	
	0.26 (40°C)		-110	

図(1)



[考察]

・H及び<sup>13</sup>C核上の実測値のスピン密度はMO計算値よりかなり小さい。例えばCH<sub>3</sub>OH/DMNO系に対するMO計算によるとσ型がπ型よりも1~2Kcal/molも安定であるが、これら二つの型のH核上に誘起されるスピン密度は符号が逆である。従って観測値の負のスピン密度の小さな値は、H核上に正のスピン密度を生じるσ型の影響であると考えられる。これは他のプロトン供与体分子に適用しても同じことが云える。

・クロロホルムの<sup>13</sup>C核上のスピン密度の観測値はH核上のスピン密度より相対的に小さいが、これは水素結合型の寄与の他に-CO...DTBNのC.T.型(森島等によって述べられる)の寄与があるからと考えられる。

・プロトン供与体のH核上に誘起されるスピン密度は水素結合の平衡距離に依存している。実験ではアミンのH核上のスピン密度の実測値がCH<sub>3</sub>OHやCHCl<sub>3</sub>よりずっと小さいし、π(O)型の計算によってもCH<sub>3</sub>OHの場合の水素結合距離が1.50Åで大きなスピン密度を誘起するのに対し、HC≡CHでは1.75Åで小さな負のスピン密度を誘起している。

・実測値の水素結合エネルギー(1/25 kcal/mol)は通常の閉殻系分子間の水素結合エネルギーと余り変わらない。これはMO計算によっても立証されている。これからニトロキシドラジカルとプロトン供与体の相互作用はC.T.相互作用の寄与が小さいと考えられる。

・水素結合を通じてラジカルからプロトン供与体への電子スピンの移項される機構はスピン分極によるものである。(討論会において述べる。)

(文献)

1) R. Briere, H. Lemaire, & A. Rassat, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 3273 (1965).  
 2) J.A. Pople, D.L. Beveridge & P.A. Dobosh, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4201 ('68)  
 3) J.A. Pople, D.L. Beveridge & P.A. Dobosh, J. Chem. Phys., 47, 2026 ('67)  
 3) L.F. Sutton, Ed., Chem. Soc., Spec. Publ., No. 11 ('58)

表(3)

Proton Donor	Configuration	Optimum Stabilization		Spin Density On the Donor Molecule	
		H-bond Length (Å)	Energy ΔE (kcal/mol)	H(1s)	C(2s)
CH <sub>3</sub> OH	π(O)	1.50	8.87	-0.0154	
	π(N)	1.60	7.33	-0.0039	
	π(BRIDG)	1.75	7.08	+0.0030	
	σ(180°)	1.50	9.89	+0.0026	
	σ(120°)	1.50	10.10	+0.0023	
HC≡CH	π(O)	1.75	1.31	-0.0030	+0.0021
	π(N)	2.00	0.85	+0.0001	-0.0003
	σ(120°)	1.75	1.63	+0.0009	-0.0008
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	π(O)	1.65	4.52	-0.0090	
	π(N)	1.75	3.11	-0.0008	
NH <sub>3</sub>	π(120°)	1.65	4.12	+0.0016	

開殻系-開殻系分子間の相互作用.

<sup>13</sup>C NMRによるフリーラジカルのEDA相互作用の研究.  
 (京大工)の森島 繡, 大伏俊郎, 蓮藤 央米次郎  
 (日本電子) 松下和弘, 後藤 興日

[序] 筆者らはこれまでフリーラジカルと種々のプロトン化と体向の水素結合  
 E, Hが3つは<sup>13</sup>Cコングラフトシフトを用いて研究し, 水素結合の本質を明らかにし  
 て来た(本討論会における蓮藤の講演を参照されたい). <sup>13</sup>C NMRにおける Fermi  
 コングラフトシフトは, 電子スピン密度と鋭敏に反映するため, フリーラジカルを,  
 分子間相互作用における“スピンレベル”として使用できるわけである. 本研究に  
 おいては, この方法でEDA (Electron Donor Acceptor) 相互作用に適用し, その  
 本質を追究するため, 種々のハロゲン化合物-トリキニドラジカル系<sup>13</sup>C NMR  
 スペクトルを測定し, 相互作用エネルギー, Acceptor (ハロゲン化物) 上に誘起  
 されるスピン密度等を実験的に求めた. またこれらの値を分子軌道法 (非制限  
 SCF MO, INDO法) を用いて理論的に求め, 実測値との比較より, 相互作用  
 系の構造, 相互作用の本質を明らかにし, ラジカルによるハロゲン引抜き反応の機  
 構との関連性についても言及する.

[実験] <sup>13</sup>C NMRスペクトルは日本電子JNM-C-60HL分光器にプロトンデカ  
 アプリケーション方式による<sup>13</sup>C NMR付属品 (SD-HC, 1テラペンチカッパラー, IS-60  
 プロトン照射装置) を附属させ, 15.1 MHz に測定した. 試料は 8mm 試料管に  
 調整し, ハロメタン, ハロエタン, ハロ  
 ベンゼン誘導体とそれぞれ Neat またはジ  
 ロキサン溶液にジ-tert-ブチルトリキニド  
 (DTBN) を添加し, 種々の温度にて<sup>13</sup>C  
 化シフトを測定した. DTBNは通常  
 方法にて合成し, ハロゲン化物は市販  
 市販品を用いた.

[結果及び考察]

図1に, 種々のハロメタン誘導体に対し  
 て, DTBNによる誘起された<sup>13</sup>Cコングラ  
 フトシフトとDTBNの濃度との直線関係  
 を示した. ジロキサン<sup>13</sup>C化シフト  
 はDTBNの添加によるほとんど変化を  
 受けないから, これらハロメタンでは低誘  
 導シフトになる. また同様に明らかによ  
 うに, <sup>13</sup>Cコングラフトシフト (これらのシフト  
 は Curie law に従う温度依存性を示  
 す) は一般に I > Br > Cl の傾向  
 を示している. 従って, CH<sub>3</sub>X<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>X

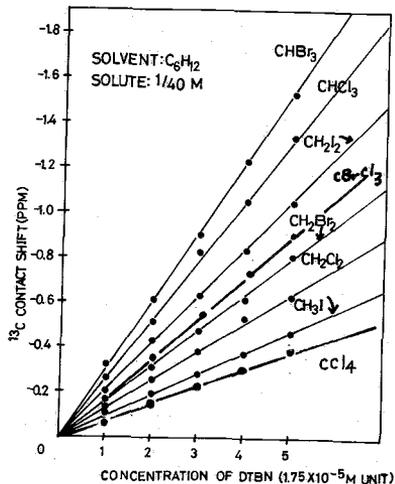


図1. 種々のハロメタンにおける  
 DTBNラジカルによる<sup>13</sup>C  
 コングラフトシフト.

誘導体においては、水素結合 CH...DTBN  
 における水素供与能は逆の傾向で、C-X...  
 DTBNよりEDA相作用よりCT(charge  
 Transfer)相作用が重要であることを示  
 している。図2には  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$  (X=I, Br)  
 に対する  $^{13}\text{C}$  コンタクトシフトを示した。メチ  
 ル炭素では、DTBNによる  $^{13}\text{C}$  コンタクトシ  
 フトは  $\text{Br} > \text{I}$  と電陰性度の順となり、  
 $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{...DTBN}$  のようにメチルC-H基が  
 DTBNに対して水素供与体として強く水素  
 結合による極端な  $^{13}\text{C}$  コンタクトシフトを解  
 釈できるが、メチル炭素では逆 =  $\text{I} > \text{Br}$   
 となり、上述のハロメタンの場合と同様に、  
 $\text{C-X...DTBN}$  のような型相作用が重要  
 であることが示唆される。さらにはヨードベン  
 ゼン  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  では、Iと直接結合している  
 junction炭素は、他の環炭素にくらべて特  
 異的に大きく極端なシフトを示し、-オブロモベンゼンでは、ヨードベンゼンとは  
 逆に junction炭素はほとんどコンタクトシフトを示さず、この順序は、前  
 者は  $\text{C-I...DTBN}$  相作用が  $\text{C-H...DTBN}$  相作用に比較して重要であ  
 ることを意味し、後者は、全く逆の傾向にあることを示している。

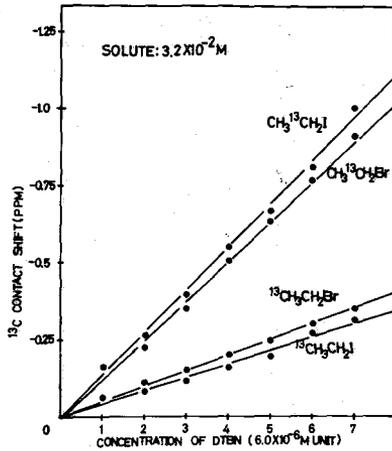


図2. ハロエタンにおける  
 $^{13}\text{C}$  コンタクトシフト。

以上の定性的な実験事実が明らかになる。  $^{13}\text{C}$  コンタクトシフトにより、直  
 接、ハロゲン化物-フリーラジカル間の  
 EDA相作用を追究することが可能  
 となる。次に、さらには定量的に検討す  
 るため、この相作用における平衡定  
 数(K),  $\Delta H$ , および Acceptor (ハロ  
 メタン) 分子上に誘起される電子スピ  
 ン密度を、水素結合の場合と同様の方  
 法に従って求めた。結果の一部を表I  
 に示す。ここで Limiting shift とは、  
 ハロメタン-DTBN 1:1 の complex  
 を生成したときのハロメタンに対する  
 $^{13}\text{C}$  コンタクトシフトで、これはより定式  
 に従ってスピンドensityが算出される。

$$\frac{\Delta H}{H} = -a_c \frac{r_c}{r_c} \frac{g\beta S(S+1)}{3kT}$$

$$a_c = \frac{g\pi g\beta r_c h |\phi_{sc}(r)|^2 \rho_{cas}}{3}$$

$$= 820.10 \rho_{sc}(2s)$$

Table I. The Equilibrium Constants, Limiting  $^{13}\text{C}$  Contact Shifts, Enthalpies and Spin Densities on the Carbon for  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CBrCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CHCl}_3$ -DTBN interactions

T (°K)	K (l/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	Limiting $^{13}\text{C}$ Shift (ppm)	Spin Density $\rho_c$
$\text{CH}_2\text{Br}_2$				
306	$0.28 \pm 0.03$		$-250 \pm 20$	0.00102
293	$0.38 \pm 0.03$	$-3.8 \pm 0.8$	$-280 \pm 20$	0.00102
279	$0.50 \pm 0.03$		$-300 \pm 20$	0.00113
268	$0.63 \pm 0.03$		$-310 \pm 20$	0.00113
				Av. 0.00108
$\text{CBrCl}_3$				
308	$0.12 \pm 0.03$		$-650 \pm 20$	0.00270
293	$0.14 \pm 0.03$	$-1.7 \pm 0.8$	$-710 \pm 20$	0.00280
277	$0.17 \pm 0.03$		$-740 \pm 20$	0.00280
263	$0.20 \pm 0.03$		$-810 \pm 20$	0.00290
				Av. 0.0028
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$				
306	$0.14 \pm 0.03$		$-320 \pm 20$	0.00130
293	$0.16 \pm 0.03$	$-2.3 \pm 0.8$	$-340 \pm 20$	0.00140
278	$0.20 \pm 0.03$		$-360 \pm 20$	0.00140
268	$0.23 \pm 0.03$		$-380 \pm 20$	0.00140
				Av. 0.00140

Table II. INDO Calculations for  $CH_3X/DMNO$  System

Model	X	R <sup>a</sup> (Å)	ΔE <sup>b</sup> (kcal/mol)	Calculated Spin Density on $CH_3X$		
				P <sub>C(2S)</sub>	S <sub>X(2S)</sub>	3H
I	F	1.5	20.3	0.0369	0.0177	-0.0022
	Cl	1.5	4.8	0.0249	0.0467	-0.0023
II	F	1.5	6.0	0.0298	0.0169	-0.0007
III	F	1.5	4.3	-0.0026	-0.0031	0.0004

a X...O (or N) distance with optimum stabilization.  
 b Stabilization energy.

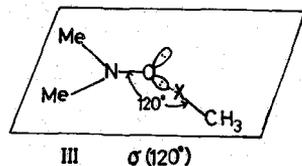
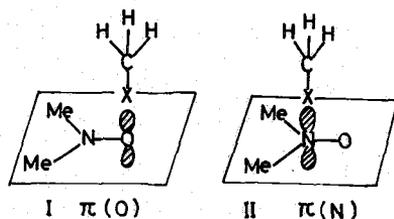


図 3.

表 I の 3 明 の 3 5 に、相互作用エネルギーは、閉殻分子系に対するハロゲンアミン類<sup>2</sup> EDA 相互作用の場合とあまり変わらない。

以上の実験結果を理論的に検討するために、非制限 SCF MO (poples INDO 法) を用いて、 $CH_3X/DMNO$  (シメチルニトロキシド) 分子系に対する各炭化エネルギー、電子スピン密度等を計算した。図 3 に示す接りの構造に対する INDO 計算 (ここで計算の都合上モデルに合致  $CH_3F$ ,  $CH_3Cl$  を採用した) 結果(表 2) より、実験の正のスピンの密度は、 $\pi$  軌道構造 (I, II) において再現され、 $X-H \cdots DMNO$  による水素結合の場合と類似している。しかしながら、水素結合系では図 4 に示したようにスピンの密度は、符号の反転を伴って伝播するのに対し、本研究における  $C-X \cdots DMNO$  系では、C, X にも正のスピンの密度が誘起され、いわゆるスピンの局在化機構の重要性を示している。また炭素上のスピンの密度は、実験値では計算値に比べて一桁小さいが、これは、 $\pi$  型に対し  $\sigma$  型 (負のスピンの密度が誘起される) の寄与によるものと解釈される。さらに本相互作用における Charge Transfer の寄与の重要性を述べ、ハロゲン引抜き反応の機構についてもふれる予定である。

INTERACTIONS OF FREE RADICAL

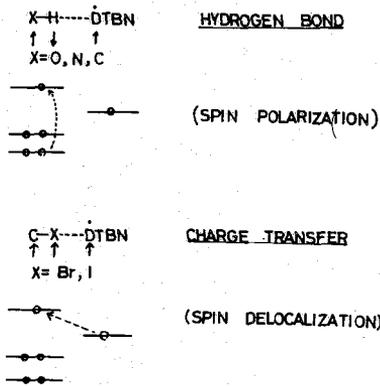


図 4.

1. I. Marishima, K. Endo and T. Yonezawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2048 (1971); *Chem. Phys. Lett.* **9**, 143, 203 (1971), Fuller details, *J. Amer. Chem. Soc.*, to be published.
2. D. P. Stevenson and G. M. Coppinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 149 (1962).

F-Fスピノ結合定数の理論的研究(才2報) 角依存性と long-range coupling について

(京大工, 名大教養\*) 平尾公考・中辻博・加藤博史\*

米沢貞次郎

1 別の研究<sup>①</sup>で Fluorine-Fluorine 核スピノ結合定数 ( $J_{FF}$ ) の機構は, proton coupling と異って Orbital 項, Spin dipolar 項が Fermi contact 項に劣らず重要である事がわかった。又この OB, SD 両項を考慮に入れる事で, いくつもの重要な実験値の傾向を説明する事ができた。今回は geminal, vicinal 位の F-F coupling の角依存性の問題及び才1報で報告した cis-hexafluorobutadiene 等の  $J_{FF}$  からいれる異常に大きい long-range F-F coupling の機構について, より詳しい検討を重ね, proton coupling との対比より, F-F coupling の実験値の異常性を説明する事を目的とする。ここで用いた方法は才1報と全く同じ sum-over-state perturbation 法, 及び基底の MO としては Pople らの INDO-MO を用いた。

2 vicinal H-F coupling の角依存性 図1は  $CH_2F-CH_2F$  と  $CH_2F-CF_3$  で dihedral angle ( $\theta$ ) を色々変化させて, vicinal H-F coupling の角依存性をまとめられたものである。図から明らかになる様, vicinal H-H coupling 同様, Karplus の  $\cos^2\theta$  則の3曲線である。Williamson<sup>②</sup>らは実験値を検討する事により, H-F coupling は次の式に従うものと報告している。  $J_{HF}^{vicinal} = 31 \cos^2\theta_{H_2} (0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ), 49 \cos^2\theta_{H_2} (90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ)$  我々の計算値は, Williamson らの推定値の約半分であるが, 定性的には全く一致するもので,  $J_{s-trans} > J_{s-cis}$  なる傾向も再現された。この事はここで用いられた方法は定量的には不満足であるが, 定性的な傾向は充分再現できる事を意味している。

geminal F-F coupling の角依存性 図2は  $CH_2F_2$  の  $-C \begin{matrix} F \\ \diagup \\ F \end{matrix}$  の角依存性を示したもので, 計算では fragment  $C \begin{matrix} F \\ \diagup \\ F \end{matrix}$  の bond angle  $\alpha$  を変化させ, その他は一定に保った。geminal F-F coupling は F-C-F bond angle  $110^\circ$  付近で極小値を持つ曲線となる。proton coupling では H-C-H bond angle の増加と共に coupling の値も単調増加する事が報告されているが, F-F coupling は明らかに異った傾向を示す。この角依存性は主として FC 項に因るもので, SD, OB 両項はほとんど変化せず一定である。これは geminal F-F coupling の SD, OB 両項は  $\pi \rightarrow \sigma^*$  遷移を決定される事を考えれば理解できる。  $CF_2=CF_2$  分子でも  $CH_2F_2$  と同様の角依存性がある。又  $CF_3CF=CF_2$  の  $CF_3$  の回転による geminal 位の F-F coupling でも SD, OB 両項はほとんど変化しないのに対し, FC 項の変化は著しい。つまりこの様な geminal

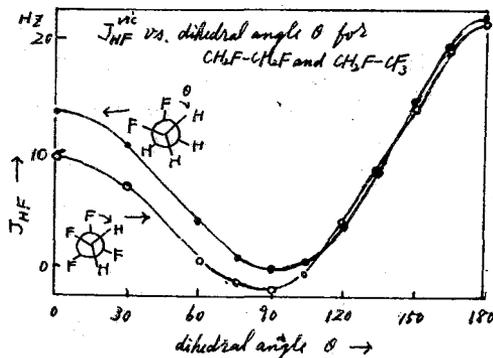


図1. Angular dependence of  $J_{HF}^{vic}$  for  $CH_2F-CH_2F$  and  $CH_2F-CF_3$

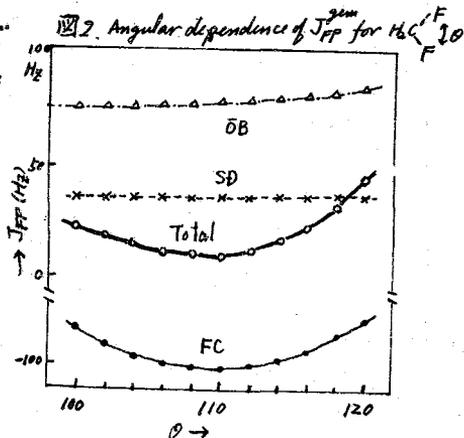


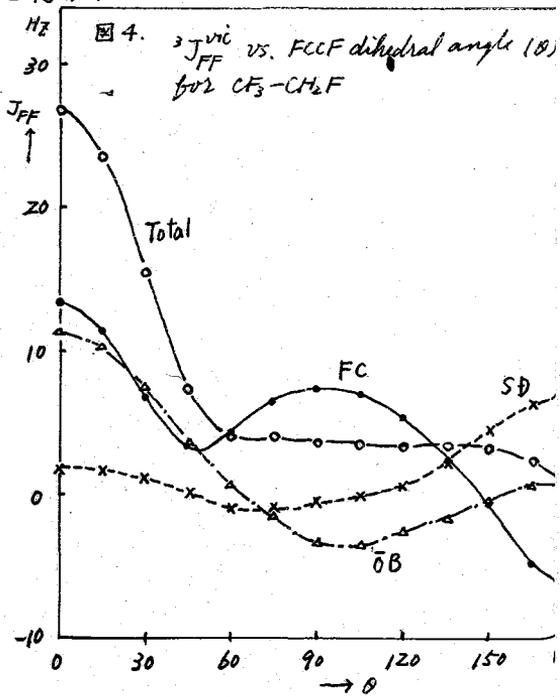
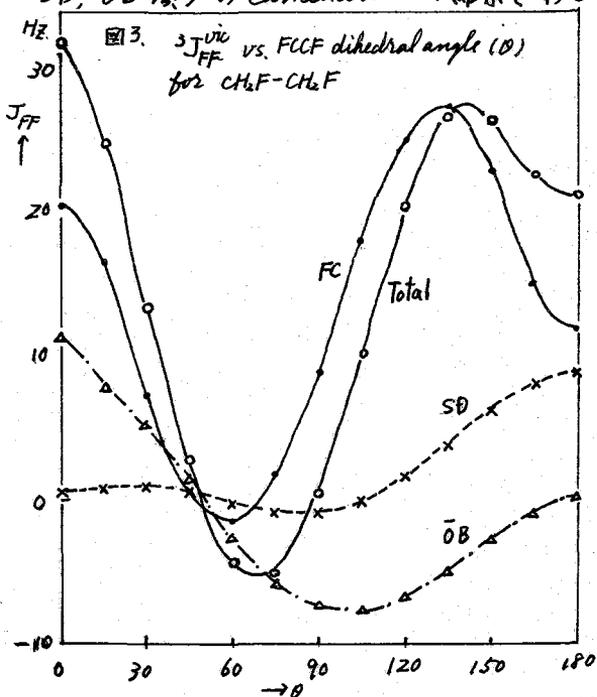
図2. Angular dependence of  $J_{FF}^{gem}$  for  $CH_2F_2$

① 平尾・中辻・加藤・米沢, 分子構造総論討論会講演要旨集, 281 (1970).  
 ② K.L. Williamson et al, JACS, 90, 6717 (1968).

couplingの角依存性は主K FC項K起因するものであり、 $\overline{OB}$ ,  $\overline{SD}$  両項は角の変化K鈍感であるとして結論される。

vicinal F-F couplingの角依存性 図3は  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$  の vicinal F-F

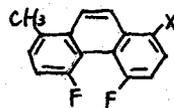
couplingの dihedral angle dependenceをまとめられたものである。一見してわかる様に、proton couplingの場合と異って非常に複雑な曲線であり、Karplusの  $\cos^2\theta$  則Kはのらない。 $\overline{SD}$  項は  $0^\circ \sim 90^\circ$  までにはほとんど0で、 $90^\circ$  から増加し  $180^\circ$  (s-trans) で極大値を持つ。一方  $\overline{OB}$  項は、 $0^\circ$  (s-cis) で極大値を持ち、以後減少して符号を変え、 $90^\circ$  近辺で極小値を持ち、次K増加し、s-transでほとんど0Kなる。これK比べて FC項の変化は大きく、eclipsed form ( $0^\circ, 120^\circ$ ) で極大値をとり、gauche form ( $60^\circ, 180^\circ$ ) で極小値をとる曲線となる。total couplingの値も、この FC項K大きく支配され、図の様な複雑な曲線となる。図4は  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$  の vicinal F-F couplingの角依存性をまとめられたものである。図3, 4を比較してみますと、 $\overline{SD}$ ,  $\overline{OB}$  の二項は同じ様な傾向を示し、それぞれ s-trans, s-cisで極大値を持つ曲線であるのK対し、FC項の違いは顕著である。 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$  から  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$  K変るにつれ、極値の位置Kも変化を来すと同時に、値そのものも大きく変わり、特に  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$  では s-transで負符号となる契が注目される。その他  $\text{F}_2\text{CF}^*-\text{FC}=\text{CF}_2$ ,  $\text{F}_2\text{CF}^*-\text{FCO}$  Kついでの計算結果でも、 $\overline{SD}$ ,  $\overline{OB}$  両項は図3, 4と同様の傾向を示し、値もほぼ同じであるのK対し、FC項の変化はそれぞれの分子で異る。つまり vicinal F-F couplingの  $\overline{SD}$ ,  $\overline{OB}$  両項は dihedral angleの関数であるのK対し、FC項は dihedral angleの関数と同時に置換基の関数でもある。total couplingが、この FC項K大きく支配される為K、proton couplingの場合の様な dihedral angleと coupling値との簡単な関係は存在しない。vicinal F-F couplingはほとんど零Kなる現象。所謂 near-zero-couplingの原因は rotational affect 及び三項 (FC,  $\overline{SD}$ ,  $\overline{OB}$  項) の cancellationの結果であると思われる。



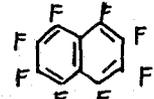
long range F-F coupling

オ1報でも報告した様々 *cis*-hexafluorobutadiene の  $J_{FF}$  は異常に大きい値が算出され、

つまり非常に近接した F...F 間の long range coupling は、実験的にも右の様な化合物で知られており、Soderholm<sup>3)</sup>



${}^5J$  167-170 Hz



${}^1J = 59.4 \text{ Hz}$

らの提唱した "through space" coupling

で生じるものとしてされている。我々はこの種の long range coupling を "fragment coupling" と名づけ、理論的に更に詳しい検討を加え、表1にこの種の  ${}^1J_{FF}$ ,  ${}^5J_{FF}$  の計算結果をまとめている。表の様々 fragment coupling の機構は大部分 FC 項からの寄与で符号は  ${}^1J$  で (-),  ${}^5J$  で (+) である。図5に  $C-C$ ,  $C-F$  の距離 ( $r_{FF}$ ) dependence を示している。この図からわかる様々  $F...F$  間距離が

2Å 以内では非常に大きい FC 項の寄与がある。なり  ${}^1J$  では  $r_{FF}$  が 2Å を越えると符号が逆転し、負になる事が注目される。この種の coupling は chemical bond を作らない F...F 間の interaction によるもので valence-bond 法では例えは difluoro-butadiene  $C^{\alpha}C^{\beta}C^{\gamma}C^{\delta}$  に対する振動関数は図式的に次の様々なる。

$$\psi_0 = \psi_1 [C^{\alpha}C^{\beta}C^{\gamma}C^{\delta}] + \dots, \quad \tau\psi_0 = \psi_2 [C^{\alpha}C^{\beta}C^{\gamma}C^{\delta}] + \psi_3 [C^{\alpha}C^{\beta}C^{\gamma}C^{\delta}] + \dots$$

この種の fragment coupling は  $\psi_2$  あるいは  $\psi_3$  より生じるものと思われる。free  $F_2$  分子の energy diagram は右図の様々なる。F...F 間距離が増大するにつれ、 $\psi_1, \psi_2$  は互いに atom F に近づき  $\psi_1 \rightarrow \psi_2, \psi_2 \rightarrow \psi_1$  の遷移による FC 項への寄与は cancel する様々なる。又 bonding orbital  $\psi_3$  は F...F 間距離の増大とともに不安定化し、 $\psi_4 \rightarrow \psi_3$  遷移による FC 項への寄与は正の値は増大する。つまり fragment coupling はこの種の機構より生じるものと思われる。

- $\psi_4u$  — Pu + X<sub>5</sub>u
- $\psi_3g$  — Pg - λSg
- $\psi_2u$  — Su - X<sub>1</sub>Pu
- $\psi_1g$  — Sg + λPg

図5 F...F length dependence of fragment coupling

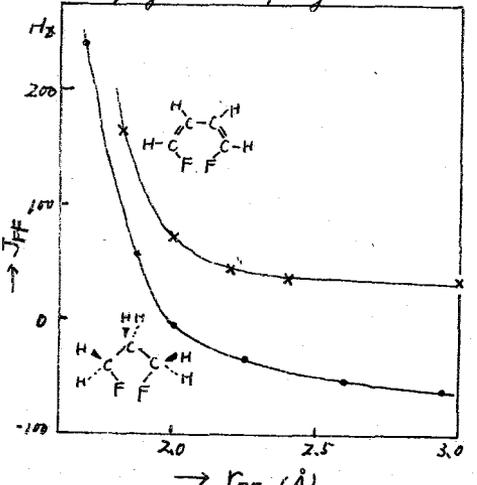
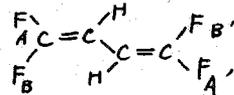


表1. fragment coupling の計算結果 (Hz)

化合物	FC	SD	OB	Total
	${}^1J$ -74.9	-0.7	-0.3	-75.8
	${}^1J$ -27.0	+0.0	-1.3	-28.3
	${}^1J$ -21.6	-0.7	1.0	-21.2
	${}^5J$ 168.2	0.7	-2.8	166.1
	${}^5J$ 221.4	-0.8	-3.7	217.0
	${}^5J$ 176.9	0.9	-5.0	172.8

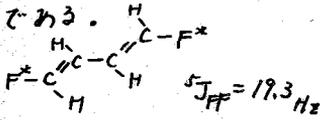
③ S. Ng and C.H. Soderholm, JCP, 40, 2090 (1964)

hexafluorobutadieneの構造に関して ごく最近 Brundleら<sup>①</sup>によつて  $C_4F_6$  の photoelectron 及び optical spectroscopy の研究により、 $C_4F_6$  は cisoid より dihedral angle  $42 \pm 15^\circ$  平面よりつれている事が指摘された。ここでは  $C_4F_6$  の構造を NMR coupling 値の実験値及び計算値から検討してみたい。この  $C_4F_6$  の NMR スパクトル測定は Manatt<sup>②</sup>によつて行なわれ、それぞれ coupling 値及び符号も報告されている。又 s-trans 配座をとる tetrafluorobutadiene によつても Serris<sup>③</sup>によつて NMR 測定が行なわれ、表2の様な値が得られている。表2  $C_4H_2F_4$ ,  $C_4F_6$  の  $J_{FF}$  計算値及び実験値

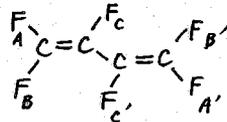


J	s-cis	s-trans	Exptl.
$J_{AA'}$	7.0	18.9	+35.7
$J_{BB'}$	217.0	11.7	+4.8
$J_{AB'}$	-5.7	5.5	+8.0

$C_4H_2F_4$  では  $J_{AA'} = +35.7 \text{ Hz}$  と  $J_{FF}$  としては大きい値である。計算値は s-trans で  $18.9 \text{ Hz}$  であるが、この  $J_{AA'}$  は zigzag coupling (trans-trans configuration) と対応し FC, SD DB 三項の符号がいづれも正であり、 $J$  としては相当大的な値が予想されるものである。例えば次の様な化合物でも  $J_{AA'}$  の値は  $J$  としては大きい値である。



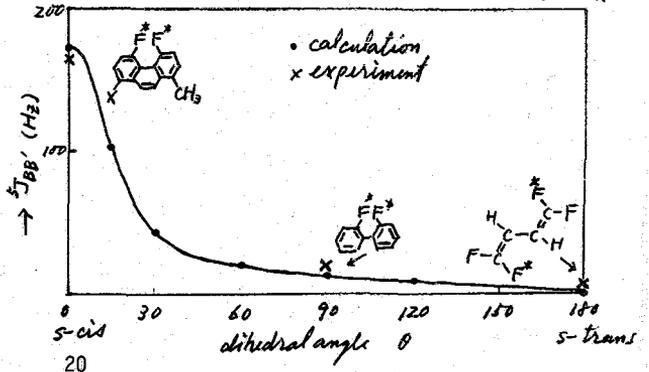
一方  $C_4F_6$  の実験値をみれば  $J_{AA'} = 4.80 \text{ Hz}$  とも  $C_4F_6$  が s-trans 配座をとるなら、もっと大きな値の筈である。逆  $J_{BB'} = 11.3 \text{ Hz}$  と大きい。この  $J_{BB'}$  の角依存性は図6を示してあるが、この  $J_{BB'}$  は s-cis 配座では fragment coupling と対応するもので s-cis で



J	s-cis	s-trans	Exptl.
$J_{AA'}$	1.3	13.3	+4.80
$J_{BB'}$	172.8	-0.4	+11.31
$J_{AB'}$	-10.5	8.2	+2.45

170 Hz と異常に大きく、 $\theta = 30^\circ$  まで急激に減少し、s-trans 配座ではほとんど零になる。この事から  $C_4F_6$  が  $C_4H_2F_4$  同様 s-trans 平面配座で存在するとは考え難い。用いた計算法そのものが定性的な議論は出来ても定量的議論をする事は、近似の上から云つても困難であり、 $C_4F_6$  がどの様な立体配置をとっているかの計算からは断定出来ないが、その他の coupling 値及びその符号 ( $J_{CC'}$ ,  $J_{AB}$ ,  $J_{AC}$  等) より  $C_4F_6$  は Brundleらの指摘した cisoid (平面) より  $42 \pm 15^\circ$  づれていると、実験値と計算値との矛盾は大してない様に見える。

図6  $J_{BB'}$  vs. the dihedral angle for  $C_4F_6$



紙面の都合上割愛したが、討論会では long range coupling の zigzag coupling 等によつても報告する予定である。

- ① C. R. Brundle and M. D. Robin, JACS, 92, 5550 (1970).
- ② S. L. Manatt and M. T. Bowers, JACS, 91, 4381 (1969).
- ③ K. L. Serris and J. D. Roberts, JACS, 87, 1339 (1965).

## 1. 序 論

生体内には、液晶としての様相又は性質を示す構造が、かなり存在する事が知られて居り、近年、生体組織が液晶状態にある事の重要性が認識されてゐる。

蛋白質のモデル物質と考えられるポリペプチドについても、ある種の溶媒中で、液晶状態を示すものがある事が知られてゐる。Poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate (PBLG) が、 $\text{CHCl}_3$  溶媒中で規則的に配向する事は、A. Elliott and E. J. Ambrose<sup>1)</sup> によつて、そのIRスペクトルなどから見出され、その後、種々の方法によつて検討されて来た。高分解能NMRによつても、後つかの研究があり、S. Sobajima<sup>2)</sup> はPBLGの濃厚 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液のスペクトルを測定し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  のシグナルが、陽子双極子相互作用により、Doubletに分裂する事を認め、磁場中で配向する事を結論してゐる。

本研究は、PBLGとCresol異性体との液晶のNMRスペクトルを測定し、その液晶としての性質を考察した。更に、Poly- $\gamma$ -methyl (or ethyl)-L-glutamate とCresolの液晶についても報告する。

## 2. 実 験

NMRスペクトルの測定は、日本電子製高分解能NMR分光計 C-60H (60MHz) を用いた。PBLGは、L-Glutamic acid (日本理化学薬品 特級) のesterを、 $\text{COCl}_2$  に作用させて、N-カルボキシアミノ酸無水物とし、それを、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  を触媒として、Dioxane中で重合したものをを用いた。その極限粘度数 $[\eta]$ は、0.177 ( $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ , at  $30^\circ\text{C}$ ) である。

測定は、PBLG 0.1gr を $\text{CDCl}_3$  (E. Merck A.G. Darmstadt 99.80%) 0.2 cc と各Cresol異性体 (東京SK或G.R.) 0.2 cc の混合溶媒に溶解し、溶液が十分均一になり、再現性のあるNMRスペクトルを与える事を確認してから行なつた。

## 3. 結果および考察

## 1) シグナルの経時変化

PBLGの液晶のNMRスペクトルは、測定試料が磁場中に滞在する時間により変化を示す。PBLG中のp-Cresolシグナルの経時変化をFig 1に示す。 $\text{CH}_3$ 基陽子のTripletとp-置換芳香環陽子のDoubletのシグナルの各々を、経時変化が認められる。Tripletの中央のピークと対する、両端のピークの高さの比 ( $H_s/H_c$ ) は、本来0.5となる筈である<sup>3)</sup>が、Fig 1-1) では、中央のピークが特に大きく、その比は0.2にすぎない。Fig 1-3) (90分後測定) では、 $H_s/H_c$  が、およそ0.5となる。これは、Helixを形成した棒状のPBLGは、磁場のなか、ていなない時は、Randomな状態にあり、Cresolも未配向であるが、磁場中

に置かれると、時間の経過と共に、徐々に磁場の方向に整列するものが増加し、それと相互作用を有する Cresol も規則的な配向をし、等方的な運動が妨げられる為であると考えられる。

この結果に基づき、以下の実験は、測定試料を17時間以上磁場中に静置し、こゝろ測定を行なう。

### 2) シグナルの温度変化

Fig 2 に PBLG 中の p-Cresol シグナルの温度による変化を示す。CH<sub>3</sub>基の Triplet も、芳香環陽子の Doublet も、共にその分裂間隔が、温度の上昇と共に減少するものが認められる。

Fig 3 に Triplet の分裂間隔 (V<sub>HH</sub>) と H<sub>s</sub>/H<sub>c</sub> の温度変化を示す。

V<sub>HH</sub> は、次式により、CH<sub>3</sub>基の対称軸の Degree of order (S<sub>c3</sub>) に対応する。

$$\frac{V_{HH}}{3} = |B_{HH}|$$

$$= \frac{h}{8\pi^2} \gamma_p^2 S_{c3} \frac{1}{r_{HH}^3}$$

ここで、h は Planck の定数、γ<sub>p</sub> は陽子の磁気回転比、r<sub>HH</sub> は陽子間の距離である。従って、温度が上昇すると共に、S<sub>c3</sub> は減少し、液晶を形成する Cresol は、徐々に random な状態に移行する。所で、Fig 3 の H<sub>s</sub>/H<sub>c</sub> は、測定温度範囲内で、大

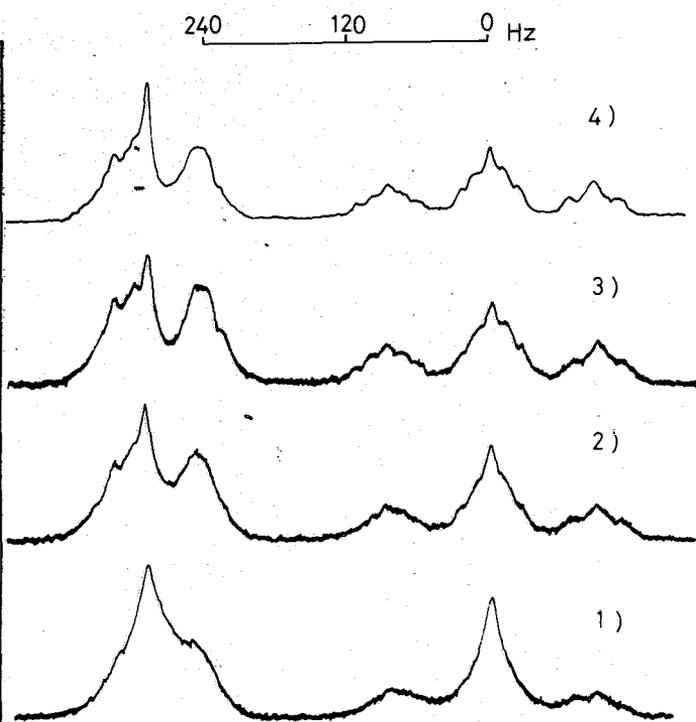


Fig 1. p-Cresol シグナルの経時変化。

1) 4 min 2) 30 min 3) 1 hr 30 min 4) 67 hr 後測定

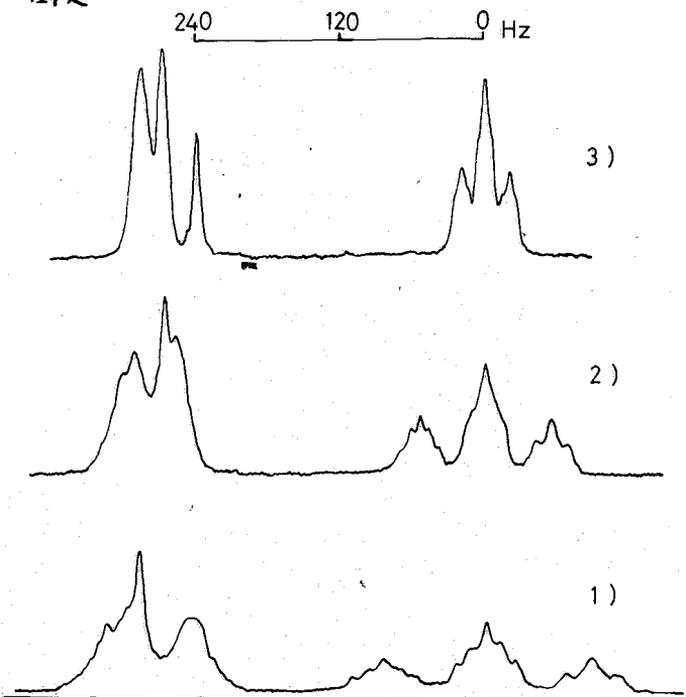


Fig 2. p-Cresol シグナルの温度変化

1) RT 2) 44°C 3) 70°C で測定

その0.5と一致である。つまりこの温度範囲内では、例えばPBLGのHelix構造が部分的にRandom Coil構造になり、一部のCresolが等方的な運動を行なうような状態が起る、と居るが、液晶中の分子が一樣な運動をしている事を示す。

2) S. Sobajima は、液晶中の分子運動が速い、と仮定して、軸角の回転変動を考慮する事が、分裂間隔の变化をもたす原因であるとして、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>のDoubletを二つの分裂間隔として示している。

$$\nu_{HH} \propto \left( \frac{PE}{kT} \right)^2$$

ここで、kは Boltzmann 定数であり、溶質分子は、双極子モーメントPを持つ。ポリマーの双極子モーメント由来する電場Eの中に存在するとする。

P-Cresol の Doublet、又は Triplet の分裂間隔と  $1/T^2$  の関係は、良好な直線関係があり、PBLG中のP-Cresolにもこの式が当てはまる事が判る。

文献

- 1) A. Elliott, and E. J. Ambrose, *Discuss. Faraday Soc.*, **9**, 246 (1950)
- 2) S. Sobajima, *J. Phys. Soc. Japan*, **23**, 1020 (1967)
- 3) E. R. Andrew, and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **18**, 159 (1950)
- 4) A. Saupe, G. Englert, and A. Poh, "Ordered Fluids and Liquid Crystals" (Ed. by R.F. Gould) Am. Chem. Soc. Pub. Washington D.C. (1967) p51.

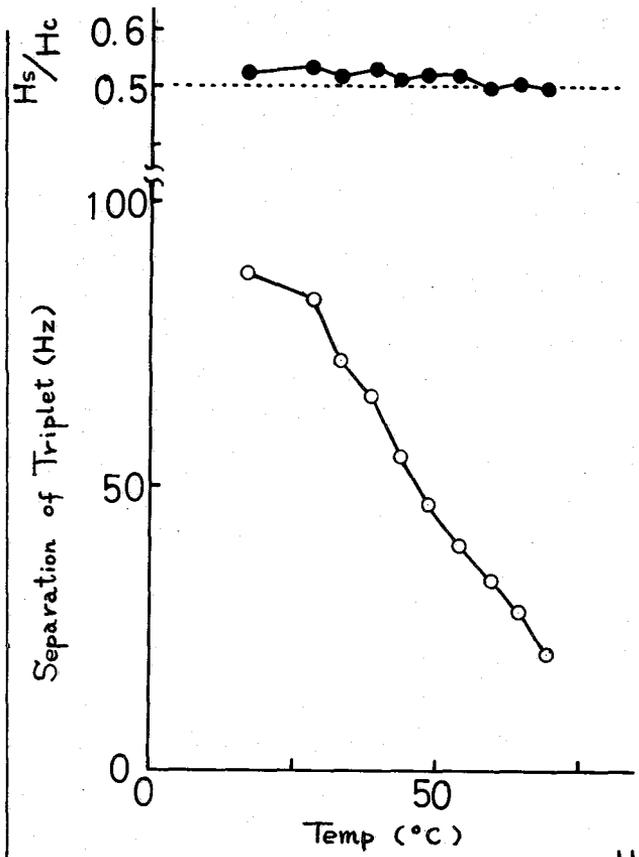


Fig 3 Triplet の分裂間隔 ( $\nu_{HH}$ ) と  $H_s/H_c$  の温度変化

(東大理) ○石塚 英弘, 荒田 洋治, 藤原 鎮男

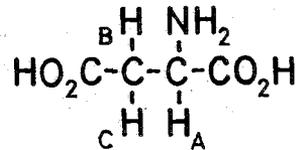
## 【始めに】

$Zn^{2+}$ イオンは、インシュリンを始め多くの酵素に含まれており<sup>(1)</sup>、 $Zn^{2+}$ イオンとたんぱく質との相互作用は、以前から興味を持たれてきた問題である。上記システムを研究する際、まず、たんぱく質の活性基を有する簡単なモデル化合物と $Zn^{2+}$ との相互作用を研究することが有用である。本研究では、酸性アミノ酸のL-アスパラギン酸をとりあげた。アスパラギン酸- $Zn^{2+}$ の系は、電位差滴定法による錯体の安定度定数の測定<sup>(2)</sup>がなされているが、未だNMRによる研究例はない。我々は、これまで高分解能NMRによってアミノ酸の水溶液中の構造を研究してきた<sup>(3,4)</sup>。本研究は、これを基礎として、 $Zn^{2+}$ イオン共存下のL-アスパラギン酸の構造を研究したものである。

## 【実験】

試薬は全て試薬特級を用い、溶媒は脱イオン蒸留水を用いた。試料溶液中のL-アスパラギン酸(L-Asp)の濃度は、0.10 M/lで、5 mM/lのテトラメチルアンモニウムクロライド(TMA)を化学シフトの内部標準として加えた。さらに、 $Zn(NO_3)_2$ をL-Aspとのモル比0.5ないし1の割合で加えた。溶液のpHは、相当量のNaOHを加えて変化させ、東亜電波製HM-5A pHメータで測定した。

スペクトロメータは、日本電子製4H-100を用いた。L-アスパラギン酸の $\alpha$ -及び $\beta$ -プロトンをも右図のように定める。NMRスペクトルは、これまで同様コンピュータによる最小自乗法により解析した<sup>(3,4)</sup>。



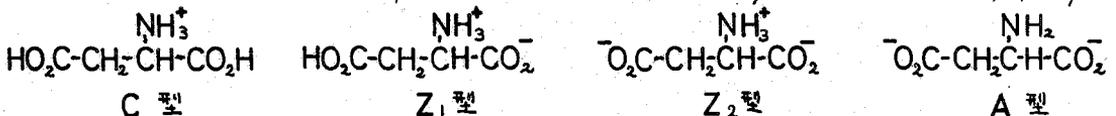
L-アスパラギン酸

## 【結果と考察】

$Zn^{2+}$ -L-アスパラギン酸系のNMRパラメータを図1、2に示す。比較のために $Zn^{2+}$ イオンがない場合のパラメータも示す。なお、 $\text{pH} < 4$ 、及び錯体の場合 $\text{pH} > 7$  (1:1錯体)、 $\text{pH} > 9$  (1:2錯体)では溶解度が小さいため、NMRの測定を行っていない。Pachler<sup>(5)</sup>は、L-アスパラギン酸水溶液について、 $\text{pH} 6.5-13$ の間で60MHz NMRを測定し、パラメータも求めた。彼のデータは我々の結果とほぼ一致する。

## (化学シフト)

まず、 $Zn^{2+}$ が共存しない場合について考察する。L-アスパラギン酸は、下図に示す3段階の解離を行う。その $\text{pK}$ は、電位差滴定法により $\text{pK}(\alpha\text{-CO}_2\text{H}) = 1.88$ 、 $\text{pK}(\beta\text{-CO}_2\text{H}) = 3.65$ 、 $\text{pK}(-\text{NH}_3^+) = 9.60$ であることが知られている。<sup>(6)</sup> それ故、 $\text{pH} 4-5$ 及び $\text{pH} 9-11$ における各プロトンの高磁場シフトの原因は、それぞれ $\beta\text{-CO}_2\text{H}$ 及び $-\text{NH}_3^+$ の解離であると結論される。 $Z_2$ 型の $\alpha$ -プロトンの化学シフト、 $\nu_A = 72\text{Hz}$



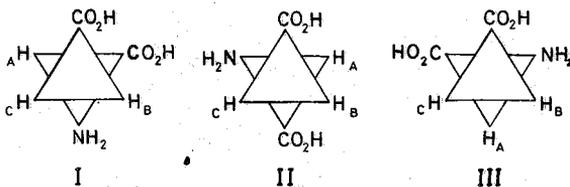
$\text{pH} 4-5$ 及び $\text{pH} 9-11$ における各プロトンの高磁場シフトの原因は、それぞれ $\beta\text{-CO}_2\text{H}$ 及び $-\text{NH}_3^+$ の解離であると結論される。 $Z_2$ 型の $\alpha$ -プロトンの化学シフト、 $\nu_A = 72\text{Hz}$

であり、A型の $\nu_A = 37 \text{ Hz}$ となる。

一方、 $Zn^{2+}$ が共存している場合、より低いpHで $\nu_A$ の高磁場シフトが起きている。これは、 $-NH_3^+ \rightarrow -NH_2 \cdots Zn^{2+}$ の錯形成反応によると考えられる。1:2錯体では  $pH \geq 8$  で  $-NH_2 \cdots Zn^{2+}$  となり、1:1錯体では  $pH \geq 6$  で  $-NH_2 \cdots Zn^{2+}$  となると結論される。錯体の $\nu_A = 50 \text{ Hz}$ である。A型の $\nu_A = 37 \text{ Hz}$ より低磁場であるのは、 $-NH_2 \cdots Zn^{2+}$ と $-NH_2$ との違いによると考えられる。 $\alpha\text{-CO}_2\text{H}$ については、シフトの結果から、 $pH \geq 4$ で、 $-\text{CO}_2^- \cdots Zn^{2+}$ もしくは $-\text{CO}_2^-$ となっていると考えられる。同様に、 $\nu_B, \nu_C$ についても化学シフトがフリーのアスパラギン酸 $Zn^{2+}$ 型の場合と異っていることから、 $\beta\text{-CO}_2^-$ は $pH \geq 4$ で $Zn^{2+}$ に配位していると考えられる。

(スピン結合定数と回転異性)

L-アスパラギン酸には、下図に示す3種の回転異性体が存在する。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。

$$J_{AB} = p_I J_t + p_{II} J_g + p_{III} J_g \quad \text{--- ①}$$

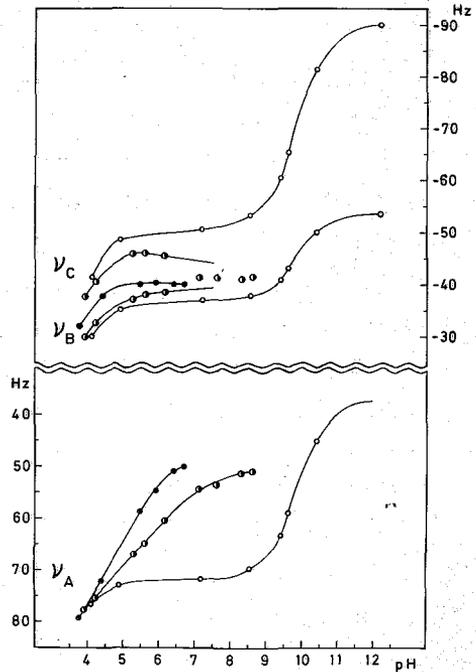
$$J_{AC} = p_I J_g + p_{II} J_t + p_{III} J_g \quad \text{--- ②}$$

$$p_I + p_{II} + p_{III} = 1 \quad \text{--- ③}$$

Pachler<sup>(7)</sup>は、単純な $\alpha$ -アミノ酸について  $J_t = 13.6 \text{ Hz}$ ,  $J_g = 2.6 \text{ Hz}$  の値が妥当なことを示した。我々はこの値を用いて議論する。さらに  $J_t, J_g$  が、pHや $Zn^{2+}$ の共存により変化しないと仮定する。この仮定は、L-アラニンにおいて実証された。実測値  $J_{AB}, J_{AC}$  から求めた  $p_I, p_{II}, p_{III}$  を図3に示した。

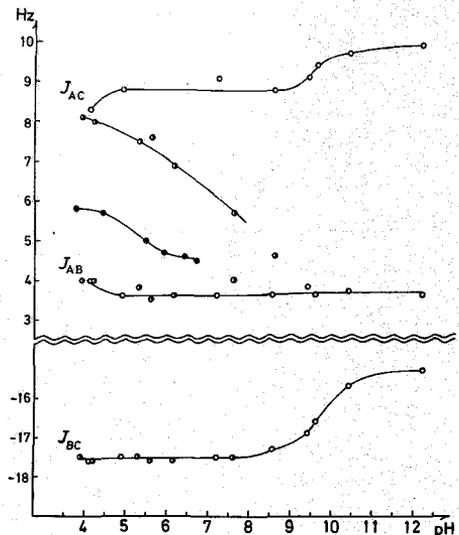
$Zn^{2+}$ が存在しない場合、 $p_{II} > p_{III} > p_I$  となっている。2つの分子内水素結合によって安定化されているIII型より、かさ高のカルボキシル基の立体障害を避けているII型の方が安定

図1. 化学シフトのpH依存性



- ;  $[Zn^{2+}]:[L\text{-Asp}] = 1:1$
- ;  $\quad\quad\quad = 1:2$
- ; L-Aspのみ

図2. スピン結合定数のpH依存性



- ;  $[Zn^{2+}]:[L\text{-Asp}] = 1:1$
- ;  $\quad\quad\quad = 1:2$
- ; L-Aspのみ

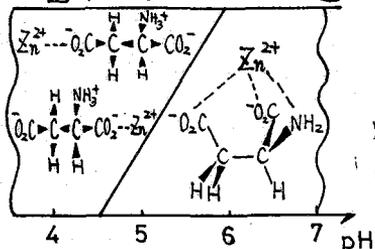
であることは、 $-CO_2^-$ の立体効果の容与が大きいかを示している。

一方、 $Zn^{2+}$ を共存させた場合は、pHが上るにつれ $\rho_{III}$ が増大する。これは、Aspが $Zn^{2+}$ に3座配位するためと考えられる。また1:2錯体において、 $\rho_2$ が大きくなるのは2つの $-CO_2^-$ のみで配位した錯体が存在しないことを示している。以上の事実、錯結合による中酸化の方が、立体障害の効果より大きいと考えられる。

(水溶液中の錯体の構造)

化学シフト及びスピン結合定数の解析結果をまとめ、錯体の構造を図4に示す。錯塩化学的考察から、L-アスパラギン酸が配位していない位置には $H_2O$ もしくは $OH^-$ が配位していると考えられる。高いpH領域では $\alpha-CO_2^-$ は配位していること、さらにpH4付近でも $\beta-CO_2^-$ は配位していることから、pH4-5において、 $\alpha-CO_2^-$ が配位している錯体も共存していると考えられる。

図4b 1:1 錯体の構造



【文献】

- (1) D. Mikac-Dević, Adv. Clin. Chem. **13**, 271, (1970)
- (2) S. Chaberek, Jr, and A.E. Martell, J. Am. Chem. Soc. **74**, 6021, (1952)
- (3) S. Fujiwara and Y. Arata, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 578, (1963)  
ibid. **37**, 344, (1964)
- (4) H. Ogura, Y. Arata and S. Fujiwara, J. Mol. Spectroscopy, **23**, 76, (1967)
- (5) K.G.R. Pachler, Z. anal. Chem. **224**, 211, (1967)
- (6) J.P. Greenstein and M. Winitz, "Chemistry of the Amino Acids" Vol.1., John Wiley and Sons, (1961), p.468.
- (7) K.G.R. Pachler, Spectrochim. Acta, **19**, 2085, (1963), **20**, 581, (1964)
- (8) T. Doyne, R. Pepinsky and T. Watanabe, Acta Cryst. **10**, 438, (1957)

図3 回転異性体の存在確率のpH依存性

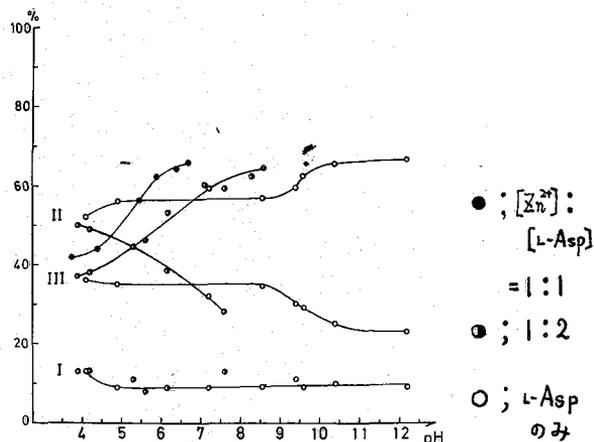
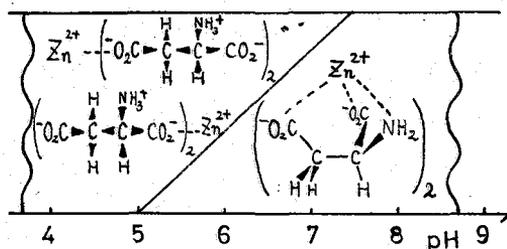


図4a 1:2 錯体の構造



$Zn(L-Asp) \cdot 3H_2O$ については、X線構造解析がなされており、(8) 固体ではL-Aspは3座配位し、III型をとることが知られている。本研究は、 $Zn^{2+}$ -L-Aspの1:1及び1:2錯体の水溶液中の構造を、NMR法により研究した結果、特定のpH領域で上記構造をとることを明らかにし、さらに、他のpH領域における構造を明らかにした。

(京工織大・工学・化学) 泉 邦彦

紅藻の細胞壁を構成する多糖には、寒天やカラゲナンなどガラクトースと3,6-アンヒドロガラクトースを主鎖に含み、これに硫酸基、ピルビン酸基、O-メチル基などが部分的に置換基として結合しているものが多い。最近これらの多糖が生体内においてアンヒドロ糖や置換基の含量を少しずつ異にする一連の混合系よりなることが知られてきた。<sup>1)2)</sup> この化学的多様性の生物学的意義を明らかにするためには数多くの多糖標品の構造の諸特徴を簡便に知ることのできるような分析方法の確立が望まれる。演者はこの目的にNMRを用いることを考え、昨年のNMR討論会においてまぶガラクトース系単糖のスペクトルの一般的特徴を明らかにした。<sup>3)</sup> 今回はこの基礎データに加えてその後新しく得た3,6-アンヒドロガラクトースのスペクトルに関する情報を総合して、紅藻細胞壁多糖の分析に利用することを試みた結果を報告する。

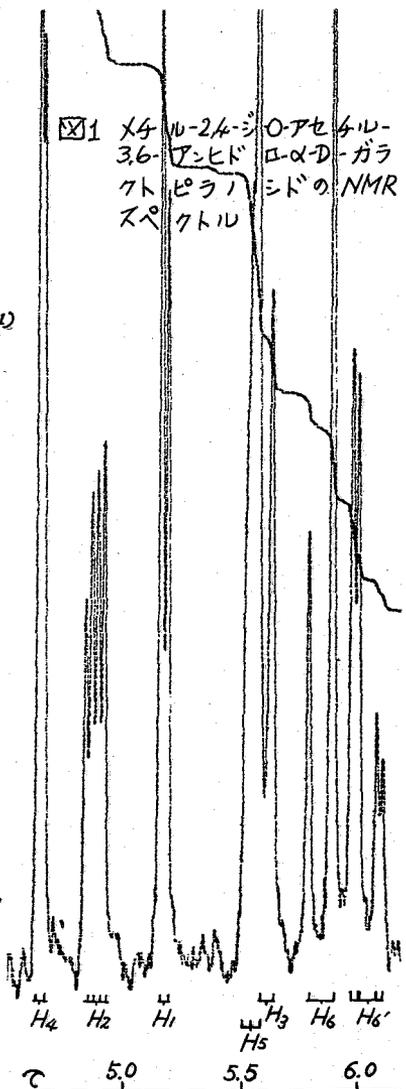
## 〔方法〕

装置はJNM-4H-100 (100MHz)を使用し、主として磁場周波数掃引法による。単糖、二糖試料は主として当教室において多糖などから調製したものを7-10%重水溶液として測定した。多糖試料はDowex I法によって分別精製した標品を用い、0.1N DCl重水溶液中95°Cで10~30分加熱し、部分的に加水分解したもの(濃度6~7%)について測定した。この条件ではフルフラール性物質への分解はほとんど認められなかった。アセチル化は無水酢酸とピリジンを用いる常法(70°Cで2~4時間)によって行ない、得られたエステルのスペクトルは7~10% CDCl<sub>3</sub>溶液として測定した。標準物質は内部基準としてDSS (1.5~2%) またはHMDS (2%)を用い、20°Cで測定した。スペクトルの帰属は面積比、分裂パターンより一次の解析が可能なものについてAX系、AB系などとして行なった。

## 〔結果と考察〕

## I 紅藻多糖構成成分のNMRスペクトル

1. 6-O-メチル-D-ガラクトピラノース——スペクトルのパターンは6-O-メチル基の大きく鋭い一重線が $\delta=6.58$ に現れ、H<sub>6</sub>のシグナルが若干高磁場側へシフトすること以外にはD-ガラクトピラノース(Galと略)のものとはほとんど変りはなかった。



2. D-ガラクトピラノース-6-硫酸エステル—Na塩として測定したスペクトルを Gal のものと比較すると  $\delta=6.20\sim 6.30$  の大きなピークが消え、代りに  $\delta=5.75\sim 5.85$  に新しくプロトン2個分に相当する大きなシグナルが現れるので、これが  $H_6$  であることが分る。他のシグナルについてはほとんど変りばなかつた。

3. メチル-2,4-ジ-Oアセチル-3,6-アンヒドロ- $\alpha$ -D-ガラクトピラノシド—図1に示したようにこのスペクトルは  $H_2$  と  $H_4$  のシグナルが電気陰性度の大きいOアセチル基の影響によって低磁場側へ大きくシフトしているため、一次の解析が可能であり、NMR定数を表1のように決定した。

4. メチル-3,6-アンヒドロ- $\alpha$ -D-ガラクトピラノシド—上記のアセチル化誘導体のNMR定数を基盤にしてスペクトルの解析を行ない、帰属を図2のように決めた。NMR定数は表1に示したがJ値についてはアセチル化誘導体と大差はない。一方、これをメチル- $\alpha$ -D-ガラクトピラノシドのNMR定数(表1)と比較すると、

まず $\delta$ 値について  $H_1$  以外はどれも低磁場側へシフトしており、特にアンヒドロ環に対して *quasi-equatorial* の配向をもつとみられる  $H_3, H_4, H_5, H_6$  の $\delta$ 値が格段に(0.45~0.53 ppm)減少しているのが特徴的である。また、J値についても  $J_{2,3}$  と  $J_{3,4}$  が減少し、 $J_{4,5}$  が増加するなど立体構造から予想されるものにほぼ合致している。

5. アガロビオース—スペクトル(図3)の部分的帰属は  $\beta$ -Gal のNMR定数<sup>3)</sup> および表1のデータをもと

表1 メチル-3,6-アンヒドロ- $\alpha$ -D-ガラクトピラノシドのNMR定数

		メチル-2,4-ジ-Oアセチル-3,6-アンヒドロ- $\alpha$ -D-ガラクトピラノシド	メチル-3,6-アンヒドロ- $\alpha$ -D-ガラクトピラノシド	メチル- $\alpha$ -D-ガラクトピラノシド
化学シフト( $\delta$ )	$H_1$	5.16	5.15	5.13
	$H_2$	4.86	5.99	~6.16
	$H_3$	5.60	5.63	~6.16
	$H_4$	4.63	5.51	6.01
	$H_5$	5.55	5.59	6.07
	$H_6$	5.86	5.78	} 6.23
	$H_6'$	6.03	5.95	
スピン結合定数	$J_{1,2}$	3.0 cps	2.8 cps	3.2 cps
	$J_{2,3}$	5.1	5.8	(9~11)*
	$J_{3,4}$	<0.5	<0.5	(3.2~3.7)*
	$J_{4,5}$	1.9	2.0	<0.5
	$J_{5,6}$	<0.5	<0.5	} 6.3
	$J_{5,6'}$	2.8	2.9	
	$J_{6,6'}$	10.5	10.8	

\* 他のガラクトース系単糖の値より推定<sup>3)</sup>

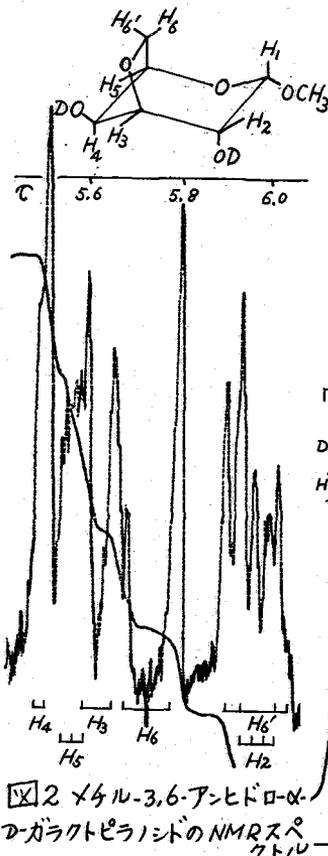


図2 メチル-3,6-アンヒドロ- $\alpha$ -D-ガラクトピラノシドのNMRスペクトル

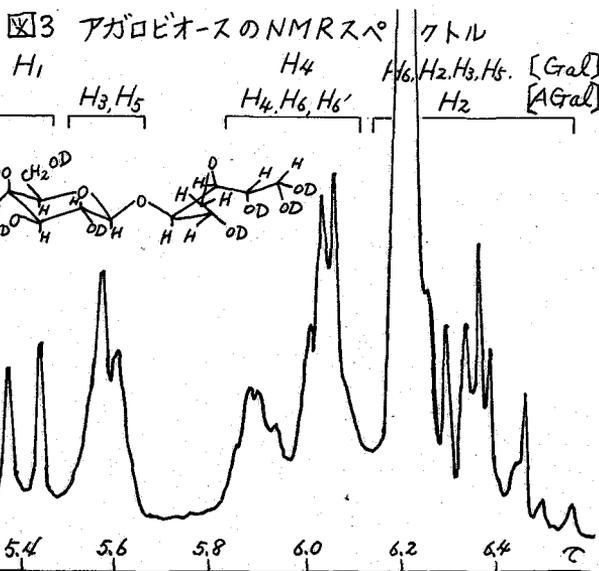


図3 アガロビオースのNMRスペクトル

にし、これにアンヒドロガラクトース (AGal と略) のピラノース環の消失による効果を考慮して行なった。特に  $\tau = 5.52 \sim 5.66$  に現れるプロトン 2 個分のシグナルが AGal の H3 と H5 であることはアガロビオースのアセチル化誘導体のスペクトルとの比較からも確かめ得た。

表2 オゴノリ寒天のNMRによる分析

画分	AGal	6-O-Me 基
I	0.48	0.10
II	0.45	0.10
III	0.44	0.07
IV	(0.42)*	0.04
V	(0.24)*	nil

(数字は中性糖総量に対するモル比) \* 比色による値

II 紅藻多糖分析への応用

1. 主鎖の分析——テングサ寒天から得た最純アガロースについて測定したスペクトルは、アガロビオースのものと殆んど変わらないパターンを与えたので、置換基の影響が大きい時には任意の多糖についてシグナルの面積比から主鎖の組成を求めることができる。オゴノリ寒天から分別した三画分について AGal の H3 + H5 のシグナルの面積比から AGal 含量を求めると表2のようになり、比色法によって得た値とほぼ一致した。

2. O-Me 基の分析—— $\tau = 6.58$  にシグナルが現れる 6-O-Me 基については、主鎖のスペクトルが  $\tau = 6.55$  より高磁場側には存在しないので面積比より直接に定量可能である。オゴノリ寒天の画分 I ~ V についてこれを求めると表2のようになり AGal 含量の減少と共に順次減少するのが特徴的である(図4)。 $\tau = 6.38 \sim 6.52$  にシグナルが現れる<sup>4)</sup> 2-O-および 4-O-Me 基については、アセチル化によって主鎖のシグナルをシフトさせることによって分析が可能となるであろう。

3. 硫酸基の分析——オゴノリ寒天の画分 V は他の画分に比して硫酸基を特に多く含むがそのスペクトル(図4)には、 $\tau = 5.7$  付近に新しいシグナルが現れており、これが geminal の位置に硫酸基を有する Gal の H6 である可能性が強い。面積比から硫酸基含量を求めたところ 0.35 モル (中性糖 1 モルあたり) となりコロイド滴定によって得た値(0.31モル)にほぼ一致した。

4. その他——まずピルビン酸基について、 $\tau = 8.5 \sim 8.6$  に現れる C-Me シグナルの面積比から定量が全く容易である。このほか約 10% のウロン酸含量を示すオゴノリ寒天の画分 IV と V に共通に  $\tau = 5.58$  付近に画分 I ~ III には見られないシグナル(図4の斜線部分)が現れていることは興味深い。

終わりにスペクトルを測定していただいた木田尊幸氏に深謝する。

[文献] — 1) K. Izumi, Carbohydr. Res., 17, 227 (1971).  
 2) K. Izumi, Agr. Biol. Chem., 35, 653 (1971). 3) 泉邦彦, 木田尊幸, オゴノリ NMR 討論会予稿集 4) Gros et al, Carbohydr. Res., 16, 232 (1970)

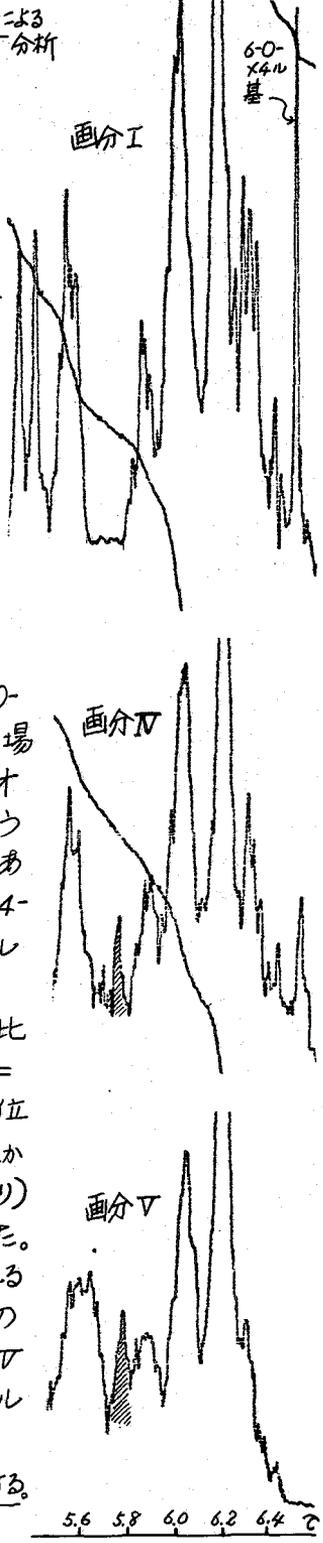


図4 オゴノリ寒天部分加水分解物のNMRスペクトル

(日本電子) 今成 司 中川 和雄  
加瀬 輝文 竹内 誠

1. [緒言]

ミニコンピュータ及びFFTソフトの発達に伴い、パルス法を用いたフーリエ変換(FT)NMRがさかんになり、特にFTNMRは<sup>13</sup>C核等の検出しにくい核種に対して、非常に有力な手段であり、また緩和時間の直接的な測定は 広範囲の応用を持ちます。

我々は、昨年のNMR討論会に於て FTNMRについて 若干の実験結果を報告しましたが、今回は その後研究を続けた結果を報告します。始めに <sup>13</sup>C FTNMRを中心に 我々の観測システムを述べ、多重パルス法の例として 天然ゴムの T<sub>1</sub>を測定した結果を報告します。

さらに、Super Conducive Magnet (S.C.M) を用いた high field polarizer と組み合わせにパルスFT装置を 若干の応用例と共に 紹介いたします。

2. [装置と構成]

装置の構成は、PS 100型NMR装置を中心に、必要な各種の多重パルス系列を 出せるパルスプログラマーと、RFパルス増中用の power amp、H decouple の発振器と power amp、及び JEC-6 型コンピュータから構成されており、そのブロックダイヤグラムを 図1に示した。NMRコントロールは<sup>2</sup>D核を用い、観測コイル(25 MHz)と double tuningをとった内部ロック方式を採用している。使用したコンピュータ JEC-6 (8 K core, 8 K dram) のソフトの内 容は、

- 2 K: 積算及びFFTプログラム
- 1 K: window処理及び位相補正プログラム
- 1 K: データ-reduction及びその他の処理プログラム
- 4 K: データ-point

となっており、外部メモリの8 K は、積算及びデータ保存に使用する。この外部メモリーを 積算に使用する場合、内部メモリー(core)

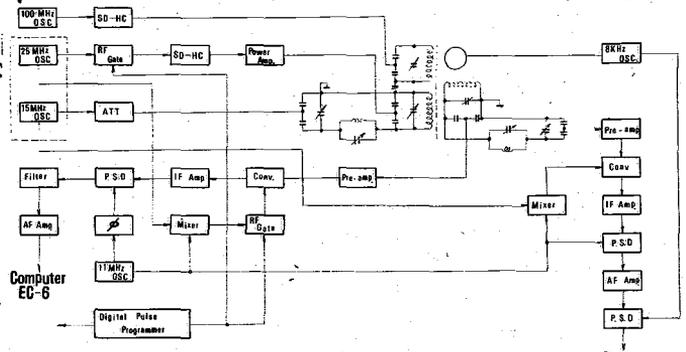


Fig. 1 Block Diagram of PS-100 & PFT-100 Pulse Fourier Transform NMR System

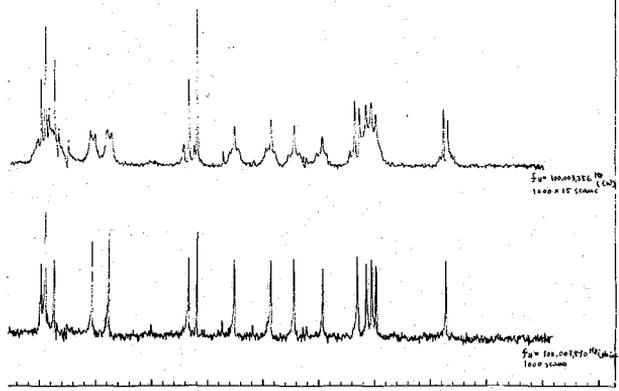


Fig. 2, C-13 FT spectra of cholesterol.

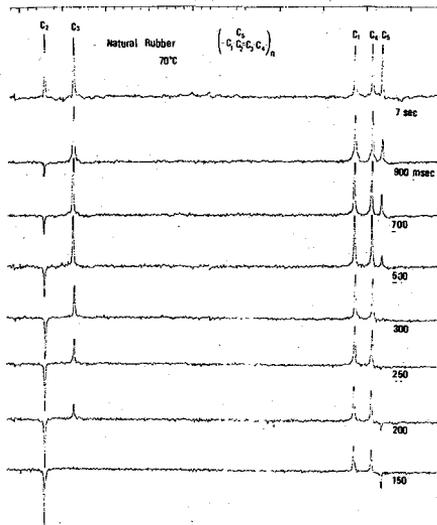


Fig. 3, C-13 spectra of Natural Rubber.

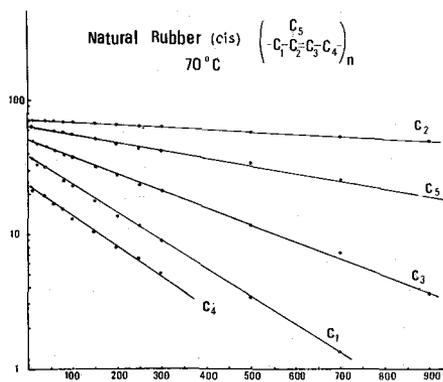


Fig. 4,  $\log(M_0 - M_t)$  vs.  $t$ .

測定を行った。図3は、70°Cで測定したスペクトルの例で、 $(-C_1-C_2=C_3-C_4)_n$ とすると、信号は左よりC<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>と順に帰属される。図4は、図3の信号強度(M<sub>0</sub>-M<sub>t</sub>)とtを片対数にプロットしたもので、この傾きが1/t<sub>1</sub>であるから、明らかにゴムの構成しているそれぞれの炭素の緩和時間(T<sub>1</sub>)は異っており、非常に興味ある結果を得た。図5は、その様に得たT<sub>1</sub>を温度に対してプロットしたものです。<sup>13</sup>Cの緩和機構として考えられるdipole相互作用, scalar相互作用, spin rotation相互作用, 及びanisotropic chemical shiftのうち、直接炭素についてのdipole相互作用が支配的と考えられる。この種

にtime window信号として積算したものを一度フーリエ変換してFrequency domain信号にし、ドラムに積算する。これによって、メモリーを有効に使用すると同時に、積算効果も上げる様工夫している。window処理は、exp. ramming, 及び台形を、自由に選択出来る。位相補正は、フーリエcos変換部(R)とフーリエsin変換部(I)を用い  
 $R \cos \theta + I \sin \theta$   
 を行い、信号の位相は自由に選択出来る。θは-180°~+180°まで選択出来、全スペクトル領域を最大10ケタに分割し、その間を直線的に補正する。

装置及びソフトの概略は以上であるが、このシステムによるコレステロールの<sup>13</sup>C NMRの測定例を図2に示した。図2の下図は、プロトンと完全デカップルした<sup>13</sup>Cスペクトルであり、上図はプロトンとhalfデカップルした場合のスペクトルです。

### 3. [応用と結果]

このシステムによる多重パルスの実験例として、180°-τ-90°パルスtrainでのT<sub>1</sub>測定<sup>1)</sup>例を示します。試料はBalkの天然ゴムを用い、T<sub>1</sub>の温度依存性について

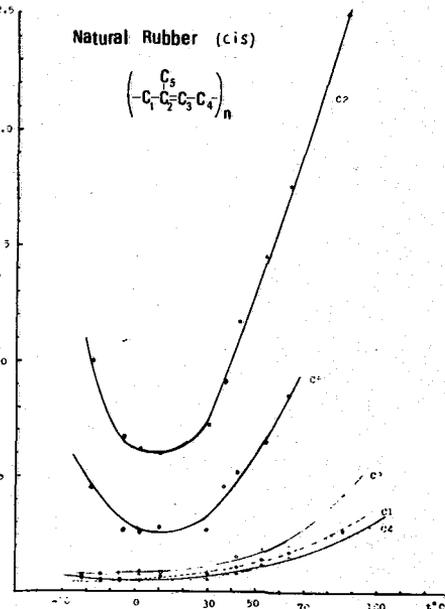


Fig. 5, T<sub>1</sub> vs. temperature

の試料系に於て、図5に示した結果は分子の局部の運動を表わしているものとして、興味ある結果である。

最後に、SCMを用い high field で試料を分極させ、 $T_1$ より短い時間内でそれを低い磁場(1万~2万ガウス)にてFTNMRを測定する事により、SN enhancementを行う新しい試みについて紹介します。

図5 a-1, a-2は、7万ガウスで分極させた $NH_4NO_3$  ( $^{15}N$  90% enrich sample) を、6.6 MHz (約14,000ガウス) で観測した $NO_3^-$ の $^{15}N$ 核の信号であり、図5-bは、14,000ガウスの磁場で平衡状態におかれた同一試料の信号です。約4倍のSignal enhancementが起っています。 $^{15}N$ の様に、 $T_1$ ,  $T_2$ の長い試料<sup>2)</sup>においては、DEFT<sup>3)</sup>等の多重パルス法FTと組み合わせる事により、有効手段となるものと考えられます。

特にこの種の実験に於ては、高磁場を作る磁石の均一度は要求されないし、また低い磁場で観測する事によりケミカルシフトの大きい核に対しても、ケミカルシフトをカバーする $90^\circ$ や $180^\circ$ パルスが作りやすい等の利点がある。 $T_1$ が短い試料に対しても有効性がなくなるが、観測のタイミングを考える事により使用可能と思われる。図7は、その一例として $^2D$ 核について同様の実験を行った結果があり、図7-a, a'は、重ベンゼンの $^2D$ を70,000ガウスの磁場で分極させたものの、図7-b, b'は、観測磁場で平衡状態におかれたものの、FID及びFTNMRの観測結果です。

## 文献

- 1) J.S.Waugh, J. Mol. Spectry. 35, 298, (1970).
- 2) T.Saluvare and E.Lippmaa. Chem. Phys. Letters. 7, 545, (1970).
- 3) E.D.Becker, J.A.Ferretti.and T.C.Farrar. J. Am. Chem. Soc. 91, 7784, (1969).

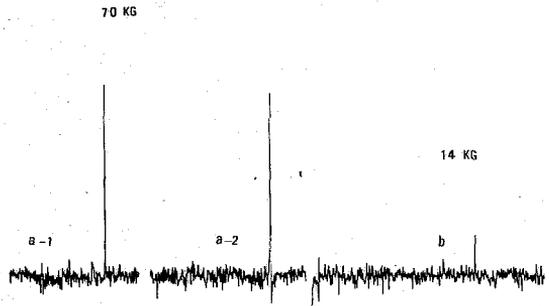


Fig.6, N-15 spectra of  $NO_3^-$  in  $NH_4NO_3$ . a-1 and a-2 are polarized spectra in 70k gauss. b is not polarized.

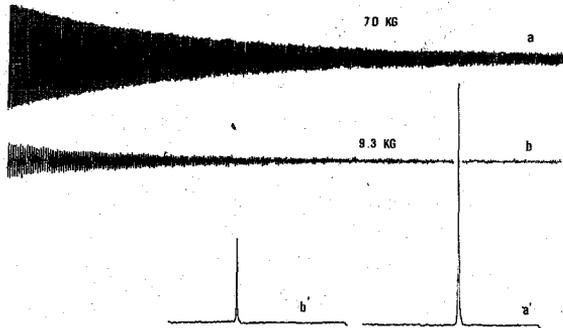


Fig.7, FID and FT spectra of  $C_6D_6$ . a and a' are polarized spectra. b and b' are not polarized.

(東大理) の 福見俊夫 · 藤原鎮男

## 1 緒言

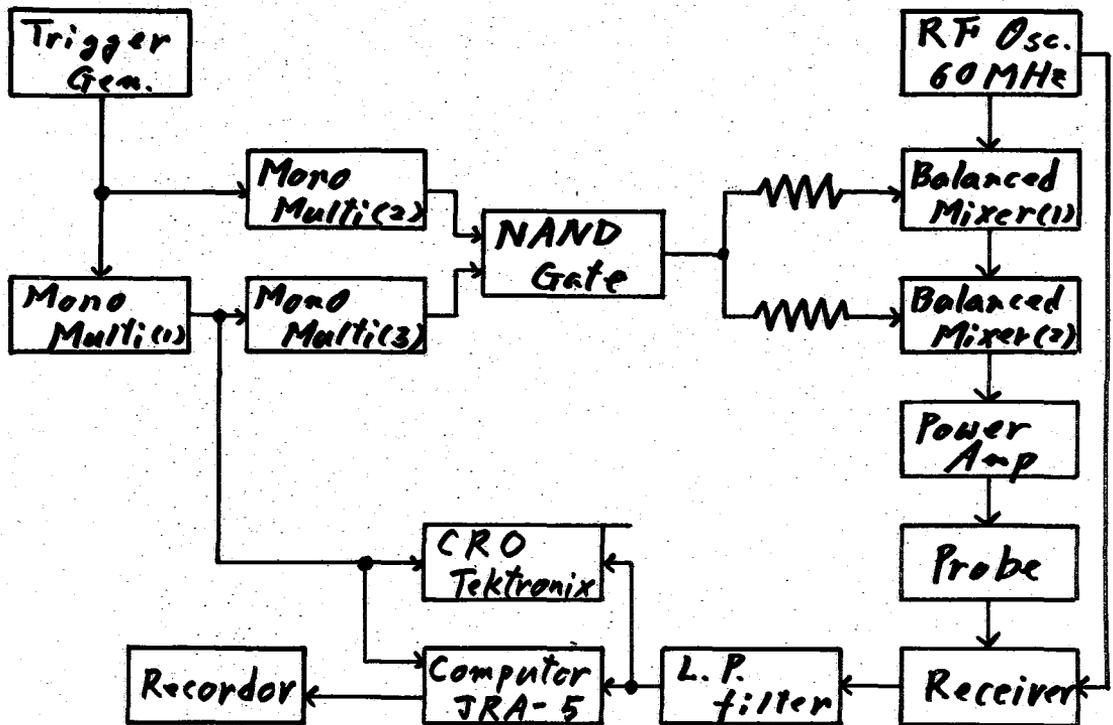
高分解能 NMR における緩和時間は、溶液の著物性および構造を調べよとせよと有用な手段となっている。高分解能 NMR においてスペクトル自体が複雑な構造をもち、この各々の吸収線についてスピン-格子緩和時間を求めることが要求される。従来この目的のために rapid passage 法、パルス法などが用いられて来たが、これらの方法では吸収線一本一本について選択的に観測する必要があったため、近接した吸収線の緩和時間を別々に測定することは極めて困難であった。

一方 Ernst, Anderson<sup>1)</sup> において始められた Fourier Transform NMR は、パルス、ラジオ波に対する過渡的応答をフーリエ変換してスペクトルを得るものであり、上記の困難を解決する方法として期待される。<sup>2)</sup> また、Fourier Transform NMR は一回の測定に要する時間が短いという長所をもち、弱いシグナルを積算により、効率よく S/N を上げることが出来るという利点を有するため、その実用化は主として NMR 装置メーカーを中心に南米研究が進められて来た現状である。<sup>3)</sup> 我々のこの技術が緩和現象の観測にきわめて有用であることにかんがみて、手持の装置によりいくつかの試みを行ったので報告する。

## 2 パルス NMR 装置

通常のスペクトロメーターにパルス化のアタッチメントを付けた試みはすでに多数の報告がある。<sup>4)</sup> 今回の装置は特に目新しいところはないが、我々の使用した装置のブロック図を図(1)に示す。母体にかつたのは日本電子製 JNM C-60H スペクトロメーターである。

測定は  $180^\circ - 90^\circ$  パルス列による、 $90^\circ$  パルスの後の Free Induction Decay をフーリエ変換する。Trigger Generator (非同期マルチ) はパルス列のくり返し周期を決める。Monostable Multivibrator (1)(2)(3) (TI SN74121N) のうち (1)(2) は Trigger Generator からのパルスによってトリガーされ、(2) は  $180^\circ$  パルス用の DC パルスを出す。モルタル (3) はモルタル (1) の出力の負エッジによってトリップを駆動され  $90^\circ$  パルス用の DC パルスを出す。 $180^\circ - 90^\circ$  のパルス間隔はモルタル (1) のパルス幅で決められる。モルタル (2)(3) の出力は NAND ゲート (TI SN7400) に入力され、出力側から



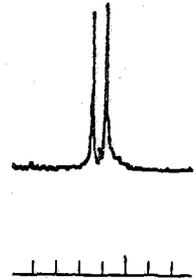
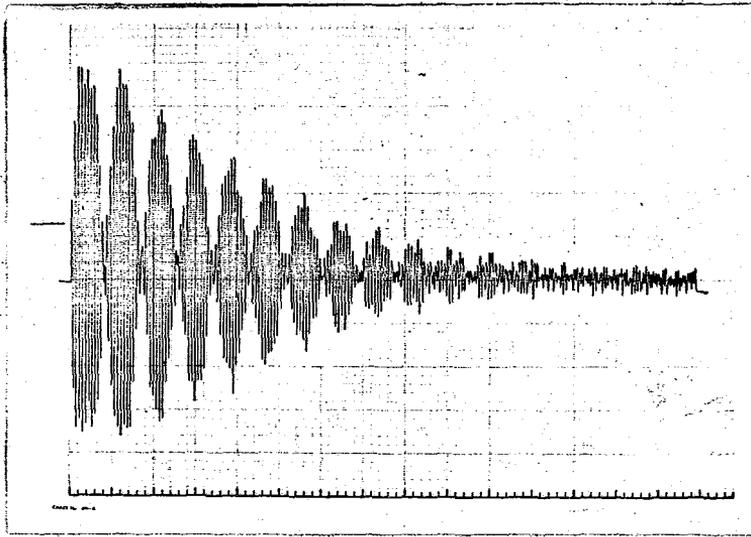
180°-90°のパルス列が得られた。得られたDCパルス列は、RF Oscillator (JNM C-60H) からのRFをゲート信号に用いた。Balanced Mixer (HP 10534A) からの出力RFパルスは、Power Amp (増幅率は200) により、必要な大きさに増幅されたプローブ (JNM C-60H) に加えられる。Receiverから得られた信号はLow Pass Filterを通り、最終的に計算機に入る。LP filterはOPアンプ (Philbrick 1009) を用いて作られたものである。

### 3 計算機システム

使用した計算機は日本電子製RA-5型 (メモリー容量4KW) である。メモリー構成は2KWがプログラム、2KWをデータ入力に用いる。AD変換器は8ビットよりなり、最高80μsecの変換速度をもつ。プログラムのAccumulation, Normalization, Time Window Fourier Transformよりなる。Free Induction Decay信号の取り込みはメモリ(1)の出力によるトリガー信号が、CRO (Tektronix) の遅延回路より120nsより短いプログラムの90°パルスから適当な遅延時間をおくことが出来る。

### 4 結果

一例としてアセトニトリル-アセトンの混合物のFree Induction Decay



と、それをフーリエ変換したスペクトルを図(2)に示す。スペクトルはフーリエ成分の絶対値をとったもので位相及び強度の補正は待たずに行っている。この装置は、ごく primitive な試作品であり、現在より refine されたものを製作中であるが、以上のシステムで一応の結果が得られたことがわかったため、討論会場でいくつかの実例を示す予定である。

### 5 謝辞

高速度フーリエ変換のソフトウェアを呈供して下さいました日本電子株式会社 竹内誠 課長 及び 磁気研究室のオマケ御厚志に感謝致します。また電気回路について種々の御教示を下さいました東大宇宙研 二宮敬彦 講師、同工学部 松本貞夫 氏に感謝致します。

### 文献

- (1) R. Erenst, W. A. Anderson Rev. Sci. Instrum. 37 93 ('66)
- (2) J. S. Waugh et al J. Chem. Phys.
- (3) 西岡利昭 他 第9回 NMR 討論会 (全訳)  
竹内誠 他 ibid
- (4) H. Kamei Japan J. Appl. Phys. 6 1471 ('67) etc.

(電子総研) 〇 亀井裕孟、片山義朗、根岸明

液晶の相転移は、前記現象<sup>1)</sup>、中間相の存在など数多くの興味深い問題を含んでい  
る。とくに、ネマティック相-等方的液相転移真近傍では、完全な等方的液相で  
なく、nematic cluster ともいふべき local order が存在する<sup>2)</sup> ことは興味深い。  
渡者らはすでに p-アゾキシア=ソールに於いて、転移真近傍に於ける等方的液相  
では  $T_1 > T_{1p}$  であることを認めた<sup>3)</sup>。今回は、さらに詳細な議論を進めるため、  
取り扱いが容易である室温液晶の p-メトキシベンジリデン-p-ヘプタフルアニリ  
ン (MBBA, CH3-O-C6H4-CH=N-C6H4-(CH2)3-CH3) に於いて、等方的液相に於け  
る  $T_1$  および  $T_{1p}$  を測定し、転移真近傍に一種の中間相が存在し、転移より約  
15K 上で等方的液相に転移することを認めた。また熱測定の結果に於いても報  
告する。

### 実験

試料は市販の MBBA を再結晶法によつて精製したものを使用した。試料管は  
5mmφ のものをを使用した。

測定は 60MHz でおこなひ、 $T_1$  は  $180^\circ-90^\circ$  パルス法、 $T_{1p}$  は通常の方法で測  
定した。 $H_1$  は 1.65G である。振中変調 rf を用いた外部周波数-磁場ロッ  
クをかけ、共鳴条件の安定化をはかった。試料温度は窒素気流によつて制御した。

### 結果と考察

MBBA 中には数種類のプロトンが存在し、それらの緩和時間は個々に異なるは  
ずである。したがつてそれらの与える個々の共鳴線に於いて緩和時間を求めれば、  
緩和機構に關しより適確な情報が得られると考えられる。しかし、個々の共鳴線  
の緩和時間を測定することは、多くの技術的困難を伴う。MBBA のプロトン  
は、リングとアルキルプロトンの二種に大別される。各グループ内の個々のプロト  
ン間の緩和時間の差は、グループのプロトンを一まとめにして、その緩和時間を求  
めることは問題ないであろう。こゝでは、分子全体の運動に關してより適確な情  
報が得られると期待されるリングプロトンの緩和時間を測定した。またアニル  
の CH プロトンはリングプロトンのごく近傍にシグナルを与えるので、これを分離す  
ることはできなかった。

MBBA の  $T_1$  と  $T_{1p}$  の温度依存性を圖 1 に示す。 $T_1$  はネマティック相-等方  
的液相の転移真近傍、 $T_c$  から  $(T_c + 15)K$  附近 (= の真を  $T^*$  とする) まではほとん  
ど一定で温度依存性を示さないが、 $T^*$  以上では温度とともに増大する。 $T_{1p}$  は  
 $T_c$  近傍においては  $T_1$  に比し短く、温度とともに増大し、 $T^*$  附近で  $T_{1p} \sim T_1$   
となり、 $T^*$  以上の温度では  $T_1$  と同様の温度依存性を示す。一般に等方的液体  
においては  $T_1 \sim T_{1p}$  と考えられるから、 $T_c$  から  $T^*$  までの間は真の等方的液

体ではなく、ある程度の local order をも、た液相であることを示している。  $T^*$  以上において  $T_1 \sim T_{1P}$  であるということは、  $T^*$  において等方的液相に転移すると解釈してよいだろう。 走査形差動熱量計を用いたこの測定では、再現性などの実問題はあるが、  $T^*$  付近でごくわずかな吸熱がみられる。 このことも  $T^*$  が一種の相転移点であることを示すものとすることができる。 熱測定において吸熱が現われる温度は測定毎に  $(T \pm 3) K$  の幅で変動するが、これは測定に空気の存在下で行なっているため、酸素や水蒸気による試料の変質に起因しているとも考えられる。

さらに  $T_c$  から  $T^*$  付近までは  $T_{1P} = A(T - T_c)^{1/2}$  なる関係にある(図2)。この

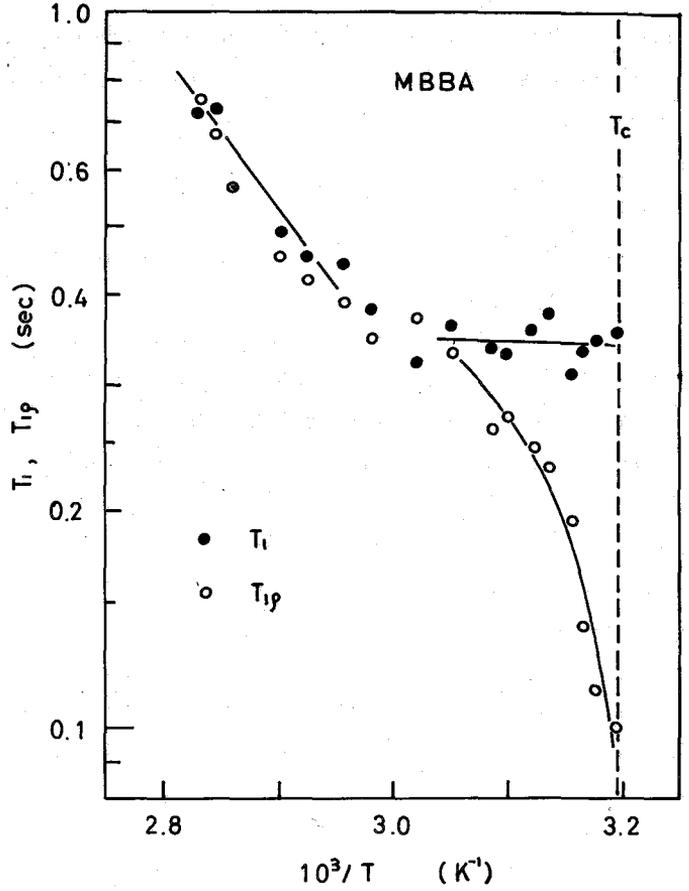


図 1

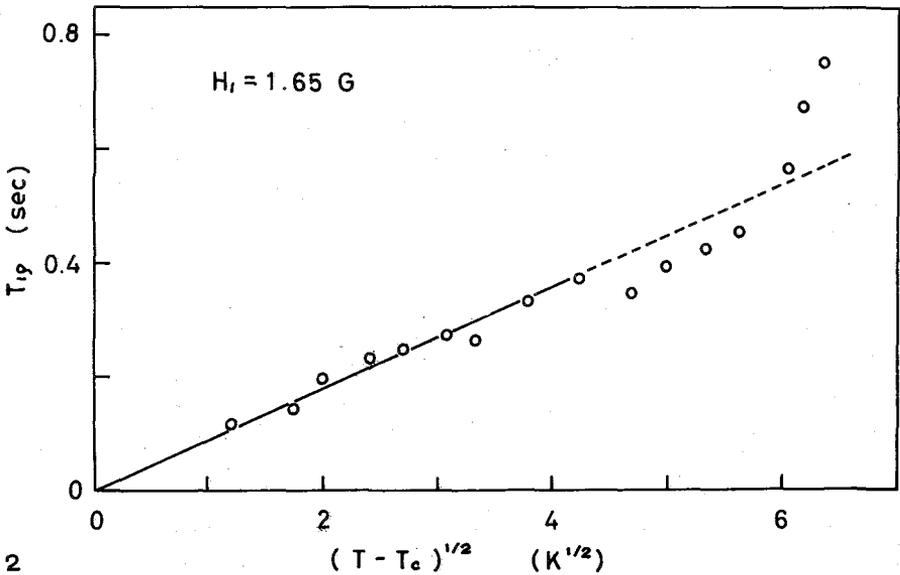


図 2

ことは  $T^*$  までは  $T_{ip}$  に寄与する緩和機構は local order のゆらぎであると考えられ、 $T^*$  以上の温度においては拡散が主として寄与するものとみることが出来る。

## 文献

- 1) T. W. Stinson, III and J. D. Litster; Phys. Rev. Letters 25, 503 (1970)
- 2) R. Blinc, et al.; Phys. Rev. Letters 23, 969 (1969)
- 3) 片山, 龜井; 日本物理学会分科会 (1971. 4. 東京)
- 4) たとえば A. Abragam; Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, 1961

(九大筆) 〇金沢洋子 (電子総研) 亀井裕五

二成分系液体の臨界混溶液は相転移とみなされるが、混溶液( $T_c$ )とその近傍においてさまざまな物理量が測定されており、相転移特有のふるまいが観測されている場合が多い。光散乱はその顕著な例であるが、その他にも粘度、誘電率、超音波吸収などは  $T_c$  において異常に大きい値を示す。 $T_c$  においては分子運動がゆるやかになる一方、long range の力が効いてくることが知られており<sup>1)</sup>、分子の集団としての動きが問題となる。他方、同位元素を用いた拡散の測定およびスピナーエコー法による拡散の測定においては  $T_c$  の前後においてもなめらかな曲線を示すことが報告されている<sup>2)</sup>。この理由として、光散乱は光の波長の大きさの程度の分子の集合を対象とし、粘度、誘電率なども分子の集まりとしての性質を問題とする量であるのに対し、同位元素法やスピナーエコー法により測定された拡散係数は個々の分子の動きをとりえるものであり、分子のまわりの濃度の変化のみに影響されるため変化が観測にかからないという考えが提出されている<sup>3)</sup>。また一方、bulk としてではなく分子自身の性質を含む物理量としての NMR の化学シフトと緩和時間、変化が  $T_c$  において観測されている<sup>4)</sup>ことは注目すべき事実である。分子運動の立場から臨界混溶液をみた場合、分子の集団としての運動が一つの分子の運動の変化をもたらし、その点から否かは興味深い問題である。

古典的表現によれば、拡散係数  $D$  は Stokes の式によつて

$$D = kT / 6\pi\eta a \quad (1)$$

で与えられる。こゝで  $a$  は分子の半径、 $\eta$  は粘度である。二成分系液体においては一般に  $\eta$  は  $T_c$  において 20% 近く変化することが認められているにもかかわらず、 $D$  の変化が認められていない。回転相関時間  $\tau_r$  は同様

$$\tau_r = 12\pi\eta a^3 / kT \quad (2)$$

によつて  $\eta$  と関係づけられている。こゝではこれらのことに着目し、(1) 式が成立しないときの  $\tau_r$  のふるまいを調べようとしてみた。

分子間相互作用が弱いとき、 $T_c$  近傍においても  $\eta$  の値は変化しないものと仮定し、核四極子相互作用による核磁気緩和を測定し、これを回転拡散の相関時間の目安とした。アセトニトリル-二硫化炭素系を用い、 $^2D$  (アセトニトリル- $d_3$ )、 $^{14}N$  の緩和時間を測定した。

### 実験

$^2D$  および  $^{14}N$  の緩和時間は、それぞれ断熱高速通過法および  $180^\circ-90^\circ$  パルス法により同一のプローブを使用して測定した。パルス法の場合は、サンプリング法を用いて S/N の向上をばかつた。観測周波数は 433 MHz である。

試料の温度は  $\pm 1/1000^\circ C$  以下に精密に温度制御されたものを循環させることによつておこなつた。その結果試料中の温度分布は  $\pm 1/100^\circ C$  以内にあることができた。

アセトニトリル- $d_3$  は Merck のものを真空中で蒸留したのみで使用し、二硫化炭素は精製した後脱気して 10 mm o.d. の試料管に封入した。も、とも  $T_c$  に近い組成の試料を測定に用いた。測定終了時に、試料中に着色した固体状のものが微量のみ認められたが  $T_c$  には強い影響はみられなかった。

### 結果と考察

$^2D$  の緩和時間の温度変化を図 1 に示す。個々の測定値が含む誤差は標準偏差上

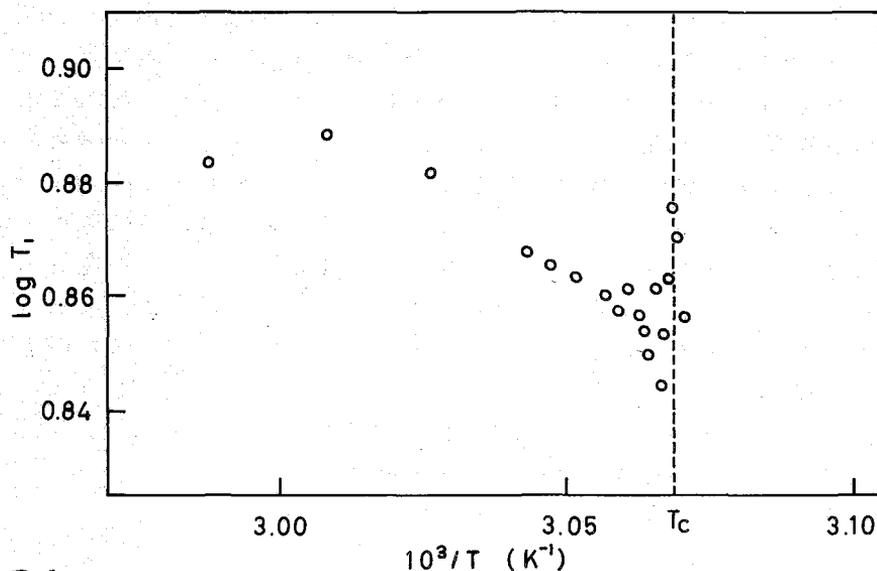


図 1

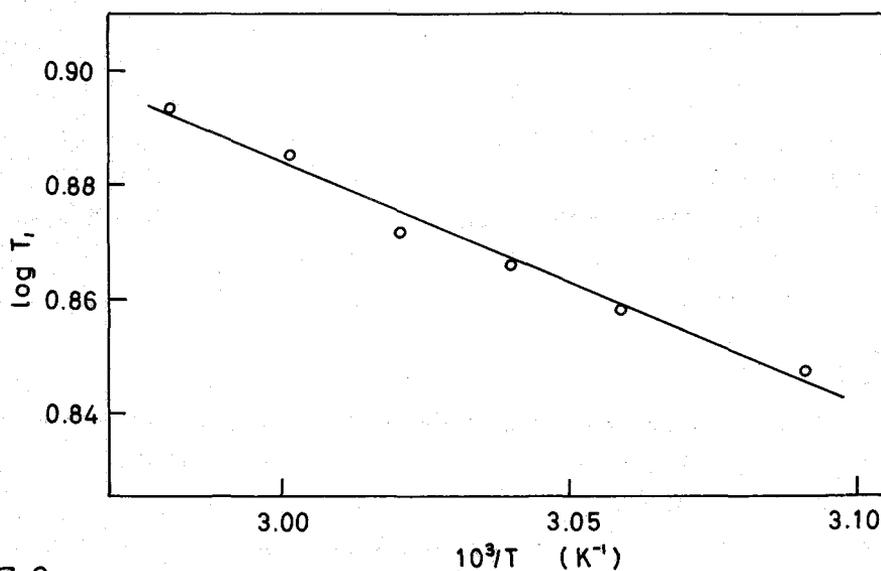


図 2

し約 1~3% ぐらいであるが、図 2 に示すアセトニトリル- $d_3$  純液体における  $D$  の測定値、直線からのばらつきと比較すると、二成分系において  $T_c$  近傍で直線からのばらつきがみられると、よくわかる。可なり長時間測定した  $T_c$  近傍で長くなる。この実験結果は並進拡散係数が臨界混雑点前後で著しい変化をしないという報告と対比して非常に興味深いものである。

式 (2) で示したように、 $T_c$  の変化の方向、可なり  $T_c$  近くでは  $\tau$  が長くなること、決定性的に  $\tau$  の変化によって説明できる。しかし  $\tau$  の変化にとともに式 (1) の大きな  $D$  の変化も予想されるものであるが、前述のようにこれは観測されてはいない。これらの点を検討することは臨界混雑点における分子の集団運動と一つの分子の運動との関係を知るためには、また bulk 状態である粘度と micro 運動をあらわす物理量との関係をより詳しく知るために重要なことと考えられる。しかし、ここで詳細な検討をいこなすためには少なくともより定量的な測定値が必要である。また  $^{14}N$  の測定については高精度のものを得ようとする必要がある。

## 文献

1. たとえば
  - a. M. Fixman, *Advan. Chem. Phys.* **6**, 175 (1963)
  - b. J. V. Sengers, *Critical Phenomena*, NBS Misc. Publ. 293 (65)
  - c. P. N. Pusey et al., *Phys. Rev. A* **3**, 766 (1971)
2. たとえば
  - a.
  - b. K. Kawasaki et al., *Proc. Phys. Soc.* **92**, 791 (1969)
3. a. H. M. Leicester et al., *J. Chem. Phys.* **51**, 3701 (1969)
- b. J. E. Anderson et al., *ibid.*, **53**, 2584 (1970)
4. Y. Arata & T. Fukumi, *Molec. Phys.* **19**, 135 (1970)

東京工大

○佐藤和夫 西岡篤夫

プロトンの核磁気緩和は、スピン間ベクトルのゆらぎに敏感であるため、溶液中の分子運動をしらべるのに適している。特に分子構造が決定している場合には、それらの知見をもとに詳細な運動性を議論することが可能である。

例えば、Pritchardらは、ベンゼン系およびハロメタン系のスピン-格子緩和時間 $T_1$ の測定から運動の相関時間を決定し、従来提出されているモデル理論と比較した。最近、Jonasらもフェニルアセチレンについて同様な取扱いを行っている。

しかし、注意しなければならないことは、従来のモデル理論は注目する分子が完全に等方的な運動をするという仮定の上で組立てられているということである。

本研究では、ノルボルナジエン(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン)の3つの非等価なプロトンの $T_1$ を測定し、回転の相関時間 $\tau_c$ 、並進の相関時間 $\tau_t$ 、および回転拡散定数 $D_x$ 、 $D_y$ 、 $D_z$ を求めこの分子が重クロロホルム中で完全な等方的運動をしていることを示す。次に種々のモデル理論との比較を行う。

実験に用いた装置は日本電子JNM-C-60H分光器で、 $T_1$ の測定は25~80°Cの温度範囲で、速い断熱通過法により行った。 $T_1$ の測定は各温度において、重クロロホルム中で種々の濃度で行い0-濃度への外挿から分子内、分子間の寄与を分離した。 $T_1$ の測定誤差は±3%である。化学シフトは25°Cにおいて、TMSを内部基準として測定した。各試料は、NMRサンプル管中で調製し、溶存酸素を除去した後、ただちに実験に供した。

ノルボルナジエン、重クロロホルムの粘度は、25°CでCanon-Ubbelohde型の粘度計で測定し、ノルボルナジエンの密度はピクノメーターで決定した。

相関時間の計算とモデル理論—— $\tau_c$ および $\tau_t$ の計算法と従来のモデル理論を簡単に示す。 $i$ -プロトンの分子内、分子間の双極子緩和時間は、それぞれ次のように表現できる。(B.P.P. および Hubbard)

$$(T_1^{-1})_{\text{intra},i} = \frac{3}{2} \hbar^2 \gamma^4 \sum_j r_{ij}^{-6} \tau_c \quad (1)$$

$$(T_1^{-1})_{\text{inter},i} = \left( \frac{\pi \hbar^2 \gamma^4 N}{10 r^3} \right) \tau_t \left[ 1 + 0.233 \left( \frac{r}{l} \right)^2 + 0.15 \left( \frac{r}{l} \right)^4 + \dots \right] \quad (2)$$

$r_{ij}$  =  $i, j$ -プロトン間の距離,  $N$  = プロトン密度,  $r$  = 分子の半径,  $l$  = 分子の中心からプロトンまでの距離,

これらの分子パラメータを分子構造から決定すれば、 $T_1$ の測定から、 $\tau_c$  および  $\tau_t$  を実験的に求める。次に $\tau_c$ と $\tau_t$ に対するモデル理論の結果だけを記述する。 $r$ は分子半径,  $\eta$ は溶液粘度,  $I$ は慣性モーメントを意味する。

1. Stokes-Einstein (B.P.P)

$$\tau_c = 4\pi\eta r^3/3kT, \quad \tau_c = 12\pi\eta r^3/kT,$$

2. micro-Viscosity model (Gierer and Wirtz)

$$\tau_c = (4\pi\eta r^3/3kT) \left[ 6 \frac{r_L}{r} + \left(1 + \frac{r_L}{r}\right)^3 \right]^{-1}$$

$$\tau_c = (12\pi\eta r^3/kT) \left[ 1.5 \frac{r_L}{r} + \left(1 + \frac{r_L}{r}\right)^3 \right]^{-1}$$

3. mutual-viscosity model (Hill)

$$\tau_c = (kT)^{-1} f_A \frac{I_{AB} I_B}{I_{AB} + I_B} \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \eta_{AB} \sigma_{AB} + 3(3-\sqrt{2}) f_B \frac{I_{BB} I_B}{I_{BB} + I_B} \frac{2}{m_B} \eta_B \sigma_B$$

$$\tau_c = (12r^2/kT) (f_B \eta_B \sigma_B + f_A \eta_{AB} \sigma_{AB})$$

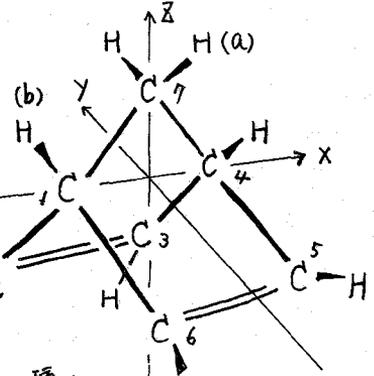
$$\eta_m \sigma_m = f_A^2 \eta_A \sigma_A + f_B^2 \eta_B \sigma_B + 2f_A f_B \eta_{AB} \sigma_{AB}$$

4. Steele

$$\tau_c = \frac{1}{2} (\pi I / 3kT)^{\frac{1}{2}}$$

なお分子半径は、close-packingを仮定した次式より計算した。 $N_A$ はアボガドロ数  
 $\bar{V}$ は分子容。 $(\frac{4}{3})\pi r^3 N_A = 0.74 \bar{V}$

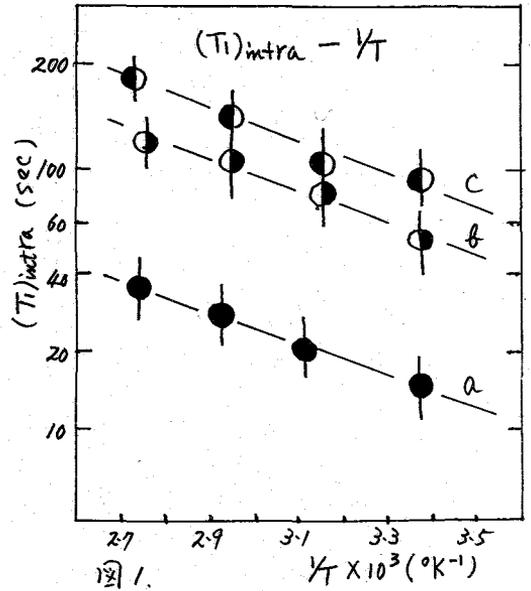
結果と考察 図1にノルボルナジエンの構造を示す。a, bおよびcプロトンの化学シフトは、1.95, 3.5, 6.7 ppmであり、これらのプロトンのT<sub>1</sub>を別々に測定できる。25°Cにおける(T<sub>1</sub>)<sub>intra</sub>の値は、それぞれ、a(15.2), b(59.5) およびc(71.4 sec)で、(1)式からτ<sub>c</sub>を見積るとa(2.44 × 10<sup>-12</sup>), b(2.50 × 10<sup>-12</sup>), c(2.37 × 10<sup>-12</sup> sec)で、実験誤差内(c)でほぼ等しい。しかし、これらのプロトンの緩和とは、種々の



方向余弦をもったスピン間ベクトルが関与しているために、平均化されて見かけ上ほぼ等しいτ<sub>c</sub>を与える場合も考えられる。そこで、3つの(T<sub>1</sub>)<sub>intra</sub>が得られることを利用し、Woessnerの理論(文献2-29[4])を適用して、各分子軸のまわりの回転拡散係数D<sub>x</sub>, D<sub>y</sub>, D<sub>z</sub>を計算した。その結果D<sub>x</sub> = 0.70 × 10<sup>11</sup>, D<sub>y</sub> = 0.72 × 10<sup>11</sup>, D<sub>z</sub> = 0.67 × 10<sup>11</sup> sec<sup>-1</sup>が得られ、この分子がほぼ完全な等方的運動をしていることが確かめられた。また、分子運動の特性をあらわすα値(= 5/18D (kT/I)<sup>1/2</sup>)を求めると、8となり、Small Stepの回転拡散運動をしていることになる。

(T<sub>1</sub>)<sub>inter</sub>の値から、(2)式を用いてτ<sub>c</sub>を計算すると、a(1.2 × 10<sup>-10</sup>), b(1.4 × 10<sup>-10</sup>), c(1.4 × 10<sup>-10</sup> sec)の値が得られ、並進運動も等方的であると結論できる。そのほか、分子運動の等方性を調べる目安は、T<sub>1</sub>の温度依存性から得られる活性化エネルギーE<sub>a</sub> = -R d ln T<sub>1</sub> / d T<sup>-1</sup>を検討することである。(T<sub>1</sub>)<sub>intra</sub>, (T<sub>1</sub>)<sub>inter</sub>の温度依存性を25~80°Cの温度範囲にわたって調べた。図1のa, b, c各プロトンの(T<sub>1</sub>)<sub>intra</sub>の温度変化を示す。各ln(T<sub>1</sub>)<sub>intra</sub>ともT<sup>-1</sup>(°K<sup>-1</sup>)に対して直線的な依存性を持ち、傾きから(E<sub>a</sub>)<sub>intra</sub>を求めることが可能である。

a, b および C-プロトンの  $T_1$  の温度依存性から求めた  $(E_a)_{intra}$  は, それぞれ,  $2.5 \pm 0.3$ ,  $2.6 \pm 0.3$  および  $2.6 \pm 0.3$  Kcal/mol で, 実験誤差の範囲内で一致する。つまり活性化エネルギーの値から分子の等方的な運動が立証された。  
 $(T_1)_{inter}$  の温度依存性から求めた  $(E_a)_{inter}$  は, a ( $2.5 \pm 0.3$ ), b ( $2.4 \pm 0.3$ ) および c ( $2.4 \pm 0.3$  Kcal/mol) でやはり一致する。



モデル理論との比較をする前に, 理論式にあらわれているパラメータの計算をのべる。  
 $\eta_{AB} \delta_{AB}$  は, 各溶媒組成での値を平均し, 平均値  $45 \times 10^{-11}$  dyn·sec·cm<sup>-1</sup> を用いた。  
 ノルボルナジエンの慣性モーメントは,  $I_x$  ( $210 \times 10^{-40}$ ),  $I_y$  ( $190 \times 10^{-40}$ ) および  $I_z$  ( $250 \times 10^{-40}$  g·cm<sup>2</sup>) の平均値,  $\bar{I} = \frac{1}{3}(I_x + I_y + I_z)$  を採用した。

表1に, 各モデル理論で求めた  $\tau_c$ , 実験で求めた  $\tau_c$  (平均値) を示す。温度は25°Cである。

Stokes-Einstein関係は, 実験より1ヶタ大きな  $\tau_c$  の値を与える。このことは, すでに多くの研究により示されている。等方的な運動を有する分子に対しても, このように大きくはおれる原因は, 連続媒体の仮定にあると思われる。連続媒体の仮定をとらず, 局所的な構造を考慮した Gierer-Wirtz の理論も1ヶタ大きな  $\tau_c$  を与える。Hillの理論が, 実験と最も良い一致を示す。この理論の重要な因子は, 次の項であろう:  $[I_{AB} I_B / I_{AB} + I_B] [m_A + m_B / m_A m_B]$ , この因子は, 溶媒から溶質分子への運動量の移動を考慮して導入されたものである。Hillの理論式の近似的な式:  $\tau_c = 2 I_B \eta a / \mu k T$  は,  $\tau_c = 2.2 \times 10^{-12}$  sec を与えやはり実験値との一致は良い, ここで  $a$  は溶媒の半径,  $\eta$  は粘度,  $\mu$  は溶媒-溶質の reduced mass を表わす。

Steelの式は, Gierer-Wirtz式以上に大きな  $\tau_c$  を与える。この理論は, 分子運動が, friction force よりむしろ dynamical coherence によって支配されると仮定し, friction constant が0に近づいて得られた式で, その裏に問題があるように思われる。

表1.

model	$\tau_c \times 10^{12}$ sec
Stokes-Einstein	18.2
Steel	3.64
Gierer-Wirtz	3.20
Hill	2.58
Experimental	2.43

表2.

model	$\tau_c \times 10^{10}$ sec
Stokes-Einstein	3.70
Gierer-Wirtz	2.03
Hill	2.41
Experimental	1.33

文献

- 1) Y. Morino, K. Kuchitsu and A. Yokozaki, Bull. Chem. Soc. Japan. 40, 1552 (1967)
- 2) D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 37, 649, (1962)

(昭和電工中研) 田中信義

1 液体の核磁気縦縞和時間の測定は液体分子の運動を知るために有益である。よく知られているように縦縞和の速さ  $\nu_i$  は

$$\nu_i = (\nu_i)_{intra} + (\nu_i)_{inter} \quad (1)$$

と書くことができる。右辺の第一項は分子のランダムな回転運動に、第二項は併進運動による寄与を示す。これら二つの項の値をそれぞれ知ることから分子の運動と縦縞和機構の性質を理解することに役立つ。

核磁気縦縞和および核スピンの周囲との相互作用の基礎的理論はよく展開されている。しかし縦縞和時間 ( $T_1$ ) と液体の粘性との関連についで幾つかのモデルが唱えられているにもかかわらずあらゆる溶媒についで十分適用できるとは言えない。ここでは Gierer-Witzig によるマイクロ粘性<sup>1)</sup> の考えを用いて回転と併進の縦縞和の速さを求め、実験値と比べることも行なった。

2 試料は 1,3-ジクロロプロパンをおもに、1,4-ジクロロブタンも用い、前者は市販精製品をそのまゝ、後者はガスクロマト分取して使った。溶媒はベンゼン (分光測定用) および重ベンゼン (99.5%以上) を選び、調整した溶液を凍結法で脱気した。

$T_1$  の測定は前報<sup>2)</sup> で述べた装置により、すべて直接法によった。実効磁界の最大値は  $T_1$  に応じて 1.2 mgauss から 0.9 mgauss の向に設定し、飽和からの回復はこれを 46 dB 乃至 58 dB 減衰させて記録した。測定温度はすべて 29°C である。

1,3-ジクロロプロパンクロロメチルプロトンの時定数は重ベンゼン 50% 溶液で 2.2 秒であるが、この場合実効磁界の大きさは 1.1 mgauss、回復曲線は  $1.9 \times 10^{-3}$  mgauss で記録した。磁場の不均一さは約 0.7 Hz で、 $T_1 = T_1'$  とすると見かけの縦縞和時間  $T_1'$  は 0.4 秒であり  $T_1 \rightarrow T_1'$  になる。飽和因子の大きさはそれぞれ  $1.2 \times 10^{-2}$ 、0.99 になり測定に必要な条件を十分満足する。

3 1,3-ジクロロプロパンのクロロメチル基およびメチレン基プロトン縦縞和の速さと濃度との関係を図 1 に、二重共鳴を行なった結果を表 1 に示す。

表 1 縦縞和の速さ (29°C)

濃度 (%)	100	C→O C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> 50-C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		C→O C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 50-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
CH <sub>2</sub>	0.13	0.089	0.11	0.077	0.10
CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Cl 飽和)			0.098		0.11
CH <sub>2</sub> Cl	0.12	0.081	0.10	0.088	0.11
CH <sub>2</sub> Cl (CH <sub>2</sub> 飽和)		0.063	0.097		0.089

\* C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 溶液 無限希釈値

\*\* C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 50% 溶液

単位は sec<sup>-1</sup>

また、ベンゼン50%  
 溶液で溶媒の緩和の速さ  
 は  $0.070 \text{ sec}^{-1}$  で  
 あったが、1,3-ジクロロ  
 プロパンのクロロメチル  
 基プロトンに照射して飽  
 和させると  $0.054 \text{ sec}^{-1}$   
 , 同じくメチレン基プロ  
 トンを飽和させると  
 $0.061 \text{ sec}^{-1}$  となった。

図1に見られるように  
 ベンゼン溶液では1,3-  
 ジクロロプロパンのクロ  
 ロメチル基プロトンのオ  
 がメチレン基プロトンより  
 緩和速度が大きい。

これは溶媒プロトンへの  
 緩和はクロロメチル基か  
 らかなり容易であることを  
 示すのであろう。

溶媒との相互作用は式1)および表1の値から知ることができ、50%溶液で分子間緩和の速さは次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} (1/T_1)_{\text{inter}} &= 2.4 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1} \\ (1/T_1)_{\text{CH}_2\text{Cl}} &= 2.6 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \right\} \text{ベンゼン溶液 } 29^\circ\text{C}$$

$$\left. \begin{aligned} (1/T_1)_{\text{inter}} &= 2.0 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1} \\ (1/T_1)_{\text{CH}_2\text{Cl}} &= 2.1 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \right\} \text{重ベンゼン溶液 } 29^\circ\text{C}$$

これから1,3-ジクロロプロパンメチレン基プロトンからの緩和は重ベンゼン溶液の方がベンゼン溶液より約20%、クロロメチル基プロトンに比べては約3%緩和が困難であることが知られる。

一オ、50%ベンゼン溶液について、溶媒プロトンに照射すると表2に示す値が得られた。

表2 溶媒の緩和		$T_1 \text{ sec}$	$1/T_1 \text{ sec}^{-1}$	1,3-ジクロロプロパン 50%溶液 29°C
$\text{C}_6\text{H}_6$		14.2	$7.0 \times 10^{-2}$	
$\text{C}_6\text{H}_6$ (緩和)		16.4	$6.1 \times 10^{-2}$	
$\text{C}_6\text{H}_6$ (緩和)		18.5	$5.4 \times 10^{-2}$	

1) A. Güner, K. Wirtz, A. Naturforsch., A8, 532 (1953).

従って

$$(\frac{1}{T_1} \text{C}_6\text{H}_6 \text{ 50\%}) - (\frac{1}{T_1} \text{C}_6\text{H}_6 \text{ 50\%}) \text{CH}_2 \text{ irradi.} = 9.0 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

$$(\frac{1}{T_1} \text{C}_6\text{H}_6 \text{ 50\%}) - (\frac{1}{T_1} \text{C}_6\text{H}_6 \text{ 50\%}) \text{CH}_2\text{Cl irradi.} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

となり、1,3-ジクロロプロパンクロロメチル基プロトンとベンゼンとの相互作用はメチレン基プロトンに比べて約56%大きく、ベンゼンはジクロロプロパンの末端に配位していると考えられる。

表 3 1,9-ジクロロノタンの縦緩和

29°C

観測 照射	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 溶液 7%		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> 溶液 8%	
	T <sub>1</sub> sec	1/T <sub>1</sub> sec <sup>-1</sup>	T <sub>1</sub> sec	1/T <sub>1</sub> sec <sup>-1</sup>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> *	2.9	0.34	3.0	0.33
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	3.1	0.32	3.5	0.29
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	3.6	0.28	3.7	0.27
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl CH <sub>2</sub> Cl	3.9	0.26	4.0	0.25
CH <sub>2</sub> Cl	4.7	0.21	5.2	0.19
CH <sub>2</sub> Cl CH <sub>2</sub> Cl	4.8	0.20	5.3	0.18

\* 下線は観測には二重共鳴を行なったプロトン

表3は1,9-ジクロロノタンのベンゼンおよび重ベンゼン溶液の縦緩和時間と緩和の速さである。二重共鳴による結果から溶媒との相互作用がよく知られる。

分子回転に関係するマイクロ粘性補正係数  $f_{rot}$  および併進のそれ  $f_{tr}$  はそれぞれ

$$f_{rot} = 6(ae/a) [1 + (\sum_{m=2}^{\infty} 2m a^m/a^m)^{-1}], \quad f_{tr} = (\frac{1}{2} \cdot ae/a + \frac{1}{1+ae/a})^{-1}$$

であらわされる<sup>1)</sup>。ae はベンゼンの分子半径で 3 Å, a はジクロロプロパンのそれと 5.1 Å とすると  $f_{rot} = 0.26$ ,  $f_{tr} = 0.66$  が得られる。

式1) の右辺の第一項は

$$(\frac{1}{T_1})_{intra} = (\frac{1}{T_1})_d + (\frac{1}{T_1})_{sr} + (\frac{1}{T_1})_g \quad 2)$$

と書くことができ、それぞれ双極子相互作用, スピン回転相互作用, 電氣的三重極相互作用による緩和の和としてあらわされる。また式1) の第二項は

$$(\frac{1}{T_1})_{inter} = \pi/s \cdot \frac{r^2 \gamma^2}{a D_{tr}} \sum \rho_j^2 N_j^2, \quad D_{tr} = kT/6\pi a f_{tr} \eta \quad 3)$$

であらわされる。D<sub>tr</sub> は併進の拡散定数で実験的に粘度 η から求まる。双極子相互作用の相関時間  $\tau_{rot}$  は

$$\tau_{rot} = \frac{4\pi a^3}{3kT} f_{rot} \eta \quad 4)$$

から算出すると 50% 重ベンゼン溶液で  $2.2 \times 10^{-11} \text{ sec}$  が得られる。前報までに述べた方法により  $(\frac{1}{T_1})_{intra}$  と  $(\frac{1}{T_1})_{inter}$  を計算するとそれぞれ、同溶液で  $4.9 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ,  $1.5 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$  となり T<sub>1</sub> は 15.6 秒となる。実験値とかなり一致を示すと言えよう。終りに実験に協力をして頂いた当研究所 雨田泰彦氏と 滝川誠氏に深く謝意を表します。

分子内核オーバーハウザー効果および陽子スピン-格子緩和時間とステロイドの構造との関係  
(虚野義研) 通和夫

Anet, Bourn<sup>1)</sup> は 1965 年に, "分子中のいろいろなプロトンに対する分子内のスピン-格子緩和過程を考慮に入れることにより, NMR スペクトルから, 時にはさらに貴重な情報が得られる"ことを示したが, その後, 分子内核オーバーハウザー効果 (NOE と略す) の応用は, NMR シグナルの帰属や, 有機化合物の構造決定, 立体化学の問題に, 非常に有効であることが立証され, 多くの例が報告されてきた。

通常の高分解 PMR スペクトルを測定する条件, すなわち, 低濃度の粘度の低い溶液で, 磁気的に不活性な溶媒を用い, 添存酸素のような常磁性物質を除去すれば一般に, 反磁性有機化合物中のプロトンのスピン-格子緩和時間,  $T_1$ , は分子内の双極子-双極子相互作用に支配される。弱い相互作用をもつプロトン A, B の  $T_1$  は (1) 式で, B が A と相互作用することによる B の  $T_1$  への寄与, および, その逆の場合の A の  $T_1$  への寄与は (2) 式で, いくつかの仮定をおけば近似的にあいかわれることが知られている。<sup>1,2)</sup>

$$\frac{1}{T_1(AA)} \left( = \frac{1}{T_1(BB)} \right) = k^2 \gamma^4 \tau / r_{AB}^6 \dots (1), \quad \frac{1}{T_1(BA)} \left( = \frac{1}{T_1(AB)} \right) = \frac{1}{2} k^2 \gamma^4 \tau / r_{AB}^6 \dots (2)$$

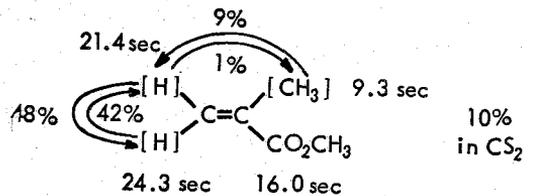
ここで,  $\tau$  は分子の等方的な回転に対する相関時間,  $r_{AB}$  は A, B の核間距離である。今, B のシグナルを飽和して, A のシグナルを観測すると, NOE (面積強度増加) 値は理論的に最高値として,  $T_1(AA) / T_1(BB) = 1/2$  となるが, Bell, Saunders は  $T_1(AA)$  に対する分子間相互作用の寄与を考慮に入れて,  $r_{AB}$  を含んだ (3) 式を提出した。<sup>2)</sup>

$$\frac{1}{\text{NOE}(AB)} = 2 + K \cdot r_{AB}^6 \dots (3) \quad K: \text{常数}$$

一方, 福見, 荒田, 藤原<sup>3)</sup> は, これより先に, さらにプロトン C が関与する系について, (4) 式を導びき, 核間距離を議論するためには, NOE と  $T_1$  の両方を測定する必要があることを示し, メタアクリル酸メチルを臬例として, 速い断熱通過法により, NOE と  $T_1$  値を測定した。下に結果を示す。すくなくわかるように,  $\times$

$$\frac{T_1(CC) \cdot \text{NOE}(AB)}{T_1(AA) \cdot \text{NOE}(CB)} = \left( \frac{r_{BC}}{r_{AB}} \right)^6 \dots (4)$$

ル基プロトンと分子内緩和過程をもつシス位の二重結合プロトンの NOE,  $T_1$  値は, トランス位のものにくらべて小さい。



さらに, Brownstein, Bystrov<sup>4)</sup> は多くのアミド類について, NOE と  $T_1$  値 (飽和回復法) を測定することにより, これらが内部回転による配座異性体の帰属に有効であることを示した。

今回、複雑な有機化合物の構造研究に対し、ある場合には、NOEに加えて $T_1$ の測定が役に立つのではなかろうかと考え、主として、 $\gamma$ - $\beta$ -ホルミルステロイドを例にとって実験を行なった。

実験は Varian HA-100 型分光器を用いて行なったが、通常使用される試料濃度 (4~6%, w/v) では、速い断熱通過法<sup>3)</sup>を用いるほど S/N 比が良く、さらに、ステロイドのような大きな分子では、 $T_1$ が比較的短かいため観測しにくいという理由から、NOE 値は面積強度法<sup>1,2)</sup>  $T_1$ はもっとも簡単な鋭相法を用いて測定した。前者には通常の周波数掃引多重共鳴法を用い、 $T_1$ には HR mode で V mode シグナルの繰返しサンプリングをして、 $H_1$ の強さに対する高さの変化を観測する方法をとった。 $H_1$ の補正には、内部基準として用いた 3% TMS のシグナルの  $T_1$ を速い断熱通過法で測定した値 (9.2~9.6 sec) を用いた。したがって、 $T_1$ の誤差はかぎり大きいと考えられるが、相対値 (大きさの順番) はほぼ確かであろうと思われる。試料の  $CDCl_3$  溶液は注意してろ過、脱気、封管した。

次に用いたステロイドの構造式とそれに対して得られた結果の大部分を示す。

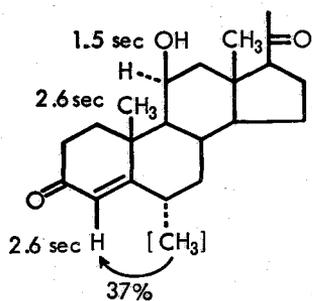
(II), (III) の  $H_4$  の  $T_1$  は 4.2 sec であるが、 $6\alpha$ -Me が導入されると (I), 2.6 sec と減少し、NOE 値も 37% と大きく観測される。(II)  $\rightarrow$  (III) で  $\gamma$ -CHO が導入されると、ホルミルプロトンと新しく緩相過程ができた 10- および 13-Me プロトンの  $T_1$  は 3.0 から 2.6 sec と減少する。(I) で  $H_{11\alpha}$  の  $T_1$  が 1.5 sec と小さいのは多くの緩相過程、とくに、 $H_{1\beta}$  が効いているからであろう。

(IV), (V), (VI) の 10- および 13-Me の  $T_1$  の差は、11 位置換基の影響である。 $H_6$  の  $T_1$  はすべて等しい。これらに  $\gamma$ -CHO を導入した (VII), (VIII), (IX) では、まず、10- および 13-Me の  $T_1$  が減少する。CHO の NOE 値と  $T_1$  は明らかに 11 位置換基のプロトンの効果を受けている。すなわち、(VII) では、プロトンの近い C=O, (VIII) では  $H_{11\beta}$ , (IX) では OH であり、最後のものでは、OH との間に 5% の NOE が実際に観測された。また、これらの結果は CHO 基の H は二つのメチル基から強い圧縮を受ける位置にあることを示している。これはまた、(III) についても同様である。なお、 $H_6$  の  $T_1$  はやはり同じ値を示している。

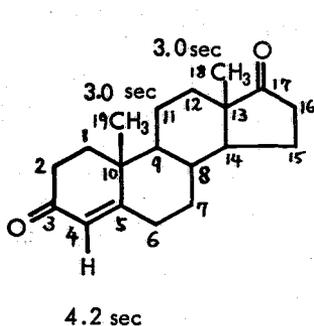
(X) と (XI) の比較においても、同様のことがいえるが、この場合には、10-Me が欠除している。(XI) において CHO は回転の自由度が大きく、NOE 値は減少し、 $T_1$  は増加していると考えられる。そこで、NOE 値が実測不可能な例として、 $\gamma$ -Me 体 (XII) をとり上げ、 $T_1$  だけを測定したところ、(X) の 13-Me にくらべて  $T_1$  は減少している。それで (XII) の Me は  $\gamma$  位に導入されたといえる。

ほかにも、二、三のステロイドについて得られた結果も議論するが、結論として、このような  $T_1$  の測定が、今後、複雑な有機化合物の構造研究にも応用される可能性が生じたと考えられる。

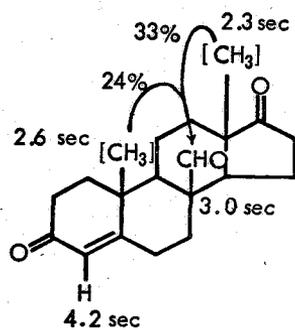
- 1) F.A.L. Anet and A.J.R. Bourn, J. Am. Chem. Soc., 87, 5250 (1965).
- 2) R. A. Bell and J. K. Saunders, Can. J. Chem., 48, 1114 (1970).
- 3) T. Fukumi, Y. Arata, and S. Fujiwara, J. Mol. Spectrosc., 27, 443 (1968).
- 4) S. Brownstein and V. Bystrov, Can. J. Chem., 48, 243 (1970).



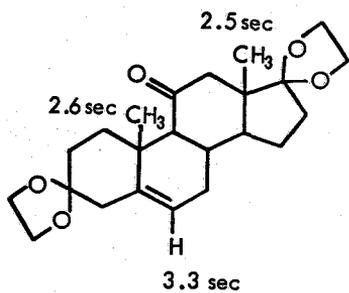
(I)



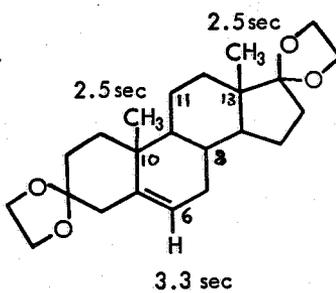
(II)



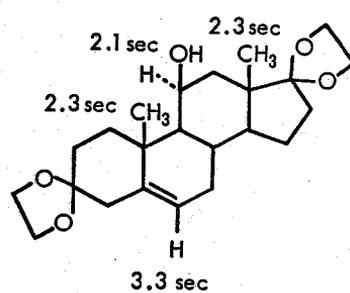
(III)



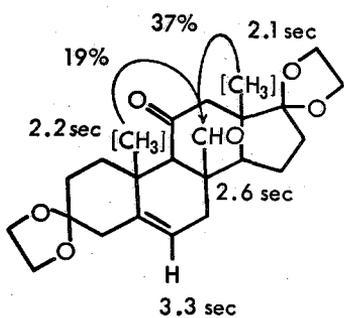
(IV)



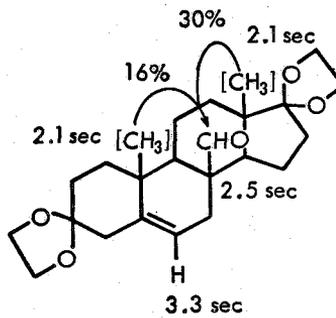
(V)



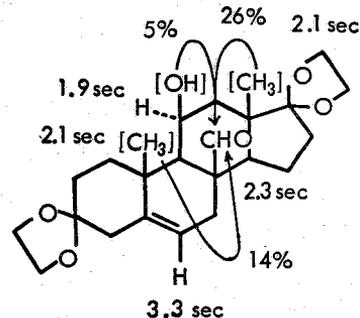
(VI)



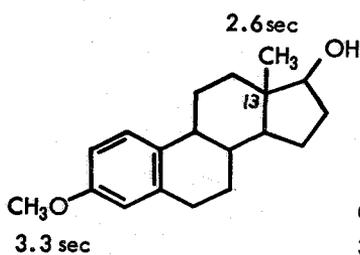
(VII)



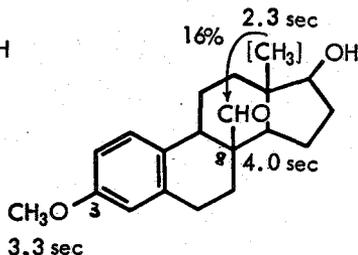
(VIII)



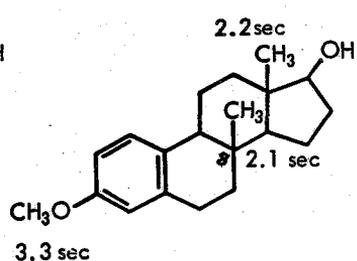
(IX)



(X)



(XI)

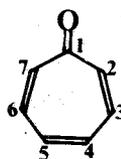


(XII)

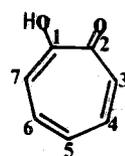
in CDCl<sub>3</sub>

一序一  $^{13}\text{C}$ -{H} NMRは、ケミカルシフト範囲が広く、そのシフトは、環骨格の電子状態に対する情報を与える点で、PMRでは解析しにくかった芳香族化合物の研究に対して 有効な手段である。

そこで、多数の天然物の母体構造として興味を持たれている 非ベンゼン系芳香族について、 $^{13}\text{C}$  NMRを用いて、それらの構造 反応性に対する考察を試みた。今回は、非ベンゼン系芳香族化合物のトロポノイド中、代表的ケトン型化合物であるトロポノン(I)、トロポノイド研究の発端となったヒノキチオールやコルヒチンの母体であるトロポロン(II)、及びそのアルキル誘導体について、主に溶媒効果実験を行った結果を報告します。



tropone



tropolone

一実験一 測定に用いた装置は、JNM-C-60HL, P S-100, 及びproton decouple用のSD-HCで、観測はすべて protonをdecoupleして行った。なお、低濃度の試料に対しては、PFT-100を用い フーリエ変換NMRで測定した。

試料は、合成品及び市販品を使用し、溶媒は、特級の酢酸、スペクトル用  $\text{CCl}_4$ , 99.8%の  $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ をそのまま使用した。

測定に際して、トロポノンの neatの溶液は、室温で行い、トロポロンは m.pが  $50.5^\circ\text{C}$ なので neatのものは、 $70^\circ\text{C}$ で溶融して行った。他のアルキルトロポロンについては、約40%  $\text{CDCl}_3$ 溶液のものを、室温で測定した。ケミカルシフトは、ベンゼンからの差(D.P.M)である。

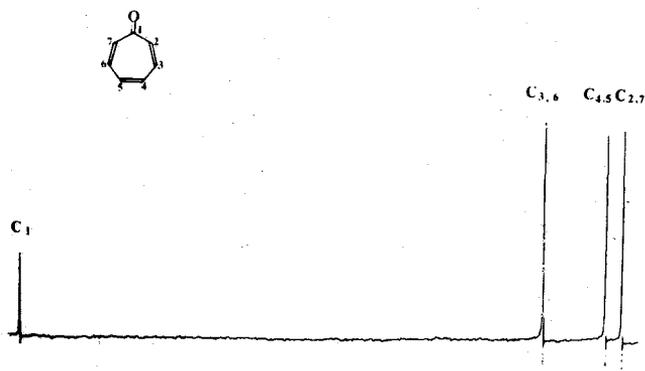


Fig.1, C-13 spectrum of tropone.

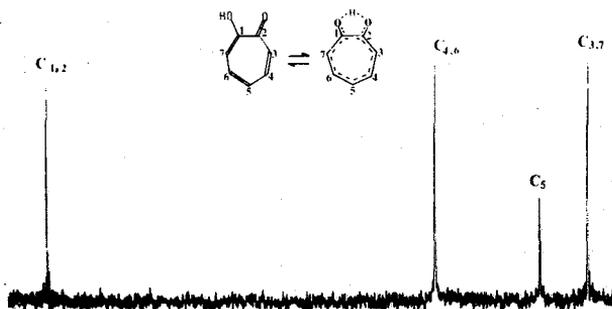


Fig.2, C-13 spectrum of tropolone.

—結果と考察— 室温での neat のトロポン、70℃での neat のトロポンの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルをそれぞれ図-1、図-2 に示す。トロポンの環炭素が、トロポンに較べて低磁場シフトしているのは、トロポンのカルボニル基の極性によるもので、その性質がかなり強い事を示していると思われる。シグナルのアサインは、Pople らの提出した式<sup>1)</sup>を用いて行った。トロポンとトロポンのそれぞれのシグナルの相対位置関係は 同様な傾向である。

反応条件下に於る電子状態に対する知見を得る為、これらの化合物の溶媒効果を検討した。溶媒として、 $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  を用いた。無極性溶媒としての  $\text{CCl}_4$  中でトロポンの濃度依存性は、図-4 に示す様にトロポンの濃度が減少するにつれ、 $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2, 7$ ,  $\text{C}_{4,5}$  は高磁場へ、 $\text{C}_{3,5}$  は低磁場側へシフトする。一方、酢酸溶液中では、図-3 に示す様に、低濃度になるに従って、 $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2, 7$ ,  $\text{C}_{4,5}$  は低磁場シフトし、 $\text{C}_{3,5}$  は高磁場シフトして、 $\text{CCl}_4$  溶液の場合とは逆の傾向になる。両者の相違は、酢酸とトロポンのカルボニルが水素結合する事により、トロポン骨格の極性構造の奇奇を大きくする為であろうと考えられる。またアセ

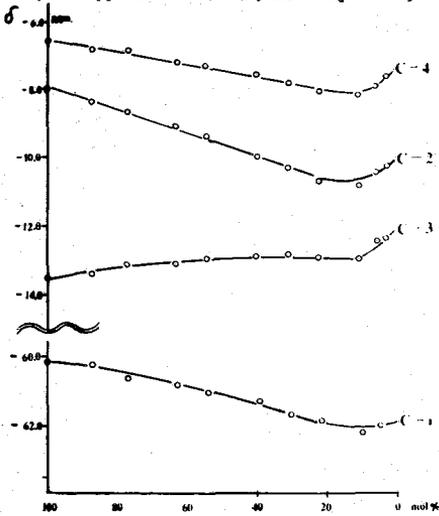


Fig.3, C-13 chemical shifts of tropone vs. concentration in  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

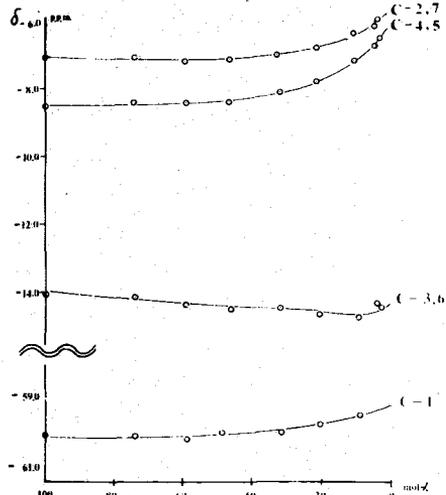


Fig.4, C-13 chemical shifts of tropone vs. concentration in  $\text{CCl}_4$ .

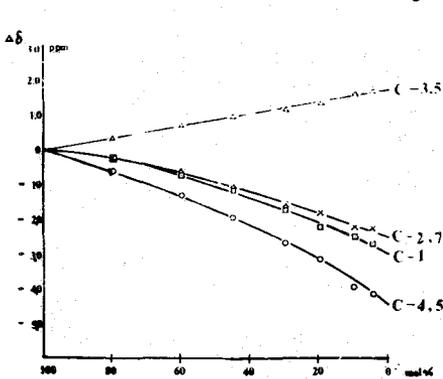


Fig.5,  $\delta$  in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  -  $\delta$  in  $\text{CCl}_4$  vs. concentration of tropone.

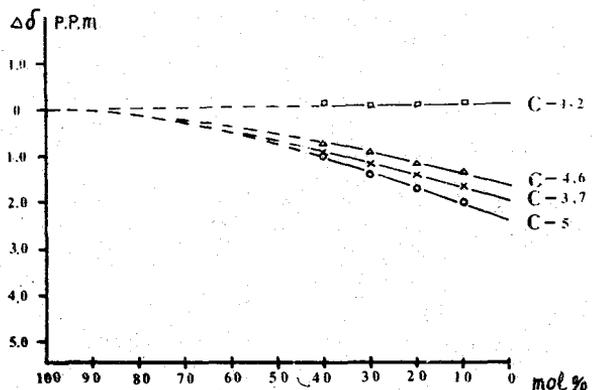


Fig.6, C-13 chemical shifts of tropone ( $\delta$  in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  -  $\delta$  in  $\text{CCl}_4$ ) vs. concentration.

トン溶液では、ケミカルシフトの変化がほとんど認められなかつたが、メタノール溶液中で、酢酸よりシフト変化の絶対量は小さいながらも、同じ傾向を示している。これらの事実は、溶媒の異方性や極性等による影響ではなく、溶質と溶媒間の水素結合によるcharge分布の変化が、これらの系のケミカルシフトの変化に支配的であるという事をして示していると考えられる。一方、トロポンの反応性に関する研究の一例<sup>1)</sup>によると、トロポンのブロム化が、 $C_{10}H_6Br_2O$ という付加体を与えるのに対して、酢酸中では  $C_{10}H_6Br_3O$  という置換体を与える事が報告されている。この事は、水素結合を行なう酢酸溶媒中では、 $\pi$ 電子の非局在化による安定化を裏づけているものと考えられる。しかしながら、M.O.法で、 $\pi$ 電子の変化のみを考慮して Popleの示した式にあてはめ、ケミカルシフトを検討したところ、 $\pi$ 系の変化だけでは、酢酸溶液中の濃度に依存するシフト変化を説明する事は出来ない。従って、 $\sigma$ 系を通じたchargeの変化についても、検討を要する。

一方、トロポロン<sup>2)</sup>の溶媒効果によるケミカルシフトの変化量は、トロポンの場合に比較して、<sup>1</sup>/<sub>2</sub>程度である。これは、トロポン自身が分子内水素結合を持つので、溶媒との水素結合による骨格chargeの変化が、相対的に小さい為であろうと考えられる。トロポロンについて、ケミカルシフトを Popleらの提示した共役分子に対する式を用いての計算値と比較すると、表-1の様になりかなり良く一致する。

Table 1. Chemical shift of tropolone. (ppm from benzene)

position	obs.	cal.	obs.-cal.
C1,C2	-42.8	-21.7	
C3,C7	+ 3.4	+ 2.8	+0.6
C4,C6	- 7.2	- 6.4	-0.8
C5	- 0.2	- 1.4	+1.2

更に、トロポロンのアルキル置換体における置換基の影響と、メチル置換アニソール等における置換基の効果を対比させると、ベンゼン誘導体の場合と対応がつか。これらの事から、トロポロン誘導体は、ベンゼン類似化合物と同様に扱われる事が出来るであろう。以上のトロポンとトロポロンの差異について、M.O.で若干の検討を加える。

## 文献

- 1) M.Karpuls and J.A.Pople, J.Chem. Phys. 38, 2803, (1963).
- 2) T.Mukai, Bull. Chem. Soc. Japan 31, 846, (1958).

(東工大・工) 安藤 勲, 西岡 篤夫

n-ペラソンのプロトン化学シフトについてメタン<sup>1)</sup>以外LCAOによる厳密な計算は行なわれていない。もっと炭素数の多いものについては木沢ら<sup>2)</sup>、化学シフトが単純LCAO法で計算した電子密度に定性的に比例すると云う報告とBairds<sup>3)</sup>のelectronegativity equation法で計算した電子密度と化学シフトの間に相関がある云う報告以外条り別が少くない。しかし、これらの方法はコンホーマーを考慮した化学シフトの議論がでない。従って我々はn-ペンタンの回転異性体の分率の温度変化を考慮してCNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlap)法で化学シフトの計算を試み、これを実験の温度変化と比較した。

計算方法: 我々は化学シフトを評価するのに、Pople<sup>5)</sup>に従って次式を用いた。

$$\sigma = \sigma_A^{dia} + \sigma_A^{para} + \sum_{B(\neq A)} \sigma_{AB} + \sigma_{ring} \quad (1)$$

ここで、 $\sigma_A^{dia}$ は反磁性項、 $\sigma_A^{para}$ は常磁性項、 $\sigma_{AB}$ は磁気異方性効果の項、 $\sigma_{ring}$ は環電流効果の項である。しかし、最後の項はここでは実験がないので省略した。 $\sigma_A^{dia}$ の評価として次式を用いた。<sup>5)</sup>

$$\sigma_A^{dia} = k \cdot \rho \quad (2)$$

ここで、 $\rho$ は電子密度である。kは比例定数で17.8PPMを用いた。 $\sigma_A^{para}$ は一般には評価が困難であり、プロトンの場合は非常に小さいと云われている。我々は陸田<sup>7)</sup>しているプロトンが、そのプロトンと結合している炭素原子の中性荷電から生ずる過剰又は過不足電荷から電場Eを仮定して $\sigma_A^{para}$ を生ずると云う考え方で、次の様なMarshallらの式<sup>6)</sup>を用いて $\sigma_A^{para}$ を評価した。

$$\sigma_A^{para} = -\frac{1}{2} \frac{233}{224} \cdot \frac{q^3 E}{m c^2} \quad (3)$$

ここで、aはBohr半径、mは電子の質量及びcは光の速度である。 $\sigma_{AB}$ は近似としてMcCormell<sup>8)</sup>によるボンド異方性効果の式を用いて評価した。

$$\sigma_{AB} = -\frac{\Delta\chi_{CC}}{3F^2} (1 - 3 \cos^2 \theta_M) \quad (4)$$

ここで、 $\Delta\chi_{CC}$ はC-Cボンドの磁気異方性、 $\theta$ は陸田<sup>7)</sup>している核とC-Cボンドの中心とのなす角である。ここでC-Hボンドの磁気異方性は $\Delta\chi_{CC}$ に比べて小さいと考えられるので、<sup>8)</sup>  $\Delta\chi_{CC}$ の値については昨年(1970)のNMN討論会<sup>9)</sup>で述べたように、11311)の値が提案されているが、試みとしてBothner-By<sup>10)</sup>の値 $5.5 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$ を用いてみた。n-ペンタンは7つの回転異性体TT, T<sub>G</sub>, T<sub>G'</sub>, G<sub>T</sub>, G<sub>T'</sub>, G<sub>G</sub>, G<sub>G'</sub> (G<sub>G'</sub>及びG<sub>G</sub>は立体障害を生ずるために省略した)と電子シフトが求まる。従って、n-ペンタンの計算と実験の化学シフトと比較するために、n-ペンタンの1番のCH<sub>2</sub>の化学シフトの(f)は、各々の回転異性体の化学シフトの(f)の平均として次式を用いて表わすことができる。

$$\sigma(f) = \sum_{i=1}^7 X_i \sigma_i(f), \quad X_i = e^{-\Delta E_i/RT} / \sum e^{-\Delta E_i/RT} \quad (5)$$

ここで、Rは気体定数、Tは絶対温度、 $\Delta E_i$ はTTとi番目の回転異性体の間のエネルギー差である。結合長としてC-C: 1.54Å<sup>11)</sup>及びC-H: 1.10Å<sup>11)</sup>、結合角としてC-C-C:

及びC-C-H:  $109^{\circ}28'$  と用いた。<sup>10)</sup>メチル基はそのうちの1個のプロトンを2つ前のC-C結合に対してトランスになる様にした。そして、メチル基の電子密度はその3つのプロトンを平均した。<sup>11)</sup>メチル基のCH<sub>3</sub>及びCH<sub>2</sub>に対して次の様に番号付した。  
 CH<sub>3</sub>(1)-CH<sub>2</sub>(2)-CH<sub>2</sub>(3)-CH<sub>2</sub>(4)-CH<sub>3</sub>(5)

結果及び考察

図1にTT, TG及びGGの電子密度と全エネルギーを示した(他の回転異性体についてはこれらから直ちに求められる)。これらの全エネルギーからトランスとゴー

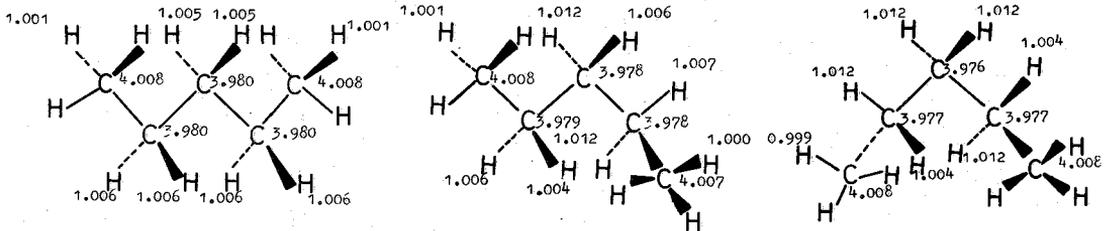


図1. TT T.E. -122,43267 eV TG T.E. -122,413574 eV GG T.E. -122,396831 eV

ウシのエネルギー差が440 cal/mol であることがわかる。分光学的方法から  $450 \pm 60$  cal/mol, van der Waals 相互作用から計算した約500 cal/mol<sup>12)</sup>, L-ガラマンから600 cal/mol<sup>13)</sup>, 光学的異方性から800 cal/mol<sup>14)</sup> などが提示されている。我々の値は実験から求められた値と比較的に近いけれど、幾分小さい値を示している。我々は先ず, CNDO/2法から求めた値440 cal/molとL-ガラマンからの値600 cal/mol

Preferred conformation	TT (ppm)	TG (ppm)	GG (ppm)
CH <sub>3</sub> (1)	-0.00029	-0.00029	-0.00029
CH <sub>2</sub> (2)	-0.00150	-0.00179	-0.00243
CH <sub>2</sub> (3)	-0.00180	-0.00226	-0.00265
CH <sub>2</sub> (4)	-0.00180	-0.00220	-0.00213
CH <sub>3</sub> (5)	-0.00029	-0.00023	-0.00029

	$\rho_{dia}$	$\rho_{ccc}$	$\rho$
$E_g = 440$ cal/mol			
CH <sub>3</sub> (1)	17.825	-0.308	17.517
CH <sub>2</sub> (2)	17.925	-0.588	17.337
CH <sub>2</sub> (3)	17.926	-0.549	17.377
$E_g = 600$ cal/mol			
CH <sub>3</sub> (1)	17.818	-0.306	17.512
CH <sub>2</sub> (2)	17.910	-0.601	17.309
CH <sub>2</sub> (3)	17.880	-0.538	17.342

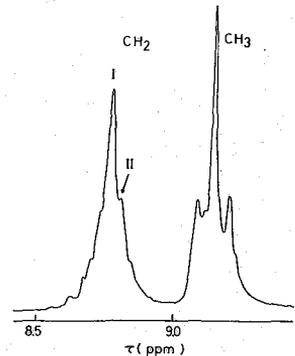
を用いて化学シフトの温度変化を計算した。その結果を表I及びIIに示した。表Iからの $\rho_A^{para}$ の値は、<sup>15)</sup>実験値と一致することがわかる。又、表IIか

表I の $\rho_A^{para}$ の値

表II 22°Cでの $\rho_A^{para}$ ,  $\rho_{ccc}$ ,  $\rho_{dia}$ の値

らCH<sub>2</sub>(2)とCH<sub>2</sub>(3)が僅かに異なる値であることがわかる。 $\rho_A^{dia}$ においてCH<sub>3</sub>とCH<sub>2</sub>の化学シフトが逆になっている順序の説明を至らなく、ボンド異性を考慮して説明が説明できることがわかった。CH<sub>2</sub>のシフトに関しては単純CH<sub>3</sub>を塩水素化し、スピン結合を考慮して帰属を行うべきであるが、我々は仮にCH<sub>2</sub>に対して図2で示した様にI及びIIをCH<sub>2</sub>(2)及びCH<sub>2</sub>(3)と帰属してみた。

図3にCH<sub>3</sub>及びCH<sub>2</sub>の化学シフトの温度変化を示した。ΔEとして440及び600 cal/mol, Δ $\rho_{ccc}$ として $5.5 \times 10^{-30}$  cm<sup>3</sup>を用いたときのCH<sub>3</sub>及びCH<sub>2</sub>の温度変化の計算結果を図4に示した。ΔEは440 cal/molより600 cal/molの方が実験値に近いが、まだ十分でない。そこで仮定した $\rho_{ccc}$ の値を $5.5 \times 10^{-30}$  cm<sup>3</sup>と仮定し、CH<sub>3</sub>とCH<sub>2</sub>の化学シフト差の温度変化について検討した。



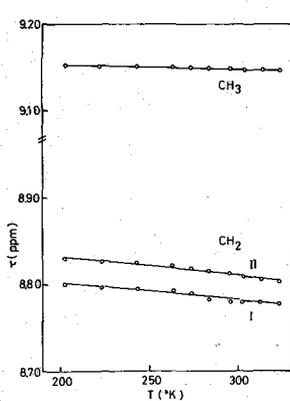


図3. 100MHz. Neat 基準TMS

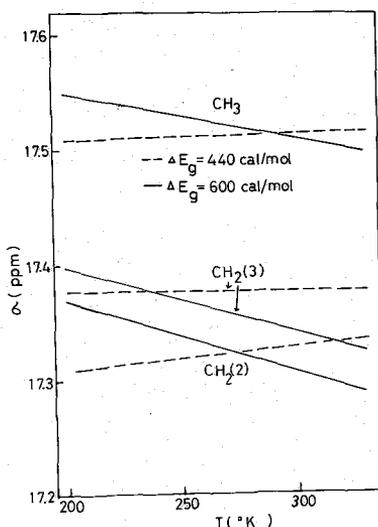


図4

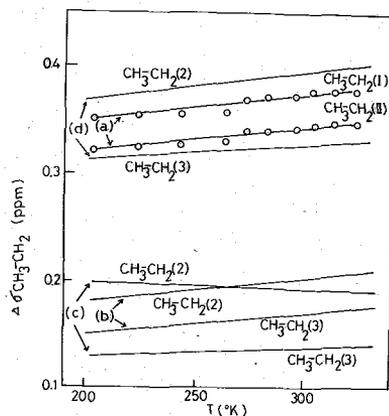


図5 (a) 実験 (b)  $\Delta E = 600$  cal/mol,  $\Delta X_{c-c} = 5.5 \times 10^{-30}$  cm<sup>3</sup>  
 (c)  $\Delta E = 440$  cal/mol,  $\Delta X_{c-c} = 5.5 \times 10^{-30}$  cm<sup>3</sup>  
 (d)  $\Delta E = 570$  cal/mol,  $\Delta X_{c-c} = 9.1 \times 10^{-30}$  cm<sup>3</sup>

図5 (a)に実験, (b)及び(c)に $\Delta E$  をそれぞれ600及び440 cal/mol として  $\Delta X_{c-c} = 5.5 \times 10^{-30}$  cm<sup>3</sup> を用いたものを示した。(b)に於いて勾配は(a)に近いが、化学シフトが一致しなく、(c)は勾配も化学シフトも一致しない。そこで勾配及び化学シフトを一致させるのに $\Delta E$  及び  $\Delta X_{c-c}$  を変えて、実験にもついても近いものを(d)で、そのときの $\Delta E$ は570 cal/mol 及び  $\Delta X_{c-c}$  は  $9.1 \times 10^{-30}$  cm<sup>3</sup> である。 $\Delta E$ が570 cal/mol はレーザラマンから求めた値と良く一致する。また、 $\Delta X_{c-c}$  については rigid な分子から求めた Moritz<sup>5)</sup> の値  $10.0 \times 10^{-30}$  cm<sup>3</sup> に近い。しかし、我々の  $\Delta X_{c-c}$  は回転自由度を考慮して分子から求めたものである。しかし、 $\Delta X_{c-c}$  の値として113の値が提出されているのは  $\Delta X_{c-c}$  を求めるときに使用した分子及び方法が異なるためであり、他の分子に対して  $9.1 \times 10^{-30}$  cm<sup>3</sup> が適当であるかはもっと検討しなければならない。

文献

1) M.J. Stephen, Proc. Roy. Soc., A243, 264 (1957). M. Fixman, J. Chem. Phys., 35, 679 (1961). 2) 米沢ら, "量子化学入門" 化学同人 (1964) P.520 3) N.C. Baird et al., Theoret. Chim. Acta, 5, 167 (1966). 4) J.A. Pople et al., J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966). 5) J.A. Pople et al., "High Resolution nuclear magnetic resonance" McGraw-Hill Book Co., N.Y. (1957) Section 74. 6) T.W. Marshall et al., Mol. Phys., 1, 199 (1958), 7) H.M. McConnell, J. Chem. Phys., 27, 226 (1957). 8) 伏野英一, 第9回NMR討論会要旨集(金沢) P.7 9) A.A. Bothner-By et al., Ann. N.Y. Acad. Sci., 20, 833 (1958) 10) L. Pauling, "Nature of Chemical Bond", Cornell Univ. Press, N.Y. (1960) 11) N. Sheppard et al., J. Chem. Phys., 12, 86 (1949) 12) A. Abe et al., J. Amer. Chem. Soc., 88, 631 (1966) 13) 藤山ら, 第分子論討論会, 771 (京都) 1970 14) T. Ishikawa et al., Polymer J., 2, 213 (1971) 15) A.G. Moritz et al., Mol. Phys., 5, 361 (1962)

3 M 0 9

ベンゼンヘキサクロリド (BHC) の NMR スペクトル (オ2報)

$\beta$ -および  $\epsilon$ -異性体の完全解析

(東工試) ○山本 修, 早水 紀久子

(日電バリアン) 串田 克彦, 佐藤 至朗

前報<sup>1)</sup>においてわれわれは4種のBHC異性体( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ )のPMRスペクトルを解析し、その化学シフトとスピン結合定数について考察を加え、さらに $^{13}\text{C}$ の化学シフトについて報告したが、今回は $\epsilon$ -異性体について解析を行ない、これらの5種の異性体のスピン結合定数の間に興味ある相関があることを見出した。また $\beta$ -異性体についてはさらに、 $^{13}\text{C}$ のsatelliteスペクトルを用いて解析を行なったが、これだけでは不十分であるので、undecoupled  $^{13}\text{C}$  spectrumを用い、 $^1\text{H}$ と $^{13}\text{C}$ との両方のスペクトルの解析を同時に行なってH-H間のスピン結合定数を求めた。また同時に $^{13}\text{C}$ -Hの遠隔スピン結合定数についても知見を得ることができた。これらのことについて報告する。

実験:  $\epsilon$ -異性体のPMRスペクトルは前報と同様に約4モル%のアセトン溶液を用い、HA-100 (Varian) スペクトロメーターで測定を行った。 $\beta$ -BHCのundecoupled  $^{13}\text{C}$  スペクトルはVarian XL-100 スペクトロメーターにより、FT法で測定した。12mm o. d. の解析管を用い、アセトン飽和溶液で測定した。acquisition time 3 sec., data point 1536, 積算回数 21, 493 である。 $\epsilon$ -異性体は京大. 豊. 栗原紀夫氏から提供を受けた。

結果と考察: 各異性体のプロトンに図1のように番号をつける。 $\beta$ -異性体の $^{13}\text{C}$  regionのスペクトル、および $\epsilon$ -異性体のPMRスペクトルを、計算スペクトルとともにそれぞれ図2および3に示す。スペクトルの解析にはLAOCOONプログラムを用い、 $\beta$ -異性体については $\text{ABB'CC'DX}$  ( $\text{X} = ^{13}\text{C}$ ) の7スピン系として、 $^{13}\text{C}$  スペクトルおよび $^1\text{H}$  スペクトルの $^{13}\text{C}$  satelliteの両方のスペクトル線と同時 iteration に組込んで計算を行った。この際 isotope シフトは無視した。というのは $^{13}\text{C}$  isotope shiftがあるとしても、それはsatelliteのスペクトルを全体として移動させるだけで、coupling constantには影響を及ぼさないのである。図2および3からわかるように計算スペクトルと実験スペクトルとの間には良い一致が見られた。解析結果を表1および2に示す。

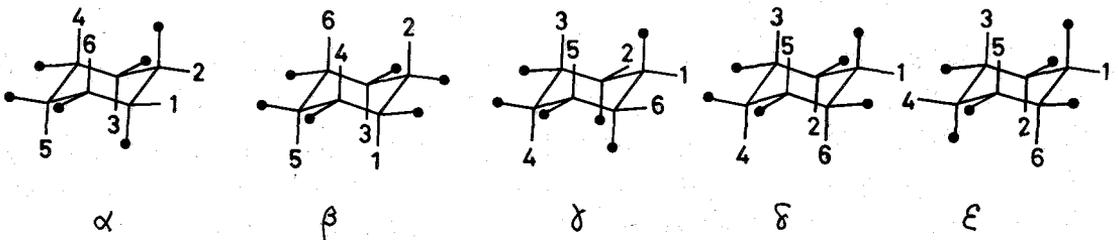


図 1. BHC 異性体

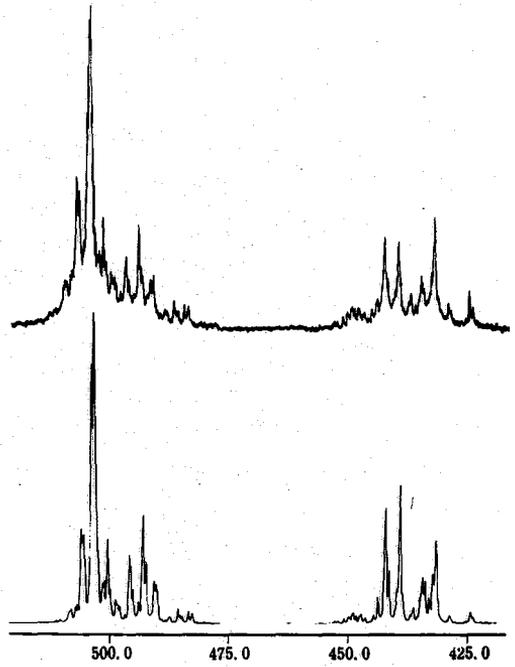
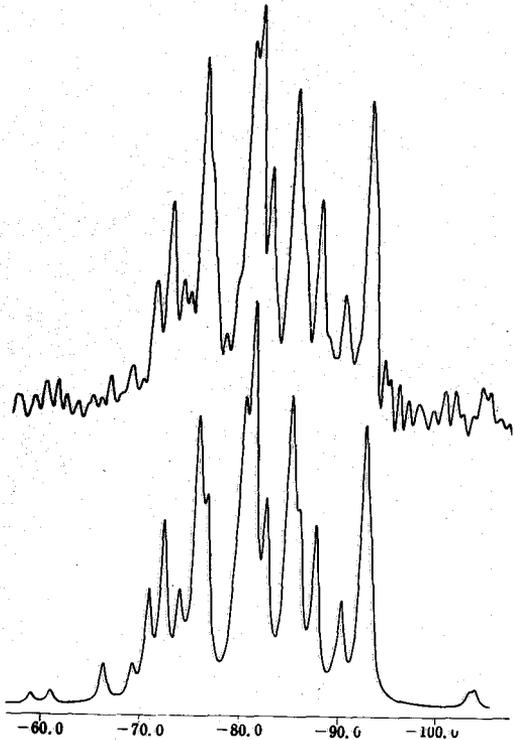


図2  $\beta$ -BHCの $^{13}\text{C}$  undecoupled スペクトル (高磁場側が半δ)

図3  $\epsilon$ -異性体のPMRスペクトル

表1  $\beta$ -異性体のスピコン結合定数

表2  $\epsilon$ -異性体のPMR $^{1105}\text{X}$ - $\beta$ -

$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 結合定数	$^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ 結合定数
$^3J_{\text{HH}}$ $10.58 \pm 0.04$	$^1J_{\text{CH}}$ $160.30 \pm 0.03$
$^4J_{\text{HH}}$ $-0.22 \pm 0.04$	$^2J_{\text{CH}}$ $-5.72 \pm 0.04$
$^5J_{\text{HH}}$ $-0.20 \pm 0.06$	$^3J_{\text{CH}}$ $1.08 \pm 0.04$
	$^4J_{\text{CH}}$ $-0.16 \pm 0.07$

$\delta_1 = \delta_4 = 5.024 (\text{ppm})$
$\delta_2 = \delta_3 = \delta_5 = \delta_6 = 4.898$
$J_{12} = J_{34} = J_{45} = 3.01 \pm 0.05$
$J_{23} = 11.27 \pm 0.04$
$J_{13} = J_{15} = J_{24} = -0.45 \pm 0.05$
$J_{26} = J_{35} = 0.14 \pm 0.14$
$J_{14} = 0.43 \pm 0.04$
$J_{25} = J_{36} = -0.07 \pm 0.04$

表3に5種のBHC異性体の $^3J_{\text{HH}}$ と $^4J_{\text{HH}}$ と $\epsilon$  Hの配座に関する情報を掲載している。この表にある $^3J$ の例は $\alpha(\text{ea})$ と $\beta(\text{ea})$ は $\epsilon$ -Hと $\alpha$ -Hとがスピコン結合しており、その両側のプロトンはいずれもaxialであり、これを意味する。また $^4J_{\text{HH}}$ にある例は $\alpha(\text{ea})$ と $\beta(\text{ea})$ は $\epsilon$ -Hと $\alpha$ -Hとがスピコン結合しており、その中間に $\alpha$ -Hが存在することを意味している。

表3にある $\epsilon$  Hの配座に関する情報は、 $^3J_{\text{aa}}$  (3-bond

表3 BHC異性体のスピンの結合定数

${}^3J_{HH}$	a(aa)a	10.24( $\alpha$ )	10.58( $\beta$ )	10.20( $\delta$ )
	e(aaa)	10.90( $\alpha$ )	10.81( $\beta$ )	10.85( $\delta$ )
	e(aae)	11.27(E)		
	a(ea)a	2.83( $\delta$ )	3.01(E)	
	e(ea)a	3.28( $\alpha$ )	3.47( $\beta$ )	
	a(ee)a	3.38( $\alpha$ )		
	e(ee)a	2.11( $\delta$ )		
${}^4J_{HH}$	(eee)	1.21( $\delta$ )		
	(eea)	-0.49( $\alpha$ )	-0.53( $\beta$ )	
	(eaa)	-0.38( $\alpha$ )	-0.51( $\beta$ )	-0.41( $\delta$ )
		-0.45(E)		
	(aaa)	-0.23( $\alpha$ )	-0.20( $\beta$ )	-0.36( $\beta$ )
		-0.21( $\delta$ )	-0.21( $\delta$ )	
	(aea)	0.10( $\delta$ )	0.14(E)	

axial-axial 結合定数) によるのは、その外側にあるプロトンが axial の equatorial になるにつれて大きくなるといふ。これは ring の歪みも説明できるが未知のものか、dihedral angle  $\phi$  が  $180^\circ$  の辺では、 $\phi$  の僅かな変化に対して  ${}^3J$  はあまり変化しないと考えられるので、置換基 Cl の H-C-C-H fragment に対する orientation の影響と

考えられる。  ${}^3J_{HH}$  に対する置換基の orientation の効果は、その置換基が H-C-C-H の  $\rightarrow$  の C に置換している場合はすでに指摘されているが、 $\leftarrow$  の隣の C についた置換基の orientation の効果も存在するとすれば、BHC 異性体の  ${}^3J_{aa}$  の上のような傾向を説明することができる。すなわち  $\rightarrow$  の隣の C についた電気陰性の置換基はもしそれがスピンの結合した  $\rightarrow$  のプロトンの  $\rightarrow$  と planar trans の configuration とするとき  ${}^3J_{aa}$  を増加させる。こう假定すると  ${}^3J_{eaae}$  が最大であることがよく説明される。

${}^3J_{ae}$  の変化に対しては ring の僅かな歪みを假定すれば説明することができる。この場合は  $\phi \sim 60^\circ$  であるが、 $\phi$  の僅かな変化が  ${}^3J_{aa}$  の略より鋭敏に現われると考えるとよい。異性体の  ${}^3J_{e(aaa)}$  と  ${}^3J_{e(eea)}$  との異常な値は、6 の位置にある diaxial-Cl のため、ring の歪みによるものと考えるとよく説明することができる。他の異性体の  ${}^3J_{ae}$  に関する  $\rightarrow$  の説明は、Cl 原子の互換のために gauche の配座と  $\rightarrow$  の ZFD の Cl 原子の隣の  $\phi$  が  $60^\circ$  より僅かに開いたといふと考えるとよい。そうすれば ZFD の H の隣の  $\phi$  は  $60^\circ$  より僅かに小さくなり、 ${}^3J_{ae}$  は小さくなる。この効果は a(ea)a の配座では e(ea)a の配座のほうが2倍になるであろう。前者は gauche-gauche-gauche の配座であるのに対し、後者は trans-gauche-gauche の配座であるといふからである。従って  ${}^3J_{e(aaa)} < {}^3J_{e(eea)}$  となるであろう。

${}^4J_{HH}$  にも  $\rightarrow$  の傾向がみられる。これは Barfield<sup>3)</sup> の理論に沿って、置換基の orientation の効果と考えるとよく説明ができる。

(1) 山本, 早水, 西田, 佐藤, 岸田, 第9回NMR討論会発表, (2) H. Booth & Chem. and Ind., 1968, 685; Tetrahedron Letters 1965, 411; K. J. Abraham et al, Mol. Phys. 11, 471 (1966); (3) M. Barfield, JACS, 93, 1066 (1971).

(東大生研\* 緒方研\*\*) ○平松幹夫\*\* 梅沢香代子\*  
高井信治\* 山辺武郎\*

1. 序 アパタイトは、組成式  $A_{10}(XO_4)_6Z_2$  を示されるくからリン鉱石、生体の骨格組成のモデルとして知られている。合成されたアパタイトは有機物質、特にアミノ酸、蛋白質、ペプチド等をよく吸着し薄層及びカラムクロマトグラフィーの担体として有用なものである。又吸着剤としての種々の興味をもたれている。<sup>1)</sup> 我々はこの物質の水に対する吸着状態の研究をおこなった。

近年高分解能核磁気共鳴を用いてシリカゲル、ゼオライト、セルローズへの水、アルコール等の吸着状態を調べる研究がなされ多くの知見がえられている。<sup>2)</sup> 我々はアパタイトの組成式中で陽イオン(A)をアルカリ土類金属であるカルシウム、ストロンチウム、バリウムとした  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(CaHA)$ 、 $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2(SrHA)$ 、 $Ba_{10}(PO_4)_6(OH)_2(BaHA)$  の組成をもったアパタイト及び  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2(CaFA)$  の組成をもった、いずれもその結晶系が六方晶系に属するアパタイトを合成した。これらに対する水の吸着状態を陽イオン、表面積の相違に着目して高分解能核磁気共鳴法により、温度可変をおこなって調べた。

2. 実験 種々のアパタイトの合成はRobert C. Collinの方法によりおこない<sup>3)</sup>、合成されたアパタイトの同定は、X線回折法によりおこない、ASTMカードのデータにより確認した。又陽イオンとリンとのモル比を定量したところ計算値とよく一致した。測定試料の調製は、各種のアパタイトをNMRの試料管に100~150mg入れ約150℃で2~3時間加熱し、五酸化リンの上で冷やして一定量の水を添加し、封管したのち約150℃で加熱して行った。高分解能NMRの測定は日立R-20A形及びR-20B形で、温度可変は日立試料温度可変装置R-202VT形をおこなった。測定は外部基準物質としてアセトンを用いた。

3. 結果と考察 えられた結果を半値中を縦軸に水の添加量を横軸にとると図-1, 2, 3, 4のようになる。BET法による各種アパタイトの表面積の測定結果は表-1となる。

アパタイト	表面積( $m^2/g$ )
CaHA	62
CaFA	47
SrHA	24
BaHA	1以下

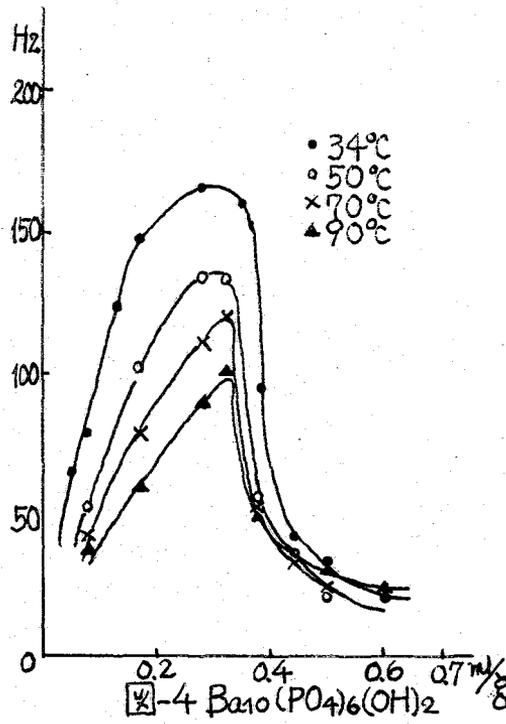
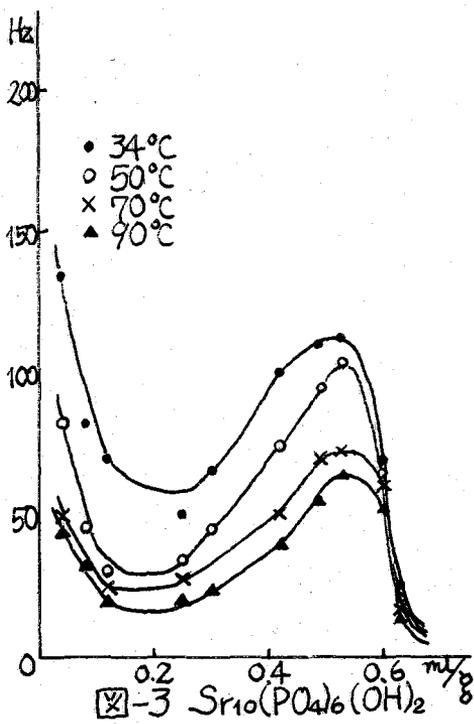
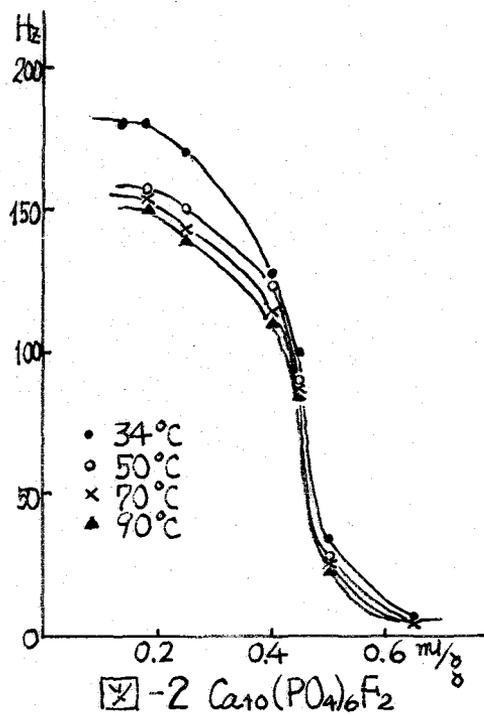
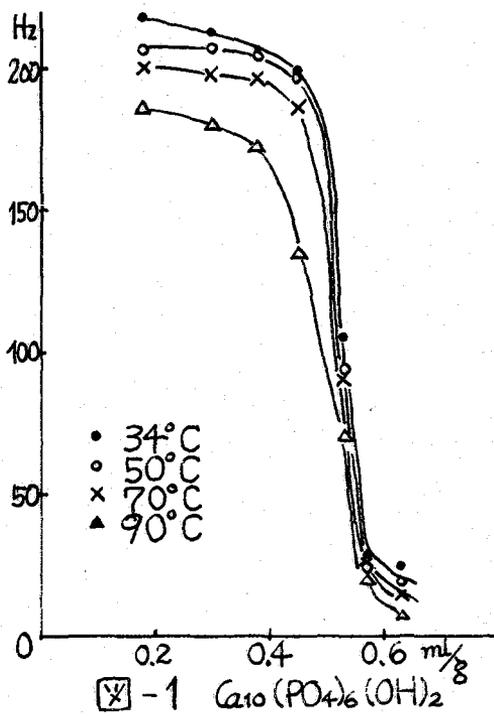
3-1. アパタイトの陽イオンを変えることにより、それらに対する水の吸着の状態が変化していることが予想される。4つの図から可ぐにわかることは、温度を変えることによってえられたそれぞれの吸着状態の曲線のうちで、半値中が最大であるところの差をとると、CaHAは30Hz、<sup>[表-1]</sup> CaFAは30Hz、SrHAは45Hz、及びBaHAは60Hzとなりこのことから水に対する各種アパタイトの吸着の強さは  $CaHA \geq CaFA > SrHA > BaHA$  となる。この結果は薄層クロマトグラフィーよりえられた結果とよく一致している。

3-2. 表面積の測定の結果より、CaHA、CaFAはその表面に小さな穴が多くあいており、BaHAは大きな穴があいていて、SrHAは両者の中間で小さい穴と大きな穴があいていることが予想される。この仮定をもとにえられた4つの図の吸着

状態の曲線を説明可る。CaHAの場合、まずはじめに小さな穴に水分子が入り、水分子の運動の自由度が束縛される。そのうえ穴が小さいために水の添加量が0.1 $\text{mg/g}$ 程度でも飽和されるために、半値中は大きくなる。水の添加量を増してゆくと、水分子が格子構造に似た構造をとって運動の自由度が束縛されるため半値中が大きい。0.45 $\text{mg/g}$ ぐらいから格子構造がこわれ自由水となるために半値中は急に小さくなると説明される。BaHAの場合、かなり大きな穴が表面にありと考えると、水の添加量が0.05 $\text{mg/g}$ 程度では大きな穴に水分子が入るが、まだその穴の中で水分子がかなりの自由度で運動しているために、その半値中はかなり小さく、水の添加量が増すにしたがって穴の中に水分子が入ってゆき、添加量が0.3 $\text{mg/g}$ のときには飽和に達する。さらに添加量を増すと水分子の格子構造がこわれ自由水となるために半値中は急に小さくなると考えられる。SrHAの場合、大きな穴と小さな穴が適当にあり、水分子の表面への吸着は、CaHAとBaHAの両者の説明を合わせた考え方となる。これらの考え方は、孔径分布の測定をおこなうことにより、よりはっきりすると考え、現在その測定を検討中である。

3-3. 現在までに報告されている実験結果によると4)単に表面に吸着分子がどれくらいの層をつくっているかということの議論がなされている。この考え方によるとBaHAの場合、図-4を示される吸着状態は約1000~1800層をおこなわれていることになる。このことは現在までに報告されている吸着での飽和状態は約30~50層をおこなうということとは矛盾する。そこで得られた結果を各種アパタイト表面の極性より説明することを試みた。CaHA及びCaFAの場合、表面の極性が大きいため、水の添加量が0.1~0.4 $\text{mg/g}$ までの間は水分子が表面に一定の配向をおこなって運動の自由度が束縛されるために半値中は大きくなる。添加量が増すと表面の極性による影響がほとんどなくなり水分子は自由水となるために半値中は小さくなる。BaHAの場合、表面の極性が小さいために、水の添加量が0.05 $\text{mg/g}$ と少量のときは、水分子が表面上でかなりの自由度で運動しているために半値中は小さい。添加量が増すにつれて水分子が格子構造をとるため半値中は大きくなる。添加量が0.3 $\text{mg/g}$ 以上になると自由水となって半値中は小さくなる。SrHAの場合、CaHAとBaHAの中間の極性のために図-3のような曲線がえられたと考えられる。これらの説明については、アパタイトの電子顕微鏡写真をとり表面の状態を調べ、さらに結晶構造を調べることによりよりはっきりすると考えられる。

- 1) 鈴木他, 日本化学会第24年会 講演予稿集 1, 446 (1971)
- 2) 又之は Milenko V. Šušić et al., J. Phy. Chem., 73, 1975 (1969)
- 3) Robert L. Collins, J. Am. Chem. Soc., 82, 5067 (1960)
- 4) J.H. Pickett & L.B. Rogers, Anal. Chem., 39, 1872 (1967)



(阪大産研) O桐山房子・中村治・桐山良一

1. 序 塩化スズ(II) = 水和物  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は  $-56^\circ\text{C}$  に著るしい誘電異常をともなう相転移を示す。この機構をあきらかにするため、かれゆれは  $^1\text{H}$  と  $^2\text{D}$  の NMR をおこなひ Kamenar (1961) の報告した結晶構造にもとづいて水素原子の位置決定を試みた。しかし、すでに報告したように H 未鳴の帰属は D 未鳴のそれと一致しない。この矛盾を解くことにも、最近の研究手段である中性子回折 (ND) の実験に役立てるため、X線による三次元精密構造解析をおこなった。その結果、Kamenar の構造記載に誤りを発見したので、新しい構造に立脚して H と D の NMR の実験結果を再考察した。一方、室温相の ND の解析結果をえたので、これらと対比して、水素原子の位置決定および相転移の研究手段として NMR の効用について討論する。

2. X線による重原子の位置決定 4軸 X線自動回折計を用いて  $1695^\circ\text{C}$  の反射強度を測定した。三次元パフソン合成、電子密度フーリエ合成により水素以外の重原子の位置を定め、最小二乗法にて精密化した。最終の信頼度因子は  $7\%$  である。新しい結晶構造は以前のものに極めてよく似ている。 $\text{SnCl}_2(\text{OH}_2)$  の三分錯分子のつくる二重層と結晶水の層とが交互に  $(100)$  に平行に配列する異は変りないが、層内における同種分子の配列の対称性に相違がみられた。この誤りが H と D 未鳴の解析結果に矛盾をともなう原因である。

ゆれゆれの決めた新しい結晶構造の a 軸投影を図 1 に示した。二破線は図に示された水素結合距離をもつ  $0 \cdots 0$  に相当する。水素結合に関与する水素原子の位置はこの程度の解析精度では、決めることができない。4個の分子 H 原子に対して、受容酸素原子は3個しか存在しないので、残る1個の水素原子の行方が問題となる。

3.  $^1\text{H}$  未鳴 粉末試料の NMR によつて、転移域の上では、水分子は動いており、下の温度では静止していることがわかつている。単結晶を  $-70^\circ\text{C}$  に保つて、a、b、c-の3主軸のまわりに回転しスペクトル線の角度変化を測定した。Pake の方法によつて解析し、2種の水分子の H-H ベクトルが各結晶主軸をなす方位  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  を次のように決めた。

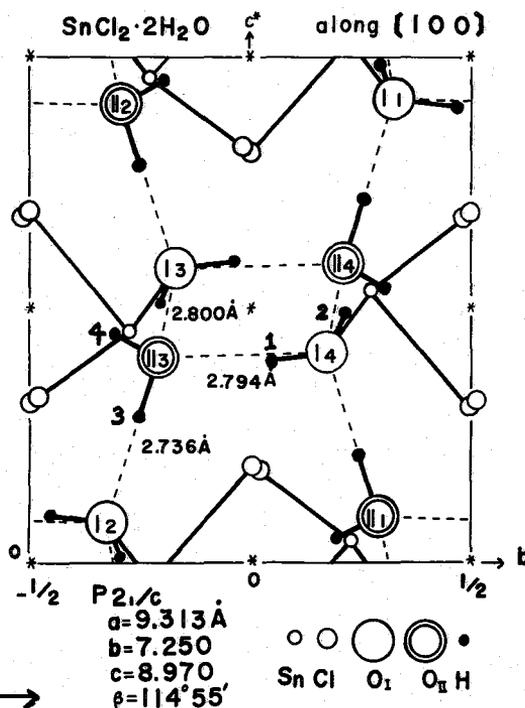


図 1.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造 (a 軸投影) →

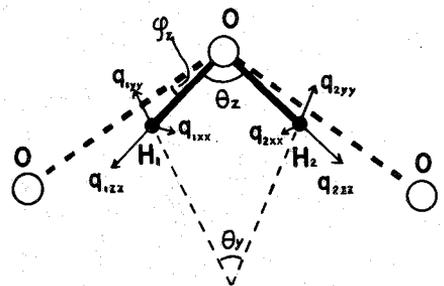
proton Pair	$\alpha_0(^{\circ})$	$\beta_0(^{\circ})$	$\gamma_0(^{\circ})$	$r_{H-H}(A.)$
H-H (I)	75	26	115	1.58
H-H (II)	68	71	51	1.58

結晶構造にもとづいてプロトン対(I)はH<sub>2</sub>O(I)に、対IIはH<sub>2</sub>O(II)に帰属された。さらに進んで水素原子の位置を推定することはむづかしいが、この点に関しては次にのべるD共鳴の方が有利である。

4. D共鳴 低温相における、 $\alpha^*$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  軸回転のパターンは昨年のNMR討論会で報告した。その後最小二乗法のプログラムを作成して四極結合定数を精査し表1の結果をえた(かつ二内の数字は標準偏差である)。電水素共鳴によつてえられる情報は個々の水素原子に対する電場勾配テンソルである。これまでの経験則を用いて水素原子の帰属をおこなうと、可能な位置モデルは2種類に限られる。しかも、両者の相違は0.1にのみ現われ、水素原子の位置の差は極めて小さいので水素結合に関与するH原子の指定は、変わりはない。2種のモデルに対する水分子のD-Dベクトルの方位は、いずれもH共鳴の結果に近いが、よりよい一致を与えるモデルを選んで、その水素原子の位置を図2にのり加えた。O-D距離を0.97Åと仮定すると、水素原子の位置座標およびD-Dベクトルの方位は次のようになる。

		x	y	z	$\alpha_0$	$\beta_0$	$\gamma_0$
H <sub>2</sub> O(I)	D <sub>1</sub>	0.102(6)	0.456(6)	0.924(6)	69°	33°	121°
	D <sub>2</sub>	0.050(6)	0.286(6)	0.975(6)			
H <sub>2</sub> O(II)	D <sub>3</sub>	0.990(10)	0.246(10)	0.209(10)	64°	80°	52°
	D <sub>4</sub>	0.845(10)	0.211(10)	0.041(10)			

二水のD原子の帰属の妥当性は図2に定義した $\varphi_z, \theta_y, \theta_z$ の値によつて評価される。H<sub>2</sub>O(II)の $\theta_y$ は0°に近くD<sub>3</sub>とD<sub>4</sub>の $q_{yy}$ が互に平行であるのに反し、H<sub>2</sub>O(I)の $\theta_y$ は21°とかなり大きい。このずれは実験例の範囲内にあるが、S<sub>6</sub>などの直接結合の影響がまぎらえる可能性はある。 $\theta_z$ の値は水分子の原子価角105°に近く、またO...O線からのOH結合の水の角 $\varphi_z$ の大きさも妥当である。



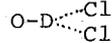
X線解析の結果は、水分子のまわりの配位が四面体型であることを示したが、NMRによつて求めたH原子を含めて実際の配位を図3に示しておく。図中に示した角度はH-O-H, かつ二内の数字は重原子の原子価角である。O-H...Oから取除かれたOIIのH<sub>4</sub>は四面体配位をとつて2個のO原子の間へ向いては

	$\varphi_z$	$\theta_y$	$\theta_z$
O <sub>1</sub> -D <sub>2</sub>	12.1±1.4°	20.9±3.1°	98.5±0.1°
O <sub>1</sub> -D <sub>1</sub>	7.2±1.7°		
O <sub>2</sub> -D <sub>3</sub>	4.0±4.0°	10.5±10.7°	107.6±0.1°
O <sub>2</sub> -D <sub>4</sub>	—		

図2. 電場勾配主値の関係。

Table 1. Electric quadrupole coupling constants,  $eQq/h$  (kc/sec) and asymmetry parameters,  $\eta$  of water molecules in  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  at  $210^\circ\text{K}$ .

sites	axes	$q_{xx}$	$q_{yy}$	$q_{zz}$	$\eta$	O...O(A.)
D <sub>1</sub>	a*	-90.6 (5)	-103.5 (5)	194.2 (3)	.066 (4)	2.794 (10)
	b	-.577 (24)	.815 (17)	.058 (1)		
	c	.141 (1)	.030 (4)	.990 (1)		
D <sub>2</sub>	a*	-91.1 (3)	-103.9 (5)	195.0 (5)	.066 (3)	2.800 (10)
	b	.455 (17)	.741 (10)	-.494 (1)		
	c	.891 (9)	-.381 (20)	.247 (1)		
D <sub>3</sub>	a*	-98.5 (4)	-124.6 (4)	223.0 (4)	.117 (3)	2.736 (10)
	b	.582 (7)	.647 (6)	.493 (1)		
	c	.813 (5)	-.466 (9)	-.348 (1)		
D <sub>4</sub>	a*	-114.9 (4)	-129.1 (5)	244.0 (4)	.058 (3)	
	b	-.205 (16)	.607 (6)	-.768 (1)		
	c	.493 (17)	-.614 (14)	-.619 (1)		



以上、主として低温相における酸素原子の秩序配列についてのべた。またこれにわかれはHとDのNMRから、この物質の相転移は水分子の再配向を伴う。酸素原子の秩序配列に起因するNMRを見出し、高温相の水分子は二回転のまわりのflippingのみでなく、いくつかのポテンシャル極小域を再配列するものであると提唱した。この極小域としては当然水素結合上のdouble minimumが考えられるが、水分子の回転もしくはプロトン転移のゆわが支配的か興味ある問題である。いずれにせよ、酸素原子が高温相でとりうる位置を定めたことが先決となった。

5. 中性子回折 重水素化した単結晶を用いて室温における実験を京大原子炉実験所にておこなった。89個の(0hkl)と98個の(hk0)反射をもとにして差フーリエ合成をおよび最小二乗法によって酸素原子の位置を求めた。現在のR値は23%であり、反射数が少ないこと、および重原子位置の精度が高くないことを考慮すると

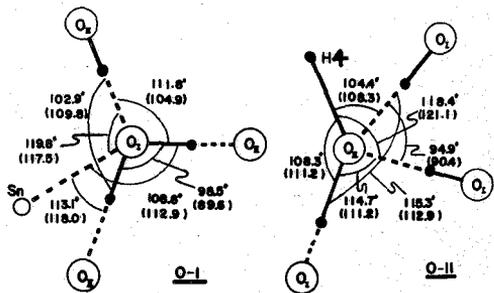


図3. 水分子の配位

満足すべき結果といえない。しかし、フーリエ図には、図3に示した水素結合のうちOII...OII4上には2つの極小域にそれぞれD/2のピーク、H4の位置には1個分のD原子に相当するピークがはつきり現われた。しかし、残る2つの水素結合のdouble minimumにはD/2の存在せず、D2はD共鳴の位置にD3は反対側の極小域にほぼDに近しいピークとして認められた。この予想に反した結果の正否は、NDの解析法の検討を終えた後に論じよう。以上NMR、X線、NDの三つの手段が相補的例を示した。分子運動の詳細を知りたいNMRの研究者と予定している。

(金材研) 中村恵吉

## 〔緒言〕

IVa, Va 族金属水素化物において、水素は金属格子の層間に存在しており、不動格子状態においては cubic あるいは tetragonal の部分格子を形成していることが知られている。特に  $TiH_2$ ,  $ZrH_2$  は  $CaF_2$  型の結晶構造を示しかつ磁気モーメントを有する  $^{47}Ti$ ,  $^{91}Ti$  および  $^{91}Zr$  のおよび存在比が共に小さいことから、これ等金属核のプロトン二次能率への寄与が無視でき、 $CaF_2$  と同様な吸収線型を示すものと期待される。これ等水素化物粉末の吸収線を歪のない測定条件下で測定すると、その吸収線はガウス型より *peaks to peaks* の中の広い吸収線が得られる（すなわち  $\Delta\nu_{msl} / \sqrt{\langle \Delta\nu^2 \rangle_{AV}}$  が 1.3 ~ 1.4 とガウス型の 1.0 より大きい）。一応  $CaF_2$  単結晶に関する Pake & Purcell<sup>1)</sup>, Van Vleck<sup>2)</sup>, Bruce<sup>3)</sup> 等の研究によれば外場を  $(100)$ ,  $(110)$ ,  $(111)$  の三結晶方向にかけた場合の  $\langle \Delta\nu^2 \rangle_{AV}$ ,  $\langle \Delta\nu^4 \rangle_{AV}$  の 4 乗および 2 乗根の比  $\langle \Delta\nu^4 \rangle_{AV} / \langle \Delta\nu^2 \rangle_{AV}^2$  はそれぞれ 1.20, 1.22, 1.23 (1.25, —, 1.30 Van Vleck の結果) とガウス型吸収線での値 1.3 より小さく、むしろ矩型での値 1.16 に近い値を導いている。このことは  $CaF_2$  の吸収線はガウス型に比して吸収線の中心が平坦であることを示している。

$CaF_2$  型の結晶構造をもつ  $Ti$ ,  $Zr$  の水素化物は理論と実験の一致を調べる極めてよい対象となり得るが、単結晶での吸収線を得るのは不可能に近いので粉末の 4 次能率を計算しなければならぬと云う極めて厄介な問題がある。又  $TiH_2$  においては 316°K 以下で cubic から tetragonal に変化しかつ軸比  $c/a$  は温度の低下と共に小さくなることが知られているし、水素の含量が化学量論的に 2 以下の場合水素が tetrahedral の位置に均一に分布するか、あるいは  $TiH_2 + Ti$  molal と云うような集合体を形成するが興味深いことである。これらの変化は当然吸収線型に影響することが予想される。この研究では Van Vleck の 2 次、4 次能率を金属四角のあらゆる水素配置に対して計算し、その理論吸収線を求め、かつ粉末の 4 次能率を cubic, tetragonal な配置に対して初めて計算し実験値との一致を試みる。

## 〔実験〕

4) 金属水素化物は前報と同様な手法で合成した。Proton nmr は Varian VF-16 型スペクトルメーターを使用し、16 MHz で測定した。 $H_2$ ,  $\omega_m$ ,  $dH_0/dt$  等は歪の出ないように設定し、有限な  $H_m$  による歪は Andrew の方法に従って補正した。

## 〔稀薄度子を考慮した二次および 4 次能率の計算〕

1) 単結晶の場合。抜きの抜く水素化物においては、すべての Proton は等価であるので Van Vleck の式 (10) は<sup>2)</sup>

$$\hbar^2 \langle \Delta\nu^2 \rangle_{AV} = \frac{1}{3} S(S+1) \cdot f \cdot \sum_K B_{JK}^2, \quad B_{JK} = -\frac{\gamma}{2} \hbar^2 \sqrt{\frac{3}{2}} (3\cos^2\theta_{JK} - 1) \dots (1)$$

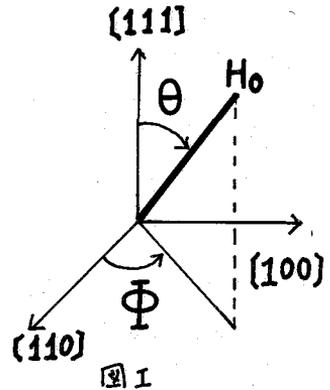
一方 4 次能率に関する Van Vleck の (24) 式は次のように変形すると便利である

$$\langle \Delta H^4 \rangle_{AV} = \left( f \sum_K B_{jk}^4 + f^2 \left( \sum_{K \neq L} 3 B_{jk}^2 B_{jl}^2 - \frac{1}{3} \sum_{K \neq L} B_{jk}^2 (B_{jk} - B_{kl})^2 \right) \right) \left( \frac{1}{3} S(S+1) \right)^2 \quad (2)$$

2) 粉末の場合。4次能率を計算する(2)式の右辺一項の角度因子  $(3\cos^2\theta_{jk}-1)^4$  の空間平均は容易に計算できるが、右辺第二項には  $(3\cos^2\theta_{jk}-1)^2(3\cos^2\theta_{jl}-1)^2$  とような項を含む為4次能率の空間平均値は数値計算によらなければ不可能に近い。右図のように外場と結晶軸との角度を  $\theta$ ,  $\Phi$  とする。もちろん  $\theta_{jk}$ ,  $\theta_{kl}$  等は  $\theta$ ,  $\Phi$  の関数であり(2)式を  $f(\theta, \Phi)$  とおけば cubic および tetragonal の対称性から空間平均値は

$$\langle f(\theta, \Phi) \rangle_{AV} = \frac{\int_0^{\pi/4} d\Phi \int_0^{\pi/2} f(\theta, \Phi) \sin\theta \cdot d\theta}{\int_0^{\pi/4} d\Phi \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cdot d\theta} \dots (3)$$

と書ける。(3)式の数値計算の精度を確かめる為  $B_{jk}$  を含んだ項を  $\langle (3\cos^2\theta_{jk}-1)^4 \rangle_{AV} = \frac{48}{35}$  とおきかえた計算値との比較により4桁以上の精度が確かめられた。



(結果)

単結晶において外場  $H_0$  が  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$  の三結晶方向に向いている場合の計算の例を表Iに示す。

	$a=2.22 \text{ \AA}, c/a=1.0$ 外場の方向			$a=2.22 \text{ \AA}, c/a=1.12$ 外場の方向			
	$[100]$	$[110]$	$[111]$	$[100]$	$[110]$	$[111]$	Gaussian
$\langle \Delta H^4 \rangle_{AV}, G^4$	4926	750.8	150.2	3920	462	100.0	
$\langle \Delta H^4 \rangle_{AV}, G^2$	4823	18.07	8.02	43.5	14.03	6.48	
$\langle \Delta H^4 \rangle_{AV}^{1/4} / \langle \Delta H^2 \rangle_{AV}^{1/2}$	1.206	1.23	1.242	1.199	1.239	1.242	1.32

(表I)

上表は125の最隣接スピンドについて計算した近似値であり  $c/a=1.0$  の場合の  $\langle \Delta H^4 \rangle_{AV}^{1/4} / \langle \Delta H^2 \rangle_{AV}^{1/2}$  の値は Bragg<sup>3)</sup> の計算値に近い。又表からは cubic  $\rightarrow$  tetragonal の変化は  $\langle \Delta H^4 \rangle_{AV}^{1/4} / \langle \Delta H^2 \rangle_{AV}^{1/2}$  にあまり大きな影響を与えないことがわかる。

最隣接27のスピンドについて計算した粉末の  $\langle \Delta H^4 \rangle_{AV}^{1/4} / \langle \Delta H^2 \rangle_{AV}^{1/2}$  およびそれ等におよぼす稀薄度の影響を表IIに示す。この表から粉末の吸収形は単結晶に比較してがら型にかなり近いことがわかる。

	$f$	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	Gaussian
	$c/a$							
$\langle \Delta H^4 \rangle_{AV}^{1/4} / \langle \Delta H^2 \rangle_{AV}^{1/2}$	1.0	1.277	1.284	1.294	1.313	1.371	1.487	1.32
	1.12	1.281	1.288	1.299	1.322	1.384	1.483	
	0.945	1.279	1.285	1.296	1.317	1.375	1.473	

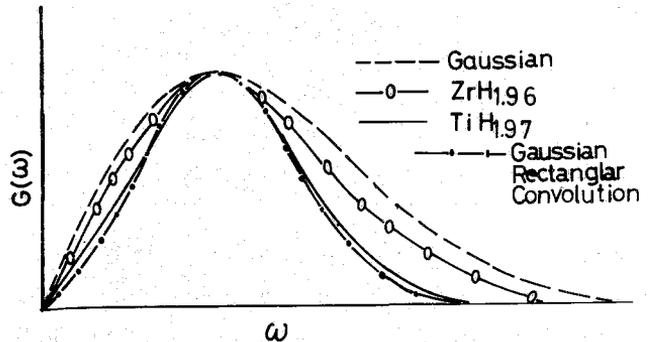
表II, 軸比  $c/a=1.0, 1.15, 0.945$  に対する粉末の  $\langle \Delta H^4 \rangle_{AV}^{1/4} / \langle \Delta H^2 \rangle_{AV}^{1/2}$  の依存性

表Ⅲに  $TiH_x$ ,  $ZrH_x$  および  $CaF_2$  についての粉末スペクトルの  $\langle \Delta H^2 \rangle_{AV}$  および  $\langle \Delta H^4 \rangle_{AV}^{1/4} / \langle \Delta H^2 \rangle_{AV}^{1/2}$  の実測値を示す。 $^{19}F$  が cubic に配置している  $CaF_2$  と同じく  $H$

H/M	ZrH <sub>x</sub>			TiH <sub>x</sub>		CaF <sub>2</sub>
	1.9 <sub>9</sub>	(1.96)	1.5 <sub>4</sub>	1.97	1.06	
$\langle \Delta H^2 \rangle_{AV}, G^2$	32.1	26.1	19.6	26.6	21.4	1.26
$\langle \Delta H^4 \rangle_{AV}^{1/4} / \langle \Delta H^2 \rangle_{AV}^{1/2}$	1.31	1.30	1.29	1.25 <sub>6</sub>	1.26 <sub>5</sub>	

表Ⅲ,  $ZrH_x, TiH_x, CaF_2$  における実測値

が cubic に配置している  $\langle \Delta H^4 \rangle_{AV}^{1/4} / \langle \Delta H^2 \rangle_{AV}^{1/2}$  がほぼ同じであるのは当然であるが表Ⅱにある理論値の 1.277 に比較して小さい。しかし理論値は最隣接原子についての近以値であり全スピンの統計した値はこれより当然小さいと考えられ実験値との一致はそれ程悪くないと予想される。 $TiH_{1.07}$  の二次能準位  $TiH_{1.97}$  に比較して約 8% 程小さく  $f=0.9$  に想定されるものと考えれば  $\langle \Delta H^4 \rangle_{AV}^{1/4} / \langle \Delta H^2 \rangle_{AV}^{1/2}$  の比にはほとんど影響が小さいと解釈される。図Ⅱは  $Ti, Zr$  水素化物の吸収線形およびガウス型吸収線、およびガウス型と矩形との重ねあわせによって得られた吸収線を示す。ガウス-矩形の重ねあわせの吸収線は単結晶の吸収線については非常によく一致を示したが、図Ⅱから判断する限り粉末スペクトルの吸収線形も非常に良く表現されているように思われる。



[文献]

- 1) G.E.Pake & E.H.Purcell, Phys. Rev., 74, 1184 (1948)
- 2) J.H. Van Wazer, ibid., 1168, (1948)
- 3) C.R. Bruce, ibid., 107, 43, (1947)
- 4) #9回NMR討論会要集 P177
- 5) A.Abragam, "核の磁性", 上巻, P151~153 (吉岡書店)

図Ⅱ

$TiH_{1.97}, ZrH_{1.95}$  の実測吸収線とガウス型および中  $2a$  の矩形と  $\sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{2}}$  の二乗平均中をもつガウス型吸収線の次式に従った convolution

$$G(\omega) = \int_{-a}^a \frac{T_2^2}{\pi} \exp\left(-\frac{T_2^2(\omega-\omega')^2}{\pi}\right) d\omega'$$

ただし図の  $\dots$  では  $(1/\sqrt{2})/a = 0.43$

## 〔序〕

2-テノイルトリフルオルアセトン(TTA)は希土類,アクチノイド金属を含めた多くの金属の抽出試薬および抽出比色試薬として分析化学上重要である。また, TTA金属キレート化合物はそれ自身,非常に安定なこと,および普通の状態では揮発性がないことなどの特長があり,化学的に興味ある性質を有すると考えられる。また, TTAを金属の溶媒抽出,あるいは抽出分離精製試薬として使用する場合, TTAと共に,アルキルリン酸化合物,アルコール,ケトン,アミン,複素環塩基などを併用すると,金属イオンの有機溶媒相への分配が著しく増大するいわゆる協同効果が見られることが知られている。これは有機溶媒へ抽出された金属キレートと有機相中に存在する有機塩基とが反応して生成した親有機性金属キレート付加錯体に起因すると言われているが,その構造や付加錯体の性質についてはなお不明な点が多く,これらに関して検討することは分析化学上意味あることと考えられる。演者らはこのような見地から, TTA金属キレート付加錯体の溶媒中の挙動の解明に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,有機塩基としてtri-n-octylphosphine oxide (TOPO)を使用して,アルミニウム,およびガリウムTTAキレート付加錯体を合成し,これら付加錯体の各種溶媒中の $^{19}\text{F}$ およびプロトンNMRスペクトルを検討した。

## 〔実験〕

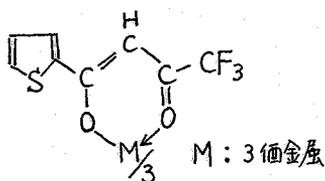
$^{19}\text{F}$  (94 MHz) スペクトルおよびプロトン (100 MHz) スペクトルはVarian社XL-100 NMR分光計を使用し,インターナルロック方式で測定した。また, 56.4 MHzの $^{19}\text{F}$  スペクトルおよび60 MHzのプロトンスペクトルはVarian社A-60 NMR分光計,および日本電子製C-60 NMR分光計を使用してエキスターナルロック方式で測定した。

アルミニウムおよびガリウムTTAキレート( $\text{Al}(\text{TTA})_3$ ,  $\text{Ga}(\text{TTA})_3$ )は先に報告したと同様の方法<sup>1)</sup>で合成したものを使用した。アルミニウムTTA-TOPPO付加錯体はアルミニウムイオン水溶液の一定量とTTAのエタノール溶液およびTOPOのエタノール溶液の一定量を $\text{Al}(\text{TTA})_3$ を合成したPH条件下と同一のPH条件下で30分間接触,ふりまぜ,平衡に達した後,生成したオレンジ色ガム状沈澱物を分離,精製し,40℃で減圧乾燥したものをジクロルメタン,アセトニトリル, DMSOなどの溶媒中0.5~1.2 mol %濃度でNMRスペクトル測定に供した。ガリウムTTA-TOPPO付加錯体についてはアルミニウムTTA-TOPPO付加錯体とはほぼ同様にして演者らの研究室で合成したものを使用した。

## 〔結果と考察〕

$\text{Al}(\text{TTA})_3$ のジクロルメタン中の $^{19}\text{F}$  NMRスペクトルは図1aに示したように, 4本線が観測される。これは1個の3価金属と3個の非対称な2座配位子から

形成される正八面体型キレート  
 のシス・トランス幾何異性  
 体に基づく。正八面体を構成  
 する3個の配位子に注目する  
 とシス体は3個の配位子の対  
 称性がよく、3回回転軸をも  
 ち、3個の $\text{CF}_3$ 基は磁氣的に  
 等価であるから単一線が観測  
 されること、一オ、トランス



体は3個の $\text{CF}_3$ 基は磁氣的に  
 すべて非等価であるから強度  
 の等しい3本線が観測される  
 ことが期待される。図1aの  
 スペクトルは合成したキレ  
 ートがシス体とトランス体の混  
 合物であることを示し、その  
 相対面積強度比の測定から、  
 最低磁場シグナルはシス体  
 に、高磁場側の3本はトランス  
 体に帰属できる<sup>2)</sup>。アルミニ  
 ウムTTA-TOPO付加錯  
 体の $^{19}\text{F}$ スペクトルを図1bに、  
 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ とTOPOの混  
 合物の $^{19}\text{F}$ スペクトルを図1cに  
 示した。アルミニウムTTA  
 -TOPO付加錯体のスペ  
 クトルの最低磁場シグナルがシ  
 ス体に相当し、残り3本はト  
 ランス体に相当すると考えら  
 れる。 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ とTOPOの混合物のスペクトルの  
 帰属も $\text{Al}(\text{TTA})_3$ と同様と  
 考えられる。先に提案した方  
 法<sup>2)</sup>でシス体とトランス  
 体の相対含有率を求めると、  
 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ では16.0モル%、  
 アルミニウムTTA-TOPO付  
 加錯体では17.0モル%、  
 $\text{Al}(\text{TTA})_3$ とTOPOの混  
 合物では14.1モル%とな  
 った。このことは $\text{Al}(\text{TTA})_3$   
 に対してTOPOが付加した  
 場合、正八面体型構造が保  
 たれ、かつシス体とトランス  
 体の相対含有率も大きく変  
 わらないことを示唆

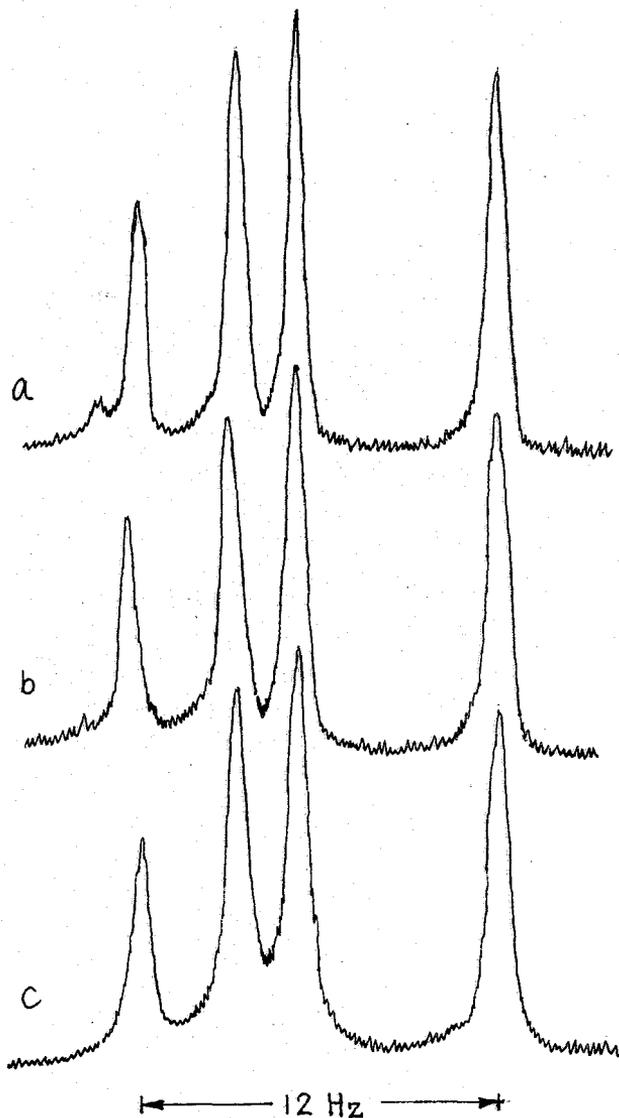


図1 ジクロロタン中のアルミニウムTTAキレートの  
 $^{19}\text{F}$  NMR スペクトル, 94MHz, 室温,  
 a;  $\text{Al}(\text{TTA})_3$ , b; アルミニウムTTA-TOPO付加  
 錯体, c;  $\text{Al}(\text{TTA})_3$ とTOPOの混合物  
 0.0396モル: 0.0264モル

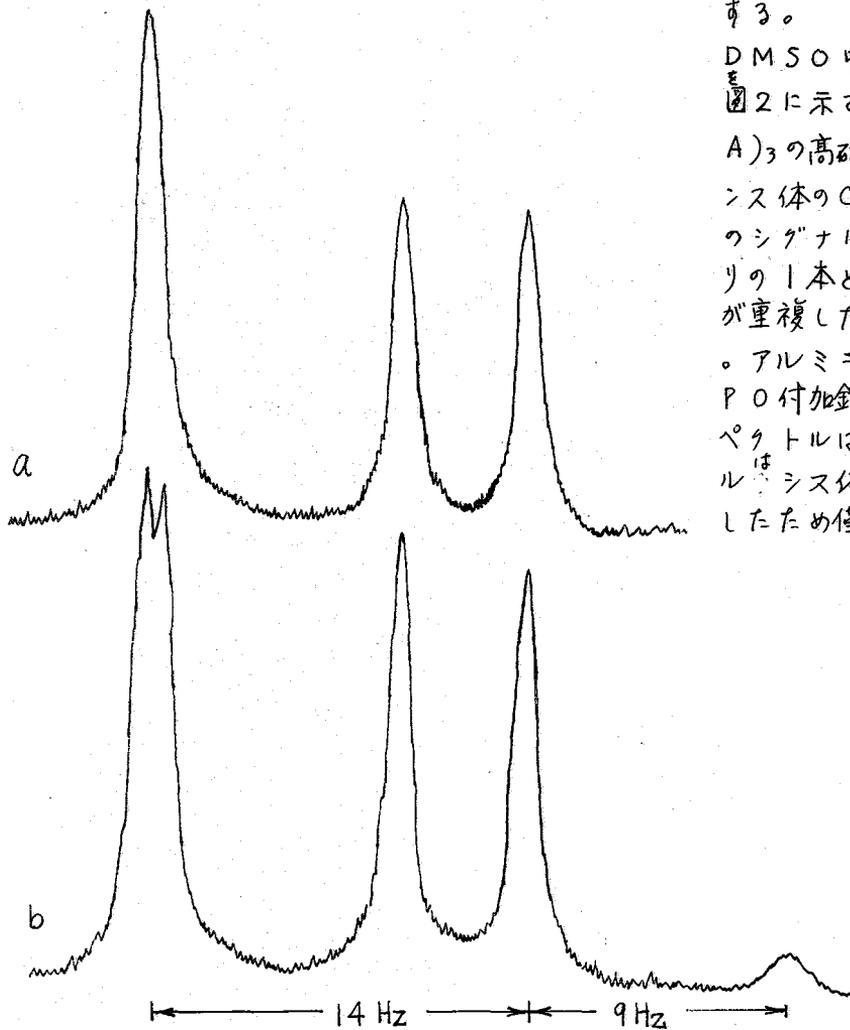


図2. DMSO中のアルミニウムTTAキレート<sup>19</sup>F NMRスペクトル, 94 MHz, 室温, a: Al(TTA)<sub>3</sub>, b: アルミニウムTTA-TOPPO付加錯体,

する。

DMSO中の<sup>19</sup>Fスペクトルを<sup>19</sup>F NMR図2に示す。図2aのAl(TTA)<sub>3</sub>の高磁場側の2本はトランス体のCF<sub>3</sub>基に、最低磁場のシグナルはトランス体の残りの1本とシス体のCF<sub>3</sub>基とが重複したものに帰属できる。アルミニウムTTA-TOPPO付加錯体(図2b)のスペクトルは最低磁場のシグナルはシス体のCF<sub>3</sub>基がシフトしたため僅か分離し、シヨル

ダーが現われている。更に、高磁場のトランス体シグナルより9 Hz高磁場にブロードな弱いシグナルが現われた。DMSO中でのシス体含有率を求めると、Al(TTA)<sub>3</sub>では18.9%, アルミニウムTTA-TOPPO付加錯体では20~26モル%となった。これ

らのことから、DMSO中ではジクロルメタン中におけるより、シス体の相対含有率がやや高いこと、およびAl(TTA)にTOPPOが付加すると、シス体の相対含有率が高くなることがわかった。アセトニトリル溶媒中の<sup>19</sup>F NMRスペクトルを検討した結果、シス体の相対含有率はAl(TTA)<sub>3</sub>では19%, アルミニウムTTA-TOPPO付加錯体では18%となり、Al(TTA)<sub>3</sub>に対し、TOPPOが付加したとはよってもシス体の相対含有率は大きく変化しないことがわかった。また、Ga(TTA)<sub>3</sub>, およびガリウムTTA-TOPPO付加錯体のアセトニトリル中の<sup>19</sup>F NMRスペクトルを検討した結果、アルミニウム付加錯体と同様の傾向を示した。

1) 山崎, 武内, 工化73, 2634(1970), 2) 山崎, 武内, 日化91, 965(1970)

(日立・日立研)

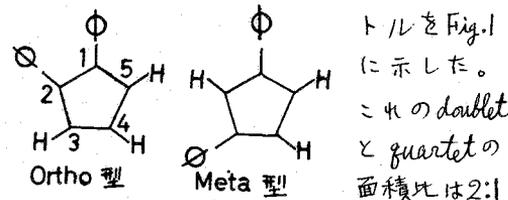
亀澤 正

多くのベンゼン誘導体のスペクトルが解析され、報告されている<sup>1)</sup>。また、フェロセン誘導体のスペクトルも多数報告されているが、それ等のNMR定数に関する詳細な検討はなされていない。本報で取り上げるphenylferroceneに関して、monophenylferrocene(I)および1,1'-diphenylferrocene(II)のシクロペンタジエニル環(以下CP環と略)プロトンのシフト中心が報告されているにすぎない<sup>3)</sup>。そこでI, II, およびO-diphenylferrocene(III), さらにdiphenyl(IV)のスペクトルを解析してみることにした。

実験: IとIIはRosenblumの方法により合成した<sup>4)</sup>。IIを大量に合成した際に生成した, IやIIとは全く結晶系の異なる少量の成分がIIIであることは後述する。IIIはシクロヘキサ中で再結晶して用いた。IVは市販品をエーテルで再結晶した。スペクトルはTMSをlock signalとしてVarian HA-100で測定し, LAOCOONIIに多少の変更を加えたプログラムにより, HITAC 5020で解析した。

結果および考察: IIを大量に合成した際に生成する少量の成分がIIIであることは次のようにして決定できた。まず, シグナルの面積比および392.4 Hzにある非置換CP環プロトンのsharpなsingletと

から, これはortho又はmeta置換体のいずれかである。置換CP環のスペク



で, 後者は2.52 Hzのcouplingをもつ。CP環のvicinal couplingは~2.5 Hzであるから<sup>2)</sup>, 従ってこれはortho型でなければならない。容易に予想されるように, この種の共役環が置換すればorthoプロトンの方がlow field側に現れることがこれにより確認できたわけである。

Iのベンゼン環(以下BE環と略)プロトンの観測スペクトルをFig.2に示し

た。low field側のシグナルの線幅がhigh field側のものより広いのは, anthraceneの場合と同様に2つの共役環のorthoプロトン間のlong range couplingのためである。解析に際してはこれを無視した。半値幅0.2 HzのLorentz型の包をつけて描かせた計算スペクトルをFig.2に合せて示した。解析の結果はTable 1および2に示した。Table中のF<sub>g</sub>は全スペクトル線のweightを等しくしたときの残差平方和を示し, 各定数に

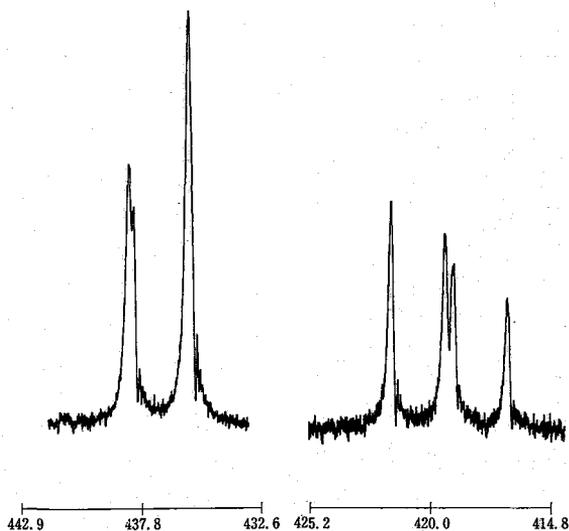
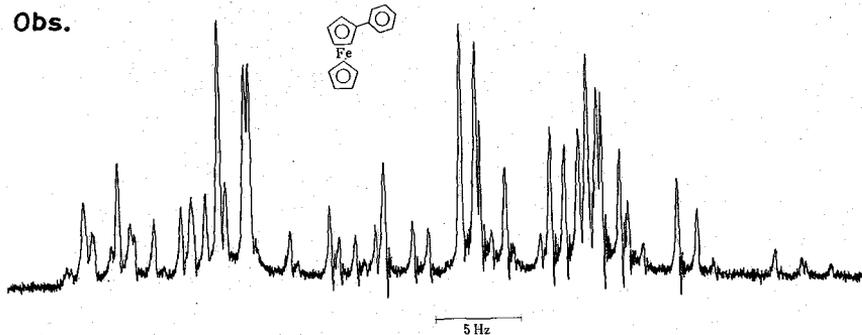


Fig. 1. The spectrum of the substituted cyclopentadienyl ring protons in III. sweep rate; 50Hz/1000 sec.

Obs.



Calc.

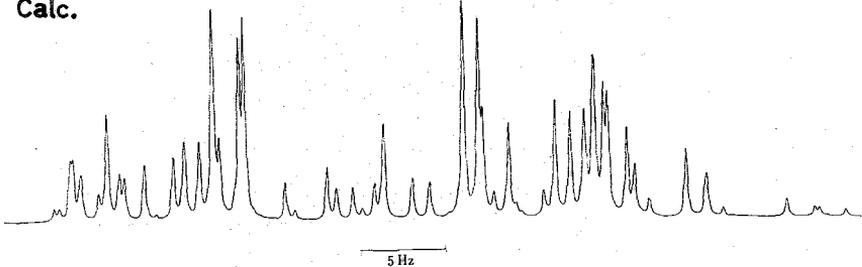


Fig. 2. The observed and the calculated spectrum of the benzene ring protons in I. Sweep rate; 50Hz/1000 sec.

関する標準偏差は直ぐ下に土の符号をつけて示した。

BEおよびCP環の coupling constants は、環と炭素原子で結合する置換基 (ex. COCH<sub>3</sub>, CN etc.) の場合と非常によく一致している。従って、置換基が共役環であっても、やはり coupling は置換原子の電気陰性度によ

て決まり、共役π電子は coupling に殆んど影響を与えない。

I, II, および III に於て、BE環の化学シフト  $\delta$  の変化は  $\delta_{ortho}$ ,  $\delta_{meta}$ ,  $\delta_{para}$  の順に小さくなり、特に3者の  $\delta_{para}$  は殆んど等しい。これは各位置に及ぼすCP環の環電流効果がこの順に小さくなることに対応するものと思われる。特に3者の  $\delta_{para}$  が等しいことは、CP環の置換による誘起効果がI, II, IIIいずれの場合も大差ないためである。一方I, II, IIIと diphenyl IV の  $\delta_{para}$  は ~15 Hz 異なる。これはBE環とCP環の誘起効果および環電流効果に差があるためである。

I と II は同様な構造であるにもかかわらず、BEおよびCP環の ortho および meta プロトンのいずれに於しても II の方が大幅に high shift している。I と II の BE環の  $\Delta\delta_{ortho}^{BE}$  ( $\delta_{ortho}$  の差) と  $\Delta\delta_{meta}^{BE}$  は夫々 15.2 および 5.7 Hz である。また CP環に於けるそれら、即ち  $\Delta\delta_{ortho}^{CP}$  と  $\Delta\delta_{meta}^{CP}$  は夫々 17.7 および 8.4 Hz である。 $\Delta\delta_{ortho}^{BE} : \Delta\delta_{ortho}^{CP} = 1 : 1.2$ ,  $\Delta\delta_{meta}^{BE} : \Delta\delta_{meta}^{CP} = 1 : 1.5$  であり、両者はよく一致している。置換基の中心からの距離が異なる ortho および meta 位のいずれに対してもこの比が等しいことは、上述のシフト差が大部分環電流効果の差によって決まるためである。ちなみに極めて荒い近似ではあるが、BEおよびCP環が同一平面上にあるものとして、CP環の中心からBE環の O, m, p 位のH迄の距離の3乗の比を求めると大略 1:4:6 となる。I の BE環の ortho 位に対するCP環の環電流効果とIIに於けるそれとの差を 15 Hz とすると、上記の比から m および p 位に於ける差は夫々 4 および 2 Hz となり、近似の荒い割には観測値 15.2, 5.7, および 0.5 Hz とよく一致している。また、多環芳香族炭化水素の環電流効果に於いて Bernstein 等が提出したシフトの算出方法に従って求めたシフトも、order として観測値とよく一致した。これ等のことから、I と II の対応

Table 1.  $\delta$  and J of Benzene Ring Protons in the Compounds I, II, III, and IV

Compound	Chemical Shifts Hz from TMS			Coupling Constants (Hz)						$F_q$	
	$\delta_{\text{Ortho}}$	$\delta_{\text{Meta}}$	$\delta_{\text{Para}}$	$J_{23}$	$J_{34}$	$J_{24}$	$J_{26}$	$J_{35}$	$J_{25}$		
I	a	731.92 $\pm 0.01$	713.37 $\pm 0.01$	703.51 $\pm 0.01$	7.83 $\pm 0.02$	7.42 $\pm 0.02$	1.26 $\pm 0.02$	1.88 $\pm 0.02$	1.44 $\pm 0.02$	0.59 $\pm 0.02$	0.045
II	b	716.70 $\pm 0.02$	707.66 $\pm 0.02$	702.97 $\pm 0.03$	7.86 $\pm 0.03$	7.42 $\pm 0.04$	1.26 $\pm 0.04$	1.98 $\pm 0.04$	1.53 $\pm 0.07$	0.60 $\pm 0.04$	0.082
III	c	724.40 $\pm 0.02$	704.65 $\pm 0.02$	703.09 $\pm 0.04$	7.81 $\pm 0.04$	7.40 $\pm 0.04$	1.25 $\pm 0.04$	1.85 $\pm 0.04$	1.46 $\pm 0.06$	0.55 $\pm 0.04$	0.087
IV	d	741.95 $\pm 0.01$	727.65 $\pm 0.02$	718.52 $\pm 0.02$	7.82 $\pm 0.03$	7.49 $\pm 0.02$	1.22 $\pm 0.02$	1.99 $\pm 0.03$	1.45 $\pm 0.04$	0.60 $\pm 0.03$	0.067

a; 5.7 mol % of  $\text{CS}_2$  solution, b; 1.5 mol % of  $\text{CS}_2$  solution,  
c; 5.7 mol % of  $\text{CS}_2$  solution, d; 5.6 mol % of  $\text{CS}_2$  solution.

Table 2.  $\delta$  and J of Cyclopentadiene Ring Protons in the Compounds I, II, and III.

Compound	Substituted Ring Chemical Shifts Hz from TMS		Coupling Constants (Hz)				$F_q$	$\delta^*$
	$\delta_{\text{Ortho}}$	$\delta_{\text{Meta}}$	$J_{(o,m)_{\text{vic.}}}$	$J_{m,m}$	$J_{o,o}$	$J_{(o,m)_{\text{long}}}$		
I	446.51 $\pm 0.02$	413.54 $\pm 0.02$	2.45 $\pm 0.03$	2.67 $\pm 0.03$	1.52 $\pm 0.03$	1.33 $\pm 0.03$	0.041	387.0
II	428.78 $\pm 0.02$	405.06 $\pm 0.02$	2.46 $\pm 0.05$	2.81 $\pm 0.05$	1.65 $\pm 0.05$	1.37 $\pm 0.05$	0.063	—
III	436.96 $\pm 0.03$	419.39 $\pm 0.03$	2.52 $\pm 0.03$	—	1.68 $\pm 0.06$	—	0.039	392.4

\* Chemical Shift of non-substituted ring protons

する各プロトンの $\delta$ の差は、ほぼ両者の環電流効果の差によるものと考之される。

なお、スペクトルの濃度変化をみるため、IとIIの濃度を $\sim 1/3$ にしてみたところ、全体に1~2 Hz low shiftしたに過ぎなかった。ただし、IIのBE環のorthoプロトンだけはほとんどシフトしなかった。

1) K. Hayamizu et al., *J. Mol. Spectry.*, **25**, 422 (1968), 2) M. I. Levenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2634 (1964), 3) 4. 4. Dvoryantseva et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **169**, 1083 (1966), 4) M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4530 (1959), 5) N. Jonathan et al., *J. Chem. Phys.*, **36**, 2443 (1962), 6) H. J. Bernstein et al., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **236A**, 515 (1956)

高分解能NMRスペクトルは現在広く有機化合物の構造決定、同定に用いられて  
いるが、NMRスペクトルの大きな特徴はスペクトル・パターンが簡単であり、容  
易に証明ができることである。多くの場合簡単なスピンの結合の法則に基づいて、スペ  
クトルを視察するだけで、それか他のシグナルの帰属を行ったり、化合物の構造を推  
定することからできる。従って化学シフトの位置と各官能基と関連づける努力が従来  
盛んに行われて来た。しかしある場合にはNMRスペクトルは非常に複雑なパタ  
ーンを示し、従来の方法で化学シフトとスピンの結合定数とから化合物の推定を行  
うには電子計算機を用いた完全解析を必要とする。このような典型的な例は一又は  
二置換のベンゼン誘導体の場合である。

一般に環プロトンは $\delta 5 \sim 6.0$  ppmの比較的狭い範囲にシグナルを与え、しか  
も互いにオルトの位置にあるプロトンは $7 \sim 9$  Hz程度に強くカップリングしてい  
るから、シグナルパターンは極めて複雑になり、大抵の場合、環プロトンが存在して  
いるとこのことで満足してしまい、どのような置換基かどのような位置に置換し  
ているかと推定することは困難である。

化学シフトとスピンの結合定数とで化合物の構造と結びつけてゆこうとする限り、  
複雑なパターンを示す化合物の同定を行おうことは常に困難を伴う。従って実用的  
な目的から有機化合物の同定を行おうという立場に於ては、標準パターンと比  
較して似ていればそれが示す化合物の構造であるとすむいわゆる検索方式を考  
えてやるのはよい。事実上外スペクトルではこのような方法で化合物の同定を行おう  
ことが以前から行われていた。しかし検索を行おう場合にも「似たパターン」と  
はどのようなものを指すのかという判定の問題が常につきまとう。他方スペクト  
ルの精度は良くても、溶媒、濃度によって化学シフトの位置がずれるから、パター  
ンとしては少し異なったものが生じる可能性もある。従って強度の大きい何本かの  
ピークの位置だけを頼りに検索を行おうことは必ずしも良い結果を生じるとは限ら  
ない。やはりパターン全体を比べてその形が似ているかどうかを判定の基準にする  
ことが是非必要であろう。

最近パターン認識の技術の発展に伴い、線形識別関数を用いる方法が種々の分野  
で試みられ、ある程度の成功を収めている。われわれはこの方法に注目し、これを  
複雑なNMRシグナルの同定に用いることができるかどうかの可能性を検討した。  
一応の結果を得たのでここに報告する。

方法： 観測空間 $X$ を $n$ 次元の実数ベクトル空間に分割する。各次元のベクトル  
は $0$ か $1$ か $0$ 以外の値しかとり得ない論理空間とする。いま観測パターン $X = (x_1, x_2, \dots,$   
 $\dots, x_n)$ が得られたとき、適当な定数ベクトル $W = (w_1, w_2, \dots, w_n)$ との内積  
$$(W \cdot X) = \sum x_i \cdot w_i$$

を つくり、ある閾値  $T$  に対し

$$\omega \cdot x \geq T \quad \text{ならば} \quad f(x) = 1$$

$$\omega \cdot x < T \quad \text{ならば} \quad f(x) = 0$$

となるような関数  $f(x)$  と閾値  $T$  の線形識別関数と稱する。今モーメント  $m$  を

$$m = \frac{\sum_{i=1}^p \{(\omega \cdot x_i) - (\omega \cdot \bar{x})\}^2}{\sum_{i=1}^p \omega_i^2}$$

を定義し、サンプルの集合  $\{x_1, x_2, \dots, x_p\}$  が観測空間内で2つの類にかたよって存在するように  $\omega$  を適当に選んでやれば、この  $\omega$  を用いて  $m$  を概りにして、サンプルのパターンを分割することができる。最適な  $\omega$  を見出す方法は  $x_{ik}$  を  $i$  番目のサンプルの  $k$  番目の座標の値とし、行列  $A$  を

$$[A] = [a_{ij}]$$

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^p (x_{ik} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_j)$$

とする時  $[A]$  の最大の固有値に対する固有ベクトルとして  $\omega$  を決定すればよい。従って今  $p$  個のサンプルを集め、これから  $\omega$  を決定し、その閾値  $T$  に対して  $f(x)$  を用いてサンプルを2つの類に分けることができる。次に今度は分けられなかった類に対して同じ手段を繰返し、遂には分類が不能になるところで止める。

一度このように  $\omega$  の系列をつくらなければ、unknown の空間に対して、内積  $(\omega \cdot x)$  を計算するだけで、次々に類を分割してゆくことができるから、結局それが最終的に何であるかを決めることができる。

一置換アルキルベンゼンの NMR パターンに於ける応用:

上に述べたような手法を実際に応用する場合には、種々の問題が起る。次にこれをアルキルベンゼンに適用して実際に論ずることに方針を定めておく。

1. NMR スペクトルはその簡単な大きな特徴であるから、目で見てわかるような簡単なパターンに対しては、このように手法を適用する。例之はエチル基とイソプロピル基の判別によつてこの手法を使うことは出来る。対象はすべて環プロトンのパターンに依ることとし、 $p$ -誘導体もパターンが比較的簡単であるから一応除外することにする。

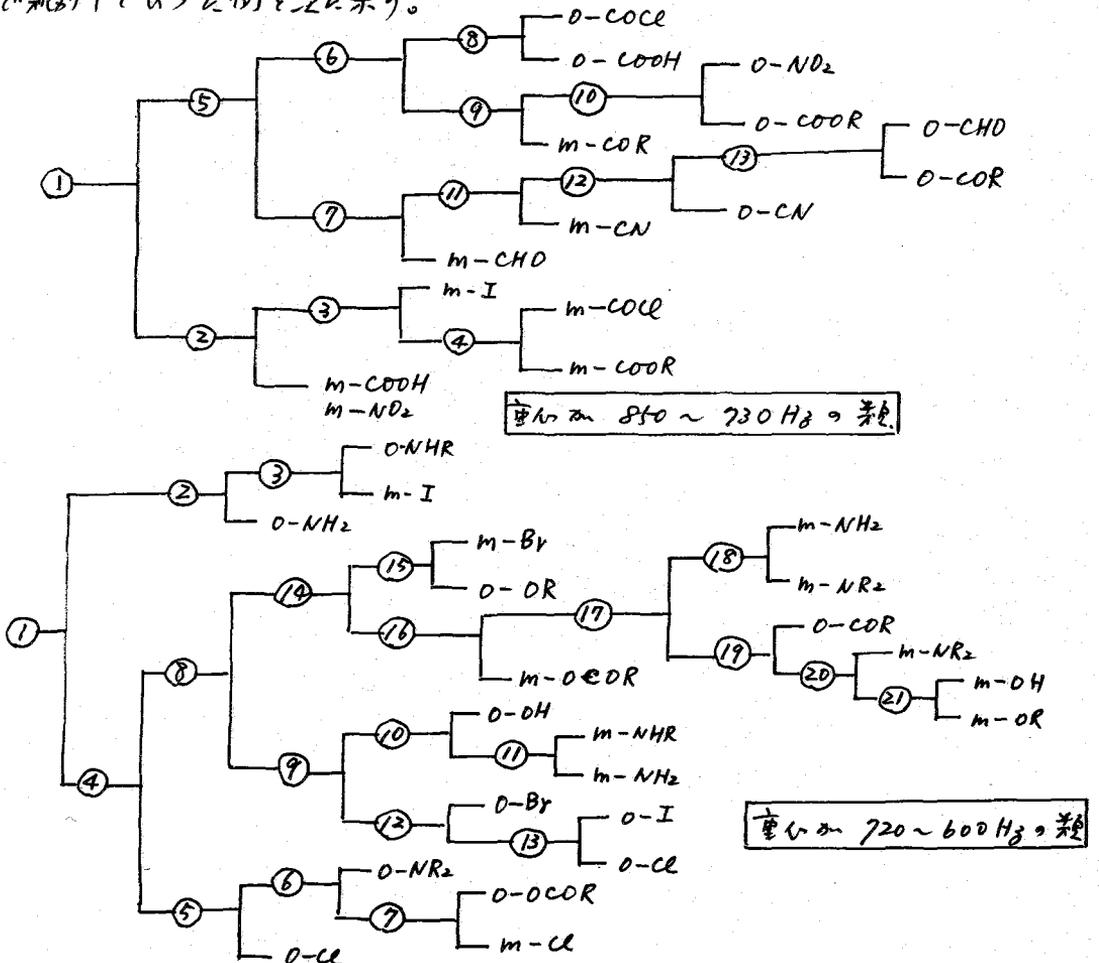
2. 観測空間はあまり細かく分割することは出来ない。必要なのは測定条件の変動によつて生じるパターンの少々のゆがみと無視して、大きなパターンとしての特徴をとらえることである。あまり細かく分割すると計算機のメモリーが制約がある。現在の場合には環プロトンの  $o$ -coupling が  $7 \sim 9 \text{ Hz}$  であり、これを考慮し、横軸のさざみは  $3.0 \sim 3.5 \text{ Hz}$  とした。また縦軸の刻みは  $10$  程度の分割とする。

3. パターン認識の手法以外の情報もできるだけ活用することにする。例之は環プロトンのパターンを中心の位置は極めて重要な情報であり、これを活用すると予め全体のパターンを大きく  $\Rightarrow$  に分割することができる。またパターン全体を中心の位置を合わせて normalize すれば、観測空間の横軸を大幅に節約することになる。

できる。例之は環プロトン全体は 850 ~ 600 Hz (TMS から) の間にシグナルを  
 与え、その幅は 250 Hz くらいになるが、重心の位置で合わせてやると、全体の広  
 がりはせいぜい 140 Hz くらいである。

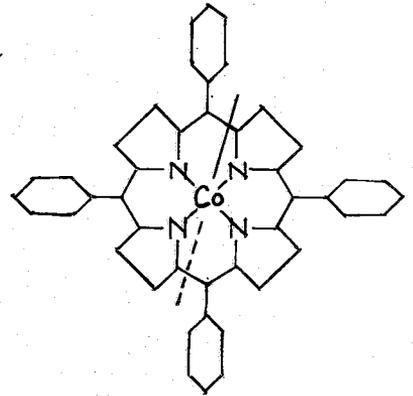
4. 最適の W を > 3 程度の標準サンプルの数はなるべく少くして、最大の効果を  
 あげようとする。これは実測パターンを利用する方が最も正統的であるが、この  
 研究においては、正確な解析値を用いた計算プログラムを用いた。またアルキル鎖  
 が変化しても 2, 3 の例外を除き環プロトンにはあまり影響がないから、すべてト  
 ルエン誘導体のパターンのみを用いた。

以上のような方針の下に、32 種のトルエン誘導体 (O- 及び m- 各 4 種 各 16  
 種) をまず重心の位置で大きく 2 分し、次に観測室間を 10 x 38 (縦軸は 3.5  
 Hz 毎に分割) とし、重心の位置を 0.5 Hz 宛からそこから上へ 250、縦軸の切り  
 方を少し変動させて 210、合計 5 x 2 = 10 10 の標準パターンをとり、上記方法  
 で分類してこの例を次に示す。



実際にこの mask を用い、I4L および n-プロピル誘導体の変換プログラム  
 を判断させ、置換基とその位置を推定することができた。

昨年の錯塩化学討論会において、軸配位子としてアニリンあるいはそのメチル誘導体を配位した $\alpha, \beta, \delta, \delta'$ -テトラフェニルポルフィンのコバルト(III)錯体のNMRスペクトルについて報告した。これらの錯体の配位アニリンのプロトンは配位窒素原子に近いものほどポルフィンの環電流による影響を大きく受けていることが明にされた。今回はドナー原子を2つ以上もっている分子を軸配位子とした場合、どの原子で配位しているかをNMRスペクトルによって決めることができるであろうと考え、 $o$ -,  $m$ -,  $p$ -および $p$ -アミノ安息香酸を軸配位子としたテトラフェニルポルフィンコバルト(III)錯体について、そのNMRスペクトルを検討した。



## 実験

試料。  $[\text{CoTPP}(o, m, \text{or } p\text{-ABA})_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{CoTPP}(o, m, \text{or } p\text{-ABAE})_2]\text{Cl}$ , ABA, ABA-HCl および AB AE-HCl (TPP:  $\alpha, \beta, \delta, \delta'$ -テトラフェニルポルフィンジアニオン, ABA: アミノ安息香酸, AB AE: アミノ安息香酸エチルエステル, ABA-HCl および AB AE-HCl: ABA および AB AE の塩酸塩) を用いた。

## NMRスペクトルの測定

試料溶液は  $[\text{CoTPP}(\text{ABA})_2]\text{Cl}$  および  $[\text{CoTPP}(\text{ABAE})_2]\text{Cl}$  の飽和溶液、ABA, ABA-HCl および AB AE-HCl の ca. 10% (重メタノール) の重メタノール溶液が用いられた (内部基準 TMS)。

装置は Varian Associates Spectrometer HA 100 を用いて、 $20^\circ\text{C}$  で測定された。化学シフトは TMS から低磁場へ ppm で表はされている。

## 結果および考察

すべてのスペクトルにおいて、約 9 ppm (singlet) および 7.7~8.5 ppm (multiplet) のピークは、TPP リガンドの  $\beta$  プロトン とフェニルプロトンのシグナルに assign されている。

[CoTPP(ABA)<sub>2</sub>]Cl において、

Table 1

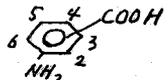
もしも ABA がカルボキシル基の窒素原子でコバルトに配位しているとする、[CoTPP(ABA)<sub>2</sub>]Cl のスペクトルの ABA に属するピークについての assignment は Table 1 の右3列のようになる。そして、配位 ABA のそれぞれの位置のプロトンの化学シフトを遊離体の ABA の対応するプロトンの化学シフトと比べ、その差を右5列に示した。この差は [CoTPP(ABA)<sub>2</sub>]Cl

	環プロトンの位置	[CoTPP(ABA) <sub>2</sub> ]Cl (O → Co)	ABA	差
p-体	2, 6	6.51	6.47	-0.04
	3, 5	2.32	7.58	5.26
m-体	2	3.04	7.32	4.28
	4	2.40	7.33	4.83
	5	6.00	7.02	1.02
	6	7.10	6.89	-0.21
o-体	3	1.66	7.80	6.14
	4	6.04	6.55	0.51
	5	6.55	7.21	0.66
	6	6.70	6.70	0

の ABA のそれぞれの位置のプロトンのうけている TPP リガンドの相対的な環電流効果とみる事ができるが、この Table から、配位 ABA のカルボキシル基のオルト位のプロトンのうけている効果は p-ABA では 5.26, m-ABA では 4.83 と 4.28, また o-ABA では 6.14 とかなりまちまちである。同様のことがメタ位およびパラ位のプロトンについてもみられる。

Table 2

a) Table 1 および 2 の環プロトンの位置



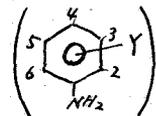
一方、ABA がアミノ基の窒素原子でコバルトに配位しているとする、ABA に属するピークについての assignment は Table 2 の右3列のようになる。配位 ABA のそれぞれの位置のプロトンの化学シフトをアミノ安息香酸の塩酸塩 (ABA·HCl) の対応するプロトンの化学シフトと比べると、その差は右5列のようになる。配位 ABA のアミノ基のオルト位のプロトンのうけている TPP リガンドの環電流効果は 5.01 ~ 5.09 (o-ABA は例外)、メタ位のプロトンのそれは 1.51 ~ 1.67、そしてパラ位のプロトンでは 1.05 ~ 1.08 と各々位置でよく揃っており、またパラ位よりメタ位よりオルト位の順に大きな効果を受けている。

	環プロトンの位置	[CoTPP(ABA)]Cl (N → Co)	ABA·HCl	差
p-体	2, 6	2.32	7.51	5.19
	3, 5	6.51	8.14	1.63
m-体	2	3.04	8.05	5.01
	4	7.10	8.18	1.08
	5	6.00	7.67	1.67
	6	2.40	7.67	5.27
o-体	3	6.70	8.21	1.51
	4	6.55	7.60	1.05
	5	6.04	7.70	1.56
	6	1.66	7.61	5.95

アミノ安息香酸エステル (ABAE) はそのアミノ基の窒素原子のみが配位原子となりうるので、この ABAE を配位した [CoTPP(ABAE)<sub>2</sub>]Cl について、同様にして配位 ABAE 中の各プロトンと ABAE·HCl との差は、上記の

[CoTPP(ABA)<sub>2</sub>]Cl 中の ABA のプロトンについて得た値と非常によく似ているのがみられる。この値は、また [CoTPP(toluidine)<sub>2</sub>]Cl 中の toluidine の各位置のプロトンに対するものともよく似ている。この様子を Fig. 1 に示す。

Fig. 1. 軸配位子の各位置のプロトンのうけといる TPP リガント<sup>a)</sup> の相対的ま環電流効果 (ppm)



軸配位子	(ppm)					
	1	2	3	4	5	6
ABA	p-		3,5			2,6
	m-	4	5		2	6
	o-	4	3	5		6
ABAE	p-		3,5			2,6
	m-	4	5		2	6
	o-	4	3	5		6
p-TD m-TD 2,4-XD			3,5			2,6
		4	5		6	2
			3	5		6

以上から、[CoTPP(ABA)<sub>2</sub>]Cl における ABA は、アミノ基の窒素原子がコバルトに配位していると考えられる。

Table 3 に [CoTPP(ABA)<sub>2</sub>]Cl のスペクトルのデータを示す。

Table 3

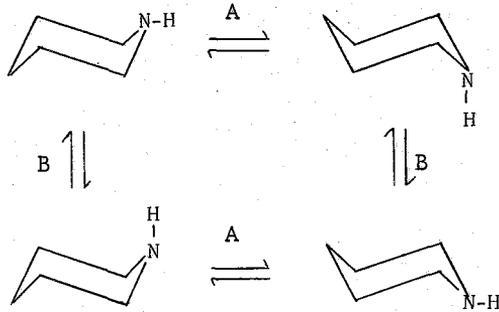
	ABA リガント <sup>a)</sup>					TPP リガント <sup>a)</sup>	
	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	β-H <sup>a)</sup>	γ=CH-H <sup>a)</sup>
p 俵	2.32(d, 2H)	6.51(d, 2H)		6.51(d, 2H)	2.32(d, 2H)	9.22	8.4~7.8
m 俵	3.04(s, 2H)		7.10(m, 2H)	6.00(m, 2H)	2.40(m, 2H)	9.20	8.4~7.8
o 俵		6.70(m, 2H)	6.55(m, 2H)	6.04(m, 2H)	1.66(m, 2H)	9.22	8.4~7.8

a) (s, 8H), b) (m, 20H).

s, d および m はそれぞれ singlet, doublet および multiplet.

(東大教養)竹内敬人

**目的・方法** 一般に1テロ原子とくにNを含む飽和複素環は、環の反転および1テロ原子の反転という二つの動的過程を含むため、その挙動は対応する炭素環化合物より複雑であり、その解析も困難である。ピペリジン(I)が良い例である。環



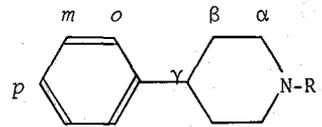
反転過程A, Nの反転過程Bによって、4種の conformer が可能になる。これら conformer の population を求める問題は、"lone pair とHの steric requirement の比較"の問題であり、多くの研究がなされてきた。残念ながら両過程とも、とくに過程BはNMR fastであるため、NMR吸収の面積比で直接比較することはできない。このため dipole moment,

NMR化学シフト, IRなどが用いられてきたが、結果はまちまちであり、IにおけるN-lone pairの orientational preferenceにはまだ問題が残っている。

最近米沢らはI, そのアルキル誘導体, 関連化合物の, CoおよびNi diacetylacetonate (Co(AA)<sub>2</sub>, Ni(AA)<sub>2</sub>) によるプロトンNMR contact shiftをこの問題に適用して興味ある結果を得ている。著者もまたKatritzky(英国U. of East Anglia)と共同して若干のピペリジン誘導体を用いて、N-lone pairの conformational preferenceの研究を進めていたので、これらAA錯体および最近問題となっている希土類錯体などによるcontact shiftを検討してみた。

対象とした化合物はトメチル-, トエチル- およびトイソプロピル-4-フェニルピペリジン(IIa, b, c)である。Iの誘導体-Co(AA)<sub>2</sub> or Ni(AA)<sub>2</sub>系でcontact shiftを測定する場合の最大の難点はピークの著るしいbroadeningである。このため正確な化学シフトの決定は勿論、吸収の確認すら困難であることが多い。ところが、II-Ni(AA)<sub>2</sub>系では、錯体濃度がかなり高くても、Ph-Hは訂かばかり読み取れる鋭い吸収を示すことがわかった。そこでこのPh-Hのcontact shiftを用いてIIの conformational analysisを試みた。

0.3~0.4 m moleのIIを0.4mlのCDCl<sub>3</sub>に溶かし、これにシフト試薬の一定量を加え、TMS(internal standard) lock modeで、JNM-MH-100を用いてそのプロトン化学シフトを記録した。吸収位置は拡大スペクトルについて、electronic counterで校正した。予備的測定によると濃度効果は小さく、contact shiftはたらしフト試薬/リガンドのモル比で決まるから、特に濃度の補正は行なわなかった。



- II a; R = Me  
b; R = Et  
c; R = *i*-Pr

**結果 (1) シフト試薬が共存しない場合**  $\text{CDCl}_3$ 中で測定したプロトンNMRスペクトルにおいて、IIとルキルヒポリジンとの主な相違は、後者では $\alpha\text{-He}$ と $\alpha\text{-Ha}$ の間にほとんど1ppmにも達する化学シフト差があるのに対して、前者ではその差が0.1ppmになっている点である。IIにおける $\alpha\text{-Ha}$ の低磁場シフトは、4-Phの磁気異方性効果によるものと考えられる。Ph-プロトンはsingletとしてあらわれる。また低濃度においてもスペクトルの形状に変化はないので、常温においてPhはequatorialに保たれている一方、 $-70^\circ\text{C}$ においても、過程Bはnmr fastであると考えられる。

**(2)  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ の効果**  $\text{Eu}(\text{DPM})_3/\text{II}$ 比0.1~0.5の高濃度条件でも、IIはparamagnetic shiftを示さない。オシアミン- $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 錯体の生成定数はまわめて小さいものと考えられる。

なお他の希土類シフト試薬、euroshiftoなどの効果も検討した。

**(3)  $\text{Ni}(\text{AA})_2$ の効果**  $\text{IIa-Ni}(\text{AA})_2$ 系において、ヒポリジン環プロトンは大きなparamagnetic shift ( $\Delta$ )を示す。

図1に、IIaの $\alpha, \beta$ および $\gamma$ -プロトン、N-Meの $\Delta$ 値を $\text{Ni}(\text{AA})_2/\text{IIa}$ 比に対してプロットした。

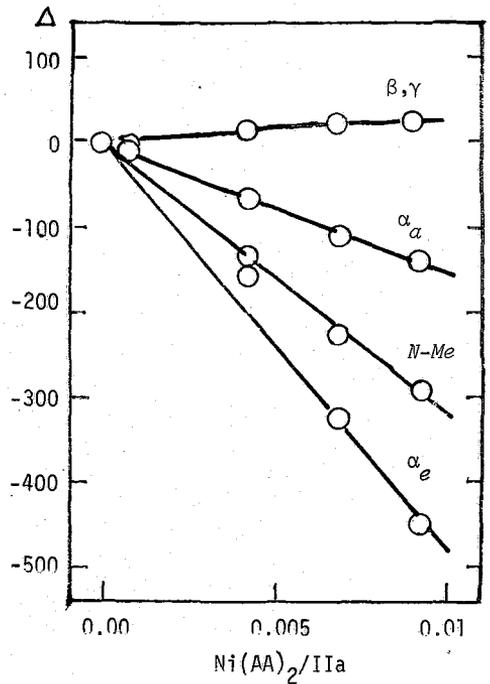
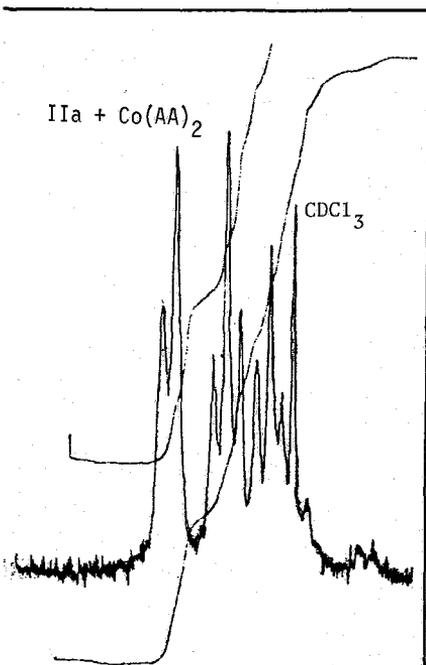


図1  $\text{IIa-Ni}(\text{AA})_2$ 系におけるparamagnetic shift

$\beta, \gamma$ -

プロトンが僅かながら高磁場にシフトしている。

この濃度範囲では、Ph-プロトンは5Hzほどの低磁場シフトがあるだけである。

$\alpha$ 位の2個のプロトンの $\Delta$ 値の比、 $\Delta\alpha\text{-He}/\Delta\alpha\text{-Ha}$ は図から明らかに3.21である。米沢らは1,4-ジメチルヒポリジンにおいて(1-Me基は100% equatorialとしている)、同じ比の値が3.36であると報告している。

しかしattenuation factorは、符号も大きさも、類似化合物とはかなり異っている。

(4)  $\text{Co}(\text{AA})_2$  の効果  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  による paramagnetic shift がほぼ contact shift (CS) に由来するのに対して,  $\text{Co}(\text{AA})_2$  による paramagnetic shift は, CS および pseudocontact shift (PS) の二つの項の寄りを含む。

$\text{IIa-Co}(\text{AA})_2$  系において,  $\text{Co}(\text{AA})_2/\text{IIa}$  比を 0 から 0.01 程度まで変化させていくと, 脂環プロトンは大きな paramagnetic shift を示す。その傾向はアルキルピヤリジンとほぼ等しいが,  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  の濃度が上ると broadening が著るしく, 正確な吸収位置を求めるのが困難になる。

一方は いの *singlet* であった Ph- $\pi$  プロトンは, モル比 0.005 付近ではつまり強磁場

側から *o*-, *m*-, *p*- $\pi$  プロトンにわかれてくる(図2)。

各濃度における化学シフトをモル比に対してプロットした(図3)。

$\text{IIa-Ni}(\text{AA})_2$  系の結果から考えると,  $\text{IIa-Co}$  系の shift は PS のみからなると近似してよい。PS は錯体の geometry によって決まる geometric factor に比例するから, 観測された *o*-, *m*-, *p*- $\pi$  プロトンのシフト比は, 各プロトンの geometric factor の比に一致するはずである。

表1に, lone pair が equatorial および axial の場合について, それぞれのプロトンの geometric factor をまとめた。lone pair が equatorial であれば, PS の符号は正となるはずだから, lone pair axial が優勢というこれまでの考えに一致する結論が得られる。

$\text{IIb}$ ,  $\text{IIc}$  についてもほぼ同じ結果が得られた。

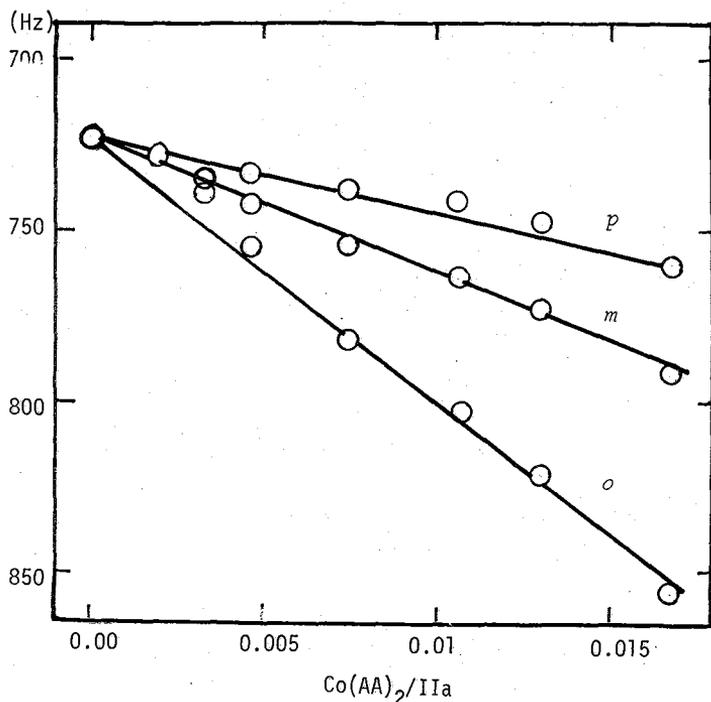


図3  $\text{IIa-Co}(\text{AA})_2$  系における Ph- $\pi$  プロトンの pseudocontact shift

表1 GEOMETRIC FACTORS FOR  $\text{IIa} (\text{M--Ni } 2.0\text{\AA})$

Orientation of lone pair		Ph&Pi parallel	Ph&Pi perpendicular
lone pair equatorial	<i>o</i> -H	0.00522(1.00)	0.00517(1.00)
	<i>m</i> -H	0.00239(0.46)	0.00231(0.45)
	<i>p</i> -H	0.00176(0.34)	0.00176(0.34)
lone pair axial	<i>o</i> -H	-0.00519(1.00)	-0.00957(1.00)
	<i>m</i> -H	-0.00316(0.61)	-0.00287(0.30)
	<i>p</i> -H	-0.00209(0.40)	-0.00209(0.22)

主はN原子を有する分子のEu<sup>III</sup>による<sup>13</sup>C化学シフトへの効果

(日立・那珂) 羽生孔昭, (茨大・理) 〇平山昌甫

[序] 電子スピンと相互作用している系のNMRの解析により、そのコンタクトシフト、擬コンタクトシフト、核の緩和時間の変化から、主に有キラジカルと遷移金属錯体の電子構造に関する知見が得られている。しかしこれらの系のNMRの線中は電子スピン緩和時間 $\tau_s$ にはほぼ比例して増大し、<sup>(1)</sup>有キラジカルはもとより、遷移金属錯体、特にCo<sup>II</sup>、Ni<sup>II</sup>の場合でさえ、一般に $\tau_s$ は大きすぎ、シャープな吸収線が得られな。また、更にコンタクトシフトより付定数 $A_i$ を求めた場合等、一般に $\tau_s^{-1} \gg A_i$ <sup>(2)</sup>がシャープなNMR吸収線観測に要求される。そこで、普通は電子スピンを分子種間に非常に早く交換させるか、あるいは過剰の自由配位子と共存する錯体の場合のように、非常に早くスピン源との結合を断続的に切る<sup>(3)</sup>ことにより、見かけの $\tau_s$ を小さくし、あるいは $\tau_s^{-1} \gg A_i$ を満足させて、正確なシフトの値を得ている。

一方、rare earth 金属錯体では、電子のスピン-軌道相互作用が大きく、格子振動と強く相互作用する<sup>(4)</sup>で一般に鉄族錯体とは異なりスピン緩和時間が小さく、配位子の常磁性シフトしたピークの線中も常温付近で非常にシャープである<sup>(5)</sup>ことが期待される。事実、最近 Hinckley などの研究者により溶液中でEu(DPM)<sub>3</sub>に試料を結合させて、非常にシャープなシフトピークが観測された<sup>(6)</sup> (しかも主にこのシフトは擬コンタクトシフト(p.c.s.)とされているため、式(1)を用いて配位子内の

$$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)_i = -\frac{\beta^2 S(S+1)}{27kT} \frac{(g_1 + g_2 + g_3)}{r_j^3} \left[ \left( g_1 - \frac{1}{2}g_2 - \frac{1}{2}g_3 \right) (3\cos^2 X_j - 1) - \frac{3}{2}(g_2 - g_3) \sin^2 X_j \cos^2 \Omega_j \right] \quad (1)$$

各プロトン $H_j$ について、 $r_j^{-3}$ と $(\Delta H/H)_i$ はほぼ直線関係になることが確かめられ、中心金属とプロトンの距離 $r_j$ だけが主なfactorになることがわかってきた。したがってこの方法は複雑なスペクトルを引き延ばし、解析するに大きな偉力となっている。しかし残念なことはこのようにrare earth 金属のβシグマ錯体のadductの分子構造はまだよく理解されておらず、したがって(1)式中のgテンソルの主軸と $r_j$ -Me<sup>III</sup>ベクトル内の角 $X_j$ ,  $\Omega_j$ が不明であり、正確な $(\Delta H/H)_i$ の相対値がつかめない。

Rare earth 金属錯体中の<sup>13</sup>Cの常磁性シフトに関する研究は見あたらないので、本研究では、特に配位子中の<sup>13</sup>Cの常磁性シフトの性質を調べ、 $\eta=1$ 、プロトンのシフトデータと関連付けて、二本のAdductの構造を探ることが目的である。

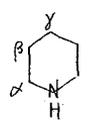
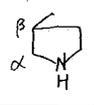
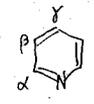
[実験] <sup>13</sup>C測定試料は、ピロリジン、ピロリジン、ピリジン、ピロール<sup>(7)</sup>の4種で試料濃度をすべて、作積比で濃度(CHCl<sub>3</sub>)1に對して0.2とし、また各試料溶液についてそれぞれEu(DPM)<sub>3</sub> (DPM=dipivaloyl methane)の濃度、0, 0.12 M/e,

0.24 M/l の 3 種を調製した。また一部、 $CCl_4$  中でも測定した。なお、試薬はすべて市販品を用いた。NMR 装置は、日立製 R-20B に炭素ニフト R-206C と、プロトンワイドバンドデカフラー R-208 PWD を接続し、15.08 MHz の周波数授引により測定した。 $^{13}C$  はすべて天然存在比のもので、日立製積算器 A-1600A により 25~90 回積算して、S/N を向上させた。試料温度はすべて  $34^\circ C$  である。

[結果と考察] Adduct 配位子の各炭素の  $CHCl_3$  からシフトおよび  $Eu(DPM)_3$  の 2 種の濃度での  $^{13}C$  常磁性シフトを ppm 単位で表 1 に示す。従来の遷移金属錯体の場合と同じく、free ligand  $\Rightarrow$  coordinated ligand の交換が十分早いと考えられ、 $Eu(DPM)_3$  の濃度と配位子の測定シフトは、各炭素ごとの濃度と異なる勾配で直線関係となる。ピペリジン、ピリジン  $\sim Eu(DPM)_3$  系をそれぞれ図 1, 2 に示す。またこれら直線の勾配から得られた相対的常磁性シフトを表 2 の枠欄に示す。

(1) ピペリジン：常磁性シフトを  $\rho, \sigma, \delta$  のみとし、又序に述べたように解像効果 ( $X_j, \Omega_j$ ) を無視して、 $R_{Eu-N} = 2.36 \text{ \AA}^{(6)}$  として、 $1/r_j^3$  により大ざっぱに  $\rho, \sigma, \delta$  の相対値を見積ると、表 1 の枠欄・称になる。明らかに、 $1/r_j^3 \sim \delta^{13}C$  (実測) は直線にならず、 $\beta$  位が異常な正のシフトを言われている。(Eu 錯体 adduct では配位子は  $\beta$  ジケトンを除いてすべて負のシフトを示し、 $\rho, \sigma, \delta$  は負であることがわかっている。プロピレンの場合) (しかし主に  $\sigma, \delta$  が支配的であると考えるべきである。ピペリジン  $\sim Ni(AcAc)$  系における  $\delta^{13}C_{\beta}$  は、スピンの極により大きな負の値を持つことが示されており、Eu 錯体の場合  $C_{\beta}$  に大きな負のスピンの誘起を誘起させる機構を考えた方がよいと思われる)。なおこの場合とは少し異なる adduct ではあるが、 $Eu(\beta DK)_4 HP$

Table 1 Relative  $^{13}C$  Paramagnetic Shift \*

Compds	Conc. of sample (M/l)	Position	$\delta^{13}C$ from $CHCl_3$ (ppm)	Paramag. $\delta^{13}C$ (ppm)		Relative paramag. $\delta^{13}C$	Relative $1/r_j^3$ **
				$Eu(DPM)_{0.12 M/l}$	0.24 M/l		
	1.69	$\alpha$	+30.3	-6.7	-14.1	-1.00	1.00
		$\beta$	+50.6	-0.1	-0.4	-0.02	0.32
		$\gamma$	+52.6	-1.4	-2.4	-0.19	0.24
	1.99	$\alpha$	+30.6	-6.0	-12.0	-1.00	1.00
		$\beta$	+52.1	+0.5	+0.8	+0.07	0.36
	2.09	$\alpha$	-72.6	-4.0	-7.9	-1.00	1.00
		$\beta$	-46.2	+0.4	+0.6	+0.08	0.34
		$\gamma$	-58.5	-1.5	-2.5	-0.34	0.25
	2.45	$\alpha$	-40.6	+0.05	-0.07	$\sim 0$	
		$\beta$	-30.9	+0.14	-0.19	$\sim 0$	

\* in  $CHCl_3$ .

\*\*  $R_{Eu-N} = 2.36 \text{ \AA}$  とした。

M-0 2.36 Å

(P=ピロリジン)において、Pの $\alpha, \beta, \gamma$ 各プロトンのシフトは、 $\beta$ ジケトンの1,3位の置換基の電気陰性度によりかなり異なっていることが報告されている<sup>(8)</sup>で、今の場合常磁性シフトのみで解釈するのは危険である。

(ii) ピロリジン: (i)と同じく  $C_p$ にP, C,  $\delta$ では理解しにくく大きな正のシフトが見られる。

(iii) ピリジン: 表1の値より、やはり  $\delta^{13}C$  と  $1/P_2$  との直線性は全く成立せず、 $C_p$ に大きな正のシフトが含まれている。一方ピリジン~Ni(AcAc)系での  $\delta H$  は、C, Sにすべて負であり<sup>(9)</sup>。又、目下測定中のEu系での  $\delta H$  のデータと合わせて検討する予定である。

(iv) ピロール: 配位能力が弱く、シフトはほとんど見られなかった。

以上の結果、およびEu(DPM)<sub>3</sub>のDPMのプロトンと炭素のピークが、adductを形成することにより移動することから、少なくとも、飼料分子はEuと配位結合を作り、同時にすでに結合しているDPMの結合状態が少し変化したことは明らかであり、すでに報告されている、Eu(DPM)<sub>3</sub>Py<sub>2</sub> (Py=ピロリジン)はEu(DPM)<sub>3</sub>より飼料に対するシフト能力が強いと云う事実<sup>(10)</sup>等も考え合わせて、やはりadductの構造解明の糸口となることが期待される。

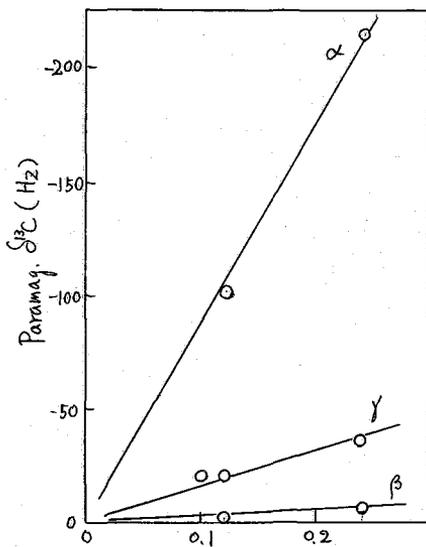


Fig. 1 Plots of Paramag.  $\delta^{13}C$  vs. conc. of Eu(DPM)<sub>3</sub> for Piperidine

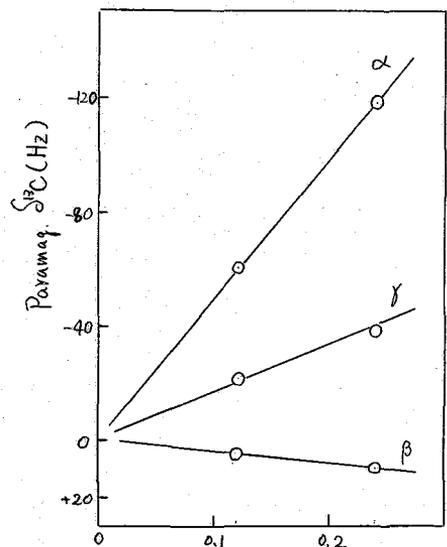


Fig. 2 Plots of Paramag.  $\delta^{13}C$  vs. conc. of Eu(DPM)<sub>3</sub> for Piridine

文献 (1) N. Bloembergen and L. O. Morgan, J. C. P., 34, 842 (61). (2) H. M. McConnell and D. B. Chesnut, J. C. P., 28, 107 (58). (3) A. Carrington and A. D. McLachlan "Introduction to Magnetic Resonance" P. 173. (4) G. N. La. Mar, W. Dew. Horrocks, Jr, and L. C. Allen, J. C. P., 44, 2126 (64)

(4) C. C. Hinckley, J. A. C. S., 92, 5160 (69), E. Wenkert et al, J. A. C. S., 92, 5734 (70). (6) 柴田了, 第18回銻培化学討論会報告集 P185. (7) 森島了, 第9回NMR討論会報告集 P1. (8) 岡島了, 第18回銻培化学討論会報告集 P253. (9) J. A. Hopp and R. L. Ward, J. C. P. 32, 1211 (63). (10) J. K. M. Sanders and D. H. Williams, Chem. Comm., 1970, 422.

(日立邦珂) O 羽生礼昭, 菱田真三郎

C. C. Hinckley が  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  Py によりコレステロールの核コンタクトシフトを測定<sup>1</sup>して以来、この種の希土類元素の錯化合物は Shift Reagent の名で広く用いられるようになってきた。これら錯化合物を試料に加えると、試料のスペクトルは希土類元素イオンまでの距離の3乗分の1に比例して、シフトし、その線幅は著しく広がることがあるので、高価な高周波数の NMR 装置を使うことなく、分解能のよいスペクトルが得られる。また、Joe E. Maskerkey<sup>2</sup> により Ge-ポルフィリン系が Shift Reagent として使えるとの報告がある。これは Eu, Pr 系と異なり、試料が酸のときでも使用でき、シフトの機構が異なるので線幅の広がりも ~~4~~ ほとんどないことを報告している。ここでは最も広く利用され市販されている  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  (同仁薬化学研究所) を用い、N,N-Dimethylamide, N,N-dimethylacetamide などのアミド類; n-Butyl Ether, n-Butyl Ethyl Ether などのエーテル類; Methyl Ethyl Ketone などのケトン類; Ethyl Acetate などのエステル類; について約20種の試料のスペクトルを測定した。報告する内容は主に二つに分けられ、その一つは N,N-Dimethylformamide の N12 について二つのメチル基の同定が、 $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  の添加量を変えることにより容易にできること、その他は、そのシフト量からケトン類、エーテル類、エステル類の化合物についての程度の分子の形についての知見が得られるか、である。

### 実験

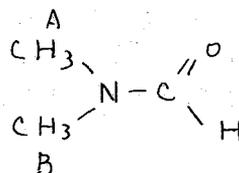
装置は日立製 60 MHz 用 R-20B, 90 MHz 用 R-22 を用い、External Lock, TMS 内部標準で測定した。Eu(DPM)<sub>3</sub> と TMS は目立つ相互作用がないことは、D. F. Evans<sup>3</sup> の磁化率の測定法を利用して確認した。すなわち二重試料管を用い、外部には溶媒、~~Eu(DPM)<sub>3</sub>~~ と TMS, 内部の細い管には初め溶媒、Eu(DPM)<sub>3</sub> と TMS 次に溶媒、Eu(DPM)<sub>3</sub>, 試料, と TMS をいれ TMS 信号を測定し、各測定において、二つの TMS 信号コピーの位置の差に目立つ変化はなかった。試料は市販品(和光純薬, 東京化成)をそのまま、マイクロピペットで 20  $\mu\text{l}$  とり、それに Eu(DPM)<sub>3</sub> を約、10 mg, 20 mg, 30 mg を加え、それに溶媒として  $\text{CCl}_4$  を加えて全量 0.4 cc にして使用した。ただし N,N-Dimethylacetamide は  $\text{CCl}_4$  溶媒で変質したので  $\text{CHCl}_3$  を溶媒として使用した。測定した試料は N,N-Dimethylformamide, N,N-Diethylformamide, N,N-Dimethylpropionamide, methylacetamide, N,N-Dimethylacetamide, n-Butyl Ether, n-Butyl Ethyl Ether, Methyl Ethyl Ketone, Methyl n-Propyl Ketone, iso-Propyl Acetate, n-Butyl Ethyl Ketone, Methyl Isobutyl Ketone, Ethyl Propionate, Ethyl Acetate, n-Propyl Propionate, n-Propyl Acetate, n-Butyl Acetate である。

# 主な測定結果と考察

## 1. Dimethylformamide

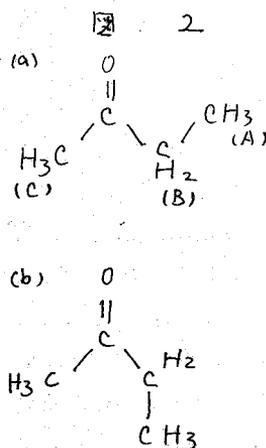
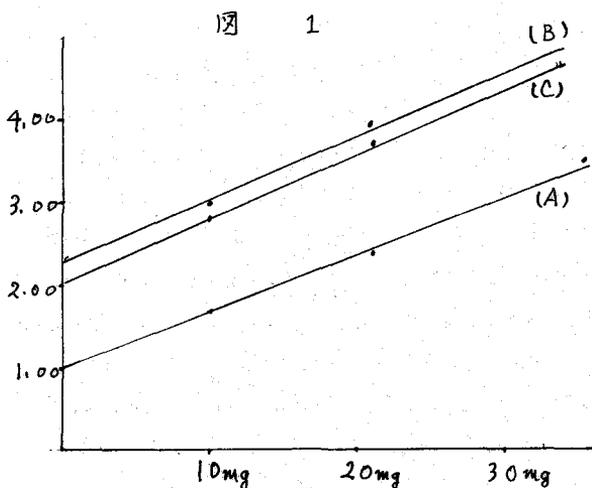
表 - 1

mg	CH <sub>3</sub> (A)	CH <sub>3</sub> (B)	H
0	2.86	3.00	8.00
10	3.62	3.40	9.49
20	4.38	3.77	10.89
29.4	4.94	4.08	11.96
43.5	6.02	4.62	14.02
全シフト量	3.16	1.62	6.02



測定結果は  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  の添加量 mg と化学シフト ppm で表-1 に示されている。最後の行は 0 mg と 43.5 mg でのシフトの差を示している。シフト量は上述の測定範囲内 (0 ~ 43.5 mg) では濃度に比例している。また CH<sub>3</sub> 基の信号は高磁場側のもは低磁場側のものに比べて約 1.88 倍のシフトを起している。Eu(DPM)<sub>3</sub> は C=O の O に配位していると考えられるので O に対し cis 位の CH<sub>3</sub> の方が trans 位の CH<sub>3</sub> に比べて Eu<sup>+++</sup> に近くにあることになり、大きなシフトを起すと考えられる。すなわち高磁場側の信号が cis 位の CH<sub>3</sub> と同定することができる。この CH<sub>3</sub> の同定は carbonyl-amide の磁気異方性効果、核オーバ-ハラザー効果の測定より同定することができるが、その実験や考察に要する努力から考えると、この方法は非常に容易である。また Ni(II) 錯体によるコンタクトシフトを利用して R. B. Wayland<sup>4</sup> たちにより同じ同定がなされているが、擬コンタクトシフトが支配的である Eu(DPM)<sub>3</sub> を使用する方がより確実であると考えられる。

## 2. Methyl Ethyl Ketone



測定結果は図1で横軸はEu (DPM)<sub>3</sub> 添加量, 縦軸は化学シフト (PPM) で示してある。図1で特徴的なのはCH<sub>3</sub>(C)とCH<sub>2</sub>(B)がほぼ同じシフトを起していることと, CH<sub>3</sub>(A)は前者に比べおずが少しシフトを起していることである。C-Cのまわりの内部回転があり図2のaとbの形がとれるとするとCH<sub>2</sub>の平均位置はaとは異なり, Oからの距離は近くなり, CH<sub>3</sub>(C)より大きなシフトをしなければならぬ。しかし測定結果は同じシフトを示しているので, 図2のaの形がより適当であるように思われる。またCH<sub>3</sub>のシフトもかなりあるのでこの面から考えてもaの形がより妥当である。なおこの分子に関してはマイクロ波吸収による回転スペクトルが測定されており, CH<sub>3</sub>(C)の内部回転によるスペクトルを観測されているが, 他の内部回転の自由度に対してはポテンシャルが高く, 我々の結果と矛盾がない結果になっている。

### 3. n Butyl Ether と n Butyl Ethyl Ether.

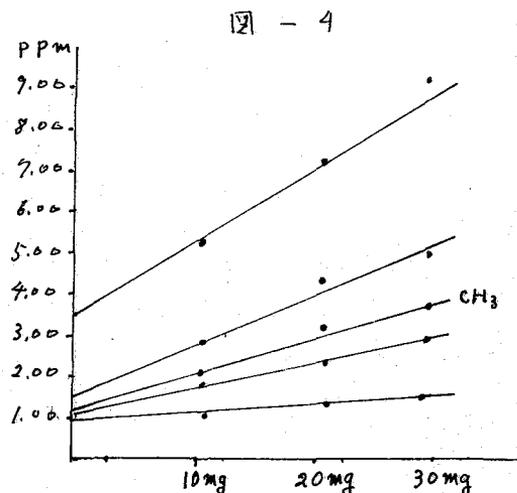
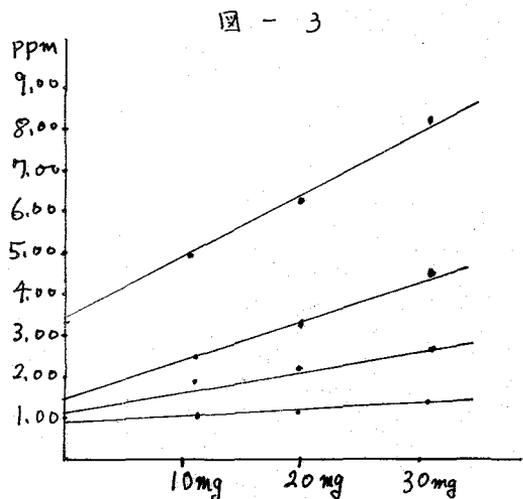


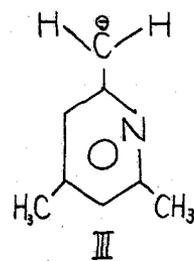
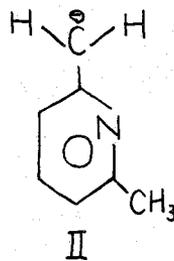
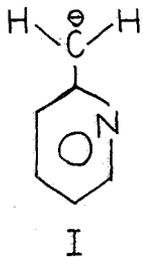
図-3にはn Butyl Ether, 図-4にはn Butyl Ethyl EtherのシフトとEu (DPM)<sub>3</sub>の添加量との関係が示されている。図-4のCH<sub>3</sub>の印のあるスペクトル以外はn-Butyl Etherとn Butyl Etherではほとんど同じシフトの傾向を示している。β位のプロトン(=CH<sub>2</sub>)の信号はCH<sub>3</sub>印のある直線のすぐ上の直線であり, その勾配はCH<sub>3</sub>印の直線より大きくなっている。-CH<sub>2</sub>-ではCH<sub>3</sub>に比べHが1つ少いので, その平均位置が異なり-O-からの距離が近くなるためシフト量が大きくなっていると考えられる。

#### 文献

1. C. C. Hinckley, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5160 (1969)
2. Joe E. Markasby, Malcolm E. Kenney, J. Amer. Chem. Soc., 93, 2060 (1971)
3. D. F. Evans, J. Chem. Soc., 2003 (1959)
4. B. B. Wayland, R. S. Drago, and H. F. Kenneike, J. Amer. Chem. Soc., 88, 2455 (1966)
5. Louis Pierce, C. Kon. Chang, Michiro Idayashi, J. Mol. Spectro., 33, 449 (1969)

## 1. はじめに

芳香族に窒素原子を含むベンジル型カルバニオンのNMRスペクトルは現在ほとんど測定されていない。そこで下図に示すI、II、IIIのようなカルバニオンのNMRスペクトルの測定をおこないこれらの芳香族における電荷分布について考えてみた。



## 2. 実験

真空で精製した $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -ピコリン、2,4-、2,6-ルチジン、2,4,6-コリジンといった一連のメチル置換ピリジン化合物とフェニルリチウム或は $n$ -ブチルリチウムをTHF又はベンゼン或はヘキサンを溶媒にして高真空下( $1 \times 10^{-5}$  mmHg程度)で反応させた。その結果得られたカルバニオンのNMRスペクトルの測定にはTHF又はDMEを溶媒に用いた。これらの実験の結果、上の図に示したI、II、III以外の $\beta$ -、 $\gamma$ -ピコリンをして2,4-ルチジンのカルバニオンについてはその測定したNMRスペクトルが複雑で解析できなかった。なおこの実験においては、有機リチウム化合物を使って対カチオンがリチウムであるカルバニオンを生成させたけれどこの他に対カチオンとしてナトリウムとカリウムが考えられる。そこでNa-K合金と反応させて合成をおこなったが生成物が溶媒にとけなかったためにNMRの測定はできずしてまたLiとの比較もできなかった。

NMRスペクトルは、60 MHz、35°Cで測定し、化学シフトは溶媒のTHF或はDMEの高磁場側の吸収をTMSから1.79 ppm、3.28 ppmとして算出した。

## 3. 結果と考察

得られたカルバニオンと関連する化合物のNMRスペクトルから化学シフトの値を表1に示す。また結合定数については次のようになった(単位Hz)。

I	$J_{34} = 9.0$	$J_{35} = 1.5$	$J_{36} = 1.0$	$J_{45} = 6.5$
	$J_{46} = 1.9$	$J_{56} = 5.5$		
II	$J_{34} = 8.4$	$J_{45} = 6.0$		

この結果からそれぞれ対応する $J_{34}$ と $J_{45}$ の値に共通性が見出せる。

表1. カルバニオンと関連する化合物の化学シフト (ppm. in THF)

	3-H	4-H	5-H	6-H	CH <sub>2</sub> or CH <sub>3</sub>
	5.68	6.08 <sub>s</sub>	4.87 <sub>s</sub>	6.92	2.53 <sub>s</sub>
	6.09 <sup>1)</sup>	6.30	5.50	6.30	1.62 <sup>2)</sup>
	7.34 <sub>s</sub>	7.56	7.05 <sub>s</sub>	8.42	2.48 <sub>s</sub>
	5.59	6.11	4.87	—	2.45
	6.92	7.44	6.92	—	2.45
	5.47	—	4.83	—	2.44
	6.78	—	6.78	—	2.26, 2.44

ここで、得られた化学シフトをもとに次の点について考察した。

A. 電荷分布

表1におけた化学シフトの値から電荷分布の状態を評価することが可能である。そこで単位電荷当りの化学シフトを10ppmとすると、I、II、IIIのカルバニオンの負電荷は次の通りになる。これらの値をベンジルカルバニオン(IV)と比較して表に示した。

	3-位	4-位	5-位	6-位
I	-0.16 <sub>s</sub>	-0.15	-0.22	-0.15
II	-0.13	-0.13	-0.20 <sub>s</sub>	—
III	-0.13	—	-0.19 <sub>s</sub>	—
IV	-0.10 <sub>s</sub>	-0.08 <sub>s</sub>	-0.16 <sub>s</sub>	-0.08 <sub>s</sub>

これらの値から次のような点が特徴としてあげられる。

1. 各カルバニオンとも4-, 3-, 5-位つまりメチレン基に対して *m*-, *o*-, *p*-位の位置に対応する順に負電荷の増加がみられる。しかし、*m*-位にもかなりの電荷が分布していることから電荷が芳香核に局在化する一般の共鳴構造に従った電荷分布との間に若干の差異がみられる。これはベンジルカルバニオンの傾向と一致している。

2. I、II、IIIの一連の化合物の各位における電荷の分布状態がほぼ同じであることがわかる。

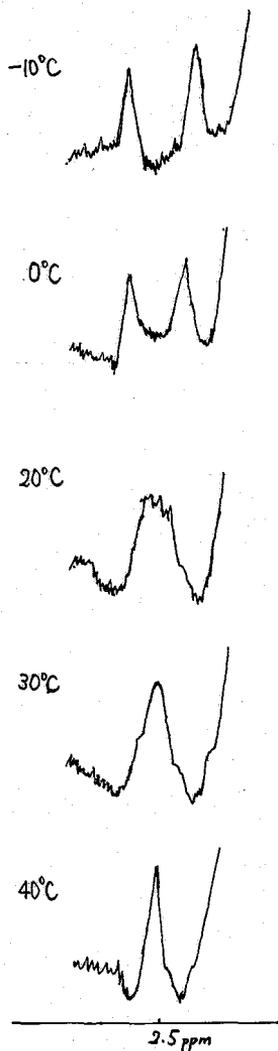
3. IとIVと比較するとIの方が負電荷の値が大きい。これは芳香核にある窒素原子の効果であることは容易に理解できる。そこでこのことからIの方がIV

よりも安定であるという考え方を導くことができる。

### B. メチレン基の水素原子の非等価性

ここでIのメチレン基のNMRスペクトルについて考えてみる。メチレン基の水素は他の芳香核水素に比較して中の広い吸収を示している。この原因については速報で次のような三つの可能な理由を示した。<sup>3)</sup>

1. 窒素原子の四重極緩和による効果
2. 芳香核水素とのスピン結合による効果
3. メチレン基の2個の水素の非等価性による効果



Iのメチレン基の吸収は $\alpha$ -ピコリンのメチル基の吸収より低磁場にシフトしているが、これはメチレン基の炭素原子が $sp^2$ 混成に近い配置をとっており、芳香核とメチレン基は同一平面上にあると考えられる。その結果メチレン基の水素原子は非等価となり中の広い吸収を示しているものと推定される。この点を明らかにするために温度を変化させて測定したスペクトルを図1に示す。その結果 $-10^\circ\text{C}$ でピークの分裂が起り予想通り2個の水素原子の非等価性が明らかとなった。 $30^\circ\text{C}$ では吸収はほぼ中の広い一本のピークとなり、さらに $40^\circ\text{C}$ ではかなりシャープなピークになっている。

### References

- 1) V. R. Sandel and H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2328 (1963).
- 2) R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker and G. A. Olah, *ibid.*, **88**, 1272 (1966).
- 3) K. Konishi, K. Takahashi, and R. Asami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2281 (1971).

図1. メチレン基の吸収の温度変化

1,3-Dioxolan-4-one類における long range coupling constant  
と立体構造

(東理大・薬) 〇茂部喜博・滝谷昭司

(日本電子) 鈴木昭夫・外山 紘

1 表紙化合物では, その2-Hと5-H間に double path mechanism によるかなり大きな long range coupling がみられ<sup>1,2</sup>, しかも cis 間と trans 間で coupling の大きさに差のある事から, これらのシグナルの帰属や 2,5-二置換体の cis-trans 異性体の確認手段に利用出来るものと考えられる。そのためにはこの long range coupling と cis-trans 異性の関係を明らかにしておく必要があり, すでに著者は 2-trichloromethyl-5-phenyl 体の cis-trans 異性体について trans 間の coupling が cis のそれより大きく, 従って通常の炭素鎖にみられる W 序列が成てはまらない事を報告してきた<sup>3</sup>。ところでこの double path の中, 結合4個と結合5個のどちらの path を伝わるかまたはどちらの path による寄与が大きいかはこの coupling のメカニズムや分子構造の上からも興味がある。今回は他のプロトンによるスペクトルの複雑化をさけるためと, 合成上の理由から trichloromethyl 基(-CCl<sub>3</sub>)を導入した化合物(表1)について検討した。その中特に 2-trichloromethyl 体についてのスペクトル解析から long range coupling の符号を定める事ができたので, その結果を報告する。また最近 nmr スペクトルのシグナル帰属に Eu や Pr 試薬がさかんに使用されているが, 本研究でも幾つかの試料について Eu による induced shift を測定したのでその結果も報告する。

2 使用した試料(表1, 化合物 I~V)はいずれも各々相当する α-オキシ酸とアルデヒドの南環反応により合成し, 減圧蒸留または再結晶により精製したものを使用した。試料は繰返し脱気後封管し, いずれも CCl<sub>4</sub> 溶液(約 15%) , 室温にて測定した。内部標準および内部ロックシグナルとして TMS を使用し, スペクトルの測定は 60 MHz および 100 MHz 周波数掃引モードで行った。化学シフトは全掃引幅として ±0.1  $\tau$ , スピン結合定数は ±0.05  $\tau$  の精度で周波数カウンターを用いて測定した。

3 スピン系 ABC タイプの解析は周波数のみを考慮した島内一郎による IBM 7090 用プログラム<sup>4</sup>を IBM 1620 用に変更したものを用いて行った。またシフト試薬として市販の Eu(fod)<sub>3</sub> を用い, 各々の試料の CCl<sub>4</sub> 溶液に一定量ずつ添加して測定した。

3 5-trichloromethyl 体(化合物 II)の nmr スペクトルは 5.24  $\tau$  に 5-H (doublet,  $J=1.5$   $\tau$ ), 4.23  $\tau$  と 4.37  $\tau$  に 2-H のシグナルを与えるが, 2-位メチレンプロトン間の geminal coupling はほとんど零であり, 低磁場側の 4.23  $\tau$  のシグナルのみが 5-H との long range coupling により doublet ( $J=1.5$   $\tau$ ) を示すだけでスペクトル解析には適さない。図1には 2-trichloromethyl 体(化合物 III)の 100 MHz nmr スペクトルを示した。5.42  $\tau$  と 5.58  $\tau$  に 5-位メチレンプロトンの, 4.16  $\tau$  に 2-H のシグナルがみられ, 典型的な ABX タイプのスペクトルが得られたのでまず ABX タイプの近似解析を行った。X 部方では combination band がみられず, 従って全帯で 12 本の遷移が現われており, 図のように高磁場側から順次各遷移に番号をつけた。常法の解析<sup>5</sup>から次の結果が得られた。  $\nu_A - \nu_B = 15.0$   $\tau$ ,  $\nu_B - \nu_X = 126.9$   $\tau$ ,  $|J_{AB}| = 15.1$   $\tau$ ,  $|J_{AX}| = 0.2$   $\tau$ ,  $|J_{BX}| = 1.4$   $\tau$ 。また  $J_{AX}$  と  $J_{BX}$  は同符号をとる。

coupling constantの相対符号決定には spin tickling や partial decoupling が用いられており、spin tickling も行って見たが、各遷移の間隔が小さいため特定の遷移のみを照射し、しかも2種の分裂を区別する

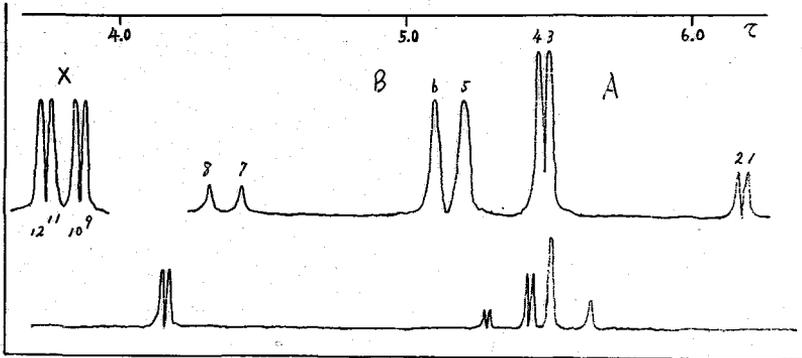


図1. 化合物(III)の100MHz NMRスペクトル

事が困難でありうまく行かなかった。そこで Freeman の方法により AB 部分の partial decoupling による X 部分のスペクトルの変化を調べて符号決定を行った。すなわち、 $J_{AB}$  は通常のメチレンプロトンの geminal coupling であり、普通の大きさの値を有しているためその符号は負と考えられ、従って  $J_{AX}$ ,  $J_{BX}$  共に正の場合と、負の場合について AB 部分の遷移を partial decouple した際の X 部分のスペクトルの変化を調べた。図2には、partial decoupling による X 部分のスペクトルを示した。(a) は図1の遷移1と2、(b) は3と4、(c) は5と6、そして (d) は7と8 を各々同時に照射した際のスペ

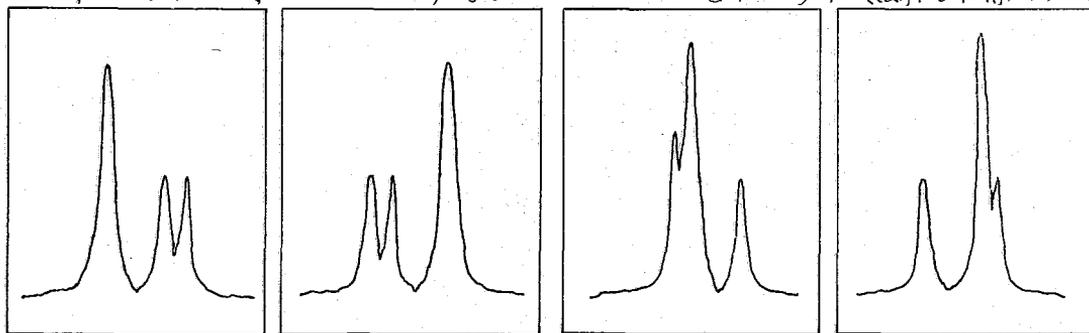


図2. (a) (b) (c) (d)

クトルである。これは  $J_{AX}$ ,  $J_{BX}$  が正の符号をとる場合の条件に一致し、従って  $J_{AX}$ ,  $J_{BX}$  共に  $J_{AB}$  とは反対符号を持つ事が判った。そこで上で得られた数値を用い、3スピンス系 ABC タイプのプログラムにより最小自乗を行わせてみたら近似解析で得た値とはほとんど一致した。ところで、脂肪酸エステル類については spin decoupling の実験から  $J_4$  が負、 $J_5$  が正の符号をとる事が報告されており<sup>7</sup>、本研究で取扱った 1,3-dioxolan-4-one においてはその double path 中1位のO原子を伝わる場合には結合4つで符号は負、一方3位のO原子から4位CO基を伝わるならば結合5つゆえその符号は正と見る事が予想される。前述のようにW字則が成り立たない事および上の結果から、この系のO原子を経る long range coupling は後者の3位のO原子から4位CO基を経る結合5位のpathを伝わる方が優先している事が結論される。

さて次に図1のAB部分のシグナルの帰属について考えた。まず、5-位メチレンプロトンの化学シフトにおよぼす2-位  $CCl_3$  基の効果としては①結合を通じた inductive effect ②空間を通じた magnetic anisotropy や polar effect ③2-位に  $CCl_3$  基が結合する事によって生ずる5員環の conformation の変化による C-O の bond aniso-

tropy が考えられる。この中 (a) は cis-trans で一定と考えられ、(b) についても他の置換基との比較から cis と trans でほとんど差がみられないように考えられる。それで (b) が重要と考えられ、その際空間的に近くにくる置換基と cis-位のプロトンが他より大きな影響を受け易い。それ故、基準の未置換体(化合物 I) に比べてより大きくシフトしている低磁場側のシグナルが 2-位  $CO_2$  基と cis-位にあるプロトンと帰属される。

シグナルの帰属に有効な手段として、NOE やシフト試薬の利用があり、NOE についての測定も行ってみたがはっきりした結果は得られなかった。シフト試薬として、Eu(DPM) は溶解性が悪く測定出来ないで Eu(fod) を使用した。図 3 にはモル比とシフト量をプロットした結果を示した。(a) の化合物(III) では全てのプロトンが大きな傾

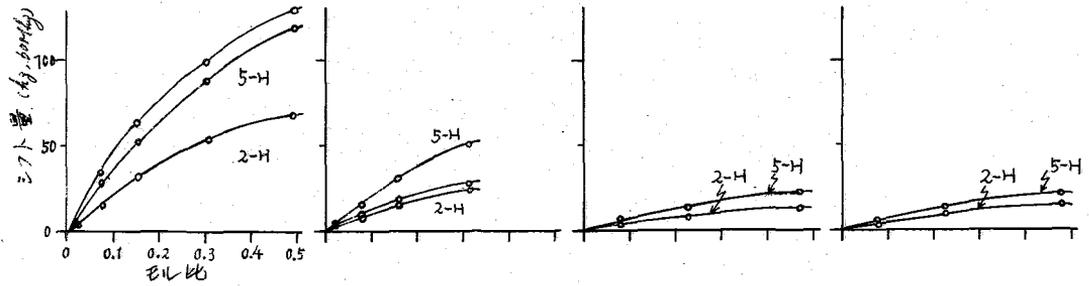


図 3. (a) 化合物(III) (b) 化合物(II) (c) 化合物(IV) cis 体 (d) 化合物(IV) trans 体

斜を示しているが、5-位メチレンプロトンの中低磁場側のシグナルが他より大きく動いている。ここで、(b) の化合物(II) では 5-H の傾斜は大きいが、2-位メチレンプロトンは両方共傾斜が小さくまたほとんど差がみられない。さらに、(c) と (d) の化合物(IV) の cis-体と trans-体では、その 2-H、5-H 共にほとんど等しい傾斜を示し期待された差がみられなかった。この系では分子中の  $CO$  基や  $O$  原子のたぐ、その complex も複雑となり、Eu が分子のどこにつくかが明らかになれないとシグナル帰属に利用出来ずさらに多くなりデ-フェ-ル化が必要であると思われる。

さて、前述した trans 側の coupling が cis 側のそれより大きいと言う事を利用すると、図 1 の AB 部分の中低磁場側のシグナル(B プロトン) が 2-位  $CO_2$  基と cis 位にある 5-位プロトンに、従って高磁場側のシグナル(A プロトン) はそれと trans 位にある 5-位プロトンに帰属される。この帰属は上に述べた 2-位  $CO_2$  基の magnetic anisotropy や polar effect による影響を考慮しての帰属と一致する。表には本研究で扱った試料の nmr デ-ターをまとめて示した。

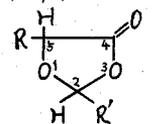
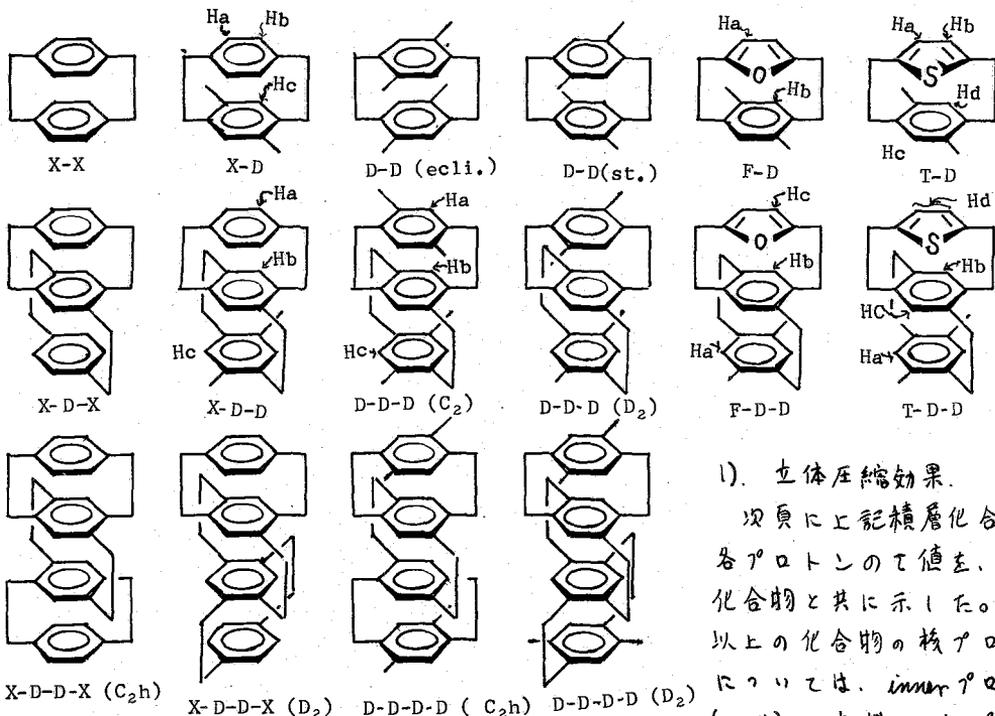


表 1. 1,3-Dioxolan-4-one 類の nmr デ-ター

化合物	R'	R	2-H (cps)	5-H (cps)	coupling Constant (Hz)
I	H	H	4.52	5.87	$A_2 \times 2.917^\circ, 0.543^\circ$ triplet
II	H	$CO_2$	4.23, 4.37	5.24	$J_{2,5}^{cis} = 0, J_{2,5}^{trans} = 1.5, J_{2,5}^{cis} = 0$
III	$CO_2$	H	4.16	5.42, 5.58	$J_{2,5}^{trans} = 15.0, J_{2,5}^{cis} = 1.4, J_{2,5}^{cis} = 0.2$
IV <sup>3</sup>	$CO_2$	$C_6H_5$	4.13	4.56	cis 体, $J_{2,5} = 1.1$
	$CO_2$	$C_6H_5$	4.03	4.43	trans 体, $J_{2,5} = 1.5$
V	$CO_2$	$CO_2$	3.95	4.90	trans 体 <sup>(7)</sup> , $J_{2,5} = 1.5$

ABC タイプ解析プログラム使用にあたり、東理大理工学部の近藤昇一博士に感謝致します。  
 (1) NMR Spectra Catalog, No. 425, Varian Associates, Palo Alto, Calif. (2) 藤野茂郎, 青木, 才田 NMR 討論会(京都), (3) 茂郎, 津谷, 日本薬学会第 91 年会(福岡), 投稿中. (4) 島内, 安部, 工化, 68, 1395 (1965). (5) J.W. Enslay の "High Resolution NMR Spectroscopy", vol. 1, chapt. 8-15, (6) R. Freeman の, Mol. Phys., 4, 321 (1961), (7) K. Hayashi の, J. Mol. Spectry, 23, 121 (1967).

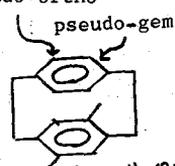
π電子の非結合相互作用の研究を目的とし、芳香環が分子内で積み重なった積層化合物の合成研究を行なった。それらのUV, NMR, Mass, 及びC-T吸収スペクトル等に著しい異常性が認められた。この原因は主に、芳香環が、互に正常なπ電子雲の van der Waals 半径の和以内に固定されていることによる、電子雲同志の強いトランスフェレンス相互作用に基づく、と結論された。今回、今まで行なわれなかった、四層化合物の異性体の分離、メチル基のない母体三層、四層化合物の合成等を行った。そこで、下記の図に示す如く、今までに合成された一連の積層化合物の<sup>1</sup>H-NMRを比較検討した結果、近接芳香環が核プロトンに及ぼす、強い遮蔽効果のみならず、メチル基の立体圧縮効果、および、核Overhauser効果等が、観測された。又、πラロ芳香環を含むものの温度変化を行ない、サンドウィッチ芳香環についての知見も得られたので、合わせて論ずる。



1). 立体圧縮効果.

次頁に上記積層化合物の各プロトンの $\tau$ 値を、関連化合物と共に示した。三層以上の化合物の核プロトンについては、*inner*プロトン(*innH*)の方が、*outer*プロトン

(*outH*)より溶媒効果を受けにくいことより、その帰属を行なった。これによると、三層化合物の内、*innH*と*outH*のシフトの逆転が見られた。X-Dに於て、メチル基の *pseudo-gem* Haが、*pseudo-ortho* Hbより0.4 $\tau$ 低い磁場にあることを考えます。この逆転現象は、メチル基の立体圧縮効果として解釈されよう。この観点より各*innH*のシフトを比較してみると、*innH*が上下2, のメチル基ではさまれたD-D-D(D<sub>2</sub>)のシフト、片側



Compound	Aromatic Proton		$\Delta\tau^a$	Benzylic Proton		Methyl Proton	
	$\text{CCl}_4$	$\text{CDCl}_3$		$\text{CCl}_4$	$\text{CDCl}_3$	$\text{CCl}_4$	$\text{CDCl}_3$
durene	3.26 (s)	3.10 (s)	0.16			7.88 (s)	7.85 (s)
xylene	3.05 (s)					7.72 (s)	
X-X	3.65 (s)	3.53 (s)	0.12	6.99 (s)	6.94 (s)		
X-D	Ha	3.32 ( $A_2B_2$ )	3.22 ( $A_2B_2$ )	0.10	6.5~7.7 (m)	7.95 (s)	7.90 (s)
	Hb	3.74 ( $A_2B_2$ )	3.64 ( $A_2B_2$ )	0.10			
	Hc	4.12 (s)	4.00 (s)	0.12			
D-D (st.)	3.75 (s)	3.64 (s)	0.11	6.8~7.6 ( $A_2B_2$ )		8.04 (s)	7.98 (s)
D-D (ecli.)	3.93 (s)	3.81 (s)	0.12	6.5~7.4 ( $A_2B_2$ )		7.85 (s)	7.78 (s)
X-D-X	out.H	3.92 (s)	3.84 (s)	0.08	6.8~7.7 (m)		
	inn.H	4.65 (s)	4.61 (s)	0.04			
X-D-D	out.Ha	3.88 (s)	3.77 (s)	0.11	6.8~8.1 (m)	8.17 (s)	8.11 (s)
	inn.Hb	4.30 (s)		0.05			
	out.Hc	4.36 (s)	4.25 (s)	0.11			
D-D-D ( $D_2$ )	out.H	4.33 (s)	4.21 (s)	0.12	6.7~7.7 (m)	8.11 (s)	8.07 (s)
	inn.H	3.94 (s)	3.88 (s)	0.06			
D-D-D ( $C_2$ )	Ha or Hc		4.17 (s)	0.16	6.7~7.8 (m)	8.13 (s)	8.10 (s)
	Ha or Hc	4.33 (bs)	4.21 (s)	0.12			
	inn.Hb		4.28 (s)	0.05			
X-D-D-X ( $D_2$ )	out.H	3.94 (s)			6.7~7.9 (m)		
	inn.H	4.82 (s)					
X-D-D-X ( $C_2h$ )	out.H	3.94 (s)			6.7~7.9 (m)		
	inn.H	4.86 (s)					
D-D-D-D ( $D_2$ )	out.H	4.43 (s)	4.31 (s)	0.12	6.8~8.1 (m)	8.19 (s)	8.16 (s)
	inn.H	4.53 (s)	4.48 (s)	0.05			
D-D-D-D ( $C_2h$ )	out.H	4.45 (s)	4.32 (s)	0.13	6.8~8.1 (m)	8.20 (s)	8.16 (s)
	inn.H	4.52 (s)	4.48 (s)	0.04			
F-D	Ha	3.63 (s)	3.50 (s)	0.13	6.8~7.7 (m)	7.89 (s)	7.83 (s)
	Hb	4.49 (s)	4.38 (s)	0.11			
T-D	Ha	3.60 (AB)			6.6~7.5 (m)	a 7.67 (s)	
	Hb	3.92 (AB)				b 8.12 (s)	
	Hc	3.46 (s)					
	Hd	4.35 (s)					
F-D-D	out.Ha	4.22 (s)	4.11 (s)	0.11	6.6~7.8 (m)	8.02 (s)	7.98 (s)
	inn.Hb	3.91 (s)	3.82 (s)	0.09			
	Hc	4.70 (s)	4.57 (s)	0.13			
T-D-D	out.Ha	4.23 (s)			6.6~7.8 (m)	a 8.12	
	inn.Hb	4.59 (s)				b 8.02 (s)	
	inn.Hc	3.62 (s)					
	Hd	3.98 (AB)					

$$^a \Delta\tau = \tau(\text{CCl}_4) - \tau(\text{CDCl}_3)$$

のみにメチル基のあつたD-D-D(C<sub>2</sub>)および、X-D-DのinnHのシフト、更に、上下にメチル基のあつたX-D-XのinnHのシフト等から、メチル基に對し(pseudo-gem位にあるinnHは、メチル基1個当り、約0.4この低磁場シフトがると結論できます。

2). 核Overhauser効果(NOE).

一般に立体圧縮効果が観測される程、近い距離にあるプロトン同士には、核Overhauser効果が認められる。右に、メチル基をirradiateした時の核プロトンの積分強度の増加の割合を示した。メチル基のortho位のみならず、pseudo-gem位にもNOEが認められた。これは、この様を系で、トランスアニニユラーの核Overhauser効果が認められた、最初の例である。

Cyclophane	Irradiated	Observed	% area increased
X-D	CH <sub>3</sub>	Ha	11
		Hb	~0
		Hc	11
D-D (st.)	CH <sub>3</sub>	ArH	15
D-D (ecli.)	CH <sub>3</sub>	ArH	10
T-D	CH <sub>3</sub>	Ha	9
		Hb	~0
		Hc	~0
		Hd	9
F-D-D	CH <sub>3</sub>	Ha	12
		Hb	8~9
		Hc	0
D-D-D (D <sub>2</sub> )	CH <sub>3</sub>	inn.H	12

3). 磁気異方性効果.

一層より四層へと、多層になる程、核プロトンが高磁場シフトするのは、芳香環の磁気異方性効果によるものである。次式により、二層目、三層目のベンゼン環の遮蔽定数がわかる。

$$\begin{aligned}
 X-X \text{ ArH} - xy, \text{ ArH} &= 0.65 & X-D-X \text{ innH} - X-D \text{ Hc} &= 0.53 & X-D-X \text{ outH} - D-X \text{ Hb} &= 0.18 \\
 X-D \text{ Hc} - du, \text{ ArH} &= 0.86 & X-D-D \text{ innH} - D-D \text{ ArH} &= 0.55 & X-D-X \text{ outH} - X-X \text{ ArH} &= 0.27 \\
 D-X \text{ Hb} - xy, \text{ ArH} &= 0.69 & X-D-D-X \text{ innH} - X-D-D \text{ outH} &= 0.50 & D-D-D \text{ outH} - X-D \text{ Hc} &= 0.14 \\
 D-D \text{ ArH} - du, \text{ ArH} &= 0.49^* & X-D-D \text{ innH} - X-D \text{ Hc} &= 0.18^* & D-D-D-D \text{ innH} - D-D-D \text{ innH} &= 0.24
 \end{aligned}$$

\* 立体圧縮効果を加味すると、各々、0.89, 0.38となる。X-D-D-X innH-D-D-D innH=0.21  
 4層目の効果は、まだ明確にはいえないが、ほぼ0.05~0.10と見積られる。

上の結果をまとめると、下表の様になる。計算値は、多層化合物を、ベンゼン環が3層程度の間隔で積み重なっていると考え、Johnson-Boveyの式で求めた。一層より二層に在る時と、二層より三層に在る時と、加へたベンゼン環の遮蔽効果に差が見られた。これについては、目下検討中である。左表より、磁気異方性効果には、ある程度の加成性があつたと考えられる。

	実測値	計算値
二→一	0.1~0.8	0.4
三→二	0.5~0.6	
三→一	0.2	0.15
四→一	0.05~1.0	0.05

3). 温度変化.

γテロ芳香環を含む積層化合物のNMRより、F-D及び、F-D-Dは、常温でフラニ環が内部回転していることがわかつた。そこで、これらの化合物の温度変化を行ない、反転の活性化エネルギーを求め、結果を右表に示した。二層より、三層の方が回転し易く、三層のΔG<sup>‡</sup>の値は、メチレン鎖[2.27系]のシクロファンとして最低であった。これは、真中ベンゼン環の形態の変化と大きな関係があると思われる。

	F-D	F-D-D
T <sub>c</sub> °C.	-29	-62
ΔG <sup>‡</sup> kcal/mol.	11.9	10.2

### 3 N O 4 $^{13}\text{C}$ シフトによる分子間相互作用の研究 II. 双極子会合と分極効果

(東レ基礎研) 〇齊藤 肇, 田中裕司, 永田幸子

#### (I) はじめに

双極性置換基 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO N}$ ) を有する化合物は, 双極子-双極子相互作用によって自己会合が存在し, 化学シフトの測定からその検出が可能であることについてはすでに前報で報告した。すなわち, 化学シフトの変化は, 双極性置換基  $\text{X}-\text{Y}$  の分極が分子間相互作用によって強められ,  $\text{H}_3^+-\text{C}^--\text{X}^+-\text{Y}^-$  の様式で分極の伝播が隣接基にも及ぼされることによる。本報ではまず,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  基の化学シフトによる上記の分極と置換基側から確認する。さらに, 二種類の分極はプロトン付加, 水素結合によっても誘起されることから, プロトン性溶液中においても存在し, 同様の化学シフトの変化がみられることと実験的に検討した。この結果と CNDO/2 法による理論計算との対比から考察した。また, 異種類の双極子会合においてメチル $^{13}\text{C}$ シフトが高磁場側のもので他に低磁場シフトのものがみられ, 化学シフトの変化と会合の平衡定数の向に相関がみられることがわかった。

#### (2) 実験方法

化学シフトの測定は INDORE 法ならびに直接法によった。INDORE 法では, Varian HA-100 を母体に NMR Specialties HD-60 B 異核スピンドカマフラー, HP 200 ABR から与えられる 25 MHz の照射周波数と 100 MHz, 25 MHz の二重同調プローブに供給する。磁場 Lock は内部基準の TMS を用いた。直接法では, Varian XL-100-12 により, 溶液あるいは溶質の重水素と Lock として使用し, プロトンノイズデカマリングと併用した C-1024 による積算を行った。この場合 Lock 周波数と置換物のプロトン化学シフトを用いて求め,  $^{13}\text{C}$ シフトに対する補正を行った。

#### (3) 実験結果と考察

##### A. -I 性置換基の分極効果

-I 性置換基は Pople, Gordon によって定義されたごとく,  $\text{H}_3^+-\text{C}^--\text{X}^+-\text{Y}^-$  の様式で分極を起し得る,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{NO}_2$  等である。これら  $\alpha$  置換基に隣接したメチルメチレン $^{13}\text{C}$ シフトについては希釈曲線から平衡定数を求めると詳細に検討を加えたが, 本節では置換基  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  についてその化学シフトとメチル $^{13}\text{C}$ シフトとの関連を求める。まず最初にアセトンの塩化炭素溶液の濃度変化と  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$  両シフトに併せてプロットした (図1; 次ページ)。メチル $^{13}\text{C}$ シフトは濃度が増加するに従って高磁場シフト (低周波数シフト) するのに対し, カルボニル $^{13}\text{C}$ シフトは低磁場側 (高周波数側) のみである。両者の関係のプロットすると良好な直線関係が得られ, カルボニル基の分極とメチル $^{13}\text{C}$ シフトの向には 1:1 の関係が存在することを示している。アセトニトリル, 酢酸エチルに対しても同様の結果が得られ, 表1にその結果をまとめた。これらから, -I 性置換基を有する化合物は双極子-双極子相互

表1. 双極性化合物の会合による<sup>13</sup>Cシフトの変化 (ppm)

	<sup>13</sup> C shift <sup>a)</sup>		$\frac{\partial \delta_{Me}}{\partial \delta_{XY}}$
	X-Y	Me	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	-2.60	0.88	-0.34
CH <sub>3</sub> CN	-1.83	0.95	-0.52
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0.76	1.00	-1.4

a) Referred to infinite dilution in CCl<sub>4</sub>.

作用によって置換基X-Yの分極が強調され、その隣接メチル基への伝播は、  
 $H_3^+ - C^- - X^+ - Y^-$  で説明される。

B. -I性置換基と水素結合、プロトン付加

前節でみられた-I性置換基X-Yの分極効果は、双極子-双極子相互作用のみならず、水素結合またはプロトン付加によってもいよつとされるはずである。この点を確認するために、メタール、CF<sub>3</sub>COOH、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 各溶媒中での<sup>13</sup>Cシフトの変化を調べた。表2にその結果をまとめた。アセトン、アセトニトリルのメタール溶液のメチル<sup>13</sup>Cシフトは双極子-双極子相互作用を排除した四塩化炭素無限希釈状態を基準に10、いずれも高磁場シフトを示す。トリ

フロロ酢酸溶液に於いては、MEK、アロピオニトリル、のCH<sub>2</sub>およびDMF、DMAのメチル基以外はいずれも高磁場シフトを示している。これに反して、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液ではいずれも低磁場シフトである。C-Hスピン結合定数は四塩化炭素

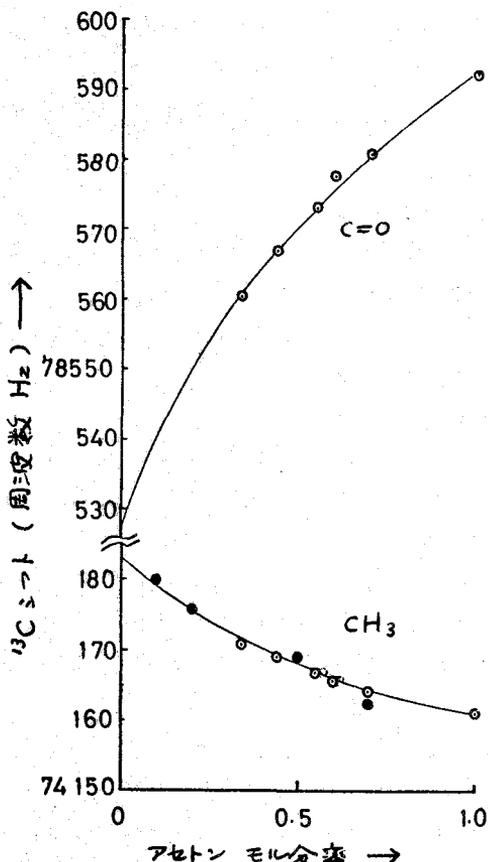


図1. アセトンのメチル、カルボニル<sup>13</sup>Cシフトの濃度変化(溶媒:四塩化炭素)  
 ● INDOOR法, ○直接法による。  
 定数は平衡定数  $K=0.51$  から得られた理論曲線。

表2. 双極性化合物のメチル、メチレン<sup>13</sup>Cシフトの水素結合、プロトン付加効果

	<sup>13</sup> C shifts (ppm)		<sup>13</sup> C-H coupling consts.			
	CF <sub>3</sub> COOH (MeOH)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> COOH (MeOH)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Acetone	1.64(1.23)	-1.11	125.8	129.6	132.6	
MEK {	CH <sub>2</sub>	-0.48	-1.99	122.8		
	αCH <sub>2</sub>	2.19	-0.27	126.0		
	βCH <sub>2</sub>	1.39	-0.08			
Acetonitrile	2.87(2.31)		134.8	137.3(135.7)		
Propionitrile {	CH <sub>2</sub>	20.40	133.0	134.2		
	CH <sub>3</sub>	2.55	130.3	131.9		
Nitromethane	0.92	-0.83	145.0	146.7	148.6	
Nitroethane {	CH <sub>2</sub>	1.91	146.0	148.4		
	CH <sub>3</sub>	2.99	128.8	130.3		
Ethyl acetate	1.95	-0.04	129.0	130.0	134.0	
DMF {	cis-CH <sub>2</sub>	-2.75	137.6	144.2		
	trans-CH <sub>2</sub>	-3.54	136.3	143.8		
DMA {	cis-CH <sub>2</sub>	-2.63	136.0	142.5		
	trans-CH <sub>2</sub>	-1.59	-2.79	135.7	142.4	
	C-CH <sub>3</sub>	4.26	2.74	128.3	134.4	

CF<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液と単調に増加しており, 化学シフトの変化のような屈折はない。またプロトンシフトの変化はいずれも低磁場シフトを示すのみである。Macielらのケトンのカルボニル<sup>13</sup>Cシフトの測定によれば, メタノール, CF<sub>3</sub>COOH 溶液でそれぞれ純液体にくらべて -3.7, -14.1 ppm の低磁場シフト, 対応するカルボニル<sup>17</sup>Oシフトはメタノール, 半酸溶液でそれぞれ +12, +40 ppm である。これらと考慮すると, 一般にプロトン性溶媒では X-Y の分極が強められ, H<sub>3</sub>C<sup>+</sup>-C<sup>-</sup>-X<sup>+</sup>-Y<sup>-</sup> の様式で分極を誘起すると考へる前節の結論と同様である。最も強いプロトン受与体である H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液では事情が異なる。プロトン受与体への電荷移動効果により, メチル炭素の電子密度の減少も期待されよう。しかしながら, Grant らの近似的に用いた CNDO/2 によるシフトの計算によれば, 後者はプロトン付加にともなう C-C 結合次数の増大からくる中心炭素の寄与で説明される。アセトンについての結果を表 3 に示す。表 3

表 3. メチル<sup>13</sup>Cシフト計算値<sup>a</sup> (ppm)

	$\sigma_d$	$\sigma_p^{(a)}$	$\sigma_p^{(b)}$	$\sigma_p$	Total
Acetone	268.7	-309.9	-22.0	-331.9	-63.2
Acetone+Methanol <sup>b</sup>	268.8	-309.7	-22.3	-332.0	-63.2
Protonated acetone <sup>c</sup>	269.7	-309.0	-25.5	-334.5	-64.8

<sup>a</sup>  $\Delta E=10$  ev.    <sup>b</sup> 0...0 distance; 2.50Å, O-H; 1.00Å.  
<sup>c</sup> O<sup>+</sup>-H; 0.985 Å, H-O=C angle; 120°

は互に強しやへい項  $\sigma_d$ , -中心項  $\sigma_p^{(a)}$ , 二中心項  $\sigma_p^{(b)}$  に分けて考へた。最初の二つの項は電子密度に, 最後の項は結合次数

にもとづく。アセトン-メタノール系で有意差が表われないが, プロトン付加についての各項の変化は正しい実験結果と一致し, 上記の考案と関連して興味深い。

### C. 異なる双極子向の会合と<sup>13</sup>Cシフトの変化

同一種類の双極性分子の会合についてはすでに報告したが, 異なる種類の双極子向においても会合が存在し得るはずであり, この場合は会合平衡と変化させることができると考えられる。実験は化シフトを親測する溶媒, 活性溶媒として異なる種類の双極性物質, 四塩化炭素の混合物とし, 自己会合を除外するための溶媒を 0.1 モル分率に固定した。表 4 に示す<sup>13</sup>Cシフトの変化  $\delta_1 - \delta_0$ , 平衡定数 K を考慮した値  $\Delta_u$  とした。表から, 同一種類の分子の会合定数は異種向のそれより小さく, DMSO 中での値が最も大きい。さらに, <sup>13</sup>Cシフトの変化と平衡定数の間には負の相関がみられ, 大きい K に対しては化シフトの変化は低磁場側とみられる。この傾向を説明するには, 最も単純に考へて, 平衡定数が大きいものほど X-Y の分極が大きくなり, 考へると前節に述べた H<sub>2</sub>O 溶液での挙動の観測が使用できる。すなわち, X<sup>+</sup>-Y<sup>-</sup> の分極が C-C 結合次数を大きくし, 二中心項  $\sigma_p^{(b)}$  による低磁場シフトともたらすと考へる。

表 4 異種双極子向の会合平衡定数と<sup>13</sup>Cシフトの変化 (ppm)

Solute	Active Solvent	$\delta_1 - \delta_0$	K	$\Delta_u$
Acetone	DMSO-d <sub>6</sub>	-0.76	2.0	-1.20
	Acetone	0.88	0.51	2.01
	Acetonitrile-d <sub>3</sub>	0.65	0.2	4.23
Nitromethane	DMSO-d <sub>6</sub>	-1.31	2.3	-1.83
	Acetonitrile-d <sub>3</sub>	-0.28	2.0	-0.45
	Nitromethane	0.32	0.53	0.91
Acetonitrile	DMSO-d <sub>6</sub>	-0.28	1.3	-0.51
	Acetone-d <sub>6</sub>	1.20	0.3	5.95
	Acetonitrile	0.80	0.13	3.61
	Nitromethane-d <sub>3</sub>	1.55	0.15	1.25

(日立・日立研) 植田 豊一 (日立・那珂) 藤枝 邦美  
(日立化成・山崎) 丹野 毅

〔序〕最近<sup>13</sup>CのNMRスペクトルの有機化学への応用は著しく発展し、分析手段として実用化段階に入ってきた。しかし、高分子化合物への応用は測定および解析が困難な為に、やっと端緒についたばかりで、Schaefer<sup>1)</sup>, Johnson<sup>2)</sup>らによってビニール系ポリマー、ゴム、エチレンオキシド〜無水マレイン酸の共重合体等が取扱われている程度である。我々は<sup>13</sup>Cスペクトルの高分子材料への応用としてフェノール系樹脂としては構造が比較的単純なp-tert-ブチルフェノール樹脂の構造解析を試みることにした。本報はその基礎段階としてp-tert-ブチルフェノール(BP)およびその誘導体について<sup>13</sup>Cスペクトルを検討することにした。

〔実験〕測定した試料およびその略名を図1に示す。BPを除き全ての試料はZinke<sup>3)</sup>の方法等に従って合成し、純度は全て<sup>1</sup>HのNMRスペクトルを用いて確認した。5MBP, 7MBPはGPCを用いて分取、精製した。<sup>13</sup>Cスペクトルは日立R-20B型(15.1MHz)、およびR-22型(22.6MHz)を用い、前者では<sup>1</sup>H external、後者では<sup>19</sup>F external rock方式の高周波掃引によって測定した。化学シフトはR-208PWD型、およびR-228PWD型<sup>1</sup>H wide decouplerによる<sup>1</sup>H全領域をdecoupleしたスペクトルより求めた。各シグナルの化学シフトは周波数counterで直読し、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>およびenrichしたCH<sub>3</sub>Iの吸収位置を置換え法によって求めた。化学シフトの精度は±0.2ppm以下である。全てのスペクトルはA-1600A型シグナル平均化装置を用いて20~1,000回積算して求めた。

〔結果とその検討〕図1にフェノールおよび各試料の環炭素の化学シフトを示す。又、図2, 3にBP, および7MBPの<sup>1</sup>H decoupleしたスペクトルを示す。化学シフトは全てC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>基準で表示する。図1において、フェノールの帰属はMaciel<sup>4)</sup>のアセトン溶液での結果を用いた。(2) BPの帰属。図1に示すBPの帰属はフェノールとt-Butylbenzeneの化学シフトの加算則、およびBPの<sup>1</sup>H decoupleしない通常のスペクトルより行なった。図2において、左側の2本のピークが置換基を持つ環炭素であることは通常のスペクトルより明らかである。t-Butylbenzeneの化学シフトは、C(1); -22.2ppm (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>より22.2ppm低磁場側の意味)、C(2,6); +3.3ppm, C(3,5); +0.3ppm, C(4); +3.3ppmである。この値、および図1のフェノールの値より計算したBPの化学シフトはC(1); -26.5ppm, C(2,6); +13.0ppm, C(3,5); +1.5ppm, C(4); -14.0ppmで実験値と良く対応している。(3) BPMA, (4) BPDAの帰属。両者はジメチルスルホキシド(DMF)溶液で測定した。従ってC(1), C(4)の化学シフトはアセトン溶液中での値と±1ppm程度の差を考慮する必要がある。両者の帰属はBPを基に行なった。図1においてBPMAの+1.0ppm, BPDAの+1.2ppmは-CH<sub>2</sub>OHを置換した炭素に帰属した。BPMAでは+13.9ppmのシグナル面積強度が炭素1ヶ分に半減し(BPでは2ヶ)であり、更にBPDAではこの領域のシグナルが消滅している。又、類似構造のエチルベンゼンのエチル基置換の炭素は16ppm低磁場側へシフト(以下、-16ppmシフト)していること、両

者の<sup>13</sup>C decoupleしない通常のスペクトルから+1.0および+1.2 ppmのシグナルは置換基を併った炭素であることより帰属した。BPMAのC(3), C(5)の帰属は推定に止まっている。(5) 2MBPの帰属。BPの帰属結果, および2MBPの off resonance Spectrumより帰属した。+0.6 ppmのシグナルは置換基を併った炭素であり, C(6,8)に

化合物	溶媒	C(1)	C(4)	C(3,5)	C(6)	C(8)
(1) フェノール (アセトンSol'n)	-29.8	-1.8	+8.2	+12.7		
(2) BP (アセトンSol'n)	-27.3	-13.3	+1.8	+12.7		
(3) BPMA (DMF Sol'n)	-24.2	-13.0	+1.0	+4.0	+4.3	+3.9
(4) BPDA (DMF Sol'n)	-23.4	-13.9	+1.2	+4.6		
(5) 2MBP (アセトンSol'n)	-23.7	-14.4	-0.1	+0.6	+3.2	+2.6
(6) 3MBP (アセトンSol'n)	-23.1	-20.9	-14.6	+0.6	+1.1	+1.4
(7) 5MBP (アセトンSol'n)	-23.4	-20.8	-14.9	+0.5	+1.2	+2.5
(8) 7MBP (アセトンSol'n)	-23.4	-20.9	-15.4	+0.4	+0.9	+2.4

帰属した。  
-CH<sub>2</sub>-φ基を置換したC(6,8)は-12ppmシフトしている。  
-CH<sub>2</sub>-に對してオルト位のC(1,7)がBPのC(1)より+3.7 ppmシフトしたのと同じオルト位のC(5,9)はBPのC(5)よりわずかに+1.4ppmシフトに止まる

図1. p-tert-ブチルフェノール誘導体の環炭素の化学シフト(ベンゼン基準)

あり, 化学シフトの加減性はかなりくずれている。興味深いことは, C(4,10)がBPのC(4)よりも-1.4ppmシフトしていることである。この変化は-CH<sub>2</sub>-のメタ位に与える影響としては異常に大きい。むしろ分子の配列の変化によるものと考えられる。(6) 3MBPの帰属。2MBPと比較して大きな変化は-20.9ppmに新たにシグナルが与えられたことである。このシグナルは兩種強度よりC(7)

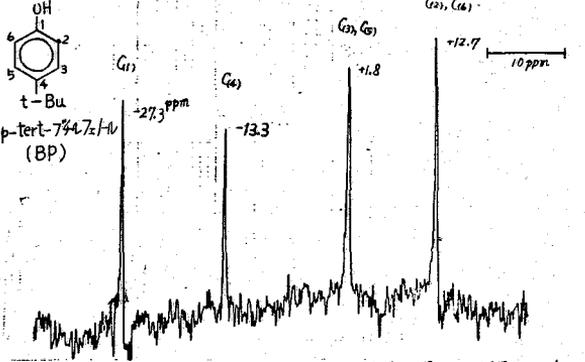


図2 p-tert-ブチルフェノール (BP) の環炭素の<sup>13</sup>CのNMRスペクトル (アセトン溶液, <sup>1</sup>H decoupled, 化学シフトはC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>基準)

に帰属した。(7)がC(1,13)よりも+2.2ppmシフトしているのに対して、*t*-Bu基置換のC(4), C(6), C(8)の化学シフトには差が認められない。しかし、2MBPのC(4,10)に比べて-0.2ppmシフトしていることは興味深い。0~+5ppm領域の帰属は推定段階である。(7)5MBP, (8)7MBPの帰属。5MBPおよび7MBPの(Cd), C(b)の化学シフトは3MBPのC(1,13), C(7)の値と差が無い。一方、5MBPおよび7MBPのC(p)は夫々-14.9ppm, -15.4ppmであり、フェニル環の数に比例して低磁場側へシフトしている。3MBP, 5MBP, 7MBPのOH基置換の炭素の化学シフトにはほとんど差が認められないのに対して、*t*-Bu基置換の炭素は環の数の増加に伴って低磁場側へシフトしていることは極めて興味深い。この低磁場側へのシフトは前述したように環の増加に伴う分子の配列の変化に起因するものと思われる。残念乍ら両者の0~+5ppmの領域の帰属は不明である。図4に市販の*p*-tert-

ブチルフェニル樹脂のスペクトルを示す。-24~-20ppmの3本はOH基置換の炭素; -15.2~-13.7ppmの複雑なパターンは*t*-Bu基置換の炭素のシグナルと思われる。この中で-22.3ppmのシグナルは図1の試料には認められない。<sup>1</sup>HのNMRよりこの樹脂には-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-結合の存在が確認されており、-22.3ppmはこの結合を持つ分子に起因したシグナルと思われる。+0.6~+4.7ppm領域は図4の様帰属したが、更に詳細な検討が必要である。ところで、図4のスペクトルには+12~+13ppm領域のシグナルが認められない。これは樹脂中の各分子の末端のOH基のオルト位がほとんど全てCH<sub>2</sub>OH等によって置換されていることを示している。GPCのパターンもこの事実を支持している。

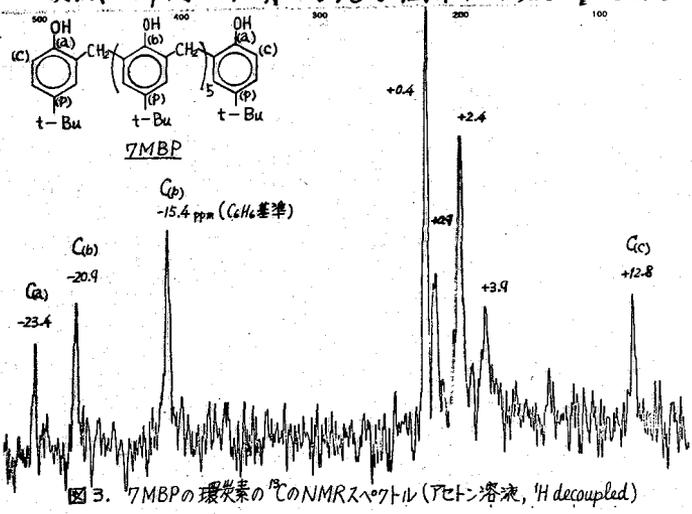


図3. 7MBPの環炭素の<sup>13</sup>CのNMRスペクトル(アセトン溶液, <sup>1</sup>H decoupled)

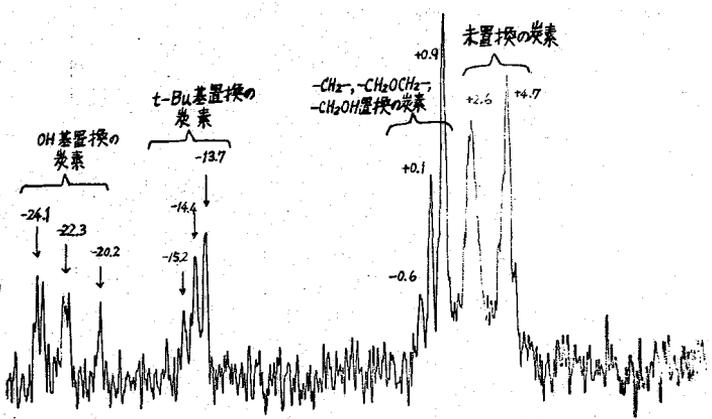


図4. 市販の*p*-tert-ブチルフェニル樹脂の環炭素の<sup>13</sup>CのNMRスペクトル(アセトン溶液, <sup>1</sup>H decoupled, 化学シフトはC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>基準)

[文献] 1) J. Schaefer, *Macromolecules*, **2**, 533, (69) 他, 2) L. F. Johnson, F. Heatley, and F. A. Bovey, *Macromolecules*, **3**, 175, (70), 3) A. Zinke, R. Kretz, et. al., *Monatsh* **83**, 1221 (52), 4) G. E. Maciel, et. al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3893 (64)

(大阪大学産業科学研究所) 〇都野 雄甫, 三島正章, 藤尾瑞枝  
高井 義雄, 湯川 泰秀

置換ベンゼンの環炭素の  $^{13}\text{C}$  化学シフトに及ぼす置換基の効果を検討するため、 $p$ -ジ置換ベンゼン ( $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$ ) の各炭素の NMR 化学シフトを DMSO 中、濃度 20% で決定した。測定には Wide-band decoupler を用い、積算機を並用し、15.085 MHz で行った。

標準として求めたモノ置換ベンゼンの同条件での結果を表 1 に示した。また、ジ置換ベンゼンの測定結果は、紙数の関係で Y 置換ベンゼン誘導体の Y 置換炭素  $\text{C}_4$  の化学シフトに及ぼす置換基 X の効果  $\Delta\delta_4$  のみを表 2 にまとめた。含まれる差は、測定値の再現性からみて 0.05 ppm 程度と推定される。

モノ置換ベンゼンの結果をニートでの値と比較すると、 $\text{X}=\text{NH}_2$  ( $\Delta=2.2$  ppm),  $\text{OH}$  (2.4 ppm) の大きい差異をのぞくと、一致は一般によい。すでに報告したパラ置換トルエンのメチル置換炭素 ( $\text{Y}=\text{CH}_3$ , の  $\text{C}_4$ ) の化学シフト  $\Delta\delta_4$  が  $\pi$  電子効果置換基定数  $\sigma_{\pi}$  で高精度の直線関係を与える事実から、置換のpara位のシフトは主として  $\pi$  電子効果のみに支配されていると考えることができるが、同様の直線関係はモノ置換ベンゼンのpara位の  $\Delta\delta_4$  ( $\text{Y}=\text{H}$ ) でも得られる。さらに厳密に言うると、 $\sigma_{\pi}$  パラメーターも溶媒と置換基との相互作用のため、溶媒によって変化する。+R 基に対しては、DMSO 中におけるパラメーター ( $\sigma_{\pi}$ )<sub>DMSO</sub>, ( $\sigma_i$ )<sub>DMSO</sub> がすでに

表 1. モノ置換ベンゼンの化学シフト, DMSO 中

X	$\Delta\delta_1$	$\Delta\delta_2$	$\Delta\delta_3$	$\Delta\delta_4$
NMe <sub>2</sub>	-22.41	15.29	-0.74	12.09
NH <sub>2</sub>	-20.20	13.86	-0.74	11.97
OH	-29.31	12.81	-1.15	9.23
OCH <sub>3</sub>	-31.63	14.22	-1.15	7.73
NHAc	-11.27	8.75	-0.34	5.12
CH <sub>3</sub>	-9.09	-0.60	-0.13	3.00
Cl	-5.16	-0.17	-1.89	1.39
Br	6.30	-3.16	-2.38	0.91
NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-16.02	7.48	-2.27	-2.17
CF <sub>3</sub>		3.32	-0.84	-4.00
SO <sub>2</sub> Me	-13.19	1.36	-1.13	-5.31
CHO	-8.35	-1.14	-0.81	-6.11
CO <sub>2</sub> Me	-1.17	-0.85	-0.29	-4.93
COCH <sub>3</sub>	-8.94	0.17	-0.33	-4.69
CN	16.53	-3.91	-1.13	-4.90
NO <sub>2</sub>	-19.75	5.11	-1.29	-6.66

に求められているから、これで  $\Delta\delta_4$  の相関関係を求めてみると、たとえば、パラ置換フェニルの  $\Delta\delta_4$  ( $\text{Y}=\text{OH}$ ) は

$$\Delta\delta_4 = 14.81(\sigma_{\pi})_{\text{DMSO}} + 2.00(\sigma_i)_{\text{DMSO}}$$

の直線関係で与えられる。相関係数 0.993, 標準偏差は  $\pm 0.05$  ppm のすぐれた相関係数である。  $\sigma_{\pi}$ ,  $\sigma_i$  の係数  $\rho_{\pi}$ ,  $\rho_i$  では  $\rho_i/\rho_{\pi} = 0.14$  で、この場合も I 効果の寄与は極めて小さく、上の結論を支持する。したがって、para 位に因する限り、<sup>相対</sup>化学シフト  $\Delta\delta_4$  では Y が変わっても  $\pi$  電子の効果だけを考察すればよいように思われる。

表 2 に挙げたジ置換ベンゼン

表 2.

X	$\Delta\delta_{C-Y}$								
	NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	Cl	CHO	COCH <sub>3</sub>	CN	NO <sub>2</sub>
NMe <sub>2</sub>	8.41	8.12	12.63	14.13		11.53		15.41	
NH <sub>2</sub>	9.24	8.53	12.64	15.19	13.44		11.51	15.72	11.04
OH	7.89	7.41	10.03	11.42	10.64	7.87	8.17	10.23	8.11
OCH <sub>3</sub>	6.21	6.12	8.21	9.86	9.00	6.71	6.93	8.53	6.84
NHAc					6.49			6.56	5.71
CH <sub>3</sub>	2.52	2.45	3.25	3.65	3.23	2.46	2.85	2.67	1.94
Br	0.41	1.01	0.36	1.13	0.76	1.22	0.60		0.94
Cl	1.21	1.51	1.05	1.84	1.36	1.54	1.39		1.23
CHO		-3.43	-7.86	-6.74	-6.09			-4.74	-2.80
CO <sub>2</sub> Me	-4.91	-3.35	-6.11	-5.37	-4.98			-3.75	-2.24
COCH <sub>3</sub>	-5.03	-3.25	-5.90	-5.34	-5.54		-2.90	-3.70	-2.03
CN	-4.49	-3.00	-6.44			-2.35	-2.89	-4.22	-2.10
NO <sub>2</sub>	-7.12	-4.71	-8.80	-7.39	-7.00	-3.69	-4.32	-5.48	-3.11

の X のパラ位炭素 C<sub>4</sub>-Y の相対化学シフト  $\Delta\delta_4$  を上のモノ置換ベンゼン (Y=H) の  $\Delta\delta_4$  (Y=H) に対してプロットすると、図の例に示すように、一般に X 置換基が電子供給性 (-R) と電子吸引性 (+R) とで勾配入の異なる *bilinear* 関係が得られる。

Y の変化にともなう  $\lambda$  の変化を要約すると表 3 のようになる。勾配入は置換基 X が -R, +R いずれの場合にも、Y がメチルからハロゲン程度の共鳴能力の小さい基のとき最大値をとり、置換基 X が電子移動の方向に関係なく共鳴能力が強くなるにつれて減少する。この減少は、X と Y の共鳴による電子移動の方向が同じ場合には

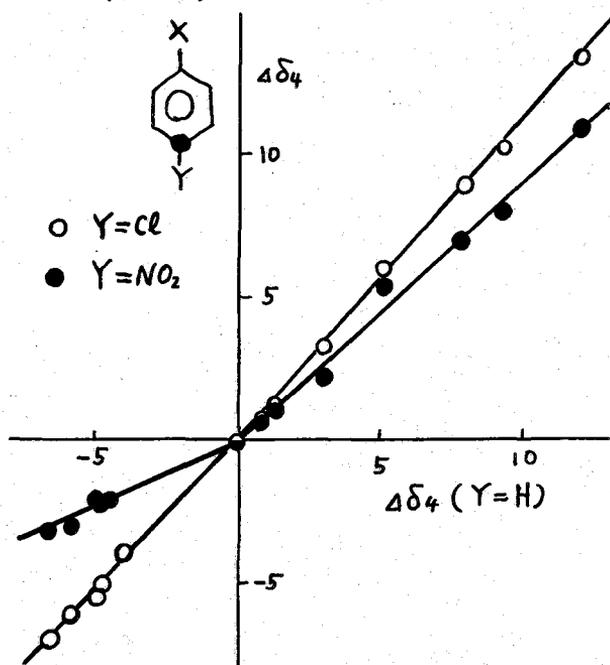


表 3

Y	$\lambda(+R)$	$\lambda(-R)$	$\lambda(-R)/\lambda(+R)$
NMe <sub>2</sub>	0.60	0.60	1.00
NH <sub>2</sub>	1.00	0.85	0.85
OH	0.90	0.80	0.90
OCH <sub>3</sub>	0.80	0.80	1.00
CH <sub>3</sub>	1.25	1.10	0.90
Cl	1.10	1.13	1.03
Br	1.10	1.30	1.18
H	1.00	1.00	1.00
CN	0.80	1.10	1.38
CO <sub>2</sub> Me	0.8	1.00	1.3
COCH <sub>3</sub>	0.62	0.90	1.45
CHO	0.50	0.90	1.80
NO <sub>2</sub>	0.45	0.90	2.00

所謂 Saturation, また逆方向の場合には X と Y の through-Conjugation の効果  
 によって説明される。  $\lambda = 1$  からのずれは加成性からのずれに相当し, X, Y 両基の  
 共鳴能力が大きい場合, または  $\sigma_{\pi}$  の絶対値の大きい基の場合には Simple sum  
 rule の精度が悪いことを示す。表3の最後に挙げた -R, +R 置換基(X) に対する  
 の比,  $\lambda(-R)/\lambda(+R)$ , はプロットの曲りの度合に当り, 1.0 では全体が一直線に  
 なり, 1以下で高磁場側, 1以上では低磁場側にまがることを示す。Yが-R基の  
 の場合は +R 置換基(X) の効果が相対的に大きく現われ, Yが+R基の場合は,  
 -R 置換基の効果が強く現われ +R 置換基の効果は相対的に小さくなる。これは  
 反応にみられる  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$  置換基定数に含まれる  $\pi$  電子効果の変化と一致した結果で,  
 これらの  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフトと反応性における  $\pi$  電子効果の共通面を知る上で興  
 味深いデータである。上述のように, モノ置換ベンゼンの  $\Delta\delta_4$  は  $\sigma_{\pi}$  で相関される  
 から, これらの関係は  $\sigma_{\pi}$  パラメーターに対しても同様に成立してよい。すなわち  
 どれどれの一般式,  $\Delta\delta_4 = \rho_{\pi}(\sigma_{\pi}^+ + \alpha\sigma_{\pi}^-)$  がジ置換ベンゼンの  $\Delta\delta_{\Sigma-Y}$   
 に対して成立することを示す。ただし  $\alpha = \lambda(-R)/\lambda(+R)$  である。また I 効果に関  
 する項  $\rho_i\sigma_i$  は無視してある。  $\alpha$  は detection center の性質によって支配され,  
 表3の結果が示すように Y の  $\sigma_{\pi}$  に平行した変化を示しており, その  $\sigma_{\pi}$  値が負  
 になるに従い連続的に大きくなる。Tajt の取扱い,  $\Delta\delta = \rho_R\sigma_R + (\rho_i\sigma_i)$ , て  
 は, -R, +R 両方の置換基に対して常に同一の  $\rho_R$  を仮定している。上の結果は明  
 らかにこの仮定を否定するもので, 両方の X 基に対し異なる  $\rho_R$  (または  $\alpha$  を導入) を  
 用いない限り, 共鳴効果を表わす普遍的な置換基定数  $\sigma_R$  は存在しないことを示唆  
 する。

他の要素の化学シフトに関して得られた結果を要約すると次のようになる。

#### X 置換要素の相対化学シフト, $\Delta\delta_1$

Y が -R 基の場合には,  $\Delta\delta_1$  はきれいな直線関係  $\Delta\delta_1(Y) = \lambda \Delta\delta_1(H)$  を満足する。  
 係数  $\lambda$  は Y の電子供給性と平行して, NMe<sub>2</sub> の 1.17 から NH<sub>2</sub> の 1.15, OH 1.10,  
 CH<sub>3</sub>, Br, Cl, の 1.00 まで変化する。(Y が電子吸引性 +R 基の場合には, X 置  
 換基が +R か -R によって二本の平行直線にわかれ, +R 基は -R 基よりも平均 3  
 ppm 高磁場側にずれる。勾配  $\lambda$  は Y = CN の場合 0.93 の他は 1.0 ~ 0.98 で一定  
 である。

#### X のメタ位炭素の相対化学シフト, $\Delta\delta_3$

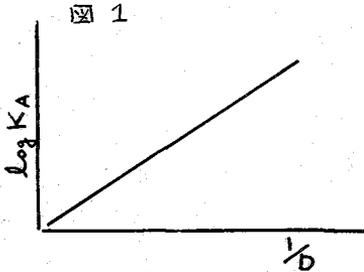
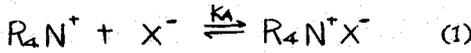
一般にメタ位の化学シフト  $\Delta\delta_3$  は, 置換基の変化にあまり左右されず加成則が成  
 立すると考えられているが,  $\Delta\delta_3(Y)$  が誤差範囲内で  $\Delta\delta_3(Y=H)$  に対し 1:1  
 の関係を満足するのは, Y が CH<sub>3</sub>, Cl, Br の場合のみである。Y が強い -R 基の場  
 合には +R(X) 基は 1:1 の相関直線より高磁場側にシフトし (Y = NH<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub> では  
 平均 2 ppm), Y が +R 基の場合には逆に -R 基が低磁場側に deviation を  
 示す (1~2 ppm)。

#### X のオルト位炭素の相対化学シフト, $\Delta\delta_2$

Y が +R の場合にはきれいな直線関係を示し  $\lambda$  は 1.00 ~ 1.05 であるが, Y が -R  
 の場合には  $\lambda$  は NH<sub>2</sub> の 0.95 から CH<sub>3</sub> 1.00 程度で +R 基の 1~2 ppm のずれを伴う。

イオン対化合物、特にアンモニウム塩化合物の  
NMR化学シフト  
国立がんセンター研. ○津田充寿、川添豊  
東邦大薬. 津田昌子

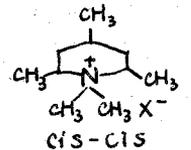
四級アンモニウム塩の溶媒状態における化学構造の研究は、R.M.Fuoss, C.A. Kraus 等によって展開されて以来、多くの知見が報告されて来た。その方法は電解質溶液の厳密な電気伝導度の測定によるものであった。彼等の詳細な検討により、



一般に(1)式において、 $\log K_A \sim 1/D$  間に図(1)の相関関係が存在することが示されている。一方NMR法による研究も、適当な溶媒 (ex. Nitrobenzene) 中での濃度変化や、常磁性金属イオン (ex.  $Fe(CN)_6^{3-}$ ) を Counter anion として用いる Pseudocontact shift の研究等により、溶液内における四級アンモニウム塩の平衡状態及びそのイオン対構造について究明がなされてあり

本法が有効な一手段である事が示されている。今回著者等は、一連の Alkylpiperidinium Salt を用いて種々の誘電率(D)を有する溶媒で、濃度効果、Counteranion 効果等の検討をおこなひ、これ迄に得られてゐる四級アンモニウム塩類のNMRによる知見の統一的考察を試みた。更に Solvent Shift に対するアルキル置換基効果から、これまでの直鎖状アルキルアンモニウム塩では認めることができなかった Counteranion 接近 (ion pair formation) の際の配向性に対する立体効果を見い出した。

〔実験〕溶媒効果、濃度効果、Counter anion 効果の検討は、(1)を用いておこなひた。X<sup>-</sup>として Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Tosyl<sup>-</sup>, Picrate<sup>-</sup>を用いた。NMR測定は、JNM 3H-60, 及 JM 4H-100 により one sample lock 方式により、23°Cでおこなひた。



〔結果及び考察〕 I. 溶媒の誘電率(D)と Chemical Shift  
溶媒の誘電率の Chemical Shift への影響を [I] の塩を用いて 0.3 M 溶液で検討をおこなひた。4-CH<sub>3</sub> 以外の分子内各プロトン [2,6-CH<sub>3</sub>, 3,5-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>3</sub> (ax), N-CH<sub>3</sub> (eq), 2,6-CH (ax)] への Shift ( $\Delta\delta$ ) を solvent D に対して plot したものを図2に示した。

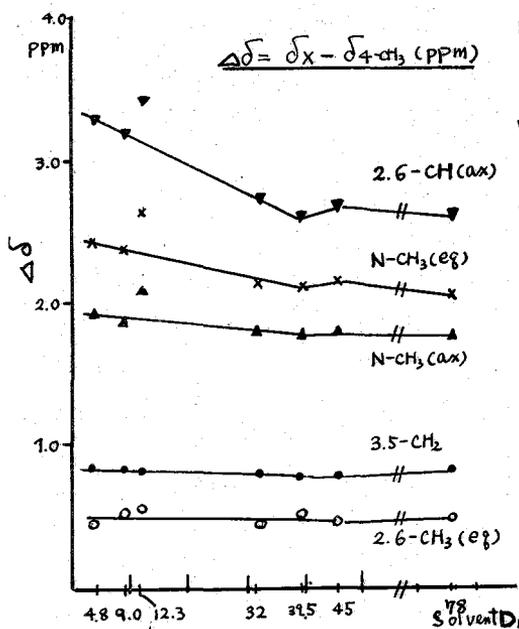
$$\Delta\delta = \delta_x - \delta_{4-CH_3} \quad (PPM)$$

- X = 2,6-CH<sub>3</sub> 3,5-CH<sub>2</sub> (center)
- N-CH<sub>3</sub> (ax), N-CH<sub>3</sub> (eq)
- 2,6-CH (ax)

- 図2より次の結論が導かれる。すなわち
- a)  $\Delta\delta$  は solvent の D が小なる程度である。
- b) D が 40 位迄は、D の増大するに従つて  $\Delta\delta$  はほぼ直線的に減少する。
- c) DMSO (D=45) と D<sub>2</sub>O (D=78) の間では、 $\Delta\delta$  に顕著な変化が認められない。

d) a~c 間の傾向は各 proton について共通しており、その効果は 2,6-CH (ax) > N-CH<sub>3</sub> (eq) > N-CH<sub>3</sub> (ax) > 3,5-CH<sub>2</sub> > 2,6-CH<sub>3</sub> (eq) の順に減少、N<sup>+</sup> cation center に近い proton 程  $\Delta\delta$  に対する solvent の D の効果は大である。基準とした 4-CH<sub>3</sub> proton の

$\Delta\delta$  versus the dielectric constants of solvents 図2



4.8	$CDCl_3$	45	$DMSO-d_6$
9.0	$CH_2Cl_2$	39.5	$CF_3COOH$
12.3	pyridine	78	$D_2O$
32	$CD_3OH$		

Chemical Shift については Solvent の  $D$  による変化は非常に小さい。

四級アンモニウム塩において、溶液内でイオン対が形成されている場合は、アニオンの接近による電場の効果により、低磁場シフトすることが期待される。更にその電場効果は  $1/r^2$  で減少するから  $N^+$  中心に近い Proton 程低磁場シフトは大きいはずである。従って図2において認められた四級塩化合物 [I] における各 Proton の誘電率  $D$  への依存性、すなわち、 $D$  の減少に伴う低磁場シフトの原因は、 $X^-$  からの電場効果によるものと結論される。

一方図1に示した  $\log KA \sim 1/\epsilon$  の関係が期待される様に、Solvent の誘電率  $D$  が小さい程、 $KA$  (イオン会合定数) が増大するということは、イオン対構造の静電的引力による安定化が、誘電率  $D$  が小さい程大きいことを意味する。従って、 $D$  の小さい溶媒中では  $X^-$  の電場効果も大きく、更けイオン対モル分率が大きくなることから観測される Shift も大きくなると思われる。 $D_2O$  の様に大きい誘電率

を有する溶媒中では、 $KA$  そのものが小さい ( $KA \approx 2$   $n-Bu_4N^+X^-$ ) と同時に、そのイオン間距離も大きく離れるため、イオン対 ( $KA = 2$  として 50% 存在) において、 $N^+$  の接近により期待される電場効果も  $1/r^2$  に比例して減少することから、イオン対形成による低磁場シフトは、水溶液中では存在しないと思われる。実際、 $N^+$  中心に近い Proton では常に  $\delta_{CDCl_3} > \delta_{D_2O}$  の関係が顕著である。

更に  $DMSO$  中の四級アンモニウム塩化合物に対する Chemical

表1

Effect of the nature of the counter anions on the nmr chemical shifts ( $\delta$ )

Shift の挙動の意味深い。一般に  $DMSO$  はイオン対形成溶媒として知られている。R.M. Fuoss & C.A. Kraus 等によれば Dioxane- $H_2O$  系において  $D \approx 50$  附近での  $n-Bu_4N^+$  のイオン会合定数  $KA$  は 6~7 という値が示されている。 $DMSO$  の誘電率 ( $D$ ) が 45 という点のみを考えると、 $DMSO$  中におけるイオン対は Ca. 70% 存在している事を示している。[cf.  $n-Bu_4N^+I^-$  in  $H_2O$

$S \setminus X^-$		4- $CH_3$	2,6- $CH_3$	3,5- $CH_2$	N- $CH_3$ (ax)	N- $CH_3$ (eg)	2,6- $CH$
$D_2O$	$Cl^-$	0.94	1.39	1.71	2.75	3.07	3.53
	$I^-$	0.94	1.38	1.70	2.75	3.07	3.55
	$TS^-$	0.89	1.33	1.61	2.64	2.97	3.39
$DMSO_{100}$	$Cl^-$	0.89	1.30	1.62	2.69	3.05	3.67
	$I^-$	0.90	1.32	1.65	2.70	3.05	3.64
	$TS^-$	0.86	1.28	1.60	2.62	3.01	3.56
$CDCl_3$	$Cl^-$	0.97	1.48	1.70	2.87	3.44	4.37
	$I^-$	1.00	1.51	1.79	2.89	3.38	4.26
	$TS^-$	0.91	1.33	1.57	2.70	3.17	3.90

$\delta$  ppm from TMS or DSS(int. stand.)

at 25°C KA=2.73 ... ion pair 55%] Lからに因るにみられる如く DMSO 中の  $\Delta\delta$  は  $D_2O$  中における  $\Delta\delta$  とよく類似している。可なり小さく  $D < D_2O$  では、 $\Delta\delta$  は誘電率に依存しない様に見える。DMSO 中の場合、イオン対形成能が充分であつてもイオン間距離が、 $CDCl_3$  中におけるイオン対のそれと比較して大きいとするなら、電場効果はそれだけ減少しており、観測される低磁場シフトと示さないで解釈する=とができる。

## II. Counter anion ( $X^-$ ) の効果

この点に関して更に知見を得るために、 $CDCl_3$ , DMSO,  $D_2O$  中の Counter anion 種による効果を検討した。可なり  $X^-$  として、 $Cl^-$ ,  $I^-$  の様な磁氣的に等方性のもつと、 $Tosyl^-$  の様に磁気異方性をもつ  $X^-$  を用いて、0.2M 溶液中で  $X^-$  の効果と観測した。結果の一部を表 I に示した。表 I より得られる知見として次の点で結論される。Chemical Shift の Counter anion  $X^-$  に対する依存度は次の順である。



$CDCl_3$  中で  $X^-$  の効果が最も大きいのは、 $CDCl_3$  中のイオン対におけるイオン間距離が最も小さいため、anion のイオン半径等の差により、電場効果の大きさも最もよく影響を受けると考えられる。又  $Tosyl^-$  の様に電場効果以外に磁気異方性効果と有する場合には、電場効果と同様に  $CDCl_3$  中で最も大きい磁気異方性効果と及ぼし大きい高磁場シフトが現われよう。前節にも述べた様に、 $D_2O$  中と DMSO 中では一般に anion の効果は殆んど見られないが、これはイオン対中におけるイオン間の距離が充分大きい=と、イオン会合定数が小さい=とによるものと考えられる。但し anion が大きい磁気異方性をもつ場合には、イオン対間の会合等による、いわゆる溶質間の磁気異方性効果による高磁場シフトがみられた。水溶液中では lipophilic な  $Tosyl^-$  基と水分子との反発から考え、この溶質間相互作用が大きい=とが予想され、事実 DMSO 中より  $D_2O$  中で  $Tosyl^-$  による大きい高磁場シフトが観測された。この様に磁気異方性効果に外れた、いわゆる溶質間では、電場効果は

Substituent type	$\Delta\delta_{eq}^{N-Me}$ ppm	$\Delta\delta_{ax}^{N-Me}$ ppm	$\Delta\delta_{eq}^{N-Me} + \Delta\delta_{ax}^{N-Me}$ ppm
A(5)	0.457 (59%)	0.315 (41%)	0.772
B(4)	0.39 (61%)	0.25 (39%)	0.64
C(2)	0.32 (68%)	0.15 (32%)	0.47
D(3)	0.357 (47.5%)	0.394 (52.5%)	0.75

表 chemical shift に反映しない結果になる。  
2 水溶液中でも  $Fe(CN)_6^{3-}$  の様に大きい磁気異方性効果を持つものは Pseudocontact Shift として大きい shift が観測される=とよく知られていゝ。  
III 置換基効果 種々の alkylpiperidinium iodide に於ける Alkyl 置換基効果として、 $CDCl_3 \leftrightarrow D_2O$  間の Solvent Shift を  $N-CH_3$  ax, eq. に対して求め、各 group (A→D) に対する平均値を表 2 に示した。2 位に於ける置換基の有無、その数及び ax, eq. の差異により、 $N-CH_3$  group のうける電場効果に基づく Solvent Shift は異つており、溶液内での  $X^-$  の相対的位置と Cation 分子の立体構造との間の関係を定性的に知る事が出来る。

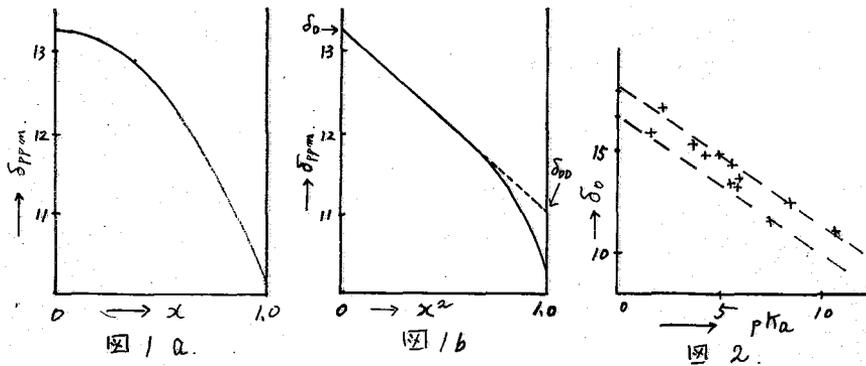
(東北大非水研) 吉田信行・藤原英明・池上恒男

酸・塩基二成分系における酸のOHプロトンの濃度シフトに関し、筆者らは三級アミンと有機酸の系について、図1に示すシフト曲線を得、既に報告した。<sup>1)2)</sup> 上記報告において稀釈シフト $\delta$ が、比較的濃度の低いところで、

$\delta = \delta_0(1-x^2) + \delta_{00}x^2$  で表わされることを見出したのは一つの収穫であったが、この式の物理的意味付けは未解決のまま残った。

今回は酢酸及びエチルアルコールについて官能基の隣の炭素に付いた置換基による立体障害の稀釈シフトの曲線、 $\delta_0$ 、 $\delta_{00}$ への影響を対象として実験を行った。

酢酸誘導体の試料としては酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、ピバル酸を、エチルアルコール誘導体としてはエチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、2-クロロエタノールを用い、塩基溶媒にはピリジンを使用した。



試料精製は電解質不純物に注意して shield system 内で行ない真空中で計量混合し、内部基準としての0.1~0.2 mole %のTMSを添加した。

測定は日立R-20A型スペクトロメータによる60MHz 35°Cで行なった。

実験結果

**稀釈シフト曲線の形** エチルアルコール-ピリジン系の $\delta$ は図1に示す酢酸系と類似の曲線となり、横軸を $x^2$ で目盛った場合 $x \approx 0.65$ で二つの直線に折れるが、他の立体障害をもつと考えられる系では殆んど全領域で直線となる。これは特にn-ブチルアルコール系において顕著である(図4)。又、直接立体障害とは関係がないが、2-クロロエタノール系でも全領域において殆んど直線になることが認められた。

図1bにおける $\delta_{00}$ は酢酸をシクロヘキサンなどの非極性溶媒で稀釈した時の $\delta_{OH}$ の $x \rightarrow 0$ の外挿値( $\delta_d$ )と0.1ppm以内で一致することが既に認められている。<sup>2)</sup> 酢酸の各誘導体でも同様の一致と観測することが出来た。尚この点

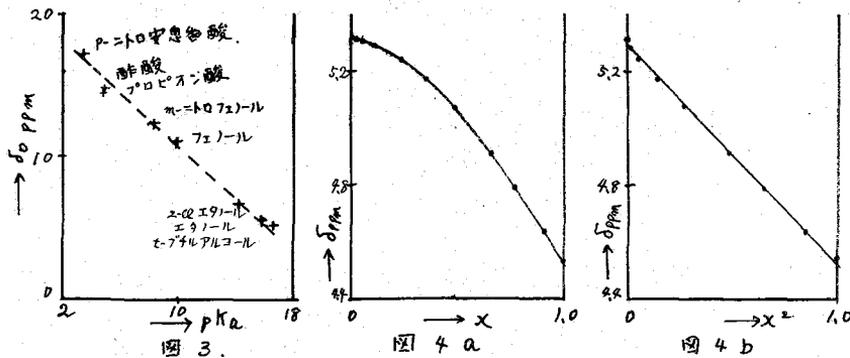
についてはい現在詳しい測定を行なっている。

表 1

酸	pKa	$\delta_0$	$\delta_d$	neatのOHシフト
酢酸	4.76	14.52	12.48	11.62
プロピオン酸	4.87	14.60	(12.0)	12.04
イソ酪酸	4.86	*	*	12.12
ピバル酸	5.05	*	*	12.40
エタノール	15.9	5.66	5.33 ± 0.3	5.17 <sub>s</sub>
n-ブチルアルコール	16.8	5.28	4.52 ± 0.05	4.54
2-クロルエタノール	14.3	6.79	4.81 ± 0.1	4.80 <sub>s</sub>

注: シフトは全て ppm 単位, TMS 基準。\*印は精密測定中。

pKa と  $\delta_0$  図2に示すように  $\delta_0$  とその酸の水系における pKa とは直線関係をもつことが認められているが、酢酸誘導体及び弱い酸であるエタノール誘導体の  $\delta_0$  も図2の直線上に集まる。(図3)



### 検 討

1.  $\delta_d$  は二量体を作った酸プロトンのシフト値とされている。<sup>3,4)</sup>  $\delta_{DD}$  が  $\delta_d$  とよく一致すること、図1bのようにシフト曲線が  $x^2$  で直線を示すことから、直線部分において酸は二量体として存在している可能性がある。

実験式を書き改めて

$$\delta = \delta_0(1-x^2) + \delta_{DD}x^2 = \frac{\delta_0(1-x)^2x + 2\delta_0(1-x)x^2 + \delta_{DD}x^3}{x}$$

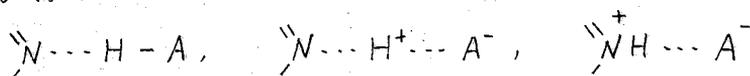
とすると次のように解釈できる。

i) これらの系において、酸分子と塩基分子、酸分子と酸分子、塩基分子と塩基分子の会合は主として熱運動に支配されていると仮定すれば、 $\nu$  1項は酸分子/箇と塩基分子/箇の会合確率、 $\nu$  2項は酸分子/箇と塩基分子/箇の会合確率である。

ii) これを更に解釈すれば、 $\nu$  1項は酸と塩基が会合しているところへ他の塩基分子がもう一つ衝突してOHプロトンを奪う確率であり、 $\nu$  2項は酸分子が衝突して塩基に付くOHプロトンが交代する確率である。

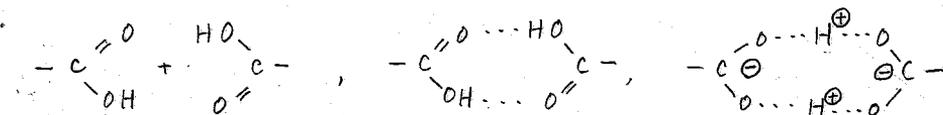
iii)  $\nu$  1項、 $\nu$  2項におけるプロトン交換では、交換の際に free な  $H^+$  の存在時間が考えられ、そのため  $\delta_0$  の時間平均値が less shielding になっていると考えられる。 $(1-x)^2x$ ,  $2(1-x)x^2$  は交換回数を示すものとするれば一応式の意味付けが出来る。

iv)  $\delta_0$  は



における各シフトの時間平均であり

$\delta_{DD}$  は



の各シフト値の時間平均である。

上記の意味付けは仮定が前提になっているので、今後は温度変化、電気化学的測定などによってその可否を実験的に検討してゆく予定で準備を進めている。

2. i) 立体障害のあると考えられる誘導体の系において、 $\delta$  が  $x^2$  に対し直線関係をもつことは、立体障害のため三量体以上の多量体を生じ難いことを示していると考えられ、これは上述の解釈を支持する。

ii) NEAT の酸のシフトが立体障害の程度に比例して less shielding になることについてはいくつかの解釈が考えられるが、多量体を生じ難いことが主な原因と考えられる。これに反してアルコールでは置換基の大きいもの程 more shielding であることも、アルコールでは多量体程 less shielding であることと合致する。γ-クロルエタノールについては分子の dipole moment が大きく水素結合による多量体が生じ難いためエタノールに比し more shielding にあるものと考えられる。

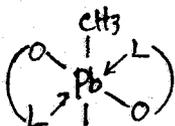
### 文 献

- 1) 池上, '61年 構造化学討論会
- 2) 池上, '63年 分子構造シンポジウム
- 3) F. T. Wall and F. W. Banes, J. A. C. S., **67**, 898 (1945)
- 4) L. E. Reeves, Trans. Faraday Soc., **54**, 314 (1958)

ジメチル鉛化合物のPMRスペクトルにおける  
溶媒効果について  
(阪大 工) ○有富充利, 川崎吉包, 大河原吉郎

〔はじめに〕

有機金属化合物のPMRスペクトルにおける溶媒効果の研究は多数行なわれおり、なかでも有機錫化合物においては、 $J(^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ あるいは $J(^{117}\text{Sn}-\text{CH}_3)$  スピン-スピンカップリング定数が中心錫原子軌道のs性のみと主に関係づけられることから、その溶媒依存性は主に溶液中の中心原子の軌道における組成の変化によって説明がなされてきた。<sup>1)</sup>一方有機水銀、タリウム化合物において、金属-プロトンカップリング定数は金属原子軌道のs性のみでなく、金属の有効核荷電にも依存するこが見い出されている。<sup>2)</sup>またすでに我々は図に示してあるような2, 3のジメチル鉛キレート錯体における $J(^{208}\text{Pb}-\text{CH}_3)$  値をPb上の正荷電を考慮することによって説明できることを指摘した。<sup>3)</sup>この結果の妥当性を一般化するために我々は種々の有機鉛溶媒に



$\text{CH}_3$   $\text{L} = \text{O} \text{ or } \text{N}$  可溶性ジメチル鉛化合物を合成し、これらのPMRパラメータにおける溶媒依存性について考察した。

〔結果および考察〕

表-1に $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ および $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の種々溶媒中のPMRパラメータを示す。対応する錫化合物においては、溶媒の配位力が増大す

表-1  
 $(\text{CH}_3)_2\text{PbX}_2$ のPMRパラメータ-a)

溶媒	$J(^{208}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ (Hz)		$\delta(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ (ppm) <sup>b)</sup>		$\delta(\text{P}-\text{CH}_3)$ <sup>c)</sup> (ppm)
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2$	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	138.0	137.1	2.39	2.42	2.36
$\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-PDC}^{\text{b)}$	—	139.5	—	2.31	2.40
$\text{CH}_3\text{OH}$	150.0	—	2.32	—	—
DMF	156.0	157.5	2.25	2.38	2.22
DMSO	159.6	159.1	2.15	2.35	2.11
ピリジン	166.8	164.6	2.47	2.26	2.40
HMPA	175.2	177.6	2.05	2.28	2.02

a) 濃度: ~2 wt%, b)  $\text{CH}_3\text{CHOOCOCH}_3$ : 4) wt%, c) TMS内都標準

ると、キレート構造よりむしろ溶媒の中心錫原子への配位が生じ、 $J(\text{Sn}-\text{CH}_3)$  値は増大するが、強い配位性溶媒中では、その値はほとんど変化しないことが報告されている。<sup>4)</sup>しかし上記の鉛化合物の種々溶媒中におけるIRスペクトルでは、 $\nu(\text{C}=\text{O})$  にほとんど変化がみられず、配位度の判定を待たねばならないが、おそらくこれらの溶液中でキレート構造は保持されていることがわかる。表-1に示されているよ

うに、 $J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$  値は配位力の増大につれて大きくなる傾向があり、HMPA中では、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$  の値 (61 Hz) の3倍近くまでに達する。パラ位のメチル基の化学シフトは配位力の増大とともに高磁場にシフトするこゝがわかり、これは他のパラ位置換トルエンの場合に類似させ、カルボニル基の電子的变化、すなわち Pb-O 結合の極性の増大によつて説明できる。

表-2に  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{O}_x-\text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の PMR パラメータを示す。この表から、

表-2

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{O}_x-\text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の PMR パラメータ<sup>a)</sup>

溶媒	$J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ (Hz)	$\delta$ (ppm) <sup>b)</sup>						
		Pb-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	2-H	3-H	4-H	6-H	7-H
$\text{CDCl}_3$	153.9	1.97	2.56	7.13	7.48	8.34	7.30	6.92
$\text{CH}_3\text{OH}$	159.0	1.89	2.56	7.03	7.58	8.41	7.26	6.87
DMSO	178.2	1.67	—	9.31	7.60	8.37	7.20	6.62
HMPA	185.4	1.68	—	9.35	7.65	8.36	7.12	6.57

a) 濃度: ~3 wt%, b) TMS 内部標準

$J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$  値は上記のカルボキシレート類と同様に変化する。一方類似の錫化合物では PMR パラメータに溶媒依存性はほとんど見られなかった。種々金属のオキシネート錯体において配位子上のプロトンの化学シフトは、中心金属と配位子間の結合性と関係づけられており、その結合の極性が増せば高磁場側にシフトするといわれている。<sup>5)</sup> 表-2において、配位子のフェニール環上の6,7プロトンは  $\text{CDCl}_3$  から HMPA になるにつれて高磁場側にシフトし、ヘテロ環上の4プロトンはほとんど変化しない。このことから、配位力の増大につれて、鉛-配位子間、とくに Pb-O 結合の極性がまぶこゝがわかる。

表-3に  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{acac})_2$  および  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{acac})_2$  の PMR パラメータを示す。こ

表-3

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{M}(\text{acac})_2$  の PMR パラメータ

M	溶媒	$J(\text{M}-\text{CH}_3)^a)$ (Hz)	$J(^{13}\text{C}-\text{H})^b)$ (Hz)	$\delta(\text{M}-\text{CH}_3)^c)$ (ppm)	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)^d)$ (ppm)
Pb	$\text{CHCl}_3$	154.7	144.6	2.05	1.92
	$\text{CH}_3\text{OH}$	163.7	146.1	1.98	1.90
	DMSO	171.2	147.0	1.80	1.80
	HMPA	182.7	153.6	1.79	1.77
Sn	$\text{CHCl}_3$	99.7	— <sup>c)</sup>	0.53	1.75
	ピリジン	98.4	— <sup>c)</sup>	0.78	1.92
	HMPA	98.4	— <sup>c)</sup>	0.34	1.94

a)  $\text{M} = ^{207}\text{Pb}$  或  $^{119}\text{Sn}$ , b) 鉛に結合したメチル基の  $^{13}\text{C}$  サテライトから得た (~20 wt%)  
c) 溶解度のたため測定不可 (~5 wt%), d) TMS 内部標準

の表において  $J(^{209}\text{Pb}-\text{CH}_3)$  および  $J(^{13}\text{C}-\text{H})$  値は配位力の増大にもなつて大きくなる。金属に直接結合したメチル基の  $J(^{13}\text{C}-\text{H})$  値はその金属上の正荷電の増加とともに増大することが報告されている。<sup>1)</sup>  $\text{CHCl}_3$  中における  $J(^{13}\text{C}-\text{H})$  値は  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  の値 (1342 Hz) よりも 10.4 Hz 大きく、このことは、我々がすでにいくつかのジメチル鉛錯体に対して仮定した、Pb 上でのいくつかの正電荷のたまりがあるということと矛盾しない。表-3 における  $J(^{13}\text{C}-\text{H})$  値のさがる増大は、Pb 上の正荷電の増加でもって説明することが出来る。配位子上のメチル基の化学シフトについても、配位力の増大につれて、高磁場側にシフトする。しかし対応する錫化合物においては、ほとんど変化はみられない。HMPA 中においては、Li(acac) の DMSO 中の値に近づく。

以上の結果および考察から、有機錫化合物とは異なり、有機鉛化合物においては中心金属原子軌道の組成の変化のみでなく、強い配位性溶媒中では、鉛-配位子間の結合がより容易に分極され、鉛上の正荷電が増加し、その結果  $J(^{209}\text{Pb}-\text{CH}_3)$  値が増大するということがわかった。

#### 【文献】

- 1) Et. Mataybayashi, et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1566 (1966).
- 2) J. V. Hatton, et al, J. Chem. Phys., 39, 1330 (1963); J. P. Mahler et al, Proc. Chem. Soc., 1961, 208.
- 3) Y. Kawasaki, J. Organometal. Chem., 9, 549 (1967).
- 4) Y. Kawasaki, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 3377 (1968).
- 5) B. C. Baker and D. T. Sawyer, Anal. Chem., 40, 1945 (1968).
- 6) D. Haake, et al, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3577 (1962); J. Otera and R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6, 855 (1970).