

第11回NMR討論会

講演要旨集

1972年10月16日(月)~17日(火)

大阪大学吹田学舎

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11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16日(月), 17日(火)
会場 大阪大学吹田学舎(吹田市山田上)
A, C会場:産業科学研究所, B会場:蛋白質
研究所

主 題 静的および動的化学構造への応用

第1日(10月16日)

A会場 —(9時30分から)—

- 1A01. 核磁気共鳴緩和における同位体効果II
(東大理)○小沢 宏・荒田洋治・藤原鎮男
- 1A02. 中止
- 1A03. 常磁性溶液中における¹³C核磁気共鳴
(京大工・日本電子)○森島 績・米沢貞次
郎・今 成司・出口健三
- 1A04. 臨界混溶液における核磁気緩和II
(九大薬・電子総研)○金沢洋子・亀井裕孟
- 1A05. 液晶の核磁気緩和IV 再配向運動の寄与
(電子総研・九大薬)○亀井裕孟・金沢洋子
- 1A06. NMRにおけるアセトアミドC-N結合の束縛回転の研究
(国際キリスト大)大内謙一・立川 守・古谷利夫・○秋山弘道

—(13時30分から)—

特別講演 1 低磁場緩和と分子運動
(日大文理)千葉雄彦
—(14時40分から)—

- 1A07. 種々の飽和N-ヘテロ環化合物における¹H
ならびに¹³Cコンタクトシフトの立体構造依
存性
(京大工)○橋本幹夫・吉川研一・森島 績
- 1A08. 開放系-閉鎖系分子間相互作用, プロトンコ
ンタクトシフトを用いるニトロキシドラジカ
ル-炭化水素間相互作用の研究
(京大工)○森島 績・松井 威・中山 登
吉川研一・犬伏俊郎
- 1A09. 部分重水素化n-ペンタンのNMR
(東工大)近藤正広・安藤 勲・中條利一郎
西岡篤夫
- 1A10. ベンゼン分子の電気四極子による配向と化学
シフト
(東大教養・電通大)竹内敬人・○中川直哉
仁木国雄・阿部悠治・池沢真澄
- 1A11. ニトリルの¹³C化学シフト
(電子総研)米本 理
- 1A12. 酸, 塩基二成分系におけるNMR(その5)
(東北大非水研・日立那珂)○藤原英明・吉
田信行・池上恒男・藤枝邦美

B会場 —(9時30分から)—

- 1B01. NMRスペクトル法におけるランタニド試薬
の応用・シフト試薬とアミン付加物の化学量
論
(味の素中研)○鯉坂勝美・甲斐荘正恒

- 1B02. NMRスペクトル法におけるランタニドシフ
ト試薬の応用・誘起シフトに対するコンタク
ト項の寄与
(味の素中研・塩野義研)鯉坂勝美・甲斐荘
正恒・通 和夫・○吉村陽子・重元裕子

- 1B03. 置換アニリン, フェノールのEu(DPM)₃に
よる常磁性シフト
(阪大薬・近大薬)佐々木喜男・○川木秀子
岡崎雄交

- 1B04. Eu(DPM)₃による¹³C常磁性シフトア
クリジン, キノリン, イソキノリン
(茨城大理・日立那珂)○平山昌甫・羽生孔
昭

- 1B05. NMRスペクトル法におけるランタニドシフ
ト試薬の応用・ゆらぎのある分子に対する応
用-アミドの束縛回転
(塩野義研)○通 和夫・重元裕子

- 1B06. NMRスペクトル法におけるランタニド試薬
の応用・光学活性な配位子を有するランタニ
ドシフト試薬
(味の素中研)○甲斐荘正恒・鯉坂勝美
—(14時40分から)—

- 1B07. ハロゲン化ビフェニールのCarbon-13
NMRによる研究
(日本電子・愛媛大)○河野雅弘・大内宗城
今 成司・石津和彦

- 1B08. π系ジアニオンのNMR-電子吸引性基をも
つベンゼンおよびビフェニル系
(茨城大理)○平山昌甫・福岡敏明

- 1B09. 中止
- 1B10. 1,1-ジフェニルプロペン-1-ダイマージ
アニオンのNMRスペクトル
(名工大)牛尾正弘・○高橋憲助・浅見柳三

- 1B11. ビニルポリマーモデル化合物のコンフォーメ
ーションのNMRによる解析法・ペンタン-
2,4-ジオールへの応用
(クラレ中研)○森谷東平・藤原 讓

- 1B12. n-ブタンの¹³C化学シフトの温度依存性
(東工大)安藤 勲・西岡篤夫

C会場 —(11時5分から)—

- 1C04. リン酸塩鉱物の³¹P-NMR
(東大理)中村好美・山本毅雄・藤原鎮男
- 1C05. V-D系の²Dおよび⁵¹V核磁気共鳴吸収-重
水素の格子間配置と相変態-
(金材研)中村恵吉

- 1C06. ポーラス型ポリスチレン樹脂と有機溶媒との
相互作用についての高分解能核磁気共鳴によ
る研究
(東大生産研)山辺武郎・○梅沢香代子・関
山繁利

— (14時40分から) —

- 1C07. 酢酸銅一水和物における $Cu^{2+} - Cu^{2+}$ イオン対の ^{63}Cu NMR (I) 四極子相互作用とスピナー格子緩和時間
(阪大理・関学大理) ○曾田元・河盛阿佐子
- 1C08. 酢酸銅一水和物における $Cu^{2+} - Cu^{2+}$ イオン対の ^{63}Cu NMR (II) Indirect I・I coupling
(関学大理・阪大理) ○河盛阿佐子・曾田元
- 1C09. パルス法による核磁気緩和と固体内分子運動 (I) 結晶水への応用
(阪大産研) ○中村 治・桐山秀子・森崎弘・桐山良一
- 1C10. パルス法による核磁気緩和と固体内分子運動 (II) 多酸化および塩化テトラメチルアンモニウム
(阪大産研) 桐山秀子・森崎 弘・坂口浩志・桐山良一
- 1C11. レコンタイト $NaNH_4SO_4 \cdot 2H_2O$ とメタバナジウムアンモニウム NH_4VO_3 結晶中のアンモニウムイオンの再配向と陽子磁気緩和
(阪大理) 高田至康・山本泰生・曾田 元・千原秀昭
- 1C12. Triethylenediamine 結晶における一軸性回転振動の陽子磁気緩和への効果—分子間双極子相互作用
(阪大理) ○曾田 元・江口太郎・千原秀昭

第2日 (10月17日)

A会場

— (9時30分から) —

- 2A01. イソプロピルジチオカルバメートのエステルならびにスズ錯体の温度依存 pmr スペクトル
(阪大工) ○渡辺宣義・田中敏夫
- 2A02. NMR スペクトルによる交換系の研究(第3報) ^{13}C スペクトルによるトリエチルアルミニウム二量体の分子内交換
(東工試) ○山本 修・柳沢 勝
- 2A03. $Al(iso-PrO)_3 - AlMe_3$ 系錯体の溶液構造
(クラレ中研) ○植月正雄・藤原 讓
- 2A04. フェロセン誘導体のNMRスペクトル
(日立・日立研) 亀沢範正
- 2A05. 2-テノイルトリフルオルアセトン金属キレート の ^{13}C NMR
(名大工) 武内次夫・山崎 満・藤井滋子
- 2A06. $Coen_x(NH_3)_6-2x-y$ L_y 型錯体の Co-59 NMR. 化学シフトと線幅に関する経験則
(東大理) ○小池康夫・矢島文和・藤原鎮男

— (13時30分から) —

- 特別講演 2 ^{31}P NMRの有機化学, 生物化学への応用
(味の素中研) 甲斐荘正恒

— (14時20分から) —

- 特別講演 3 NMRデータの標準化と集積方式
(東大理) 藤原鎮男

— (15時30分から) —

- 2A07. 置換基の共鳴効果の立体阻害
(九大理・阪大産研) ○都野雄甫・藤尾瑞枝・三島正章・高井嘉雄・湯川泰秀
- 2A08. 8スピン系芳香族化合物のNMRスペクトルからのスペクトル中心および分散度と分子構造 III 4-置換サリチルアルデヒドおよび2,

3の異性体

(大阪市工研) 江森史敏・野田健一郎・平島恒亮・眞鍋 修

- 2A09. β 位-置換アルキル水銀(II)化合物の ^{13}C NMR(配座, 配位子および置換基効果)
(東大工) ○指宿免嗣・齊藤泰和
- 2A10. NMR吸収強度のオンライン測定
(東大理) ○功力正行・山本毅雄・藤原鎮男
- 2A11. 有機化合物の自動構造解析への ^{13}C NMRの利用
(日本電子・宮城教育大) ○落合周吉・工藤喜弘・広田勇二・佐々木慎一

B会場

— (9時30分から) —

- 2B01. Progressive Saturation 法による緩和時間の測定—シングルコイルへの適用
(日立那珂・東北大非水研) ○横川 浩・内海由春・熊野勝文
- 2B02. FT-NMRによる T_2 測定
(日本電子) ○細野政美・松下和弘・今成司・竹内 誠
- 2B03. バイオロジカルシステムの ^{13}C NMR I. ニコチンアミダデニジヌクレオチドの構造と相互作用の研究
(東大理) ○福見俊夫・藤原鎮男
- 2B04. 酵素と阻害剤との相互作用—銅酵素セルロブラスミンとフッ素イオン
(京大理) ○井元敏明・赤坂一之・波多野博行
- 2B05. 昆虫変態ホルモンの ^{13}C NMRスペクトル
(東北大薬・日本電子) ヒキノヒロシ・奥山徹・今野長八・竹本常松・今成 司
- 2B06. ^{13}C NMRスペクトルによるオリゴ糖およびデキストリンの構造解析
(東北大農・東北大非水研) ○碓氷泰市・山岡尚孝・松田和雄・辻村克良・杉山 宏・瀬戸秀一

— (15時30分から) —

- 2B07. アデノシン—リン酸 (AMP) と常磁性金属イオンとの相互作用の ^{13}C NMRによる研究
(カナダ, アルバート大) ○早水紀久子・G. Kotowycz
- 2B08. ^{13}C FT-NMRによるヌクレオシド(チド)金属錯体の研究
(北大工・日本電子) 下川繁三・横野哲朗・相馬純吉・大内宗城・今成 司
- 2B09. バイオロジカルシステムの ^{13}C NMR III. RNAモデル化合物の構造
(東大理) ○石塚英弘・藤原鎮男
- 2B10. プロリンとグリシンのコポリペプチドのNMR
(阪大蛋白研) ○小林祐次・京極好正
- 2B11. バイオロジカルシステムの ^{13}C NMR II. ポリー-L-メチオニンのヘリックス—コイル転移
(東大理・クラレ中研) ○田所慎一・藤原鎮男・市原好博

NMR討論会懇親会

10月16日(月), 18時より当学舎内職員集会所

”さわらび”でおこないます。参加者は、当日午前中,

A会場受付に会費1,000円を添えて御申込み下さい。

(東大理) ○小澤 宏 荒田 洋治 藤原 鎮男

I. メタノールにおける炭素¹³の核磁気緩和機構について

以前の研究において著者はギ酸の¹²C-H陽子と¹³C-H陽子のスピン格子緩和時間には大きな差があることを見出し、この緩和時間の差と核Overhauser効果の測定結果から¹³Cのスピン格子緩和時間を見積った。¹本研究ではメタノールの二つの¹³CH₃陽子磁化の間の核Overhauser効果の温度依存性を測定することによりメタノールの¹³Cの核磁気緩和機構について考察したい。

[実験]

試料は¹³Cを65%に濃縮したメタノールを凍結脱気して用いた。この試料は約3%のアセトンを不純物として含んでいる。測定はJEOL JNM-4H-100核磁気共鳴測定装置を用いて100MHzの周波数で行ない、通常の二重共鳴法により核Overhauser効果の測定を行なった。

[解析の方法]

高磁場側および低磁場側の¹³CH₃陽子をそれぞれHおよびLで示す。これらは¹³Cが二つのスピン状態をとることにより生じたものである。H、L間の核Overhauser効果を観測するとき、H磁化の運動は近似的に次の式で与えられる。

$$-\frac{dM(H)}{dt} = \frac{M(H) - M_0(H)}{T_1(H)} + \frac{M(L) - M_0(L)}{T_1(HL)} \quad (1)$$

ここでM(H)はHの縦磁化、M₀(H)はその熱平衡における値、T₁(H)はHのスピン格子緩和時間、T₁(HL)はHのLによる交叉緩和時間である。

核Overhauser enhancement parameter η(HL)はL磁化を飽和させたときのH磁化の変化の割合として定義され、式(1)により次のように表わされる。

$$\eta(HL) = \frac{M(H) - M_0(H)}{M_0(H)} = \frac{M_0(L)}{M_0(H)} \frac{T_1(H)}{T_1(HL)} \quad (2)$$

η(HL)の値はLに対する飽和磁場を切った後のH磁化の大きさの変化を飽和磁場を切った時刻に外挿することによって求めることができる。

緩和時間T₁(H)およびT₁(HL)は互にスピン結合した異種二スピン系¹H-¹³Cの問題として取り扱うことができ、それらは次の式で与えられる。

$$\frac{1}{T_1(H)} = \frac{1}{2} (W_2 + 4W_1 + 2W_1' + W_0) + W \quad (3a)$$

$$\frac{1}{T_1(HL)} = \frac{1}{2} (W_2 - 2W_1' + W_0) - W \quad (3b)$$

ここでW₂、W₁、W₁'、W₀は図1に示した¹H-¹³C双極子相互作用による遷移確率であり、またWは¹³Cスピンのそれ独自の緩和機構による反転の確率である。¹Hおよび¹³Cの緩和がそれらの間の双極子相互作用のみでできている場合(W=0)は

$$\frac{1}{T_1(\text{H})} = \frac{4}{5} \delta \quad \frac{1}{T_1(\text{HL})} = \frac{1}{5} \delta \quad \delta = \frac{\gamma_{\text{H}}^2 \gamma_{\text{C}}^2 \hbar^2}{r^6} \tau_c \quad (4)$$

となる。ここで γ_{H} , γ_{C} は ^1H , ^{13}C の核磁気回転比、 r は ^1H - ^{13}C 結合距離、 τ_c は回転ブラウン運動の相関時間である。よってこの場合には ^1H の ^{13}C 陽子磁化の間の enhancement parameter $\eta(\text{HL})$ は $1/4$ となり温度に依存しない正の値が得られる。² ^1H - ^{13}C 双極子相互作用以外の機構が ^{13}C の緩和にとって支配的である場合には遷移確率 W は W_2 , W_1 , W'_1 , W_0 より大となり $\eta(\text{HL})$ は負の値となる。

[結果と考察]

測定の結果を図 2 に示した。 $\eta(\text{HL})$ は測定した全温度領域で負であり、その強度は温度の上昇とともに増大している。

測定に用いた試料については $^{12}\text{CH}_3$ 陽子と OH 陽子の間の enhancement parameter は負である³ がその強度は小さい ($-40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ で -0.06)。このため、L 磁化を飽和したために OH 磁化が減少し二次的に H 磁化の enhancement が負になったとは考えられず、 $\eta(\text{HL})$ が負であることは ^{13}C の緩和が急速に起っていることを示している。

^{13}C の緩和機構の一つとしては化学交換している OH 陽子と ^{13}C とのスカラー相互作用が予想されるが、交換の相関時間が最適の条件を満たしている場合でもこの相互作用による ^{13}C の緩和は無視できることがわかる。

スピン回転相互作用による緩和は Hubbard⁴ により理論的に考察されており、この機構による緩和速度は温度の上昇とともに増大することが示されている。核 Overhauser 効果の測定結果は ^{13}C の緩和速度がこれと同様の温度依存性をもつことを示しており、スピン回転相互作用が ^{13}C の緩和の最も重要な機構であると考えられる。

他の ^{13}C の緩和機構としては ^{13}C 化学シフトの異方性があるが、これは緩和速度に対して実験結果と逆の温度依存性を与える。また上記以外の機構は ^{13}C に対して重要ではない。以上の考察により、メタノールの ^{13}C 緩和機構としてはスピン回転相互作用が支配的であると結論される。

II. 輻射減衰による核磁気共鳴スペクトルの線幅

天然の ^{13}C 同位体存在比の酢酸、クロロホルムなどの試料について ^{12}C -H および ^{13}C -H 陽子核磁気共鳴スペクトル線幅の比較を行なった。測定には JEOL JNM-4H-100 核磁気共鳴測定装置および NF LI-572A ロックイン増幅器を用いた。

^{13}C -H 陽子の緩和機構は ^{12}C -H 陽子のもつ種々の緩和機構に ^1H と ^{13}C との間の双極子相互作用が加わったものであるから、前者のスピン格子緩和時間は後者のスピン格子緩和時間にくらべて短かく、このことは実験的にも確かめられている。¹ しかし線幅の測定の結果はいずれの試料についても ^{13}C -H 陽子の線幅は ^{12}C -H 陽子の線幅より狭くスピン格子緩和時間から予想される結果と矛盾しており、この現象はスピン格子系のみの問題としては説明できない。

Bloembergen および Pound⁵、Bloom⁶ はスピン格子系と測定装置との相互作用として輻射減衰の効果を考察した。これは才差運動をする磁化によってプローブコイルに生じた電力の一部がジュール熱として失なわれるために試料の核磁気エネルギーが減少して、その結果磁気ベクトルは熱平衡に向って移行し横磁化が減少する現象である。この機構によって生じるスペクトル線幅は試料の濃度に比例するから¹³C-H陽子の約100倍の濃度をもつ¹²C-H陽子の線幅が¹³C-H陽子の線幅にくらべて広いという事実が説明される。またこの測定の結果は濃度が高い試料について高分解能で核磁気共鳴の測定を行なう場合には輻射減衰により生じる線幅が磁場の不均一により生じる線幅よりも大きくなる可能性があることを示している。

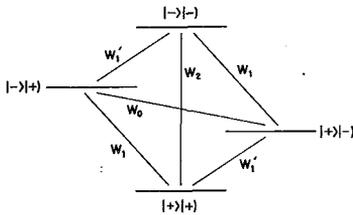


図1. スピン結合した二スピン系のエネルギー準位と遷移確率。 $| \pm \rangle$, $| \pm \pm \rangle$ はそれぞれ¹H、¹³Cの固有状態を示す。

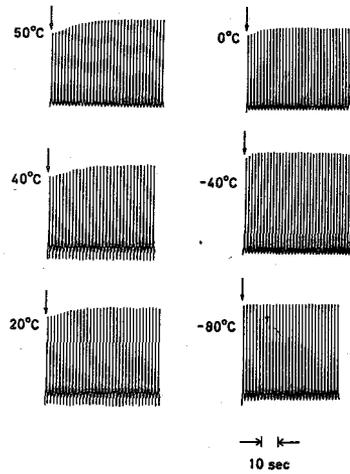


図2. メタノールのニつの¹³CH₃陽子の間の核Overhauser効果。矢印で示した時刻にL磁化の飽和を切り、その後のH磁化の変化を観測した。enhancement parameterは50、40、20、0、-40、-80°Cにおいてそれぞれ-0.19、-0.15、-0.12、-0.09、-0.05、-0.02 (± 0.01)である。

1. H. Ozawa, Y. Arata, and S. Fujiwara, "Nuclear Magnetic Relaxation Study of Formic Acid. Isotope Effect and Carbon-13 Relaxation," J. Chem. Phys. (1972), to be published.
2. 式(1)ではH磁化に対するニつの¹³C磁化からの交叉緩和の影響を省略してある。これらを考慮に入れば $\eta(HL)$ の値は $1/9$ となる。
3. T. Fukumi, Y. Arata, and S. Fujiwara, J. Chem. Phys. **49**, 4198 (1968).
4. P.S. Hubbard, Phys. Rev. **131**, 1155 (1963).
5. N. Bloembergen and R.V. Pound, Phys. Rev. **95**, 8 (1954).
6. S. Bloom, J. Appl. Phys. **28**, 800 (1957).

1A02

中止

常磁性溶液における¹³C核磁気緩和

(京大・工) ○森島 續, 米沢貞次郎
(日本電子) 出口 健三, 今成 司

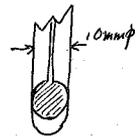
[序]

最近パルス・フーリエ変換(PFT) NMR法の実用化により、¹³C NMRスペクトルならびに¹³C緩和時間の測定が容易となり分子内における各炭素のT₁値が簡単に得られるようになった。この¹³C緩和測定の簡易化により、その化学への応用研究は急速に高まりつつあり、たとえば高分子中のlocal motionや、簡単な有機化合物における異方的運動状態など分子の動的挙動の研究が注目され、またT₁測定が¹³Cシグナルの測定にも利用されるようになった。しかしながら、分子間相互作用の研究における¹³C核磁気緩和の利用は分子ごととこのほかに行われておらず、今後発展するものと期待される。そこで本研究では閉殻系-開殻系分子間相互作用の研究の一環として、安定ラジカルや常磁性金属錯体を含む溶液の¹³C緩和時間(T₁)ならびにプロトン飽和によるNOE(Nuclear Overhauser Effect)のシグナル強度変化を測定し、この常磁性分子が各炭素のT₁ならびにNOEに及ぼす効果より、種々の有機分子と常磁性分子との相互作用様式、¹³C核磁気緩和機構ならびにNOEのquenchingの機構などに関する知見を得ようとした。ここでは主として、ニトロキニドラジカル(DTBN, di-tert-butyl nitroxide)とニ、ニラジカル化合物との相互作用について追究し、H₁ならびに¹³Cコンタクトシフトから得られる知見とを合わせて検討した。

[実験]

¹³C NMR測定は日本電子JNM-PS-100型NMR装置に¹³Cフーリエ変換ユニット(JNM-PFT-100)およびJEC-6コンピューターに付属させたものを使用し25.1 MHz、D内部ロータリ方式で行った。T₁測定は通常180°-τ-90°-Tパルス trainを用い、コンピューターで制御して自動的に求める方式も併用して行った。

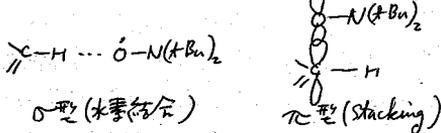
試料は右図に示すような試料管の一部を除き脱ガスをして¹³C調製した。内部ロータリはcapillaryを入れたC₆D₆を用いた。右に示す純液体及びCS₂溶液にDTBNラジカルあるいはN₂(A₂) (ニラジカル)を加えた(0.02~0.2 mol/l)程度の濃度の試料に測定を行った。



[結果および考察]

Fig. 1にDTBNラジカルを含む溶液の¹³C NMRの例を示す。このシグナル強度変化 $\log(S_{00}-S_t)$ と t のプロットより T₁ を求めた。各 S_t については16回程度積算を行った。0.02~0.1 mol/l のラジカル濃度では各¹³Cシグナルの線中、なるびにシフトはあまり変化は行ない。しかしながら各炭素の T₁ は著しく変化を受ける。ニ、ニラジカル化合物についての結果を表1, 2に示す。T₁ はすべてDTBNによる著しく短くなる。このことから分子内における各炭素間の差異はあまり認められない。一方、DTBNラジカルによる¹³CシフトはHコンタクトシフト(C.S.) (本討論会における森島らの講演を参照されたい)を用いて、ラジカル

溶媒分子間相互作用を直交して明らかにした
 ように、ニル子飽和化合物においては
 顕著な¹³C核シフトは¹H C.S. 測定水(ただし
 DTBN濃度は0.2 mol%以上), しかも各炭
 素核シフトはプロトンにおいてかなり微量
 が認められ、 γ -HとDTBNラジカルとは



を示したように弱い相互作用を行って
 る。従って、¹³C測定結果から、各化合物
 においてラジカルとの特異的相互作用に
 ついては上記の推察は得られず、
 DTBNの添加によるNOEのquenching
 効果を示した¹³C測定結果と併せて論議す
 ることはより上記相互作用存在を推察す
 ることができる。すなわち、Freeemanらに
 よる^{1,2,13}C-¹H核シフトは¹³Cシフト強度
 の変化を示すとす

$$\eta = \frac{S - S_0}{S_0} = \frac{1}{2} \frac{\chi_H}{\chi_C} (1 - \xi)$$

であるが、 ξ は
 NOEの"leakage factor"
 で、電子スピンE(DTBN
 ラジカル)を含む系¹³C核
 機構が下図に示すように
 してR_H, R_E, R₃の3つ
 機構が起るとすると

$$\xi = \frac{R_E}{R_H + R_E + R_3}$$

を示したことが、¹³CとH

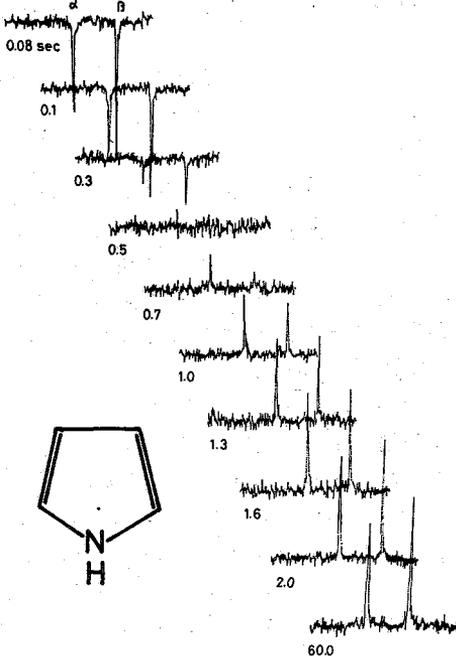
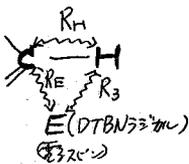


表1 DTBNラジカルによるT₁とNOEの値

分子	位置	T ₁ (sec) ^a		
		Neat	Neat + DTBN (0.05M)	(0.17M)
ピリジン	α	18.8	2.9	1.0
	β	19.2	2.4	0.8
	γ	16.9	2.2	0.9
4チアゾ	α	19.3 (2.64)	8.1 (1.25)	1.3
	β	18.4 (1.63)	7.1 (1.07)	1.1
ピロリル			(0.024M)	(0.096M)
	α	9.5	2.7	0.57
	β	9.8	2.5	0.67

^a かつ内括弧はNOEに与えるenhancement factor ηを示す。

この結合による偶極(dipole coupling)以外の効果(すなわち¹³CとEとの直接相互作用によるもの)の全緩和機構(RT)に対する割合である。ここで

R_H : Hとの双極子結合による緩和速度

R_E : 電子スピンの¹³C核の直接相互作用による緩和速度

R_3 : ¹³Cと直接結合しているプロトンを通してEに対する間接的緩和速度(すなわち¹³Cの¹Hとの結合による¹³Cの緩和効果)によるもの

R_E, R_3 はDTBNの濃度按比例するが、今 $R_3 \ll R_E$ とする

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \cdot \frac{R_H}{R_T} \ll T_1$$

となり η と T_1 の比例関係を調べることはよって、¹³C核の直接相互作用が重要な役割をHとの相互作用が重要な役割を演ずる。表1の結果では η が T_1 の割合関係のみならず¹³C緩和機構において¹H-¹³Cプロトンの相互作用を通じての間接的緩和 R_3 よりも直接緩和 R_E が重要であると思われる。このことは¹³C核に¹³C- π -stacking型相互作用が重要であるというH核の¹³C核との結合を対称させると興味深い。一方ナフレンでは必ずしも上記の比例関係のみならず R_3 も無視できないことを示していると思われる。この点 T_1 の分子内における比較は議論する予呈である。またペリジーン-NDA系におけるこの関係の議論も行い、この場合には溶液中の変化の関与も議論する予呈である。

本研究を行うに当たってPFTNMRの測定、結果の討論に協力した吉川研一氏(京大工)、松下和弘氏(旧電産)に感謝します。

表2. 芳香族炭化水素における T_1 の η と ρ のNOE

分子	位置	T_1 (s)	η
ナフレン	1	14.3 sec	2.3 (1.31) ^{b)}
	2	13.7	2.1 (1.49) ^{b)}
	9	78.5	2.5 (1.09) ^{a)}
ピレン	1	7.1	(16.7)
	2	8.7	(18.5)
	4	9.1	(16.1)
	11	47.2	25.5
	15	60.3	27.2

a) $\rho = 0$ の場合にも適用可能。 b) この値は η と T_1 の割合関係のみならず¹³C緩和機構において¹H-¹³Cプロトンの相互作用を通じての間接的緩和 R_3 よりも直接緩和 R_E が重要であると思われる。このことは¹³C核に¹³C- π -stacking型相互作用が重要であるというH核の¹³C核との結合を対称させると興味深い。一方ナフレンでは必ずしも上記の比例関係のみならず R_3 も無視できないことを示していると思われる。この点 T_1 の分子内における比較は議論する予呈である。またペリジーン-NDA系におけるこの関係の議論も行い、この場合には溶液中の変化の関与も議論する予呈である。

[文献]

1. R. Freeman et al., J. Chem. Phys., **55**, 4586 (1971).
2. D.F.S. Natusch, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 2566 (1971).
3. D.F.S. Natusch et al., Mol. Phys., **11**, 421 (1966).

(九大薬)⁰金沢洋子 (電子総研) 梶井裕彦

昨年の本討論会において二成分系混合液体の臨界混溶液 (T_c) における分子運動を調べるために CD_3CN-CS_2 系における ^{14}N の核磁気緩和を測定した結果を報告した¹⁾。すなわち ^{14}N の T_1 が T_c 近傍では、きり減少することが認められ、臨界相変遷間 T_1 が増加していることが推論された。そこにおいて行なつたように T_1 と T_2 を直接結びつけた議論するためには核のまわりの電場勾配が一定である必要があり、また上記の観測の一般性を調べることが重要である。

今回は系として CD_3CN -ステアリノ酸メチル混合物を用い、 ^{14}N の T_1 と T_2 をよび ^{14}N の化学シフトの測定を行つた結果を報告する。 T_1 と T_2 の比較により臨界混溶液近傍において特殊な分子配列あるいは構造の出現がみられるか否かを調べることを意図した。特に長鎖状分子を含む系であるのでこの比較は重要であると思われる。化学シフトの測定により関係的にではあるが電場勾配の変化の有無を知ろうとしようとした。

実験

試料は Merck 社製の CD_3CN と同社製の、ステアリノ酸メチルを用いた。後者はガスクロマトグラム的に純粋である。 T_1 測定用には外径 10 mm の管を用い、 T_2 と化学シフト測定用には外径 10 mm の管の中央に仕切りをつけたものをつくり、上部に混合系、下部に標準物質とするニトロメタンをいれた。 T_1 測定用管の系の混溶液は $54.08^\circ C$ 、 T_2 用のは $53.03^\circ C$ であつて全く同様、系とはみなし難い。

試料、温度は昨年と同様、温度制御した水を試料のまわりに通すことによつて変化させた。水温は $\pm 10^{-3}^\circ C$ 以下、試料部分では $10^{-2}^\circ C$ 以内には十分保たれてゐる。

T_1 の測定には 433 MHz を用い、 $180^\circ-90^\circ$ パルス法でサンプリング法を併用した。これは CD_3CN-CS_2 系において用いた¹⁾と同じ方法である。 T_2 と化学シフトを同時に測定するため、 90° パルスによる Free induction decay signal を Hewlett-Packard の spectrum analyzer によつて変換し、 CD_3CN と CH_3NO_2 の 2 本の信号を吸収型で得た。これから相対的化學シフトを得、線中から T_2 を求めた。記録された半値中 (110~130 Hz) から装置に起因する ν (41 Hz) を差引いたものが $1/(\pi T_2)$ に相当するものとした。41 Hz は ν の無視できる倍率をいれたとき記録計にあらわれず中であり、アセトニトリル純液体を測定したときの ν とその $1/(\pi T_1)$ との差も同じ値を与えたので、この値を補正值とした。

結果と考察

CH_3NO_2 と CD_3CN の間の化学シフトは約 580 ± 10 Hz であり、測定誤

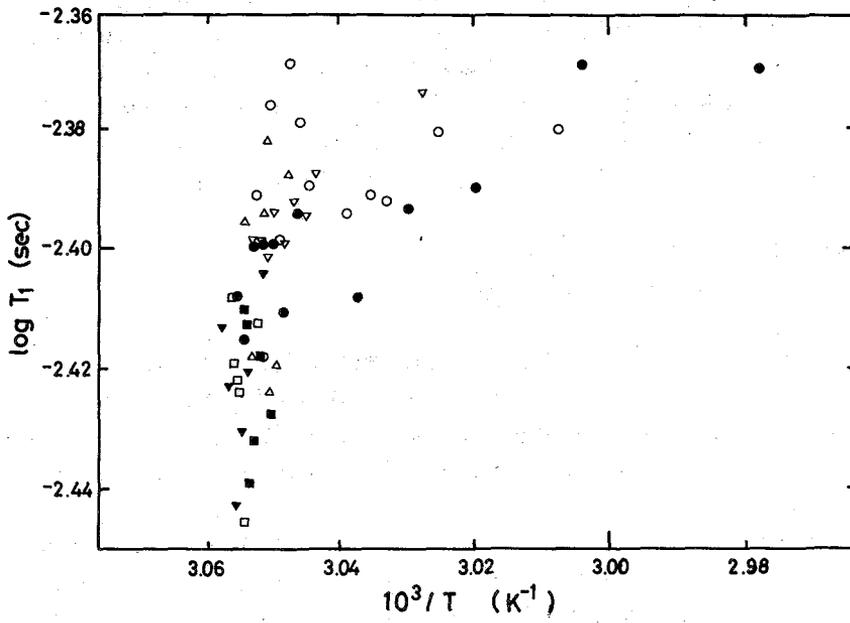


図 1. T_1 の温度依存変化

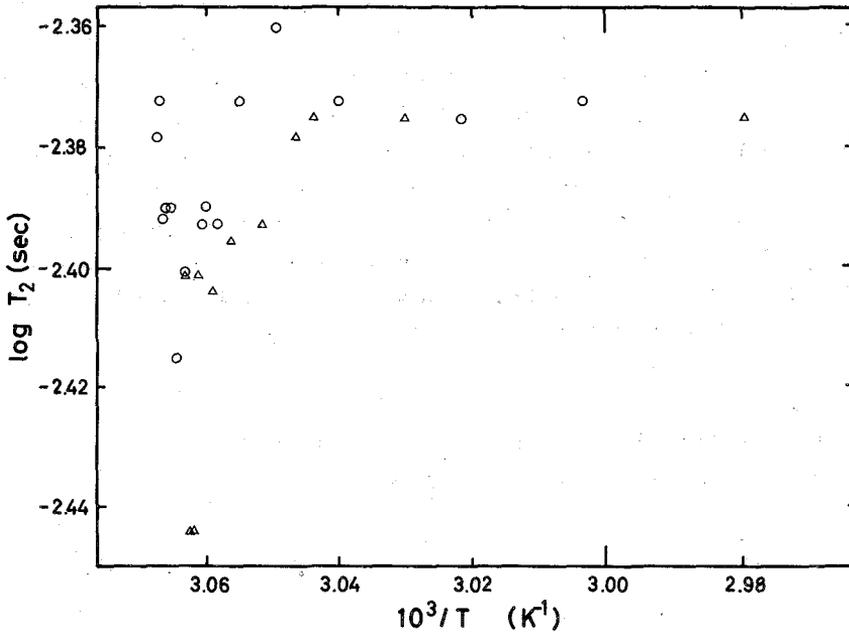


図 2. T_2 の温度依存変化

范围内で測定温度範囲すべてにわたり異常な変化は認められなかった。

T_1 と T_2 の一部の測定値を図 1, 2 に示す。いずれも T_c 近くで減少して行く。それぞれ、 T_c が一致しないため緩和時間が最小になる点 T_c' もことなっている。しかしこれらの差はいずれも 0.5° 以内である。2つの図の比較から T_c 近傍での緩和時間の変化の仕方が変化量、変化の温度による分布ともよく似ていることがわかる。 T_2 が T_1 に類似したふるまいを示すことは、系に局所的な構造がみられなれりこととをいみする。

化学シフトに明確な変化が観測されなかったが、これは T_1 が T_2 と

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} \left(1 + \frac{T_c^2}{3}\right) \left(\frac{e\mu_0}{h}\right)^2 T_c$$

で関係づけられていよう。分子の電気的性質の変化によるものであつて、作りの変化によつて T_1 , T_2 が変化したものと考える根拠を与える。したがつて臨界混溶液の近傍では分子の回転の相関時間が長くなることが結論される。昨年報告した CD_3CN-CS_2 系とあわせて、この現象はより一般的になつたとつてよいであろう。

T_c 近くでは T_1 , T_2 とともに減少する場合と、殆ど減少せずに正常な液体として予想される値をとるもの、あるいは減少するものなど、さまざま現象がみられる。これらの測定にはいずれも数十分の時間を要しているため、単なるゆらぎと考えるには問題があるであろう。したがつて緩和時間の温度依存性をあらわす実験式は求めていない。

T_1 あるいは T_2 が極小値をとる温度 T_c' が相分分離によつて定義される T_c がかなり上に存在することについては次のように考える。すりの粘度のような bulk 性質においては異常性が殆ど正確に T_c において観測されている²⁾。これに対して T_c' は今回この系の $0.5^\circ C$, CD_3CN-CS_2 系の $0.2^\circ C$ とかなり大きく T_c からよれれている。 T_c 近傍におけるゆらぎの相関距離は T_c に近づくほど大きくなる。そこにおいてはすりの粘度のような bulk 性質の変化をもちうる。一方 T_c' が T_c より高くなることは回転運動に対しては運動のゆらぎの到達可能な距離が bulk 性質より短いところでの効果があらわれることを意味しているのではないかと。この点の解明は議論をすすめるためには T_c より正確に定めることが必要であり、光散乱法によるゆらぎの距離の測定が行なわれることが望ましい。

文献

- 1) 金沢、通子；第10回NMR討論会、1971年10月、東京。
- 2) H. M. Leister et al.) J. Chem. Phys. 51, 3701 (1969) など。

(電子総研) 亀井裕孟 (九大薬) 金沢洋子

電場、磁場の影響下における液晶分子の再配向運動を知ることは、液晶状態を理解する上で重要な問題である。ここでは、ネマティック液晶 *p*-methoxybenzylidene-*p'*-*n*-butyl aniline (MBBA) について、その陽子のスピン-格子緩和時間 T_1 と外的条件を種々変化させて測定し、 T_1 に対する液晶分子の再配向運動、あるいは配向状態の変化の寄与を調べた。

液晶に数 100 G 以上の静磁場を印加すると、磁化率の異方性のため、液晶分子はその分子軸が磁場に対し平行になるように配向する。何らかの刺激によって分子配向を変化させたとき、再配向に要する時間は磁場の大きさに依存する。したがって T_1 に対する再配向運動、あるいは配向状態の変化の寄与を調べるためには、臨界磁場よりやや高い程度の磁場を用いることが望ましい。ここでは約 1 kG の静磁場を用い、試料の回転あるいは直流電場を印加することによって分子の配向状態を変化させた。

[実験]

試料 90° 回転法 十分な時間磁場中に静置した試料を時間 $t=0$ で、静磁場 H_0 および高周波磁場 H_1 と直交する軸のまわりに 90° 回転させる (図 1)。時間 $t=t^H$ における T_1 を 180°- τ -90° パルス法で測定した。用いた H_0 における液晶分子の配向時間は $\text{sec} \sim 10 \text{ sec}$ のオーダーであるから、 $\tau < 100 \text{ ms}$ とすれば τ の間の状態の変化は無視することができると考えられる。試料は市販品 (Eastman Kodak, $T_c \sim 43.5^\circ \text{C}$) をそのまゝ、使用し、10 mm ϕ 試験管に脱気して封入した。

直流電場印加 試料セルは図 2 にその断面図を示すように、平行白金電極をもつ角柱形のものである。試料は脱気して封入した。

[結果と考察]

試料 90° 回転法 磁場中に十分長時間静置したときの T_1 , T_1^0 と、試料を 90° 回転させた後、最大の T_2 を与える時間 $t=t^H (T_{2 \text{ max}})$ における T_1 , $T_1^H (T_{2 \text{ max}})$

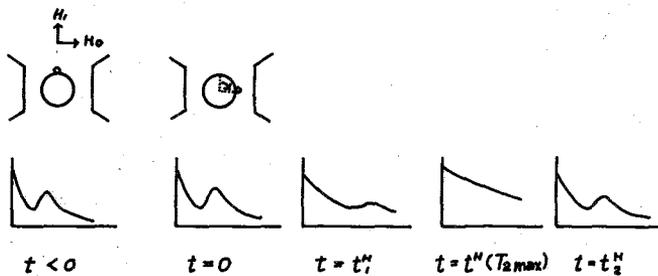


図 1

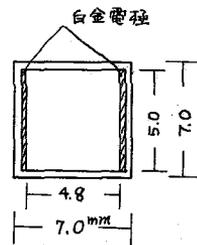


図 2

の温度依存性を図3に示す。 $T_1 < T_1^H(T_{2max})$ であることは分子の再配向運動がスピン-格子緩和に劣りしていることを示している。ここで $\Delta(1/T_1^H) = (1/T_1) - (1/T_1^H(T_{2max}))$ を求めると、それは各温度における $t^H(T_{2max})$ と直線関係にあり、外挿すると原点を通ることは興味深い(図4)。

直流電場の効果 MBB Aは誘電的に負の液晶である。したがって臨界値以上の直流電場中では、分子は分子軸が電場に対して垂直になるような配向をとる。臨界値以上の磁場中におかれた液晶分子は分子軸と磁場とが平行な分子配向をしているが、磁場と平行に電場を印加し、その大きさが $E_c = H(|\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}| / |\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}|)^{1/2}$ 以上になると、分子軸が磁場に対し垂直に近しい分子配向をとる¹⁾。したがってこのとき電場を除去すれば、分子は磁場の方向に再配向し、ちょうど試料を90°回転させたときと同様の効果が現われると期待される。また高い電場を印加すると、液晶中を流れる荷電体によって分子配向は乱される。

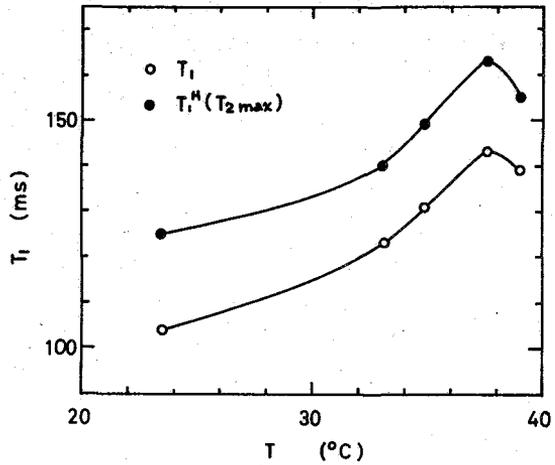


図 3

ここでは電場による過渡的効果を見るまでに、手始めとして定常状態における T_1 を測定した。図5に T_1 のE依存性を示す。(a) は $E \parallel H$ のとき、(b) は $E \perp H$ のときである。何れの場合も $E = 0.5 \text{ kV/cm}$ 並傍から、 T_1 はEの増大とともに減少し、 $E = 1.2 \sim 1.3 \text{ kV/cm}$ (E_{\perp}^c) で極小値をとる。 $E \parallel H$ のときと比べ、 $E \perp H$ のときの方が T_1 の減少率が大きい。 $E \perp H$ のとき、Eは分子軸の方向を変化させることは殆んどなく、

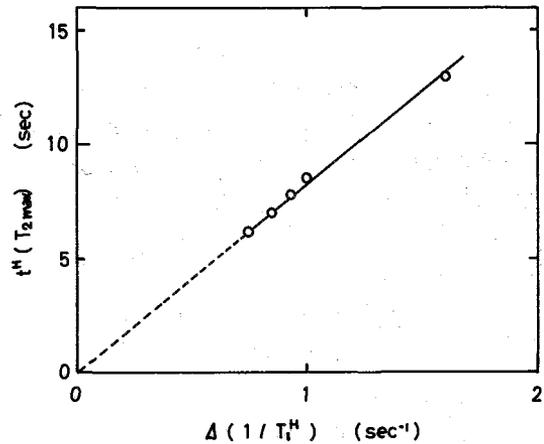


図 4

単に分子軸のまわりの回転運動を束縛するものと考えられる。このことは通常の状態における液晶分子のスピン-格子緩和には、分子軸のまわりの回転が大きく劣りしていることを示している。Eで T_1 の急激な増大がみられるが、これは荷電体(主としてイオン)の移動による分子配向の乱れに起因すると考えられる。すなわち $E \parallel H$, $E \perp H$ 何れの場合も分子軸がEに対して垂直になるような分子配向をしている。したがって荷電体の移動は分子配向を大幅に乱すことになる。 $E \perp H$ のと

3の方がE//Hのときと比べ
 E_c^I が大きいことが期待されるが、
 実験結果は逆に落ちており、
 その原因については目下検討中である。

$E > E_c^I$ の領域で、E//Hのとき
 T_1 からの変化量は約15%で、
 交流電界印加時の変化量にほぼ等しい。²⁾ さらに、
 $E > E_c^I$ の領域で興味深いことは、
 $E \perp H$ のとき、これに対する
*free induction decay*信号強度の
 変化は指数函数あるいはそれらの和と
 はならず、緩和時間を求めることが困難
 である。この点に関しては現在詳しく
 測定を進めている。

文献

- 1) E. F. Carr, Mol. Cryst. Liquid Cryst. 7, 253 (1969).
- 2) C. E. Tarr et al. Appl. Phys. Letters 19, 179 (1971).

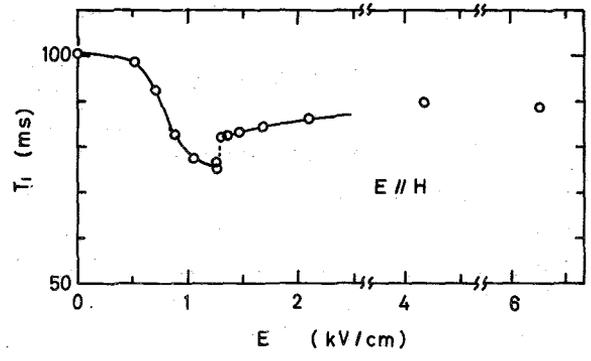


図 5 a

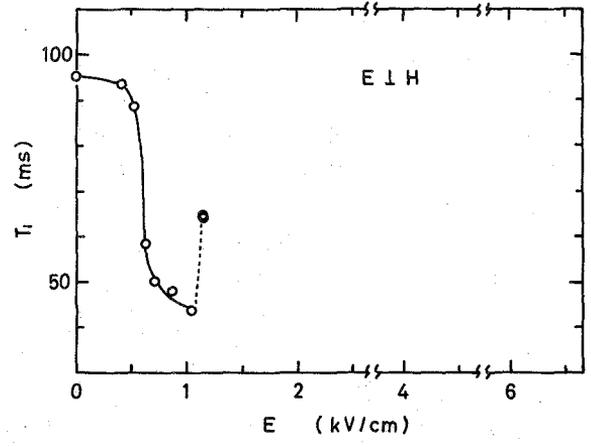


図 5 b

(国降基督教大) 秋山弘道, 立川 寿, 古谷利夫, 大内謙一

(1) もっとも単純な型の置換アセトアミドの一つとして, われわれはトリフルオロアセトアミド-¹⁵Nを選び, そのC-N結合の東緯回転について発表した⁽¹⁾。その結果によれば, この化合物のC-N回転エネルギー E_a は, メケルプロピルケトン(MPK)およびジオキサン中で 18.3 ± 0.7 Kcal/mol, 18.6 ± 0.6 Kcal/mol という予想よりかなり高い値を⁽²⁾ H NMR スペクトルの Line Shape Analysis によりえた。そこで今回は, 一連のアミド化合物としてアセトアミド-¹⁵N をとり上げ同様の研究を行なった。従来アセトアミド-¹⁵N の NMR スペクトルの解析, および C-N結合の東緯回転に関する報告はあるが,⁽²⁾ 回転エネルギーの信頼すべき値は未だ知られていない。

(2) ¹H NMR スペクトルは, 日立 R-20 型装置 (60 MHz) を使用し, 48° ~ 80°C にわたり測定した。スペクトル掃引中は 120 Hz である。測定温度毎に周波数校正をコロナ 425 周波数カウンタを用いて行なった。周波数精度は, ± 0.2 Hz (0° ~ 33°C), ± 0.1 Hz (33° ~ 80°C) である。アセトアミド-¹⁵N は, 96% 以上 ¹⁵N 置換されたものを Merck Sharp & Dohme 社より入手した。使用溶媒は, 100 cm の蒸留塔で精製し, Molecular Sieves 3A 上で乾燥した。試料は五酸化燐乾燥のドライボックス中で取扱い, 脱ガスを伴ない水分の混入を防ぐためには最大の注意を払った。

(3) (a) アセトアミド-¹⁵N の NMR スペクトルとその特徴

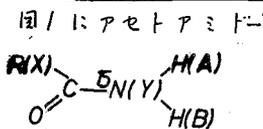


図1にアセトアミド-¹⁵N のアミドプロトン H(A), H(B) 部分の NMR スペクトルを示した。左の構造式に示したように, アセトアミド-¹⁵N は, ABX₂Y 系⁽³⁾ として解析される。H(B) 側のヒープが広中なのは, R(X) と H(B) に小さなスピン結合が存在するためである。

表1にジオキサンおよびMPK中での NMR パラメータを要約した。アセトアミド-¹⁵N の NMR パラメータのうちで, 他のアミド類と比較してもっとも特徴のあるのは内部化学シフト δ_{AB} ($\delta H(A) - \delta H(B)$) である。測定に用いた溶媒のうち表1に示したようにジオキサン中でその値がきわめて小さく, MPK 中では, さらにこの4倍にもなる。これはトリフルオロアセトアミドにおいて, 溶媒による効果

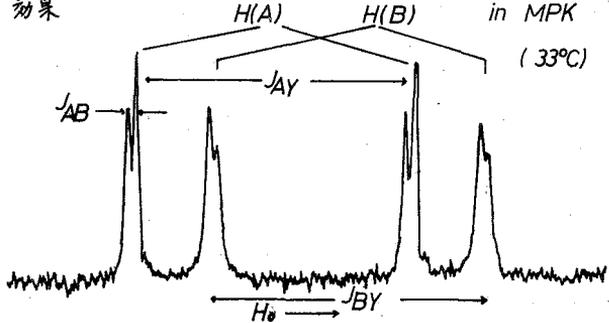


Fig.1 ¹H NMR Spectrum of Acetamide-¹⁵N

Table1 NMR Parameters of Acetamide- ¹⁵ N(Hz)				
	Dioxane(6%)		MPK(7%)	
	10°	15°	10°	25°
$ J_{AB} $	3.0	3.0	2.9	2.8
$ J_{AY} $	88.9	88.8	89.2	89.2
$ J_{BY} $	88.1	88.4	88.1	88.1
$ J_{AX} $	-0	-0	-0	-0
$ J_{BX} $	-	0.7	broad	broad
δ_{AB}	4.8	5.3	18.4	23.1

はこのようには著しくなかつた。さらにDMSO, 水溶液中ではその内部化学シフトは, それぞれ40 Hz, 48 Hzまで拡大する。一方, 種々の温度においてMPK中で試料の濃度による内部化学シフトの変化を調べた結果を図2に示した。これによれば, 無限大希釈においては, 各温度における内部化学シフトは50 Hz 附近の値をとる。以上の事実から, アセトアミドの内部化学シフトは, 溶質分子間の相互作用の状態によつて異なる値をとるものと解釈される。

こころみに, MPK中での溶質分子間の相互作用をアセトアミド分子の一量体と二量体の平衡によるものと仮定して(一量体と二量体の化学シフトを50 Hz, -20 Hz とする) 平衡定数を低温度のデータから求めることが可能であり, 二量体化のためのエントロピー, エンタルピーは -14.5 e.u. , -5.4 Kcal/mol 程度であることが推定された。

さてDMSO中では, 濃度による化学シフトの変化はほとんどない。したがつて, DMSO中ではアセトアミドの溶質分子間の相互作用はほとんどないと考えてよい。この溶媒中で -15°C ~ 80°C まで温度可変スペクトルを測定すると, 内部化学シフトの変化は, C-N回転の効果のみによつていふことがわかる。したがつて, 先のトリフルオロアセトアミド- ^{15}N の場合と同じく Line Shape AnalysisによりC-N回転エネルギーを求めた。

他方, MPK中では, 図2に示すように, 内部化学シフトは温度変化によつて異常に変化する。MPK中での内部化学シフトの濃度変化のデータより類推して, この温度による内部化学シフトには, C-N束縛回転による効果と, 溶質分子の相互作用の変化(一量体-二量体の温度による平衡の変化)が重なり合つていふと考えられる。したがつて, Line Shape Analysis においてはこれらをいかに分離するかが一番大きな問題といふよう。

(b) DMSO 中におけるアセトアミド- ^{15}N の C-N 回転エネルギー

Line Shape Analysisにあつては, 図1における低, 高磁場側の一對づつ吸収線に対して Heiberg⁽¹⁴⁾ 式を適用した。横緩和時間 T_2 は, DMSO 18.5°C におけるスペクトルより0.6秒である。(なお T_2 を0.3, 0.4, 0.5秒として Line Shape Analysis を行なつた

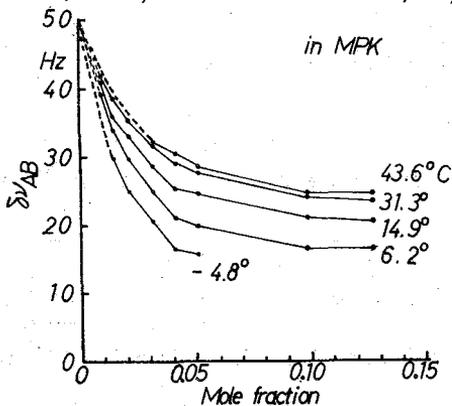


Fig. 2 $\Delta\nu_{AB}$ vs. Concentration

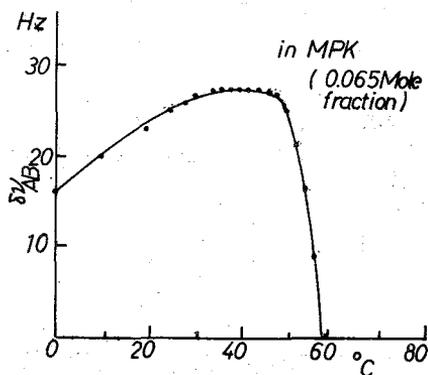


Fig. 3 $\Delta\nu_{AB}$ vs. Temperature

が、低温部のスペクトルを再現しえなかつたので除外する。)計算に用いた $\delta\nu_{AB}$ は、低温度における内部化学シフトからえた。たゞし、わずかながら実験によって求めた $\delta\nu_{AB}$ には溶質分子の相互作用による効果を含んでいるので、3通りの $\delta\nu$ を用いて平均寿命を求めた。図4は $\delta\nu_{AB}=19.60$ Hzとして IBM 1130 システムによる計算スペクトルと実験スペクトルとの比較である。図5は $-\log \tau$ と $1/2.3RT$ の Arrhenius のプロットである。これらの結果からえた C-N 結合の回転に関する熱力学的データを表2にまとめた。

(c) MPK中におけるアセトアミド- ^{15}N のC-N回転エネルギー

MPK中におけるアセトアミドの Line Shape Analysis は種々こころみだが、現状階を決定的な結論に至っていない。最大の問題は、図3に示した15~27 Hzにわたる大巾な変化の内部化学シフトにある。現在、一つの濃度における Line Shape Analysis を行うわけではなく、種々の濃度での結果を解析中である。

(文献) 1. H. Akiyama, F. Yamauchi, K. Ouchi, J. C. S. (B), 1014 (1971); 日化24年會報集録Ⅱ, 240 (1972), J. C. S. 投稿中 2. H. Kamei, Bull. Chem. Soc. (Japan) 38, 1212 (1965); 落合他, 第5回 NMR 討論会, p. 29 (1967) 3. J. A. Pople, J. T. Schaeffer, Mol. Phys., 2, 547 (1960) 4. J. Heidberg, et al., J. Chem. Phys., 41, 1033 (1964)

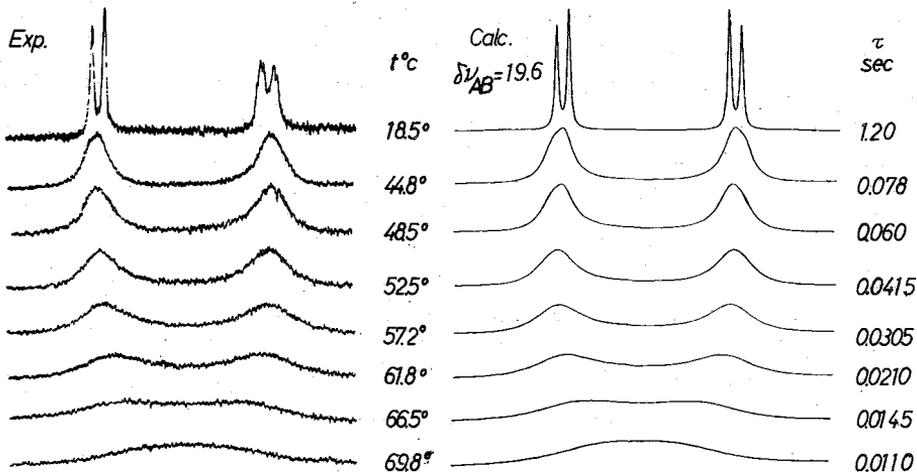


Fig. 4 Experimental and Calculated Spectra of Acetamide- ^{15}N in DMSO

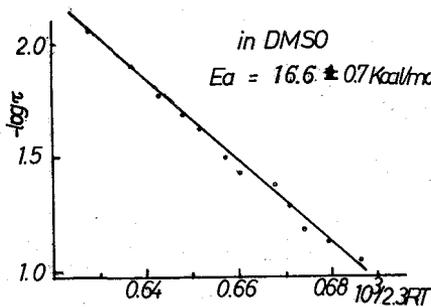


Fig. 5 Arrhenius Plot for Acetamide- ^{15}N

Table 2 Activation Parameters in Acetamide- ^{15}N (95% confidence level by the least squares method)

$\delta\nu$ (Hz)	E_a (Kcal/mol)	$\log A$	ΔG_{298}^\ddagger (Kcal/mol)	ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS^\ddagger (e. u.)
19.05	16.8 ± 0.7	12.7 ± 0.5	17.0 ± 0.6	16.1 ± 0.6	-2.8 ± 1.9
19.60	16.6 ± 0.7	12.5 ± 0.5	17.0 ± 0.7	16.0 ± 0.7	$+3.3 \pm 2.0$

特別講演 1 低磁場緩和と分子運動

(日大文理) 千葉雄彦

種々の飽和N-ヘテロ環化合物における¹Hならびに¹³Cコンタクトシフトの立体構造依存性

(京大工) O 橋本幹夫, 吉川研一, 森島 績

〔序〕 我々は、これまでに種々の含窒素化合物(特に六員環化合物)とNi(AA)₂(ニッケルアセチルアセトナート)との錯体形成に伴う¹Hならびに¹³Cコンタクトシフトを測定し、電子スピン密度分布が分子の立体構造と鋭敏に反映することを明らかにしてきた。¹ 今回我々は、含窒素四員環・五員環・六員環・七員環分子のN-H体およびN-アルキル体についてコンタクトシフトを測定し、各々の分子内のスピン密度分布が、窒素孤立電子対の立体配度・環員数に依存していることを見出した。我々はさらにこの電子スピン密度分布の立体構造依存性の一般的規則に基づいて、他の種々の含窒素化合物のコンタクトシフトを測定し、その立体構造・電子状態などに関する知見を得たので併せて報告する。

〔実験〕 含窒素四員環化合物(アゼチジン類)はWadsworthの方法²により合成し、他の化合物については市販品を使用し、それぞれのN-メチル体はN-H体をN-メチル化して得た。¹H NMRはバリオンHR-220を用い220MHzにて、¹³Cは日本電子Teolco-C-60HL分光器を用いプロトン完全デカップル状態で15.1MHzにて一回掃引によって測定した。試料は純液体またはクロロホルム溶液にて調製し、Ni(AA)₂は市販品を60°C, 30 mm Hgで一昼夜乾燥させて用いた。

〔結果・考察〕 含窒素四員環・五員環・六員環・七員環化合物のコンタクトシフトの測定結果を表1に示す。表中の低磁場又は高磁場シフトは、

$$\frac{\Delta H}{H} = -\Delta_N \frac{\gamma_e}{\gamma_N} \frac{\rho_{\beta}(S+1)}{3kT} \quad \left(N: {}^1\text{H}, {}^{13}\text{C}, \Delta_N = \frac{4}{3}\pi\gamma_e\gamma_N \hbar^2 \langle S_z \rangle^2 \frac{1}{V} (\chi_{NS})^2 \rho_{SN} \right)$$

(ρ_{SN}: ¹H, ¹³CのS原子軌道上的の対電子密度)

なる式で示されるように、核上に誘起された正または負のスピン密度と反映する。表1からわかるように各々の化合物の¹³Cコンタクトシフトのβ位のα位に対する相対比の絶対値は、N-H体の方がN-アルキル体より大きく、¹Hのコンタクトシフトの場合、N-アルキル体のβ位が高磁場シフトである他はすべて低磁場シフトであった。我々は今までに六員環化合物(ピペリジン類)のN-H体、N-アルキル体についての窒素孤立電子対の配向性とコンタクトシフトの関係を追求し、N-H体の窒素孤立電子対は主としてequatorial位に、またN-アルキル体の窒素孤立電子対は主としてaxial位に配向しているとしてきたが¹、表1の四・五・七員環におけるコンタクトシフトの測定結果も同様なことによるものと考えられる。また我々はこのことと理論的に実証するために、それぞれの化合物に相当する炭化水素のラジカルについてそれぞれのラジカル軌道がaxialまたはequatorial位の配向をとる構造につき分子軌道法計算(UHF・INDO)を行ない、コンタクトシフトとよく対応する値を得、電子スピン密度分布が窒素孤立電子対の配向性に大きく依存していることを見出したので、討論会においてはその結果とも報告する。

表1から明らかのように、一般に窒素孤立電子対がequatorial位の配向をとる場合、β位の¹³Cのコンタクトシフトはα位のそれよりも大きい。さらにaxial位の場合、

表 1 Relative ¹³C, ¹H Contact Shift

Compounds	Position	$\delta^{13}\text{C}$ p.p.m. from CS_2	Relative $\delta^{13}\text{C}$ C.S.	Relative $\delta^1\text{H}$ C.S.
	α	144.3	+1.0	-1.0
	β	170.3	-1.1	-0.2
	(環) α	137.0	+1.0	-1.0
	β	175.3	-0.1	+0.03
	α	144.9	+1.0	-1.0
	β	166.6	-2.4	-0.2
	α	136.1	+1.0	-1.0
	β	168.4	-0.6	+0.05
	N-CH ₃	153.3	+1.4	-1.2
	α	145.8	+1.00	-1.00
	β	165.8	-1.60	-0.47
	γ	167.5	+0.10	-0.11
	α	136.1	+1.00	-1.00
	β	166.9	-0.35	+0.04
	γ	169.1	+0.20	-0.14
	N-CH ₃	146.0	+1.30	
	α	142.9	+1.0	-1.0
	β	160.8	-1.8	-0.3
	γ	165.2	+0.06	-0
	α	140.0	+1.0	-1.0
	β	164.5	-0.3	+0.02
	γ	165.5	+0.05	-0
	N-CH ₃	149.9	+1.1	-1.0

(符号 + は高磁場シフト
- は低磁場シフトを示す
各員環については森島・岡田等 J.A.C.S. 92 3922 (1971))

equatorial 位に配向していたが、この化合物において窒素孤立電子対が axial 位に配向しているのは、窒素孤立電子対がベンゼン環とπ共役しているためと考えられる。また indoline において 3 位の $\delta^{13}\text{C}$ コントクトシフトが高磁場シフト、3 位の $\delta^1\text{H}$

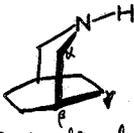
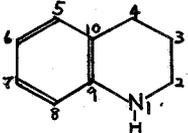
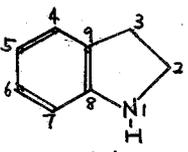
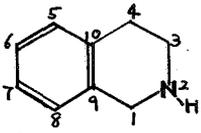
合は β 位の $\delta^{13}\text{C}$ のコンタクトシフトが α 位のそれよりも小さく、 β 位の $\delta^1\text{H}$ のコンタクトシフトは高磁場シフトである。我々はこの一般則を他の多くの含窒素化合物に適用し、それらの立体構造および電子状態についての知見を得ることと目的として種々の含窒素化合物の $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^1\text{H}$ のコンタクトシフトと測定した。結果を表 2 に示す。

表 2 よりたとえば 3-aza bicyclo[3,2,2] nonane においては、 β 位の $\delta^{13}\text{C}$ コントクトシフトは α 位のそれよりも大きい。これは窒素孤立電子対がまとして equatorial 方向すはわず exo 方向に配向していることによるものと考えられる。

また 1,2,3,4-tetrahydroquinoline においては、2 位の $\delta^{13}\text{C}$ コントクトシフトが 3 位のそれよりも大きく、3 位の $\delta^1\text{H}$ のコンタクトシフトは高磁場シフトであった。これらのことより窒素孤立電子対はまとして axial 位に配向しているものと考えられる。これまで N-H 体の化合物の窒素孤立電子対は、

のコンタクトシフトが低磁場シフトと示している。βスピン密度が1位→2位→3位という経路で伝達されるとすると、3位のβコンタクトシフトは低磁場シフトであることが期待される。しかしながら結果よりβスピン密度は正として一つ結合の多い1位→8位→9位→3位なる経路で伝達されるものと考えられる。討論においてはいずれに分子内の空軌道や電子対と二重結合との相互作用によるβスピン密度分布の変化についてもMO計算を用いて論議する予定である。

表2 Relative ¹³C ¹H Contact Shift

Compounds	Position	^δ ¹³ C P.P.M. from CS ₂	Relative ¹³ C C.S.	Relative ¹ H C.S.
 [3,2,2] nonane	α	136.7	+1.00	-1.00
	β	159.7	-2.10	-1.01
	γ	167.3	+0.15	0
 [1,2,3,4]-tetrahydroquinoline	2	150.5	+1.00	-1.00
	3	170.4	-0.40	+0.04
	4	165.5	+	-0.19
	5	72.3	+0.57	-0.10
	6	66.7	-0.62	+0.33
	7	76.8	+0.53	-0.03
	8	63.9	-0.69	+0.22
	9	79.4	+0.87	—
	10	48.4	-0.82	—
	 [indoline]	2	145.5	+1.00
3		162.7	+0.10	-0.18
4		66.2	+0.54	-0.06
5		75.1	-0.69	+0.17
6		68.9	+0.43	-0.05
7		84.1	-0.69	+0.17
8		41.5	+1.57	—
9		64.2	-1.00	—
1		144.1	+1.00	-1.00
 [1,2,3,4]-tetrahydroisoquinoline	3	148.4	+1.02	-0.73
	4	163.2	-1.42	-0.37
	5	67.7	-0.24	
	6	67.1	-0.06	
	7	64.1	-0.16	
	8	67.8	-0.01	
	9	56.7	-1.42	
	10	58.1	+0.10	
	2	149.4	+0.89	-1.00
	3	164.6	-1.47	-0.30
 [1,2,3,6]-tetrahydropyridine	4	67.7	+0.19	-0.55
	5	65.6	-1.33	-0.55
	6	147.5	+1.00	-1.00

文献]

- 1) 森島・岡田等
J.A.C.S. 93 3922
(1971) 等
- 2) Wadsworth
J.O.C. 32 1184
(1967)

開殻系-閉殻系分子間相互作用。プロトンコンタクトシフトを用いるニトロキニドラジカル-炭化水素間相互作用の研究

(京大・工)の森島 績, 松井 威, 中山 量, 吉川 研一, 大伏 俊郎

[序] 従来, ラジカル-溶媒分子間の相互作用の研究は, 主として ESR におけるラジカル自身の超微細結合定数なるびに g 値の溶媒効果として, また NMR における Dynamic Nuclear Polarization 効果として追究されて来たが, 最近わかれは, 溶媒分子はラジカルとわずかに相互作用によっても鋭敏に NMR コンタクトシフトを示し, これはラジカル-溶媒分子間の相互作用に關する種々の新しい知見を得るこゝがでることを示して来た。例へば, 安定中性ラジカルであるニトロキニドラジカルとメタノール, クロホルム等との水素結合において, メタノール



ル, クロホルムのプロトンなるびに後者の炭素はそれぞれ鋭敏に高磁場, 低磁場コンタクトシフトを示し, それぞれの層の上に負または正の電子スピンの密度が, いわゆる "スピン分極機構" によつて誘起される。一方ハロゲン化物とニトロキニドラジカルは, いわゆる電荷移動型相互作用によつて, たとへば



のよりにハロゲンと直接結合した炭素においては, わかに低磁場コンタクトシフトを示し, いわゆる "スピン非局在化機構" によつて分子間スピン伝達が起こることを明らかにした。² 以上本年春の日化年会ではクロホルムのように弱, C-H...O-N(tBu)₂ (DTBN ラジカル, di-tert-butyl nitroxide) なる水素結合において (鋭敏に¹³C コンタクトシフトを観測されることに注目して, 種々の飽和, 不飽和炭化水素と DTBN との相互作用によつて生ずる¹³C コンタクトシフトを測定し, プロトシステルとしては極めて弱い種々の C-H 基にある¹³C コンタクトシフトを観測し, これが C-H 炭素核としての強さを系統的に反映することを示した。^{3,4} また芳香族縮合環化合物における¹³C コンタクトシフトより, 従来方法では検知困難なラジカルと弱い "π-stacking" 型相互作用も見出された。⁴ 以上を弱分子間相互作用の研究において安定ラジカルの利用は極めて有用であると考へられる。しかし乍らこれの研究ではほとんど¹³C NMR が用いられ, ¹H コンタクトシフトに關しては上記に示したように, わざがアールと典型的なプロトンシステルについて検討したにすぎない。

そこで本研究では不飽和炭化水素を中心に, 種々の有機化合物と DTBN ラジカルとの相互作用を 220 MHz プロトン NMR を用いて追究し (A) ¹³C NMR と同様, 各炭化水素においてそれぞれ C-H プロトンは特異的に高磁場コンタクトシフトを示し, (B) プロトンなるびに¹³C コンタクトシフトを比較検討することによつて不飽和炭化水素における C-H...DTBN 型水素結合および C-H 炭素と DTBN の π-stacking 型相互作用の相対的強度を探討することのできることを示す (B) OH, CH₂ 基の¹H プロトンシステルを置換基をもつ化合物では特異的な低磁場コンタクトシフトがあるわけ, それ

の応用面において極めて興味ある現象であることを見出した。

[実験] DTBNラジカルは通常の方法によつて合成し、この試薬は市販品を用いた。DTBN添加による¹Hコンタクトシフトの測定は Varian HR-220 NMR装置を用い 220 MHz, HR mode, 室温にて行った。内部基準としてトリクロロエチレン(DTBNによるコンタクトシフトが最も小さい)を用い、各化合物の CCl₄ または CS₂ 溶液に DTBN を添加し、これによるコンタクトシフトと DTBN の濃度に対してプロットし、その直線の傾きから相対的シフト値を得た。

[結果 および考察]

1. 飽和化合物. エトキシベンゼン, アセトニトリル, アセトニトリル等のメチルプロトンはアルキル, フェニル OH プロトンと同様に DTBN による高磁場コンタクトシフトを示す。相対的シフト値は、先に発表し、これら化合物のメチル炭素に対する低磁場¹³Cコンタクトシフトの値と対応するところから、これらのメチル基の¹Hおよび¹³C C.S. (コンタクトシフト) は本質的にフェニル, メチル, α-H, β-H 基に対するものと同等である。この他、エチレン, イソブテン, フルフェレン等の活性メチルプロトンは、これらと異なる高磁場 C.S. が観測され、α-H 基。酸性度と対応関係がみられる。さらにこれらの DTBN による H.C.S. は cis-trans, syn-anti, endo-exo などに配座するプロトンは、これらと異なるシフトを示す。このように DTBN による¹H C.S. は分子内における acidic site の検索にも有用であることが認められる。

2. 不飽和化合物.

ナフタレン, アゾビゼン, ピレン及び芳香族縮合環状化合物において、αプロトンはそれぞれ特徴的な高磁場 C.S. を示す。たとえばナフタレンでは α プロトンは β プロトンの C.S. の比は $\Delta\delta_{\alpha}/\Delta\delta_{\beta} = 2.7$ と α プロトンのシフトが大きい。またアゾビゼンでは $\Delta\delta_{\alpha} > \Delta\delta_{\beta} > \Delta\delta_{\gamma}$ (3:2:1), ピレンでは $\Delta\delta_{\alpha} > \Delta\delta_{\beta}$ (2位プロトンは、4位プロトンのシフトが重なるため不明) となり、それぞれが異なる C.S. を示す。これは、これらの化合物において¹³C C.S. の差が比較的小さいことと比較して興味あると思われる。これらの高磁場¹H C.S. は 1 の場合と同様に、α-H...DTBN による水素結合によるもので、これらの¹H C.S. の相対的シフト値は、Streitwieser による 2 差から、それぞれの C-H 基の kinetic acidity の値と定性的には一致している。これらから¹³C C.S. の差が明確にあるものは非交互型水素結合は分子内における¹H C.S. の相対的シフトは¹³C の値と必ずしも一致せず、たとえばアズレンは図 1 に示すように H では 5(7) > 2 > 1(3) > 6 > 4(8) となり、

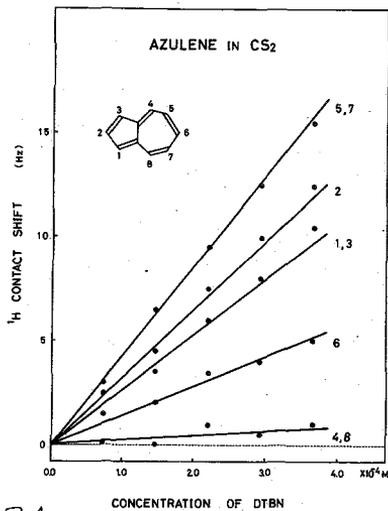
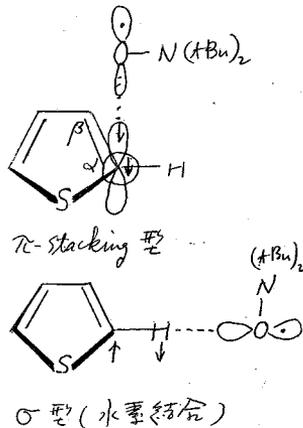


図 1.

一方¹³Cでは6>5(7)~4(8)>1(3)>2となり、またアセナフチレン、フルオラニレン等においても同様の一致がみられる。この傾向はピリジン、キノリン等の化合物種々の置換ベンゼン誘導体においても認められ、これは芳香族化合物の周遊 δ -H においても単に δ -H...DTBN σ 型相互作用(水素結合)のみならず π -stacking型相互作用も寄与していることを示唆している。すなわち、 σ 型の支配的の場合には、これは起因する高磁場H.C.S.と低磁場¹³C.S.は必然的に対応関係にあると期待されるが、Cross-link 要素においても見出された π 型相互作用(高磁場¹³C.S.に誘起する)が δ -H 要素にも寄与すれば、H.C.S.と¹³C.S.の対応関係は成り立たないかと考えられる。4オクチンにおいては¹³C.S.と δ -H 比較より π 型相互作用がかなり寄与していることが認められる。すなわち高磁場H.C.S.は $\alpha > \beta$ であるために¹³C.S.では $\beta > \alpha$ となり、 σ 型による誘起された要素より正の大きな π -stacking型

による負の π -stacking型と相殺するため、結果的には、 β 炭素の高磁場¹³C.S.が α より大きくなることを解釈できる。一方類似化合物に於けるフランに於けるH、¹³C.S.と δ -H $\alpha > \beta$ の型が重要な寄与をしていると思われ。4オクチンにおけるこの種の相互作用の要因については触れず述べてある。またこの σ 型の π 型相互作用についてはさらに詳細なSCF-MO計算による理論的検討を加える。



3. 芳香的高磁場プロトンコンタクト

以上1,2,3はプロトンはDTBNによる高磁場C.S.を示すか、アニリン、ピコリン、ピリジン、フルオラニレン等のOH、NH、基のコンタクトは芳香族近傍のプロトンは芳香族高磁場C.S.を示すことが見出された(図2)。この傾向は飽和、不飽和化合物両向ならず一般的にみられることは、この要因、すなわちその作用面については述べてある。

[文献]

1. 萩島 豊彦 未訳, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 2048 (1971); Chem. Phys. Lett., **9**, 143, 203 (1971); J. Chem. Phys., 印刷中.
2. 萩島 大次, 豊彦 未訳, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 4018 (1972); Chem. Phys. Lett., **14**, 372 (1972).
3. 萩島 拓井, 未訳, 信藤, J. Chem. Soc., Perkin II, 633 (1972).
4. 萩島 川上, 未訳, 信藤, 今成, J. Amer. Chem. Soc., 印刷中 (8月 (1972)).

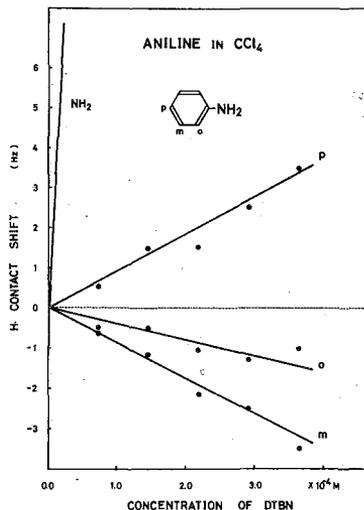


図2

(東工大・工) 近藤 正広, 安藤 勲, 中条 利一郎
西岡 篤夫

1. 緒言

才10回 NMR 討論会ⁿで *n*-ペンタンのプロトン化学シフトを量子化学的に計算し CH₂ プロトンに関して CH₃ から 1 番目と 2 番目の CH₂ (それぞれ CH₂(2), CH₂(3) と呼ぶことにする。) プロトンに化学シフト差があり, 後者の CH₂ プロトン (CH₂(3)) が前者の CH₂ プロトン (CH₂(2)) よりわずかに高磁場に現われることを報告した。*n*-ペンタンの NMR スペクトルは図 1 に示したように CH₂ 部分に関して主ピークの高磁場側に 1 つの肩をもっている。前回はこの肩を CH₂(3) のプロトン, 主ピークを CH₂(2) のプロトンとそれぞれ試みに帰属を行ったが, スピン-スピン結合の影響を考慮に入れるとこの帰属には幾分疑問がある。そこで今回は部分的に重水素化を行った *n*-ペンタンを用いて, そのスペクトルおよびシミュレーションにより前報¹で得られた化学シフトの検討を試みた。また, 著者の一人は α-クロロナフタレン溶液中での *n*-ペンタンの CH₃, CH₂ の化学シフト差の温度変化が 40℃ で屈曲点を示すことから, 40℃ 前後で *n*-ペンタンのコンホメーションに著るしい変化が起っていることを示唆している。しかし, わずかな化学シフトの温度変化を測定するさいに, CH₂(2), CH₂(3) の化学シフトの不明確さが問題となる。ここでは部分重水素化 *n*-ペンタンを用いて CH₂ プロトンの化学シフトの不明確さを取り除いた上で, 同様に CH₃, CH₂ の化学シフト差の温度変化から溶媒効果を検討した。

2. 実験

試料として次の 5 種類を用いた。尚、部分重水素化物は下記の経路で合成した。

(試料) CD₃CH₂CH₂CH₂CD₃ (I), CD₂HCH₂CH₂CH₂CD₂H (II), CD₂HCH₂CH₂CH₂CDH₂ (III)
CH₃CH₂CH₂CH₂CH₃ (IV), CH₃CH₂CD₂CH₂CH₃ (V)

(調製) (I) $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array} \xrightarrow[\text{dry ether}]{\begin{array}{l} 1) \text{LiAlD}_4 \\ 2) \text{H}_2\text{O} \end{array}} \text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow[\text{H}_3\text{PO}_4]{\text{KI}} \text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CD}_2\text{I} \\ \text{CH}_2\text{CD}_2\text{I} \end{array} \xrightarrow[\text{dry ether}]{\begin{array}{l} 1) \text{Mg} \\ 2) \text{D}_2\text{O} \end{array}} \text{CD}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$

II, III) ----- (I) に準じて合成

(V) $\text{CH}_3\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \xrightarrow[\text{dry ether}]{\begin{array}{l} 1) \text{LiAlD}_4 \\ 2) \text{H}_2\text{O} \end{array}} \text{CH}_3\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{C} \begin{array}{l} \text{D} \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{D} \\ \text{OH} \end{array} \end{array} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{Mg-O, Py}} \text{CH}_3\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{C} \begin{array}{l} \text{D} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{D} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \end{array} \xrightarrow[\text{dry ether}]{\begin{array}{l} \text{D} \\ \text{LiAlD}_4 \\ \text{OMs} \end{array}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(測定) : 日本電子製 PS-100 型 (100 MHz) NMR 分光器および同社製の異種核デカップラ-装置を用い, TMS をロックシグナルとしてインターナルロックで測定した。

(シミュレーション) : LAOCN 3 のプログラムを用い, 東大計算機センターの HITAC 5020 E を使用した。

3. 結果と考察

図 2~3 に本報告で取扱った部分重水素化物の例として, CH₃CH₂CD₂CH₂CH₃ (V), CD₃CH₂CH₂CH₂CD₃ (I) の NMR スペクトルを示す。図 2-(a) は D 核デカップルの条件下で測定したスペクトル。試料 (V) は 4-ボンド以上のカップリングの相互作用を無視すると, プロトンに関して 5 スピン系の A₃B₂ 型のスペクトルを与える。パラメータを $\delta_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 0.415 \text{ ppm}$, $J_{\text{H-H}}^{\text{vic}} = 7.4 \text{ Hz}$ としてスペクトルの解析計算によって得られた結果

を棒スペクトルで図2-(b)に示した。また、図2-(c)にはこれに半値幅0.8 Hzのローレンツ型線形を与えて計算したスペクトルを示したが、実測スペクトルとよい一致がみられる。試料(I)についても同様に $\delta_{\text{CH}_2(\text{b})-\text{CH}_2(\text{a})} = 0.04 \text{ ppm}$, $J_{\text{H-H}}^{\text{vic}} = 7.4 \text{ Hz}$ における計算結果として棒スペクトルを図3-(b)に示し、0.4 Hzの半値幅で計算したスペクトルを図3-(c)に示した。試料(I)はスペクトルを特徴づけるピークの数が少ないので細かい議論をすることはできないが、これもほぼ実測と一致している。このことからCH₂(b)プロトンがCH₂(a)プロトンよりわずかに高磁場に現われるという理論的な計算結果を実験的に確認することができた。尚、試料(II), (III)についてもD核をデカップルしたときCH₂ピークの低磁場側がシャープになる一方高磁場側の変化が少ないことから、定性的にCH₂(b)プロトンがCH₂(a)プロトンより高磁場になっていることが確認された。

(同位体シフト)：H核をD核で置き換えるとgem位のプロトンが高磁場にシフトする。この現象は同位体シフト³⁾として知られている。n-ペンタンのCH₃プロトンのD核置換の数と同位体シフトの大きさとの関係を表1に示した。メタン⁴⁾、酢酸⁵⁾等で報告されているようにn-ペンタンにおいても置換数に対して加成性があることがわかる。また、試料(V)についてもCH₂プロトンの高磁場シフトがわずかに観測された。

(溶媒効果)：各溶媒中での試料(V)のCH₃, CH₂の化学シフト差($\delta_{\text{CH}_3-\text{CH}_2}$)の温度変化を図4に示す。ここでCH₃, CH₂の化学シフト差に注目したのは同一分子中のシグナルを基準に選べば、基準シグナルの温度依存性を考えなくてもよく、また、溶媒効果も他のシグナルと同程度の寄与をもつと考えられるからである。CH₂プロトンの化学シフトを明確にするために試料(V)を用いた。CCl₄溶液を除いて40℃前後のところで屈曲点が現われている。n-ペンタンの $\delta_{\text{CH}_3-\text{CH}_2}$ の温度勾配とトランス-ゴーシュのエネルギー差(ΔE_g)との関係の計算結果から ΔE_g を求めて表2に示した。どの溶液中でも高温部ではCCl₄溶液中と同じ $\Delta E_g = 550 \text{ cal/mol}$ 前後の値となっているが、低温側では芳香族系の溶媒ではCCl₄溶液での値より大きくなっており、 α -クロロナフタレン中では $\Delta E_g = 950 \text{ cal/mol}$ となっている。すなわち、芳香族系の溶媒中ではn-ペンタンはその溶液構造としてある温度を境として、溶媒分子に強く束縛され伸びたコンホメーションをとる状態と殆んど束縛されずにかなり自由に運動する状態に分けられるのではないかと思う。

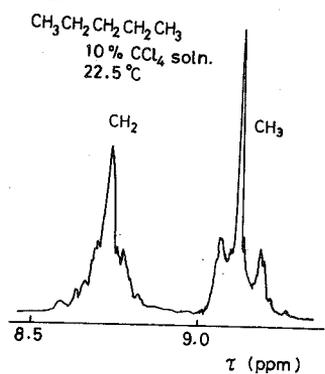
表1. 同位体シフト

試料	CH ₃ の同位体シフト
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0 (ppm)
CH ₃ DCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.016
CHD ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.033
CH ₃ CH ₂ CD ₂ CH ₂ CH ₃	0.002

表2. 各溶媒中の ΔE_g

溶媒	ΔE_g (cal/mol)
CCl ₄	550
C ₆ H ₆ CN	550, 780
Pyridine	550, 780
α -Cl-Nap.	520, 950

図1.



(文献)

- 1) 安藤 勲, 西岡篤夫; 第10回NMR討論会 P54 (1971) 東京
- 2) 安藤 勲, 西岡篤夫; 高分子化学, 22, 306
- 3) J. W. Emley, J. Faeny, and L. H. Sutcliffe; "Progress in NMR spectroscopy", Pergamon Press Ltd. Oxford (1967) Vol. 3 Chapter 2.
- 4) R. A. Bernheim and B. J. Lavery; J. Chem. Phys. 42, 1464 (1965)
- 5) M. Barfield and D. M. Grant; J. A. C. S. 83, 4726 (1961)

図 2.

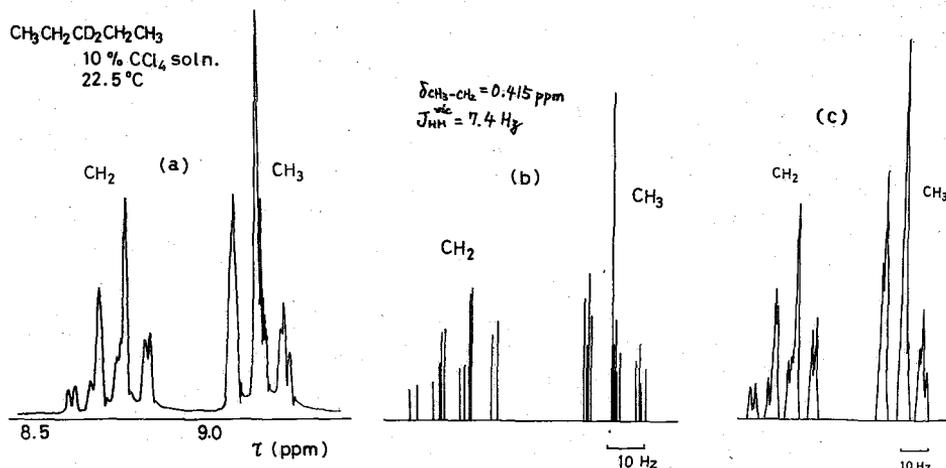


図 3.

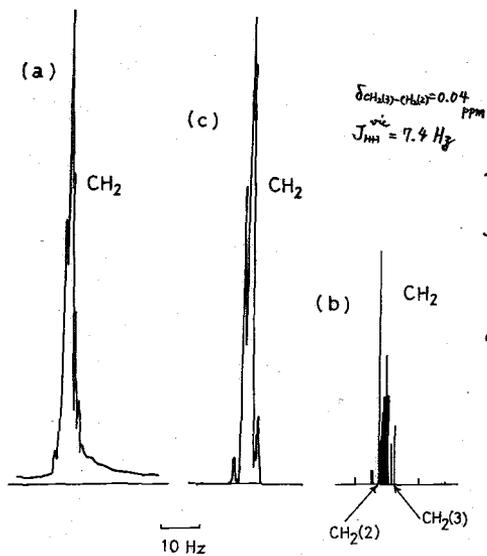
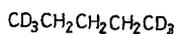
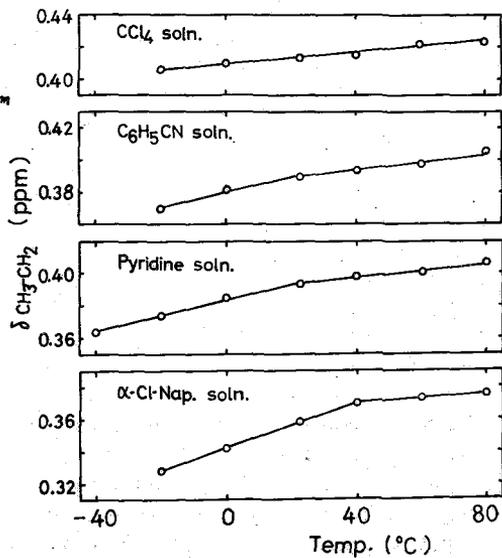
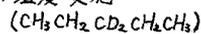


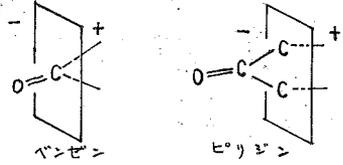
図 4. 化学シフト差の温度変化



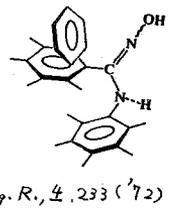
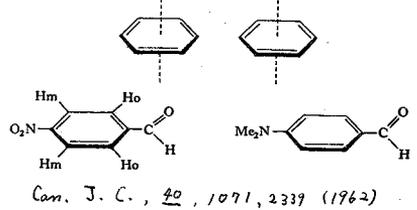
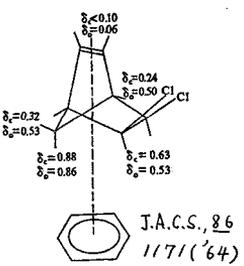
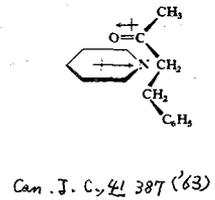
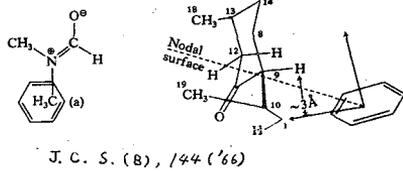
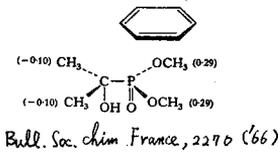
(東大教養) 竹内敬人 (電通大)・中川直哉 仁木国雄

阿部悠若 池沢真澄

④ 双極子をもつ化合物のベンゼンなどによる溶媒シフト(A S I S)については次のようなことが知られている。^{1) 2) 3) 4)} 一般には高磁場側にずれ、分子中の位置によって異なり、例えばカルボニル基をもつ化合物の場合、C原子を通り、C=O軸に垂直な面を考えると、この面よりO原子側は低磁場側へ反対側は高磁場側へずれるという事実がある。



このA S I Sの原因として次のようなことが考えられている。まず、ベンゼンと溶媒の1:1のComplexを考える。その中のベンゼンの向きは特定の方向をもつものとする。そうすると磁化率に異方性のあるベンゼンの配向により溶媒シフトが生ずる。このような特定の配向をするComplexは果して実在するのかどうか。もしあるとすれば、その場合の本質は何であろうか。



又、Laszlo は特定のComplexを認めず、C=Oの周囲の溶媒のクラスターを考え、 $(3 \cos^2 \theta - 1)/r^3$ の係数を考えている。果してクラスターは存在するのだろうか。又その相互作用の本質は何であろうか。

⑤ 今までのA S I Sの実験値を満足するようなベンゼンの位置と方向のモデルからは、少数の例外を除いて、その結合が水素結合とは考えられない。

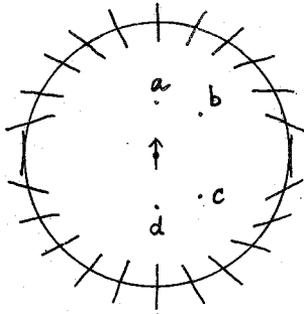
Schneider は双極子-誘起双極子相互作用(Debye Force)による効果も提案している。これによればベンゼンの配向のエネルギーを U_D とすると

$$U_D = -4\alpha \cdot \mu^2 (1 + 3 \cos^2 \theta) / r^6 \quad (\Delta\alpha = \alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp}; \text{ベンゼンの分極率異方性})$$

従って溶媒シフト $\Delta\sigma$ は

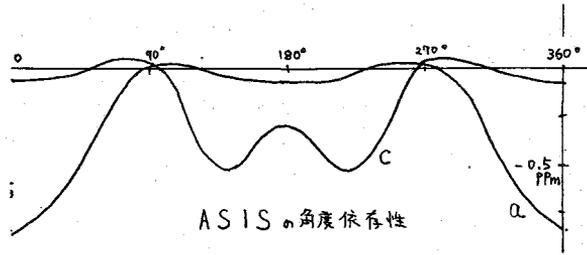
$$\Delta\sigma_D = \frac{\Delta\chi(1-3\cos^2\varphi)}{R^3} \cdot \frac{\exp(-\Delta U/kT) - 1}{2 + \exp(-\Delta U/kT)} \quad \Delta U = U_D^{\parallel} - U_D^{\perp}$$

φ は R と $\Delta\chi$ のなす角



(棒線はベンゼン環の平面をあらわす)

主な原因であるとは考えられない。



a, b, c, d 各点にある ^1H の ASIS はほとんど低磁場側へのずれになる。

以上のことから、極性基をもつ分子中の ^1H のシフトはベンゼンによって低磁場側へずれることになり、このような Debye 相互作用が溶媒シフトの主

③ 我々は上記の双極子-誘起双極子相互作用の代りに、双極子-四極子相互作用が ASIS の主な原因であろうと考えた。⁶⁾ ベンゼンは $Q = 2.8 \times 10^{-26}$ esu

前後の四極子があるといわれている。⁵⁾ ベンゼンの配向のエネルギーは

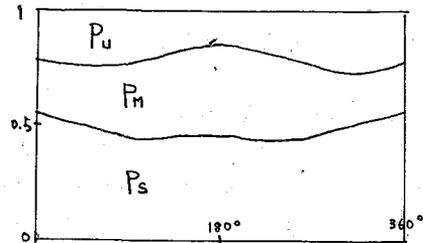
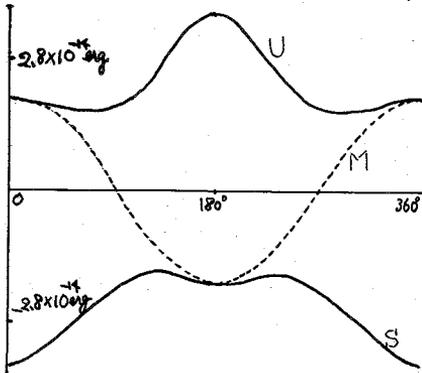
$$U_Q = \mp \mu \cdot Q \sqrt{\sin^4 \phi + 4 \cos^4 \phi} / r^4$$

ただし

$$\cos \phi = \pm \sqrt{2 + \sin^2 \theta + (\pm) \sqrt{1 - \sin^2 \theta}} / (4 + 5 \sin^2 \theta)$$

双極子電場の傾斜テンソルの主軸が3つあるので四極子をもつベンゼンの配向の方向は以下の3方向で代表される。最大安定方向 (S) と最大不安定方向 (U) は図の紙面上にあり、第3番目の方向 (M) は紙面に垂直になる。計算は四極子電場を計算

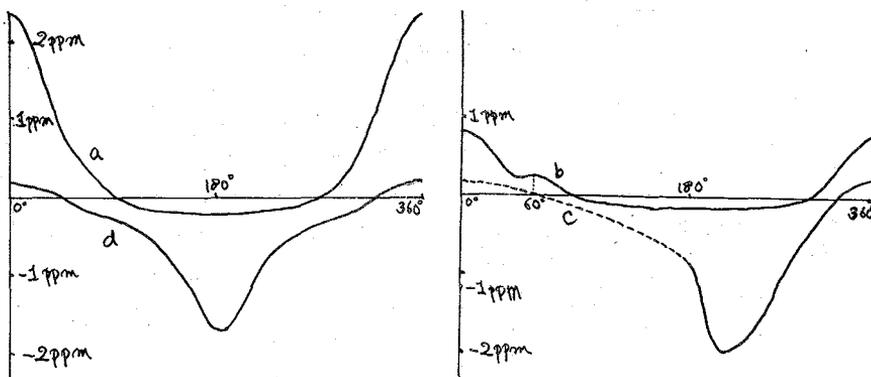
して、双極子を配向させた。中心に 2.0×10^{18} の双極子があるとき、 5 \AA の円周上にあるベンゼンの配向のポテンシャル U_Q と S, M, U の分布は次の様である。



このとき、a, b, c, d 各点の $\Delta \sigma$ は ρ_S を安定型ベンゼンの、 ΔX の方向と ^1H との距離 R とのなす角とし、 ρ_S を安定型の確率とすれば

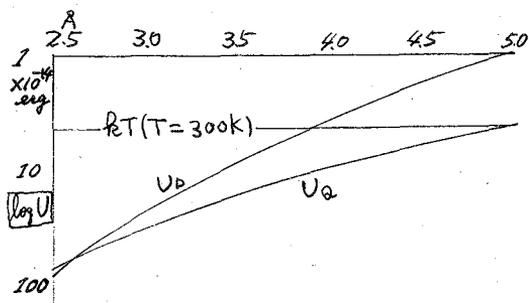
$$\Delta G_a = 4X \{ 1 - 3(\cos^2 \varphi_s \cdot P_s + \cos^2 \varphi_M \cdot P_M + \cos^2 \varphi_U \cdot P_U) \} / R^3$$

となる。



a, b 点での A S I S は高磁場側へずれる, c d 点では低磁場側へずれる。
 又配向のエネルギーは $\mu = 2 \times 10^{-18}$ esu のとき $\theta = \pi/2$ で計算すれば, 2.6 \AA より遠い所では四極子との相互作用エネルギーの方が絶対値として大きい。

又常温の熱エネルギー kT よりも大きい部分もある。



μ からの距離 r , ^1H からの距離 R とすると遠い所では $\Delta G \propto 1/(R^3 \cdot r^4)$ なので急速に減衰する。

実際の分子では, ファンデルワールス半径を考えた, 立入り禁止区域と $R^3 \times r^4$ が近い所の 1000 分の 1 以下の遠い所を切り捨てて計算した。

② アセトンの場合 $\mu = 2.85 \times 10^{-18}$ esu, $Q = 2.8 \times 10^{-26}$ esu, $\Delta \alpha = 2.0 \times 10^{-23}$ esu, $\Delta X = -9 \times 10^{-29}$ esu, ベンゼンの比重 $d = 0.879$ として, 0.5 \AA 毎の立方体を考えて計算した。(OKITAK 5020 電通大 使用)

双極子-誘起双極子による $\Delta G_0 = -0.054 \text{ ppm}$ 双極子-四極子による $\Delta G_a = 0.23 \text{ ppm}$ これは他の分子を溶質としても又ピリジン, CS_2 などを溶媒にしても応用できる。

- 1) J. Ronayne; Ann. Rev. NMR Spectro., 2, 98, (1969)
- 2) P. Laszla; Prog. NMR Spectro., 3, 348, (1967)
- 3) 通; 実験化学講座 統 12, 374, (1967)
- 4) P. Laszla et al.; J. Am. Chem. Soc., 93, 1318, (1971)
- 5) W. H. Flygare et al.; J. Am. Chem. Soc., 94, 330, (1972)
- 6) 中川; "NMR スペクトルの解釈", 共立出版, 76頁, (1966)
- 7) W. G. Schneider; J. Phys. Chem., 66, 2653, (1962)
- 8) N. S. Bhacca & D. H. Williams; "Appl. NMR Spectro. in Org. Chem." P159, (1964), Holden-Day

(電子総研) 米本 理

シアノ基はその電気双極子能率と磁気異方性のため、一般に分子内の他の核、特にプロトンの化学シフトに大きい影響を与えると考えられる。このような性質ゆえにこの基自身の化学シフトにはどうゆえか、或は分子内の他の核のシフトとの関係が見出せるや否やを検討する目的で、ニトリルの¹³C化学シフトの測定を行った。

【実験】測定にはJNM-F3型電磁石を用い、周波数10MHz、プロトンテカカップリングを行い、試料管外径15mm、スピニングなしで線中約20Hz(2ppm)である。プロトン照射磁場は水晶共振器の周波数と測定核の共鳴に合わせ、去カとcrossed coil系によつて試料に加えた。シフトの測定値は一般に±0.5ppm以内で再現性があり、アセトニトリルのα炭素シフト δ_{α} とシアノ炭素シフト δ_{cy} との差の測定結果 117.0 ± 0.5 ppmは文献値 116.9 ± 0.1 ppmとよく一致した。内部基準物質としてはベンゼン及びシクロヘキサン、場合によりジオキサン或は試料以外のニトリルを用いた。アセトニトリルの δ_{cy} , δ_{α} を、精度の高い文献値(表1中の値)に定め、これと、ベンゼンを基準にしたときの δ_{cy} の測定値 11.0 ± 0.3 ppmから、ニトリル中のベンゼンシフトをCS₂に対して 64.5 ppmとして測定結果とCS₂標準の値に直した。シクロヘキサン、ジオキサンも同様に相互に、及びアセトニトリルの2つのシフトから値を測定してCS₂基準値に直した。これらの結果は±0.5ppmの範囲で一致したので、この標準のとり方及び測定の一貫性は満足できると考えられる。

【結果】18種のニトリルの¹³C及び¹⁴N化学シフトを表1に示す。Nシフトの値はすべて文献(1)によるものである。No. 8, 9, 10, 13の δ_{α} , δ_{β} の帰属は証明はないが、他の δ_{α} シフト値と参考にした。

1. アセトニトリルを基準にして δ_{cy} と δ_{N} (の差, $\Delta\delta_{\text{cy}}$ と $\Delta\delta_{\text{N}}$)を夫々x, y軸上にplotすると図1の如くになり、4頁を除くときやはりほぼ同様の逆の相関が存在する。この相関からは判じられるものの内2つは C_{α} がsp²混成のもの、他の2つはsp³で塩素を結合したものである。これらの分子では、π電子の非局在化或はハロゲンの強い誘導効果などがシアノ基にまで及んでいると考えられ、他の場合と区別して扱うのが適当であると考えられる。ベンゼンニトリルとシアニルアクリルは下に示されているが、これはsp²混成の C_{β} からの影響が僅かに現われているためかもしれない。アセトニトリルは上に示されている。Hを置換基として扱ったとき、他の置換基の系列の中でややirregularであることは他にも多くの例がある。

2. 同様にアセトニトリルを基準として、 $\Delta\delta_{\alpha}$ と $\Delta\delta_{\text{cy}}$ に対してplotすると図2を得る。この関係を $\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\text{y}} \equiv \text{N}$ における置換基の効果としてみると、

Xケル置換体(1~4): C_{α} と C_{y} は正相関を示し、1ケルXケル置換による C_{α} のlow shiftは平均9.7ppmである。この値は対応するアルコールにおける効果と同程度である。Xケル置換の効果は C_{y} に同方向、Nには逆に働いていゝが、二重

-R	δ_{cy}	δ_N^c	δ_{ca}	δ_{cp}	(ppm from CS ₂)
1 -CH ₃	75.6 ^a	137	192.5 ^a		a Ref. 3
2 -CH ₂ CH ₃	72.1 ^a	137	182.4 ^a	185.7 ^a	b " 4.
3 -CH(CH ₃) ₂	69.4 ^a	—	170.4 ^a	165.4 ^a	c " 1. (ref. CH ₃ NO ₂)
4 -C(CH ₃) ₃	67.7 ^a	139	164.5 ^a	156.3 ^a	d Dioxan solution
5 -CH ₂ Cl	77.6	126	168.0		e -CH ₃ 140.5
6 -CCl ₃	79.7	122	133.4		f -CH ₃ 175.9
7 -CH ₂ OCH ₃	76.8	—	135.6		
8 -CH ₂ CH ₂ COOH ^d	78.6	—	169.5	26.7	
9 -CH ₂ CH ₂ COOCH ₃ ^e	79.1	130	169.0	27.5	
10 -CH ₂ CH ₂ OH	73.6	136	172.6	135.9	
11 -CH ₂ CN	72.6	128	185.0		
12 -CH ₂ CH ₂ CN	75.1	134	179.0		
13 -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	74.0	136	177.7	172.3	
14 -CH=CH ₂	76.1	124	85.5	55.0	
15 -CH=CHCH ₃ ^f	76.6	—	92.1	42.3	
16 -CH ₂ CH=CH ₂	73.0	133	170.0		
17 -C ₆ H ₅	76.6 ^b	124			
18 -CH ₂ C ₆ H ₅	74.6	133	170.8		

表1. ニトリルのC, N レフト

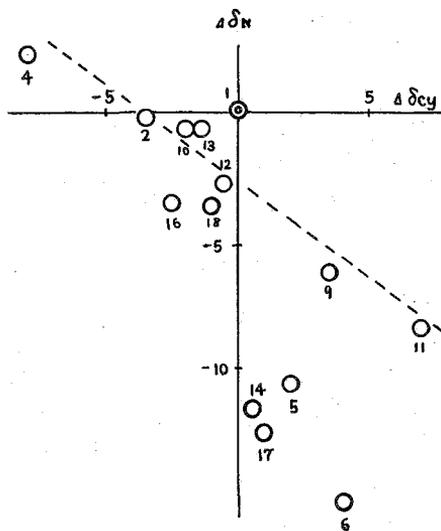


図1. シアン基のC-N シフト

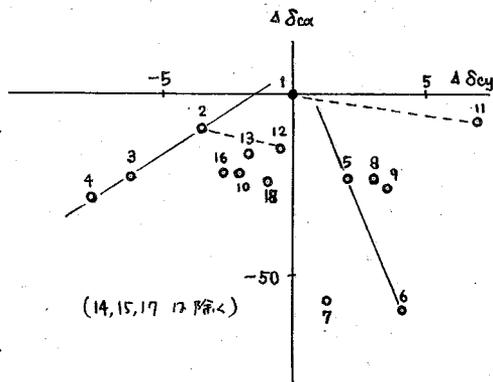


図2. ニトリルのC₁₃-C_{alpha} シフト

参考文献

- 1) M. Witkowski, *Tetrahedron* **23**, 4299 (1967)
- 2) R.A. Friedel & H.L. Retcofski, *JACS* **85**, 1300 (1963)
- 3) G.A. Gray, G.E. Maciel & P.D. Ellis, *J. Mag. Res.* **1**, 407 (1969)
- 4) F.W. Wehrli et al., *Helv. Chim. Acta* **52**, 103 (1969)
- 5) J.A. Pople, *Mol. Phys.* **7**, 301 (1963)
- 6) M. Karplus & J.A. Pople, *J. C. P.* **22**, 2803 (1963)

結合を通してX4ル置換の効果が三重結合と逆に作用している例は、オレフィンの分岐効果として認められている。²⁾

Cl置換体他(5, 6, 7~9): CyとCxは逆の相関の領域に入るが明らかに規則性は無い。Cxのlow shiftは大きく、Cyはhigh shiftする。

dicyano化合物(11~13): 2π-化アルキルに対するCN置換効果としてみると、Cxに対しlow, Cyに対し大きなhigh shiftを与え、その効果は2つのCNの間の炭素数に伴って急速に減少してゆくことが示される。

その他(10, 16, 18): 正相関の領域に入るが規則性は見えない。

3. 2π-基EHR(Rは表1に与えたもの)に対する置換基と考えたとき、置換炭素に対する効果には法則性が見えなかったが、この点については更に検討する予定である。

[Popleの理論による計算]⁵⁾ 局在化MOを用い、σ結合の分極は考えずπ結合に分極を考慮して2π-基のC, N化学シフトを計算してやる。Nの非結合軌道としてこれを(2S)_Nとし、π軌道を $[\sqrt{1-\lambda}(2px)_C + \sqrt{1+\lambda}(2px)_N]/\sqrt{2}$ の形にとると、 $Q_{C,N}^{av} = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{1-\lambda^2})$ を得る。ΔEをPopleが得たPセケレンツ値δeVとし、炭素と窒素の有効核荷電をKarplus-Pople⁶⁾に依って

$$Z_C = 3.25 - 0.35(f_C - 1), \quad Z_N = 3.90 - 0.35(f_N - 1)$$

とする。この場合は三重結合のため $f_C - 1 = -2\lambda$, $f_N - 1 = 2\lambda$ である。

$\langle r^{-3} \rangle = (Z/a_0)^3/24$ 及び Q_{av} を展開してλ²項までとると

$$\sigma_C^p = 295 + 190\lambda - 20\lambda^2, \quad \sigma_N^p = 509 - 274\lambda - 155\lambda^2$$

となる。この結果はPセケレンツの場合と比べて2分の1。Pセケレンツのシフトは120ppm、σ^pの計算値を259⁵⁾として、トリルのδ_{Cy}範囲と比べるとλ ≈ 0.01~0.09となる。このときλ項は無視しうから、この理論の隔りではシフトはその核の周りのπ軌道の大きさ(広がり方、分極による電子密度の差による)とΔEに依って定まることになる。

Nシフトについてはこのより厳格な比較が出来ないが、λの変化によるシフトの変化はCシフトの変化に対して $-274/190 = -1.44$ 倍である。従ってもしσ^pのトリルに対してΔEを同一にするとすれば、δ_{Cy}とδ_Nは傾斜-1.44の相関をもつと示される。図1の結果はこれより小さく、傾斜は殆ど-1である。この差の理由としては、Nに対する置換基の影響がCに比べてより小さいためと考へるのが最もreasonableであろう。これはπ電子の非局在化を意味する。

Nの lone pair としてsp混成軌道をとると、Pセケレンツのシフトと比べてとるとλ ≈ 0.23~0.32 となり、これは大きくずれると思はれるが、ΔEが小さい値例としては7eVを用いるとλの値は前と同じになる。またこのとき、ππ^{*}遷移によるσ^pへの寄与が可能であるが、この効果は、分極によるNシフトの変化を強調する方向に働くことが示される。

(東北大非水研) ○藤原英明、吉田信行、池上恒男、
(日立那珂) 藤枝邦美

前報¹⁾までにピリジン等三級アミンを塩基とした場合の、カルボン酸やアルコールについて希釈シフトを扱ってきた。今回は塩基としてジメチルスルホキシド(DMSO)を用いて、数種のカルボン酸とアルコールについて希釈シフトを測定した。試料精製、混合、NMR測定等の方法、条件は前報と同じである。

1). カルボン酸-DMSO系の希釈シフト。

2). 酢酸・プロピオン酸、イソ酪酸について。これらの系については相似的な希釈シフト曲線が得られる。例として、イソ酪酸について図1a.に曲線を示す。

この曲線の特徴的な形に就ては現在、二通りの考え方が可能である。従来ピリジン系で行なった様に横軸を x^2 (x は酸のモル分率)にして書き直すと図1b.のように、 $x = \frac{2}{3}$ 付近で交差する二つの直線で表わされる。各々の直線に就て異なった形式の系を前提し、衝突(会合)の確率を考えると次のようになる。

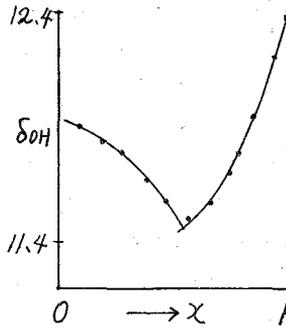


図1a.

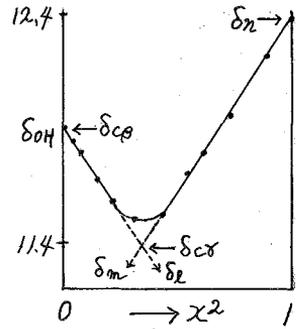


図1b.

$$0 \leq x \leq \frac{2}{3} \text{ では、 } \delta = \frac{9}{4} \left\{ \delta_{cp} \left(\frac{4}{9} - x^2 \right) + \delta_{cr} x^2 \right\}$$

$$= \frac{9}{4} \cdot \frac{\delta_{cp} \left(\frac{2}{3} - x \right)^2 x + 2 \delta_{cp} \left(\frac{2}{3} - x \right) x^2 + \delta_{cr} x^3}{x}$$

$$\frac{2}{3} \leq x \leq 1 \text{ では、 } \delta = \frac{9}{5} \left\{ \delta_{cr} (1 - x^2) + \delta_D \left(x^2 - \frac{4}{9} \right) \right\}$$

$$= \frac{9}{5} \cdot \frac{\delta_{cr} (1-x)^2 x + 2 \delta_{cr} (1-x) x^2 + \delta_D \left(x - \frac{2}{3} \right) x + 2 \delta_D \left(x - \frac{2}{3} \right) \frac{2}{3} x}{x}$$

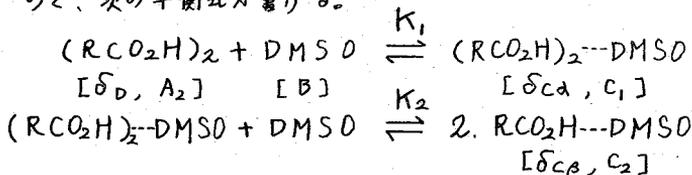
ただし、 δ_{cp} 、 δ_{cr} 、 δ_D は図1b.のようにとる。

$0 \leq x \leq \frac{2}{3}$ での測定値は、可成り良い直線性を示すが、 $\frac{2}{3} \leq x \leq 1$ での直線性は、このれに比して見方によっては幾分の疑念が残る。また $x = 1$ 付近では、酸の多量体の存在が考えられることから純粋な直線と考える方が無理であろう。

δ_{cr} の意味、或は、各々の直線の延長と、 $x = 0, 1$ との交点 δ_m, δ_l の意味については、目下検討中である。

ラーフは、通常の会合平衡による解析である。前回¹⁾報告した様に、ピバル酸、イソ酪酸、プロピオン酸等、水素結合を妨げる様な置換基を有する酸は、高濃度

(殆ど $\alpha = 1$) に於ても二量体として存在すると考えられるので、これの系の解析を、近似的に、酸の二量体と DMSO との水素結合による会合として取り扱う。酸と DMSO は、2対1 及び 1対1 の complex を作り得ることが知られているので、次の平衡式が書ける。



上式 [] 内の A_2, B, C_1, C_2 は、各成分の濃度 (モル分率)、 $\delta_D, \delta_{CD}, \delta_{CP}$ は、OH プロトンのシフトである。

$$K_1 = C_1 (A_2 + B + C_1 + C_2) / A_2 B \quad K_2 = C_2^2 / C_1 B$$

$$2A_2 + 2C_1 + C_2 = \alpha, \quad B + C_1 + C_2 = 1 - \alpha$$

観測されるシフト δ は、 $\delta_D, \delta_{CD}, \delta_{CP}$ の加重平均であるから、 $\delta = 1/\alpha \cdot (2A_2\delta_D + 2C_1\delta_{CD} + C_2\delta_{CP})$ となる。導入したパラメータのうち、 δ_D はシクロヘキサン中の希釈シフトを用い、 δ_{CP} は DMSO 中の無限希釈でのシフト値で、図 1b. で $\alpha \rightarrow 0$ より求めたものである。目安を立てるため、 $\delta = f(\alpha)$ に関し、11 つかの K_1, K_2 について試算を行なったところ、 $K_1 = 10, K_2 = 10, \delta_{CD} = 10.89$ で図 2a が得られた。これを α^2 でプロットすると図 2b となる。酸二量体及び各 complex の存在する割合の計算値を図 2c に示す。中濃度領域では、 C_2/α が増加し、これが希釈シフト曲線、図 2a で中央が下がる原因であることが分かる。

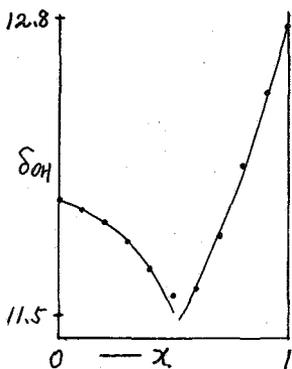


図 2a.

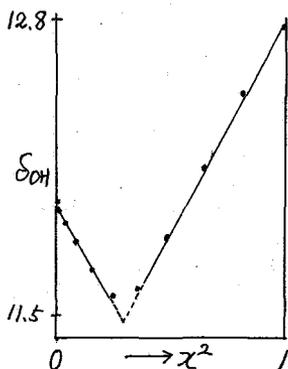


図 2b.

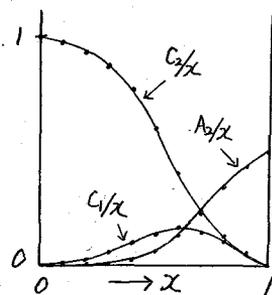
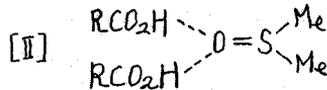
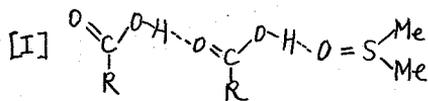


図 2c.

$(RCO_2H)_2 \cdots DMSO$ については次の 2 つの構造が可能であるが、[I] とすると、 δ_{CD} は $\frac{1}{2}(\delta_{CP} + \delta_D)$ となり、実験と合わない。従って [II] として存在し、 δ_{CD}



を δ_{cb} よりも 2 ppm 程度高磁場にシフトよく合致する。

図 2 a, b は、夫々、実測曲線、図 1 a, b と良く似ており、 K_1, K_2, δ_{ca} さえ、うまく決めれば、実測曲線をきわみに再現する曲線が算出されると期待される。ただ高濃度領域では、一般に酸は二量体以外に多量体としても存在する場合があり、実測曲線との差は残るであろう。この差を無くするには酸の自己会合の様子を把握する必要があり、それには各種溶媒中での希釈シフト曲線を検討しなければならぬ。

6). トリフルオロ酢酸 (TFA) - DMSO 系。

TFA の希釈シフト曲線は、(a) の有機酸の場合と異なり希釈により低磁場へシフトし、シフト量も 4.8 ppm と大きい。これはピリジン系と類似している。ズデプロットした場合、酸の低濃度領域を除き、直線肉係から外れ、高磁場側への凹みを作る。これは、酸が強いため、DMSO がより塩基として働き q/α が小さくなって中央部 ($x=2/3$) の凹みが、あいまいになったものと考えて良いだろう。衝突・確率的な見方からもこの点と矛盾しない。換言すれば、 $>S=O \cdots (HA)_2$ が減少し、 $>S=O \cdots HA$ が支配的になっていると言えよう。

2). アルコール - DMSO 系。

アルコールの OH プロトンのシフトは希釈により高磁場側へ変化し、最大、0.5 ~ 1 ppm 移動する。横軸を x^2 にとると、メチルアルコールとエチルアルコールでは、 $0 \leq x^2 \leq 1$ の全域にわたって直線となるが、エチルアルコールとインプロピルアルコールでは、夫々、 $x^2 = 0.5, 0.7$ 付近で折れた直線となる。メチルアルコールを除いて考えれば、OH 基の周りの立体障害が大きい程、全域直線となり易く、ピリジン系の場合と類似している。また、図 1 a のように中濃度領域での落ち込みは示さない。このことから、 $S=O$ と OH 基は、1対1の形で相互作用しているものと予想されるが、その酸・塩基的肉係については、 $\delta_0 - pK_a$ の肉係(後述)から、ピリジンに比し可成り弱いことが予想される。

3). δ_0 と pK_a の肉係。

$x^2 \rightarrow 0$ へ外挿したシフト値 δ_0 と、酸の pK_a (水系) との肉係は、図 3 のようになる。図中のフェノール誘導体 (X印) の δ_0 は、R. J. Quillet³⁾ の報告から引用した。DMSO 系においても、ピリジン系と同じく、約 45° の勾配の直線を引くことが出来るが、 pK_a が 10 程度以上の弱い酸では、 δ_0 が直線より大きく出る傾向がある。これは、i). 直線の傾斜がより小さい。ii). 弱酸が DMSO の極性の為、水系より強い酸として働く。iii) ピリジン系で前提した交換りと異った交換の形式をとる。等が考えられる。

DMSO 系ではアルコールの OH プロトンの微細構造が消失しないことから iii). が重点的に考えられるが今後の問題として検討した。

文献 1. 吉田 S. オ10回 NMR 討論会要旨, P111. (71). 2. D. Martin et al. *Angew. Chem.* 79 340 (1967). 3. R. J. Quillet, *Can. J. Chem.* 43 707 (1965).

訂正 { 前報表 1 に誤りがあったので、おわびして訂正します。 δ_0 の値で酢酸 12.48 を 12.06 に、プロピオン酸 (12.0) を 12.48 に、neat の OH シフトでイン酢酸の 12.12 を 12.40 に夫々訂正して下さい。

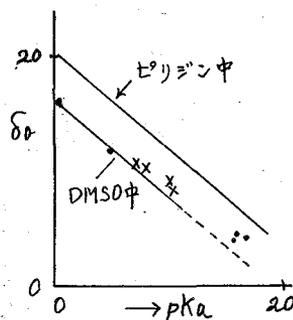


図 3.

考えられる。更に温度を -62°C まで下げても、スペクトルに変化はみられなかった。以上のスペクトルの変化は化合物(I)のA軸およびB軸のまわりの回転が高温では自由におこっているが、室温以下でこれらの結合軸まわりの回転が連続して遅くなり、その結果低温で2組の安定な回転異性体が1:2.7の割合で存在するものとして説明される。これはS-メチルN,N-ジメチルジチオカルバメートのA軸まわりの回転(A.E. Lemire et al. *Can. J. Chem.* 48, 824 (1970))およびN,N-ジイソプロピルチオアセトアミド(V)のB軸まわりの回転(T.H. Siddall, et al. *J. Org. Chem.* 35, 1019 (1970))がこの温度範囲で遅くなることから支持される。

化合物(II)のPMRスペクトルは $+50^{\circ}\text{C}$ 以上においてC-CH₃プロトンによる1組の鋭い2重線、N-CHプロトンによる1組の7重線を示す。温度を下げると広巾化し、 -10°C でC-CH₃プロトンは1本の巾広いシグナルとなり、 -30°C 付近で2組の等強度の2重線に分裂する。一方N-CHプロトンは -10°C で2本の巾広いシグナルとなり、 -30°C で高磁場シグナルの7重線への分裂がみられる。この結果はまず高温でA軸まわりの回転が束縛され(スペクトルでは観測されない)、次に室温以下でB軸まわりの回転が遅くなり、低温では化合物(I)に対応する回転異性体が存在することで説明される。更に温度を下げると -88°C において再びC-CH₃プロトンシグナルの広巾化がみられる。このことは $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_2$ に対するX線結晶解析の結果(笠井 Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1649 (1972)) $r(\text{Sn}-\text{S}) = 2.497, 2.515; 2.954, 3.061 \pm 0.008 \text{\AA}$ から考えて、図2に示すようなSn-S結合距離の交替が遅くなることによるものと考えられる。

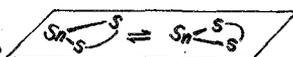


図 2

化合物(I)において、*i*-C₃H₇基のメチンプロトンのジチオカルバメート平面に対する回転角をそれぞれ θ_c および θ_t とすれば(図3)、 θ_c および θ_t の異った組をもつ36個の回転異性体C_iT_jの存在が考えられる。C, TはそれぞれC=S結合に対してシス位およびトランス位の*i*-C₃H₇基のメチンプロトン、*i*および*j*は1~6でメチンプロトンの回転角 θ と $\theta_c = 30(2i-1)$ 、 $\theta_t = 30(2j-1)$ によって関係づけられる。これらのうち、置換基間の反撓が比較的小さいと考えられる10種の異性体が低エネルギーをもつと思われるが、それらは5種のdlの組、(i) C₁T₄, C₆T₃; (ii) C₁T₆, C₆T₁; (iii) C₂T₅, C₅T₂; (iv) C₃T₄, C₄T₃; (v) C₃T₆, C₄T₁からなっている。

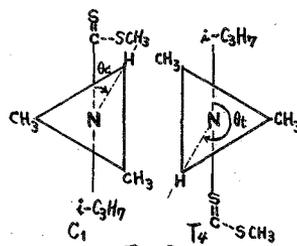


図 3

Siddallらは化合物(V)のPMRスペクトルの温度依存性より、低温においてアミド平面に対する*i*-C₃H₇基の安定な配向に基づく(i)と(v)からなる4種の安定な異性体の存在を提案している。またRameyらは同じ化合物に対して、S原子-*i*-C₃H₇基反撓、チチカルボニル炭素上の置換基-*i*-C₃H₇基反撓、および*i*-C₃H₇基同士の反撓を考慮し、(i)と(ii)の組が安定な異性体であると考えた。しかし、これらの安定異性体の組は化合物(I)および(II)のスペクトルを説明できないように思われる。低温において、ジチオカルバメート平面に対する*i*-C₃H₇基の安定な配向は、化合物(I)および(II)について同じであると考え、(I)の安定性の異なる2種のdlの組が、(II)において等強度の2組の2

重線を C-CH₃ プロトンシグナルとして与えることから、(ii) と (iv) が安定な dl の組であると結論することができる。この組を用いて上記チオアミドの pmr スペクトルをも説明できる。(図4)

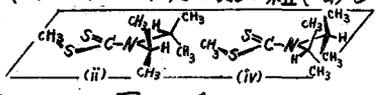


図 4

化合物(III)および(IV)の pmr スペクトル温度依存性を図5に示す。1個の *i*-C₃H₇ 基が H に変わると、*i*-C₃H₇ 基間反拗がなくなる結果、B 軸まわりの回転障壁は低くなる。化合物(III)では室温~70℃の温度範囲で2回の広巾化が観測されるが、より高温でみられる広巾化は、化合物(I)に対応して、A 軸まわりの回転が遅くなることによるものであり、-40℃のスペクトルは2種の回転異性体が1:1.2の割合で存在するものとして説明される。

化合物(IV)は、室温で C-CH₃ プロトンによる1組の鋭い2重線、Sn-CH₃ プロトンによる1本の鋭いシグナルおよび ¹¹⁹Sn と CH₃ とのスピン-スピン結合 (J(¹¹⁹Sn-CH₃) = 84.2 Hz) によるサイドバンドを与える。ジケオカルバメートのスズ錯体では A 軸まわりの回転障壁は対応するエステルよりも高いことが知られていることから、室温では A 軸まわりの回転は束縛されており、B 軸まわりの回転は自由におこっていると考えられる。室温~-74℃の温度範囲で(IV)の C-CH₃ プロトンシグナルは唯1回の広巾化をおこす。この広巾化および化合物(III)の -60℃以下でおこる広巾化は、B 軸まわりの回転の束縛によるものとして説明される。

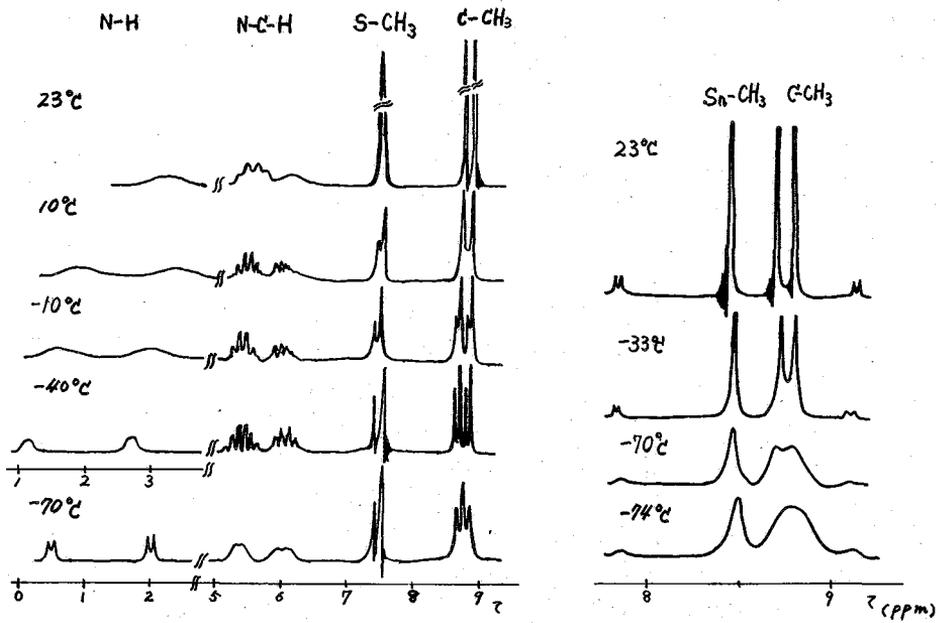


図5 化合物(III) 10% in CS₂

化合物(IV) 5.2% in CH₂Cl₂

* K. C. Ramey et al., Org. Mag. Resonance, 3, 767 (1971).

2A02

NMRスペクトルによる交換系の研究(オ3報)

¹³Cスペクトルによるトリエチルアルミニウムの二量体の分子内交換
(東工試) 山本 修, 柳沢 勝

(目的) 古くから知られていようように、トリアルキルアルミニウムは溶液状態において下記のような二量体構造をとっている。



PMRスペクトルによる研究から、これらの化合物は室温において terminal の位置にある R と、bridge の位置にある R との間で速い交換が行われているが、-60°C 位の低温においてはその交換が遅くなり、両方の site に存在する R に対する異なるシグナルが観測されることも知られている。R = Me の場合この交換の活性化エネルギーは 15.4 ~ 15.6 kcal/mol である。

他方異なるトリアルキルアルミニウムを混合すると、異なるアルキル基 R および R' による上記二量体の 6 個の site に種々の分布した混合アルキルアルミニウム二量体が生じることが、ある特定のアルキル基 R' が bridge の位置を占める割合は、R と R' との活性によって決まることも知られており、R' の活性が大きいほど terminal の位置を占める割合は大きくなる。このことは当然 R' の bridge-terminal の交換の活性化エネルギーとも関係があると考えられ、R = Me 以外の高級アルキル基において bridge-terminal の交換の活性化エネルギーを求め、それと他のアルキル基との活性とを関連づけることは極めて興味のあることであろう。

しかし R が Me 以外の場合、アルキル基内のプロトン間には 7 ~ 8 Hz 程度のカップリングが存在するから、プロトンスペクトルから line shape analysis により活性化エネルギーを求めようことは極めて困難なことである。しかし最近になってプロトンとテタカッポルにて ¹³C スペクトルの測定が容易になり、このような場合にも ¹³C スペクトルの line shape の解析から交換の活性化エネルギーを求めようことが容易に行なえるようになった。われわれはこの方法よりトリエチルアルミニウムの bridge-terminal 交換の活性化エネルギーを求め、これをエチル基の活性と関連させることを試みた。

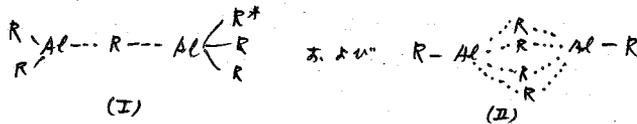
(実験) プロトンとテタカッポルにて ¹³C スペクトルは NEVA の NT-14 スペクトメーターにより室温から -75°C の間で測定した。試料はシクロペンタンの約 30 mol % の溶液を用い、シクロペンタンの internal lock を行った。化学シフトは少量の n-ヘキサンを混入し、そのメチルシグナルを基準にして測定した。温度の測定には熱電対を用い、熱電対の出力はプロトンスペクトルにより、メタノールの標準試料を用いて校正した。測定においては C-1024 統算機を用い、大体 9 回の積算を行なった。掃引速度は 0.4 Hz/sec である。交換のない場合 T₂ の基準としては n-ヘキサンのメチルシグナルを用いた。

(結果および考察)

Fig. 1 (AlEt₃)₂ のシクロペンタン約30モル%溶液の種々の温度における¹³C NMR スペクトルを示す。一番低磁場側のシグナルは基準のために入れた n-ヘキサノールメチルシグナルである。室温付近(0°C)においては terminal-bridge の速い交換のために(AlEt₃)₂ の¹³C スペクトルは2本の線から成り、低磁場側のシグナルが CH₃- の炭素、高磁場側のシグナルが -CH₂-Al の炭素によるものと判別できる。-CH₂-Al のシグナルが常温付近においてのみプロトニングを起しているのは、この炭素が直接結合している Al の 2/3 のスピンをもっているため、四極子相互作用によるプロトニングのためであると思われる。シクロペンタンよりも沸点の高い溶媒、例えばヘンセンエチレンに溶媒とし、さらに温度をあけて測定すると、温度の上昇と共に -CH₂-Al シグナルはシャープになる。

Fig. 1 からわかるように、温度を下げると、CH₃- および -CH₂-Al の両方のシグナルは次第に terminal-bridge 向の交換が遅くなるためにプロトトンになり、-60°C 程度の温度において、それぞれ異なるシグナルに分離する。温度の比較から CH₃- シグナルにおいては低磁場側が terminal、高磁場側が bridge の CH₃- シグナルと判別できる。同時に -CH₂-Al のシグナルでは、逆に低磁場側が bridge、高磁場側が terminal の -CH₂-Al シグナルである。-CH₂-Al のシグナルは中向の温度領域においては非常にプロトトンになり、ほとんど観測することができない。従って line shape の解析には CH₃- シグナルのみを使用した。

modified Bloch equation を用いて種々の温度におけるその値を求めた。これは EXNMR0 プログラムのよりに、log T と 1/T に対して plot して得られた ΔH[‡] の値は約 20~25 kcal/mol 程度になる。これは (AlMe₃)₂ の 15 kcal/mol に比べてかなり高い値である。蒸気圧の測定からトリアルキルアルミニウム二量体の安定性は (AlMe₃)₂ の方が (AlEt₃)₂ よりも大きいことが知られている。従って両者の基底状態は (AlEt₃)₂ の方がエネルギーが高いことを考えられるが、ΔH[‡] は (AlEt₃)₂ の方がかなり大きいことを考えれば、これらの二量体の遷移状態のエネルギーは (AlEt₃)₂ の方が遙かに高いことが予想される。Muller と Pritchard はこの遷移状態として



を提案しているが、遷移状態への移行の経路として (I) では Al-C 結合の切断、(II) では新しい Al...R...Al 結合の生成過程を含んでいる。ところで ΔH[‡] は (AlEt₃)₂ の方が遙かに高いとすれば、(I) の機構よりも (II) の機構の方がより可能性が高いと云うことが出来る。このことは Me よりも Et の方が常性か大であること、また混合 AlMe₃-AlEt₃ 系において Et が bridge を占める割合が Me に比べてかなり小さいという事実とも一致すると思われる。

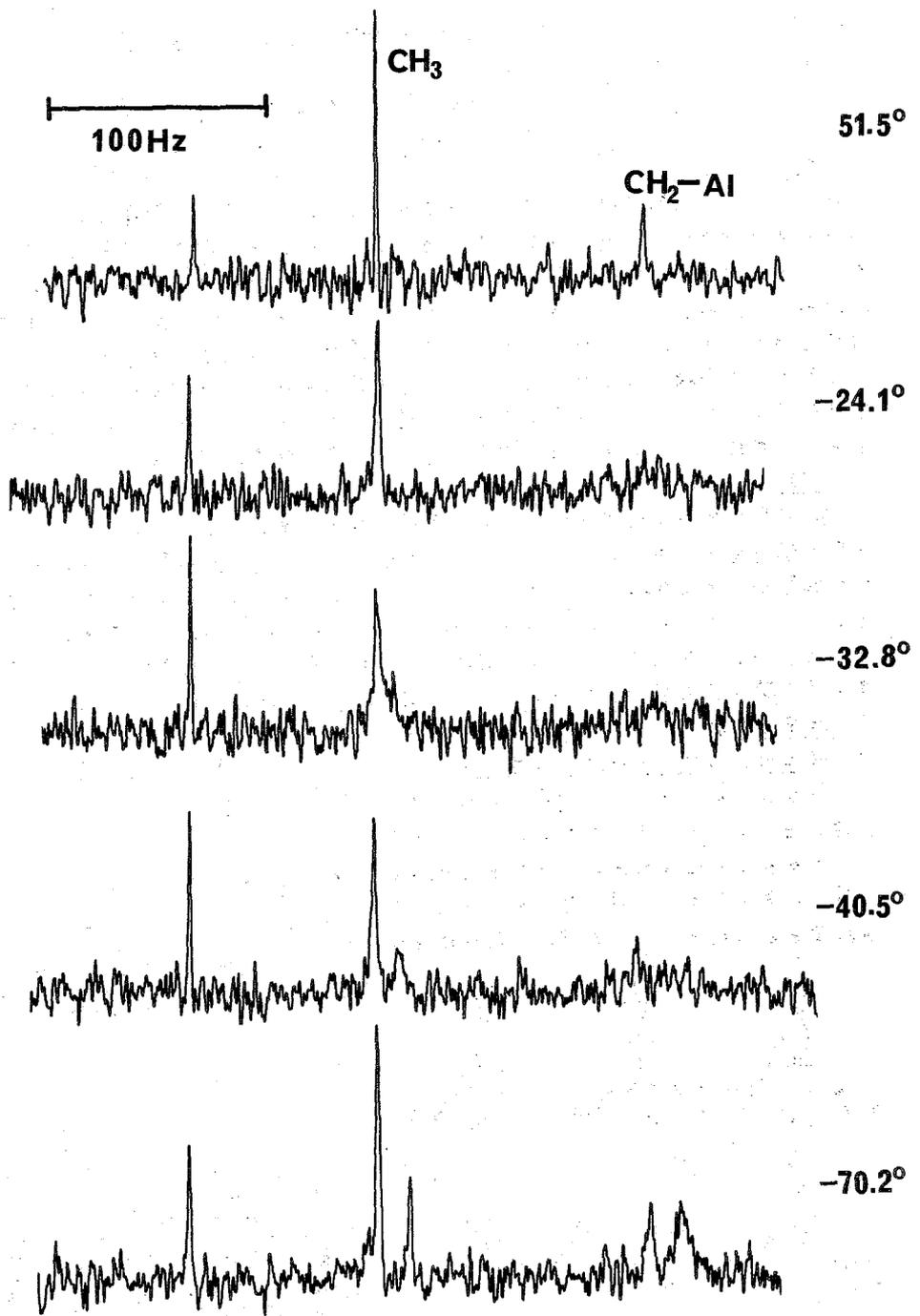


図1. 温度に於ける AlEt₃ の ¹³C NMR スペクトル (Single Scan)

(クワレ中研) ○植月正雄 藤象謙

緒言

Alは3, 4または6配位の錯体と形成し、還元試薬、各種の触媒あるいは極性分子の吸着剤などとして特異な機能と発揮するが、これらの錯体の安定性と反応性は配位子の性質によって著しく変化する。従来、芳香族溶液中においてAl(iso-PrO)₃は4核錯体¹⁾、AlMe₃は2核錯体²⁾となつて溶解することが知られているが、2種の配位子 iso-PrO 基と Me 基が混在する系での錯体構造は充分解明されていない。そこで本研究では芳香族溶液中における Al(iso-PrO)₃ と AlMe₃ の反応生成物の ¹H-NMR スペクトルを解析することによって混合配位子系の錯体構造を決定すると共に、2種の配位子の機能、配位による運動性の相違ならびに反応機構を検討した。

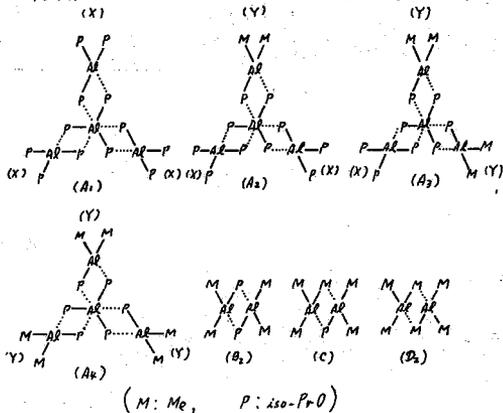
実験

Al(iso-PrO)₃ は結晶性試薬を粉末にして室温で減圧乾燥し、AlMe₃ はポンベ入りの試薬を窒素雰囲気下で取り出してそのままの状態を用いた。試料は全て窒素ボックスマ中で調製し、Al(iso-PrO)₃ と AlMe₃ はそれぞれベンゼンまたはトルエン溶液の状態で混合した。NMR スペクトルは Varian HA-100 分光計によって測定し、微量副生するメタンのシグナルを化学シフトの内部標準として採用した。飽和法によって緩和測定を可及的に脱離の効果調べたが溶解酸素の影響は認められなかった。

結果と考察

1) 錯体内におけるシグナルの強度比

この系の NMR スペクトルは図1に示す如く5種の錯体 X, Y, B₂, C および D₂ を与えるが、各々のモル比は Me 基のモル分率 D₀ によって著しく変化する。各錯体内における配位子の種類とモル比を表Iに示す。錯体構造は



であると考えられるが、各々の帰属法について

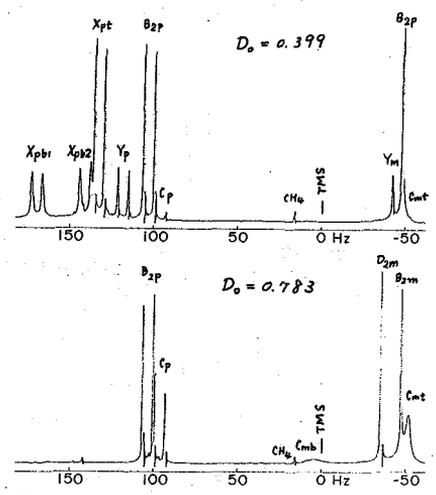


図1. Al(iso-PrO)₃-AlMe₃ NMR スペクトル (30°C)

表I. 錯体内の官能基モル比

錯体	X	Y	B ₂	C	D ₂
官能基	Xpb1 Xpb2 Xpt	Yp Ym	Bp B2m	Cp Cmb Cmt	D2mb D2mt
モル比	1:1:2	1:1	1:2	1:1:4	1:2

* p: iso-PrO, m: Me, b: Bridge, t: terminal

順次検討する。Shiner, Jr.¹⁾ は $Al(iso-Pn)_3$ の NMR シグナルのモル比と分子量を比較して、 n で示す 4 核構造を提唱しているが、配位子のモル比以外については異なるものである。 $AlMe_3$ は D_2 で示す 2 核構造を取ることが知られているが²⁾、トルエン溶液中で $-70 \sim +20^\circ C$ の温度領域に亘って調べた結果 D_2 以外の構造は共存しないことが確認された。C は 3 種の配位子のモル比より $iso-Pn$ 基と Me 基各 1 個によってブリッジ結合された 2 核錯体であると考えられる。 B_2 は $iso-Pn$ 基と Me 基のモル比が 1:2 であるので $[AlMe_2(iso-Pn)]_2$ の化学式を有する環状化合物の一つと考えられるが、C との比較より B_2 的安定性の考察によって 2 個の $iso-Pn$ 基でブリッジ結合された 2 核錯体に帰属される。X と Y は 4 核錯体の末端位の $iso-Pn$ 基が Me 基によって置換される前と後の構造に対応させられるが、シグナルの強度比からは未置換体 A_1 、部分置換体 A_2, A_3 、および完全置換体 A_4 を識別できない。

2). 化学シフトの温度依存性

ベンゼンおよびトルエン溶液中における化学シフトの温度変化を図 2 に示す。昇温によって高磁場側へシフトする配位子と低磁場側へシフトする配位子があるが、これは配位子の局所的運動性の相違によって溶媒の磁気異方性効果に変化することを反映している。X に關しては X_{pb2} の温度依存性が顕著であり低温部では X_{pt} と接近するが高温になると X_{pb1} との差が小さくなることから、 X_{pb1} と X_{pb2} は類似の環境にあるのに対して X_{pt} はこれとは別の配位を取っていることがわかる。この実験の温度領域では X_{pb1} と X_{pb2} の間には化学変換は認められないので X_{pb1} と X_{pb2} は共にブリッジ位に配位しているが周囲の立体障害によって局所的運動性が著しく阻害されていると考えられる。Y、および C に関しては昇温によってブリッジ位のシグナルは低磁場側へ、末端位のシグナルは高磁場側へシフトする傾向が認められる。 D_2 については末端位のシグナルが低磁場側へシフトするが、これは D_{mt} が D_{mb} と交換反状態にあるためと推定される。一般に化学シフトの温度依存性は配位子の種類よりも配位座の影響を強く反映し、温度上昇に従って運動性の乏しい配位座では低磁場側へシフトするのに対して本来運動性に富む配位座では逆の方向へシフトする。

3). メチルプロポンの相対緩和時間

X_{pb1} と X_{pt} の緩和時間の比は $5^\circ C$ では $T_1(X_{pt})/T_1(X_{pb1}) = 1.8$ および $T_2(X_{pt})/T_2(X_{pb1}) = 1.5$ 、 $80^\circ C$ では $T_1(X_{pt})/T_1(X_{pb1}) = 1.7$ および $T_2(X_{pt})/T_2(X_{pb1}) = 1.6$ となるが、これは X_{pt} に較べて X_{pb1} の局所的運動性が著しく、 X_{pb1} の近傍には共鳴周波数の異なるスピンの多数が存在することを表わしている。 X_{pb2} については X_{pt} の高周波数側のシグナルと部分的に重畳するため緩和測定は行えなかったが、定性的に X_{pb1} と同じ挙動が観測された。線中の

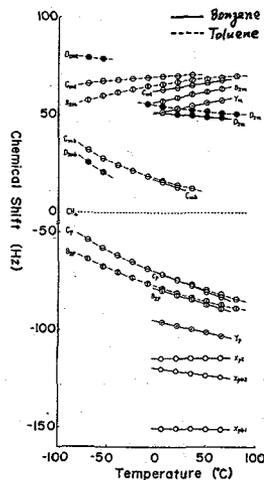


図 2. 化学シフトの温度依存性

表 II. a. メチルプロポンの緩和時間
($iso-Pn$ 基, $5^\circ C$, 基準: X_{pb1})

Ligand	Mol. ratio	T_{1r}	T_{2r}
X_{pb1}	1.0	1	1
X_{pb2}	2.0	1.6	1.7
Y_p	0.90	1.9	1.4
B_{2p}	2.6	2.5	2.9
C_p	0.36	3.6	2.0

温度変化より求めた相関エネルギーは X_{pb1}

では -2.1 (Kcal/Mol), X_{pt} では -7.9 (Kcal/Mol) とす

り。これも X_{pb1} と X_{pt} の運動性が違うことと

示している。従って X_{pb1} と X_{pb2} はブリッジ

位, X_{pt} は末端位に帰属される。表 II α

に各種の iso-RD 基の相対緩和時間を示すが

4核錯体の末端位の iso-RD 基が Me 基によ

って置換されると、ブリッジ位内の配位子の非等価性が消失すると同時に末端位の配位子のプロトン数が半数以下に減少するためブリッジ位の T_1 が増加する。 T_1 は $X_{pb1} < X_{pb2} < Y_p < B_{2p} < C_p$ の順に増加するがこれは各々の iso-RD 基の運動性がこの順序で増大することを示している。表 II b に示す 2 核錯体の相対緩和時間を比較すると、 B_{2p} と C_p の運動状態は温度変化し難いため T_1 と T_2 が一定値を示すが、 C_{mt} の T_1 はブリッジ位と末端位の間の交換反応を反映して温度変化が著しい。 D_{2m} は D_{mb} と D_{mt} の共鳴周波数が交換反応によって平均化されているため温度上昇に連れて T_1 が減少すると考えられる。

4) 反応機構

$D_0 = 0 \sim 1$ における錯体の相対濃度を図 3 に示す。この反応系は可逆系, 非可逆系あるいは両者の混合系である場合が想定されるが、全領域に亘って検出される錯体 (B_2, C) と特定領域でのみ存在する錯体 (X, Y, D_2) が共存することから前二者の可能性は否定され、 $Al(iso-RD)_3$ と $AlMe_3$ は非可逆的に反応することがわかる。 $A_1 \sim A_4$ はそれぞれ B_2 と反応するのに対して B_2 と C はこの反応系の最終生成物であると考えられ、同時に、 $D_0 = 0 \sim 0.2$ の領域で $[B_2] \gg [C]$, $D_0 = 0.25 \sim 1$ の領域で $[B_2] \sim [C]$ であることから、 A_1 は B_2 と逐次反応して B_2 と $A_2 \sim A_4$ を生成し、 A_4 は B_2 と反応して主に C となると推定される。

定常状態における A_2 と A_3 の存在量は各素反応の速度の相対値によって決定されるが、 Y のスペクトルの化学シフトと線形は D_0 の相対値にほぼ一定であるので反応が終了した時点では A_2 と A_3 は存在せず X と Y はそれぞれ A_1 と A_4 に対応させられる可能性が高い。速度論的検討は各素反応の速度定数を仮定してシミュレーションを対照すればさらに定量的に実施できる。

文献

1) V. J. Skinner, Jr., D. Whitaker, V. P. Fernandez: J. Am. Chem. Soc., 85, 2318 (1963).
 2) N. Muller, D. E. Pritchard: J. Am. Chem. Soc., 82, 248 (1960);
 K. C. Ramey, J. F. O'Brien, S. Hasegawa, A. E. Bonchert: J. Phys. Chem., 69, 3418 (1965).

表 II b. マチルプロトンの緩和時間

(2核錯体, 基準: B_{2p})

Ligand	Mol. Ratio	T_{1r}			T_{2r}		
		5°C	20°C	35°C	5°C	20°C	35°C
B_{2p}	1.0	1	1	1	1	1	1
B_{2m}	2.0	0.91	1.7	2.1	0.67	0.59	0.53
C_p	0.88	1.3	1.3	1.3	0.77	0.77	0.77
C_{mt}	3.5	1.6	2.7	4.5	0.37	0.29	0.15
C_{mb}	0.88	0.83			0.26		
D_{2m}	6.4	2.0	1.1	1.0	0.40	0.91	1.0

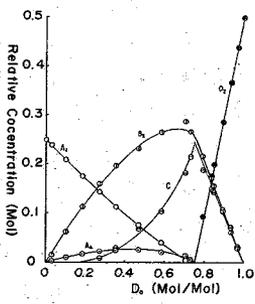


図 3. 錯体の組成変化
 $[A_1] = \frac{1}{2}[X]$, $[A_4] = \frac{1}{2}[Y]$

左ロセン誘導体の NMR スペクトル

(日立・日立研) 亀澤範正

1. 序

左ロセンや、ジベンゼンクロムに代表される π -錯体は数多く知られている。これ等の分子構造や特性に関する情報を得るため、電子線回折をはじめ種々の分子スペクトルが測定されている。しかし、こういった種の錯体構造に関する決手は得られていないようである。

左ロセン誘導体の NMR に関して、今迄に種々の報告がなされているが、それ等の多くは化学シフトと置換基の種類との相関に興味の中心があつたように思われる。しかも、置換シクロペンタジエニル環プロトンの化学シフトに関しては、同一置換基を有するベンゼン置換体の帰属結果からの類推に頼って帰属を行なっていたように見受けられる。置換基の隣りのメケのアプロトンを選択的に重水素置換することによって、その帰属が確実になされているのはごく少数の置換体に過ぎない。一方、スピン結合定数に関しては、左ロセンについてののみ、それが正確に求められているに過ぎない。そこで、帰属の確実な左ロセン誘導体のスペクトルを解析し、こういった π -錯体の構造に関する何等かの情報を得ようとした。

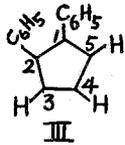
2. 実験

Ⅰ) 左ニル左ロセン(Ⅰ), 1,1'-ジ左ニル左ロセン(Ⅱ) は Rosenblum の方法³によって得た。その際、ⅠやⅡとは結晶系の異なる、たものが同時に生成した。この部分を取別け、シクロヘキサンから再結晶したところ、m.p. は $107 \sim 108^\circ\text{C}$ であつた。これが 1,2-ジ左ニル左ロセン^(Ⅲ) であることはスペクトルから容易に同定できた。詳細は結果に述べる。ビニル左ロセン⁴ ならぬにアルミル左ロセン(またⅣ, Ⅴとする)は Arimoto⁴ および Graham⁵ の方法によつて得た。

溶媒には二硫化炭素を、内部基準ならぬに Lock signal としては TMS を用いた。スペクトルの測定には Hitachi R-22 型 (90 MHz) ならぬに Varian HA-100 型 (100 MHz) を用いた。解析用のスペクトルは全て後者により、50 Hz を 1000 sec で scan した。スペクトルの解析は、LAOCOON II に少々の変更を加えたプログラムを用い、IBM 370-155 により計算した。

3. 結果

Ⅱを合成した際、同時に生成したⅠやⅡとは結晶系の異なるものが 1,2-ジ左ニル左ロセン(Ⅲ) であることは次のようにして決定できた。まず、シグナルの面積比から、これが左ロセンのジ左ニル置換体であること。非置換シクロペンタジエニル環プロトンのシグナルが存在すること。さらに、置換基を有する環のプロトンは doublet と triplet を示すが、いずれも左ロセンの J_{12} と同程度のスピン結合を示していること。以上からこれは 1,3-ジ置換体ではあり得ないことが明らかである。なお、doublet の面積は triplet のその 2 倍であり、従つて doublet を置換基の隣りの 3, 5-プロトンに帰属することができる。さらに、この doublet は



triplet より low field 側にあるから、I および II についても 2, 5-プロトンの方を low field 側のシグナルに帰属させるのが妥当であろう。IV ならびに V に對しては、既に帰属がなされている。これ等の帰属結果に基づき、解析して得られた化学シフトとスピン結合定数を Table 1 に示した。付番は左図の通りである。なお、解析に當り、I, II, ならびに III の場合は、ビフェニルに對して用いられたと同様、ring 相互間の遠隔スピン結合は無視した。計算結果は実測スペクトルとよく一致したので、これ等の場合には ring 間のスピン結合が線幅程度であると言えよう。一方 IV および V の場合、置換基のシグナルに分裂がみられたので、ring 間のスピン結合を考慮に入れて計算した。Table 中の J_{22} ならびに J_{23} は、夫々置換基の

α-プロトンと ring 内の 2 位または 3 位のプロトンとのスピン結合を示す。また、III の場合の J_{35} は I の J_{25} と同種のもつと見なすべきであらう。

Table 1
The Chemical Shifts and the Coupling Constants in Cyclopentadienyl Ring.

Compound	Chemical Shifts Hz from TMS ^a		Substituted Ring Coupling Constants (Hz)										F_q^b	δ_{non}^c
	δ_5	δ_3	J_{45}	J_{34}	J_{35}	J_{25}	J_{52}	J_{53}	J_{22}	J_{23}	J_{35}	J_{34}		
I	446.51 +0.02	413.54 +0.02	2.45 +0.03	2.67 +0.03	1.33 +0.03	1.52 +0.03	---	---	0.041	---	---	---	---	387.0
II	428.78 +0.02	405.06 +0.02	2.46 +0.05	2.81 +0.05	1.37 +0.05	1.65 +0.05	---	---	0.063	---	---	---	---	---
III	436.96 +0.03	419.39 +0.03	2.52 +0.03	2.52 +0.03	1.68 +0.06	---	---	---	0.039	---	---	---	---	392.4
IV	419.38 +0.00	405.32 +0.00	2.45 +0.01	2.95 +0.01	1.35 +0.01	1.65 +0.01	0.35 +0.01	0.34 +0.01	0.040	0.34 +0.01	0.34 +0.01	0.34 +0.01	0.070	394.6
V	465.04 +0.02	443.78 +0.02	2.63 +0.06	3.90 +0.04	1.16 +0.06	1.62 +0.04	0.20 +0.02	0.34 +0.02	0.070	0.20 +0.02	0.34 +0.02	0.34 +0.02	0.070	414.5

a. At 100 MHz.

b. Mean deviation in Hz between the observed and the calculated lines.

c. Chemical shift of the protons in non-substituted ring at 100 MHz.

4. 考察

Table中の *ortho coupling* (J_{45} と J_{34})は、ベンゼン環中の *ortho coupling* より著しく小さいにもかかわらず⁶, *meta coupling* (J_{35} と J_{25})はまたに対応するベンゼン環中の *meta coupling* (但し、電気陰性度が2.60の CH_3 , COOCH_3 etc.を置換基としても誘導体)とほとんど変わらないことが注目される。同様な結果がベンゼン誘導体のクロムトリカルボニル錯体の場合にもみられる⁷。しかも、 J_{CH} は錯体の場合の方が10%程度大きい。

電子線回折の結果によれば、 π -ロセンやジベンゼンクロムの各結合距離(とりわけC-Cの距離)は、いずれもベンゼン中に対応する結合距離より長い。従って骨格の構造が錯体の形成によって変化したと考えられる。この構造の変化は、 J_{CH} を大きくし、逆に J_{ortho} を小さくし、かつ J_{meta} にはほとんど影響を及ぼさない。ところで、電子吸引性の置換基を有するベンゼン環では、 J_{CH} , J_{ortho} , ならびに J_{meta} が全般にベンゼンの場合のそれ等より大きくなる。しかもこれ等の J_{CH} は上述の π -錯体のそれとほぼ等しい。従って、Emanuel等⁷が述べたように単に金属の電子吸引によるC-H結合の π -性の増加⁷だけでは π -錯体のスピン結合に起こる上述の変化を全て説明することはできない。上述の J_{CH} と J_{ortho} に起こる変化は、ベンゼンの面外水素振動に因する *diagonal* と *interaction* の力の定数に起こる変化⁸と対応しているように思われる。ともあれ、現時点では錯体の構造を詳細に云々することはできないけれども、上述したスピン結合の変化は、 π -錯体の構造に関する何等かの情報を示していると考えられる。

さきにも述べたように、一般にモノ置換 π -ロセンの置換環中の2種類のプロトンは2つの *triplet*を示し、その帰属が困難である。確実な帰属法の一つとしては、選択的重水素置換法が挙げられるが、この方法は手数がかかる上に、如何なる置換体に対しても適用できるとは限らない。しかし、幸いなことに、Table中のスピン結合の大きさには一定の規則性が見出される。即ち、*ortho coupling* に関しては置換基に近い J_{45} の方が J_{34} より小さい。また、*meta coupling* については、置換基をはさんだ J_{25} が最も大きい。こういった規則性はベンゼン誘導体の場合にもみられる⁶。この規則性はモノ置換 π -ロセンのスペクトルに関する新しい、かつ簡便な帰属法を与えるものである。

- 1) M. D. Rausch and A. Siegel, *J. Organometal. Chem.*, **17**, 117 (1969)
- 2) R. W. Creedy, K. M. Creedy, and J. H. Goldstein, *Inorg. Chem.*, **8**, 252 (1969)
- 3) M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4530 (1959)
- 4) F. S. Arimoto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6295 (1955)
- 5) P. J. Graham et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3416 (1957)
- 6) K. Hayamizu and O. Yamamoto, *J. Mol. Spectry*, **25**, 422 (1968)
- 7) R. V. Emanuel and E. W. Randall, *J. Chem. Soc.*, 3002 (1969)
- 8) H. Saito and Y. Kakiuti, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 3013 (1967)

(名大工) 武内次夫・山崎 満 藤井滋子

〔序〕

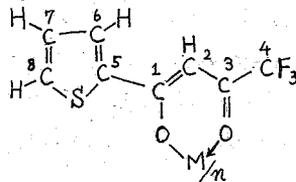
¹³C NMRは¹H NMRに比較して有機化合物の骨格構造に関して得られる情報はより直接的であり、また¹³C化学シフトは¹H化学シフトの30~40倍も大きいので¹H NMRでは分離しなシグナルも¹³C NMRでは分離検出が可能である。従って¹³C NMRを分析化学の分野に適用した場合、より有力な手段としての利用が期待できる。演者らは先きに2-テノイルトリフルオルアセトン金属キレート(M(TTA)_n)の¹Hおよび¹⁹F NMRのスペクトルを検討した結果、キレート環-CH=プロトンの化学シフトは配位した金属のイオン半径と正の相関関係があることがわかった¹⁾。今回はこれらキレート(M(TTA)_n, M = Al, Ga, In, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb)の¹³C NMRスペクトルを検討し、¹³C化学シフトおよびJ_{13C-F}, J_{13C-C-F}と配位する金属のイオン半径との関係を明らかにした。その結果、キレート環炭素の化学シフトは配位する金属のイオン半径の増加と共に高磁場シフトし、キレート環3位炭素のcoupling constant J_{13C-C-F}の値はイオン半径の増加と共に減少することがわかった。またCF₃基炭素のJ_{13C-F}の値は逆にイオン半径の増加と共に増加することが見出されたので報告する。

〔実験〕

装置はVarian社XL-100-15, VFT-100X型パルス-フーリエ変換NMR装置を使用し、試料は天然存在比のまま、d₆-DMSOに溶かし、12 mm管に封入し、室温で、2KCのnoise bandによるproton noise decoupling 或いはoff-resonanceの条件下で25.2 MHzの¹³C NMRスペクトルを測定した。パルス幅70 μsec, パルス間隔1 secの条件下で繰返しパルスを1600~3600回照射した後、Free Induction Decayをフーリエ変換し、5000 Hz領域の¹³Cスペクトルをプロットした。Lockはinternal lock systemにより用いた溶媒のdeuterium signal (15.4 MHz)にLockした。化学シフトは内部標準としてTMSを用い、TMSの¹³Cシグナルより低磁場方向に負符号をつけてppmで表示した。シグナル周波数の読取りは付属の周波数カウンタによりスペクトルのプロットに同期させてprint outした。金属キレート試料は演者らの研究室で合成し、精製したものを使用した²⁾。溶媒およびTMSはE. Merck社のものを使用した。

〔結果〕

マグネシウムキレート(Mg(TTA)₂)のnoise decoupling ¹³Cスペクトルを図1に示す。スペクトルの帰属は1位炭素のSingletが最低磁場-181.15 ppmに現われ、次いで3位炭素はCF₃基の¹⁹FとのcouplingによりJ_{13C-C-F} = 33 Hzのquartetが-169.67 ppmに、また、5位炭素は-145.35 ppmにSingletとして観測

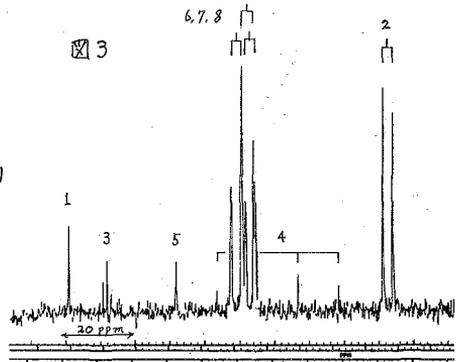
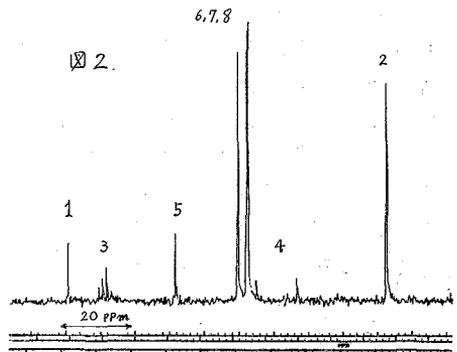
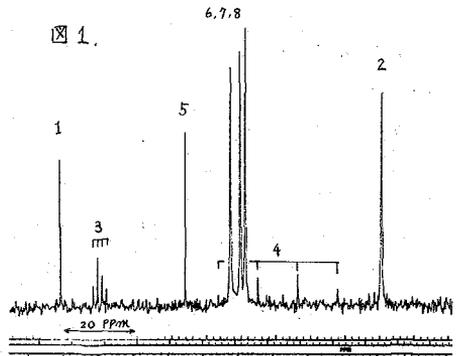


される。4オフェン置換基の6, 7, 8位炭素は123.26, 129.68, 129.17 ppmに観測される。4位炭素は ^{19}F とのcouplingにより, $J_{\text{C-F}} = 288\text{ Hz}$ のquartetが -118.80 ppm に観測され, 2位炭素は最高磁場 -89.20 ppm に観測される。Sr(TTA)₂のnoise decoupling スペクトル(図2)はMg(TTA)₂のそれと比較して全体のパターンは大きく変わっていないが, それぞれの炭素の化学シフトはMg(TTA)₂のそれに対して相対的に高磁場或いは低磁場シフトしている。

Sr(TTA)₂の off-resonance 条件下のスペクトルを図3に示す。6, 7, 8位および2位炭素はプロトンとのcouplingによりdoubletが観測される。また, 1, 5位炭素はsingletとして観測され, 3, 4位炭素のquartetが変化しないで観測されることから帰属は確認できる。
上記の

また, Ca(TTA)₂, Ba(TTA)₂の ^{13}C スペクトルを加えて総合的に検討すると, それぞれの炭素の化学シフトは配位する金属のイオン半径の大きさによって規則的に高磁場或いは低磁場にシフトすることが見出された。すなわち, アルカリ土族金属の場合に, $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ の順に1, 2, 3位炭素の化学シフトは高磁場方向にシフトする(図4, 5) Mg(TTA)₂の1位炭素の化学シフトと最も高磁場に観測されるBa(TTA)₂の1位炭素の化学シフトとの差は3.2 ppmもある。2および3位炭素についてはこの差が2 ppmである。このことは先きに検討した ^1H NMRの結果¹⁾では2位炭素についたプロトンの化学シフトが, 同様に, $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ の順に, つまり, 配位する金属のイオン半径が大きくなるにつれて高磁場シフトが起こるといふ結果と一致している興味あることである。しかし, Mg(TTA)₂とBa(TTA)₂の2位プロトンの化学シフト差は0.25 ppmであったから¹⁾, 2位炭素の ^{13}C 化学シフトはプロトンの化学シフトの8~10倍であることがわかる。

しかし, CF₃置換基炭素(4位)および4オフェン置換基の5位炭素は上記の傾向とは逆になり, 金属のイオン半径が大きくなるにつれて低磁場シフトが起こることがわかった(図6)。アルカリ土族金属について検討すると, 5位炭素のシフト量



は3 ppmと大きく、4位炭素は0.3 ppmと小さい。

アルミニウム族金属キレートについても、配位金属のイオン半径の大きさと ^{13}C 化学シフトとの間に相関関係が見出された(図5)。

2位炭素はアルカリ土族と同様にイオン半径の増加と共に高磁場シフトする。つまり $\text{Al} < \text{Ga} < \text{In}$ の順に高磁場シフトする。しかし、アルミニウム族金属キレートでは3位炭素はイオン半径の増加と共に低磁場シフトが起こる。また、5位炭素はアルカリ土族と同様に、イオン半径の増加と共に2.5 ppm程度低磁場シフトが起こる。

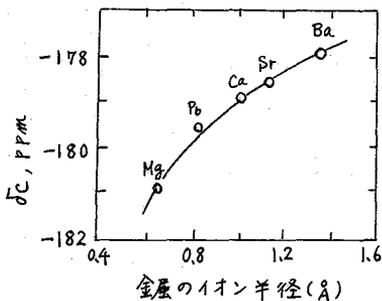


図4. 1位炭素の ^{13}C 化学シフトと配位金属のイオン半径との関係

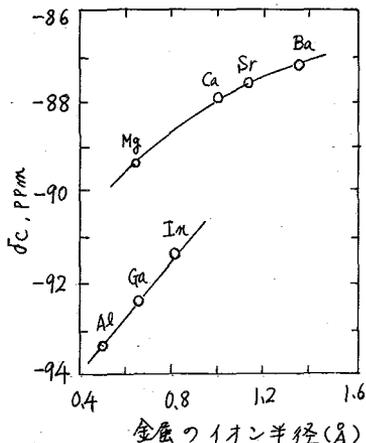


図5. 2位炭素の ^{13}C 化学シフトと配位金属のイオン半径との関係

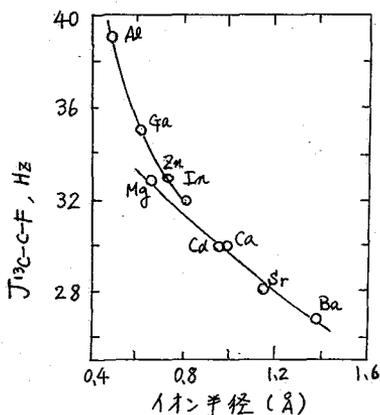


図7. 3位炭素の $J^{13}\text{C}-\text{C}-\text{F}$ coupling constant とイオン半径との関係

また、興味あることは3位炭素の coupling constant $J^{13}\text{C}-\text{C}-\text{F}$ の値、および4位炭素の coupling constant $J^{13}\text{C}-\text{F}$ の値が配位する金属のイオン半径と相関があることである(図7)。3位炭素の $J^{13}\text{C}-\text{C}-\text{F}$ の値はイオン半径が大きくなるにつれ、 $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$ の順に減少し、アルミニウム族についても $\text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$ の順に減少する。一方、4位炭素の $J^{13}\text{C}-\text{F}$ の値はイオン半径の増加と共に、逆に $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$, $\text{Al} < \text{Ga} < \text{In}$, $\text{Zn} < \text{Cd}$ の順に増加することが見出された。

文献 1) 山崎, 武内 工化 73, 2634 (1970)

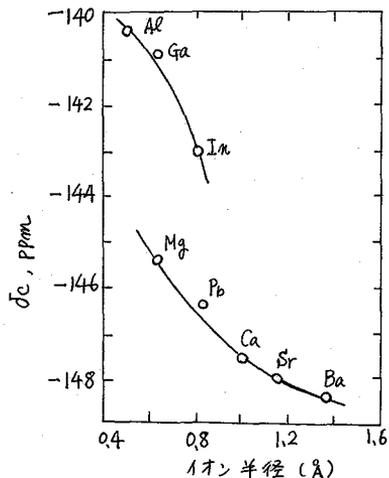


図6. 5位炭素の ^{13}C 化学シフトと配位金属のイオン半径との関係

既に報告されている、コバルト(III)錯体のCo-59 NMRの化学シフトと線巾の文献値は必ずしも相互に一致しているとは言い難い。又錯体の構造とも関連づけた化学シフトと線巾に関する統一的研究が望まれる。このような目的から本研究では120余りのコバルト(III)錯体のCo-59 NMRを測定した。化学シフトの精密測定のため、Co(CN)₆³⁻、Coen₃³⁺、Co(acac)₃ をそれぞれ、高・中・低磁場領域の基準として用いた。本講演では、Coen_x(NH₃)_{6-2x-y}L_y型錯体(L = Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, N₃⁻, OH⁻, H₂O, CO₃²⁻, C₂O₄²⁻)の化学シフトの加減性、並びに化学シフトと線巾についての3つの経験則を錯体の構造と結びつけて述べ、さらにその応用例について述べる。

実験

測定試料 コバルト(III)錯体は常法により合成し、再結晶して精製した。次に各試料を適当な溶媒に溶解し測定した。

NMR測定 Co-59 NMRの測定は日本電子製 JEOL LNM-WB-20 スペクトロメーター(13.557 MHz)を用い25.0°で行った。化学シフトの基準には、Li-7 NMRにより共鳴磁場を決定した。Co(CN)₆³⁻、Coen₃³⁺、Co(acac)₃ を高・中・低磁場領域の外部標準として用いた。線巾は、吸収形シグナルの第一微分形の peak to peak を測定した。

結果と考察

化学シフトの加減性 Coen_x(NH₃)_{6-2x-y}L_y型錯体(L = Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, N₃⁻, OH⁻, H₂O, CO₃²⁻, C₂O₄²⁻)の化学シフトと線巾を表1に示し、L = OH⁻の化学シフトと線巾のダイアグラムを図1に示した。便宜上Co(NH₃)₆³⁺イオンの化学シフトを零とした。図1から、配位子の組合せにより化学シフトが規則的に変化することがわかる。

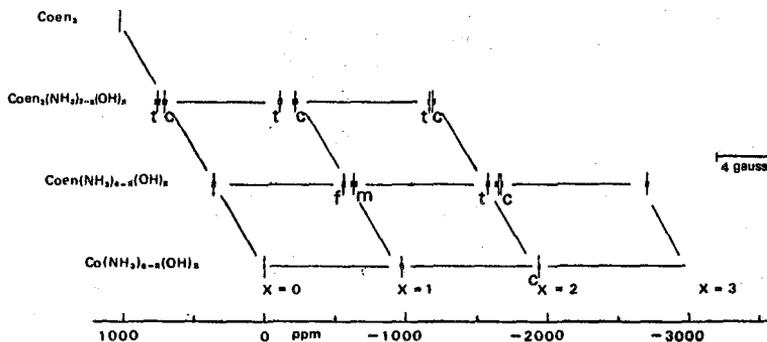


Fig. 1 The diagram for chemical shifts and line width for Coen_x(NH₃)_{6-2x-y}(OH)_y type of complexes.

Table I CHEMICAL SHIFT AND LINE WIDTH OF $\text{Coen}_x(\text{NH}_3)_{6-2x-y}\text{L}_y$

	δ (ppm)	ΔH (Gauß)		δ (ppm)	ΔH (Gauß)
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	0	0.05	fac- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_3\text{OH}^{2+}$	-550	0.18
$\text{Coen}(\text{NH}_3)_4^{3+}$	360	0.23	t- $\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{OH}^{2+}$	-110	0.18
t- $\text{Coen}_2(\text{NH}_3)_2^{3+}$	760	0.43	c- $\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{OH}^{2+}$	-220	0.29
c- $\text{Coen}_2(\text{NH}_3)_2^{3+}$	710	0.27	c- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2^+$	-1940	0.14
Coen_3^{3+}	1030	0.05	t- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2^+$	-1560	0.23
L = Cl^-			c-t- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2^+$	-1630	0.59
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	-700	1.0	c-c- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2^+$	-1640	0.23
t- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$	-1660	4.0	t- $\text{Coen}_2(\text{OH})_2^+$	-1130	0.15
c- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$	-1660	2.0	c- $\text{Coen}_2(\text{OH})_2^+$	-1150	0.23
$\text{Coen}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2^{2+}$	-270	2.5	$\text{CoenNH}_3(\text{OH})_3$	-2710	0.20
c- $\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2^{2+}$	100	2.5	L = H_2O		
t- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2^+$	-1150	4.0	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$	-930	2.8
c-t- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2^+$	-1170	3.0	fac- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}^{3+}$	-550	5.0
t- $\text{Coen}_2\text{Cl}_2^+$	-820	8.0	mer- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}^{3+}$	-550	8.0
c- $\text{Coen}_2\text{Cl}_2^+$	-820	4.5	t- $\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}^{3+}$	-100	7.3
L = Br^-			c- $\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}^{3+}$	-200	7.0
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	-670	1.0	c- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}$	-1810	3.0
$\text{Coen}(\text{NH}_3)_3\text{Br}^{2+}$	-240	2.5	t- $\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}$	-950	-
t- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2^+$	-1160	4.8	c- $\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}$	-1000	6.5
c- $\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{Br}^{2+}$	110	2.0	fac- $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$	-2630	0.20
t- $\text{Coen}_2\text{Br}_2^+$	-810	5.5	2L = CO_3^{2-}		
c- $\text{Coen}_2\text{Br}_2^+$	-810	3.0	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^+$	-1580	1.1
L = NO_2^-			$\text{Coen}_2\text{CO}_3^+$	-730	1.9
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+}$	525	0.15	$\text{Coen}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3^+$	-1180	1.9
mer- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2^{2+}$	915	0.28	$\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2^-$	-3550	1.6
fac- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2^{2+}$	895	0.17	$\text{Coen}(\text{CO}_3)_2^-$	-2940	2.4
c- $\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{NO}_2^{2+}$	1265	0.29	$\text{Co}(\text{CO}_3)_3^{2-}$	-5770	0.25
t- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2^+$	960	0.28	2L = $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		
c- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2^+$	895	0.15	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4^+$	-1850	-
t- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2^+$	1275	0.50	$\text{Coen}_2\text{C}_2\text{O}_4^+$	-460	2.0
c-t- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2^+$	1260	0.34	$\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$	-2780	1.5
t- $\text{Coen}_2(\text{NO}_2)_2^+$	1880	1.1	$\text{Coen}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	-2250	3.2
c- $\text{Coen}_2(\text{NO}_2)_2^+$	1700	0.7	$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$	-4700	0.25
L = N_3^-					
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3^{2+}$	-530	0.20			
fac- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_3\text{N}_3^{2+}$	-90	0.37	Reference		
$\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{N}_3^{2+}$	255	0.7	(1) A. Yamasaki, F. Yajima and S. Fujiwara, Inorg. Chim. Acta, 2 , 39 (1968).		
t- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2^+$	-1070	0.30	(2) F. Yajima, A. Yamasaki and S. Fujiwara, Inorg. Chem., 10 , 2350 (1971).		
c- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2^+$	-1110	0.21	(3) F. Yajima, Y. Koike, T. Sakai and S. Fujiwara, Inorg. Chem. in press.		
$\text{Coen}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2^+$	-670	0.6			
c- $\text{Coen}_2(\text{N}_3)_2^+$	-250	0.5			
mer- $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{N}_3)_3$	-1750	0.71			
fac- $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{N}_3)_3$	-1820	0.17			
L = OH^-					
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$	-990	0.23			
mer- $\text{Coen}(\text{NH}_3)_3\text{OH}^{2+}$	-630	0.43			

これらの結果から、 $Coen_x(NH_3)_{6-2x-\gamma}L_\gamma$ 型錯体の化学シフトは次式であらわされる

$$\delta_{(ppm)} = 360 \cdot X + \sum_{i=1}^{\gamma} \delta_i(L) \quad (X = 0, 1, 2)$$

第一項は2つの NH_3 がenに置換されると360 ppm高磁場シフトすることを表わしている。 $\delta_i(L)$ は*i*番目の配位子の全化学シフトに対する寄与を示し、*i*番目のリガンドシフトパラメーターと称すべきものである。リガンドシフトパラメーターを表2に示した。クロロ錯体の第一、第二リガンドシフトパラメーターはそれぞれ $\delta_1(Cl^-) = -(650 \pm 50)$, $\delta_2(Cl^-) = -(900 \pm 50)$ ppmで、配位子数が増加するにつれてリガンドシフトパラメーターの絶対値は増大する。すなわち $|\delta_1| < |\delta_2| < |\delta_3|$ である。この傾向は、 Br^- , N_3^- , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ についても言える。一方 NO_2^- については $\delta_1(NO_2^-) = (530 \pm 20)$, $\delta_2(NO_2^-) = (420 \pm 100)$ ppm 逆の傾向が見られる。又 OH^- , H_2O では $\delta_1 \approx \delta_2 \approx \delta_3 \approx -(1000 \pm 100)$ ppmであり、加成性がよく成立している。

経験則 構造異性体の化学シフトと線巾につき次の3つの経験則が得られた。

Rule I トランス異性体は相当するシス異性体より高シフトしている。

Rule II トランス CoA_4B_2 錯体の線巾はシス CoA_4B_2 錯体のより広い。

Rule III mer型異性体の線巾はfac型異性体のより広い。

Rule Iは CoA_4B_2 , $CoA_2A'_2B_2$, CoA_4BC 型錯体について成立する。この結果は結晶場の計算からだけでは説明できず、radial parameter や軌道縮小因子の違いも関係しているのであろう。Rule II, IIIについては、 $Co-59NMR$ の溶液中における線巾は四重極相互作用によることが知られており、点電荷モデルの計算によればトランス異性体の線巾は、シス異性体の2倍である。又fac型異性体の電場勾配が零になることから、fac型の線巾はmer型のより狭いということが理解される¹⁾。

以上の加成性並びに経験則は、溶液中の錯体の同定^{2,3)}に有用であり、合成反応の研究や反応速度測定・平衡定数測定の研究にも応用された。それらの例についても若干述べる。

Ligand	first (ppm)	second (ppm)	third (ppm)
NO_2^-	530 ± 20	420 ± 100	-
N_3^-	-480 ± 50	-540 ± 50	-660 ± 50
Cl^-	-650 ± 50	-900 ± 50	-
Br^-	-620 ± 50	-900 ± 50	-
OH^-	-950 ± 100	-950 ± 100	-1100 ± 100
H_2O	-900 ± 100	-870 ± 100	-830 ± 100

Ligand	second (ppm)	fourth (ppm)	sixth (ppm)
CO_3^{2-}	-1500 ± 100	-1900 ± 100	-2200
$C_2O_4^{2-}$	-1200 ± 100	-1500 ± 100	-2000

Table 2. Ligand shift parameter.

特別講演 2

^{31}P nmr スペクトルの有機化学・ 生物化学への応用

(味の素中研) 甲斐荘 正 恒

^{31}P 核は nmr 感度が一定磁場強度で ^1H の 6.6% 程度とかなり低いから、天然存在比が 100% であること、スピン量子数が $1/2$ であること等から現在では測定が容易な核に属すると言ってよいだろう。Knight¹⁾ により初めて nmr シグナルの環境によるシフトが見出されたにもかかわらず、Dickenson²⁾ は ^{31}P nmr の化学シフトの報告をしている。Gutowski 等³⁾ は当時の低い分解能の装置で、リンとフッリとのスピン結合の観測に成功した。これは J_{PF} が 600 ~ 1500 Hz に及ぶ大きさを持つことに助けられたのであろうが、初期の nmr 理論の発展に多いに貢献した。このように ^{31}P は nmr 法の探査期から既に興味を持たれた核でもあった。 ^{31}P nmr の応用という観点から振り返ると、有機化学に於ける Wittig 反応を中心とする多くの新しい合成反応に有機リン化合物が登上し、有機金属化学ではホスフィン類は重要な配位子として多用され、工業的にはリン系農薬等の発展があったことが大きな driving force になったのだろう。更には分子生物学の急激な進歩の結果、生命の本質としての核酸の構造をより深く知ろうとする生物化学の要請が、その骨格をなすところの ^{31}P 核の nmr スペクトルに目を向けさせる最も大きな要因であったことは言うまでもない。我々の研究の一つの目的は有機リン化合物、殊に核酸、リン脂質、リン蛋白等の生物にとって重要な物質の構造を ^{31}P nmr スペクトルにより研究する新しい方法を確立することにあった。この方法は Karplus 等としてよく知られている J_{HCCH} の二重角依存性と同様な関係が J_{POCH} においても得られるかどうかによってあり、その J_{PH} は ^{31}P nmr の測定から多くの場合は直ちに求めることができない。 ^{31}P nmr と既に確立した他の方法例へば IR 、 ^1H nmr 等と全く異なる点は、まさに対照とする分子の内に極く限られた数のリン原子しか含まれていない点にある。従って ^{31}P nmr の研究から得られる情報は、周囲の極く限られた部位に止まるが、一方においてそれだけからこそ明確な結果を導き出すということにもなるのである。最近の nmr の測定上の進歩、特に FT 法を用いる他核の測定法の普及は明らかに、より複雑な化合物、例へば t-RNA 自身の ^{31}P nmr による研究を多いた刺激している⁴⁾。しかしながら本講演では対照を主として単純な有機化合物の ^1H 、 ^{31}P nmr スペクトルの詳細な研究を通して、構造化学上の手法になりうる、三つの知見を見出すに至った過程について述べ、生体物質への応用に関してはむしろ簡単にふらざるに止めたい。

又 献

- (1) W. D. Knight, Phys. Rev., 76, 1259 (1949).
- (2) W. C. Dickenson, ibid., 81, 717 (1951).
- (3) H. S. Gutowski and D. W. McCall, ibid., 82, 748 (1951); 84, 589 (1951); J. Chem. Phys., 21, 279 (1953).
- (4) M. Guéron, FEBS Letters, 19, 264 (1971).

特別講演 3 NMRデータの標準化と集積方式

(東大理) 藤原 鎮 男

置換基の共鳴効果の立体阻害

(九大理、阪大産研) 〇都野雄甫、藤尾瑞枝、三島正章、
高井嘉雄、湯川泰秀

置換ベンゼンのパラ位の¹³C-化学シフトが主として置換基のπ電子効果のみによって支配され、反応性から導かれた置換基数σ_pによってすぐれた直線関係を示すことを報告した。このような関係はパラ置換フェノールのOHのつけ根炭素の¹³C-化学シフトについても成立する。一方、DMSO中におけるフェノールの水素結合OHの¹H化学シフトは Δδ^H = 1.530(σ_p + 1.96σ_π + 1.00σ_π) のすぐれた直線関係を示す事も既に報告した。水素結合OHプロトンの化学シフトは、一種の反応系の置換基効果とみなすことができ、一般の反応性に適用される置換基効果の解析がよい結果を与えても不思議ではない。パラ位炭素の¹³C化学シフトは主にπ電子密度に支配されていると言われているから、σ_πパラメーターの性格を知るのに極めて有用である。Levyらは置換ベンゼンのパラ位の¹³C化学シフトがσ_p⁺と直線関係を示すと報告しているが、σ_p⁺の示す効果は大きいπ電子効果とかなりのI-効果を含むもので、われわれの結論とは相反している。

確かにσ_p⁺とσ_π又はTaftのσ_R⁺(or σ_R)の間には、代表的な置換基に關し(ハロゲンを除いて)かなりの直線的な関係が成立する。実に問題の根源があり、又これらの置換基パラメーターの意義を考慮しない使用法にも問題がある。

置換基のオルト位にメチル基を導入すると共鳴の立体阻害によるπ電子効果の減少を示すが、I-効果にもとづく効果は変化し

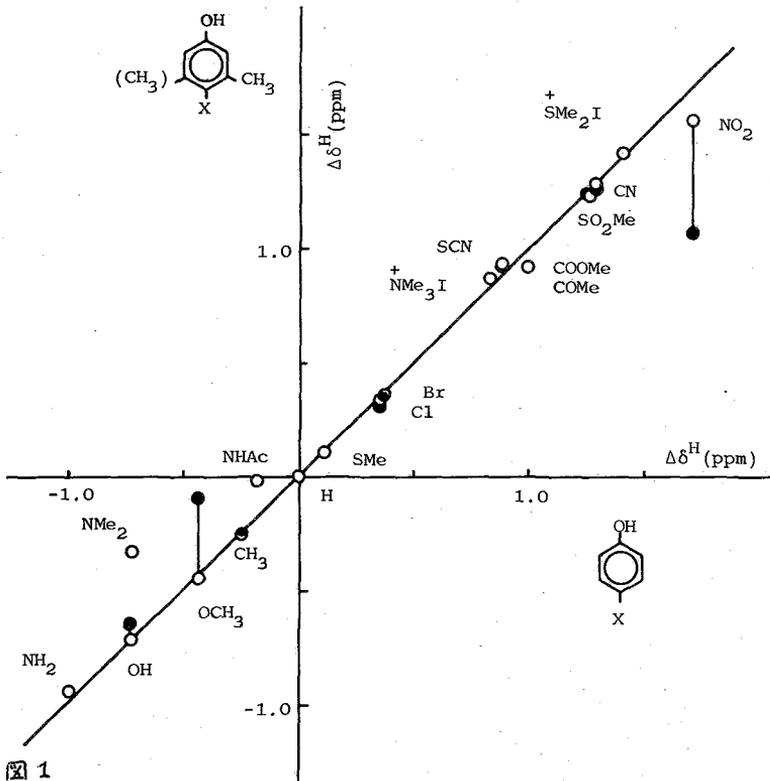


図 1

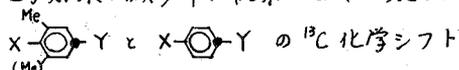
DMSO中におけるフェノールの水素結合プロトンの化学シフト

○ 4-置換-3-メチル-フェノール ● 4-置換-3,5-ジメチル-フェノール

ない筈である。置換フェノールのOHのつけ根の¹³C化学シフトと、OHプロトンの¹H化学シフトは同一条件下の分子における置換基の効果を二つの変数でみている事になり、そのπ電子効果がどのような形で現われているにしても、立体阻害によるπ電子効果の減少率は同一と考えられる。本研究はこのような見地から、¹³C化学シフトとOH置換基数の検討を試みたものである。

4-置換-3,5-キシレノールのOH化学シフトのフェノールに対する関係が図1である。この様な取扱いは、置換基効果パラメーターが不明でも両系の比較で解析できる。図において大部分の置換基は1:1の直線上にのり検出官能基の効果にはメケル基導入による特殊の影響はない。NO₂, NHAc, NM₂基の効果にははっきりした減少が見られる他は、顕著なずれは見られない。二個のメケル基の導入により、NO₂基は更に大きく阻害を受け、OMe基にも立体阻害が出てくる。同じ誘導体のOHのつけ根の¹³C化学シフトと比較すると(図省略表1参照)プロトンの場合と全く同じ傾向が見られ、球形又は棒状の置換基はいずれも1:1の直線上にのり、NO₂, NHAc, NM₂基などはずれる。みかけの減少率は、+R基では¹³Cの方が顕著であり、OMe, NM₂などの-R基では逆にOHシフトの方が大きい。NHAc基は¹³Cシフトでは約50%の置換基効果を示しているが、¹Hシフトのみかけの効果は零である。これはNHAc基のI効果が正の値である事を考慮すれば、その共鳴効果の減少率は50%位になり、両者で一致する。ずれを示している置換基のI効果はいずれも正であるから、I効果のより多く含まれるOHの化学シフトでは、+R基のみかけの減少はI効果だけ小さく現われて、-R基ではそれだけ化学シフトよりも大きく現われる。上述のOH化学シフトの関係式から、I効果を計算し、求めたπ電子効果の減少率は結果とよく一致し、パラ位の¹³C化学シフトは反応

表1



Y	OH			CH ₃		H	
	o-Me ₂	MeH	H ₂	Me ₂	H ₂	Me ₂	H ₂
NMe ₂		-4.35	-8.20	-3.72	-12.63	-3.24	-11.70
NH ₂		-8.70	-8.83	-12.50	-12.63	-11.51	-11.97
OH	-7.34	-7.63	-7.44	-9.78	-10.03	-8.69	-9.23
OCH ₃	-4.38	-6.53	-7.18	-5.81	-8.21	-4.42	-7.73
NHAc		-2.27	-3.96	-2.01	-5.27	-1.63	-5.12
OAc				-2.58	-2.46	-2.33	-2.55
CH ₃	-2.76	-2.11	-2.33	-3.53	-3.18	-2.98	-3.00
Cl	-1.71	-1.08	-1.00			-1.74	-1.39
Br	-1.05	-0.47	-0.57	-1.06	-0.36	-1.03	-0.91
COCH ₃		2.98	4.62	0.54	5.90	0.23	4.70
CO ₂ CH ₃		3.45	4.53	1.66	6.11	0.73	4.83
CN	3.55	4.03	4.10	5.57	6.44	4.32	4.90
NO ₂	1.47	4.63	6.40	3.14	8.80	2.19	6.66
CHO	4.12		5.91				
SO ₂ CH ₃	3.10		4.62				
SCN	2.67	2.98	2.31				

(X=Hに対する相対シフト(ppm), DMSO中, Ca. 20%溶液)

性で去うπ-電子効果のみに支配されていると考えるとよい。又σ_pによる相関は誤ったものと結論される。

4-置換メタキシレン(Y=H)、置換メシケレン(Y=CH₃)では、相対置換基シフトはYによってかなり変化するが、阻害系-非阻害系の相関は、各系とも1.0の係数を示す。又得られたπ-電子効果の減少率は、三者でよい一致を示しており、代表的な置換基の2,6ジメチルによる立体阻害率は、NMe₂ 72%、OMe 30、NHAc. 65、COCH₃ 93、COOMe 78、NO₂ 70、CHO 30、SO₂CH₃ 33%である。これらは他の方法で求められた値とOMeの30%を除いて(lit. ~60%)よく一致している。

フェノール系で行ったように、Y=Hの系では、パラ位の¹³C、¹H化学シフトの関係を検討する事が可能である。Fraserおよび竹内らによる1-置換-2,6-キシリジンの4位プロトンの化学シフトに同様の取扱いを行うと、よく似たパターンが得られる。必要とする置換基が含まれていないため、はっきりした結論は出せないが、4位炭素の¹³Cシフトの結果と比較すると、-R基で阻害率は大きく、+R基で小さい。この結果からは、ベンゼン環プロトンの化学シフトには、I-効果に相当する何らかの効果が幾分(約20~30%)含まれている事が示唆される。しかしσ_pに含まれる程大きくI-効果があるとは考えられない。

Dureneの系では同様の検討を行うと、¹³Cシフトから、NMe₂ 79%、OMe 45%、COCH₃ 95%、NO₂ 84%のπ-電子効果の阻害率が求められる。これは上の2,6ジメチル系と比較していずれも大きく、4つのメチル基によるButtressing効果が現われている。又4位プロトンの結果との比較からは、やはり、¹H化学シフトにかなりのI-効果の含有が示唆される。

又、Dewar、竹内らの報告しているパラ¹⁹Fの化学シフトの場合も置換基の数が少ないため、はっきりしないが、+R基で減少度が小さく、-R基で大きく出ており、Taftが行った様に、m-置換フルオルベンゼンのシフトをそのままI-効果とみなして、それを差引くと、阻害度は上の¹³Cシフトの場合とよく合う。従ってパラ¹⁹Fの化学シフトにはTaftがみつかったと同程度のI-効果を含むと思われる。

表II 置換ジェレンの化学シフト

X	Durene	Benzene	Durene	3,5-dimethyl benzene
	Δδ _{p-x} ^C	Δδ _{p-x} ^C	Δδ _{p-x} ^H	Δδ _{p-x} ^H
NMe ₂	-2.48	-11.69		
NH ₂	-9.64	-10.08	-0.522	-0.722
OH	-7.70	-8.71	-0.366	-0.531
OCH ₃	-4.28	-7.73	-0.153	-0.422
NHAc			0.000	-0.307
CH ₃	-1.90	-3.10	-0.102	-0.215
Br	-0.41	-0.98	0.040	0.010
COCH ₃	0.29	4.62	0.092	0.240
CN	4.14	4.67	0.313	0.367
NO ₂	1.05	6.46	0.259	0.475

X=Hに対する相対化学シフト(ppm), アセトン中.

3 スピン系芽香族化合物のNMRスペクトルからのスペクトル中心および分散度と分子構造 Ⅲ. 4置換サリチルアルデヒド
およびその異性体

阪市工研 江森英敏 ○野田健一郎 平島恒亮 真鍋 修

(1) 3スピン系芽香族化合物に於ける置換基種および置換基位置を、これらの化合物の芽香族核プロトンのNMRスペクトルより決定できないものかということを検討することを目的として、1つのパラメーターとして、置換基種および置換基位置のパラメーターである置換基定数に対して、もう一方のパラメーターとしてスペクトル中心(ν_0)および分散度(Δ)を用い、これらの間の関係について検討しているが、今回は、若干の置換サリチルアルデヒド類について検討した。

(2) 置換サリチルアルデヒド類は、Reimer-Tiemann法¹⁾あるいはGattermann改良法²⁾により合成した。これらの化合物のNMRスペクトルの測定は、日本電子製JNM-3H-60(周波数60MHz)の分光計を用いた。試料をアセトンに溶かし、内部基準としてトリクロロエチレンを添加した。得られた吸収線の化学シフトの補正には、サイドバンド法を用いた。

(3) 芽香族3スピン系のベンゼン核陽子の化学シフトについては、Keaneら³⁾、Klinckら⁴⁾、およびKowalewskiら⁵⁾などがすでに報告している。しかし、我々は、芽香族3スピン系化合物の核陽子の吸収線の位置を2つのパラメーター(スペクトル中心および分散度)に集約化し、これらのパラメーターと分子構造との間の関係を検討するものである。その分散度およびスペクトル中心は、3スピン系においては理論的に存在する12本の寄与遷移エネルギーおよび3本の禁制遷移エネルギーの合計15本の遷移エネルギーに対応する15本の吸収線の周波数($\nu_1 \sim \nu_{12}$ および $\nu_{13} \sim \nu_{15}$)により、次式のように表わされる。

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

$$\nu_0 = \frac{1}{15} \sum_{i=1}^{15} \nu_i$$

しかし、 $\nu_{13} + \nu_{14} + \nu_{15} = 3\nu_0$ であるため

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

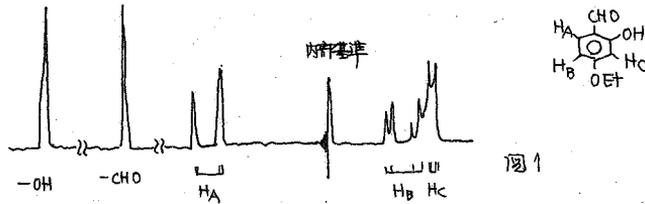
で表わされる。1)式の右辺は、 ν_0 の3つの陽子の化学シフト(δ_A, δ_B , および $\delta_C \dots$ Hz単位)と3種の結合定数(J_{AB}, J_{BC} , および J_{AC})で表わされる。したがって、 Δ は(3)式のようにも表わされる。

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

Δ を(3)式から求めるには、スペクトルのシミュレーションによって得られた値を用い

るべきであるが、 Δ の値を求めるときには、並列的に各陽子による四重線の周波数の
 異なる相加平均値から、 ΔA , ΔB , および ΔC を、また、吸収間の spacing から
 J_{AB} , J_{BC} , および J_{AC} を求める十分であることを以前に報告した⁶⁾。

(4) 得られたスペクトルの一例を図1に示した。6位, 5位, および3位の陽
 子をそれぞれ HA, HB, および HC とする。



(1) 4置換サリチルアルデヒド (置換基: OH, OMe, OEt, Br, Cl) の核陽子, ホ
 ルニル陽子, および水酸基陽子の化学シフト。

置換基 Br の例 (表1) を示したように, 核陽子, ホルニル陽子, および水

表1 4-置換サリチルアルデヒドの濃度効果

Hz \ wt%	2.45	3.29	5.01	5.75	6.57	6.83	9.44
ν_A^*	30.50	30.02	30.78	30.78	30.54	31.14	30.26
ν_B^*	8.97	9.01	9.57	8.97	8.97	9.83	8.29
ν_C^*	21.43	21.55	22.03	21.07	20.47	22.15	21.11
ν_0	20.30	20.19	20.79	20.27	19.99	21.04	19.89
J_{AB}	8.74	8.69	8.82	8.07	8.67	8.93	8.37
J_{BC}^{**}	1.68	1.65	1.83	1.71	1.77	1.65	1.84
CHO基	215.8	215.2	215.9	214.4	214.6	214.5	213.5
OH基	221.6	220.8	222.0	220.9	220.8	220.0	219.8

*: ν_A, ν_B, ν_C はそれぞれの陽子の内相基準からの化学シフト。**: J_{AC} は図1のとおり。

酸基陽子の濃度変化による影響は非常に少ないと考えられる。レゾルシンアルデ
 ヒドだけは若干濃度効果を受けているようであり, 分子間水素結合の影響とも考
 えられる。しかし, 核陽子も, ホルニル陽子および水酸基陽子と同じ傾向を示
 していることについては明らかでない。

(ii) ν_0 の濃度効果。

レゾルシンアルデヒド以外には認められないが, レゾルシンアルデヒドの場
 合は, 核陽子のシフトが原因である。

(iii) ν_0 と置換基定数 (の値) および Δ の関係。

ν_0 は(2)式で表わされるが、次式とも一致する。すなわち、 ν_0 の値と直接

$$\nu_0 = \frac{1}{3} (\nu_A + \nu_B + \nu_C)$$

に対応しうると考えられる。この場合、各陽子の化学シフト(ν_A, ν_B, ν_C)を置換基定数の和に対して、すなわち、

$$\nu_A = R_1 (\sigma_0\text{-CHO} + \sigma_m\text{-OH} + \sigma_m\text{-X}) + R_4$$

$$\nu_B = R_2 (\sigma_m\text{-CHO} + \sigma_p\text{-OH} + \sigma_0\text{-X}) + R_5$$

$$\nu_C = R_3 (\sigma_m\text{-CHO} + \sigma_0\text{-OH} + \sigma_0\text{-X}) + R_6$$

において、アルデヒド以外の置換基定数に対してプロットしたのが図2である。図2より、 $R_1=R_2=R_3=\text{const.}$, $R_4=R_5=R_6=\text{const.}$ とし、 ν_0 と $\Sigma\sigma$ ($=\sigma_m\text{-OH} + \sigma_p\text{-OH} + \sigma_0\text{-OH} + 2\sigma_0\text{-X} + \sigma_m\text{-X}$)についての関係は図3のようになり、相関性を示唆している。さらに、 Δ と ν_0 についてプロットすると(図4)、これらの間でも相関性を示唆するようだ。根本的には、(1)式で表わされるが Δ と ν_0 の関係であるが、現象的には、直線性を示している。今後、さらにデータの蓄積が必要であるが、現時点で、 ν_0 から置換基種および置換基位置の決定に役立ち、 Δ はその確認という役割を果たすように考えられる。

(IV) ホルミル陽子と水酸基陽子の化学シフト差。

水酸基置換サリチルアルデヒド以外では、ほとんど濃度効果を受けていないが、希薄溶液状態に補正した場合のホルミル陽子と水素結合性水酸基陽子の化学シフトの差は90~120 Hzでほとんど一定と考えられる。サリチルアルデヒドで93 Hzであることも考えると、この差は置換サリチルアルデヒドの特性を表わしているとも考えられる。

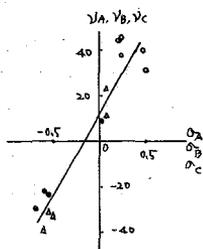


図2 ν_A, ν_B, ν_C

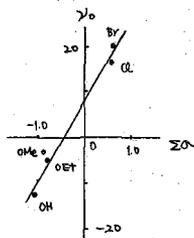


図3

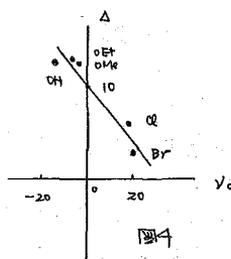


図4

文献

1. K. Reimer and F. Tiemann, Ber., **9**, 824 (1876).
2. R. Adams, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2376 (1923).
3. J. B. Leane et al, Trans. Faraday Soc., **55**, 707 (1959)
4. R. E. Klinck et al, Can. J. Chem., **40**, 1021 (1962)
5. V. J. Kowalewski et al, J. Chem. Phys., **32**, 1009 (1962)
6. 日化学会

β-位置換アルキル水銀(II)化合物の¹³C NMR
(配座, 配位子および置換基効果)
東大工 ○指宿 堯嗣・齋藤 泰和

[序] C-13ケミカルシフトは分子の立体構造や結合状態の解明に有用な知見を与えることが知られている¹⁾。一連のβ-置換アルキル水銀化合物(RCH₂CHR(HgX): R=H, CH₃, X=OAc, Cl, NO₂, Y=OAc, OCH₃, OH, NO₂)のC-13ケミカルシフトは顕著な置換基(Y), 配位子(X), および配座効果を示した。これらは金属-炭素の結合性格やC-13ケミカルシフトにおよぼす置換基のα, β, およびγ-効果の理解に役立つと考えられ, EHM0法から得られるパラメータや他の分子物性との関連性を検討した。

[実験] i) 有機水銀化合物の合成。RCH(NO₂)CHR(HgNO₂)は1mole/lのHgO-HClO₄-H₂O溶液に水銀に対し5倍当量のNaNO₂を加え, 0°Cに保ちながら相当するオレフィンを導入することで生成した。これをクロロホルムで抽出し, 溶媒を除いて単離した。他の化合物はそれぞれ常法に従って, 合成・単離をした。

ii) C-13 NMRスペクトルは日本電子PS-100およびJEOL-IS-100を用いるプロトンデカップリングCW方式で測定し, 積算(9~32回)によってS/N比を向上させた。ケミカルシフトの値はTMSを内部標準として求め, CS₂基準で表現してある。測定は20wt%溶液について行ない, 溶媒は市販特級品をそのまま使用した。

[結果および議論]

1) 配位子効果 表1および表2にRCH₂CHR(HgX)のクロロホルム溶媒中におけるC-13ケミカルシフトの値(δ¹³C)を示した。明らかにHgXの結合した炭素(C(X))のδ¹³Cは配位子XがCl<OAc<NO₂の順に高磁場にシフトすることがわかる。β-メチルエチル水銀(II)化合物での配位子効果も, δ¹³CはI<SCN<Br<Cl<OAcの順に高磁場シフトし, ゼットルH-Hg結合定数もこの順に大きくなり, 両者に良い相関があった。²⁾ 水銀配位子(X)によるδ¹³Cのシフトは炭素-水銀結合の強さを反映しているものと考えられる。

表1. β-置換アルキル水銀化合物C-13ケミカルシフト

X	Y	CH ₂ YCH ₂ HgX		CH ₃ CHYCH ₂ HgX		
		C(X)	C(Y)	C(β)	C(X)	C(Y)
Cl	OCH ₃	161.7	122.6	170.7	153.7	118.1
Cl	OAc	163.5	129.8	172.3	155.6	123.0
OAc	OCH ₃	168.7	122.2	169.4	159.4	118.1
OAc	OH	164.9	133.9	170.2	156.2	126.8
NO ₂	NO ₂	—	—	171.2	162.4	111.9

2) 置換基効果

炭化水素の水素をOHやCH₃基などで置換するとα位およびβ位炭素のδ¹³Cが著しくシフトすることが知られており, 量子化学的な理解も試みられている。³⁾

表1および表2に示した

結果から置換基HgX, OH 表2. エリトおよびトレ-CH₃CHYCH(HgX)CH₃のC-13ケミカルシフト

OAc, OCH₃ および NO₂のα-効果およびβ-効果の値を検討した。

i) HgXが水素と置換した効果はCH₃CH₂OH, CH₃CH₂OAc および

X	Y	erythro-CH ₃ CHYCH(HgX)CH ₃				threo-CH ₃ CHYCH(HgX)CH ₃			
		C(α)	C(β)	C(X)	C(Y)	C(α)	C(β)	C(X)	C(Y)
Cl	OCH ₃	176.1	172.1	138.9	113.1	174.4	172.6	136.9	112.4
Cl	OAc	176.3	171.3	140.3	118.9	175.0	171.4	141.8	118.4
OAc	OCH ₃	176.7	172.8	144.6	113.3	175.0	172.4	143.0	112.7
OAc	OH	175.9	168.7	140.2	121.7	174.4	168.1	140.3	121.1
NO ₂	NO ₂	175.8	172.2	146.1	101.5	174.8	171.5	145.5	101.9

CH₃CH₂OCH₃やCH₃CH(OH)CH₃などで測定されたδ₁₃Cとの比較から、表3のように与えられた。αおよびβ効果とも負であったが、β効果が配位子Xに依存することなく2ppm程度、負にシフトするのに対し、α効果はClとOAcとで、明らかな差違が認められた。配位子効果の結果とあわせて興味深い。

表3. HgX置換基のαおよびβ効果

X	Δα ₁ ⁽¹⁾	Δβ ₂ ⁽²⁾	Δα ₂ ⁽²⁾	Δβ ₁ ⁽²⁾
Cl	-16.1	-2.2	-17.4	-1.8
Cl	-15.2	-2.9	-16.5	-2.7
OAc	-9.1	-1.6	-11.7	-1.8
OAc	-10.0	-1.6	-11.2	-2.3

(1) CH₂YCH₂HgX から算出した値(ppm.)

(2) CH₃CHYCH₂HgX から算出した値(ppm.)

ii) OH, OAc, OCH₃ およびNO₂の置換基効果はエチル水銀化合物のδ₁₃Cが知られていないので、これらの置換基のαおよびβ効果の絶対値を見積ることはできない。しかし、相対的な大きさは表4からわかるように、負のα効果がOH<OAc<OCH₃<NO₂の順で大きくなり、負のβ効果はNO₂<OAc<OCH₃<OHの順に大きくなった。この結果はCH₃CH₂YやCH₂YCH₂Y'などで調べられた傾向と良く一致している。一方、Yに対しβ位にあるメチル基(C(β))から算出したβ効果はこの順序と食い違うものがあった。メチル基に対するγ位置置換基の影響を考慮する必要があるためと思われる。

表4. 置換基(Y)のαおよびβ効果 (ppm.)

Y	Δα ⁽¹⁾				Y	Δβ ⁽²⁾						
OH	0 ^{a)}	0 ^{b)}	0 ^{c)}	0 ^{d)}	NO ₂	8.7 ^{b)}	7.2 ^{c)}	8.6 ^{d)}	0.5 ^{b)}	0.1 ^{c)}	0.4 ^{d)}	
OAc	-4.1	-3.8	-2.8	-2.7	OAc	11.8	1.9	1.4	4.9	1.7	-0.8	0.6
OCH ₃	-11.3	-8.7	-8.6	-8.4	OCH ₃	0	0	0	0	0	0	0
NO ₂	—	-14.9	-10.2	-10.2	OH	-3.8	-3.2	-4.4	-2.7	0.8	-4.1	-0.6

1) Y=OHのC(γ)のδ₁₃Cを基準として求めた値。 2) Y=OCH₃のC(X)のδ₁₃Cを基準として求めた値。

a) CH₂XCH₂HgX b) CH₃CHYCH₂HgX c) erythro-CH₃CHYCH(HgX)CH₃ d) threo-CH₃CHYCH(HgX)CH₃ から計算された値。 b) c) d) はそれぞれのβ位メチル基(C(β))から算出した値

3) 配座効果 環状炭化水素置換体におけるC-13スペクトルから、置換基に対しγ-シユ位にある炭素のδ₁₃Cはトランス位炭素のそれよりも高磁場に観測される事実が知られている。⁵⁾⁴⁾ 右より直鎖炭化水素についてもγ-効果に関しては、回転異性を考慮する必要がある。既に、我々は2-ブテンのメトキシ水銀(II)塩化物の二つのメチル基のδ₁₃Cの差が溶媒により変化する事実が、ビスニールH-HおよびH-Hg結合定数を用いて確定した配座解析の結果で理解できることを示した。さらに、EHMOで計算された各回転異性体のメチル基炭素原子のAtomic Populationを測定されたそれぞれの存在比でわりつけることでδ₁₃Cの差の変化が説明されることも示した。⁶⁾ 本研究では2-ブテンの場合と同様に、³J_{HH}および³J_{HgH}の溶媒および温度依存性から、CH₃CH(OCH₃)CH₂HgClの三つの回転異性体存在比を一連の溶媒に対して決定することのできたので、⁷⁾ その結果を用いてHgCl基のCH₃基に対するγ-効果を検討した。HgCl-CH₃がγ-シユ位にある回転異性体の分率をn(a)、そしてトランスのものをn(T)とし、その比(n(a)/n(T))とメチル基炭素のδ₁₃Cをプロットすると図1のような直線関係が示された。図によればn(a)がふえるとδ₁₃C

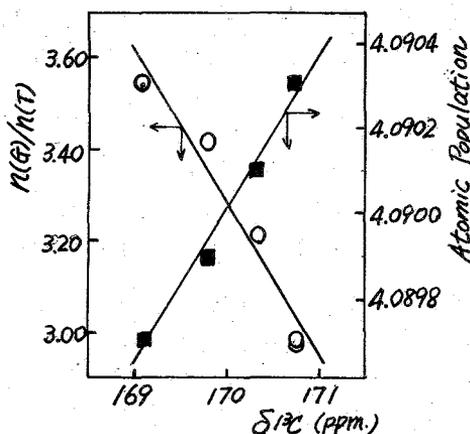


図1. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{HgCl}$ Xチル基炭素C-13
ケミカルシフトと回轉異性体存在比比率
($n(\text{O})/n(\text{T})$) および炭素 Atomic Population

つた。さらに、配位子および置換基により、その差の大きさが逆転するものもある。
($\text{X}=\text{OAc}, \text{Y}=\text{OCH}_3$ ではエリトロ体で31.3 ppm およびトレオ体で30.3 ppmであるが、
 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Y}=\text{OAc}$ では前者が21.4 ppm、後者が23.4 ppmと逆になっている。) このケミカルシフト差の差違はメチン基炭素の電荷状態が置換基のわずかな立体的な配置の差によって異なることで生ずるものと思われる。

表5. エリトロおよびトレオ- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{HgX})\text{CH}_3$ の
メチン基炭素ケミカルシフト差 (ppm)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{HgX})\text{CH}_3$	$\text{X}=\text{NO}_2, \text{Y}=\text{NO}_2$	OAc, OCH_3	Cl, OCH_3	Cl, OAc	OAc, OH
Erythro-	34.6	31.3	25.8	21.4	18.5
Threo-	33.6	30.3	24.5	23.4	19.2

5) 回轉異性体間エネルギー差

配座解析で決定された回轉異性体間のエネルギー差(ΔE)とEHMOで計算される各回轉異性体の全電子エネルギーの差を比較すると、 $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{HgCl}$ および $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{HgCl}$ で表6のように得られた。絶対値としては計算によるAE値は実測値(ΔE_{obs})より非常に大きなものになっているが、傾向は良く説明できているといえる。

表6. 回轉異性体間のエネルギー差^{a)}

	$\Delta E(\text{obs})$	$\Delta E(\text{calc})$
$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{HgCl}$	0.10	2.48
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{HgCl}$	0.14	5.60
	0.31	15.03

a) Kcal/mol.

J. Schaefer, *Macromolecules*, 2, 513 (1969)

[文献] 1) D.M. Grant, *JACS* 89 6612 (1967), J.D. Roberts, *JACS* 92 743 (1970)

2) 松尾, 斎藤, 日本化学会第26春季年会 3) J. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 39 1398 (1966)

4) J.D. Roberts, *JACS* 93 3463 (71) 5) G.E. Maciel, *J. Phys. Chem.* 26 1466 (1972)

6) 斎藤, 斎藤, 日本化学会第26春季年会(72) 7) 斎藤, 斎藤, 第27秋季年会(72)

は低磁場にシフトすることになる。すなわち、 HgCl 基の δ 効果は CH_3 基や OH 基と異なり、 α -ジコ位にある時、低磁場シフトの効果を示すことがわかる。EHMO計算によるAtomic Populationの変化を回轉異性体間の算術平均として求め、 $\delta_{\text{C-13}}$ に対してプロットすると、良い直線関係が得られる。

4) ジアステレオマーのC-13ケミカルシフト

エリトロおよびトレオ- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{HgX})\text{CH}_3$

(HgX)の $\delta_{\text{C-13}}$ は前述したようにメチル基ケミカルシフトの差($\delta(\text{O})-\text{C}(\text{P})$)が異なるとともに、

二つのメチン基炭素のケミカルシフト差もまた、表5に示されるように、1ppm.程度の差違がある。

その差の大きさが逆転するものもある。

($\text{X}=\text{OAc}, \text{Y}=\text{OCH}_3$ ではエリトロ体で31.3 ppm およびトレオ体で30.3 ppmであるが、
 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Y}=\text{OAc}$ では前者が21.4 ppm、後者が23.4 ppmと逆になっている。)

このケミカルシフト差の差違はメチン基炭素の電荷状態が置換基のわずかな立体的な配置の差によって異なることで生ずるものと思われる。

(東大理) ○刃刀正行 山本毅雄 藤原鎮男

NMR、その他多くの分光測定装置のオンライン化では、強度の相対比が大きくなることによる何本かの吸収線を同時に測定する必要があることが多い。このとき、普通のA-Dコンバータで強い吸収線をフルスケールレベルに設定すると、弱い吸収線はビット落ちのため測定出来ない。そこで我々はこれを克服し、かつアナログ-デジタル対数変換、デジタル-アナログ逆対数変換をひとつの素子で行うことができるオンライン・インターフェースを作成したので報告する。

装置および実験

強い吸収線と弱い吸収線を、オンライン測定するときには、通常どちらか特に重要な吸収線のみ増幅して測定するか、あるいは強度かによりけて測定しなくてはならない。これは、非常に不便であると思われる。A-Dコンバータ部をレベル設定等の複雑にする。そこで我々は、このような場合のために、データを対数変換することにより圧縮して、これをA-D変換して測定出来るようにした。この方法によると、一度全吸収線の内の最強の吸収線に、レベルがフルスケールになるよう設定してあげれば、かなり弱い吸収線もビット落ちすることなく測定出来る。

試作した対数変換器のブロック・ダイアグラムを図1に示す。対数変換素子以外はすべて、最近特に多く使用されるようになってきた微算増幅器を使用している。極性選択部は、対数変換素子に負の電圧がかかると素子が飽和してしまうので、これを防ぐためである。また、加算部は、対数変換の特性上、入力電圧があまり零に近づくと、やはり素子が飽和しやすくなるため、標準電源をもうけ、これより一定の電圧を取り出し、ゲートをかけるためである。逆対数変換時は、対数変換素子の持続をかえるだけで実行できる。使用した対数変換素子は、テレダイン、フィルアリック社の4350型ログモジュール、微算増幅器は、同社の1319型である。

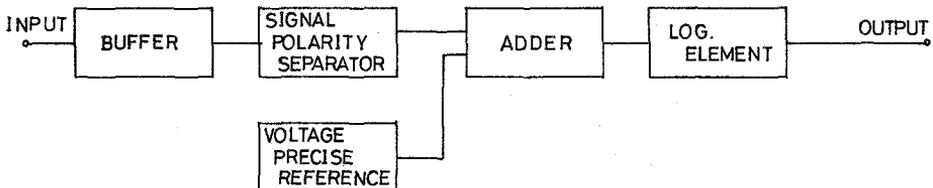


FIG. 1 Block Diagram

図2は、この対数変換器の性能を示すもので、図2-aは変換前のスペクトル、図2-bは、対数変換後のスペクトルであり、本機の有用性がうかがわれる。測定材料は、クロロホルム（ドータイト・吸収スペクトル用希媒）で、安定剤として、約1%のイソルアルコールを含有している。測定装置は、日本電子PS-100である。

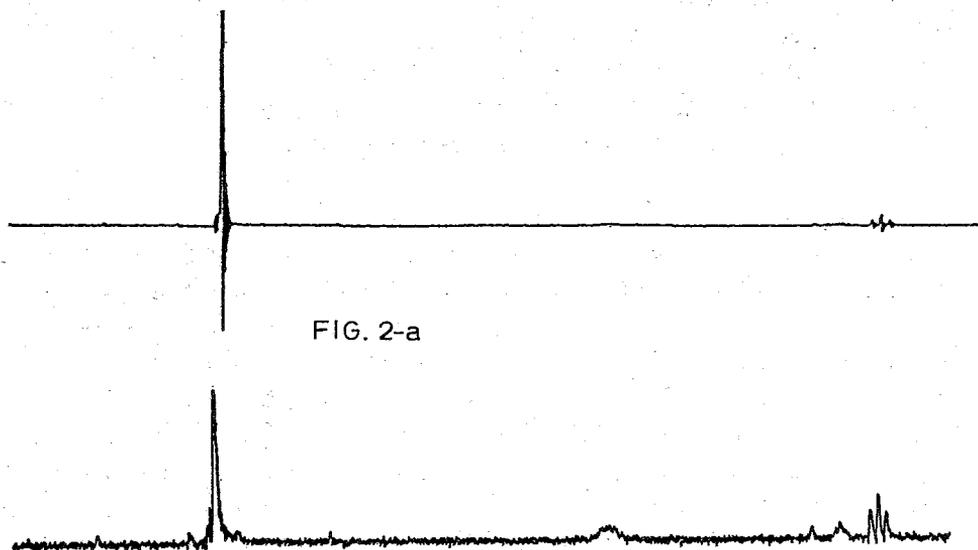


FIG. 2-a



FIG. 2-b

この対数変換器はなお改善の余地をひびいている。積算により雑音比の向上をねがう場合、測定が長時間に行ると、測定途中でパルス的に強い雑音（他装置のスイッチの閉鎖、突起の衝撃など）がある場合、飽和に伴い全部の測定を無にすることがある。此、対数変換後のスペクトルを積算し、その結果を逆対数変換することにより、多数回の測定の相乗平均が求まり、このようなパルスの雑音の妨害を低くすることが出来る。

めると次のようになる。

$$\text{primary } Y = 1.387X - 10.796$$

$$\text{secondary } Y = 1.259X + 6.920$$

$$\text{tertiary } Y = 1.250X + 10.075$$

β 炭素については同様の関係を調べたところ、*primary*, *secondary*, *tertiary*と分けるとよりも β 炭素が CH_3 , CH_2 , CH , C によって区別した方がよい直線関係となることがわかった。

(Fig. 3)

$$\text{CH}_3 \quad Y = 1.215X - 35.022$$

$$\text{CH}_2 \quad Y = 1.016X - 1.788$$

$$\text{CH} \quad Y = 1.001X + 0.887$$

$$\text{C} \quad Y = 1.041X - 3.413$$

γ 炭素についてはFig. 4に示した。この場合は α 炭素の時と同じように*primary*, *secondary*, *tertiary*に区別して各回帰直線を求めた。

$$\text{primary } Y = X - 2.663$$

$$\text{secondary } Y = 1.005X - 1.460$$

$$\text{tertiary } Y = 1.155X - 26.244$$

δ 位より遠い炭素については対応アルカンの予測シフトとはほとんど同じ値を示すので $Y = X$ とした。

上述の関係式を用いることにより、対応アルカンの予測値からアルコール類の ^{13}C ケミカルシフトを予想することが出来る。構造組立てのところで組立てられた構造毎に各炭素のシフト値をこの予測法を適用して計算し、実測のそれと比較してその構造の妥当性を検討する。

判定 実測値および計算値はケミカルシフトの大きさの順に並べ変えられる。この時同じケミカルシフトに対して炭素数が複数個割当てられているものは1つづつに分けてみる。各列の差 (Residual) をとり、全ての差が $\pm 5\text{ppm}$ 以内におさまる構造は答として採用する (判定規準1)。今回の実験はこの判定規準1を用いて行ったが $SRES = \sum_{i=1}^{NC} |\text{Residual}_i| / NC$ 又は $SSQRES = \sum_{i=1}^{NC} (\text{Residual}_i)^2 / NC$ も判定規準(2)

(NCは試料化合物の炭素数)

として用いることが出来る。実験結果からはこれらの値は試料化合物の構造に対して著しく小さい値を示した。

[事例について] pentanol-2を未知試料にみたてて演算させた結果を示す。入力データは、1)分子式 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, 2) ^{13}C NMRスペクトル 178.5 (1), 173.4 (\pm), 162.2 (1), 150.9 (1), 125.5 (1) 但し()内は割当てられた炭素数, 3) ^1H NMR解析結果 (紙面の都合上省略) である。まず分子式と ^1H NMR解析結果に矛盾しない構

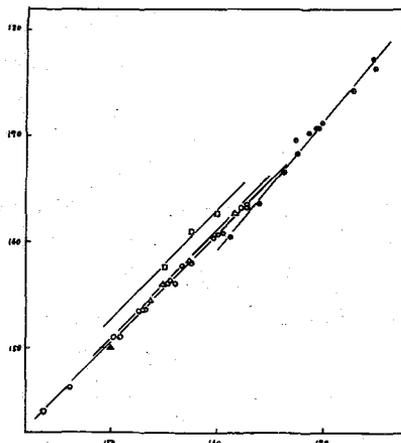


Fig. 3 β 炭素 ● CH_3 ○ CH_2
△ CH □ C

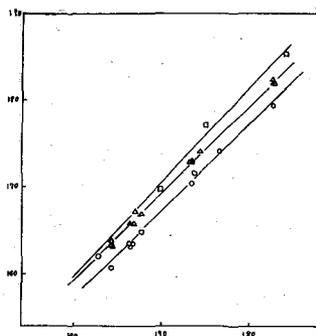


Fig. 4 γ 炭素 ○ primary
△ secondary
□ tertiary

達が組立てられ各炭素のケミカルシフトが計算される。その結果を Table 1 に示す。STRUCTURE の下の数字はらに文字は構造を表わしている。即ち 1) はメチン基を表わし、2) はメチレン基、3) はメチレン基、4) は水酸基と結合していることを示している。これを構造式になおすと $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ となる。ついで実測値、計算値が高磁場側から並べ変えられる。

Table 2 にそれを示す。Table 2 の Residual 中には $\pm 5\text{ppm}$ 以上のものが含まれてるので、この構造は答として採用されない。

Table 1			Table 2		
STRUCTURE (1)	CHEM. SHIFT	CHEM. SHIFT (対応ピルカ)	OBSD.	CALCD.	RESIDUAL
1) 2, 3, 4, 0 --- CH	118.52	156.14	173.40	182.47	-9.07
2) 1, 5, 0, 0 --- CH ₂	162.63	163.45	169.20	162.63	6.57
3) 1, 6, 0, 0 --- CH ₂	162.63	163.45	150.90	162.63	-11.73
4) 1, 0, 0, 0 --- OH		174.15	125.50	118.52	6.98
5) 2, 0, 0, 0 --- CH ₃	182.47	181.93			SRES = 7.66
6) 3, 0, 0, 0 --- CH ₃	182.47	181.93			SSQRES = 66.50

つぎに STRUCTURE (2) が組立てられ、同様の演算が行なわれる。(Table 3, 4) この場合は Residual が全て $\pm 5\text{ppm}$ 以内なので答として採用される。

Table 3			Table 4		
STRUCTURE (2)	CHEM. SHIFT	CHEM. SHIFT (対応ピルカ)	OBSD.	CALCD.	RESIDUAL
1) 2, 4, 5, 0 --- CH	125.40	164.81	173.40	178.45	0.05
2) 1, 3, 0, 0 --- CH ₂	150.39	151.01	169.20	169.29	-0.09
3) 2, 6, 0, 0 --- CH ₂	173.68	173.09	150.90	150.39	0.51
4) 1, 0, 0, 0 --- OH		170.67	125.50	125.40	0.10
5) 1, 0, 0, 0 --- CH ₃	169.29	170.67			SRES = 0.21
6) 3, 0, 0, 0 --- CH ₃	178.45	178.45			SSQRES = 0.07

〔結果〕 この方法をいくつかの飽和アルコールの構造
 同定に適用すると、実験に供した限りでは全て試料化合物の構造を答として出力した。ただし複数個の答を出力する場合もあったが、そのような時は正答は必ず含まれていた。又複数個の答の場合のそれぞれの SRES, SSQRES を比較してみても試料化合物の構造で着しく小さい値を示し、判定の規準として有用であることがわかる。
 結果の一部を Table 5 に示した。

- 文献) 1) 佐々木ら 分析化学 21, 916 (1972)
 2) 佐々木ら 日本分析化学第21年会
 3) L.P. Lindemanら Anal. Chem., 43, 1245 (1971)

Table 5		
試料名	¹ H NMR 解析後の構造数	答の数
Decanal-1	134	3
2,2-Dimethyl-pentanol-1	10	1
2-Methyl-hexanol-2	4	1
Nonanol-3	65	1

NMRスペクトル法におけるランタニド試薬の応用。シフト試薬
とアミン附加物の化学量論
(味の素中研) 鷲坂勝美^o, 甲斐荘正恒

光学活性アミンであるα-フェネチルアミン(I)の重クロロホルム溶液における¹H nmrスペクトルは、通常の測定条件下では当然のこととされているが、光学純度の如何によらず、一定のスペクトルを与える。しかしながら Williams⁵⁾が報告したように、必ずしもこの通念は正しくなく、Iのスペクトルが光学純度に依存しないのは、単に溶質同士の相互作用が、磁氣的に異なった環境を与えるという意味で、弱いことによるにすぎない。本報では通常無視できる“相互作用”がランタニド錯体により仲介される場合があることを示す。

前述のように部分的に分割された(D:L=1:0.2)アミンIの重クロロホルム溶液にランタニド錯体を加えて¹H nmrスペクトルを測定したところ奇妙な現象が起った(図-1)。

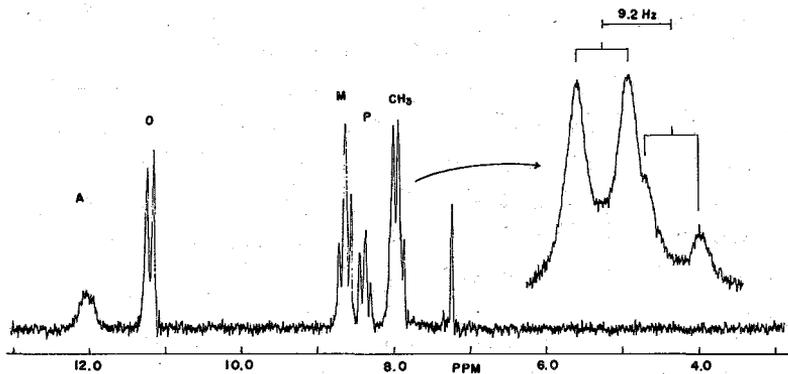


図-1 100MHz ¹H nmrスペクトル。α-フェネチルアミン(D:L=1:0.2)0.02M 重クロロホルム溶液、0.5倍モルの Eu(fod)₃を添加。

図-1から明らかなようにα-メチルプロトンに由来する二重線はEu(fod)₃を加えると低磁場シフトすると共に二種類の二重線に分離する。全く同じ現象が他のランタニドシフト剤、例へばEu(dpm)₃やYb(dpm)₃の存在下でも観測され、しかもこれらの二種のメチル基の強度はD, Lアミンのモル比と一致する。このことからD及びL体のメチル基が異なったケミカルシフトを持つことが理解されよう。またこれらの信号のシフト差(対象体シフト差, ΔΔδ)はD, Lのモル比に依存し、モル分率の差が大きい程シフトも大きくなる。

一方、D及びLのモル比を一定に保ちシフト剤の量を变化させる実験を行なうとシフト剤の種類によらず、シフト剤/アミンのモル比が0.5~0.6附近でΔΔδが最大になることがわかった。以上の事実はα-フェネチルアミン間の“相互作用”がランタニド錯体によって促進されていることを意味している。次の疑問は、なぜアミン間の相互作用がランタニド錯体によって仲介されるのか?ということである

が、その疑問は下記の平衡を考慮することによって明確になる。この式で Ln はラ

$$\text{Ln} + \text{D} \rightleftharpoons \text{Ln-D} \quad (1)$$

$$\text{Ln} + \text{L} \rightleftharpoons \text{Ln-L} \quad (2)$$

$$\text{Ln-D} + \text{D} \rightleftharpoons \text{Ln-D}_2 \quad (3)$$

$$\text{Ln-D} + \text{L} \rightleftharpoons \text{Ln-D, L} \quad (4)$$

$$\text{Ln-L} + \text{L} \rightleftharpoons \text{Ln-L}_2 \quad (5)$$

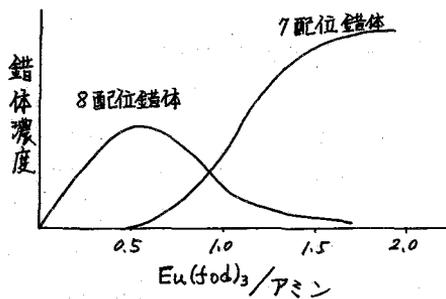
$$\text{Ln-L} + \text{D} \rightleftharpoons \text{Ln-L, D} \quad (6)$$
 ンタニド錯体、D 及び L はそれぞれ D
 及び L 体の N-フェネチルアミンを示
 している。シフト剤とアミンが 1:1
 の量論で L が錯体を形成しないとする
 と、(1), (2) 式の平衡のみが起り、
 当然 nmr スペクトルでは D, L 体の
 信号を区別することはできない。

(3) ~ (6) の平衡は Ln 錯体に二分子のアミンが配位すると L 式であり、(3), (5)
 と (4), (6) の二つの組の生成物は磁気的にジアステレオメリックな環境にある。
 従って、D 体あるいは L 体だけに一定量のシフト剤を加えたときのスペクトルと
 DL 体を用いたときのスペクトルは両者とも一種類のスペクトルを与えるが、原
 理的には異なったケミカルシフトを示し、さらに D, L の比が 1 ではない部分的に
 ラセミ化したアミンの場合には D, L のスペクトルは分離する。

上述の議論は他の実験事実をもよく説明する。即ち、D, L の組成比を一定に保
 ち、徐々にシフト剤を加えてゆくと当初は遊離アミンの量が多いことから (3) ~ (6)
 式に従って、8 配位錯体 (1:2 附加体) が増加し、従って $\Delta\delta$ も増大する。し
 かしながら、ランタニド錯体の濃度が或る程度以上になると、式 (1), (2) に従って
 7 配位錯体に移行し、過剰のシフト剤の存在下では全て 7 配位錯体、即ち 1:1 附
 加体になってしまう。この様子は図-2 によって模式的に示される。

図-2 で 8 配位錯体の濃度が極大の
 ころ、即ち 0.5 モル比附近で $\Delta\delta$ が
 最大になる。

図-2 錯体組成の模式図



異なる量論を持つ附加体の実在は
 次の実験によっても明らかである。
 N-フェネチルアミン単独の重クロロホ
 ルム溶液に $\text{Eu}(\text{fod})_3$ を加えシフト剤
 のモル比とケミカルシフト変化をプロ
 ットすると次頁の図-3 の様に極大を
 持つ特徴的な曲線になる。極大値に
 対応するモル比はほぼ 0.7 附近である。

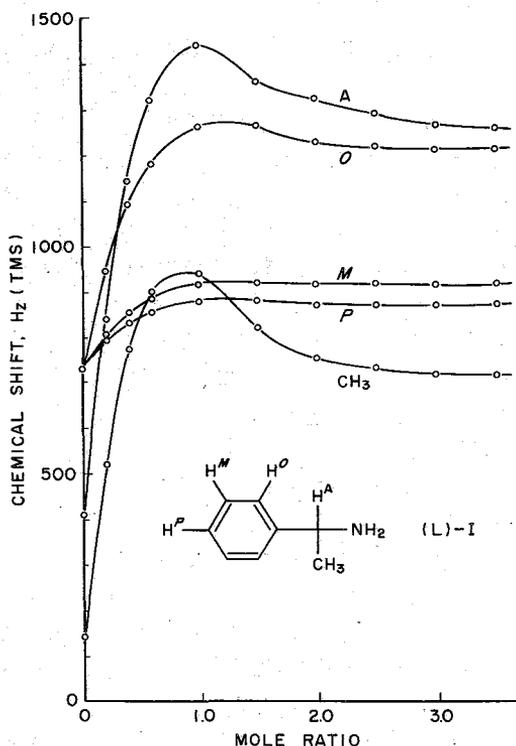
このような曲線は 1:1 錯体以外の量論を持つ附加体を考えないと説明が困難であ
 る。既に明らかとなった図-2 のシフト剤濃度による量論変化を考慮すると、8 配
 位錯体の方が誘起シフト量が大きく、7 配位錯体は誘起シフト量が小さいと仮定す
 ると納得がゆく。このような極大を有する曲線は n-ブチルアミンによっても同様
 に得られることからアミンとランタニド錯体とは 1:1 の他に 1:2 附加体をも作
 りうることが明らかとなった。一般的には 8 配位錯体の濃度が極大に達するのは必
 ずしも 0.5 モル比のところとは限らず、又 7 配位錯体の方が誘起シフト量が大き
 いかどうかは化合物の種類や観測している核の位置により異なることは充分予想で

きる。更には別報で述べるようにアミン化合物のランタニドシフトに占るコンタクト項の寄与の割合も附加体の化学量論によって異なるであろうから、一般的には誘起シフトとシフト剤の濃度の関係は直線ではない²⁾。通常行なわれているようにシフト剤のモル比の小さい直線部分を延長してモル比1.0に相当する。いわゆる δ 値を求めることは(その意味で)意味のないことである。従ってアミンにおける δ 値は構造の比較的類似した化合物間で相互に比較する目的に用いる以外役立たないだろう。

我々は同様な実験を光学活性なアルコールに対して行なったがD, L体のスペクトルを分離観測することはできなかった。しかしながらアルコール類において同様な化学量論の平衡が存

在していないかどうかはこの事実からは不明である。最近、Evans³⁾等は過剰なDMFの溶液中にEu錯体を加え -80°C で ^1H nmrを測定したところ1:2附加体に相当するピークと遊離アルコールのピークとが分離することを報告した。これらの事実は、少なくとも、通常仮定されている1:1錯体のみに基づく種々の議論に対する疑問を呼び起こすのに充分であると考えられる。

図-3 シフト剤のモル比による α -フェネチルアミンのシフト値の変化。



文 献

1. T. Williams, et al. J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969)
2. 通 等... 未発表.
3. D.F. Evans, and M. Wyatt. Chem. Commun., 312 (1972)

NMRスペクトル法におけるランタニドシフト試薬の応用。
誘起シフトに対するコンタクト項の寄与。

(味の素中研) 鞆坂勝美, 甲斐荘正恒

(塩野義研) 通和夫, 岡村陽子, 重元裕子

ランタニドシフト試薬は、その誘起する常磁性シフトが大きいので、有機化合物のNMRスペクトルでシグナルを分離観測するために用いられているほか、その大部分が擬コンタクトシフト(以下PSと略す)と考えられているため、これに基づいてシグナルの帰属や構造決定が盛んに行われている¹⁾。しかしながら、ランタニドシフト試薬の誘起シフトにコンタクトシフト(以下CSと略す)項の寄与が存在するという報告もいくつかある²⁾。われわれはこの真についての確証を得ることが必要であると考へ、脂肪族および芳香族化合物にEu(fod)₃, Pr(fod)₃, Eu(dpm)₃, またはPr(dpm)₃を加え、¹H, ¹³C, および¹⁹F NMRスペクトルを測定し検討した。

これまで、CS項の寄与を示唆する例として、種々の含窒素化合物の¹⁴N NMRスペクトルにおける種々のシフト試薬によるシフトが異常であること³⁾ また、種々のリン酸誘導体にEu(NO₃)₃およびPr(NO₃)₃を加えたとき、その³¹P NMRスペクトルに異常現象が観測されている⁴⁾。さらに、ピリジンやピロリジンの¹³C NMRスペクトルで、Eu(dpm)₃を用いるとβ位炭素が高磁場シフトすることが報告されている⁵⁾。

脂肪族化合物としては n-オクチルアルコール(I), n-ブチルケトン(II), n-オクチルアミン(III), n-ヘキシルアミン(IV), n-バレロニトリル(V), 1-アダマンチルニトリル(VI), および、オクタフルオロ-n-ペンチルアルコール(VII)を用いた。これらに対するPSの大きさは構造因子だけに支配され結合を経るほど減少するはずであり、またEuとPr錯体で立体構造が同じとすると、CS項の寄与の有無はシフト(S)値の比を比較することにより簡単に判定できる。芳香族化合物としては p-クレゾール(VIII), p-トルイジン(IX), ピリジン-1-オキシド(X), 4-メチル, 3,5-ジメチル, および2,4,6-トリメチルピリジン-1-オキシド(それぞれXI, XII, およびXIII), 4-ピコリン(XIV), アニリン(XV) および3種のモノフルオロアニリンを用いた。

¹³C NMRスペクトルは Varian XL-100-12型NMR分光器を用い、CDCl₃中 CDCl₃を内部基準とし、¹⁹Fおよび¹H NMRスペクトルは A-56/60D型NMR分光器を用い、39°にて、CDCl₃中 C₆F₆またはTMSを内部基準として測定した。

脂肪族化合物に対する結果は次の通りである。¹H NMRスペクトルの場合、(I)~(VI)いずれもEu(fod)₃とPr(fod)₃に対するS値の比はほぼ一定となり正常であるが、¹⁹F NMRスペクトルの場合、(VII)でかなり異常が観測された。また¹³C NMRスペクトルの場合、図1に示すような顕著なCS項の寄与が観測された。すなわち、アルコール(I), およびケトン(II)の場合、Eu(fod)₃と錯体を形成することにより、そのO原子上に負の電子スピンの誘起され、それがσ電子伝達機構により⁶⁾図1のように伝達され、そのためCSが生じ、α-Cはより低磁場へ、β-Cはより高磁場へシフトするという異常現象が観測されたと考えられる⁷⁾。アミン(III), (IV)の場合はα-, β-, γ-Cに異常が観測された。これもEu(fod)₃と錯体形成することにより、N原子上に負の

図1. 脂肪族化合物の¹³C NMRスペクトルにおけるEu(fod)₃によるコンタクト項の寄与。
(* +は低磁場シフト)

	H _α	β	γ	δ	ε
Eu ⊕ O—C—C—C—C—C—					
Eu ⊕ O=C—C—C—C—C—					
C上の誘起スピン	(-) +	-	〒		
コンタクトシフト*	-	+	-	小	小
シフト試薬の性質	未実験	異常	異常	正常	正常
Eu ⊕ N—C—C—C—C—C—					
C上の誘起スピン	(-) +	-	-	〒	
コンタクトシフト*	-	+	-	-	小
シフト試薬の性質	異常	異常	異常	異常	正常
Eu ⊕ N≡C—C—C—C—C—					
C上の誘起スピン	(-) -	-	+	〒	
コンタクトシフト*	-	-	-	+	小
シフト試薬の性質	異常	異常	異常	異常	正常

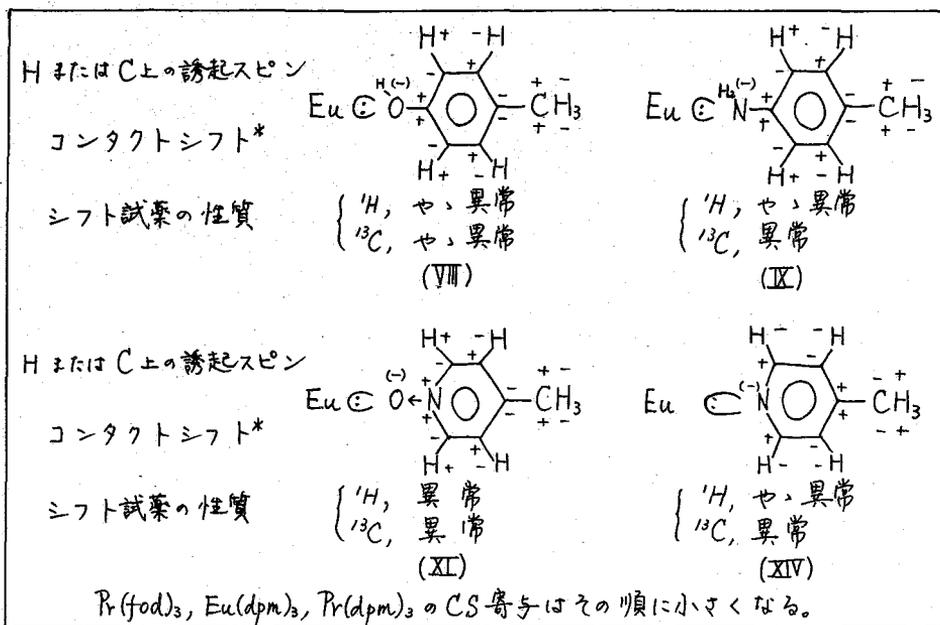
電子スピンの誘起され、図1に示すようにCSが生じ、異常現象が観測されたと考えられる。β-CはEu(fod)₃で実際に高磁場シフトをするが、これはCS効果がPS効果に打ち勝ってあらわれた結果である。ニトリル(V)の場合もγ-Cまで異常が認められた。この場合はEu(fod)₃と錯体を形成することにより、N原子上に負の電子スピンの誘起され、図1のようなCSが生じたものと考えられる。α-CはEu(fod)₃で実際に高磁場シフトしている。Pr(fod)₃の場合はCS寄与はEu(fod)₃の場合とは逆符号で、その大きさはこれに比較して小さいと考えれば、実験事実を説明できる⁷⁾。

芳香族化合物に対する結果は図2に示す通りである。¹H NMRスペクトルの場合でも、(X)~(XIII)で大きな異常が観測され、(VIII), (IX), (XIV)でも多少異常な現象が観測された。Ni錯体の場合のCS効果の研究結果^{6,8)}を考慮にいれてEu(fod)₃の場合を考えてみると、錯体形成によりヘテロ原子上に負の電子スピンの誘起され、それがπ電子またはσ電子伝達機構^{6,8)}により図2のように伝達され、そのためCS効果があらわれ異常現象が観測される。Eu(fod)₃により(X)~(XIII)のm-Hとp-CH₃は実際に高磁場シフトをするという結果を得た⁹⁾。¹³C NMRスペクトルの場合は、かなりの異常現象が観測される。¹H NMRスペクトルの場合と同様、Ni錯体の結果^{6,8)}を考慮にいれてみると、Eu(fod)₃により実際に(XI)の2-C, (XIV)の3-Cの高磁場シフト、Pr(fod)₃により(XI)の4-Cの低磁場シフト、(IX)の4-Cのシフトなしという現象はCS効果がPS効果に打ち勝ってあらわれた結果である。

フルオロアニリン系でも(VIII)~(XIII)の場合と同様のCS挙動が観測された。Eu(fod)₃およびPr(fod)₃いずれの場合も、フルオロアニリンの¹⁹Fシフトはアニリン中の対応する¹Hシフトよりもより低磁場であること、および¹³CシフトでフルオロアニリンのF核と結合しているCはアニリン中の対応するHと結合しているCよりもより高磁場であることが特徴である。

これらの結果より、ランタニドシフト試薬の誘起シフトにはコンタクト項の寄与が存在することがあるので、今後応用する場合には注意を要することがわかった。つい最近、われわれと全く類似の、ランタニドシフト試薬の誘起シフトにCS項の

図2. 芳香族化合物の¹H, ¹³C NMR スペクトルにおけるEu(fod)₃による
 コンタクト項の寄与。(* + は低磁場シフト)



寄与が存在するという報告が出されたので付記する?)

[文献]

- 1) 通, 化学工業, 22, 1408 (1971); ファルマシア, 5, 8 (1972), および引用文献。
- 2) A. M. Grotens, et al, Tetrahedron Lett., 4863 (1971).
- 3) M. Witanowski, et al, ibid., 1653 (1971); Chem. Commun., 1573 (1971).
- 4) J. K. M. Sanders and D. H. Williams, Tetrahedron Lett., 2813 (1971).
- 5) 羽生. 平山, 第10回 NMR 討論会講演要旨集, 84 (1971).
- 6) I. Morishima, et al, J. Amer. Chem. Soc., 94, 1425 (1972), および引用文献。
- 7) E. R. Birnbaum and T. Moeller, ibid., 91, 7274 (1969); F. A. Hart, et al, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3585 (1970).
- 8) R. W. Kluber, et al, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5350 (1965); T. Yonezawa, et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 379 (1970); I. Morishima, et al, J. Amer. Chem. Soc., 92, 6651 (1970); D. Doddrell, et al, ibid., 92, 6839 (1970).
- 9) B. F. G. Johnson, et al, Chem. Commun., 535 (1972); R. J. Cushley, et al, ibid., 635 (1972).

阪大薬・佐々木孝男, 近大薬・岡川不香子, 岡崎雄次

〔序〕ランタニド系錯体は Shift Reagent として広く用いられている。Hinckley¹⁾ などの研究者^{1,2)} は溶液中で試料に $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ を添加して, 非常にシャープなシフトピークを観測し, このシフトは主に, pseudo contact shift (P.S) によるとされている。それは Eu の未対電子のスピンが 4f shell に局在化して, 錯体形成にあずかることができな³⁾からである。ここで P.S の理論式が (1) で与えられる。

$$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)_i = -\frac{1}{\gamma_i^3} \frac{\beta^2 S(S+1)}{27 k_B T} (3 \cos^2 \theta_i - 1) (g_{\parallel} + 2g_{\perp}) (g_{\parallel} - g_{\perp}) \dots (1)$$

はじめ, このシフトの値は角度 θ の因子がほとんど効かずに, γ^2 と直線関係がある⁴⁾ として取扱われてきたが, 最近高磁場シフトをする例⁴⁾ や角度依存性が重要であることが報告されている。また, γ^2 は磁気効果に起因し, γ^2 は電気効果に起因することから, 常磁性シフト値 (S 値) がむしろ γ^2 と直線関係にあるという報告もある^{5,6)}。このほか γ との相関関係が, Wolowski^{7,8)} によって示されている。

さらに, 近年 Wahl⁹⁾ は adamantan-1-ol あるいは 2-ol に $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ を添加したものについて, Eu イオンから 2 または 3 個の結合を隔てた H-1 についてはコンタクト項の寄与が重要であると指摘している⁵⁾。ところでコンタクトシフト効果は π 電子系では, π 伝達機構により遠くまで波及するので¹⁰⁾ そのような化合物では, P.S のみとすると誤差は大きくなるだろう。このことに関して, キノリンなどを開いた Huber¹¹⁾ の実験と計算が報告されている。また少量の $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ を用いたときは, コンタクト相互作用の寄与があっても, J 値に影響を及ぼすことがないという報告⁴⁾ もある。我々は今回 para-および meta-置換アニリンと置換フェノール類について, S 値と置換基底数 ρ , ρ' ¹²⁾ との関係を検討した。このほか, 脂肪族アミン $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ およびアルコール $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 系についても, S 値を求めシフトの機構について考察を行った。

〔実験〕 meta-および para-置換アニリンとフェノールの H/D 交換反応は D^+ + PtO_2 触媒の存在下に反応原料と D_2O を加え, 封管中 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 1~96 hrs. 加熱したのち, 常法で重水素化体を分離抽出する。粗製品は $\text{Et}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ カラムクロマトグラフィーで精製した。この NMR スペクトルの比較は Fig. 1, 2 に示す。

NMR スペクトルは Hitachi R 20 A 型スペクトロメーターを用い, CDCl_3 溶液中 1 mol., T.M.S. 内部標準で化学シフトを求め, シフト試薬/試料 モル比に対しプロットし, 直線関係の勾配を S 値とした。(Fig. 3, 4)

〔結果と考察〕 para-置換アニリン誘導体の meta 位 H-1 は置換基底数 ρ' とよい直線関係を示す。Ernst¹⁴⁾ は para-置換アニリン系化合物の $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 添加体の S 値と pK_a との相関関係について報告しているが, 我々の結果もほとんど予備しない。これは, para-置換アニリン系では試薬と amine との平衡反応が para 位に存在する置換基に支配されること, および, 観測される H-1 が既存の置換基の ortho

位に相当するためであろう。また meta 置換 p-リソ系の meta 位の H-1 については、 δ とよい相関関係があるが、これは既存置換基の meta 位について観測しているので、平衡反応が置換基の誘導効果によるものである。

置換フェノール系化合物については、本来これが酸性物質であるため良好な結果が得られず、またメチル化したものも、低濃度のシフト試薬では OCH_3 の化学シフトに顕著な変化はみとめられなかった。これらの実験データからは p.s が r^2 によるか r^3 によるかは、明確ではないが、置換基定数の相関関係からは電気的な性格がうかがわれる。

脂肪族 p-IV 系 $R-CH_2-CH_2-OH$ ($R=CH_3, SH, Ph, Cl, Br, CN, OMe, NMe_2$) および、アミン系 $R-CH_2-CH_2-NH_2$ ($R=CN, CH_3$) では $Eu(DPM)_3$ 0.1 モル比以下では、 $\overset{\delta}{CH_3}-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\alpha}{CH_2}-$ は化学シフトの変化のみで、スペクトルパターンに変化はなく、結合定数・半値中にも変化がない。この系列のなかで、 $CH_3CH_2CH_2NH_2$ と $CH_3CH_2CH_2OH$ を比較すると、

			S 値			
δ	β	α	α	β	δ	
CH_3	CH_2	CH_2	NH_2	18.0	11.5	8.0
CH_3	CH_2	CH_2	OH	9.5	5.0	3.5

$\alpha:\beta:\delta$ の値はアミンが 2.25:1.44:1.00
 アルコ-ルが 2.71:1.43:1.00
 となる。一方、結合距離と結合角から推定した、 $O-C^{\alpha}(\beta, \delta)$, $N-C^{\alpha}(\beta, \delta)$ の直線距離 ($N-C^{\alpha} \div 1.47 \text{ \AA}$, $N-C^{\beta} \div 2.40 \text{ \AA}$, $N-C^{\delta} \div 3.80 \text{ \AA}$), ($O-C^{\alpha} \div 1.44 \text{ \AA}$, $O-C^{\beta} \div 2.40 \text{ \AA}$, $O-C^{\delta} \div 3.70 \text{ \AA}$) と $\cos \theta$ を基準として考慮すれば、ほぼ妥当な値と思われる。

[文献]

- 1) C.C.Hinckley; J. Am. Chem. Soc., 91, 5160 (1969),
- 2) J.K.M.Sanders, D.H.Williams; ibid, 92, 641 (1970)
- 3) R.R.Freaser, Y.Y.Wigfield; Chem. Comm., 1471 (1970)
- 4) A.F.Branwell, G.Riezebos, R.D.Wells; Tetrahedron Letters, 2489 (1971)
- 5) A.F.Cockerill, D.M.Rackham; ibid, 5149, 5153 (1970)
- 6) A.J.Rafalski, J.Barciszewski, M.Wiewiorowski; ibid, 2829 (1971)

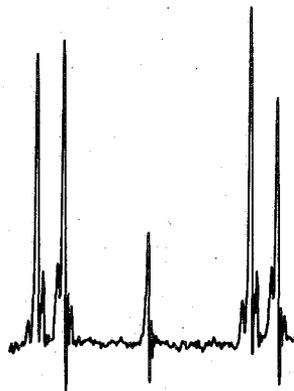


Fig. 1 p-Aminoacetophenone の環 H-1

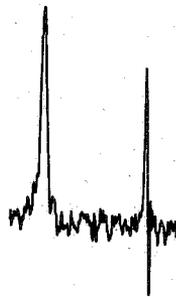


Fig. 2 Di-p-Aminoacetophenone の環 H-1

- 7) C.Beaute,Z.W.WoTkowski,N.Theoi; *ibid*, 817 (1971)
- 8) Z.W.WoTkowski; *ibid*, 821,825 (1971)
- 9) G.H.Wahl,Jr.,M.R.Peterson,Jr.; *Chem.Comm.*, 1167 (1970)
- 10) 米田 速水; *化学*, 23,74 (1968)
- 11) H.Huber,C.Pascual; *Helv.Chem.Acta.*, 54,913 (1971)
- 12) Y.Yukawa,Y.Tsuno; *Nippon Kagaku Zasshi*, 86,873 (1965)
- 13) L.Ernst,A.Mannschwck; *Tetrahedron Letters*, 3023 (1977)

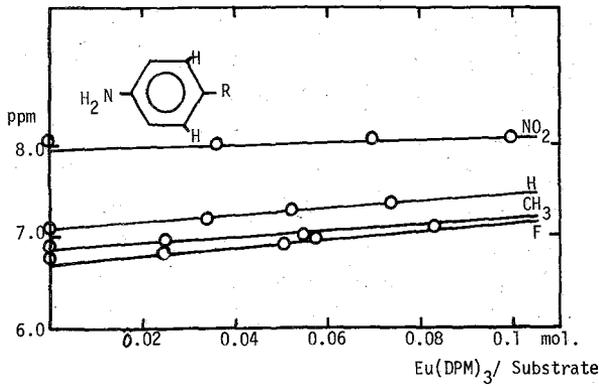


Fig. 3. para 置換 D 化 Aniline 誘導体の S 値

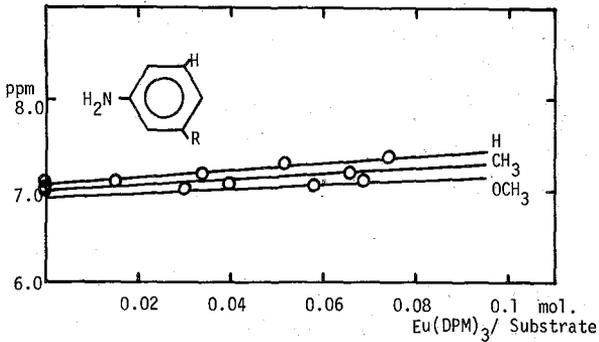


Fig. 4. meta 置換 D 化 Aniline 誘導体の S 値

Eu(DPM)₃ による¹³C常磁性シフト—
アクリジン、キノリン、イソキノリン

○(茨城大・理) 平山昌甫、(日立那珂) 羽生孔昭

[序]

ランタニド金属のβジケトン錯体による配位子の常磁性シフトは、観コングクトシフト(PCδ)が支配的であるが、配位子の極く近傍のシフトにはかなり大きなコングクトシフト(Cδ)が含まれることが見つけられている。たとえば、ボルネオールでは^(1,2) Eu(DPM)₃ により α 702H, 2Cに負、 β (DPM)₃ により α 02Hに負、2Cに正のCδが含まれ、またピロリジン、ピロリジン⁽³⁾では、Eu(DPM)₃ により、PCδとα分離がはつきりしないが少くともβCに正(多らくαCに大きな負)のCδが含まれている。我々は前回の討論会⁽³⁾で、ピロリジン~Eu(DPM)₃系ではプロトンは γ_N に適当にとることでより(〜3Å)ほどPCδのみで説明されるが、¹³Cは全々のPCδ分布に合わず、しかも軌道に導入されたスピンによるCδが支配的であるNi(AcAc)~ピロリジン系のシフト分布⁽⁴⁾ともその符号の交代が逆であることを報告した。またRambert等⁽⁵⁾により、ピロリジン、キノリンについてプロトンでは同じような条件下ではやはりPCδにより説明されており、Huber等⁽⁶⁾は更にPCδからのわずかなずれを正確に合わせるため、πMOにスピンの非局在化したとしてHMOスピン密度からのCδ(π)を計算したが結果はよくない。

そこで今回はこの系を拡張して、アクリジン、キノリン、イソキノリンについて¹H、¹³Cの常磁性シフト分布を調べ、PCδからのずれを炭素π系のCδと仮定して議論を進める。

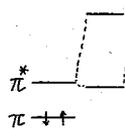
[実験]

¹³C測定試料の配位子濃度は、アクリジンで1.12M/l、キノリン、イソキノリンで1.41M/lとし、Eu(DPM)₃の濃度は $[Eu(DPM)_3]/[L] \leq 0.3$ になるように4変選んで決めた。また¹H試料では配位子濃度はすべて0.2M/lとし、Eu(DPM)₃濃度は $[Eu(DPM)_3]/[L] \sim 0.5$ まで6変とった。いずれもこの範囲内で $S_{H,C} \sim [Eu(DPM)_3]/[L]$ はいい直線を見た。溶媒はCCl₄を用いた。装置は日立製R-22にプロトンワイドバンドデコワプラーR-228 PWDを接続し、22.63MHzで周波数掃引により測定した。¹³Cはすべて天然存在比のもので、必要に応じて日立製シグナル平均化分析装置A-1600Aにより積算してS/Nを向上させた。

[結果および考察]

各吸収線の実測シフト値の $[Eu(DPM)_3]/[L] = 1$ に外挿した値をppm単位で表わしたものを S_{0b} とし、表に示す。各プロトンへの帰属は吸収線のsplittingの様子、強度、シフト値をもとにして行ない、これは文献⁽⁷⁾とも一致した。また¹³Cについては、Pymire等⁽⁷⁾の帰属に従った。まずPCδの相対値をきめる。一般に用いられている近似すなわち、アダクトのq値の主軸とEu-N結合軸が一致し、しかもN原子を有する環の中心もこの軸上にあるとして、適当なモデルを用いて $\gamma_N = 2.5 \sim 6.0 \text{ \AA}$ 内での $(3 \cos^2 \theta_c - 1)/r_c^3 (R_c)$ を計算したとすると、プロトンについての相対値は、アクリジン

スピンのある軌道があり、これがほかのエネルギーの低い配位子の π^* (最低空軌道)と結合し、出来た結合性軌道 π 、 π^* が f によりわずかに擾動を受けたいな
いとして、近似的に π^* を π のもので置き換えて考える。そこで配位子の $\pi A = \text{オンラ}$



ジカルについて McLaughlan type のスピン密度を計算し結果を表
に上げる。また McConnell, Karplus-Fraenkel の式を用
いたため結合定数 a^H , a^C も表に上げる。ここで Q_{CN}^C , Q_{NC}^C

$$a_i^H = Q_{CH}^H \rho_i^\pi, \quad a_i^C = (\delta_C + \sum_f Q_{Cf}^C) \rho_i^\pi + \sum_f Q_{fC}^C \rho_f^\pi$$

は不確定な値しか與えられていない ($Q_{CN}^C = 4 \pm 4 G$,
 $Q_{NC}^C = -20.5 \pm 4 G$)⁽⁹⁾ が、中心の値、4, -20.5 G を
用いた。また CS の式

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

より S_{π}^H は $-a^H$ に比例し、比例定数を B とする。
 $Y_N \approx 4Y_C$ より $S_{\pi}^C \approx -4a^C B$ とする。(表)。あつたため

$$S_{ob,i}^H = -R_i^H A - a_i^H B$$

とおき、すべてのプロトンについて S_{ob} を更によ
く説明する1組の A, B 値を探したがそれは存在し
ない (Y_N を細かく変化させながら行なっても同じ
結果になる)。 S_{π}^H, S_{π}^C のみを考える限りは、 $B=0$
で A は前述の値が近似的にいい領域である。 S_{ob}^H と
 S_{π}^H の一致状況がそれ程悪くならない程度に許さ
れる B の変化領域はせいぜい 0.1 であり、したがっ
て $S_{\pi}^C \sim -0.4a^C$ となり、表より S_{π}^C の寄与がオーダ
的に問題になるのは N 原子の隣り環の C —ただし

N に対し $\times C$ の隣りの C (アクリジンの $1C$, キリジンの $8C$) は除く—に限るということがわ
かる。勿論これらポリジン環の ^{13}C には H と共に S_{ob} が S_{π} と同程度の寄与があることは十分考
えらる。以上のように S_{ob}^C としては、 S_{π}^C はあつたとしてもごくわずかで、大半は、表
に S_{ob} として示した大略のパターンを與えしかも S_{ob}^H にはほとんど寄与をもたないよ
うなスピン伝達機構によることがわかった。これら三者はポリジンと全く同様のシ
フトの符号交代を示すが、更にポリジン環の $\times C$ に隣接する炭素に大きな正のスピ
ンが検出されておるのは興味深い。

[文献] 1) J. Briggs, F. A. Hart, and G. P. Moss, Chem. Comm., 1970, 1506. 2) J. Briggs,
F. A. Hart, G. P. Moss, and E. W. Randell, Chem. Comm., 1971, 364. 3) 第10回NMR討論会
講演要旨集(1971) p83 4) I. Morishima, T. Yonezawa and K. Goto, J. Am. Chem. Soc., 92,
6651 (1970); D. Doddrell and J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 92, 6839 (1970).
5) J. Reuben and J. S. Leigh, Jr., J. Am. Chem. Soc., 94, 2789 (1972). 6) H. Huber and
G. Pascual, Helv. Chim. Acta., 54, 913 (1971). 7) R. J. Pugmire, D. M. Grant, M. J.
Robins, and R. K. Robins, J. Am. Chem. Soc., 91, 6381 (1969). 8) M. Karplus and G. K.
Fraenkel, J. Chem. Phys., 35, 1312 (1961). 9) A. H. Maki and E. W. Stone, J. Chem. Phys.,
39, 1635 (1963).

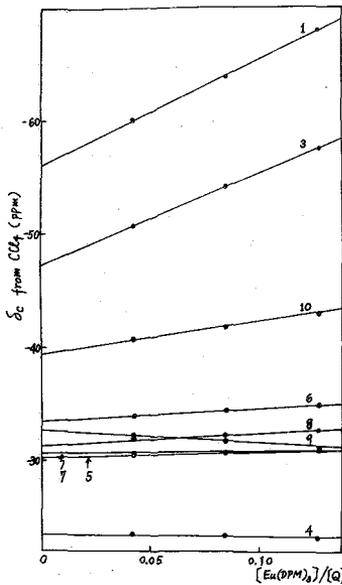


図. イソキリンの δ_C の $[Eu(DPM)_2]/[Q]$
依存性(数字は炭素の位置)

NMRスペクトル法におけるランタニドシフト試薬の応用。ゆらぎのある分子に対する応用—アミドの束縛回転
(塩野義研) 〇通 和夫, 重元 裕子

ランタニドシフト試薬が発見されて以来, その応用は爆発的に広がっている。¹⁾ その大きな誘起シフトを利用して, 有機化合物のPMRスペクトルのシグナルを分離観測することに始まり, それがほとんど擬コンタクトシフトとして取扱えることから, これを利用してシグナルの帰属や構造決定がなされてきた。しかし, これをゆらぎのある分子に応用して, その特定の交換している核間の化学シフトを増大させ, これをNMR時間軸からみて固定した系として観測しようとする試みはあまりなされていないようである。わずかに, ジメチルホルムアミドやジメチルアセタミドの *coalescence temperature*, T_c が $\text{Yb}(\text{DPM})_3$ によって上昇することが報告されているに過ぎない。²⁾ われわれは T_c が NMR フロウブ常温以下の *N,N*-ジメチルベンズアミド, DBA ($T_c = 25^\circ\text{C}$, CDCl_3 中, 60 MHz)³⁾ をモデル化合物として実験を行い, 上記の試みを実現した。

実験は Varian A-60A 分光器を用い, DBA の一定濃度 (約 0.067 mol %) の CDCl_3 溶液に $\text{Eu}(\text{DPM})_3$, $\text{Eu}(\text{fod})_3$, $\text{Pr}(\text{DPM})_3$, $\text{Pr}(\text{fod})_3$ の各々を, モル比 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 ずつ加えたものそれぞれについて, 種々の温度で PMR スペクトルを測定し (内部基準 TMS), 各 T_c も求めた。化学シフトは δ (ppm) 値, または ν (Hz) 値で示し, 化学シフト差は $\Delta\nu$ で示す。

常温 (37°C) での DBA のスペクトルは, 2つのメチル基シグナルが重なった 1 本線と, ベンゼン環プロトンシグナルの重なった 1 本線だけであるが, シフト試薬を加えることにより, 予想通りメチル基シグナルは互本に分離された。 37°C での各シグナルの δ 値に対するシフト試薬/DBA のモル比の関係は, DPM 錯体ではほぼ直線となるのに対し, fod 錯体では曲線となった。表 1 に各シグナルのシフト値 (1:1 錯体を仮定, + は低磁場シフト) を示す。メチル基シグナルの帰属は, これまで数多く報告されているように, シフト値の絶対値の大きな方を *cis*-Me とした。⁴⁾ ここで, 異常なことは fod 錯体の方が DPM 錯体に比較してシフト値が小さいことである。このことは fod 錯体では化学量論が単純ではないことを意味するものと考えられる。また, Pr/Eu 比は必ずしも一定ではなく, コンタクト項の寄与が多少とも存在することを示唆している。シフト試薬によるシグナル幅の広がり, 一応実験を行った範囲ではそれ程深刻なものではなかった。

図 1, 図 2 に, $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ と $\text{Eu}(\text{fod})_3$ の場合を例として, 2つのメチル基シグナルの ν 値の温度変化を示した。この場合も fod 錯体では ν 値は T に対して直線にはならず,

表 1. DBA の各シグナルのシフト値 (ppm)

シフト試薬	<i>cis</i> -Me	<i>trans</i> -Me	<i>o</i> -H	<i>m</i> -H	<i>p</i> -H
$\text{Eu}(\text{DPM})_3$	8.27	5.38	7.50	1.57	1.57
$\text{Pr}(\text{DPM})_3$	-13.40	-7.52	-10.13	-2.65	-2.18
$\text{Eu}(\text{fod})_3$	5.70	3.27	4.28	0.68	0.68
$\text{Pr}(\text{fod})_3$	-10.00	-5.80	-7.55	-1.47	-1.03

また、各温度で平衡に達する時間が非常に長く、シフト値の誤差が大きいようである。図1、図2に見られるように、 T_c はシフト試薬濃度の増加とともに大きく上昇する。したがって、われわれの第一の目的であるゆらぎのある分子を各状態に固定して観測

するという試みは、ある場合には実現可能なことが実証された。一方において、シフト試薬を交換系に応用することにより、熱力学的

諸量の求められる

範囲が増加し、その精度もよくなると考えられる。しかし、ここで問題となるのは(1)シフト試薬と錯体を形成することにより、配位子内の化学交換が影響を受けないかどうか(ここではDBAのC-N結合の束縛内部回転の交換速度が変わるかどうか)、(2) $\Delta\nu_c$ は当然のことながら、温度に依存する。(3)シフト試薬によるシグナル幅の広がりなどの諸点である。(2)(3)はtotal line shape analysisのような手法を適用するのを困難にする。

われわれは図1、図2に示したようなDBAのメチル基

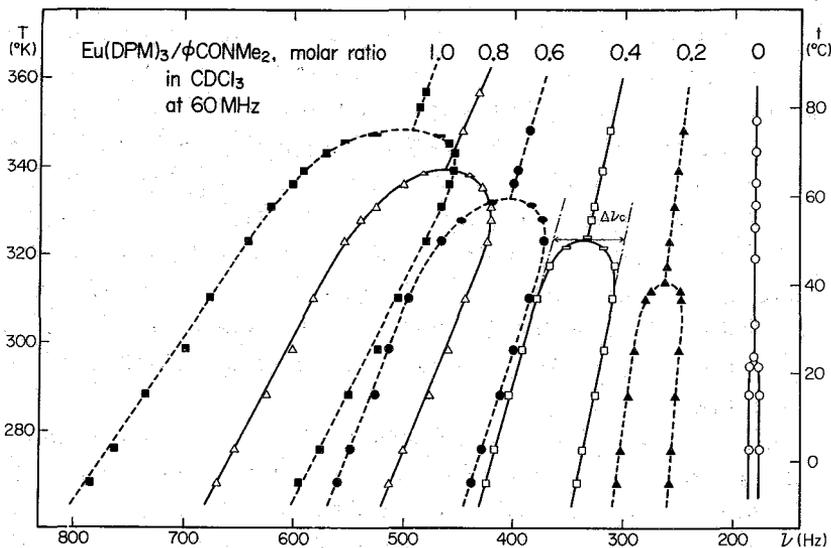


図1. DBAのメチル基シグナルの温度変化 ($\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 添加)

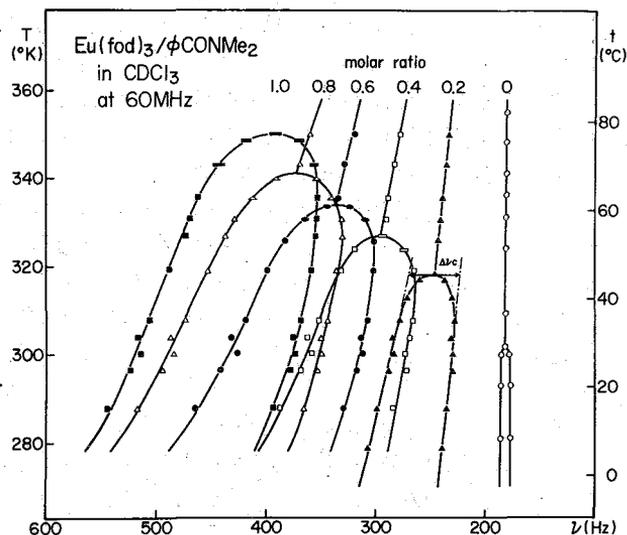


図2. DBAのメチル基シグナルの温度変化 ($\text{Eu}(\text{fod})_3$ 添加)

シフトナルの温度変化の直線部分を T_c に外挿することにより、 T_c におけるシフト差 $\Delta\nu_c$ を求めた。 T_c における半値幅 W_c も原理的に $\Delta\nu_c$ となるはずであるが、⁵⁾ シフト試薬濃度 0.4 モル比までは両者ほとんど一致し、それ以上ではシフトナル幅の広がりが大きく、 W_c の正確な値が求め難い。この $\Delta\nu_c$ とシフト試薬濃度との関係は、DPM 錯体では直線であるのに、fod 錯体では曲線となる。そこで、 T_c と $\Delta\nu_c$ とから、 T_c における活性化自由エネルギー ΔG_c^\ddagger を $-T_c$ 法⁶⁾ により求めた。これらの値をすべて表 2 に示した。シフト試薬濃度 0 の場合の値は文献値とよく一致している。²⁾

表 2 からわかるように、 ΔG_c^\ddagger 値がシフト試薬濃度、すなわち T_c とともに明らかに増加している。この事実は上記

(1) に起因していると考えるのが妥当なようである。しかし、一方では、 ΔG_c^\ddagger のエントロピー項は温度依存性があるので、 T_c の上昇そのものが一因であるかも知れない。いずれにしても、熱力学的諸量を求めるためへの応用は今後もっと検討を加えねばならないであろう。ただ、DPM 錯体の方が fod 錯体に比較して、*stoichiometry* がより単純であるため、溶解度の真を除けば推奨される。最後に、つい最近ここに報告するのと同じく類似の研究が、DMF, DMA, DMP, と Eu(fod)₃, Pr(fod)₃ の系について報告されたことをつけ加えておく。⁷⁾

[文献] 1) 通, 化学工業, 22, 1408

(1971); フルマシア, 5, 8 (1972). 2) C. Beauté, et al., Chem. Commun., 70 (1971). 3) K. Spaargaren, et al., Org. Magn. Resonance, 3, 615 (1971). 4) L. R. Isbrandt, M. T. Rogers, Chem. Commun., 1378 (1971). 5) W. E. Stewart, T. H. Siddall, III, Chem. Rev., 70, 517 (1970). 6) T. Drakenberg, J. M. Lehn, J. Chem. Soc. Perkin II, 632 (1972). 7) H. N. Cheng, H. S. Gutowsky, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5505 (1972).

表 2. シフト試薬存在下での *N,N*-ジメチルベンズアミドのメチル基の PMR データと束縛内部回転の活性化エネルギー (CDCl₃ 中)

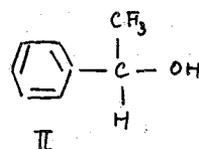
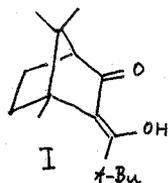
シフト試薬モル比	T_c (°C)	$\Delta\nu_c$ (Hz)	ΔG_c^\ddagger (kcal/mole)
Eu(DPM) ₃			
0	23.5	8	15.66
0.21	41.0	40	15.62
0.41	50.0	67	15.76
0.61	59.5	98	15.98
0.79	66.0	124	16.15
0.99	75.0	146	16.48
Eu(fod) ₃			
0	23.5	8	15.66
0.20	45.0	44	15.76
0.40	54.0	66	15.97
0.60	61.0	88	16.12
0.80	68.0	99	16.40
1.00	77.0	102	16.83
Pr(DPM) ₃			
0	23.5	8	15.66
0.20	46.0	60	15.62
0.40	58.0	114	15.81
0.60	67.0	166	16.01
0.80	76.0	216	16.26
1.00	(不溶)		
Pr(fod) ₃			
0	23.5	8	15.66
0.20	53.0	74	15.84
0.40	66.0	129	16.12
0.60	76.0	158	16.48
0.80	86.0	176	16.89
1.00	100.0	200	17.46

NMRスペクトル法におけるランタニド試薬の応用。

光学活性な配位子を有するランタニド試薬

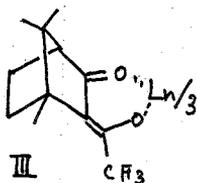
(味の素中研) 甲斐正恒¹⁾, 鶴坂勝美

先に我々は部分的に分割したアミンランタニドシフト試薬を加えることにより、光学対掌体のスペクトルを分離することと報告した。その原因は要するに不斉アミンが配位しているシフト試薬に、更にもう一分子のアミンが配位する際、後からつくアミンの磁気的環境が、D体とL体で互に異なることによる。従ってもともと不斉な配位子を有するランタニドシフト剤を用いても不斉な基質の対掌体を区別することができる。Whitesides等¹⁾によって報告されたd-カンファー誘導体(I)はEu³⁺, Pr³⁺と錯体を作り、これらの錯体は通常のシフト能に加えて不斉な基質のスペクトルを分離する能力を持つ。我々は以前から主としてPirkle等²⁾が発見させた光学活性溶媒(II)等を用いて、NMR法により有機化合物の光学純度或は立体(絶対)配置を知る手法の基礎的な研究を続けていたので、Iを有するシフト試薬(chiral shift reagent; C.S.R.と略す)の有用性に注目し、殊に対掌体間シフト差(enantiomeric shift difference; $\Delta\Delta\delta$)の原因についての理解を深めるために、その実験を行なった。



C.S.R.の配位子としてGoering等³⁾と同様にd-カンファー誘導体(III)を擇び、種々の錯体を合成しその性質を

調べた。溶解度はいづれも充分であるがTb, Tmの錯体は溶液中の広がり著しく



Ln: Eu, Pr, Yb
Tb, Tm

実用的ではない。Pr錯体は高磁場シフトさせるので内都標準、配位子、基質自身の全てのスペクトルが集中してあつたことになる場合が多く、EuやYb錯体に於ける。これらの錯体の存在下で不斉なアミン、アルコール、スルホキシド等は明らかな対掌体間シフト差、 $\Delta\Delta\delta$ 、を示す。

$\Delta\Delta\delta$ の起る原因としてWhitesides等¹⁾, Goering等²⁾は不斉基質の配位能カや附加物の構造が、絶対配置に依り異なることをあげている。前者の原因だけでは基質のプロトンの立体的な位置によりシフト差が逆転する場合があるという事

実を説明できない。又、後者の原因では次に述べる分子内に対称面を持つ基質のenantiotopic (internal comparison) なグループの間の非等価性を説明できない。ジメチルスルホキシド(DMSO)はスルホキシドの非平面性のために分子内の二つのメチル基の絶対配置が異なる。通常の状態ではNMRは対称的な観測手段であるからenantiotopicなメチル基を区別することはできない。この系にC.S.R.を加えると附加体の形成を通じて、メチル基の磁気的環境がdiastereomericとなることが期待でき、即ちNMRで区別できる。次回-1にDMSOの二つのメチル基が分断観測できた種々の場合のスペクトルを示した。⁴⁾

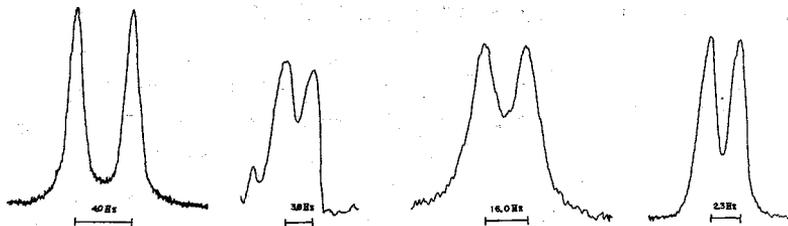
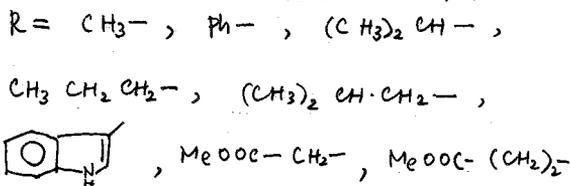
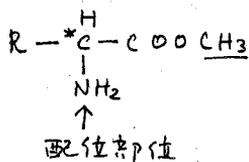


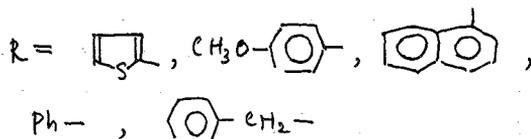
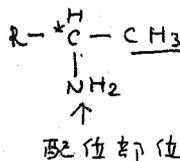
図1. 種々の不斉試薬によるDMSOの分子内対掌体間シフト。
 (a) ^1H nmr with Eu C. S. R. (0.4モル比)。 (b) $\{^1\text{H}\}-^{13}\text{C}$ nmr with Eu C. S. R. (0.3モル比)。 (c) ^1H nmr with Yb C. S. R. (0.5モル比)。 (d), ^1H nmr in chiral solvent II (6倍モル)。

図-1から明らかになるように一般的に磁気的環境が不斉でなければ、分子内対掌のグループは ^1H nmrでも ^{13}C nmrでも、原理的には、区別できる。C. S. R. における磁気的環境の不斉が基質に影響を与えるためには配位するかしないかであり、量論、附加体の立体構造、平衡常数は全て二次的な効果を持つにすぎない。C. S. R. と chiral solvent との違いは磁気的な効果か、前者ではランタニド金属イオンの値が不斉(異性体)であることと、後者では立証は不能だがフェニル基の磁気的異性性(これが最も大きな効果を与えるという意味)が濃縮した種で対称には存しないという点にある。従って、Whitesides¹⁾, Goering³⁾, Fraser⁵⁾等の考えているように、C. S. R. は(chiral solvent と異なる)絶対配置との関連づけは望めないということは何れも正しい。そこで、各種の部分的な分類した化合物を用い、 Δ と \square と絶対配置の関連を検討した。

<グリニンメチルエステル誘導体⁶⁾> Eu C. S. R. によりR-体のエステルメチル基が、より低磁場シフトする。

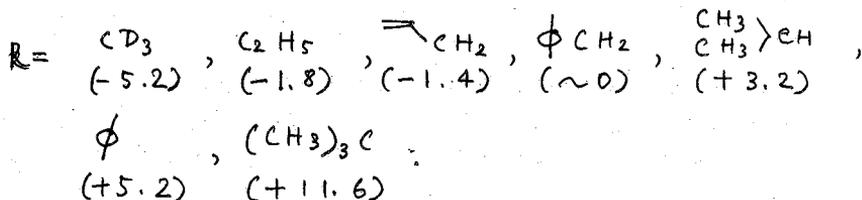
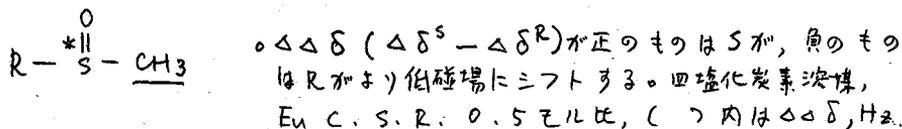


<エチルアミン誘導体⁷⁾>



Eu C. S. R. により、R-体のメチル基がより低磁場にシフトする。
 <置換メチルスルホキニド類⁷⁾>

非対称置換メチルスルホキシドでは前二者と異なる様相はやはり複雑に在る。即ち、置換基Rの種類によりシフト差の符号を逆転する。



$\Delta\Delta\delta$ の符号と大きさはRの立体的な大きさと関連しているようである。一置換シクロヘキサンの平衡から求めた $-\Delta G^{\circ}(ax-eg)$ kcal/moleの値からRの立体的な大きさの順を示すとまた上の順序に在る。このことは多分スルホキシドの酸素とシフト基との相対的な位置がRの大きさにより系統的に変化していることを示しているものと受取ってよいだろう。以上述べた結果, 更には他のアルキル類等の結果を総合的に判断すれば, 光学活性溶媒が有用である程度には, C. S. R.も絶対配置の相定(難推)に有用である。合成の容易さ, 適用範囲が広いこと等を考えるとC. S. R.法は甚だ便利に在る。

詳述はしないが, C. S. R.の他の応用としては, 通常は分子内の対称のための等価になつており“J”を観測して有る系^{4, 5)}, 或はdl体(分子間対称体)とxy体(分子内対称体)の区別等の他の手段によつては容易に行なふことが出来なかつたことを示す⁴⁾。

文 献

- (1) G. M. Whitesides and D. W. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 6979 (1970); *ibid.*, **93**, 5914 (1971).
- (2) W. H. Pirkle, R. L. Muntz, and J. C. Paul, *ibid.*, **93**, 2817 (1971), と引用文献。
- (3) H. L. Goering, J. N. Eickenberry, and G. S. Koerner, *ibid.*, **93**, 5913 (1971).
- (4) M. Kainosho, K. Ajisaka, W. H. Pirkle, S. D. Beare, *ibid.*, **94**, (1972).
- (5) R. R. Fraser, M. A. Petit, M. Miskow, *ibid.*, **94**, 3253 (1972); R. R. Fraser, M. A. Petit, J. K. M. Saunders, *Chem. Commun.*, 1450 (1971).
- (6) K. Ajisaka, M. Kamisaku, and M. Kainosho, *Chem. Lett.*, 印刷中。
- (7) イ) イ大. W. H. Pirkle との共同研究。

日本電子 河野雅弘, 大内宗城, 今成 司,
愛媛大学 石津和彦.

〔序〕

芳香族化合物の中でビフェニールは簡単な分子構造でありながら、立体的に興味ある多くの問題を含んでいる。我々はすでにアルキルビフェニールの Carbon-13 NMR による研究を發表してきたが、今回、ハロゲン化ビフェニールの Chemical shift に現われる置換基効果と緩和時間 (T_1) を測定することにより、その立体障害及び、運動性について検討する。

〔実験〕

各試料は合成したものをを用いた。測定装置は、JNM-PS100型 NMR 装置に、PFT100用付属装置を用い、コンピュータは、JEC-6, JEC-7を用いた。試料管は8中 NMR 試料管を使い、サンプル濃度10~40%の THF 溶液を用い測定した。緩和時間測定には、35%の濃度の試料を用い、Progressive saturation 法を用い測定している¹⁾。

〔結果及び考察〕

〔図-1〕〔4,4'-ハロゲン化ビフェニールの chemical shift の値と加成性推定値²⁾〕

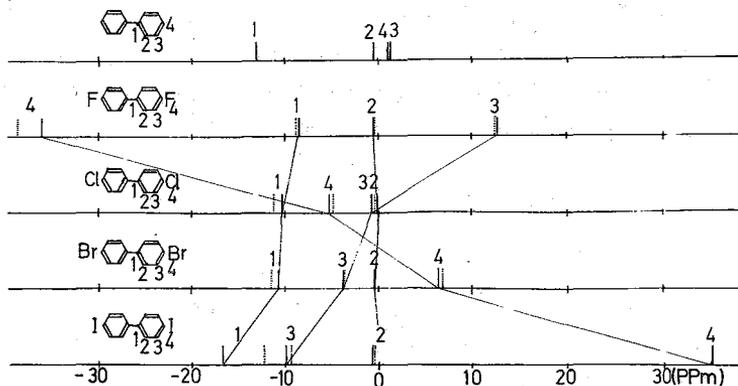
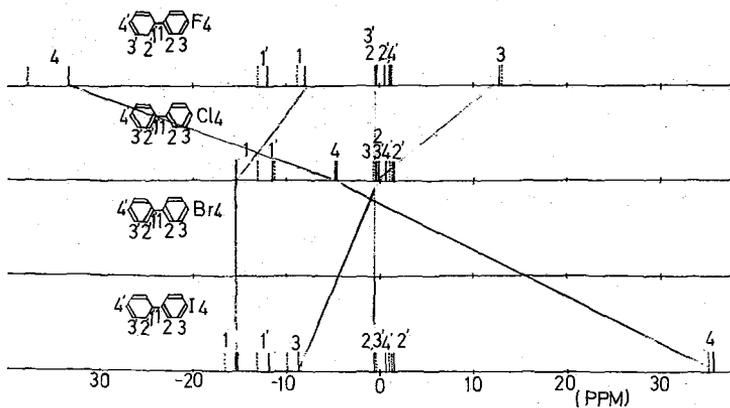


図-1は、4,4'-ハロゲン化ビフェニールの chemical shift の値、及び、加成性²⁾による推定値を示した。この化合物は対称性が良いために、簡単に、assignment が出来る。すなわち、シグナルの強度と加成性とかう行った。図中で示したシフト値は、ベンゼンを基準 (0 PPM) とした。実線は実測値であり、点線は加成性による推定値である。この結果、各置換体とも、非常に良い一致がみられ、加成性が成立していると言える。

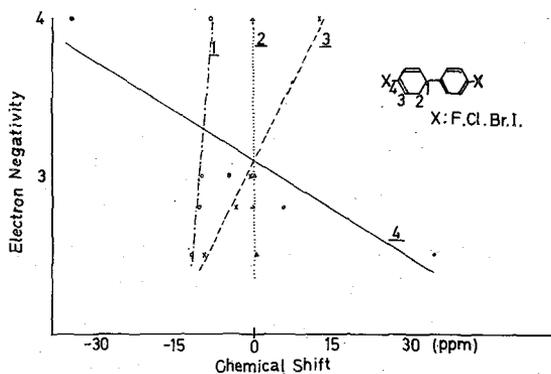
1) R. FREEMAN AND H. D. W. HILL, J. Chem. Phys. 54, 3367 (1971)

2) G. B. SAVITSKY J. Chem. Phys. 67, 2723 (1963)

次に、4-ハロゲン化ビフェニールについて、同じように測定を行った。この場合も、4,4'-ハロゲン化ビフェニールと同様、加減性が成立する。これを図-2に示した。
 [図-2] [4-ハロゲン化ビフェニールの chemical shiftの値と加減性・推定値]



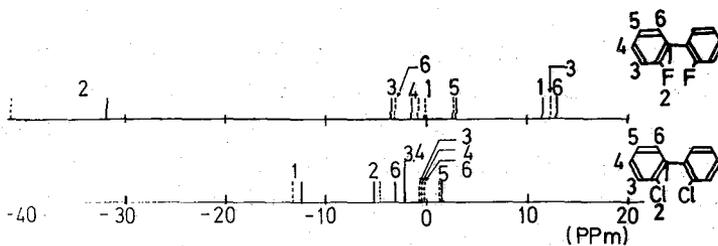
この結果、我々が、すでに行ったアルキルビフェニールの場合と同様、inductive effectが考えられる。しかし、結果からみると、ハロゲン置換体の場合、アルキル置換体の場合とシフトに逆の傾向がみられる。一方、図-3に示した chemical shiftと electron negativityの関係をみると、この2つの関係は置換基のついた位置を除き直線関係が成立している。従って、これらの carbon-13 chemical shift差の原因は、置換基の inductive effectであることが言える。
 [図-3] [Chemical shiftと electron negativity]



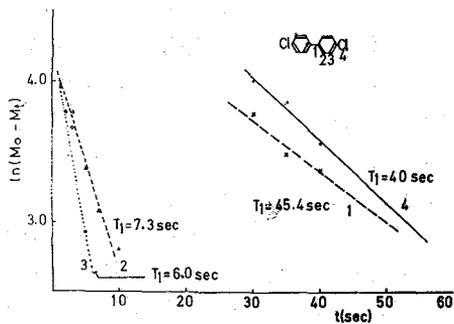
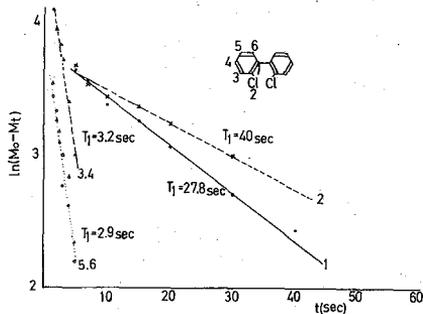
次に、2,2'-ハロゲン化ビフェニールの場合を考えるために、Chemical shiftの実測値と加減性による推定値を、図-4に示した。図からわかるように、加減性は成立していない。このことは、2,2'の位置に置換基が入ったことによる立体障害が、この原因であると考え、この立体障害の問題について検討するため、換加時間の測定

を行った。2,2'-ジクロロビスフェニール、4,4'-ジクロロビスフェニールの緩和時間測定の結果を図-5, 図-6, に示した

[図-4] [2,2'-ジクロロビスフェニールの chemical shift の値と相対性推定値]



[図-5] [2,2'-ジクロロビスフェニールの T_1] [図-6] [4,4'-ジクロロビスフェニールの T_1]



緩和時間の測定において、両試料は、同じ濃度に調整している。この両者の T_1 の結果をみると、Proton のついていない Carbon については、緩和時間は変わらないが、1, 4, 6, の位置については、2,2'-ジクロロビスフェニールの場合より、4,4'-ジクロロビスフェニールの方が T_1 が、約2倍長い、この差は、2,2'-ジクロロビスフェニールの立体障害による1-1'軸の hinder rotation によると考えられる。このことについては、さらに検討を加える。

3 J. H. HASEGAWA, M. IMANARI, AND K. ISHIZU, Bull. 45, 1153 (1972)

π系ジアニオンのNMR—電子吸引性基をもつベンゼンおよびビフェニル系

(茨城大・理) 〇平山昌甫, 福岡敬明

[序] 電子吸引性基をもつ芳香族化合物は, Aprotic solvent 中アルカリ金属により適当な条件下でもアニオンラジカルを経由して複雑な反応を起すものが多く、単純なπ系ジアニオンを生成すると言う報告はほとんどない。テレフタル酸ジアルキルエステル(DATP)はTHF~Na系で緑色のジアニオン2Na塩になり⁽¹⁾、我々は一昨年の討論会での物質のTHF-d₆溶液のNMRを観測し、環、エステル両プロトンのシフトから共に定性的にはジアニオンとして矛盾がないとし⁽²⁾、右に示すキノ型構造

$$\text{R-O}-\text{C}(\text{O}^- \text{Na}^+)=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}(\text{O}^- \text{Na}^+)-\text{O-R}$$

を大きな寄与をもつものとして提案した。またこれは電解法では生じないこと、および、アニオンラジカルではカウンターイオンが環上にあるとされているK, C₆還元の場合にはこのジアニオンが生成されないこと等からも、この構造は要付けられる。

今回は、同じ X'-C₆H₄-X (X, X'は電子吸引性基) 型の他の誘導体と、X'-C₆H₄-C₆H₄-X型の化合物について、THF~Na系で緑色および紫色の反磁性ジアニオンが得られ、興味あるシフト値が観測されたので報告する。

[実験] X'-C₆H₄-X, [I] X=COOR (R=CH₃, Et), X'=CN; [II] X=COOCH₃, X=CHO; [III] X=CHO, X'=CN; [IV] X'-C₆H₄-C₆H₄-X (X=X'=COOEt) はいずれも0.3 M/l THF (THF-d₆) 溶液を高真空下、過剰のNaと約20分間接触させ、得られた水溶液を緑色、紫色溶液をNaから離してから約一日放置後、試料管を切り離して測定した。Naから分離後すぐ測定すると、わずかに存在するアニオンラジカルとの速いスピン交換のため中性分子の吸収線が元の結合定数より大きくたいては中和する。しかしジアニオンのスピン交換があつたとしてもおなじやで中和した。THFの精製はWeissman等の方法によった。NMR測定は日立製R-20Aにより34°Cで行ない、内部規準としてTHFの磁場測ピークを用いた。

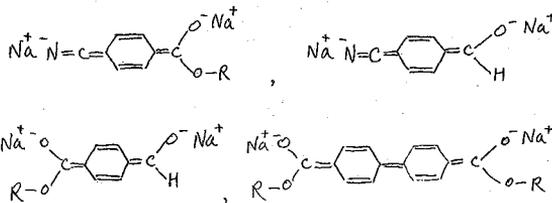
[結果と考察] 生成したジアニオン溶液はすべて10⁻² M/l濃度で芳香族ニトロ化合物と反応し、そのアニオンラジカルのNa塩を発生することESRで確かめた。

[II], [III] のジアニオン2Na塩のNMRスペクトル(環、アルテートプロトン部分)を、中性分子と共に図に示す。各プロトンが中性分子からのシフトδ_Hを、表に上げず。(前回のDATP=2Na⁺も比較のため)に上げる): [I] のδ_{ring}は48HMOにもとづいて2,3位へ帰属し、A₂B₂スペクトルの解析は近似的に求めた。又[II], [III] の環プロトンはABCDパターンと考えられるが、くわしい解析は行なっていないので中性分子のA₂B₂パターンの中心とABCDパターンをほぼ中心間をとって、平均的δ_{ring}とした。[IV]も同様に平均的δ_{ring}を求めた。

先ずδ_H=kΔg, より単環の場合使われているk=10 ppm/electron⁽³⁾を用い、48.06 (実測過剰電荷)を求め、一定を目安としてHMOにより48を求め、比較してみる。(表) この際へテ原子に関するMOパラメーターが問題になるが、同一分子

のアニオンラジカルのhf定数を説明するのに McLachlan type のスピン密度の計算に使った値を用いた。\$A_{80b}\$ と \$A_{8HMO}\$ の比較にあたっては、環電流の変化はほとんどないとする⁽⁴⁾と出来るし⁽⁵⁾、またカウンターイオンの影響はとりあえず考えない⁽⁶⁾ので、\$A_{80b}\$ の値は補正してない。表より \$A_{8HMO}\$ は \$A_{80b}\$ のほぼ2~3倍である。この種のジアニオンでは過剰電子間の反発により、計算値よりも電子分布の均一性が高いことが期待されるので、平始めに \$\omega\$-technique (\$\omega=1.4\$) 用いてみたが、結果は置換基から環へ電子が流れることになり、\$S_{ring}\$ は実測値から遠ざかるのみである。そこでカウンターイオン \$Na^+\$ の効果を、対応するアニオンラジカルのスピン分布への効果から考察してみる。アニオンラジカル-\$Na^+\$ イオン対では、\$Na^+\$ が結合した側の環プロトンのhf定数が増大し、反対側は減少する。この \$\rho_{2,6}\$ 増大、\$\rho_{3,5}\$ 減少の傾向を MO では carbonyl oxygen の \$\pi\$-コン積分の増加により説明した^{(4), (6)}。同様に、ジアニオンでは \$Na^+\$ は \$X, X'\$ にほゞイオンの結合していると考えられるので、

同じ手法で計算を試みると、COOR, CHO では \$\alpha_o\$ (カルボニル酸素系)、CN では \$\alpha_N\$ の増加と共に \$A_{8ring}\$ は大きく減少することがわかった。これはまた定量的に \$A_{80b}\$ と比較するまでには至っていないが、少なくとも \$A_{80b}\$ に接近する方向に変化しているし、又序にも述べたようにこれはジアニオンは \$Na, Li\$ のみ生成されること、およびアニオンラジカルイオン対では \$Na, Li\$ は \$K, Cs\$ と違い置換基 \$X, X'\$ と結合していると云う ESR からの結論より、この \$Na^+\$ の効果として説明するのは最も合理的である。又 V.B 法で云うと、



等が寄与の大きい構造であろうと考えられる。

次に2分子 Aggregate したダイマー-ジアニオンを考えると、\$A_{8HMO}\$ はすべて2の位置では2分割され、\$S_H\$ は半分に下がるので \$A_{80b}\$ と一致は良く下がるが、これにはもっと多くの平衡的^論対が必要とされた。

また、 $S_H = k_1 A_8 + k_2 A_8^2$ の関係⁽⁷⁾が提唱されているが、 k_2 は \$k_1\$ と逆符号 (-15 ppm) である⁽⁸⁾、この場合考えられる値はある。

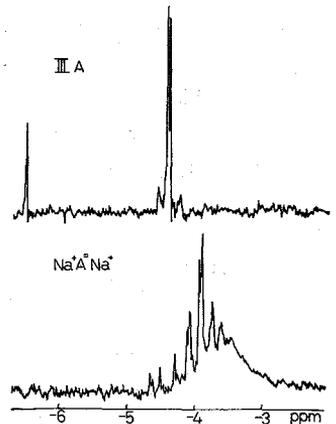
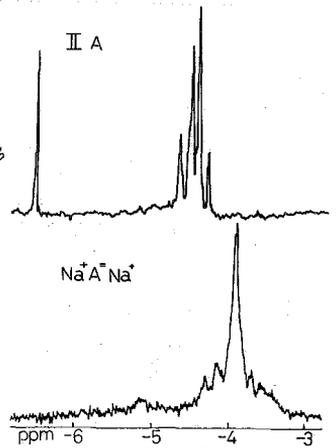


図 元系ジアニオンの NMR スペクトル (環-CHO724)

表. 化学シフトと過剰電荷

Type	Position	δ_H (ppm)	a_H (G)	Δa_{ob}	Δa_{HMO}	a_H/δ_H	$a_H/k \cdot \Delta a_{HMO}$	
I	A_2B_2	$\begin{cases} 2 \\ 3 \end{cases}$	$\begin{cases} 1.10 \\ 0.35 \end{cases}$	$\begin{cases} 2.37^{(4)} \\ 1.07 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.110 \\ 0.035 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.215 \\ 0.088 \end{cases}$	$\begin{cases} 2.48 \\ 3.06 \end{cases}$	$\begin{cases} 1.27 \\ 1.22 \end{cases}$
II	ABCD	$\begin{cases} 2 \\ 3 \\ 5 \\ 6 \end{cases}$	~ 0.63	$\begin{cases} 1.02^{(4)} \\ 2.01 \\ 2.61 \\ 0.15 \end{cases}$	~ 0.063	$\begin{cases} 0.140 \\ 0.150 \\ 0.171 \\ 0.099 \end{cases}$	2.30^{*1}	1.02^{*1}
		CHO	2.58	5.04	0.258	0.383	1.95	1.32
III	ABCD	$\begin{cases} 2 \\ 3 \\ 5 \\ 6 \end{cases}$	~ 0.53	$\begin{cases} 2.73^{*2} \\ 0.71 \\ 0.19 \\ 3.14 \end{cases}$	~ 0.053	$\begin{cases} 0.194 \\ 0.084 \\ 0.041 \\ 0.233 \end{cases}$	3.19^{*1}	1.22^{*1}
		CHO	2.58	5.56	0.258	0.506	2.16	1.10
IV	A_2B_2	$\begin{cases} 2 \\ 3 \end{cases}$	~ 0.34	$\begin{cases} 1.51^{*3} \\ 0.51 \end{cases}$	~ 0.034	$\begin{cases} 0.108 \\ 0.083 \end{cases}$	2.97^{*1}	1.05^{*1}
DATP	A_2B_2	$\begin{cases} 2 \\ 3 \end{cases}$	0.61 ⁽²⁾	1.56 ⁽⁶⁾	0.061	0.151	2.56	1.03

*1 環プロトンにフリの平均値

*2 P. H. Rieger and G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 37, 2811 (1962).

*3 M. Hirayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2530 (1967).

(2), (4), (6) 文献番号

表に Na^+ により擾動を受けたり free イオンジカルの結合定数を上げてあるが、もし δ_H が free ジアニオンのものであるならば、 $a_H \sim \delta_H$ はある一定の対応関係にあるはずである。表より a_H/δ_H は環プロトンで 2.3 ~ 3.2 であるが、これは free イオンで予想される正常な値 1.0 ~ 1.5 (Q 値による) より大却大きい。この原因はやはり Na^+ による Δa の減少にあると予するがほぼ妥当であろう。なお Hückel 近似でも $a_H/k \cdot \Delta a_{HMO}$ は 1.0 ~ 1.3 の範囲に入っている。CHO プロトンでは a_H/δ_H は環プロトンよりやや小さく 2 位であるが、これは CHO 炭素上の Δa が Na^+ の影響を受けて、環プロトン程では Δa が減少するとする計算結果と矛盾しない。

なお、エステルグルーポの α , β プロトンでも高磁場シフトが観測されているがまだ十分な検討がなされていない。

[文献]

- (1) T. Kowata and M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3352 (1969).
- (2) 第9回 NMR 討論会講演要旨集 (1970) p127.
- (3) G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, and J. H. Richards, J. Am. Chem. Soc., 82, 5846 (1960); T. J. Katz, ibid, 82, 3784 (1960); R. G. Lawler and C. V. Ristagno, J. Am. Chem. Soc., 91, 1534 (1969).
- (4) M. Hirayama and T. Isobe, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1502 (1968).
- (5) J. A. Pople, Mol. Phys., 1, 175 (1958).
- (6) M. Hirayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2234 (1967).
- (7) J. I. Musher, J. Chem. Phys., 37, 34 (1962).

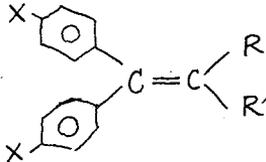
1B09

中止

1,1-ジフェニルプロペン-1-ダイマージアニオン
のNMRスペクトル
(名工大) 牛尾正弘・高橋憲助・浅見柳三

1. はじめに

1,1-ジフェニルエチレンはTHF中でアルカリ金属と反応してダイマージアニオンを生成し、またテトラフェニルエチレンはジアニオンを生成した^{1,2}。今回は1,1-ジフェニルプロペン-1 (I) および 1,1-ジフェニル-2-メチルプロペン-1 (II) をアルカリ金属と反応させて得られた生成物のNMRスペクトルについて対イオン、溶媒、温度の効果を検討した結果を述べる。Iはダイマージアニオンを生成したが、IIは2量化しない複雑な生成物を与えた。1,1-ジフェニルエチレン誘導体の置換基Rの変化に伴って2量化が起るかどうかなど 表1 1,1-ジフェニルエチレンの2量化イオン生成の有無
いうことを表1に示した。



- I: R=CH₃, R'=H, X=H
 Ia: R=CH₃, R'=H, X=CH₃
 II: R=CH₃, R'=CH₃, X=H
 IIa: R=CH₃, R'=CH₃, X=CH₃

R	R'	X	2量化	文献
H	H	H	○	1
CH ₃	H	H	○	本研究
CH ₃	H	CH ₃	○	〃
CH ₃	CH ₃	H	×	〃
CH ₃	CH ₃	CH ₃	×	〃
C ₆ H ₅	H	H	×	8
C ₆ H ₅	H	CH ₃	×	8
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	×	2

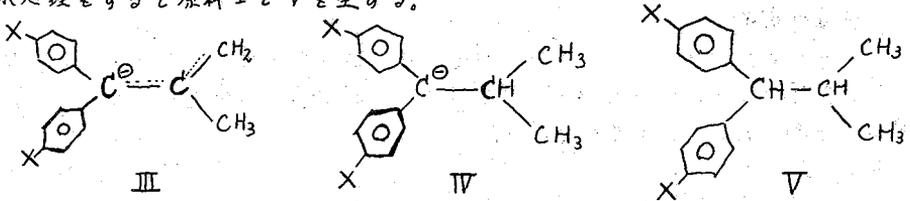
2. 実験

カルバニオン生成の手順は前報と同様である¹。カルバニオン生成に使用した化合物は上に示したI, Ia, II, IIaの4種で、帰属を確かめるためと、スペクトル単純化の目的で、芳香核のパラ位にメチル基を導入した。これらの出発物質は対応するベンゾフェノンと臭化エチル或は臭化イソプロピルから生成するグリニヤ試薬の反応によって合成した。I, Ia, II, IIaはTHF或はDME中でアルカリ金属と反応してカルバニオンを生成する。そのTHF溶液は暗赤色を呈している。またこのTHF溶液を水または重水で処理すると、対応する炭化水素を生成する。これらのカルバニオン或は水処理生成物のNMRスペクトルを測定し、アルカリ金属との反応によって生ずる生成物の構造を確認した。化学シフトは溶媒THF或はDMEの高磁場側の吸収を内部標準とし、それぞれTMSから1.79, 3.28 ppmとした。またC₆D₆では残存水素の吸収を $\delta=2.25$ とした。NMRの測定は60MHz, 35°Cで行なった。また-60°Cまでの低温の測定も行なって興味ある結果を得られた。

3. 結果と考察

出発物質の化学シフトは表2に示した。IとIaから生成するカルバニオンおよびその水処理生成物の化学シフトは表3と表4に示した。IIおよびIIaから生成するカルバニオンについては簡単な結論が得られなかった。表1に示したようにIIa

よか I_a と金属の反応では2量化は起っていないが、反応生成物が単一とは考えられず、少なくとも2種のカルバニオンを含んでいると思われ、その推定構造はIIIとIVであり、水処理をすると原料IとVを生ずる。



IとI_a から生成したカルバニオンはその芳香核水素の吸収は単純であり、一次解析が可能であった。この化学シフトの結果から我々がこれまでに使って来た方法で³、各炭素位置の電荷分布を知ることができる。

対イオンの効果

THF中でIから生成するカルバニオンの化学シフトは対イオンの変化と共にわずかではあるが変化しており、その変化の方向は普通の考え方と一致している。我々がこれまでに測定したカルバニオンで、このように対イオンの効果があるものと、あられもないものがあつたが、これらのことは生成するカルバニオンの安定性に依存するものと考えられる。

溶媒の効果

我々はこれまでにカルバニオンの溶媒による変化については検討していなかつたが、これは主としてカルバニオンの溶解度がTHF、DMEの如きエーテル系溶媒を除くと極度に小さく充分なS/N比をもって測定できなかったためである。最近カルバニオンのNMRスペクトルの溶媒による変化が報告されているので、今回は⁹、 CD_2 中で測定してその結果を表すに示した。化学シフトは大きく変化し、その方向は他の測定者の結果と一致する。カルバニオンは非極性溶媒中ではイオン性を減少し、高磁場シフトが減少するものと思われる。特にオルソ位の吸収は水処理変化水素と比較して低磁場に吸収を示すようになる。

カルバニオンの化学シフト

上記溶媒効果の測定結果を説明するためには、従来我々がカルバニオンの化学シフトを解釈する際に採っていた考えを若干修正する必要があると考えるに至った。カルバニオンの化学シフトを次の3つの効果から考えてゆくことにする。芳香環水

- ① 金属炭素結合のイオン性に依存する過剰負電荷の効果
- ② 隣接ベンゼン環の磁気異方性
- ③ α -炭素の混成の変化

素の化学シフトの解釈には①と②のみ考慮して、③は無視している。①の効果は従来10.7 ppm/electronとして高磁場にシフトすると考えられている。②の効果は隣接ベンゼン環の中心までの距離と角度に依存する。我々はJohnson-Boveyのモデルを採用してその程度を推定して来た。図1のモデルで

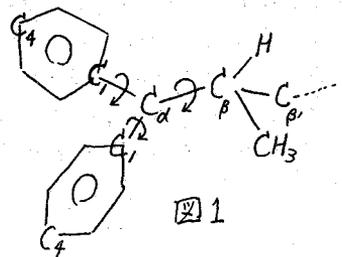


図1

これまで我々はフェニル基のねじれの角度を平均として約30°としていたが、³前記の溶媒効果のオルソ位の水素の低磁場シフトを考えると30°は大き過ぎると思われる。ねじれの角度を20~25°位にしなければならぬであろう。

低温の規定

I_aのスペクトルでパラ位のメチル基の吸収は常温では中の広い単一の吸収であったが低温ではその吸収が2本に分裂する。これは隣接する2つのフェニル基が低温では等価でないことを示している。この現象はC_α-C_β結合のまわりの分子内回転が低温で止まることによるものと思われる。これについて芳香環のシフトも非等価となり2つの環の対応する水素の吸収が分かれてくる。同様の温度変化はIのスペクトルにも現われてくる。これらのNMRスペクトルの温度変化を考慮してゆく時には3種類の分子内回転を区別しておかなければならない。

- A. C_α-C_γ結合のまわりの回転
- B. C_α-C_β結合のまわりの回転
- C. C_β-C_γ結合のまわりの回転

Aのフェニル基の回転については既に前報で常温でフェニル基が回転しているものと、回転していないものが存在することも確かめた。今回の低温の測定ではBの回転が低温で止まると考えると説明ができる。メチル基の分裂はI_aの場合に約-10°C以下の温度で観測できる。温度変化の様子は図2に示した。この図から分子内回転の活性化エネルギーは約7~8 kcal/moleとなる。I_aのパラ位のメチル基、オルソとメタ位の環水素の化学シフトの差は-37°Cで約0.15 ppmであった。この値は表3に示す水処理生成物のフェニル基の化学シフト差ともほぼ一致し、β位の炭素の不斉から生ずるシフト差と考えられる。

文献

- 1) Takahashi 他, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 231 (1968).
- 2) " , Org. Magn. Resonance, 3, 349 ('71).
- 3) " , J. Phys. Chem., 75, 1062 (1971).
- 4) Bywater 他, J. Organometal. Chem., 33, 273 ('71).
- 5) Okamoto 他, ibid., 32, 1 (1971).
- 6) Inoue 他, Polymer J., 2, 13 (1971).
- 7) McKeever 他, J. Organometal. Chem., 28, 145 ('71).
- 8) 藤原 他, 第9回NMR討論会要旨 p.121 ('70).

表2 炭素物質の化学シフト(Cppm)

	フェニル	β-CH	β-CH ₂	P-CH ₃
I	7.09, 7.15, 7.19	6.06	1.74	-
I _a	6.90, 7.05	5.98	1.73	2.29 2.36
II	7.10, 7.13	-	1.75	-
II _a	6.93	-	1.77	2.30

図2 I_aからのカーボニオンの温度変化

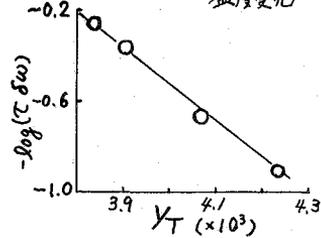


表3 カルバニオンの化学シフト(ppm)

炭素物質	対イオン	溶媒	カル	メタ	パラ	その他
I	K	THF	6.79	6.45	5.63	1.18
I	Na	THF	6.96	6.43	5.66	1.18
I	Li	THF	7.03	6.57	5.88	1.33
I	Li	C ₆ D ₆	7.60	7.10	6.39	1.86
I	K	DME	6.87	6.47	5.64	-
I _a	K	THF	6.72	6.30	-	1.17

表4 水処理生成物の化学シフト(Cppm)

炭素物質	溶媒	C ₆ H ₅	α-CH	β-CH	β-CH ₂	P-CH ₃
I	C ₆ H ₆	7.01 7.15	3.60	2.32	0.725	-
I	THF	7.095 7.25	(J=12)	(J=6,12)	(J=6 Hz)	-
I	C ₆ D ₆	7.06 7.10	5.11	2.67	0.91	-
I _a	C ₆ H ₆	6.845 6.97	-	-	0.69	2.165 2.31

ビニルポリマーモデル化合物のコンホーメーションの
 NMRによる解析法・ペンタン-2,4-ジオールへの応用
 (フアラ中研) ○森谷東平・藤原謙

1. 緒論 ビニナルスピンスピン結合定数が溶液中の分子のコンホーメーションの解析に有用であることは周知のことであるが、 n 個の骨格結合を有する鎖状分子では最大 3^n 個のコンホーメーションを考慮する必要があり、 $n=1$ のエタン置換体¹⁾を除けば一般的取扱は困難とされてきた。 $n=2$ の化合物のうちペンタン-2,4-2置換体はビニル系ポリマーのモデル化合物として重要であるが、これまでに多くの研究ではメソおよびラセミ各異性体には存在する9種(対称性を考慮すれば6種・Fig.1)のうち、立体障害の観点から安定と看做される主要コンホーメーション(メソではTG(GT), ラセミではTTおよびGG)のみを考慮して解析されている²⁾。ペンタン-2,4-ジオールでは分子内水素結合が大きい影響を有し上述の仮定は成立せず、Fukuroi³⁾は可能ないくつかのコンホーメーションのエネルギーの順位を見積もつたうえで⁴⁾解析を行っている。本研究では全コンホーメーションを考慮できるように解析法を改良し、Fukuroiの実験値を再解析した。本方法は一般のペンタン-2,4-2置換体の解析に用いることが可能であると同時に、より大きい分子にも拡張できると考えられる。

2. 解析法 測定温度領域ではFig.1の各コンホーメーションの間に早い平衡が成立し、スピンスピン結合定数の観測値は各々の平均になつていると考えられる。 $J_{obs} = \sum X_i J_i$ ①
 メチンプロトン(A, B)とメチレンプロトンをFig.1のように定義すると、 J_{AK} と J_{AL} の平均値はメソ、ラセミの別なく次式で表わされる。(コンホーメーションの名称をFig.1のように定義した場合⁴⁾のみ同一になる。回転方向による定義^{2,3)}とは同一とならない。)

$$J_{AK} = X_{TT} J_g + X_{TG+GT} (J_g + J_b) / 2 + X_{T\bar{T}+\bar{G}\bar{T}} J_g + X_{GG} J_b + X_{\bar{G}\bar{G}+\bar{G}\bar{G}} (J_g + J_b) / 2 + X_{\bar{G}\bar{G}} J_g \quad \textcircled{2}$$

$$J_{AL} = X_{TT} J_b + X_{TG+GT} (J_g + J_b) / 2 + X_{T\bar{T}+\bar{G}\bar{T}} (J_g + J_b) / 2 + X_{GG} J_g + X_{\bar{G}\bar{G}+\bar{G}\bar{G}} J_g + X_{\bar{G}\bar{G}} J_g \quad \textcircled{3}$$

但し、 J_b, J_g はそれぞれトランスおよびゴーシュのスピンスピン結合定数であり、その値は総々のコンホーメーションで等しいと仮定した。 J_{BK} と J_{BL} は次のようになる。

$$(メソ) J_{BK} = J_{AK}, \quad J_{BL} = J_{AL} \quad ; \quad (ラセミ) J_{BK} = J_{AL}, \quad J_{BL} = J_{AK} \quad \textcircled{4}$$

J_{AL} と J_{AK} の差および和は②,③式からメソ、ラセミの別なく次式となる。

$$\Delta J = J_{AL} - J_{AK} = \delta J (X_{TT} + X_{T\bar{T}+\bar{G}\bar{T}} / 2 - X_{GG} - X_{\bar{G}\bar{G}+\bar{G}\bar{G}} / 2) \quad \textcircled{5}$$

$$\Sigma J = J_{AK} + J_{AL} = (J_b + J_g) (X_{TT} + X_{T\bar{T}+\bar{G}\bar{T}} + X_{GG}) + (2J_g + J_b) (X_{T\bar{T}+\bar{G}\bar{T}} + X_{\bar{G}\bar{G}+\bar{G}\bar{G}}) / 2 + 2X_{\bar{G}\bar{G}} J_g \quad \textcircled{6}$$

但し $\delta J = J_c - J_g \quad \textcircled{7}$

各コンホーメーションのエネルギーを E_i (kcal mol⁻¹) とし $X_i = \exp(-E_i/RT) / \sum \exp(-E_i/RT)$ ⑧
 とおくと、 $\Delta J, \Sigma J$ が温度とエネルギーの関数として表現される。Fukuroiらは E_i そのものをパラメータとして、これが温度に依存しないという仮定のもとに ΔJ の温度依存性を解析し各 E_i を求めた。しかし⑧式は総々のコンホーメーションの確率を含んでいない。これに対し、我々は次の仮定を導入する。

(仮定) 「各コンホーメーションのエネルギーは、各々に含まれる1次(three-bond)および2次(four-bond)分子間相互作用エネルギーの和として表現し得る。」

Table II

コホ-メ	重率		エネルギー	
	メソ	ラセミ	メソ	ラセミ
TT	$\eta^2\sigma$	η^2	$2E_\eta + E_\sigma$	$2E_\eta$
TG (=GT)	η	$\eta\mu$	E_η	$E_\eta + E_\mu$
TG (=GT)	$\eta\tau\mu$	$\eta\tau\sigma$	$E_\eta + E_\tau + E_\mu$	$E_\eta + E_\tau + E_\sigma$
GG	ω	1	E_ω	0
GG (=GG)	$\tau\mu$	$\tau\omega$	$E_\tau + E_\mu$	$E_\tau + E_\omega$
GG	$\tau^2\sigma\omega$	$\tau^2\mu^2$	$2E_\tau + E_\sigma + E_\omega$	$2E_\tau + 2E_\mu$

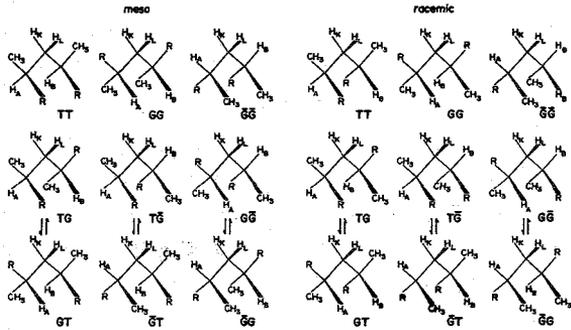


Fig. 1 ポ-ブテン-2,4-置換体のコホ-メ-シオン

考慮すべき相互作用とその名称を Table I に示した。Fig. 1 の各コホ-メ-を考察すれば、その重率とエネルギーは容易に Table II のように求められる。重率要素 α とそれに対応するエネルギー E_α は

$$\alpha = \exp(-E_\alpha/RT) \quad (2)$$

の関係にある。重率を用いて (3), (4) 式をメソ、ラセミ各々について書き換えると

$$\Delta J_m = \delta J (\eta^2\sigma + \eta\tau\mu - \omega - \tau\mu) / Z_m \quad (3)$$

$$\Delta J_r = \delta J (\eta^2 + \eta\tau\sigma - 1 - \tau\omega) / Z_r \quad (4)$$

$$\Sigma J_m = \{ (J_2 + J_3)(\eta^2\sigma + 2\eta + \omega) + (2J_3 + J_2)(\eta\tau\mu + \tau\mu) + 2J_3\tau^2\sigma\omega \} / Z_m \quad (5)$$

$$\Sigma J_r = \{ (J_2 + J_3)(\eta^2 + 2\eta\mu + 1) + (2J_3 + J_2)(\eta\tau\sigma + \tau\omega) + 2J_3\tau^2\mu^2 \} / Z_r \quad (6)$$

但し、 Z_m , Z_r はメソおよびラセミにおける分配関数すなわち重率の和である。

$$Z_m = \eta^2\sigma + 2(\eta + \eta\tau\mu + \tau\mu) + \omega + \tau^2\sigma\omega \quad (7)$$

$$Z_r = \eta^2 + 2(\eta\mu + \eta\tau\sigma + \tau\omega) + 1 + \tau^2\mu^2 \quad (8)$$

(3) ~ (6) 式に (7) 式を用い、相互作用エネルギーを含む形にできる。

$$\Delta J_m = \delta J \frac{e^{-\frac{2E_\tau + E_\sigma}{RT}} + e^{-\frac{E_\eta + E_\tau + E_\mu}{RT}} - e^{-\frac{E_\omega}{RT}} - e^{-\frac{E_\tau + E_\mu}{RT}}}{e^{-\frac{2E_\tau + E_\sigma}{RT}} + 2(e^{-\frac{E_\eta}{RT}} + e^{-\frac{E_\eta + E_\tau + E_\mu}{RT}} + e^{-\frac{E_\tau + E_\mu}{RT}}) + e^{-\frac{E_\omega}{RT}} + e^{-\frac{2E_\tau + E_\sigma + E_\omega}{RT}}} \quad (9)$$

ΔJ_r , ΣJ_m および ΣJ_r についても同様である。5個の相互作用エネルギーが温度に依存しないあるいはその影響が小さく無視できると仮定すれば、 ΔJ , ΣJ の温度依存性の実験結果に最も合うように各エネルギーパラメータを決定できる。なお、こうして求められるエネルギーと (2) 式で結ばれる重率は近年 Flory のグループ^{4,5)} が鎖状分子の統計計算で導入している重率要素と同一概念のものである。従って、本法で実験的に決定された重率は、関連する同族体(三量体など)および高分子のコホ-メ-シオンの計算に転用可能である。Flory らの表示法⁴⁾ に相当する重率マトリックスは上述の重率の名称を用いれば次のように表わされる。

$$U' = \begin{matrix} & \begin{matrix} \tau & \mu & \tau\omega \\ \tau & \eta & 1 & \tau\mu \\ \mu & \eta & \omega & \tau \\ \tau\omega & \eta & 1 & \tau\omega \end{matrix} \end{matrix}, \quad U_m = \begin{matrix} \begin{matrix} \eta\sigma & 1 & \tau\mu \\ \eta & \omega & \tau\mu \\ \eta\mu & \mu & \tau\omega \end{matrix} \end{matrix}, \quad U_r = \begin{matrix} \begin{matrix} \eta & \mu & \tau\omega \\ \eta\mu & 1 & \tau\omega \\ \eta\sigma & \omega & \tau\mu^2 \end{matrix} \end{matrix} \quad (10)$$

3. 数値計算 ΔJ_n , ΔJ_r , ΣJ_n , ΣJ_r の温度依存性に対する E_q , E_c , E_o , E_μ および E_w の影響を考察する目的で、その値を色々変化させて数値計算を行なった。一例を Fig. 2 に示す。横軸は便宜上温度の逆数をとりあす。

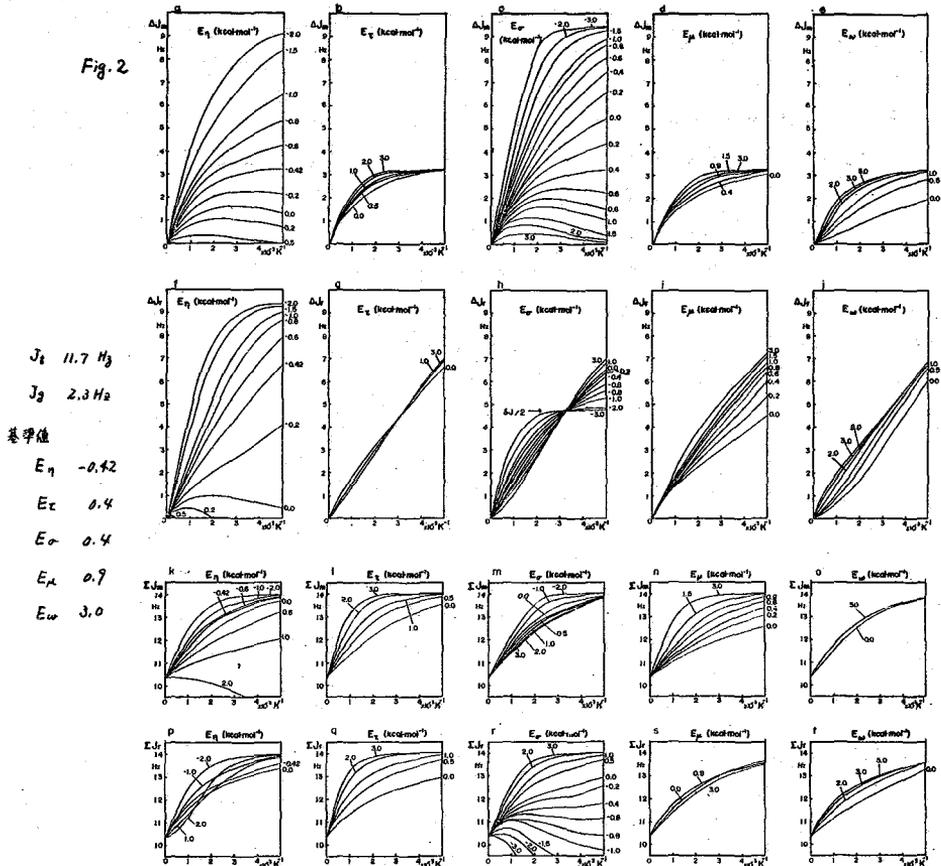


Fig. 2 全体の基準は $E_q = -0.42$, $E_c = 0.4$, $E_o = 0.4$, $E_\mu = 0.9$ および $E_w = 3.0$ (kcal mol⁻¹) である。これは後述するペンタン-2,4-ジオールの最適値である。この場合、 ΔJ と ΣJ に影響が大きいのは E_q と E_o であり、 E_c と E_w の影響は極く小さく E_μ の効果も小さい。また、 ΔJ_r の E_o 依存性 (Fig. 2-*h*) で総々の曲線が一点で交差しているが、これはパラメータをどのように選んでも起こり、しかもその点の ΔJ_r の値は $\delta J/2$ に等しい。この事実は④式を考察することにより数学的に証明できる。

4. ペンタン-2,4-ジオールの解析 Fukuroi らの測定結果³⁾ は Fig. 3 にプロットした。

(A) 溶媒効果 実測の溶媒効果は、理論的には E_o の変化によく対応している。 E_o が置換基の間の相互作用エネルギーであるのだからこの対応は妥当な結果であり、溶媒和の小さい溶媒 (CH_2Cl_2 など) では分子内水素結合の形成による安定化で E_o は小さく、溶媒和の大きい溶媒 (D_2O など) では E_o は大きい。 E_o は $-1.0 \sim 0.8$ kcal mol⁻¹ で変化している。

(B) J_b と J_g の決定 前述したように ΔJ_r の E_r 変化の曲線群の交点は $\delta J/2$ であるべきである。従って、溶媒効果の実測値から δJ が決定できる。Fig. 3 の交点は $\Delta J_r = 4.7 \text{ Hz}$ であり、 $\delta J = 9.4 \text{ Hz}$ 。また、Fig. 2-m で低温の極限值は $J_b + J_g$ であるので、実測結果と比較し $J_b + J_g = 14 \text{ Hz}$ となる。これから $J_b = 11.7 \text{ Hz}$ $J_g = 2.3 \text{ Hz}$ ⑬

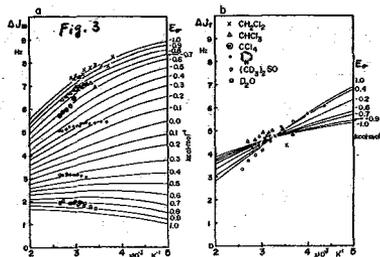
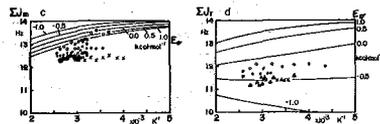


Fig. 2 はこの値を用いて計算した。
(C) エネルギーパラメータの決定 Fig. 2 の考察および各々の物理的意味を考慮して値を決定した。Fig. 2-n の交点を横軸の位置は主として E_T と E_M で決定される。実測値 ($0.2 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$) を満足させる組は Fig. 4 の関係にある。 $E_M > 0$ であるので $-0.7 < E_T \leq -0.35$ 。 ΣJ_m 曲線の勾配などを考慮して $E_M = 0.9$, $E_T = -0.42 \text{ kcal mol}^{-1}$ と結論した。 E_0 は Fig. 3 から求められる。



(D) コニホマーのエネルギーと確率 以上のようにして決定した E_T, E_C, E_0, E_M および E_W から Table II により直ちに各コニホマーのエネルギーおよび存在確率を求めることができる。25°Cにおける存在確率を Table III にエネルギーを Table IV に示した。

Table III コニホマーの確率 (% 25°C)

溶媒	E_r kcal mol ⁻¹	σ (25°C)	meso						racemic					
			TT	TG+GT	TG+GT	GG	GG+GG	GG	TT	TG+GT	TG+GT	GG	GG+GG	GG
CH ₂ Cl ₂	-1.0	4.87	79.8	16.8	2.2	0.02	1.1	0.05	23.9	5.9	63.7	6.3	0.05	0.1
CHCl ₃	-0.75	3.28	72.7	22.8	2.7	0.05	1.5	0.04	30.2	7.5	54.1	8.0	0.07	0.1
CCl ₄	-0.6	2.57	67.7	26.7	3.4	0.05	1.8	0.04	34.1	8.4	48.2	9.0	0.08	0.1
⊙	-0.3	1.61	56.6	36.2	4.6	0.08	2.4	0.03	41.7	10.3	36.6	11.0	0.1	0.2
(CD ₃) ₂ SO	0.3	0.62	33.6	55.5	7.1	0.1	3.6	0.02	53.8	13.3	18.3	14.0	0.1	0.2
D ₂ O	0.8	0.28	18.6	68.0	8.7	0.2	4.5	0.01	59.8	14.8	9.2	15.8	0.1	0.3

Table IV

溶媒	meso						racemic					
	TT	TG+GT	TG+GT	GG	GG+GG	GG	TT	TG+GT	TG+GT	GG	GG+GG	GG
CH ₂ Cl ₂	-1.84	-0.42	0.92	3.0	1.3	2.80	-0.84	0.48	-1.02	0	1.3	2.6
CHCl ₃	-1.57					3.05		-0.77				
CCl ₄	-1.44					3.2		-0.62				
⊙	-1.14					3.5		-0.32				
(CD ₃) ₂ SO	0.54					4.1		0.28				
D ₂ O	0.04					4.6		0.78				

文献 1) Gutowsky et al., J. Chem. Phys., 36, 3353 (1962), 2) McMahon & Tincher, J. Mol. Spectry, 15, 190 (1965); Bovey et al., J. Chem. Phys., 42, 3700 (1965). 3) Fukuroi et al., Anal. Chem., 42, 879 (1968). 4) Flory & Fujiwara, Macromolecules, 2, 315 (1969). 5) Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.

I 緒言

最近¹³C NMRの研究がNoise-Decoupling, Fourier Transform NMRの開発などにより著しく増えて来た。また¹³C化学シフトを理論的に説明しようとする試みも多い。飽和炭化水素について、いわゆるGrant則¹⁾が見出され、最近、森島ら²⁾は飽和炭化水素の¹³C化学シフトを理論的、平面シグマ鎖のみのコンホメーションを仮定して、説明するに成功している。しかし飽和炭化水素は液相及び溶液中で種々のコンホメーションをとるので化学シフトはこれらの平均として観測される。そこで本報では飽和炭化水素としてn-ブタンを選び、そのコンホメーションとしてトランス(T), ガウチ(G, G')を考慮して、CNDO/2法³⁾を用いて、Popleの理論⁴⁾から¹³C化学シフトを計算し、またその温度変化と回転異性体の分率の変化から説明することに試みた。

II 実験

純液相のn-ブタン(純度99.9%)の¹³C NMRスペクトルは212-300°Kの温度範囲で日本電子製JNM PS-100 (25.15 Hz)を用いて測定した。

III 計算

¹³C化学シフト σ_{13C} の二次の様相項の和として評価した式を用いた。⁵⁾

$$\sigma_{13C} = \sigma^{dia} + \sigma^{para} + \sigma' \quad (1)$$

ここで σ^{dia} と σ^{para} はそれぞれ反磁性項及び常磁性項で、 σ' は着目核以外の核からの寄与である。 σ' の効果は¹³C化学シフトにおいては小さく数ppm以下の寄与しかないので無視され⁶⁾、本報では無視することにした。ここでは σ^{dia} と σ^{para} の項を詳細に議論するにしよう。 σ^{dia} は次の式を用いて評価した。

$$\begin{aligned} \sigma^{dia} &= 4.45 Z^* g \quad , \quad (Z^* = 3.25 - 0.35 (9-4)) \\ &= 4.45 (4.65 - 0.35 g) \quad (2) \end{aligned}$$

ここで g は全電子密度、 Z^* は有効核電荷である。また σ^{para} は次の式を用いた。

$$\sigma^{para} = - (e^2 \hbar^2 / 2 m^2 c^2 \Delta E) \langle r^{-3} \rangle_{2p} \sum_{B(A)} Q_{AB} \quad (3)$$

ここで $Q_{AB} = \frac{4}{3} \delta_{AB} (P_{XA}P_{XB} + P_{YA}P_{YB} + P_{ZA}P_{ZB}) - \frac{2}{3} (P_{YA}P_{BZ} + P_{ZAB}P_{XA} + P_{XAB}P_{YA}) + \frac{2}{3} (P_{AZB}P_{AYB} + P_{ZAXD}P_{AZB} + P_{XAYB}P_{YAXB})$ (4)

$$\langle r^{-3} \rangle_{2p} = \frac{1}{24 a_0} (3.25 - 0.35 (9-3))^3 \quad (5)$$

$$g_{2p} = P_{XAXA} + P_{YAYA} + P_{ZAZA} \quad (6)$$

これらの式において、 ΔE は平均励起エネルギー、 $\sum_{B(A)}$ はすべての原子についての和、 g_{2p} は2p電子の電子密度、 P_{AXXB} は $A=B$ と A 原子の2pxの電子密度、 $A \neq B$ のとき A と B 原子の2px原子軌道間の結合次数で、 δ はクロネッカー記号、 a_0 はボア半径である。

n-ブタンは3種の回転異性体(T, G, G')をとるので、先づこれら1つ1つの σ_{13C} を計算し、それを次式を用いて平均する。⁷⁾

$$\begin{aligned} \sigma_{AV} &= \sum_{i=1}^3 X_i \sigma_{13C,i} \quad (7) \\ X_i &= \frac{e^{-\Delta E_i/RT}}{\sum e^{-\Delta E_i/RT}} \quad (8) \end{aligned}$$

ここで σ_{AV} は平均した化学シフト, X_i は i 番目の回転異性体の分率, ΔE_i は基準となる回転異性体 (ここでは T) と i 番目の回転異性体のエネルギー差である。T と G のエネルギー差として 600 cal/mol を使用した。

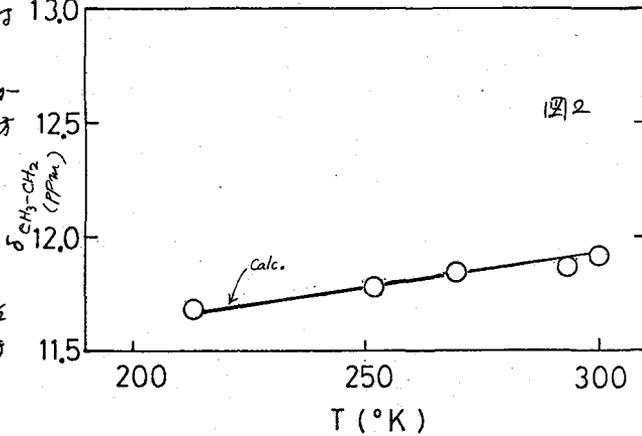
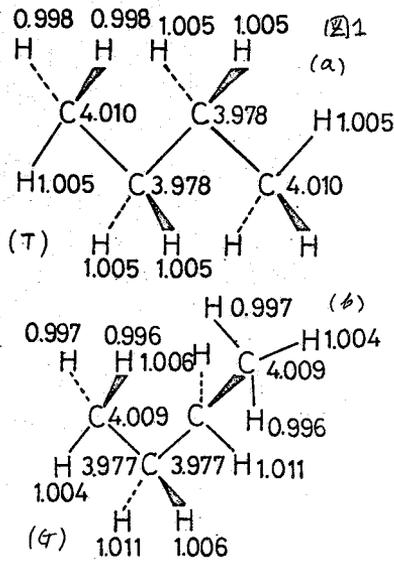
C-C, C-H の結合長は $1.54, 1.10 \text{ \AA}$ また C-C-C, C-C-H の結合角は両方とも $109^\circ 28'$ を使用した。

IV 結果及び考察

n-ブタンは3種の回転異性体となり, これらのうち T, G 型について CNDO/2 法で計算した全電子密度分布を図1に示した。これから, T と G の電子密度分布に大きい差がないことがわかり, 化学シフトの温度依存性が大きくないことが予測できる。n-ブタンの¹³C化学シフトの温度変化を測定すると, 基準が温度と共に drift し CH₃ と CH₂ のシフトの温度変化を独立に絶対測定するに困難なため, 前者は CH₃ と CH₂ の化学シフト差 $\delta_{CH_3-CH_2}$ の温度変化を測定し, それを議論するに決した。図2に $\delta_{CH_3-CH_2}$ の温度変化の実測を白丸で示した。温度を下げると $\delta_{CH_3-CH_2}$ が減少してゆくことがわかる。300°Kでの測定値と計算値を比較して表1に示した。ΔE の値として, 決まった値がなくは同様の値を用いたらよいのかは問題になるが, ここでは 13.0 eV (4) を用いた。

両者の一致はかなり良いが実測値に比べて計算値の方が僅かに大きいことがわかる。また $\delta_{CH_3-CH_2}$ の値は G 型の方が T 型より大きいことがわかる。この事は温度が増加すると $\sigma_{CH_3-CH_2}$ が増え, σ_{CH_3} の寄与が下がるからで, $\delta_{CH_3-CH_2}$ の値が大きくなることをわかり実測の傾向と一致

している。計算値は, 300°Kで, 実測値より約 1ppm 下すことが, これは $\Delta E = 10 \text{ eV}$ を用いたことによる。実測値と一致



	トランス			ガウチ			平均 (300°K)			実測値*
	ortho (ppm)	para (ppm)	σ _{13C} (ppm)	ortho (ppm)	para (ppm)	σ _{13C} (ppm)	σ _{AV} (ppm)	σ _{AV} (ppm)	σ _{13CAV} (ppm)	
CH ₃	57.93	-219.60	-161.67	57.92	-219.57	-161.65	57.93	-219.80	-161.67	11.90
CH ₂	57.67	-231.98	-174.31	57.66	-232.23	-175.57	57.67	-232.51	-174.84	0
CH _{3-CH₂}	0.26	12.38	12.64	0.26	13.66	13.92	0.26	12.91	13.17	11.90

* CH₂ 基準

ためには ΔE を 11.17 eV と用いなければならない。他の温度上好しを同様に取扱い、その結果を表2に実験値と共に示した。

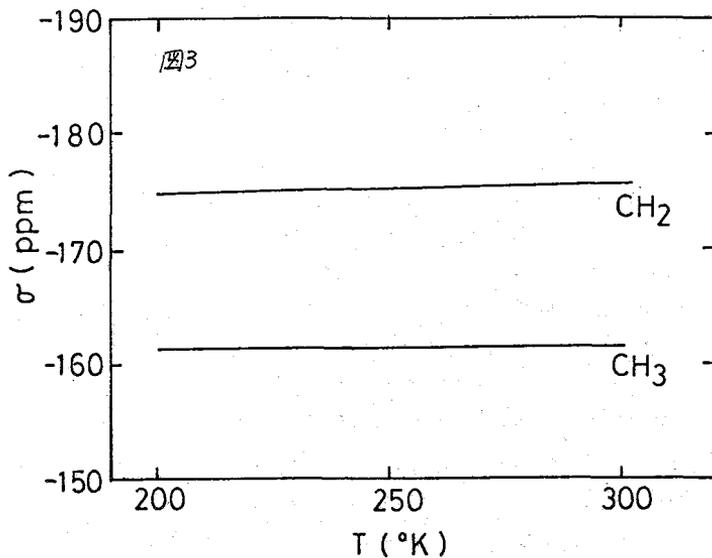
これからわかるように、 ΔE の値は各温度で余り異ならないにわかである。これらの値を平均すると $\Delta E = 11.14 \pm 0.2$ eV となる。これを $\delta_{CH_3-CH_2}$ の計算値と図2に実験値を示した。

T (°K)	212	252	270	294	300
$\delta_{CH_3-CH_2}$ (ppm)	11.75	11.77	11.84	11.86	11.90
ΔE (eV)	11.13	11.15	11.12	11.13	11.17

1つの ΔE の値を使うとこの様子が一致が得られたのは偶然異性体の差が重要な要素と分子をいふためである。CH₃ と CH₂ の化学シフトの温度変化は異なるため図3に示した。CH₃ はほとんど温度依存性がないので $\delta_{CH_3-CH_2}$ の温度変化は CH₂ が大きく寄与しているにわかである。これは真中のポイントが回転するに比べてよりトランスに分子がよりゴ-シに分子がより CH₂ の電子状態が CH₃ より変化しやすいことを示唆するに当然のことに思われる。

文献

- 1) Grant et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 1701 (1963), ibid., 86, 2984 (1964)
- 2) 木沢, 森島ら, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1398 (1966), 710回 NMR 討論会 p.8 (1971) 東京
- 3) Pople et al., J. Chem. Phys., 37, 8196 (1965)
- 4) Pople, Mol. Phys., 2, 301 (1964)
- 5) Gutowsky, J. Chem. Phys., 32, 2196 (1962)
- 6) 藤山ら, 719回 高角討論会, p.771 (1970) 東京



Progressive Saturation 法による緩和時間の測定 — シングル
コイルへの適用

(日立那珂) 〇横川 浩 内海 由春
(東北大非水研) 熊野 勝文

フーリエ変換NMRにおいて、単一コイルを使用し ^{13}C 信号を測定することを目的とする実験の結果とこれに関する考察を報告する。

単一の繰返し周期を有するパルス照射により緩和時間 T_1 を得る方法として、FREEMAN, HILL²⁾らによって提唱された "Progressive Saturation" 法がある。本実験では、この方法の利用を検討した。

測定試料としては、ベンゼン及びシクロヘキサンをを用い、日立のNMR装置で、フーリエ変換法を用いて測定した。試料管は、8中及び5中管を使用した。一部、測定中重水素酸を用いてロックを行なった。測定は全て、プロトンデカップリングを行ない、 ^{13}C 信号は単一吸収線を有するものとして観測された。

繰返しパルスの照射によって得られた緩和信号 (Free Induction Decay) にフーリエ変換を行ない、図1, 2, 3の如く、単一吸収線の強度と繰返し周期 (T) の関数として得た。

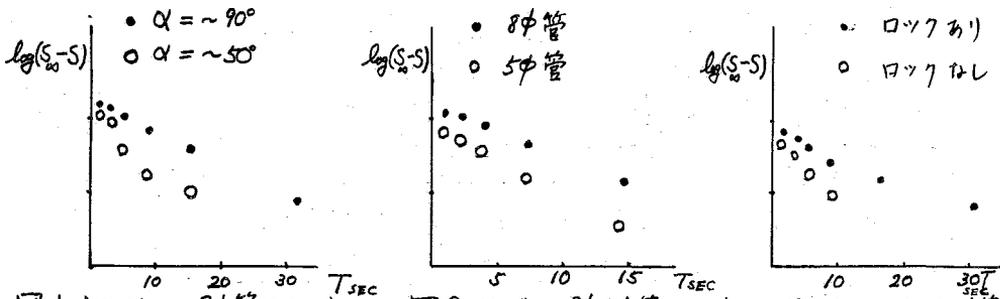


図1. シクロヘキサンの8中管で測定 図2. ベンゼンを8中, 5中管で測定 図3. シクロヘキサンの5中管で測定

この図を見ると、単一の decay curve にのらない次の様な anomaly のあることが分る。

- ① シクロヘキサンを8中試料管で測定した場合、Flip angle (nutatation angle) によって decay curve が著しく異なっている。
- ② ベンゼンを対象とする測定において、8中管と5中管についての decay Curve の不一致がある。
- ③ ロックをかけた時と、かけなかった時とで得られた decay curve に不一致がある。

以上の3つの anomaly について以下の考察を行なった。

パルスの繰返し照射にさらされているスピン系の応答は、 $T_1, T_2, \theta, \alpha, \beta, T$ 等の変数に複雑に依存していることが考えられる²⁾。しかしながら、Progressive Saturation 法は $T_1, T_2 \gg T_0$, $\alpha = \frac{\pi}{2}$ (nutatation angle) という条件を仮定している²⁾ので、試料全体にわたって、高周波磁場の不均一がある場合や T_2 を無視出来ない場合には

あらためて、考之直さねばならぬ。2)

3) H_1 が充分強い場合には、ERNST, ADERSON らによる手法に帰着し、繰返しパルスを受けているスピンの系は、周波数空間で

$$f = \frac{(1-E_1)(1-2E_2\cos\theta + E_2^2)\sin\alpha}{(1-E_1\cos\theta)(1-E_2\cos\theta) - (E_1 - E_2\cos\theta)(E_2 - \cos\theta)E_2}$$

ける特性を有する。ここで、 $E_i = e^{-T/T_i}$ ($T_i = T_1, T_2$)、 α は Nutation angle、 θ は just resonance よりのもずれを示す角度である。この式について、 $T_1 = T_2$ 、 $T_1 = 5T_2$ それぞれの場合について、さらに α を変化させた場合の decay curve を計算し、図4、5を得た。

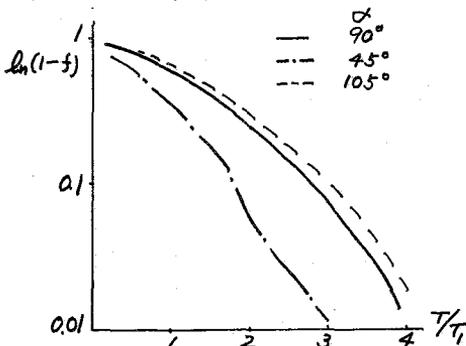


図4. $T_1 = T_2$ のとき α を変化させたプロット

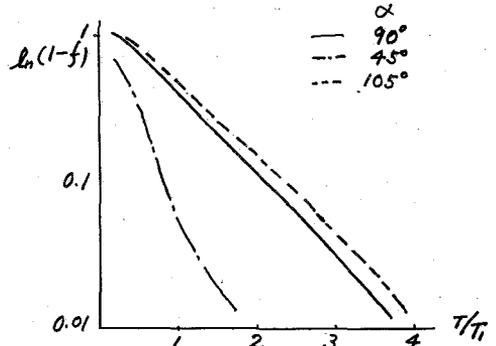


図5. $T_1 = 5T_2$ のとき α を変化させたプロット

図4において、信号強度に比例する量子の T/T_1 に対する対数プロットに直線性がない。このことは、 T_1 が T_2 と同程度の時、Progressive Saturation 法が適用できないことを示唆している。

図5は、 $T_1 \neq T_2$ の時でも、限られた条件下以外では、Progressive Saturation 法が使えないことを示している。

又、図4及び図5により、一般に decay curve は α の変化にかなり敏感であることがわかる。

$\alpha = \pi/2$ 近傍において、 α を変化させた場合、decay curve の変化は比較的小であるが、 $\alpha < \pi/2$ では変化が大きくなっており、これが anomaly ① の原因と考えられる。

anomaly ② は高周波磁場がコイルの中心に近くなる程弱くなるという事、即ちコイル近くのスピンの受ける nutation の角度 α がコイル中心にあるスピンが受ける上記角度に比べて大きいこと、を考えると理解できる。

anomaly ③ については、目下検討中である。

以上を要約するに、Progressive Saturation 法により T 測定を行なう場合には、上述の諸点に留意すべきであるというのが、目下の結論である。

文献

- 1) R. Freeman, H.D. Hill, *Journal of Chemical Physics* 54, 3367(1971).
- 2) D. Jones, *Journal of Magnetic Resonance* 6, 191 (1972)
ibid, 6, 167(1972), *ibid*, 6, 183(1972).
- 3) R.R. Ernst, W.A. Anderson, *Review of Scientific Instrument*, 37, 93(1966).

(日本電子)

○細野 政美 松下 和弘
今成 司 竹内 誠

緒言

緩和時間の測定はパルスNMRの最も有効な活用法の一つであり、従来固体試料や粘りような液体について、低分解能装置で広く試みられてきた。FT-NMRの出現によって、高分解能装置による液体試料の緩和時間の測定が効果的に行い得るようになり、ケミカルシフトやスピン-スピンカップリングで分かれた個々の共鳴線の緩和時間を一挙に測定する事が出来るようになった。

我々は第26回日本化学会年會に於いて、コンピューターコントロールによる T_1 の自動測定法について報告したが、今回は更に T_2 の自動測定を試みについて、若干の試料の T_1 および T_2 の測定結果とともに報告する。

方法

T_1 測定の場合は Waugh²⁾等が行なった方法、すなわち 180° - τ - 90° パルス系列を用い 90° パルスの後のFIDを観測する方法や、Freeman等³⁾が報告している progressive saturation 法によって比較的容易に求める事ができるが、 T_2 測定の場合はスピン-スピンカップリングの問題やプロトンデカップルの問題等、いくつかの制約があるために多少めんどうである。

Freeman等⁴⁾は回転座標系中の緩和時間($T_{1\rho}$)を測定し、 $T_{1\rho} \approx T_2$ として T_2 の値を求めているが、しかし $T_{1\rho}$ の測定はスピロックを行う必要があるため、広範囲にわたって一挙にスピロックする事に多少疑問が残るので、我々は比較的単純な 90° - τ - 180° のパルス系列を用い、 180° パルスによって生ずるエコー信号のうち τ 時間後の信号をコンピューターでサンプリングする事により、 T_2 を求める方法を試みた。図1の信号は、 CH_3COOH のプロトンをデカップルしたカルボニル炭素のFIDおよびエコー信号である。具体的には図1に示された矢印の位置に同期してサンプリングしている。

この方法は同種核のスピン結合による分裂がある場合は、エコーが各々の信号によって位相を異にするためエコーの強度を正確に測定できないと考えられるが、我々

はプロトンデカップルした ^{13}C 核を測定対象としているため、この問題は無い。一方、プロトンデカップルした ^{13}C 核を対象とする測定においては、ノイズデカップルを用いることは出来無い。したがってプロトンデカップルはCWで行なわれる

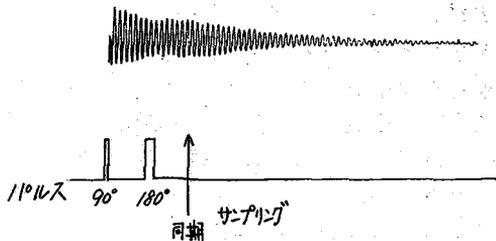


図1. パルス系列と信号

ばならず、必然的に照射パワーはプロトンのケミカルシフトの範囲に対して充分大きくなければならぬ。

実験に用いた装置は、PS-100, PFT-100 およびコンピュター (EC-7E) である。測定 data point はすべて8Kで行っている。そしてPFT-100のパルスプログラマーを90°- τ -180°パルス系列にて用い、180°パルスの後、 τ 時間後にコンピュターのサンプリングのための同期パルスが出るようにしている。90°- τ -180°のパルス間隔では、自動T₂測定の場合と同様にコンピュターで制御している。

測定に用いた試料は球形試料管に入れ、その球形試料管をさらにロック用のD化溶媒を入れた8mmφの通常試料管に挿入して用いた。測定に使用した試料は、市販品をそのまま脱ガスして用いた。

結果

上記の方法でT₂を測定したシステカリンのスペクトルを図2に示した。それぞれのスペクトルに対する積算回数はいずれも16回である。これらのスペクトルは、90°- τ -180°の時間 τ を自動的にコンピュターで制御すると同時に、書き出す際も信号が重なり合うように、自動的にX, Y軸を一回毎にずらしている。これらの信号は図左(磁場)よりC-1, C-2, C-3, と帰属できる。この信号強度M(t)の対数値対 τ をプロットしたものが図3である。図3から明らかにlog M(t)対 τ は良い直線関係にある。これから求めたシステカリンのT₂の値および同様に求めたエチレングリコールのT₂の値を表1に示した。表1には比較のためT₁の値も示した。この表から明らかであるようにエチレングリコールのT₁とT₂の値はそれぞれ0.93秒、および0.78秒であり、T₁≒T₂が成り立っている。しかしながらシステカリンの場合は、測定温度がT₁が40°C, T₂が70°Cと異なっているため直接比較にはならないが、T₁と

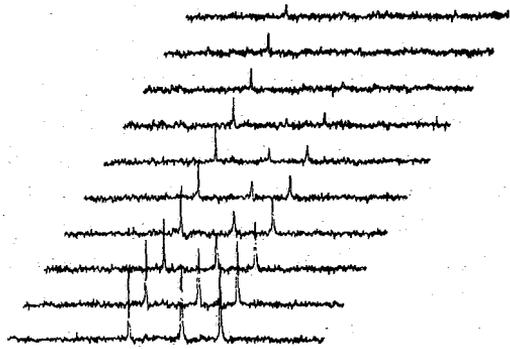


図2 システカリン スペクトル
 τ は下より40msecステップ

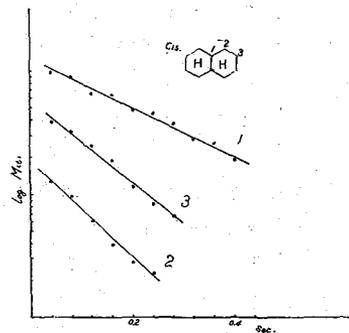


図3 システカリン
log M(t) 対 τ

T_2 との間に大きな差がある。
 この差は分子の反転運動による核スピンの交換による影響と考えられる。これらの事についてさらに詳細に検討して報告する。

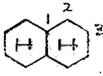
Compound	Position	T_1 (sec.)	T_2 (sec.)
$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	1	0.93	0.78
Cis 	1	9.5	0.23
	2	5.1	0.11
	3	5.1	0.13
		(40°C)	(70°C)

表1 エチレングリコール,
 シスデカリンの T_1 , T_2 .

文献

- 1) 第26回 日本化学会年会講演要旨集
- 2) J.S. Waugh, J. Mol. Spectry. 35, 298. (1970)
- 3) R. Freeman and H. D. Hill, J. Chem. Phys. 54, 3367. (1971)
- 4) R. Freeman and H. D. Hill, J. Chem. Phys. 55, 1985. (1971)

Biological System の ^{13}C NMR I. ニコチンアミド アデニンジヌクレオチドの構造と相互作用の研究

(東大理) の 福見 俊夫, 藤原 領男

緒言

ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドは酸化型及び還元型の両型があり、
種々の *dehydrogenase* と *couple* して生体中における酸化還元反応に関与す
る重要な補酵素である。その構造については、現在までプロトNMR、蛍光分
析、X線回折などの方法が適用されていゝが、特に水溶液中においてはNMR法
が有効な手段となり、化学シフトに対する極差の環電流効果や *nuclear Overhauser*
効果などによって、*fold* した状態にあることを示されていゝ。この補酵素と特
定の脱水素酵素との相互作用は興味ある問題であるが、いくつかの報告が全く反対
の結論をもち、かなり混乱した状態にある。Adams *et al.*¹⁾ によるX線
回折の結果は *lactate dehydrogenase* と結合したNADが開いた *confor-*
mation であることを示唆していゝが、Blomquist²⁾ は蛍光分析によつて *liver*
alcohol dehydrogenase と結合した状態のNADはむしろ *fold* (して
いゝ) と報告していゝ。

NMRによる研究は多数発表されていゝが、酵素との相互作用に関しては、
Jardetzky *et al.*³⁾ が *liver alcohol dehydrogenase* との結合が、
ニコチンアミドの *fragment* を通していゝとしていゝのに対して、Hollis *et al.*⁴⁾
は、同じ系でアデニンジが *binding site* であるとしていゝ。最近の Sarma と
Kaplan⁵⁾ による 220 MHz の結果は、NADH は *lactate dehydrogenase*
とアデニンジで結合していゝことを示唆していゝ。

本報では、この補酵素の Carbon-13 NMRスペクトルを示す。後に示す様に、
liver alcohol dehydrogenase の存在下にNADHのスペクトルに特徴的な
線中の広がりが見られ、ニコチンアミドの *fragment* が酵素との結合にま
り、いゝことを示す結果を得た。

実験

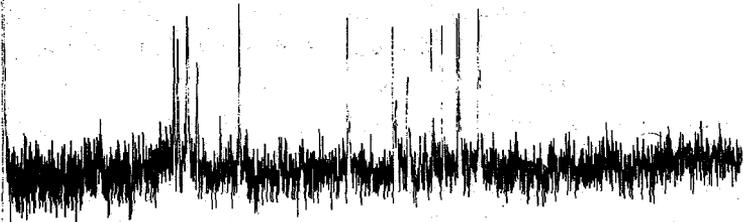
^{13}C NMRスペクトルは、日本電子製 PS-100型対称とJBC-6型計算機
(20k words) により 25.15 MHz で測定した。ピルス中は $\pi/4$ で 8.5 μ
秒、くり返し間隔は 2秒である。

酸化型 (NAD) 及び還元型 (NADH) の補酵素は協和発酵工業、*large liver*
alcohol dehydrogenase (LAD) は Sigma 社の製造品を用いた。

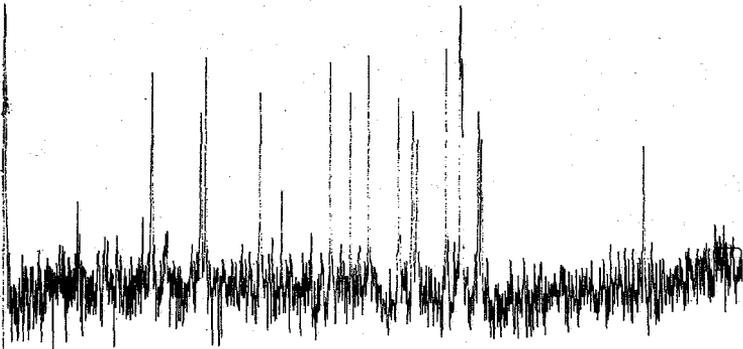
測定は $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 中で行ひ、外部基準の TMS を用いたが、付随的基準の補正
は行つていゝ。

代表的なスペクトルを次頁に示す。濃度は 50 $\mu\text{g}/\text{cc}$ で積算回数 3600回
である。

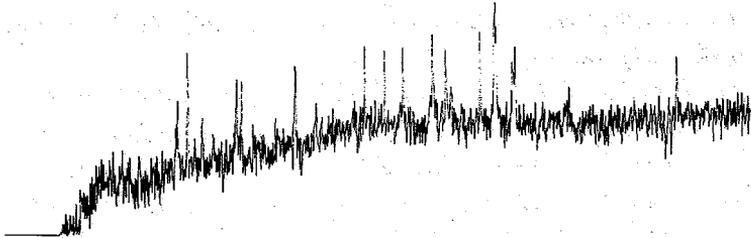
(a)



(b)



(c)



(a) 氧化型 NAD
(b) 還元型 NAD (NADH)
(c) NADH + LAD

結果

さらに発表されていゝ *mononucleotide* のヌクレオチドと同様に、*NAD*、*NADH* とした化学シフトの速度依存性を示さず、 ^{13}C の化学シフトは *base stacking* の影響を受けた。ヌクレオチドの構造は、*mononucleotide* の *part* を示しているが、塩基部分の化学シフトは *pH* に依存するものが多い性質を示す。また *ribose* は同じ構造の上、化学シフトは δ を示すものが多いので、*ribose* であるかは決められる。

NADH-LAD のヌクレオチドは、核中の δ 値が核中に見られ、*NADH* と *ribosome* の特異的な相互作用を示唆していると思われ。核中の原因は、*ribosome* と結合した *NADH* と *free* の δ の間の交換によるものと思われ、核中の δ は特にカルボキシル基にかつ着しく、*NADH* と *alcohol dehydrogenase* との結合の *site* が、ユウキニ結合してあることを示している。

炭素をリニエとの δ 値は、*NAD* の方が *NADH* より大きく、水溶液中で、酸化型と還元型が同程度に存在することを示唆している。これは、*Proc* に対する *Data* が δ の δ 値よりも δ 値を示す。

また *NADH* のヌクレオチドは、*Proc* の δ 値に現われている 2 種の構造の共存という現象は見られたが、これは δ 値の δ 値の 2 つの構造に依存する化学シフトの相異が少いためである。

文献

- (1) M. J. Adams, A. McPherson, M. G. Rossman, R. W. Scheritz, I. E. Smiley, A. J. Wonacott. "Pyridim Nucleotide-Dependent Dehydrogenases" p157 (1970)
- (2) C. H. Blomquist, *J. Biol. Chem.* 244 1605 (1969)
- (3) O. Tandetzky, N. G. Wade, J. J. Fisher, *Nature* 197 183 (1963)
- (4) D. P. Hollis *Biochemistry* 6 2080 (1967)
- (5) R. H. Sarma, N. O. Kaplan, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 69 1375 (1970)
- (6) D. E. Dorman, J. D. Roberts. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 65 19 (1970)
A. J. Jones, M. W. Windley, D. M. Grant, R. K. Robins
Proc. Nat. Acad. Sci. 65 27 (1970)
H. H. Mantel, I. C. P. Smith, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*
46 808 (1972)

酵素と阻害剤との相互作用
 銅酵素セルロアラスミンとフッ素イオン
 (京大理) ○ 井元政明, 赤坂一之, 渡多野博行

はじめに

生体中では、数多くの分子が独立に存在しているわけではなく、お互いに相互作用をしながら全体として生命体が維持されている。とくに酵素とよばれるタンパク質は、生体中で化学反応を触媒する機能を有し、ある場合には、他の特定の分子との相互作用によりその機能自身が制御される物質代謝全体の調節に重要な役割を果たしている。このため酵素の構造と機能及び、基質、阻害剤との相互作用に関する研究は古くから行われているが、近年高分解能NMRのこの分野への有用性が指摘され、相互作用のより詳細な情報(結合部位の強度的、静電的性質、構造及び、結合、解離の動的な性質等)が得られている。¹⁾

演者が今回対象としたセルロアラスミン(以下CPと略す)は哺乳動物の血清中に存在する銅タンパク質で、aromatic polyamine, polyphenol、それにオ-鉄イオン²⁾と酸化された酵素活性をもち、この活性はCP中の二価銅イオンの置換と Couple していることが知られている。生体中での役割は十分に解明されていないが、ウイルス感染症の患者にはCP量の異常が認められ、生体の銅代謝と関連して注目されている酵素である。この酵素の活性は $>C=C-COO^-$ の構造をもつ切筋により阻害されるが、例としてトリチル酸の場合には直接相互作用して阻害される³⁾ ことは知られている。²⁾ これに反して、 N_3^- , CN^- , SCN^- などαイオンは通常CP中の銅イオンに配位して阻害することが、ESR、光吸収などにより明らかにされている。F⁻, Cl⁻ などとも同様に考えられるが、光吸収の考化はほとんどなく、その相互作用の詳細は不明な点が多い。このようにしてNMRは有力な手段となる可能性をもっている。ここでは¹⁹F核が底度良く測定できることに注目し、F⁻の緩和時間、シフトに及ぼすCPの影響を観測することにより、F⁻とCPの相互作用の性質について得られた結果を報告する。

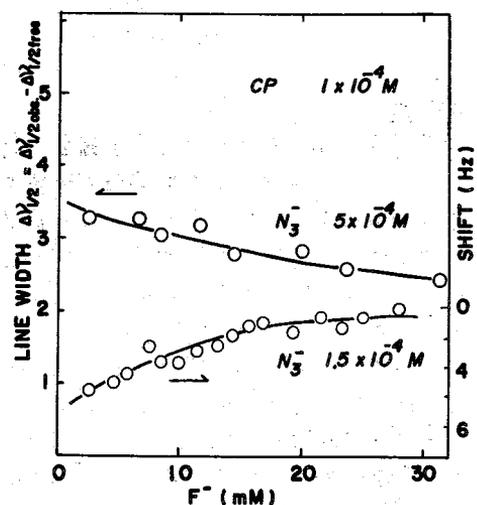
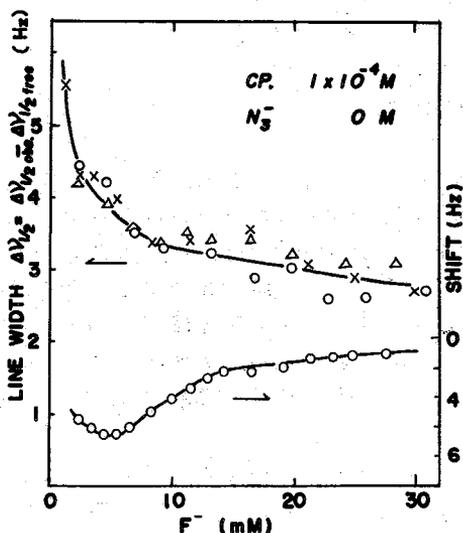
実験

¹⁹F NMRの測定は日本電子製 PS-100 高分解能核磁気共鳴吸収測定装置に於て、同じラジオ液用液数は94.1 MHz であり、試料液はすべて0.1 M 酢酸緩衝液 pH 5.50 で調整し、CP中の銅イオン以外の帯電基を除去する影響を除くため 10⁻³ M EDTA 存在下で測定を行った。シフトは毛細管に注入した CF₃COOH の吸収位置を基準として測定した。F⁻濃度が低い場合(1.2 ~ 10 × 10⁻³ M) には、日本電子製 EC-6 スポットラウ-コンピ-エ-を用いて32 ~ 256 回にわたって Signal と積算した。

結果と考察

< F⁻ の T₂, シフトの濃度依存性 >

CPの濃度一定(1 × 10⁻⁴ M) のもとで F⁻の濃度と 1.2 × 10⁻³ ~ 2.5 × 10⁻² M の範囲にわたって変化させたときの観測、及びシフトの考化を図1に示す。



F^- の濃度が高いとより低い磁場シフトがみられるが、 F^- の濃度を低くするとより高い磁場シフトが現われ、それにともなって、線幅も大きく変化している。図2は、図1の試料に N_3^- と共存させた場合の結果である。 N_3^- は CP 中のオキソ銅イオンに直接配位することによって起こっているイオンであるが、ここで特徴的なのは、 F^- 濃度が低いときに図1でみられた高磁場シフトが完全に観測されないこととそれにともなって線幅も変化を受けていることである。すなわち CP から銅イオンと完全に除去されたアポ CP でも線幅は変化し、 N_3^- 存在下と全く同様の挙動を示す。以上の結果は F^- が少くとも2種類の異なる様式で CP に結合することを示しており、すなわちその一つは N_3^- と拮抗することから CP 中の銅イオンと密接に関連していることを示唆している。

すなわち $CP + F^- \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} CPF^-$ (1)
 なる平衡を考えると $[F^-] \gg [CPF^-]$ の場合は一般に観測される換移時間 τ_f は

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{obs} = \left(\frac{1}{T_2}\right) + \frac{\left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + \frac{1}{T_2 \tau_b} + \Delta\omega_b^2}{\left[\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_b}\right)^2 + \Delta\omega_b^2\right] \tau_f} \quad (2)$$

同じく観測されるシフトは

$$\Delta\omega_{obs} = - \frac{\Delta\omega_b}{\tau_f \tau_b \left[\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_b}\right)^2 + \Delta\omega_b^2\right]} \quad (3)$$

と表わされる。³⁾
 ここで τ_f, τ_b は free 状態及び結合状態における life time, $\Delta\omega_b$ は結合状態におけるシフトである。すなわち観測される線幅を $\Delta\nu_{obs}$ とすれば

$$\Delta\nu_{obs} (Hz) = (\nu/T_2)_{obs} \quad (4)$$

$$[CPF^-] = \frac{[CP]_0 [F^-]_0}{K_d + [F^-]_0}$$

$$[F^-]/\tau_f = [CPF^-]/\tau_b \quad (K_d = k_{-1}/k_1) \text{ の関係を用いると (2) (3) は}$$

$$\frac{1}{T_2} \equiv \left(\frac{1}{T_2}\right)_{obs} - \left(\frac{1}{T_2}\right) = \frac{[CP]_0}{K_d + [F^-]_0} \cdot \frac{\left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + \frac{1}{T_2 \tau_b} + \Delta\omega_b^2}{\left[\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau_b}\right)^2 + \Delta\omega_b^2\right] \tau_b} \quad (5)$$

$$\Delta W_{obs} = - \frac{[CP]_0 \Delta W_b}{K_d + [F]_0} \left[\left(\frac{1}{T_{2b}} + \frac{1}{T_b} \right)^2 + \Delta W_b^2 \right]^{-1/2} \quad (5)$$

と書之陳之られる。(4) (5)式は逐々べき条件のときと簡単化される。(4) (5)式に代
 られるように結合部位が一種類の場合には、 T_2 、又は ΔW_{obs} と $[F]_0$ に対して
 plot される。直線が得られ、これより (CPF) の解離定数 K_d を求めることが出来る。

N_3^- 存在下でも影響をうけるような結合様式を Type I とするとこのときの K_d は、 T_2
 より $\approx 6.9 \times 10^{-2} M$, ΔW_{obs} から $5.4 \times 10^{-2} M$ と求められ両者はほぼ一致して
 おり、 T_2 をシフトと見做していろいろと考之られる。これに對して、 N_3^- と競合
 する結合 (Type II) の場合には $K_d \approx 1 \times 10^{-3} M$ で I と比較するとほぼ 100
 倍近く強い結合である。

< 結合の性質 >

上記で得られた二種類の結合は 2 つの性質は、観測された緩和時間、シフトの
 内容を考察することにより推測できる。いま (4) (5) 式より $1/T_2 / \Delta W_{obs}$ と求め
 ると

$$1/T_2 / \Delta W_{obs} = \frac{1}{T_{2b} \Delta W_b} \left(1 + \frac{T_b}{T_{2b}} \right) + T_b \Delta W_b \quad (6)$$

となる。F⁻ 濃度が高くなる領域では CP が存在する $1/T_2$ 、及びシフトは Type I の結
 合に属するものと考之られ、この領域で $1/T_2 / \Delta W_{obs}$ の実験値 $\approx 1/8$ であるから
 (6) より $T_b \Delta W_b \ll 1$ ならば、シフトにCCの exchange rate は充分大きい。
 このとき $1/T_2$ への寄与として一般に $(\Delta W_b)^2 T_b$ と $1/T_{2b}$ がある。そこで
 この結合は比較的弱く、 T_2 とは AMP⁻ と Na⁺ との間の相互作用について知
 られている強さとはほぼ同じである。(この低磁場シフトを示すことから
 CP 長鎖の正電荷をうけるアミノ酸残基 $-NH_3^+$ とイオン間の相互作用が支配的
 と考之られ、exchange rate は充分大きいとしてよい。従ってこの場合には $1/T_{2b}$ が
 $1/T_2$ を決めていると考之られる。いま Type I の結合 site の数を M とすれば、実験値
 より $1/T_{2b} = 8 \times 10^3 / M$ (sec⁻¹), $\Delta W_b = 4 \times 10^4 / M$ (sec⁻¹), $k_1 \gg 8 \times 10^5 / M$ (sec⁻¹ M⁻¹)
 $k_{-1} \gg 4 \times 10^4 / M$ (sec⁻¹) が得られ、 M は 10 程度と 12. 予想される結合 site の性質
 と矛盾しない値が得られる。

Type II の結合は CP 中の銅イオンと関係しているが、一方濃度の独立な実験か
 ら、CP の二価銅イオンの ESR 吸収は、F⁻ の存在下で F⁻ の換入によると思われる
 50 G 以上の分裂を示すことを確かめている。このような場合には $1/T_{2b} > 2 \times 10^8$ sec⁻¹
 が期待される。NMR ではこのように入らざる相互作用は観測されていない。
 したがって NMR から ESR で観測される相互作用とは異なる第三の結合を観測
 していることとなる。これについて詳細は検討中であるが CP 中の銅イオン
 のうら半数を占めているといわれる一価の銅イオンとの相互作用の可能性を考之
 られ興味深い。

参考文献

- 1) T. と之は A. S. Mildvan and H. Cohn, Adv. in Enzymol. 33 1 (1970)
- 2) T. Omoto, K. Akasaka and H. Hatano, FEBS LETTERS 15 149 (1971)
- 3) T. J. Swift and R. E. Connick, J. C. P. 32 307 (1962)

東北大学 ヒギノヒロシ, 奥山徹, 今野長八, 竹本常松
日本電子 今成司

昆虫変態ホルモンは1954年 Butenandt らによって *Bombyx mori* から初めて単離された *ecdysone* 以来, 多数の同族体が動植物から単離され構造決定がなされている。

昆虫変態ホルモンはステロイド核内に α, β -不飽和カルボニル基および γ として $2\beta, 3\beta, 14\alpha$ に水酸基を有し, 側鎖はC-20, C-22の他C-24, C-25, C-26が水酸化されているものがあり, その構造研究には ^1H NMR, MSが多く利用されてきたが, いまだ ^{13}C NMRの報告はみられない。そこでわれわれは昆虫変態ホルモンのうち *ecdysone*, *ecdysterone* (I), *ponasterone* A (II), *pterosterone*, *shidasterone*, *poststerone* (III), *rubrosterone*, *cyasterone* などの ^{13}C NMRスペクトルを測定し, その帰属を行なった。

装置はJNM-PS-100核磁気共鳴装置, JNM-SD-HC異核種用スピンドカップラー, JNM-PFT-100 ^{13}C フーリエ変換システム, JEC-6型コンピューターを用い, データポイントは8192で測定した。サンプルは8mm試料管を用い, 微量サンプルは球形試料管を用いた。ロックは ^2D Internal lockを採用した。

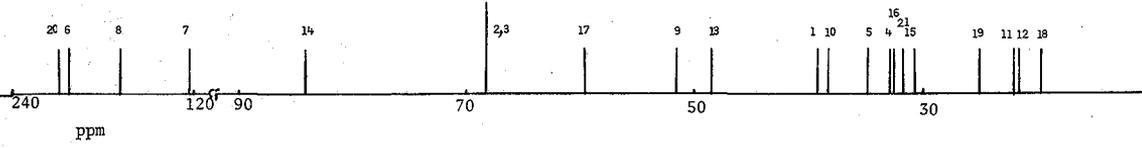
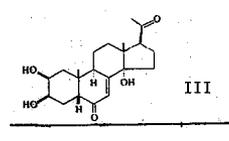
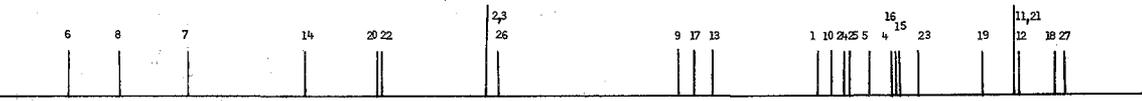
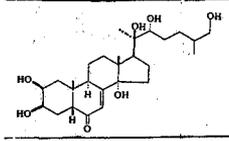
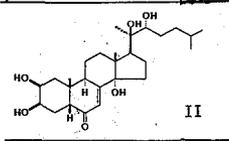
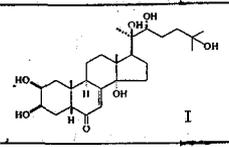
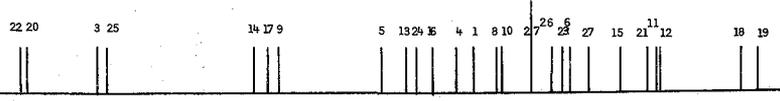
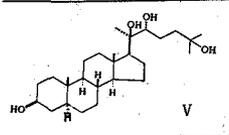
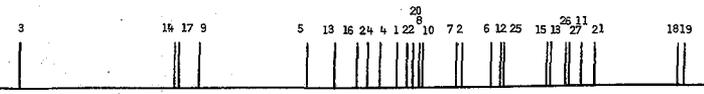
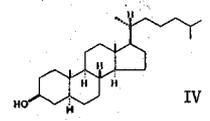
測定は, 化学シフトを正確に求めるために *proton noise decoupling* を行ない, スペクトルの帰属のために *off resonance* を併用し, さらに必要に応じて *partial decoupling* を行なった。

測定溶媒は *pyridine-d₅* を用い, 溶けにくいものは加温して測定した。化学シフトは内部基準のTMSのシグナルからのppm値で表わした。

昆虫変態ホルモンの ^{13}C NMRの解析にあたっては核部分と側鎖部分に分けて行なうことにした。

まず核部分の帰属は *poststerone* (III) を中心に行なった。C-2, C-3, C-14は水酸基と結合しており低磁場側に, C-6, C-7, C-8は α, β -不飽和カルボニル基を形成しているためにさらに低磁場側にシグナルが現われている。これらのシグナルは化学シフトと *off resonance* 時のスペクトルの結合様式により帰属した。さらにC-5, C-9, C-17は *partial decoupling* によって帰属が明らかになった。またC-18, C-19, C-21は *off resonance* 時のスペクトルで四重線に現われるシグナルを他の昆虫変態ホルモンと比較して帰属した。C-10, C-13はただ2つの4級炭素であり, その帰属はC-13の方が低磁場側に現われると考えられるので, 低磁場側のシグナルをC-13に帰属した。残るのは2級のC-1, C-4, C-11, C-12, C-15, C-16の帰属であるが, これらは現在発表されている経験則^{1) 2)}を用いて帰属を行なった。

さらに側鎖についてであるが, オズにRobertsら³⁾が *Cholestari-3 β -ol* (IV)



の¹³C NMRの解析を行なっているので、われわれはそれを参照すると同時に、さらに核部分が *Cholestan-3β-ol* と同一で、側鎖が *ecdysterone* と同一の *Cholestane-3β, 20(R), 22(R), 25-tetraol* (V) をも参照に用いて、側鎖の帰属を検討した。まず *ponasterone A* (II) および *ecdysterone* (I) の C-25, C-26, C-27 のシグナルはそれぞれ *Cholestan-3β-ol* (IV) および *Cholestane-tetraol* (V) の C-25, C-26, C-27 のシグナルとほぼ同じ位置に現われるものと考えられるので、ほぼ同じ化学シフトをもつシグナルを C-25, C-26, C-27 と結論した。さらに *ponasterone A* (II), *ecdysterone* (I), *Cholestane-tetraol* (V) の C-20, C-22 に関しては、これらの炭素は水酸基と結合しているので、その化学シフトおよび *off resonance* 時のスペクトルの結合様式から帰属を行なった。さらに *ponasterone A* (II), *ecdysterone* (I), *Cholestane-tetraol* (V) の C-21, C-23 に関しては低磁場移動あるものと考えられることから帰属した。*ponasterone A* (II) の C-24 は C-22 に水酸基を有しているため高磁場移動し、また *ecdysterone* (I), *Cholestane-tetraol* (V) の C-24 はさらに C-25 に水酸基が結合しているために低磁場移動あると考えられることを根拠として帰属した。その他の昆虫変態ホルモンの¹³C NMRも同様にして帰属することができた。

文献

- 1) D.M. Grant, E.G. Paul, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2984 (1967).
- 2) J.D. Roberts, F.J. Weigert, J.I. Kroschwitz, H.J. Reich, J. Amer. Chem. Soc., 92, 1338 (1970).
- 3) H.J. Reich, M. Jautelat, M.T. Messe, F.J. Weigert, J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 91, 7746 (1969).

¹³C-NMRによるオリゴ糖及びデキストリンの
構造解析

○ 碓氷泰市、山岡尚孝、松田和雄、辻村克良 (東北大農)

杉山 宏、瀬戸秀一 (東北大非水研)

天然オリゴ糖はその構成している単糖類の重合度あるいは立体的結合様式の相違により構造上考えられる異性体の数は非常に多い。溶液中における糖のコンフィグレーションとコンホメーションについてPMRの有用性が研究されてきた。特にカップリング定数からのカープラス式の応用は普通多くのペントース、ヘキソース型のコンホメーションの決定に利用されて単糖類についてはかなりの研究がすでになされてきた。オリゴ糖についてはそのプロトン数が多いこと、ケミカルシフトがオーバーラップするためその明確な解析が遅れてきた。そこでわれわれはCMTの検討から特にグルコニ糖類、三糖類の立体的結合様式の解析を試みた。さらにこれら基礎データから植物アミロペクチンと動物グリコゲンにβ-アミラーゼを作用させた限界デキストリンの分鎖構造の検討を行なった。

1 グルコニ糖類、三糖類の解析

還元糖についてのアノメリック炭素(C-1)の共鳴位置はグルコピラノースのC-1と比較することにより容易にアサイメントできた。さらに本実験は十分時間の経過した水溶液中で行なっているため、α型とβ型異性体の平衡溶液組成を測定したデータとなっているからC-1共鳴ピークの相対的強度は他の炭素との区別に有効であった。1) 結合に由来するアノメリックコンフィグレーション(C-1)の解析

α-D-グルコピラノースとメチル-α-D-グルコピラノシドのC-1ケミカルシフトを比較すると、C-1の水酸基をメチル化することによりC-1ケミカルシフトは、3.3 ppm低磁場シフトすること、同様なことがβ型について2.4 ppmシフトした。グルコニ、三糖類についても同様にメチル基をグルコシル基におきかえたと考えればその結合に由来するアノメリック炭素(C-1', C-1'')ケミカルシフトの挙動(グルコシルシフト)がアノメリックコンフィグレーションの違いによりメチル化シフトと同様なシフトを示すことが期待され、いずれもテーブルIよりその関係がよく一致することがわかった。またアサイメントに際し他の炭素に比し最低磁場にケミカルシフトを示すこと、1,2-結合糖を除きほとんどC-1水酸基配列の影響をうけないことから、両異性体

Table I. Cmr Spectra of All Glucobioses

Reducing unit (R)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Non-- unit (N)	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
α,β-Trehalose (1,1 α)	98.0	118.9	118.4	121.3	119.9	130.3
β-Trehalose (1,1 β)	92.1	118.6	115.5	121.7	115.5	130.3
α,β-Trehalose (1,1 α,β)	91.5	118.8	118.2	121.9	119.9	130.8
	88.8	118.5	115.4	121.9	116.0	130.5
α-Kojibiose (1,2 α)	(R) 102.0	115.7	119.7	121.7	119.7	130.8
	(N) 95.2	119.7	118.4	121.7	119.7	130.8
β-Kojibiose (R)	95.2	112.9	117.0	121.7	115.7	130.8
	(N) 95.8	119.7	118.4	121.7	119.7	130.8
α-Sophorose (1,2 β)	(R) 99.7	110.7	119.6	121.7	120.3	130.4
	(N) 87.7	117.9	115.6	121.7	115.6	130.4
β-Sophorose (R)	97.0	110.0	115.6	121.7	115.6	130.4
	(N) 88.9	117.9	115.6	121.7	115.6	130.4
α-Nigerose (1,3 α)	(R) 99.7	120.6	112.0	122.2	120.0	131.0
β-Nigerose (R)	95.8	118.7	109.6	122.2	116.2	131.0
	(N) 95.0	120.0	116.7	121.5	120.0	131.0
α-Laminaribiose (1,3 β)	(R) 99.4	120.4	108.6	123.2	120.4	130.4
		or 120.6		or 120.6		
β-Laminaribiose (R)	95.6	118.0	106.1	123.2	115.7	130.4
	(N) 88.9	118.0	115.7	121.6	115.7	130.4
α-Maltose (1,4 α)	(R) 99.6	119.8	118.2	114.3	121.2	130.3
β-Maltose (R)	95.7	117.1	115.0	114.3	116.7	130.3
	(N) 91.9	118.5	118.2	121.8	119.4	130.3
α-Cellobiose (1,4 β)	(R) 99.6	119.9	119.9	112.7	121.2	131.0
β-Cellobiose (R)	95.7	117.1	116.7	112.7	117.1	131.0
	(N) 88.9	118.1	115.4	121.7	115.4	130.4
		or 115.6		or 115.6		
α-Isomaltose (1,6 α)	(R) 99.0	119.5	117.8	121.5	121.5	125.4
β-Isomaltose (R)	95.1	117.8	115.1	121.5	116.9	125.4
	(N) 95.4	119.5	117.8	121.5	119.5	130.3
α-Gentiobiose (1,6 β)	(R) 99.5	120.0	118.4	122.6	121.0	121.8
β-Gentiobiose (R)	95.6	117.4	115.8	122.6	116.8	121.8
	(N) 89.1	118.4	115.8	121.8	115.8	130.3

Chemical shift in ppm upfield from external ¹³CS₂.

の重なりとしてのピークの高さなどから還元末端炭素(C-1)と容易に区別できた。1,2-結合糖についてはC-1ケミカルシフトがアノメリックペアーとして分離すること、特にコージビオースについてはC-1同様に他の糖類と比較し規則性を示さなかった。このことはテーブルIIの2-O-メチルグルコピラノースのC-1及びC-1'にあたるメチル基のケミカルシフトから説明できる。つまり1,2-結合糖はC-1'アノマー水酸基配列により立体的にC-1'に与える効果がそれぞれ異なるため、C-1,2配列効果を生ずるものと考えた。また非

Table II. Cmr Spectra of Glucose and Mono-O-methyl-glucoses.

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	O-CH ₃
α -D-Glucopyranose	99.5	119.7	118.4	121.6	119.9	130.4	
β -D-Glucopyranose	95.7	117.2	115.5	121.6	115.5	130.4	
Methyl α -D-glucopyranoside	<u>92.2</u>	119.6	117.9	121.3	119.9	130.5	135.9
Methyl β -D-glucopyranoside	<u>88.3</u>	118.2	115.4	121.6	115.4	130.5	134.1
2-O-Methyl- α -D-glucopyranose	102.1	<u>110.9</u>	119.3	121.5	120.0	130.4	133.5
2-O-Methyl- β -D-	95.7	<u>107.6</u>	116.0	121.5	115.5	130.4	131.1
3-O-Methyl- α -D-	99.4	120.2	<u>108.7</u>	122.2	120.0	130.5	131.3
3-O-Methyl- β -D-	95.6	117.6	<u>106.1</u>	122.2	115.3	130.5	131.5
4-O-Methyl- α -D-	99.6	119.8	118.9	<u>112.3</u>	121.1	130.7	131.2
4-O-Methyl- β -D-	95.7	117.0	116.1	<u>112.3</u>	116.7	130.7	131.2
6-O-Methyl- α -D-	99.5	119.8	118.5	121.4	121.4	<u>120.2</u>	132.5
6-O-Methyl- β -D-	95.5	117.0	115.6	121.4	117.0	<u>120.2</u>	132.5

Chemical shifts in ppm upfield from external ¹³CS₂.

還元糖の α -及び β -トレハロースのそれは他の糖に比しシフト幅が相対的に著しく小さいことがテーブルIよりわかる。さらにスペクトルの数が6個を示すことと、メチルグルコシドの比較からも左右のグルコースユニットの対応する炭素ケミカルシフトはオーバーラップしていることからグルコース配列が全く対称であることがわかった。 α , β -トレハロースについてのそれはその結合配向によりメチル化シフトとよく適応していることがわかった。以上からグルコース配列が全く対称になるとアノメリック炭素のシフトが小さくなるという興味あるデータを得た。三糖類についてはパノース(1,4,1,6 α) 91.9 ppm (C-1') 93.5 (C-1''), イソパノース(1,6,1,4 α) 93.5 ppm (C-1') 91.8 (C-1'') のC-1', C-1''のケミカルシフトがそれぞれマルトース(91.9 ppm)、イソマルトース(93.4 ppm)のC-1'とほぼ一致し、明らかに同じ α 結合をしても結合位置の違いにより約15 ppmほどのケミカルシフトの差を生ずることがわかった。マルトトリオース(1,4,1,4 α)、ゲンチオトリオース(1,6,1,6 β)については二糖類同様に変旋光にかかわらずC-1', C-1''がオーバーラップすることがわかった。

ii) 結合位置の解析 前述の様に糖のアノメリック炭素のグルコシルシフトとメチル化シフトがよく一致することから、さらにC-1', C-1''の相手の炭素つまり還元糖における結合位置の解析を試みた。解析にあたり一連のグルコースのモノメチル誘導体2,3,4,6モノメチルグルコピラノースの各々のC-2,3,4,6のメチル化シフトを測定し(テーブルII)、グルコニ糖類の1,2,1,3,1,4,1,6-結合糖の各々C-2,3,4,6のグルコシルシフト(テーブルI)をまたグルコニ糖類のマルトトリオース(C-4, C-4'), ゲンチオトリオース(C-6, C-6'), 及びパノース(C-4, C-6'), イソパノース(C-6, C-4')の結合炭素のグルコシルシフトを比較検討した。各メチル化シフトとグルコシルシフトはC-6に置換基を導入した場合を除き、約5~10 ppm低磁場シフトすることから106~115 ppmにピークが出現し、これらが明らかに結合炭素に由来していることがわかった。さらに β 結合配向糖のグルコシルシフトとメチル化シフトが比較的よく一致するが、 α 結合配向糖についてはそのシフト幅が相対的に2~5 ppm

小さくなることがわかった。1,2,1,3-結合糖の結合炭素各々 C-2, C-3 は両異性体により C-1 水酸基配列の違いの効果を受け、C-1 同様ピークの高さからも容易に同定できた。1,6-結合糖のゲンチオビオース、ゲンチオトリオースについては結合炭素が低磁場シフトし、他の炭素とオーバーラップするため、6-O-メチルグルコピラノースやβ-メチルゲンチオシドとの比較や、ハーブデカップリングなどにより、結合炭素 C-6, C-6' を証明した。またパノース、イソパノースについては還元末端側がマルトースユニットのパノースでは若干 C-1 水酸基の効果により結合炭素 C-4 が ($\beta: 114.0 \text{ ppm}$, $\alpha: 114.3 \text{ ppm}$) 分離したがこの影響を受けないイソパノースにおいては C-4' は両異性体の重なり (114.5 ppm) としてピークを示し、さらに C-1 について還元末端側がマルトースユニットからなるパノース (C-1 $\alpha: 99.5 \text{ ppm}$, $\beta: 95.5 \text{ ppm}$) はマルトースの C-1 と、また同様にイソマルトースユニットからなるイソパノース (C-1 $\alpha: 99.0$, $\beta: 95.1$) はイソマルトースの C-1 と一致し、結合位置により還元末端 (C-1) ケミカルシフトが 0.5 ppm ほど差を生じ、結合様式の比較からも構造的によくしているこの両者を区別できることがわかった。

2 限界デキストリンの構造解析

トウモロコシアミロペクチンより得られた植物限界デキストリン(a)とうさぎの肝臓からのグリコーゲンより得た動物限界デキストリン(b)の構造は従来1,4,α構造に1,6,α構造が分鎖しその分鎖状態は動物の場合はより密であることがわかっている。吸収は92, 114.5, 118.5, 120.5, 122, 125, 131 ppmにあり、ケミカルシフト的には動植物の間に顕著な差は見られなかった。(a), (b)の最小単位である三糖類、パノースはこれらのピークアサインメントに対し有効であることがわかった。122 ppmのピークは分鎖グルコースユニットから由来するものであり(C-4)、125 ppmはC-6の結合炭素であることがわかる。さらにこれらの吸収強度が(b)の場合に強くでることが観察され前述のことを支持している。また131 ppmは明らかにC-6でありこれも同様に(b)の吸収強度が弱くなっているのは分鎖が多いことを意味している。92 ppmは結合に由来するアメリック炭素であり、これより約1 ppm高磁場側にややふくらみがあり、この場合のふくらみも(b)の方が強く、ケミカルシフト的にもパノースのC-1', C-1''と一致する。114.5 ppmは結合位置(C-4)であり、118.5 ppm(C-2)、120.5 ppm(C-3, 5)と予想されパノースのそれとよく一致することがわかった。

参考文献

J. D. Roberts et al. J. Ame. Chem. Soc., 93, 4463 (1971)

アデノシンリン酸 (AMP) と常磁性金属イオンとの相互作用の ¹³C NMR による研究

(アルバート大) 早水紀久子・G. Kotowycz

DNA および RNA と含む酵素反応において、二価の金属イオンが重要な役割を演ずることが以前からよく知られている。この時金属イオンは補酵素と主に相互作用をすると考えられ、種々の補酵素と金属イオンの相互作用の研究が NMR 法によって行なわれており、最近この分野の総説⁽¹⁾が発表されている。従来の研究は主にプロトンおよび ³¹P の共鳴法によるものであり、相互作用をする時の site あるいは、補酵素-二価金属イオンのコンプレックスの構造が提案されている。ここでは補酵素としてアデノシンリン酸 (AMP) をとり上げ、Mn²⁺ および Cu²⁺ を用いて ¹³C NMR スペクトルを測定した。この結果 ¹³C NMR 法がこの分野の研究においてきわめて重要であることがわかったので報告する。

実験 5'-AMP, 3'-AMP および 2'-AMP は Sigma Chemical Co. の市販品である。これをカラム法、冷凍乾燥法にて精製し常磁性不純物を除去した。¹³C スペクトルは Bruker HFX-90 スペクトロメータに Nicolet 1085 コンピュータを付属させ、フーリエ変換法で測定した。FID シグナルをコンピュータの 16K 個のメモリーに格納し、これをフーリエ変換した CW スペクトルが 8K 個のメモリーに 2500 Hz の領域に入るようにサンプリング時間を調整した。この時プロトンを照射して完全デカップリングを行なったが、発生する熱を取り除くためにサンプル管の周辺に N₂ が스를流して温度が 27°C に保たれるようにした。AMP を重水に溶解し、その濃度はおよそ 0.6 ~ 0.7 M であった。また CuSO₄ および MnSO₄ の適当な濃度の水溶液を調整し、この原液から H. E. Peetersen のマイクロピペットを使って金属イオンの量を徐々に増やし、種々の金属イオン濃度において ¹³C NMR を測定した。

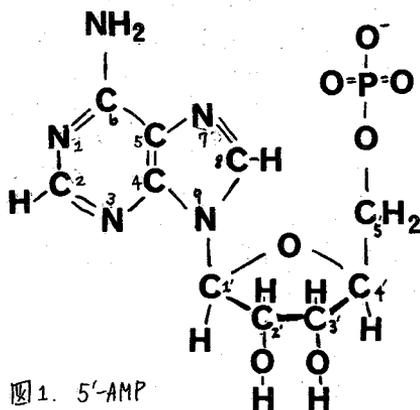


図1. 5'-AMP

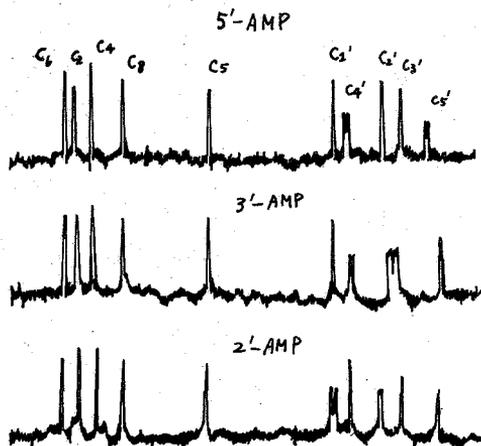


図2. 5'-AMP, 3'-AMP および 2'-AMP の ¹³C スペクトル

結果 5'-AMP を図1に示す。

図2に 5'-AMP, 3'-AMP, および 2'-AMP の ^{13}C NMR スペクトルを示す。スペクトル線の帰属は文献によった。また表Iに内部標準の dioxane からの化学シフト (ppm) と、 ^{31}P と ^{13}C とのスピコン結合定数 (H_z) を与えた。各異性体において、アデノシン塩基の炭素の化学シフトはほぼ同じであるが、リンオースの炭素においては、リン酸基の結合している炭素の化学シフトが低磁場側へ移動している。また ^{31}P と ^{13}C のスピコン結合定数において、リン酸基が直接結合している炭素よりは、それに隣接した炭素とのスピコン結合定数が大きい。

表I. 化学シフトとスピコン結合定数

	5'-AMP	3'-AMP	2'-AMP
C6	-88.4	-88.4	-88.5
C2	-85.8	-85.6	-85.5
C4	-82.2	-81.5	-81.8
C8	-73.6	-73.8	-74.2
C5	-51.8	-52.3	-52.2
C2'	-20.6	-21.9	-21.0
C4'	-17.9	-18.7	-18.8
C2'	-8.0	-7.3	-9.6
C3'	-4.0	-6.8	-4.0
C5'	2.6	4.9	5.0
$J_{^{31}\text{P}-\text{C}2'}$			8.8
$J_{^{31}\text{P}-\text{C}2'}$		2.8	4.3
$J_{^{31}\text{P}-\text{C}3'}$		4.7	ca. 1.0
$J_{^{31}\text{P}-\text{C}4'}$	7.9	5.0	
$J_{^{31}\text{P}-\text{C}5'}$	3.9		

AMP と Cu^{++} との相互作用はプロトン NMR で研究され、Berger と Eichhorn (2) は 0.1 M の AMP 重水溶液に Cu^{++} を逐次加えて、濃度が $10^{-4}\text{M} \sim 10^{-3}\text{M}$ の時に、プロトン共鳴の $\text{C}8\text{H}$ および $\text{C}2\text{H}$ の線幅が広がることを測定している。また Schulman (3) は 2 M の 5-AMP 水溶液に Mn^{++} を加え、約 10^{-2}M の Mn^{++} が含まれた時に、 ^{31}P の共鳴線幅が広がることを観測している。一方 ^{13}C NMR の測定と行なえば、塩基の 5 個の炭素とリンオースの 5 個の炭素の共鳴線が測定可能であるので、プロトン共鳴の場合より多くの情報が得られると期待される。ここでは 5-AMP に Cu^{++} を加えた時の ^{13}C スペクトルを図3に、 Mn^{++} を加えた時の ^{13}C スペクトルを図4に示した。図から明らかのように、 Cu^{++} を加えてゆくに、C5, C4, C8 の順番で線幅が広がる。一方 Mn^{++}

5'-AMP + Cu^{++}

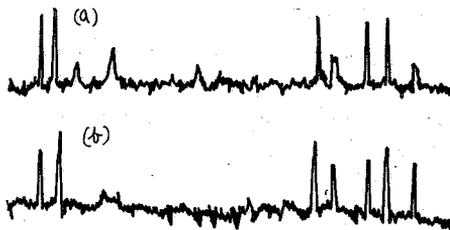


図3. 5'-AMP に Cu^{++} を逐次加えた時の ^{13}C スペクトル。(a) $2.2 \times 10^{-4}\text{M}$, (b) $1.8 \times 10^{-3}\text{M}$

5'-AMP + Mn^{++}

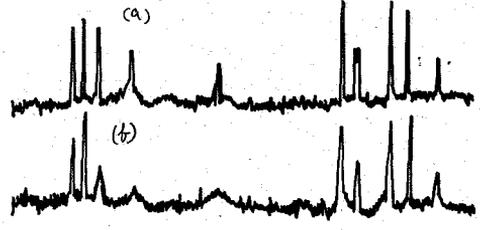


図4. 5'-AMP に Mn^{++} を逐次加えた時の ^{13}C スペクトル (a) 2.7×10^{-5} (b) $1.4 \times 10^{-4}\text{M}$

を加重した場合に C_5, C_8, C_4 の順で線幅が広がってゆく。この傾向は 3'-AMP, 2'-AMP においても同様である。 Cu^{++}, Mn^{++} などの常磁性イオンを加重した場合にイオン濃度が小さい時にはリホースは何の影響も受けない。塩基、特にイミダゾール環の炭素のスペクトル線が選択的に幅が広がる。これは金属イオンがイミダゾール環に近づきやすいことを示している。イミダゾール環上で考へる活性の site は N_7 があるので、金属イオンが塩基の周辺において N_7 に最も近づきやすいといえる。 ^{13}C のスペクトルから、5'-AMP, 3'-AMP および 2'-AMP 全部に対して同じことかといえる。 N_7 が 5'-AMP, 3'-AMP に対して活性な site であるという Berger と Eichhorn の結論にこれは一致するが、2'-AMP に対して N_3 と N_7 が活性であるという彼らの結論とは矛盾している。2'-AMP において C_2 が Cu^{++} と Mn^{++} において線幅の広がりがないので、 N_3 も活性の site であるという議論は成立しないように思われる。

リン酸基が相互作用のもう一つの site であることは ^{31}P 共鳴の結果から明らかである。ところが、リン酸基が結合している場所の異なる 5'-AMP, 3'-AMP, 2'-AMP において塩基の部分の相互作用の様子はほぼ等しいことから、一分子内で金属イオンがリン酸基と塩基の二箇所において、かなりしっかりと結合して作用しているという従来の提案された分子モデルには少々無理があるように思われる。 ^{13}C スペクトルにおいて、AMP と金属イオンの比において、金属イオンの量が非常に小さい時から、選択的に線幅の広がりが測定されたことから、金属イオンと AMP のコンプレックスは非常にゆるいものであり、イオンの sphere に入って行く AMP 分子は絶えず入れかかっているといえる。

Mn^{++} と Cu^{++} はともに二価の常磁性イオンであるにもかかわらず、AMP に対する影響の予え方は少し異なっている。常磁性イオンが ^{13}C の縦緩和時間に影響を及ぼすことが知られる。 Overhauser effect と quenching などという観測から研究された例(4,5)があるが、一般的に場合やイオンの sphere に分子が入り込んでいた場合のスピン緩和効果に関する研究は少ないように思われる。AMP の ^{13}C スペクトルに対する Mn^{++} および Cu^{++} イオンの効果の相違は、基礎的な緩和機構の研究の上にて説明されるであろう。

文献

- (1) R.M. Izatt, J.J. Christensen, and J.H. Rytting, *Chem. Rev.* **71**, 339 (1971)
- (2) N.A. Berger and G.L. Eichhorn, *Biochemistry* **10**, 1847 (1971)
- (3) R.G. Shulman, H. Sterlicht and B.J. Wyluda, *J. Chem. Phys.* **42**, 3116 (1965)
- (4) G.N. LaMar, *Chem. Phys. Letters* **10**, 230 (1971)
- (5) R. Freeman, K.G. R. Pachler, and G.N. LaMar, *J. Chem. Phys.* **51**, 4586 (1971)

(北大工) 下川繁三, 横野哲訳, 相馬純吉 (日本電子) 大内宗城
今成 司

[序]

すでに著者等は生体の基礎物質であるヌクレオシドと反磁性二価金属イオンの相互作用をPMRを用いて調べ、その結合部位並びに距離についての知見を得た。^{1) 2)}今回は、結合部位に議論のあるシチジン及び生体活性物質として重要な³⁾ATPについて⁴⁾⁵⁾¹³CMRを用いてより詳細な検討を加える試みを行ったので報告する。

[実験]

シチジンは與人製を用い、真空中で12時間脱水乾燥し、シリカゲル上に保存して用いた。DMSOは和光製を用い、水素化カルシウムで3時間還流後、減圧蒸留して用いた。二価金属は常法により脱水乾燥して無水物として用いた。ATPはSigma製を用い、蒸留水に溶かして用いた。ATPに加えMg²⁺はMgCl₂·5H₂Oを用いた。試料の調整は乾燥窒素ガスで満たされたドライボックス中で、セミマイクロ天秤を用いて行なった。pHはHitachi-Horiba M-5 pHメーターで調整した。

スペクトルの積算及びFourier変換は12Kのコンピュータによって行なった。測定パルス間隔は3秒で、積算は300回行なった。ロックサンプルは同軸二重管にD₂Oを用いて行った。化学シフト(ppm)は溶媒の¹³Cからの値とした。

[シチジンの結果]

シチジン、ATPの¹³Cスペクトルの帰属はGrant,³⁾ Roberts,⁴⁾ Smick⁵⁾等の結果を参照して行なった。

1) シチジンの自己会合

図1にDMSO中に於けるシチジンの濃度変化による塩基部¹³Cの化学シフトを示す。図よりすべての塩基部¹³Cはシチジンの濃度が増加するにつれて低磁場シフトが観測された。このことはDMSO中ではシチジンの濃度の増加とともに水素結合による二量体が形成されるものと考えられる。

2) シチジン-I_a, I_b族金属錯体

前報²⁾に於て著者等はPMRを用いてシチジンと反磁性二価金属の結合部位についての報告をした。すなわち、シチジン塩基部のアミノ基の自由回転がI_a, I_b族金属のすべてにより束縛されること、又塩基部の4-NH₂プロトンが最大の低磁場シフトを示すこと、それに5H, 6Hにもかなりの低磁場シフトが観測されたことから、DMSO中に於てはシチジンに対するI_a族, I_b族の結合部位は3Nと4-NH₂の間であると考えた。しかしアミノ基の非等価な2個のプロトン(H_a:低磁場側)(H_b:高磁場側)の金属イオンの種類による挙動の違いが結合部位の相違を示すのではないかと考え¹²CMRで検討した。

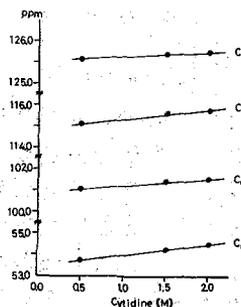


図 1

Cytidine...M²⁺ complex

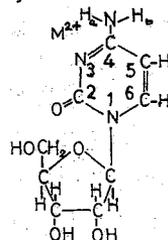


図2～図5にニチジンに対する金属イオンの濃度変化によるニチジン塩基部の ^{13}C の化学シフトを示す。図2, 図3の C_5 , C_6 の化学シフトはIIa族(Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), IIb族(Zn^{2+} , Cd^{2+})金属イオンのいずれの水の場合にも金属塩の濃度が増加するにつれて低磁場シフトしていることがわかる。次に図4に C_2 の化学シフトを示す。図より明らかにIIa族金属の場合には金属塩の濃度が増加するにつれて低磁場シフトをしている。しかし一方IIb族金属の場合には逆に金属塩の濃度が増加するにつれて高磁場シフトをしている。図5に C_4 の化学シフトの金属塩濃度の依存性を示す。 Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} の場合には金属イオンの濃度が増加するにつれて高磁場シフトしているが, Mg^{2+} , Ca^{2+} は高磁場シフトしていない。

〔ニチジンの考察〕

反磁性イオンによるシフトの原因としては次の効果が考えられる。

$$\text{shift} \begin{cases} \text{electro static} \\ \text{charge transfer} \left\{ \begin{array}{l} \sigma \\ \pi \end{array} \right. \end{cases}$$

^1H MRの場合ではプロトンに対する金属イオンの影響は正電荷から生ずる電場の効果として考え、反磁性イオンに起因するシフトを定量的に説明することが出来た。一方反磁性二価金属イオンによる ^{13}C 化学シフトは主に π 電子のcharge transferによるものと考えられる。その理由はシフトに対するイオンの効果が環C全体に及んでいること, 及びシフトの交替性が見られることである。以上の結果は特徴的な π 電子の電荷密度変化と一致している。そこで金属イオンの結合を一種の電子吸引性の置換基と考え、電子吸引性基のおよぼす π 電子密度の変化から本実験の実験結果を考察してみた。強いcomplex

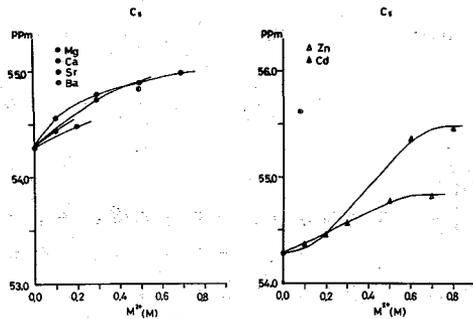


図 2

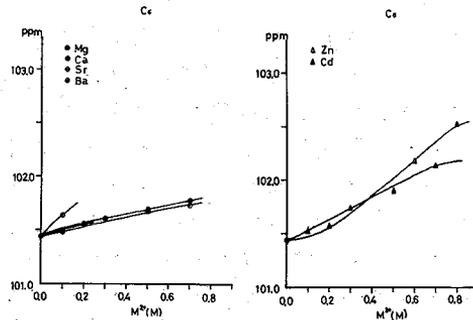


図 3

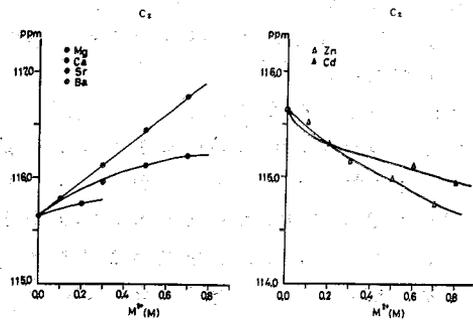


図 4

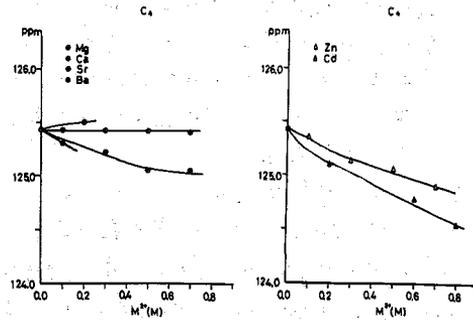
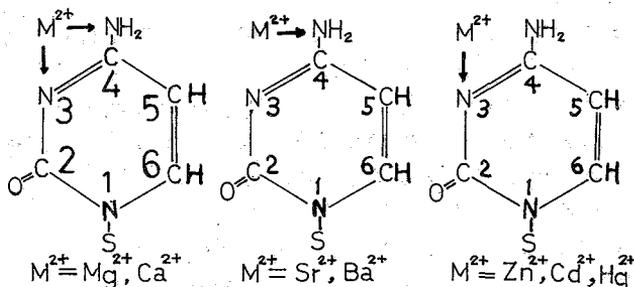


図 5

を形成しているならば強い電子吸引基の NO_2 で置きかえる。又弱い complex を形成しているならば CHO で置きかえて考えることが出来る。一方ベンゼンに電子吸引基がついている場合のこの化学シフトは有機の I 効果と一致していることが Schneider 等⁶⁾ によって報告されている。強い complex (強い電子吸引基) の場合には結合部位の C が低磁場で、オルト位が高磁場、メタ、パラ位が低磁場シフトを示す。一方弱い complex (弱い電子吸引基) の場合にはすべての部位の ^{13}C が低磁場シフトする。著者等の実験結果に適合させると、II 族の $\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ の場合には C_2, C_4 が高磁場シフト、 C_5 位が低磁場シフトしている。 C_2 及び C_4 の位置が結合部位のオルト位置であるから、II 族の結合部位は 3N としても強い complex を形成していると考えられる。一方 II 族の $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ の場合はすべての C が低磁場シフトを示していることから弱い complex を形成していると考えることが出来る。さらに PMR でアミノ基の 2 個のプロトンが非等価になり、片方のプロトンのみが著しくシフトすることを考慮すると結合部位は 3N と 4-NH_2 の両方であろう。又 $\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ の場合 C_4 が高磁場シフト、 C_5 が低磁場シフトとして観測された。即ち符号のうつり変りがあるので強い complex を形成しており、 C_4 のみが高磁場シフトしていることから結合部位は 4-NH_2 であると考えられる。以上の結果をまとめると次の図のようになる。

以上の結果は有機化学の経験的な置換基効果及び Schneider 等の⁶⁾ ^{13}C 化学シフトの実験結果から導かれた。これらの経験法則は、量子化学的な計算によっても説明されるであろう。



3) ATP- Mg^{2+} 系

図 6 に ATP の塩基部の C の pH による ^{13}C の化学シフトの依存性を示す。● は金属を含みぬ場合、▲ は Mg^{2+} を 1 mol 加えた場合である。 Mg^{2+} を加えた場合も加えない場合の ^{13}C の曲線にのっていることから ATP の塩基部は Mg^{2+} とは相互作用しないことがわかる。この結果は Happe 等⁷⁾ の ^{15}N -NMR の結果と一致する。又図より $\text{C}_6, \text{C}_2, \text{C}_5$ のいずれの場合も pH が 4~7 の範囲で ^{13}C の化学シフトが急激に変化することがわかる。この変化は次の解離に伴う変化と対応するものと考えられる。

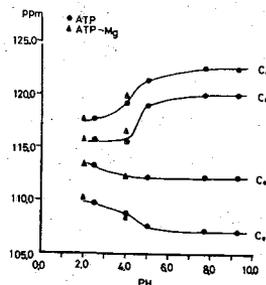
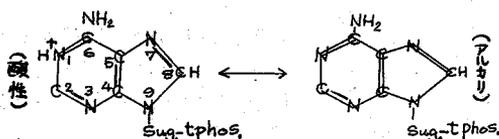


図 6

- 1) Shimokawa, Fukui, Sohma, Hotta JACS 投稿中
- 2) Yokono, Shimokawa, Fukui, Sohma 日化投稿中
- 3) Grant et al J.A.C.S. 92 4079 (1970)
- 4) Roberts et al Proc. Nat. Acad. Sci. 65 19 (1970)

- 5) Smith et al BBRC 46 808 (1972)
- 6) Schneider et al JCP 35 731 (1961)

- 7) Happe et al J.A.C.S. 89 2077 (1967)

バイオロジカルシステムの¹³C-NMR. III. RNAモデル化合物の構造.

(東大理)

○石塚 英弘, 藤原 鎮男

【始めに】

我々は、アミノ酸¹⁾及びヌクレオチド²⁾について、その溶液中のコンホーメーションを、¹H-NMRにより研究してきた。本研究では、プリン塩基を有するリボヌクレオチドである、ポリアデニル酸(poly A)、アデニル酸(AMP)及びグアニル酸(GMP)について、¹³C-FT-NMRスペクトルを測定し、得られた¹³C化学シフト及び³¹Pとのスピンの結合定数から、その水溶液中の構造を議論する。また、ポリマーとモノマーのスペクトルの線幅を比較し、ポリマーの水溶液中の運動性についても言及する。

【実験】

試薬: poly Aは、Miles Lab.製, 5'-AMP及び3'(2')-AMPは、和光特級, 5'-GMP及び3'(2')-GMPは、Boehringer & Söhne製を使用した。上記試薬を各々、濃度0.2M/lの水溶液として用いた。

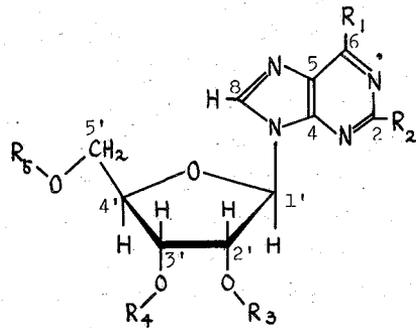
測定: 装置は、JEOL PS-100及びFT用付属装置PFT-100を使用し、25.15MHzで測定した。溶媒の水に10%程D₂Oを混合し、この²Dのシグナルを磁場のロックシグナルとして用いた。化学シフトは、キャピラリーに封入したTMSを外部標準とし、低磁場側にppm単位で表わした。体積磁化率の補正は行っていない。測定温度は室温(25°C)である。

【結果と考察】

図1にpoly Aと5'-AMPの¹³C-FT-NMRスペクトルを示した。積算回数は各々、39600回及び28800回で、45°パルスを用い、くり返し尚隔1.0秒である。このスペクトルから、ポリマーとモノマーでは、化学シフト及び線幅が異なることがわかる。また5'-AMPでは、4'のシグナルが³¹Pとのスピンの結合で分裂しているのを見い出される。以下、化学シフト、スピンの結合定数、及び線幅について述べる。

化学シフト

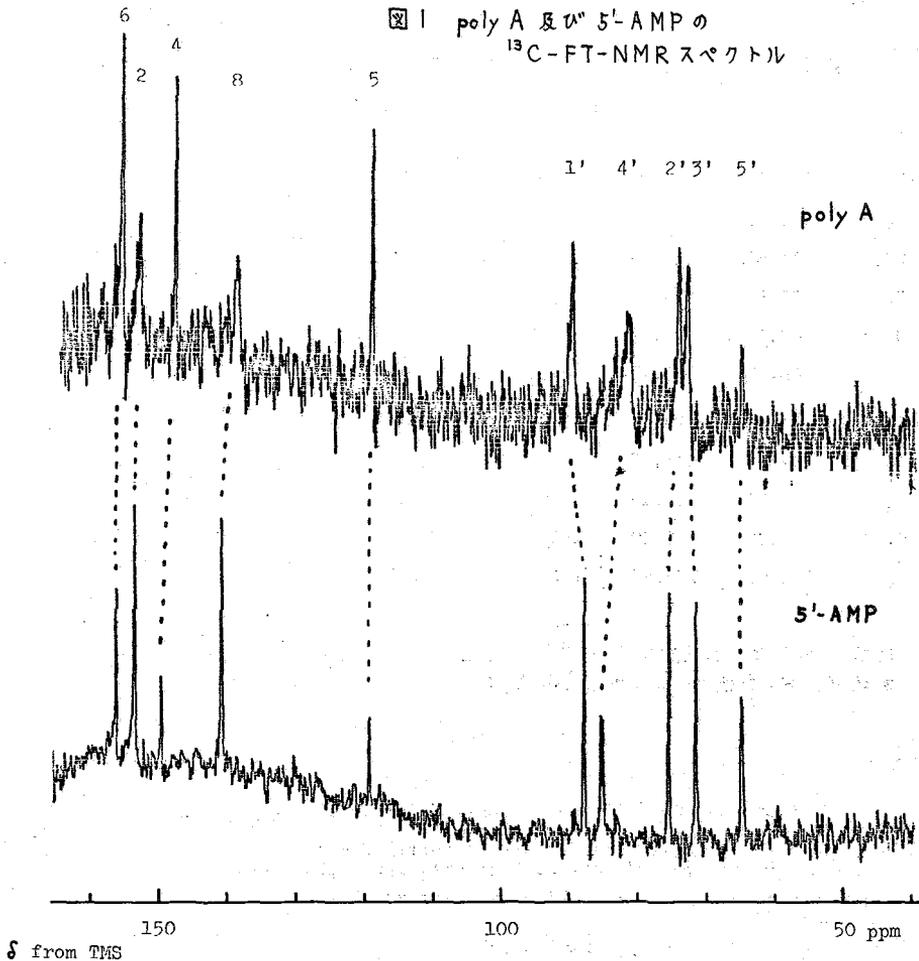
表1に各炭素の¹³C化学シフトを示した。3'(2')-AMPは、3'-AMPと2'-AMPとの混合物であるから、3'(2')-AMPのスペクトルから、各々3'-及び2'-AMPのシグナルを帰属して示した。

Adenine : R₁ = NH₂, R₂ = HGuanine : R₁ = OH, R₂ = NH₂2'-AMP : R₃ = PO₃²⁻, R₄ = R₅ = H3'-AMP : R₃ = H, R₄ = PO₃²⁻, R₅ = H5'-AMP : R₃ = R₄ = H, R₅ = PO₃²⁻poly A : R₃ = H, R₄ = R₅ = oligo A

モノマーでは、リボースにリン酸が付くとそれに最も近い ^{13}C が2.5 ppm程低磁場シフトするか、塩基の部分のシフトの変化は小さい。一方、poly Aの化学シフトは、構造上は3'-AMPと5'-AMPの寄与の和として考えられる。しかし、実際の値は、こうして考えられた値と異っている部分がある。それは、 C_3' 、 C_2' 、 C_4' 及び C_8 、 C_4 で、各々、約1.4, 0.7, 3.7及び2.4, 1.4 ppm 高磁場シフトしている。このポリマーによるシフトは、ポリマーの高次構造に関連していると考えられる。この種のシフトの存在が、最近 poly U³⁾ について報告されている。

スピジン結合定数

5'-AMPでは、 C_4' のシグナルは、3'結合を通じた ^{31}P とのスピジン結合、 $J_{\text{C}_4'\text{P}}$ によって分裂している。このスピジン結合定数にKarplusの式⁴⁾類似の角度依存性が成立し、 $J_{\text{trans}} \sim 10\text{Hz}$ 、 $J_{\text{cis}} \sim 1\text{Hz}$ と仮定すれば、以下に示すようにP原子の位置が推定される。すなわち、5'-AMPでは、4'-トランス異性体が、



3'-AMPでは、4'-トランス異性体が、2'-AMPでは1'-トランス異性体が主に存在していると考えられる。GMPについても同様の結果を得た。これらの結果は最近報告されたUMP³⁾の場合と一致している。

スペクトルの線幅

図1に示したように、C₅, C₄, C₃の吸収線を除いて、ポリマーの方がモノマーより線幅が広がっている。これは、以下に示すように、ポリマーでは運動が制限されているためである。C₆, C₄, C₃以外の炭素には、みな¹Hが結合しており、¹³Cは主に、この¹Hとの双極子相互作用によって緩和すると考えられる。そこで、線幅、 $1/T_2$ は、次式で示される。ここで、 τ_c は運動の相関時間である。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{N \gamma_H^2 \gamma_C^2 \hbar^2}{20 \gamma_C^6} \left[4\tau_c + \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C - \omega_H)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_C^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + \omega_H^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_C + \omega_H)^2 \tau_c^2} \right]$$

従って、ポリマーでは、 τ_c が大きくなるため、¹Hが付いた炭素の線幅が大きくなると考えられる。

表1 poly A及びAMPの¹³C化学シフト
と¹³C-³¹P スピン結合定数*

	2'-AMP	3'-AMP	5'-AMP	poly A	
C ₅	62.80	62.68	64.91 ^a	64.88	
C ₃	71.81 ^b	74.49 ^c	71.77	73.12 ^d	a) Doublet, 3Hz.
C ₂	77.53 ^e	75.06 ^f	75.71	74.32 ^g	b) Doublet, 3Hz.
C ₄	87.07	86.27 ^h	85.51 ⁱ	81.80 ^j	c) Doublet, 5Hz.
C ₁	88.67 ^k	89.43	88.15	90.09	d) Doublet, 6Hz.
C ₅	119.95	119.95	119.40	119.03	e) Doublet, 3Hz.
C ₈	142.15	141.73	141.06	138.69	f) Doublet, 3Hz.
C ₄	149.19	149.19	149.79	147.79	g) Doublet, 6Hz.
C ₂	152.90	152.90	153.67	153.07	h) Doublet, 8Hz.
C ₆	155.90	155.90	156.34	155.49	i) Doublet, 8Hz.
					j) Broad.
					k) Doublet, 8Hz.

* 化学シフトは、外部標準のTMSを基準とし、ppm単位で、スピン結合定数は、Hz単位で示した。誤差は、各々、±0.04 ppm, ±1 Hzである。

【文献】

- 1) H. Ogura, Y. Arata and S. Fujiwara, J. Mol. Spectroscopy, 23, 76, (1967).
- 2) S. Fujiwara and M. Uetsuki, "Recent Developments of Magnetic Resonance in Biological System", ed. S. Fujiwara, L.H. Piette, Hirokawa 1968 p.l.
- 3) H.H. Mantsch and Ian C.P. Smith, Biochem. Biophys. Res. Comm., 46, 808 (1972).
- 4) M. Karplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959).

アロリンとアリジンのコポリペプチドのNMR

(阪大・蛋白研) O.小林祐次・京極好正

ポリペプチドのヘリックス-コイル転移に関する研究は、近年高分解能NMRの発達とともに盛んになってきた。本報ではアロリン-アロリン-アリジンという周期配列を持つトリペプチドを同相法によって重合したコポリペプチド $(Pro-Pro-Gly)_n$ ($n=5, 10, 15$) の構造転移を 100MHz および 220MHz NMR によって研究した結果を報告する。筆者らはすでに、この一定の周期配列と重合度をもち $(Pro-Pro-Gly)_n$ が水溶液中で温度変化に伴った構造転移を起すことを超遠心、旋光度、CD等による研究から明らかにしてきた。⁽¹⁾ すなわち低温で $(Pro-Pro-Gly)_n$ は三本づつ互によりあわさった天然のコラーゲンに見られる三本鎖構造をとり、個々のペプチド鎖は左巻きヘリックスを形成している。温度上昇に伴い、この三本鎖構造は破壊され、充分高温になると各々ポリペプチド鎖は一本鎖に解離したランダムコイルとなる。

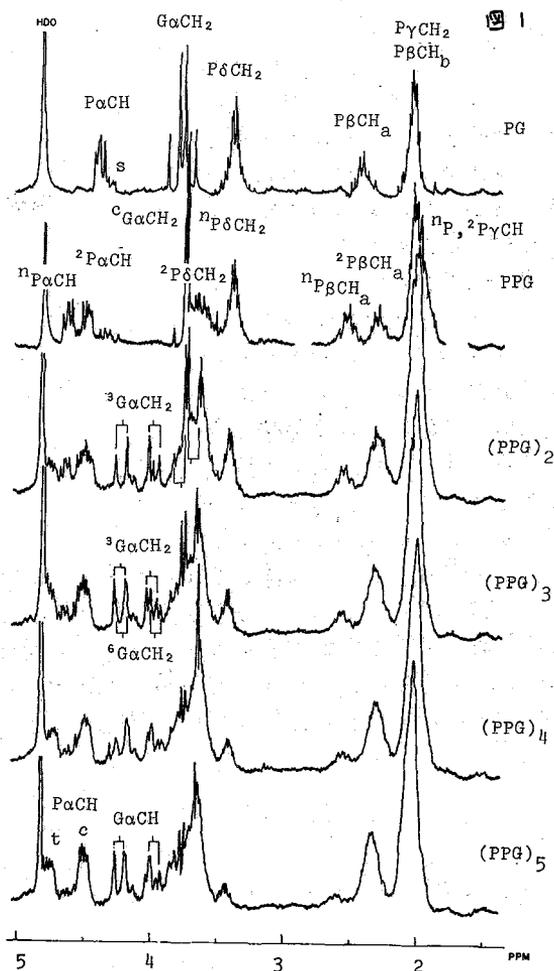
この転移現象を各々のアミノ酸の炭素につくプロトンのNMRのシグナルより解析した結果は以下のようなになった。

[スペクトルの帰属]

スペクトルの帰属は図1に示すように $Pro-Gly$, $(Pro-Pro-Gly)_n$... と段階的に重合度をましたペプチド鎖を用いて行った。

$Pro-Gly$ については容易に図1のように帰属した。 $(Pro-Pro-Gly)_n$ では $Pro-\alpha CH$ は2組の quartet として観測され低磁場のシグナル ($\delta=4.7$) がN末端のProに由来することからシフト剤として $Pr(NO_3)_3$ を添加すると高磁場の quartet の方が大きくシフトすることから推論される。

他のN末端のシグナルは n の増加につれて、相対強度が弱まることより帰属できる。 $\delta=4.4$ の弱い quartet は $Pro-Pro$ 間のペプチド結合の *cis-trans* 異性体による



するものであろう。

(Pro-Pro-Gly)_n のうち $n > 2$ については 3.9~4.3 ppm にかけて 鋭いシグナルを観測され、これは C 末端以外の Gly の α -CH₂ によるもので、2 個のプロトンは非等価のため AB 型のパターンを示す。このことはテックリシクスの測定でも確かめられた (図 2)

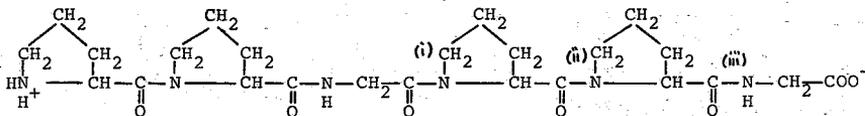
また 3.75 ppm 付近の鋭い二本 (弱い二本が両側にあり) が C 末端の α -CH₂ によることは、 $P_r(NO_3)_3$ を加えると、このシグナルが大きく低磁場に移動するのに対して、4.2 ppm の AB 型 quartet がほとんど移動しないことより確かめられた (図 3)

(Pro-Pro-Gly)₃ では Gly の CH₂ に關して、N 末端より三番目の Gly と六番目の Gly の α -CH₂ は区別され、AB 型が二重になった形となる。それ以上になると、この区別は出来なくなる。

Pro の α -CH に關しては、 $n > 2$ では n が大きくなるにつれて、4.5 ppm と 4.8 ppm のシグナルが次第に強くなる。このことは一見 (Pro-Pro-Gly)_n の N 末端側の Pro と中央の Pro α -CH が別々に観測されてくるかのように見えるが

Gly(Pro)Pro の (Pro) と Pro(Pro)Gly- の (Pro) と環境に大きな相違があるとは考えられず、両者の違いは、ProProGly のとき認められた trans-cis 変性体の共存に由来するものと考えられる。trans-cis 変換の可能な結合は下の図の (i) と (ii) の個所にあるが現在のところ Gly-Pro 間、Pro-Pro 間の結合をそれぞれ、cis の時 C 末端側の Pro α -CH は trans のものよりも高磁場側に現われると考えられる。Gly-Pro に關しては Torchia の結果と矛盾する。⁽²⁾

(Pro-Pro-Gly)₂



[スペクトルの温度変化]

(Pro-Pro-Gly)₁₅ に D₂O と CD₃COOD の混合溶液 (9:1 V/V) に溶かしたときの、種々の温度における吸収スペクトルを図4である。n=5, 10 に比べて温度域は異なるが同様のスペクトル変化が観察された。図4より明らかのように、(Pro-Pro-Gly)₁₅ の吸収スペクトルは温度変化に伴って、Pro および Gly の α-CH のシグナルに大きな変化を示した。

高温において 4.0 から 4.5 ppm に存在する Gly-α-CH₂ の AB 型 quartet は温度の低下に従って次第に消失する。これは温度変化に伴って起る三本鎖の形成により、Gly-α-CH₂ の運動が押えられるためと考えられる。このことはコラーゲン分子のモデル構造として、Ramachandran が提唱した (Pro-Pro-Gly)_n の三本鎖中における仮説的な原子配置と一致する。このモデルでは Gly 残基が三本鎖構造の内側に位置し、対向しているアミノ酸残基の C=O 基と水素結合で結ばれていると云われてゐる。(3)

一方、Pro-α-CH は低温で 4.7 ppm に一つのシグナルを示す。これはポリ-L-プロリン II 型構造をとるときの吸収と一致する。(4) X線回折や CD の研究よりポリ-L-プロリンは

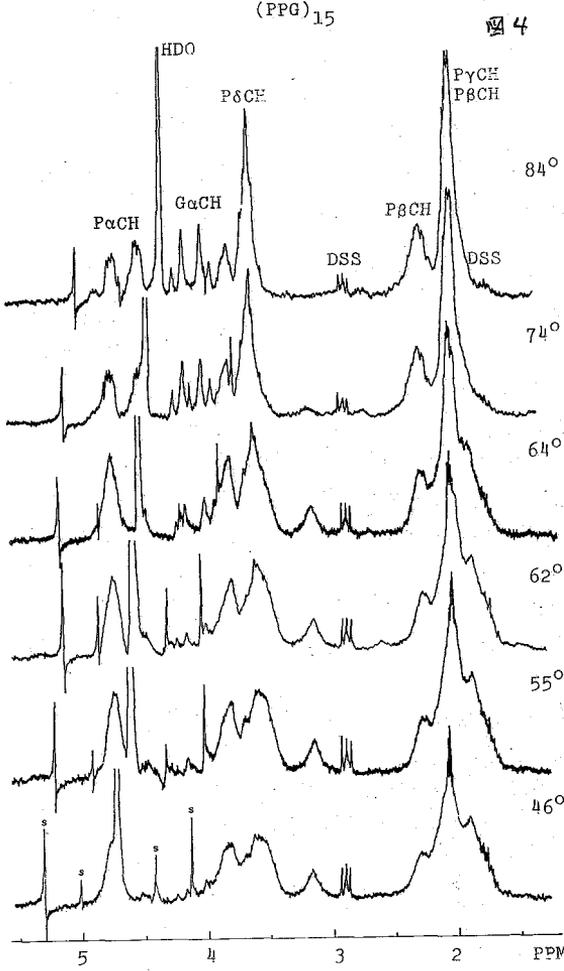


図4

このアミノ酸結合がすべて trans 型で存在し、左巻きヘリックスを形成すると考えられている。従って (Pro-Pro-Gly)₁₅ は低温で結合 (i) (ii) (iii) あるいは trans 型に存在し左巻きヘリックスを作っていると考えられる。

高温に存在するに従って 4.8 ppm に Pro-α-CH の吸収が現われ、充分高温になると、4.8, 4.7 ppm の吸収強度はほぼ等量となる。

4.7 ppm の吸収はポリ-L-プロリン II 型をとるときに現われる Pro-α-CH の吸収と一致する。このときすべてのアミノ酸結合は cis 型をとると考えられる。

従って温度上昇に伴う、超遠心や CD によって観察された三本鎖構造の破壊は (i) 又は (ii) の結合の trans-cis 異性化による引き起こされると考えられる。

3.1 ppm のシグナルについては、現在検討を重ねてゐる。

(1) Y. Kobayashi et al. Biopolymers 9, 915 (1970)
 (2) R.A. Tonckia Biochem. 11, 1968 (1972)
 (3) G.N. Ramachandran "Treatise on Collagen" Vol. 1
 (4) R.A. Tonckia & F.A. Bovey Macromol. 2, 266 (1971)

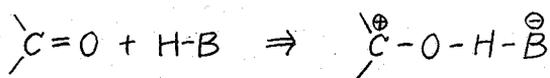
バイオリジカルシステムの ^{13}C -NMR II
 ポリー-L-メチオニンのヘリックス-コイル転移
 (東大理, クラレ中研*) 〇田所慎一 藤原鎮男 市原好博*

1) 合成ポリペプチドのヘリックス-コイル転移は、生体高分子の高次構造のモデルとして種々の方法で研究されてきた。にもかかわらず有機溶媒中でのこのヘリックス-コイル転移の原因についてはいまだに多くの議論がある。Klotz¹⁾らはポリペプチドがプロトネーションするためと考えたが、Stewart²⁾らはポリペプチドがトリフルオロ酢酸(TFA)等の酸と強い水素結合を形成するためと考えた。またBovey³⁾はポリペプチドの分子内水素結合とTFAとの分子間水素結合の競争の結果としてヘリックス-コイル転移が起るものと考えている。これらの議論に対して最近進歩の著しいC- β NMRスペクトルは有効な知見を与えるものと考えられる。そこで本講演ではポリ-L-メチオニンのクロロホルム-TFA混合溶媒中におけるヘリックス-コイル転移について ^{13}C -NMRスペクトルを測定した結果を報告する。

2) 用いたポリ-L-メチオニンの分子量は約1500、溶媒としてクロロホルム-TFAの混合比を変えたものを使用し、その濃度は20%(W/V)である。スペクトロメーターは日本電子製のC- β 用ユニットPFT-100システムを装えたPS-100を使用し、化学シフトは重ベンゼン中のTMSを外部標準とした値をそのまま採用した。

3) ポリ-L-メチオニンについて得られた代表的な ^{13}C -NMRスペクトルを、Fig. 1に示した。同時にL-メチオニン水溶液の ^{13}C -NMRスペクトルの帰属⁴⁾を参考にして行った帰属を图中に示した。ポリ-L-メチオニン溶液の旋光分散の測定から⁵⁾、クロロホルム:TFA=90:10では α -ヘリックス、35:65ではランダム-コイルの構造をとることが知られているので、Fig. 1-A, Fig. 1-Cを各々 α -ヘリックス、ランダム-コイル構造によるものと考えることができる。さらにFig. 1-BではC=Oおよび α -C-H炭素の領域に二本の吸収が認められるが、これらの吸収はFig. 1-A, Cとの比較から各々低磁場側吸収が α -ヘリックス、高磁場側吸収がランダム-コイル構造によるものと帰属できる。そしてその化学シフトの差はC=O炭素では 5.2 ppm 、 α -C-H炭素では 2.7 ppm であった。この化学シフトの差はH-NMRに比べて数倍大きく ^{13}C -NMRが高次構造研究の有効な手法であることが理解できる。

^{13}C -NMRスペクトルの溶媒効果に関するMacielらの研究⁶⁾からカルボニル炭素の吸収は溶媒と強い水素結合をすることにより低磁場側にシフトすることが知られた。例えば溶媒をクロロホルムからTFAに変えることによりアセトンのカルボニル炭素の化学シフトは 11.8 ppm 低磁場側にシフトした。この原因として



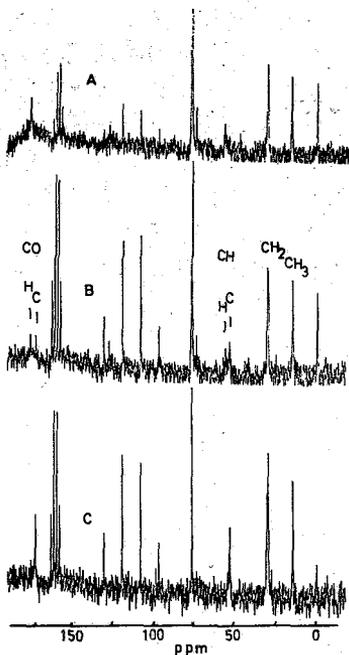


Fig. 1 Proton-noise-decoupling $C-13$ NMR spectra of Poly-L-Methionine in $CHCl_3$ -TFA mixtures using 45° pulse sequence.

- (A) $CHCl_3$:TFA=90:10, scan1000, 4sec.
 (B) =60:40, scan1000, 5sec.
 (C) =35:65, scan1000, 1sec.

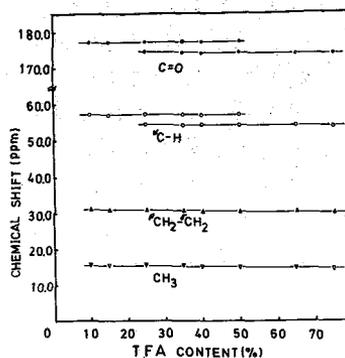


Fig. 2 $C-13$ NMR chemical shifts of poly-L-methionine as function of solvent composition.

Table 1 $C-13$ NMR chemical shifts^{a)} of Poly-L-Methionine in chloroform-trifluoroacetic acid mixtures.

Solvent	S- CH_3	C_{β}, C_{γ} ^{b)}	CH	CO	$CHCl_3$	CF_3	CF_3^*COOH
90% $CHCl_3$		31.0	57.5	177.3	78.2	115.4	160.9
10% TFA	16.0	31.1					
60% $CHCl_3$		30.4	54.3	174.1	77.8	115.2	161.6
40% TFA	15.3	30.5	57.0	177.3			
		30.6					
		30.9					
35% $CHCl_3$		30.2	54.1	173.9	77.5	115.1	161.9
65% TFA	14.8	30.9					

a) Chemical shift in parts per million from the external standard, tetramethylsilane in hexadeuterobenzene (error ± 0.1 ppm.).

b) The assignment is uncertain.

の平衡を考えるとにより定性的に説明された。ポリ-L-メチオニンの場合、カルボニル炭素の吸収が α -ヘリックスからランダム-コイルへの高次構造の変化により 5.2 ppm 高磁場側にシフトした事実から、ポリ-L-メチオニンとTFAとの間の分子間水素結合がポリ-L-メチオニン分子内水素結合よりも非常に強いという事は考え難い。それ故ポリ-L-メチオニンのヘリックス-コイル転移の原因として Bovey の考え方が妥当であると推論される。そしてこの高磁場側へのシフトは α -ヘリックスからランダム-コイル構造への変化に伴う異方性の低下により説明されるものと思われる。この点は $^{\text{C}}\text{-H}$ 炭素の吸収が同程度高磁場側にシフトすることからも支持される。

- 1) J.W.O.Tam and I.M.Klotz, J.Amer.Chem.Soc., 93, 1313 (1971).
- 2) W.F.Stewart, L.Mandelkern and R.E.Glick, Biochemistry, 6, 143, 150 (1967).
- 3) F.A.Bovey, Pure Appl.Chem., 16, 417 (1968).
- 4) W.Horsley, H.Sternlicht and J.S.Cohen, J.Amer.Chem.Soc., 92, 680 (1970).
- 5) G.E.Perlmann and E.Katchalski, J.Amer.Chem.Soc., 84, 462 (1962).
- 6) G.E.Maciel and J.J.Natterstad, J.Chem.Phys., 42, 2752 (1965).

(東大・理) ○中村 好美、山本 毅雄、藤原 鎮男

序論

溶液中での P-NMR の測定は、近年有機化学的領域で汎用されつつあるが、固体中の P-NMR の測定例はまだ数少ない。それは、第 1 に、 1P が 1H に比較して γ が小さく、感度が数段低いということ、第 2 に、スピナー格子緩和時間が長く、飽和を起しにくいという、2 つの理由による。この第 2 の条件を克服するために、Brandenberger, Bray は、少量の常磁性不純物 Fe_2O_3 を Na_3PO_4 結晶中に加えることで、 Na_3PO_4 固体の P-NMR を測定した。

我々は、第 26 回日本化学会春季年会錯塩会場で、常温で -750 ppm (H_3PO_4 : 0 ppm) の常磁性シフトを示す、リン酸-バナジン酸触媒系について報告した。今回は常磁性イオンを含む系として、リン酸塩鉱物をえらび、常磁性イオンが P-NMR に及ぼす効果により、その分類をみる。

実験

表に記載した 18 種、22 試料のリン酸塩鉱物につき、粉末スペクトル 15 種、19 試料単結晶スペクトル 3 種、3 試料を常温、 $17MHz$ (10000 ガウス) で測定した。測定には日本電子製 JNM-DMT-10C 型スペクトロメーターを改造して用い、シフト測定基準として大部分は P_4 を、モナズ石、ゼノタイムには、 H_3PO_4 , P_4 を併用した。(P_4 : $+450$ ppm)

結果

18 種の鉱物のうち、P-NMR が検出されたのは 11 種で、残る 7 種には P-NMR が検出されなかった。表に示すように、検出されなかった鉱物の大部分は Fe^{2+} , Mn^{2+} 又は Fe^{3+} , Mn^{3+} を主成分として含有している。これらのイオンのため、P のスピナー格子緩和時間は非常に短くされ、線幅が広がり、検出できなかつたと考えられる。

検出された鉱物は 2 種に分類される。第 1 は Li, Na, Al などの軽い金属の塩で、第 2 は希土類元素リン酸塩である。前者では P-濃度が 50% (P_2O_5 換算) 近い高濃度で検出が比較的容易であり、後者では希土類元素の影響で、スピナー格子緩和時間が適当に短くされて検出され易くなっている。

線幅はリン酸塩鉱物全体としては 0.90 gauss \sim 9.41 gauss に分布するが、希土類元素鉱物の方がその他のものより大きい。一方、シフト値も大部分のリン酸塩鉱物で高磁場シフトを示し、希土類元素鉱物のそれは他に比べて大きい。特にモナズ石では大きな高磁場シフトを示すことは興味深い。この機構として、常磁性イオンの効果は 1), フェルミ項

$$\frac{\Delta H}{H_0} = - \frac{g_N g_e \beta_e S(S+1)}{g_N \beta_N 3kT} I \cdot h$$

2) 方向余弦項

$$\frac{\Delta H}{H_0} = - \frac{\gamma \cos^2 \theta - 1}{\gamma^2} \left(\frac{g_N^2 - g_e^2}{3} \right) \frac{\beta_e^2 S(S+1)}{3}$$

の 2 つが考えられるが、この系では特に 2) の効果が大きいと考えられる。

	NAME	COMPOSITION	CRYSTAL DATA	PRODUCING PLACE	LINE WIDTH (gauss)	SHIFT (ppm)	
M ²⁺	Apatite	(CaFCl)Ca ₄ (PO ₄) ₃	Hexagonal-dipyramidal a ₀ =9.57, c ₀ =7.32, Z=2	Panasqueia, Portugal	**	**	
	Pyromorphite	Pb ₃ [Cl (PO ₄) ₃]	Hexagonal-dipyramidal a ₀ =9.97, c ₀ =7.32, Z=2	Broad Hill, USA Osarizawa, Nippon Okayama, Nippon	2.22 ± 0.03 1.97 ± 0. 0.90 ± 0.01	41 ± 7 30 ± 6 24 ± 15	
	Vivianite	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Monoclinic-prismatic a ₀ =10.08, b ₀ =13.43, c ₀ =4.70 Z=2	Idaho, USA Ashio, Nippon	not observable not observable		
	Iron Phosphate	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·XH ₂ O		Suwa, Nagano, Nippon	not observable		
	Wilkeite	Ca ₅ [(P,S,Si,C)O ₄] ₃ (OH)	Hexagonal-Dipyramidal a ₀ =9.48, c ₀ =6.91, Z=2	Chichibu, Nippon	1.92 ± 0.32	96 ± 114	
M ³⁺	Monazite	(ΣCe)PO ₄	Monoclinic-prismatic a ₀ =6.79, b ₀ =7.04, c ₀ =6.47 β = 104°24', Z=4	Ishikawa, Nippon Bengal, India	7.63 ± 0.03 5.53 ± 0.13	135 ± 65 182 ± 32	
	Xenotime	(ΣY)PO ₄	Ditetragonal-dipyramidal a ₀ =6.89, c ₀ =6.04, Z=4	Ishikawa, Nippon	9.41 ± 0.98	208 ± 149 or 73 ± 179	
	Torbenite	Cu[UO ₂ PO ₄] ₂ ·10H ₂ O	Ditetragonal-dipyramidal a ₀ =7.06, c ₀ =20.5, Z=2	Katanga, Belgian Congo	2.95 ± 0.34	74 ± 15	
	Autunite	Ca[UO ₂ PO ₄] ₂ ·10H ₂ O	Ditetragonal-dipyramidal a ₀ =7.00, c ₀ =20.67, Z=2	Ningyo-Toge, Nippon	3.99 ± 0.14	58 ± 37	
	Wavellite	Al ₃ [(OH) ₃ (PO ₄) ₂ ·5H ₂ O		Montgomery Co., USA	3.35	-30	
	M ⁺ M ²⁺	Lithiophilite	Li(Mn ²⁺ , Fe ²⁺)[PO ₄]	Rhombic-dipyramidal a ₀ =6.10, b ₀ =4.74, c ₀ =10.46 Z=4	Midnight Owl Mine, USA	not observable	
		Triphiline	Li(Fe ²⁺ , Mn ²⁺)[PO ₄]	Rhombic-dipyramidal a ₀ =6.01, b ₀ =4.68, c ₀ =10.36 Z=4	Handendorf, Germany	not observable	

M^+M^{3+}	Brazilianite	$NaAl_3[(OH)_2]PO_4$	Monoclinic-Prismatic $a_0=11.19, b_0=10.08, c_0=7.06$ $\beta=97^\circ 22', Z=4$	Minas, Brazil	**	**
	Amblygonite	$Li[Al(F, OH)]PO_4$	Triclinic-Pinacoidal $a_0=5.19, b_0=7.12, c_0=5.04$ $\alpha=112^\circ 02', \beta=97^\circ 49', \gamma=68^\circ 07'$ $Z=2$	near Keystone, USA	**	**
$M^{2+}M^{3+}$	Childrenite	$(Fe^{2+}, Mn^{2+})Al[(OH)_2]PO_4$	Rhombic-dipyramidal $a_0=10.38, b_0=13.36, c_0=6.91$ $Z=8$	Consuelena, Brazil	not observable	
	Faustite	$Zn(Al)_6[(OH)_2]PO_4$		Copper King Mine, USA	3.81 ± 0.13	*
$M^{3+}M^{4+}$	Ningyoite	$CaU[PO_4]_2 \cdot 1.5H_2O$	Rhombic-dipyramidal $a_0=6.78, b_0=12.10, c_0=6.38$ $Z=3$	Ningyo-Toge, Nippon	not observable	
$M^{3+}M^{3+}$	Purpurite	$[Mn^{3+}, Fe^{3+}][PO_4]$	Rhombic-dipyramidal	near Usakos, S.W. Africa	not observable	

* 未測定

** 単結晶測定実施中

V-D系の γ および δ の核磁気共鳴吸収
— 重水素の格子間配置と相変態 —

(金材研)

中村恵吉

はじめに

Va族金属が水素を吸蔵する現象は古くから知られている。これ等の金属では一般に侵入水素原子の数よりも侵入水素原子の入り得る格子間位置 (Interstitial site) の方が $\delta \sim 1/2$ 倍程多く、低温では溶媒金属と異った対称性をもつ規則構造、高温ではあらゆる格子間位置をランダムに占有する不規則構造の存在が予想される。これ等の系についての最初の研究は Saba¹⁾ 等による Ta₂H の比熱の測定である。彼等は 12~555°K の範囲に三つの入点を見出し、それ等が規則-不規則変態に基くものであると推定している。規則、不規則状態における重水素の格子間配置を知るためその後あいついで中性子回折による研究が行われたが、その結果は必ずしも一致しない。我々既述 Ta-D, Nb-D 系の核磁気共鳴 (γ , δ , β) より重水素の配置の研究をおこなひ、従来の中性子回折の結果のため、最も正しいと思われる構造を指摘した。重水素共鳴吸収は重水素の配置とその拡散運動にきわめて敏感であるから V-D 系についても Ta-D, Nb-D 同様にとわめて有用な情報が得られるものと期待される。

V-D系状態図 浅野, 山口, 平林²⁾ によつて決定された状態図を右に示す。 α と α' は共に b.c.c. 金属に D が固溶した状態, β は X線では b.c.t. ($c/a \approx 1.1$) で D は規則配列があると予想されている。 δ と γ は共に cubic であるが D は規則格子を形成し γ の方がより規則的であるとされている。

D の配置可能な格子間位置 V 金属は b.c.c. の結晶構造をもつ (図2)。この単位セルの中に6つの八面体格子間位置 (図2) と12の四面体格子間位置 (例, 左半) がある。これ等の位置は立方対称ではすべて等価であるが八面体位置ではその点をとおる4回軸の方向の違いによつて、それぞれ二つの三つの site にわけられる。一方四面体位置でもその点をとおる4₂ラセン軸の方向によつてやはり三つの site に分類される。これ等の site の電場勾配テンソルの最大成分の主軸はそれぞれ対称軸と一致する事が示される。故に重水素がある特定の位置のみに占有すれば Jump frequency に周囲係を重畳結合定数が触測されるだろう

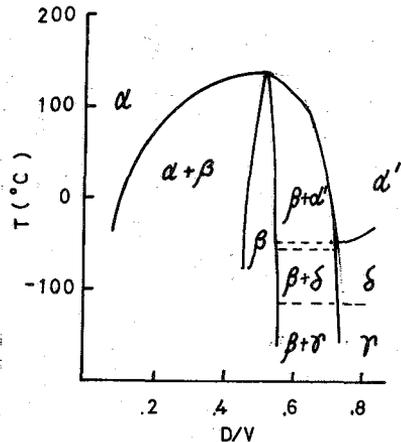


図1 V-D系状態図

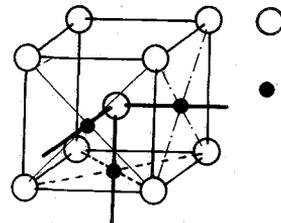


図2 八面体位置のDと対称軸の方向

うし、総ての位置を統計的に占有すれば四重極結合定数はゼロとなる。故に重水素共鳴は重水素の配置を判定するのに極めて有用な手段となる。

実験

Vはフレーク状(日本碍子製)の原料を電子ビーム溶解したものをを用いた。重水素-Vは既知の量の重水素とVの反応によって得られた。サンプルの組成はD/Nの比率で0.25~0.66迄であった。NMRはVarian VF-16型広中分光器を使用しDは6.53~8.00 MHz, ⁵¹Vは11.3~14.6 MHzの範囲で測定された。

結果と考察

D共鳴 序盤における²D共鳴はD/Vの比率によって異なっているがD/V ≈ 0.5のところで $\nu_{D} = 68$ KHzの単一相のスペクトルを示す(図3の上)。

D/Vの比率が0.5以下になるとラーモア周波数の異なる中心線があらわれるがその強度は弱い。一方D/V > 0.5で、強度の増大とともに図3の上に移されるVD_{0.5}のサテライトの強度が減少し、中心に吸収線があらわれる。

VD_{0.664}のサンプルではほぼ中心線の外となる。状態図と照合して、四重極分裂した相はc/a ≈ 1.1のβ相、D/V < 0.5以下の弱い中心線はα相、D/V > 0.5での中心線はより大

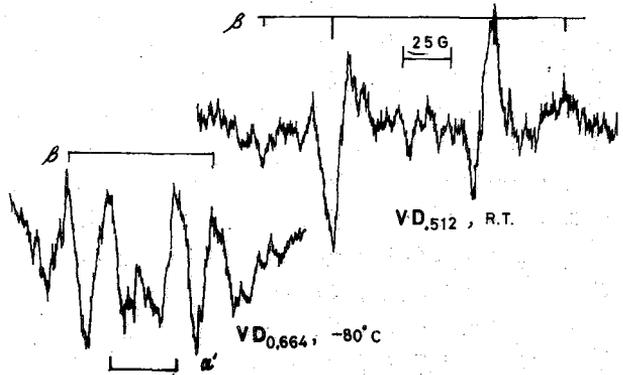


図3, V-D系の重水素共鳴吸収線, VD_{0.664}の-80°Cでのスペクトルは分散モードで測定。

きい溶解度を有するβ相であることがわかる。VD_{0.664}のサンプルの強度を下げると-40°付近で中心線が消失しβ相の約半分の電子をもった相が出現する。この強度領域では(-40~-100°C)は図3の下に示されるようなβとγ相が存在している。さらに強度を低下させた-120°Cのスペクトルは $\nu_{D} \approx 40$ KHzの相が支配的となる。この相はα相のより相対的な配列をしたγ相であると思われる。

室温より強度を上昇すると+100~+140°Cの範囲でβ相特有なサテライト線が消失する。この事実は図1の状態図とほぼ一致している。

⁵¹V共鳴 ⁵¹Vの共鳴吸収線はD共鳴とほぼ同じ結果が得られた。すなわちβ相に相当するものは $\nu_{V} = 560$ KHzに相当する6本のサテライトからなる吸収線であり(図4の中)、αとβ相は $\nu_{V} = 0$ のスペクトルである。β相はαやβ相と比較して高圧物側へシフトしており、αやβ相より小さなKnight shiftをもっていることを示している。βとγ相はD共鳴では四重極分裂を示すが、⁵¹V共鳴では、わずかに中心線の強度を減少させるのみでβ相と比較してVの位置における電場勾配がより小さいことを示している。このことはβとγ相がX相でCubicで

あるとしているのと一致している。

重元素の配置

β相 四面体位置ではすべてのD-V間距離は等しくある特定のD-V方向に偏りがあることはない。ところが八面体位置では偏りがあるため四面体方向のD-V距離が他のD-V距離より短く、四面体方向に著しく歪を与えることが考えられる。このことからβ相の特徴である $c/a \approx 1.1$ の tetragonal 構造ではDは八面体位置にある。

Dの電場勾配テンソルはC軸対称であることが予想される。このことは四面体位置にあるとされているTa-D, Nb-Dが1/2ずつ $c/a \approx 1.0$ であることからよく確かめられる。又四重極結合定数がNb-D, Ta-Dの厚層層があることは八面体位置のD-V距離が四面体位置のそれよりも短いことからうなずける。八面体位置にあるとすれば残る可能性は(1) C軸方向に四面体をもつすべての八面体位置に1/2の確率で分布する。(2) C軸方向に四面体をもつある特定の八面体位置に確率1で存在する、の二通りである。D/V > 0.5 のので、 ^{51}V の挙動から(1)の可能性はなく(2)のみとなる。Nb-D, Ta-DでのDの配置を考慮すれば最も可能性の高い配置は図5に示すが、最新の中性子回折の結果と一致している。

α'とα''相 この相の特徴は $e_g = 0$ であり、すべての四面体位置又は八面体位置に分布していると考えられる。

δとγ相 この相はX線ではCubicとしているが ^{51}V 共鳴では $e_g \approx 4 \times 10^4 \text{ KHz}$, $\sigma \approx 0$ である。この値はTa-D, Nb-Dの値とほぼ同じでありDはある特定の四面体位置にある。中性子回折のパターンは NbD_{10} と同じであることが指摘されている。

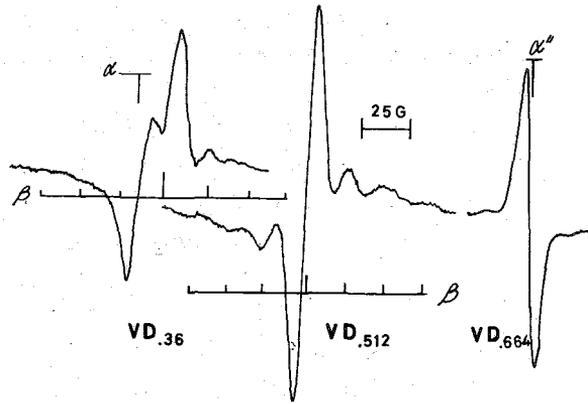


図4 V-D系の室温における ^{51}V 共鳴吸収

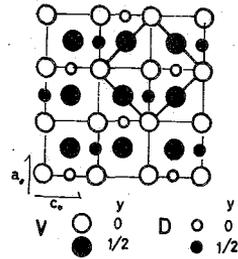


図5. $\text{VD}_{1/2}$ におけるDの配列, Dは $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 面に平行な層状の配列をしている。

文献

- (1) W. G. Saba, W. E. Wallace, H. Sandmo, & R. S. Craig, J. Chem. Phys., 25, 2148 (1956)
- (2) 淡野肇, 山口貞衛, 平林真, 第70回日本金属学会講演概要 P70~79.

ポーラス型ポリステレン樹脂と有機溶媒との相互作用に
 ついての高分解能核磁気共鳴による研究
 (東大生研) 山辺武郎 梅沢春代子

関山繁利

序：ポーラス型ポリステレン樹脂は、ゲル型ポリステレン樹脂と同様に、ステレンとジビニルベンゼン(DVB)が重合したもので、三次元に架橋した樹脂でありまたイオン交換樹脂の基体でもある。その表面には30~10000 Åのマクロポアが、あっている。このためゲル型ポリステレン樹脂に比較して、表面積が非常に大きく溶媒による膨潤収縮があまりなく、丈夫である。これらの特徴を利用して、ポーラス型ポリステレン樹脂は、近年分離分析の新しい方法である液体クロマトグラフィーの充填剤として使用されている。

このポーラス型ポリステレン樹脂表面と有機溶媒分子との相互作用は、比較的弱いと考えられるが、詳細はわかっていない。そこでポーラス型ポリステレン樹脂と有機溶媒との相互作用について知見を得るために、この樹脂に種々の誘電率の異なる有機溶媒を吸着させ、高分解能NMRにより、溶媒の半値中と、ケミカルシフトが、吸着によりどのように変化するかを測定した。

更にマクロポアを有しないゲル型ポリステレン樹脂についても、同様の測定を行い、表面状態の相違がどのような影響をもたらすかを調べた。

実験 (1) 試料の調整 樹脂は、ポーラス型もゲル型も、三酸化生成、DVB含量30%、白色、球状、50~100メッシュのものを使用した。あらかじめ、 n -ヘキサン、メタノールで数回ずつ洗浄したのち、室温で真空乾燥した。吸着溶媒は、 n -ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エーテル、クロロホルム、THF、アセトン、メタノールで、特徴又は、分光用もそのまゝ用いた。たゞレ、クロロホルムはエタノールを、メタノールは水を除いた。一定量の樹脂を試料管にとり、溶媒を少量に加える時はマイクロシリンドリにより、少量吸着させるときは、試料管を溶媒蒸気に浸す方法で、溶媒を加えた。(2) 測定 測定は、日立R-20A型60MHzにより33°Cで行った。外部標準として塩化メチレンを用いた。

結果：測定した溶媒は、樹脂への吸着のため、 μ のbroadeningが起っていたが、半値中の最高は300Hz程度で、すべて測定できた。但し n -ヘキサンとTHFは、二本のシグナルが近いのに、重なりあい、溶媒量の少ない時には測定できなかった。得られたデータから、次のいくつかの結果が得られた。

(1) ポーラス型ポリステレン樹脂に吸着した溶媒は、吸着溶媒量の少ない時は、半値中は広い。吸着溶媒量が増すにつれ、半値中は一時減少し、再び増大する。たゞし、その中は溶媒量の少ない時の半値中よりは狭い。更に溶媒量が増すと、半値中は再び減衰して一定値をとる。この際、ケミカルシフトは、吸着溶媒量の少ない時、0.5~1ppm程度、低磁場側にシフトし、溶媒量の多い時は、純溶媒と同じ位置にみられた。ケミカルシフトの変化の様子は、半値中の変化ほど顕著ではなかつた。二度目に μ が減衰する時、ケミカルシフトも同時に、急速に高磁場側にシフトし一定値となる。

(2) ゲル型ポリスチレン樹脂に吸着した溶媒は、ポーラス型と異なり、半値中は、溶媒量の増加に伴い、半値中は直線的に減衰し、一定値となる。ケミカルシフトの変化は、巾の変化とほぼ対応している。

(3) 巾が一定となった時の値は、ポーラス型で $10 \sim 20 \text{ Hz}$ 、ゲル型では 10 Hz 以下であった。例外はクロロホルムで、ポーラス型、ゲル型ともに 4 Hz であった。

(4) 巾が一定値となる時の溶媒量は、ゲル型が 1 ml/g. resin から 1.5 ml/g. resin であるのに対し、ポーラス型では 2 ml/g. resin から 2.4 ml/g. resin である。

図1及び図2に、巾とシフトの変化のようすの一例を示す。図において、溶媒量 1 ml/g. resin 程度で、樹脂は完全にぬれた状態となっている。

以上の事柄は、溶媒の誘電率の相違とは関係なくみられる。このゲル型とポーラス型のNMR挙動の相違は、主として、樹脂の表面状態の差によるものと考えられる。ゲル型樹脂は、架橋されたミクロポアの大きさか、平均数A程度か、孔目しか、あっておらず、表面積が小さい。一方ポーラス型樹脂は、広い表面積 $500 \text{ m}^2/\text{g. resin}$ と有し、ミクロポアのほかに、大きいマクロポアもあっている。このため、ポーラス型樹脂に溶媒分子が吸着される時は、毛管現象により、まず小さいポアに、溶媒分子が満たされ、そのポア内で液体状態となり、巾が狭くなる。次に大きいポアに、溶媒分子が入り、表面への配位のために、運動が止り、状態になる。このため再び巾が増大する。それが満たされると、外部の溶媒と平衡となり、速い交換のために巾が狭くなるものと思われる。一方ゲル型樹脂においては、ミクロポア内に溶媒分子が入ったのうちは、外部溶媒と速い交換を行って、急速に巾が減衰していくのであろう。これらのことは、和了分布とあわせて、更に見て検討する予定である。また、ケミカルシフトがみられることは、表面への配位があることを示している。

(5) 溶媒量を零に外そうした時の半値中は、メタノールが例外的に狭く、メチル基が 80 Hz 、水酸基が 40 Hz である。他の溶媒は $170 \sim 260 \text{ Hz}$ であった。ポーラス型とゲル型とでは、あまり差がみられなかった。このことは、ポーラス型と、ゲル型とでは、表面への配位の状態はあまり違わないことを示している。

図3、図4に、一定量の溶媒を樹脂にぬいた時の巾と、一定蒸気圧、 20 mm Hg の溶媒蒸気圧で樹脂に吸着した溶媒の、半値中と誘電率の関係を示す。図3、図4から誘電率が低いほど、巾が広い傾向がみられる。

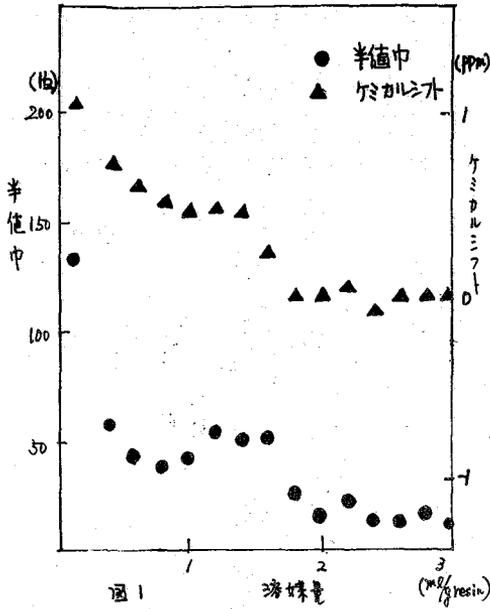


図1 ポーラス型スチレン樹脂に吸着したCH₃CNの半値中とケミカルシフト。純溶媒のケミカルシフトを0とする

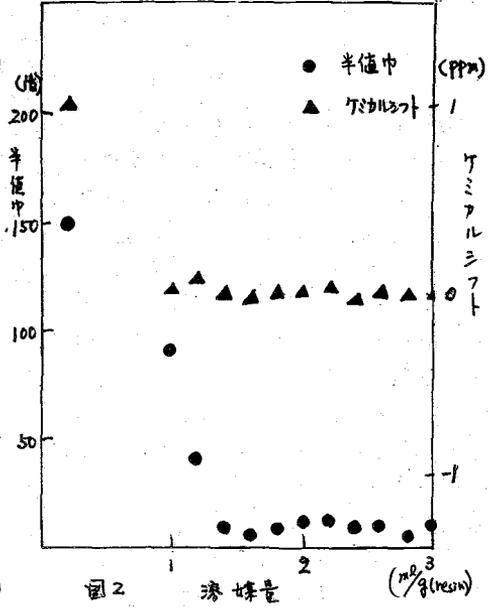


図2 ゲル型ポリスチレン樹脂に吸着したCH₃CNの半値中とケミカルシフト。純溶媒のケミカルシフトを0とする

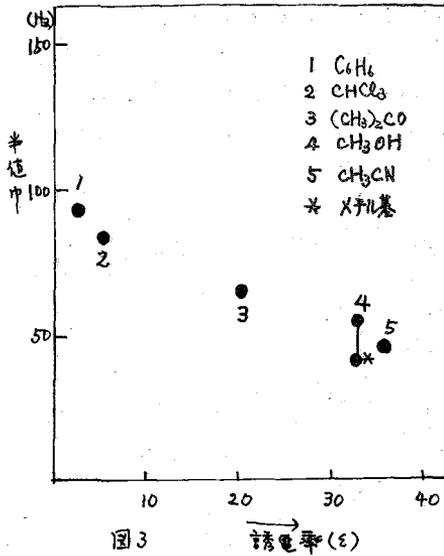


図3 一定量の溶媒(41.6 μl/g)に吸着した時の半値中と誘電率の関係

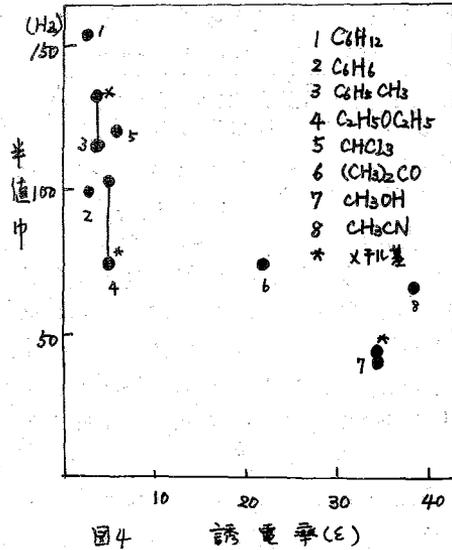


図4 200 mmHgの溶媒蒸気圧で吸着した溶媒の半値中と誘電率の関係

酢酸銅-水和物における $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ イオン対の ^{63}Cu NMR
(I) 四重極相互作用とスピソ-格子緩和時間

阪大理 曾田 元[○], 理学部 河盛阿佐子

酢酸銅-水和物における $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ イオン対の存在ならびにその電子構造の研究は単結晶を用いた帯域率の温度変化の測定(Guha), ESRの測定(Bleaney & Bowers)にはじまる。X線回折により明らかにされている $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ イオン対の構造を右に示した。2つの Cu^{2+} イオンは4個の酢酸イオンで囲まれており、 $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ イオン間の距離は 2.64 \AA で金属銅 (fcc) の最近接距離 2.55 \AA と比較しうる短みである。この Cu^{2+} イオンは交換相互作用 ($J=286 \text{ cm}^{-1}$) で結合され、最底三重項と励起三重項を形成する。cluster 内の交換相互作用 J' は PMR の T_1 から $1 \sim 2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ であると推定されている。温度 T における三重項状態の濃度 $C(T) = 3 \exp(-J/kT) / [1 + 3 \exp(-J/kT)]$ は 60 K で 3×10^{-3} となり、それ以下の濃度では cluster 内の交換相互作用 J' による hyperfine coupling のゆらぎに起因する life time broadening が充分小さくなり、 ^{63}Cu の NMR が観測できると期待される。 ^{63}Cu は核スピン $I=3/2$ で、四重極相互作用をもち、イオン対の電子構造の解明に極めて有力である。我々は酢酸銅-水和物の $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ イオン対に關し ^{63}Cu の NMR を観測したので結果を二つの講演に分けて報告する。

NMR in the pure quadrupole regime 立オ対称からは消れた矣におかれた核スピン ($I \geq 1$) は四重極相互作用をうける。単結晶を用いた場合の核四重極共鳴のゼーマン効果に対するエネルギー単位はハミルトニアン
$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQq}{4} \left[I_z^2 - \frac{5}{4} + \frac{1}{6} \eta (I_+^2 + I_-^2) - \eta k H_0 [I_x \sin \theta \cos \varphi + I_y \sin \theta \sin \varphi + I_z \cos \theta] \right] \text{ ①}$$
 から計算される。 θ, φ は図1に示した cluster に固定した座標系 x, y, z に対する静磁場 H_0 の極座標である。ここでは次の講演で述べる indirect nuclear coupling の小さな効果は無視する。この結晶の場合、 eQq の値は Zn^{2+} を dope した結晶中の $\text{Cu}^{2+}-\text{Zn}^{2+}$ イオン対の ESR の測定から $70 \sim 120 \text{ MHz}$ であると推定されている。我々の実験ではゼーマン周波数 $\nu_L \sim 10 \text{ MHz}$ であるから、ゼーマン項は四重極相互作用に対する摂動として取扱う。非対称定数 $\eta=0$ の場合のエネルギー単位を図2に示した。通常核四重極共鳴のゼーマン効果は H_0 を弱くして、

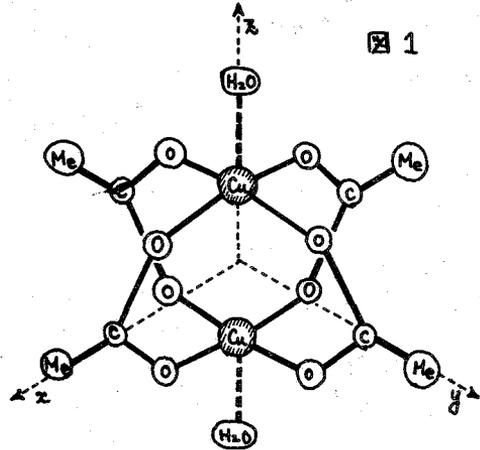


図1

図2

図2

PQR

ゼーマン効果

$\theta = 0^\circ$

$\theta = 90^\circ$

PAR周波数 $\nu_Q = eQq/2h$ の近傍で観測する。しかし、 ϵ は吸収線の相対強度が最も強い $m = \pm 1/2$ 単位の混合状態 (+), (-) の両方の遷移を観測した。この遷移の共鳴周波数 ν は静磁場 H_0 が零の時、零になる。 $\omega \equiv 2\pi\nu$ は H_0 に対し一次の近似で $\omega = \omega_L \sqrt{C \cos^2 \theta + 4S \sin^2 \theta}$ となる。 ω は $\theta = 0^\circ$ ($H_0 \parallel z$) の時は $\omega_L (\equiv \gamma H_0)$ で $\theta = 90^\circ$ ($H_0 \perp z$) の時にとる値 $2\omega_L$ までスピンに変化する。 $\theta = 0^\circ$ の時の永年方程式は厳密に解けて、この時の $\omega \equiv \omega_{\parallel}$ は $\omega_Q \equiv 2\pi\nu_Q = eQq/2h$ とおくと $\omega_{\parallel} = -\omega_L + \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_Q + 2\omega_L)^2 + \omega_a^2 \eta^2/3} - \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_Q - 2\omega_L)^2 + \omega_a^2 \eta^2/3}$ となる。また $\theta = 90^\circ$ に対する共鳴周波数 $\omega \equiv \omega_{\perp}(\varphi)$ は $\eta = 0$ の時のみ厳密に求められ $\omega_{\perp} = \omega_L + \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_Q + 2\omega_L)^2 - 2\omega_Q \omega_L} - \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_Q - 2\omega_L)^2 + 2\omega_Q \omega_L}$ となる。 $\omega_L \ll \omega_Q$ の時には (ω_L/ω_Q) の3次までとる近似で $\omega_{\parallel} \approx \omega_L (1 - \frac{1}{3} \eta^2)$, $\omega_{\perp} \approx 2\omega_L [1 - \frac{3}{4} (\frac{\omega_L}{\omega_Q})^2]$ となる。三重極相互作用は、 ω_{\perp} に対して共鳴周波数を $2\omega_L$ から下げる効果をもつ。これは 10 MHz の近傍で実験を行った。20-60 K の間で $H_0 \parallel z$ の時は $H_0 \sim 4500$ gauss で、又 $H_0 \perp z$ の時は $H_0 \sim 9000$ gauss で ^{63}Cu の NMR が観測できた。吸収線型は次の溝電率毎に記載した。共鳴条件の詳細を表に示した (20 K)。

	field strength H_0	$\frac{\omega_{\parallel}}{2\pi} \sqrt{\cos^2 \theta + 4\sin^2 \theta}$ (calculated)	resonance frequency (observed)	difference
$H_0 \parallel x$	4573.7 gauss	10.3228 MHz	10.1250 MHz	-197.8 KHz
$H_0 \parallel y$	4683.1	10.5697	10.6537	+84.0
$H_0 \parallel z$	8761.0	9.8868	9.8863	-0.5

difference の項を見ておけるように非常に大きな異方性が $H_0 \parallel x$ と $H_0 \parallel y$ の間に見られる。この共鳴条件の軸対称からのはおれは三重極相互作用の非対称性 η の効果である。この効果をとらねるため①式のゼーマン項を三重極相互作用に対し三次の摂動まで計算した (三次ではじめて ω_{\perp} の φ 依存性が入ってくる)。結果は

$$\omega_{\perp}(\varphi) = 2\omega_L \left[1 - \left\{ \frac{3}{4} \left(\frac{\omega_L}{\omega_Q} \right)^2 + \frac{\eta^2}{12} \right\} - \frac{\eta}{2} C \cos 2\varphi + \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_L}{\omega_Q} \right)^2 \eta^2 \sin^2 2\varphi \right] \quad \text{②}$$

である。非対称性の影響は η に比例する余弦的変化の項と、 η^2 に比例する共鳴周波数の値下として現われてくる。 $\omega_{\perp}(\varphi)$ は $\varphi = 90^\circ$ ($H_0 \parallel y$) の時最大となり、 $\varphi = 0^\circ$ ($H_0 \parallel x$) の時最小となる。実験結果はこの傾向と一致する。また $H_0 \parallel x$ の difference の絶対値 197.8 KHz と $H_0 \parallel y$ の時の difference よりかなり大きいのは②式で $(\omega_L/\omega_Q)^2$, η^2 の項が効いているためである。上記表の共鳴条件を用い②式から eQq/h と η を求めた。結果を表に示した。

$eQq/h = 121.6 \text{ KHz}$
$\eta = 2.98 \times 10^{-2}$

eQq/h の値は Cu^{2+} - Zn^{2+} イオン対に対する ESR の結果から推定された値の上限に近い値である。

hyperfine coupling の緩和時間におよぼす効果 20 K における $H_0 \perp z$ における吸収線型はほぼ Gauss 型であるが、30 K 以上で線幅が狭くなり始め、温度上昇とともに Lorentz 型へ移ってゆく。 $H_0 \parallel x$ の場合の吸収線の maximum-slope-width ΔH_{msl} の温度変化を図3に示した。観測した吸収線の中核が Gauss 型

と Lorentz 型の重ね合わせで記述される時、 χ の吸収線型は Voigt Profile,

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{b}{\pi \sqrt{2\pi} a} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\frac{u^2}{2a^2}}}{b^2 + (\omega - \omega_0 - u)^2} du \quad \text{③}$$

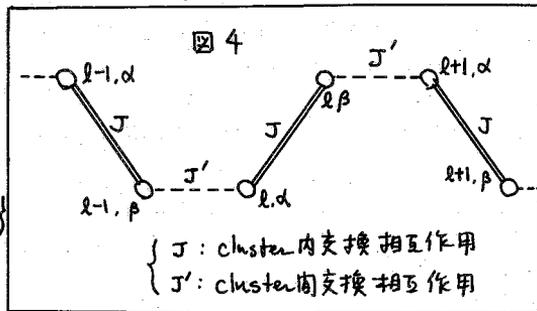
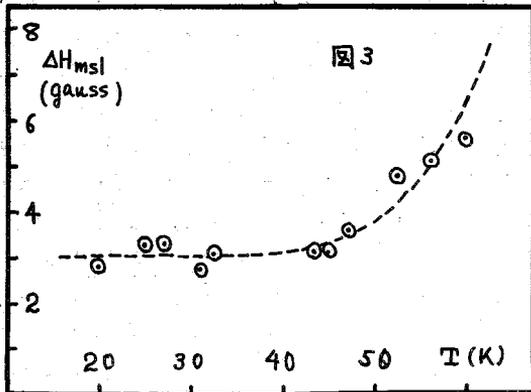
で近似的に表わされる。Gauss 型の振幅は resonant spin (^{63}Cu) と周囲のスピンとの双極子相互作用によるもので、 a は Gauss 型吸収線の root-mean-squared width である。Lorentz 型の振幅は lifetime broadening によるもので、 b は Lorentz 型吸収線の半値中である。

とここで、酢酸銅一水合物の電子スピン系に対し、図4に示した二重鎖モデルを考える。cluster 内の交換相互作用

$$\mathcal{H}_{e'e} = \sum_l J_l \{ \mathcal{H}_{2l, \alpha} \mathcal{H}_{2l+1, \beta} + \mathcal{H}_{2l, \beta} \mathcal{H}_{2l+1, \alpha} \}$$

が hyperfine coupling

$$\mathcal{H}_{eN} = \sum_k S A_k I_k$$



に由来する $\omega_k = L$, 2 である。 ^{63}Cu の NMR の緩和機構を担っている場合、 T_1 は

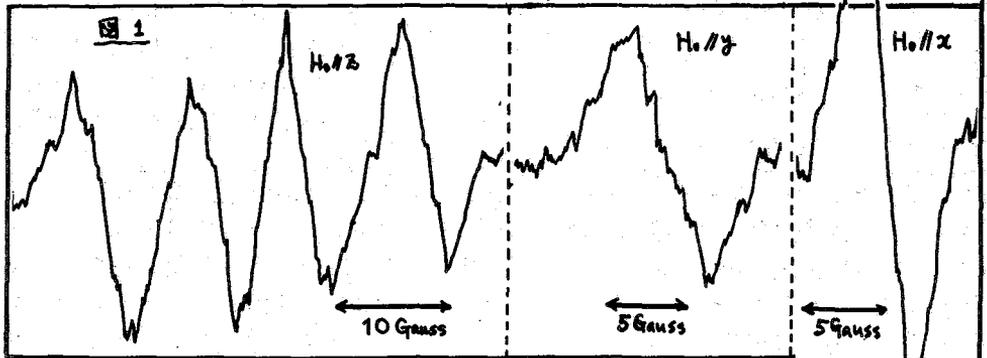
$$T_1^{-1} = \frac{\sqrt{2\pi}}{3\pi h} \frac{A_x^2 + A_y^2}{J'} C(T)$$

となる。 $C(T)$ は ① で定義した三重項状態の濃度である。従って ③ 式の b は $b = b_0 \cdot C(T)$ の形で温度変化する。 Voigt profile ③ 式の a は 30 K 以下の ΔH_{msl} から求められ $a = 1.5 \text{ gauss}$ となる。 $C(T=30 \text{ K}) = 4.48 \times 10^{-6}$ である。 Voigt profile (③ 式) の ΔH_{msl} を $b_0 = 1300 \text{ gauss}$ の場合について計算したのが本図3の実線である。この値を用いると、 $T_1 = T_2 = 1/\gamma b_0 C(T)$ から T_1 として 60 K で $3.4 \times 10^{-5} \text{ sec}$, 20 K で $2.9 \times 10 \text{ sec}$ と計算される。 20 K での実測値は 31 sec で、計算とよく一致する。従って、緩和機構は cluster 内の交換相互作用 J' による hyperfine coupling のゆらぎに起因すると結論される。 J' の値は $\frac{3\pi}{\sqrt{2\pi}} b_0 = (A_x^2 + A_y^2)/J'$ であるから $\text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$ イオン対に対し ESR でもとめた $A_x = 10.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_y = -12.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ の値を使用すると $J' = 0.7 \times 10^{-2} \text{ K}$ となる。これは先に PMR の T_1 から推定した値 $1 \sim 2 \times 10^{-2} \text{ K}$ とよく一致している。

次の講演では hyperfine coupling が励起三重項状態を中間状態として引き起す indirect II...II coupling について述べる。

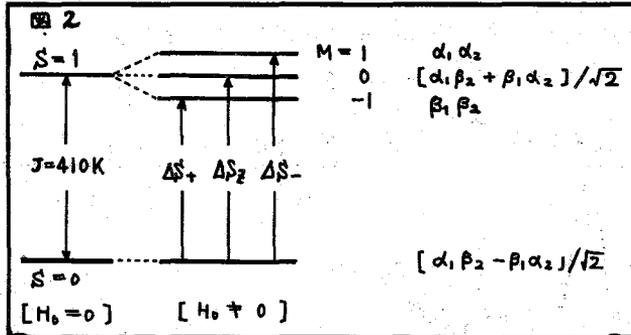
酢酸銅-水合物における $Cu^{II}-Cu^{II}$ イオン対の ^{63}Cu NMR
(II) Indirect I-II Coupling

関孝理 河野阿佐子 阪大理 菅田 元



前講演では酢酸銅-水合物における $Cu^{II}-Cu^{II}$ イオン対の ^{63}Cu NMR に対し、(i) 四重極相互作用の効果としてあらわれる共鳴条件の異方性および(ii) hyperfine coupling のスピン-格子緩和時間に対する効果について報告した。この講演では吸収線の異方性について報告する。20K で観測した ^{63}Cu NMR in pure quadrupole regime の吸収線形を図1に示す。 H_0/x , H_0/y の時は $\omega_0 \sim 2\gamma H_0$ の直傍で中約3 gauss の一本の吸収線であるが、 H_0/z ($Cu^{II} \cdots Cu^{II}$ 軸) の時は $\omega_0 \sim \gamma H_0$ の直傍で図のように等強度、等間隔(9.6 gauss)の4本の吸収線が観測される。議論の焦点はこの4本の吸収線形成の機構である。この形成のメカニズムは Cu 核スピン間、あるいは近接する陽子との双極子相互作用では説明できない(この値は高々1.5 gauss にしかならない)。前講演では、hyperfine coupling を中ざとして扱い、緩和機構に対する効果のみを考え、エネルギー準位に対する効果は無視してきた。これは三重項状態の濃度が60Kで 3×10^3 と有り 10^4 以下の温度ではほとんどの $Cu^{II}-Cu^{II}$ イオン対が基底状態にあるためである。従って chemical shift は無視できる。しかし、三重項状態が中間状態として知りてくる hyperfine coupling の二次の効果は無視できない。電子の励起三重項状態を媒介にした、基底状態における indirect I-II coupling を計算する。

$Cu^{II}-Cu^{II}$ イオン対内の2つの電子スピンのハミルトニアン \mathcal{H}_e は、簡単のため異方性の項を全て無視すると $\mathcal{H}_e = J\mathcal{S}_1\mathcal{S}_2 + g\beta H_0(\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2)$ となる。電子-核スピン相互作用 \mathcal{H}_{en} は各々の Cu^{II} における hyperfine coupling $\mathcal{H}_{en} = \mathcal{S}_1 A_{II} + \mathcal{S}_2 A_{II}$ である。2つの Cu^{II} イオンにおいて、 $g_T = \gamma_{II}$, hyperfine $\gamma = \gamma_{II}$ A は共に結晶の対称性から等しい。 \mathcal{H}_e において小さい異方性の項を無視したので、total spin 成分 $\equiv \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$ は H_0 方向に量子化する。零次の電子状態は基底-三重項と励起-三重項である(図2)。-オ. difference spin $\Delta\mathcal{S} \equiv \mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_2$ は-三重項と三重項の間に行列要素を持つ。零次のスピン関数を基底にとると行列要素は次のように示すことができる。 \mathcal{H}_{en} を \mathcal{S} , $\Delta\mathcal{S}$ を用いて書き換えると $\mathcal{H}_{en} = \frac{1}{2} \mathcal{S} \cdot A \cdot (\mathcal{I}_1 + \mathcal{I}_2) + \frac{1}{2} \Delta\mathcal{S} \cdot A \cdot (\mathcal{I}_1 - \mathcal{I}_2)$



ΔS の行列要素

$\langle S=0 \Delta S_z S=1, M=0 \rangle = 1$
$\langle S=0 \Delta S_+ S=1, M=-1 \rangle = +\sqrt{2}$
$\langle S=0 \Delta S_- S=1, M=+1 \rangle = -\sqrt{2}$
$\langle S=1, M=0 \Delta S_z S=0 \rangle = 1$
$\langle S=1, M=+1 \Delta S_+ S=0 \rangle = -\sqrt{2}$
$\langle S=1, M=-1 \Delta S_- S=0 \rangle = +\sqrt{2}$

となる。カーブの統計的平均は $\chi_0 H_0 A$ の order の chemical shift を与えるが、我々測定した温度領域では帯磁率 χ_0 は小さいからこのカーブは無視する。カーブは二重項と三重項の間に行列要素を持つ。エネルギー E_0 の基底二重項状態を ψ_0 , エネルギー E_n の励起三重項状態を ψ_n とし, $\partial E_n = \frac{1}{2} \Delta S \cdot A \cdot (I_1 - I_2)$ による二次のエネルギー-shift を計算する。 Cu^{2+} イオン対の電子および核スピン系の全波動関数を核スピンの波動関数 (エネルギー E_n に対し ψ_n とする) と電子スピンの波動関数の積で書ける。電子系の基底状態 $\psi_0 \psi_0 \equiv |0\alpha\rangle$ の二次の energy shift $\Delta E_{0\alpha}^{(2)}$ は

$$\Delta E_{0\alpha}^{(2)} = \sum_{n,\alpha'} \frac{\langle 0\alpha | \partial E_n | n\alpha' \rangle \langle n\alpha' | \partial E_n | 0\alpha \rangle}{(E_0 + E_n) - (E_n + E_{n'})}$$

である。電子系の二重項と三重項のエネルギー差 $E_n - E_0 \sim J$ は、核スピン系のエネルギー差 $E_n - E_{n'} \sim eQq$ に比べてはるかに大きいため上式の分母で後者を略すと

$$\Delta E_{0\alpha}^{(2)} \approx \langle \alpha | \sum_n \frac{\langle 0 | \partial E_n | n \rangle \langle n | \partial E_n | 0 \rangle}{E_0 - E_n} | \alpha \rangle \equiv \frac{1}{4} \langle \alpha | (I_1 - I_2) A^\dagger A (I_1 - I_2) | \alpha \rangle$$

となる。ここで $\mathcal{A} \equiv \sum_n \frac{\langle 0 | \Delta S | n \rangle \langle n | \Delta S | 0 \rangle}{(E_0 - E_n)}$ で定義されるテンソルである。ここで $J (= 2.86 \text{ cm}^{-1})$ は電子系のゼーマンエネルギー ($\sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$) に比べてはるかに大きいため $E_0 - E_n \approx -J$ とおく事ができる。この時 $\mathcal{A} \approx -\frac{1}{J} \langle 0 | \Delta S : \Delta S | 0 \rangle = -\frac{1}{J}$ となる。従って

$\Delta E_{0\alpha}^{(2)} = -\frac{1}{4J} \langle \alpha | (I_1 - I_2) A \cdot A (I_1 - I_2) | \alpha \rangle$ となる。対角要素のみをとり、テンソル Q を $Q_{kk} \equiv A_k^2 / 4J$ ($k=x, y, z$) で定義すると、電子系の基底二重項状態のエネルギー-shift $\Delta E_{0\alpha}^{(2)} = -\langle \alpha | I_1 Q I_1 + I_2 Q I_2 | \alpha \rangle + 2 \langle \alpha | I_1 Q I_2 | \alpha \rangle$ となる。カーブは各核スピン系のエネルギーのズレを示し、これは次に述べる核四重極相互作用に含まれる。カーブは indirect I-II coupling である。 Q テンソル成分の大きさの程度は Zn^{2+} を dope した結晶の

$A_x = 10.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$A_{xz} = 0.023 \text{ gauss}$
$A_y = -12.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$A_{yy} = 0.039 \text{ gauss}$
$A_z = -146.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$A_{zz} = 5.02 \text{ gauss}$

ESR測定で求めた hyperfine coupling constant A_k を用いると右表のように計算される。 A_{zz} は各核原の中 1.5 gauss よりはるかに大きくなる。

次に、この indirect coupling による Cu^{2+} イオン対における Cu^{63} NMR in pure quadrupole regime の各核原形を計算する。簡単のため $\eta = 0$ とする。核スピンのハミルトンianは

$$\partial E_n = \partial E_1 + \partial E_2 + \partial E_{12}$$

$$\mathcal{H}_i = \frac{eQq}{4} \left[I_{zi}^2 - \frac{5}{4} \right] + \mathbb{I}_i A \mathbb{I}_i - \mathbb{H}_0 (I_x \sin \theta + I_z \cos \theta) \quad (i=1, 2)$$

$$\mathcal{H}_{12} = -2 \mathbb{I}_1 A \mathbb{I}_2$$

となる。 $A_{xx} I_{xi}^2 + A_{yy} I_{yi}^2$ の項は A_{xx}, A_{yy} の値が小さいから無視できる。
 $A_{zz} I_{zi}^2$ の項の効果は eQq を $eQq' = eQq + 4A_{zz}$ に変更するだけでとり
 扱える。 $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$ の固有値, 固有関数は教科書に記載されている。我
 らは零次のハミルトン $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ の固有状態 $\varphi_1(u) \varphi_2(v)$ に対する \mathcal{H}_{12} に
 よる energy shift と合張を一交摂論の範囲で計算した。 $\varphi_1(u) \varphi_2(v) \leftrightarrow \varphi_1(u) \varphi_2(v)$
 の遷移の中で許容されるのは $\varphi_1(u) \varphi_2(+)\leftrightarrow \varphi_1(u) \varphi_2(-), \varphi_1(+)\varphi_2(v)\leftrightarrow \varphi_1(-)\varphi_2(v)$ [
 $u, v = \pm, \pm \frac{1}{2}$] のみである。結果を表に示した。ここで $\omega_0 \equiv \omega_L \sqrt{\cos^2 \theta + 45 \sin^2 \theta}$

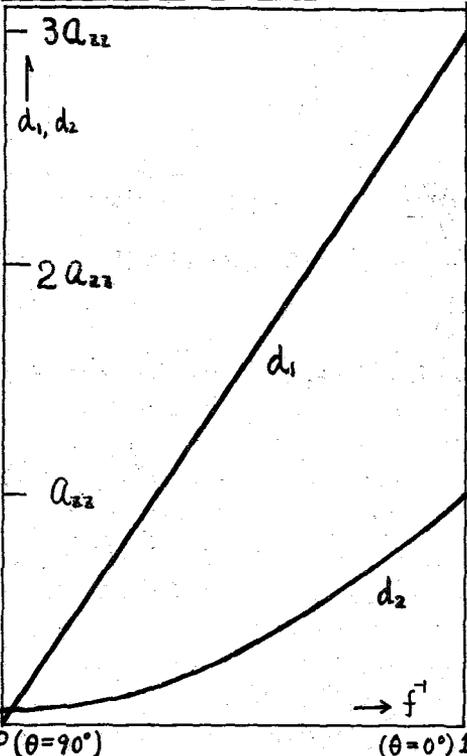
$\varphi_1(u) \varphi_2(+)\leftrightarrow \varphi_1(u) \varphi_2(-)$ $\varphi_1(+)\varphi_2(v)\leftrightarrow \varphi_1(-)\varphi_2(v)$	ω	相対強度
$u, v = (+)$	$\omega_0 + d_1$	1
$u, v = (-)$	$\omega_0 - d_1$	1
$u, v = (-\frac{1}{2})$	$\omega_0 - d_2$	1
$u, v = (+\frac{1}{2})$	$\omega_0 + d_2$	1

は選出した Cu^{II} イオンの (+) \leftrightarrow (-) 遷移の角
 周波数で, これは $Cu^{II} - Cu^{II}$ イオン対を依
 りと induced II-II coupling によつて一
 般的に言えは等強度の4本の吸収線に合張
 する。スペクトルは対称的で, 吸収線合張
 の大きさをスペクトルの重心 ω_0 からズレ
 の大きさを示すと

$$d_1 = 3A_{zz} f^{-1}$$

$$d_2 = A_{zz} f^{-2} + 4A_{xx} (1-f^{-2})$$

$$f \equiv \sqrt{1 + 4 \tan^2 \theta}$$



となる。酢酸銅-水溶液の場合 A_{xx}, A_{yy} は
 A_{zz} に較べてはるかに小さいから, d_1, d_2
 の θ 依存性は左図のようになる。合張が
 最大になるのは $\theta = 0^\circ$ の時 ($H_0 \parallel z$) で, 前
 頁の表からこの時の合張の大きさは $2A_{zz} =$
 10.04 gauss とすり実測値 9.6 gauss とよ
 く一致する。合張が最小になるのは $\theta = 90^\circ$
 ($H_0 \perp z$) の時で, この時の値 $4A_{zz} = 0.1$
 gauss は双核の相互作用による線中の 3 gauss
 に入り込んでしまい, 一本の吸収線として
 観測される。これも実測結果と一致する。
 $H_0 \parallel z$ の時の合張の大きさは 9.6 gauss から
 hyperfine coupling constant をきめると
 $A_{zz} = 4.8 \text{ gauss}$ となる。後でこの前項下
 のべた $eQq/h = 121.6 \text{ kHz}$ の中で
 hyperfine coupling による二次の効果の寄
 りは $4A_{zz} = 21.7 \text{ kHz}$ となる。

これらの結果から $Cu^{II} - Cu^{II}$ イオン対に $Cu^{II} - Zn^{II}$ とでは Cu^{II} の電子状態にはほとんど
 寄与がみられず, 固有にありこのように大きな II-II coupling が観測されたの
 は $4A_{zz}$ が始末と思われず。

[序] われわれは第10回NMR討論会で $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ 単結晶の重水素共鳴 (以後DMRと略す。) より水素原子の位置を決定し, また第26回化学学会年会で $\text{K}_2\text{H}_3\text{Cl}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ 単結晶のDMRより水分子の位置と運動を明らかにした。

今回はパルスNMR法を用いて結晶水の分子運動とその動的化学構造について報告する。

[実験] Bruker製パルスNMR (BK-322S) 分光器, および同社製温度制御装置を用いて T_1 の温度変化を測定した。測定周波数は 60, 23, 12 MHz で, 方法はすべて $180^\circ - \tau - 90^\circ$ 法である。 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の多結晶試料は常磁性イオンの混入をさけるため, 大きな単結晶を碎いて用いた。 $\text{K}_2\text{H}_3\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{KZnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は特級試薬 (和光) KCl と H_3Cl_2 及び KBr と ZnBr_2 より合成し, 複塩のため再結晶できないのでそのまま実験に供した。

[結果及び考察]

1, $\text{K}_2\text{H}_3\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 23 MHz でのスピン-格子緩和時間 T_1 の温度変化は図1に黒丸で示したように典型的なV字型となり, $+39^\circ\text{C}$ で極小値 1.8 秒をとる。この結晶水は flip motion していることがDMRよりすでに明らかにされているので, Bloembergen, Purcell and Pound の式を用いて相関時間 τ_c を計算すると, 図1の白丸で示したように測定全域にわたって一直線となる。 $\tau_c = \tau_0 \exp(V_0/RT)$ の関係式から活性化エネルギー V_0 は 9.7 kcal/mol と求められ, DMRの線中の温度変化より求めた活性化エネルギー 9.5 kcal/mol とよい一致を示す。また運動の周波数 ν_{ex} を $1/\tau_c$ に等しいとすると, この直線は ν_{ex} の温度変化 (DMRの結果) とよく一致する。 $\text{KZnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 23 MHz の結果は $\text{K}_2\text{H}_3\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と同様なV字型となり, $+53^\circ\text{C}$ で極小値 250 msec. をとる。活性化エネルギーは 8.9 kcal/mol と算出された。これらの結晶水と同じようにハロゲン原子が水素結合の accepter となっている $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶水も flip motion していることが報告されており, 活性化エネルギーに関しては同位体効果は認められない。一方, 次ページの表を見てわかるように酸素原子を accepter としている $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

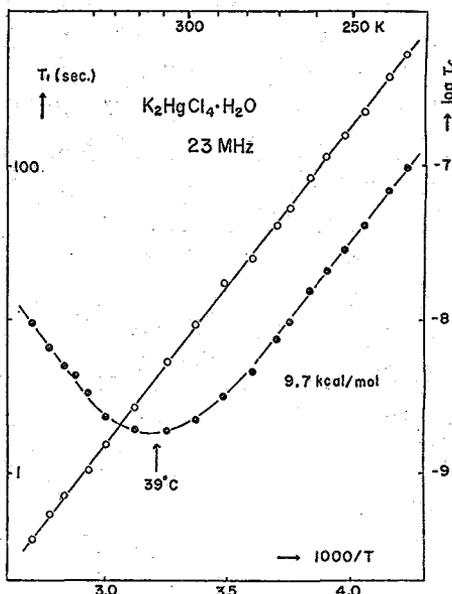


図1. $\text{K}_2\text{H}_3\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の T_1 の温度変化

の結晶水については同位体効果が認められている。

	hydrate	deuterate	ν_Q/h
$Ba(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$ *	5.0 kcal/mol	6.5 kcal/mol	244 kHz
$Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ *	6.0	9.2	244, 236
$CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ *	9.0	8.4	231, 230
$K_2HgCl_4 \cdot H_2O$	9.7	9.5	237
$KZnBr_3 \cdot 2H_2O$	8.9		

(* 文献による)

ν_Q/h の大きさは水素結合の強さを表わす尺度となることがよく知られている。上の4例にかぎり同位体効果は水素結合の強さと関係がなく acceptor 原子のちがひが出ているように見える。この点に関してはさらに多くの実験結果の蓄積が望ましい。

曾田らはまた、10コのDMRデータより flip motion の活性化エネルギーについて経験式として次のような関係式を提出している。

$$\frac{V_6}{RT_a} = 24.0$$

V_6 : flip motion の活性化エネルギー

T_a : slow flip motion にもとづくシグナルが消える温度

$K_2HgCl_4 \cdot D_2O$ の実験結果は $T_a \approx 190^\circ K$ で、この関係式を満たしている。

2. $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 12 MHz における T_1 の温度変化を図2に示す。 $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ に比べるとやや複雑であるが、大きく4部分に分れる。高温側の $\omega\tau_c \ll 1$ の領域は融液体であって温度の下降とともに運動は遅くなる。 T_1 の温度勾配より求めた液体内の分子運動の活性化エネルギーは、6 kcal/mol である。融点で T_1 に飛躍がみられ、固体高温相では T_1 1/2 直線の勾配が逆転して $\omega\tau_c \gg 1$ となる。この相における運動はかなりゆっくりしていて、12 MHz の実験でさへ T_1 の最小実測値 30 msec. を得た程度であり、極小値は観測されなかった。直線部分より求めた活性化エネルギーは、高温相では 11 kcal/mol 低温相では 5 kcal/mol である。

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ は、 $-56^\circ C$ に著しい誘電異常を伴う相転移をもつ。この転移温度は重水素化によって $-40^\circ C$ に上昇するが、

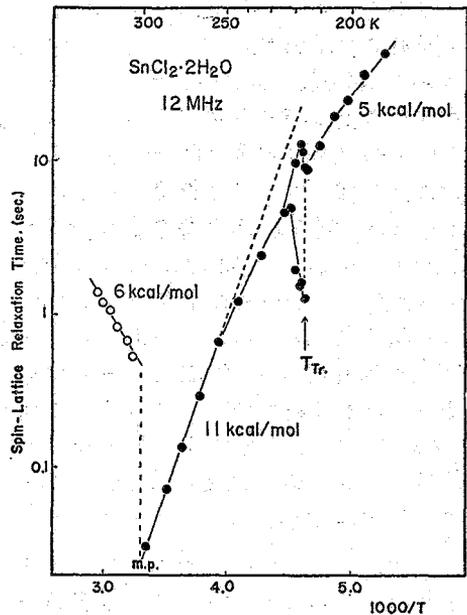


図2. $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ の T_1 の温度変化

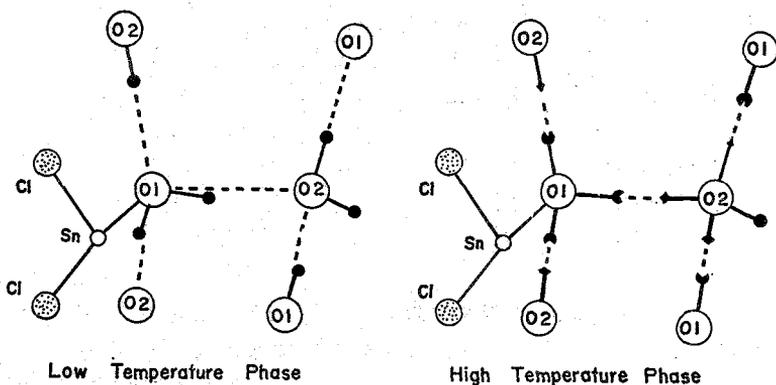


図3. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 低温相と高温相の水素原子の分布

水素以外の原子座標の変化はX線によって検出されている。すでに $^1\text{H-NMR}$, DMR & X線構造解析の結果から、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶水は互に水素結合で結ばれて(100)に平行な二次元の網目を形成し、転移点を境にして水分子は秩序-無秩序構造をとることが明らかにされている。とくにDMRの結果から高温相での水分子の運動は単にflip motionだけでなく、他の運動が加わったものであることが知られている。ここではその運動の様相を最近行なわれた、高、低温両相における中性子回折の結果と関連させてさらに考察を進める。

室温の中性子回折の結果は低温相に比べると、水素原子がdisorderになっているのみでなく、3種の水素結合のうち1種は低温相と反対側のpotential minimumに多く分布して117水分子の再配向が行なわれている。これを図3に示す。室温DMRの回転パターンは a^* 軸が磁場にほぼ平行である部分のみしか観測できないが、図3のような不平等な水素結合のpotential minimum distributionは実験結果をよく説明する。DMRの2対のシグナルはニつの酸素原子のまわりにそれぞれのoccupancyを考慮に入れたreorientationにもとづくものであり、軽水結晶に対してパルス法で得られた11 kcal/molの活性化エネルギーは、このreorientationに帰属される。

転移点付近に臨界現象とみなせる T_1 の減少がみられ、さらに転移点に近くなると2種の T_1 が観測された。その様相を図4に示す。その上 & 下の温度では通常のexponential recoveryが観測されているのでこのnon-exponential recoveryは転移にもとづくものであろう。高、低温両相の中性子回折の結果より、転移点近傍に H_3O^+ & OH^- の存在が予想されるが、もし短い T_1 を H_3O^+ の緩和時間に帰属させると磁化の初期値よりその濃度は約20%と算出される。

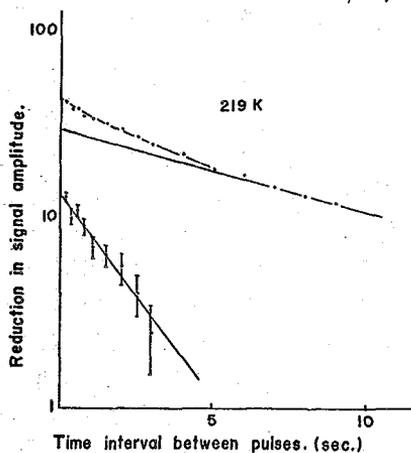


図4. Non-exponential recovery

1. 序 論

著者は以前に多汰化テトラメチルアンモニウムの電氣的及び磁氣的性質の研究¹⁾とともに、定常法NMRを用いたプロトン共鳴の線中及び2次モーメントの温度依存性から、テトラメチルアンモニウム(TMA)陽イオンの分子運動について報告した。²⁾ ここではさらにパルス法NMRによって¹H共鳴のスピン-格子緩和時間 T_1 を測定し、多汰化テトラメチルアンモニウム $[N(CH_3)_4 I_x : x=1, 3, 5]$ 及び塩化テトラメチルアンモニウム $[N(CH_3)_4 Cl]$ 中のTMAイオンの分子運動に関する新たな知見を得た。これらの結果をモノハライド中のTMAイオンの運動についての最近の研究例^{3),4)}と対比して考察する。

2. 実 験

試料 多汰化物 $[TMA(I_3), TMA(I_5)]$ は市販の汰化テトラメチルアンモニウム $[TMA(I)]$ のアルコール溶液に過剰の I_2 を入れ、沸点より徐冷することにより合成し、得られた結晶を粉末X線回折及び融点測定によって同定した。試料は外径8mmのガラス管につめ、室温で長時間真空引きした後封じた。TMA(Cl)試料は市販品を用いたが、吸湿性が極めて強く、またこれまで正方晶といわれていた結晶相は不純物の含水物であることが最近確認されているので、無水物を得るために約470Kで11時間真空引きした後封じた。

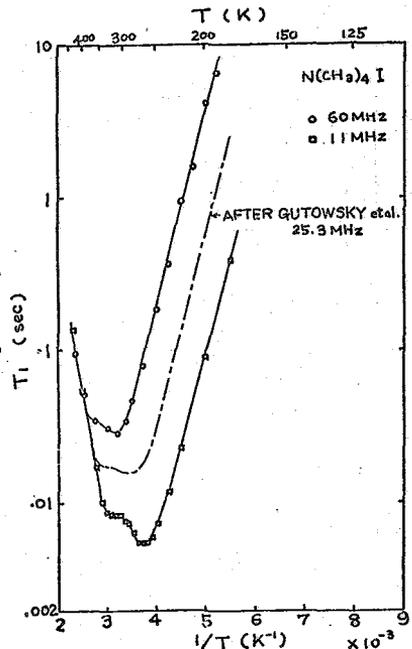
測定法 用いた装置はBRUKER社4-62MHz可変周波数スペクトロメータB-KR322Sである。試料コイルはシングルコイルで、60MHz、8mmφの試料管を用いた場合の H_1 の最高値は約60Gである。

T_1 の測定には $180^\circ-90^\circ$ パルス法を用いた。又、回転磁場 H_1 にそったスピン-格子緩和時間 T_{1g} の測定はLookとLoweの方法によった。

3. 実 験 結 果

$N(CH_3)_4 I$ 第1図に60及び11MHzにおける T_1 の温度依存性を示す。 T_1 の2つの極小値は2種類の分子運動の存在を示す。本物質については、すでに下村等³⁾やGutowsky等⁴⁾によって詳しい測定がなされている。図にはGutowsky等の結果を含めて、我々の結果と対比した。

$N(CH_3)_4 I_3$ T_1 及び T_{1g} の測定結果を第2

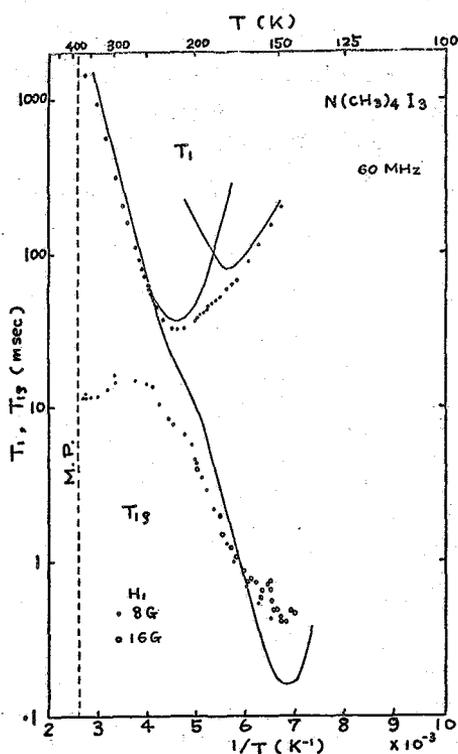


第 1 図

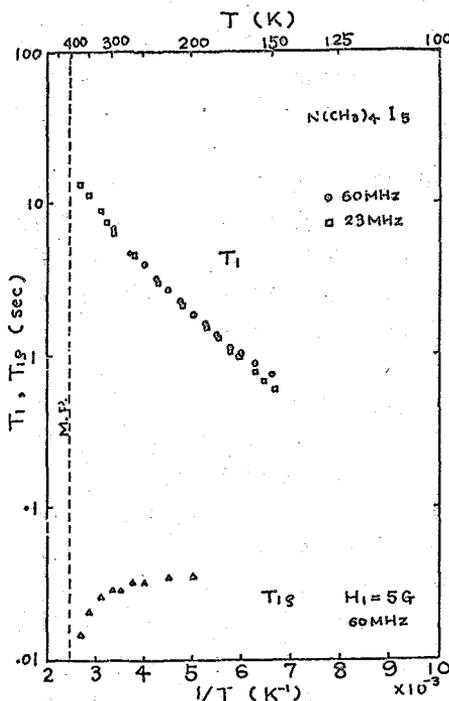
図に示す。 T_1 は約 220 K で極小値を示すが、その両側は対称的でない事から、複数の運動が重畳されている事が予想される。一方、 T_{1g} は 170 K ($1/T = 6 \times 10^{-3}$) から 270 K ($1/T = 3.7 \times 10^{-3}$) 附近にわたってほとんど H_1 に依存せず、温度の上昇とともに急激に増加するが、270 K 以上では飽和した後、減少を示す。又、170 K 以下の低温側では磁化は時間とともに指数函数的に減少せず、またかも 2 種類の T_{1g} を与えるような折れ曲りを生じた。定常法 NMR の結果によると、この 170 K 附近以下で 2 次モーメントの増大がみられる。

$N(CH_3)_4 I_3$ 2 次モーメントの測定結果から、この物質では室温温度ですでに分子全体の再配列に起因する Motional narrowing が起っている。 T_1 及び T_{1g} の測定結果は未だ不十分であるが、第 3 図に示した通りである。 T_1 には 270 K 附近に折れ曲りがみられるが、これは多分、高温側に活性化エネルギーのより高い運動による緩和が重畳されているためと考えられる。170 K 以下に T_1 の周波数依存性が出ていて、60 MHz の場合、多分 $1/T = 8 \sim 10 \times 10^{-3}$ 附近に T_{1min} が存在するであろう。一方、200 K 以上での T_{1g} は T_1 より 2 桁以上短い値で、温度依存性をあまり示さず、室温附近から融点 (402 K) にかけて温度の上昇につれて減少を示している。

$N(CH_3)_4 Cl$ この物質の FID の形は特有の様相を示す。すなわち、FID にランダムな振動が重畳され、 T_1 の測定を困難にした。一方、このような振動現象



第 2 図



第 3 図

は60MHzでは比較的弱い。この振動現象は圧電性の結晶に高周波電場が印加されることによって生じるのではないかと考えられる。

4. 解析と議論

T_1 及び $T_{1\rho}$ に寄与すると考えられるTMAイオンの運動としてはC-N軸の回りのメチル基の回転と、TMAイオン全体の結晶格子中での再配向が考えられる。そのような場合には、各運動に対して T_1 、 $T_{1\rho}$ は以下の式で与えられる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{K}{\omega_0} \left[\frac{\omega_0 \tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\omega_0 \tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad \frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{K}{\omega_0} \left[\frac{3}{2} \frac{\omega_0 \tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{5}{2} \frac{\omega_0 \tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{\omega_0 \tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right].$$

ここで、 K は2次モーメントに関連した定数、 ω_0 は共鳴周波数、 $\omega_1 = \gamma_H H_1$ 、 τ_c は運動の相関時間であり、緩和に寄与する運動が熱的に励起されているとして、 $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ を用いる。

TMA(I)の T_1 にみられる2つの極小値に対する E_a 、 τ_0 及び K を求めると表1表のようになり、Gutowsky等の結果と比較的よく一致する。

TMAイオンのC-H間距離及びC-N間距離がそれぞれ、1.09 Å

(表1)	低温側運動 (CH rotation)			高温側運動 (Cation tumbling)		
	K_1 10^9sec^2	E_a Kcal/mole	τ_0 10^9sec	K_2 10^9sec^2	E_a Kcal/mole	τ_0 10^9sec
Our results	8.98	5.65	2.32	3.23	12.4	0.83
After Gutowsky	8.40	5.5	3.0	3.85	11.0	8

及び1.5 Åであるとして計算された K_1 及び K_2 の理論値はそれぞれ $8.05 \times 10^9 \text{sec}^2$ と $4.61 \times 10^9 \text{sec}^2$ で、実験値と比較的よく合っている。

I_3 の T_1 は $1/T = 4.6 \times 10^3$ 附近に極小値を示すが、その強い非対称性は2種類の運動が重畳されている事を示している。2種の緩和機構の分離を試みた結果を表2図に示す。これら2種類の運動に対して計算から得られた各パラメータを表2表に掲げる。TMAイオンに対して計算された K_1 及び K_2 の値と比較すると、 I_3 の場合、一見低温側がTMA全体の運動に、高温側がメチル基の運動に対応しているように見える。しかしながら、この解

析結果は化学的にみて認めにくい。 I_5 については、表3図の傾きから分子運動の E_a は約2 Kcal/moleと求められた。これらの結果を比較すると、分子運動の活性化エネルギーはTMA(I)、(I_3)、(I_5)の順に低くなっている。この事はTMA陽イオンの分子運動がファンデワールスカのみでなく静電力によっても拘束されていることを示している。

表2表の高温側の緩和機構について、上式を用いて計算された $T_{1\rho}$ の理論曲線を表2図中に示す。200 K以下では理論値と実験結果は定性的によい一致を示している。しかしながら、200 K以上では両者のひろきは大きくなる。その原因としては、まず、 $T_{1\rho}$ に対するハロゲン核Iのスピン-格子緩和時間の寄与が考えられる。また、融点附近での $T_{1\rho}$ の減少はTMAイオンのSelf diffusionと考えて説明することができる。今後、 H_1 を変化させて $T_{1\rho}$ を測定し、このような高温領域での遅い分子運動を研究する予定である。

文献

- 1). R. Kiriya et al.: Bull. Chem. Soc. Japan 28 999 (1965).
- 2). 桐山良一他: 日本化学会18年会議要旨集 570 (1965).
- 3). 下村他: 第7回NMR討論会講演要旨集 91 (1968).
- 4). Gutowsky et al.: J. Chem. Phys. 56 3672 (1972).

レコナイト $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と メタバナジウム酸アンモニウム NH_4VO_3 結晶中のアンモニウムイオンの再配向と陽子磁気緩和
 阪大 理 高田至康, 山本泰生, 曾田 元, 千原秀昭

序 結晶中の NH_4^+ は、通常、十分に温度が低い時は運動が静止しており、温度が高くなると等轴的な回転を始めると考えられている。この等轴的回転運動がスピン-格子緩和過程を担っている時、 T_1 は、共鳴周波数を ω 、運動の相関時間を τ とおくと、 $T_1^{-1} = \frac{9}{10} \cdot \frac{\delta^4 \hbar^2}{r^6} B(\tau)$, $B(\tau) = \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2}$ -----①

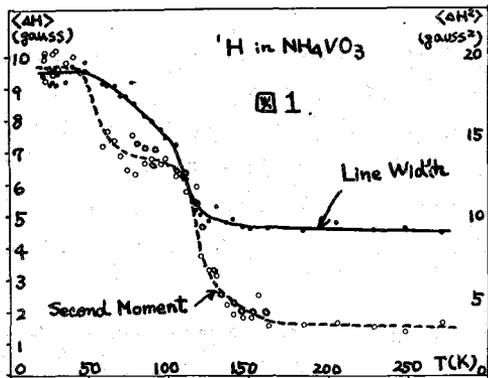
となることはよく知られ、多くの場合実験結果の解析に用いられている。しかし結晶中における NH_4^+ の運動は、分子に T_d 対称性を仮定すると、2回軸及び3回軸周りの再配向の重ね合せで記述されると考えられる。この場合 T_1 は、

$$T_1^{-1} = \frac{9}{40} \cdot \frac{\delta^4 \hbar^2}{r^6} [B(\tau_2) + 3B(\tau_3)], \begin{cases} \tau_2^{-1} = 12\tau_3^{-1} \\ \tau_2^{-1} = 4\tau_2^{-1} + 8\tau_3^{-1} \end{cases} \text{-----②}$$

となる(この導出は後で述べる)。ここに、 τ_2 , τ_3 はそれぞれ、2, 3回軸周りの再配向の素過程の相関時間である。ここで、 $\tau_2 = \tau_3$ のときは、②式は①式と全く一致する。通常①式がよく合うのは、測定温度領域で $\tau_2 \approx \tau_3$ だからだと思われる。②式を用い、これまで測定されている NH_4Cl 等の T_1 の測定結果の解析(τ_2 と τ_3 を分離すること)は現在進行中である。

最近、Genin と O'Reilly (以下 G&O と略す) はレコナイト (以下「L」と略す) について重水素核共鳴から 77~104K の間で持異3回軸周りの回転のみが励起されている事を示すと共に陽子の T_1 を測定し T_1 の温度変化に2つの極小が現れる事を示した。我々は、この2つの T_1 極小は、1つは持異3回軸周りの再配向が主として効き、他はその他の modes が効いていると考え、②式を求めたときの考えを発展させて T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$ の解析的表式を導くと共に、結晶構造の類似した NH_4VO_3 (以下「M」と略す) について T_1 、線中、2次能率の温度依存性を測定した。結果を「L」に関する G&O の測定結果と共に図1, 3, 4 に示した。

運動のモデル 「L」, 「M」共に、結晶中の NH_4^+ は全て等価で、 NH_4^+ の周りの $\text{NH} \cdots \text{O}$ 水素結合には1つだけ特に短いものがある(「L」2.821, 「M」2.87Å)。



この場所は位置のエネルギーが他の3つ(全て等しいと仮定する)に比べて特に低い(図2)。従って NH_4^+ の再配向のモードとして表1に示した3種の素過程を考える。問題はこの各モードが NH_4^+ イオン内の双極子相互作用 $H_b = \sum A^{(2)} F^{(2)}$ -----③ の担う緩和過程にどのように効くかである。 δ はスピンの遷移 $\Delta m = 0, \pm 1$ に対する添字で、 $A^{(2)}$ はスピン演算

子である。 $F^{(3)}$ はスピン対の相対的位置でままる双極子場のテンソル成分で、遷移確率 u, n, d の無秩序な変動をうける。

$$\begin{cases} F^{(0)} = r^{-3}(1-3\cos^2\theta) \\ F^{(1)} = r^{-3}\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi} \\ F^{(2)} = r^{-3}\sin^2\theta e^{-2i\phi} \end{cases} \begin{cases} A^{(0)} = \frac{1}{2}r^3(3I_x I_x' - \mathbb{I} \cdot \mathbb{I}') \\ A^{(1)} = -\frac{3}{2}r^3(I_x I_x' + I_y I_y') \\ A^{(2)} = -\frac{3}{2}r^3 I_x I_x' \end{cases} \quad \text{④}$$

時刻 t において P-P 対が図 2 に示した 6 つの位置を占める存在確率を $P(t) = (P_1, P_2, \dots, P_6)$, $F^{(3)}$ が P-P 対の 6 つの位置に対応してとる値を

$F^{(3)} = (F_1, F_2, \dots, F_6)$ とすると, $F^{(3)}(t)$ の相関関数 $\langle F^{(3)*}(t) F^{(3)}(0) \rangle$ は

$$\langle F^{(3)*}(t) F^{(3)}(0) \rangle = \langle \tilde{F}^{(3)*} P(t) \tilde{P}(0) F^{(3)} \rangle \quad \text{⑤}$$

となる。 $\langle \rangle$ は初期条件及び静磁場の方向に対する空間平均を意味する (粉末試料の場合)。

$F^{(3)}(t)$ のゆらぎのスペクトル密度を $J^{(3)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle F^{(3)*}(t) F^{(3)}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{⑥}$

で定義すると緩和時間 $T_1, T_2, T_{1\rho}$ は $\begin{cases} T_1^{-1} = \frac{9}{8}r^6 k^2 \{ J^{(0)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega) \} \\ T_2^{-1} = \frac{9}{8}r^6 k^2 \{ \frac{1}{2}J^{(0)}(\omega) + \frac{5}{2}J^{(0)}(\omega) + \frac{1}{2}J^{(2)}(2\omega) \} \\ T_{1\rho}^{-1} = \frac{9}{8}r^6 k^2 \{ \frac{1}{2}J^{(0)}(2\omega) + \frac{5}{2}J^{(0)}(\omega) + \frac{1}{2}J^{(2)}(2\omega) \} \end{cases} \quad \text{⑦}$

$P(t)$ の stochastic な運動は Chapman-Kolmogorov 方程式 $\dot{P} = -WP$ に従う。 W は P-P 対が 6 つの位置を跳がゆる遷移確率である:

$$\begin{pmatrix} 2u+6n+2d & -u-n & -u-n & -2n & -2n & -2d \\ -u-n & 2u+6n+2d & -u-n & -2n & -2n & -2d \\ -u-n & -u-n & 2u+6n+2d & -2d & -2n & -2n \\ -2n & -2n & -2d & 2u+6n+2d & -u-n & -u-n \\ -2n & -2d & -2n & -u-n & 2u+6n+2d & -u-n \\ -2d & -2n & -2n & -u-n & -u-n & 2u+6n+2d \end{pmatrix} \begin{cases} 3u+9d \equiv \tau_a^{-1} \text{ (2種縮退)} \\ 8n+4d \equiv \tau_b^{-1} \text{ (2種縮退)} \\ 3u+5n+4d \equiv \tau_c^{-1} \text{ (2種縮退)} \end{cases} \quad \text{⑧}$$

W を対角化する行列を U とすれば, 方程式の解は $P(t) = U e^{-U^{-1} W U t} U^{-1} P(0)$ となり, 相関関数は 3 つの single exponential decay の重ね合せになる。この時定数が W の固有値で, 再配向による緩和の「normal modes」を表わして 11 と考えられる。

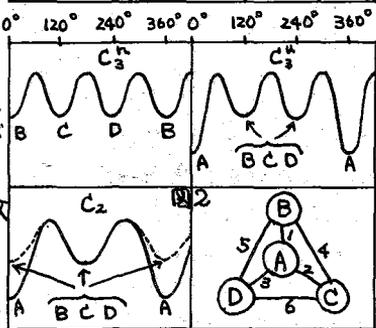
以上の手続きによつて得られた粉末試料についての各緩和時間は次のようになる:

$$\begin{cases} T_1^{-1} = \frac{9}{8}r^6 k^2 r^{-6} \{ B(\tau_a) + B(\tau_b) + B(\tau_c) \}, B(\tau) = \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) + 4\tau / (1 + 4\omega^2 \tau^2) \\ T_2^{-1} = \frac{9}{8}r^6 k^2 r^{-6} \{ A(\tau_a) + A(\tau_b) + A(\tau_c) \}, A(\tau) = \frac{3}{2}\tau + \frac{5}{2}\tau / (1 + \omega^2 \tau^2) + \tau / (1 + 4\omega^2 \tau^2) \\ T_{1\rho}^{-1} = \frac{9}{8}r^6 k^2 r^{-6} \{ R(\tau_a) + R(\tau_b) + R(\tau_c) \}, R(\tau) = \frac{3}{2}\tau / (1 + 4\omega^2 \tau^2) + \frac{5}{2}\tau / (1 + \omega^2 \tau^2) + \tau / (1 + 4\omega^2 \tau^2) \end{cases} \quad \text{⑨}$$

ここで $u = n$, 即ち $\tau_a = \tau_b$ とおけば⑨式と一致する。

検討 ⑨式によれば T_1 極小は一般に 3 つの「normal modes」に対応して 3 つ観測される筈であるが, NH_4 は特異な回軸のまわりに回り易いため, $u \gg n, d$, 従つて $\tau_a \approx \tau_b \ll \tau_c$ となるから, 実際上 2 つの極小となつて観測される (図 3, 4)。低温側極小は normal modes d と ρ , 高温側極小は θ に対応する。各素過程の再配向の遷移確率に対して Arrhenius 型の温度依存性を仮定し ($\tau_c = \tau_0 e^{E/kT}$), $n = d$ として求めた活性化エネルギーと pre-exponential factor の値を表 2 に示す。図 3, 4 の実線は低温側 T_1 極小 (特異な回軸周りの再配向が主として担う) の値と表 2 の数値を使つて⑨式から計算したものである。 τ_c と θ は低温側極小は特異な回

(表 1) 素過程	遷移確率
特異 C_3 再配向 (1つ)	u
他の C_3 再配向 (3つ)	n
C_2 再配向 (3つ)	d



軸周りにのみ依存し、高温側極小は更に1つの2回軸周りの再配向が励起されるとして T_1 の表式を導いている。図3,4の点線は彼等のモデルに従って計算したものであるが、高温側極小の付近で実験値とのずれが大きくなる。これは1つの2回軸周りの再配向しか考慮しなかつた事に由来する。

rigid lattice における「M」の2次能率の値は、低温側 T_1 極小から 48.5 G^2 となる。この値はN-H距離を 1.029 \AA として分子内の寄与だけを計算した値と同じである。図1に示した2次能率の2段階のnarrowingは、 T_1 から求めた「normal modes」の相関時間をnarrowing

condition ($\tau_c \cdot \sqrt{\langle \Delta H^2 \rangle} \sim 1$) に当てはめてみることによ、よく説明される。

温度の上昇に伴い特異3回軸周りの再配向が励起されて約 14 G^2 となり、更に他の軸の周りの再配向により約 3 G^2 (分子間相互作用だけによる値)となる。20 Kにおける実験値は 20 G^2 で 48.5 G^2 よりも非常に小さい。これは富田の述べている spin isomerismに起因するのではなからかと思

われる。以上の結果及び考察から、我々のモデルは実験事実をよく説明するし、物理的にも無理のないものであると考えている。尚、現在、結晶中で NH_4^+ が回転する際の静電 potential を計算している。更に、上記のモデルを検証するために、重水素核共鳴の実験を進めてい

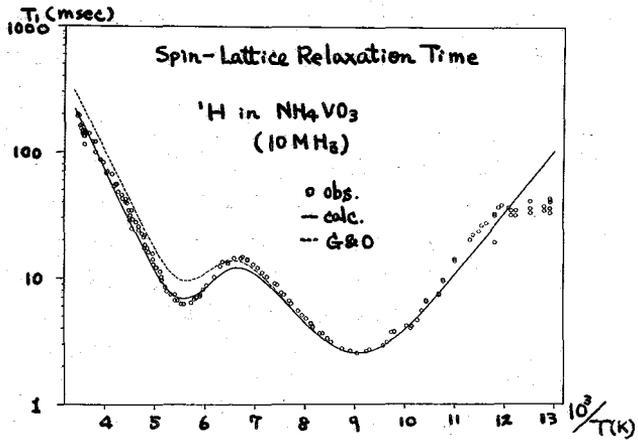


図2

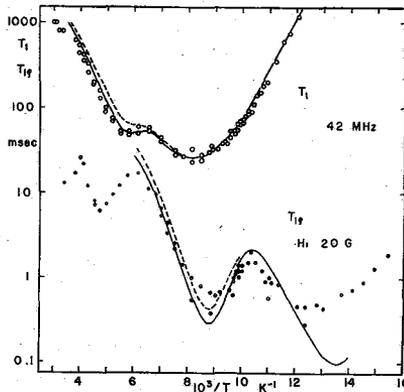


図3 Spin-Lattice Relaxation Time

^1H in $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 ○ ● obs. [$G \neq 0$]
 — calc.
 --- $G \neq 0$

modes	τ_c (sec)	E (kcal/mole)
特異 C_3 (相I)	1.8×10^{-12}	2.0
他 C_3, C_2	1.4×10^{-13}	4.3
特異 C_3 (相II)	5.6×10^{-14}	2.7
特異 C_3	9.2×10^{-13}	2.3
他 C_3, C_2	1.2×10^{-12}	4.1

文献 1) D.J.Gentil & D.E.O'Reilly :

J. Chem. Phys. 50, 2842 (1969).

2) J. Peternej, M. T. Valic, & M.M. Pintar: Physica 54, 604 (1971)

Triethylenediamine 結晶における一軸性回転的振動の陽子磁気緩和への効果——分子間双極子相互作用

阪 大 理

○曾田 元, 江口 太郎, 千原 秀昭

Triethylenediamine (1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane) は図1に示したようにねじカゴ型の分子で、結晶は 351.09 K で転移を起し、hexagonal から f.c.c. の柔軟性結晶相へ移る。低温相と柔軟性結晶相における運動状態の相違と相転移の機構を解明するため、10 MHz で 180°-90° パルス法を用いて陽子共鳴の T₁ の温度変化を 180-433 K の間で測定し、結果は今年の化学年会で報告した。結果を図2および表1にまとめて示した。低温相では分子の N-N 軸(結晶の c 軸と平行) 周りの一軸性回転的振動が、又

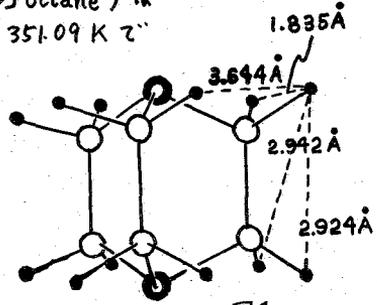
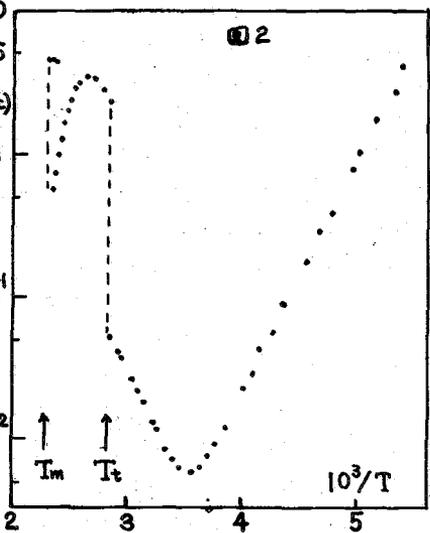


図1

表1		Δ (kcal/mol)	T ₀ (sec)
低温相	N-N軸周りの一軸性回転的振動 T ₁ 極小値 = 5.80 msec (282.5K)	8.75	1.87 × 10 ⁻¹⁵
高温相	{ 等方的回転的振動 自己拡散	5.31	9.02 × 10 ⁻¹⁵
		22.9	7.1 × 10 ⁻¹⁶

柔軟性結晶相ではほぼ等方的な回転的振動および自己拡散が低温側と高温側でそれぞれ緩和機構を担っている。今回は低温相における一軸性回転的振動が双極子相互作用に起因するスピン-格子緩和に及ぼす効果についてまとめて述べる。

モデルの設定 ①低温相では全ての分子の N-N 軸は c 軸と平行で、三回対称 potential 中で jumping rate ω_c で reorient している。分子間の運動の相関は無視する。②簡単のため分子内の P-P 対の運動の相関は無視する。従って最終的な結果は 1 つの P-P 対による寄与の重ね合わせになる。③粉末試料の場合を扱う。 **三回対称 potential 中の**



stochastic な運動と T₁ N-N 軸周りの reorientation に対し、回転角 φ(t) が時刻 t において 3ヶ所の安定配位 1, 2, 3 を占める確率 P(t) = (P₁, P₂, P₃) は遷移確率を W とおくと

$$\dot{P}(t) = -\omega_c W P(t) \quad \text{① に従う。}$$

W の固有値行列を Δ とおくと ① 式の解は

$$P(t) = T^{-1} e^{-\omega_c \Delta t} T P(0) \quad \text{となる。}$$

$$W \equiv \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & 1 & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{bmatrix} \quad T \equiv \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{bmatrix}$$

$$\Lambda_{11} = 0, \Lambda_{22} = \Lambda_{33} = \frac{3}{2} \quad \epsilon \equiv e^{\frac{2\pi i}{3}}$$

$$\Lambda_{ij} = 0 \quad (i \neq j)$$

従って $P(t)$ の相関時間は、 $\tau_c = \frac{2}{3} \omega_c^{-1}$ となる。従って一般に stochastic な回転角 $\varphi(t)$ の関数 $f(t) = f(\varphi(t))$ の相関関数 $\langle f(t)^* f(0) \rangle$ は、

$\langle f(t)^* f(0) \rangle = \langle F^* \bar{P}(t) \cdot P(0) \bar{F} \rangle$ となる。ここに $\langle \rangle$ は解磁場の方向 z 軸に初期条件 $P(0)$ に関する平均を意味し、 F は $(f(\varphi_1), f(\varphi_2), f(\varphi_3))$ である。

双極子相互作用のハミルトニアンは P-P 対の長さ r 、静磁場に対する極座標 Θ_H, φ_H とおくと $\mathcal{H}_D = \sum F^{(A)} A^{(A)}$

$$F^{(0)} = 1 - 3 \cos^2 \Theta_H \quad F^{(2,1)} = \frac{1}{r^3} \cos \Theta_H \sin \Theta_H e^{\pm i \varphi_H} \quad F^{(2,2)} = \frac{1}{r^3} \sin^2 \Theta_H e^{\pm 2i \varphi_H}$$

$$A^{(0)} = \frac{1}{2} (3 I_{1z} I_{2z} - I_1 I_2) \quad A^{(2,1)} = -\frac{3}{2} (I_{1z} I_{2\pm} + I_{1\pm} I_{2z}) \quad A^{(2,2)} = -\frac{3}{4} I_{1\pm} I_{2\pm}$$

$F^{(A)}$ のうち、上に述べた三回対称 potential 中の stochastic な運動により、fluctuation を受ける部分を $f^{(A)}(t) \equiv F^{(A)} - \langle F^{(A)} \rangle$ とおき、 $f^{(A)}(t)$ のゆらぎの power spectrum $J_2(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \langle f^{(A)}(t)^* f^{(A)}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt$ で定義すると、スピン-格子緩和時間 T_1 はスピン- I の時 $T_1^{-1} = \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 (J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0))$ となる。

等方的回転の場合は、 $f^{(A)}(t) = F^{(A)}$ で分子内相互作用の寄与はよく知られているように、 $T_1^{-1} = \frac{3}{10} \gamma^4 \hbar^2 \frac{1}{r^6} B(\tau_c)$; $B(\tau_c) \equiv \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + 4 \omega^2 \tau_c^2}$ ②

の重ね合である。議論の焦点は一軸性の回転的振動の場合、 $f^{(A)}(t)$ がどのように異なるか、分子内および分子間の双極子相互作用がどのように T_1 に効いて来るかである。

分子内双極子相互作用の寄与

この場合は P-P ベクトル \mathbf{r} の長さ r は一定で、 Θ_H, φ_H が $\varphi(t)$ により無秩序な変調をうける。しかし N-N 軸と P-P ベクトルのなす角度 θ_0 は一定であるから $F^{(A)}$ のうち N-N 軸に対する projection の部分は一定で $f^{(A)}(t)$ から除かれる。従って一軸性回転の場合には、等方的回転の場合と較べてこの部分を T_1 への寄与は小さくなる。結果を示すと

$$T_1^{-1} = \frac{3}{10} \gamma^4 \hbar^2 C(\theta_0) B(\tau_c) \quad ; \quad C(\theta_0) \equiv \frac{3}{4} (\sin^2 2\theta_0 + \sin^4 \theta_0) \text{ となる。}$$

等方的回転の場合(②式)との違いは、 $C(\theta_0)$ がかかっている事である。 $C(\theta_0)$ を図示すると図4のようになる。 $\cos^2 \theta_0 = \frac{1}{3}$ ($\theta_0 = 54^\circ 44'$)

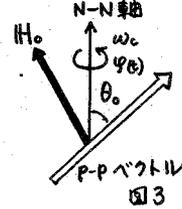


図3

の時一軸性回転の効果は最も強くこの時は、等方的回転の場合と一致する。とこでこの一軸性回転的振動は吸収線型に motional narrowing を引き起す。よく知られているように固定格子状態の二次モーメント $\langle \Delta H^2 \rangle_0 = \frac{9}{20} \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{r^6}$ は一軸性回転の narrow limit で $\langle \Delta H^2 \rangle = \frac{9}{20} \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{r^6} \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta_0 - 1)^2 = \langle \Delta H^2 \rangle_0 (1 - C(\theta_0))$ となる。

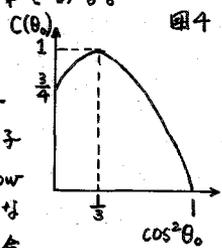


図4

分子間双極子相互作用の効果

Triethylenediamine の場合分子の H 原子から N-N 回転軸に至る距離 r_0 は全て等しく 2.10_3 \AA である。長さ $r_0 = 2.10_3 \text{ \AA}$ のベクトル $\mathbf{R}_1(t), \mathbf{R}_2(t)$ を図5のように定義すると、P-P ベクトル $\mathbf{R}(t)$ は $\mathbf{R}(t) = \mathbf{R}_1(t) + \mathbf{R}_2(t)$ となる。分子は各々独立に

三回対称 potential 中で random に reorient するから $\mathbf{R}(t)$ は長さも方向も変る。しかし $|\mathbf{R}_0|$ が大きくなれば $\varphi_1(t), \varphi_2(t)$ による random な変調をうける Θ_H, φ_H の部分は小さくなる。従って $\mathbf{R}(t)$ を $r_0/R_0 \equiv \rho$ の中級数に展開して $F^{(A)}$ のゆらぎの部分 $f^{(A)}(t)$ をもとめ、さらに

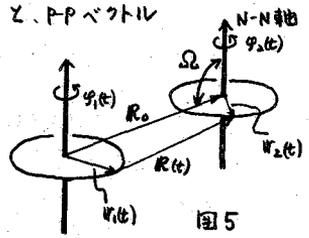


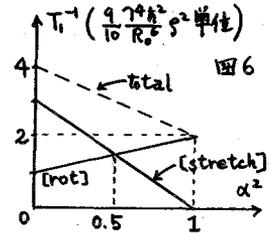
図5

$J_2(\omega)$ を S の各次数について計算する方法をとった。最低次の項 (S^2) は $R(\theta)$ が不変で θ , φ_H が変化する事に起因する項 [rot] と $R(\theta)$ が変化する事に起因する項 [stretch] 一共に相関時間は τ_c の如くなるに期待される。2つの分子が独立に reorient する事により相関時間が半分になる効果は S^4 の項にはじめて現われると期待される。従って我々は S^4 まで計算した。結果を次に示す。ここで α は R_0 と $N-N$ 回転軸とのなす角度 Ω の余弦である。 S^2 の項

$$T_1^{-1}(S^2) = \frac{9}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{R_0^6} S^2 \left\{ (1+\alpha^2) + 3(1-\alpha^2) \right\} B(\tau_c) = \frac{9}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{R_0^6} S^2 (2-\alpha^2) B(\tau_c)$$

[rot] [stretch]

[rot] と [stretch] の各項の T_1^{-1} の寄与を圖6に示した。両項の T_1^{-1} の寄与の大小は $\Omega = 45^\circ$ で変り $\Omega < 45^\circ$ では [rot] が強く効き、 $\Omega > 45^\circ$ では [stretch] が強く効く。total では $\Omega = 90^\circ$ の時が最大の効果をもつ。



S^4 の項 $T_1^{-1}(S^4) = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{R_0^6} B(\tau_c) \cdot \frac{4}{5} \frac{S^4}{R_0^6} \left[9(15\alpha^4 - 30\alpha^2 + 7) + \frac{3}{20}(45\alpha^4 - 210\alpha^2 + 173) \right] + \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{R_0^6} B\left(\frac{\tau_c}{2}\right) \cdot \frac{3}{4} \frac{S^4}{R_0^6} (45\alpha^4 - 110\alpha^2 + 93)$

オ2項が2つの分子が独立に動くため相関時間が半分になる効果である。

実験との比較 気体分子の構造は Kuchizu 5 によって決定されており、Weiss 5 の低温相における X 線解析の結果とよく一致している。分子内の効果についてはこの両者の結果を用いそれぞれ計算した。分子間の効果は Weiss の結果を用いた。分子内の寄与は一軸性回転的振動の場合ほとんど動かない短い P-P 対 (2.276 Å, 2.924 Å) があるため、等方的回転の場合と大きな差違が期待される。比較のためあわせて表に示した。分子内の寄与のみでは、

$T_1^{-1}(S^2)$ の係数	$\Sigma 6(2-\alpha^2) S^2 R_0^6 = 93.020 \times 10^{-4} (\text{Å}^{-6})$
$T_1^{-1}(S^4)$ の係数	$B(\tau_c)$ の項 $\Sigma \frac{4}{5} [\dots] S^4 R_0^6 = 13.414 \times 10^{-4} (\text{Å}^{-6})$
	$B(\frac{\tau_c}{2})$ の項 $\Sigma \frac{3}{4} [\dots] S^4 R_0^6 = 91.163 \times 10^{-4} (\text{Å}^{-6})$

8.33 (Weiss model), 9.47 msec であつた T_{1min} の値は分子間の寄与を代入すると 5.65 msec (Weiss model), 6.10 msec (Kuchizu model) となり実験値 5.80 msec とよく一致する。しかし、Triethylenediamine の場合、今回用いた $S = r/R_0$ で展開する方法は表に示した各項の係数を見てわかるように収束が悪い。これは計算に R_0 とは 6.560 Å までとりこんでいるが、最も短い R_0 が 4.293 Å である事による。現在 S で展開せずに分子間相互作用をとりこむ計算が進行中である。しかし計算値と実験値の一致は満足すべきもの。物理的に主要な効果は上の取扱いで充分にとりこまれていいると思われる。

Models =	Weiss	Kuchizu	observed
$T_{1min}^{(intra)}$ (uniaxial)	8.33msec	9.47msec	
$T_{1min}^{(total)}$ (uniaxial)	5.65msec	6.10msec	5.80msec
$T_{1min}^{(intra)}$ (isotropic)	5.44msec	6.00msec	
$\langle \Delta H^2 \rangle_o^{(intra)}$	17.00 G ²	15.40 G ²	
$\langle \Delta H^2 \rangle_o^{(total)}$	25.95 G ²	24.35 G ²	24.7 ± 0.7 G ²
$\langle \Delta H^2 \rangle_{narrow\ limit}^{(intra)}$	5.91 G ²	5.64 G ²	
$\langle \Delta H^2 \rangle_{narrow\ limit}^{(total)}$	~7 G ²	~7 G ²	7.2 G ²