

第 12 回
N M R 討 論 会
講演予稿集

昭和48年

10月10日(水)・11日(木)

広島大学本部構内

(日本化学会第29秋季年会,
連合討論会合同大会C, D, E会場)

共 催

日本化学会・日本分析化学会
日本薬学会・日本農芸化学会

第12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

C会場(教養部) (10月10日(水), 11日(木))

10月10日 午前

座長 米田 速水 (9:00~10:15)

1C01 金属イオンに配位したピリジンのC-13NMR(東大工)
○指宿堯嗣・斎藤泰和

1C02 メチル金属錯体の NMR 定数と炭素金属の結合の性格
(東大工) ○岩柳隆夫・指宿堯嗣・斎藤泰和

1C03 ビス-(3-メチルアセチルアセトナト) Ni(II) 錯体にお
けるアクシヤル相互作用の NMR による研究(神奈川大工)
小池芳雄○岩水真澄

座長 斎藤 泰和 (10:30~11:45)

1C04 トリメチル(オキシナート) アンチモン(V)の配位子
交換反応(阪大工) ○橋本克矢・川崎吉包・大河原六郎

1C05 数種のサリチルアルデヒド誘導体のCo(II)錯体と会合
したピリジンおよびその関連化合物のPMR 常磁性シフト
(東北大非水研) ○右田耕人・岩泉正基・磯部太郎

1C06 有機タリウム化合物の¹³C NMR¹³C-²⁰⁵Tl スピン核結
合定数(京大工・京大化研・日本電子) 森島 績○吉川研一
・植村 栄・松下和弘

10月10日 午後

座長 米沢 貞次郎 (12:45~13:40)

特別講演 ¹³C の NMR と反応機構(九大理) 都野雄甫

座長 京極 好正 (13:50~15:05)

1C07 一連の界面活性物質 sodium N-acyl sarcosinatesの水
溶液の極磁気共鳴スペクトル(名工大) ○岡林博文・高橋
仁・奥山政高

1C08 酸・塩基二成分系における NMR(7)(東北大非水研)
○吉田信行・藤原英明・熊野勝文・池上恒男

1C09 1,1-ジフェニルエチレンダイマージアニオン および関
連アニオンのCMR スペクトル(名工大) ○高橋憲助・山田
薫・若田員義・浅見柳三

座長 高橋 憲助 (15:20~16:35)

1C10 レチナルとその関連化合物の¹³C-NMR(東工大工
・東大理) ○高橋章夫・井上義夫・中条利一郎・三好泰博

1C11 NMRによるメチル基の束縛回転(3) 9-メチルトリブ
チセン誘導体の内部回転に及ぼす置換基効果(東大理・東工
試) ○中村幹夫・中西洋志・山本 学・大木道則

1C12 9-ペンジルトリブチセンにおける束縛内部回転と配座
平衡(東大理) ○鈴木文夫・大木道則

10月11日 午前

座長 池上 恒男 (9:00~10:15)

2C01 4H-ホモクロメノール誘導体の立体化学(広島大理)
○山岡寛史・花房昭勝

2C02 トリオキシン-1,4-ナフトキノンとそのメチル誘導体のN
MR スペクトル(島根大文理)曾我 治・宅和暁男・土井秀俊

2C03 メトキシナフタレン類の¹³C NMR スペクトル(埼玉
大理工・日電パリアン) ○恒次文介・佐勝 勝・海老根誠治
・佐藤至朗・串田克彦

座長 大木 道則 (10:30~11:45)

2C04 エポキシレジンの NMR スペクトルならびに臭素置換
ビスフェノールA型レジンの¹Hならびに¹³Cの NMR スペ
クトル(日立日立研・日立那珂) ○植田豊一・多田律郎・藤
枝邦美

2C05 塩基二成分系における NMR(6)(東北大非水研・
日立那珂) ○藤原英明・吉田信行・熊野勝文・藤枝邦美・池
上恒男

2C06 立体選択的重水素化によるアミノ酸、ペプチドの配
座解析(味の素中研) 甲斐荘正恒○鯉坂勝美

10月11日 午後

座長 湯川 泰秀 (12:45~13:30)

特別講演 NMR 標準試料の測定結果の集計(東工試) 早水紀
久子

座長 藤原 鎮男 (13:30~14:15)

特別講演 結晶水の化学構造(阪大産研) 桐山秀子

座長 波多野 博行 (14:25~15:40)

2C07 生体高分子の立体構造に及ぼす塩効果—とくに塩基性
タンパクおよび核タンパク(国立がんセンター研) ○津田充
宥・川添 豊・三田 隆

2C08 高分解能 ²H NMR を用いた生体膜およびモデル系
(NRC of Canada) ○斎藤 肇・S. Schreier-Muccillo・Ian
C. P. Smith

2C09 ポリアミノ酸のプロトンおよび¹³C核磁気緩和ポリ-L-
リジンおよびその共重合体の構造とヘリックスコイル転移
(NRC of Canada) ○斎藤 肇・Ian C. P. Smith

座長 川添 豊 (15:55~17:10)

2C10 核酸構成物質の溶存状態(東大農) ○原口紘丞・高久
修・不破敬一郎

2C11 Viomycin および Anhydroviomycin の NMR による
研究(長崎大薬) ○北川常広・三浦孝子・香月幸一郎・谷山
兵三

2C12 環状生体物質の核磁気共鳴(阪大蛋白研) ○京極好正・
阿久津秀雄・小林祐次・河野敬一・上野雅晴

D会場(教養部) (10月10日(水), 11日(木))

10月10日 午前

座長 中条利一郎 (9:00~10:15)

1D01 高圧における高分解能 NMR の測定とプロトン化学シ
フトに対する圧力効果(神戸大理) ○山田博昭・衣笠俊男・
石原敏雄

1D02 finite perturbation 法による¹³C化学シフトの計算
(北見工大・北大工) ○福井洋之・相馬純吉

1D03 双極子-四極子相互作用とASIS(2)温度変化と濃度変
化(電通大) ○横山十三夫・梅原一夫・仁木国雄・中川直哉
座長 中川 直哉 (10:30~11:45)

1D04 飽和炭化水素の¹³C化学シフト(1)直鎖, 分岐, パラフ
インおよび飽和脂肪族環化物質の平均励起エネルギー近似による
計算(東工大工) ○高石橋馬・安藤 勲・近藤正広・中条
利一郎・西岡篤夫

1D05 飽和炭化水素の¹³C化学シフト(2)直鎖, 分岐, パラフ
インにおける平均励起エネルギー近似による計算の検討(東
工大工) ○近藤正広・安藤 勲・中条利一郎・西岡篤夫

1D06 ピリジン, トルイジンのランタニド錯体による¹³C,
¹H NMR の等方性シフトの機構(東工大工) ○網屋繁俊・中
条利一郎

10月10日 午後

座長 通 和夫 (13:50~15:05)

1D07 飽和環状アルコールの2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-
benzoquinone 酸化-酸化反応性とコンタクトシフト(Eu)
(近畿大理工) ○岩村淳一・藤田正夫・平尾子之吉

1D08 脂肪族アミン, アルコール類のEu(DPM)₃による常磁
性シフト(阪大薬・近畿大薬) 佐々木喜男○川木秀子・岡崎
雄交

1D09 diobulbin 系-diterpenoid に対する NMR shift reagent Eu(fod)₃ の応用 (九大薬) ○伊田喜光・野原稔弘・古森徹哉

座長 森 島 績(15:20~16:10)

1D10 NMR スペクトル法におけるランタニドシフト試薬の応用—芳香族化合物の ¹⁹F, ¹⁸C, ¹H NMR に対する錯体形成シフトの寄与(味の素中研・塩野義研) 甲斐荘正恒・鯉坂勝美○通 和夫・吉村陽子・重元裕子

1D11 ランタニドイオンシフトによるアゼチジンカルボン酸の分子構造の決定(東大理) ○稲垣冬彦・高橋征三・田隅三生・宮沢辰雄

座長 佐々木喜男(16:10~17:00)

1D12 σ系分子の立体構造の電子状態-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ならびに隣接基関与(京大工・日本電子) ○森島 績・吉川研一・戸沢勝年・橋本幹夫・米沢貞次郎・今成 司・松下和弘

1D13 NMR におけるスピララベルとしてのニトロキシドラジカルの利用(京大工・阪大蛋白研) ○森島 績・石原康二・大伏俊郎・小林祐次・京極好正

10月11日 午前

座長 赤坂 一之(9:00~10:15)

2D01 NMR スペクトルによる交換系(6) ¹³C スペクトルによるアルキルアルミニウム二量体の分子内交換と溶媒効果(東工試) ○山本 修・早水紀久子・柳沢 勝

2D02 NMR スペクトルによる交換系(7) ¹³C NMR によるコブ転移(1)(東工試) ○中西洋志・山本 修

2D03 ¹³C 共鳴の緩和時間(1) アルキル化合物とシフト試薬との相互作用(東工試) ○早水紀久子・山本 修

座長 山本 修(10:30~11:45)

2D04 選択的重水素化と T₁ 測定による分子内分子間相互作用(1) その利点と問題点(京大理) 井元敏明・柴田 進○赤坂一之・波多野博行

2D05 選択的重水素化と T₁ 測定による分子内分子間相互作用(2) 5'-AMP への適用(京大理) ○井元敏明・赤坂一之・波多野博行

2D06 音楽用磁気テープを利用した ¹³C-FT による化学反応速度のオンライン測定(東工大工・日本電子) 西岡篤夫○安藤 勲・立石和雄

10月11日 午後

座長 亀井 裕 孟(14:25~15:40)

2D07 ビフェニル誘導体の緩和時間(日本電子・愛媛大理) ○大内宗城・松下和弘・河野雅弘・今成 司・石津和彦

2D08 アミノ酸の ¹⁵N FTNMR スペクトル(日本電子) ○山口武夫・今成 司・鈴木昭夫

2D09 FT-NMR における ¹H 照射時間の制御とその応用(日本電子) ○藤田憲一・清水章三・今成 司

座長 西岡 篤 夫(15:55~17:10)

2D10 SCM-FT-NMR による C-13 緩和時間の測定(日本電子) 竹内 誠○小川 寧・高橋重夫・加瀬輝文・飯沼俊男

2D11 高級脂肪酸ナトリウム-水素の ²³Na NMR (九大薬・電子総研) ○金沢洋子・亀井裕孟

2D12 液晶の核磁気緩和(5) 等方液相における各種プロトンの T₁ (電子総研) ○亀井裕孟・斎藤隆子

E会場(教養部)(10月10日(水)、11日(木))

10月10日 午前

座長 桐山 良 一(9:00~10:15)

1E01 NH₄Cl における回転系核磁気緩和の異方性(広島大教養・広島大理) ○杉本良一・下村健次・禰宜田久男

1E02 (NH₄)₂HPO₄ における陽子の核磁気緩和(広島大教養・広島大理) ○下村健次・追 恵子・三谷原均・禰宜田久男

1E03 cyclohexanol と cyclohexanol-D の多形と分子運動

(阪大理) ○江口太郎・曾田 元・千原秀昭

座長 桐山 秀 子(10:30~11:45)

1E04 NMR による ネマチック液晶の分子運動(阪大理) ○熊谷正人・曾田 元・千原秀昭

1E05 再配向と双極子緩和(1)(阪大理) ○曾田 元・千原秀昭

1E06 (H₃C)₂SO₂, (H₃C)₂SO, (H₃C)₂CO 結晶における分子運動と陽子緩和時間の温度変化(阪大理) ○曾田 元・千原秀昭

10月10日 午後

座長 久保 昌 二(13:50~15:05)

1E07 プロトン NMR による Si(CH₃)₄ の分子運動(阪大理) 千原秀昭○長谷部享・曾田 元

1E08 三ヨウ化テトラメチルアンモニウムの結晶構造と分子運動(阪大産研) ○坂口浩志・桐山秀子・北沢克熙・森崎弘

1E09 オルトリン酸ナトリウム12水和物の NMR (阪大産研) ○毛利文仁・桐山秀子・桐山良一

座長 千原 秀 昭(15:20~17:00)

1E10 複水酸化物 MgSn(OH)₆ および NaSb(OH)₆ の ¹H-NMR (阪大産研) ○桐山良一・松本伸一・若野 茂・浅井 彪

1E11 塩化スズ(II)二水和物の結晶水の運動と相転移(阪大産研) ○中村 治・桐山秀子

1E12 NH₄HgCl₃・H₂O と NaHgCl₃・2H₂O の ³⁵Cl, ¹H-NMR と分子運動(阪大産研) ○齋沢顕昇・桐山秀子・桐山良一

1E13 KHgBr₃・H₂O および KHgI₃・H₂O におけるハロゲンの結合(徳島大教・広島大理) ○寺尾博充・奥田 勉・禰宜田久男

10月11日 午前

座長 須原 正 彦(9:00~10:15)

2E01 2,4,6-トリクロロベンゾニトリル結晶における分子間結合(広島大理) 禰宜田久男○柴田 薫・久保恒夫

2E02 三塩化アンチモンとフェナントレンとの分子錯体における化学結合(広島大理) ○奥田 勉・古川義宏・佐々木寛雅・禰宜田久男

2E03 MPtCl₆・6H₂O の ³⁵Cl NQR と広幅 PMR (名大理・信州大理) ○久米祥夫・笹根昭伸・中村大雄・久保昌二

座長 中村 大 雄(10:30~11:45)

2E04 ヘキサクロアセトンおよびその水和物の ³⁵Cl NQR (神戸大理) ○橋本真佐男・平 渡

2E05 α,α,α-トリクロロトルエンの ³⁵Cl 核四重極共鳴の温度変化(金沢大理) 吉井 勉・村田重男○須原正彦

2E06 テトラクロロチオフェンの ³⁵Cl 核四重極共鳴の温度変化(金沢大理・茨城大理) ○村田重男・須原正彦・近藤 弘

10月11日 午後

座長 大内 謙 一(14:25~15:40)

2E07 t-RNA の NMR-²³Na 核磁気緩和(東大理) ○福見俊夫・藤原鎮男

2E08 staphylococcal nuclease の unfolding-refolding とスピゲ子緩和(東大理・Stanford 大医) ○荒田洋治・O. Jardetzky

2E09 高圧下におけるパーフルオロシクロヘキサンの磁気緩和(原研高崎・Univ. of Kent) ○早川直宏・D. W. Sawyer K. Krynicki

座長 荒田 洋 治(15:55~17:10)

2E10 NMR による Amides RCO¹⁵NH₂ の束縛内部回転(国際基督教大教養) 秋山弘道○古谷利夫・大内謙一

2E11 ¹³C NMR の温度可変による C-N 束縛回転(日立那珂・国際基督教大理・阪市大) ○藤枝邦美・宮島 剛・池辺義紀・秋山弘道・大内謙一・西本吉助

2E12 固体高分解能 NMR(1) 二重共鳴法による rare spin の

観測（日本電子・京大教養）○藤戸輝昭・樋口 永・今成
司・出口安夫

懇親会 10月10日(水)18~20時, みゆき会館（平野町8-15,
講演会場から徒歩5分）で開催。参加希望者は10日午前中
にC会場受付に会費1,000円を添えてお申し込み下さい。

言えよう。Ⅱのグループの金属イオンがⅡB族, Ⅲグループの金属がⅢ族であること,
 あるいはd電子数について, 前者が d^{10} であるのに対し, 後者が d^8 であることの反映と考えると
 よいであろう。白金錯体に関して, *trans*-[Pt(ethylene)Cl₂(Py)]が他の二者よりも小
 さなシフトを示さなかった事実は, 塩素およびピリジンよりも非常に大きなトランス効果
 をもつと考えられているエチレン配位子によって, 白金-ピリジン結合が著しく弱められ
 た結果と考えれば理解できることである。

表1. 配位ピリジンのC-13化学シフト^{a)}

Compound	α -Carbon	β -Carbon	γ -Carbon
H ⁺ -Py ^{b)}	142.4 (+7.8)	129.0 (-5.1)	148.3 (-12.4)
I ₂ -Py ^{c)}	148.9 (+1.3)	127.0 (-3.1)	141.3 (-5.4)
Zn(Py) ₂ Cl ₂	148.9 (+1.3)	126.3 (-2.4)	141.1 (-5.2)
Hg(Py) ₂ Cl ₂	150.1 (+0.1)	126.3 (-2.4)	139.6 (-3.7)
Py	150.2 (—)	123.9 (—)	135.9 (—)
Cd(Py) ₂ Cl ₂	150.4 (-0.3)	124.9 (-1.0)	137.6 (-1.7)
Pd(Py) ₂ Cl ₂	154.4 (-4.2)	126.9 (-3.0)	140.2 (-4.3)
<i>trans</i> -[Pt(ethylene)Cl ₂ (Py)]	152.2 (-2.0)	126.8 (-2.9)	139.9 (-4.0)
<i>cis</i> -Pt(Py) ₂ Cl ₂	154.2 (-4.0)	127.0 (-3.1)	140.6 (-4.7)
<i>trans</i> -Pt(Py) ₂ Cl ₂	154.9 (-4.7)	127.8 (-3.9)	143.8 (-7.9)

a) TMS基準 (ppm), 括弧内の値はピリジンの値からの配位によるシフト
 の方向および大きさを示す。(+)高磁場シフト, (-)低磁場シフト。b) 文献値, 5, 6) 参照。

表2. ピリジンの炭素電子密度とBond Population (拡張ヒュッケル法)

Molecule	Carbon	Electron Density			Bond Population		
		σ	π	total	N-C _{α}	C _{α} -C _{β}	C _{β} -C _{γ}
Pyridine	α	2.973	0.804	3.777			
	β	3.080	0.919	3.999	1.113	1.209	1.198
	γ	3.018	0.914	3.932			
Hg(Py) ₂ Cl ₂	α	2.973	0.814	3.787			
	β	3.090	0.918	4.001	1.141	1.215	1.200
	γ	3.002	0.915	3.936			
<i>trans</i> -Pt(Py) ₂ Cl ₂	α	2.952	0.826	3.777			
	β	3.073	0.918	3.992	1.166	1.198	1.196
	γ	3.016	0.915	3.931			

2) 拡張ヒュッケル法による計算 金属イオンによる特徴的なピリジン炭素C-13化学シフトの差異を検討するため、水銀および白金錯体を選び拡張ヒュッケル法による計算を行なった。既にβ-オキシアリル水銀化合物について報告したように、¹¹ 拡張ヒュッケル法から得られる有機金属錯体の炭素全電子密度 (Atomic Population) はC-13化学シフトと良い相関がある。表2にピリジン各炭素のσ, π および全電子密度の計算値を示し、図1に実際のC-13シフトに対する全電子密度のプロットを示した。

全体としてみると、β>γ>α炭素の順に高磁場である傾向を各炭素の全電子密度がよく説明している。たゞし、表2のα炭素の計算結果に注目すると、水銀錯体では3.787, 白金錯体では3.777, フリーのピリジンは3.777となって実験結果と一致していない。しかしながら、Grantらは⁵⁾ π電子とピリジンについての計算から、ピリジンC-13シフトの理解には電子密度だけでなく、窒素とα炭素の結合性を考慮する必要性を指摘している。実際、当計算で求められた窒素-α炭素のbond populationは表2のオラ横に示したように、ピリジン<水銀<白金の順に大きくなる。Grantらによれば、bond populationの増加は、α炭素の低磁場シフトを意味するから、これを考慮すれば実験結果を良く説明できることになる。他方、d¹⁰金属(Hg²⁺)とd⁸金属(Pt²⁺)の差異がπ電子密度に反映している可能性がある。そこで、表2に与えたσおよびπ電子密度の比を調べると、水銀錯体ではα, β およびγ炭素の順に、3.65, 3.36, 3.30, 白金錯体では、それぞれ3.57, 3.35 および3.30と求められた。βおよびγ炭素については、両者ほとんど変わらないのに対し、α炭素に関しては白金錯体での比が水銀錯体よりも著しく小さく、d⁸金属におけるπ結合性の寄与を示唆したものと考えられる。

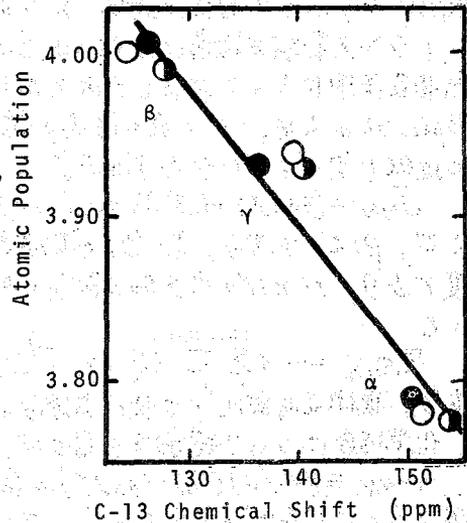


図1. ピリジンC-13シフトと全電子密度

- Pyridine
- Hg(Py)₂Cl₂
- ◐ trans-Pt(Py)₂Cl₂

(まとめ) 1) ピリジン、特にそのα炭素C-13シフトは、d¹⁰金属と配位することで高磁場へ、d⁸金属と配位することで低磁場シフトするという特徴的なシフトを示した。2) 拡張ヒュッケル法で計算された炭素全電子密度はβ>γ>α炭素の約20ppmに及ぶC-13シフトの変化を全体としてよく反映した。3) α炭素のC-13シフトの金属イオンによる変化に関しては、電子密度に加え、α炭素-窒素のbond populationを考えるとよく理解できることを明らかにした。

(文献) 1) 指宿, 青藤, オ11回NMR討論会 2) 指宿, 青藤, 日本化学会オ28回春季年会(1973) 3) J. B. Stothers, "C-13 NMR Spectroscopy," p. 239 (1972). 4) Inorganic Synthesis, その他. 5) D.M. Grant, J. Am. Chem. Soc., 90 697 (1968) 6) J.P. Larkindale and D.J. Simkin, J. Chem. Phys., 55 5048 (1971).

(東大工) 岩柳隆夫 指宿堯嗣 齊藤泰和

1 メチル金属錯体のNMRスペクトルから得られる、金属水素ビニル結合定数(J_{MH}), および金属炭素直接結合定数(J_{MC})は、炭素金属結合の理解に役立つ。とくにメチル白金(II)錯体, トリメチル白金(IV)錯体, メチル水銀(II)錯体におけるこれらの結合定数には、配位子のトランス影響が顕著にあらわれるので注目される。しかも核スピンの結合定数はFermi接触相互作用によって決るとされており、量子化学的検討のよい対象となる。

Popleらによれば、 N, N' 原子核間の核スピンの結合定数はFermi接触項支配のとき、LCAO-MO近似で次のように表わされる。

$$J_{NN'} = (32\pi/9) \hbar \beta^2 \gamma_N \gamma_{N'} (S_N(0))^2 (S_{N'}(0))^2 \pi_{S_N S_{N'}} \quad (1)$$

ここで、 β : ポーア磁子, γ_N : 核 N の核磁気回転比, $(S_N(0))^2$: 核 N のところでの原子価 S 電子密度であり、 N と N' の原子価 S 軌道の相互分極率 $\pi_{S_N S_{N'}}$ は軌道エネルギー ϵ と軌道係数 C を用いて

$$\pi_{S_N S_{N'}} = -4 \sum_j \sum_{l'}^{occ, unocc} (\epsilon_j - \epsilon_{l'})^{-1} C_{iS_N} C_{jS_N} C_{iS_{N'}} C_{jS_{N'}} \quad (2)$$

である。核磁気回転比 γ は核の物理的性質であり、核によりいろいろの大きさや符号をとる。化学結合について議論する場合は、次式で示される還元結合定数 $K_{NN'}$ を用いる。

$$K_{NN'} \equiv (2\pi/\hbar) (J_{NN'} / \gamma_N \gamma_{N'}) = (64\pi^2/9) \beta^2 (S_N(0))^2 (S_{N'}(0))^2 \pi_{S_N S_{N'}} \quad (3)$$

(1)式もしくは(3)式の算出にあたっては、 S 電子密度項 $(S_N(0))^2$ の評価が問題となる。しかし、ここでは、 $\pi_{S_N S_{N'}}$ 項の計算の妥当性を吟味するために、 $(S_N(0))^2$ 項とあらわに評価せずに結合定数の検討を行なえる系を選んだ。とりあげたメチル金属錯体は、トリメチル白金(II)錯体: $(CH_3)_3Pt(NH_3)_2L$ ($L = ONO_2, Cl, Br, I, CH_3$) (図1)とメチル水銀(II)錯体である。量子化学計算は d 電子を含む拡張ヒュッケル法によった。

2 Slater exponent とフーロン積分はCottonら(白金)とBach(水銀)の値をそのまま採用し、共鳴積分はHoffmannの方式に従い、charge iterationをかけた。原子配置は次の値を入力した。図1のPt-C, Pt-N距離は $(CH_3)_3Pt(Bipy)(acac)$ の文献値、2.05Å, 2.15Åを採用。Pt-L (Cl, I)距離は $[(CH_3)_3PtL]_4$ の文献値。実測値のないPt-L距離は、種々のトリメチル白金(II)錯体のPt-L距離とPaulingの共有結合半径の和とがよい直線関係にあるのでそれから推定した。メチル水銀(II)錯体のHg-C距離は文献値のまま。相互分極率の計算は、平野荒井らのEHMO法プログラムにサブルーチンを補足して、東大計算機センターHITAC 6800を用いて行なった。

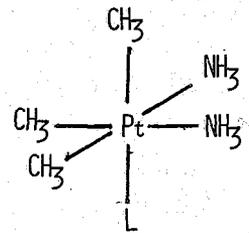


図1 トリメチル白金(II)錯体 $(CH_3)_3Pt(NH_3)_2L$

3 トリメチル白金(II)錯体 $(CH_3)_3Pt(Bipy)L$ のtransおよびcis位メチルの $^2J_{PtH}$ は、白金原子価 S 電子軌道密度 $(S_{Pt}(0))^2$ 項を含まない。しかも $S_H(trans)(0)$ と $S_{H(cis)}(0)$ の違いを小さくみれば、次のように近似される。

いんやなぎたかお・いぶすきたかし・さいとうやすびす

$$\frac{{}^2J_{PtH(trans)}}{{}^2J_{PtH(cis)}} = \frac{(32\pi/q)\hbar\beta^2\gamma_{Pt}\gamma_H(S_{Pt}(0))^2(S_{H(trans)}(0))^2 \pi S_{Pt}S_{H(trans)}}{(32\pi/q)\hbar\beta^2\gamma_{Pt}\gamma_H(S_{Pt}(0))^2(S_{H(cis)}(0))^2 \pi S_{Pt}S_{H(cis)}} = \frac{\pi S_{Pt}S_{H(trans)}}{\pi S_{Pt}S_{H(cis)}} \quad (4)$$

ピピリジル配位子の代わりに二つのアンミン配位子をもつ $(CH_3)_3Pt(NH_3)_2L$ (図1) について、(2)式により相互分極率を計算した。それを ${}^2J_{PtH}$ の実測値および炭素白金伸縮振動数 ν_{ptc} の trans/cis 比とともに表1にまとめた。L に対し trans 位にあるメチルの ${}^2J_{PtH(trans)}$ は

表1 トリメチル白金(II)錯体の相互分極率、ゼミナル結合定数²⁾および炭素白金伸縮振動数²⁾

L	$\pi_{S_{Pt}S_H} (\times 10^4 \text{ eV}^{-1})$			${}^2J_{PtH} \text{ (Hz)}$		$\nu(Pt-C) (\text{cm}^{-1})$	
	$(CH_3)_3Pt(NH_3)_2L$ trans to L	$(CH_3)_3Pt(NH_3)_2L$ cis to L	ratio (trans/cis)	$(CH_3)_3Pt(Bipy)L$ trans to L	$(CH_3)_3Pt(Bipy)L$ cis to L	ratio (trans/cis)	ratio (trans/cis)
ONO ₂	-4.507	-4.162	1.083	79.5	67.2	1.183	1.000
Cl	-4.383	-4.347	1.008	74.7	69.7	1.072	0.985
Br	-4.190	-4.583	0.914	72.6	69.9	1.067	0.979
I	-4.190	-4.619	0.907	72.4	70.8	1.023	0.974
CH ₃	-3.933	-4.082	0.978	44.2	72.6	0.609	0.842
CH ₃ *	-3.630	-4.175	0.869				

* Pt-C(trans) = 2.10 Å

配位子により大きく変わるけれども、cis位の ${}^2J_{PtH(cis)}$ はほとんど変わらない。相互分極率の trans/cis 比は、 ${}^2J_{PtH}$ の trans/cis 比とよく説明している。ただし L=CH₃ については、互いに trans 位にあるメチルの白金との距離を二種類選んで計算した。距離データはないけれども、メチル基のトランス影響は大きいので、trans 位の配位子を遠ざけることは別のアルキル白金錯体ですでに指摘されているからである。表1の結果から配位子Lのメチル基に及ぼすトランス影響と、π結合性と結びつけて理解する必要はないことが示された。また ${}^2J_{PtH(trans)}/{}^2J_{PtH(cis)}$ 比は $\nu_{ptc(trans)}/\nu_{ptc(cis)}$ 比と平行的なので、トランス影響が大きいと、炭素白金結合は弱くなると推論することができる。

4 Henneke は、メチル水銀(II)錯体の ${}^2J_{HgH}$ に EHM0 を適用した際、水銀6s軌道電子密度を特に工夫して評価した³⁾。原子の超微細結合定数を援用して、ジメチル水銀については、 $(S_{Hg}(0))^2 = 349.3 \times 10^{24} (\text{cm}^{-3})$ としている。ところでジメチル水銀は図2、表2に示すように、五種の結合定数が測定されているので、(3)式を用いて相互分極率の計算値だけから、原子価s軌道電子密度を算出することが出来る。

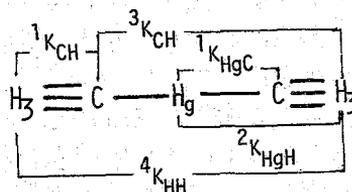


図2 ジメチル水銀の5種の結合定数

${}^1K_{HgC}$, ${}^2K_{HgH}$, ${}^1K_{CH}$ の実測値を使うと $(S_{Hg}(0))^2 = 279.5 \times 10^{24} (\text{cm}^{-3})$ が求められた。同時に決る $(S_C(0))^2$ と $(S_H(0))^2$ ならびに相互分極率 ${}^3\pi_{SCSH}$, ${}^4\pi_{S_HSH}$ を用いると逆に ${}^3K_{CH} = +0.1 \times 10^{20} (\text{cm}^{-3})$, ${}^4K_{HH} = +0.03 \times 10^{20} (\text{cm}^{-3})$ と算出され、実測値との間に満足

すベキ一致が得られた。したがって、ジメチル水銀においても、相互分極率を計算しておけば、金属の軌道電子密度を直接算出なくとも、よく結合定数の値を説明しうることがわかった。

5. メチル水銀(II)錯体およびメチル白金(II)錯体と、対応するトリフルオロメチル金属錯体について、 ${}^2K_{MH}$ と ${}^2K_{MF}$ をプロットしたところ、図3のような良い直線関係が得られた。また ${}^2K_{PtH}$ と ${}^2K_{PtF}$ の配位子依存性もよく対応する関係にある。したがって、1) ${}^2K_{PtH}$, ${}^2K_{PtF}$, ${}^2K_{HgH}$, ${}^2K_{HgF}$ のスピン結合のメカニズムは同じ、2) 水銀(II)錯体と白金(II)錯体として配位子の ${}^2K_{MH}$ に及ぼす効果は類似であると考えられる。

6. CH_3CH_2HgCl の ${}^3\Pi_{3/2}S_{1/2}$ の二面体角依存性は、Karplus関係を数値的によく再現する。実際 ${}^3\Pi_{3/2}S_{1/2}$ の理論曲線は、 β -オキシアルキル水銀化合物の実際 ${}^3J_{HgH}$ プロットに、よく重ね合わせることができ。以上を総括してアルキル金属錯体の結合定数は、量子化学的計算によく適合した分子物性である、ということができよう。この事実は、金属炭素結合性格を知る上で意義がある。なぜなら、 ${}^3J_{MC}$ または ${}^2J_{MH}$ からM-C結合の σ 性格、配位炭素の ${}^{13}C$ 化学シフトからM-C結合の π 性格が直接吟味されるばかりでなく、 ${}^1K_{MC}$ または ${}^2K_{MH}$ をよく説明する量子化学的計算のパラメータは、それを用いて計算される他の分子物性の妥当性を、ある程度保証すると考えられるからである。実際、メチル水銀錯体、エチル水銀錯体の結合定数をよく説明したEHMOは、同時に、 β -メトキシアルキル水銀塩化物の ${}^{13}C$ 化学シフトと炭素atomic populationの関係、配座解析より得られた安定配座の種類と配座間エネルギーの、全電子エネルギーとの関係をよく説明するものであった。この故、有機金属錯体の遷移状態に対しても、予測能力を發揮するのではないかと期待されるのである。

文献. 1) Poppe's, *Mol. Phys.*, **8**, 1 (64), 2) Hall's, *J. Organometal. Chem.*, **38**, 403 (72), 3) Henneicke, *JACS*, **94**, 5945 (72), 4) McFarlane's, *Mol. Phys.*, **12**, 343 (67), 5) Clark's, *Inorg. Chem.*, **11**, 1786 (72), 6) Hatton's, *TCP*, **39**, 1330 (63), Seyferth's, *J. Organometal. Chem.*, **46**, 201 (1972), Rausch's, *Inorg. Chem.*, **3**, 761 (64)

表2 ジメチル水銀の結合定数¹⁾と相互分極率

	$K \times 10^{-20} (cm^{-1})$	$\pi (eV^{-1})$
${}^1K_{HgC}$	+1272.9	2.91×10^{-3}
${}^2K_{HgH}$	-47.3	-1.53×10^{-3}
${}^1K_{CH}$	+42.9	-9.34×10^{-3}
${}^3K_{CH}$	-0.3	1.89×10^{-5}
${}^4K_{HH}$	+0.04	8.53×10^{-5}

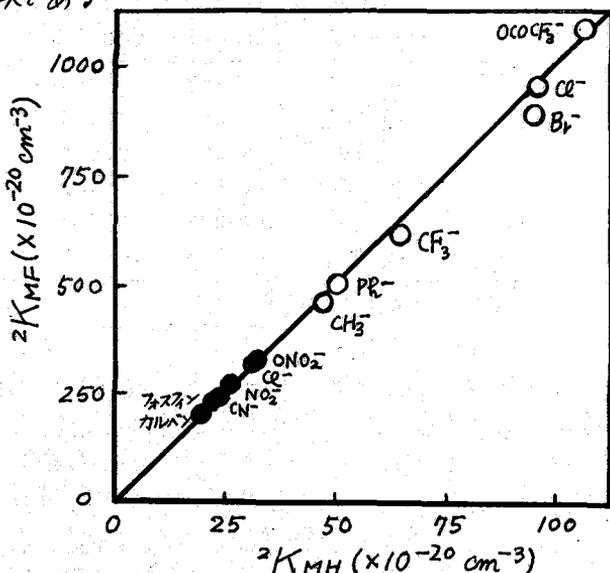
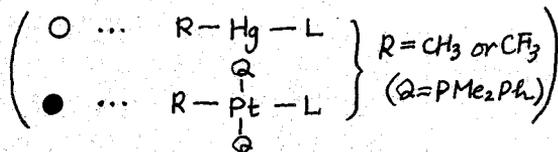


図3 白金(II)錯体と水銀(II)錯体におけるゼンナル結合定数 ${}^2K_{MH}$ と ${}^2K_{MF}$ の関係



ビス-(3-メチルアセチルアセトナト)Ni(II) 錯体における、アクシヤアル相互作用のNMRによる研究。
(神奈川大-工) 小池 英雄 O岩水 貞澄

Ni(3-MAA)₂ (ビス-3-メチルアセチルアセトナトNi(II)) は、個体で反磁性の平面型錯体であるが、有機溶媒に溶かして種々の有機塩基を加えると、アクシヤアル方向より塩基を配位させ、常磁性の八面体型錯体になる。Ni(AA)₂ (ニッケルアセチルアセトナト) 錯体の場合は、八面体型を維持した状態で、三量体から単量体になり、アクシヤアル方向の塩基に、NMRコンタクトシフト(CS)を与えるが、Ni(3-MAA)₂ 錯体では、空のアクシヤアル方向の配位座に塩基を配位させることで、Ni(AA)₂ と異なるが、与えるNMRコンタクトシフトはNi(AA)₂ の場合と類似していると考えられる。

我々は、Ni(3-MAA)₂ 錯体にピリジン誘導体、及びピリジンN-オキシド誘導体を塩基配位子として配位させ、¹Hおよび¹³CのNMRスペクトルを研究した結果を報告する。

実験

3-メチルアセチルアセトンは、アセチルアセトンとヨウ化メチルをアセトン中で還流させて合成した。Ni(3-MAA)₂ は、3-MAAと酢酸ニッケルの水-エタノール混合液をNaOHでpH9前後にして得られる粗製物を150°C、6mmHgで昇華精製した。ピリジン誘導体は市販品を精留し、又ピリジンN-オキシド誘導体はピリジン誘導体を酸化後、精製した。

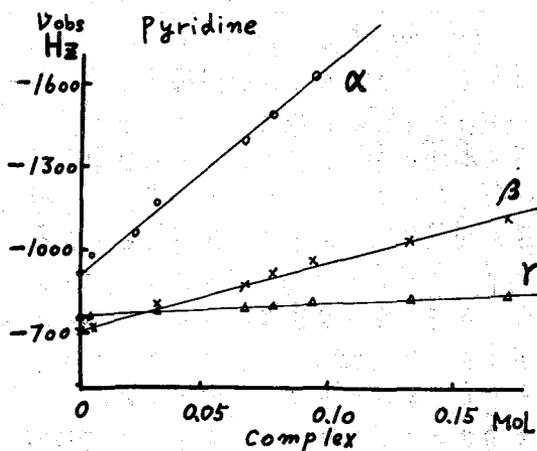
¹Hスペクトルは日本電子JNM-PS-100を用い、¹³Cスペクトルは日本電子PFT-100システムを用い、いずれもCDCl₃を溶媒とし、TMSを内部基準として用いた。コンタクトシフトは、各塩基を含む溶液に錯体を添加し、シフト値を錯体濃度に対してプロットし、その直線の傾きより相対的シフト値を得た。

実験結果

Ni(II)(3-MAA)₂ のアクシヤアル位に配位させる塩基としては、ピリジン、α-ピコリン、β-ピコリン、γ-ピコリン、ピリジン-N-オキシド、α-ピコリン-N-オキシド、β-ピコリン-N-オキシド、γ-ピコリン-N-オキシドを用い、錯体の濃度を徐々に変えた場合の各塩基の¹Hスペクトルの化学シフトを測定した結果を図1~図3に示す。

各スペクトルの帰属は、積分、分裂様式および錯体濃度零への外挿により決定した。各塩基は、錯体に配位した常磁性siteと自由な反磁性siteの間で速い交換反応を

図-1



こいけよしお いわみずますみ

起こしてあり(測定温度42℃),時間平均化したスペクトルが得られる。

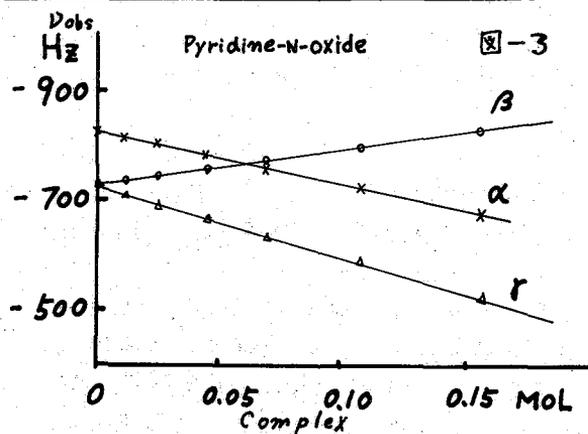
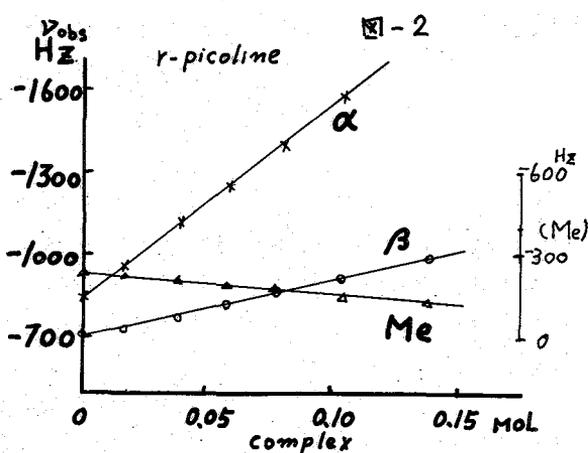
ピリジン誘導体においては,すべてのRing-プロトンは低磁場側へシフトし,メチルプロトンは,α,β,γの順でそれぞれ高低,高磁場へ若干のシフトをする。α-プロトンのシフト値を1.00として他のシフトの値を相対的に示すと表1のようになる。Ni(II)の八面体錯体では³A_{2g}が基底状態であるので擬コンタクトシフ

表-1

Ligand	Proton	Contact shift *	Ligand	Proton	Contact shift *
Pyridine	α-CH	-1.00	Pyridine N-oxide	α-CH	+1.00
	β-CH	-0.30		β-CH	-0.62
	γ-CH	-0.07		γ-CH	+1.33
α-picoline	α-CH	-1.00	α-picoline N-oxide	α-CH	+1.00
	α-CH ₃	+0.12		α-CH ₃	-0.88
	β ₁ -CH	-0.42		β ₁ -CH	-0.84
	β ₂ -CH	-0.23		β ₂ -CH	-0.43
	γ-CH	-0.06		γ-CH	+1.31
β-picoline	α-CH	-1.00	β-picoline N-oxide	α-CH	+1.00
	β-CH	-0.31		β-CH	-0.62
	β-CH ₃	-0.06		β-CH ₃	+0.42
	γ-CH	-0.06		γ-CH	+0.13
γ-picoline	α-CH	-1.00	γ-picoline N-oxide	α-CH	+1.00
	β-CH	-0.29		β-CH	-0.57
	γ-CH ₃	+0.09		γ-CH ₃	-1.36

(*: Relative values)

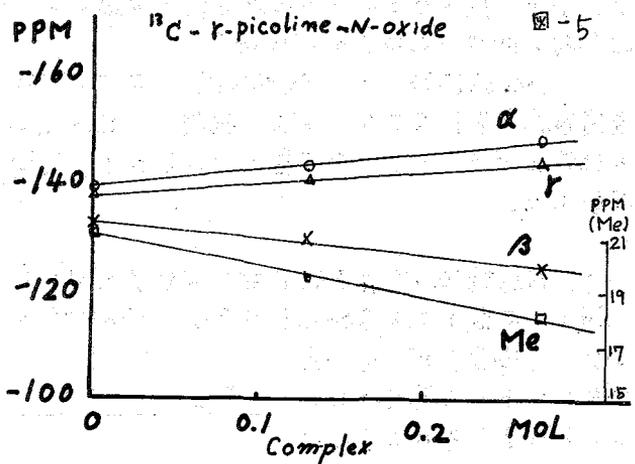
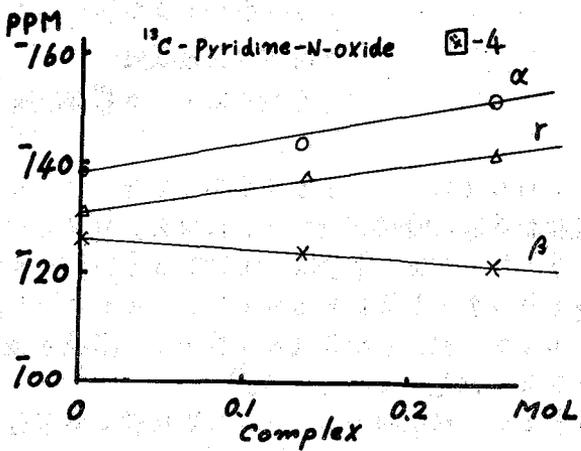
とはなく,主なスピンの移動機構として,π-Delocalizationの過程があり,これに少しのπ機構が混ざったものとして説明される。ピリジン-N-オキsidおよびその誘導体の場合の¹Hスペクトルは図3および表1より,α,β,γのRing-プロトンは,それぞれこの順に高低,高磁場へシフトし,メチルプロトンはRing-プロトンと逆の方向にシフトし,それぞれシフト値も大きい。この場合のコンタクトシフトは,π-Delo-



calizationの機構によって説明される。ピリジン-N-オキsidおよび γ -ピコリン-N-オキsidの ^{13}C スペクトルからの結果を図4,5に示す。非常によい直線関係が得られることから、存在するSpeciesは一種類であると考えられる。コンタクトシフトの方向に符号をつけて、 α -Cを-1.00とした相対値を表-2に示す。この相対値は π -Delocalization機構として考えられているアニリンにおけるシフト値とよく一致する。交互にシフトの符号が変わること、および対応するプロトンのシフトが逆方向であることから、 ^{13}C コンタクトシフトは、 π -Delocalizationの機構によって起こると考えられる。Ni(II)(3-MAA)₂が種々の塩基を付加させて常磁性シフトを誘起する場合は、Ni(II)(AA)₂によく似ている事は興味あることであるが、現在ピリジン誘導体の ^{13}C スペクトルを解析中なのでそれらの結果も報告する予定である。

文献

- ① J.A. Happe and R.L. Ward,
J. chem. phys., 39, 1211 (1963)
- ② R.H. Holm, G.W. Everett Jr., and
W.D. Horrocks, Jr.,
J. Am. chem. Soc 88, 1071 (1966)
- ③ R.W. Kluber and W.D. Horrocks, Jr.,
J. Am. chem. Soc 87, 5350 (1965)
- ④ I. Morishima, T. Yonezawa, and
K. Goto,
J. Am. chem. Soc 92, 6651 (1970)

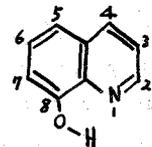


Ligand	^{13}C	Contact shift
Pyridine N-oxide	α -C	-1.00
	β -C	+0.46
	γ -C	-0.66
α -picoline N-oxide	α -C	-1.00
	β -C	+0.47
	γ -C	-0.68
	Me-C	-0.27

表-2

1. はじめに トリメチル(オキシナート)アンチモン(V)化合物, $Me_3Sb(Ox)X$, は配位化学的に興味を持たれ、NMR, UVスペクトルにより、その配位状態が議論されている^{1,2)}。一方、有機スズ(IV)オキシナート錯体をはじめとするいくつかの有機典型金属オキシナート錯体においては、オキシナート配位子の2-, および4-プロトンのケミカルシフトが、中心金属へのN原子の配位の強さと相対的な関係にあることが見出されている³⁾。

本研究では $Me_3Sb(Ox)X$ のXに更に新しい配位子を導入し、中心アンチモン原子のまわりの配位状態を考察した。そして、それらの化合物の間での配位子交換反応:



を温度依存PMRスペクトルで観測し、line shape analysis を行なって、この交換反応の活性化パラメーターを決定した。あわせて交換反応の機構、 $Me_3Sb(Ox)X$ の性質について検討した。

2. $Me_3Sb(Ox)X$ のPMRおよびUVスペクトル

新しく合成した化合物のPMR, UVスペクトルのデータを表1に示す。一般に、オキシナート配位子が中心金属

表1

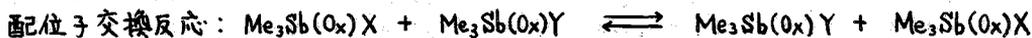
にキレートした錯体では、UVスペクトルにおける吸収極大が360~430nmにあらわれる。また、フリーのオキシニではその吸収極大が320nm付近にあらわれる。したがって表1にあげた錯体は、オキシナート配位子のN原子がSb原子に弱く配位した状態にあると考えられる。そして、強い酸であるカルボキシレート配位子を含む錯体になるとその配位は弱くなっていく傾向がある。

X	PMR δ (ppm)			UV (nm) ⁴ La
	Sb-CH ₃	2-H	4-H	
Cl	2.08	8.76	8.24	353
Br	2.06	8.69	8.17	352
OCOCH ₃	1.64	9.06	8.20	340
OCOCH ₂ Cl	1.69	9.10	8.23	338
OCOCHCl ₂	1.72	9.07	8.22	334
OCOCCL ₃	1.80	9.03	8.24	334
OCOCBr ₃	1.74	9.13	8.22	
OCOCF ₃	2.08	8.80	8.29	
OCOC ₆ H ₅	1.72	9.26	8.22	
OC(O)H	1.69	8.95	8.13	
OCOCCH(CH ₃) ₂	1.62	9.10	8.19	341
NO ₃	1.84	8.92	8.34	342

はしもとかつや・かわさきよしかね・おおかわらろくろう

カルボキシレート錯体におけるオキシナート配位子の4-Hのケミカルシフトは、XがCl, Brのようなハロゲン化物の場合と大きな差はないが、2-Hのケミカルシフトは、ハロゲン化物のそれに比べて0.2~0.3 ppm 低磁場シフトする。これは、2-Hが、カルボキシレート配位子の C=O の磁気異方性効果を受けているものと考えられる。

3. 配位子交換



は、two site problem として取り扱うことができ、メチルプロトンのシグナルの形は次式で与えられる。⁴⁾

$$I(\omega) \propto -\text{Re}(P_X P_Y) \begin{pmatrix} -(\alpha_X + 1/\tau_X) & 1/\tau_Y \\ 1/\tau_X & -(\alpha_Y + 1/\tau_Y) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_X = T_{2X}^{-1} - i(\omega_X - \omega)$$

$$\alpha_Y = T_{2Y}^{-1} - i(\omega_Y - \omega)$$

ここに、 P_X, P_Y はX, Y両点におけるスピンの分布関数、 τ_X, τ_Y はスピンの寿命、 T_{2X}, T_{2Y} は交換のない時のX, Y位置での横緩和時間、 ω_X, ω_Y は位置周波数である。また、この交換反応の速度定数 k は、次式で与えられる。(交換反応が2分子反応であるとすれば)

$$k = \frac{1}{\tau_X [Y]} \quad [Y]: \text{Species Yの濃度}$$

X = Cl, Y = Brの系のSb-CH₃プロトンの温度依存NMRスペクトルを図1に示す。実測スペクトルと計算値との比較により求めた速度定数 k もあわせて図1に示す。また、この系のArrhenius plotは図2のようになる。これから得られる活性化エネルギー、その他の活性化パラメータを表2に示す。濃度を変化しても、 k の値は変化しない(plotが同一直線上にある)ことから、この交換反応は2次反応であると考えられる。ΔS[‡]が-6.1 e.u.であることから、可能な活性化状態は図3のような4中心型であると考えられる。

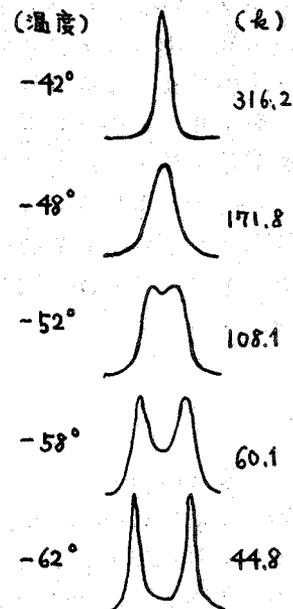


図1. $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{O}_x)\text{Cl}-\text{Me}_3\text{Sb}(\text{O}_x)\text{Br}$ 系のメチル領域のスペクトル (0.115 mol/l)

溶媒: CH_2Cl_2

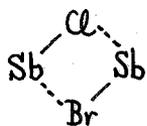


図3. 4中心型活性化状態

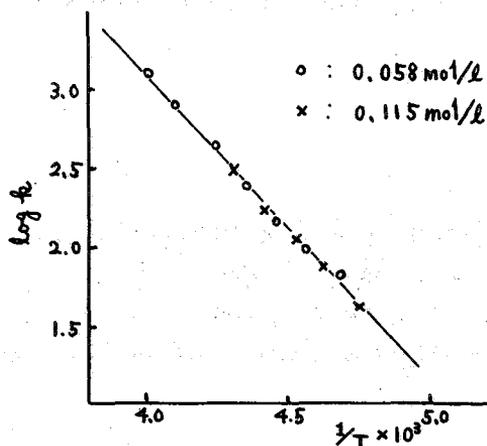


図2. $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{O}_x)\text{Cl}-\text{Me}_3\text{Sb}(\text{O}_x)\text{Br}$ 系の Arrhenius plot

表2. 活性化パラメータ (at 25°)

系		濃度 (mol/l)	溶媒	E_a (kcal/mol)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (e.u.)	$\log k$ (sec ⁻¹)	T_c (°C)
X	Y							
Br	Cl	0.058	CH ₂ Cl ₂	9.9	11.2	-6.1	4.62	-41
Br	Cl	0.115	CH ₂ Cl ₂					-50
Br	OCOCH ₃	0.115	CH ₂ ClCH ₂ Cl	4.5	15.2	-38.1	1.60	46
Br	OCOCH ₂ Cl	0.115	CHCl ₂ CHCl ₂	4.7	13.8	-32.5	2.69	25
Br	OCOCHCl ₂	0.115	CHCl ₂ CHCl ₂	5.4	13.7	-29.6	2.77	10
Br	OCOCCl ₃	0.115	CHCl ₂ CHCl ₂	6.1	13.4	-28.5	2.97	-10
Cl	OCOCH ₃	0.058	CH ₂ ClCH ₂ Cl	~3				>90

その他の系の交換反応に関する活性化パラメータも表2に示す。X=Br, Y=OCOCH_nCl_{3-n}の-1位の配位子交換反応において。



なる関係が成立する。これらの系の交換反応も2次反応と考へれば、図4に示すような6員環の活性化状態が可能である。E_aの値より、カルボキシレート配位子はハロゲンに比べて相手側Sb原子にブリッジしやすい配位子といえる。更々、OCOCCl₃からOCOCH₃になるにつれてその傾向が強くなり、容易に活性錯合体を形成すると考へられる。ΔS[‡]は、配位子が弱い酸になるにつれて、その値が負で大きくなる。活性化状態がそれだけrigidなものであると考へれば、速度定数(log k)が、

OCOCH₃ < OCOCH₂Cl < OCOCHCl₂ < OCOCCl₃ << Cl
の順序になると解釈できる。

Br-Cl系に比べてBr-OCOCH_nCl_{3-n}系の-ΔS[‡]は非常に大きい。この原因として上述のrigidな6員環型活性化状態のほか、solvent orderingによるものも考へられる。しかし、これを明らかにするためには、更々異なった種類の溶媒中での実験が必要である。

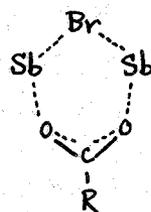


図4

Reference

- 1) H.A. Meinema, Mrs. E. Rivarola and J. G. Nottes, *J. Organometal. Chem.* **17**, 71 (1969)
- 2) Y. Kawasaki, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 805 (1969)
- 3) Y. Kawasaki, *Organic Magnetic Resonance*, **2**, 165 (1970)
- 4) C. S. Johnson, *Advance in Magnetic Resonance* (Academic Press) **1**, page 65

数種のサリチルアルデヒド誘導体の Co(II) 錯体と会合したピリジン
およびその関連化合物の PMR 常磁性シフト

(東北大学非水研) ○右田耕人 岩泉正基 磯部太郎

〔緒言〕 演者らはさきの春季年会において、ビス(サリチルアルデヒド)ニッケル(II)錯体 (Ni(Sal)_2 と略記) と会合したピリジンの常磁性シフトが、サリチルアルデヒドに置換基を入れる事により極めて顕著に変化する事を報告した。従来常磁性ニッケル(II)錯体と会合したピリジンの常磁性シフトは研究はいくつか報告されているが、いずれの場合にも各プロトンの常磁性シフトの比はほぼ一定であり、ニッケルイオンからピリジンの π 電子系への d スピン delocalization の効果により説明する事が出来る¹⁾。 Ni(Sal)_2 に配位したピリジンの系にみられた顕著な常磁性シフトの変化は、ピリジンの π 電子系へ新たに d スピンが delocalize するとして説明されるが、演者らはこのような変化に対し、①ピリジンの配位の構造がサリチルアルデヒドの置換基により影響されたため、②平面配位子の配位子場の変化によりニッケルイオンの基底状態が変化したため、の2つの可能性を指摘した。②の場合であれば当然サリチルアルデヒドプロトンの常磁性シフトにも大きな変化が現われる筈であり、その後の演者らの研究では表2に示されるように顕著な変化がみられない事がわかり、むしろ①の可能性の強い事が明らかになった。一方、常磁性コバルト(II)錯体は、一般に g 値の異質性が大きく、リガンドプロトンの常磁性シフトには Fermi-contact shift による寄与とともに双極子相互作用による pseudocontact shift の寄与も考慮しなければならない。後者は立体的構造に依存する量であり、上に述べたような配位の構造に変化があれば pseudocontact shift をとおしてそれを検知する可能性をもつ。このような事から本研究では上記ニッケル錯体の場合と同じ配位子を持つビス(サリチルアルデヒド)コバルト錯体とピリジン及び4フェニルピリジンの会合体について常磁性シフトを測定し、サリチルアルデヒドの置換基の変化によるピリジンのプロトンの常磁性シフトの変化を考察した。

〔実験〕 コバルト(II)錯体は市販品の配位子を用い、常法で合成し、真空中 (10^6 mmHg) で約 100°C に5時間加熱処理した。測定は Jeol-C-60 HL を用い、試料はコバルト錯体のピリジン溶液の濃度を 0.02 M から 0.4 M まで変化させた。塩基として4フェニルピリジンを用いる場合には、塩基の重クロロホルム溶液 (2 M) にコバルト錯体を溶解したものを用了。

〔結果と考察〕 表1にサリチルアルデヒドのコバルト錯体とピリジンの会合体の常磁性シフトおよび表2に参考のため春季年会において報告したニッケル錯体の常磁性シフトを示した。また Happe ら²⁾により報告されたビス(アセチルアセトナト)ニッケルおよびコバルト錯体(それぞれ Ni(AA)_2 , Co(AA)_2 と略記)の系の結果をもあわせて記した。従来取り扱われて来たニッケルからコバルトに変えただけの類似錯体では Fermi-contact shift の機構は同じであると考え、両者の常磁性シフトの違いはコバルト錯体において pseudocontact shift の寄与が加わったものとしてよく説明されてきた。そこでまず、このような仮定が我

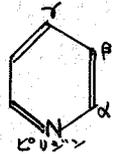
表1. コバルト錯体と会合したピリジンのプロトンの常磁性シフト*と平面配位子のプロトンの常磁性シフト**

Co(II) 錯体	ピリジン			サリチルアルデヒド			
	α	β	γ	3	4	5	6
Co(5-MeOSal) ₂	-10.00	-1.17	+1.33	-78.6	-50.5	^(5-MeO) (-4.8)	-4.5
Co(5-MeSal) ₂	-10.00	-1.13	+1.57	-79.1	-51.6	^(5-Me) (-18.8)	-4.5
Co(Sal) ₂	-10.00	-1.16	+1.27	-74.8	-50.9	-3.5	-5.7
Co(5-ClSal) ₂	-10.00	-1.49	+1.72	-77.8	-48.8		-6.7
Co(5-BrSal) ₂	-10.00	-1.55	+1.64	-77.6	-48.9		-6.8
Co(5-NO ₂ Sal) ₂	-10.00	-2.85	+1.57	-68.3	-44.3		-8.7
Co(AA) ₂	-10.00	-1.31	+2.30				

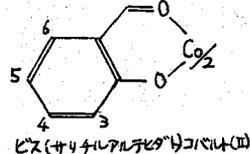
表2. ニッケル錯体と会合したピリジンのプロトンのコンタクトシフト*と平面配位子のプロトンのコンタクトシフト**

Ni(II) 錯体	ピリジン			サリチルアルデヒド			
	α	β	γ	3	4	5	6
Ni(6-MeSal) ₂	-10.00	-3.12	-0.80	+3.00	-21.14	-0.72	^(6-Me) (-1.64)
Ni(5-MeSal) ₂	-10.00	-3.19	-1.02	+3.70	-18.38	^(5-Me) (+0.81)	+0.64
Ni(Sal) ₂	-10.00	-4.77	-1.18	+3.03	-18.27	-1.04	+0.94
Ni(3-MeSal) ₂	-10.0	-4.9		^(3-Me) (-1.51)	-21.98	-0.32	+0.72
Ni(3-MeOSal) ₂	-10.0	-11.0					
Ni(5-BrSal) ₂	-10	-10		+5.82	-17.32		
Ni(5-NO ₂ Sal) ₂	-10	-18		+7.02	-18.55		

表1, 2の注 *) ピリジンの常磁性シフトの大きさは金属錯体の濃度按比例して変わる。ここでは α プロトンの常磁性シフトを10とし、 α, β, γ プロトンの相対値を示した。



**) 遊離状態における配位子のプロトンの共鳴位置からのシフト(ppm) 空欄は測定困難又は未測定のプロトン



$$\Delta H_p = -\frac{1}{15r^3} \beta^2 (3g_{\parallel} + 4g_{\perp})(g_{\parallel} - g_{\perp})(3\cos^2\theta - 1) \dots \text{①}$$

ここで $\xi = \beta_e H_0 S(S+1) / 3kT$

ており、コバルト錯体におけるサリチルアルデヒドプロトンの pseudocontact shift は負、したがって $g_{\parallel} < g_{\perp}$ の関係を示唆する。サリチルアルデヒドにメチル基の置換された系のピリジンの常磁

性シフトは Happe らにより研究された Ni(AA)₂ および Co(AA)₂ のピリジン会合体におけるピリジンの常磁性シフトに比較的類似しており、 $g_{\parallel} < g_{\perp}$ の関係を仮定すると Co(AA)₂ の場合と同様、ピリジンが窒素により金属に配位し、ピリジンの分子面が Co(Sal)₂ に直立した構造をとるものとして常磁性シフトが説明できる。これに対してニトロ置換体の場合などにおいてはピリジンの β -プロトンの Fermi-contact shift が α プロトンに対して非常に大きくなっており、これを相殺して実測のコバルト錯体の常磁性シフトを示すためには、 β, γ -

々の系においても成り立つものとして pseudocontact shift からピリジン配位の構造について考えてみる。本研究で取扱われたような、電子スピンの T₁ が分子の tumbling motion の相関時間と比べて小さいと考えられる系については pseudo-contact shift は①式により表わされる。ここでは金属イオンとプロトンとの距離、 θ は分子の対称軸方向と \vec{r} とのなす角である。ここで必要となる g_{\parallel} と g_{\perp} の値は本研究で取扱われたコバルト錯体の系で、ESR スペクトルの解析が困難で直接的に決定する事はできないが、平面配位子であるサリチルアルデヒドプロトンの常磁性シフトをみると(表1, 2参照)、コバルト錯体の場合の方がニッケル錯体よりも低磁場にシフトし

表3. コンタクトシフトと擬コンタクトシフトの分離

Co(II) 錯体	プロトン	常磁性シフト (obs.)	$\frac{3\cos^2\theta-1}{r^3}$	コンタクト ^{a)}	擬コンタクト	常磁性シフト (calc.)
Co(5-MeSal) ₂ py ₂	α	-10.00	+0.0225	-23.00	+13.00	-10.00
	β	-1.13	+0.0100	-8.99	+5.78	-3.21
	γ	+1.57	+0.0086	-2.35	+4.97	+2.62
Co(5-NO ₂ Sal) ₂ py ₂	α	-10.00	-0.0009	-9.10	+4.90	-10.00
	β	-2.85	+0.0145	-16.36	+14.50	-1.86
	γ	+1.57	+0.0910	—	+91.00	—

a) ニッケル錯体のコンタクトシフトより評価

の近くがコバルトイオン上に存在し、ピリジンの分子平面がCo(5-NO₂Sal)₂の分子面に大きく倒れたような特殊な構造を仮定しなければならない。表3にはCo(Sal)₂の分子面とピリジン窒素間の距離を2.27Åとし、ピリジンが金属イオン上に直立した場合および β 位の炭素が金属イオン上にあり、ピリジン面とCo(Sal)₂の分子面が平行である場合の常磁性シフトのcontact およびpseudocontact shiftへの分割例を示した。

しかし、上で取り扱ったコバルト錯体とニッケル錯体とのcontact shiftの機構が同じであるという仮定から離れて、次の様なモデルを考える事も可能である。すなわち、表1に示されたピリジンの常磁性シフトをみると、ニッケル錯体でみられた様な非常に大きな常磁性シフトの変化はみられない。この事は、むしろ、コバルト錯体の場合にはNi(Sal)₂py₂の場合のようにサリチルアルデヒドの置換基により、スピンドelocalizationあるいはピリジンの配位構造がそれほど大きな変化をうけない事を暗示する様に思われる。すなわち、コバルト錯体の場合にはcontact shiftは、対応するニッケル錯体のそれとは異なっている。しかし、この様な立場からみた場合にもNi(Sal)₂py₂の系でみられたようなサリチルアルデヒドの置換基によりCo(Sal)₂とピリジンとの会合に何らかの影響が存在しないわけではない。ニトロ誘導体においては β 位のプロトンの常磁性シフトが増加しており、ニッケル錯体の場合と同様にその大きさは小さいが何らかの類似の効果が働いている事を暗示している。コバルト錯体の場合にはこの後者のモデルの方がより妥当と思われるが、さらに他の配位子の場合をも含めて検討する予定である。

一方4-フェニルピリジンを配位したコバルト錯体の常磁性シフトについては、サリチルアルデヒドのニトロ誘導体をも含めた各コバルト錯体について、Happeらにより報告されたCo(AA)₂と4-フェニルピリジンの場合の常磁性シフトと比較的類似しており、この場合には、Co(AA)₂の場合と同様、4-フェニルピリジンは分子面上に直立している構造をとると考えられる。

[文献] 1) W. DeW. Horrocks, Jr. and D. L. Johnston, Inorg. Chem., 10, 1835 (1971)

2) J. A. Happe and R. L. Ward, J. Chem. Phys., 31, 1211 (1963)

プロトンは正、 δ

プロトンは負の

pseudocontact shift

を示さなければな

らない。このよう

なpseudocontact

shiftを示すための

構造としてはピ

リジン環の β 位の

有機タリウム化合物の ^{13}C NMR

$^{13}\text{C} - ^{205}\text{Tl}$ 核スピン結合定数

(京大工) 森島 績, O吉川研一

(京大化研) 植村 栄 (日本電子) 松下和弘

〔序〕

有機金属化合物の ^{13}C NMRを測定することは、炭素-金属結合の電子状態・結合状態を研究する上で興味深い。特に重金属化合物の電子状態は、未だ理論的にも大きな問題となっており、これを実験的に追究することは重要である。最近の ^{13}C NMR測定装置の進歩に伴い、 ^{73}Ge , ^{113}Cd , ^{119}Sn , ^{199}Hg , ^{209}Pb 等の核を含む有機化合物の ^{13}C NMRが測定・報告されはじめている。しかしながら有機タリウム化合物に関しては、種々の興味ある反応例が報告されてきているにもかかわらず、その ^{13}C NMRは、溶解度等の問題により、今まで報告されていない。本研究では、種々の有機タリウム(II)化合物の ^{13}C NMRを測定し、その結果を炭素-タリウム結合の電子状態と関連させて、考察を行なった。なお、タリウムには2種類の同位体があり、共に核スピン $1/2$ である。 ^{203}Tl (29.5% abundant, $\mu = 1.5960$) ^{205}Tl (70.5% abundant, $\mu = 1.6114$)

〔実験〕

^{13}C NMR測定は、日本電子JMN-PS-100型NMR装置に、 ^{13}C フーリエ変換ユニット(JMN-PFT-100)および、JEC-6コンピュータを附属させたものを使用し、25.1MHz, ^2D 内部ロック方式にて行なった。シグナルは、400~10,000回の積分後フーリエ変換して記録した。

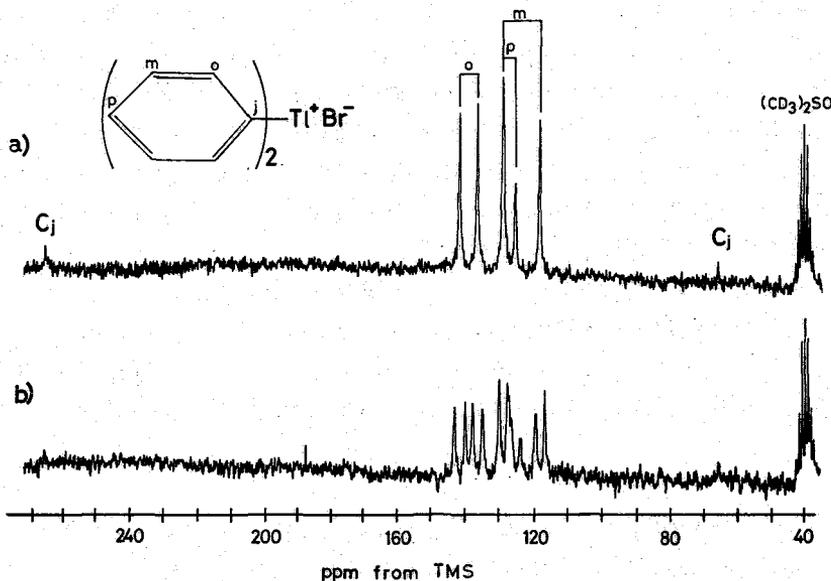
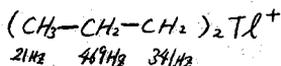


図1. Ph_2TlBr の ^{13}C NMRスペクトル (d_6 -DMSO 溶液)

もりしまいさお・よしかあけんいち・うえむらさかえ・まつしたかずひろ

〔結果〕

例として図1に、 Ph_2TlBr の d_6 -DMSO 溶液中での ^{13}C NMR スペクトルを示した。図1の は、完全プロトン照射条件下での ^{13}C NMR、図1の は、プロトン off-resonance での NMR シグナルである。これから、トリウムと直接結合した炭素原子は、約 5000 Hz に及ぶ大きな Coupling をうけていることがわかる。またベンゼン環の各々の炭素は ^{205}Tl との Coupling により夫々 doublet に分裂している。doublet の各々の組は di-tert-butyl nitride radical を加えることによって生じる低磁場コンタクトシフト¹⁾により判別した。ortho meta 炭素については、含芳香環水銀化合物の ^{13}C - ^{199}Hg 結合定数が、meta 位のものが ortho 位よりも大であることや、下図に示した様に有機トリウム化合物では、



3結合隔てた H - ^{205}Tl 結合定数の方が、2結合隔てたものよりも常に大きいという事実²⁾ 及び ^{13}C 化学シフトの値等を考慮して、結合定数の大きい方のシグナルを meta 位と認定した。表1には、ベンゼン環を含む4つの有機トリウム化合物について、各々の炭素の ^{13}C 化学シフト (TMS 規準) と、 ^{205}Tl との核スピン結合定数を示した。

〔考察〕

表2には、 Ph_2TlBr , Ph_2Hg のベンゼン環炭素の金属との結合定数及び $K_{XN} = \frac{(\rho_{XN}^2)}{(\rho_{XN}^2)_{\text{ref}}}$ J_{XN} で定義される reduced coupling constant の値を示した。Fermi 項の reduced coupling constant K_{XN} に対する寄与は近似的に次式の様にあらわされる。³⁾

$$K_{XN} = \left(\frac{8\pi}{3}\right)^2 \beta^2 |S_X(0)|^2 |S_N(0)|^2 P(S_X S_N)^2 \Delta E^{-1}$$

ここで、 $P(S_X S_N)^2$ は s-bond order, ΔE は三重項平均励起エネルギー、 $|S_X(0)|^2$ は核 X に於ける結合電子の s 電子密度である。すなわち、Fermi 項が支配的で、 $P(S_X S_N)^2 \Delta E$ の項が余

りしまいさお、よしかわけんいち、うえむささかえ、まつしたかずひろ

表1. 含芳香環有機トリウム化合物の ^{13}C NMR 化学シフト及び ^{13}C - ^{205}Tl 核スピン結合定数¹⁾

化合物	位置	C_i	C_o	C_m	C_p
Ph_2TlBr	$\delta^{13}\text{C}$ ^{a)}	173.1	146.3	130.6	134.2
	J ^{b)}	5040	134	275	96
PhTlCl_2	$\delta^{13}\text{C}$	—	145.5	118.7	129.5
	J	—	92	354	186
$\text{PhTl} \begin{matrix} \text{OAc} \\ \text{CN} \end{matrix}$	$\delta^{13}\text{C}$	116.8	144.6	120.2	129.8
	J	5656	39	344	143
$\text{PhTl} \begin{matrix} \text{OAc} \\ \text{OAc} \cdot \text{H}_2\text{O} \end{matrix}$	$\delta^{13}\text{C}$	142.1	152.8	124.4	136.9
	J	6744	120	348	181

a) ppm from TMS b) Hz c) DMSO 溶液

表2. Ph_2TlBr 及び Ph_2Hg の核スピン結合定数 J、Reduced Coupling Constant K

化合物	位置	C_i	C_o	C_m	C_p
$\text{Ph}_2^{205}\text{TlBr}$	J ^{a)}	5040	134	275	96
	K ^{b)}	2920	78	159	56
$\text{Ph}_2^{199}\text{Hg}$ ^{c)}	J	1186	88	101.6	17.8
	K	2528	188	217	38

a) Hz b) $\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ c) F. J. Weigant and J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4940 (1969).

り異なるなければ、Reduced coupling constant K_{H}^{H} は $|S_{\text{X}}(0)|^2$ に比例するはずである。G. Klöse⁴⁾ は種々の原子について、 $|S_{\text{X}}(0)|^2$ の値を推定しているが、これによると水銀とタリウムについては、夫々 3.43×10^{-28} , 4.10×10^{-29} で、その相対比は、0.837 である。これに対して、直接結合した、 $^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C}$, $^{205}\text{Tl}-^{13}\text{C}$ の核スピン結合定数の比は 0.866 であり(表2参照)、 $|S_{\text{X}}(0)|^2$ の比によく対応している。このことから、 ^{199}Hg , ^{205}Tl と ^{13}C との核スピン結合定数には Fermi 項が支配的であり、Hg-C 結合と、Tl-C 結合とでは電子状態が、それほど違わないと考えられる。

次に置換基効果を検討すると、非常に電気陰性度の強い基である $-\text{CO}_2\text{R}$ の置換した $\text{Ph}-\text{TL}-\overset{\text{OAc}}{\text{C}}-\text{H}_2$ は、直接結合したタリウム-炭素の結合定数 $J_{\text{Tl-C}}$ が 6744 Hz と非常に大きく、 $-\text{CO}_2\text{R}$ が、少し電気陰性度の小さい基である $-\text{CN}$ に置きかわると、約 1000 Hz も、 $J_{\text{Tl-C}}$ が小さくなっている。(表1) このことは、タリウムに電気陰性度の大きい置換基がつくと、Tl-C 結合を形成している軌道の s-bond order ($P(S_{\text{Tl}} S_{\text{C}})$) が増加するためであると考えられる。

又表3で示したような、飽和有機タリウム化合物に於て、タリウム-炭素の結合軌道に寄与する炭素原子の混成軌道は sp^3 にもかわらず、 sp^2 混成の PhTlBr の $J_{\text{Tl-C}}$ よりも、むしろ大きくなっている。この事も、 $-\text{OAc}$ のような比較的電気陰性度の大きい置換基による効果であると考えられる。

最後に、溶媒効果に少しふれると、表3に示されている様に、 $\text{Ph}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{Tl}-(\text{OAc})_2$ の $J_{\text{Tl-C}}$ は溶媒が、DMSO から Pyridine になると、1000 Hz 近く、増大している。このような大きな変化は、炭素-タリウム結合が溶媒によって、大きく影響を受けることを示しており、その結合状態(共有結合性、イオン性等)を追究する上で興味深い。

以上のべてきたように、直接結合した炭素-タリウムの結合定数は、5000~7000 Hz に及ぶ大きな値をとり、さらにその値は置換基、溶媒等によって大きく変化することが明らかになった。このことから、今後有機タリウム化合物を研究していく上で、その ^{13}C NMR 測定は重要な一手段となると考えられる。

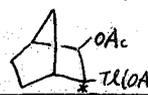
本研究を行なうに当たって PFT NMR の測定に協力された、松井威氏(京大工)に感謝します。

〔文献〕

1. I. Morisima, K. Endo and T. Yonejawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2048 (1971). など
2. J. R. Maher, D. F. Evans, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, 208; *ibid.*, 1963, 176. など
3. J. A. Pople and D. P. Santy, *Mol. Phys.*, **5**, 1 (1964).
4. G. Klöse, *Ann. Physik*, **9**, 262 (1962).

もりしまいさお・よしかわけんいち・うずむらさかえ・まつしたかずひろ

表3 飽和有機タリウム化合物の、直接タリウムに結合した炭素の化学シフト・スピン結合定数

化合物	溶媒		
		DMSO	Pyridine
$\text{Ph}-\overset{\text{OAc}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{Tl}$	$\delta^{13}\text{C}$ ^{a)}	543	422
$\text{CH}_3-\overset{\text{OAc}}{\text{C}}-\text{Tl}(\text{OAc})_2$	J ^{b)}	5349	6220
	$\delta^{13}\text{C}$	76.2	—
	J	5717	—

a) ppm from TMS b) Hz

特別講演

^{13}C の NMR と反応機構

(九大理) 都野 雄甫

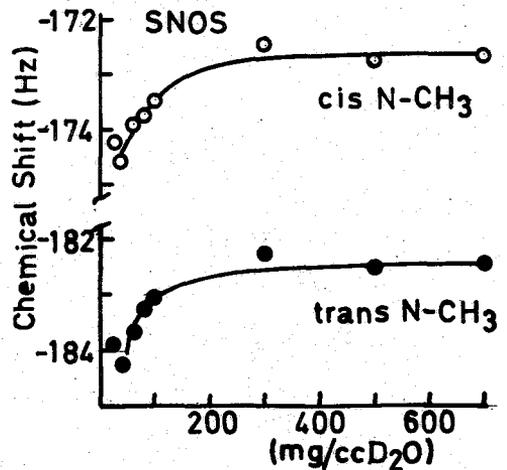
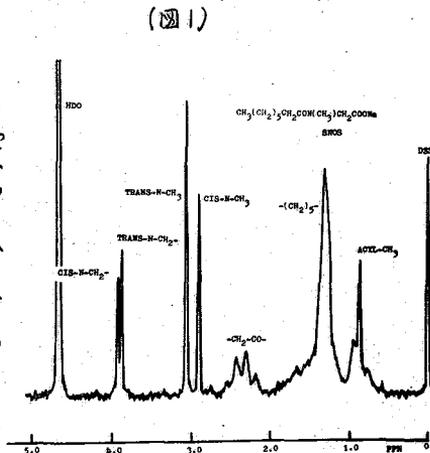
(名工大) 〇畑博文 高橋仁 興山政高

(序) 単分子分散状態およびミセル状態にある界面活性物質の分子構造の差異を明らかにする目的で本研究を行なった。界面活性物質として、Sodium N-Acyl Sarcosinates をえらんだ。これらの分子は極性基としてペプサド基(CO-N<)と-COO⁻Na⁺を持つが、ペプサドグループのCO-N<結合が30~40%の二重結合性をもっているため、cis体とtrans体の二つの回転異性体がある。今回はこれらの回転異性体の存在比の濃度依存性および単分子分散状態とミセル状態にあるこれらの分子のCO≡N結合の束縛回転について研究を行なった。

(実験) Sodium N-Acyl Sarcosinates { Sodium N-Octanoyl Sarcosinate (SNOS), Sodium N-Decanoyl Sarcosinate (SNDeS), および Sodium N-Lauroyl Sarcosinate (SNLS) } は、Jungermann らの方法によって合成を行ない、再結晶によって精製した。各々の水溶液中におけるcmc値(35°C, 電導度法による)は、SNOS; 47mg/cc, SNDeS; 13mg/cc, SNLS; 4mg/ccである。H¹NMRスペクトルの測定には日立R-20B型を使用した。

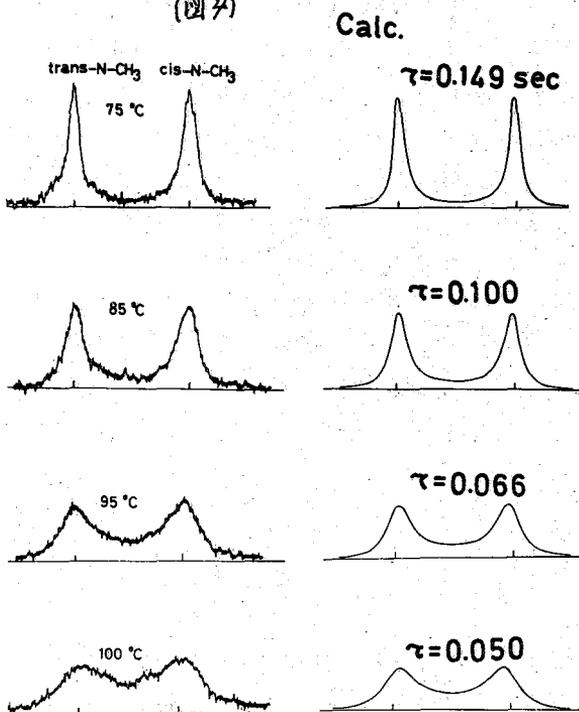
(結果) 1. Sodium N-Acyl Sarcosinate のNMRスペクトルとその濃度依存性 一例として、図1にSNOSのNMRスペクトルとその帰属を示した。cis-N-CH₃, trans-N-CH₃ および cis-N-CH₂-, trans-N-CH₂-の各ピークは、はっきりと区別できる位置にあらわれる。N-CH₃のケミカルシフトには濃度依存性がみられた。図2から明らかのように、cmc以上では濃度の増加に伴ってケミカルシフトは高磁場側に移動し、しだいに一定になる。これは、ミセル濃度の増加と共に、ペプサドグループのπ電子系による反磁性効果によるものと考えられる。N-CH₂-のピークにも濃度依存性がみられた。つまりcmc以下ではcis-N-CH₂-, trans-N-CH₂-の二本のピークの間隔は強んど一定であるが、cmc以上でミセル濃度の増加とともにこれらのピークは接近し一本になる。SNDeS, およびSNLSについても同様の傾向がみられた。次にSNOS, SNDeS およびSNLSの水溶液のNMRスペクトルにおいて、cis-N-CH₃, trans-N-CH₃のピークの強度比(面積比)の濃度依存性を調べた。(図2)

図3にSNOSの濃度とtransの割合の関係を示した。cmc以下の濃度で、SNOSが単分子分散状態ではtransの割合は約46%であるが、cmc以上の濃度では、

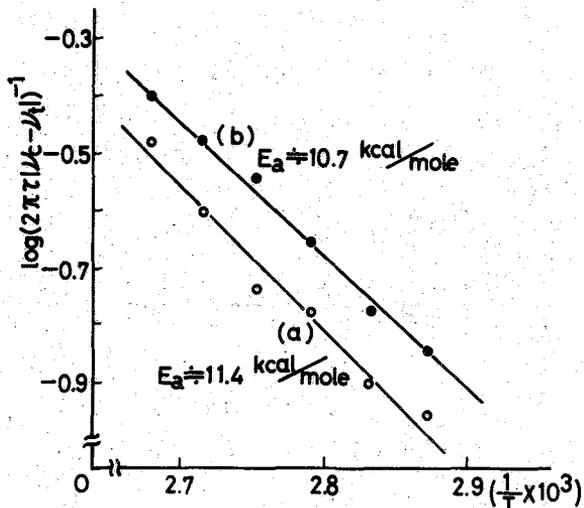


おがばやしひろふみ, たかはしひとし, おくやまさたか

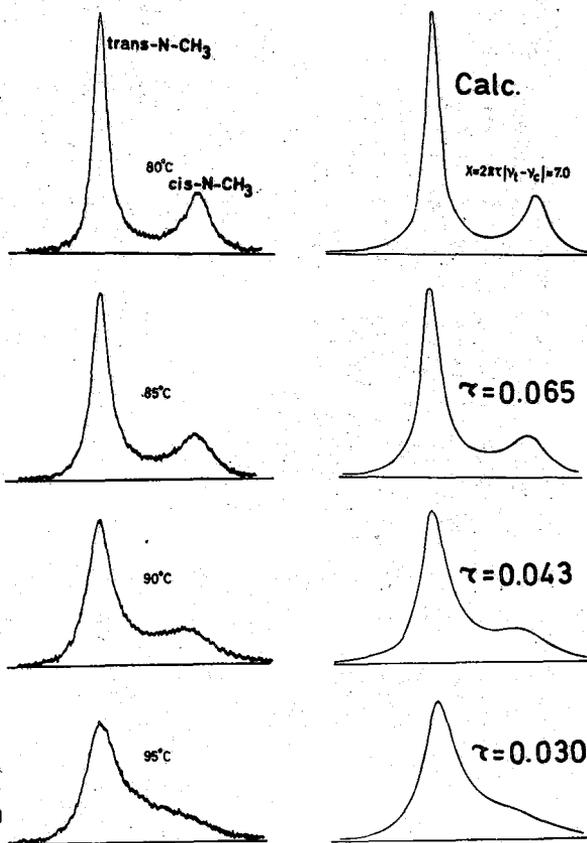
(図4)



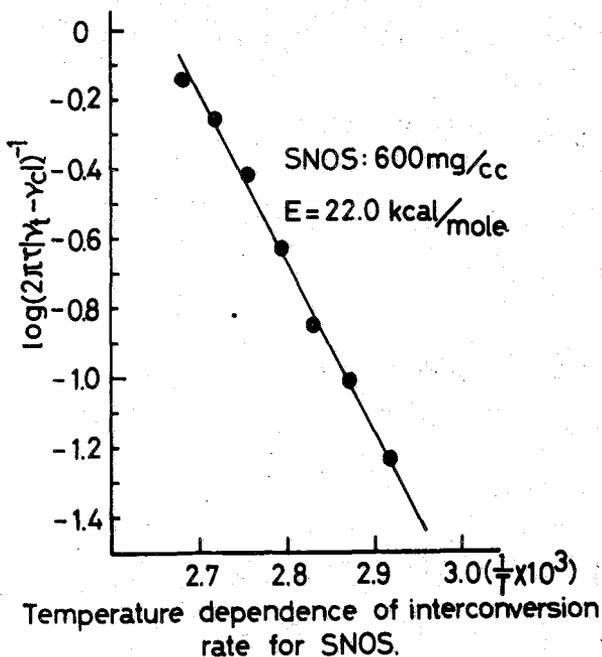
(図5) (a) SNOS, (b) SND&S



(図6)



(図7)



おがはしひろふゆ たかはしひとし おくやままさたか)

ミセル濃度の増加にともなうtransの割合が多くなり、遂にtransの割合が約76%でほぼ一定になる。これはミセル状態ではtransの方がcisよりも安定であることを示している。cisよりもtransの方が極性基の部分の継面積が小さいので、ミセル形成に当ってSNOS分子が出来るだけ分子継面積の小さいtrans構造をとろうとするからであろう。cmc以上の濃度において、transの割合 $P_{trans}(\%)$ は次式により計算できる。単分子分散のtransの割合を $l\%$ 、一個のミセル中でのtransの割合を $n\%$ とすると、 $P_{trans} = n - (n-l)(cmc)/C \dots (1)$ 。(C:全濃度)。(1)式による計算値を図3の点線で示した。計算値と実測値はほぼ一致した。SNDsS, SNLSについても同様なことがいえる。

2. SNOSのcisおよびtrans N-CH₃ピークの温度依存性 SNOSは単分子分散状態とミセル状態とではCOとNの束縛回転エネルギーは異なることが予想される。そこでSNOSのN-CH₃ピークの温度可変スペクトルを、単分子分散(35 mg/cc D₂O)及びミセル状態(600 mg/cc D₂O)で測定し、Line Shape AnalysisによりCOとN束縛回転エネルギーを求めた。この場合中川が変形したGutowsky-Holmの式を用いた。単分子分散では $P_{trans} = P_{cis}$, $\tau_{cis} = \tau_{trans} = 2\tau$, $T_{2,trans} = T_{2,cis} = 0$ とおき、ミセル状態では $P_{cis} : P_{trans} = 1 : 3$, $T_{2,trans} \neq T_{2,cis}$ とおき、Shape functionの計算を行なった。 $\delta\nu_{trans-cis} = 9.7 \text{ Hz}$ とした計算スペクトルと実測スペクトルを比較すると図4の如くなる。図5は $\log[2\pi\tau/P_{cis} - 1/P_{trans}]$ の値とそれに対応する温度の逆数(1/T)をプロットしたものである。その結果、単分子分散状態におけるSNOSのCOとN束縛回転エネルギーとして11.4 kcal/moleを得た。又、SNDsSについても同様の実験を行なって、単分子分散状態で10.7 kcal/moleを得た。これはGutowskyら⁴⁾のN,N-dimethyl acetamideに関する実測値 $12 \pm 2 \text{ kcal/mole}$ とよく一致する。図6はミセル状態におけるSNOSのN-CH₃ピークの温度可変スペクトルおよび計算スペクトルを示す。図7はミセル状態における同様なArrheniusのプロットを示す。ミセル状態におけるCOとN束縛回転エネルギーとして、SNOS; 22.0 kcal/mole, SNDsS; 20.7 kcal/moleを得た。つまり、単分子分散状態のそれに比較して約2倍になったわけである。

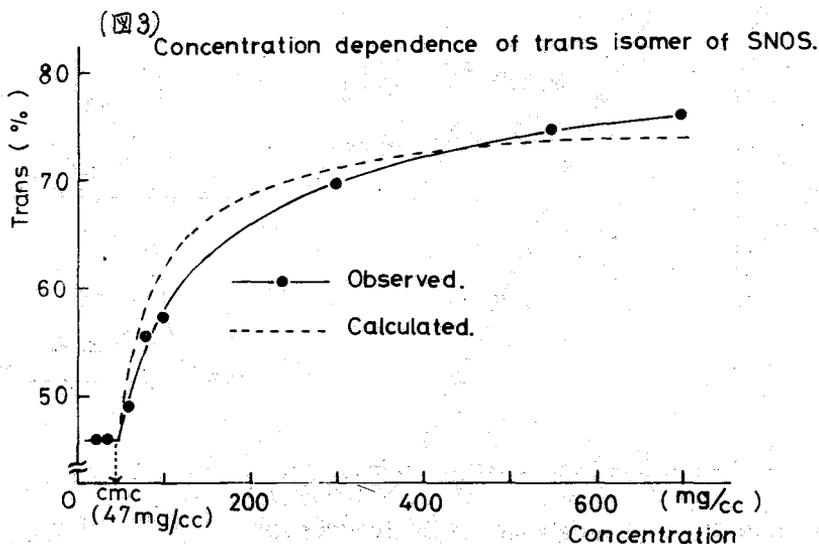
1) E. Jungermann, J.F. Gerecht, and I.J. Krems,

J. Am. Chem. Soc., 78, 172(1956)

2) T. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1006(1966)

3) M.T. Rogers and J. C. Woodbrey, J. Phys. Chem., 66, 540(1962)

4) H.S. Gutowsky and C.H. Holm, J. Chem. Phys., 25, 1228(1956)



おかげやしひろふみ, たかはしひとし, おくやまさたか

(東北大非水研) ○吉田行 藤原英明 熊野勝文 池上恒男

塩基性溶媒によって稀釈された各種の酸、アルコール類のOHプロトンの濃度シフト曲線について前回までに報告してきた。その中で、ピリジンによって稀釈された酸、アルコール類のOHプロトンの無限希釈におけるケミカルシフトの値 δ_0 が、その酸、アルコールの水系における酸解離定数 pK_a に大略比例することを指摘してきた。前報まではカルボン酸やフェノール、アルコール等弱酸と塩基の二成分系を取り扱ってきたが、本報告では塩化水素等の強酸とピリジンの混合系における δ_0 を得たので、それと加えて更にピリジン系における酸解離定数とNMRによる δ_0 の推定する方法の確立を試みる。

これらの強酸のピリジン塩はピリジンには殆んど溶けないので、少量の酢酸を加えて塩の溶解度を著した。二種類の酸をピリジンで稀釈した場合の酸プロトンの吸収線は、そのケミカルシフトは、成分の各酸を単独に稀釈した場合のケミカルシフトの加重平均であることから

$$\delta_{obs} = \frac{\delta_{HX} \cdot \chi_{HX} + \delta_{AcOH} \cdot \chi_{AcOH}}{\chi_{HX} + \chi_{AcOH}}$$

の式に、各成分のモル分率 χ 、既知の酢酸のシフト値 δ_{AcOH} を代入することによりハロゲン化水素の濃度シフト δ_{HX} を計算できる。

ハロゲン化水素の精製は市販の特級ハロゲン化水素酸と濃硫酸又は五酸化リンで脱水、乾燥し、昇華を数回繰り返した。ピリジン、酢酸については従来と同様である。

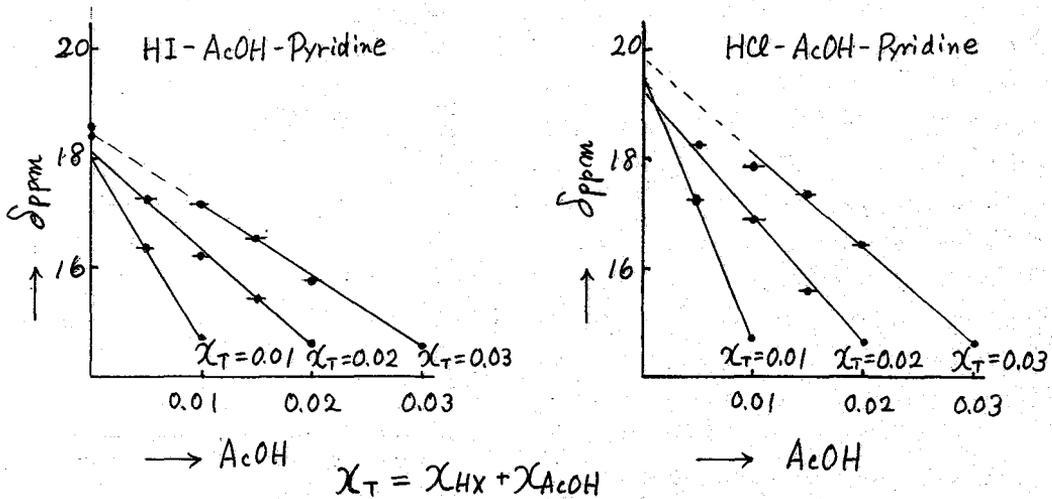


図 1

よしてのふゆき・ふじわらひであき・くまのまじふみ・いけのうえつねを

試料の混合に当ってはハロゲン化水系を計量する代わりに、計量すべきハロゲン化水系と等モルのピリジンを計り取り、これに過剰のハロゲン化水系ガスを導入して、ピリジン塩を作った。残ったガスを充分排気した後、この塩の上へ計量したピリジン及び酢酸を加えた。試料の精製混合等の操作は全て真空系の中で行なった。

NMRの測定はバリアンモデルV43のOBスペクトルメータを使用し、サイドバンド法により、測定周波数60MHz、測定温度34°Cで、TMSを内部基準として、0.1Hzまで読んで行なった。

表1 δ_{HX}

	$X_{HX} = 0.01$		$X_{HX} = 0.02$	
	$\delta_{HX} \text{ obs}$	$\delta_{HX} \text{ calc.}$	$\delta_{HX} \text{ obs}$	$\delta_{HX} \text{ calc.}$
HI	18.57	17.87	18.42	18.09
HCl	19.33	19.48	19.24	19.20

測定結果を表1及び図1に示した。図1は縦軸に δ 、横軸に加えた酢酸のモル分率と、全酢酸濃度の等しい点を結んだものである。上の式から明らかとなお、このプロットは直線を示し、各直線と縦軸との交点がその濃度のハロゲン化水系と単独でピリジンに溶かした場合のケミカルシフト δ_{HX} を与える。各直線の縦軸との交点が濃度の低くなるに従ってわずかながら高き値側へシフトしているのは溶液中に残存する水分等電解質不純物と酸とのプロトン交換の影響があらわれつつあるものと考えられる。このことを考慮に入れて δ_0 を推定するとHClでは19.3ppm、HIでは18.6ppm付近にあるものと考えられる。

水系における pK_a と δ_0 との関係を図2に示す。右に示すのが指摘しているように、 pK_a とピリジン系における平衡定数 pK_a^B とは併行関係がないこと、故に、 pK_a を横軸にとった図2では実験誤差と考えるには大きく過ぎる直線関係からの偏差を示している酸が多くある。これらの酸のうちのいくつかについて pK_a^B の測定値が取るので、その pK_a のとこまで横軸に平行移動したのが図の中に \rightarrow で示した点である。この平行移動の結果、ピクリン酸、2,4-dinitrophenol、2,5-dinitrophenolのように直線からの偏差が解消したり、或は弱んど変化しないものと、3-nitrophenolのように逆に偏差が増すものがある。

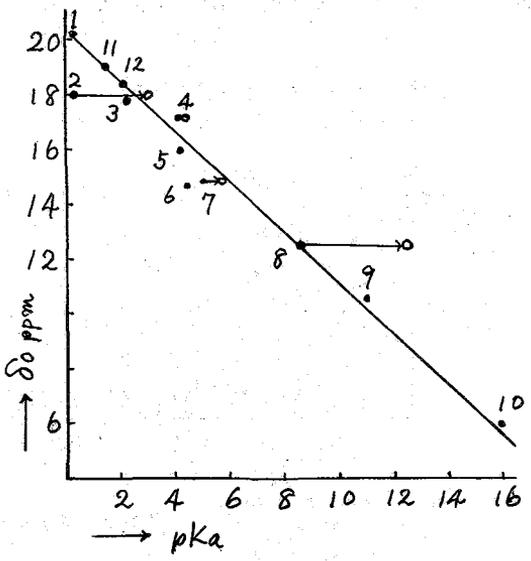


図 2

表 2

NO	Acid	pKa	pK_a^{Py}	δ_0 pKa
1	Trifluoroacetic acid	0.23		0.5
2	Picric acid	0.29	3.0	2.7
3	2-nitrobenzoic acid	2.17		2.9
4	2,4-dinitrophenol	4.08	4.2	3.6
5	benzoic acid	4.14		4.8
6	acetic acid	4.76		6.1
7	2,5-dinitrophenol	5.15	5.7	6.0
8	3-nitrophenol	8.35	12.5	8.4
9	phenol	9.98		9.6
10	ethyl alcohol	15.9		15.5
11	HCl	-7	5.7	1.4
12	HI	-11	3.3	2.2

pK_a^{Py} の測定は EMF 測定等の電気化学的方法、DTP 測定による方法、Kolthoff and Brukenstein の方法による分光学的方法等によって行われているが同一の酸についていろいろな方法を用いて測定された結果を比較すると測定方法によってそれぞれ異なる pK_a^{Py} の値を示している。 pK_a^{Py} の値を用いることにより図 2 の直線上へ移行して来るのは DTP 測定又は spectroscopy による方法で得られた pK_a^{Py} の値を用いた場合であって、電気化学的方法によって得られた pK_a^{Py} の値は他の方法に較べて大きく出る傾向にある。

図 2 の直線が、酸の種類に関係なく、一塩基酸の pK_a^{Py} と δ_0 と関係づけるものとして、各酸についてグラフ上を平行移動して δ_0 から推定される pK_a^{Py} の値、 pK_a^{Py} を表之に示す。この表からわかるように pK_a^{Py} は他の測定方法によって得られた pK_a^{Py} の値よりもいくぶん小さな値を示す。現在得られる pK_a^{Py} の値は測定者によって測定温度が異なり、NMR の測定温度とも異なり、精密な議論をするには温度の補正をしなければならず、その為には pK_a^{Py} や δ_0 の温度係数を知ることが必要である。 δ_0 は酸が薄くなり、又強くなる程微量不純物の影響を受けやすく、測定精度が低下する。

今回の試みを確かめ、 $\delta_0 - pK_a^{Py}$ 関係の直線の位置をより正確に定めるためには δ_0 の測定精度の向上と、非水溶媒系における pK_a 測定の方法の確立を今後に期待せざるを得ない。

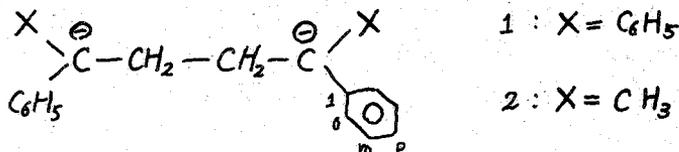
- 文献 1) R.W. Taft et al. J.A.C.S. 94, 3438 (1972)
 2) M. Bos et al. Anal. Chim. Acta 53, 39 (1971), L. Mukherjee et al. J.P.C. 22, 3410 (1968)

1,1-ジフェニルエチレンジアニオン及び関連アニオンのCMRスペクトル

(名工大) ○高橋憲助・山田 薫・若田員義・浅見柳三

1. はじめに

芳香族カルバニオンのCMRスペクトルは既に早く報告されているが¹、ベンジル型カルバニオンのそれは α 炭素の化学シフトを除いてまだ報告されていない²。そこで今回我々は次の2種のカルバニオン(1及び2)のCMRスペクトルのデータを取得することによって、このことについて報告する。



芳香族カルバニオンの場合に炭素上に分布している余分の負電荷はH-1化学シフトの値から評価できるということはFraenkelらによって提案された³。これはC-13化学シフトの値からも同様の結論が得られるとして支持されている²。この時電荷分布を求める式は簡単に $\Delta\delta = k\rho$ と表現される。kについてはH-1化学シフトについては10~11 ppmの値が提出され^{1,3,4}、C-13化学シフトについては $k = 160 \text{ ppm/electron}$ と報告されている¹。このkの値については多くの芳香族イオンの測定から疑問も提出されている⁵。従ってkの値の大きさについて議論することは多くの測定例を必要とするので、ここでは觸れないことにして、分子内での相対的な値のみを議論し、H-1化学シフトから既に得られている電荷分布と比較する。

基本的なベンジル、ベンツヒドリル、及びトリチルカルバニオンのPMRスペクトルについてはSandalらの報告があり、理論的な計算との比較も行なわれている⁶。

1及び2のPMRスペクトルのデータについては既に報告されており、分子内電荷分布についても議論されている⁷。また最近2についてPMRスペクトルの精密解析の値も提出されている⁸。

また一方で、我々が既に指摘したか、1と2のPMRスペクトルでは2つのオルソ位置の水素を全く異なった挙動を示していた。即ち1では同一のフェニル基中の2つのH_oは等価であるが、2では非等価となる。この点についてはCMRスペクトルでもPMRスペクトルと一致する結論が得られた。

2. 実験

CMRスペクトルは日立製 R-208型の装置に炭素核用のRFユニットとプローブを付け、R-208 PWD ワイドバンドデカップラーを併用して、A1600A型積算機を使って測定した。中心周波数は15.085 MHzで周波数掃引で測定した。化学シフトはTMSを標準として示した。内部標準としては溶媒(THF又はDME)の吸収をそれぞれTMSから

たかはしけんすけ・やまだなおる・わかたかずよし・あさみりゆうぞう

26.4 (THF) 或は 58.8 ppm (DME) とした。試料は THF 中或は DME 中で 1~1.5 M/l の濃度で測定した。一般に芳香核の吸収は強く測定は容易であるが側鎖の吸収は弱く観測が困難であった。

3. 結果と考察

測定した化学シフトの値を比較のために C-13 と H-1 の両核種について並べて表 1 に示した。

電荷分布

カルバニオンの過剰負電荷の分子内での分布については H-1 の化学シフトから既に議論したことであるが、一般には H-1 の化学シフトから求めるよりは C-13 の化学シフトから電荷分布を求める方が良いとされているから H-1 の化学シフトと C-13 のそれから求めたものが異なってくる真に特に注目する必要がある。はじめに述べたように k の値が問題となるが、H-1 については $k=10$ 、C-13 については $k=160$ とした

表 1. 化学シフト^a (ppm)

化合物	核種	1 階層						
		1	o	m	p	α	β	CH ₃
1 ^b	C-13	145.8	117.5	129.2 _s	108.0 _s	86.9	30.4 _s	---
	H-1	---	7.01	6.55	5.67	---	2.48	---
2 ^b	C-13	137.5	103.3	129.6	88.0	78.4	33.6 _s	19.1 _s
	H-1	---	107.9	131.5	4.20	---	c	1.32
テラフェニル	C-13	145.7 _s	128.5	129.0	126.7	52.3 _s	35.1	---
ブタン	H-1	---	7.20	7.20	7.20	c	c	---
2,5-ジフェニル	C-13	148.4 _s	127.5	128.9 _s	126.5 _s	41.4 _s	37.4	22.9 _s
ニルハキサン	H-1	---	7.15	7.15	7.15	c	1.50	1.21

a. THF 溶液で測定し、溶媒の高磁場側の吸収を内部標準として、H-1 の場合には TMS から 1.79 ppm、C-13 の場合には 26.4 ppm とした。H-1 のデータは Ref. 7 より引用した。
 b. 対イオンは K⁺
 c. 化学シフトは溶媒の吸収と重なってわからない。

カルバニオンと対応する炭化水素の化学シフトを比較して電荷分布を評価すると表 2 のようになる。表から明らかに次のことがわかる。H-1 から前に得ていた C_m の電荷は過大評価されていた。Sandel らは C_m における負電荷の存在を強調していたから⁶ この真についての考えを改めなければならぬ。次に C_o の負電荷が 1 について過小評価されていた。これは隣接のフェニル基の異方性効果を過小評価したことによる原因があると思われる。即ち 1 の o と m の化学シフトは H-1 と C-13 では逆転している。C _{α} の電荷の評価には問題がある。それは混成の変化によると思われるシフトの変化が大きいため、表には混成の変化による化学シフトの補正を 90 ppm と假定した時の値を示した。これらの値から 1 及び 2 の両イオン種は 85~90% のイオン性を

表 2. 分子内電荷分布

イオン	核種	1	o	m	p	α	1 個の環の和
1	C-13	-0.00	-0.07	-0.00	-0.11 _s	-0.34 _s	-0.25 _s
	H-1	---	-0.02	-0.06 _s	-0.15 _s	---	-0.32 _s
2	C-13	-0.07	-0.13 _s	+0.01	-0.24	-0.33	-0.56
	H-1	---	-0.20 _s	-0.12	-0.29 _s	---	-0.94 _s

持つと考えられる。

C_qの化学シフト

1と2のC_qの吸収は炭化水素と比較すると約35ppmに及び低磁場側へのシフトを示している。C_qにはある程度の負電荷が存在しているとするとその効果も含めて相当に大きな化学シフトの変化を示すことになる。これについてはWaackらが報告しており、混成の変化によるものと考えられている²。即ち炭化水素ではC_qがsp³混成になっているが、カルバニオンではそれがsp²になっているために、その変化に応じて化学シフトの変化を示すというのである。その変化の方向は電荷の効果と逆になっているので、この混成の変化による効果を明らかにしないC_qの電荷の効果も明らかとならな。ここでいう混成の変化によるシフトは相当大きいものと期待される。例えばLevyらの成書によるエタンとエチレンの化学シフトは123.3と5.7ppmでありその差は100ppmを超えている。C_qにこれだけ大きな変化が起るのであるからその近傍のC-13の化学シフトに2次的効果があることも考えておく必要がある。

C_oの化学シフト

1と2ではオルソ位の挙動が非常に違っていることがH-1化学シフトの測定からわかっている。同じフェニル基の中の2個のオルソ位が1では等価であり、2では非等価であるというH-1化学シフトから得られた結論はC-13のスペクトルでも観測された。2の芳香環炭素のスペクトルを図1に示す。この異なるオルソ位の挙動はフェニル基の回転が自由に行なわれるか否かによって生じて居り、類似のアニオンについて回転に対する活性化エネルギーも求められている⁸。2個のオルソ位の化学シフトの差を生ずる原因については2つの説明が可能と思われる。1つは近傍の磁気異方性によるものであり、他の1つは異なる電荷分布によるものである。化学シフトの差はppm単位でC_oの差はH_oのそれの約10倍となっている。この事は後者の説明が有利と思われる。

文献

- 1.) Spiesecke et al., *Tetrahedron Lett.*, **468** (1961).
- 2.) Waack et al., *JACS*, **88**, 1272 (1966).
- 3.) Fraenkel et al., *ibid.*, **82**, 5846 (1960).
- 4.) Schaefer, *Can. J. Chem.*, **41**, 966 (1963).
- 5.) Lawler et al., *JACS*, **91**, 1534 (1969).
- 6.) Sandel et al., *ibid.*, **85**, 2328 (1963).
- 7.) Takahashi et al., *J.P.C.*, **25**, 1062 (1971).
- 8.) Brownstein et al., *Can. J. Chem.*, **50**, 1246 (1972).

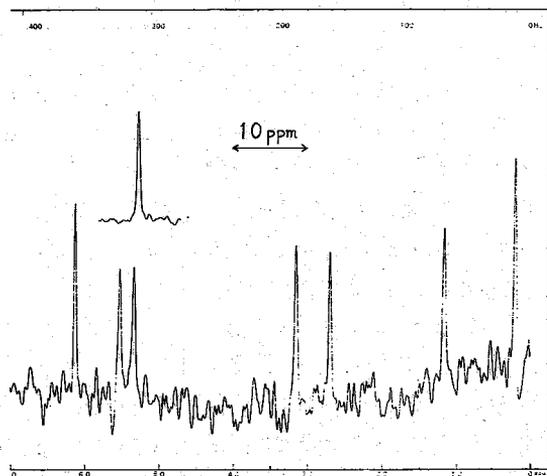


図1 2の芳香核炭素領域のスペクトル、THF溶液(0.49Mole/l),挿入図はベンゼン

(東工大) の高橋章夫^{*}, 井上義夫, 中条利一郎
(東大理) 三好泰博

脊椎動物の眼の光を感じる機構(光受容機構)の第一段階は、網膜中のロドプシンがレチナール(ビタミンAアルデヒド)とオプシンに分解することによって起り、この分解は光によるレチナールの *11 cis* 異性体から *all-trans* 異性体への変化が引金となっていることは知られている。現在まで、レチナールの構造の研究は種々の方法によっておこなわれてきており、特にこの *cis, trans* 変化の様子に興味を持たれてきている。

本研究では、 $^{13}\text{C-NMR}$ の特徴点、即ち(1)Proton NMRに比較し化学シフトが大であり分解能がよい。(2)プロトンノイズデカップル法によりカップリング効果を消すことのできる。(3)個々のピークについて(つまり個々の炭素について)緩和時間が測定できること、などを利用し、まずビタミンA、レチナールそれぞれの $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルの帰属をおこない、次に分子各部の運動性、レチナールのコンフォーメーションのちがいのNMRスペクトルに及ぼす影響などについて検討した。

本研究に使用したレチナールは大阪大学渡中敏明博士よりいただいたものであり、ビタミンAは理研ビタミン(株)製のものをそのまま使用した。 $^{13}\text{C-FTNMR}$ 測定には、日本電子製PS-100分光器、PFT 100 pulse programmer及び日本電子製EC-6電子計算機を用いて積算し、測定条件は常温の下で25.14 MHz、パルス繰り返し時間は緩和時間 T_1 の5倍以上となるようにし、溶媒は全て4塩化炭素を用いて測定した。

Fig 1とFig 2にビタミンAとレチナールの完全デカップルした $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルを示す。ピークには依磁場側からa, b, c...とアルファベット順に名前をつける。これらのピークを帰属するのに以下の方法を用いた。

(1)化学シフトの比較

単結合性の炭素は高磁場側に二重結合性のものは低磁場側にピークが出る。

(2)ビタミンAとレチナールの $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルの比較

アルコールからアルデヒドに変わることによって末端の炭素のピークが最も低磁場側へ移動する。

(3)ハーフデカップリングすることによって炭素に直接ついている水素の数を知らることによる

* 現在、ユニチカ中研

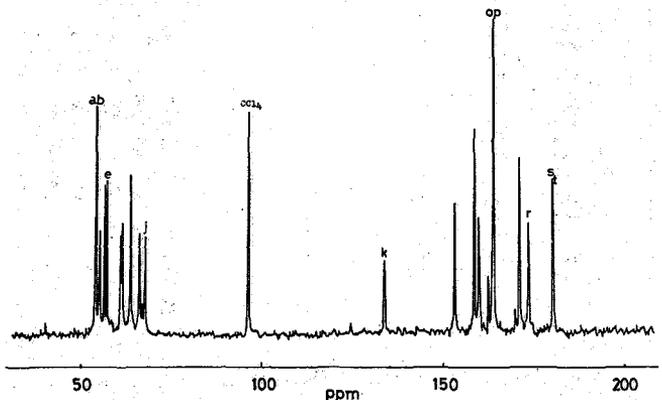


Fig. 1, ビタミンAの $^{13}\text{C NMR}$ スペクトル
65.8% (w/vol), 90°パルス繰り返し時間間隔 20秒
積算 256回

たかはしあきお, いのうえよしお, ちゅうじょうりいちろう, みよしやすひろ

炭素の分類。これよりビタミンAでは, c, d, e, hが4級炭素, a, c, f, g, i, jがメチン炭素, o, p, q, r, s, tがメチル炭素, l, n, rがメチレン炭素とわかる。

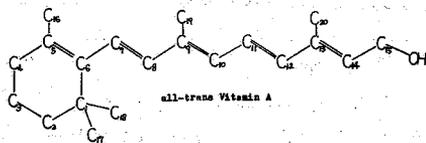
(4) シフト試薬 [Pr(FOD)₃] を用いてピークを高磁場側へシフトさせ, そのシフト量と, Pr(FOD)₃ と各炭素の間の距離とを比較する。

(5) 180°-τ-90°パルスPRF T法²⁾によつて, 各ピークの緩和時間T₁を求め, その計算値を比較する³⁾。

核磁気緩和が双極子双極子相互作用によつて支配的におこなわれ, 分子の運動性が等方的である場合, 式(1)のような関係がなりたつことが知られ, 実際, この場合においても, 各ピークについてNOEを定量することによつて双極子双極子相互作用が支配的であることが確かめられた。

表1. ビタミンAの¹³C NMR スペクトルの帰属

Peak	Chemical Shift	T ₁	Shift Reagent	Assignment
b	54.1	2.06	-0.1	9
d	56.5	2.07	1.5	13
e	57.1	2.59	-0.4	6
h	63.6	2.00	-0.3	5
a	54.0	0.39	0.0	8
c	55.1	0.20	1.9	12
f	60.9	0.24	1.1	11
g	61.5	0.19	4.5	14
i	66.2	0.24	0.8	10
j	67.7	0.25	0.1	7
o	164.2	0.48	0.5	17
p	164.2	0.48	0.5	18
q	171.5	1.02	0.6	16
s	180.7	0.87	0.8	19
t	180.8	0.91	2.9	20
l	153.5	0.21	0.4	2
n	160.1	0.19	0.5	3
r	174.0	0.14	0.5	4
k	134.2	0.16	33.1	15
m	158.9	1.68	0.4	1



* Shift Reagentの欄はシフト試薬を入れたときのシフト量を表わした。シフト試薬はビタミンAに対しモル比9.1:101

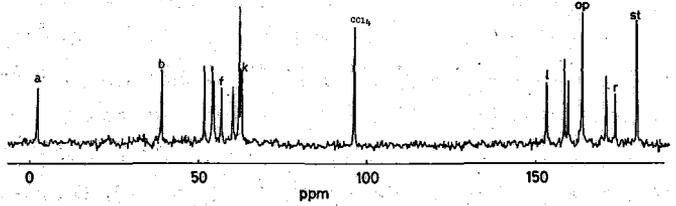


Fig. 2. レチナールの¹³C NMR スペクトル 42.6% (w/wol), 90°-パルス繰返(時間間隔15秒) 積算256回

$$\frac{1}{T_1} = k^2 r_c^2 r_H^2 \tau_c \sum_j r_j^{-6} \dots (1)$$

(1)式においてτ_cは炭素極の回転運動に関する相関時間, r_jは炭素原子から水素原子までの距離 r_Hとr_cは¹H, ¹³Cの磁気回転比である。

われわれは波中⁴⁾のX線分析によつて求めた結晶状態での各原子間の距離を利用して, $\frac{1}{\sum r_j^{-6}}$ を計算し, T₁と比較してみた。

メチル炭素のT₁の実測値は計算値と対応させてみると大きくずれているが, これはメチル基は分子全体の運動のほかに, それ自身が分子内回転運動をしていることによると考えられる。

これらの結果を総合し, 帰属を行うと, 表1, 表2のようになる。

T₁の測定精度, シフト試薬による比較の精度から考えて, 炭素3と4, 7と10と11と12の帰属にはあいまいな点が残っている。

たかはしあきお, いのうえよしお, ちゅうじょうりいちろう, みよしやすひろ

all-trans レチナールを3時間太陽光照射し、その後NMRの測定を行ったスペクトルがFig.3である。このスペクトルには、光照射の結果異性化してできた11-cis体のものと考えられる新しいピークが少なくとも低磁場側に7本、高磁場側に1本確認される。高磁場側の新しいピークは、光照射前のスペクトルと比較することにより、5または7(炭素19または20)のピークに対応することがわかり、11-cis体のピークの方が低磁場側に出てくることから、11-cis体が、メチルの立体障害の少ない形、即ちS-cisの形をとっているものと考えられる。

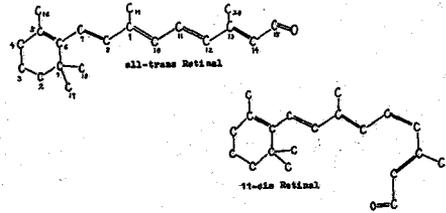
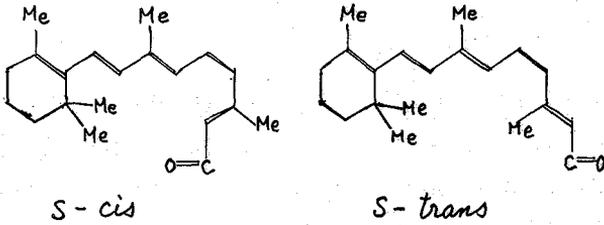


表2 レチナールの¹³C NMR スペクトルの帰属

Peak	Chemical Shift	T ₁	cis Isomer	Assignment
b	38.8	1.52	0.4	13
o	51.6	1.50	0.2	5
d	54.1	2.17	0.3	6
i (or h)	62.1	2.08		5
e	54.4	0.36		8
f	56.8	0.45		12
k	60.2	0.38		11
h (or s)	62.1	0.45		14
j	62.7	0.39		10
k	62.9	0.36		7
o	164.6	0.50		17
p	164.6	0.50		18
q	171.9	0.90		16
r	181.0	1.09	-8.1	19
t	181.0	1.09	-8.1	20
l	153.9	0.34		2
n	160.5	0.27		3
r	174.6	0.23		4
a	159.3	1.86		1
e	2.0	0.42	1.2	15

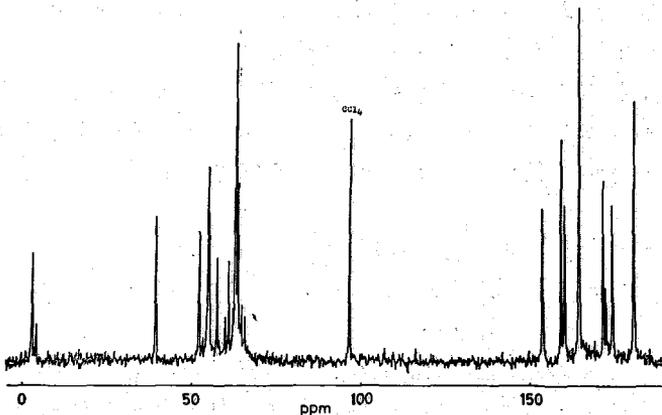


Fig.3. 光照射した all-trans レチナールの¹³C NMR スペクトル 42.6% (w/vol)

文献

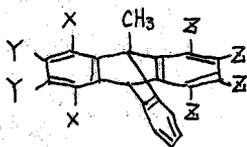
- 1) G. Wald, Nature (London) 219, 800 (1968)
- 2) R. Freeman, et. al., J. C. P., 53, 4103 (1970)
- 3) A. Allerhand, et. al., J. C. P., 55(1), 189 (1971)
- 4) T. Hamanaka, et. al., Acta Cryst, B28, 214 (1972)

たかはしあきお, 11のうえよしお, ちゅうじょうりいちろう, みよしやすひろ,

NMRによるメチル基の束縛回転の研究(3). 9-メチルトリアチセン誘導体の内部回転に及ぼす置換基効果.

(東大・理) ○中村幹夫, 山本 学, 大木道則,
(東工試) 中西洋志.

炭素-炭素単結合のまわりの遅い回転については多くの研究がDNMR法によりなされている。しかしメチル基の束縛回転に関してはこれまでほとんど研究例がない。これはメチル基の回転障壁が一般に非常に小さく高分解能NMRでこれを観測するためには測定温度を実験上不可能なほど下げなければならぬからと思われる。我々は先に1,2,3,4,5,6,7,8-オクタクロロ-9-メチルトリアチセン(Ⅷ)のメチル基の回転が低温でNMR的に遅くなりそのためAB₂型の分裂線を示すことを見出した¹⁾。この異常な現象が9-メチルトリアチセンのγ位の置換基の単なる立体的な効果によるものかどうかを調べるため(Ⅰ)~(Ⅷ)の誘導体を合成しDNMR測定を行ない回転の活性化パラメーターを算出しようと試みた。



Ⅰ	X=H	Y=OMe	Z=H	Ⅴ	X=Cl	Y=Cl	Z=H
Ⅱ	X=OMe	Y=H	Z=H	Ⅵ	X=Br	Y=Br	Z=H
Ⅲ	X=Me	Y=H	Z=H	Ⅶ	X=Cl	Y=Cl	Z=Cl
Ⅳ	X=F	Y=F	Z=H	Ⅷ	X=Cl	Y=Cl	Z=Br

実験(Ⅰ)~(Ⅷ)は9-メチルアトラセン誘導体と種々のベンザインとのDiels-Alder反応により合成した。NMRスペクトルはVarian HA-100D分光計を使用し約3%のCDCl₃-CS₂溶液を用い測定した。また温度はメタノール法により補正した。computer-simulationは密度行列法を用いINVERSES EXIIプログラムにより解析した。

結果と考察。(Ⅰ)~(Ⅷ)のメチル基は室温ではいずれも鋭いsingletであり回転がNMR的に遅いことを示している。しかし温度の低下と共にこれらのシグナルの形に変化が生じ測定できた最低の温度(-90°C付近)では各化合物のメチルシグナルの形は以下の三つに分類される。

1. 線中の太い一本の対称シグナル。(Ⅰ), (Ⅱ), (Ⅲ), (Ⅳ)
2. 積分強度比2:1の二本のシグナル。(Ⅴ), (Ⅵ)
3. 微細構造を持ったシグナル。(Ⅶ), (Ⅷ)

2. およぶる, に属する化合物についてはcomputer simulationを行なった。その一例として(Ⅷ)の実測および計算スペクトルを図1に示す。この様にして得られた回転の活性化パラメーターとNMRパラメーターをそれぞれ表1, 表2に示す。回転障壁の大きさを示すと思われる活性化エンタルピーについて比較するとⅤとⅥでは約1Kcal/mole Ⅵの方が大きくγ位の置換基の大きさと対応している。ところがⅦとⅧでは予想とは逆にⅦの方が約

なかむらみきお・やまもとがく・おおきみちのり・なかにしひろし.

表1. 回転の活性化パラメータ-(25°C)

	V	VI	VII	VIII
E_a (Kcal/mole)	9.2 ± 0.4	10.2 ± 0.4	14.1 ± 0.6	13.0 ± 0.3
ΔH^\ddagger (Kcal/mole)	8.6 ± 0.4	9.6 ± 0.4	13.5 ± 0.6	12.4 ± 0.3
ΔS^\ddagger (eu)	-5.9 ± 2.1	-2.1 ± 2.0	9.8 ± 3.0	3.4 ± 1.3
ΔG^\ddagger (Kcal/mole)	10.3 ± 1.0	10.2 ± 1.0	10.6 ± 1.0	11.4 ± 0.6

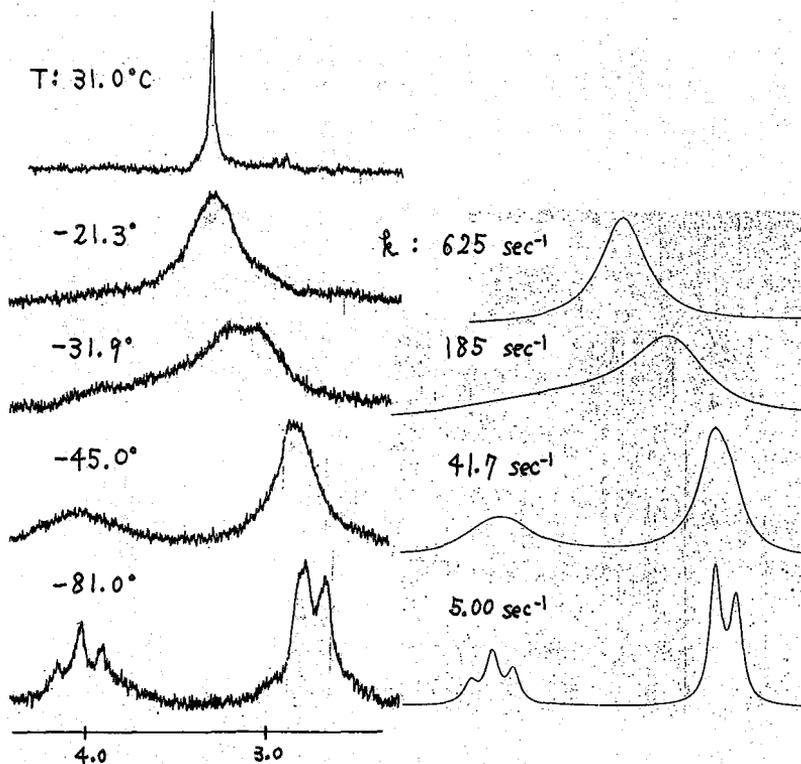


図1. (VIII) の実測(左)および計算スペクトル.

1 Kcal/mole 大きい。このことはおそらく基底状態の安定性に関係があるものと思われる。ところで非対称シグナルの得られた化合物の共通点はいずれもパリ位にハロゲン(Cl, Br)を有することである。それに対して、I~IIIのメチル基は低温でも単峰線が増大するだけである。IIIは塩素より van der Waals 半径の大きなメチル基をパリ位に持っているが非対称シグナルは-90°Cでも観測されなかった。この一理由としてメチル基の二種類のプロトンの化学シフト差の大きさが考がえられる。すなわち表2

に示されている様にV~VIIIのメチルプロトンの化学シフト差は0.8~1.4 ppmと非常に大きい。それに対してI~IVの二種のメチルプロトンの化学シフト差は実測スペクトルから直接には得られなすが次の様な簡単な仮定をすることにより算出される。すなわちq-x

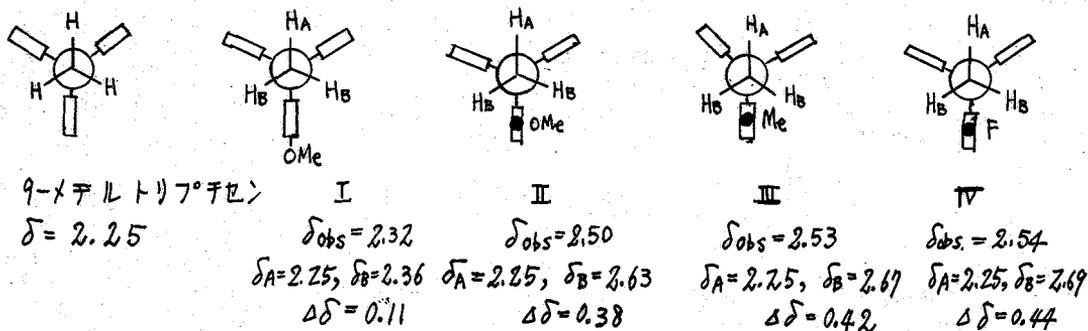
表2. NMRパラメータ

	V	VI	VII	VIII ^{*1)}
δ_A (ppm from TMS)	2.23	2.20	2.78	2.71
δ_B (")	3.02	3.09	3.89	4.07
$\delta_B - \delta_A$	0.79	0.89	1.11	1.36
J_{AB} (Hz)	*2)	*2)	-12.58	-12.58

*1) VIIIのメチル基はABC型の分裂線を示すはずであるが図1.からわかる様に $\delta_B \approx \delta_A$ であるため、VIIと同様AB₂型に極めて近い型になる。

*2) 実験スペクトルには微細構造があらわれ、 J_{AB} が計算では $J_{AB} = -12.58$ Hzとした。

トリプロチセンのメチル基の化学シフトはCS₂中で δ 2.25 ppmであるのでI~IVのメチル基の二つのベンゼン環には含まれたプロトンの化学シフトは $\delta_A = 2.25$ と考がえられる。この仮定はVおよびVIの実測の $\delta_A = 2.2$ であることから妥当と思われる。室温におけるI~IVのメチル基の化学シフトは δ_A と δ_B の加重平均であるから δ_B が下図の様計算される。こうして得られた化学シフト差をV, VIと比較すると約1/2でありI~IVのシグナ



ルが非対称となり、 $\delta_B < \delta_A$ の理由となる。しかしこれだけではV~VIIIが大きな回転障壁を持つことを説明しきれない。例えばIIIとIVのメチル基の二種のプロトンの化学シフト差はそれほど違わないと思われるが低温ではやはり位の置換基の小さなIVの方がより線幅が広くなる。これらのことはメチル基とパリ位のハロゲンとの間になんらかの相互作用があり基座状態を安定化させていることを示唆しているがこれについては目下検討中である。

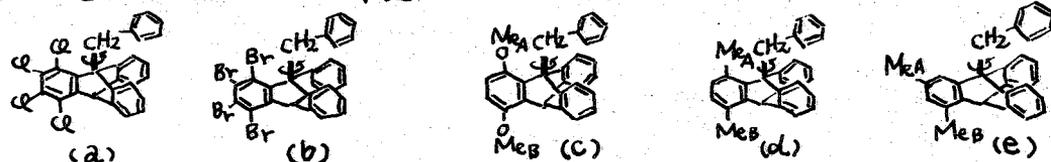
1) 中村, 山本, 大木, 中西. 第28春季年会 I 290

(東大理) ○鈴木文夫 大木道則

1 DNMRを利用した $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ 単結合のまわりの束縛内部回転については、最近種々の系で多くの報告がなされているが、回転障害に寄与する立体効果の因子を明らかにしようとする観点からすれば、回転障壁 (ΔG^\ddagger) の値ばかりでなく $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ 単結合のまわりの回転によっておこる各配座間の基底状態のエネルギー差 (ΔG) についての知見を得ることも重要である。

配座平衡についての広範な調査は、分子内相互作用の性質及び大きさと明らかにする上で必要である。これまで $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ 単結合のまわりの配座平衡については主にホリハロゲン化エタン系列についての研究があり、それによれば個々のハロゲンの変化によって ΔG はわずかしが変化していない (0.3 Kcal/mole 以下) ことがわかっているが、我々の選んだ系 (9-ベンジルトリプチセン誘導体) においては配座平衡に対して著しい置換基効果を示したので報告する。

2 モデル化合物として下記のものゝ合成した。



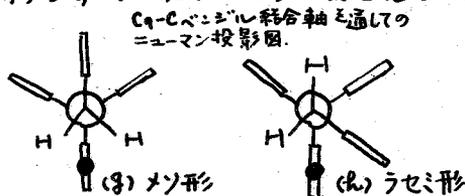
(a)~(e) の nmrスペクトルデータを表Iに示す。(芳香族プロトンは省略)

表I (a)~(e) の nmr の化学シフト (重700MHz 84°C) δ ppm 10% (w/vol)

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
メチル			3.16 (s 3H) A	2.38 (b.s 3H) A	2.11 (s 3H) A
			3.81 (s 3H) B	2.48 (s 3H) B	2.49 (s 3H) B
ベンジルメチレン	4.91 (b.s 2H)	4.99 (b.s 2H)	4.62 (b.s 2H)	4.70 (b.s 2H)	4.43 (s 2H)
橋頭水素	6.08 (s 1H)	6.16 (s 1H)	5.91 (s 1H)	5.64 (s 1H)	5.62 (s 1H)

3 結果及び考察

上記のモデル化合物の低温nmrスペクトルから2つの回転異性体 (g) と (h) を観測する事に成功した。たとえば化合物 (a) のベンジルメチレンは室温において1重線であるが -50°C では1つのAB型4重線と1つの1重線になる。これは $C_9-C_{\text{ベンジル}}$ 単結合の回転が nmr の時間目盛で停止している事を示している。AB型4重線は回転異性体 (h) (ラセミ形配座) に相当し 1重線は



すずきふみお・おおきみちのり

回転異性体(9)〈メソ形配座〉に相当する。化合物(c)ではメトキシル(A)基が(d)(e)ではメチル(A及びB)基が低温においてそれぞれの回転異性体によるシグナルを示すようになる。それらの低温NMRスペクトルデータを表IIに示す。なお低温における溶解を完全にすするため、異なる溶媒を使わざるをえなかつた。

表II 低温NMRスペクトルデータ

化合物	化学シフト δ PPM	結合定数(%)	測定温度℃	測定溶媒
(a)ベンジルメチレン	$\nu_A=5.07$ $\nu_B=4.19, 5.00$	-18.0	-50.0	二硫化炭素
(b)ベンジルメチレン	$\nu_A=5.36$ $\nu_B=4.28, 5.25$	-17.8	-30.2	二硫化炭素
(c)ベンジルメチレン メトキシル(A)	$\nu_A=4.94$ $\nu_B=4.30, 4.97$ 2.95(%) 3.80(%)	-18.0	-56.2	重700ホルム 二硫化炭素 = 3
(d)ベンジルメチレン メチル (A)	$\nu_A=4.63$ $\nu_B=4.19$ 2.03(%) 2.67(%)	-17.4	-29.8	重700ホルム 二硫化炭素 = 3
(B)	2.40(%) 2.49(%)			
(e)メチル (A)	2.03 2.22		-80	二硫化炭素

これらのシグナルの積分強度比(6~10回平均)から2つの回転異性体間の平衡定数 $\left[\frac{(A)_{250}}{(B)_{250}} \right]$ を求めその温度変化から ΔH と ΔS を求めた。化合物(b)及び(e)は溶解度の点から十分な温度変化がでなかつた。それらの値を表IIIに示す。

表III

測定溶媒は表IIに同じ。

化合物	$K_{223} \frac{Z_{(A)}^{250}}{Z_{(B)}^{250}}$	ΔH kcal/mole	ΔS
(a)	0.68 ± 0.1	1.2 ± 0.1	4.3 ± 0.5
(c)	2.8 ± 0.2	$\sim 0 \pm 0.1$	2.1 ± 0.3
(d)	0.85 ± 0.1	1.1 ± 0.1	4.9 ± 0.5

(b) $K_{250} = 1.0 \pm 0.1$

(e) $K_{193} = 1 \pm 0.2$

(d)については低温における溶解度が比較的よいので溶媒変化を行う

事ができた。(d) $K_{243} = 0.85 \pm 0.1$ (重700ホルム) $K_{243} = 1.0 \pm 0.1$ (重700ホルム = 3)

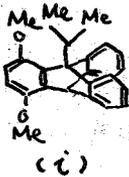
これ以下の温度では結晶が析出してしまふ。

化合物(d)の場合溶媒の変化は回転異性体の平衡にほとんど影響を及ぼしていない。このことから、いくつかの問題は残るにしても表II及び表IIIにおけるような多少異なる溶媒中における値を比較しても大きな誤差はないものとして以下の議論を行なう。

(A) これらの実験事実から明らかなる事は、メソ形とラセミ形の回転異性体間の平衡はペリ位の置換基がメトキシルのときラセミ形回転異性体の存在比が多くメチル、クロ、ブロモのときはメソ形回転異性体が $-30 \sim -60^\circ\text{C}$ の範囲では多い事である。メトキシル基をもつ(c)は $-40.0 \sim -68.2^\circ\text{C}$ の範囲では平衡定数は変化しなかつた。

すずきふみお・おおきみうのり

即ち $\Delta H=0$ で メソ形回転異性体 (g) におけるベンジルのベンゼン環と ペリ位の2つのプロトンとの非結合相互作用と ラセミ形回転異性体におけるベンゼン環とメトキシル基及びペリプロトンとの非結合相互作用が ほとんど等しい事を示している。分子模型がら $C_9-C_{ベンジル}$ の回転軸をどのように動かしても ラセミ形の方が スピンドルワールス相互作用が より反拗的と思われる。又 (i) のようなベンジルのかわりに イソプロピルが



ついた化合物では 反拗的非結合相互作用が より少いラセミ形 (j) しか観測されない。ゆえにベンジルのベンゼン環上の π 電子とメトキシルの酸素との間に なんらかの引力的相互作用があって ある程度の反拗的相互作用を相殺して いる。それがたまたま メソ形における非結合相互

作用と一致したのではないがと思われる。(a) (b) (d) の場合は 反拗的相互作用が ラセミ形回転異性体において より多く存在する結果 メソ形回転異性体が より安定なものとなるのである。

化合物 (c) においては メチル (A) とベンジルのベンゼン環が 遠く離れていることから 2つの異性体間の $\Delta H=0$ と予測されるが $K_{193} \approx 1$ であるから ラセミ形回転異性体において 混合エントロピーを 相殺するような負のエントロピーをもつ事を示している。

(B) ラセミ形回転異性体における $J_{gem} = -18 \text{ Hz}$ という値は トルエンの $J_{gem} = -14.5 \text{ Hz}$ に比して絶対値が大きい。 J_{gem} は H-H 軸と π 電子の節平面とのなす角により変化するから、この事は メチレン基に 自由回転が存在していない事を示すと考える事ができよう。つまり低温においては (g) や (h) に示してあるように ベンジルのベンゼン環は 紙面に垂直に近い構造をしているものと思われる。分子模型の考察と一致する。

(C) 化合物 (c) の DNMR スペクトル から線中近似法によって求められた活性化パラメータを 以下に示す。

$$\Delta H_{278}^{\ddagger} = 9.0 \pm 0.5 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 16 \pm 2 \text{ e.u.}$$

$$E_2 = 9.6 \pm 0.5 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta G_{278}^{\ddagger} = 4.2 \pm 1.0 \text{ kcal/mole}$$

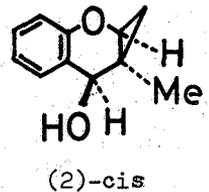
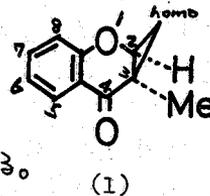
(広島大理) O山田寛史 花房昭静

Y はじめに

2級のシクロプロピルカルビニル系のエステル類の加溶媒分解反応に関しては多くの報告があり、その骨格構造のごくわずかの差異が反応性に大きな影響を及ぼすことが知られている。我々はこのような系の研究の一環として(1)のようなケトンと合成し、これをエーテル中LiAlH₄で還元して(2)を得た。これには水酸基と三員環とのあいだにcis, transの異性体が考えられるが、PMRスペクトルからは一方のアルコールのみが選択的に得られたと思われる。¹⁾ (2)の立体化学を知ることは、これを酢酸エステルとし、80%アセトン中で行った加溶媒分解反応の遷移状態や中間体炭素陽イオンの構造を推定するためには不可欠と思われる。²⁾ (2)と類似の骨格をもつ化合物の立体化学の問題へのとり組み方をみると、

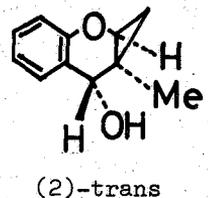
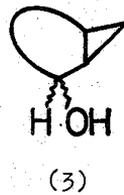
- (1) カルビニルのメチンプロトンの化学シフト
- (2) カルビニルプロトンのNOE
- (3) シクロプロピルメチレンのexo-H (外側)とカルビニルプロトンのlong range coupling

などが重要な手がかりとして注目されているようである。以下に我々の系への適用の結果について順次述べる。



YY カルビニルのメチンプロトンの化学シフトからの知見

(3)のような骨格をもつアルコールでは、カルビニルプロトンの性質に注目すると、三員環とcis位にあるプロトンの方が、そのエピマーに比べてより高磁場にシグナルを与えることが知られている。これはおそらく三員環の磁気異方性効果によるものが主な原因と考えられるが、このような例がかかり知られてきた結果、



Chemical Shifts (carbinylyl proton) in various systems like (3)

substrate						
cis	4.40	4.26	4.12	4.17	0.67	4.65 ⁴⁾
trans	4.14	3.73	3.05	3.48	2.32	3.92
Δδ	0.26	0.53	1.07	0.69	1.65	0.73

Chemical shifts are listed in δ (ppm) relative to tetramethylsilane; cis, trans refer to OH group.

Oやまおか ひろし・はなふさ てるきよ

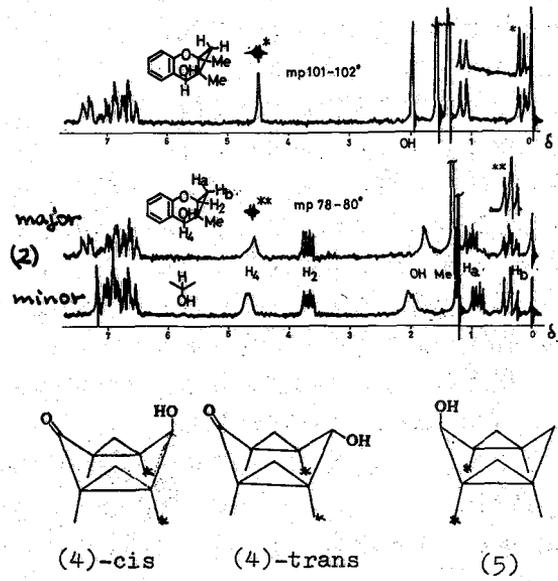
経験的にこの効果を定量化する試みもなされているようであり、³⁾この現象の適用範囲はかなり広いものと思われる。いくつかの例を前ページに示した。

さて、我々の系(2)では、(1)→(2)の還元は定量的にすすみ、得られた(2)を分別結晶とカラムクロマトを併用して検討した結果、(2)-^{cis}transの生成比は97:3であることがわかった。これらのPMRスペクトル(図1)から、(2)の場合のカルビニルプロトンのエポマーと比較した化学シフトの差 $\Delta\delta$ は0.15 ppmであることがわかった。この値は(3)の骨格をもつ種々の例と比べてみるとかなり小さいように思われる。これは(2)が6員環部分に-OHも含むことや、フェニル基と骨格にもっていることなどが原因となってカルビニルプロトンの化学シフトを決める要素が複雑にからみあったために、みかけ上 $\Delta\delta$ が小さな値を示したと考えると理解できようである。この $\Delta\delta$ と三員環の磁気異性に起因した結果と仮定すれば(1)→(2)の主生成物は(2)-transと考えられるが、他の方法による検討が必要と思われる。

YYY カルビニルプロトンの NOEを観測する方法

Gordonらは(4)でメチル基に照射してカルビニルプロトンのNOEを観測している。⁵⁾(4)-cisで16% (4)-transで8%はもっともらしい値と思われるが、これに対して(5)では期待されたNOEが観測されなかった。(4)に比べて(5)では6員環のflexibilityが増したからであろうと彼らは述べている。彼らの系の特色は、対称性がよいために照射したメチル基がtriple resonanceの形になることと思われる。(2)ではメチル基を照射したときtriple resonanceにはなり得ない。あまり大きな値は期待できないように思われる。現在までのところ満足すべき結果は得られていない。他の根拠が必要と思われる。

図1 PMR Spectra of Cyclopropyl Alcohol in CCl₄



YYY long range couplingの検討

図1において(2)の2種のスペクトルと比べてとき、最も顕著な相違の一つは、0.35 ppm付近のtripletにlong range coupling ($J=1 \text{ Hz (ca)}$)の有無が対照的にみられる点である。これがカルビニルプロトンとのものであることがdecouplingから確認できた。この現象は(2)のみでなく、同様にして合成したいくつかの化合物にもみられた。(2)の他に2位がメチルのも(主生成物)のPMRスペクトルを図1に示した。他の化合物においても同様な現象が常にみられた。従ってこのtypeのcouplingは我々の系ではかなり一般的な現象とみてよいであろう。図1で(2)の0.35 ppmのシグナルは結合定数の検討などからhomo-exo位(Hb)と帰属した。

トリオキシ-1,4-ナフトキノンとそのメチル誘導体のNMR
 スペクトル
 (島根大文理) ○曾我 治 室知 曉男 土井 秀俊

漢者はワサビ墨入病菌 (*Phoma wasabiae* Yokogi) がバレイショ煎汁培養液中で赤色針状のトリオキシ-1,4-ナフトキノンを生産することをみだし、その化学構造は2,5,7-トリオキシ-1,4-ナフトキノンであることを決定した。

この研究において、我々は8種のトリオキシ-1,4-ナフトキノンおよびその関連化合物を合成してNMR スペクトルを測定した。測定の結果、得られたニ、三の知見について報告する。

測定の対象にしたトリオキシ体を(図1)に示す。

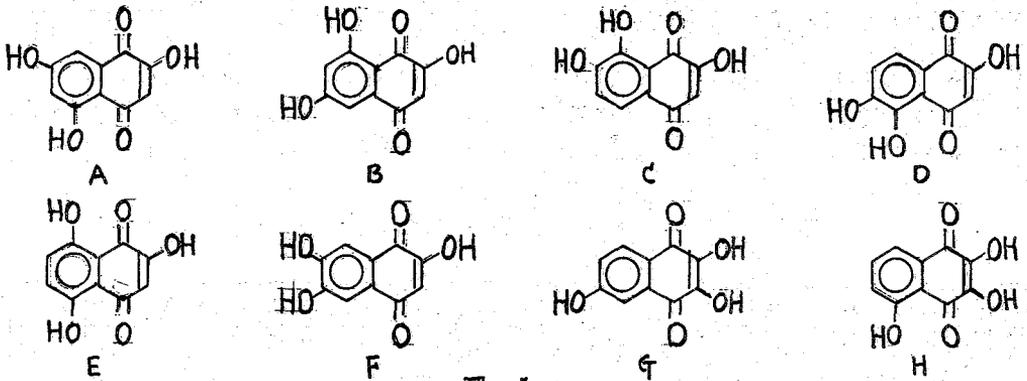


図 1

これら異性体は構造上、キノン環に1個の水酸基をもつもの(A, B, C, D, E, F), キノン環に2個の水酸基のあるもの(G, H)に大別され、さらに、ベンゼン環の水酸基がオルソ位(A, B)……グループIとメタ位(C, D)……グループII, パラ位(E, F)……グループIII とに分類される。

文献による²⁾ 1,4-ナフトキノンでは Peri 位の水素が低磁場に、2,3位の水素が高磁場にある(図2)。また、ナフトザリン(5,8-ジオキシ-1,4-ナフトキノン)では5,8位の水酸基が低磁場にある(図3)。ナフトアルプリン(2,5,8-トリオキシ-1,4-ナフトキノン)は2位の水酸基が観察されず、それぞれの chemical shifts が(δ, 溶媒 CDCl₃) 報告されている(図4)。

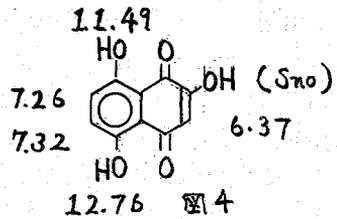
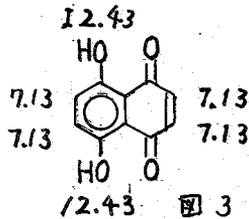
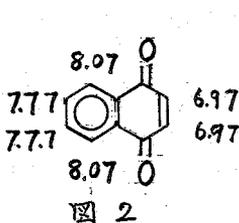


表1 トリオキシ-1,4-ナフトキノン (δ値)

ナフトキノ	3-H	5-H	6-H	7-H	8-H	2-OH	3-OH	5-OH	6-OH	7-OH	8-OH	J _{A,B}	H ₂	溶媒	備考
2,5,7-	6.11		6.61 _d		7.07 _d	8.42*		12.45 ^Δ		9.72*		68	2.5	(CD ₃) ₂ O	* broad
2,7,8-	6.14	7.46 _d	7.19 _d			Sno				Sno	Sno	56	8.5	"	Δ
2,5,6-	6.08			7.02 _d	7.06 _d	"		Sno	Sno			78	8.5	"	Sharp
2,5,8-	6.36		7.32 _d	7.21 _d		7.39*		12.69 ^Δ			11.44*	67	9.5	CDCl ₃	Sno
2,3,6-		7.39 _d		7.11 _g	7.85 _d	8.7?			Sno			57 78	2.5 8.0	(CD ₃) ₂ O	なし

表2 2-オキシジナトキシ-1,4-ナフトキノ (δ値)

ナフトキノ	3-H	5-H	6-H	7-H	8-H	2-OH	5-OMe	6-OMe	7-OMe	8-OMe	J _{A,B}	H ₂	溶媒	備考
5,7-	6.22		6.80 _d		7.33 _d	Sno	3.97	←	3.99		68	2.5	CDCl ₃	
6,8-	6.22	7.28 _d		6.66 _d		7.84*		4.00		4.00	57	2.5	"	
7,8-	6.28	7.92 _d	7.22 _d			7.52*			3.96	3.98	56	8.5	"	NOE
6,7-	6.22	7.50			7.53	7.36*		4.02	4.06		58	0	"	

表3 トリメトキシ-1,4-ナフトキノ (δ値)

ナフトキノ	3-H	5-H	6-H	7-H	8-H	2-OMe	3-OMe	5-OMe	6-OMe	7-OMe	8-OMe	J _{A,B}	H ₂	溶媒	備考
2,5,7-	6.04		6.76 _d		7.31 _d	3.88		3.97	←	3.99		68	2.5	CDCl ₃	NOE
2,6,8-	6.01	7.20 _d		6.64 _d		3.85			3.91		3.94	57	2.5	"	
2,7,8-	6.06	7.90 _d	7.10 _d			3.87				3.96	3.92	56	8.5	"	NOE
2,5,6-	6.06			7.14 _d	7.88 _d	3.87		3.98	3.91			78	8.5	"	
2,5,8-	6.36		7.32 _d	7.23 _d		3.82		3.95			3.95	67	9.0	"	
2,6,7-	6.01	7.42			7.46	3.86			4.00	4.00		58	0	"	NOE
2,3,6-		7.48 _d		7.11 _g	7.96 _d	4.11	4.05		3.92			57 78	2.5 8.5	"	

トリオキシ-1,4-ナフトキノンのスペクトルを(表1)に示す。明らかに構造に適応した水素のChemical shiftとSignalの形が観測された。2,3,6-トリオキシ体のスペクトルは明らかに異なった値を示している。観測されない水酸基については、現在検討中である。

2-オキシジナトキシ-1,4-ナフトキノ(表2)においても、水素は適応した値とSignalの形を示した。(しかし、グループIIの5,7-ジナトキシ体の6-Hと6,8-ジナトキシ体の7-Hは、やや高磁場にshiftしている。このことは(表1)においても認められ、かつ、(表3)においても同様に明らかである。

トリメトキシ体のうち、2,7,8-, 2,6,7-はNOEの観測により、7,8および6,7-位のメトキシが assignment され、同時に、5位、6位の水素(2,7,8-)と5位、8位の水素(2,6,7-)が決定された。(しかし、2,5,7-トリメトキシ体については、2位のメトキシは判定されるも、5位、7位のメトキシについては不明である。

一般にこれら異性体の水素は判定できるが、メトキシについては、さらに検討を要する。
 ○ カップリング定数に関しては、構造に適應した値が得られた。
 NOEの観測結果を図5に示す。

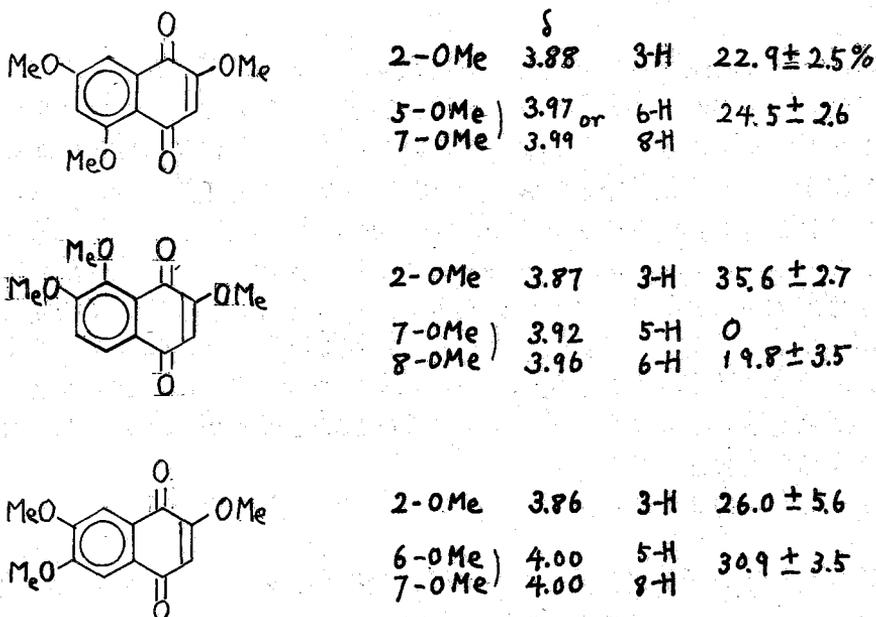


図 5

1) 未発表

2) R. E. Moore, P. J. Scheuer, J. Org. Chem., 31, 3272 (1966).

(埼玉大理工) ○恒次文介 佐藤 勝 海老根誠治
(日電バリアン) 佐藤至朗 串田克彦

1 メトキシナフタレン15種類のCMRを測定し、化学シフト値の帰属をおこない、それらと置換基の数および位置との相関関係について検討し、さらに基底状態における電子状態について若干の考察を試みた。

2 試料はすべて実験室的に合成あるいは精製したものをを用いた。CMRの測定はVarian社製NV-14型高分解能NMR測定装置(15.7MHz)によりCW法(連続波法)およびFT法(パルス法)によっておこなった。CW法の場合にはC-7024積算機により積算し、FT法の場合にはNV-124型フーリエ変換用システムを用いた。測定はすべてPND(*proton noise decoupling*)を援用し、必要な場合にはCWデカップリング(*off-resonance decoupling*)を併用した。CW法ではロック信号用にC-13濃縮CH₂Iをキャピラリーに封入したものをを用い、FT法では測定溶媒CDCl₃の²Dを用いた。いずれの場合もTMSを内部標準に用いて化学シフトを求めた。試料管は8mmφNMR試料管を使い、固体試料については20~30%のCDCl₃またはCHCl₃溶液を用い、溶けないものについては飽和溶液を用いた。また液体試料は*neat*のまま測定を行なった。

PMR(60MHz)の測定は5% CDCl₃ 溶液を用いておこなった。

3 化学シフト値の帰属は全データの相互比較およびメトキシベンゼン類¹⁾との比較によりおこなった。その結果をTABLE 1に示した。

メトキシ基の化学シフト値は通常55.0~56.3 ppmの範囲内にあるが、2位のメトキシ基が1,2位にあって隣接しているときは1位のメトキシ基は67.2~67.6 ppmへ2位のメトキシ基は59.7~61.7 ppmへそれぞれ低磁場シフトする。しかし、同様に隣接していても2,3-あるいは1,2,3-トリメトキシナフタレンの3位のメトキシ基は通常の範囲内にある。PMRスペクトルではこれらメトキシ基の差異は判然としない。

一般にメトキシ基のついている炭素はメトキシ基の数の増加と共に高磁場シフトし、この効果はメトキシ基が同一のベンゼン環についているときに大きい。2位のメトキシ基が隣接している場合には特徴ある高磁場シフトをし、 $\delta(C-1)$ が特に顕著である。2位以上のメトキシ基がある場合には *lone pair* が互いに共軌できる位置にあるときの方が、そうでないときよりも高磁場シフトする。1,3-ジメトキシナフタレンの予は例外である。1,8-ジメトキシナフタレンは普通の $\delta(OCH_3)$, $\delta(C-7)$, $\delta(C-8)$ を示し、パリ位にある2位のメトキシ基間の相互作用がほとんどないことを示唆している。

つねつぐじょうすけ・さとうまさる・えびねせいじ
さとうしろう・くしだかつひこ

TABLE

Carbon-13-Shieldings in a Series of Methoxy Substituted Naphthalenes ^{a)}

Substituents	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-4a	C-8a	OCH ₃	OCH ₃ ^{b)}
Nil	128.6	126.5	126.5	128.6	128.6	126.5	126.5	128.6	133.6	133.6	—	—
α-Methoxy	156.8	104.9	123.3	114.7	128.7	127.5	127.2	126.3	136.0	127.2	55.8(1)*	3.98
β-	106.7	158.6	119.6	124.5	129.9	127.3	127.8	130.2	128.6	135.6	55.7(2)	3.72
1,2-Di	143.9	149.1	116.1	121.9	128.4	124.9	124.9	126.7	130.5	129.9	61.3(1)	4.01
1,3-	157.8	98.5	159.7	100.0	128.3	128.0	124.2	123.5	136.8	123.3	57.1(2)	3.99
1,4-	150.7	104.2	104.2	150.7	126.9	123.0	123.0	126.9	127.5	127.5	55.7(1)	3.97
1,5-	155.2	104.5	125.0	114.2	155.2	104.5	125.0	114.2	126.6	126.6	55.4(3)	3.90
1,6-	155.6	101.9	123.6	117.4	105.8	158.0	119.2	126.6	136.0	120.8	56.3(1)	3.96
1,7-	154.3	100.2	123.2	118.8	128.8	119.9	157.2	104.1	129.7	126.3	56.3(4)	3.96
1,8-	156.8	106.1	126.0	120.6	120.6	126.0	106.1	156.8	116.4	136.2	55.5(1)	3.98
2,3-	107.0	150.5	150.5	107.0	127.2	124.8	124.8	127.2	129.9	129.9	55.5(5)	3.98
2,6-	106.0	155.8	118.7	127.9	106.0	155.8	118.7	127.9	129.5	129.5	55.1(1)	3.98
2,7-	105.2	158.0	115.9	128.9	128.9	115.9	158.0	105.2	124.2	135.8	55.1(6)	3.91
1,2,3-Tri	140.7	147.7	152.7	102.3	126.2	123.4	121.5	125.4	130.6	124.2	55.1(7)	3.91
1,2,4-	138.1	149.6	96.6	153.7	122.1	123.5	124.4	127.9	122.7	130.6	61.2(1)	4.07
1,2,3,4-Tetra	143.8	144.1	144.1	143.8	125.0	121.4	121.4	125.0	125.4	125.4	60.9(2)	4.00
											55.6(3)	4.00
											61.6(1)	4.02
											57.7(2)	3.95
											56.1(4)	4.02
											61.3(1)	4.06
											61.1(2)	4.03
											61.1(3)	4.03
											61.3(4)	4.06

a) δ_c , ppm from TMS.b) δ_m , ppm from TMS.

* Brackets indicate positions.

3級炭素における化学シフト値の加減性は良くない。

4級炭素 δ_a , δ_a の化学シフトとメトキシ基の数との間には良好な線型関係があり、次のような式が得られた。

$$\delta_{a, \alpha} = 131.8 - \sum_{\alpha, \beta} \Delta_{\alpha, \beta} \quad (\text{誤差 } \pm 2.6 \text{ ppm})$$

$\delta_{a, \alpha}$; メトキシナフタレンの炭素 δ_a または δ_a の化学シフト

$\Delta_{\alpha, \beta}$; ナフタレンと α -または β -メトキシナフタレンの δ_a あるいは δ_a の炭素間化学シフトの差

また、和($\delta_{a\alpha} + \delta_{a\beta}$)はメトキシ基の数と共に準直に増加する。これらの事実は、ナフタレン環へメトキシ基が置換することによって4級炭素 δ_a , δ_a 上へ電子がdriftする傾向があることを示しているものと解釈される。

ナフタレン骨格のA環(被置換環)およびB環(非置換環)内の全炭素の化学シフト値の和をそれぞれ δ_A , δ_B とすると、 $\delta_A / (\delta_A + \delta_B)$, $\delta_B / (\delta_A + \delta_B)$ はそれぞれメトキシナフタレンA環およびB環の炭素骨格上の部分電子密度をあらわす。これらの値をメトキシ基の数に対してプロットし、最小二乗法により線を引き、相関式

$$\delta_B / (\delta_A + \delta_B) = 51.32 - 0.94n \quad (n=1, 2, 3, 4) \quad (\text{誤差 } \pm 0.3)$$

を得る。環電流効果は1であると考えられるので、ここでは考慮しなかった。²⁾ この勾配から被置換環と非置換環とではメトキシ基1個について約1%の電子分布の偏りのあることがわかった。

これらのことから、メトキシ基を有する環上の電子は炭素 δ_a または δ_a , あるいは両者を通して非置換環上へ流れこく。³⁾ メトキシ基1個について約1%の電子の偏りを生ずることが明らかとなった。

このように、全化学シフト値を比較することは、置換基を有する環または有さない環によるannellation効果を評価するのに有効な方法と思はれる。

文献

- 1) P.C.Lauterbur, J.Amer.Chem.Soc., 83, 1846 (1961).
K.S.Dhami and J.B.Stothers, Can.J.Chem., 44, 2855 (1966).
- 2) A.J.Jones, P.D.Gardner, D.M.Grant, W.M.Litchman and V.Boekelheide, J.Amer.Chem.Soc., 92, 2395 (1970).
R.H.Levin and J.D.Roberts, Tetrahedron Letters 1973, 135.
- 3) J.Tsunetsugu, S.Itô, H.Ohtani, T.Nishida and K.Kushida, The Third International Congress of Heterocyclic Chemistry Abst., P 523 (Sendai Japan, August 1971).

エポキシレジンのNMRスペクトル—塩素, ならびに臭素置換ビスフェノールA型レジンの¹H, ならびに¹³CのNMRスペクトル
 (日立・日立研)・植田 豊一, 多田 律郎
 (日立・那珂) 藤枝 邦美

(1) 緒言

エポキシレジン, なかでもビスフェノールAのジグリシジルエーテルは電気, 電子機器の絶縁, ならびに構造材料として広く活用されている。このレジンの化学構造をNMRスペクトルを用いて研究した例は少なく, 特にハロゲンと置換したビスフェノールAのジグリシジルエーテルに関する研究は見当たらない。そこで今回, 塩素ならびに臭素置換のビスフェノールAのジグリシジルエーテルの¹H, ならびに¹³CのNMRスペクトルを測定し, その識別を試みた。

(2) 実験方法

測定した試料はビスフェノールA (BisA), テトラクロルビスフェノールA (Cl-BisA), テトラブロムビスフェノールA (Br-BisA), をしてこれらのジグリシジルエーテル (D.G.E) である。BisAは東京化成K. K.の試薬特級をCl-BisA, およびBr-BisAは同社試薬を用いた。BisA, Cl-BisA, Br-BisAのD.G.Eは市販品をそのまま用いた。純度は全て¹HのNMRスペクトルを用いて確認した。¹Hのスペクトルは日立R-20B型(60MHz), およびR-22型(90MHz)を用い, ¹H および¹⁹F external lock方式で測定した。溶媒は全2アセトン-d₆を用い約0.4 mol/lの濃度で測定した。¹³CのスペクトルはR-22型(22.633MHz)を用い¹⁹F external lock方式の高周波掃引によって測定した。化学シフトは全2¹H wide decouplerにより¹H全領域をdecoupleしたスペクトルより求めた。溶媒はアセトン(一部エタノール)を用い, 約2 mol/lの濃度で測定した。各シグナルの化学シフトは周波数カウンターで直読し, 溶媒に用いたアセトンのメチル基(一部エタノールのメチル基)からの値を求めた後, TMS基準の値として表示した。なおアセトン, およびエタノールのメチルはTMS基準でそれぞれ30.5, 18.3 ppm示した。

(3) 結果とその検討 その

図1にビスフェノールA, およびジグリシジルエーテルの構造式を示す。Cl-BisA, Br-BisA, およびそれぞれのD.G.Eは図1(a), および(b)の3, 3', 5, 5'位にCl, またはBrが置換したものである。

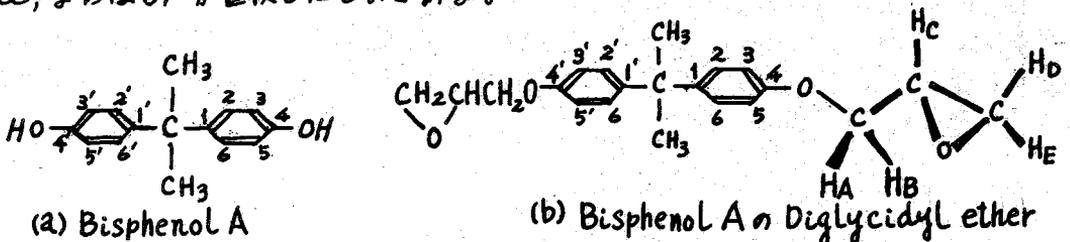


図 1

うえだといち・たどりつを・ふじえだくによし

次に、表1および表2に6種の化合物の¹Hおよび¹³Cの化学シフトを示す。また表3に¹H~¹Hのスピン結合定数を示す。¹³Cの化学シフトは全て Single Scan スペクトルから求めた。

表1 Bisphenol A, ならびにその誘導体の¹Hの化学シフト(ppm)

化合物	H _{2,6}	H _{3,5}	H _A	H _B	H _C	H _D	H _E	CH ₃
Bis A	7.06	6.74	—	—	—	—	—	1.59
Cl-Bis A	7.23 (Δ0.17)	—	—	—	—	—	—	1.67 (Δ0.08)
Br-Bis A	7.28 (Δ0.22)	—	—	—	—	—	—	1.63 (Δ0.04)
Bis AのD.G.E	7.09	6.79	4.21	3.81	3.27	2.77	2.65	1.61
Cl-Bis AのD.G.E	7.30 [Δ0.21]	—	4.25 [Δ0.04]	3.96 [Δ0.15]	3.37 [Δ0.10]	2.79 [Δ0.02]	2.63 [Δ0.02]	1.70 [Δ0.09]
Br-Bis AのD.G.E	7.52 [Δ0.22]	—	4.21 [Δ0]	3.99 [Δ0.18]	3.42 [Δ0.15]	2.85 [Δ0.08]	2.75 [Δ0.10]	1.70 [Δ0.09]

* () 内の値はビスフェー
ルAとの差。
** [] 内の
値はビスフェー
ルAのD.G.E
との差。

表2 Bisphenol A, ならびにその誘導体の¹³Cの化学シフト(ppm from TMS)

化合物	C ₁	C _{2,6}	C _{3,5}	C ₄	φ-O-CH ₃	CH	CH ₂	φ-C-φ	CH ₃
Bis A	142.6	128.0	115.1	154.9	—	—	—	41.8	31.3
Cl-Bis A	143.6 (Δ1.0)	127.3 (Δ0.7)	122.2 (Δ7.1)	147.6 (Δ7.3)	—	—	—	42.2 (Δ0.4)	30.5 (Δ0.8)
Br-Bis A	144.5 (Δ1.9)	130.8 (Δ2.8)	111.0 (Δ4.1)	149.0 (Δ5.9)	—	—	—	42.3 (Δ0.5)	30.5 (Δ0.8)
Bis AのD.G.E	144.3	128.3	115.0	157.4	70.0	50.5	44.6	42.2	31.5
Cl-Bis AのD.G.E	148.0 [Δ3.7]	129.3 [Δ1.0]	128.1 [Δ3.1]	150.1 [Δ7.3]	75.6 [Δ5.6]	50.3 [Δ0.2]	44.4 [Δ0.2]	43.2 [Δ1.0]	30.5 [Δ1.0]
Br-Bis AのD.G.E	149.0 [Δ4.7]	131.9 [Δ3.6]	118.5 [Δ3.5]	151.8 [Δ5.6]	75.5 [Δ5.5]	50.3 [Δ0.2]	44.6 (0)	42.8 [Δ0.6]	30.5 [Δ1.0]

最初にベンゼン環の¹H, ¹³Cについて述べる。表1でCl, Br置換体のH_{2,6}は未置換体に対して約0.2 ppm 低磁場シフト(以下, low 0.2と略)している。早水ら¹⁾の値を用いて加減則を適用するとCl置換体は0.41 ppm 高磁場シフト(以下,

high 0.41 と略。)し, Br 置換体は low 0.16 する筈である。Br 置換体では一致するが, Cl の場合は 0.6 ppm も異なっており, 加成則が成立しないことを示している。次に, C_{2,6} の化学シフトを表 2 により比較する。未置換体に比べて Cl-BisA およびその D.G.E はそれぞれ low 0.7, low 1.0 シフトしており, Br-BisA およびその D.G.E は low 2.8, low 3.6 シフトしている。都野らの値 (DMSO 溶液) を用いて加成則を適用すると Cl 置換体は high 1.0, Br 置換体は low 2.3 である。Br の場合は約 1 ppm の誤差で一致しているのに対して, Cl 置換体では差 2 ppm とやや誤差が大きい。次に置換位置である C_{3,5} を比較する。BisA に対する Cl-BisA, Br-BisA の差はそれぞれ low 7.1, high 4.1 である。これらの値は加成則による値, low 7.1, high 3.9 と極めて良く一致する。ところがそれぞれの D.G.E を未置換体の D.G.E と比較すると low 13.1, low 3.5 と, ともに 7 ppm も異なった結果を示している。次に C₄ をみると加成則による値と全く異なる。加成則からは Cl 置換体は low 0.3, Br は low 6.4 である。実験値は Cl 置換体は 7, Br 置換体は 6 ppm それぞれ high シフトしており, 異常なシフトをしている。C₁ は, Cl の計算値は low 3.8, Br では low 4.8 である。それぞれの D.G.E は計算値と極めて良い一致を示した。

表 3 Bisphenol A 誘導体の H のスピン結合定数 (Hz)

化合物	J _{2,3} (ortho)	J _{A,B}	J _{D,E}	J _{A,C}	J _{B,C}	J _{D,C} (cis)	J _{E,C} (trans)
BisA の D.G.E	9.0	11.3	5.2	2.9	5.9	4.1	2.9
Cl-BisA の D.G.E	—	11.0	5.1	3.5	5.9	4.2	2.6
Br-BisA の D.G.E	—	10.7	5.3	3.7	5.9	4.1	2.4

次にメチン, メタレンについて述べる。表 1 で HA, HB を比較する。前者が変化しないのに対して後者は low に約 0.2 シフトしているのは興味深い。オキシラン環の HC はそれぞれ low に 0.1 ~ 0.15 シフトしている。しかし, HD, HE は Br 置換体の場合 low に約 0.1 シフトしたのに対して Cl では変化が極めて少ない。置換基の差が明らかに出てくる。¹³C のシフトをみると, -O-CH₂ は両置換体ともに low 5.5 シフトしているのに対して, オキシラン環の CH, CH₂ はほとんど変化していない。Cl, Br 置換による電子密度の変化は -O-CH₂ まですぐ, オキシラン環は変化していないものと推定される。ところで -O-CH₂ の ¹³C がかなり low シフトしたことから HA, HB ともに low シフトすることが予想されるが, 変化したのは HB のみで HA がほとんど変化していない。これは HA, HB の立体配座が Cl や Br の置換によって変化し, HA はベンゼン面上に要位した結果, ベンゼン環の反磁性効果を強く受けたものと推定される。J_{A,C} は Cl 置換体では 0.6 Hz, Br の場合は 0.8 Hz 増加しており, このことから Cl や Br 置換によって分子構造が変化したことを裏づけられた。更に検討してゆきたい。[文献(1)早水他, 第 6 回 NMR 討論会予稿集(2)都野他, 第 10 回 NMR 討論会予稿集。]

(東北大非水研) ○藤原英明, 吉田信行, 熊野勝文, 池上恒男
(日立那珂) 藤枝邦美

前報¹⁾では, ジメチルスルホキシド(以下DMSOと略) 中における数種のカルボン酸のOHプロトンの希釈シフト曲線が, 特徴的なV型となることを報告した。その後, 2:1 Complexを生ずる溶媒が, 二酸塩基の中にあるのではないかと予想し, 今回の, N, N-ジメチルアセトアミド(以下DMAと略) について同様な測定を行った。その結果, カルボン酸-DMA系についても, DMSO系と同じく, V型の希釈シフト曲線が得られた。

試料の精製・混合の方法は前報と同じである。NMR測定は日立製R-20B(60MHz)にて行い, シフトは掃引幅60Hzで周波数カウンターにて0.1Hzまで読んだ。測定温度は35°Cである。DMAの精製は次のようにして, shielded system内で行った。約1/3量のトルエンを加え, 低沸点留分をBaO上を通し蒸留釜へ戻す方式で循環脱水を行った後, トルエンを減圧蒸留により取り除いた。

カルボン酸-DMA系のOHプロトンの希釈シフト曲線を図1と2に示す。Xは酸のモル分率である。図が示す通り, V-Curveは, プロピオン酸とイソ酪酸については明瞭であるが, 酢酸とTFAでは, 高磁場側への凹みが無くなっている。これは, 酸の,

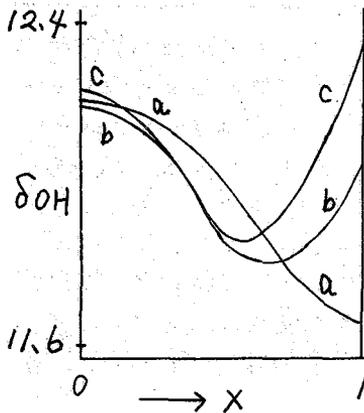


図1. カルボン酸-DMA系
a: 酢酸
b: プロピオン酸
c: イソ酪酸

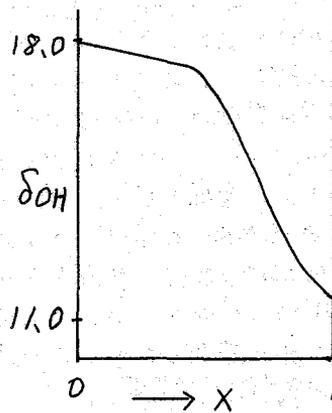


図2. TFA-DMA系

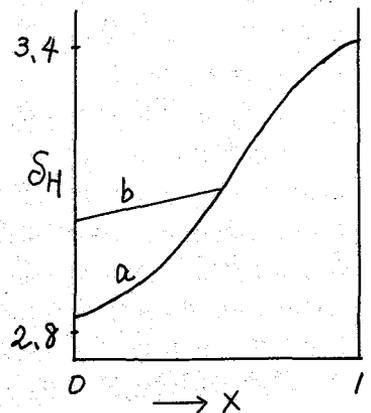
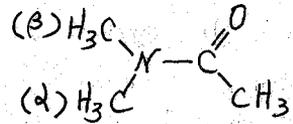


図3. TFA-DMA系
の α -CH₃のシフト。
a: β -CH₃
b: α -CH₃

ふじわらまであき, よしたのぶゆき, くまのまさふみ, いけのうえつねを,
ふじえだくによし,

neat のシフトと δ_0 (無限希釈でのシフト) との差が大きいため、その傾斜に隠れたものを解釈できる。

DMA の $N-CH_3$ のシフトは、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸との系では、 X が大きくなるに従い低磁場シフトする。変化幅は、 $\beta-CH_3$ が 0.1 ppm 、 $\alpha-CH_3$ が 0.05 ppm 程度である。ところが TFA との系では、図 3 に示したように変化し、 $0.5 \leq X$ では、 $N-C$ 結合の周りの回転が自由になる過程が認められる。



DMA の $COCH_3$ 基の吸収は、neat では、図 4・a の如く broad であるが TFA との系で X が 0.5 を越えると、次第に微細構造が明瞭になり、 $X = 0.95$ では、図 4・b のように $N-CH_3$

プロトンと coupling した多重線が観測される。

アルコール-DMA 系の OH プロトンの希釈シフト曲線は、図 5 のように、2-クロロエタノールを除いては、無極性溶媒で薄めた場合と同様に、 X が減少するに従い、高磁場側へシフトする。これに反し、2-クロロエタノールは酸性が強いためか低磁場シフトし、低濃度領域におけるカルボン酸の希釈シフトに属した形を示す。

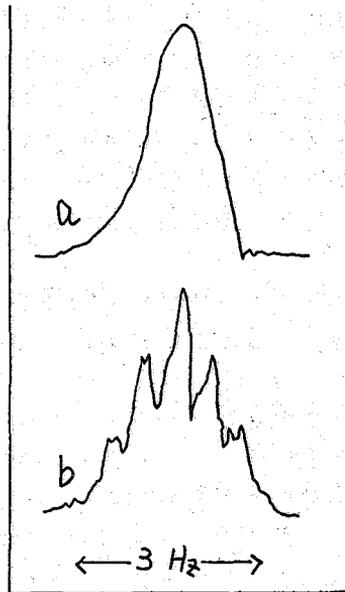


図 4.

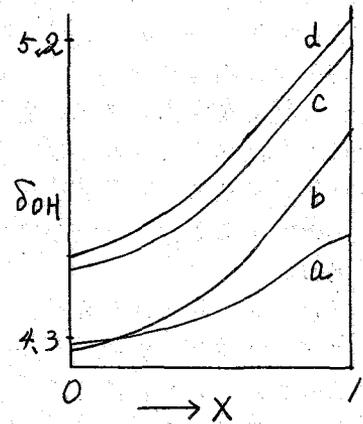
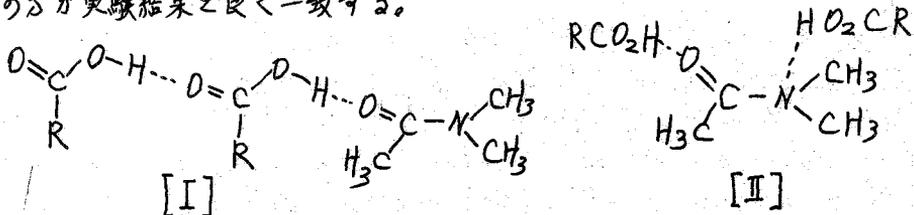


図 5. アルコール-DMA 系
 a: t-ブチルアルコール
 b: メチルアルコール
 c: イソプロピルアルコール
 d: エチルアルコール

DMSO 系と同じく、カルボン酸は DMA と $1:1 \text{ complex}$ と $2:1 \text{ complex}$ を生成すると仮定する。 $2:1 \text{ complex}$ の構造としては、酸の open dimer の endo proton が DMA に水素結合している場合 (下の [I]) と、二つの酸が各々、別個に DMA と水素結合している場合 ([II]) とが考えられるが、前報でも述べたように、[I] の方が実験結果と良く一致する。



DMAは、酸性プロトンを持つ溶媒中では、N-C結合の周りの回転障壁が増加する事実から、O原子の方がN原子よりも水素結合し易いとされている³⁾。従って、図3のXが0.5より大きい領域でN-C結合が自由回転を示すのは、N原子が水素結合して、自由回転可能な2:1 complexの割合が増加するためと解釈される。前述したCOCH₃基の吸収の微細構造の変化は、N原子のSP³とSP²混成の相違(対称性の差)によると考えられるが、Jについての報告は今のところ見あたらないので、今後実験をする予定である。

図2のTFA-DMA系において、X ≤ 0.4の領域では、OHプロトンの希釈シフトは、Xに対し殆ど直線的に変化している。これはDMSO系と共通した現象である。図3から、X ≤ 0.45では、N-C結合の周りの回転が束縛されているから、一つの見方として、Xが0.4以下と以上での希釈シフト曲線の形の差違を、アミドの内部回転の自由度の変化に関係付けることができる。内部回転の自由度の変化は、電子分布や立体効果の変化と密着な関係にあり、塩基性に変化をきたすことは十分考えられる。同じ見方を、DMSOに適用するならば、S原子のピラミッド型結合の反転を考えることが出来る。DMSOの場合、光学活性なスルホキンドが酸性溶液中でラセミ化することと関連しており興味がある。これらの点については、温度変化等により、さらに詳しく検討する予定である。

アセトン、DMSO等がアルコールのOH吸収の微細構造を明確化することは、良く知られているが³⁾。今回の測定結果から、DMAを明確化への寄与が顕著であることが分かった。メタノール-DMA系では、X = 1.0, 0.9, 0.83の三点以外では、微細構造が観測され、特にX ≤ 0.5では、鋭い多重線が得られた。Kanekar et al.⁴⁾の測定では、微細構造が出なかったのは、DMA(或は、メタノール)中の不純物のためと考えられる。今回用いたDMAにも、まだ微量の電解質不純物が残留しており、エチルアルコールやイソプロピルアルコールの場合、Xが0.95 ~ 0.75の領域でOHの微細構造が消え、broad singletが観測された。しかし、希釈シフト曲線が微細構造の見られる領域と、そうでない領域で連続と見なされることから、希釈シフト曲線に大きな影響を与えていないと推察される。

DMSOやDMAとカルボン酸との系では、OHプロトンの希釈シフト曲線は、L型になることが分かったが、今後、代表的な二酸塩基(ピラジン、ピペラジン)に就いても、同様な実験を行い、如何なる場合にL型となるかさらに検討する予定である。

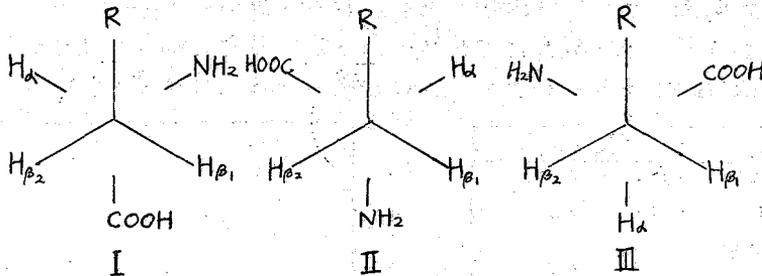
文献

- 1) 藤原他、第14回NMR討論会要旨集 P33 (1972)
- 2) A. Carzolari et al.; J. Chem. Soc. B. 1970. 555
- 3) 小林他、構造化学討論会要旨集 P59 (1959).
D. L. Chapman et al.; J. Am. Chem. Soc. 86 1256 (1964)
- 4) C. R. Kanekar et al.; Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A. 66 189 (1966)

(味の素中研) 申斐荘正恒、[○] 鮎坂勝美

一般にいかなる複雑な蛋白質も20種類程度のアミノ酸のつながりで構成されており、その複雑な立体構造は、それを構成しているアミノ酸の一次配列によって定まる。従って、アミノ酸の配列が蛋白質の立体構造にどのような影響を与えるか、言い換えれば、ある与えられた蛋白質のアミノ酸配列はどのような立体構造に対応するのかを研究することが、蛋白質研究の基礎の一つであることは、疑いのないことである。

高分解能NMRは、既に蛋白質の立体構造の極めて強力な研究手段であると認識されている。しかしながら、少なくとも現在のところ、アミノ酸→オリゴペプチド→合成ポリペプチド→蛋白質というオーソドックスな研究展開は十分な成功をおさめていない。その理由の一つには、簡単なペプチドはもちろんのこと、 α -アミノ酸の立体構造の研究に重大な欠陥があったことによると思われる。即ち鎖状 α -アミノ酸は溶液中、3つの回転異性体、I、II、III、として存在していると考えられる。



NMR から得られる $J_{\alpha\beta_1}$, $J_{\alpha\beta_2}$ を用いることによって、次の(1)式及び(2)式から、I、II、III、の存在確率を求めることができる。

$$P_I = (J_{\alpha\beta_1} - J_g) / (J_2 - J_g) \quad \text{--- (1)}$$

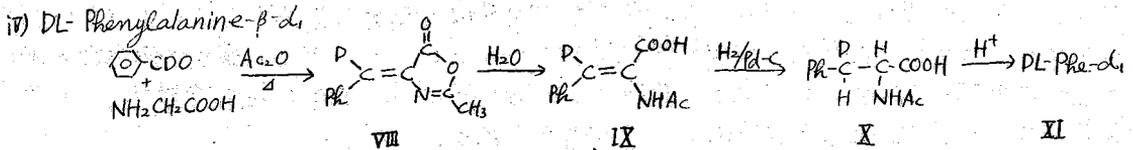
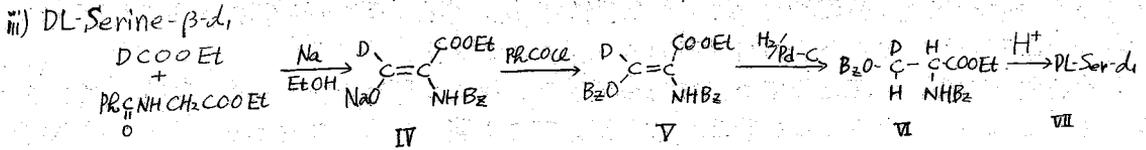
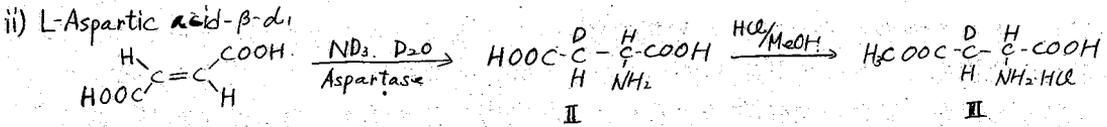
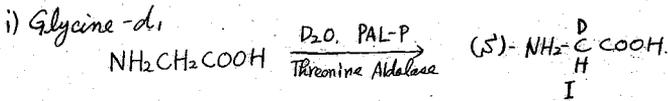
$$P_{II} = (J_{\alpha\beta_2} - J_g) / (J_2 - J_g) \quad \text{--- (2)}$$

しかしながら $\delta_{\beta_1} \approx \delta_{\beta_2}$ であるようなスペクトルを与える場合には、独立に $J_{\alpha\beta_1}$, $J_{\alpha\beta_2}$ を求めることはできないし、又コンピューターを駆使して、2つの Vicinal Coupling constant を得たとしても、どちらが $J_{\alpha\beta_1}$ で、どちらが $J_{\alpha\beta_2}$ であるか帰属することはできない。このようなあいまいさは、ペプチドになると、さらに増し、アミノ酸が n 個つながっているペプチドでは、たとえすべてのアミノ酸残基の側鎖プロトンのスペクトルがとけたところで 2^n 倍のオーダーにひろがってしまう。

このような問題を解決するために、我々は立体選択的に重水素を導入されたアミノ酸を合成し、それらをつなげたオリゴペプチドの立体構造を求め、アミノ酸配列と立体構造の関連を探ることを計画した。本報では主として、アミノ酸のイオン状態における各回転異性体の存在比の変化を求め、それらの比を決定する原因について考察した。

かいのしょうまさつね、あじさがかつみ。

撰択的に重水素化されたアミノ酸は次のようなルートにより調製した。¹⁾



I 及び II の絶対配置については既知である。²⁾ IX は X線解析の結果からシス構造であることが報告されており³⁾ X, Xの構造は D を H に置き換えた化合物の ¹³C NMR スペクトルで $J_{\text{H-C}^{\text{D}}\text{COOH}}$ が 2.2 Hz であることからシス化合物であることが明らかになった。³⁾

Compound	$J_{\text{H-C}^{\text{D}}\text{COOH}}$
$\text{H-C}^{\text{H}}=\text{C}^{\text{D}}\text{H-COOH}$ シス	7.6 Hz
$\text{H-C}^{\text{H}}=\text{C}^{\text{H}}\text{H-COOH}$ トランス	14.1
$\text{H-C}^{\text{H}}=\text{C}^{\text{D}}\text{H-COOH}$ PR NHCOCH ₃	7.0
$\text{H-C}^{\text{H}}=\text{C}^{\text{D}}\text{H-COOH}$ B ₂ O NHcoph	2.2

さらに Pd-C を触媒とする接触還元は、シス付加であることが知られているので VI 及び X の構造は一義的に決定される。

次にアスパラギン酸の NMR スペクトルを種々の pD 領域で測定し、さらに上の方法で調製したアスパラギン酸 β - d_1 のスペクトルと比較しシグナルの帰属を行なったところ図-1 のような結果が得られた。

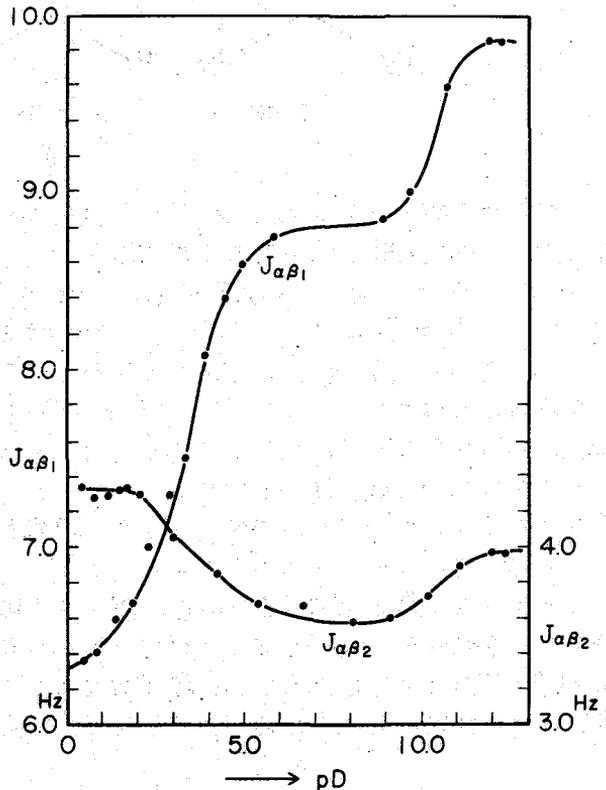


図-1 L-アスパラギン酸の $J_{\alpha\beta 1}$, $J_{\alpha\beta 2}$

ここで得られた $J_{\alpha\beta_1}$, $J_{\alpha\beta_2}$ の値から (1)式及び(2)式に従って各コンホメーションの存在比率を求めると図-2 のようになる。図-2 において強酸性側では、Ⅲの異性体が多く、Ⅰ及びⅡは少ないが、これは酸性状態では、アミノ基は $-\text{NH}_3^+$ 、カルボキシル基は $-\text{COOH}$ になっており、極性基が一方に集まる構造が安定であるためと考えられる。中性付近ではカルボキシル基は $-\text{COO}^-$ になるために、カルボキシレートイオン同士の反発により、Ⅲが減少しⅠが増加する。この段階では、 $-\text{NH}_3^+$ と COO^- との間の静電的相互作用のため、Ⅲもある程度安定化されているが

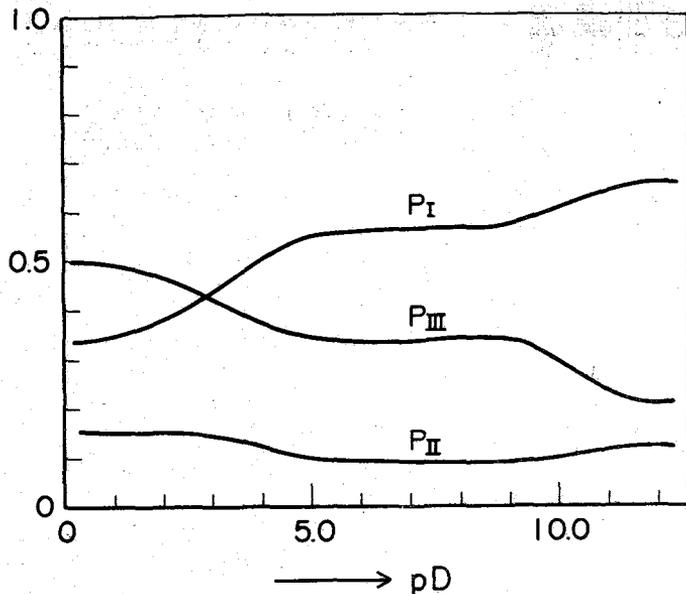


図-2 L-アスパラギン酸の回転異性体の存在比の変化。

アルカリ性になるとアミノ基の脱プロトン化のためⅢはさらに減少し、逆にⅠが増加すると推察される。

このことは、 β 位のカルボキシル基をエステル化した β -メチル-L-アスパラギン酸についての結果と合わせて考えるとよく理解できる。(図-3) 酸性側では $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$ で L-アスパラギン酸と変わらないが、中性、アルカリ性では、陰イオン間の反発がないために立体的反発のみによりⅢが減少し、Ⅰが増加するものと考えられる。

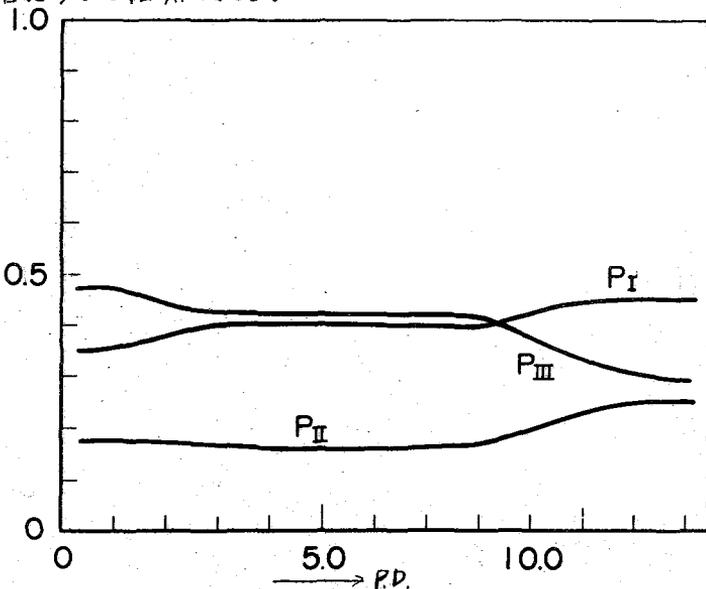


図-3 β -メチルアスパラギン酸の回転異性体の存在比変化。

このように立体構造的な重水素化アミノ酸を用いることにより、2つの β 位水素の帰属ができより詳細な知見が得られる。

他に DL-フェニルアラニン、DL-セリン、時間が許せば グリシン-d₁ を含むジペプチドの立体構造についてもべる。

- 参考文献
- 1) 和田昭允 編, NMRの生体高分子への応用, 92頁
 - 2) H.C. Dunathan, Adv. Enzymology, 35 77 (1971)
N. Tamiya, T. Oshima, J. Biochemistry 51 78 (1962)
 - 3) K. Brocklehurst, Chem. Commun. 632 (1972)
 - 4) K.M. Greeley, J.H. Goldstein, J. Mol. Spectroscopy, 37 252 (1971)

特別講演

NMR標準試料の測定結果の集計

(東工試) 早水 紀久子

特別講演

結晶水の化学構造 (阪大産研) 桐山 秀子

無機物、有機物を問わず、物質と水との相互作用は多くの化学反応に関与し、その結合状態を明らかにするために膨大な研究があらゆる手段を駆使して進められている。結晶水の化学構造の解明は、水溶液の凝結体の構造という意味で化学における基本知識として要求されるが、回折結晶学の手段では中性子回折をまたなければ、十分信用しうる成果がえられにくい。

広幅NMRが結晶水の構造解析に役立てられた Pake (1948) の業績以来、数多くの研究例がある。他の構造解析手段と相まって、現在では結晶水の静的分子配置に関して、一応まとまった分類も可能となった。また、NMR法は動的分子配置に関する有力な情報を与えるものとして、これまでも結晶のみでなく、分子性結晶内の分子運動の究明に広く利用されており、水素結合の関与する強誘電性相転移の研究にも、もはや欠くことのできない手法となった。とくに、動的分子配置の解析には、パルス法NMRが有効である。近來になつて、装置の開発がすすみ、市販されるに及んで、信頼できる結果が集積されつつある。

他方、中性子回折による三次元結晶構造解析のデータも相ついで発表され、==しほらしくは、動的分子配置を対象とする結晶水の化学構造の研究は着実に進められることであらう。もちろん、これらの手段以外の赤外吸収、ラマン散乱など、 F_2 中性子線の非弾性散乱の解析結果との対応づけによつて、矛盾のない結論へ導くことが必要であるが、簡単な構造をもつ、重要な物質についての成果から期待すべであらう。

本講演では、NMRによる、これまでの結晶水に関する研究の概観を紹介し、我々の研究室における最近の成果を報告するとともに、将来への展望をふまえて、次の項目に分けて述べる。

1. 結晶水の動的分子配置と結合による分類 — Bauo の静電ポテンシャル法、電子対配置に着目した Chidambaram の分類法。
2. 含水結晶のH共鳴 — 酸か、塩基か、結晶水かの化学構造の決定、静的分子配置 (プロトンの位置) の決定と分子運動 (動的分子配置)
3. 結晶水のD共鳴 — 核四極子効果を利用した静的、動的分子配置の決定、水素結合の強弱
4. 水および氷における分子運動と核磁気緩和 — 誘電分散、直流伝導との対比
5. 塩化スズ(II) = 水和物, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, の水素原子の位置決定と分子運動 — 中性子回折の結果との対比、ラマン散乱とプロトンオーダーリング。
6. 二、三の強誘電性結晶における水分子の挙動
(a) 黄血塩, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) コーレマン石, $\text{Ca}_3\{\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$

きりやまいにて

○津田 充 彦, 川 添 豊, 三 田 隆

生物現象に於ける塩類の役割は極めて重要であり、その一つとして生体高分子の高次構造、分子間相互作用或いは、それらの生物活性を考察する場合には不可欠の要因である。我々は、クロマチンの構造及び機能解明の為の基礎的研究の一つとして、DNA-塩基性蛋白複合体、即ち DNA-histone 及び DNA-protamine に対する塩効果を NMR法を用いて検討している。DNA-塩基性蛋白複合体の塩 (M^+X^-) 溶液中に於けるイオン ⇌ イオン対平衡に關するイオン対としては次のものが考えられる。

DNA-PO⁻...M⁺...OP-DNA (double strand の安定化), Protein-N⁺H₃...X⁻ (核蛋白の解離)
DNA-PO⁻...N⁺H₃-Protein (核蛋白の安定化), M⁺...X⁻ (共存塩のイオン対)

これらのイオン対と各イオンの系全体に於ける平衡状態に加えて、共存塩或いは溶質(基質、添加された尿素等)による水の構造変化に基づく水素結合や疎水結合の変化が、これら生体高分子の立体構造、会合状態を規定しているものと考えられる。この様な立場から、基礎データのの一つとして、今回は、Protamine 及び Histone の立体構造に及ぼす塩効果について報告する。更に、核蛋白のゲル容積 (histone F1 の解離が關与していると考えられている) に対する塩の種類、濃度の効果についても得られた知見について論及する。

【実験方法】 試料: 塩及び蛋白質は、市販品をそのまま、精製することなく使用した。

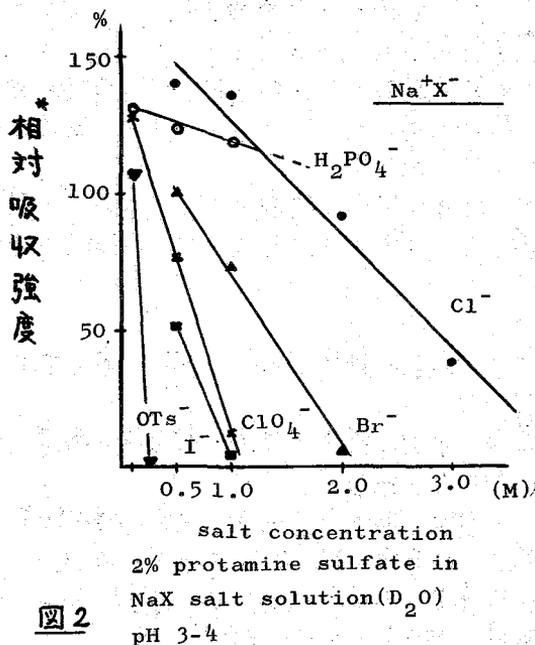


図 2

* 2% protamine sulfate in D₂O 溶液に於ける吸収強度を 100 とする

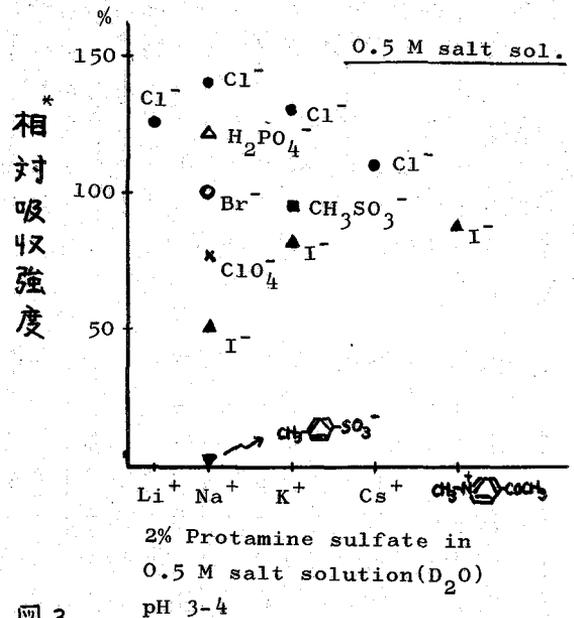
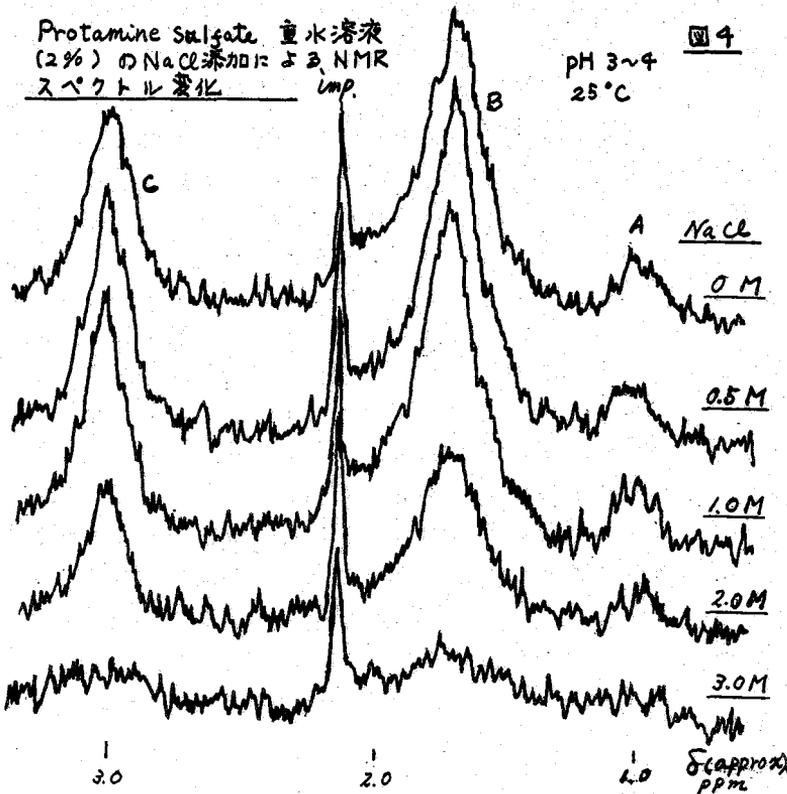


図 3

つ だ み つ じ ゅ う ・ か わ ぞ え ち ゅ う か ・ み た た か し

Protamine sulfate 重水溶液
(2%) の NaCl 添加による NMR
スペクトル変化



pH 3~4
25°C

図4

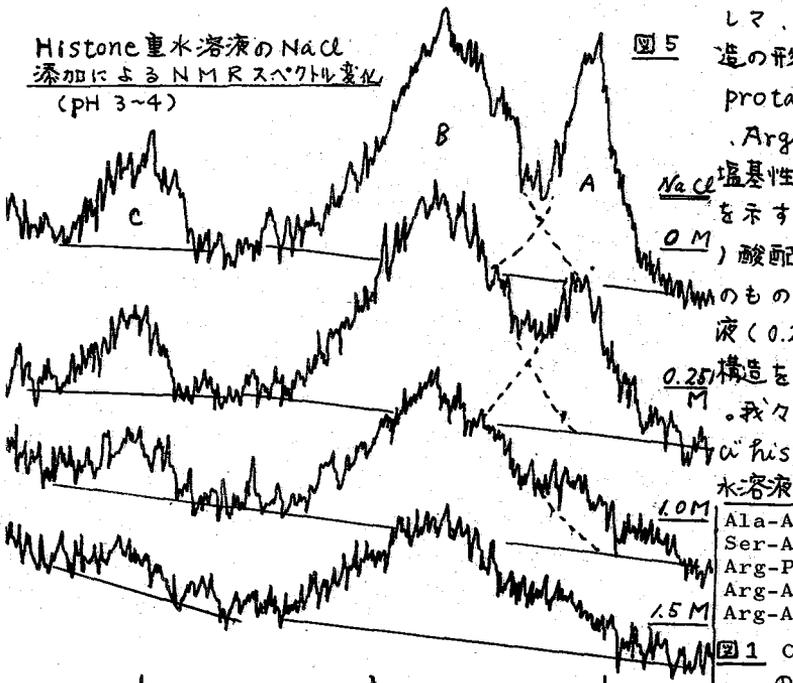
histone (イウシ胸腺) 及び Protamine sulfate (サケの精子, Salmine) は、シグマ化学社のものを用いた。NMR測定: JEOL-3H-60 (60MHz) 核磁気共鳴装置を用いて、Two Sample方式により、25°, 30°Cで、Spinningはかけない測定した。試料管は、外径5mmφ(内径4mmφ)の均一なものを使用した。吸収強度の定量は、ピークを切り抜き、紙重量を秤量して行った。

〔結果及び考察〕

塩基性アミノ酸(Lys, Arg)や酸性アミノ酸(Glu, Asp)のhomopolymerやcopolymerの水溶液に於ける塩効果として、helix-coil転移やβ-構造の形成促進等が考えられる。

図5

Histone 重水溶液の NaCl 添加による NMR スペクトル変化 (pH 3~4)



protamineは塩基性アミノ酸として、Arginineを70~80%含有する塩基性蛋白質であり、図1に1例を示す如く、かなり規則的なアミノ酸配列をもっている。一方、このものは、水溶液中及び食塩水溶液(0.25M, 1.0M)中では、α-helix構造をとらないと考えられている。我々は、Protamine sulfate及びα-histone(whole)の2%w/v重水溶液を用いて、種々の塩添加に

Ala-Arg-Arg-Arg-Arg-Ser-Ser-Ser-Arg-Pro-Ile-Arg-Arg-Arg-Arg-Pro-Arg-Arg-Arg-Thr-Thr-Arg-Arg-Arg-Arg-Ala-Gly-Arg-Arg-Arg-Arg-OH

図1 Clupeine YI (ニシンの精子) の全一次構造

(NRC of Canada) 〇齊藤 肇^{*}, S. Schreier-Muccillo,
^{*} 現 東京基礎研 Ian C. P. Smith

1. はじめに

生体膜およびそのモデル系の研究にはスピナーブ(ラベル)法¹⁾が広く用いられ、またフロン、¹³C NMRも適用されている。他核NMRでは³¹P, ¹⁹F, 其中²H NMRも一部使用されている。²H NMRは核四重極モーメントを有するため、①核四重極緩和による巾の広がり、②フロンにくらべて測定感度が1%と低いこと、③見出しの応用例はあまり多くない。しかしながら、C-D結合に関する核四重極結合定数 eQq/h は200 kHzで他の四重極モーメントを有する核にくらべてきわめて低く、時には20 Hzという場合が多い²⁾。また、種算による感度向上が常識となった現在、パルス法による測定時間も短縮することかでき、上の見出しは通常問題とならぬ。²H NMRの特長はその緩和機構にあり、分子の内部回転のみ依存する核四重極緩和によること決定される。したがって、重水素ラベルした化合物をプローブとして、その内部構造を知りたい系に用いれば—ここではモデル生体膜—、内部回転の相関時間を推定することか可能となる。プローブ化合物として、選択的に重水素化した lauric acid を用いた。

2. 実験方法

²H NMRの測定は Varian XL-100-15 スペクトロメーターを用い、C.W. あるいはパルス-フーリエ変換法を用いた。試料は12 mm od. のカンファルチューブに入れ、field-frequency control は溶液のH₂Oシグナルによる。種算およびフーリエ変換は Varian 620 L コンピューターによる。ESRの測定は Varian E-9 スペクトロメーター、スピナーブは Syva 製を用いた。測定温度は NMR で 30°C, ESR で 22°C である。

重水素化プローブ、1,2,2,1,2,1,2-hexadentriolauric acid (LA), CD₃(CH₂)₉CD₂COOD は Dr. L.C. Leitch から提供された。Egg Yolk Lecithin は市販品 (Lipid Products, England) をその子で使用した。コレステロールは22)ールと2回再結晶をくりかえした。LA と lecithin のクロロホルム溶液をいれたN₂ガス気流中で蒸発させた後、試料を真空ライン中で乾燥させた。乾燥後、H₂Oと0.2% Vortex ミキサーで十分に混ぜた。コレステロール添加も上と同様の方法を行った。レシチン分散系(リポソーム)は超音波処理による double layer を得た。

3. 実験結果と考察

LA のアセトン溶液中の²H NMRは図1に示すように、21.6 Hz 離れた CD₃ および CD₂ (線巾はそれぞれ $\Delta\nu_{1/2} = 1.6$ Hz, 2.8 Hz) の二本のピークからなる。H₂O/メタノール (7:3 v/v) 混合系では CD₂ 基の線巾は 11.5 Hz に増加するが、CD₃ の場合は 2.9 Hz だけの変化は大きくない。これは溶媒との会合により極性基に近い CD₂

の運動が速くさめることによる。

Egg Lecithinにフローブとして混合したLAのスペクトルは、フーリエ変換法により測定した。超音波処理をしない試料では天然に存在するH₂Oシグナル(1.6%)以外のシグナルは見られず(図2(A))。ミルク状の試料がほぼ透明になるまで超音波処理をすると $\delta = 1.13$ ppm (Natural abundanceの²Hシグナル(TMS)基準)にCD₃ピークが出現する(図2(B))。CD₂シグナルはあまり線幅が広く見られず。同じ条件でコレステロールを添加した系では、5mole%で24Hz、10mole%で38Hz(図2(C))、20mole%で65%とほぼ添加量に比例して半価幅が増加する。(図2(D))

超音波処理をしない系では右図(Ⅰ)のように二重層になる膜が何重にも重なった状態にあるが、超音波処理により二重層がこまかく分散し、(Ⅱ)のようになる。生体膜のモデル実験では、(Ⅰ)がより適している。(Ⅱ)の直径は250Åである。ESRスピンフローブ法により、重水素フローブがレシチンの内部にうまくとりこめられているかどうかのチェックを行った。そのためにはLAとレシチンの内部運動を知るフローブとして使用できないからである。LAの4α位では二重層を作らず、LA添加により若干の糸のみがたかたか生じるが、LAの添加量を制御することにより²H NMRの実験が可能であることがわかった。(LAの使用量はレシチンに対して8モル%)。

弛豫時間は、LAのメチル基の内部回転があるとき、 τ_s (LAの全体としての回転の相関係時間)と内部回転の相関係時間 τ_r の二つにより記述される³⁾

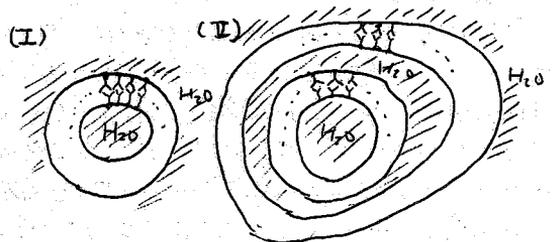
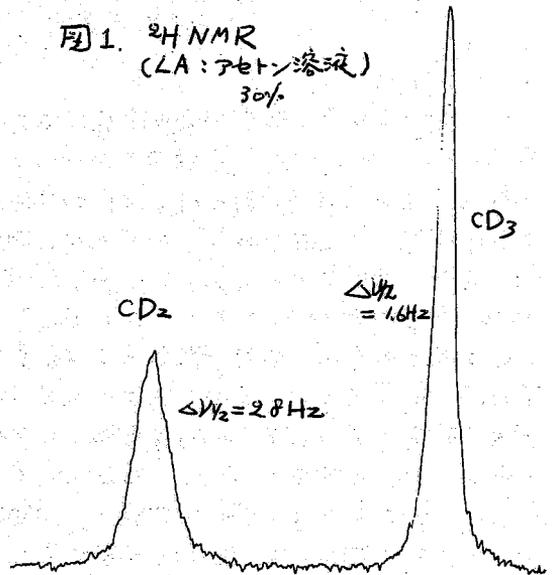
$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{8} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right)^2 \left[0.11 \tau_s + 0.89 \left(\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_r} \right)^{-1} \right] \quad (1)$$

ここで $e^2 q Q/h$ は核四重極結合定数で、sp³混成のC-D結合の場合には170kHzである。250Åの半径をもつ(Ⅱ)の回転は相関係時間が大きく、我々の内題としているCD₃基の弛豫には寄与しない。メチル基の内部回転は速く回転状態にある場合を除き分子全体の回転にくらべると十分速く、($\tau_r \ll \tau_s$) 1) 又は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right)^2 0.11 \tau_s \quad (2)$$

と近似できる。(2)式により得られた非極性部分のレシチンの相関係時間は、半価幅

図1. ²H NMR (LA:アセトン溶液) 30%



30°C

17 Hz に対して, 1.2×10^{-9} sec である。コレステロールを 20% 加えた系ではその相関時間 4.4×10^{-9} sec に増加する。よく知られているように、コレステロールにより膜を"かたく"する傾向がこの実験によりよく理解されている。ここで用いた取り扱いは LA の回転が等方的であるとして定めた場合にあるのみであって、膜内にいた場合は正しくない。しかしながら、ESR 法によって得られる相関時間の推定とよく一致しており、中一近似としては満足すべきであると考えられる。ここで用いた LA の CD_3 基はレシチンにある C_{12} 位置の炭化水素部分の運動についてこの知識を与えてくれたのであるが、 $CD_3(CH_2)_nCD_2(CH_2)_mCOOH$ をフローフにて実験を進めることにより、望みの位置における運動の相関時間の推定が可能となる。また、これらの脂肪酸の選択的重水素化物は、*Acholeplasma laidwii* の重水素化物の生成が進行中であり、 2H NMR により直接の生体膜の観測が予定されている。

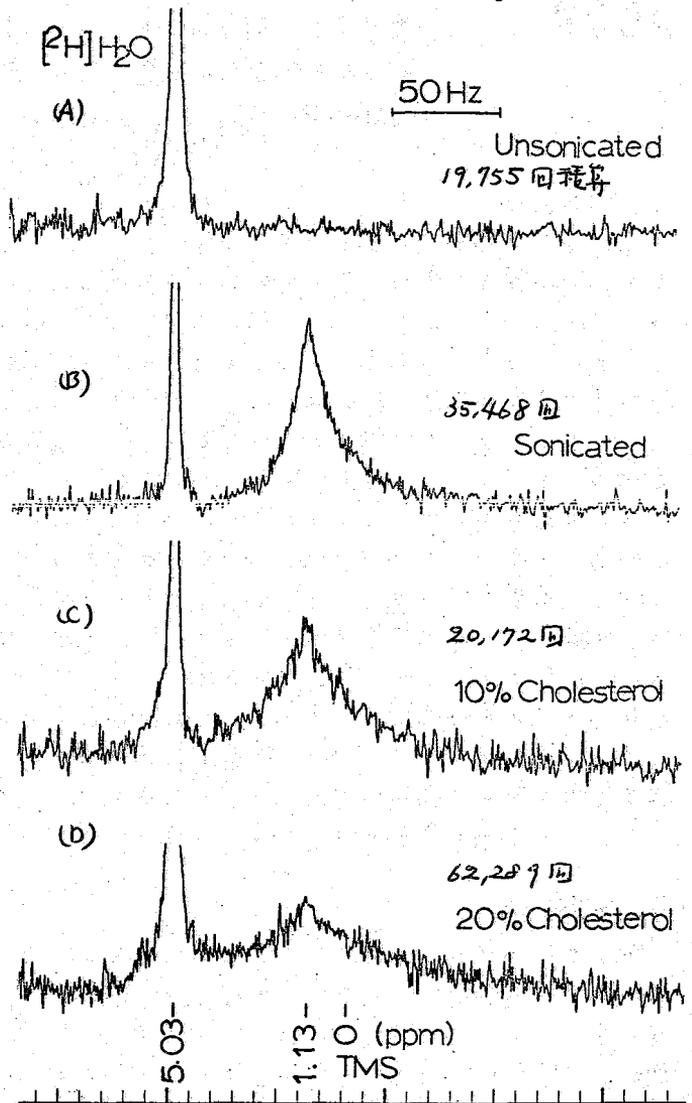


図2. レシチン含有系における LA $(CD_3)^2H$ NMR

文献

- 1) 上記 H.H. McConnell and B.G. McFarland, *Quart. Rev. Biophys.* **5**, 91 (1970)
- 2) 最近の総説, H. Saito, I.C.P. Smith and H.H. Mantsch, *Prog. Nuclear. Mag. Res.* Pergamon Press, in press.
- 3) M.D. Zeidler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 659 (1965)
- 4) W.L. Hubbell and H.M. McConnell, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 314 (1971)
- 5) R.D. Lapper, S.J. Paterson, and I.C.P. Smith, *Can. J. Biochem.* **50**, 969 (1972)

ポリアミノ酸のプロトンおよび¹³C核磁気緩和。ポリ-L-リジンおよびその重合体の構造とヘリックス-コイル転移
(Natl. Res. Council of Canada) *齊藤 幸*, Ian C.P. Smith
*現 東レ基礎研

1. はじめに

ポリアミノ酸の溶液状態でのコンホメーションについては、ORD, CD, UV, IR, NMR等の種々の手段によつて研究されてゐる。特に水溶液のポリペプチド、たとえばポリ-L-リジン、ポリ-L-グルタミン酸については4種類のコンホメーションが提出されてゐる。すなわち、(1)ランダム (2) extended helix, (3) α -helix (4) β -型 等、水溶液中のイオン強度, pH変化によつて存在し得る。中性pHにあるときは、(2)の構造がCDスペクトルによつて指摘され、水溶液のイオン強度に強く依存するところがKrimmらによつて報告されている。しかしながら、(2)の存在に対する議論も提出され、論議のまことさつてゐる。本報では、¹³CおよびプロトンNMRによつて上記の構造のうち、 α -ヘリックス \leftrightarrow ランダムコイル (extended helix) 転移を主として核磁気緩和によつて検討し、つきついで重合体を用いて(1), (2)の両者について検討する。これらの構造を支配する因子は、側鎖同士の静電反発であり、pH/2 にはポリ-L-リジンは側鎖の電荷を失ふ安定な α -ヘリックスと見ることが、電解質を添加した状態では完全なランダム構造を静電反発よりとりにくい。電解質添加によつて、側鎖の電荷として扱へるべきことが、ランダムコイルととり得るというものが(2)の構造を支持する根拠である。したがつて、NMRを用いた核磁気緩和の方法は側鎖の運動に対する情報を与える唯一の手段であり、上記のコンホメーションの両者の争かかりを与えるわけである。

2. 実験方法

¹³CおよびプロトンNMRの測定は Varian XL-100-15 スペクトロメーターを用い、パルス-フーリエ変換モードでデータを得た。パルス制御、データ処理は Varian 620 L コンピューターによつて、 T_1 の測定は ($-T-90^\circ - T-180^\circ - \tau - 90^\circ$) のパルスシーケンスを用い、 $T \geq 5T_1$ に留意した。スペクトロメーターは容量²H₂Oシグナルによつて lock したが、プロトンNMRの場合は¹H-²H交換によつて生じるプロトンシグナルが隣接したため試料取り扱ひに注意を払った。測定温度は¹³C (37°C), ¹H (30°C) である。

3. 実験結果と考察

3.1. ポリ-L-リジンおよびオリゴ-L-リジンの核磁気緩和

図1にポリ-L-リジン ((Lys)_n) の各スピン格子緩和時間 (T_1) の²H₂O溶液中でのpDとの関係を示す。中性のpDにあるのはランダムまたは extended helix の状態にあるが、pD 10.2付近でカルボニルおよび側鎖の α , β , ϵ -炭素の T_1 の急激な変化がみられる。これは α -ヘリックスへの転移に対応してあり、back-boneのカルボニルおよび側鎖の運動が α -ヘリックス状態によつて阻害されることを示している。0.1 T_1 と pD との関係

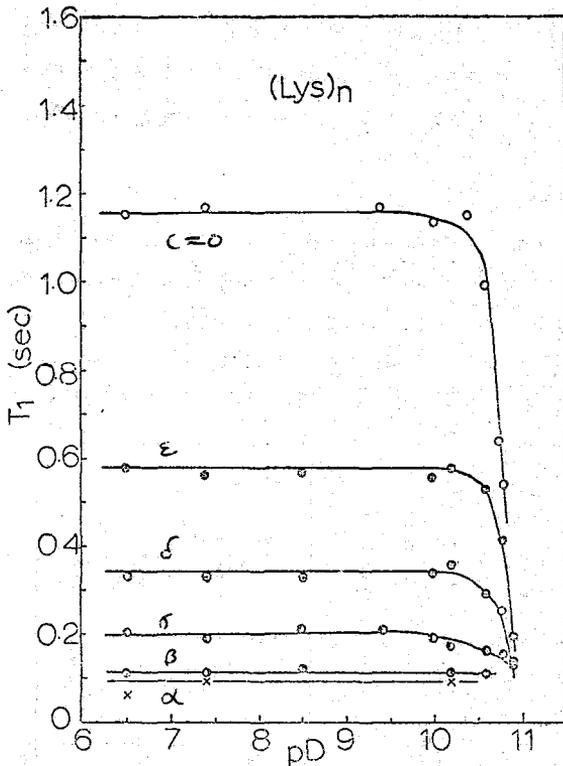


図1. (Lys)_n の ¹³C T₁

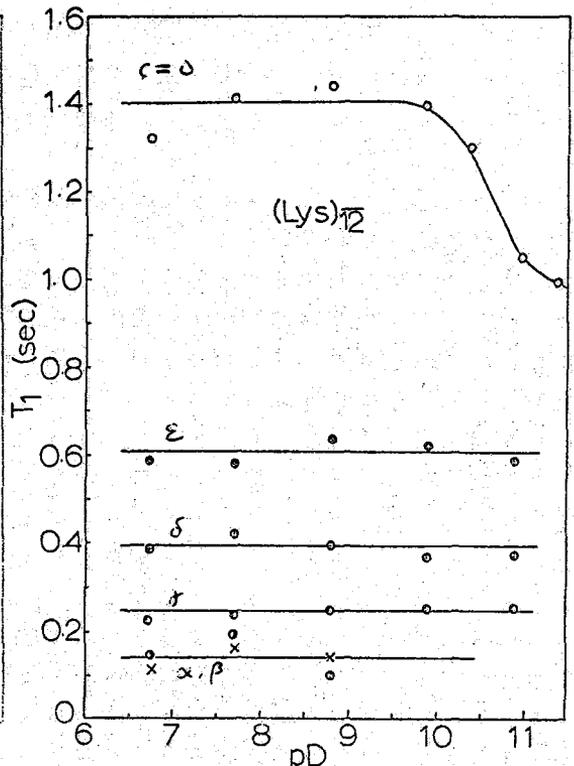


図2 (Lys)₁₂ の ¹³C T₁

ε, リジンモノマー, トリマー, ペンタマーにわたって調べた結果、図1のような挙動は全くみられず。YaronらのORDに於けるオリゴリジンの研究に於ける、α-ヘリックス形又は(Lys)₁₂以上で記述する。したがって比較のために(Lys)₁₂にわたって同様のプロットを図2に示す。カルボニル基についてpDの低いところではT₁の変化がみられるが、その他の側鎖についての変化はみられず、(Lys)₁₂は部分的に3次元構造と小さくみられた若干のα-ヘリックス成分を有しているが、その量は小さく、

高分子中のスピニング緩和は主として、セグメント運動による交換を行うC-H交換相互作用により決定される。したがって、

$$1/T_1 = 1/10 \rho^2 \gamma_c^2 \gamma_H^2 \sum r_c^{-6} [f(\omega_H - \omega_c) + 3f(\omega_c) + 6f(\omega_H + \omega_c)] \quad (1)$$

に於て内部運動の相関時間 τ_c の関数かけられる。ここで $f(\omega) = \tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2)$, ω_c 及び ω_H はそれぞれ ¹³C, ¹H の共鳴周波数である。(1)式より $\omega_c \tau_c \approx 1$ ($\tau_c \approx 6 \times 10^{-10}$ sec) でT₁の極小が存在し、もしτ_cがこれらの条件にあればω>πマージン変化に対してT₁の変化はみられず、(2)式の解は与えられたT₁に対して2個存在し、中性pDのα炭素についてτ_c = 2.5 × 10⁻⁸ sec と 5.2 × 10⁻¹⁰ sec が得られる。(Lys)₃, (Lys)₅ のαはそれぞれ 1.2 × 10⁻¹⁰ sec, 1.5 × 10⁻¹⁰ - 3.3 × 10⁻¹⁰ sec であるから、(Lys)_nに於いてτ_c 5.2 × 10⁻¹⁰ sec を採用できる。(Lys)₃, (Lys)₅ では extremely narrowing の近似を用いた。したがって、図1の変化はω>πマージン変化によるω<π T₁の変化として基礎づけられ

たニヒになる。光化学シフトに對しても図1, 図2と同様のプロットを得ることかできる。光シフトの変化は $(\text{Lys})_n$ と $(\text{Lys})_{12}$ と全く相違がみられない。これは ^{13}C シフトの変化は主として $\epsilon\text{-NH}_2$ カルブアミドのプロトン解離にもとづくため、コンホメーシヨンの変化と正確に表わすとは限らない。

3.2. ホリ-レリジンおよび重合体の ^1H 磁気緩和

^{13}C 磁気緩和ホモホリマ-のコンホメーシヨンを知らずに有用であることは上に述べた通りであるが、重合体では水溶液における溶解度が落ちるとに各成分の濃度が相対的に落ちたが、 ^{13}C T₁の測定は計算時間の関係から困難になる。ここでは、 ^{13}C T₁の解離の一義性を放棄して、測定感度にくくられたプロトン磁気緩和について論じる。(濃度は1/wt%)で、 ^{13}C 測定 $^1/10$ 。電解質のコンホメーシオンに對する影響を調べたため1M NaClを添加した試料についても実験を行った。図3にプロトンスピン格子緩和時間とPDの関係を示す。光共鳴に於けるT₁と異なり、H_α, H_βのみがPD依存性を示し、H_γδ (100MHz スペクトルでは2種のピークが分離しない) はほとんどPDに不変である。プロトンT₁ではgeminalのゆるいvicinalのH-H双極子-双極子相互作用が存在する。ここではH-H相互作用のみを考慮する。後者を無視して ^{13}C T₁から推されるセグメント緩和の相関時間を用いて、 ^1H T₁を計算してみると、計算値は実験値より2倍大きくなる。 ^1H T₁のPDによる変化を

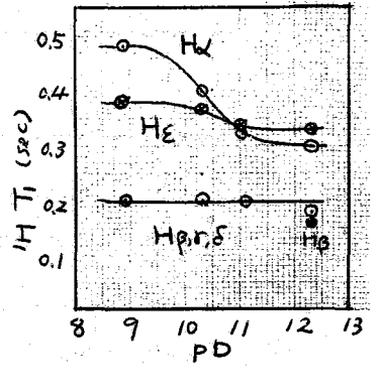


表1. ^1H スピン格子緩和時間(T₁) (sec) 表1に示す。また、図3. $(\text{Lys})_n$ (1M NaCl) の ^1H T₁

	T ₁ (max) ^a		T ₁ (min) ^b	
	H _α	H _β	H _α	H _β
(Lys) _n -	0.33	0.44	0.30	0.30
1M	0.48	0.38	0.30	0.33
(Lys ⁵⁷ Ala ⁵⁷) _n -	0.53	0.54	0.33	0.38
1M	0.47	0.48	0.25	0.32
(Lys ²⁴ Ala ⁷⁶) _n -	0.50	0.51	0.28	0.35
1M	0.53	0.47	0.35	0.34
a PD (neutral)			b PD 12	

中に NaCl 添加の効果は $(\text{Lys})_n$ に於ける。NaCl 添加による中性的PDに於けるH_αのT₁が0.33から0.48_{sec}に増加してあり、(2)の extend helix から(1)の α-ヘリックスに変化に於ける。 $(\text{Lys}^2\text{Ala}^8)$ では側鎖の ϵNH_3^+ 同士の相互作用がAla残基の存在により減少するためNaCl効果が大きくなり見られる。中2に、α-ヘリックスへの転移により、T₁の減少がみられる。これは ^{13}C 緩和と同様の傾向を示しているが、図1に

らべて図3のT₁表1の転移は変化が3倍である。これはαヘリックスに於ける分子運動のT₁に於ける及後の状態が異なること、濃度が異なることにより説明される。 $(\text{Lys}^2\text{Ala}^8)$ では中性PDにある extended helixの存在がCDスペクトルから予測されるが、表1ではその差は見られない。これはNMRではホリマ-一般の $\alpha\text{-CH}_2\text{-N}$ をみているのに対しCDスペクトルでは $\alpha\text{-NH}_2$ 基に注目しているからである。したがって、extended helixでも $\alpha\text{-N}$ の回転は遅くしている。以上、主として(1)(2)(3)のコンホメーシオンについて ^{13}C , ^1H T₁測定値から得られる情報との対応を述べた。

核酸構成物質の溶存状態

(東大農) ○原口純彦, 高久修, 不破徹一郎

1. 緒言

核磁気共鳴法 (NMR) による核酸およびその構成物質に関する研究は、Jardetzky らの研究以来多くの研究がなされてきた。その中で、高分子および核酸に関する研究は、スペクトルの解析および高次構造の解明に主眼が置かれていた。一方、低分子の核酸構成物質については、① スペクトル解析、② ribose 環の conformation、③ 塩基対形成、④ 金属錯体生成などの研究がなされてきた。そして、1968 年頃より単量体、二量体の水溶液中における溶存状態、すなわち stacking 形成や分子内結合などの分子間および分子内相互作用に関する研究が、Tso などはより行なわれるようになった。これらの核酸構成成分の conformation や溶存状態についての研究は、核酸の高次構造形成の本質的解明に対し、また生物学的には酸化リノ酸化反応や解糖系におけるヌクレオシドリン酸塩の役割の分子論的解明に対しとも重要であり、そのような目的の研究もなされてきた。しかしながら、溶液の性質の変化—— pH, 温度, 共存塩——に対する溶存状態に関する研究は、現在でも不十分な点が多く、統一した解釈がなされていない。そこで、種々のヌクレオチド (一〜三リン酸塩) について水溶液中における溶存状態の研究を行い、高分子高次構造形成の要因の解明を目指しているの、現在までの成果を報告する。

2. 実験

ヌクレオチドはすべて生化学工業製 5'-ヌクレオチド・2Na 塩を使用した。D₂O (99.75%), DCl (約 20%), NaOD (約 40%) および DSS は E. Merck 社製のものをを使用した。試料溶液の pD の調整は、ヌクレオチド重水溶液 (一定濃度に調整) に DCl または NaOD を少量ずつ添加することにより行なった。この操作による濃度変化は、全体を通じて 5% 以内にとどめられた。pD の測定は、日立工場 M-5H pH メーターを用いて行ない、次のような補正を行なった。¹⁰⁾

$$pD = (\text{測定値}) + 0.4$$

NMR スペクトルは日本電子製 4H-100 100 MHz NMR 装置により測定した。化学シフトの測定はすべて DSS 内部標準法で行ない、その精度は ±1 Hz であった。以上の実験は、スペクトルの温度変化の実験を除き、すべて 23°C (室温) で行なった。

3. 結果および考察

1) 濃度依存性: 図 1 に AMP の H-2, H-8 および H-1 プロトンの化学シフトの濃度依存性を示す。いずれのプロトンも明らかな高磁場シフトを示すが、特に H-2 プロトンは大きくシフトする。もし水素結合による塩基対が生成する場合には、塩基プロ

はらぐらひろき・Fかくおさむ・ふわけいいちろう

トンは低磁場シフトするの2nd、図1の結果はアデニン塩基間の stacking (塩基面の重なり) が起り、塩基プロトンが隣接塩基の環電流による反磁性遮蔽の効果を受けることを示す。H-2が最も濃度依存性が大きいことは、6員環同志の重なりが最も起り易いことを示唆する。なお、pD5の場合が pD7の場合より濃度依存性がわずかに大きいのは、後述する分子内結合による構造や stacking 形成に対し立体障害となるためである。UMP の場合には、上記のような顕著な濃度依存性は観測できなかった。

ii) pD 依存性: 図2には、UMP の H-5, H-6, H-1' プロトンの化学シフトの pD 依存性の結果を示す。図から明らかのように、H-6 プロトンは pD1 および pD6 付近で2段階の低磁場シフトを示す。これらの pD は UMP のリン酸基の解離定数 pK_{a1} および pK_{a2} の値に相当する。このことは、リン酸基が解離すると、リン酸基と H-6 プロトンの間に特異的な相互作用が起ることを示唆する。この時、低磁場シフトを生ずることは、リン酸基と H-6 プロトンの間に水素結合類似の分子内結合が起り、その結果塩基は *anti* conformation をとり、安定化することを示す。pD10 付近における高磁場シフトは、塩基の α - β からの炭素プロトンを示す。

上記のような塩基プロトンの pD 依存性は、AMP, GMP, CMP, TMP でも観測され、プリン塩基では H-8 プロトンを、セリミジン塩基では H-6 プロトンの間に特異的に分子内結合を生ずることを示した。なお、このような分子内結合は 5'-ヌクレオチドに特徴的なものである。

iii) 温度依存性: 温度が上昇すると、UMP の場合には高磁場シフトが、AMP の場合には低磁場シフトが観測され、前者では H-6 プロトンが、後者では H-2 プロトンが最も大きな影響を受ける。実験結果の詳細な検討によるが、約 60°C におい2い3の場合には約 20% 分子内結合が形成され、AMP の場合にはこれを stacking 構造が約 70% も形成する。このことは、熱変性に対

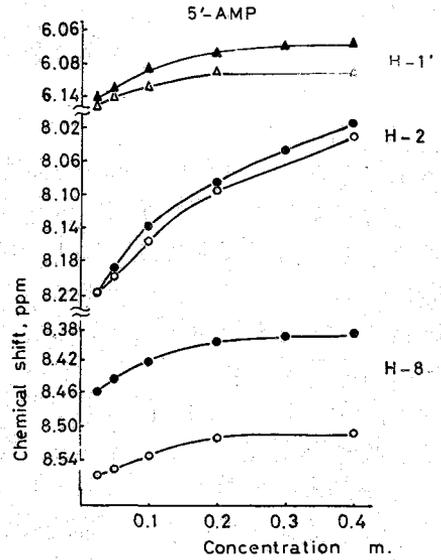


図1 5'-AMPの濃度依存性
● pD5 ○ pD7

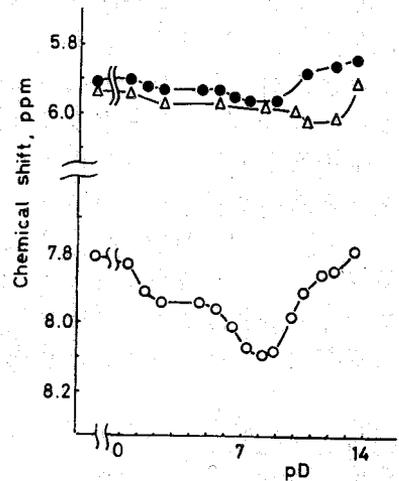
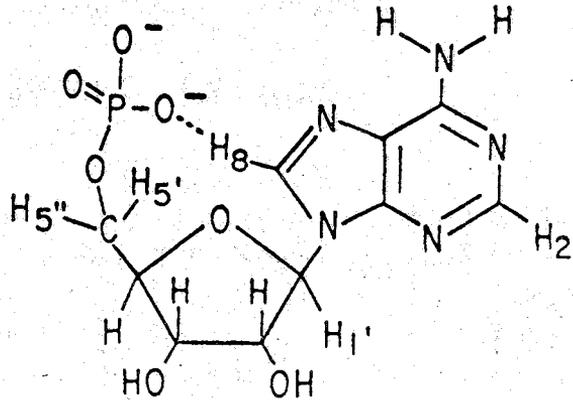


図2. 5'-UMPのpD依存性
● : H-5, ○ : H-6
△ : H-1'

図3. 5'-AMPの con-
formation
(リ> 酞基の解離領域)



1) stacking 構造は非常に弱いことを示す。

iv) 陽イオンの効果: UMPの溶液にLiClを加えると、無添加の場合に比べ2塩基プロトンは高磁場シフトをするが、その場合H-6プロトンを最も大きなシフトを示す。このことはLiClの添加により分子内結合が切れたことを示唆する。AMPの場合にも、H-8プロトンの高磁場シフトが観測され、分子内結合が切れたことを示す。しかし、AMPの場合にはH-2プロトンの高磁場シフトが最も大きい。このことは分子内結合が切れると同時に stacking 構造形成が促進されることを意味する。このようにAMPの場合 stackingが増加するとは、1)が述べたように分子内結合による conformation が stacking 形成に対して立体障害となす、2)いふことを示唆するものである。なおUMP, AMPのいずれの場合にもLiClを加えると、2)分子内結合が切断されるのは、解離したリン酞基とLi⁺の間にイオン対が形成され、リン酞基の電荷が遷入されるためであると解釈される。すなわち、陽イオンの効果としてリン酞基の影響が弱められ、stackingが安定化する。

ADP, ATPなどの結果についてはこちらの講義の除に述べる。

<文献>

- 1) C. D. Jardetzky, O. Jardetzky: J. Amer. Chem. Soc., 82, 222 (1960)
- 2) C. D. Jardetzky: *ibid.*, 82, 229 (1960)
- 3) cf. 甲斐荘正恒: 核酸蛋白質変性素, 17, 747 (1972)
- 4) S. Fujiwara, M. Uetsuki: "Recent Developments of Magnetic Resonance in Biological Systems", Ed. by S. Fujiwara and L. H. Piette, Hirokawa, 1968
- 5) L. Katz: J. Mol. Biol., 44, 279 (1969) (1968) ←
- 6) M. P. Schweizer, A. D. Broom, P. O. P. T'so, D. P. Hollis: J. Amer. Chem. Soc., 90, 1042
- 7) P. O. P. T'so, N. S. Kondo, M. P. Schweizer, D. P. Hollis: Biochemistry, 8, 997 (1969)
- 8) S. S. Danyluk, F. E. Hruska: *ibid.*, 11, 1038 (1968)
- 9) J. H. Prestegard, S. I. Chen: J. Amer. Chem. Soc., 91, 2843 (1969)
- 10) P. K. Glasoe, F. A. Long: J. Phys. Chem., 64, 188 (1960)
- 11) G. Kotowycz, K. Hayamizu: Biochemistry, 12, 517 (1973)

(長崎大 薬) ○北川常慶 三浦孝子 香月幸一郎 谷山兵三

要旨

抗結核性の抗生物質である viomycin (I, VM と略称する) とその強アルカリ処理により得られる Anhydroviomycin (II, AnVM) およびグルン酸化成績体である Broxoviomycin (III, BrVM) について ^{13}C NMR を測定し それぞれの吸収を解析した。その結果は 化学的に或いは P.M.R. 解析により推定された構造を支持すると共に ^{13}C NMR は ペプチドに於て 構造変化をともなう構成アミノ酸残基の変化については、P.M.R. や化学的検討法に比して ばるかに簡明な測定結果を与えた。

近年 Viomycin 系のペプチド抗生物質として Tubercidinomycins, A, O, N や Capreomycins IA, IB が発見され、これらの抗生物質の構造や抗菌力作用が非常に類似していることが明らかになってきた。いまに演者らは VM の構造については $\text{N} \rightarrow \text{O}$ アシル転位反応を利用する新しい選択的ペプチド切断法を導入することによりそのアミノ酸配列を決定し、VM の構造は I 式であると決定したことを報告したが¹⁾ X線回折による VM²⁾ や TUM O³⁾ も同様の結論に達している。

その後 演者らは VM 中の化学的に反応性に富む 4 つのグループ 即ち 1. Tubercidinomycine 残基 2. 紫外部発色団である α -Ureidodehydroalanine 残基 3. Serine の水酸基 4. N 端の β -Lysine 残基 等の抗菌力活性におよぼす影響について検討を続けているが この研究に関連し VM を遊離とすれば抗菌力活性を失い、分子内で Tubercidinomycine 残基が脱水縮合を起して Viomycinomycine 残基に変化した AnVM を生成することを見い出した。又 VM は臭素により容易に酸化されて 脱尿素を伴ないながら、その特徴的な紫外部吸収を消失した異常な反応成績体である BrVM を生成する。

これらの構造を決定した経過ならびに抗菌力と構造の相関性については 今回は省略するが、これらの化合物の ^{13}C NMR 吸収を測定した結果 これらの推定構造が正しいことを支持する結果を得た。

実験材料と方法

Viomycin hydrochloride I: 市販 VM sulfate を BaCl_2 で塩酸塩に代え、Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィーを用いて調製した。

Anhydroviomycin II: 市販 VM sulfate を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で遊離型とし、Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィーにて精製した。

Broxoviomycin sulfate III: 市販 VM sulfate を当量の $\text{Br}_2 - \text{H}_2\text{O}$ で酸化後 Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィーにて精製した。

なお 測定に用いた試料の純度は元素分析および P.M.R. スペクトルにて決定した。

きたがわつねひろ・みうらたかこ・かつきこういちろう・たにやまひょうごう

^{13}C NMR測定条件: JEOL, JNM-PFT-100型パルスフーリエ変換核磁気共鳴装置を用いて各試料は0.5~1Mの重水溶液をシクロヘキサンを外部基準とし、25.14MHzで8mm管中80°Cで1万回積算することにより測定した。

結果

測定された各吸収の帰属は Table 1 にそれぞれ構造式と番号づけを Fig. 1 に要約した。

Table 1 ^{13}C Resonance shift (δ ppm from TMS)

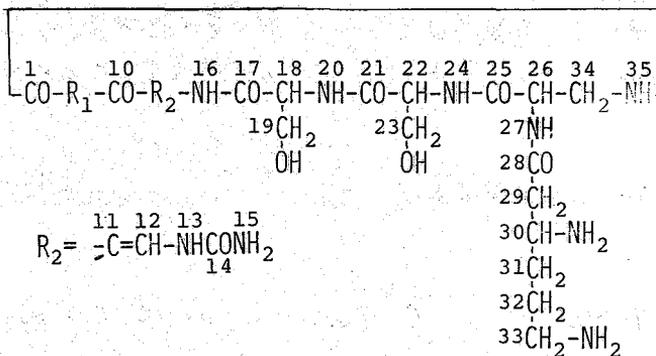
Group	I	II	III	Group	I	II	III
1	171.6	170.8	171.9	21	173.9	174.5	176.0
2	63.3	59.8	63.2	22	55.5	55.1	56.6
3	57.4	58.7	58.1	23	60.5	60.7	62.4
4	30.2	25.9	30.3	25	172.8	173.4	173.0
5	71.4	63.3	71.2	26	53.1	50.9	54.2
7	154.8	153.2	155.0	28	157.4	156.9	164.2
10	168.1	166.8	171.1	29/31	24.0	23.3	23.8
11	135.7	134.3	85.4	30	41.7	41.9	41.6
12	106.4	106.3		32	37.7	33.9	37.6
14	172.0	170.8		32/29	47.4	48.1	47.2
17	172.4	172.3	173.0	33	40.3	40.8	40.1
18	55.8	55.1	56.8	35/34	49.7	48.7	49.4
19	60.0	60.7	62.4				

BrVMの吸収に関しては Iの吸収と比較した場合 C₁₁, C₁₂, C₁₄を除き非常に一致した吸収を示すことよりその紫外部発色団のみが酸化されていることを示し Iの135.7 ppmのC₁₁吸収がIIIでは85.4 ppmに移行することはIIIの構造式を支持する。

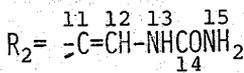
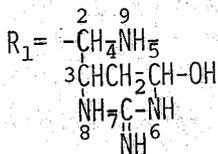
次にAmVMの吸収に関しては C₂, C₃, C₄, C₅に δ 値の変動が見られ Tubercactidine 残基が変化をしていることは明らかである。すなわち C₅の71.4が63.3に大きく変動し C-OがC-Nに変わったことを支持するものである。

以上の変化は ^{13}C NMRの吸収の帰属ができればこれらの構造上の変化は簡明に見い出せることを示すものでペプチドの化学は一般にPMRの吸収が重なり合っておりその判定が困難であるだけに興味ある知見である。

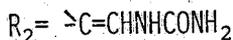
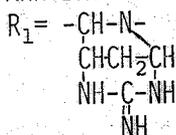
Fig. 1



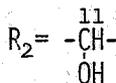
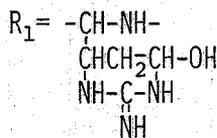
I : VIOMYCIN



II : ANHYDROVIOMYCIN



III : BROXOVIOMYCIN



謝辞

¹³C NMR 測定していただいた 日本電子 松下様に感謝いたします。

文献

- 1) T. Kitagawa, T. Miura, K. Fujiwara & H. Taniyama; Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 20, 2215 (1972)
- 2) B. W. Bycroft; J. C. S. Chem. Comm. 660 (1972)
- 3) H. Yoshioka et al.; Tetrahedron Letters 1971, 2043

(阪大蛋白質研) ○京極好正 阿久澤秀雄 小林祐次 河野敬一
上野雅晴

生体物質の中には化学結合で環状構造をとっているものがあり、環状であることとそれらの物質の生理機能との間には密接な関係がある。環状物質は鎖状のものに比べて形態変化の範囲が限定されるので可逆的な構造変化をしやすいという特徴を持つ。このことは分子形態が機能と結びついている場合には有利な条件である。一方われわれにとってはその構造を推定する場合、環状であるために自由度が減って考えられる構造の範囲が限定されるという有利さがある。現在われわれはいくつかの環状物質について種々の手法を用いて構造と活性の関係を調べているが、核磁気共鳴に関係した結果を報告する。測定は JEOL-PFT-100 フーリエ変換システム, HR-220 (京大工学部石油化学教室) を用いた。

I. テトラナフチン: Ionophore と称される一群の物質はある種の二価イオンと選択的に複合体を作り生体膜を透過してイオン透過に関係する物質である。テトラナフチンはノナフチンなどと同じく放線菌が産生し、化学的には macrolide actin に属する ionophore であり、図 1 に示されたように鏡像関係にある単位が交互に四個から成り立っている。最近この物質のイオン free のもの、 K^+ -complex の結晶解析がなされた。¹⁾ それによると free form は近似的に C_2 軸対称を持つ構造、 K^+ -complex は S_4 軸を持つ構造をとっている。このもののプロトンのスペクトルは free form, K^+ -complex とともに四強基が等価なスペクトルを与える。もし free form が C_2 形に保持されるならば各強基は非等価な二種類にわかれるはずであるから、上記の事実は C_2 形向で急速に交換しているか、固体的場合と違い S_4 的構造をとっていることが考えられる。振動スペクトルの結果をあわせ考えると後者の可能性が高い。

Free form と K^+ -complex の ^{13}C スペクトルは FT 法で測定した (図 2, 表 1)。 K^+ と complex を形成するとピークの位置が変わるが、 K^+ の配

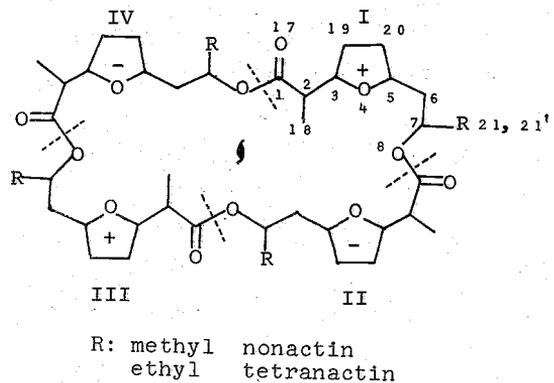


図 1. テトラナフチンの化学構造
表 1.

^{13}C chemical shifts of tetranactin
(in $CDCl_3$, from TMS, ppm)

Peak No.	Free	K^+ -complex	$\Delta(C-F)$
21'	9.28	10.06	0.78
18	12.92	15.48	2.56
20	27.30	28.32	1.02
19	28.03	28.62	0.59
21	31.49	31.30	-0.19
6	39.98	42.74	2.76
2	45.08	46.03	0.95
(3,5,7)	73.23	72.06	-1.17
	76.26	74.06	-2.20
	79.84	81.79	1.95
1	174.25	177.57	3.32

1). Y. Iitaka, T. Sakamaki and Y. Nawata
Chemistry Letters, 1225 (1972)

位するカルボニル酸素，フラン環の酸素原子の近傍の¹³Cのみでなく，側鎖の¹³Cもシフトしている。K⁺の配位による直接的な電荷分布の変化だけでなく，空間的な電場の影響，構造変化にともなう χ ヘリの变化が重なった複雑な効果を反映しているであろう。Free formとcomplexのプロトンのスペクトルでJvicが互に違うことは，溶液中でも両者の間で各結合軸のまわりのconformationに違いがあることを示している。各¹³C原子のT₁を測定し，運動性と構造上の相関を検討した。

II. チロジジン：土壤桿菌の産する環状テカペプチドのチロジジンはやはり膜透過に肉付する抗生物質である。産出物には残基の置きかわったA, B, Cが含まれている(図3)。こゝろは残基の構造に与える影響を見るのに都合がよい。図4はプロトンの¹H 220MHz スペクトルの磁場領域である。この領域，高磁場領域にも単純な加成性は成立していない。それは置換残基の環電流効果の違いや，構造の变形による χ ヘリの違いを反映しているであろう。図示された領域ではAA'XX'形のTyrCH, Trpのインドール環のNHは容易に判別でき，Phe, TrpのCH, 側鎖アミドのNH₂のシグナルが6.7~7.5 ppmに集まっていることが認められる。9個のペプチドのNHも個々の残基への帰属は難しくても一定区別して観測される。こゝろペプチドのNHは温度変化によるシフト，CD₃ODに溶かした場合のD交換速度の違い，ラジカルの影響(補液番号1D-1B参照)に違いがあり，分子内水素結合に関与しているもの，していないものがあることが示された。D化速度はBの場合4,5が最も遅く，2,8, TrpNHがこれに続き，1,3, 6,7, 9は遅い。こゝろの事実を参照してとりうるモデルを検討している。

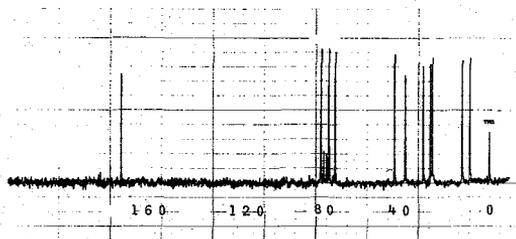


図2. テトラオクチン free form の¹³C スペクトル。CDCl₃ 溶液。100mg/0.5ml, 10000 回転

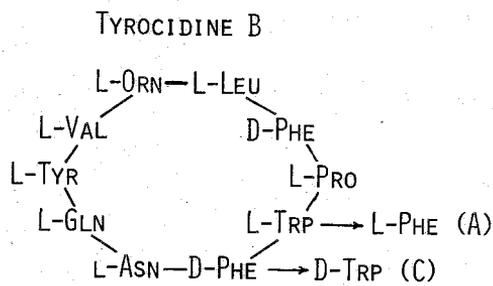


図3. チロジジンの化学構造

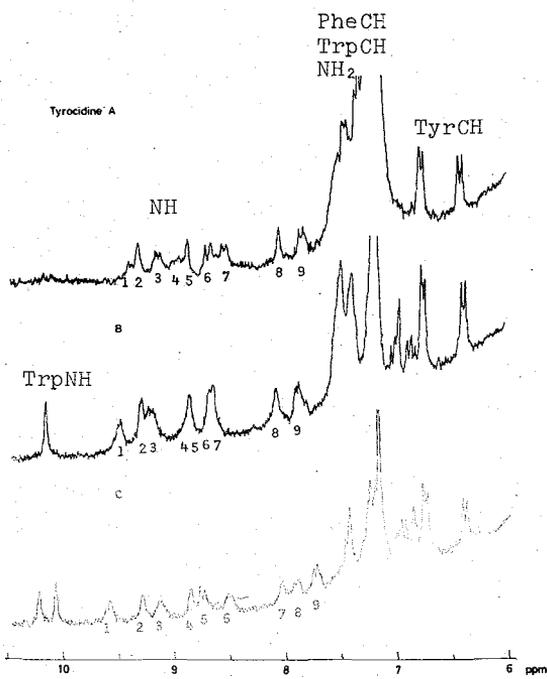


図4. チロジジンの¹H 220MHz スペクトル。CH₃OH 溶液, 20mg/0.5ml.

III. オキシトシン誘導体: 脳下垂体後葉ホル
 モンオキシトシンの δ - δ 部分と $-(CH_2)_n-$ に置
 換した物質が合成された²⁾。 $n=1, 2, 3$ のもの
 と環の原子数に従い、以下 R19, R20, R21 と
 称する (図5)。 これらはいずれもオキシトシ
 ン類似の生理活性を持ち、R20 が最も活性が
 高い。 チロシンの場合残基置きかえの影響
 を見れば、R19, R20, R21 相互の比較はアミノ
 酸残基は一定で環の size を変えたために起る
 構造上の変化とみることになる。 オキシトシ
 ンについて高分解能 NMR はすでにいくつか
 報告されてあり、それらと R20 のスペクトル
 を比較するとかなり異なっている。 全体的にオ
 キシトシンの場合よりもシグナルの狭りがな
 くなり重たてて置けるが、これは δ - δ と $-(CH_2)_n-$
 の電気陰性度の違いのシフトに対する影響に
 ありう。 このためスペクトルの帰属はより困
 難である。 R19, R20, R21 相互もかなり異な
 る。 これはおもに構造上の変化を反映してると
 みこよい。 D_2O 溶液のスペクトルでは R19
 が一番分離がよく、シグナルの分離採丸、
 経験的に位置のみある程度の帰属が可能に
 あり (図6)。 それによると Gly, Leu の α
 プロトンは R19, R20, R21 で同じ位置にあり、
 鎖状部分は $-(CH_2)_n-$ の置換による影響が
 全くないことがわかる。 また Tyr の 2 個の
 $C\beta$ プロトンの非等価性は R19 \rightarrow R21 と大
 きくなっていくが、 $J_{\beta\beta}$, $J_{\beta\alpha}$ には変化は見
 られない。 H_2O , $DMSO-d_6$ 中では 7~8 ppm
 にアミド、ペプチドの NH のシグナルが現
 れるが、特徴ある温度変化を示す。 低温で
 分離して観測されたアミドの NH_2 は、高温
 になると中なく、一本に近づくことから、
 $C-N$ 結合のまわりの回転が速くなってい
 ることが示されている。

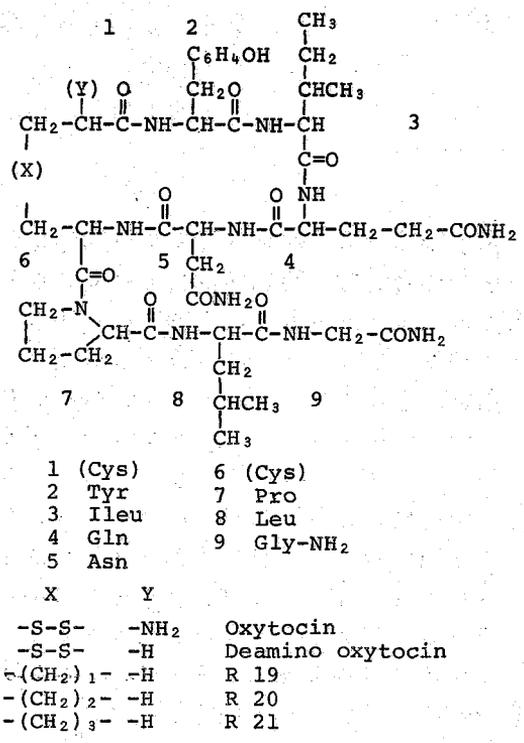


図5. オキシトシン誘導体の化学構造

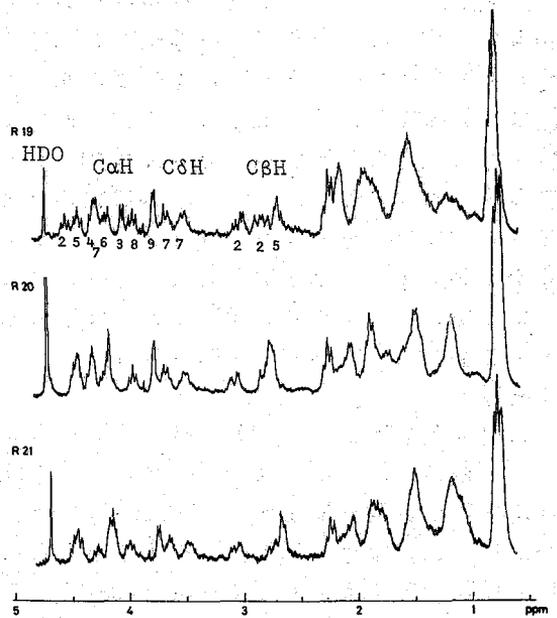


図6. オキシトシン誘導体の 1H 220 MHz スペクトル
 D_2O 溶液, 15 mg/0.5 ml.

2) A. Kobayashi et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3491 (1969)
 森川忠則, 榊原俊平, 私信.

高压における高分解能 NMR の測定とプロトン化学シフトに対する
圧力効果

(神大理) ○山田博昭 衣笠俊男 石原敏雄

高分解能 NMR を用いる高压下の研究は未開拓の分野に属すると言えるが、化学シフト、スピン結合定数、緩和時間などのすぐれた情報が得られることから、高压下の分子の挙動をしらべるための新しい手段となり得る。実験装置として二つの方式が考えられる：

- (1) 従来の「ブロードライン」高压 NMR 法¹⁾にならい、プローブ自体を耐压構造にして用いる。最近、Jonas 等²⁾によって wide gap (9.5 cm) magnet を利用した実験がおこなわれ、2500 kg/cm² までのプロトンスペクトルが PFT - NMR 法により測定された。分解能はやや劣る。プロトン化学シフトに対する圧力効果については述べられていない。
- (2) 耐压性の非金属試料セルを用いる方法で、通常の高分解能スペクトロメーターをそのまま利用して実験ができる点ですぐれている。Jouanne 等³⁾によって 350 kg/cm² までの実験がおこなわれたが、到達圧力が低く、またセルが破裂した場合の配慮がなされていないようである。シフトに対する圧力効果は見出してない。

先にわれわれは強化処理をほどこしたガラス製の耐压セルを用いて 1650 kg/cm² までの高分解能スペクトルを測定し、化学シフトに対する圧力効果について報告した⁴⁾が、これは上述の方式 (2) に相当するものである。この方法は熱膨張による高压の発生を利用するので高压ポンプ、バルブ等一切の専門的な高压用器械の類を必要としない。しかし部品の組み立てがかなり厄介で、到達圧力の測定精度も不十分なものであった。そこでこれらの難点を克服するため、油圧ポンプ、ブルドン管圧力計よりなる昇圧系にガラス製耐压セルを接続する方法をくふうし、液体試料について 2000 kg/cm² までの高分解能スペクトルを安全に測定する方式を完成した。また、プロトン化学シフトに対するかなり大きな圧力効果も見出したのであわせて報告する。

〔装置〕

Fig.1 に示したように (I) 市販のハンドポンプ、ブルドン圧力計、ストップバルブ等を組み合わせた通常の昇圧器、(II) ID=0.62 mm のステンレス鋼製ノズル N₂、およびこれに挿入接着したガラスノズル N₂G、(III) 長いフレキシブルな毛细管（先端で N₂G に接着）を挟み耐圧ガラスセル、(IV) ナイロンの糸を巻

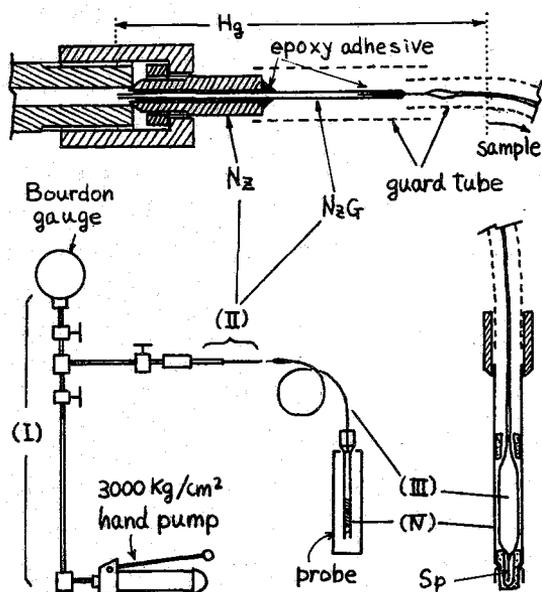


Fig.1. High pressure system

やまだひろあき・きぬがさとしお・いしはらとしお

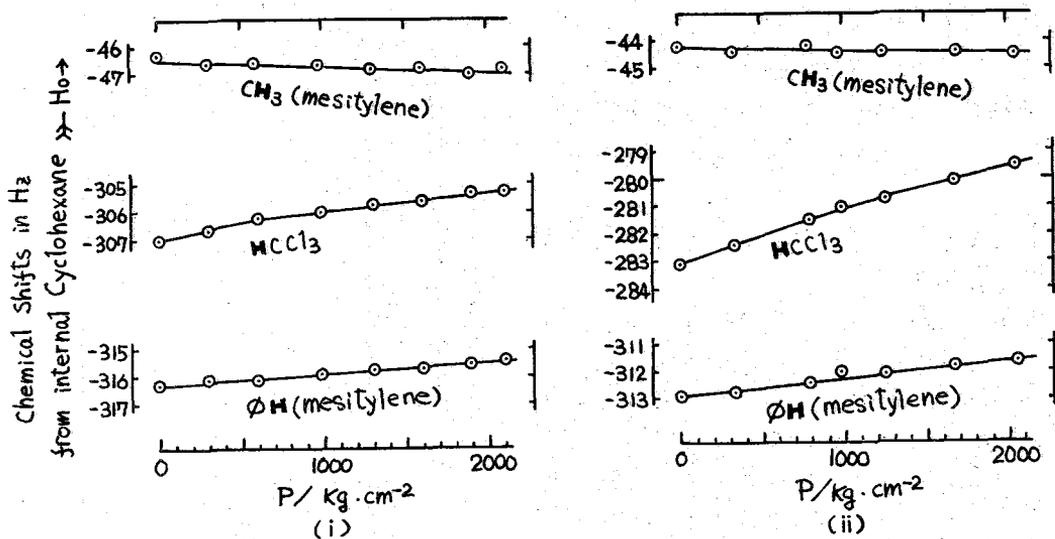


Fig. 2. (i) mesitylene 40 mole %, HCCl₃ 55 mole %, φH 5 mole %
(ii) " 75 mole %, " 20 mole %, " 5 mole %

いて補強した PTFE 製安全ジャケット (OD/ID = 5 mm/4 mm), 以上の四つの部分から成り立っている。ガラス製の部品はすべて 2 級硬質のガラス管 (OD/ID ≃ 9 mm/3 mm) から手製し, 強化処理⁴⁾を施したものであるが, N₂G の外径寸法 (N₂ への挿入部; 0.58 ± 0.01 mm から 0.61 ± 0.005 mm へのテーパ) 以外は高い工作精度を必要としない。減圧蒸留用の毛細管を引ける者であれば手製できる程度のものである。試料液は N₂ の側から減圧してセルの底部にある毛細管 Sp から導入する。導入が終われば Sp をマイクロバーナーで熔封する。実験終了後は Sp の先端を切断して N₂ 側からゆるく加圧し, 試料液を Sp から排出して内部を洗浄後, 別の試料液をあらたに導入する。このために Sp の寸法を長くすることが可能であれば, くりかえして試料を交換するのに都合がよい。

(耐圧テストおよび安全性)

試料液としてエーテルを使い, セルの耐圧試験をおこなった。エーテルを用いたのはこのレベルの圧力では固化しないこと, および P-V-T 関係が詳細にわかっているためである。特定ガラスセルについて, 2900 kg/cm² までの昇圧を繰り返しておこなったが, 破壊されることなくこの圧力に耐えた。現在所有しているポンプでは, これ以上の圧力の発生は望めないで最高破壊圧力を決めることができない。なお, この実験ではセル内部に於けるエーテルの体積変化も同時に追跡測定したが, 常圧から 2900 kg/cm² に到るまで既知の P-V-T 曲線とよく一致したのでセルへの圧力伝達は确实であると信じられる。

現在のところ安全に NMR 測定ができる圧力の上限として, われわれは 2000 kg/cm² のあたりにひとつの線をはいている。これは数多くおこなった昇圧実験のうち, たまたまこの圧力附近でセルが破裂したことがあり, その際, 安全ジャケットが全く損傷を受けなかった経験にもとづくものである。NMR 測定中この圧力でセルが破裂してもプローブ内の発振

コイルには全く損傷が及ばないと見させるわけである。なお、セルが破裂した場合は N_2G の先端部分を切断し、新しいセルを接続することによって N_2G は繰り返し使うことができる。

〔NMR スペクトルの測定と化学シフトに対する圧力効果〕

日本電子 JNM-3H60-高分解能スペクトロメーター (60 MHz) をそのまま用い、two sample system NMR control 方式により測定した。Fig. 1 から明らかなように試料のスピニングは出来ないが、セルの内径が 1 mm 程度であるため、singlet の半値巾 0.8 ~ 1 Hz の分解能が容易に得られた。昇圧系と試料セルはフレキシブルな毛細管でつながっているので昇圧後、試料をフロー管内にセットすることは通常の NMR 測定時と同様にたやすくおこなうことが可能であった。化学シフトはサイドバンド法により決定したが、10 ~ 15 回の測定の平均誤差を殆んどの場合 $\pm 0.1 \sim \pm 0.2 Hz$ の範囲におさえることができた。

Fig. 2 は内部基準としてシクロヘキサンを用い、クロロホルム、メシチレンの混合溶液について化学シフトの圧力効果を調べたものである。試料の温度は全圧力を通じて (i) の場合 27.5 ~ 29°C、(ii) の場合 29 ~ 30°C の範囲内にある。圧力の増大にもなうクロロホルムプロトンの高磁場シフトが特徴的に認められる。

一般に高圧下では分子の極性が増大すると言われる。これにとともない、メシチレン $\pi \cdots HCCl_3$ 間の距離が短縮することが先ず考えられるが、この π -complex の population の増減、および $HCCl_3 \cdots HCCl_3$ の会合状態の変化なども同時に考慮しなければならぬだろう。

最後に 1,3,5-トリ-イソプロピルベンゼン中でクロロホルムプロトンの際立った高磁場シフトが認められた (試料温度 30 ~ 30.5°C) ので Fig. 3 に示したが、現在種々の混合比の試料について測定を続行中である。なお $J(CH_3-CH)$ に対する圧力効果は認められなかった。

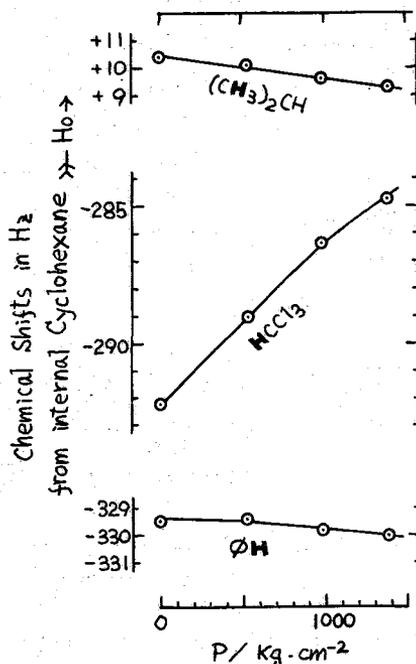


Fig. 3. 1,3,5-Tri-*i*-Pr. benzene 50 mole %, $HCCl_3$ 46 mole %, H 4 mole %.

- (1) Kushida, Benedek, Bloembergen, Phys. Rev., 104, 1364 ('56).
- (2) Jonas, Rev. Sci. Instr., 43 643 ('72).
- (3) Jouanne, Heidberg, J. Magnetic Resonance, 5 1 ('72).
- (4) 山田, 衣笠, 日本化学会春期('72)年会. Yamada, Chem. Letters ('72) 747.

(北見工大, 北大工) 福井洋元, 相馬純吉

[序] 従来の ¹³C 化学シフトの理論¹⁾では有効核電荷の変化, 自由原子価の変化, 平均励起エネルギーの変化によって化学シフトの変化を説明している。しかし平均励起エネルギー (ΔE) のとり方には任意性があり, 特に異種の分子間の化学シフトを比較する場合には, 結果は ΔE の選が方に大きく依存する。そこで ΔE 近似を用いない finite perturbation 法²⁾による ¹³C 化学シフトの計算が望まれる。Poplu 等³⁾は finite perturbation 法による非経験的計算を炭素数 9 個迄の化合物について行った。筆者等は INDO 法による finite perturbation の計算を試み, その有効性を検討してみた。

[理論] finite perturbation の理論によれば, 原子 A のしゃへいテンソル ($E^{(2)} = H_{\alpha\beta} \mu_{\beta}^A \sigma_{\alpha}^A$) は次式によって与えられる。

$$\sigma_{\alpha\beta}^A = \sum_{\mu\nu} p_{\mu\nu}(0) (H_{\mu\nu}^{(1,1)})_{\alpha\beta} - \sum_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{(0,1)})_{\beta} \times (\partial/\partial H_{\alpha} \{P_{\mu\nu}^{Im}(H_{\alpha})\})_{H=0},$$

($\alpha, \beta = x, y, z$), (1)

ここで $p_{\mu\nu}(0)$ と $p_{\mu\nu}(H_{\alpha})$ はそれぞれ振動がない場合と静磁場 H_{α} が存在する場合の密度行列である。 $p_{\mu\nu}(H_{\alpha})$ は振動の k 内複素数とあり, $p_{\mu\nu}^{Im}(H_{\alpha})$ はその虚数部分を表す。

$$p_{\mu\nu}(H_{\alpha}) = 2 \sum_{i,j}^{occ} C_{\mu i} C_{\nu j} = p_{\mu\nu}^{Re} + i p_{\mu\nu}^{Im} \quad (2)$$

($H_{\mu\nu}^{(1,1)})_{\alpha\beta}$ と $(H_{\mu\nu}^{(0,1)})_{\beta}$ は

$$(H_{\mu\nu}^{(1,1)})_{\alpha\beta} = (e^2/2mc^2) \langle \phi_{\mu} | (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \delta_{\alpha\beta} - \gamma_{\beta} \gamma_{\alpha}) \gamma_{\alpha}^{-1} | \phi_{\nu} \rangle,$$

$$(H_{\mu\nu}^{(0,1)})_{\beta} = 2\beta_{\alpha} \langle \phi_{\mu} | \gamma_{\alpha}^{-1} l_{\beta}^A | \phi_{\nu} \rangle, \quad \beta_{\alpha} = eh/2mc, \quad l_{\beta}^A = (\mathbf{r} \wedge \nabla)_{\beta}$$

(3)

で与えられる。 $p_{\mu\nu}(H_{\alpha})$ は振動がある場合の Roothaan 方程式 $FC = SCE$ を解いて得られる LCAO の係数 $C_{\mu i}$ から (2) 式により, 計算される。振動のある場合の F 行列は,

$$F_{\mu\nu}(H_{\alpha}) = H_{\mu\nu}^{core} + h H_{\alpha} (H_{\mu\nu}^{(1,0)})_{\alpha} + \sum_{\lambda} p_{\lambda\alpha}(H_{\alpha}) \{ (\mu\nu|\lambda\alpha) - 1/2 (\mu\alpha|\lambda\nu) \}, \quad (4)$$

$$(H_{\mu\nu}^{(1,0)})_{\alpha} = \beta_{\alpha} \langle \phi_{\mu} | l_{\alpha} | \phi_{\nu} \rangle, \quad l_{\alpha} = (\mathbf{r} \wedge \nabla)_{\alpha}, \quad (5)$$

で与えられる。

通常の NMR ではしゃへいテンソルの対角和の 1/3 が観測されるから, しゃへい定数 σ^A は次のように与えられる。

$$\sigma^A = \sigma_{\alpha}^A + \sigma_{\beta}^A, \quad \sigma_{\alpha}^A = \frac{1}{3} \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}(0) (H_{\mu\nu}^{(1,1)})_{\alpha\alpha},$$

$$\sigma_{\beta}^A = -\frac{1}{3} \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha} (H_{\mu\nu}^{(0,1)})_{\alpha} (\partial/\partial H_{\alpha} \{P_{\mu\nu}^{Im}(H_{\alpha})\})_{H=0} \quad (6)$$

ここで, \mathbf{r} の原点を核 A の位置 k とすると

$$l_{\alpha} = l_{\alpha}^A, \quad (\alpha = x, y, z), \quad (7)$$

$$\sigma_d^A = (e^2/3mc^2) \sum_{\mu\nu} p_{\mu\nu}(0) \langle \phi_\mu | r_A^{-1} | \phi_\nu \rangle, \quad (8)$$

となる。

本計算で INDO の近似で σ_d^A を計算するため、次のような近似を行なった。

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (9)$$

$$\langle \phi_\mu^A | l_\alpha^A | \phi_\nu^B \rangle = 0 \quad (10)$$

$$\langle \phi_\mu^A | r_A^{-3} l_\alpha^A | \phi_\nu^B \rangle = 0 \quad (11)$$

$$\langle \phi_\mu^B | r_A^{-3} l_\alpha^A | \phi_\nu^B \rangle = 0 \quad (12)$$

(9)-(12)の近似によって ϕ_μ, ϕ_ν が共に原子 A に属している、かつゼロでない積積分は、 $\langle \phi_\mu^B | l_\alpha^A | \phi_\nu^B \rangle$ の型の積積分のみとなる。 $l_\alpha^A = L_\alpha^{AB} + l_\alpha^B$ において、 L_α^{AB} は ϕ_{2S}^B と ϕ_{2P}^B の間にゼロでない行列要素を生ずるが、その影響は小さいので、 L_α^{AB} からの寄分は無視される。 故に

$$\langle \phi_\mu^B | l_\alpha^A | \phi_\nu^B \rangle = \langle \phi_\mu^B | l_\alpha^B | \phi_\nu^B \rangle, \quad (13)$$

とされる。

$\langle r_A^{-3} \rangle_{2p}$ の計算においては、電荷密度による有効核電荷の変化を考慮した。

2p 電子に対する核 A の有効核電荷は

$$Z_A = 3.25 - 0.35 (P_A - 4), \quad P_A = \sum_{\alpha}^A p_{\alpha\alpha}(0), \quad (14)$$

で与えられると仮定し、 $\langle r^{-3} \rangle_{2p} = \frac{1}{24} (Z_A/a_0)^3$ によって $(H_{A, 2pA, 2pA})_{\alpha}$ を計算した。

[計算結果] (8) 式の σ_d^A は単行形を無視するに比べて、

$$\sigma_d^A = (e^2/3mc^2) \sum_{\mu} p_{\mu\mu}(0) \langle \phi_\mu | r_A^{-1} | \phi_\mu \rangle, \quad (15)$$

となる。

ϕ_{1s}^A からの寄分が圧倒的に大きいので、

$$\sigma_d^A = (e^2/3mc^2) p_{1s, 1s}(0) \langle r_A^{-1} \rangle_{1s}, \quad (16)$$

となる。 $p_{1s, 1s} = 2$ とすれば、 $\sigma_d = 202.4 \text{ ppm}$ となる。本計算を通じて σ_d の寄分は一定である。

σ_p^A の寄分は (9)-(12) の近似のもとで、固有値方程式 $FC = CE$ を解くことによって計算した。 $p_{\mu\nu}^{I,m}(H_\alpha)$ は H_α が奇関数であるから、微分を差分に置きかえ、

$$(\partial/\partial H_\alpha \{ p_{\mu\nu}^{I,m}(H_\alpha) \})_{H=0} = p_{\mu\nu}^{I,m}(H_\alpha)/H_\alpha, \quad (17)$$

となる。 H_α の大きさは換算エネルギーが約 10^{-3} a.u. 程度のような $5 \times 10^6 \text{ gauss}$ とした。複素共役行列 F の対角化は自作のプログラムによって行なった。計算結果は表 I の通りである。使用した計算機は北大大型計算機 FACOM 230-60 である。

表 I.

	$\sigma_p(\text{ppm})$	$\sigma(\text{ppm})$	$\sigma_{\text{exp}}(\text{ppm})$
C_2H_2	-43.8	158.6	-76 ^a
C_2H_4	-61.3	141.1	-126 ^a
C_2H_6	-54.5	147.9	-8.0 ^a
C_6H_6	-64.7	137.7	0 ^b

C_6H_5F {	C-F	-68.4	134.0	-34.8 ^b
	o	-63.5	138.9	12.9 ^b
	m	-65.2	137.2	-1.4 ^b
	p	-64.3	138.1	4.5 ^b

(a) CH₄ 基準, 文献 3 F)

(b) C₆H₆ 基準, 文献 4 F)

[考察] 上記の計算の近似度は Karplus, Pople^{1a)} 及び Alger, Grant^{1b)} の半経験的計算のそれと同じであるが, σ_p の計算値はそれらの ΔE 近似の約 1/3 程度である。Pople の非経験的 finite perturbation の計算でも σ_p の理論値は ΔE 近似の計算値及び実験値に比較して小さくなる傾向がある。しかし本計算の理論値は非常に小さく, lx^2 , $Y_A^{-3}lx^2$ 等の積分における単行りの無視が finite perturbation では特に大きく影響するのでなければと推測される。

- 1) (a) M. Karplus and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 38, 2803 (1963);
 (b) T. D. Alger, D. M. Grant and E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5397 (1966).
- 2) J. A. Pople, J. W. McIver, Jr., and N. S. Ostlund, *J. Chem. Phys.* 49, 2960 (1967).
- 3) R. Ditchfield, D. P. Miller, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54, 4186 (1971).
- 4) G. L. Nelson, G. C. Levy, and J. D. Cargioli, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3089 (1972).

1. はじめに、ASISとは、ベンゼンなどの芳香族溶媒によるNMRスペクトルの異常性のことである。その原因はSchneider, Abraham, Laszlo などにより、次第に原因が明らかになってきた。その本質については、まず双極子-四極子相互作用が重要なことを、我々は、昨年の討論会で提案した。⁽¹⁾ 更に今年4月、日化年会で、ハロゲン化誘導体での化学シフトは、双極子-四極子相互作用による計算機の結果と、クロロホルムを除いて大体一致することを示した。その際クロロホルムなど、明らかに、アセトン、ジオキサンなどのプロトンアクセプタ部位と、水素結合をすることが知られている溶質分子は溶媒ベンゼンとの π -complex を考えに入れることが必要であることを示した。⁽²⁾ 今回、濃度変化の直線性からのずれ、温度変化の曲線が、双極子-四極子相互作用によって説明されることを示す。

2. 濃度変化の直線性。 従来、濃度変化については、溶質と溶媒の混合比を変化させたものが多くあるが、ベンゼンなどの芳香族溶媒を、四塩化炭素などの不活性溶媒で希釈した場合をとりあげる。後者の方法で行なわれた濃度変化の実験では、直線性を示すものとしてLaszlo⁽³⁾、曲線になるものとして、DieffenbacherとPhilipsborn、橋本と津田のTH効果等がある。二種類の溶媒の混合液に、溶質を微量溶かしたときの、ASISの直線性からのずれについては、次のような条件を考慮しなければならない。

第1は、溶媒の濃度の表示方法、第2には、液の混合時に体積の膨張・収縮が起る場合の考慮。以上は、溶質分子から見れば、見掛け上いけば物理的な原因である。第3は、溶質分子と溶媒分子とが相互作用して、結合又は排除し合う場合の考慮である。これはいわば化学的な場合といえる。まず濃度のとり方としては、単位体積中の芳香族溶媒分子の数 N_0 又はモル/volumeをとるのが、溶質分子と溶媒分子との相互作用を考える上では、最も望ましい。溶質分子は溶媒で無限希釈することが理想であるが、1モル%以下にしておけば充分であると思われる。我々は、0.5モル%以下にして、シグナル積算機を使って測定した積算機を使うことにより、ある意味で平均化されたシフトが得られることになった。二種類の溶媒の混合液を溶媒とした場合、芳香族溶媒のモル分率とシフトの関係を、グラフで表わすことが多い。このモル分率濃度 x と N_0 表示との関係は次の通りである。

$$N_0 = \frac{x}{V_0 x + V_c (1-x)} \doteq \frac{x}{V_0} \{1 - d(1-x)\}^2, \quad d = \frac{V_c - V_0}{V_0} \quad (d \ll 1) \quad \text{ここで、} V_0, V_c$$

は、それぞれ、ベンゼン、四塩化炭素の分子体積である。ベンゼン・四塩化炭素の場合、0.085位であるから、 N_0 で表わした直線性の図は、 x の濃度表示にすれば、数値は数%高濃度にすれたような曲線となり、 x 表示を N_0 表示で表わすには逆に低濃度にすらすることになる。第2に、実測の液の密度が $d_{real} = \{M_0 x + M_c (1-x)\} / \{V_0 x + V_c (1-x)\}$ よりすれた場合である。

よこやまじみお・うめはらかずお・にきくにお・なががわなおゆ

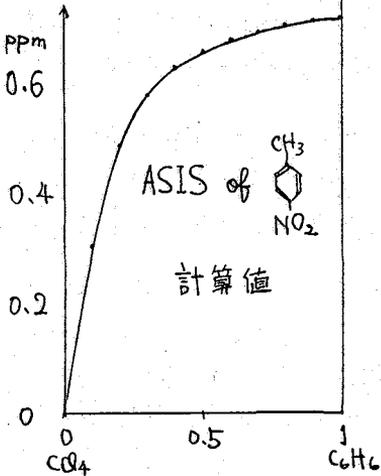
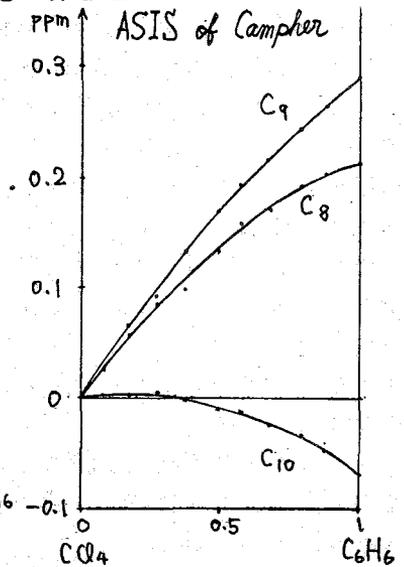
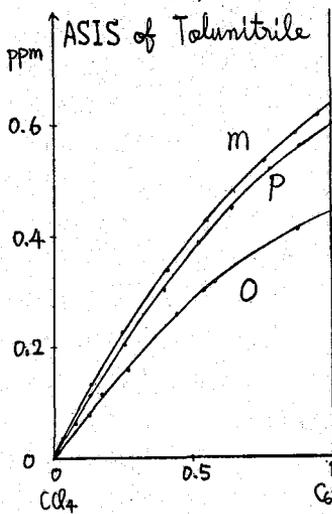
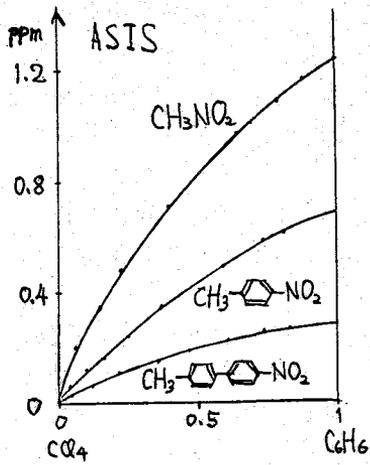
M_b , M_c はそれぞれ、ベンゼン、四塩化炭素の分子量, d_{calc} は計算上の密度. このときは、二つの溶媒を混合した際に、わずかに膨張又は収縮が起こったことになる。ベンゼンと四塩化炭素の場合、最大値で、わずかに 3/1000 倍の収縮が起こっている。前記の η_b に d_{calc}/d_{real} の補正を掛けねばならない。収縮がある場合は、はりと考えたときより、単位体積中のベンゼンの濃度は増すので、補正はわずかながら数値を高濃度側にずらすことになる。このずれは、 χ を η_b に変えるときよりも 1桁小さい。今回の報告の図は、皆こうした補正をほどこしてある。単位体積としては、ベンゼンの分子体積を 1 に規格化してある。このような補正をしても、A S I S が、直線にならないのは、相互作用によって、局部的に、ベンゼン分子の濃縮が起こっているためである。 π -complex の考え方でいえば、希釈されたベンゼン中で、溶質分子から見て、ベンゼンが、 π -complex の位置に濃縮されていることになる。我々は前にベンゼンが 100% の場合について、これは濃縮のないときであるが、シフトの原因を、四極子をもったベンゼンと、双極子をもつ溶質分子の、双極子-四極子相互作用による配向で説明した。溶媒ベンゼンが、溶媒四塩化炭素で希釈されているときは、双極子の近くのベンゼン分子の濃縮が加わってくる。もしも、濃縮がなければ、 η_b 表示の A S I S の濃度変化は直線となるはずである。濃縮がある場合の平衡状態は、ポテンシャルの傾斜と濃度の傾斜が、釣り合うような条件で起こっている。又双極子-四極子相互作用のエネルギー U_{ij} は
$$U_{ij} = \frac{3\mu_0}{4\pi^2} [2 \sin 2\phi \sin \theta \cos \chi + \beta (\cos 2\phi + 1) \cos^2 \chi - 2 \cos \theta]$$
 で表される。ベンゼンの位置を、

固定してあらゆる方向 (ϕ, χ) の相互作用エネルギーを、その向き分布の重みを掛けて平均すると、 $1/r^3$ に比例して、双極子の方向からの角度 θ にも関係した、負の値が出る。だが、ベンゼン分子にとって、溶質の近くで、特に陽極の近くが、遠くのところよりも安定であるから、濃縮はそこで起こっていることになる。

3. 実験、濃度変化の実験は、すべて内部基準にシクロヘキササン C_6H_{12} を用いて、溶質と C_6H_{12} を合わせて、ベンゼン、四塩化炭素で溶かして 1 モル% として、二液を任意の割合で混合して測定した。装置は日立 R-20 B, 積算機 A-1600 B, 温度 35°C で測定した。溶質として、双極子の値と形状で、 CH_3NO_2 , NO_2 -- CH_3 , CH_3 --- NO_2 , Camphor, o, m, p $CH_3C_6H_4NO_2$ を使った。 CH_3NO_2 を CH_3 -- NO_2 と比較して、 CH_3 -- NO_2 は、シフトが、直線からのずれが小さいので、 CH_3 基と NO_2 基をもっと離せば、ベンゼンの濃縮が、 NO_2 周辺に限られるのではなからうかと考えて、 CH_3 --- NO_2 を合成した。原料は、 CH_3 --- H で、これを水酢酸中でニトロ化した。測定結果は、 CH_3 -- NO_2 と殆んど同じであった。これは π 電子系での電荷分布によって、ナチル基に、かなり陽電荷が集まり、双極子が NO_2 に局在化できなかったためと思われる。Camphor について、Lazlo は、 C_{10} ナチル基を基準にして、 C_9 ナチルの濃度依存性は直線であると述べているが、シクロヘキササン基準の我々の実験では、他の A S I S と同様、濃縮による曲線性を示す。更に C_{10} のナチル自身も、ベンゼン 100% では、低濃度に負の A S I S を示すが、ベンゼン低濃度では正の A S I S を示す。

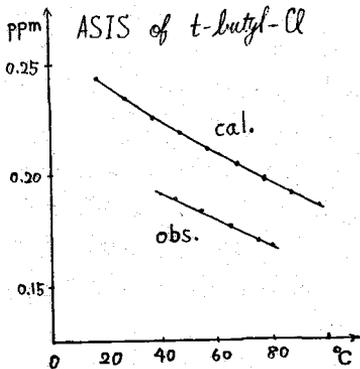
実験口、温度変化の実験は、溶質として、 CH_3I , CH_2Cl_2 を使った。溶媒

としてベンゼンを使ったため狭い範囲でしか実験できなかった。1:1 complexのときは、Abrahamなどによつて、溶解熱エンタルピーなどが解析的に求められたが、双極子-四極子相互作用では、計算機に頼る他ない。七塩化ブチルの実測値と計算値をあげる。



4. 計算 濃度変化のASISの計算は、昨年の討論会と同様の計算で、各体積要素のベンゼンの濃度を r, θ の関数として、計算した。CC1=CC=C(C=C1)[N+](=O)[O-]について計算されたものをあげておく。

- (1) 中川、仁木、池沢、阿部、竹内 “第11回NMR討論会” 大阪・1972
- (2) 楠原、仁木、中川、池沢、阿部 日本化学会春季年会、東京 1973
- (3) E.M. Engler, P. Laszlo; J. Amer. Chem. Soc, 93, 1317 (1971)
- (4) P. Laszlo; "Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" vol 3 (1963), Pergamon



飽和炭化水素の¹³C化学シフト(I)直鎖, 分岐パラフィンおよび飽和脂肪族環化合物の平均効起エネルギー近似による計算

(東工大・工) 高石橋馬*, 安藤 勲, 近藤正広, 中條利一郎, 西岡篤夫

飽和炭化水素の C-13 化学シフトは Grant らにより系統的に研究されている。また, Pople らは C-13 化学シフトの理論を発展させ, 平均効起エネルギー法(AEE法)を用いて簡単な炭化水素の C-13 遮へい定数を計算している。この AEE法は Pople の式を計算する上で非常に便利なものであるが, 非常にあらい近似であるので, 実験との定量的な一致を得ることができなく, 簡単な飽和炭化水素系においてもほとんど化学シフトの傾向を説明することも困難であった。例えば簡単な直鎖分岐パラフィンを 10eV の平均効起エネルギーを用いて計算した結果, 約 10-20 ppm の実測値との偏差が得られた。

C-13 化学シフトは分子の電子状態に強く影響され, 電子状態はまた分子の構造に強く依存することは注目に値する。これは C-13 化学シフトの計算に最も大きな影響を与える平均効起エネルギー自身も分子構造に依存すること, 換言すればおのおのの分子構造に固有の効起エネルギーを与えることにより極めて実測値との一致の良い計算値を得ることができるとを示唆している。

岡田らは飽和炭化水素系の C-13 化学シフトを計算する経験式を拡張 Hückel 法および平均効起エネルギー法を用い, $\Delta E = 10.0 \times \alpha^a \times \beta^b \times \gamma^c \times \delta^d$ の式で与え, 実測値との極めて良い一致を得た。この式において, 各分子のおのおのの炭素原子はその分子構造上の環境, すなわち α , β , γ 炭素及び δ コンホメーションによる影響によって固有の平均効起エネルギー(ΔE)が与えられ, この ΔE によって C-13 化学シフトが計算される。

しかし, この方法には拡張 Hückel 法を用いていること, さらにコンホメーションの影響の効果が単純すぎることが考えられる。それにもかかわらずこの方法は平均効起エネルギー法により量子化学的に非常に容易に実測値との一致の良い値を計算できるという点で極めて有用である。この経験式において他の炭素原子の影響が和の形ではなく積の形で取り入れられていることは注目すべきである。これは遮へい定数の式において ΔE は分母にあるためであると考えられる。

この方法はさらに拡張し, CND0/2 法により, 分子構造の影響をより詳細に考慮して新しい経験式の形を与えた。

$$\Delta E = k \times \alpha^a \times \beta^b \times \gamma^c \times \delta^d \quad (1)$$
$$S = [1^{\circ}(4^{\circ})]^a \times [2^{\circ}(3^{\circ})]^b \times [2^{\circ}(4^{\circ})]^c \times [3^{\circ}(2^{\circ})]^d \times [3^{\circ}(3^{\circ})]^e \times [4^{\circ}(2^{\circ})]^f$$

ここで k は定数, α, β, γ および δ はおのおの α, β 及び γ 炭素からの寄与, S は構造上の寄与で $[1^{\circ}(4^{\circ})]$ は四級炭素に隣接する一級炭素からの寄与を表わし, a, b, c, d, e, f, g 及び h はおのおの寄与する原子数を示す。

係数 k は他の炭素原子からの寄与が 0 の場合, すなわちメタンの ΔE である。k は化学シフトの計算に非常に大きな影響を与え, この値の選定が重要な課題の一つである。このた

* 現在, 山崎法律特許事務所

たかいしきつま, あんどういさお, こんどうまさひろ, ちゅうじょうりいろろう, にしおかあつお

め K の値として (イ) 10.0, (ロ) メタンの真空紫外線吸収スペクトルから得た 9.705, (ハ) A. B. Strung が INDO 法を用いた基底状態と励起状態間の励起エネルギーを統計的に平均化して得た 11.30 の三通りを提案した。

$$\delta_i = \delta_c + \delta_{di} - \frac{k_i}{\Delta E_i} \quad \dots (2)$$

ここで δ_i は炭素 i の化学シフト, δ_c は定数, δ_{di} は炭素 i の反磁性シフト計算値, $k_i/\Delta E_i$ は常磁性シフトの計算値で ΔE_i は平均励起エネルギーである。

メタンの ΔE を確定すると, δ_i は実験から, δ_{di} , k_i は計算からおのおの求めることができるので δ_c が決定し, 次に他の化合物の炭素の ΔE は (2) 式より計算できることになる。このようにして, (イ), (ロ), (ハ) の場合について, n -パラフィンに対して ΔE を計算し 図 1 にプロットした。

図 1 からこの経験式が適当であるための条件は (イ) 1 級炭素において n が 2 から 3, 2 級炭素において n が 3 から 4 にそれぞれ変化するとき, すなわち β -炭素の寄与が 1 つ加わったときの励起エネルギーの変化の大きさが等しいこと, (ロ) 1 級炭素において n が 4 以上, 2 級炭素において n が 5 以上の場合 δ -及び π -効果しか加わらないので変化が非常にゆるやかであること等である。これから (ハ) の 11.30 eV の場合が最適である。またこれはおのおの場合について ΔE の式を決定し, 飽和炭化水素に対して計算した結果, (ハ) の場合が最も誤差の小さいことが示された。

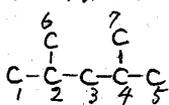
K の値を 11.30 とし

$$\Delta E = 11.30 \times 1.015^a \times 0.958^b \times 1.010^c \times S \quad \dots (3)$$

$[1^{\circ}(4^{\circ})] = 1.011$, $[2^{\circ}(3^{\circ})] = 1.009$, $[2^{\circ}(4^{\circ})] = 1.029$, $[3^{\circ}(2^{\circ})] = 1.009$, $[3^{\circ}(3^{\circ})] = 1.030$, $[4^{\circ}(2^{\circ})] = 1.031$ を得た。

この式で直鎖及び分岐パラフィンの C-13 化学シフトを計算し, 結果を表 I にまとめた。計算は CNDO/2 MO 法を用い, トランス及び π -ゴ-シュコンホメーションをとりうる大きなパラフィンに対しては, トランスコンホメーションが圧倒的に優勢であるという理由から, トランス体についてのみ計算を行った。

表 I から明らかなように, 計算値は実測値と非常に良く一致した。しかし, エタン, イソブタン, 2,2-ジメチルブタン等では大きな誤差が見られた。エタンの場合 π 効果だけであるため逆に良い一致を得るのが難しく, その他の場合は立体構造上の影響によるためであると考えられる。



パラメーターの決定に採用しなかった 2,4-ジメチルペンタンについて計算した結果, C_1, C_2, C_3 炭素の C-13 化学シフトの計算値の誤差はおのおの 0.16, 0.32 および 1.21 ppm であった。

以上から, この ΔE の式は直鎖及び分岐パラフィンの C-13 化学シフトの計算において非常に良い結果を与えることが明らかになった。

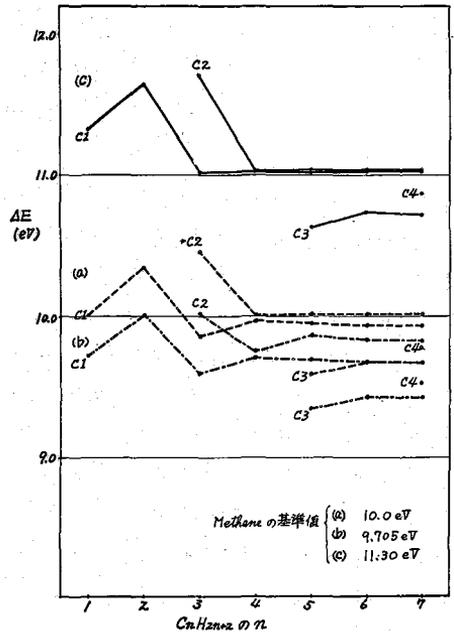


図 1. 線状パラフィンの平均励起エネルギー

表I, 飽和炭化水素のC-13化学シフトの計算値

化合物	ΔE (eV)	誤差 ^a	化学シフト ^b (ppm)	誤差 ^c	化合物	ΔE (eV)	誤差 ^a	化学シフト ^b (ppm)	誤差 ^c
Methane	11.30	0.0	130.8	0.0	Isobutane 1	10.51	-0.03	103.84	-0.51
Ethane	11.46	-0.17	119.94	-2.86	Isobutane 2	11.80	0.10	105.34	1.82
Propane 1	10.98	-0.05	112.18	-0.92	2,2-dimethyl butane 1	10.28	0.01	99.62	-0.15
Propane 2	11.63	-0.05	111.69	-0.93	2,2-dimethyl butane 2	11.82	0.0	98.17	-0.09
n-Butane 1	11.09	-0.07	114.24	-1.24	2,2-dimethyl butane 3	10.51	0.0	92.09	0.07
n-Butane 2	11.14	0.0	103.76	0.08	2,2-dimethyl butane 4	11.32	0.10	118.38	-1.65
n-Pentane 1	11.09	-0.05	114.08	-0.89	Neopentane 1	10.18	0.01	97.47	0.24
n-Pentane 2	11.25	-0.02	105.70	-0.43	Neopentane 2	11.97	-0.02	100.52	-0.28
n-Pentane 3	10.67	0.05	95.29	1.12	Isopentane 1	10.62	-0.03	106.0	-0.67
n-Hexane 1	11.09	-0.03	114.22	-0.60	Isopentane 2	11.40	0.0	98.78	-0.02
n-Hexane 2	11.25	0.0	105.86	0.08	Isopentane 3	10.76	0.0	96.83	-0.05
n-Hexane 3	10.78	0.05	97.71	1.05	Isopentane 4	11.20	-0.05	116.23	-0.95
n-Heptane 1	11.09	-0.03	114.22	-0.53	2,3-dimethyl butane 1	10.73	-0.06	108.15	-1.20
n-Heptane 2	11.25	0.01	105.84	0.14	2,3-dimethyl butane 2	11.15	0.0	94.57	-0.03
n-Heptane 3	10.78	0.07	97.69	1.39					
n-Heptane 4	10.89	0.03	99.68	0.45					

a. 誤差 = -(化学シフトを実測値と一致するように選んだ ΔE) + (経験式で計算した ΔE)

b. Benzene基準, c. 誤差 = 計算値 - 実測値

次にこの式を環式化合物であるシクロヘキサン系に適用した。シクロヘキサンは最も、分子内緊張が小さい環状化合物であり、結合はすべて線状パラフィンと同様に tetrahedral であるとみなすことができる。

計算結果のいくつかを Grant の加成則による計算結果とともにスタックグラフで図2に示す (スペースの関係で残りは省略で示す)。

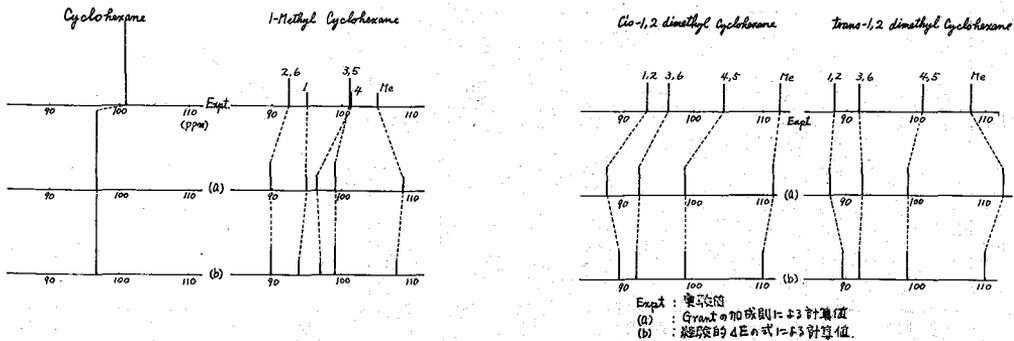


図2, シクロヘキサン誘導体の化学シフト

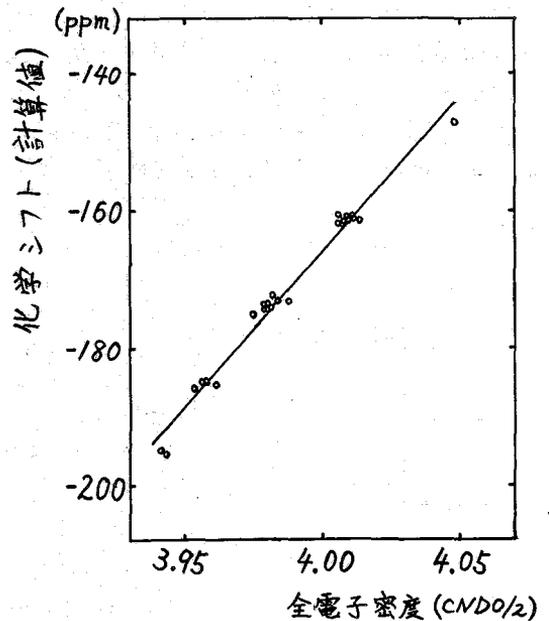
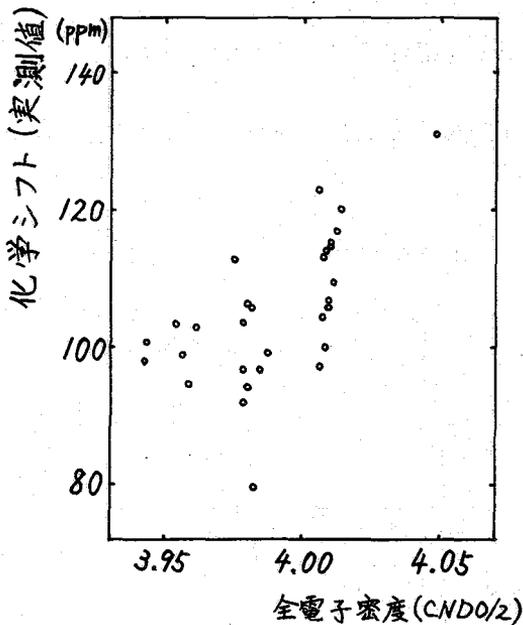
飽和炭化水素の¹³C化学シフト(Ⅱ)直鎖,分岐パラフィン
 における平均励起エネルギー近似による計算の検討
 (東工大・工) 〇近藤 正広, 安藤 勲, 中條 利一郎,
 西岡 篤夫

飽和炭化水素の¹³C化学シフトについて Grantの加成則およびこれを拡張した Lindemanらの経験式がよく知られており, これらはシグナルの帰属に対して有効な手段となっている。また, 半経験的分子軌道法を用いて¹³C化学シフトを Ramseyの式から誘導した種々の近似式によりシャヘイ定数を評価し, 理論的に説明する試みも数多くおこなわれている。¹³C化学シフトの支配的な項として知られている常磁性項の評価には平均励起エネルギー近似(AEE近似)による Popleの式あるいは米沢らの式などがあるが, この平均励起エネルギー(ΔE)の選択の任意性が欠点として指摘されている。ここでは Popleの式を用いた AEE近似による計算結果と実測結果とを比較しながら, ΔE のもつ意味について分子の電子分布状態という観点から検討をおこなった結果を報告する。

¹³C化学シフトは全電子密度と比例関係にある場合が多いことはよく知られているが, パラフィン分子においては図1に示したように概してこの比例関係はあまり良くない。一方, ΔE 近似を用い, 全ての炭素原子に同一の値 $\Delta E = 10\text{eV}$ を与えて Popleの式により評価をおこなった¹³C化学シフトの計算結果では図2に示したように全電子密度とほぼ比例している。図2では全電子密度が大きくなると¹³C化学シフトは高磁場側にシフトすることが示されており, 特に ΔE が化学シフトに大きな影響を与えない場合には, 常磁性項が支配的な

図1.

図2.



こんどうまさひろ・あんどういさお・ちゃうじょうりいちろう・にしおかあつお

^{13}C 化学シフトも反磁性項が支配的な ^1H 化学シフトと同様に、全電子密度によって化学シフトを特徴づけることができることを示している。パラフィン分子の場合、全電子密度との比例関係がよくないのは分子の立体構造の違いがより大きく化学シフトに反映されたためと考えられる。岡田らは米沢らが導出した計算式に対して、 ΔE の値を分子構造を考慮に入れてパラメーター化することにより実測結果をよく再現できることを報告した。また、高石らは前の報告のように何級の炭素であるかを考慮に入れたパラメーター化もおこない、Popleの式を用いた計算で実測との良い一致を得ている。しかし、これらのパラメーター化で得られた ΔE は個々の炭素原子の局所励起エネルギーを表わすものなのか、あるいは単なる *adjust parameter* なのか、いくぶん不明確に思われる。この報告では電子分布状態と関連づけて検討を試みる。

表Iにいくつかのパラフィン分子(メタン, エタン, プロパン, イソブタン, ネオペンタン)についてのCNDO/2分子軌道法による電子密度の計算結果を示しておく。常磁性項の寄与に関連する2p電子に注目すると、1級, 2級, 3級, 4級の順に2p電子密度は増加している。また、次式で定義される量Rについて直鎖および分岐パラフィン//種類の分子について調べると、表IIに示すように各級の炭素はそれぞれ特有なRの値をとる。

$$R = \frac{[2P]}{3 \cdot [2S]} \quad [2S], [2P]: \text{炭素の } 2s, 2p \text{ 電子密度}$$

このRは混成状態の目安と考えることができ、もし完全に sp^3 混成であれば $R=1$ となる。CNDO/2法の結果ではメチレン炭素はほぼ完全な sp^3 混成になっているが、メチン炭素, 4級炭素になると2p電子が幾分多いような sp^3 混成状態になっていることが示されている。

図3にはAEE近似による計算結果を検討する目的でプロットしたものを示す。縦軸には実測値と計算値($\Delta E=10\text{eV}$)との差 $\Delta\sigma (= \sigma_{\text{obs}} - \sigma_{\text{calc}})$ を、そして横軸には注目している炭素の隣接炭素のRの平均値(\bar{R}_{adj})がとってある。この図で注目

表II

	R
メタン	0.9373
1級炭素(メチル)	0.96~0.98
2級炭素(メチレン)	1.00~1.02
3級炭素(メチン)	1.04~1.05
4級炭素	1.08~1.09

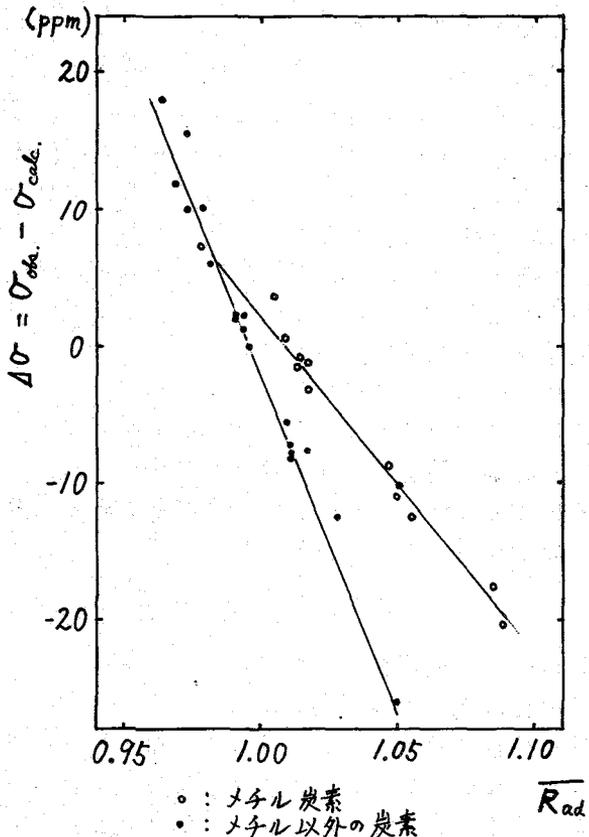
表I. CNDO/2法による計算結果

	全電子密度	2s電子密度	2p電子密度	R
メタン	4.048	1.062	2.986	0.937
エタン	4.006	1.018	2.987	0.978
プロパン (1級)	4.007	1.022	2.984	0.973
(2級)	3.975	0.981	2.994	1.017
イソブタン (1級)	4.007	1.026	2.981	0.969
(3級)	3.953	0.949	3.004	1.055
ネオペンタン (1級)	4.006	1.030	2.976	0.964
(4級)	3.943	0.925	3.019	1.088

できる点は $\overline{R_{ad}}$ の値が 1 に近いとき、すなわち隣接炭素が sp^3 混成になっていると考えられる場合は実測値と計算値はかなり良い一致を示すが、 $\overline{R_{ad}}$ の値が 1 から離れた場合は実測値と計算値との一致は良くなり、しかも、そのずれ ($\Delta\sigma$) は $\overline{R_{ad}}$ に対してほぼ直線になっている。これに対する一つの解釈として、隣接の原子の混成状態が結合を通して擾動として加わり、化学シフトに影響を与えたものと考えることができる。この $\Delta\sigma$ は反磁性項、常磁性項以外の寄与であるかも知れないが、20 ppm と大きいものもあるので、ここでは一応常磁性項の寄与の一部と考える。すなわち、計算値と実測値との不一致は全て常磁性項の評価に問題があるとする。常磁性項についてある程度自由に定めることのできるのは ΔE であるから、実測と一致するように求めた $\Delta E'$ について調べてみる。 $\Delta\sigma - \overline{R_{ad}}$ プロットが直線になっていることから予想できるように、 $10/\Delta E' - \overline{R_{ad}}$ をプロットするとほぼ直線になる。このことから隣接の炭素原子の混成状態の違いが影響して、個々の炭素原子に異なった局所励起エネルギーを与えたと考えることができる。すなわち、電子状態から ΔE のパラメータ化を検討したものに対応する。この方法ではパラメータの数が少なく、実測値と計算値の一致も大体良い。しかし、どういう機構で混成状態の違いが励起エネルギーに影響を与えるのか現在検討中であり、また、各軌道エネルギー単位の係数が各炭素によって異なる点なども考慮に入れると、この $\Delta E'$ を局所励起エネルギーそのものとするのは少し行き過ぎのようにも思われる。

以上 CNDO/2 法による計算で議論をおこなってきたが、この分子軌道法の中に含まれるパラメータ自体にも計算値と実測値との不一致の原因があることも考えられるので、種々の分子軌道法で検討をおこなっている。

図3



上記で利用した Pople の式

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} + \sigma^*$$

σ_{dia} : 反磁性項, σ_{para} : 常磁性項,

$$\sigma_{dia} = 4.45 Z^* \rho = 4.45 (4.65 - 0.35 \rho) \rho$$

$$\sigma_{para} = -(e^2 \hbar^2 / 2m^2 c^2 \Delta E) \langle r^{-3} \rangle_{2p} \sum_B Q_{AB}$$

Q_{AB} : 電子密度, 結合次数に依存する量

ピリジン・トルイジンのランタニド錯体による ^{13}C , ^1H NMRの
等方性シフトの機構

(東工大) 網屋繁俊*, 中條利一郎

常磁性イオン (主に Co^{2+} , Ni^{2+} について) による等方性シフト (I.S.) の機構の研究は
森島ら¹⁾によってなされており, さらにランタニド錯体 (シフト試薬) についても藤坂ら²⁾
平山ら³⁾によって研究されている。しかしながらシフト試薬についてのI.S.の定量的な
議論はほとんどされていない。この研究では反磁性物質としてよく用いられているピリジ
ン, トルイジンについて, シフト試薬の影響によるI.S.の機構を定量的に検討した。

計算方法

常磁性イオン種によるI.S. (ΔH_i^2) は次式で示される。

$$\Delta H_i^2 = \Delta H_p^i + \Delta H_c^i \quad (1)$$

ここで ΔH_p^i は 擬コンタクトシフト (P.S.) で下の様に表示される。

$$\frac{\Delta H_p^i}{\Delta H_0} = \frac{1-3\cos^2\theta}{r^3} f(g_{\parallel}, g_{\perp}) \frac{\beta^2 S(S+1)}{3kT} \quad \text{すなわち} \quad \Delta H_p^i \propto \frac{1-3\cos^2\theta}{r^3} \quad (2)$$

一方 ΔH_c^i はコンタクトシフト (C.S.) で $a_H = Q\beta H$ となり βH (スピン密度) に比例する
ことが知られているが, ここでは, 森島らによって求められた $\text{Ni}(\text{AA})_2$ と常磁性イオン種
としたC.S. ($\text{Ni}(\text{AA})_2$ でのI.S.はすべてC.S.に起因する) の値を用いるとする。

つぎにシフト試薬によって誘起されるプロトンNMRにおけるI.S.の機構を調べるために
(1)式を次のように書き直す。

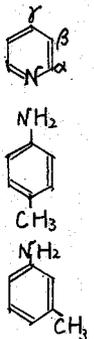
$$\Delta H_i^2 = a_i \delta_p^i + b_i \delta_c^i \quad (i = \alpha, \beta, \gamma \text{ position}) \quad (3)$$

ここで a_i, b_i は線型結合の係数, δ_p^i, δ_c^i はそれぞれピリジン, トルイジンの α プロトン
の *geometric factor* およびスピン密度を1としたときの各プロトンの相対値である。

表Iにピリジンおよびトルイジンにシフト試薬 ($\text{Eu}(\text{FOD})_3$) を適用した際のI.S.の相対値ならびに ΔH_i^2 の相対値ならびに ΔH_i^2

表Iにピリジンおよびトルイジンにシフト試薬 ($\text{Eu}(\text{FOD})_3$) を適用した際のI.S. およびC.S. *geometric factor* の相対値を示し, それらを(3)式に代入して, 最小自乗法により, 求めた ΔH_p , および ΔH_c を表IIに示す。ただし δ_p の計算について, 配位結合間距離 $r = 2.8 \text{ \AA}$ とした。

		$(1-3\cos^2\theta)/r^3$ の相対値	Ni(AA) ₂ による シフトの相対値	Eu(FOD) ₃ による シフトの変化量(ppm)
ピ リ ジ ン	α	1.00	1.00	1.62
	β	0.36	0.29	0.59
	γ	0.30	0.08	0.56
p ト ル イ ジ ン	o-H	1.00	1.00	5.28
	m-H	0.24	-0.44	1.27
	p-CH ₃	0.11	-1.09	0.24
m ト ル イ ジ ン	o-H	1.00	1.00	0.76
	m-H	0.24	-0.41	0.20
	p-H	0.18	1.00	0.10
	m-CH ₃	0.18	0.38	0.12



* 現在, クラレ岡山工場

あみやしげとし, ちゅうじょうりいちろう

結果と考察

ピリジン分子では、表IIより、最も大きいコンタクトシフトをうけるαプロトンはシフト試薬Eu(FOD)₃で誘起されるI.S.の中に、約20%程度のコンタクトシフトが含まれる。この原因について、例えばシフト試薬をアルコールあるいはアミノ化合物に適用した場合ランタニド錯体が配位した酸素および窒素原子と直接結合しているプロトンには擬コンタクトシフトの他にコンタクトシフトの寄与も大きくなるという事実があり、ピリジン分子のように環の中に直接窒素が組み入れられているヘテロ環では、Eu(III)の未対電子によりN原子上に生じた未対スピンの軌道より

表II 計算より求めた ΔH_P^i , ΔH_C^i および $|\Delta H_C^i/\Delta H_I^i|$ の値

		ΔH_P^i	ΔH_C^i	$ \Delta H_C^i/\Delta H_I^i $
ピリジン	α	1.96	-0.37	0.23
	β	0.71	-0.108	0.18
	γ	0.59	-0.03	0.05
p-トルイジン	o-H	5.15	0.20	0.04
	m-H	1.27	-0.09	0.07
	p-CH ₃	0.55	-0.22	0.91
m-トルイジン	o-H	0.75	0.02	0.03
	m-H	0.18	-0.008	0.04
	p-H	0.13	0.02	0.20
	m-CH ₃	0.14	0.008	0.007

相互作用の大きいπ軌道を直接通じて、各炭素原子上に伝達されるものと考えられる。その結果表IIに見られるように、コンタクトシフトのI.S.への大きな寄与となるのであろう。一方、ピリジンと異なり、Eu(III)が配位するN原子が1つの結合を通してベンゼン環と結合しているpおよびm-トルイジンについては、表IIにみられるようにEu(FOD)₃によるI.S.はほとんど擬コンタクトシフトのみによる。これはN原子上にしみ出した未対スピンのベンゼン核への伝達は、ピリジン分子と異なり、C-N結合のσ結合が存在することによって著しく妨げられN-Cの炭素原子上ではわずかなスピン密度しか生じなく、ピリジンではN原子に最も近いプロトンに20%余のコンタクトシフトが存在するのに対し、トルイジンでは数%ほどしかないと考えられる。なお、表IIでp-トルイジンのp-CH₃プロトンの $|\Delta H_C^i/\Delta H_I^i|$ が非常に大きくなっているが、これはp-CH₃の ΔH_I^i がo-Hの ΔH_I^i と比較すると5%程度を小さいことに加え、計算、測定のおそらくなちがいが大きくなってからで、擬コンタクトシフトが主に寄与することには変りはない。又、¹³C NMRでピリジンを上と同様にして測定し、計算した結合では、 $|\Delta H_C^i/\Delta H_I^i|$ はプロトンの場合よりも大きく30%前後の数値となっている。この結果は当然予想されるものである。すなわちN原子上にしみ出した未対スピンはπあるいはσ結合を通じて直接に各炭素原子上に伝達される誤であり、それぞれの炭素原子から相互作用を受けるプロトンよりはスピン密度は大きくなる。以上ピリジンならびにトルイジンについて、すなわち、π結合およびσ結合の未対スピンの伝達について調べてみたが、π結合が存在する分子については、その伝達性が高いためコンタクト相互作用を考慮しなければならぬが、一方未対スピンの結合の伝達は弱く、シフト試薬により誘起されたI.S.は擬コンタクトシフトだけを考えればよい。(ただしOH, NH₂などのプロトンは除く)

なお、図1, 図2に、それぞれ、ピリジン, p-トルイジンの各プロトン化学シフトのEu(FOD)₃濃度依存性を示しておく。

あみやしげとし, ちゅうじょうりいちろう

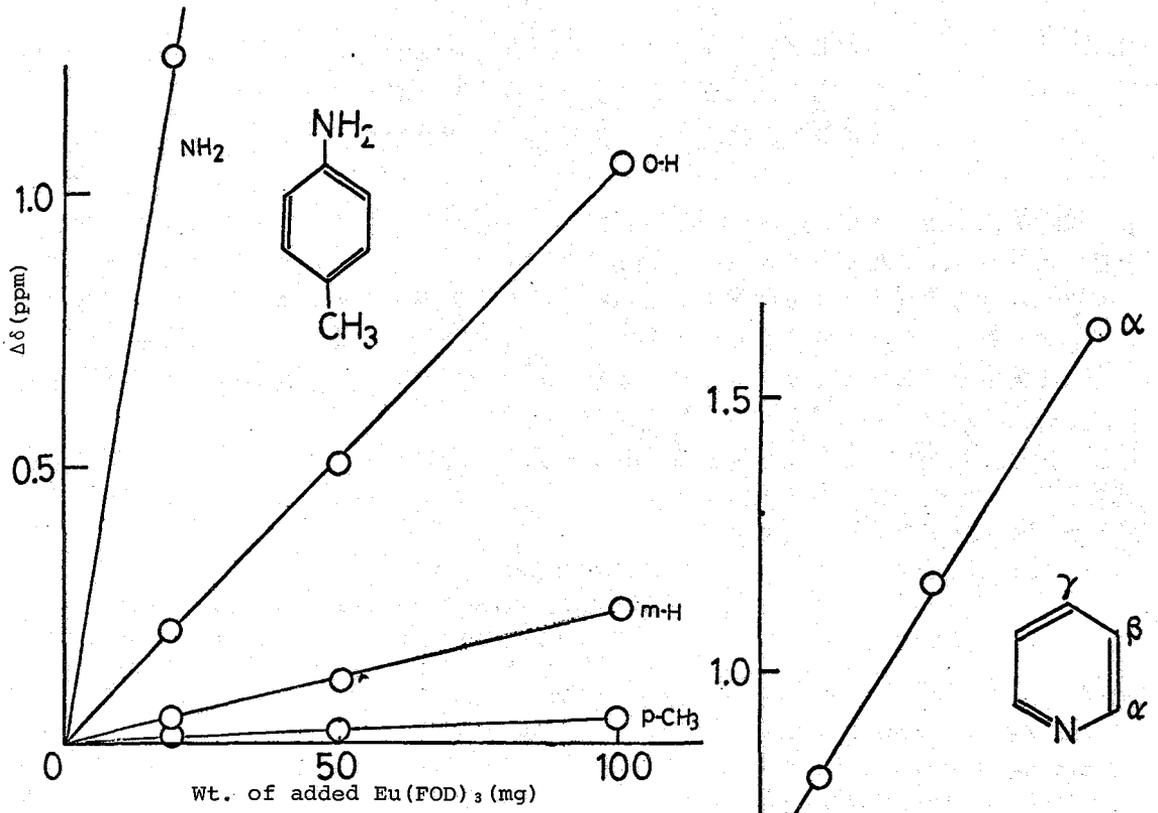


図2, p-トルイジンの各プロトンの化学シフトの $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ 濃度依存性, (CDCl_3 0.25mg/0.4cc 溶液中)

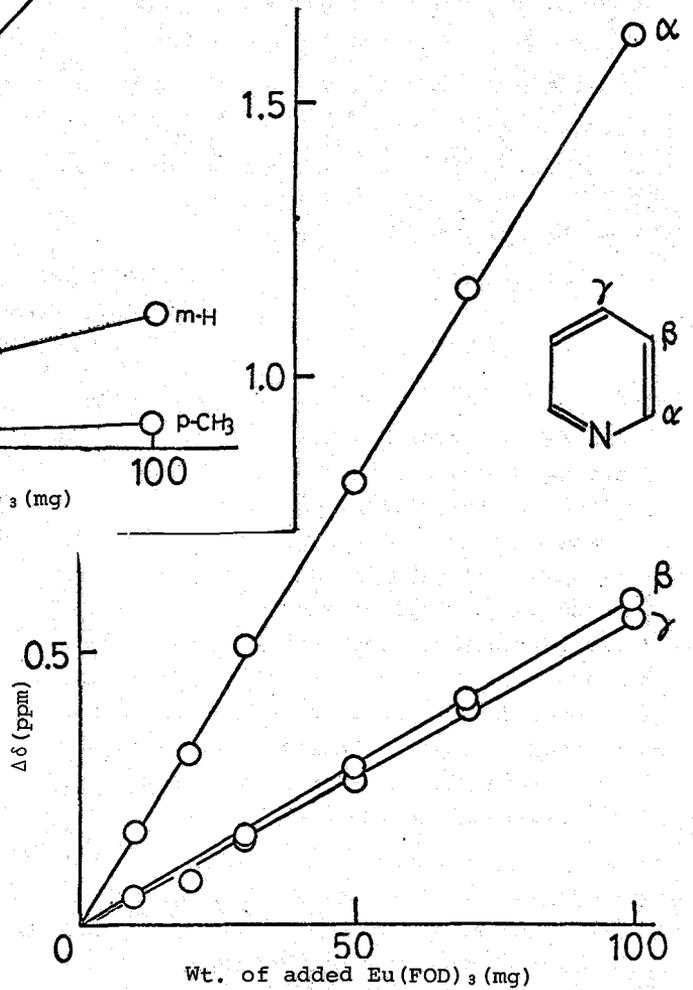


図1, ピリジンの各プロトンの化学シフトの $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ 濃度依存性 (四塩化炭素 20% 溶液中)

文献'

- 1) 森島, 化学と, 8 (1972) に記載されているいくつかの論文,
- 2) 齋坂ほか, 第11回NMR討論会講演IB02 (1972)
- 3) 平山ほか, 第11回NMR討論会講演IB04 (1972)

あみやしげとし, ちゅういよう りいちろう.

飽和環状アルコールの2,3-dichloro-5:6-dicyano-1,4-benzoquinone 酸化
 酸化反応性とコンタクトシフト[Eu]について
 (近畿大・理工) ○岩村淳一, 藤田正夫, 平尾了之吉

1. 1969年 Hinkley¹⁾ が Tris(dipivaloimethanate)europium [Eu(DPM)₃] のジピリジン付加体がコレステロールの ¹H.n.m.r. スペクトルを著しく低磁場シフトさせ、シオを誘起されたシフトが擬コンタクト項から説明できる事を報告して以来 Eu(DPM)₃ の応用に関する多数の報告があり、シオレこの擬コンタクト項と反応性との関係について報告された例は未だ見られない。

そこで演者は酸化およびエステル化速度と擬コンタクト項は直線関係にある事を予期し Monocyclic Cyclohexanol 類を用いて検討を行った。

2,3 用いた試料は市販したばかりのモノールを水素添加し、溶出クロマト、更に IR, ¹H, ¹³C, n.m.r, mp. 等で確認し、生成したケトンには標品の IR, m.s. 等の比較により同定し得られた結果を要約した表に示した。

Table Oxidation Rates³⁾, Esterification Rates⁴⁾ and Paramagnetic Pseudocontact Shifts of Monocyclic Cyclohexanols

Entry	Compound	R _p ^{b)} (%/hr)	Oxidation		Esterification		Eu ^{a)} ppm	
			Av. ^{c)} Rates	k/k ₀ ^{d)}	k/k ₀ ^{e)}	Rel. ^{f)} Rates		k/k ₀ ^{g)}
1	cis-2-Methylcyclohexanol		23.2	5.51	-	-	8.22	
2	trans-3-Methylcyclohexanol		18.51	4.39	-	-	3.30	
3	cis-4-Methylcyclohexanol		12.15	2.88	-	-	3.05	
4	trans-2-Methylcyclohexanol		5.8	1.37	-	-	7.92	
5	cis-3-Methylcyclohexanol		4.75	1.12	-	-	2.24	
6	trans-4-Methylcyclohexanol		4.21	1.00	-	-	1.93	
7	cis-2-t-Butylcyclohexanol	-	254.5	-	63.30	0.11	0.02	4.88
8	trans-3-t-Butylcyclohexanol	5.6	30.25	-	7.52	1.65	0.44	2.74
9	cis-4-t-Butylcyclohexanol	1.8	13.0	-	3.23	1.00	0.27	2.61
10	trans-2-t-Butylcyclohexanol	-	54.0	-	13.43	1.87	0.50	6.16
11	cis-3-t-Butylcyclohexanol	2.5	4.97	-	1.23	3.66	0.98	1.97
12	trans-4-t-Butylcyclohexanol	1.6	4.02	-	1.00	3.77	1.00	1.63

- a) 60 MHz nmr spectra of monocyclic cyclohexanols (1.0 x 10⁻⁴ mole) in CDCl₃ (0.5 ml) containing of Eu(DPM)₃ (1.0 x 10⁻⁴ mole) / Eu = δEu - δCDCl₃
- b) The mixture, 1 ; 1 molar ratio of alcohol to DDQ, was refluxed in toluene. Resulted ketone was determined gas chromatographically.
- c) in lit. mole⁻¹ sec⁻¹ x 10³ in 75 % (by volume) acetic acid at 25.0°C Rates followed spectrophotometrically at 350 mμ. (CrO₃) ca. 5 x 10⁻³N
- d) k/k₀ ; k₀ as trans-4-Methylcyclohexanol = 1.00
- e) k/k₀ ; k₀ as trans-4-t-Butylcyclohexanol = 1.00
- f) esterification relative rates by acetic anhydride in pyridine at 25°C
- g) k/k₀ ; k₀ as trans-4-t-Butylcyclohexanol = 1.00

つねにちゃんつち、承じたまさら、ひらおぬりきち

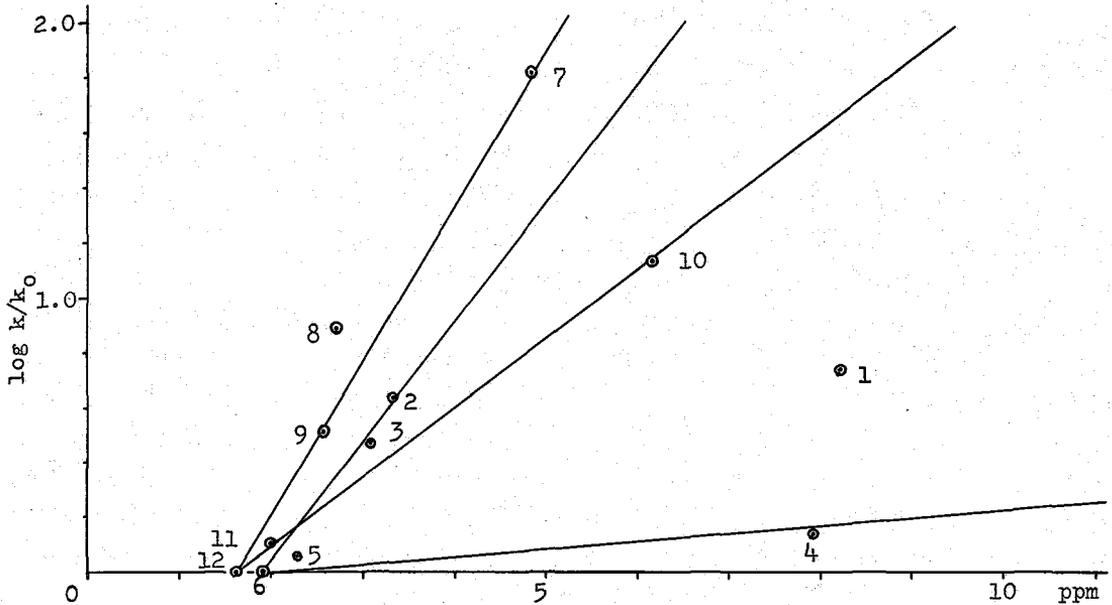


Fig. 1 Relation of Oxidation Rates of Monocyclic Cyclohexanols by Chromic Acid and Paramagnetic Pseudocontact Shifts

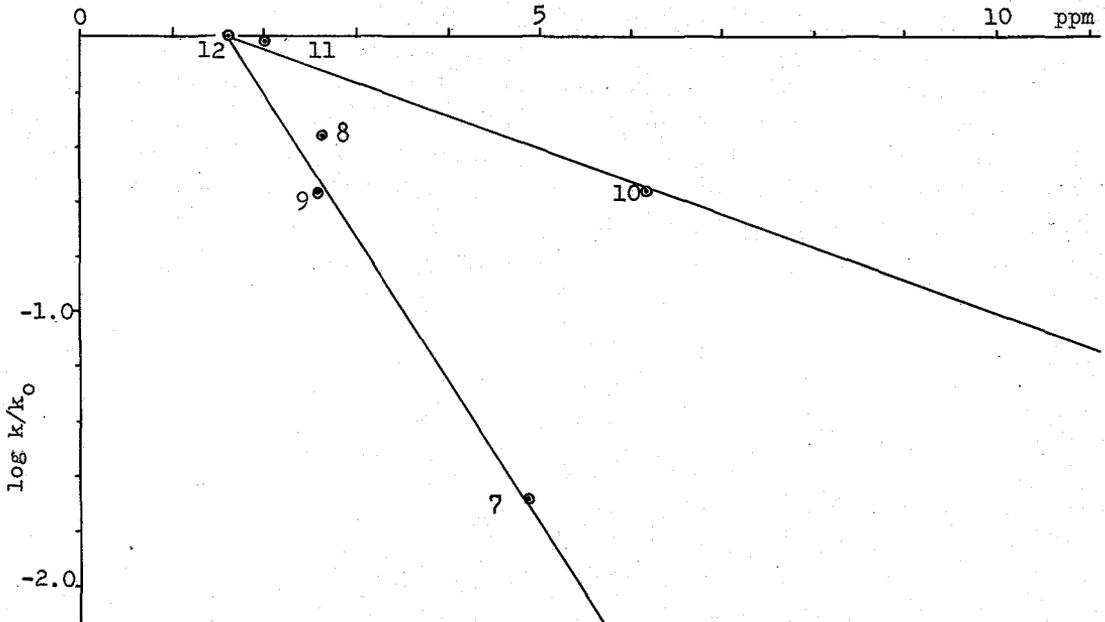


Fig. 2 Relation of Esterification Rates of t-Butyl Cyclohexanols by Acetic Anhydride and Paramagnetic Pseudocontact Shifts

DDQ酸化においてt-butyl cyclohexanol (entry 7,10)は酸化生成物を与えず原料アルコールを回収した, これはCrO₃酸化の速い酸化速度と対照的であり, この事からDDQ酸化とCrO₃酸化

の相違が明らかになり, 反応機構が, ひららぬのきち

とは反応過程を異にしてゐる事が示唆される, また演者らは前報²⁾において equatorial alcohol は酸化をほとんど受けずる事を報告した, しかして II とは酸化を受け対応するケトンを生ず, これらの化合物は epimerization を受け $11 \rightarrow 8 \rightarrow 12 \rightarrow 9$ と成り次ぐ DDQ により酸化を受け対応するケトンを生じたものと思われる, また Monocyclic Cyclohexanol 類の CrO_3 酸化の結果を図-1 に示した. 図-1 より Methylcyclohexanol 類では 1 は methyl group が常に equatorial 配位を取ると仮定した場合に OH group の axial 配位を取る group (entry 1, 2, 3) の線分より著しく離れてゐるその他の化合物 (OH group: equatorial) は良好な直線関係を示してゐる, 1 が線分から離れる原因は OH group の配位の安定性が大きく関与してゐると思われるので OH group を t-butyl group で安定化させた結果 (図-1) と比較すると OH group が axial および equatorial の group では良好な直線関係が認められる事から同一 group においては酸化速度 (G_{O_2}) は OH group と Alkyl group の見かけの距離に比例してゐる, 次に t-butylcyclohexanol 類のエステル化速度と ΔE_u の関係を図-2 に示した, 図から明らかなに t-butylcyclohexanol 類のエステル化速度は酸化速度と対数的なグラフを示し, 見かけの距離に反比例してゐる. 以上の結果から OH group が安定化された化合物において立体因子がその反応系で重要な因子と成つてゐる反応では ΔE_u から各化合物の反応性を推定する事が可能である.

Reference

1. C. C. Hinkley, J. Am. Chem. Soc., 91 5160 (1969).
2. a) Y. Inubushi, T. Hibine and T. Shingu, J. Chem. Soc., 1682 (1972)
b) Y. Sasaki, H. Kawaki and Y. Okazaki, Chem. Pharm. Bull., 21, 917 (1973)
3. J. C. Richer, L. A. Pilot and E. L. Eliel, Chemistry and Industry, 2007 (1961)
4. E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal and G. A. Morrison "Conformational Analysis", John Wiley and Sons Incy (1965); S. Itō "Conformational Analysis", Hirokawa Publishing Co., (1970) p. 80
5. J. Iwamura, N. Hirao, Tetrahedron Letters 27 2447 (1973)

いづれをいふにせよ, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 41, 43, 45, 47, 49, 51, 53, 55, 57, 59, 61, 63, 65, 67, 69, 71, 73, 75, 77, 79, 81, 83, 85, 87, 89, 91, 93, 95, 97, 99, 101, 103, 105, 107, 109, 111, 113, 115, 117, 119, 121, 123, 125, 127, 129, 131, 133, 135, 137, 139, 141, 143, 145, 147, 149, 151, 153, 155, 157, 159, 161, 163, 165, 167, 169, 171, 173, 175, 177, 179, 181, 183, 185, 187, 189, 191, 193, 195, 197, 199, 201, 203, 205, 207, 209, 211, 213, 215, 217, 219, 221, 223, 225, 227, 229, 231, 233, 235, 237, 239, 241, 243, 245, 247, 249, 251, 253, 255, 257, 259, 261, 263, 265, 267, 269, 271, 273, 275, 277, 279, 281, 283, 285, 287, 289, 291, 293, 295, 297, 299, 301, 303, 305, 307, 309, 311, 313, 315, 317, 319, 321, 323, 325, 327, 329, 331, 333, 335, 337, 339, 341, 343, 345, 347, 349, 351, 353, 355, 357, 359, 361, 363, 365, 367, 369, 371, 373, 375, 377, 379, 381, 383, 385, 387, 389, 391, 393, 395, 397, 399, 401, 403, 405, 407, 409, 411, 413, 415, 417, 419, 421, 423, 425, 427, 429, 431, 433, 435, 437, 439, 441, 443, 445, 447, 449, 451, 453, 455, 457, 459, 461, 463, 465, 467, 469, 471, 473, 475, 477, 479, 481, 483, 485, 487, 489, 491, 493, 495, 497, 499, 501, 503, 505, 507, 509, 511, 513, 515, 517, 519, 521, 523, 525, 527, 529, 531, 533, 535, 537, 539, 541, 543, 545, 547, 549, 551, 553, 555, 557, 559, 561, 563, 565, 567, 569, 571, 573, 575, 577, 579, 581, 583, 585, 587, 589, 591, 593, 595, 597, 599, 601, 603, 605, 607, 609, 611, 613, 615, 617, 619, 621, 623, 625, 627, 629, 631, 633, 635, 637, 639, 641, 643, 645, 647, 649, 651, 653, 655, 657, 659, 661, 663, 665, 667, 669, 671, 673, 675, 677, 679, 681, 683, 685, 687, 689, 691, 693, 695, 697, 699, 701, 703, 705, 707, 709, 711, 713, 715, 717, 719, 721, 723, 725, 727, 729, 731, 733, 735, 737, 739, 741, 743, 745, 747, 749, 751, 753, 755, 757, 759, 761, 763, 765, 767, 769, 771, 773, 775, 777, 779, 781, 783, 785, 787, 789, 791, 793, 795, 797, 799, 801, 803, 805, 807, 809, 811, 813, 815, 817, 819, 821, 823, 825, 827, 829, 831, 833, 835, 837, 839, 841, 843, 845, 847, 849, 851, 853, 855, 857, 859, 861, 863, 865, 867, 869, 871, 873, 875, 877, 879, 881, 883, 885, 887, 889, 891, 893, 895, 897, 899, 901, 903, 905, 907, 909, 911, 913, 915, 917, 919, 921, 923, 925, 927, 929, 931, 933, 935, 937, 939, 941, 943, 945, 947, 949, 951, 953, 955, 957, 959, 961, 963, 965, 967, 969, 971, 973, 975, 977, 979, 981, 983, 985, 987, 989, 991, 993, 995, 997, 999, 1001, 1003, 1005, 1007, 1009, 1011, 1013, 1015, 1017, 1019, 1021, 1023, 1025, 1027, 1029, 1031, 1033, 1035, 1037, 1039, 1041, 1043, 1045, 1047, 1049, 1051, 1053, 1055, 1057, 1059, 1061, 1063, 1065, 1067, 1069, 1071, 1073, 1075, 1077, 1079, 1081, 1083, 1085, 1087, 1089, 1091, 1093, 1095, 1097, 1099, 1101, 1103, 1105, 1107, 1109, 1111, 1113, 1115, 1117, 1119, 1121, 1123, 1125, 1127, 1129, 1131, 1133, 1135, 1137, 1139, 1141, 1143, 1145, 1147, 1149, 1151, 1153, 1155, 1157, 1159, 1161, 1163, 1165, 1167, 1169, 1171, 1173, 1175, 1177, 1179, 1181, 1183, 1185, 1187, 1189, 1191, 1193, 1195, 1197, 1199, 1201, 1203, 1205, 1207, 1209, 1211, 1213, 1215, 1217, 1219, 1221, 1223, 1225, 1227, 1229, 1231, 1233, 1235, 1237, 1239, 1241, 1243, 1245, 1247, 1249, 1251, 1253, 1255, 1257, 1259, 1261, 1263, 1265, 1267, 1269, 1271, 1273, 1275, 1277, 1279, 1281, 1283, 1285, 1287, 1289, 1291, 1293, 1295, 1297, 1299, 1301, 1303, 1305, 1307, 1309, 1311, 1313, 1315, 1317, 1319, 1321, 1323, 1325, 1327, 1329, 1331, 1333, 1335, 1337, 1339, 1341, 1343, 1345, 1347, 1349, 1351, 1353, 1355, 1357, 1359, 1361, 1363, 1365, 1367, 1369, 1371, 1373, 1375, 1377, 1379, 1381, 1383, 1385, 1387, 1389, 1391, 1393, 1395, 1397, 1399, 1401, 1403, 1405, 1407, 1409, 1411, 1413, 1415, 1417, 1419, 1421, 1423, 1425, 1427, 1429, 1431, 1433, 1435, 1437, 1439, 1441, 1443, 1445, 1447, 1449, 1451, 1453, 1455, 1457, 1459, 1461, 1463, 1465, 1467, 1469, 1471, 1473, 1475, 1477, 1479, 1481, 1483, 1485, 1487, 1489, 1491, 1493, 1495, 1497, 1499, 1501, 1503, 1505, 1507, 1509, 1511, 1513, 1515, 1517, 1519, 1521, 1523, 1525, 1527, 1529, 1531, 1533, 1535, 1537, 1539, 1541, 1543, 1545, 1547, 1549, 1551, 1553, 1555, 1557, 1559, 1561, 1563, 1565, 1567, 1569, 1571, 1573, 1575, 1577, 1579, 1581, 1583, 1585, 1587, 1589, 1591, 1593, 1595, 1597, 1599, 1601, 1603, 1605, 1607, 1609, 1611, 1613, 1615, 1617, 1619, 1621, 1623, 1625, 1627, 1629, 1631, 1633, 1635, 1637, 1639, 1641, 1643, 1645, 1647, 1649, 1651, 1653, 1655, 1657, 1659, 1661, 1663, 1665, 1667, 1669, 1671, 1673, 1675, 1677, 1679, 1681, 1683, 1685, 1687, 1689, 1691, 1693, 1695, 1697, 1699, 1701, 1703, 1705, 1707, 1709, 1711, 1713, 1715, 1717, 1719, 1721, 1723, 1725, 1727, 1729, 1731, 1733, 1735, 1737, 1739, 1741, 1743, 1745, 1747, 1749, 1751, 1753, 1755, 1757, 1759, 1761, 1763, 1765, 1767, 1769, 1771, 1773, 1775, 1777, 1779, 1781, 1783, 1785, 1787, 1789, 1791, 1793, 1795, 1797, 1799, 1801, 1803, 1805, 1807, 1809, 1811, 1813, 1815, 1817, 1819, 1821, 1823, 1825, 1827, 1829, 1831, 1833, 1835, 1837, 1839, 1841, 1843, 1845, 1847, 1849, 1851, 1853, 1855, 1857, 1859, 1861, 1863, 1865, 1867, 1869, 1871, 1873, 1875, 1877, 1879, 1881, 1883, 1885, 1887, 1889, 1891, 1893, 1895, 1897, 1899, 1901, 1903, 1905, 1907, 1909, 1911, 1913, 1915, 1917, 1919, 1921, 1923, 1925, 1927, 1929, 1931, 1933, 1935, 1937, 1939, 1941, 1943, 1945, 1947, 1949, 1951, 1953, 1955, 1957, 1959, 1961, 1963, 1965, 1967, 1969, 1971, 1973, 1975, 1977, 1979, 1981, 1983, 1985, 1987, 1989, 1991, 1993, 1995, 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021, 2023, 2025, 2027, 2029, 2031, 2033, 2035, 2037, 2039, 2041, 2043, 2045, 2047, 2049, 2051, 2053, 2055, 2057, 2059, 2061, 2063, 2065, 2067, 2069, 2071, 2073, 2075, 2077, 2079, 2081, 2083, 2085, 2087, 2089, 2091, 2093, 2095, 2097, 2099, 2101, 2103, 2105, 2107, 2109, 2111, 2113, 2115, 2117, 2119, 2121, 2123, 2125, 2127, 2129, 2131, 2133, 2135, 2137, 2139, 2141, 2143, 2145, 2147, 2149, 2151, 2153, 2155, 2157, 2159, 2161, 2163, 2165, 2167, 2169, 2171, 2173, 2175, 2177, 2179, 2181, 2183, 2185, 2187, 2189, 2191, 2193, 2195, 2197, 2199, 2201, 2203, 2205, 2207, 2209, 2211, 2213, 2215, 2217, 2219, 2221, 2223, 2225, 2227, 2229, 2231, 2233, 2235, 2237, 2239, 2241, 2243, 2245, 2247, 2249, 2251, 2253, 2255, 2257, 2259, 2261, 2263, 2265, 2267, 2269, 2271, 2273, 2275, 2277, 2279, 2281, 2283, 2285, 2287, 2289, 2291, 2293, 2295, 2297, 2299, 2301, 2303, 2305, 2307, 2309, 2311, 2313, 2315, 2317, 2319, 2321, 2323, 2325, 2327, 2329, 2331, 2333, 2335, 2337, 2339, 2341, 2343, 2345, 2347, 2349, 2351, 2353, 2355, 2357, 2359, 2361, 2363, 2365, 2367, 2369, 2371, 2373, 2375, 2377, 2379, 2381, 2383, 2385, 2387, 2389, 2391, 2393, 2395, 2397, 2399, 2401, 2403, 2405, 2407, 2409, 2411, 2413, 2415, 2417, 2419, 2421, 2423, 2425, 2427, 2429, 2431, 2433, 2435, 2437, 2439, 2441, 2443, 2445, 2447, 2449, 2451, 2453, 2455, 2457, 2459, 2461, 2463, 2465, 2467, 2469, 2471, 2473, 2475, 2477, 2479, 2481, 2483, 2485, 2487, 2489, 2491, 2493, 2495, 2497, 2499, 2501, 2503, 2505, 2507, 2509, 2511, 2513, 2515, 2517, 2519, 2521, 2523, 2525, 2527, 2529, 2531, 2533, 2535, 2537, 2539, 2541, 2543, 2545, 2547, 2549, 2551, 2553, 2555, 2557, 2559, 2561, 2563, 2565, 2567, 2569, 2571, 2573, 2575, 2577, 2579, 2581, 2583, 2585, 2587, 2589, 2591, 2593, 2595, 2597, 2599, 2601, 2603, 2605, 2607, 2609, 2611, 2613, 2615, 2617, 2619, 2621, 2623, 2625, 2627, 2629, 2631, 2633, 2635, 2637, 2639, 2641, 2643, 2645, 2647, 2649, 2651, 2653, 2655, 2657, 2659, 2661, 2663, 2665, 2667, 2669, 2671, 2673, 2675, 2677, 2679, 2681, 2683, 2685, 2687, 2689, 2691, 2693, 2695, 2697, 2699, 2701, 2703, 2705, 2707, 2709, 2711, 2713, 2715, 2717, 2719, 2721, 2723, 2725, 2727, 2729, 2731, 2733, 2735, 2737, 2739, 2741, 2743, 2745, 2747, 2749, 2751, 2753, 2755, 2757, 2759, 2761, 2763, 2765, 2767, 2769, 2771, 2773, 2775, 2777, 2779, 2781, 2783, 2785, 2787, 2789, 2791, 2793, 2795, 2797, 2799, 2801, 2803, 2805, 2807, 2809, 2811, 2813, 2815, 2817, 2819, 2821, 2823, 2825, 2827, 2829, 2831, 2833, 2835, 2837, 2839, 2841, 2843, 2845, 2847, 2849, 2851, 2853, 2855, 2857, 2859, 2861, 2863, 2865, 2867, 2869, 2871, 2873, 2875, 2877, 2879, 2881, 2883, 2885, 2887, 2889, 2891, 2893, 2895, 2897, 2899, 2901, 2903, 2905, 2907, 2909, 2911, 2913, 2915, 2917, 2919, 2921, 2923, 2925, 2927, 2929, 2931, 2933, 2935, 2937, 2939, 2941, 2943, 2945, 2947, 2949, 2951, 2953, 2955, 2957, 2959, 2961, 2963, 2965, 2967, 2969, 2971, 2973, 2975, 2977, 2979, 2981, 2983, 2985, 2987, 2989, 2991, 2993, 2995, 2997, 2999, 3001, 3003, 3005, 3007, 3009, 3011, 3013, 3015, 3017, 3019, 3021, 3023, 3025, 3027, 3029, 3031, 3033, 3035, 3037, 3039, 3041, 3043, 3045, 3047, 3049, 3051, 3053, 3055, 3057, 3059, 3061, 3063, 3065, 3067, 3069, 3071, 3073, 3075, 3077, 3079, 3081, 3083, 3085, 3087, 3089, 3091, 3093, 3095, 3097, 3099, 3101, 3103, 3105, 3107, 3109, 3111, 3113, 3115, 3117, 3119, 3121, 3123, 3125, 3127, 3129, 3131, 3133, 3135, 3137, 3139, 3141, 3143, 3145, 3147, 3149, 3151, 3153, 3155, 3157, 3159, 3161, 3163, 3165, 3167, 3169, 3171, 3173, 3175, 3177, 3179, 3181, 3183, 3185, 3187, 3189, 3191, 3193, 3195, 3197, 3199, 3201, 3203, 3205, 3207, 3209, 3211, 3213, 3215, 3217, 3219, 3221, 3223, 3225, 3227, 3229, 3231, 3233, 3235, 3237, 3239, 3241, 3243, 3245, 3247, 3249, 3251, 3253, 3255, 3257, 3259, 3261, 3263, 3265, 3267, 3269, 3271, 3273, 3275, 3277, 3279, 3281, 3283, 3285, 3287, 3289, 3291, 3293, 3295, 3297, 3299, 3301, 3303, 3305, 3307, 3309, 3311, 3313, 3315, 3317, 3319, 3321, 3323, 3325, 3327, 3329, 3331, 3333, 3335, 3337, 3339, 3341, 3343, 3345, 3347, 3349, 3351, 3353, 3355, 3357, 3359, 3361, 3363, 3365, 3367, 3369, 3371, 3373, 3375, 3377, 3379, 3381, 3383, 3385, 3387, 3389, 3391, 3393, 3395, 3397, 3399, 3401, 3403, 3405, 3407, 3409, 3411, 3413, 3415, 3417, 3419, 3421, 3423, 3425, 3427, 3429, 3431, 3433, 3435, 3437, 3439, 3441, 3443, 3445, 3447, 3449, 3451, 3453, 3455, 3457, 3459, 3461, 3463, 3465, 3467, 3469, 3471, 3473, 3475, 3477, 3479, 3481, 3483, 3485, 3487, 3489, 3491, 3493, 3495, 3497, 3499, 3501, 3503, 3505, 3507, 3509, 3511, 3513, 3515, 3517, 3519, 3521, 3523, 3525, 3527, 3529, 3531, 3533, 3535, 3537, 3539, 3541, 3543, 3545, 3547, 3549, 3551, 3553, 3555, 3557, 3559, 3561, 3563, 3565, 3567, 3569, 3571, 3573, 3575, 3577, 3579, 3581, 3583, 3585, 3587, 3589, 3591, 3593, 3595, 3597, 3599, 3601, 3603, 3605, 3607, 3609, 3611, 3613, 3615, 3617, 3619, 3621, 3623, 3625, 3627, 3629, 3631, 3633, 3635, 3637, 3639, 3641, 3643, 3645, 3647, 3649, 3651, 3653, 3655, 3657, 3659, 3661, 3663, 3665, 3667, 3669, 3671, 3673, 3675, 3677, 3679, 3681, 3683, 3685, 3687, 3689, 3691, 3693, 3695, 3697, 3699, 3701, 3703, 3705, 3707, 3709, 3711, 3713, 3715, 3717, 3719, 3721, 3723, 3725, 3727, 3729, 3731, 3733, 3735, 3737, 3739, 3741, 3743, 3745, 3747, 3749, 3751, 3753, 3755, 3757, 3759, 3761, 3763, 3765, 3767, 3769, 3771, 3773, 3775, 3777, 3779, 3781, 3783, 3785, 3787, 3789, 3791, 3793, 3795, 3797, 3799, 3801, 3803, 3805, 3807, 3809, 3811, 3813, 3815, 3817, 3819, 3821, 3823, 3825, 3827, 3829, 3831, 3833, 3835, 3837, 3839, 3841, 3843, 3845, 3847, 3849, 3851, 3853, 3855, 3857, 3859, 3861, 3863, 3865, 3867, 3869, 3871, 3873, 3875, 3877, 3879, 3881, 3883, 3885, 3887, 3889, 3891, 3893, 3895, 3897, 3899, 3901, 3903, 3905, 3907, 3909, 3911, 3913, 3915, 3917, 3919, 3921, 3923, 3925, 3927, 3929, 3931, 3933, 3935, 3937, 3939, 3941, 3943, 3945, 3947, 3949, 3951, 3953, 3955, 3957, 3959, 3961, 3963, 3965, 3967, 3969, 3971, 3973, 3975, 3977, 3979, 3981, 3983, 3985, 3987, 3989, 3991, 3993, 3995, 3997, 3999, 4001, 4003, 4005, 4007, 4009

阪大薬 佐々木喜男 近大薬 小川秀子, 岡崎雄文

〔序〕

Eu(DPM)₃の常磁性シフトの本質ならびに応用については、すでに多くの論議が行われている。たとえばMcConnell-Robertsonの式から計算される、*pseudocontact shift*の値とH-1の実験値との一致は良好であるが、C-13に関しては、計算値と実験値とが必ずしも一致しないということが指摘されている。さらに、pyridineなどは比較的大きな常磁性シフトを示すが、これは、分子の平面性によるもので、立体条件も考察する必要があるという報告もある。我々は重水素化メタおよびパラ置換アニリン誘導体におけるシフトパラメーター(S値)の評価から立体因子の寄与の大きいことを知ったが、この反応が、

Base + Eu(DPM)₃ ⇌ Complex の酸・塩基平衡反応であることから、当然立体因子が重要な要素になり得る。そこで、H.C. Brownらが提唱したsteric strain energyならびにTaftのE_sを目安とし、主として、脂肪族アミン、アルコール、およびallyl pyridine誘導体に対し、S値がsubstrateの立体的条件への依存性について、検討を加えた。またこの他に、脂肪族アルコールに対して、置換基定数との関係から電気的条件についても検討し、さらに、S値におよぼす溶媒効果についても考察を行った。

〔実験〕

重水素化メタおよびパラ置換アニリン誘導体の調製はオリ岡NMR討論会旨集76頁による。Eu(DPM)₃、脂肪族アミン、アルコールおよびallyl pyridine誘導体はすべて、市販品を用いた。スペクトルはHitachi Perkin-Elmer R-20A型を用い34°CでTMSを内部標準とし、CDCl₃溶媒中試料濃度0.5 molとして測定し、化学シフトは周波数カウンターから読み取った。S値の決定は、Eu(DPM)₃/Substrate mol比を0.10で行い、3~4回の測定に対して得た化学シフトと、mol比との直線関係の勾配の平均値として求めた。溶媒効果の検討はC₆H₁₂、CCl₄、CDCl₃およびCH₂Cl₂の各種の溶媒について行った。

〔結果と考察〕

メタおよびパラ置換アニリン誘導体のH/D交換体について、いずれも、NH₂基からメタ位のH-1に対して注目しているが、D化体シフトパラメーターS_dと通常のアニリン誘導体のS_hとを比較した結果、パラ置換体; S_d/S_h = 1.36, メタ置換体; S_d/S_h = 1.24となり、メタ・パラ置換体とも比率がほぼ等しいことは、NH₂基のオルト位がH-D交換することにより、立体的条件の変化に対応しているように考えられる。また、脂肪族アミンにおいて、Eu(DPM)₃に対するS値とH.C. Brownらのアミノ-BMe₃付加化合物形成反応から得られた、steric strain energy Δ₀ER[‡], およびTaftのE_sとは指数関数の関係にある。(表1), (図1)

$$S_d = 28.9 e^{-0.21 \Delta_0 ER^{\ddagger}}, \quad S_p = 11.6 e^{-0.16 \Delta_0 ER^{\ddagger}}$$

さきさよしお、かゆきひびこ、おかげきゆうこう

脂肪族アミン-10に717でも同様の関係にある。

$$S_{\alpha} = 8.2 e^{-0.50 \Delta E_R^{\ddagger}}, \quad S_{\beta} = 4.9 e^{-0.15 \Delta E_R^{\ddagger}}$$

また, alkyl pyridine 誘導体についても, S値は同様の取扱いが可能である。

S値および $\log S$ は ΔE_R^{\ddagger} と指数関数的であり, かつ直線的な関係にあり, $\log S$ の勾配は $\alpha > \beta < \gamma$ となる。(図2)

以上の結果から, S値の評価には, 立体的条件が考慮されねばならない。

R-CH₂-CH₂-OH のS値は置換基数 σ と次の様な関係にある。

$$S_{\alpha} = 7.83 e^{-1.62 \sigma}, \quad S_{\beta} = 4.44 e^{-0.67 \sigma}$$

また, CH₃-CH₂-CH₂-R のS値も σ に対しては

$$S_{\alpha} = 39.0 e^{-2.76 \sigma}, \quad S_{\beta} = 18.0 e^{-4.25 \sigma}, \quad S_{\gamma} = 10.1 e^{-5.10 \sigma}$$

となる。(図3)

以上の結果から, S値には立体条件が同等な系では電気的要因のみで取扱い得ることになる。

次に, 溶媒効果は *n*-C₃H₇OH, δ -picoline, β -picoline 等に対して, C₆H₁₂, CCl₄, CDCl₃, および CH₂Cl₂ の4種について行った。それによると, 有効誘電率 ϵ_{eff} (C₆H₁₂ = 2.04, CCl₄ = 2.20, CDCl₃ = 2.09, CH₂Cl₂ = 2.26) と相関関係を示し $1/\epsilon_{\text{eff}}$ に対して $\log S$ をプロットすると正の直線関係を示し, その勾配を比較すると *n*-C₃H₇OH に対しては, β 位および δ 位の反転が認められる, 即ち $\gamma > \alpha > \beta$ となる。(図4)

$n=2$ で, 芳香族系を有する pyridine 誘導体に対して, 同様の実験を行ったところ, pyridine および β -picoline については $\beta > \gamma > \alpha$ となり δ -picoline については, $\beta > \alpha$ となり, 先の二者に比べて強調される傾向がうかがわれるが, これは γ 位のCH₃基の超共役効果によるものである。(図5)

以上の実験結果の考察から, Eu(OPM)₃ の Lewis 塩基に対する反応は, 醜・塩基反応として取扱うべきもので, S値はその平衡定数に対応するものであり, S値の大小は Lewis 塩基の立体的条件によって支配されることが大きい。また溶媒効果の検討から, S値が ϵ_{eff} に対する依存性が明らかになった。従って, S値は

$$\Delta E_{\text{steric}}^{\ddagger} + \Delta E_{\text{elec}}^{\ddagger} + \Delta E_{\text{solv}}^{\ddagger}$$

により支配されることになる。

また $1/\epsilon_{\text{eff}}$ との関係で δ 位が最も大きい変化を示すことは, α および β 位には, 溶媒効果以外の寄与が大きいことを示している。

以上の実験事実からのみでは, Lewis 塩基に対する常磁性シフトの contact 項の寄与を直接的に証明することはできなから, したが, この点についても述べる予定がある。

表1

脂肪族アミンと *alkyl pyridine* の $\Delta\Delta E_R^\ddagger$ (Kcal/mole)

Amines	$\Delta\Delta E_R^\ddagger$ ¹⁾	Pyridines	$\Delta\Delta E_R^\ddagger$ ²⁾
n-C ₃ H ₇ NH ₂	0.0	2-Me	2.2
i-C ₃ H ₇ NH ₂	1.4	2-Et	2.8
s-C ₄ H ₉ NH ₂	1.6	2,6-DiMe	8.5
t-C ₄ H ₉ NH ₂	6.6	2,4,6-TriMe	8.0
Et ₂ NH	6.1		
Et ₃ N	17.0		

1) Newman; Steric Effects in Org.Chem., P673, (1956)

2) H.C.Brown et al, J.A.C.S., 78, 5375 (1956)

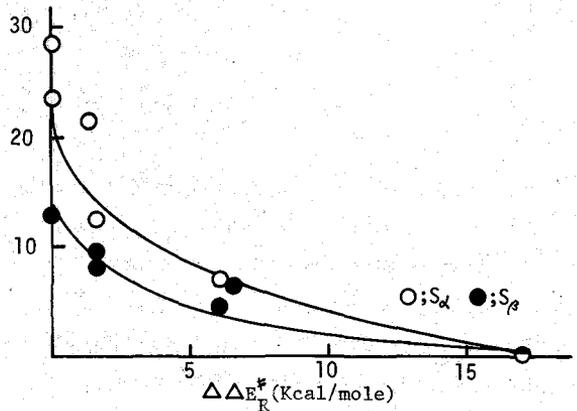


図1. 脂肪族アミンの S 値と $\Delta\Delta E_R^\ddagger$ との関係

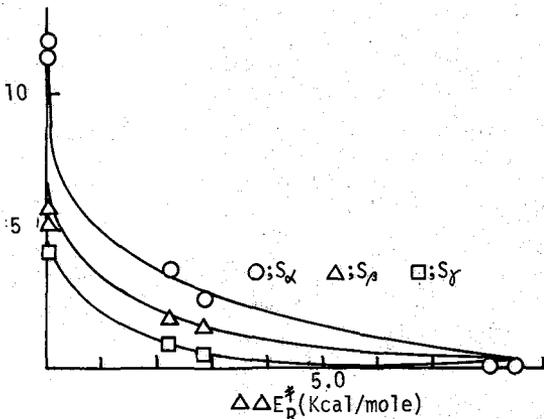


図2. *alkyl pyridine* の S 値と $\Delta\Delta E_R^\ddagger$ との関係

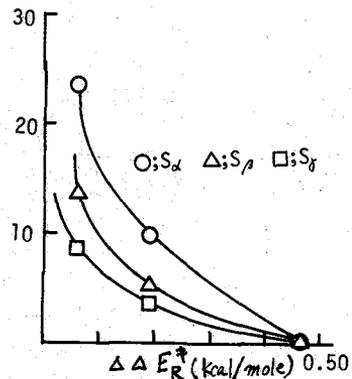


図3. CH₃CH₂CH₂R の S 値と $\Delta\Delta E_R^\ddagger$ との関係

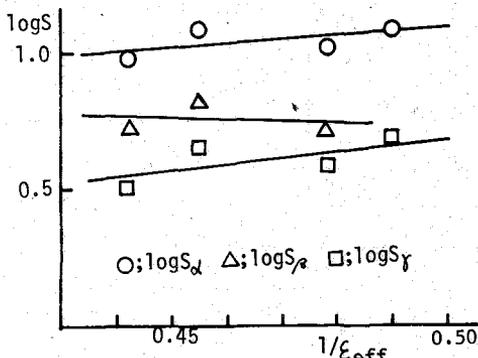


図4. n-C₃H₇OH の log S と $1/\epsilon_{eff}$ との関係

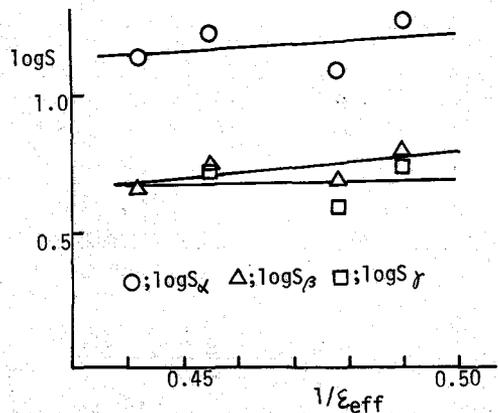


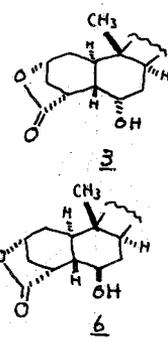
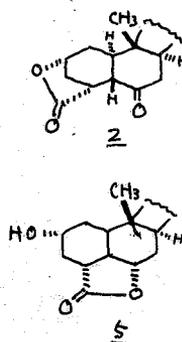
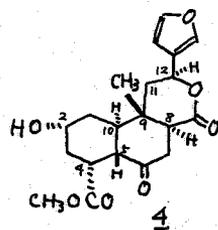
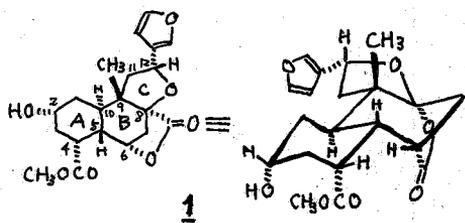
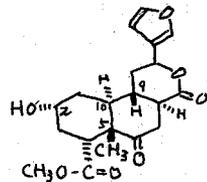
図5. β-picoline の log S と $1/\epsilon_{eff}$ との関係

Diosbulbin 系の diterpenoid に対する NMR shift reagent, $Eu(fod)_3$ の応用

(九大・薬) O伊田喜光, 野原稔弘, 古森徹哉

先に我々はニガキニウ塊根より単離した diterpenoid 成分中 diosbulbin D (3), E (4), F (5), G (6) に対して右に例示したような推定構造式を提出した。
その後の研究結果 α -CH₃ 基は 5 位ではなく 9 位に存在する可能性が大となり、現在下に示したような構造式を考へるに至った。

今回、同一植物成分中すてに X 線結晶解析により絶対構造が決った diosbulbin A (1) に $Eu(fod)_3$ の常磁性 shift を応用して NMR を測定し、得られたスペクトル上の全 signal を帰属することができた。これをもとに 2~6 (6:2 より得られる 3 a epimer) について同様に測定し、得られた結果を吟味して若干の知見を得たので報告する。



NMR の測定は 1~6 をそれぞれを約 10mg 正確に秤り、0.6 ml の $CDCl_3$ に溶かし、逐次 $Eu(fod)_3$ を加えながら行った。

装置は JEOL JNM-PS-100 を用いた。得られた各化合物のスペクトルについてはスピリテックフリップにより、それぞれのプロトンに帰属を努めた。

Table-1

Compd.	H												2-CH ₃			
	1 α	2	3 β	3 α	4 β	5 β	6	7 β	7 α	8 α	10 α	11 β		11 α	12	
1	3.5	7.7	2.1	3.1	6.4	3.2	3.4	2.0	1.5	1.2	—	3.0	1.0	2.0	0.8	1.8
4	1.6	3.7	5.4	2.2	4.6	3.6	3.0	—	2.2	2.2	2.4	5.0	1.1	1.2	1.1	1.5
5			6.1	2.6	4.4		2.5				3.3	7.0	1.0	2.0	1.0	2.3
3			2.5		5.2		6.0				4.4	3.4			0.9	2.2
6	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	4.7	2.0	6.4	2.0	2.0	1.5	1.5	1.0	1.2	0.6	1.4
2			1.2		5.3 (3.0)		—	(3.0)(3.0)			2.1				0.5	1.4

1~6 について各水素 (furan と CH₃ は除外) に対する記号と帰属し得た水素の δ 値を Table-1 に示した。また 1 と 4 における通常のスペクトルおよび $Eu(fod)_3$ 添加後のスペクトルで見られた各シグナルの結合定数 (以下 J 値) を Table-2 に示した。

Table-2

	a	b	c	d	e	f	g	h
1	(-)	(-)	HBW: 16	(-)	(-)	t: 5.5	(-)	(-)
+Eu	bt: 12, 12	bd: 14	HBW: 20	bd: 14	bd: 14	bt: 5	g: 4, 12	bt: 12, 12
4	dg: 14, 12, 14	(-)	HBW: 8	bg: 4, 14	(-)	Sexto: 15, 6, 6	g: 4, 12	Sext: 3, 12, 12
+Eu	bt: 14, 14	bd: 14	HBW: 8	bg: 5, 14	bd: 14	HBW: 14	g: 4, 12	bt: 12, 12

いだよしてろ・のほらとしひろ・こもりこつや

Fig-1 Variation in the chemical shift for the protons of 1

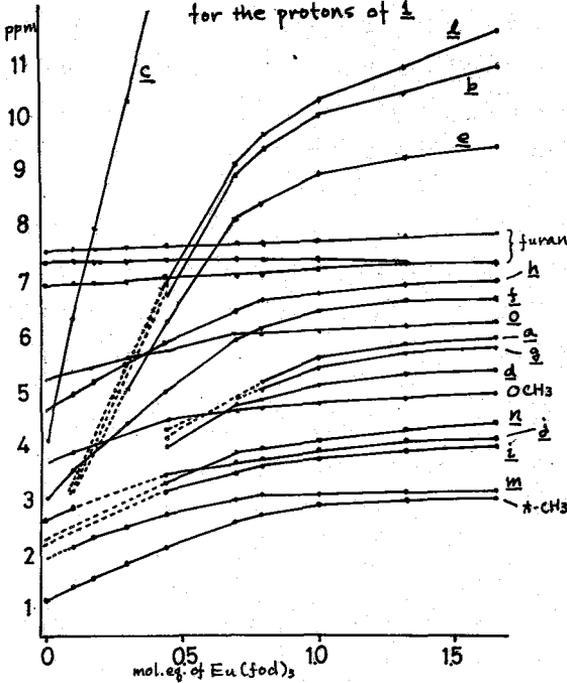
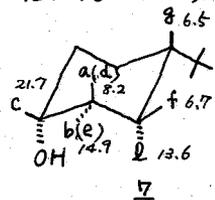


Fig-1 は 1 について, $\text{Eu}(\text{fod})_3$ を逐次添加したときの各 signal をプロットしたものである。

1 における A 環上の水素とその δ 値

1 の通常のスペクトルでは 1.3 ~ 2.4 ppm の間に 9 個の水素のシグナルが重なり、この部分の帰属が出来なかったが、 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ の添加によって全て帰属することができた。こうして得られた各シグナルの δ 値は上記の 1 の conformation から説明することができ、これらの水素の δ 値を比較してみると (Table-1) c が最も大きく次いで b, a, e がこれに続いている。先に Demarco²⁴⁾ によれば, cis-4-*t*-Bu-cyclohexanol (II) の各水素の δ 値は, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ に対して右図のような値をもつと云う。その式に



1 の水素に対応させて記号をつけた。

1 と II の δ 値を比較するとその大小関係が [c] 次いで [b, e, a], [d, f, g, h, i, j, k, l, m] の順になる点で共通している。同時に OH と 1,3-diaxial の関係にある c の δ 値が共通して大きい。

1 と II の比較 上に示したように 1 の推定構造において A 環の conformation および A/B-juncture は, Table-2 において 1 と対応する A 環上の各水素の signal の δ 値の比較から判るように, 1 と同じと思われる。 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 添加によって得られる 1 の A 環上の各水素の δ 値の大小関係は, 前述の考えをすれば同じと見ることが出来る。 1 においてもまた OH と 1,3-diaxial の関係にある c の δ 値が大きい。このことは 1, 1 と同様に 2-axial-OH をもつ 2 においてもみられる。また 2 の OH を c と 1,3-diaxial になっていることは, 2 における c の δ 値が大きいことから支持される。一方 2 の epimer, すなわち *trans*-axial-OH をもつ 2' では, 当然予測されるように c の δ 値は極端に小さくなり、代って 2' の δ 値が大きい。このことは 2' の推定構造において 6 β -OH と 4 β -H (2') が 1,3-diaxial と同様の関係にあることを支持しているものと思われる。

以上のことを合せ考えると, 「1 は 1 と同様, A 環の conformation が chair-form であり, また A/B-juncture が trans になっている」と云うことが, $\text{Eu}(\text{fod})_3$ による shift 効果によってまた支持されているものと思われる。

オ-CH₃ 基の位置について borneol²⁴⁾, isoborneol²⁴⁾, friedelan- $\beta\beta$ -ol²⁴⁾, および 4,4-dimethyl- $\beta\beta$ -OH の部分構造を有する triterpen²⁵⁾ などにおいては OH に隣接する CH₃ 基はいずれも $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ によって大きな shift がみられることが知られている。— 前着に

β -ef.

いばなしてろ。のほろとしひろ。こもりてつや

いては OH の α -位の水素, あるいは OH と 1,3-diaxial の関係にある水素に近い δ 値を示している。 δ ~ ϵ が δ 位にメチル基をもつとすれば δ , ϵ における α -CH₃ の δ 値は δ , ϵ および δ 位の場合よりは大きい値を示すことが期待される。しかしながら Table-1 に示したように δ ~ ϵ いずれにおいても α -CH₃ の δ 値がより小さい。このことは, δ ~ ϵ において α -CH₃ が δ 位に存在しないことを示唆しているものと思われる。

δ 値について

Table-1 に示した各化合物中 δ 以外は OH をもっている。これらの OH の付根の水素 (Table-1 の δ 値アンダーラインを引いた箇所) の δ 値を比較すると δ ~ ϵ はおよそ一定しているが δ では 0.5 moleg の shift 剤添加で 10 を越えている。さらに一般に OH の付根の δ 値は 20 ~ 25 と云われている^{4a, 6)}。これらのことは化合物間での δ 値の比較は余り意味をもたないことを示しているように思われる。

また, Fig-1 にみられるように δ ではシアト剤の量が 0.5 moleg までは比較的直線性が良いが, この量を越えるに従って shift 率が低下し, 1 moleg 付近で急速に低下している。このことはモル比の小さい部分の外挿によって求められた δ 値は化合物によっては意味が少なくなることもあり得ることを示している。

終りにのみ, 終始御鞭遣下さり, 恩師川崎敏男教授に感謝致します。また測定の一部を万願いして日本電子(株)応研の NMR 班の諸氏, 本学 NMR 測定室田中氏に感謝致します。

文 献

- 1) 伊田喜光, 久保志郎, 有田雅文, 古森徹哉, 川崎敏男: 第15回天然有機化合物討論会講演要旨集, p287 (1971)
- 2) 未発表
- 3) K. Kamiya, Y. Wada, T. Komori, M. Arita and T. Kawasaki: Tetrahedron Letters, 1869 (1972); cf. T. Komori, M. Arita, Y. Ida, T. Fujikura and T. Kawasaki; Liebigs Ann. Chem., 978 (1973)
- 4) a) P.V. Demarco, T.K. Elzey, R.B. Lewis and E. Wenkert.; J. Am. Chem. Soc., 92, 5724 (1970);
b) P.V. Demarco, T.K. Elzey, R.B. Lewis and E. Wenkert; ibid., 92, 5737 (1970)
- 5) D.G. Buckley, G.H. Green, E. Ritchie and W.C. Taylor; Chem & Ind., 298 (1971)
- 6) 通和夫: 化学工業, 1408 (1971)

いばよしとろ・のほらとしひろ・こもりてつや。

NMRスペクトル法におけるランタニドシフト試薬の応用.

芳香族化合物の ^{19}F , ^{13}C , ^1H NMR に対する錯体形成シフトの寄与

(味の素中研) 甲斐花正恒, 鯉坂勝美

(塩野義研) 〇通 和夫, 吉村陽子, 重元裕子

1969年以來, NMRスペクトル法におけるランタニドシフト試薬の応用に関する研究は数多く報告されてきたが, 一者において, その応用についての問題点も種々指摘されてきた。¹⁾ すなわち, 単にシフト試薬をスペクトルのシグナル分離に用いる場合には問題は少ないが, これを化合物の構造推定やシグナルの帰属に用いる場合には, 試薬が与える大きな誘起シフト(LIS)の原因その他について詳細に知ることがある。そのため, 化学量論,²⁾ 擬コンタクトシフト(PCs)の本質,³⁾ コンタクトシフト(CS)の寄与⁴⁾ などについては多数の報告があるが, 錯体形成に起因するシフト(これを錯体形成シフト, CFS, と呼ぶ)の寄与の存在を指摘している報告はわずかにしかみられない。⁵⁾ われわれも上記のような種々の問題に関して研究を行ってきたが, 今回はCFSの検討を行い, それが無視できない場合があることを見出したので報告する。

従来, CFSはほとんど無視されてきたが, われわれはCS寄与の研究中しばしば異常なシフトを飛見し,^{6,7)} これは強いLewis塩基の基質に対し, 強いLewis酸のfod錯体を用いたため, とくに ^{13}C 核や ^{19}F 核に大きなCFSが観測されたためであり, その補正をしなければPCsやCSの正確な議論ができないのではいかと考へた。

そこでこの問題を明らかにするために, 芳香族化合物の ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMRスペクトルにおける反磁性ランタニドシフト試薬, $\text{La}(\text{fod})_3$ および $\text{La}(\text{dpm})_3$, によるCFSを測定した。基質としては, γ -ピコリンN-オキシド(I), p-トルイジン(II), p-クヴゾール(III), γ -ピコリン(IV), アニリン(V), o-, m-, およびp-フルオロアニリン(それぞれVI, VII, VIII)を用いた。

^{13}C NMRスペクトルはVarian XL-100-12型NMR分光器を用い, CDCl_3 中, 試料濃度約2mole/lにて, TMSを内部基準として測定した。 ^{19}F および ^1H NMRスペクトルはVarian A-56/60D型NMR分光器を用い, 39° のもと, CDCl_3 中, 試料濃度約1mole/lにて, それぞれ C_6F_6 とTMSを内部基準として測定した。得られた各化学シフトを試薬/基質のモル比に対して目盛ったシフト曲線の最初の直線部分の勾配をシフト値(S値)として求めた。このCFSのS値を用いて, $\text{Ln}(\text{fod})_3$ および $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Pr}$) によるこれらの化合物のS値^{6,7)} に対し, CFSの補正を施したあと, 1-C(または2-C), 2-H(または6-H)を基準として計算した相対シフト比(N値)を求めた。これらの中fod錯体に関するデータを表に示した。

IおよびIIでは, Eu-およびPr(fod)₃によるS値に対してLa(fod)₃によるCFS値の占める割合が大きく, その補正は大きな意味をもつ。また, 4-CシグナルのCFSは大きいのが特徴である。そのためIのEu-およびPr(fod)₃のS値の異常性もCFS補正を施すとシフト値の異常性^{6,7)} は少なくなり, PCsに対してCS項の寄与の大きさも

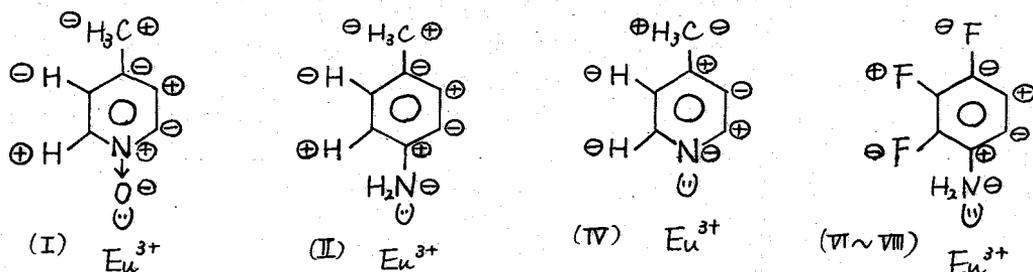
かいのしょうまさつね, あじさかかつみ
とおりかずお, ましむらようこ, しげもとひろこ

表. ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR スペクトルにおけるランタニド誘起シフト値(S)および相対比(N)

化合物	位置	^1H , ^{19}F (□内) シフト					^{13}C シフト				
		La(fod) ₃	Eu(fod) ₃		Pr(fod) ₃		La(fod) ₃	Eu(fod) ₃		Pr(fod) ₃	
			S	S	N	S		N	S	S	N
I	2	+0.04	+3.20	+1.00	-9.95	-1.00	+3.3	-0.8	-1.00	-5.4	-1.00
	3	-0.28	-0.30	-0.01	-3.00	-0.27	-1.4	+6.5	+1.93	-8.1	-0.77
	4	---	---	---	---	---	+10.2	+5.3	-1.20	+10.3	+0.01
	4-CH ₃	-0.17	-0.80	-0.20	-1.65	-0.15	+0.2	+3.6	+0.83	-2.3	-0.29
II	1	---	---	---	---	---	-1.6	+69.2	+1.00	-99.4	-1.00
	2	-1.62	+13.4	+1.00	-22.1	-1.00	+2.8	+13.2	+0.15	-23.5	-0.27
	3	-0.42	+3.13	+0.24	-6.59	-0.30	+0.7	+15.5	+0.21	-15.8	-0.17
	4	---	---	---	---	---	+3.3	+5.8	+0.04	0.0	-0.03
4-CH ₃	-0.28	+0.73	+0.07	-3.20	-0.14	+0.3	+5.7	+0.08	-6.5	-0.07	
III	1	---	---	---	---	---	+0.3	+25.9	+1.00	-32.5	-1.00
	2	-0.45	+4.30	+1.00	-10.0	-1.00	+0.6	+7.8	+0.28	-11.4	-0.37
	3	-0.17	+1.23	+0.29	-2.94	-0.29	+0.4	+4.5	+0.16	-6.1	-0.20
	4	---	---	---	---	---	+0.4	+4.5	+0.16	-2.9	-0.10
4-CH ₃	-0.08	+0.63	+0.15	-1.63	-0.16	0.0	+2.5	+0.10	-2.1	-0.06	
IV	2	-5.27	+23.2	+1.00	-46.3	-1.00	-0.9	+83.5	+1.00	-110.6	-1.00
	3	-1.58	+7.50	+0.32	-16.4	-0.36	+0.2	-19.2	-0.23	-25.0	-0.23
	4	---	---	---	---	---	+2.2	+33.6	+0.37	-30.8	-0.30
	4-CH ₃	-0.78	+6.80	+0.27	-12.7	-0.29	+0.1	+3.2	+0.04	-11.6	-0.11
V	1	---	---	---	---	---	-1.2	+72.6	+1.00	-102.2	-1.00
	2	-1.27	+14.8	+1.00	-23.6	-1.00	+1.9	+14.1	+0.17	-26.1	-0.28
	3	-0.50	+3.50	+0.26	-7.40	-0.31	+0.4	+15.9	+0.21	-17.5	-0.18
	4	-0.13	+5.10	+0.35	-6.10	-0.27	+2.4	+5.6	+0.04	-2.4	-0.05
VI	1	---	---	---	---	---	-0.7	+63.7	+1.00	-89.4	-1.00
	2	[+4.70	+20.4	+0.89	-16.4	-0.94]	+1.0	+8.1	+0.11	-24.6	-0.29
	3	-0.15	+4.2	+0.25	-5.6	-0.24	+0.5	+14.7	+0.22	-14.5	-0.17
	4	-0.15	+4.4	+0.26	S	S	+1.9	+6.0	+0.06	-0.6	-0.03
	5	-0.15	+4.4	+0.26	-6.8	-0.30	+0.5	+14.3	+0.21	-13.5	-0.16
	6	-1.30	+16.3	+1.00	-23.7	-1.00	+1.5	+18.1	+0.26	-22.4	-0.27
VII	1	---	---	---	---	---	-0.8	+66.7	+1.00	-98.7	-1.00
	2	-1.48	+14.9	+1.02	-23.6	-1.00	+1.4	+15.9	+0.21	-25.4	-0.27
	3	[+3.00	+7.94	+0.31	-3.35	-0.29]	+0.2	+14.9	+0.22	-18.4	-0.19
	4	-0.27	+4.50	+0.30	-5.65	-0.24	+1.5	+5.7	+0.06	-2.1	-0.04
	5	-0.42	+3.30	+0.23	-6.75	-0.29	+0.3	+14.6	+0.21	-16.6	-0.17
	6	-1.48	+14.6	+1.00	-23.6	-1.00	+1.3	+11.7	+0.19	-25.7	-0.28
VIII	1	---	---	---	---	---	-1.5	+76.7	+1.00	-104.3	-1.00
	2	-1.80	+16.5	+1.00	-24.0	-1.00	+2.0	+15.9	+0.18	-25.7	-0.27
	3	-0.60	+4.00	+0.25	-6.75	-0.28	+0.3	+16.5	+0.21	-17.1	-0.17
	4	[+9.05	+10.0	+0.05	+4.8	-0.19]	+1.6	+2.2	+0.01	-5.3	-0.07

のとして説明できるようにする。すなわち、Eu(fod)₃において、Iの2-Cおよび4-CのS値はCFS補正をすると、2-Cシグナルの高磁場シフトが強調され、4-Cの低磁場シフトが高磁場シフトに変わる。IのN値を検討すると、Pr³⁺よりもEu³⁺を用いる場合にCS項の寄与がよくあらわれていることがわかる。IIのN値を検討すると、Iよりも少ないがやはりCS項の寄与があらわれている。IIIではCS項の寄与が非常に小さい。これはIIIのLewis塩基性が弱いためであろう。IVの¹³CのN値を検討すると、3-C、4-Cのシグナルのシフトは明らかにCS項の寄与^{4,6)}であることがわかる。¹HのN値ではこの寄与は小さいことがわかる。V~VIIIでは¹⁹Fおよび¹³CのCFS値が非常に大きい。そのため、CFS補正をするとEu-およびPr(fod)₃によるシフト値の異常性⁶⁾が少なくなってしまう。例えば、VIIIのp-FはPr(fod)₃で低磁場シフトを呈しているが、CFS補正をすると高磁場シフトとなる。N値を検討すると、¹H核ではわずかであるが、¹⁹Fと¹³C核ではかなりのCS項の寄与があることがわかる。dpm錯体の場合はfod錯体に比較して一般にCFS値は小さく、CS項の寄与も小さい。しかし、¹⁹F核にはこれらの寄与がかなりみられることがわかった。

以上の結果から、I、II、IV、およびVI~VIIIにおけるEu³⁺のCS効果はFに示すように伝達されるものと考えられる(正符号は低磁場シフト。Ni²⁺、Pr³⁺は反対符号となる)。



ここで明らかにされたように、一般にLIS = PCS + CS + CFSとなるので、シフト試薬によるPCSの詳細な議論にはCFSの補正およびCS項の寄与をつねに考慮にいれなければいけないであろう。

〔文献〕

- (1) 通, 別冊化学工業, 17, 177 (1973); 甲斐荘, 鯉坂, 有機合成誌, 31, 126 (1973).
- (2) N. H. Andersen ら, Chem. Comm., 1193 (1972); B. L. Shapiro ら, J. Amer. Chem. Soc., 94, 8185 (1972). (3) J. M. Briggs ら, Chem. Comm., 1180 (1972); B. Bleaney, J. Magn. Resonance, 9, 91 (1972); C. L. Honeybourne, Tetrahedron Lett., 1095 (1972). (4) M. Kainosho ら, Chem. Lett., 1061 (1972); M. Hirayama ら, Chem. Comm., 1343 (1972); G. Hawkes ら, J. Amer. Chem. Soc., 95, 1661 (1973). (5) B. Bleaney ら, Chem. Comm., 791 (1972); Z. W. Wolkowski ら, ibid., 619 (1972); M. Witanowski ら, ibid., 1573 (1971). (6) 鯉坂 ら, 第11回NMR討論会講演要旨集, 73 (1972). (7) K. Tori ら, Tetrahedron Lett., 1573 (1973).

ランタニドイオンシフトによるアゼチジンカルボン酸
の分子構造の決定

(東大理) ○稻垣冬考, 高橋征三, 田陽三生, 宮沢辰雄

常磁性ランタニドイオンシフトを用いて溶液中の分子構造と決定する事は、魅力的な試みであるが、その適用に際しては(1)ランタニドイオンシフトは擬コンタクトシフトのみからなり、コンタクトシフトの寄与は無視しうるか、(2)錯体は化学量論的に1:1で形成しているか、(3)錯体中でランタニドイオンのgテンソルが配位結合のまわりに軸対称性を有しているか、などの問題を検討する必要がある。本研究では4員環イミノ酸であるL-アゼチジンカルボン酸 ($\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2\text{H})_2$) について、重水溶液中でシフト実験を行ない、この系が以上の条件に適合したものであることを確かめるとともに、この分子の構造と決定することを試みた。

実験 試料のL-アゼチジンカルボン酸は田辺製薬(株)菅野絃氏から恵与されたものを用いた。NMRスペクトルの測定は日立R-22 (90 MHz) による。

結果と解析 アゼチジンカルボン酸の実測および計算スペクトルを図1に示す。5個のプロトンはスペクトル上でA, B, C, D, Eの5領域に対応している。スペクトルの解析には当研究室で作製したNMRSEARCH, NMRITER, NMRPLOT (東大大型計算機センターライブラリーに収録の予定) を用いた。4員環分子では結合定数からプロトンの帰属を行ない、コンホメーションを決定する事は困難であらう⁽¹⁾、アゼチジンカルボン酸でもβ位とγ位のプロトンの帰属は明らかでない⁽²⁾。この点を解決するとともに、コンホメーションを決定することを目的とし、Bleaney⁽³⁾の主張を参考にして、 La^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} の4種のイオンの硝酸塩を用い、シフト実験を行なった。測定条件は温度37°C, PH 4.6 ~ 5.0 であり、この領域ではアゼチジンカルボン酸は両性イオンとして存在している。COOH基のPK値1.7より低いPHではシフトがみられぬ事からランタニドイオンの結合部位はCOO⁻である事を確めた。

常磁性ランタニドイオンシフトに対する反磁性項の寄与も考慮しなげはならない。錯体構造がイオンの種類にかかわらず同一であるとすれば、

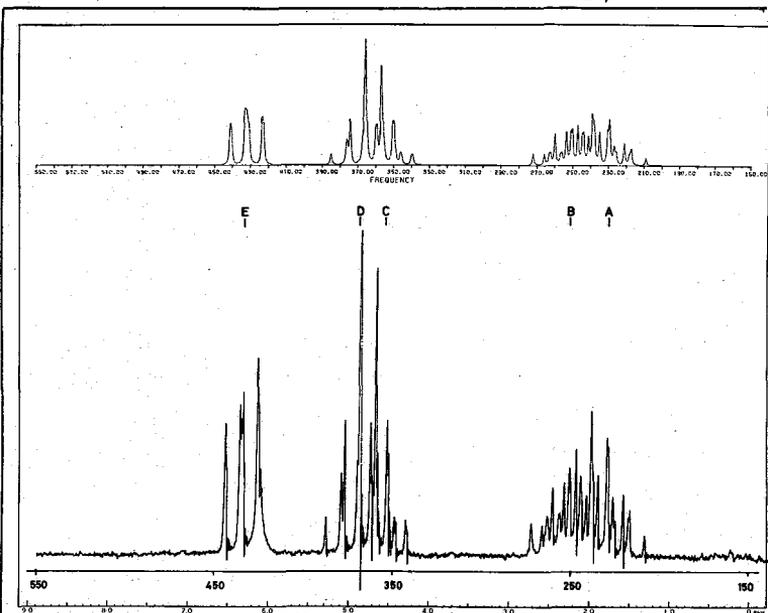


図1. アゼチジンカルボン酸のNMRスペクトル(D₂O中)
(上) 計算; (下) 実測

いながきふゆひこ・たかはしせいぞう・たすみみつお・みやざわたつお

δ_{α} によるシフト実験で反磁性項の寄与を推定する事ができる。以下に用いるシフトデータは反磁性項の補正を行なったものである。

ランタニドイオンシフトには擬コンタクトシフト以外にコンタクトシフトの寄与がある場合が知られている。本研究ではコンタクトシフトの寄与の程度を実験的に明らかにするために、 Eu^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} の3種を用いた。シフト実験として配位子の濃度を一定に保ったままランタニドイオンを加えてゆく添加法と配位子とランタニドイオンのモル比を一定に保ったまま薄めてゆく希釈法の二通りの方法を採用した。図2は Eu^{3+} を添加していった場合のシフト比と(Eu^{3+} /試料)モル比に対しプロットしたものである。 Pr^{3+} , Nd^{3+} についても同様の実験を行なった結果、E (α 位のプロトン)を除く残り4個のプロトンのシフト比は、イオン種によらずほぼ一定の値をとることが見出された。(A_{VA}:A_{VB}:A_{VC}:A_{VD} \approx 1.0:0.76:0.40:0.48)。図3には希釈法によってえられた結果と1:1錯体形成を仮定した理論曲線を示した。この理論曲線はシフト値と会合定数をパラメータとして実測値に f はさせたものであるが、実測値とのよい一致から本実験の濃度範囲では1:1錯体が形成されていると考えられる。えられた会合定数は 2.1 ± 0.1 と小さく、ランタニドイオンと配位子との結合はきわめて弱いものである事を示している。又希釈法で求めたシフト比と添加法のそれはよく一致した。以上の結果から α 位のプロトンにはコンタクトシフトの寄与が認められるが、 β 位、 γ 位のプロトンのシフトは主として擬コンタクトシフトによるものと考えられる。この点は ^{13}C NMRの測定でコンタクトシフトの影響が α 炭素では大きく、 β , γ 炭素ではわずかであったことから確かめた。

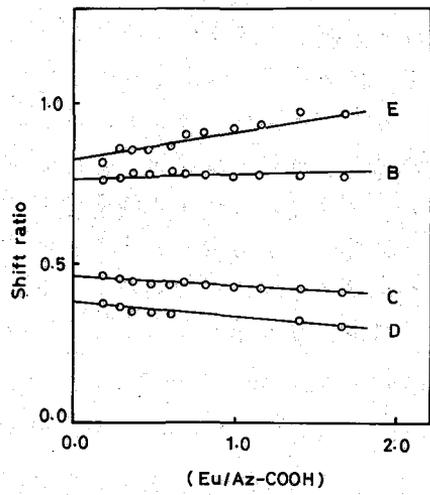


図2. (Eu^{3+} /試料)モル比とシフト比の関係

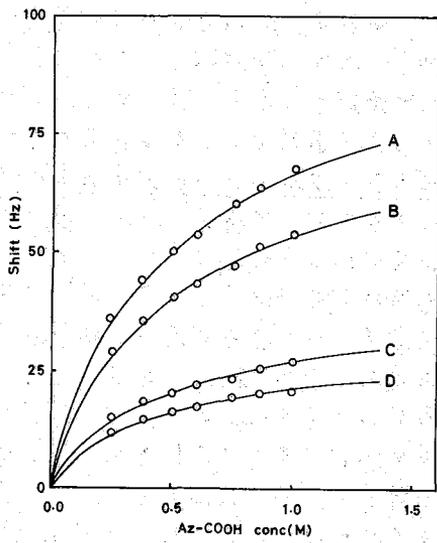


図3. 試料濃度 (Eu^{3+} /試料モル比一定) とシフトの関係

次に g -テンソルの軸対称性について考察する。ランタニドイオンを原点におき、 g -テンソルの主軸を X, Y, Z とする。配位子のプロトンの位置を X, Y, Z 系に対する極座標 (r, χ, ψ) で表わす。 g -テンソルが軸対称性をもたない時、プロトンの擬コンタクトシフトは

$$\Delta H/H_0 = k_1(3\cos^2\chi - 1)/r^3 + k_2(\sin^2\chi \cdot \cos 2\psi)/r^3 \dots (1)$$

で与えられる。⁽⁴⁾もしこの式がいま取扱っている分子系について成立するならば、同一プロトンに関する Eu^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} によるシフト比は当然異なる値をとるはずである。しかし実験

結果は上で述べたように α 位のプロトンを除き、
 これら3種のイオンによるシフト比はほぼ同一の
 値をとる。この点は次のように考えれば説明でき
 る。配位子との結合軸方向をZ軸とするXYZ系
 を定め、XYZ系に対する極座標で表わしたプロ
 トンの位置を (r, θ, φ) とする。配位結合が弱く
 φ についての平均化が行われているとすれば、(1)
 式から次式を導く事ができる。(5)

$$\Delta H/H_0 = k_3 \cdot (3\cos^2\theta - 1)/r^3 \quad \dots\dots (2)$$

$$k_3 = [k_1(3\cos^2\alpha - 1) + k_2 \sin^2\alpha \cos 2\beta] / 2$$

ただし、 α, β, γ はXYZ系とXYZ系の間のオイ
 ラー角である。(2)式は軸対称性をもつ場合の式と本質的に同等で
 あり、溶液中で配位結合が弱い場合は、みかけ上 γ -テンソルが結
 合軸のまわりに軸対称性をもつことを示している。本研究でえら
 れた実験結果のうち β 位、 γ 位のプロトンに関するものについて
 は(2)式を適用することは妥当と考えられる。

アゼチジンカルボン酸の分子構造の決定

A, Bは β 位、C, Dは γ
 位のプロトンに帰属されるが、個々のプロトンの帰属については COO^- 基に対し、シスカト
 ランスかにより表①のように4通りの可能性がある。ランタニドイオンの結合部位は COO^-
 の局所的対称性から COO^- の面内で角 OCO の二等分線上(すなわち $C_{\alpha}-C$ 軸上)にある
 と仮定するのが妥当である。四員環分子の運動として環のパッカリングのみを考慮し、こ
 れを表わすためChanらによって導入された“Z座標”を用いた。(6)問題はシフト比を満足さ
 せる Z と $r(M-C_{\alpha})$ が一義的に求まるかという事になる。アゼチジンカルボン酸の骨格と
 してX線決定された値を用い(“Z座標”は除く。)①~④の帰属のそれぞれについてシフト
 比を計算し、そのR因子のcontour図から Z と $r(M-C_{\alpha})$ の最適値を示めた。③,④の帰属で
 は $r(M-C_{\alpha}) \approx 2.4 \text{ \AA}$ となり無意味な解となるので、これらの帰属は誤りである事は明らか
 である。①の帰属では $r(M-C_{\alpha}) \approx 3.3 \text{ \AA}$ (Eu-O間の距離は 1.6 \AA)となり通常考えられている
 値より小さく、またR因子も②に対するものの2倍程度となる。②の帰属について得られ
 たR因子のcontour図は図4のようであり、 $r(M-C_{\alpha})$ の値も妥当でありR値もきわめて小さ
 い。したがって②の帰属が正しいものと考えられる。このようにして求めた Z は -0.17 \AA
 でありパッカリングの角度にすると約 30° である。結晶中では 11° とされているので、水
 溶液中ではパッカリングの程度はより大きい。また COO^- 基は π 配座を占めている。

おわりに、種々討論して頂いた甲斐正恒氏、関係文献を御教示頂いた通和夫氏、試料
 を提供して頂いた菅野紘氏に御礼申し上げます。

(1) H. Booth, *Progress in NMR Spectroscopy* 5 196 (1969) (2) W. A. Thomas et al. *Org. Mag. Res.* 4 145 (1972)
 (3) B. Bleaney, et al. *Chem. Comm.* 791 (1972) (4) La Mar et al. *J. Chem Phys.* 41 2126 (1964)
 (5) J. M. Briggs et al. *Chem. Comm.* 1180 (1972) (6) S. Chan et al. *J. Chem Phys.* 34 1319 (1961)

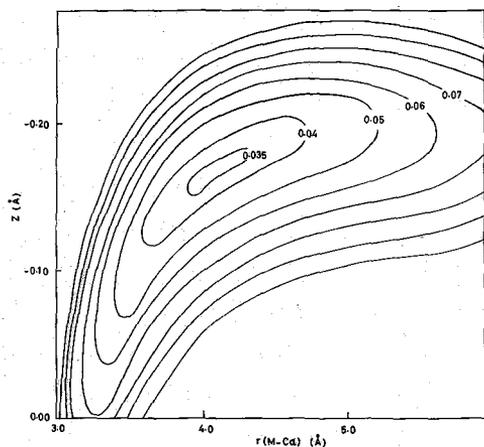


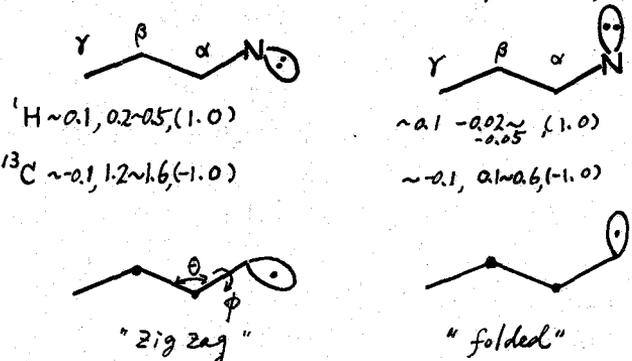
図4. シフト比のR因子のcontour図

表①. A, B, C, Dの帰属

	A	B	C	D
①	β cia	β trana	γ cia	γ trana
②	β cia	β trana	γ trana	γ cia
③	β trana	β cia	γ cia	γ trana
④	β trana	β cia	γ trana	γ cia

σ系分子の立体構造と電子状態。N-1ヘロ環化合物における¹Hと¹³Cコンタクトシフトの立体構造依存性ならびに隣接基関与。
(京大工・日本電子) 森島 健, 吉川 研一, 宇次 勝年, 橋本 幹夫
木沢 貞次郎, 今成 司, 松下 和弘

著者はこれまで、N₂(AA)₂ (ニッケルアセチルアセトン) によって誘起される含窒素化合物の¹Hならびに¹³C NMRコンタクトシフトを追究し、分子内における電子スピンの分布と窒素孤立電子対の配向並びにσ骨格の立体構造との関連において議論してきた。^{1,2)} その結果、一般に下図に示すように“zig zag型”(a)と“folded型”(b)のσ骨格を通じるとのスピンの密度分布は著しく異なり、β位のプロトン並びに炭素上のスピンの密度は、大よそ、符号において異なる。またニルスピンの密度の相対比は対応する炭化水素のラジカルに対するINDO-UHFMO計算によつて理論的にも再理される。これは種々のアミン、環状アミン(3員環~8員環)、N-アザビシクロ化合物、N-アザ芳香族化合物等において一般に成り立ち、^{1,2)} とくに¹³Cコンタクトシフトは、結合角(φ)、窒素孤立電子対とC_α-C_β結合と成す二面角を鋭敏に反映するところなどが明らかになった。今回はNMRコンタクトシフトに及ぼす立体構造上の因子として、上記の(1) Conformation, Configuration の効果以外に (2) 置換基効果 (3) 窒素孤立電子対の混成効果、(4) σ骨格の立体構造とn-σならびにn-π隣接基関与の効果らびにこれらとコンタクトシフト(即ち電子スピン分布)とσ系分子の構造との関連を総合的に議論する。



(1) の効果と(2) 図1に従来の結果の一部をまとめた。環状アミンのβ炭素の¹³Cコンタクトシフト(C_βに対する相対値)はモデル計算(実線)によるものとよく対応していることがわかる。
置換基効果、窒素孤立電子対の混成効果

これらについては、今春の日化年会には既に簡単に触れたように、³⁾ α位にメチル基などの置換基が導入されると、¹³C_αコンタクトシフトはsp²飽和系では、高磁場コンタクトシフトの値は減少し、sp混成系のピリジン、アジリジン、イミンでは、メチル置換によつておもしろく高磁場コンタクトシフトと、C_α上の誘起されるスピンの密度の符号は反転する。このC_α上

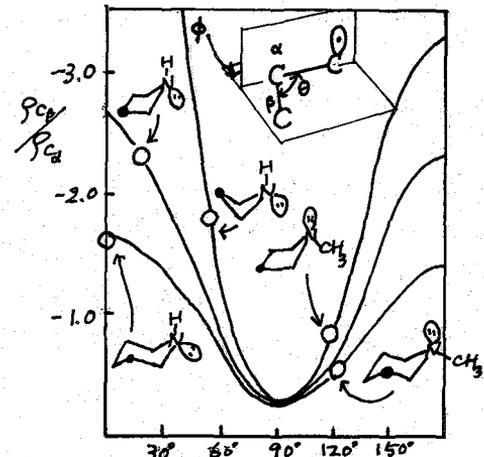


図1. → φ

α スピン密度は窒素が sp 混成を示すニトリルでは正、すなわち低磁場コンタクトシフトを示し、 $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ と変化するに従って、α 上に正のスピ密度が誘起される傾向にある(表 1 参照)。この窒素孤電子対の混成度の効果を知るには上置換基効果を明らかにするために、INDO-MO法によるスピ密度を小さく小対称する σ-ラジカル, ethyl, ethenyl, ethynyl ラジカルに求め、スピ密度を定量化機構 (SD), スピン分極機構 (SP) による寄与を分離したところ、 $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ というラジカル中心の s 性が增大するに従って SD による寄与が増える(図 2)。即ち窒素孤電子対が sp 混成の場合、α 上には SD による正のスピ密度が、 sp^3 混成の場合には SP (スピ分極) による負のスピ密度が、sp 混成の場合には SD, SP の寄与が Comparative に寄与し、置換基の導入等により両者の寄与が微妙に変化し、場合により SD の寄与が重要となり、低磁場コンタクトシフトをもたらし色々と解釈される。従って、σ 系分子における β コンタクトシフトは、従来から来たように、一般には結合を隔る毎に符号の交転を伴うが、マジリジンを除く至ん分子では、このように置換基効果によって必ずしも交転しないことがわかる。

隣接基関与の効果

(i) n-σ 型隣接基関与

σ 系分子における β コンタクトシフトにおいて必ずしも符号の交転を伴わない例は次頁の図 2 に示す如く Y 炭素においてしばしば見出される。すなわち介在する σ 結合が平面ジゲージ構造をとると主に現れる。この様子は対応する σ ラジカルモデル、γ 4ル

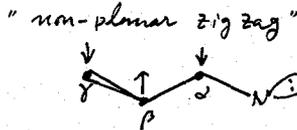
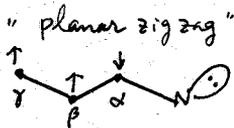


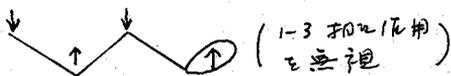
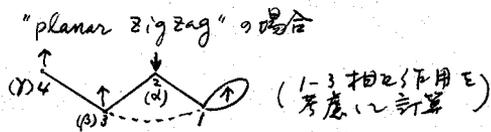
表 1

	位置	¹³ C コンタクトシフト (相対値)
	α	+1.00
	α'	+0.75
	β	-0.49
	β'	-0.16
	γ	+0.47
	α	+1.00
	α'	-0.49
	β	-1.66
	β'	-1.12
	γ	+0.10
	α	+1.00
	α'	-0.58
	C ₂	-2.08
	a-CH ₃	-1.00
	s-CH ₃	-0.27
	α	-1.00
	β	-0.04

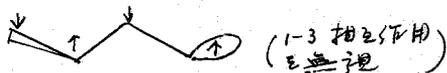
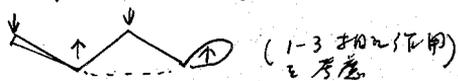
	$\rho_{C_{2s}}$	$\rho(SP)$	$\rho(SD)$
	-0.0104	-0.0126	+0.0022
	-0.0175	-0.0236	+0.0061
	+0.0054	-0.0163	+0.0218

図 2. α 2s 軌道上の電子スピ密度 (INDO 法)

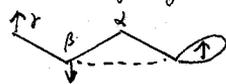
ラジカルに対するINDO法によるスピン密度計算によっても再確認される。この立体特異性をさらに明らかにするために1-3相対作用を無視したMO計算を行いスピン密度を比較すると、



"non planar zig zag" の場合



となり "planar zig zag" 骨格においては

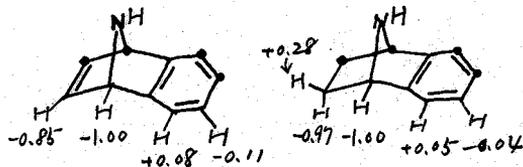


左図に示した様に、1-3相対作用による "through space" スピン結合による遷移へのスピン伝達の重要性があることが推察される。この種の1-3σ結合内相対作用に基づく

スピン伝達は、遠隔H-Hスピン結合の立体構造依存性においても認められる。

(iii) m-π型隣接基関与

含窒素化合物におけるH核の ^{13}C コンタクトシフトより、m-π型隣接基関与による知見を得ることが出来る。すなわち下に示す7-アザベンゾフルボレンにおけるH及び ^{13}C コンタクトシフト、とくにベンゼン環のプロトンコンタクトシフトより、m-π相対作用によるベンゼン環上電子スピンの分布をわきましていることがわかる。他の関連する類似化合物との比較において、くわしく議論する予定である。



[文献]

- 1) 石井正 "I. Manishima et al., J. Am. Chem. Soc., 93, 3922(1971); ibid., 94, 1425(1972). 226"
- 2) 橋本吉明, 森島, 第11回NMR討論会, 大阪(1972), 吉明, 橋本, 森島, 分辯構造総合討論会, 札幌(1972)
- 3) 橋本吉明, 森島, 第28回日化学会(春期), 東京(1973).

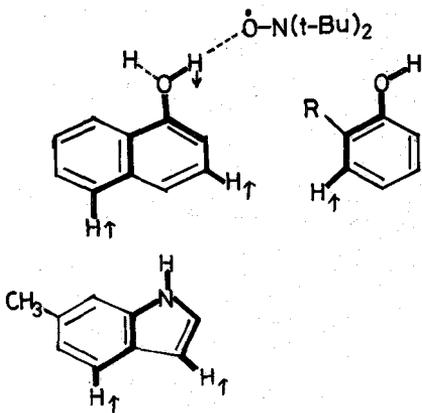


図3.

Favourable path for electron spin transmission

これは π - σ 結合を介在するプロトン核大さの③の高磁場コントラストを示す。一分子内では強い水素結合を形成している場合には、DTBNラジカルはOHより近い位置のプロトンと直接弱い水素結合を形成して①の高磁場コントラストを誘起する。従って③の高磁場コントラストを利用する場合には、アロエール、フェニル等の分子内分子間水素結合の図相知見を得ることになる。

次にペプチドにおける水素結合研究への応用について述べる。まず最も基本的なホルムアミドに於ては、 CDCl_3 中では図5に示す如くカルボニルに対して

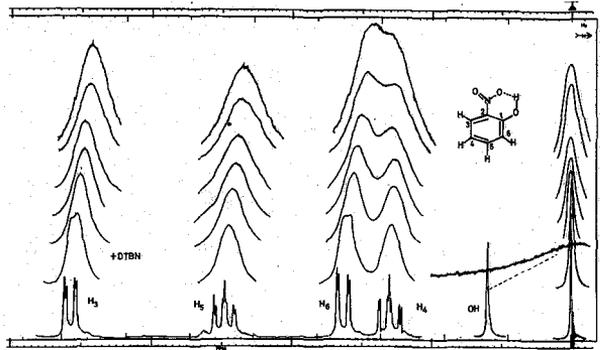


図4. CDCl_3 中での DTBN の効果。

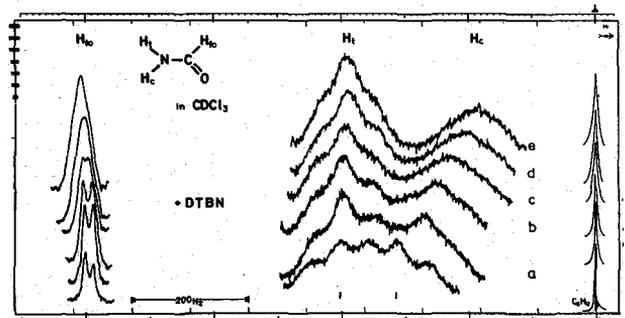


図5. ホルムアミドの CDCl_3 溶液中での DTBN の効果。

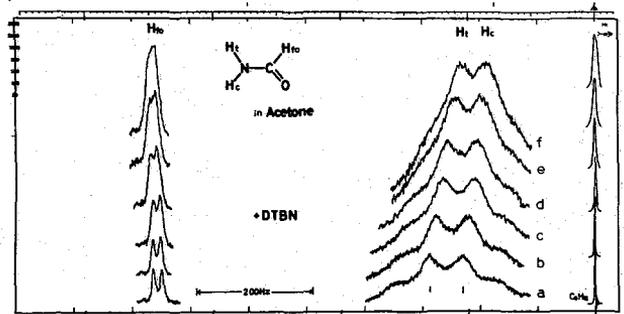


図5に示す如くカルボニルに対して ③位置のNHプロトンを優先的にDTBNによる①の高磁場コントラストを示す。これは、③位置のNHプロトンが電子スピンのホルムアミドにおける水素結合に関与することを示唆している。一分子溶液中では③位置のNHプロトンがDTBNの水素結合を形成して高磁場コントラストを示していることから、本来より優先的に③位置のNHプロトンは優先的に、①位置のNHがDTBNに対して expose していることがわかる。このようにDTBNによる①の高磁場コントラストは、分子内におけるプロトン核と電子核の重畳を鏡射に反映し、これを利用することによって、ペプチドにおける各NHプロトン、あるいは、アミン、プリン等における2位および8位のNHプロトンの優先度の相対的な順序を知ることは

できる。

22 X-Hに対するDTBNの効果はコ
シケラトシフトのみではなく、70トレン
ジナルの線中の変化とでも認められる。
図7には、10個のアミノ酸から成る環状
ペプチド一種40シジジBの220 MHz
NMRスペクトルの一部を示した。この
完全解析は進行中であるが(本討論会
2C-12 発表済)、 $\delta=6.8$ はPhe環
プロトンであるが(側鎖アミドのNH₂プロ
トン、 $\delta=8.10$ はペプチドNHプロトン、一番低
強弱シフトは40シジジA, Cのスペ
クトルとの比較より) $\delta=7.1$ のイボール環のNH
プロトンである。矢印で示したシフトは、
DTBNによるシフトのブロード化を示し
てあり、DTBNと直接水素結合を形成し易
いプロトンであることが推定される。一方
 $\delta=8.10$ のシフトのうち、変化を受けない
ものは分子内NH...O=Cによる水素結合を形
成しDTBNの影響を受け難いものと考え
られる。CD, OD中でのH \rightarrow D交換によるNM
Rスペクトル変化から確認された。同様の
結果はGramicidin Jについても得られた。

分子間水素結合に対する応用として、
図8に核磁磁基のアデニン(A)-ウラシル(U)
対と単独に存在するUに対するDTBNの効
果を示した。これよりA-U対の強固なる
ことがわかる。この他生体関連分子に対
するスピントラッピングのDTBNを用いた
研究の予見がある。

文献]

- 1) I. Mizushima et al. J.A.C.S. 93, 2048 (1971), 94, 4812 (1972); 94, 6555 (1972); J. Chem. Phys., 58, 3146 (1973); J.C.S. Perkin II, (33) (1973)
- 2) 轟島, 石原, 大佐, 半波, 第28春期学会 (1973); 轟島ら, 第11回NMR討論会 (1972), J.A.C.S., to be published.

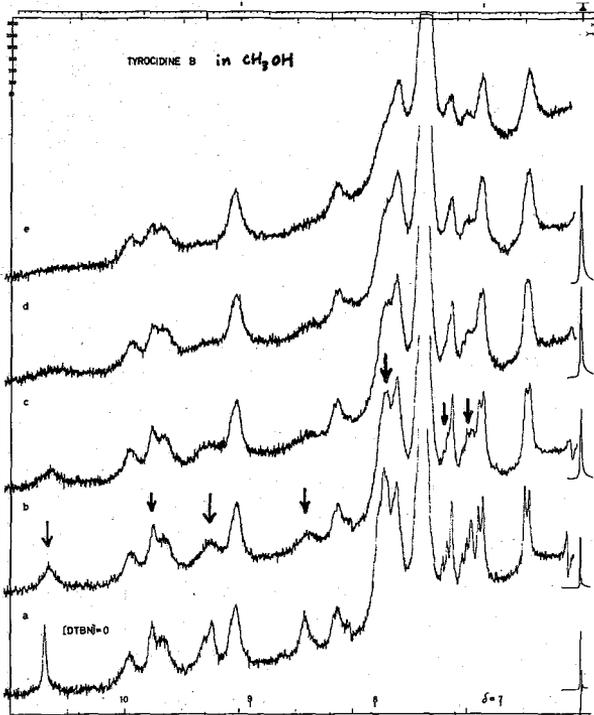


図7 40シジジBのNH70トレンジナルに対するDTBNの効果

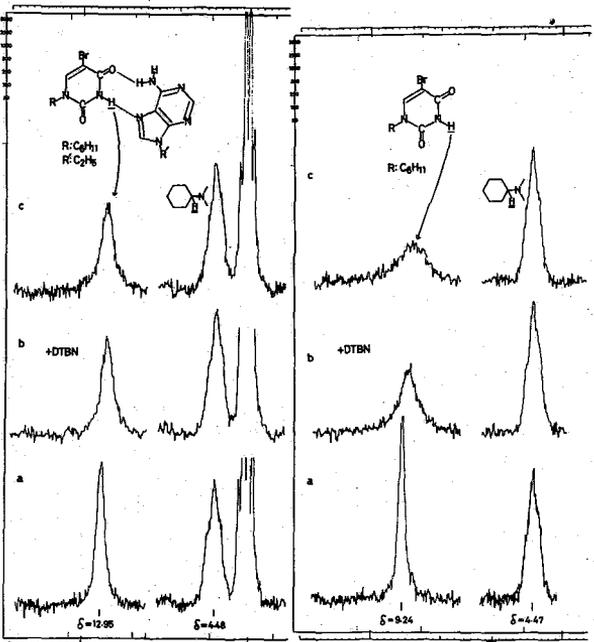


図8 A-U分子間水素結合に対するDTBNの効果

NMRスペクトルによる交換系の研究(第6報)

¹³Cスペクトルによるアルキルアルミニウム二量体の分子内交換と溶媒効果

(東工試) 〇山本 修, 早水紀久子, 柳沢 勝

読者の研究室においては、今まで¹³Cスペクトルを用いてアルキルアルミニウムの bridge-terminal (β-T) 交換の研究を行ってきた。一方最近になってこれらの化合物の dimer-monomer の平衡が熱化学的に研究され、dimer の解離エネルギーが報告されているが、それらの値の相互間にもかなりの差が存在し、またこれらの熱力学的パラメータと NMR から求められた Arrhenius パラメータとの関係もあまり明らかになっていない。他方アルキルアルミニウムトルエンによる芳香族の溶媒との間に π-錯体をつくることを示唆されてあり、事実このような溶媒中で熱化学的に求められた解離熱 AH₂(d) は脂肪族の溶媒中でそれらに比べ、数 Kcal 低いという報告も存在している。読者はこれらの点を明確にし、さらにまたあまり定説が得られていない β-T 交換の機構について知見を得たため、トリエチルアルミニウム AlEt₃ のトルエン溶液中における¹³C 化学シフトと Arrhenius パラメータとを測定し、この種化合物が今までに得られた同様の β-T 交換について総合的な解釈を試みる。

(実験) AlEt₃ の¹³C スペクトルは重トルエンを溶媒とし、CD₃ の Dシグナルを lock して NT-14 スペクトロメータ (15/MHz) で測定した。Al 化合物濃度約 25%、C-1024 で約 9 回繰り返し、得られたスペクトルをパルサーで取り出し、これを Input tape として FACOM 270/30 により EXNMRD プログラム⁽¹⁾ を用いて iteration mode で計算を行い交換の速度定数を求めた。

(結果および考察) ¹³C 化学シフト AlEt₃ のシクロペンタンおよびトルエン中における¹³C 化学シフトを表 1 に示す。読者はすでに AlMe₃ および AlEt₃ についてシクロペンタンおよびトルエン中の¹H 化学シフトから、これらの化合物がトルエンと π-錯体をつくることを示唆した。また、¹³C 化学シフトにおいても同様の効果が見られる。すなわちプロトンの場合と同様に、α-炭素の位置では溶媒の変化によるほとんど変化が認められ、β位では高磁場側へ移動し、また β位においては α位が低磁場側へ α位の高磁場側へ移動している。この傾向は electron deficient の α位の C の近傍にトルエンの π-electron が配位するとして一般的に説明できることを示す。

	¹³ C 化学シフト (ppm)		¹ H 化学シフト (ppm)	
	シクロペンタン	トルエン	シクロペンタン	トルエン
α-CH ₃	8.26	8.13	1.19	1.00
β-CH ₃	9.19	9.30	1.05	1.12
β-CH ₂	1.02	0.45	1.03	0.90
α-CH ₂	0.0	0.0	0.04	0.02

表 1 AlEt₃ の¹H および¹³C 化学シフト (SiMe₄ 基準, δ 値)

すべておさむ、はみす"きく、下取をさかます

	in Cyclopentane					in Toluene				
	ΔH_d^\ddagger (l)	ΔS_d^\ddagger (l)	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔH_d^\ddagger (l)	ΔS_d^\ddagger (l)	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔS^\ddagger
AlMe ₃	19.4 (16.3) ⁽⁶⁾	29.3	15.6	11.0	20	15.6		15.4		
AlEt ₃	16.9 (12.5)	32.2	15.3	11.3	18	13.7		15.5	11.5	16
Al(n-Pr) ₃			14.7	11.1	16					

表2 アルキルアルミニウムの熱化学的およびNMRパラメータ

現在までに得られているアルキルアルミニウムの熱化学的およびNMRのデータを表2に示し、また Arrhenius Plot を図1に示す。NMRパラメータについて一般的に云々することはすべて Al 化合物のために ΔH^\ddagger はほとんど同じであり、また同一温度における反応速度定数 k はトルエン溶液の方が大きいということがある。一方熱的データでは AlEt₃ の方が AlMe₃ に比べ ΔH_d^\ddagger が小さく、またトルエン溶液の方が小さい。

今までのアルキルアルミニウムの B-T 交換の機構としては、(I) $R-Al \begin{matrix} R \\ | \\ R \\ | \\ R \end{matrix} Al-R$

のようの中面体を経る分子内交換の機構、(II) $R-Al \begin{matrix} R \\ | \\ R \\ | \\ R \end{matrix} Al-R$ のような bridge bond の切れた中面体を経る機構、(III) solvent caged Monomer (SCM) を介して交換が行われる機構などが提案されている。Brown はトルエン溶液中において AlMe₃ と他の金属アルキルのアルキル交換の ΔH^\ddagger が AlMe₃ の B-T 交換のそれと全く等しいことから、AlMe₃ の B-T 交換の機構は主として SCM の生成する dissociative process であり、SCM を介して交換が行われるとし、(I) のような中面体を経る生成は否定⁽⁴⁾。Smith は熱的データと比較からトルエン溶液中では大抵この機構を支持している⁽⁵⁾。しかしシクロペンタン中では H_d^\ddagger の交換の ΔH^\ddagger よりも高いことを考慮すると、このような dissociative の機構は考え難く、かような低い ΔH^\ddagger をもつ activation complex の存在を考慮する方がよいであろう。そのためには Ramey のモデル(II)が適当であろう。

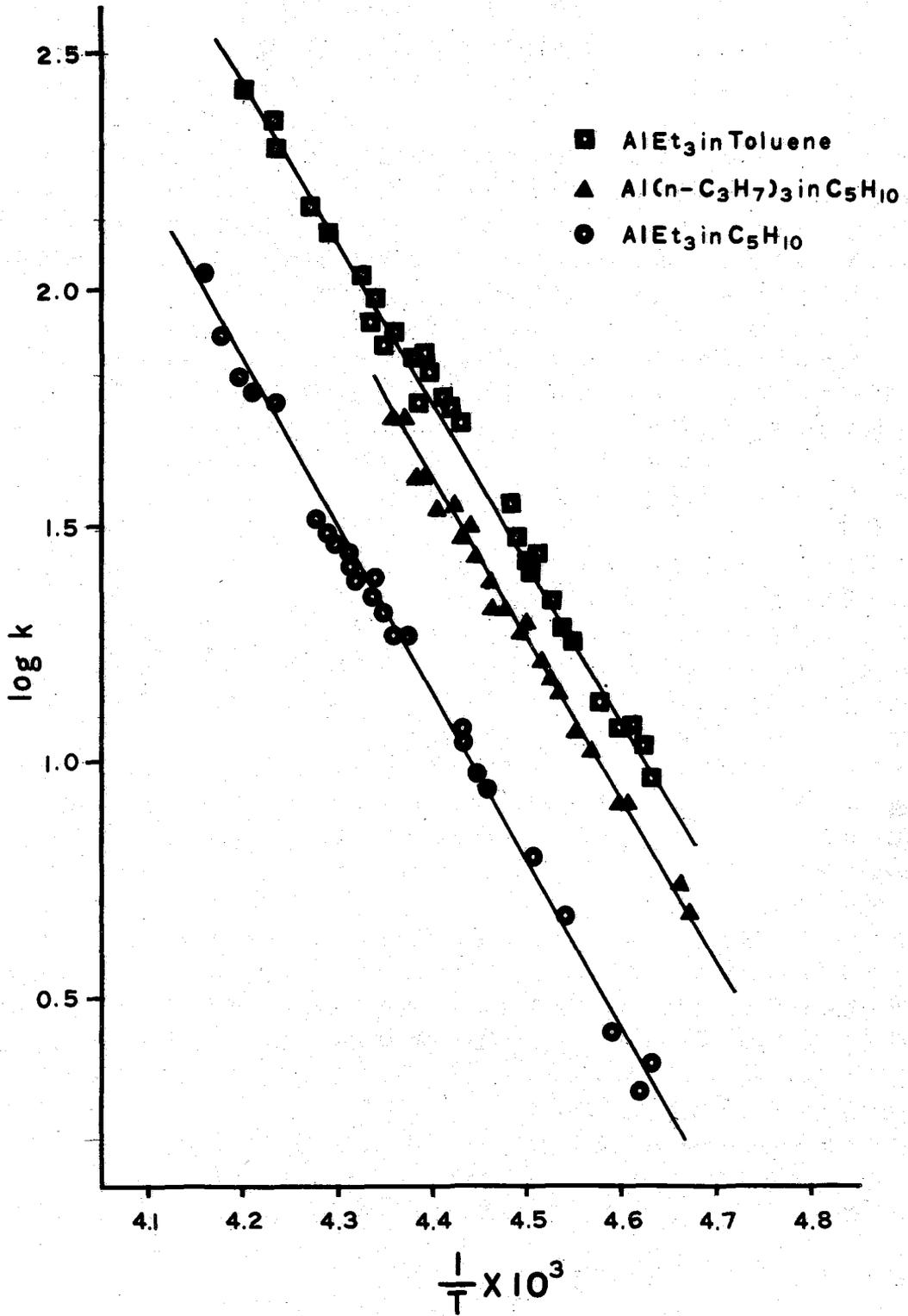
さらに AlEt₃ の ΔH^\ddagger がほとんど AlMe₃ のそれと等しく、Al(n-Pr)₃ では僅かに低い値になることを考慮すると、(II) の機構による ΔH^\ddagger はおおよそ Al 化合物に対してほとんど等しいと考えるのが合理的である。というのはアルキル基の炭素の半径、アルキルが大きくなると、dimer の基底状態のエネルギーが上がるのと同時に活性化状態のエネルギーも上昇し、結果として ΔH^\ddagger にあまり変化がみられなると考えられるからである。

一方トルエン溶液中では Brown らの SCM を介する機構も考えられるが、この SCM がどのようなものであるか不明であるから、それを完全に解明した上で上記 (II) のような中面体と大差はあり、またトルエン中における交換の dissociative process によるとしても、当然のことながら $\Delta H^\ddagger > \Delta H_d^\ddagger$ であるはずである。(事実 AlEt₃ では $\Delta H^\ddagger > \Delta H_d^\ddagger$)、AlMe₃ の場合でも $\Delta H^\ddagger \approx \Delta H_d^\ddagger$ という点から、シクロペンタン中とトルエン中での B-T 交換の機構は異なり⁽⁷⁾ というのも早計であろう。むしろ (II) の機構だけで現在までのデータは説明できるといえる。トルエン溶液中で大きな値の π -結合の生成によるものと見られる。

(1) J. Mag. Resonance 9, 216 (1973), (2) JACS 82, 248 (1960)

(3) J. Phys. Chem. 69, 3418 (1965), (4) JACS 88, 5460 (1966), (5) J. Organometal Chem. 46, 31 (1972), (6) J. Organometal Chem. 28, 193 (1971), (7) ibid 46, 211 (1972)

②1 AlEt₃ と Al(n-Pr)₃ の B-T 交換の Arrhenius Plot

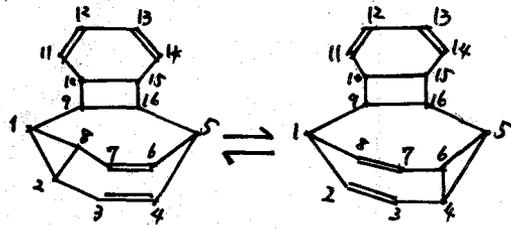


1. 緒言

3,4-ホルトロピリデンおよびその誘導体は縮環コーポラチオン反応をおこすことは良く知られている。この反応の活性化エネルギーについては、¹H NMRを用いていくつかの報告がなされている。一般に、これらの化合物はプロトンを多数含み、その¹H NMRのスペクトルはカップリングのため複雑になっていて、その線形を解析することは、著しく困難である。したがって従来の研究では、スピン結合を無視し、大きな近似を用いて活性化エネルギーを求められている。一方、プロトンをデカップリングした¹³C NMRスペクトルを用いると、スペクトルは非常に簡単になり、スピン結合がないために、スピンの数がかかり多くても、修正したBlackの方程式を用いる方法で完全線形解析が可能となる。我々は縮環コーポラチオン反応の正確な活性化エネルギーを得るために、¹³C NMRのスペクトルを種々の温度で測定し、それらの完全線形解析を行った。コーポラチオンを成する化合物としては、シクロオクタテトラエンの二量体A (DACOT) を選んだ。

2. 実験

DACOT, (C₈H)₁₆, はシクロオクタテトラエンを脱酸素化、100°C、150時間加熱して合成し、再結晶法により、他の二量体B, および多量体より分離精製した。(m.p 76°C)
¹³C NMRスペクトルは日電バリオンNT-14スペクトロメーターを用い、バリオン620/L



コンピューターを使って、パルス-FIT法で測定した。溶媒はC₆D₆-CD₂Cl₂であり、濃度は約5%である。スペクトルは-76°Cから101°Cまでの22点測定した。温度は修正した銅-コンスタンタン熱電対を用いて正確に求めた。完全線形解析はmodified Blackの方程式を用いたEXNMR07プログラムを用いて行った。

3. 結果と考察

DACOTの温度変化した¹³C NMRスペクトルのいくつかを図に示す。スピンの交換は-75°C付近ではNMRのtime scaleでほぼ止まっており、約100°Cでは単物は非常に速くおこなっている。コーポラチオンによる交換するスピンの対は①↔②, ③↔④, ⑤↔⑥, ⑦↔⑧, ⑨↔⑩, ⑪↔⑫, ⑬↔⑭, ⑮↔⑯, ⑰↔⑱, ⑲↔⑳, ㉑↔㉒, ㉓↔㉔, ㉕↔㉖, ㉗↔㉘, ㉙↔㉚, ㉛↔㉜, ㉝↔㉞, ㉟↔㊱, ㊲↔㊳, ㊴↔㊵, ㊶↔㊷, ㊸↔㊹, ㊺↔㊻, ㊼↔㊽, ㊾↔㊿, ㊿↔㊿である。94.9°Cのスペクトル線に圈のように符号(A~H)をつける。D, Eは他のピークよりも2倍の強さをもつことから、③, ④, ⑤, ⑥の炭素1/3に帰属される。温度を下げるに、A, B, C, D, E, Hのピークが次から、次へと線幅が広くなる。その順序はD, E > A > C > B > H である。Hの広中化はごくわずかであり、FとGは温度を下けても、ほとんど線幅が広がらない。この広中化の順番と交換点よりの距離、および、三員環、四員環、二重結合の炭素の化学シフトを考慮に入れると、表

右に示す通り、やまもとおさむ

シクロオクタテトラエンの二量体 A の ^{13}C NMR スペクトルの温度変化

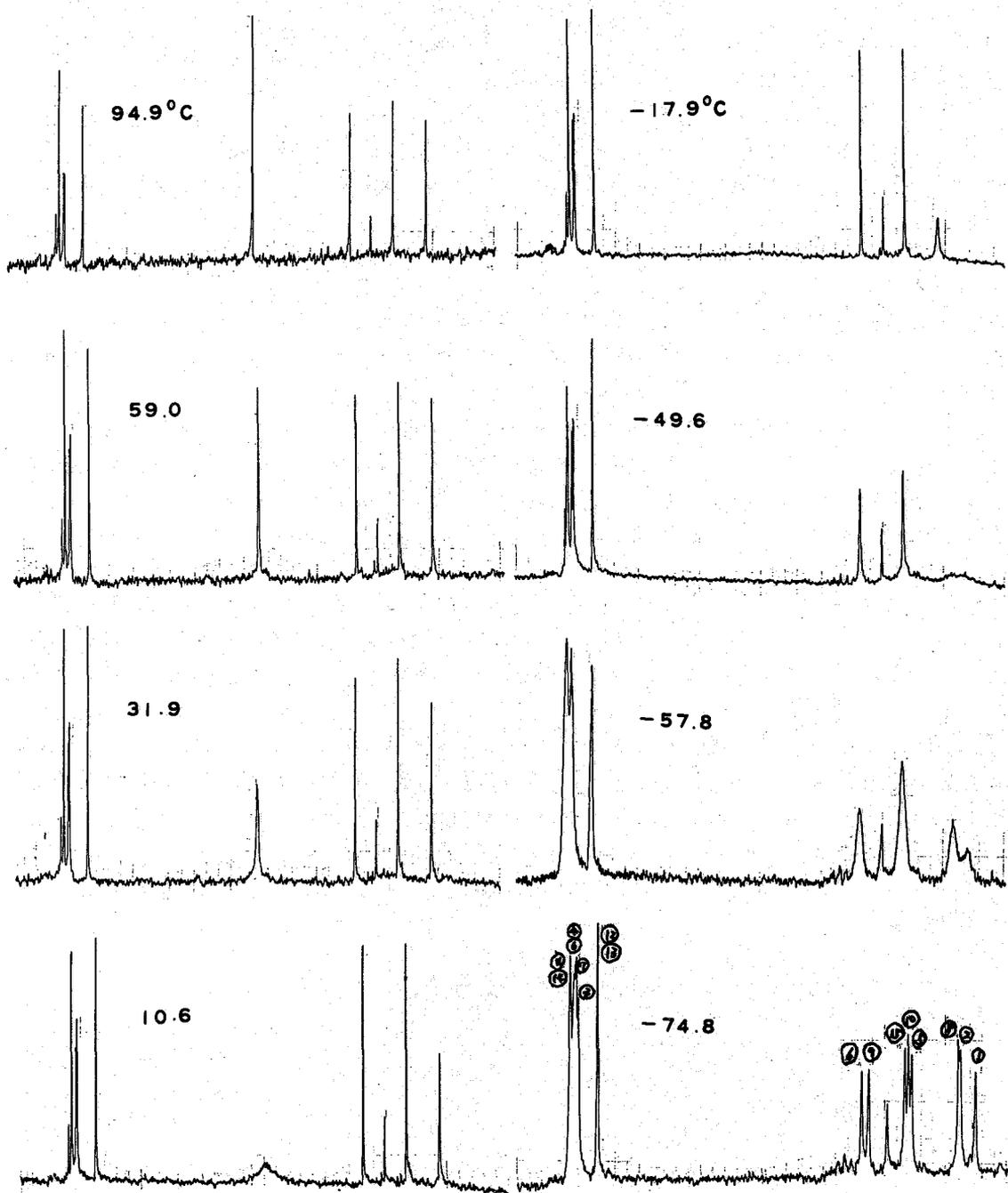


表1

スペクトル線の帰属
と化学シフト差(Hz)

ピーク	炭素	化学シフト差
A	① ⑤	212.8
B	⑩ ⑬	15.4
C	⑨ ⑪	29.0
D	② ④	1585.4
E	⑥ ⑧	1573.2
F	⑫ ⑭	
G	③ ⑦	
H	⑬ ⑭	

(75.1 MHz, -74.8°C)

1のように帰属され、それを-74.8°Cのスペクトル上にあ
らわした。NMRスペクトルを温度変化を土せて測定すると
顕著な変化を示すピークはA以外の五つのスピントに属するも
のだけであり、これらはすべて二点交換系である。これらの
対になつた炭素の化学シフト差(-74.8°C)を表1の右側
に示す。この化学シフト差を用いて、A, B, C および D, E
部分のピークの線形の温度による変化を、それぞれ、孤立に
線形解析した。実測スペクトルと計算スペクトルが合うよう
にシミュレーション法で、この化合物のコーポ転移の平均寿
命を各温度で求めた。各部分で孤立で求めた平均寿命は、同
一温度では互に良一致を示した。各部分で求めた平均寿命
と温度とを Arrhenius プロットすると、A, B, C, および D,
E部分のいずれもがよく一直線上にのつた。これらのグラフを使

って、このコーポ転移のすべりの熱力学パラメーターを求め、その結果を表2に示す。
表2から明らかによりに、それぞれ孤立に線形解析して求めたこの化合物のコーポ転移の
熱力学パラメーターは、互に良一致を示す。なお、これらのスペクトルパターンは、
二点交換系であるので、いわゆる coalescence temperature 法 (Tc 法) から、
 ΔG_{Tc}^\ddagger が求められることができる。ピーク B と C のシグナルの Tc はそれぞれ、-61.6°C,
-59.2°C と求められた。しかしながら、A と D, E のピークはそれらを構成する炭素
の化学シフト差がそれぞれ、212.8 Hz, 1585.4, 1573.2 Hz (15.1 MHz) と非常に大
きく、良く言わねばならない coalescence 温度で平台形のシグナル形は、ノイズに隠
れてしまい、正確な Tc を求めることはできない。ピーク B と C の Tc での ΔG_{Tc}^\ddagger を求め
た結果を表2の下段に示した。明らかたこの二つの ΔG_{Tc}^\ddagger はよくあっている。justified
とした完全線形解析法と coalescence temperature 法より求めた活性化自由エ
ネルギーは互に良一致を示した。ここで正確に求めた、このシクロオクテトラエ
ン二量体 A の活性化エネルギー $E_a = 12.7 \text{ kcal/mole}$ は Allerhand*らからフルバレンに
対して求めた値 $E_a = 12.8$ とほぼ同じであり、これらの化合物の構造を考へると
大変興味深い。

表2.

DACOT (CH)₁₆ のコーポ転移の熱力学パラメーター

	A	B	C	D, E	全体
E_a (Kcal/mole)	12.8 ± 0.1	12.3 ± 0.6	12.6 ± 0.6	12.3 ± 0.3	12.7 ± 0.2
ΔH^\ddagger (Kcal/mole)	12.3 ± 0.1	11.9 ± 0.6	12.2 ± 0.6	11.8 ± 0.3	12.3 ± 0.2
ΔS^\ddagger (e.u.)	8.2 ± 0.6	5.9 ± 2.7	9.6 ± 2.8	6.3 ± 1.0	8.1 ± 0.9
ΔG^\ddagger (Kcal/mole)	10.5 ± 0.3	10.6 ± 1.0	10.6 ± 1.0	10.4 ± 0.6	10.5 ± 0.4
ΔG_{Tc}^\ddagger		10.7	10.6		10.6
Tc		-61.6°C	-59.2°C		(-60.0°C)

* A. Allerhand, H.S. Gutowsky, T.A.C.S., 87, 4092 (1965)

¹³C 共鳴の縦緩和時間 (第1報)

アルキル化合物とシフト試薬との相互作用
(東工 試) ° 早水紀久子, 山本 修

¹³C 共鳴においては化学シフトと同時に縦緩和時間 T₂ が重要な測定量となっており、T₂ から分子の挙動に関して多くの情報を得られることが最近明らかになってきた。しかし T₂ の測定例はまだまだわずかであり、問題点も多い。また ¹³C 共鳴の T₂ の温度依存性については小さな分子に対する研究⁽¹⁾ はあるが、その研究は始まったばかりである。今回演者らは T₂ の測定によりアルキル錯とシフト試薬の相互作用に関する知見を得られるのではないかと考え、実験を行なった。アルキル錯のある化合物としてアミルアルコール (C₅H₁₁OH) およびデカノール (C₁₀H₂₁OH)、シフト試薬として Eu(dpm)₃ を用いた。ここでは温度変化を T₂ を測定し、先ずアルコール類の T₂ を考察し、次にシフト試薬の効果を考察する。

実験 アミルアルコールおよびデカノールは脱水精留した。Eu(dpm)₃ は市販品を昇華精製して用いた。8mmφ サンプル管を用い脱気密封した。CDCl₃ を約 50モル% 加之溶媒とし、同時に内部ロックシグナルとした。アルコールと Eu(dpm)₃ のモル比はアミルアルコールでは 1:0.062, デカノールでは 1:0.086 である。微量の TMS を加えて化学シフトの内部規準とした。

¹³C 共鳴のスペクトルの測定には NEVA NT-14 型スペクトロメータを用い、15.1MHz のシグナルを得た。T₂ の測定は 180°-90° パルス法により、9 回の積算を行なった。180° パルス相互の間隔は一番長い T₂ の 5 倍以上の長さで取った。平衡磁化 M₀ は 90° パルスのみを用いて測定した。180°-t-90° の t の

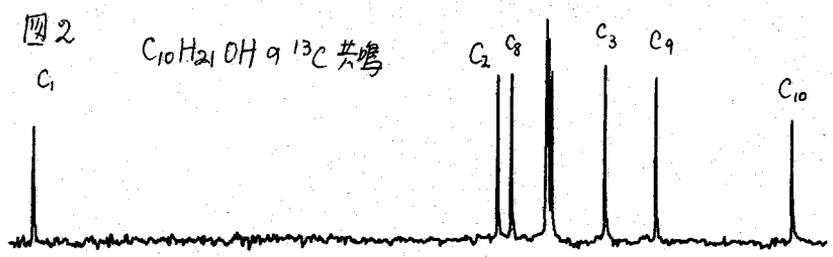
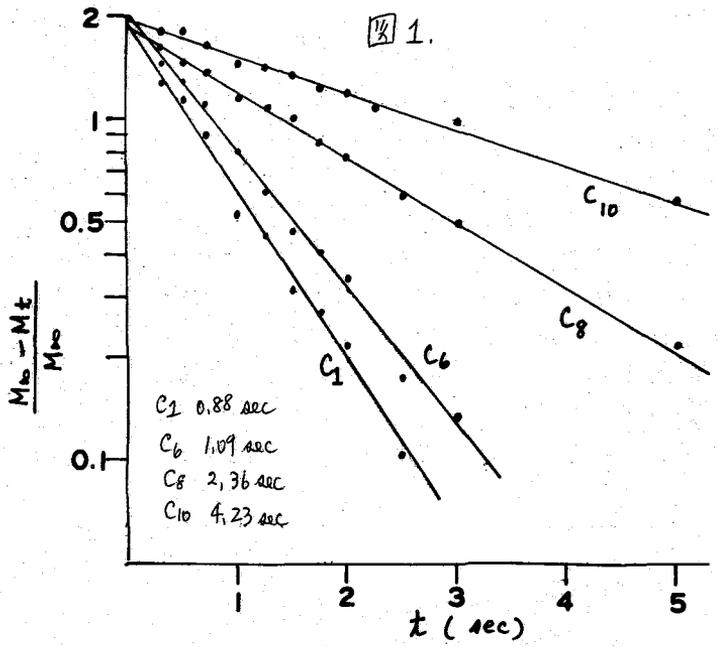


図2
C₁

C₁₀H₂₁OH の ¹³C 共鳴

はやみすすくこ、やまもとあすん

値を変化させて測定する時に、前後および中間で M_0 を測定し、その平均値を用いた。Vari-
an 6201 コンピュータの 8K メモリに FID を格納し、スเปクトル幅は 800~900 Hz であ
った。種々のオに関するお数プロットにおける誤差は大部分の T_1 に対して 2% 前後であり、
最大でも 5% 以内であった。テカノールの ^{13}C スペクトルを 図 2 に示し、常温における
テカノールの代表的な炭素に関するお数プロットを 図 1 に示した。

結果 ^{13}C 共鳴の縦緩和機構として

- (1) 直接に結合したプロトンとの双極子相互作用。
- (2) 常磁性物質との相互作用および核四極子相互作用によるスカラー結合
- (3) スピン回転相互作用
- (4) 化学シフトの異方性

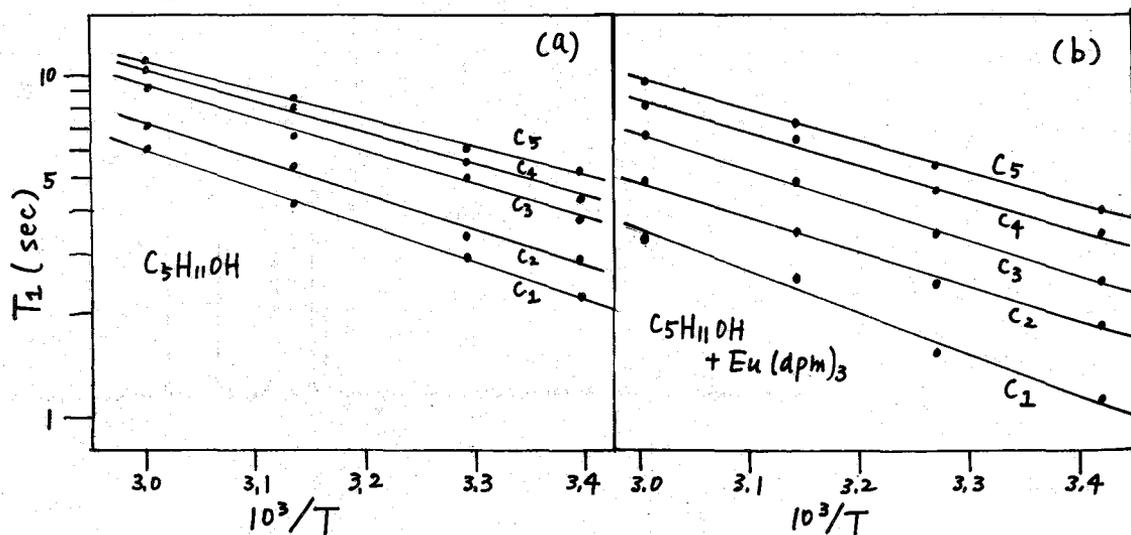
が考えられている。アルコール類の T_1 に対しては (1) の双極子相互作用が主要な緩和機構と
考えられる。双極子相互作用による T_{2d} は extreme narrowing case には次のように書
ける。

$$1/T_{2d} = N \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 r_{CH}^{-6} \tau_C$$

ここで N は直接結合したプロトンの数であり、 τ_C は有効な相関時間である。この τ_C の温度
依存性は $\tau_C = \tau_C^0 e^{-E/RT}$
とあける。

図 3 (a), 図 4 (a) にアミルアルコールおよびテカノールの代表的な炭素に対する T_1 と
 $1/T$ のお数プロットした。テカノールの場合 Doddrell ら⁽²⁾ により指摘されているよう
に、OH 基から離れるにつれて ^{13}C の T_1 は長くなっており、従って相関時間は短くなる。
これは OH 基の水素結合のために生ずると考えられる。両アルコールの T_1 を同じ温度で比
較すると、アミルアルコールの方が全体的に T_1 は長くなっており、これは分子全体の運動
性のよさによるといえよう。また温度勾配をみると、アミルアルコールの場合 α 位 (C_4)
と γ 位 (C_2) の差はわずかであるが、 α 位の炭素の方が勾配は大きい。テカノール

図 3. アミルアルコールの ^{13}C の T_1 の温度依存性



の場合には C_1 から C_5 までの T_1 の差は小さいが、 $C_1 \rightarrow C_7$ の間で T_1 は大きくなる。 C_8 以上では常温における T_1 はその差が大きくなっていく。温度勾配をみると、 $C_1 \rightarrow C_7$ ではわずかながら OH 基から離れるに従って温度依存性が小さくなってゆく。また $C_8 \rightarrow C_{10}$ では温度勾配は小さくなってゆくが、少し傾向が異なるようである。 C_7 と C_8 の T_1 を比較すると、 C_8 の方が温度勾配は急である。これは $C_1 \rightarrow C_7$ は OH 基の水素結合の強さの影響を受け、 $C_8 \rightarrow C_{10}$ は末端アルキル鎖の運動性の効果を受けていると考えられる。

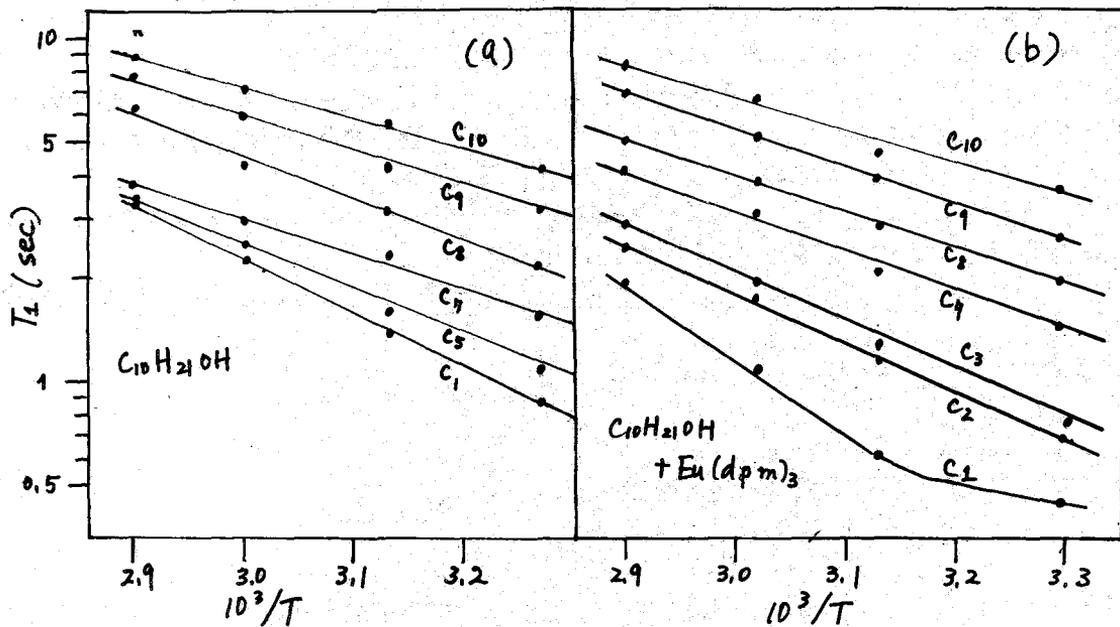
シフト試薬を加えた時のアミルアルコールとデカノールの T_1 の温度依存性を図 3 (b) と図 4 (a) に示す。図から明らかのように全体に T_1 は短くなっていく。その原因として Eu の不対電子によるスカラー結合も考えられるが、線幅の変化はあまりみられず、 $1/T_1$ に対する対数プロットの直線性もよいとみるから、デカノールの α 炭素以外の炭素の T_1 が短くなった効果は、シフト試薬とアルコールとの相互作用によって、アルキル鎖の運動性が小さくなったためと考えられる。デカノールの α 炭素のシフトは低温にすると幾分線幅が広がることと直線性が悪いことから、電子スピンとのスカラー結合による緩和が存在するようである。

アミルアルコールの場合にはシフト試薬との相互作用の効果は α 位の炭素の T_1 に対して一番大きい。分子全体の T_1 にあおよぼされる。一方鎖の長いデカノールでは OH 基から一番遠いメチル基ではごくわずかなのであるが、OH 基に近づくにつれてシフト試薬との相互作用は次第に大きく ^{13}C の T_1 に表われてくる。 T_1 の温度勾配もまたシフト試薬が加わることにより OH 基から近い炭素について大きくなり、デカノールの様よりも大きい。その差は主にシフト試薬との相互作用の寄与分と考えよう。

今回の実験はアルコールとシフト試薬とのモル比が小さいとみずで行ったが、相互作用をより一層明らかにするためには、濃度変化をみる必要がある。

文献 (1) T.C. Farrar et al. JACS 94, 699 (72) (2) D. Doddrell et al. JACS 93, 1558 (71)

図 4 デカノールの ^{13}C の T_1 の温度依存性



撰報的重水素化とT₁測定による分子内分子間相互作用の研究 I
 その利点と問題点*
 (京大理工) 井元敏明, 柴田進, 赤坂一之, 沢多野博行

II はじめに

近年、パルス FT-NMR 法の開発により、高分解能 NMR に于ける緩和時間測定が容易になった。特に ¹³C 核の T₁ は、これに直接結合する ¹H 核との磁気双極子相互作用による緩和と決まるため、分子運動の研究に有力な武器となりつつある。一方 ¹H 核は、分子内および隣接他分子に存在するいくつかの他の ¹H 核からの双極子場により緩和されるため、その緩和時間は分子の一次構造と二次構造、分子間相互作用に強く依存する。

¹H 核緩和緩和と分子構造等の研究に有効に利用するためには、これらの緩和に介入した双極子相互作用のうちから、特定の注目する pair 間の相互作用のみを取り出す操作が必要である。この目的のために、従来の F₂-H₂-H₂ 効果 (NOE) が利用されてきた。

特定の pair 間の緩和効果を取り出す他の方法として、われわれは分子内の特定のプロトンの撰報的重水素化の方法をとった。これにより、D化された位置にあるプロトンとの双極子結合はほとんど消去される。D化前後に緩和速度 (1/T₁) を測定すれば、その差が D化したプロトンによる双極子緩和速度を直接に与えることができる。

緩和速度の測定はパルス FT-NMR 法により簡便に行うことができる。一方、測定した特定の pair 間の緩和速度の値から、pair 間のキョリを求めようためには、この pair のつくるベクトルの回転相関時間が必要である。これを FT 法による測定した ¹³C の T₁ から (C-H の回転相関時間 (τ_r)) で代用することにした。

2. 方法論と仮定

この方法を適用するに当り採用するいくつかの仮定を列挙すると次のようになる。

- 1) 重水素化による分子の立体構造、分子運動は変らない。
- 2) ¹H 核の緩和 (T₁) は双極子相互作用 (相関時間 τ_c) で決まる。
- 3) ¹³C 核の緩和 (T₁) は、これに直接結合する ¹H 核による双極子場が決まる (相関時間 τ_r)。
- 4) 分子は剛体と見做す (∴ τ_c = τ_r)。又、分子内運動 (τ_e) が例え存在してき、これは分子全体の回転相関時間 τ_r に比べて充分遅い (τ_e ≫ τ_r)。
- 5) プロトン j によるプロトン i への緩和効果 R_i(j) は、プロトン j によるプロトン i の緩和速度の差から次式で与えられる。

$$R_i(j) = \left\{ (1/T_1)_{(normal)}_i - (1/T_1)_{(D-sub for H_j)}_i \right\} / (1-f) \quad (1)$$

但し、 $f = (\rho_j) (\gamma_C / \gamma_H)$

* 核磁気緩和から見た生体物質の構造と相互作用 VIII

いもととしあき・しばたすすむ・あかさかみすゆき・はらのひろゆき

6) $R_i(j)$ 値から、核間距離 $\bar{r}(i,j)$ が式で与えられる。

$$\bar{r}(i,j) = [c \cdot \delta_H^2 \tau_c(i,j) / R_i(j)]^{1/6} \quad (2)$$

$c = 1 \sim 3/2$

$\tau_c(i,j)$ は τ_c として i, j 間の双極子相互作用の相対時間である。

これらの仮定のうち 1~4には余り問題がない。しかし、5, 6の近似の問題がある。大抵の場合、対象は多スピンの系であり、DICの効果は散乱は(2)式でなく、すべてのスピンの磁化の時間変化を測定し、その multi-exponential decay に fit する必要がある。この場合、Fig. 1に示すように、実際はほとんど single exponential で記述される。現在の T_1 測定の手続き (約 $\pm 5\%$ 程度の誤差を含む) では (2)式の近似が充分と考へる。cパラメータは1/2の場合に $3/2$ (unlike spin), 1 (like spin) の間の値をとるとは、理論的に予測できる。2~2'はすべての τ_c pair として $c = 1.25 \pm 0.25$ で近似するに比してよい。この近似による核間 $\bar{r}(i,j)$ への誤差は $\pm 4\%$ 程度である。

3 実例

極大的重水素化は核磁気基底のアデニン、グアニンの H_8 に対し、 D_2O 中で熱するににより簡単に進行することができる。

Fig. 2はこの方法を最初に適用した 2',3'-isopropylidene adenosine (ipA) のDIC前後における τ_c の2スピンの左に磁化の回復を示す (リボース部分のみ)。 H_8 の DSC に対し、リボースの τ_c の T_1 は長くなる。この実験から推して、1位の τ_c への H_8 の影響の轉移効果 $R_i(i)$ を (1)式に従って求めたことができる。±5% (2)式を用いて、 H_8 と各 τ_c との平均距離 $\bar{r}(i,j)$ を計算することができる (Table 1)。

この結果を syn, anti (CN結合軸の回転異性体) の場合として、分子モデルから得られた核間距離と比較すると、実際の値は syn-like, anti-like の2種の構造の混り合ったものであるが分る。

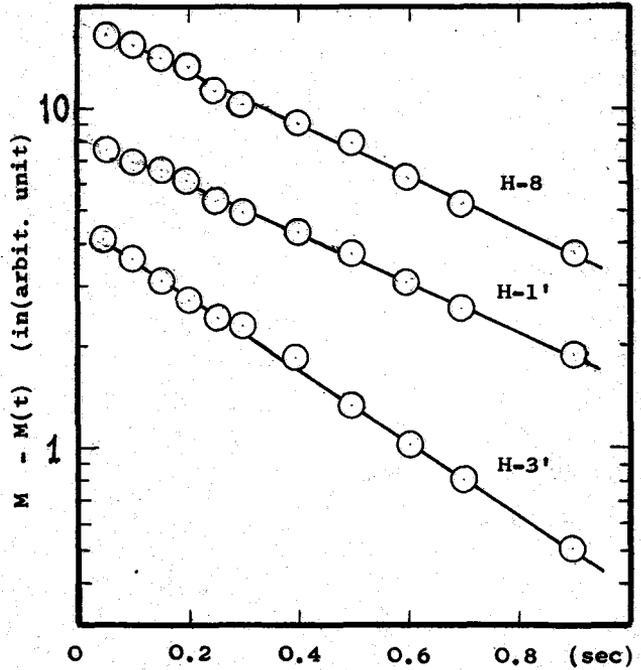


Fig. 1. 2',3'-isopropylidene adenosine における左に磁化の回復過程 (IM/DMSO, 28°C)

いまといふま・(ぼたあすて・あか士かかすめま・ぼたのうろめま)

仮定5) に基づき、700MHz に 2.8ppm T₂ と主 H₂ の NOE の期待値は、

$$(NOE \text{ equivalent})(\%) = \{ R_i(\delta) / (1/T_1)_{(normal)} \} \times 50 \quad (3)$$

と与えられると考へられる。2.4.5 Table 1 で Hart による¹⁾ 実験値と比較した。同様の方法で 2',3'-isopropylidene adenosine (ipA), 2',3'-isopropylidene cyclo-adenosine (ipcA), 5'-AMP などに同じく適用し、その有効性をみた。5'-AMP についても II で詳報する。

4. この方法の特徴

- この方法の特徴は、特に NOE との比較において列挙すれば、次のようになる。
- 1) Chem. shift の近いものも向くも適用できる。
 - 2) 緩和速度が直接知られる。
 - 3) 検出精度がよい。
 - 4) 実験条件が簡便である。
- など。

3) 127112
 述べたが、 $T_1 = 3 \times 10^{-10} \text{ sec}$ としたとき、 $T_1 = 0.3 \text{ sec}$, $T_1 = 3 \text{ sec}$ の 700MHz に 2.8ppm, 3.1ppm, 4.5ppm の差より 2.10% 以内の精度で求まられるはずである。

文献 1)
 P. Hart & R. E. Davis, J. Am. Chem. Soc. 91, 572 (1969).

Table 1.

H-i	H-1'	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'
(T _{1i}) _H (sec)	0.53	0.40	0.34	0.47	0.14
(T _{1i}) _D (sec)	0.89	0.49	0.38	0.49	0.15
R _i (δ) (sec ⁻¹)	0.81	0.49	0.33	0.09	---
R _i (δ)/(1/T ₁₈) _H x50	22	13	9	2	---
(NOE enhancement)(%) (23)	(9)	(3)	---	(4)	
r(δ, i) (Å)	2.7 ± 0.15	2.9 ± 0.2	3.1 ± 0.3	~4	---

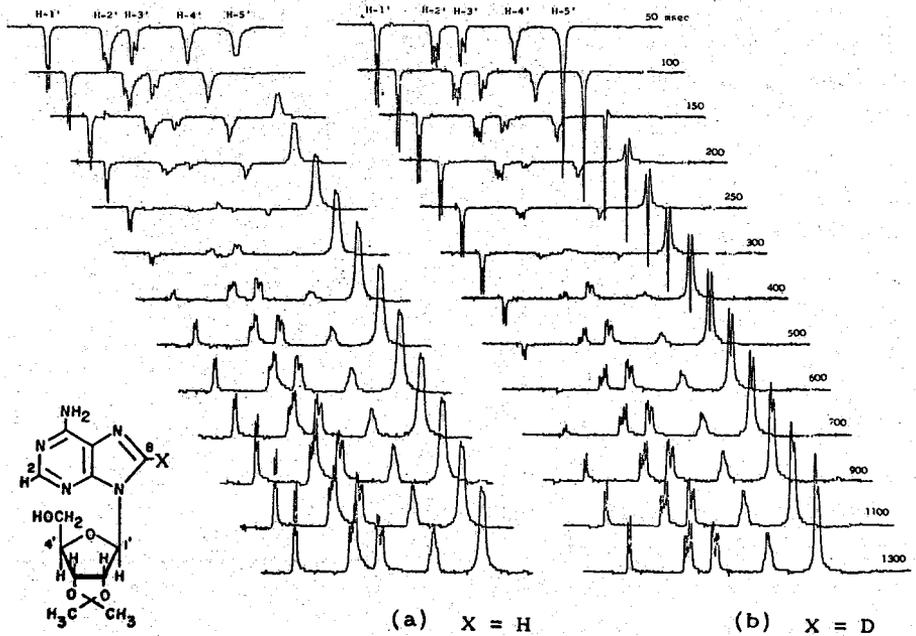


Fig. 1. Proton T₁ measurement in 2',3'-isopropylidene adenosine

Uもとしあま・しはたすむ・あかさかかずゆま・ほむのひろゆま

選択的重水素化とT₁測定による分子内、分子間相互作用の研究Ⅱ
 5'-AMPへの適用*
 (京大理化) ○ 丹元敬明、赤坂一之、渡多野博行

1. はじめに

水溶液中におけるヌクレオチドの構造に関しては、近年NMRを強力な方法論として興味ある知見が集積されてきている。Sweizer 等は、其嶋線αシフトの解析から5'-ヌクレオチドはリボースと塩基が anti の関係にあることを結論し、さらに2'-OHと塩基のN-3(アリン)または2-C=O(ピリミジン)との水素結合の可能性をも指摘している。(1) また Barry 等は、ヌクレオチド-希土類金属イオン複合体の構造は、実験誤差の範囲内でほぼ一義的に決まっている(anti)ことを示した。(2)

著者等は、Iで述べた方法が水溶液中におけるヌクレオチドの構造を、その系に与える擾乱が小さい状態で、しかも直接的に反映し得る極めて有効な方法であると考え、さらに具体的応用の対象として5'-adenosine monophosphate (5'-AMP)を選んだ。5'-AMPのH-8の重水素化がリボースプロトンの緩和時間およびその影響に主として着目し、その濃度および温度依存性を検討した結果、水溶液中における構造のゆるい二量体形成による構造変化等、興味ある知見を得ることができたので報告する。

2. 実験

T₁測定のための5'-AMP重水溶液はNMR試料管中で真空ラインを用い完全に脱気后凍結したものを用いた。試料溶液には、不純物としての常磁性金属イオンの影響を除去のため、1/50量(モル比)のEDTAを加えた。実験に用いたすべての5'-AMP溶液のpHは8.1±0.1(pHメーターの読み)である。

H-8の選択的重水素化は脱気した5'-AMPの重水溶液と95°Cで約3時間加熱することで行った。重水素化率は99%以上である。

¹H-T₁および¹³C-T₁の測定は、日本電子製PS-100 NMR分光器、PFT-100 FTユニット、JEC-6 スペクトラムコンポーターを用い、180°-τ-90°パルスシーケンスで行った。

3. 結果と考察

0.1M水溶液における5'-AMPの構造

5'-AMP 0.1M水溶液において、H-8の重水素化がリボースのプロトンの緩和時間およびその影響を表Iに示す。H-4', H-5'に対する影響は実験精度の範囲内で無視し得る程度に小さいので省略してある。表Iに示されるようにH-2'のみがH-1', H-3'に比して、極めて大きな影響を受けており、このことから仮りにH-8がH-2'に近い構造が互配的であることを示す。

一方、同一条件での¹³C-T₁測定の結果は、直接プロトンの結合した炭素核の緩和がプロトンとの双核子相互作用で決まっていると仮定すると、すべてのC-Hに對

* 核磁気緩和からみた生体物質の構造と相互作用Ⅷ

表I H-8の重水酸化によるリボースプロトンの緩和時間の変化 (5'-AMP 0.1M)

	H-1'	H-2'	H-3'
$(T_1)_H$ (sec)*	2.120	0.735	0.804
$(T_1)_D$ (sec)*	2.530	1.082	0.830
$(1/T_1)_H - (1/T_1)_D$ (sec ⁻¹)	0.08	0.44	0.07
$r(8,i)$ (Å)	3.2	2.5	3.25

* 約 ± 5% の誤差を含んでいる。

表II 典型的な構造におけるH-8とリボースプロトンとの距離 (Å)*

	syn-	anti-
$r(8,1')$	2.6	3.9
$r(8,2')$	3.4	3.2
$r(8,3')$	5.0	2.3

* リボースの構造は 3'-endo と仮定し、分子モデルより求めた。

として、 $\tau_r = 1.4 \pm 0.1 \times 10^{-10}$ sec を与える。このことは、5'-AMP 分子全体が近似的に剛体球と考へてよいことを示す。同時にこの緩和時間より速い内部回転及び構造変化が存在していることを示している。また、この τ_r の値を用いて I の式を計算すればリボースプロトンと H-8 との平均距離 $r(8,i)$ を算出することが出来る。(表I) 分子モデルを参考にすると、得られた $r(8,i)$ に対し、これを満足する構造は一義的に決めることが出来る(参考として表IIに syn- および anti- 構造における $r(8,i)$ の値を示してある) この事実から、5'-AMP の水溶液中での構造のゆらぎを意味していると考えられ、 $r(8,1')$ と $r(8,3')$ がほぼ等しいことから図1に示したように C-1' と C-2' の位置を向けて塩基の平面が「ゆらいで」いるモデルが最も妥当なものと考へられよう。Kainosyo 等は、H-1' と塩基の平面で接触することによる H-8 への Nuclear Overhauser Effect (NOE) (6%) を観測し H-8 と H-1' が近い syn 構造の「混ざり」を指摘している⁽³⁾。今回の著者等の T_1 測定において NOE に対応すると考へられる H-8 の緩和に占める H-1' との双極子相互作用による緩和の割合 (I の式) はやはり 5~6% を与え、NOE の結果と極めて良い一致を示している。

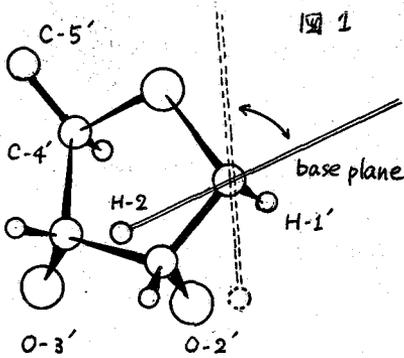


図1に示したように C-1' と C-2' の位置を向けて塩基の平面が「ゆらいで」いるモデルが最も妥当なものと考へられよう。Kainosyo 等は、H-1' と塩基の平面で接触することによる H-8 への Nuclear Overhauser Effect (NOE) (6%) を観測し H-8 と H-1' が近い syn 構造の「混ざり」を指摘している⁽³⁾。今回の著者等の T_1 測定において NOE に対応すると考へられる H-8 の緩和に占める H-1' との双極子相互作用による緩和の割合 (I の式) はやはり 5~6% を与え、NOE の

($1/T_1$)_H - ($1/T_1$)_D の濃度および温度依存性

5'-AMP の各プロトンの緩和時間は大きな濃度依存性をもち、1M から 0.1M の濃度変化に対して約 2.5 倍の T_1 の増大が観測される。とりわけ H-2 の T_1 は 4 倍以上の増大を示す。これらの変化は、同時に観測されるシフトの濃度依存性とよく対応していることから、よく知られている二量体形成を反映しているものと考えられ、これ自身興味ある問題であるがここでは H-8 の重水酸化による影響を中心にして述べることにする。

図2に ($1/T_1$)_H - ($1/T_1$)_D の濃度依存性を示す。0.1M から 1M までのすべての濃度領域において H-2' に対する重水酸化の影響が最も大きいことは 0.1M の場合と同様であるが

いもととし、あか2かか、ゆえ、はにのうゆえ。

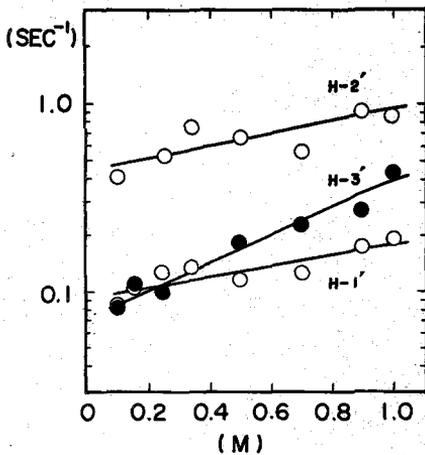


図2. $\uparrow (k_H - k_D)$ の濃度依存性
測定温度 26°C

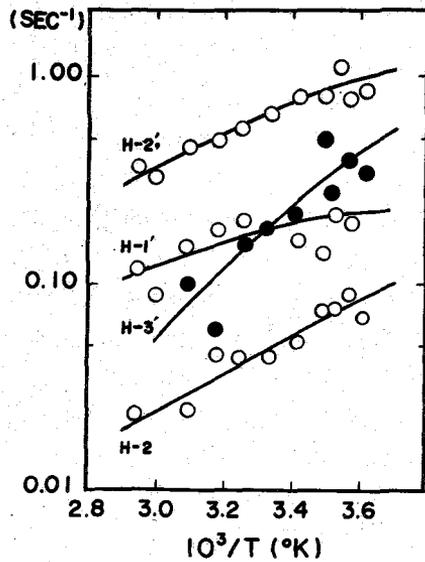


図3. $\rightarrow (k_H - k_D)$ の温度依存性
濃度 0.5 M

著しい特徴は、H-3' に対する $(k_H - k_D)$ のみが濃度に対して大なる依存性を示していることである。この特徴は挙動は 0.5 M 5'-AMP 水溶液の温度依存性においてほぼ同じ顕著にみられる。(図3) この結果は、5'-AMP 濃度の増加および温度の低下にともなう H-8 と H-3' の距離が H-1' との距離に比べて相対的に「近く」なっていることを意味しており、AMP の二量体の形成にともなう現象であることが予想される。この H-3' の挙動に対する可能な解釈として ① 二量体形成により 5'-AMP 自身の構造が変化可能。すなわち二量体において中々の二つの構造が二量体の形成にともなう H-8 の H-1' 及び H-3' に近い状態に変化される。② 生成した二量体が一方の H-3' と他方の H-8 が近づいた構造をとる場合。すなわち H-3' が分子間の相互作用を反映している場合と考えられる。

室温における 1 M の 5'-AMP 水溶液に於いて得られた $(k_H - k_D)$ から、0.1 M の場合と同様にやはり $r(p, c)$ を求めると $r(p, 1') = 3.3 \pm 0.1$ $r(p, 2') = 2.55 \pm 0.1$ $r(p, 3') = 3.0 \pm 0.1 (A)$ とする。これによれば $r(p, 1')$ は 0.1 M の場合と比べて明らかに大きくはなっており ① の可能性を強く示唆している。一方 ② に関しては、Sweizer 等による base stacking のモデルが一つの参考となる。彼等は、ヌクレオチド間の base stacking のモデルとして straight stack と alternate stack⁽¹⁾ の二つを提出している。現在の段階で一般的に議論は出せないが、straight stack の場合には、H-8 と他方の分子の H-1' とが近くなるのに対して alternate stack (back to back⁽¹⁾) では、H-8 の H-2', H-3' と近接し得ることからおそく、② の結果も反映されているであろう。

1) M.P. Sweizer et al., J.A.C.S. 90 1042 (1968)

2) C.D. Barry et al., Nature 232 236 (1971)

3) M. Kaimosyo and Y. Kyogoku, Biochemistry, 11 741 (1972)

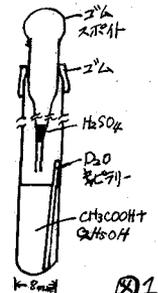
音楽用磁気テープ装置を利用した¹³C-NMRによる化学反応速度
のオンライン測定

(東工大・工) 西岡 篤夫, 安藤 勲
(日本電子) 立石 知雄

1 ¹³C NMR スペクトルの測定法としてパルスフーリエ変換法 (FT と略す) が普及しつつあるが、多くのラインスペクトルと比較的短時間に与えるこの方法に化学反応の追跡に利用できれば始原料と生成系に属するすべての炭素核につき強度に化学シフトのデータの時間的変化が得られ、化学反応速度の測定に有力な武器となることが期待される。本研究は基本的に上記の考え方沿ったものであるが実際にこれを行なうには大容量データの記憶方法、FID のサンプリング時間、繰り返しの時間間隔、所要経費、反応系の選択等種々の問題点を検討する必要がある。我々は先づ可能な限り正確に反応を追跡するため積算を行なうことと右図の FID シングクルをすべて異なる情報源として処理することとし、これによる大容量データの市販のステレオテープデッキと音楽用低雑音テープを使用して記憶させる方法を、良く知られている酢酸エタノールの反応に適用し、この方法の適用範囲およびこの反応の反応速度について検討した。

2 テープデッキとして外部信号により正転、逆転、記録、停止、早送り等のコントロールが可能な市販のステレオ用 2チャンネル、4トラック方式のモユニ用リレーのものを使用した。テープとして音楽用のクインケリールテープを使用した。テープ送り制御信号を送ってこのリモユニを行なった。データはかまこんだ順に番号をつけ、そのかまこみ、呼び出等の操作はすべてプログラムで行なった。また CPU と MT とを結んで所要の動作をリモユニを行なうため次の機能をモフインターフェイスに設計した; 1) テープデッキでは 1 ビットずつ直列に読み書きをするので CPU の 8 ビットの情報を一時記憶するのに必要な入出力用シフトレジスタ, 2) ビット毎のクロックと word 毎のクロックを行なうためのパリティ 4 エック用論理回路及びビットカウンタ, 3) 正転又は逆転, 記録, 停止の機能制御をモフテープ送り制御リレー回路, 4) 入出力のタイミングをとるためのクロックパルスを発生器等。

3 酢酸エタノールの反応により酢酸エタノールを生成する反応は比較的よく知られているので先づこれについての反応解析を試みた。enrich した酢酸 $\text{CH}_3^{13}\text{COOH}$ (20%) 0.033 mol とエタノール 0.033 mol と硫酸 1×10^{-4} mol を触媒として反応開始直後より ¹³C=O シングクルにつき 5, 22, 40, 60°C の各温度で測定した。テープ一卷に相当する反応時間は片側約 50 分で両面使用で 100 分である。D₂O 希薄液にロックした酢酸エタノールは行なわなかった。図 1 に反应用試料管を示した。FT スペクトルの測定は日本電子製 PS-100 型分光器に PFT-100 型フーリエ変換測定装置を付属し、コア 12K, ドラム 8K の同社製 EC-6 コンピューターを使用して行なった。使用した MT は山水電気 SD-5000 型モフインターフェイスは既述の設計に基づいて試作



にしおがあつお・あんどういさお・たていしかずお

したものを用了た。

4 シグナルの強度を測定する際 T_1 , NOE が問題になるが, 25°C で反応させたものを数週間放置したものに於いて T_1 及び NOE の測定を行なった結果を表 1 に示した。酢酸

表 1

	CH ₃ COOH (A)	CH ₃ COOC ₂ H ₅ (B)	$\frac{B}{A}$ 分率
T_1 (sec)	13.4	19.30	
NOE =1+ $\frac{S_1 - S_2}{S_2}$	2.03	2.05	0.567 ^{a)}
100	2.03	2.06	0.576 ^{b)}

エチル酢酸より T_1 が長し, また NOE が僅かに大きい。両者の NOE がこの程度では定量に余り影響はないが T_1 について見るとこの場合くり返し時間が強度の定量に問題となる。くり返し時間を 49 sec と 100 sec (T_1 の 5 倍以上) の場合, それから求めた酢酸エチルの分率の値は両者 1% 程度の差しかなく我々がこれから行う実験に於いてはくり返し時間を 49 sec にとって定量の問題に大なる影響はないと思われる, すべてくり返し時間は 49 sec とした (1 語 22 ビット, 8k 送受信所要時間を決めた)。

a), b) くり返し時間 49, 100 sec で測定した B の分率

磁気予-7° の NMR テータのサンプリング開始はスロイトのゴムを押し下から 10 sec 後から行なった。図 2 K 40°C を行なった, 時間に対する酢酸および生成した酢酸エチルの CO 基のスペクトル変化を示した (高磁場は酢酸エチル, 低磁場は酢酸)。時間と共に酢酸エチルが生成してゆく様子がよくわかる。また各温度について生成した酢酸エチルの分率の時間変化を図 3 にプロットした。温度と共に勾配が大きくなるこゝがわかる。

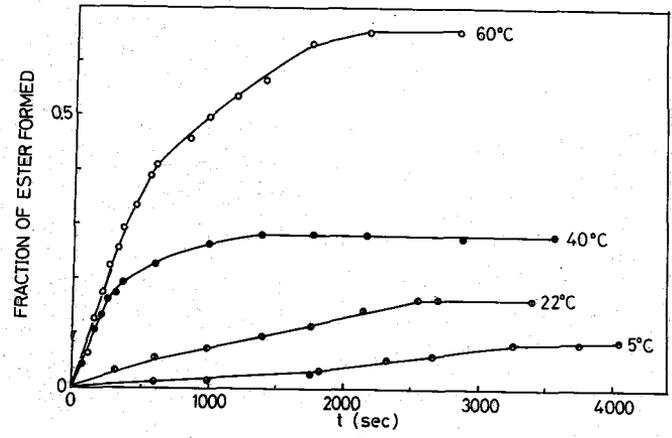
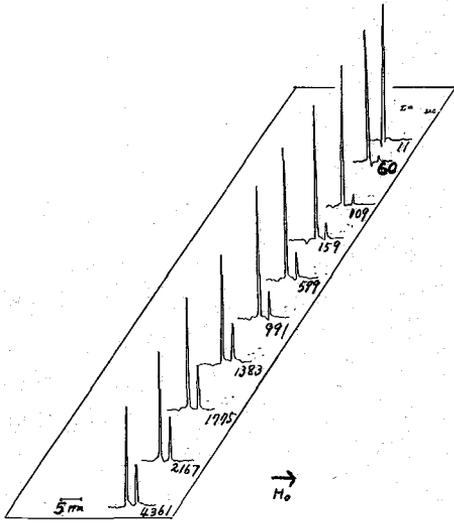


図 2

図 3

これより, この系に於いてよく取り扱われているように, 2 次の反応を解析を試みる。
 $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{a(a-x)}{x}$; ここで k は反応速度定数, t は時間, a は酢酸及びエチル (両者は濃度が等しい), x は生成した酢酸エチルの濃度である。図 3 に示したデータを用いて, この式から求めた k の値を表 2 に示した。Goldschmidt¹⁾ は 25°C について酢酸として HCl を用いたときの濃度変化に対する k の値を求められているが, 上記の我々の濃度

表2

T (°C)	k × 100 (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)
5	0.56
22	0.33
40	2.0
60	3.3

と同じ濃度で彼らのデータと外挿すると
 約 3×10^{-3} l mol⁻¹ sec⁻¹ になり我々の
 22°C のデータの値に非常に近いことが
 わかす。また k の値の温度変化から
 $k = A e^{-E/RT}$ により活性化エネルギー
 E を求めるため $\ln k$ と $1/T$ と

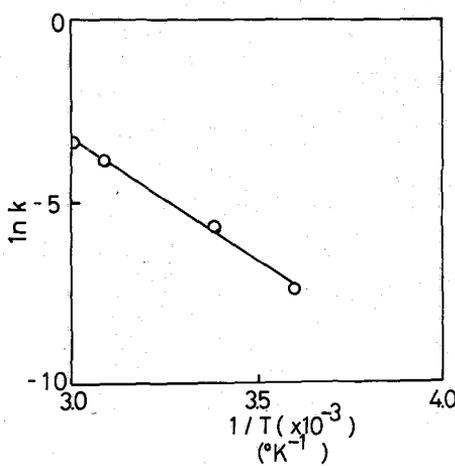


図4

図4のようにプロットし、その勾配から活性化エネルギー E として 13.2 kcal/mol
 の値が導かれた。この反応係は2次反応がかなりよく解析できることがわかった。

以上のよう化学反応に及ぶ ¹³C の FID 信号を積算せずに刻尺 MT に野を、反応終了後
 分析を行なって反応速度を定める当初の目的はこの実験によって一応可能であることが
 示された。しかし積算を行わずに反応を追跡する場合にシグナルの S/N 比の悪化
 試料系に大巾な判別がある。enriched ¹³C を使用するのは試薬の種類が数十種(市販
 品)と云う点に限られているが、この範囲内で誘導体を合成して反応を行なうことは可能
 である。

文献

1) H. Goldschmidt et al., Z. Phys. Chem., 24, 233 (1920)

(日本電子) ○大内宗城・松下和弘・河野雅弘・今成 司
(愛媛大理) 石津和彦

〔序〕

芳香族化合物であるビフェニル誘導体の分子構造について、多くの研究がされているが、分子運動についてあまり研究されていない。すでに、 ^{13}C NMRよりアルキル化ビフェニルのケミカルシフトに表われる置換基効果と立体障害、及び緩和時間測定より得られた分子の運動性について報告して来た。今回さらに、メチル置換ビフェニル (MeBP) の ^{13}C 核のスピニ格子緩和時間 (T_1)の温度依存性より得た結果と、時間制御したプロトン decoupling 法より得た ^{13}C 核の核オーバーハワグー効果 (NOE) の測定値を利用して得た緩和機構の見えより、分子の運動に関する若干の情報を得たので報告する。

〔実験〕

試料は、(a) 2,2',4,4',6,6' Hexa Me BP (100 mg in 0.1 ml CDCl_3) (b) 4,4' DiMe BP (50 mg in 0.15 ml CDCl_3)を、球形試料管に封入し、測定は、フーリエ変換 NMR システム (JNM PS-100/PFT-100型 NMR) を用い、周波数 25.15 MHz で、行った。

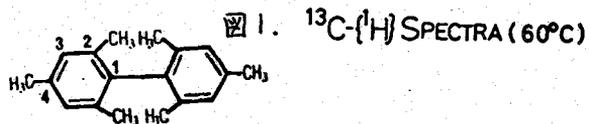
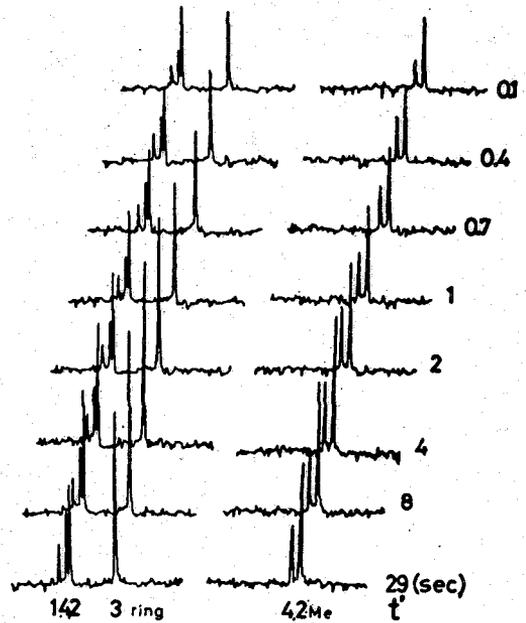
(I) スピニ格子緩和時間 (T_1)

プロトンを完全デカップルし、 $180^\circ - \tau - 90^\circ$ パルス系列を用い、Inversion Recovery 法²⁾で行った。パルス間隔 τ を可変し、 90° パルス後のシグナル強度の変化量の時間間数より、緩和時間を求めた。

(II) 時間制御したプロトン decoupling による NOE³⁾

緩和時間測定用に調製した試料を使用し、 $90^\circ - \tau_\infty (\cong 5T_1) - 90^\circ$ パルス系列を用い、 90° パルス前のプロトン照射時間 (τ') を可変し、 90° パルス後のシグナル変化を観測した。(図1) として、 $\tau' = 0$ へ外挿し、シグナル強度 S_0 を見積もり、 $\tau' \cong \tau_\infty$ 時のシグナル強度 S_∞ の比 ($\eta = S_\infty/S_0$) より、分子内 NOE の enhancement 量を求めた。また、温度可変も行った。

(講演要旨集「2D09」参照)



おおうちおねま・まつしたかずひろ・この まさひろ・いまはり まもる
いしず かずひろ

[結果と考察]

HexaMeBP と 4,4' DiMeBP の T_1 の温度変化を、図2, 3 に示した。

一般に、 ^{13}C 核の格子緩和時間は、C-Hの双極子緩和が支配的と考えられている^{4),5)} $\omega\tau \leq 1$ の時、 $1/T_1$ は分子運動の相関時間 τ_c に比例する。相関時間が、アレニウスの式 ($\tau_c = \tau_0 \times P \cdot (E_a/RT)$, E_a ; 活性化エネルギー) に従うものとする、 $\log T_1$ は温度(T)の逆数に比例すると仮定できる。もし、分子が等方的な運動をしていれば、 $\log T_1$ は $\omega\tau \approx 1$ の時、ただ1つの極小値を持っておりと考えられる。しかし、分子が τ_c の相関時間で、 τ_c をもつ異方的な運動をしている場合、ただ1つの極小値のみではないと考えられよう、またスピニ回転相互作用が、 ^{13}C の緩和の重要な機構である場合、 $\log T_1$ は $1/T$ に逆比例する。図2で、 30°C 付近に極小値を

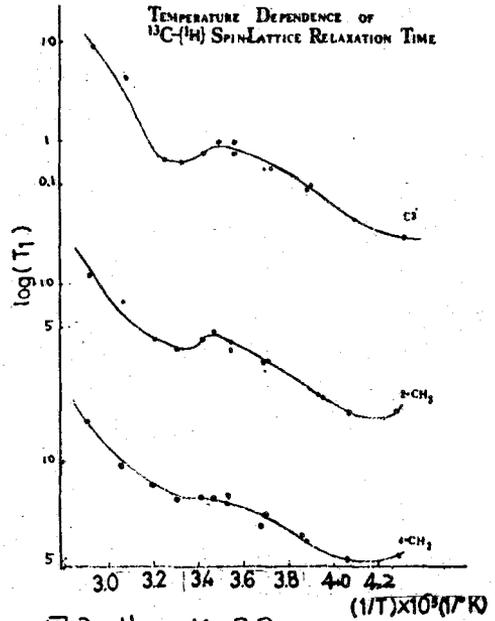


図2. Hexa Me BP

もっている Hexa MeBP において、プロトンのついでに C-3, 2-CH₃, 4-CH₃ の緩和は、双極子緩和が支配的であるか、スピニ回転緩和が重要な機構であるかを知るためにより正確と思われるプロトン照射の時間制御した方法により、NOEを求めた。(表1)

NOEは、理論的的最大値(2.3.0)とほぼ同じ値が、得られた。一方、 ^{13}C の緩和時間 T_1 はプロトンの双極子時間は T_{10} と、その他の緩和を T_{10} とすると、

図3 DiMeBP

$$1/T_1 = 1/T_{10} + 1/T_{10} \quad T_{10} \approx 2T_1/3$$

とすることが出来る。

この結果 Hexa MeBP の C-3 位、及び両メチルの緩和が最も支配的と考えられる。また、

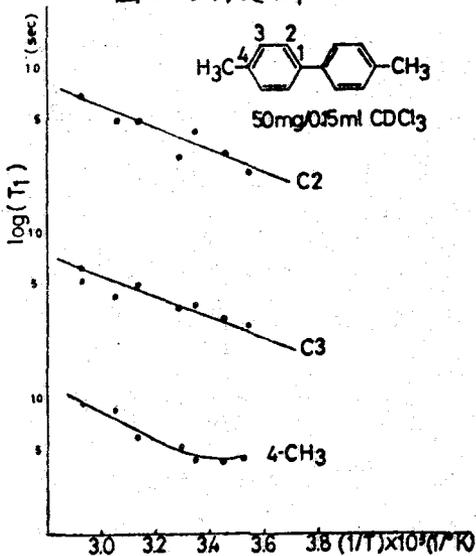
	60°C	40°C	10°C	-15°C
C3	2.6	2.9	2.7	3.0
2-CH ₃	2.2	2.7	2.8	3.0
4-CH ₃	2.1	2.1	3.0	3.0

表1 NOE (η)

4,4' DiMeBP においては、プロトンのついでに、C-2, C-3 位の環炭素の緩和時間がほぼ等しく、また、図3より求めた活性化エネルギーもほぼ同じであった。(表2) この物質については、1-1'軸を中心とした運動が考えられるが、温度変化の結果、 30°C 付近に T_1 の極小値が認められた。

C-2	C-3	4-CH ₃
3.7	3.3	4.5

表2 DiMeBP の E_a (kcal/mol)



また、全体としての分子運動による相関時間起因する緩和時間を T_{10} 、それぞれの部分運動の相関時間起因するものを、それぞれ T_{1a} , T_{1b} とすると、同様に、

$$1/T_{10} = 1/T_{1a} + 1/T_{1b}$$

と考えられる。この結果、Hexa MeBP の温度可変によつて、現らわれた二つの極少は二種の運動に基づくものと考えられる。この二つの成分は、1-1' 軸における回転運動と、hinder rotation 等の運動が考えられる。上記の事柄について検討し、報告する。

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ SPIN-LATTICE RELAXATION TIME (T_1)

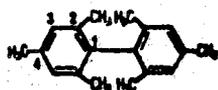
Dipole-Dipole Interaction

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{10} \frac{\hbar^2 \gamma_c^2 \gamma_H^2}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_c - \omega_H)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_c^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_c + \omega_H)^2 \tau_c^2} \right]$$

$$\tau_c = \tau_0 \exp \frac{E}{RT}$$

γ_c, γ_H ; the gyromagnetic ratios of spins
 ω_c, ω_H ; the resonance frequency
 E ; the activation energy

r ; the CH distance
 τ_c ; the correlation time



position	High Temp.			Low Temp.			T_1 min.	
	E (kcal/mol)	τ_c^0 (sec)	T_1^0 (sec)	E (kcal/mol)	τ_c^0 (sec)	T_1^0 (sec)	τ_c^{30} (sec)	τ_c^{40} (sec)
C3	10.2	1.0×10^{11}	4.2	4.0	75×10^{-11}	0.64	64×10^{-11}	22×10^{-10}
2-CH ₃	6.2	40×10^{12}	12	4.4	16×10^{-11}	2.9	14×10^{-11}	33×10^{-11}
4-CH ₃	6.2	49×10^{12}	95	4.2	22×10^{-11}	2.2	18×10^{-11}	45×10^{-11}

Ref

- 1) 大内, 今成, 石津 第28春季年会
- 2) J. S. Waugh J. Mol. Spectry. 35, 298. (1970)
- 3) R. Freeman, H. D. W. Hill and R. Kaptein. J. Magn. Resonance I, 327 (1972)
- 4) G. C. Levy and G. L. Nelson J. Am. Chem. Soc., 94 4897 (1972)
- 5) T. D. Alger, D. M. Grant and R. K. Harris J. C. P. 76 281 (1972)

(日本電子)・山口武夫・今成可・鈴木昭夫

<序>

¹⁵Nは、核スピン $\frac{1}{2}$ でシャープなNMR Signalを与えるが、天然存在比0.36%、相対感度 1×10^3 と悪い為、従来のCW-NMR法では測定が困難であった。一方、¹⁴Nは天然存在比99.64%と高いが、核スピン1で核四重極モーメントをもつ為に、NMR Signalがブロードになり、細かいChemical shiftやcoupling constant等のNMR情報を得ることは不可能である。ところが近年、FT-NMRの進歩により、天然存在比での¹⁵N-NMRの測定が可能となった為、我々は種々のアミノ酸につき、天然存在比での¹⁵N-NMRスペクトルを観測した結果、(1)¹⁵N-Chemical shift (2) pHと¹⁵N chemical shiftの關係 (3) 水素結合等につき、若干の情報を得たのでそれを報告する。

<実験>

測定装置は、JNM-PS-100/PFT-100スペクトロメーターシステムを用い、周波数10MHzで、プロトンを完全Decouplingして観測した。

試料は、すべて市販品を用い、溶媒として、脱イオン蒸留水を使用し、測定は室温でおこなった。試料濃度は約30%に調製したものを、外径10mmの試料管に入れ、Internal ¹⁹F-LOCK用としてC₆F₆をキャピラリーに入れて測定をおこなった。

¹⁵N-Chemical Shiftは外部基準として、HNO₃を使用している。

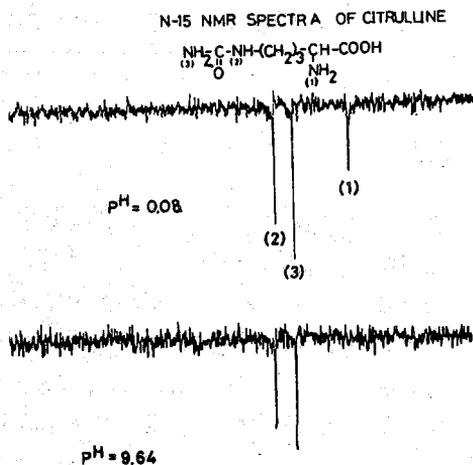
<結果と考察>

¹⁵N-{¹H} NMRスペクトルの例として、シトルリンのスペクトルを図Iに示した。

¹⁵N Signalが逆向きに表われるのは、¹⁵Nとプロトンの磁気モーメントの符号が異なるため、プロトンをDecouplingすることによって生じるNOEのためである。測定において、このNOEを利用するためには、アミノ基の水素の交換のため、溶液のpHを酸性領域に保つことが必要である。この条件で測定した種々のアミノ酸の¹⁵N-NMR Chemical Shiftを表Iに与えた。

L-アルギニンのpH=2.13での¹⁵N-NMRスペクトルが示しているように、pH=0~6で3本のSignalを与え、pH=6~13で2本のSignalとなる。L-アルギニンのアサイメントについては、以下のように行った。

α-アミノ基は、種々のアミノ酸のChemical Shiftとの比較により、一番高磁場のSignal



図I. Proton Decoupled ¹⁵N-NMR Spectra of Citrulline.

やまぐちたけお・いまなりまゐる・すすきてるお

L-アルギニンの¹⁵N-Chemical ShiftsのPH依存性はく表2>に示した。

N-(1)(α-アミ)基がPH=0~6でChemical Shiftにはっきりした変化を与えるのは、カルボキシル基の水素結合による極性変化のためと考えられる。

溶液をアルカリ性(PH=6~13)にすると、α-アミ)基のSignalが消失する。同様の現象は、他のアミノ酸においても観測された。これらの現象は、次のように考えられる。

α-アミ)基はPHの影響を受け易く、酸性溶液中では、NH₃⁺にイオン化されていて、¹⁵Nとプロトン間に双極子-双極子相互作用が有効に働いている。従って、プロトン照射することにより下向きにEnhanceしたSignalが得られる。

一方、アルカリ性溶液にしていくと、¹Hの交換が速くなり、スカラー相互作用が優勢となり、双極子による下向きのEnhanceを打ち消す為にSignalが消失するものと思われる。

グアニジル基の¹⁵N-NMR SignalがPH=0~13において観測されるのは、図4のような構造をとり、分子内水素結合により安定化している為であろうと考えられる。これらについて、詳細に検討し、報告致します。

表2. ¹⁵N Chemical Shifts of L-Arginine as a function of PH.

PH	Chemical Shifts ^{ppm}		
	N-(1) (α-アミ)基	N-(2)	N-(3),(4)
2.13	330.6	286.8	299.3
4.52	329.4	286.6	298.9
5.82	328.9	285.3	298.1
7.38	disappear	286.3	298.8
10.55	disappear	285.8	299.3
11.78	disappear	286.3	300.5

a) Chemical Shifts are in ppm up field from external HNO₃.

文献

- 1) R.L. Lichter and J.D. Roberts. *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3200 (1971)
- 2) R.A. Cooper, R.L. Lichter and J.D. Roberts. *ibid* 95, 3724 (1973)
- 3) G.C. Levy *ibid* 94, 4793 (1972)

(日本電子) 藤田憲一 清水章三 今成 司

〔序〕 ¹³C-NMRはFTNMRの発達により容易に測定が出来るようになり、その測定対象も振がり様々な分野へ応用されて来ている。¹³C-FTNMRに於いてもCW法と同様に(Spectrumを単純にする為に広範囲の) proton照射を行う事は常套手段である。proton照射の結果、分子内 Nuclear Overhauser 効果により、¹³Cの signal 強度が増しS/N比が著しく向上する。しかし、proton照射の結果生じる各¹³C核の Overhauser enhancement量が直接結合した proton の数の違いや、その proton との双極子相互作用の大きさの違いにより、異なる為に炭素数と signal 強度は必ずしも比例しない。一方、signal 帰属の手段として off resonance decouple 法が用いられているがC-H間の coupling定数を正確に測定する事は出来ない。C-H間の coupling定数を正確に測定する為には proton 照射を行わなければ Nuclear Overhauser 効果が利用出来ない。従って proton 照射法の場合に比べて数倍の積算時間を必要とする。この Nuclear Overhauser 効果には緩和時間が関与している為 proton 照射時間を制限する事で Nuclear Overhauser 効果の大きさを変える事が出来る。それによって、proton を decouple した Nuclear Overhauser 効果の無い¹³C-NMR spectrum 及び Nuclear Overhauser 効果を残した proton undecoupling ¹³C-NMR spectrum も測定する事が出来る。その測定方法及び、その応用結果について報告する。

〔実験〕 実験は PS-100 / PFT-100 FT-NMR システムを使用し、proton 照射の timing は pulse programmer , 及び Computer とで制御出来る様に modification を行った。この block diagram を図1に示す。

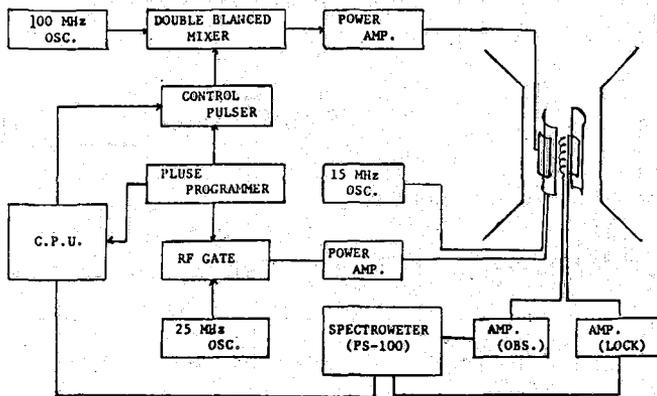


図-1 Block Diagram of Gated Decoupling

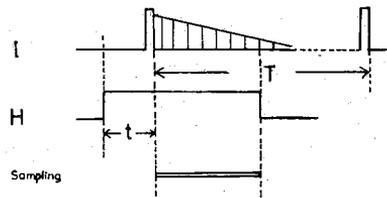
ふじけんいち。しみずしょうぞう。いまなりまある。

proton 照射 power 制御パルサーは DP-1 (pulse programmer) の start pulse と C.P.U. の sampling end pulse とをもち、この pulse を用いて照射の 100MHz を gate して proton 照射の時間を制御している。その time chart を図-2 に示す。図-2 (a) は proton 照射の場合、図-2 (b) は proton undecouple の場合の time chart である。図-2 に示した時間 t を自由に可変する事によって N.O.E. の大きさを時間の関数として測定する事が出来る。

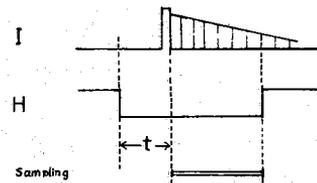
図 - 2

Gated Decoupling (I-H)

a) Decoupling without NOE



b) Undecoupling with NOE



【結果及び考察】

Gated Decoupling 法によって得られた 2,4-dimethylpentane のスペクトルを図-3 に示す。今、時間 t を変化させて

proton decouple スペクトルを観測しその時の signal 強度を $t = \infty$ (即ち continuous proton decouple) の時のものを M_{∞} 、 $t = t$ の時 M_t 、 $t = 0$ の時 (即ち観測時のみ proton 照射) M_0 とすると、N.O.E. 効果は

$$M_{\infty} - M_t = (M_{\infty} - M_0) \cdot \exp(-t/T_1) \quad (1)$$

で表わされる。これから

$$\ln(M_{\infty} - M_t) = \ln(M_{\infty} - M_0) - t/T_1 \quad (2)$$

となる。 $\ln(M_{\infty} - M_t)$ を t に対して plot するとその勾配より $1/T_1$ が求まる。又、 $t=0$ に外挿した切片より M_0 が求まるので proton decouple 時の N.O.E. enhancement factor $1 + \eta = \frac{M_{\infty}}{M_0}$ が求められる。

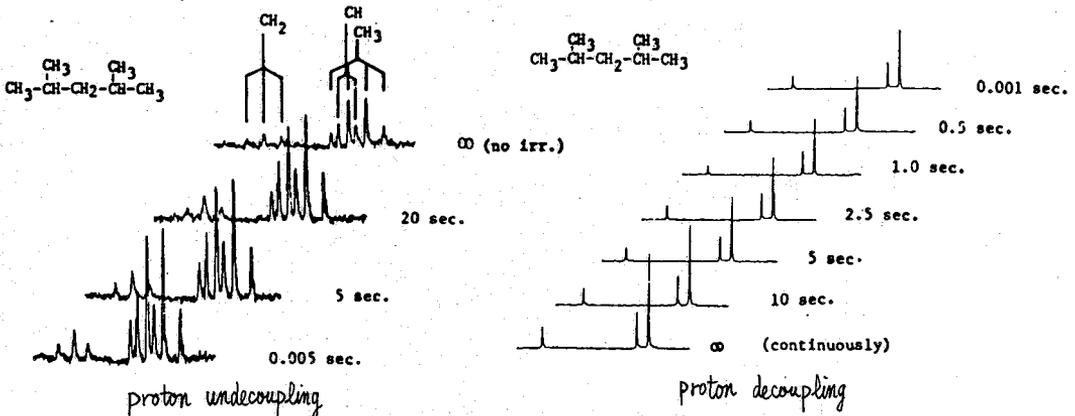


図-3 Gated Decoupling 法による 2,4-dimethylpentane の ^{13}C スペクトル

proton undecouple の場合にも proton decouple の場合と同様の扱ひが出来る。proton 照射を行なわぬ時の signal 強度を M_{∞} 、 $t = t$ の時の signal 強度を M_t 、 $t = 0$ の時 (観測時のみ照射を行なわぬ) を M_0 とすると、

$$M_t - M_{\infty} = (M_0 - M_{\infty}) \cdot \exp -t/T_1 \quad (3)$$

従つて $\ln(M_t - M_{\infty}) = \ln(M_0 - M_{\infty}) - t/T_1 \quad (4)$

となり前述の場合と同様にして $1/T_1$ 及び $1 + \eta = \frac{M_0}{M_{\infty}}$ が求まる。図-4 (a) に 2,4-dimethylpentane の proton decouple 時の $\ln(M_{\infty} - M_0)$ と t の関係と、図-4 (b) に proton undecouple 時の $\ln(M_0 - M_{\infty})$ と t の関係を示す。

これから各々の ^{13}C 核の T_1 と N.O.E. enhancement factor を求め表-1 の如き結果を得た。

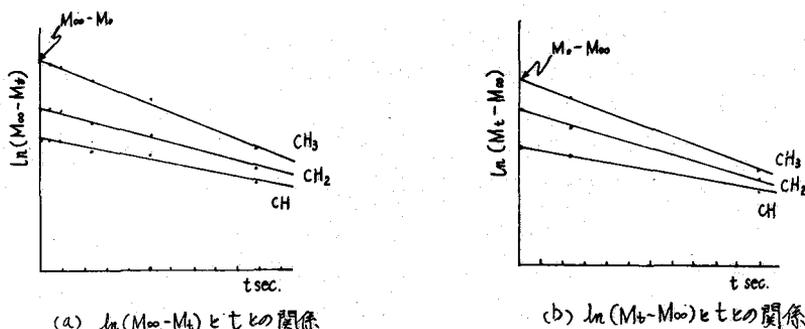


図-4

Carbon nucleus	T_1 (sec.)	M_{∞}/M_0	M_0/M_{∞}
methyl	10.0	2.3	2.7
methylene	15.6	1.9	2.4
methine	18.1	1.7	2.5

表-1. T_1 と Nuclear Overhauser Enhancement 係数の実験値

この T_1 の結果は、inversion recovery 法で求められた T_1 の結果、 CH_3 が 8.9 sec. CH_2 が 15.0 sec. CH が 18.9 sec. とだいたい一致している。実験上の誤差、proton を decouple した場合と、decouple しない場合との T_1 、及び NOE enhancement 係数の違いなどについて、結果を詳細に検討して報告する。

[文献] 1) J. H. Noggle and R. E. Schirmer, "The Nuclear Overhauser Effect," Academic Press, New York 1971.
 2) R. R. Ernst, J. Chem. Phys. **45**, 3845 (1966)
 3) T. D. Alger, R. Freeman and D. M. Grant, J. Chem. Phys., **57**, 2168 (1972)
 4) R. Freeman, H. D. W. Hill and R. Kaptein, J. Magn. Resonance, **7**, 327 (1972)

(日本電子)竹内 誠 ○小川 寧 高橋重夫 加瀬輝文
飯沼俊男

超伝導磁石(SCM)によって発生した高磁場で、パルスフーリエ変換法によって高分解能NMRスペクトルを観測すること、簡便に経済的に行う装置を開発することの意義は大きい。

我々は、高磁場高均一度のSCMの開発と、経済性と使用の便を高めるためのクライオスタット系の開発を進めて来た。又一方に於いて、既に実現しているパルスフーリエ変換装置の改良とその拡張により、全システムの総合的まとめを進めている。

高分解能NMRを高磁場で観測する場合の利点は二つある。一つは、ケミカルシフトの増大と、これに伴うスペクトルの単純化や緩和時間の変化であり、他の一つは、観測磁場強度に伴う検出感度の向上である。ケミカルシフトの増大は、解析可能な情報量の増大を意味するが、パルスフーリエ変換法によれば、実質的観測時間や情報処理時間が殆んど増えることがない。検出感度の向上は、磁化強度に比例する信号強度自体の増加と、観測周波数の増加による検出器自体の感度向上との二つの要因が考えられるが、後者の方は、サンプルコイルの形状と関連した充填因子の減少から相殺される傾向にある。

パルスフーリエ変換法は、現在最も短い観測時間内で最大の情報を手得する唯一の確立された手段であり、限られた時間内に多数回の積算を行い、時間平均法によってS/Nを向上させ、低濃度試料や検出感度のとぼしい核種の測定に最適である。これら利点の組合せは、これまで期待出来なかった新しい^(液体)応用を可能にする。

一方に於いてSCMは、液体ヘリウムをその維持のために必要とし、マグネットの型状と、それを液体ヘリウムクライオスタット中に装填しなければならぬという制約から、ともすると使用の便とランニングコストとが犠牲になり勝ちである。

しかし、高分解能NMRに使用されるSCMは永続電流モードで使用するため、一に永続電流で磁化したSCMは永久磁石と考えることが出来、全ての導線をはずすことが出来るから、所謂、貯蔵型クライオスタットが使用出来、ヘリウムの消費率を大巾に減することが出来る。又室温空間を磁石並びにクライオスタットを貫いて設けることにより、試料の交換を、検出器をマグネットから取り出すこと無く行うことが出来る様になる。

高磁場、高均一度のSCMとして、二つの型式のものについて作製し検討した。一つは室温空間が33mmφで70Kgaussを出せるもの、即ち、水素核共鳴で300MHzが可能なもの、他の一つは、室温空間が50mmφで64Kgauss(水素核共鳴周波数275MHz)である。前者は試料管径5mmφが温度可変可能な実効空間を与え、室温のみとすれば8mmφ迄可能である。後者は、試料管径最大10mmφが温度可変可能な実効空間を持つ。

使用した超伝導線は、いずれの場合も銅被覆されたNbTi単一線で、主ソレノイドコイルは、外部トリミングコイル付の六次補正の設計に基づき作製しており、永続電流励磁モードを得るためのパーシステント熱スイッチと、超伝導線で組立てられている「スーパーシム

なけうちまこと・おがわ すすし・たかはししげお・かせるふみ・いいのまとしお

から成っている。

製作したSCMでの最高到達磁場強度は、使用した線材の性能とソレノイド形状に大きく支配されるが、前者の場合で75Kgauss、後者は66.7Kgaussであった。

いずれの場合もソレノイドコイル内に得られる室温空間内は、室温シムコイル配置に用いるため、実際アローブ径としては、前者で28mmφ、後者で40mmφとなる。

スペクトロメータは、先ずC-13核を69.1MHzで、D-2核を42.2MHzで観測する二重同調方式をとり、H-1核を275MHzで照射可能な室温用アローブを用いて実験を行った。観測系、ロック系共にゲートドミキサ方式を用い、RFリークによる影響を出来るだけ小さくなる様にした。スペクトロメータ系のブロックダイアグラムを図1に示す。

使用したFT-NMRコンピューターシステムは主としてEC-100で、20Kメモリーのものを使用し。

これまで得られた性能は、8mmφの試料管で前者のマグネットでD-2核2Hz、後者のマグネットで0.7Hzである。(後者のマグネットの場合、SCM主コイル単体で $2 \times 10^{-6} / 10 \text{mm}^2$ 、スーパーシムを用いて $8 \times 10^{-7} / 10 \text{mm}^2$ であった。)

C-13核の緩和時間 T_1 の高磁場に於ける観測は、通常磁場での観測と比較することにより興味ある結果を与える。我々は、上述した装置を更に改良して用い昨年報告した¹⁾SCMを通常FT-NMRと組合せて用いて観測した2~3の試料の T_1 の磁場依存性について検討中である。

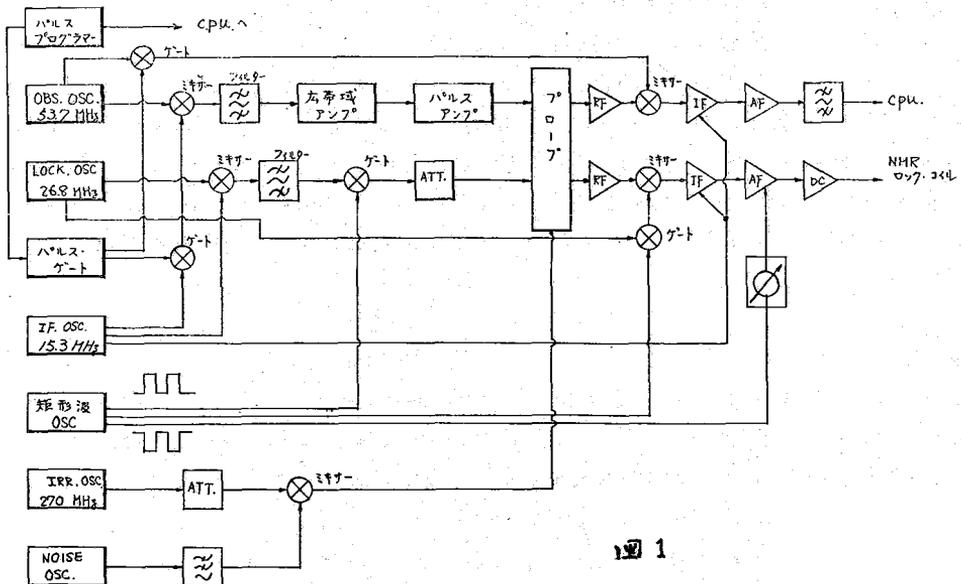


図 1

(九大・薬) 〇金沢洋子 (電子総研) 亀井裕孟

液晶を形成する物質のうち、配列の主体となる分子の状態や運動に関する研究は非常に多い。Lyotropic 液晶¹⁾においてはアルカリ金属イオンを含むものが多いが、これらのイオンによって相の転移にもなう状態や運動の変化を調べることは同様に重要なことである。すなわち、鎖状分子が配列して液晶相を形成したとき金属イオンは1対1にとりまわれるか、あるいは配列の間を自由に浮遊しているかなどという問題を取扱うにはNMRは非常に有力な手段であると考えられる。こゝでは高級脂肪酸ナトリウム-水系の ^{23}Na NMRを用いてNaの挙動を調べる。

実 験

試料は市販のステアリン酸ナトリウムをそのまま使用した。これを水に溶解し、液晶相のあらわれる濃度に調整した後重量比を決定した。相の決定は偏光レーザー散乱を用いて行った。すなわち

ミセル溶液；流動性にとむ透明な液体。クロス＝ユル下では等方的であるが、光路が明確に輝いてみえる。

液晶相；粘稠な透明液体。強い複屈折を示す。

固相；不透明な、流動性を示さない相。

測定には10mmの試料管を用い、JEOL PS-100, EC-6, および EC-100 によるパルス-フーリエ変換法を行った。換装系は試作した装置(26.45 MHz)を用いた。プロトン外部ロック方式で化学シフトは同一試料連続測定の場合 ± 0.012 ppm, 試料の入替ともなうときは ± 0.05 ppm で測定できた。積算は1000回ずつ、3回の測定の平均値を測定値とした。試料温度は加熱空気の大流量で送って変化させた。試料内温度分布は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内である。

結果と考察

ステアリン酸ナトリウムの重量比で20% (モル比0.014)の水溶液における ^{23}Na シグナルの化学シフトと半値巾ならぬに強度を図1に示す。横軸は温度で右側よりミセル溶液、液晶、固相の順である。強度は線中と高次の積である。図2に同じく17.1%の試料について示す。この試料は液晶相の範囲が小さい。

化学シフトの基準は任意にとり、こゝでは、数値が増す方向が高磁場シフトである。試料の形状が円柱状であるため、シフト値の取扱いには磁化率の補正が必要であるが、系の密度測定が困難なため未補正のものをも示した。しかしあらに見積りを行なうと、たとえは体積の温度変化が10%あるとしたときシフト値の補正は0.06 ppm弱になる。実際をのよる大巾な体積変化はみられず、未補正変化は必ずしも示されると考えられることから、シフト

かなむのようニ・かめいひるだけ

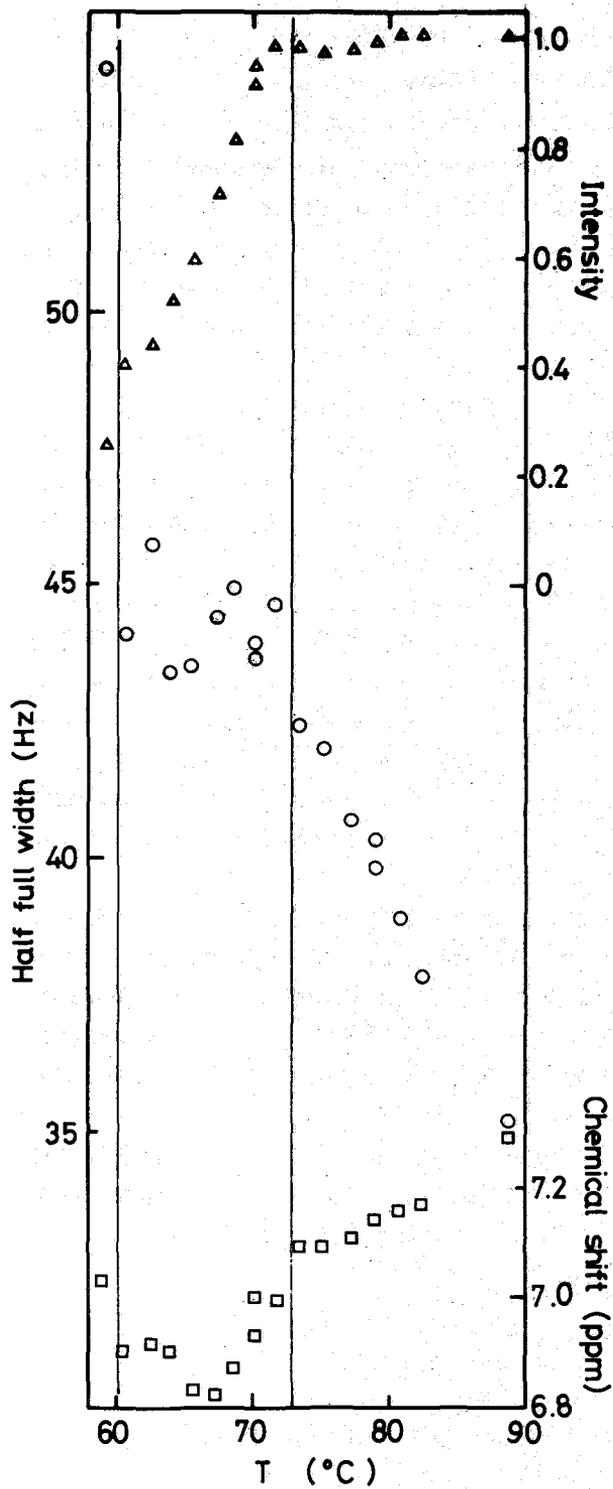


図 1. ステアリ-酸ナトリウム 20.0%
 □ ; 化学シフト ○ ; 半値巾

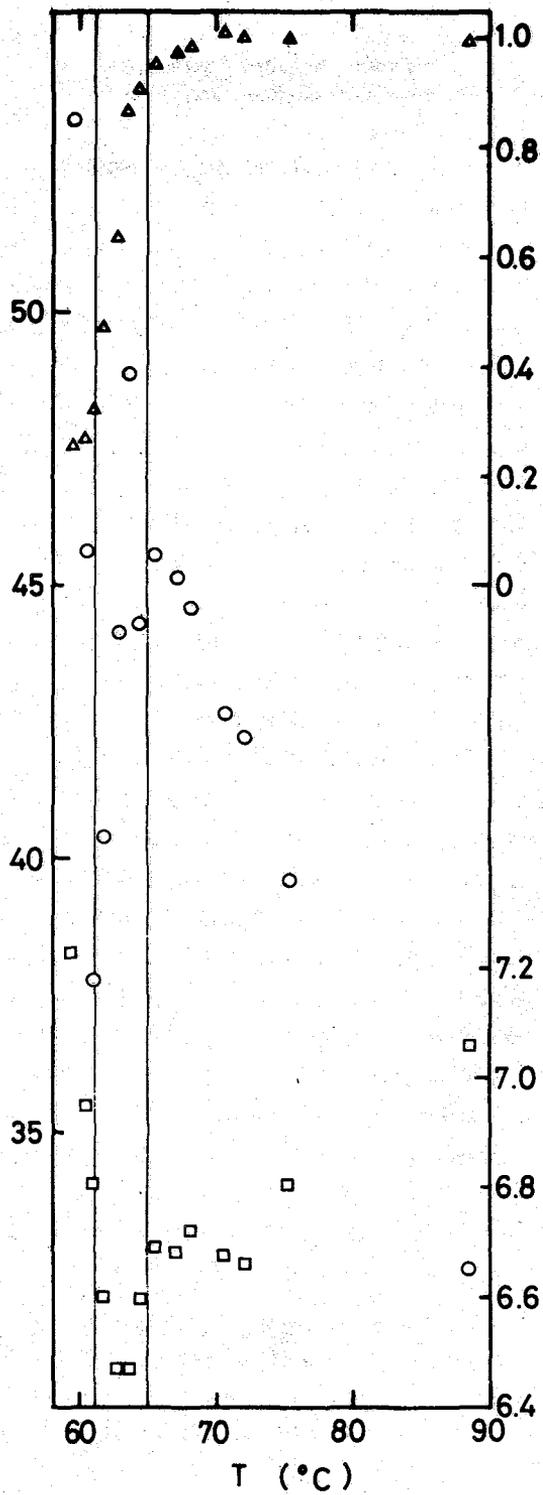


図 2. 17.1%
 △ ; 相対強度

の定性的な議論には支障ない。ミセル溶液におけるシフトは温度の低下とともにほぼ直線的に減少する。これを通常、等方液体と比較するための酢酸ナトリウム、カマリニ酸ナトリウム、塩化ナトリウムの ^{23}Na シフトの濃度と温度による変化を測定した。これらは高濃度になると低磁場シフトを示し、温度が下ると直線的に減少し、かつ互にほぼ平行であった。ステアリニ酸ナトリウムのミセル溶液相における変化はこれらに比べて少ないが、これはミセル溶液中における Na^+ イオンと等方液体中におけるものとのちがいを示唆している。シフトはまた液晶相にうつると同時に急激に減少し、その後平坦かや、増加の傾向をみせる。この変化に際しては局所的な濃度変化によることも考えられすが、液晶の形成による磁化率、異方性を同時に検討する必要がある。

半値中に対する磁場不均一の影響は6% NaCl水溶液の80°Cにおける中12Hzより少ない。この補正は行なっており、定性的議論を行なうには問題はない。線中はミセル溶液では低磁場に傾いて直線的に増加する。増加の程度は等方液体に比べてかなり急激である。興味深いことは液晶相へ転移したうち、線中の増加の傾向は止り、いくらか減少する場面もみられるがこの相の内では大体一定の中を保つていこうとしている。ここで用いている実験条件下では束縛された ^{23}Na のシグナルは観測できなかった。また酢酸ナトリウムとカマリニ酸ナトリウムの線中は濃度と共に増加することなどを考慮すると、この温度範囲で測定されているシグナルは既何した分子に固定されているのではない Na^+ によるものであり、かつ Na^+ にとり、この局所的な濃度がほぼ一定に保たれていることが推測される。

強度はミセル溶液相では一定に保たれているが、液晶相には傾いて急激に減少する。上にも述べたようにここで観測されているのは固定されている Na^+ であるから、この減少は Na^+ が既何した鎖状分子の集合体の周などにとりこまれてゆく過程をあらわしているといえる。あるいは液晶の配向の程度の変化を示しているともいえる。

このように Na^+ が液晶相中では必ずしも一方の鎖中の変化が強くみられずという事実は注目に値する。すなわち自由な Na^+ は液晶相を通じどの濃度でも同じような環境下におかれており、配向が進むにつれて固定される Na^+ 数は増加するが、全体が徐々に動きにくくなるという現象はあらわれない。これは液晶構成物質の一つである鎖状分子の運動とは著しく性質を異にするものがある。固定された Na^+ 数とorder parameterとを比較することも興味深い。

固相において強度は非常に弱く ^{23}Na が観測された。これは固体としては異常な現象であるが、このような系においては固体への明確な転移英かどうの難く、ある程度自由な分子が残った固相であるとみなければならぬ。シフト、線中ともに急激に増加している。これについてはこゝでは論じない。

文 献

1) E. L. Winzor P. A. Winsor Chem. Rev. 68, (1968) 1
 G. H. Brown et al. Structure and Physical Properties of Liquid Crystals
 Butterworth, 1971

2) Lyotropic 液晶中の ^{23}Na に関する論文
 B. Lindman Molec. Cryst. 5 (1968) 99, G. Lindblom Acta Chem. Scand. 25 (1971) 287
 M. Shporer et al. Biophys. J. 13, (1972) 1, 4, D. M. Chen et al. 13th ENC 予稿

(電子総研) 亀井 裕孟 斎藤 隆子

ネマティック液晶を加熱していくと、転移点 T_c で等方液相に転移する。 T_c 近傍の等方液相では Local order が存在することが、光散乱や核磁気緩和時間の測定から確認されている。従来測定されている緩和時間は、液晶分子中のすべてのプロトンをひとまとめにして求められているが、分子中の各プロトンについて緩和時間を測定すれば、 T_c 近傍における等方液相の状態についてより詳しい知見が得られるものと期待される。また液晶と類似した分子構造をもちながら液晶状態を示さない分子について、融点 T_m 近傍の等方液相における緩和時間を測定し、液晶分子の結果と比較すれば、液晶という状態を理解する上で役立つ知見が得られると思われる。

ここでは液晶物質として *p*-methoxybenzylidene-*p*'-*n*-butylaniline (MBBA)、非液晶物質として *p*-nitrobenzylidene-*p*'-*n*-butylaniline (NBBA) ととりあげ、これらのプロトンについて、パルス-フーリエ変換 NMR 法によって、 T_1 および $T_{1\rho}$ を高分解能条件下で測定した。

[実験]

試料 MBBA は市販品 (Kodak) をそのまま、使用した。 $T_c = 43.9^\circ\text{C}$ 。NBBA は *p*-nitrobenzaldehyde および *p*-*n*-butylaniline から合成し、エタノールで再結晶を繰返して精製した。DSC 測定から求めた融点は 58.0°C である。NMR 測定試料はいずれも 5mm 中試料管を用い、管底から ~ 10 mm 試料を入れ、脱気後封止した。

測定 JEOL PS-100, パルス NMR システム, EC-6 を主体にして 100 MHz でパルス-フーリエ変換スペクトルを観測した。 $T_{1\rho}$ の測定には、上述の装置に、必要なる改造を加えるとともに、各種の付属装置を試作して使用した。 $T_{1\rho}$ 測定装置の動作の確認は、水の T_1 , $T_{1\rho}$ の測定によって行った。 T_1 と $T_{1\rho}$ とは $\pm 1.5\%$ で一致した。共鳴条件の安定化は、time shearing 方式による external lock (^1H) によって行い、満足すべき結果を得ることができた。試料温度は熱気流によって変化させた。試料のスピンコグは行ったをり。

[結果と考察]

MBBA および NBBA のプロトン NMR スペクトルを図 1 a, b に示す。各共鳴線のうち、アルキルおよびアニルプロトンの帰属は図 1 に示す通りであるが、環プロトン同士については的確にその帰属を定めることができない。各共鳴線の下に示した数字は、 65.6°C (MBBA), 73.8°C (NBBA) における各ピークの T_1 である。環プロトンの T_1 はほぼ等しい値を与えている。さらに環プロトンをひとまとめにして緩和時間を測定した¹⁾が、この結果はそのことが適切であったことを示している。

かめいひろたけ、さいとうたかこ

MBBAの T_1 および T_{1g} の温度依存性を図2に示す。図2にはピーク1および6のみを示した。他のピークについてもほぼ同様の变化を示す。ピーク1は高温でも $T_1 \sim T_{1g}$ とならぬが、これは測定上の問題に起因するものと考えられる。 T_c 近傍における T_1 と T_{1g} との差は local anisotropy の存在を示唆するものであるが、各ピークについて $\Delta = (1/T_{1g}) - (1/T_1)$ を求めると表1のようになる。ここで T_{1g} は 44.6°C 、 T_1 は 44.8°C における値を用いた。アルキルプロトンで Δ が小さいのは、これらの緩和機構には拡散および分子内回転が大きく寄与しているためと考えられる。これに反し環プロトンは rigid であるから、緩和機構として拡散の他に、配向のゆらぎが大きく寄与していることを示している。アニルプロトンは分子の中心部に存在しなから Δ が小さい値を示していることは興味深い。

NBBAの T_1 、 T_{1g} の結果を図3に示す。ピーク1は T_1 、 T_{1g} とも同様の温度変化を示す。ピーク4では、MBBAの場合(図2)に比べての差は小さいが、 T_m (過冷却のため約 12°C T_m より低くなっている)近傍で明らかに $T_1 > T_{1g}$ となっている。このことはDSC測定からほとんど液晶相の存在が認められなくなりNBBAにおいても T_m 近傍では

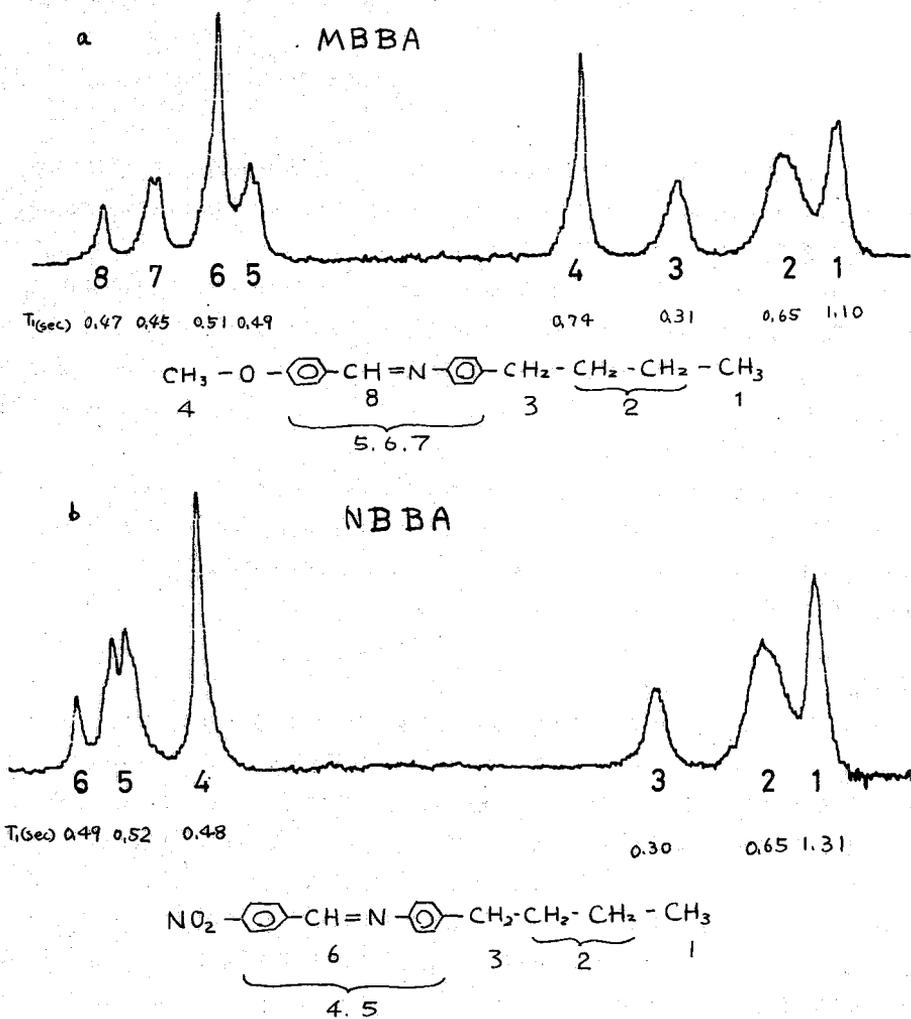


図1. a) MBBA, b) NBBAのアノトンスペクトルと T_1

表1 $\Delta = (1/T_{1g}) - (1/T_1)$

ピーク No.	8	7	6	5	4	3	2	1
Δ (sec ⁻¹)	0.67	2.93	2.77	3.55	0.25	1.18	0.31	0.76

local order が存在
 することを示して
 いる。これらのこ
 とから、液晶状態
 をヒリ得るかどう
 かには、転移直前
 における local
 anisotropy の僅
 かな大小が関与し
 ていると考えられ
 る。

1) 座井 化: 才10 回
 NMR 討論会

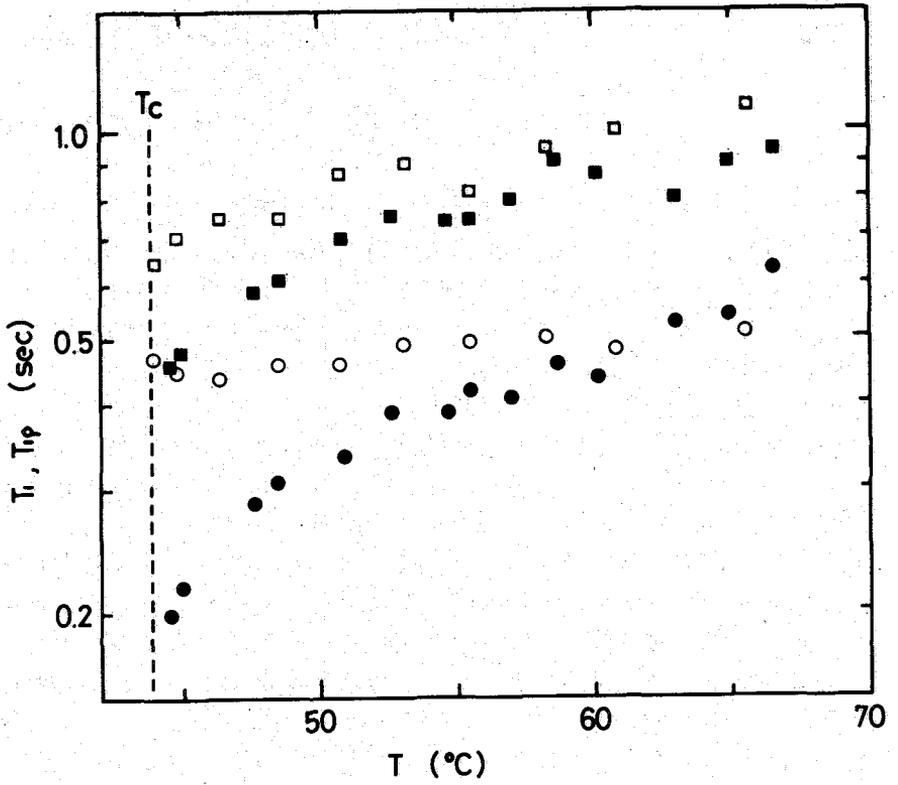
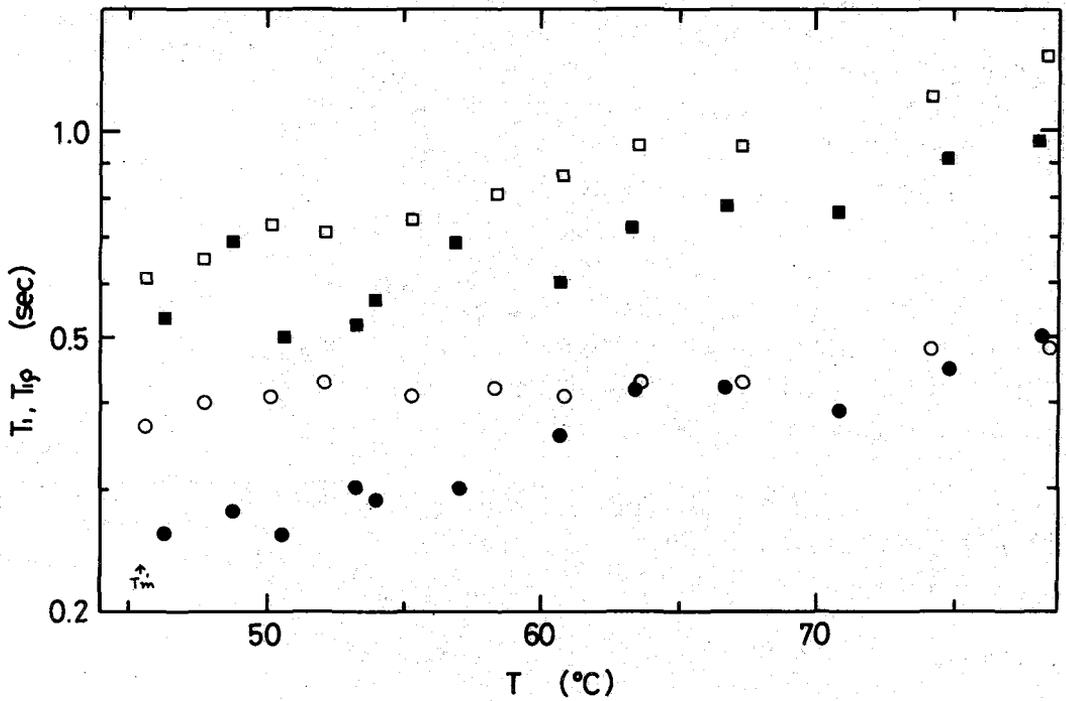


図3. NBBAの
 $T_1, T_{1\rho}$: ビ-ク1
 $\square T_1, \blacksquare T_{1\rho}$: ビ-
 ク4 $\circ T_1, \bullet T_{1\rho}$ ↓

図2. MBBAの $T_1, T_{1\rho}$ ビ-2 ↑ $\square T_1, \blacksquare T_{1\rho}$, ビ-26 $\circ T_1, \bullet T_{1\rho}$



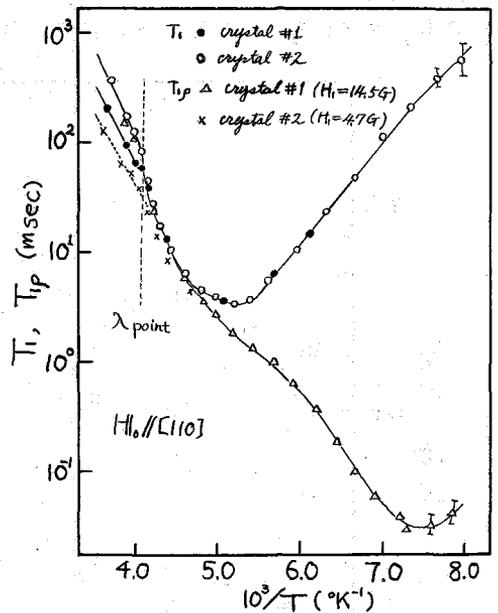
(広大教養*・広大理)・杉本良一・下村健次*・禰宜田久男

1. ハロゲン化アンモニウムの結晶における入転移付近での、プロトンの実験室系、及び回転座標系におけるスピン-格子緩和時間 T_1 , $T_{1\rho}$ が, *narrowing region* でも一致しないという現象が、数年前に報告されている¹⁻³⁾。この $T_{1\rho}$ の異常性について、次のように説明されている。すなわち、入転移付近で、アンモニウムイオンの臨界揺動によって、ハロゲンの周囲の電場勾配が変調され、ハロゲンスピンの T_1 が短くなる。ここで、低磁場では、プロトンとハロゲンスピンの、それぞれ格子系とエネルギーを交換する速さよりも、プロトンとハロゲンの間で、エネルギーを交換する速さの方が早いという条件が成立し、交叉緩和を生ずる。その結果、プロトンが cool され、 $T_{1\rho}$ が短くなったと考えられている。今回の実験では、塩化アンモニウムの単結晶を作成し、プロトンの $T_{1\rho}$ の角度依存性、及び、その温度変化を測定し、プロトンと塩素核スピンの相互作用を検討した。

2. 塩化アンモニウムの単結晶は、少量の尿素を混合した水溶液から、溶液法によって成長させた。大きな結晶は得られず、結晶中にわずかに水溶液をとり込んでいたが、交叉緩和には影響がないと思われるので、そのまま実験に供した。得られた結晶は、約5mm角の大きさで、[100]軸のまわりに回転できるように、8mm中のガラス管に入れて、結晶を固定し、さらに真空中で封じた。結晶の角度変化は、ガラス管の上部にツマミをつけ、外部から回転できるようにして行なった。結晶の方位は、FIDの減衰から決めた。装置は可干渉型パルスNMR装置で、高周波コイルは、クロスコイル配置、共鳴周波数は18MHzである。温度変化は、gas-flow法によって行なった。

3. 静磁場 H_0 を、[110]軸方向にかけたときの T_1 , $T_{1\rho}$ の温度依存性を、Fig. 1.に示す。入点より上の温度領域では、勾配は同じだが、 T_1 の値が、sampleによって違っている。これは、結晶にとり込まれた水のプロトンと、アンモニウムイオンのプロトンとの双極子相互作用によると考えられる。 T_1 は、入点より上の領域では、あまり変化していない。この現象は、あてに、Woessner と Snowden⁴⁾によって論じられている。

結晶を回転させたときの $T_{1\rho}$ の値をFig. 2.の(a), (b), (c)に示す。これより明らかなように、入点より上の温度領域では、[100]軸から45°回転さ

Fig. 1. NH₄Cl のプロトンの T_1 , $T_{1\rho}$ ($\omega_0 = 18\text{MHz}$)

すぎもとりょういち・しもむらけんじ・ねぎたひさお

せた位置で、 $T_{1\rho}$ が最小となっている。しかし、入点以下では(φ)図のような過渡的状態を経て、(c)図の如く変化していった。 $T_{1\rho}$ の角度依存性が、ordered phaseと disordered phaseとで逆転していることは興味を持たれる。観測された $T_{1\rho}$ は、intraionicなプロトン間の双極子相互作用による $T_{1\rho}^{dip}$ とハロゲンとプロトンの交叉緩和による寄与 $T_{1\rho}^{IS}$ との和で表わされると仮定すると、

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{T_{1\rho}^{dip}} + \frac{1}{T_{1\rho}^{IS}} \quad (1)$$

粉末の塩化アンモニウムでの $T_{1\rho}^{IS}$ は、 H_1^2 に比例していることが、すでに報告されているが、²⁾我々の予備的な実験でも、このことを確認した。

4. プロトンをIスピン、ハロゲンをSスピンとして、Bloembergen及びSorokinの理論⁶⁾によって、 $T_{1\rho}^{IS}$ の理論式を考察する。I-S couplingの中で、スピンIの緩和に、関連のある振動ハミルトニアンは、

$$\hbar \mathcal{H}_I = \frac{1}{2} \alpha \hbar \Theta \sum_{jk} C_{jk}^{IS} S_{zk} (I_{j+} + I_{j-}) \quad (2)$$

ここで、 Θ はスピンIが、z軸と有効磁場となす角であり、I-S間の動径ベクトルとz軸となす角を θ_{jk} とする。さらに C_{jk}^{IS} は、次式で与えられる。

$$C_{jk}^{IS} = \tilde{A}_{jk}^{IS} + (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) \tilde{B}_{jk}^{IS} \quad (3)$$

\tilde{A}_{jk}^{IS} は、IスピンとSスピンの間接スカラー相互作用を示す量で、 \tilde{B}_{jk}^{IS} は、双極子項 $\frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r_{jk}^3}$ と、擬双極子項との和である。今、スピンSに対して、相関関数

$$\langle S_{zk}(t) \cdot S_{zk}(t+\tau) \rangle = \frac{1}{3} S(S+1) e^{-\tau/T_1^S} \quad (4)$$

を仮定すると、スペクトル密度 $J(\omega)$ は、

$$J(\omega) = \frac{1}{3} S(S+1) 2 T_1^S / (1 + \omega^2 T_1^{S2}) \quad (5)$$

ここで、 T_1^S は、スピンSの T_1 を示す。従って、 $T_{1\rho}^{IS}$ は、次式となる。

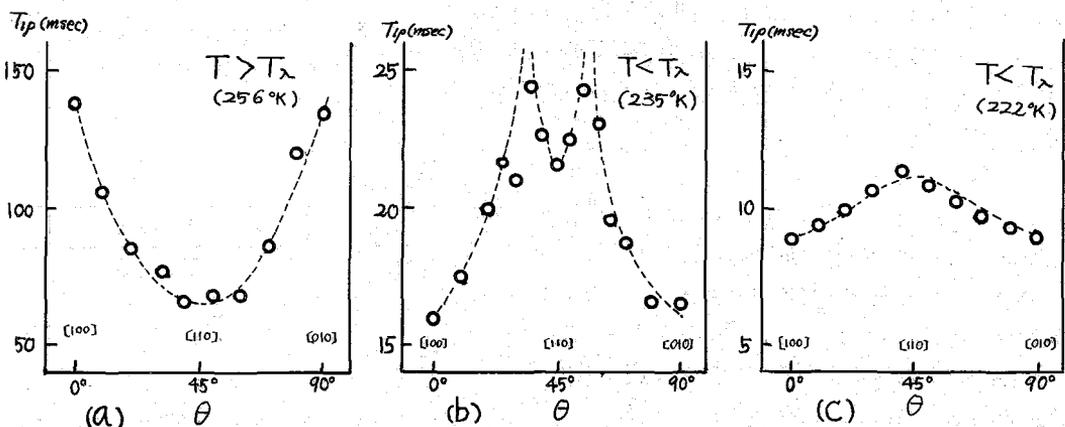


Fig. 2. NH_4Cl におけるプロトンの $T_{1\rho}$ の角度依存性。(θは、外部磁場に対する結晶の方向を示す)

$$\frac{1}{T_{IP}^{IS}} = \frac{2}{h^2} \frac{\sin^2 \Theta}{4} \frac{2 T_1^S}{1 + \omega_e^2 T_1^S} \frac{S(S+1)}{3} \sum_{k'} (C_{jk'}^{IS})^2 \quad (6)$$

共振点では, $\Theta = 90^\circ$, $\omega_e = -\gamma_H H_1$ となる。もし, $\omega_e T_1^S \gg 1$ の条件が成立すれば,

$$\frac{1}{T_{IP}^{IS}} = \frac{1}{h^2} \frac{S(S+1)}{3} \frac{1}{\gamma_H^2 H_1^2 T_1^S} \sum_{k'} (C_{jk'}^{IS})^2 \quad (7)$$

となる。この式より, T_{IP}^{IS} は H_1^2 に比例することがわかる。NH₄Cl 結晶におけるプロトンと塩素核について, (3)式の Θ_{jk} のかわりに, 実験室系の回転角 θ をつかって表わすと T_{IP}^{IS} は

$$\frac{1}{T_{IP}^{IS}} = K \left\{ A + B [1 - 2 \cos^2(45^\circ - \theta)] \right\}^2 \quad (8)$$

となる。ここで, $K = [S(S+1)/3h^2] [1/\gamma_H^2 H_1^2 T_1^S]$, A, B はそれぞれ \tilde{A}_{jk}^{IS} と \tilde{B}_{jk}^{IS} を示す。(8)式の $\{ \dots \}^2$ の逆数の角度依存性を, $B/A \equiv d$ を変えて調べたものを, Fig. 3 に示す。この図と, Fig. 2 を比較すると, 温度によって, A, B の値が変化していることがわかる。[100], [110] 軸での T_{IP} の値を用いて (8)式より, A, B を求めると, Table 1. のようになる。 B 項のうち, プロトン-塩素核間の直接双極子相互作用の寄与は, 0.92 KHz である。従って高温側では, 低温側に比し, 擬双極子項は小さいと考えられる。入点より低温側では, A, B ともかなりの増大がみられる。これは, プロトンと塩素核間の電子を媒介とする間接相互作用の増大を示している。すなわち, 高温側では, NH₄⁺イオンは, random に reorientation していたものが, 入点以下では, 次第に, ordering していき, NH₄⁺イオンと, 塩素との間で, 水素結合を形成していく過程を示すものと予想される。この他に, ¹⁴N とプロトンとの相互作用もあるが, ¹⁴N の T_1 が塩素の T_1 より 10^2 程度長いので, T_{IP}^{IS} の寄与は, 比較的小さいと考えられる。また, NH₄⁺イオンの reorientation による効果や, long-range の間接相互作用等の影響も考えられるが, 問題が複雑となるため, 今後改めて検討するつもりである。

文献

- 1) Shimomura *et al.*, J. Phys. Soc. Jap., 27, 255 ('69)
- 2) Kodama, J. Mag. Resonance, 7, 137 ('72)
- 3) Ailion, Adv. in Mag. Resonance, 5, 177 ('71)
- 4) Woessner & Snowden, Jr, J. Phys. Chem., 72, 1131 ('68)
- 5) Bloembergen & Sorokin, Phys. Rev., 110, 865 ('58)
- 6) Bloembergen & Rowland, Phys. Rev., 97, 1679 ('55)
- 7) Speight & Jeffrey, J. Mag. Resonance, 10, 195 ('73)

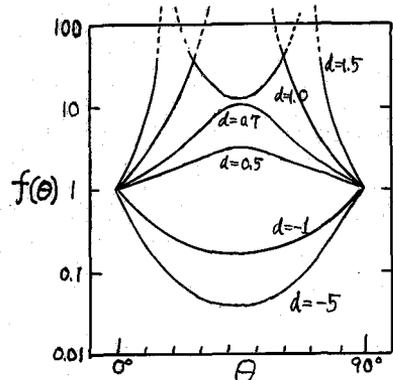


Fig. 3. $f(\theta) = \{1 + d[1 - 2 \cos^2(45^\circ - \theta)]\}^{-2}$ の semi-log プロット。

TABLE 1.

T (°K)	A (sec ⁻¹)	B (sec ⁻¹)	B/A
270	1.1	3.7 or 1.5	負
250	1.6	5.0	
227	11.0	15.1	7.0
213	17.0	25.2	8.7

(注. A, B それぞれの符号は, この実験条件から決まる)

(広大教養・広大理) ○下村健次・迫憲子・三谷京均・補宜田ス男

1. 緒論

アンモニウム化合物中におけるNH₄⁺の核磁気緩和については、多くの報告がみられるが、理論と実験との間にまだ解明しつくされていない2箇のアンモニウムイオンを含んだ系として、(NH₄)₂HPO₄ について、パルス法およびCW法を用いて、実験室系まわりの回転系の核磁気緩和について研究した。

2. 実験方法

試料として、特級試薬を二回再結晶したものを、真空中で一晝夜、乾燥した後、封管したものをを用いた。

パルス装置は、Blumeの回路をdouble gate型にしたものをを用いた。一方のgateは高周波位相を変えずに通過させ、他方のgateは90°位相を遅らせたものを通すようにし、これを混合したのち増幅し、さらに3E29を用いて電力増幅した。サンプルコイルは直交型を採用し、18MHzで働かせた。

温度調節はgas flow法により行ない、自動的に指定した温度に保つよう比例制御を行なった。

一方CW法では日本電子社産NMR装置を40MHzで使用した。

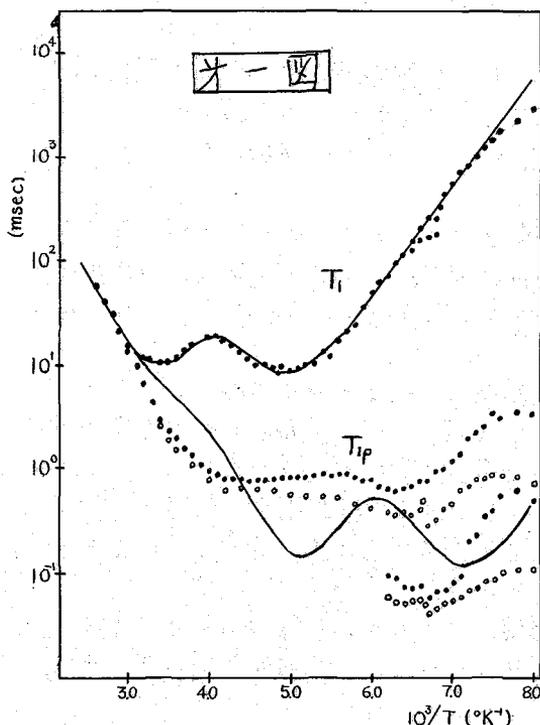
3. 実験結果

T_i, T_{ip}の測定結果をオ一図に示す。

●印はH₁=15.5 Oe, ○印は4.6 Oeでの値を示している。

T_i曲線には二つの極小が観測され、その(T_i)_{min}の値は、通常のNH₄⁺イオンの場合の値の二倍にあり、これをゆえにふとふとしたときでT_iは1.59 × 10⁻¹³ s, 2.90 × 10⁻¹³ sで、それに対応する活性化エネルギーは、それぞれ6.11 × 10³, 4.85 × 10³ Cal/molであった。T_i曲線には、また150°K附近に相転移によるものと思われる異常が認められる。

一方T_{ip}曲線はこのT_i曲線から予想される値(実線で示す)とは全く異なる



しむらけんじ・さこけいこ・みたにはらひとし・ぬぎたひさあ

った温度変化を示しており、160°K以上では single exponential 的であるのに対し、それ以下では double exponential となる。さらに吸収線の尖鋭化の領域においても H_1 依存性を示す点も注目される。また 150°K で T_1 が H_1 の強さに比例することが認められた。

また CW 法 から求めた 二次能率 $\langle H^2 \rangle$ 、線中 ΔH_{pp} は $\sigma = \text{図}$ のごとくで、160°K 付近で、二つの線が認められ、この温度付近より高温側では、線中 $6G$ 、二次能率 $4G^2$ で、いずれも、あまり大きな変化を示していない。またこの温度以下でも、狭い方の線は、高温側と略、おなじみ、むしろ狭い線中を占めている。一方、室温で $\langle H^2 \rangle / \langle H^2 \rangle^{1/2} = 1.25$ で、線形は Gaussian を途中できりとったような形をしている。

4. 考察 よりすれば

上記の実験、早い運動をする NH_4 group (I) と遅い運動をする NH_4 group (I') が存在する。これらの二つのスピニ系については $(NH_4)_2SO_4$ ② に見られるスピニ交換過程が存在するものとみると、スピニ交換時間はそれぞれ T_1 に比べて、ずつと小さいので、

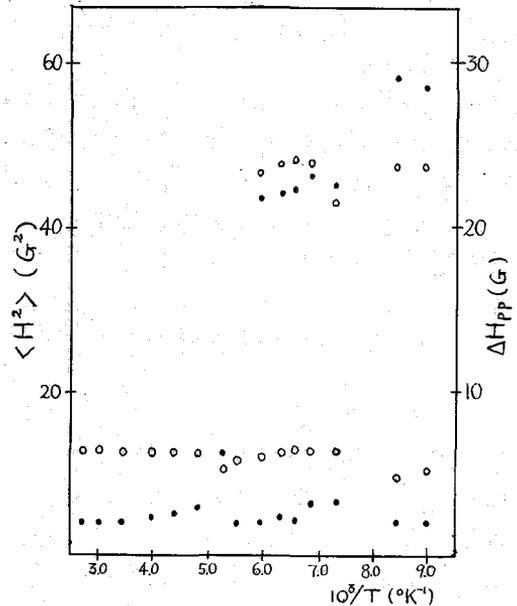
$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{obs} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_1^{(1)}} + \frac{1}{T_1^{(2)}} \right)$$

となつて、実験結果をよく説明することができる。実験系における緩和については Schmacher ③ の理論も同じ結果を与える。

回転系については、二つのスピニ系は交叉緩和時間 T_{21} で共通の平衡スピニ温度に達した後、格子温度に T_R で移行すると考える④。

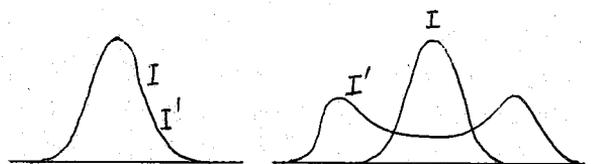
高温側では二つの線は overlap している ($\sigma = \text{図}$) ので、共通のスピニ温度に達する時間は T_2^{RL} で行われる。そのため観測にかからず、核磁化 M は単一の時間定数で減衰する。これが 160°K 以上の状況である。

低温になると σ の線が広がり、重なりが小さくなるため交叉緩和時間が大となり、



$\sigma = \text{図}$ 二次能率と線中

●印は二次能率、○印は線中をあらわす。



高温

低温

$\sigma = \text{図}$

そのために二つの漏衰定数 T_{21} , T_R で減衰する。この状況は 160°K 以下で実現されている。

更に低温になると、二つの線が共に広がり、重なりが大きくなり、両方の緩和時間が小さくなる傾向が認められる。

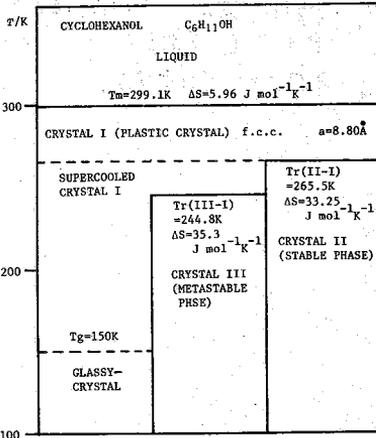
文 献

- ① R. J. Blume, R. Sci. Instr., 32, 554 (1961).
- ② D. E. O'Reilly and T. Tsang, J. Chem. Phys., 46, 1291 (1967).
- ③ R. T. Schumacher, Phys. Rev., 112, 837 (1958).
- ④ F. Weinhaus, Phys. Rev., B 1, 2960 (1973).

(阪大理)

○江口 太郎、曾田 元、千原 秀昭

序 Cyclohexanol (以下 \square OH と略記) は高温相(結晶I)として柔軟性結晶相を持ち、その結晶Iを過冷却するとガラス転移を示し、ガラス性結晶となることが知られている。表1に比熱測定により明らかにされた \square OH の温度と多形の関係を示した。¹⁾ 我々は、 \square OH の多形を分子の運動状態の相違という点から解明するため陽子共鳴の線幅と T_1 の温度変化を各相について測定した。²⁾ (一部は昨秋の分子構造総合討論会で報告した) また、今回は \square OH の OH 基が分子運動に及ぼす影響を見るため、OH 基の陽子を重陽子に置換した cyclohexanol-D (\square OD) を合成し、結晶II以外の相について陽子共鳴の T_1 の温度変化を測定した。線幅並びに二次モーメントの温度変化



共鳴周波数は 13.3 MHz、磁場変調周波数は 31 Hz で磁場掃引を行ない測定した。測定温度範囲は 30 K ~ 300 K までである。線幅 (ΔH) の結果を図1、二次モーメント (M_2) の結果を図2に示す。結晶IIとIIIは、ほとんど温度変化を示さず、測定温度領域で $M_2 = 25 \pm 2 \text{ G}^2$ と一定値をとっている。結晶II、IIIの結晶構造は解明されていないが、一応結晶Iの格子定数を用いて M_2 の固定格子における値を計算すると $M_2 = 24 \pm 2 \text{ G}^2$ となり実測値とほぼ一致した。このことから結晶IIやIIIでは、たとえ分子運動があったとしても局所場のゆらぎが非常に小さなモードであると考えられる。一方、ガラス性結晶では 30 K ~ 100 K までは結晶II、IIIと同様に固定格子での値をとるが、100 K ~ 150 K (T_g) の間にすでに運動による尖鋭化が見られる。このことからガラス性結晶中で、すでに何らかのモードが尖鋭化の条件を満す程度に所起されているものと考えられる。またこの尖鋭化は 100 K ~ 210 K までの広い温度範囲にわたっている。210 K ~ 転移点(II-I)までの過冷却結晶Iの領域は、 M_2 の温度変化は再び平坦になり、その値は 1 G^2 となる。このことから過冷却結晶Iの状態ですでに M_2 の分子内の寄与を0にするような、例えば、等方的回転のような分子運

表1 \square OH の多形

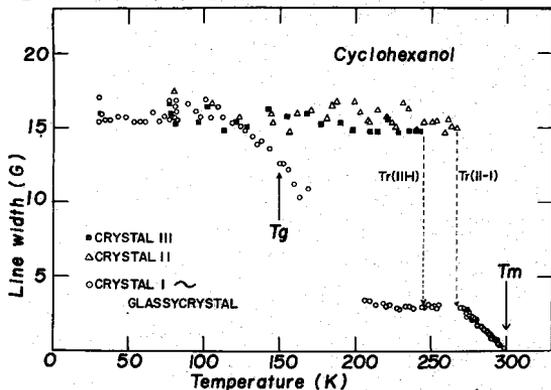


図1. 線幅の温度変化

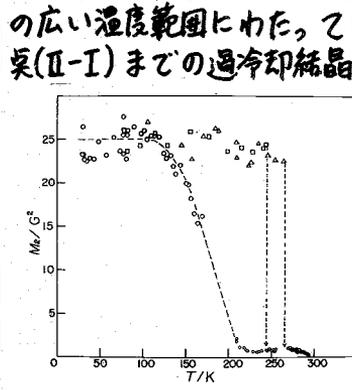


図2. M_2 の温度変化

えぐち たろう ・ そだ げん ・ ちほら ひであき

動が励起されているものと考えられる。結晶Iの領域では、転移直上から融点まで再び運動による尖鋭化が見られ、線中は変調中の内に入ってしまう。この尖鋭化を担っている主な分子運動は、分子の自己拡散と考えられる。 **スピン-格子緩和時間 T_1 の温度変化**

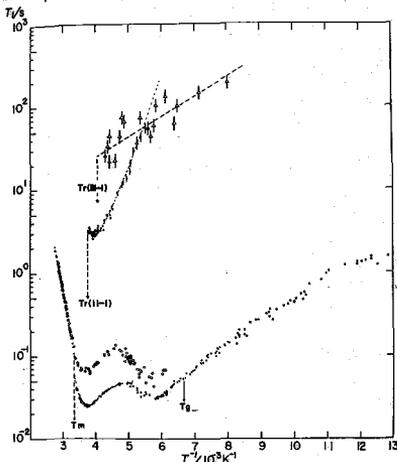


図3. OH の T_1 の温度変化
(\circ は30MHzでの測定値)

OH については、共鳴周波数10MHzと30MHzで、 $T_1 \leq 1s$ では $180^\circ\text{-}90^\circ$ パルス法、 $T_1 > 1s$ では $90^\circ\text{-}90^\circ$ パルス法を用い測定した。結果を図3に示す。 OD については、10MHzでの測定を行った。図4に結果を示す。先ず、 OH の10MHzでの結果について解析を進める。

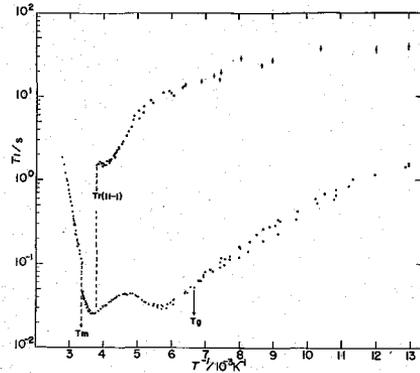


図4. OD の T_1 の温度変化

この領域では、 T_1 の極小が2つ現われ、高温側、低温側で各々 $T_{1min} = 25.5ms$ 、 $T_{1min} = 30.6ms$ となる。各々の極小を独立した運動モードが緩和を担っているとしDebye型の相関時間 τ_c を仮定しBPP理論より τ_c を求めると図5のようになる。図5より各々活性化エネルギー V_0 と T_0 を求めると、結晶Iでは $V_0 = 26.4 \pm 2 kJmol^{-1}$ 、 $T_0 = 6.3 \times 10^{-14}s$ 、過冷却結晶Iでは $V_0 = 13.0 \pm 2 kJmol^{-1}$ 、 $T_0 = 1.3 \times 10^{-12}s$ 、ガラス性結晶では $V_0 = 7.9 \pm 2 kJmol^{-1}$ 、 $T_0 = 6.3 \times 10^{-11}s$ となった。次に我々は、各々の T_1 極小に対応して、運動モードのモデルを設定し T_1 の表式を求め T_{1min} を計算した。高温側の極小を担っているモードは、 M_2 が $1G^2$ という値をとる事から、先ず①等方的回転②一軸性回転等と考えたが、①の場合計算値は $T_{1min} = 5.8ms$ 、② $T_{1min} = 6.0 \sim 7.5ms$ となり、いずれの場合も実測値と比べて短い値となった。結晶I領域では M_2 は自己拡散による尖鋭化を示しているが、Torreyの理論より T_1 への寄与を見積り、 $T_1 = \text{数}100ms \sim \text{数}s$ の程度となり、自己拡散の T_1 への寄与はほとんどないものと考えられる。低温側の極小を担っているモードとして①②よりやや自由度に制限の加わった③ring inversionや④分子全体のuniaxial flipping motionを仮定し T_1 を計算した。③の場合 $T_{1min} = 9ms$ ④の場合、flipの角度が 30° の時計算値と実測値はほぼ一致した。しかしながら上記のように低温側と高温側のモードが各々独立であると仮定すると、 M_2 の温度変化とのconsistencyについて問

結晶I、過冷却結晶Iからガラス性結晶までの領域

この領域では、 T_1 の極小が2つ現われ、高温側、低温側で各々 $T_{1min} = 25.5ms$ 、 $T_{1min} = 30.6ms$ となる。各々の極小を独立した運動モードが緩和を担っているとしDebye型の相関時間 τ_c を仮定しBPP理論より τ_c を求めると図5のようになる。図5より各々活性化エネルギー V_0 と T_0 を求めると、結晶Iでは $V_0 = 26.4 \pm 2 kJmol^{-1}$ 、 $T_0 = 6.3 \times 10^{-14}s$ 、過冷却結晶Iでは $V_0 = 13.0 \pm 2 kJmol^{-1}$ 、 $T_0 = 1.3 \times 10^{-12}s$ 、ガラス性結晶では $V_0 = 7.9 \pm 2 kJmol^{-1}$ 、 $T_0 = 6.3 \times 10^{-11}s$ となった。次に我々は、各々の T_1 極小に対応して、運動モードのモデルを設定し T_1 の表式を求め T_{1min} を計算した。高温側の極小を担っているモードは、 M_2 が $1G^2$ という値をとる事から、先ず①等方的回転②一軸性回転等と考えたが、①の場合計算値は $T_{1min} = 5.8ms$ 、② $T_{1min} = 6.0 \sim 7.5ms$ となり、いずれの場合も実測値と比べて短い値となった。結晶I領域では M_2 は自己拡散による尖鋭化を示しているが、Torreyの理論より T_1 への寄与を見積り、 $T_1 = \text{数}100ms \sim \text{数}s$ の程度となり、自己拡散の T_1 への寄与はほとんどないものと考えられる。低温側の極小を担っているモードとして①②よりやや自由度に制限の加わった③ring inversionや④分子全体のuniaxial flipping motionを仮定し T_1 を計算した。③の場合 $T_{1min} = 9ms$ ④の場合、flipの角度が 30° の時計算値と実測値はほぼ一致した。しかしながら上記のように低温側と高温側のモードが各々独立であると仮定すると、 M_2 の温度変化とのconsistencyについて問

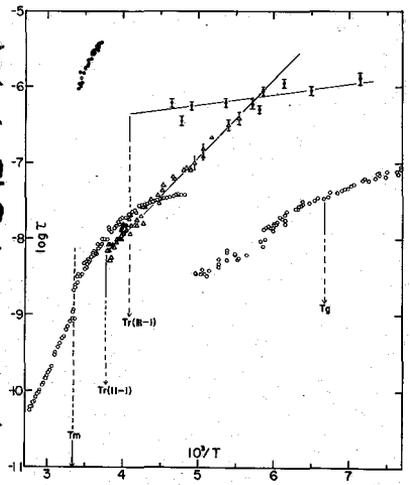


図5. T_1 より求めた相関時間

題が残ってくる。次に Woessner³⁾ によって求められた④回転に異方性のある場合の T_1 の表式より T_1 の計算を試みた。(図6) 回転軸の配向に關したパラメータ λ の値を変化させるとガラス性結晶領域を除いて T_1 の形の真では実測とはほぼ一致する。しかしこの場合も T_1 の表式の coupling constant として $24 G^2$ を用いると高温側 $T_{1min} = 6.9 ms$ 低温側 $T_{1min} = 8.1 ms$ となり実測値より短くなる。従って⑤の場合についても T_1 の計算値と M_2 の値についての consistency について問題が残る。また、もう一つの問題点としては、30MHz と 10MHz とで T_{1min} の現われる温度がほぼ一致しているため、Debye 型の単一相関時間を仮定する限り相関時間に周波数依存性が出てくるということである。(図7)

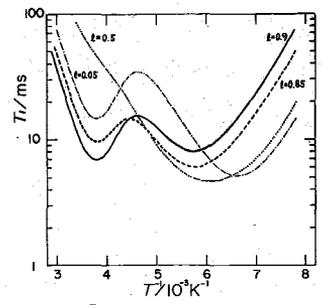


図6. 異方性回転の T_1

結晶II領域

M_2 が固定格子での値をとり温度変化を示さないことから、分子運動としては局所場のゆらぎが非常に小さなモードが考えられる。 T_1 の方も $T_{1min} = 3.1 s$ と非常に長くなっている。図5から $V_0 = 18 \pm 2 \text{ kcal/mol}$, $\tau_0 = 1.3 \times 10^{-11} s$ と求まる。このように長い T_{1min} と小さな V_0 を与える運動モードとして⑥OH基のCO軸に対する回転運動 ⑦OH基の2 sites flipping のモデルを設定し T_1 の計算を行なった。⑦の場合、flipの角度が 20° の時 $T_{1min} = 1 \sim 2 s$ となりほぼ実測値と一致した。しかし、OH基の陽子を重陽子に置換した⑧ODの結晶II領域にも $T_{1min} = 1.5 s$ と⑧OHの場合より短い極小が現われる。(図4) 従ってOH基のみが緩和を担っているとするモデルは再検討を要する。また、⑧ODの結晶II領域では⑧OHの場合には見られなかった T_1 の極小が低温側で現われてくる。この T_1 の極小の原因はよく解らないが、H-Dの dipole coupling のゆらぎによる陽子の T_1 への寄与は小さいので、⑧ODの場合は、結晶IIの低温側で高温側とは異なる別の運動が緩和を担っていると仮定すると T_1 の実測はほぼ説明できる。

結晶II領域

T_1 の極小は測定した温度領域では現われなかった。この領域での分子運動がどのようなものか、具体的に推測はできないが、 M_2 が固定格子での値をとり、 T_1 が長いことや Debye 温度が他の相に比べて高いことなどから、結晶IIやガラス性結晶などより“固い”状態であると考えられる。

以上簡単に各相ごとの結果並びに問題点を記してきたが、討論会では、スピン-格子緩和時間 T_1 や二次モーメント M_2 の温度変化が各相における分子運動の相違をどう反映しているかを中心に詳しく検討、報告する。

文献 1) K. Adachi, H. Suga, and S. Seki, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1073 (1968)
 2) 分子構造総合討論会要旨集 P395 (1972) 江口, 曾田, 千原
 3) D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 37, 647 (1962)

(阪大理) 〇 熊谷正人 曾田 元 千原秀昭

結晶は温めてゆくと分子あるいは原子団のいくつかの *dynamical disorder* の状態を経て融解する。いくつかの結晶では分子間相互作用の特質に見合った個性的な相転移を融解の前駆段階としてともなう。典型的な例は *plastic crystal* と液晶である。前者は比較的球形に近い分子の結晶に見られ、配向の融解をともなう。後者は棒状に近い分子の結晶に見られ、逆に重心位置の融解をともなうと言える。また、これらの相、あるいは液相を急冷するとガラス転移を経て *disorder* の凍結した状態 (*glassy crystal, glass*) が実現されることがある。これらの個性的な相転移や *dynamical disorder* と分子内力の特質との関係に興味をもつ *plastic crystal* あるいは *glass, glassy crystal* についてはこれまでいくつか報告してきたが、今回はネマチック相をもつ OHMBBA [N-(*o*-hydroxy-*p*-methoxybenzylidene)-*p*-butylaniline] に関して報告する。

OHMBBA は 44.5~64.5°C でネマチック相 (I 相) を示す。本物質は図1に示すように O-H...N の分子内水素結合のために MBBA より安定化した低温液晶である。等方性液体を -10°C/分 以上の速度で急冷すると 64.5°C で I 相に移り $T_g = -65^\circ\text{C}$ でガラス転移をおこしガラス性液晶となる。逆に、このガラス性液晶相を加熱すると -65°C でガラス転移を経て過冷却ネマチック相に移り -40°C 付近で不安定結晶相 (結晶 II) へ移り、これは -30°C 付近で安定結晶相 (結晶 I) へ移る。今回は 20~340 K の温度範囲で観測したガラス性液晶相、相 I、結晶 II、III 各相における陽子共鳴吸収線の温度変化について報告する。測定周波数は 11.5 MHz である。試料は徂保氏らが比熱測定に用いたものを提供していただき、それを脱ガスしたものを真空中で 15 mm 中のガラス管に封じたものを用いた。

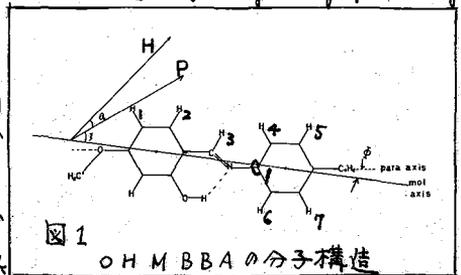


図1 OHMBBA の分子構造

I 相は冷却方向で 380 K まで過冷却した。いくつかの温度について吸収線形を図2に示す。吸収線形は中央の強いピークと3対の *satellite* からなり最大幅が 5.5 G の特徴的な構造をしており温度上昇につれて *satellite* の分裂幅は小さくなっていくが相対強度は変化しない。分裂幅の温度変化を図3に示す。それぞれのピークの線幅は磁場変調幅を変えても変化せず温度変化を示すことから、変調磁場による幅ではなく本質的なものである。I 相でこのような吸収線構造を示すことは分子が一方向に配向し、しかも並進拡散が遅く、分子内の運動の自由度はもとより分子軸のまわりにも *narrowing condition* を満たす程度に運動していることを示している。

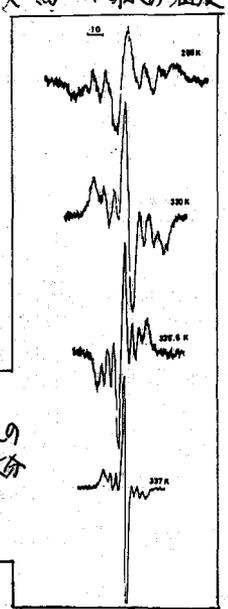


図2 吸収線の1次微分形。

I 相における吸収線構造: I 相において OCH₃, C₄H₉ 基はか

なり自由な運動をしていると思われるからこれらは中央のピークに寄与する。また、C-Nのまわりにはかなり自由な回転が励起されていると思われるから大きな双極子相互作用はH₄-H₅, H₆-H₇の二対及びH₁-H₂-H₃である。

① H₄-H₅, H₆-H₇ について：分子間の相互作用が並進拡散のために平均して零になると仮定し、分子内の re-orientation (または回転、以下同様) をいくつかの軸のまわりの re-orientation に分けるとそれぞれの軸のまわりの運動が *narrowing condition* $\gg \delta \nu$ [ν : re-orientation 周波数, $\delta \nu$: 固定格子における線幅] をみたす場合には双極子相互作用による分裂幅は

$$\Delta H = 3\gamma^2 \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \Phi - \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta_0 - \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{jk} - \frac{1}{2} \right) / r_{jk}^3 \right\rangle$$

となる。ここで、 γ : 陽子の磁気回転比、 $\eta = \langle \frac{3}{2} \cos^2 \Phi - \frac{1}{2} \rangle$: 微視的秩序パラメータ、 θ_0 : 静磁場と分子の平均の配向方向とのなす角で、今の場合静磁場が十分大きいから $\theta_0 = 0$ とよい。また、 r_{jk} , Φ , θ_{jk} は図1に示したように r_{jk} : 陽子 j と k を結ぶベクトルと分子の配向方向とのなす角、 Φ : 分子軸と *para axis* のなす角、 θ_{jk} : 分子の平均配向方向からのずれ、 r_{jk} : 陽子 j と k の距離である。この関係式を用いると *satellite* の帰属ができれば分裂幅 ΔH から秩序パラメータ η が決定できる。 η としてベンゼンの陽子間距離 2.45 \AA を使い、 $\Phi = 10^\circ$, $\gamma = 2.48 \times 10^4 \text{ rad/sec.gauss}$, $\theta_0 = 0$, $r_{jk} = 0$ とすると $\eta = 0.18 \Delta H$ となる。

② H₁-H₂-H₃ の3陽子系について：O-H...Nの水素結合のため中央のC₃-C₄結合のまわりの回転は束縛されて平面構造をとると考えられる。このときH₁-H₂-H₃の3陽子系を考え、他の陽子及びH₁-H₃の直接相互作用を無視すると系のハミルトンianは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D = \sum_{i=1}^3 \gamma^2 \hbar^2 I_{iZ} H_0 + \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2r^3} \left[(1-3\cos^2\theta_1)(3I_{1Z}I_{2Z} - I_1 \cdot I_2) + (1-3\cos^2\theta_3)(3I_{2Z}I_{3Z} - I_2 \cdot I_3) \right]$$

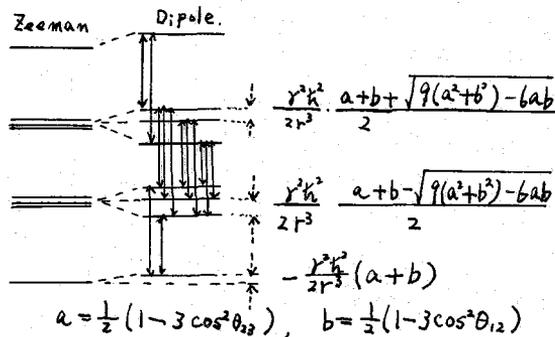


図4.

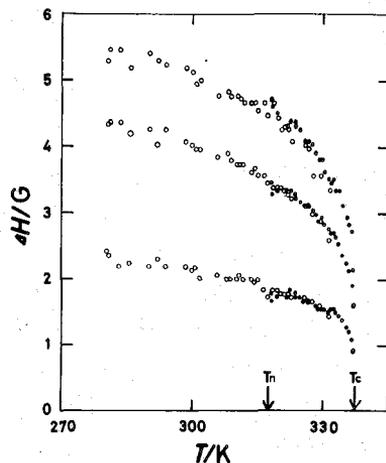


図3 ○ 冷却方向
● 加熱方向

となり双極子相互作用によるエネルギー準位の分裂は図4のようになる。図1に示した構造に基づき、 $r = 2.45 \text{ \AA}$, $\theta_1 = 10^\circ$, $\theta_3 = 20^\circ$ を用いると分裂の最大幅は 8.4 gauss となり観測された最大分裂幅が 9 \AA ほど比べて大きいことが説明できる。

また、3対の吸収線分裂幅を 280 K での値で規格化すると図5に示すようにまったく同じ温度変化を示す。これは、この温度変化が分子軸のゆらぎという1-のモードに起

因することを示している。 $\Delta H \propto (T_c - T)^m$ とおくと $\log \Delta H$ 対 $\log(T_c - T)$ プロットから $m = 0.20 \pm 0.01$ をうる。ガラス性液晶相を加熱し T_g 上でえられた過冷却 I 相と通常の I 相の吸収線と比べると図 6 のように過冷却 I 相では satellite の構造の分裂が観測できなかった。これはこの温度領域では I 相に比べて並進拡散はもちろし、分子軸~~と~~他の軸のまわりの運動の自由度がかなり凍結しているためであろう。とはいえ、中央ピークの幅が急に狭くなり肩が現われるといった I 相との共通性がかなり見られる。ガラス性液晶、結晶 II、III

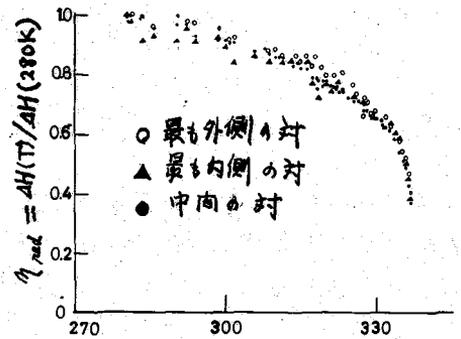


図 5

等方性液体の急冷によつてできたガラス性液晶相を加熱し T_g まで過冷却 I 相となり結晶 III に移つたのち室温で冷却してから加熱方向で測定し、30°C 付近で結晶 II に転移したのちもう一度冷却してから結晶 II の測定を行つた。線幅 M_2 の二次エネルギー M_2 の温度変化を

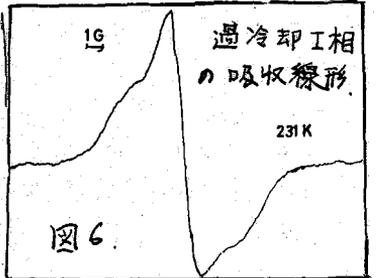


図 6

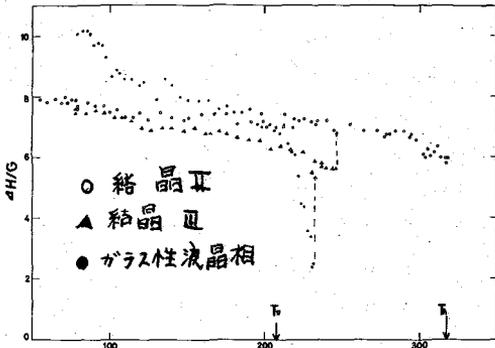


図 7. 線幅の温度変化

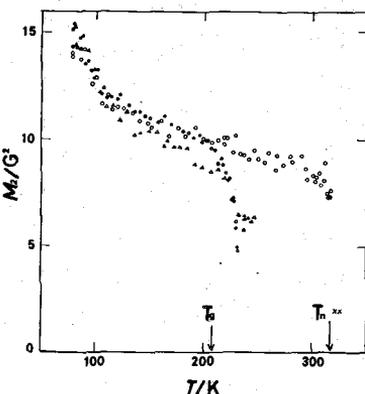


図 8. 2次モーメントの温度変化。

図 7, 8 に示す。 ΔH はあまり大きな差はないが結晶 III の方がせまく 120 K 以上ではその差が大きくなり結晶 III の方が運動の自由度が大きいことを示している。この状況は M_2 の温度変化にはっきりあらわれている。ガラス性液晶相の ΔH は低温では「広い」が T_g 以上で急に狭くなり過冷却 I 相になった。ガラス性液晶相、結晶 II, III は ΔH , M_2 とも 78 K から T_g あるいは I 相への転移点 T_m まで「ガラガラ」した narrowing を示し、 CH_3 基の回転、 CH_2 基の torsion、 $\text{C}-\text{C}$ の torsion などが徐々に励起されてゆく有様を示している。 T_g 以下のガラス性液晶相と結晶 II と比べ結晶 III が運動の自由度を獲得しやすいわらかい結晶であることは興味深い。

Reference

- 1) M. Sora and S. Seki. *Mol. Cryst. liq. Cryst.* to be published.

(阪大理) 菅田元, 千原秀昭

結晶中の原子あるいは原子団(分子, イオン)は温度上昇とともに再配向, 回転, 自己拡散など大きな振中の無秩序な運動の自由度を獲得してゆく。我々がこれらの分子運動に興味をもつのは, この無秩序な運動が結晶中における分子間相互作用の特質を反映しているからである。磁気緩和の測定を通してこの課題に接近する時, 着目する運動のモードの特質と緩和時間の関係を明らかにしておかぬばならない。これらの分子運動は確率論的把握を要請しており, 適当な確率過程を設定してモデル化される。

[I] 今回の課題は, 双極子相互作用をしている陽子対の再配向(reorientation)の特質とスピンの緩和時間($T_1, T_2, T_{1\rho}$)の関係をいわゆる weak collision の取扱いがゆるされる範囲でやや一般的に論じ, いくつかの実験結果と比較することである。以下の議論では粉末試料の場合を扱い, 簡単のため分子内の陽子対の運動の相関は無視する。この場合, スピン緩和は単純な指数関数型減衰で記述され, スピン緩和時間の最終的結果は一つの陽子対による寄与 $T_1^{-1} = \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 [J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega)]$ は Chapman-Kolmogorov 方程式

$$T_2^{-1} = \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 \left[\frac{1}{4} J^{(0)}(\omega) + \frac{5}{2} J^{(1)}(\omega) + \frac{1}{4} J^{(2)}(2\omega) \right]$$

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 \left[\frac{1}{4} J^{(0)}(2\omega) + \frac{5}{2} J^{(1)}(\omega) + \frac{1}{4} J^{(2)}(2\omega) \right]$$

の重ね合せになる。ここで $J^{(k)}(\omega)$ は双極子相互作用テンソル $F^{(k)}(t)$ のゆらぎの部分 $f^{(k)}(t) \equiv F^{(k)}(t) - \langle F^{(k)}(t) \rangle$

のスペクトル密度 $J^{(k)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle f^{(k)}(t) f^{(k)*}(t+\tau) \rangle$

である。外部静磁場方向を z 軸とする座標系でみた p-p ベクトルの方向余弦を $m_H \equiv (\ell_H, m_H, n_H)$, 陽子間距離を R とおくと $F^{(0)}(t)$ は $F^{(0)}(t) = R^{-3} (1 - 3n_H^2)$, $F^{(2)}(t) = R^{-3} n_H (\ell_H \pm i m_H)$, $F^{(22)}(t) = R^{-3} (\ell_H \pm i m_H)^2$ となる。

p-p ベクトルが n 個の配向を無秩序にとひまわる時, $f(t)$ [ω を略す] は n 個の値 (f_1, f_2, \dots, f_n) を無秩序にとる。再配向にマルコフ過程を仮定する。これは時間 t の間に陽子対の配向が $j \rightarrow k$ へ移る確率 $P_{jk}(t)$ で特性づけられる。 $P_{jk}(t)$ は時間間隔 t のみに依存するものとする。マルコフ過程

は Chapman-Kolmogorov 方程式

$$P_{jk}(t) = \sum_m P_{jm}(t-\tau) P_{mk}(\tau)$$

で定義される。充分短い時間 t に対して $P_{jk}(t)$ は配向 j の寿命 τ_j および $j \rightarrow k$ への遷移確率 P_{jk} ($\sum_{k \neq j} P_{jk} = 1$) を用いて $P_{jj}(t) = 1 - \tau_j^{-1} P_{jk}(t) = \tau_j^{-1} P_{jk} t$ ($j \neq k$) で記述されると仮定すると $P_{jk}(t)$ の運動方程式は

$$\dot{P}(t) = -P(t)D$$

となる。ここに $P(t)$, D は $n \times n$ 次元の行列で, $P(t) = [P_{jk}(t)]$, $D = [D_{jk}]$, $D_{jj} \equiv \tau_j^{-1}$, $D_{jk} = -\tau_j^{-1} P_{jk}$ である。熱平衡状態において配向 j を占める確率 P_j^0 を要素とする横ベクトル $\xi_0 \equiv (P_1^0, P_2^0, \dots, P_n^0)$ および縦ベクトル $\eta_0 \equiv (1, 1, \dots, 1)$ を定義すると, $\xi_0 \cdot \eta_0 = 1$ をみたす。 $P(t)$ の初期条件 $P(0) = \mathbf{1}$ を用いると運動方程式の解は $P(t) = e^{-Dt} = T e^{-\Lambda t} T^{-1}$ となる。 Λ は遷移行列 D の固有値: $T\Lambda = DT$ である。従って $f(t)$ の相関関数は

$$\begin{aligned} \langle f^*(t) f(0) \rangle &= \sum_{j,k} P_j^* f_j P_{jk}(t) f_k \\ &= \xi_0^* P(t) \eta_0 \\ &= \xi_0^* T e^{-\Lambda t} T^{-1} \eta_0 \end{aligned}$$

とだけん, ちはらひであき

となる。Fは対角行列 $F_{jk} = f_j \delta_{jk}$ になる。相関数はDの固有値 λ_j の逆数を時定数とする指数関数型減衰の重ね合せになる。粉末試料の場合には外部磁場に対する結晶軸あるいは分子軸方向の空間平均をとる。スペクトル密度 $J(\omega)$ は

$$J(\omega) = \xi_0 F^* \frac{2D}{D^2 + \omega^2 I} F \eta_0$$

$$= \xi_0 F^* T \frac{2\Lambda}{\Lambda^2 + \omega^2 I} T^{-1} F \eta_0$$

となる。この表式は遷移行列Dから直接 $J(\omega)$ を与える。以上の議論には再配向が非対称ポテンシャルの中で起るとき、その非対称性が緩和時間に及ぼす効果を系統的にとりこんでいる。この効果は熱平衡分布からDが非対称行列になること(詳細釣合)で表現されている。再配向が対称ポテンシャルの中で起るときは $\xi_0 = \eta^{-1} \eta_0$ となり、

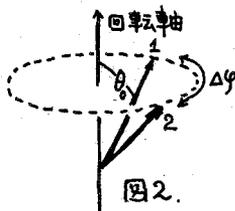
[II] 以上に述べた一般的な議論をもとに、これまで報告してきた実験結果のうちいくつかを整理しておく。この定式化がうまく使えた例はポテンシャルの非対称性の効果といくつかの運動のモードが競合してスピン緩和を担う場合である。結晶中における分子間双極子相互作用がスピン緩和にもたらす効果もこの例になる。

① two sites jumping: 右図に示した非対称ポテンシャルの中で陽子対がとびまわる場合を考える。jumping rate $\omega_{1 \rightarrow 2}, \omega_{2 \rightarrow 1}$ の間には詳細釣合が成立するから $a \equiv P_1^0 / P_2^0 = \exp(\Delta E / RT)$ を定義すると $\omega_{2 \rightarrow 1} = a \omega_{1 \rightarrow 2}$ となる。従って遷移行列Dは

$$D = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -a & a \end{bmatrix} \omega_{1 \rightarrow 2}, \quad \xi_0 = \frac{1}{1+a} (a, 1) \quad \text{となる。}$$

Dの固有値は0と $\omega_{1 \rightarrow 2}(1+a)$ で、 $\tau_c^{-1} \equiv \omega_{1 \rightarrow 2}(1+a)$ がスピン緩和を特性づける時定数である。 $J(\omega)$ は

$$J(\omega) = \frac{a}{(1+a)^2} |f_1 - f_2|^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$$



site 1, 2の幾何学的配置が、左図に示した $\theta, \Delta\phi$ で記述されるときは

$$J^{(1)}(\omega) = \frac{8}{15} \frac{a}{(1+a)^2} \frac{C(\theta, \Delta\phi)}{R^6} \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$$

図2.

Dは対称行列になる。従って、 $\eta \equiv (f_1, f_2, \dots, f_n)$ を定義すると

$$J(\omega) = \frac{1}{n} \eta^* T \frac{2\Lambda^2}{\Lambda^2 + \omega^2 I} T^{-1} \eta$$

二陽子系に対する吸収線の二次モーメント M_2 は再配向が凍結している場合には

$$M_2^{\text{rigid}} = \frac{9}{16} \gamma^4 \hbar^2 (F^{(0)}(t))^2$$

であり、再配向が $\tau_c \ll [M_2^{\text{rigid}}]^{-1/2}$ を満たすくらい早くなると極限では

$$M_2^\infty = \frac{9}{16} \gamma^4 \hbar^2 \langle F^{(0)}(t) \rangle^2$$

まで減少する。 $\langle F^{(0)}(t) \rangle$ は双極子相互作用の secular partの平均値で、二次モーメントの減少量

$$\frac{M_2^{\text{rigid}} - M_2^\infty}{M_2^{\text{rigid}}} = \frac{\langle f^{(0)}(t) \rangle^2}{[F^{(0)}(t)]^2} = \frac{\xi_0 \eta^{(0)2} \eta_0}{[F^{(0)}(t)]^2}$$

は secular partのゆらぎの平均二乗値中できる量である。これは、次に例で示すようにスピン-格子緩和の激しさと結びついてくる。

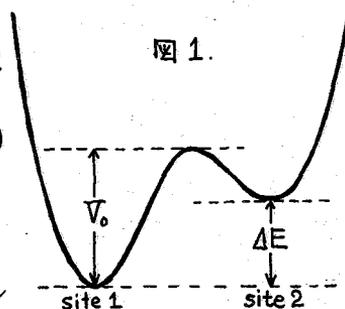


図1.

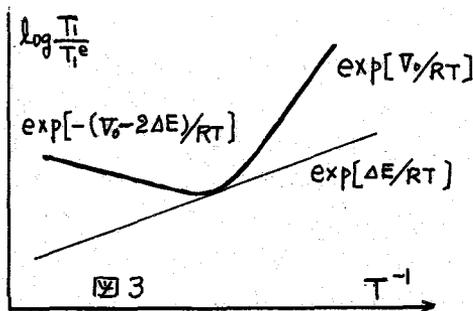


図3

$$C(\theta_0, \Delta\varphi) \equiv \frac{3}{4} \left\{ \sin^2 2\theta_0 \cdot \sin^2 \frac{\Delta\varphi}{2} + \sin^4 \theta_0 \cdot \sin^2 \Delta\varphi \right\},$$

$$J^{(2)}(\omega) = 4J^{(1)}(\omega), \quad J^{(1)}(\omega) = 6J^{(0)}(\omega)$$

となる。C(θ₀, Δφ)はこのモードによる二次モーメントの減少量を示す。従ってスピン緩和時間は右表の様になる。

a ≫ 1 (ΔE ≫ RT) の場合において T₁ の温度変化を調べてみよう。この時は τ_c⁻¹ ≃ ω_{1→2} となるから ω_{1→2} = ω⁰ exp(-V₀/RT) とおけば τ_{c} = ω⁻¹ exp[(V₀ - ΔE)/RT]。}}

ωτ_{c} ≪ 1 (T_{1min} の高温側) では}

$$T_1 \propto a\tau_c^{-1} \propto \exp[-(V_0 - 2\Delta E)/RT], \quad \text{また } \omega\tau_c \gg 1 (T_{1min} \text{ の低温側) では } T_1 \propto a\tau_c$$

∝ exp[V₀/RT] となり T_{1min} の高温側と低温側で log T₁ の 1/T に対する勾配が非常に異なってくる。と同時に T₁ の極小値 T_{1min} は対称ポテンシャルの場合の T_{1min} と較べて

T_{1min}/T_{1min}^{0} = (1+a)²/4a ∝ a ≫ 1 となり非常に長くなる。この様子を因3に示した。このような特徴的な T₁ の温度変化は trans-dichloroethane および succinonitrile の低温相で観測されている。}

③ 三回対称ポテンシャル中での一軸性再配向: 対称的なポテンシャルの中を陽子対称回転軸と一定の角度を保ったままとびまわらるる場合を考える。jumping rate を ω_{c} で表わすと、}

$$D = \frac{\omega_c}{2} \begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{bmatrix}$$

D は左式となる。D の固有値は 0, 3ω_{c}/2 (2重根) で τ_{c} = [3ω_{c}/2]⁻¹ がスピンの緩和を特徴づける。}}}

$$J^{(0)}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \langle |f^{(0)}(t)|^2 \rangle, \quad \langle |f^{(0)}(t)|^2 \rangle = \frac{2}{15} C(\theta_0)$$

$$J^{(2)}(\omega) = 6J^{(1)}(\omega), \quad J^{(1)}(\omega) = 4J^{(0)}(\omega) \text{ である}$$

$$T_1^{-1} = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 h^2}{R^6} C(\theta_0) \cdot B(\tau_c), \quad C(\theta_0) \equiv \frac{3}{4} (\sin^2 2\theta_0 + \sin^4 \theta_0) \text{ となる。このモードは}$$

CH₃ 基の回転あるいは triethylenediamine⁰ の低温結晶相において実現されている。

④ (CH₃)₂X 型の分子では CH₃ 基の回転と分子全体の 180° flipping が競合して緩和を担うことがある。アセトンが尤の例で、これは次の講演(1E06)で述べる。

④ (H₃C)₃CX 型分子: CH₃ 基の再配向と分子の三回軸周りの一軸性再配向が重なり緩和を担う。CH₃ 軸周りの jumping rate を ω₁, 分子軸周りの jumping rate を ω₂ で示すとスピンの緩和を記述する時定数は三種あり、τ_{c1} = [3ω_{c1}/2]⁻¹, τ_{c2} = [3ω_{c2}/2]⁻¹, τ_c⁻¹ = τ_{c1}⁻¹ + τ_{c2}⁻¹ である。T₁ の表式は T₁⁻¹ = $\frac{1}{60} \frac{\gamma^4 h^2}{R^6} [3B(\tau_{c1}) + 24B(\tau_c) + 8B(\tau_{c2})]$ で、τ_c の項により ω₁, ω₂ のモードの hindering potential の大小関係により特徴的な温度変化を顕現させる。pivalic acid, pivalonitrile, t-butyl amine はよい例である。}}

⑤ (H₃C)₄X 型分子: CH₃ 基の回転と分子全体の等轴的回転が問題となる運動のモードで 1E07 の講演で報告する。

⑥ NH₄⁺: NaNH₄SO₄·2H₂O, NH₄VO₃ では T₁ の三回軸の周りに特に回転し易い事があるが明らかにされている。

$$T_1^{-1} = \frac{6}{5} \frac{\gamma^4 h^2}{R^6} \frac{a}{(1+a)^2} C(\theta_0, \Delta\varphi) \cdot B(\tau_c)$$

$$T_2^{-1} = \frac{6}{5} \frac{\gamma^4 h^2}{R^6} \frac{a}{(1+a)^2} C(\theta_0, \Delta\varphi) \cdot A(\tau_c)$$

$$T_{1P}^{-1} = \frac{6}{5} \frac{\gamma^4 h^2}{R^6} \frac{a}{(1+a)^2} C(\theta_0, \Delta\varphi) \cdot R(\tau_c)$$

$$B(\tau_c) \equiv \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}$$

$$A(\tau_c) \equiv \frac{3}{2}\tau_c + \frac{5}{2} \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}$$

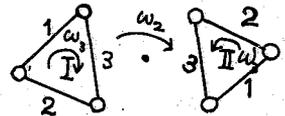
$$R(\tau_c) \equiv \frac{3}{2} \frac{\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2} + \frac{5}{2} \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}$$

磁気緩和の研究は核スピンを担う分子の運動状態ならびに核スピンの運動の自由度との間の相互作用に関する情報を与える。双極子相互作用をする陽子系の運動状態の特性がどのようなかたで磁気緩和に効くか? は磁気緩和からとれだけの情報を得ることが出来るか? に直接連なる基礎的な問題である。今回は (CH₃)₂X 系をとりあげ、CH₃ 基の再配向と分子全体の再配向 (180 flipping) がどのようなかたでスピン-格子緩和時間 T₁, T₂ に効くか、また表題の結晶について分子運動がどのように見えていいるかについて報告する。

(H₃C)₂SO₂ [dimethyl sulfone: DMS と略す] は斜方晶系 (空間群 C₂mm) で、分子は C_{2v}-mm 2 の対称性をもつ歪んだ正四面体で、2つの CH₃ 基は等価である。(H₃C)₂SO [dimethyl sulfoxide: DMSO と略す] は単斜晶系で、分子内の2つの CH₃ 基は C-S 結合距離が 1.821, 1.775 Å と本なり違い、CH₃ 基の回転ポテンシャルに本なりの差が期待される。(H₃C)₂CO [acetone] の結晶構造は知られていないが、CH₃ 基が回転し易く、分子全体の flipping も予想される。この結晶は 120 K 附近に broad な比熱のピークが報告されている。今回 DTA により転移であることを確認した。やはり broad なピークで、ピーク位置は温度降下方向で 127 K, 上昇方向で 129 K であった。

運動のモデルと T₁ の表式

2つの CH₃ 基 I, II は各々三回対称ポテンシャル中を jumping rate ω₃ で再配向し、2つの CH₃ 基は jumping rate ω₂ で位置を交換する。この時陽子対は対称する番手へ移る。この2つのモードにより陽子対は6箇の配向を無秩序にとる。ポテンシャルは共に対称的であるとする。先の講演の定式化を用いると遷移行列 D は右に示した様



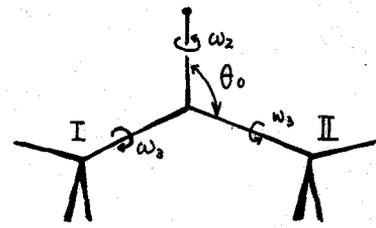
$$D = \begin{array}{c|ccc|ccc} \omega_3 + \omega_2 & -\omega_3/2 & -\omega_3/2 & & & & \\ -\omega_3/2 & \omega_3 + \omega_2 & -\omega_3/2 & & & & \\ -\omega_3/2 & -\omega_3/2 & \omega_3 + \omega_2 & & & & \\ -\omega_2 & & & \omega_3 + \omega_2 & -\omega_3/2 & -\omega_3/2 & \\ & -\omega_2 & & -\omega_3/2 & \omega_3 + \omega_2 & -\omega_3/2 & \\ & & -\omega_2 & -\omega_3/2 & -\omega_3/2 & \omega_3 + \omega_2 & \end{array}$$

(I₁) (I₂) (I₃) (II₁) (II₂) (II₃)

になる。固有値は 0, 3ω₃/2 (2重根), 2ω₂, 2ω₂ + 3ω₃/2 (2重根) で、系のスピン緩和は3種の時定数 τ_{c3} = [3ω₃/2]⁻¹, τ_{c2} = [2ω₂]⁻¹, τ_e = τ_{c2} + τ_{c3} で記述される。τ_{c3} および τ_{c2} は各々 CH₃ 基の回転、CH₃ 基

の交換に対する相関時間で、τ_e は2つのモードが競合して担う緩和過程を意味している。双極子相互作用テンソルのゆらぎのスペクトル分布 J^(ω) は

$$J(\omega) = \frac{1}{6} \frac{F^{(a)}}{D^2 + \omega^2 I} \frac{2D}{F} \\ = \frac{2\tau_{c3}}{1 + \omega^2 \tau_{c3}^2} \cdot \frac{1}{4} \langle |(F_I^{(a)} + F_{II}^{(a)}) - \langle F_I^{(a)} + F_{II}^{(a)} \rangle|^2 \rangle \\ + \frac{2\tau_{c2}}{1 + \omega^2 \tau_{c2}^2} \cdot \frac{1}{4} \langle |F_I^{(a)} - F_{II}^{(a)}|^2 \rangle \\ + \frac{2\tau_e}{1 + \omega^2 \tau_e^2} \cdot \frac{1}{4} \langle |(F_I^{(a)} - F_{II}^{(a)}) - \langle F_I^{(a)} - F_{II}^{(a)} \rangle|^2 \rangle$$



とだ げん, ちはら ひであき

となる。ここで $\langle F_z^{(d)} \rangle \equiv \frac{1}{3} (F_{I1}^{(d)} + F_{I2}^{(d)} + F_{I3}^{(d)})$ などをとる。分子に C_{2v} の対称性を仮定し、 ω_2, ω_3 の再配向軸に図 1 に示した幾何学的構造を設定すると、粉末試料の場合、

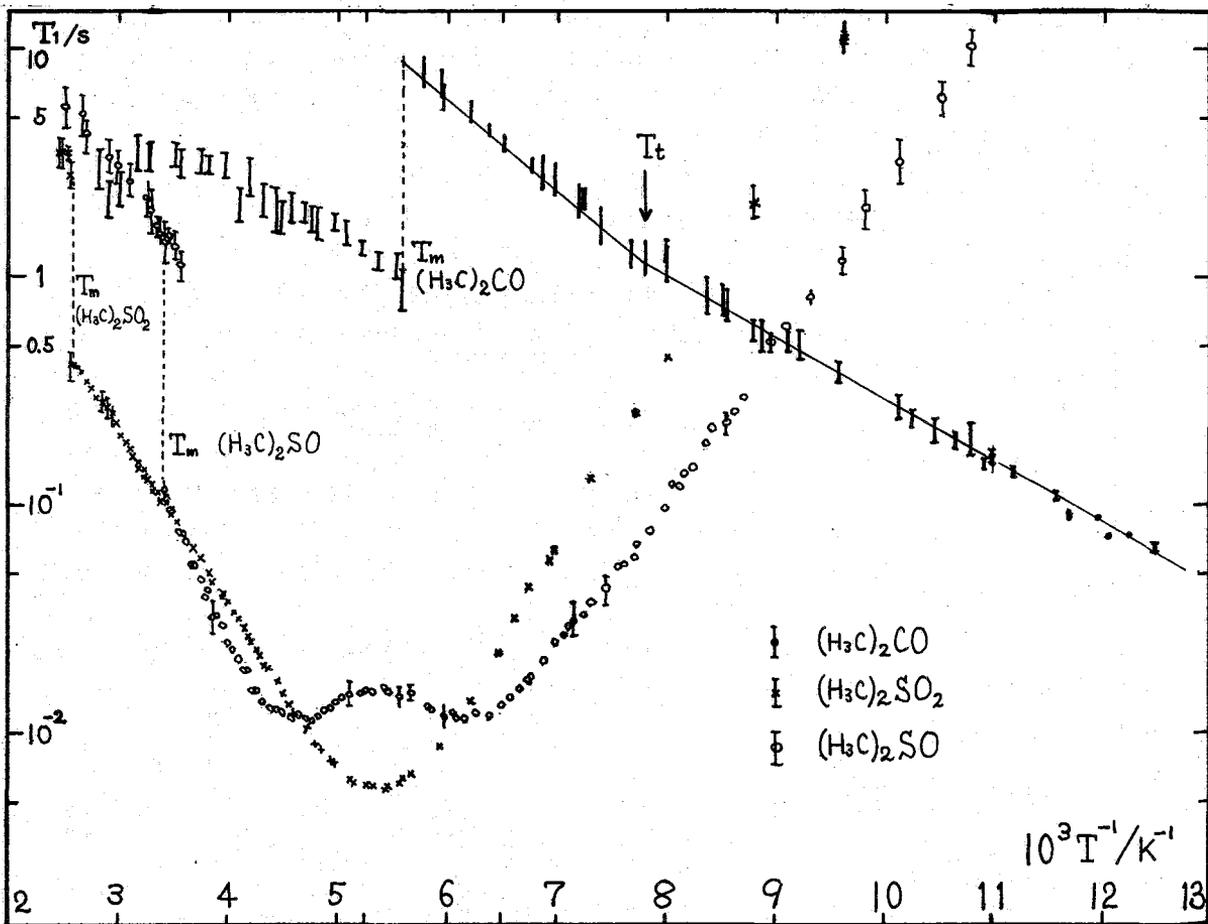
$$T_1^{-1} = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{R^6} [K_3 B(\tau_{c3}) + K_2 B(\tau_{c2}) + K_0 B(\tau_c)] \quad \left. \begin{array}{l} K_3 \equiv \frac{3}{8} (1 + \cos^4 \theta_0) \\ K_2 \equiv \frac{3}{4} \sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0 \\ K_0 \equiv \frac{3}{8} (1 - \cos^4 \theta_0) \end{array} \right\} (1)$$

$$B(\tau_c) \equiv \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \quad \text{式(1)は}$$

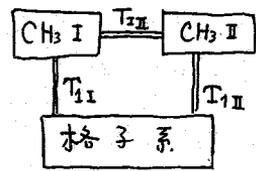
となる。 $\omega_2 = 0$ の時は $\tau_c = \tau_3$ で、陽子対が回転軸と直交したまま軸性回転する時の T_1

$$T_1^{-1} = \frac{9}{40} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{R^6} B(\tau_{c3}) \quad \dots (2) \quad \text{となる。} \quad \omega_3 = 0 \text{ の時は (1) は } 180^\circ \text{ flipping に対する } T_1 \text{ の表式と結びつく。}$$

実験と結果 DMS は水溶液から再結晶し、また DMSO および acetone は真空蒸溜したものを示差熱測定およびガスクロマトグラフで純度を確認したのち真空中で 10mm 中のガラス管に封入したものである。 T_1 の測定には $180^\circ - 90^\circ$ 法を用い、測定用波数は 10 MHz である。結果を図に示した。DMS は 185.2 K に $T_{1min} = 5.8 \text{ ms}$ の鋭い極小を示す。この極小値は固定格子状態での二次モーメント $M_2^{rigid} = 21.2 \text{ gauss}^2$ に相当し、これは H-H 間距離 1.79 Å の場合の CH_3 基内の双極子相互作用による二次モーメント 21.8 gauss^2



と一致する。従って DMS のこの T_1 極小は CH_3 基の軸性回転によるものである。分子全体の再配向は観測にかかっていない。 τ_c に Arrhenius 型の温度変化を仮定すると $\Delta E = 3.88 \text{ kcal/mol}$, $\tau_0 = 2.58 \times 10^{-13} \text{ sec}$ となる。200 K より高温側では、 T_1 の温度変化にわがみではあるが読み取れず。何か新しいモードが観測にかかっていると思われるがこれは今後の内題である。DMSO は 161.3 および 212.8 K で T_1 極小を示し、極小値は共に $T_{1\text{min}} = 11.6 \text{ msec}$ である。この極小値は DMS の示す極小値の丁度 2 倍である。DMSO のこの 2 つの極小は分子内の不等価な CH_3 基がそれぞれ異なるポテンシャルの中で再配向していることに起因する。その理由は次の通りである。2 つの CH_3 基 I, II が異なるポテンシャルの中を jumping rate ω_{CI} , ω_{CII} で独立に運動し、各々の CH_3 基のスピンスイッチングは式 (2) に示した relaxation rate で格子系と熱平衡に存するとする。また CH_3 基間の双極子相互作用はスピン系 (CH_3 基の) I, II の間のエネルギー交換をひき起し、スピンスイッチング全体の内部熱平衡を保障しようとする (この時定数を T_{II} とおく)。スピン系 I, II および格子系との間の相互作用を模式的に図に示した。 T_{II} が T_{I} , T_{II} と比べて充分短く、スピンスイッチング全体 (CH_3 I, CH_3 II を合わせた) の内部熱平衡が常に保障されていると見なすことができる場合には、スピンスイッチング全体の T_1 は $T_1^{-1} = \frac{1}{2} [T_{\text{I}}^{-1} + T_{\text{II}}^{-1}]$ となる。係数の $1/2$ は T_{I} , T_{II} の緩和過程を担うスピンの数が各々全スピンスイッチングの半分ずつであることを示す。従って 2 つの過程による T_1 極小が区別して観測される時、各々の $T_{1\text{min}}$ の値は全ての CH_3 基が等価な場合の倍になる。 ΔE と τ_0 の値は、低温側の緩和過程を担う CH_3 基については $\Delta E = 3.23 \text{ kcal/mol}$, $\tau_0 = 4.11 \times 10^{-13} \text{ sec}$, 高温側については $\Delta E = 4.60 \text{ kcal/mol}$, $\tau_0 = 1.84 \times 10^{-13} \text{ sec}$ である。DMS, DMSO において τ_0 には大差なく、 T_1 の温度変化の違いは ΔE の差による。 ΔE の相違は C-S 結合の長さにもよるが、分子内相互作用も大きく効いていると思われる。DMSO の C-S 結合距離が 1.775 Å の CH_3 基は 2.5 Å 以内にある 3 個の酸素と接している。S- CH_3 結合の CH_3 基の ΔE は C- CH_3 結合の CH_3 基と比べて極端に大きい事は特徴的である。



acetone の T_1 は 80 K から融点 178.4 K まで単調に増加するが、転移点 $T_c \approx 128 \text{ K}$ で明らかなウツクが読みとれる。転移点の上下で緩和過程を担う分子運動状態が異なることを示している。高温相では分子全体の 180° flipping が、低温相では CH_3 基の再配向が緩和を担っていると思われる。 ΔE の値は、高温相では 1.81 kcal/mol , 低温相では 1.22 kcal/mol である。低温相の測定を低温側に外挿し、 $T_{1\text{min}} = 5.8 \text{ msec}$ を仮定すると T_1 の極小は 57 K と推定され、 $\tau_0 = 2.1 \times 10^{-10} \text{ sec}$ となる。我々の測定温度領域では $\tau_{\text{C2}} \gg \tau_{\text{C3}}$ が期待される。また $\omega_{\text{C3}} \ll 1$ ならば (1) 式は $T_1^{-1} = \frac{3}{10} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{R^6} \left[\frac{3}{4} \times 5 \tau_{\text{C3}} + K_2 B(\tau_{\text{C2}}) \right]$ となる。ここで、 $\omega_{\text{C2}} > 1 > \omega_{\text{C3}}$, かつ $\omega^2 \tau_{\text{C3}} \tau_{\text{C2}} > 1$ の時は、 $B(\tau_{\text{C2}}) \sim 2/\omega^2 \tau_{\text{C2}} < 2\tau_{\text{C3}}$ だから $T_1^{-1} \approx \frac{3}{10} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{R^6} \frac{15}{4} \tau_{\text{C3}}$ 。この場合が低温相で観測されていると思われる。一方、 $1 > \omega_{\text{C2}} > \omega_{\text{C3}}$ の時は $T_1^{-1} \approx \frac{3}{10} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{R^6} \times 5 K_2 \tau_{\text{C2}}$ となり、これが高温相の状況であろう。転移点で τ_{C2} が $1 < \omega_{\text{C2}}$ から $\omega_{\text{C2}} < 1$ へ変化していると思われる。DMS, DMSO, acetone に対する ΔE , τ_0 を表に示した。

	ΔE	τ_0
DMSO	3.23 kcal/mol	$4.11 \times 10^{-13} \text{ sec}$
	4.60	1.84
DMS	3.88	2.58
acetone	1.81 (高温相)	
	1.22 (低温相)	

(阪大理) 千原秀昭 ○長谷部亨 曾田 元

序 比較的球形に近い分子の結晶は、融解の前駆段階として柔粘性結晶相をともなう場合が多い。典型的例は $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ である。この相では、分子全体の回転とともに自己拡散も激しく融解のエントロピーが極度に小さく、かなり液体に近い性格をもっている。 CH_3 基の回転、分子全体の回転、さうに自己拡散など結晶中の disorder が実現されてゆく過程は相転移の dynamics を担う分子間相互作用の特質を反映しており興味深い。我々は、 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ と同型で大きさの異なる球形分子 $\text{X}(\text{CH}_3)_4$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) の結晶をとりあげ、今回は $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ [TMS と略す] について報告する。

実験と結果 試料は Merck 社製 NMR 較正用試料を3回真空蒸留を行ない、ガスクロマトグラフで純度を確認した後 10 mm φ のガラス管に真空中で封じ込んだものである。

(i) DTA 初めに示差熱測定により試料の熱処理の効果、相関係を明らかにした。試料の温度を 0.3 K/分程度の速さで下げていくと 166K 付近 (I) および 158K (II) で発熱し 77K まで熱異常は観測されない。77K から温度をあげると 114K 付近 (III) で発熱を示し 174K で融解の吸熱 (VI) を示す [Run 1]。室温から温度を下げてゆき I, II の発熱ピークをすぎると 130K 付近から温度をあげると 171K で融解の吸熱 (V) を示す [Run 2]。又室温からピーク I をすぎ、ピーク II に至る直前に温度をあげると 166K で融解の吸熱 (IV) を示す [Run 3]。以上の結果を図1にまとめて示した。すなわち、冷却方向では 166K で液体から α 相に移り、次いで 158K で β 相 (不安定相) に移る。急冷した β 相の温度をゆっくりあげてゆくと 114K 付近で γ 相 (安定相) に移る。ピーク IV (166K), V (171K), VI (174K) は各々 α, β, γ 相の融点である。新たに α 相が見出され、TMS が3つの結晶相をもつことが明らかになった。既に報告されている比熱測定および NMR 測定結果の解釈における不一致は表1に示したように異なった相を観測した事によるものである。

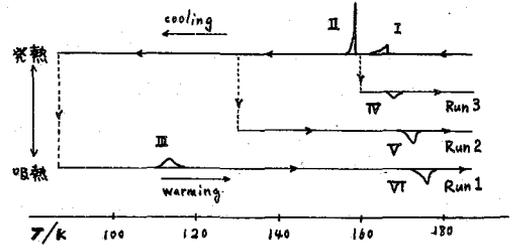


図1 DTA の結果

(ii) 線幅 (ΔH), 二次モーメント (ΔH^2) とスピン格子緩和時間 (T_1) 各相における吸収線形, T_1 の温度変化は, (i) で明らかにした熱処理に基づいて測定した。線形の測定は, Robinson型発振検波器を用い 22K ~ 融点直上まで, T_1 の測定は $180^\circ - 90^\circ$ パルス法を用い共鳴周波数 10MHz で 77K ~ 280K まで測定した。結果を図2, 3, 4, 5に示した。β, γ 相ともに温度上昇にともなう二段階の尖鋭化を起す。50K 付近で両相ともに一段目の尖鋭化を起し $\Delta H^2 = 11 \text{ G}^2$ から 9 G^2 となる。次いで β 相では 130K, γ 相では 147K で二段目の尖鋭化を起し, $\Delta H^2 = 0.8 \text{ G}^2$ となる。粉末試料に対する ΔH^2 の計算値は, 運動の凍結している状態では $30.4 \pm 2 \text{ G}^2$,

我々の結果	Aston (1) Shinoda (2)	Smith (3)	Albert (4)
α		"α"	
β	"α"	"β"	
γ	"β"		"β"

表1

ちほろひであき・はせでとおる・そだげん

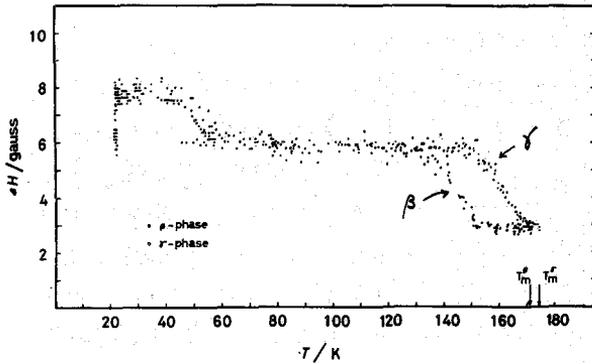


図2 ΔH の温度変化 (β, γ 相)

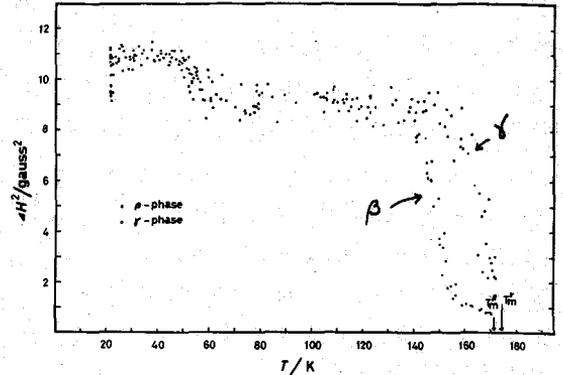


図3 ΔH^2 の温度変化 (β, γ 相)

CH_3 基が十分速く回転すると $9.6 \pm 1 \text{ G}^2$, さきこに分子全体の回転が十分速くなる (分子内相互作用の寄与はゼロになるから) $\sim 1 \text{ G}^2$ となる。従って、低温側の尖鋭化は、 CH_3 基の回転によるものであり、高温側は、分子全体の回転によるものである。45K以下における ΔH^2 の計算値と実測値の違いはあとで論ずる。 β, γ 相における T_1 の温度変化には各々 154K および 167K で極大を示し、低温側では CH_3 基の回転、高温側では分子全体の回転が緩和を担っている。 β, γ 相における CH_3 基の回転状態のわずかな相違が T_1 の温度変化では明らかになっている。この二種の運動が T_1 に及ぼす効果は、運動の相関時間が三桁以上異なるから、二つの運動を独立に扱って議論できる。 CH_3 基の回転が担うスピン-格子緩和時間 T_{1, CH_3} は、先に報告した⁽⁵⁾ 一軸性回転の表式を用いると、

$$T_{1, \text{CH}_3}^{-1} = \frac{9}{20} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} B(\tau_{c1}) \dots (1) \quad B(\tau_c) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \dots (2)$$

となる。 r は CH_3 基内の H-H 間距離である。 $\tau_{c1} = \frac{3}{2} \omega_{c1}^{-1}$ (ω_{c1} : CH_3 基の jumping rate)。分子全体の等方的回転が緩和を担う温度領域では、分子の回転と較べて CH_3 基の軸性回転は十分速いから $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ 間の双極子相互作用が緩和機構を担う。従って、 CH_3 基の三つの陽子はその重心に集中しているとみなすと、分子全体の等方的回転による緩和時間 $T_{1, \text{分子}}$ の表式は、

$$T_{1, \text{分子}}^{-1} = \frac{27}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{R^6} B(\tau_{c2}) \dots (3)$$

となる。 τ_{c2} は分子全体の回転の相関時間、 R は CH_3 基の重心間の距離である。 τ_{c1}, τ_{c2} の温度変化に Arrhenius 型、 $\tau_c = \tau_0 \exp(E/RT)$ を仮定し、 β, γ 相における各モード

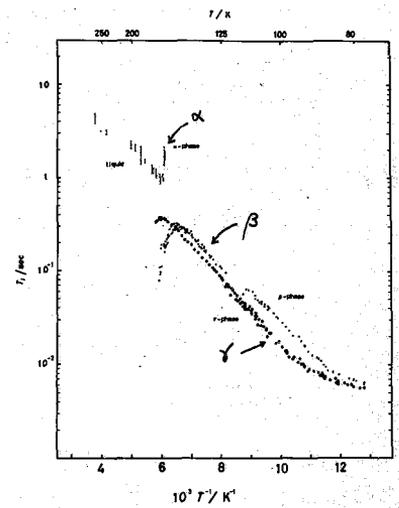


図4 T_1 の温度変化

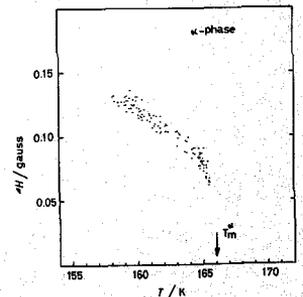


図5 ΔH の温度変化 (α 相)

に対する E , τ_0 を求め表2に示した。ここで両相における T_1 極小値として $T_{1, \min} = 5.7 \text{ ms}$ を用いた。これは CH_3 基の回転による双極子相互作用のゆがみの部分 $= 22.0 \text{ G}^2$ に相当し、計算値 $(30.4 \pm 2) \times \frac{3}{4} = 22.8 \pm 1.5 \text{ G}^2$ と一致している。分子全体の回転に対する束縛ポテンシャルは $\omega\tau_0 \gg 1$ だから、 $T_{1, \text{分子}}^{-1} = T_{1, \text{obs}}^{-1} - T_{1, \text{CH}_3}^{-1}$ [$T_{1, \text{obs}}$ は実測の緩和時間]の $1/T$ に対する勾配から求めた。 α 相では、 T_1 は β, γ 相よりも著しく長く、又線形は非常に鋭く ΔH は $136 \text{ mG} \sim 65 \text{ mG}$ まで徐々に減少し融解に達する。これは分子全体の速い等方的回転に加えて自己拡散が励起されてゆく過程を示している。 $\Delta H \propto T_2^{-1} \propto \tau_0$ から求めた自己拡散の活性化エネルギーは、 $E_{\text{diff}} = 3.9 \pm 1 \text{ Kcal/mol}$ である。 α 相は、柔軟性結晶相と思われる。

表2

	α 相		β 相		γ 相	
	exptl.	ref.	exptl.	ref.	exptl.	ref.
E_{diff} Kcal/mol	3.9 ± 1	6.15 ± 0.44 ⁽³⁾				
τ_0 sec		$10^{-14} \sim 10^{-13}$				
$E_{\text{分子}}$ Kcal/mol			9.8 ± 1	7.23 ± 0.40 ⁽³⁾		8.7 ± 0.5 ⁽⁴⁾
τ_0 sec				1.71×10^{-16} ⁽³⁾		$(4.5 \pm 0.3) \times 10^{-17}$ ⁽⁴⁾
E_{CH_3} Kcal/mol			1.38 ± 0.03		1.63 ± 0.08	1.3 ± 0.2 ⁽¹⁾ 1.57 ± 0.08 ⁽⁴⁾
τ_0 sec			$(9.1 \pm 1) \times 10^{-13}$		$(4.5 \pm 1) \times 10^{-13}$	$(4.5 \pm 0.3) \times 10^{-13}$ ⁽⁴⁾

β, γ 相において、 45 K 以下における ΔH^2 の実測値 11 G^2 は、計算値 $30.4 \pm 2 \text{ G}^2$ よりも非常に小さい。また図2, 3に示した 22 K における ΔH , ΔH^2 の測定値の分散 $6 \text{ G} \sim 8 \text{ G}$, $9 \text{ G}^2 \sim 11 \text{ G}^2$ は測定誤差によるバラツキではない。温度を 22 K まで急冷すると $\Delta H \sim 6 \text{ G}$, $\Delta H^2 \sim 9 \text{ G}^2$ となり $3 \sim 4$ 時間経過する間に時間と共に徐々に $\Delta H \sim 8 \text{ G}$, $\Delta H^2 \sim 11 \text{ G}^2$ に増加する。この現象の説明に、徐々に CH_3 基のトンネル回転によるエネルギー準位交差のためと考えている。トンネル効果を考慮した粗い見積りから $\Delta H^2 \sim 13 \text{ G}^2$ となった。

参考文献

- (1) J.G. Aston et al. J. Am. Chem. Soc. 63, 2343 (1941)
- (2) T. Shinoda et al. Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 48 (1973)
- (3) G.W. Smith J. Chem. Phys. 42, 4229 (1965)
- (4) S. Albert et al. J. Chem. Phys. 57, 2641 (1972)
- (5) 曾田, 4原 化学会第26巻季年会 (1972)

(阪大・産研) ○坂口 浩志・桐山 秀子・北浜 克熙・森崎 弘

1. 序論

著者等は前回 NMR 討論会に於て多沃化テトラメチルアンモニウム, $N(CH_3)_4I_n$ (以下 TMAI_n と略す, $n=1, 3, 5$), についてパルス NMR 法による核磁気緩和と固体内分子運動研究の報告を行なった。このうち TMAI₃ についてはその結晶構造がそれまで明らかでなかつたので実験結果を充分解析, 議論できなかつた。今回本物質の結晶構造解析を行なうことができたのでこの構造から得られた知見とパルス NMR 法の実験結果を使って本物質の核磁気緩和と固体内分子運動について報告する。

2. 実験

2-1) 結晶構造解析について

TMAI₃ の薄片状の単結晶を X 線カメラで結晶軸を決め, 四軸型自動回折計で室温での回折データを集めた。パターン合成でまず I 原子の位置を定め, 更に D-合成を用いてテトラメチルアンモニウムイオンの位置を決めた。その後, 最小二乗法によって原子座標の精密化を行なった。この結晶は斜方晶系に属し, 空間群は $P_{2121} - D_{2h}^{10}$ である。原点は対称心, $z = \frac{1}{2}$ のところに鏡面が存在し, 単位胞に 4 個の分子が含まれる。格子定数, 原子座標, 主な原子間距離を表 I に, 結晶構造の一部を図 1 に与えた。TMAI₃ は I(1), I(2), I(3), I(4), I(1'), I(2')

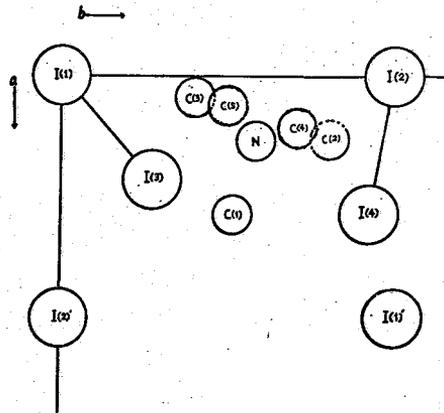


図 1. $N(CH_3)_4I_3$ の結晶構造 (c 軸投影)

I(3), I(4), I(1'), I(2') に囲まれたあき間にあり, N, C(1) は鏡面にのっており, C(2), C(3) についてはそれぞれ 2 つの配置が可能である。C(4), C(5) はその可能な位置を示す。

表 1. $a = 10.080 \text{ \AA}$ $b = 14.120 \text{ \AA}$ $c = 8.254 \text{ \AA}$

Atom	x	y	z	主な原子間距離 (Å)			
I(1)	.0	.0	.0	I(1)-I(3)	2.88	I(2)-I(4)	2.92
I(2)	.0	.5000	.0	N - I(1)	4.74	N - I(2)	5.00
I(3)	.2135	.1358	.0	N - C(1)	1.58	N - C(2)	1.58
I(4)	.2844	.4622	.0	N - C(3)	1.59	N - C(4)	1.58
N	.1387	.2914	.5000	N - C(5)	1.63		
C(1)	.2389	.2574	.5000				
C(2)	.1300	.4030	.5000				
C(3)	.0456	.2004	.5000				
C(4)	.1088	.3523	.6560				
C(5)	.0602	.2471	.6560				

○さかぐちひろし・きりやまひでこ・きたはまかつき・もりさきひろし

2-2) パルス法 NMR の実験

TMAI₃の試料は外径 8 mm のガラス管に封入し、シリンドリカルプローブを用いて液体窒素中に浸し、ヒーター電流をコントロールして温度を保ち、銅-コンスタン熱電対を使って 200 K-95 K の範囲で T_1 , $T_{1\rho}$ を測定した。測定周波数は T_1 , $T_{1\rho}$ とともに 60 MHz で、 $T_{1\rho}$ の際の H_2 は 16 G である。 T_1 は 180°- τ -90°法、 $T_{1\rho}$ は Look と Lowe の方法によった。

3. 実験結果

パルス法 NMR の実験結果は図 2 に示す。 T_1 についてはその温度依存性は前回とほとんど変わらず、低温部分は 154 K から 105 K までほとんど直線的である。しかし観測された T_1 の極小値は一つであるが、その温度依存性は今回の低温側の測定でより非対称が明らかになった。また、 $T_{1\rho}$ は 120 K 付近に一つの極小値が観測され、図 2 からわかるように T_1 より広がりを生じた。

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 軸のまわ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これまで考えられている。そしてこのような運動に対して T_1 , $T_{1\rho}$ は次の式で与えられている。

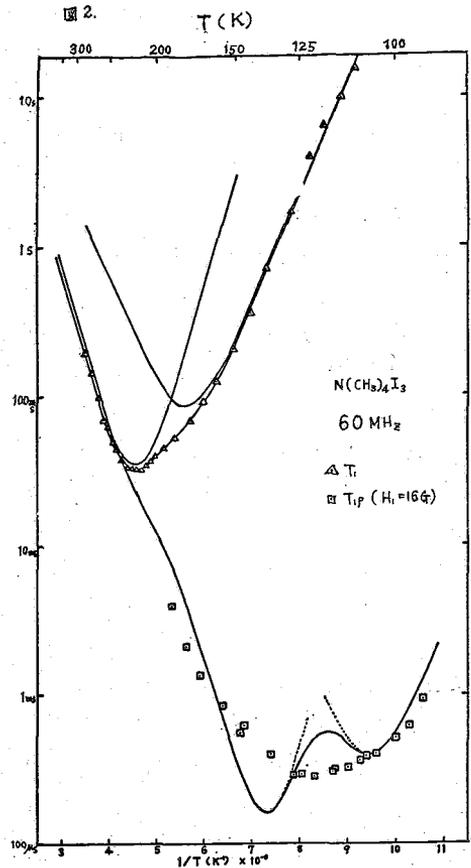
$$\frac{1}{T_1} = \frac{K}{\omega_0} \left[\frac{\omega_0 \tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\omega_0 \tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right]$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{K}{\omega_0} \left[\frac{3}{2} \frac{\omega_0 \tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{5}{2} \frac{\omega_0 \tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{\omega_0 \tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right]$$

K は 2 次モーメントに関係した定数、 ω_0 は共鳴周波数、 $\omega_1 = \gamma_n H_2$ 、 τ_c は運動の相関時間で熱的に励起された運動として次の Arrhenius の式を用いた。

$$\tau_c = \tau_{c0} \exp(E_a/RT)$$

図 2 からわかるように TMAI₃ の T_1 は 216 K 付近に一つの極小値を持つが、 T_1 の温度依存性は非対称であるから唯一種類の運動に帰することはできない。前回著者等は二種類の運動による緩和機構を予想し、その分離を試みて低温側、高温側両方の運動の緩和の因子を計算した。その際本物質の結晶構造が明らかでなかつたので計算結果は他の TMA 塩と比較することとしてみたが、今回構造解析を行なうことにより TMA イオンの周囲の陰イオンの配置、



陰イオンからの距離, C-N 距離等のデータを得たので, 以前の定常法 NMR による 2 次モーメントの結果も考慮して結果を検討した。

今回もまた分離した二種類の緩和機構のうち, 高温側を TMA イオンの再配向による緩和とし, 低温側は他の TMA 塩^{*}に比

べて T_1 の極小値が 60 MHz でもかなり低い温度で観測されたので, メチル基の回転による緩和に帰属した。

C-H 距離, 及び C-N 距離をそれぞれ, 1.1 Å, 1.58 Å として K_1, K_2 を計算し, また観測した T_1 の分離から K_1', K_2' を決めた。その結果は活性化エネルギー E_a , τ_0 と共に表 2 に与えた。

	低温側運動 (CH ₃ 基の回転)				高温側運動 (TMAイオンの再配向)			
	K_1 10 ⁹ sec ⁻¹	K_1'	E_a (kcal/mol)	τ_0 10 ¹³ sec	K_2 10 ⁹ sec ⁻¹	K_2'	E_a kcal/mol	τ_0 10 ⁻¹³ sec
N(CH ₃) ₄ I ₃	7.6	3.0	3.4	7.4	4.0	7.2	5.5	50
*N(CH ₃) ₄ I	8.05	8.4	5.5	3.0	4.61	3.85	11.0	0.8
*N(CH ₃) ₄ Br	8.05	10.0	5.4	1.7	4.61	3.07	11.5	3.4
*N(CH ₃) ₄ Cl	8.05	6.3	6.7	0.66	4.61	3.7	8.8	11.1

K_1', K_2' から T_{1p} を計算し, 理論曲線をプロットして図 2 の合成曲線を得た。低温側は観測結果とほぼ一致しているが, 合成曲線は 2 つの極小値をもつのに対し, 観測結果は一つの極小値しかない。表 2 で高温側の E_a が他の TMA イオンの場合と比べて小さいのは, 最も近い陰イオンと N 原子の距離が 4.7 Å ほどあり, TMA イオンの半径 ~ 2 Å, I 原子の半径 1.44 Å を考慮すると TMA イオンは充分容易に動き得ることから考えてそれほど結果は矛盾しない。メチル基の回転についても E_a はやや小さく, 2 次モーメントの値から考察して, この帰属も定性的に無理ではないと思われる。しかし, T_{1p} との関係において理論計算と観測結果がもう一つ充分でないので, 運動による緩和も 2 種類だけとは断言できない。更に良く合うモデルを考えて解析を進めるつもりである。

文献

- * Gutowsky et al : J. Chem. Phys. 56 3672 (1972)
- 桐山良一他 : 第 11 回 NMR 討論会講演要旨集 (1972)

(阪大産研) 毛利文仁 桐山秀子 桐山良一

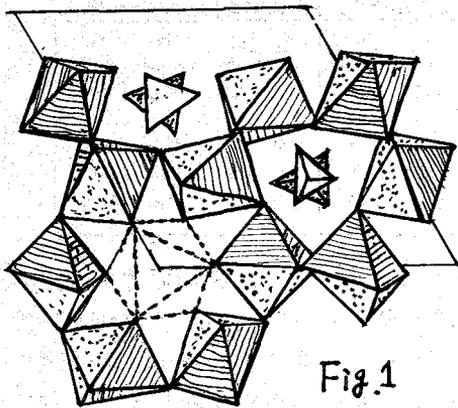


Fig. 1
[0001] 投影図 Ref. 1)
空間群 D_{3d}^5-P3c1

【言者言】 オルトリン酸ナトリウム12水和物は $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O \cdot (NaOH)_{0-0.25}$ で示される不定比化合物であり、近年 X 線による精密構造解析がなされた (Fig. 1)。結晶構造の骨組は $[Na(H_2O)_4]^+$ の組成に相当する八面体が二次元的に連なってできた層より成り、C 軸方向にトンネルが形成され過剰の NaOH は、 Na^+ 、 OH^- としてトンネル内に系統的に分布している。非等価な水分子 4 個のうち、2 個は水素結合で結ばれ、その水素の位置は Na^+ 、 OH^- の占有状態に依存しており、disorder である。一方 10 分子程度の多くの結晶水を持つアルカリ金属の酸素酸塩では、ほとんどナトリウム塩に限られるが本物質もその一つ

である。この物質の不定比性、および Na^+ と水との結合性を NMR によって研究した結果を報告する。**【試料】** 市販特級品を蒸留水より再結晶した。 ^{23}Na 共鳴に用いた単結晶は冷却法により約 4 か月かけて育成した ($0.6cm^2 \times 1cm$)。また母液の pH を調節して過剰の NaOH の多いものと少ないものを作り (母液の pH はそれぞれ 13.5, 11.5, 25°C)。その粉末を $-180^\circ C$ 付近での二次モメントの比較に用いた。この二種の試料がいずれも $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ であることは、肉眼、及び粉末 X 線回折で確かめた。再結晶試料中の NaOH を分析した結果、 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ の 1 式量当り 0.19 モルであった。なお、そのままの母液 (pH=13) から透明な単結晶を得るのは至難であるが、NaOH を加えて pH=13.3~13.5 にすると比較的容易になることを見出した。室温では風解性である。**【測定法】** ^{23}Na 共鳴、及び $-180 \sim -170^\circ C$ の 1H 共鳴では Varian の核誘導型検出器、 $-160^\circ C \sim$ 室温では自家製 PKW 型検出器パルス法の実験には Bruker のスペクトロメータを用いた。 ^{23}Na 共鳴の回転パターンは Volkoff の方法で解析し、 T_1 は $180^\circ - \tau - 90^\circ$ 法によって測定した。

【結果・ ^{23}Na 共鳴】 C 軸回転パターンを Fig. 2 に示す。観測された共鳴線の数と回転パターンの対称性は結晶学的データと一致し、すべての Na 原子は等価であることを確認した。但し Fig. 2 の中の水平系で示されるシグナルは、過剰分の ^{23}Na (3 軸上にある) かと思われたが、強度が大きすぎること、 α 軸回転パターンに現われるべき曲線が現われなかったことから考えて過剰の ^{23}Na のシグナルであるとは速断できず、目下正体不明である。なお側線の強度はきわめて小さく、回転パターンを描くことは困難であ

もうりふみひと・きりやまひてこ・きりやまりよういち

った。電場勾配テンソルのすべての成分を求めるには、一般には三軸の回転が必要であるが本物質では対称性により2軸で十分であるからC軸の他にA軸の回転も行った。核四極子結合定数、 e^2qQ/h 、非対称定数 η 、及び、テンソル主軸と結晶軸との間の方向余弦を次に示す。

$$e^2qQ/h = 1.59 \text{ MHz} \quad \eta = 0.50$$

方向余弦

主軸 \ 結晶軸	a	c	[210]
x	± 0.1453	± 0.9894	∓ 0.0006
y	∓ 0.9895	± 0.1452	∓ 0.0030
z	± 0.0121	∓ 0.0068	± 0.9999

考察 e^2qQ/h , η の値は共に大きい。粉末の吸収線の中心系 ($m = \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$) からの概算値はこれに一致した。方向余弦は電場勾配テンソルの主軸が、ほとんど結晶軸に平行であることを示す。すべての $\text{Na}-(\text{H}_2\text{O})_6$

八面体は等価なので、電場勾配の主軸と、八面体の空間的配向とは直ちに結びつけられ、3つの主軸は正八面体としての、3つの体対角線にほぼ平行であることがわかる。 e^2qQ/h の値が大きいのは $\text{Na}-(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体のひずみが大きいためであろう。例えば、ホウ砂²⁾ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の場合には、 $\text{Na}-(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体はほぼ "regular" であって、 ^{23}Na の e^2qQ/h は 849, および 541 KHz と報告されており、本物質のそれよりはるかに小さい。次に簡単な点電荷模型で、 Na^+ の site の電場勾配を見積りしてみる。 Na^+ の反しゃへい定数 $\gamma_\infty = -4.53$ を用い 3) $f_{\text{lattice, obs.}} = f_{\text{obs.}} / (1 - \gamma_\infty)$ より求めた $f_{\text{lat, obs.}}$ は 3.6×10^{13} esu となる。一方 Na^+ の電荷を 0 とするような正八面体モデルにもとづいて $f_{\text{lat, calc.}} = 3.2 \times 10^{13}$ が得られ、他方完全なイオンモデルからは $f_{\text{lat, calc.}} = 7.7 \times 10^{13}$ を得た。これらの値は $\text{Na}_2\text{MPO}_4^{4)}$ (スピネル型構造) に対する実測値 7.52×10^{13} , およびイオンモデルによる計算値 12.9×10^{13} と比較されよう。上記 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ に対する計算は、酸素原子の分極と八面体のひずみを無視した粗いものであるが、完全なイオンモデルの方が実際の姿よりかけ離れているように思える。構造において角度 $\angle \text{Na}-\text{O}-\text{H}$ ($100 \sim 110^\circ$) が四面体角に近いことはこの考之を支持している。

結果: ^1H 共鳴 二次モーメント $\langle \Delta H^2 \rangle$ 及びスピン格子緩和時間 T_1 の温度変化を図3, 4に示した。 $\langle \Delta H^2 \rangle$ の最大値は、 NaOH を更に追加した試料としていない試料とは同じ値を与え 32.2 G^2 , NaOH を少なくした試料で 36 G^2 である。また

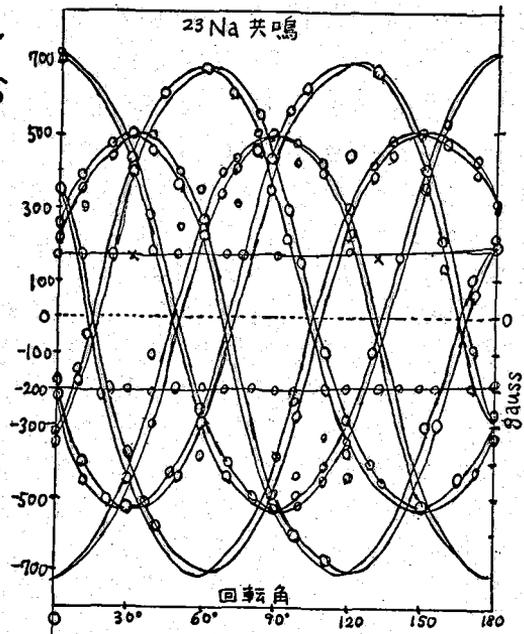
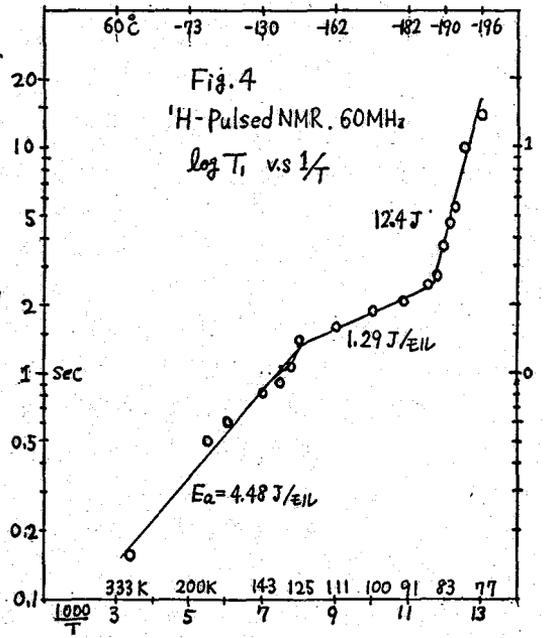
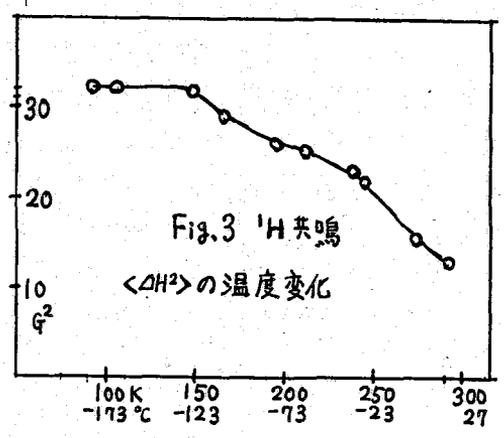


Fig. 2 C軸回転パターン
 $H_0 = 10000 \text{ G}$ $\nu_0 = 11.261 \text{ MHz}$
 Temp. 24°C

微分吸収曲線はNaOHの多いものの方がわずかに外側に振れている。
 X線構造解析によって6個のH原子の位置は推定されている。残り2つのH原子に関して適当なモデルを与えて $\langle \Delta H^2 \rangle$ を計算すると31.7 G²となり実験値とほぼ一致する。Ti-min.とTipの観測を未だ行っていないが $\langle \Delta H^2 \rangle$ の減少の様子や、Tiの温度変化等から考えて、X線で求められた水分子のdisorderは静的な統計分布ではなく、運動にもとづくものと思われる。CW法NMRのとき、 H_1 を1.5倍に上げるとNaOHの多いものの $\langle \Delta H^2 \rangle$ は全くかわらないのに、少ない方のそれは40 G²にもなる。したがって $\langle \Delta H^2 \rangle = 36 \text{ G}^2$ の値はsaturation broadeningによるものと思われ、緩和機構には不定比性の原因になっている過剰のNaOHが大きく寄与しているようである。



- 1) E. Tillmans and W.H. Baur, Acta Cryst. (1971), B27, 2124.
- 2) H.E. Petch and K.S. Pennington, J. Chem. Phys. 36, 1216 (1962)
- 3) M.H. Cohen and F. Reif, "Solid State physics", 5, 350 (1957)
- 4) G.F. Lynch and S.L. Segel, Can. J. physics, 50, 567 (1972)

(阪大産研) ○桐山良一, 松本伸一, 若野 茂, 浅井 彪

緒言: 我々は単一水酸化物 $In(OH)_3$ と錯基 $[Sn(OH)_6]^{2-}$ 形成の傾向が認められる複水酸化物 $Mg_3Sn(OH)_6$ について CW 及びパルス NMR 法による研究を行い, 既にその成果を報告した.¹⁻³⁾ 今回は上記化合物と基本的に同じ結晶構造を有し, 錯基 $[Sb(OH)_6]^-$ を含む化合物 $NaSb(OH)_6$ をとりあけて, 結晶構造の精密化を行うと共に CW 及びパルス NMR 法による研究を行った. これらの結果を総合して結晶化学の立場から比較・検討を加える.

実験と結果: KOH アルカリ性の $KSb(OH)_6$ 水溶液に $NaCl$ 水溶液を加え, 生じた白色沈澱を分別後メタノールで洗滌し, 乾燥した. 生成物は粉末 X 線回折法, IR, TG, DTA 等により同定した.

結晶構造の精密化には $MoK\alpha$ 線, 理学電機 4 軸自動回折計により, 独立な 463 個の反射強さを得た. 常法で解析, 精密化を行い, 最終的に $R=0.068$ の構造を得た (図 1). 主な原子間距離は $Sb-O=1.974, 1.982, 2.002$; $Na-O=2.388, 2.395, 2.404$ (± 0.007) Å である. 水素原子の位置は見出し得なかったため, $O\cdots O$ 距離, $Sb-O\cdots O$ の角度をもとに水素結合モデルを推定した (図 2 (C)).

NMR の測定には, 上記試料を更に真空下 $120^\circ C$ で加熱乾燥した上で用いた. CW 法には PKW 型検出器を使用し, 22 MHz で 77-400 K の範囲で測定した. 吸収線形は単一ピークであるが, 140 K より高温では bulk の OH に基づくスペクトルに重複して, 吸蔵水の尖鋭化したスペクトルが観測された. $\langle \Delta H^2 \rangle$ は室温までほぼ一定であり, 値は $9 G^2$ (305 K) である. パルス法には Bruker 322 S スペクトロメータを使用し, 45 MHz (80-370 K) 及び 13 MHz (160-340 K) で $90^\circ-90^\circ$ 及び $180^\circ-90^\circ$ 法を併用して T_2 を測定した (図 3). 150 K にクニックが見られ, それぞれの直線の勾配から求めた活性化エネルギーは 0.47 及び 0.98 kcal/mol である.

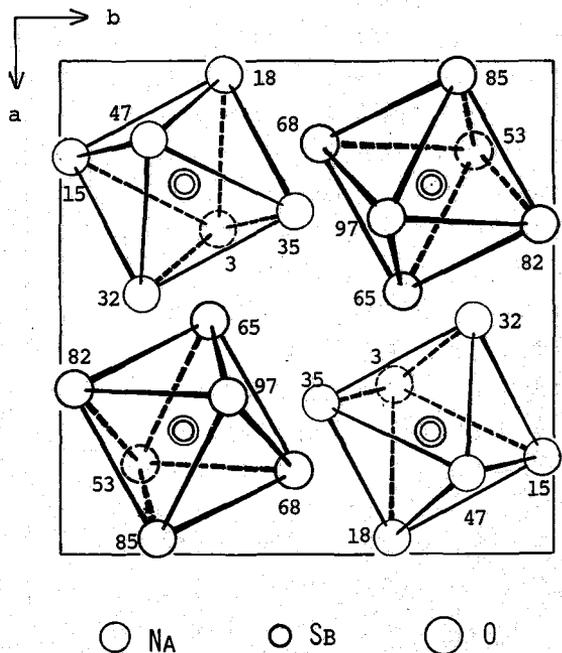


図 1. $NaSb(OH)_6$ の結晶構造. 酸素原子に対する数字は Z-パラメータ. 金属原子はいずれも $\pm 1/4$ の高さに位置する.

きりやまりやういち・まつもとしんいち・わかしのげる・あさいたけし

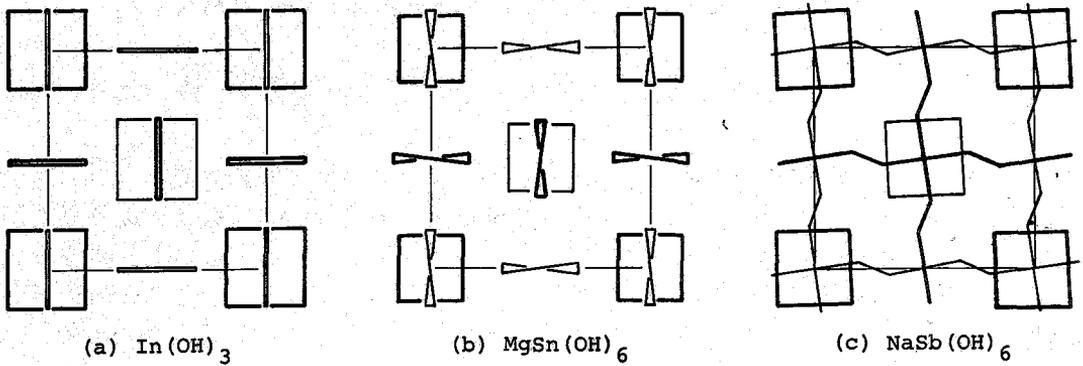


図2. c軸方向から見た水素結合の連なり方 (模式図)

考察: 水素原子を除く結晶構造は基本的に $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ と同じである。NMRの吸収線形, $\langle \Delta H^2 \rangle$ の値から水素原子は水酸基として存在することばかりである。 ν_{OH} が $3400, 3200 \text{ cm}^{-1}$ に見られるので, 錯基 $[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 内の水素原子は隣接する錯基の水素原子との間で水素結合をしてると考えられる。 $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{Mg-Sn}(\text{OH})_6$ では4OHからなる環状の水素結合があり, 各O...O上の2 sitesに水素原子が統計分布していることが, 十数個の粉末中性子回折強度をもとに結論されている。一方 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ でも同じ環状の水素結合の連なり (O...O = 2.785 \AA) が見られるが, その他にa, b軸方向に連なるジカザカ鎖状の水素結合 (O...O = $2.735, 2.877, 3.146 \text{ \AA}$) が存在する。 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ についても統計構造を仮定すれば $\langle \Delta H^2 \rangle = 9.0 \text{ G}^2$ と計算され, 実測値と良く一致する。しかし $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ においては $\text{In}(\text{OH})_3$ 等の場

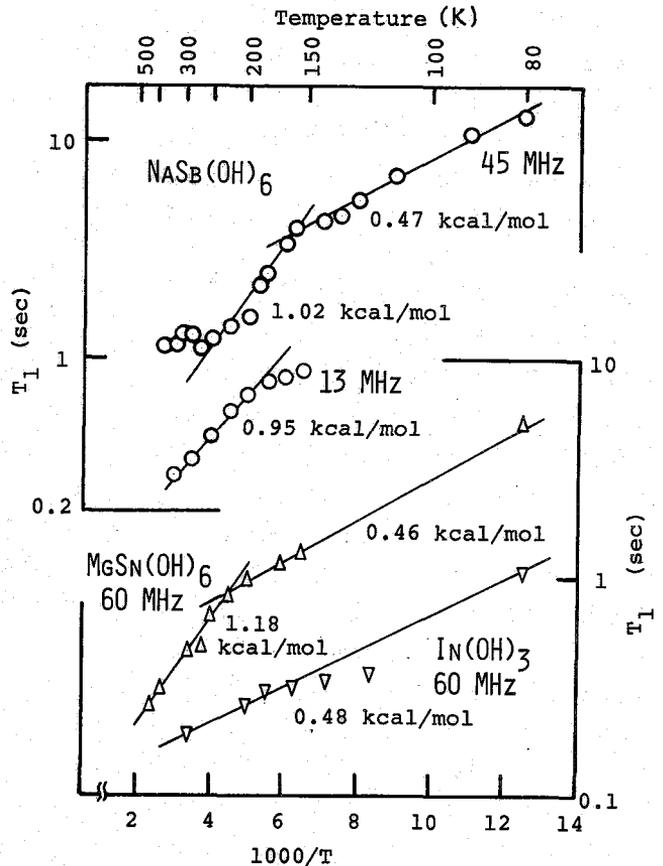


図3. T_1 の温度変化

合と異なり、少なくとも環状水素結合をば可水素原子に対して秩序構造を仮定しても、 δr や $\langle \Delta H^2 \rangle$ の値とは何れも矛盾しない。この点については差フーリエ合成で水素原子の位置を知る目的で、構造解析の精密化を更に進めている。

T_1 についても3化合物は同様の温度変化を示している。MgSn(OH)₆、NaSb(OH)₆には各々220, 150Kにクニックが認められる。これらの低温部及びIn(OH)₃の T_1 より求めた活性化エネルギーは0.46-0.48 kcal/mol, 高温部より得た値は1.18及び0.98 kcal/molであり、それぞれ同一のメカニズムによる緩和現象が支配している。いずれについても T_1 の極小が観測されたいため、メカニズムについて詳しいことは分らない。しかし活性化エネルギーが非常に小さいことから、O...O上の2 sites間を水素原子が移動する動的な構造は考えられず、したがってIn(OH)₃やMgSn(OH)₆に見られた統計構造は静的な乱れ構造の重ね合せと考えるべきである。NaSb(OH)₆についても、水素原子が統計分布しているならば、その構造も同様に解釈すべきである。

これらの化合物の系列において、 $\text{In}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ へと移行するにつれてMe-OHの結合には共有性が増し、結晶格子内においても錯基の性格が強まる。それと共に化学的性質も塩基性から両性、さらに酸性へと変化する。しかし δr やNMRの $\langle \Delta H^2 \rangle$ 及び T_1 から見る限り、結晶内のOH基の挙動に明確な差異は認められない。したがってこの系列においては、水素結合のエネルギーは相対的に小さく、静電的格子エネルギーが結晶構造を決めているのであり、OH基はこの場の中の平衡位置の周辺に限られた運動を許されているにすぎないと言える。

1) 桐山, 岩根, 西山, 桐山 日化才20年会要旨集 p. 142.

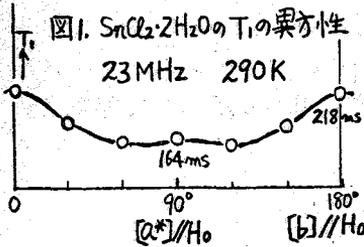
2) 桐山, 浅井, 桐山 日化才26春季年会要旨集 p. 233.

3) T. Asai, R. Kiriyama and G. Iwame, Acta Crystallogr., A28, S240 (1972).

(限大産研) O中村 宥 桐山秀子

[序] 第11回NMR討論会で $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の多結晶試料を用いたパルスNMRの実験結果を報告した。その際相転移点付近における核磁化のnon-exponential recoveryや、低温相の長い T_1 にいくぶんあいまいな点が残されていた。今回は、単結晶を用いてS/N比を向上せるとともに、その異方性についても信頼できるデータを得た。これらの結果にもとづいて水分子の運動を解析し報告する。

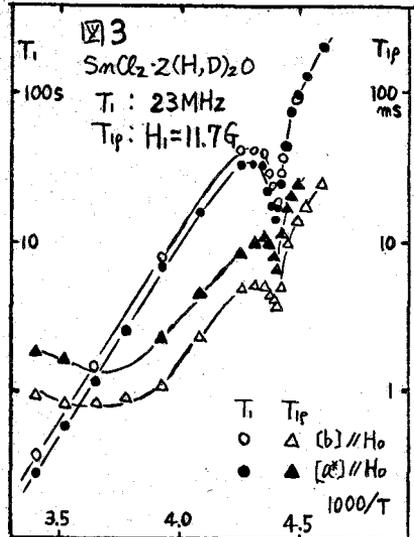
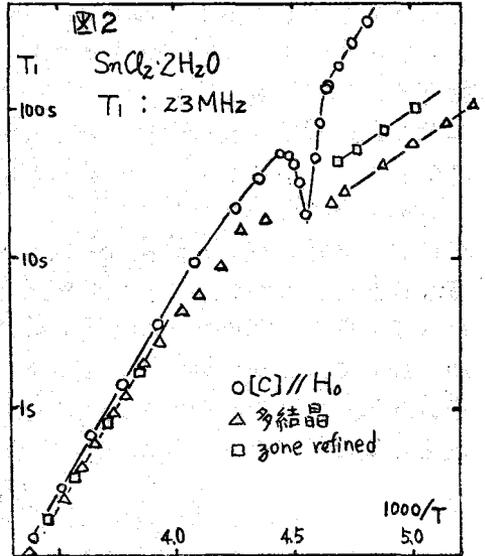
[実験] Bruker社製パルスNMR分光器(BK-3225)を用いて T_1 及び $T_{1\rho}$ の測定を、前回報告した多結晶、zone refineした純粋多結晶、及び $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2(\text{H},\text{D})_2\text{O}$ (50% H)の単結晶の試料についておこなった。



[結果] 単結晶の T_1 の異方性の結果を図1に示す。静磁場 H_0 を水分子層に平行にした時($[b]//H_0$)の T_1 は垂直にした時($[a^*]//H_0$)の T_1 の約1.3倍で、全測定温度領域で大

きな異方性は観測されなかった。zone refineした試料、しない試料及び単結晶($[c]//H_0$)の T_1 の実測値を図2に示す。高温相の T_1 はいずれの試料もほぼ等しいが、低温相においてはzone refineすると、約1.7倍長くなり、単結晶を用いるとさらに長くなり活性化エネルギーも異なる。これは常磁性イオンの影響ではなく、結晶生成の際にできた格子欠陥の運動が緩和に対して卓越しており、したがって室温付近でゆっくり成長させた単結晶はその寄与が小さくなったものと解釈した。さらに前回non-exponential recoveryが観測された相転移点付近に、今回は単結晶を用いることによりcritical slowing downの現象をはっきりと観測した。

次に $\text{SnCl}_2 \cdot 2(\text{H},\text{D})_2\text{O}$ の T_1 、 $T_{1\rho}$ の実験結果を図3に示す。 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の T_1 に比べると、異方性には



なかむらおさむ・きりやまひでこ

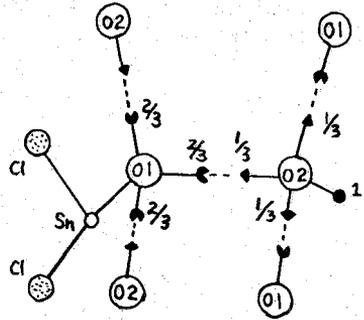
変化が観測されなかったが、全測定温度領域において約2倍になっていることがわかった。

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{obs.}} = A\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{H}_2\text{O}} + B\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{HDO}} + C\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{D}_2\text{O}} + D\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{分子間}}$$

とし、 $(1/T_1)_{\text{H}_2\text{O}}$ が大部分の緩和をになうものとするれば $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HDO}$ の平衡定数は、液体の水(室温)の場合と同様、4となることがわかった。また T_1 の異常減少の温度は上昇して、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ の相転移点の中間に位置し、DTAの結果と一致した。興味あることは、 T_1 と T_{1p} の異方性が逆転していることである。これは緩和をになう運動機構が少なくとも2種以上あることを示唆している。

【 T_1 の計算】緩和がプロトンの熱運動によるものとして T_1 の計算を試みた。わがわが先に行なったX線及び中性子による構造解析の結果をもとにして室温の重水素共鳴(DMR)の実験結果を解釈すると、図4に示すような確率でプロトンはそれぞれの酸素原子のまわりを飛び移るといふモデルが妥当である(束縛回転)。また水分子が水素結合で連なっているので、二次元の氷とみなして氷の場合と同様、diffusional jump も運動のモデルとして考えられる(束縛並進)。計算に際しては Barnal-Fowler の次の二つの条件を設定し、

図4. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 高温相の水素原子分布



1. 酸素原子のまわりには常に2つの水素原子が存在する。
2. 一つのO...O水素結合上には1つの水素原子をおく。

さらに、空間群を満たしながら運動すると仮定した。

緩和をになう運動のカスのタイプのモデルとして Bjerrum によって提唱された rotation defect と ionization defect が考えられる。rotation defect とは水分子が一つのO-H軸のまわりに 120° 回転し、その結果できるO-H...H-OとO...Oである。ionization defect とは一つの水分子のH⁺が水素結合を通してとなりの水分子に移り、その結果できるH₃O⁺とOH⁻である。 T_1 の計算にはこれらの defect の形成、分解のみを考慮に入れ、たとえばH₃O⁺の3回転のまわりの束縛回転等は、その状態を保つ時間が短いと仮定して無視した。

Haas は interstitial の分子も運動することを提唱しているが、今回はそれを考慮に入れなかった。

上に述べたモデルについて、原子座標は中性子構造解析の結果を用い、3Å以内のプロトン-プロトン間の相互作用を考慮に入れて T_1 を計算した。この範囲内の相互作用による緩和の割合は、実験=2次モーメントより推定すると全緩和の80%以上であろう。(b) // H₀ として以下に述べる方法に従って計算した。Bloembergenによれば、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2N} \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) [J_2(2\omega_0) + 2J_1(\omega_0)] \quad (1)$$

$$J_{1,2} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} K_{1,2}(t) dt \quad (2)$$

相関関数 $K^{(2)}(t)$ を次のように与える。

$$K^{(2)}(t) = \sum_{R, V} P(R, V_0, t) F_{ij}^{(2)}(R_0) F_{ij}^{(2)*}(R) f(R_0) \quad (3)$$

$$F_{ij}^{(1)} = \sin\theta \cos\theta \exp(-i\phi) / r^3 \quad (4)$$

$$F_{ij}^{(2)} = \sin^2\theta \exp(-2i\phi) / r^3 \quad (5)$$

$f(R_0)$: 初期条件

$P(R, V_0, t)$: $t=0$ でスピン j がスピン i に対して R_0 におり、 $t=t$ でスピン j がスピン i に対して R にいる確率

$$P(R, t) = P_1(R) \cdot P_2(t) = P_1(R) e^{-t/\tau_c} \text{ とする。}$$

T_1 の実験結果は $\omega_0^2 \tau_c \gg 1$ の領域しか観測されていない。低温近似での計算結果は 23 MHz の周波数に対し次のようになる。

$$\frac{1}{T_1} = 1.18 \times 10^{10} \times \left(0.359 \frac{1}{\omega_0^2 \tau_{c1}} + 0.866 \frac{1}{\omega_0^2 \tau_{c2}} + 0.126 \frac{1}{\omega_0^2 \tau_{c3}} + 0.510 \frac{1}{\omega_0^2 \tau_{c4}} \right)$$

回転
並進
rotation defect
ionization defect

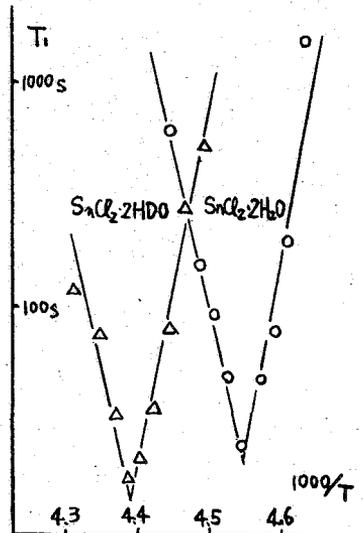
束縛回転に対応する $(T_1)_{\min}$ より計算した 300K の τ_{c1} は 3.0×10^{-7} sec であり、これを代入すると回転による T_1 は、1.46 sec. となる。実測値は 0.12 sec. で「まだよい一致とは言えない。並進の τ_{c2} は DMR の結果より 10^{-5} sec より長いことが明らかなのでこの部分の寄与は少ないとみなせる。

Bjerrum defect は τ_c の大きさによるが、 τ_{c1} と同程度ならばよい緩和機構であろう。

以上の計算の結果、高温相の緩和は、束縛回転によるものが大きく、それは Schottky defect 又は Bjerrum defect, Haas-type defect によって誘起される。11 kcal/mol という大きな活性化エネルギーは、氷の場合の 14 kcal/mol と比較して、格子欠陥形成のための活性化エネルギーと解釈できる。

図5には、相転移点付近の異常を、正常部分より差引いた残りを示してある。SnCl₂·2H₂O と SnCl₂·2HDO は、その温度が異なるだけなので同じ緩和機構を考えてよい。現在空間群を満さない運動をそのモデルとして考察を進めている。

図5. 転移点付近の異常



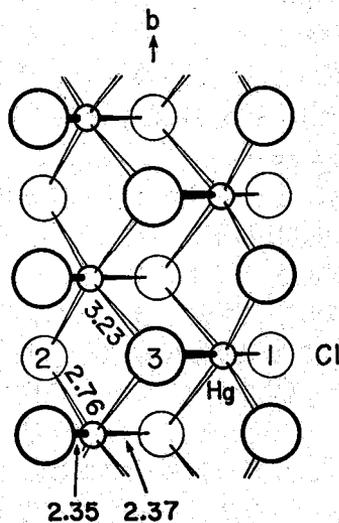
塩化水銀(Ⅱ)はハロゲン化アルカリと錯塩をつくるが、いくつかの物質についてX線結晶構造解析が行なわれた結果、結晶中に於ても気体状態で見られる $[\text{HgCl}_2]$ 分子に近い構造が保たれていることが明らかになった。本研究では表記の2物質について、X線構造解析、 ^{35}Cl -NQR、 ^1H -NMR等の実験により、結晶における $[\text{HgCl}_2]$ 分子の結合性と、分子とイオン間の相互作用を明らかにすることを試みた。

(実験) 錯塩はいづれも成分塩の混合水溶液よりb軸に発達した針状結晶として得られ、NQR、NMRの実験には99結晶試料を用いた。 $\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の単結晶構造解析は理学電機社製の自動4軸型回折強度計により、独立な875 α の反射強度を測定し、UNIXSのアロプログラムを用いて解析した。(Pnma or (Pna21) $a=8.727\text{\AA}$, $b=4.344$, $c=17.734$, $z=4$, $d_{\text{obs}}=3.366$, $R_2=9.3\%$) ^{35}Cl -NQRはDeanタイプのディテクターとロックインアンプを用いて測定した。 ^1H の定常法NMRはPKWタイプのディテクターによって、パルスNMRはBruker社製のスペクトロメーターBK322Sを用いて行なった。なおT₁の測定は180°- τ -90°法である。

(結果と考察) $\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造は1図に示すようにHgとClから成る二重鎖状構造で、アンモニウムイオンや水分子は鎖状構造の内において、これらを互いに結びつける役目を果している。結合距離からCl(1)とCl(3)から成る $[\text{HgCl}_2]$ 分子が存在し、Cl(2)と隣りのHg、イオニックなCl(2)とHgの相互作用により二重鎖状構造が形成されていることが明らかである。一方、ナトリウム塩のX線構造解析はすでに報告されており、これ等の結果から両者は非常によく似た結晶構造を有することが明らかになった。すなわち、ナトリウム塩のナトリウムを取り去り、1つの水分子の位置にアンモニウムイオンを置いたのがアンモニウム塩で、HgとClの二重鎖状構造はほとんど

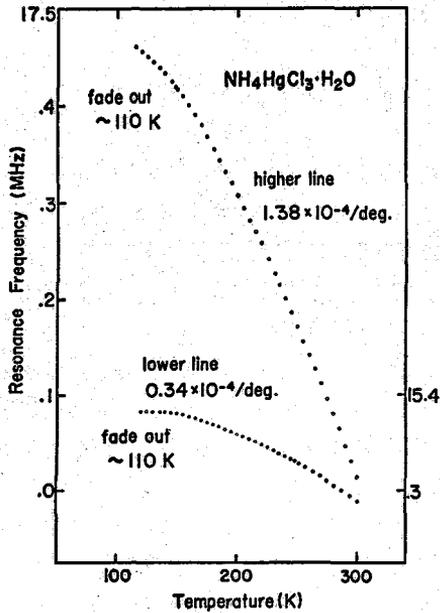
1表. $\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の原子座標

	X	Y	Z
Hg	0.5754(02)	0.25	0.4034(01)
Cl(1)	0.4154(12)	0.25	0.2951(04)
Cl(2)	0.7530(12)	0.75	0.3636(05)
Cl(3)	0.6603(12)	0.25	0.5299(05)
O	.0500(47)	0.25	0.4264(21)
N	0.3809(43)	0.25	0.8152(21)

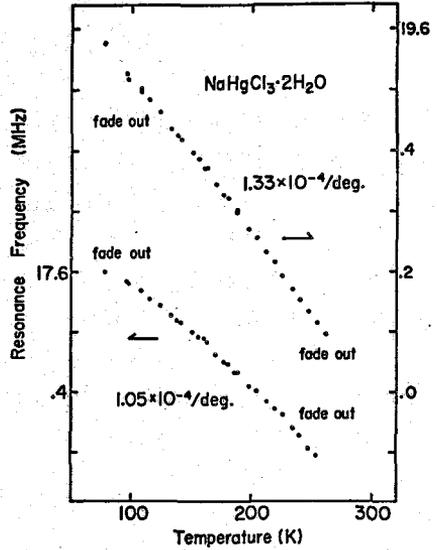


1図 HgとClの二重鎖状構造

○さぎさわけんしょう さりやまひでこ さりやまりょういち



2図 NH₄HgCl₃·H₂OのNQRの温度変化

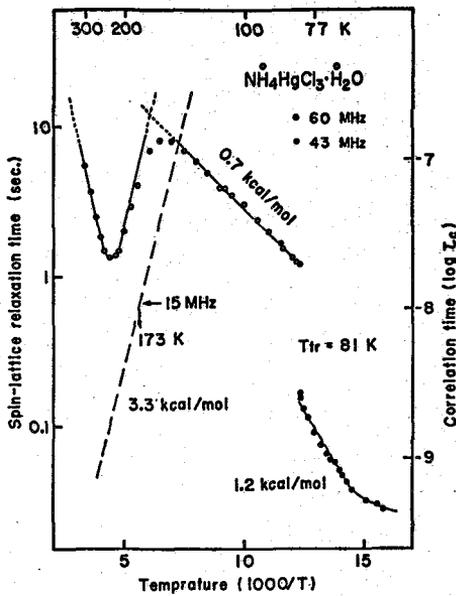


3図 NaHgCl₃·2H₂OのNQRの温度変化

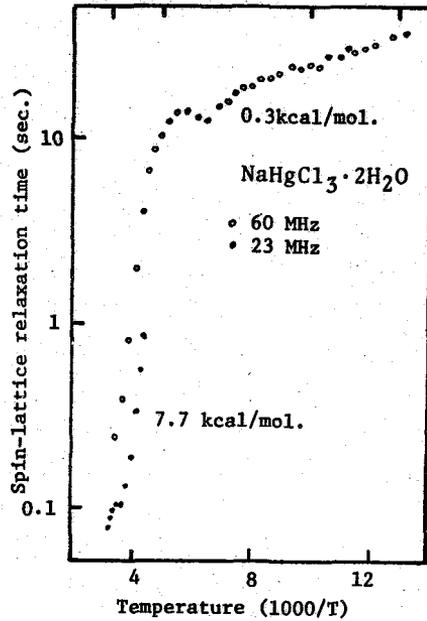
変らない。

³⁵Cl-NQRのスペクトルは2, 3図に示したように、両錯塩とも、それぞれ2本の共鳴線から成り、共鳴周波数がHgCl₂のそれに近いことから、これらのスペクトルは[HgCl₂]分子を形成するCl(1)とCl(3)に帰属される。またアンモニウム塩とナトリウム塩の共鳴周波数が接近していることから、両者の縦[HgCl₂]分子の結合性は互いによく似たもので、このことはX線構造解析の結果と一致している。

一方、共鳴周波数の温度変化率は、両錯塩とも低周波側の方が絶対値としてかなり小さくBayerやKushidaの理論だけでは説明できないが、これはX線構造解析から予想される[HgCl₂]分子間相互作用に起因するものと考えられる。すなわち、Cl(3)のlone pairは隣接[HgCl₂]分子のHgの方向に向っており、lone pairの電子がいく分Hg原子に流れ込む結果、Cl(3)の δ_{zz} は小さくなる。この効果は分子運動がはげしくなるにつれて弱くなると考えられるので、 δ_{zz} つまり共鳴周波数は温度の上昇とともに大きくなる。ところがBayerの効果による温度変化率は逆に負であるから、このような相互作用に参与しているClの温度変化率は絶対値として小さくなる。このモデルにしたがえば、低周波側の共鳴線はCl(3)に帰属され、しかもナトリウム塩の方が絶対値で変化率が大きいことから、このような相互作用はより弱いと結論される。この分子間相互作用は、当然分子内の結合をいく分弱めると考えられるが、実際、相互作用のより強いアンモニウム塩の方が共鳴周波数は全体的に低くなっており、上述の考え方を支持している。またCl(1)は分子間相互作用に参与していないので、そのスペクトルの温度変化率はHgCl₂や他の水銀錯塩とほぼ等しいことが期待され、実験結果もこれに一致した。



3図. $\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ における ^1H の T_1 の温度変化



4図. $\text{NaHgCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ における ^1H の T_1 の温度変化

ところで、両錯塩のNQRでいづれも共鳴線のfade outが観測され、この線巾の広がり
が水分子やアンモニウムイオンの運動と関連があるのではないかと考えて、 ^1H -NMRの
実験を行なった。4, 5図がその結果で、共に3種類の運動のモードが存在することがわ
かった。これらを低温側からI, II, IIIと名付けることにする。アンモニウム塩のI, II
のモードはアンモニウムイオンに帰属するのが妥当であるが、IIIはおそらく水分子による
ものである。その理由は定常法NMRで水分子のプロトンの線幅のnarrowing (12.5 G
→ 10 G)が観測されており、水分子はかなり速く運動していると考えられるからである。
NQRスペクトルのfade outはこれらのモードで説明できないが、81 Kで下に不連続が
観測され、相転移のあることが明らかになり、fade outはこの転移に起因するものと考え
られる。

ナトリウム塩のIIのモードは線巾のせままりがほとんどないこと、活性化エネルギー
の値から推して水分子のフィリップピングであろう。一方b面の誘電体換の実験から2種類
の運動モードが観測されたが、これらのモードがパルスNMRの結果とどのように対応し
ているか、現在検討中である。現段階ではNQRスペクトルのfade outの原因は明らかで
ないが、誘電体換の実験で室温付近に於て、低周波のtan δ が異常に大きく (1 kHzで ~ 1)
水分子やナトリウムイオンのdiffusionの可能性があるので、このような構造のみだれが
fade outと関係しているかもしれない。

(徳島大教・広島大理) ○舟尾博亮・奥田勉・福宜田久男

1 K Hg Br₃ · H₂O¹⁾ および K Hg I₃ · H₂O²⁾ 結晶中では、いずれも Hg X₄ 四面体が頂点を共有して連らなつた鎖状構造が存在し、ハロゲンが架橋にあずかっていることが最近の X 線回折の研究より明らかにされている。また K Hg Br₃ · H₂O では架橋にあずかっていない Br 原子は H₂O 分子と水素結合をしており、H₂O 分子が鎖間を架橋している。K Hg I₃ · H₂O では H₂O 分子はそのような役割は果たしていないが、I … H—O の水素結合の存在が期待される。そこでハロゲンの核四重極共鳴吸収を観測し、これら結晶中での Hg—Br & Hg—I の結合の性質を調べるとともに上記の点について知見を得ようとした。また K Hg I₃ · H₂O と似た構造をとると考えられる N Hg I₃ · H₂O および K Hg I₃ についても測定を行ない比較検討する。

2 スペクトロメーターはレツヘル線を用いた超再生発振方式のものを用い、また 200 MHz あたりまでの室温における測定では、通常のコイルとコンデンサーを用いた超再生発振場をも用いた。変調はいずれも周波数変調で行ない、吸収はオシロスコープ上で観測した。周波数測定はスペクトロメーターとテストオシレーターとのビートを共鳴線と重ね合せ、そのときのテストオシレーターの発振周波数を周波数カウンター (タケダ理研 TR-5501) で読みとって行なつた。温度変化の実験には石油エーテルバスを用い、温度は銅・コンスタンタン熱電対で測定した。試料は K Hg I₃ 以外は文献にしたがって水溶液から結晶させ合成し、デシケーター中シリカゲル上で乾燥した。K Hg I₃ は直接 KI と HgI₂ を 1:1 のモル比にとり、封管中で均一になるまで融解して合成した。

3 第 1 表に観測された共鳴周波数 (室温) を示す。¹²⁷I 核の場合には $m = \pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$ の遷移に相当する ν_1 と $m = \pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{5}{2}$ の遷移に相当する ν_2 が観測されるが、これらの観測された周波数の帰属は $\nu_1 \leq \nu_2$ の関係を考慮して行なつた。 ν_1 , ν_2 から求められる四重極結合定数 e^2qQ および非対称定数 η の値をも表中に合せて示す。K Hg Br₃ · H₂O では表中に ^{79}Br の共鳴周波数が示されているが、これに対応する ^{81}Br の共鳴吸収も観測され、これら 2 つの周波数の比は実験誤差の範囲内で四重極モーメントの比 Q_{79}/Q_{81} と一致した。X 線の結果によるとこの結晶中では非等価な Br 原子数は 3 であるので、もう 1 本吸収線が観測されるはずで探索を続けている。これらの 2 本の吸収線は比較的接近しており、架橋 Br の吸収線ならば後の例で見ると、1 本だけ離れて低いところに存在すると考えられるので、測定された 2 本の吸収線は末端 Br に帰属される。K Hg I₃ · H₂O では合計 6 本の吸収線が観測され、 ν_1 , ν_2 にそれぞれ 3 本ずつ表のように帰属された。X 線の結果も非等価な I 原子の数は 3 で一致している。ここで注目されるのは I (a) の e^2qQ は他の 2 つにくらべて非常に小さく、また η は極めて大きいということである。これは第 III 族ハロゲン化合物などでよく知られているように³⁾、架橋にあずかるハロゲン原子の特徴である。したがって I (a) が架橋にあずかっている I 原子に帰属される。ところで 6 本の吸収線のうち *印を付

てらおひろみつ・おくだつとむ・ねぎたひさお

第1表 ^{79}Br および ^{127}I の NQR (303 K).

化合物	ν_1 (MHz)	(%)	ν_2 (MHz)	(%)	e^2qQ (MHz)	η (%)	
$\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	a	—	—	—	—	—	
	b	135.06	(2)	—	—	—	
	c	136.39	(2)	—	—	—	
$\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	a	105.72	(1.5)	148.26*	(2)	525.30	60.90
	b	123.33*	(6)	245.25*	(3)	818.24	6.68
	c	129.15*	(3)	257.46*	(2.5)	858.62	5.05
KHgI_3	a	118.60	(4.5)	—	—	—	
	b	124.25	(4)	247.01	(4.5)	—	—
	c	132.86	(2.5)	—	—	—	
$\text{NH}_4\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	a	108.24	(1.5)	156.24	(2)	550.68	57.63
	b	124.63	(3)	248.96	(2.2)	830.01	3.06
	c	124.74	(4)	248.93	(2.5)	830.04	4.17

* 柏木らにより $\text{K}_2\text{HgI}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ において観測された5本の吸収線と一致する⁴⁾

したものは柏木らによって $\text{K}_2\text{HgI}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ において観測された5本の吸収線と一致している⁴⁾。したがってこれらは同じ物質と考えられ、Dunningham が詳細な研究で示したように、KI と HgI_2 錯塩の固相中では $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および KHgI_3 が存在し、 K_2HgI_4 型の錯塩は存在しないと考えられる⁵⁾。 KHgI_3 では3本の ν_1 と1本の ν_2 のみが観測された。3本の ν_1 中の吸収線の強度の関係は $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の場合と同様になっており、それぞれ高周波側にシフトした形になっているが特に最低周波数の吸収のシフトは著しい。しかし観測されていない ν_2 が存在するため詳しいことはわからない。 $\text{NH}_4\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ では結晶構造はわかっていないが、3本の ν_1 と3本の ν_2 がそれぞれ観測され、I (4) は四重極結合定数が他の2つにくらべて小さい点、 η の異常に大きな値から架橋にあずかっていると考えられ、 $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と似た構造をしていると考えられる。上記の物質はいずれも低温で吸収線が消失する。 $\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ では極く狭い範囲でしか吸収線が観測されず -20°C 付近で消失する。 $\text{NH}_4\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ではドライアイス温度で ν_1 の b, c は吸収が観測されるが ν_2 の b, c は観測されないで -60°C 付近で消失する。 $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ では液体窒素温度で ν_1 の b, c は観測されるが ν_2 は観測されない。図1, 図2にドライアイス温度から室温までの $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{NH}_4\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の末端I原子の e^2qQ および η の温度変化の様子を示す。 e^2qQ はいずれも温度とともに単調に減少する。どちらの場合にもbの方がcにくらべて直線的でない変化をし、水素結合が存在するとすればbの方と考えられるが、これだけの変化でははっきりしない。 η の変化は少しいであるが、かなり複雑な変化を示す。これには結晶中での NH_4^+ イオンや H_2O 分子の運動が微妙に影響しているものと考えられる。X線で $\text{Br} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ の水素結合の存在の指図されている $\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ でも吸収線は狭い温度範囲でしか観測されないが、吸収線は単調な変化を示し、水素結合のための異常は見られない。最後に架橋

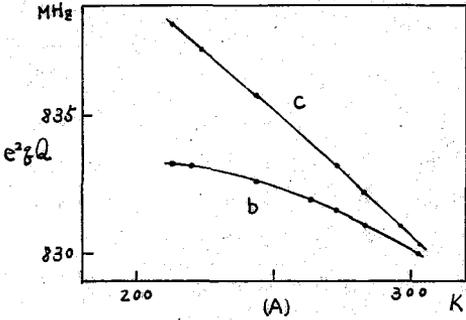
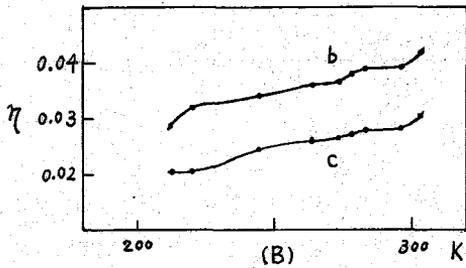


図3 $NH_4HgI_3 \cdot H_2O$ の末端I原子の e^2fQ と η の温度変化。

にあずかっているハロゲンに対しては η の値から $M-Hg-M$ の結合角 θ が

$$\eta = -3 \cos \theta$$

の関係式から求められる³⁾ $KHgI_3 \cdot H_2O$ に対しては $\eta = 0.6090$ を代入して $\theta = 102^\circ$ となる。この値はX線解析による 97.9° よりもやや大きい。これは架橋構造をとるハロゲンに見られる一般的傾向である⁶⁾。

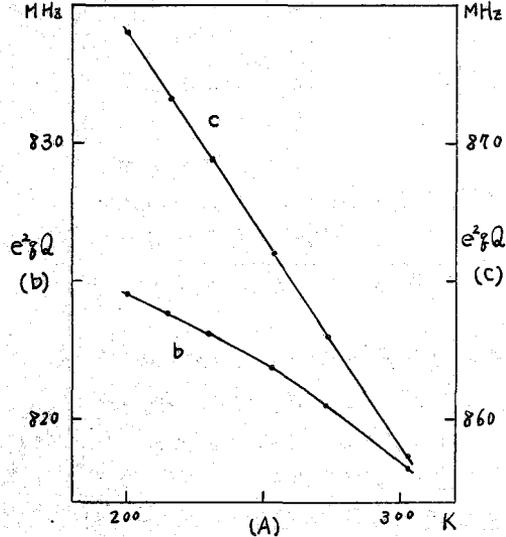
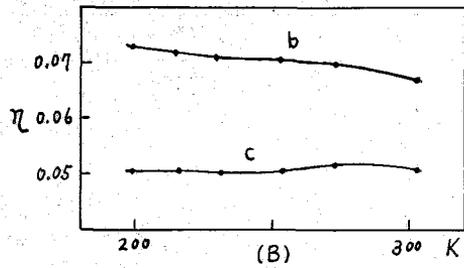


図2 $KHgI_3 \cdot H_2O$ の末端I原子の e^2fQ と η の温度変化。

文献

- 1) V.M. Padmanathan and V.S. Yadava, *Acta Cryst.*, **B 25**, 647 (1969).
- 2) L. Nyqvist and G. Johansson, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1615 (1971).
- 3) P.A. Casabella and P.J. Bray, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1393 (1959).
- 4) 柏木 浩, 中村 大雄, 久保 昌二, 日本化学会第18年会講演要旨集(1965), 1476. 中村大雄氏の私信.
- 5) Dunningham, A.C., *J. Chem. Soc.*, **105**, 368 (1914).
- 6) T. Okuda, H. Terao, O. Ege, and H. Negita, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5489 (1970).

(広島大理) 瀬田久男・柴田 薫・久保恒夫

1. 多くの電荷移動錯体(CT錯体)が、これまでに核磁気共鳴, 核四重極共鳴, 振動スペクトル, 電子スピン共鳴, X線回折, およびメスbauer効果等の方法によって研究されている。これらのCT錯体には, $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$ や $\text{Br}-\text{C}\equiv\text{N}$ のような同一分子種中に電子供与性原子と電子受容性原子をもつものも数多く含まれている。最近, 2,4,6-トリクロルベンゾニトリルの結晶構造がX線回折により明らかにされ, このニトリルも, 同一分子種中に電子供与性原子(窒素原子)と電子受容性原子(塩素原子)をもつことが示された。¹⁾ これによると $\text{Cl}\cdots\text{N}$ の距離は 3.22 \AA で, 塩素原子と窒素原子の間に相互作用が存在している。そこで2,4,6-トリクロルベンゾニトリルの ^{14}N および ^{35}Cl による核四重極共鳴(NQR)を測定し, その分子間結合について検討する。

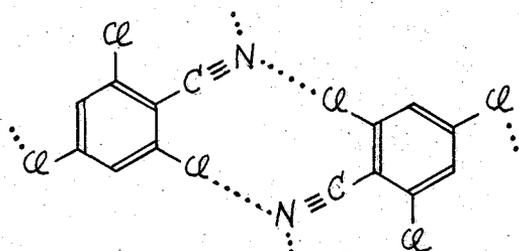


図1. 2,4,6-トリクロルベンゾニトリルの分子間結合

2. ^{14}N 用のNQR装置は, Pound-Watkins型スペクトロメーターを使用し, 140 Hz の反対称矩形波の周波数変調で測定した。²⁾ またハロゲン用のNQR装置は超再生発振方式のスペクトロメーターを使用し, 周波数変調で測定した。共鳴周波数はヘテロダイナミック型の周波数計で零ビートをとリ, その周波数をタケダ理研の周波数カウンターTR-5578で読み取った。 ^{14}N によるNQRの測定は液体窒素温度(-196°C)で, また ^{35}Cl によるNQRの測定は室温(25°C)で行なった。ゼーマン磁場はヘルムホルツ型電磁石で与えた。

試料については, 2,4,6-トリクロルアニリンより2,4,6-トリクロルヨードベンゼンを作り, それから2,4,6-トリクロルベンゾニトリルを合成した。試料の同定は, 振動スペクトル, マススペクトル, および融点によった。またゼーマン効果を測定するのに使用した単結晶は, フリッジマン法によって育成した。

3. ^{14}N のNQRにおける共鳴周波数(ν_I, ν_{II})は一般に次式で与えられる。

$$\begin{cases} \nu_I = \frac{|e^2q\eta|}{4} (3 - \eta) \\ \nu_{II} = \frac{|e^2q\eta|}{4} (3 + \eta) \end{cases} \quad (1)$$

観測された共鳴周波数を(1)式に代入すると, 四重極結合定数($|e^2q\eta|$)と非対称定数(η)が得られる。しかし, 共鳴吸収線は1本(高周波数側)しか観測されなかった。したがって以前我が行なったように, 単結晶の試料を用いてそのゼーマン効果による吸収線

ぬぎたひさお・しばたかおる・くぼつねお

の最大シフトから未発見の他の1本の吸収線(低周波数側)の位置を推定した。³⁾ そのシフトの模様を図2に示す。ここで Θ と Φ は実験室系における静磁場の頂角および方位角である。このようにして高周波数側の吸収線のシフトから低周波数側の吸収線は2.8248 MHz, 非対称定数は12.98%と推定された。静磁場を適用した時、結晶構造から吸収線は2本に分裂するはずであるが、観測された吸収線は幅広くなっただけであった。これは、2種の電場勾配の Σ 主軸がわずかに約10度相違しているに過ぎないためと考えられる。推定周波数領域を注意深く探索したが吸収線は得られなかった。その原因は、その吸収線の緩和時間が非常に長いためではないかと思われる。

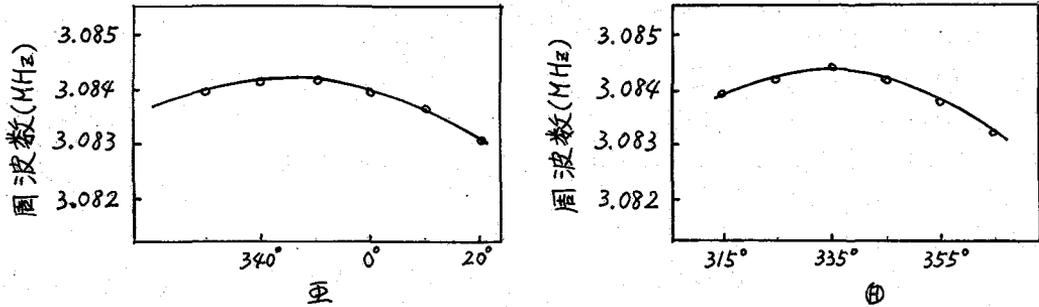


図2. 吸収線のゼーマンシフトの角度依存性

³⁵ClのNQRにおける共鳴周波数(ν)は一般に次式で与えられる。

$$\nu = \frac{1e^2QqI}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (2)$$

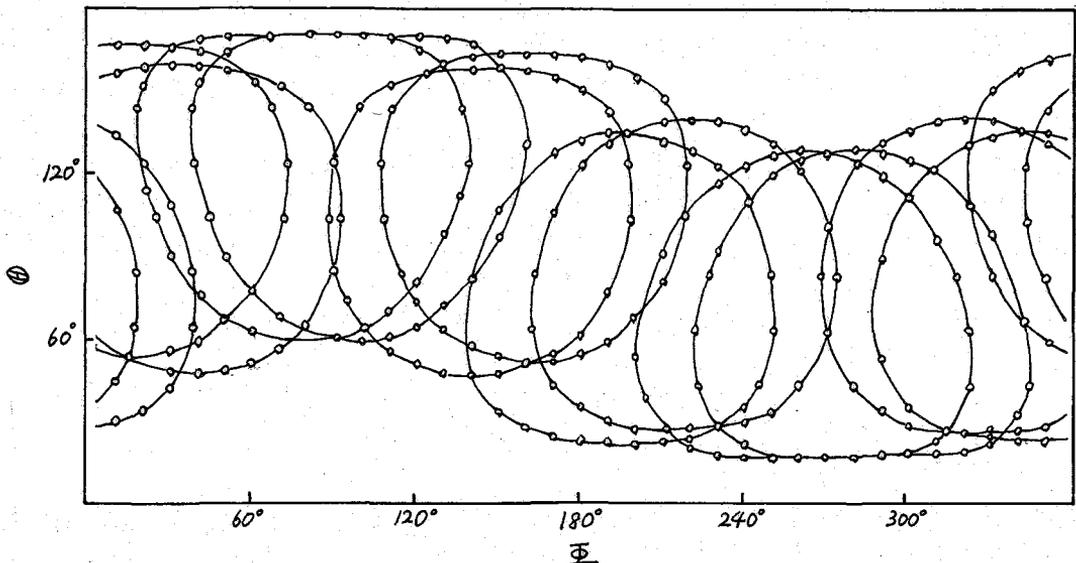


図3. 零分離パターン

塩素原子の非対称定数は、単結晶の試料を用いて零分離法により求められた。その零分離パターンを図3に示す。測定された共鳴周波数と非対称定数の値を(2)式に代入すると四重極結合定数が得られる。これらの結果を表1に示す。

炭素-塩素結合の二重結合性 p_{π} は、結晶場の影響を無視すれば次の関係式で示される。⁴⁾

$$p_{\pi} = \frac{2|e^2q\eta|}{3|e^2q_{atom}|} \quad (3)$$

ここで $|e^2q_{atom}|$ は原子状の塩素の四重極結合定数で 109.7 MHz である。(3)式より計算された二重結合性も表1に示す。

表1より、(2)の位置の塩素原子の二重結合性が他の2個の塩素原子と比較して小さくなっているのは、隣接分子のシアノ基中の窒素原子よりわずかに電荷の移動があったためと考えられる。また窒素原子のNQRのゼーマン効果より、窒素原子の電場勾配のZ主軸がほぼC≡N結合の方向にむいていると推定されるので、窒素原子は隣接分子の(2)の位置の塩素原子と弱い結合をしていると同時に、もう一つの隣接分子の(4)の位置の塩素原子とも弱い結合をしていると考えられる。

表1. 2,4,6-トリクロロベンゾニトリルのNQRパラメーター

	ν (MHz)	$ e^2q\eta $ (MHz)	η (%)	p_{π} (%)
^{14}N	2.8248* 3.0802	3.9367*	12.98*	—
^{35}Cl	(2) 36.941	73.720	11.6	5.19
	(4) 35.704	71.209	13.0	5.63
	(6) 36.395	72.594	12.8	5.65

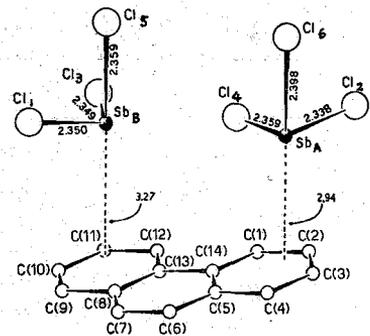
*ゼーマン効果による推定値

文献

- 1) V.B. Carter and D. Britton, *Acta Crystallogr.*, **B28**, 945 (1972).
- 2) H. Negita, M. Hayashi, and T. Okada, *J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A*, **35**, 85 (1971).
- 3) H. Negita, K. Shibata, and T. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**, 110 (1973).
- 4) R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **22**, 2078 (1954).

(広島大理)・奥田 勉・古川義宏・佐々木寛雅・福宜田久男

1 三ハロゲン化アンチモンが多くの芳香族炭化水素と種々の割合で分子錯体を形成することはよく知られている。最近2:1の分子錯体のいくつか ($2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$,¹⁾ $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ²⁾ など)の結晶構造がX線回折により明らかにされた。これらの分子錯体ではSbとハロゲンの両原子がNQRによって調べられるためSbとハロゲンの間の結合の性質や三ハロゲン化アンチモン分子の形状とより詳細に研究することができる。三塩化アンチモンとフェナントレンとの2:1の分子錯体の結晶構造はDemaldéら³⁾により明らかにされた。それによると結晶は三斜晶系に属し、 SbCl_3 の二層とフェナントレンの二層を交互に繰り返した構造をとっている。他の2:1分子錯体では SbCl_3 が芳香族環の両側から結合しているが、フェナントレンとの分子錯体では第1図に示すように SbCl_3 がフェナントレン面の同一側に結合している。結晶学的に非等価なSb原子とフェナントレン面との距離はかなり異なっている。各 SbCl_3 分子において二つのSb-Cl結合はフェナントレン面に大体平行であるが三番目のSb-Cl結合はその面にちょうど垂直である。Sb-Cl結合の長さはフェナントレン面に平行な結合よりも垂直な結合がわずかに長い。Sb原子のまわりは歪んだ八面体配置であり、van der Waals半径和(4.0Å)よりもかなり短いSb...Cl分子間結合(3.26, 3.41, 3.49, 3.55Å)がある。本研究ではNQRの測定によりSb-Cl結合の性質および SbCl_3 分子の形状を明らかにし、 SbCl_3 分子がフェナントレンと分子錯体を形成することによりこれらがどのように変化するかを明らかにする。



第1図 三塩化アンチモンとフェナントレンとの分子錯体の構造

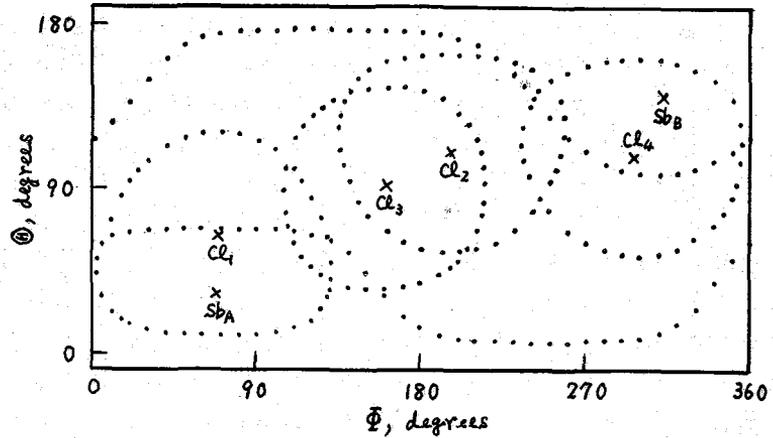
2 分子錯体は二硫化炭素を溶媒とし、三塩化アンチモンとフェナントレンを2:1のモル比に混合したのち、濃縮、濾過、真空乾燥によりつくった。2:1の分子錯体であることは融点(106°C)及びClの分析(33.54%含有)により確認した。試料の単結晶はブリッジマン法により得た。スペクトロメーターにはWeber-Todd型⁴⁾の超再生発振方式のものをを用い、共鳴線はオシロスコープで観測した。共鳴周波数はヘテロダイン周波数計で測定し、その周波数をユニバーサルカウンターで決定した。ゼーマン効果はヘルムホルツ型電磁石(100~200ガウス)を用い、室温で測定した。

3 三塩化アンチモンとフェナントレンとの分子錯体は室温において6本の³⁵Cl核によるNQR共鳴線と2本の¹²¹Sb核による共鳴線(1/2 ↔ 3/2)を与える。Cl共鳴線のうちで吸収の比較的強い4本の共鳴線と2本のSb共鳴線についてゼーマン効果を測定した。その結果

おくだつとむ・ふるかわよしひろ・ささきひろまさ・わぎたひさお

第2図に示すように各共鳴線について1種のゼロ分離パターンを得た。このことはX線回折で示されているように、錯体分子中の2個のSb原子と6個のCl原子は全て非等価であることを示している。ゼロ分離パターンより電場分配のz軸方向を求め、それより各Sb-Cl結合間の角度を求めた。その結果によるとSb_A, Cl₂, Cl₄とSb_B, Cl₁, Cl₃の各原子はそれぞれ同じSbCl₃分子に属し、

$\angle \text{Cl}_2 \text{Sb}_A \text{Cl}_4$ と $\angle \text{Cl}_1 \text{Sb}_B \text{Cl}_3$ はそれぞれ 95.1° , 90.2° である。これらの結合角の値はX線回折による値の 93.7° , 92.0° とかなりよく一致する。また、Sb_B-Cl₃とSb_A-Cl₂のなす角とSb_B-Cl₃とSb_A-Cl₄のなす角およびSb_B-Cl₃とSb_A-Cl₄のなす角の和は 139.4° であり、Sb_B-Cl₁とSb_A-Cl₂のなす角が 139.9° である。このことは面 $\text{Cl}_2 \text{Sb}_A \text{Cl}_4$ と面 $\text{Cl}_1 \text{Sb}_B$



第2図 三塩化アンチモンとフェナントレンとの分子錯体におけるゼロ分離パターン。

Cl₁が平行であり、これらのCl原子はX線回折の結果との比較からフェナントレン面に平行な面にあるCl原子であることを示している。各結合間の角度からCl原子の帰属ができる。分子錯体中のSb原子のまわりの配置がDemaldéら報告しているようにsp³dの配置であるとするれば、第1図で環と平行の位置にある4個のCl原子はCl₁が1/2に、Cl₂が1/2に、Cl₃が1/2に、Cl₄が1/2に帰属される。環に垂直の位置にある2個のCl原子は共鳴周波数からCl₅

第1表 三塩化アンチモンとフェナントレンとの分子錯体におけるNQR(室温)

核種	ν (MHz)	η (%)	e^2qQ/h (MHz)	i (%)	
³⁵ Cl	ν_1	20.244	5.1	40.469	56.6
	ν_2	19.869	3.9	39.727	57.4
	ν_3	19.506	5.5	38.992	58.2
	ν_4	19.283	12.1	38.472	58.8
	ν_5	18.590	—	—	—
	ν_6	17.320	—	—	—
¹²¹ Sb	$\nu_A(\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})$	56.817	—	—	—
	$\nu_A(\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2})$	108.018	20.2	362.97	—
	$\nu_B(\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})$	56.307	—	—	—
	$\nu_B(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2})$	112.483	3.0	375.01	—

が ν_5 に、 ν_6 が ν_6 に奇号すると考えられる。またSb原子は電場分配の z 主軸間の角度からSbAが ν_5 に、SbBが ν_6 に奇号するものと思われる。ゼロ分離パターンの歪みから求めたCl原子の非対称定数 η の値と共鳴周波数(ν_5 は \leftrightarrow 、 ν_6 は \leftarrow)から求めたSb原子の η の値を第1表に示す。この表から ν_5 と ν_6 の η が大きく異なっていることがわかる。これはSb原子のまわりのCl原子の配置の違いとフェナントレンとの相互作用の違いによって説明できる。各Sb原子のまわりには2個のCl原子が分子間結合で配位しているが、その結合距離からSbAの方がより強く分子間相互作用していると考えられる。またSbAの方がフェナントレン分子により近いためフェナントレンからより大きな相互作用を受け η が大きくなったと考えられる。各SbCl₃分子の中へは環に垂直の位置にあるCl原子の共鳴周波数が環に平行の位置にあるCl原子のものよりもかなり低い。これはフェナントレンからSbCl₃に π 電子が移動することにより分子錯体が形成されると考えられるが、その場合移動した電子の影響はフェナントレン面に平行なSb-Cl結合よりも垂直な結合の方がより強く受けるためと考えられる。すなわち、フェナントレンからの電子がSb原子を経て一部環に垂直の位置のCl原子に移動し、結合のイオン性を増加させるので共鳴周波数は低くなる。このことは2SbCl₃·C₁₀H₈の分子錯体にもみられた。⁵⁾ これら2個のCl原子の共鳴周波数は約1.3MHzも異なっている。これは ν_6 の属するSbCl₃分子の方がフェナントレンにより近いためより大きな影響を受けたためであろう。またSb...Cl分子間相互作用の違いも奇号していると考えられる。SbCl₃単独結晶においてみられたように、⁶⁾ Cl原子の d 軌道あるいは p 軌道の電子が他の分子のSb原子の空の d 軌道あるいは p 軌道に入り分子間結合を形成するため共鳴周波数が低くなる。フェナントレンとの分子錯体では ν_6 ...Sb分子間結合距離は3.26Åであるが、 ν_5 ...Sb結合距離は3.49Åである。このため ν_6 がより大きな分子間相互作用を受け共鳴周波数は ν_5 よりも低くなったと考えられる。このことはこれらの非対称定数を測定すればさらにはっきりするであろう。

文 献

- 1) R. Hulme and J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr.*, **33**, 753 (1969).
- 2) G. Bombieri, G. Peyronell and I. M. Vezzosi, *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 349 (1972).
- 3) A. Demaldé, A. Mangia, M. Nardelli, G. Pellizzi and M. E. Vidoni Tani, *Acta Crystallogr.*, **B28**, 147 (1972).
- 4) K. E. Weber and J. B. Todd, *Rev. Sci. Instr.*, **33**, 390 (1962).
- 5) T. Okuda, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A*, **35**, 213 (1971).
- 6) H. Chihara, N. Nakamura and H. Okuma, *J. Phys. Soc. Jap.*, **24**, 306 (1968).

(*名大理, **信州大理) ○久米祥夫 笹根昭伸**
中村大雄* 久保昌二*

我々は先の第2回春季年会でMPTCl₆·6H₂O型の化合物について³⁵Cl核四極共鳴の測定結果を報告した¹⁾。それによれば、MがZn, Cd, Mn, Fe, Co, Niの錯体では室温から液体窒素温度まで1本の共鳴線が観測された。またCuPtCl₆·6H₂Oは127Kに結晶構造の変化を伴う転移英があり、この温度以上では1本、以下では3本の共鳴線が観測された。Pauling²⁾によればこれらの錯体は全てNi₂SnCl₆·6H₂Oと同形である。Ni₂SnCl₆·6H₂Oの結晶は図1に示すように正八面体の[SnCl₆]²⁻イオンと[Ni(H₂O)₆]²⁺イオンとからなる菱面体構造をとり、空間群R₃で単位格子に1個のNi₂SnCl₆·6H₂Oがある。

この構造では結晶中の塩素原子はすべて同等であり、核四極共鳴で1本の共鳴線が観測されたこととよく一致する。BaPtCl₆·6H₂Oは室温から液体窒素温度までどの温度でも3本の共鳴線が観測された。これらの3本の共鳴線のうち最低周波数の共鳴線は正の温度勾配を示した。またCuPtCl₆·6H₂Oでも転移英以下での3本の共鳴線のうち最低周波数のものは正の温度勾配を示した。これら2つの錯体について観測された共鳴線の温度勾配の異常は水分子と塩素原子の間にNaAuCl₄·2H₂Oなど³⁾にみられたような弱い水素結合の存在を仮定することにより理解することができた。共鳴線が1本だけ観測された錯体でも共鳴周波数はKPtCl₆に比べやや低く、しかも室温から液体窒素温度までの間における共鳴周波数の温度勾配は0.23~0.33 KHz/degと非常にゆるやかである。これは[PtCl₆]²⁻イオンが何らかの束縛を受けていることを意味しており、これらの化合物でもO-H...Cl型の弱い水素結合の存在が予測された。今回はこれらの英を明確にし、さらに[PtCl₆]²⁻イオンの運動についてより詳しい意見をうる目的で、液体ヘリウム温度から上の広い温度領域で³⁵Cl核四極共鳴の測定を行うとともに粉末の陽子磁気共鳴の温度変化の測定を行った。

試料は塩化白金酸より合成した。核四極共鳴の測定にはDean型超再生スเปクトロメータを使用した。液体ヘリウム温度から液体窒素温度までの温度測定にはクロメルvs金-鉄(0.03%)熱電対とKClO₃の³⁵Cl核四極共鳴周波数で較正して用いた。液体窒素温度以上ではクロメルvsアルメル熱電対を用いた。

陽イオンMが常磁性金属(Mn, Fe, Co, Ni, Cu)の錯体では陽イオンのイオン半径と室温における塩素の核四極共鳴周波数の間に図2のような直線関係が存在する。ただしCuPtCl₆·6H₂O

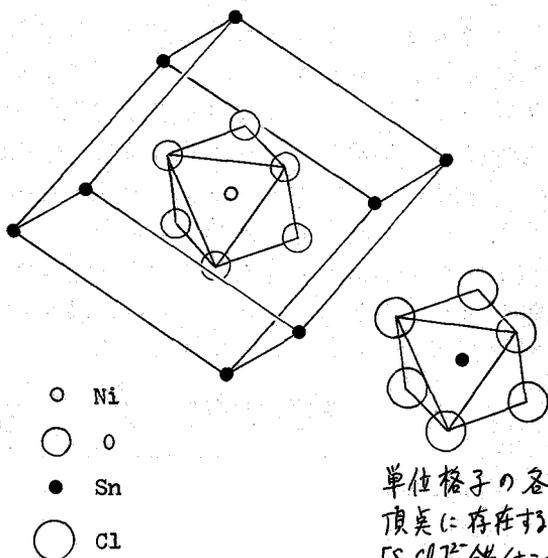


図1 Ni₂SnCl₆·6H₂Oの結晶構造

くめよしお・ささねあきのぶ・なむらだいゆう・くぼまさじ

は他の錯体がつくる直線関係からややはずれている。これはこの結晶だけが低温で相転移を起すことからみて妥当な結果と思われる。

$MnPtCl_6 \cdot 6H_2O$ について測定した ^{55}Cl 核四極共鳴の温度変化を図3に示す。この錯体では測定した全温度領域で1本の共鳴線が観測された。液体ヘリウム温度でも吸収強度が強い1本の共鳴線が観測されたことからこの錯体は4.2Kでも自発磁化が現われず常磁性のままであることが分った。図3から明らかのように共鳴周波数の温度勾配は高温部分でも非常にゆるやか (-0.333 KHz/deg) であり、しかも共鳴周波数は温度上昇に対しほぼ直線的に低下している。これらの特徴はMがZn, Cd, Fe, Co, Niの錯体についてと同様にみられた。高温部で直線性がよいことは共鳴周波数の平均化に寄与している熱振動の非調和性が小さいことを示しており、調和振動子近似を用いたBayerの理論⁽⁴⁾で温度変化の解析が可能である。Bayerによれば、核スピ $\frac{1}{2}$ を持つ塩素の温度TKにおける核四極共鳴周波数 $\nu(T)$ は次式によって与えられる。

$$\nu(T) = \nu(0) - \frac{3}{8} \nu_Q \sum_n \frac{h}{\Theta_n \pi^2 \nu_n} \left[\exp\left(\frac{h\nu_n}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$$

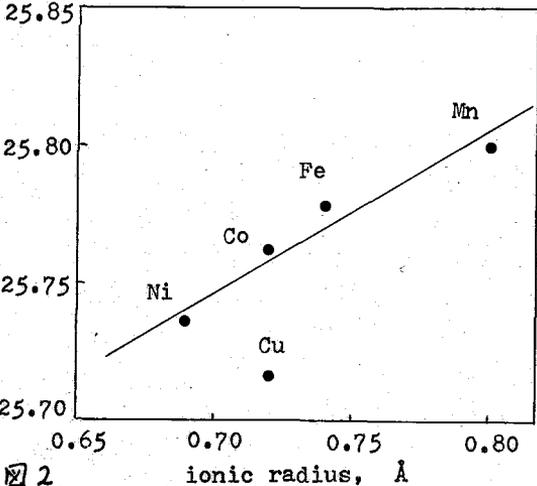


図2

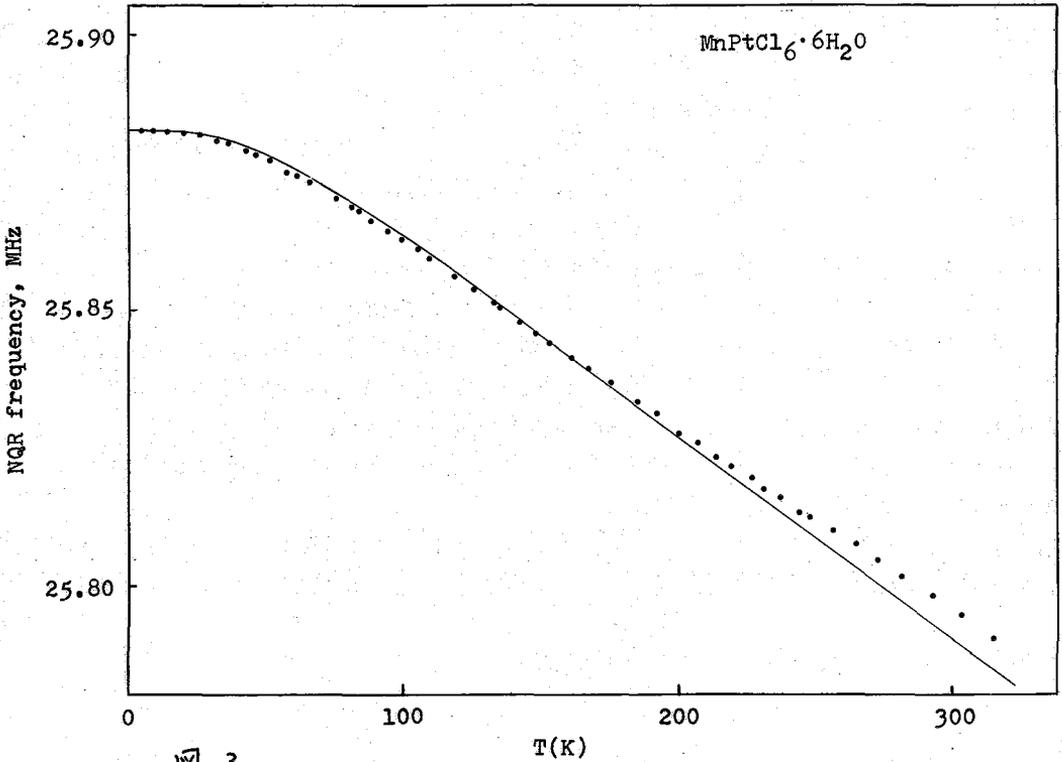


図3

ここで $\nu(0)$ は0Kにおける核四極共鳴周波数、 ν_0 は零点振動もない状態での核四極共鳴周波数、 ν_1 は熱振動の振動数を表わす。問題にしている錯体では共鳴周波数の平均化に最も大きく寄与している振動型は $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ イオン全体の回転的振動と考えられる。したがって Θ_1 は錯イオンの慣性モーメントを表わす、 Θ_1 と ν_1 をパラメータにとり、測定値のつくる曲線に最も近い曲線を求め図3に実線で示した。この時の ν_1 と Θ_1 の値はそれぞれ 85cm^{-1} 、 $1.1 \times 10^{-37}\text{gcm}^2$ であった。Jeffreyら⁵⁾は K_2PtCl_6 について同様な解析を行い $\nu_1=89\text{cm}^{-1}$ 、 $\Theta_1=1.1 \times 10^{-37}\text{gcm}^2$ の値を得た。 $\text{MnPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の ν_1 は K_2PtCl_6 に比べ非常に高い。これは $\text{MnPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 結晶中で $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ イオンの回転に対し強い束縛力が働いていることを示している。陽子磁気共鳴の線幅は室温ですでに広く水分子の運動の自由度はほとんど失われていることからみてこの束縛力の原因は水分子と塩素原子との相互作用にあると考えられる。

$\text{CuPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ について得られた ^{35}Cl 核四極共鳴の温度変化の測定結果を図4に示す。液体ヘリウム温度では複雑なスペクトルが観測され正確な共鳴周波数の測定は困難であった。しかし25K付近から上の温度ではこの共鳴線が観測され共鳴周波数も正確に測定することができた。この錯体では25K以下の低温で内部磁場が現われたものと考えられる。

[文献]

- 1) A. Sasane, et al, Chem. Letters, 783 (1973).
- 2) L. Pauling, Z. Krist., 72, 482 (1930).
- 3) A. Sasane, et al, J. Magn. Resonance, 4, 257 (1971).
- 4) H. Bayer, Z. Physik, 130, 227 (1951).
- 5) K.R. Jeffrey and R.L. Armstrong, Phys. Rev., 174, 359 (1968).

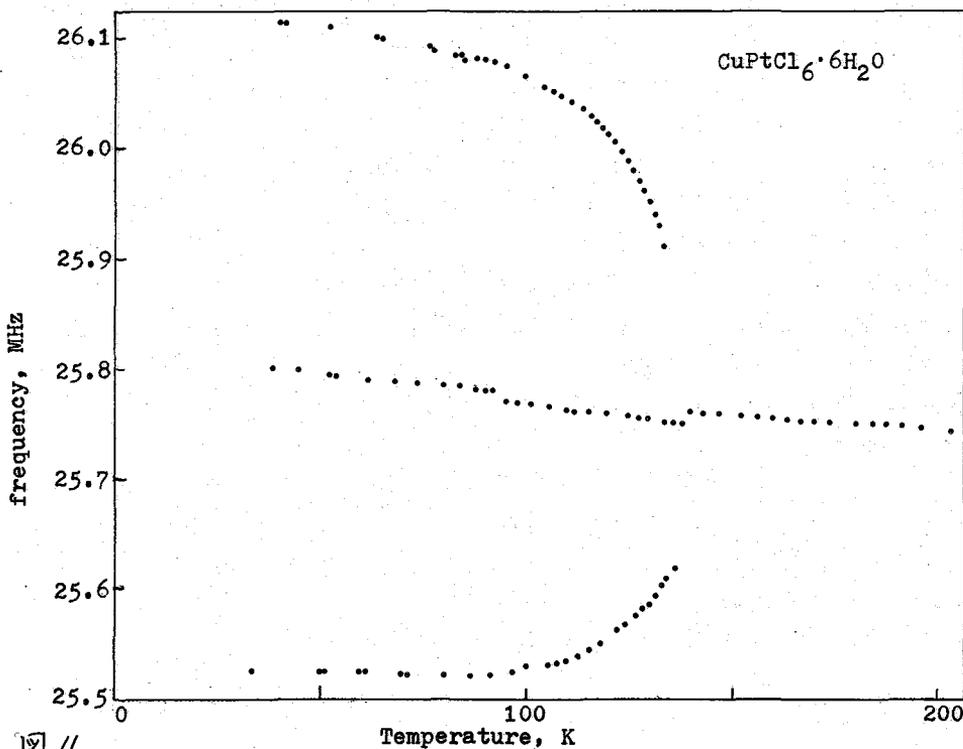


図 4

(神戸大理) ○橋本眞伍男 平 渡

1) 有機塩素化合物に対して ^{35}Cl NQRはその分子構造や分子運動を研究するための有力な手段である。すなわち、NQR周波数からは分子構造に関する知識が得られ、またその温度依存性やNQRシグナルの消滅現象の解析からは分子運動に関する知識が得られる。

我々は第24年会(7/1)においてヘキサクロルアセトンのNQRシグナルが融点以下の温度で消滅することを報告したが、今回は結晶内で分子間水素結合の存在が予想されるヘキサクロルアセトンの水和物を合成し、この物質のNQRの結果をもとに $-\text{CCl}_3$ 基の運動を検討しこれと比較してヘキサクロルアセトンの分子運動についても考察した。またモノクロルアセトン、1,3-ジクロルアセトンのNQRの結果からこれら物質の結晶内の分子構造と分子運動に関する若干の知見を得た。

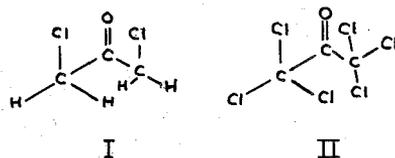
2) ヘキサクロルアセトンは市販品を蒸溜精製して用いた。ヘキサクロルアセトン水和物は次の方法で合成した。水にヘキサクロルアセトンを加えると相互に溶けることなく互いに分離する。これを0℃近くに長時間放置すると二相の界面から結晶が析出する。化学分析の結果は $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_6\text{O}_{4.5}$ (ヘキサクロルアセトン:水=1:3.5に相当する)であった。一方この結晶の赤外吸収スペクトルにはカルボニル($>\text{C}=\text{O}$)基の伸縮振動(ν_{CO})に対応する 1780 cm^{-1} 付近の吸収バンドが見られる。しかし 1340 cm^{-1} にアルコールの $-\text{OH}$ 基の変角振動(δOH)に相当すると思われる吸収バンドがみられ、このバンドは重水素化によって 980 cm^{-1} に移動する(比=1.36)。また OH 基の伸縮振動(ν_{OH})の領域にはアルコールの OH 基および結晶水にもとづく吸収バンドが見られ、 1605 cm^{-1} には結晶水のbendingに対応すると思われる吸収バンドが存在する。化学分析と赤外吸収スペクトルの結果から上記の方法で得た結晶は $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CCl}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ と結論できる。モノクロルアセトン、1,3-ジクロルアセトンは市販品をそのまま、NQR測定に用いた。

^{35}Cl NQRの測定には超再生スペクトロメーターを用いた。シグナルは直接オシロスコープで観測するか、強度の弱い場合はロフクインアンプを通して記録した。

3) 各物質の液体窒素温度のNQR周波数と諸性質を表-1に示す。モノ、ジクロルアセトンの77KのNQR周波数はAllenの報告と一致する。モノクロルアセトンに関するAllenの報告の一部に誤りのあることが認められた。ヘキサクロルアセトンとその水和物のNQR周波数の温度依存性を図-1に示す。

(a) 分子構造について。

BellamyとWilliamsは赤外吸収スペクトルの解析から1,3-ジクロルアセトン、ヘキサクロルアセトンに対してそれぞれI, IIの分子構造を提出している。またモノクロルアセトン結晶では単位格子内に2分子の結晶学的に非等価な分子の存在すること



はしもとまさお・にいりわたる

表1 ハキサクロルアセトンおよび関連物質のNQR周波数と融性値

物質	77KのNQR周波数 MHz	融点 K	
$\text{Cl}_3\text{CCOCCl}_3$	40.664 40.655 40.639	270	240Kで全共鳴線が 消滅する。
	40.449 40.368 39.919		
$\text{Cl}_3\text{CC(OH)}_2\text{CCl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	40.555 40.330 40.137	312	結晶が融解するまで全共鳴 線が観測される。
	40.069 39.992 39.655		
$\text{ClH}_2\text{CCOCH}_2\text{Cl}$	35.943	318	融点まで共鳴線を 観測できる。
$\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{Cl}$	35.483 35.068	234	

推定した。¹⁾

1,3-ジクロルアセトンでは共鳴線は1本のみ観測されるから対称性のよいIの分子構造をとるものと思われる。モノクロルアセトンでは2本の吸収線が観測されるがこのことはBellamy & Williamsの推論と矛盾しない。

ハキサクロルアセトンの分子構造がIIであれば、カルボニル基と同一平面内にある1つの塩素原子はカルボニル基との相互作用が他の塩素原子の場合と異なる。一方ハキサクロルアセトンの6本のNQRシグナルは40.5 MHz付近の5本と39.9 MHz付近の1本にわかれているようにみえるが、これはIIの分子構造を反映していると思われる。

ハキサクロルアセトンとその水和物の平均NQR周波数は77Kでそれぞれ40.40, 40.12 MHzとほぼ等しくこれら両物質の $-\text{CO}_3$ 基内の化学結合は大差のないことがわかる。クロラール($\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CHO}$)、抱水クロラール($\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH(OH)}_2$)においても両物質の平均NQR周波数は等しい。

(b) 分子運動について。

ハキサクロルアセトン水和物結晶内では分子間水素結合のために分子が全体として動く運動は抑制されると思われる。そこでNQR周波数, $\nu(\text{T})$, の温度依存性にはC-C軸まわりの $-\text{CO}_3$ 基の回転振動が主に寄与すると仮定すれば $\nu(\text{T})$ の温度変化は次式で表わされる。

$$-\frac{1}{\nu} \frac{d\nu(\text{T})}{dT} = \frac{3h^2}{8\pi^2 k I_r T^2} \sin^2 \alpha \frac{\exp(h\nu_r/kT)}{\{\exp(h\nu_r/kT) - 1\}^2} \quad (1)$$

ここで ν は静止格子におけるNQR周波数, I_r はC-C軸まわりの $-\text{CO}_3$ 基の慣性モーメント, ν_r は回転振動の周波数, α はC-C軸とC-Cl方向のなす角である。

一方回転振動のポテンシャル V, V_0, θ

$$V = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 3\theta) \quad (2)$$

と仮定すれば(こゝで、 θ はC-C軸まわりの回転角を表わす), ν は次式で与えられる。

$$\nu = \frac{3}{2\pi} \sqrt{\frac{V_0}{2I_r}} \quad (3)$$

ヘキサクロルアセトン水和物の100Kにおける平均温度係数は $-6.3 \times 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$ である。C-C結合距離を1.77Å, 結合角を正四面体角として $-CCl_3$ 基の I_r を求め、(1), (3)式から100Kにおける V_0 を算出し、 $V_0 = 9.3 \text{ Kcal mole}^{-1}$ を得た。この値は $-CCl_3$ 基の内部回転に対して報告されている値とよく一致している。

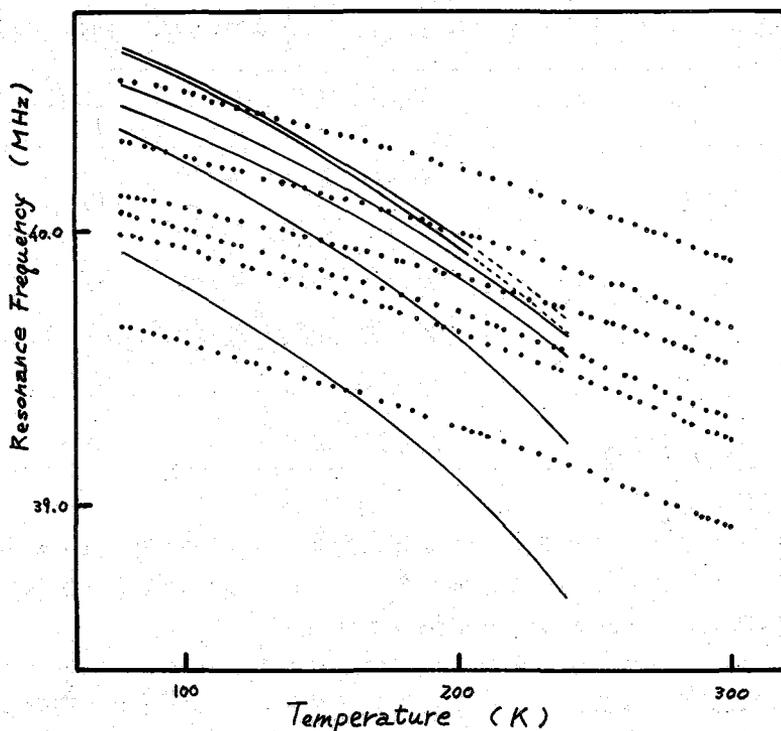


図1 ヘキサクロルアセトン(実線)とその水和物の ^{35}Cl NQR周波数の温度依存性

図1に示すようにヘキサクロルアセトンのNQR周波数の温度依存性は水和物にくらべて著しく異なっている。すなわち、NQR周波数の温度係数の絶対値はヘキサクロルアセトンの方が約2~3倍であり、また約240K(融点より約30K低い)で全共鳴線が消滅する。

NQR周波数に対する $-CCl_3$ 基の回転振動の寄与はヘキサクロルアセトンにおいても水和物の場合と同程度と仮定すれば、ヘキサクロルアセトンの大きな温度係数の絶対値を説明するためには $-CCl_3$ 基の回転振動以外にさらに他の振動モードを考慮する必要がある。そこでヘキサクロルアセトン分子のC=O軸まわりの回転振動を仮定し $-CCl_3$ 基の場合と同様にして $V(T)$ の温度勾配から回転振動のポテンシャルエネルギーを求めた。 $V(T)$ の温度勾配に対する $-CCl_3$ 基の寄与は水和物の値から推定した。このようにして求めたポテンシャルエネルギー値は共鳴線中の温度変化から求めた値、約7Kcal mole $^{-1}$ 、とほぼ一致する。

全共鳴線消滅の原因としては、 $-CCl_3$ 基の再配向、分子全体のC=O軸まわりの再配向、の二者が考えられる。しかし前者は分子内塩素原子間の距離が短いために容易ではないろう。したがって分子全体の再配向が共鳴線消滅の原因と考えられる。これはエネルギー的にも有利と思われる。

1) L.T. Bellamy and R.L. Williams, J. Chem. Soc., 1957, 4294

(金沢大理) 吉井 勉* 村田 重男 ○須原 正彦

1 結晶中での $-CCl_3$ グルー70の torsional vibration を NQR より調べるために、まず α, α, α -トリクロロトルエン (TCT と略す) の ν_6 NQR 周波数の温度変化をくわしく測定した。従来 TCT の NQR は McCall あまいは Bray により簡単な報告がなされているのみである。測定されたデータより $-CCl_3$ グルー70 の torsional vibration の振動数を解析した。

2 NQR スペクトルの検出には Kushida 型のスペクトロメーターを用いた。これは再生方式の ν_6 に接近した共鳴線を明確に分離して誤りなく周波数を測定することができ、更に多くの化合物について従来起再生方式で検出したスペクトルの S/N 比を比較しても、感度は遜色はない。磁場変動あまいは周波数変動を適宜に使分けした。測定はククから室温の周を1度以下の間隔で行った。

3 TCT の共鳴周波数の温度変化を Fig. 1 に示した。共鳴線はククで6本観測されたことからこの温度では $-CCl_3$ グルー70 は自由回転は束縛されており、ベンゼン環に対する配置をなしていると考えられる。温度上昇と共に $\nu_1 \sim \nu_3$ に比し $\nu_4 \sim \nu_6$ は大きな温度変化を示し 120~125 K で fade out してしまう。一方 $\nu_1 \sim \nu_3$ は、融点 (268 K) よりもはるか低温の 205~210 K で fade out を示す。この事は結晶中では、はげしい運動を行う $-CCl_3$ グルー70 とさほどはげしくはないがかなり動きやすいグルー70 とがあることがわかる。非常に似た現象がトリクロロアセトアミドについても見られる。共にポテンシャルバリアが異なる torsional vibration が存在していることを意味している。

4 Torsional vibration の解析方法 (理論式及び実験式)

(1) Bayer 理論 (Harmonic 近似でかつ高温近似)

$$(d\nu/dT) = -\nu(0) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{k}{4\pi^2 \nu_6^2} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{I_r} \quad , \quad \nu(T) = a + bT$$

(2) Brown の方法 (I) torsional vibration を $\nu_t = \nu_0^t (1 - \alpha t)$ と仮定, $t = T - t_0$

$$(d\nu/dt)_{t=0} = \nu(0) (1 - 2t_0 \alpha) b_0$$

$$(d^2\nu/dt^2)_{t=0} = \nu(0) (4\alpha + 6t_0 \alpha^2) b_0 \quad , \quad \nu(t) = a + bt + ct^2$$

$$b_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{k}{4\pi^2} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{I_r (\nu_6^0)^2}$$

(3) Brown の方法 (II) $\nu_t = \nu_0^t (1 - \alpha' t - \beta t^2)$ と仮定, $t = T - t_0$

$$(d\nu/dt)_{t=0} = \nu(0) \cdot (1 + 2t_0 \alpha') b_0$$

$$(d^2\nu/dt^2)_{t=0} = \nu(0) \cdot (4\alpha' + 2t_0 \beta' + 6t_0^2 \alpha'^2) b_0$$

$$(d^3\nu/dt^3)_{t=0} = \nu(0) \cdot (24t_0 \alpha'^3 + 18\alpha'^2 \beta' + 6t_0^2 \alpha' \beta' + 12\beta'^2) b_0 \quad , \quad \nu(t) = a + bt + ct^2 + dt^3$$

$$b_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{k}{4\pi^2} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{I_r (\nu_6^0)^2}$$

よしいつとむ・むらたしげお・すはらまさひこ

* 現在小西大工業

5 解析した結果を表1に示す。Torsional vibrationの振動数は液体のTCTのRaman効果の結果(118 cm^{-1})より高いが、 $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$ のNQRより求めた値(79 cm^{-1})に近い。一方 $-(d\nu/dT)$ の温度依存性は図2のようになり、二種類の $-\text{CCl}_3$ の「ル-70」の違いがはっきりわかる。Harmonic近似のBayer理論では高温で $-(d\nu/dT)$ は一定となるのであるが、

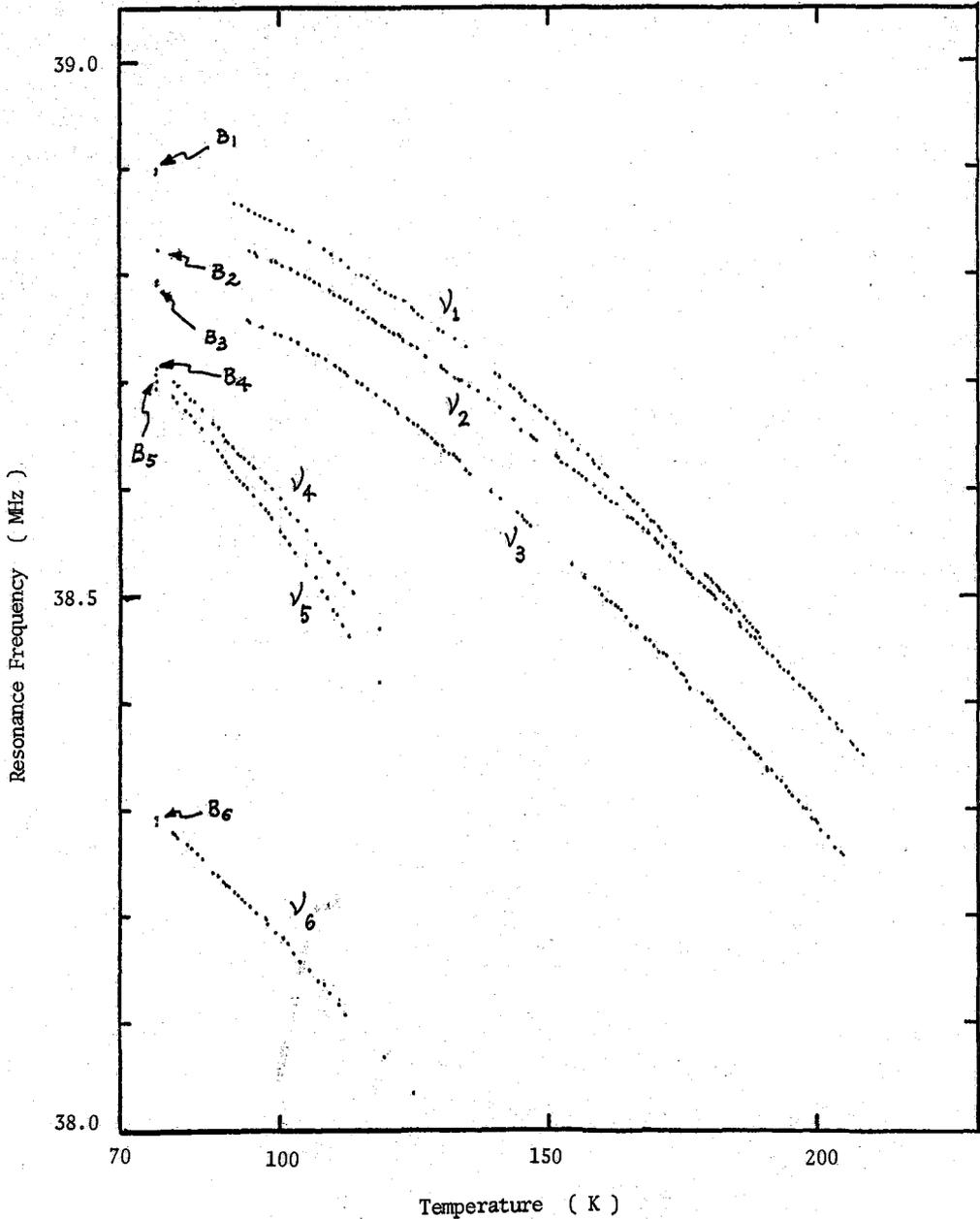


Fig. 1 Temperature Dependence of ^{35}Cl NQR Frequency in α,α,α -Trichlorotoluene
Points represented by B_1, B_2, \dots are data of Bray.

TCIでは、この傾向はわずかに、特に ν_4 , ν_5 では発散の傾向がみられ、 β' の値が正であることから、 ν_4 , ν_5 に対応する-Cl₃グループは、自由回転に近い torsional vibration を行っていると考えられる。

Table 1

	Bayer	Brown I			ν_t^0 cm ⁻¹	Brown II		
	ν_t cm ⁻¹	ν_t^0 cm ⁻¹	α K ⁻¹	b_0 K ⁻¹		α' K ⁻¹	β' K ⁻²	b_0 K ⁻¹
ν_1	65	81	0.213×10^{-2}	-0.704×10^{-4}	73	0.112×10^{-2}	-0.160×10^{-5}	-0.873×10^{-4}
ν_2	66	83	0.182×10^{-2}	-0.683×10^{-4}	75	0.956×10^{-3}	-0.121×10^{-5}	-0.830×10^{-4}
ν_3	63	77	0.170×10^{-2}	-0.786×10^{-4}	70	0.934×10^{-3}	-0.194×10^{-5}	-0.956×10^{-4}
ν_4	55	65	0.196×10^{-2}	-0.111×10^{-3}	60	0.942×10^{-3}	0.148×10^{-5}	-0.131×10^{-3}
ν_5	52	59	0.273×10^{-2}	-0.117×10^{-3}	54	0.128×10^{-2}	0.512×10^{-5}	-0.142×10^{-3}
ν_6	58	66	0.159×10^{-2}	-0.106×10^{-3}	62	0.877×10^{-3}	-0.203×10^{-5}	-0.121×10^{-3}

$t^0 = 150$ K for ν_1, ν_2 , and ν_3 ; $t^0 = 100$ K for others.

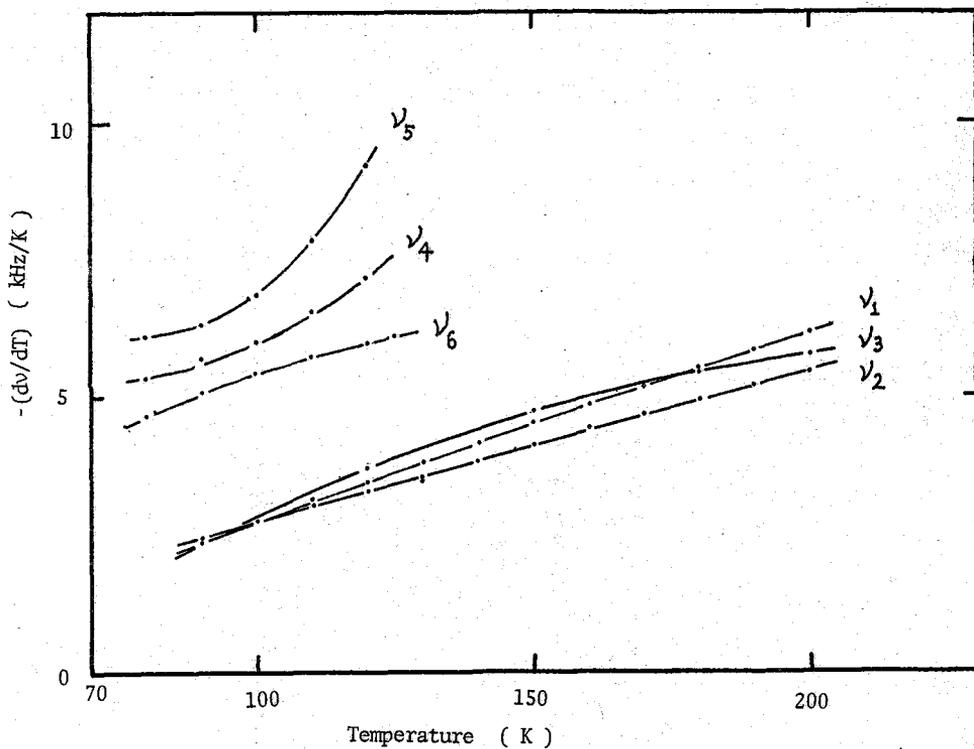


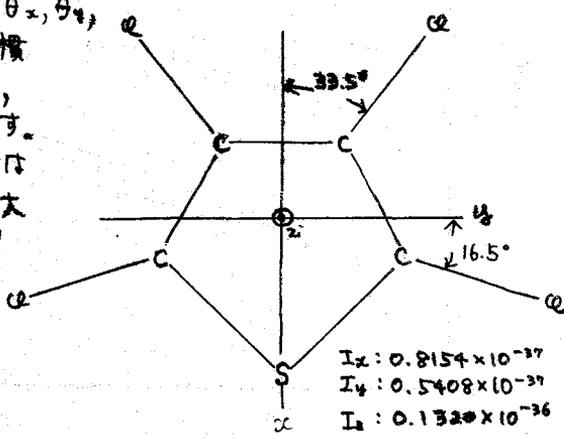
Fig. 2

(金沢大理, 茨城大理)の村田重男 須原正彦 近藤 弘*

1 テトラクロルチオフェン(TCTHと略す)の³⁵Cl NQRは, Dewar 及び Lucken により86Kで2本, 21°C で3本であることが報告されている。その後我々は, 16°C で2組のdoublet からなる4本のスペクトルであることを見い出した。今回は低温で2本であるという報告から, この間に何らかの相転移の存在を確認するため, 90~300K にわたって, ³⁵Clの共鳴周波数の温度変化を測定した。

2 TCTHの室温でのdoubletの間隔は20~60kHz であるので, 再生式のスペクトロメーターを用いた。測定は法は前報と同じである。チオフェンを還元しながら塩素ガスを通じた後, 炭酸ナトリウムで脱塩化水素して得られるクロルチオフェン混合物を分別蒸留し, 石油エーテルより再結晶後, 帯溶解法により, TCTHを分離精製した。融点は29.3°C で文献値と一致した。

3 90~300Kの範囲では, Dewar 等の報告から予想されるのと異なり, 共鳴周波数の異常な温度依存性は見られなかった。室温と同じ結晶構造が保たれ, 異なる相転移もないと考えられる。結果は図1に示した。doubletの1つの組(ν₃, ν₄)はほとんど平行な温度依存性を示すが, 他の組(ν₁, ν₂)は150~200Kの間で共鳴線が交叉するため1本に見える。共鳴線はすべて隔点まで検出された。一方共鳴周波数の温度微係数(dν/dT)の温度変化を調べると(図2), doubletの各組は, ほとんど同じ傾向を示す。高温で微係数はほとんど一定の値に収束する。この事実は高温になっても, TCTH分子は結晶中であまり激しい振動を行っていないことを示し, これは隔点付近まで共鳴線が観測されたこととつじつまが合う。クロルベンゼン類の置換基効果の研究結果と比較類推して, (ν₁, ν₂)はβ-塩素, (ν₃, ν₄)はα-塩素に帰属させた。下図のジオメトリーを仮定し, I_x, I_y, I_z 及びθ_x, θ_y, θ_zを用いて, 前報の方法を一般化し, 慣性主軸のまわりの回転的振動を考慮して, 平均的振動数を求めた。結果は表1に示す。(ν₁, ν₂)及び(ν₃, ν₄)の組の間ではBayer 法, Brown 法によるν₁₂には大差ないが, Brown I B. 及び II のα, α', β' にわずかな違いが見られる。しかし, 慣性モーメントや振動モードの仮定からすると, すべて一致しなければならぬ。α, α', β' の値は前報のα, α', α' トリクロロトルエンのものとは比べると, ほぼ3



もらたしげあ・すはうまさひこ・こんどうひろし

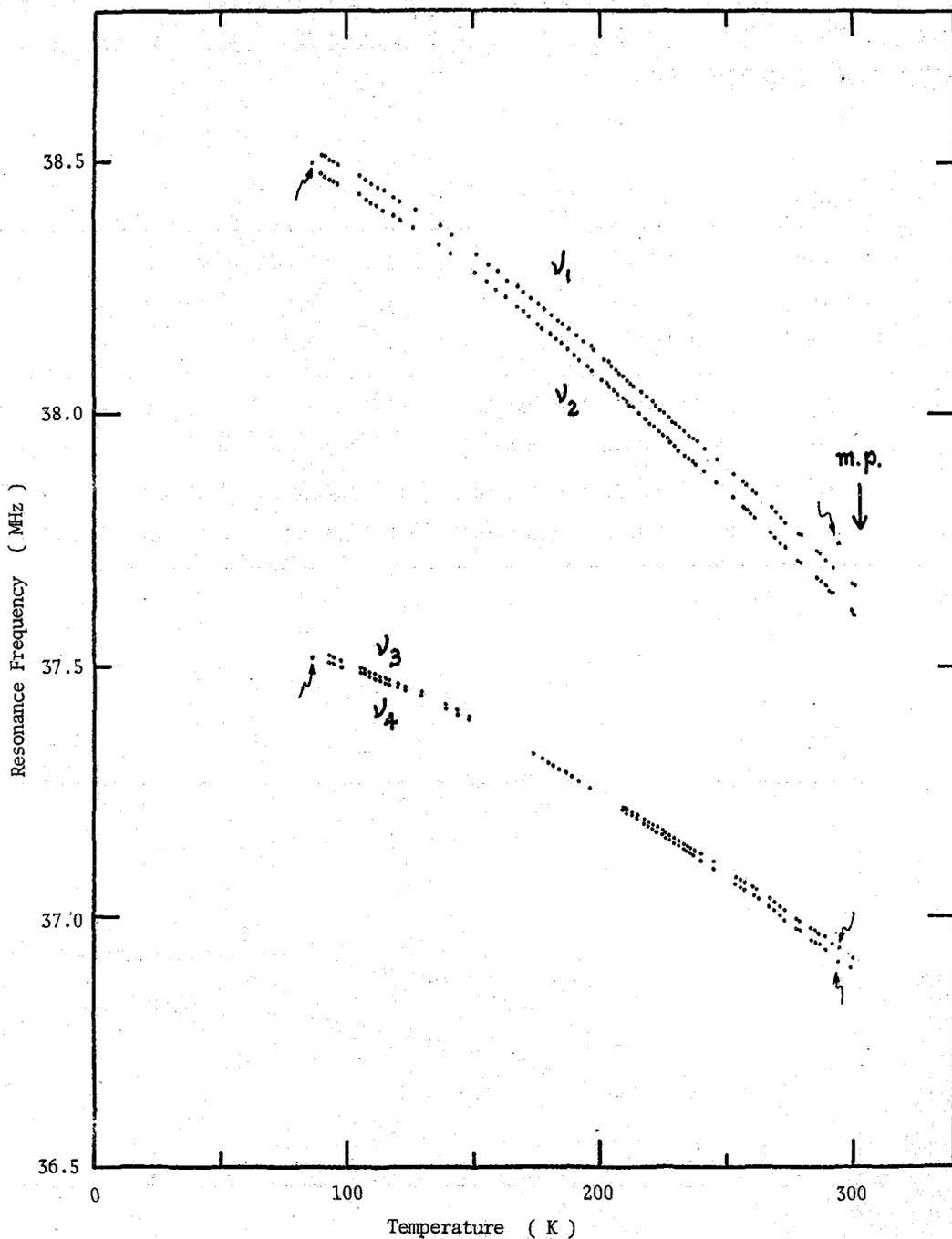


Fig. 1 Temperature dependence of ^{35}Cl NQR frequency in Tetrachlorothiophene

Plots indicated by arrow are Dewar and Lucken's data.

分の1で、 ν_t の温度変化はあまりないことになる。これは結晶構造は、 ν_t の大きさも含めてほとんど変化しないことを示している。更に ν_t を温度の関数として、 ν_{t2} , ν_{t3} , ν_{t4} の温度変化を求めようを試みている。

Table 1

	Bayer		Brown I		Brown II			
	ν_t cm ⁻¹	ν_t^0 cm ⁻¹	α K ⁻¹	b_0 K ⁻¹	ν_t^0 cm ⁻¹	α' K ⁻¹	β' K ⁻²	b_0 K ⁻¹
ν_1	37	40	0.528×10^{-3}	-0.891×10^{-4}	37	0.275×10^{-3}	-0.532×10^{-6}	-0.103×10^{-3}
ν_2	36	40	0.573×10^{-3}	-0.896×10^{-4}	37	0.296×10^{-3}	-0.538×10^{-6}	-0.104×10^{-3}
ν_3	38	43	0.764×10^{-3}	-0.634×10^{-4}	40	0.414×10^{-3}	-0.507×10^{-6}	-0.740×10^{-4}
ν_4	39	45	0.758×10^{-3}	-0.596×10^{-4}	41	0.412×10^{-3}	-0.510×10^{-6}	-0.694×10^{-4}

$t^0 = 200 \text{ K}$

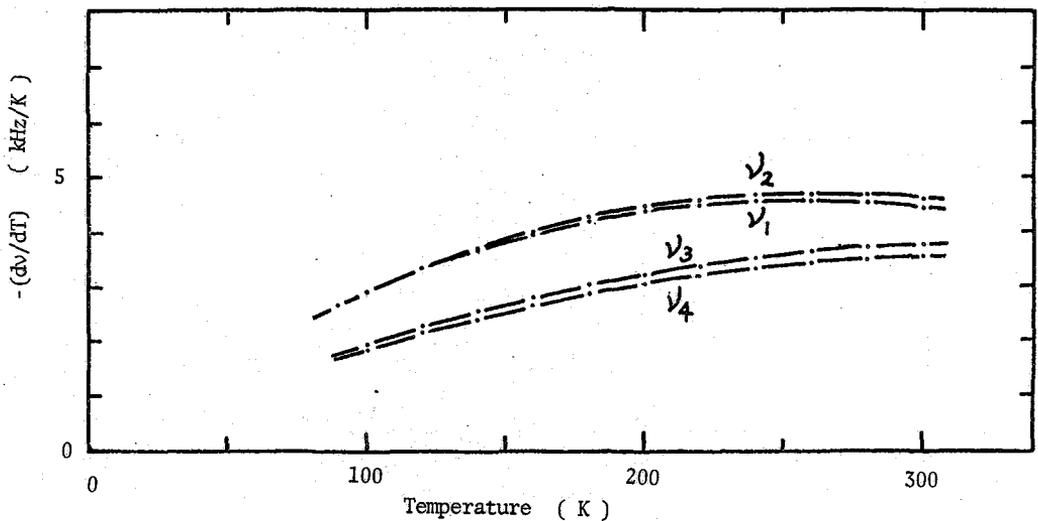


Fig. 2

α-RNAのNMR; ^{23}Na 核磁気緩和 (東大理) ○ 福見俊夫, 藤原碩男

諸言

最近, Jones, Noggle は ^{23}Na の核磁気緩和が α-RNA などの主鎖内運動とナトリウムイオンとの相互作用で調べることができ、特に分子運動の相対時間尺度に依ることで、Na 核の周りの電場分布を求めていた。この方法は $1/2$ よりも大きい核スピンを持つ核の緩和が主として四重極相互作用に起因することを注目し、最初 Stengel, Baldeckwieler によって Cl^- イオンと Hg^{2+} による蛋白質との相互作用と蛋白質の構造を探る Probe として利用する方法として提唱されたのに対応するものである。

我々の研究室では、NMR法を用いて核磁気緩和内運動を調べたための努力を続けており、これまで Uetsuki, Ishizuka, Fukumi, Arata, Fujiwara によってモノスチオキチド、ジスチオキチドについて水溶液中の conformation や各層構造の構造について報告してきた。

今回、我々は α-RNA を対象として選定し、 ^{23}Na の核磁気緩和を用いてその熱変性を調べる。後に示す様に ^{23}Na の核磁気緩和を Probe として見た場合には α-RNA の融解は Mg^{2+} イオンの存在下において協同的であり、その融点を求めることが可能である。

実験

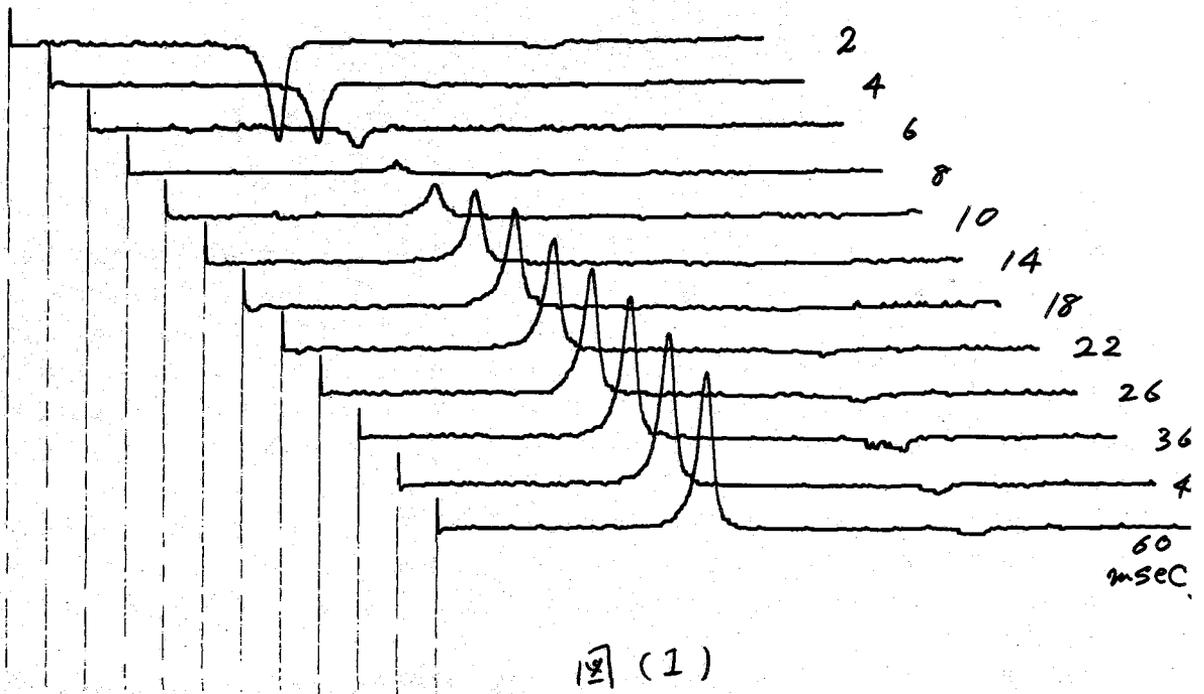
測定は日本電子製 PS-100 型分光計及び PFT-100 型パルス・フーリエ変換 NMR 分光計を用いて 25 MHz で行った。スピン-格子緩和時間の測定は $(T-180^\circ-90^\circ)$ in パルス列により inversion-recovery 曲線をとった。90° パルスの後の free induction decay は積算の後フーリエ変換してシグナル強度を求め、これに対してプロットして T_1 を求める。積算回数は 36 回である。固体粉末スペクトルは PS-100 型分光計を用いて 25 MHz で CW 法により測定した。

α-RNA はイーストから Holley の方法により抽出し、DEAE セルロースカラム及び LiCl 層析法により精製した。α-RNA は測定前一度 0.01 M の EDTA 溶液 (pH 5.0 酢酸-酢酸ナトリウム) 中で透析した後、0.18 M の MgCl_2 (pH 5.0) で透析し、 MgCl_2 を加えていた。α-RNA の終濃度は 0.0022 M である。

結果

T_1 測定の結果を図(2)に示す。 ^{23}Na のシグナルは一本であり、また緩和の回復は単一の指数関数であることは、ナトリウムイオンは α-RNA と結合した状態と、解離した状態との間で早い交換を行っていることを示している。

0.015 M の MgCl_2 中での T_1 の温度依存性を図(2)に示す。この図に示されて



図(1)

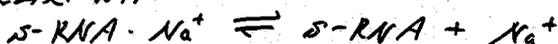
11の様に、スピニ-棒の緩和時間は、37°C, 46°C, 60°Cで急激な変化を示しており、この温度でs-RNAの二次構造の融解が起ると考えられる。

考察

今の場合、 ^{23}Na の緩和時間は、主として四重極相互作用に基づいていふ。NaCl水溶液では緩和はナトリウムイオンと溶媒分子もしくは塩基イオンの相互作用に基づく四重極相互作用のゆるぎによっておこる60 msec程度の緩和時間をしていふ。s-RNA溶液中では、ナトリウムイオンとs-RNAとの相互作用によって大きな四重極相互作用が誘起され、これが ^{23}Na 核の緩和の主要な原因になっていふと考えられる。事実、s-RNAナトリウム塩の ^{23}Na 粉末スペクトルは、四重極相互作用に基づく2次の三重線の分布による線中を持ち、これを求めた ^{23}Na の四重極相互作用の大きさは1 MHz程度であった。この値は、先にNoggle等によって見積られたもの約20倍の大きさである。

図(2)に示した様にs-RNA水溶液では ^{23}Na の緩和時間は、NaCl水溶液に比べて一桁短かたていふ。さらに、その温度依存性は階段状であり、急激な T_1 の変化が起る温度で、二次構造の変化があることを示していふ。 T_1 の変化の原因として考えられるのは

- (1) 液性によるs-RNAの運動の相対時間の変化
- (2) 液性温度における

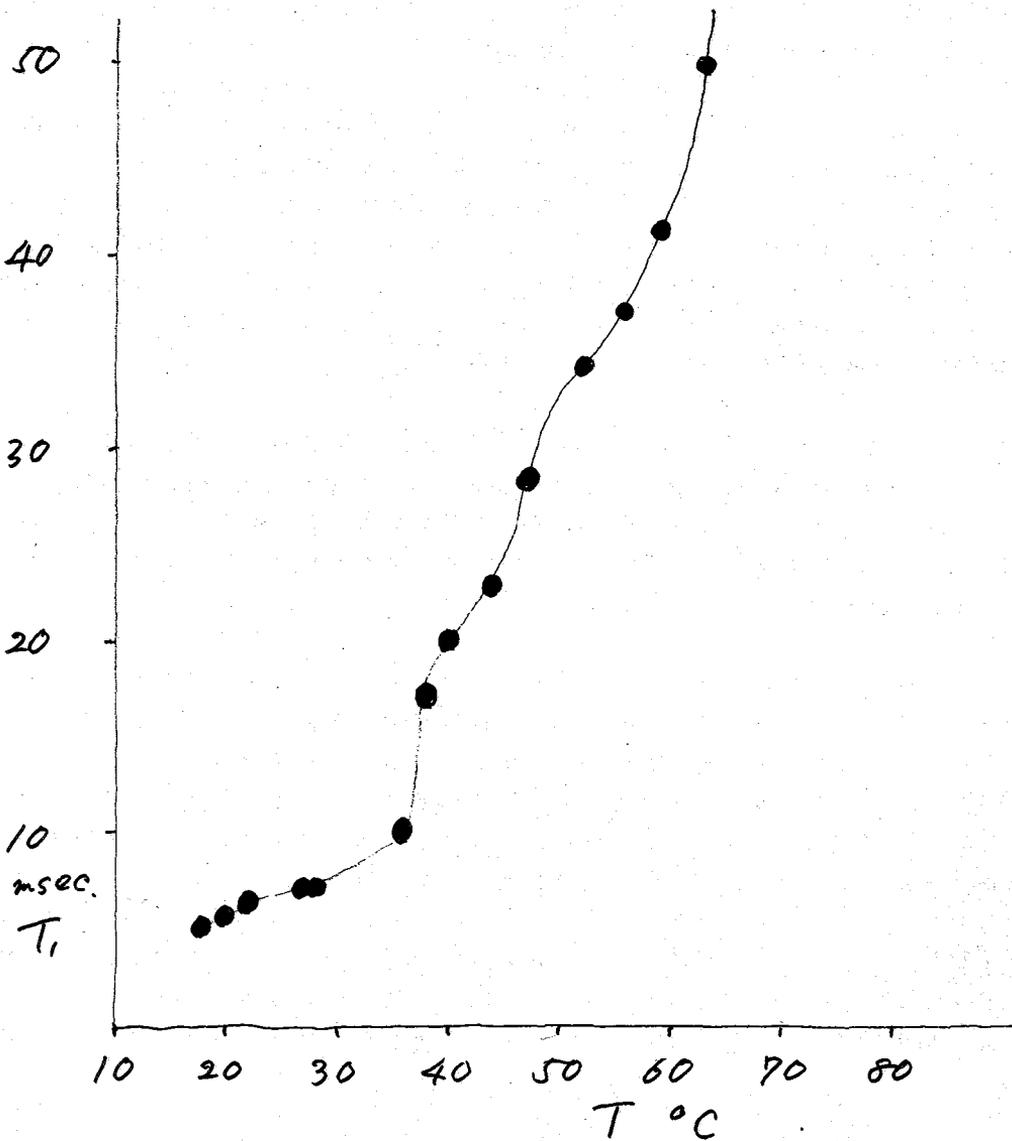


の平均反応の急激な変化

(3) 変性温度における巨視的粘度の変化

であり、現実にはこれらが同時に働いていようと思われる。

上の様な階段状の融解曲線の吸収スペクトルなどをすでに観測されており、260nmにおける吸光度は2段階の融解を示すことが報告されている。その原因として提案されているのは、A-Uのbase pairとG-Cのbase pairが異なる融点を持つため、A-U pairの多いarmよりG-C pairの多いarmの方が高い温度で融解するためであるとされている。これらの報告を参照すると²³Naの核磁気緩和に見られた3段階の融解は、それぞれ37°Cで3次構造の融解が起り、2次構造の融点が一60°C、Aが60°Cであることを示しているように思われる。



2E08

Staphylococcal nucleaseのunfolding・refoldingとスピン格子緩和

(東大理・Stanford大医) O荒田 洋治 Oleg Jardetzky

黄色ブドウ状球菌 (*Staphylococcus aureus*) が菌体外に産生する核酸分解酵素 Staphylococcal nuclease は 149ヶのアミノ酸よりなる分子量 17000 の一本鎖のポリペプチドで S-S なりし SH を含まず、比較的安定で取り扱いが容易であるため水溶液中におけるコンホメーション、反応性などを研究する上に極めて適している。Jardetzky のグループはプロトン NMR においては通常唯一の情報源であるヒスタジン C2 プロトンの他、phe, his の芳香環を重水素ラベルした tyr-analog の化学シフトの測定結果を用い、nuclease のアルカリ側における unfolding・refolding を調べ、unfolding が pH 9-11 の間で段階的に起こることを示し、さらに各段階におけるモデルを提出している⁽¹⁾。一方 Anfinsen のグループは酸性側における unfolding・refolding を his C2 プロトンの NMR を含む種々の方法で調べ、酸性側においても unfolding は一段階ではな⁽²⁾りこと、pH ~ 4 からの refolding はほぼ完全に可逆的であることを結論している⁽²⁾。両者の結果を詳細に検討すると、アルカリ側と酸性側とでは unfolding の機構は明らかに異なるように見える。本報告は緩和時間の測定による酵素の水溶液中のふるまいを調べる計画の一環として、上述の点を更に議論するため酸性側における nuclease の unfolding・refolding を his C2 プロトンのスピン格子緩和時間 (T₁) の測定結果を検討することを目的とする。

Nuclease は *staph. aureus* (F0661 strain) を常法通り培養、抽出、精製を行い、純度は polyacrylamide gel electrophoresis, specific activity など で確かめた。NMR ケンポルは D₂O (公称 100%) に溶かし凍結乾燥をくりかえし、同じ D₂O に 15mg/0.15ml とした。本報告中の pH はメーターの読みそのもの、NMR の測定は Varian XL-100 を用いて行、た。

FIG 1 に 4ヶの his C2 プロトンの pH による変化を示す。各々のシグナルの化学シフトは対応する his の N のプロトン化とともに低磁場側に移動する。FIG 2 からわかるように各々の his の N の pK 値は異なる、ている。FIG 1 の矢印を付した第 5 のピークは pH が下がるにつれて低磁場に移動し、その強度を増し、それとともに 4 本のピークは強度が減少、pH < 4 でこれらはすべて第 5 のピークに吸収される。ここで注目すべき点はこの 4 本のピークの強度の減少のしかたに差があることである。FIG 1 に示すように酸性側では H₂ > H₄ > H₃ > H₁ の順序で H₁ が最後まで残り。各ピークの帰属の結果 (既報) によるとこの順序は his 46 > his 121 > his 124 > his 8 となり、his に属しているならば、unfolding はまず his 46 の近傍に始まり、his 8 のまわりは最後まで高次構造を維持しているように見える。一方、既に報告したアルカリ側の実験

あらたようじ・ Oleg Jardetzky

STAPH. NUCLEASE
4.5 mM D₂O, 100MHz

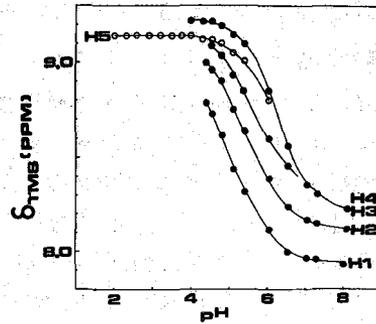
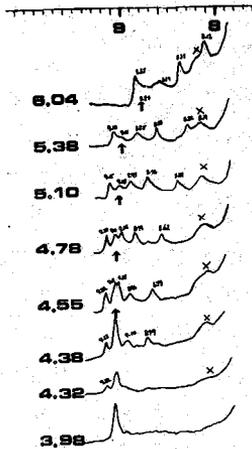
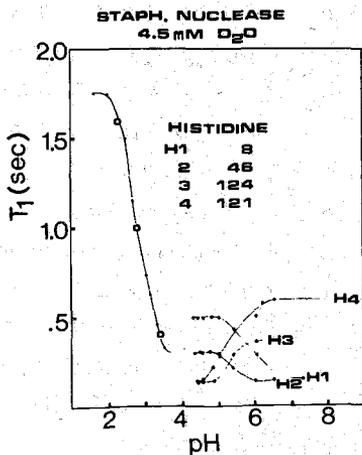


FIG 2 Nuclease の his C2 プロトンの化学シフト (TMS, 外部標準) の pH 変化

FIG 1 Nuclease の his C2 プロトンのスペクトルの pH による変化. 化学シフトの基準は TMS (外部)

結果によると his 8 > his 46 > his 121 > his 124 となり、このことは酸性側とアルカリ側で unfolding の段階に相違があることを示唆している。この点を更に検討するために酸性側における his C2 プロトンの T₁ を測定した。結果を FIG 3 に示す。結果をまとめると次のようになる。

FIG 3



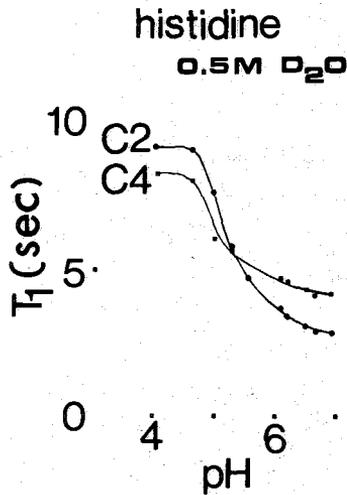
- ① pH を下げると his 8, his 46 の T₁ は増加するのに対し, his 121, his 124 の T₁ は逆に減少する。
- ② 化学シフトから求めた pK と T₁ から求めた pK に差がある: his 8 6.4, 5.8 (化学シフト, T₁ の順)
his 46 5.8, 5.3 ; his 121 5.6, 5.5 ;
his 124 5.8, 5.4
- ③ pH 3.5 - 4.0 でシグナルは一本であるが, 180°パルス後の回復は exponential からずれるため, この領域では単一の T₁ で緩和を現わすことができない。
- ④ pH 3.3 - 7.5 で回復は再び単一の exponential となるが, T₁ が 0.3 sec (3.3) から 1.7 sec (2.4以下) に著しく増加する点に注目される。この領域では変化は完全に可逆的である。(●→ は pH を下げた場合, ○○ は pH をこのあと再び上げた場合)

Nuclease においては、NMRの化学シフトを含め粘度、蛍光(trp)測定など種々の実験の結果は酸性側における unfolding が pH 3.5-4.0 で完結することを示唆しているが、 T_1 の測定結果によりとこれより低い pH で更に構造の変化が起こること、すなわち pH 3.5-4.0 ではなおなんらかの構造が保持されていることがわかる。

まず第一に pH 3.5-4.0 で磁化の回復が exponential からずれる点であるが、この結果は現象論的には4ヶの his が化学シフトで見えたときには等価になると程度には立体構造の網目がくずれているが、 T_1 に直接強く運動という意味ではまだ完全に等価ではないことを意味する。一つの可能性としてはこの pH 領域において、完全に unfolded した状態に移行する前段階として中間的な species が二つ以上新たに生じ、これらの間でそれぞれ species の T_1 ($\sim 0.1-0.3$ sec) の相違が、これよりゆくりした交換が起きている場合が考えられる。もしそうだとすると各 species 間の化学シフト (Δ) は実際の his の線幅 ~ 3 Hz を用い、線幅 (~ 3) $\sim (2\pi\Delta)^2 \tau / \pi$ (τ は交換時間) により $\Delta \lesssim 3$ Hz となる。しかしながら実際にはこれらの異なる species 間の化学シフトがこのように小さいことはいささか考えにくい。つぎに pH ~ 4 ではまだほとんどの立体構造が保持されている場合を考へる。すでに述べた his の強度の pH 依存性を考慮すると可能なモデルとしてつぎのようなものを考へられる。すなわち his 46 を含む pleated sheet がまづゆき、つぎに Tyr 113-his 124 のループおよび his 8 を含む N 末端の鎖がくずれゆく。この場合、nuclease のしんにあたる部分はまだ元の立体構造を保持して分子のあらゆる部分の運動が均等に自由になるとすれば、化学シフトは等価であり、かつ T_1 が非等価であることを説明することができる。この場合には磁化の回復は異なる T_1 をもつ各々の his の回復の単なる重ね合せになっていなければならない。以上の点を更に議論するためにはより精度のよい実験が必要である。

次に、pH 2-3 の間で大きな T_1 の変化が観測される点を議論する。この結果は、pH 3.5-4.0 のみで単一の exponential のシグナルの得られた pH 3-3.5 においてもおも、なんらかの構造が保持されていることを示している。すでに述べたごとく、pH ≤ 4 においては化学シフト、線幅ともなんらかの変化を示さないことを考え合せ、 T_1 の測定結果は興味深い。さらに pH を下げると pH ~ 2 にいたって T_1 は一定の値に達し、この点においては(本実験の条件のもとでは)ランダムな構造が得られたものと推測される。すでに述べたように pH 6 \rightarrow 4 の間では現象は可逆的である。また pH 3.5 \rightarrow 2 においても同様である。しかし pH 6 はむしろ pH が ~ 4 から pH 3.5-4 の "multi-exponential" の領域を通過して pH 3.5-2 の領域に入ると、再び pH をもとにもどして 4 以上にしては his の微細構造は得られず。NMR 測定に用いたような甚だ濃厚な溶液においては、あまり本質的でない aggregation などの効果避けられずため変性の可逆性を簡単に論じることは出来ないが、以上の実験結果は pH 3.5-4 の領域を境として refolding に必要なしんの部分が破壊されることを示唆しているように思われる。

最後に前ページの①、②の結果について若干ふれた。L-his の C2 プロトンの T_1 は pH を下げると長くなる (F164)。前述のごとく his 8, his 46 も同様の傾向を示



す。一方 his 121, his 124 においては pH の低下にともない T₁ は逆に短くなる。これらの変化はイミダゾール環のプロトン化によって引き起こされる立体構造の変化 (例えば his 121 - his 124 の互換, his 121 - lys 8 の互換, his 121 - glu 75 の salt bridge 形成などが引き起こされる) を反映しているものであり、化学シフトおよび T₁ より求めた pK の相違とともに今後更に詳しく検討を加えたい点の一つである。

FIG. 4. L-histidine の C2, C4 プロトンの T₁ の pH 依存性

文献

- (1) O. Jardetzky, H. Thielmann, Y. Arata, J. L. Markley, M. N. Williams, Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 36, 257 (1971).
- (2) C. B. Anfinsen, A. N. Schechter, H. Taniuchi, *ibid* 36, 249 (1971).

(原研高崎・Univ. of Kent) O早川直宏・D.W. Sawyer
K. Krynicki

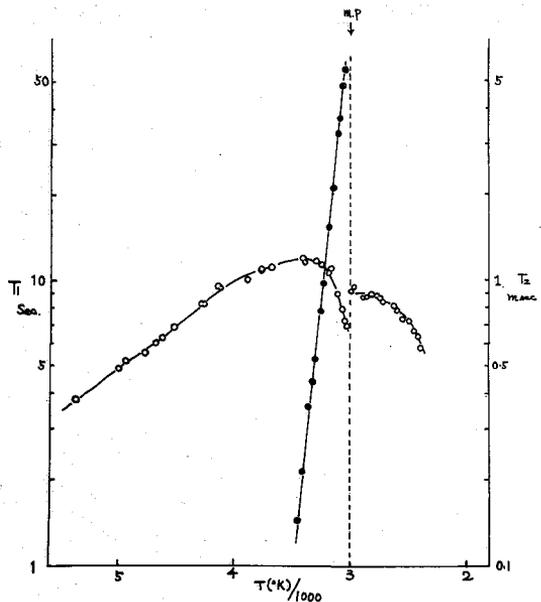
11^o-フルオルシクロヘキサン (C₆F₁₂) は -100 °C 附近に結晶転移を待ち、この転移点から融点までの温度範囲ではプラスチック結晶である。この C₆F₁₂ がプラスチック結晶である領域を中心に 25,000 psi 以下、0 °C 以上の種々の圧力、温度でフッ素核のスピン-格子緩和時間 (T₁) 及びスピン-スピン緩和時間 (T₂) を測定した。

緩和時間の測定は主に 19.6 MHz のパルス NMR 装置を用い、1 部 4.7 MHz の測定も行なった。T₁ は 90°-τ-90° パルス法で、T₂ は 90°-τ-180° パルス法で得た。圧力下での測定はテトラクロロエチレンを圧媒体に用いた高压用フローブを用い、温度のコントロールはフローブの外側にヒーターをまいて行なった。圧力下の測定は全て温度を一定に保ち圧力を変化して行なった。試料は市販の C₆F₁₂ を注意深く真空蒸留して使用した。NMR の測定から得られた試料の融点は 60 °C であつた。圧媒体のテトラクロロエチレンが試料と接触するのを防ぐため水銀をセパレーターとして用いた。

常圧で得た C₆F₁₂ のプラスチック結晶の T₁ は T₂、液相の T₁ の温度変化の様子を Fig. 1 に示す。プラスチック結晶の T₁, T₂ はすでに Boden 等により得られている結果と良く一致している。液相の T₁ は初めて測定されたものである。

C₆F₁₂ はプラスチック結晶相では面心立方格子の結晶構造を持ち、分子は回転運動を行なっている¹⁾。この領域での T₁ は低温では分子内の双極子相互作用による緩和が主で、温度の上昇と共に T₁ は長くなる。融点近くでは分子の自己拡散が活発になり、分子間の双極子相互作用が重要となり、温度の上昇により T₁ は短くなる。同時に T₂ が急速に長くなる。この拡散が主である温度域で T₁ は周波数依存性を持つ。融点で T₁, T₂ 共に不連続に変化する。液相では T₁ の周波数依存性はほとんど見られず。液相の T₂ は 90°-τ-180° パルス法を用いているため拡散の影響が無視

Fig. 1 T₁ (○) and T₂ (●) under an ambient pressure

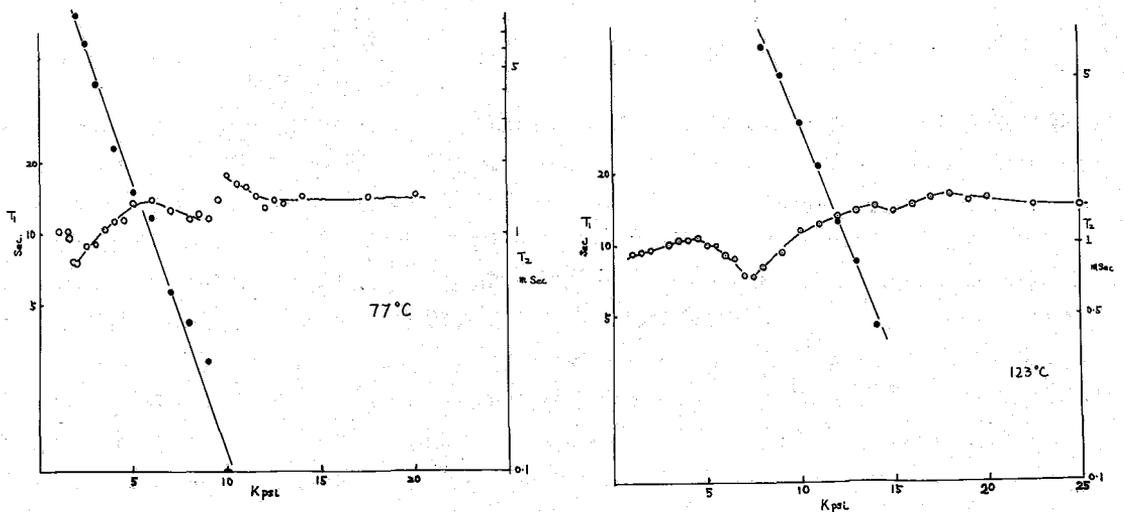


はやかわなおひる・D.W. サウパー・K. クリニッキー

出来ず融点で T_2 が大に長くなる事を見る以外に測定を行なわなかった。液相の T_1 は温度が上がると短くなる、スピコン回転数が増えるに依り長くなる事を見ている。この T_1 に対する種々の緩和機構の寄与を分離する事は、粘度等のデータが無く困難である。

第2図に 77°C 及び 123°C で圧力を変化して得た T_1 及び T_2 を示す。 T_1 は左側の T で軸のスケール、 T_2 は右側のスケールである。 77°C で常圧の液相の T_1 は 8.7 sec で、水が圧力を加えると増加し、 1.5 Kpsi 附近で急に短くなる。更に圧を加えると 2 Kpsi 以上で圧と共に長くなる。この 2 Kpsi の所で T_2 は急に短くなる。これは等かす誘導が液相から固相へ転移している事がわかる。 123°C の液相の T_1 の圧による変化は 77°C にくるべきよりゆるやかで、圧と共に T_1 は長くなり最大値をへて、融点まで減少している。この温度で融点の 7.5 Kpsi にある。液相の T_1 の圧による変化の様子は、低圧ではスピコン回転数が重要で、圧が増すと *angular momentum correlation time* が短くなり T_1 は長くなる。高压側では双極子相互作用による緩和が重要になり T_1 は短くなる事を考へる事が出来る。この後者の領域、すなわち双極子相互作用の寄与が大きい領域は常圧の液相では観測されない。融点以上更に圧を加えて行くと 77°C で得た図ではっきり見られる様に T_1 は突然変化する。 123°C ではこの変化はグロードであるが 16 Kpsi 附近に見られる。 T_1 のこの様な変化は結晶の転移が原因であると考へる事が出来る。この突の $P-T$ 関係を融点の $P-T$ 関係と共に第3図に示した。融点の $P-T$ 関係は測定した範囲では直線で、 $0.1^\circ\text{C}/\text{atm}$ という大きな係数を持つている。高压側の T_1 の急激な変化の $P-T$ 関係は常圧での融点附近から勾配が変化している。 Fratiello と Douglass¹⁾ は常圧で $-115^\circ\text{C} \sim -97^\circ$ の間に相転移が存在する事を見いだしている。第3図の曲角で示したのはこの突である。今回得た $P-T$ 曲線を低圧側にのぼして行く

Fig. 2. T_1 (○) and T_2 (●) vs pressure at 77°C and 123°C



とほぼこの温度域で温度軸と交わり、 T_1 の変化はこの転移が压力下で高温に移ったと考へられる。この転移の圧力依存性は非常に大きく、わずか5 Kpsi の圧で 100°C 高温にずれる。 C_6F_{12} は融点とこの転移の間の領域でプラスチック結晶相にある。

この領域の T_1 は 77°C の測定では極大を持つ曲線となるが、 123°C では極大を持つ転移点に近づくにつれ増加の割合がへて来る。この様な T_1 の圧依存性は常圧の場合の温度変化と同様分子間と分子内の双極子相互作用による緩和が重なったものと考へる事が出来る。すなわち低圧では圧力が加わると自己拡散が促進されて、 T_1 は長くなるが、更に圧が高くなると分子内の双極子相互作用が重要になり T_1 は短くなる。

77°C と 123°C の結果で T_1, T_2 の融点近くでの値、 T_2 の勾配はほとんど同じであるから、転移点近くで T_1 に見られる差は分子の回転運動の圧依存性が温度により異なり、分子内双極子相互作用の寄与が異なりを考へられる。

プラスチック結晶相の T_1 は 2 回でも見られる様に各測定温度で圧力の増加と共に直線的に短くなる。この領域での T_1 は分子の自己拡散により決まると考へられるので、この T_1 の直線から自己拡散に対する活性化体積が、又横軸を温度にプロットしなおして、活性化エンタルピーを次式を用いて得る事が出来る。

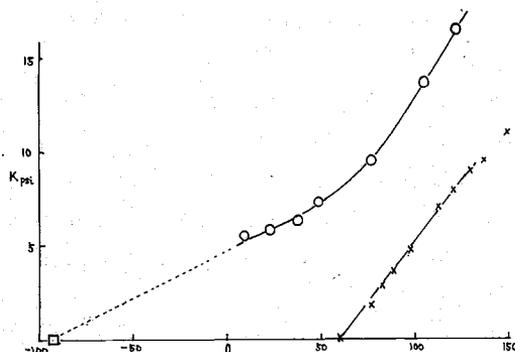
$$\text{活性化体積} \quad \Delta V^\ddagger = -RT \left[\frac{\partial \ln T_2}{\partial P} \right]_T \quad \text{---- (1)}$$

$$\text{活性化エンタルピー} \quad \Delta H^\ddagger = -R \left[\frac{\partial \ln T_2}{\partial 1/T} \right]_P \quad \text{---- (2)}$$

(1) 式で得た活性化体積は 50°C で 198 ml mole^{-1} , 123°C で 205 ml mole^{-1} である他の温度でも値はあまりかわらない。又 (2) 式を用いて求めた活性化エンタルピーは 9 Kpsi で $16.8 \text{ Kcal mole}^{-1}$, 4 Kpsi で $16 \text{ Kcal mole}^{-1}$, 常圧で $17.3 \text{ Kcal mole}^{-1}$ で圧依存性をほとんど持たない。Hood & Sherwood は拡散が Single vacancy mechanism の場合、活性化エンタルピーと昇化のせん断熱 (L_s) の間には $\Delta H^\ddagger \approx 2L_s$ なる関係が成立する事を示唆している。 C_6F_{12} の場合 L_s は $8.05 \text{ Kcal mole}^{-1}$ であるからこの場合 $\Delta H^\ddagger \approx 2L_s$ の関係が成立している。 C_6F_{12} で得た $\Delta V^\ddagger, \Delta H^\ddagger$ 等の値はシクシハネサンのものにくらべるとかなり大である。

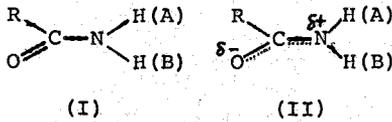
- 1) A. Fratello and D. C. Douglass J. Chem. Phys. 41 974 (1964)
- 2) J. E. Anderson and W. P. Slichter J. Chem Phys. 44 3647 (1966)
- 3) J. S. Rowlinson and R. Thacker Trans. Farad. Soc. 53 1 (1957)

Fig. 3 P-T plots for a phase transition (O) and a melting point (x)



(国際基督教大) 秋山弘道 O 右谷利夫 大内謙一

1. $\text{RCO}^{15}\text{NH}_2$ の C-N 結合の回転に対する活性化エネルギー E_a の値は置換基 R の種類及び、用いる溶媒の種類によって著しく異なるので、これから二つの効果の研究は、アミド自身の分子構造及び、溶媒分子との相互作用についての知見を与えるものである。安定な



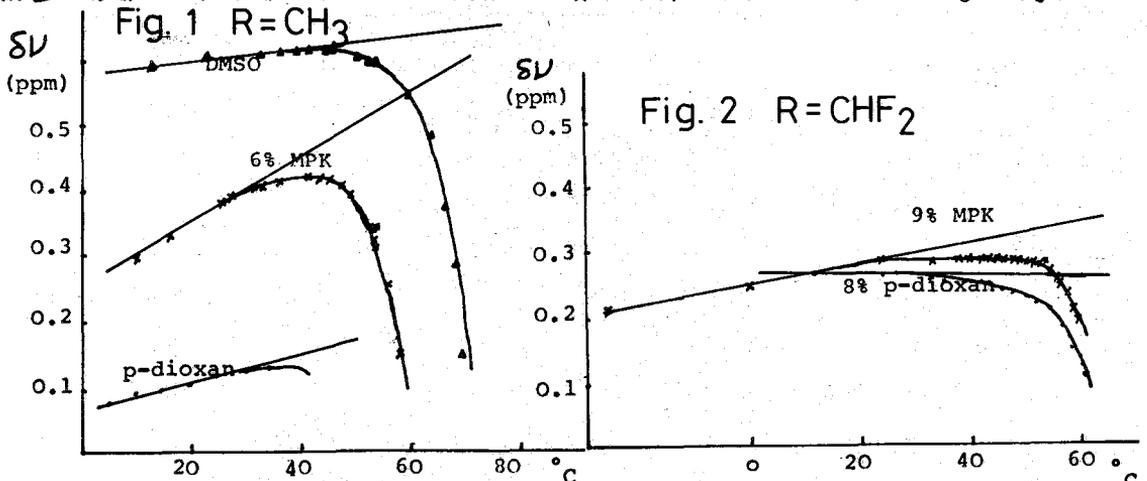
アミド分子は平面構造 (I) であり、C-N 結合の回転の束縛は構造 (II) における C-N 結合の二重結合性の増加によるものであるとされている。このことに対する置換基 R の影響を見るために、 $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3,$

$\text{CHF}_2, \text{CF}_3, \text{CCl}_3$ のアミドを用いた。また、プロトン受容溶媒として、p-dioxan, m-dioxan, methyl propyl keton (MPK), dimethyl sulfoxide (DMSO) などを用いた。これらの溶媒はアミドプロトンに水素結合するものである。用いたアミドは、いずれも不活性溶媒に殆んど溶解しない。

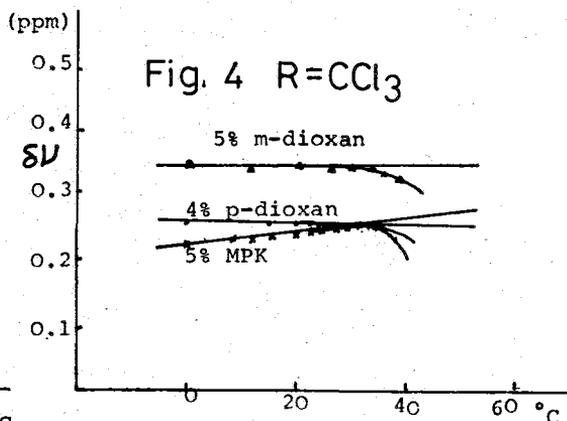
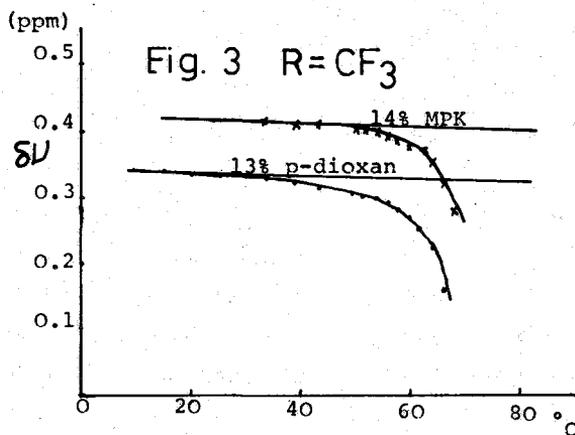
2. C-N 結合の束縛回転の活性化エネルギーは二つのアミドプロトンの internal chemical shift の温度依存性によって測定するのであるが、 ^{14}N 原子を含む化合物では、 ^{14}N の四重極線初によって、プロトンのピークは広幅となるので、試料として用いた化合物は、すべて ^{15}N 原子 (96%) を含むものである。試料の一部は Merck&Sharp 社より、他は $^{15}\text{NH}_3$ と RCOOC_2H_5 との反応により合成した。

Chemical shift の測定には、日立 R-20, 60 MHz を使い、回転によるプロトン交換の life time τ 値は line shape analysis によって求めた。計算には、IBM 1130 system, ピークの再現には 1627 plotter を用いた。

3. Fig 1-4 は、数種のアミドの各種溶媒における internal chemical shift δV と温度との関係である。これらの曲線の形は置換基と溶媒の種類により著しく影響されることがわかる。特に注目すべきことは、低温部部分における曲線に対する接線の傾斜で、置換基と溶媒との組み合わせによって、正及び、負の傾斜があらわれる。 $\text{R}=\text{CCl}_3$ の場合には



あさやまひろみち・ふるやとしお・おふうちけんいち



傾斜が正、零及び、負となっている。これらの測定結果より、line shape analysis によって、 τ 値を計算するにあたり、各温度における $\delta\nu$ の値を接線上の点から求めた。これは各温度において、回転がないと仮想されるときの $\delta\nu$ 値であり、溶媒効果を示す一つの目安と考えられる。

Trichloroacetamide のプロトンピークは、p-dioxan では正常な対称的ピークを示した。しかし、 38°C 以上の MPK ではプロトン (B) のピークの強度が著しく小さく非対称的であった。したがって、この溶媒での E_a の測定は低温度におけるピークを用いた。また、DMSO においては、すでに常温において、ピークは非常に広幅となり、 E_a の測定はできなかった。

Table 1 は C-N 結合束縛回転に対する activation parameters の計算結果である。同じ溶媒 MPK において、各化合物の E_a の比較をすれば、 $\text{CH}_3\text{CO}^{15}\text{NH}_2$ が最も大で、 $\text{CCl}_3\text{CO}^{15}\text{NH}_2$ が最小である。この傾向は置換基 R の group electronegativity とは無関係である。

Brown⁽¹⁾ らは、アミド RCONH_2 の IR スペクトルのカルボニル吸収帯の積分強度は置換基 R

Table 1 Activation Parameters for Hindered Internal Rotation about the C-N Bond in Various Amides

Compound	Solvent	E_a (Kcal/mol)	$\log A$	ΔG_{298}^\ddagger (Kcal/mol)	ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS^\ddagger (e.u.)	t_c ($^\circ\text{C}$)
$\text{CH}_3\text{CO}^{15}\text{NH}_2$	MPK	19.6	14.8	16.8	18.8	+7.0	59
	DMSO	16.9	12.7	16.8	16.2	-2.4	70
$\text{CHF}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$	MPK	16.9	12.6	17.1	16.3	-3.0	64
	p-dioxan	17.1	12.7	17.1	15.9	-4.4	61
$\text{CF}_3\text{CO}^{15}\text{NH}_2$	MPK	19.2	13.9	17.7	18.6	+2.8	72
	p-dioxan	18.3	13.4	17.7	17.8	+0.8	68
$\text{CCl}_3\text{CO}^{15}\text{NH}_2$	MPK	17.2	13.3	16.5	16.5	+0.3	--
	p-dioxan	16.9	13.3	16.2	16.4	+0.6	52
	m-dioxan	17.1	13.3	16.4	16.5	+0.3	--

によって影響され、それは $R = H, CH_3, CF_3, CCl_3$ のそれぞれのアミドに対して、4.22, 4.21, 4.04, 3.37 ($\text{mol}^{-1} \text{l cm}^{-1} 10^{-4}$) であり、それは Trichloroacetamide において急に減少している。このことは group electronegativity と無関係であって、Brown らによれば、この現象は bulky group CCl_3 によるもので、置換基の non-bonding electrons と酸素原子の電子との反発によって、構造(II)のように酸素原子上の負の形式荷電が妨げられるからであると説明されている。このことは、他のアミドに比べて Trichloroacetamide の E_a が小さいことに対する説明の1つである。Table 2 の第4欄は各種アミドについて CNDO/2 分子軌道法によって計算した E_a の値である。計算に用いた molecular geometry は Table 3 のとおりである。 E_a の値は $RCONH_2$ の平面構造の全エネルギーと $RC(O)-$ 平面と $-NH_2$ 平面との dihedral angle = 90° の場合の全エネルギー差として求めた。 E_a の計算値は C-N 結合距離の選択によって、著しく左右されるが、この計算では、真空中の分子の E_a を求めるのであるから、C.C.Costain and J.M.Dowling⁽²⁾ の microwave による測定結果を用いた。Table 3 の最後の列に実測値と計算値との差を示したが、これは、溶質及び、溶媒分子の間の双極子-双極子相互作用、van der Waals interaction 及び、水素結合による安定化エネルギーを含んでいるが、前二者の相互作用を、水素結合に比べて無視できるとすれば、この安定化エネルギーは用いた溶媒の水素結合能力を示す目安と考えられる。このことは、L.A.Laplanche⁽³⁾ らの水素結合プロトンの chemical shift の測定による溶媒の水素結合力の順序；



と必ずしも一致しない。それぞれの結果に対して、水素結合以外の相互作用による補正が必要である。

Table 2 The Comparison of the Activation Energy E_a

Observed with the Calculated by CNDO/2

Compound	Solvent	$E_a(\text{obs})$ (Kcal/mol)	$E_a(\text{calc})$ (Kcal/mol)	$E_a(\text{obs}) - E_a(\text{calc})$ (Kcal/mol)
HCONH ₂	MPK	19.2 ^a	14.8	4.4
	Aceton	18.0 ^b		3.2
CH ₃ CONH ₂	MPK	19.6	15.6	4.0
	DMSO	16.9		1.3
CF ₃ CONH ₂	MPK	19.2	14.6	4.6
	p-dioxan	18.3		3.7
CCl ₃ CONH ₂	MPK	17.2	16.9	0.3
	p-dioxan	16.9		0.3

Table 3 Molecular Geometry

Used in the CNDO/2 Calculation

Bond distance (Å)	Bond angle (degree)
C-N = 1.376	CNH = 120
C=O = 1.24	OCN = 117
N-H = 1.00	HNH = 120
C-C = 1.53	CCN = 124
C-H = 1.09	CCO = 119
C-F = 1.36	HCH = 109.46
C-Cl = 1.77	FCF = 109.46
	ClCCl = 111

a : T. Drakenberg and S. Forsén., J. Phys. Chem., **74**, 1 (1970)

b : B. Sunners, L.H. Piette and W.G. Schneider., Can. J. Chem., **38**, 681 (1960)

Reference

(1) T.L. Brown, and J.F. Regan., J. Phys. Chem., **63**, 1324 (1959)

(2) C.C. Costain, J.M.M. Dowling., J. Chem. Phys., **32**, 158 (1960)

(3) L.A. Laplanche, H.B. Thompson and M.T. Rogers., J. Phys. Chem., **69**, 1492 (1965)

(日立那珂) 藤枝邦美, 宮島 剛, 池辺義紀.

(国際基督教大) 秋山 弘道, 大内謙一. (阪大) 西本吉助.

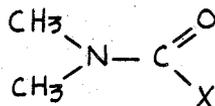
1) ^{13}C NMRを用いて数多くの研究がなされているが, ^{13}C NMRで行なったアミドの内部束縛回転の研究については, 永田¹⁾, Gansow²⁾らによって, 報告された数例があるのみのものである。 ^1H スペクトルによるアミド類化合物のC-N結合についての分子内束縛回転に關する報告例は数多くなされており, 種々の誘導体について各々, 詳細な結果が得られている。しかしNMRスペクトルの解析方法, 測定法の相異で得られた結果は, 必ずしも一致しない。この様な点から, Gansow らが報告中にのべているように, ^{13}C NMRについての欠点を克服し, 測定精度を十分にコントロールできれば, ^1H スペクトルによる結果よりも正確なデータが得られることが期待できる。

^{13}C NMRはS/N比の点で, 測定の際の困難さがあるが, 溶媒効果などの影響が少ないこと, 非交換系でのケミカルシフトの温度依存性がほとんど無視できること, ケミカルシフト差が比較的大きくシグナルが見分けやすいことなど, ^1H に比べて有利な点も少なくない。この様な見地から, 数例の $\text{X}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ のアミドについて ^{13}C NMRスペクトルの測定を試みた。

2) 実験は日立R-22型NMR装置に, ^{13}C 用RFユニット, 試料温度可変プローブ($-100^\circ \sim +200^\circ \text{C}$ の範囲で温度の可変が可能)を取り付け, 22.63MHzでRF掃引を行なって測定した。スペクトルは全て, プロトンワイドバンドデカップラージ ^1H をデカップルして, S/N比改善のためには日立A-1600型信号平均化分析装置を用いて, 約1.5時間までスペクトルを得た。測定試料は市販品を使用し, 一部は合成して全く液体のまま8mm中試料管で測定した。試料温度の較正には主として, 直接温度計を挿入して測定したが, 合わせてMethanol, Ethyleneglycolの ^1H スペクトルよりのシフト変化による温度較正も, 同一プローブで観測して使用した。温度精度は $\pm 0.5^\circ \text{C}$ 以内である。掃引中は周波数カウンターで較正し, 測定精度は $\pm 0.2\text{Hz}$ 以下である。

3) a) N, N-Dimethylcarbamoyl Chloride (DMCC)の束縛回転.

Xの置換基が塩素であるDMCCの分子内束縛回転については数件あり, 最近では Gutowsky らによる spin-echo法, Neumanらによる total line shape analysis法によって, ^1H スペクトルより, 結果が得られている。³⁾ しかし, スペクトルの解析, 測定法によって, 例えば活性化エネルギー E_a , 活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger は各々, 16.9 ~ 7.3 Kcal/mol, 16.8 ~ 16.4 Kcal/mol とちがいが一様ではない。 ^{13}C での測定は前述したように, 測定精度を上げることが期待できるので, ^{13}C NMR温度可変スペクトルを line-shape analysis によって解析して, 得られた結果を ^1H NMRのそれと比較した。



ふじえだくにみ, みやじまごう, いけばよしのり.
あきやまひろみち, おうちけんいち, にしもときちすけ.

DMCC の ^{13}C NMR スペクトルでの 2 つのメチル基の相対的なケミカルシフト差は -40°C ~ $+20^\circ\text{C}$ 間の数点でほとんど変化なく、 41.6 Hz が得られ、各々のシグナルからの中点は各測定温度でのスペクトルとも、ほとんど変化なく温度による影響は無視できる程度と推察できる。

Line shape analysis には、 $\delta\nu_\infty = 41.6\text{ Hz}$ を用い、 -3.0°C で得られたシグナルの線中より $T_2 = 0.16$ 秒とし、両方のメチル基ともに同じ T_2 と仮定した。0.16 秒以外の T_2 、例えばベンゼンのシグナルより得られた線中よりの T_2 についても Line shape analysis を試みたが、実測スペクトルとの一致は良くなかった。スペクトルの複製は 4.0 Hz/sec での掃引を行なって得たおり、実測との照合を行うためには、妥当な数値と考えられる。

図1は $43.0 \sim 69.1^\circ\text{C}$ の間で測定した実測スペクトルと計算スペクトルとから求めた、Arrhenius のプロットで、 $-\log \tau$ と $10^3/2.3RT$ の関係を示した。

図2は実測スペクトルと計算スペクトルとの比較を数例について示したものである。

この結果、得られた熱力学的なデータは、

E_a	$16.6 \pm 1.0\text{ Kcal/mol.}$
$\log A$	12.6 ± 0.6
$\Delta G_{298.2}^\ddagger$	$16.8 \pm 0.1\text{ Kcal/mol.}$
ΔH^\ddagger	$16.0 \pm 1.0\text{ Kcal/mol.}$
ΔS^\ddagger	$-3.0 \pm 3.1\text{ e.u.}$

が得られた。

Coalescence 温度は ^1H のそれとかなり異なり、 ^1H スペクトルでは 59°C 以下であるが、 ^{13}C スペクトルからは $T_c = 66^\circ\text{C}$ が得られた。Eyring の式より求めた T_c のときの ΔG_c^\ddagger は、およそ 17.4 Kcal/mol となる。

Neuman⁵⁾ が、 ^1H スペクトルより Total Line shape analysis によって求めた、 $E_a = 16.9 \pm 0.5\text{ Kcal/mol}$ 、 $\log A = 12.9 \pm 0.4$ 、 $\Delta G_{298.2}^\ddagger = 16.8\text{ Kcal/mol}$ の結果とよく一致した。

b). 分子の電子状態の計算結果と、熱力学的なデータとの関連を検討する試みは行なわれず、例えば Sandström⁴⁾ は ΔG^\ddagger の値は C-N 結合の、 π -結合次数と非常によい定量的な相関関係のあることを報告している。電子状態との相関について調べるには、同様の測定、解析法で得た熱力学データが望ましい。そこで、X の置換基が $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CCl}_3$ ²⁾ についても、 $-\text{Cl}$ の場合と同様の測定を行ない、熱力学

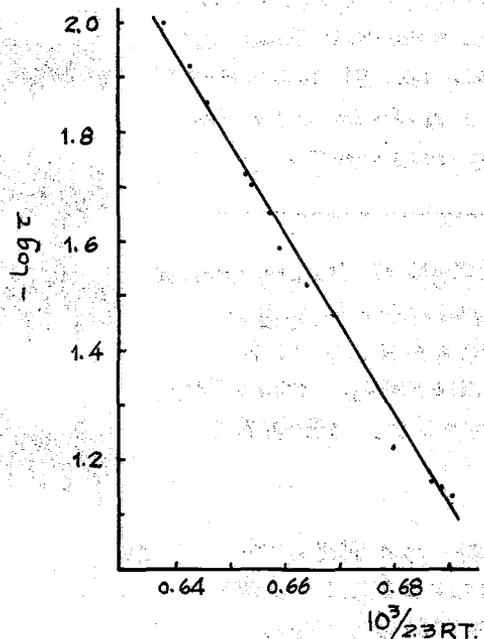


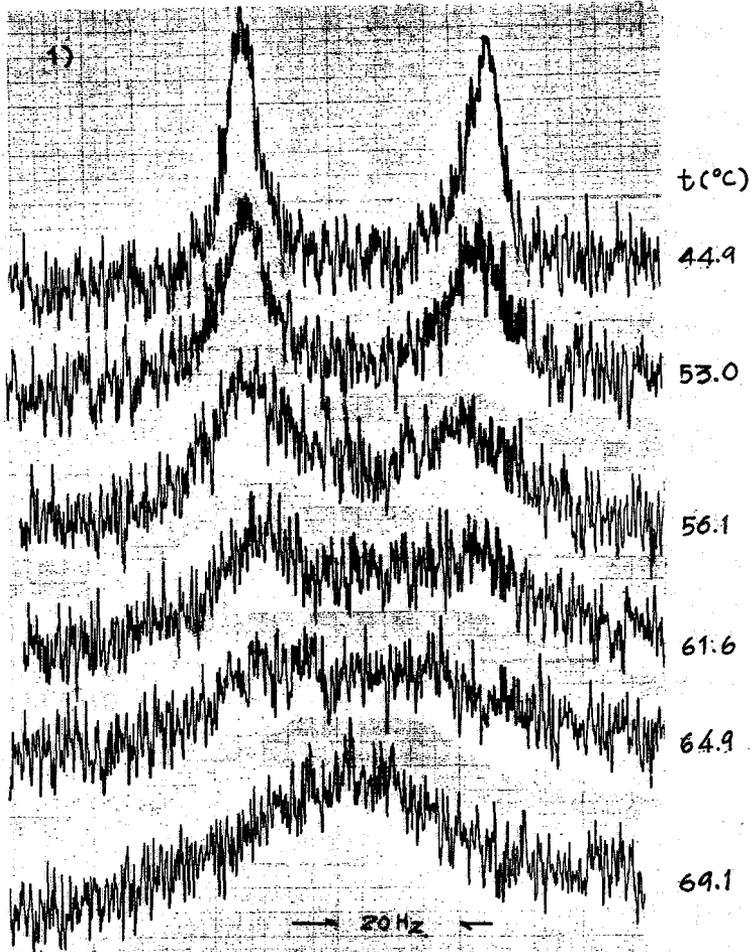
図1. N,N-Dimethylcarbamoyl Chloride の Arrhenius plot.

データを集積し、電子状態との相関を係について検討を加えたが、詳細については別下、検討中である。

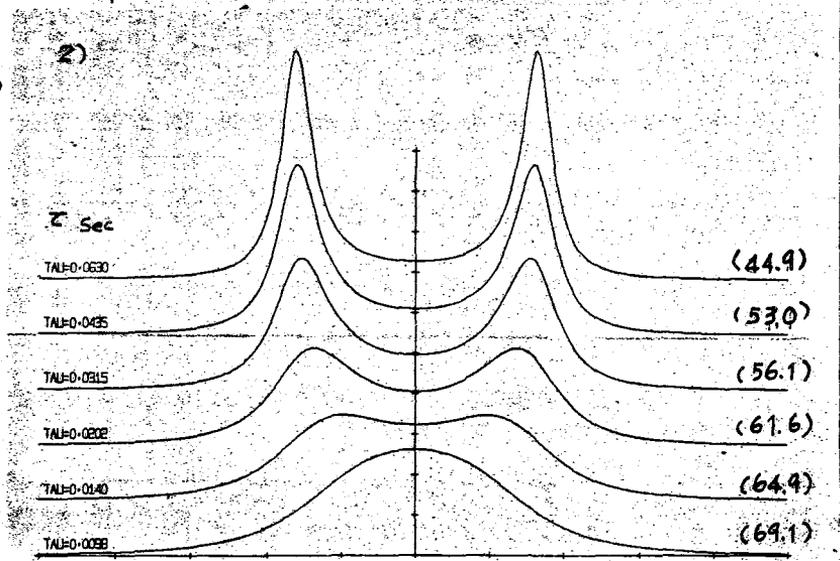
(文献)

- 1) 永田 世, 日化会28年会予稿集I, 287 (1973); 2) O.A. Gansow, J. Killough, A.R. Burke, J. Am. Chem. Soc., 93, 4247 (1971); 3) R.C. Neuman, Jr. D.N. Roark, V. Jonas, J. Am. Chem. Soc., 89, 3412 (1967)
- 4) J. Sandström, J. Phy. Chem., 71, 2318 (1967).

図2-1) N,N-Dimethyl carbamoyl chlorideの ^{13}C 基の ^{13}C NMRスペクトル。(22.63MHz, フロトンゲイツ プリンプ, 純液体)



2). 1)の測定スペクトルに, T_2 を変化させ合わせた計算スペクトル
 $\delta\nu$ 41.6 Hz.
 T_2 0.16 Sec.



二重共鳴法による rare spin の観測

(日本電子) 藤戸輝昭, 樋口永, 今成司
(京大教養) 出口安夫

1. 序

固体では、核間の磁気双極子相互作用がNMR信号の線巾をひろげる原因となっている。(液体では運動によって双極子相互作用は平均化される。) 例えば¹³C-¹H系を考えて、¹³C核に注目したとき、全系のハミルトニアンは次のように表わせる。ここで¹³C核をS、¹H核をIで表わす。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{RF} + \sum_i \sum_j a_{ij} S_{zi} I_{zj} + \sum_i \sum_j b_{ij} (S_i S_j - 3 S_{zi} S_{zj}) + \sum_i \delta_i S_{zi} + \dots$$

(I-S dipole) (S-S dipole) (chemical shift)

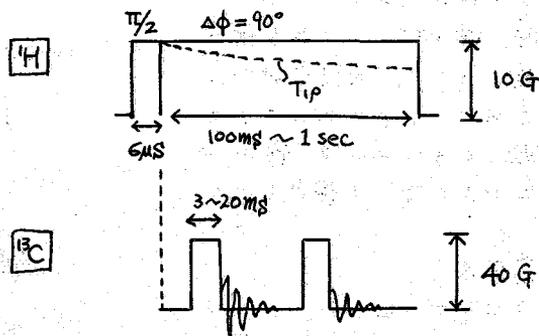
¹H核の場合には、¹H-¹H間の双極子相互作用が一番大きい。このような天然存在比の少ない(1.1%)核では、¹H核との双極子相互作用(第2項)の方が大きく、これが線巾をひろげる主な原因となる。線巾を狭くするには、前者の場合には高速サンプル回転⁽¹⁾又は Waugh's multi-pulse sequence⁽²⁾を用いるが、後者の場合には¹H核を照射すればよい⁽³⁾。この場合、液体の場合と異なる点は、照射のためのパワーが非常に大きいことである。また線巾が広いためシグナル強度が弱いので、Hartmann-Hahnの二重共鳴法⁽⁴⁾を変形した enhancement 法⁽⁵⁾が用いられる。今回、我々は¹³C{¹H}系に対して後者の実験を行い、二、三の結果を得たのでそれを報告する。

2. 実験法

装置は、JEOL PFT-100 フーリエ変換システムを改造したものをを使用した。使用したパルス系列は 図1 のとおりである。

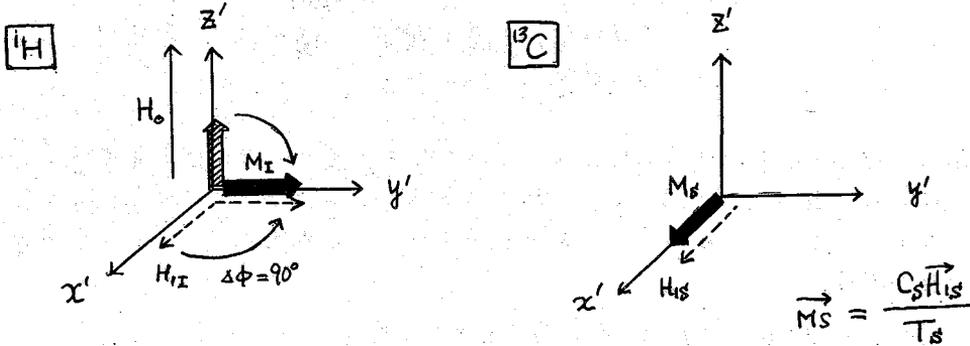
観測は次の手順で行った。

- ① ¹H を高磁場中で分極させ 90°パルスで Z 方向にたおす。
- ② スピノロッキング⁽⁶⁾を行い、回転系で¹H を低いスピノ温度にする。(回転系断熱消磁)
- ③ Hartmann-Hahn 条件を満たして、時間 t の間、¹³C-¹H を熱接触させ、¹³C のスピノ温度を下げる。
- ④ ¹H を照射している間に、S の FID シグナルを観測し、これを積算したのち、フーリエ変換する。



(図1) パルス系列

ふじとてるあき, ひぐちひさし, いまなりまゐる, ぐぐちやすお.



(図2) Spin Locking と Cross relaxation

以上を図示すると図2のようになる。Hartmann-Hahn条件 ($\gamma_S H_{1S} = \gamma_I H_{1I}$) を満たして、二重回転系で共鳴をおこさせ (cross relaxation), "冷えた" ^1H 核で ^{13}C 核を "冷やして", H_{1S} の方向に polarize させる。このとき1回の熱接触での enhancement factor は $g_1 = \frac{M_S}{M_{S0}} \cong \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \sim 4$ (^{13}C - ^1H の場合) の程度である。

3. 結果

固体粉末サンプル及び液体サンプル (冷やして固化させた), およそ 100mg くらいを使用した。結果を大別すると次のとおりである。

① 固体で出やすいもの

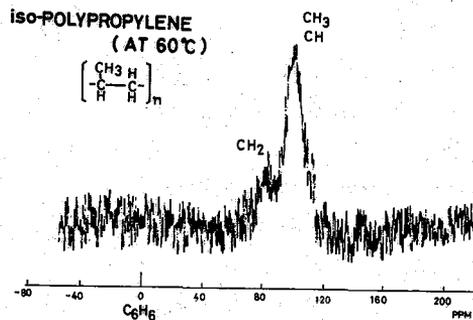
アダマントラン、ヘキサメチルベンゼン、カンファー etc. これらは非常にやすく、特にアダマントランは1回の熱接触で FID が見え、装置の性能チェックに使用している。

② 固体で出にくいもの

ナフタレン、ビフェニル、アミノ酸、糖 etc. これら構造の複雑なものや、共役系がひろがっている、ケルカルニフトの異方性の大きいものは、線巾が非常にひろくなって検出しにくい。

③ 高分子

トランス-ブタジエン、トランス-イソプレンのようなゴム類は線巾がマイクロであるが、他は線巾が 500 Hz になるものもある。(cf. カンファーでは 50 Hz)



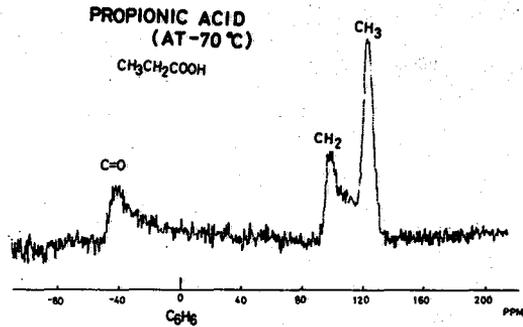
(図3) 固体高分解能NMRスペクトル1.

くらいである。) 図3に60°Cでのアイソタクチックポリプロピレンの例を示す。25°Cでは分離しなかったCH₃とCH₂とが分離している。これは温度上昇により、分子運動がはげしくなり、線巾のナローイングがおこるためである。

④ 液体を固化したもの

一般にシグナルは出やすいが、芳香族系のは、ケミカルシフトの異方性が大きく線巾がひろがって出にくい。たとえばベンゼンではシグナルは出やすいが4kHzもの広がりをもつ。

図4に-70°Cで固化させたプロピオン酸のスペクトルを示す。カルボニル基の炭素のシグナルが左端に見え、異方性によるひろがりを見せている。もっと温度を下げれば、異方性はさらに明らかになる。



(図4) 固体高分解能NMRスペクトル2.

上記実験方法及び得られたスペクトルについて検討を加え、詳細に報告する予定である。

文献

- (1) E. R. Andrew ; Progress in NMR spectroscopy Vol. 8. part I.
- (2) J. S. Waugh, L. M. Huber, U. Haeberlein ;
phys. Rev. lett 22 180 ('68)
- (3) L. R. Sarles, R. M. Cotts ; phys. Rev. 111 853. ('58)
- (4) S. R. Hartmann, E. L. Hahn ; phys. Rev. 128 2042 ('62)
- (5) A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh ; J. chem. Phys. 56 1076 ('72)