

第13回 NMR 討論会

講演要旨集

1974年9月29日(日)~10月1日(火)
東 北 大 学 教 養 部

共 催

日本化学会・日本分析化学会
日本薬学会・日本農芸化学会

第13回 NMR 討論会

共催 日本化学会, 日本分析化学会
日本薬学会, 日本農芸化学会

日 時 9月29日(日), 9月30日(月), 10月1日(火)
会 場 東北大学教養部(仙台市川内)

特別講演

- 9月30日 (13:00~14:00)
重水素 NMR- 化学, 生物科学への応用 (東レ基礎研) 齊藤 肇
10月1日 (13:00~14:00)
核磁気共鳴の現況—インドで開催された磁気共鳴国際シンポジウムにおける
報告を中心として— (阪大基礎工) 伊藤 順吉

A 会場

- 9月29日 午後(13:00~15:45)
- 1A01 [中 止] 1
- 1A02 フランおよび2-メチルフランと非対称親ジェンとの付加生成物の立体構造
について..... 2
(関西大工) 前田 照信, ○岩瀬 省二, 浜中佐和子, 小川 雅弥
- 1A03 PCB 類の NMR スペクトル(第一報). PCB 類のプロトンスペクトル..... 6
(東工試) 山本 修, ○柳沢 勝
- 1A04 ヘテラ-*h*-カルボファン(8)・ジオキサ [*n*] パラシクロファン類の¹H- および¹³C-
NMR スペクトルと環電流効果 10
(東大理) ○坂本 和彦, 大木 道則
- 1A05 脂質の NMR..... 14
(東京都老人総合研) ○安藤 進, 田中 康一, 永井 克孝
- 1A06 アミノおよびヒドロキシピリジンの¹³C-NMR スペクトル..... 18
(東大教養) ○竹内 敬人
- 9月30日 午前(9:30~11:45)
- 2A01 NMR によるモノフルオロアセトアミドの分子内回転..... 22
(国際基督教大理) ○秋山 弘道, 古谷 利夫, 大内 謙一
- 2A02 N,N-ジメチルベンズアミドのC-N 結合のまわりの束縛回転に対する分子内水素結
合の効果..... 26
(横浜国大工) ○広田 穠, 戸所 一雄

- 2A03 NMR 法におけるランタニドシフト試薬の応用—誘起シフトのコンタクトシフト, 擬コンタクトシフト, 錯体形成シフト項への分離……………30
(味の素中研)○鯨坂 勝美, 甲斐荘正恒
- 2A04 Ni(AA)₂-およびEu(DPM)₃-Lewis 塩基付加体の化学量論……………34
(阪大薬・国立衛試・近大薬)佐々木喜男, ○中村 恵三, 川木 秀子
- 2A05 ピリジン溶液中のビスサリチルアルデヒダトニッケル(II)とピリジンの常磁性錯体におけるピリジン交換反応の NMR による研究……………38
(東北大非水研)右田 耕人, ○岩泉 正基, 磯部 太郎
9月30日 午後(14:15~16:05)
- 2A06 π型分子におけるランタニドシフトのCSの寄与の見積り:ナフチルアミン……………42
(茨城大理・日立那珂)○平山 昌甫, 竹内 真琴, 斎藤 誠, 藤枝 邦美
- 2A07 シフト試薬の存在下におけるガラクトース系糖類の NMR スペクトル……………46
(京工繊大工芸)○泉 邦彦
- 2A08 多官能性窒素複素環式化合物へのシフト試薬の応用……………50
(横浜国大工・名城大薬)○名川 吉信, 広田 穰, 浜田 喜樹, 竹内 烈
- 2A09 フェノール類の¹³C-NMR・シフト試薬およびトリエチルアミンの効果……………54
(東京都老人総合研)松尾 光芳, ○松本 茂信
10月1日 午前(9:30~11:45)
- 3A01 安定有機ラジカルのシフト試薬としての利用・X.
コンタクトシフトならびに擬コンタクトシフトとその応用……………58
(京大工)森島 績, ○富島 公明, 石原 康二, 犬伏 俊郎, 米沢貞次郎
- 3A02 安定有機ラジカルの NMR におけるスピンプローブとしての利用
Ⅲ. 糖類への応用……………62
(京大工・島根大農)森島 績, ○富島 公明, 犬伏 俊郎, 松井 佳久
- 3A03 ¹⁹F-NMRによる酵素—基質相互作用に関する基礎的研究……………66
(東大薬・阪大蛋白研)○曾良 達生, 坪井 正道, 阿久津秀雄, 京極 好正
- 3A04 アミノ酸の NMR・XII. 回転異性体の酸解離定数……………70
(東大理)藤原 鎮男, ○石塚 英弘, 札野新太郎
- 3A05 脂環状化合物の¹³C-NMRにおける全化学シフト値, $\sum \delta^{13}\text{C}_n$ の立体配座依存性—分子軌道法(MINDO/2)による考察—……………74
(国立がんセンター研・星薬大)○津田充宥, 市川 紘
10月1日 午後(14:15~16:30)
- 3A06 アミド, ラクタム類における¹H-ならびに¹³C-コンタクトシフトの立体構造依存性とその環状ペプチドへの応用・そのⅡ……………78
(京大工)森島 績, ○増田 秀樹, 犬伏 俊郎, 吉川 研一, 米沢貞次郎
- 3A07 ヘムタンパク質の¹³C-NMR・ミオグロビン誘導体……………82
(京大工・阪大基礎工)森島 績, ○犬伏 俊郎, 米沢貞次郎, 飯塚哲太郎

- 3A08 シフト試薬と基質分子の化学平衡—とくに1:1錯体の固有シフトについて…… 86
 (東大理)○稲垣 冬彦, 田隅 三生, 宮沢 辰雄
- 3A09 ランタニドイオンシフト法による5'-TMPおよび3',5'-サイクリックTMPの分子構造の決定…… 90
 (東大理)高橋 征三, 稲垣 冬彦, ○田隅 三生, 宮沢 辰雄
- 3A10 立体選択的重水素化アミノ酸および¹⁵N-アミノ酸を利用したペプチドのコンホメーション解析…… 94
 (味の素中研)○村井 朝夫, 鱒坂 勝美, 神作真佐子, 甲斐荘正恒

B 会 場

9月29日 午後(13:00~16:10)

- 1B01 トリアルキルアルミニウムおよびその誘導体の¹³C-²⁷Alスピン結合定数…… 98
 (東工試)○山本 修
- 1B02 ジメチル鉛化合物の²⁰⁷Pb-¹Hスピン結合定数…… 102
 (阪大工)○有富 充利, 川崎 吉包, 大河原六郎
- 1B03 プロトン結合定数に関するσ電子, π電子の寄与…… 106
 (北大理)○吉田 克彦
- 1B04 炭素-13 NMRによる反応の追跡 …… 110
 (九大理)○藤尾 瑞枝, 積 洋二, 三島 正章, 金 承 建, 都野 雄甫
- 1B05 トリアゼン誘導体の熱分解反応に伴うCIDNP…… 114
 (東大理・Tübingen大)○岩村 秀, Anton Rieker
- 1B06 固体高分解能 NMR(2)・固体¹³CのT₁測定…… 118
 (日本電子・京大教養)○樋口 永, 藤戸 輝昭, 今成 司, 出口 安夫

- 1B07 [中 止]…… 121
 9月30日 午前(9:30~11:45)

- 2B01 相関NMRとその応用 I. 総論 …… 122
 (東大理・東大大計)○荒田 洋治, 小沢 宏
- 2B02 相関NMRとその応用 II. 装置および実験法 …… 126
 (東大大計・東大理)○小沢 宏, 荒田 洋治
- 2B03 ¹H-FT-NMRのDOUBLE RESONANCE I …… 130
 (日電バリエーション)○串田 克彦, 青木 清, 佐藤 至朗
- 2B04 ¹H-FT-NMRのDOUBLE RESONANCE II …… 133
 (日電バリエーション)串田 克彦, ○青木 清, 佐藤 至朗
- 2B05 動的過程のパルス・フーリエ変換 NMR・CIDNP 観測上の問題点 …… 136
 (京大工・日本電子)○吉川 研一, 北川 進, 森島 績
 藤田 憲一, 広瀬 健二

9月30日 午後(14:15~16:30)

- 2B06 ハロゲン化ホウ素とトリメチルアミンとの分子錯体の結晶における化学結合…… 140
 (広島大理)○奥田 勉, 石原 秀太, 古川 義宏, 称宜田久男

- 2B07 陽子共鳴による $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶中の分子運動の研究 144
 (阪大理) ○山本 泰生, 曾田 元, 千原 秀昭
- 2B08 再配向と双極子緩和 (II) - Weak Collision Limit における厳密な関係式 148
 (阪大理) ○曾田 元, 千原 秀昭
- 2B09 光学活性物添加ネマティック液晶中の NMR スペクトル 152
 (日立・日立研) ○亀沢 範正
- 2B10 液晶の核磁気緩和 VI. 緩和時間の角度依存性 156
 (電総研・九大薬) ○亀井 裕孟, 金沢 洋子
 10月1日 午前(9:30~11:45)
- 3B01 酸・塩基二成分系の NMR (その8) NMR 温度可変装置と酸・塩基二成分系の
 取扱い 159
 (東北大非水研) ○吉田 信行, 熊野 勝文, 池上 恒男
- 3B02 酸・塩基二成分系の NMR (その9) 動的模型による濃度シフトの計算 163
 (東北大非水研) ○池上 恒男
- 3B03 酸・塩基二成分系の NMR (その10) 動的模型による有機酸・二酸塩基系の濃度
 シフトの計算 167
 (東北大非水研) 池上 恒男, ○藤原 英明
- 3B04 NMR 溶媒効果と四極子-四極子相互作用 171
 (電通大) ○仁木 国雄, 中川 直哉
- 3B05 メシチレンの分子運動におよぼす溶媒効果-核磁気緩和による検討 175
 (出光興産中研・東工大) ○佐藤 和夫, 西岡 篤夫, 安藤 勲
 10月1日 午後(14:15~16:30)
- 3B06 界面活性剤水溶液の緩和時間 179
 (花王石鹼・日本電子) 本間 意富, 松本 忠雄, 辻井 薫
 ○大内 宗城, 外山 紘
- 3B07 全プロトン緩和曲線のシュミレーションによる溶液中の分子構造決定の試み 183
 (京大理) ○柴田 進, 井元 敏明, 赤坂 一之, 波多野博行
- 3B08 不対電子による緩和効果を利用した分子複合体の構造決定・核酸-ラジカル色素系
 を例として 187
 (京大理) ○野坂 芳雄, 赤坂 一之, 波多野博行
- 3B09 ^{13}C -緩和と化学構造 (第一報) アルキルトルエンの ^{13}C スピナー格子緩和 191
 (東工試) ○中西 洋志, 山本 修
- 3B10 高分解能重水素 NMR・磁気緩和の構造化学への応用 195
 (東レ基礎研・NRC of Canada) ○斉藤 肇, H. H. Mantsch,
 I. C. P. Smith

1 A 0 1

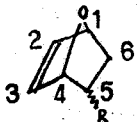
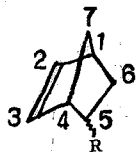
[中 止]

1. シクロペンタジエンをジエンとした Diels-Alder 反応付加物であるノルボルネン誘導体の NMR スペクトルは多く研究されているが、フラン類をジエンとした Diels-Alder 付加物とくに非対称の親ジエンと反応させた生成物の立体構造の研究は少ない。これは、このクオキサノルボルネン誘導体が不安定なため、単品を分離出来ないためと思われる。本研究では、フランあるいは2-メチルフランをジエンとし、非対称のアクリロニトリルまたはアクリル酸メチルを親ジエンとして、Diels-Alder 反応を生成物が安定であると考えられる温度で反応を行ない、クオキサノルボルネン誘導体の構造確認を行った。

2. フラン類とアクリロニトリルあるいはアクリル酸メチルとの等モル混合物をアルミ箔でしゃ光した試薬瓶中に入れ所定の温度で反応させた。反応後、未反応原料を室温下で減圧除去し付加物を取出した。これをVPCの試料導入部で加熱(約150℃)分解し、原料以外のものが検出されないことなるかに2種の原料がほぼ等モルずつ検出されることを認め、さらに、IR スペクトルの二重結合伸縮振動でノルボルネン骨格の二重結合が存在すること(メチルエステル置換基の場合 1573 cm^{-1} 、ニトリル置換基の場合 1586 cm^{-1})を確認し、NMR スペクトルを測定した。

^1H NMR 測定は日本電子 JMN-PS-100 を、 ^{13}C NMR 測定は日本電子 PFT-100 および EC-100 コンピューターを用い TMS を内部基準とした。 ^1H -NMR スペクトルのコンピューター-シミュレーションは、日本電子 JRA-5 型ミニコンで5-スピン系のプログラム(日本電子製 No. 0396)を用いて行った。

3. フランとアクリロニトリルあるいはアクリル酸メチルとの付加生成物は各々 *endo* 体と *exo* 体の2種あった。これらの化合物の NMR スペクトルをノルボルネン誘導体のものと比較して、各シグナルを帰属した。まずニトリルノルボルネンをジシクロペンタジエンとアクリロニトリルから合成し、*endo* 体と *exo* 体とを分離

Table 1 ^{13}C NMR Chemical Shifts of norbornene and 7-oxa-norbornene Derivatives

R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	Me	CN
-Me(<i>endo</i>)*	43.6	137.2	132.5	47.8	33.0	34.2	50.5	19.5	-
-Me(<i>exo</i>)*	42.7	137.2	136.2	48.7	33.0	35.0	45.0	21.7	-
-CN(<i>endo</i>)	42.5	132.9	138.9	45.9	32.3	27.2	48.5	-	122.5
-CN(<i>exo</i>)	42.0	134.3	138.0	47.6	32.3	27.2	47.2	-	123.0

-CN(<i>endo</i>)	78.9	137.9	133.1	78.9	26.2	31.6	-	-	120.8
-CN(<i>exo</i>)	78.0	133.9	137.4	81.4	27.6	31.6	-	-	122.3

* J.B. Grutzner et al, J. Amer. Chem. Soc., 92, 7107 (1970).

し、その ^{13}C NMR スペクトルを求め、メチルノルボルネンと比較して各炭素の化学シフトを定め、ついで γ -オキサノルボルネン誘導体のものを2種混合物のまゝ測定し、ノルボルネンの場合と比較して各炭素の化学シフトを定めた。この結果を表1に示した。

^1H NMR スペクトルについても同様にニトリルノルボルネンを測定し、この結果を用いて γ -オキサノルボルネン誘導体の化学シフトを決め、プロトンデカップルを行ないそれぞれのJ値を求め表2に示した。

2-メチルフランとの Diels-Alder 反応付加物は4種類あるが、低温で反応させると主生成物が60~70%存在するものが得られた。そこでまずこの主生成物の構造を決めることにした。しかし、主生成物の単離が出来なかったので、単品を取出すことができた γ -オキサノルボルネンカルボン酸 (m.p. 89~89.9°C, 2-メチルフランとアクリル酸とを22°C、169時間反応させて得られた生成物をアセトンで再結晶して単離) の ^1H NMR スペクトル (図1) の構造解析を行なった。

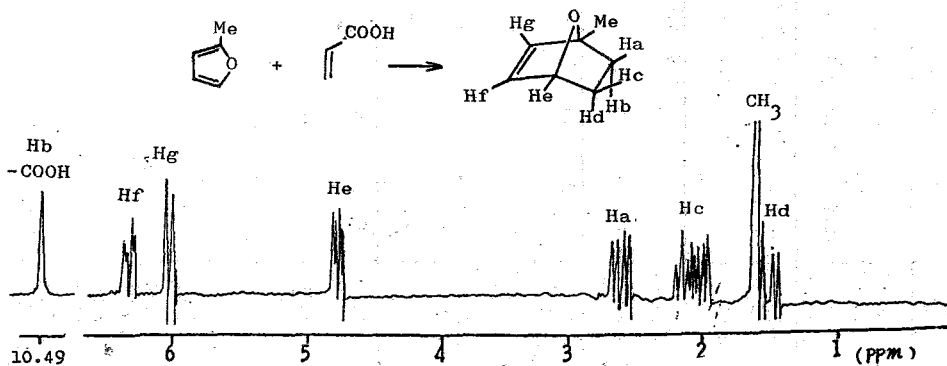


Fig. 1. ^1H NMR spectrum of the 1-methyl-7-oxa-norbornene-acetic acid

図1Kにおいて 6.3 ppm 付近のシグナルは二重結合のプロトンで互いに 7.5 Hz でカップリングしている。このうち 6.07 ppm のものは、他のプロトンとカップリングしていないが 6.38 ppm のプロトンは 4.85 ppm のプロトンとカップリングしている ($J=1.9\text{ Hz}$)。また 4.85 ppm のプロトンは 1.99 ppm のプロトンとカップリングしており ($J=4.4\text{ Hz}$) 1.99 ppm のプロトンは 2.74 ppm のプロトンとカップリングしている ($J=9.2\text{ Hz}$)。さらには 2.74 ppm のプロトンは最も高磁場のプロトン (1.5 ppm) とカップリングしている ($J=11.5\text{ Hz}$)。これらの結果と、すでに報告されている γ -オキサノルボルネン誘導体 (フランと無水マレイン酸との付加物)²⁾ およびノルボルネン誘導体³⁾ などと比較して、それぞれのプロトンを図1に示したように帰属した。

同様の方法で、アクリロニトリルあるいはアクリル酸メチルとの付加物の低温で生成する主成分のスペクトルを帰属した。図2にアクリル酸メチルの場合の重ベンゼン溶媒 (A) および塩化炭素溶媒 (B) 中での ^1H NMR スペクトルを示した。

(C) は求めた化学シフトとカップリング定数とを用いてシミュレーションを行なった結果を示した。

Table NMR of 7-oxa 2-norbornene Derivatives

Chemical Shift (ppm, TMS=0)								Coupling Constants (Hz)										Solvent	Product	
Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	Hg	Hh	Jab	Jac	Jad	Jah	Jbc	Jbd	Jod	Joe	Jef	Jfg			Jgh
2.13	1.1-1.4	2.83	-CN	2.99 or 3.20	6.16 or 6.34	6.16 or 6.34	2.99 or 3.20	-11.4	9.2	-	3.5	3.7	-	-	3.7	2.9	5.7	2.9	CCl ₄	
1.93	1.4-1.7	-CN	2.13	3.03 or 3.18	6.14 or 6.01	6.14 or 6.01	3.03 or 3.18	-11.9	-	4.0	3.6	-	9.1	-	-	2.8	5.7	2.8	"	
2.19	1.44	2.84	-CN	4.99 -5.12	6.18 -6.54	6.18 -6.54	4.99 -5.12	-11.5	9.0	-	4.3	3.8	-	-	3.7	-	-	-	"	
2.02	1.66	-CN	2.32	4.99 -5.12	6.18 -6.54	6.18 -6.54	4.99 -5.12	-11.8	-	3.8	3.7	-	9.0	-	-	-	-	-	"	
1.98	1.48	2.97	3.53 (CooMe)	4.85 -5.03	6.10 or 6.33	6.10 or 6.33	4.85 -5.03	-11.3	9.3	-	4.6	3.8	-	-	4.2	1.8	5.8	1.8	"	
2.09	1.42	3.64 (CooMe)	2.30	4.85 -5.03	6.28	6.28	4.85 -5.03	-11.3	-	4.2	4.2	-	8.5	-	-	-	-	-	"	
2.54	-CN	2.34	1.54	4.91	6.48	6.22	1.69 (Me)	-	9.3	3.0	-	-	-	-10.7	4.3	1.7	5.8	-	"	
-CN	2.38	2.12	1.80	4.98	6.35	6.06	1.73 (Me)	-	-	-	-	4.4	8.7	-11.5	4.5	1.7	5.8	-	"	
1.90	1.57	2.97	-CN		6.40	6.35	1.57 (Me)	-11.5	9.3	-	-	4.1	-	-	4.5	1.7	5.8	-	"	
		-CN			6.23	6.16	1.63 (Me)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.7	-	"	
2.64	(CooMe)	2.15		4.77	6.29	5.97	1.67 (Me)	-	9.2	4.0	-	-	-	-11.2	4.7	1.7	5.7	-	CCl ₄	
2.60	(CooMe)	2.02	1.60	4.59	6.31	5.97	1.72 (Me)	-	9.2	4.1	-	-	-	-11.2	4.7	1.7	-	-	C ₆ D ₆	
(CooMe)				4.88				-	-	-	-	-	-	-	-	1.7	-	-	CCl ₄	
(CooMe)	2.2 -2.3	2.2 -2.3	1.20	4.69	5.94	5.76	1.49 (Me)	-	-	-	-	-	9.1	-12.1	-	1.7	-	-	C ₆ D ₆	
		3.12	(CooMe)	4.93			1.56 (Me)		7.9	-	-	5.1	-	-	5.0	1.7	-	-	CCl ₄	
		3.06	(CooMe)	4.96			1.42 (Me)		-	-	-	-	-	4.9	1.7	-	-	-	C ₆ D ₆	
1.83		(CooMe)	2.43	4.96			1.60 (Me)	-11.5	-	4.0	-	-	8.5	-	-	1.7	-	-	CCl ₄	
		(CooMe)	2.29	5.03			1.46 (Me)	-	-	4.0	-	-	8.5	-	-	1.7	-	-	C ₆ D ₆	

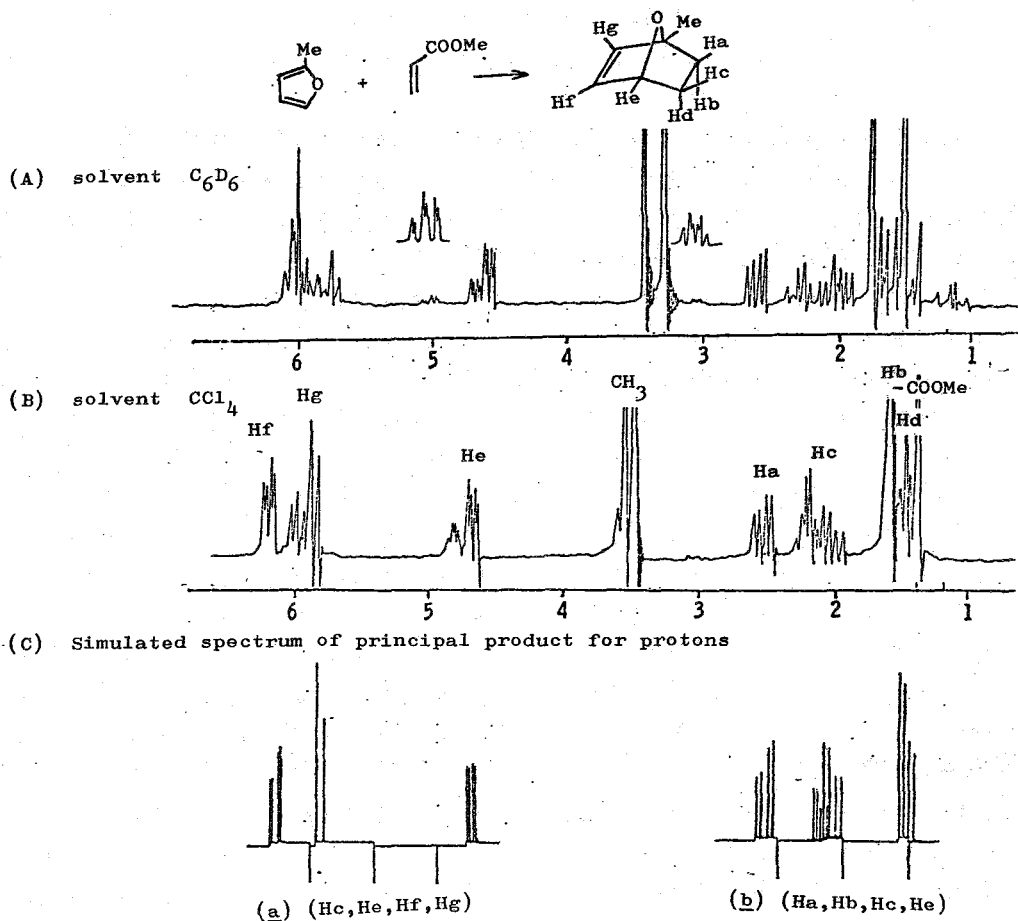


Fig. 2 ^1H NMR spectrum of the 1-methyl-7-oxa-norbornene-methyl acetate

さらに1~3 ppmの範囲を2~4倍に拡大して、羊紙中と字えてシミュレーションを行ない得られたスペクトルを重ね合せて検討し、カップリング定数および化学シフトを定めた。

つぎに反応温度を変えて立体構造の異なる生成物を順次多く生成させ、得られた各 ^1H NMRスペクトルを解析し、カップリング定数と化学シフトを決め、それぞれの化合物の立体構造を認め、この結果を表すに示した。

その他重ベンゼン溶液に対する溶解効果、 ^{13}C NMRについて報告する。
文献

- 1) 佐々木正也「八元環の化学」(才1集) p.173 南江堂(1973)
- 2) F.A.Bovey et al, "NMR Data Table for Organic Compounds," Vol.1, Cpd No.1398 and 1399, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1967).
- 3) L.M.Jackman and S.Sternhell, "Application of NMR spectroscopy in Organic Chemistry," 2nd Ed., p.230 and 289, Pergamon press (1969).

1A03

PCB 類の NMR スペクトル (オ1報)

PCB 類の フロトン スペクトル

(東工試) 山本 修, 柳沢 勝

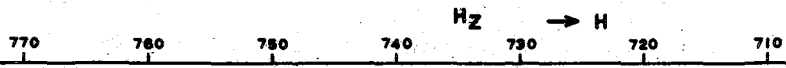
われわれの研究室においては、高分解 NMR を用いて有機化合物の同定、分析を行なう際の便利から、有機の基礎データを提供する目的で、フロトンの化学シフトの図表化、複雑なパターンを示す NMR スペクトルの解析、おおよその定量的な定量分析法の研究をこの 10 年に亘って続行して来た。最近 NMR データ、パースの重要性が各方面において注目を集めていゝから、複雑なパターンを示す NMR スペクトルをデータとして見た場合、それをパターンとして押さえる一方、NMR スペクトルの特性を生かし、精密な解析データを集積してゆくことは極めて重要なことと思われた。精度の良い NMR パラメータがありさえすれば、NMR スペクトルは非常に高い精度で再現できるであろう。本研究においてはそのような目的の一環として PCB 類の精密な解析データを求めた。近年環境問題が重視されるにつれ、PCB 類の分析法の必要は増加はたして久しいが、PCB 混合物中の個々の PCB の同定法については未だ十分な手段が確立されていゝとはいへない。NMR 法は決して最上の PCB の同定法とは考へられぬであろうが、それでは個々の純品の PCB についてのパラメータを得ておくことは無意味なことではなると考へられる。他方学術的に見れば、PCB 類は NMR パラメータに及ぼす置換基効果の研究に非常に好都合なモデルとなるであろう。本報告においては約 50 種の PCB 異性体についての解析結果を報告する。

(実験) フロトン スペクトルは Varian 社 HA-100 スペクトロメータを用い、解析は LAOCOON MBYH プログラムを使用し、常法により行なう。試料は日本ガス工業 K. K. から提供を受けた純品であり、溶媒に $CDCl_3$ を使用して約 1~6 モル% の濃度で測定した。

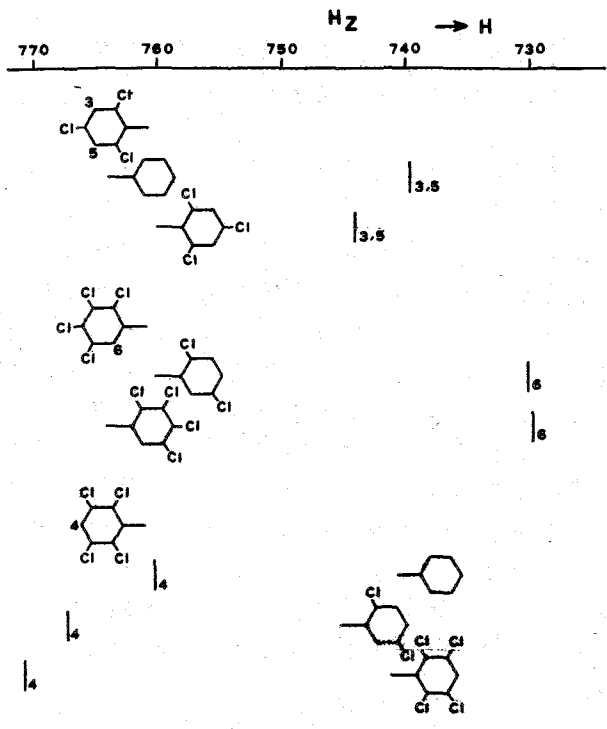
(結果および考察) 現在までに得られた約 30 種の PCB の NMR パラメータを次に示す。参考のためにピークシフトデータも示す。2 個のベンゼン環の間の long range coupling は方が場合において無視でき、非対称置換体については、夫々の環フロトンについて別々に解析を行なうこととした。すべてのスペクトルにおいて rms 誤差は 0.07 Hz 以下、NMR パラメータの標準偏差は、シフトについては $\pm 0.05 \text{ Hz}$ 以下、スピン結合定数については $\pm 0.07 \text{ Hz}$ 以下である。

スピン結合定数: われわれはここに環フロトン間のスピン結合定数に対する 20 種類を提示し、多くのベンゼン置換体について $\pm 0.2 \text{ Hz}$ 以内の値を一覧して示した。(1), (2) 得られた PCB の各スピン結合定数にこの 20 種類を適用して見ると、一般には良く成立し、約 2/3 程度は $\pm 0.2 \text{ Hz}$ 以内に誤差が収まっている。しかし残りの 1/3 程度は 0.2 Hz を超え、許容限度は $\pm 0.3 \text{ Hz}$ くらいにしておかなければならない。そのほかの方ではより一方向性があり、一般に之又はその逆側に Cl 置換した分子においてその傾向がみられる。また J_{36} (p -coupling) はその傾向

		HZ		→ H										
		0	760	750	740	730	720	710						
	2.6				3.5		4		J ₂₃	J ₂₄	J ₂₅	J ₂₆	J ₃₄	J ₃₅
									7.81	1.25	0.60	1.99	7.47	1.42
					3.5	4		2.6	7.74	1.25	0.61	1.89	7.50	1.40
					3.5	4		2.6	7.74	1.29	0.63	1.76	7.51	1.43
					3.5	4		2.6	7.70	1.19	0.65	1.85	7.61	1.43
					3.5	4		2.6	7.79	1.23	0.66	1.92	7.59	1.43
									J ₃₄	J ₃₅	J ₃₆	J ₄₅	J ₄₆	J ₅₆
					3		4.5	6	7.92	1.32	0.50	7.48	1.70	7.75
									J ₂₃	J ₂₅	J ₂₆	J ₃₅		
					2.6	3.5			8.34	0.38	2.42	2.40		
					3.5	2.6			8.30	0.40	2.35	2.37		
					3.5	2.6			8.29	0.40	2.34	2.38		
									J ₄₅	J ₄₆	J ₅₆			
									8.05	1.53	7.64			
									8.06	1.54	7.71			
									8.09	1.54	7.70			
									J ₃₅	J ₃₆	J ₅₆			
									2.12	0.31	8.32			
									2.13	0.34	8.27			
									J ₃₄	J ₃₅				
					3.5			4	8.08					
					3.5			4	8.10	1.12				
									J ₂₅	J ₂₆	J ₅₆			
									0.34	2.16	8.30			



					J_{34}	J_{36}	J_{46}
	₃	₆	₄		8.58	0.36	2.57
		₃	₄	₆	8.58	0.33	2.60
		₃	₄	₆	8.59	0.34	2.54
		₃	₄	₆	8.59	0.37	2.53
		₃	₄	₆	8.60	0.36	2.55
		₃	₄	₆	8.60	0.37	2.50
	₃	₄		₆	8.58	0.35	2.55
	₃	₄		₆	8.62	0.40	2.52
	₃	₄		₆	8.57	0.39	2.54
					J_{36}		
	₃	₆			0.31		
	₃	₆			0.32		
	₃	₆			0.36		
	₃	₆			0.33		
	₃	₆			0.28		
					J_{56}		
	₅			₆	8.34		
	₅			₆	8.31		
	₅			₆	8.36		
	₅			₆	8.34		
					J_{45}		
		₄	₅		8.67		
	₄	₅			8.72		
	₄	₅			8.67		



小さいにも拘らず、それは大きい。
 一方前頁の図表に示したように、スピンの結合の値は相手の環には全く互換性のあることかわかる。例をば、5,6-置換体(前頁の最上段)においては、相手の環のClの置換度か1から5位まで変化しても、各Jの値は±0.03 Hz程度で揃って良く一致していることかわかるであろう。他のフルオロに付しても同様のことが成立する。従って加取別に非常に優れた補正が行われるか、すべしスピンの結合定数を精度良く予測できることを期待できる。この補正

は2,又は6の位置にClが入りこの効果と考へることかでき、今の正しい値について目下検討中である。

化学レポート: Goldstein⁽¹⁾ は対称な置換ハロビフェニルについて化学レポートに對する置換基効果と論じているが、上記の置換体のすべてについて合理的なフリーカットの説明をすることは困難なように思われる。その中で容易に見えて一つの特徴は、スピンの結合定数は異なり、相手の環の効果はかかる顕著であり、しかも、相手の環の2および6の位置にClが全く存在しないか、1位又は2位存在することによって、その環の2(6)のプロトンは高磁場側へ、他のプロトンは低磁場側へ移動する。これはオルト位にClが入って立体障害を起し、環が互いに垂直になることにより環電流の効果の変化がことにより説明できる。一般に環プロトンに對するClの置換基効果(共鳴および誘起効果)はあまり大きくなく、せいぜい數Hz(100 MHz)であり、それに互に立体的なオルト効果、環電流効果、Clの磁気的異方性効果の方がはるかに前記置換基効果を上廻っている。従ってその結果理知のPCBの化学レポートの変化は非常に複雑になることは止むを得ないことである。現在、もう少し明確な知見を得ることを期待して検討中である。

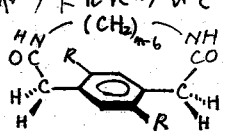
(1) K. Hayamizu & O. Yamamoto, *J. Mol. Spectrosc.*, **25**, 422 (1968)
 (2) O. Yamamoto & K. Hayamizu, *Anal. Chem.*, **44**, 1794 (1972)
 (3) A. R. Tarpley & J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **25**, 421 (1971)

1A04 ヘテラー-パーカルボファン(8)¹⁾ ジオキサ[*n*]パラシクロファン
 ン類の¹H-および¹³C-NMRスペクトルと環電流効果

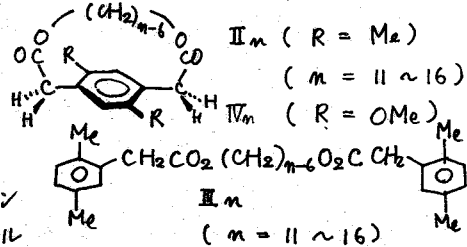
(東大理) ○坂本和彦・大木道則

1. 序

既に我々は架橋鎖中Kアミド及びエステル基を含むシクロファン系の化合物、ヘテラ[*n*]パラシクロファン類(Ⅰ_{*n*}, Ⅱ_{*n*})を合成しそれらの立体配座及び内部回転について報告した²⁾。Ⅰ_{*n*}及びⅡ_{*n*}は架橋鎖を構成する原子の数が15まではNMRの隣同目盛において芳香環の内部回転が遅く、16に対してはじめて速くなる事を室温におけるこれらのNMRスペクトルのベンジルメチレンプロトンのシグナルが示している。又これらの架橋メチレンプロトンの化学シフトは架橋鎖の長さK依存して変化している。これらの化学シフトの変化の主要因としてベンゼン環の磁気異方性効果が考えられるが、その点についての系統的な研究は多くない。本研究の目的は、Ⅱ_{*n*}の比較対象化合物であるポリメチレンビス(2,5-ジメチルフェニルアセタート)(Ⅲ_{*n*})を合成し、Ⅱ_{*n*}とⅢ_{*n*}のスペクトルを比較検討する事により、架橋メチレンの化学シフトに対する芳香環の磁気異方性効果を見つめる事である。Ⅱ_{*n*}の¹³C-NMRスペクトルについても併せて報告する。



Ⅰ_{*n*} (R = H, Me, OMe)



Ⅱ_{*n*} (R = Me)
 (m = 11 ~ 16)
 Ⅲ_{*n*} (R = OMe)
 (m = 11 ~ 16)

2. 実験

試料の合成 ジオキサ[*n*]パラシクロファン(Ⅱ_{*n*})は対応する酸塩化物とα, ω-ジオールとを高希釈条件下縮合させて、Ⅲ_{*n*}は対応する酸塩化物とα, ω-ジオールから合成した。生成物の確認は各種スペクトル及び元素分析による。

スペクトルの測定 ¹H-NMRスペクトルは日立製R-20B型(60MHz)により5~10%(v/v)の試料を含む四塩化炭素溶液中で、又¹³C-NMRスペクトルは日本電子製PS-100/PFT-100型により試料約200mgを0.7mlの重クロロホルム中に含む溶液で測定した。ラングド[Eu(dpm)₃, Eu(fod)₃-d₂₇]誘起シフトの測定は重クロロホルム溶液中で行った。尚、化学シフトはTMS内部基準によるδ目盛で示してある。

3. 結果と考察

¹H-NMRスペクトル 四塩化炭素溶液中、34℃におけるⅡ_{*n*}及びⅢ_{*n*}の¹H-NMRスペクトルのベンジルメチレン及び架橋メチレンの化学シフトを表1に示す。Ⅱ_{*n*}の架橋メチレンのシグナルの変化は架橋鎖の長さK依存し、環の員数が大きくなるに従い単純化する。Ⅱ_{*n*}及びⅢ_{*n*}においてエステル基のエーテル酸素からγ位のメチレンによる多重線の中心は0.45, 0.80 ppmにある。これは Waugh と Fessenden³⁾によりベンゼン環の環電流効果を受けていると報告されている[10]-, [12]パラシクロファン(Ⅳ_{*n*})の中央架橋メチレンプロトンの化学シフトと比較して高磁場

表1. ジオキサ [M]パラシクロファン (II_n) とポリメチレン ビス (2, 5-ジメチルフェニルアセテート) (III_n) の NMR データ^{a)}

化合物	CH ₂ CO	OCH ₂	β-CH ₂	γ-δ-CH ₂
II ₁₁	3.47 (AB-g)	3.86 (t)	1.18 (m)	0.45 (m)
II ₁₂	3.48 (AB-g)	3.93 (t)	1.26 (m)	0.80 (m)
II ₁₃	3.45 (AB-g)	3.98 (t)	1.32 (m)	0.83 (b)
II ₁₄	3.43 (AB-g)	4.01 (t)	1.46 (m)	1.05 (b)
II ₁₅	3.45 (AB-g)	4.03 (t)	1.50 (m)	1.08 (b)
II ₁₆	3.43 (s)	4.04 (t)	1.50 (m)	1.13 (b)
III ₁₁	3.43 (s)	3.94 (t)	1.49 (m)	1.37 (m)
III ₁₂	3.44 (s)	3.95 (t)	1.45 (m)	1.30 (m)
III ₁₃	3.44 (s)	3.96 (t)	1.50 (m)	1.26 (b)
III ₁₄	3.45 (s)	3.98 (t)	1.50 (m)	1.23 (b)
III ₁₅	3.45 (s)	3.99 (t)	1.50 (m)	1.24 (b)
III ₁₆	3.46 (s)	3.99 (t)	1.50 (m)	1.25 (b)

a) s = singlet, g = quartet, m = multiplet, b = broad signal

b) エーテル酸素から数えて.

に存在する。これらの化学シフトの違いは以下に述べる様に最も存在割合の大きい立体配座における磁気異方性効果により説明しうるであらう。

溶液中におけるある核 A の遮蔽定数 σ_A は次式に示す 5 項の合計で表わされることがよく知られている。¹⁾

$$\sigma_A = \sigma_{AA}^{dia} + \sigma_{AA}^{para} + \sum_{A \neq B} \sigma_{AB}^{A+B} + \sigma_A^{deloc} + \sigma_s$$

σ_{AA}^{dia} : 核 A のまわりを局在化した電子による反磁性電流の寄与。

σ_{AA}^{para} : 核 A のまわりを局在化した電子による常磁性電流の寄与。

$\sum_{A \neq B} \sigma_{AB}^{A+B}$: A 以外の核 B のまわりを誘起される常磁性及び反磁性電流が核 A に及ぼす遮蔽効果。

σ_A^{deloc} : 非局在化電子によって生ずる反磁性電流の寄与。

σ_s : 測定溶媒による遮蔽効果。

II_n と III_n の架橋メチレンプロトンの遮蔽 (σ_{CH_2}) に対する才 2 項の寄与は才 1 項に比してそれほど重要でなく、無視する事が出来るであらう。II_n や III_n において芳香環以外に架橋メチレンの隣接常磁性及び原子間反磁性遮蔽の主要因となる官能基としてはエステル基が考えられる。II_n のエステル基の立体配座は赤外線吸収や NMR シフト誘起シフトの測定から s-トランス配座と決定され²⁾、III_n についてもラジカル誘起シフトの測定から s-トランス配座であると推定された。従ってエステル基による σ_{CH_2} に対する寄与は II_n と III_n ではほぼ等しいであらう。III_n の標的棒状分子では芳香環と同様にしている架橋メチレンプロトンとの距離 (r) は、II_n の標的球状分子のそれと比べて大きく、磁気異方性効果は距離の 3 乗に反比例する事が知られているから、III_n における σ_{CH_2} に対する才 4 項の寄与は II_n におけるそれよりかなり小さいと推定される。才 5 項については、同じ溶媒中で同濃度で測定を行えばほとんど無視出来るであらう。

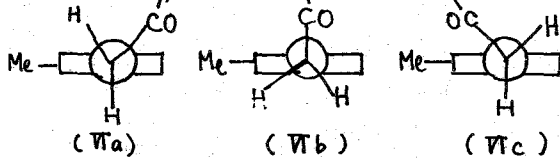
以上の議論から I_{1n} と I_{2n} の架橋中央メチレンの遮蔽の差, $\Delta\delta_{CH_2}$ は近似的に K_{1n} の芳香環の環電流効果を反映したものと理解される。

表 2 に示す様に架橋鎖の原子数の増加とともに K_{1n} $\Delta\delta_{CH_2}$ は減少していく。

表 2. I_{1n} の環電流効果

架橋鎖の原子数	$n = 11$	12	13	14	15	16
δ_{CH_2} of $I_{1n} - \delta_{CH_2}$ of I_{2n}	0.92	0.50	0.43	0.18	0.16	0.12

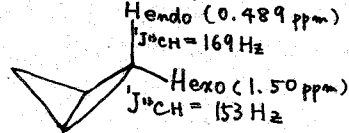
これらの結果は Johnson-Bovey⁶⁾ による計算値とよく一致し、小さな架橋鎖をもつ化合物では架橋中央メチレンが、丁度ベンゼン環のエキソ側立体配座 (VIb) の存在割合が大きい事を示している。その様な立体配座においては I_{1n} の中央架橋メチレンプロトンはエステル基による低磁場シフト範囲に入っているから、 I_{1n} のそれよりむしろ低磁場にあらわれると期待される。しかし実際は先にも示した様にこの予想と逆の結果を示している。この結果は架橋鎖の長さがほぼ同じであっても、その中に sp^2 混成の基を含む I_{2n} では架橋鎖が堅固である



が、 sp^2 混成の原子を含まない (I_{12}) では架橋鎖の大きな柔軟性のため、平均化を受けて環電流効果による遮蔽が小さくなっていると解釈することができる。

^{13}C NMR スペクトル

ビシプロタンにおいて磁氣的に非等価な 1 位の exo-, endo-プロトンと 1 位の炭素とのスピン結合定数, $^1J_{CH}$ は異なる事が知られている。



I_{1n} 及び I_{2n} のベンジルメチレンプロトンは室温において非等価であり、それらの内部回転障壁 (ΔG^\ddagger) は約 23 kcal/mole 以上である。一方 I_{16} のそれは等価であり、 ΔG^\ddagger は約 11 kcal/mole である。そこで、これらの化合物でもベンジル炭素とベンジルメチレンプロトンとの $^1J_{CH}$ が二種類になるかどうかを確かめるため、次の実験を行った。

I_{1n} の重クロロホルム溶液中の ^{13}C NMR スペクトルにおいて sp^3 混成の炭素は高磁場、 sp^2 混成の炭素は低磁場にシグナルがあらわれ、問題とするベンジル炭素の帰属は芳香環プロトンの遠隔スピン結合が存在する事からより容易に行う事ができた。内部回転が室温において十分速い I_{1n} のベンジル炭素は 4.1 Hz の遠隔スピン結合により二本分裂した三重線 ($^1J_{CH} = 130.5 \text{ Hz}$) として 39.4 ppm にあらわれる。内部回転が十分速い I_{2n} も又同じ K を示した様に、 I_{16} と同じシグナルを呈する $^1J_{CH}$ は観測されなかった。 I_{1n} の AB 型多重線の化学シフト差は約 0.25 ppm とビシプロタンのそれ (1.09 ppm) に比べて小さいため、もっと大きなシフト差 (約 0.7 ppm) をもつ化合物、 I_{16} についても同様に測定を行ったが、この場合にも $^1J_{CH}$ は一種のみであった。これらの事実はこの様なビシプロタン系において速い内部回転はベンジルプロトンの磁氣的環境を非等価にするけれども $^1J_{CH}$ は非等価にする程 C-H 結合の性質を変化させないものと推定される。

Levin と Roberts⁸⁾ は [12] パラシクロファン (VII₂) について ¹³C NMR スペクトルを測定し、シクロペンタデカンとのそれと比較する事によって架橋メチレン炭素に対するベンゼン環の環電流効果を見つけているが、架橋メチレン炭素の帰属に多少の疑問が存在する。

II₄ の β-ε-炭素のすべての帰属は困難であるが、図 2 に示してある II₁₃ の重クロロホルム中の ¹³C NMR スペクトルから明らかになる様に、架橋鎖を構成する原子数が奇数の II₄ の場合は、架橋中央のメチレン炭素の帰属は強度から容易に行う事が出来るので、より明確なベンゼン環の磁気異方性効果を見つめる事が可能であろう。

現在、比較対象化合物 II₁₃ の ¹³C NMR スペクトルの測定を検討中である。

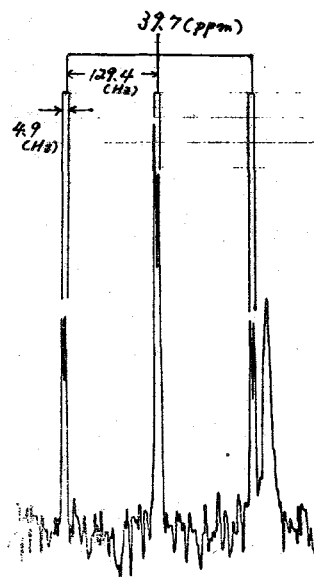


図 1. II₄ のベンジル炭素の ¹³C NMR スペクトル

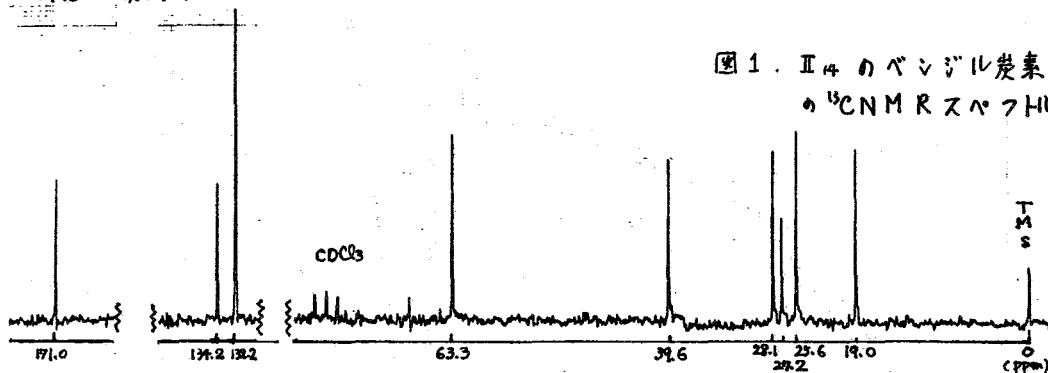


図 2. ジオキサ[13]パラシクロファン (II₁₃) の ¹³C NMR スペクトル

謝辞. ¹³C NMR スペクトルの測定に因して、東京大学理学部 藤原鏡男教授、福見博士、石塚博士及び日本電子(株) 外山氏に深く感謝致します。

[文献]

- 1) オク報: 坂本, 大木, オク回構造有機化学討論会, 東京(1974年10月). 発表予定.
- 2) K. Sakamoto and M. Ōki, Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 270 (1973); *ibid.*, in press; Tetrahedron Lett., 1973, 3989.
- 3) J. S. Waugh and R. W. Fessenden, J. Amer. Chem. Soc., 79, 846 (1957).
- 4) 山本, 早水, "核磁気共鳴吸収", 湯川編, 丸善, 東京(1967), p. 170.
- 5) K. Sakamoto and M. Ōki, Bull. Chem. Soc. Jap., in press.
- 6) C. E. Johnson Jr., and F. A. Bovey, J. Chem. Phys., 29, 1012 (1958).
- 7) K. Wüthrich, S. Meiboom, and L. C. Snyder, *ibid.*, 52, 230 (1970).
- 8) R. H. Levin and J. D. Roberts, Tetrahedron Lett., 1972, 195.

長鎖脂肪酸の pmr では通常メチレン鎖は巾広いシングレットを示し、メチレン基の位置による差はほとんどみられない。メチレン鎖のシグナルを分離するには、いわゆるシフト試薬の応用が考えられる。シフト試薬を用いて短鎖脂肪酸(C₂₋₄, C₆₋₈) では全てのプロトンが分離されている(1)。長鎖脂肪酸ではリノール酸、12-オキシステアリン酸へシフト試薬を使ってシグナルの帰属をつけている例がある(2)。その他トリグリセリドへの応用例もみられる(3,4)。

そこで先ず hydroxy および non-hydroxy fatty acid methyl ester と cis, trans の fatty acid methyl ester についてシフト試薬の効果を観察し、次に重酢酸をとり込ませる酵母の脂肪酸についてシフト試薬を応用して重水素の分子内分布をみた。

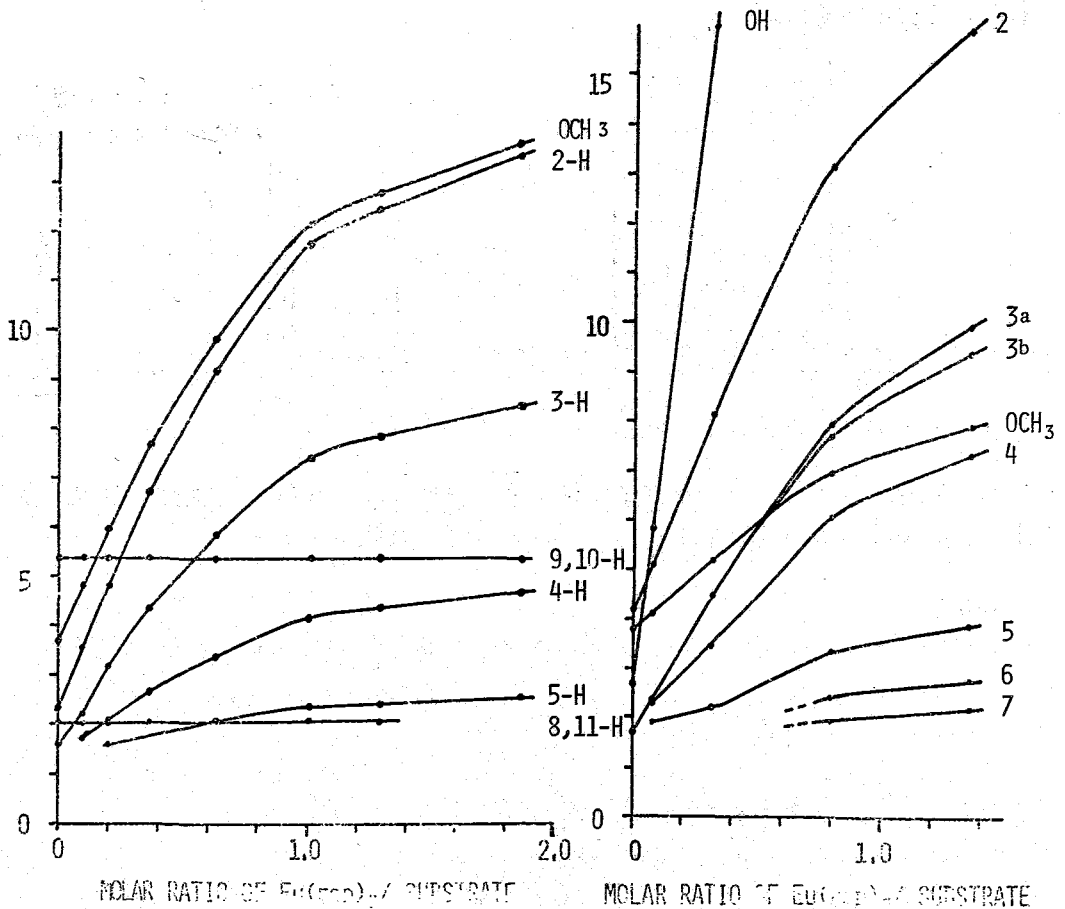


図1. Eu(fod)₃ 添加による Me-oleate のシフト変化. 図2. Eu(fod)₃ 添加による Me-α-hydroxy stearate のシフト変化
縦軸, chemical shift (δ)

(実験) Me-oleate は 90% 純度の市販品を硝酸銀-チイ酸カラギを用いて精製した (ガスクロマト上 99% 以上)。Hydroxy fatty acid は Applied Science より求めた。Me-elaidate は Sigma のものをそのまゝもってきた。ランタニド試薬として D-タイト $\text{Eu}(\text{fod})_3$ を用いた。試料、試薬とも P_2O_5 上充分に乾燥した。 CDCl_3 は CaSO_4 上で乾燥し、0.2-0.5% に TMS を入れた。試料濃度は 3-4% でランタニド試薬はモル比 0~2 の範囲で適当量づつ添加して測定した。装置はパリアン XL-100-12WG を用い、30°C で測定した。積分値は 3-5 回の平均をとった。酵母の重酢酸トリ込み実験はつぎのようにおこなった。

酵母: *Saccharomyces cerevisial* OC-2

培地: yeast ext 5g + peptone 10g
 $\text{CD}_3\text{COO Na}$; d, 99.5%; Stahler Isotope Chem. 4.2g
 全量 500 ml (pH, 6.5)

30°C, 43 時間振とう培養, 対数増殖期後期に集菌して, クロロホルム-メタノールで全脂質を抽出した。このものを 5% MCl -メタノールでメタリシスをおこなう。脂肪酸メチルエステルを得た。脂肪酸組成は $\text{C}_{16:0}$, 10.2%; $\text{C}_{16:1}$, 58.4%; $\text{C}_{18:0}$, trace; $\text{C}_{18:1}$, 31.5% であった。この脂肪酸混合物を分取ガスクロ (2% OV101, 6" i.d. x 2.1", 195°C) にかけて,

$\text{C}_{16:1}$, $\text{C}_{18:1}$ を単離して pmr 測定に供した。(結果と考察)

Ⅱ. 脂肪酸メチルエステルに対する $\text{Eu}(\text{fod})_3$ の効果をみた。図 1 に Me-oleate の例を示す。 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ / Substrate 比が 1.0 附近までシフト効果が著しいが, モル比 1 以上では傾斜がゆるやかになる。Olefinic proton に対するシフト効果はモル比 1 以上ではほとんどみられない。これは trans olefin でも同様であり, Walters, Horvat が cis, trans olefin のシフトに差が

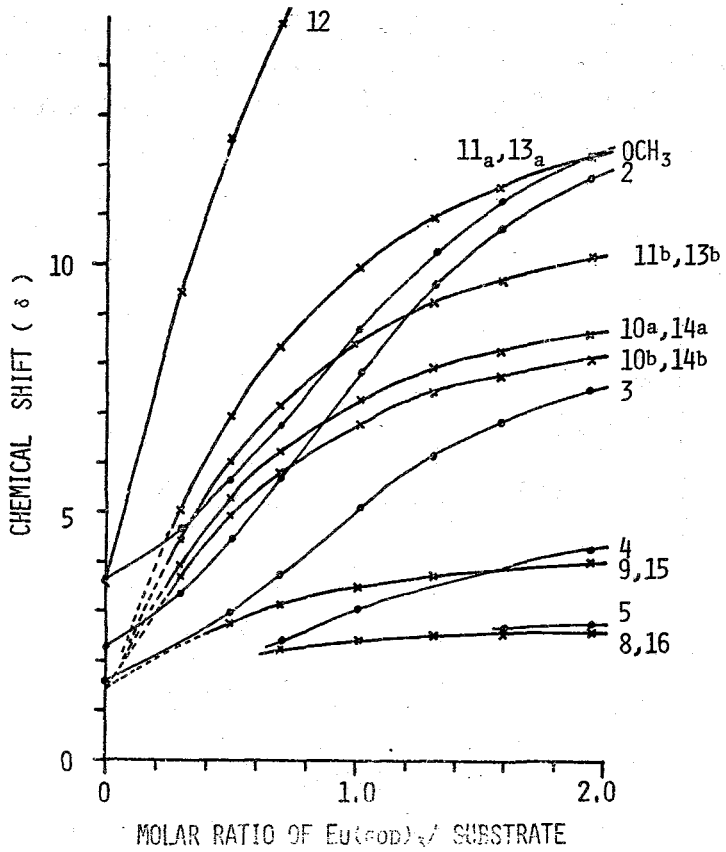


図 3. $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 添加による Me-12-hydroxy stearate のシフト変化

あるように報告してゐるのは誤りである(5)。[表1] 酵母脂肪酸へとり込まれたDの数

-COOCH₃のプロトンのシフトが oleate, elaidate, stearate の順でわずかつ大きくなることは、それぞれの脂肪酸の同定に利用しうる。En(fod)₃ のモル比 0.4 で oleate の -COOCH₃ と elaidate との差 $\Delta\nu = 4 \text{ Hz}$, oleate と stearate では $\Delta\nu = 10 \text{ Hz}$ であった。

Me- α -hydroxy stearate に対する En(fod)₃ の効果は図2に示す。2位から7位までのプロトンが確認できた。シフト

試薬のモル比 0.8 以上の3位の2つのプロトンのシフトに差が生じている。これは 3-pentanol の H_a, H_b の誘起シフトに差があると報告(6)されているものの類似と考えられる。

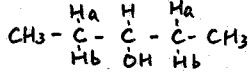


図3に Me-12-hydroxy stearate のシフトの変化を示す。12位を中心にした8~16位のプロトンは上に凸のシフト変化を示し(図中 \curvearrowright)、カルボキシル基附近のプロトン(-OCH₃, 2~3位)は En イオン1当量以下で下に凸のシフト変化を示した(\curvearrowleft)。水酸基の β , γ 位のプロトンはそれぞれ図中 a, b に分離している。

C16:1			C18:1		
メチレン の位置	H	D (%)	メチレン の位置	H	D (%)
2	1.41	0.59 (30)	2	1.34	0.66 (33)
3	1.40	0.60 (30)	3	1.46	0.54 (27)
4	1.42	0.58 (29)			
5-7, 12-15	10.94	3.06 (22)	4-7, 12-17	15.28	4.72 (24)
8,11	2.28	1.72 (43)	8-11	2.50	1.50 (38)
9,10	1.45	0.54 (27)	9,10	1.57	0.43 (22)
\pm -CH ₃	0.49	2.57 (84)	\pm -CH ₃	0.65	2.35 (78)

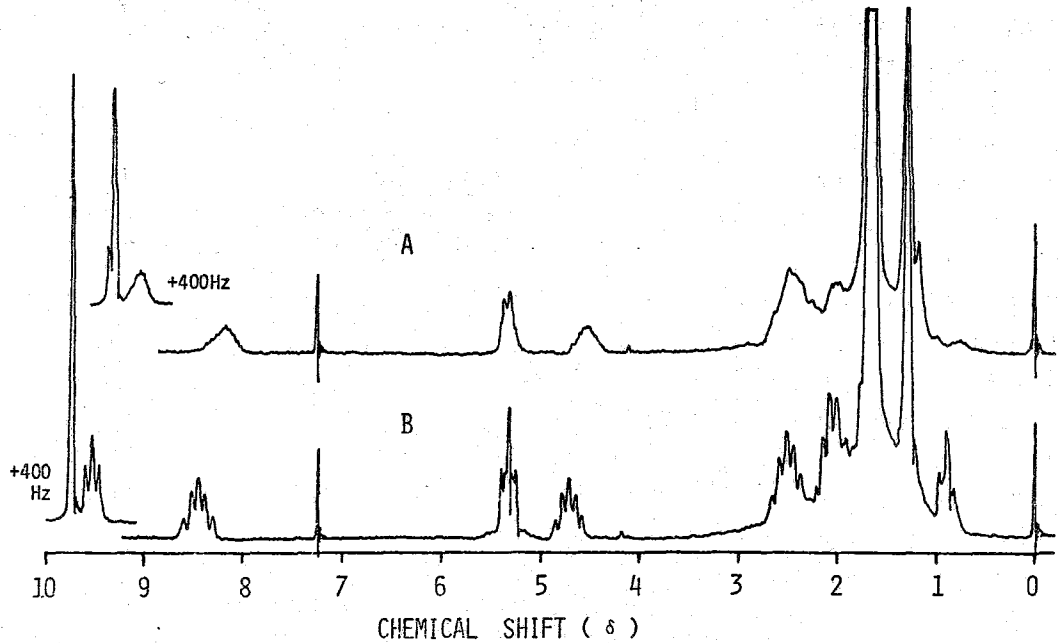
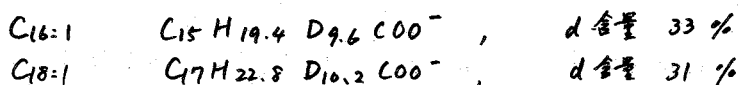


図4. PMR Spectra of Me-oleate (100MHz). A, deuterated compound isolated from Sacch. cerevisial (12.2 m%) + En(fod)₃ (78.5 m%); B, protio compound (13.0 m%) + En(fod)₃ (85.1 m%).

2. 重酢酸をとり込ませた酵母の脂肪酸について pmr を測定した (図4)。プロトンの積分をおこない D のとり込みの割合を表1に示した。分子内の位置により、D の割合が異なっているのは大変興味深い。分子全体の D 含量は次のような結果となった。



(謝辞) 酵母の重酢酸とり込み実験は北里大学教養化学 金子弘教授、伊藤俊洋先生によって注意深くおこなわれたことに感謝致します。

(文献)

1. D. B. Walters, *Anal. Chimica Acta*, 66, 134 (1973)
2. J. P. Wineburg, D. Swern, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 50, 142 (1973)
3. S-O. Almgvist, R. Andersson, Y. Shahab, K. Olsson, *Acta Chem. Scand.*, 26, 3378 (72)
4. P. E. Pfeffer, H. L. Rothbart, *Acta Chem. Scand.*, 27, 3131 (1973)
5. D. B. Walters, R. J. Horvat, *Anal. Chimica Acta*, 65, 198 (1973)
6. D. L. Rabenstein, *Anal. Chem.*, 43, 1599 (1971)

1A06

アミノおよびヒドロキシピリジンの ^{13}C -NMR
スペクトル
(東大教養) 竹内 敬人

緒言 ^{13}C n.m.r. は CW 法, FT 法の普及とともに広く有機化学者にも利用されるようになってきたが, とくに FT 法はプロトン非照射条件下での測定を可能にした。これによって化学シフト (δ 値) のみならず, ^{13}C - ^1H 結合定数 (J 値) を求めることが比較的容易となった。 $J(^1\text{H}-^1\text{H})$ 値と同様, $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ 値も種々の構造依存性を示すので, 構造決定や配座解析の新しい手段となり得よう。とくに long-range な結合による吸収の微細分裂は, 一種の "指紋" として, 構造決定の有力な手段となり得よう。¹⁾

このための基礎的データを取得する目的で, 我々はピリジン誘導体²⁾, 窒素飽和複素環化合物^{3), 4)} の非照射スペクトルを測定した。ここでは, ヒドロキシおよびアミノピリジンの ^{13}C n.m.r. スペクトルを, とくにその keto-enol 互変異性との関連において検討する。

方法 2-メトキシピリジン (2-MeOP), 2-, 3-, 4-アミノピリジン (2-AP, etc), 2-, 3-, 4-ヒドロキシピリジン (2-OP, etc) のそれぞれ 2.0 g を 1~2 ml の DMSO- d_6 に溶かし, Varian-XL-100-FT を用いて測定した。
測定条件. (プロトン照射スペクトル) spectral width 5000 Hz (4096 memory points); acquisition time 4 sec; pulse width μsec (1 μsec の併用); No. of pulses 200-800. (プロトン非照射スペクトル) spectral width 2500 Hz または 1500 Hz; acquisition time 0.5~1.5 sec; pulse width 10 μsec . No. of pulses. 3000-15000.

結果 A スペクトルの帰属 照射条件下の各吸収線の帰属は, 置換ベンゼンなどの場合と同様, 置換基パラメータの利用によってなされる。しかし加成性に基づく帰属は決定的ではなく, また δ 値が近接している場合はとくに不確定である。従って, 置換基パラメータに, J 値から得られる情報を加えることが重要になる。 J 値に因りて, これまでにシアノ-, メタル-, ハロ-ピリジンなどから得られた結果は, 次のルールにまとめることができる。

- (1) $^1J(\text{C}_\alpha)$ すなわち α 炭素 ($\text{C}_{2,6}$) の J 値は 10~15 Hz だが他の J 値より大きい。
- (2) 2J は 1~4 Hz の範囲。ただし α -水素の同位した $^2J(\text{H}_\alpha)$ は 8~9 Hz。
- (3) 3J は 5~8 Hz の範囲。ただし窒素を經由する $^3J(\text{N})$ は 10~13 Hz, 置換された炭素を經由する $^3J(\text{C}_x)$ は 3~5 Hz。
- (4) 4J は最大 2 Hz。多くの場合分解されない。

1. 2-MeOP. 低磁場側から, ピーク δ 164.5 は非照射条件下で 1 重線であるから C_2 に, ピーク δ 147.3 は $^1J(\text{C}_\alpha)$ を持つから C_6 に, それぞれ帰属される。

残る $C_{3,4,5}$ に対して置換基効果を考慮する。アニソールでの MeO 基の置換基パラメータとピリジンの δ 値から、 $C_{3,4,5}$ の δ 値はそれぞれ、108.8, 136.4, 115.4 と予想される。実測値は δ 111.6, 138.6, 116.9 であり、計算値との対応はよい(表1)。この帰属はさらに非照射条件スペクトルの微細構造から確認できる。すなわち、4J による分裂を無視すれば、

(イ) C_3, C_4 twin はルール(2), (3) から doublet (d).

(ロ) C_5 twin は doublet of doublets (dd)

と予想され、実際もまたそうである(図1)。

		C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
2-MeOP	obsd.	164.5	111.2	138.6	116.9	147.3
	calcd.	180.5	108.8	136.4	115.4	150.3
2-AP	obsd.	161.2	109.3	138.7	113.8	149.0
	calcd.	169.5	111.9	137.7	114.8	151.6
3-AP	obsd.	137.0	145.5	121.6	124.8	138.4
	calcd.	137.9	143.5	124.0	125.6	140.8
4-AP	obsd.	150.2	109.8	155.2	109.8	150.2
	calcd.	151.6	111.9	155.6	111.9	151.6
2-OP	obsd.	163.3	120.7	141.8	105.8	136.2
	calcd.	177.2	111.7	138.2	116.5	152.1
3-OP	obsd.	138.6	154.7	123.1	124.9	140.6
	calcd.	137.7	151.2	123.8	126.1	142.4
4-OP	obsd.	140.6	117.0	177.1	117.0	140.6
	calcd.	152.1	111.7	163.3	111.7	152.1

2. 2-AP. 2-MeOPの場合と同じ基準が適用できる。計算値と実測値は、 C_2 を除いてはよく一致している。

3. 3-AP. δ 145.5 のピークは共に $^1J(C_\alpha)$ を持つので C_2 と C_6 である。この区別は微細構造に基いておこなう。すなわちピーク δ 138.4 は 310 の J が関係しているから C_6 ($^3J(N) > ^3J = ^2J$)、ピーク δ 137.0 は dd で 210 の J が関係しているから C_2 ($^3J(N) > ^3J(C_\alpha)$) にそれぞれ帰属される。

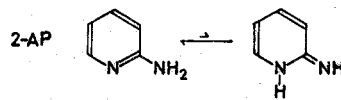
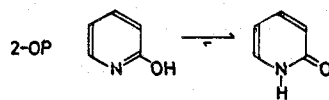
4. 4-AP. 3種の炭素しかなく、それぞれは 1J なし、 1J , $^1J(C_\alpha)$ に応じて区別できる。

2-AP や 4-AP の δ の実測値が、 NH_2 基の置換基パラメータから計算した値とよく一致していることは、アミノピリジンではピリドンイミン構造の寄与が小さい、というよく知られた事実に対応している。

5. 2-OP. これに対して 2-OP や 4-OP はそれぞれ 2- および 4-ピリドンが主要な寄与構造であるから、置換基パラメータに基づく予測は適用できない。

ピーク δ 163.3 は 1重線であるから C_2 に、ピーク δ 152.1 は $^1J(C_\alpha)$ をもつから C_2 に、それぞれ帰属される。残りの 3本の吸収 (δ

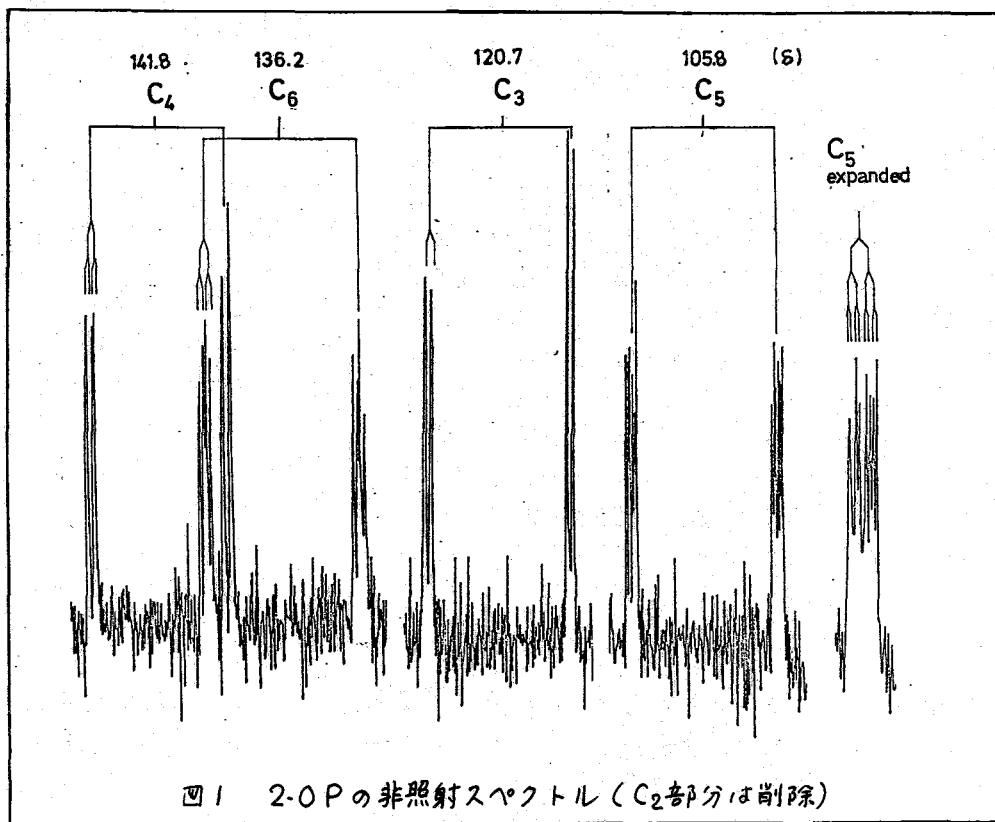
141.8, 120.7, 105.8) のうち、最低磁場のものは、ピリジン構造から考えても、ピリドン構造 ($\Delta^{\alpha,\beta}$ -ケトン構造として) から考えても、 C_4 に帰属し得る。



C_3 と C_5 のうち、 C_5 のほうがより複雑な微細構造をもつと予想され、 δ 105.8の octet をこれに帰属できる。肉付する3個のJ値(8, 3, 2 Hz), 最大のものをJとすると、 $2J(H\alpha)$ は3または2 Hz となり、通常の2J値の範囲におさまってしまう。この2J(H α)値の変化は、ピリドン構造をピリジン構造と区別する一つの手がかりとなる。

6. 3-OP. 3-OPはピリジン構造をもつので3-APなどと全く同一のパターンを示し、計算値と実測値との対応もよい。

7. 4-OP この場合もピリドン構造が寄与しているため、計算値と実測値との対応はない。しかし4-APのように、スペクトルの帰属そのものは容易である。



四1 2-OPの非照射スペクトル (C_2 部分は削除)

B. 2-OPと4-OPの化学シフト. ピリジン構造がピリドン構造に変化することによって、 δ 値にはどのような変化がおこり得るだろうか。

(イ) 4-OPにおいて、 $C_{2,6}$ の Δ 値(= δ 計算 - δ 実測) (+11.5 ppm)は、主として隣接位の窒素が sp^2 型から sp^3 型に変化したために生じたと考えられる。

(ロ) 同じく4-OPの C_4 での Δ 値(-13.8 ppm)は、炭素自身が enol 部分から keto 部分に変化したために生じたと考えられる。アセチルアセトンの二つの炭素の δ 値(191.4と201.9)がこの解釈を支持する。

(ハ) 2-OPの C_6 での Δ 値(+15.9 ppm)は主に(イ)で説明できる。

C. 結合定数

1. 1J 値 (表2)

$^1J(C\alpha)$ は 171~181 Hz, その他の 1J は 158-167 Hz であり, 各化合物については 10-15 Hz の差がある。しかし 2-OP や 4-OP の 1J 値は, 他の化合物のそれと, とくに異なることはない。

2. 2J , 3J , 4J 値

2-OP, 4-OP 以外の化合物の微細分裂は前述のルールで説明できる。2-OP, 4-OP では, $^2J(H\alpha)$ が 2~3 Hz となっているのが特徴である。 $^3J(N)$ 値もヒリジン構造 (11-12 Hz) よりピリドン構造のほうがやや小さめ (10 Hz) であるが, その差はきめ手となるには小さすぎる。各化合物の吸収の微細分裂を表3にまとめた。

表2 MeOP, AP, OPの 1J 値 (Hz)

	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
2-MeOP		167	165	165	178
2-AP		164	161	166	175
3-AP	175		160	161	178
4-AP	171	160		160	171
2-OP		165	158	170	179
3-OP	178		162	162	181
4-OP	179	164		164	179

表3 代表的な AP, OP の吸収の微細分裂パターン (Hz)

	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
2-AP appearance	dd	d	d	dd	dd
assignment	$^3J(N)(C_2-H_6)$ 12 $^3J(C_2-H_4)$ 8	$^3J(C_3-H_5)$ 8	$^3J(C_4-H_6)$ 8	$^2J(H\alpha)(C_5-H_6)$ 7 $^3J(C_5-H_3)$ 6	$^3J(C_6-H_4)$ 8 $^2J(C_6-H_5)$ 4
4-AP appearance	dd	dd	t	dd	dd
assignment	$^3J(N)(C_2-H_6)$ 11 $^2J(C_2-H_3)$ 2	$^2J(H\alpha)(C_3-H_2)$ 8 $^3J(C_x)(C_3-H_5)$ 4	$^3J(C_4-H_2)$ 8 $^3J(C_4-H_6)$ 4	$^2J(H\alpha)(C_5-H_6)$ 8 $^3J(C_x)(C_5-H_3)$ 8	$^3J(N)(C_6-H_2)$ 11 $^2J(C_6-H_5)$ 2
2-OP appearance	oct	d	dd	oct	dd
assignment	$^3J(N)(C_2-H_6)$ 10 $^3J(C_2-H_4)$ 7 $^2J(C_2-H_3)$ 2	$^3J(C_3-H_5)$ 7	$^3J(C_4-H_6)$ 6 $^2J(C_4-H_3)$ 2	$^3J(C_5-H_3)$ 8 $^2J(H\alpha)(C_5-H_6)^d$ 3 $^2J(C_5-H_4)^d$ 2	$^3J(C_6-H_4)$ 8 $^2J(C_6-H_5)$ 5
3-OP appearance	dd	pr	dd	d	oct
assignment	$^3J(N)(C_2-H_6)$ 12 $^3J(C_x)(C_2-H_4)$ 2		$^3J(C_4-H_6)$ 9 $^3J(C_x)(C_4-H_2)$ 5	$^2J(H\alpha)(C_5-H_6)$ 10	$^3J(N)(C_6-H_2)$ 11 $^3J(C_6-H_4)$ 8 $^2J(C_6-H_5)$ 5
4-OP appearance	dd	t	t	t	dd
assignment	$^3J(N)(C_2-H_6)$ 10 $^2J(C_2-H_3)$ 3	$^3J(C_x)(C_3-H_5)$ 4 $^2J(H\alpha)(C_3-H_2)$ 4	$^3J(C_4-H_2)$ 8 $^3J(C_4-H_6)$ 4	$^3J(C_x)(C_5-H_3)$ 8 $^2J(H\alpha)(C_5-H_6)$ 4	$^3J(N)(C_6-H_2)$ 10 $^2J(C_6-H_5)$ 3

d; a doublet, dd; a doublet of doublet. t; a triplet. dt; a doublet of triplet. oct; an octet.

文献

1) H. Günther et al. J. Amer. Chem. Soc., 96, 323 (1974). 2) Y. Takeuchi et al. *ibid.*, 96, 3657 (1974). 3) Y. Takeuchi et al. Chem. Commun. 210 (1974). 4) Y. Takeuchi, J. Chem. Soc. Perkin II, in press.

1. アミドプロトンの内部化学シフトの温度依存性を測定することによって, ハロゲン置換アセトアミドのC-N束縛回転の研究を行ってきた過程で, 内部化学シフトは置換基の種類および溶媒によって著しく影響をうけることを見出した。内部化学シフトの実測値には, 各々の化合物固有の内部化学シフト, 溶媒効果および回転による寄与などを含んでいる。溶媒効果はかなり複雑なようで, これに対する詳細な説明は目下のところ不可能である。そこで, 溶媒効果の化学シフトに対する寄与を大ざっぱに知る目的で, 種々のハロゲン置換アミドの固有の内部化学シフトの計算を試み, その結果を実測値と比較した。まず, モノフルオロアセトアミドのNMRスペクトルは今まで報告した⁽¹⁾他のハロゲン置換体のそれと著しく異なり, その内部化学シフトが極端に小さい。しかしその温度依存スペクトルは *Line Shape* 法で再現可能であり, C-N結合回転の活性化エネルギーをえたので, 他の化合物と比較しながら併せて報告する。

2. ¹H NMRスペクトルの測定には, 日立R-20 (60 MHz) を用いた。¹H¹⁹F}スペクトルの照射周波数は, 56.457999 MHz である。温度測定は, メタノールのCH₃ およびOH基の化学シフト差による内部温度計によった。(内部温度計の補正は, 3mm 径の細い温度計をNMR管の中へさしこみ, スピニングの状態で行なった。)

モノフルオロアセトアミド-¹⁵N は, モノフルオロ酢酸エチルエステルと, ¹⁵NH₃ より合成し, 1,4-ジオキサンより再結した。溶媒は, モレキュラーシーブス3A 上で乾燥蒸留したものをを使用した。化学シフト, CNDO/2の計算および *Line Shape Analysis* は IBM 1130 システム および 1627 プロッターを用いた。

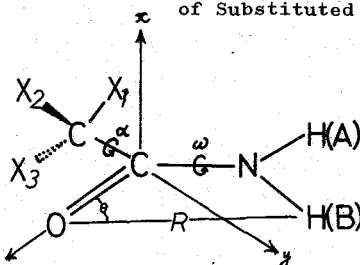
3. (A) 内部化学シフトの実測値……表1にフッ素および塩素置換された化合物のアミドプロトンの種々の溶媒における34°Cでの内部化学シフトの実測値を示した。これらは, 溶媒の種類により変化する。アセトアミドの場合には, 極性の大きい溶媒におけるほど内部化学シフトが大きい傾向がみられるが, 他の置換アミドにおいて

TABLE 1. Internal Chemical Shifts for Substituted Amides	Observed Value (in ppm)				Calculated Value (in ppm)
	1,4-Dioxan $\epsilon=2.21$ $\mu=0$	1,3-Dioxan $\mu=2.13$	MPK $\epsilon=22$ $\mu=2.5$	DMSO $\epsilon=49$ $\mu=3.96$	
CH ₃ (~5%)	0.116	0.304	0.445	0.608	0.015
CFH ₂ (~5%)	0.033~0.050	0.150	0.016~0.050	0.066~0.083	0.140
CClH ₂ (~5%)	-	-	0.200	-	-
CF ₂ H (5~9%)	0.251	0.330	0.276	0.240	0.188
CCl ₂ H (~5%)	0.261	-	0.235	-	-
CF ₃ (5~14%)	0.325	0.350	0.413	0.311	0.234
CCl ₃ (4~8%)	0.335	0.401	0.330	-	-

は全くその関係がみられない。内部化学シフトの実測値を比較するために、化合物固有の化学シフトを計算した。CNDO/2法によるアミドプロトンの電子密度は殆ど等しいので、内部化学シフトに対する主な寄与はカルボニル基、および置換基からの磁気異方性効果および電場効果である。

(B) 磁気異方性効果……C=O, C-C, C-H, およびC-Fの磁気異方性による効果をMcConnellの式を用いて計算した。

FIGURE 1. Coordinate and Molecular Geometry of Substituted Acetamide



(Bond angle $\angle\text{CCO}=119^\circ$, $\angle\text{OCN}=117^\circ$, $\angle\text{CNH}=120^\circ$, $\angle\text{HNH}=120^\circ$
 $\angle\text{FCH}=\angle\text{FCF}=\angle\text{HCH}=\angle\text{CCF}=\angle\text{CCH}=109.48^\circ$)
 (Bond distance $r_{\text{NH}}=1.00\text{\AA}$, $r_{\text{CO}}=1.24\text{\AA}$, $r_{\text{CC}}=1.54\text{\AA}$
 $r_{\text{CH}}=1.09\text{\AA}$, $r_{\text{CF}}=1.36\text{\AA}$)

$$\text{C=O 基} \dots \sigma = \frac{1}{3L_0R} \{ \Delta X_z + \Delta X_x (2 - 3 \cos^2 \theta) \}$$

$$\Delta X_x = X_{zz} - X_{yy}, \Delta X_z = X_{zz} - X_{xx}$$

$$\text{C-C, C-H, C-F 基} \dots \sigma = \frac{\Delta X}{3L_0R} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

ここに L_0 はアボガドロ数、 R は原子間距離である。図1に座標軸、結合方向および θ の関係、ならびに結合角および結合距離を示した。C-N結合の長さは、CNDO/2法によって見出した全エネルギー最小の点より求めたので、化合物によって多少異なるが、ほぼ 1.38\AA である。この値は真相におけるフォルムアミドのC-N結合の長さ 1.376\AA と一致する。

化学シフトに対する磁気異方性効果の計算に必要な各結合の磁気異方性の値には、Zürcher⁽³⁾の値、 $\Delta X_1^{\text{CO}} = 8.1 \times 10^{-6}$ ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$), $\Delta X_2^{\text{CO}} = 15.4 \times 10^{-6}$, $\Delta X^{\text{CC}} = 1.0 \times 10^{-6}$, $\Delta X^{\text{CH}} = 0$, ApSimon⁽⁴⁾の値、 $\Delta X_1^{\text{CO}} = 15.7 \times 10^{-6}$, $\Delta X_2^{\text{CO}} = 23.9 \times 10^{-6}$, $\Delta X^{\text{CC}} = 6.6 \times 10^{-6}$, $\Delta X^{\text{CH}} = 4.5 \times 10^{-6}$ があるが、Homer⁽⁵⁾の意見に従いZürcherの値を採用することにした。また ΔX^{CF} の値はないが、Pople⁽⁶⁾の $\Delta X^{\text{F}} = -4.85 \times 10^{-6}$ をもって代用した。 $\alpha=0^\circ$ の場合、フッ素原子はH(A)に最も近い距離にあり、 $\alpha=180^\circ$ の場合、両者は最も遠い。

TABLE 2. Bond Anisotropy Contributions to the Amide Proton Chemical Shifts

(in ppm)

Substituent		C=O	C-C	C-F	average	Total	$(\sigma_B - \sigma_A)_{\text{av}}$
CH ₃ C-N=1.376Å	H(A)	-0.3492	-0.0095		0.0	-0.3588	+0.1010
	H(B)	-0.2350	-0.0227		0.0	-0.2578	
CFH ₂ C-N=1.380Å	H(A)	-0.3480	-0.0094	$\alpha=0^\circ$ -0.1849 $\alpha=180^\circ$ +0.0721	-0.0564	-0.4138	+0.1564
	H(B)	-0.2337	-0.0226	$\alpha=0^\circ$ -0.0281 $\alpha=180^\circ$ +0.0259	-0.0011	-0.2574	
CF ₂ H C-N=1.380Å	H(A)	-0.3480	-0.0094	$\alpha=0^\circ$ -0.1386 $\alpha=180^\circ$ +0.0038	-0.0674	-0.4248	+0.1694
	H(B)	-0.2337	-0.0226	$\alpha=0^\circ$ -0.0127 $\alpha=180^\circ$ +0.0144	+0.0009	-0.2554	
CF ₃ C-N=1.383Å	H(A)	-0.3470	-0.0094	$\alpha=0^\circ$ -0.0921 $\alpha=180^\circ$ -0.0643	-0.0782	-0.4346	+0.1818
	H(B)	-0.2328	-0.0226	$\alpha=0^\circ$ +0.0024 $\alpha=180^\circ$ +0.0028	+0.0026	-0.2528	

両方の場合の平均をとってプロトン化学シフトへの効果とした。C-F 磁気異方性がらの寄与を計算する際、 $\alpha=0$ の場合 H(A) とフッ素の距離は 2.43 \AA であり、この距離には McConnell の式は適用できないが、 $\alpha=180^\circ$ の平均値とすれば、その距離は 3.2 \AA となるので上式を用いた。

(C) 電場効果… Buckingham の式 $\sigma = -2.0 \times 10^{-12} E_x - 1.0 \times 10^{-12} E^2$ を用いて計算した。E の成分は N-H(j) 結合軸を z 方向とし、その直交方向を y として、

$$E_x = \sum \frac{Q_i}{R_{ij}^2} \cos \theta_i, \quad E_y = \sum \frac{Q_i}{R_{ij}^2} \sin \theta_i, \quad E^2 = E_x^2 + E_y^2 \quad (i \text{ は F, j は C, O, N 以外原子, } j = A, B, C, D)$$

によって計算した。ここに Q_i は各原子上の電荷である。これは CNDO/2 によって見出された電子密度の値に $4.8 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$ を乗じたものである。計算結果を表 3 に示した。磁気異方性の場合と同じように $\alpha=0^\circ, 180^\circ$ の場合についての $\sigma_B - \sigma_A$ 値の平均をとった。

TABLE 3. Calculated Chemical Shifts of Amide Protons by the Electric Field Effect

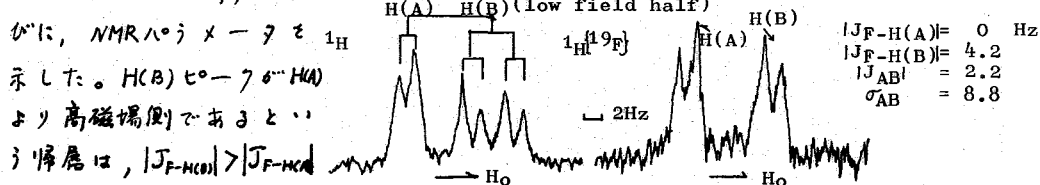
(in ppm)

表 1 のオ6欄に記した理論値は、磁気異方性と電場効果による寄与の和である。置換基においてフッ素原子が増すと、化学シフトは順々に増加する。CH₃基に1個のフッ素が置換されると化学

Chemical Shift		σ_A	σ_B	$\sigma_B - \sigma_A$	$(\sigma_B - \sigma_A)_{av.}$
Substituent					
CH ₃	$\alpha=0^\circ$	-0.360	-0.444	-0.084	-0.086
	$\alpha=180^\circ$	-0.359	-0.448	-0.088	
CFH ₂	$\alpha=0^\circ$	-0.472	-0.411	+0.061	-0.016
	$\alpha=180^\circ$	-0.394	-0.485	-0.092	
CF ₂ H	$\alpha=0^\circ$	-0.508	-0.440	+0.067	+0.018
	$\alpha=180^\circ$	-0.448	-0.479	-0.031	
CF ₃	$\alpha=0^\circ$	-0.544	-0.470	+0.074	+0.052
	$\alpha=180^\circ$	-0.504	-0.475	+0.030	

シフトは 0.13 ppm 増加するが、これらにさらに1個のフッ素が置換されると、化学シフトの増加は $0.046 \sim 0.048 \text{ ppm}$ である。このことから化学シフトに C-F 結合の磁気異方性が大きく影響しているようである。置換基が異なれば C=O 結合の磁気異方性も変ると考えられるので、上記の計算値は正確なものとはいえない。しかし、実測値との大きさは定性的な比較には十分である。アセトアミドの実測値は理論値よりも著しく大であり、実測値は溶媒の種類によっても著しく変化する。したがって、この化合物においては、明らかに溶媒効果が大きい。それに対して、モノフルオロ置換では、理論値の方が大きく、また他の置換基の場合に比べて、この化合物の実測値は著しく小さい。ゆえに、アセトアミドの場合とは非常に異なる溶媒効果をうけていると考えられる。ジフルオロ及びトリフルオロ置換の実測値は理論値に比較的近いが、まだ差があるを見なければならぬ。(しかし、これら両化合物に対しては同じような機構の下に溶媒効果が作用しているものと考えられる。

(D) C-N 束縛回転… 図 2 にモノフルオロ置換体のアミドプロトンの ^1H および ^{19}F スペクトルの一部、を



がに、NMR 上のメーを ^1H 示した。H(B)ピークが H(A) より高磁場側であると帰属は、 $|J_{\text{F-H(B)}}| > |J_{\text{F-H(A)}}|$

なる事実にもと
ずく。表4は新
しく測定したそ
ノフルオロ置換
化合物の活性化
パラメーターを
従来えられた他
の化合物のそれ
と共に示した。
いづれの化合物
の活性化エネルギー
 E_a は置換基
及び、溶媒の種
類を問わず、 $16.9 \sim$

TABLE 4. Activation Parameters for Hindered Internal Rotation
about the C-N Bond in Substituted Amides- ^{15}N

Compound	Solvent	E_a (Kcal/mol)	ΔG^\ddagger (Kcal/mol)	ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS^\ddagger (e.u.)
CH_3	MPK	19.7	16.8	19.0	7.4
	1,4-DOX	18.4	16.6	17.8	3.9
	1,3-DOX	18.2	16.7	17.6	3.2
	DMSO	19.6	17.2	18.4	3.4
CFH_2	1,4-DOX	18.8	16.7	17.7	3.4
	1,3-DOX	17.4	16.4	16.8	1.3
CF_2H	MPK	16.9	17.1	16.3	-3.0
	1,4-DOX	17.1	17.1	15.9	-4.4
	1,3-DOX	18.9	17.3	18.2	2.8
CF_3	MPK	18.7	17.6	18.0	1.2
	1,4-DOX	18.4	17.7	17.7	0.5
	1,3-DOX	18.7	17.5	18.1	1.5
CCl_3	MPK	17.2	16.5	16.5	0.3
	1,4-DOX	16.9	16.2	16.4	0.6
	1,3-DOX	17.1	16.4	16.5	0.3

MPK=Methyl Propyl Ketone, 1,4-DOX=1,4-Dioxan, 1,3-DOX=1,3-Dioxan

$19.7 \text{ Kcal. mol}^{-1}$ の間にあり、また活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger は $16.2 \sim 17.7 \text{ Kcal. mol}^{-1}$ の狭い範囲に入っている。C-N結合の回転はC-N二重結合性及び、溶媒との相互作用(特に水素結合)によって束縛されると考えられるが、上記実験結果は、二重結合性に対して置換基が余り影響を及ぼしていないことを示している。このことは表5に示すように、 $\text{CNDO}/2$ による計算によってC-Nの π 結合性が殆んど変化していないことと一致している。溶媒の相互作用は、アミドプロトンに対する水素結合、その他の結合力の作用と溶媒の磁気異方性及びReaction Fieldなどによるプロトン化学シフトに対する磁氣的、電気的作用とに分けられる。前者は置換基及び、溶媒の種類によってそれぞれ異なる力が作用するが、その力の温度に対する依存度は、溶媒の種類に無関係であると考へなければならぬ。これに対して、溶媒の磁氣的、電気的作用は、溶媒によって著しく異なり、その作用は内部化学シフトを増加あるいは減少させ、その温度依存性も置換基と溶媒の組合せによって、正および負の傾斜があるおられる。その理由は明きうかではないが、アミドプロトンに対する溶媒分子の配向の仕方によって、溶媒分子の磁気異方性などの影響が複雑に作用するからである。その溶媒分子の配向のちがいは、溶媒の大きさや極性によるが、またアミドの置換基によっても左右される。

TABLE 5. C-N and C=O π -Bond Order in Various Amides ($\omega=0^\circ$)

Substituent	$P_{\text{C-N}}^\pi$	$P_{\text{C=O}}^\pi$
H	0.434	0.877
CH_3	0.420	0.850
CFH_2	0.419	0.855
CF_2H	0.421	0.866
CF_3	0.420	0.875
CCl_3	0.420	0.846

(* Average Values of $\alpha=0^\circ$ and $\alpha=180^\circ$ for Substituted Amides)

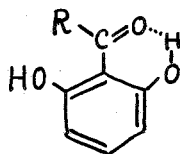
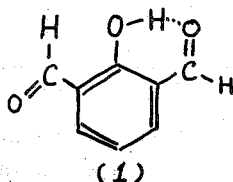
Reference

- (1) H. Akiyama, T. Furuya, and K. Ouchi, J. Chem. Soc. Perkin II, 771 (1973); *オ12回NMR討論会(広島)要録* p27(1973)
- (2) C.C. Costain and J.M.M. Dowling, J. Chem. Phys., **32**, 158 (1960)
- (3) R.F. Zürcher, Progress in NMR Spectry, Vol. 2, p205-257 (1967)
- (4) J.W. ApSimon, et. al., Tetrahedron, **23**, 2357 (1967); *ibid.* Tetrahedron, **26**, 119 (1970)
- (5) J. Homer and D. Callaghan, J. Chem. Soc., (A), 439 (1968)
- (6) J.A. Pople, J. Chem. Phys., **37**, 60 (1962)

2A02 *N,N*-ジメチルベンズアミドのC-N結合のまわりの束縛回転 に対する分子内水素結合の効果

(横浜国大・工) ○廣田 穰・戸所 一雄

分子内水素結合が分子内部回転のエネルギー障壁におよぼす効果について研究する目的で、これまでいろいろな実験を行ってきた。その結果、もっとも直接的な効果として、分子内水素結合によるキレート環の生成が分子内部回転を妨げる効果を実証した。その代表的な実例としては、2,6-ジホルミルフェノール(1)があり、この化合物では、対応する分子内水素結合を欠いた化合物であるベンズアルデヒドにくらべて約3 kcal/molの回転障壁の上昇がみられた。¹⁾



- R = H : (2)
- R = CH₃ : (3)
- R = OCH₃ : (4)
- R = OC₂H₅ : (5)
- R = OC₃H₇ : (6)

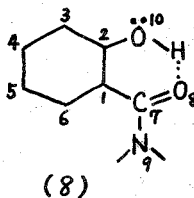
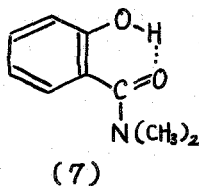
また、同様な結果は一連の2,6-ジヒドロキシアリールカルボニル化合物(2)-(6)にもみられ、表1に示すように、1-3 kcal/molぐらい回転障壁が高くなっていることが知られた。

この種の水素結合の効果のほか、分子内水素結合によるキレート環が芳香族類似の性質(

表1

化合物	T _c	ΔG [‡]	ΔH [‡]	ΔS [‡]
(2)	215.6	10.0	9.0	-5.0
(3)	~195	~9		
(4)	207.5	9.6	10.0	+1.9
(5)	222.1	10.3	9.9	-2.1
(6)	227.1	10.55	9.2	-6.1
単位	K	kcal/mol	kcal/mol	e.u.

quasiaromatic character) をもつ場合には、一般にその環に対して環外(*exocyclic*)の結合の二重結合性が減ると予期される。このようなタイプの分子内水素結合の効果がみられると予想される系の一つとして *o*-ヒドロキシ-*N,N*-ジメチルベンズアミド(7)がある。この化合物ではカルボニル基とオルト位の水酸基との間に非常に強いOH...O=C分子内水素結合が生成し、生ずるキレート環系は6



個のπ電子をもち、いくらか芳香族性をもっているので、C-N結合の部分二重結合性は無置換の*N,N*-ジメチルベンズアミドにくらべて減っているとの予測がな

される。この推測は単純LCAO-MO計算によっても確かめられた。計算は(8)

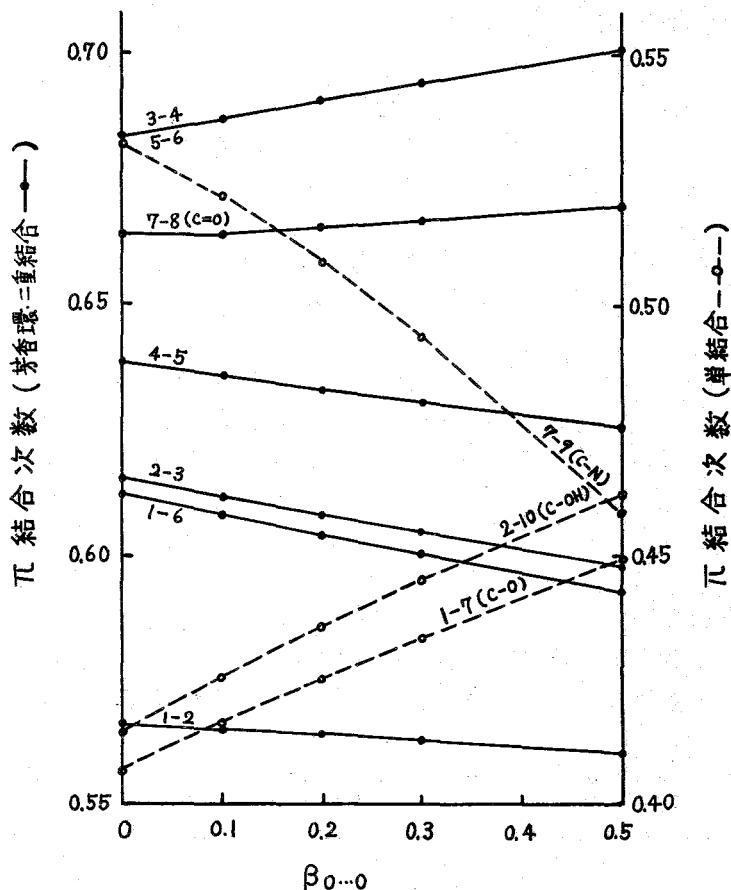
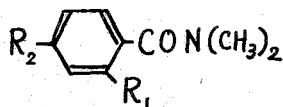


図1
O-ヒドロキシ-N,N-ジメチルベンズアミドの各結合の結合次数に対する分子内水素結合の効果

の構造で O_8 と O_{10} の分子内水素結合に関与している酸素原子の $2p_{\pi}$ 軌道の間にいくらかの π 型重なりがあるとみなして 0 でない共鳴積分値をとり、他はふつうのパラメーターを用いて行なった。 $\beta_{0...0}$ の値は 0.2β ぐらいが適当であるが、ここではキレート環の性質を調べる目的で $\beta_{0...0}$ を $0-0.5\beta$ の範囲で変化させて計算して得られた π 結合次数を上図に示した。計算結果は、分子内水素結合により結ばれた両酸素原子間の π 型相互作用が増すと本来単結合であった芳香環とカルボニル基とを結ぶ C_1-C_7 および芳香環と水酸基とを結ぶ C_2-O_{10} の2本の π 結合次数が増しキレート環が芳香族類似の性質をもつことが知られた。同時に、それに対応して、ナフタレンにみられる 1-2 結合の π 結合次数の増大と 2-3 結合、1-9 結合および 9-10 結合の結合次数の低下と同傾向の π 結合次数の変化がこの化合物のベンゼン環でもみられた。さらに重要なことは、予期されたようにキレート環に対して exocyclic の位置にある C-N 結合 (図の 7-9 結合) の次数は水素結合が強まるにしたがって著しく減ることが計算の結果から示されたことである。

このような理論的予測を実験的に証明するために、N,N-ジメチルベンズアミド、その O および p-ヒドロキシ置換体および一連の O-置換体 [(7), (9)-(13)]

についてNMRスペクトルの温度依存性の測定を行ない、これらの化合物の回転障壁に関するいろいろな活性化熱力学量を求めた。



- (9) $R_1=R_2=H$
- (7) $R_1=OH, R_2=H$
- (10) $R_1=H, R_2=OH$
- (11) $R_1=OCH_3, R_2=H$
- (12) $R_1=CH_3, R_2=H$
- (13) $R_1=Cl, R_2=H$

測定には日本電子JNM-C 60 H型核磁気共鳴装置およびそれに付属した温度可変装置を用い、溶媒としては coalescence 温度のちがいによりメチレンクロリド [化合物(7)]、クロロホルム-*d* [化合物(9)と(10)] または 1,1,2,2-テトラクロロエタン [化合物(11)-(13)] を用いた。測定の結果求められた2つのメチル基のシグナルの coalescence 温度、化学シフト差、C-N結合の回転障壁に関する活性化熱力学量をあわせて表2に示す。活性化エンタルピー、活性化エントロピーなどの量の計算は主として peak intensity ratio 法²⁾を用いたが、このほかに Peak Separation 法、Line Narrowing 法も用いて計算してみた。計算法による値のちがいは必ずしも無視できないので、 ΔG^\ddagger 以外の活性化熱力学量の誤差はかなり大きい。

表2 置換 *N,N*-ジメチルベンズアミドの回転障壁

化合物	$\Delta\nu$	T_c	ΔG^\ddagger (T_c)	ΔG^\ddagger (298.2)	ΔH^\ddagger (298.2)	ΔS^\ddagger (298.2)	方法
(7)	6.504	232.9	12.4	12.7	9.7	-10.7	PIR
(9)	10.5	290.7	15.2	15.3	11.2	-13.6	PIR
(10)	4.20	279.2	15.2	—	—	—	
(11)	16.0	356.8	18.3	—	—	—	
(12)	19.32	343.8	18.1	17.7	15.1	-7.6	PIR
(13)	16.20	375.2	19.5	18.3	13.7	-15.8	PIR
単位	Hz	K	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	e.u.	

したがって、表2の結果を活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger を中心にしてくらべると、オルト位に水酸基をもつ(7)の化合物では無置換の(9)にくらべて3kcal/molも回転障壁が低くなっていることが知られる。ここでみられた回転障壁の低下が単なる置換基の電子的効果によるのではないことは、同じような電子的効果をもたらすとされている *p*-ヒドロキシ体(10)や電子的効果がほぼ等しいが分子内水素結合が起り得ない臭だけが異なっている *o*-メトキシ体(11)ではこのような効果がみられ

ないことから推察できる。また、他のオルト置換体でも回転障壁はむしろ高くなっていて、低下の傾向はみられない。以上の検討から、*o*-ヒドロキシ体(7)に特有な低い回転障壁が分子内水素結合の生成に起因すると結論できよう。

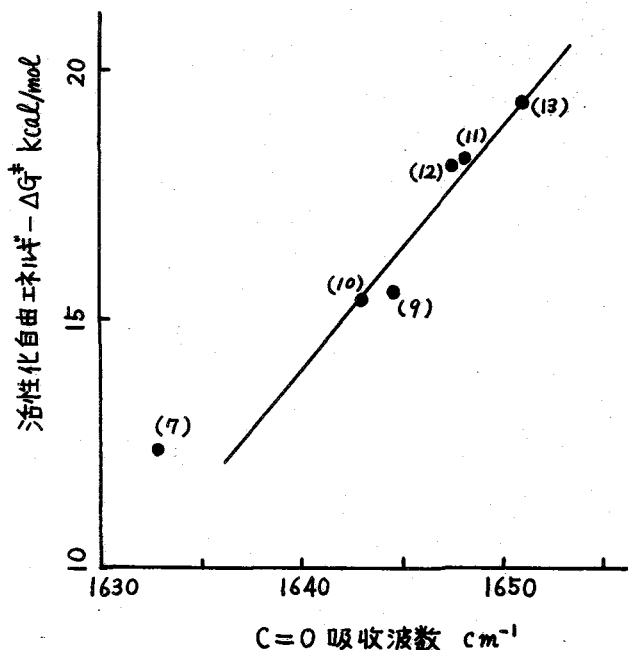
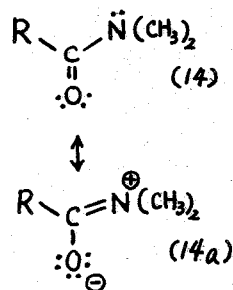


図2
置換 *N,N*-ジメチルベンズ
アミドの活性化自由エ
ネルギーと C=O 伸縮帯の
波数との関係



次に、分子内水素結合を生成し得ないふつうのオルト置換 *N,N*-ジメチルベンズアミドで回転障壁が高くなっている理由を考えてみよう。回転障壁の高さとこれらのアミドの C=O 伸縮振動帯の吸収波数との関係を示したのが図2である。この図は C=O 伸縮波数と ΔG^\ddagger との間にはほぼ直線関係があり、 ΔG^\ddagger が大きいほど $\nu_{\text{C=O}}$ は高波数に現われることを述べている。一般に芳香環とカルボニル基との共役が失われるほど C=O 伸縮帯は高波数にシフトするので、オルト位の置換基による回転障壁への効果も共役への立体障害の効果であると推定される。この効果は、ベンズアミドが一種の交差共役系であることに着目して、C=O と芳香環との共役が弱まるほど C=O とアミドの窒素原子との共役は強まるために (14) に対する (14a) の共鳴寄与が大きくなるとして説明できる。*N,N*-ジメチルアセトアミドが (9) にくらべてかなり高い回転障壁をもつことも、この考え方を支持する一つの実験事実である。

(文献)

- 1) 田部井、手塚、広田 *Tetrahedron*, 27, 301 (1971)
- 2) M.T. Rogers, J. C. Woodbery, *J. Phys. Chem.*, 66, 540 (1962)

2A03

NMR法におけるランタニドシフト試薬の応用。—誘起シフト
 コンタクトシフト, 擬コンタクトシフト, 錯体形成シフト項への分離。
 (味の素, 中研) ○ 齋坂勝美, 甲斐荘正恒。

ランタニドシフト試薬は, 複雑なスペクトルの単純化, 及び溶液中でのコン
 ホメーション解析等, 広く有機化学, 生物化学の分野で活用されてきている。ところが
 これまでその応用は ^1H nmr においてのみであり, ^{13}C nmr においては現在でも十分
 に応用されているとはいえない。その原因としては, ^1H nmr ではランタ
 ニドシフト試薬によって誘起されるシフトは特別な例を除いては擬コンタクトシフ
 ト(PCS)が支配的であるのに対し, ^{13}C nmr において観測されるランタニドシフト
 中には, PCS項のみでなくコンタクトシフト項(CS), 及び錯体形成シフト項(
 CFS)の寄与がかなり含まれているためにPCS項を表わす構造因子 $\frac{3\cos^2\theta-1}{r^3}$ を十
 分に利用できないためである。従って ^{13}C nmr においてランタニドシフト試薬を
 構造化学的問題に利用するには誘起シフトをPCS, CS及びCFSの3つの項に分
 離することが必要である。ところが誘起シフトをCSとPCSとに分離しようとする
 試みは, これまでにも数多くなされているにもかかわらず, 特殊な化合物については
 成功している場合もあるが, 一般的に行なえるような方法は見い出されていない。

今回演者らは ^{13}C nmr において観測されるランタニド誘起シフトを完全に実
 験的な手段でCFS, CS, PCSの3つの項に分離することと試み, それに成功した
 のを報告する。さらに, ここで分離されたCS項はコンホメーション解析にも非常に
 有効に利用できると見い出したのでそれについても併せて報告する。

我々は才12回nmr討論会などでシフト試薬が配位することによって電子密
 度が変化するために誘起されるCFS項の寄与の重要性を指摘してきた。このCF
 S項はランタニド金属のうち反磁性のランタン(La)又はルテチウム(Lu)錯体による
 誘起シフトから見積ることができるとも明らかにした¹⁾。またランタニド金属のう
 ちのガドリニウム(Gd)はこれまでに“relaxation reagents”と呼ばれているように,
 ^1H nmrでは基質と配位することによってシフトは全く誘起しないが線幅のみ大きく
 広げることが知られている。ところが今回我々は, ^{13}C nmrにおいてGd(fod)₃を適用
 したところ, 線幅のひろがりとともに, 非常に大きなシフトを誘起することを見
 出した。元来, GdはESRの結果からもg値の異方性はないことが知られているの
 で, McConnell-Robertsonの理論によるとGdはPCSは誘起しないとわかれて
 いる²⁾。従ってここで観測されたGd(fod)₃による誘起シフトはCSとCFSの和である
 ということができる。即ち

$$\Delta\delta_{\text{Gd}} = \text{CS}_{\text{Gd}} + \text{CFS}_{\text{Gd}} \quad (1)$$

ここで CFS_{Gd} は CFS_{La} 又は CFS_{Lu} から見積ることができると見積られた誘起
 シフトからCFS項を引くことによってGd(fod)₃によるCS項(CS_{Gd})を求めるこ
 とができる。さらにここで一般に他のランタニド金属のCS項は, GdによるCS
 項に適當な係数 α を掛けたものとして表わすことができるものと仮定する。

$$\text{CS}_{\text{Ln}} = \alpha \cdot \text{CS}_{\text{Gd}} \quad (2)$$

そうすると一般に PCS 値は次のような式で表わすことができる。

$$\begin{aligned}
 PCS_{Ln} &= \Delta\delta_{Ln} - CS_{Ln} - CFS_{Ln} \\
 &= \Delta\delta_{Ln} - \alpha \cdot CS_{Gd} - CFS_{La} \quad (3)
 \end{aligned}$$

従って観測された誘起シフト, Gd による CS 値, La による CFS 値という 3 つの測定値から PCS 値を求めることができる。PCS 値は構造因子によって決まるものであるから, PCS 値の比はランタニドシフト試薬の種類によらず一定になるはずである。従って実際の計算においては, 数種のランタニド錯体による PCS_{Ln} 値の比が一定になるように α の値を試行錯誤で求めることによって PCS_{Ln} の値を求めた。まず, トリアノアダマンタンについて行なった例を表 1 に示す。ここで求められた PCS 値は, 構造因子から見積られた値と非常によく一致していることがわかる。

表 1 トリアノアダマンタンの誘起シフト^{a)}の分離

$Ln(fod)_3$		C_α	C_β	C_γ	C_δ	C_ϵ	
$Bu(fod)_3$	S-value	+57.8	-4.3	-11.3	-4.5	-2.9	
	CFS ^{b)}	CFS	-0.4	-1.0	-0.4	-	-
		CS(0.95)	+86.6	+6.3	-4.0	-1.7	-
		PCS	-28.4	-9.6	-6.9	-2.8	-2.9
	N-value	1.00	0.34	0.24	0.10	0.10	
$Pr(fod)_3$	S-value	+19.6	+17.8	+18.1	+7.5	+5.8	
	CFS ^{b)}	CFS	-0.4	-1.0	-0.4	-	-
		CS(-0.45)	-41.0	-3.0	+1.9	+0.8	-
		PCS	+61.0	+21.8	+16.6	+6.7	+5.8
	N-value	1.00	0.36	0.27	0.11	0.10	
$Yb(fod)_3$	S-value	-27.1	-12.3	-7.38	-4.44	-3.45	
	CFS ^{b)}	CFS	-0.4	-1.0	-0.4	-	-
		CS(0.05)	+4.6	+0.3	-0.2	-0.1	-
		PCS	-31.3	-11.6	-6.8	-4.3	-3.45
	N-value	1.00	0.37	0.22	0.14	0.11	
Calcd. ^{c)} PCS ^{c)}	$r(Im-C)$ ^{d)}	3.77Å	5.23Å	5.93Å	7.44Å	7.95Å	
	θ ^{d)}	0°	0°	14.2°	11.3°	10.5°	
	$\frac{3\cos^2\theta-1}{r^3}$	0.0373	0.0140	0.00872	0.00458	0.00378	
	N-value	1.00	0.375	0.23	0.12	0.10	

a) シフト値は ppm, +及び- 符号はそれぞれ高磁場及び低磁場シフトを示す。

b) カッコ内は (2) 式における係数 α を示す。

c) ニトリル窒素原子のローンペアの方向 2.6Å の位置にランタニド金属があると仮定したときの構造因子からの計算

d) ドライテイングモデルから求めた距離及び角度

又、我々の方法の特徴は、表2に示す *n*-オクチルアミンの例のように、構造因子を求めることのできる化合物についても適用できる点にある。

表2 *n*-オクチルアミンの誘起シフトの CS, PCS 項への分離^{a)}

Ln(fod) ₃	α-factor	Chemical shifts from internal TMS (ppm)								
		C _α	C _β	C _γ	C _δ	C _ε	C _ζ	C _η	C _θ	
La(fod) ₃	Observed	+1.0	-0.4							
Lu(fod) ₃	Observed	+2.0	+0.8							
Gd(fod) ₃	Observed	-125	+152	+20.9	+6.1					
Pr(fod) ₃	Observed	+98.0	+12.8	+13.7	+9.5	+5.5	+3.3	+1.9	+1.5	
	CS	-0.153	+19.0	-23.5	-3.2	-0.9				
	PCS	+79.0	+36.3	+16.9	+10.4	+5.5	+3.3	+1.9	+1.5	
	N-PCS	1.00	0.47	0.22	0.13	0.07	0.04	0.02	0.02	
Nd(fod) ₃	Observed	+43.4	-4.0	+4.2	+3.4	+1.8	+1.2	+0.6	+0.7	
	CS	-0.11	+13.8	-16.7	-2.3	-0.7				
	PCS	+29.6	+12.7	+6.5	+4.1	+1.8	+1.2	+0.6	+0.7	
	N-PCS	1.00	0.46	0.22	0.14	0.06	0.04	0.02	0.02	
Sm(fod) ₃	Observed	+5.9	+5.2	+2.1	+1.1					
	CS	0.012	-1.5	+1.8	+0.3	+0.1				
	PCS	+7.4	+3.4	+1.8	+1.0					
	N-PCS	1.00	0.46	0.25	0.14					
Eu(fod) ₃	Observed	-83.6	+22.9	-4.2	-4.6	-2.6	-2.0	-1.6	-0.9	
	CS	0.30	-37.2	+45.5	+6.3	+1.8				
	PCS	-45.4	-22.6	-10.5	-6.4	-2.6	-2.0	-1.6	-0.9	
	N-PCS	1.00	0.47	0.22	0.14	0.06	0.04	0.03	0.02	
Tb(fod) ₃	Observed	+395	+358	+132	+68.3	+41.3	+25.0	+15.9	+13.3	
	CS	0.80	-100	+122	+17	+4.9				
	PCS	-495	+236	+115	+63.4	+41.3	+25.0	+15.9	+13.3	
	N-PCS	1.00	0.48	0.23	0.13	0.08	0.04	0.03	0.03	
Dy(fod) ₃	Observed	+542	+355	+151	+78.8	+48.7	+30.2	+19.6	+14.0	
	CS	0.47	-58.9	+71.5	+9.8	+2.9				
	PCS	+601	+273	+141	+75.8	+48.7	+30.2	+19.6	+14.0	
	N-PCS	1.00	0.47	0.23	0.13	0.08	0.05	0.03	0.02	
Ho(fod) ₃	Observed	+195	+170	+62.1	+31.4	+19.0	+11.4	+7.1	+5.6	
	CS	0.38	-47.5	+57.8	+7.9	+2.3				
	PCS	+243	+112	+54.2	+29.1	+19.0	+11.0	+7.1	+5.6	
	N-PCS	1.00	0.47	0.22	0.12	0.08	0.05	0.03	0.02	
Er(fod) ₃	Observed	-202	-38.3	-38.7	-24.5	-15.0	-9.5	-6.4	-4.0	
	CS	0.28	-34.7	+42.5	+5.8	+1.7				
	PCS	-168	-80.8	-44.5	-26.2	-15.0	-9.5	-6.4	-4.0	
	N-PCS	1.00	0.46	0.26	0.15	0.09	0.06	0.04	0.02	
Tm(fod) ₃	Observed	-306	-121	-75.2	-44.0	-28.5	-17.7	-12.3	-7.8	
	CS	0.10	-12.4	+15.2	+2.1	+0.6				
	PCS	-284	-136	-77.3	-44.6	-28.5	-17.7	-12.3	-7.8	
	N-PCS	1.00	0.46	0.26	0.15	0.09	0.06	0.04	0.02	
Yb(fod) ₃	Observed	-151	-62.1	-33.2	-19.4	-11.8	-7.4	-4.9	-3.0	
	CS	0.05	-6.2	+7.6	+1.0	+0.3				
	PCS	-145	-69.7	-34.2	-19.7	-11.8	-7.4	-4.9	-3.0	
	N-PCS	1.00	0.47	0.23	0.14	0.08	0.05	0.03	0.02	

a) La(fod)₃ 及び Lu(fod)₃ による誘起シフトは非常に小さいために、CFS 項としての見積りは行なわなかった。

ここで見積られた *n*-オクチルアミンの PCS 値 及び CS 値は、Bleaney³⁾ 及び Golding⁴⁾ らによる理論値と非常によい一致を示している。(図 1, 2)

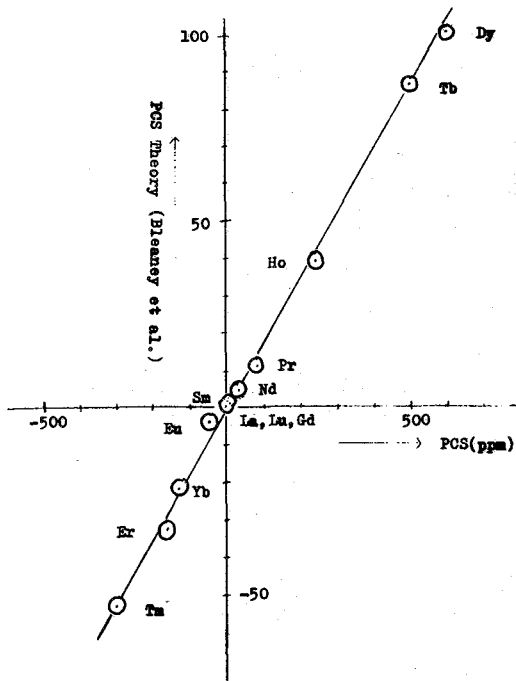


図1. 表2中のPCS値とBleaneyらによる理論値との比較

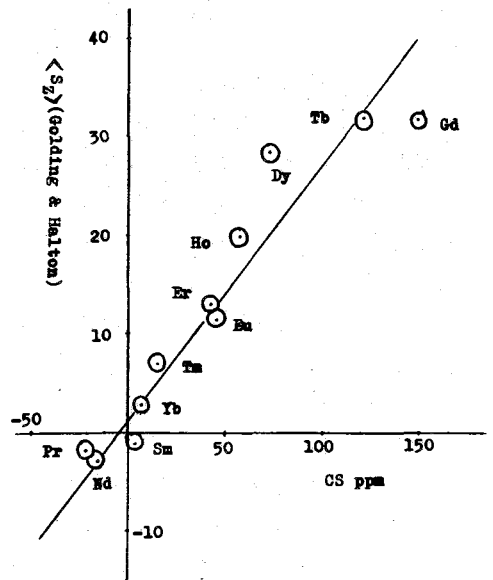


図2. 表2中のCS値とGoldingらによる理論値との比較

またこの方法を利用して2-ブチルアミン, α -フェニルエチルアミン等構造が一定でないような化合物についてそのシフトの解析を行なった。このような系でのCS項およびPCS項について考察する場合には、下図に示すようなN-C α のまわりの回転異性体を考えるとよい。ここで

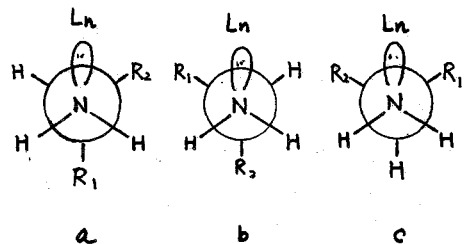
$$\Delta c_1 = P_a \Delta g + P_b \Delta t + P_c \Delta g \quad (4)$$

$$\Delta c_3 = P_a \Delta t + P_b \Delta g + P_c \Delta g \quad (5)$$

が成り立つ。P_a, P_b, P_cは異性体の存在確率, $\Delta g, \Delta t$ はゴーシ, トランスのCS値又はPCS値を表わす。この式を利用して、遂に

ランタニド付加物a, b, cの存在確率を

求めることができる。そのような検討についても報告する。



参考文献

- 1) K. Tori, Y. Yoshimura, M. Kainosho and K. Aisaka, *Tetrahedron Letters*, 3217 (1973)
- 2) G. N. La. Mar and J. W. Faller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 3917 (1973)
- 3) B. Bleaney, et. al., *Chem. Commun.*, 791 (1972)
- 4) R. M. Golding and M. P. Halton, *Austr. J. Chem.*, 25, 2577 (1972)

2A04

Ni(AA)₂およびEu(DPM)₃-Lewis

塩基付加体の化学量論

(阪大薬)佐々木喜男, (国立衛試)中村恵三

(近大薬)川本秀子

〔序〕Ni(AA)₂あるいはEu(DPM)₃によるContactあるいはpseudocontactシフトの定量的取り扱いにおいて、Lewis塩基との量論を明らかにすることは重要な手続きである。

これまで、これらの試薬と塩基との間の結晶性付加体は配位数6または8のものが多く知られ、立体構造も明らかにされているものが多い。しかし、溶液中の付加体については、まだ明確にされていないものも多い。

われわれは、今回これらの点を明らかにするために脂肪族アミン、アルコールおよびピリジン塩基に対し、NMR法を主体とし、これに可視部ならびにケイ光スペクトルの知見をあわせて検討を行なった。

〔実験〕

- 1 Lewis塩基は市販の脂肪族アミン、アルコールおよびピリジン系塩基をえらび、あらかじめモレキュラーシーブで乾燥した。
- 2 Ni(AA)₂, Eu(DPM)₃ は同仁化学製で、前者は無水メタノールから再結晶し、減圧下80°Cに加熱乾燥した。
- 3 NMR スペクトル測定は日立R-22型高分解能スペクトルメーターを用い、溶媒CCl₄, 内部標準Me₃SiOSiMe₃, TMSを使用し、温度可変の仕方はあらかじめ昇温(70°)したのち、漸次温度を降下させながらこれを行なった。
- 4 可視部吸収スペクトル測定は日立181型および島津MPS-50L型分光光度計を使用し、溶媒はCHCl₃で行なった。
- 5 ケイ光スペクトル測定は日立MPF-2A型ケイ光分光光度計を使用し、溶媒はCCl₄で行なった。
- 6 NMR による連続変化法およびモル比法
上記二つの方法においては過剰量の試薬は常温では溶解しにくいので60°±2°の条件で行なった。

Eu(DPM)₃の場合

a モル比法

脂肪族アミン, アルコール 0.2 mol/l, 試薬 0.05~0.3 mol/l

pyridine 塩基 0.15 mol/l, 試薬 0.05~0.3 mol/l

b 連続変化法

脂肪族アミン, アルコール, 全モル数 0.4 mol/l, 塩基 0.15~0.3 mol/l

pyridine 塩基の場合 全モル数 0.3 mol/l, 塩基 0.1~0.2 mol/l

Ni(AA)₂の場合

連続変化法

脂肪族アミン 全モル数 0.1 mol/l, 塩基 0.04~0.08 mol/l

ささきよしお, ながむらけいろう, かわきひでこ

pyridine 塩基 全モル数 0.1 mol/l , 塩基 $0.04 \sim 0.08 \text{ mol/l}$
7 温度可変 ($\sim 40^\circ - \sim 70^\circ$)

$\text{Eu}(\text{DPM})_3$ と $\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $\delta\text{-picoline}$
 $\text{Ni}(\text{AA})_2$ と $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\delta\text{-picoline}$
塩基/試薬 = $1/1.1$ のほか $1/0.1$ でも行なった。

8 可視部吸収スペクトルによる連続変化法とモル比法

$\text{Ni}(\text{AA})_2$

a) モル比法

脂肪族アミン $0 \sim 0.08 \text{ mol/l}$, $\text{Ni}(\text{AA})_2$ 0.04 mol/l

pyridine 塩基 $0 \sim 0.08 \text{ mol/l}$, $\text{Ni}(\text{AA})_2$ 0.04 mol/l

b) 連続変化法

全モル数 0.04 mol/l

9 ケイ光スペクトルによるモル比法

$\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 0.06 mol/l , $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ $0 \sim 0.012 \text{ mol/l}$

励起波長 $380 \text{ m}\mu$, ケイ光波長 $612 \text{ m}\mu$

[結果と考察]

A) NMRによる連続変化法とモル比法

1 連続変化法において, $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ と $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ および $\delta\text{-picoline}$ は図 1 に示すようにいずれもモル比 0.5 近辺で、また $\text{Ni}(\text{AA})_2$ と $\text{iso-C}_4\text{H}_7\text{NH}_2$ および $\beta\text{-picoline}$ も同様に 0.5 近辺で屈曲点を示し(図 2)、付加体形成は組成比 $1:1$ で行なわれていると考えられる。

2 モル比法において, $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ と $\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ および $\beta\text{-picoline}$ は図 3 に示すように、ほぼモル比 1.0 において明瞭な屈曲点を示した。
 $\beta\text{-picoline}$ は連続変化およびモル比両法において組成比 $1:1$ の結果を得た。

{その他、 $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ と $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $\text{Ni}(\text{AA})_2$ においては脂肪族アルコールおよび $\gamma\text{-picoline}$ では明確な変化が認められなかった。

B) 温度可変

化学シフト値 (ppm) を縦軸にとり、横軸 $1/T$ に対しプロットすると $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ の場合脂肪族および pyridine いずれも図 4, および図 5 に示すように勾配正の良好な直線性を示し、 $\text{Ni}(\text{AA})_2$ においても同様であった(図 6)。

これらの結果から溶液中では単一の素平衡が支配的であると考えられる。

また、組成比 $1:1$ の屈曲点から求めた $S_{1.0}$ と従来 $S_{0.1}$ とはほぼ等しかった。

C) 可視部吸収スペクトルによる連続変化法およびモル比法 { $\text{Ni}(\text{AA})_2$ }

1 連続変化法

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ および $\gamma\text{-picoline}$ は図 7 に示すように、典型的な山型を示さないが、モル比 0.5 近辺で明らかな屈曲点を示している。これは N

MRの図 2.に対応している。

2 モル比法

図 8 に示すように、いずれもモル比 1.0 で屈曲を示しているが、組成比 1:1 と考えられるアミンの過剰共存時における極大吸収波長は $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$; $600\text{ m}\mu$, $iso\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$; $610\text{ m}\mu$, $sec\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ $640\text{ m}\mu$ で $\text{N}_2(\text{AA})_2$ の極大吸収波長 $650\text{ m}\mu$ からのシフト値は立体的に *bulky* なものほど小さくなっている。しかも、 $tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, および $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ではまったくシフトが認められず、 ϵ 値の変化もなかった。

D) ケイ光スペクトルによるモル比法 $\{\text{Eu}(\text{DPM})_3\}$

$\text{Eu}(\text{DPM})_3$ は CCl_4 で $350\sim 370\text{ m}\mu$ に極大吸収を有するが、小さく、*base* による極大波長のシフト、および吸収強度に変化が認められなかった。

そこで、励起波長 $380\text{ m}\mu$ における極大ケイ光波長 $612\text{ m}\mu$ の赤色ケイ光をもちいて行なった (図 9)。

NMRと同様、モル比 1.0 付近で屈曲を示し、組成比 1:1 を示唆した。

以上要約すると、アミンと $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 付加体は NMR およびケイ光スペクトルにより、 $\text{N}_2(\text{AA})_2$ とは NMR と可視部吸収スペクトルによって、組成比 1:1 が支配的であることが判明したということである。

なお、可視部吸収スペクトルによる $\text{N}_2(\text{AA})_2$ の連続変化法の結果は典型的な山型を示さず、モル比 0.5 以上ではほぼ横軸と平行になり、なだらかな上昇を示し、また NMR による $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ の連続変化法においても類似の結果が得られているが、この点についても述べる予定である。

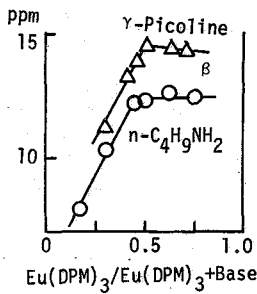


図1. NMRによる Eu(DPM)_3 の連続変化法

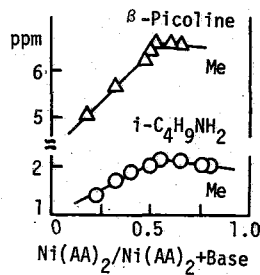


図2. NMRによる Ni(AA)_2 の連続変化法

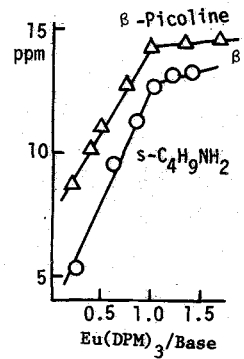


図3. NMRによる Eu(DPM)_3 のモル比法

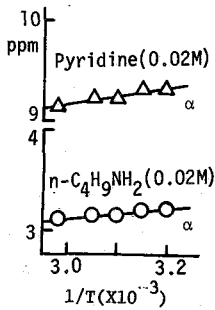


図4. $\text{Eu(DPM)}_3 \cdot \text{base}$ の温度可変

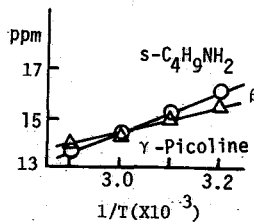


図5. $\text{Eu(DPM)}_3 \cdot \text{base}$ の温度可変

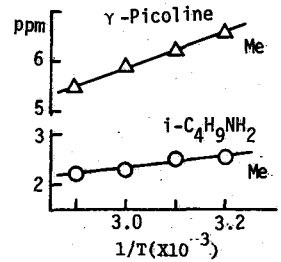


図6. $\text{Ni(AA)}_2 \cdot \text{base}$ の温度可変

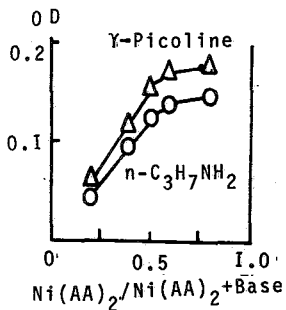


図7. 可視部吸収スペクトルによる Ni(AA)_2 の連続変化法

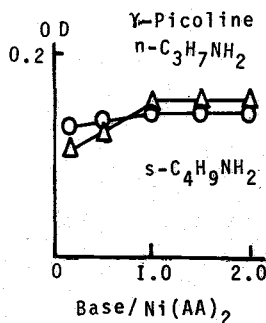


図8. 可視部吸収スペクトルによる Ni(AA)_2 のモル比法

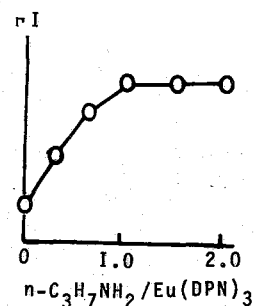
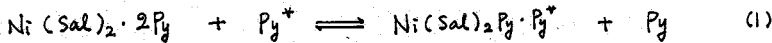
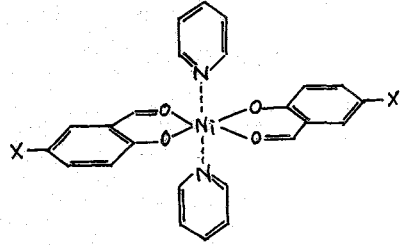


図9. ケイ光スペクトルによる Eu(DPM)_3 のモル比法

2A05

ピリジン溶液中のビスサリチルアルデヒダトニッケル(II)とピリジンの常磁性錯体におけるピリジン交換反応のNMRによる研究 (東北大非水研) 右田耕人 ○岩泉正基 磯部太郎

遷移金属錯体において、ある配位子と中心金属イオンとの結合の性質が、他の配位子と金属イオンとの結合にどのような影響をもつめを知ることは非常に興味ある問題であるが、NMR法がこのような研究に非常に有効であるように思われる。本研究ではNMR法の常磁性錯体研究への一つの応用として、ビスサリチルアルデヒダトNi(II)のaxial位に配位するピリジンの配位の状態がサリチルアルデヒドイオンからどのような影響を受けているかを、サリチルアルデヒドイオンに種々の置換基を含むNi(II)錯体を用いた次の型のピリジン交換反応をとおして検討した。



[実験]

使用したニッケル錯体はビスサリチルアルデヒダトNi(II) [Ni(Sal)₂] の他にサリチルアルデヒドイオンの5の位置に -CH₃, -Cl, -Br, -NO₂ を置換した Ni(5Me-Sal)₂, Ni(5Cl-Sal)₂, Ni(5Br-Sal)₂, Ni(5NO₂-Sal)₂ どれいづれも50%エタール中醋酸ニッケルと各サリチルアルデヒド誘導体から合成し、真空中110°Cで乾燥した。これらをKOHで脱水した spectro grade ピリジンに溶かし、ピリジンNMRの温度変化を測定した。NMRの測定はJNM-PS-100およびその温度可変用付属装置によった。観測されるNMR常磁性シフトは上記Ni(II)錯体の濃度に比例して増加するこゝとが濃者らによりすでに確認されており、今回の実験では0.2 mol/lと0.1 mol/lの濃度を用いた。

[結果と考察]

i) 常磁性-反磁性2サイト間の交換反応を含む系のNMR

$A \xrightleftharpoons[T_B^{-1}]{T_A^{-1}} B$ の交換系に対する modified Bloch の式は、本実験で用いられ

ているような $P_A \gg P_B$ の条件に対しては次のように変形される。¹⁾

$$V = V_A = \frac{\omega_1 M_0 (T_{2A}^{-1} + T_{2P}^{-1})}{(T_{2A}^{-1} + T_{2P}^{-1})^2 + (\Delta\omega_A + \Delta\omega_P)^2} \quad (2)$$

$$\text{但し } T_{2P}^{-1} = \frac{P}{T_B} \left[\frac{T_{2B}^{-2} + (T_{2B} T_B)^{-1} + (\omega_{0(B)} - \omega)^2}{(T_{2B}^{-1} + T_B^{-1})^2 + (\omega_{0(B)} - \omega)^2} \right] \quad (3)$$

$$\Delta\omega_P = \frac{(\omega_{0(B)} - \omega) P}{[(T_B / T_{2B}) + 1]^2 + [T_B (\omega_{0(B)} - \omega)]^2} \quad (4)$$

$$P = P_B / P_A$$

こゝで交換反応にもともなう線幅の広がり $\Delta\nu = (T_{2P} \pi)^{-1}$ で与えられ、また観測されるNMR吸収線の遊離のAプロトンを規準としたchemical shift が $\Delta\omega_P$ に

対応する。また実際に測定が行なわれている ω の範囲では $\omega_0(B) - \omega = \Delta\omega_B$ を 1 つの定数とみなせるが、これは更に次式による温度依存性をもちものと考えられる。

$$\Delta\omega_B = -\left(\frac{A}{h}\right) \frac{\omega_0 M_{eff} \beta \sqrt{S(S+1)}}{3kT\gamma_I} \quad (5)$$

A は超微細結合定数である。

ii) 交換反応を行なっているピリジンの *contact chemical shift* と吸収線幅の温度変化

上記 Ni(II) 錯体 - ピリジンの系はいずれも温度の変化に対してピリジンの NMR 吸収が極めて顕著な変化を示した。これは先に述べた (1) 式の交換反応の温度依存性に対応するもので、ピリジンが Ni(II) 錯体に配位した状態の *mean life time* τ_B が次の (6) 式の温度依存性を示すものとして、(3), (4) 式により交換反応について

$$\tau_B^{-1} = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger + T\Delta S^\ddagger}{RT}\right)$$

検討した。

ここで本実験におけるピリジンのように、スピン - スピン結合による複雑なパターンを示す系では、単なる 2 サイト間の反応ではなくなることと、常磁性分子と共存する場合には、常磁性体との相互作用による *spin decoupling* が起こることとも考えられるので、これらをもどのように取扱っていくかが問題ではあるが、ここでは簡単化のため - (1) Ni(II) 錯体との相互作用によりプロトンおよび ^{14}N との相互作用が *decouple* されているとみる。 (2) Ni(II) 錯体による *spin decoupling* は起こらない

として、スピン *coupling* による分裂をも含めた包絡線幅の広がり方を考える。一このような考え方は非常に粗い近似ではあるが、本実験で取扱っているような常磁性物質を含む系では、実測される線幅の広がり、あるいは吸収線の位置のシフトは、通常の反磁性体だけの場合に比べて非常に大きいので、交換反応に対して導かれる結論の中に、それ程大きなエラーを導くことにはならないと考えられる。今後検討せねばならない問題の一つであろう。なおピリジンの β および γ プロトンは吸収線にお互いの重なりがあるため、ここでは α プロトンの吸収についてのみに検討した。

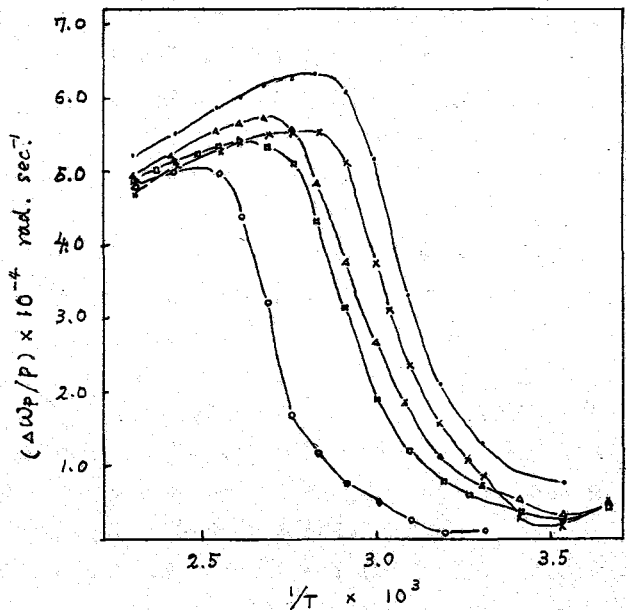


図1. ピリジン α プロトンに対する $(\Delta\omega_B/\nu) \sim 1/T$ の関係
 ○— Ni(5MeSal)₂, —x— Ni(Sal)₂, —△— Ni(5QSal)₂
 —□— Ni(5BrSal)₂, —◇— Ni(5NO₂Sal)₂

図1は、ペリジンのプロトンの $\Delta W_p/P$ の温度依存性を、また図2は(2)の仮定のもとに評価された $(T_{2p}P)^{-1}$ の温度変化を示したものである。低温領域では交換反応は slow exchange の状態 ($\tau_B^{-2} \ll \Delta W_B^2$, $\Delta W_B^2 \ll T_{2B}^{-2}$) にあり、温度の上昇によって τ_B が小さくなると共に、吸収位置のシフト ΔW_p は顕著に大きくなる。更に高温になり $\tau_B^{-2} \gg \Delta W_B^2 \gg (T_{2B} \tau_B)^{-1}$, あるいは $(T_{2B} \tau_B)^{-1} \gg T_{2B}^{-2}$, ΔW_B^2 が満たされる条件では $\Delta W_p/P$ は ΔW_B の大きさに達し、後はキラー-ラウ (5) 式に従った温度変化を示す。

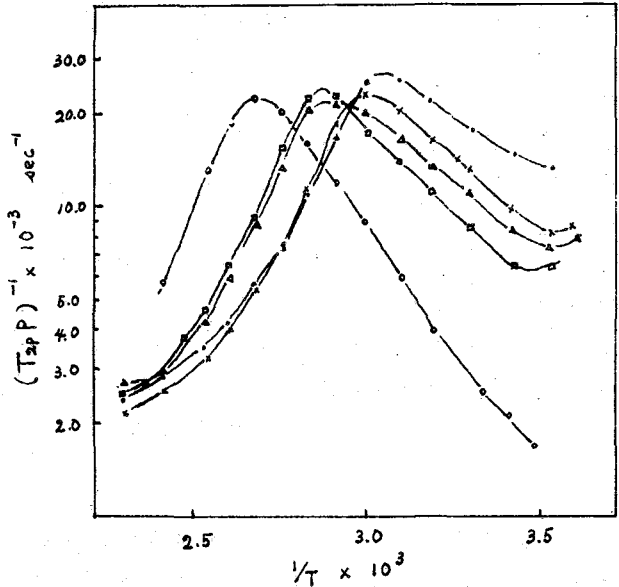


図2. ペリジンのプロトンに対する $(T_{2p}P)^{-1} \sim 1/T$ の関係

--- $\text{Ni}(5\text{MeSal})_2$, -x- $\text{Ni}(\text{Sal})_2$, - Δ - $\text{Ni}(5\text{ClSal})_2$
 - \square - $\text{Ni}(5\text{BrSal})_2$, - \circ - $\text{Ni}(5\text{NO}_2\text{Sal})_2$

ここで ΔW_B に関して興味

ある結果がみられる。即ち、 ΔW_B の大きさが、 $\text{Ni}(5\text{NO}_2\text{Sal})_2$ から $\text{Ni}(5\text{BrSal})_2$, $\text{Ni}(5\text{ClSal})_2$, $\text{Ni}(5\text{MeSal})_2$ への順で大きくなる変化を示すことである。メタル、ハロゲン、ニトロ基などの置換基の性質を考えると $\text{Ni}(\text{II})$ イオンがサリチルアルデヒドイオンから受けている配位子場の強さは、上記ニッケル錯体の順で大きくなることと考へられるが、 ΔW_B がこの順で大きくなることは1つには超微細結合定数 A の大きさ、即ちペリジンへの spin delocalization がこの順で大きくなることを示唆しているようにも思われ、更に検討したい。

$(T_{2p}P)^{-1}$ の温度変化についてみると $1/T$ が小さい領域で傾斜のゆるやかな領域は $(T_{2B} \tau_B)^{-1} \gg T_{2B}^{-2}$, ΔW_B^2 の条件下にあり $(T_{2p}P)^{-1}$ に対して T_{2B}^{-2} の寄与が圧倒的に大きいと考えられる。ついで $1/T$ が大きくなると $\tau_B^{-2} \gg \Delta W_B^2 \gg (T_{2B} \tau_B)^{-1}$ の条件をみたし $(T_{2p}P)^{-1} \approx \tau_B \Delta W_B^2$ となり、さらに $1/T$ の増加により $(T_{2p}P)^{-1}$ は最大値をへて肩の分配をもつ領域に入ると $(T_{2p}P)^{-1} = \tau_B^{-1}$ となる。ここではさきの(1)および(2)の仮定を用いて、近似的に $(T_{2p}P)^{-1} = \tau_B^{-1}$ の領域より、ペリジン交換反応(1)式に関連する(6)式の定数、およびアレニウスの式の定数 E_a および $\ln \tau_B^{-1}$ を求め表1に示した。ここで $\text{Ni}(\text{II})$ 錯体が $\text{Ni}(5\text{NO}_2\text{Sal})_2$ から $\text{Ni}(5\text{BrSal})_2$, $\text{Ni}(5\text{ClSal})_2$, $\text{Ni}(\text{Sal})_2$, $\text{Ni}(5\text{MeSal})_2$ と変ると共に E_a あるいは ΔH^\ddagger が減少する、即ちサリチルアルデヒドイオンからの配位子場の増大により交換反応に対する E_a および ΔH^\ddagger が減少するという興味ある結果がみられる。

一方図2において $1/T$ の大きな領域で $(T_{2p}P)^{-1}$ が再び大きくなる傾向にあることがうかがえる。このことはこの領域では交換反応以外の他の broadening、例えば

outer coordination sphere にあるピリジンの $\frac{1}{T_{20}}$ の寄与が、全体の線幅の広がりには大きな寄与を帯びて来たことを示すものと考えられる。ここで興味あることはこの $1/T_{20}$ の寄与が $\text{Ni}(\text{5NO}_2\text{Sal})_2$ より $\text{Ni}(\text{Sal})_2$, $\text{Ni}(\text{5MeSal})_2$ などの系で大きいように一見みられることだ。この問題については更に低温の測定も含めた現在検討をすすめている。

著者らは昨年度春季年会において $\text{Ni}(\text{II})$ サリチルアルデヒド錯体に配位したピリジンの常磁性シフトが、ビスアセチルアセトナト $\text{Ni}(\text{II})$ 錯体に配位したピリジンの常磁性シフトとは異なり、前者では α プロトンに対する β プロトンの常磁性シフトの比が後者の場合よりも大きく、さらにサリチルアルデヒド上の置換基によっても著しく変化することを述べた。このことについて今回の実験をとおして、当時の実験の温度領域ではピリジンの交換反応が、各プロトンに関して充分な高速交換の条件に入っていないためのものであることが明らかとなった。即ち α プロトンに対する ΔW_B は β , γ プロトンのそれよりも大きく ($\Delta W_B(\alpha) : \Delta W_B(\beta) : \Delta W_B(\gamma) = 10 : 3 : 0.8$)、 β , γ プロトンについては $\tau_B^{-2} \gg \Delta W_B^2$, $\Delta W_P/P = \Delta W_B$ の関係のみたす高速交換の状態にあつたとしても、 α プロトンに対してはこの関係をみたす条件になつておるとは限らない。この場合 α プロトンに対しては $\Delta W_P/P < \Delta W_B$ となる。従つてこのような場合、常磁性シフトの比は、超微細結合定数の比とはならないことに注意せねばならない。

表1. ピリジン交換反応の活性化パラメーター

		$\text{Ni}(\text{5NO}_2\text{Sal})_2$	$\text{Ni}(\text{5BrSal})_2$	$\text{Ni}(\text{5ClSal})_2$	$\text{Ni}(\text{Sal})_2$	$\text{Ni}(\text{5MeSal})_2$
(1)	仮定					
	E_A (kcal·mol ⁻¹)	6.5	4.5	3.8	3.6	3.1
	$\log T_0^{-1}$	8.2	7.6	6.8	6.8	6.6
	ΔH^\ddagger (308K, kcal·mol ⁻¹)	5.8	3.9	3.2	3.0	2.5
	ΔS^\ddagger (308K, e.u.)	-23	-26	-29	-30	-31
	ΔG^\ddagger (308K, kcal·mol ⁻¹)	12.9	11.9	12.2	12.1	12.0
(2)	仮定					
	E_A (kcal·mol ⁻¹)	7.0	5.1	4.2	4.0	3.8
	$\log T_0^{-1}$	8.6	7.6	7.1	7.1	7.1
	ΔH^\ddagger (308K, kcal·mol ⁻¹)	6.4	4.4	3.6	3.4	3.3
	ΔS^\ddagger (308K, e.u.)	-21	-26	-28	-28	-28
	ΔG^\ddagger (308K, kcal·mol ⁻¹)	13.0	12.4	12.3	12.1	12.0

1) T. J. Swift. and R. E. Connick, J. Chem. Phys., 37, 307 (1962).

2A06 π 型分子におけるランタドシフトへのCSの寄与の見積り： ナフチルアミン

(茨城大理) 〇平山昌南 竹内真琴 青藤 誠
(日立那珂) 藤枝邦美

[序] ランタド金属により誘起される常磁性シフトへのコンタクトシフト(CS)の寄与の分離については、最近二、三の報告があるが、 σ 性配位子ではランタド金属より伝達されたスピンの速やかに減衰するため、配位子分子内に凝コンタクトシフト(pcs)のみを示すとみられる核がいくつか存在し、そのため *geometric factor* の計算からかなり正確に pcs の寄与が決まり、それと実験との差から cs の寄与を見積ることが出来る⁽¹⁾。一方 π 性配位子ではほとんどすべての核が CS を持ち、上記の様な方法では pcs と cs の分離は不可能であり、我々は CS パターンとして π -MO のスピン密度から出した理論値を用いて分離を行っており、すでにアリン、トリイジンについてよい結果を得ている⁽²⁾。

今回は α , および β ナフチルアミン (α -, β -NA) について実験値と計算値の一致の目安として *agreement factor* (R) を用いて pcs と CS の分離を行ない、同時にプロトンへの帰属も行なった。

[実験] プロトン NMR. $\text{Ln}(\text{FOD})_3$, $\text{Ln}(\text{DPM})_3$ の α - および β -NA (それぞれ CCl_4 および CDCl_3 中 0.5M) に対するモル比 [L]/[A] を 0 から 0.4 の間にした試料を 6~10% 調整し、34°C で TMS を内部規準として日立製 R-20A により測定した。 $\delta \sim [L]/[A]$ 曲線の最初の直線部分の勾配を最小二乗法により求めた値とした。電子スピンに依らない“錯形成”シフトを $\text{La}(\text{FOD})_3$, $\text{La}(\text{DPM})_3$ を用いて測定したが、非常に小さいため直接スペクトルから読みとることが出来ず無視した。 Ln としては Eu, Pr, Yb を用いた。

^{13}C NMR. $\text{Ln}(\text{FOD})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Pr}, \text{Yb}$) の α -NA (CCl_4 中 2M) に対するモル比 0~0.3 まで、TMS 内部規準により 6~10% の試料を日立製 FT 型 R-26 により測定し δ 値を求めた。 δ 値は $\text{La}(\text{FOD})_3$ を用いて“錯形成”シフトを補正した。

[結果および考察] α -NA- $\text{Eu}(\text{DPM})_3$, $\text{Pr}(\text{FOD})_3$ 系と β -NA- $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ 系のプロトンの δ 値を表 1 に示す。先ずアリンの場合との類似性から N のまわりのピラミダル構造に幾何的パラメーター χ , γ_N , Ω を設定し (Ω は配位時の立体障害を考慮して導入した)⁽³⁾、アグクトの 2 軸と N-Ln ベクトルとのずれを無視して *geometric factor* より pcs の相対値 (R_{pcs}) を算出した。次に Ln より N-Lone pair に流入するスピンのかなり大きな共役性により環 π 軌道に流入すると考え、 π スピン密度 (アリンとの類似性よりカチオンラジカルについて) の分布より cs の相対値 (R_{cs}) を計算し、 $S_{\text{obs},i} = a \cdot R_{\text{pcs},i} + b \cdot R_{\text{cs},i}$ とおいて、最小二乗法により a, b を求め、R 値を出し、計算・実験値の一致の目安とした。

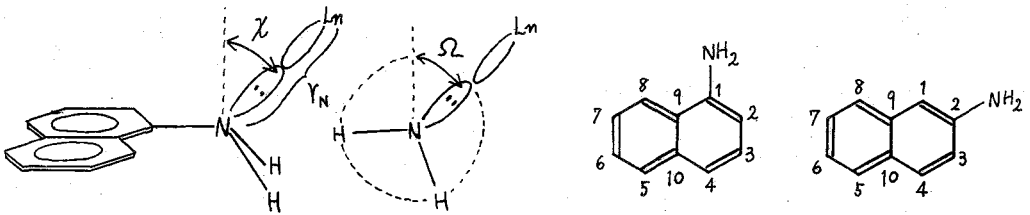
$$R = \left[\frac{\sum_i (S_{\text{obs},i} - S_{\text{cal},i})^2}{\sum_i S_{\text{obs},i}^2} \right]^{1/2} \quad (i = \text{c} \quad S_{\text{cal},i} = a \cdot R_{\text{pcs},i} + b \cdot R_{\text{cs},i})$$

表1 α -NAの S 値の実測および計算値 (ppm)

	α -NA-Eu(DPM) ₃		α -NA-Pr(FOD) ₃		β -NA-Eu(FOD) ₃	
	S_{obs}	$S_{cal}^{a)}$	S_{obs}	$S_{cal}^{b)}$	S_{obs}	$S_{cal}^{c)}$
I	-30.60(D)	-30.56(8H)	26.00(D)	25.77(8H)	-13.56(D1)	-13.44(3H)
II	-21.50(D)	-21.48(2H)	19.90(D)	20.89(2H)	-13.56(S)	-13.63(1H)
III	-6.12(D)	-6.06(4H)	6.75(D)	6.20(4H)	-2.89(D2)	-3.30(4H)
IV	-3.76(D)	-4.00(5H)	5.00(D)	4.23(5H)	-2.00(D3)	-1.48(5H)
V	-3.76(T)	-3.71(3H)	5.75(T)	4.90(3H)	-1.50(D4)	-0.70(8H)
VI	-2.26(T)	-1.62(6H)	3.20(T)	1.98(6H)	-1.44(T1)	-0.67(6H)
VII	-1.78(T)	-1.41(7H)	2.60(T)	1.55(7H)	-0.82(T2)	-1.52(7H)
VIII	-121.0(S)	(NH ₂)	120.8(S)	(NH ₂)	-92.0(S)	(NH ₂)

a) a=20.26, b=1.22, b) a=20.00, b=0.89, c) a=13.65, b=-0.21

D: Doublet, S: Singlet, T: Triplet, +: High field shift



π 共役性が大きいことから、N-C結合のまわりの回転は上記 Ω 以外には考えていない。RCSの算出にあたってアニリンと類似性から、Eu, Prからそれぞれ算出および正スピンの流れるとし、MOパラメータは $\delta_N=0.4$ 、近似的に $Y_{NC}=0.6 \times \cos \chi \times \cos \Omega$ とした。 $\chi=20^\circ-60^\circ$, 1° おき、 $Y_N=2-4 \text{ \AA}$ 0.1 \AA おき、 $\Omega=0^\circ, 10^\circ$ としてR値の等高線図を作製した。少なくともNの近傍では $p_{\sigma} > c_{\sigma}$ (アニリン) であるがI, IIは2Hあるいは8Hに、又III, IVは4Hあるいは5Hに帰属されるべきであり、最大のTriplet VはRCS, R_{p σ} c σ が共に3H > 6H, 7Hより、3Hに帰属される。そこで表2に上げた8, 7Hを除いた5ヶのプロトンについての4種の帰属に関してR等高線図を比較した結果、図1に示す様にEu(DPM)₃- α -NA-R_H ($\Omega=0^\circ$)ではAss 1が最もよいが、しかし $\Omega=10^\circ$ ではAss 3が非常に小さいR_{MIN}を與える。II ($\tau=3.38$)だけはLnを加える前から特に高磁場に分離されていて、2Hに帰属されると考えられるので、Ass 3 ($\Omega=10^\circ$)が最も好都合である。次にPr(FOD)₃- α -NA系でもR図からAss 3があるいは4で最良の結果が得られれば妥当であるわけであるが、Ass 3 ($\Omega=0^\circ$)ではR_{MIN}は十分小さいが Y_N が大き過ぎ、Ass 3 ($\Omega=10^\circ$)が最もよく(図2)、丁度Eu(DPM)₃の場合と一致する。これは二つの場合でR_{MIN}を與える Y_N, χ 値の組合せはかなり接近しており好都合であるが、計算の過程で種々の近似、特にRCSはMO計算を用いてゐるため、これら Y_N, χ 値をものあまり信頼性が大きくなり。なお、6, 7Hの加算によりR値およびそれを與える Y_N, χ 値は多少変わり得る。次に、 β -NA-Eu(FOD)₃系について、確實な帰属、 $S=1H, D1=3H, D2=4H$ と、試験的帰属 $D3=5H, D4=8H$

表2 α -NAの7プロトン線の帰属

Ass	1	2	3	4
2H	I	I	II	II
3H	V	V	V	V
4H	III	IV	III	IV
5H	IV	III	IV	III
8H	II	II	I	I

を用いたR等高線図では図3に示す様に満足な R_{MIN} と χ_N, χ の範囲が得られている。VI, VIIをそれぞれ6H, 7Hに帰属した時の δ_{CAL} と a, b 値を表1につけ加えておく。いずれの場合もかなり一致がよく、 α -NA の場合はアニリンと同様Euから負の正スピンの流入がわずかに流入している結果になるが、 β -NA ではEuからわずかな正スピンの流入する結果になった。

同様の方法で ^{13}C の実測 δ 値(表3)を説明するため、上記スピン密度よりKarpplus-Fraenkelの式を用いて a^c を算出し、 R_{CS} を求め、プロトンの場合に得た a, b 値を用いてC1以外の δ_{CAL} を計算した。C2, C9, C10は強度が小さいため他より区別出来るので表3の下にまとめてある(-63.57, 78.54) C1に直ちに帰属出来る)。その他は大きい順に表3に並べてあるが明らかに両パターン的一致が非常に悪い。これはこの方法における一般的傾向であり、 R_{CS} にC15を加えれば別の方法で R_{CS} を導出するか新しい試みが必要であり、目下検討中である。

表3 ^{13}C の δ 値(ppm)

Eu- α -NA		Pr- α -NA	
OBS	CAL	OBS	CAL
-19.75	-31.90	26.92	41.66
-16.67	-27.38	26.37	22.31
-7.86	-20.26	17.84	17.55
-4.12	-7.21	11.10	9.39
-2.19	-3.47	10.96	7.69
-0.24	-1.96	10.19	6.03
+2.63	+0.86	9.57	2.25
-14.84	-21.36	19.79	9.42
—	-43.11	31.69	39.89
-63.57	—	78.54	—

- 1) G. E. Hawkes, C. Marzin, S. R. Johns, and J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 95, 1661 (1973). C. M. Dobson, R. J. P. Williams, and A. V. Xavier, JCS Dalton, 2662 (1973). O. A. Gansow, P. A. Loeffler, R. E. Davis, M. R. Willcott, III, R. E. Lenkinski, J. Amer. Chem. Soc., 95, 3389 and 3390 (1973).
- 2) M. Hirayama and M. Sato, Chem. Lett., 725 (1974).

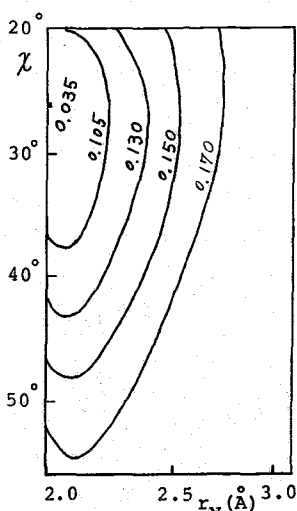


図1a (Ass 1, $\Omega=0^\circ$)

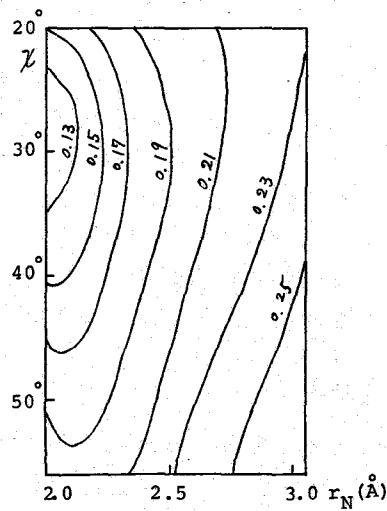


図1b (Ass 2, $\Omega=0^\circ$)

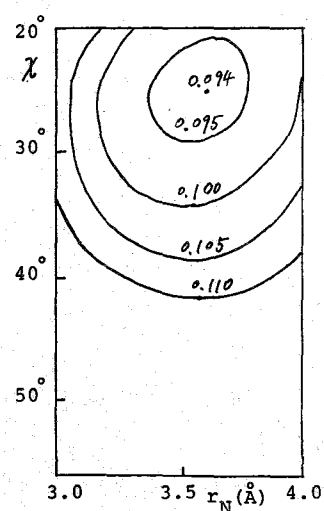


図1c (Ass 3, $\Omega=0^\circ$)

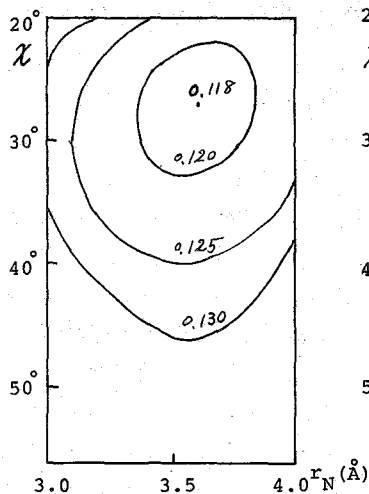


图1d (Ass 4, $\Omega=0^\circ$)

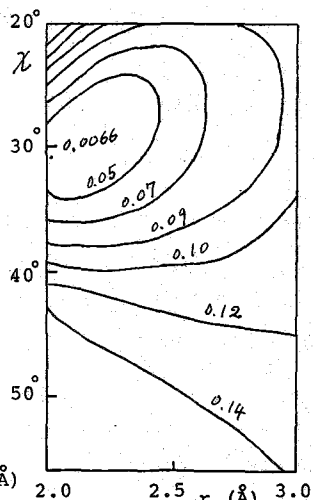


图1e (Ass 3, $\Omega=10^\circ$)

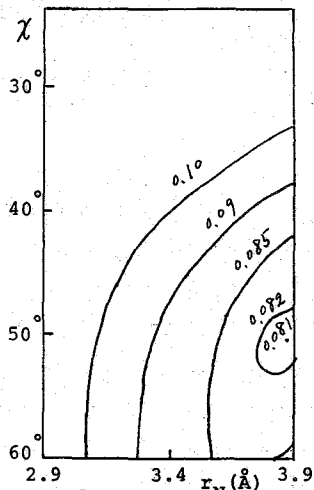


图2d (Ass 4, $\Omega=0^\circ$)

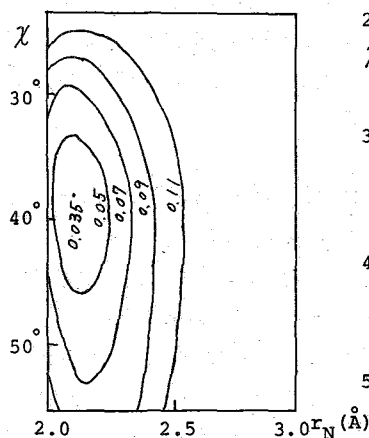


图2a (Ass 1, $\Omega=0^\circ$)

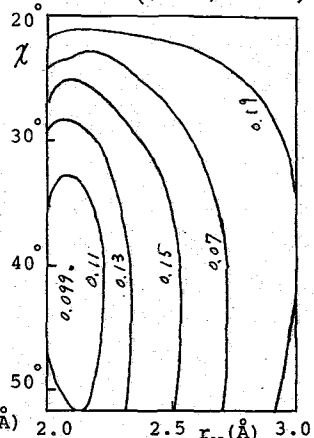


图2b (Ass 2, $\Omega=0^\circ$)

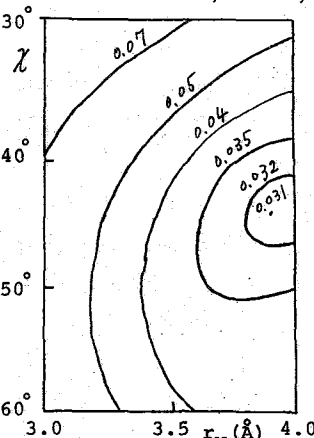


图2c (Ass 3, $\Omega=0^\circ$)

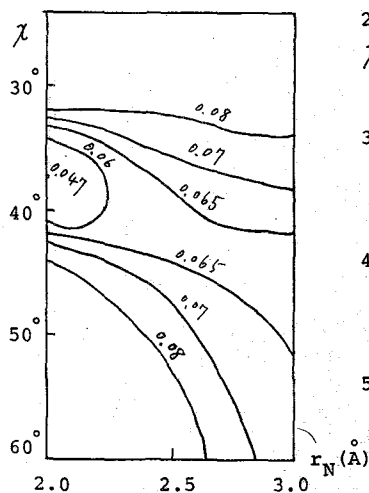


图2e (Ass 3, $\Omega=10^\circ$)

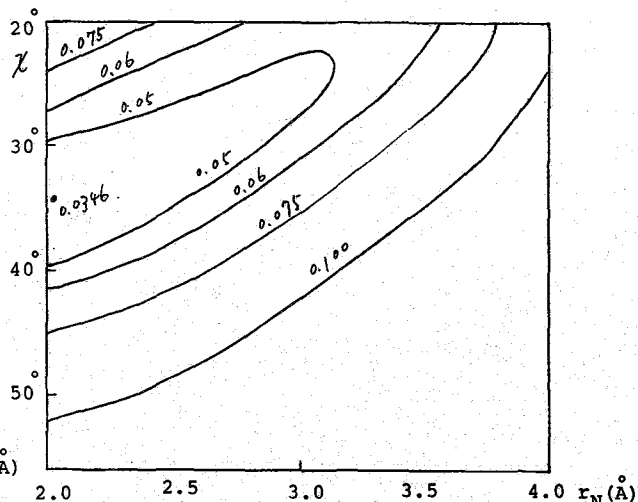


图3 ($\Omega=0^\circ$)

2A07 シフト試薬の存在下におけるガラクトース系糖類のNMRスペクトル

(京工織大・工学・化学) 泉 邦彦

シグナルの密集度が高い試料のNMRスペクトルの解析にランタニドシフト試薬を用いる試みは最近急増しつつあるが、糖類に対しては、イソプロピリデン誘導体^{1,2)}のような特殊な例を除いて、この方法を広く適用した報告が少なく、特にシフト量に關する系統的かつ定量的な調査が不十分である。著者は昨年の日本生化学会総会で一連のメチル-D-ハキソピラノシドとその2-アセトアミド-2-デオキシ誘導体のアセチル化物について、ユーロピウムシフト試薬によるプロトンNMRスペクトルの変化のパターンを包括的に報告し、アミノ糖のアセトアミド基とシフト試薬の間に最も安定な配位結合が形成されることを指摘した。³⁾今回はさらに、これまでにコンホメーションの解析がかなりの程度に進められているガラクトース系糖類⁴⁾、特にβ-6-アンヒドロ-D-ガラクトースのアセチル化誘導体⁵⁾を主たる対象試料にして、シフト試薬共存時の各種プロトンの結合化学シフトの試算とその立体化学的意義の考察など、より定量的な側面について調べた結果を報告する。

〔方法〕

スペクトロメーターはJNM-4H-100 (100MHz)を使用し磁場周波数掃引法による。糖試料は市販品または当教室において多糖などから調製したもの(アンヒドロガラクトース誘導体の場合)を用い、0.4-0.7M CDCl₃溶液として20°Cにおけるスペクトルを測定した。アセチル化は無水酢酸とピリジンを用いる常法(70°Cで2-4時間)によって行ない、反応後0.1M Na₂CO₃と0.1NHClによる洗浄をくりかえしてこれらの試薬の完全除去に特に留意した。シフト試薬としてはトリズ(2,2-ジメチル-6,6,7,7,8,8,8-ヘプタフルオル-3,5-オクタンジオナト)ユーロピウム(Eu(fod)₃)の市販品をP₂O₅上で十分に乾燥した後使用した。標準物質は内部基準としてヘキサメチルシロキサン

(HMDS)(τ 9.95)を2%の濃度で用い、シグナルの帰属は面積比と一致の

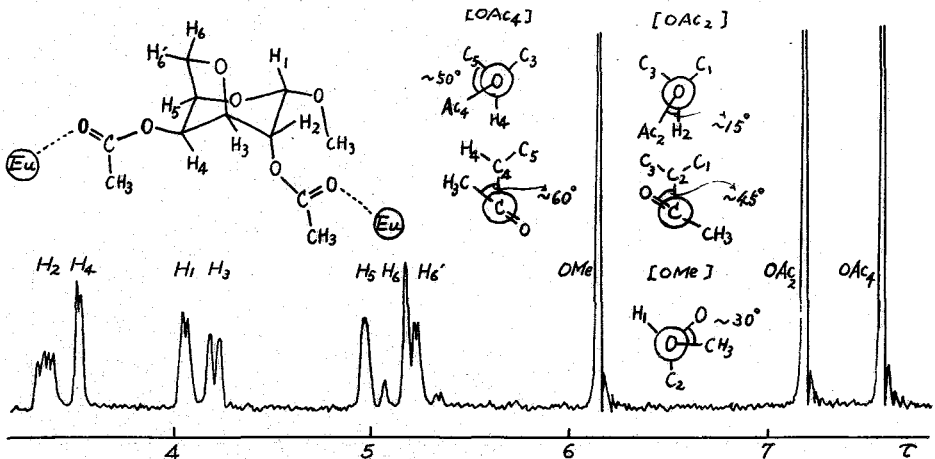


図1. Eu(fod)₃(0.1M)の存在下におけるβ(0.47M)のプロトンNMRスペクトルと推定配位構造(溶媒CDCl₃)

スピン結合による分裂のパターンを総合的に解析して行なった。

〔結果と考察〕

1. メチル-2,4-ジ-O-アセチル-3,6-アンヒドロ- α -D-ガラクトピラノシド (I) — シフト試薬によって誘起される化学シフト変化の量は通常、配位が完全な時の理想量である結合化学シフト(Δ_B)として示され、これは Armitage ら⁶⁾によれば、シフト試薬濃度 (L_0) を一定にして基質濃度 (S_0) を変化させ、これを化学シフトの変化量 (δ) の逆数に対してプロットした時に得られる直線のこの配から求められる。すなわち

$$S_0 = L_0 \cdot \Delta_B \left(\frac{1}{\delta} \right) - \left(L_0 + \frac{1}{K} \right) \quad (1) \quad (K \text{ は配位の平衡結合定数を示す})$$

式(1)が比較的低濃度の L_0 を用いたときに近似的に成立する。化合物 I の場合には、シフト試薬に対する官能基として2個の O-アセチル基 (OAc_2 と OAc_4) のカルボニル酸素があり、Eu への配位は両者の間で競争的に起ると考えられるので、各プロトンのシフト量は両方の配位による効果の和を示すことになる。そこで各官能基の配位の平衡結合定数を K_2, K_4 、各官能基が単独で存在するときの Δ_B を Δ_2, Δ_4 とすると、式(1)の Δ_B の代りに $(K_2 \Delta_2 + K_4 \Delta_4) / (K_2 + K_4)$ 、 K の代りに $K_2 + K_4$ を用いた式が同じく近似的に成立する。したがって上記のプロットによって同様に直線が得られ、そのこの配から“平均的な”結合化学シフトが求められることが分る。これを以下同じく Δ_B で示すことにする。

まず L_0 ($Eu(fod)_3$ の濃度) = 0.1 M、 $S_0 = 0.47$ M における I のスペクトルを図1に示すが、シフト試薬を用いない場合に見られた H_3 と H_5 の重なりがなくなり全シグナルがほぼ完全に分離していることが分る。そこでさらに $S_0 = 0.40, 0.54, 0.61, 0.68$ M における I の各プロトンの化学シフトをも測定し(表1)、これより上記のプロット(図2)を行なって Δ_B を求めた(表2)。

Δ_B は Eu とプロトンの間の距離 (r) およびこの距離ベクトルと Eu-リガンド原子(ここでは酸素)を結ぶ直線の間の角度 (θ) の関数であることが知られており⁷⁾、I の場合には $k_2 = CK_2 / (K_2 + K_4)$ 、 $k_4 = CK_4 / (K_2 + K_4)$ (C は比例定数)

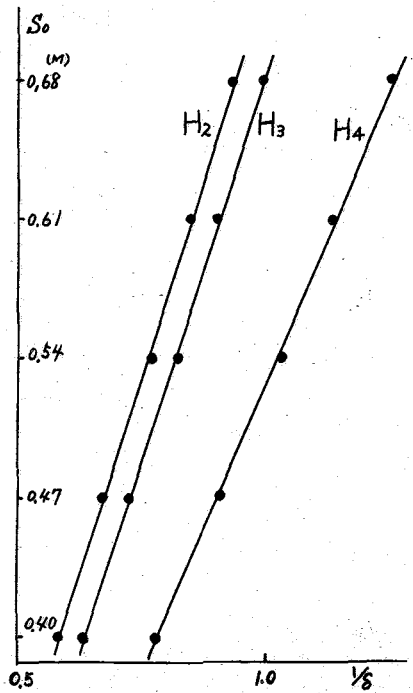


表1. Eu(fod)₃ (0.1M) の存在下における I のプロトンの化学シフト (T 値) (溶媒 CDCl₃)

I の濃度 M	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H _{6'}	OMe	OAc ₂	OAc ₄
0.40	3.87	3.12	4.00	3.34	4.88	5.03	5.14	6.08	7.09	7.53
0.47	4.06	3.36	4.21	3.53	4.97	5.14	5.26	6.15	7.19	7.58
0.54	4.24	3.56	4.38	3.66	5.02	5.21	5.33	6.18	7.23	7.59
0.61	4.31	3.67	4.48	3.74	5.06	5.27	5.39	6.22	7.28	7.62
0.68	4.42	3.78	4.59	3.83	5.11	5.33	5.45	6.26	7.34	7.67
Eu(fod) ₃ の存在しない	5.16	4.86	5.60	4.63	5.55	5.86	6.03	6.52	7.86	7.94

図2. I のいくつかのプロトンの S_0 と $1/\delta$ のプロット

とおくこ
とにより
次式で示
される。
そこで

表2. I, II, IIIのプロトンの結合化学シフト (Δ_B)

糖	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H _{6'}	OMe	OAc ₁	OAc ₂	OAc ₃	OAc ₄	OAc ₆	OAc ₅
I	5.22	7.92	7.84	6.02	3.83	4.29	4.78	1.98	—	4.77	—	3.06	—	—
II	4.17	8.24	4.29	6.31	4.24	2.64	2.61	0.97, 1.18	—	2.46	—	2.25	—	1.05
III	6.00	6.03	7.58	8.20	6.21	—	8.43	—	—	2.79, 3.35, 4.25, 4.49, 7.00	—	—	—	—

$$\Delta_B = k_2 \frac{3 \cos^2 \theta_2 - 1}{r_2^3} + k_4 \frac{3 \cos^2 \theta_4 - 1}{r_4^3} \quad (2)$$

(r_2, θ_2 および r_4, θ_4 はそれぞれ OAc_2 および OAc_4 に結合した Eu に関する上記の距離と角度を示す)

まず表2の Δ_B のデータのうち、 OAc_2 について式(2)の r_4, θ_4 を含む項が r_2, θ_2 を含む項 (Euの配位方向が $-CH_3$ に対して cis-であると考えられるので、 r を Å で表わし $Eu-O$ の距離を 2.8 Å とするとこの値は常に 7.51×10^{-3}) の約10%と見積もり、 OAc_4 についてもこの途の見積もりを行なうと、 k_2, k_4 に関する二元連立方程式が導かれるのでこれを解くことにより $k_2 \approx 602, k_4 \approx 332$ の値が得られた。これは、I に結合する $Eu(fod)_3$ の約64%が OAc_2 を、また残りの約36%が OAc_4 をそれぞれリガンドにしていることを意味する。次にこれらの値を用い、他のプロトンの Δ_B についても式(2)が成立するような r と θ の適当な値を求め、Iの配位構造として図1に示すものがほぼ妥当であることを明らかにした。

2. 2,4,5-トリ-O-アセチル-3,6-アンヒドロ-D-ガラクトースジメチルアセタール(II) — 化合物IIについてもIと同様の方法によって各プロトンの Δ_B を求めた(表2)。図3に $Eu(fod)_3$ 濃度 0.1 M におけるII (0.47 M) の NMR スペクトルを示す。各シグナルはやはりほぼ完全に分離している。IIにはEuに結合するリガンドが3個 (OAc_2, OAc_4, OAc_5) あり、 Δ_B は比例定数 k_2, k_4, k_5 を含む項よりなるが、フラノイド環

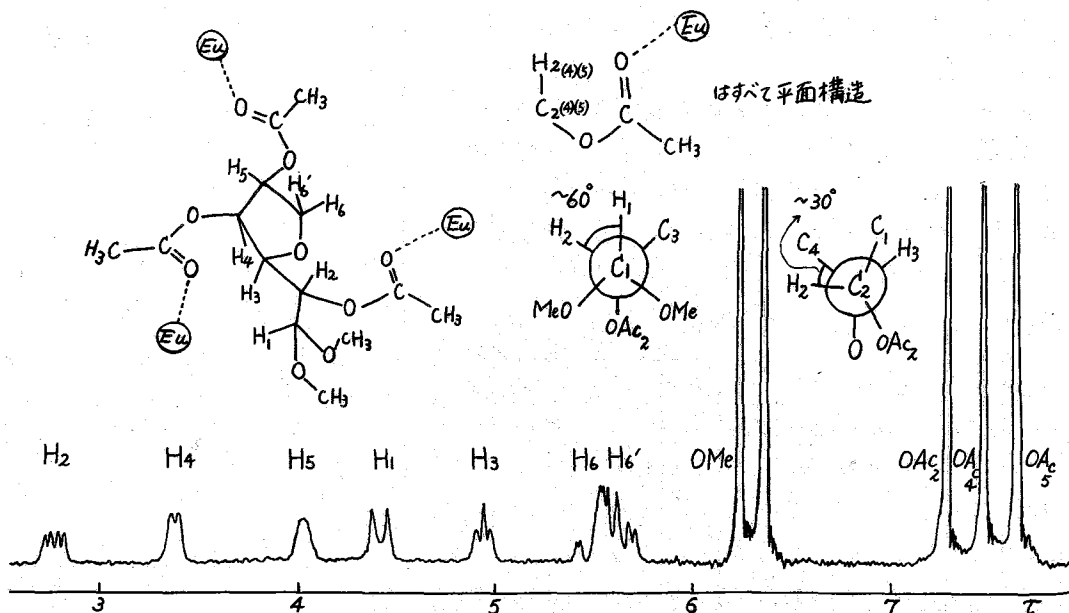


図3. $Eu(fod)_3$ (0.1 M) の存在下におけるII (0.47 M) のプロトンNMRスペクトルと推定配位構造 (参考)

の立体構造がピラ
ノイド環の開環時
にIの⁴T₅型から⁴T₀
型に変わっている⁵⁾ので
これらのOAc向の
距離はやはり非常
に大きいと考えら
れる。そこでIの
場合と同様の「10%
の見積り」を行な
って k_2, k_4, k_5 に

表3. IIとIIIの混合物におけるプロトンの化学シフトのEu(fod)₃添加による変化量

実験	混合物	濃度	H ₂	H ₄	H ₆	OMe	OAc ₁	OAc ₂	OAc ₃	OAc ₄	OAc ₅	OAc ₆
1	II	0.47	91%	91%	82%	94, 95%	—	92	—	98	—	97
	III	0.47	23	24	25	—	29, 30, 32, 34, 35 %					—
2	II	0.54	89	91	85	96, 97	—	94	—	100	—	100
	III	0.54	24	25	25	—	28, 30, 30, 31, 32					—
3	II	0.47	65	66	71	63, 66	—	71	—	81	—	70
	III	0.94	21	22	21	—	26, 26, 26, 26, 30					—

(Eu(fod)₃の濃度はすべて0.1M。%は同じ濃度の単独溶液実験に対する割合を示す。但し実験3のIIIのみは、0.47Mの単独実験に対する%である。)

関する三元連立方程式を解くと、 $k_2 \approx 293, k_4 \approx 264, k_5 \approx 81.5$ が得られた。これはIIに結合するEuの約46%がOAc₂を、約41%がOAc₄を、さらに残りの約13%がOAc₅をそれぞれリガンドにしていることを意味する。次にこれらの値を用い、他のプロトンの Δ_B についてもIとIIの適当な値を求め、IIの配位構造として図3に示すものがほぼ妥当であることを明らかにした。

3. 1,2,3,4,6-ペンタ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノース(III)——化合物IIIについてもIと同様の方法によって各プロトンの Δ_B を求め、表2に示した。Iとは異なり、この場合にはH₂, H₄, H₆の Δ_B がいずれもH₂のそれより大であることが分る。まず、H₆の Δ_B が大きいことは、ピラノイド環から最も離れたOAc₆とEuの結合について立体障害が最も少ないことから理解される。次にH₄の Δ_B が比較的大きい傾向はメチルグリコシド³⁾にも見られ、OAc₄がアキシアル配位であるガラクトース系糖類に共通の特徴であると考えられる。また、これらの結果から、IやIIにおいてOAc₂による配位の割合が大きいことは、結局3,6-アンヒドロ環に特有の性質であると推定できる。

4. IIとIIIの混合物——次にIIとIIIの混合物についてEu(fod)₃添加による各プロトンの化学シフトの変化を測定し、各化合物が単独の溶液として存在する時の値に対する割合として表3にまとめた。その結果、まず等モル混合液ではシフトは常にIIに関して優先的に起り、ほとんどのプロトンについて単独の場合の90-100%であるのに比してIIIではわずか20-30%にすぎないこと、また、この傾向はIIIの濃度が2倍になっても基本的には変わらずIIのプロトンはなお60%以上のシフトを示すことが分った。同様の結果はIとIIIの混合液あるいはIIとIIIよりなる二糖においても、IやII(残基)のシフトの優先性として現れたので、この性質は3,6-アンヒドロ環に特有のものであると考えられる。——終わりにスペクトルを測定していただいた森盛蔵氏に深謝する。

〔文献〕

1) P. Girard et al; Tetrahedron, 27, 5911 ('71). 2) A. Arduini et al; Carbohydr. Res., 31, 255 ('73).
3) 泉邦彦, 第46回日本生化学会総会講演('73): K. Izumi; J. Biochem., 76, 印刷中 ('74).
4) 泉邦彦, 第9回NMR討論会講演('70): K. Izumi; Agr. Biol. Chem., 35, 1816 ('71).
5) 泉邦彦, 第10回NMR討論会講演('71): K. Izumi; Carbohydr. Res., 27, 278 ('73).
6) I. M. Armitage et al; Can. J. Chem., 50, 2119 ('72). 7) B. C. Mayo; Chem. Soc. Rev., 2, 49 ('73).

2A08 多官能性窒素複素環式化合物へのシフト試薬の応用
(横浜国大工) ○名川吉信・広田 纈
(名城大薬) 茨田喜樹・竹内 烈

〔目的〕 ランタニドシフト試薬の官能基への配位の起こり易さは、官能基の立体的環境に依存する割合が、大きいことが知られている。¹⁾ また、シフト試薬が配位し得る官能基も、2つ以上有する化合物の誘起シフトを検討する場合に、どの官能基にシフト試薬がどの程度配位するかを考慮することは、重要である。このことから、異なる立体的環境の官能基も有する、種々の窒素複素環式化合物の誘起シフトを測定し、環窒素原子の立体的環境の効果を検討した。また、誘起シフト値の大きさは、配位の起こり易さと必ずしも比例関係にないとされている。このことから、化合物間のシフト試薬に対する配位の起こり易さの比較も、2つの化合物も、同一の溶液中で誘起シフトを測定する、分子間競争の方法で行なった。また、一分子中に立体的環境の異なる官能基も、2つ有する窒素複素環式化合物の誘起シフトの検討を行なった。このような測定を通して、一連の窒素複素芳香環(6員環)の環窒素へのシフト試薬の配位に対する立体効果を定量的に評価し、さらに進んで、このような環系の誘起シフトを予測する、経験則を得ることを目的とした。

〔実験〕 NMR測定は、溶媒としてクロロホルム-d₃を用い、常温、約0.3 mole/lの濃度で行なった。ランタニドシフト試薬としては、Eu(fod)₃を用い、添加法で測定を行なった。装置は、日本電子JNMC-60Hを用いた。誘起シフト値は、濃度比〔シフト試薬〕/〔基質〕<0.3の部分のシフトの大きさを、濃度比〔シフト試薬〕/〔基質〕で割った値として表わした。また、2つの化合物の混合物の誘起シフト値は、モル比も1/1として同様に測定し、それぞれ単独の場合の誘起シフト値との比較により、配位の比率を求めた。一官能基化合物としては、ピリジン(I)、 α -ピコリン(II)、6-クロロキノリン(III)、6-クロロ-2-メチルキノリン(IV)、1-アザフェナントレン(V)、6-クロロ-8-メチルキノリン(VI)、1,8-ナフチリジン(VII)を用い、二官能基化合物としては、5-メチル-1,6-ジアザフェナントレン(VIII)、5-メチル-4,6-ジアザフェナントレン(IX)を用いた。この実験では、シグナルの解析を容易にするために、一部で6-クロロ置換体を用いた。塩素による置換は、配位の起こり易さに殆んど影響しないことを、キノリンと6-クロロキノリンで確かめた。なお、1,8-ナフチリジンは、2度配位子として挙動し、配位位置は、ノッレかないと推定される。

〔結果および考察〕 (i)一官能基窒素複素環式化合物のEu(fod)₃による誘起シフト

異なる立体的環境の官能基も有する、一官能基窒素複素環式化合物のEu(fod)₃による誘起シフト値を表1に示す。

表1 一官能基自窒素複素環式化合物の誘起シフト値

	CH ₃	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	H ₁₀
(I)	—	—	35.37	11.11	11.00	—	—	—	—	—
比			1	0.31	0.31					
(II)	23.37	—	—	8.56	5.34	4.60	13.89	—	—	—
比	1			0.37	0.23	0.20	0.59			
(III)	—	—	26.64	8.80	10.33	7.34	—	5.57	33.63	—
比			0.79	0.26	0.31	0.22		0.17	1	
(IV)	5.06	—	—	1.75	1.29	0.84	—	0.57	5.92	—
比	0.85			0.30	0.22	0.14		0.10	1	
(V)	—	—	2.72	0.43	0.55	—	—	—	—	3.92
比			0.69	0.11	0.14					1
(VI)	4.13	—	4.04	0.44	0.59	0.18	—	1.29	—	—
比	1		0.98	0.11	0.14	0.04		0.31		
(VII)	—	—	-1.04	3.63	5.17	—	—	—	—	—
比			-0.20	0.70	1					

誘起シフト値を相互に比較すると、

- (1) (I)の誘起シフト値 > (II)の誘起シフト値である。
- (2) (II)の3位と5位の誘起シフト値が大きく異なっている。
- (3) (III)および(VI)では、4位の誘起シフト値 > 3位の誘起シフト値であるが (IV)では、逆になっている。
- (4) (VI)では、7位の誘起シフト値が比較的大きいが、(IV)では、7位の誘起シフト値は比較的小さい。
- (5) (V)の誘起シフト値は、概して小さい。

などかわかる。(1)は、(II)の2位のメチル基の立体障害のため、 $Eu(fod)_3$ の配位が妨げられることに依ると考えられる。(2)も、(II)の2位のメチル基の立体障害により、 $Eu(fod)_3$ の配位の位置が、 C_4-N 軸よりはずれたためであろう。(3)および(4)により、(IV)および(VI)では、 $Eu(fod)_3$ の配位の位置が異なっていることがわかる。すなわち、(IV)では $Eu(fod)_3$ の配位の位置が、 C_4-N 軸より左側にずれており、(VI)では右側にずれているために、擬コンタクトシフトの立体因子項 $(3\cos^2\theta-1)/r^3$ の θ が大きく異なると考えられる。²⁾このことは、(VI)と同様に8位に置換基を有

する、6-7クロロ-8-ニトロキノリン(X)でも観測された。(表2)

表2 6-7クロロ-8-ニトロキノリンの誘起シフト値








	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₇
(X)	4.54	1.02	1.36	1.14	2.83
比	1	0.22	0.30	0.25	0.62

(5)は、(V)の10位の水素が、Eu(fod)₃の配位を妨げることによるものと考えられる。

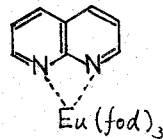
(ii) 分子間競争による配位の起こり易さの検討

異なる立体的環境の官能基を有する化合物間のEu(fod)₃に対する配位の起こり易さを分子間競争により、検討を行なった。(I)~(VII)の配位の起こり易さは、次表のようになった。

表3 分子間競争により求めた配位の起こり易さの比率

配位の比率					0.63		0.37
				0.74			0.26
	0.93						0.07
	0.93					0.07	
	0.91				0.09		
	0.87						
	0.92	0.08	0.58	0.42	0.62	0.38	
		0.87	0.13	0.72	0.28	0.54	0.46
化合物							
相対値のIS.	-1.04	35.37	13.89	26.64	—	2.72	4.04

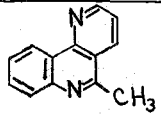
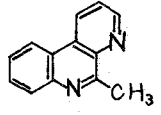
(II)と(III)の窒素および(V)と(VI)の窒素は、立体的環境がほぼ等しいと考えられるが、Eu(fod)₃に対する配位の比率は、実験からも同じ程度であることが知られた。(VII)は、Eu(fod)₃に対して大きな配位能力を示すが、これは、Eu(fod)₃と(VII)がキレートを作ることによると思われる。これらの結果より、Eu(fod)₃との配位の起こり易さの順序は、(VII) > (I) > (II) > (III) > (IV) > (V) > (VI)となる。(I)と(II)~(VI)の比較により、官能基の立体的環境は、Eu(fod)₃の配位に顕著な影響を示すことが知られた。



(Ⅳ) シフト試薬の配位し得る2つの官能基を有する化合物の誘起シフト

5-メチル-1,6-ジアザフェナントレン(VIII)では、7位の誘起シフト値>2位の誘起シフト値であり、5-メチル-4,6-ジアザフェナントレン(IX)では、7位の誘起シフト値>3位の誘起シフト値である。(表4)

表4 5-メチル-1,6-ジアザフェナントレンおよび5-メチル-4,6-ジアザフェナントレンの誘起シフト値

	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₇	H ₁₀	CH ₃	
	(VIII)	—	1.52	0.59	1.06	4.71	2.37	3.46
	比		0.32	0.13	0.23	1	0.50	0.73
	(IX)	0.80	—	1.55	—	4.62	—	4.17
	比	0.17		0.34		1		0.90

この表4から、(VIII)では1位の窒素より6位の窒素により多くEu(*fod*)₃が配位しており、(IX)では4位の窒素より6位の窒素により多くEu(*fod*)₃が配位していることが予想できる。(VIII)の1位の窒素は、(V)の窒素と立体的環境が同等で、6位の窒素は、(IV)の窒素と立体的環境が同等であると考えられる。同様に(IX)の4位の窒素は、(VI)の窒素と立体的環境が同等で、6位の窒素は、(IV)の窒素と立体的環境が同等であると考えられることができる。このことから(V)と(IV)および(VI)と(IV)のEu(*fod*)₃に対する配位の起こり易さの比較を行なったところ、(V)と(IV)では、0.38:0.62、(VI)と(IV)では、0.37:0.63となり、誘起シフト値からの予想と一致した。

さらに、一官能基化合物におけるシフト試薬の位置および、それぞれの誘起シフト値、また配位の比率から、二官能基化合物の誘起シフト値を定量的に予測することも検討した。

〔文献〕

- 1) L. Ernst, et al., Tetrahedron Lett., 3023 (1971)
- 2) T. Heigl, et al., ibid., 649 (1973)

2A09 フェノール類の¹³C-NMR. ソフト試薬および トリエチルアミンの効果 (東京都老人総合研) 松尾光芳 ○松本茂信

トコフェロール類 (Vitamin E) の¹³C-NMR スペクトルについて、そのフェニール部分への帰属を明らかにする目的で、フェノール類の¹³C 化学ソフトに対するソフト試薬 Eu(fod)₃、有機塩基トリエチルアミン (Et₃N) の効果を検討した。フェノール類としては、15種のアルキルおよびメトキシ誘導体を用いた。

フェノール類に対するソフト試薬の効果は、¹H-NMR について最近 Shoffner⁽¹⁾ Liu⁽²⁾らにより報告されており、Eu(dpm)₃ では試薬が分解され測定不能とされていたが、Eu(fod)₃ を用いると低磁場ソフトがおおきく、よく分離されたスペクトルが得られている。一方¹³C-NMR においてフェノール類へのソフト試薬の影響に関する報告は p-cresol⁽³⁾ についてのみである。著者らは以下に記すように、種々のフェノール誘導体について、芳香核炭素が区別できることを見出し、¹³C-NMR においてもソフト試薬は有用であることを認められた。

フェノール誘導体各炭素原子の¹³C-NMR 化学ソフトの帰属については、proton noise decoupling 法および off resonance decoupling 法によるスペクトル、水酸基のオルト位、パラ位の水素を重水素置換した化合物のスペクトル、および置換基効果などを考慮して決定した。

○フェノールおよびアニソール

図1に示したように、フェノールについては Eu(fod)₃ の添加により明瞭な C₁ の低磁場ソフトがみられた。また、他の炭素も同様に低磁場ソフトしており、水酸基からの距離に反比例するようにソフト幅が小さくなった。C₁ のピークは同時に緩和時間も影響をうけ幅広いピークとなった。

これに対し、Et₃N の添加によるソフトは、C₁, C₂ が低磁場、C₃, C₄ が高磁場側にソフトし、特に C₁, C₄ に顕著なソフトが観察された。この変化はフェノールがフェノレートとなった場合のソフト変化と類似している。

アニソールでは Eu(fod)₃ 添加による C₁ のソフトはフェノールの約10分の1程度で他の炭素の変化も小さく、adduct 生成がほとんどおこっていないと考えられる。また、Et₃N の添加によっても化学ソフトには何らの変化も認めることはできなかった。

○メトキシ置換体

表1にメトキシ置換体の化学ソフト値を TMS からの ppm 値で示した。2-メトキシおよび4-メトキシ体の場合、水酸基とメトキシ基の各置換基効果の加成性がよく成り立っているが (±1 ppm 以内)、3-メトキシ体の場合はあまりよい一致を示さなかった。一般的にも、オルト位に他の置換基がある化合物では加成性が成り立たない場合が多い。

Eu(fod)₃ および Et₃N の効果に対するメトキシ基の影響はほとんど無視できる

表1 ^{13}C -NMR Chemical Shifts for Substituted Phenols*

Substituent	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	-OCH ₃	-CH ₃
2-OCH ₃	145.58	146.47	110.67	119.96	121.32	114.47	55.76	
3-OCH ₃	156.51	101.59	160.61	106.46	130.07	107.95	55.25	
4-OCH ₃	149.39	116.03	114.90	153.38	114.90	116.03	55.86	
2-CH ₃	153.46	123.69	130.87	120.64	126.92	114.81		15.69
3-CH ₃	155.06	116.01	139.69	121.58	129.29	112.26		21.28
4-CH ₃	152.82	115.07	129.91	129.91	129.91	115.07		20.41
2,3-diCH ₃	153.29	122.43	138.11	122.29	125.85	112.57		(2)11.42 (3)20.00
2,4-diCH ₃	151.26	123.48	131.51	129.78	127.25	114.71		(2)15.64 (4)20.37
2,5-diCH ₃	153.37	120.49	130.66	121.38	136.86	115.67		(2)15.23 (5)20.88
2,6-diCH ₃	151.98	122.87	128.42	120.09	128.42	122.87		(2)15.74 (6)15.74
							\downarrow -C(CH ₃) ₃	\downarrow -C(CH ₃) ₃
2-t-Bu	153.97	136.01	126.84	120.48	126.84	116.42	34.48	29.61
3-t-Bu	154.89	112.55 or 112.26	153.18	117.77	129.02	112.55 or 112.26	34.59	31.21
4-t-Bu	152.73	114.74	126.27	143.45	126.27	114.74	34.02	31.49
2,6-t-Bu	153.62	135.75	124.71	119.54	124.71	135.75	34.23	30.30
							\downarrow -CH(CH ₃) ₂	\downarrow -CH(CH ₃) ₂
2,6-isoPr	149.78	133.53	123.28	120.53	123.28	133.53	27.17	22.72

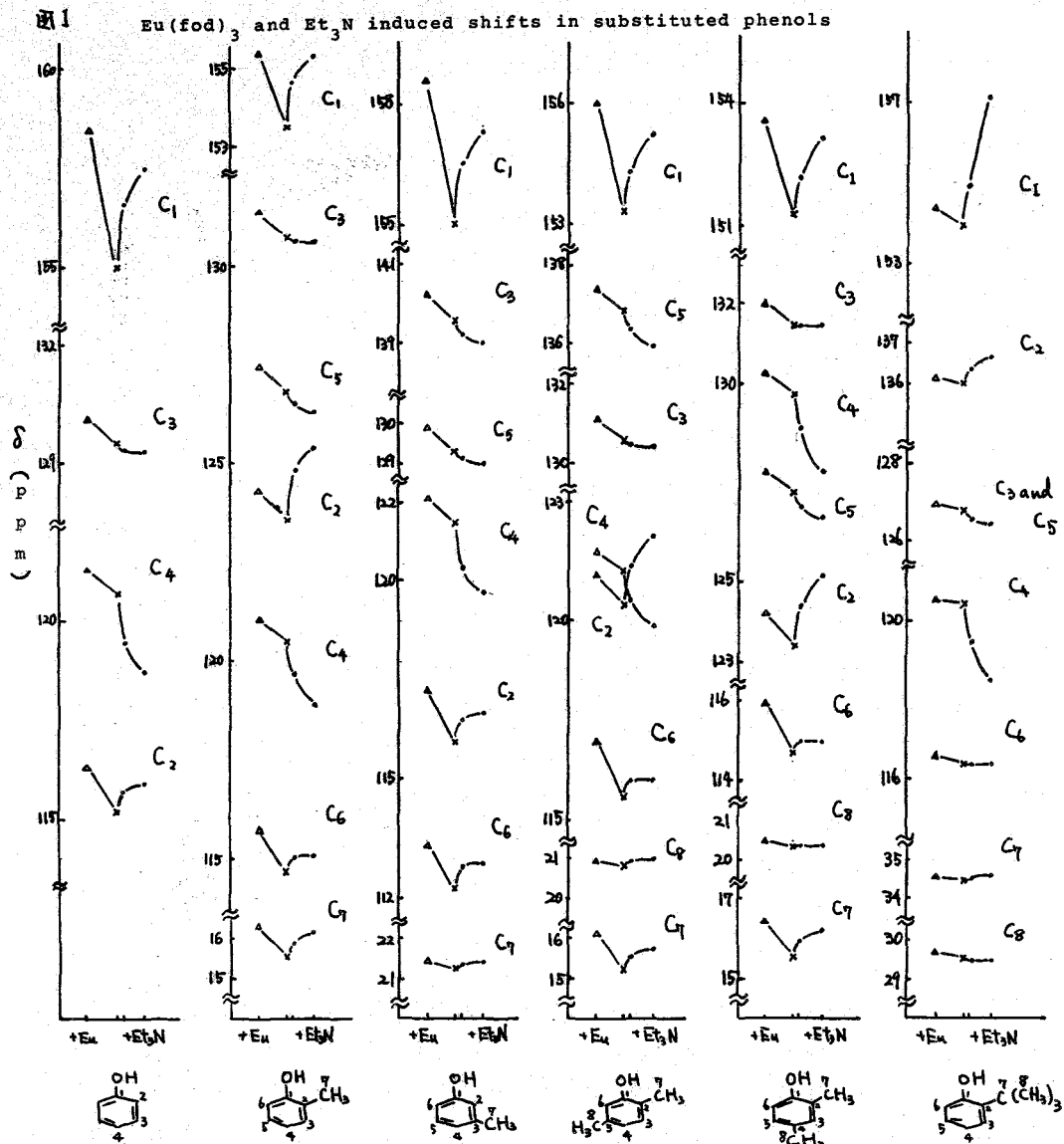
*Each sample (1mmol) was dissolved into CHCl₃-d (1ml).

Chemical shifts in ppm for TMS.

程度に小さく、各炭素のシフトは水酸基との位置関係でのみ決定されている。すなわち、Eu(fod)₃の添加により、水酸基と結合している炭素は大きく低磁場へシフトするのに対し、メトキシ基で置換された芳香核炭素はシフト幅が小さく、2位、3位、4位の順でシフト幅が減少した。このことは、化学シフトが類似している水酸基あるいはメトキシ基置換の芳香核炭素の区別が容易にできることを示している。

○アルキル置換体

表1には12のアルキル置換体の化学シフトを示し、また、図1に5種のアルキル置換体のEu(fod)₃およびEt₃Nによるシフトの様子を明示した。Eu(fod)₃では予想された通り一般にC₁炭素の大きな低磁場シフト(2~3.7ppm, Eu(fod)₃ 0.1mM)が観察されたが、2,6-ジメチル体および2-tert-ブチル体ではこのシフトはかなり小さくなった(1.2, 0.5ppm)。このことはEu(fod)₃がかなりかさ高い分子であるため、その立体障害により、フェニールの酸素原子との相互作用が小さくなったためと考えら



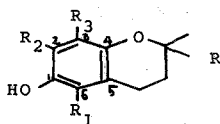
- × Chemical shifts of phenols (1mmol / CDCl_3 1ml)
- ▲ Europium induced chemical shifts ($\text{Eu}(\text{fod})_3$ 0.1mmol)
- Triethylamine induced chemical shifts (Et_3N 0.5, 2mmol)

れる。2,6-ジメチルプロピル体では $\text{Eu}(\text{fod})_3$ によるシフトは更に小さくなり、2,6-ジメチルプロピル体ではほとんど低磁場シフトが観察されなかったことは、上記のことを支持している。C₂およびC₆の炭素についても、メチル基で置換されている炭素のシフトは水素と結合している炭素に比べ約2分の1にシフト幅が減少しており、2個メチル基のみでも adduct 生成の際かなりの障害となっていることが考えられる。C₂、C₆とC₃、C₅の炭素のシフトを比較すると、上記のようなずれが観察されるにしても

そのシフト幅は常に $C_2, C_6 > C_3, C_5$ となっており, $\text{Eu}(\text{fod})_3$ によるシフトから両者を区別することが可能であると思われる。また, メチル基炭素のシフトについては次のことが観察された。すなわち, α 位(6位)のメチル基は0.5~0.8ppmシフトするのに対し, γ 位(5位)および δ 位のメチル基は0.1~0.2ppm程度しかシフトせず, メチル基が水酸基のオルト位のものか否かは容易に識別できると思われる。

アミン効果については, フェニールの場合と同様なシフト変化が観察され, アルキル置換基による影響はほとんど現れなかった。ただし, α 位および γ 位のシフトに対し, $\text{Eu}(\text{fod})_3$ の場合とは逆に, メチル(tert-ブチル)基で置換された炭素のシフトがより大きいことが認められた。

以上の結果をもとにトコフェロール類の ^{13}C -NMRスペクトルの芳香環部分の帰属を行った。 α -トコフェロールの場合, R_1 と R_2 , C_2 と C_6 , C_3 と C_5 は前記の方法では区別できず, 以下の方法によった。 R_1 と R_2 は一方のメチル基を重水素化することにより区別した。また, C_2, C_6 は β -および δ -トコフェロールの C_2, C_6 の化学シフトから, C_3, C_5 は γ -および δ -トコフェロールの C_3, C_5 の化学シフトから, それぞれ推定した。



Tocopherols

$R = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$

α ; $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$

β ; $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$

γ ; $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$, $R_1 = \text{H}$

δ ; $R_3 = \text{CH}_3$, $R_1 = R_2 = \text{H}$

^{13}C -NMR chemical shifts and europium induced shifts in tocopherols¹

Tocopherols		C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	R_1	R_2	R_3
α	δ ²	144.40	121.02	122.34	145.38	117.01	118.45	11.22	12.07	11.76
	ΔEu ³	4.71	2.54	1.22	0.86	1.22	2.54	1.99	2.09	0.35
β	δ	145.54	115.44	123.76	145.74	120.09	119.24	10.96		15.81
	ΔEu	6.10	3.21	1.38	1.07	1.15	2.00	2.19		0.28
γ	δ	145.99	121.48	125.54	145.48	118.02	111.99		11.85	11.85
	ΔEu	5.81	1.90	1.11	1.07	1.22	3.30		2.04	0.52
δ	δ	147.45	115.75	127.05	145.78	121.10	112.69			16.00
	ΔEu	6.96	2.35	1.18	1.09	1.13	2.57			0.42

¹ Each sample (1mmol) was dissolved into CHCl_3 -d(1ml) and $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (200mg) was added to the solution.

² Chemical shifts in ppm for TMS.

³ $\Delta\text{Eu} = [\text{the chemical shift value induced by } \text{Eu}(\text{fod})_3] - \delta$

Ref. (1) J.P.Shoffner, J.Amer.Chem.Soc., 96 1599 (1974)

(2) Kwang-Ting Liu, Min-Fu Hsu, Jenn-Shing Chen, Tetrahedron Lett., 2179 (1974)

(3) K.Tori, Y.Yoshimura, M.Kainosho, K.Ajisaka, Tetrahedron Lett., 3127 (1973)

3A01 安定有機ラジカルのシフト試薬としての利用 (X). コンタクトシフトならびに擬コンタクトシフトとその応用
(京大工) 森島 精, 富嶋 公明, 石原 廉二,
犬伏 俊郎, 米沢 貞次郎

[序] 我者らはこれまでに、ニトロキシドラジカル (DTBN (t-Bu)₂NO) と種々の有機分子との分子間相互作用 (水素結合, 電荷移動相互作用) によって生じた NMR コンタクトシフトを観測し, これが弱い分子間相互作用の研究に極めて有用であることを示してきた。¹⁾ X-H...DTBN なる水素結合系において X-H プロトンは高磁場コンタクトシフトを起し (即ち負のスピン密度が誘起され)²⁾ それと直接結合している X (¹³C, ¹⁴N...) は低磁場コンタクトシフトを示し,³⁾ 又 X-H プロトン以外のプロトンは低磁場コンタクトシフトを示すことが明らかになった。今回は, C-H プロトンの特異的な低磁場シフトの現象として, 上記の (A) プロトン供与性分子において一般に見られる低磁場コンタクトシフトや, (B) O-H, N-H に対してジグザグ結合を介した C-H プロトンに見られる立体的な低磁場シフトや, (C) DTBN のわずかな分子値の異方性によって誘起された CH₃ プロトンの低磁場擬コンタクトシフト⁴⁾、及び (D) それらの立体構造依存性に関連した ¹³C コンタクトシフトについて触れ, それらの応用性を含めて総合的に議論する。

[実験] DTBN は R. Briere と A. Rossat の方法⁵⁾ によって合成し精製した。試料等については大部分は市販品を使った。¹H NMR 測定にはバリアン HR-220 を使い, ¹³C NMR については, 日本電気の PS-100 NMR 分光器, PFT-100 FT ユニット・JEC-100 スペクトラムコンピューターを用いて, プロトン完全デカップリングして使った。測定試料は主にクロロホルム溶液で内部基準として TMS 及びシクロヘキサンを用いて測定した。

[結果と考察]

表1. DTBN によるプロトン供与性分子の低磁場シフト

(A). DTBN による特異的な低磁場シフト (表1 参照)	Molecules		Proton	Shift (Hz)	Molecules		Proton	Shift (Hz)
	アルコール, アミン, カルボン酸等プロトン供与性官能基を持つ分子の C-H プロトンは DTBN によって O-H, N-H プロトンとは逆に特異的な低磁場シフトを示した。これらの結果を表1に示した。	CH ₃ OH	CH ₃		-148.8	CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH ₂ [*]	
	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₂		-103.0		CH ₂ ^{**}		-6.0
		CH ₃		-15.8		CH ₃		-4.0
	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ [*]		-121.0		NH ₂		+89.5
		CH ₂ ^{**}		-23.8	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	CH ₂		-12.2
		CH ₃		-10.0		CH ₃		-7.0
	(CH ₃) ₂ CHOH	CH		-86.3		NH		+88.0
		CH ₃		-14.8	CH ₃ COOH	CH ₃		-48.7
	(CH ₃) ₃ COH	CH ₃		-8.0	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₂		-8.0
						CH ₃		-13.2

1) 森島 S. JACS, 93, 2048 (1971)
2) 森島 S. Ibid, 95, 8627 (1973)

(B) 低磁場コンタクトシフトの立体構造依存性

1) L-メントールのO-Hに対してジグザグ経路上にあるH_{3ax}プロトンは図1に示す様に他のプロトンよりも大きな低磁場シフトを示している。これはDTBNの誘起する木素1s軌道上の電子スピン密度が結合を通して平面ジグザグ位置の木素1s軌道に伝達されやすく、フェルミコンタクト相互作用の寄与が支配的であるとされている。'H-H'スピンカップリングの「W字則」に対応する機構をもつものと考えられる。同様にニコロヘキサノール誘導体、アダマントノール、ピペリジン、α-ナフトール、インドール、フェノール誘導体、アリルアルコールなどにも「W字則」に対応した特徴的な低磁場コンタクトシフトがみられる。これは図2に示した。

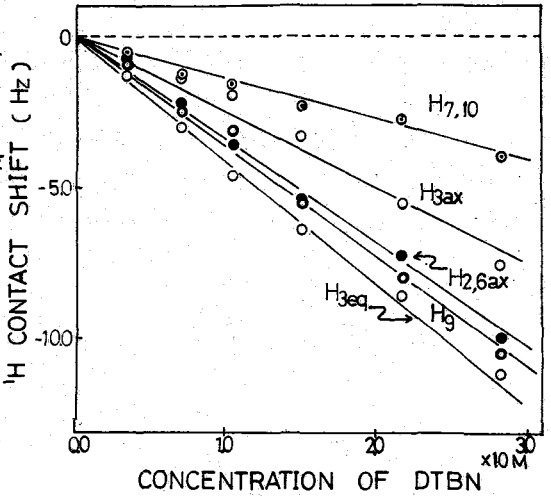


図1. L-メントールの¹Hコンタクトシフト

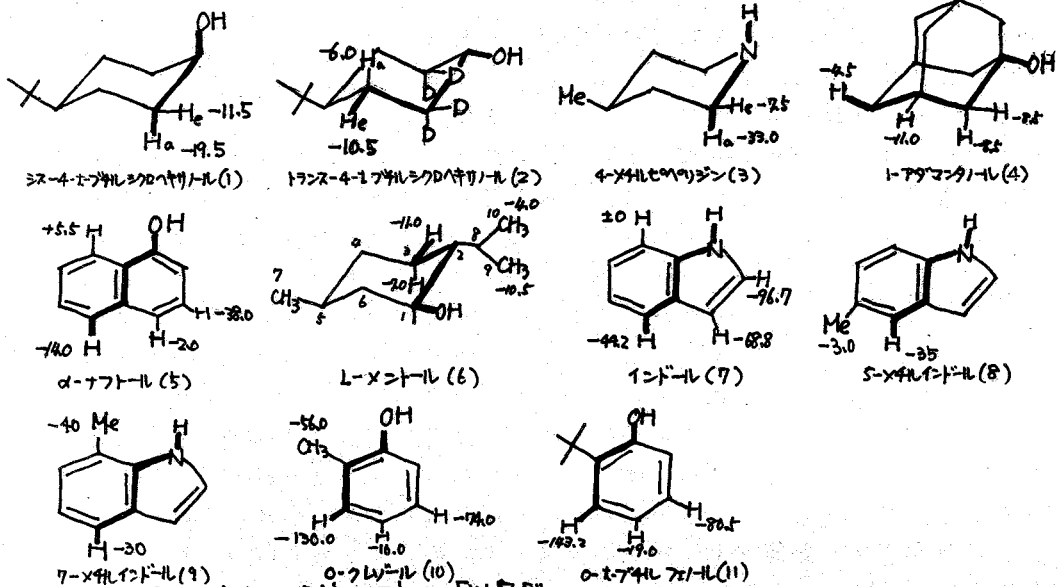
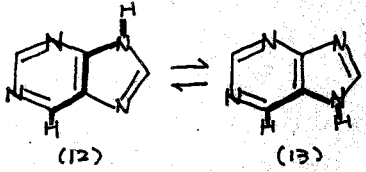


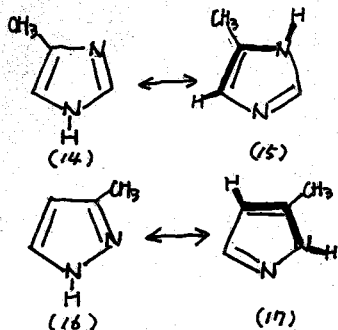
図2. ¹Hコンタクトシフトと「W字則」

2) これらの立体特徴的な低磁場コンタクトシフトの一つの応用としてプリンの変異性問題 (12) ↔ (13) がある。一般には(12)が支配的であると考られているが、



結晶状態では(13)の形であるという報告もあり得る議論の余地がある所である。今回のDTBNによるH₆プロトンの特徴的な低磁場シフトはインドール(7)のH₄プロトンの低磁場コンタクトシ

フトと対応し、(12)の形のジグザグ結路を介したものと考えられる。もし(13)の形であればインドールのH₇プロトンのシフトと対応してプリン⁶のH₆はシフトしないと予想されるのに実際には大きな低磁場シフトを示している。この様にDTBNによる低磁場コンタクトシフトは、溶液中で(12)の形が存在するという証拠を互変異性問題に関して与えることができるものと考えられる。同じ様にして、4-(σ -5)-メチルイミ



ダゾール ((14) \leftrightarrow (15)), 3-(σ -5)-メチルピラゾールにおけるも知見を得ることができよう。

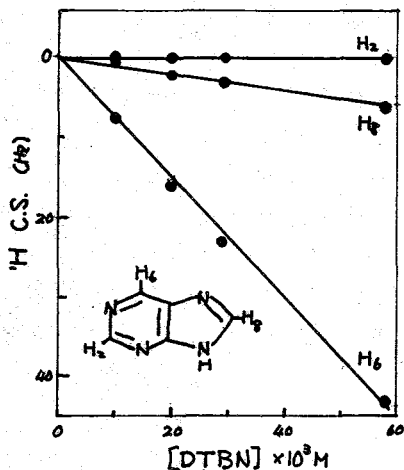
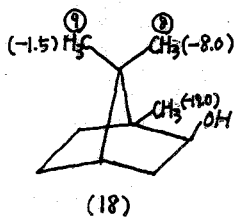


図3 プリンの¹Hコンタクトシフト

(C) DTBNによる擬コンタクトシフト

擬コンタクトシフトが生ずるには常磁性金属錯体の場合の様にg値の異方性が必要となる。しかしX-H...DTBNの木素結合部に距離的に極めて近くに位置したC-Hプロトンでは、DTBNの様なわずかなg値の異方性でも、これによる擬コンタクトシフトが観測される得ることが明らかになった。

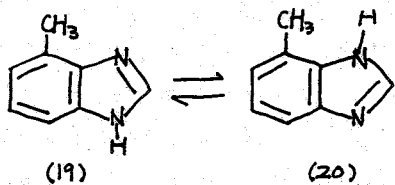
L-メントール(6)のH₉がH₁₀より低磁場シフトを示すのは σ -typeの木素結合による擬コンタクトシフトのせいであろう。同じ様に、イソボルネオール(18)におけるH₈はH₉よりも大きな低磁場シフトを示した。



7-メチルインドール(9)におけるCH₃は、5-メチルインドール(8)のCH₃に比べて低磁場シフトが著しく大きいことより、これも擬コンタクトシフトであろう(図4)。その他に、 σ -クレゾール(10)のCH₃も ρ -クレゾールのCH₃に比べてはなほ大きい低磁場シフトを示すことより、擬コンタクトシフトの影響があると考えられる。

7-メチルインドールにおいて、McConnell, Robertson⁴⁾式より得た σ -type木素結合における計算値と実測値がオーダ-的に合っていることから擬コンタクトシフトであることが支持される。

この擬コンタクトシフトの応用としては6-メチルプリン⁶の互変異性問題がある。



もし(20)の形であればDTBNによるシフトは7-メチルインドールと同じ様にCH₃は低磁場擬コンタクトシフトを示すことが予想されるが、実際には6-メチルプリン⁶のCH₃は小さな高磁場シフトを示した。それ故、(20)よりも(19)の形の存在が示唆される。

(D) ^{13}C コンタクトシフトによる
知見

1) ズグザグ経路におけるスピ
ン伝達

飽和系化合物においてはズグザ
グ経路上の炭素に誘起されるスピ
ン密度は交互に符号が交替しなが
ら、絶対値の大きさは減衰してい
ることが明らかになった。今、「W
字則」のズグザグ経路を通してス

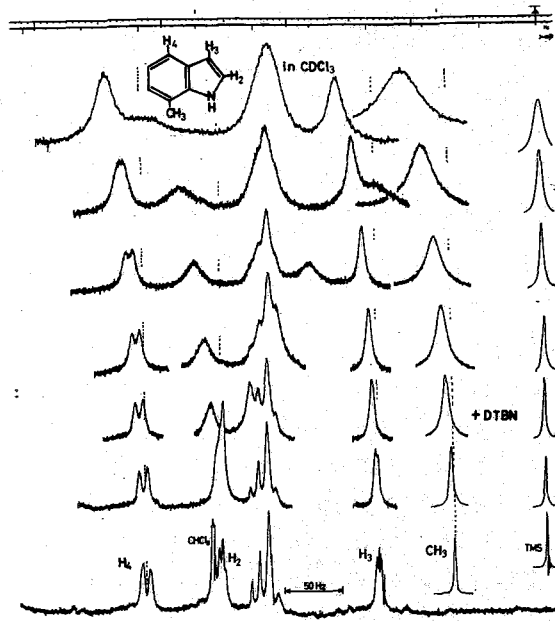
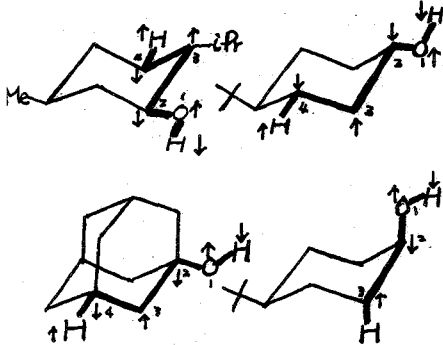
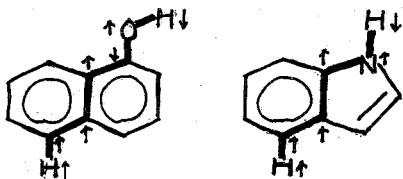


図4 7-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタンの ^{13}C コンタクトシフト

ピン密度が伝達する系においてスピ
ン密度の符号
 $\pm\text{OH}$, NH のプロトンからつれて行くと、常に
真正真正真正となっている。これは non-planar zigzag 構造において、のラジカル
モデルに対する INDO 法のスピ
ン密度計算と同じ傾向がある。一方不飽和系では



planar-zigzag 構造において 1-3 相互作用に
よる (through-space) スピン分極による 4 位炭
素へのスピ
ン分布が重要となってくるので
必ずしも
符号の反
転は起ら

ない。即ち立体構造依存性の低磁場コンタクトシ
フトは ^1H スピン-スピン結合における W 字則と同
様スピ
ン分極機構による電
子スピ
ンに基づくものと
考えられる。インドールにおいては窒素孤立電子
対が sp^2 混成であるからスピ
ン非局在化機構 (SD)
によって炭素上に正のスピ
ン密度が分布したと考
えられる。

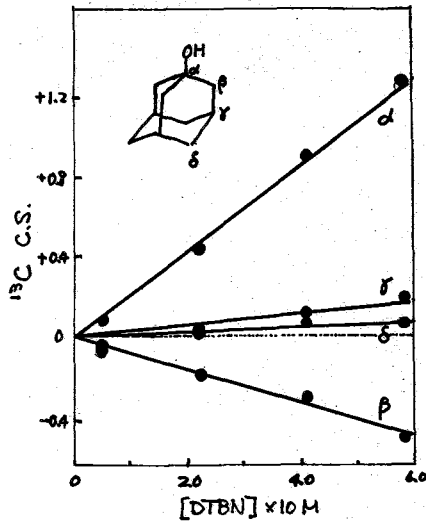


図5 7-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタンの ^{13}C コンタクトシフト

- 3) 森島 S J.A.C.S. 94, 4812 (1972)
- 4) H.M. McConnell S. J. Chem. Phys., 29 (1958)
- 5) R. Bruere S. Bull. Soc. Chim. Fr., 203 (1965)
- 6) 森島 S. Chem. Phys. Lett., 9, 143, 203 (1971)

3A02 安定有機ラジカルのNMRにおけるスピンプローブとしての利用

(Ⅳ) 糖類への応用

(京大工, 島根大農*) 森島績, 〇富嶋公明, 犬伏俊郎
松井佳久*

[序] 演者はこれまでに、ニ・三の安定有機ラジカルと種々の有機分子、生体関連分子との相互作用によって誘起される ^1H , ^{13}C コンタクトシフト並びに緩和現象を追究し、これらラジカルとの水素結合、電荷移動相互作用に基づくことを明らかにしてきた。さらにこれらの現象が有機分子に生体分子の分子構造(立体構造)や、水素結合の有無、位置、様式、強さなどについて、極めて有用な知見を与えることなどを示してきた。特に生体分子系への応用については、オリゴペプチドにおける $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ 分子内水素結合の検出、また核酸塩基モデル分子における相補的塩基対における水素結合の有無、強さに関して、ニトロキシドラジカルによる NH プロトンシグナルの緩和現象が極めて鋭敏かつ有用であることなどが明らかにされてきた。これらの現象は何れも $\text{M}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ なる水素結合に由来するものであり、従って水素結合に関与する現象を探索するのに極めて有効である。本研究ではこれらの観点より、分子内に多くの水酸基を有する糖類に対して上述の安定有機ラジカルによるシフト並びに緩和現象を応用し、特に OH 基の関与する立体構造(ax, eq)や分子間相互作用などについての知見を得ることを試みた。さて、カラゲナンなどの多糖類は、ゲル化する性質を持ち、ランダムコイル状から、二重らせん凝集を経て完全な三次構造を作り出すことが判っている。またDゲルコピラノース残基を持つ1-4結合多糖において、グリコシド結合配向がaxであれば、アミロースでエネルギー源とし、eqならばセルロースとして用をなし、それぞれに合った分解酵素も存在することなどから、多糖の分子立体配座の決定は極めて重要である。特にニコロデキストリンは包接化による物理的変性(増溶解作用、増ヤシ光作用)のラセミ分割、①合成、酸化加水分解反応での触媒作用があり、構造上興味があるところである。多糖の糖残基組成とその配列順序、ピラン、フラン構造やグリコシド結合位置などをふまえて、今回は、ニ・三の単糖類及びニコロデキストリンなどの多糖類にラジカルの応用を試みてみた。

[実験]

用いた安定有機ラジカルはDTBN (di-tertial butyl nitroxide radical), DANO (di-para-nitrophenyl nitroxide radical $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$)で、R. Briere²⁾等や K. H. Meyere 等の方法で合成、精製した。β-CD (β-ニコロデキストリン) は倉成品を用い、それ以外は市販品をそのまま用いた。NMRの測定は ^1H NMRの方は Varian 社の HR-220 分光器を用い、 ^{13}C NMRの方は日本電子社 PS 100 NMR 分光器、PFT-100 FT ユニツト JEC-100 スペクトラムコンピュータを用い、プロトン完全デカップル方式で使った。測定試料の溶媒には $\text{DMSO}-d_6$ を使って、内部基準は ^1H NMR では TMS、 ^{13}C NMR では C_6H_6 を使用した。

1) 森島 S. J. Amer. Chem. Soc. 93, 2048 (1971) (ibid., 94, 4812 (1972), ibid., 94, 6555 (1972))

2) R. Briere S. Bull. Soc. chim. Fr., 273 (1965)

3) New, D. A. Biochem. J. 126, 257 (1972)

[結果と考察]

表1. DTBNによる糖のNMRコンタクトシフト

(A) ¹H NMRにおける知見

1) DTBNによるNMRコンタクトシフト:

種々の糖についてのDTBNによるNMRのコンタクトシフトの結果を表1に示した。一般にシクロヘキサノール系のOH基のつけ根のプロトンは大きな低磁場シフトを示すが糖ではGHに限って言えばβ-glucose, α-manno-

se, α-maltoseで低磁場シフトを示すにすぎない。OH, O₂H, O₃Hプロトンは他のプロトンに比べて大きな低磁場シフトを示しており、DTBNに対する水素結合能が、側鎖のOH基の方が著しく大きいことを示している。

またmaltoseのグリコシド結合部に隣接したO₂H及びO₃Hが他のO₂H, O₃Hと比べて高磁場シフトが小さい。これはO₂HあるいはO₃Hのプロトンが糖のエーテル結合の酸素と図2で示されるような、分子内水素結合を作るためにO-H...DTBNなる水素結合形成が除外されるためである。

2) DTBNによる線中の広がり:

Ameyloseとβ-CDにおいて、単糖類には見られないグロートリングの特異的な差が得られた。(図1, 図3, 図4.)

特にO₆Hのグロートリングが著しいが、これは単に、一級アルコールと二級アルコールの差だけに起因するものとは思われない。

アミロースのO₆Hは、β-CDほどではないが、単糖類等よりかなり大きな線中の広がりを示す。この三者の違いはそれぞれ

	Molecules	Shift 値 (Hz)					
		O ₁ H	C ₁ H	O ₂ H	O ₃ H	O ₄ H	O ₆ H
単糖類	α-(D)-glucose	+4.6	±0	+3.4	+2.3	+3.0	+5.7
	β-(D)-glucose	+2.8	-1.8	+3.1	+3.1	+3.1	+4.5
	α-(D)-galactose	+5.3	+1.0	+3.7	+1.6	+1.6	+9.0
	α-(D)-mannose	+4.9	-1.0	+3.5	+4.4	+5.3	+4.8
二糖類	α-(D)-maltose		-0.6	+2.5	+4.0	+4.0	+6.5
		+5.6	-1.0	+6.0	+2.4		+6.5
多糖類	α-Amylose		±0	+9.0	±0		+9.0
	β-Cyclodextrin		+14.0	+22.0	+14.0		+30.0
	β-Cyclodextrin ... ± Amyl Comp.		+6.0	+14.0	+3.0		+14.0

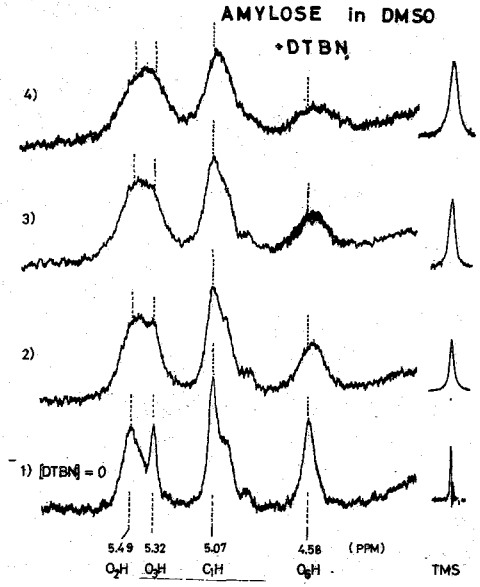


図1 Amyloseの線中の広がり

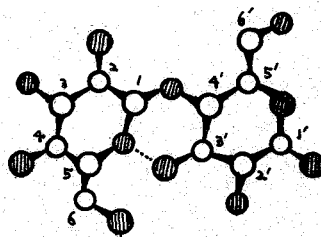


図2. maltoseの分子内水素結合
○: 炭素 ●: 酸素 (プロトン略)

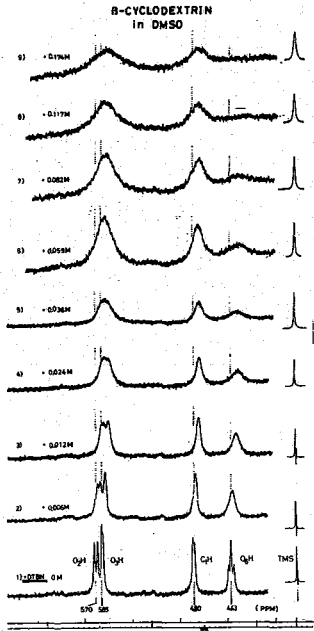


図4. β -CDの線中の広がり (DMSO 溶媒)

の立体構造の違いによるものと思われる。すなわち、 β -CDは図7で示されるように6-7 ÅのCavityを持った環状糖の構造が、がっちりとかまわっている。一方アミロースの方は中性溶液中では、ヘリックス構造であり、アルカリ性、または糖類濃度が増えるとランダムコイル構造へと変化する。

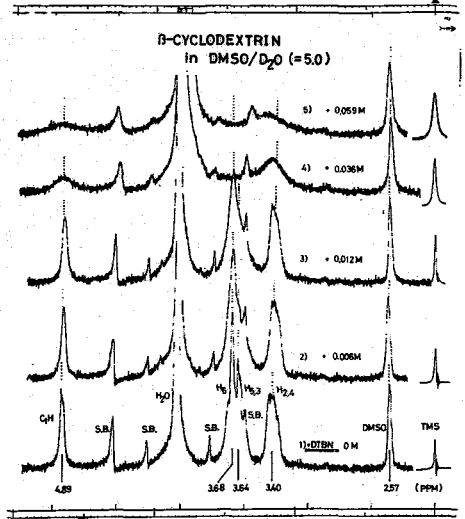


図3. β -CDの線中の広がり (DMSO/D₂O混合溶媒)

図3から、ピラノイド環のH₁, H₂, H₃, プロトンか他のプロトンに比べて β -CDにおいて、特異的にブロードリングがすることが判る。以上のように、DTBNラジカルによる¹H NMRコンタクトシフトと線中の広がり、糖における構造の違いを鋭敏に反映しており、分子内及び分子間水素結合問題を含めて、その知見を与える。

[B] ¹³C NMRコンタクトシフトによる知見

¹H NMRでは主として、ラジカルによるブロードリング効果についてのべたが、ラジカルによる¹³Cコンタクトシフトは¹Hコンタクトシフト以上に電子スピンの密度をより鋭敏に反映するので、ここでは¹³Cコンタクトシフトについて議論してみよう。

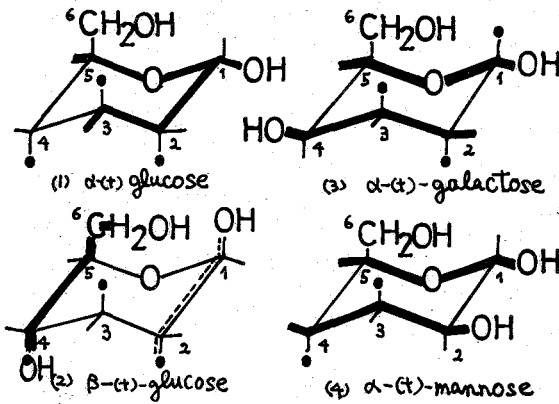


図5. 糖におけるzig-zag path

glucoseの場合、 α 型はC₃, β 型はC₂が一番大きな高磁場コンタクトシフトしている。同様にmannoseではC₄が、galactoseではC₂が大きな高磁場コンタクトシフトを示している。二糖類のmaltose(図2)はC₂, C₃が大きく高磁場シフトしている。またC₂とC₃を比較すれば、O₁Hからzig-zag経路を経ているC₃の方がシフトは大きい。

これはPMRのOHとOHの高磁場コンタクトシフトが他のプロトンに比べて小さいことと対応して、分子内水素結合の知見を与える。また前報で述べた「W字則」が糖の¹³Cコンタクトシフトに応用でき(図5)、OH基の配向問題に大きな知見を与える。β-D-glucoseの場合(図6)、OHの配向(ax. or eq.)で¹³Cコンタクトシフトに差が生じるのは、OHからzig-zag経路に求める炭素が存在する時(図5での④にあたり)とそうでない時(β型)があるからである。すなわちα型でC₃, C₅が大きな高磁場コンタクトシフトを示すのはOHから直接伝わりてくるコンタクトシフトと「W字則」に従って生じたコンタクトシフトが重なってくるからである。

またOHのつけ根の炭素CはOHの配向がaxialになる方がequatorialになる時より高磁場コンタクトシフトを与えることも明らかになった。(図6)同様なことが他の糖でもしめされ、OHの配向を決定する上でこれは有用な方法であると考えられる。その他側鎖のC₆炭素は、常に他の炭素より小さな高磁場コンタクトシフトを示し、PMRで得られたOHの大きな高磁場コンタクトシフトと対応しない。しかし、これはエタノールにおけるメチレン炭素の低磁場コンタクトシフトと同様な低磁場シフトがC₆にも生じ、OHからの「W字則」による高磁場コンタクトシフトと相殺して、小さな高磁場シフトとしてあらわれたと考えられる。

以上、単糖類等の簡単な化合物で「W字則」が適用され、OH基の配向の決定など構造解析にも利用されうるものと考えられる。β-CDのDTBNによるコンタクトシフト図7に示しておいたが、これについては、討論会にて述べる予定である。

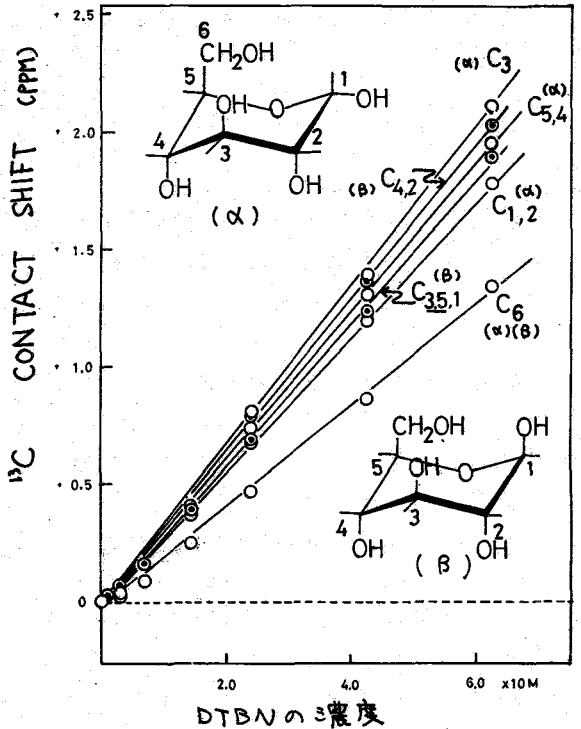


図6. glucoseのDTBNによるコンタクトシフト

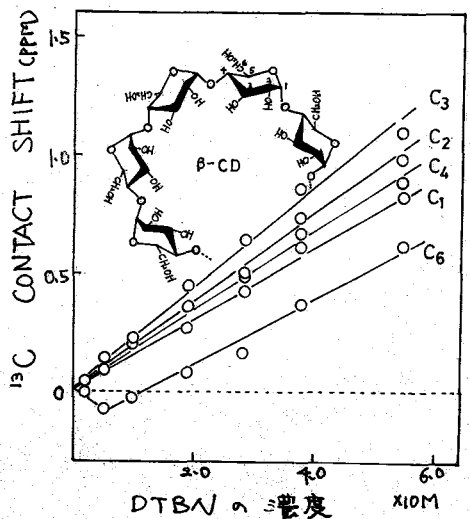


図7. β-CDのDTBNによるコンタクトシフト

3A03 ^{19}F -NMRによる酵素-基質相互作用に関する基礎的研究

○曾良達生 坪井正道 (東大・薬)

阿久津秀雄 京極好正 (阪大・蛋白研)

1. はじめに

酵素タンパク質の機能を解明する上で、酵素とその基質との相互作用様式の研究は、重要な位置をしめると考えられる。結晶状態でのX線構造解析法と比し、溶液中での研究法は、現在のところ決定的なものはないと思われるが、NMR法は非常に有望な手法であることが、多くの研究で実証されつつある。

従々も、酵素-基質相互作用をNMR法により研究することを目的として、以下に述べるような理由から、Ribonuclease Aとその基質類似体である、5-Fluorouridineとの相互作用系をモデルとしてえらび、 ^{19}F -NMRにより相互作用に関する基礎的な研究を行った。

(a) Ribonuclease Aを用いた理由

Ribonuclease Aは、Lysozymeとならんで、もっとも良く研究されている酵素タンパク質であり、NMR法から得られる情報と、他の物理化学的手法から得られた情報との比較がつきやすいことと同時に、タンパク質と核酸との特異的な相互作用に関する知見が得られる可能性のあること。

(b) ^{19}F -NMRを用いた理由

(i) ^{19}F 核をProbeとして用いることにより、 ^1H -NMRの場合のようにタンパク質分子のシグナルに影響されることなく、 ^{19}F 核のまわりの局所的な環境変化をとらえられる可能性のあること。

(ii) ^{19}F 核は、比較的測定しやすい核であり、かつまた大きな化学シフトが期待されるので、鋭敏なProbeとなること。

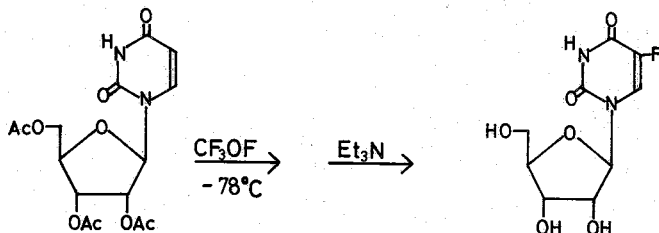
(iii) 溶媒として重水を用いる必要がないので、水溶液中の実験のデザインが楽なこと。

2. 実験

(a) 試料

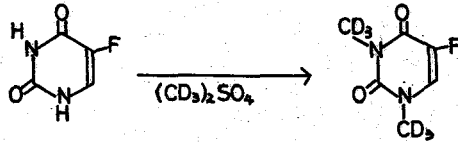
(i) Ribonuclease A 市販の5回結晶品を、Taborskyの方法により、CM-Celuloseカラムクロマトグラフィーを用いて精製後、Sephadex G-25で脱塩、凍結乾燥したものを試料とした。

(ii) 5-Fluorouridine M.J. Robinsらにより、新たに開発された、ピリミジン環5位の直接的フッ素化の方法にしたがい、下記の反応図式により合成した。



iii) 1,3-Dimethyl-5-Fluorouracil (d₆)

5-Fluorouracil を原料として、Dimethyl sulfate (d₆) を用いて、メチル化を行った。



(b)測定

¹⁹F-NMR の測定には、日本電子製 PS-100 型器を用い、大部分の測定を FT 法にて行った。共鳴周波数は、94.1 MHz である。磁場-周波数ロックは、同軸キセピラリ中に封入した、(CD₃)₂CO の重水素シグナルによるが、その共鳴周波数は、15.36 MHz である。測定温度は、25℃ である。

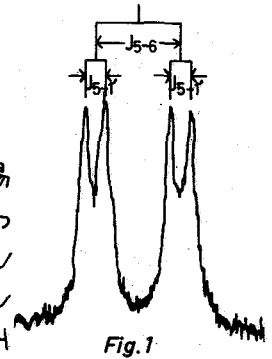
pH の測定には、微小電極を用い、室温 22℃ で行った。また、pH を変化させるには、1N, 0.1N の HCl および NaOH を用いて pH を調節した。

溶媒には、0.2 M NaCl 水溶液を用い、pH を一定に保つ必要のある場合にも、緩衝液は特に用いなかった。

3. 結果

(i) 5-Fluorouridine の ¹⁹F-NMR スペクトル

5-Fluorouridine は、Trifluoro acetic acid (TFA) の高磁場側、87.1 ppm (pH 5.0) に doublet of doublet の構造をもつ ¹⁹F-NMR スペクトルを与える。(Fig. 1) スピン-スピン結合定数は、1.6 Hz, 6.5 Hz であり、これらのスピン-スピン結合が、リボースの 1' 位の ¹H 核、およびピリミジン環 6 位の ¹H 核とによることは、¹H-NMR およびヘテロスピンドカップリングにより確認された。



NMR による、Titration を行ったところ、酸性側からアルカリ性側に pH を変化させると、シグナルは、約 240 Hz、低磁場側に pH とともに変化し、これから求めた pK_a は 7.5 であった。このことから、ピリミジン環 5 位の ¹⁹F 核の化学シフトは、ピリミジン環 3 位の N の状態を鋭敏に反映するものと考えられ、N(3)-H の関与する、相互作用をしらべるのに有効であることが示唆された。

また、5-Fluorouridine 自身の濃度変化による、顕著な化学シフトの変化は、pH 5.0, 0.2 M NaCl 水溶液中では、0.013 M から 0.2 M の範囲で認められなかった。

リボースの 1' 位の ¹H 核とのスピン-スピン結合定数の値は、5-Fluorouridine より合成した、2,3'-isopropylidene-5-Fluorouridine を、(CD₃)₂CO を溶媒として、温度変化の実験を行ったが、-50℃ ~ +25℃ の範囲で変化しなかった。

180°-7-90° パルス配列による、PRFT 法を用いても求めた、5-Fluorouridine のスピン-格子緩和時間 (T₁) は、約 3.4 秒である。

(ii) 1,3-Dimethyl-5-Fluorouracil の ¹⁹F-NMR スペクトル

1,3-Dimethyl-5-Fluorouracil は、5-Fluorouridine の高磁場側

1.36 ppm に、doublet の ^{19}F -NMR スペクトルを与える。6位の ^1H 核との、スピン-スピン結合定数は、5.6 Hz である。

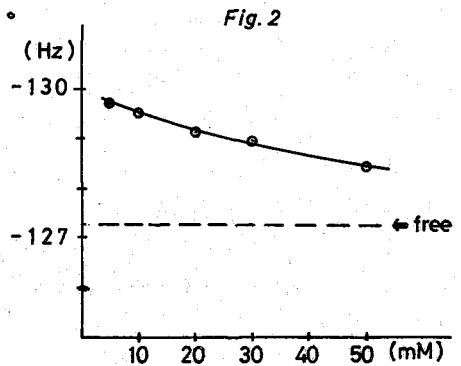
化学構造式から予想されるように、pH の変化による、化学シフトの変化はないが、濃度変化により若干の変化を示した。

iii) Ribonuclease A と 5-Fluorouridine との相互作用

5-Fluorouridine は、N(3)-H の pKa が 7.5 と他の Uridine 5 置換体と比較して、著しく低いため、pH が 6.0 ~ 8.5 の範囲では、pH の測定誤差が、大きく化学シフトの値に反映されてしまう。そのため、今回の実験では、出来るかぎり信頼性あるデータを得る目的で、pH 5.50 で相互作用に関する情報を、化学シフトからもとめることを試みた。実験は、Ribonuclease A、および内部基準として用いた、1,3-Dimethyl-5-Fluorouracil (dc) の濃度を一定に保ち、5-Fluorouridine の濃度を変化するという方法によった。

Fig. 2 がその結果である。

たて軸は、内部基準シグナルよりの化学シフトであり、横軸は、5-Fluorouridine の濃度である。また、矢印で free としたのは、酵素の存在しないときの、5-Fluorouridine の化学シフトであり、濃度により変化しない。Ribonuclease A の濃度は、1.35 mM である。



この実験結果の解析は、Ribonuclease A と 5-Fluorouridine が、1:1 の複合体を形成するという仮定のもとに、下記のようになされる。



$$\delta_{\text{obs}} = \left(\frac{[EI]}{[I_0]} \right) \cdot \Delta + \delta_{\text{free}}$$

$$\frac{1}{\delta} \approx \left(\frac{[I_0]}{E_0} \right) \cdot \frac{1}{\Delta} + \frac{K_D}{\Delta \cdot E_0} \quad (\delta \ll \Delta) \quad \delta = \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{free}}$$

ここに、 K_D は Dissociation Const.、 Δ は複合体を形成したときの化学シフトの変化量、 E_0 、 I_0 は、それぞれ、酵素とリガンドの初期濃度である。

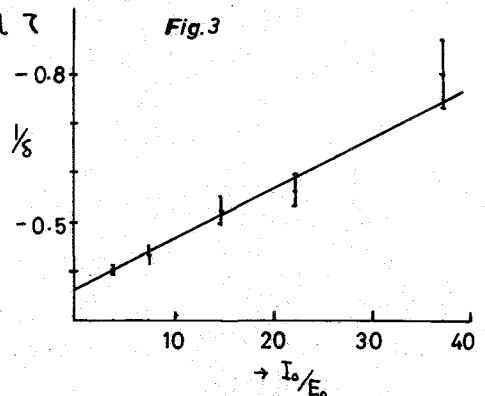
最後の式から明らかのように $1/\delta$ を I_0/E_0 に対して

プロットすれば、直線が得られ、その傾きから Δ が、切片からは K_D がとめられる。

そのような、プロットをしたのが、Fig. 3

であり、これから $\Delta = -100 \text{ Hz}$ 、

$K_D = 49 \text{ mM}$ ととめられた。



4. 考察

酵素タンパク質と相互作用する、低分子リガンドを Probe として、溶液中での相互作用様式を NMR によりもとめるため、モデル系として、Ribonuclease A, 5-Fluorouridine の系をえらび、 ^{19}F -NMR により、基礎的研究を行ったが、信頼出来るデータを化学シフトの測定から得るためには、次のような点が重要と考えられる。

- ・稀薄物質についての測定を余儀なくされるので、積算はぜひとも必要であり、その点 FT 法は、すぐれていると思われた。

- ・pH により、化学シフトが変化するような条件下での測定では、pH の誤差が、化学シフトの誤差に大きく反映されてしまうので、NMR 測定前後での pH の測定は是非必要である。

- ・酵素ヤリガンドとの相互作用のない適当な内部基準物質をうること。

(東大理) 藤原鎮男、○石塚英弘、札野新太郎*

1. はじめに

アミノ酸には三種類の回転異性体が存在することが知られており、各回転異性体がそれぞれ異なった解離定数を示すと考えられる。一方、核磁気共鳴法(NMR)はアミノ酸の解離定数を求める上で有用な手段として用いられているが、¹⁻²⁾ これまで報告されている解離定数は分子全体としての値であり、それは回転異性体の各解離定数の重み付平均値に相当する値であって回転異性体の個々の解離定数の算出に関する報告は見られない。回転異性体のそれぞれの解離定数を求めることは、アミノ酸の各異性体の安定性の議論だけでなく、分子の化学的性質を考える上でも重要であるとの考えの下に、NMRデータからアミノ酸の回転異性体の各解離定数を算出する方法を検討し、数種のアミノ酸についてそれぞれの値を求めると共に分子構造との関連性について考察した。

2. 実験

NMRスペクトル測定に使用した装置は日本電子製PS-100、100 Hz NMRスペクトロメータである。検討したアミノ酸はL-アスパラギン酸(L-Asp)、L-セリン(L-Ser)、L-ヒスチジン(L-His)、L-フェニルアラニン(L-Phe)、およびL-システイン(L-CysH)の5種類であり、市販品をそのまま使用した。さらに、アスパラギン酸の場合、酸性領域においては2つのβ-プロトンの化学シフトの差が小さく、各々のスピンの結合定数が求まらないので、β-プロトンのうち1つを重水素化した試料(Asp[±]d₁)のスペクトルを測定して得られた知見をも合わせて、個々の結合定数を算出した。化学シフトの内部標準としては塩化テトラメチルアンモニウムを用いた。スペクトルの測定は室温(25°C)で行った。

3. 結果と考察

アミノ酸の回転異性体の解離平衡はFig. 1のように表わすことができる。

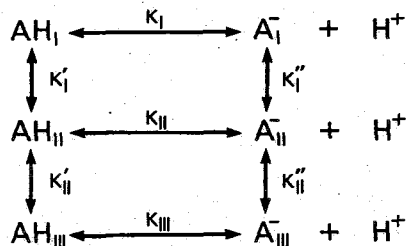


Fig. 1 Dissociation equilibria of rotational isomers

ここで、 K_I 、 K_{II} および K_{III} はFig. 2に示されている3種類の回転異性体I、IIおよびIIIの各解離定数であり、 K' および K'' はそれぞれAH型およびA⁻型異性体の平衡定数を示しそれぞれ次式によって表わされる。

*) 花王石鹸(株) 産業科学研究所

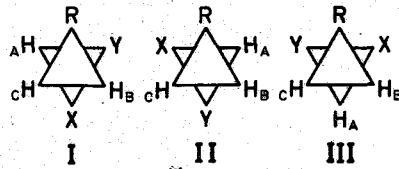


Fig. 2 The three rotational isomers of amino acids. X and Y are the amino and carboxyl groups, respectively. R is the hydroxyl group for serine, the carboxyl group for aspartic acid, the imidazolyl group for histidine, the phenyl group for phenylalanine and the sulfhydryl group for cysteine.

$$K_I = \frac{[A_I^-][H^+]}{[AH_I]} \dots (1)$$

$$K_{II} = \frac{[A_{II}^-][H^+]}{[AH_{II}]} \dots (2)$$

$$K_{III} = \frac{[A_{III}^-][H^+]}{[AH_{III}]} \dots (3)$$

$$K'_I = \frac{[AH_{II}]}{[AH_I]} \dots (4)$$

$$K'_{II} = \frac{[AH_{III}]}{[AH_{II}]} \dots (5)$$

$$K''_I = \frac{[A_{II}^-]}{[A_I^-]} \dots (6)$$

$$K''_{II} = \frac{[A_{III}^-]}{[A_{II}^-]} \dots (7)$$

また分子全体としての解離定数、Kd は、

$$Kd = \frac{([A_I^-] + [A_{II}^-] + [A_{III}^-])[H^+]}{[AH_I] + [AH_{II}] + [AH_{III}]} \dots (8)$$

で表わされる。これらの式から各回転異性体の各々の解離定数は次式のように Kd, K および K' を含む式によって表わすことができる：

$$K_I = \frac{(1 + K'_I + K'_I \cdot K''_{II})}{(1 + K''_I + K''_I \cdot K''_{II})} Kd \dots (9), \quad K_{II} = \frac{(1/(K'_I) + 1 + K'_{II})}{(1/(K''_I) + 1 + K''_{II})} Kd \dots (10)$$

$$K_{III} = \frac{(1/(K'_I \cdot K'_{II}) + 1/(K''_{II}) + 1)}{(1/(K''_I \cdot K''_{II}) + 1/(K''_{II}) + 1)} Kd \dots (11)$$

また K' および K'' はそれぞれ AH 型又は A⁻ 型の異性体のみが存在する pH 領域における各異性体存在確率, P_I, から算出し得る。各存在確率は、NMR スペクトルから得られるスピン結合定数 J_{AB}, J_{AC} を用いることによって次式から算出した。³⁾

$$P_I = (J_{AB} - J_g) / (J_t - J_g) \dots (12)$$

$$P_{II} = (J_{AC} - J_g) / (J_t - J_g) \dots (13)$$

$$P_I + P_{II} + P_{III} = 1 \dots (14)$$

ここで J_t, J_g はおのおの trans および gauche 位置にあるプロトン間のスピン結合定数であり α-アミノ酸の場合、J_t = 13.6, J_g = 2.6 Hz である。³⁾

Table I はアミノ酸の化学シフトの pH 滴定曲線において平坦部を示す pH 領域 (即ち AH 型又は A⁻ 型のみが存在する pH 領域) において得られた各回転異性体の存在確率を示す。また、

Table I The vicinal spin coupling constants and the fractional weights of the three rotational isomers at the extreme range of pH

	pH	J_{AB}	J_{AC}	P_I	P_{II}	P_{III}
L-Ser	13.9	4.2	6.1	0.15	0.32	0.54
	5.0	3.8	5.4	0.11	0.26	0.64
	3M HCl	3.4	4.4	0.07	0.16	0.76
L-Asp	12.2	3.6	9.9	0.09	0.67	0.25
	8.6	3.6	8.8	0.09	0.56	0.35
	3.2	4.2	7.4	0.15	0.44	0.42
	2M DCl	4.4	6.1	0.16	0.32	0.52
L-His	11.7	5.2	7.8	0.24	0.47	0.30
	7.7	4.6	8.2	0.18	0.51	0.31
L-Phe	2M NaOH	5.5	7.6	0.27	0.46	0.28
	5.8	5.2	8.0	0.24	0.50	0.27
	2M HCl	5.9	7.0	0.30	0.40	0.30
L-CysH	2M NaOH	3.6	9.1	0.09	0.59	0.32
	9.7	4.4	7.7	0.16	0.46	0.37
	5.6	6.0	3.9	0.31	0.12	0.58

* The accuracy in fractional weight is within ± 0.02 .

Table II Difference of pK value of each rotational isomer from bulk pK value.

		ΔpK_I	ΔpK_{II}	ΔpK_{III}
L-Ser	COOH-COO ⁻	-0.18	-0.19	0.08
	NH ₃ ⁺ -NH ₂	-0.12	-0.09	0.08
L-Asp	α COOH-COO ⁻	0.05	-0.14	0.09
	β COOH-COO ⁻	0.21	-0.11	0.09
	NH ₃ ⁺ -NH ₂	0.01	-0.07	0.15
L-His	NH ₃ ⁺ -NH ₂	-0.12	0.04	0.02
L-Phe	COOH-COO ⁻	0.05	-0.09	0.06
	NH ₃ ⁺ -NH ₂	-0.06	0.03	-0.01
L-CysH	SH-S ⁻	0.27	-0.59	0.25
	NH ₃ ⁺ -NH ₂	0.28	-0.10	0.07

* The accuracy in ΔpK is dependent on that in the fractional weight and varies for the value in Table II between ± 0.05 and 0.02.

この値を用いて回転異性体の各々のpK値を算出し、分子全体としてのpK値との差 ΔpK を求めた結果をTable IIに示す。Table IIにおいて負の符号は回転異性体のpK値が分子全体としてのpKより小さいことを表わしている。Table I, IIから明らかなように、分子が解離するにつれて、ある一つの回転異性体の存在確率が増加する場合 ($\Delta p_i / \Delta pH > 0$) には、 ΔpK_i の符号は負となっている。このことはAH型におけるよりもA⁻型の方がより安定となる回転異性体の解離定数は、分子全体の解離定数より大きいことを示している。

たとえば、L-アスパラギン酸の場合、強酸性領域においてはIII型が最も多いが、これはアミノ基はNH₃⁺、両カルボキシル基はCOOHとなっていて、すべての極性基が一方に集まった構造を取る異性体IIIが分子内水素結合形成のため最も安定であるためと考えられる。次にpH 3.2付近においては、解離した α -カルボキシレートイオンが、 β -カルボキシル基とgauche位置にある異性体IおよびIIIは電気的反撥により、その存在確率が低下する。両基がtransにあり反撥の少ない異性体IIは逆に存在量が増加する。実際に異性体I, IIIのpKは分子全体のpKより大きく解離が遅れ、逆にpK_{II}は小さく、解離が早くなっている。さらに β -カルボキシル基も解離しているpH 8.6付近では、両カルボキシレートイオンがtrans位置にある異性体IIが最も安定なためさらに存在確率が増加し、他の二者は減少している。また異性体IIIとIにおいては、前者はCOOH⁻とNH₃⁺間の静電的引力のため後者より安定化されている。しかしアルカリ領域 (pH 12) においては、異性体IIIの安定化は、アミノ基の解離により減少するため、その存在確率も減少する ($\Delta p_{III} / \Delta pH < 0$)。事実、異性体IIIのpKは分子全体のpKより大きく他の二者に比べて解離は遅れる。

L-セリンの場合、酸性領域においては、分子内水素結合の形成のため異性体IIIが最も安定である。しかし、中性領域 (pH 5.0) においては異性体IIが-OH基とNH₃⁺基間の相互作用によって安定化され ($\Delta p_{II} / \Delta pH > 0$)、一方異性体IIIの存在割合は、-OH基と-COO⁻基との反撥によって減少する ($\Delta p_{III} / \Delta pH < 0$)。したがって、pK_{II}は分子全体のpKよりも小さく、逆にpK_{III}は大きい。

以上のように、アミノ酸のNMRスペクトルのスピン結合定数を測定することによって、回転異性体の各々の解離定数を算出することができた。また異性体の解離定数と分子の安定性の立場から見れば、解離によって安定化する異性体ほど、その異性体の解離定数は大きくなっていることが明らかになった。すなわち、アミノ酸の回転異性体の解離定数が大きいということは、解離による分子の安定化が大きいということであり、その結果として、存在確率が解離前に比べて増加する。

引用文献

- 1) F. Taddei and L. Pratt, J. Chem. Soc., 1553 (1964).
- 2) H. Ishizuka, Y. Yamamoto, Y. Arata, and S. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 468 (1973).
- 3) K.G.R. Pachler, Spectrochim. Acta, 20, 581 (1963).

3A05 脂環状化合物のC-13NMRに於ける全化学シフト値, $\sum \delta^{13}C_n$ の
立体配座依存性 一分子軌道法(MINDO/2)による考察一

国立がんセンター研. ○津田 充 脩
星 葉 大 市 川 紘

飽和炭化水素類のC-13化学シフトの理論的解釈は、Grant等及び米沢、森高等により系統的研究が行われている。Grant等は経験的に立体構造を考慮したMe置換基パラメーターを評価し、種々の飽和化合物のC-13化学シフトの帰属、並びに構造決定に有用性を示している。特にゴ-シ相互作用に起因する歪効果による高磁場シフトはSteric Shiftとして配座解析上価値の高いものであり、立体化学的に注目されている。一方、飽和炭化水素類のC-13化学シフトと炭素電子密度との対応性は、π電子系化合物ほど良好ではない。このことについて森高等はC-13化学シフトの常磁性項を評価するPopleの式に於いて、平均励起エネルギー値(ΔE)として10eVをSP³炭素に対して用いて計算する点に原因があると指摘しており、この平均励起エネルギーの立体構造依存性を考慮することにより、実験値とのより一致がみられるとしている。更に、岡田等はパラフィン類(C₂~C_n)のC-13化学シフトに於いて、次の様な興味のある概念を示唆している。即ち、分子が持つ全エネルギーはC-13化学シフトの式に類似したmonoatomicな項とdiatomicな項の和(E_{total} = E_A + \sum_{AB} AB)から成っている点に注目し、ある分子の炭素上のC-13化学シフトの総和($\sum \delta^{13}C_n$)と分子が持つ全エネルギー(彼等は生成熱ΔH_f)とを比較し、パラフィン類に関して次の様な結論をしている。①直鎖パラフィンに於いてはΔH_fと $\sum \delta^{13}C_n$ 間に直線関係が成立する。②異性体間では安定な化合物ほど $\sum \delta^{13}C_n$ (TMS)が一般に大きい。

著者等は上記②の結果に関して脂環状化合物の立体化学との関連に於いて興味を持ち、脂環状化合物の異性体内ゴ-シ相互作用数と $\sum \delta^{13}C_n$ との相関性について検討し、そこに一定の加減性が存在することを報告してきた。

実験値及び計算値 今回はMINDO/2分子軌道法によって求めた全エネルギー(TE)と $\sum \delta^{13}C_n$ との相関性を検討し、 $\sum \delta^{13}C_n$ と立体配座との関係を考察した。更にヘテロ環に対する適用性について検討した。表IにN-N-dimethyl piperidinium塩異性体[C₉H₁₇N⁺]の水溶液中に於ける $\sum \delta^{13}C_n$ (TMS)実験値、優位配座のゴ-シ相互作用数及び、MINDO/2法による全エネルギー値を示した。C-13化学シフトはTMSを基準とした。

表 I	安定形異性体						
$\sum \delta^{13}C_n$ (TMS) ppm	371.7	376.1	373.7	355.3	394.1	(390.1)	
ゴ-シ相互作用数	3Gc + 2Gr	3Gc + Gr	3Gc + Gr	4Gc + 2Gr	2Gc	2Gc + Gr	
全エネルギー(TE)	-61.1452	-61.1510	-61.1514	-61.1415	-61.1612	-61.1542	
	不安定形異性体						
$\sum \delta^{13}C_n$ (TMS) ppm	347.2	360.3	361.1	388.2	378.8	348.4	
ゴ-シ相互作用数	6Gc	5Gc(2ax)	5Gc	6Gc + Gr	skew boat	5Gc	
全エネルギー(TE)	-61.1379	-61.1439	-61.1438	-61.1344		-61.1391	

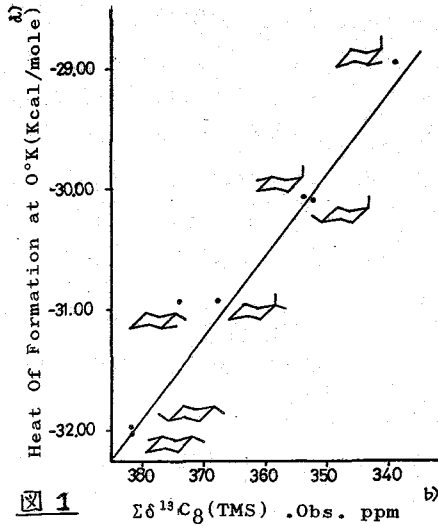


図 1

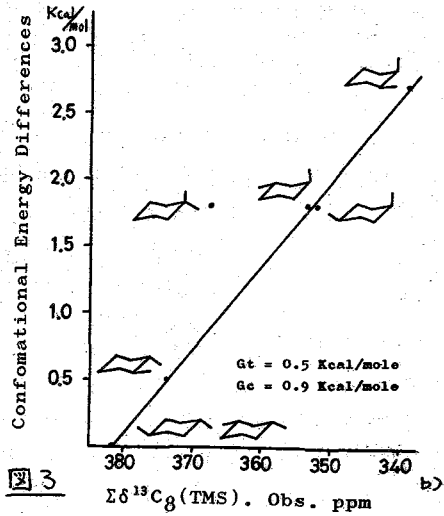


図 3

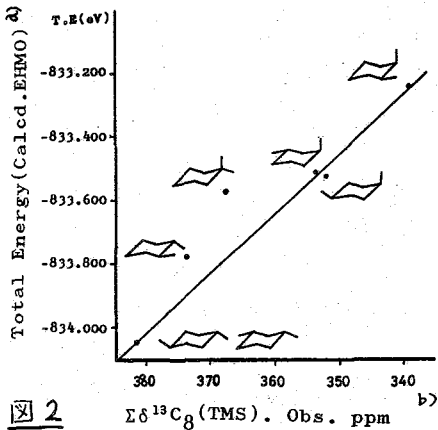


図 2

- a) R.Hoffmann: J.Chem.Phys., 39 1397(1963)
 b) D.K.Dalling and D.M.Grant:
 J.Am.Chem.Soc., 89 6612(1967)

結果及び考察



脂環状アルキル異性体に於ける $\Sigma \delta^{13}C_n$ の立体化学的意味について、次の三項目を検討し考察を示した。

- a. 実測生成熱 ΔH_f° 又は MO 計算による全エネルギー値との相関関係
- b. メチル置換基による異性体内ゴ-シ相互作用数及び、これに基づく経験的配座エネルギー差 (ΔE) との相関関係
- c. 含窒素(N) 異項環アルキル異性体への適用性

1) Dimethyl cyclohexane 異性体 [C₈]

図1-3は、各 dimethyl cyclohexane 異性体の全C-13化学シフト値 ($\Sigma \delta^{13}C_8$)^{b)} に対する生成熱 (ΔH_f° , 実測値^{a)}), 全エネルギー値 (E.H.M.O法^{a)}) 及びゴ-シ相互作用数から経験的に評価した配座エネルギー差 (ΔE) との相関関係を示したものである。生成熱の実測値に対しては構成炭素の級数組成 (C₁²C₂²C₃²C₄², C₁²C₂²C₃²C₄²) に依存することなく良好な直線関係のみられる。全エネルギー値との相関性は、構成炭素の級数組成が異なる異性体に対しては大きく直線からはずれる傾向が認められる (ex. 1,1-dimethyl cyclohexane)。これは計算精度によるものと考えられる。現在 dimethyl cyclohexane 異性体に対する全エネルギーを MINDO/2法により検討している。一方、図3はゴ-シ相互作用数から評価 ($G_t = 0.5$ Kcal/mole, $G_c = 0.9$ Kcal/mole) した配座エネルギー差 (ΔE)^{*} に対しては plot したものである。脂環状化合物に対しては、一般に用いられているブタンゴ-シ相互作用の値 (0.8 Kcal/mole) を見積り、この場合の配座間エネルギー差に対しては直線性は悪く、下図の様に G_c type と G_t type に対して異は

る大きさの立体相互作用 ($G_T > G_T$) を見比べるとわかる。 $\sum \delta^{13}C_9$ 実験値との良い直線関係が得られることを見いだした。同様の相関関係は trimethyl cyclohexane 異性体 ($C_1^2 C_2^3 C_3^4 C_4^5$) 間でも認められ、 G_T と G_C を区別するとわかる。良好な直線関係が得られる。岡田等がパラフィン類で示唆した異性体分子の安定性と全 $C-13$ 化学シフト値との相関性は、脂環状炭化水素異性体間でも一般に認められ、分子内ゴース相互作用の大きさと相関性を持つことから、配座解析上興味ある概念である。

ゴース相互作用	 G_T	 G_C
$\Delta \sum \delta^{13}C_9$ (TMS) ppm	-8.0	-14
ΔE (Kcal/mole)	0.5	0.9

* $\Delta E = E(C_T) - E(C_C)$
 $= 0.5 \times a + 0.9 \times b$ (Kcal/mole)
 $E(C_C)$: C_9 異性体の基準化合物の配座エネルギー。
 a : G_T 相互作用数. b : G_C 相互作用数

2) *N,N*-dimethyl-dimethyl piperidinium 塩異性体 [$C_9(N^+)$]

脂環状炭化水素異性体間でも認められ、全 $C-13$ 化学シフトと立体配座エネルギーとの相関性が一般にヘテロ原子を含む分子の異性体間でも成立するならば、 $\sum \delta^{13}C_n$ の持つ立体化学的有用性を更に増すことになる。 *N,N*-dimethyl-dimethyl piperidinium 塩異性体は12種類存在し、配座解析上、種々の特性を有しており、立体化学的に興味ある化合物である。図4はMINDO/2法によって算出した $C_9(N^+)$ 各異性体の全エネルギー値(対アニオンの寄与は無視して計算値)と $\sum \delta^{13}C_9(N^+)$ 実験値との相関性を示しており、良い直線性が認められる。一方、MINDO/2法は生成熱 (ΔH_f°) との対応が最も良い方法とされていることから、 $C_9(N^+)$ 異性体(11種)に対して水溶液中で実験された $\sum \delta^{13}C_9(N^+)$ の値は、本異性体間の生成熱の大きさと最も対応しているものと結論される。一方、ゴース相互作用数より評価した配座エネルギー差 (ΔE) に対しては、図5に見られる様は、 $G_T = 0.4$ Kcal/mole $G_C = 0.9$ Kcal/mole で見比べると、二つのtypeの直線関係が得られた。即ち、メチル置換基同志の *Anti trans* 配座を有する type (A) と、それを含む type (B) であり、その間に6~8 ppmの“ずれ”が認められる。

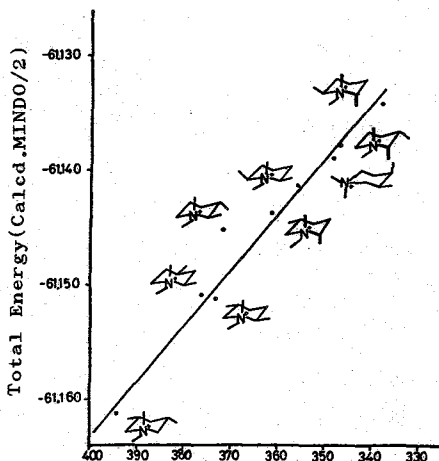


図4 $\Sigma \delta^{13}C_9$ (TMS). Obs. ppm

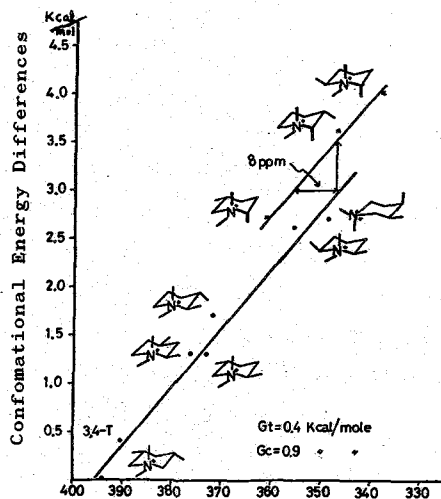


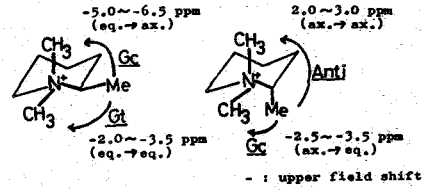
図5 $\Sigma \delta^{13}C_9$ (TMS). Obs. ppm

$$\sum \delta^{13}C_n N^+(A) = \sum \delta^{13}C_n N^+(B) + 8 \text{ ppm (TMS)}$$

この“ずれ”が *Anti trans* 配座の存在の有無に起因する = とは、*N,N*-dimethyl group の C-13 化学シフトに対する次の様な *Methyl* 置換基効果からも支持される。

この $\sum \delta^{13}C_n$ に対する *Anti trans* 配座による効果の原因は明確ではないが、全エネルギー値 (MINDO/2) と $\sum \delta^{13}C_n$ の良い直線性から *Anti trans* 結合を通しての安定化の寄与によるものではないかと考えられる (この点について更に分子軌道法による検討をおこなっている)。

g-METHYL SUBSTITUENT EFFECTS ON N-Me CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS



従って、メチル置換基による σ - π 相互作用のみを考慮して配座エネルギーを評価した場合、この *Anti trans* 結合による安定化の寄与 (ca. 0.4~0.5 Kcal/mole) が看過される為、図5の様に *Anti trans* 結合を有する配座 group (A) とこれを合する配座 group (B) が異なる直線関係が得られたのではないかと考えられる。*N*⁺ 原子の電荷密度の計算もこれを支持している。この様な *Anti trans* 結合による安定化の寄与は *alkyl cyclohexane* 類に対しては同様に適用されるものと考えられる。この *Anti trans* 相互作用に基づき $\sum \delta^{13}C_n$ への効果、並びに全エネルギーの安定化への寄与については、今後、更に多くの例で確認する予定である。*alkyl cyclohexane* 類に於いて、構成炭素の級数組成 ($C_1^1, C_2^2, C_3^3, C_4^4$) が等しい異性体に対する全 C-13 化学シフト値 $\sum \delta^{13}C_n$ は、次式の様に経験式によって示される (表2参照)。

$$\sum \delta^{13}C_n = \sum \delta^{13}C_n^0 + a \Delta \sum \delta^{13}C_n (Gr) + b \Delta \sum \delta^{13}C_n (Gc) + c \Delta \sum \delta^{13}C_n (Anti_T) \quad (1)$$

但し、*a*, *b*, *c* は各々 *Gr*, *Gc*, *Anti_T* の数

$\sum \delta^{13}C_n^0$: C_n 異性体の基準化合物の $\sum \delta^{13}C_n$ (実測値)

$\Delta \sum \delta^{13}C_n$: *Gr*, *Gc*, *Anti_T* による $\sum \delta^{13}C_n$ の変化量

表2

$C_n(N)$	炭素級数組成 $C_1^1, C_2^2, C_3^3, C_4^4$	$\sum \delta^{13}C_n$ (TMS)		変化量のパラメーター $\Delta \sum \delta^{13}C_n$ (TMS), ppm
		基準異性体	PPM	
C_9	$C_1^1, C_2^2, C_3^3, C_4^4$		381.5	$Gr = -8.0$ $Gc = -14.0$
C_9	$C_1^1, C_2^2, C_3^3, C_4^4$		299	$Gr = -8.5$ $Gc = -14.0$
C_9	$C_1^1, C_2^2, C_3^3, C_4^4$		288	$Gr + Gc = -25$
$C_9(N)$	$C_1^1, C_2^2, C_3^3, C_4^4$		346	$Gr + Gc = -11.3$
$C_9(N)$	$C_1^1, C_2^2, C_3^3, C_4^4$		394	$Gr = -4 \sim -9$ $Gc = -13 \sim -15.5$ $Anti_T = +6 \sim +8$

この脂環状化合物に対する経験式(1)は、椅子形配座を基準としたものである。従って椅子形以外の配座も存在する異性体に於いては、実測値と(1)式より求めた計算値とは大きなずれが予想される。事実、左の異性体を椅子形配座として(1)式によって $\sum \delta^{13}C_n(N)$ を求めた場合、 $\sum \delta^{13}C_n(N) = 394 + 2 \times (-13) = 368 \text{ ppm (TMS)}$ となる。一方、本異性体の椅子形配座には、更に大きな 1,3-diaxial

Me立体相互作用を含んでおり、実際には 368 ppm より小さい値が予想される。実測値は 378.8 (帯1)であり、10 ppm 以上の差があり、椅子形を以ていないことを示唆している。

3A06

アミド・ラクタム類における¹Hならびに¹³Cコンタクトシフトの立体構造依存性とその環状ペプチドへの応用(そのII)
(京大工) 森島 績 ○増田 秀樹 犬伏 俊郎
吉川 研一 米沢 貞次郎

(序) われわれは、これまでに孤立電子対を有する種々の有機化合物をビスニッケルアセチルアセトナート(Ni(AA)₂)を含む溶液中で、¹H並びに¹³C NMRを測定し、錯体形成によって生じるコンタクトシフト(C.S.)を利用して、有機分子の立体構造、電子状態などを追求し、特にσ骨格系における電子スピン分布が、立体構造を鋭敏に反映することなどを明らかにしてきた。本研究では、Ni(AA)₂と比較的容易に錯体を形成するアミド、ラクタム類について、¹Hならびに¹³Cコンタクトシフトの立体構造依存性を追求し、これをペプチド結合を有する種々の化合物の構造研究への一助とすることを目的とした。今春季日化年会では、主としてモデル分子である種々のアミド、ラクタム類について検討したが、本討論会では更に二、三の環状ペプチドへの応用を試みた。

(奥駁)

¹H C.S.測定には、バリアンHR-220を用い、¹³C C.S.測定には、日本電子PFT-100パルスフーリエ変換NMRに、JEC-100コンピュータを付属させた装置を使用し、25.1MHz、2D内部ロック方式にて行った。尚、内部規準には共にTMSを用いた。

試料は、アミド、ラクタム類については市販品を、3-Isoguinclidoneは文献により合成し、7-Azabicyclo(4.2.1)nonan-8-oneは、武田薬品(株)川島健也氏より、又、環状ヘキサペプチド及びCyclo tetrasarcosylは、京大工、高分子化学教室の杉原利治氏より提供して頂いたものを用いた。

(結果・考察)

アミド・ラクタム類より得られた結果をまとめると(但し、C.S. Rel. Val.は、[H]の場合、N-Hプロトンを-1.00とし、[C]の場合は、C=O炭素を-1.00として記すことにする。)

① ¹³C C.S.において、カルボニル炭素は、速いプロードニングを伴ないながら、他に対してシフトが大きく、隣接基炭

Lactams	¹ H C.S. Rel. Val.	¹³ C C.S. Rel. Val.
	α +1.41 N-CH ₂ -0.04	α -4.00 N-CH ₂ * -0.04
	α +0.91 N-CH ₂ -0.28	α -3.45 N-CH ₂ * +0.14
	α -1.00 N-CH ₂ 0.00	α -4.35 N-CH ₂ * +0.09
	α -1.54 N-CH ₂ 0.00	α -9.00 N-CH ₂ * +0.26
	α -2.00 N-CH ₂ 0.00	α -11.00 N-CH ₂ * +0.27
	α -0.09 N-CH ₂ -0.13	α -5.95 N-CH* ~0.0
	α +0.16 N-CH ₂ -0.09	

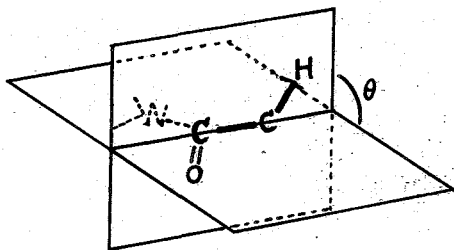
(表1) +:高磁場シフト ; -:低磁場シフト

素も大きくシフトすることより、Ni(AA)₂は窒素よりもカルボニル基酸素の lone pairに配位すると考えられる。

②カルボニル基に対して、cis, trans位の C.S. Rel. Valより、炭素、水素共に trans位の方が値が大きくなっており、Zig-Zag方向へのスピン伝達が容易であると考えられる。

③また、N-CH₃体では、α位メチレンのプロトン及びカーボンの C.S. Rel. Valは、N-H体に対して、急激に小さくなり、著しい置換基効果が見られる。

④ラクタム類の特にα位メチレンプロトン(表1)に注目してみると、五、六員環ラクタムにおいては高磁場シフト、七、八、九員環ラクタムにおいては低磁場シフトを示し、しかも員環数が大きくなるほど、プロトン、カーボン共に低磁場シフトの度合が大きくなる。また、α位プロトンをアミド基と同一平面内にもつ、3-Isoguinuclidoneについてみると、小さな低磁場シフトを示し、アミド基平面から約30°程ずれた(図1においてθ≃30°)α位プロトンをもつ 7-Aza bicyclo(4.2.1)nonan 8-oneにおいては、高磁場シフトを示す。図1のようにα位メチレンプロトンのアミド基平面からのずれが、シフトの方向及びその大きさに影響を与え、ラクタム類でのα位メチレンプロトンの値は、それぞれのプロトンのとる位置の平均値であると考えられる。また、これらの結果をMO法によるスピン密度分布の計算から説明することも試みた。

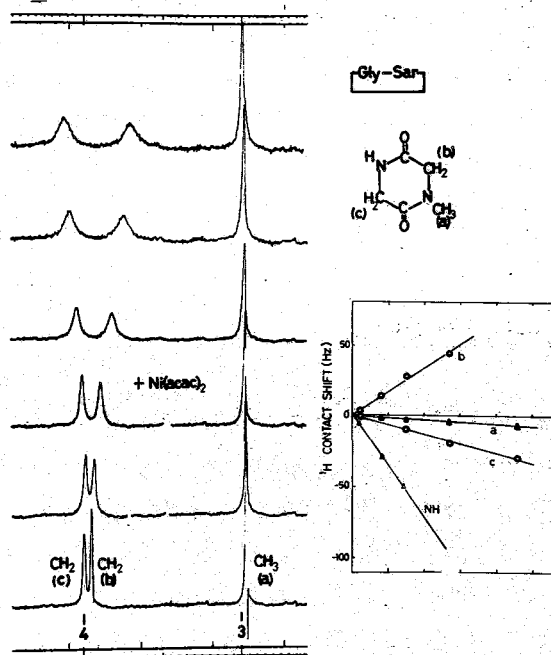


(図1)

α位プロトンをもつ 7-Aza bicyclo(4.2.1)nonan 8-oneにおいては、高磁場シフトを示す。図1のようにα位メチレンプロトンのアミド基平面からのずれが、シフトの方向及びその大きさに影響を与え、ラクタム類でのα位メチレンプロトンの値は、それぞれのプロトンのとる位置の平均値であると考えられる。また、これらの結果をMO法によるスピン密度分布の計算から説明することも試みた。

(環状イソチドへの応用)

(I) N-メチルジケトピロラジン(図2) この化合物には同じような2種類のメチレンプロトンがあるが、Ni(AA)₂との相互作用により、一方は高磁場シフト、他方は低磁場シフトと、全く別の傾向を示す。六員環ラクタムの場合を参考にする、N-H体ではα位メチレンプロトンは高磁場シフト、δ位は低磁場シフト、又N-CH₃体ではα位は殆んどシフトせず、δ位は低磁場へ小さくシフトすることより、高磁場シフトの方が(b)のメチレンプロトン、低磁

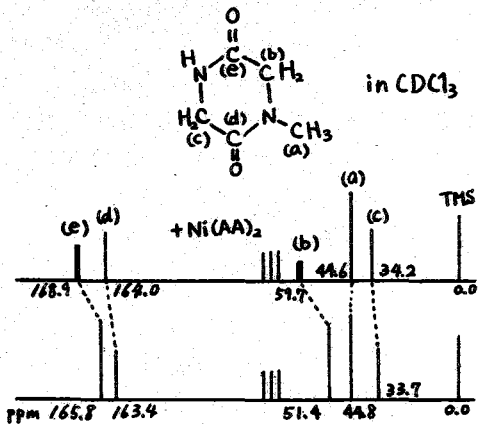


(図2)

場シフトの方が、(c)のメチレンプロトンに帰属することができる。

更に *N,N*ジメチルジケトピペラジンは、メチレンプロトンは低磁場シフトすることより、この帰属が裏付けられる。

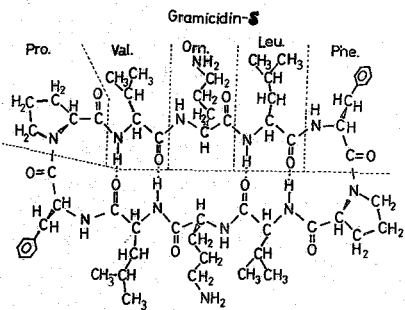
また、(I)の¹³Cスペクトルは、図3のようであるが、Ni(AA)₂を配位させると、図3の上図のようにシフトする。プロトンの場合と同様に六員環ラクタムを参考にする、それを水対応する帰属が得られる。従って、(d)と(e)との比較より、Ni(AA)₂は N-H 体側 (e) のカルボニルに配位し易いことがわかる。



(II) 環状ヘキサペプチド⁽²⁾ (*Cycho (Gly-Glu-Gly)*)^{9BzI} (図3) *N*-メチルジケトピペラジンデカペプチド (*Gramicidin S*) などについて、

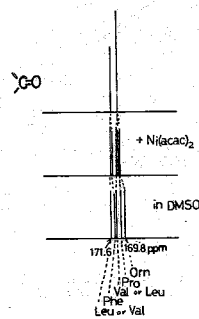
検討したところ、*N*-Hプロトンのシフトの差異により、分子内 *N*-H...O=C 水素結合 (H.B.) しているカルボニルと、H.B.に関与していないカルボニルとを区別できることがわかった。即ち、H.B.に関与していないカルボニルは、Ni(AA)₂は配位し易いため、*N*-Hプロトンに正のスクリーンが伝達され、特異的に低磁場シフトを示す。また、α位メチレンプロトンでは低磁場 C.S. を示し、先の7~9員環ラクタムの場合に対応する。¹³C C.S. においても、分子内 H.B. に関与していないカルボニルにおいて、ブロードニングと低磁場シフトが見られた。¹H C.S. の *Rel. Val* と ¹³C C.S. *Rel. Val* とを対応させることにより、カルボニル炭素の帰属が図4のように可能となる。

更に *Gramicidin-S* に Ni(AA)₂ を加えた状態で¹³C緩和時間 T₁ を測定したところ、カルボニル炭素は Ni(AA)₂ と相互作用しているカルボニルと相互作用していないカルボニルとで、T₁ に明確な差異が認められた。



(III) シクロテトラサルコシル⁽³⁾ [(Sar)₄]

この化合物(III)は、*cis-trans-cis-trans*結合を有するrigidな軸対称構造をもつことがわかっている。(III)には、4種類のメチレンプロトンがあり、図5のスペクトルに示すように帰属もされているが、¹H C.S. を測定すると、図5のように4種のプロトンの C.S. *Rel. Val* には、かなりの差が見られた。それぞれのプロトンのアミド基平面よりのすれの大体の角度と C.S. *Rel. Val*



(図4)

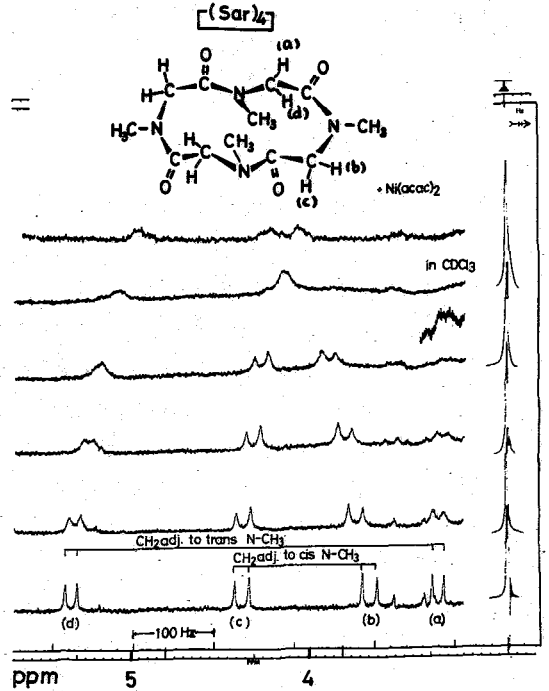
を表2に示す。この表における α 位メチレンプロトン C.S. の角度依存性は、先のラクタム類における結果と対応することがわかる。即ち (a) のプロトンは、角度において、3-Isoguinodidone と 7-Azabicyclo (4.2.1) nonan 8-one の α 位メチレンプロトンとの中間に位置し、Rel. Val. もほぼ中間の値を示している。また、(b) のプロトンが低磁場シフトしているのは、7~9員環ラクタムにおける低磁場シフトと対応するものと考えられる。(c), (d) のプロトンは $\theta \approx 150 \sim 180^\circ$ の位置にあり、カルボニル基に対して、トランス位メチレンプロトンがあるときには、負のスピンが誘起されるものと思われる。

ラクタム類及び(III)の α 位プロトンの角度依存性を図6に示すが、これは、ビシナル・プロトン・カップリングの角度依存性を示した Karplus rule と非常によく類似した傾向を示す。

このように、アミド・ラクタム、環状 α -プロチドにおいて、カルボニル基に対して α 位のメチレンプロトンならびにカーボンの $Ni(AA)_2$ によるコンタクトシフトは、カルボニル近傍の立体構造を鋭敏に反映し、 α -プロチド結合を有する化合物の構造解析の一助となると思われる。

(文献)

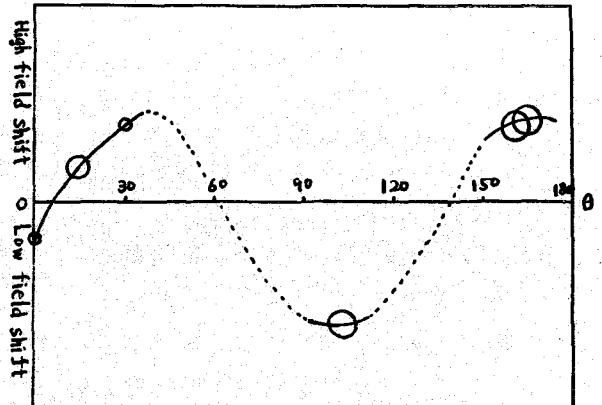
- 1) 森島 3 第30回春季年会 要旨集(I) P.89 (1974)
- 2) 杉原 3 第11回 α -プロチド討論会 (1973)
第63回 ホパル会 (1973)
- 3) 杉原 3 第22回 高分子討論会 III-75 (1973)



(図5) [Sar]₄ α 位メチレンプロトン

[Sar] ₄	図1における θ	¹ H C.S. Rel. Val.
(a)	$0^\circ \sim 15^\circ$	+0.28
(b)	$90^\circ \sim 120^\circ$	-1.00
(c)	$150^\circ \sim 180^\circ$	+0.60
(d)	$140 \sim 170^\circ$	+0.51

(表2)



(図6) α 位プロトン C.S. の角度依存性

(京大 工, 阪大. 基礎工*) 森島 積, 〇伏 俊郎,
米沢 真次郎, 飯塚 哲太郎*

[序] 蛋白質はその特定の一次元アミノ酸配列とあいまって、この配列がおりなす特異な三次構造によって生理活性ならびに酵素作用などの機能を発現している。この三次構造と生体物質の機能との関連を溶液中で検索できるという点でNMRはこの分野での有力な研究手段として脚光をあびてきた。しかしながら ^1H NMRの場合、通常の蛋白質は数万ないし数十万の分子量を持つため、観測されるスペクトルはシグナルの重なりによる複雑さから、解析は実際上困難であり、得られる情報も必然的に限られてくる。事実上、この蛋白部分から離れた位置に出現するアミノ酸残基のシグナルから蛋白質全体のコンフォメーションならびに酵素活性などが議論されてきた。一方、ここに取り上げるヘム蛋白質は、常磁性のFe原子を含む。この常磁性の効果(コンタクト・シフト及び擬コンタクト・シフト)により、蛋白部分のシグナルと重なることなく、TMSから低磁場側、 $10\sim 50$ ppmにヘム部分のシグナルが観測され、特にヘム環の4つのメチル基に注目することにより、ヘム環の物理化学的な性質(リガンドの置き換えによる電子状態、スピン状態の変化)ならびに、アポ蛋白との相互作用などに関する興味ある結果が見出されてきた¹⁾。しかし、直接蛋白部分に関する情報を得ているものではない。この点、 ^{13}C NMRはその化学シフトのなかりから、有力な研究手段となり得ることが期待される。近年、パルス・フーリエ変換法の導入による測定技術の飛躍的な向上から、蛋白質への応用が可能となった。例えば、Allerhandらは自作の装置によってリゾチーム²⁾、チトクロームC³⁾などの極めて明瞭なスペクトルを得、炭素一個分のシグナルが検出可能なことを報告している。そこで今回は、くじら、うまのミオグロビン(Mb)(分子量、約16,000)を取り上げ、 ^{13}C NMRの測定からアポ蛋白部分の構造、ならびに、ヘム環の電子状態などに関する知見を、 ^1H NMRとの関連において得ることを目的とした。

[実験] ^{13}C NMRの測定には日本電子社製、EC-100コンピュータシステムを付属したPFT-100 NMR(25 MHz)を使用した。通常Mbの濃度は D_2O 中 $10\sim 15$ mMに調製し、 10 mm試料管にて測定した。周波数領域は $6,250$ Hzに取り、 75° パルス、繰り返し間隔 0.66 秒にてFIDを8192ポイントでサンプリングし、 $100\sim 200$ 回のFIDを積算する毎にフーリエ変換

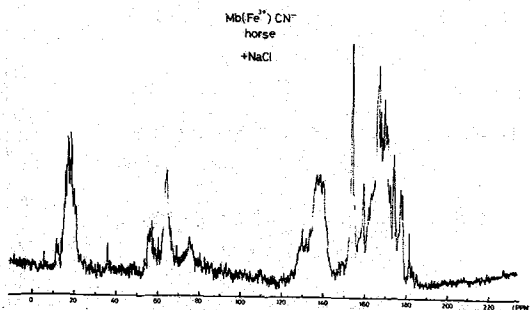


図1. ウマ・Mb・CN⁻

して 15~20 万回の積算 (1.5~2 日) を行った。

[結果及び考察] 上述の条件で得られた Mb の代表的な ^{13}C NMR スペクトルを 図1 及び 図2 に示した。前者はうま Mb $\cdot\text{CN}^-$ (1 M の NaCl を添加) で 14.8 mM, 15 万回の積算であり, 後者はうま Mb $\cdot\text{NO}$ で濃度 10 mM, 11 万回の積算である。従って 10 mM 程度の濃度で試料の 1~2 日の安定性があれば一個分の炭素シグナルの検出が可能である。蛋白質部分のスペクトルは, 図1, 2 に見ら

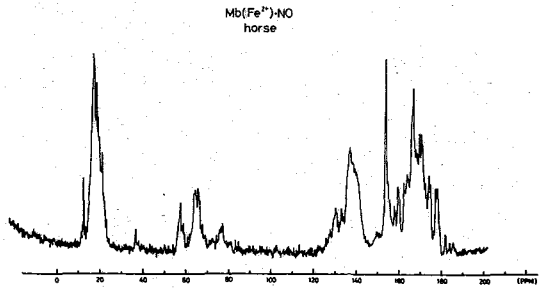


図2. うま Mb $\cdot\text{NO}$

れる様に, ①カルボニル領域 (10~20 ppm), ②Arg- ϵ , Tyr- ϵ 領域 (35~40 ppm), ③アロマティック領域 (55~80 ppm), ④ α -炭素領域 (130~150 ppm), ⑤側鎖領域 (150~180 ppm) に分けることができる。153 ppm に大きく鋭いシグナルを与えているのは Lys- ϵ 炭素と帰属できる。これは Mb の 153 アミノ酸残基中, 最も多い 19 コの Lys 残基を持ち, しかもペプチド骨格からかなり離れた側鎖の炭素であることから推測される。このことから以下全ての化学シフトはこの Lys- ϵ を CS_2 から 153.1 ppm としして算出した。これら ①③④⑤ の領域ではシグナルの重なりから, 化学シフトの僅かな変化を追求することは困難であろう。逆に最もシグナルの重なりが小さく, アミノ酸残基の数が少ない領域は ②の Arg, Tyr 領域である。ここでは炭素一個分のシグナルが検出でき, スペクトルパターンの変化を最も容易に追求できる。従って特にこの領域に注目して議論することが有効であろう。

(a) うま Mb とくじら Mb の比較

②の領域における, くじら Mb とうま Mb のシグナルパターンのスタック・ダイアグラムを夫々, 図3, 図4 に示した。くじら Mb の場合, 4 コの Arg と 3 コの Tyr を持ち, 合計 7 コの炭素のシグナルを含み, うま Mb の場合, 2 コの Arg と 2 コの Tyr から 4 コ分のシグナルが含まれている。3 図と 4 図を比較した場合, 各リガンドによって, くじら Mb とうま Mb とのパターンの類似性が見い出される。これは, アミノ酸の配列がうまとくじらで異ってもタンパク部分は大きな変化を受けないことが推測される。

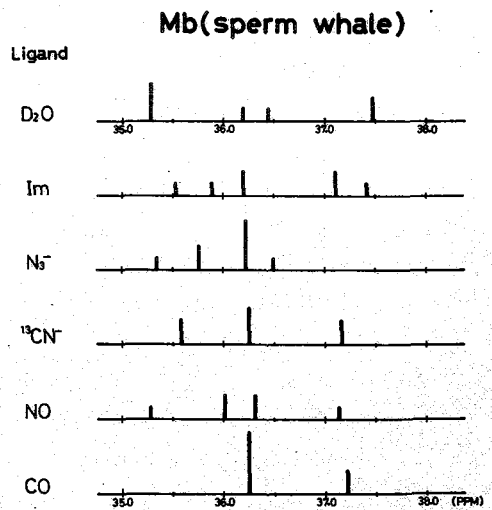


図3. くじら Mb のリガンドによる ^{13}C NMR スペクトルの変化

(b) NaCl 添加による
スペクトルの変化

うま Mb·CN⁻ においては一つのメチル基が回転の束縛を受けていることが、¹H NMR スペクトルによって見出された(図5の(1)のメチルシグナル)。これはメチル基とアポ蛋白との Van der Waals 接触によって引き起こされること結論された⁴⁾。さらに、このうま Mb·CN⁻ に NaCl を加え、溶液のイオン強度を変えることによって、メチル基のシグナルが鋭くなり、温度を上昇させた場合と同様の効果を示した(図5)⁴⁾。即ち、イオン強度を増加することにより、Van der Waals 接触が解消されるものと考えられ、タンパク部分とハム環との相互作用が存在するものと推測される。同様の効果を ¹³C NMR スペクトルによって追求した。

うま Mb·CN⁻ の NaCl 添加効果の ¹³C NMR スペクトルを図6に示した。さらに図5には Arg, Tyr 領域のスペクトル変化を図示した。NaCl 添加による Arg, Tyr 領域の化学シフトの変化は、¹H NMR スペクトル(図5)においてメチル等ハム部分の化学シフトの変化が小さいことから、スピン状態の変化より、むしろタンパク部分の構造の僅かな変化を反映しているものと推測される。

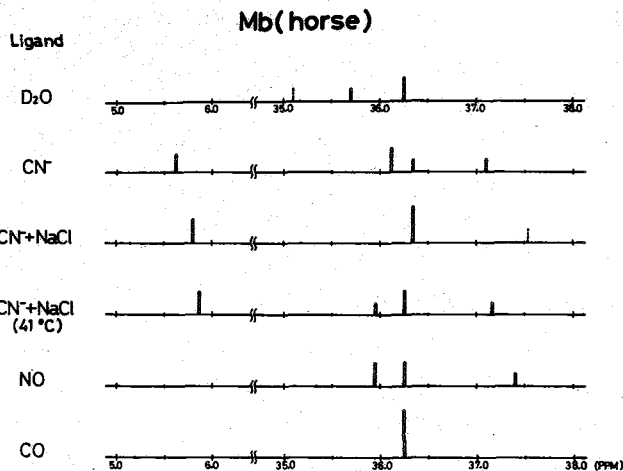


図4 うま Mb の リガンド による ¹³C NMR スペクトルの変化

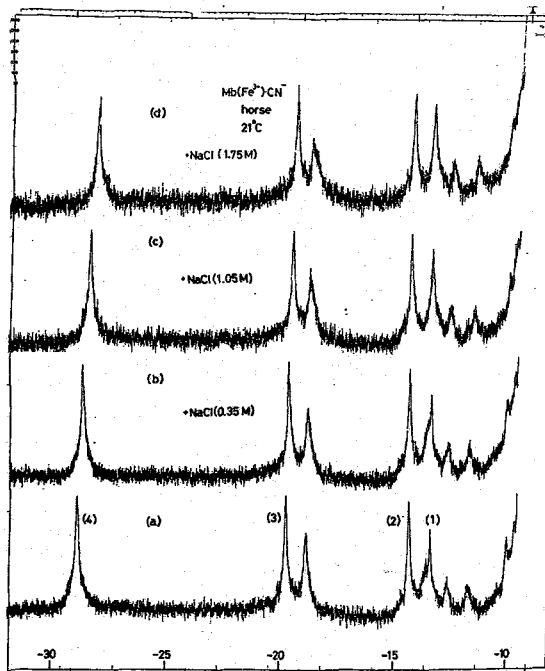


図5 うま Mb·CN⁻ の ¹H NMR スペクトル による NaCl の 添加効果

(C) 種々のリガンドの効果

図3及び図4に見られる様に、リガンドの置き換えにより化学シフトに変化を受けにくい炭素と、敏感に変化を受け易い炭素が見出される。前者は32.25 ppmを中心にして2~3個の炭素を含み、後者は35~36 ppmと37~38 ppmの間で変化する。これら種々のリガンドによる化学シフトの特異性は、上述のNaCl添加効果によって誘起されると考えられるタンパク部分の僅かな構造変化、ならびに、温度上昇に共するTyr-5, Arg-5のシフトに見られる様な(図6, (b), (c)) α 4環のスピン状態の変化を反映するものと思われる。この様なことから、例之ばうまMbの場合、化学シフトの変化が比較的小さい2個の炭素(36.25 ppm)のシグナルは、 α 4環から10 Å以上離れた、ヘリックス部分に含まれる2個のArg, 即ち Arg-31(B12)とArg-139(H16)とに対応し、残りの2個の炭素は α 4環から10 Å以内に存在する、Tyr-103(G4), Tyr-146(H23)に対応するものと推測される。

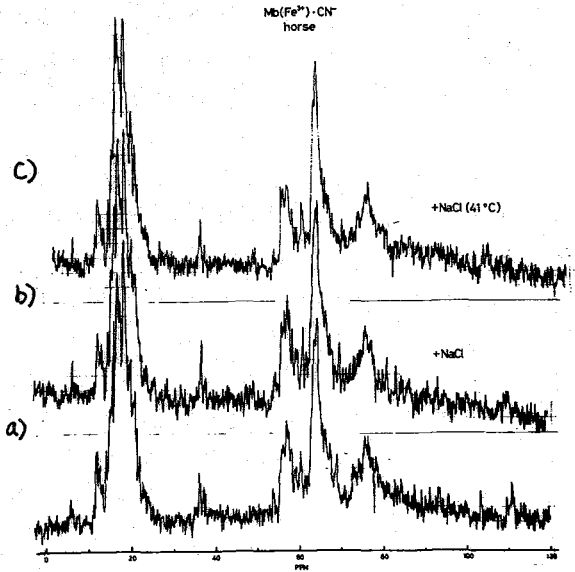


図6 うまMb(CN)の ^{13}C NMRスペクトルにおけるNaClの添加効果と温度変化

一方、 $\beta = 1/2$ の場合、 α 4部分のシグナルが一部観測される。例之ば、図6-(b)において、5.62 ppmに観測されるシグナルは、温度を10°C程度上げることにより高磁場シフトし、110 ppm付近に観測されるシグナルは同じ温度変化によって5 ppm程度低磁場側にシフトする。これらのシグナルは、Wüthrichらの β プロト α 4 ($\beta = 1/2$)の結果から、夫々、常磁性シフトを受けた、前者は α 4環の COO^- 、後者はメソ炭素と推定される。これら α 4部分の ^{13}C NMRによる追索は、 ^1H NMRと合補って、配座状態、スピン状態等に関する興味ある情報をもたらし得よう。

以上、Arg, Tyr領域のシグナルにのみ注目してきたが、その他の領域においても微妙なスペクトルの変化が見出されており、全体の詳しい解析は現在進行中である。さらに、同一のスピン状態でのリガンドの変化、イオン強度、pH等の変化によって有用な知見が得られることが期待される。

文献

- 1) 森島, 飯塚, J. Amer. Chem. Soc., in press; 飯塚, 森島, Biochim. Biophys. Acta., in press
- 2) A. Allershand, R.F. Childers and E. Osfield, Biochem., 12, 1335 (1973)
- 3) E. Osfield and A. Allershand, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 70, 3531 (1973)
- 4) 森島, 飯塚, 生体物理学, 15, 118 (1973)
- 5) K. Wüthrich and R. Baumann, Ann. N.Y. Acad. Sci., 222, 709 (1973)

ランタニドイオンシフトを用いて溶液中の分子構造の決定を行なう場合には、1:1錯体の固有シフトあるいは固有シフト比を求めることが必要となる。しかしランタニドイオンと基質分子との間には1:1以外にも1:2錯体が形成する事実が明らかになっており⁽¹⁾、1:1錯体だけの情報と分離することはかなり困難な問題と含んでいる。本研究では、小さな会合定数をもつL-アゼチジン-2-カルボン酸-Eu(III)系(水溶液)と大きな会合定数をもつn-ヘキシルアミン-Eu(fod)₃系(フロロホルム溶液)について、上記の問題を検討した。それぞれの場合について1:1錯体の固有シフト(比)を求めるのに有効な方法を示す。

実験 Eu(fod)₃は水和により基質分子との錯体形成がおさえられるので、無水物を用いねばならない。Eu(fod)₃の乾燥はSpringer⁽²⁾、Sievera⁽³⁾等に従い、室温五酸化リン上で一週間10³mmHg以下で真空乾燥を行なった。この操作により実験結果に十分な再現性が得られた。有機溶媒中でのシフト実験では湿気とできるかぎりさけねばならない。n-ヘキシルアミンは東京化成特級をNaOH上、乾燥窒素気流中で蒸留して用いた。重フロロホルムは活性アルミナ上で十分乾燥させた。NMR管および用いるガラス器具はすべてエアバス中で十分乾燥させて用いた。サンプルの添加などの操作はすべて乾燥窒素とみだしたドライボックス中で行ない、湿気とできるだけ除去するようつとめた。希釈はすべてSMIのマイクロピペットを用いた。PMRスペクトルの測定は日立R-22(90MHz)によった。内部標準としてD₂O中ではDSS、重フロロホルム中ではTMSを用いた。

シフトデータの最小自乗法によるcurve fittingは当研究室で作製したプログラムSHIFTによった。

ランタニドイオンと基質との錯体形成 ランタニドイオン(L)と基質分子(S)の間の1:1および、1:2錯体形成は次の平衡式に従う。(1:3の錯体形成は無視)



1:1錯体(LS)及び1:2錯体(LS₂)の固有シフトを Δ_1^i 、 Δ_2^i とすれば、観測されるシフト(ΔS_{obs}^i)は次式により与えられる。

$$\Delta S_{obs}^i = \frac{[LS]}{[S_0]} \cdot \Delta_1^i + 2 \cdot \frac{[LS_2]}{[S_0]} \cdot \Delta_2^i \quad \text{----- ⑤}$$

[S₀]は全基質濃度であり、上フタのiはi番目の核に対するシフト量であることを示す。③~⑤式に従い最小自乗法によるシフトデータのcurve fittingを行なえば、K₁、K₂及び Δ_1 、 Δ_2 を求めることができる。シフト実験として以下に示す二種類の実験を行なった。

(a)逐次希釈法⁽⁴⁾。ランタニドイオンと基質を含んだ原液に、溶媒を逐次加えて希釈し

ていく。従って溶液中のランタニドイオンと基質のモル比(ρ)はかわらず、基質の濃度変化に対して化学シフトの変化が観測される。

(b)等濃度試料溶液逐次添加法⁽⁵⁾(以下Shapiro法とよぶ)。ランタニドイオンと基質を含んだ原液に、原液と同じ基質濃度の溶液を逐次加えて希釈していく。従って溶液中の基質濃度はかわらず、ランタニドイオンと基質のモル比(ρ)の変化に対して化学シフトの変化が観測される。

これらの方法は従来の添加法にくらべると、実験が容易なこと、横軸の精度がよいこと、湿気によるシフト試薬の劣化がかなり防げることなどの点ですぐれた実験方法である。逐次希釈法とShapiro法では横軸の変数が異なり(それぞれ基質濃度およびモル比)、このため互いに独立なシフトデータを提供する。それ故、二種類の実験によるシフトデータをよく再現する K_1, K_2 及び Δ_1, Δ_2 の信頼性は高まる。シフトデータ解析の例として、はじめにL-アゼチジン-2-カルボン酸、次にn-ヘキシルアミンについて述べる。

L-アゼチジン-2-カルボン酸 (以下アゼチジン酸と略称) 図1, 3に逐次希釈法によってえたアゼチジン酸のシフトデータを示す。モル比は1.01(一定)である。図2, 4にShapiro法によって得たシフトデータを示す。アゼチジン酸の濃度は0.991M(一定)である。シフトデータの解析ははじめに1:1錯体のみ存在すると仮定して行なった。この場合にはシフトデータのfittingは④式の第一項のみで行なうことになる(one-step mechanism)。図1, 2の実線は最小自乗法によって求めたシフトデータのbest fit curveである。えられた K_1, Δ_1 を表1に示す。逐次希釈法では基質濃度の高いところで実測値とのずれが大きい。一方Shapiro法ではモル比 ρ の小さい領域で実測値とのずれが顕著にみられる。これらの結果は1:1錯体のみ存在するとした仮定が不十分であることを示すものであり、次に1:2錯体をも考慮した⑤式によるシフトデータの解析を行なった(two-step mechanism)。図3, 4に最小自乗法で求めたbest fit curveと実線で示す。実測値と計算値の一致は

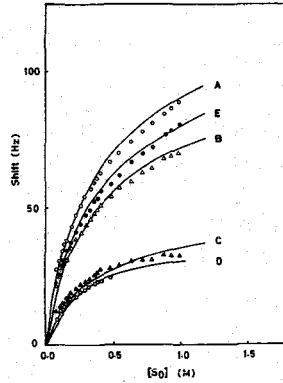


図1. 逐次希釈法で求めたシフトデータ。実線は1:1錯体のみ考慮して求めた計算値。A, Bはアゼチジン酸の α プロトン, C, Dは γ プロトン, Eは δ プロトン

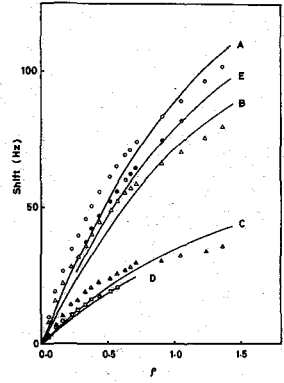


図2. Shapiro法で求めたシフトデータ。実線は1:1錯体のみ考慮して求めた計算値。

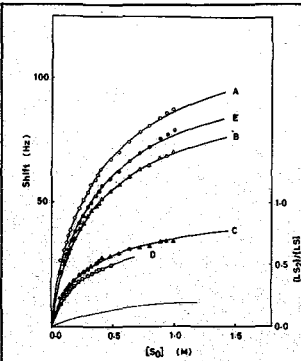


図3. 逐次希釈法で求めたシフトデータ。実線は1:2錯体まで考慮して求めた計算値。点線は $(LS_2)/(LS)$ を示す。

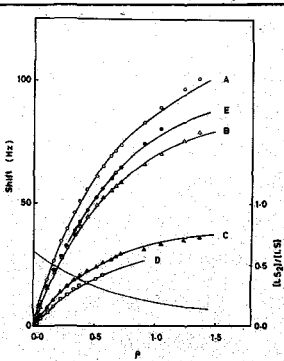


図4. Shapiro法で求めたシフトデータ。実線は1:2錯体まで考慮して求めた計算値。点線は $(LS_2)/(LS)$ を示す。

はるかに改善され、1:2錯体が存在することを示している。えられたパラメーターを表Iに示す。図3,4の点線は1:2錯体と1:1錯体のモル比の計算値であり、逐次希釈法では基質濃度が増加するに従い、Shapiro法ではモル比が小さくなるに従い、1:2錯体の割合がふえることがわかる。これから1:1錯体のみと仮定して求めた計算値と実測値のずれは1:2錯体の奇与によるものとしてよく説明できる。以上述べたように curve

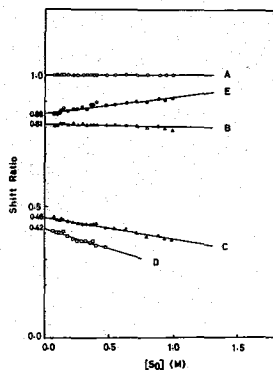


図5. 逐次希釈法で求めたシフト比とシフト比のゼロ外挿値

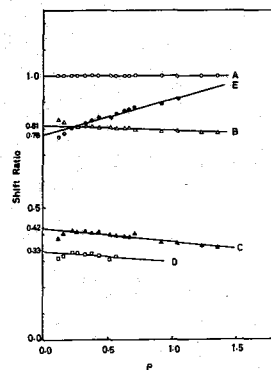


図6. Shapiro法で求めたシフト比とシフト比のゼロ外挿値

fittingにより固有シフトを求めることは直接的な方法ではあるが、かなりの実験量と計算機によるデータ解析が必要になる。したがって1:1錯体の固有シフト比を求める簡便な実験方法を見出すことが望まれる。これについて次に述べる。③~⑤式よりi番目とj番目の核のシフト比は

$$\frac{\Delta\delta_{\text{obs}}^i}{\Delta\delta_{\text{obs}}^j} = \frac{\Delta_1^i + 2K_2[S_0]\Delta_2^i + 2K_2(\Delta_1^i - \Delta_2^i)[LS]}{\Delta_1^j + 2K_2[S_0]\Delta_2^j + 2K_2(\Delta_1^j - \Delta_2^j)[LS]} \quad \text{---⑥}$$

で与えられる。それ故、逐次希釈法、Shapiro法で求めたシフト比のゼロ外挿はそれぞれ

$$\lim_{[S_0] \rightarrow 0} \frac{\Delta\delta_{\text{obs}}^i}{\Delta\delta_{\text{obs}}^j} = \frac{\Delta_1^i}{\Delta_1^j} \quad \text{---⑦}$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\Delta\delta_{\text{obs}}^i}{\Delta\delta_{\text{obs}}^j} = \frac{\Delta_1^i + 2K_2[S_0]\Delta_2^i}{\Delta_1^j + 2K_2[S_0]\Delta_2^j} \quad \text{---⑧}$$

で与えられることになる。二つの方法で求めたシフト比のゼロ外挿値が異なることは明らかであり、Shapiro法(従来の添加法でも)でもとめた外挿値には1:1及び1:2錯体の固有シフトが奇与する。一方、逐次希釈法では1:1錯体の固有シフト比のみと分離できる。図5, 6に逐次希釈法及びShapiro法によるシフト比およびシフト比のゼロ外挿値を示す。表2に⑦, ⑧式より計算したシフト比と実測値を示す。計算及び実測シフト比の対応は一応満足すべきものであり逐次希釈法の有効性が確かめられた。

n-ヘキシルアミン 有機溶媒中でのシフト実験として重クロロホルム中のn-ヘキシルアミンとEu(fod)₃のシフト実験を行なった。図7,8は逐次希釈法及びShapiro法でのシフトデータを示す。逐次希釈法ではモル比を0.95(一定)とし、

表1. LSのみおよびLS₂まで考慮してもとめた会合定数と固有シフト

proton	One-step	Two-step	
	Δ_1 (Hz)	Δ_1 (Hz)	Δ_2 (Hz)
A	160.5	120.7	155.9
B	128.5	97.3	123.2
C	63.5	52.0	50.1
D	58.9	49.8	34.9
E	142.6	110.0	125.2
	$K_1=3.2$	$K_1=3.6$	$K_2=0.6$

表2. Shapiro法および逐次希釈法でもとめたシフト比の実測値と計算値

proton	Shapiro		Dilution	
	obs.	calc.	obs.	calc.
A	1.00	1.00	1.00	1.00
B	0.81	0.79	0.81	0.81
C	0.42	0.36	0.46	0.43
D	0.33	0.30	0.42	0.41
E	0.78	0.85	0.86	0.91

Shapiro法では n -ヘキシルアミンの濃度と 0.0974 M (一定) とした。図7, 8の実線は最小自乗法による *best fit curve* を示す。実測値と計算値の一致は極めて良好である。また、点線が1:2錯体と1:1錯体のモル比の計算値を示した。表3に *curve fitting* よりえた会合定数, 固有シフトを示す。アゼテジン酸では $K_1 = 3.6$ に対し n -ヘキシルアミンでは $K_1 = 535$ とはるかに大きな会合定数をもつ。表4に二つの方法でもとめたシフト比のゼロ外挿値と計算値を示す。

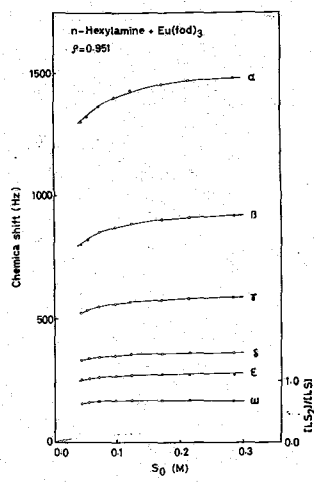


図7. 逐次希釈法で求めたシフトデータ。実線は1:2錯体まで考慮して求めた計算値

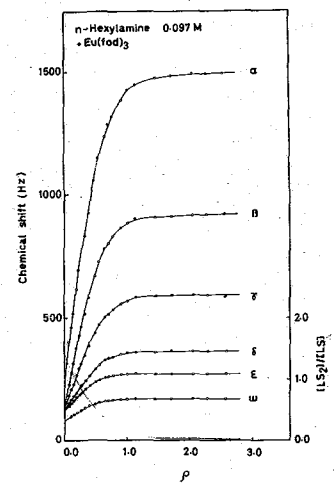


図8. Shapiro法で求めたシフトデータ。実線は1:2錯体まで考慮して求めた計算値

n -ヘキシルアミンのように会合定数の大きな系とアゼテジン酸のように小さな系について逐次希釈及びShapiro法の二種類のシフト実験を検討した結果を述べる。

- ① 逐次希釈法によるシフト比のゼロ外挿値はいずれの場合でも1:1錯体の固有シフト比を与える。特に会合定数の小さい系では有効である。
- ② 会合定数が大きく、誘起されたシフトが一定値に達する点まで実験的に追うことが出来る系ではShapiro法及び逐次希釈法の独立な二つのシフトデータの *curve fitting* より求めた会合定数 K_1, K_2 及び固有シフト Δ_1, Δ_2 の信頼性は高い。
- ③ K_1, K_2 の大小関係によるが, n -ヘキシルアミンの場合にはShapiro法で P の大きい領域でのシフト値は1:1錯体の固有シフトに近い。
- ④ 従来の添加法で求めたいいわゆる S 値はシフト試薬と基質の錯体形成の強さの目安にはなるが, 1:1及び1:2錯体の奇手と分離できないため定量的な議論には使えない。

(文献)

- (1) D. F. Evans, M. Wyatt, *Chem. Commun.* 1972 312
- (2) C. S. Springer et al. "Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents" R. F. Sievers, Ed., Academic Press, New York, N.Y., (1973)
- (3) R. F. Sievers et al. 同上
- (4) T. A. Wittstrucke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 5130 (1972)
- (5) B. L. Shapiro, M. D. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 8185 (1972)

表3. n -ヘキシルアミン-Eu(fod)₃ 錯体の会合定数と固有シフト

proton	Δ_1 (Hz)	Δ_2 (Hz)
α	1264.5 (6.8)	1373.6 (14.8)
β	793.2 (1.9)	936.7 (6.2)
γ	473.2 (1.6)	528.0 (5.3)
δ	245.5 (1.9)	304.4 (6.3)
ϵ	152.3 (1.5)	219.2 (4.9)
ω	89.7 (1.1)	124.4 (3.6)
	$K_1 = 535.5$	$K_2 = 13.9$

表4. Shapiro法および逐次希釈法で求めたシフト比の実測値と計算値

proton	Shapiro		Dilution	
	obs.	calc.	obs.	calc.
α	1.501	1.497	1.560	1.594
β	1.000	1.000	1.000	1.000
γ	0.571	0.572	0.587	0.596
δ	0.320	0.321	0.315	0.310
ϵ	0.220	0.224	0.205	0.192
ω	0.122	0.128	0.120	0.113

ランタニドイオンシフト法による5'-TMP, および3',5'-cyclicTMPの重水溶液中の分子構造を検討したので、その結果を報告する。

(A) 5'-TMP

(1) ¹Hシフト 図1にPr(NO₃)₃添加前後の5'-TMPのPMRスペクトルを示す。重なりあったプロトンのピークはPr(III)の添加により個々のピークに明瞭に分離される。図2に逐次希釈法で測定した個々のプロトンについての化学シフトの変化を示す。測定時のpHは1.8~2.2であり5'-TMPは一価の陰イオンとして存在している。図3はPr(III)の存在のもとでの5'-TMPの滴定曲線を示したものであるが、これより明らかのように測定しているpH領域では化学シフトは一定値をとっており、pHのわずかな変化には影響されない。またpHが低くなるにつれ急激にシフトがなくなることからランタニドイオンの結合部位はリン酸基であることがわかる。これはGd(III)による¹³Cの線中変化の測定結果からも明らかとなった。

1:1錯体のシフト比の検討 前報で明らかにしたように、ランタニドイオンとのモル比を一定に保ちつつ基質濃度を変化させる逐次希釈法によるシフト比のゼロ外挿値が1:1錯体の固有シフト比を与える(図4参照)。反磁性項の寄与はLa(III)により調べたが、これは極めて小さく無視しうることがわかった。

コンタクト項の寄与の有無および磁化率テンソルの軸対称性の検討 表1にEu(III), Pr(III), Yb(III), Nd(III)の4種のランタニドイオンを用いたシフト比のゼロ外挿値を示す。ランタニドイオンの化学的性質は互によく似ており、これら

らが5'-TMPと作る錯体の構造はかわらないと考えられる。コンタクトシフト項の寄与はイオンの種類により大きく変化するはずであるから、表1に示すようにイオンの種類にかかわらずほぼ一定のシフト比がえられたことはコンタクトシフトの寄与の小さいことを示している。またこの事実からランタニド錯体の磁化率テンソルは

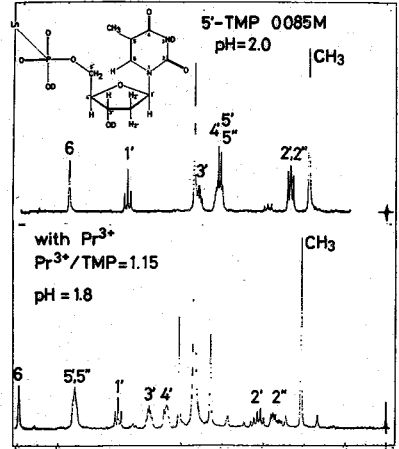


図1. Pr(III)添加前後の5'-TMPのPMRスペクトル

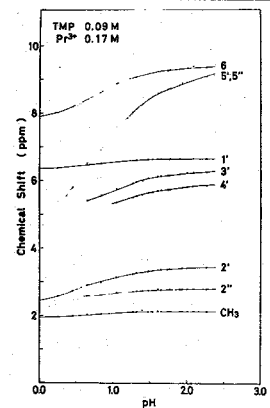
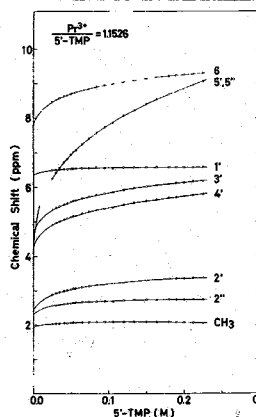


図2. 逐次希釈法による化学シフトの変化 図3. Pr(III)存在のもとでの5'-TMPの滴定曲線

軸対称性を有するものと考えられる。

(2) ^{13}C シフト実験 ^{13}C のランタニドイオンシフトは炭素が骨格を形成しているため分子構造に関する重要な情報を与えるものと期待される。また ^1H と ^{13}C のシフト実験の対応より ^{13}C の帰属を行なうという点からも重要である。しかし ^1H の誘起シフトが主としてdipolar shiftに起因するのに対し、 ^{13}C にはかなりのコンタクトシフトの寄与が存在することが知られている⁽¹⁾。本研究ではコンタクトシフトの寄与が少ないとされているPr(III), Dy(III), Ho(III)の3種のイオンを用い⁽²⁾5'-TMPのシフト実験を行なった。図5(a), (b)はHo(III)添加前後のスペクトルを示す。帰属は文献に従った⁽³⁾。Pr(III), Dy(III), Ho(III)についてC-4'を標準にしたときのシフト比を表2に示す。各炭素のシフト比はC-5'を除きほぼ一定値となり、誘起シフトの原因がC-5'を除きdipolar shiftによるものであることがわかる。

(3) Gd(III)による ^{13}C 吸収線のひろがり Gd(III)は電子の緩和時間が長いため、基質との錯体形成に伴ない、観測している核の緩和時間に大きな変化を与える。この変化はGd(III)と観測している核との $\langle 1/r_{0e} \rangle_{\text{ave}}$ に比例しており、他のランタニドイオンによる誘起シフトの測定とともにGd(III)による緩和時間の変化を測定することは、分子構造に関する有力な情報を与えてくれる。我々は ^1H ノイズデカップリングをおこなった ^{13}C 信号のGd(III)添加による半値中の変化を測定した。図5の(c)にGd(III)をモル比で0.0099加えた時の ^{13}C スペクトルを示す。C-5'が最も激しくブロードニングを起しC-4'がそれについている。この事実はGd(III)が塩基部分ではなくリン酸陰イオンの部分に配位していることを明らかに示している。観測された半値中は

$$\Delta\nu_{1/2}^{\text{obs}} = f \Delta\nu_{1/2}^{\text{Gd}} + (1-f) \Delta\nu_{1/2}^{\text{free}} \dots \dots \text{①}$$

で与えられる。但しfは錯体を作っているもののモル分率であり $\Delta\nu_{1/2}^{\text{Gd}}$ は錯体を作ったものの半値中を示す。Gd(III)の濃度(c)は5'-TMP(S₀)に

表1. 種々のランタニドイオンによる ^1H シフト比のゼロ外挿値

^1H	Pr(III)	Eu(III)	Yb(III)	Nd(III)
5'	2.803	2.730	2.770	2.970
5''	2.803	2.730	2.770	2.970
3'	1.000	1.000	1.000	1.000
6	0.977	1.110	1.130	0.920
4'	0.968	0.920	0.840	0.960
2'	0.640	0.500	0.600	0.620
2''	0.339	0.290	0.270	0.240
1'	0.214	0.230	0.200	0.150
Me	0.161	0.000	-0.110	0.050

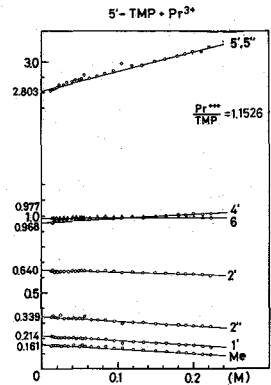


図4. Pr(III)による ^1H シフト比とゼロ外挿値

表2. 種々のランタニドイオンを用いた ^{13}C のシフト比。

^{13}C	Pr(III)	Ho(III)	Dy(III)
4	0.149	-0.120	-0.019
2	0.129	-0.027	0.039
6	0.353	0.296	0.359
5'	0.153	0.057	0.138
4'	1.000	1.000	1.000
1'	0.327	0.325	0.352
5''	2.165	2.736	2.330
3'	0.527	0.527	0.570
2'	0.353	0.343	0.379
Me	0.129	0.000	0.082

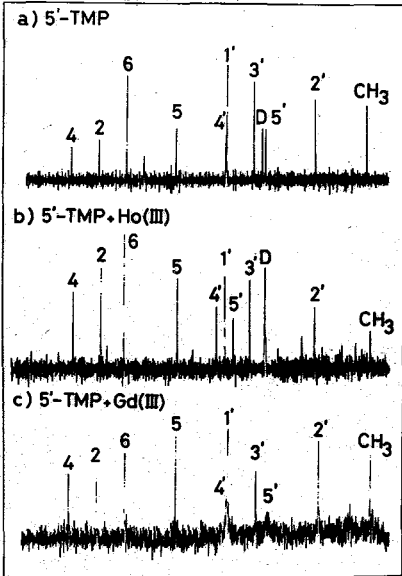


図5. 5'-TMPの ^{13}C スペクトル

くらべはるかにうすいから、錯体を作っているもののモル分率は $f = c/s_0$ で与えられる。以上より

$$\Delta\nu_{1/2}^{obs} = (c/s_0)(\Delta\nu_{1/2}^{Gd} - \Delta\nu_{1/2}^{free}) + \Delta\nu_{1/2}^{free} \dots\dots (2)$$

となり Gd(III) の濃度に対する半値中の変化より、 $\Delta\nu_{1/2}^{Gd}$ は求められる。表3に求めた $\Delta\nu_{1/2}^{Gd}$ および距離の比を示す。

(4) 分子構造の決定 ¹H および ¹³C のランタニド

イオンシフトが主として dipolar shift によること、錯体の磁化率テンソルが溶液中では軸対称性をもちことを実験的に明らかにした。これらのシフトおよびブロードニングのデータにもとづいて、我々は水溶液中の 5'-TMP のコンホメーションを決定することができる。結晶構造よりえられた内部座標から出発し、d-リボース環のパッカリング角度、グリコシド結合、C_{4'}-C_{5'} 軸、C_{5'}-O 軸、P-O 軸の内部回転角および L_n-P の結合距離を変化させ、シフトデータをもっともよく再現するコンホメーションを探した。L_n(III) の配位する場所として P-O₃H の擬子回軸上か P-O₃ の二等分線上の二つが考えられる。これら二つの配位のそれぞれについて種々のコンホメーションを試した結果、擬子回軸上に L_n(III) が存在するモデルではシフトデータと再現できないことが明らかになった。L_n(III) を二等分線上に置いたとき ¹H と ¹³C のデータのそれぞれからえられた分子構造、実測および計算シフト比を表4に示す。Agreement factor (R) はそれぞれ 2.7%, 3.6% であり、これら二つの分子構造は本質的に同じものである。表3に示すように ¹³C でえられた分子構造について求めた L_n(III) と ¹³C との距離は半値中の測定より求めた距離とよく一致している。このことより、多くの回転異性体が共存しておりその時間平均の結果として平均的な分子構造をえたという見方は、困難のようにおもわれる。むしろ 5'-TMP は溶液中一形で存在しているのが妥当であろう。5'-TMP の溶液中での分子構造には次のような特徴がみられる。(i) グリコシド結合の内部回転角は典型的な anti である。(ii) d-リボース環のパッカリング角は C_{3'} endo (結晶中) ではなく C_{2'} endo になる。(iii) exocyclic bond (C_{5'}-O) が結晶中では g-g に対し g-t に近い形になる。(iv) P-O-C_{5'}-C_{4'} はトランス形をなし、P-C_{4'} 間の大きな結合定数の存在 (J_{PC_{4'}} = 8.5 Hz) とよく対応している。

表3. Gd(III) による ¹³C 吸収線の半値中の変化。

¹³ C	$\Delta\nu_{1/2}$ (Hz)	r ratio	r _{obs} (Å)	r _{calc} (Å)
4	390	1.04	8.2	8.8
2	300	1.09	8.6	8.7
6	580	0.97	7.7	7.3
5	360	1.05	8.3	7.8
3'	490	1.0*	7.9*	7.9*
2'	310	1.08	8.5	8.5
Me	560	0.98	7.7	7.7

(B) 3',5'-cyclic TMP

(1) 実験結果 3',5'-cyc TMP の PMR スペクトルの解析より Smith ら⁽⁴⁾ は水溶液中でリン酸環は椅子型をとり、d-リボース環は 4'-exo の rigid な構造をとると

表4. ¹H および ¹³C のシフトデータより求めた 5'-TMP の分子構造

	¹ H		¹³ C			
	obs.	calc.	obs.	calc.		
τ (P-O)	+42°		+42°			
τ (O-C)	+164°		+162°			
τ (C-C)	+21°		+16°			
ω_1	-171°		-165°			
ω_2	-155°		-165°			
τ (C-N)	+41°		+33°			
r(Ln-P)	3.2Å		3.3Å			
Shift ratio	5'	2.803	2.824	4'	1.000*	1.000*
	5"	2.803	2.824	3'	0.570	0.601
	4'	0.968	0.935	2'	0.379	0.376
	3'	1.000*	1.000*	1'	0.352	0.356
	2'	0.640	0.582	4	-0.019	-0.013
	2"	0.339	0.404	2	0.039	0.050
	1'	0.214	0.279	6	0.359	0.332
	6	0.977	0.980	5	0.138	0.122
	Me	0.161	0.152	Me	0.082	0.095
	R value	2.7%		3.6%		

報告している。我々はシフト実験によりコンホメーションの決定を行なった。 ^1H および ^{13}C の帰属はSmith等⁽⁴⁾⁽⁵⁾に従った。表5に種々のランタニドイオンを用いてえた ^1H および ^{13}C のシフト比と示す(^1H についてのみゼロ外挿値)。 ^1H および ^{13}C のシフト比はイオンの種類によらずほぼ一定値をとり、これからコンタクトシフトの奇与のないこと、錯体の磁化率テンソルが軸対称性をもつことがわかる。

(2) 構造解析 3',5'-cyc TMPはd-リボース環

とリン酸環がつながっているため、環を構成している原子の変位はかなり制限されたものになる。計算の最初では結晶中の3',5'-cyc UMP⁽⁶⁾の対応する部分の構造をそのまま用いたが、R値は18%より低くならず、環状部分のコンホメーションをいくらか修正する必要があることがわかった。上記の二つの環のパッキングとして図6に示す5個の内部座標を用いた結果、R値として ^1H および ^{13}C についてそれぞれ6.6%, 4.5%まで下げることができた。このようにして求めた分子構造およびそれに対するシフト比の計算値、実測値を表6に示す。 ^1H , ^{13}C から独立にえられた分子構造は本質的に同一であるが、グリコシド結合の内部回転角は大きく異なっている。3',5'-cyc TMPでは塩基部分のシフト比がわずかなため、シフトの情報からだけではこの内部回転角を一義的に定めることが困難である。グリコシド結合の内部回転角の決定にはGd(III)による緩和時間の測定が不可欠なものとなる。結晶中の分子構造とくらべるとリン酸環の部分は $\text{O}_{\text{シフト}}$ が少したうちあがった椅子型としている。またd-リボース環の構造は結晶中とほとんどかわらず3'-endo, 4'-exoの形をとっている。シフト実験よりもとめた分子構造は結合定数から推定される構造と一致している。

[文献]

- (1) J. D. Roberts *et al.* JACS 95, 1662 (1973)
- (2) M. R. Willcott *et al.* JACS 95, 3390 (1973)
- (3) D. E. Dorman, J. D. Roberts, Proc. Natl. Acad. sci 65, 19 (1970)
- (4) I. C. P. Smith *et al.* JACS 95, 2873 (1973)
- (5) I. C. P. Smith *et al.* JACS 95, 2878 (1973)
- (6) C. L. Coulter, Acta Cryst. B25, 2055 (1969)

表5. 種々のランタニドイオンによる ^1H および ^{13}C のシフト比 (^1H についてのみシフト比の外挿値)

	^1H	Pr(III)	Ba(III)	Nd(III)	^{13}C	Dy(III)	Ho(III)
3'	1.000*	1.000*	1.000*	—	4	0.008	-0.033
5'u	0.798	0.831	—	—	2	0.034	0.007
4'	0.623	0.642	0.670	—	6	0.076	0.066
5'd	0.581	0.638	—	—	5	0.017	0.000
2'd	0.322	—	—	—	1'	0.246*	0.254*
2'u	0.235	—	0.300	—	3'	1.000	1.000
1'	0.169	0.206	0.132	—	4'	0.678	0.638
6	0.075	0.075	0.082	—	5'	0.911	0.906
CH ₃	-0.060	-0.018	-0.063	—	2'	0.343	0.324
					CH ₃	-0.059	-0.057

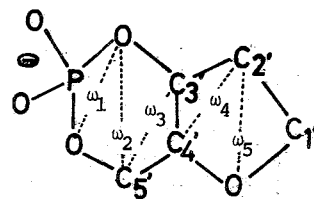


図6. リン酸環およびd-リボース環の変形に用いた内部座標

のようにして求めた分子構造およびそれに対するシフト比の計算値、実測値を表6に示す。 ^1H , ^{13}C から独立にえられた分子構造は本質的に同一であるが、グリコシド結合の内部回転角は大きく異なっている。3',5'-cyc TMPでは塩基部分のシフト比がわずかなため、シフトの情報からだけではこの内部回転角を一義的に定めることが困難である。グリコシド結合の内部回転角の決定にはGd(III)による緩和時間の測定が不可欠なものとなる。結晶中の分子構造とくらべるとリン酸環の部分は $\text{O}_{\text{シフト}}$ が少したうちあがった椅子型としている。またd-リボース環の構造は結晶中とほとんどかわらず3'-endo, 4'-exoの形をとっている。シフト実験よりもとめた分子構造は結合定数から推定される構造と一致している。

表6. ^1H および ^{13}C のシフトデータよりもとめた3',5'-cyc TMPの分子構造

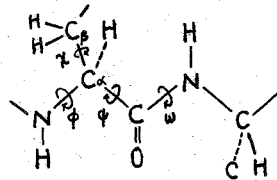
	^1H		^{13}C	
ω_1	-104°		-104°	
ω_2	-179°		-179°	
ω_3	-131°		-131°	
ω_4	-131°		-141°	
ω_5	-170°		-160°	
$\tau(\text{C-N})$	201°		141°	
Shift ratio	obs. calc.		obs. calc.	
	3'	1.000* 1.000*	3'	1.000* 1.000*
	5'u	0.798 0.808	4	0.008 0.009
	4'	0.623 0.599	2	0.034 0.074
	5'd	0.581 0.507	6	0.076 0.048
	2'd	0.322 0.379	5	0.017 -0.002
	2'u	0.235 0.256	1'	0.246 0.241
	1'	0.169 0.202	4'	0.678 0.709
6	0.075 0.055	5'	0.911 0.923	
Me	-0.006 -0.057	2'	0.343 0.375	
		Me	-0.059 -0.059	
R value	6.7%		4.5%	

3A10 立体選択的重水素化アミノ酸および¹⁵N-アミノ酸を利用したペプチドのコンホメーション解析

(味の素・中研) 村井朝夫、齋坂勝美、神作真佐子、甲斐荘正恒

溶液中、特に水溶液中のペプチドのコンホメーションを知ることは、そのペプチドのもつ生理的意義を構造と機能の面から理解するうえでの重要なステップであるだけでなく、あるアミノ酸配列をもつペプチド或は蛋白質の立体構造が、その配列とどのように対応するかを理解するうえでの具体的手がかりとなり得る極めて重要な意味をもつものである。

我々は昨年の討論会⁽¹⁾で安定同位元素を利用した構造研究を行ない、アミノ酸の溶液中のコンホメーションを解析するのに、アミノ酸に立体選択的に重水素を導入する方法が非常に有力であることを明らかにした。ところがこの方法をペプチドに適用してペプチドのコンホメーション解析に十分な情報を得ることは出来な。溶液中のペプチドのコンホメーションを明らかにするには、ペプチド結合のシストランス(ω)、 α -CO結合のまわりの回転角(ψ)、 α -N結合のまわりの回転角(ϕ)を決定し、ペプチド鎖の骨格部分のコンホメーションを求めたうえで、さらに分枝部分 α - $C\beta$ のまわりの回転角(χ)を明らかにする必要がある。分枝部分のコンホメーションに関しては選択的重水素化アミノ酸を含むペプチドを合成し、前回報告した手法で解析することができる。骨格部分の構造に関しては、しかしながらこの手法は不十分である。



ペプチド結合のシストランスおよび ψ は最近 Gibbons ら⁽²⁾により報告された、直接の¹⁵N-H カップリング定数の検証、およびビシナル¹⁵N-H カップリング定数の角度依存性をそれぞれ考慮することにより決定することが出来る。また ϕ の決定は Ramachandran ら⁽³⁾による J_{HNCH} の角度依存性の式を用いて行なうことが出来る。

今回我々は選択的重水素化アミノ酸を含むペプチドからペプチド分枝部分に関する情報を、次いで¹⁵N-アミノ酸を含むペプチドからペプチド骨格に関する情報を得ることにより純粋に実験結果のみからペプチドのコンホメーションを明らかにすることを試み、まず、L-フェニルアラニルグリシンをとりあげた。

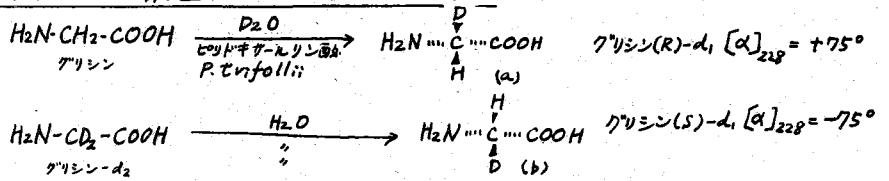
グリシンをC末端にもつ種々のジペプチドの¹H-NMRスペクトルでグリシンのメチレンプロトンに磁気的非等価が多く認められており、この非等価性はペプチドの zwitter ion 状態で認められ、またN-末端アミノ酸側鎖の長さ高さに対応して非等価性を増大するという事実が報告されている⁽⁴⁾。この原因に関してはペプチド結合のシストランス異性の効果によるものとか、立体的、静電的な面の考察からコンホメーションモデルを組み立てて論じられている。我々は上記の方法を用いグリシンを含むペプチドのコンホメーションをできるだけ実験結果のみから明らかにし、あわせてグリシン水素の非等価性という興味ある現象の原因について考察を行なった。また立体選択的重水素化アスパラギン酸を利用し、ジメチルアスパラギン酸の各種有機溶媒中のコンホメーション解析を行ない、 α - $C\beta$ のまわりの3種の回転異性体の存

在比に及び各諸因子について考察したので、これをあわせて報告する。

実験

立体選択的的重水素化アスパラギン酸：(1*S*;2*R*)-アスパラギン酸- d_1 の合成は前回の報告で述べた。⁽¹⁾

選択的的重水素化グリシンの調整および絶対配置の決定



aおよびbの絶対配置は Arigoni's⁽⁵⁾による絶対配置の明らかなグリシン-(R)- d_1 の旋光度 $[\alpha]_{228} = +68^\circ$ と比較し、それぞれRおよびS-configurationと決定できた。

L-Phe-Glyのベンジル基の回転に関してはL-Phe-Glyの重水溶液をpD変化させて測定し、 β -位メチレンプロトンの帰属は選択的的重水素化フェニルアラニンに従って行なった。ペプチド骨格の構造の決定は、L-Phe-Gly, L-Phe-Gly-(R)- d_1 およびL-Phe-Gly- ^{15}N の水溶液でのwater-eliminated-F.Tによる $^1\text{H-nmr}$ (100MHz)の測定データから行なった。

結果

有機溶媒中におけるL-アスパラギン酸ジメチルエステルのコンホメーション

4種の有機溶媒、 CCl_4 , C_6D_6 , $\text{DMSO-}d_6$, CD_3OD 中でL-Asp(OMe) $_2$ の $^1\text{H-nmr}$ スペクトルを測定し、ABX型スペクトルを解析した。 β -メチレンプロトンのAB部分の帰属は選択的的重水素化物により行なった。カップリング定数から計算した各回転異性体の存在比を表1に示す。

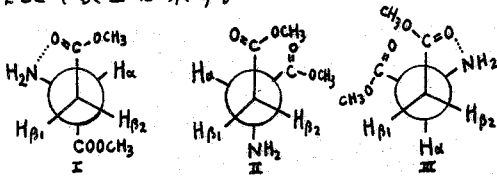


表1

solvent	P_I	P_{II}	P_{III}
CCl_4	0.45	0.20	0.35
C_6D_6	0.43	0.19	0.38
$\text{DMSO-}d_6$	0.38	0.32	0.30
CD_3OD	0.37	0.23	0.40

表1からわかるように無極性溶媒、極性溶媒間で異性体の存在比が異なっている。コンホメーションを決める要因として無極性溶媒中では分子内水素結合が大きな寄与をなし、一方DMSOのようなaprotic solvent中では溶媒との間の水素結合が分子内のそれと整合しコンホメーションに影響を与えていると考えられる。メタノールは水と同様自身の水素結合によって高次構造を形成していると考えられるが、このような溶媒中でIIIが多いのは、IIIは分子として最も球形に近く溶媒の高次構造をこわす効果の最も少ない状態で安定化しているためと考えられる。

水溶液中のL-フェニルアラニルグリシンのコンホメーション

重水溶液中のL-Phe-GlyおよびL-Phe-Gly-(R)- d_1 のスペクトルを図2に示す。図2-aでグリシンのメチレンプロトンは非等価となり、AB型シグナルを示している。図

2-b のスペクトルと比較して明らかのように低磁場側が pro-S 水素、高磁場側が pro-R と帰属される。この帰属は L-Val-Gly でも同様であった。図3に L-Phe-Gly の各シグナルのケミカルシフトの pD 変化を示す。

グリシンの2つのメチレンプロトンのケミカルシフトの差はフェニルアラニリンの zwitter ion 状態の存在量に依存して増減しており、2つのメチレンプロトンの磁気的非等価性が、このセペプチドの zwitter ion 状態のコンホメーションに密接に関係しているのは明らかである。フェニルアラニンの α -位の水素および2つの β -位の水素の間の相互のカップリング定数からフェニルアラニンのフェニル基側鎖の3種の回転異性体の存在比を求めることが出来る。この結果、フェニル基がカルボニル基に対してトランス位にあるコンホメーションが全 pD 域で最大で、zwitter ion 状態ではこれが50%以上となる。

水溶液中 water-eliminated F.T. によって H₂O のシグナルを小さくすることにより、L-Phe-Gly は pH 6 以下で NH プロトンが観測され、グリシンメチレンプロトンと共に ABX 型スペクトルを与える。これを解析して、 $J_{HN-C-HS} = 6.4 \text{ Hz}$, $J_{HN-C-HR} = 5.3 \text{ Hz}$ (pH 5.2)

が得られた。この値を Ramachandran の式に代入して N-C のまわりの回転角 (ϕ) を求めると3つの解が得られる ($H-N-C\alpha-HR$, $H-N-C\alpha-HS$ の2つの回転角の組として)。

¹⁵N-グリシンを含む L-Phe-Gly の ¹H-NMR を測定し、ペプチド結合の直接の ¹⁵N-H

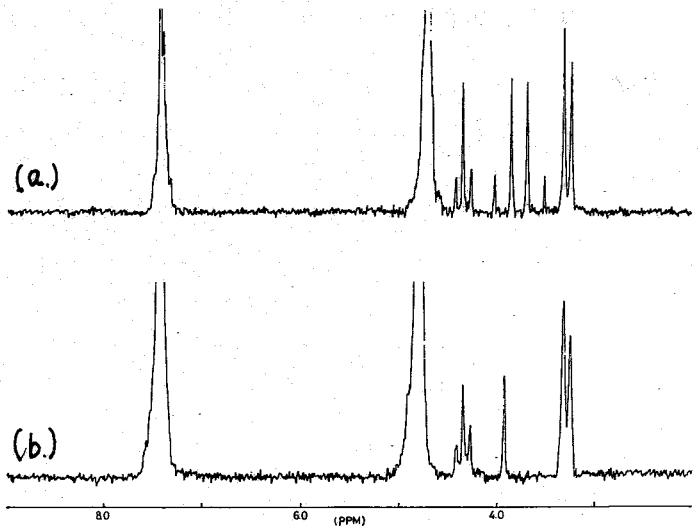


図2. 重水溶液中の L-Phe-Gly (a), および L-Phe-Gly(R)-d₁ (b) の ¹H-NMR スペクトル。pD ca 5.2, 内部標準 DSS, 室温 100 MHz, 重水素ノイズデカップリング

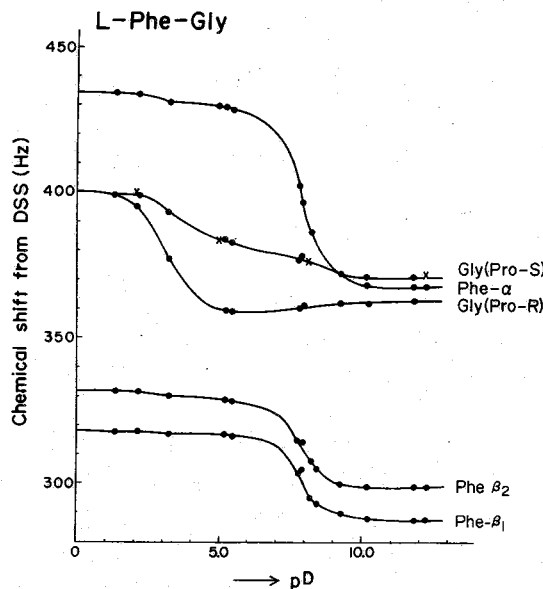


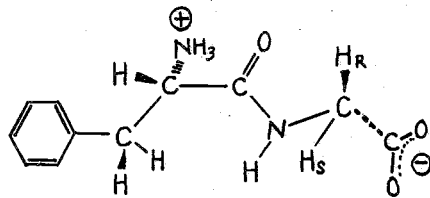
図3
D₂O 中の L-Phe-Gly のケミカルシフト。
×印は L-Phe-Gly-d₁ の pro-S 水素のシフト

カップリング定数を測定したところ、

pH 1.31 で $^1J_{\text{NH}} = 94.5 \text{ Hz}$, pH 5.30 で $^1J_{\text{NH}} = 93.1 \text{ Hz}$ であった。この値は Gibbons らの提出しているトランスアミド結合のJ値と一致している。

次にフェニルアラニンの α -プロトンとグリシンの ^{15}N とのピリナルカップリング定数 $J_{^{15}\text{N}-\text{C}\alpha-\text{H}}$ の測定を試みたが、この値は非常に小さく、線中からみて0.3 Hz以下とみられる。この値は Gibbons らによる、アミド結合を形成している $^{15}\text{N}-\text{H}$ のピリナルカップリング定数の角度依存の関係から、 $^{15}\text{N}-\text{C}\alpha-\text{H}$ の二面角は $\pm 90^\circ$ 近くと予想される。

以上の実験結果と立体的、静電的を考慮し、L-Phe-Glyが水溶液中において zwitter ion 状態でとり得る優位なコンホメーションとして次のモデルを考えた。



このモデルによると、グリシン残基のメチレンプロトンの磁気的非等価性のみでなく、これまでの観測結果を説明することが可能となる。

文献

- (1) 甲斐荘, 鏑坂, 第12回 NMR 討論会 要旨集 p.53 (広島 1973)
- (2) J.A. Sogn, W.A. Gibbons, E.W. Randall, *Biochem.*, 12, 2100 (1973)
- (3) G.N. Ramachandran, *Biopolymers*, 10, 2113 (1971)
- (4) A. Nakamura, O. Jardetzky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 58, 2212 (1967)
- (5) P. Besmer, D. Arigoni, *Chimia*, 23, 190 (1969)

1B01

トリアルキルアルミニウムのおよびその誘導体の $^{13}\text{C}-^{27}\text{Al}$ スピン結合定数

(東工部) 山本修

われわれはさきにトリアルキルアルミニウムの AlR_3 の ^{13}C スペクトルの研究を行なった際、Alに直接結合している ^{13}C のシグナルが著しく broadening していることを見出した⁽¹⁾。これはAlの四極子緩和が scalar coupling を通じて ^{13}C のシグナルに影響を及ぼすためである。このような理由のため、最近 ^{13}C NMRの発展に伴い ^{13}C と異核との間のスピン結合定数が多数発表されているにもかかわらず、 $^{13}\text{C}-^{27}\text{Al}$ のスピン結合定数については、そのオーダーすらも見えられていない。われわれはこの点に着目し、Alの緩和時間の測定と、 ^{13}C のシグナルの線形解析から、 $^{13}\text{C}-^{27}\text{Al}$ のスピン結合定数を求めることと前々、満足すべき結果が得られたので報告する。

従来四極子モーメントをもつ核とスピン結合したスピン $1/2$ の核と、完全にまたは部分的に広幅化したシグナルの線形解析を行ない、両者間のスピン結合定数を求め出すことが行なわれて来た⁽²⁾。このような場合の $1/2$ スピンをもつ核の線形は次式で表すことができる。⁽³⁾

$$I(\omega) = \text{Re}(W \cdot A^{-1} \cdot I)$$

この式は変形 Bloch 方程式を用いて化学交換を論ずる際のもっとも難解としており、 W は各 multiplet におけるスピンの population, A は化学交換の際の kinetic transfer matrix に相当するものである。scalar coupling constant, ^{27}Al の四極子緩和の速さ、およびそれによつて ^{13}C の各 multiplet が移動する probability などの情報を含んでいる。従つて ^{27}Al の四極子緩和による T_1 がわかるといれれば、 ^{13}C の線形解析から $^{27}\text{Al}-^{13}\text{C}$ スピン結合定数を求めることができる。四極子モーメントをもつ核の緩和が殆ど四極子緩和に由来すること、および一般に液体試料に於ては $T_1 = T_2$ が成立することと假定すれば、 ^{27}Al 自身の線中を測定することにより T_1 を求めることができる。

アルキルアルミニウムは一般に $\begin{matrix} R & & R & & R \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & \text{Al} & & \text{Al} & \\ & / & & / & \\ R & & R & & R \end{matrix}$ のような二量体構造をとり、Alは $I = 5/2$ であるから、末端のRのd-炭素に於けるマトリックス A は6次の行列になり、このような行列はGutowsky^(2a)によつて次のように与えられている。 A の虚数部分は $(\omega_0 + m_2 J - \omega)$ を要素とする対角行列になるから、ここでは実数部分のみを掲げる。(各要素にはそれぞれ $1/T_1$ が乗せられる)。

$$\begin{pmatrix} -\frac{15}{8} & \frac{10}{8} & \frac{5}{8} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{10}{8} & -\frac{33}{8} & \frac{5}{8} & \frac{5}{8} & 0 & 0 \\ \frac{5}{8} & \frac{5}{8} & -\frac{15}{8} & 0 & \frac{5}{8} & 0 \\ 0 & \frac{5}{8} & 0 & -\frac{15}{8} & \frac{5}{8} & \frac{5}{8} \\ 0 & 0 & \frac{5}{8} & \frac{5}{8} & -\frac{23}{8} & \frac{10}{8} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{5}{8} & \frac{10}{8} & -\frac{15}{8} \end{pmatrix}$$

他方 bridge の R は2個の Al と直接結合してあり、その両方の Al とスピン結合している。今2個の Al の四極子緩和に全く相関がないと假定すれば、bridge の ^{13}C に於ける A は36次になり、線形計算に非常に時間がかかることが予想される。従つて次のように工夫を行なった。

bridgeの¹³Cのそれぞれが multiplet は 2FDの Alの total spin の成分 F₂に相当して11本に分裂するはずであるから、F₂が等しい状態、例之は (1/2, 1/2), (3/2, 3/2), (1/2, 3/2) (ととも F₂=3) 等とみなして取扱えば便利である。しかし F₂=3の状態から F₂=2の状態への transition を考えた場合 (1/2, 1/2) は (1/2, 1/2) へ、(3/2, 3/2) は (3/2, 1/2) と (1/2, 3/2) の両方へ、また (1/2, 3/2) は (1/2, 3/2) へと遷移するから、それぞれの状態の transition scheme が異なっており、簡単に一まとめにして1つの site であると考えようわけにはゆかない。しかし (1/2, 1/2) と (1/2, 3/2) の状態は天竺の (1/2, 3/2), (3/2, 1/2) への遷移確率がそれぞれ 10%, 0 および 0, 10% であり、また (3/2, 3/2) の状態の (1/2, 3/2) および (3/2, 1/2) への遷移確率は共に 5% であることを見れば、F₂=3 の状態は (1/2, 1/2) と (1/2, 3/2) と一まとめにして状態と (3/2, 3/2) の状態との両方から取っていると考えることが出来る。このように transition scheme の同一性を一まとめにしてゆくと、bridgeの¹³Cに与える A の取扱は21までに減らすことができ、次のように整理できる。2FDを一まとめにして状態を知ら

-30 20 10	F ₂ =5	これは W の与え方の population を2倍にしてあげればよい。
-76 8 20 18 10	F ₂ =4	
-66 0 0 20 18 0 10	F ₂ =3	0
-46 0 8 0 18 0	F ₂ =2	
-66 0 8 20 0 10 0 10	F ₂ =1	F ₂ =2
-82 0 0 8 0 18 18	F ₂ =1	
-76 0 0 20 20 0 0 10	F ₂ =0	F ₂ =0
-82 0 0 8 8 18 0 10		
-36 0 0 0 0 18		

(実験)

¹³C スパクトルは NV-14 スパクトル同様、FT mode で測定した。lock シグナルには 誘導コイルエンダの D×4ル レコイル、および シロポンタン-dio の Dレコイルを用いた。27Al 共鳴はウツリアン PA-60 スパクトル X-7 に V4210A RF unit を取付け 15.1 MHz で 赤中法により測定した。得られた微分曲線の peak-to-peak 間隔から、T₂ = 0.184/ν の関係を用い T₁ = T₂ として T₁ を算出した。

(結果不十分な考察)

良く知られているように、トリアルキルアルミニウムは室温において bridge と terminal 位の間で alkyl 交換を行っている。従って line shape の解析が ²⁷Al-¹³C 結合定数を算出するためには、alkyl 交換が十分に速くおこり、交換の影響が線形を表われるようになるような低温のスパクトルにおいて線形解析を行う必要がある。このような温度は約 -65°C 以下と考えられる。一方ハロゲン誘導体においては、bridge の位置は常にハロゲンで占められ、分子内のアルキル交換

が存在していても、やはり ^{13}C の線形の影響を及ぼすもの。 $\text{AlMe}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 錯体について同様のことゝ云ふ。従つてこれらの誘導体について広い範囲で温度を変化させ、夫々の温度におけるスペクトルの線形を解析して $\text{Al}^{27}-^{13}\text{C}$ スピン結合定数を得た。

AlMe_3 のトルエンおよびシクロペンタン溶液 (約 10 vol%) についてこの結果を表 1 に示す。また実測スペクトルと計算スペクトルとを Fig. 1 に示す。 AlMe_3 の計算において、bridge と terminal との両方の炭素が存在するに於て、 ^{27}Al の 1/3 の T_1 から両方のスピンの結合定数を同時に決定した。

表 1. AlMe_3 の $^{27}\text{Al}-^{13}\text{C}$ スピン結合定数

溶媒	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	^{27}Al 線中 (kHz)	$^{27}\text{Al}-^{13}\text{C}$ スピン結合定数 (Hz)	
			bridge	terminal
トルエン	-79.6	10.9	20	109
"	-81.8	12.0	18	109
"	-83.5	12.9	20	110
シクロペンタン	-67.1	1.97	18	111
"	-70.2	1.97	18	111
		平均	19	110
J_{CH} (トルエン溶液, -80°C , undecompled λ のトルエンより測定)			112.2	115.5

ハロゲン誘導体、 AlMe_2Cl 、 AlMe_2Br 、 AlEt_2Cl およびエチルエーテル錯体、 $\text{AlMe}_3 \cdot \text{OEt}_2$ についても同様の測定と計算を行つた。結果は現在 refine 中である。

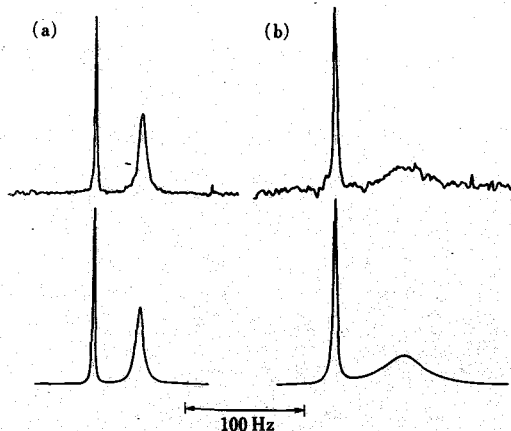


Fig. 1. AlMe_3 のプロトン・デカップルした ^{13}C スペクトル。 (a) トルエン溶液, -83.5°C 、 (b) シクロペンタン溶液, -70.2°C 。

ているが、ハロゲン誘導体は $^{27}\text{Al}-^{13}\text{C}$ スピン結果定数として $105 \sim 110 \text{ Hz}$ の値を示し、 AlMe_3 の Terminal のそれとあまり大差がある。 $\text{AlMe}_3 \cdot \text{OEt}_2$ は割合小さく約 90 Hz 程度である。この化合物は他のものと異なり二量体構造をもっており、従ってその $^{27}\text{Al}-^{13}\text{C}$ スピン結合定数がかなり違つて不思議ではないであろう。

AlMe_3 において $^{27}\text{Al}-^{13}\text{C}$ スピン結合定数が bridge 位と terminal 位にありて著しく異なることは、実験スペクトルにおいて bridge 位のシフトが著しくシフトであることから容易に予想されることではあるが、実際に得られた値はその比が約 $1/5$ になつてゐる。同様な二量体構造をもつ化合物としてジボラン $\text{H}_2\text{B}(\text{H})_2$ が存在し、その "B-H" スピン結合定数が得られてゐるので、これと比較するとこれは興味深いことである。(表2参照)

表2からわかるように、この場合において bridge の J_{BH} は terminal の J_{BH} に比べて小さく、約 $1/3 \sim 1/4$ 程度である。 AlMe_3 およびジボランにおいてそれぞれ J_{AlC} および J_{BH} が、bridge 位において terminal 位よりはるかに小さい値を示すことは、bridge を構成する

表2 ジボランの J_{BH} (Hz)⁽⁴⁾

	bridge	terminal
	48	137
	29	130

B-H-B および Al-C-Al 結合のいわゆる electron deficient bond であることと考へれば、むしろ当然のこととして得らる。

次に予想外のことは J_{AlC} の絶対値がかなり大きいことである。この差を考慮すれば J_{AlC} は J_{BH} の約 $1/4$ 程度であると考えられるが、実際には AlMe_3 と B_2H_6 の場合ではほぼ同等の値を示してゐる。よつてこれの考察は無理だとする J_{AlC} の値は少し大きすぎるので、或いは Fermi の contact 項以外の寄与もあるのではないかと考えられる。

J_{BH} の場合、二量体構造から単量体の四面体構造になつてその値は減少してゐるが (NaBH_4 では $8/\text{Hz}$)、 $\text{AlMe}_3 \cdot \text{OEt}_2$ の J_{AlC} が割合小さい値を示すのもこれと同じ傾向であろう。

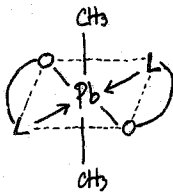
最後に AlMe_3 の J_{CH} は bridge 位と terminal 位とではほとんど変化したのではないことも注目すべき事象であろう。 J_{CH} は CH 結合の s 性を示すものとされてゐるが、これの殆ど両者が変化したのではないことは、 AlMe_3 の bridge 構造において、bridge を構成する炭素の CH 結合は、ほとんど terminal の CH 結合と変わりなく、electron deficient bond の特徴はほぼ Al-C-Al 結合に多量にわたつてゐることを示してゐると考えられる。

- (1) O. Yamamoto, K. Hayamizu and M. Yanagisawa, *J. Organometal. Chem.* **93**, 17 (1974), (2) (a) E. S. Gore and H. S. Gutowsky, *J. Phys. Chem.*, **25**, 25-15 (1969) (b) J. Dacon et al., *Mol. Phys.* **18**, 541 (1970), (c) R. K. Harris et al., *ibid.*, **12**, 145 (1970), (3) J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **1**, 168 (1958), A. Abragam, "The Principle of Nuclear Magnetism" p. 501, (4) W. D. Phillips et al., *JACS*, **81**, 4496 (1959).

(阪大工) 〇有富充利, 川崎吉包, 大河原立郎

(序)

有機鉛化合物における金属-プロトンスピン結合定数は、その構造及び金属-炭素結合の電子状態を研究する上において重要な知見を与えることが知られている。このスピン結合定数の機構を明らかにするために、溶媒依存性を見出すことは有用な手がかりを与えるものとして多くの研究がなされてきた。有機鉛化合物においては、鉛-炭素結合の鉛原子軌道のs性のみに依存していることが報告されている¹⁾。一方重金属原子例えは水銀、タリウム化合物などにおいては、s性のみだけでなく金属上の電子状態(超微細結合定数, $A_{\text{M}}(6s)$)にも依存していることが報告されている²⁾。しかしながら有機鉛化合物についての報告は非常に少なく未だ鉛-プロトン



$L = 0, N$

スピン結合定数における機構は明らかにされていない。ここでは、左記のような立配位トランス構造を有するジメチル鉛錯体におけるスピン結合定数 $J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ の溶媒依存性を見出し、さらに及ぼす因子について考察した。又、ジメチル(オキシナート)タリウム錯体についても同様にこのスピン結合定数 $J(\text{Tl}-\text{CH}_3)$ の機構を考察した。

(結果及び考察)

Table 1. PMR parameters and absorption maxima in the UV spectra of $(\text{CH}_3)_2\text{MX}_2$ compounds in several solvents

Solvent	M X	Pb				Tl			
		OCOC ₆ H ₅		OX		OX			
		J^a (Hz)	δ^b (ppm)	J^a (Hz)	δ^b (ppm)	λ_{max} (eV)	J^a (Hz)	δ^b (ppm)	λ_{max} (eV)
CH_3NO_2		132.6	2.46	147.2	2.15	3.29	— ^c	— ^c	— ^c
CH_2Cl_2		135.5	2.42	157.7	2.13	3.23	394	0.88	3.20
CHCl_3		136.6	2.40	152.3	2.14	3.22	388	0.97	3.22
CCl_4		140.1	2.36	160.5	1.90	3.18	396	0.91	3.20
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$		144.7	2.29	163.7	1.87	3.18	— ^d	— ^d	— ^d
$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$		157.5	2.22	173.4	1.78	3.12	— ^d	— ^d	— ^d
DMSO		159.6	2.15	176.4	1.70	3.10	434	0.72	3.08
HMPA		173.7	2.05	187.2	1.72	3.06	444	0.73	3.05

^a $J(\text{M}-\text{CH}_3)$ (M = ^{207}Pb and ^{205}Tl (or ^{203}Tl)). ^b $\delta(\text{M}-\text{CH}_3)$ (M = Pb and Tl); Downfield from internal TMS. ^c Decompose. ^d Solubility is insufficient for the measurement.

表1に示すようにベンゾアート及びオキシナート錯体において、溶媒がニトロ

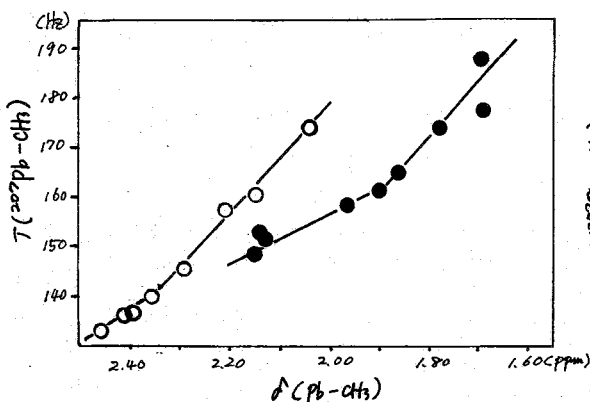


Fig. 1. Plots of the $J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ vs. $\delta(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ values of $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ (—○—) and $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OX})_2$ (—●—)

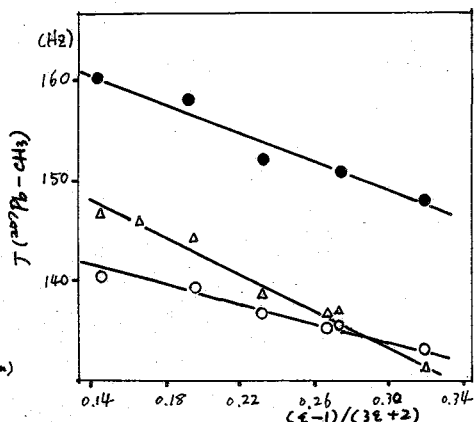


Fig. 2. Plots of the $J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ values vs. $(\epsilon-1)/(3\epsilon+2)$ for $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ (—○—) $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OCOC}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-\text{P})_2$ (—△—) and $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OX})_2$ (—●—)

メタンからHMPAにかけてJ値はおよそ40Hz増大し、それについて金属メチルプロトンγミカルシフトは高磁場側に移動するようになる。又、オキシナート錯体については、UVスペクトルにおける λ_a 帯の吸収極大が低エネルギー側にシフトすることもわかる。しかし対応する錫オキシナート錯体においては、 $J(^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ 値及び λ_{max} にはほとんど変化がみられなかった。図1にJ値と δ 値との相関が示されている。非配位性及び配位性溶媒中ともに金属メチルプロトンγミカルシフトが高磁場側になるほどほぼ直線的にJ値は大きくなるようになる。初めに非配位性溶媒中においては、図2からもわかるように、溶媒(ジメチル鉛化合物)の四極子能率 ϵ とそれによって誘起された溶媒の四極子能率との相互作用の強さを表わす量 $(\epsilon-1)/(3\epsilon+2)$ の増大につれてJ値はほぼ直線的に減少する。さらにこのような図において、いくつかのベンゾアート錯体、 $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OCOC}_6\text{H}_4-\text{Y}-\text{P})_2$ ($\text{Y} = \text{CH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}$ および CO_2CH_3) $\epsilon=1$ に外挿したJ値、 $J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)_{\epsilon=1}$ 、は ρ から置換基の電子吸引性の増大につれて直線的に減少することがわかった。(図3参照)。以上の事実は、例えげベンゾアート

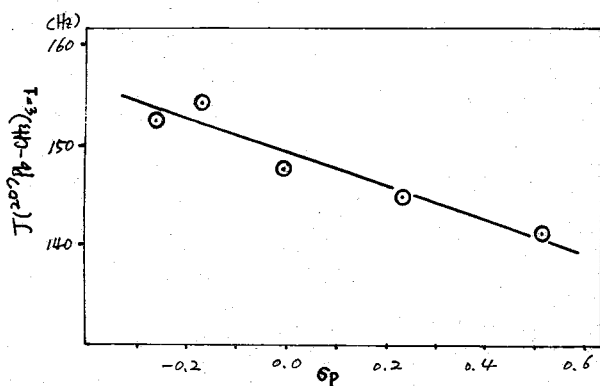


Fig. 3. Plots of the $J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)_{\epsilon=1}$ values vs. Hammett's constant σ_p for $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OCOC}_6\text{H}_4-\text{Y}-\text{P})_2$ ($\text{Y} = \text{CH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}$ and CO_2CH_3).

錯体において、溶媒および配位子上の置換基によつて鉛-配位子間の結合の分極が変化し、鉛原子の周りの電子密度の増減につれて $J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 値は変化することを示していると思われる。次に配位性溶媒中においては、次のような事実、 ρ を右の方々に導くが報告したように上記のジメチル鉛錯体は強い配位性分子と七配位錯体を形成することが

わかって いることから³⁾、表1及び図1で示したような溶媒の配位力の増大に伴うJ値及びν値の変化は溶媒分子から鉛原子への電子供与の大きさに依存しているものと思われる。

一般にスピン結合定数J(M-CH)₃に対する機構は主にFermi contact termが支配的であると考へられ次式(1)で表わされる⁴⁾

$$J(M-CH) = \text{const.} \cdot \alpha_M^2 \cdot a_M(ms) \cdot a_H(1s) / \Delta E \quad (1)$$

ここでα_Mは金属-炭素結合における金属原子軌道のs性、a_M(ms)、a_H(1s)はそれぞれ金属、プロトンにおける超微細結合定数、ΔEは平均三重項-三重項励起エネルギーを表わしている。あざに多くの有機鉛化合物で知られているようにα_M変化の外が支配的であるなら、直線状のC-Pb-C骨格を有する化合物のJ(²⁰⁷Pb-CH)₃値は、セッセイ(CH₃)₄Pb(12.0Hz)の2倍程度の値であろう。又、あざに報告されたような金属原子上の正荷電の増大に伴うa_M(ms)項の増大が支配的であるなら²⁾、先に述べた鉛-配位子間の分極および溶媒の配位によるJ(²⁰⁷Pb-CH)₃値の変化は説明され得ないことがわかる。それ故に、おそらくは、鉛原子の周りの電子密度の変化に伴う式(1)中のΔE項の変化がa_{Pb}(6s)項の変化よりもむしろ支配的にJ(²⁰⁷Pb-CH)₃値に影響を及ぼすものと思われる。

上に述べたことは次の事実によつても支持される。すなわち、表1にあげたオキシナート錯体におけるJ(²⁰⁷Pb-CH)₃及びJ(Te-CH)₃値は、図4及び図5で示すようにUVスペクトルの吸収極大の高エネルギー側へのシフトにつれて単調に減少することがわかった。図4において、実線はSmithが導いた式(2)⁴⁾

$$J(M-CH) = \alpha_M^2 [a_M(ms) / a_H(1s)] \cdot J(H-CH) \cdot (\Delta E_H / \Delta E) \quad (2)$$

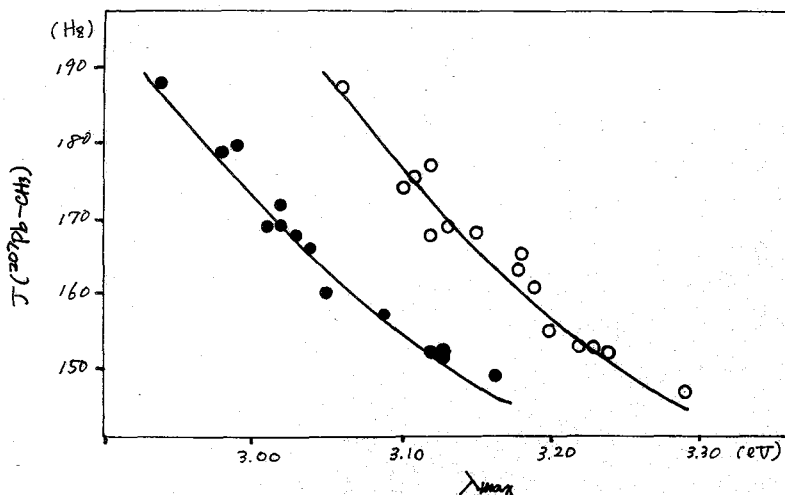


Fig. 4. Correlations of the $J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ values with λ_{max} for $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{Ox})_2$ (---) and $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{Ox}-\text{CH}_3)_2$ (---). The lines are correlations calculated according to eqs. (3) and (4).

F_1 , $a_{\text{H}}^2 = 0.5$, $A_{\text{pb}(65)} = 1.1$
 (cm^2) , $A_{\text{H}}(15) = 0.0474 \text{ cm}^2$,
 $J(\text{H}-\text{CH}) = 12.5 (\text{Hz})$, および
 $\Delta E_{\text{H}} = 8.75 (\text{eV})$ の値を用い,
 $\Delta E = a \lambda_{\text{max}} + b$ (a, b は定数)
 とおいて実験値に一致させた
 ものである(但し, 図5
 において, 任意に実験値
 を結んだものである). 得ら
 れた式を次に示す.

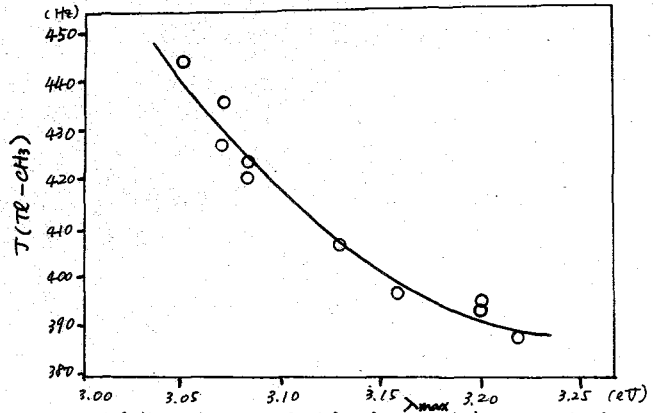


Fig. 5. Correlation of the $J(\text{Tl}-\text{CH}_3)$ values with λ_{max} for $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}(208)$

$$\text{OX: } J(\text{Pb}-\text{CH}_3) = 147.5 / (\lambda_{\text{max}} - 2.27) \quad (3)$$

$$\text{OX-CH}_3: J(^{208}\text{Pb}-\text{CH}_3) = 144.9 / (\lambda_{\text{max}} - 2.16) \quad (4)$$

図に示すおのづかのように実験値と計算値との間にほぼ等しい一致がみられた。

(考察)

(1) ジメチル鉛化合物(ベンゾアート, オキソアート錯体)において, スピン結合定数, $J(^{208}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ は溶媒の誘電率の増大につれて減少することがわかった。このことは, おそらく鉛化合物の四極子能率とそれによつて誘起された溶媒の四極子能率との静電的相互作用によつて鉛-配位子間の結合が分極されることにより生じるものと考えられた。

(2) 配位性溶媒中において $J(^{208}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 値は溶媒の配位力の増大につれて大きくなることがわかった。このような J 値の変化は, 溶媒分子から鉛原子への電子供与の大きさに依存するものと考えられた。

(3) 非配位性及び配位性溶媒中ともに金属メチルプロトンゲニカルニフトは J 値の増大につれて高磁場側にシフトすることがわかった。

以上のことよりジメチル鉛錯体においてはおそらくジメチルトリウム錯体においても, その金属メチルプロトンスピン結合定数 $J(\text{M}-\text{CH}_3)$ ($\text{M} = ^{208}\text{Pb}$ 又は ^{205}Tl) の種々溶媒中の変化は主に Fermi contact term にある平均一電場-三重項励起エネルギー, ΔE , に依存しているものと思われる。

(文献)

- 1): G. Matsubayashi, et al, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1566 (1967).
- 2): J. V. Hutton, et al, J. Chem. Phys., **39**, 1330 (1963); **40**, 933 (1964).
- 3): M. Arimoto, et al, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **5**, 1053 (1972); J. Organometal. Chem., to be published.
- 4): G. W. Smith, J. Chem. Phys., **42**, 435 (1965).
- 5): A. D. Buckingham, Can. J. Chem., **38**, 300 (1960).

北大理 吉田克彦

§ プロトンスピン-スピン結合定数は、プロトンスピンが分子内電子を媒介として *couple* する為に、分子の電子状態を反映している。結合定数を σ 電子を伝播する部分と、 π 電子を伝播する部分に分離して、その振舞を理解しようとする試みは、多くの研究者によって、為されてきた。不飽和炭化水素に関して、 σ 電子の寄与は、その局在性により、*couple* している核を隔てている *bond* 数が増大するにしたがって急速に減衰し、 π 電子の寄与は、その非局在性によって、*bond* 数が増大しても、それほど急激には減衰しないことが、知られている。現象論的には、プロトン結合定数の振舞を支配しているいくつかの因子が知られている。

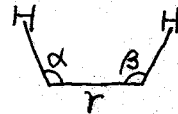
1) *couple* している核を隔てている *bond* 数

2) *conformation* 依存性 — 平面分子においては、この性質は、 σ 電子の寄与に帰される。特に、*planar zigzag coupling path* を持つ結合定数は、*planar zigzag coupling path* を持たない結合定数に比較して、その強度は大きく、かなりの *bond* 数を隔てても、ある値を持っており、その絶対符号はプラスである。これは、*hetero*原子を含む系に関しても、見られる。

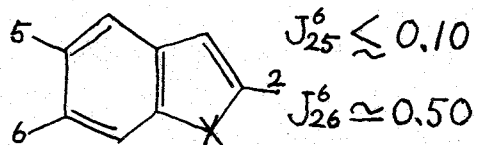
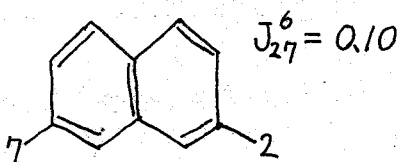
3) *hetero*原子の電気陰性度 — この因子は、 σ 電子の寄与に影響をおよぼし、 π 電子の寄与に関しては、ほとんど影響しない。

4) 角度因子 — 特に、3 *bond coupling* に関して、下図に示した角 α , β の増大に伴い、強度は減少する。これは、 σ 電子の寄与に帰される。又、*bond length* r の増大に伴い、強度は減少する。この効果は、 σ 電子の寄与、 π 電子の寄与の両方に影響するが、特に σ 電子の寄与に関して著しい。

多くの理論計算によっても、これらは、十分に再現された。特に、炭化水素系において π 電子の寄与の符号は、*couple* している核を隔てる *bond* 数が偶数ならばマイナスの符号を、奇数ならばプラスの符号をとることが知られる。一方 σ 電子の寄与は、必ずしもそうはならないことが示され、これ



らの事実を、十分に多くの実験データを説明した。しかし、*hetero*原子を含む系に関して、この符号交代が成立するのかどうかは、ほとんど計算例はない。今回は、*hetero*原子を含む *path* を伝播する時の π 電子、 σ 電子の符号交代について報告する。この問題は、次の分子における、プロトン結合定数の振舞の本質になっていることがわかった。



§ 計算方法は次の通りである。一般に、分子の全エネルギーに比較して、小さな擾動を取り扱う方法として、*sum-over-state theory* と *coupled Hartree-Fock method* が知られている。プロトン結合定数に関する計算も、上記の二つの方法で計算されている。π電子の寄与に関する計算で、成功したものは、前者のものである。coupled Hartree Fock method と等価である *finite perturbation theory* によるプロトン結合定数の計算は、Pople¹⁾ によって定式化され、多くの成功を収めた。この方法によるπ電子の寄与の計算方法は、先の分子構造討論会で発表した。*finite perturbation theory* では、考えている *coupling* に関して、片方の核の位置に *contact term* による擾動エネルギーが加えられ、それがスピン密度を生じさせ、これが分子内を伝播し、他の核の位置にスピン密度が生じる。このスピン密度とその核の *contact interaction* によって、核間のスピン結合が生じる。INDO近似で、

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} [P_{\lambda\lambda}(\mu\mu|\lambda\lambda) - \underbrace{P_{\lambda\lambda}^{\alpha}(\mu\lambda|\mu\lambda)}] + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B) \delta_{AB}$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = (2P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha})(\mu\nu|\mu\nu) - P_{\mu\nu}^{\alpha}(\mu\mu|\nu\nu)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2}(\beta_A^{\alpha} + \beta_B^{\alpha}) S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \delta_{AB} \quad (\mu \in A, \nu \in B)$$

記号は、Pople のものと同じである。F^β も同様の式である。考えている核のAO (ただし、S type AO のみ) の F 行列の対角要素に *contact term* による擾動エネルギーが加わる。通常、αスピン部分にプラスで、βスピン部分にマイナスで入る。このSCF式を解くことによって得られたスピン密度より、次式で結合定数が求められる。

$$J_{AB} = \frac{\pi}{2\lambda} \chi_A \chi_B \left(\frac{8\pi A}{3} \right)^2 S_A^2(0) S_B^2(0) \frac{P_{AB}^{\alpha}(\mu\nu)}{h_B}, \quad h_B = \frac{8\pi B}{3} \mu_B S_B^2(0)$$

INDO近似では、含まれる *exchange integral* は一中心 *type* だけである。σ系からπ系、あるいはπ系からσ系へのスピン密度の伝播は、対称性によりσ-π向の密度行列はゼロになるから、対角要素の一中心 *exchange part* より生じる。従って、結合定数に対するσ電子の寄与は、π電子のスピン密度をゼロとする要請のもとで解かれた結合定数 J_{HH'}^π である。π電子の寄与は全結合定数 J_{HH'} から J_{HH'}^π を引いたものとして定義する。

$$J_{HH'}^{\pi} = J_{HH'} - J_{HH'}^{\sigma}$$

計算に使用した計算機は、北大計算センターの FACOM 230-60 である。

§ 結果と考察

1) π電子の寄与に関する符号交代について

平面環状分子のプロトン結合定数に関して、その *coupling path* は通常複数考えられる。ナフタレン分子に関しては、どの結合定数に関しても、偶数の *bond* 数が、奇数の *bond* 数の *coupling path* しか持たない。しかし、ベンゾチオフェン、ベンゾフランに関しては、一般に、どの結合定数も、偶数の *bond* 数と奇数の *bond* 数を持つ *coupling path* を持っている。表には、それぞれ結合定数に関して、最短の *bond* 数で分類してある。ベンゾフラン、ベンゾ

チオフェンの J_{27} , J_{26} はその最短 *coupling path* がそれぞれ 5 bond, 6 bond であるにもかかわらず、マイナス、プラスの符号を示している。この *coupling path* は, *hetero* 原子を含んでいる。状況を明らかにするために、SCF 計算から得られる π A.O. のスピン密度分布を調べてみよう。表の ρ_{π} は、次式の関係より求められた π 電子の寄与である。

$$J_{HH'}^{\pi} = -\rho_{\pi} \times 10^5 \rho_{\pi'} \quad \rho_{\pi'}: \text{スピン密度}$$

この ρ_{π} は ρ とかなり良く一致する。このことは、 π A.O. のスピン密度が π 電子を介して伝播する様子を示していると思われる。それぞれ *hetero* 原子の π A.O. のスピン密度はかなり他のものより小さい。すなわち、 π 電子を媒介とする *coupling path* で、*hetero* 原子を含む *path* を無視してよいと思われる。よって、 J_{27}^{π} は、炭素骨格を通じる 6 bond *coupling*, J_{26}^{π} は、7 bond *coupling* であり、通常の π 電子の寄与に関する符号交代の規則と一致する。

2) planar zigzag path を持つ *coupling*

ベンゾチオフェン、ベンゾフランの ${}^5J_{37}$ および、ナフタレンの ${}^5J_{48}$ は、 σ 電子の寄与がほとんどである。他方、ベンゾチオフェン、ベンゾフランの ${}^6J_{25}$, ${}^6J_{26}$, ナフタレンの ${}^6J_{36}$ に関して、 σ 電子の寄与と π 電子の寄与はほとんど同じ程度と考えられ、 π 電子の寄与の符号の違いにより、 $J_{26} \approx 0.5 \text{ Hz}$, J_{25} , J_{27} では互に打消しあって、 0.1 Hz 以下の値をとっている。

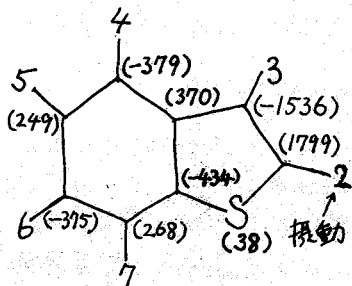
3) planar zigzag path を持たない *coupling*

表より明らかのように、6 bond *coupling* では、 σ 電子の寄与はほとんどない。一方、4 bond, 5 bond *coupling* では、一般に π 電子の寄与が優勢であるが、ベンゾチオフェンの J_{27} の実験値は、プラスの符号を持っている。 π 電子の寄与の符号はマイナスであるから、この *coupling* では、 σ 電子の寄与がわずかながら優勢になっていると思われる。これは、おおよそ、イオウ原子を含むせいと思われる。5 bond *coupling* で、この様に σ 電子の寄与が π 電子の寄与とはほぼ同程度である場合は、ほとんど他の例はない。わずかながら、スタイルで見出し出されていようである。

以上の結果より、インドール、インデン、インドリジン、1-アザインドリジン、アズレン、キノリン、イソキノリン etc の planar zigzag path を持つ 6 bond *coupling* の振舞は、ここで計算した分子の *coupling* と同様であると思われる。

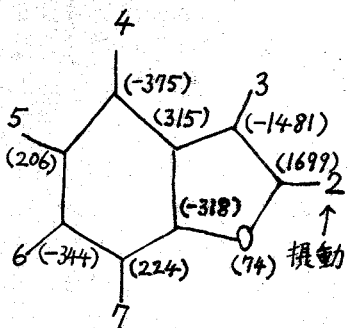
[文献]

- 1) J. A. Pople, J. W. McIver, Jr, and N. S. Ostlund, J. Chem. Phys., **49**, 2960 (1968)
- 2) R. W. Creceley and J. H. Goldstein, Org. Magn. Res., **2**, 613 (1970)
- 3) L. G. Alexakos and E. N. Givens, Tetrahedron letters, 4345 (1969)
- 4) M. L. Heffernan, Aust. J. Chem., (1974)



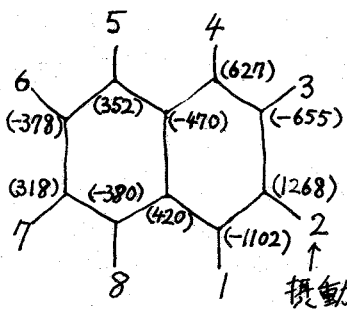
ペンゾクオエン

	Exp.	INDO	σ	π	π'
J ₂₃	5.50	4.24	3.19	1.05	1.08
J ₃₄	-0.30	-0.14	0.11	-0.25	-0.21
J ₂₄	0.18	0.33	0.01	0.32	0.27
J ₂₇	0.04	-0.18	0.03	-0.21	-0.19
J ₃₅	0.05	0.14	-0.03	0.17	0.16
[J ₃₇]	0.84	1.06	0.89	0.17	0.16
[J ₂₅]	0.03	0.06	0.26	-0.20	-0.17
[J ₂₆]	0.52	0.45	0.15	0.30	0.26
J ₃₆	-0.12	-0.18	0.03	-0.21	-0.19



ペンゾフラン

J ₂₃	2.18	1.28	0.28	1.00	1.03
J ₃₄	-0.12	0.30	0.53	-0.23	-0.20
J ₂₄	0.17	0.27	-0.02	0.29	0.26
J ₂₇		-0.16	0.01	-0.17	-0.16
J ₃₅		0.08	-0.06	0.14	0.13
[J ₃₇]	0.96	1.42	1.28	0.14	0.14
[J ₂₅]		0.03	0.19	-0.17	-0.14
[J ₂₆]	0.48	0.50	0.23	0.27	0.24
J ₃₆		-0.23	-0.04	-0.19	-0.17



ナフタレン

J ₄₅	-0.45	-0.33	0.03	-0.36	-0.30
J ₃₅	0.23	0.40	0.09	0.31	0.27
[J ₄₈]	0.85	1.60	1.28	0.32	0.27
[J ₃₆]	0.10	0.17	0.42	-0.25	-0.22
J ₃₈	-0.10	-0.31	-0.03	-0.28	-0.25
J ₃₇	0.25	0.30	0.01	0.29	0.26

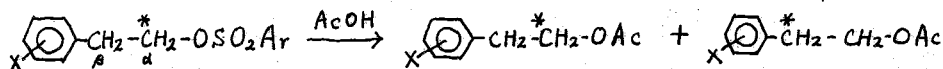
[]でくくった結合定数は, planar zigzag coupling path を持っている。

1B04 C-13 NMRによる反応の追跡

(九大 理)の藤尾瑞枝、積洋二、三島正章、金承建、都野雄甫

炭素-13 NMRの有機化学、特に反応機構の研究への応用は測定法および測定装置の進歩に伴って急速に一般化してきた。しかし測定面での難点から、その利用は実際上化学シフトデータのみに限られ、吸収強度の利用はほとんど行われていない。¹³Cの天然存在比の小さいという難点は逆に、特定炭素の¹³C enrich によって反応のトレーサーとして利用する可能性を意味する。またその時間変化を追跡することにより、各素反応の速度を求めることが可能であり、反応機構の解明の有効な手段となり得るはずである。勿論、実際面において、プロトン照射に伴うNOEなどの吸収強度の不均一化の問題はあるが、反応の追跡に、このような手段を最も必要とするのは、変化する特定炭素の性質が極めて類似した性質の場合であり、そのような炭素の磁気的性質も極めて近く、重要な因子とならないことも十分予想される。このような見地から¹³C NMRによる転位を含む反応のトレーサーおよび速度研究を試みた。

追跡する反応系には、Wagner Meerwein 型転位を伴うβ-フェニルエチルアレンスルホネートの加溶媒分解を取挙げた。この反応は¹³C 標識法でかなり詳細に研究されて



おり、結果の比較の上からも便利である。またα-またはβ-¹³Cラベル体から出発した場合のラベル-CH₂の環境は出発物、生成物で非常に類似しており、NOEなどの影響もかなり小さい例と考えられる。

(実験)

β-フェニルエチルアルコール-β-¹³Cは90%-¹³C 炭酸バリウムを用いて相当するベンジル塩化物をグリニャー法でカルボキシル化し、得られたフェニル酢酸-カルボキシル-¹³Cの還元によって合成した。p-ニトロ体は、フェニルエチルアセテートのニトロ化によって得た。β-フェニルエチルアルコール-β-¹³Cはグリニャー法で安息香酸-カルボキシル-¹³Cを得、これをベンジル塩化物-¹³Cとし、グリニャーカルボキシル法によりフェニル酢酸を経て合成した。p-メキシ体は、アニシル塩化物をK¹⁵CNでニトリル-¹³Cとし、フェニル酢酸を経て合成した。各々のアレンスルホン酸エステルはTipson法によって得た。

NMR測定は、日立R-22(22.632MHz)にfrequency synthesizer Tr 3130,プロトンデカップラー R-228 PWDを並用し通常のCW積算法でプロトンデカップリング信号を得た。プロトン照射位置は1:1に完全にスクランブルさせたモノ-¹³C フェニルエチルアセテートのα,β両CH₂ピークが1:1の信号を与えるようにsynthesizer周波数を合わせた。0.5M試料1mlを8中サンプル管に封入し、恒温槽中(75°~115°C)で反応させ、時間毎に冷水で反応を停止し、NMR測定を行った。測定試料の温度は温度可変プローブを用い20°Cに保った。信号の積算は信号平均化装置A-1600Aを用い約100回程度行った。

(結果と考察)

α - ^{13}C アレンスルホン酸エステルを酢酸中で完全に加酢酸分解すると、正常な置換生成物 α - ^{13}C アセテート (-45.7 ppm 酢酸基準) と転位生成物 β - ^{13}C アセテート (-14.9 ppm) の二つのシグナルのみが得られる。加ギ酸分解でもほぼ同一の位置に α -, β - ^{13}C 両ホルメートのピークを与え、また p-メトキシ体でも同様である。これらの両シグナルの相対面積強度は、与えられた条件下における生成物の濃度比すなわち各エステルのアリール基の転位比を与えることと予想される。表1は、フェニルエチル α - ^{13}C プロシレート¹⁾の加溶媒分解反応²⁾完結後の転位 (α - ^{13}C) および非転位 (β - ^{13}C) 両生成物のシグナルの相対強度を示す。数回の測定で、いずれもよい一致を示しており、 ^{13}C トレーサーによるこの反応の定量的研究が十分可能であることを示している。表2は α - ^{13}C および β - ^{13}C ラベルのフェニルエチルトシレートと、それぞれ同一条件下で反応させ、最終生成物のシグナル比を直接比較したものである。こゝでも両者はすぐれた一致を示している。両トシレートからの転位、非転位生成物の標識炭素は互に逆であり、反応に ^{13}C 同位体効果がないとすれば、両生成物のピーク比の一致は、明らかに、 α -CH₂と β -CH₂のシグナル強度が正確に1:1に保たれており、ピーク強度比がそのまゝ両標識体の濃度比に相当していることを示す。実際にこれらの結果は、 ^{13}C トレーサー法による解析結果と非常によく一致している。

上述の解析に時間の factor を入れることにより、各成分間の変換の速度が推定できる。フェニルエチルアレンスルホネート類の加酢酸および加ギ酸分解反応は 75~115°C の温度で適当な速度を示すから、反応は試料を室温程度に急冷することによって停止でき、また 20°C 付近でかなり長時間の NMR 測定が可能である。 α -位をラベルしたフェニルエチルトシレートを酢酸中 115°C で一定時間反応させた後急冷して反応を停止させ上述のような測定を行うと、残存出発物と、生成物フェニルエチル- α - ^{13}C -アセテート、転位生成物フェニルエチル- β - ^{13}C -アセテートと同時に、転

表1 α - ^{13}C プロシレート

反応条件	転位生成物	測定回数
AcOH 115°C		
1.0 M None	0.361 ± 0.010	6
0.5 M None	0.336 ± 0.003	3
0.1 M LiClO ₄ , 0.5 M	0.428 ± 0.002	2
0.1 M NaOAc, 0.5 M	0.077	
HCOOH 75°C		
0.37 M None	0.460 ± 0.005	9
0.5 M None	0.459 ± 0.005	4
0.1 M LiClO ₄ , 0.5 M	0.455	
0.1 M NaOCHO, 0.5 M	0.405 ± 0.005	3

表2 α - および β - ^{13}C トシレート

反応条件	ラベル位置	非転位生成物	転位生成物
None	α	0.684	0.316
	β	0.686	0.314
	α	0.677	0.323
	β	0.682	0.318
	α	0.666	0.334
	β	0.650	0.350
NaOTs 0.05 M	α	0.658	0.342
	β	0.655	0.345
	α	0.624	0.376
LiClO ₄ 0.05 M	β	0.630	0.370
	α	0.901	0.099
NaOAc 0.6 M	β	0.900	0.100

位した出発物フェニルエチル¹³C-シレート³の4個のシグナルを手える。NMR測定後再び一定時間反応させ同様の操作をくり返すと、各成分の時間変化が追跡できる。

表I図はこの反応の成分比を時間に対してプロットしたものである。p-メトキシ体、および加酢酸分解でも同様のプロットが得られる。

p-ニトロフェニルエチルシレートの場合には、反応は単純で、加酢酸、加酢酸分解、あるいはいわゆる直接置換生成物のみしか手えない。出発物、生成物のピーク強度比から、図2に示すすぐれた精度で一次反応速度が得られる。これは直接置換型一次または擬一次反応に対する¹³C速度測定法の適用性と精度を示す好例である。

これに對して、上述の軌位の含まれる場合の解析は複雑であるが、Winsteinその他による従来の研究から、次のような反応スキームが考えられている(図3)。このスキームに従って各素反応の速度定数を求めると表3のような結果が得られる。結果の詳細な説明は省略するが、p-メトキシ体では、フェノニウムイオン経由のパスのみで、直接置換機構は含まれず、p-ニトロ体では逆に直接置換のみで、フェノニウムイオンパスは含まれないことが明らかである。また塩類添加の際の正常塩効果、特殊塩効果、共通塩効果なども明白に現われている。

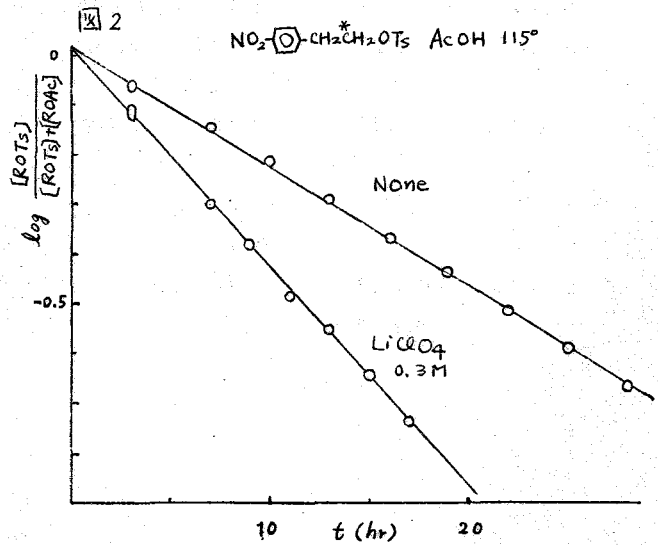
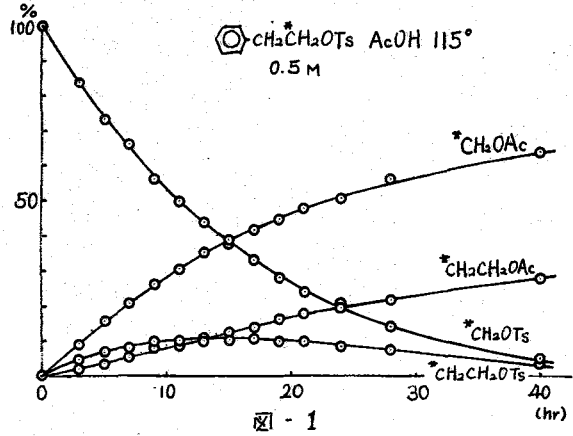


図 3

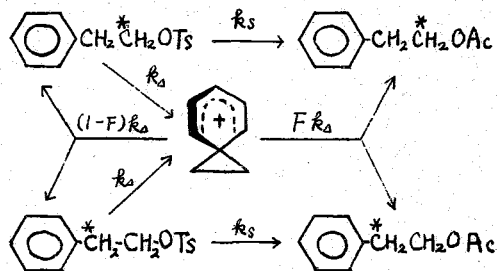
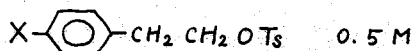


表 3

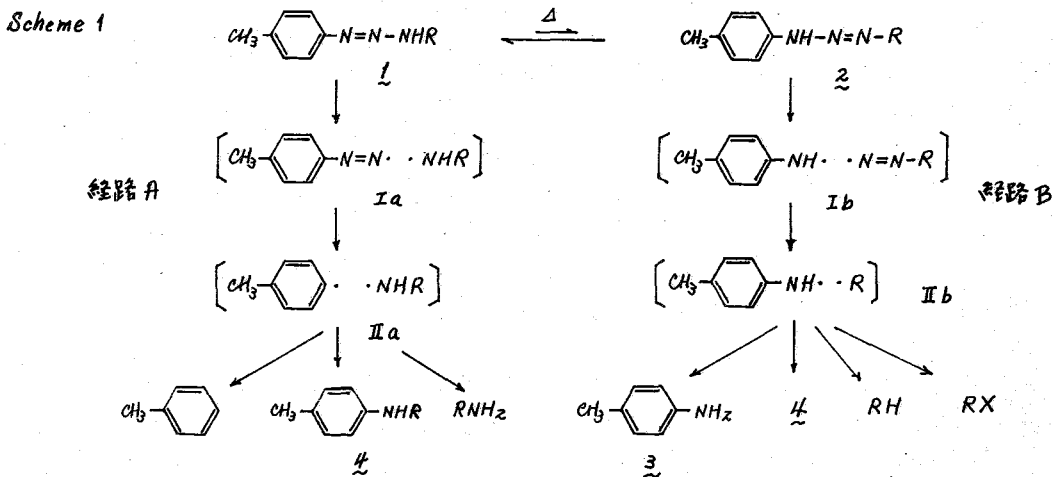
Acetolysis



X = H		115°C		$k \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$				Rearr. ROAc ($t = \infty$)
Salt		k_t	k_{return}	k_s	k_{Δ}	F		
None		1.33	1.09	0.824	1.59	0.314	0.321	
NaOAc	0.6 M	9.70	0.718	9.46	0.959	0.251	0.099	
NaOTs	0.05 M	1.48	1.29	0.900	1.87	0.310	0.338	
	0.2 M	1.91	1.53	1.25	2.19	0.301	0.305	
LiClO ₄	0.05 M	2.49	0.947	1.06	2.36	0.599	0.373	
	0.1 M	3.83	1.07	1.43	3.47	0.692	0.366	
X = CH ₃ O		75°C						
None		0.915	1.94	0	2.86	0.320	0.500	
NaOAc	0.6 M	2.92	0.843	0.243	3.53	0.761	0.500	
NaOTs	0.05 M	0.892	2.44	0	3.33	0.268	0.504	
	0.2 M	1.06	2.81	0	3.87	0.274	0.501	
LiClO ₄	0.2 M	7.83	1.89	0	9.72	0.806	0.501	
X = NO ₂		115°C		0.3 M				
None		0.672	—	0.672	0	—	0	
LiClO ₄	0.1 M	1.46	—	1.46	0	—	0	
	0.3 M	2.75	—	2.75	0	—	0	

(東大理) 岩村 秀 (チュービンゲン大) アントン・リーカー

1. はじめに アルキル p -トリルトリアゼン 1 を熱分解すると Scheme 1 の経路 A に従いトルエン, N -アルキル- p -トルイジン 及び N -アミン RNH_2 が生成するものと予測されるが, 実際には不活性溶媒中で $100 \sim 130^\circ C$ に加熱すると p -トルイジン (70~90%), 及び (4~20%), 炭化水素 RH 及び少量のトルエンが得られる。我々はこれらの反応を 1H 及び ^{13}C NMR スペクトル, CIDNP 効果で調べ, i) 1 の分解は互変異性型 E のホモリシスとして起こる経路 B をとることを明らかにし, また ii) アニリノラジカルの超微細結合定数の符号に関する知見を得たことを報告する。



2. 1H CIDNP 1-メチル-3- p -トリルトリアゼン 1 38 mg を sym -テトラクロロエタン 0.4 ml に溶かし, 日立 R20B NMR スペクトロメーター (60MHz) のキャビティー中 $120^\circ C$ で分解すると, 原料のメチル基に由来する δ 2.30 及び δ 3.21 のシングレットが半減期約 2.9 分で消失する。最も強く観測される分極はメチルの共鳴吸収で, 反応のはじめから終るまで代わらず δ 0.21 にあられる。高磁場側から順に観測すると, δ 1.18 及び δ 2.11 にかなり強い共鳴放射が反応の初期に観測されるが, 反応が終了後この化学シフト位置には何もシグナルが残らず, この正体は明らかでない。 δ 2.20 には δ 及び δ の芳香族メチルシグナルが重なってあられる。したがってその強度は反応時間と共に複雑な変化を示す。溶媒から塩素原子を引き抜いて生成する塩化メチル (12%) のシグナル (δ 2.98) も反応の初期に強い共鳴放射となってあられる。 δ の N -メチルプロトン は δ 2.79 の共鳴放射である。芳香族プロトン領域では, δ 及び δ の AA'BB' パターンが重なった場合の帰属は

困難であるが、高磁場側の幅の狭い直線は共鳴輻射となる。更に低磁場側の幅広いNHプロトンシグナルが下向きにあらわれる。反応が畢竟終了したと思われる4~5分頃からトルエンの位置に共鳴輻射があらわれ、これは24分間程観測できる。

テカリンを溶媒とした実験で上の結果を捕うことができた。すなわち塩化メチルはこの溶媒中では観測できない。また芳香族プロトンには溶媒効果でわずかに α の化学シフトが生じ、高磁場側のシグナルは β か共鳴輻射、 α か共鳴吸収であることが明らかとなる。これらは言うまでもなくアミノ基のオルト位に相当する芳香族プロトンのシグナルである。

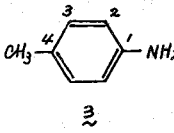
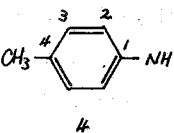
3. ^{13}C CIDNP Varian NV-124 コンピュータシステムを用いた Fourier 変換パルス NMR スペクトル (15.1 MHz) による CIDNP の実験例では、2500 Hz スペクトル幅の 4096 ポイントに於いて 10 μ sec 幅の 45° パルスと 1.0 sec 間隔を与えた。183 mg の試料を 1 ml の テカリン に溶かし、ロック用の DMSO- d_6 を封入したキャピラリーを中央に固定した 8 mm 管を用い、125°C で反応の一定の時間を 300 sec 積算した。この条件では、分極を帯びない原料および生成物のシグナルはノイズにみかれて検出できない。シグナルの帰属は、あらかじめ用意した標品の ^{13}C スペクトルとできるだけ反応と同じ条件で測定し、化学シフトをくらべて行なった。TMS スケールに換算した化学シフトと分極の様子を要約すると表1を得る。

トルエンの化学シフトはこれらとはほぼ区別できずはたであるが分極シグナルは観測できない。また今の所構造の推定ができない生成物 X に由来するシグナルの分極が観測される。sym-テトラクロロエタン中ではこのほかにも Y の分極シグナルが現われる。

4. CIDNP スペクトルの考察 ^1H および ^{13}C CIDNP に関する以上の結果は、生成物がラジカル IIb を經由していると考えれば満足に説明できる。強い磁場下における S-T 遷移の理論に従えば、CIDNP の符号は積 $\mu A_i g_i \epsilon$ で与えられる。¹¹⁾ g_i は問題にしているラジカル成分の g 値の差、 A_i は ^1H および ^{13}C との超微細結合定数、 μ はラジカル成分の光起体の三重項か二重項かで決まる符号、 ϵ は反応生成物に於いて +、拡散生成物に於いて - と定義される。ラジカル IIb では g 値は CH_3 が 2.0026、4-メチルアニリラジカルが 2.0030 と満足してこの Kaptzin 則を使うと、次の結論が得られる。

- i) メタンのプロトンは共鳴吸収であるが ^{13}C は共鳴輻射である。これは CH_3 ラジカルの超微細結合定数が前者で -、後者で + であることを反映している。
- ii) p-トルイジンの2位のプロトンで共鳴輻射、 ^{13}C で共鳴吸収となる畢竟を同様に説明できる。しかしこの場合は g 値の大きい方のラジカル成分の拡散生成物であるから、符号はやはり $A_{1\text{H}}$ が負、 $A_{13\text{C}}$ が正と算出される。
- iii) p-トルイジンと α とで CIDNP の符号が完全に逆転している。これは前者が拡散生成物であるに於いて、後者が α の再結合生成物であると異なることである。
- iv) α は Sakeme I の経路 A から生成する可能性もあるが、観測された CIDNP

表1. 各種溶媒中で 4-メチル-3-*p*-トリルトリアゼン (I) を熱分解した際に観測された ^{13}C CIDNP. 括弧内の A および E は $\Delta\rho$ シフトの正負を示し、それと一致して共鳴吸収および共鳴脱射があることを示す。小文字は分極効果が弱いことを意味する。

生成物	テカリン中 125°C	sym-テトラプロ イロン中 120°C	o-ジプロロベン ゼン中 120°C	
CH ₄	-3.5 (E)	-4.0 (E)	-4.6 (E)	
CH ₃ Cl	—————	28.7 (a)	—————	
	C-1	144.8 (E)	144.7 (E)	144.7 (E)
	C-2	115.8 (A)	116.0 (A)	115.3 (A)
	C-3	130.4 (e?)	130.5 (e)	
	C-4	127.6 (A)	128.2 (A)	127.9 (A)
	CH ₃	20.8 ()	21.1 ()	20.6 ()
	C-1	147.9 (A)	147.1 (A)	146.7 (A)
	C-2	113.0 (E)	112.5 (e)	111.7 (e)
	C-3	130.0 (a?)	129.7 (a)	129.0 (a?)
	C-4	126.2 (E)	126.2 (e)	125.1 (E)
	N-CH ₃	31.1 (A)	31.0 (A)	30.0 (A)
	CH ₃	20.7 ()	20.4 ()	19.7 ()
		17.2 (A)	17.7 (A)	17.2 (a)
X		39.5 (e)		
		123.5 (e)	123.2 (E)	122.6 (E)
Y		142.7 (A)	142.8 (A)	142.6 (A)
		—————	129.2 (A)	—————
	—————	140.7 (A)	—————	

のパターンはラジカル種 IIa とは相容れない。IIa の *p*-トリルラジカルは σ ラジカルであり、環炭素の $\Delta\rho$ の符号が交互に表われなくてはならない。

v) 4-メチルアザリ/ラジカルの $\Delta\rho$ に関しては C-1, C-3 が負、C-2, C-4 が正であることが確かめられた。これは最近の INDO 計算や、常磁場錯塩添加によるコンタクトシフトの実験結果と一致する。³⁾

vi) ^{13}C CIDNP 強度は $\Delta\rho$ の C-1, C-4 に顕著である。標品のプロトンテカリオール ^{13}C NMR 測定では両者の強度は当然小さい。C-1, C-4 位の $\Delta\rho$ の絶対値が特に他より大きく大きいことは期待できない。この現象はこれらの炭素原子が比較的長い τ を持つためと解釈される。

vii) 生成物 X は 143 ppm と云ふかなり低磁場の芳香環炭素を持つ、含窒素官能基を保持していると推論される。この炭素原子が共鳴吸収であることから、4-メチル

アニリノ基のα-β結合生成物の一種であると予想され、γは言うまでもなく塩素原子引抜き生成物である。

5. 互変異性 1⇌2 反応が経路Bで進行するためには、互変異性 1⇌2の分解に先立って起こる必要がある。CDCl₃中 -36.5°C の¹³C NMRスペクトルは構造1に対応して、(1)はホモジニアスなシグナルから成る。N-CH₃, C-1, C-2, C-4 は -25°C から線幅が狭くなり、特に N-CH₃ と C-1 は +2~53° 領域では事実上観測できない。N-CH₃ シグナルは 60° 以上では角が見えて来るが、その位置は 4.3 ppm 程度の磁場シフトをしている。トリアゼン誘導体の分解を始めると以前のこの¹³C の温度変化は、何温で殆んど1の構造で存在したものが温度の上昇に伴い次第に2の構造が増え、交換が速くなって来ることを示している。

6. おわりの 1-ベンジル-3-p-トリルトリアゼン (R=CH₂Ph) の熱分解反応についても¹Hおよび¹³C CIDNPの測定を行ない経路Bを証明することからできた。トリアゼン誘導体の熱分解反応では、基底状態で有利な互変異性構造と反応経路との間には関係がないことが明らかとなった。反応は何れのN-N結合が開裂しやすいかで支配される。CIDNPスペクトルの測定はラジカル反応の経路を明らかにし、その中間体ラジカルにおける超微細結合定数の符号に関する情報を提供することによってである。(14)

7. 謝辞 本共同研究は日本学術振興会 昭和48年度外国人流動研究員招へい事業の支持によって実現したものであり、ここに感謝する。

引用文献

- 1) A. R. Lepley, G. L. Closs 編, "Chemically Induced Magnetic Polarization," John Wiley & Sons, New York, N. Y., 1973; R. Kaptein, Chem. Commun., 737 (1971).
- 2) R. V. Lloyd, D. E. Wood, J. Amer. Chem. Soc., 96, 659 (1974).
- 3) 森島, 米沢, 後藤, ibid., 92, 6651 (1970); 通, 吉村, 宗行, ibid., 93, 6324 (1971).
- 4) 若村, 有機合成化学 29, 15 (1971).
協会誌,

1. 序

我々はこれまで、Pines-Waughらの二重共鳴法⁽¹⁾によって、種々のサンプルで固体高分解能 ^{13}C -NMRスペクトルを得、発表した⁽²⁾。この方法は、強力な ^1H 核の照射により、 ^1H 核からの双極子場をデカップルして線巾をナローイングするとともに、スピントラッキングした ^1H 核と少数の ^{13}C 核との間で交差緩和をおこさせ、増強された ^{13}C シグナルを観測するものである。今回は上記のPines-Waughによる二重共鳴法と inversion recovery 法 (180° - τ - 90°) とを組み合わせてることにより、固体 ^{13}C サンプルの高分解能スペクトルからT₁を測定し、分子運動についての知見を得たので報告する。

2. 実験

装置は JEOL PFT100 FT-NMR システムに固体高分解能アタッチメントをつけて使用した。実験に用いたパルス系列及び ^{13}C 核スピンの動きは図1のとおりである。

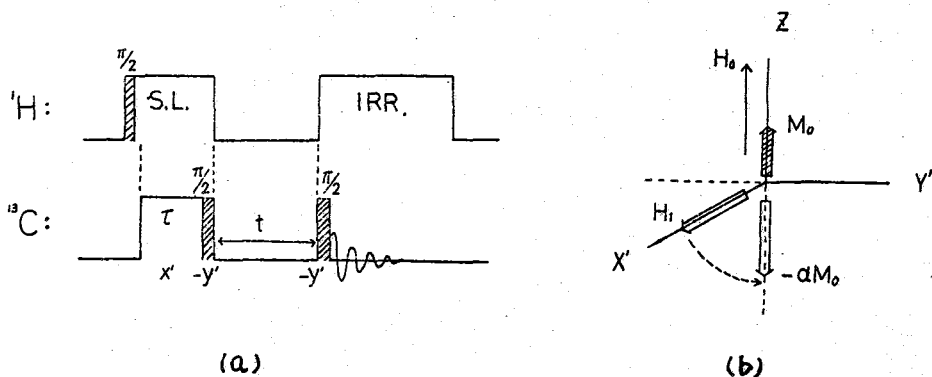


図1. 使用したパルス系列(a)と ^{13}C 核スピンの動き(b)

上図(a)の斜線部分は位相が 90° 違っていることを表す。 ^{13}C 核スピンの動きを回転座標系で図示すると上図(b)のようになる。mixing pulse τ によって ^{13}C 核スピンは、高周波磁場 H_1 の方向(X')に分極され、次の $\frac{\pi}{2}$ パルス($-Y'$ 方向)によって、 $-Z$ 方向に向く。その大きさは $-\alpha M_0$ である。この二つのパルスは inversion recovery 法での 180° パルスの役目をする。その後、磁化は熱平衡状態 M_0 に向って Z 方向に回復してゆく。時間 t 後、再び $\frac{\pi}{2}$ パルスをかけ、 Y' 方向にたおして、回復した量を観測する。

3. T_1 の求め方

T_1 は次のようにして求められる。

(i) 時間 $t=0$ の時の磁化の大きさは $M(0) = -\alpha M_0$ で係数 α だけ enhance されている。ただし M_0 は熱平衡状態での大きさを表わし、 $\alpha = |M(0)/M_0|$ である。時間 t での磁化 $M(t)$ は (1) 式のように表わされ、これを (2) 式のように対数表示することにより、その傾きから T_1 が求まる。

$$M(t) = M_0 \{ 1 - (1+\alpha) \exp(-t/T_1) \} \quad (1)$$

$$\ln \{ M_0 - M(t) \} = \ln (1+\alpha) M_0 - t/T_1 \quad (2)$$

$\alpha_{\max} = \gamma(H) / \gamma(\omega) = 4$ であり、通常の inversion recovery 法は $\alpha = 1$ の場合にあたる。

(ii) もし磁化が 0 となる時間 t_0 ($M(t_0) = 0$) から T_1 を求めようとすれば、(3) の

$$T_1 = \frac{t_0}{\ln(1+\alpha)} \quad (3)$$

ようになり、 T_1 は enhancement factor α に依存することになるので、 α の測定条件等が含まれ、誤差が大きくなる可能性がある。

4. 結果と考察

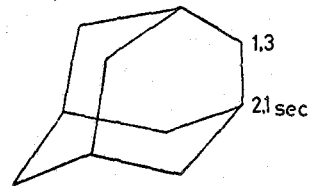
この方法によつて、いくつかのサンプルで T_1 を求めたが、そのうちでカンファー及びアダマンタンの結果を図 2 に示す。さらにアダマンタンについては室温から plastic 転移点 (-64°C) 直上まで温度変化させ、 T_1 の温度依存性を測定し、アレニウスの関係式

$$T = T_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

を仮定して、活性化エネルギーを求めた。これを図 3 に示す。

アダマンタンでは、メチンカーボンの T_1 とメチレンカーボンの T_1 の比は、室温では 1.6 であり、Kuhlmann⁽³⁾ が液体の場合に考えたように、分子内のプロトンとの双極子-双極子相互作用のみを考慮した場合の値の比

Adamantane at 25°C



Camphor at 25°C

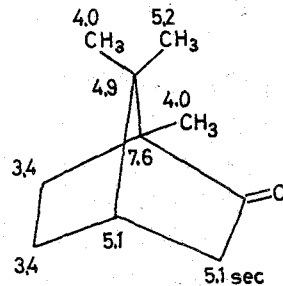


図2. 固体での T_1 (25MHz)

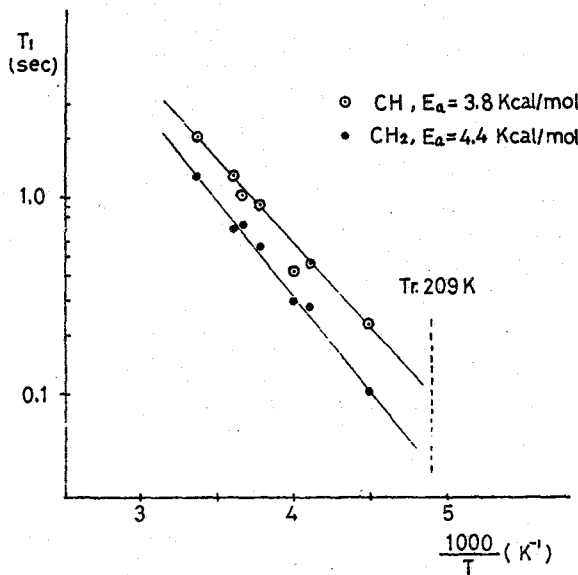


図3. アダマンタン固体における¹³CのT₁の温度変化。

$$\frac{T_1(\text{CH})}{T_1(\text{CH}_2)} = 1.82$$

に近い。なお液体でのT₁の値は T₁(CH₂) = 11.4 sec, T₁(CH) = 20.5 sec である。⁽³⁾

これは、この温度では、アダマンタンは plastic crystal 特有的、かなり速い分子全体の等方回転及び自己拡散を行っており、液体に近い性格を持つことと一致する。ただ固体では分子間の相互作用も考えに入れなければならぬ。低温になるとT₁が短くなり、T₁(CH)/T₁(CH₂)の値が変ってくるのは、自由回転が遅くなるため、双極子相互作用以外の緩和機構(ケミカルシフトの異方性等)が寄与するようになるためと思われる。

今後、高分子サンプルでも¹³C固体の緩和時間の測定を行い、分子運動について考察する予定である。

文献

- (1) A. Pines, M. G. Gibby and J. S. Waugh; J. Chem. Phys. 59 569 (1973)
- (2) 藤戸, 樋口, 今成, 出口; 第12回NMR討論会 2E12 (1973)
- (3) K. F. Kuhlmann, D. M. Grant and R. K. Harris; J. Chem. Phys. 52 3439. (1970)

1B07

(中 止)

(東大理) ○ 荒田 洋治, (東大計七) 小澤 宏

I. 序

FT法によってスペクトルの任意の点を忠実に再現するためには、時間領域の情報をもまんべんなく収集することが必須である。このため、溶媒などに由来する大きな信号が共存する場合には、弱い信号が測定系の DYNAMIC RANGE を下回り検出できない場合が起る。この点に対処するためこれまで種々の方法が提案されている。SYNTHESIZED EXCITATION 法¹⁾はスペクトルの不用な部分に対応する周波数を除いた励起パルスを用いた FT 法であって原理的にはもっともすっきりした方法であるが、実際にどれくらい大きな信号を除き得るかはその今後の問題である。ほかにも NOISE FILTER を用いた方法、 T_1 の差を用いる WEFT、二重共鳴法、弱く長いパルスを用いた方法などがあるが²⁾、いづれも FT 法の補助手段として用いられるものであつて必ずしも一般的な方法とはいれない。

相関 NMR 法^{3,4)}はスペクトルの望みの部分のみを高速(通常 1-10 秒)で掃引し得られる応答(WIGGLE)ともなる歪んだスペクトルより、このスペクトル領域に対応する FID を求め、これを通常の FT 法と同様に処理する方法である。この方法では大きな信号を避けて掃引を行えば、通常の FT 法にくらべて検出系の有限の DYNAMIC RANGE に由来する問題は著しく緩和される。例えば本実験で用いている A/D 変換器の分解能は 8 ビットであつてタンパク質などのプロトン FT 法の使用には耐えないが、後に示すように相関 NMR 法では甚だ良質のスペクトルが得られる。また測定装置自身の改造は極めて小規模かつ簡単であるのも本法の特徴である。すでに報告されている実験^{3,4)}では専用の小(中)型計算機が用いられているが、本法のもつ可能性を十分に發揮させ、極微量成分の分析や生体高分子の研究を行うにあつては、測定装置の制御、データの収集を行う限られた容量の小型計算機の機能を更に有効に利用する必要がある。

本研究においては、東京大学大型計算機センターにおいて大型計算機(HITAC 8800/8700)および会話型グラフィックシステム(HITAC 8811)を利用して以下に述べることなく A/D 変換器の分解能およびメモリー容量の小さな小型計算機の能力を十分に活用してデータ処理を行い、相関 NMR 法によってスペクトルを得るシステムを作つた。次に本システムの概要を述べ、つづいて卵白 Lysozyme, ウシ膵臓 RNase A を用いた実験例につき報告する。本システムでは速い断熱通過法を組み合せることにより T_1 の測定も可能であるが、ここではその応用として T_1 の差を利用して不用のシグナルを除去した例について述べる。

II. 測定およびデータ処理

本実験において用いているシステムの概要を図 1 に示す。装置および実験法については本報 II 報において詳細に報告するので、ここでは次の二、三の点を指摘するにとどめる。

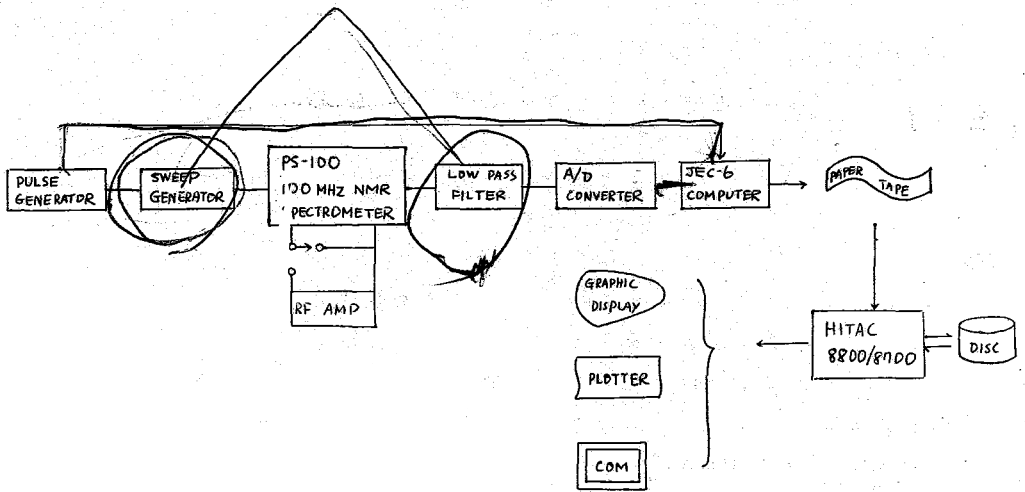


図1 相関NMRスペクトル測定システム

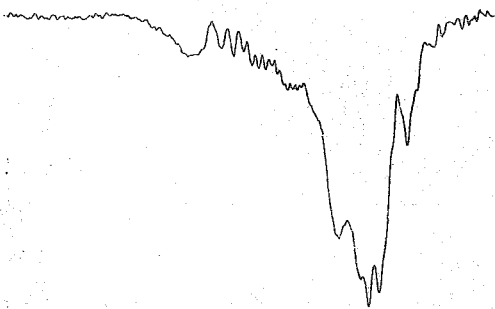
- (1) PULSE GENERATORからのパルスエトリガーとして変調周波数(8-10 KHz)の高速直線掃引(10-1000 Hz/sec)を行なう。みかけの飽和因子は $1 + 3b'T_2$ (b' は単位時間あたりの掃引周波数)であるから高いRFレベルで実験を行うことができるが本研究で現在用いている周波数変調法では変調にもとづくベースラインの大きなゆがりが存在するから、データを処理する際にベースラインの補正を行う必要がある。
- (2) 小型計算機のワードは16ビット、A/D変換器の分解能は8ビットであるから、256回を越えて積算する場合には幾重にも重なりたてられたシグナルが記憶される可能性がある。FT法ではBLOCK AVERAGING(あるいは場合によっては短時間の遅延としてA/D変換器をわざわざスケールダウンして)これに対応しているが、相関NMR法では高速掃引後の応答の最高周波数はFT法におけるFIDの場合に比較してはるかに低いため、ワード32ビットの大型計算機に入力後、折り返した応答からもとの正しい形を再現し以後の処理にあたることことができる。
- (3) 横緩和時間 T_2 のシグナルを通して b' Hz/secで掃引する場合、WIGGLEの最高周波数は $3b'T_2$ の程度であるから、この応答を歪なくサンプリングするためには本題の分光計に組み込まれているLOW PASS FILTERでは不十分である。相関NMR法では通常100-300 Hz程度のFILTERが必要である。また「折り返し」(ALIASING)を防ぐためには $6b'T_2$ 以上の周波数(したがって掃引幅Fの場合には $6T_2F$ 点以上のサンプリング点が必要)でサンプリングを行う必要があるが、本実験で用いているJEC-6は最小のサンプリング間隔が75 μ secであり通常の実験には支障がない。
- (4) T_1 測定のためにRFアンプを一台追加し、同軸リレーによりRFレベルの切り換えを行って速い断熱通過の条件を実現させる。この方法では他のスピンの磁化を熱平衡に保たせ、必要なシグナルの磁化のみを反転させて T_1 の測定ができる点でFT法よりも優れている。また別の応用としては、 T_1 の差を利用して不用のシグナルをスペクトルから除去することができる。これはFT法におけるWETTINGに相当するが、相関NMRにおいても必要とするスペクトル領域の中にどうしても不用なノイズや不要信号が入ることがあり、この場合にはこの方法が有用である。

る。また完全に重なっている二本以上のシグナルをT₁の差を利用して分離できることもW E F Tの場合と同様である。

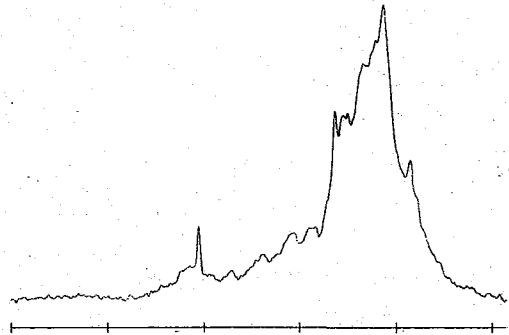
III. 実験例

(1) 卵白 Lysozyme の AROMATIC REGION, 試料濃度 30 mg/0.3 ml D₂O (99.8%).

試料は市販品 (Boehringer lot. no. 6459319, D₂O からの凍結乾燥を行ってあり) を 99.8% D₂O に溶解し, pH = 1.73 としたものを利用した。測定温度は 35°C である。サンプリング点 2048 点, サンプリング間隔 475 μsec, 掃引時間 0.973 sec, 掃引速度 53.0 Hz/sec, フィルタ 100 Hz, 積算回数 256 回。



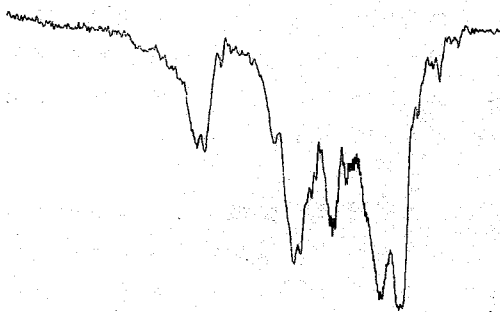
(1)a: 高速掃引応答



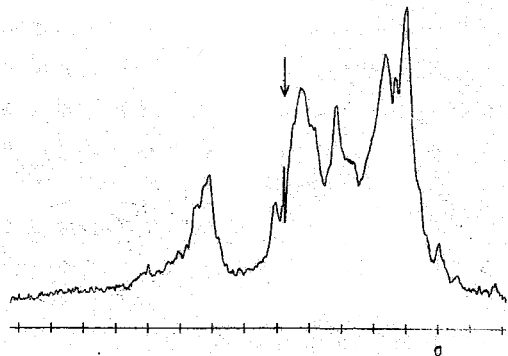
(1)b: a から求めた NMR スペクトル
1目盛 100 Hz

(2) 卵白 lysozyme の全領域: 速い断熱通過により H₂O のシグナルを除去

試料は (1) と同一である。サンプリング点 4096 点, サンプリング間隔 250 μsec, 掃引時間 1.024 sec, 掃引速度 1499.5 Hz/sec, フィルタ 200 Hz, 積算回数 128 回, T_{int} 1.7 sec, T_r 6.0 sec (T_{int} は断熱反転後サンプリングまでの時間, T_r は積算のくり返し時間)。



(2)a: 高速掃引応答



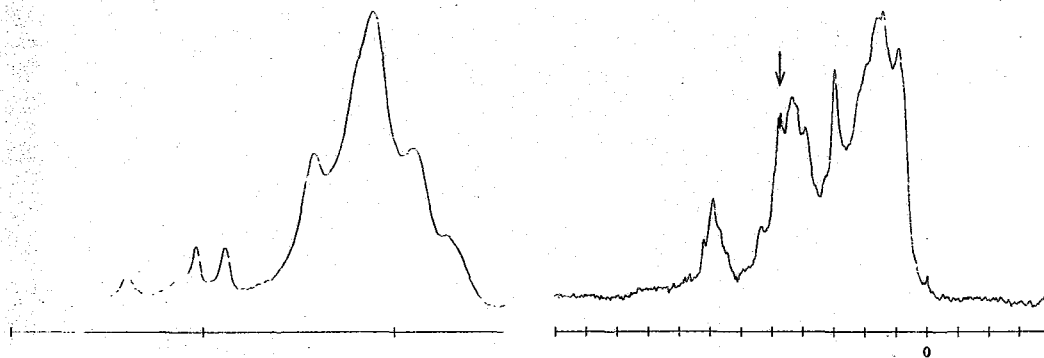
(2)b: a から求めたスペクトル

1目盛 100 Hz, 0 は TMS (外部基準) の位置

矢印は H₂O のシグナルの名残を示す

(3) ウシ膵臓 Ribonuclease A の AROMATIC REGION, 試料濃度 30 mg/0.3 ml D₂O (99.8%).

試料は市販品 (WORTHINGTON, RAF) に 99.8% D₂O より 3 回凍結乾燥をくり返した後, 99.8% D₂O に溶解し, pH = 6.70 としたものを利用した。
 サンプルング点 1024 点, サンプルング間隔 475 μsec, 掃引時間 0.486 sec
 掃引速度 530 Hz/sec, フィルタ 100 Hz, 積算回数 1024 回。



(3) RNase の AROMATIC REGION

1 目盛 100 Hz

(4) RNase の 全領域

1 目盛 100 Hz, 0 は TMS (外部基準) の位置

矢印は H D O のシグナルの名残を示す

(4) RNase の 全領域: 速い断熱通過により H D O のシグナルを除去

試料は (3) と同一である。 サンプルング点 4096 点, サンプルング間隔 200 μsec, 掃引時間 0.819 sec, 掃引速度 1942 Hz/sec, フィルタ 200 Hz, 積算回数 256 回, T_{int} 0.97 sec, T_r 5.0 sec.

なお上のスペクトルはいづれもウィンドウ処理を行わずに得たものである。

IV. 結論

Ⅱ の実験例から明らかなるように相関 NMR は感度の点で FT 法に全く遜色がない。また本報で示すようにクロトンアルデヒドを用いて化学シフトの精度, 相対強度などにつき詳細に検討した結果は甚だ満足可べきものであった。今後, 極微量物質の分析, 生体高分子の研究などに応用して行きたいと考えている。

本研究にあたり, 終始御指導御鞭撻をいただいた藤原鎮男教授, 線形応答理論および本法実現の可能性について御教示いただいた高橋秀俊教授に厚くお礼申し上げます。また功刀正行氏 (日本電子, 元藤原研究室) には NMR 測定装置の改造の面でも大の御協力をいただきました。ここに厚く感謝いたします。

なお, 本研究の一部は武田科学振興財団よりの昭和 49 年度研究助成金により行われました。厚くお礼申し上げます。

文献 1) JCP 59, 1775 (73), 2) 文献 1) 参照, 3) J. Mag. Res. 13, 243 (74), 4) Ibid 13, 275 (74)

○(東大計セ)小澤 宏, (東大理)荒田洋治

I. 相関NMR分光法

相関NMR分光法はスピン系を高速掃引したときの応答から掃引の効果を除去し、掃引時における系の定常周波数スペクトルを求める方法である。¹

いま、スピン系のインパルス入力に対する時間応答(自由誘導減衰信号)を $f(t)$ と書けば、この系を $b \text{ rad/s}^2$ の速さで直線掃引したとき、すなわち系に $x(t) = e^{ibt^2/2}$ の入力を加えたときの応答は線形応答理論²により

$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) e^{ib(t-\tau)^2/2} d\tau \quad (1)$$

と表わされる。 $y(t)$ の中の回転ラジオ波磁場と同位相の成分を $G(\omega)$ と書くと

$$G(\omega) = y(t) e^{-ibt^2/2}, \quad \text{ただし } \omega = bt \quad (2)$$

であり、これが位相検波を行なった後の実際に観測される応答(以下"高速掃引応答"という)である。 $G(\omega)$ の逆フーリエ変換は(1)および(2)を用いて

$$g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega) e^{ibt^2/2} d\omega \quad (3)$$

と書くことができる。³

以上の関係から周波数スペクトル $H(\omega)$ は次の処理により得られることがわかる。

- (i) 速さ b の掃引を行ない高速掃引応答 $G(\omega)$ を観測する
- (ii) $G(\omega)$ を逆フーリエ変換して $g(t)$ を求める
- (iii) $g(t)$ に $e^{-ibt^2/2}$ をかけて自由誘導減衰信号 $f(t)$ を求める
- (iv) $f(t)$ をフーリエ変換して周波数スペクトル $H(\omega)$ を求める

なお、FT法のとおりと同様に $f(t)$ に e^{t/T_2^*} 型のウィンドウをかけてから(iv)の処理を行なえば、スピン-スピン緩和時間がみかけ上変化し、 T_2^* の値の正負に応じて分解能または感度向上型のスペクトルが得られる。また、(iv)で得た $H(\omega)$ に位相補正を加えることにより、任意の位相の周波数スペクトルを得ることもできる。この場合、全周波数領域に対して1つの位相を与えれば十分である。

II. 測定およびデータ処理の方法

本実験においては、若干の改造を加えたNMR測定装置で測定を行ない、データのサンプリングおよび処理をそれぞれ小型計算機および大型計算機で行なった。以下その概要を述べる。

まずパルス・ジェネレータ(JEOL DP-1)より出るパルスをトリガとして、のこぎり波発生回路(TEKTRONIX 585)にのこぎり波状の電圧を発生させる。この電圧を適当に減衰し直流成分を加えた後ファンクション・ジェネレータ(YHP 3310B)に入力し、時間とともに直線的に変化する周波数を取り出す。さらにこれをNMR測定装置(JEOL PS-100)に入れ、周波数掃引を行なう。掃引時間、掃引幅、および掃引開始周波数は、それぞれののこぎり波発生回路の設定、ファンクション・ジェネ

レータへの入力電圧幅、および直流成分の大きさにより制御する。NMR出力はローパス・フィルタ(4-pole Butterworth)を通した後A/D変換し、前述のパルスモトリガとして小型計算機(JEOL JEC-6)でサンプリングする。パルス・ジェネレータの設定により積算を行なうこともできる。通常、測定は掃引幅300-1000 Hz、掃引時間0.5-10 s、フィルタ100-300 Hz、サンプリング点1024-8192点、サンプリング間隔0.2-2 msの条件で、外部ロック(H₂O)を用いて行なう。なお、周波数掃引をNMR測定装置内蔵ののこぎり波掃引回路で行なえば、装置の改造はフィルタ部分のみで済ませることもできる。

サンプリングまたは積算結果は一度紙テープに出かし、これを大型計算機システム(HITAC 8800/8700)の磁気ディスク・ファイルとする。相関NMR分光の処理はこのシステムにおいて、高速掃引応答のデータをファイルから読み込んで行なう。相関NMRプログラムが行なう処理の主要な部分はIで述べたとおりである。このプログラムは会話処理向きに書かれており、プログラムの起動およびパラメータ類の入力を大型計算機システムのTSS端末から行ない、最終的にスペクトルまたは中間段階で得られる各種スペクトルを同システムに接続したグラフィック・システム(HITAC 8811)のディスプレイ装置上に図形出力することにより、データ処理はすべて会話形式で行なうことができる。このためパラメータ類は迅速かつ精密に決定でき、容易に正しい周波数スペクトルを得ることができる。保存すべきスペクトルの出力は、ディスプレイ画面の写真撮影、COM(computer output microfilm)、またはプロッタによる。

次にデータ処理において工夫した点を3点あげる。

(1) 高速掃引応答のサンプリングに使用している小型計算機は1ワードが16ビット、A/D変換器は8ビットである。このため256回を越えて積算を行なうとデータが折たたまれて(例えば32768+nは-32768+nとして)記憶される可能性がある。本実験では1ワードが32ビットの大型計算機でデータの処理を行なっているため、小型計算機ではデータが折たたまれることを気にせず多回回の積算を行ない、これを大型計算機に読み込ませた後、本来の値に戻している。このため、小型計算機の小さなメモリ容量を十分に生かすことができる。

(2) 相関NMR分光法では測定を高いRFレベルで行なうことができる。しかしこのような条件では通常は観測されない大きなベースラインのうねりが現われ、試料の高速掃引応答のベースラインを補正する必要が生じることがある。本実験では試料を測定したときと同一の条件でただ磁場のオフセットのみを変えてベースラインのデータをサンプリングし、大型計算機に入れ、スムージングの処理を行なった後、これを試料の高速掃引応答から差し引いた。スムージングを行なうことにより、ベースライン補正に伴うS/N比の低下を防ぐことができる。

(3) Iで(III)として述べた処理により得られる $f(t)$ は自由誘導減衰信号が存在しない大きな t の値の領域にも雑音を含んでいる。分解能向上型スペクトルを求める場合、ウィンドウによりこの雑音が強調されるので、このような領域に対しては $f(t)$ を零で置き換えるようにした。

III. スピン-格子緩和時間の測定

相関 NMR 分光法はスピン-格子緩和時間の測定にも応用できる。

まず、掃引範囲にある磁化が断熱高速通過の条件を満たすような RF レベルおよび掃引速度で第 1 の掃引を行ない、磁化を反転させる。その後一定時間を経過したときに RF レベルを下げて同じ掃引速度で第 2 の掃引を行ない、このときに得られる高速掃引応答をサンプリングし、相関 NMR 分光法により第 2 掃引時の定常周波数スペクトルを求める。第 1 と第 2 の掃引の間隔を変化させていくつものスペクトルを得、スピン-格子緩和時間を求める。なお、高速掃引応答の積算により S/N 比の向上をはかることもできる。

本実験においては掃引およびサンプリングを行なうためのトリガとして前述のパルス・ジェネレータから出る 2 個 1 組のパルスを使用した。第 1 と第 2 のパルスの間隔、および 1 組のパルスの間隔はパルス・ジェネレータにより設定し、また第 2 掃引のみをサンプリングするための制御はプログラムで行なう。RF レベルの 2 段階切り換えは、RF 増幅器を 2 段使用し、同軸リレー回路を手動スイッチまたはのこぎり波発生回路よりのゲートで駆動することによりそのうちの 1 段を開閉して行なう。第 1 掃引と第 2 掃引の RF レベルの差は通常 20-40 dB である。

なお、第 1 掃引と第 2 掃引の間隔を第 2 掃引時に溶媒の磁化が消えるように選ぶことにより、溶媒のシグナルを除いた周波数スペクトルを得ることもできる。この方法は FT 法における WEF T⁴ に相当する。

IV. 周波数軸の較正

高速掃引応答から周波数スペクトルを求める過程で必要なパラメータはサンプリングの時間間隔、サンプリング点の数、周波数の掃引速度 b であり、これら 3 つのパラメータにより周波数スペクトルの周波数軸も決まる。このうち前者 2 つは測定に先だってその値を知ることができるが、 b の値は実験的に求める必要がある。本実験で行なった b の値の決め方は次のとおりである。

化学シフトの知れた線幅の狭い試料について、周波数スペクトルからウィグルが完全に消えるように b の値を選び、その値を用いて周波数軸を決定する。この周波数軸ではかた化学シフトを既知の値と比較することにより、 b の値が正しいことを確認する。

本実験では TMS-クロロホルム系を試料として、この方法により b の値および周波数軸を 0.1% の誤差で決定した。

V. 測定例

本法によるクロトンアルデヒドの 2 個のオレフィンプロトンの測定例を図 1 に示す。得られた最小の線幅は 0.25 Hz である。この値は通常の遅い掃引 (0.216 Hz/s) による方法で得たスペクトルでの値にくらべて遜色なく、この線幅は磁場の不均一によるものと考えてよい。また化学シフトは IV で述べたように 0.1% の誤差で信頼できる。各スペクトル線の相対的な強度は遅い掃引によるスペクトルと極め

て良く一致している。なおこの測定例は線幅および分解能を調べることを目的として低い RF レベルで測定したものであり、S/N 比の点では遅い掃引によるスペクトルと比較することはできないが、第 I 報で示した Lysozyme, Ribonuclease A を低濃度試料の測定例からわかるように、本法は S/N 比の点でも FT 法にくらべてまったく遜色がない。相関 NMR 分光法には興味ある周波数領域のみを高い RF レベルで高速掃引により測定できるという特徴があり、この方法は生体物質などの試料を扱う場合に特に優れた方法であるといえる。

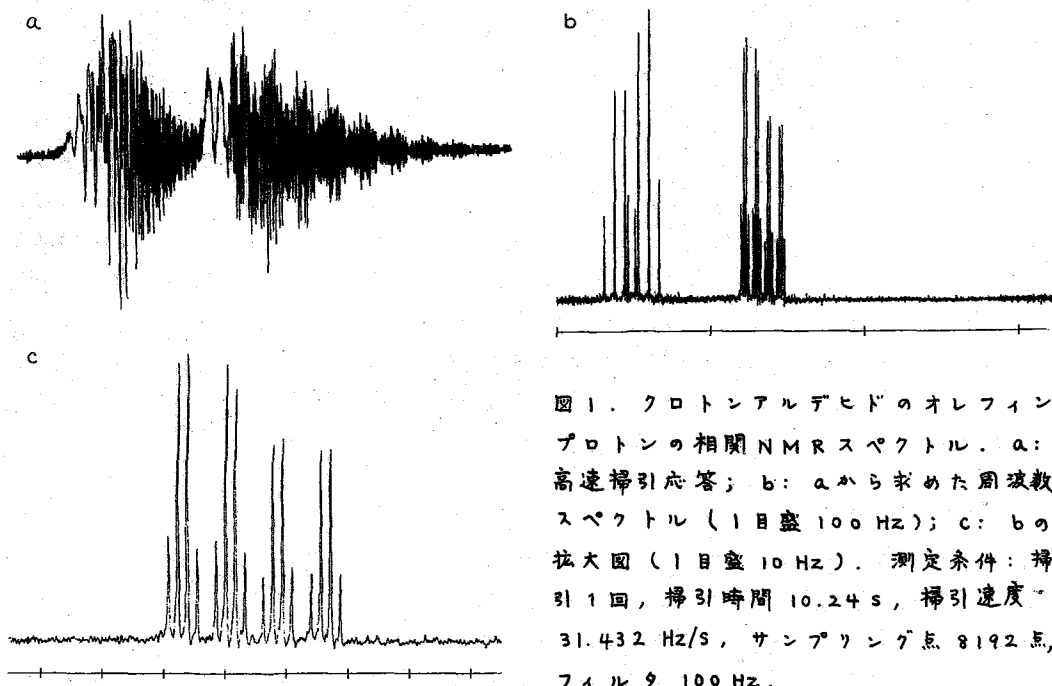


図 1. クロトンアルデヒドのオレフィンプロトンの相関 NMR スペクトル。a: 高速掃引応答; b: a から求めた周波数スペクトル (1 目盛 100 Hz); c: b の拡大図 (1 目盛 10 Hz)。測定条件: 掃引 1 回, 掃引時間 10.24 s, 掃引速度 31.432 Hz/s, サンプリング点 8192 点, フィルタ 100 Hz。

本研究にあたり、藤原鎮男教授にはたえずご懇切なご指導をいただきました。また高橋秀俊教授 (東大物理) には線形応答理論および本法の実現可能性についてご教示いただきました。さらに切刀正行氏 (日本電子, 元藤原研究室) には NMR 測定装置の改造の面で多大のご協力をいただきました。ここに厚くお礼申し上げます。なお本研究の一部は武田科学振興財団昭和 49 年度研究助成金により行いました。あわせてお礼申し上げます。

1. J. Dadok and R.F. Sprecher, Paper presented at the 13th ENC, Asilomar, CA, 1972; J. Mag. Res., 13, 243 (1974).
2. 高橋秀俊, "振動と回路" (岩波講座現代物理学 VB)。
3. R. K. Gupta, J. A. Ferretti, and E. D. Becker, J. Mag. Res., 13, 275 (1974).
4. S. L. Patt and B. D. Sykes, J. Chem. Phys., 56, 3182 (1972).

2B03 ^1H -FT NMR の Double Resonance I (Internuclear Double Resonance)

(日電バリヤーン) 串田克彦・青木清・佐藤至朗

1 はじめに

Internuclear Double Resonance (INDOR)⁽¹⁾ は かくれた吸収線を見つけたり Coupling の 相対符号を決定するのに 有用な手段である。通常の INDOR 法では ある吸収線 (Monitor line) に 観測の RF (強度 H_1 , 周波数 ω_1) を 固定し 照射 RF (強度 H_2 , 周波数 ω_2) を 掃引する方法による。すなわち Coupling した他の吸収線に ω_2 が通過するとその Monitor line の強度変化により INDOR スペクトルを得る。

簡単のために Coupling した 2 スピン系 AB を考えよう。エネルギーレベル図を Fig. 1 に示した。例えば 遷移 B_1 に対応する吸収を Monitor line に選べば その強度は レベル q の population が 増加すれば 増加し、レベル r の population が 増加すれば 減少する。もちろん H_1 は Saturation を与えるために 適当な強度を選ぶ必要がある⁽²⁾。

ところで H_2 で 遷移 B_1 を照射した直後の スピン系をどう考えよう。 H_2 は レベル q と r の population を 変化させるに十分な強さでありと同時に レベル p と s への再配分を起さない程度の時間を選ぶ。すると レベル r の population は 増加し、レベル q の population は 減少するから 熱平衡状態の強度と比べると 遷移 A_1 に対応する吸収強度は 減少し A_2 は 増加する。ここで 熱平衡状態のスペクトルとの差を取れば、前に述べた INDOR と同様のスペクトルを得ることが出来る。

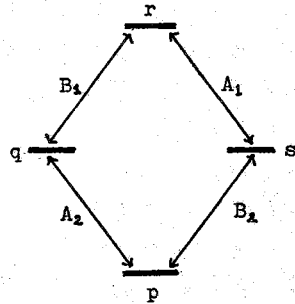


Fig. 1 A_1, A_2, B_1, B_2 は 2 スピン系の許容遷移。P, q, r, s はそれぞれのエネルギーレベルを示す

この INDOR の強度は レベル r と q の population を 交換した直後に観測すれば 最も強く存在する⁽³⁾である。通常の NMR 法では 掃引して 1 秒間に スピン系が 熱平衡にもどってしまふから スペクトル全領域で この条件を満たすことは困難であるが FT-NMR では 周波数領域 (Frequency domain) での吸収強度は Free Induction decay の最初の部分で決まってしまうから この問題を解決するのに 最良である。以下 実験の手法と結果について述べる。

2 実験と結果

照射 RF の最高の条件は H_2 とパルス幅 τ が $\gamma H_2 \tau = \pi$ の場合である。(γ は ^1H の gyromagnetic ratio) このとき他の吸収線への影響を避けるための

には H_2 はより弱く 幅はより広い
 事が必要である。もちろん この極端
 な場合は パルスにしきいで 弱い H_2
 を連続的に照射することであるが、この
 方法では generalized Overhauser
 effects⁽³⁾ や spin tickling⁽⁴⁾ を起すので
 都合が悪い。Fig. 2 に 照射 RF パル
 スによる影響を示した。縦軸は磁化ベ
 クトルの磁平衡からのずれ、横軸は周波
 数 H_2 である。図のうねり
 1 H_2 以上離れた吸収線であれば 十分に
 別であることがわかる。

Fig. 3 に パルス列を示した。照射
 RF パルス (c) をかけた後 パルス (a) によ
 る応答 (Free Induction Decay) をアン
 プする。系が十分に磁平衡に達した (T+Td)
 後 パルス (b) による Induction をアン
 プリングし 前者との差を取る。必要があ
 れば以上の操作をくり返し積算する。こ
 の結果を Fourier 変換すれば INDR
 スペクトルを得る。以上の操作の他に

毎々は パルス (c) によ
 る XY 面への記憶を
 取除くため パルスの
 磁場の均一度を悪く
 した。

測定は Varian
 NV-14 型 NMR,
 DATA System は Varian
 ADAPS (16 K Memory)
 を使用した。NMR は
 HI-FT が可能に改造し
 照射 RF は NV-14
 標準 Decoupler から取
 り パルスにし 適当
 なアンプを通して増幅
 した。

Fig. 4 に実験結果を
 示した。

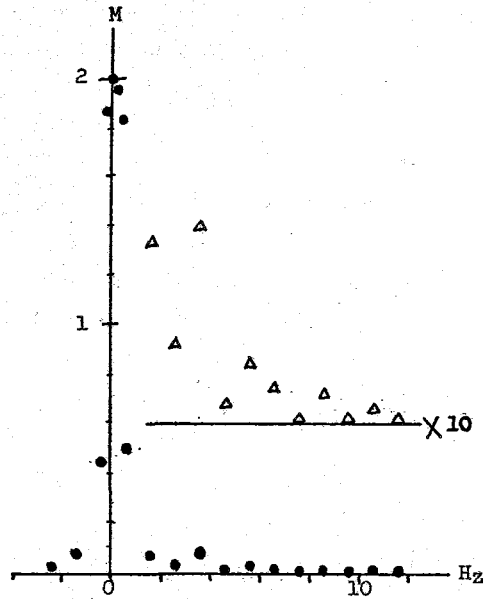


Fig. 2 $M = M_0(1 - \cos \alpha)$ の flip
 angle $\alpha H_2 = 7.3 H_2$ $T_2 = 440 \text{ m sec.}$
 横軸は周波数 H_2 、図上部は縦軸 10 倍
 に拡大したもの。

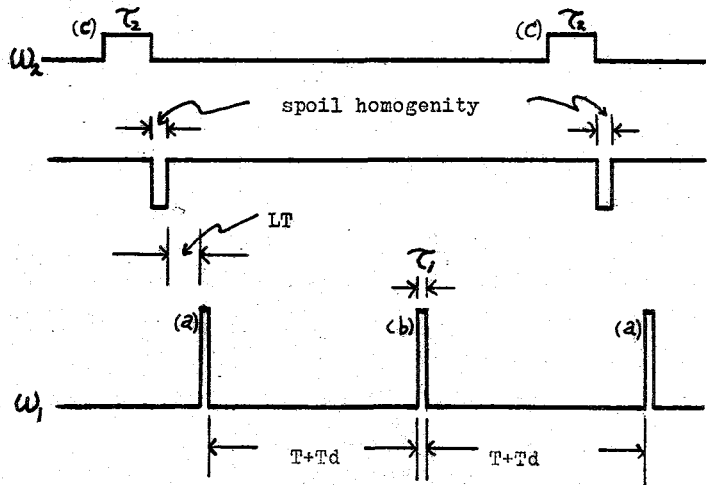
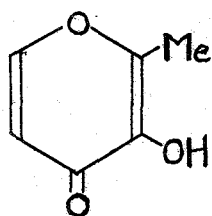


Fig. 3 パルスのタイミング図
 (a), (b) は観測用の (c) は照射用の RF パルス
 図中央は Homo spoil のタイミングを示す



Maltol

(a) は Maltol の $CDCl_3$ 中の FT-NMR によるスペクトルの一部
 (b) は左側の吸収線に 照射 RF をかけた後のスペクトル、(c) は (a) と (b) との差スペクトルである。スペクトルを比べておみると、右側の吸収強度は (a) と (c) でそれぞれ同程度である。以上のように、この実験法は通常の INDOR 法に比べ S/N が良いし、簡単に検算できることから有機化合物の特に薄い溶液中での分析に有効な手段となるであろう。

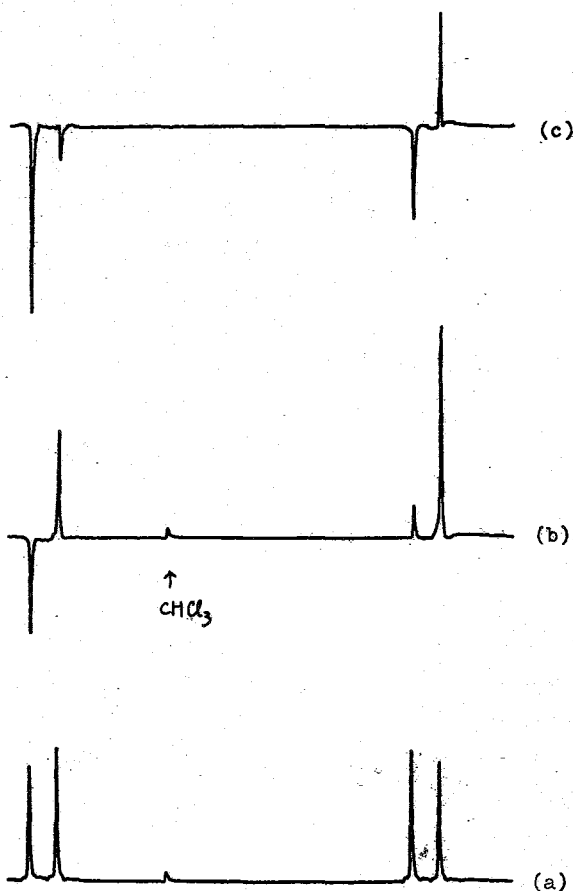


Fig. 4

Reference

1. E.B. Baker, J.Chem. Phys. 37 911 (1962)
 J.W. Emsley et al Prog. Nucl. Mag. Resonance, Vol V Chap. 1
 Pergamon (1965)
2. J.A. Ferretti and R. Freeman, J.Chem. Phys. 44 2054 (1966)
 検算は強い RF で Monitor を "Transient Nutation Technique" により報告し
 ているが INDOR の手法としては同じである。
- 3 a. W.A. Anderson and R. Freeman, J.Chem. Phys. 37 85 (1962)
 b. R. Kaiser, *ibid.* 39 2433 (1963)
- 4 a. R. Freeman and W.A. Anderson, *ibid.* 37 2053
 b. R. Freeman, *ibid.* 53 457 (1970)

くしだかつひこ・あおさきみゆ・まほうしろう

(日産バリヤン) 幸田 克彦[○]青木 清 佐藤 至朗

1 はじめに 普通行われているFT-NMRによるスピン・格子緩和時間の測定法(P R-NMR)¹⁾に加え、²⁾才2のRF磁場の照射による、境界条件ある初期条件の異なる2つのT₁-測定法を、³⁾¹H-FT-NMRにより行った。

これらの才1は、Decouplingされた状態のもとでの、π-π/2パルスによる測定であり、普通はAdiabatic Rapid Passage法(ARP)により行われている。²⁾

¹H-¹³Cの様な異種核間については、既にFT-NMRにより測定されている。³⁾才2の方法は、ARPに全く同等の結果が得られる手法であるが、このとき反転(あるいは飽和)させる共鳴線以外の共鳴線の時間変化も同時に得ることができ、2スピン系と見なせるUracil(C₄H₄N₂O₂)において、3つの測定法によって、得られる“みかけのT₁”の値の比較を示す。

2 測定法 測定試料は、Uracil(市販、特級)の、80mg/1.5cc、D₂O(99.8%) + NaOD溶液であり、NaODは室温で、Uracilが完全に溶解するまで、逐滴に与えて加えた。~60°Cに加熱、数分間N₂ gasによるbubblingをして、脱泡を図り、8mmφのカンパウ管に封入した。

実験装置その他に加えた改定は、前報(I)と全く同一である。

Uracilの構造式、プロトンHA, HBのエネルギー、VやW, スペクトル、の模式図をFig.1に示した。

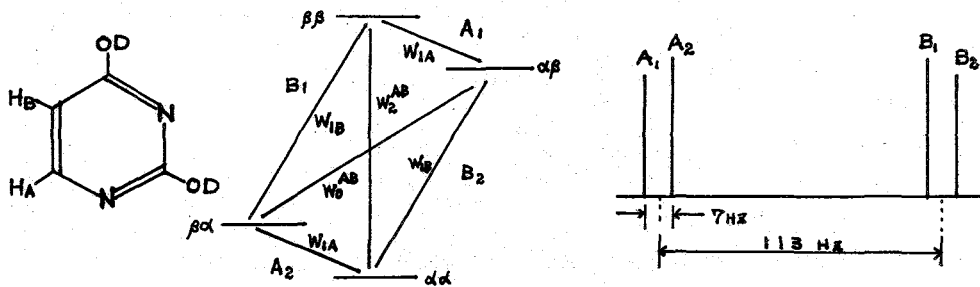


Fig. 1

一般に2スピン系の核磁化の緩和方程式は次式であり、以下、式(1)記号を、T.D. Algar, S.W. Collins と D.M. Grant⁴⁾に依る。下。

$$dA_1/dt = -\rho A_1 - \delta'_0 B_1 - \delta'_2 B_2,$$

$$dA_2/dt = -\rho A_2 - \delta'_2 B_1 - \delta'_0 B_2,$$

$$dB_1/dt = -\rho' B_1 - \delta_0 A_1 - \delta_2 A_2,$$

$$dB_2/dt = -\rho' B_2 - \delta_2 A_1 - \delta_0 A_2, \dots \text{--- (1)}$$

$$\rho = 1/T_1^{AA} = (W_2^{AB} + 2W_1^{AB} + W_0^{AB}) + W_1^A$$

$$\rho' = 1/T_1^{BB} = (W_2^{AB} + 2W_1^{AB} + W_0^{AB}) + W_1^B$$

$$\delta_0 = (W_1^{AB} - W_0^{AB}) + W_1^A/2, \quad \delta'_0 = (W_1^{AB} - W_0^{AB}) + W_1^B/2$$

$$\delta_2 = (W_2^{AB} - W_0^{AB}) - W_1^A/2, \quad \delta'_2 = (W_2^{AB} - W_0^{AB}) - W_1^B/2 \dots \text{--- (2)}$$

ここで、 ω_1^A, ω_1^B は各々の核にのみかけられる、

一切の相互作用の考へを含まない。

測定(A) π パルス - $t - \pi/2$ パルスの繰り返しで、 t を変化させ、 $\sim 10\gamma$ のデータを取った。 π パルス中は $96 \mu\text{sec}$ であるから、若くは電子プロトンの全領域を同時に励起するのに充分の強度である。このとき得られる情報は、 $A_1 + A_2, B_1 + B_2$ の時間変化であり、①式の初期条件は、 $A_1(0) + A_2(0) = -2I_A^0, B_1(0) + B_2(0) = -2I_B^0$ である。

測定(B) 第2のRF磁場 ω_2 を、一方の doublet, A(B) の中に照射し、 ω_1 の π -パルス - $t - \pi/2$ パルスの繰り返しにより、B(A) の時間変化を測る。 ω_2 の強度は、doublet を完全に飽和させ、かつ他方の共鳴線に影響を及ぼさない最適条件に合わせた ($\gamma H_0 = 74 \text{ Hz}$)。このときは、境界条件 $A(t)[B(t)] = -I_A^0[-I_B^0]$ 、初期条件 $B(0)[A(0)] = -2I_B^0[2I_A^0]$ 、で、①から、観測にかかると、次の様になる。

$$(I_A^0 - I_A) = 2(1 + \eta^A) I_A^0 \exp(-\frac{t}{T_1^{AA}})$$

$$(I_B^0 - I_B) = 2(1 + \eta^B) I_B^0 \exp(-t/T_1^{BB}) \quad \text{--- ②} \quad \eta^A = T_1^{AA}/T_1^{AB}, \eta^B = T_1^{BB}/T_1^{AB}, \chi_{11}^{AB} = \omega_2^A - \omega_2^B$$

η は、 $N \ll E$ であり、照射の有、無、2つの場合の、FT-スベクトルの積分強度が容易に求まる。

測定(C) 前報(I) と全く同じ条件のもとで、 ω_2 パルスと ω_1 パルスの間隔 t を変えて測定する。このとき、 ω_2 パルスを選択的に照射した共鳴線に因り、ARP と全く等価の結果が得られると同時に、他の共鳴線の時間変化も得られる。初期条件は、 ω_2 パルスで $\sim A_1$ を選択的に反転させた場合、 $A_1(0) = -2I_{A1}^0, A_2(0) = 0, B_1(0) = -I_{A1}^0, B_2(0) = +I_{A1}^0$ であり①の解は、4個の異なる時定数をもつ指数函数の重ね合わせとなり、 A_1, A_2, B_1, B_2 は各々異なる時間変化を有する。

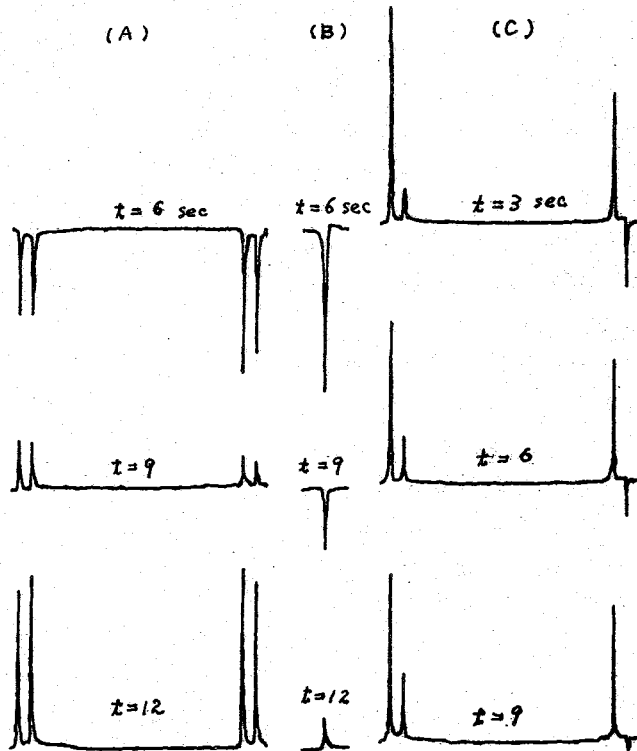


Fig. 2 測定法 (A), (B), (C) の比較。

(B) の場合は、共鳴線 A に ω_2 を照射している。

3. 実験結果

Fig. 2 に、3つの測定法で得られるスペクトルを示した。

Fig. 3 には、測定法(C)で得られた結果の一部を示した。

Fig. 4 は、同一スケールに M_A について、3つの方法で、

Table. 1

	T _{i app} (sec)			η	T _{i^{AB}} (sec)	
	(A)	(B)	(C)		[B]とη	[A]と[B]
A ₁	10.2	16.2	17.4	.22	7.2	28.
A ₂			17.3			
B ₁	11.5	18.1	—	.28	6.5	32.
B ₂			19.0			

得られた結果を示した。いづれの場合にも、single exponentialからの著しいはずれは、みられない。これらの直線の傾斜から、計算したT_{i app}をTable 1に示す。各々、3回の測定、の平均値である。測定法(A)と(B)では、~12%の精度であり、(C)はこれより小さい。

よく行われている様に、(B)のT_{i app}とηの値から、T_{i^{AB}}が計算される。結果はほぼ良好である。一方、I_{A(t)} ≡ I_{B(t)}、といふ荒い近似をすれば、(A)と(B)のT_{i app}から計算すべきが、その結果は、N O Eの理論と明らかに矛盾する。T_{i^{AB}} ≃ 68 secとすれば ρ⁰ (≡ ρ - w_{i^A} ≡ ρ' - w_{i^B}) は ~0.030, w_{i^A}, w_{i^B} は各々 ~0.033, ~0.026となる。すなわち、この系のスピン-格子緩和時間に関して分子内のH^AとH^Bの双極子相互作用と、その他の音子(残存O₂, 分子内双極子相互作用, 等)がほぼ同じである。w_{i^A}がw_{i^B}より大きいのは、隣接するN核との相互作用によるものと推定される。

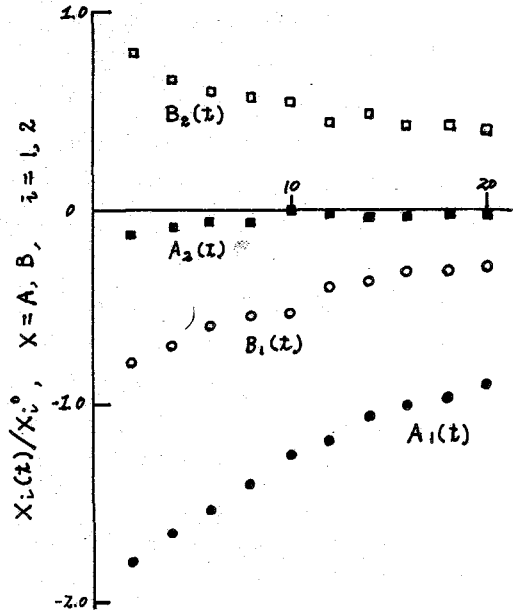


Fig. 3. 測定法(C). A₁を反転させた場合、

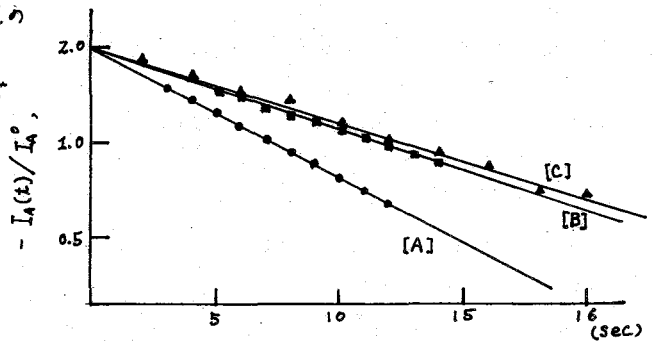


Fig. 4 測定法(C)の場合に従軸は -I_{A(t)}/I_{A⁰}である。

- 1) R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, & D. E. Phelps, J. Chem. Phys. **48**, 3831 '68
- 2) R. A. Hoffman & S. Forsen, J. Chem. Phys. **45**, 2049 '66
- 3) R. Freeman & H. D. W. Hill, J. Chem. Phys. **53**, 4103 '70
- 4) T. D. Alger, S. W. Collins & D. W. Grant, J. Chem. Phys. **54**, 2820 '71

くしだかづひこ・あかきよし・さとうしろう

2B05

動的過程のパルス・フーリエ変換NMR

CIDNP観測上の問題点

(京大工) ○吉川研一・北川進・森島績

(日本電子) 藤田憲一・広瀬健二

序

最近の小型電子計算機の、*hard ware*・*soft ware* (特に高速フーリエ変換プログラムの開発) 両面にわたる進歩に伴って、NMR測定においても、パルス・フーリエ変換(PFT)NMR測定装置が広く用いられるようになってきている。PFT-NMRは、1 scan当りの所要時間がCW法に比べて非常に短くなるために、低濃度・高分子等の試料の測定や、 ^1H 以外の天然存在比の少ない他核測定に用いられるが、その他にCIDNP (Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization) 等の過渡的現象の観測に有用であることが期待される。しかしながら、CIDNP等の非平衡にあるスピン系を、断熱的な条件で観測する場合と、PFT-NMRのように、スピン系の磁化の方向を瞬時に変えてしまうような強い擾動を与えて観測する場合とでは、得られる情報が異なることがあると予想される。

これに関しては、最近 Ernst¹⁾が、理論的に考察し、以下のような結論を得ている。(1) CIDNP・オーバーハウザー効果の測定や、パルス法による π の測定・短いパルス間隔でのPFT測定等の場合は、スピン系は Boltzmann 分布からはずれて、このとき得られる相対的なシグナル強度は、flip angle φ に依存する。(2) このような、相対的なシグナル強度の変化は、同種核間にもスピン-スピン結合のあるスピン系に於て、観測される。(3) スピン結合の弱い場合には、同一核に属する、スピン結合による多重線の間ではシグナル強度は平均化されてしまう。(multiple effect の消失。)

本研究では、実際にCIDNPを、PFT-NMRを用いて測定し、flip angle φ や、modulation等の影響を調べ、これを Ernst¹⁾の理論的予測と対応させ、その中に含まれる問題点の考察を行なった。

PFT-NMRで観測した場合のシグナル強度

ここでは簡単のために、密度行列 ρ はハミルトニアンと可換($\rho H = H\rho = 0$)であるが、熱平衡時の密度行列 ρ_{eq} とは異なるという仮定であらわせる様な、非平衡にあるスピン系を考える。

断熱通過による場合の (slow passage low power experiment) シグナル強度は、次式で与えられる。

$$L_{jk}^{(p)} \propto (P_k - P_j) |F_{yjk}|^2 \quad (1)$$

ここで、 P_k, P_j は、スピン状態 k, j の population で、 F_{yjk} はスピン系に於ける夫々の核に対応する y 方向のスピン演算子 (I_y) の和である。

密度行列がハミルトニアンと可換であるという条件より、この場合夫々の準位の population は、密度行列の対角項に等しい。 ($P_j = \rho_{jj}$)

次に、PFT-NMRで、時刻 $t=0$ にラジオ波パルスを照射した場合の、時刻 t

の密度行列を $\sigma(t)$ とすると、 F_y の期待値は以下のようになる。

$$\langle F_y \rangle(t) = \text{Tr} \{ \sigma(t) F_y \} \quad (2)$$

パルスを照射した直後の密度行列を $\sigma(+0)$ とすると、 $\sigma(t)$ は、

$$\sigma(t) = \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar) \sigma(+0) \exp(+i\mathcal{H}t/\hbar) \quad (3)$$

フーリエ変換後の、 (j, k) 遷移は次式で表わせる。

$$L_{jk}^{(FT)} \propto \sigma(+0)_{jk} F_{yjk} \quad (4)$$

$\sigma(+0)$ は、パルス照射直前の密度行列を $\sigma(-0)$ とし、flip angle φ のパルスを照射したとすると、以下のようになる。

$$\sigma(+0) = e^{-iF_x\varphi} \sigma(-0) e^{iF_x\varphi} \quad (5)$$

$\sigma(-0)$ が、ハミルトニアンと可換であるという仮定より、

$$\sigma(-0)_{rs} = P_r \delta_{rs} \quad (6)$$

とあわせる。(但し、 P_r は r 状態の population)

(4)(5)(6) の関係より、PFT-NMR で得られるシグナル強度は、(7) のようになる。

$$L_{jk}^{(FT)} \propto \sum_r (j|e^{-iF_x\varphi}|r) P_r (r|e^{iF_x\varphi}|k) F_{yjk} \quad (7)$$

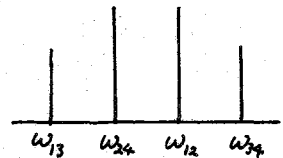
今、簡単にするために、磁気回転比が夫々 γ, γ' であり、 J の大きさのスピンの結合を通じて相互作用している、2スピン系を考える。

この系のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \omega_0(I_{z2} + I_{z1}) + \frac{1}{2}\delta(I_{z2} - I_{z1}) + J I_{x2} I_{x1} \quad (8)$$

と書くことができる。ここに、

$$\omega_0 = -\frac{1}{2}(\gamma + \gamma')H_0, \quad \delta = -(\gamma - \gamma')H_0. \quad \text{但し } \delta > 0 \text{ と仮定}$$



この場合の、系の4つの固有状態と固有値は、

$$\begin{aligned} 1) &= |\alpha, \alpha\rangle & E_1 &= \omega_0 + \frac{1}{4}J \\ 2) &= p|\alpha, \beta\rangle + q|\beta, \alpha\rangle & E_2 &= -\frac{1}{4}J + \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \delta^2} \\ 3) &= -q|\alpha, \beta\rangle + p|\beta, \alpha\rangle & E_3 &= -\frac{1}{4}J - \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \delta^2} \\ 4) &= |\beta, \beta\rangle & E_4 &= -\omega_0 + \frac{1}{4}J \end{aligned} \quad (9)$$

但し、 $\tan\phi = J/\delta$, $p = \cos\frac{1}{2}\phi$, $q = \sin\frac{1}{2}\phi$

断熱掃引の場合の夫々の遷移の周波数と相対強度は、

$$\begin{aligned} \omega_{12} &= \omega_0 + \frac{1}{2}J - \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \delta^2} & L_{12}^0 &\propto (P+q)^2 (-P_1 + P_2) \\ \omega_{24} &= \omega_0 - \frac{1}{2}J + \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \delta^2} & L_{24}^0 &\propto (P+q)^2 (-P_3 + P_4) \\ \omega_{34} &= \omega_0 - \frac{1}{2}J - \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \delta^2} & L_{34}^0 &\propto (P-q)^2 (-P_1 + P_3) \\ \omega_{13} &= \omega_0 + \frac{1}{2}J - \frac{1}{2}\sqrt{J^2 + \delta^2} & L_{13}^0 &\propto (P-q)^2 (-P_2 + P_4) \end{aligned} \quad (10)$$

となる。

次に、 σ とハミルトニアンが可換であるような場合に於いて、(9)式より、PFT-NMRで得られる相対強度を求めると、次式のようなになる。

$$\begin{aligned}
 L_{12}^{(FT)} &\propto (P+\omega)^2 \left\{ -\xi P_1 + (\xi - 2\rho\omega\eta)P_2 - (P-\omega)^2\eta P_3 + \eta P_4 \right\} \\
 L_{24}^{(FT)} &\propto (P+\omega)^2 \left\{ -\eta P_1 - (\xi - 2\rho\omega\eta)P_2 + (P-\omega)^2\eta P_3 + \xi P_4 \right\} \\
 L_{34}^{(FT)} &\propto (P-\omega)^2 \left\{ -\eta P_1 + (P+\omega)^2\eta P_2 - (\xi + 2\rho\omega\eta)P_3 + \xi P_4 \right\} \\
 L_{13}^{(FT)} &\propto (P-\omega)^2 \left\{ -\xi P_1 - (P+\omega)^2\eta P_2 + (\xi + 2\rho\omega\eta)P_3 + \eta P_4 \right\}
 \end{aligned} \tag{11}$$

但し、ここで、 ξ, η は、パルスの flip angle を φ としたとき

$$\xi = \cos^2 \frac{\varphi}{2}, \quad \eta = \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad \text{である。}$$

(11)式より、PFT法の場合、各遷移の相対強度に、その遷移に直接関与しない状態の population が影響を与えていることがわかる。

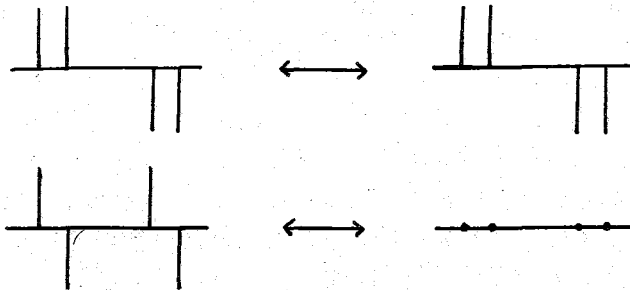
又、(11)式で $\varphi \sim 0$ とした場合には、

$$\begin{aligned}
 L_{12} &\propto \varphi (P+\omega)^2 \{-P_1 + P_2\} \\
 L_{24} &\propto \varphi (P+\omega)^2 \{-P_2 + P_4\} \\
 L_{34} &\propto \varphi (P-\omega)^2 \{-P_3 + P_4\} \\
 L_{13} &\propto \varphi (P-\omega)^2 \{-P_1 + P_3\}
 \end{aligned} \tag{12}$$

となり、CW法で観測した場合と、PFT法で観測した場合のシグナルの相対的強度は等しくなる。ここで、実際に、CW法で以下のようなスペクトルが得られたとして、 90° パルスでのPFT-NMRでのシグナルのパターンを計算し図示すると、

CW法(断絶挿引)

PFT法(90° パルス)



このようになり、 90° パルスでは、Ernst'sのいうように、“multiplet”効果が、みかけ上消えることがわかる。

実験結果

次に、実際にCIENPを測定した結果について考察する。

市販の、*n*-butyl lithium の hexan 溶液に、*iso*-propyl iodide を滴下し、常温で1~2分放置後、CW法で観測したCIENPは、次の図のようになら。

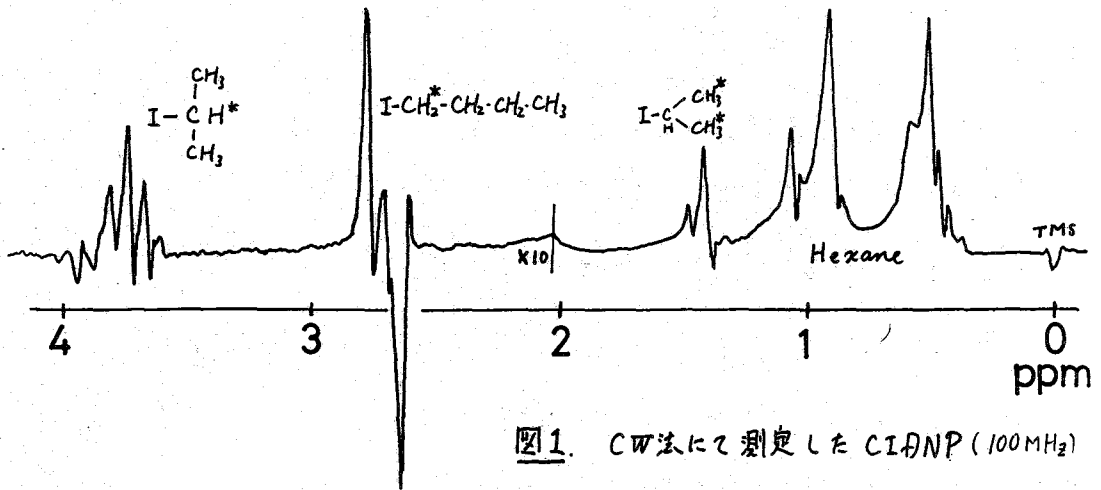


図1. CW法にて測定したCIANP (100MHz)

図2には、PFT-NMRにて、パルス中を変えて、測定して得られたCIANPスペクトルを示した。(δ 2.5~3.5の部分のみを図示している)。この場合は、CW法の場合とは異なり、*iso-propyl iodide*のメチンプロトンには常に *emission* を示し、しかも90°パルスの場合でも *multiplet* 効果(7本線のスプリットの中で、高磁場側の方が *emission* が大きい)が残っている。*n-butyl iodide*のα位のメチンプロトンも、90°パルスで観測した場合でも、*multiplet* 効果かは、きりと観測されている。又、パルス中をかなり短かくした場合でも、CW法で得られたスペクトルとはかなり異なるスペクトルが得られた。

このように、熱反応で得られたCIANPスペクトルが、前述の理論的取扱いで予想される結果と非常に異なっているのは、そのとき用いた、密度行列の非対角項を無視した仮定が妥当でないためであると考えられる。これには、*radical* 反応の機構、*radical pair* の *recombination* の速度等を考慮に入れた、新しいモデル系を考える必要があるように思われる。

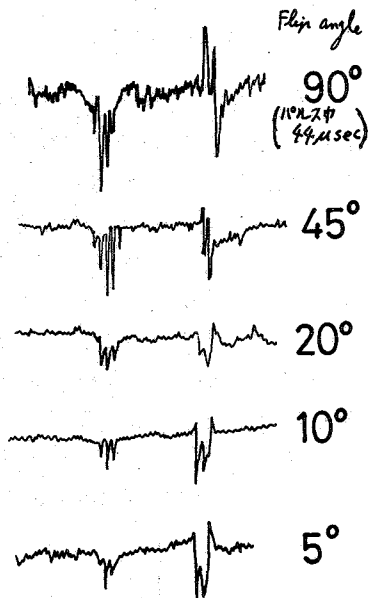


図2. PFT法による測定 (Jeol. JNM PFT-100を使用し、100MHzにて測定)

以上、述べてきたように、CIANPをPFT-NMRで観測する場合には、CW法と異なることが予想され、実際の測定の際には、その点に留意することが必要であることがわかった。討論会では、光反応によるCIANPのPFT-NMRによる観測結果もあわせて報告し、それらについても理論的な考察を行う予定である。

謝辞 実験に当って、*n-butyl lithium*の取扱い法を教授していただいた京大工の杉田助教授、NMR測定に助力していただいた松井氏に感謝します。

文献 (1) S. Schäublin, A. Höhener, and R.R. Ernst, *J. Mag. Res.*, **13**, 196 (1974).

(2) この系の60MHz, CW法によるスペクトルは次の文献に報告されている。A.R. Lefpy et al., *JACS*, **91**, 748 (1969).

(広島大理)の奥田 勉・石原秀太・石川義宏・楠宜田久男

1 ハロゲン化ホウ素は平面三角形型分子であるが、受容体として π 型供与体と分子錯体を形成すると四面体型構造に近づく。最近ハロゲン化ホウ素(ハロゲン = Cl, Br, I)とトリメチルアミンとの分子錯体の構造がX線回折により明らかになった。¹⁾それによるとこれらの錯体分子の構造はねじれ形でほぼ C_{3v} の対称性をもっており、ハロゲンの原子量が大きくなるにつれB-N結合距離は短くなっている。また結合角はハロゲン化ホウ素がほぼ正四面体であることを示している。これらの錯体について¹HのNMRの報告はあるが¹⁰BのNMRの報告はない。そこで¹⁰BのNMRとハロゲンのNQRからこれらの分子錯体におけるハロゲン化ホウ素分子の結合性と分子運動について検討する。

2 BCl_3 は KBF_4 と $AlCl_3$, BBr_3 は KBF_4 と $AlBr_3$ から合成した。 BI_3 は $NaBH_4$ と I_2 からSchumbら²⁾の方法により得た。トリメチルアミンとの分子錯体はトリメチルアミンのジクロロメタン溶液を窒素雰囲気中で、ドライアイス-アセトン冷浴で冷却したハロゲン化ホウ素のジクロロメタン溶液に滴下することにより得た。これをエチルアルコールで再結晶、真空デシケーター中で乾燥させた。

NQRの測定には周波数変調の超再生発振方式のスペクトロメーターを用い、吸収線はオッシロスコープにより観測した。試料温度はgas-flow法により調節し、銅-コンスタンタン熱電対を用いて測定した。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。

¹⁰BのNMRの観測には日本電子製広中NMR装置を13 MHzで使用した。

3 ハロゲン化ホウ素およびそれらのトリメチルアミンとの分子錯体におけるハロゲンのNQRの共鳴周

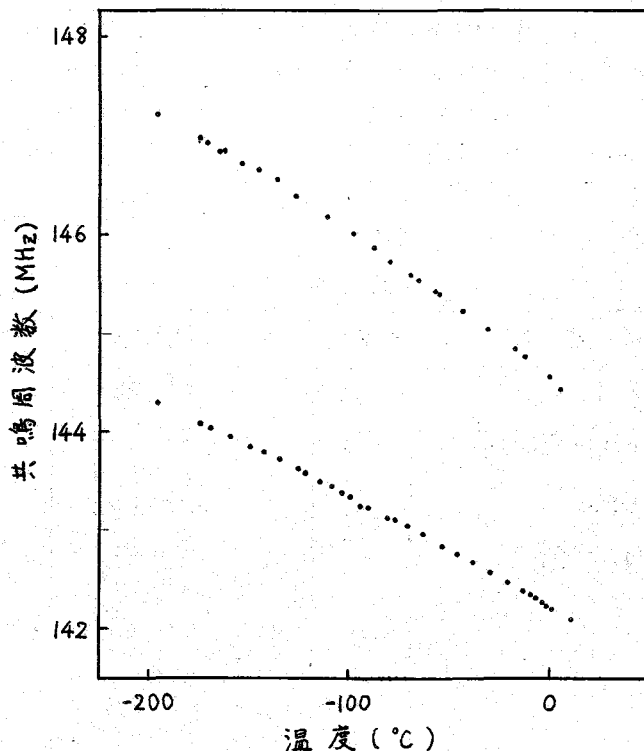


図1. $BBr_3 \cdot N(CH_3)_3$ における¹⁰BのNQRの温度依存性

波数を表1に示す。いずれの場合にもBの同位体 ^{10}B , ^{11}B の影響によって二重線が観測されるが、ここでは吸収の強い ^{11}B によるハロゲンのNQR吸収線の周波数のみを示している。ヨウ化ホウ素との分子錯体を除いて、ハロゲン化ホウ素は錯体を形成してもハロゲンのNQR周波数はあまり大きく変化していない。3つの分子錯体は ^{11}B によってすべて2本の吸収線を示すのはX線回折の結果が示すように、錯体分子が対称面を持っているためである。弱い吸収線に寄与するB-X結合はこの対称面上にある。

ハロゲン化ホウ素は表1に示すように大きな非対称定数を持っており、B-X結合はかなり大きな二重結合性を含んでいる。分子錯体ではホウ素が四面体型の結合をしているためヨウ化ホウ素との分子錯体に見られるように小さな非対称定数を持ち、二重結合性は含まれていないと思われる。

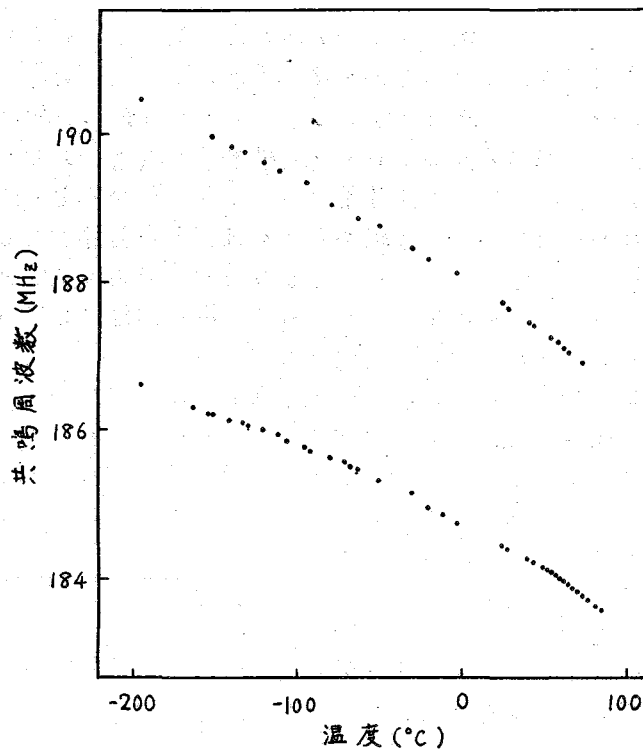


図2. $\text{BI}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ における ^{127}I のNQRの温度依存性

表1. ハロゲン化ホウ素およびそのトリメチルアミンとの分子錯体におけるNQR

化合物	共鳴核	共鳴周波数(MHz)	非対称定数	吸収強度比	イオン性(%)
BCl_3 ³⁾	^{35}Cl	21.582	0.54		45
$\text{BCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ⁴⁾	^{35}Cl	21.352		1	54
		21.779		2	
BBr_3 ⁵⁾	^{81}Br	146.434	0.45		41
$\text{BBr}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	^{81}Br	144.29		1	47
		147.21		2	
BI_3 ⁶⁾	^{127}I	$\nu_{\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}}$ 214.0	0.455		32
		$\nu_{\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}}$ 342.5			
$\text{BI}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	^{127}I	$\nu_{\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}}$ 186.62	0.066	2	36
		$\nu_{\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}}$ 371.19			
		$\nu_{\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}}$ 190.46			
		$\nu_{\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}}$ 378.84			

Townes-Daileyの方法により求めたイオン性を表1に示している。いずれの場合にも分子錯体を形成することによりイオン性が増加している。またイオン性の大きさはハロゲンの原子量が増加するにつれ小さくなっており、電気陰性度から予想される順と一致している。

観測された ^{11}B のNMRはSatelliteを示さないので線中から四極結合定数の上限を求めると、いずれの場合も約500KHzである。この値は単独の場合の約2.5 MHz⁷⁾よりかなり小さくホウ素が四面体型の結合をしていることを示している。

分子錯体のハロゲンのNQRの共鳴周波数の温度依存性を図1および図2に示す。測定された温度範囲内で温度勾配に異常は見つからなかった。しかし臭化ホウ素との錯体では14.2℃で吸収線は消滅する。ヨウ化ホウ素の錯体では約80℃までは ^{127}I の吸収線を観測することができたが、それ以上の温度では試料が変色するので吸収線の消滅する

温度は決定できなかった。塩化ホウ素の錯体では-26℃で ^{35}Cl の吸収線が消滅すると報告されている。⁴⁾吸収線の消滅はB-N軸のまわりの分子の束縛回転によるものと思われる。塩化ホウ素の錯体→ヨウ化ホウ素の錯体のようにハロゲン化ホウ素の分子量が増加するに従って消滅する温度が上昇するのは、分子量が増すにつれハ

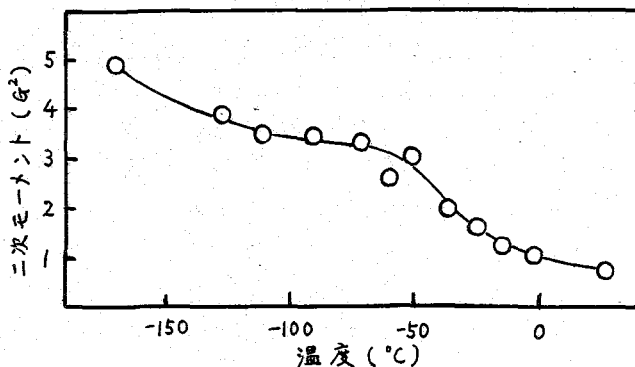


図3. $\text{BCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ の ^{11}B のNMRの二次モーメントの温度依存性

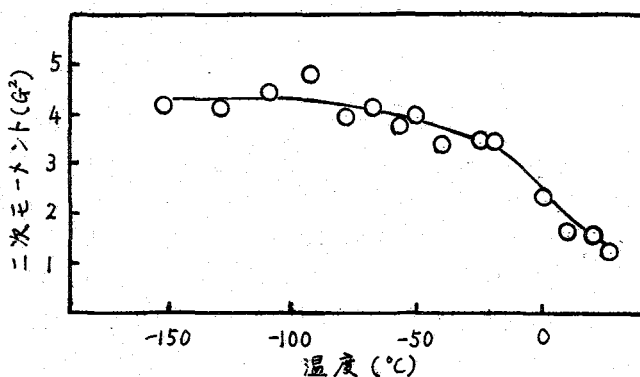


図4. $\text{BBr}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ の ^{11}B のNMRの二次モーメントの温度依存性

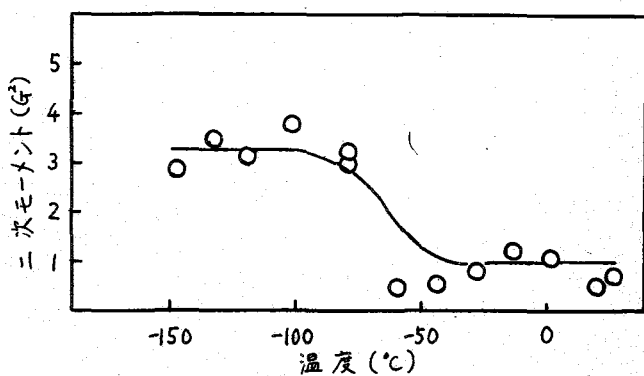


図5. $\text{BI}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ の ^{11}B のNMRの二次モーメントの温度依存性

ロケン化ホウ素の回転が起りにくくなるためである。さらに詳しく調べるため¹¹BのNMRの二次モーメントの温度依存性を観測した。その結果を図3, 図4, 図5に示す。塩化ホウ素の錯体では-170°C付近と-40°C付近に二次モーメントの減少が見られる。これらの温度では¹HのNMRの二次モーメントの減少も報告されている。²⁾低温での減少はメチル基の回転, 高温での減少は塩化ホウ素の回転によるものと思われる。臭化ホウ素の錯体では-10°C付近で二次モーメントの減少が起っている。この温度は⁷⁹BrのNQRの吸収線の消滅する温度とほぼ一致している。ヨウ化ホウ素と錯体では-70°C付近で急激な二次モーメントの減少が見られる。この温度では¹²⁷IのNQRの吸収線の温度変化に異常が見られず原因については目下検討中である。

文 献

- 1) P. T. Clippard, J. C. Hanson and R. C. Taylor, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **1**, 363 (1971).
- 2) W. C. Schumb, E. L. Gamble and M. D. Barnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3225 (1949).
- 3) J. A. S. Smith and D. A. Tong, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 173.
- 4) D. F. R. Gilson and R. M. Hart, *Can. J. Chem.*, **48**, 1976 (1970).
- 5) T. Chiba, *J. Phys. Soc. Jap.*, **13**, 860 (1958).
- 6) W. C. Laurita and W. S. Koski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3179 (1959).
- 7) P. A. Casabella and T. Oja, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4814 (1969).
- 8) C. T. Yim and D. F. R. Gilson, *Can. J. Chem.*, **48**, 515 (1970).

序 一般に, 結晶中の NH_4^+ は, 温度が十分に低い時は運動が静止しており, 十分に高温では等方的な回転運動をする。静止状態から等方的回転状態へ移行する過程は, 物質の個性(結晶場の差異)を反映して, いくつかの型に分かれる。

NH_4^+ の再配向運動は, 4つの3回軸まわりと3つの2回軸まわりの素過程に分けられ(図1), どの軸のまわりにも同程度に再配向が励起される場合と或る軸のまわりに励起され易い場合がある。後者の場合には NH_4^+ は温度上昇と共に静止状態から異方的回転状態を経て等方的回転状態へと移行することになる。その実例として既にレコンタイト $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とメタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 結晶について報告した。¹⁾ 今回とりあげたセレン酸レコンタイト $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (以下では「SEL」と略す) とセレン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ (以下「ASE」と略す) のうち

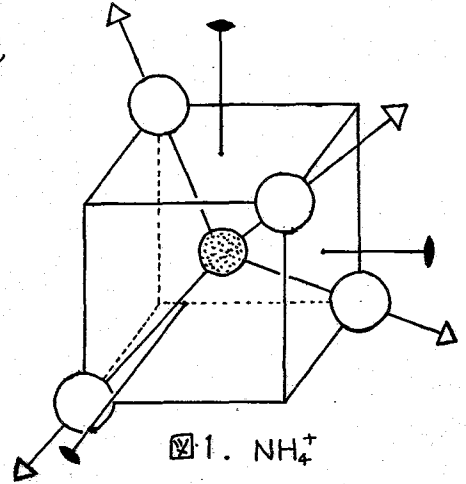


図1. NH_4^+

「SEL」はレコンタイトと同形であり, 「ASE」は結晶学的に2種類の NH_4^+ を含む。我々はこれらの結晶中の NH_4^+ について回転の励起過程の差異が陽子共鳴のスピン-格子緩和時間(T_1)および吸収線形の測定を通してどのように見えるかについて報告する。簡単のために粉末試料について取扱う。

運動のモデルと T_1 等方的回転運動がスピン格子緩和過程を担う時, T_1 は, 共鳴周波数を ω , 運動の相関時間を τ_c とおくと, よく知られた式

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} B(\tau_c), \quad B(\tau_c) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \quad (1)$$

で記述される。しかし, NH_4^+ が T_d 対称性を持つと仮定しても, 図1からも明らかなように, 結晶中の NH_4^+ の運動は2回軸および3回軸まわりの再配向の重ね合せで記述され, T_1 は次式で表わされることは既に報告した。¹⁾

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{40} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} [B(\tau_\alpha) + 3B(\tau_\beta)], \quad \begin{cases} \tau_\alpha^{-1} = 6\tau_3^{-1} \\ \tau_\beta^{-1} = 4\tau_2^{-1} + 4\tau_3^{-1} \end{cases} \quad (2)$$

ここに, τ_2, τ_3 はそれぞれ2, 3回軸まわりの再配向の素過程の相関時間である。ここで, $\tau_2 = 2\tau_3$ ならば②式は①式に一致する。 τ_2 が $2\tau_3$ ならば T_1 の極小は広がりを持つことになる。後で述べる「ASE」結晶中の NH_4^+ はこの場合に相当している可能性がある。一方, NH_4^+ が1つの3回軸(これを特異3回軸という)のまわりに特に回転しやすい場合(異方的な再配向)には, T_1 は次式で表わされる。¹⁾

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{40} \frac{\gamma^+ h^2}{T^6} [3B(\tau_\alpha) + B(\tau_\beta)], \quad \begin{cases} \tau_\alpha^{-1} = \frac{3}{2} \tau_{3,1}^{-1} + \frac{9}{2} \tau_{3,2}^{-1} \\ \tau_\beta^{-1} = 6 \tau_{3,2}^{-1} \end{cases} \quad (3)$$

ここに、 $\tau_{3,1}$ は特異3回軸まわりの、 $\tau_{3,2} = \tau_3 = \frac{1}{2} \tau_2$ はその他の軸まわりの再配向の相関時間を表わす。

$\tau_{3,1} \ll \tau_{3,2}$ ならば $\tau_\alpha \ll \tau_\beta$ となるから T_1 の極小は2つ観測され、しかもその極小値の比は1:3となる筈である。後述の「SEL」中の NH_4^+ はこの場合に相当している。

実験 結晶中の NH_4^+ の運動状態を調べるために「ASE」と「SEL」の粉末試料について、 T_1 を10MHzで、吸収線形を10.8MHzで測定した。

「ASE」結晶は室温では空間群 $C2/m$ (単斜晶系) に属し単位胞中に含まれる8個の NH_4^+ は2種類から成る。380Kと390Kに相転移点を持つが転移の性質については未知である。線中と T_1 の温度依存性をそれぞれ図2, 3に示す。78~105Kでは不動格子の吸収線形を示すが105~130Kで線中の急激な狭まりが見られた。 T_1 は182Kで極小値2.25msをとり、390Kではとびが見られる。

図4. $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

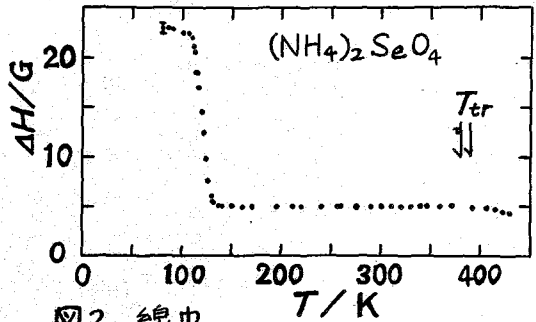
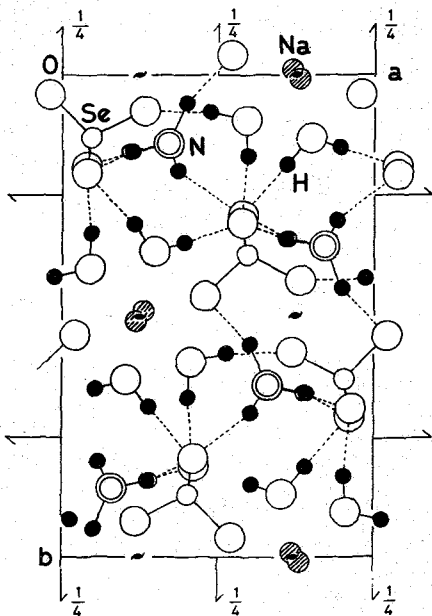


図2. 線中

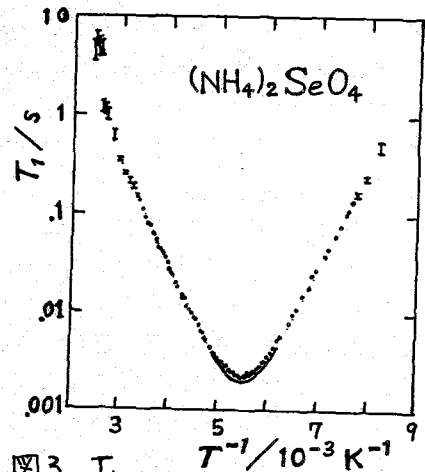
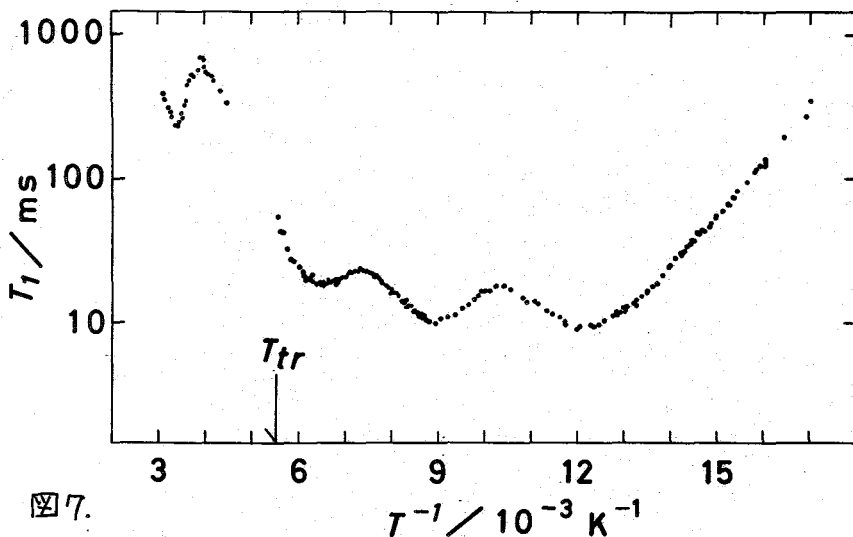
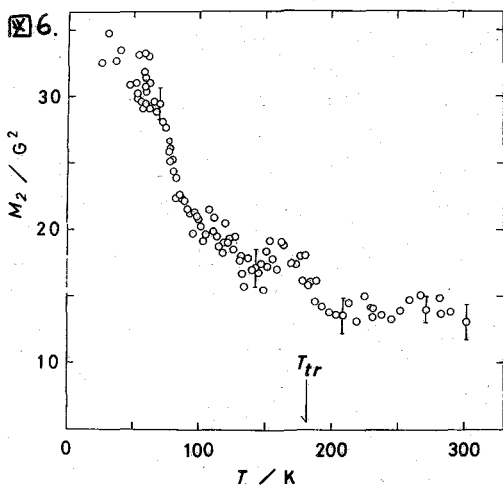
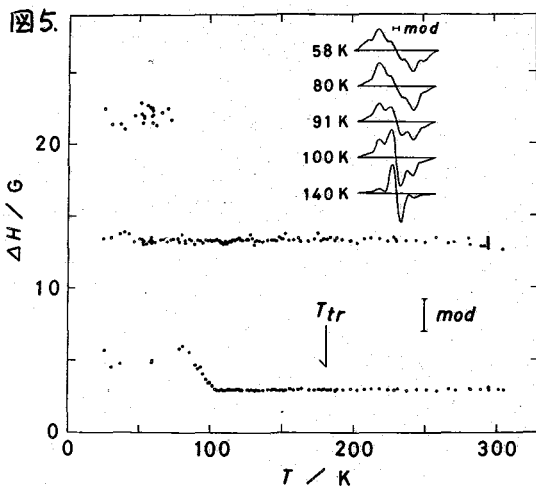


図3. T_1

従って、390Kの転移は NH_4^+ の運動状態の急激な変化を伴うものである。

一方、「SEL」結晶は室温では空間群 $P2_12_12_1$ (斜方晶系) に属し、単位胞中に含まれる4個の NH_4^+ はすべて等価であるが水分子は α と β の2種類から成る(図4)。 $\text{NH} \cdots \text{O}$ 水素結合のうち1つだけは特に短い(2.80Å)。相転移点181.2K以下では強誘電性を示して空間群は $P2_1$ となり、 NH_4^+ は2種類に分れる。線中、2次モーメント、 T_1 の温度依存性をそれぞれ図5, 6, 7に示す。図5には微分吸収線の温度依存性を併記した。外側の成分は NH_4^+ 、中間の成分は水分子による信号である。2次モーメントは、33.5 G^2 (30K) から3段階に分れて14.0 G^2 (290K) まで小さくなる。これは NH_4^+ の再配向が次々に励起さ



れることに起因し、 T_1 の極小が低温相
で3つ観測されたことに対応している。
極小値は10.5 ms (82 K), 10.1 ms
(111 K), 18.8 ms (154 K)および
231 ms (298 K)である。高温相
には圧電性があり、 T_c から225 Kま
では信号を観測できなかった。

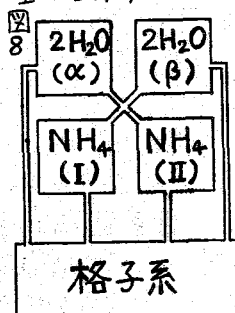
NH_4^+ の運動状態 「ASE」結
晶は2種類の NH_4^+ を含むが、観測され
た T_1 の極小は1つだけである。従っ
てすべての NH_4^+ は互に同程度の速さで
運動していることになる。極小値か
ら得られた揺動局所場の大きさは4.1 G²
であるから、このスピン格子緩和を担う
 NH_4^+ の運動は全体的な再配向であるこ
とが分る。しかし、実測値を①式に合
わせると図3に実線で表わした曲線が得
られ、実測の T_1 は極小付近で広がりを持
っていることが分る。極小付近から離
れた両側の勾配は実験誤差内で一致し、
運動の相関時間に対して Arrhenius 型
の温度依存性 $\tau_c = \tau_0 e^{V/kT}$ を仮定す
ると、活性化エネルギー $V = 19.6 \text{ kJ} \cdot$
 mol^{-1} を得た。極小の広がりの理由は
2種類の NH_4^+ が $\tau_0 = 2.4 \times 10^{-14} \text{ s}$ を

中心にゆずか
に異なる τ_0 を
持つことであ
ろう。もう
一つの可能な
解釈は、すべ
ての NH_4^+ は
同じように運
動するが、2
回軸まわりと
3回軸まわり
とは速さが
わずかに異な
り、②式に従

って T_1 の極小が広がるとみなすことである。「SEL」結晶の強誘電相では結晶学的に2種類の NH_4^+ がある。これを $\text{NH}_4^+(\text{I})$ と $\text{NH}_4^+(\text{II})$ で表す。 T_1 の 82 K の極小は①式で記述される $\text{NH}_4^+(\text{I})$ の等方的な再配向によるものであり、111 K と 154 K の極小は③式で記述される $\text{NH}_4^+(\text{II})$ の異方的な再配向によるものであるとすれば、実験値をうまく説明できる。298 K の極小は $\beta\text{-H}_2\text{O}$ の 180° flip によるものである。このことは重水素置換した試料の重水素核共鳴 (DMR) により確認されている。これらの再配向の素過程に対して Arrhenius

分子	素過程	τ_0/s	$V/k_B J \cdot \text{mol}^{-1}$	局所場/G ²
$\text{NH}_4^+(\text{I})$	等方的	2.87×10^{-13}	7.1	37.0
$\text{NH}_4^+(\text{II})$	τ_3	1.80×10^{-13}	10.5	40.2
	$\tau_{3,2}$	3.50×10^{-14}	18.4	
$\beta\text{-H}_2\text{O}$	180° flip	1.65×10^{-13}	27.2	1.4

型の温度変化を仮定すると τ_0 と V に対して表1の値を得た。極小値から得られる揺動局所場の大きさも表1に記した。ここで、スピン系は図8に示す4種類から成るものと考えた。 $\alpha\text{-H}_2\text{O}$ の 180° flip 運動は T_1 に関しては実際上無視できるから、各スピン系の熱容量を考慮すると、実験の T_1^{obs} は



$$T_1^{\text{obs}-1} = \frac{1}{4} T_{1, \text{NH}_4^+(\text{I})}^{-1} + \frac{1}{4} T_{1, \text{NH}_4^+(\text{II})}^{-1} + \frac{1}{4} T_{1, \beta\text{-H}_2\text{O}}^{-1} \quad (4)$$

で表わされる ($T_{1, \alpha\text{-H}_2\text{O}} \rightarrow \infty$)。

以上の T_1 の測定から「SEL」結晶においては、先づ、 $\text{NH}_4^+(\text{I})$ が等方的再配向を開始し、次に、 $\text{NH}_4^+(\text{II})$ が特異3回転まわりに、次いでその他の軸のまわりに再配向運動を起す。更に $\beta\text{-H}_2\text{O}$ が 180° flip することが分った。

局所場の計算と実験との比較

「SEL」結晶においては分子運動が継起し、 T_1 の極小が4つ観測されたが、次の講演で述べるように、 T_1 の極小値は2次モーメントの減少に結びついている。また結晶構造からも分子間の局所場の大きさを計算することができる。表2は計算結果のまとめである。着目したスピンに近い27個の単位胞内にあるすべての磁気的核スピンからの寄与を計算した。それら以遠の核スピンは有効な寄与をしなかった。不動格子における分子間の寄与は結晶構造から計算した。また、揺動しない部分の寄与は、 NH_4^+ の陽子はすべてN原子の位置におき、 H_2O の陽子は2つの陽子の中点において計算した。水分子内の局所場はDMRの結果を利用し、 NH_4^+ の揺動局所場は表1から求めた。表2のその他の数値は既知の量の知または差として計算できる。従って、不動格子における2次モーメントは 34.3 G^2 、室温においては 14.3 G^2 となりそれぞれ実験値 33.5 G^2 、 14.0 G^2 によく一致する。よって、実験の2次モーメントから、55 K 以下ではすべての分子は静止している ($\tau_c \geq 10^{-5} \text{ s}$) とみなすことができる。文献1) 高田, 山本, 曾田, 千原: 第11回 NMR 討論会(1972)

$\text{NH}_4^+(\text{I})$	fluct.	non-f	rigid
intra	35.4	0	35.4
inter	1.5	2.5^x	4.0^x
total	37.0^{H}	2.5	39.0
$\text{NH}_4^+(\text{II})$	fluct	non-f	rigid
intra	38.6	0	38.6
inter	1.5	2.5^x	4.0^x
total	40.2^{H}	2.5	42.7
$\alpha\text{-H}_2\text{O}$	fluct	non-f	rigid
intra	0	23.0^{D}	23.0
inter	0.7	3.5^x	4.1^x
total	0.7	26.5	27.2
$\beta\text{-H}_2\text{O}$	fluct	non-f	rigid
intra	0	22.2^{D}	22.2
inter	2.2	3.6^x	5.8^x
total	2.2	25.8	28.0

表2. 局所場の分離値 (G^2)

はじめに 我々は昨秋の NMR 討論会において、双極子相互作用をしている陽子対の再配向(reorientation)の符号とスピン緩和時間($T_1, T_2, T_{1\rho}$)の関係をいわゆる Weak Collision の取扱ひ——緩和時間にくらべて相関時間が充分長く、また緩和を担う相互作用が充分弱く、振動として扱える場合——が許される範囲で一般的に論じた。残された課題は、着目する運動モードによる二次モーメントの減少量と T_1 の極小値との間の一義的な関係式を明らかにすることであった。二次モーメントの減少量はスピン緩和を担う相互作用の secular part で決まり、 T_1 の極小値は non-secular parts で決まる量である。従って、この課題は相互作用のゆらぎの power spectra $J^{(m)}(\omega)$ の間に分子運動モードに依存しない関係式が存在することを要請している。例之は双極子緩和の場合には $J^{(0)} : J^{(1)} : J^{(2)} = 6 : 1 : 4$ が期待されるのである。

今回の課題は、上記のようすスペクトル密度の間の関係式を球関数の対称性に基いて証明し、また二次モーメントの減少量と T_1 極小値の一義的な関係を明らかにすることである。

典型的な例——双極子緩和、簡単のため双極子相互作用をする陽子対を考え、粉末試料の場合を扱う。スピン緩和時間 T_1, T_2 は次の如し

$$T_1^{-1} = \frac{9}{8} \gamma^4 h^2 [J^{(0)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega)] \quad (1a)$$

$$T_2^{-1} = \frac{9}{8} \gamma^4 h^2 \times \frac{1}{4} J^{(0)}(0) + T_1^{-1} \quad (1b)$$

である。ここで $\omega = \gamma H$, T_1^{-1} は非断熱効果による幅である。

$$T_1^{-1} = \frac{9}{8} \gamma^4 h^2 \left[\frac{5}{2} J^{(0)}(\omega) + \frac{1}{4} J^{(2)}(2\omega) \right] \quad (1c)$$

回転系におけるスピン-格子緩和時間 $T_{1\rho}$ は $\omega_1 \equiv \gamma H_1 \ll \omega$ の場合、共鳴尖で

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{9}{8} \gamma^4 h^2 \times \frac{1}{4} J^{(0)}(2\omega_1) + T_1^{-1} \quad (1d)$$

である。ここで $J^{(m)}(\omega)$ は双極子相互作用テンソル $F^{(m)}(t)$ のゆらぎの割合 $f^{(m)}(t) = F^{(m)}(t) - \langle F^{(m)}(t) \rangle$ のスペクトル密度

$$J^{(m)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle f^{(m)}(t) f^{(m)}(t+\tau) \rangle \quad (m=0, \pm 1, \pm 2)$$

である。陽子間距離を R , P-P ベクトル方向を (θ_H, φ_H) で表わすと $F^{(m)}(t)$ は

$$F_{(0)}^{(0)} = R^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_H)$$

$$F_{(0)}^{(\pm 1)} = R^{-3} \sin \theta_H \cos \theta_H e^{\pm i \varphi_H}$$

$$F_{(0)}^{(\pm 2)} = R^{-3} \sin^2 \theta_H e^{\pm 2i \varphi_H}$$

(外部静磁場方向を z 軸とする座標系で)

で、これは球関数 $Y_{2m}(\theta_H, \varphi_H)$ を用いて

$$F^{(m)}(t) = C_m R^{-3} Y_{2m}(\theta_H, \varphi_H)$$

$$C_0 = \sqrt{\frac{16\pi}{5}}, \quad C_{\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{8\pi}{15}}, \quad C_{\pm 2} = \sqrt{\frac{24\pi}{15}}$$

と書かれる。これは単に、分子ある n は結晶に固定した座標系へ変換すると

$$Y_{2m}(\theta_H, \varphi_H) = \sum_m Y_{2m}(\theta_H, \varphi_H) \mathcal{D}_{m' m}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)$$

となる。ここで $\mathcal{D}_{mm'}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)$ は Wigner rotation matrix

$$\mathcal{D}_{mm'}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} \langle 2, m | e^{-i\beta J_y} | 2, m' \rangle e^{-im'\gamma}$$

で、 (α, β, γ) は座標変換の Euler の角である。

$f^{(m)}(t)$ の相関関数 $G^{(m)}(t)$ は

$$\begin{aligned} G^{(m)}(t) &= \langle F^{(m)}(0)^* F^{(m)}(t) \rangle - |\langle F^{(m)}(t) \rangle|^2 \\ &= C_m^2 \sum_{m', m''} \left[\left\langle \frac{1}{R(0)^3} Y_{2m'}^*(\Omega_M(0)) \cdot \frac{1}{R(t)^3} Y_{2m''}(\Omega_M(t)) \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \left\langle \frac{1}{R(t)^3} Y_{2m'}^*(\Omega_M(t)) \right\rangle \left\langle \frac{1}{R(t)^3} Y_{2m''}(\Omega_M(t)) \right\rangle \right] \\ &\quad \times \mathcal{D}_{m'm}^{(2)*}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{m''m}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) \end{aligned}$$

となる。ここで $\Omega_M(t)$ は分子に固定した座標系で見た p-p ベクトル方向 (時刻 t における), $(\theta_M(t), \varphi_M(t))$ を示す。粉末材料の場合には、静止場方向に対する分子軸ある n は結晶軸方向全てについて平均をとる。この時、上式は簡単になって

$$\begin{aligned} G^{(m)}(t) &= \frac{C_m^2}{5} \sum_{m'=-2}^2 \left[\left\langle \frac{1}{R(0)^3} Y_{2m'}^*(\Omega_M(0)) \frac{1}{R(t)^3} Y_{2m'}(\Omega_M(t)) \right\rangle - \left| \left\langle \frac{1}{R(t)^3} Y_{2m'}(\Omega_M(t)) \right\rangle \right|^2 \right] \\ &= C_m^2 \left[\frac{1}{4\pi} \left\langle \frac{1}{R(0)^3} \frac{1}{R(t)^3} P_2(\cos \Omega(t)) \right\rangle - \frac{1}{5} \sum_{m'=-2}^2 \left| \left\langle \frac{1}{R(t)^3} Y_{2m'}(\Omega_M(t)) \right\rangle \right|^2 \right] \end{aligned}$$

となる。ここで Wigner rotation matrix の直交関係

$$\frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \mathcal{D}_{m_1 m_1}^{(l_1)*}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{m_2 m_2}^{(l_2)}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{2l_1+1} \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{m_1 m_2}$$

を用いた。また $P_2(x)$ は Legendre の多項式で、 $\cos \Omega(t)$ は時刻 t=0 および t における p-p ベクトル方向のなす角を示す。

$$\cos \Omega(t) = \cos \theta(0) \cos \theta(t) + \sin \theta(0) \sin \theta(t) \cos \{ \varphi(0) - \varphi(t) \}$$

ここで着目すべきことは $G^{(m)}(t)$ の m 依存性は定数 C_m^2 であることと相関関数が座標系の選定に無関係なことである。従って、スペクトル密度の比は C_m^2 のみでまわり、運動のモードとは無関係に

$$J^{(0)}(\omega) : J^{(2)}(\omega) : J^{(4)}(\omega) = 6 : 1 : 4 \quad (2)$$

であることが証明された。

これは、p-p ベクトルが n 個の配向を無秩序にとる再配向にマルコフ過程を仮定すると (このモデルについては前回詳しく述べた)、ステッ緩和時間の表式が一般的に

$$\left. \begin{aligned} T_1^{-1} &= K \sum_i b_i B(\tau_{ci}) \\ T_2^{-1} &= K \sum_i b_i \left[\frac{3}{2} \tau_{ci} + B'(\tau_{ci}) \right] \\ T_{1\rho}^{-1} &= K \sum_i b_i [R(\tau_{ci}) + B'(\tau_{ci})] \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

となることを証明している。ここで $B(\tau_c)$, $B'(\tau_c)$, $R(\tau_c)$ は分子運動モードに依存しない関数で

$$B(\tau_c) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2}$$

$$B'(\tau_c) = \frac{5}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2}$$

$$R(\tau_c) = \frac{3}{2} \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2}$$

である。分子運動の特性は K と b_i によってのみ表わされる。 K はスピン緩和の強度を表わし、これは運動のモードと緩和を担う相互作用で決まる定数である。 b_i は i 番目の "スピン緩和の normal mode" の相対的有効性を表わしている。 $B(\tau_c)$ と $B'(\tau_c)$ のカーブとカーブは各々 $J^{(1)}(\omega)$ と $J^{(2)}(\omega)$ に起因している。 τ_c^{-1} のカーブは $J^{(0)}(\omega)$ に起因する。 $J^{(0)}(\omega)$, $J^{(1)}(\omega)$, $J^{(2)}(\omega)$ のスピン緩和に対する効力は運動のモードに無関係な定数となるのである。

さて、二次モーメントの減少量と T_1 の関係に議論を進めよう。二陽子系の吸収線形の二次モーメントは固定格子では

$$M_2^{\text{rigid}} = \frac{9}{16} \gamma^4 h^2 [F^{(0)}(0)]^2$$

である。分子運動が充分早くなると $\tau_c \ll [M_2^{\text{rigid}}]^{-\frac{1}{2}}$ となると二次モーメントは減少して

$$M_2^\infty = \frac{9}{16} \gamma^4 h^2 |\langle F^{(0)}(t) \rangle|^2$$

となる。二次モーメントの減少量は

$$\begin{aligned} M_2^{\text{rigid}} - M_2^\infty &= \frac{9}{16} \gamma^4 h^2 \langle |f^{(0)}(t)|^2 \rangle \\ &= \frac{9}{16} \gamma^4 h^2 \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J^{(0)}(\omega) d\omega \end{aligned}$$

となる。(1a)式, (2)式を用いると

$$M_2^{\text{rigid}} - M_2^\infty = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} T_1(\omega)^{-1} d\omega \quad (4)$$

となる。 T_1 が (2)式で書かれる場合には

$$M_2^{\text{rigid}} - M_2^\infty = K \sum_i b_i \times \frac{3}{2}$$

で、(4)式は一般に T_1 と二次モーメントの減少量と一意的に結びつけた関係である。 T_1 は相互作用の断熱理論で、 M_2 は断熱理論で求められる量である。(4)式は二次モーメントの減少量が大きいほど T_1 が小さい、かく逆なることを示している。

検証 スペクトル密度の比 [(2)式] と和の公式 [(4)式] は weak collision limit における厳密な関係式である。相関関数を求める際に避けた分子の確率過程に関する仮定は無関係である。

(2)式の証明に用いた関係は球関数の対称性だけである。従って他の相互作用に適用することは容易である。2つの例を追加しよう。

① 核四極子緩和

$\omega \tau_c \ll 1$ の場合を別にするとスピン緩和時間を指数関数型減衰の時定数として定

表せるのは $I=1$ の場合だけである。 $I=1$ の時、 T_1, T_2 は

$$T_1^{-1} = \frac{q}{p} \left(\frac{eQ}{h} \right)^2 [J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega)]$$

$$T_2^{-1} = \frac{q}{p} \left(\frac{eQ}{h} \right)^2 \left[\frac{1}{4} J^{(0)}(0) + \frac{5}{2} J^{(1)}(\omega) + \frac{1}{4} J^{(2)}(2\omega) \right]$$

である。スペクトル密度 $J^{(m)}(\omega)$ は 電場勾配テンソル $Q^{(m)}(t)$ の中さざの部分 $q^{(m)}(t) = Q^{(m)}(t) - \langle Q^{(m)}(t) \rangle$ で表わされる。ここで

$$Q^{(0)}(t) = V_{zz}(t)$$

$$Q^{(\pm 1)}(t) = \frac{1}{2} [V_{xz}(t) \pm i V_{yz}(t)]$$

$$Q^{(\pm 2)}(t) = \frac{1}{2} [V_{xx}(t) - V_{yy}(t) \pm 2i V_{xy}(t)]$$

($Q_{xy}(t)$ 等は 静磁場方向を Z 軸とする座標系で記述されている。)

は先に述べた dipole tensor $F^{(m)}(t)$ と同じ座標変換をうける。従って

$$J^{(m)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle q^{(m)}(0)^* q^{(m)}(t) \rangle$$

は (2) 式を満足する。

② Anisotropic chemical shift と Spin-rotational coupling.

双極子相互作用, 四重極子相互作用は共に 2nd rank tensor で記述される bilinear 相互作用であった。ここで述べる例は局所場の中さざ $\delta H(t)$ と I の bilinear 相互作用 $-h \cdot I \cdot \delta H(t)$ である。anisotropic chemical shift と spin-rotational coupling が次の例である。 T_1, T_2 は各々

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2} \gamma^2 J^{(1)}(\omega)$$

$$T_2^{-1} = \frac{1}{2} \gamma^2 [J^{(0)}(0) + \frac{1}{2} J^{(1)}(\omega)]$$

$J^{(m)}(\omega)$ はベクトル成分

$$h^{(0)}(t) = \delta H_z(t), \quad h^{(\pm 1)}(t) = \delta H_x(t) \pm i \delta H_y(t)$$

のスペクトル密度

$$J^{(m)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle h^{(m)}(0)^* h^{(m)}(t) \rangle$$

である。

spin-rotational coupling の場合, $\delta H(t)$ は spin-rotation diadic C と分子回転角運動量 J の積: $\delta H(t) = -CJ$ である。上記のベクトル成分 $h^{(m)}(t)$ は $a_m Y_{lm}(\theta_m, \varphi_m)$ と等価で ($a_0 = \sqrt{4\pi/3}, a_{\pm 1} = \pm \sqrt{8\pi/3}$), θ, φ は分子に固定した座標系 \wedge

$$Y_{lm}(\theta_m, \varphi_m) = \sum_{\alpha\beta\gamma} Y_{lm}(\theta_m, \varphi_m) D_{\alpha\beta\gamma}^{(l)}(\alpha\beta\gamma)$$

に従って変換される。従って

$$J^{(0)}(\omega) : J^{(1)}(\omega) = 1 : 2$$

anisotropic chemical shift の場合, $\delta H(t) = -\delta\sigma(t) \cdot H$ で H は外部静磁場, $\delta\sigma(t)$ は chemical shift tensor の中さざである。 $\delta H(t)$ のベクトル成分は

$$h^{(0)}(t) = -H \delta\sigma_{zz}(t)$$

$$h^{(\pm 1)}(t) = -H [\delta\sigma_{xz}(t) \pm i \delta\sigma_{yz}(t)]$$

(H に固定した座標系で)

となり, σ は $C_{020}(\theta_m, \varphi_m), C_{\pm 12\pm 1}(\theta_m, \varphi_m)$ と等価である。従って

$$J^{(0)}(\omega) : J^{(1)}(\omega) = 2 : 3$$

となる。この結果 $\omega\tau_c \ll 1$ でも T_1 と T_2 は等しくなるが, $T_1/T_2 = 7/6$ となる。

これは chemical shift tensor が 2nd rank であるに由来する, $(\sigma_{xx} - \sigma_{yy} \pm 2i\sigma_{xy})$ の成分がスピンの緩和に効きやすいためである。

- ①ネマティック液晶と光学活性物との種々の成分混合系を溶媒とし、種々の条件下で測定した1,3,5-トリクロロベンゼン(TCB)のスペクトルについて報告する。
- ②ネマティック液晶には $C_6H_9-\text{O}-CH=N-\text{O}-C_6H_{11}$ (BBPA)と $CH_3O-\text{O}-N=N-\text{O}-C_6H_7$ (MOAB)の2種類を用いた。光学活性物にはコレステリル(ノ)ノエイト(CN), *l*-メントール(*l*-ME), ラセミ体メントール(*d,l*-ME), *d*-カルボン(*d*-CA), *l*-カルボン(*l*-CA), および*d*-カンブ(*d*-CAM)を用いた。スペクトルの測定は日立R-22型(90MHz)による。シグナルのピーク位置はトリフルオル酢酸の *external lock* を用い、周波数掃引で測定した。測定温度はエチレングリコールのOHシフトと温度との校正曲線により決定した。特に断らない限り、測定温度は34°Cとし、また試料の各濃度は次のようにした。ネマティック液晶85mol%, 残りの15mol%を光学活性物とTCBの合計濃度になるようにした。
- ③まず、BBPAと*l*-MEとの混合系を溶媒としたTCBのスペクトルについて詳細に述べ、他の場合については結果をまとめて表に示す。*l*-MEの濃度を0~6mol%まで変えても、試料管を回転しない場合はスペクトルが殆んど変化せず、TCBは図1のAに示した *triplet* を呈した。しかし、*l*-MEの濃度を7%以上にするとスペクトルは一変し、図1のEのように *triplet* のうち両サイドの2本のシグナルは全く観測されず、*centre* の1本だけが変化せずに観測された。なお、高磁場側の *broad* なシグナルがTCBに由来するものでないことは確認できた。ところで、同一試料について試料管に回転を与えて測定すると事情は一変する。*l*-MEの濃度が3%以上の場合、図1のEと同様であり、かつ回転前後において *centre* のシグナル面積は等しかった。これは、両サイドのシグナルが *broad* になりベースラインと識別できなくなったことを示す。一方、*l*-MEを含まない場合は、回転を与えるとも3本のシグナルがいずれも *broadening* を起した。なお、*d,l*-MEや*d*-CAと*l*-CAから作ったラセミ体カルボンを*l*-MEの代りに用いた場合も、上記の光学活性物を含まない場合と全く同様であった。また、*l*-MEを8mol%とした試料について、試料管を回転せずに測定したスペクトルの温度変化を図1に示した。温度の低下に伴って両サイドのシグナルは次第に *broad* となるのに対し、*centre* のシグナルは形状、面積共に不変である。スペクトルが変化し始めてから、完全に両サイドのシグナルが観測されなくなる迄の温度幅が狭いことは特徴的である。他の混合系を溶媒とした場合についても同様な測定を行ない、結果を表1に示した。表中、S, M, Wは次の意味である。Sは液晶と光学活性物との相互作用が強く、試料管に回転を与えなくても光学活性物の濃度が括弧内の値で両サイドのシグナルが観測されなくなったもの。Mは相互作用の大きさが中間的なもので、光学活性物の濃度を18%にしてもなおスペクトルは変化しないが、試料管を回転すれば両サイドのシグナルが *broad* になったもの。Wは相互作用が弱く、光学活性物を含まない場合と全く同様なスペ

クトル変化を示したものを示す。

4. シッフ塩基型やアゾキシ型のネマティック液晶に、*l*-MEやCNのような光学活性物を混合すると、混合系全体がコレステリック型のラ線構造を呈することが知られている。また、TCBのtripletの分裂幅は $\Delta\nu = \Delta\nu_0 (3\cos^2\alpha - 1)/2$ で与えられる。ここで、 α は液晶の分子長軸と外部磁場 H_0 とのなす角度であり、 $\Delta\nu_0$ は $\alpha = 0$ 即ちネマ

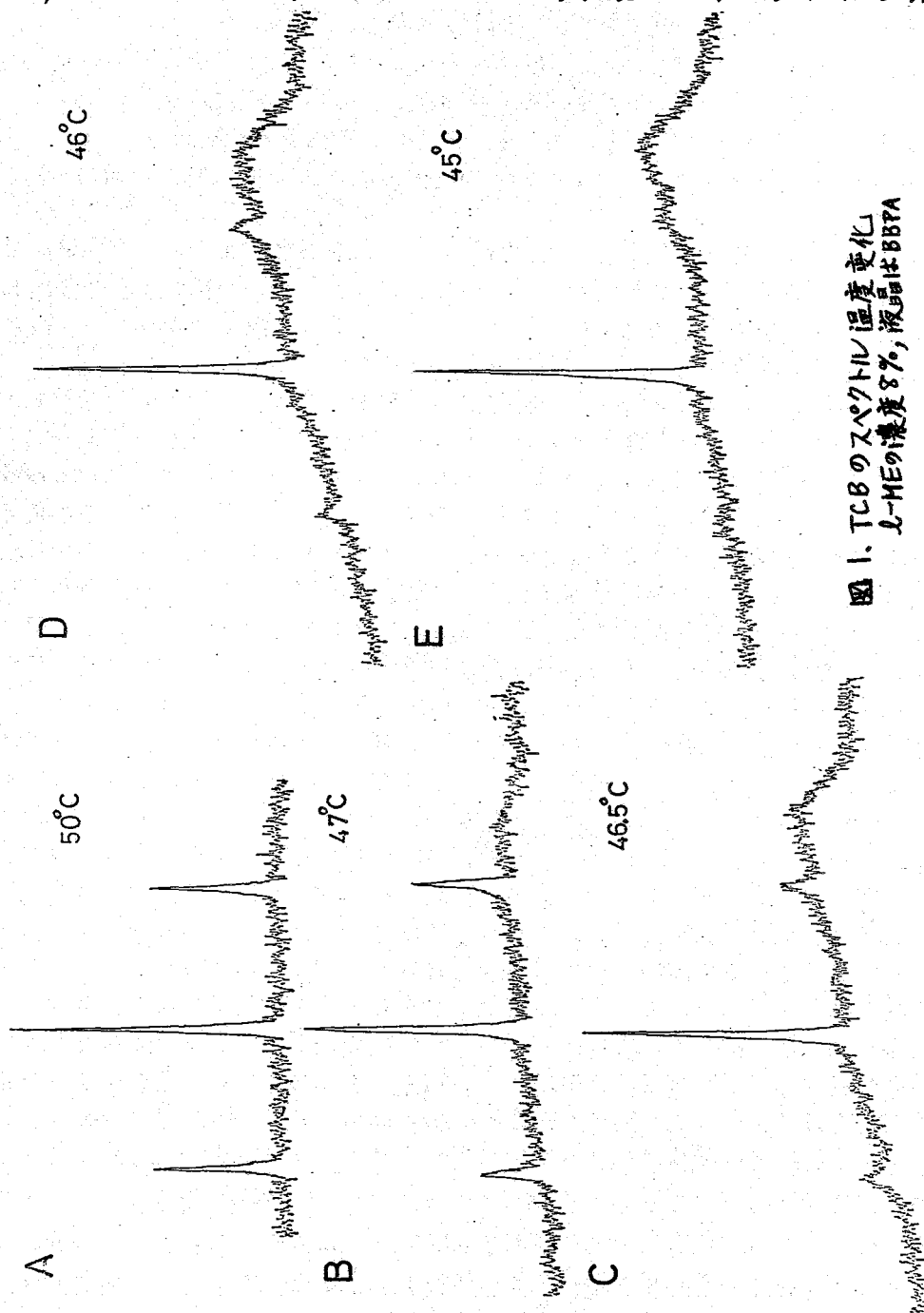


図 1. TCBのスペクトル温度変化
l-MEの濃度8%, 液晶はBBTA

表1. ネマチック液晶のコレステリック化
に対する光学活性物の効果

光学活性物*	ネマチック液晶***	
	BBPA	MOAB
CN** (比旋光度不明)	S (0.7)	S (0.7)
l-ME (-49.35°)	S (7.0)	W
l-CA (-62.46°)	S (7.5)	S (6.0)
d-CA (+62.32°)	S (7.5)	S (6.0)
d-CAM (+44°)	M	W
d,l-ME	W	W
d,l-CA	W	W

* () 内の数値: $[\alpha]_D^{20}$
 ** ネマチックの濃度 80 mol%
 *** S は液晶と光学活性物の相互作用, M は中ぬ, W は小のもの。

に伴って, NMR detector coil 内の α の変化域が増大する。例えば, $0 \leq \alpha \leq \pi/2$ のとき, $+\Delta\nu_0 \geq \Delta\nu \geq -\frac{1}{2}\Delta\nu_0$ の範囲内で $\Delta\nu$ が変化する。各 TCB 分子の示す triplet の分裂幅は上式に従って (α によ, て) 変化するが, centre のシグナル位置は α によらず一定であり, 化学シフトの中心に位置する。その上, triplet の強度比 (1:2:1) も α に無関係である。その結果, 両サイドのシグナルは broad になり, centre のシグナルだけがネマチック溶媒中の場合と変らない形状を与えることになる。 α の変化域が大きいか程, 両サイドのシグナルの broadening の程度が著しい。以上のことから, 両サイドのシグナルはラ線液晶中で centre のシグナルに coalesce してゆくのではなく, broadening を起こすことがわかる。従って, centre のシグナル強度は α によらないわけである。これが, centre のシグナル強度が図1の各スペクトルで不変であったこと, および試料管の回転前後で同様であったことの原因と考えられる。また, 上述のことから, 液晶が完全にネマチックであるかあるいは極めてピッチの長いラ線または detector coil 内の α の変化域の極めて狭い場合には TCB が triplet を示すが, ラ線ピッチが短くなるに従って両サイドのシグナルが次第に broad になってゆく。図1のスペクトル温度変化や試料管を回転せずに測定した l-ME の濃度によるスペクトル変化は, このこととよく対応している。更に, 図1において, スペクトルの変化の起り始めから, 完全に両サイドのシグナルがベースラインと識別できなくなる迄の温度幅が狭いことや, l-ME の濃度が 6 から 7% にわずかに 1% 変化しただけでスペクトルが一変したことは, 以下に示す Genies の理論とよく対応している。即ち, ラ線構造液晶のラ線ピッチ p は, ある臨界磁場 H_c に關して, $H < H_c$ では $p \approx p_0$ (p_0 は $H=0$ のときのピッチ) であるが, $H \approx H_c$ において p は指数関数的に増大し, $H > H_c$ で $p = \infty$ 即ちネマチックに変化する。つまり臨界点付近で急激に液晶構造が変化する。この H_c は, $H_c p_0 = \pi^2 \sqrt{K_{22}/\Delta\chi}$ で与えられる。

表2.
考察結果と測定結果との対比

液晶状態	ピッチの短いラ線	ピッチの長いラ線	ネマチック
H_c と H_c の関係	$H_c > H_c$	$H_c \approx H_c$	$H_c < H_c$
TCB の triplet (試料管回転せず)	両サイド broad centre sharp	triplet	triplet
TCB の triplet (試料管回転)	全上	両サイド broad centre sharp	3本共 broad
l-ME の濃度	大 (>7%)	中 (3~6%)	小 (<1%)
測定温度	低	中	高

* H_c は NMR の磁場, H_c はネマチック \leftrightarrow ラ線の臨界磁場

ここで K_{22} は光学活性物と液晶の相互作用によるネジレの力, F_p , に関する弾性定数, $\Delta\chi$ は液晶分子の長軸とそれに垂直な方向の磁化率差である。図1では, 温度を変えることにより K_{22} を変え, NMRの磁場 H_0 を, 用いた試料に関する H_0 に等しくしたわけである。次に l -ME の濃度が小さい場合, 試料管の回転前後で両サイドのシグナルが *sharp* \rightarrow *broad* に変化した理由を考えてみる。液晶ラ線のピッチが極めて長ければ, *triplet* の両サイドのシグナルの *broadening* の程度が極めて小さく, 一見ネマチック溶媒中のスペクトルと変らない。しかし試料管に回転を与えると次の変化が起こるのであろう。ピッチが長いといっても, 液晶はラ線構造である。従って回転を与えれば液晶長軸の方向が変化する。つまり回転によって α の変化域が増大し, 両サイドのシグナルは著しく *broad* になる。その結果, このスペクトルはピッチの短い場合のものと同じ形状を呈することになる。但し, 回転の遠心力で, 液晶は多少擾乱を受けるであろうから, 上記のことは理想的な場合である。逆に言えば, もし観測結果が上述の通りであれば(実際はその通りであった) 回転による擾乱は極めて小さいことを示す。これは液晶の粘性が大きいことによるものであろう。ところで, 光学活性物を含まない完全なネマチックの場合, 試料管の回転によって両サイドのみでなく *centre* のシグナルも *broadening* を起した。この場合と上述したラ線ピッチの長い場合 (*centre* のみ *sharp*) との相違を考えてみよう。ピッチの長い場合, 液晶には2種類の力が働く。一つは先述したネジレの力 F_p であり, もう一つは磁場 H_0 による強制力 F_H である。 F_p によって換された液晶構造は, F_H によって換り戻されるが, $F_p > F_H$ なる磁場中で依然として液晶はラ線構造を保っている。この場合, 回転を与えると, ラ線構造の秩序性を保ったままで α の変化域を増大させることができる。その結果, *centre* のシグナルは *sharp* のままで両サイドのみが *broad* になる。一方完全なネマチックの場合, 液晶に作用する力は F_H のみである。この場合, 回転を与えて液晶長軸の方向を変えると, F_H はこの方向を H_0 の方向に引戻そうとする。ところが先述したように液晶はかなりの粘性を有するため, H_0 の方向に完全には戻り切れない。その結果, 液晶分子の長軸方向は全く無秩序となる。従って, 各TCB分子周囲の液晶分子が作る局所磁場も全く無秩序となる結果, 全シグナルが *broadening* を起してしまう。このように, ピッチの長いラ線構造の場合と, 完全なネマチックの場合とでは, *broadening* の原因が全く異なるわけである。ラセミ体を混合しても $F_p = 0$ であるからネマチックの場合と同じスペクトル変化を起したことはむしろ当然だと言えよう。以上の考察結果を測定結果と対比して表2に示した。表1の S, M, W は F_p の大きさを区別していることになる。CNやCAのように, シッフ塩基型BBPAとアゾキシ型MOABとを問わず F_p が大きいものもあるが, l -MEのようにシッフ型との相互作用は大きいアゾキシ型とのそれは非常に小さいものもある。このことは, F_p が光学活性物と液晶の分子構造と密接な相関性をもっていることを示している。これは興味ある問題である。

1) G. Durand et al., Phys. Rev. Letters, 22, 227 (1969)

2) H. Stogemeyer and K.-J. Mainusch, Chem. Phys. Letters, 6, 5 (1970)

3) R.W. Felwood, Magnetochemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, 1956.

4) P.G. De Gennes, Solid State Commun., 6, 163 (1968)

(電総研・九大薬) 〇 亀井裕孟・金沢洋子

一般に磁場中におかれたネマティック液晶は、その分子軸が磁場に平行になるように配向する。液晶分子は分子軸のまわりには自由に回転できるが、他の方向の回転はおこりにくい。このため、となり合った環アロト間の磁気的双極子相互作用は、軸まわりの回転運動によって変調されるが、長距離秩序の熱的なゆらぎは、この磁気的双極子相互作用を変調し、環アロト間の磁気緩和を止まらぬ。一方、液晶分子は分子軸方向には自由に並進運動できるが、これもまた緩和機構とならう。液晶の磁気緩和は何によってもたらされるかということに興味深い問題であり、すでに長距離秩序の熱的なゆらぎが重要な役割を果たしていることを示すと見られる数多くの結果が報告されている¹⁾。それらはアロトのスピーン-格子緩和時間 T_1 の周波数依存性から長距離秩序の熱的なゆらぎを緩和機構としていえるが、液晶のように比較的粘度の大きい液体では、無秩序な拡散運動が緩和機構の場合にも同様な周波数依存性がみられることがある。したがって単に周波数依存性のみから液晶の緩和機構を論じることは危険であらう。

隣合、下2個の環アロト間の磁気的双極子相互作用は、双極子ベクトルと磁場のなす角度に θ 、2異なり、長距離秩序の熱的なゆらぎが緩和機構の場合には緩和時間の角度依存性が観測されるはずである。Doane と Moroi²⁾ は T_1 の角度依存性について次式を導いていす。

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) \propto \frac{S^2}{K} \frac{kT}{(D+K/\eta)^{1/2}} \frac{F(\theta)}{\omega^{1/2}}$$

$$F(\theta) = 1 - \left(\frac{5}{2} - 2^{-1/2}\right) \sin^2 \theta + (2 - 2^{-1/2}) \sin^4 \theta \quad (1)$$

ここで θ は双極子ベクトルと磁場とのなす角度、 S は配向の秩序度、 D は拡散係数、 K は Frank の弾性定数 (ここで近似的に $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ としていい)、 η は Leslie の粘性係数の平均値、 ω は Larmor 周波数である。すでに *p*-methoxy benzylidene-*p*'-*n*-butyl aniline (MBBA) について T_1 の角度依存性が観測されることを簡単に報告したが³⁾、今回は MBBA についてさらに詳しく測定するとともに、*p*-methoxy benzylidene-*p*'-ciano aniline (MBCA) について T_1 の角度依存性を測定し、(1) 式とのよく一致をみたすことを報告する。

〔実験〕

磁場中におかれた液晶分子の配向方向を变化させるにはいくつかの方法が考えられるが、ここでは実験が容易な方法を、電場による分子配向を利用した。磁場中に液晶に電場を印加することから、2分子の配向方向を变化させるには、臨界電場 E_c

$$E_c = H \left| \frac{\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}}{k} \right| \left| \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \right|^{1/2} \quad (2)$$

以上の直流電場を用いればよい。液晶に電場を印加すると液晶分子は配向するが、液晶中に不純物として存在する荷電体、あるいは高電場の場合には電極からのニュートン放射によつてつくられる荷電体が液晶中に移動する。このため分子配向は乱され、これが観測機構となりうる。荷電体の移動による分子配向の乱れをよけるためには、できるだけ低電場を求め、できるだけ低磁場を用いることが必要である。磁場によるネマティック液晶の配向は、一般に1000~2000 Gで極値に達する(4)で、この前述の磁場を用いればよい。こゝでは、約1000 G ($\omega \approx 4334 \text{ MHz}$)の磁場を用いた。

T_1 は $180^\circ - 90^\circ$ パルス法 ($H_1 \sim 45 \text{ G}$) によつて測定した。試料温度は通常の加熱気体による方法によつて変化させた。

電場に対する分子配向角の測定は、磁場中で電場を印加したとき、液晶中に流れる電流の過渡的变化から求めた。液晶に直流電場を印加すると、液晶中に荷電体が移動し、電流が流れる。荷電体としては、不純物イオン、液晶分子イオン、液晶分子に水が付加したかたらのイオンなどが考えられ、いずれも大きなイオンである。このような大きなイオンは、液晶の配向方向と平行には移動しやすいが、垂直方向には最も移動しにくい。電場印加によつて配向方向が変化しないときには、電場印加後の電流に変化がみられない。もし配向方向が変化すると、電場印加後、過渡的に電流の増減がみられる。磁場に対する配向方向がほぼ平行であるとするれば、この電流変化から電場に対する分子配向角を求めることができる。

【結果と考察】

MBBA は誘電的に異方性を、MBCA は正の異方性をもち液晶である。

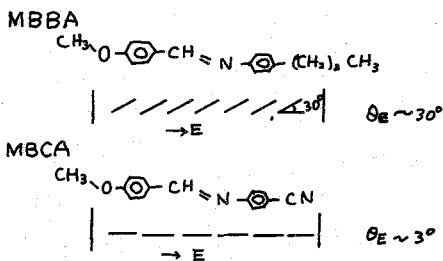
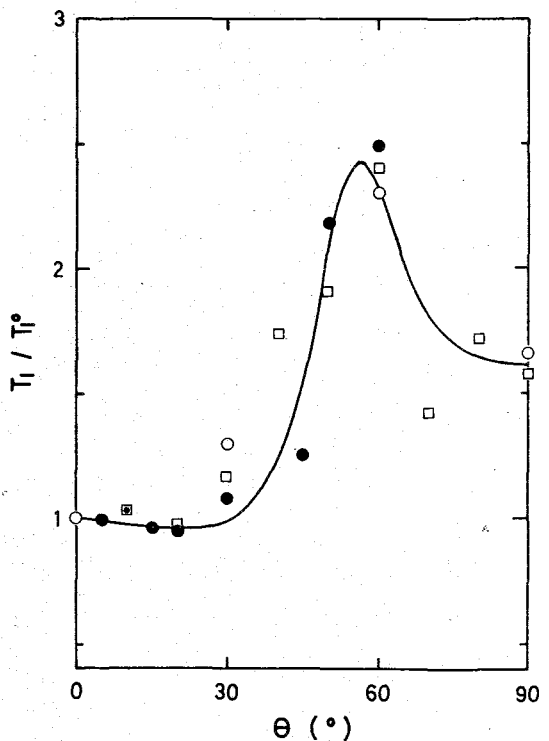


図1.

図2. T_1 の角度依存性

- ; MBBA の前回値³⁾
- ; MBBA の今回値
- ; MBCA の今回値

実線 ; (1)式から求めた値
(本文参照)



るといわれており、それぞれ電場に対して垂直および平行に近い配向をするものと期待される。MBCAの配向角は $0^\circ \sim 30^\circ$ で期待通りであるが、MBBAでは $0^\circ \sim 30^\circ$ で期待されるものとは異なることになった(図1)。このことは、誘電的異方性を単に分子構造から経験的に推論することに課題があることを示している。

T_1 の測定結果(T_1/T_1^0)を図2に示す。ここで T_1^0 は電場を印加しないとき、すなわち $0 \sim 0^\circ$ のときの値である。実験は $K \sim 10^{-7}$ dyne, $D \sim 10^{-5}$ cm²/sec, $\eta \sim 10^{-2}$ poise として(1)式から求めたものである。観測される信号は、単に環アロトンのみでなく、側鎖のアロトンにもよるものも含まれるので、両者の分離が必要である。MBCAの場合、メチルと環アロトンの二種であり、近似的に次式を用いて環アロトンの緩和時間 T_1^R を求めることができる。

$$I = I_\infty \left[\frac{2}{3} \exp(-t/T_1^R) + \frac{1}{3} \exp(-t/T_1^M) \right] \quad (3)$$

ここで I は信号強度、 ∞ は平衡時を示す。 T_1^M はメチルアロトンの T_1 である。しかしMBBAでは異なる緩和時間も成分の数が多く、現在の実験精度ではそれぞれ T_1 を求めることは困難なので、各種アロトンの寄与をひとまとめた値を用いている。MBCAについては、すでにTarr⁵⁾らの結果があるが、今回の結果とは異なる、角度依存性を示している。

実験値と(1)式から求めた値とのよい一致は、ネマティック液晶における環アロトンの緩和機構は主として長距離秩序の熱的ゆらぎによるものであると結論できる。

[文献]

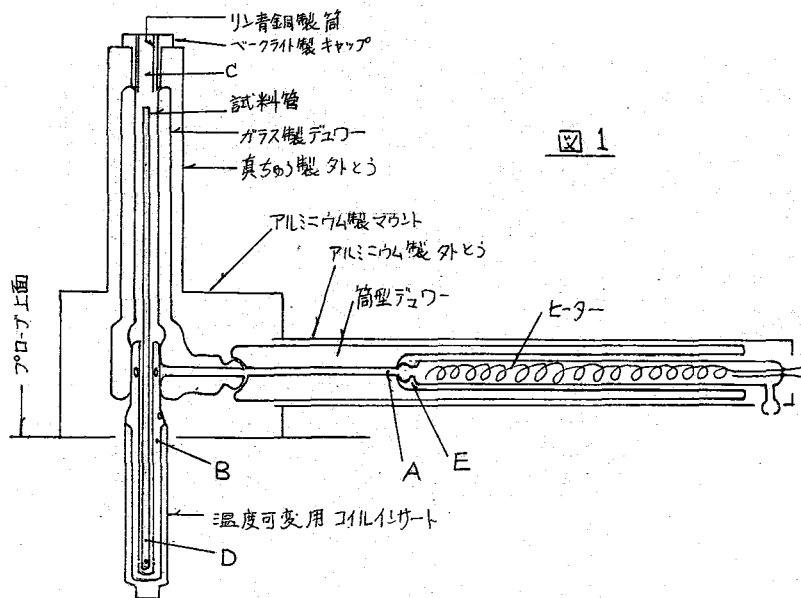
- 1) R. Blinc et al.: Phys. Rev. Lett. 23, 969 (1969). J. W. Doane and J. J. Visintainer: Phys. Rev. Lett. 25, 1421 (1969). J. J. Visintainer et al.: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 69 (1971). R. Y. Dong et al.: J. Chem. Phys. 35, 145 (1971). A. F. Martins: Phys. Rev. Lett. 28, 289 (1972).
- 2) J. W. Doane and D. S. Moroi: Chem. Phys. Lett. 11, 339 (1971).
- 3) 亀井・金沢; 第11回NMR討論会 1972 大阪.
- 4) A. Saupe: Angew. Chem. Internat. Edit. 7, 97 (1968).
- 5) C. E. Tarr et al.: Appl. Phys. Lett. 17, 318 (1970).

我々は既に各種の酸・塩基二成分系について、濃度シフト曲線を報告してきたが、それらの系について温度を変えての測定は未だ行なっており、他に報告もない。水酸基プロトンの化学シフトは試料温度が変わると大きく変化することは一般に知られている。我々の従来の測定の際にも、測定装置毎にフロー温度が若干異なるため、同一の試料がスペクトロメーターによって異なる化学シフトを与えることを経験している。それによると、カルボン酸の水酸基プロトンの常温附近での化学シフトの温度による変化の大きさは 0.02 ppm/deg 程度と見積り得る。

温度を変えての測定には非常に意味があるが、現在市販されている温度可変装置には、試料管の軸方向の温度分布、温度のリップルやドリフトがかなりあり、更に熱媒体(空気、窒素ガス等)の流量変化はこれらに大きな影響をもっているにもかかわらず、これらの詳細は公表されていない。そのため真の試料温度が精密に求められない等の理由から現在まで測定を見送っていた。今回測定をはじめるときに、手持ちの Varian V-4340 温度可変装置について、各部分の温度分布、リップル、ドリフト等を精密に測定してみた。その結果を検討して、自動温度調節に新しい方法を試みたところ好結果を得たので報告する。この試みにおいて目標とした温度の変動巾は試料のコイル部分において $\pm 0.1^\circ\text{C}$ である。

現有の温度可変フロー(V-4340)はエアコンプレッサー又は圧縮ガス容器から供給される定常気流をフロー管内に組み込まれたヒーターによって連続的に加熱しつつフロー内を通すことによって、試料部分を目的の平衡温度に保つように設計されており、気流の温度を図1のB兵で測っている。自動温度調節は行っていないので、この温度検出は試料温度の目安を得るためのものであって、平衡温度の設定は流量とヒーター電圧を加減して行う。他の市販の温度可変フローについても、フローの形状は各社で異なっているが、試料を一定温度の気流で加熱していること、その気流の温度を図1のA兵からB兵までの間に相当する位置で検出してヒーターを調節する機構を働かせ、気流の温度の一定化を計っているという兵においては、原理的に同等である。このような方式においては、熱媒体の加熱前の温度や流量の変化、ヒーター電源の変動、フロー周囲温度の変化等による影響は充分に取り除くことができない。特に流量の変化は試料部分の平衡温度に大きな影響を及ぼす。この影響は実験室で通常用いられているエアコンプレッサーや圧力調整器によつては除けない。

今1つの問題は試料管の軸方向の温度勾配が著しいことである。市販のフローでは、試料管の上部がフローの外に出ており、スピニング用の気流(室温附近)などに曝されている。このため管の上部が冷されて、特に試料が真空充填された混合試料の場合、管内で分溜が起り、管の軸方向に濃度勾配を生じる結果、サンプルコイル位置での試料濃度が混合時の濃度と異なることになる。



NMR測定の場合のように、測定と同時に試料位置で温度を検出し、それを用いて自動調節を行えない時、予め一定温度に調節された熱媒体をその部分に定常的に供給して、熱平衡に至らせる方法が用いられる。ヒーター制御用検出管が、ヒーター直後の気流中に置かれている場合には、偏差増巾器の利得を上げることにより、ヒーターの電源変動及び熱媒体の加熱前の温度変化による影響は小さくできる。しかしそれだけでは熱媒体の流量変化による影響は取り除けない。流量が増加した場合には、図1のB長の温度は一時的に下がるが、C長の温度は上昇する。従つて、B長とC長における温度検出量を組み合わせて、ヒーター直後における温度検出量に加えて制御すれば、試料位置に対する流量変化による影響を充分小さくできる。

アローブの構造及びアロックダイヤグラムを図1、2に示す。アローブはV-4340温度可変アローブを用い、スピナーマウントを取りはずして、サンプル管の上部を外に出るよう長いガラス製の銀メッキを施した真空ジャケットを取り付け、その外側に真鍮製保護管を被せた。熱媒体には圧縮空気を用いた。日直ベロコンを40~50 kg/cm²で運転し、2段のフィルターを通してオイルミスト及び水を除去した後、圧力調整器により3.4 kg/cm²に調圧し、ニートルバルブの加減で流量を5~10 l/minに調節した。偏差指示温度調節器は日吉電機製、直流増巾器は東亜電波PM17型マイクロボルトメーター、スライダックと保護リレー及び保護用熱電対はVarianのアローブの付属品を、それぞれこのまま用いた。熱電対は0.1φの0.24φのコンスタンタン線を0.1φの銅線に熔接して作った。

ヒーターで加熱された気流は、インサート上部の穴から試料室の外壁とインサート内壁の間に入り、試料室の外壁を加熱しながら底部に至り、試料室の底にある4つの穴から試料室に入って、試料管を加熱し、上部の排出口からアローブ外へ放出される。この気流の温度をA、B、Cの3長において、熱電対によって検出する。

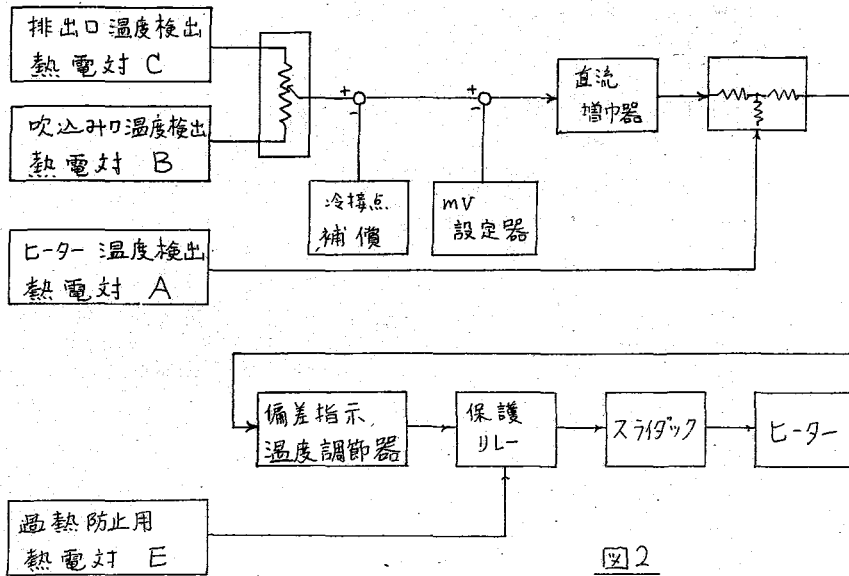


図 2

流量の増減はヒーターから各点へもたらされる熱量の増減と考えられ、各点までの熱リークが一定であるから、結局は、逆流のヒーター通過後の温度変化と等価を取扱いかできる。吹込み口、B、Cの排出口Cの2点の検出電圧を内分した電圧の設定温度からの偏差分を増加して、ヒーター温度検出用熱電対、A、の検出電圧に加えてヒーターをON-OFFする。この内分点の最適位置は、シリコンオイル中に熱電対を入れた試料管を試料室へ入れて(同1D点)、その熱起電力を測りながらこれら2点での検出電圧の内分点を変え、コンプレッサーの起動—停止の繰り返しによって生ずる流量変化が試料温度に与える影響の最も小さい点を実験的に検出した。

排出口、Cの熱電対の位置は試料温度に極めて鋭敏に反映されるので、試料管頭部の形状による気流の乱れの影響を避けるために、3本の熱電対を、同じ高さに、等間隔に付け、あつあつの熱電対を並列に接続した。取付は円筒状に差込んだ0.1オク輝青銅板の外側にエポキシ樹脂で接着し、輝青銅筒のバネを利用して、排出口の内側に押し付けてある。

表1に、このプログラムを100℃に設定した時のデータを示した。

図3には、100℃における試料管内の軸方向の温度分布を示した。これはカンパルコイル位置に置いた熱電対の検出電圧を基準として、上下に熱電対を移動させた時の偏差電圧をマイクロボルトメーターで読み、温度に換算したものである。

酢酸-ピリジン系について、35°から100°まで温度を変えて測定した結果を図4に示す。プログラム内に断熱材を充填したこと起因すると思われる分解能の低下のため、従来用いていた量の内部基準用TMSでは、TMSの吸収が観測できなかった。

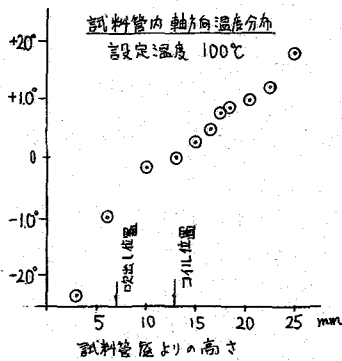


図 3.

たため、取り敢えず、酢酸のメチル基から水酸基プロトンまでの化学シフトを測定した。各濃度におけるシフトはいずれも温度を上げることにより高磁場側へずれるが、低濃度領域では高濃度領域に較べて化学シフトの変化量はやや大きく、 1°C 当りの変化量は温度が高くなる程小さくなる傾向が見られる。 35° から 100° まで温度を変えた場合の化学シフトの変化量の最大大きいのは、酸のモル分率 $x_a = 0.83$ のものであり、neat の酸の変化量と 0.12 のものでは同程度の変化量であって、他に較べて小さい。 $x_a = 0.83$ というのは Van katesan¹⁾ の報告しているところによると、酢酸-ベリジンの二成分系において、電気伝導度、比重、粘度等が最大値を示す濃度であり、これより高い濃度では酸の多量体が漸増することから知られている。この二成分系の中で最も相互作用の強いと考えられるこの濃度での化学シフトの温度依存性が最も大きいということは充分予測し得るところであり、温度の上昇に従って、この濃度での相互作用の仕方が、他の濃度域での相互作用の仕方に近づいてくるものと考えられる。このことは濃度シフトが x_a^2 に比例する濃度域が温度を上げるにつれて高濃度域にまで広がってくることを示している。

表 1

測定点	温度	変動
A	165°	$\pm 7.0^\circ$ 以下
B	112°	$\pm 0.9^\circ$ 以下
C	107°	$\pm 0.1^\circ$ 以下
D	103°	$\pm 0.1^\circ$ 以下

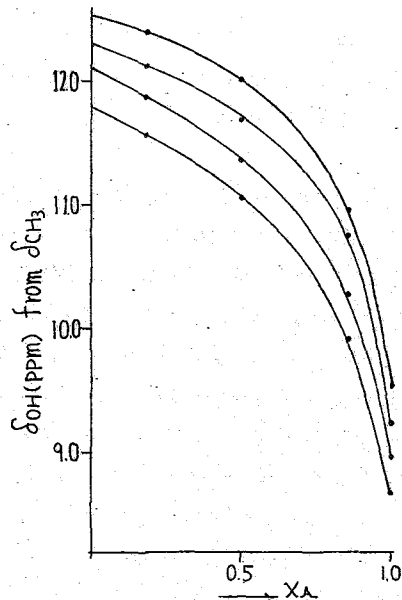


図 4

1) V. K. Van katesan and C. V. Suryanarayana, J. A. C. S., 60, 777 (1958)

有機酸・ピリジン二成分系に於ける酸プロトンの濃度シフトが 酸の低濃度領域で 酸のモル分率の二乗に比例すること、¹⁾ またこの直線性が動的3分子会合を仮定することによって説明されることは²⁾既に報告した通りである。しかしながらその後ジメチルスルファオキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、ピラジン等の弱塩基を溶媒とするアルコール類のOHプロトンに全く同型式の濃度シフトが観測されたが、³⁾これらの二成分系ではアルコールのOHプロトンに速い交換が無いことから、先に提案したプロトン交換に主体を置いた動的3分子会合の化学シフトの説明は訂正を必要とする。

今回、動的会合の内容を検討した結果 酸塩基相互作用或は水素結合が或程度以上強い系に広く適用できる会合模型を得、高濃度領域についても説明可能となったので、これを報告する。

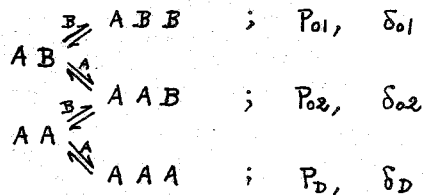
動的会合は次の仮定を前提として定義される。

- i) 系内の酸分子或は塩基分子の dimer, 相互の complex は 他の dimer 或は complex と会合(或は接近)した際その構成因子を交換することは容易で、交換に際しての energy barrier は極めて低い。
- ii) 交換に際して束縛がゆるいため 各分子はあたかも 単分子の様に行動し得るので、交換は二分子会合体 (A_2) と単分子の会合(接近)或は動的3分子会合 (A_{D3}) の中で行なわれると見做すことができる。

動的3分子会合は次の様に定義される。

「1つの分子が他の1つの分子と最接近(会合)している所に 他の1つの分子が近づき 3分子の最接近を経て また二分子と1分子に別れる迄の経過、従って dimer や complex は (A_{D3}) の中で有限な residence time を持つ1つの state で 1つの (A_{D3}) から次の (A_{D3}) に移る間にまたがって存在する。

OHプロトンの濃度シフトに関する各 (A_3) の生成過程は 右の様を示し得る。Aは酸分子, Bは塩基分子, ④は注目酸分子を示す。右側に示したPは各 (A_{D3}) に ④が含まれる確率, δ は各 (A_{D3}) における平均化学シフトである。



注目酸分子が 各 (A_2) 回の因子交換により、各 (A_{D3}) での状態を速い rate で適歴すれば

$$\delta = \frac{\delta_{01} P_{01} + \delta_{02} P_{02} + \delta_D P_D}{P_{01} + P_{02} + P_D} \quad \text{----- (1)}$$

δ は酸プロトンの平均化学シフトで濃度シフトになる。

注目酸分子が各(α_{D3})に分布する確率は (α_{D3})内の3つの席の内④が1つを占めた残りの2席を酸分子と塩基分子で占める各場合に就ての確率に等しい。従って、 $P_{01} = y^2$, $P_{02} = 2xy$, $P_D = x^2$ となり 式(1)は

$$\delta = \delta_{01} y^2 + \delta_{02} 2xy + \delta_D x^2 \quad \text{----- (2)}$$

と書換えられる。 δ_{01} が δ_{02} と等しい時、式(2)は実験式と等価になる。 x は酸のモル分率、 y は塩基のモル分率で $y = 1-x$ である。

各(α_{D3})中の state (S)において注目酸プロトンが示す化学シフトを δ_{DS} , その state の residence time を τ_S とすれば

$$\delta_{01} = \frac{\sum \delta_{01S} \cdot \tau_{01S}}{\tau_{01}}, \quad \left(= \frac{\int_0^{\tau_{01}} \delta_{01S} dS}{\tau_{01}} \right) \quad \text{----- (3-a)}$$

$$\delta_{02} = \frac{\sum \delta_{02S} \cdot \tau_{02S}}{\tau_{02}}, \quad \left(= \frac{\int_0^{\tau_{02}} \delta_{02S} dS}{\tau_{02}} \right) \quad \text{----- (3-b)}$$

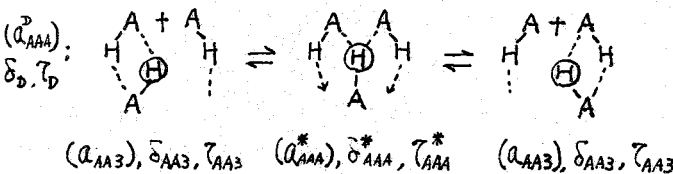
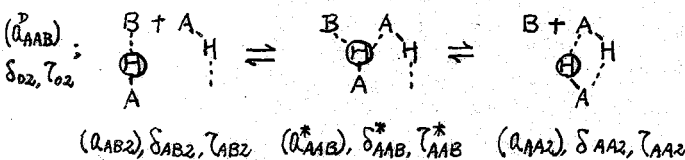
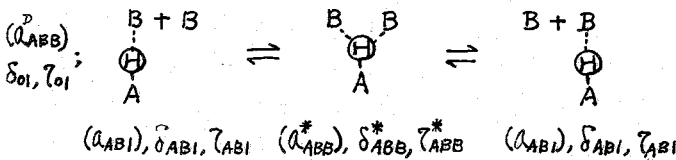
$$\delta_D = \frac{\sum \delta_{DS} \cdot \tau_{DS}}{\tau_D}, \quad \left(= \frac{\int_0^{\tau_D} \delta_{DS} dS}{\tau_D} \right) \quad \text{----- (3-c)}$$

動的会合の假定から 次の近似が導かれる

$$\tau_{\alpha_{D3}} \doteq \tau_{01} \doteq \tau_{02} \doteq \tau_D \quad \text{----- (4)}$$

(α_{D3})内で、注目酸分子が他の1分子と相互作用を持つ場合と、2分子と相互作用を持つ場合に粗く分けると下図の様になる。それぞれ構造の下に記したのは、各構造の表示記号、化学シフト、residence time である。左側に括弧で示したのは各動的会合の表示記号である。点線は水素結合に限らず相互作用を示す。

ここで問題となるのは 各動的会合の平均化学シフトに対する δ^* の寄与である。



動的会合の定義から、

$$\delta_{AB1} \doteq \delta_{AB2}, \quad \delta_{AA2} \doteq \delta_{AA3}$$

と考えられるから、式(2)

が実験式と等価になるため

の条件は $\delta_{01} = \delta_{02}$ と

共にこれらを式(2)に入れて

示すればよい。

$$\Delta \delta_{AB} (= 2\tau_{AB1} - \tau_{AB2}) \\ = \Delta \delta_{AAB}^* \tau_{AAB}^* - \Delta \delta_{ABB}^* \tau_{ABB}^* \dots (5)$$

$$\text{但 } \Delta \delta_{AB} = \delta_{AB} - \delta_{AA}$$

$$\Delta \delta_{AAB}^* = \delta_{AAB}^* - \delta_{AA}$$

$$\Delta \delta_{ABB}^* = \delta_{ABB}^* - \delta_{AA}$$

動的会合の假定と定義に

基き、式(5)が一般に成立

する場合は $\delta_{AB} \tau_{AB1}$, $\delta_{AB} \tau_{AB2}$, $\delta_{AA} \tau_{AA2}$ が $\delta_{AAB}^* \tau_{AAB}^*$, $\delta_{ABB}^* \tau_{ABB}^*$ に比し充分小さく、各 (Q_{D3}) の平均化学シフトに対する寄与を無視し得ることが推定される。しかしこれは $\Delta \delta_{AB}$ が小さいことではなく τ_{AB1} , τ_{AB2} , τ_{AA2} が τ_{AAB}^* , τ_{ABB}^* に比し充分に小さいことと見らざるべきであろう。極限としては $\delta_{AB} = \delta_{AAB}^* = \delta_{ABB}^*$, $\tau_{AAB}^* \neq \tau_{ABB}^*$ の様な状態、換言すれば (Q_2) の中の状態が (Q_{D3}) の中に継続される場合迄包含され得る。然しこの場合でも当初假定した因子交換の自由が阻害されてはならない。

(Q_2) 或は (Q_{D2}) の中、一般的に云つて (Q_{D3}) の中の各 state や residence time について未だ定量的な記述を行なうことは出来ないが、これらの中に既報で述べた単量体から電離状態に至る迄の state が含まれることは疑いない。プロトン交換は (Q_{D3}) の中で行なわれ化学シフトの平均化に寄与する。プロトンは交換に際し、或は交換可能な場に於て極めて less shielded な状態となることが推定され、(Q_{AAB}^*), (Q_{ABB}^*) の平均化学シフトに大きな影響を及ぼしていることが考えられる。

δ_{O1} と δ_{O2} が異なる濃度シフトを水・ピリジン系を例にとつて述べてみよう。この系に就ては既に Marvel 等の測定⁴⁾ があり、OH プロトンの濃度シフトは $\alpha \approx 0.5$ に最大値のある山型を示すことが知られているが、水を成分とするためエクロヘキサンや TMS 等の内部基準を全濃度域で使用することが出来ない為、正確な値は得難たい。

著者は内部基準としてエタノールのメチル基 ($\alpha = 0.01$ 混入) を用いると共に、ピリジンの α , β プロトンからのシフト量も合わせて測定した。測定値を換算し、シフトは總てエクロヘキサン基準に直した。

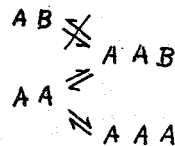
エタノールを内部基準にとつた場合、 δ_{O1} はグラフ上で濃度シフト曲線から推定で 3.62 ~ 3.64 とし、これを使って $\alpha = 0.2 \sim 0.6$ の間の測定値 2 ケから δ_{O2} と δ_D を計算した結果 $\delta_{O1} = 3.625$, $\delta_{O2} = 4.883$, $\delta_D = 3.583$ ppm で実測値と良好一致を得た。一致の良い濃度範囲は $\alpha \approx 0.7$ 迄である。

ピリジンの α 或は β プロトンは、それら自身濃度シフトを示すので、基準としては信頼できないが α プロトンは意外に濃度シフトの変化量が小さいので一度の基準としてなら使用することができた。興味深いのは β プロトンから測つた OH の濃度シフトで、その値を OH の濃度シフトと見做して計算を行なうと、 $\delta_{O1} = 3.625$, $\delta_{O2} = 5.292$, $\delta_D = 3.415$ で実測値とより一致を示す上、一致のよい濃度範囲が前者より広い結果を得た。このことはピリジンの β プロトンの濃度シフトが α の二次函数に従うことを示し、動的会合模型が塩基分子内のプロトンにも適用できる可能性を意味するものと思われる。

δ_{O2} が δ_{O1} より less shielded であることは、 δ_{O1} が解離した OH プロトンの寄与を多く受けているのに対し、 δ_{O2} は水素結合状態のプロトンの寄与を多く受けているとすると一層説明することが出来る。Marvel⁴⁾ によれば「水・ピリジン系が解離を生ずる最も相互作用の弱い系とされて居り、矛盾がない。

δ_{O1} が存在しないと思われた相互作用の弱い酢酸・ジオキサン系に就て述べる。この二成分系では、酢酸の OH プロトンは α に対して直線的な濃度シフトを示す。

その理由として 酢酸とジオキサンの相互作用が弱いために測定濃度範囲内では酸の二量体がこわされないう事が考えられる。然しジオキサン分子が接近した二量体はその影響を受け累った平均化学シフトを示すとすれば 濃度シフトは次式によつて示される。



$$\delta = \frac{\delta_{02} xy + \delta_D x^2}{xy + x^2} = \delta_{02}(1-x) + \delta_D x \quad \text{---(6)}$$

$$\delta_{02} = 9.85, \quad \delta_D = 11.72$$

次に高濃側のシフトに就て酢酸・ピリジン系について検討してみよう。この系の δ が $x=0.6 \sim 0.7$ から酸濃度の高い範囲で、実験式

$$\delta = \delta_0(1-x^2) + \delta_D x^2 \quad \text{---(7)}$$

から高磁場側に外れることに対しては、この濃度あたりから酢酸が鎖状多量体を作ることによって説明される。従つて δ は次式で補正されることが予想された。

$$\delta = \delta_0(1-x^2) + \delta_D x^2 + \sum_{r=3}^n \Delta\delta_r x^r \quad \text{但} \Delta\delta_r = \delta_r - \delta_D \quad \text{---(8)}$$

(しかし実際に数値計算を行つてみると $r=3 \sim 6$ の範囲の項は逆に近似を要することが判つたので 見当をつけたため次式で計算を行つた。

$$\delta = \delta_0(1-x^2) + \delta_D x^2 + \Delta\delta x^m \quad \text{但} \Delta\delta = \delta_{(1.0)} - \delta_D \quad \text{---(9)}$$

その結果 $m=8$, $\Delta\delta = 0.865 \sim 1.0$ で実測値と実験誤差内で一致した。この理由は、酸分子が n 個注目酸分子の周りに近接しても、その外側に塩基分子がある時には、 r が 7 以下では鎖状多量体を作れないことと説明される。 $x=1.0$ における $\delta_{(1.0)} = 10.22$, $\delta_0 = 13.275$

同様の高次補正は水・ピリジン系に就ても良い近似を示す。 $\Delta\delta = 0.330$, $m=6$

- 1) 池上 NMR 討論会('61) 1-10
- 2) 吉田, 藤原, 池上 NMR 討論会('71) 3N08
- 3) 藤原, 吉田, 池上, 藤枝 NMR 討論会('72) 1A12
- 4) Mavel, Compt. rend., 248, 1505 ('59)
- Mavel, Compt. rend., 249, 1753 ('59)

既報¹⁾の如く、カルボン酸のOHプロトンは、ジメチルスルホキシド(DMSO)あるいはN,N-ジメチルアセトアミド(DMA)との二成分系において特徴的な濃度シフトを示す。酸のモル分率をXと表すと、Xが0.7付近でOHプロトンは最大のしゃへいを受ける。この希釈シフト曲線は、化学平衡論的解析によれば、酸分子と塩基(溶媒)分子間に1:1および2:1錯体の形成を仮定すれば説明することが出来る。このような錯体が形成される原因としては、これら塩基(溶媒)分子に、プロトン受容能力を有する作用点があることが考えられる。この考えに基づけば、ピラジンを溶媒とした場合にも同様の現象が予想される。実際、その後の実験によりこれを確かめることができた。²⁾

本報告では、上述の系について動的模型(本討論会, 3B02)の適用を試みた。既にピラジンを溶媒とする二成分系についての結果(3B02)から明らかなように、動的模型による解析は実測値に対し極めて高い近似を示し、相互作用の強い系の液体構造の一端を窺わせるものがある。しかし、無極性物質を溶媒とする系に関しては、現在のところ適用の思通いがなかつた事実である。したがって、動的模型が適用される限界と適用範囲内における動的模型と化学平衡論における錯体の相対的な関係は興味深い。

上述の系におけるOHプロトンのシフトは精密に測定し続けた場合があり、また系の追加^{2,3)}もあるので、改めて測定結果を図1~3に示す。

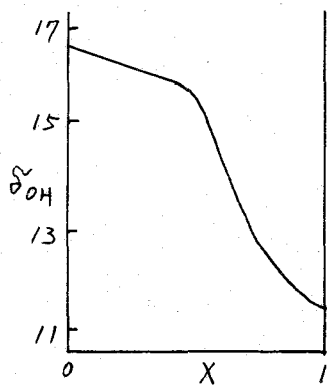


図1

トリフルオロ酢酸-DMSO系におけるOHプロトンのシフトの濃度依存性

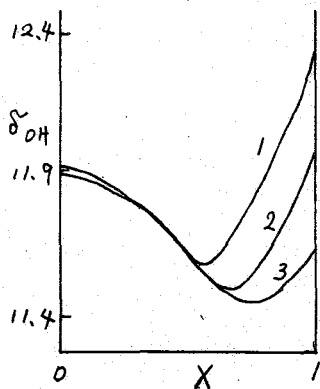


図2

カルボン酸-DMSO系におけるOHプロトンのシフトの濃度依存性
1, イン酪酸
2, プロピオン酸
3, 酢酸

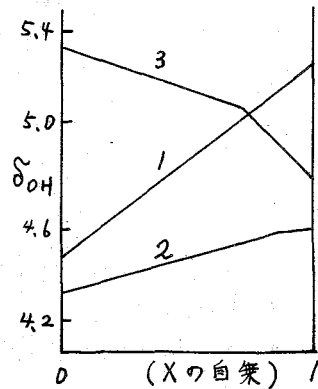


図3

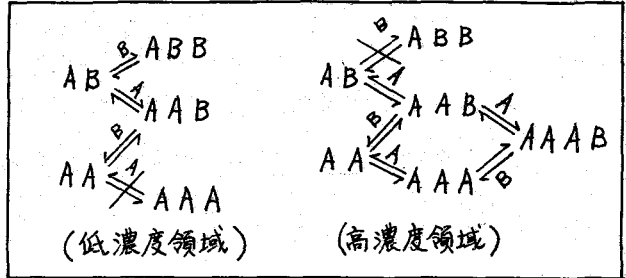
アルコール-DMA系におけるOHプロトンのシフトの濃度依存性
1, エタノール
2, n-ブチルアルコール
3, 2-プロパノール

図1~3より明らかのように、強い酸であるトリフルオル酢酸の希釈シフト曲線は、他のカルボン酸およびアルコールの場合と異なり、酸の低濃度領域ではモル分率(X)に対して直線であるのに対し、高濃度領域では高磁場側への凹みをもつ曲線で、双方の延長は殆んどX=0.5で交差し、互に不連続と見なされる。このような希釈シフト曲線に対応する動的模型は次のように考えられる。したがって、シフトδは、X<0.5では、

$$\delta = \frac{\delta_{01}(Y-X)^2 + \delta_{02} \cdot 2X(Y-X)}{(Y-X)^2 + 2X(Y-X)}$$

$$= \delta_{01}(1-2X) + \delta_{02}(2X)$$

----- (1)



ただし、Y = 1 - X であり、Yは塩基のモル分率を表す。

0.5 < X ≤ 1. では、

$$\delta = \frac{\delta_{02} \cdot 2(X-Y)Y + \delta_D(X-Y)^2 + 24\delta_{c2}(X-Y)^2 Y}{2(X-Y)Y + (X-Y)^2}$$

$$= \delta_{02} \cdot 2(1-X) + \delta_D(2X-1) + 4\delta_{c2} \cdot 2(2X-1)(1-X)$$

----- (2)

ここで、24δ_{c2} = 2δ_{c2} - δ₀₂ - δ_D であり、δ₀₁は AB \xrightleftharpoons{B} ABB に固有なシフト値であり、δ₀₂は AB \xrightleftharpoons{A} AAB \xrightleftharpoons{B} AA に固有なシフト値、δ_Dは AA \xrightleftharpoons{A} AAA に固有なシフト値であり、δ_{c2}は四分子会合状態 AAA₂が生成する過程に固有なシフト値である。

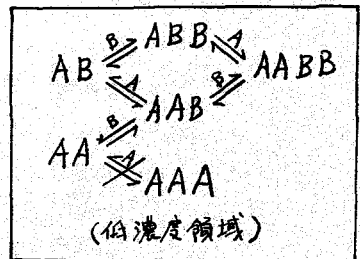
(1)あるいは(2)に実測値を代入して求めたδ₀₁、δ₀₂、δ_D、δ_{c2}の値は彼此に插げた表に示す値と殆んど異ならぬ。また、これらの値を用いて(1)あるいは(2)から計算したδは実測値と実験誤差内で一致する。

トリフルオル酢酸以外のカルボン酸の希釈シフト曲線は、外見的には不連続点は見られないが、全域直線とみなして解析を行うと、かなり高次項(Xの6次)まで考慮に入れても全域にわたるよい近似を得ることができない。しかし、トリフルオル酢酸の場合と同様、X=0.5で不連続とみなし低濃度領域と高濃度領域に分けるとよい結果が得られる。低濃度領域の模型を右のようにとり、高濃度領域をトリフルオル酢酸の場合と同様にとると、X<0.5では

$$\delta = \frac{\delta_{01}(Y-X)^2 + \delta_{02} \cdot 2X(Y-X) + 4\delta_{c1} \cdot 2X}{(Y-X)^2 + 2X(Y-X)}$$

$$= \delta_{01}(1-2X) + \delta_{02} \cdot 2X + 4\delta_{c1} \cdot 2X(1-2X)$$

----- (3)



ただし、24δ_{c1} = 2δ_{c1} - δ₀₂ - δ₀₁

0.5 < X ≤ 1. では、

$$\delta = \delta_{02} \cdot 2(1-X) + \delta_D(2X-1) + 4\delta_{c2} \cdot 2(2X-1)(1-X)$$

----- (4)

これに対し、アルコールの場合には希釈シフトの変化方向が逆となる点を除けば、

形式的には有機酸-ピリジン系とよく似ており、かなり酸の高濃度まで。

$$\delta = \delta_{01}(1-X)^2 + \delta_{02}2X(1-X) + \delta_D X^2 \text{ ----- (5)}$$

$$= \delta_0(1-X^2) + \delta_D X^2 \text{ ----- (5-A)}$$

が成立する。

以上の各場合に於いて、実測値から各定数を求める場合、式の形式がわかっているので、 $\delta = aX^2 + bX + c$ とおいて最小自乗法により a, b, c を求め、 a, b, c の値から各定数を決定した。低濃度領域における a, b, c の値を表 I に示す。

表 I. 希釈シフト曲線の二次曲線による近似。(酸の低濃度領域)

塩基成分 酸成分	DMSO			DMA		
	a	b	c	a	b	c
酢酸	-1.228	0.067	11.874	-0.897	0.111	12.158
プロピオン酸	-0.946	-0.074	11.886	-0.842	-0.020	12.150
イソ酪酸	-1.271	-0.026	11.911	-0.762	-0.128	12.183
トリフルオル酢酸	0*	-1.723	16.414	0*	-1.144	18.024
メタノール	0.635	-0.025	4.044	0.563	0.017	4.274
エタノール	0.751	0.038	4.274	0.722	-0.004	4.535
インプロピル アルコール	0.721	-0.032	4.285	0.491	0.057	4.510
トリアル アルコール	0.271	0.067	4.109	0.335	-0.013	4.289
ニクロル エタノール	-0.374	-0.001	5.030	-0.391	-0.024	5.320

* 一次曲線により近似した。

殆んどの場合、シフトの計算値と実測値の差の平均二乗根は 0.004 以下であり、両者の一致は良好である。表 II に a, b, c より変換した動的模型のパラメータを示す。

表 II. 動的模型による計算の結果得られるパラメータの値

塩基成分	酸成分	酸の低濃度領域			酸の高濃度領域		
		δ_{01}	δ_{02}	δ_{c1}	δ_D	δ_{02}	δ_{c2}
DMSO	酢酸	11.876	11.611	12.020	11.646	11.607	10.751
	プロピオン酸	11.886	11.612	11.985	12.106	11.569	10.480
	イソ酪酸	11.920	11.632	11.953	12.400	11.484	10.835
	トリフルオル酢酸	16.411	15.564	—	11.597	15.472	10.535
DMA	酢酸	12.159	11.996	12.278	11.641	12.006	11.499
	プロピオン酸	12.151	11.934	12.240	12.090	11.938	11.155
	イソ酪酸	12.185	11.943	12.212	12.371	11.900	11.243
	トリフルオル酢酸	18.024	17.453	—	11.527	17.961	12.410
ピラジン	イソ酪酸*	12.261	11.772	11.981	11.787	11.796	11.283
	トリフルオル酢酸**	17.607	17.476	—	11.087	18.384	15.288

* 80.5°C における値, ** 60°C における値

酸塩基相互作用の特に弱いと考えられるアルコール-DMSOおよびアルコール-DMA系においてOHプロトンのシフトが(3)に従うことは、同様の現象がカルボン酸-ピリジン、フェノール-ピリジン等のように酸塩基相互作用が比較的強いとみられる二成分系に見られることと比較して興味深い。アルコールのOHプロトンがこれら弱い塩基中で殆んど交換しないことは、二成分系の殆んど全域で、OHプロトンの微細構造が観察されることから明らかである。観測シフト値は系内に存在する水素結合の各状態を遍歴する注目OHプロトンの平均化学シフトと考えられるから、アルコールの場合、互合体と互合体の近接により生ずる互合体の因子交換の様相は、本討論会3B02で述べたカルボン酸-ピリジン系におけるのと殆んど差がなく、異なるのは、因子交換の場となる動的模型における三分子互合体(R_3)中の各状態におけるイオン化の有無と考えられる。

カルボン酸のOHプロトンはDMSO, DMA, ピラジン中で特徴的な希釈シフト曲線を示すが、このような複雑な希釈シフト曲線は、現在までのところ、プロトンを受容する作用点が二つあってそれらが共役二重結合的に結ばれている二酸塩基を溶媒とする場合以外には観察されていない。塩基の分子構造にその原因があるとするれば、酸の高濃度領域における高磁場側への回みは、二つの水素結合の同時成立に帰せられる可能性が大きい。動的模型では、水素結合を形成する二つのカルボン酸の片方が他の酸と交換する際、四分子互合 R_{AAB} の化学シフト δ_{c2} が通常の交換 R_{AAB} の化学シフト δ_{o2} に比べ高磁場側にあるためと考えられ、酸分子が弱い水素結合状態あるいは、単合体としての滞在時間が長い事で説明されよう。これに対し酸の低濃度側では、三分子互合 R_{ABB} および四分子互合 R_{AABB} が許され、その中に酸の電離状態が含まれてくることにより δ_{o1} および δ_{c1} が δ_{o2} より低磁場側にあることにより説明することができる。

表Iの R の値は、アルコールの低濃度領域に対しては、DMSOとDMA中で殆んど平行直線にある。 R は $\delta_{c2} \times 2$ に対してプロットした時得られる直線の傾斜であり、2-クロロエタノールのように比較的酸性の強いアルコールでは小さい値となること、およびカルボン酸の場合 R はさすに小さく(負と)なることは、酸性が強くなるにしたがってOHプロトンのシフトは希釈により大きく低磁場側へ変化することを示している。これは、前報¹⁾で述べたが、希釈シフト曲線を酸(アルコール)の濃度0へ外推して得たシフト δ_0 と pK_a との関係と同じ傾向を示している。

表IIについては、現在の段階では、酸塩基相互作用が強くなるにつれ δ_{o1} , δ_{o2} の値が大きくなること、 $\delta_{o1} - \delta_{o2}$ は常に正で、その値は CO_2H 基の周囲の立体障害が大きいと大きくなることが知られる。詳しくは今後さらに強い酸に肉する系およびカルボン酸とアルコールの間にある酸について求めた上で検討したい。

文献

- 1) 藤原, 吉田, 熊野, 藤枝, 池上; NMR討論会講演要旨, 第11回(1972), P33
第12回(1973), P50
- 2) H. Fujiwara, N. Yashida, and T. Ikenoue, J. Phys. Chem., 投稿中.

(電通大) 〇仁・木 国 雄, 中 川 直 哉

〔緒言〕

プロトンNMRスペクトルの溶媒効果で、電気的雙極子モメントをもった溶質分子の、芳香族溶媒による特徴的なシフト (Aromatic Solvent Induced Shift) については、多くの研究がなされている。¹⁾

我々は一昨年の討論会で、そのシフト (ASIS) の主たる原因は、溶質-溶媒間の双極子-四極子相互作用であると報告した。すなわち溶質分子の電気的な永久双極子 ($\mu = 0$, $C-N$ 等) と、電気的な永久四極子をもった溶媒分子 (C_6H_6 , C_6F_6 等) が配向しことりまくと考え、その配向の結果溶媒分子の磁気異方性により溶質分子のプロトンに局所的な磁場が加えられるとした。後で溶媒シフトは、その溶媒の四極子テンソルの回転軸方向の主値の大きさ、符号と磁化率の異方性 ($\Delta\chi = \chi'' - \chi'$) の大きさで説明することができた。(例、 C_6H_6 と C_6F_6 溶媒)²⁾

一方、電気的な永久双極子をもたない分子の、芳香族溶媒によるシフトで、いくつが興味ある報告がある。

すなわち、

①. Hatton, Schneider による p-ベンゼン/ンの溶媒効果に関する報告。³⁾

p-ベンゼン/ンは、トルエン溶媒中で高磁場シフト

を示し、特に +10°C 以下で大きなシフトを示す。

この解釈として Schneider 等は、溶媒-溶質間の



間の様子、1:1 Complex を提案している。

②. Williams 等による分子の立体的な状況による

溶媒シフトへの影響に関する報告である。⁴⁾ C_6H_6 を基準溶媒とし、内部基準に TMS を用いると、ベンゼンは C_6D_6 溶媒中で高磁場シフトし、 CS_2 中でもわずかに高磁場シフトするが、一方、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,3,5-tert-ブチルベンゼンは、 CS_2 中で高磁場シフトを示し、 C_6D_6 中で低磁場シフトを示す。これらの芳香族溶媒が CS_2 による異常なシフトは、溶媒、溶質の立体的構造による効果だとしてしている。

③. Runnens 等により、無極性分子の気相→液相シフトの中で、ベンゼン、二硫化炭素、メタノール等について、磁気異方性効果も論じられている。⁵⁾

④. Buckingham 等による、磁気異方性をもった溶媒によるシフトに関する報告で、 C_6H_6 の C_6D_6 溶媒および C_6F_6 溶媒によるシフトの相異と両者の磁化率の異方性の相異により説明しようとするものであるが、一般には、磁化率の異方性の相異だけでは説明できないとしている。⁶⁾

以上4つの例の溶媒シフトの報告で注目されることは、これらの溶媒、溶質はいずれも電気的な永久四極子をもっていることである。我々はこの点に着目し、双極子-四極子相互作用の場合と同様に、静電的な四極子-四極子相互作用による溶媒分子

の配向が、これらのシフトに一定の役割をはたしていると考え、以下の研究を行った。

[実験 1]

四極子モーメントをもった溶質 (P-ベンゾquinon, 1,3,5-トリメチルベンゼン, ベンゼン, ヘキサメチルベンゼン) の、四極子モーメントをもった溶媒 (ベンゼン, 1,3,5-トリメチルベンゼン, ヘキサフルオロベンゼン, 二酸化炭素) に于る溶媒シフトを測定した。

測定は、電通大の R-20B NMR Spectrometer で、side band 法を用い、周波数計により測定した。測定温度は 34°C, また内部基準として C_6H_{12} を用い、溶質の濃度は 1 mol % 以下とした。

四極子をもった溶質, 溶媒のシフト (単位 PPM)

Solute Solvent	$C_6H_4O_2$	$C_6H_3(CH_3)_3$		$C_6(CH_3)_6$	C_6H_6
		H	CH ₃		
$C_6H_3(CH_3)_3$ (-)	—	+0.050	+0.031	—	+0.099
C_6D_6 (-5.6)	+0.693	-0.084	+0.019	-0.023	+0.013
C_6H_{12} (0.0)	—	0.0	0.0	0.0	0.0
CS_2 (+)	+0.019	+0.027	-0.036	—	-0.039
C_6F_6 (+17.2)	-0.041	+0.131	-0.017	+0.030	+0.002
CCl_4 (0.0)	0.0	+0.004	-0.050	-0.023	—

() は、分子の四極子テンソルの回転軸方向の主値 (Q_{zz}) の符号と大きさを示し、表中の符号は、+が高磁場シフト, -が低磁場シフトを示す。

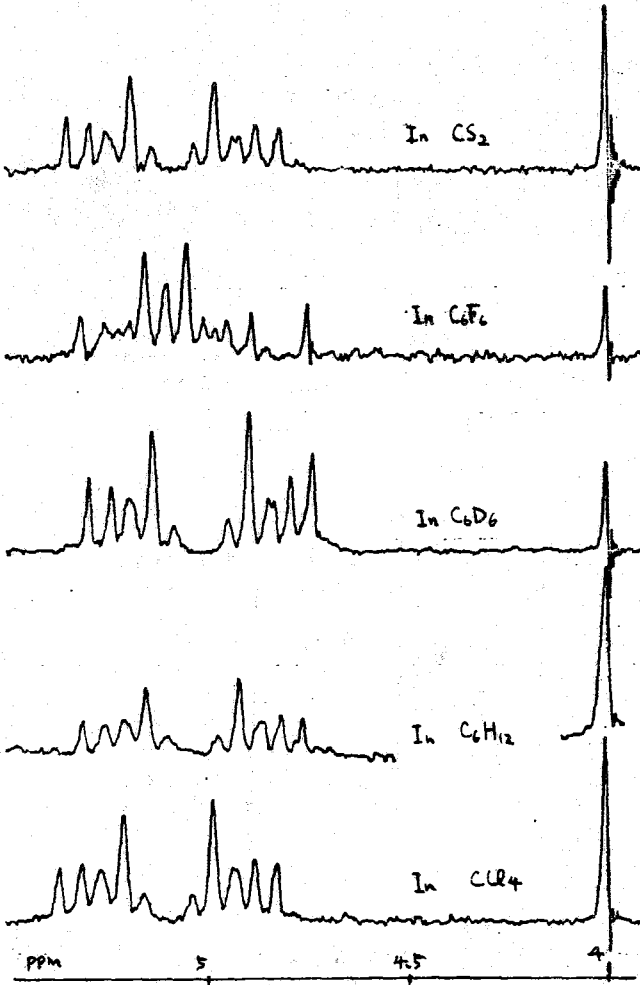
測定結果全体としては、 Q_{zz} の符号に関係なく、溶媒によりまちまちのシフトを示しているが、同一の分子または Proton ごとは、シフトの方向は Q_{zz} の影響を受けていると思われる。すなわち、P-ベンゾquinon, ベンゼン, 1,3,5-トリメチルベンゼンのメチル基プロトンは、 Q_{zz} の符号が-の溶媒で高磁場シフトがまたは小さい低磁場シフトを示し、 Q_{zz} が+の溶媒で低磁場シフトがまたは小さい高磁場シフトを示す。 $C_6H_3(CH_3)_3$ の aromatic proton 及び $C_6(CH_3)_6$ はその逆である。

[実験 2]

ナフタリンのプロトン NMR シグナルの、シグナル全体のシフトと内部シフトの溶媒による効果を測定した。

ナフタリンは、分子面に垂直な方向を正とすると、 $Q_{zz} = -15.29 \times 10^{-26}$ esu. (Mol. Phys. 14, 533, 1969) で、ベンゼン $Q_{zz} = -5.6 \times 10^{-26}$ esu.

ヘキサフルオロベンゼン $Q_{zz} = +17.2 \times 10^{-26}$ e.s.u. (J. Amer. Chem. Soc., 25, 330, 1903) 以下の絶対値が大まかい。以下はその溶媒によるスペクトルの変化と、測定結果を示す。



ナフタリンの溶媒効果

solvent	内部シフト (ppm)
C ₆ D ₆	0.353
C ₆ H ₁₂	0.341
C ₆ F ₆	0.216
CCl ₄	0.337

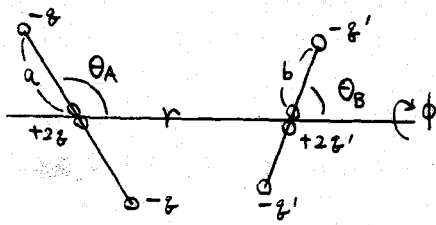
Solvent	シフト (ppm)
C ₆ D ₆	+0.015
C ₆ H ₁₂	0.0
C ₆ F ₆	-0.041
CCl ₄	-0.062

以上の様に、ナフタリンは Q_{zz} の符号が-の溶媒により高磁場シフトを示し、+の溶媒により低磁場シフトを示す。また内部シフトは-の Q_{zz} の溶媒によりむしろ、+の Q_{zz} の溶媒によりせざる。

[計算]

ベンゼンを溶媒とし、ベンゼン及びヘキサフルオロベンゼンを溶媒とした場合の溶媒

シフトと、溶質-溶媒間の電化的四極子-四極子相互作用による、溶質のまわりの溶媒の配向を仮定して計算する。計算にあたっては、ベンゼン及びヘキサフルオロベンゼンは下図の様な棒状の小きな四極子であると仮定した。

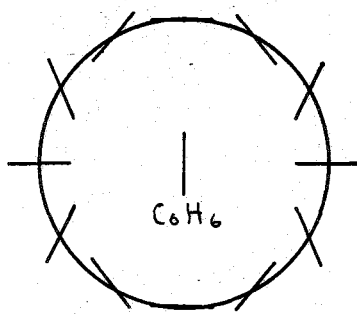


$a, b \ll r$ とし、すなわちの電荷間のクーロン相互作用のエネルギーを加え合せ、球面数展開して、 r^6 以下を無視すると、2つの四極子 (Q_A, Q_B) 間の静電的な相互作用のエネルギーは次の式で表わされる。⁷⁾

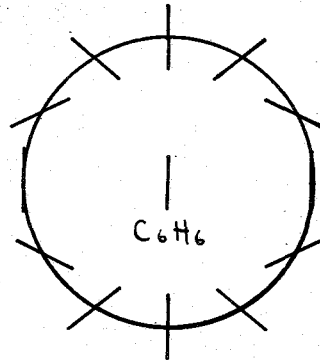
$$E_{AB} = -\frac{2}{3} q^2 a^2, \quad Q_B = -\frac{2}{3} q' b^2$$

$$U_{AB} = (3Q_A Q_B / 4r^5) (1 - 5 \cos^2 \theta_A - 5 \cos^2 \theta_B + 17 \cos^2 \theta_A \cos^2 \theta_B + 2 \sin^2 \theta_A \sin^2 \theta_B \cos^2 \phi - 16 \sin \theta_A \cos \theta_A \sin \theta_B \cos \theta_B \cos \phi)$$

この相互作用によれば、溶質のまわりに配向する溶媒の最も安定な方向は下図の様に表示されます。一はベンゼン、ハキサフルオロベンゼンの6回転軸方向です。



C₆H₆ 溶媒



C₆F₆ 溶媒

この U_{000} により配向した溶媒によるシフトは下の式で計算される。

$$\Delta\delta = \frac{\int \int \int \int \int \frac{\Delta\chi \cdot \rho (1 - 3\cos^2\theta)}{3R^3} \cdot e^{(-U_{000}/RT)} \cdot \sin\theta_B \cdot d\theta_A d\theta_B d\phi d\eta dr}{\int \int \int \int \int e^{(-U_{000}/RT)} \cdot \sin\theta_B \cdot d\theta_A d\theta_B d\phi d\eta dr}$$

ただし $\rho = d \cdot N/M$, r は角題にしてあるプロトンと溶媒内の距離, θ は、 \vec{r} と溶媒の6回転軸とのなす角度である。

[考察]

電気的四極子をもった溶質の、四極子をもった溶媒によるシフトは、 Q_{zz} (四極子テンソルの分子軸方向の主値) の符号に関係があり、溶質分子の形の影響もシフトに大きな変れを与える。

つまり、Williams 等の主張するように溶媒の形、溶質の形も、この様な溶媒シフトに大きな影響を与え、Buckingham 等の報告の通り、 $\Delta\chi$ により説明できる場合もあるが、 Q_{zz} の値による効果が大きくシフトに寄与する場合も考えられる。

[References]

- 1) J. Ronayne and D.H. Williams, 'Annual Review of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,' ed. F.F. Mooney, Academic Press, New York, 1969; P. Laszlo et. al., J. Amer. Chem. Soc., 93, 1317 (1971)
- 2) 中川, 仁木 他, 第11回NMR討論会, 大阪 1972; N. Nakagawa, K. Nikki, Y. Takeuchi and I. Kumagai, Chem. Lett., 1239 (1972) and Chem. Lett., 699 (1974)
- 3) J.V. Hatton and W.G. Schneider, Canad. J. Chem., 40, 1285 (1962)
- 4) D.H. Williams, J. Ronayne and R.G. Wilson, Chem. Comm., 1089 (1967)
- 5) F.H. Rummens and F.J.A. Louman, J. Magn. Resonance, 5, 332 (1972)
- 6) A.D. Buckingham et. al., Chem. Phys. Lett., 12, 558 (1972)
- 7) A.G. De Rocco, T.H. Spuring et. al., J. Chem. Phys., 46, 599 (1967)

千原秀昭, "分子集合体の量子化学", P 10, 共立出版, (1966)

3B05

メツケレンの分子運動におよぼす溶媒効果 —核磁気緩和による検討—

出光興産中研 佐藤和夫

東京工大 工 西岡篤夫 安藤勲

緒言

液体状態における分子の回転および並進運動は多くの分光学的手法によって検討されている。その中でもNMRの緩和現象は分子を構成する個々のスピンを対象にできるため、分子内回転等の分子の局所的およびover-allの運動を研究するのにきわめて有用である。ところで注目する分子の運動がそのまわりの溶媒の特性によってどのような影響を受けるかという問題は、分子運動という立場からだけではなく溶液相の間からも興味のあることと思われよう。

本報告では二硫化炭素(棒状)、四塩化炭素(球状)、およびベンゼン(平板)中におけるメツケレンのメチル基の内部回転、分子全体の回転運動を、主として ^1H のスピナー格子緩和時間 T_1 の測定によって検討し、これらの運動に対する溶媒の効果を調べた。他の T_1 の測定も合わせて行った。

実験

^1H の T_1 は日本電子製JNM-C-60Hを用いて逆い断熱通過法で測定した。測定周波数は60MHz、測定温度は25°Cである。溶存酸系は通常のfreeze-pump-thawサイクルで除去した。 T_1 に対する分子内、分子間の寄与は希釈法によって分離した。測定誤差は±3%である。

他の T_1 は日本電子製PS-100を用いて25MHzで180°-τ-90°パルス法で測定した。 N_2 ガスを長時間吹きこむことにより溶存酸系を除去した。測定温度は25°C。測定に用いた溶剤濃度は10 vol%である。メツケレン、二硫化炭素、四塩化炭素、ベンゼン $-\text{d}_6$ は市販品をそのまま用いた。

解析方法

^1H の T_1 は分子内、分子間の寄与を考慮して一般に次のように表わされる。

$$1/T_1 = (1/T_1)_{\text{intra}} + (1/T_1)_{\text{inter}} \quad (1)$$

室温においては ^1H の緩和は主として双極子相互作用が支配的であると考えられる。双極子相互作用によって T_1 が決定される場合 ^1H の $(1/T_1)_{\text{intra}}$ は、

$$(1/T_1)_{\text{intra}} = \frac{1}{2} \cdot \gamma^2 \mu^2 \sum_{ij} r_{ij}^{-6} \cdot \tau_c \quad (2)$$

r_{ij} は $i-j$ スピン間の距離、 τ_c はスピン間ベクトルの運動の相関時間であり、分子の幾何学的パラメータや回転拡散係数、内部回転の遅延等の関数である。

Woessnerらは、軸対称回転橋内体分子で、橋内体の対称軸と位置の角度を分子軸の回りでさらに内部回転を行うような分子の運動に対し、(A)内部回転が120°はなれた3つの安定位置間のランダムなジヤンプ、(B)微小な内部回転拡散の2つのモデルを仮定して τ_c を理論的に導いた。

解析を行う前にデータの処理に関していくつかの仮定を行うことにある。

(1) メンケレン分子は扁平楕円体である。(2) 楕円体の回転軸はメチル基の内部回転軸と一致する。これから2つの仮定より、A, B 2つのモデルに対し Woessner 式によって導かれた関数がそのまま適用できることになる。

$$A. \tau_c = \frac{1}{4} \cdot \frac{(1-3\cos^2\Delta)^2}{6D_2} + \frac{3}{4} \cdot \frac{\sin^2 2\Delta}{D_1+5D_2+R} + \frac{3}{4} \cdot \frac{\sin^4 \Delta}{4D_1+2D_2+R} \quad (3)$$

$$B. \tau_c = \frac{1}{4} \cdot \frac{(1-3\cos^2\Delta)^2}{6D_2} + \frac{3}{4} \cdot \frac{\sin^2 2\Delta}{D_1+5D_2+D} + \frac{3}{4} \cdot \frac{\sin^4 \Delta}{4D_1+2D_2+4D} \quad (4)$$

Δ はスピン回転ベクトルと内部回転軸とのなす角, D_1, D_2 は扁平楕円体の短軸と長軸の回りの回転拡散係数, R は3つの固定位置間のジヤコビ速度の $3/2$ 倍, D は楕円体の軸に対するメチル基の回転拡散係数である。

(3) メチル基の内部回転は A, B のいずれかのモデルで記述できる。(4) Δ と γ_{ij} はメンケレンの幾何学パラメータで決定される。

スピンに着目した場合すべての可能なスピン対を考慮に入れ、それぞれに対して (3) または (4) 式を適用した。

溶液中での分子間双極子緩和は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} (1/\tau)_{inter} = & (\pi^2 \hbar^2 \gamma_H^2 N \eta a / RT) \left[3\gamma_H^2 \sum_j (d_{ij}^-)^2 \right. \\ & \left. + \frac{8}{3} \sum_k I_k (I_k+1) \gamma_k^2 (d_{ik}^-)^2 \right] \quad (5) \end{aligned}$$

N : cm^3 あたりの分子数, a : 溶質分子の半径, η : 溶液粘度, k : 異種スピンを表わすカイフックス, d : 最近接距離。

無限希釈ではオ-項は消えるが溶媒からの寄与オ=項はそのまま残る。したがって希釈液によって $(T_1)_{intra}$ を正確に求めるには溶媒分子からの寄与をこし引かねばならぬが、本報告では (5) 式を用いてオ=項を計算し、外挿値 $(T_1)_{\infty}$ から (5) 式で $(T_1)_{intra}$ を決定した。

結果と考察

いずれの溶液でも $(1/\tau)$ と濃度の間にはきれいな直線関係が得られ無限希釈への外挿が可能であった。表 I にそれぞれの溶液で得られた外挿値 $(T_1)_{\infty}$ と (5) 式を用いて溶媒からの寄与を補正した $(T_1)_{intra}$ を示す。メチルおよびフェニルプロトンの T_1 が溶媒に顕著に依存することから、 ^{13}C の T_1 の測定値は、 CCl_4 溶液:

CH_3 , 17.0 sec; $\phi-H$, 8.4 sec; $\phi-$, 23.6 sec; CS_2 溶液: CH_3 , 2.6 sec, $\phi-H$, 12.7 sec; $\phi-$, 21.7 sec で 1H と同じ傾向で異なっており、 NOE はいずれの溶液でも等しく、 CH_3 : 2.8, $\phi-H$: 2.8, $\phi-$: 2.3 であることから 1H の T_1 の溶媒による変化は、溶媒が異なることによる緩和機構の変化 (スピン-回転相互作用の寄与) によるものでなく分子運動そのものに対する溶媒の効果であると結論できる。次にそれぞれのモデルを適用した場合の解析結果について述べることにする。

A. ランダムジャンプモデル

メタルおよびフェニルプロトンの $(T_1)_{intra}$ は (2), (3) 式を用いて D_1, D_2, R の関数として表わす。未知数が3つであるのに対し、得られる方程式は2つであるためなんらかの仮定をしないかぎり D_1, D_2, R を決定することはできない。ベンゼン、ヘキサメチルベンゼンが固態状態でも C_6 軸の周りで回転することの Andrew³⁾ によって見出されてゐるため、 $D_1 \geq D_2$ と仮定することは十分に正しいと考えられる。そこで $D_1 = D_2$ あるいは $D_1 = 2D_2$ とおいて試行錯誤法で方程式を解き上記の運動パラメータを決定した。結果は表IIに示したが、 $W (= \gamma_0 \cdot R)$ はメタル基の回転速度である。表から明らかになるように D_1 (あるいは D_2) は溶媒によって大きく変化するが、 R および W/D_2 は比較的大きく溶媒に依存する。このことは分子全体の運動よりは、分子の外側につき出ているメタル基の運動の方が分子をとり囲む媒質の効果を大きく受けることを示すものである。

表中のパラメータ χ_i は、分子運動が回転拡散機構で記述できるか否かを判定するいわゆるテストの値を示すもので、次式で求めることのできる。 I_i は i 軸の周りの慣性モーメントでありメチレンに対し $I_1 = 930 \times 10^{-40}$, $I_2 = 500 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ の値を用いた。

$$\chi_i = \left(\frac{5}{18D_i} \right) \left(\frac{RT}{I_i} \right)^{1/2} \quad (6)$$

χ の値は5より大きい。Noggle⁴⁾ らの分類に従えばいずれの場合もメチレンの回転運動は拡散機構に従うと考えられる。なお Woessner⁵⁾ の理論は分子全体の運動は回転拡散に従うという仮定のもとに構成されたものである。

表IIの D_1 は Gierer, Wirtz の microviscosity モデルから求めた回転拡散係数であるが、これらの値が D_1 と D_2 の中間程度であることは興味深い。

B. 回転拡散モデル

$(T_1)_{intra}$ は (2), (4) 式を用いて D_1, D_2 および D の関数として表わす。Aの場合と同様に $D_1 = 2D_2$ を仮定した。得られた計算結果を表IIIに示す。ランダムジャンプモデルの場合と同様に、メタル基の内部回転は分子全体の運動にくらべ媒質の効果をより受けやすいことのみが異なる。分子の運動に対する媒質の効果に因り得られた結論は適用したモデルによらないことのみが異なる。表IIIに示したにもかかわらず、 $D_1 = 5D_2$ を仮定した場合にも全く同様な結果が得られた。

McClung⁵⁾, Kivelson⁶⁾ らは溶液中の分子の回転運動を分子間ポテンシャルで論ずることを試み、 K なるパラメータを導入した。 K は溶質分子に働く分子間のトルクと溶媒分子に作用する分子間の比で与えられる。分子間相互作用の異方性が強い場合 K は1に近づき、等方的な hard-sphere 型の相互作用では0に近くなるパラメータである。Jonas⁷⁾ らは分子の回転運動に対する圧力効果を K を用いて定性的に議論している。

しかしながら本報告での結果、特にメタル基の内部回転の大きな差はこのような

分子間ポテンシャルの考之では説明できないようである。CCl₄は球形に近く、C₆D₆、CS₂はそれぞれ平板および棒状に近い。したがってメツケレンとCCl₄内の分子間ポテンシャルは他の溶媒との相互作用の場合よりはより等方的であると考えられる。したがってRのより小さくなく運動に対する障ばくが低下して分子運動はより速くなるはずであるが、実験結果はこれとは一致しない。

分子運動を支配する他の因子として粘度あるいは分子をとり囲む局所的な液体構造が考えられる。表IVに溶媒の粘度 η とmicroviscosity η_{fr} を示す。メツケレンの分子運動に対する障ばくの効果は大きくはなっていないで粘度で説明できるようである。つまり粘性の高い媒体中では分子運動が低下している。特に媒体に直接さらされてくるメケル基の運動は大きな障ばくを受ける。

なお microviscosity factor f_r は次式によって求めたものである。

$$f_r = [6(\frac{r_2}{r_1}) + (1 - \frac{r_2}{r_1})^{-3}]^{-1} \quad (7)$$

r_1 は溶質分子の半径、 r_2 は溶媒分子の半径

表I. メツケレンの T_1 (25°C)

	メケル基の運動 (T_1) ₀₀ (T_1) _{intm} (Sec)		メケル基の運動 (T_1) ₀₀ (T_1) _{intm} (Sec)	
CCl ₄	6.0	6.1	19.5	20.6
C ₆ D ₆	8.4	8.6	32.0	34.5
CS ₂	9.1	9.1	39.0	37.0

表II. 回転拡散係数

(モデルA, $D_1 = D_2$)

	$D_2 (=D_1)$ $\times 10^{-10}$ sec ⁻¹	$R (= \frac{1}{2}W)$ $\times 10^{-10}$ sec ⁻¹	W/D_2	$\chi_2 (= \chi_1)$
CCl ₄	1.6	11.5	4.8	14.4
C ₆ D ₆	1.9	32.0	11.2	12.1
CS ₂	2.2	36.0	10.9	11.0

表III. 回転拡散係数と内部回転

(モデルA, $D_1 = 2D_2$)

	$D_2 (= \frac{1}{2}D_1)$ $\times 10^{-10}$ sec ⁻¹	$R (= \frac{1}{2}W)$ $\times 10^{-10}$ sec ⁻¹	W/D_2	χ_2	χ_1	D_r $\times 10^{-10}$ sec ⁻¹
CCl ₄	1.5	6.6	2.9	15.4	6.4	2.4
C ₆ D ₆	1.8	31	11.5	12.9	5.3	3.4
CS ₂	2.1	35	11.1	11.8	4.8	5.0

1) D. E. Woessner et al

J. Chem. Phys. 50, 719 (1968)

2) "Table of Interatomic Distances and configurations in Molecules and Ions" Chem. Soc. London.

3) E. R. Andrew et al. Proc. Roy. Soc. (London). A218, 537 (1953)

4) K. T. Gillen, and J. H. Noggle

J. Chem. Phys. 53, 801 (1970)

5) R. E. D. McClung, D. Kivelson,

J. Chem. Phys. 49, 3380 (1969)

6) D. Kivelson et al

J. Chem. Phys. 52, 1810 (1970)

7) T. E. Bull and J. Jonas

J. Chem. Phys. 52, 4553 (1970)

表IV. 回転拡散係数と内部回転

(モデルB, $D_1 = 2D_2$)

	$D_2 (= \frac{1}{2}D_1)$ $\times 10^{-10}$ sec ⁻¹	D $\times 10^{-10}$ sec ⁻¹	D_1/D_2	χ_1	χ_2	η (c-p)	η_{fr} (c-p)
CCl ₄	1.3	11	8.5	7.4	17.8	0.90	0.465
C ₆ D ₆	1.7	25	14.7	5.6	13.6	0.60	0.113
CS ₂	1.8	28	15.6	5.6	13.9	0.36	0.08

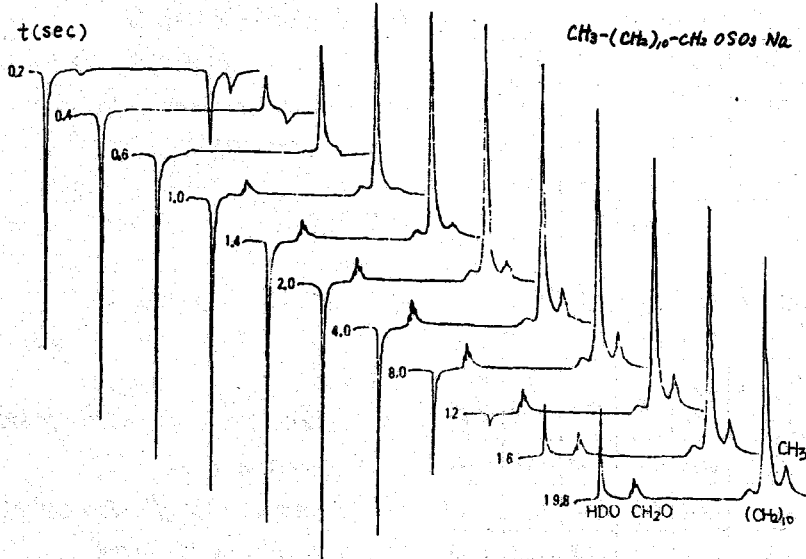
(花王石鹼) 本間 意富 松本 忠雄 过井 薫
 (日本電子) 〇大内 宗城 外山 紘

<序>

界面活性剤は、水溶液中でミセル形成という興味ある現象を示す。従来より NMR による界面活性剤溶液の研究は、主に、CW-NMR 法での化学シフトや、saturation 法でのスピナー格子緩和時間 (T_1) による研究が、報告されている¹⁾。しかし、これらの方法では、溶媒である水や、かなり高い濃度における界面活性剤の検討に限られているようである。今回、代表的な界面活性剤である sodium dodecyl sulfate ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$, 以下 SDS と略す) の臨界ミセル形成濃度 (以下、CMC と略す、重水中における SDS の CMC ≈ 0.2 wt%) 近傍のいくつかの濃度での、アルキル基の各プロトンのスピナー格子緩和時間 (T_1) を測定し、ミセル形成に伴う分子運動の変化に関し若干の情報を得た。また、少量加えたベンゼンの T_1 の SDS 濃度依存性を測定し、その運動性についても検討した。

<実験>

試料として、SDS 単一と、SDS + 0.23 wt% ベンゼン (メルク社, スペクトル用試薬) を使用した。一般に、プロトンの緩和を支配している溶媒-溶質分子間の双極子相互作用の寄与を少なくするため、重水 (メルク社製) 溶液を、使用した。不純物としての常磁性イオンの影響を、一定にするため、それぞれ同一の重水を用いた。各種 SDS の濃度の溶液を、マイクロセルに封入し、パルス FT-NMR (JNM PS-100/PFT-100 型) を用い、周波数 100 MHz で測定した。



スピナー格子緩和時間 (T_1) の測定は、 $180^\circ - \tau - 90^\circ$ パルス系列を使用し、Inversion Recovery 法で行なった。即ち、パルス間隔 τ を変化させ、 90° パルス後のシグナル強度の変化量の時間間隔より、 T_1 を求めた。パルス間隔 τ とシグナル強度の関係は、図 1 に

図 1. SDS 重水溶液の種々の τ におけるシグナル強度

示す。なお、酸素の影響をなくするため、脱酸素を行なっている。

<結果と考察>

一般に、プロトンのスピナー緩和時間 (T_1) には、分子内、および分子間の双極子相互作用による寄与が支配的である。ここでは、軽水より磁気モーメントの小さい重水を使用しているので、溶媒と SDS の分子間双極子相互作用による寄与は、無視できるものとした。さらに、extreme narrowing の条件を、十分に満足していると仮定した場合、 T_1 は、次の様に表示される。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma_H^4 \hbar^2}{Y_{H-H}} \tau \quad (1)$$

ここで、 γ_H はプロトンの磁気回転比、 \hbar はプランク定数、 Y_{H-H} はプロトン間の距離、 τ は運動の自己相関時間である。

実測された T_1 に対するミセル全体の運動の寄与が、どの程度のものかを推定するために、デバイの球状分子モデルを使って、ミセル全体の運動の相関時間を求めてみよう。デバイの式によれば、相関時間 τ は、次式で表わされる。

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (2)$$

ここで、 η は溶媒の粘度、 a は分子 (又はミセル) の半径、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

今、重水の粘度 $\eta = 1.2 \text{ cP}$ 、SDS ミセルの半径 $a = 2.2 \text{ \AA}$ 、 $T = 300 \text{ K}$

を代入して、 τ を求めると、 $4 \times 10^{-8} \text{ sec}$ となる。実測の T_1 のうちも、ともとの大きくなる 1.49 wt% の時の CH_2OSO_3 の T_1 から、(1) 式を使って求めた相関時間は、 $7 \times 10^{-11} \text{ sec}$ となる。したがって、ミセル全体の運動による寄与は、無視できることがわかった。

図 2 に、SDS の重水中に於ける $1/T_1$ と濃度との関係を示す。各プロトンの $1/T_1$ は、SDS の CMC 近傍で著しく変化していることが分かる。SDS は、CMC 以上で、アルキル鎖を中心に数 10 分子会合することが知られているので、これはアルキル鎖のプロトンの環境が、CMC の前後で大きく変化するためである。但し、界面活性剤のミセルの平均寿命は、 $10^4 \sim 10^6 \text{ sec}$ と言われている²⁾、この時間は、

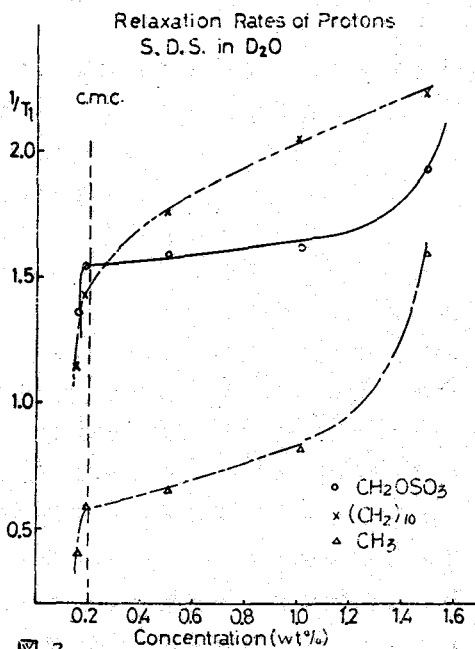


図 2.

S D S に於いて測定された T_1 よりも非常に短い為、CMC 以上で得られた T_1 は、ミセルのみに由来するのではなく共存する単分子溶解状態の SDS プロトンの T_1 を寄与してゐると考えなければならぬ。

アルキル鎖のメチレンプロトン $-(CH_2)_n-$ の $1/T_1$ は、20 個のプロトンの平均的値と考えられるので、以後は、主として、 CH_3 基と CH_2OSO_3 について検討した。

さて、 CH_3 基の T_1 は CH_2OSO_3 基の T_1 と比較して長いので、メチル基はメチレン基より自由に運動してゐるといえる。この原因はメチレンに硫酸基が、結合していることに起因するのである。これらのプロトンの $1/T_1$ の増加は、(1) 式から明らかで、それぞれのプロトンの運動が SDS の濃度とともに、束縛エネルギー、ここを示してゐる。そこで、 CH_3 基と CH_2OSO_3 のプロトンの緩和時間を直接比較するために、 $T_1^{CH_3} / T_1^{CH_2OSO_3}$ を、SDS 濃度に対してプロットすると、図 3 の様になる。同図より、ミセル形成により T_1 の比が大きく変化してゐる事がわかる。即ち、CMC 前後での CH_3 基の運動の変化は、 CH_2OSO_3 基よりも大きく変化してゐることを意味する。この原因は、ミセルを形成しても、 CH_2OSO_3 は、ミセルの外側にあるために環境の変化が小さいのに対し、 CH_3 は、ミセルの中心にあるので、環境の変化が大きいためであると思われる。次に、CMC 以上においても、 CH_3 は徐々に運動が束縛されてゐる。これは、濃度の増加に伴ってミセルの数が増すためと、ミセル内部の状態が変化するための両方の原因によるものと思われるが、現在の段階では、両者を区別できない。

一般に、ミセル内部は界面活性剤を構成する炭化水素鎖の液体の状態と考えられてゐる。同一鎖の長さを持つ n -ドデカンのメチレン基のプロトンは、 $1/T_1 = 0.5 \text{ sec}^{-1}$ で与えられてゐる¹⁾。界面活性剤のメチレン基 (CH_2) は、1.0 wt % で、 $1/T_1 = 2.0 \text{ sec}^{-1}$ であり、単分子溶解状態の SDS が溶解してゐることを考えると、さらに $1/T_1$ は大きくなる。すなわち、ミセル内部は、構成炭化水素の単分子液体状態よりもかなり分子運動が、おさえられてゐる状態にあるといえる。

さて、図 2 において、1.5 wt % で、 $1/T_1$ が顕著に変化してゐる。SDS 溶液に於いては、この近傍で各種物性値 (電導度、粘度等) に変化がみられ³⁾、ミセルの構造が変化するものと考えられる。すなわち、界面活性剤の凝集のしかたが変化し、CMC 近傍のミセル状態とは、幾分異なる状態にあることが予想されてゐる。 $1/T_1$ の変化は、その異なる

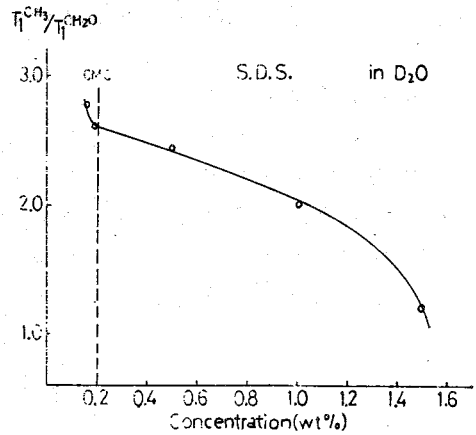


図 3. Relaxation Ratio

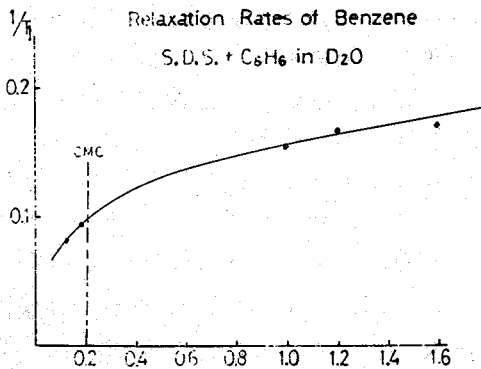


図 4. ベンゼンの $1/T_1$

状態に対応するものがある。

図4に、ベンゼンのプロトンの緩和時間(T_1)を、SDSの濃度に対して、プロットした。CMC以上であまらかに $1/T_1$ が、大きくなる。これは、ベンゼンが、ミセル内部に取り込まれたこと(可溶化されたこと)によるものと考えられる。ここで、ベンゼンを球形と仮定し、デバイモデルを使用し、(1)、(2)式より、ベンゼン周囲の粘度 η を計算すると、SDS濃度0.12 wt%の時、約1 cP、また、1.2 wt%の時、約2 cPとなる。

以上に於いて、さらに検討を加え報告する。なお、本発表に関し、御支援を賜りました城西大川面教授、田中博士に感謝します。

文献

- 1) Clifford and Pethica Trans. Faraday Soc., 60, 1483 (1964)
Clifford and Pethica *ibid.* 61, 182 (1965)
Clifford *ibid.* 61, 1276 (1965)
- 2) T. Nakagawa and K. Tori Kolloid-Z. u. Z. Polymere 194, 143 (1964)
K. K. Fox, Trans. Faraday., 67, 2802 (1971)
- 3) M. Kodama and M. Miura Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 2265 (1972)
M. Kodama, Y. Kubota and M. Miura *ibid.* 45, 2953 (1972)

現在 FT-NMR がかなり普及した中で、縦緩和時間 (T_1) を構造化学の分野に適用した例が増えつつある。筆者の研究室では溶液中の分子の構造決定に対する ^1H T_1 の測定の有用性に着目し、撰択的重水素化が ^1H T_1 に及ぼす影響 (DESERT 法と我々は呼んでいる) Deuterium Substitution Effect on Relaxation Times の略) を定量的に求めることが核酸モノマーの conformation の決定に有効であることを示した^{①②}。この方法では問題の分子のプロトンスピンの緩和 rate へのある特定のスピンの (重水素化されるべきプロトンの核スピン) からの (双極子相互作用を通じての) 寄与を取出して測定し、その値と ^1H T_1 測定により知れる T_1 とから特定のスピンの各プロトンとの距離を求める。この方法には特定プロトンの撰択的重水素化の困難さ及び FT-NMR における緩和曲線の単一指教函数からのずれに起因する T_1 値の誤差などの制約がある。何ら試料に特別な手を加えることなく緩和測定を行い、これから分子の構造を決定し得る一般的方法が開発できれば理想的である。定性的にはこういった試みは T_1 測定に Saturation 法等が用いられていた頃からあり、 γ ミカルシフトや coupling 定数の測定等と共にある程度の成果をおさめている^③。FT-NMR により ^1H T_1 がかなり精度よく (3~5%) 測定することも可能になった現在、Perturbation のない溶液中の分子についての T_1 或いは緩和曲線そのものを定量的に取扱い、構造決定に役立てることは重要である。

常磁性分子又はイオンの存在しない希薄溶液中の分子のプロトンスピンの縦緩和は主に分子内のプロトンスピン間の双極子相互作用を通じておこる。その緩和 rate は分子量 100~200 程度の分子の場合、分子の回転の相関時間 (τ_c) とプロトン間の距離の函数である (但しメチル基等の速い内部運動を持つものは今は考えない)。故に分子の構造をさえればプロトン間の距離が決まり T_1 の値を代入すればその分子に属する個々のプロトンの緩和曲線或いは " T_1 " を計算で求めることができる。CW-NMR においてシフト値と coupling 定数から NMR スペクトルを simulate し実際のスペクトルと比較することによって真のシフト値や coupling 定数を定めることができると同時に、スペクトル上から求めたシフト値や coupling 定数の確認の役割を果たしたのと同様に、 ^1H -FT-NMR においては分子構造から緩和曲線を simulate することにより溶液中の分子の構造決定に寄与し、或いは他の物理化学的手法で決定された構造に確認を与えることができるであろう。

但し、以下の緩和曲線の simulation においては coupling がある場合の取扱いは省略し、又双極子相互作用以外の緩和機構は無視し得るほど小さいと考える。又分子の部分部分による T_1 の違いは顕微的には考慮しない。以下にはこの方法によって核酸モノマー及びその誘導体の溶液中での構造決定の試みについて述べる。

〈FT-NMR における緩和曲線〉— 多スピン系における単一指教函数からのずれ

通常の FT-NMR による T_1 測定の特徴は、 $t=0$ における非撰択的 100% パルスによる (* 核磁気緩和から見た全体物質の構造と相互作用, XII)

て分子内のすべての n 個のプロトンの縦磁化を逆転してしまうことにある。この時 n 個のプロトンの縦磁化は $-I_0$ という同一の値であったとすると、 i 番目のプロトンの縦磁化の時間変化すなわち緩和曲線は次のような n 元連立微分方程式で表わされる。

$$\frac{d\langle I_i(t) \rangle}{dt} = \sum_{j=1}^n \left\{ \rho_{ji} + \rho_{ij} \right\} (I_0 - \langle I_i(t) \rangle) + \rho_j (I_0 - \langle I_i(t) \rangle) \quad i=1, 2, \dots, n \quad (1)$$

ここで $\langle I_i(t) \rangle$ は時刻 t における i 番目のプロトンの縦磁化であり、 ρ_{ii} は自己緩和と呼んでいるもので分子内プロトン間の双極子相互作用以外の緩和機構の i 番目のプロトンへの寄与であり、 ρ_{ij}, ρ_{ji} ($i \neq j$) は i 番目及び j 番目のプロトンセン間の双極子相互作用を通じての緩和 rate でありこれは分子全体の回転の相関時間 τ_c と分子内プロトン間距離 r_{ij} を使って extreme narrowing の条件下 ($\omega r_{ij}^2 \ll 1$) では次の様に簡単に表わし得る。

$$\rho_{ij} = 2\rho_{ji} = \gamma_H^4 \hbar^2 \tau_c / r_{ij}^6 \quad (2)$$

n 個のプロトンがどのプロトン対も何らかの対称操作によってお互いに重ねることができるよう位置にある場合 (例えばプロトンが正三角形、長方形、正四面体をなして位置している場合、又、シフトが一致する必要はない) には (1) の連立方程式の解はそれぞれのプロトンについて単一の指数関数になり、Semi log プロットでは直線になる。それ以外の一般の場合には n 個の指数関数の和で表わされる緩和曲線を手える。すなわち Semi log プロットにおいて直線からのずれを生じる。従って実測と理論の緩和曲線の比較は T_2 値として行うよりは緩和曲線そのもので比較した方が精度がよい。

(ほぼ) 1 つの conformer で記述できる場合 — IPCG

における緩和曲線の実測とそのシミュレーション
 先ず溶液中でもその構造がかなり固定されている例として 2',3'-isopropylidene-3,5'-cyclo guanosine (IPCG と略, Fig 1) を取上げる。即ち IPCG は base 部分と ribose 部分とが C1'-N9 以外に N3-C5 とでも共有結合で結ばれており glycoside 結合のまわりの回転がほぼ syn に近い構造に固定されていると考えられる。

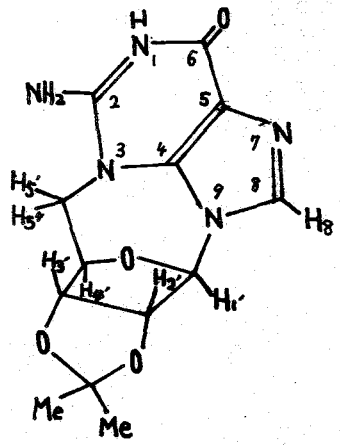


Fig. 1. IPCG

緩和曲線の実測値は IPCG (IPCG が合成) を DMSO- d_6 (CEA, $d \geq 99.8\%$) 中に 0.1M の濃度にとかしこんだ 5mm ϕ の試料管を真空ラインで充分 degass 後密封した試料を 35°C において、FT 測定用アタッチメント (PFT-100) 及び スペクトラムエンベューター (JEC-6) を装備した日本電子製 NMR 分光器 (PS-100) を用いて求めた。

一斉緩和曲線の simulation は次のようにして行った。先ず予想される IPCG の溶液中での構造を X 線回折により決定された アデノシン類似体の構造より決めた。但し ribose の conformation に関しては $J_{1-2'}$ と $J_{3'-4'}$ が実測値 0 に近くなるように

仮定した。次に Dreiding model を用いてプロトン間の距離を測定し(1)式によって計算した。この際には別に τ_{H} から得た τ_{H} の実測値 (1.7×10^{-7} sec) を代入した。但しメチル基は簡単のため平均の距離に3倍の緩和効果を持った1つのスピンの存在するとして ρ_{ij} , ρ_{ji} ($i \neq j$) を計算し、メチル基内のプロトン間の双極子相互作用は顕微鏡には計算せずそのスピンの自己緩和として扱った。メチル基の測定された緩和 rate にみあうだけの ρ_{ii} を与えておきかえた。(1)式の連立微分方程式は computer (京大大型計算機センター, FACOM 230-75) を用いて数値解析 (ルンゲ・クッタ・ギル法) で解いた。

このようにして得た IPCG のプロトン緩和曲線の実測値及びその simulation を Fig. 2 に示す。両者の一致はまずよいといえよう。このことは 1) IPCG のプロトンの緩和相はほとんど分子内のプロトンの双極子相互作用によるものであること 2) τ_{H} には τ_{H} より得た回転相関時間を用いてよいこと。を表わすとともに仮定された分子の立体構造がほぼ正しいことを示唆している。H₈ と H_{3'} とはやや実験との不一致がみられるがこれは仮定した構造が微細な点において実際の構造と異なることに由来するものと考えられる。

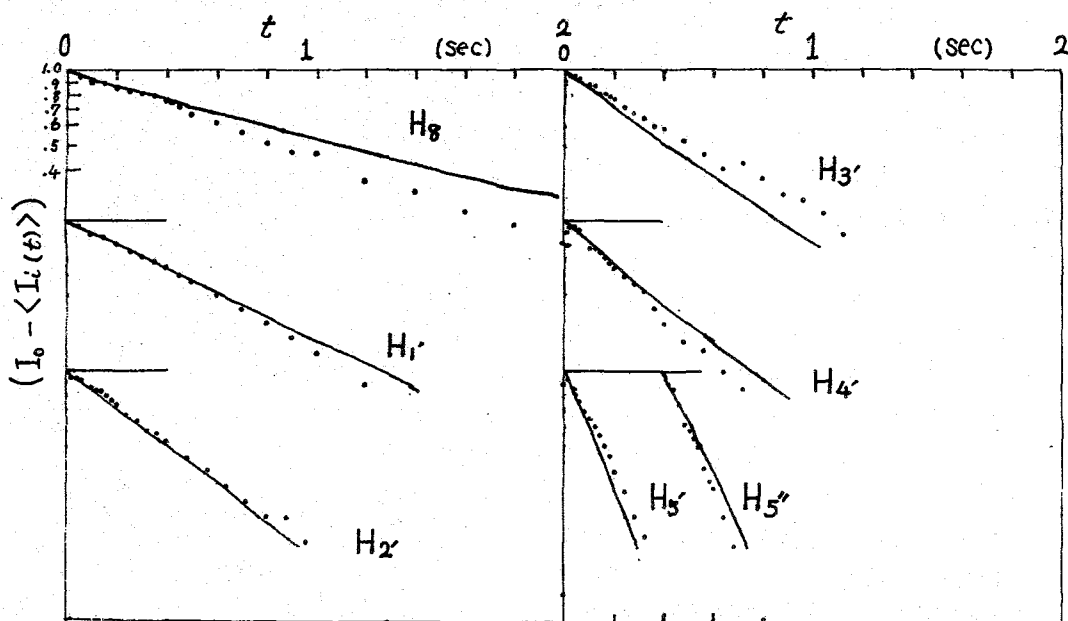


Fig. 2 IPCG の緩和曲線 — 計算値 · 実測値

(いくつかの conformer の間に平衡がある場合) — guanosine 誘導体における syn 及び anti 構造による緩和曲線の違い

重水中の 5'-GMP の 7 個のプロトンの緩和曲線に影響を与える parameter としては主に glycoside 結合のまわりの回転, ribose 部分の pucker, C_{4'}-C_{5'} のまわりの回転がある。このうち N₉-C_{1'} の glycoside 結合のまわりの回転による conformer としては通常 syn 又は anti といわれる構造が安定に存在している (Fig. 3) と考えられている。この 2 つの構造の間の平衡は核磁気 conformation の研究における重要問

題の1つである。この平衡に H_8 及び $H_{1'}$ の緩和が敏感であることは既に実験的にも示されている^④。今、すべてのプロトンの緩和曲線の計算結果を各プロトン毎に比較して示すと Fig. 4 のまうになる。但し、ribose部分の構造は 3'-endo とした。図に示すとおり H_8 , $H_{1'}$ のみならず $H_{3'}$ などにも大きな変化が現われる。又緩和曲線の傾き, "T₁" はもちろん緩和曲線の形にも若干の差異が見られる。IPCG の場合とは異なり一般の guanosine 誘導体の場合には syn, anti (或いは他の構造) の間に平衡がある。この様な場合には (1) 式の ρ_{ij} , ρ_{ji} の代わりに $\sum f_c \rho_{ij}^{(c)}$, $\sum f_c \rho_{ji}^{(c)}$ (但し c は conformer の種類, f_c はその fraction を示す) で置きかえなければならぬ。

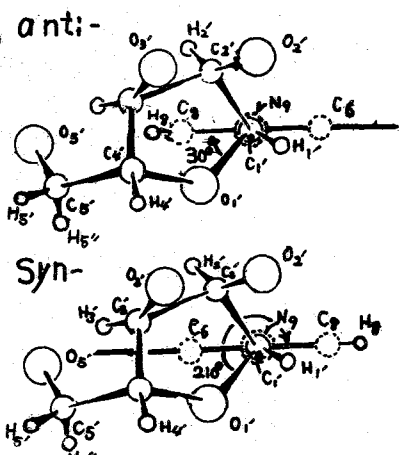


Fig. 3 syn と anti の定義
base 面に水平に ribose 側が向く

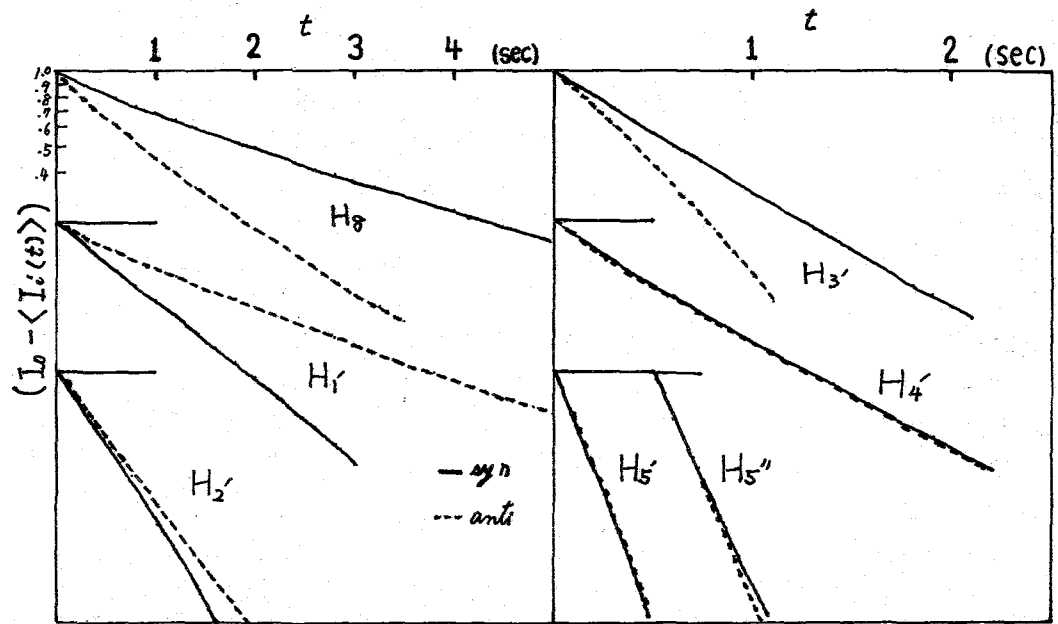


Fig. 4 guanosine 誘導体の緩和曲線の計算値。

以上の方法を発展させて、考え得るすべての構造の緩和曲線を計算し実測値と比べて構造を決める方法を一般化する為に single bond のまわりの回転角などの分子の構造を規定するすべての parameter 及び conformer の fraction を変化させて緩和曲線を計算し実測値と比較して最適な構造又はその fraction を探り出す全操作を含んだ simulation プログラムをテスト中でありこのプログラムを使った例について述べる。

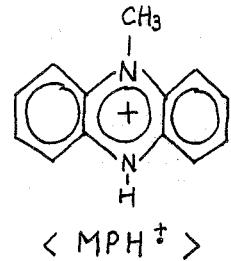
文献: ① 元 5 第 12 回 NMR 討論会予稿集 124 頁 (1973) ② Akasaka et al (Chem. Phys. Letters 21 398 (1973)) ③ Akasaka et al, 7th International Symposium on Magnetic Resonance (Bombay 1974) ④ Imoto et al Chemistry Letters, 73 ~ 74 (1974)

不対電子による緩和効果を利用した分子複合体の構造決定・核酸とラジカル色素系を例として*

(京大理) ○野坂芳雄・赤坂一之・波多野博行

パルスFT-NMRを用いることによって核磁気緩和時間の測定精度が良くなり、それぞれの核の緩和時間を議論できるようになった。特にプロトンの緩和時間の測定によって前講演でも述べられたとうり溶液中の分子構造に関する知見が得られる。しかし、分子間の相互作用を直接検出することは前述の方法ではむづかしく、相互作用をする分子の一方に常磁性分子を用いることによって可能になる。すなわち、常磁性分子を用いることは電子スピンの磁気回転比 γ が核スピンの 10^3 倍近くあるため緩和におよぼす効果が非常に大きく、他の方法に比べてずっと遠い距離($\sim 20 \text{ \AA}$)を検出できる。

そこで我々は有機フリーラジカルと反磁性分子との複合体の構造を N-Methyl phenaginium カチオンラジカル(MPH⁺)と Adenosine 5'-monophosphate (5'-AMP) の核酸色素複合体を一つの例として電子計算機によってシミュレーションすることを試みた。このラジカルは溶液中でかなり安定に存在する¹⁾が、アクリジン色素と同様に核酸と相互作用をする²⁾ことが知られており、最近 演者らの研究によって、核酸のモデル物質でAMPのポリマーである Poly adenylic acid とは π - π Complex を作る³⁾ことが示された。さらにその構造を詳しく知るためにすべての非交換性プロトン および リンの緩和時間をFT法により測定し、そのシミュレーションを行なった。



方法 今、 T_1 を測定する対象となる反磁性分子とこれと相互作用する常磁性分子からなる系を考える。不対電子スピンの影響による反磁性分子の核スピン i の緩和速度の増加は

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_i - \left(\frac{1}{T_{10}}\right)_i = \left(\frac{f}{T_{1b} + \tau_b}\right)_i \quad \text{----- (1)}$$

で表わされる。ここで、 T_1, T_{10} はラジカルを加えた場合と、加えない場合の緩和時間で、 f は観測している反磁性分子の中でラジカルとの複合体を形成しているものの割合を示し、 τ_b は複合体の寿命である。また T_{1b} は

$$\left(\frac{1}{T_{1b}}\right)_i = \frac{1}{15} \cdot S(S+1) \gamma_s^2 \gamma_i^2 \hbar^2 < \frac{1}{r^6} >_i \left(\frac{6\tau_c}{1 + \omega_i^2 \tau_c^2} + \frac{14\tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} \right) \quad \text{----- (2)}$$

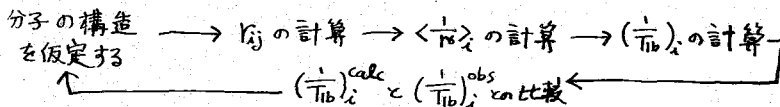
である。この式で r は観測している核 i から電子スピンまでの平均距離であるが、電子スピンの非局在化している有機フリーラジカルの場合には

$< 1/r^6 >_i = \sum_j (\rho_j / r_{ij}^6)$ でおきかえられるであろう。ここで ρ_j はラジカル分子の核 j の上にある不対電子密度であり、 r_{ij} は反磁性分子の観測核 i からラジカル核 j までの平均距離である。

*核磁気緩和から見た生体物質の構造と相互作用 XIII

ル分子の核 j までの距離である。なお、不対電子の Z 方向の広がりは一スレーターの $2P\pi$ 軌道を仮定するおぎりでは無視できることがわかった。

以上の関係を利用して、以下のようなプロセスで分子の構造を決定する。



これらの計算に必要な要件をまとめてみると

1. 式(1)の右辺で T_{ib} が T_b よりも大きいことを T_i の測定の温度変化により確かめた。
2. f を計算するために ESR の titration で AMP と MPH^+ との結合定数を決定した。 $K=70 (M^{-1})$
3. 式(2)の中で相関時間 τ_c は ^{13}C の T_1 測定などより見つけることができる。
4. 不対電子密度の分布 ρ_j は石津らによる ESR のデータに基づき分子軌道法の計算によって求めた。

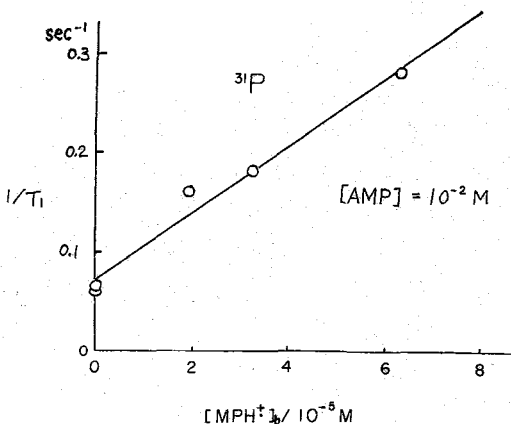
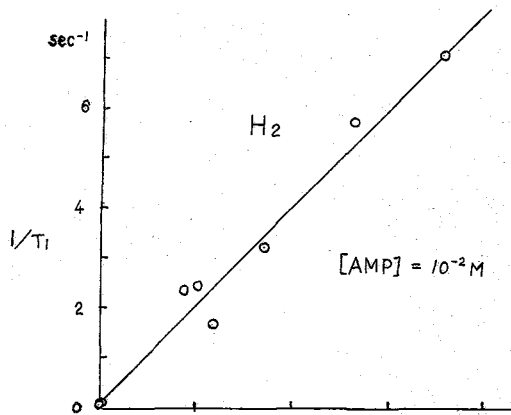
実験 AMP や MPH^+ は高濃度ではそれ自身会合してしまうので測定は AMP 10mM の D_2O 溶液について行なった。サンプルには、不純物として含まれる常磁性金属の影響をのぞくため約 1mM の EDTA を加えて pH 6.0 脱気後封管したものを用いた。MPH の濃度は可視光の吸収強度を直接測定することによって求めた。 1H と ^{31}P の T_1 測定は日本電子製パルス FT 装置を用いて行なった。

不対電子の影響がいちばん大きい AMP プロトンの H-2 と ^{31}P との緩和速度の MPH^+ の結合濃度に対する変化を右図に示す。また、この図の傾きより求めた $1/T_{ib}$ の値は

$$(1/T_{ib})_{H-2}^{obs} = 1020 \pm 250 \text{ sec}^{-1}$$

$$(1/T_{ib})_P^{obs} = 35 \pm 15 \text{ sec}^{-1}$$

である。種々の MPH^+ 結合濃度でのそれぞれの核 i の緩和速度の増加 $(f/T_{ib})_i$ は MPH^+ 結合濃度決定の誤差を相殺させるために H-2 プロトンに対する相対値として表わしその平均値 $[(f/T_{ib})_i / (f/T_{ib})_{H-2}]_{av}$ とそのバラツキ δ が、 MPH^+

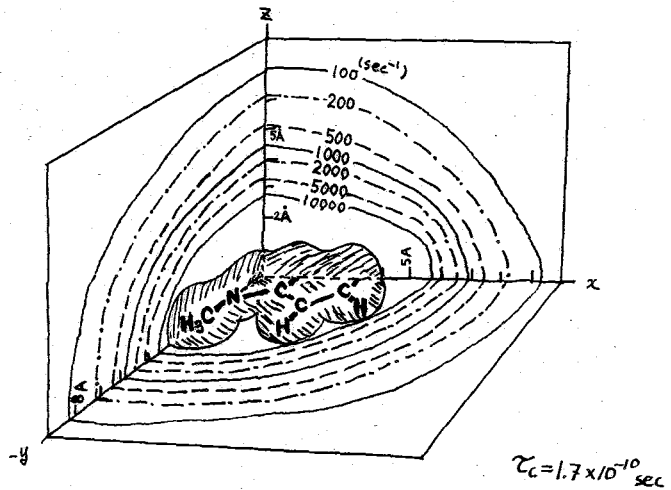


を扱えないときのAMPの緩和速度 ($1/T_{10}$) と共に表に示してある。

i	H-2	H-8	H-1'	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'	P
$1/T_{10}$ (sec^{-1})	0.055	0.427	0.328	1.023	0.986	1.030	2.978	0.071
$(1/T_{1b})_{i}^{\text{obs}} \pm \delta$	1.000	0.913 ± 0.060	0.932 ± 0.050	0.219 ± 0.200	0.128 ± 0.140	0.268 ± 0.150	0.309 ± 0.110	0.034 ± 0.025
$(1/T_{1b})_{\text{H-2}}^{\text{obs}}$								

計算 AMP分子の相関時間 τ_c は ^1H の測定から与えられるが、ここではMPH⁺との複合状態での τ_c が必要であり、これは直接には求まらない。そこで井元らによって求められたAMP分子の相関時間 (10 mM の濃度で 1.2×10^{-10} sec) をもとに、複合状態の分子の大きさを考慮して τ_c が $\tau_c = 1.1 \sim 2.2 \times 10^{-10}$ sec の間にあるものとした。

式(2)において $\tau_c = 1.7 \times 10^{-10}$ sec, $\langle 1/r_i^6 \rangle = \sum (\rho_i / r_{ij}^6)$ としたときの結合状態のプロトン緩和速度 $1/T_{1b}$ の等速度面は MPH⁺分子の中心に座標の原点をとると右の図のようになる (ここで即ち関しては $(1/T_{1b})_i$ に $(\rho_i / r_{ij}^6) \approx 6$ を掛けたものがほぼこれと等価である) この図の中央の斜線の部分は van der Waals 半径を示している。この図からある核 i の $(1/T_{1b})_i^{\text{calc}}$ は



< MPH⁺ まわりで予想される $1/T_{1b}$ の等速度面 >

その核の位置に対してかなり敏感に変化することかわかる。

分子間の構造を議論する場合のパラメーターとして次のものを選んだ。まず、各プロトン及びピリンの $1/T_{1b}$ の標準となる AMP-H-2 プロトンの MPH⁺ に対する空間的位置 (デカルト座標 (X, Y, Z) で与える) 次に AMP Base の各原子を含む面の方向を決める角度のパラメーター (θ, ϕ) と H-2 を中心として Base 面の方向を軸とする Base 面内の回転角度 (ψ) の6つのパラメーターが分子相互の配置を決定し、さらに AMP分子内回転 (ribose の pucker) は固定に考える) を決める4つのパラメーターが必要である。

実験値との比較は H-2 については $\tau_c = 1.7 \times 10^{-10}$ としたときの絶対値について最初に比較し、それ以外の核については H-2 について計算された $(1/T_{1b})_{\text{H-2}}^{\text{calc}}$ に対する相対値 $(1/T_{1b})_i^{\text{calc}} / (1/T_{1b})_{\text{H-2}}^{\text{calc}}$ について実験と比較した。 τ_c が 1.1 ~

2.2 x 10⁻¹⁰ sec と不確定なために (1/T_{1b})_{H-2}^{calc} にもすでに不確定性が現われ 差 (1/T_{1b})_{H-2}^{calc} - (1/T_{1b})_{H-2}^{obs} の許される範囲 Δ は (1/T_{1b})_{H-2}^{obs} のバラツキよりも大きく 565 (sec⁻¹) になる。H-2 以外の核については H-2 に対し相対的な値について比較するため T_c の不確定性には影響されないで

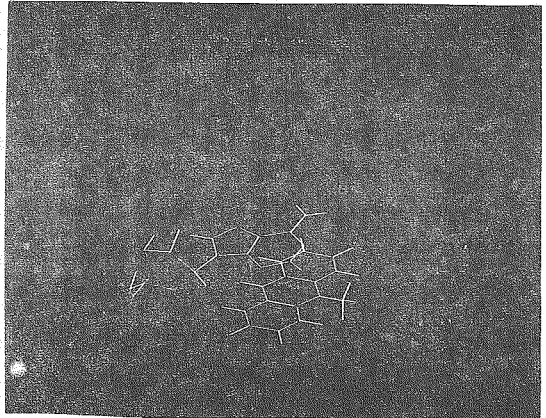
$$\left| (1/T_{1b})_i^{\text{calc}} / (1/T_{1b})_{H-2}^{\text{calc}} - (1/T_{1b})_i^{\text{obs}} / (1/T_{1b})_{H-2}^{\text{obs}} \right| < \delta \quad \text{----- (3)}$$

を満足しておればよい。

計算機ではそれぞれの分子内構造について まず初めに H-2 プロトンに付

$$\left| (1/T_{1b})_{H-2}^{\text{calc}} - (1/T_{1b})_{H-2}^{\text{obs}} \right| < \Delta$$

かどうかがチェックし、その後それぞれの核 i について (3) 式を満足するかどうかがチェックする。その他に van der Waals 半径のぶらつきがあるかどうかをチェックするが、グラフィックディスプレイ装置 (FACOM 623A) を用い分子内および分子内の構造を見ながら実験値との比較ができるようにシミュレーションプログラムを作った。このプログラムには一部パラメーターの自動検索および任意のパラメーターの入力が可能のように組まれている。



色々な構造のシミュレーションの結果 いくつかの実験値に近い複合体構造は

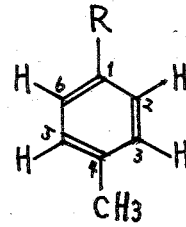
1. AMP-Base の中心と MPH⁺ の距離が 3.4~4.0 Å の向にあり
2. AMP-Base の作る面と MPH⁺ の作る面が 30° 以上の角度をなすような構造のものはない (π-π complex の形が)
3. AMP のグリコシデンック結合の回転は C₈-N₉-C₁-H₁ が同一平面に近いような構造 (主として anti) を多くとる
4. リボースの構造については主として 4 つの構造 (2'-endo, 3'-endo, 2'-exo, 3'-exo) を決定した。2'-exo type では あまり良い実験値との一致は得られなかった。

文献

- 1) Takagi, Y. et al. Chemistry Letters, 847 (1972)
- 2) Ishizu, K. et al. Biochemistry, 8, 1228 (1969)
- 3) Dearman, H.H. et al. Biochem. Biophys. Res. Commun., 57, 1125 (1974)

1. 緒言

核磁気共鳴スペクトルから取り出される物理定数としては、化学シフトとスピン結合定数および核スピンの緩和時間(T₁とT₂)がある。前二者については従来非常に多くの研究があり、分子構造との関連において多くの知見が得られている。近年のPulse-FT法の発達により、¹³C核のスピナー格子緩和時間(T_ρ)を求めることが比較的容易になり、この方面の研究が行われるようになった。おそは¹³C核のスピナー格子緩和時間(T_ρ)が有機化合物の分子構造とどのような関連をもつかわかりて知見を得るために、アルキルベンゼンのT_ρについて研究を行った。ベンゼンに置換的に大きな基を置換した場合、その分子内運動についてT_ρから何らかの知見が得られるかどうかを調べた。議論を容易にするために、p位にメチル基が入ったp-アルキルトリエン化合物を取扱った。



- I: R = CH₃
- II: R = CH₂CH₃
- III: R = CH(CH₃)₂
- IV: R = C(CH₃)₃

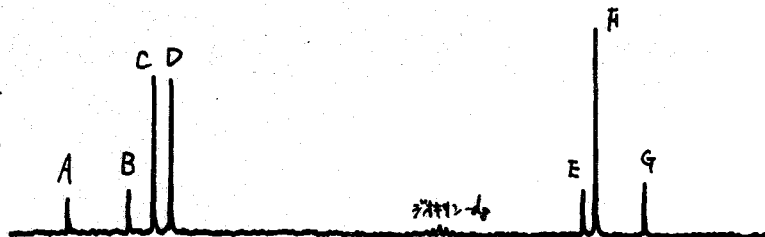
2. 実験

試料はフリー-アール-クラフト反応により合成した化合物、および市販品を蒸留して用いた。濃度は90 V%でLockシグナルとしてはジオキサン-d₆を用いた。試料は高真空系で完全に脱気し、シグミスタレガードK.K.製T_ρ測定用8mm中管に

表1. p-アルキルトリエンの¹³C NMR化学シフト (P.P.M. from TMS)

R	R基	¹³ C												
		Me ₃ C	CH ₂	CH	CH ₃	A	B	C	D	G	アロマト			
I	Me	—	—	—	22.44	136.42	136.42	130.95	130.95	22.44	—	—	—	—
II	Et	—	30.53	—	22.59	143.16	139.62	132.65	129.85	22.59	—	—	—	—
III	iPr	—	—	36.83	23.62	148.77	139.90	132.13	129.33	23.62	—	—	—	—
IV	tBu	37.13	—	—	23.50	150.99	137.47	131.90	128.15	23.50	—	—	—	—

図1. p-t-ブチルトリエンの¹³C NMRスペクトル



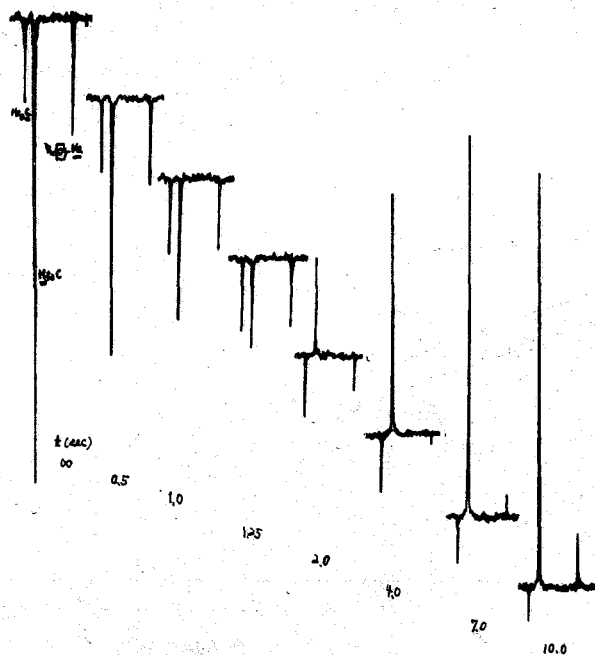
封入した。¹³C NMRスペクトルは日電リヤン NT-14 スペクトロメーター (101 MHz) を用い、ゲアリアン 620/L コンピューター (16k) を使って pulse-FIT 法で測定した。T₁の測定は 180°-90° パルス法を用い、180° パルス間隔は一番長い T₁ の 5 倍の時間をとった。積算は 4~16 回行った。log $\frac{M_{180}-M_0}{M_{180}}$ とよつプロットにおける傾きは 2~5% であった。(図 3 参照)。

3. 結果と考察

NMR スペクトルのシグナルの帰属：p-キシレン、p-エチルトルエン、p-キシレンおよび p-tert-ブチルトルエンの ¹³C NMR スペクトルのシグナルの化学シフトを表 1 にまとめた。一例として tert-ブチルトルエン (IV) のスペクトルを図 1 に掲げた。図 1 の A と B のピークはベンゼン環の 3 級炭素、C、D のピークはそれぞれ 2 位の炭素に帰属される。B のピークの化学シフトは化合物によって余り変化がないうが、A のピークはアルキル基の変化と共に規則的に大きくシフトする。このことから A のシグナルを 1 位の炭素に、B のシグナルを 4 位の炭素に帰属した。2 位および 3 位の炭素の帰属は化合物 I~IV の C および D のシグナルの化学シフトの変化から、C を 3 位の炭素、D を 2 位の炭素とした。この帰属は置換基によるベンゼン環上の電子密度の変化からの予想と一致する。アルキル鎖の炭素のピークの帰属は炭素の個数と T₁ の値から決定した。

T₁ の測定と構造との関連：T₁ を求めるために、時間 t を種々変えて測定した化

図 2. p-tert-ブチルトルエンの種々の置換基の炭素 NMR スペクトル



合物 IV のスペクトルを図 2 に示す。その log $\frac{M_{180}-M_0}{M_{180}}$ とよつプロットを図 3 に示す。このグラフから T₁ が求められる。このようにして得られた化合物 I~IV の各炭素の 31°C の T₁ の値を表 2 に示す。置換基 R が Me, Et, iPr, tBu と大きくなるに従って、各種の炭素の T₁ がだんだん小さくなること、これは分子量が大きくなるに従って分子全体の tumbling motion が遅くなることを示している。p-キシレン (I) の各炭

表2. p-アルキルトルエンの31.0°CのT₁ (sec)

R	CH ₃ (%)	アルキル基				ベンゼン環			
		CH	CH ₂	CH ₃	Me ₃ C	^t -C(1)	^t -C(4)	C-H(2)	C-H(3)
Me	12.3 (1.00)	—	—	12.3 (1.00)	—	89.1	89.1	15.1	15.1
Et	10.7 (1.00)	—	10.9 (1.07)	6.4 (0.60)	—	78.3	68.1	11.6	11.6
iPr	9.3 (1.00)	10.6 (1.14)	—	3.5 (0.38)	—	67.4	62.3	8.3	8.3
^t Bu	7.3 (1.00)	—	—	2.6 (0.35)	45.7	67.4	49.3	7.0	6.7

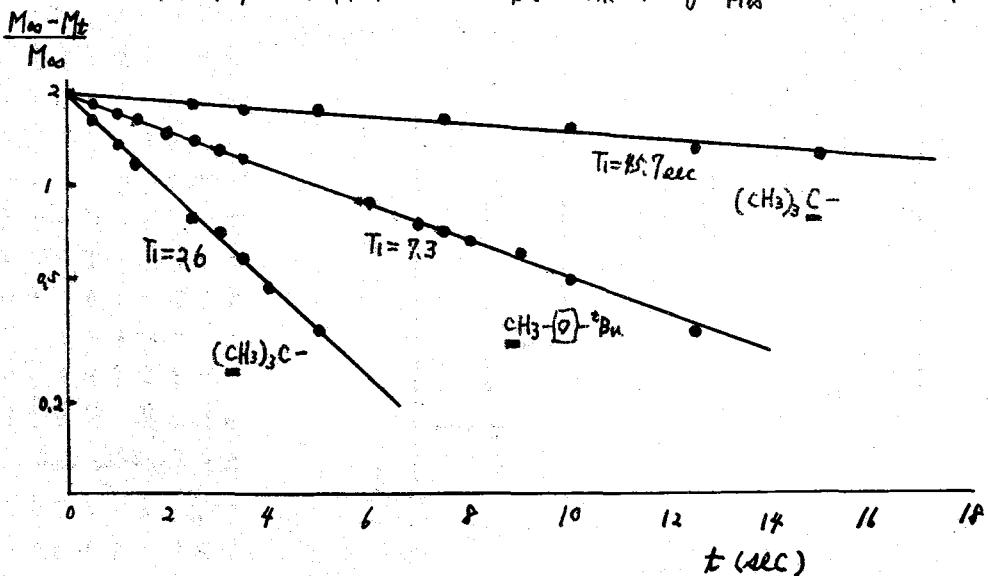
下段のカッコ内の数字は、4位のメチル基のT₁を1.00としたときの各炭素のT₁の相対比

素のT₁は Levy^{*}が求めたトルエンの値より小さい。このことは上のことから説明される。またMe基をついた3級炭素のT₁はp-キシレンとトルエン(85sec)でほぼ同じであることは興味深い。エチルトルエンとp-キシレンのベンゼン環の4位の炭素のT₁を比較してみる。その緩和のメカニズムが dipole-dipole 相互作用によるものであり、(これは式(1)で記述される)、4位のMe基の回転と、Et基またはiPr基の回転がほぼ

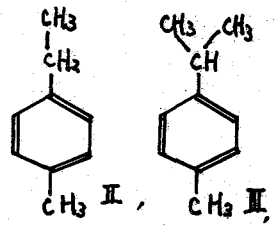
$$\frac{1}{T_1} = \frac{N \omega^2 \gamma^2 \hbar^2}{r^6} \tau_c \quad (1)$$

同じであるとするとき、それぞれ炭素に付いている水素の数(N)を考慮すると、4位のMeのT₁は、IIではCH₂のT₁の $\frac{2}{3}$ 、IIIでは $\frac{1}{3}$ 程度になるはずである。ところが実際には、これらのメチル、メチレン、メチンのT₁はほぼ同じ大きさである。このことは上述の

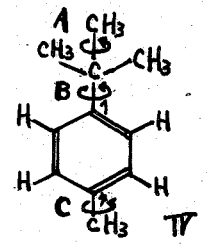
図3. p-t-Buアルキルトルエンの^tBuの炭素核の $\log \frac{M_{00}-M_t}{M_{00}}$ と t のプロット



条件が全部は満たされていゝことを示している。又、隣りの炭素に付いてゐる水素との *dipole-dipole* 相互作用を考慮に入れねばならぬであろう。*t*-ブチルトルエン(IV)には分子内回転が3種類ある。それを図のよつた A, B, C と名付ける。



IVのpara位と*t*-Bu基のMeのTiの比はIIやIIIに比べてかなり小さいことがわかる。これらの炭素のTiは小さくなつてゐるので *spin-rotation* による緩和の寄与は小さくなつており、反極子メカニズムが支配的であることが予想される。これらのMe基のα位炭素には水素がなく、β位の炭素上の水素の数は *p*-Me基に対しては2個、*t*-BuのMe基に対しては6個である。もしβ位の水素との *dipole* 相互作用が大きいから、*t*-BuのMe基のTiが *p*-Me基のTiに比べて非常に小さいことが説明される。しかしお互同志の距離が遠



いのでこの点に関しては計算などで確かめる必要がある。今一つの解釈は *t*-Buのメチル基の回転Aが回転Cよりもかなり遅いとするところである。回転が遅いと式(1)により T_1^d は小さくなるからである。これらのTiの温度変化の結果(図4)を見ると、低温領域で *t*-BuのMeのTiの方が傾きが大きい傾向が見られる。この程度の低温領域では双極子機構が支配的であり、またこれは式(2)で表わされるので、この結果はAと

$$T_c = T_c^0 e^{E_d/kT} \quad (2)$$

Cの回転が異なるといふ解釈を支持しているように考えられる。この点は今後詳細な実験や計算を行い検討する必要がある。

2位および3位の炭素のTiはすべてこの化合物では同じである(表2)。ベンゼン環上の1位と4位の3級の炭素のTiが異なつてゐることは興味深い。IVの3級炭素のTiの温度変化を図4に示す。温度を下げるると、4位の炭素のTiが *t*-Bu基の3級の炭素のTiより小さくなることに注目される。3級炭素の場合には *spin-rotation* メカニズムの寄与が高温では大きく、低温になると *dipolar* メカニズムの寄与が支配的になるので、このような現象が起つたのである。今-57.3°Cの時のTiを考慮する。もし回転BとCが同じであるとする、前述のα炭素上の水素による *dipole* メカニズムだけを考慮すると、これらの3種の炭素のTiの大きさは、次の順序になるはずである。

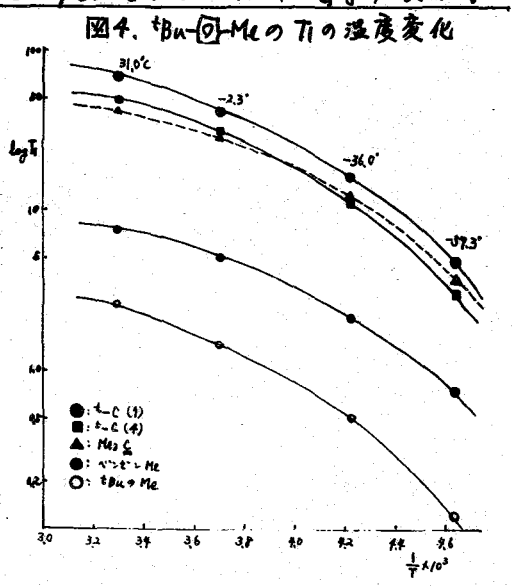
$$T_1^d(\text{Me}_3\text{C}) < T_1^d(4) < T_1^d(1)$$

る。しかし実際には

$$T_1^d(4) < T_1^d(\text{Me}_3\text{C}) < T_1^d(1)$$

である。この事実は回転BとCの速度が異なるとして説明されるかもしれない。我々はこの点について今後詳細に検討する予定である。

* G. C. Levy et al. JACS. 95, 1527 (1973)



(原基礎研・NRCC) 齊藤 肇, H.H.Mantsch, I.C.P.Smith

1. はじめに

磁気緩和現象を利用して構造化学上の諸問題に適用する試みは古くからなされて
いるものの、実験上の制約から多重酸をふくむ高分解能の実験が可能になったのは
最近のことである。一般に緩和に寄与する相互作用の分離、ひいては分子あつち分
子間の相互作用の分離が複雑で、データ解釈上複雑とされる場合が多い。したがって
測定データとして、ごまかすだけ一義的の解釈が出来るものを求めることが望ましい。
測定が最も容易で応用範囲の広い¹⁾緩和は、C-H α 双極子相互
作用のみを考慮すれば十分とすることが多い。緩和でも、スピン回転、スカラー型の寄
与を念頭におく必要がある。これに対して、ここに取り上げる²⁾緩和は、核の電
気四重極と周囲の電場こうばいとの相互作用のみを考慮すればよく、また本質的に
分子内の寄与のみで表わされるため、最も単純である。さらに、後述するように
溶存酸素の影響が一般的に全くなく、実験が容易であると同時に再現性のあるデー
タを得ることが出来る。われわれは前回のNMR討論会で生体膜への応用例³⁾につ
いて報告した伏、本報では主として有機構造化学(内部回転、立体配座、異方的内部
回転等)に関する応用例を示す。

2. 実験方法

²H NMRの実験は、Varian XL-100-15 スペクトロメータを用い、12mmφの試
料管を使用した。測定はすべてFTEモードを用い、T₁測定は180°- τ -90°パルスも
用いた。比較的T₁の長い分子に限り、D₂O試料を用いる限り換算は必要がない。
しかし、通常10回程度の換算を行った。T₁測定に際し、脱ガスは行なわな
た。

3. 結果と考察

3.1. 酸素の影響

表1に脱ガスした場合としない場合のT₁値
の比較を示した。溶存酸素の影響は全くみら
れず、実用的に τ ごまかすことで便利である。
る。

3.2. 分子内回転

²H緩和は分子のoverallの回転によって決定
されるが、分子内回転がある場合は当然その影響がみられる。overallの回転、分
子内回転の相関時間をそれぞれ τ_M , τ_i とすると、T₁は³⁾

$$1/T_1 = 3/8 (e^2qQ/h)^2 \tau_c \quad (1)$$

$$\tau_c = 0.11 \tau_M + 0.89 (\tau_M + \tau_i)^{-1} \quad (2)$$

表1. ²H緩和の脱ガスαの影響 (sec)

	Undegassed	Degassed ^a
トリエン-d ₃	5.04	5.11
アセトン-d ₆	4.74	4.78
DMSO-d ₆	0.72	0.72
ベンゼン-d ₆	1.52	1.45

^aJ.A.Glasel, JACS, 91, 4569 (1969)

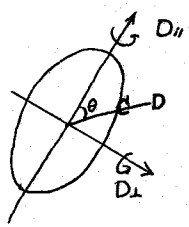
のように関係づけられる。内部回転が overall の回転にくらべて十分遅く、 $\tau_i \ll \tau_M$ の条件が成り立った場合 $\tau_c = 0.11 \tau_M$ であり、逆に $\tau_i \gg \tau_M$ の場合 $\tau_c = \tau_M$ である。したがって、内部回転がある場合とない場合と T_1 として 10 倍の差が出てくることになり、 T_1 測定から分子内の東ばく回転を取り扱うことが出来る。表 2 に C-C 単結合の内部回転と T_1 の関係を示す。II, 2 は $\tau_i \ll \tau_M$ の条件で T_1 が長い。Cl, Br で置換する (3~6), $\tau_i \gg \tau_M$ の条件に近づき、 T_1 が短くなる。Cl \rightarrow Br, Br \rightarrow Cl₂ 置換 (4, 5) がこの向の状態をよく表わしており、分子内回転の研究手段とされ得る。とわかる。

表 2. C-C 単結合の内部回転と T_1 ⁴⁾

構造式	溶媒	obs. Group	T_1 (sec)
1 CD ₃ CCl = CCl ₂	Neat	CD ₃	2.7
2 CD ₃ CCl ₃	CCl ₄	CD ₃	2.0
3 CD ₂ Cl CD ₂ Cl	Neat	CD ₂	1.3
4 CD ₂ Br CD ₂ Br	"	"	0.64
5 CH ₂ Br CDCl ₂	"	CD	0.46
6 CD ₃ CDBr CD ₂ Br	CCl ₄	CD ₃	0.62
		CD ₂	0.59
		CD	0.48

3.3. 分子の回転の異方性と立体化学

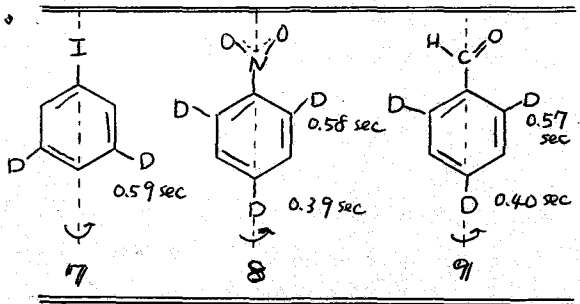
溶液中の分子の回転は一般的には等方的でなく、特にある種の対称軸のある場合は、C-D 軸と対称軸の向の角度によって T_1 の値が異なることがある。簡単なために対称な分子を考えると、対称軸に平行 (D_{||}) および垂直 (D_⊥) の二種類の拡散定数で回転を記述することが出来る。相関時間としては、平行の場合 $\tau_M = 1/6D_{||}$ 、垂直 $\tau_M = 1/6D_{\perp}$ である。この場合 (1) 式で表わされる τ_c に対しては



$$\tau_c = \frac{\frac{1}{4}(3\cos^2\theta - 1)^2}{6D_{\perp}} + \frac{3\sin^2\theta \cos^2\theta}{5D_{\perp} + D_{||}} + \frac{\frac{3}{4}\sin^4\theta}{2D_{\perp} + 4D_{||}} \quad (3)$$

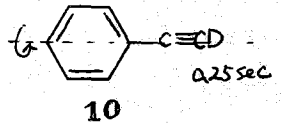
が与えられる。

C-D 軸が対称軸に平行の場合、 $\theta = 0$ であるから、 $\tau_c(\theta=0) = \frac{1}{6D_{\perp}}$ であり、C-D 軸が垂直の場合 $\tau_c(\theta=\frac{\pi}{2}) = \frac{1}{4}[\frac{1}{6D_{\perp}} + \frac{3}{2D_{\perp} + 4D_{||}}]$ となる。一般に $D_{||} \gg D_{\perp}$ と仮定してよく、 $\tau_c(\theta=0) \gg \tau_c(\theta=\frac{\pi}{2})$ の関係が得られる。したがって



(1) 式を用いると、 $T_1(\theta=0) \ll T_1(\theta=\frac{\pi}{2})$ が得られる。

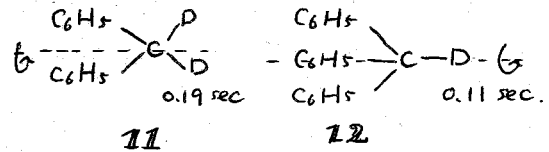
モノ置換ベンゼンの対称回転軸は、7, 8, 9 に関して上図の実線であることが明らかである。置換基の種類にかかわらず、 $\theta=0$ の para 位置の T_1 は 0.39~0.40 sec であり、ortho, meta 位置 ($\theta=\frac{\pi}{3}$) の T_1 は 0.57~0.59 sec であることも実験誤差の範囲内で一致している。また、10 のフェニルアセチレンの C-D について、7, 8, 9 と同様の結論が得られる。



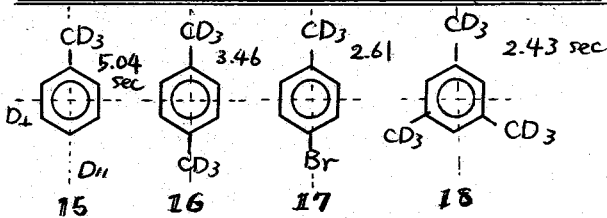
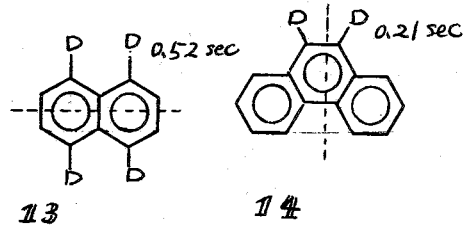
分子の回転の相関時間の分子量子依存性については、

$$\tau_c = 0.74 f \frac{3M}{fNkT} \quad (4)$$

が提唱されあり、異分子について T_1 と比較する場合は一定考慮する必要がある。
 ここで、 $f, \eta, M, \rho, N, k, T$ はそれぞれこの粘度の補正係数 ($f=1/6$),
 粘度, 分子量, 密度, アボガドロ数, ボルツマン定数, 温度である。11と12の T_1
 の比は2であり, (4)式で評価される
 分子量の違いを大きく上ま^りている。
 これは上にのべた主回転軸とC-D
 軸の向の関係が説明されるべきであ
 る。13, 14の T_1 の差異もまた同様に
 説明される。



これまでの議論においては、主として主
 回転軸 (D_{11}) とC-D結合の角度依存性と
 T_1 の関係についてがめて来た。しかし
 がら、有効に核四重極相互作用を平均化さ
 せる ($\text{long } T_1$) には副回転軸 (D_{\perp}) の寄与
 も重要である。15~16の系列の化合物にお

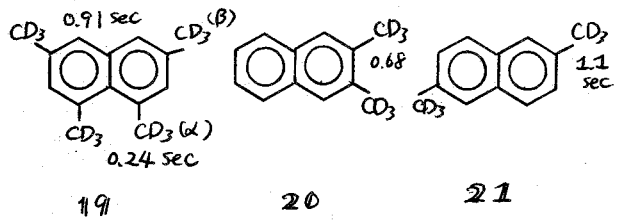


ては主回転軸に CD_3 基が一致するが
 有効な核四重極相互作用の平均化
 には垂直軸をまわりの回転 D_{\perp} が
 必要で、置換基からみて15>16>
 17>18の順に D_{\perp} の値が減少す
 るものと予想される。実際にこの
 傾向は T_1 の大きさと平行関係にあ

ることが図より明らかである。

3.4. メチル基の立体障害

19~21の置換ナフタリンの系
 列ではメチル基間の立体障害によ
 って回転が束ばくされ、 T_1 が短か
 くする例について示した。

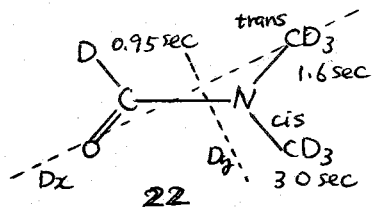


21 > 19(B) > 20 > 19(A)

の順に T_1 が短くなる。このように2つの T_1 測定によってメチル基
 同士の
 いは他の官能基との相互作用を検出することができ。

3.5. cis, trans異性体

NMRを用いた構造解析で、cis, transの決定をする必要がある場合が多い。
 スピン結合定数, NOEが従来使われた手段であるが、分子の異方的回転を
 考慮して T_1 から容易に決定できる場合がある。N,N-ジメチルホルムアミド-d7
 (22)の ^1H NMRは3種類のピークが観測され、各
 れぞれのピークの T_1 は図に示す通りである。回転の
 主軸は図のようになり、 $D_x: D_y = 30:0.6$
 である。したがってcis, transの T_1 の差と向きに
 する限り、 D_x のみを考慮すればよい。3.3で述べ



た議論をここに適用すると回転主軸に關して垂直に近い CD₃基 (cis) が、平行に近い CD₃ (trans) にくらべて長い T₁ を持つことが期待される。この帰結は Anet のプロトンの NOE にもとよりよく符合し一致する。回転主軸が容易に決定できる系、オキシン、イミン $\begin{matrix} X \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ Y \end{matrix}$ の異性体の決定にこの手法と適用することができる。

3.6. 13C 緩和との関連

これまでこのべた議論の多くは、13C 緩和についても適用する事ができる。その条件は、13C 緩和が C-H 双極子相互作用のみで記述される場合に限られるのみ、もちろんのことである。したがって、3.2 の議論は 13C 緩和がスカラー型相互作用が無視できない系であるために、先では適用できない。2H の T₁ と T₁(2H) と書き直し、(4) 式に相当する 13C 双極子相互作用は

$$1/T_1^{(13C)} = N \mu^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 r^{-6} \tau_C \quad (5)$$

である。N は C に結合するプロトンの数、r は C-H 結合の距離である。(4), (5) から τ_C を消去すると、

$$T_1^{(13C)} / T_1^{(2H)} = \left(\frac{3}{8}\right) \frac{r^6 (e^2 q Q / h)^2}{N \mu^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2} \quad (6)$$

である。sp³ 混成の場合、e²qQ/h = 170 kHz, r = 1.09 Å と (6) 式に代入し、

$$T_1^{(13C)} / T_1^{(2H)} = 19.9 / N \quad (7)$$

が得られる。(6), (7) 式を用いて、T₁(2H) から計算 (と T₁^(13C)) は 13C T₁ のうちの双極子相互作用の項 T₁^{DP}(13C) を評価するこにできる。春季年会⁵⁾でのべたように比較的大きい分子は 13C から求めた T₁ と T₁^{DP}(13C) の計算値の一致はきわめてよい。13C T₁ の測定値を T₁^{obs}(13C) とすると、T₁^{obs}(13C) / T₁^{DP}(13C) は NOE 比に一致する。(表 3)。

表 3 の最初の 3 行はスピンの回転相互作用で、CH₃Br はスカラー型相互作用

の寄与が大きいので T₁^{obs}(13C) ≠ T₁^{DP}(13C) となったものである。

(6), (7) 式のもう一つの応用は、重水素核の核三重極結合定数 e²qQ/h を 2H, 13C の T₁ から決定することである。この

方法のすぐれた点は、分子運動がいかに異方的であっても、回転主軸に対する角度依存性が C-D, C-H フラグメントとも等しいために、いかなる条件下でも適用できる点にある。液体状態の e²qQ/h の決定例については春季年会でのべたのと、ここではくり返さずしたが、C-D 結合の極性に因る見解も与えることにある。文献

表 3. 小さな分子の T₁^{obs}/T₁^{DP} と NOE

	T ₁ ^{obs} (13C) / T ₁ ^{DP} (13C)	η/η ₀ (NOE 比) ^a
CH ₃ OH	0.43	0.46
CH ₃ I	0.35	0.26
CH ₃ CN	0.29	0.27
CH ₃ Br	0.17	0.15

^a η₀ = 1.9887 (max).

1) H. Saitô, I.C.P. Smith, and H.H. Mantsh, "Progress in Nuclear Magnetic Resonance" Pergamon Press, in press, (2) H. Saitô, S. Schreier-Muccilo and I.C.P. Smith, FEBS Lett., 32, 281 (1973), (3) M.D. Zeidler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 659 (1965), (4) H.H. Mantsh, H. Saitô and I.C.P. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 96, 256 (1974), (5) 斎藤 H.H. Mantsh, I.C.P. Smith, 中 30 回春季年会講演要旨集; J. Amer. Chem. Soc., 95, 8453 (1973)