

# 第14回 NMR討論会

## 講演要旨集

1975年10月16日(木)・17日(金)

福岡市電気ビル

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 14 回 N M R 討 論 会

共 催 日本化学会, 日本分析化学会  
日本薬学会, 日本農芸化学会

日 時 10月16日(木), 17日(金)  
会 場 電気ビル(福岡市中央区渡辺通2-1-82)

## 特別講演

10月16日(13:00~14:00)

相関NMR分光法 (東大理) 荒田 洋治

10月17日(13:00~14:00)

生体物質の構造と機能の研究におけるNMR (阪大蛋白研) 京極 好正

## A. 会 場

10月16日 午前(9:00~11:55)

1A01  $^{13}\text{C}$ 化学シフトと電子密度-ピロール, フラン, チオフェンの誘導体  
(日立那珂・京大工・阪市大理) ○宮島 剛, 藤枝 邦美, 長村 吉洋,  
西本 吉助

1A02 Finite Perturbation 法による炭化水素の  $^{13}\text{C}$ 化学シフト  
(東工大工) 近藤 正広, ○安藤 勲, 中条利一郎, 西岡 篤夫

1A03 アニリン誘導体の  $^{13}\text{C}$ -NMR  
(芝浦工大・東大工) ○永田 親清, 浜田 修, 田中 誠之

1A04  $^{13}\text{C}$ -NMR化学シフトによるフェニルシクロプロパンの共鳴効果の検討  
(和歌山大教育) ○中西 和郎, 池田 芳次

1A05 1-X-3,5-Y<sub>2</sub>-置換ベンゼンの  $^{13}\text{C}$ -NMRシフトに及ぼす置換基効果  
(九大理・阪大産研) 都野 雄甫, 藤尾 瑞枝, 三島 正章, ○高井 嘉雄

1A06 強酸中における置換アセトフェノンの  $^{13}\text{C}$ 化学シフト  
(九大理) ○三島 正章, 都野 雄甫

1A07 ベンゼンのD置換体における  $J_{\text{D-H}}$ および  $^{13}\text{C}$ の化学シフトの測定  
(九産大工) 久保 清隆, 原 政光, 土生 達朗, 添嶋 康広,  
米光 直志, ○羽里源二郎

10月16日 午後(14:15~17:35)

1A08 酸塩基二成分系のNMR(その11)トリフルオル酢酸の  $^{13}\text{C}$ シフトと結合定数の  
の濃度依存性

(東北大非水研・日立那珂) ○藤原 英明, 池上 恒男, 藤枝 邦美

- 1A09 高圧, 高分解能NMR—ビフェニルのNMRスペクトルに対する圧力効果  
(神戸大理)○山田 博昭, 宮田 是則, 衣笠 俊男
- 1A10 ヘテラーp—カルボファン(11)ポリオキサ[n]パラシクロファン類の<sup>1</sup>H,  
<sup>13</sup>C—NMR—環電流効果, シフト試薬  
(東大理)○坂本 和彦, 大木 道則
- 1A11 NMRによるヒノキチオール溶媒効果の研究  
(東大理)藤原 鎮男, ○陳 栄作
- 1A12 <sup>13</sup>C—NMRによるpentalenolactone (PA132)の構造解析  
(理研・東大応微研)○鶴沢 洵, 竹内 節男, 瀬戸 治男
- 1A13 アミドのNMR(第1報)第二級アミドのシーストランス異性と<sup>13</sup>C—NMRスペ  
クトル  
(東工試)○中西 洋志, 山本 修
- 1A14 非平衡の磁気共鳴 line shape に関する研究  
(京大工)○吉川 研一, 北川 進, 森島 積
- 1A15 ポリハロゲン化メタン中におけるジアゾ酢酸メチルの光分解反応に現われるCID  
NPスペクトル  
(東大理・日電バリアン)岩村 秀, ○今橋 勇三, 佐藤 至朗, 串田 克彦  
10月17日 午前(9:00~11:55)
- 2A01 <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F—NMRスペクトルのASIS  
(電通大・川村理研)○仁木 国雄, 高田加奈子, 中川 直哉
- 2A02 “Solvaton”モデルを用いた数種の極性分子の<sup>13</sup>C化学シフトの溶媒効果に関  
する考察  
(東工大工)○安藤 勲, 西岡 篤夫, 近藤 正広
- 2A03 SCF—X<sub>α</sub>法によるスピン結合定数の計算(第2報)  
(北見工大)○福井 洋之
- 2A04 <sup>27</sup>Al—<sup>13</sup>C スピン結合定数と化学構造  
(東工試)○山本 修, 柳沢 勝
- 2A05 β—メトキシアルキル水銀錯体のNMR定数とその量子化学的検討  
(東大生研)○斉藤 泰和, 岩柳 隆夫, 指宿 堯嗣
- 2A06 ジメチル鉛シッフ塩基錯体のNMRスペクトルの溶媒効果  
(阪大工)○真嶋 哲朗, 川崎 吉包, 大河原六郎
- 2A07 パルスNMRによるAlMe<sub>3</sub>—Al(iso PrO)<sub>3</sub>系錯体の溶液構造の研究  
(クラレ中研)○植月 正雄, 藤原 謙  
10月17日 午後(14:15~15:55)
- 2A08 π型分子のランタニドシフトにおけるCSの寄与—1:1および1:2錯体について  
(茨城大理・日立那珂)○平山 昌甫, 石田 憲雄, 藤枝 邦美

- 2A09 ランタニドプローブ法およびスピン結合定数による分子構造情報の比較検討  
(東大理)○稲垣 冬彦, 高橋 征三, 田隅 三生, 宮沢 辰雄
- 2A10 ランタニドイオンの4f電子の量子数J, L, SとNMRの誘起シフト  
(東大理)○宮沢 辰雄, 田隅 三生, 稲垣 冬彦
- 2A11 新しいシフト試薬の合成と性質  
(神奈川大工)○小池 芳雄, 高山 俊夫  
小憩後(16:10~17:50)
- 2A12 ランタニドイオンを用いたcyclic nucleotide類の構造解析  
(味の素中研)○鱒坂 勝美, 甲斐荘正恒
- 2A13 多官能性窒素複素環式化合物へのシフト試薬の応用(II)  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  と  $\text{Pr}(\text{fod})_3$  による誘起シフトの比較  
(横浜国大工・名城大薬)○名川 吉信, 広田 穰, 小野 誠, 濱田 喜樹
- 2A14  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  - Lewis塩基系の附加体形成について  
(阪大薬・近大薬)佐々木喜男, ○川木 秀子, 岡崎 雄之
- 2A15  $\text{Pr}(\text{fod})_3$  のアンチピリンに及ぼすCMR誘起シフト効果について  
(京大薬・神戸女薬大)○江崎俊之, 杉浦真喜子

## B. 会場

10月16日 午前(9:00~11:55)

- 1B01 ジクロロエチレンにおける磁気緩和と分子回転  
(九大薬)○田中 彬嗣, 金沢 洋子
- 1B02 溶液中での芳香族化合物の回転緩和時間( $\tau_r$ )(1)蛍光発光する芳香族化合物  
(京大理・京大工)○遠藤 一央, 山本 雅英, 西島 安則
- 1B03 パルス磁場勾配・フーリエ変換法によるテトラアルキルアンモニウム塩水溶液の自己拡散定数の測定  
(日本電子)○木田 惇, 竹内 誠
- 1B04  $T_{1\rho}$ 法による $T_2$ 測定—適用範囲と測定上の問題点  
(日本電子)○大内 宗城, 藤戸 輝昭, 今成 司, 百名 一男, 荒川 光明
- 1B05 Use of Quadrature Phase - Sensitive Detection in FT NMR  
(Nicolet Tech. Corp.・タケダ理研)○LeRoy F. Johnson
- 1B06 長い相関時間を有する高粘性液体のSpin-Echo Train  
(出光中研)○佐藤 和夫
- 1B07 自動ブリッジに依る高感度測定法  
(東北大非水研)熊野 勝文, ○池上 恒男

10月16日 午後(14:15~17:35)

- 1B08  $\text{C}_{3v}$ 分子のラ旋型液晶中のNMRスペクトル  
(日立日立研)○亀澤 範正

- 1B09 液晶のNMR (第3報) 選択的に重水素化されたPAAのプロトン緩和時間  
(東工試) ○早水紀久子, 山本 修
- 1B10 液晶の核磁気緩和. VII.  $^{14}\text{N}$ の緩和時間  
(電総研) ○亀井 裕孟
- 1B11 固体 $\alpha\text{-N}_2$ のNQR線巾の計算  
(京大理) ○広川 昭二
- 1B12 一次元的磁性体 2, 2, 6, 6-tetramethyl-piperidinol-4-oxyl-1  
の0.1 K-4.26 KにおけるNMR  
(東北大非水研・東北大金研) ○熊野 勝文, 斉藤慎八郎, 佐藤 卓,  
池上 恒男, 池上 雄作
- 1B13 ニアルミ七臭化アルカリ $\text{MAI}_2\text{Br}_7$ 結晶におけるNMRとNQR  
(広島大理) ○奥田 勉, ○山田 康治, 石原 秀太, 弥宜田久男
- 1B14 多糖類の $^{13}\text{C}$ -NMR. 抗腫瘍性多糖 $\text{HA}_3$  (p-ostereatus)の構造  
(国立がんセンター研) ○斉藤 肇, 吉岡 佑子, 福岡 文子
- 1B15 選択的重水素化と $T_1$ 測定による分子内, 分子間相互作用の研究, IV. 5' -  
AMPにおける分子間“DESERT”  
(京大理) ○井元 敏明, 赤坂 一元, 波多野博行  
10月17日 午前(9:00~11:55)
- 2B01 全プロトン緩和曲線のシュミレーション. II. プリンヌクレオチド類の分子構造と  
緩和  
(京大理) ○柴田 進, 井元 敏明, 赤坂 一元, 波多野博行
- 2B02 水溶液中におけるヌクレオチド錯体の磁気緩和による研究 (I)  
(北大工) ○横野 哲朗, 下川 繁三, 相馬 純吉
- 2B03  $^{15}\text{N}$ および $^{13}\text{C}$ をエンリッチしたフラビンのNMR  
(阪大蛋白研・名大医) ○河野 敬一, 京極 好正, 八木 國夫,  
大石 誠子, 高井 彰子
- 2B04  $^{13}\text{C}$ -NMRによるアミノ酸遷移金属錯体の研究—アミノ酸官能基と遷移金属との  
相互作用(第2報)  
(京大工) ○北川 進, 吉川 研一, 森島 績
- 2B05 アミノ酸のNMR. XIII. トリプトファンの水溶液中の構造  
(東大理) ○今井 登, 石塚 英弘, 藤原 鎮男
- 2B06 DNP-アミノ酸とPTH-アミノ酸のプロトンNMRスペクトル  
(京工織大工芸) ○泉 邦彦
- 2B07 Metalloenzymeと基質の相互作用の研究(その1)  
 $^{13}\text{C}$ と $^{31}\text{P}$ の緩和速度による酢酸キナーゼと基質間の距離の決定  
(東大生研・Stanford Res. Inst.) ○飯田 武揚 M. Tanabe,  
L. W. Cary, K. F. Kuhlman

10月17日 午後(14:15~15:55)

- 2B08 ポルフィリン鉄(III)錯体のNMR(第3報)<sup>1</sup>HならびにD-NMRによる axial 配位子(イミダゾール誘導体)の常磁性シフトとそのヘム蛋白質への応用  
(京大工・阪大基礎工)森島 縞, ○増田 秀樹, 犬伏 俊郎, 米沢貞次郎,  
生越 久靖, 渡辺 英一, 吉田 善一, 飯塚哲太郎
- 2B09 ポルフィリン鉄錯体のNMR(第4報)異った配位子をもつヘム錯体のNMR  
(京大工)森島 縞, ○松本 栄造, 犬伏 俊朗, 米沢貞次郎  
生越 久靖, 渡辺 英一, 吉田 善一
- 2B10 ヘム蛋白質, ヘム酵素のNMR(第11報)各種ヘム蛋白質における内部および外部配位子の常磁性シフトに及ぼす効果  
(京大工・阪大基礎工)○森島 縞, 犬伏 俊郎, 小川 諭, 根矢 三郎,  
米沢貞次郎, 飯塚哲太郎
- 2B11 <sup>13</sup>C磁気緩和によるタンパク質の分子運動, I. カイコ絹糸線内絹タンパクの分子運動  
(北大工)○下川 繁三  
小憩後(16:10~17:50)
- 2B12 NMRによる生体中の水の運動, I.  
(北大工)○下川 繁三
- 2B13 レシチン二重層 Vesicle の <sup>1</sup>H-NMR - 分子内分子間緩和機構と分子の運動  
(味の素中研・Cal. Tech.)○甲斐荘正恒, P. A. Kroon, S. I. Chan
- 2B14 架橋含水ゲルの <sup>13</sup>C-NMR  
(東レ基礎研)○横田 克行, 阿部 明, 保坂俊太郎,  
酒井 郁男, 斉藤 肇
- 2B15 水溶液中における有機化合物の会合状態と運動性に関する研究(1)  
(九大工)○松尾 拓, 辻 一誠, 弓立 浩三

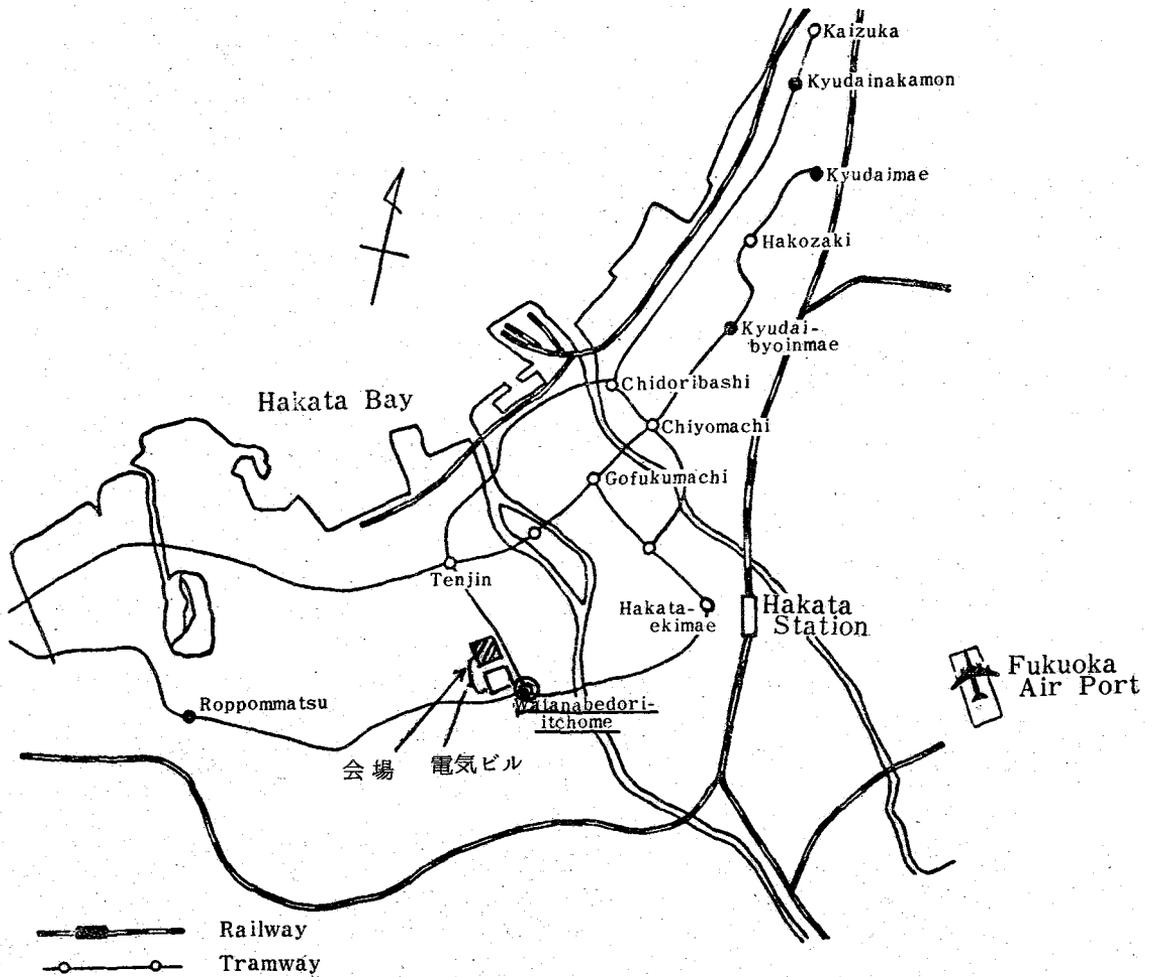
## 懇親会

10月16日(木), 18時より電気ビル地下会場で行ないます。

参加者は当日午前中迄に会費2500円を添えて御申込み下さい。

会 場

電気ビル本館 (市内電車渡辺通1丁目下車)



# C-13 化学シフトと電子密度

—— ピロール，フラン，チオフェンの誘導体

1A01

(日立那珂・京大工\*・阪市大理\*\*)

○宮島 剛， 藤枝邦英， 長村吉洋\*， 西本吉助\*\*

1. 序 ベンゼン誘導体の C-13 NMR 化学シフトは、炭素原子上の電子密度にほぼ比例することは、よく知られた事実である。電子密度は分子の反応性を議論するとき、よく用いられる量であるから、C-13 NMR 化学シフトと電子密度との直線性を他の分子についても研究することは意義があろう。

本研究では、芳香族性を示す五員環化合物として有名なピロール，フラン，チオフェンとその誘導体の C-13 NMR を測定した。また、MO 法によって電子密度を計算し、化学シフトとの関係を調べた。

S 原子を含む有機化合物は、生体内で非常に重要な役割を演じていることが判っているが、その電子状態については未だ理論的に未知の部分が多い。本研究では、チオフェン化合物における S 原子の役割を、いろいろ理論的に考察し、化学シフトとのプロットを行った結果、S 原子の d-軌道の寄与が無視できないことを見出した。d-軌道を考慮すれば、チオフェンの反応性も極く自然に説明できることもわかった。

本報では、C-13 NMR スペクトルの測定結果と、その帰属、および MO 法による電子状態の理論的考察について報告する。

## 2. NMR スペクトルの測定

日立 R-26 型 C-13 パルス FT NMR 装置を用いて、ピロール，フラン，チオフェン誘導体類の C-13 NMR 化学シフトを  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  測定により得た。試料は、すべて空中で試料管に充填した。使用した試料管は 10 mm o.d., 9 mm i.d. である。NMR 基準に、内部 TMS を採用した。

### 3. (a) NMR 化学シフトと電子密度の関係

二次摂動論から導かれた shielding parameter についての Ramsey の式を用いると、C-13 NMR 化学シフトに寄与するのは主として常磁性項  $\sigma_p^A$  であることが知られている。肩の添字 A は注目している炭素原子だけの寄与、p は paramagnetic の略である。Karplus - Pople<sup>2)</sup> によれば  $\sigma_p^A$  は

$$\sigma_p^A = -\frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2 \Delta E} \langle r^{-3} \rangle_{2p} \sum_B Q_{AB}$$

$$Q_{AB} = \frac{4}{3} \delta_{AB} (P_{x_A x_B} + P_{y_A y_B} + P_{z_A z_B}) - \frac{2}{3} (P_{y_A y_B} P_{z_A z_B} + P_{z_A z_B} P_{x_A x_B} + P_{x_A x_B} P_{y_A y_B}) \\ + \frac{2}{3} (P_{y_A z_B} P_{z_A y_B} + P_{z_A z_B} P_{x_A z_B} + P_{x_A y_B} P_{y_A x_B})$$

みやじま ごお，ふじえたく にみ，おさむらよしひろ，にしもと きちすけ

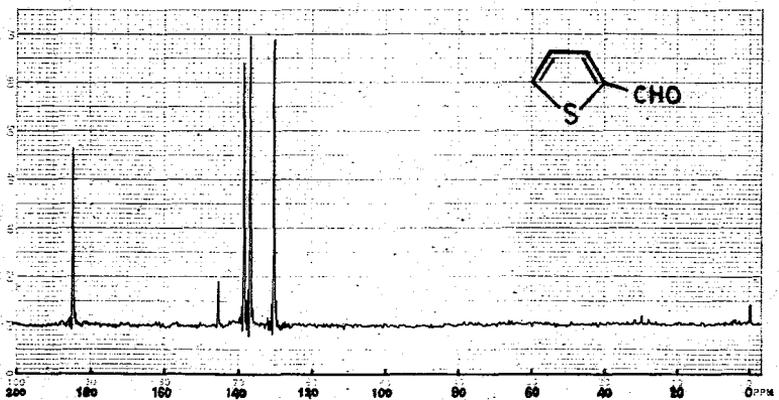
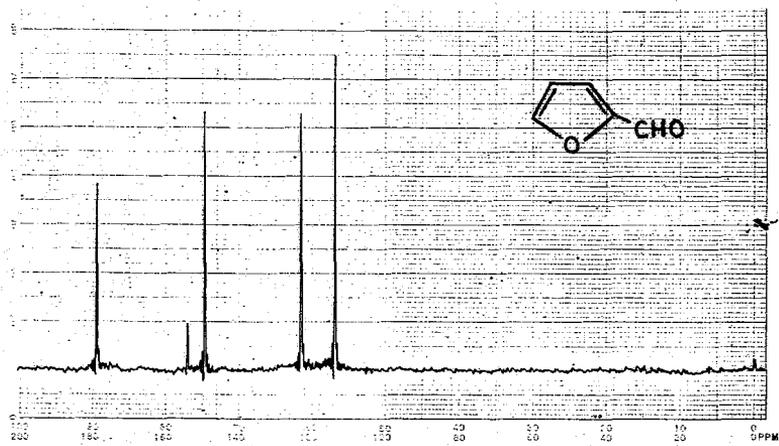
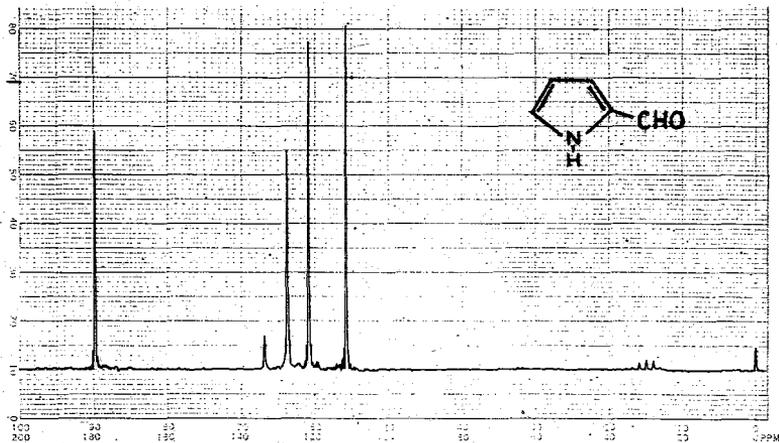


図 I ピロール, フラン, チオフェンの CHO 誘導体の  
 の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル — TMS 基準,  
 scale は 200 ppm.

で与えられる。ここで、(1) 炭素原子は  $sp^2$  混成をしている；(2) 結合次数の効果は無視する：という2つの仮定をし、 $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$  を Slater AO を用いて計算すれば、

$$\sigma_p^A = -K (1 - 0.108 \Delta Q_A)^3 \left\{ 9 - 2\Delta q^{\pi} (\Delta q_1 + \Delta q_2 + \Delta q_3) - (\Delta q_1 \Delta q_2 + \Delta q_2 \Delta q_3 + \Delta q_3 \Delta q_1) \right\}$$

$$K = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2 \Delta E} \cdot \frac{3.25^3}{216 a_0^3}$$

となる。 $\Delta q_i$  は通常小さいので、積  $\Delta q_i \Delta q_j$  を無視すると

$$\sigma_p^A = -9K (1 - 0.324 \Delta Q_A) = (\sigma_p^A)_{\Delta Q_A=0} - a \Delta Q_A \quad \dots\dots (1)$$

ただし、 $\Delta Q_A$  は炭素原子 A 上の正味荷電である。

(b). MO 計算

$\sigma$ -結合は大体2原子間に局在しているので、2中心MO法で計算した。この際、電子密度の変化による電気陰性度の変化を取り込むための  $\omega$ -technique を用いた。これによって、ヘテロ原子の inductive effect を考慮できる。 $\pi$ -系は  $\sigma$ -系に比べ結合エネルギーが小さいので、 $\pi$ -AO についての電気陰性度は  $\sigma$ -電子密度の影響を受けるが、 $\sigma$ -電子は  $\pi$ -電子の影響を受けないと仮定した。

以上の近似により、我々が提案したのが  $\sigma$ -included  $\omega$ -HMO法である。

実験化学者にとっては、なるべく簡単な数値計算で物理的内容が理解し易い理論が最も望ましい理論であろう。我々の方法は少し簡単すぎるきらいはあるが、inductive effect, mesomeric effect を半定量的に理解するのに便利方法であると考えている。S, Cl, Br の d-AO's についてのパラメーターは、原子エネルギー準位のデータ<sup>2)</sup>から評価した。

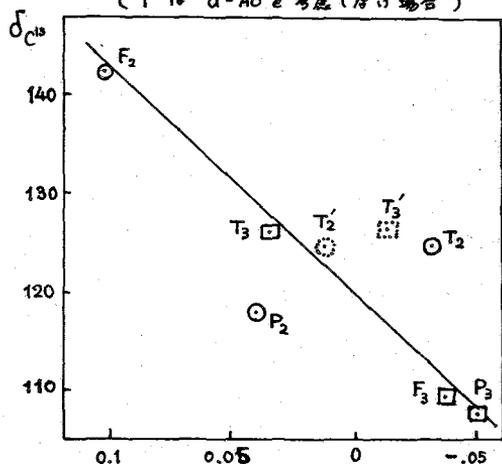
4. (a). 電子密度に対する C-13 NMR 化学シフトのプロット

今回新たに測定した試料の化学シフトおよびスペクトルの帰属をまとめると、表1. のようになる。表1. には  $\sigma$ -included  $\omega$ -HMO法で計算した正味荷電もあわせて集録した。図I. には例としてピロール、フラン、チオフェンの -CHO 誘導体の NMR スペクトルを示した。

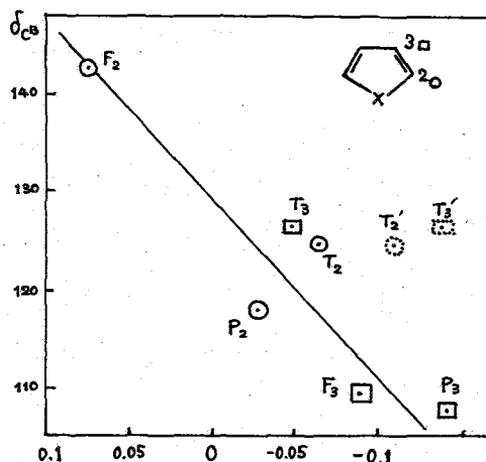
式(1)より化学シフトは、正味荷電  $\Delta Q_A$  と直線関係に存することが期待される。ピロール、フラン、チオフェンについて CNDO/2 法で計算した結果を化学シフトに対してプロットすると図II-a のようになる。図II-b に  $\sigma$ -included  $\omega$ -HMO 法で計算した電子密度をプロットした。この図からわかるように、S の d-AO を無視すると、直線関係から大きくずれる。特に注目すべきことは d-AO を無視すると  $\alpha$  位と  $\beta$  位の電子密度が実験値と逆の順序に存することである。また、CNDO/2 法の結果は、チオフェンの  $C_2$  と  $C_3$  での電子密度の差が大きくなりすぎている。チオフェン誘導体について同じ計算をすると、プロットはバラバラになってしまい、直線関係が得られない。これは CNDO/2 法では、d-AO

図 II c1ccoc1 (F), c1cc[nH]1 (P), c1ccsc1 (T) の C-13 NMR 化学シフトと

(a) CNDO/2 法による電子密度  
(T' は d-AO を考慮しない場合)



(b)  $\sigma$ -included  $\omega$ -HMO による電子密度



の寄与を過大評価している結果である。ピロール、フラン、チオフェンの誘導体についても、 $\sigma$ -included  $\omega$ -HMO の結果はほぼ直線に落ちる。

(b). チオフェンの HOMO, LUMO に対する  $d^\pi$  AO の寄与

我々の研究からチオフェンでの mesomeric effect は  $d^\pi$ -AO を無視しては語れないことがわかった。分子の反応性と大きさがかわり合っても HOMO, LUMO についても同様のことと言える。  $d^\pi$ -AO を無視すると  $C_2$  と  $C_3$  の反応性は同じ位になるが、  $d^\pi$ -AO を考慮すると  $C_2$  の反応性がずと大きくなる。実験結果はまさにその通りで、  $d^\pi$ -AO は無視できないことを物語っている。

表 1. フラン、ピロール、チオフェン誘導体の C-13 化学シフトと  $\sigma$ -included  $\omega$ -HMO 法による net charge: ( ) 内

	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	その他
<chem>Cc1cc[nH]1</chem>	134.0 (0.0100)	111.8 (-0.0778)	121.8 (-0.1300)	127.8 (0.013)	C=O 179.8
<chem>Cc1ccoc1</chem>	155.8 (0.1070)	114.6 (-0.0730)	126.2 (-0.0879)	151.6 (0.0839)	
<chem>Cc1cc(OC)s1</chem>	163.0 (0.2531)	80.4 (-0.1222)	112.2 (-0.0918)	133.6 (0.0506)	-CH <sub>3</sub> 58.6
<chem>Cc1cc(C#N)s1</chem>	127.2 (0.1047)	113.2 (-0.0476)	123.6 (-0.0851)	139.0 (0.0978)	-CN 113.2
<chem>Cc1cc(C=O)s1</chem>	148.6 (-0.0334)	138.6 (0.0226)	133.2 (-0.0432)	135.2 (-0.0316)	-CO 183.4 -CH <sub>3</sub> 14.6
<chem>Cc1cc(C=O)sc1</chem>	152.8 (-0.0345)	143.6 (0.0144)	139.0 (-0.0424)	129.0 (-0.0234)	-CO 183.6 -CH <sub>3</sub> 17.0
<chem>Cc1ccoc1</chem>	153.2 (0.1020)	110.0 (-0.0394)	122.0 (-0.0976)	148.4 (0.1091)	
<chem>Cc1ccsc1</chem>	143.7 (-0.0350)	136.7 (0.0143)	128.4 (-0.0442)	134.9 (-0.0318)	

Reference

- 1) M. Karplus & J. A. Pople  
*J. Chem. Phys.* **38**, 2803 (1963)
- 2) C. E. Moore  
"Atomic Energy Levels"  
vol. 1 and 2  
Circular of the National Bureau of Standards  
No. 467 (1949), (1952)  
Washington D.C.

量子化学的に化学シフトの起因を理解しようとする研究は Ramsey 以来多くの理論が提出されている。平均励起エネルギー近似法は計算には非常に便利だが、パラメータとしての  $\Delta E$  の値の決定法あるいはその物理的な意味づけに困難がある。Sum over state 法では励起エネルギーに関するあいまいさは除くことができるが、分子の大きさ(基底関数の次元の大きさ)にともなう系統的な誤差を含むため同一分子内の炭素の化学シフトを比較するにはよいが、異なる分子間での比較には不都合となる。Finite perturbation 法は比較的あやふやな励起状態に関する波動関数をあらかじめ必要としない点に利点がある<sup>1)</sup>。ここでは我々は半経験的分子軌道法を用いて Finite perturbation 法の計算をおこなった場合、<sup>13</sup>C化学シフトおよび異方性の値の測定値がどの程度説明できるかを分子軌道法のパラメータの観点から検討した結果を報告する。

## 〔計算方法〕

<sup>13</sup>C シャヘイテンソル  $\sigma_{\alpha\beta}$  は反磁性項  $\sigma_{\alpha\beta}^d$  と常磁性項  $\sigma_{\alpha\beta}^p$  との和で近似され、Finite perturbation 法ではそれぞれ(2)式、(3)式のように書かれる。

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^d + \sigma_{\alpha\beta}^p \quad (1)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^d = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}(0) \langle x_{\mu} | \frac{\partial_{\alpha\beta} \psi_0 \psi_A - r_{\mu\nu} r_{\alpha\beta}}{|\mathbf{r}_A|^3} | x_{\nu} \rangle \quad (2)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^p = -\frac{e\hbar}{mc} i \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left( \frac{\partial P_{\mu\nu}(H_{\alpha})}{\partial H_{\alpha}} \right)_{H=0} \langle x_{\mu} | \frac{(\mathbf{r}_A \times \nabla)_{\beta}}{|\mathbf{r}_A|^3} | x_{\nu} \rangle \quad (3)$$

ここで  $P_{\mu\nu}(H_{\alpha})$ ,  $P_{\mu\nu}(0)$  はそれぞれ磁場  $H_{\alpha}$  が  $\alpha$  方向から擾動として加わっているとき、および加わっていないときの結合次数あるいは電子密度を示す。 $P_{\mu\nu}(H_{\alpha})$  は(4)式で定義される Fock 演算子  $F_{\mu\nu}$  の SCF-MO の解から得られる。

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}(H_{\alpha}) [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu)] - i \frac{e\hbar}{2mc} \sum_{\kappa} H_{\kappa} \langle x_{\mu} | (\mathbf{r} \times \nabla)_{\lambda} | x_{\nu} \rangle \quad (4)$$

第1項、第2項は通常の Fock 演算子であり、第3項は磁場による擾動を示す。 $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  は擾動のないときのコア ハミルトニアンであり、半経験的分子軌道法ではパラメータを用いて評価される。非対角項については Pople らの評価式に  $\pi$ - $\pi$  相互作用に対する補正係数  $K_{\pi}$  を入れた(5)式で評価する。

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \frac{H_{\alpha}}{2} (\beta_A^{\mu} + \beta_B^{\nu}) S_{\mu\nu} \quad (\mu \neq \nu) \quad (5)$$

ここで  $\beta_A^{\mu}$  は A 原子の bonding parameter,  $S_{\mu\nu}$  は重なり積分を示す。対角項の評価およびその他のいくつかの近似は Pople らの INDO 法に準じてある。なお、AO としては GIAO (gauge invariant atomic orbital) を使用するのが理論的には好ましいが、ここでは半経験的分子軌道法を用いており多くの積分はパラメータで置換えられていることを考慮に入れゲージの原点は各炭素原子に置くように近似した。

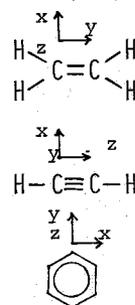
<sup>13</sup>C 化学シフトは常磁性項による寄与が支配的と考えられ、また、隣接原子からの寄与は比較的小さいと考えられるので、以下の計算では(a)から(d)までは常磁性項(

Table 1. The calculated  $^{13}\text{C}$  shielding tensors in compounds contained  $\pi$ -electrons.

$\kappa_{\pi} = 1.0$	$\sigma_{xx}$	$\sigma_{yy}$	$\sigma_{zz}$	$\bar{\sigma}$	$\delta^{(1)}$	$\Delta\sigma^{(2)}$	$\delta^{obs}$	$\Delta\sigma^{obs}$
methane	-129.1	-129.1	-129.1	-129.1		0		
ethylene	-377.4	-161.0	-124.5	-221.0	91.9	144.7	124.9	
acetylene	-221.7	-221.7	0.0	-147.8	18.7	221.7	70	
benzene	-220.5	-352.0	-137.3	-236.6	107.5	149.0	130.8	180
$\kappa_{\pi} = 0.85$								
ethylene	-406.7	-174.5	-124.6	-235.3	106.2	166.0	124.9	
acetylene	-240.3	-240.3	0.0	-160.2	31.1	240.3	70	
benzene	-240.6	-387.2	-134.8	-254.2	125.1	179.1	130.8	180

1) ppm from methane

$$2) \Delta\sigma = \sigma_{zz} - \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$$



子型のものとは比べると結合が弱いとした場合には化学シフトも異方性の値も増加し測定結果に近くなる。しかし、アセチレンに関しては常磁性項の結合軸方向の成分がゼロとなることもあって化学シフトの計算値はやはり小さすぎる。また、エチレンとベンゼンのシフト差が測定値と比べると大きすぎる点も注目される。

C. 分子軌道法のパラメータ ( $\beta_H, \beta_C, \kappa_{\pi}$ ) についての検討: 半経験的分子軌道法ではコアハミルトニアン<sup>1)</sup>の非対角項は(6)式のようにパラメータにより評価されるので任意性を比較的多く含んでいるところと考えられる。一般に、 $H_{\mu\nu}^{core}$ の値(共鳴積分)が大きくなると被占軌道の安定化がおり励起エネルギーが大きくなる。図1ではbonding parameterの値を大きくするほど常磁性項の寄与が減少することが示されており、これは平均励起エネルギー近似法あるいはSum over state法で予想される傾向と一致している。これらのパラメータの数値について、Popleの標準値では小さな分子について理論的に計算した結果に対応づけて決定されている。しかし、Wibergによると比較的大きな分子では平衡原子間距離の測定結果を再現するにはむしろ $\beta_H = -10\text{eV}$ ,  $\beta_C = -17.5\text{eV}$ が適当としている。さらに、DewarらのMINDO法によればbonding parameterに対応する値として $\beta_H = -13.595\text{eV}$ ,  $\beta_C(2s) = -19.603\text{eV}$ ,  $\beta_C(2p) = -12.309\text{eV}$ が与えられている。また、 $\kappa_{\pi}$ については $\kappa_{\pi} = 1.0$ では電子スペクトルの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の説明が不十分となるために導入されたパラメータであり、通常は $0.7 \leq \kappa_{\pi} \leq 1.0$ 程度にとられている。このようにみえてくると $^{13}\text{C}$ 化学シフトの測定結果を比較的良く再現するように選んだパラメータはそう不自然なものではないことがわかる。

d. 他のいくつかの分子についての計算結果: オレフィン分子の化学シフトの計算値を表2 (method I)に示した。プロピレンおよびブテンの $\text{C}_1$ と $\text{C}_2$ のシフト差は定量的には若干小さいが実測傾向と一致している。しかし、エチレンも基準として考えると $\text{C}_1$ の炭素が低磁場シフトすることになり実測傾向とは一致しない。その他の不一致な点として、①オレフィンの

Table 2. The calculated  $^{13}\text{C}$  chemical shifts\* in some olefins.

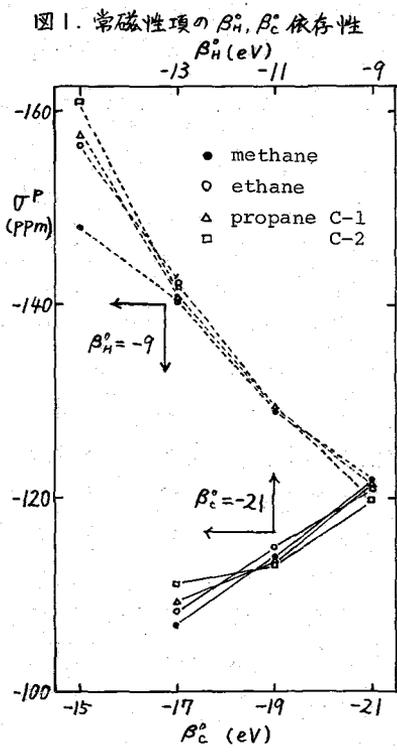
	Calculated Shift		Observed Shift	
	Method I	Method II		
ethylene	106.2	101.9	124.9	
propylene	C-1	110.4	98.7	117.1
	C-2	116.8	111.8	135.2
	C-3	9.9	11.4	20.8
1-butene	C-1	111.1	99.6	114.9
	C-2	119.3	113.7	142.3
	C-3	18.4	19.7	
	C-4	8.0	8.6	
cis-2-butene	C-1	10.6	11.9	12.7
	C-2	121.6	109.7	126.4
trans-2-butene	C-1	10.0	11.3	19.4
	C-2	121.1	109.0	127.9

\* ppm from methane

(3式) の mono-atomic の項からの寄与のみで化学シフトおよび異方性の値を評価した。(method I) e) では隣接原子からの寄与も双極子近似を用いずに(3式)から直接計算し評価した(method II)。 (3式)の積分計算にはガウス変換法を適用しておこなった。

【計算結果および考察】

a. パラフィン分子: パラフィン分子は分子の骨格を形成する  $\sigma$  電子からできており, Finite perturbation法の計算で $^{13}\text{C}$ 化学シフトの測定結果がどの程度説明できるかという目安が得られる。まず, Grant 則の  $\alpha$  および  $\beta$  効果について分子軌道法のパラメータを変えて調べた。水素原子と炭素原子の bonding parameter ( $\beta_H, \beta_C$ )をPopleの標準値 ( $\beta_H = -9\text{eV}, \beta_C = -21\text{eV}$ )から変えたときの常磁性項の寄与の依存性を図1に示した。標準値ではメタン>エタン>プロパン  $\text{C}_2$ の順で常磁性項の寄与が減少しており,  $\alpha$ 効果の突測傾向とは逆になる。 $\beta_C$ の負の値を小さくすると常磁性項の寄与が増大する。増加する割合はメタン(●印)で一番小さく, 隣りにくる炭素の数が増えるにしたがって大きくなる。 $\beta_C = -15\text{eV}$ のところでメタンとエタンとのシフト差が突測結果と同程度になる。エタンとプロパン  $\text{C}_2$ とのシフト差は若干小さくなっているが,  $\alpha$ 効果は比較的よく再現されているといえる。 $\beta$ 効果については標準値でもエタンがプロパン  $\text{C}_1$ より常磁性項の寄与が若干小さくあり, その点では $\beta$ 効果は再現されているが定量的



には大きく異なっている。 $\beta_C$ の値を小さくすると $\beta$ 効果が少し大きくなるが $\alpha$ 効果のときと比べるとときわめて小さい。 $\beta_C$ と同様に $\beta_H$ の値を小さくすると常磁性項の寄与が大きくなる。 $\beta_H$ による依存性はメタン(●印, 隣りに水素原子が4個ある)が一番大きい。したがって, 標準値のとき逆転していた $\alpha$ 効果は $\beta_H$ の値を大きくすることによっても改善できる。しかし,  $\beta_C$ と比べるとあまり有効ではない。 $\beta$ 効果に関しては $\beta_C$ と同様に殆んど依存性はない。以下の計算ではメタン, エタン, プロパン  $\text{C}_2$ のシフト差がうまく再現できる  $\beta_H = -13\text{eV}, \beta_C = -15\text{eV}$ の値を採用する。

b.  $\pi$ 電子を含む分子: ここではエチレン, アセチレン, ベンゼンについて検討した。この系では $\pi$ 電子- $\pi$ 電子の相互作用を $\sigma$ 電子との相互作用と区別するパラメータ  $K_\pi$ を導入した。表1に  $K_\pi = 1.0$  (標準値) と  $K_\pi = 0.85$ のそれぞれの場合の化学シフトおよび異方性の値の計算結果を示した。ここで化学シフトはメタンを基準にとってある。 $K_\pi = 1.0$ の場合には化学シフトおよび異方性の値の計算値は測定値と比べてかなり小さくなっている。 $K_\pi = 0.85$ の場合, すなわち,  $\pi$ 電子型の相互作用は $\sigma$ 電

炭素より $\pi$ -オレフィンの炭素の方が常磁性項の寄与が大きくなる傾向を示す。②2-ブテンのC<sub>1</sub>(メチル炭素)ではcis体とtrans体の測定結果に大きなシフト差があるが計算結果では再現されていない。

表3にはジュレンのしゃへいテンソルの計算値を示した。ここではベンゼンの等方性シフトが基準としてとられている。シフト差も異方性の値も測定結果の傾向が概して良好に再現されている。特徴的な不一致な点として、①C<sub>1</sub>の $\sigma_{11}$ と $\sigma_{22}$ との方向が入れかわっている。②C<sub>2</sub>とC<sub>5</sub>との間の異方性の値の大きな差が再現されていない。③環炭素の $\sigma_{ii}$ は常磁性項が過大に評価される傾向にある。

Table 3. The calculated <sup>13</sup>C shielding tensors<sup>1)</sup> in durene.

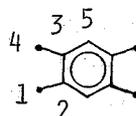
	Calculated					Observed <sup>2)</sup>				
	$\sigma$	$\sigma_{22}$	$\sigma_{33}$	$\Delta\sigma^3)$	$\bar{\sigma}^4)$	$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	$\sigma_{33}$	$\Delta\sigma^3)$	$\bar{\sigma}^4)$
C-1	102.1	109.4	126.7	20.9	112.7	98.0	105.3	126.8	25.2	110.0
C-2	-145.7	-13.5	102.4	182.0	-18.9	-101.6	-27.7	112.0	176.7	-5.8
C-5	-152.3	16.3	113.7	181.7	-7.5	-94.1	6.4	82.6	126.5	-1.7

1) ppm from liquid benzene,  $\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$

2) taken from J.S. Waugh et al. J.C.P. 59,591 (1973)

3)  $\Delta\sigma = \sigma_{33} - \frac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22})$

4)  $\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$



e.隣接原子からの寄与: 常磁性項の mono-atomic な項からの寄与だけでも<sup>13</sup>C化学シフトの特徴がかなり説明できた。しかし, Grant則の $\beta$ 効果およびオレフィン分子では不十分な点が多い。この節では隣接原子からの寄与を(3)式から評価し検討をおこなった。

Table 4. The calculated chemical shifts taking into account the contributions from the neighbouring atoms.

表4に代表的な分子についての計算結果を示した。ここで(2中心)は注目した原子を含む2

	C-1	C-2	C-3 (2-center)	total	$\delta$	obs.
methane	-129.3			-129.3		
ethane	-136.2	0.2	-0.8	-136.7	7.4	8.0
propane	-136.9	0.2	-0.1	-137.7	8.4	17.7
		0.2	-143.3	-144.3	15.0	18.2
ethylene	-230.3	3.4	-4.2	-231.1	101.8	124.9
acetylene	-157.4	8.0	-5.2	-154.6	25.3	70

中心の項による寄与の和を表わしている。パラフィンでは隣接原子からの寄与は非常に小さい。プロパンC<sub>1</sub>に関して $\beta$ 炭素からの低磁場シフトの寄与が注目されるが $\beta$ 効果を説明するにはあまりにも小さすぎる。エチレンやアセチレンでは隣接原子からの寄与は比較的大きくなる。しかし、アセチレンの場合、常磁性項を減少させる方向に寄与するのでメタンからのシフト差が小さくなりむしろ不一致の方向に向ってしまう。オレフィン分子について隣接原子からの寄与を考慮した場合の計算結果を表す(method II)に示した。常磁性項の寄与が全体として減少しアセチレンと同様にメタンからのシフト差は不一致の方向にむかうが、エチレンを基準としたシフト差の傾向はかなり改善されている。しかし、2-ブテンのC<sub>1</sub>のcisとtransとのシフト差は $\beta$ 効果と同様にやはり測定結果を再現しない。

(参考文献)

1) J.A.Pople, J.W.McIver and N.S.Ostlund, J.C.P., 49, 2960 (1968)

R.Ditchfield, D.P.Miller and J.A.Pople, J.C.P., 54, 4186 (1971)

P.D.Ellis, G.E.Maciel and J.W.McIver, Jr., J.A.C.S., 94, 4069 (1972)

1A03 (芝浦工大)・永田親清 浜田 修(東大工)田中誠之

1. はじめに

アミン類において、アミノ基の結合した炭素の $^{13}\text{C}$ -NMR化学シフトは酸溶液中では一般に高磁場シフトすること知られており<sup>1)</sup>、これはアミノ基への水素付加のためと考えられている。他方、カルボン酸のカルボキシル炭素の化学シフトは塩基溶液中においては低磁場シフトを示すが<sup>2)</sup>、このように水素の付加および脱離による化学シフトの動向はアミノ酸の水溶液中におけるpH変化による $^{13}\text{C}$ 化学シフトの挙動<sup>3)</sup>とも関連して興味ある問題である。森島<sup>4)</sup>は $\eta$ -ブチルアミン、シクロヘキシルアミンやN-環状化合物における窒素原子への水素付加による $^{13}\text{C}$ 化学シフトの変化について調べ、交互誘起効果(alternation inductive effect)がみられることおよびこれらのシフト変化は分子軌道法による電子密度の計算結果とも対応することを報告している。

我々は、これらの問題と関連して芳香族アミンについて、水素付加に対する $^{13}\text{C}$ 化学シフトの変化を調べるためアニリン誘導体についてDMSO溶液およびメタンスルホン酸溶液中における化学シフトを測定し、中性分子および水素付加したカチオンの電子状態をCNDO法で計算して化学シフトと電子密度との関係について検討した。

2. 実験

$^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルは日本電子製JNM-PS-100型分光計に同社製付属装置を使用し、プロトン照射下で25.1 MHz, CW法により室温(25°C)で測定した。S/N比の改善には付属のSB-2型アースターを使用し、4~16回の積算を行なった。測定試料はアニリンおよびそのCl, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>H, OH基のメタ置換体とパラ置換体である。溶媒はDMSOおよびメタンスルホン酸を使用し、濃度は20 mol% になるよう調製したが難溶のものは飽和溶液として測定した。外部基準としてはベンゼンを使用し、TMSからのシフト値を128.5 ppmとして換算した。

3. 結果および考察

3.1 スペクトルの帰属 メタおよびパラ置換体における環炭素の化学シフトは、それぞれ対応する一置換ベンゼンの化学シフト値からSavitsky則により帰属しうること知られている。そこで、これら置換アニリンについてもDMSO溶液中における化学シフト値を用いて加減則により決定した。また、メタンスルホン酸溶液中におけるスペクトルについても同様にして帰属した。しかし、DMSO溶液中におけるp-メトキシ体のC-2とC-3炭素およびメタンスルホン酸溶液中におけるアニリンのC-1とC-4炭素、m-メチル体のC-4とC-5炭素、m-クロル体のC-1とC-4炭素はそれぞれのシフト差が小さく(1 ppm以内)、ながたちかきよ・はまだあさむ・たなかしげゆき

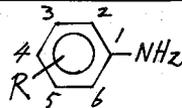
入水代わりうる可能性がある。

### 3.2 水素付加によるシフト

メタおよびパラ置換アニリンのDMSO溶液中の環炭素の化学シフトとメタンスルホン酸溶液(水素付加)のそれとのシフト差を表1に示した。アミノ基の結合している炭素(C-1)の化学シフトはアミノ基への水素付加により約20 ppmも大きく高磁場シフトし、置換基の種類およびその結合位置による差違はみられないことがわかった。

表1 置換アニリン類の水素付加によるシフト

R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
H	+19.8	-9.2	-1.2	-14.0	-1.2	-9.2
m-Cl	+20.6	-10.4	-0.9	-14.5	-0.9	-9.7
p-Cl	+20.4	-9.6	-1.2	-15.9	-1.2	-9.6
m-CH <sub>3</sub>	+19.8	-9.1	-2.9	-13.9	-1.3	-9.1
p-CH <sub>3</sub>	+20.3	-8.6	-1.2	-15.8	-1.2	-8.6
m-OCH <sub>3</sub>	+20.3	-9.8	±0.0	-13.9	-1.2	-8.6
p-OCH <sub>3</sub>	+21.1	-9.3	-0.3	-9.0	-0.3	-9.3
m-NO <sub>2</sub>	+20.2	-12.2	+0.6	-14.8	-1.7	-10.6
p-NO <sub>2</sub>	+21.5	-13.1	+1.2	-12.4	+1.2	-13.1
m-COOH	+19.5	-10.1	+2.8	-14.4	-1.5	-12.4
p-COOH	+20.0	-11.3	-0.1	-14.8	-0.1	-11.3
m-OH	+20.7	-9.6	+1.3	-13.3	-0.3	-8.9
p-OH	+19.5	-8.9	-0.8	-7.8	-0.8	-8.9

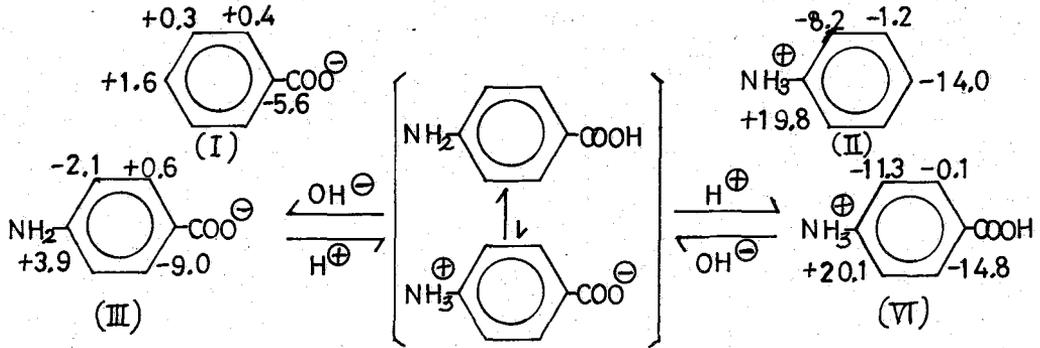


(+) 高磁場シフト (ppm)

$$\Delta \delta^{13}\text{C} = \delta_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} - \delta_{\text{DMSO}}$$

アミノ基に対してオルト位炭素(C-2, C-6)は9~13 ppm, パラ位炭素(C-4)はp-OCH<sub>3</sub>体とp-OH体を例外として13~16 ppmの低磁場シフトがみられる。メタ位炭素(C-3, C-5)の化学シフトの変化は非常に小さく、しかも低磁場シフトのほか高磁場シフトするものもみられた。また、電子吸引性のニトロ基およびカルボキシル基の置換体におけるオルト位炭素は他の置換体のそれにくらべ2~3 ppm大きく低磁場シフトしている。このように水素付加による環炭素の化学シフトに対する影響はオルト位, メタ位およびパラ位炭素でその大きさが交互に変化しており、森島らのシクロヘキシルアミンにおける水素付加の場合と比較すると、シフトの方向は逆であるか同様な交互効果を示すことがわかった。

3.3 アミノ安息香酸について アミノ酸は水溶液中で双極イオンの形で存在するとされている。そこでアミノ安息香酸の場合に、DMSO溶液中において双極イオンの形をとる可能性について、NaOH溶液およびメタンスルホン酸溶液中における化学シフトから検討した。図に示したように、アニリンの水素付加によるシフト変化(II)および安息香酸の水素脱離によるシフト変化(I)が、それぞれアミノ安息香酸のメタンスルホン酸(IV)およびNaOH溶液中(III)におけるシフト変化とほぼ対応していること、またアミノ安息香酸の水素付加によるシフト変化が他の置換アニリンのそれと比べて差違がみられないことにより、DMSO溶液中で双



極イオンの形で存在する比率は非常に小さいと考えられる。

3.4 水素付加による電子密度の変化

アミノ基への水素付加による環炭素の電子状態の変化を調べるために置換アニリンおよびそのカチオンについて、それぞれCND0法による電子密度の計算を行なった。その結果を表2に示した。表から、C-1炭素では水素付加により全電子密度は大きく増加し、オルト位およびパラ位炭素では減少し、またメタ位炭素ではその変化は非常に小さいことがわかった。これらの全電子密度の変化値は化学シフト差(表1)と非常によく対応し

表2 全電子密度およびπ電子密度差 (×10<sup>-3</sup>)

R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
H	+90 +172	-57 -73	-2 -2	-62 -108	-2 -2	-57 -73
m-CH <sub>3</sub>	+88 +168	-53 -65	-3 -13	-54 -100	-8 -3	-49 -66
p-CH <sub>3</sub>	+97 +185	-60 -77	+8 +8	-66 -119	+8 +8	-61 -77
m-OCH <sub>3</sub>	+102 +173	-52 -62	-14 -11	-68 -68	-11 -8	-42 -64
p-OCH <sub>3</sub>	+114 +195	-55 -42	-3 +3	-74 -112	-2 +1	-56 -72
m-NO <sub>2</sub>	+85 +169	-59 -59	-15 -4	-62 -101	+6 -9	-38 -66
p-NO <sub>2</sub>	+95 +182	-59 -74	+6 +12	-67 -154	+8 +11	-58 -75
m-COOH	+88 +170	-42 -72	+7 -21	-46 -94	-29 +3	-65 -57
p-COOH	+103 +186	-55 -73	+4 +9	-72 -119	+3 +9	-57 -73
m-OH	+86 +166	-56 -67	-3 -5	-57 -104	-8 -3	-50 -69
p-OH	+114 +193	-55 -72	-6 +1	-78 -110	-2 -2	-54 -72

$\Delta Q = Q_{\text{cation}} - Q_{\text{free}}$  下段, π電子密度  
(+) 増加

ており、したがってこの理論的方法が水素付加によるシフト変化を考察するのに重要な寄与をなすものと考えられる。さらに詳細に検討するために、π電子密度について調べたところ、殆んどすべての環炭素においてその変化値は全電子密度よりも大きいことがわかった(表2)。このことは、σ電子密度の変化はπ電子密度

の増加、減少とは丁度逆の関係にあることを示している。すなわち、 $\alpha$ 電子はこれら $\pi$ 共役系分子においても飽和系であるシクロヘキシルアミンにおける水素付加の場合と同様な交互誘起効果かみられる。したがって、分子全体としては $\alpha$ 電子の効果に $\pi$ 電子による共鳴効果が加わった形で現われていると考えられる。

### 3.5 シフト変化の 実測値と計算値

水素付加による環炭

素の化学シフトに対する電子的効果の寄与を推定するために、Nelson<sup>5)</sup>らが置換ベンゼンについて提案している1電子当たり182ppmの化学シフト値を使用して電子密度の変化値( $\Delta Q$ )から化学シフト差( $\Delta\delta$ )

を算出した。その結果を表3に示した。オルト位およびメタ位炭素においては実測値とよく一致することがわかった。C-1炭素およびパラ位炭素においては全体的に2~5 ppm程度小さな値かえられた。これについては、溶媒としてDMSOを使用しているためその寄与を考慮する必要があるので考えられる。そこでアニリンについて四塩化炭素溶液中の化学シフトを用いると、水素付加によるシフトはC-1で+16.3 ppm、パラ位炭素で-12.1 ppmとなり計算結果と非常によく一致することがわかった。しかし、他の置換アニリンについては四塩化炭素溶液中の化学シフト値かえられなかったため確かめることができなかった。また、電子的効果の他に、アミノ基への水素付加により陽電荷が存在するため、空間を通しての電場効果も近隣炭素の化学シフトに影響を与えると考えられ、これについても考慮する必要がある。

文献 1) W. J. Horsley, H. Sternlicht, J. Am. Chem. Soc., 90, 3738 (1968).

2) R. Hagen, J. D. Roberts, *ibid.*, 91, 4508 (1969).

3) H. Saito, I. C. P. Smith, Arch. Biochem. Biophys., 158, 154 (1973).

4) I. Morishima et al, J. Am. Chem. Soc., 95, 165 (1973).

5) G. L. Nelson et al, *ibid.*, 94, 3089 (1972).

表3 全電子密度の差から計算したシフト

R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
H	+16.4	-10.4	-0.4	-11.3	-0.4	-10.4
m-CH <sub>3</sub>	+16.0	-9.6	-0.5	-9.8	-1.5	-8.9
p-CH <sub>3</sub>	+17.7	-10.9	+1.5	-12.0	+1.5	-10.9
m-OCH <sub>3</sub>	+18.6	-9.5	-2.5	-12.4	-2.0	-7.6
p-OCH <sub>3</sub>	+20.7	-10.0	-0.5	-13.5	-0.4	-10.2
m-NO <sub>2</sub>	+15.5	-10.7	-2.7	-11.3	+1.1	-6.9
p-NO <sub>2</sub>	+17.3	-10.7	+1.1	-12.2	+1.5	-10.6
m-COOH	+16.0	-7.6	+1.3	-8.4	-5.3	-11.8
p-COOH	+18.7	-10.0	+0.7	-13.1	+0.5	-10.4
m-OH	+15.7	-10.2	-0.5	-10.4	-1.5	-9.1
p-OH	+20.7	-10.0	-1.1	-14.2	-0.4	-9.8

182ppm/e

(+)高磁場シフト(ppm)

表4 アニリンの化学シフト(ppm)

溶媒	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4
DMSO	-21.9	+13.7	-1.5	+11.9
CCl <sub>4</sub>	-18.0	+13.3	-0.9	+9.8

ベンゼン基準 (+)高磁場

炭素<sup>13</sup>NMR化学シフトによるεニルシクロプロパンの共鳴効果の検討

1A04

和歌山大・教育

○中面和郎・池田芳次

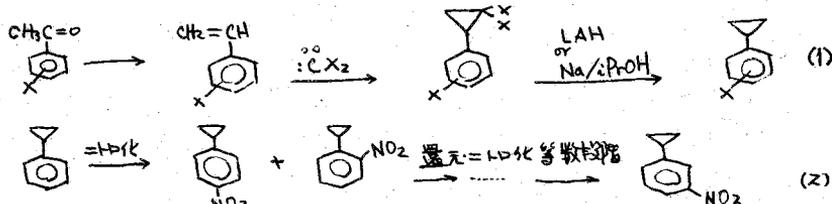
1 序

シクロプロパンは、特異な構造と化学的性質をもつ化合物として、実験的にも理論的にもたいへん興味をもたれている。これは環内結合角が60°にまで縮小され、立体的に大きなひずみを受けていると共に、炭素骨格を形成する軌道のp性が増大し、隣接するπ軌道との向が共役が起こるためと考えられている。

今回我々は、εニルシクロプロパンにおけるベンゼン環と、シクロプロパン環との共役の大きさを評価するために、m-及びp-置換εニルシクロプロパン(I)における<sup>13</sup>C化学シフトの置換基の効果を検討した。検討に当たっては、トメットの式を直接適用するのではなく、m-及びp-置換α-メチルステレン(II)及び、m-及びp-置換イソプロピルベンゼン(III)を比較化合物として、それらの相対関係を論じる方法をとった。

2 実験方法

εニルシクロプロパン類の合成は、主に対応するステレン誘導体にジブロムカルベンを付加させ、続いてLAHで還元して合成した。(式(1)) トメット誘導体については、無置換のIをニトロ化して合成した。(式(2)) また比較化合物は、対応す

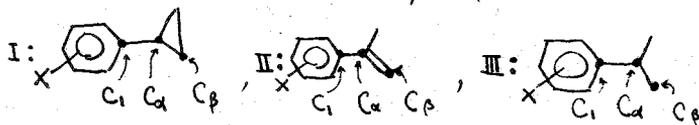


るアセトフェノン誘導体のグリニヤール反応など常法によって合成した。生成物の確認は、沸点、ガスクロマトグラフ及びプロトンNMRなどを用いて行ったが、いずれも目的物の生成を示していた。

<sup>13</sup>C化学シフトの測定は、フーリエ変換NMRスペクトロメーター(JEOL・FX-60)を用い、noise-decouplingを行い、1秒間隔のパルスを100~200回にわたって積算したものである。また試料は、1MのCDCl<sub>3</sub>溶液(12~16%に当る)とし、基準物質として、TMSを内部標準に用いた。サンプル管は10ミリ管を用いた。

3 結果と考察

ここに便宜上それぞれ化合物I, II, IIIの各炭素C<sub>1</sub>, C<sub>α</sub>, C<sub>β</sub>を用いて次のようにあらわすことにする。



なかにしわろう・いけだよしつぐ

表1.2及び3は、それぞれm-及びp-置換ニルシクロアロパン(I),  $\alpha$ - $\chi$ -チルスチレン(II)及びイソプロピルベンゼン(III)の各炭素の化学シフトを表にし、あわせて、それぞれの置換基をもつ誘導体の各炭素の化学シフトと無置換化合物( $X=H$ )のそれとの差を並記したものである。シグナルの帰属に關して、I及びIIIの

X	C <sub>1</sub> の化学シフト		C <sub><math>\alpha</math></sub> の化学シフト		C <sub><math>\beta</math></sub> の化学シフト	
	from TMS	X=Hとの差	from TMS	X=Hとの差	from TMS	X=Hとの差
H	143.899	0.000	15.420	0.000	9.089	0.000
p-OMe	135.770	-8.129	14.674	-0.746	8.440	-0.649
p-Cl	142.390	-1.509	14.933	-0.487	9.220	0.131
p-CH <sub>3</sub>	140.769	-3.130	14.998	-0.422	8.765	-0.324
p-NO <sub>2</sub>	152.587	8.688	15.843	0.423	10.972	1.883
m-OMe	145.637	1.738	15.453	0.033	9.089	0.000
m-Cl	146.156	2.257	15.258	-0.162	9.284	0.195
m-CH <sub>3</sub>	143.819	-0.080	15.258	-0.162	8.960	-0.129
m-NO <sub>2</sub>	146.354	2.455	15.323	-0.097	9.869	0.780

表1. Iの各炭素の化学シフト (ppm from TMS)

X	C <sub>1</sub> の化学シフト		C <sub><math>\alpha</math></sub> の化学シフト		C <sub><math>\beta</math></sub> の化学シフト	
	from TMS	X=Hとの差	from TMS	X=Hとの差	from TMS	X=Hとの差
H	141.222	0.000	143.299	0.000	112.330	0.000
p-Cl	139.663	-1.559	142.130	-1.169	112.912	0.582
p-CH <sub>3</sub>	138.365	-2.857	143.039	-0.260	111.483	-0.847
p-NO <sub>2</sub>	147.652	6.430	141.611	-1.688	116.288	3.958
m-NO <sub>2</sub>	142.848	1.626	141.222	-2.077	114.990	2.660

表2. IIの各炭素の化学シフト (ppm. from TMS).

X	C <sub>1</sub> の化学シフト		C <sub><math>\alpha</math></sub> の化学シフト		C <sub><math>\beta</math></sub> の化学シフト	
	from TMS	X=Hとの差	from TMS	X=Hとの差	from TMS, X=Hとの差	X=Hとの差
H	148.753	0.000	34.153	0.000	24.023	0.000
p-Cl	147.263	-1.490	33.633	-0.520	23.959	-0.064
p-NO <sub>2</sub>	156.545	7.792	34.283	0.130	23.569	-0.454
m-NO <sub>2</sub>	150.769	2.016	34.023	-0.130	23.699	-0.324

表3. IIIの各炭素の化学シフト (ppm from TMS)

C <sub>$\alpha$</sub> 及びC <sub>$\beta$</sub> は簡単である。またIIのC <sub>$\beta$</sub> は比較的簡単に行えた。しかし、IのC<sub>1</sub>、IIのC<sub>1</sub>及びC <sub>$\alpha$</sub> またIIIのC<sub>1</sub>の領域には、他の環炭素のシグナルもあり、また強度も置換基のつけ根の炭素とほぼ同じ程度になるものもあって、必ずしも容易ではなかった。後述するように、ベンゼン環炭素の化学シフトを計算しておいて、実験値にこれらを含ませて帰属を行った。以下、三種類の化合物の化学シフトを比較しながら論じる。

### 3-1. ベンゼン環の炭素: C<sub>1</sub>の化学シフト.

二置換ベンゼンの環炭素の<sup>13</sup>C化学シフトは、対応する一置換ベンゼンの化学シフトを用いて、加性則より計算できることが、Savitskyにより報告されている<sup>1)</sup>。さらにこの加性則は、m-β,α-p-置換ベンゼンについても広範囲に適用できることが知られている<sup>2)</sup>。そこでこの加性則を適用して、計算された化学シフトと実験値を等らし合わせることにより、ベンゼン環炭素のシグナルの帰属を行った。モノ置換ベンゼンの化学シフトについては、文献値を用いたので、帰属には十分注意を払った。また一般に置換基をもつ環炭素のシグナルの強度は小さいが、特にニトロ基を置換基としてもつベンゼン環炭素のシグナルは、この条件下では観測できないうらい小さい。そこで、m-ニトロフェニルクロアロパンの146.354 ppmの強度の小さいシグナルは、クロアロパンのつけ根の環炭素として帰属された。

置換ベンゼンにおいて、置換基のパラ位の炭素の<sup>13</sup>C化学シフトは、主としてπ電子効果のみに支配されていると考えられることになっている<sup>3)</sup>。

ここでは、それぞれ化合物のC<sub>1</sub>の化学シフトを、図1に示すような簡便法を考案してみた。図1からわかるように、IのC<sub>1</sub>の化学シフトは両比較化合物IIとIIIの間にあり、置換基の効果は、その大きさに著しく異なるものではないとして理解される。

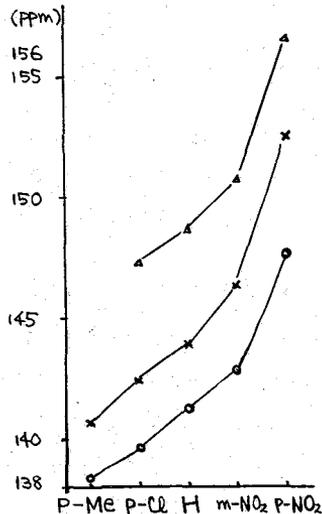


図1. C<sub>1</sub>の化学シフト (X: I, O: II, Δ: III)

### 3-2 C<sub>β</sub>の化学シフト

#### a) I vs. II.

図2はIのC<sub>β</sub>の化学シフトとIIのC<sub>β</sub>のそれについてプロットしたものである。この図はP-NO<sub>2</sub>化合物を除いて、傾きが0.31の相関係数0.9986の直線となることを示している。

このことは、炭素13の化学シフトに関して、IとIIのC<sub>β</sub>への置換基の効果は、同様の機構で伝達され、前者は後者の0.31倍の大きさに達するとして説明されるものと思われる。またP-NO<sub>2</sub>化合物に関しては、この直線の上を離れずいて、無置

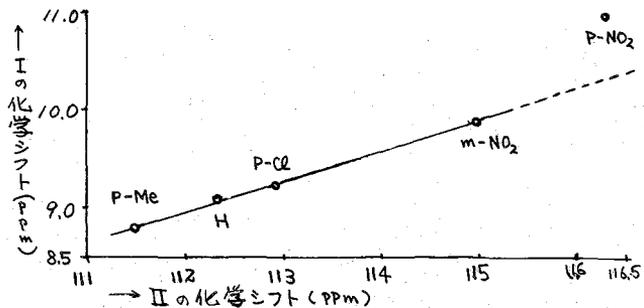


図2. C<sub>β</sub>の化学シフト I vs. II

換化合物のI及びIIのそれとの差の比は、0.5にも達している。この原因については検討中ですが、一般にシクロアロパン環は、隣接するカチオンを非常によく安定化させることが出来るが、それと比べて、π電子の位置の効果は小さいといわれている<sup>4)</sup>。上述の結果もまた同様の傾向にあることは、興味深いことである。

b) I vs. III

同様にIのC<sub>β</sub>の化学シフトをIIIのそれについてプロットしたのが図3である。測定数が少ないのが残念だが、この場合にもp-NO<sub>2</sub>化合物を除いて、傾きが-2.4の直線になることがわかった。これは傾きが負であることから、両化合物I及びIIIのC<sub>β</sub>の化学シフトに対する置換基の効果は逆方向に作用していることがわかる。このことは、両化合物I及びIIIのC<sub>β</sub>の化学シフトに対する置換基の効果の位置の機構が異なっているものとして理解されるものと思われる。さらにその大きさがIの方がIIIの2〜3倍であることも興味深い。

以上IのC<sub>β</sub>の<sup>13</sup>C化学シフトに関する限り、その置換基効果の位置の機構は、飽和炭化水素を側鎖とするIIIよりはむしろ、共役系であるIIに近いものと思われる。

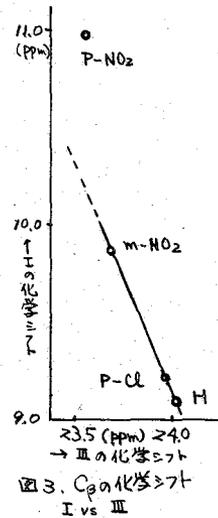


図3. C<sub>β</sub>の化学シフト I vs III

3-3 C<sub>α</sub>の化学シフト

図4は、三種類の化合物I, II及びIIIのC<sub>α</sub>の化学シフトを簡便法によってプロットしたものである。これらの三化合物の化学シフトは、全体的にみて、類似の置換基効果を受け、その大きさは、II > I > IIIと考えるように思われる。このC<sub>α</sub>の化学シフトに対する置換基の効果は無置換化合物を基準にした表1-2及び3からはその傾向は複雑でわかりにくいものである。詳細はさらに検討したい。

謝辞

スペクトルをとって下さった日本電子の方々に感謝いたします。

文献

- 1) Savitsky, JPC, 67, 2723 (1963)
- 2) 山崎 謙, 宇佐美 隆生, 武内 次夫, 日化, 1973, 2135.
- 3) 都野 雄甫 13th 第10回NMR討論会, 3N06, (1970)
- 4) C.F. Wilcox et al JACS, 95, 8192 (1973)

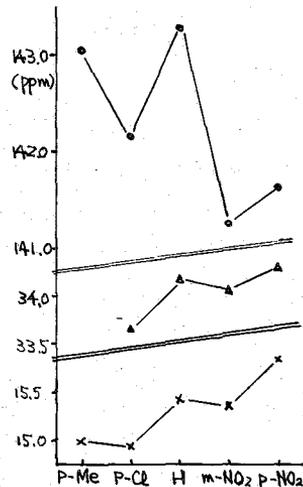


図4. C<sub>α</sub>の化学シフト (X: I, O: II, Δ: III)

1A05

阪大産研 ○高井 嘉雄

九大理 都野雄甫, 藤尾瑞枝, 三島正章

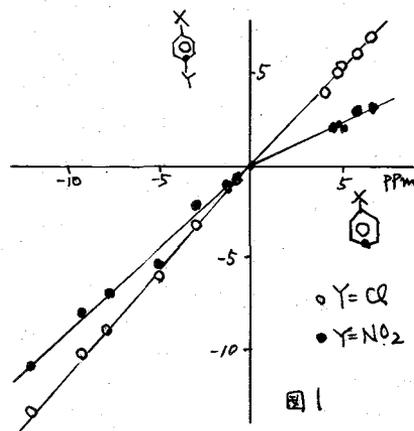
最近の PFT 法<sup>13</sup>C nmr 測定 の 発 展 に よ っ て、多置換ベンゼン類の<sup>13</sup>C nmr シフトデータが数多く報告されている。一般的にモノ置換ベンゼンのパラ位炭素の相対化学シフトは、全電子密度や反応性から求められたσ値と相関関係があると言われている。一方多置換ベンゼン類の環炭素の相対化学シフトは、置換基間に立体的な影響がなく、又極性効果が小さい場合には、単純な加成則が成立すると考えられている。われわれは、先に多置換ベンゼン類の置換基間の相互作用の検討として、パラージ置換ベンゼンのパラ位炭素の相対化学シフトに及ぼす置換基効果について報告した。今回はベンゼン環に3個の置換基を含み、置換基間に直接共役のない1-X-3,5-Y<sub>2</sub>置換ベンゼン( $X-\text{C}_6\text{H}_3-\text{Y}$ )の<sup>13</sup>C nmr を測定し、置換基Xのパラ位炭素及びメタ位炭素相対化学シフトに及ぼす置換基X, Yの効果を検討した。

測定は、アセトン溶媒中、濃度20~25%(%)で、日立パキンエルマーR22型スペクトロメータにワイドバンドデカップラーを併用し、PFT法で積算を行ない、中心周波数22.633MHzで行なった。

標準として求めたモノ置換ベンゼンのアセトン中、同条件での結果を表1に示した。1-X-3,5-Y<sub>2</sub>置換ベンゼン類の測定結果は、Xのパラ位炭素及びメタ位炭素(置換基Yの付根炭素)の相対化学シフトのみを示した。再現性は、±0.05 PPM程度である。

表1 モノ置換ベンゼンの環炭素化学シフト

	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4
NMe <sub>2</sub>	19.74	-16.29	0.89	-11.86
NH <sub>2</sub>	20.07	-13.72	0.75	-11.39
OH	29.15	-12.89	1.22	-8.77
OCH <sub>3</sub>	31.64	-14.40	1.13	-7.82
CH <sub>3</sub>	9.36	0.65	-0.13	-2.98
NHAC	11.27	-8.80	0.45	-4.88
OAC	22.99	-6.44	1.10	-2.66
F	34.39	-13.18	1.76	-4.04
Cl	5.15	0.25	1.82	-1.48
Br	-6.09	3.29	2.21	0.99
H	0	0	0	0
COOCH <sub>3</sub>	0.73	1.06	0.25	4.70
AC	9.20	-0.09	0.29	4.36
CF <sub>3</sub>	-	-3.89	0.78	3.95
CN	-15.91	3.84	1.18	4.72
NO <sub>2</sub>	20.01	-5.04	1.31	6.57



たかいよしお、つものゆうほ、ふじおみずえ、みしままさあき

取り、パラ置換クロルベンゼン、及びパラ置換ニトロベンゼンのクロル、ニトロ基の付根炭素の相対化学シフトをプロットしたものである。単純加成則が成立するならば1対1の直線が得られるはずであるが、1対1の直線からはずれ、Xが電子供給性基(-R)および電子求引性基(+R)で、折れ曲がった直線関係を示し、単純加成則は成立しない。1-X-3,5-Y置換ベンゼン類のXのパラ位炭素相対化学シフトを表之に挙げた。パラジ置換体と同様に取扱うと、Yがジメチル体及びジニトロ体の場合

表2. パラ炭素相対化学シフト X-C6H4-Y

X \ Y	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>
NMe <sub>2</sub>	-11.86	-11.11	-11.32	-13.10	-14.81
NH <sub>2</sub>	-11.38	-10.79	-10.57	-12.52	-13.75
OH	-8.77	-8.44	-8.27	-8.91	-9.32
OMe	-7.82	-7.49	-7.42	-7.94	-8.35
NHAc	-4.89	-4.35	-5.01	-5.82	-6.39
Me	-2.98	-2.70	-2.83		
Cl	-1.48		-1.08	-1.08	-1.19
Br	-0.99	-0.85			
OAc	-2.67	-2.64	-2.61	-2.63	-2.91
H	0	0	0	0	0
CONH <sub>2</sub>			2.92		2.24
COOH		4.70		4.10	3.81
COOMe	4.70	4.64	4.69	4.03	3.71
COMe	4.61	4.61	4.56	3.85	3.33
CN	4.72	4.87	5.12	4.87	4.16
NO <sub>2</sub>	6.57	6.43		6.11	5.29

もパラ体と同様に1対1の直線からはずれ(図2)、置換基Xが-Rグループと+Rグループで折れ曲がった直線関係があり、単純加成則が成立しない。しかし-Rグループ、+Rグループのそれぞれに関しては、モノ置換ベンゼンおよびジ-Y体の置換基Xのパラ炭素相対化学シフトの間に比例関係があることを示す。モノ置換ベンゼンのパラ位炭素相対化学シフトと反応性から求められたパイ電子効果置換基定数 $\sigma_p$ 、誘起効果置換基定数 $\sigma_i$ との相関関係を求めると、  
 -Rグループのとき  
 $\Delta\delta_p^H(-R) = 0.53\sigma_i + 23.48\sigma_p$   
 +Rグループのとき  
 $\Delta\delta_p^H(+R) = 2.56\sigma_i + 15.13\sigma_p$

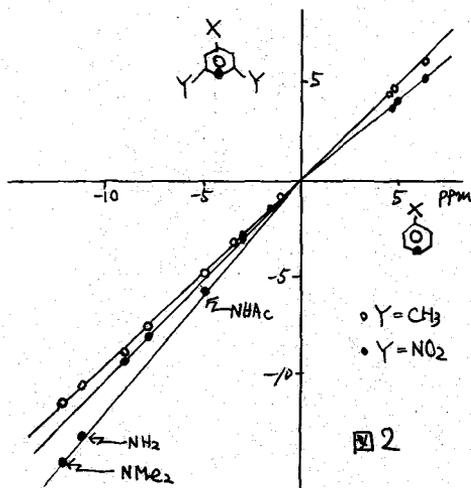


図2

が得られる。置換基Xが-R、+Rいずれの場合も、 $\sigma_i$ 、 $\sigma_p$ の係数 $\rho$ 、 $\rho_i$ を比較すれば誘起効果の寄与 $\rho_i$ は小さく、ほとんど $\sigma_p$ の寄与のみであることを示す。すなわちモノ置換ベンゼンのパラ位炭素相対化学シフトでは、Xのパイ電子効果が支配的である。また、モノ置換ベンゼンおよび1-X-3,5-Y置換ベンゼンの置換基Xのパラ位炭素相対化学シフト間における比例関係の成立は、後者の置換基Xのパラ位炭素相対化学シフトに関しても、置換基Xのパイ電子効果のみを考慮すればよいことを示唆する。

モノ置換ベンゼンと1-X-3,5-Y置換ベンゼン

のパラ位炭素相対シフト間の相関関係は表3に示す。句配 $\lambda_p^Y$ はジ-Y体の置換基Xのパイ電子効果感応度と考えられる。その値は置換基Xが-Rグループの場合にはジ-Y体のYが、OMeからNO<sub>2</sub>にかけてその電子求引性が増すにつれ $\lambda_p^Y$ は1より大きくなり(置換基Xのパイ電子効果の増大)、一方置換基Xが+Rグループの場合1より小さくなりパイ電子効果

の減少を意味する。このパイ電子効果感応度は、置換基X, Y間の電子移動の方向が同じなら"鋭和", それが逆方向ならば"助長", と説明できる。因ズに見られるようにYがニトロ基の場合にはNHAc, NH<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub>基と他の-Rグループが直線に分散する。さらにYの $\lambda_p$ に与える変化とYの $\sigma_p^+$ ,  $\sigma_p^-$ との間にはNH<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub>を除いて、

$$\lambda_p^Y(-R) = 0.13(\sigma_p^+ + \sigma_p^-) + 1$$

の関係があり置換基Xのパイ電子効果感応度に、Yの誘起効果が入ってきていることがわかる。NH<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub>, NHAcについても

$$\lambda_p^Y(-R_N) = 0.3(\sigma_p^+ + \sigma_p^-) + 1$$

Yの効果は現われ、しかもその程度は約2.6倍大きく知れている。Yが極性効果の大きいクロールやニトロ基についても同様分散現象が見られる。ただ、その大きさはY=NO<sub>2</sub>ほど大きくない。Xに対してパラ位の化学シフトはYを一定にとればXの $\pi$ -電子効果によって左側的に支配されているとは言

うまでもないが、Xの $\pi$ -電子効果は二つの面をもつ。一つは $\pi$ 電子のベンゼン環との受授能力であり、他はベンゼン $\pi$ 系内でのオルトパラ両位置へ分散する性質の違いである。パラ-ジ置換体の場合には、固定置換基Yの電気陰性度によって分散性はかなり限定されるが、1-X-3,5-Y<sub>2</sub>置換体の場合は、XのYとの相対電気陰性度によって、Xの4位と2,6位との相対分散度は大きく変わり得る。したがって後者の4位の化学シフトは必ずしもXの $\pi$ -電子受授能力のよい尺度ではない。

表3 句配  $\lambda_p^Y$

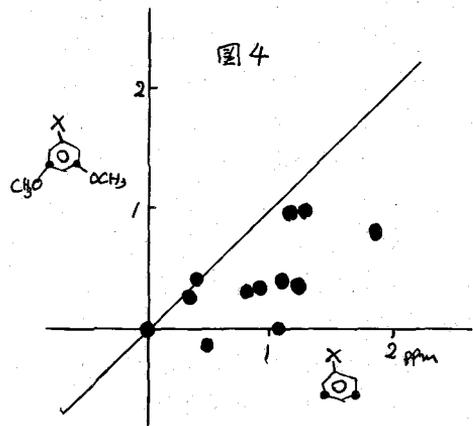
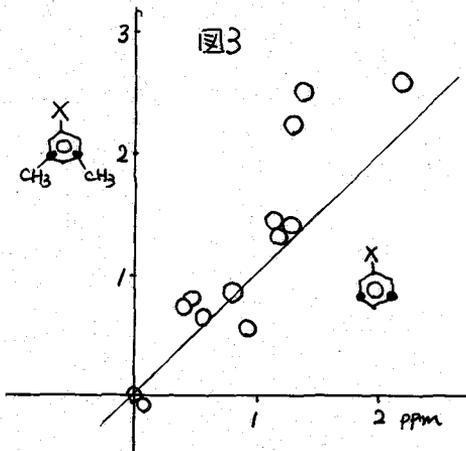
Y \ X	-R	+R
OCH <sub>3</sub>	0.96	1.03
CH <sub>3</sub>	0.96	0.99
H	1.00	1.00
Cl	1.04 (1.09)	0.92
NO <sub>2</sub>	1.08 (1.22)	0.80

表4 多炭素相対化学シフト X--Y

X \ Y	H	Me	OMe	Cl	NO <sub>2</sub>
NMe <sub>2</sub>	0.89	0.46	0.64	0.36	
NH <sub>2</sub>	0.75	0.78	0.75	0.29	0.72
OH	1.24	1.44	0.80	0.29	0.77
OMe	1.13	1.39	0.70	0.41	0.70
NHAc	2.45	0.52	0.24	-0.13	0.11
Me	0.03	-0.15	-0.10		
Cl	1.82		0.43	0.74	2.55
Br	2.21	2.72			
OAc	1.10	1.52	0.19	0.03	0.25
H	0	0	0	0	0
CONH <sub>2</sub>			-0.12		0.10
COOH				0.29	0.27
COOMe	0.25	0.58	-0.19	0.29	0.26
COMe	0.29	0.62		0.48	0.48
CN	1.18	1.93	0.21	0.97	0.34
NO <sub>2</sub>	1.81	2.31		1.00	0.37

Xのπ電子供給能力と電子陰性度のバランスの差がY=NO<sub>2</sub>の場合のNH<sub>2</sub>などの偏りを生んだと考えるのが合理的である。

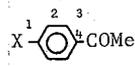
メタ位炭素(Yの付根炭素)の相対化学シフトに及ぼす置換基効果は、パラ位炭素相対化学シフトの場合ほど大きくない(表4)。図3、図4にモノ置換ベンゼンのメタ位炭素相対化学シフトに対し各ジY体の相対化学シフトをプロットした。図よりどの置換基Yについても1対1の直線からのがれは明らかでない、メタ位炭素に際しても加算則は成立しない。モノ置換ベンゼンのメタ位炭素の相対化学シフトは、置換基の電気陰性度が支配的な因子である。置換基による変化量が非常に小さく、しいてあげればモノ置換ベンゼンと同様ジY体でも、表4に見られるように定性的にその傾向をもっている。図3、4のプロットのばらつきからして定量的な取扱いは不可能であろう。一方、ジY体ではメタ位炭素は置換基Yの付根炭素に相当し、この位置の<sup>13</sup>C nmrシフトはYの電気陰性度によって大きく支配される位置である。置換基Yがメチル基の場合には、1対1の直線から上側に大きく広がっている。すなわち置換基Xのメタ位炭素相対化学シフトはY=CH<sub>3</sub>の時Y=Hに比べて低磁場側に大きく広がり、一方置換基YがOMeのとき図4に示されるようにその直線の下側にランダムに広がり、1対1の直線からすべて高磁場側にシフトしている。Y=NO<sub>2</sub>、Clの場合もこれと同様の傾向を示している。Yの電気陰性度の増大によって、Yのつけ根の位置に電子を引きよせるためであろう。電気陰性度の低いCH<sub>3</sub>では逆である。また興味ある事実ば、Yの電気陰性度の増大につれてY=CH<sub>3</sub><H<OCH<sub>3</sub><Cl<NO<sub>2</sub>の順にXによるシフトの変化量が(Yのつけ根位置)、縮小されていることである。これもYによる電子のひきつけが重要であることを示唆しているように思われる。



炭素陽イオンの電子構造の研究は、加溶媒分解などの遷移状態の構造を推定する上に重要な情報を与える。<sup>13</sup>CNMR化学シフトは、電子密度と密接な関係にあり、この面ですべれた研究手段となることと期待される。ここでは、比較的容易に安定なカルボニウムイオンを与える硫酸中の置換アセトフェノンについて、<sup>13</sup>C化学シフト

表1 パラ置換アセトフェノンの<sup>13</sup>C化学シフト

X	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					CF <sub>3</sub> COOH	
	Δδ <sub>1</sub>	Δδ <sub>2</sub>	Δδ <sub>3</sub>	Δδ <sub>4</sub>	Δδ <sub>CO</sub>	Δδ <sub>4</sub>	Δδ <sub>CO</sub>
OCH <sub>3</sub>	-29.24	13.75	-4.36	7.53	10.04	7.05	1.23
OH	-25.60	12.18	-4.67	6.99	9.27	6.47	0.88
SCH <sub>3</sub>	-22.29	4.79	0.20	5.15	9.63	4.04	0.81
Oph	-25.64	11.61	-4.20	5.24	6.34	5.74	1.15
CH <sub>3</sub>	-15.44	-0.93	-0.37	2.66	3.25	2.62	0.15
Et	-20.76	0.27	-0.54	2.43	3.23	2.36	-0.53
t-Bu	-27.63	2.55	-0.50	2.74	3.28	2.66	-0.42
ph	-9.07	1.00	-1.18	1.08	3.88	2.01	0.24
F	-28.33	12.01	-4.16	3.19	2.57	3.43	1.69
Cl	-8.08	-0.64	-1.06	1.58	1.28	1.47	1.36
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5.14	4.95	-1.19	-2.35	-1.64	-1.70	2.83
CN	23.81	-3.57	0.66	-4.38	-2.21	-4.35	1.97
SO <sub>2</sub> Me	-2.64	1.87	0.25	-5.19	-2.32	-5.40	1.93
NO <sub>2</sub>	-9.36	5.39	-0.40	-5.88	-1.99	-5.47	1.97



におよぼす置換基効果を検討した。この系はベンジル位に正電荷を有し、また加溶媒分解反応などからのデータも豊富にあり、<sup>13</sup>C化学シフトと反応性からの結果を比較検討する上で好都合と思われる。

(X=Hからの相対シフト PPM)

表2 メタ置換アセトフェノンの<sup>13</sup>C化学シフト (PPM)

X	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
	Δδ <sub>1</sub>	Δδ <sub>2</sub>	Δδ <sub>3</sub>	Δδ <sub>4</sub>	Δδ <sub>5</sub>	Δδ <sub>CO</sub>	
CH <sub>3</sub>	-10.91	0.14	-0.02	2.52	0.15	-1.14	0.48
Cl	-2.54	3.09	-1.72	1.83	-1.28	1.28	-0.67
F	-32.35	15.26	-2.22	3.56	-2.09	13.56	-0.79
NO <sub>2</sub>	-17.38	6.75	-2.26	-5.21	-1.82	8.74	-1.05

表3 溶媒効果

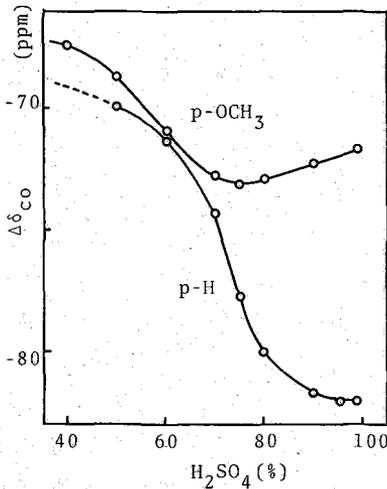
Solvent	Δδ <sub>4</sub>	Δδ <sub>CO</sub>
MeOH	-0.24	-3.60
AcOH	-0.30	-4.06
HCOOH	-1.29	-8.10
CF <sub>3</sub> COOH	-2.52	-10.03
BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	-3.21	-10.77
aq.HClO <sub>4</sub>	-7.41	-19.53
MeSO <sub>3</sub> H	-7.69	-20.01
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-12.03	-23.48

(C(=O)中の値からの相対シフト)

びカルボニル炭素(C<sub>60</sub>)の相対化学シフトの結果も載せてある。アセトフェノンのカルボニル基は溶媒と水素結合を形成しやすく、その化学シフトは一般に大きな溶媒効果を示す。特にC<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>およびC<sub>60</sub>において大きな溶媒効果が観測される。種々のプロチウ溶媒中における無置換体の化学シフト(Δδ<sub>1</sub>およびΔδ<sub>CO</sub>)を表2にまとめた。Δδ<sub>1</sub>およびΔδ<sub>CO</sub>は溶媒の酸性度の増大につれて低磁場シフトを示している。これはカルボニル基へのプロトン付加による正電荷生成の度合を反映したものと解釈できる。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O系における<sup>13</sup>C化学シフトのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度依存性を検討すると、

井(ま)ま(ま)あ(ま)・つ(の)や(う)ほ

図1



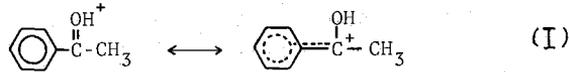
(トルエン-1-d<sub>8</sub>からの相対シフト)

では無置換体と同様である。それぞれ無限希釈のシフトを図1に示した。無置換体では60~80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>付近で最大の変化を示し、90%以上では一定値となる。一方P-MeO体は50~70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で最大の変化を示しているが、変化の大きさは無置換体に比べて小さい。環炭素の化学シフトも、変化の大きさは小さいが全く同じ傾向を示す。この曲線はアセトフェンの pK<sub>BH<sup>+</sup></sub> の測定で得られる滴定曲線に対応するものであり、このプロットから H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度が90%以上では完全にカルボニル炭素にプロトン付如した構造(I)を取っていることがわかる。

C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>およびC<sub>O</sub>の化学シフトが大きい変化を受けている。ただしC<sub>1</sub>の化学シフトは他の炭素と逆の傾向を示している。この系では、



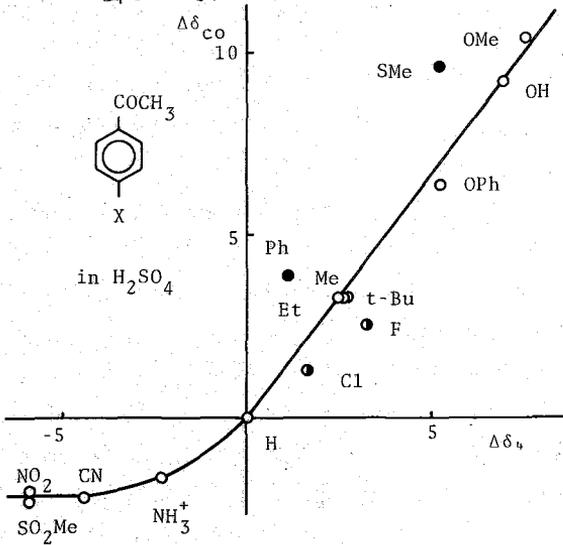
の平衡が存在し、<sup>13</sup>C化学シフトはこの平衡を観測していることに相当する。したがって試料濃度の化学シフトに大きな影響を与えることが予想されることから、カルボニル炭素を90%<sup>13</sup>C enrichしたサンプルを用いてシフトの変動がなくなるまで希釈して観測した。その濃度は無置換体ではH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が50~80%のとき10<sup>2</sup> mole/lであり、それ以上のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度では1 mole/lで一定となる。P-MeO体では50~70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のとき10<sup>2</sup> mole/lであり、それ以上のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度



置換基効果

置換基のpara位炭素(C<sub>4</sub>)のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中の相対化学シフトをTFA中の値と比較すれば、

図2 Δδ<sub>4</sub>とΔδ<sub>CO</sub>との比較



Δδ<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1.04 Δδ<sub>4</sub>(TFA) - 0.09  
 の良い直線関係(R=0.998 S=±0.02)が得られる。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中においてもTFA中と全く同じ置換基効果が伝達されていることを示す。すでに報告したように、パラジ置換ベンゼン X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Y の C-Y の相対化学シフトは置換基(X)のπ電子効果だけに依存していることから、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中のΔδ<sub>4</sub>も置換基のπ電子効果だけに支配されていることがわかる。一方、カルボニル炭素の化学シフトに注目すればTFA中ではわずかに2~3ppm程度の置換基効果しか現われない。またそのシフトには一定の傾向がみられないのに対

して、 $H_2SO_4$ 中では十数PPMにもおよぶ大きな置換基効果を得られた。しかもその傾向は $\Delta\delta_4$ と同じである。すなわち、 $H_2SO_4$ 中ではプロトン付加したカルボニル炭素上まで置換基の極上効果は伝達されていることを示す。図2は $\Delta\delta_4$ と $\Delta\delta_{CO}$ を比較したものである。いくつかの置換基については直線の傾向が見られる。特に電子供給性基(-R)側と電子吸引性基(+R)側とで顕著な違いが認められる。-R基側では $\Delta\delta_{CO} = 1.30\Delta\delta_4$ の直線関係を示す。+R基側ではほとんどの置換基は-2~-3PPMで一定の効果を示さない。 $NH_3^+$ 基より大きい電子吸引基が結合してもフェニル基による正電荷の安定化はもはやなくなっていることを示している。これはベンジル位に正電荷の生成する親電子反応に見られる共鳴効果の傾向に一致しており、興味深い事実である。-R基の相対化学シフトにLSFE関係式 $\Delta\delta_{CO} = \rho_i\sigma_i + \rho_\pi\sigma_\pi^+$ を適用すれば、ここで $\sigma_i$ ,  $\sigma_\pi^+$ は置換基の誘起効果および $\pi$ -電子効果を示す置換定数である。 $\rho_i$ ,  $\rho_\pi^+$ はそれぞれの効果の寄与の度合を示す。 $\Delta\delta_{CO} = -5.39\sigma_i - 39.56\sigma_\pi^+ + 0.03$ とされた相関関係( $R=0.998$   $S=\pm 0.27$ )を得る。I-効果と $\pi$ -電子効果の相対的寄与( $\rho_i/\rho_\pi$ )は0.14となり、プロトン付加したカルボニル炭素の $^{13}C$ 化学シフトにおよぼす置換基効果も置換基の $\pi$ -電子効果だけを考慮すれば良いように思われる。しかしながら $\Delta\delta_4$ に較べるとI-効果の寄与はむしろ大きいようである。図2におけるハロゲン置換基の低磁場への偏りはこのためであると考えられるが、SCH<sub>3</sub>基およびPh基の上方(高磁場)へのずれは合理的に説明できない。一般的に1,4ジ置換ベンゼンの $\Delta\delta_4$ における置換基効果ではSCH<sub>3</sub>基およびPh基の効果が小さく反応性から導いたパラメーターでは良い相関関係を得ることができないのに対して $\Delta\delta_{CO}$ では良い相関関係を示す。これはPhおよびSCH<sub>3</sub>基の特性を知る上で興味深い。メタ置換アセトフェンの相対化学シフト(表2)も $\Delta\delta_4$ は1,4置換体と1:1の対関係は存在するが $\Delta\delta_{CO}$ は1,4置換体と較べて置換基効果は非常に小さく、その傾向は $\sigma_i$ に比例した効果を示している。このことも上の結論を支持している。一方Olahらはmagic acid中でベンジル位に正電荷を有する種々の系において、その炭素陽イオンの $^{13}C$ 化学シフトの置換基効果がその相関を示すことを報告している。今回求めた置換アセトフェンの $\Delta\delta_{CO}$ と置換クミルカチオンの $\Delta\delta_{CO}^+$ と比較すれば、両者間に $\Delta\delta_{CO}^+ = 3.50\Delta\delta_{CO} - 0.44$  ( $R=0.997$   $S=\pm 1.36$ )とされた直線関係が存在する。これはここで得た結論がそのまゝクミル系にも適用できることを示唆している。すなわち、クミルカチオンにおける化学シフトの置換基効果には $\sigma_i$ に含まれるほど大きなI-効果の寄与はないと考えられる。さらにこの結論を確かめるために以下の実験を行った。

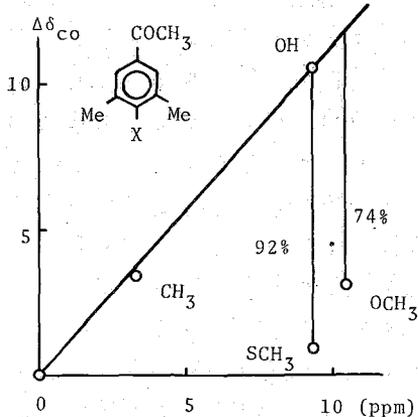
一般に置換基の共鳴効果はフェニル基と置換基との両面角が $0^\circ$ となる時最大の効果を示し、 $90^\circ$ となる時も0となる。したがって、置換基の両オルト位にメチル基を導入すれば線形あるいは球形置換基では立体障害による共鳴障害は少なく、OCH<sub>3</sub>およびSCH<sub>3</sub>基などではその共鳴効果は減少するはずである。表5に阻害系および非阻害系の相対化学シフト( $\Delta\delta_4$ ,  $\Delta\delta_{CO}$ )を示す。図示すれば図3の様になり、CH<sub>3</sub>およびOHは一直線上に位置しているが、OCH<sub>3</sub>およびSCH<sub>3</sub>基は下

表4 阻害系および非阻害系の相対化学シフト (PPM)

X	非阻害系		阻害系	
	$\Delta\delta_4$	$\Delta\delta_{CO}$	$\Delta\delta_4$	$\Delta\delta_{CO}$
OH	6.99	9.27	7.87	10.59
OCH <sub>3</sub>	7.53	10.40	2.97	3.07
SCH <sub>3</sub>	5.15	9.63	0.09	0.89
CH <sub>3</sub>	2.66	3.25	3.06	3.37
H	0.00	0.00	0.00	0.00

方(低磁場側)へずれている。予想通り大きな共鳴を受けており、 $\Delta\delta_{CO}$ は主として $\pi$ -電子効果に依存していることがわかる。これからそれぞれの置換基の共鳴損失を算定すれば、 $OCH_3$ : 74%、 $SCH_3$ : 92%となる。また $\Delta\delta_4$ においても全く同様な図が得れ、共鳴損失はそれぞれ65%( $OCH_3$ )、98%( $SCH_3$ )となる。 $\Delta\delta_{CO}$ からの値と少し異なるが、DMSO中の $\Delta\delta_4$ から求めた値よりも大きい。DMSO中ではそれぞれ36%: $OCH_3$ 、75%: $SCH_3$ の共鳴損失にすぎない。これまでの $^{13}C$ 化学シフトによる共鳴阻害の検討から検出中心(C-Y)を変化させても

図3 非阻害系と阻害系 $\Delta\delta_{CO}$ の比較



ほとんど同程度(30~37%: $OCH_3$ )の共鳴阻害が観測されたことを考慮すれば、この場合に見られる非常に大きな共鳴阻害は、(i) $\Delta\delta_4$ および $\Delta\delta_{CO}$ の置換基効果に大きなI効果の寄与がある。あるいは(ii) $OCH_3$ 基の酸素原子へのプロトン付加による $OCH_3$ 基の共鳴電子供給能力の減少によって説明できると、仮に(i)の因子とすれば74%の共鳴阻害を説明するにはI効果の寄与が少くとも $\pi$ -電子効果に対して $e_i/e_\pi = 0.8$ 含まれていることを必要とする。しかしながら両効果の相対比は0.4に過ぎない。このことから(ii)は重要な寄与をしていないであろう。したがって(ii)の因子のためであると考えられる。これは置換基結合炭素の検討からも支持される。我々はこれまでに、置換基の両オルト位にメチル基を導入した系の置換基結合炭素化学シフトが置換基の共鳴阻害によってほとんど影響されないことを見出ししている。ところが今の場合非阻害系から予想される値よりも4ppm高磁場シフトをしている。この高磁場シフトは $OCH_3$ 基が溶媒と強い水素結合とする場合に観測される傾向に一致している。同様な結果は $SCH_3$ 基についても得られた。これらの結果はオルト位のメチル基によって $OCH_3$ および $SCH_3$ 基の共鳴阻害を受けたため、置換基と炭素陽イオンとの間のthrough conjugationが減少し、その結果 $OCH_3$ 、 $SCH_3$ 基へのプロトン付加が形成されたものとして解釈できる。



またこの系と逆にアセチル基の両オルト位にメチル基を導入した系の場合には $X=H$ のときでも $H_2SO_4$ 中では速く反応をおこし、測定不可能であった。これはカルボニル炭素上に生じた正電荷がメチル基による共鳴阻害のため、フェニル基への正電荷の分散がまま不局在化していることを示している。

結論 以上の結果はカルボニル炭素上に正電荷が生じて初めて、フェニル基との間に有知な共役が生まれることを示している。その置換基効果は主として $\pi$ -電子効果に支配されており、正電荷を安定化することのできる電子供給性共鳴基の効果は大きく作用し、安定化の弱い電子吸引性共鳴基の効果は非常に小さい。この結果は反応性の研究から得られている $\pi$ -電子効果の変動と一致しており、 $^{13}C$ 化学シフトと反応性における $\pi$ -電子効果の共通面を知る上で興味深いことである。

ベンゼンのD-置換体における $J_{C-H}$ および $J_{C-D}$ の化学シフトの測定  
 (九産大工) 久保清隆, 原政光, 土生達朗  
 添島康広, 米光直志, 〇洞里源二郎

1A07

1. はじめに

ベンゼン置換体の環プロトンをもっとDで置換したものの高分解能プロトンシグナルの型は文献でしばしば見受けられるのであるが,<sup>1)</sup> 非置換ベンゼンのD置換体についてのものは不思議にも文献には殆んど見当たらないので、種々のベンゼンD置換体を調製し、その目的としてプロトンシグナルの型を正確にとらえることを試みた。色についてのシグナルは、1, 2, 3, 5-tetradeuterio benzene についての見ごとな結果が与えられているが,<sup>2)</sup> ついでながら今回もプロトンの測定と並行に $^{13}C$ についての観測をも行った。

2. 試料の調製, 測定装置.

ベンゼンの臭素置換体を原料とし、mono-置換体を作る場合だけは通例の方法でグリニャール試薬を作り、これに当量の $D_2O$ を滴下攪拌する方法をとった。di-置換体以上のものは金属亜鉛と、該当するベンゼン臭化物をアルカリ性重水中( $Ca(OH)_2 + D_2O$ )に投入し、加熱攪拌のもとに数十時間還流した<sup>3)</sup>。たとえば右図の(e)の場合では反応時間 89時間では67%、140時間では90%の収率を与える。

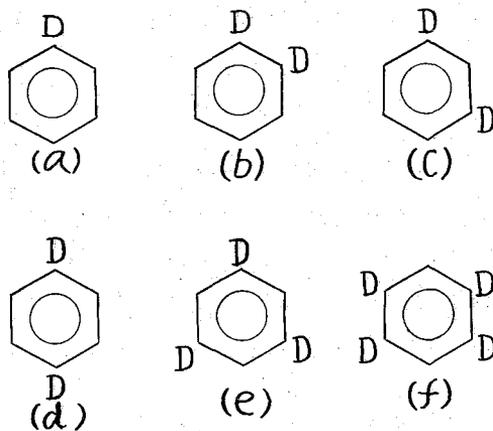


Fig.1. 調製したベンゼンの各種D置換体

最終的な sampling はすべて高真空蒸留装置により封入した。(f)の試料だけは別に、純度99%の $Br-C_6H_4-Br$  (Merck A.G. Darmstadt) を $Zn, Ca(OH)_2, H_2O$ の系で反応させて作った。(b)と(c)の試料の純度は該当する臭化物のそれに支配されることからC.P.級で、その他のものはすべてG.R.級のものである。

測定装置の本体は日立R-22型高分解能NMRスペクトロメータで、90MHzと22.63HzのR-F-units, A-1600A型Signal Averaging AnalyserおよびR-228PWD型Proton Wide-band Decouplerが付属している。

3.  $^{13}C$ スペクトル

Fig.1にかいた分子においてはいずれも $J_{C-H}$ および $J_{C-D}$ の実測値はそれぞれ $159.0 \pm 0.7 Hz$  および  $23.5 \pm 0.5 Hz$  の範囲内にあり、Weigert, Roberts<sup>2)</sup>の値とほぼ一致する。Fig.2の下の図で左右両端のtripletは $J_{CCCH} = 7.4 Hz$ の値くぼきよたか、ばらまきみつ、ばぶたつろう、そえしまゆすひろ、よねみつただしはぎとげんじろう。

を示し, Weigert, Robertsの値  
 そのものと一致する。上の図  
 の中央にある  $^{13}\text{C}-\text{D}$  の triplet  
 は更に細かに分岐し, 下図の  
 それとは異なりひどくブロード  
 になっている。このような  
 $^{13}\text{C}-\text{D}$  のピークの細分化はこ  
 の  $^{13}\text{C}$  に対して meta-位にプロ  
 トンがあるときに起り, Fig.1  
 の (a), (b), (d) では著しく, (e)  
 ではシャープな型をとり, (c)  
 ではこれらの中間の幅さを  
 示すが, もっと鮮明な像を得  
 る手段を工夫する必要がある。

一方において, この triplet  
 の重心は置換されたDの数は  
 無関係に安定な吸収位置を  
 示すが,  $^{13}\text{C}-\text{H}$  の doublet の重  
 心は置換されているDの数の  
 増加と共に少しずつ高磁場側  
 へシフトする。不動の  $^{13}\text{C}-\text{D}$  の  
 重心を基準にした場合,  $^{13}\text{C}-\text{H}$

の重心は (a), (c), (d), (e) の順に 0.30-, 0.23-, 0.23-, 0.09-ppm と高磁場側の  
 $^{13}\text{C}-\text{D}$  の重心に近づく結果を得る。文献では benzene- $d_4$  で 0-位の  $^{13}\text{C}-\text{H}$  が 0.110 ppm,  
 m-位のものが 0.011 ppm だけ高磁場へシフトすると云うD置換効果が報告されている<sup>4)</sup>

#### 4. $^1\text{H}$ スペクトル

benzene- $d_4$  についてのプロトン・シグナルの形が, 1961年に Abraham, Bernstein<sup>5)</sup> によつて提示されているが, D-置換だけを受けたものについての例としては唯一のものである。崩壊時代の装置のためか左右に大きな一対の side band をもつた triplet で, その分岐が 0.55 Hz と観測されている。今回われわれもこれと同じものについて, 磁場固定, 周波数変調の条件で極力緩慢な速度で正, 逆両方向の掃引を行つてみたところ, triplet は見かけ上のもので, 三つの山は左右非対称の両翼を持ち, 高磁場側の翼が極端に削りげ落ちたシグナルを得た。結局これは単なる triplet ではなさそうである。要はDを decouple したシグナルを得ることが先決で, その結果このものが5-スピン系のどのタイプのものをきめるのが順序である。Fig.1に示した試料(b), (c)のシグナルも, そのまゝでは(a)の場合と同様な不明確さは避けられないので, この三者の解析については次の

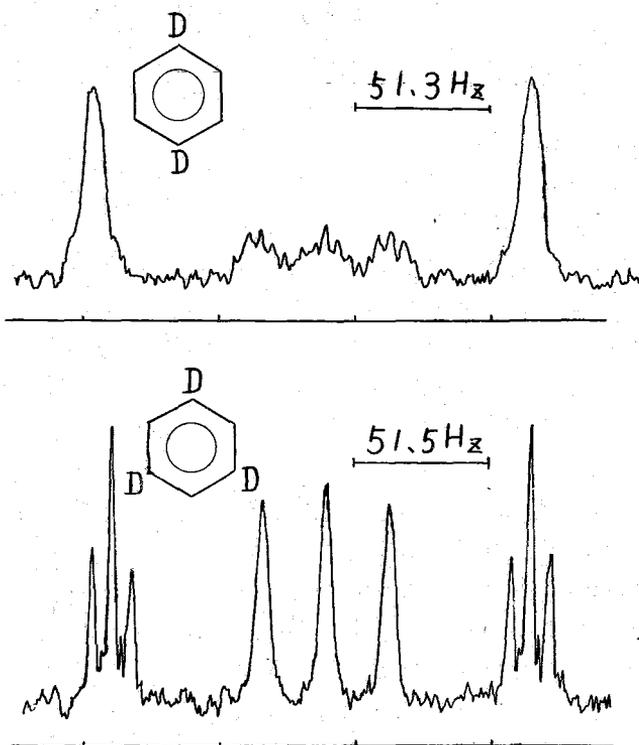


Fig.2.  $J_{\text{C}-\text{H}}$  (doublet) と  $J_{\text{C}-\text{D}}$  (triplet) を示す  
 シグナル: 上は 256 scans, 下は 145 scans.

機会に譲りたい

残りの試料 (d) と (e) と (f) とでは、ベンゼン環の中心を通る分子面に垂直な回転軸を考えれば、(d) と (f) では  $C_2$ 、(e) では  $C_3$  に属する回転対称のため、H におけるシフトの相違はなくなり、Fig. 3 に示すような対称性の整ったプロトンシグナルを与えることになる。意外なことに、このシグナルの多重線分岐の様相は H と D との間に存在する化学結合の数には無関係に、たゞ D 核の総スピン量子数 ( $\sum I$ ) の値に依存し、三者ともそれぞれ等間隔に

$$2(\sum I) + 1$$

本の線に分岐しているのである。D 核では  $I=1$  だから、一つの D によりプロトンは 1:1:1 の等しい強度をもった triplet に分岐される。各シグナルの底辺に沿った数字は各吸収線の相対的強度で線の高さの比で示されている。少くともこれらの対称性のよい分子ではベンゼン環の周辺に沿った D-H coupling は結合距離に依存しない大いさを持つことの実証を得たわけである。これは一見不可解のようにみえる現象ではあるが、芳香環中の  $\pi$  軌道上の電子は磁場の中では超伝導性の反磁性電流をおこすと言う London<sup>6)</sup> の提唱は、この種の現象の説明に役立つものと思う。

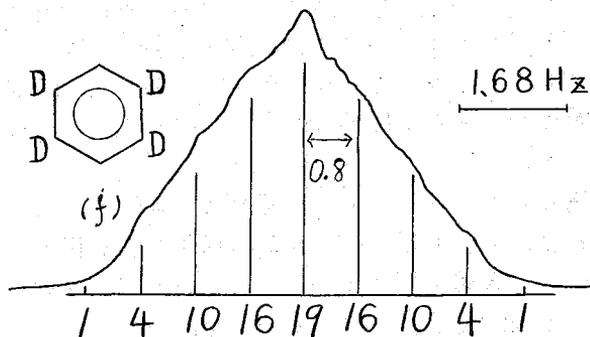
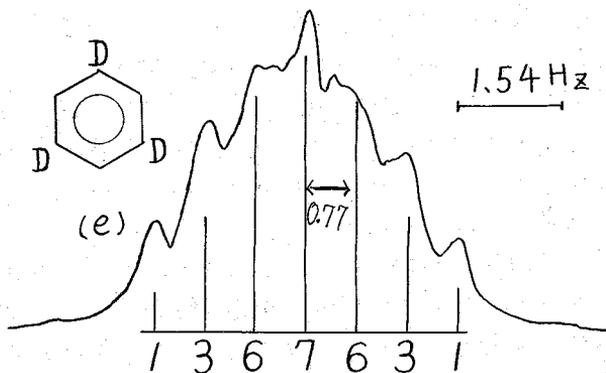
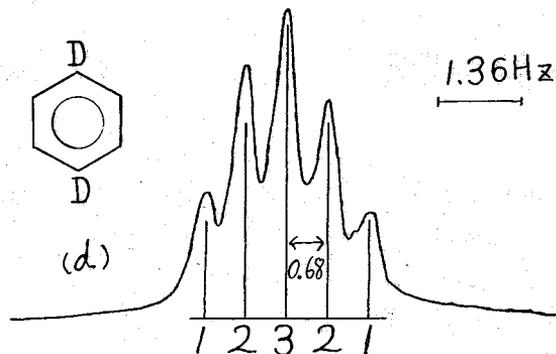


Fig. 3 D-置換ベンゼンのプロトンシグナルと  $J_{D-H}$ .

- 文献 1) たとえば F. Dangerfuecher et al. *Liebigs Ann.* **669**, 11 (1963).  
 2) F.J. Weigert, J.D. Roberts, *J.A.C.S.* **89**, 2967 (1967). 3) R.N. Renaud, L.C. Deitch, *J. Labelled Compd.* **1**, 34 (1965). 4) R.A. Bell, C.L. Chan, B.G. Sayer, *Chem. Comm.* **1972**, 67. 5) R.J. Abraham, H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **39**, 216 (1961).  
 6) F. London, *J. de physique* **8**, 397 (1937).

# 特別講演

東大 理

荒田 洋治

## I. 序

NMRの検出感度の向上と応用範囲の拡大をはかる目的をもって、これまでにパルスFT法のほか、種々の形のノイズを用いた Stochastic resonance 法 (1), Tailored excitation 法 (2), Hadamard 変換法 (3) および磁場または周波数を直線的に速かに掃引する相関NMR法 (4, 5) が試みられている。これらの方法のうち、パルスFT法は装置の普及により広く用いられているが、周知のごとく、S/N比のよい大きな信号が共存する場合には、雑音に埋れた微弱な信号を検出することが困難となる。

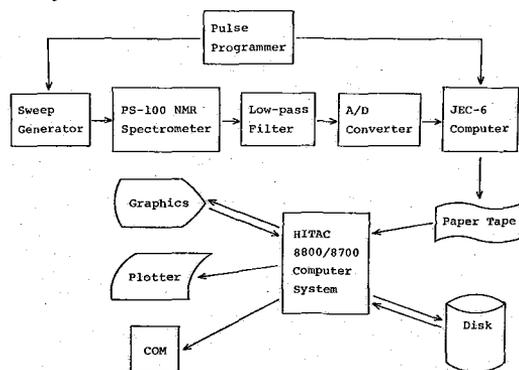
相関NMR法は周波数軸の任意の領域の「速い掃引」を行い、得られる Wiggle を伴う歪んだ信号から「この領域に対応する FID」を求める方法である。したがって、パルスFT法における Dynamic range の問題は、相関NMR法においては著しく緩和される。

CIDNP, 動的 Overhauser 効果などの場合に実現されるスピン分極を通じて系の動的性質を研究する場合、短時間にサンプリングができるパルスFT法は原理的には甚だ有用のはずである。しかし実際には、大きな flip angle を用いると情報が失なわれてしまうため、検出感度を犠牲にして小さな flip angle によりスペクトルを得るのが現実である。これに対して、相関NMR法ではスピン結合している2つのスピンの一方のみを観測することが可能であるから、これにより過渡的な現象を短時間に、大きな flip angle を用いて感度よく取扱うことができる。

本講演では、初めに我々の用いている測定システムについて述べ、つづいてパルスFT法によっては正しい結果を得ることが困難な例として、簡単な球状タンパク質の水溶液の場合、および CIDNP によって作りだされたスピン分極への適用例を中心に相関NMRの特徴について述べる。

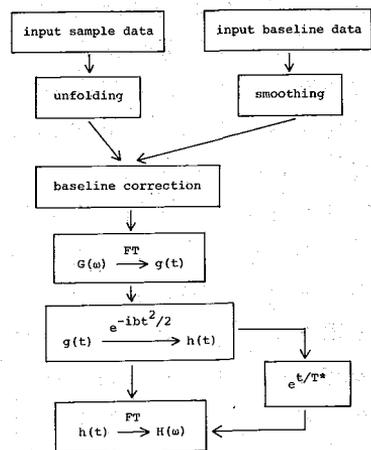
## II. 相関NMR測定システム

我々の用いている測定システムのブロックダイアグラムを図1に示す。変調周波数(約8kHz)を直線掃引し、得られる応答をローパスフィルター(4-pole Butterworth)を通して小型計算機によりサンプリングする。AD変換器の分解能は8ビット、計算機のメモリーは8k あらた ようじ



【図1】 相関NMRブロックダイアグラム

(16ビット-語), 最小サンプリング間隔は75  $\mu\text{sec}$  である。メモリーの内容は紙テープに打ちだし, 大型計算機に入力, 磁気ディスクファイルに貯えたのち, TSS 端末よりグラフィックディスプレイを用いて会話型処理を行う。相関 NMR プログラム CORNMR によるデータ処理のフローチャートは図2に示す通りである。高速掃引応答の unfolding (後述), 変調による "Sweep potato" の補正のあと逆フーリエ変換を中心とする処理により FID を得, あとはパルス FT 法の場合と同様の手続きによりスペクトルを求めらる。

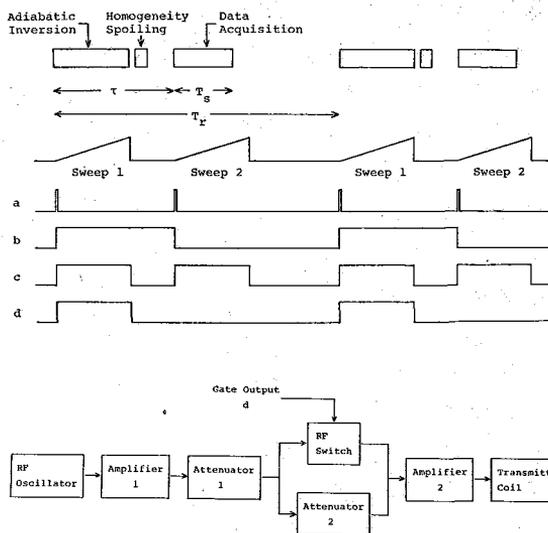


〔図2〕 CORNMR フローチャート

本測定システムの特徴をまとめるとつぎのようになる。

- データ処理は大型計算機上で充分の精度 (32ビット) で, かつ多角的に行なうことができる。
- 無限に狭い線幅をもつ計算スペクトルとの自己相関を計算しているため, スピン系のもつ固有の線形が再現される。
- 周波数軸の較正を短時間に精度よく行うことができる。
- 小型計算機のメモリーをあふれだし折りたたまれて記憶された高速掃引応答は大型計算機上で "しゅをのぼして" 処理することができるから, パルス FT 法におけるブロック積算を行うことなく長時間積算を続けることが可能である。

e) RF アンプのレベルを変化させることにより, 速い断熱通過を組合せることができる。これにより, スピン格子緩和時間の測定, スピン格子緩和時間の差を利用するシグナルの分離 (パルス FT 法における WFT 法に相当する) を行うことができる。RF レベルの切りかえは図3に示すように, ゲート出力  $d$  を用いアテネータを ON/OFF して行っている。また必要に応じて "Homo spoil" を行うが, これは通常通りカレントシム (y) を利用する。



〔図3〕 速い断熱通過用ゲート出力と RF レベルの切りかえ

### III. 研究例

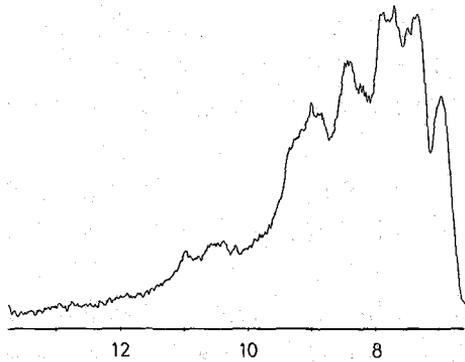
簡単な球状タンパク質 (重水溶液), 通常の低分子についてはすでに報告した通り, パルス FT 法による結果と変る点はない。ここではパルス FT 法によっ

判定の困難な例としてつぎの二つをあげる。

a) 簡単な球状タンパク質の水溶液

水の信号の S/N 比が良すぎるため、雑音に埋れたタンパク質の微弱な信号はパルス FT 法では極めて困難である。一方、相関 NMR を用いると球状タンパク質の 5 mM 程度の水溶液の場合には、 $H_2O$  のシグナルから 200 Hz 程度以上離れればタンパク質の信号は本実験で用いている 8 ビットの AD 変換器でも充分検出が可能である。一例として図 4 に 10% 卵白リゾチーム水溶液の低磁場部分 (芳香環および NH プロトンの領域) のスペクトルを示す。His-15 の C $\alpha$  プロトン ( $\delta = 9.10$ ) のほか、Trp の NH プロトンが分離して観測される。

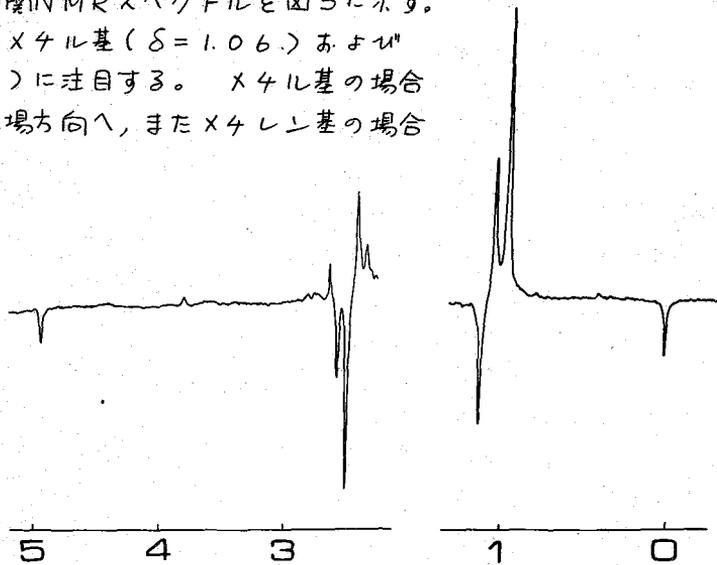
[図 4] 卵白リゾチーム水溶液 (10%) の相関 NMR スペクトル: 掃引速度 700 Hz/s  
サンプリング時間 1.024 s, 掃引くりかえし時間 2.0 s, サンプリング点 4096, 積算回数 256, フィルター 100 Hz



b) CIDNP によって作りだされたスピン分極

相関 NMR 法では弱くスピン結合した系の場合には単にそれぞれのスピンを別々に掃引すれば、大きな flip angle を用いて感度よく CW 法で得られるスペクトルと同一の結果を得ることが可能である。一例として、4-Picoline-N-oxide と無水酢酸の反応系の相関 NMR スペクトルを図 5 に示す。

4-Ethylpyridine のメチル基 ( $\delta = 1.06$ ) およびメチレン基 ( $\delta = 2.44$ ) に注目する。メチル基の場合には  $\delta = 1.35$  から高磁場方向へ、またメチレン基の場合には  $\delta = 2.10$  から低磁場方向へ掃引したものである。この結果は約 90° の flip angle を用いて得たものであるが、CW 法によって得られた結果 (6) と同一の強度分布 (multiplet effect) である点が重要である。



[図 5] 4-picoline-N-oxide と無水酢酸の反応による CIDNP の相関 NMR

98°C に加熱したフローグ中にサンプル (4-picoline-N-oxide 70 mg / 無水酢酸 0.5 ml) を置き、70 秒待って高速掃引応答を記録、掃引速度 170 Hz/sec ( $\delta = 1.35$ )

より高磁場方向へ), 205.5 Hz ( $\delta = 2.10$  より低磁場方向へ), サンプルング時間 2.048 s, サンプルング点 1024, フィルター 300 Hz, flip angle  $\sim 90^\circ$   
 $\delta = 2.62$  のシグナルは無水酢酸のメチル基の炭素-13 satellite

#### IV. おわりに

これまでに行った実験により, 相関NMR法はスピンの励起を一部分にとどめる非常に簡単かつ有効な方法であることが確かめられた。応用範囲としては, 短いスピン格子緩和時間の測定を除くとパルスFT法の適用範囲を完全にカバーする。これに加え, 相関NMR法においてはスピンの一部を選択的に励起することにより, 水溶液など溶媒の巨大な信号が共存する場合の微量成分の検出, CIDNPなどにおける過渡的なスピンの非平衡分極の研究などに有効に利用することができる。今後は更に, 測定システムの簡便化および高性能化の両面における改善をはかり, あわせて生体高分子をはじめとする応用面の拡大も行う計画である。

#### 謝辞

御指導, 御鞭撻をいただきました藤原鎮男教授に厚く御礼申し上げます。また本プロジェクトのうち, 主として計算機によるデータ処理の部分を受け持ち絶大な貢献をされた小澤宏氏, NMR測定装置の改良に多大の御協力をいただいた岡刀正行氏に感謝いたします。また岩村秀助教授にはCIDNPについて種々御教示のいただきました。あわせて御礼申し上げます。

#### 文献

1. R. R. Ernst, J. Magn. Resonance 3, 10 (1970); R. Kaiser, *ibid* 3, 28 (1970).
2. B. L. Tomlinson and H. D. W. Hill, J. Chem. Phys. 59, 1775 (1973).
3. D. Ziessow, Ber. Bunsenges. 78, 1168 (1974); R. Kaiser, J. Magn. Resonance 15, 44 (1974).
4. J. Dadok and R. F. Sprecher, J. Magn. Resonance 13, 243 (1974); R. K. Gupta, J. A. Ferretti, and E. D. Becker, *ibid* 13, 275 (1974).
5. Y. Arata and H. Ozawa, Chem. Lett. 1974, 1257; H. Ozawa and Y. Arata, *ibid* 1975, 239; Y. Arata and H. Ozawa, J. Magn. Resonance, in press.
6. H. Iwamura, M. Iwamura, T. Nishida, and S. Sato, J. Am. Chem. Soc. 92, 7474 (1970).

これまで、我々は酸塩基二成分混合溶液を対象として酸プロトンのシフトの濃度依存性を化学平衡に基づき解釈し、それら二成分間の相互作用を議論してきた。

さらにシフトの濃度依存性の新しい解析法として、複雑な平衡のある系に適用すると特に有効であると期待される動的模型を検討してきた。これまで、酸塩基二成分系の $^{13}\text{C}$  NMRにおいては、酸プロトンのシフトが大きな濃度依存性を示すため、専ら酸プロトンのシフトが議論の対象となり、結合定数の濃度依存性は看過されたと言えよう。確かに結合定数の濃度依存性は酸プロトンのシフトのそれと比べ大きくないかも知れないが、一般に回転異性体間の平衡あるいは、シーストランス平衡のように顕著な化学変化がある場合には、結合定数は比較的大きな濃度依存性を示すことが良く知られており、酸塩基二成分系においても、酸のイオン化という顕著な化学変化に伴い結合定数の変化が観察されると期待できる。この考えの下に、我々は、有機酸の中で特に強い酸であるトリフルオル酢酸(以下TFAと略す)を取り上げ、種々の塩基性溶媒中で結合定数( $J_{\text{CF}}$ ,  $J_{\text{CCF}}$ )の濃度依存性を調べた。今回はその結果をシフトの測定結果と併せて報告したい。塩基として用いた溶媒は、ジオキサン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、水、メチルアミノアセトニトリル( $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CN}$ )、ジエチルアミン等である。

結合定数とシフトは $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルより求めた。測定は日立製R-26 FT NMR装置により行った。この装置ではNMR管として10中管を使用するので、測定対象の二成分混合溶液を8中管に真空充填し、10中管の中に8中管を同軸となるように固定した。8中管と10中管の間には、重アセトンとTMSの混合溶液を満たし、重水素ロックすると同時にTMSの外部基準信号を得た。十分な強度のTMS基準信号を得る目的でプロトンノイズデカップリングを行い測定したので、試料温度は50~60℃であると推定される。結合定数の測定誤差は±0.5%以下、シフトの測定誤差は±0.5ppm以下である。試料は市販品を外気を遮断して蒸留することにより精製したのちを使用した。試料の計量と混合は、二成分を空中にて重量測定後混合し、脱ガスののちNMR管へ真空充填することにより行った。ただし、塩基を生成する二成分系では、各成分を脱ガス後、真空系内で目盛管により容積を計り、NMR管内へ真空充填後混合した。こうすることにより、混合時の発熱による試料の蒸発と反応による着色を避けることができた。

### $J_{\text{CCF}}$ について

種々の塩基性溶媒中でのTFAの $J_{\text{CCF}}$ の濃度依存性を図1に示す。横軸の $\eta$ は酸

ふじわらひであき、りけのうえつねを、ふじえだくにみ。

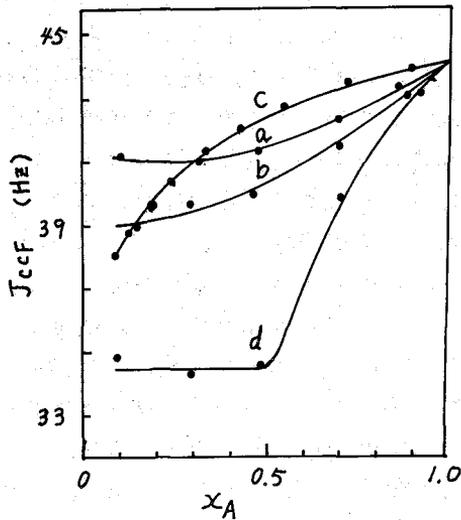


図1.  $J_{CCF}$  の濃度依存性

溶媒

- a: ジオキサン
- b: DMSO
- c: 水
- d: ジエチルアミン

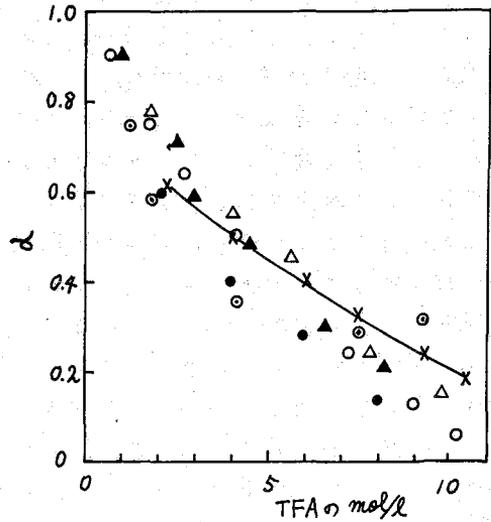


図2. 水中におけるTFAのイオン化率<sup>1)</sup>

- : Covington'sの結果 (NMR)
- : Hood'sの結果 (NMR)
- △: Westonの結果 (Raman)
- ▲: Covington'sの結果 (Raman)
- ⊙: Högfeldtの結果 (熱量数)
- X: 本報告の結果

のモル分率である。図には示してないが、メチルアミノアセトニトリル中での  $J_{CCF}$  の変化はジエチルアミンの場合と類似している。この系では混合後徐々にではあるが反応の起ることが認められたため、現在実験方法を改良して実験値の確認を行っている。図1より、 $J_{CCF}$  の値は塩基で希釈するにつれて小さくなり、その減少量は強塩基中では10 Hzに達することが分かる。この変化量は多くのJ値の20%以上であり、一般に観察されるJの濃度依存性と比較してかなり大きい。図1で特に興味あるのは塩基がジエチルアミンと水の場合である。前者の場合、Jは  $X_A > 0.5$  の領域ではおよそ  $X_A$  に直線的に減少し、 $X_A < 0.5$  の領域ではほぼ一定となる。このことはTFAがジエチルアミンと1:1で反応して完全にイオン化することを反映していると解釈できよう。

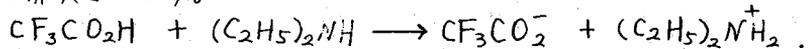


図1のTFA-水系について、Jの変化がTFAのイオン化に起因すると考えることにより、次式を用いてイオン化率( $\alpha$ )を計算することができる。

$$\alpha = \frac{J_n - J}{J_n - J_0}$$

ここで、 $J_n$  は中性のTFAの  $J_{CCF}$ 、 $J$  は観測した  $J_{CCF}$ 、 $J_0$  はカルボキシルイオンにおける  $J_{CCF}$  を表わしている。この計算結果を、他の種々の方法

により既に求められている結果と比較すると図2のようである。ただし、 $J_n$ として100%のTFAにおける $J_{CCF}$ をとり、 $J_0$ として、図1のTFA-ジエテルアミン系における $\alpha_A < 0.5$ の領域の $J_{CCF}$ 値をとった。図2より、 $J_{CCF}$ の濃度依存性より求めた $\alpha$ 値は他のいくつかの方法により求めた値と大差ないことが分かる。TFAの高濃度領域で、 $J$ より求めた $\alpha$ 値は酸プロトンのシフトあるいはラマンシフトより求めた値より大きくなっているが、両者の実験および計算における精度を考慮すると、現段階では深く議論することは危険であろう。

希釈による $J$ の変化量は、図1において $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ の順に増大し、これは塩基の強さの順序と一致している。ジオキサンおよびDMSOとの二成分系では $\alpha_A$ が減少するにつれて $J$ の変化量は小さくなっており、 $\alpha_A \rightarrow 0$ の極限では各々の二成分系で $J_0$ と異なる値に収束するよう見える。しかし、DMSO中のTFAの $pK_a$ が3.45であることが知られており、無限希釈においては $J$ は $J_0$ に収束すると考えるのが妥当であろう。この矛盾点を解決する考えとして、1) 図1の実験例よりさらに希薄な溶液では、 $J$ は $\alpha_A$ が減少するにつれて小さくなり無限希釈において $J_0$ に近づく、2) 各々の溶媒中でカルボキシレートイオンの溶媒和の状態が異なり、その結果 $J$ が異なった値となる、の二つを挙げるができる。しかし、この点については、さらに希薄な溶液を対象として実験を行うことが必要であり、目下準備中である。

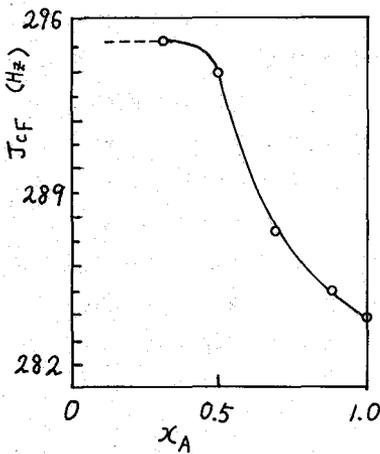


図3. TFA-ジエテルアミン系における $J_{CF}$ の濃度依存性。

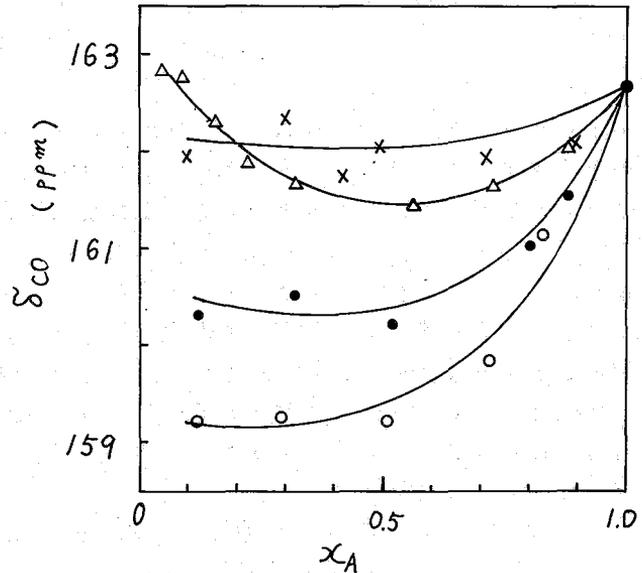


図4.  $\delta_{CO}$ の濃度依存性。  
 溶媒  
 ○: ジオキサン  
 ●: DMSO  
 △: 水  
 ×: ジエテルアミン。

## J<sub>CF</sub> について

TFAのJ<sub>CF</sub>の変化量が溶媒の双極子能率の大きい場合程大きくなることは、既にKhetrapal<sup>2)</sup>により見い出されている。この傾向は今回の実験結果においても認められた。しかし、ジエチルアミン中においては、J<sub>CF</sub>はジオキサン、水、DMSO等の溶媒中におけるより大きな変化を受けることが見い出され、その濃度依存性(図3)が図1の曲線dと同じ傾向を示すことから、この系ではJ<sub>CF</sub>は、TFAのイオン化の影響を受けて変化していると考えられる。

## シフトについて

種々の溶媒中でTFAのカルボニル炭素のシフト( $\delta_{CO}$ )は図4のように変化する。メチルアミノアセトニトリル中においてジエチルアミン中におけると同様の結果が得られている。希釈による $\delta_{CO}$ の変化量は、予想に反して、ジオキサンのように弱い塩基中では大きく、ジエチルアミンのように強い塩基中では小さくなっている。今回の実験では体積磁化率の補正を行っていないが、ジオキサンとジエチルアミンとは殆んどその値が等しいから、上述の結果は体積磁化率の補正を考慮しても大きく変わることはないであろう。したがって、 $\delta_{CO}$ にはTFAのイオン化の影響が反映されていないと考えることができる。このことは、TFA-水系(図4の曲線c)を考えると明白になる。即ち、一般にこの系では酸プロトンのシフトおよびフッ素のシフトの濃度依存性は、TFAのイオン化により説明されているが、図4の曲線cのように中央で凹んだ形はTFAのイオン化を直接に反映していないことは明らかである。TFAの水素結合による自己会合および塩基溶媒との水素結合をその他の原因として挙げる事ができる。前報(その3)<sup>3)</sup>において観察された同様の傾向を同じ理由によるものであろう。

名々の溶媒中で $\delta_{CF_3}$ は $\alpha_A$ が減少するにつれ単調に増加し、希釈による変化量はジエチルアミンおよびメチルアミノアセトニトリル中の場合がその他の場合より2倍程度大きく3ppm程度になることが認められたが、酸の溶存状態に關する手掛りは得られなかった。

今回の実験ではTFAのイオン化が結合定数と<sup>13</sup>Cシフトに及ぼす影響について知見を得るのが目的であったから詳しい議論は行わなかったが結論として、カルボニル炭素とフッ素間の結合定数はTFAのイオン化を良く反映しているが、カルボニル炭素の<sup>13</sup>Cシフトは水素結合の寄与を大きく受けることが分かった。さらに強塩基中では、CF<sub>3</sub>基の<sup>13</sup>CとFの結合定数をTFAのイオン化の影響を反映すると思えることができた。

以上の結果について、ラマンスペクトル等の測定結果と比較検討し、今後さらに定量的に詳細に検討する予定である。

## 文 献

1. A. K. Covington, J. G. Freeman, and T. H. Lilley, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3773 (1970).
2. M. M. Dhingra, G. Govil, and C. L. Khetrapal, *Proc. Indian Acad. Sci., A*, **64**, 91 (1966).
3. 吉田信行, 宮島剛, 藤原英明, 池上恒男, 第9回NMR討論会 要旨集 P164 (1970).

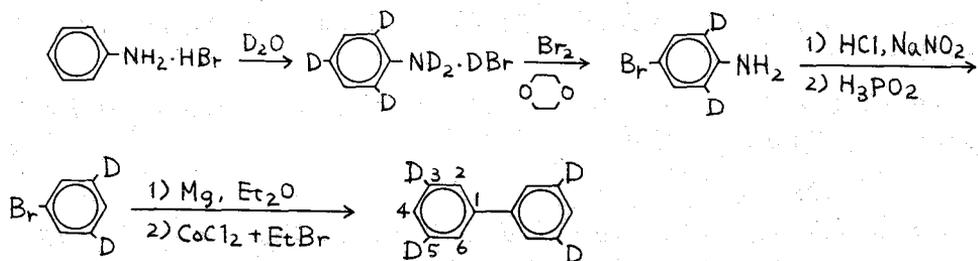
著者は既に，通常の高分解能スペクトロメーターを使用する 2000 kg/cm<sup>2</sup> までの高圧NMR実験法について報告した。<sup>1)</sup> これは耐圧ガラスセル内の液体試料を，フレキシブルなガラス毛细管を通して加圧する方式であるため，通常のスเปクトロメーターの実験操作方法とそのまま用いることができ，また，セルの寸法が十分に小さいので，試料をスピンさせない状態で容易に高分解能の測定が達成できる利点をもっている。

この程度の圧力領域では主として分子間距離の圧縮が起り，それにもなつて分子間の相互作用が増大するが，効果のひとつのあらわれとして，まず分子の表面に結合している水素原子のNMR化学シフトが変化するはずである。したがってプロトン化学シフトの圧力変化を追跡しゆくことによつて，高圧下の分子間相互作用についてのひとつの手掛りを得ることができると考えられる。例えば，著者は先に芳香族溶媒中におけるクロロホルムプロトンの化学シフトを 2000 kg/cm<sup>2</sup> まで測定し，特に 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンとクロロホルムの高圧における相互作用が特徴的であることを見出した。<sup>2)</sup>

さらに高次の圧力効果としては分子の変形，すなわちコンホメーション，結合角，結合距離，などの圧力による変化が挙げられる。分子の変形が顕著に認められる始める圧力領域は 10000 kg/cm<sup>2</sup> のレベルであると言われるが，これら三種のパラメーターのうちコンホメーションは比較的容易に変動し得ると考えられ，したがつて，この現象はNMRの測定精度を十分に高めれば検出することが可能かも知れないと期待された。コンホメーションの微小変化をNMR的にとらえるためには磁気異方性の大きな原子団を有する化合物で，その原子団のコンホメーションの変化が磁気異方性効果の幾何因子

$$\frac{1}{R^3} (3\cos^2\theta - 1)$$

の変化をともなうような化合物を試料として選ぶのもひとつの方法である。このような立場から最初に，ビフェニルを選び，スペクトルを単純化して 2,6 位のプロトンシグナルを観測しやすくするために次のようにして合成<sup>3)</sup>した 3,3',5,5'-ビフェニル-d<sub>4</sub> を用いることにした。



やまだひろあき・みやたよしのり・きぬがさとしお

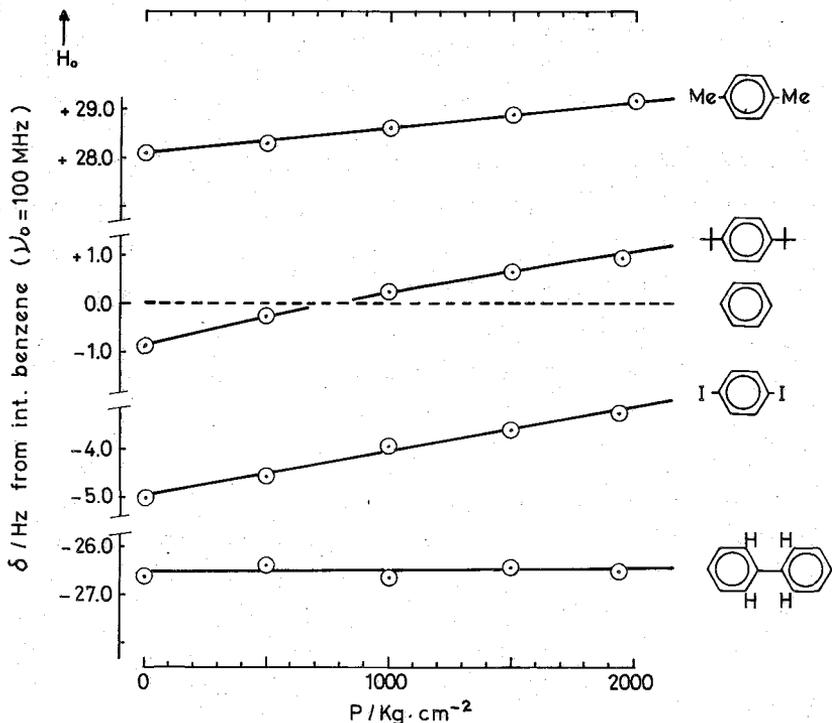


図1. 内部基準,ベンゼンからの化学シフトに対する圧力効果

〔測定〕

プロトン化学シフトをできるだけ精密測定する必要があるため、従来の60MHzスペクトロメーター(JNM-3H-60)用に設計した耐圧セルの安全ジャケットを改良して用い、100MHz(JNM-PS-100)での測定をおこなった。溶媒は2000kg/cm<sup>2</sup>あたりまで凝固しないこと、溶媒和にもとづく特殊な相互作用をもたないこと、などの点を考慮し、n-ヘキサンを使用した。なお、試料の温度は温度可変装置によって制御したが、実験を通じて34~36°Cの範囲内にあったと推定される。ビフェニル-d<sub>4</sub>、あるいは比較物質として用いた1,4-ジ置換ベンゼンと内部基準のベンゼンと共に溶かし、濃度の合計が5M%以下になるように調整した溶液について、環プロトンの化学シフトをサイドバンド法により測定した。10~15回のくりかえし測定における測定値の平均誤差は±0.1~±0.2Hzであった。

〔結果と考察〕

2000kg/cm<sup>2</sup>までの測定結果は図1のようになる。ベンゼンを基準にとったためその圧カシフトは横軸に平行に描いてあるが、仮想的な1気圧の外部基準から見れば、ベンゼン自体も圧力効果を受け、おそらく低磁場側に圧カシフトしていると想像される。図1からあまらかなように、1,4-ジ置換ベンゼンの環プロトンは、いずれも見かけ上は高磁場側に圧カシフトしており、かすだから置換基をもつジメチルベンゼンおよびジクロロベンゼンの圧カシフトがパラキシレンよりも大きくなっている。これに対し、ビフェニル-d<sub>4</sub>の2,6位のプロトンはオルト位に大きな置換基(7

エネルギー)を持つにもかかわらず高磁場シフトは認められない。

一般に化学シフトに対する溶媒効果は次の四つの因子の和として表わされるが、

$$\sigma_{\text{solvent}} = \sigma_b + \sigma_a + \sigma_w + \sigma_e$$

この実験では内部基準法を用いているため $\sigma_b$  (容積磁化率にもとづく効果)を無視すると残る三種の因子が、分子間相互作用の増大にもよって、さまざまに変動するための圧カシフトを主ずると考えることができる。ところで、これら三種の因子のうち $\sigma_a$  (溶媒分子の磁気異方性効果)および $\sigma_e$  (溶媒分子との極性相互作用による効果)は $n$ -ヘキサン中の希薄溶液であるため寄与が小さいと見なすことができ、結局、今回の測定条件では $\sigma_w$  (溶媒分子との Van der Waals 相互作用による効果)のみが重要であると言えよう。

$\sigma_w$  の効果が圧倒的であると見れば、すべてのプロトンは圧力の増大にもよって低磁場シフトすることになるが、置換基の立体障害によって $\sigma_w$  相互作用を受け難くになっている1,4-ジ置換ベンゼンでは低磁場シフトの程度がベンゼンに比べて少ないと思われる。このため、ベンゼンを基準にとった場合は高磁場シフトとよってあらわれるが、高磁場シフトの程度は置換基の極性には無関係で、かたがたのものの方が大きくなると思われ、実験結果とよく一致している。なお、例1では省略したが、ビフェニル-d<sub>4</sub>の4位のプロトンについては高磁場シフトは認められず、ベンゼンと同様の挙動を示すことがわかった。フェニル基が遠くはなれている為、 $\sigma_w$  相互作用に対する立体障害が消失しているためとして了解される。これに対し2,6位のプロトンは、オルト位へかたがたのフェニル基をもつたにもかかわらず高磁場シフトをみせ、この現象を説明するためには溶媒効果以外の因子も同時に考えに入れる必要がある。

ビフェニル分子の、 $n$ -ヘキサン中における最も確からしいコンホメーションとして二つのベンゼン平面の間の二面角が約20°のものが提案された<sup>4)</sup>が、C<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>結合のまわりの回転は、かなり自由であると言われている。したがってもし、コンホメーションのとりかたに依存して溶液中の分子の"packing"のありさまが異なってくるならば、高圧においてその平均的なコンホメーションは密な"packing"が起りやすい方向に変動してよいことになる。コンホメーションが変化した場合に環プロトンの化学シフトはどのような影響を受けるか検討してみると：

- (a) 2,6位のプロトンに対するフェニル基の磁気異方性効果が幾何因子の増減にもよって変化する → 二面角が大きくなれば2,6位のプロトンは高磁場シフト、小さくなれば低磁場シフトする。4位のプロトンについての幾何因子は無関係である。
- (b) 2,6位と2,6'位の水素原子同志が触れあう機会が変化するため、いわゆる compression shift の大きさが変わる → 二面角が大きくなれば水素原子の触れあう回数が増加するため高磁場シフトするが、小さくなればその回数は増大して低磁場シフトが予想される。

いずれにせよ、二面角が小さくなった場合は2,4位のプロトンは低磁場シフトす

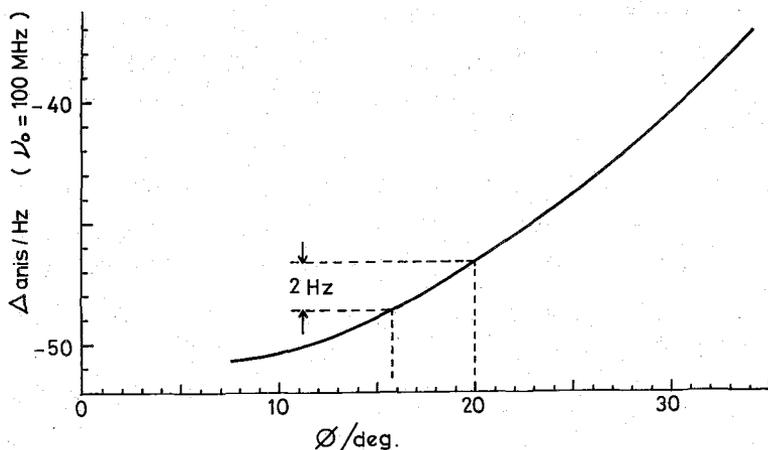
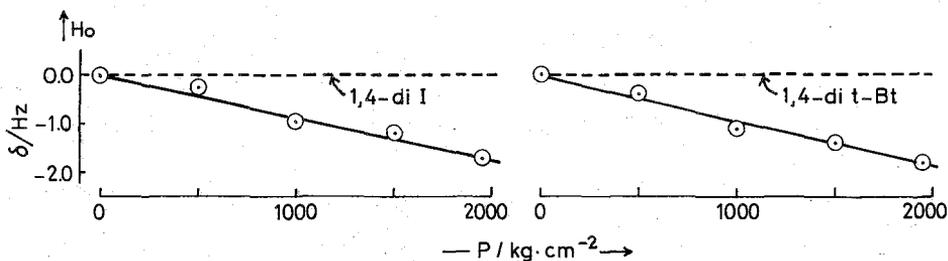


図2. フェニル基の磁気異方性効果,  $\Delta_{anis}$  と二面角,  $\phi$  の関係

ることがわかる。2,4位のプロトンの圧カシフトから, フェニル基の立体障害に  
 ともすく  $\pi$  相互作用の減少効果を差し引くために, 1,4-ジメチルベンゼンおよび1,4-  
 ジメチルベンゼンを基準にとって図1を描きなおしてみると次のようになり,



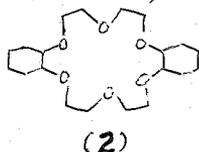
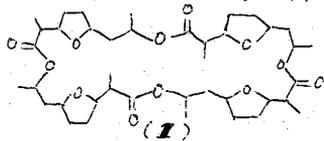
1,4-ジメチルベンゼンおよび1,4-ジメチル-2-ブチレンの圧カシフトをフェニル基と同程度と仮定すると, ビフェニル  
 の2,6位のプロトンは,  $2000 \text{ kg/cm}^2$  の加圧によるコンホメーションの変動によ  
 って約2Hz低磁場シフトしていることになる。今かりに(a)の効果のみを考え,  
 Johnson-Boveyの方法にたづなって2,4位のプロトンシフトに対するフェニル基の  
 磁気異方性効果と二面角 $\phi$ の関係を調べてみると図2に示すようになる。そこで,  
 1気圧におけるビフェニルの平均的コンホメーションが $\phi=20^\circ$ の近辺にあると  
 すれば,  $2000 \text{ kg/cm}^2$  までの圧力増加によってビフェニルの二面角は約 $4^\circ$ 減少  
 し, 分子は平面型のモデルに近づいていると結論される。

〔文献〕

- 1) H. Yamada, Chem. Letters, 747 (1972).  
 山田, 衣笠, 石原, 第12回NMR討論会予稿集, p-76 (1973).  
 H. Yamada, Rev. Sci. Instrum., 45 640 (1974).
- 2) H. Yamada, T. Ishihara, T. Kinugasa, J. Am. Chem. Soc., 96 1935 (1974).
- 3) R. I. Akawie et al., J. Org. Chem., 24 946 (1959).
- 4) H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 32 1340 (1959).

# 1A10

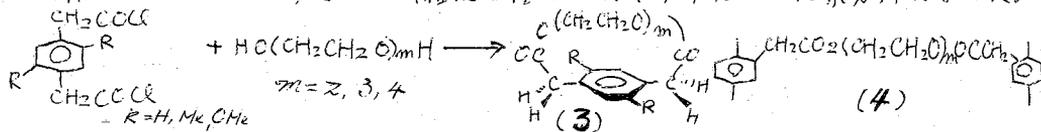
1. 序 天然物として存在するバリノマイシン, ノナフケン(1)や合成により得られたジシクロヘキシル-18-クラウン-6(2)によって代表される様な大環状化合物は活性イオンの運搬, 光合成等の過程で種々の機能性を示し, それらの機能性は親油性の外壁と電気陰性の電子供与性原子によって囲まれた親水性の空洞から出来ている大環状構造によるものと考えられている<sup>2)</sup>。



そこで、既に確立されたヘテラパラシクロファン系の化合物の合成方法を利用して架橋鎖中に多くの酸素を含むポリオキサ

[*n*]コパラシクロファン(3)を合成し、その構造や性質についてNMRを利用して検討した。

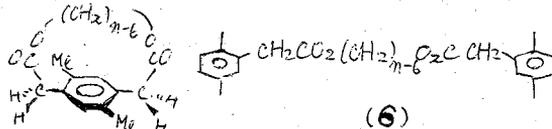
2. 合成 対応する酸塩化物とポリエチレングリコールからTHF中高希釈反応を用いて、3を合成した。単量体の分離精製は溶出剤としてα-ヘキサン-エーテルの混合溶媒を用いたシリカゲルカラムクロマトにより行った。開環モデル化合物、4も同様に合成した。3, 4の生成確認は種々のスペクトル及び元素分析による。



スペクトルの測定 <sup>1</sup>H 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CDCl<sub>3</sub> 溶液中で、又<sup>13</sup>C NMRスペクトルはVarian製CFT-20型(20MHz)により、50~100mgの試料を含む0.5~0.7 mlのCDCl<sub>3</sub> 溶液中で測定した。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

環電流効果 5の様なジオキサ[*n*]コパラシクロファンの芳香環の



真上位置するメチレンプロトンの化学シフトは架橋鎖を構成する原子数、*n*に依りおして変化し、その変化は開環モデル化合物(6)のそれとの比較から主として環電流効果によるものと結論した<sup>3)</sup>。5においては*n*が増えるに従いおのおのの架橋メチレンの帰属が困難であったが、ポリオキサ[*n*]コパラシクロファン(3)では架橋鎖中の酸素によりスピン結合が一部切断されるため容易に帰属する事ができた。CDCl<sub>3</sub> 中での<sup>1</sup>H NMRのデータを表1に示す。5と6の比較で既に報告した様に、3と4の場合も同一溶媒により同濃度で測定すれば、その化学シフト値は近似的に環電流効果を反映する<sup>3)</sup>ものと考えて、おのおのの架橋メチレンの化学シフト差を

さかきと かずびこ・ おおき みちのり

ったものが表2の結果である。表2よりジオキサエノコパラシフロファン(5)の場合と同様に3の架橋メチレンの化学シフトには明らかに環電流効果による高磁場シフトが観測された。

表1. 3, 4の<sup>1</sup>H NMRデータ (ppm)

化合物		Ar-H	Ar-CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C	Ar-CH <sub>3</sub>
3 (R=Me)	m=2	6.94	3.60	4.03	3.21		2.26
	3	7.02	3.58	4.19	3.54	3.14	2.28
	4	7.02	3.59	4.24	3.62	3.41	2.28
4	m=2	7.00	3.61	4.20	3.58		2.27
	3	7.00	3.61	4.24	3.63	3.54	2.27
	4	7.01	3.61	4.25	3.66	3.59	2.27

表2. δ<sub>CH<sub>2</sub> of 4 - δ<sub>CH<sub>2</sub> of 3</sub> (R=Me) (ppm)</sub>

	ArCH <sub>2</sub> CO	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C
m=2	0.17	0.37		
3	0.05	0.09	0.40	
4	0.01	0.04	0.18	

5, 6のCDCl<sub>3</sub>中での<sup>13</sup>C NMRスペクトルの測定から得られたm=11, 13, 15の架橋中央炭素(強度から容易に帰属できる)

の化学シフト差(δ<sub>CH<sub>2</sub> of 4</sub> - δ<sub>CH<sub>2</sub> of 3</sub>)はそれぞれ0.41, 1.52, 0.09 ppmと有り<sup>1</sup>H NMRの傾向と著しく異なっている。表3に芳香環、及びカルボニル炭素を除いた3(R=Me), 4の<sup>13</sup>Cの化学シフトを示す。尚、シグナルの定性的な帰属はビス(メトキシエチル)フタル酸エステル, ジメトキシエタン, メトキシエチルオグリコール酸エステル等を参考に付した。

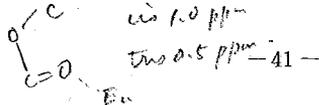
表3. 3(R=Me), 4の<sup>13</sup>C NMRデータ (ppm)

	m=2		m=3		m=4	
	3(R=Me)	4	3(R=Me)	4	3(R=Me)	4
ArCH <sub>2</sub> CO	39.65	39.62	39.57	39.03	39.26	39.05
CH <sub>2</sub> CO	63.26	63.84	65.17	63.87	64.75	63.91
CH <sub>2</sub> CO	64.39	68.99	68.72	69.11	68.95	69.12
CH <sub>2</sub>			70.22	70.56	70.57	70.62
CH <sub>2</sub> CO					71.13	
ArCH <sub>3</sub>	18.86	20.84	19.03	20.84	19.09	20.86
		19.04		19.05		19.08

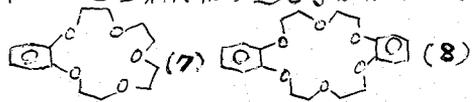
m=2, 3の場合について下線を引いた(表3)他の化学シフト値の比較を行うと明らかに様々になりオキサエノコパラシフロファン(3)についてもプロトンの傾向と大きく異なっている。LevinとRobertsはエノコパラシフロファンとシクロペンタデカンの<sup>13</sup>C NMRの比較から<sup>13</sup>Cの環電流効果を見つけている<sup>4)</sup>が、他の化学シフトには微妙な立体配座の変化が影響する事が、3や5の結果からも予想され、単なるシフト値の比較からパラシフロファン系の<sup>13</sup>Cの環電流効果を議論する事は危険である。

シフト試薬

カルボニル基とエーテル基が同時に存在する化合物ではシフト試



葉はカルボニルに配位すると考えられているが、カルボニル部分に立体障害がある場合にはエーテル酸素に優先的に配位する事も知られている<sup>9)</sup>。7, 8の様な大環状エーテルではランタニド金属やアルカリ金属イオンを空洞に取り込む事が知られている。



3は7, 8と異なりエステル結合により

パラ架橋しているが、ノナフテン(1)の様くエステルのエーテル酸素が他のエーテル酸素と同様に機能し、又芳香環が電子供与的に働けば親油性の外壁と親水性の空洞ができると考えられる。そこでアルカリ金属イオンや、シフト試薬を添加して3の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを測定し、上記の点を検討した。

DMSCO-d<sub>6</sub>中では7, 8と同じ程度の空洞をもつと期待される3 (m=3, R=Me), 3 (m=4, R=Me) にKSCNを少量ずつ加えて<sup>1</sup>H NMRスペクトルを測定したが、化学シフト値にはほとんど変化が見られなかった。

CDCl<sub>3</sub>中では3, 4にEu(dpm)<sub>3</sub>を少量ずつ加えて、スペクトルを測定した。図1はこれらの一部について[Lm]/[S] (< 1) に対するLISのプロットを示す。

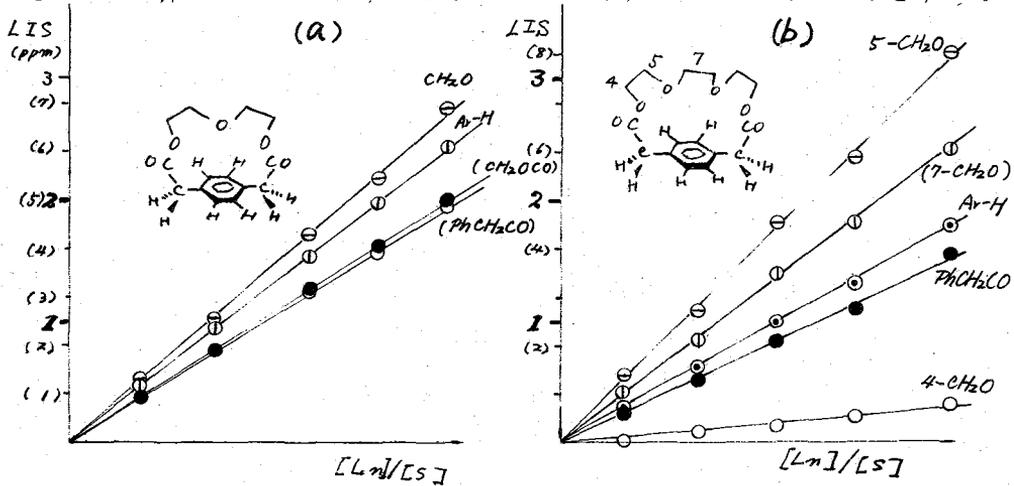


図1. 3 (R=H, m=2, 3) のLIS

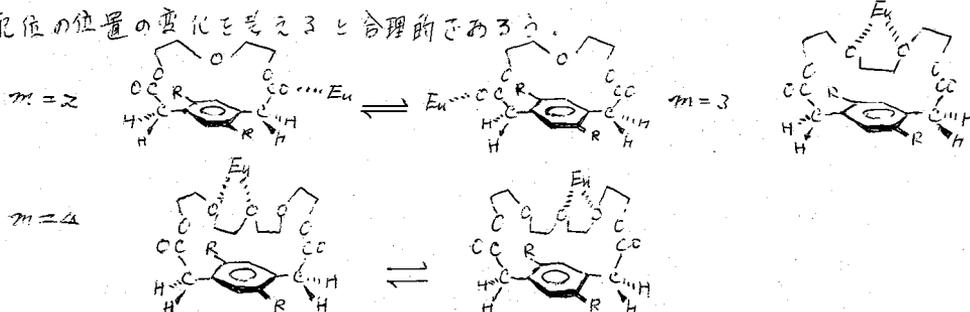
これらの化合物は架橋鎖の員数が同じである5のエステル結合と同様に*s-trans*配座を取っていると予想される。従ってEuがカルボニルに配位すればPhCH<sub>2</sub>COのLISとCH<sub>2</sub>COのLISの比は約2になると期待される。図1(a)の3 (R=H, m=2) ではこの比は1.04となり5 (m=11)と同様にカルボニルに配位していると考えられるが、3 (R=H, m=3) では図1(b)から明らかになる様に0.19となり配位の位置はカルボニルとは別の部分に変化した事を示している。この図の如くプロットして得たLISをPhCH<sub>2</sub>COのそれを1として求めた相対シフト値を同環モデル、4のそれとともに表4に示す。

表4はエチレンジオキソ単位(m)が2, 3, 4と変化すると共にEuの配位の位置が変化している事を示している。空洞の大きさが7, 8に匹敵する3 (m=3, 4)において、もしEuが空洞の内部に入っているならば架橋x4レンの受けるLISの差は同環モデルのそれより小さくなる予想されるが、むしろ傾向は

表4. 3, 4の相対シフト.

化合物	$m=2$		$m=3$		$m=4$		$m=3$		$m=4$			
	3		4		3		4		3		4	
	R=H	Me	R=H	Me	R=H	Me	CMe	R=H	Me	CMe	R=H	Me
PhCH <sub>2</sub> CO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Ar-H	0.50	0.53	0.47	1.17	1.18	0.67	1.33	1.30	1.38	0.69		
Ar-CH <sub>3</sub>		0.42	0.38		0.91	0.54		1.09	(0.86)	0.57		
(Ar-OCH <sub>3</sub> )			0.09			0.31						0.32
-CH <sub>2</sub> OCO	1.04	1.02	1.17	0.19	0.18	1.09	0.08	0.64	0.59	1.08		
-CH <sub>2</sub> C	0.57	0.56	0.75	2.08	1.89	2.16	1.98	2.01	2.00	1.83		
-CH <sub>2</sub>				8.10	7.95	5.81	5.04	5.10	5.10	4.73		
-CH <sub>2</sub> O							6.66	6.67	6.50	5.43		

その逆である。また3 ( $m=3, 4$ )及び4 ( $m=3, 4$ )において最大のLISを受けるものは架橋中央に位置するメチレンである。以上の結果はmにより次の様な配位の位置の変化を考えると合理的であろう。



即ち、 $m=2$ から $m=3$ への変化は芳香族エーテル類により知られていよう<sup>8)</sup>様にシフト試薬は適当な位置に2つのエーテル酸素が存在する為エタテルカルボニルよりも強くエーテルに配位したものであり、 $m=3$ から $m=4$ への変化は、両末端に存在する電子求引性のエステルカルボニルの影響で中央のエーテル酸素の方が塩基性度が大きいと考えられる。この点に関してはさらに $m=5$ のものも合成して検討していく予定である。

3 ( $m=4, R=Me$ )にMeOH中でKIを加えて紫外スペクトルを測定したがほとんど変化が観測されなかった。

以上の結果から3はパラ架橋である為、金属イオンを空洞の中に入り込めるのに必要な立体配座が取りにくい。又はその様な立体配座を取り得てもベンゼン環の電子供与性が酸素とは異なる為金属イオンを取り込んだ状態が不安定な為と考えられる。

謝辞 <sup>13</sup>C NMRスペクトルの測定に関して NEVA, 青木氏に深く感謝致します。

文献

- 1) 坂本, 大木, 48回構造有機化学討論会, 東京, 1975年(月) (発表済).
- 2) R. M. Izatt et al., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 1599(1971).
- 3) K. Sakamoto and M. Ooi, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 2739(1974).
- 4) R. H. Levin and J. D. Roberts, Tetrahedron Lett., **1973**, 135.
- 5) R. Copie and S. C. Kuo, *ibid.*, **1972**, 4413.
- 6) P. B. King and P. R. Heckley, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 3110(1979).
- 7) K. Sakamoto and M. Ooi, Bull. Chem. Soc. Japan, **52**, 2633(1979).
- 8) G. E. Wright and T. T. Tang Wei, Tetrahedron, **28**, 3775(1972).

## 序

トロポロン誘導体については、以前60MHzによる研究<sup>(1)</sup>が為されたが、4-置換トロポロンでは、分離の悪いスペクトルしか得られていない。また最近、3-および4-イソプロピルトロポロン金属錯体の配位子の立体構造に関する研究<sup>(2)(3)</sup>が為されているが、シフトのみ報告されている。本研究では、4-置換トロポロンとして、4-イソプロピルトロポロン(ヒノキチオール)を採り上げ、20種の溶媒についてリングプロトンスペクトルを測定した。解析して得られたパラメータから、溶媒を分類し、溶液中のヒノキチオール分子の構造を推定した。また、いくつかの溶媒についてはヒノキチオールのC-13 NMRスペクトルも測定した。

## 実験

ヒノキチオールは市販品をリグロインから再結晶して用いた。溶媒は常法によって精製した。プロトンNMRスペクトルは日本電子製JNM PS-100(100MHz)の装置を用い、TMSを内部標準として測定した。C-13共鳴スペクトルの測定も日本電子製PFT-100(FT-NMR 25.1MHz)で測定した。

## 結果と考察

図1にはヒノキチオールの分子式を示した。四つのリングプロトンはABCDタイプのスペクトルを与える。帰属については、溶媒がアセトン、四塩化炭素、エーテル等の場合、比較的単純なスペクトルが得られたので、これらと比較することにより行った。

20種の溶媒について得られたスペクトルは東大大型計算機センターのHITAC 8800/8700システム用に一部改変したLAOCOON 3を用いて解析した。得られたパラメータを表1に示す。

## I: Reaction Field Effect

"Reaction Field Effect"効果はNMR溶媒効果の重要な項目の一つである<sup>(4)</sup>。そこで20種類の溶媒について、リングプロトンの化学シフトを $(\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$ に対してプロットした(図2)。5Hと6Hでは各々2本の傾きのほぼ等しい直線関係が得られ、全部の溶媒がaとbの二種類に分類されることが示された。ここで、aはdioxane、CDCl<sub>3</sub>、methyl acetate、TBPとethanolである。3Hと7Hについては、明確な直線関係は認められない。これは3Hと7Hの位置が分子双極子の横となるため、モーメントが小さくなり、その結果Reaction Field Effectが小さくなるためと思われる。従って、他の効果を考える必要がある。

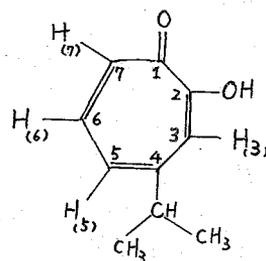


FIG.1 MOLECULAR STRUCTURE OF HINOKITIOL

TABLE I. NMR PARAMETERS OF HINOKITIOL IN DIFFERENT SOLVENTS

SOLVENT	3H	5H	6H	7H	J <sub>35</sub>	J <sub>36</sub>	J <sub>37</sub>	J <sub>56</sub>	J <sub>57</sub>	J <sub>67</sub>
dioxane	7.202	6.870	7.221	7.077	1.6	0.2	0.2	10.1	0.6	10.7
CCl <sub>4</sub>	7.150	6.812	7.193	7.064	1.6	0.2	0.2	10.2	0.6	10.8
CS <sub>2</sub>	7.116	6.808	7.715	7.011	1.5	0.2	0.2	10.1	0.7	10.6
ethyl ether	7.181	6.844	7.224	7.077	1.6	0.2	0.2	10.2	0.6	10.8
CDCl <sub>3</sub>	7.325	6.953	7.309	7.217	1.7	0.2	0.2	10.8	0.7	10.3
methyl acetate	7.285	7.014	7.382	7.179	1.5	0.2	0.2	10.2	0.6	10.8
TBP	7.209	6.988	7.390	7.132	1.5	0.2	0.2	10.3	0.6	10.8
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7.302	6.956	7.307	7.185	1.7	0.2	0.2	10.2	0.7	10.8
1,2-dichloro-ethane	7.269	6.931	7.283	7.154	1.7	0.2	0.2	10.2	0.7	10.8
n-butanol	7.298	7.025	7.394	7.207	1.6	0.2	0.2	10.3	0.6	10.9
iso-propanol	7.295	7.033	7.418	7.212	1.5	0.2	0.2	10.2	0.7	10.8
n-propanol	7.295	7.033	7.402	7.202	1.6	0.2	0.2	10.2	0.6	10.8
acetone	7.217	7.032	7.399	7.181	1.5	0.2	0.2	10.2	0.8	10.7
ethanol	7.357	7.130	7.503	7.290	1.4	0.2	0.2	10.0	0.7	10.7
methanol	7.334	7.093	7.434	7.228	1.6	0.2	0.2	10.2	0.6	10.8
acetonitrile	7.287	7.024	7.362	7.170	1.3	0.1	0.1	10.3	0.7	10.8
DMA	7.251	7.054	7.428	7.182	1.5	0.2	0.2	10.3	0.9	10.9
DMSO	7.193	7.003	7.354	7.119	1.6	0.2	0.2	10.3	0.7	10.8
propandiol-1,2-carbonate	7.289	7.070	7.414	7.198	1.6	0.2	0.2	10.2	0.6	10.9
benzene	7.219	6.406	6.716	7.029	1.4	0.2	0.2	10.1	0.8	10.8

(TBP:tri-n-butyl phosphate, DMA:N-dimethyl acetamide  
DMSO:dimethyl sulfoxide )

( chemical shifts in PPM, and coupling constants in Hz )

## II: ベンゼンによる溶媒効果

ASIS (Aromatic Solvent Induced Shift) の例としてベンゼンを溶媒とした場合について述べる。ここで四塩化炭素溶液におけるシフトを基準として、表1より計算して得たシフトを表2に示す。

TABLE 2 AROMATIC SOLVENT INDUCED SHIFT OF HINOKITIOL IN C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> SOLUTION

	3H	7H	5H	6H
$\Delta_{\text{C}_6\text{D}_6}^{\text{CCl}_4}$	6.9Hz	-3.5Hz	-40.6Hz	-47.7Hz

$$\left( \Delta_{\text{C}_6\text{D}_6}^{\text{CCl}_4} = \delta_{\text{C}_6\text{D}_6} - \delta_{\text{CCl}_4} \right)$$

5Hおよび6Hのシフト変化は、3H、7Hに比べて著しく大きいことから、ベンゼン分子は5Hおよび6Hの上あるいは下に重なった状態で存在すると考えられる。

## III: 重クロロホルム溶液中のヒノキチオール分子の挙動

図3は重クロロホルム溶液中のヒノキチオールのOHとイソプロピル基及びクロロホルムのシフトの濃度依存性を示す。イソプロピル基とリングプロトンのシフトは実験誤差の範囲で濃度によらず一定である。このことから、ヒノキチオール分子が相互に積み重なった構造はとつていないことが明らかとなった。積み重ならない理由はイソプロピル基による立体障害であろう。これに反し、クロロホルムのシフトには濃度依存性が認められる。これは、クロロホルムがヒノキチオール分子に比べて分子の大きさが小さいため、イソプロピル基に妨害されず、ヒノキチオールとのπ-Complexを形成することからできることによると思われる。

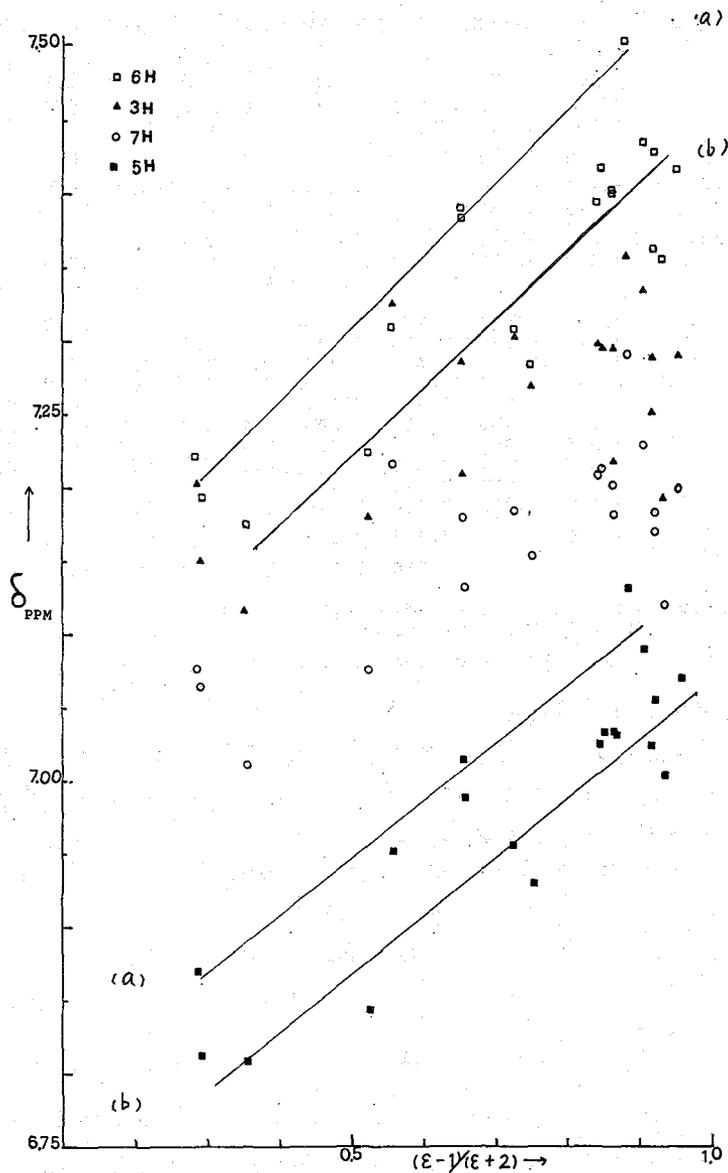


FIG. 2 PLOT OF HINOKITIOI RING PROTONS CHEMICAL SHIFT AGAINST  $(\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$  OF SOLVENTS

さらに OH プロトンのシフト変化も少ないことから (図 3) 分子内水素結合が支配的であると推定される。なお、倉谷らは赤外スペクトル法により、 $0.004 \sim 0.1$  mole/l の濃度範囲で同様の結論を得ている<sup>(7)</sup>。

なお、他の溶媒、例えば電子供与性の強い DMSO、TBP についても、リングプロトンのシフトの濃度依存性は認められなかった。

#### IV: メチンプロトンと 5H との long range coupling

約 20 種類の溶媒中、ウロホルムとベンゼンについてののみリング 5H とイソプロピルのメチンプロトンの結合定数  $J_{\text{methine H-5H}}$  ( $0.3 \text{ Hz}$ ) が得られた。ほかの溶

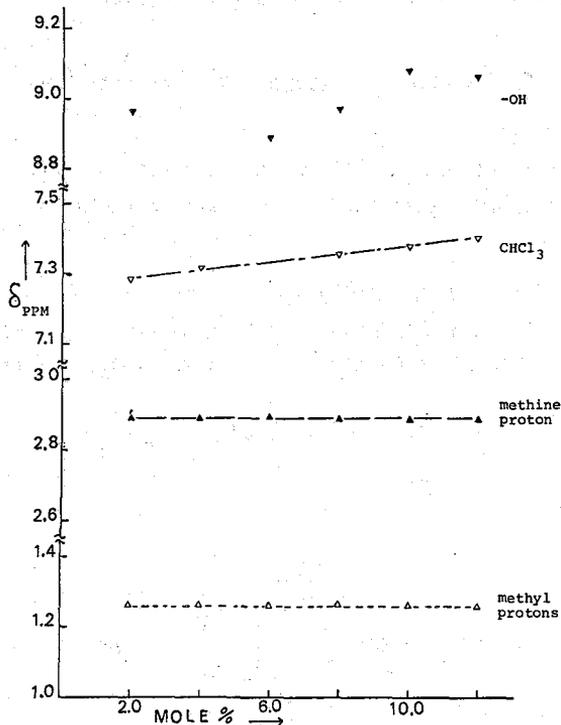


FIG. 3 PLOT OF CHEMICAL SHIFT vs. HINOKITIOL CONCENTRATION OF OH, CHCl<sub>3</sub>, METHINE AND METHYL PROTONS IN CDCl<sub>3</sub> SOLUTIONS

を帰属した。しかし、C-1 と C-2 については帰属は確定していない。

REFERENCE

1. H. Sugiyama, Dr. Sc. Thesis, Tohoku University, 1963
2. C. T. Wiedenheft, J. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 1023 (1971)
3. S. S. Eaton et al., J. Amer. Chem. Soc., 94, 6411 (1972)
4. P. Lazlo, "Progress in NMR Spectroscopy" Pergamon Press, London, Vol. 3, 1967
5. J. Ronayne, D. H. Williams, "Annual Review of NMR Spectroscopy" Academic Press, London and New York, Vol. 2, 1969
6. F. Coletta et al., J. Gazzeta Chimica Italiana, 104, 43 (1974)
7. K. Kuratani et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 250 (1952)

媒については、 $J_{\text{methine H-5H}}$  による分裂はほとんどみられないことから分解能を考慮し結合定数は  $0.2\text{Hz}$  以下と推定した。以前に示したように  $\text{CDCl}_3$  ( $\text{CHCl}_3$ ) あるいは  $\text{C}_6\text{D}_6$  とヒノキチオールとのあいだに特別な相互作用が認められる。そのため、イソプロピル基は  $J_{\text{methine H-5H}}$  の大きいコンホメンションを採り易くなると推定される。

V: C-13 NMR スペクトル

アセトン他5種の溶媒について  $^{13}\text{C}\{-\text{H}_i\}$  のスペクトルを測定した。C-1 と C-2 および C-5 と C-6 の共鳴線はシフトが近いので溶媒効果によって帰属ができなかった。そこでプロトン照射しないスペクトルを測定し、得られた  $^2J_{\text{C-H}}$  により、C-5 と C-6 のシグナル

# 1A12

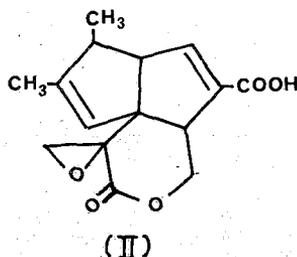
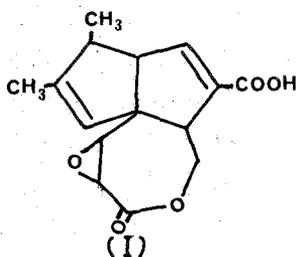
(理研,\*東大応微研) ○鶴沢 洵、竹内節男、\*瀬戸治男

## 1 はじめに

Pentalenolactone (PA-132) は1956年放線菌の一菌株の培養液よりB.K.Koeらによって単離され、分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ を与えられた抗菌性および抗しゅうよう性を有する抗生物質である。(Antibiotics Ann., 1956-7, 682)

1969年、竹内らは同一物質を得て分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$ に訂正し、その化学構造を(I)式と推定したが(Tetra. Letters, 2737 (1969))、1970年D.G.Martinらはtetrahydropentalenolactoneのプロモヒドリン誘導体のX線解析により(II)式が正しいとした(Tetra. Letters, 4901 (1970))。

Pentalenolactoneは $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (MW276) : mp 61-62°:  $(\alpha)_D^{25} = -172^\circ$  (C=1, MeOH) : PKmcs 5.8 : U.V  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  218.5nm ( $\epsilon$  8625) の酸性脂溶性の不定形粉末で2ケの二重結合、カルボキシル基およびエポキシドを有する。



本物質は特異な構造を有することから、Pentalenolactone methyl ester を $^{13}\text{C-NMR}$ を用いてセレクトティブデカップリング等の手法を折込みながら詳細な解析を試み、四級炭素2ケを除くすべての炭素の帰属が明らかとなり、(II)式を支持した。

## 2 試料および装置

試料は $\text{CHCl}_3$ を用いたSilica gel Chromatographyにより精製し、200mgを $\text{CDCl}_3$  1mlに溶解させた。F.T.-NMR装置はJEOL FX-60型を8Kソフトプログラム、8Kメモリーで使用した。 $\text{CDCl}_3$ 中のDにより磁場をロックし、ケミカルシフトはTMS内部基準とした。 $\delta_{\text{C}}$ は付属プリンターにより打出された値を小数点2位以下を4捨5入した値である。 $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ カップリングコンスタント $J_{\text{C-H}}$ はオシロ上でピークのスポットを読みとった値である。

$^1\text{H}$ 照射パワーは完全デカップリング時で約10Wである。

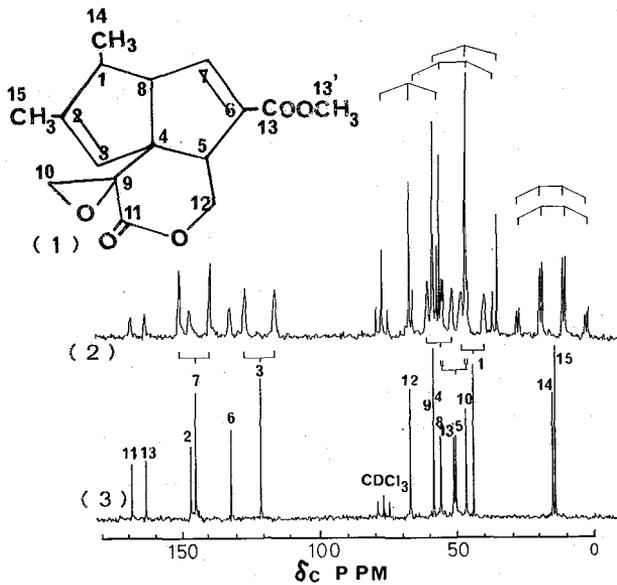
## 3 測定および結果

$^{13}\text{C-NMR}$ はプロトン完全デカップリングとオフレゾナンスのスペクトルがあれば、かなり正確に帰属できるようになった。しかし、 $^1\text{H-NMR}$ の帰属が正確にされており、シグナルの分離も良ければ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ のセレクトティブデカップリングにより一層正確になる。

うざわ じゅん、たけうち せつお、せと はるお

Pentalenolactone methyl ester は  $^1\text{H-NMR}$  でスピンドカップリング、NOE 等によりスペクトルは帰属されており、かつ、類似の化合物があまりないのでオフレゾナンス以外の手法が必要であり有効であろう。

本報では Gated デカップリング (GATED-1 と略す、non decoupling with NOE の状態)、セレクトィブデカップリング、ロングレンジデカップリングおよび  $T_1$  測定を行い、2 ケの四級炭素を除く全シグナルを帰属し、Pentalenolactone の構造を確定した。



第 1 図 (1) Pentalenolactone methyl ester

(2) GATED-1 (nondecoupling with NOE)

(3)  $^1\text{H}$  完全 Decoupling

の周波数を読みとっておく。次に装置を  $^{13}\text{C}$  に切り換えて照射周波数を先の周波数に設定する。照射パワーは完全デカップリング時より約 20 dB 下げた。

このようにして得たスペクトルが第 3 図および第 4 図である。照射位置をケミカルシフトで各スペクトルの左端に  $\delta_{\text{H}}$  で示す。

#### 4 スペクトルの帰属

##### (1) 一級炭素

一級炭素メチル基は 3 個あり、 $\delta_{\text{C}} / 4.6$  PPM、 $\delta_{\text{C}} / 5.5$  PPM、 $\delta_{\text{C}} / 5.8$  PPM にある。第 3 図より  $\delta_{\text{H}} / . /$  の 14 Me に照射したとき、 $\delta_{\text{C}} / 5.5$  PPM のシグナルはシャープになり、 $\delta_{\text{H}} / . /$  のとき、 $\delta_{\text{C}} / 4.6$  PPM がシャープになるので C 14 は  $\delta_{\text{C}} / 5.5$  PPM、C 15 は  $\delta_{\text{C}} / 4.6$  PPM と帰属する。同様に、第 4 図  $\delta_{\text{H}} 3.8$  照射のスペクトル変化より C 13' OMe は  $\delta_{\text{C}} / 5.8$  PPM のシグナルと帰属する。

##### (2) 二級炭素

GATED-1 および完全デカップリングの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを第 1 図に示す。

これより、炭素 16 個は各級別に分類できる。

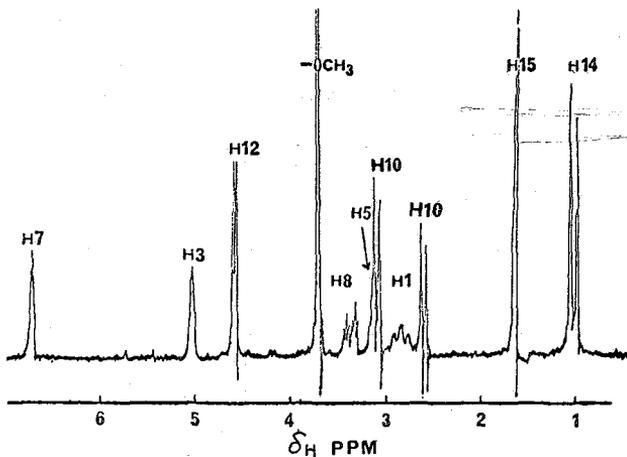
すなわち、一級炭素は 3 個、二級炭素は 2 個、三級炭素は 5 個、四級炭素は 6 個である。

GATED-1 のスペクトルより、オシロ上でシグナルのピークポイントから、

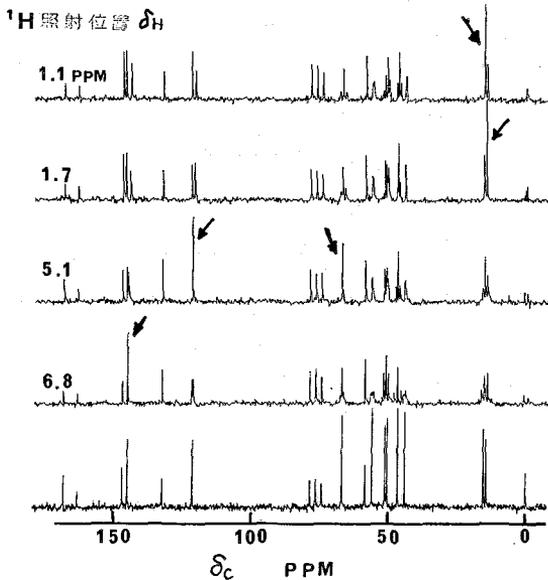
$J_{\text{C-H}}$  を読みとった。

Pentalenolactone methyl ester の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは第 2 図のとおりである。さて、実際にセレクトィブデカ

ップリングを行う場合、同一試料管で  $^1\text{H-NMR}$  を 1 パルスで測定し、各ピーク



第2図 NMR of Petalenolactone methylester  
100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS



第3図 <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}selective decoupling  
印は δ<sub>H</sub> 照射のとき sharp になる signal  
照射パワーは約 1 W

および 5.1 に照射したデータより C3 は 22.3 PPM、C7 は 46.1 PPM となる。

残る 3 個の三級炭素は <sup>1</sup>H-NMR のケミカルシフトが近接しているため、更にパワーを落してセレクトティブデカップリングを行った。これらは 56.7 PPM、51.0 PPM、44.5 PPM にあらわれる。第4図 δ<sub>H</sub> 2.7、3.8 PPM 照射の結果から、低磁場より C8、C5、C1

<sup>13</sup>C-NMR で (I) と (II) のちがいは二級炭素と四級炭素の数で判別できるが、今回の測定の結果二級炭素は 2 個であり、C-H カップリングコンスタントからも (II) の構造であることがはっきりした。

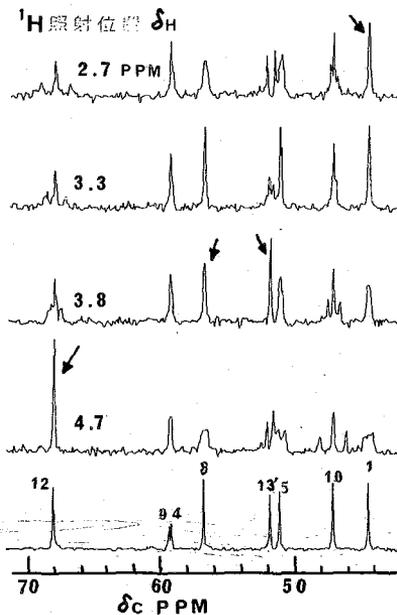
C12 と C10 は第4図 δ<sub>H</sub> 4.7 および 3.3 照射データにより帰属し、C10 を 47.1 PPM、C12 を 67.7 PPM と帰属した。

C-H カップリングについて、C12 は 152.3 Hz と一般のメチレンよりも大きく、C10 は Strain の影響で 77.7 Hz と非常に大きい。

### (3) 三級炭素

三級炭素は合計 5 個あり、そのうち 2 個がオレフィニック炭素である。

オレフィニック炭素は第3図 δ<sub>H</sub> 6.8



第4図 第3図の 44 PPM ~ 70 PPM 部分を拡大した

の順であると推測できる。

この部分の拡大図と **C7**を微弱なパワーでデカップリングした図が第5図である。5/0 PPMのダブルットは更に2本に別れ、このカップリングは7.8 Hzである。このロングレンジカップリングは **C7**を完全デカップリング時より約6.4 dB下げた微弱なパワーで照射したことにより、bのようにsingletとなった。

一方、**H7**と**C5**はアリルカップリングの関係にあり7.8 Hzの分裂は **H7**と**C5**のロングレンジカップリングと考えるのが妥当である。

以上の結果から、5/0 PPMのシグナルを **C5**と帰属する。

**C8**および**C1**のロングレンジデカップリングは、現段階では良い結果が得られていない。

第4図の結果と第5図の結果をあわせて考えれば、**C8**は56.7 PPM、**C1**は44.5 PPMと帰属できる。

#### (4) 四級炭素

四級炭素6個については、電子密度等を考えながら、経路期により帰属した。

**T1**測定により、更に正確な帰属を行いたいが、予稿集執筆の段階ではバラツキが大きく、決めてとはならなかった。

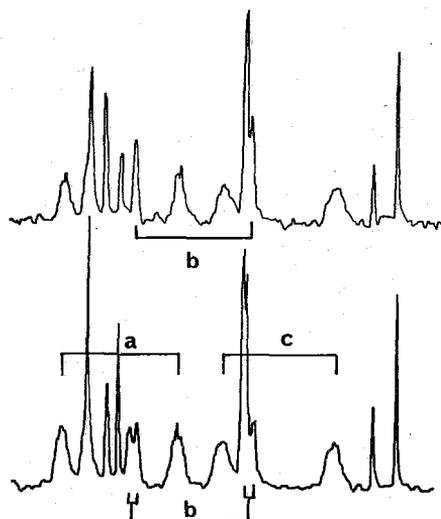
以上の結果を右の表にまとめた。Noは低磁場からの順序であり、 $CDCl_3$ とTMSは省略した。

#### 5 むすび

本物質の化学構造は特異なものであり、合成的にメバロネート経路のテルペノイドの如く見える。

もし、そうであれば放線菌の生産する抗生物質としては初めての例となり、極めて興味ある問題である。

現在、演者らによって $^{13}C$ enrichによる合成研究が進行中である。



第5図 微弱なパワー(約10mW)により、**H7**を照射したときのa, b, cの変化  
上は照射時、下はGATED-1

No	$\delta_c$ PPM	級	JCH Hz	
1	169.4	四		11
2	164.3	四		13
3	147.9	四		2
4	146.1	三	168.0	7
5	133.4	四		6
6	122.3	三	164.1	3
10	67.7	二	152.3	12
11	59.2	四		9
12	59.1	四		4
13	56.7	三	134.8	8
14	51.8	一	146.5	13'
15	51.0	三	134.8	5
16	47.1	二	177.7	10
17	44.5	三	128.9	1
18	15.5	一	127.0	14
19	14.6	一	127.0	15

1A13

1. 緒言

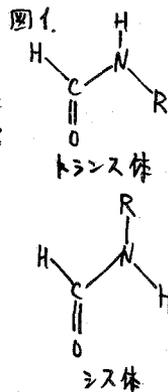
第一級アミド化合物のN-C(=O)結合は、アミド結合の共鳴寄与のため二重結合性をもつ、図1のようなトランス、シス二個の回転異性体が存在する可能性がある。<sup>1</sup>H NMR法の研究によると、大部分の第一級アミドはトランス体一形として存在するが、<sup>2</sup>酸第一級アミドにはシス体かわずかに存在することが知られている。シス体の存在比はN上の置換基の立体構造によって種々変化する。第二級アミドの<sup>1</sup>H NMRスペクトルはアミノプロトンがホルミルプロトンの近傍に存在し、両者が互にスピレ結合を以てしているためスペクトルが複雑になり、また<sup>13</sup>Cの四極子相互作用による線中の広がり、及び分子内水素結合の化学シフトへの影響が加わるため詳細なスペクトルの解析が非常に困難である。<sup>13</sup>C NMR法はスペクトルが単純であり、<sup>13</sup>Cによる四極子相互作用も<sup>1</sup>Hの磁気回転比が<sup>1</sup>Hのそれに比べてはるかに小さいため無視できる程小さくなる。また分子内水素結合の<sup>13</sup>Cへの影響も、炭素原子が比較的分子の内側に存在する為プロトンに比べて向探的なものとかなり小さいと考えられる。我々はこのような利点を持つ<sup>13</sup>C NMR法を用いて第二級アミドの種々の炭素の化学シフトを検討し、トランス体、シス体の存在比及び置換基の影響について知見を得たので報告する。

2. 実験

アミドI~XXIは通常の方法により合成し、蒸留法、再結晶法、またはカラムクロマトグラム法により精製した。大部分のアミドの溶媒はCDCl<sub>3</sub>を用い、全濃度は30~50%である。<sup>13</sup>C NMRスペクトルは日電ゲアリアン社のNT-14スペクトロメーター(15.1MHz)を用い、ゲアリアン620/Lコンピュータ(16K)を使い、pulse-FT法で測定した。化学シフトの精度は±0.1 ppmである。

3. 結果と考察

N-アルキルホルムアミドの回転異性体と<sup>13</sup>C化学シフト：N-アルキルホルムアミドの<sup>13</sup>Cスペクトルを測定すると、アルキル基の窒素の近くの部分がかた高いとトランス体の存在比が減少することかわかる。これはトランス体におけるC=Oとアルキル基の立体反発の高である。また試料の濃度を希薄にするときシス体の存在比が増大する。化学シフトの値を表1に示す。カッコ内は両異性体の化学シフトの差である。シグナルの帰属は主にトランス体がシス体より存在比が大まことに基いて行った。COシグナルを調べると、すべてアミドI~XXIでトランス体のピークがシス体のピークより高磁場側にある。この化学シフト差は第一級アルキルアミド(I~III, V~VII, VIII~X)ではほとんど不変である(3.2~3.1 ppm)が、第二級アルキルアミドIVでは3.0 ppm、第三級アルキルアミドVIでは2.1 ppmと小さくなっている。アル



キル基の炭素のシグナルを検討してみると、注目すべきことは、N原子からα位、β位の炭素のシグナルでは(CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>のちでに於て)トランス体のものがシス体のものより高磁場側にあることである\*。この傾向はCO領域と同様である。ところがγ位の炭素のシグナルの傾向はこれとは逆にシス体のピークが高磁場側に出る。一般にアルキル基の炭素の吸収位置はその炭素がN原子から離れる程高磁場側にある(I~VIII)。ところが化合物IXとXのγ位の炭素の吸収はδ, ε, ζ位の炭素の吸収よりも高磁場側にあることが目立ち、興味ある傾向を示す。これらのγ位の炭素の化学シフトの異なる傾向はいろいろの<sup>13</sup>C NMRの結果とも考えられる。

ホルムアミド誘導体の回転異性体と<sup>13</sup>C化学シフト: ホルムアミド誘導体の<sup>13</sup>C NMRスペクトルのシグナルの化学シフトを表2に示す。これらの化合物でもトランス体がシス体よりも多く存在するにもかかわらず、そのデータをシグナルの帰属に利用した。一般にNの置換基がアルキル基よりもアール基のホルムアミドの方がシス体の存在比が多い。芳香環のα級炭素の緩和時間T<sub>1</sub>は他の環炭素のT<sub>1</sub>より長いため、partially relaxed スペクトルを測定し帰属を行った。オルトとメタの炭素のシグナルの帰属は、オルト炭素の化学シフトの方がアミドの回転異性の変化を大きく受け、その化学シフト

\* この例外はN-tert-butylホルムアミド(VIII)のα位のα級炭素でシス体が高磁場側にピークを持つ。

表1. α級炭素ニ級アミド(HCONHR)の化学シフト (δ from TMS) in CDCl<sub>3</sub> at 31.0°C

No	R	CO	α	β	γ	δ	ε	ζ	η	θ
I	Me	166.5 163.3 (3.2)	28.2 24.8 (3.4)	(シス体) (トランス体)						
II	Et	165.4 162.3 (3.1)	37.0 33.2 (3.8)	16.9 14.7 (2.2)						
III	<sup>n</sup> Pr	165.6 162.9 (3.2)	44.0 40.1 (3.9)	24.6 22.9 (1.7)	11.0 11.5 (-0.5)					
IV	<sup>i</sup> Pr	163.7 160.7 (3.0)	43.9 39.6 (4.3)	23.5 21.9 (1.6)						
V	<sup>n</sup> Bu	165.7 162.5 (3.2)	42.1 38.2 (3.9)	33.7 31.9 (1.8)	19.9 20.4 (-0.5)	14.0 14.0 (0.0)				
VI	<sup>i</sup> Bu	166.0 162.6 (3.4)	50.1 46.1 (4.0)	30.1 28.9 (1.2)	20.1 20.6 (-0.5)					
VII	<sup>t</sup> Bu	163.4 161.3 (2.1)	50.0 50.5 (-0.5)	30.4 28.5 (1.9)						
VIII	<sup>n</sup> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	165.3 162.2 (3.1)	42.2 38.3 (3.9)	31.2 29.3 (1.9)	28.8 29.3 (-0.5)	22.5 22.5 (0.0)	14.0 14.0 (0.0)			
IX	<sup>n</sup> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	165.4 162.2 (3.2)	42.2 38.4 (3.8)	31.8 29.7 (2.1)	26.4 26.9 (-0.5)	31.8 31.8 (0.0)	22.8 22.8 (0.0)	14.1 14.1 (0.0)		
X	<sup>n</sup> C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	165.3 162.1 (3.2)	42.2 38.4 (3.8)	31.5 29.6 (1.9)	26.6 27.1 (-0.5)	32.0 32.0 (0.0)	29.4 29.4 (0.0)	22.8 22.8 (0.0)	14.1 14.1 (0.0)	

差が大きいことを予想して決定した。これらの帰属は後述するMO法の計算によ  
り求めた炭素原子の電子密度の考察からも支持される。一般にこれらのアミドは  
トランスのC=Oの炭素のシグナルはシス体のもより高磁場側にある。このことは  
表2に掲げられたホルムアミドのハロゲン置換体(XI~XIV, R≡O-F, Cl, Br, I)でも  
同様に見られる。環炭素では電子陰性度の大きい原子またはハルゲン原子の炭  
素を別にすると、大部分はメタ, パラ, オルトの炭素の順に高磁場側にシフトするよ  
うである。トランス体とシス体の吸収位置の大小関係は置換基がアルキル, 及びハロ  
ゲンの化合物(XI~XIV, XIX~XXII)では、C=O, メタ, 及びパラ炭素はトランス体の方が高  
磁場側にあるがオルト炭素のシグナルはこの逆の傾向を示す。しかし置換基がOMe  
のXXIIIとXXIVでは上の傾向と逆の炭素もある(オルト, メタ)。窒素の隣の四級炭素はXIと  
XI以外の化合物で常にシス体のシグナルの方が高磁場側にある。化合物XI, XII, 及び  
XIIIのスペクトルはトランス体がシス体よりも多く存在することを示している。とこ  
ろがオルト位に1個メチル基やエチル基を入れた化合物XIVとXVではC=O及び環の炭素  
の両異性体のシグナル強度が逆転している(図3)。これらのアミドは両異性体の化  
学シフトが逆転することは表2の傾向から考えられ  
ないのでこの事実はこれらのアミドではシス体の方がトランス体よりも多く存在していることを示して  
いる\*これらのアミドは芳香環のアミド平面から  
\*<sup>1</sup>H NMR法によるトランス体の方が決定できると報告  
されている。西山, 山田, 日化誌 59, 979 (1968)

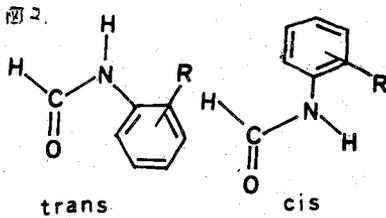
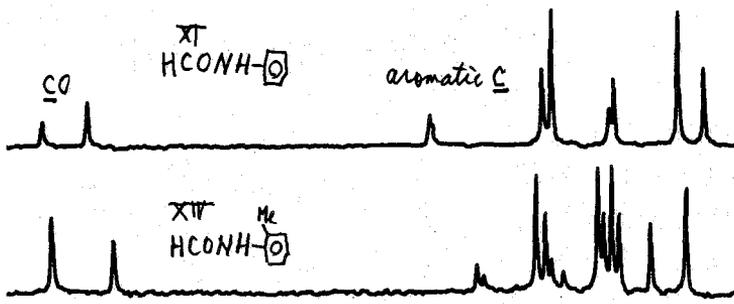


表2. ホルムアミド誘導体の<sup>13</sup>C化学シフト in CDCl<sub>3</sub>, at 31.0°C (from TMS) 上段はシス体 下段はトランス体

No.	R	C=O	ortho						CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
			1	2	6	3	5	4			
XI	H	163.7	137.4	119.0		130.0		120.5			
		160.6 (3.1)	137.6 (-0.2)	120.7 (-1.7)		129.3 (0.7)		125.1 (0.6)			
XII	p-Me	163.7	137.4	119.2		130.3			20.8		
		160.4 (3.3)	135.0 (-0.6)	120.7 (-1.5)		129.7 (0.6)					
XIII	m-Me	163.6	137.3	115.9	119.6	139.9	129.6	126.1			
		160.5 (3.1)	137.5 (-0.2)	117.7 (-1.8)	121.2 (-1.6)	139.1 (0.8)	129.0 (0.6)	125.7 (0.4)	21.3		
XIV	o-Me	164.1	135.5	130.3	121.2	127.3	131.5	126.3			
		159.8 (4.3)	135.0 (0.5)	129.3 (1.0)	123.5 (-2.3)	127.0 (0.3)	130.8 (0.7)	125.8 (0.5)	17.8		
XV	o-Et	167.3	137.7		124.9	130.0	132.5	129.6			
		163.1 (4.2)	137.5 (0.2)		127.1 (-2.2)	129.6 (0.4)	131.8 (0.7)	129.0 (0.6)	27.1	17.1	
XVI	o-Me <sub>2</sub> (in DMF <sub>2</sub> O)	170.5 165.4 (5.1)							23.4		
XVII	p-OMe	163.7	130.2	115.2		121.8		138.0			
		159.8 (3.9)	131.6 (-1.4)	119.5 (0.7)		122.3 (-0.5)		137.1 (0.9)		55.6	
XVIII	o-OMe	162.1	126.6	149.3							
		159.4 (2.7)	127.2 (-0.6)	148.9 (0.9)						55.3	

図3. アミド  $\text{XT}$  と  $\text{XIV}$  の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル



の立上りがシス体の臭  
 定化の原因であるとも考  
 えらるが、アミド平面と  
 芳香環がほぼ直交になっ  
 ているであろうと考えら  
 れる。二個のオルト位にメ  
 チル基が入った化合物  $\text{XIV}$   
 では置換基のない  $\text{XT}$  と同  
 様のトランス体の方がシ

ス体よりも安定であると 13 興味ある事実が異なり出されたので、他の要因も考慮しな  
 ければならない。

SCF-MO 法によるアミドの炭素原子の電子密度の計算と化学シフト: アミド  $\text{I}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{XT}$  のエネルギー各原子の電子密度  $\rho$  を  $\text{CNDO}/2$  法,  $\text{INDO}$  法,  $\text{MINDO}/2$  法を用いて計  
 算した。立体配座を知るために角度を変えて計算を行った。化合物  $\text{I}$  や  $\text{V}$  では、トラン  
 ス体、シス体共に、 $\alpha$  位のメチレンやメチル基の 2 個の水素はカルボニルまたはホル  
 ミル水素と *gauche* 型の立体配座の時が一番安定であり、またホルムアミド  $\text{XT}$  の場合  
 にシスアミドよりベンゼン平面が  $60 \sim 70^\circ$  傾いている時シス体、トランス体とも安定で  
 あるという計算結果を得た。これらのアミドのエネルギー計算では、実測の両異性体  
 の存在比などを考慮すると、上述の SCF-MO 法のうち  $\text{MINDO}/2$  法が最も妥当であ  
 ると結論される。化合物  $\text{V}$ ,  $\text{XT}$  の最も適当と考えられる立体配座での電子密度の計算  
 結果を表 3 に示す。 $^{13}\text{C}$  NMR シグナルの化学シフトと炭素の電子密度が定性的に相  
 関関係をもつという単純化した立場に立つて検討してみる。アミド  $\text{V}$  では両異性体  
 と  $\beta$  位の炭素の電子密度が実測の化学シフトと比較して大きすぎる他は、大体妥当  
 な値であろう。アミド  $\text{XT}$  ではベンゼン環の炭素の化学シフトの順序と計算結果はよ  
 く合っている。トランス体とシス体の電子密度を比較してみる。アミド  $\text{I}$  や  $\text{V}$  では  
 カルボニル炭素の化学シフト差は実測ではかなり大きい。計算では  $\text{CNDO}/2$  法,  $\text{IN}$   
 $\text{DO}$  法, 及び  $\text{MINDO}/2$  法のいずれを用いても  $\Delta\rho$  はほとんど零に近い。ただ化合物  $\text{XT}$  では  
 $\text{MINDO}/2$  法ではかなり実測とよく合う計算結果を得た。次に  $\text{N}$  原子に置換してい  
 るグループの中の炭素について検討してみると、化合物  $\text{I}$  や  $\text{V}$  では  $\alpha$  位の炭素の電子密  
 度の両異性体間の差は、いくつかの計算法でも実測の差と逆の結果を与える。  $\text{N}$  原子か  
 ら遠い炭素では計算が合ってくる。一方分子内で電子的に非常に混み合った化合物

表 3. アミドの各炭素の  $\text{MINDO}/2$  法による電子密度

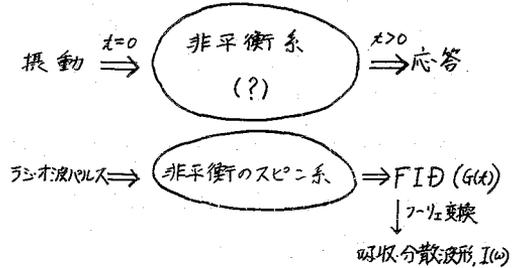
炭素	$\text{HCONH}^t\text{Bu}$ ( $\text{V}$ )			炭素	$\text{HCONHC}_6\text{H}_5$ ( $\text{XT}$ )		
	$\rho_{\text{trans}}$	$\rho_{\text{cis}}$	$\rho_{\text{trans}} - \rho_{\text{cis}}$		$\rho_{\text{trans}}$	$\rho_{\text{cis}}$	$\rho_{\text{trans}} - \rho_{\text{cis}}$
$\text{C}=\text{O}$	3.1741	3.1745	-0.0004	$\text{C}=\text{O}$	3.1779	3.1712	0.0067
$\alpha$	3.6997	3.7133	-0.0136	$\alpha$	3.7343	3.7607	-0.0264
$\beta$	4.0167	4.0068	0.0099	ortho	4.0356	4.0462	-0.0076
$\gamma$	3.9634	3.9660	-0.0026	meta	3.9696	3.9681	0.0015
$\delta$	3.9739	3.9730	0.0009	para	4.0122	4.0125	-0.0003

$\text{XT}$  の  $\text{MINDO}/2$  法に  
 よる計算結果は実測  
 の化学シフトの傾向  
 とよく対応している。  
 今後計算をさらに  
 refine する必要があ  
 る。

1 A 1 4

(京大・工) ○ 吉川 研一, 北川 進, 森島 績

平衡系或いは定常状態に関する研究は、古くから行なわれ、その中で、自然現象の本質をつく多くの有用な知見が得られてきている。しかしながら自然現象は、一般的な意味では、全て、エネルギー・物質の「流れ」の存在下で起っており、この「流れ」のある系では、従来みられなかった、新しい現象がおこり得ることが期待される。私達は今年のNMR討論会で、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(通常のCW法による観測)と、パルスNMRのように磁化の方向を瞬時に変化させてしまう強い擾動を与えて観測する場合とでは、得られる情報(応答)が異なることがあると考え、実際の実験結果に基づいて、このことの考察を行なった。そこでは特に、PFT(パルスフーリエ変換)NMRで得られるCIDNPスペクトルの異常性に注目し、この現象はErnst's<sup>1)</sup>の理論的取扱いで説明できないことを指摘した。今回、更に実験を注意深く行なうことにより、シグナルの位相にも異常性が観測されることが明らかになったので、これらの吸収強度・位相の異常性に注目し、それらに関しての理論的な考察を行なった。



装置上の問題 PFT-NMRによって得られるシグナルの位相のズシの原因としては、大きくわけて、装置上の問題による場合と、スピン系の状態に起因する場合が考えられる。装置上の問題としては、RLC回路の特性、検波・増中時の問題、ラジオ波パルスの不均一性や遅れ、フィルター、AD変換時の問題等がある。この中で、特にRLC回路のスイッチ特性による受信信号の位相のずれや、増中時の可聴波の影響による信号の乱れは、しばしば問題となるが、これらについては次第に改良されてきており、又、フーリエ変換のアロケラムの中に位相補正のアロケラムを入れることにより、最終的には位相の狂いのないスペクトルを得ることが出来る。その他、装置上の問題がスピン系の状態に乱れを与えるものとして、ラジオ波パルスの出力の問題があり、特に出力が弱い場合にはパルスの持続時間を長くする必要があり、シグナルの位相のズシを起す。この場合も普通はデータ処理の段階で、計算機を用いる補正により、位相の狂いのないスペクトルを得ることが出来る。

非平衡スピン系の line shape

線型で定常的な系Sに、励起

$$E(t) \text{ がかけられたときの応答 } E(t) = \exp(i\omega t) \Rightarrow \boxed{\text{系 S}} \Rightarrow R(t) = Y(\omega) \exp(i\omega t)$$

$R(t) = Y(\omega) \exp(i\omega t)$  を考える

よしかわ けんいち, さたがわ すずむ, もりしま いさお

と、 $Y(\omega)$  の実部と虚部との間には、よく知られている様に Kramers-Kronig の関係が成り立っている。即ち

$$Y(\omega) = Y_r(\omega) + Y_i(\omega) \quad (1)$$

$$Y_r(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Y_i(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' \quad (2)$$

$$Y_i(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Y_r(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' \quad (3)$$

$$\text{但し、} \mathcal{P} \int \frac{g(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left( \int_{-\infty}^{\omega - \epsilon} + \int_{\omega + \epsilon}^{\infty} \right)$$

核磁気共鳴の場合は、 $Y(\omega)$  の実数部分  $Y_r(\omega)$  と虚数部分  $Y_i(\omega)$  は、分散型のシグナルと吸収型のシグナルとに対応している。しかしながら Kramers-Kronig の関係には次の様な仮定がある<sup>2)</sup>

- (i) 系 S は線型である — 飽和は除外される。
- (ii) 系 S は定常的である — 過渡現象は除外される。
- (iii) 系 S は因果律の要請に従う。
- (iv) 有限の全励起に対し全応答は有限

実際に、PFT-NMR と *slow passage* 法によるシグナルが一致するためには、(i)(ii) の条件が問題となり、具体的に次の条件が満たされなければならぬ<sup>1)</sup>

- (1) ラジオ波パルスで励起する以前には、スピン系は熱平衡状態にあること。
- (2) 高温・高磁場近似が成り立つこと。
- (3) 他核との結合がある場合、同種核のみが励起されること。

このことに関して、実際に NMR で観測される系について考察すると、

A. CIDNP CIDNP 等の時間的に変化する系の観測に、PFT-NMR は非常に有効ではあるが、同種核間にスピン結合の存在するときは、スペクトルのパターンは、パルスの *flip angle* に依存する。この結果、例えば "multiple" 効果は、 $90^\circ$  パルスでは消失してしまう。又、後述のべる様に、強くスピン結合している場合には、密度行列の非対角項による効果が観測されると予想される。

B. オーバーハウザー効果 選択的に特定の吸収線のみを飽和させたり、或いは選択的なラジオ波パルスにより、特定の遷移に関する準位の *population* を逆転させる場合には、CIDNP の場合と同様に、スペクトルは *flip angle* に依存する。

C. 緩和時間の測定  $180^\circ$  から  $90^\circ$  のパルスにより T<sub>1</sub> を測定するときには、 $180^\circ$  パルスによりスピン系は平衡からずれて、スピン温度が負になる。そして、磁化の回復の速度は一般的にはスピンのよって異なり、スピン温度を用いてスピン系を正確に記述することはできなくなる。同様のことは、*saturation recovery* 法、*progressive saturation* 法を用いて観測するときにもおこると考えられる。このときスピン結合した核の磁化の回復は *exponential* からずれる。

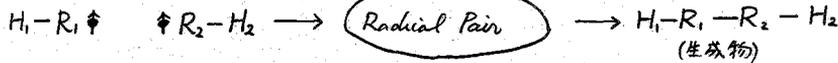
D. 連続パルス *Free induction decay* を積算する場合に、パルス間隔が短いと前のパルスの影響によりシグナルが乱れてくる。又、スピンエコーの測定時にも、ラジオ波パルスの位相が重要な影響を与える。これらは、Meakin<sup>3)</sup>, Sternlicht<sup>3)</sup> S によって詳しく考察されている。それ以外に、実際の観測の場合には、Zeeman

modulation や内部ローフに用いるラジカルの効果なども考えられる。

以下では CIDNP による、非平衡のスピン系をとりあけて、特に密度行列の非対角項に注目して考察をすすめていく。

### CIDNP による非平衡スピン系

簡単のために、2-スピン系を考える。



上記のような、ラジカル反応に於て、反応前は、2-スピン系の固有関数は、 $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta$  の形で記述できると考えられる。そこでこれらのスピン関数を基底とした密度行列を  $\rho^x$  であらわすとする。反応生成物に於て、2スピンの化学シフト差を  $\delta$ 、スピン結合を  $J$  であらわし、その系でのスピン固有関数を基底とした密度行列を  $\rho^\phi$  とする。

反応前 $\rho^x$	$\Rightarrow$	反応生成物 $\rho^\phi$
$ \alpha\alpha\rangle$		$ a\rangle =  \alpha\alpha\rangle$
$ \alpha\beta\rangle$		$ b\rangle = P \alpha\alpha\rangle + Q \alpha\beta\rangle$
$ \beta\alpha\rangle$		$ c\rangle = -Q \alpha\beta\rangle + P \beta\alpha\rangle$
$ \beta\beta\rangle$		$ d\rangle =  \beta\beta\rangle$

但、 $P = \cos \frac{1}{2}\phi$      $Q = \sin \frac{1}{2}\phi$      $J/\delta = \tan \phi$

今、簡単のために、反応速度が非常に速いと仮定して (radical pair の状態では緩和は起こらないとする)、 $\rho^\phi$  の要素を  $\rho^x$  の要素であらわすと ( $\rho^x$  は対角行列)

$$\rho_{ij}^\phi = \sum_k (\phi_i | \chi_k) \rho_{kk}^x (\chi_k | \phi_j) \quad (4)$$

同様の関係は、時間についての一次微分でも成立し、例えば、 $\dot{\rho}_{bc}^\phi$  の bc 要素は、

$$\dot{\rho}_{bc}^\phi = P Q (\dot{\rho}_3^x - \dot{\rho}_2^x) \equiv K(t) \quad (5)$$

であらわされる。反応生成物のスピン系の運動方程式は (以後  $\rho^\phi$  を簡単に  $\rho$  とあらわす)

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}] \quad (6)$$

ここで、 $\mathcal{H}$  をゼーマン核スピン結合による項とすると、 $\rho_{bc}$  の時間変化は、

$$\dot{\rho}_{bc} = \frac{i}{\hbar} \rho_{bc} (E_b - E_c) = i\omega_{bc} \rho_{bc} \quad (7)$$

但、 $\omega_{bc} = \sqrt{J^2 + \delta^2}$

横緩和時間  $T_2$ 、反応による  $\rho_{bc}$  の生成速度  $K$  (5式) を導入すると、

$$\dot{\rho}_{bc} = i\omega_{bc} \rho_{bc} - T_2^{-1} \rho_{bc} + K(t) \quad (8)$$

簡単のために、 $K(t)$  を時間によらないとして  $K$  とおき、初期条件  $t=0$  で  $\rho_{bc}=0$  として (8) をとくと、( $t=0$  で反応が開始したとする)

$$\rho_{bc}(t) = \frac{K}{i\omega - T_2^{-1}} \{ e^{(i\omega - T_2^{-1})t} - 1 \} \quad (9)$$

光反応の場合、 $t=0$  へての間光を照射したとすると、 $t \geq \tau$  では、

$$\rho_{bc}(t) = e^{(i\omega - T_2^{-1})(t-\tau)} \rho_{bc}(\tau) \quad (10)$$

となり、 $\omega$  が小さい範囲では、 $\rho_{bc}$  は振動的に変化することがわかる。

次に、この非対角項が、実際のスペクトルにどのような影響を与えるかを考察する。回転座標系に於て、 $x$  軸のまわりに、角度  $\alpha$  だけスピンスピン系を回転させる様なラジオ波パルスが  $t_p=0$  にかけたときの密度行列の変化は、

$$\rho(t+0) = e^{-iF_{\text{rot}} t} \rho(t) e^{iF_{\text{rot}} t} \quad (11)$$

ここで、 $F_{\text{rot}}$  は  $H$  を全ての核についてたしあわせたものである。00 は  $1/n$  要素については、

$$\rho_{jk}(t+0) = \sum_r \sum_s (j|e^{-iF_{\text{rot}} t} \rho(-0)_{rs} e^{iF_{\text{rot}} t}|k) \quad (12)$$

簡単のため、 $\alpha = \pi/2$  の時について考える。  $\alpha \rightarrow 0$  の遷移の強度は、

$$\langle F_{\text{rot}} \rangle(0) = \rho_{ab}(+0) F_{\text{rot}ba} + \rho_{ba}(+0) F_{\text{rot}ab} \quad (13)$$

ここで、密度行列の対角項 ( $\rho(-0)_{rr}$ ) から  $s$  の寄与は、 $\rho_{aa}, \rho_{bb}, \rho_{cc}, \rho_{dd}$  を  $P_a, P_b, P_c, P_d$  とすると、

$$\langle F_{\text{rot}} \rangle_{\text{dia}}(0) = \frac{1}{8} \{ -P_a + P_b (P_c - P_d)^2 - P_c (P_c - P_d)^2 + P_d \} (P_c + P_d)^2 \quad (14)$$

非対角項から  $s$  の寄与は、

$$\begin{aligned} \langle F_{\text{rot}} \rangle_{\text{off dia}}(0) &= \frac{1}{4} (P_c^2 - P_d^2) (P_c^2 + P_d^2) (\rho_{bc} + \rho_{cb}) \\ &= \frac{1}{2} (P_c^2 - P_d^2) (P_c^2 + P_d^2) \text{Re}(\rho_{bc}) \end{aligned} \quad (15)$$

これより、遷移強度が  $\omega_{bc}$  で振動しながら  $s$ 、振幅が減衰していくことがわかる。これに対して  $x$  方向の期待値を考えると、

$$\begin{aligned} \langle F_{\text{rot}} \rangle_{\text{off dia}}(0) &= \frac{i}{4} (P_c^2 - P_d^2) (P_c^2 + P_d^2) (\rho_{bc} - \rho_{cb}) \\ &= -\frac{i}{2} (P_c^2 - P_d^2) (P_c^2 + P_d^2) \text{Im}(\rho_{bc}) \end{aligned} \quad (16)$$

となり、対角項による寄与とは、 $\pi/2$  位相のずれた成分を与えることがわかる。即ち、特定の条件のもとでは、CIDNP のシグナルの位相がずれて観測されることが期待される。

以上まとめると、CIDNP で、スピンスピン結合が大きく、反応物と生成物の間でのスピンスピン関数の変化の大きい場合には、密度行列の非対角項による効果が観測されることが期待され、特に、位相検波の際に、入力と  $\pi$  ずれた成分を検波すると、この効果がシグナルの位相のズレとしてあらわれると考えられる。

〔文献〕

- (1) R.R. Ernst, *J. Mag. Res.*, **1**, 7 (1969). S. Schäublin, A. Höhener and R.R. Ernst, *ibid.*, **13**, 196 (1974).
- (2) A. Abragam, "核の磁性", Ⅲ章.
- (3) P. Meakin and J.P. Jesson, *J. Mag. Res.*, **10**, 290 (1973), *ibid.*, **11**, 182 (1973).
- (4) D.E. Jones and H.S. Sternlicht, *J. Mag. Res.*, **5**, 167 (1972).

ポリハロゲン化メタン中におけるジアゾ酢酸メチルの  
光分解反応にあらわれる CIDNP スペクトル

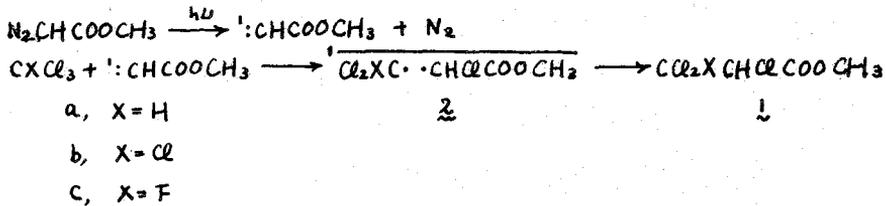
1A15

(東大理) 岩村秀 〇今橋秀三

(日電パリアン) 佐藤至郎 申田克彦

1.はじめに ポリハロゲン化メタン中でジアゾ酢酸エステルを光分解すると、見  
掛上炭素-ハロゲン結合にアルコキシカルボニルカルベンの挿入した生成物、すな  
わちポリハロプロピオン酸エステルを生成する。<sup>1)</sup> 先に我々はポリ塩化メタンの場  
合について CIDNP の手法を用いて、挿入が主としてカルベンによる塩素の引き抜き  
-再結合という機構 (Scheme 1 X=H, Cl) で起っていることを報告した。<sup>2)</sup> しかしこ  
の機構では臭素を含むポリハロゲン化メタンの場合、文献<sup>3)</sup> に報じられている生成  
物の構造を説明することはできない。今回我々はポリハロゲン化メタンとして臭  
素やフッ素を含むものにまで対象を広げ、CIDNP の手法を用いて反応機構の検討を  
試みた。その結果次の諸点があきらかとなった。i) プロモトリクロロメタンやジ  
ブロモジクロロメタンの場合、従来言われている生成物の構造は誤っておりそれを  
正せば、引き抜き-再結合機構が検討した範囲内では優先する。ii) ポリハロゲン化  
メタンの変化に伴う分極の様子の変化は、ラジカル対理論<sup>3)</sup> における好効果の良  
い例になっている。iii) CIDNP の測定に際しフーリエ変換パルス法を用いると、  
Ernst らが理論的に予想しているように<sup>4)</sup>、<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H スピン結合による多重効果  
が、用いるパルス幅により影響を受ける。

Scheme 1



2.測定法 Varian NV-14 nmr スペクトロメーター (60MHz) に取り付けた照射  
装置は前回報告した<sup>2)</sup>。試料管は平底の 8mm のものを使用、ジアゾ酢酸メチル  
(MDA) は 1~5 mol% とし、内部ロックとしては DMSO-d<sub>6</sub> を封入したキセラリを中  
央に固定するか、ベンゼン-d<sub>6</sub> を直接加えた。プロトンでは 5 の実験を除いて CW で  
測定した。フーリエ変換パルス nmr スペクトルは Varian NV-124 コンピュータシ  
ステムによった。プロトンでは積算は行わず、スペクトル幅 500Hz、サンプリ  
ング点 8K、サンプリング時間 8sec の条件で測定を行った。炭素-13 の場合では  
それぞれ 2500Hz、4096、0.8sec、またパルス幅 10μsec で積算はバッチ毎 1K、必要  
な % を得る迄 (4~10K) 行った。シグナルの帰属はあらかじめ用いた標品の  
nmr スペクトルをできるだけ反応と同じ条件で測定し、化学シフトを比較しておこ  
なした。

いわけらひいす いまはしゆうぞう さとうしろう くしたがつひこ

3. 反応の化学的観点—生成物の構造および機構 アロマトリクロロメタン、ジ  
アロマジクロロメタンとジアザ酢酸メチル(MDA)の反応では、主生成物(A, Bとす  
る)はそれぞれ 3-フロモ-2,3,3-トリクロロプロピオン酸メチル、3,3-ジフロモ-2,3-  
ジクロロプロピオン酸メチルであるとされている<sup>1)</sup>。親電子反応性を持つカルベンに  
対する反応性は、塩素に比べ臭素の方が低いとは考えられず、Scheme 1では生成を  
説明できない。これらを別途に合成し<sup>13</sup>C NMRを比較するとA, Bとは全く異なり、  
Bは別途合成した 2,3-ジフロモ-3,3-ジクロロプロピオン酸メチルと一致した。これ  
らの別途合成では 3,3-ジハロアクリル酸に高温、光照射下で臭素や塩素を付加させ  
るので、途中で異性化が起り、合成したものが期待通りの構造を持っていない可  
能性がある。その可能性は<sup>13</sup>C NMRスペクトルの比較から否定できる。表1を見  
れば明らかのように、これ以外の構造の帰属は化学シフトにみられる規則性からい  
って不都合である。

表1. テトラハロプロピオン酸メチルの<sup>13</sup>C NMRスペクトル  
(化学シフトは TMS スタール, 溶媒 CBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40°C)

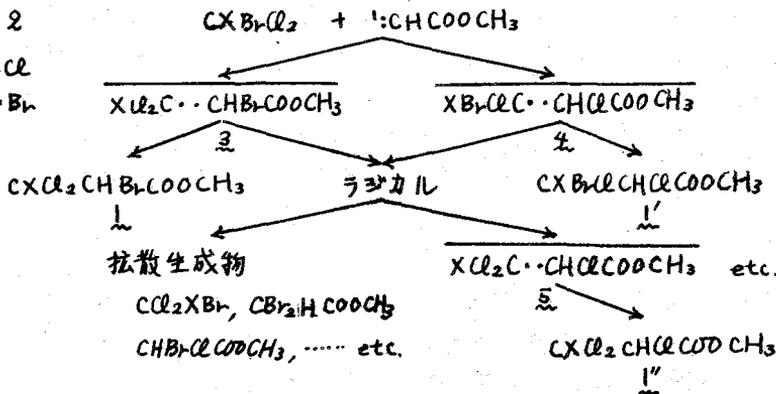
化合物	2	3	1(C=O)	OCH <sub>3</sub>
CCl <sub>3</sub> CHClCOOCH <sub>3</sub> 1b	67.6	95.5	163.4	53.4
CBrCl <sub>2</sub> CHClCOOCH <sub>3</sub> 1d	67.7	76.7	163.1	52.9
CBr <sub>2</sub> ClCHClCOOCH <sub>3</sub> 1e	68.4	56.7	163.4	53.1
CCl <sub>2</sub> CHBrCOOCH <sub>3</sub> = A 1d	56.3	94.4	163.7	53.2
CBrCl <sub>2</sub> CHBrCOOCH <sub>3</sub> = B 1e	57.1	75.5	163.5	53.0
CBr <sub>2</sub> ClCHBrCOOCH <sub>3</sub>	58.2	55.6	163.4	53.2

主生成物の構  
造が 1d, 1e と  
確定したので、  
その生成は副生  
物も含めて Scheme  
1 と類似の引き  
抜き—再結合機  
構で説明できる。  
その妥当性は後  
に明らかにされ  
るように、この

機構で多くの生成物の CIDNP の様子が満足に説明できることにより明らかにされる。  
ポリハロメタン CXBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> では臭素がより引き抜かれ易いため、主に 3 のラ  
ジカル対を生成するが、塩素が引き抜かれラジカル対を幾分生成する。 2 や 4

Scheme 2

d, X=Cl  
e, X=Br



から拡散した成分ラジカルは臭素原子を引き抜き CCl<sub>2</sub>XBr, CClBr<sub>2</sub>X, CHBr<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>,  
CHClBrCOOCH<sub>3</sub> などの拡散生成物を生じるとともに、新たに・CXCl<sub>2</sub>を生じる。

存在するラジカルは再び会合により例えばラジカル対を生成すると考えられる。この再結合は主生成物として、 $\delta$ の再結合は副生成物として、 $\delta$ を与える (Scheme 2)

#### 4. CIDNPスペクトルおよびその考察

表2は分極の様子をまとめたもの

表2. ポリハロゲン化メタン中でジプロピオン酸メチルを光分解した際に観測されるCIDNP. AおよびEはそのシグナルがそれぞれ共鳴吸収、共鳴放射であることを示す。A/EおよびE/Aはそのそれぞれ低磁場側がAで高磁場側がE、低磁場側がE高磁場側がAの多重線効果を示す。Nは分極の観測できなかったことを示す。

ポリハロゲン 化メタン	生成物	位置				
		2-H	3-H	2-C	3-C	1-C(C=O)
CFCl <sub>2</sub>	CFCl <sub>2</sub> CHClCOOCH <sub>3</sub> <u>1c</u>	A/E	-	N	E/A	N
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> ClCHClCOOCH <sub>3</sub>	N	N	N	N	N
CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> CHClCOOCH <sub>3</sub> <u>1a</u>	E+E/A	A+E/A	A	E	E
CCl <sub>4</sub>	CCl <sub>3</sub> CHClCOOCH <sub>3</sub> <u>1b</u>	E	-	A	E	E
CBrCl <sub>3</sub>	CBrCl <sub>2</sub> CHClCOOCH <sub>3</sub> <u>1d</u>	A	-	N	A	A
	CBrCl <sub>2</sub> CHClCOOCH <sub>3</sub> <u>1d'</u>	E	-	A	E	E
	CCl <sub>3</sub> CHClCOOCH <sub>3</sub> <u>1d''</u>	A	-	?	A	A
CBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	-	-	-	A
	CBrCl <sub>2</sub> CHBrCOOCH <sub>3</sub> <u>1e</u>	A	-	N	N	N
	CBr <sub>2</sub> ClCHClCOOCH <sub>3</sub> <u>1e'</u>	E	-	N	N	N
	CBrCl <sub>2</sub> CHClCOOCH <sub>3</sub> <u>1e''</u>	A	-	N	N	N

である。表に挙げた以外にも塩酸生成物を含め多くの生成物が存在するか、それらにはいずれもCIDNPは観測されなかった。<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C CIDNPに關する表2の結果はラジカル対理論により、Scheme 1, 2に従うものとして十分に説明できる。1bと1d', 1dと1e'の分極の向きが逆転しているのは、1bと1dが一重項双生ラジカル対の再結合により生じたのに対し、1dと1e'はラジカル会合により生じたラジカル対の再結合によることを示す。g値は多くの成分ラジカルについて既知である(表を参照)。それによればラジカル対3dにおいてのみ・CBr<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>のg値が・CCl<sub>3</sub>のg値より大きく、一重項双生ラジカル対の再結合では1dのみ2-Hが共鳴吸収となっている。・CFCl<sub>2</sub>と・CHClCOOCH<sub>3</sub>は偶然g値が一致しているため、1aでは純粋の多重線効果のみ現われている。・CH<sub>2</sub>Clのg値は測定されていないが、・CH<sub>3</sub>、・CHCl<sub>2</sub>、・CCl<sub>3</sub>のg値の変化の傾向から2.007に近いと予想される。塩化メチルニとMDAの反応ではScheme 1に従った型の化合物2,3-ジクロロプロピオン酸メチルの生成がみられるのに、このように分極は見られない。その最大の理由はフルオロトリクロロメタンの場合と同様・CH<sub>2</sub>Clと・CHClCOOCH<sub>3</sub>のg値の偶然の一致であり、クロロホルムや四塩化炭素と異なる機構で反応していると考えらるべきではないであろう。このようにみてゆくとすれば、MDAとポリハロゲン化メタンの反応のCIDNPはΔg効果

果に強く支配されているといえる。 $1a$ に見られる多重線効果は  $J_{C-F}$ ,  $J_{H-C-F}$ ,  $\rho(F) > 0$  を要請するが、これはこれまでの知識と矛盾しない。

表3. 成分ラジカルの  $\rho$  値.

( )内は本実験からの推定

成分ラジカル	$\rho$ 値
•CClBr <sub>2</sub>	
•CCl <sub>2</sub> Br	(<2.019)
•CCl <sub>3</sub>	2.0091
•CHCl <sub>2</sub>	2.0083
•CH <sub>2</sub> Cl	(2.007)
•CFCl <sub>2</sub>	2.0069
•CHClCOOCH <sub>3</sub>	2.0068
•CHBrCOOCH <sub>3</sub>	2.019

4. CIDNPの定量的応用の試み

CIDNPを定量的に応用するには分極因子も実験的に求め、これを理論値と比較せねばならない。この2つの値を求めることはかなり困難なことであり、そのような試みは限られている。しかしこの系では  $\rho$  値、超微細結合定数などのパラメタ類が比較的良く知られており、クロロホルムとの反応を除けば1スピン系であり、理論的分極因子を求めることは容易である。四塩化炭素の場合に

Scheme 1 に従って計算してみると

-1650~-1140 となる(-は共鳴放射の意味)。一方用液数掃引やフーリエ変換パルス法を用いれば、原料の減少、共鳴放射強度の時間変化、 $1b$  の生成速度を同時に測定することができ、実際に分極因子を算出できる。それによれば 0.19 mol% の溶液について -640 である。ラジカル対理論の持つ近似性、この理論に固有のパラメタの評価の難かしさも考えれば、一致はむしろ満足すべきものと思われる。

5. 'H-'Hスピン結合系における多重線効果とパルス幅の関係

図1はMDAとクロロホルムの反応の連続観測されるプロトンのフーリエ変換パルス  $\pi$ mv スペクトルである。パルス幅が増すにつれて徐々に  $5/4$  の多重線効果が減少し、90°パルスでは純分極効果のみ現われている。 $1c$  における  $\alpha$ 、 $\beta$  素と  $\alpha$  カップリングによる 'H' の  $\Delta E$  二重線にはパルス幅は何の効果も及ぼさない。これはいずれも Ernst の

予想する通りであり、非平衡の系では FT の条件が満たされていないことを示している<sup>4)</sup>

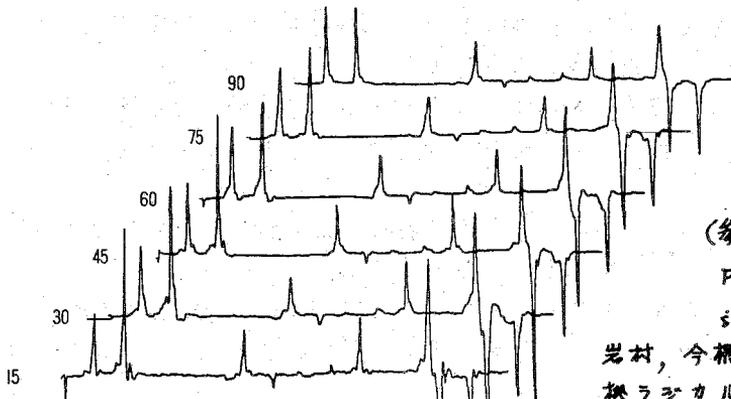


図1 MDAをクロロホルム中で光分解した時に得られるフーリエ変換パルス  $\pi$ mv スペクトル。数字はパルス幅(度)

(参考文献) 1) J.W. Wilt, Ph.D. Dissertation, University of Chicago, 1964, 2).

岩村, 今橋, 佐藤, 中田, 才14回有機ラジカル反応討論会, 福岡(1973)

3) R. Kaptein, J. Am. Chem. Soc., 94,

6251(1972), 4) R.R. Ernst et al., J. Mag. Resonance, 13, 196(1974)

# 2A01

(電通大) ○ 仁木 国雄, 甲川 直哉

(川村理研) 高田 加奈子

## 1. 序論

$^1\text{H}$  NMR スペクトルの、芳香族溶媒 (ex.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) によるシフト (A S I S) に関しては多くの研究がなされてきた<sup>1)2)</sup>。これらのシフトは溶媒-溶質分子の 1:1 コンプレックスモデル<sup>3)</sup>や、内容は定かでない 1:n クラスターモデル<sup>3)</sup>を用いて論じられてきた。また、これらの溶媒シフトの特徴をまとめた (zero plane) 則<sup>4)</sup>が広く有機化学に利用されている。さらに近年、溶媒にヘキサフルオロベンゼンを用いるとベンゼンとは全く逆方向のシフトを示すことも知られてきた<sup>5)</sup>。

我々はこれらのシフトは、基本的には分子内の固有の電荷の偏りに起因する溶媒分子-溶質分子間の静電相互作用のために、溶質分子のまわりの溶媒分子に一定の配向性が生じ、その溶媒分子の極化率の異ろ性の効果によりシフト (A S I S) が生ずるといふモデルを提案してきた<sup>6)</sup>。

今回は、種々の溶質分子 (いわゆる非極性分子を含む) のベンゼン中およびヘキサフルオロベンゼン中に於けるシフトを測定し、分子の形状および分子内の電荷分布の偏り方と A S I S の特徴を比較検討し、分子間の相互作用の实体を明らかにすると共に、溶質分子の形によるシフトの特徴を、分子間の静電相互作用を基礎にして分類、考察した。

また、静電相互作用によって分子間に配向性が生ずるならば、H スペクトルだけでなく、 $^1\text{H}$ と同様に分子の表面にある $^{19}\text{F}$ の NMR スペクトルにも A S I S 効果が起こると考え実験を試みたので報告する。

## 2. 実験および計算

双極子モーメントを持つ分子で、形状としては細長い分子 [I], 丸い分子 [II], 平たい分子 [III] を考え測定および理論計算を試みた。さらに、双極子モーメントを持たない分子 (分子全体として) で、何種類かの p-ビス置換ベンゼン [IV] およびナフタリン, アントラセン等 [V] について検討した。

以上の $^1\text{H}$ の NMR は、R-20B スペクトロメータを使い、基準溶媒は四塩化炭素、内部基準にシクロヘキサンを用いた。溶質の濃度は 1 mol% 以下、測定温度は 34°C とした。

$^{19}\text{F}$  NMR は、 $^1\text{H}$  NMR で特徴的な A S I S 効果を示す物質と類似の分子 (双極子モーメントを持つ) で、 $^{19}\text{F}$  核を有する溶質を選んだ。

測定には、JNM 4H-100 スペクトロメータを使い、基準溶媒はシクロヘキサン、内部基準にドデカフロロシクロヘキサンを用いた。溶質の濃度は 5 mol% 以下、測定温度は 32°C とした。

計算は、先ず CNDO/2 法で溶質分子の電荷分布を求め、 $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CO}$  等の極性基を持つ分子の双極子, 四極子を近似的に計算した。

にっきくにふ、たかだかなこ、なかがわなふや

次に極性基を1つだけ持ち、双極子が十分局在していると考えられる分子については、溶質分子の双極子の電場と溶媒分子の四極子が相互作用を持ち、溶質分子のまわりの溶媒分子に一定の配向性が生ずると仮定した。その配向した溶質分子の磁化率の異方性によるシフトを、細長い分子 [I], 丸い分子 [II], 平たい分子 [III] について、それぞれの形ごとにモデル分子を作りAさIさを見積った。

また、対称性の高い、p-ビス-置換ベンゼンを溶質とした場合は、その溶質の作る電場を、2種類の近似で考えた。すなわち、1つは分子の中心にある四極子の電場とし、1つは置換基に局在する独立した2つの双極子の作る電場で近似してAさIさを計算した。

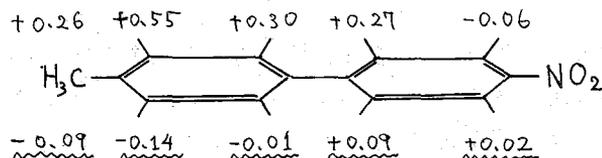
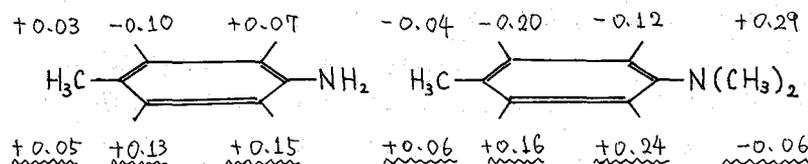
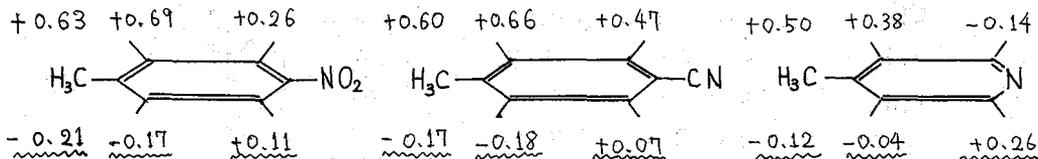
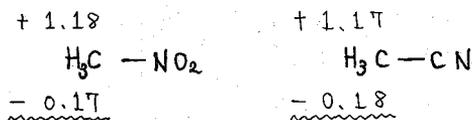
計算には、東大大型センターHITAC 8800および電通大H8250計算機を用いた。

### 3. 結果と討論

<sup>1</sup>H NMRスペクトルのAさIさの測定結果は下図の通りである。

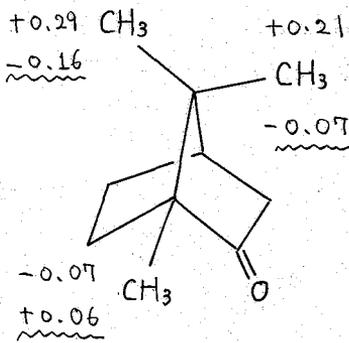
分子の上側の数字はC<sub>6</sub>D<sub>6</sub>によるAさIさ、下側(~~~~)はC<sub>6</sub>F<sub>6</sub>によるAさIさを示す。単位はppmで表わした。

[I]

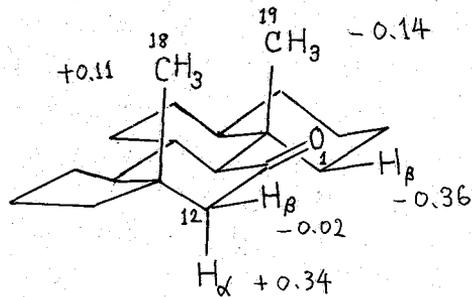


- 文献 1) J. Ronayne and D.H. Williams, Ann. Rev. Nucl. Magn. Resonan. Spectrosc., 2, 83 (1969), 2) E.M. Engler and P. Laszlo, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1317 (1971)  
3) T. Ledaal, Tetrahedron Letters, 14, 1683 (1968), 4) J. D. Connolly and R. McCrindle, Chem. Ind. (London), 379 (1965); D.H. Williams, et al., Tetrahedron, 21, 2021 (1965)

[II] d-camphor



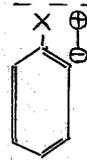
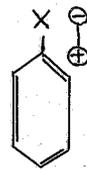
[III] 5 $\alpha$ -Androstan-11-one



\* 文献 1) P.106

[IV] p-ヒス-置換ベンゼン

Substituent	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	$\mu$ (D) (mono-substituent)
NO <sub>2</sub>	+1.02	-0.18	3.96
CN	+1.27	-0.23	4.05
(CHO)	+0.64	-0.06	2.78
Br	+0.51	-0.28	1.53
Cl	+0.49	+0.01	1.54
F	+0.44	-0.03	1.42 $\uparrow$
CH <sub>3</sub>	-0.07	+0.10	0.40 $\downarrow$
(OCH <sub>3</sub> )	-0.09	+0.18	1.24
NH <sub>2</sub>	+0.04	+0.13	1.50
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.22	+0.24	1.55



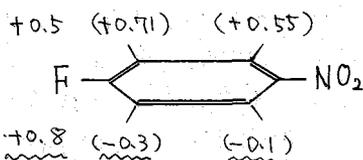
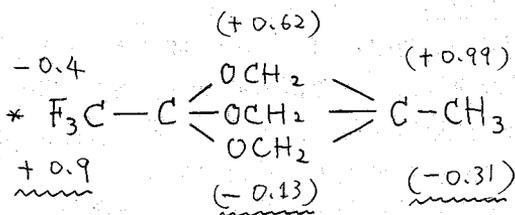
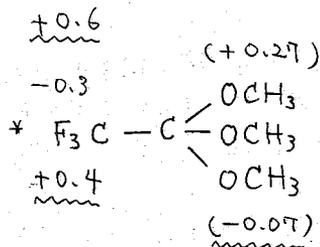
[V] 双極子を持たない平たい分子の内部シフトのA<sub>2</sub>B<sub>2</sub> I<sub>2</sub>S

Solute	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	基準溶媒	* この値は、近似的に A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> パターンで解析した。
ナフタリン	+0.00 <sub>3</sub>	-0.15	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	
アントラセン	-0.00 <sub>3</sub>	-0.10	CCl <sub>4</sub>	
フェナジン	+0.40	-0.42	CCl <sub>4</sub>	

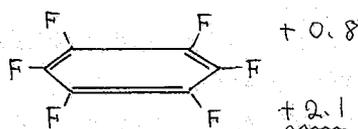
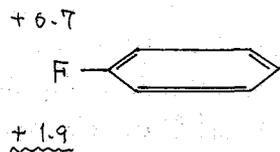
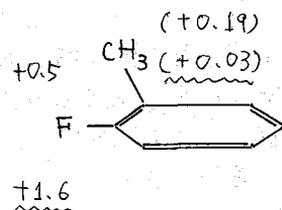
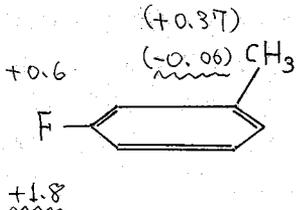
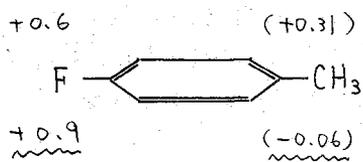
[II], [III], [IV]等の極性分子のベンゼンによるA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Sは、極性基に起因する双極子の方向性を考慮に入れ、C=O plane 則を拡張して、dipole plane 則を考えると、水素結合様の $\pi$ -complex 生成が予想される置換基を除いて、すべてそのシフトの特徴を表わすことができると。また、 $\Delta$ キサフルオルベンゼンによるA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Sも、シフトの符号を逆にした dipole plane 則で予想される通りの傾向(シフトの方向)を示している。

また、これらのシフトの傾向は、溶質-溶媒間の双極子-四極子相互作用を仮定して計算したA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Sの値と同様の傾向を示す。

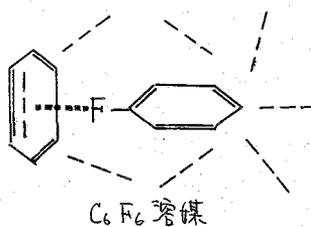
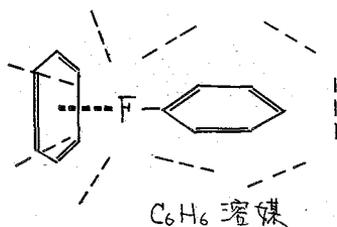
$^{19}\text{F}$  NMRスペクトルのA&I&Sは下図の通りである。( )内はHのA&I&S。



\* J. Mosbo and J. G. Verkade, *J. Magn. Resonan.*, 8, 250 (1972) 内部基準 CFCl3  
 その他の $^{19}\text{F}$ の溶媒効果については J. W. Emsley & L. Phillips, *Prog. Nucl. Magn. Resonan. Spectrosc.*, 1, 3~36 (1971) 参照



測定結果より、CF3のA&I&SはHのA&I&Sと同様に、溶質-溶媒間の静電相互作用モデルで予想されるシフトと同様の特徴を示す。しかし、ベンゼン環上の $^{19}\text{F}$ のスペクトルは、C6H6中で高磁場シフトを示し、C6F6中ではさらに大きな高磁場シフトを示す。この場合には、 $^1\text{H}$  NMRの場合の水素結合様 $\pi$ -Complexによる



シフトの様に、特殊な $\pi$ -complex (図実線)を静電相互作用(図点線)に加える必要がある。(---は、溶媒分子の平面を表す。)

文献) R. D. Bertrand, R. D. Compton, and J. G. Verkade, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 2702 (1970)  
 ① N. Nakagawa, K. Nikki, Y. Takeuchi, and I. Kumagai, *Chem. Lett.*, 1239 (1972); 699 (1974)  
 ② K. Tori, I. Horibe, and H. Shigemoto, *Tetrahedron Lett.*, 2199 (1975)

"solvaton" モデルを用いた数種の極性分子の<sup>13</sup>C化学シフトの  
溶媒効果に関する考察

東工大・工 安藤 勲・西岡 篤夫・近藤 正広

2A02

1. はじめに

NMRにおける化学シフトを理解するのに孤立分子を考えると最も簡単であるが、通常は液体又は溶液の状態でのNMR測定が行われる。従って、その化学シフトは溶媒の性質に依りしめる。このNMRにおける溶媒効果については数多くの研究が行われ、いくつかの総説が発表されている。)

溶媒分子からの観測化学シフトへの寄与として、分子同志が単純に接近した結果局所的な磁場や電場が生じこれによる効果(物理的因子)及び分子内に化学的相互作用が加わって分子内の電子状態の変化も生じこれによる効果(化学的因子)とが考えられる。この中で、極性溶媒分子による電場効果の理論は取り扱って比較的容易であるために数多くの検討がなされ定性的には成功している。しかし、溶媒効果を量子化学的立場から定量的に説明しようとするとは難しい問題が生じ、現行はお十分な取り扱ってなされていない。本研究ではこの溶媒効果の問題に、最近Klopman<sup>2)</sup>が化学反応性の溶媒効果を量子化学的に解釈するために行った"solvaton"モデル(German<sup>3)</sup>により一般化した。)を適用し、どこまでこのモデルにより、特に、極性分子の溶媒効果が説明できるか代表的な分子であるアセトニトリル及びアセトンの<sup>13</sup>C化学シフトについて検討した。

2. "Solvaton" モデルによる<sup>13</sup>C化学シフトの評価

2.1 "solvaton" モデル

着目分子と周囲の溶媒分子の相互作用を評価するための solvaton モデルについて簡単に述べる。この理論では次のことが仮定されている。1) aproticな溶媒で無限希釈したとき溶媒中に電荷("solvaton")が生ずる。2) 一つの solvaton は溶質分子の各々の原子に associate しており、その電荷は associate している原子の電荷と同じ大さいで、その符号は逆である。3) 溶質-溶媒の相互作用の大ささは溶媒の極性、即ち誘電率  $\epsilon$ 、に依り Born の式により評価される。4) solvaton 同志は相互作用しない。これらの仮定から、N個の核及びM個の電子をもちた分子のハミルトニアンHは分子固有の項は  $h_{inh}$  と溶媒との相互作用による項は  $h_{solv}$  に分け2次のように表わせる。(原子単位)

$$H = H_{inh} + H_{solv} \tag{1}$$

$$H_{inh} = \sum_{i=1}^M \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{n=1}^N \frac{Z_n}{r_{ni}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \tag{2}$$

$$H_{solv} = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon} \left[ \sum_{i,j} \sum_{s=1}^N \frac{Q_s}{r_{si}} - \sum_{k,l} \sum_{s=1}^N \frac{Q_s Z_k}{r_{sk}} \right] \tag{3}$$

但し、 $Q_s$ : 誘起された solvaton  $s$  の電荷,  $r_{si}$ : 電子  $i$  と solvaton  $s$  との距離,  $r_{sk}$ : 核  $k$  と solvaton  $s$  との距離. (3)式の第1項は電子と solvaton との相互作用, 第2項

あんどう いさお・にしおか あつお・こんどう まさひろ

は核と solvent との相互作用を表わし、これは Born の式による。

$r_{si}, r_{sk}$  の評価:  $r_{si} \begin{cases} s \text{ と } i \text{ が同じ原子中心にあるとき} \dots \text{ van der Waals 半径 } \epsilon \text{ を用いる。} \\ s \text{ と } i \text{ が異なる原子中心にあるとき} \dots \text{ 各々の原子の原子間距離} \\ \text{を} \text{用いる。} \end{cases}$

$r_{sk}$ :  $r_{si}$  と同様に評価する。

以上のハミルトニアンに従い着目分子の電子状態  $\epsilon$  の関数として計算するところが可能となる。本研究ではもとになる分子軌道法として MINDO/2法を用いた。

## 2.2 $^{13}\text{C}$ 化学シフトの評価

$^{13}\text{C}$  化学シフト  $\omega$  は Pople<sup>(5)</sup> に従い、反磁性項  $\omega^d$  と常磁性項  $\omega^p$  の和として評価した。

$$\omega = \omega^d + \omega^p \quad (4)$$

$\omega^d$  は次のように評価した。

$$\omega^d = 4.45 (3.25 - 0.35 (g_A - 4.0)) g_A \quad (5)$$

ここで  $g_A$  は着目炭素原子の電子密度である。 $^{13}\text{C}$  化学シフトに支配的に寄与する

$\omega^p$  は Pople<sup>(5)</sup> の GIAO-MO 理論 (sum over state 法) により評価した。

$$\omega^p = -2N^{-1} \chi_p^A \langle r^{-3} \rangle_{2p} \quad (6)$$

ここで、 $\chi_p^A$  は着目炭素原子の磁化率のテンソルの対角要素の平均、 $N$  はアボガド数、 $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$  は 2p 電子の広がり) を表わす量である。 $\chi_p^A$  のテンソルの成分は次の様に表わされる。

$$(\chi_p^A)_{xx} = (Ne^2 \hbar^2 / m^2 c^2) \sum_{i \in \text{occ}} \sum_{k \in \text{unocc}} (\Delta E_{k-i})^{-1} (C_{iyA} C_{kzA} - C_{izA} C_{kyA}) \\ \times \sum_B (C_{iyB} C_{kzB} - C_{izB} C_{kyB}) \quad (7)$$

ここで、 $C_{ixA}$  は 2p<sub>x</sub> 軌道の係数、occ と unocc は被占及び空軌道を示す。 $\Delta E_{k-i}$  は「重項-重項励起エネルギー」で次の様に表わされる。

$$\Delta E_{k-i} = \epsilon_k - \epsilon_i - J_{ki} + 2K_{ki} \quad (8)$$

$\epsilon_k$  と  $\epsilon_i$  は空軌道及び被占軌道エネルギー、 $J_{ki}$  と  $K_{ki}$  は 2電子フーロン及び交換積分である。 $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$  は

$$\langle r^{-3} \rangle_{2p} = 34.33 a_0^{-3} (1 - 0.723 g_A') / 24 \quad (9)$$

で表わされる。 $a_0$  は Bohr 半径、 $-g_A' e$  は正味の電荷である。

使用した結合距離及び結合角は Pople の標準値を用いた<sup>(7)</sup>。又、van der Waals 半径として H: 1.20, C: 1.59, N: 1.50, O: 1.40 Å を使用した。<sup>(8)</sup>

## 3. $^{13}\text{C}$ 化学シフトの測定

アセトニトリル及びアセトンの $^{13}\text{C}$  化学シフトの依存性は  $\text{CCl}_4$  で希釈して行い TMS を外部基準として室温で測定した。 $^{13}\text{C}$  化学シフトは体積磁化率の補正を行った。測定は日本電子製 PS-100 スペクトロメータ (25.15 MHz) でフーリエ変換法により行った。試料管は外径 8mm のものを用了。

## 4. 結果及び考察

表1及び2にアセトニトリル及びアセトンと  $\text{CCl}_4$  で希釈して行ったときの実測 $^{13}\text{C}$  化学シフトを示した。アセトニトリルの  $\text{CH}_3$  及び  $\text{CN}$  炭素は希釈と共に ( $\epsilon \rightarrow$  減少) それぞれ低磁場及び高磁場シフトしている。又、アセトンの  $\text{CH}_3$  及び  $\text{CO}$  炭素も希釈と共に同様なシフトを示しており希釈<sup>(9)</sup>の傾向と一致している。

表1 CCl<sub>4</sub>で希釈したアセトニルの<sup>13</sup>C化学シフト

アセトニルの体積分率 ε	化学シフト (ppm)	
	CH <sub>3</sub>	CN
1.0 (Neat) 37.5	0.89	117.78
0.83	1.54	117.74
0.71	1.71	117.70
0.46	2.00	117.46
0.25	2.26	117.01
0.10	2.56	116.67
0.05	2.76	116.29
0 (CCl <sub>4</sub> ) 2.24		

表2 CCl<sub>4</sub>で希釈したアセトニルの<sup>13</sup>C化学シフト

アセトニルの体積分率 ε	化学シフト (ppm)	
	CH <sub>3</sub>	CO
1.0 (Neat) 20.7	30.00	205.00
0.91	30.21	204.85
0.77	30.36	204.83
0.63	30.58	204.70
0.50	30.76	204.52
0.30	31.06	204.21
0.17	31.19	203.75
0.05	31.59	203.22
0 (CCl <sub>4</sub> ) 2.24		

表3及び4に計算した両分子の電子密度分布のε依存性を示した。アセトニルに關してCH<sub>3</sub>及びCN炭素の電子密度はεの増加と共に増加している。これはPopple<sup>10)</sup>によつて提唱された分極の交替性H<sub>3</sub><sup>+</sup>-C<sup>-</sup>-X<sup>+</sup>-Y<sup>-</sup>のschemeと一致しているが、ε=1での電子密度分布を基準にしてε>1のときの電子密度の増減の傾向は一致している。一方アセトニルの傾向は分極の交替を示している。しかし、この電子密度の傾向のみで各炭素の化学シフトの傾向を統一的に説明することは困難であるように思える。次に表5及び6に計算した化学シフトの結果を示した。アセトニルの表3アセトニルの電子密度分布のε依存性

ε = 1		ε = 2		ε = 4		ε = 6		ε = 8	
H <sub>1</sub>	0.3917	0.9217	0.9874	0.9865	0.9867				
H <sub>2</sub>									
H <sub>3</sub>									
C <sub>4</sub>	3.9255	3.9313	3.9339	3.9348	3.9352				
C <sub>5</sub>	3.7009	3.7034	3.7016	3.7017	3.7018				
N <sub>6</sub>	5.3987	5.4012	5.4024	5.4028	5.4030				
ε = 10		ε = 20		ε = 30		ε = 40			
H <sub>1</sub>	0.9866	0.9863	0.9862	0.9862					
H <sub>2</sub>									
H <sub>3</sub>									
C <sub>4</sub>	3.9354	3.9359	3.9361	3.9361					
C <sub>5</sub>	3.7018	3.7018	3.7018	3.7019					
N <sub>6</sub>	5.4032	5.4034	5.4035	5.4035					

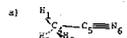
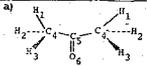


表4 アセトニルの電子密度分布のε依存性

ε = 1		ε = 2		ε = 4		ε = 6		ε = 8	
H <sub>1</sub> <sup>10)</sup>	0.9667	0.9669	0.9671	0.9671	0.9671				
H <sub>2</sub>	1.0018	0.9997	0.9987	0.9784	0.9982				
H <sub>3</sub>									
C <sub>4</sub>	4.0179	4.0164	4.0155	4.0152	4.0151				
C <sub>5</sub>	3.4462	3.4535	3.4571	3.4583	3.4589				
O <sub>6</sub>	6.5776	6.5811	6.5829	6.5836	6.5839				
ε = 10		ε = 20		ε = 30		ε = 40			
H <sub>1</sub>	0.9671	0.9671	0.9671	0.9671					
H <sub>2</sub>	0.9981	0.9979	0.9979	0.9978					
H <sub>3</sub>									
C <sub>4</sub>	4.0150	4.0148	4.0148	4.0147					
C <sub>5</sub>	3.4593	3.4600	3.4602	3.4604					
O <sub>6</sub>	6.5841	6.5845	6.5846	6.5847					



CH<sub>3</sub>及びCN炭素はεの増加と共にそれぞれ高磁場及び低磁場シフトしている。又アセトニルのCH<sub>3</sub>及びCO炭素はε増加と共にそれぞれ高磁場及び低磁場シフトしている。これらの傾向は実測の傾向と一致している。またこれらの表からわかるように化学シフトは常磁性

表5 アセトニルの計算した<sup>13</sup>C化学シフトのε依存性

Dielectric constant ε	ε - 1 / 2ε	Calculated chemical shift (ppm)		
		σ <sub>p</sub>	σ <sub>d</sub>	σ
1	0	CH <sub>3</sub> -222.2	57.2	-165.0
		CN -283.2	56.2	-228.0
2	0.250	CH <sub>3</sub> -214.2	57.3	-156.9
		CN -296.9	55.3	-241.6
4	0.375	CH <sub>3</sub> -211.5	57.3	-154.2
		CN -298.0	55.3	-242.7
6	0.417	CH <sub>3</sub> -210.4	57.3	-153.1
		CN -299.7	55.3	-244.4
8	0.438	CH <sub>3</sub> -209.9	57.3	-152.6
		CN -300.5	55.3	-245.2
10	0.450	CH <sub>3</sub> -209.6	57.3	-152.3
		CN -301.0	55.3	-245.7
20	0.475	CH <sub>3</sub> -208.9	57.3	-151.6
		CN -302.3	55.3	-247.0
30	0.483	CH <sub>3</sub> -208.7	57.3	-151.4
		CN -302.3	55.3	-247.0
40	0.488	CH <sub>3</sub> -208.7	57.3	-151.4
		CN -302.3	55.3	-247.0

表6 アセトニルの計算した<sup>13</sup>C化学シフトのε依存性

Dielectric constant ε	ε - 1 / 2ε	Calculated chemical shift (ppm)		
		σ <sub>p</sub>	σ <sub>d</sub>	σ
1	0	CH <sub>3</sub> -214.3	58.0	-156.3
		CO -354.3	52.8	-301.5
2	0.250	CH <sub>3</sub> -208.4	58.0	-150.4
		CO -364.6	52.9	-311.7
4	0.375	CH <sub>3</sub> -205.5	58.0	-147.5
		CO -370.4	52.9	-317.5
6	0.417	CH <sub>3</sub> -204.6	58.0	-146.6
		CO -372.4	52.9	-319.5
8	0.438	CH <sub>3</sub> -204.1	58.0	-146.1
		CO -373.4	52.9	-320.5
10	0.450	CH <sub>3</sub> -203.8	58.0	-145.6
		CO -374.0	52.9	-321.1
20	0.475	CH <sub>3</sub> -203.3	58.0	-145.3
		CO -375.2	52.9	-322.3
30	0.483	CH <sub>3</sub> -203.1	58.0	-145.1
		CO -375.8	53.0	-322.6
40	0.488	CH <sub>3</sub> -203.0	58.0	-145.0
		CO -375.8	53.0	-322.8

項が支配的である。又、孤立分子( $\epsilon=1$ )の化学シフトと $\epsilon=2$ における化学シフトと比較すると比較的大きな差があることがわかる。これは溶媒として、たとえ塩基性分子を用いたとしても溶媒分子の化学シフトは孤立分子の化学シフトから異なっていることを意味している。従って、厳密には孤立分子の化学シフトは気体状態では測定すべきものと思われる。

$\epsilon$ は温度依存を示し、Wyman<sup>11)</sup>は次の様な関係式が成り立つことを指摘している。

$$(\epsilon - 1) \cdot T \propto \text{constant} \quad (10)$$

ここで、 $T$ は温度である。これをアセトニトリル及びアセトンに適用すると、化学シフトの温度変化は $\epsilon$ の温度依存性から説明できることになる。表7に両分子の化学シフトの温度変化の実測値と計算値を示した。(各炭素のシフトの絶対的な温度変化を実測するのは困難なので、アセトニトリルの場合は $\text{CH}_3$ と $\text{CN}$ 炭素のシフト差、又アセトンの場合は $\text{CH}_3$ と $\text{CO}$ 炭素のシフト差の温度変化を測定した。)表からわかるように実測と計算の傾向がよく一致している。これは上記の考え方が妥当であることを示すものと思われる。

表7 アセトニトリル及びアセトンの化学シフトの温度依存性

Temperature (°C)	Dielectric constant $\epsilon$	Observed		Calculated	
		Chemical shift difference (ppm)	$\Delta\epsilon$ (ppm)	$\Delta\epsilon$ (ppm)	difference <sup>b)</sup> (ppm)
Acetonitrile					
25	37.5	116.84	$\text{CH}_3$ -151.3	$\text{CN}$ -247.1	95.8
40	34.3	116.54	-151.4	-247.1	95.7
60	31.1	116.50	-151.4	-247.0	95.6
80	27.9	116.43	-151.5	-246.9	95.4
Acetone					
0	23.3	175.10	$\text{CH}_3$ -145.2	$\text{CO}$ -322.5	177.3
25	20.7	175.00	-145.3	-322.3	177.0
40	19.3	174.94	-145.4	-322.2	176.9
50	18.4	174.88	-145.4	-322.2	176.8

a) ref. 12

b)  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{CN}} - \epsilon_{\text{CH}_3}$  or  $\epsilon_{\text{CO}} - \epsilon_{\text{CH}_3}$

以上のように solvationモデルにより aprotic な溶媒を用いたときの溶媒効果をよく説明できることを示したが、今後このモデルの広い適用性が期待できるものと思われる。

### 参考文献

- 1) P. Laszlo, "Progress in NMR Spectroscopy", Vol. 3, Chap. 6, Pergamon Press, Oxford (1967)  
J. Ronayne & D.H. Williams, "Ann. Rev. NMR Spectroscopy", Vol. 2, P. 83, Academic Press, New York (1969)
- 2) G. Klopman, Chem. Phys. Letts, 1, 200 (1967); J. Amer. Chem. Soc., 90, 223 (1968)
- 3) H.A. Germer, Jr., Theoret. Chim. Acta, 34, 145 (1974)
- 4) M. Born, Z. Phys., 1, 45 (1920)
- 5) J.A. Pople, Mol. Phys., 1, 301 (1964)
- 6) J.A. Pople, J. Chem. Phys., 37, 53 (1962)
- 7) J.A. Pople & D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill Book Co., New York (1970)
- 8) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", P. 260, Cornell Univ. Press, Ithaca (1960)
- 9) H. Saito et al., Can. J. Chem., 51, 2118 (1973)
- 10) J.A. Pople & M. Gordon, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4253 (1967)
- 11) J. Wyman, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1482 (1936)
- 12) J.A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", Section 10, McGraw-Hill Book Co., New York (1973)

2A03

北見工大

福井洋之

〔序〕 H-F波動関数を正確に計算することは、多数のクーロン積分や交換積分等の2電子積分を必要とするため容易ではない。そこでもっと能率的で精度の高い計算方法が必要とされている。こうした要求に対して、近年 Slater 等によって開発されたSCF-X $\alpha$ 法は極めて有効な方法になるものと期待されている。X $\alpha$ 法では、交換ポテンシャルを電子密度の $1/3$ 乗に比例するとして評価するため、Schrödinger方程式は荷電分布のみによって表わされ、方程式は簡単化される。しかしながら現在のところ、SCF-X $\alpha$ 法の応用例は少なく、いくつかの問題点指摘されており、まだ発展途上にあるといえる。本研究は *finite Perturbation* 法をSCF-X $\alpha$ 法に適用することによって、スピン結合定数を計算したものである。

本研究の目的は次の2つである。(1) スピン結合定数と交換エネルギーの関係について調べること。(2) X $\alpha$ 法の唯一のパラメーターである交換パラメーターの妥当な値について考察すること。SCF-X $\alpha$ 法では、交換ポテンシャルと電子密度の $1/3$ 乗との間の比例係数として交換パラメーター $\alpha$ を導入する。このパラメーター $\alpha$ はX $\alpha$ 法の唯一のパラメーターで、一般に原子に固有な値として扱われている<sup>2)</sup>。 $\alpha$ の値を変化させることによって交換エネルギーの大きさを自由に変えることができる。スピン結合定数は交換エネルギーに強く依存すると考えられている。そこで本研究では $\alpha$ の値を変えることによって、交換エネルギーとスピン結合定数との間の関係を定量的に調べてみた。また $\alpha$ は現在のところH-Fエネルギーとの比較やビリアル定理によって決定されているが、大部分はスピン分極を無視して計算されている。制限SCFと非制限SCFでは $\alpha$ は異なる値をとるといふ意見も出されている<sup>3)</sup>。そこで本研究では、スピン結合定数の計算を通して $\alpha$ の妥当な値を考察してみた。

SCF-X $\alpha$ 法の計算には、*muffin-tin*近似を使ってポテンシャルを簡単化して電子軌道を球面波と平面波で展開するSW-X $\alpha$ 法と、電子軌道をLCAOで展開するLCAO-SCF-X $\alpha$ 法とがある。前者の方法は計算は速いが近似が粗く、特に2原子分子等の小さな分子において近似が悪い。後者は精度は高いが現在のところ計算があまり速くはないのが欠点である。本研究では当分の間後者の方法を使うことにする。先ず計算方法の理論について述べ、その後で計算結果を検討したい。

〔理論〕 核Aにスピント依存する摂動が加えられたとき、SCF-X $\alpha$ 法によれば全エネルギーは次式で与えられる。

$$E_{X\alpha} = \sum_i \langle \psi_i^\uparrow | f | \psi_i^\uparrow \rangle + \sum_i \langle \psi_i^\downarrow | f | \psi_i^\downarrow \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \langle \psi_i^\uparrow | V_c | \psi_i^\uparrow \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \langle \psi_i^\downarrow | V_c | \psi_i^\downarrow \rangle + \frac{3}{4} \sum_i \langle \psi_i^\uparrow | V_{X\alpha} | \psi_i^\uparrow \rangle + \frac{3}{4} \sum_i \langle \psi_i^\downarrow | V_{X\alpha} | \psi_i^\downarrow \rangle. \quad (1)$$

ふくいひろゆき

(1)式で↑および↓の矢印はそれぞれαとβのスピンを兼ねている。 $\psi^{\uparrow\downarrow}$ は1電子波動関数、 $f^{\uparrow\downarrow}$ ,  $V_c$ ,  $V_{x\alpha}^{\uparrow\downarrow}$ は1電子演算子である。 $f^{\uparrow}$ および $f^{\downarrow}$ はそれぞれ

$$f^{\uparrow}(1) = -\frac{1}{2}\nabla^2(1) + \sum_n (-Z_n/r_{1n}) + \lambda\delta(r_{1A}), \quad (2)$$

$$f^{\downarrow}(1) = -\frac{1}{2}\nabla^2(1) + \sum_n (-Z_n/r_{1n}) - \lambda\delta(r_{1A}) \quad (3)$$

で与えられる。クーロンポテンシャル $V_c$ および交換ポテンシャル $V_{x\alpha}^{\uparrow\downarrow}$ はそれぞれ

$$V_c(1) = \int \rho(2)/r_{12} d\tau_2, \quad (4) \quad V_{x\alpha}^{\uparrow}(1) = -3\alpha[(3/4\pi)\rho^{\uparrow}(1)]^{1/3}, \quad (5)$$

$$V_{x\alpha}^{\downarrow}(1) = -3\alpha[(3/4\pi)\rho^{\downarrow}(1)]^{1/3}, \quad (6) \quad \rho^{\uparrow}(1) = \sum_i \psi_i^{\uparrow}(1)^* \psi_i^{\uparrow}(1), \quad (7)$$

$$\rho^{\downarrow}(1) = \sum_i \psi_i^{\downarrow}(1)^* \psi_i^{\downarrow}(1), \quad (8) \quad \rho(1) = \rho^{\uparrow}(1) + \rho^{\downarrow}(1) \quad (9)$$

となる。ここで軌道関数 $\psi_i^{\uparrow\downarrow}$ をLCAOで展開する。

$$\psi_i^{\uparrow} = \sum_{\mu} C_{\mu i}^{\uparrow} \chi_{\mu}, \quad \psi_i^{\downarrow} = \sum_{\mu} C_{\mu i}^{\downarrow} \chi_{\mu}. \quad (10)$$

密度行列 $P^{\uparrow\downarrow}$ を導入して(1)式を書き換える。

$$E_{x\alpha} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\uparrow} f_{\mu\nu}^{\uparrow} + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\downarrow} f_{\mu\nu}^{\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^{\uparrow} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^{\downarrow} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle + \frac{3}{4} C \int (\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\uparrow} \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1))^{4/3} d\tau + \frac{3}{4} C \int (\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\downarrow} \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1))^{4/3} d\tau, \quad (11)$$

となる。ここで  $C = -3\alpha(3/4\pi)^{1/3}$  であり、

$$P_{\mu\nu}^{\uparrow} = \sum_i C_{\mu i}^{\uparrow*} C_{\nu i}^{\uparrow}, \quad P_{\mu\nu}^{\downarrow} = \sum_i C_{\mu i}^{\downarrow*} C_{\nu i}^{\downarrow} \quad (12)$$

である。また  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) \chi_{\lambda}^*(2) \chi_{\sigma}(2) / r_{12} d\tau_1 d\tau_2$  (13) である。

軌道関数が互いに規格直交しているという制限のもとで、全エネルギー $E_{x\alpha}$ を最小にするための必要条件を求める。ラグランジェの未定乗数法によれば、次式で与えられる関数 $G$ を最小にすればよい。

$$G = E_{x\alpha} - \sum_{ij} \epsilon_{ij}^{\uparrow} \langle \psi_i^{\uparrow} | \psi_j^{\uparrow} \rangle - \sum_{ij} \epsilon_{ij}^{\downarrow} \langle \psi_i^{\downarrow} | \psi_j^{\downarrow} \rangle \\ = E_{x\alpha} - \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} \epsilon_{ij}^{\uparrow} C_{\mu i}^{\uparrow*} C_{\nu j}^{\uparrow} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle - \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} \epsilon_{ij}^{\downarrow} C_{\mu i}^{\downarrow*} C_{\nu j}^{\downarrow} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle. \quad (14)$$

関数 $G$ の停留点を求めるために、関数 $G$ の変分を0とおく。即ち  $\delta G = 0$ . (15)

(15)式において $\delta C_{\mu i}^{\uparrow*}$  および  $\delta C_{\mu i}^{\downarrow*}$  の係数を0とおくことにより(15)式は、

$$\sum_{\nu} \langle \chi_{\mu} | f^{\uparrow}(1) + V_c(1) + V_{x\alpha}^{\uparrow}(1) | \chi_{\nu} \rangle C_{\nu i}^{\uparrow} = \sum_{\nu} \epsilon_{ij}^{\uparrow} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle C_{\nu j}^{\uparrow}, \quad (16)$$

$$\sum_{\nu} \langle \chi_{\mu} | f^{\downarrow}(1) + V_c(1) + V_{x\alpha}^{\downarrow}(1) | \chi_{\nu} \rangle C_{\nu i}^{\downarrow} = \sum_{\nu} \epsilon_{ij}^{\downarrow} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle C_{\nu j}^{\downarrow} \quad (17)$$

となる。行列 $\epsilon^{\uparrow}$  および  $\epsilon^{\downarrow}$  が対角行列になるように分子軌道 $\psi_i^{\uparrow}$  および  $\psi_i^{\downarrow}$  を選ぶことは常に可能である。故に(16), (17)は、

$$\sum_{\nu} \{ \langle \chi_{\mu} | h^{\uparrow}(1) | \chi_{\nu} \rangle - \epsilon_i^{\uparrow} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \} C_{\nu i}^{\uparrow} = 0, \quad (18)$$

$$\sum_{\nu} \{ \langle \chi_{\mu} | h^{\downarrow}(1) | \chi_{\nu} \rangle - \epsilon_i^{\downarrow} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \} C_{\nu i}^{\downarrow} = 0 \quad (19)$$

のよう通常の永年方程式の形になる。ここで

$$h^{\uparrow}(1) = f^{\uparrow}(1) + V_c(1) + V_{x\alpha}^{\uparrow}(1), \quad (20)$$

$$h^{\downarrow}(1) = f^{\downarrow}(1) + V_c(1) + V_{x\alpha}^{\downarrow}(1) \quad (21)$$

である。

スピン結合定数はHellman-Feynmannの定理によって、

$$J_{AB} = (1/6h^2\alpha\beta\beta^2/9\alpha) \sum_{\mu\nu} \langle \chi_{\mu} | \delta(r_{1B}) | \chi_{\nu} \rangle (P_{\mu\nu}^{\uparrow} - P_{\mu\nu}^{\downarrow}) \quad (22)$$

で与えられる。

〔計算および計算結果〕 LCAO-SCF- $X_{\alpha}$ 法は(18)および(19)の方程式を解くことに帰する。(18), (19)式を解く場合の1つの障害は、交換ポテンシャル $V_{\alpha\alpha}^{ex}$ が $\rho_{\alpha\alpha}^{ex}$ の均等に比例することである。このため $V_{\alpha\alpha}^{ex}$ を含む行列要素を解析的に計算することができなくなり、数値積分によって求めなければならぬ。そこでいかに効率よく数値積分を行うかが重要な鍵となる。第2の困難は数値積分に関連して各 sample points におけるクーロンポテンシャル $V_c$ を計算することである。このため多数の $\int \chi_u(\vec{r}_2)\chi_v(\vec{r}_2)|\vec{r}_2-\vec{r}_1|^{-1}d\vec{r}_2$ のような積分を計算しなければならない。 $\chi_u$ と $\chi_v$ が異なる原子に属するとき、3中心積分となり、STOを用いる限り解析的に積分できなくなる。本研究では、STOを4項のGT0で展開して各 sample points における上記の積分値を計算した。このプロセスが最も計算時間を要し、全体の約50%の計算時間が上記の積分値を磁気ドラムに書き込むために必要であった。

数値積分を効率よく行うために Haselgrove<sup>5)</sup>の考案した多重積分の方法 (Disophantine 積分とも呼ばれている)を用いた。この方法を用いることによって少ない sample points の数で2重積分、3重積分を精度よく計算することができた。600点程度の sample points を用いて2重積分で $10^{-5}$ 、3重積分で $10^{-3}$ 程度の積分精度を得ることが可能であった。Haselgroveの方法では、 $\int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 f(x_1, x_2, \dots, x_k) dx_1 dx_2 \dots dx_k$ なる $k$ 重積分を $2M^{-1} \sum_{\vec{m}} f(2|\vec{m}\vec{P}/M-\vec{E}|)$ で近似する。ここで $M$ は偶数、 $\vec{P}$ は $P_1, P_2, \dots, P_k$ なる適当な長個の奇数の組を成分とするベクトルで、 $\vec{P}/M$ の各成分は $0$ と $1/2$ の間の値をとるように $M$ と $P_i$ を選ばなければならない。 $\vec{E}$ は $e_1, e_2, \dots, e_k$ なる整数の組を成分とするベクトルで、 $(\vec{m}\vec{P}/M-\vec{E})$ なるベクトルの全ての成分が $-1/2$ と $1/2$ の間の値をとるように整数の組を選ばなければならない。sample points の数は $M/2$ となる。

(18), (19)式の self-consistent 解を得るために、連続する2つの密度行列の偏差の root mean square が $10^{-6}$ 以下になるまで iteration を行った。

計算は $H_2$ とHFについて行った。計算は比較のために、Pople等<sup>6)</sup>の計算と同じSTOを用いて行った。 $H_2$ の計算結果を表1、HFのそれを表2に示す。HFの計算では、後に述べる理由によりHの $\alpha$ 値を0.86に固定してFの $\alpha$ のみを変化させた。

表1.  $H_2$ の $\alpha$ とスピン結合定数

$\alpha_H$	$J_{H-H}(Hz)$
0.85	981
0.86	991
0.87	1001

表2. HFの $\alpha$ とスピン結合定数

$\alpha_F^*$	$J_{H-F}(Hz)$
0.6	-2190
0.8	-1616
0.9	-1272

\*  $\alpha_H = 0.86$

〔考察〕 表1の結果によれば $\alpha_H$ が0.01増加することによって、スピン結合定数は10Hz増加している。 $J_{H-H}$ が正に存在するのは、2つのプロトンのまわりの1s軌道に反対符号のスピン密度が誘起されることによる。2つの1s電子が

反対のスピンをとりのは大部分が交換エネルギーに依っている。交換エネルギーが大きくなるほど反対符号のスピン密度が誘起され、スピン結合定数は大きくなる。  $J_{H-H}$  の実験値は  $280 \text{ Hz}$ 、Pople 等の計算値は  $992 \text{ Hz}$  である。  $J_{H-H}$  が Pople 等の計算値と等しくなるように  $\alpha_H$  を決めると  $0.86$  となった。  $\alpha_H$  の文献値としては、  $0.97804$  (Schwarz<sup>2)</sup> および  $0.77725$  (Slater<sup>3)</sup> がある。

$H_F$  のスピン結合定数は負と計算された。実験的には  $J_{H-F}$  の符号はまだ決定されていないが、恐らく負と推定される。  $J_{H-F}$  が負になる理由は、  $F$  の内殻電子と外殻電子のスピン密度が反対になることによる。表 2 に示せば  $\alpha_F$  が  $0.1$  増加することにより、  $J_{H-F}$  は約  $300 \text{ Hz}$  減少している。この理由は、交換エネルギーが大きくなる程、同じ原子内の異なる軌道においてスピンの平行になるような配置がとり易くなるためである。  $J_{H-F}$  の実験値は  $\pm 521 \text{ Hz}$ 、Pople 等の計算値は  $-1399 \text{ Hz}$  である。  $\alpha_H$  を  $0.86$  に固定して  $\alpha_F$  を変化させ、  $J_{H-F}$  が Pople 等の計算値に等しくなるように  $\alpha_F$  を決めると  $0.86$  となった。  $\alpha_F$  の文献値は  $0.73732$  (Schwarz<sup>2)</sup> である。

スピン結合定数から決定された  $\alpha$  値は一般に高くなる傾向がある。これは、スピン結合に対する内殻電子の寄与が大きいことによると思われる。内殻電子に対する  $\alpha$  は外殻電子に対するそれより大きいと考える<sup>4)</sup> とこの結果がよく説明される。

LCAO-SCF- $X\alpha$  法を大きな分子に適用するためには、電荷密度  $\rho$  や  $\rho^2$  を適当な  $1s$  Gaussian の線形結合で展開するような工夫<sup>5)</sup> が必要であろう。なお本計算は全て北大大型計算機センターの FACOM 230-75 によって行われた。

- 〔文献〕
- (a) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951); (b) G. W. Pratt, Jr., *ibid.*, **88**, 1217 (1952); (c) J. C. Slater et al., *ibid.*, **129**, 28 (1969).
  - K. Schwarz, *ibid.*, **B5**, 2466 (1972).
  - J. C. Slater, *Intern. J. Quant. Chem. Symp.*, **7**, 533 (1973).
  - K. Oohata et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 2306 (1966).
  - (a) C. B. Haselgrove, *Math. Computation*, **15**, 323 (1961); (b) H. Conroy, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5307 (1967).
  - N. S. Ostlund et al., *J. Mag. Resonance*, **1**, 298 (1969).
  - I. Lindgren and K. Schwarz, *Phys. Rev.*, **A5**, 542 (1972).
  - H. Lambé and R. H. Felton, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1122 (1975).

2A04

(東工試) ○山本 修, 柳沢 勝

第13回NMR 討論会において、われわれは  $^{27}\text{Al}$  と直接結合した幅広い  $^{13}\text{C}$  のシグナルの線形解析を行ない、トリメタルアルミニウムおよびそのハロゲン誘導体の  $^{27}\text{Al}-^{13}\text{C}$  スピン結合定数を求めることができた。その後対称性の高い tetrahedral species である  $\text{LiAlMe}_4$  についても  $^{27}\text{Al}-^{13}\text{C}$  スピン結合定数が得られたので、 $J_{\text{AlC}}$  とジホラン誘導体の  $J_{\text{BH}}$  と比較することにより、 $J_{\text{AlC}}$  と前記有機アルミニウム化合物の化学構造との関連を明らかにすることができた。本講演においてはその結果について報告する。

(結果および考察)

すでに報告したように、 $\text{LiAlMe}_4$  は 1,2-ジメトキシエタン (DME) 中には  $\text{AlMe}_4^-$  イオンが溶媒中で完全に孤立し、Al核の周りの電場勾配が対称性の高い四面体型になるために、 $^{27}\text{Al}$  ( $I=5/2$ ) 核により分裂し、良く分離した  $^{13}\text{C}$  シグナルが得られた。(図1)。この場合にはシグナルの分裂の幅から  $J_{\text{AlC}}$  は明確に求められ ( $91.2 \pm 0.5 \text{ Hz}$ )、これはトリメタルアルミニウム誘導体の全く分離した幅広いシグナルから線形解析によって得られた  $J_{\text{AlC}}$  とほぼ同程度の大きさである。(90~110 Hz)。このことに基づき、われわれが行なった  $J_{\text{AlC}}$  を求めるための線形解析の手法を正しさを改めて実証するものであろう。今までに得られた  $J_{\text{AlC}}$  を表1に示す。表1には比較のためにジホラン誘導体の  $J_{\text{BH}}$  を同時に掲げた。

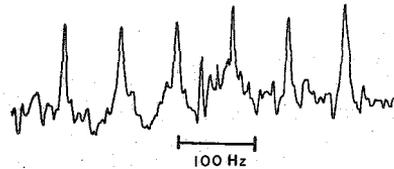
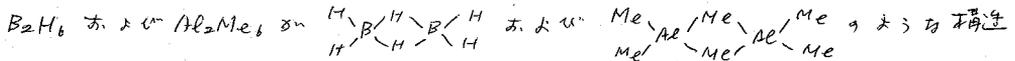


図1. DME中の約8モル%の  $\text{LiAlMe}_4$  の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (室温)



をもつ electron deficient 化合物であることは良く知られている。一方  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  のようなハロゲン誘導体はハロゲンを bridge 位にも同様な二量体構造を有するが、この場合には electron deficient ではない (electron precise compound)。また  $\text{I}^-$  と結合するものは  $\text{Me}_3\text{Al} \leftarrow \text{OEt}_2$  のような構造をもつている。

表1からわかるように、これは二系列の化合物の  $J_{\text{AlC}}$  と  $J_{\text{BH}}$  との値には極めて顕著な類似性が存在する。そのうち

(1) 両方の系列において terminal の結合定数  $J^t$  は bridge の結合定数  $J^b$  に比べて著しく大きく、3~6倍に達する。

やまきとあさむ、やまきさあます

Table I. Various Coupling Constants in TMA and Related Compounds (Hz)

Compound	$J_{AlC}$	$J_{CH}$	Compound	$J_{BH}^{(2)}$
$Al_2Me_6$	Terminal	110	$B_2H_6$	Terminal
	Bridge	19		Bridge
$Al_2Me_4Cl_2$	105	117.3	$B_2H_5NMe_2$	Terminal
$Al_2Me_4Br_2$	105	116.9		Bridge
$Al_2Et_4Cl_2$	105	---	$B_2H_4(NMe_2)_2$	Terminal
$AlMe_3 \cdot OEt_2$	91	110.2		Terminal
$LiAlMe_4$	71.2	106.5	$BH_3$ -furanate	103
			$BH_3 \cdot NMe_2$	97
			$NaBH_4$	81

(2) また  $J^t$  は対応する tetrahedral species の約 1.5 倍くらい大である。  
 (3) bridge 位にリカントを導入し (これは通常電気陰性度の高い基である) electron precise 化合物をつくと  $J^t$  は減少する。一方 tetrahedral species に電気陰性度の高い基を導入すると対応する結合定数は増加する。

一般に核 A と B との間でスピン結合定数は、もし Fermi の contact interaction が主な原因であるとすれば、その核における s 電子密度とその核の過剰によって近似的に表わすことができる。Weigert ら<sup>(3)</sup> および Smith<sup>(4)</sup> はこのように仮定に基づき、周期率表 IV 族元素の四ケル化合物において、 $J_{XC}$  および  $J_{XCH}$  の関係を次のように提案している。

$$J_{XC} = (\alpha_X^2 / \alpha_C^2) (\Delta E_C / \Delta E_X) (Z^*_X / Z^*_C)^3 (n_C / n_X)^3 (g_X / g_C) J_{CC} \quad (1)$$

$$J_{XCH} = \alpha_X^2 (\Delta E_C / \Delta E_H) (Z^*_X / n_X)^3 (g_X / g_H) J_{HCH} \quad (2)$$

この  $\alpha^2$  はいわゆる s 性の項、 $n$  は元素 X の属する周期率表の周期の数、 $Z^*$  は X の有効核荷電、 $g$  は核の磁気モーメントである。Smith によれば  $Z^*$  は普通用いられるような Slater の規則から得られた値よりかなり大きい。上記 (1) および (2) は IV 族化合物に用いては大体良い値を与え、B, Al のような III 族の化合物に適用した場合と比べると若干の妥当性があるか、を一言でいうとこれは意味があることである。LiAlMe<sub>4</sub> において実験値と一致させるためには Al の  $Z^*$  を 1.7 から 5.4 に与える必要がある。ここで  $\alpha_X^2$  は Smith の方法により  $J_{CH}$  から算出し、 $\Delta E_C / \Delta E_X$  等は近似的に 1 に置くと、Smith の Si の  $Z^*$  に与えた値は 6.02 であるから、III 族元素に対しては (1), (2) は妥当な値を与えてくれる。従って  $J_{AlC}$  の場合もスピン結合の主な原因はやはり Fermi 項の支配的であると云って差支えないと思われ、たゞしここで用いた  $Z^*$  の値は元素から性質的妥当であり、 $\Delta E$  の相違からくる方々のしわ寄せがこの中に含まれていなくても考えられる。  $J_{XC}$  は  $Z^*$  の 3 乗に比例するから、少しの差が大変く  $J_{XC}$  の値に反映することも考えられる。従って前記 (1) ~ (2) の類似性を説明するためには、直接  $Z^*$  を使うよりも

のよう方法を用いた。

Lipscomb<sup>5)</sup>は  $B_2H_6$  について計算を行ない、その MO の波動関数を提出して  
いる。これを用いて  $B_2H_6$  の terminal および bridge 結合の S 性を計算すると、  
それぞれ 0.36 および 0.20 とある。従って  $B_2H_6$  の  $J_{BH}$  の中は S 性と関係がある  
とすれば、 $J_{BH}^b / J_{BH}^t$  の比は  $(0.5 \times 2.0) / 0.36 = 0.30$  にならなければならない。  
(係数 0.5 は B-H bridge bond の電子密度が normal bond の半分といることか  
ら来り)。実験値は  $48/137 = 0.35$  でかなりよい一致が見られる。従って  $sp^3$   
混成を 1 に仮想的な中性の B 化合物における B-H 結合の  $J_{BH}$  は  $137 \times 0.25 / 0.36$   
 $= 95 Hz$  とあるであろう。  $BH_4^-$  では対称性から  $sp^3$  混成を用いて考えられ、  
従って  $95/81 \approx 1.2$  という因子は酸素の陰イオンから中性原子になつた時に  
見られる  $\sigma^*$  の増加に対応すると考えられる。 Al の場合も tetrahedral の陰イオン  
から同い混成をもつた中性原子に移行した場合、 $\sigma^*$  の増加の寄与は B の場合と同じ  
であると仮定すると、表 1 の実験値を用い、Smith の方法で  $\alpha_{AEC}$  による補正を  
した後  $Al_2Me_6$  の terminal および bridge の  $\alpha_{AEC}$  はそれぞれ 0.36 および 0.12  
とある。この値は  $B_2H_6$  の S 性の値に割合と違つて合理的であると考えられる。

bridge 結合の S 性、従って対応する J の terminal のそれらに比べ、 Al の場合  
の方が B よりも小さいのは、  $Al_2Me_6$  においてはその性質として Al-Al 結合の寄与  
がかなりあるため<sup>6)</sup> により説明できよう。そのため bridge 結合に於ける  
S 電子の寄与が減少し、  $J_{AEC}^b$  が減少したものと考えられる。

前に述べたように、電気陰性度の高いリガンドを bridge 位に導入すると、 J が  
僅かに減少する。例として炭化水素の  $J_{CH}$  に見られるように、電気陰性度の高い置  
換基を導入すれば一般に対応するスピン結合定数は大なる傾向がある。事実  $BH_3$   
付加物または  $AlMe_3-OEt_2$  などは、 tetrahedral species に電気陰性度の高い置換基  
がついたものと考えられ、この場合には対応する tetrahedral species よりも大きな  
スピン結合定数を得られている。 bridge の位置に置換基が入る場合には J が  
減少する傾向は、恐らくそのために金属の再混成が起るためであろう。置換基の導  
入によって electron precise な化合物が生成すると、 electron deficiency 化合物  
における非占有軌道は置換基から与えられる電子によって占有され、 Al よりも B  
の混成に変化が生じ、 terminal bond の S 性は減少し、これによって J が減少す  
るものと考えられる。実際には電気陰性度の大きな基の導入による J の増加の傾向  
と、 terminal bond の S 性の減少の結合の拮抗し、 J が僅かに減少すると見て理  
ゆかると考えてよいであろう。

陰イオンから中性分子に移行した場合、  $\sigma^*$  の変化による寄与の約 1.2 であるとい  
うことは、 J の実際には  $\sigma^*$  の 3 乗に比例することと考慮すれば、  $\sigma^*$  の実際の  
変化は 1.06 であることに相当する。 Slater の規則によれば、陰イオンから中  
性分子になるとした場合  $\sigma^*$  は 0.35 増加するはずであることと考へれば、この値は小  
さすぎるように思われる。(しかしこのモデルはキレキレと単純化を目的  
としてつくられたモデルであつて、  $\Delta E$  の寄与その他を考へれば全体的な一致はほと  
んど必ずしも考へて差支えないであろう。

現在  $J_B^{13}C$  の実測例は  $BPh_3$  についてのデータがある。(約 50 Hz)。LiBMe<sub>4</sub> については測定が行われていないが、混成を考慮すればせいぜい 30 Hz 程度であろうと予想される。<sup>27</sup>Al $\nu$ B $\nu$  の不純度比較はほぼ同程度であるから、LiAlMe<sub>4</sub> の  $J_{AlC}$  は B に比べて予想外に大きいようにも思われる。(ただし一方では前記(1)、(2)式に基づいての考察から、 $J_{AlC}$  の標稱は  $h\nu$  とか Fermi 項であることは間違いないと考えられるので、 $J_{AlC}$  と  $J_{BC}$  との大きな差は結果として  $\delta^*$  (およそ  $\Delta E$ ) の差に起因するものと考えてよいと思われる。現在 BMe<sub>3</sub> および LiBMe<sub>4</sub> の合成を試み、これらの化合物の  $J_{BC}$  を測定しようとしていたが、もしこれらの値が得られるならば、 $J_{AlC}$ 、 $J_{BC}$  の値についてのより明確な知見が得られると考えられる。

(附記)

Smith<sup>(4)</sup> による  $J_{CH}$  から  $\alpha_{CH}$  の推定は次のように行われる。四角ル化合物における C の混成は完全に  $sp^3$  であるとして、完全に  $sp^3$  混成を (E CH<sub>4</sub>) の  $J_{CH} = 125 \text{ Hz}$  を用いて、 $\alpha_{CH}$  を  $\alpha_{CX}$  の方法で算出する。例として LiAlMe<sub>4</sub> において  $J_{CH}$  は  $106.5 \text{ Hz}$  であるから、

$$\alpha_{AlC}^2 = 1 - \left( \frac{106.5 \times 0.25}{125} \right) \times 3 = 0.361$$

電荷陰性度の異なる置換基の場合、単純にこのように計算から  $\alpha^2$  を出すことは合理的問題があり、 $J$  の量子論的計算の面から標稱の批判は当然であろうが、不正確に示すような場合、半定量的に傾向を説明する上においては、このように取扱うも有効であろう。

(文献)

- (1) O. Yamamoto, Chem. Letters, 511 (1975).
- (2) W. D. Phillips, H. C. Miller and E. L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4496 (1959).
- (3) F. J. Weigert, W. Winokur, and J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1566 (1968).
- (4) G. W. Smith, J. Chem. Phys., 39, 2031 (1963).
- (5) E. Switkes, R. M. Stevens, and W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 51, 2085 (1969).
- (6) H. Kato, K. Yamaguchi, and T. Yonezawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1377, (1966); A. H. Cowley and W. D. White, J. Amer. Chem. Soc., 91, 34 (1969).

# β-メトキシアルキル水銀錯体のNMR定数 とその量子化学的検討

2A05

東大生研 ○青藤泰和, 岩柳隆夫, 指宿堯嗣

1. 序論 アルキル金属錯体における, 直接結合する金属炭素核スピン結合定数あるいはゼミナル金属水素 (M-C-H) 核スピン結合定数は, Fermi 接触項が支配的と考えられている<sup>1)</sup>。一電子分子軌道 LCAO 近似の立場から, Pople と Santry は, 還元核スピン結合定数 ( $K_{AB} \equiv 2\pi J_{AB}/\gamma_{AB}\rho$ ) を原子価 s 電子間相互分極率 ( $\pi_{AB}$ ) と次式のように関連付けた<sup>2)</sup>。ここに  $(S_A(0))^2$  は, A 核の原子価 s 電子密度である。

$$K_{AB} = (64/9)\pi^2\beta^2(S_A(0))^2(S_B(0))^2\pi_{AB} \quad (1)$$

ある分子を構成する原子の数に比べ, より多数の J 値が実測される場合には, 原子価 s 電子間相互分極率を量子化学的に算出しておくこと, 原子価 s 電子密度が決まり, かつその値を用いて, 還元核スピン結合定数のいくつかを計算値として求めることができる。

β-メトキシプロピル水銀塩化物の水銀, メチレン基 (C と H) およびメチン基 (C と H) の 5 原子に関わる 8 種類の J 値を測定し, 配座解析の結果を考慮に入れ<sup>3)</sup> 上記の検討を行なったところ, 拡張 Hückel 法による相互分極率の計算結果から得られたこれら 5 原子の原子価 s 電子密度は, 4.30 ( $H_\beta$ ), 49.2 ( $CH_2$ ), 41.0 ( $CH$ ), 3.03 ( $CH_2$ ), 3.60 ( $CH$ )  $\times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$  と求められて妥当な値であったうえ, 算出された結合定数を符号を含め合理的と思われた<sup>4)</sup>。本研究では, さきに報告した β-メトキシイソブチル水銀錯体と β-メトキシプロピル水銀錯体の核スピン結合定数と化学シフトの水銀配位子依存性について<sup>5)</sup> 拡張 Hückel 法による化学結合論的検討を加えた。

2. 実験と計算 プロピレンあるいはイソブテンを, 酢酸水銀メタール溶液中に導入して付加反応させ, 単離精製後, 種々のアルカリ塩水溶液で処理し, 各 β-メトキシアルキル水銀錯体を得た。NMR 測定は日本電子製 PS-100 型分光計によった。炭素核共鳴は CW 法を用い, 日本電子製 JEC-5 型コンピュータで 100 ~ 200 回積算した。拡張 Hückel 法計算に用いた各原子の VSIP およびパラメータのとりかた, 電荷無撞着のしかたは, 既報のそれと同じである<sup>6)</sup>。

## 3. 結果と議論

3.1. 核スピン結合定数 β-メトキシイソブチル水銀錯体  $(CH_3)_2C(OCH_3)CH_2H_2L$  の 6 種の水銀配位子 (L: OAc, Cl, Br, SCN, I, CN) に関し, プロトン共鳴から求めたゼミナル結合定数の実測値  $|2J_{H_3H}|$  と, 次の定義式により算出した原子価 s 電子間の相互分極率  $2\pi_{H_3H}$  との関係を図 1 に示した。

$$\pi_{AB} = -4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{unocc}} (E_j - E_i)^{-1} C_{iS_A} C_{jS_A} C_{iS_B} C_{jS_B} \quad (2)$$

○さうとう やすかす, いわやなぎ たけお, いぶすきたかし (現在 公害資源研)

図1にみるように、 $|^2J_{\text{HgH}}|$ と $^2\pi_{\text{HgH}}$ は良い直線的関係にあり、しかもそれぞれ外挿すると、原点を通ることになる。したがって、式(1)はよく成立していると結論される。 $^2J_{\text{HgH}}$ の符号は負と知られているので、<sup>6)</sup> 計算値 $^2\pi_{\text{HgH}} < 0$ は合理的である。

同じ $|^2J_{\text{HgH}}|$ を横軸にとり、水銀に結合するメチレン炭素とその水素、あるいは水銀との原子価s電子相互分極率の計算値 $^1\pi_{\text{CH}}$ 、 $^1\pi_{\text{HgC}}$ との関係を図2に示した。 $^1J_{\text{CH}}$ 、 $^1J_{\text{HgC}}$ の符号は正と知られているので、<sup>6)</sup>  $^1\pi_{\text{CH}} > 0$ 、 $^1\pi_{\text{HgC}} > 0$ の結果は合理的である。すでに報告したように、本錯体の $^1J_{\text{CH}}$ の水銀配位子依存性は著しく小さく、また $^1J_{\text{HgC}}$ の実測値と $^2J_{\text{HgH}}$ のそれとは良い直線関係にある。<sup>5)</sup> したがって、i) メチレン炭素および水素の原子価s電子密度は、水銀配位子依存性が小さい。ii)  $^1J_{\text{HgC}}$ と $^1\pi_{\text{HgC}}$ の間にも良い直線関係が成立しており、炭素-水銀結合に及ぼす水銀配位子の影響がそこに示されている。iii)  $^2J_{\text{MH}}$ あるいは $^1J_{\text{MC}}$ の大きさが、メチル白金錯体で論じられたように、M-Cσ結合の強さを反映すると考えるとき、<sup>7)</sup> β-メトキシアシル水銀錯体の水銀-炭素の結合は、OAc > Cl > Br > SCN > I > CNの順に小さくなると結論される。この序列は、トランス位の金属配位子がsoftであればあるほど、金属-炭素σ結合は弱められる傾向にあることを示している。iv)  $^2J_{\text{HgH}}$ は逆に、水銀配位子のsoft性を示す良い尺度になるといえる。

### 3. 2. 化学シフト

プロトン以外の核の化学シフトは、常磁性シフト支配を前提とした、Lauterburの式がよく知られている。<sup>8)</sup>

$$\sigma_p^A = -\left(\frac{e^2 h^2}{2m^2 c^2 \Delta E}\right) \langle r^{-3} \rangle_{2p} (Q_{AA} + \sum_B Q_{AB}) \quad (3)$$

ここに、 $\Delta E$ は平均励起エネルギー、 $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ は有効核荷電、 $Q_{AA}$ および $Q_{AB}$ はそれぞれA原子上の原子価電子密度およびA原子が結合する他の原子との結合次数によ

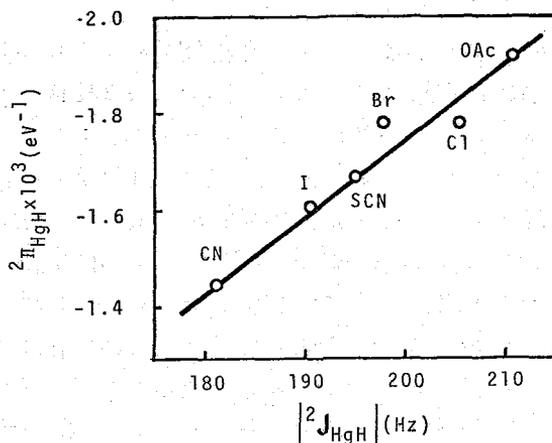


図1 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>HgClのゼミナル水銀水素間の核スピン結合定数と原子価s電子相互分極率の関係

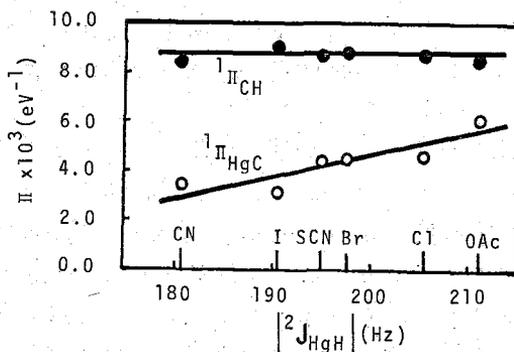


図2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>HgClのゼミナル水銀水素間の核スピン結合定数と、メチレン炭素水素およびメチレン炭素水銀間の原子価s電子相互分極率の関係

て決まる値である。

$\beta$ -メトキシイソブチル水銀錯体のメチレン炭素および水銀化学シフトの配位子依存性は、図3に示すように、 $^2J_{\text{HgH}}$ に対してプロットすると、前者ではCN、後者ではCNとSCN配位子が直線的関係から外れることが認められた。<sup>5)</sup> 式(3)の $\Theta_{AA}$ に示される電子遮蔽効果は、しばしば常磁性シフトを決める重要な要因となるので、本錯体での全原子価電子密度の計算値との関係を調べたところ、図4のような結果が得られた。メチレン炭素ではCN、水銀ではCNとSCN配位子が直線的関係から外れるというパターンは、全原子価電子密度についても再現されている。

水銀シフトについては、直接のプロットから明らかのように、全電子密度の大きいほど高磁場シフト(遮蔽効果大)という関係がよく成立している。他方、メチレン炭素シフトにおける直線的関係は、全電子密度の大きいほど低磁場シフトという、逆相関の関係にある。このような逆相関関係は、Zeise塩型エチレン錯体<sup>9)</sup>、ラングステンカルボニル錯体<sup>10)</sup>など、金属に直接結合する炭素の化学シフトに認められる興味深い事実であって、式(2)の $\Theta_{AB}$ あるいは $\Delta E$ 項の寄与<sup>11)</sup>が示唆されている。本錯体の $\beta$ 位および $\gamma$ 位炭素の化学シフトは、 $\alpha$ 位炭素と異なり、それぞれの全電子密度と正相関の関係にある。  
( $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{Hg}$ と $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{Hg}$ を $\delta^{13}\text{C}$ に対する配位子の影響は小さく、 $\sigma$ 電子密度に対する配座の影響も小さかった。)

### 3.3. アルキル水銀錯体の結合性格

$\beta$ -メトキシイソブチル水銀錯体のゼミナル水銀水素結合定数は、種々の共通配位子に関し、メチル水銀錯体のそれと原質を通る長い直線的関係にあった。相互分極率や全電子密度を含め両者の量子化学的パラメータは、よく類似している。

たとえは表1に、メチルおよび $\beta$ -メトキシイソブチル水銀錯体における、Hg原子の原子軌道populationを示した。傾向から判断可能な限り

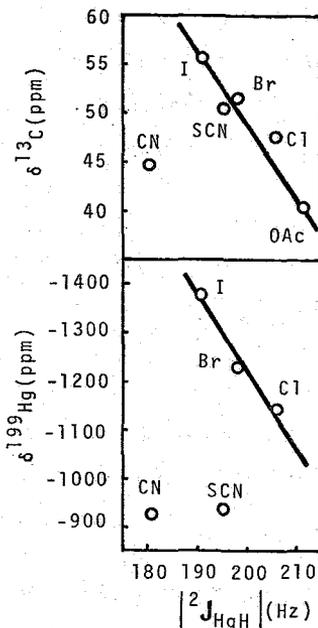


図3  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{HgL}$ の $^2J_{\text{HgH}}$ とメチレン炭素および水銀化学シフトの関係  
( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ および $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ を基準)

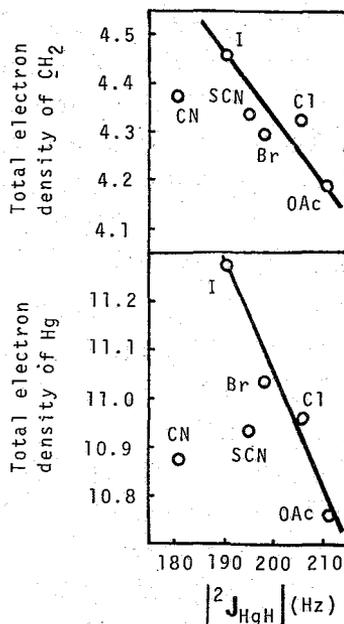


図4  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{HgL}$ の $^2J_{\text{HgH}}$ とメチレン炭素および水銀の全原子価電子密度の関係

両錯体の計算結果は類似している。すなわち、i)  $p_y$  と  $p_z$  軌道 population についてみると、 $OAc < Cl < Br < I$  の順に大きくなり、その傾向から CN は大きく、SCN は若干外れる。ii)  $d_{xy}$  と  $d_{zx}$  軌道は CN の場合を除き、ほぼ局在化した被占軌道とみることが出来る。iii) OAc は  $\sigma$  結合性軌道の population が並外れて小さい。これらが、図4に示した Hg 全原子価電子密度の内訳である。また、

CN 配位子に水銀からの特異な  $d$  軌道関与があるとするれば、 $\alpha$  位炭素の化学シフトを決める  $\theta_{AB}$  あるいは  $\Delta E$  要因もまた、他配位子の傾向から外れる可能性がある。それが図3メチレン炭素シフトにおける CN 配位子の特異性を決めているのかも知れない。CH<sub>3</sub>Hg と CN との配位結合にみられるこのような特徴は、PES の測定結果からも認められている<sup>11)</sup>

#### 4. 結論

- (1)  $\beta$ -メトキシアルキル水銀錯体の核スピン結合定数の配位子依存性は、原子価  $s$  電子間相互分極率によりよくその傾向が再現され、水銀-炭素結合の  $\sigma$  性格の大きさが  $OAc > Cl > Br > SCN > I > CN$  という序列をそのまま反映している。
- (2)  $\beta$ -メトキシアルキル水銀錯体の水銀シフトは、原子価電子による遮蔽効果として理解され、炭素シフトも  $\beta$ 、 $\delta$  位炭素については同様であるが、水銀と直接結合する  $\alpha$  位炭素のそれは、CN 配位子が特異な地位を占めることを含めて、励起エネルギー一項あるいは隣接原子との結合次数項の役割が重要であると示唆された。

#### references.

- 1) B.E.Mann, Adv. Organometal. Chem., 12, 135 (1974).
- 2) J.A.Pople, D.P.Santry, Mol. Phys., 8, 1 (1964).
- 3) T.Ibusuki, Y.Saito, Org. Magnet. Resonance, 6, 436 (1974).
- 4) 指宿亮嗣, 岩柳啓夫, 斎藤泰和, 日北化学春季年会, 大阪(1974)
- 5) T.Ibusuki, Y.Saito, Chem. Lett., 1974, 311.
- 6) W.McFarlane, R.R.Dean, Mol. Phys., 13, 343 (1967).
- 7) M.H.Chisholm, H.C.Clark, L.E.Manzer, J.B.Stothers, J.E.H.Ward, J. Amer. Chem. Soc., 95, 8574 (1973).
- 8) P.C.Lauterbur, J. Chem. Phys., 43, 360 (1965).
- 9) T.Iwayanagi, Y.Saito, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 11, 459 (1975).
- 10) O.A.Gansow, B.Y.Kimura, G.R.Dobson, R.A.Brown, J. Amer. Chem. Soc., 93, 5922 (1971), G.M.Bonder, Inorg. Chem., 13, 2563 (1974).
- 11) P.Burrougho, S.Evans, A.Hammett, A.F.Orchard, N.V.Richardson, JCS. Chem. Comm., 1974, 921.

表1 アルキル水銀(II)錯体における水銀原子の原子価軌道 population

alkyl substituent	ligand	$\sigma$ -bonding <sup>a)</sup>	$\pi$ -bonding	
			donative <sup>b)</sup>	back donative <sup>c)</sup>
methyl	OAc	4.746	0.099	3.990
	Cl	4.847	0.220	3.992
	Br	4.894	0.260	3.992
	SCN	4.855	0.219	3.986
	I	4.868	0.576	3.988
	CN	4.913	0.096	3.954
$\beta$ -methoxy-isobutyl	OAc	4.682	0.088	3.992
	Cl	4.788	0.180	3.993
	Br	4.841	0.208	3.993
	SCN	4.772	0.176	3.987
	I	4.813	0.478	3.991
	CN	4.841	0.085	3.956

a) Hg 原子軌道 population のうち、 $s$ ,  $p_x$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  軌道の値を合計したものを、C-Hg-L 結合を  $x$  軸にとっている。

b) Hg 原子軌道のうち、 $p_y$  と  $p_z$  軌道 population を合計したものを。

c) Hg 原子軌道のうち、 $d_{xy}$  と  $d_{zx}$  軌道 population を合計したものを。

2A06

(阪大工) 〇真嶋哲朗, 川崎吉包, 大河原六郎

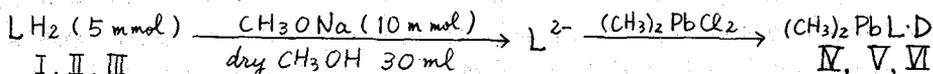
(序) Hg, Tl, Sn, Pb などの重金属原子を含む化合物の  $J(M-CH_3)$  値は、化合物の構造、及び金属-炭素結合の電子状態の変化を鋭敏に反映することが知られている。このスピン結合の機構を解明するため、種々の研究が行なわれてきた。これら重金属のメチル金属化合物において、 $J(M-CH_3)$  値は、主に Fermi contact term が支配的であると考えられ、近似的に式(1)で表わされる。

$$J(M-CH_3) = \text{const.} \cdot \alpha M^2 \cdot A_M(nS) \cdot A_H(1S) / \Delta E \quad \dots \dots (1)$$

一般に、これらメチル金属化合物の  $J(M-CH_3)$  値は、溶媒の配位力の増加と共に増加する。メチルスズ化合物において、この値は、 $Sn-C$  結合のスズ原子軌道の  $S$  性 ( $\alpha_{Sn}^2$ ) の変化のみに依存し、Hg, Tl のメチル化合物においては、この値は、 $\alpha M^2$  のみでなく、 $A_M(6S)$  の項の変化にも依存することが報告されている。しかしながら、ジメチル鉛化合物についての  $J(Pb-CH_3)$  値に対し、これらの項がどのように関与しているのかは、明らかにされていない。

今までのジメチル鉛化合物の研究では、 $J(Pb-CH_3)$  及び  $\delta(Pb-CH_3)$  値の変化のみによって議論されてきたが、本研究においては、これらの値と、鉛-配位子プロトンスピン結合定数の変化とを合わせて検討するため、配位子として、アジメチンプロトンを有し、中心鉛原子に ONO で三座配位するシッフ塩基 I, ONNO で四座配位するシッフ塩基 II, III を使用した。

(実験) 錯体は、次の方法で合成した。



再結晶媒として、IVa, IVd, V では  $CH_3OH$  を、IVb では DMF/ $CH_3OH$  を、IVc, IVe, IVf, IVg では  $CH_2Cl_2/n$ -hexane を用いた。合成した錯体の元素分析、融点、分子量、伝導度 IR の結果を、Table 1 に示す。

(結果及び考察) IV型ジメチル鉛錯体 総ての IV の分子量は、 $CHCl_3$  中で dimer であり、 $CH_2Cl_2$  中で、 $\nu(C=N)$  の吸収は、約  $1600 \text{ cm}^{-1}$  であった。従って、IV は非配位性溶媒中では、配位子の酸素原子の一つが、直線状の  $C-Pb-C$  骨核を有する2つの鉛原子にブリッジした六配位構造(1)を形成していると考えられる。ところで、IV に対応するジメチルスズ化合物は、互配位三角両錐構造を有し、 $C-Sn-C$  が曲がっていることが報告されている。一方、アセトン中では、IVa は monomer であると報告されていて、 $\nu(C=N)$  の吸収は、DMSO 中でもほとんど変化していない。従って、IV は

まじまじつろう, かわさきよしかね, おおかわら ちくろう

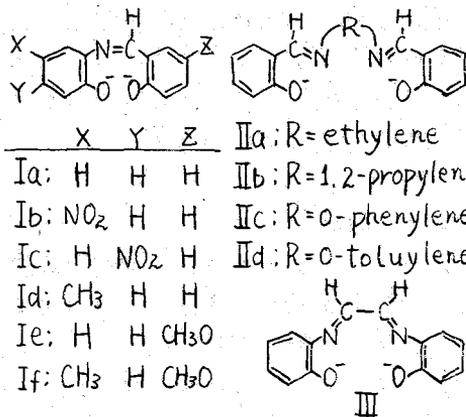


Table 1 Analysis Data, Physical Properties and IR Data of  $(\text{CH}_3)_2\text{PbL}\cdot\text{D}$

No.	Compound		M.P. (°C)	Analysis found (calcd.) (%)				Mol. wt. <sup>a</sup> found(calcd.)	$\Lambda_m^b$	$\chi(\text{C}=\text{N})_{\text{cm}^{-1}}$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMSO)
	L	D		C	H	N	Pb			
IVa	Ia	—	252 (subl.)	39.97 (40.17)	3.43 (3.37)	3.11 (3.12)	46.27 (46.20)	902 (449)	1.85	1600 (1597)
IVb	Ib	—	230 <sup>c</sup>	36.61 (36.51)	3.11 (2.86)	5.34 (5.68)	41.72 (41.99)	949 (493)	1.21	1606 (1595)
IVc	Ic	—	264 <sup>c</sup>	36.30 (36.51)	2.81 (2.86)	5.83 (5.68)	42.11 (41.99)	977 (493)	1.17	1605 (1598)
IVd	Id	—	190 <sup>c</sup>	41.50 (41.55)	3.72 (3.70)	3.30 (3.03)	45.19 (44.80)	976 (463)	1.73	1602 (1597)
IVe	Ie	—	223 <sup>c</sup>	39.93 (40.16)	3.50 (3.58)	2.95 (2.93)	43.02 (43.30)	987 (479)	1.62	1603 (1595)
IVf	If	—	215 <sup>c</sup>	41.44 (41.46)	3.59 (3.89)	2.71 (2.84)	41.78 (42.07)	962 (493)	1.96	1600 (1595)
Va	IIa	$\text{CH}_3\text{OH}$	180 <sup>c</sup>	42.42 (42.61)	4.13 (4.52)	5.30 (5.23)	38.44 (38.68)	562 (536)	0.75	1620 (1625)
Vb	IIb	$\text{CH}_3\text{OH}$	143 <sup>c</sup>	44.07 (43.71)	5.02 (4.77)	4.97 (5.09)	37.41 (37.69)	—	0.53	1616 (1615)
Vc	IIc	$\text{CH}_3\text{OH}$	148 <sup>c</sup>	47.12 (47.33)	4.06 (4.14)	4.73 (4.80)	35.29 (35.50)	—	0.50	1607 (1605)
Vd	II d	$\text{H}_2\text{O}$	152 <sup>c</sup>	47.15 (47.33)	4.00 (4.14)	4.77 (4.80)	35.59 (35.50)	—	0.71	1608 (1606)
V	III	$\text{H}_2\text{O}$	— <sup>d</sup>	38.68 (38.94)	3.38 (3.68)	5.77 (5.68)	41.89 (41.98)	514 (493)	15.2	1712 (1695)

<sup>a</sup> in  $\text{CHCl}_3$ . <sup>b</sup> Molar conductivity at  $10^{-3}$  mole/l in DMSO ( $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ) <sup>c</sup> Decomp. <sup>d</sup> No melting below  $300^\circ\text{C}$

Table 2 PMR Data of IVb in several solvents (ppm or Hz)

Solvent	$\delta(\text{N}=\text{CH})$	$\delta(\text{ring protons})$	$\delta(\text{Pb}-\text{CH}_3)$	$J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$	$J(\text{Pb}=\text{N}=\text{CH})$
$\text{CDCl}_3$	8.12	7.5~6.7	2.13	120.7	5.0
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	8.59	7.5~6.7	2.12	120.8	5.2
$\text{CH}_3\text{OH}$	8.48	7.7~6.5	2.00	138.0	5.6
TMP <sup>a</sup>	8.66	8.3~6.4	1.93	150.9	10.8
Py	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>	2.18	151.8	— <sup>b</sup>
DMSO	8.60	8.2~6.4	1.81	160.5	14.7
HMPA	8.95	8.3~6.4	1.77	166.6	15.5

<sup>a</sup> Trimethyl phosphate <sup>b</sup> obscured by the solvent peaks

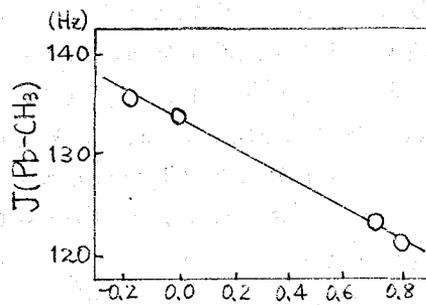
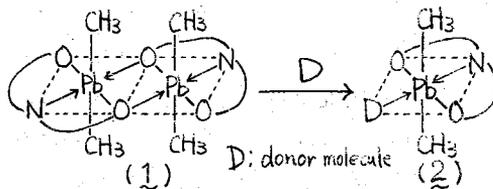


Fig. 1 Plots of the  $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$  values in  $\text{CDCl}_3$  vs. Hammett's  $\sigma$  for IVd

配位性溶媒中では、溶媒分子が配位した六配位構造(2)を形成していると考えられる。Table 2のPMRデータにおいて、溶媒の配位力が増加すると共に、 $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 値は増加し、同時に $\delta(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 値は高磁場



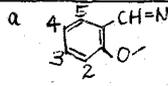
へシフトしている。Fig. 1は、 $\text{CDCl}_3$ 中での $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 値が、フェニル基上の置換基の電子吸引性の増大につれて、直線的に減少することを示している。IVb, IVcにおいては、 $J(\text{Pb}=\text{N}=\text{CH})$ 値が観測され、溶媒の配位力と共に増加した。しかし、IVa, IVd, IVe, IVfの場合には、 $J(\text{Pb}=\text{N}=\text{CH})$ 値は観測されなかった。

V型ジメチル鉛錯体 Table 3に示したように、Vaにおいては、溶媒の配位力が増加すると共に $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 及び $J(\text{Pb}=\text{N}=\text{CH})$ 値は共に増加し、同時に $\delta(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 値は高磁場

シフトする。Fig.2は、 $\delta(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 値と $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 及び $J(\text{Pb} \leftarrow \text{N}=\text{CH})$ 値の関係を示している。この直線関係は、 $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 及び $J(\text{Pb} \leftarrow \text{N}=\text{CH})$ 値が鉛原子上の電子密度を反映している $\delta(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 値の変化に依存していることを示唆している。

Table 3 PMR Data of Va in several solvents.<sup>a</sup> (ppm or Hz)

Solvent	$\delta(\text{N}=\text{CH})$	$\delta(2-\text{H})$	$\delta(3-\text{H})$	$\delta(4-\text{H})$	$\delta(5-\text{H})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{Pb}-\text{CH}_3)$	$J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$	$J(\text{Pb} \leftarrow \text{N}=\text{CH})$
$\text{CDCl}_3$	7.86	7.24	7.00	6.60	6.42	3.90	2.06	157.8	23.4
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	7.88	7.16	7.03	6.53	6.37	3.88	1.99	162.1	24.1
$\text{CH}_3\text{OH}$	8.00	7.14	7.09	6.60	6.48	3.93	2.02	163.8	25.9
TMP	7.98	7.07	7.04	6.36	6.25	— <sup>b</sup>	1.86	172.8	27.0
$\text{P}_4$	7.97	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>	6.54	6.32	3.67	2.03	180.0	28.1
DMSO	7.99	7.09	7.06	6.43	6.27	3.81	1.77	178.8	29.0
HMPA	8.16	7.04	7.06	6.36	6.17	3.89	1.78	185.5	29.3



b obscured by the solvent peaks

Table 1から $\nu(\text{C}=\text{N})$ 値は、溶媒の配位力の変化によって影響されないことがわかる。従って、アゾメタンプロトンのPMRシフトは、電子的因子に依存していると考えられる。Table 3において、Vaの2, 4位のフェニル環プロトンのケミカルシフトは、3, 5位のそれらと比較して、溶媒の配位力が増加するに従って、より高磁場へシフトしている。これは、配位性溶媒分子が鉛原子に配位することによって、鉛-配位子酸素原子結合の分極が大きくなっていることを示唆している。ところで、 $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{acac})_2$  或は  $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$  は、配位性溶媒中で溶媒分子が配位した七配位五角両錐構造を有すると報告されている。Vにおける $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 及び $\delta(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 値の

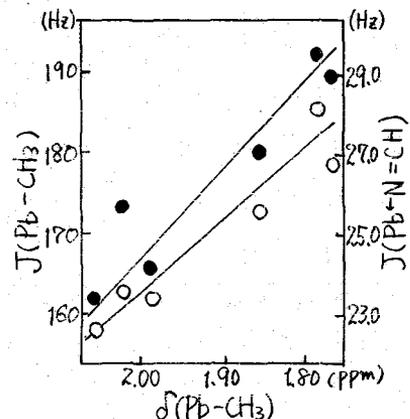
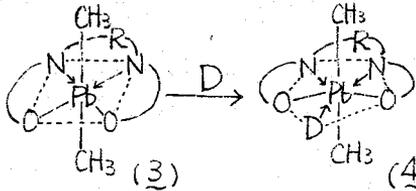


Fig. 2 Plots of  $\delta(\text{Pb}-\text{CH}_3)$  vs.  $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$  values (—○—) and  $J(\text{Pb} \leftarrow \text{N}=\text{CH})$  values (—●—) for Va in several solvents

変化の様子は、それらと一致している。従って、Vと同様に、非配位性溶媒中では、直線状のC-Pb-C骨核が配位子平面に対して垂直に存在している六配位トランス構造(3)を形成し、配位性溶媒中では、溶媒分子が配位した七配位構造(4)を形成していると考えられる。



Dragoらは、ジメチルタリウム化合物において、 $J(\text{Tl}-\text{CH}_3)$ 値の溶媒効果は、Tl原子のd-s mixingの割合の変化によると説明した。これは、式(1)の $\alpha P^2$ の項の変化に対応する。我々のジメチル鉛シッフ塩基錯体において、d-s mixingが支配的であるとすれば、溶媒分子の配位により、鉛原子の配位子平面内のs原子軌道は垂直な方向へ移動し、鉛-炭素結合のs性は増加し、逆に配位子平面内のs性は減少する。従って、 $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 値は増加し、逆に $J(\text{Pb} \leftarrow \text{N}=\text{CH})$ 値は減少すると考えられる。ところが、実際には、 $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 及び $J(\text{Pb} \leftarrow \text{N}=\text{CH})$ 値は共に増加するという結果を得た。それ故、 $\alpha P^2$ の変化が支配的であるとあるモデルでは、この挙動を説明できない。又、溶媒分子の配位による鉛原子上の正荷電の減少は、 $\alpha_{\text{Pb}}(6s)$ 項を減少させると考えられるので、観測された $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$

値の変化は、この項の変化だけでは説明できない。そこで、式(1)の $\Delta E$ 項が支配に影響していると考え、この $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 値の変化はうまく説明できるように思われる。

Table 4 PMR and IR Data and Molar conductivity of  $\text{V}$  in several solvents

Solvent	$\delta(\text{N}=\text{CH})$	$\delta(\text{ring protons})$	$J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$	$J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$	$J(\text{Pb}=\text{N}=\text{CH})$	$\Lambda_m^a$	$\nu(\text{OH})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CDCl}_3$	8.65	7.4~6.5	1.96	176.4	37.8	— <sup>c</sup>	— <sup>c</sup>
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	8.67	7.4~6.4	1.94	178.9	37.9	<0.1	3580, 3600
$\text{CH}_3\text{OH}$	8.63	7.5~6.4	1.90	176.7	38.0	74.3	— <sup>c</sup>
TMP	8.68	— <sup>b</sup>	1.75	177.6	36.8	— <sup>c</sup>	— <sup>c</sup>
Py	8.66	— <sup>b</sup>	1.85	180.5	38.4	11.6	3400, 3275
DMSO	8.84	7.5~6.2	1.68	179.0	38.0	15.2	3418, 3280
HMPA	8.64	7.7~6.2	1.69	179.5	36.6	2.5	3425, 3240

<sup>a</sup> at  $10^{-3}$  mol/l ( $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ )    <sup>b</sup> obscured by the solvent peaks.  
<sup>c</sup> not measured.

ジメチル鉛錯体  $\text{V}$  Table 4 の PMR データは、 $\text{V}$  における  $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$  及び  $J(\text{Pb}=\text{N}=\text{CH})$  値が、 $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中において、 $\text{V}$  のこれらの値と比較して非常に大きく、又、溶媒の配位が増加してもほとんど変化していないことを示している。Fig. 3 において、a) は、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中の Free の  $\text{H}_2\text{O}$  の  $\nu(\text{OH})$ , b) は  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中の  $\text{V}$  の  $\nu(\text{OH})$ , 及びこれらに DMSO を加えて行くときの  $\nu(\text{OH})$  の IR スペクトルを示している。これらスペクトルの変化は、 $\text{V}$  に含まれる水分子が、これらの溶媒中で Free でなく、鉛原子に配位していることを示唆している。従って、 $\text{V}$  は、非配位性溶媒中では、水分子が強く配位した七配位構造(5)を形成していると考えられる。Fig. 3 で、DMSO を増加させた場合、Free の  $\text{H}_2\text{O}$  では  $3430 \text{ cm}^{-1}$  に、 $\text{V}$  では、 $3425$ ,  $3287 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸収が現れてくる。又、 $\text{V}$  の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中の伝導度は  $<0.1$  だが、配位性溶媒中では、伝導度が認められた。これらのことから、 $\text{V}$  は、配位性溶媒中では、溶媒分子が水分子からプロトンを引き抜いて、アニオン錯体(6)を形成していると考えられる。我々は、六配位ジメチル鉛錯体が配位性溶媒中において、溶媒分子が配位した七配位構造を形成しているとして、 $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$  値に対する議論を展開してきたが、今やこの構造を有すると思われるジメチル鉛錯体(5)を、初めて単離することに成功した。

(まとめ) 種々のジメチル鉛シッフ塩基錯体を合成し、その PMR スペクトルの溶媒効果より、 $J(\text{Pb}-\text{CH}_3)$  値の溶媒中の変化は、主に Fermi contact term 中の平均の一重項—三重項励起エネルギー、 $\Delta E$  に支配されていることを明らかにした。

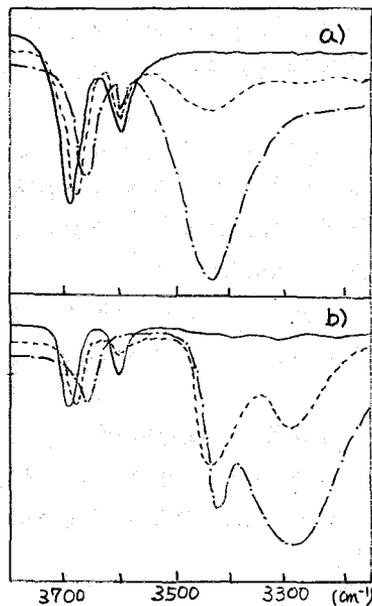
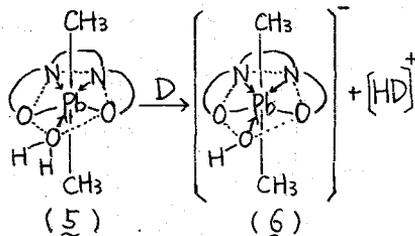
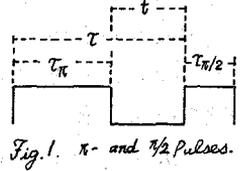


Fig. 3 IR spectra of  $\nu(\text{OH})$   
 a)  $\text{H}_2\text{O}$  and b)  $\text{V}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
 DMSO: 0(—), 0.8(---), 7.8(-·-) wt%



**緒言** 芽香族溶液中においてアルキルアルミニウムとアルミニウムアルコキシドがそれぞれ2量体あるいは4量体の会合錯体を形成することは、従来 $^1H-NMR$ 、X線回折、希釈熱等の測定により知られている<sup>1)</sup>。筆者等は以前CW法 $^1H-NMR$ により、 $AlMe_3-Al(isoPrO)_3$ 系錯体の溶液構造を調べ、化学シフト、シグナル強度および $T_1$ の測定結果から2量体と4量体の混合配位子系錯体の構造を決定した<sup>2)</sup>。しかしこの場合 $T_1$ は逐次飽和法を採用して測定したため相対値しか得られず、また $Al$ 核に関しては知見を得ていなかった。そこでパルスNMRを用いて $^1H$ 核および $^{27}Al$ 核の $T_1$ の絶対値を測定して錯体構造との関連性を調べ、CW法での問題点を解決すると同時に新に $Al$ 核側から錯体構造を再検討した。

**実験** ベンゼン溶液中において $AlMe_3$ と $Al(isoPrO)_3$ の総和が20 mol%になるように試料濃度を調製した。 $^{27}Al-NMR$ の標準試料として $Al_2(SO_4)_3$ の飽和水溶液を採用した。試料はいずれも窒素雰囲気下で10 mmφの試料管に封入し、Bruker SXP 4-100 分光計により21.14 KGにおいて27°CでNMRを測定した。180°パルスの長さを $\tau_x$ 、90°パルスの遅延時間 $\tau$ ととり、両パルスの間隔は $t = \tau - \tau_x$ で表わされる。



**$^1H-NMR$**   $AlMe_3-Al(isoPrO)_3$  系の $^1H$ シグナルは6種の $isoPrO$ 基 $P_1 \sim P_6$ と7種の $Me$ 基 $M_1 \sim M_7$ を示し、図2(a)~(c)で観測される緩和挙動を呈する。 $Al(isoPrO)_3$ は通常 $P_1, P_2, P_3$ の3種のシグナルを与えるが、140°Cで4時間熱処理するとこれらは平均化されて $P_4$ だけになり(図2, d) となる。

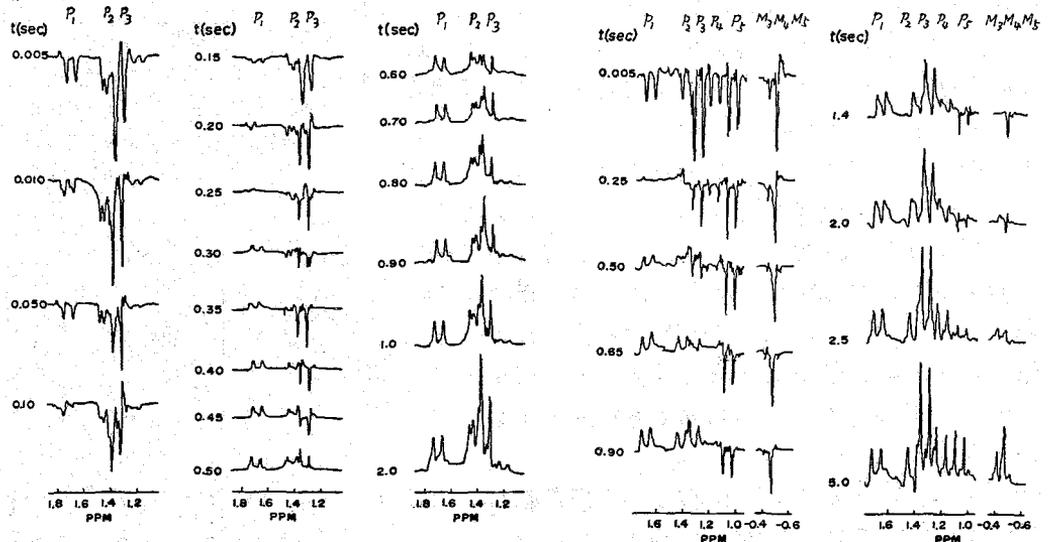


Fig. 2.  $^1H-NMR$  Relaxation Spectra.  $AlMe_3:Al(isoPrO)_3 =$  a) 0.0:1.0, b) 0.4:0.6  
うえつきまきお、3.じわらゆする

の如く別の緩和挙動を示す。図3, a) および b) から求めた各シブナルの  $T_1$  の値を表 I に示す。

末端位の  $T_1$  は架橋位に較べて長いと考えられるので  $P_1, P_2$  と  $P_3$  はそれぞれ 4 量体  $T^0 \sim T^2$  の架橋位と末端位に帰属される。  $P_0$  の  $T_1$  は  $P_3$  のそれに近い値をとるので単量体の配位子に帰属される。  $P_4$

と  $M_3$  は 4 量体  $T^1 \sim T^3$  の架橋位と末端位に対応づけられる。  $P_5$  と  $P_6$  は  $P_1 \sim P_4$  より 1 桁大きい  $T_1$  を示し、それぞれ 2 量体  $D^0$  および  $D^1$  の架橋位に帰属される。  $M_4$  は  $D^0$  の末端位に相当するが  $M_1$  と  $M_2$  は強度が低いので  $T_1$  を測定できなかった。  $M_6$  と  $M_7$  は室温以上では交換状態にあることを反映して長い  $T_1$  を示す。以上の如く  $T_1$  は錯体の割合に比例して大きくなること、末端位と架橋位の運動性の比較から混合配位子系の錯体構造が全て決定される。

また隣接する  $isoPrO$  基が  $Me$  基に置換されると  $isoPrO$  基の  $T_1$  が増大する傾向が認められる。4 量体の架橋位の  $isoPrO$  基は隣接する末端位に  $isoPrO$  基が存在する場合には錯体構造の歪みを示差して 2 種に分裂するが、末端位が  $Me$  基に変わるとこの歪みが除去されて 1 種になる。

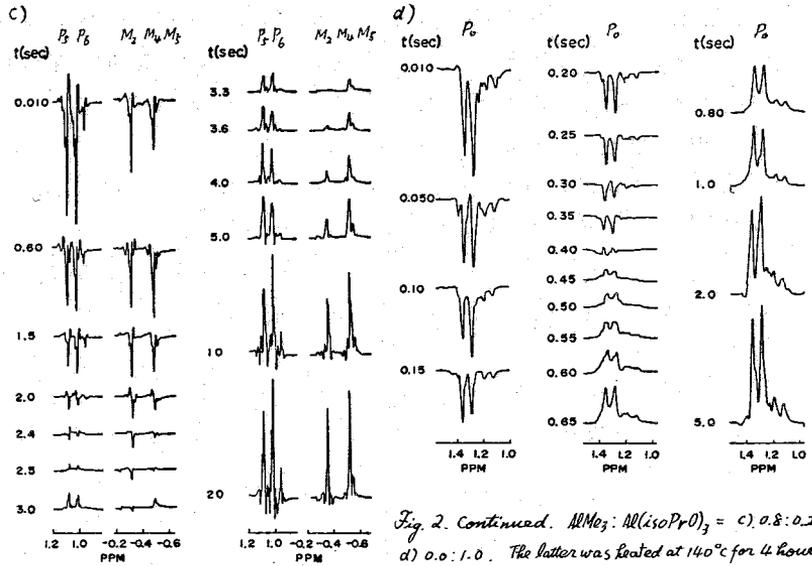


Fig. 2. Continued.  $AlMe_3:Al(isoPrO)_3 = c) 0.8:0.2, d) 0.0:1.0$ . The latter was heated at  $140^\circ C$  for 4 hours.

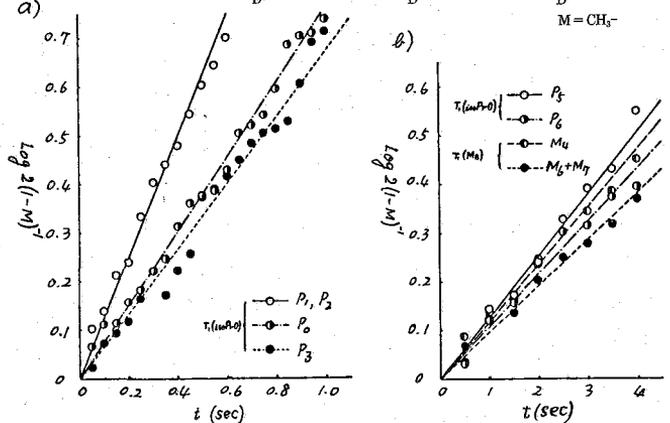
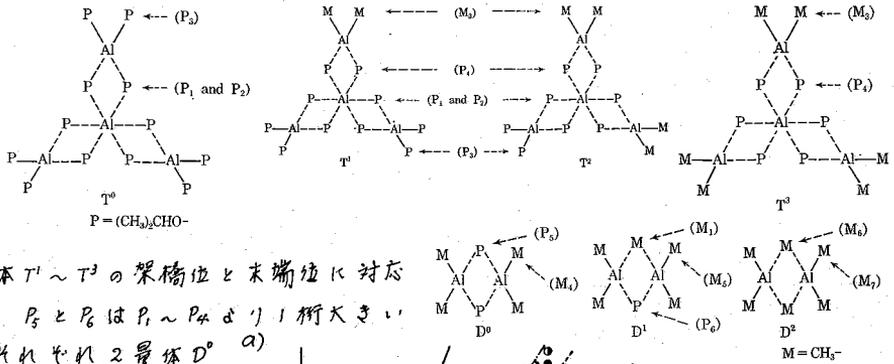


Fig. 3.  $AlMe_3:Al(isoPrO)_3 = a) 0.0:1.0, b) 0.8:0.2$

Table I. $T_1$ (sec)	$AlMe_3:Al(isoPrO)_3$	
	0.0:1.0	0.4:0.6
$D^0$	0.57	
$P_1$	0.35	0.36
$P_2$	0.35	0.36
$P_3$	0.65	0.79
$P_4$		0.97
$P_5$		3.2
$P_6$		3.4
$M_2=M_6+M_7$		4.0
$M_3$	1.9	4.6
$M_4$	3.2	3.7

$^{27}\text{Al-NMR}$  スピン量子数が  $I$  の核は  $n=2I+1$  のスピン準位を有するが低エネルギー側から  $i$  番目の準位のスピン数を  $P_i$ ,  $i$  と  $i+1$  番目の準位間の遷移確率を  $w_{i,i+1}$ , 熱平衡時のスピン数の差を  $d_{i,i+1}$  とおいて主導方程式が

$$dP_1/dt = -w_{12}(P_1 - P_2 - d_{12})$$

$$dP_i/dt = w_{i-1,i}(P_{i-1} - P_i - d_{i-1,i}) - w_{i,i+1}(P_i - P_{i+1} - d_{i,i+1}) \quad (i=2,3,\dots,n-1)$$

$$dP_n/dt = w_{n-1,n}(P_{n-1} - P_n - d_{n-1,n})$$

で与えられると見做す。  $i=1 \sim n-1$  に関して  $1/T_1^* = W = w_{i,i+1}$  と  $d = d_{i,i+1}$  の関係を決定すると  $^{27}\text{Al}$  ( $I=5/2$ ) の磁化  $M = M(t)/M(\infty)$  は次式で近似される。

$$M = 1 - 2e^{-(2-\sqrt{3})t/T_1^*}$$

図 4. a)~f) に  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  と各種の組成における  $\text{AlMe}_3-\text{Al}(\text{iisoPrO})_3$  系の  $^{27}\text{Al-NMR}$  スペクトルを示す。各シグナルの化学シフトと半値巾を表 II に示す。

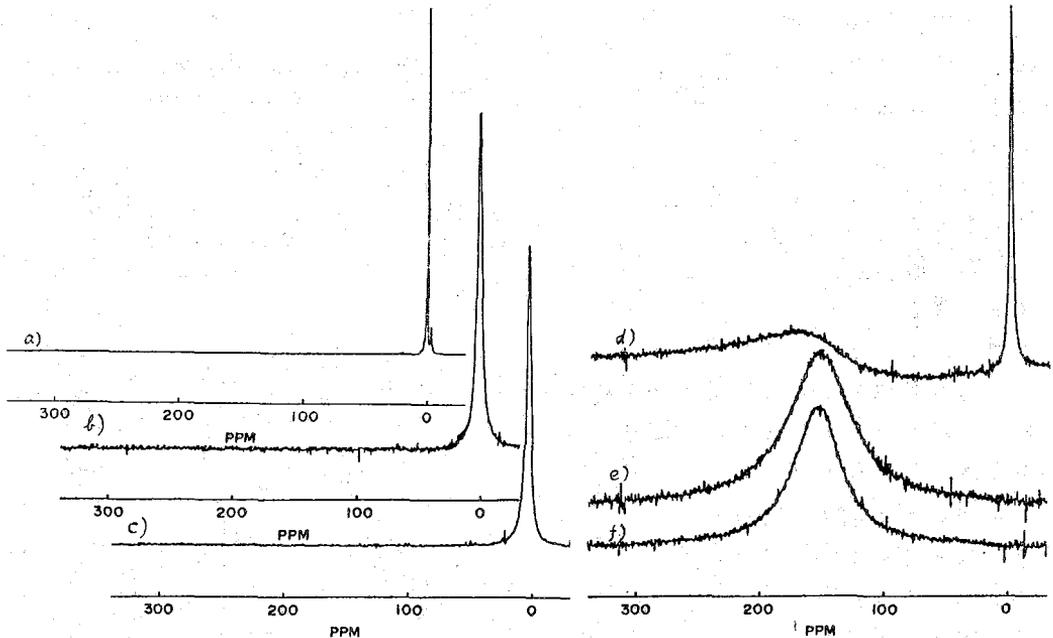


Fig. 4.  $^{27}\text{Al-NMR}$  Spectra. a)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlMe}_3:\text{Al}(\text{iisoPrO})_3 =$  b) 0.0:1.0, c) 0.4:0.6, d) 0.6:0.8, e) 0.8:0.2, f) 1.0:0.0.

Table II.

	$\nu$ PPM	$\Delta\nu$		$T_1^*$ SEC
		PPM	Hz	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0	0.576	13.5	$2.3 \times 10^2$
$\text{AlMe}_3:\text{Al}(\text{iisoPrO})_3$	0.0:1.0	2.67	4.35	$1.8 \times 10^3$
	0.4:0.6	3.75	3.73	$1.9 \times 10^3$
	0.6:0.4	2.30	3.07	$3.0 \times 10^3$
	0.8:0.2	537.	63.1	$(3.0 \times 10^4)$
	1.0:0.0	537.	44.4	$(1.5 \times 10^4)$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  は水溶液中において 6 配位の高対称性単量体として溶解していると考えられ半値巾は  $\text{AlMe}_3-\text{Al}(\text{iisoPrO})_3$  系に比べて著しく狭い。  $\text{AlMe}_3-\text{Al}(\text{iisoPrO})_3$  系錯体に関しては化学シフト、半値巾共に官能基の種類より結合状態の相違に基づく対称性を反映する。 2 量体の半値巾は 4 量体の 10~20 倍の大きさを有するが、半値巾が著しく異なるシグナルが共存する場合両者の位相に差が生じる。これはパルスの Power に関係し、シグナルによって HOFF が異なることを反映している。 実際光鋭なシグナルと広巾なシグナルでは見かけの  $T_1$  が異なる。

各試料の緩和スペクトルを図 5. a)~d), 磁化と遅延時間の関係を図 6. a)および b) に示す。  $T_1^*$  の値は表 II の末欄に記載する。

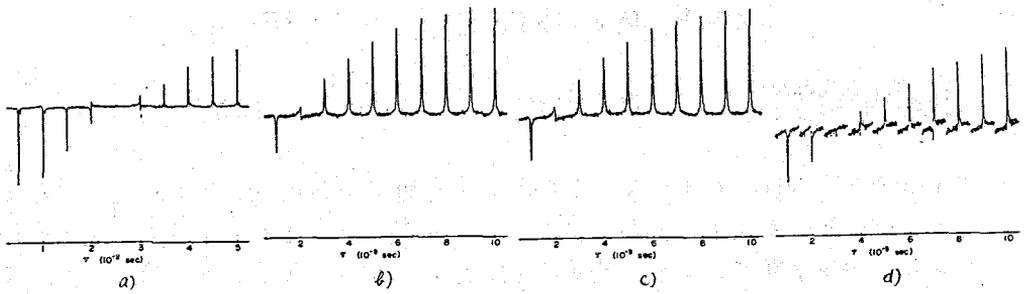


Fig. 5.  $^{27}\text{Al}$ -NMR Relaxation Spectra. a)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlMe}_3:\text{Al}(\text{isoPrO})_3 =$  b) 0.0:1.0, c) 0.4:0.6, d) 0.6:0.4.

$\text{AlMe}_3:\text{Al}(\text{isoPrO})_3 = 0.8:0.2$

比より 1.0:0.0 の場合  
半値巾が著しく広い  
ため、パルス Power が不  
充分であり、高精度  
測定は困難だった。

4 量体の  $T_1^*$  は図 6. b)  
から分るように、末  
端位の isoPrO 基の Me 基  
による置換が進行す  
るに従って大きくな  
り傾向が認められる

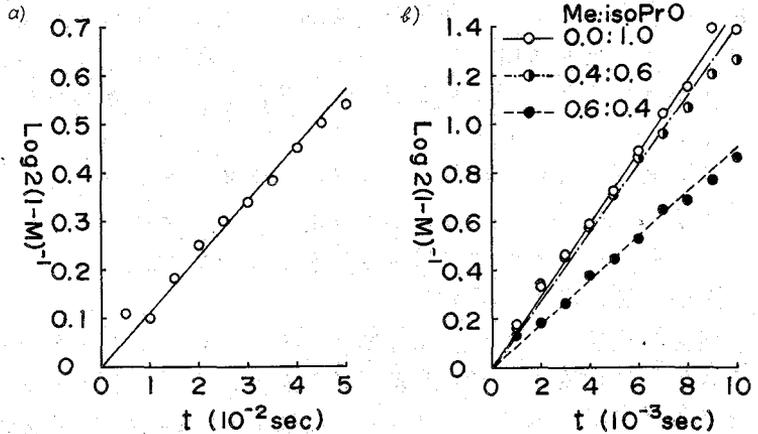


Fig. 6. a)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , b)  $\text{AlMe}_3-\text{Al}(\text{isoPrO})_3$ .

が。これは  $^1\text{H}$ -NMR で観測された結果と同様で、中心の Al 核の周囲の対称性が向上するに  
対応している。錯体の含酸素度が 1, 4, 2 と変化するに連れて  $T_1^*$  は  $10^2, 10^3, 10^6$  sec  
の桁で減少する。これは緩和機構が  $^1\text{H}$  の場合のように配位子の双極子-双極子相互  
作用によるのではなく、Al 核の 4 極子緩和が支配的であることを示す。

1). N. Muller, D.E. Pritchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 248 (1960).

K.C. Raney, J.F. O'Brien, S. Hasegawa, A.E. Borchart, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3418 (1965).

R.G. Tranter, E.L. Amma, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3121 (1967).

M.B. Smith, *J. Phys. Chem.*, **71**, 364 (1967).

2). M. Uetsuki, Y. Fujiwara, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4142 (1973).

特別講演

阪大蛋白質

京極好正

近年高分解能 NMR の生化学, 生物物理学分野での応用は目覚ましいものがあるが、これらは NMR 技術の最近の発展に見うところが大きい。しかしまたこれらの分野からの要請は NMR 分野での装置, 測定法の開発をうながしてきたとも言えよう。複雑な分子のシグナルの分離には超電導磁石の装置を必要とし, 微量試料, 稀薄溶液の測定が可能になるには FT 法や相関 NMR 法の開発が不可欠であった。また常磁性イオン, ラジカルを用いるスピンプローブの各種の方法, D, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N 等に置換した有機化学的, 微生物学的な方法の発展と応用が生体物質の研究に多くの興味ある結果をもたらしている。

生体物質の研究の対象となる尚趣と物質はきわめて多岐にわたっているが、それらのうち構造中心よりはむしろ機能と直接結びつくことと意図した研究について、われわれの研究例も引用しながら述べてみる。

(I) 蛋白質, ポリペプチド

① 生理活性ペプチド: 高等動物のペプチドホルモンをはじめ, 微生物の産生する毒素や抗生物質の一部は生理活性を有するペプチドである。これらはアミノ酸残基が 10 個程度で, そのスペクトルの複雑さは 220~300 MHz の装置で測定した場合ほとんどのプロトンのシグナルが分離できる程度であり, 1 F になって, スピン結合定数の解析と Kamplus 様関保丸の適用, NOE の利用, 緩和時間の測定, シフト剤の利用といった高分解能 NMR スペクトル解析のいろいろな手段が総合的に使えたり, 多くの研究者にとり及ぼす水準の報告がなされている。ホルモンペプチドのオキシトシンとその類似物質, 抗生物質グラミジシン, バリイマイシン等が代表的な例である。しかし多くの場合が構造的な興味に注意が向けられ, その働きと結びつけられた研究は実験的な困難さもあり, 明確なものはいくつか。ホルモンペプチドのレセプターへの結合, 抗生物質ペプチド

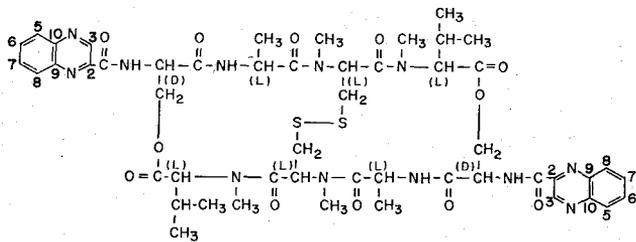


図 1. Triostin A の化学構造。

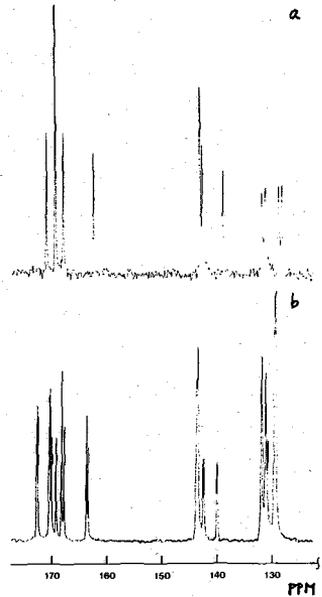


図 2. Triostin A の <sup>13</sup>C スペクトルの一部。a) DMSO-d<sub>6</sub> 中。b) CDCl<sub>3</sub> 中。6000 回積算。

きょうごくよしまさ。

の生体膜との相互作用, DNAとの結合等が調べられている。

図2に示した Triostin A は放線菌の産生する抗生物質で、その化学構造は塩野義製薬の東海林らによって決められた。この物質のスペクトルは溶媒によって著しく変る。化学的に対称な構造を持つことにもかかわらず  $CDCl_3$  中では左右の対称する残基のシグナルは別々に現れ、立体構造として左右非対称になっていることを示す。しかし  $DMSO-d_6$  中では予想通りのスペクトル、すなわち左右の残基が等価なスペクトルが現れ、 $^{13}C$  スペクトルでは全炭素数の半分の 25 本のシグナルしか現れない (図2)。<sup>2)</sup> この構造と活性とは直接関係ないであろうが、溶媒相、さらに分子間での会合等の conformation を変える要因になっていることを示す例である。

② 酵素の活性中心の機能, 基質との相互作用: 分子数数万の酵素の  $^1H$  や  $^{13}C$  のシグナルを全部分離することは現存の最高の高分解能装置を用いても不可能であり、そのような条件下では他から分離しているシグナルを指標として用いることが必要不可欠になる。その際 Janderyk はリボヌクレオース中のヒスチジン残基の C-2 プロトンが一般低磁場側に現れることに着目した。しかしそのように都合のよいシグナルのある試料は限られているから、必要のシグナルを見るために、他の部分の  $H$  を  $D$  で置換したり、あるいは  $D$  や  $^{19}F$  を導入してそのシグナルを見ることも行われている。また最近では常磁性イオン、ラジカルを酵素の特定の場所に住合せて、それによって生じるシフト、線中の広がりから結合部位近傍の情報を得ようとする試みも行われている。<sup>1)</sup> 人工的なスピンプローブを用いなくとも、蛋白質のうらじへムと活性中心を持つ蛋白質ではこのへム部分のメチル基のシグナルがへムを中心常磁性金属イオンの影響をきわめて低磁場に現れ、濃度の変化に鋭敏に影響されてシフトする。主としてこのシグナルを用いて、へム蛋白質の NMR では酸化、還元、の過程、スピン状態、アロステリック効果といった現象と結びつけてきわめて広範な研究が行われている。

$^{15}N$  はきわめて僅か天然に存在するが、その感度は約 1/4 倍、分子重の大い酵素で特定の基のシグナルを検査することは容易である。そこでこれらと特定の個所にエンリッチした試料は化学的に変物質を導入することなく自然の形態と活性に参与している部分の情報を得る。かわたはフラビン酵素の作用機構を調べ、<sup>3)</sup> ためフラビンに  $^{13}C$ ,  $^{15}N$  をエンリッチした試料を合成して測定を行った (2803 参照)。

#### (II) 核酸

① 塩基相互作用: Watson と Crick が DNA 中に アデニン (A)、チミン (T) (RNA の場合ウラシル (U)), グアニン (G)、シトシン (C) の塩基対の存在を予想し、これが遺伝情報伝達の基礎となっていることを提唱したが、塩基対の存在は比較的後になって、単量体、2量体の作る複合体の結晶解析、溶液中では単量体の会合の存在、NMR スペクトルによって確認された。すなわち  $^1H$  NMR では肩状溶媒中ウラシル残基の NH シグナルは A 残基を加えた時のみ低磁場シフトし、他の塩基残基を加えた時はシフトしない。すなわちきわめて特異的な水素結合形成がある。

しかし単量体レベルではいろいろな形の塩基対の存在が考えられる (図3)。塩基対結晶の X 線解析の結果では Hoogsteen 型の塩基に認められ、2位の  $C=O$  基を水

素結合受容体として用いた逆 Watson-Crick 型、逆 Hoogsteen 型 というものも可能である。A の糖基体とチチオ糖基体の 1:1 混合溶液の  $^{13}\text{C}$  スペクトルの濃度変化とみると図4のようになる。この時シフトアーク大さのほぼ C-2 カルボニルのシグナルであり、C-4 のシフトと比較して2位のチチオ糖基体より多く水素結合形成に役与していることがわかる。この濃度変化曲線の解析より結合定数と限界シフトが求められ、それによるチチオ糖基体の5位にいろいろな置換基を入ると2位と4位のカルボニル基の水素結合受容体となる割合が変化するということから結論が得られた。A-T 対の場合4位が最も多く用いられ、A-B $\pi$ U になると2位のチチオ糖基体が多くなる。これはプロモウラニルの突然変異誘発剤の脚注と結びつけて考えれば興味深い。A の1位と7位の N のどちらが多く受容体になるかは  $^1\text{N}$  シグナルの測定より明らかになるところである。

② 転移 RNA: 高分子核酸, 5'から3'

DNA や リボソーム RNA は主として中核のシグナルしか与えない。しかし分子量 25,000 程度の球形構造をしている転移 RNA では高分解能 NMR のシグナルが観測される。特にこのものの水溶液中で 12~14 ppm という低磁場に塩基対を作った NH プロトンのシグナルが観測されることだ。Shulman や Kearns によって認められ、核酸の NMR 研究の一転機をもたげた。各塩基対のシグナルの位置は近傍の塩基の ring current effect によって影響されるとして、塩基対同士のどんな重なり具合をいしてこれを推定し、溶液中の転移 RNA の高次構造を決めることが試みられていた。さらに転移 RNA と蛋白質合成調節因子との結合によるこれらのシグナルの変化を見ようとする試みもされていくがあまり明確な結果は得られなかった。

(四) 生体膜

生体膜は主として脂質と蛋白質から成る複合系で、分子レベルでの構造は図7のようになっていると推定されている。脂質配列でも水中に分散できるこのような二重

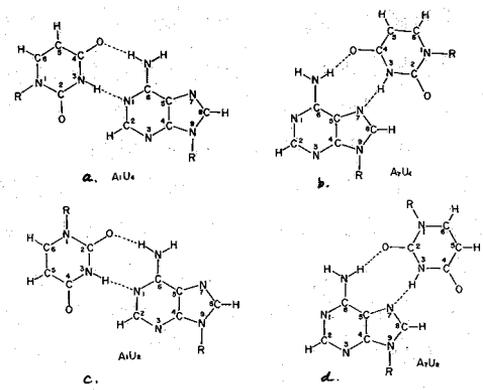


図3. 可能な塩基対の形。a) Watson-Crick 型, b) Hoogsteen 型, c, d) それぞれの reversed 型。

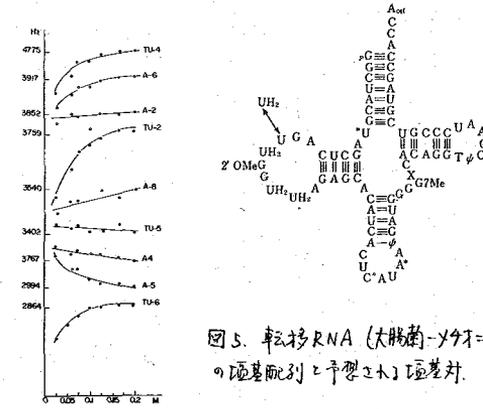


図4. A とチチオ糖基体 1:1 混合溶液 ( $\text{CDCl}_3$ ) の  $^{13}\text{C}$  スペクトルの濃度変化。

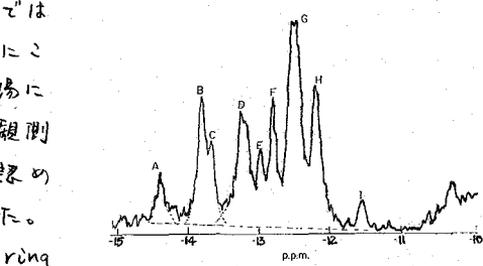


図5. 転移 RNA (大腸菌-Y47- $\Rightarrow$ ) の塩基配列と予型された塩基対。

図6. 転移 RNA (酵母-T=47- $\Rightarrow$ ) 水溶液中の NH プロトンのシグナル<sup>5)</sup>

層膜を形成する。これらの系は一見固体に近く高分解能 NMR の対象にならないうように見受けられるが、温度を上げたり、その中に脂質鎖部分のシグナルを観測されるようになり (図9), 膜中の脂質の運動性に興味を持つようになる。生体膜は隔壁としての役割の他に選択的物質の透過を行う。従って研究も膜の透水性と分子の運動性, 小さな分子, イオンの透過の内趣が核能と結いって研究対象として取り扱われる。

予研の赤松らは大腸菌の温度感受性変異株 (*E. coli* K12 UFA<sup>ts</sup>) を温度不やかに培養すると変異と培養するより脂質の脂肪酸の組成が著しく異なり, 高温では飽和脂肪酸の割合が増大することを報告している。われわれは 28° (PL28) と 42° (PL42) で培養した菌から抽出した脂質の組成とより詳しく調べると共に, 水中で分散させたミセル系についてプロトン NMR を測定し, 温度と線中, ピーク強度の関係を見出す。線中が急激に変るところを転移点とみれば, PL28 の転移点は 18°C, PL42 では 40°C 位とみられる。運動スペクトルの温度変化とその転移は脂肪酸鎖の order → disorder にある変化と対応している。

膜は種々の構造的物質を透過できる。種々の抗生物質は細菌イオンと複合体を作り, 膜中に拡散し反対側のイオンを放出してイオン透過に誘導している物質がある。これを ionophore の構造と核能の関係も NMR の興味ある研究対象である。

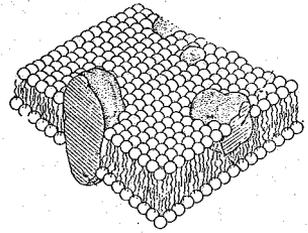


図7. 生体膜の Singer モデル

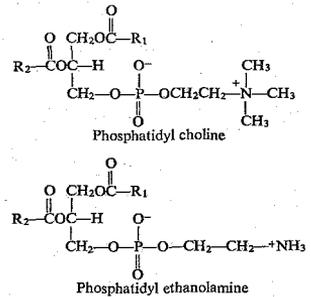


図8. 代表的な脂質の構造

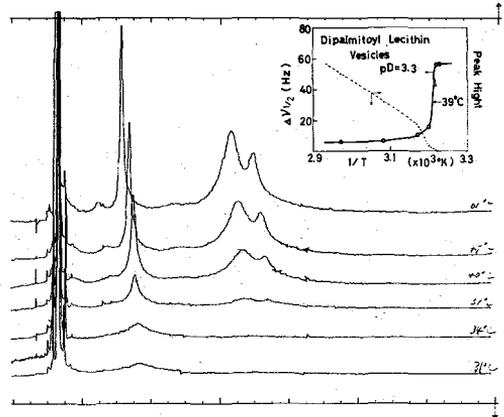


図9. レシチンセルの<sup>1</sup>Hスペクトル(温度変化)

1. 加田昭允稿「NMRの生体高分子の応用」

共立出版 (1973): R.A. Dwek "Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry", Oxford, 1973.

2. H. Otsuka, J. Shoji, K. Kawano, Y. Kyogoku, J. Antibiotics 投稿中

3. K. Yagi, M. Oishi, A. Takai, K. Kawano, Y. Kyogoku, "Proceeding on the Symposium on Flavins and Flavoproteins" (1975) 印刷中; 河野 京桂, 八木, 大石, 高井, 本討論会

4. 岩橋, 京桂, 核酸と生体高分子 (1975)

5. Y.P. Wong, D.R. Kearns, B.R. Reid, R.G. Shulman, J.M.B. III, メチレンブルーの線中の温度変化

6. 上原, 阿久津, 京桂 化学年報3117 (1975); 阿久津, 上原, 新保, 京桂, 森崎, 野島, 生物物理学会31-C-11

7. Y. Kyogoku, M. Ueno, H. Akutsu, Y. Nawata, Biopolymers, 14, 1049 (1975)

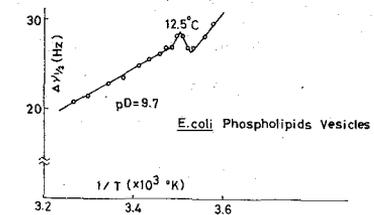


図10. 大腸菌脂質 (PL28) の

π型分子のランタドシフトにおけるCSの奇異。

1:1 および 1:2 錯体について

2A08 (茨城大・理・日立那珂) の 平山昌甫, 石田憲雄, 藤枝邦美

[序] ランタド金属(Ln)-配位子の結合性を考える上でLIS中のCSの奇異を算定することは意義あることと思う。我々は先に、アニリン・ナフケルズミン等π型(スピン流入機構をπ近似で扱える)分子について、実測値として、いわゆるδ値を用い、CSの分子内パターン(Rcs)としてカチオンラジカルのスピン密度(ρ<sup>π</sup>)を用いて、Eu, Pr, Er, Ho, Dy, Yb について分子全体としてのCSのρcsに対する割合(至cs)を算定し、Goiding等のCSの相対値、およびBleaney等のρcsの相対値より得た理論値と比較対比より、我々の得た結果のある程度の妥当性を確かめた。しかし、平衡[II]におけるLS<sub>2</sub>のシフトδ<sub>2</sub>はLSのシフトδ<sub>1</sub>とかなり異なることが指摘され、又、LS<sub>2</sub>の存在の実験的・直接的証拠も上がっており、又



δ<sub>obs</sub> ~ ρ (ランタド錯体と配位子の濃度比) 曲線の詳細な解析からもこれが裏付けられている。そこで今回はアニリン型分子 ~ Ln(FOD)<sub>3</sub>系について、δ<sub>1</sub>, δ<sub>2</sub>を求め、LS, LS<sub>2</sub>のCSの奇異を算出して、比較検討した。なお[III]を考慮するなら、L<sub>2</sub> + S ⇌ L<sub>2</sub>S, L<sub>2</sub>S + S ⇌ S<sub>2</sub>L<sub>2</sub>S等の平衡の可能性(あると思われるが、[III]のみを解析に組み入れてきた。

[実験] 3,5-キリジン(Ccl<sub>4</sub>中約0.25M/l)-Eu, Pr(FOD)<sub>3</sub>系を取り上げ、ρは~3.5までとった。微量水分の除去には注意を拂った。NMR試料管内で最初、ρ最大の溶液を調製し、それに一定濃度δ<sub>0</sub>の溶液を加へたのが次第にρを減少させてシフトを測定するいわゆるShapiroの方法をとった。

装置は日立製、R-20.F。プローブ温度は34°Cである。

[計算]

δ ~ ρ 曲線の解析には、上記の平衡式で平衡定数をそれぞれK<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>L</sub>とし、Shapiro等のプログラムLISA2を多少modifyして用いた。又、geometric factorの計算には、γ, r<sub>N</sub>(図1)その他、主軸からのLn-N vectorのずれをθ<sub>2</sub>として、プログラムに組み入れ、Ln-N vectorが主軸をまわりを自由回転しているとして、θ<sub>2</sub>=0~5°(今のときは3°), γ=10~60°, r<sub>N</sub>=1.8~4.0Åの範囲で計算し、Rcsとしては前図と同じくカチオンラジカルのρ<sup>π</sup>より求めたものを用いた。(Q<sub>CH</sub><sup>H</sup>=-24.0G, Q<sub>CH<sub>3</sub></sub><sup>H</sup>=27.0G)

$$S_{obs,i} = A \cdot R_{pcs,i} + B \cdot R_{cs,i}$$

として最小二乗法により得たA, B値よりAgreement factor (R) を求めて、最

$$R = \left[ \sum_i (S_{obs,i} - S_{calc,i})^2 / \sum_i (S_{obs,i})^2 \right]^{1/2}$$

良のgeometric parameterの探索の目安とした。

ひらやまま文とし、いしたりお、ふじえだくによし

$\chi$ ,  $r_N$ ,  $\theta_2$  に関する  $R$  の map から  $R_{min}$  が一義的に見つかるとはならないが、 $r_N$  として  $2.65 \text{ \AA}$  (Eu (DPM)<sub>2</sub> (Pyridine)<sub>2</sub> 結晶の X 線データ) を一つの目安として用い、 $2.6 \sim 2.7 \text{ \AA}$  の範囲で、これに対応する  $\Phi_{CS}$  の範囲を決定した。これらの計算には当研究室で作成したプログラム GF-CSCONT を用い、又在研究の計算はすべて、東大・大型計算センターの HITAC 8800/8700 により行った。

[結果]

先ず前述の様に、 $S_1, S_2$  を完全に分離する前に、 $S \sim f$  曲線の最初の直線部分の傾配から求めた  $S$  値を  $S_{obs}$  とした場合の、 $m$ -トレイゼン ( $CL_4$  中) についての  $\Phi_{CS}$  の  $\langle S_Z \rangle / |\rho_{CS}| (Bleaney)$  の対数図を図 2 に示す。一時的対数関係が得られているが、後述する様に、 $m$  系では  $k_2 [N_0] \gg 1$  が満足されるので、図 2 はほぼ  $LN$  についてのものであると考えられる。

次に 3,5-オキシジン  $\sim$  Eu, Pr (FCI)<sub>3</sub> 系の  $S \sim f$  曲線の解析結果について述べる。平衡の組合わせ、 $[I] + [A]$  (A)  $[I] + [II]$  (B)  $[I] + [III]$  (C)  $[I] + [IV] + [V]$  (D) の場合とそれぞれについて解析した結果、表 2 に示す様に、Eu, Pr 共に A, B は標準偏差  $\sigma$  (あるいは  $\sigma^*$ ) が他より大きいことが分る。F も、 $K_L$  が特に小さく減少させることは無いが  $\sigma$  を採用した。 $k_1, k_2$  は 2 以内の精度で決まっているが、特に Eu の場合にはばらつきが大きい。しかし、 $\sigma_1, \sigma_2$  はすべて 0.01 以内の精度で決められる。又、図示はしないが、ここでは十分再現性があり、必ずしも  $S \sim f$  曲線を再現している。

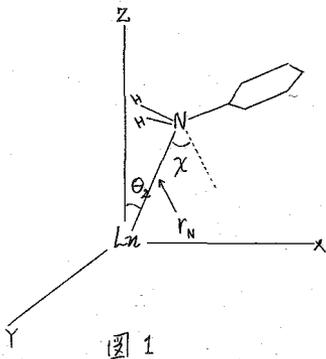


図 1

次に  $R$  の  $r_N, \chi$  に関する contour 図で  $R_{min}$  を求め、得られた  $r_N$  の  $r_N = 2.6 \sim 2.7 \text{ \AA}$  (前述) の  $R < 0.01$  と交差する  $\chi$  の範囲と、これに対応する  $\Phi_{CS}$  の範囲を  $\theta_2 = 0^\circ$  から  $5^\circ$  について、それぞれ求めた。contour 図の一例を図 3 に示す。結果を表 3 に示

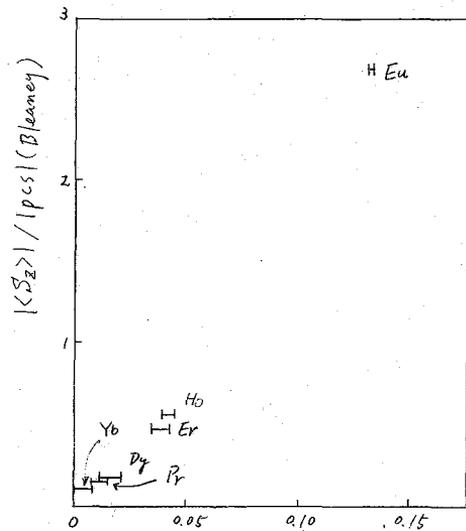


図 2

$$\Phi_{CS} = B \sum_i R_{CS, i} / A \sum_i R_{CS, i}$$

$\langle S_Z \rangle$ ; Golding's

図 2

表 1.  $\delta_1, \delta_2, K_1, K_2, K_L$ . (Eu)

	[I]+[II]			[I]+[III]		
	2H	4H	Me.	$K_1$	$K_L$	$\sigma(2H)$
$\delta_1$	-10.05	-3.16	-1.82	77	0.1	0.375
$\delta_2$	-8.75	-3.07	-1.75	28	2.55	0.341
$K_1$	426	569	194	21	5.0	0.314
$K_2$	42	36	30	17	10.0	0.284
$\sigma$	0.12	0.044	0.026	32	55.0	0.228
$\sigma^*$	11.99	13.99	14.09	40	100.0	0.216

	[I] $\sigma_{2H}$			[I]+[IV]+[III]			
	$\delta_1$	$K_1$	$\sigma$	$K_1$	$K_2$	$K_L$	$\sigma(2H)$
$\delta_1$	-12.54	-4.13	-2.32	422	53	0.1	0.120
$K_1$	84	86	77	327	40	2.55	0.120
$\sigma$	1.192	0.444	0.241	301	37	5.0	0.120
$\sigma^*$	95.07	102.60	103.91	286	33	10.0	0.120

$\sigma = [\sum(\delta_{obs} - \delta_{calc})^2 / (N-1)]^{1/2}$ ,  $N$ : 測定変数 (25).  $\sigma^* = 1000 \cdot \sigma / |\delta_1|$ .  
 $\delta_1, \delta_2$ : in ppm

表 2.  $\delta_1, \delta_2, K_1, K_2, K_L$ . (Pr)

	[I]+[III]			[I]+[III]		
	2H	4H	Me.	$K_1$	$K_L$	$\sigma(2H)$
$\delta_1$	12.71	3.38	2.35	7183	0.1	0.652
$\delta_2$	15.66	4.61	2.69	252	2.55	0.651
$K_1$	336	261	325	1572	5.0	0.650
$K_2$	18	15	26	733	10.0	0.647
$\sigma$	0.085	0.041	0.011	268	55.0	0.617
$\sigma^*$	6.65	12.02	4.70	274	100.0	0.615

	[I] $\sigma_{2H}$			[I]+[IV]+[III]			
	$\delta_1$	$K_1$	$\sigma$	$K_1$	$K_2$	$K_L$	$\sigma(2H)$
$\delta_1$	14.07	3.80	2.59	340	18	0.1	0.085
$K_1$	7655	15770	1446	401	18	2.55	0.085
$\sigma$	2.060	0.598	0.375	408	15	5.0	0.085
$\sigma^*$	146.46	157.17	144.81	431	15	10.0	0.085
				801	15	55.0	0.085
				1013	15	100.0	0.085

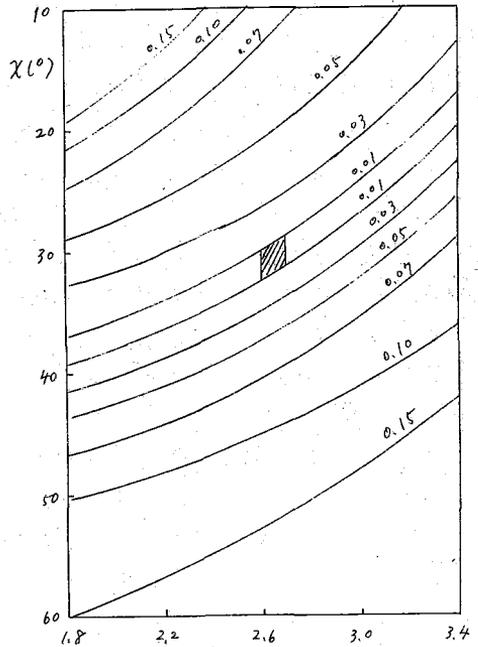
$N$ : 28.

表 3.  $\Phi_{CS}$

Eu	LS	$0.258 \pm 0.027$ ( $\theta_2 = 0^\circ$ )	$\lambda = 28 - 32^\circ$
		$0.278 \pm 0.026$ ( $\theta_2 = 5^\circ$ )	$\lambda = 25 - 29^\circ$
	LS <sub>2</sub>	$0.316 \pm 0.023$ ( $\theta_2 = 0^\circ$ )	$\lambda = 31 - 35^\circ$
		$0.322 \pm 0.022$ ( $\theta_2 = 5^\circ$ )	$\lambda = 29 - 33^\circ$
Pr	LS	$0.107 \pm 0.011$ ( $\theta_2 = 0^\circ$ )	$\lambda = 34 - 37^\circ$
		$0.124 \pm 0.015$ ( $\theta_2 = 5^\circ$ )	$\lambda = 30 - 35^\circ$
	LS <sub>2</sub>	$0.270 \pm 0.020$ ( $\theta_2 = 0^\circ$ )	$\lambda = 27 - 31^\circ$
		$0.254 \pm 0.023$ ( $\theta_2 = 5^\circ$ )	$\lambda = 24 - 28^\circ$

$R < 0.01$ ,  $k_N = 2.6 \sim 2.7$ , \*  $R_N = 2.6 - 2.8$

すなわち、 $\Phi_{CS}$  は LS よりも LS<sub>2</sub> の方が大きく、Eu では約 20%、Pr では約 2 倍に存在する。Eu, Pr のずれも R は十分小さく満足なものであり、又、 $\lambda$  は 24~37° の範囲にすべてあさまつており、大きい値ばかりは見られず。又、 $\theta_2$  の効果は 5° 以内では、非常に小さい。他の金属の場合の  $\Phi_{CS}$  値は、現在  $\sigma_{MIN}$  を要する  $K_1, K_2$  の組合せを探索中のため、まだ決まっておらず、Er, Ho, Dy 等では、高い  $\rho$  値の方がより中底となり、ソフトな読みとりの方がより不正確になることで  $\Phi_{CS}$  の精度にもかなり影響すると思われる。図 2 に計算した CS の寄与の理論から予想値との比較を、 $\delta_1, \delta_2$  別に示してある予定である。 $\delta_1, \delta_2$  を別に議論する場合には、proton の場合、 $\rho^H$  に代るべき  $R_{CS}$  を得たための実測値がないので、上記の計算過程に用いた  $\rho^H$  より  $R_{CS}$  に基づく値が出来るが、図 2 を得るにあたって、ほとんど CS のみから得たと云われていた  $(Ni(Ac)_2)$  により誘起されるソフトな実測パターンを  $R_{CS}$  として用いても、 $\rho^H$  から得られた  $R_{CS}$  を用いた場合と  $\Phi_{CS}$  の値に大きな変化がなかったことから、=水との系では、 $R_{CS} \times \rho^H$  の方がより正確な密度近似 (McLachlan) がある程度使えるものと考えられる。なお、目下、=水の系に代るべき別の理論的近似値を考慮中である。



R-map.  $Pr(fod)_3, \theta_2 = 0^\circ, k_N(A)$

图 3

近年NMRに導入されたランタニドプローブ法により、多くの分子について溶液中での構造が検討されてきたが、従来のスピン結合定数の解析よりえられた構造とがならずしもう一致しない場合も知られている。ランタニドプローブ法は、種々の仮定と含んでおり、定量的な構造決定への適用には十分な考慮を払わねばならないことは明らかであり、またスピン結合定数の解析についても、Karplusタイプの式の転用性および定量性については問題がないわけではない。それゆえこれら二つの方法を rigidあるいは semi rigid な分子に適用し、それぞれ独立に得られた構造情報と比較検討することはすなわち興味深い問題といえよう。本研究では、L-ヒドロキシプロリンおよび3',5'-cyc TMPととりあげ、上記の問題について検討した。実験 L-ヒドロキシプロリンは半井化学より、3',5'-cyc TMPは sigma より購入し測定に用いた。ランタニド試薬としてEu(III), Pr(III), La(III), Gd(III)の硝酸塩を用いた。測定はD<sub>2</sub>O中で行ない、測定溶液のpHはヒドロキシプロリンでは4.6~5.0であり3',5'-cyc TMPではpH~2.0でありそれぞれ両性イオンおよび一価の陰イオンとして存在している。NMRスペクトルの測定はHitachi R-22/FTを用い測定温度は37°C、ケミカルシフトの内部標準にはDSSを用いた。ヒドロキシプロリンについてはNMRTRY, NMRFIT, NMRPLOTのプログラムシステムを用い6スピン系についてスペクトル解析を行なった。ランタニドプローブ法による構造決定にはプログラムPCS1, PCS2を用いた。

L-ヒドロキシプロリン L-ヒドロキシプロリンについては Abraham らによりスピン結合定数の解析が行なわれ  $^3J_{HH}$  が広い範囲にわたる値をとること、大きな long range coupling が  $\beta$  と  $\delta$  プロトンの間に存在することより一形で存在していることが明らかにされ、その構造決定が行なわれた。それゆえ二つの方法論を検討する対象として適当な分子といえよう。ランタニドイオンは化学的な性質はたがい類似してあり、各ランタニド錯体はそれぞれ同型置換体となる。図1aにヒドロキシプロリン(Na塩)のスペクトルを示す。A, Bは $\beta$ , C, Dは $\delta$ , Eは $\alpha$ , Fは $\gamma$ プロトンによる。図1bはヒドロキシプロリンのうち60%程度がLa(III)錯体と形成している条件でのスペクトルである。錯形成によりシグナルはシフトし、線中がいくぶん広くなっているが、long range coupling などのスピン結合定数はほとんど変化していない。このことはLa(III)との錯形成により構造変化

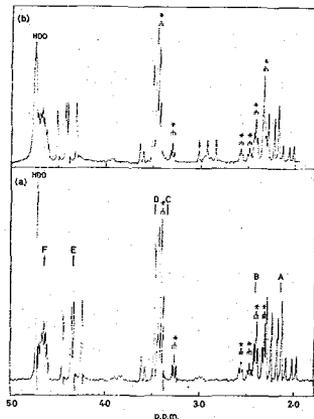


図1. a) ヒドロキシプロリン(Na塩)のNMRスペクトル。b) La(III)存在下のNMRスペクトル。\*はlong range couplingを示す。

いながさふゆひこ・たかはしせいぞう・たすみみつお・みやざわたつお

がないことを示している。

Ln(III)によるシフトと緩和時間 シフトの測定は単純逐次希釈法による行なった。La(III)による錯形成シフトと補正した後、Aプロトンを標準にとりシフト比を零濃度に外挿した。外挿値は1:1錯体の固有シフト比を与える。Table 1にEu(III), Pr(III)のシフト実験より求めたシフト比を示す。E(αプロトン)を除きシフトは擬コンタクトシフトによること、磁化率テンソルは軸対称性を有する事が実験的に証明された。Gd(III)は4f<sup>7</sup>の電子構造をもち、電子スピンの緩和時間が長いので双極子相互作用による緩和時間に著しい影響を与える。図2はGd(III)の濃度に対し1/T<sub>1</sub>をplotしたものであり、直線の勾配はGd(III)が各プロトンに及ぼす緩和効果1/T<sub>1M</sub>に比例している。錯形成に關与しないGd(III)による緩和効果は内部標準としてt-BuOHにより補正を加えた。Table 1にAプロトンを標準にとった時の1/T<sub>1M</sub>の比を示す。本実験の測定条件下ではGd(III)との相互作用によるT<sub>1M</sub>は1/T<sub>1M} = K \cdot \tau\_c / r^6と与えられる。ただしKは定数であり、rはGd(III)と測定核との距離、τ<sub>c</sub>は相関時間である。1/T<sub>1M</sub>の情報を用いて構造決定を行なうには、各プロトンによりτ<sub>c</sub>に差異がないことを確かめる必要がある。我々はヒドロキシプロリン(Na塩)の<sup>13</sup>C核のT<sub>1</sub>と測定した結果、C<sub>α</sub>, C<sub>β</sub>, C<sub>γ</sub>, C<sub>δ</sub>のそれぞれについて、1.7<sub>3</sub>, 1.5<sub>6</sub>, 1.6<sub>6</sub>, 1.5<sub>8</sub> × 10<sup>-11</sup>秒の相関時間を得た。このことはヒドロキシプロリンの各部分の運動性に大きな違いがないことを示している。これよりGd(III)-錯体の各プロトンのτ<sub>c</sub>は、ほぼ等しい値をもつと考えられる。</sub>

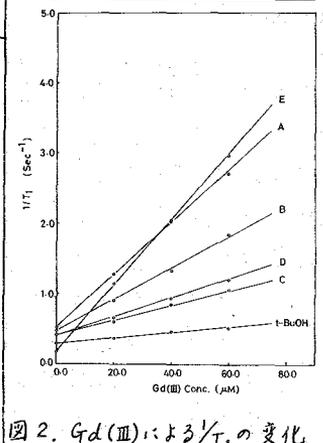
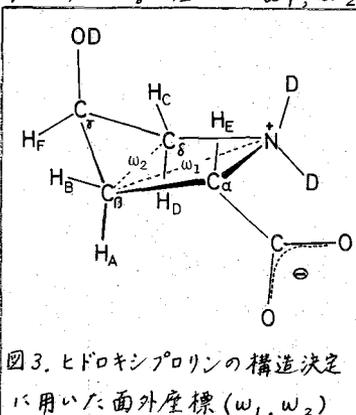
Table 1 Lanthanide-induced shifts and relaxation rate perturbations

Proton	Induced shift		Relaxation rate	
	Obs. Eu(III)	Calc. Pr(III)	Obs. Gd(III)	Calc. Gd(III)
H <sub>A</sub>	1.00	1.00	1.00	1.00
H <sub>B</sub>	0.80	0.75	0.52	0.49
H <sub>C</sub>	0.35	0.33	0.12	0.09
H <sub>D</sub>	0.41	0.37	0.22	0.19
H <sub>E</sub>	0.78	1.22	1.28	1.29
H <sub>F</sub>	0.36	0.34	—	—

ヒドロキシプロリンの構造決定 5員環の構造は二つの面外座標で記述される。本研究では図3に示したω<sub>1</sub>, ω<sub>2</sub>の二つの面外座標を選び、シフトおよび緩和時間のfittingを行なった。Ln(III)の配位場所はC<sub>β</sub>の二等分線上とし、磁化率テンソルの主軸方向は二等分線と一致させた。酸素原子との配位距離は2.4 Åに固定した。シフト比はMcConnell-Robertsonの式に従い、i番目のプロトンに対するi番目のプロトンの1/T<sub>1M</sub>の比は相関時間がほとんど同一であると仮定すれば、(1/T<sub>1M</sub>)<sub>i</sub> / (1/T<sub>1M</sub>)<sub>s} = (r<sub>i</sub><sup>-6</sup>) / (r<sub>s</sub><sup>-6</sup>)と与えられる。種々のω<sub>1</sub>, ω<sub>2</sub>についてAgreement factor (R値)の計算を行ない、conformationを検討した。A, B, C, Dの四つのプロトンについては①β-trans, β-cis, δ-cis, δ-transおよび②β-cis, β-trans, δ-trans, δ-cisの二組の帰属が可能である。ただしCOO<sup>-</sup>に対しcis, transを定義する。それぞれの帰属にも</sub>

を用いた面外座標(ω<sub>1</sub>, ω<sub>2</sub>)

図3. ヒドロキシプロリンの構造決定



とゞきR値の contour map を求めた結果、①の帰属では、R値は13%以下にならず、不自然な conformation に対応する。②の帰属に従って求めたR値の contour map を図4に示す。R値の minimum は3.7%となり、図3に示された conformation ととる ( $w_1 = 165^\circ$ ,  $w_2 = -149^\circ$ )。Table. 1 に実測値と計算値との対応を示す。

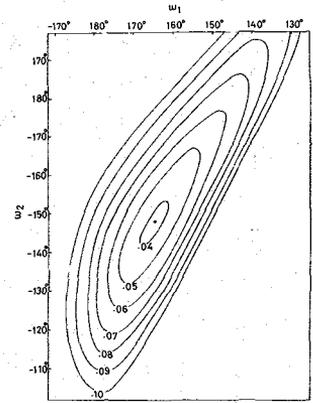
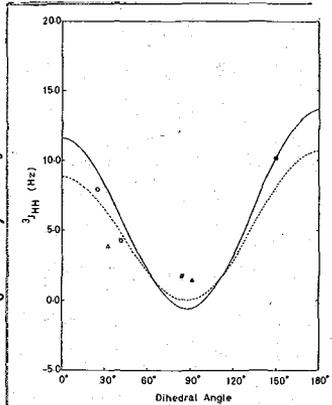


図4. ②の帰属にもとづく R値の contour map.

**構造情報の比較** 結晶中での構造 ( $w_1 = 180^\circ$ ,  $w_2 = -163^\circ$ ) に比較して、ランタニドプローブ法により得た水溶液中での構造はそれぞれ  $15^\circ$  ほど pucker angle は大きくなっている。一方スピン結合定数の解析より Abraham らは  $w_1 = 180^\circ$ ,  $w_2 = -127^\circ$ , Gerig らは fluoro-L-proline の解析より  $w_1 = 176^\circ$ ,  $w_2 = -129^\circ$  と報告している。しかしかれらの求めた構造は、5員環の結合角が異常に歪んでいるといった難点がある。ランタニドプローブ法およびスピン結合定数の解析の二つの方法で独立に求めた分子構造ではいずれも、結晶中より大きな pucker angle をもち、図3に示されるような conformation ととる点で一致している。図5はランタニドプローブ法により決定した構造より求めた二面角に対し  $^3J_{HH}^{obs}$  をプロットしたものである。実線は Gerig らの、点線は Altona らのパラメータを用いて Karplus 式で得た理論曲線であり、実測値との対応は満足すべきものであり  $^3J_{HH}$  の二面角依存性は Karplus 式により、よく表わされている。

図5.  $^3J_{HH}$  の実測値と理論曲線、実線は Gerig ら、点線は Altona らのパラメータによる。



**$3',5'$ -cyc TMP**  $3',5'$ -cyc TMP の  $^1H$ NMR は Smith らにより解析され、Phosphate ring は椅子型、furanose ring は  $4'$ -exo の rigid な conformation をとると報告されている。 $3',5'$ -cyc TMP については  $^3J_{HH}$  の他に  $^3J_{PH}$  の値も求められており、ランタニドプローブ法との比較には適当な分子といえる。

Table. 2 に示したシフトと緩和のデータはヒドロキシプロリンと同様にして得た。 $3',5'$ -cyc TMP の内部座標として図6に示すように  $w_1, w_2, w_3, w_4$  の4つの pucker angle と glycosidic bond の内部回転角  $\chi$  および磁化率テンソルの主軸方向と規定する二つの角  $\theta, \phi$  を選んだ。Ln(III) の配位場所は  $P=O$  の二等分線上とし、Ln(III) と P との結合距離は  $3 \text{ \AA}$  に固定した。まず内部座標を結晶中の値に固定し、主軸方向のみ変化させてえた計算結果を Table 2 の Calc (I) に示す。R値は21%と大きな値をとる、環状部分の構造をいくらか修正する必要があることがわかった。次に、図6に示した内部座標をすべて変化して最小二乗法を行なった。その結果は Calc (II) に示す

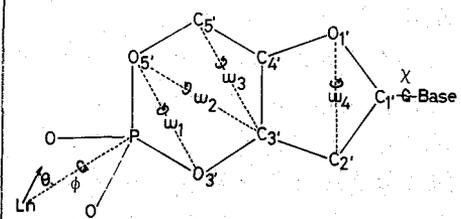


図6.  $3',5'$ -cyc TMP の内部座標.

ようにシフトおよび緩和のデータとの一致は満足すべきものであるが ( $R=4.4\%$ ),

$J_{1,2'u}$ ,  $J_{1,2'd}$  については実測値がそれぞれ  $2.4\text{ Hz}$ ,  $8.6\text{ Hz}$  に対し  $0\text{ Hz}$ ,  $5.7\text{ Hz}$  と大きく異なる。これは  $1'$  および塩基部分のプロトンのシフトおよび緩和が小さいために、 $\omega_4$  の値がきまりにくかったことによる。

$\omega_4$  を決定するにはスピン結合定数と相補的に用いることがのぞましい。Calc (III) は  $J_{1,2'u}$ ,  $J_{1,2'd}$  を含めて最小二乗法を行なった結果であり、実測値と計算値の対応は  $1'$  を除きほぼ満足できるものといえよう

( $R=6.2\%$ )。Calc (III) より得られた

Phosphate ring の構造は  $\text{O} \rightarrow \text{P}$  が結晶中にくらべ  $20^\circ$  ほどたちあがった椅子型をとり、

furanose ring は結晶中と同じ  $4'$  exo の構造をとる。注目すべきことは磁化率テンソルの主軸方向と  $\text{O} \rightarrow \text{P}$  の二等分線とのなす角がきわめて小さい ( $\theta=3.5^\circ$ ) ことである、

主軸が二等分線方向と向いているという仮定は妥当なものであろう。図7、図8は Calc (III) より求めた構造にもとづいて計算した二面角に対し  $^3J_{\text{HH}}^{\text{obs}}$ ,  $^3J_{\text{PH}}^{\text{obs}}$  とそれぞれプロットしたものであり、 $^3J$  の二面角依存性は Karplus タイプの式によりよく表わされている。

結論 ランタニドプローブ法およびスピン結合定数の解析と、rigidあるいはsemi rigidな分子に適用した結果、得られた構造はたがいによく一致していた。これら二つの手法を組合せて用いることによりはじめに複雑な生体分子の水溶液中の構造について信頼できる結果が得られるものと考えられる。

$^3J_{\text{HH}} = 9.8 \cos^2 \phi - 0.9 \cos \phi$

(Altona ら),  $^3J_{\text{PH}} = 16.3 \cos^2 \phi - 4.6 \cos \phi$  (Smith ら)

図7.  $^3J_{\text{HH}}^{\text{obs}}$  と計算値との対応  
図8.  $^3J_{\text{PH}}^{\text{obs}}$  と計算値の対応

実線は Altona らによる計算値  
実線は Smith らによる計算値

Table 2. 3',5' cyc TMP のシフトと緩和時間の実測データおよびその分子構造

INTERNAL COORDINATE	(I)	(II)	(III)
$\omega_1 (\text{P}-\text{O}_{5'}-\text{O}_{3'}-\text{C}_{3'})$	-134.8°	-115.5°	-113.8°
$\omega_2 (\text{O}_{3'}-\text{O}_{5'}-\text{C}_{3'}-\text{C}_{5'})$	-179.3°	-189.3°	-188.7°
$\omega_3 (\text{O}_{5'}-\text{C}_{3'}-\text{C}_{5'}-\text{C}_{4'})$	-121.4°	-121.1°	-125.5°
$\omega_4 (\text{C}_{4'}-\text{C}_{2'}-\text{O}_{1'}-\text{C}_{1'})$	-160.2°	-186.7°	-152.1°
$\chi (\text{C}_{2'}-\text{C}_{1'}-\text{N}_1-\text{C}_2)$	141.7°	199.7°	149.3°
$\theta$	9.7°	4.0°	3.5°
$\phi$	176.1°	-100.7°	-65.7°

$^1\text{H}$  SHIFT RATIO

	Obs.	(I)	Calc.	(II)	(III)
3'	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
5' (5'u)	0.798	0.876	0.825	0.813	0.813
4'	0.623	0.589	0.634	0.643	0.643
5'' (5'd)	0.581	0.526	0.556	0.569	0.569
2'' (2'd)	0.322	0.363	0.350	0.369	0.369
2' (2'u)	0.235	0.341	0.249	0.252	0.252
1'	0.167	0.251	0.206	0.251	0.251
6	0.073	0.290	0.096	0.107	0.107
$\text{CH}_3$	-0.060	0.069	-0.068	-0.028	-0.028

$^1\text{H}$  RELAXATION RATIO

	Obs.	(I)	Calc.	(II)	(III)
3'	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
5' (5'u)	0.561	0.856	0.555	0.557	0.557
4'	0.186	0.296	0.152	0.133	0.133
5'' (5'd)	0.161	0.328	0.169	0.164	0.164
2'' (2'd)	0.101	0.166	0.078	0.082	0.082
2' (2'u)	0.101	0.185	0.106	0.101	0.101
1'	0.080	0.052	0.028	0.028	0.028
6	0.091	0.140	0.083	0.073	0.073
$\text{CH}_3$	0.046	0.030	0.030	0.015	0.015
R		0.210	0.044	0.062	0.062

(I), 主軸方向のみ変化。(II), 図6に示した

内部座標とすべて変化。(III), (II)に  $J_{1,2'u}$ ,

$J_{1,2'd}$  と考慮して最小二乗法を行なった結果

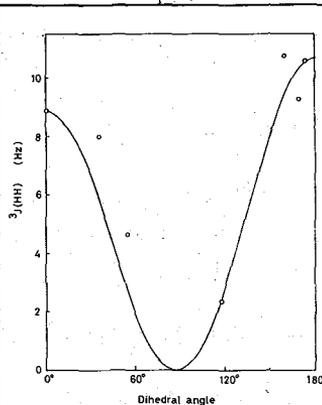


図7.  $^3J_{\text{HH}}^{\text{obs}}$  と計算値との対応  
実線は Altona らによる計算値

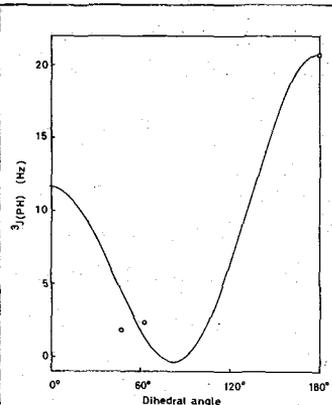


図8.  $^3J_{\text{PH}}^{\text{obs}}$  と計算値の対応  
実線は Smith らによる計算値

生体分子のNMRシグナルのランタニド誘起シフトを解析すると、3次元構造についての知見が得られる。ランタニドイオンへの配位のしかた(と強さ)がイオンの種類によらず一定ならば、誘起シフトの相対比はランタニドイオンの4f電子(1~14個)の量子数[J, L, S]によって決まる。その個々の数値はすでにStevens, Bleaneyによって求められているが、本研究ではJ, L, Sで直接に表わす一般理論式を導いたのでこれについて述べる。

ランタニドイオンの4f電子は、5s, 5p電子よりも内側にあってしやへのさされているので、配位子からの影響は、遷移金属イオンの場合よりもはるかに小さい。ランタニドイオンの基底電子状態(量子数J)には、 $2J+1$ 個のサブレベルがあるが、それらのサブレベルの間シエネルギー差はkTよりも小さいので、どのサブレベルも熱的に十分に励起されている。また、それらのサブレベルの電子緩和時間もきわめて短い( $<10^{-11}$ sec, ただし $Gd^{+++}(4f^7)$ は例外)。そこで、ランタニドイオンによる擬コンタクトシフトを取扱うには、ランタニドイオンの磁気モーメントの平均値(電子緩和時間よりも長い時間における平均値)を磁化率(X)よりもとめ、これによる局所磁場の平均値(ランタニド錯体の外部磁場にはいる配向のすべてについての平均)を求めればよい。ランタニドイオンの位置を原点とし、磁化率の主軸方向にx, y, z軸をとる。この原点より、極座標 $r_N, \theta_N, \phi_N$ で与えられる位置にある核(N)の共鳴周波数( $\nu_0$ )のランタニドイオンによるシフト( $\Delta\nu$ )は、

$$(\Delta\nu_N)/\nu_0 = (X_z - \bar{X})(3\cos^2\theta_N - 1)/2r_N^3 + (X_x - X_y)(\sin^2\theta_N \cos 2\phi_N)/2r_N^3 \quad (1)$$

で与えられる。<sup>1)</sup> ここで $\bar{X} = (X_x + X_y + X_z)/3$ である。(1)式で明らかのように、シフト( $\Delta\nu_N$ )は磁化率の異方性によるものである。

磁化率の異方性は、ランタニドイオンの配位子が4f電子に及ぼすポテンシャルによって決まる。このポテンシャルは、ランタニドイオンの4f電子( $i=1, 2, \dots$ )の座標 $x_i, y_i, z_i, r_i$ で表わされる(シフトに主として関連する項のみ示す)。

$$V = A_2^0 \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) + A_2^2 \sum_i (x_i^2 - y_i^2) \quad (2)$$

このポテンシャルのマトリックス要素を、量子状態(J)について求めるには、Stevens<sup>2)</sup>の"operator equivalent method"が有用である。この方法ではポテンシャル関数をつぎのようなoperatorでおきかえる。

$$V \equiv \langle J || \alpha || J \rangle \langle r^2 \rangle \{ A_2^0 [3J_z^2 - J(J+1)] + A_2^2 [J_x^2 - J_y^2] \} \quad (3)$$

ここで $\langle r^2 \rangle$ は4f電子についての $r^2$ の平均値であり $\langle J || \alpha || J \rangle$ は量子数L, S, Jによってきまる係数である。(3)式のVはつぎのように書きかえる。

みやざわたつお・たずみみつお・いながきふゆひこ

$$V = D_x J_x^2 + D_y J_y^2 + D_z J_z^2 \quad (4)$$

$$D_x = \langle J \| \alpha \| J \rangle \langle r^2 \rangle (-A_2^0 + A_2^2)$$

$$D_y = \langle J \| \alpha \| J \rangle \langle r^2 \rangle (-A_2^0 - A_2^2) \quad (5)$$

$$D_z = \langle J \| \alpha \| J \rangle \langle r^2 \rangle (2A_2^0)$$

これらのDの値がkTよりもかなり小さければ、(4)のVによって、磁化率につぎのような異方性の項がつけ加わる<sup>1,3)</sup>

$$\chi_z = - [g^2 \beta^2 J(J+1)(2J-1)(2J+3)/30(kT)^2] D_z \quad (6)$$

$\chi_x, \chi_y$ にも同様の式がなりたつ。ここで $\beta$ はBohr magneton,  $g$ はLandéのg factorである。これを(1)式に代入すると、核(N)の共鳴周波数の擬ユンクトシフト( $\Delta\nu_N$ )は次式で与えられる<sup>1,4,5)</sup>

$$\begin{aligned} (\Delta\nu_N)/\nu_0 = & - [\beta^2/30(kT)^2] \times g^2 J(J+1)(2J-1)(2J+3) \langle r^2 \rangle \langle J \| \alpha \| J \rangle \\ & \times [A_2^0(3\cos^2\theta_N - 1)/r_N^3 + A_2^2(\sin^2\theta_N \cos 2\phi_N)/r_N^3] \end{aligned} \quad (7)$$

したがって、ランタニドイオンの種類によって、配位のしかた( $r_N, \theta_N, \phi_N$ )が変らず、配位の強さ( $A_2^0, A_2^2$ )も変らなければ、 $g^2 J(J+1)(2J-1)(2J+3) \langle J \| \alpha \| J \rangle$ によってシフトの大きさと符号が変わることになる。g factorは $[3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)]/2J(J+1)$ で与えられる。 $\langle J \| \alpha \| J \rangle$ の数値は、Stevens<sup>2)</sup>によって、 $Ce^{+++}(-2/35)$ ,  $Pr^{+++}(-52/2475)$ ,  $Nd^{+++}(-7/1089)$ ,  $Pm^{+++}(14/1815)$ ,  $Sm^{+++}(13/315)$ ,  $Tb^{+++}(-1/99)$ ,  $Dy^{+++}(-2/315)$ ,  $Ho^{+++}(-1/450)$ ,  $Er^{+++}(4/1575)$ ,  $Tm^{+++}(1/99)$ ,  $Yb^{+++}(2/63)$ と求められているが、本研究では $\langle J \| \alpha \| J \rangle$ を量子数J, L, S, zで簡明に表わす一般式を導いた。

$\langle J \| \alpha \| J \rangle$ の式は、 $|J, J_z = J\rangle$ の状態について、(2)および(3)式の右辺第1項のマトリックス要素をひとしくおくことによつて得られる。

$$\begin{aligned} \langle J, J_z = J | \sum_i (3\cos^2\theta_i - 1) | J, J_z = J \rangle &= \langle J \| \alpha \| J \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] \\ &= \langle J \| \alpha \| J \rangle J(2J-1) \end{aligned} \quad (8)$$

$Ce^{+++}(4f^1) \sim Eu^{+++}(4f^6)$ のランタニドイオンでは、基底電子状態については、 $J=L-S$ である。そして、 $J_z=J$ のサブレベルの波動関数は、つぎに示めすようなlinear combinationで表わされる[ $a_\lambda$ はClebsch-Gordan係数]。

$$\begin{aligned} |J, J_z = J\rangle &= a_0 |L, L_z = L-2S, S, S_z = S\rangle \\ &+ a_1 |L, L_z = L-2S+1, S, S_z = S-1\rangle \\ &\dots\dots\dots \\ &+ a_\lambda |L, L_z = L-2S+\lambda, S, S_z = S-\lambda\rangle \\ &\dots\dots\dots \\ &+ a_{2S-1} |L, L_z = L-1, S, S_z = -S+1\rangle \\ &+ a_{2S} |L, L_z = L, S, S_z = -S\rangle \\ &= \sum_{\lambda=0}^{2S} a_\lambda \psi_\lambda = \sum_{\lambda=0}^{2S} a_\lambda |L, L_z = L-2S+\lambda, S, S_z = S-\lambda\rangle \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、係数 $a_\lambda$ は、(9)式の両辺に $2L_S$ を作用させることによつて求められる<sup>2)</sup>

J, L, Sが一定のmanifoldにおいて、 $2L_S$ を作用させることは $J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)$ をかけることと同等である<sup>6)</sup>。  $Ce^{+++} \sim Eu^{+++}(J=L-S)$ については $2L_S (= 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+)$ を

作用させることは、 $-2(L+1)S$  をかけることと同等になる。

$$\begin{aligned}
 -2(L+1)S \sum_{\lambda=0}^{2S} a_{\lambda} \psi_{\lambda} &= (2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+) \sum_{\lambda=0}^{2S} a_{\lambda} \psi_{\lambda} \\
 &= \sum_{\lambda=0}^{2S} [2(L-2S+\lambda)(S-\lambda) a_{\lambda} \psi_{\lambda} \\
 &\quad + \sqrt{L(L+1)-(L-2S+\lambda)(L-2S+\lambda+1)} \sqrt{S(S+1)-(S-\lambda)(S-\lambda-1)} a_{\lambda} \psi_{\lambda+1} \\
 &\quad + \sqrt{L(L+1)-(L-2S+\lambda)(L-2S+\lambda-1)} \sqrt{S(S+1)-(S-\lambda)(S-\lambda+1)} a_{\lambda} \psi_{\lambda-1}] \\
 &= \sum_{\lambda=0}^{2S} [2(L-2S+\lambda)(S-\lambda) a_{\lambda} \psi_{\lambda} \\
 &\quad + \sqrt{L(L+1)-(L-2S+\lambda-1)(L-2S+\lambda)} \sqrt{S(S+1)-(S-\lambda+1)(S-\lambda)} a_{\lambda-1} \psi_{\lambda} \\
 &\quad + \sqrt{L(L+1)-(L-2S+\lambda+1)(L-2S+\lambda)} \sqrt{S(S+1)-(S-\lambda-1)(S-\lambda)} a_{\lambda+1} \psi_{\lambda} \\
 &= \sum_{\lambda=0}^{2S} [2(L-2S+\lambda)(S-\lambda) a_{\lambda} \\
 &\quad + (2S-\lambda+1) \sqrt{(2L-2S+\lambda)\lambda} a_{\lambda-1} + (2S-\lambda) \sqrt{(2L-2S+\lambda+1)(\lambda+1)} a_{\lambda+1}] \psi_{\lambda} \quad (10)
 \end{aligned}$$

したがって、

$$\begin{aligned}
 [-2(L+1)S-2(L-2S+\lambda)(S-\lambda)] a_{\lambda} \\
 = (2S-\lambda+1) \sqrt{(2L-2S+\lambda)\lambda} a_{\lambda-1} + (2S-\lambda) \sqrt{(2L-2S+\lambda+1)(\lambda+1)} a_{\lambda+1} \quad (11)
 \end{aligned}$$

$$\lambda = 0 \text{ では } -2S(2L-2S+1) a_0 = 2S \sqrt{(2L-2S+1)} a_1 \quad a_1 = -\sqrt{(2L-2S+1)} a_0 \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
 \lambda = 1 \text{ では } [-2(L+1)S-2(L-2S+1)(S-1)] a_1 \\
 = 2S \sqrt{(2L-2S+1)\lambda} a_0 + (2S-1) \sqrt{(2L-2S+2)\lambda} a_2 \\
 = -2S a_1 + (2S-1) \sqrt{(2L-2S+2)\lambda} a_2 \\
 - (2S-1)(2L-2S+2) a_1 = (2S-1) \sqrt{(2L-2S+2)\lambda} a_2 \quad a_2 = -\sqrt{(2L-2S+2)\lambda} a_1 \quad (13)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \lambda = 2 \text{ では } [-2(L+1)S-2(L-2S+2)(S-2)] a_2 \\
 = (2S-1) \sqrt{(2L-2S+2)\lambda} a_1 + (2S-2) \sqrt{(2L-2S+3)\lambda} a_3 \\
 = -2(2S-1) a_2 + (2S-2) \sqrt{(2L-2S+3)\lambda} a_3 \\
 - (2S-2)(2L-2S+3) a_2 = (2S-2) \sqrt{(2L-2S+3)\lambda} a_3 \quad a_3 = -\sqrt{(2L-2S+3)\lambda} a_2 \quad (14)
 \end{aligned}$$

$$\text{一般に } a_{\lambda} = -\sqrt{(2L-2S+\lambda)\lambda} a_{\lambda-1} = (-1)^{\lambda} \sqrt{(2L-2S+\lambda)! / (2L-2S)! \lambda!} a_0 \quad (15)$$

$a_{\lambda}$  を規格化するために、

$$1 = \sum_{\lambda=0}^{2S} a_{\lambda}^2 = a_0^2 \sum_{\lambda=0}^{2S} \frac{(2L-2S+\lambda)!}{(2L-2S)! \lambda!} = a_0^2 \times \frac{(2L+1)!}{(2S)! (2L-2S+1)!} \quad (16)$$

$$a_{\lambda} = (-1)^{\lambda} [(2L-2S+\lambda)! / (2L-2S)! \lambda!]^{1/2} [(2L-2S+1)! (2S)! / (2L+1)!]^{1/2} \quad (17)$$

表1.  $a_{\lambda}^2$  の数値

	L	S	$\lambda=0$	$\lambda=1$	$\lambda=2$	$\lambda=3$	$\lambda=4$	$\lambda=5$	$\lambda=6$
Ce	3	1/2	1/7	6/7					
Pr	5	1	2/110	18/110	90/110				
Nd	6	3/2	1/286	10/286	55/286	220/286			
Pm	6	2	1/715	9/715	45/715	165/715	495/715		
Sm	5	5/2	1/462	6/462	21/462	56/462	126/462	252/462	
Eu	3	3	1/7	1/7	1/7	1/7	1/7	1/7	1/7

ただし  $L_z = L-2S+\lambda$ ,  $S_z = S-\lambda$

このようにして、係数  $a_\lambda$  がもとまるので、(8) 式の左辺は

$$\begin{aligned} \langle J, J_z=J | \sum_i (3\cos^2\theta_i - 1) | J, J_z=J \rangle \\ = \langle \sum_{\lambda=0}^{2S} a_\lambda \psi_\lambda | 3(L-2S+\lambda)^2 - L(L+1) | \sum_{\lambda=0}^{2S} a_\lambda \psi_\lambda \rangle \langle L || \alpha || L \rangle \\ = \langle L || \alpha || L \rangle \sum_{\lambda=0}^{2S} a_\lambda^2 [3(L-2S+\lambda)^2 - L(L+1)] \end{aligned} \quad (18)$$

ここで、 $L-S=J$  とおきかえ、注<sup>7)</sup>を参照し、

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda=0}^{2S} a_\lambda^2 [3(L-2S+\lambda)^2 - L(L+1)] &= \frac{(2J+1)!(2S)!}{(2L+1)!} \sum_{\lambda=0}^{2S} [3(2J-L+\lambda)^2 - L(L+1)] \frac{(2J+\lambda)!}{(2J)!\lambda!} \\ &= \frac{(2J+1)!(2S)!}{(2L+1)!} \times \frac{(2L+3)!}{(2J+3)!(2S)!} J(2J-1) = \frac{(2L+3)(2L+2)}{(2J+3)(2J+2)} J(2J-1) \end{aligned} \quad (19)$$

(19) 式を (18) 式に代入し、(8) 式の右辺と等しいとおくと、

$$\langle J || \alpha || J \rangle = \frac{(2L+3)(2L+2)}{(2J+3)(2J+2)} \langle L || \alpha || L \rangle \quad (20)$$

$Tb^{+++}(4f^8) \sim Yb^{+++}(4f^{13})$  のランタニドイオンでは基底状態については  $J=L+S$  である。そして、 $J_z=J$  のサブレベルは、単一の波動関数  $|L, L_z=L, S, S_z=S\rangle$  で表わされる。したがって、(8) 式の左辺は

$$\langle J, J_z=J | \sum_i (3\cos^2\theta_i - 1) | J, J_z=J \rangle = \langle L || \alpha || L \rangle [3L^2 - L(L+1)] = \langle L || \alpha || L \rangle L(2L-1) \quad (21)$$

これを (8) 式の右辺と等しいとおくと、

$$\langle J || \alpha || J \rangle = \frac{2L(2L-1)}{2J(2J-1)} \langle L || \alpha || L \rangle \quad (22)$$

ところで  $\langle L || \alpha || L \rangle$  の式は  $L, L, S$  で表わされるので<sup>8)</sup>

$$\langle L || \alpha || L \rangle = \mp 2(2L+1-4S)/(2L-1)(2L+3)(2L-1) \quad (23)$$

この式を (20), (22) 式に代入すると  $\langle J || \alpha || J \rangle$  の一般式が導びかれ、量子数  $J, L, S, L$  との関連が明らかになった。

1) B. Bleaney, J. Mag. Resonance, 8, 91(1972).

2) K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc., 65, 209(1952).

3) A. Abragam, B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance," Clarendon Press, Oxford (1970), p. 850.

4) ただし  $Sm^{+++}$  と  $Eu^{+++}$  では、励起状態の寄与のため、(7) 式では十分でない。

5) B. Bleaney, C. M. Dobson, B. A. Levine, R. B. Martin, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, J. C. S. Chem. Comm., 791(1972).

6)  $J^2 - L^2 - S^2 = (L_x + S_x)(L_x + S_x) + (L_y + S_y)(L_y + S_y) + (L_z + S_z)(L_z + S_z) - L_x^2 - L_y^2 - L_z^2 - S_x^2 - S_y^2 - S_z^2$   
 $= 2L_x S_x + 2L_y S_y + 2L_z S_z = 2LS$

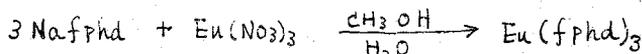
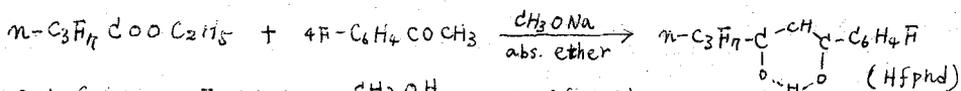
7)  $\sum_{\lambda=0}^n \frac{(m+\lambda)!}{m!\lambda!} = \frac{(m+n+1)!}{(m+1)!n!}$        $\sum_{\lambda=0}^n \lambda \times \frac{(m+\lambda)!}{m!\lambda!} = \frac{(m+n+1)!(m+1)}{(m+2)!(n-1)!}$

$\sum_{\lambda=0}^n \lambda^2 \times \frac{(m+\lambda)!}{m!\lambda!} = \frac{(m+n+1)!(m+1)}{(m+3)!(n-1)!} \times [(m+2)n+1]$

8) 文献 3) の p. 873.

序 ランタドニフト試薬により誘起される常磁性ニフトを利用して, 複雑な NMR スペクトルの帰属やコンホーメーション解析を行なう手法は, 有機化学界の分野に広く応用され, また誘起ニフト(LIS)の機構を定量的に解明する研究が「甲斐莊」, 平山<sup>2)</sup> によつて成功し始めている。現在もつとも LIS 量の大きい試薬は Hfod を配位子とするものである<sup>3)</sup> が, 演者らは新たに 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-6-para-fluorophenyl-4,6-hexanedione (Hfpfd と略す) を合成し, 之の  $\text{Eu}(\text{fpfd})_3$  錯体もニフト試薬として利用する目的で本研究を行なった。Hfpfd は 100% エノール型で, エノール基の化学シフトは 15.19 ppm (70%,  $\text{CDCl}_3$ ) で Hfod の 14.76 ppm (heat) にほぼ匹敵し, 錯体のルイス酸としての強度も同程度と考えられ溶解度も悪くない。この錯体にはフェニル基が導入されているので, これによると思われる環電流の効果が少し現われ fod や fmd 錯体には見られ無い現象も現われている。3-フルオロピリジン, 3-フルオロアピリン, メチルベンジルアミンおよびホリネオールなどを塩基として之のニフト能を測定したので報告する。

実験 配位子および Eu 錯体の合成は Sievers<sup>4)</sup> の Hfod の方法に倣じた。



得られた錯体は n-ヘキサンで再結晶し単葉精製した。塩基は 3-フルオロピリジンに合成し, 他は市販品を精製して用いた。<sup>1</sup>H および <sup>19</sup>F NMR 測定は JNM-PS-100 型分光器を用い, <sup>13</sup>C NMR 測定には JNM-FX-60 型分光器を用いた。いずれも重クロロホルムを溶媒とし, 内部基準として TMS またはトリフルオロトルエンを用いた。

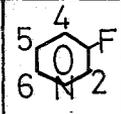
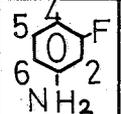
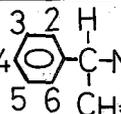
結果 まず Hfpfd の <sup>1</sup>H NMR スペクトルから, 化学シフトと面積比はそれぞれ低磁場側へ, CH (6.62, 0.96), オルト-H (7.15, 2.00, 三重線), メタ-H (7.92, 2.00, 四重線), OH (15.19, 0.94) であり, <sup>19</sup>F NMR スペクトルから, 高磁場側へ, 1-F (17.8, 3.0, 三重線), パラ-F (39.9, 1.0, 九重線), 3-F (58.6, 2.0, 四重線), 2-F (64.0, 2.0, 一重線) であった。Eu(fpfd)<sub>3</sub>-n-ヘキサノールの四塩化炭素中の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを图 1 に示す。この実験条件は, 文献の Eu(fod)<sub>3</sub>-n-ヘキサノール系と全く同じで化学シフト値はそれぞれ, 1.40 (0.14), 2.16 (0.29), 2.76 (0.34), 4.26 (0.59), 5.76 (0.55), 10.60 (0.15) で, ( ) 内の値だけ Eu(fod)<sub>3</sub> を用いた場合より少なかった。1位と6位はほぼ同じ値で, 2~5位だけ少しシフト値に差が生じているが, これはフェニル環の隣りに位置してその影響を受けただけではなからうかと考えられる。

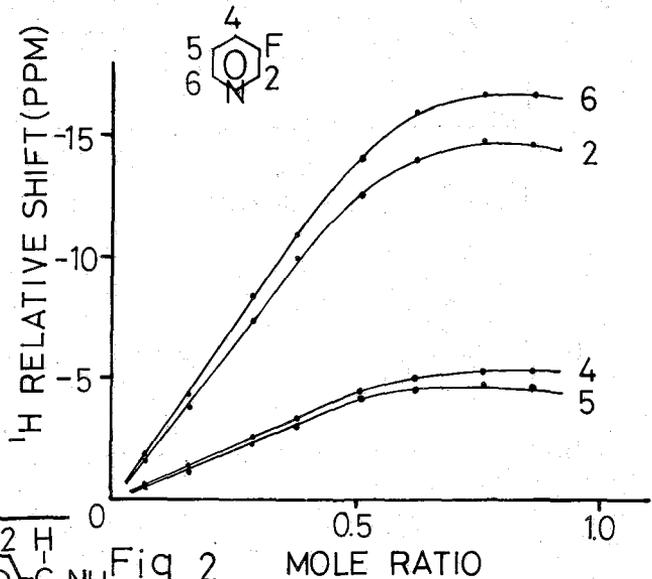
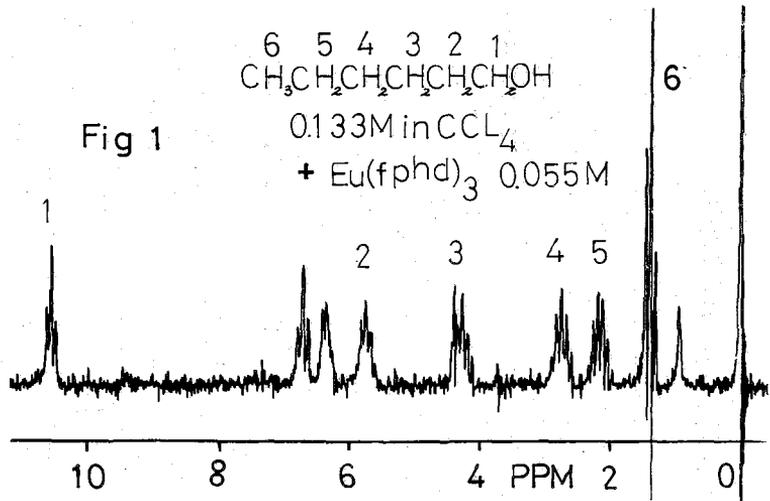
图 2, 3 および 4 にそれぞれ, 3-フルオロピリジン, 3-フルオロアピリンおよびメチルベンジルアミンの <sup>1</sup>H NMR スペクトルの相対シフト値とモル比 (Δδ~δ) の関係を示し, したがって, したがって

係を示し、表1にこれらのδ値(CFSは未補正)を示す。各スペクトルの帰属は、積分、分裂様式、スピンデカップリングおよび錯体濃度ゼロへの外挿により決定した。<sup>1</sup>Hおよび<sup>19</sup>F NMR スペクトルはすべての場合に低磁場シフトを示している。3-フルオロピリジンの場合、Eu(fod)<sub>3</sub>系での

Dataは目下検討中であるが、文献のピリジンの値<sup>2)</sup>と比較すると4位および5位の値は少し小さいようである。3-フルオロアニリンの場合、5位は文献値<sup>3)</sup>(CFS未補正)と同程度であるが、他のδ値は全体的にEu(fphd)<sub>3</sub>系のものが大きな値を示している。

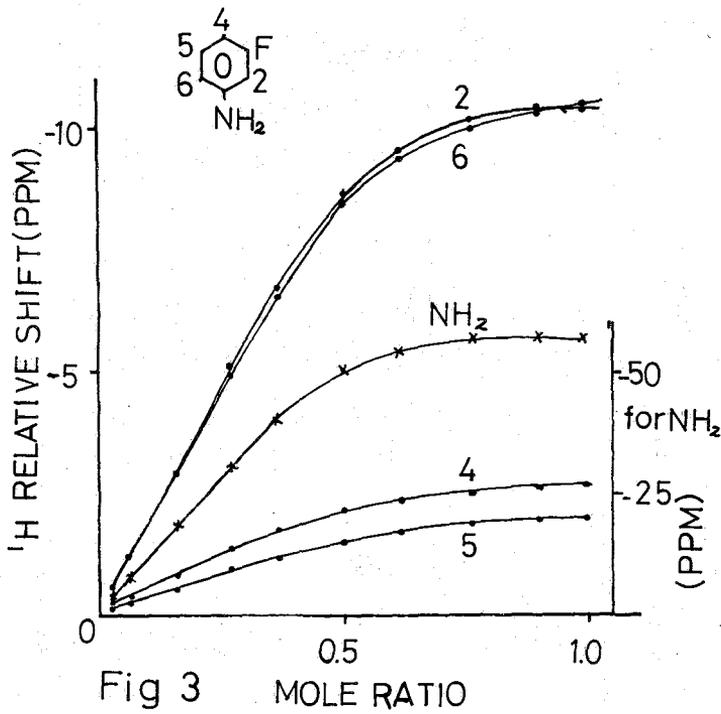
Table 1 S-Value (<sup>1</sup>H)

			
NH <sub>2</sub>	—	-114.8	-88.8
2	-26.4	-19.3	-10.1
3	—	—	-2.99
4	-9.07	-519	-2.43
5	-8.05	-352	-2.99
6	-29.9	-18.9	-10.1
C-H	—	—	-22.1
C-CH <sub>3</sub>	—	—	-16.1
	(-8.08)	(-9.15)	( )= <sup>19</sup> F

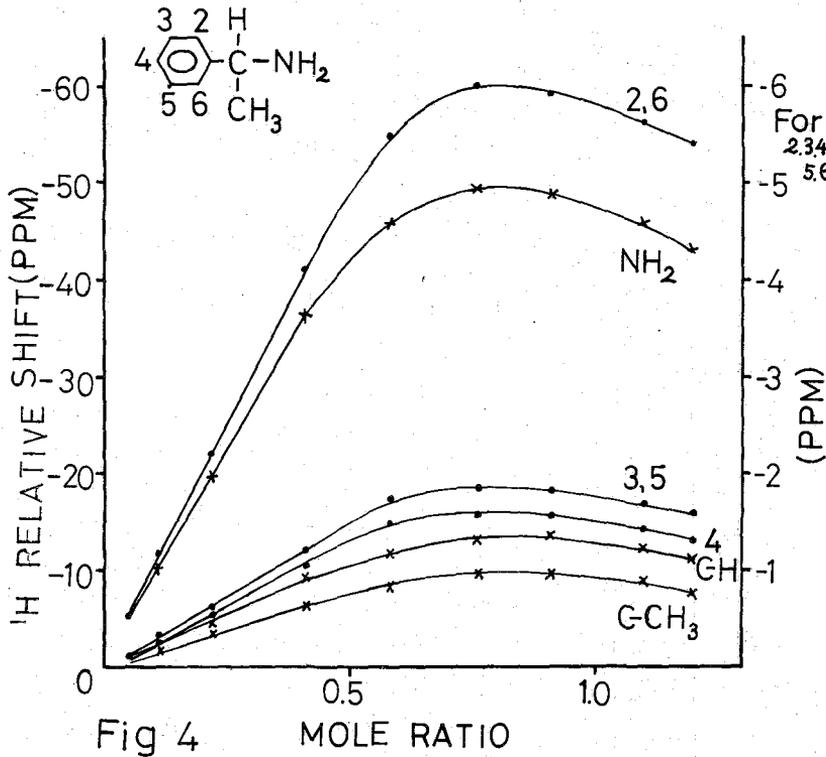
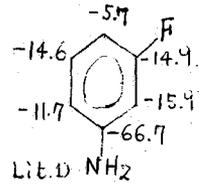


フッ素原子は小さいのでこれを置換しても立体的にはほとんど影響がないものと考えられるが、<sup>2)</sup> Li<sup>+</sup>の位だけとなく6位も異常に大きなシフト値を示している。メタルゲンジルアミンの場合は文献値<sup>3)</sup>とすべてのδ値はほとんど同じ値を示している。

次に<sup>13</sup>C NMR スペクトルについて考える。図5に3-フルオロピリジンのスペクトルの一例を示す。ピリジン<sup>2)</sup>の場合と同様3位



およい6位の炭素が  
大きく高磁場シフト  
を示しているが, Eu  
(fod)<sub>3</sub>系でどのよう  
なる値を示しているかは  
目下検査中である。  
3-フルオロアニリン  
では<sup>1</sup>H NMRスペクトル  
の場合と同様に  
<sup>13</sup>C NMRスペクトル  
の場合にも全体的に  
Eu(fod)<sub>3</sub>系の方が  
Eu(fod)<sub>3</sub>系より  
大きな値を示してい  
る。特に1位, 2



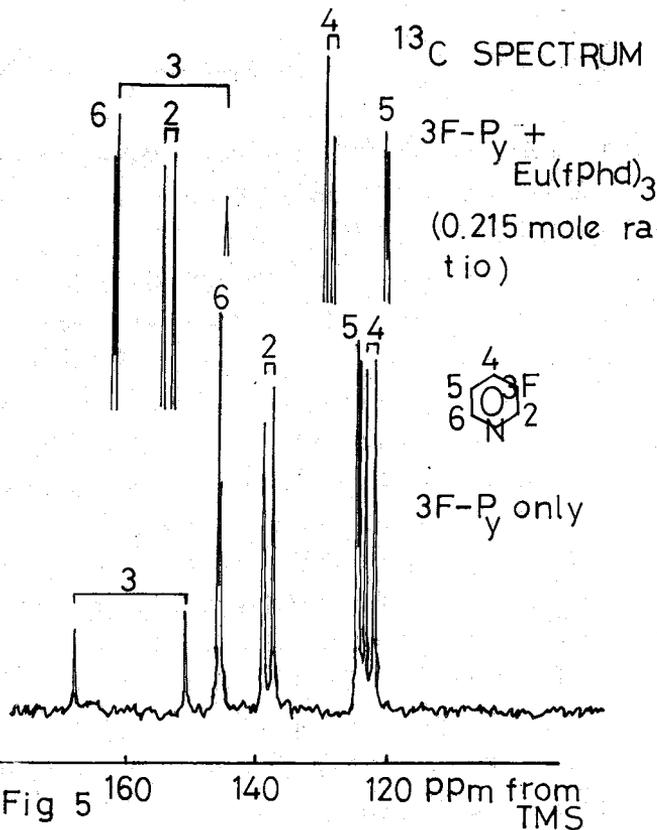
位およい6位  
において顕著  
である。  
ボルネオール  
の場合は, 文  
献値)と比較  
して6位の炭  
素は同じであ  
るが, 他の炭  
素では全体的  
にδ値が小さ  
く, 特に1位  
と6位がもっとも  
小さい結果  
を示している。  
この文献  
値は Eu(dpm)<sub>3</sub>  
系での結果が

あり,  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  系については目下検討中である。しかしボルネオールのような立体的に大きな極基の場合には, 配位子中のフェニル基との立体障害も大きく大きなシフトは望めないようである。また $^{13}\text{C}$  NMR の場合は錯体中のフェニル基による環電流の効果と考へるのはあまり適当とは思われない。

$\text{Hf}(\text{pnd})_3$  の場合, ルン酸としての強度は  $\text{Hfod}$  とほぼ同程度であるが, 本研究に用いた各種極基の場合には違はとれない, 大きいもの, 同程度のもの, 小さいもの, 二種の異なる結果が得られた。これらの結果はフェニル基のような bulky な基が導入されたことによる立体的な効果と環電流の効果による複合的なものであると考へられる。現在直鎖アルキル系やアニリン誘導体でも検討中なのでこれらの結果も併せて報告する予定がある。

文献

- 1) 甲斐花ら, 第12回 NMR 討論会講演予稿集, p 103 (1973), 第13回 NMR 討論会講演要旨集, p 30 (1974).
- 2) M. Hiraya et al. chem. Commun., 1343 (1972), Chem. Let., 725 (1974).
- 3) R. E. Rondeau and R. E. Sievers, JACS, 93, 1522 (1971).
- 4) C. S. Springer, Jr. et al, Inorg. Chem 6, 1105 (1967).  
 $\left. \begin{array}{l} \text{Fig. 1 (1973)} \\ \text{J. Reuben, Prog. NMR Spectroscopy} \end{array} \right\}$
- 5) J. Reuben, Prog. NMR Spectroscopy
- 6) K. Ajisaka et al, JACS, 97, 1761 (1975).
- 7) J. Briggs et al, chem. Commun., 364 (1971).



Tab 2 S-Value ( $^{13}\text{C}$ )

1	—	-80.9	-10.1
2	-72.6	-19.5	-60.9
3	+26.7	-18.2	-21.0
4	-29.9	-5.77	-9.62
5	+17.2	-17.7	-11.2
6	-75.7	-18.0	-16.5
7	—	—	-7.62
8	—	—	-4.88
9	—	—	-3.73
10	—	—	-13.9

最近 *cyclic nucleotide* 類は 生化学的な機能の面から非常に興味を集めており、これらの化合物の水溶液中の構造を知ることは *Cyclic nucleotide* 類の生体内での作用機構を解明するうえで非常に重要なことである。これまでにX線結晶構造解析により、いくつかの *cyclic nucleotide* 類の結晶構造が明らかにされているが、溶液中の構造については、あまりしてゐるとはいふ難い。nmrによるコンホメーション解析もいくつか報告されているが、一般に糖部分のプロトンは狭いケミカルシフトの範囲内に接近してゐるために、<sup>1</sup>H nmrの完全解析によつてコンホメーション解析を行なうことは困難な場合が多い。また最近 Barry ら<sup>1)</sup>は ランタニドイオンによつて誘起された擬コンタクトシフト及び緩和時間の変化を利用して、水溶液中の *nucleotide* 類のコンホメーション研究を行なつてゐるが、糖部分のわずかなコンホメーションの変化は観測される擬コンタクトシフトにそれほど鋭敏には反映されないことから、この方法は微妙な構造の違いに注目する場合には適当でないと思われる。しかしながら *nucleotide* 類のコンホメーション研究を行なううえでランタニドイオンは非常に有効な武器となり得ることは明らかである。そこで我々はランタニドイオンを単にシフト分離剤としてのみ用い、分離された糖部分のプロトンシグナルの完全解析を行ない、それから *nucleotide* 類のコンホメーションを推定することを試みた。

本研究では7種類、*cyclic nucleotide* 類、即ち：3',5'-*cyclic* AMP, I, 3',5'-*cyclic* UMP, II, 3',5'-*cyclic* CMP, III, 3',5'-*cyclic* GMP, IV, 3',5'-*cyclic* IMP, V, 3',5'-*cyclic* TMP, VI, 及び 2',5'-*cyclic* ara CMP, VII, についてランタニドイオンを適宜利用し、100 MHz 及び 220 MHz <sup>1</sup>H nmr スペクトルの完全解析を行った。そのようにして得られた<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H 及び <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P カップリング定数について、ビシナルカップリング定数の二面角依存性を利用してこれらの *cyclic nucleotide* 類のコンホメーション研究を行なつた。

[実験] 0.2 M 濃度の *cyclic nucleotide* 重水溶液を pD 1.0 に調整し、固体ランタニド金属塩を 0.5 当量ずつ添加し、<sup>1</sup>H nmr スペクトルを測定し、糖部分のシグナルが最もよく分離したランタニドイオン/*nucleotide* 比のところを再度 pD 1.0 に調整して、そのときのスペクトルを記録した。<sup>1</sup>H nmr の測定には Varian XL-100 及び HR-220 を用いた。スペクトルのシミュレーションには Varian のシミュレーションプログラム及び LAOCN-3 を用いた。

あじさか かづみ かいおしょう まさつね

[結果と考察]

(1) cyclic nucleotide 類の  $^1\text{H}$  nmr スペクトル

pD 1.0 において ユーロビウムイオン ( $\text{Eu}^{3+}$ ) を 0.5 当量ずつ添加して最後にシグナルの分離を与えたときの I の 100 MHz  $^1\text{H}$  nmr スペクトルを 図 1 に示す。プロトンデカップリング及び  $^{31}\text{P}$  デカップリング実験に基づいて

一次解析を行ない(図 1), それから読みとった nmr パラメーターとシミュレーションにより確認した。また  $\text{H}_2$  シグナルをデカップリングすることにより、I-V では

6.7 ~ 0.7 Hz の  $\text{H}_1$ - $^{31}\text{P}$  間の long-range

カッティングを初めて直接に観測することができた。この 5 つの結合を経由した long-range  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  カッティングは  $^{31}\text{P}$  デカップリングにより確認された。

しかし、VI 及び VII では  $^{31}\text{P}$  核照射によっても  $\text{H}_1$  シグナルの線幅は全く変化せず、 $\text{H}_1$ - $^{31}\text{P}$  long-range カッティングは観測されなかった。また、VI についてはランタニドイオンを加えずに 220 MHz  $^1\text{H}$  nmr スペクトルの測定を行ないそのスペクトルをもとにして、L40CN-3 プログラムによる Iteration から nmr パラメーターを求めた(図 2)。このようにして求めた 7 種の cyclic nucleotide 類の  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  及び  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  カッティング定数をまとめて表 1 に掲げる。このうち、I のカッティング定数は Blackburn ら<sup>2)</sup> により 220 MHz

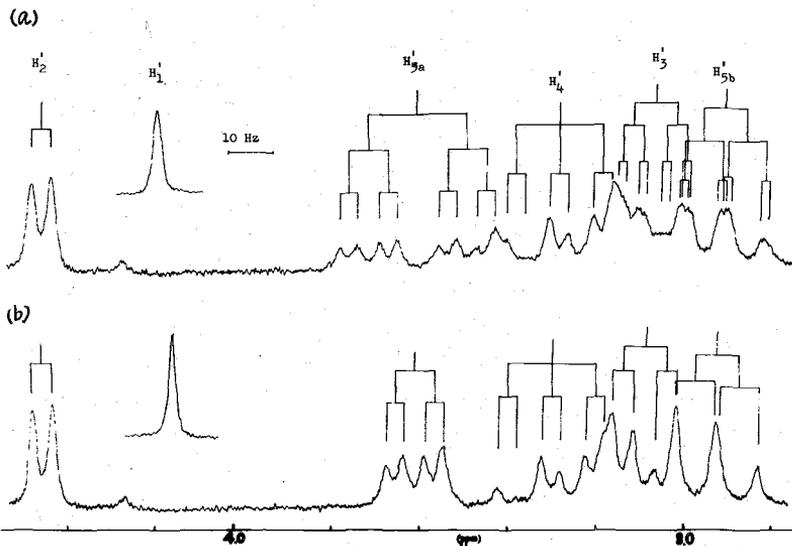


図 1 (a) 8 倍モルの  $\text{Eu}^{3+}$  存在下の I の  $^1\text{H}$  nmr スペクトル  
(b) 同上、 $^{31}\text{P}$  照射したもの

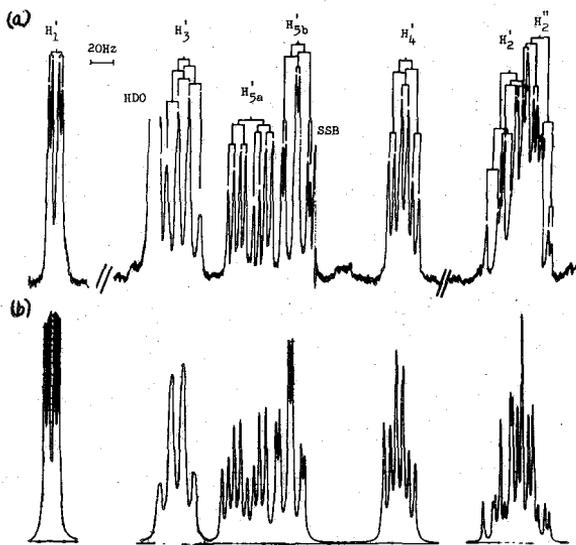


図 2 (a) VI の 220 MHz  $^1\text{H}$  nmr スペクトル  
(b) VI の計算スペクトル

表1 cyclic nucleotide 類 I~VII の  $^1\text{H}$  nmr パラメーター

nuclei (ij)	cAMP I	cUMP II	cCMP III	cGMP IV	cIMP V	cTMP VI	ara-cCMP VII
1'2'	0.4	0.1	0.1	0.3	0.1	2.4[2.7]	---
1'2''	---	---	---	---	---	8.9[8.6]	3.2
2'2''	---	---	---	---	---	-13.0[-12.7]	---
2'3'	4.7	5.0	4.5	4.7	5.0	8.0[8.3]	---
2''3'	---	---	---	---	---	9.9[9.4]	0
3'4'	9.9	9.8	10.0	9.1	9.8	9.0[9.0]	0
4'5a	4.7	3.5	3.8	3.0	3.4	4.8[4.7]	3.1
4'5b	10.5	9.8	9.5	9.0	9.8	9.7[9.8]	0
5a5b	-9.6	-8.4	-8.5	-8.0	-7.8	-9.8[-9.7]	-13.0
1'P	0.8	0.8	0.7	0.7	0.9	0[0]	0
2''P	0	0	0	0	0	0[0]	22.2
3'P	1.6	1.8	1.8	2.0	2.0	1.5[1.5]	0
5aP	20.6	20.8	21.6	20.2	20.2	20.0[20.0]	31.0
5bP	1.6	1.8	1.5	1.8	2.0	2.0[2.2]	4.1

$^1\text{H}$  nmr スペクトルの解析で求められた値とよく一致しており、リボース環のコンホメーションはラヌニドイオンの存在によっても変化するまいことを示している。また彼らの測定は中性水溶液中で行なわれたが、我々の pH 1.0 における値とよく一致しているということは、リボース環のコンホメーションは pH にも依存しないことを示している。

(2) 水溶液中における cyclic nucleotide 類のコンホメーション

I~V の化合物では リボース環のコンホメーションとしては 3'-endo 型、リン酸エステル環は椅子型とすると表1の  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  及び  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  カップリング定数がよく説明される。I, IV, V はプリン塩基、II, III はピリミジン塩基を持つ化合物であるが、このように、塩基の種類によらずリボース環のコンホメーションが一定であるということは興味あることである。また VI では糖部分は 4'-exo 型、リン酸エステル部分は椅子型のコンホメーションをとっていると考えられる。VI では、 $\text{C}_2$ -水酸基が存在しないことが I~V とのコンホメーションの差違となっており、I~V では  $\text{C}_2$ -OH 結合と  $\text{C}_1$ -N 結合の静電的斥力により、 $\text{O}_2$  が塩基から遠ざかるようになるために 3'-endo 型をとっているものと推測される。また 3'-endo 型の構造の場合  $\text{P}-\text{O}_3-\text{C}_3-\text{C}_2-\text{C}_1-\text{H}_1$  が平面ジグザグになるために I~V では  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  long-range カップリングが観測されにものと思われる。それに対して VI の 4'-exo 型では、平面からずれるために long-range カップリングは観測されなかつたと解釈できる。このように  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  間の long-range カップリングの存在は I~V が 3'-endo 型であることを裏づけるものである。

次にⅦのコンホメーションについて考察する。まず糖部分のコンホメーションとしては、観測されたすべての $^1\text{H}-^1\text{H}$ カップリング定数を満足するものとして、2'-endo型が適当と思われる。次にリン酸エステル環のコンホメーションがあるが、Ⅶ-Ⅶでは、 $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ カップリング定数の二面角依存性を利用してきたが、この化合物では $^{31}\text{P}-\text{O}-\text{C}-\text{H}_{\alpha}$ のカップリング定数として30.5 Hzという異常に大きな値が観測された。この値は通常のトランスカップリング定数(20~22 Hz)<sup>3)</sup>の約1.5倍であり、このような異常な値が見られたということは、少なくともこの化合物では $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ ゴニナルカップリング定数の角度依存則からリン酸エステル環のコンホメーションを推定することは危険であることを示している。

この化合物のリン酸エステル環の構造として図3に示すような4つの可能性が考えられるが、上に述べたような理由から、 $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ゴニナルカップリング定数を使用をきないために、Barryらの手法により擬コンタクトシフトの大きさから推定したところ、この構造をとっているものと結論された。またこの化合物のX線結晶構造解析を行なったところ、結晶状態においてもCの構造であることが明らかになった。

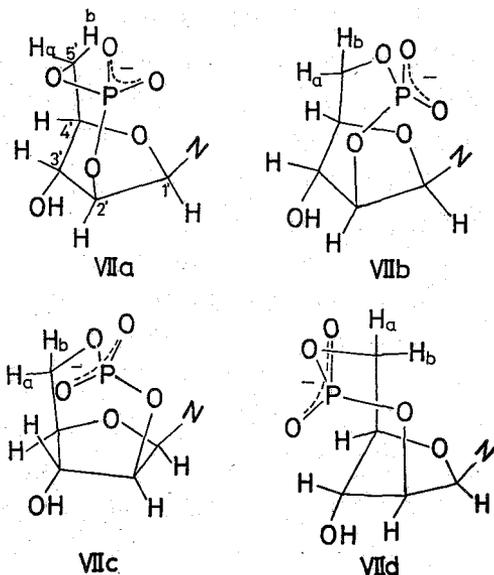


図3. Ⅶの推定される構造

このようにランタニドイオンを単にシフト分離剤として用い、 $^1\text{H}$ nmrスペクトルの完全解析によって得られたカップリング定数から、そのコンホメーションを推定するという方法により *cyclic nucleotide* 類の糖部分及びリン酸エステル環部分の詳細な情報が得られることがわかった。また本研究で見い出された異常に大きな $\text{p}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$ カップリング定数の存在は、 $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ ゴニナルカップリング定数の二面角依存性を過度に信頼することの危険性を示しており、注目すべき点である。

#### [文献]

- 1) C. D. Barry, D. R. Martin, R. J. P. Williams and A. V. Xamer, *J. Mol. Biol.*, **84** 491 (1974).
- 2) B. J. Blackburn, R. D. Lapper and I. C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** 2873 (1973).
- 3) M. Kaimosho, A. Nakamura and M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42** 1713 (1969).

多官能性空素複素環式化合物へのシフト試薬の応用(II)

$\text{Eu}(\text{fod})_3$  と  $\text{Pr}(\text{fod})_3$  による誘起シフトの比較

(横浜国大・工)・名川吉信・廣田義・小野誠

(名城大・薬) 淡田喜樹・竹内烈

2A13

<序>

ランタニドシフト試薬が配位し得る官能基を2以上有する多官能基化合物の誘起シフトを検討することは、一官能基化合物の場合に比べて複雑な要因を持っている<sup>1)</sup>。また、ランタニドシフト試薬の配位は、同種の官能基の場合には、主に、官能基の立体的環境に左右されるとされている<sup>2)</sup>。このことから、多官能基化合物の誘起シフトも、対応する立体的環境の官能基を有する一官能基化合物の誘起シフトから推定することを以下の手順で試みた。

- 1) 多官能基化合物のそれぞれの官能基と同じ立体的環境の同種官能基をもつ一官能基化合物の誘起シフト ( $S_i^{(m)}$ ) を測定する。
- 2) 対応する一官能基化合物の混合物について、分子間競争法によりランタニドシフト試薬の配位の比率 ( $P^{(m)}$ ) を求め、それを多官能基化合物のそれぞれの官能基の配位の比率と仮定する。
- 3) 対応する一官能基化合物の誘起シフトと、配位の比率を用いて加重加算によって、多官能基化合物の誘起シフト ( $S_i$ ) を予測する。

$$S_i = \sum_{(m)} S_i^{(m)} \cdot P^{(m)}$$

ここで、 $i$  はプロトンにつけた番号であり、 $m$  は一官能基化合物の番号である。

我々は、以前にこの方法を、多官能基化合物として二官能基空素複素環式化合物(六員環)を選び、 $\text{Eu}(\text{fod})_3$  をシフト試薬として用いた場合について報告した。今回は、この方法をさらに多くの二官能性空素複素環式化合物に応用した結果、ならびに  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  と並んで多用されている  $\text{Pr}(\text{fod})_3$  の場合について報告する。

<実験>

NMR測定は、密媒としてクロロホルム- $d$ を用い、常温、約0.3 mole/lの濃度で、希加法により行なった。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]が比較的小さい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、モル比を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(1)、2-メチルピリジン(2)、6-クロロキノリン(3)、6-クロロ2-メチルキノリン(4)、6-クロロ8-メチルキノリン(5)、1-アザフェナントレン(6)、1,8-ナフチリジン(7)を用い、二官能基化合物としては、2-メチル-1,5-ナフチリジン(8)、4-メチル-1,5-ナフチリジン(9)、6-メチル-1,7-フェナントロリン(10)を用いた。試薬は、市販のものを精製するか、常法(スクラウフ合成)により合成し、精製した。なお、1,8-ナフチリジンは、2座配位子として挙動すると推定される。

ながめよしのぶ・ひろたみのる・おのまこと・はまだよしき・たけうちいさお

<結果および考察>

(i) 一官能基含窒素複素環式化合物の誘起シフト

異なる立体的環境の窒素原子を有する、一官能基含窒素複素環式化合物の誘起シフト値を Table 1 に示す。

Table 1. The LIS's of Several Monoaza-aromatic Compounds

Compound		CH <sub>3</sub>	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	10-H
Pyridine (1)	Pr	-----	-59.76	-20.11	-16.37	-20.11	-59.76	-----	-----	-----
	Eu	-----	35.37	11.11	11.00	11.11	35.37	-----	-----	-----
2-Methylpyridine (2)	Pr	-36.46	-----	-15.92	-12.64	-10.91	-46.09	-----	-----	-----
	Eu	23.37	-----	8.56	5.34	4.60	13.89	-----	-----	-----
6-Cl-Quinoline (3)	Pr	-----	-94.84	-27.51	-20.64	-14.85	-----	-13.28	-76.40	-----
	Eu	-----	26.64	8.80	10.33	7.34	-----	5.57	33.63	-----
6-Cl-2-Me-Quinoline (4)	Pr	-7.27	-----	-2.16	-1.32	-1.03	-----	-1.73	-9.87	-----
	Eu	5.06	-----	1.75	1.29	0.84	-----	0.57	5.92	-----
6-Cl-8-Me-Quinoline (5)	Pr	-3.10	-4.98	-0.80	-0.66	-0.47	-----	-0.63	-----	-----
	Eu	4.13	4.04	0.44	0.59	0.18	-----	1.29	-----	-----
1-Azaphenanthrene (6)	Pr	-----	-2.95	<-0.5	<-0.5	<-0.5	<-0.5	<-0.5	<-0.5	-4.16
	Eu	-----	2.72	<0.5	0.55	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	3.92
1,8-Naphthyridine (7)	Pr	-----	-21.77	-12.20	-12.90	-12.90	-12.20	-21.77	-----	-----
	Eu	-----	-1.04	3.63	5.17	5.17	3.63	-1.04	-----	-----

\* Pr and Eu refer to the LIS's induced by Pr(fod)<sub>3</sub> and Eu(fod)<sub>3</sub>, respectively.

誘起シフト値を相互に比較すると、窒素の周りの立体的環境により誘起シフト値の大きさが影響されることがわかる。(1) に比べて(2) では、2-位のメチル基が、(3) では、8-位の木素が、(4) では、2-位のメチル基が、(5) では、8-位のメチル基が、(6) では、10-位の木素が、それぞれシフト試薬の配位を妨げていると考えられる。しかしながら、配位能力の大小と、誘起シフト値の大きさとは、必ずしも比例関係にならない。その例が、1,8-ナフチリジンとピリジンであり、Pr(fod)<sub>3</sub> においては、ピリジンと6-クロロキノリンにおいても顕著に見られる。

(ii) 分子間競争法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シフト試薬に対する配位の起こり易さを分子間競争法により、検討を行なった。(Table 2)

Pr(fod)<sub>3</sub> についての配位能力の順序は、(7) > (1) > (3) > (4) > (5) > (6) となった。これは、Eu(fod)<sub>3</sub> についての場合とほぼ同様な結果である。このことから、Pr(fod)<sub>3</sub> においても、Eu(fod)<sub>3</sub> と同様に窒素の周りの立体的環境は、配位能力に大きな影響を及ぼすことが知られた。

Table 2 Results on the Competitive Coordination Experiments  
between two Substrates

Run	Predominantly Complexed Substrate		Less Predominantly Complexed Substrate			
	Compound 1	P <sub>1</sub> (%) Eu Pr		Compound 2	P <sub>2</sub> (%) Eu Pr	
1	1,8-Naphthyridine	92	—	Pyridine	8	—
2	Pyridine	87	86	2-Me-Pyridine	13	14
3	Pyridine	87	93	6-Cl-Quinoline	13	7
4	6-Cl-Quinoline	72	66	6-Cl-2-Me-Quinoline	28	34
5	6-Cl-Quinoline	74	62	6-Cl-8-Me-Quinoline	26	38
6	6-Cl-2-Me-Quinoline	63	53	6-Cl-8-Me-Quinoline	37	47
7	6-Cl-2-Me-Quinoline	62	61	1-Azaphenanthrene	38	39
8	6-Cl-8-Me-Quinoline	46	51	1-Azaphenanthrene	54	49

P<sub>1</sub> and P<sub>2</sub> are the coordinating ratios in percent.

(iii) 含窒素複素環式化合物に配位したシフト試薬の配位位置

多官能基化合物における誘起シフトを予測する場合に、一官能基化合物に無の水素の誘起シフト値は、計算によって求めなければならない。そのために、まず、誘起シフト値と、擬コンタクトシフトの立体因子項から、最小二乗法によりシフト試薬の配位の位置を求めた。

$$\Delta\delta = K \frac{3 \cos^2\theta - 1}{r^3}$$

ここでは、誘起シフトは、擬コンタクトシフトにのみ依存すると仮定した。方法は、一般的に用いられている *agreement factor* (R) を用い、R が最小の値となる点をシフト試薬の配位の位置とした。

$$R = \left( \frac{\sum [(S_{\text{obsd.}})_i - (S_{\text{calcd.}})_i]^2}{\sum (S_{\text{obsd.}})_i^2} \right)^{1/2}$$

このようにして求めたシフト試薬の配位の位置を Table 3 に示す。

Table 3. The La-N Distances (d<sub>La-N</sub>), Distortion Angles ( $\varphi$ ), and Coordination Ability Indices (c) of Some Aza-aromatic Compounds

Compound	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
d <sub>La-N</sub> , Å						
Eu(fod) <sub>3</sub>	3.3	—	—	4.2	5.1	4.2
Pr(fod) <sub>3</sub>	3.9	4.7	4.8	5.7	4.6	4.4
$\varphi^\circ$						
Eu(fod) <sub>3</sub>	0	—	—	4	10	18
Pr(fod) <sub>3</sub>	0	5	16	9	23	19
c						
Eu(fod) <sub>3</sub>	1.00	0.177	0.158	0.084	0.058	0.070
Pr(fod) <sub>3</sub>	1.00	0.163	0.075	0.039	0.035	0.034

メチル基などのシフト試薬の配位を妨げる置換基により、配位したシフト試薬と窒素原子の距離および角度が異なってくるのがわかる。次に、シフト試薬の位置と換ユタクトシフトの立体因子項から、各水素の誘起シフト値を求め、実測値と比較することにより、一官能基化合物に無い水素の誘起シフト値を求めた。

#### (iv) 二官能基化合物の誘起シフト

2-メチル-1,5-ナフチリジン(8)の1位の窒素は、(4)の窒素と立体的環境が同等であり、5位の窒素は、(3)の窒素と立体的環境が同等である。このことより、(8)の誘起シフトを(4)および(3)の誘起シフト値および配位能力比から、加重加算により検討した。また、4-メチル-1,5-ナフチリジン(9)および6-メチル-1,7-フェナントリン(10)についても同様な計算を行なった。ここで(10)の2,3,4位の水素にあたる誘起シフトは、(iii)の方法により計算した。この結果をTable 4に示す。

Table 4. The LIS's of Several Diaza-aromatic Compounds.

	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H	10-H	CH <sub>3</sub>
(8) Eu obsd.	-----	6.41	33.66	-----	25.43	9.44	12.18	-----	-----	5.41
	-----	(0.19)	(1.00)	-----	(0.76)	(0.28)	(0.36)	-----	-----	(0.16)
calcd.	-----	4.50	24.57	-----	19.37	6.50	9.10	-----	-----	-----
	-----	(0.18)	(1.00)	-----	(0.79)	(0.26)	(0.37)	-----	-----	-----
Pr obsd.	-----	-15.78	-76.18	-----	-94.86	-27.39	-25.94	-----	-----	-11.38
	-----	(0.17)	(0.80)	-----	(1.00)	(0.29)	(0.27)	-----	-----	(0.12)
calcd.	-----	-9.50	-50.87	-----	-63.14	-18.62	-16.98	-----	-----	-----
	-----	(0.15)	(0.81)	-----	(1.00)	(0.29)	(0.27)	-----	-----	-----
(9) Eu obsd.	42.02	15.06	-----	-----	11.95	10.28	58.71	-----	-----	15.68
	(0.72)	(0.26)	-----	-----	(0.20)	(0.18)	(1.00)	-----	-----	(0.27)
calcd.	19.84	6.85	-----	-----	5.49	4.23	25.04	-----	-----	-----
	(0.79)	(0.27)	-----	-----	(0.22)	(0.17)	(1.00)	-----	-----	-----
Pr obsd.	-86.22	-26.10	-----	-----	-13.26	-13.53	-70.69	-----	-----	-17.84
	(1.00)	(0.30)	-----	-----	(0.15)	(0.16)	(0.82)	-----	-----	(0.21)
calcd.	-59.04	-17.30	-----	-----	-11.42	-8.54	-47.62	-----	-----	-----
	(1.00)	(0.29)	-----	-----	(0.19)	(0.14)	(0.81)	-----	-----	-----
(10) Eu obsd.	2.09	0.61	0.77	1.26	-----	-----	4.07	0.55	3.39	4.35
	(0.62)	(0.18)	(0.23)	(0.37)	-----	-----	(1.20)	(0.16)	(1.00)	(1.28)
calcd.	1.64	0.42	0.52	0.86	-----	-----	2.13	0.47	2.39	-----
	(0.69)	(0.18)	(0.22)	(0.36)	-----	-----	(0.89)	(0.20)	(1.00)	-----
Pr obsd.	-1.72	-1.17	-0.41	-1.01	-----	-----	-4.15	-0.30	2.31	-2.87
	(0.41)	(0.28)	(0.10)	(0.24)	-----	-----	(1.00)	(0.07)	(0.56)	(0.69)
calcd.	-1.64	-0.43	-0.47	-0.57	-----	-----	-2.78	-0.65	-2.38	-----
	(0.59)	(0.15)	(0.17)	(0.21)	-----	-----	(1.00)	(0.07)	(0.56)	-----

実測値と計算値を比較すると、誘起シフト値そのものは、かなり異なっているが、誘起シフト値の比は、概して良く一致している。このような方法を用いることにより、対応する一官能基化合物の誘起シフト値および配位能力の比から、多官能基化合物の誘起シフト値を予測できることになる。

#### 文献

- 1) A. Ius, G. Vecchio, and G. Carrea, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 1543
- 2) L. Ernst and A. Mannschreck, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 3023

## 〔序〕

Eu(DPM)<sub>3</sub>-Lewis 塩基付加体生成は従来平衡反応の立場から取扱はれてゐる。演者らは、さきに、Eu(DPM)<sub>3</sub>-Lewis 塩基のモル比を 1 に外挿して得られた常磁性シフトパラメータ- $\delta$  値を求め、前回の NMR 討論会で<sup>1)</sup> 1:1 錯体を形成することをモル比法および連続変化法で検討した。今回は、平衡定数  $K_c$  を算出するために、Benesi-Hildebrand 式を変形し<sup>1)</sup> 平衡定数  $K_c$  と錯体形成シフト  $\Delta_c$  を算出し、 $\Delta_c$  をさきの  $\delta$  値と比較するとともに、35°~70°C までの温度範囲において  $K_c$  および  $\Delta_c$  の温度依存性を検討した。また、今回、Eu(DPM)<sub>3</sub>-Lewis 塩基の算モル混合溶液に対し、無限希釈を行い、ここに得られた無限希釈シフトの外挿値についても検討を加えた。

## 〔実験〕

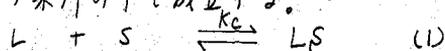
使用したポリジン塩基および脂肪族アルコ- $\text{N}$  は市販特級品に Linde Molecular Sieves 4A で室温で数日放置したものを用了。シフト試薬 Eu(DPM)<sub>3</sub> は同仁薬化学製でデシケター中シリカゲルで貯蔵した。サンプリングは空調室で行った。NMR スペクトルはすべて  $\text{CDCl}_3$  溶液中、内部標準  $\text{Me}_4\text{Si}$  で Hitachi R-22 型スペクトロメーターで 90 MHz, external lock mode で行った。化学シフトの精度は  $\pm 1.0 \text{ Hz}$  である。常磁性シフトパラメータ- $\delta$  値は試薬/Base モル比  $\sim 0.01$  の条件で求めた。

平衡定数  $K_c$  および錯体シフト  $\Delta_c$  を求めるには、Eu(DPM)<sub>3</sub> 0.015 mol に固定し、Base 濃度を 0.2 ~ 1.0 mol まで変化した。温度可変の実験は Hitachi 温度可変装置を使用し、温度範囲 70°~35°C で下降法により行った。温度較正はエチレングリコールにより行い、その精度は  $\pm 1.0 \text{ Hz}$  である。

無限希釈シフト  $\Delta\delta_{\text{inf}}$  を求めるには、Base および Eu(DPM)<sub>3</sub> 濃度をそれぞれ 0.025 mol とし、逐次希釈を行った。約 0.002 mol まで通常の方法で測定し、以下の濃度については積算を試みた。

## 〔結果・考察〕

平衡定数  $K_c$  および錯体シフト  $\Delta_c$  は以下の Benesi-Hildebrand 式の変形により以下の条件の下で成立する。<sup>1)</sup>



$$K_c = \frac{[LS]}{[L][S]} \quad (2) \quad \begin{array}{l} \text{ここで } [L] \text{ は Eu(DPM)}_3 \text{ の濃度} \\ [S] \text{ は Base の濃度} \end{array}$$

$$\delta_{\text{obs}} = f_S \delta_S + f_{LS} \delta_{LS} \quad (3) \quad \text{ここで } f_S + f_{LS} = 1 \text{ とするなら}$$

$$\delta = \delta_{\text{obs}} - \delta_0 = f_{LS} (\delta_{LS} - \delta_S) \quad (4) \quad \delta_{LS} - \delta_S = \Delta_c \text{ とおくと}$$

さきよしお、かわきひでこ、おんぞきゆうこう

$$\delta = \frac{[LS]}{[S_0]} \Delta_c \quad (5)$$

$$k = \frac{[LS]}{([L_0 - [LS])([S_0 - [LS])]} \quad (6) \quad [LS]^2 \neq 0 \text{ とし, (5) を代入すると}$$

$$[S_0] = [L_0] \Delta_c (1/\delta) - \{1/k_c + [L_0]\} \quad (7)$$

この(7)式の[S]<sub>0</sub>と1/δの直線関係の勾配と切片からそれぞれΔ<sub>c</sub>, k<sub>c</sub>が算出される。このことは、各濃度でもそれぞれ成立するはずである。また、この式が成立する濃度条件は、Personら<sup>2)</sup>により論じられ、演者らの実験条件もこの範囲内にあり、よく満足されている。(Fig. 1, 2)

このことは、演者らの取扱った濃度範囲では、Eu(DPM)<sub>3</sub>-Lewis塩基付加体は1:1組成であるといえる。ここで得られたΔ<sub>c</sub>とさきに得られた常微分シフトパラメータ-δ値との関係は以下のように示すことができる。(Fig. 3, 4)

$$\text{ポリジメチル系} \quad \Delta_c = 1.15\delta + 0.92$$

$$\text{脂肪族アルコール系} \quad \Delta_c = 0.91\delta + 5.22$$

即ち、δ値とΔ<sub>c</sub>はほぼ等しいと考えてもよい。さらに、Δ<sub>c</sub>の温度依存性について、Fosterら<sup>3)</sup>によると反磁性錯体では変化しないとしているが、我々の今回の実験において、ポリジメチル系に温度依存性を観測したところ、(Fig. 5, 6)

1/Tとの関係は正の勾配を持つ直線が表される。このことから、この系では、Eu(DPM)<sub>3</sub>-Lewis塩基付加体には温度依存性があることになる。

また、脂肪族アルコール系のΔ<sub>c</sub>についても、ポリジメチル系に比べて変化の割合は小さいが、やはり、1/Tと正の関係を示す。

ポリジメチル系のΔ<sub>c</sub>についてはγ- > β- > Py > α-picolineとなり、脂肪族アルコール系では、n-Pr > i-Bu > S-BuOH になり立体因子の寄与が大きくなる傾向がみられる。また、同時に得られるk<sub>c</sub>についても、温度依存性があり、1/Tとの関係は正の直線性を示す。即ち、1/Tに対するk<sub>c</sub>の温度変化の傾向は、ポリジメチル系ではα- > Py > β- > α-picoline、脂肪族アルコール系では、S-Bu > i-Bu > n-PrOHとなる。

等モル混合溶液の希釈実験から得られた値は、横軸に濃度をとれば Fig. 7, 8 のようになる。この実験では、モル比は変化しないが容積は変化する。このような場合には、空間的あるいは時間的要素を加味して無限希釈シフトδ<sub>inf</sub>を評価せねばならない。このようなとき、無限希釈シフトは系の体積の平方根に比例する可能性がある。<sup>4)</sup> 即ち、δ<sub>inf</sub> ∝ V<sup>1/2</sup> になるのであるが、実験データをV<sup>1/2</sup>でプロットすると Fig. 9, 10 のようになる。

実験値はBaseおよび試薬濃度 0.025 mol 以下の濃度に相当するが、この濃度条件では良い直線関係がある。0.002 mol 以下では観測信号が試薬のtert-Bu基の信号と重なるので明確なシフト値は得られない。即ち、この実験の濃度範囲内では、確率因子も化学シフトの変化に対し、支配的な要因になっていると思われる。そして、この直線関係をV<sup>1/2</sup> → 0 に外挿した値は、さきに

Benesi-Hildebrand 式の変形式<sup>1)</sup>を適用して得た  $\Delta c$  とよく一致する。  
 ここに得られる無限希釈シフト外挿値  $\Delta\delta_{V \rightarrow 0}$  は 1:1 錯体の極限シフト値  $\Delta c$  の定義にもよく合致する。換言すれば、このほか、無限希釈シフトの温度依存性についても検討を加えており、この点についても述べる予定である。

- 1) I. Armitage, G. Dunsmore, L. D. Hall and A. G. Marshall  
 Can. J. Chem., 50, 2119 (1972)
- 2) W. B. Person, J. Am. Chem. Soc., 87, 167 (1965)
- 3) R. Foster and C. A. Pyfe, Trans. Faraday Soc., 61, 1626 (1965)

4) 小村和男, 外説, ランダウ-リフッツ統計物理学第2巻  
 上, 下 岩波 (1966, 1967)

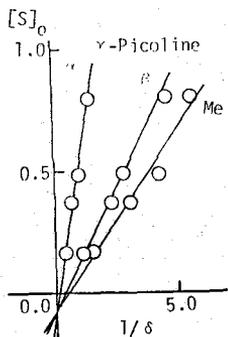


Fig. 1

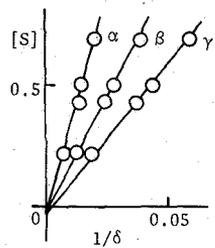


Fig. 2 n-PrOH

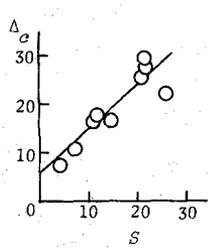


Fig. 3 脂肪族モノアミン

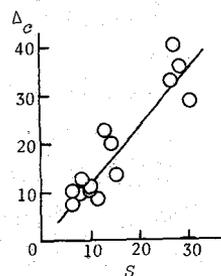


Fig. 4 コリン系

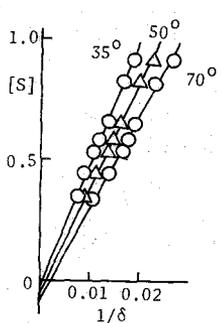


Fig. 5 n-C₂H₅OH α-H

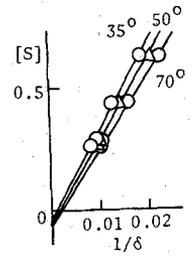


Fig. 6 S-BuOH α-H

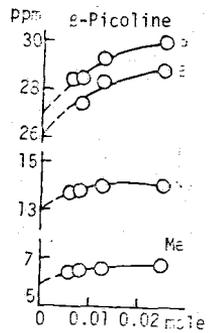


Fig. 7

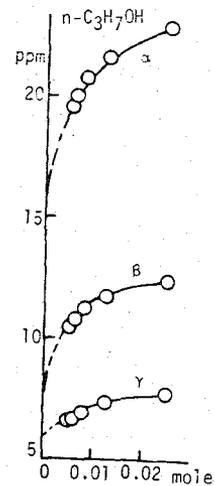


Fig. 8

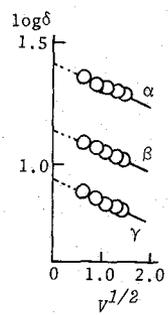


Fig. 9 n-PrOH

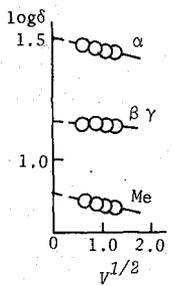


Fig. 10 S-Collin

$\text{Pr}(\text{fod})_3$  のアンチピリンに及ぼす $^{13}\text{C}$ -NMR誘起シフト効果について

2A15

(京大薬・神戸女薬大)

○江崎俊之, 杉浦真喜子

<序>

アンチピリン(図1)は分子内にカルボニル基を有しているため、ランタニドシフト試薬と複合体を形成することができる。演者等は以前アンチピリンの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの帰属を明らかにする目的で、ランタニドシフト試薬の一つである $\text{Pr}(\text{fod})_3$ をアンチピリンに添加しその複合体形成によって誘起される常磁性シフトを測定したが、<sup>1)</sup>今回更にこれらの測定結果について以下に述べる検討を加えた。

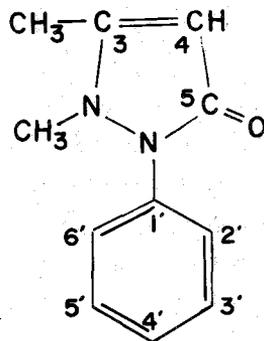


図1 アンチピリン

<実験>

アンチピリン- $\text{Pr}(\text{fod})_3$ 複合体の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定は、NEVA製NV-21 PFT分光器(22.6MHz)を使用し、完全プロトンデカップリング状態で行なった。測定条件は以下の通りである; 試料管 8mm o.d., 測定温度 ca. 35°, 標準TMS内部基準, 磁場ロック  $^2\text{D}(\text{CDCl}_3)$  Internal Lock, 試料濃度 ca. 1.0 (mole/l  $\text{CDCl}_3$ )。なお化学シフト値は周波数カウンターより求めた。

<結果と考察>

図2はアンチピリンに $\text{Pr}(\text{fod})_3$ を0.1 (mole/mole) 単位で添加していった際の誘起シフト量の変化の様子を調べたものである。図よりアンチピリン- $\text{Pr}(\text{fod})_3$ 複合体形成に基づく誘起シフトはアンチピリンの化学シフトを高磁場側へ移動させることが確認できるが、図2を更に注意して観察すると、およそ0.5 (mole/mole)の点を境に $\text{Pr}(\text{fod})_3$ の増加に伴う誘起シフト増加直線が折れ曲がり、直線の勾配が緩慢になるのが見出される。この実験事実を0.5 (mole/mole)までは2:1 (アンチピリン: $\text{Pr}(\text{fod})_3$ )複合体が形成されていくが、0.5 (mole/mole)の点を越えると $\text{Pr}(\text{fod})_3$ が過剰になるため、1:1複合体が形成されるようになり、1.0 (mole/mole)に至り全て1:1複合体になるという事実を反映しているものと推定できよう。

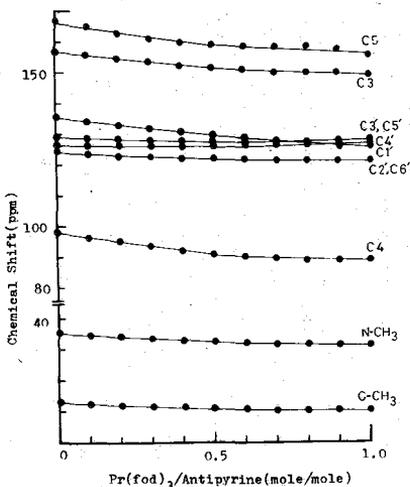


図2  $\text{Pr}(\text{fod})_3$ 添加に伴う誘起シフト変化

さてこのような2:1複合体, 1:1複合体においてはプラセオジウム(Pr)がアンチピリンと結合し、すきらまきこ

リンの5位カルボニル酸素近傍に配位することは明らかであるが、その正確な配位位置については不明である。演者は次に  $Pr(fod)_3$  による誘起シフトが主として擬コンタクトシフト項に基づいているという前提のもとに、これらの 2:1 複合体, 1:1 複合体におけるプラセオジムの配位位置を決定することを企てた。

いま  $Pr(fod)_3$  による誘起シフトが擬コンタクトシフト項により支配されているとすると、その誘起シフト量は McConnell-Robertson の擬コンタクトシフトに関する方程式(1)式に従うと考えられる。

$$\Delta_i = C(1 - 3 \cos^2 \theta_i) / R_i^3 \quad (1)$$

ここで  $\Delta_i$  は炭素原子  $i$  ( $C_i$ ) の誘起シフト量,  $C$  は定数,  $\theta_i$  は  $\angle C_i - Pr - O$  間の角度,  $R_i$  は  $C_i$  と  $Pr$  との距離である。J.W. ApSimon, H. Beierbeck et al. はボルネオールあるいはステロイドヒランタニド試薬が形成する複合体におけるランタニド金属の配位位置を決定するために、全微分形式による方法を提出した。<sup>2)</sup> この方法は(1)式の  $\cos \theta_i$  と  $R_i$  を直交座標系で表わしたのち、(2)式を用いて繰返し計算を行ない、最適と考えられる(1)式の係数項  $C$  とプラセオジムの原子座標 ( $x, y, z$ ) を求める一種の SCF 計算法である。

$$\Delta_i(n+1) = \Delta_i(n) + \left(\frac{\partial \Delta_i}{\partial C}\right)_n (C_{n+1} - C_n) + \left(\frac{\partial \Delta_i}{\partial x}\right)_n (x_{n+1} - x_n) + \left(\frac{\partial \Delta_i}{\partial y}\right)_n (y_{n+1} - y_n) + \left(\frac{\partial \Delta_i}{\partial z}\right)_n (z_{n+1} - z_n) \quad (2)$$

ここで  $\Delta_i(n)$ ,  $C_n$ ,  $x_n$ ,  $y_n$ ,  $z_n$  はそれぞれ  $n$  回目の繰返し計算の際の誘起シフト量  $\Delta_i$ , (1)式の定数項  $C$ , プラセオジムの原子座標の  $x$  成分,  $y$  成分,  $z$  成分を表わし、また  $\Delta_i(n+1)$ ,  $C_{n+1}$ ,  $x_{n+1}$ ,  $y_{n+1}$ ,  $z_{n+1}$  は  $(n+1)$  回目の際の値を表わしている。したがって(2)式によると  $\Delta_i(n)$ ,  $C_n$ ,  $x_n$ ,  $y_n$ ,  $z_n$  を用いて  $\Delta_i(n+1)$ ,  $C_{n+1}$ ,  $x_{n+1}$ ,  $y_{n+1}$ ,  $z_{n+1}$  の値を決定することができる。すなわち  $C_{n+1}$ ,  $x_{n+1}$ ,  $y_{n+1}$ ,  $z_{n+1}$  を変数とみなし、 $\sum (\Delta_i(n+1) - \Delta_i(\text{obs.}))^2$  が最小になる条件を求めると  $C_{n+1}$ ,  $x_{n+1}$ ,  $y_{n+1}$ ,  $z_{n+1}$  を未知数とした連立一次方程式が得られるので、この連立一次方程式を解くことにより変数  $C_{n+1}$ ,  $x_{n+1}$ ,  $y_{n+1}$ ,  $z_{n+1}$  を決定できる。以上の操作を繰返し行ない、一定の収束条件を満たしたとき収束したものと判定をし計算を打ち切る(演者は収束条件として  $\text{Error}(n) - \text{Error}(n+1) \leq 0.001$  を用いた)。このような繰返し計算が収束した際得られる結果は定数項  $C$ , プラセオジムの原子座標 ( $x, y, z$ ) に対して最適値を与えるはずである。

さてこの繰返し計算の際にはデータとしてアンチピリンの原子座標, プラセオジムの配位位置の原子座標の初期値, (1)式の定数項  $C$  の初期値, 誘起シフト量の実測値が必要である。演者はこれらのうちアンチピリンの原子座標としては仮想的な分子モデルを組み決定した値<sup>3a)</sup> を使用し、プラセオジムの原子座標の初期値としてはピラゾロンカルボニルの結合軸延長線上 ( $2.0 \sim 4.0 \text{ \AA}$ ) の点を用いた。また定数項  $C$  は一回目の繰返し計算の際の  $\Delta_i(\text{calc.})$  と  $\Delta_i(\text{obs.})$  との差の二乗の和が最小になるように初期値を設定し、2:1 複合体及び 1:1 複合体の誘起シフト量の実測値は便宜上それぞれ図2の 0.5 (mole/mole) 点, 1.0 (mole/mole) 点の値を使用した。なお以上のデータを用いて(2)式による繰返し計算を行なう際、プラセオジムの原子座標の初期値の選び方により収束する場合と収束しない場合とがあるが、演者の

試みた範囲内では収束する場合には初期値の如何にかかわらず収束値は全て同じような値をとることを確認した。

さて1:1複合体及び2:1複合体について全ての誘起シフトのデータを利用して以上の繰返し計算を行なうと得られる結果はPr-O間距離が各々4.6 Å (計算値と実測値との間の相関係数  $r: 0.90$ ), 4.7~4.8 Å ( $r: 0.90$ ) となる。これらの収束値はX線解析のデータ (ca. 2.5 Å) に較べ極めて大きく非現実的な値であり、更に実測値と計算値との間の相関も良くない。これは誘起シフトが単に擬コンタクトシフト項のみに支配されるとした前提に限界があることを示している。したがって擬コンタクトシフト項以外の効果 (コンタクトシフト項による効果) が特に大きく誘起シフトに寄与すると考えられるC-5のデータを除き、改めて(2)式を用いて再計算を行なうのが適当であろう。表1は2:1複合体と1:1複合体についてC-5誘起シフトデータを除き繰返し計算を行なった際の計算結果の一例を示したものである。収束した結果はC-5データを含めた場合に較べ妥当な値であると考えられる。なおアンチピリンの原子座標としてX線解析データ<sup>3b)</sup>を用いた場合についても検討をしたが、2:1複合体においてC-5データを除いた計算で得られたPr-O間距離は1.6 Å ( $r: 0.96$ ) となり、また1:1複合体については繰返し計算は発散をし収束値が得られなかった。

表2は2:1複合体および1:1複合体の各々について収束したパラメータ値を用いて算出した誘起シフトの計算値と実測値、更に両者の間の偏差の一例をまとめたものである。C-5については計算値と実測値は大きく隔っているが、これはコン

表1 繰返し計算による式(1)の定数項Cとプラセオジムの原子座標(x, y, z)の決定

(i) 2:1 Complex (Antipyrine : Pr(fod)<sub>3</sub>)

Iteration	C	x	y	z	R <sup>a)</sup>	Error <sup>b)</sup>
0	525	4.73	-0.29	0.0	2.50	0.240
1	540	5.04	0.08	0.03	2.72	0.163
2	664	5.46	-0.13	0.10	3.17	0.153
3	627	5.32	0.02	0.06	3.01	0.151
4	651	5.38	-0.08	0.10	3.08	0.150

(ii) 1:1 Complex

Iteration	C	x	y	z	R <sup>a)</sup>	Error <sup>b)</sup>
0	574	4.25	-0.14	0.0	1.99	0.340
1	742	4.96	-0.15	-0.02	2.68	0.229
2	879	5.25	-0.32	-0.09	3.00	0.215
3	884	5.21	-0.36	-0.03	2.98	0.213
4	887	5.22	-0.35	-0.09	2.99	0.213

a) R= Pr-oxygen distance.

b) Error =  $\sqrt{\frac{\sum [\Delta_1(\text{obs.}) - \Delta_1(\text{calc.})]^2}{\sum \Delta_1(\text{obs.})^2}}$

表2 アンチピリン-Pr(fod)<sub>3</sub>複合体の誘起シフト

No.	2:1 Complex			1:1 Complex		
	$\Delta_i$ (calc.)	$\Delta_i$ (obs.)	$\Delta\Delta_i^*$	$\Delta_i$ (calc.)	$\Delta_i$ (obs.)	$\Delta\Delta_i^*$
3	-4.48	-5.6	1.12	-6.40	-8.2	1.80
4	-8.02	-7.5	-0.52	-11.40	-10.1	-1.30
5**	-15.45	-8.0	-7.45	-22.44	-11.6	-10.84
N-CH <sub>3</sub>	-2.55	-3.1	0.55	-3.56	-4.4	0.84
C-CH <sub>3</sub>	-2.37	-2.3	-0.07	-3.41	-2.7	-0.71
1'	-5.63	-6.4	0.77	-7.86	-10.2	2.34
2'	-3.47	-2.8	-0.67	-4.58	-3.6	-0.98
3'	-1.26	-1.7	0.44	-1.23	-2.0	0.77
4'	-0.71	-0.8	0.09	-0.34	0.3	-0.64
5'	-1.32	-1.7	0.38	-1.13	-2.0	0.87
6'	-3.52	-2.8	-0.72	-4.49	-3.6	-0.89
r	0.961			0.936		

\*  $\Delta\Delta_i = \Delta_i(\text{calc.}) - \Delta_i(\text{obs.})$

\*\* Excluded from calculations

タクトシフト項がC-5に対し大きな低磁場シフト効果を及ぼしている結果であると考えることができる。また1:1複合体のPr-O間距離(R)は3.0 Åであり、2:1複合体の3.1 Åに較べ幾分短くなっているのが認められる。

以上の計算結果よりアンチピリン-Pr(fod)<sub>3</sub>複合体は図3に示すような化学構造をもつことが推定できる。なおC-5誘起シフトを除けば、Pr(fod)<sub>3</sub>のアンチピリンに及ぼす誘起シフト効果は擬コンタクトシフト項のみで近似しても良く説明できることは以上の議論で明らかであるが、更に正確に誘起シフトを記述するためには、全くの炭素の誘起シフトデータについてコンタクトシフト項を考慮する必要があり、この点に関しては未だ検討をしていない。

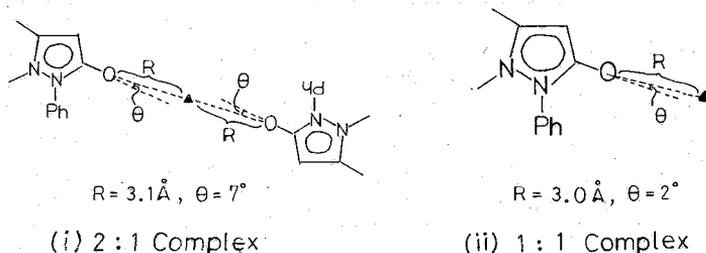


図3 アンチピリン-Pr(fod)<sub>3</sub>複合体におけるプラセオジムの配位位置(▲: プラセオジムの配位位置)

<文献>

- 1) J. Okada, T. Esaki and K. Fujieda, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 投稿中.
- 2) a) J.W. ApSimon and H. Beierbeck, Tetrahedron Letters, 8, 581 (1973); b) J.W. ApSimon, H. Beierbeck and J.K. Saunders, Can. J. Chem., 51, 3874 (1973).
- 3) a) M. Vijayan, Acta Cryst., 24B, 1067 (1968); b) Idem, Curr. Sci., 40, 489 (1971).

1 B 0 1

(九大薬) O 田中 彬嗣 金沢 洋子

液体中の分子運動の研究はさまざまな光学的方法によつてなされているが、観測される分子が周囲の分子と同程度の大きさの場合再配向の相関時間  $\tau_c$  が必ずしも Debye の関係

$$\tau_c = \frac{4\pi a^3 \eta}{3kT}$$

あるいは Debye-Stokes の関係

$$\tau_c = \frac{2a^2}{9D}$$

によらないことが知られている。<sup>1)</sup> *microviscosity factor* などの考え方もあるが、温度依存性を正しく与えるとはいえない。我々もすでに二成分系溶液における核磁気緩和により、これらの関係から大巾にずれる例を観測しており<sup>2)</sup> また通常溶液の赤外線吸収の線型からも、 $\tau_c$  によらず溶媒の効果は粘度  $\eta$  では説明できず溶液の密度に依存することを見出している。<sup>3)</sup> O'Reilly<sup>4)</sup> は純液体について並進拡散運動の活性化エネルギー  $E_D$  と再配向運動(回転運動)のエネルギー  $E_R$  とを独立に観測し、それらの差  $\Delta E = E_D - E_R$  が正の値をもつことを示した。この量は液体中に空間を形成するに要する仕事として意味づけられ、 $E_D$  と  $E_R$  のうち  $E_R$  を説明した。

溶液中の溶媒の運動について同様の解析を行なった場合、二種の共存性質の分子の相互作用を通じて、液体構造に関するさうに多くの情報がえられるのではないかと期待される。本研究ではシス-1,1-ジクロロエチレンのプロトンの  $T_1$  をいくつかの溶媒中で測定し、解析した結果、形状に異方性のある分子の回転において分子がつかかかると効果は顕著に観測されたのでこれを報告する。

## 実 験

試料はシスジクロロエチレン (min 96%), および 1,1-ジクロロエチレン (min 99%) (共に東京化成, 特級) を NMR 的に純粋であることを確認し、モレキュラーシーブ上で乾燥しそのまゝ使用した。

溶媒は、 $\text{CS}_2$  は化学的に精製、 $\text{CCl}_4$  はスペクトル用(和光純薬)をそのまま、 $\text{C}_6\text{H}_6$  (石津, 特級) は、アルミナカラムを通して、NMR、および UV 的に純粋であることを確認し、 $\text{C}_6\text{D}_6$  (CEA, アイソトープ純度 99.8%) はそのまま、いずれもモレキュラーシーブ上で乾燥して使用した。

試料および溶媒は、真空ライン中でアルゲン置換、脱気を繰り返した後、市販の 5 mm 径 NMR 試料管中に約 25 mm の高さまで導入し、30 mm の長さで封じた。

$^1\text{H}$  の  $T_1$  測定は、JEOL, PS-100, および VT-3C 温度可変装置を用い、磁場掃引による速い断熱通過法で行なった。測定範囲は  $-55^\circ\text{C} \sim +65^\circ\text{C}$  で、

たなかなよしつぐ・かなざわようこ

O'Reilly は  $\Delta E$  は液体中に分子一個分の空間を作るのに要する仕事と考え、この値を液体の密度あるいは圧縮率を用いて独立に計算している。それによると  $\text{CCl}_4$  の場合、計算値と実測値はよく一致を示すが、<sup>5)</sup> メタノール、アセトンなどの場合は実測値の半分以下である。

一方、ジクロルエチレンの結果では  $\text{CCl}_4$  中の  $\Delta E$  は 1.0 ~ 1.1 Kcal/mole であり  $\text{CCl}_4$  中の  $\text{CCl}_4$  の場合の 1.7 Kcal/mole より小さい。 $\text{CCl}_4$  についてはすでに液体中での運動に coherency が存在する一方向性、分子に突起があるために隣同士の組合れさって歯車のような運動をするということがいわれている。<sup>5)</sup> それにもかかわらず、ジクロルエチレンに比べればはるかに小さい分子である。

したがって分子回転に要するエネルギー  $E_R$  は、まわりの分子を殆ど押しのけないのであるために小さい。これは反してジクロルエチレンは形が異方的であるため、回転するこ

表2. 活性化エネルギーの比較

溶質	溶媒	$E_D$ (Kcal/mole)	$E_R$ (Kcal/mole)	$\Delta E = E_D - E_R$ (Kcal/mole)
cis-ジクロルエチレン	$\text{CS}_2$	1.9*	1.2	0.7
	$\text{CCl}_4$	3.1*	2.0	1.1
	シクロヘキサン	3.5*	2.1	1.4
1,1-ジクロルエチレン	$\text{CS}_2$	1.9*	1.3	0.6
	$\text{CCl}_4$	3.1*	2.1	1.0
	シクロヘキサン	3.5*	1.9	1.6
$\text{CCl}_4^{**}$ $\text{CH}_3\text{OH}^\dagger$ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^\dagger$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^\dagger$	$\text{CCl}_4$	3.2	1.5	1.7
	$\text{CH}_3\text{OH}$	3.2	2.8	0.4
	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2.0	1.5	0.5
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	3.1	2.1	1.0

\*CRC Handbook of Chemistry and Physics (66) と化学便覧基礎編Ⅱ(75)より計算

\*\*O'Reilly et al. ref 5)

†O'Reilly and Peterson: ref 4)

とまわりの分子を押しのける一空間を作る必要があると考えられる。したがって  $E_R$  は同じ溶媒中であっても  $\text{CCl}_4$  についてより大きい値をとることは当然である。メタノール、アセトンなどにおいて  $\Delta E$  の割合が小さいこと、クロルベンゼンで比較的大きいことはこの考えを支持しているといえよう。

つぎに、ジクロルエチレン間で比較すると  $\text{CS}_2$  中における  $\Delta E$  が小さく  $\text{CCl}_4$  中が次に、シクロヘキサン中の値がもっとも大きい。これは実験誤差を考慮しても有為の差である。この順序は  $E_D$  の順と一致しているが  $E_R$  の大ききの順とは必ずしも一致していない。ここで  $E_R$  あるいは  $\Delta E$  の値を直接比較することは媒体の  $E_D$  が異なるため正確でない。ジクロルエチレンと  $\text{CCl}_4$  の回転について比較したときに記したように、異方的な形状をもつジクロルエチレンの回転には周囲の分子を押しのける効果がある。したがって  $\Delta E$  は本来の空間を作る仕事という意味を失っていると思われるので、ここでは  $E_R$  を用いて  $E_R/E_D$  という量をとってみる。三蒸水、1,1-体のどちらをとっても  $E_R/E_D$  は  $\text{CCl}_4 > \text{CS}_2 > \text{シクロヘキサン}$  である。これは並進に対して相対的な回転のしやすさをあらわす量と考えたよりであろう。すなわち、シクロヘキサン中에서도っとも回転がはるかに容易か—溶媒分子を押しのけやす

度の測定は温度計を直接プローブに挿入して行なった。温度精度は±1.5℃である。各測定値としては、5～6回の平均値を用いた。

### 結果

測定温度範囲では、断熱通過後のシグナルは exponential 回復を示し、 $T_1$  の温度依存は、図1にみられるように  $\log T_1$  vs  $1/T$  により直線性を示しており、緩和がほぼ単一の機構によるものであることを示唆している。溶質濃度および溶媒中の核スピンの分子間双極子相互作用補正を行ない、緩和が分子内双極子相互作用によるものとし、また便宜上、分子回転は等方的とみなし、

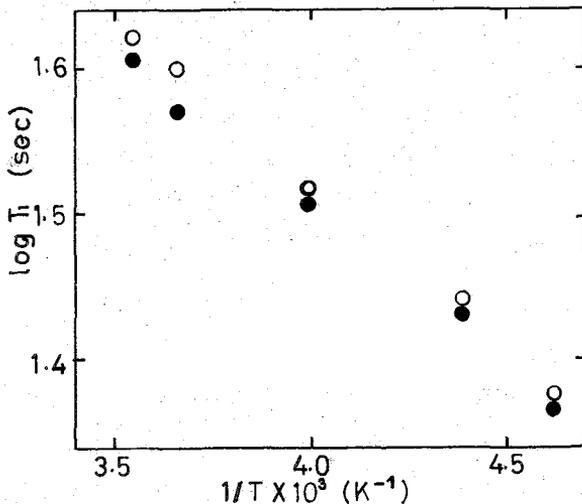
$$\frac{1}{T_1} = \sum_i C_i S(S+1) \gamma_H^2 \gamma_i^2 \frac{\hbar^2}{r_{ii}^6} \tau_c$$

$$\tau_c = \tau_0 \cdot \exp(E_R/RT)$$

$$\tau_0 = (\tau_c)_{T=\infty}$$

上式にしたがって解析した結果を表1に記す。回転活性化エネルギー  $E_R$  は各溶質、溶媒内でも一致を示しており、溶質濃度による差は実験誤差内である。一方  $\tau_0$ 、あるいは  $\tau_0$  から逆算した  $T_{1\infty}$

( $= (T_1)_{T=\infty}$ ) は温度に関する外挿値であること、また分子間相互作用の項を差引いた値であることなどのため、精度は良くない。



1,1-ジクロルエチレンの  $T_1$  ( $CS_2$  溶液)  
● 5.9 w/w% ○ 4.7 w/w%

図1.

表1.

溶質	溶媒	測定点	温度範囲 (°C)	$E_R$ (Kcal/mole)	$\tau_0$ ( $T_{1\infty}$ ) (sec)
cis- ジクロルエチレン	$CS_2$	5	-55~10	$1.2 \pm 0.1$	$2.0 \times 10^{-13}$ (1400) ( $\pm 10\%$ )
	$CCl_4$	5	-21~58	$2.0 \pm 0.1$	$0.9 \times 10^{-13}$ (3000) ( $\pm 20\%$ )
	シクロヘキサン	8	4~65	$2.1 \pm 0.2$	$0.8 \times 10^{-13}$ (4000) ( $\pm 30\%$ )
1,1- ジクロルエチレン	$CS_2$	4	-56~9	$1.3 \pm 0.1$	$2.7 \times 10^{-13}$ (700) ( $\pm 10\%$ )
	$CCl_4$	6	-21~58	$2.1 \pm 0.1$	$1.3 \times 10^{-13}$ (1450) ( $\pm 20\%$ )
	シクロヘキサン	8	8~65	$1.9 \pm 0.2$	$2.0 \times 10^{-13}$ (1000) ( $\pm 30\%$ )

### 考察

表2に拡散係数Dの活性化エネルギー  $E_D$  と、本実験で求めた回転相関時間の活性化エネルギー  $E_R$  とを対比させ、参考のために O'Reilly<sup>4)5)</sup> の求めた純粋液体における値もいくつか示した。

有リことを示している。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, シクロヘキサン  
の密度はそれぞれ 1.59, 1.29, 0.78 であり、さ  
に我々がアセトンの赤外線吸収線型より求めた溶媒の  
密度が高いほど押しつけにくいという結論と一致して  
いる。

二つの異性体に関して  $\tau_0$  あるいは  $T_{00}$  の行なうと  
ころに興味ある結果がえられる。これらの値は誤差の  
大きいものであるが、同じ溶媒における値を比較する  
と  $\tau_0$  は 1,1-体において cis-体のほぼ倍<sup>1.5</sup>になっている  
といえる。これは 1,1-体の溶媒分子との相互作用が大  
きいことを示しているが、図 2 に記した分子の形状を  
比較すると理解しやすい。これらの分子がそれぞれ最  
も体積をとらない軸のまわりを回転したとしても、  
cis-体の方が排除体積が小さいからである。

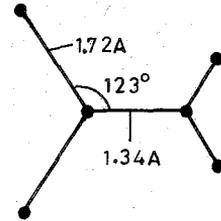
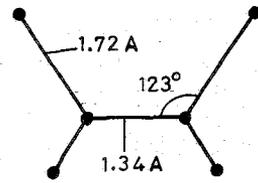


図 2. シクロロエチレン

## 文 献

1) たとえば

- a. Dinesh and M. T. Rogers, *J. Chem. Phys.* 54, 542 (1972)
- b. D. L. Vanderhart, *J. Chem. Phys.* 62, 1858 (1974)
- c. D. E. O'Reilly et al. *J. Chem. Phys.* 60, 1603 (1974)
- 2) Y. Kanazawa and H. Kamei *J. Phys. Soc. Japan* 34, 279 (1973)
- 3) K. Koga, Y. Kanazawa and H. Shimizu  
*J. Molec. Spectry.* 47, 107 (1973)
- 4) D. E. O'Reilly and E. M. Peterson *J. Chem. Phys.* 55, 2155 (1971)
- 5) 1) - c.

# 1B03

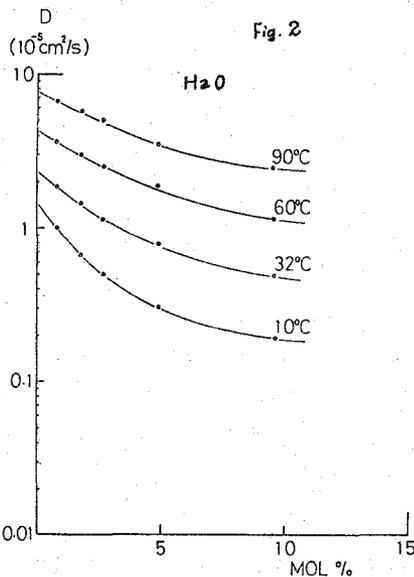
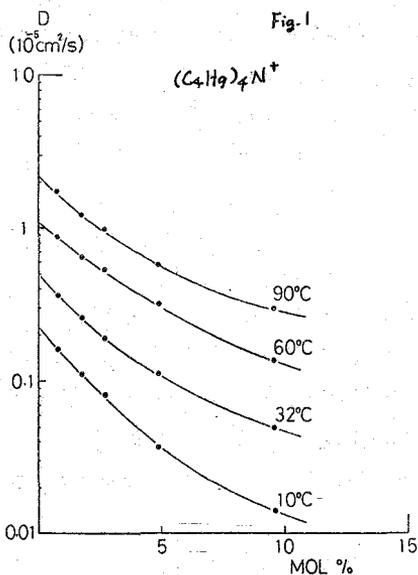
NMRによる溶液の自己拡散測定は、一般に連続的あるいはパルスの磁場勾配を用いる。この状態におけるスピノエコーシグナルの振中の観測することによって行われている。従来のスピノエコー法では、この様な時間領域での信号の振中のみを対象としていたため、ケミカルシフトの異なる多数のストークル線への自己拡散の影響が調べられなかった。筆者らは、高分解能フーリエ変換NMR装置に強いパルス磁場勾配を導入することにより、種々の有機物水溶液の溶質、溶媒の自己拡散係数の同時測定を行ってきた。

装置は、JEOL-PS/PFT-100 (100 MHz  $^1\text{H}$ 観測) をベースとして、これに  $\sim 200 \text{ V} \times / \text{A}$  の定電流パルス発生装置を附加し、全体を PG-100 により制御して用いる。エコー信号は JEOL-EC-100 FTシステムあるいは高速積分器により周波数を変換し、このローフ値を磁場勾配パルスの中核にプロットすることにより拡散係数を得ている。

Fig. 1, Fig. 2 にテトラメチルアンモニウムブロマイド水溶液中における  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の自己拡散係数と塩の濃度に対してプロットしたものを示す。Hertz によって指摘されている様に  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$  は強い水構造形成イオンであり、溶質濃度の増加に伴って自己拡散係数の大きな減少がみられる。このデータから無限希釈における溶質の自己拡散係数は

$$D_{\infty} = 8.1 \times 10^{-2} \exp(-2.94 \times 10^3 / T) \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

で与えられる。



きざじゅん, たやうち まこと

$T_{1\rho}$  法による  $T_2$  測定  
 一適用範囲と測定上の問題点一

1B04

(日本電子) 大内泉城 藤戸輝昭 今成 司

百名一男 荒川光明

[ 序 ]

高分解能 FT-NMR を使用した緩和時間測定のうち、 $T_1$  については最近多くの報告がなされているが、 $T_{1\rho}$  及び  $T_2$  については測定上の問題点や、データの解釈に不明な点が多いため、広く普及するまでに至っていない。今回我々は  $T_{1\rho}$  法 (スピノッキング法) による  $T_2$  測定を試み、測定上の問題点と適用範囲について検討した。一般に 3 種の緩和時間の間には  $T_1 \geq T_{1\rho} \geq T_2$  の関係があるが、多くの液体サンプルでは  $T_{1\rho} \approx T_2$  であり、 $T_{1\rho}$  を測定することによって  $T_2$  を求めることが出来る<sup>1)</sup>。高分解能 NMR における  $T_2$  測定には従来 Spin Echo FT 法 (SEFT) が用いられてきたが、<sup>2)</sup> この方法では H の場合のように Homo Spin Coupling (J) がある場合には、J による変調 (J-modulation) をうけて位相ずれが生じる<sup>3)</sup>。また SEFT 法では磁場の不均一性の影響をうけ、スピノッキングによって分解能を上げる方法がとれない。一方、spin locking 法では磁場の不均一さの影響はのぞけるが、ゲッカルニフトで広がったすべての line を一挙に locking するだけの大きなパワーを必要とするという欠点をもつ。我々はこれを補うため、Quadrature Detection 法を併用した。

[ 実験と結果 ]

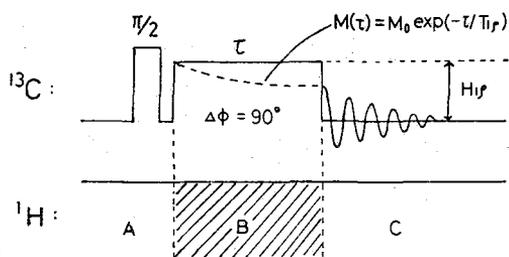


図1. SPIN-LOCKING METHOD  
 (  $^{13}\text{C}$  OBSERVE )

装置は JEOL FX-100 FT-NMR を使用し、Spin-locking は  $90^\circ$  Phase shift 法によった。Spin-locking 後の FID シグナルをフーリエ変換して高分解能スペクトルを求め、その時間変化から各 line の  $T_{1\rho} (\approx T_2)$  を求めた。 $^1\text{H}$  は 5mmφ、 $^{13}\text{C}$  は 10mmφ サンプルを使用し、 $\pi/2$  パルスは H で 12  $\mu\text{s}$  ( ~5G ),  $^{13}\text{C}$  は 18  $\mu\text{s}$  ( ~13G ) の強さで、locking power ( $H_{1\rho}$ ) は  $\pi/2$  パルスと同等かそれ以下である。なお  $^{13}\text{C}$  の  $T_{1\rho}$  測定の際のプロトコル照射は、Spin-

locking 時は CW mode で行い、その他の時間は noise 変調で行った。( 図 1 )  
 表 1 は Mn を dope した 6%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -4%  $\text{H}_2\text{O}$  重水溶液のプロトコル上の緩和時間であり、 $T_2^*$  は線幅より求めた値である。 $T_{1\rho}$  は静磁場の不均一さの影響をうけないから一般に  $T_2^*$  の値よりも長くなる。-OH では  $T_{1\rho}$  の値が  $T_1$  の値にくらべ非常に短くな

おおうちむねき ふじとてるあき いまなりまもる  
 ひゃくなかずお あらかわみつき

	$T_1$	$T_{1\rho}$	$T_2^*$
CH <sub>3</sub>	3 sec	2.2 sec	740 ms
OH	1.2 sec	110 ms	93 ms

表1.

MnをdopedしたCH<sub>3</sub>COOHの<sup>1</sup>H緩和時間

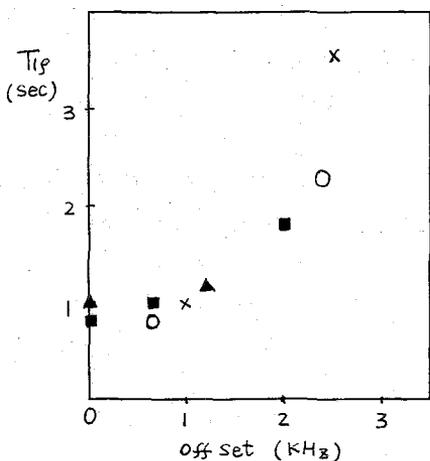
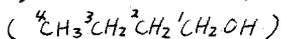


図2.  $T_{1\rho}$  と off set との関係



	4	3	2	1
$T_1$	15.	17.	16.	17.
$T_{1\rho}$	4.6	5.0	5.3	4.3

表3. <sup>13</sup>C-CH<sub>3</sub><sup>3</sup>CH<sub>2</sub><sup>2</sup>CH<sub>2</sub><sup>1</sup>CH<sub>2</sub>-Cl の<sup>13</sup>C- $T_{1\rho}$  と  $T_1$  (sec)

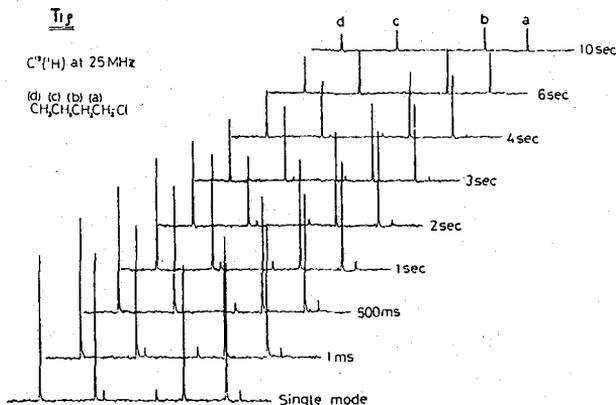


図3. <sup>13</sup>C-CH<sub>3</sub><sup>3</sup>CH<sub>2</sub><sup>2</sup>CH<sub>2</sub><sup>1</sup>CH<sub>2</sub>-Cl の  $T_{1\rho}$  法によるスペクトル.

つているのは -OH が H<sub>2</sub>O のプロトンと交換を行っているためと考えられる。

図2 は CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH の各カーボン(プロトンデカップル)の  $T_{1\rho}$  値と off set 周波数との関係である。off set が大きくなるにつれ、 $T_{1\rho}$  の値が大きくなっていくことが分る。(  $H_{1\rho} \approx 6\text{G}$  )

4	3	2	1	デカップルモード
2.2	3.4	2.6	3.2	$T_{1\rho}$ (CW)
0.70	0.90	0.70	0.84	$T_{1\rho}$ (noise)
5.2	4.8	3.9	3.3	$T_1$

表2.

<sup>1</sup>H-decouple mode による<sup>13</sup>C- $T_{1\rho}$  の違い。  
<sup>13</sup>C-CH<sub>3</sub><sup>3</sup>CH<sub>2</sub><sup>2</sup>CH<sub>2</sub><sup>1</sup>CH<sub>2</sub>OH (単位: sec)

表2 はプロトンデカップルモードのちがいによる<sup>13</sup>Cの  $T_{1\rho}$  値のちがいを示したものである。noise decouple にすると値が非常に小さくなる。1位のカーボンと4位のカーボンとをくらべると、 $T_1$  は4位カーボンが長く、 $T_{1\rho}$  は4位カーボンが短くなっているがこれはメチル基の方がプロトンがたぐいのので  $T_{1\rho}$  が短くなるが、 $T_1$  はメチル基の速い運動のため、長くなっていると考えられる。

図3 は CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl を CW mode で<sup>1</sup>Hデカップルした<sup>13</sup>Cの  $T_{1\rho}$  スペクトルの時間変化である。これから求めた各カーボンの  $T_{1\rho}$  の値と  $T_1$  の値とを表3に示した。その内でも -Cl に隣接したメチレンカーボンは、-Cl の magnetic moment が小さいため、 $T_1$  は長い、 $T_{1\rho}$  は -Cl の4極子モーメントの影響で短くなっている。

## [ 考察 ]

### 1) オフレゾナンスとロッキングパワーの影響

Jones<sup>4)</sup>によれば、off resonanceの大きさを $\theta$ で表わせば、実体サンプルでは、 $\omega_0^2 T_c^2 > 1 \gg \omega^2 T_c^2$  だから

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = K T_c \left[ \frac{3}{2} \sin^2 \theta + \frac{1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta}{1 + \omega_0^2 T_c^2} + \frac{4 - 3 \sin^2 \theta}{1 + 4 \omega_0^2 T_c^2} \right]$$

となり、 $\theta$ が $0^\circ$ に近づくにつれ (off resonance 大となる)、 $T_{1\rho}$ が大きくなり、 $T_1$ に近づく。ここで  $\tan \theta = H_{1\rho} / (H_0 - \omega/r)$  である。このため  $T_{1\rho}$  の測定は出来るだけ just resonance 近くで行う必要がある。またロッキングパワー ( $H_{1\rho}$ ) が大きいほど off resonance 効果は除けるから、 $H_{1\rho}$  は大きいほどよい。従来の手法だとコイルの発熱のため大きなロッキングパワーをかけることが出来なかつたが、Quadrature Detection法<sup>5)</sup>を用いることによつて同じ周波数幅を $1/4$ のパワーでカバー出来るようになった。一方  $\theta = 90^\circ$  (just resonance) した時、

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = K \left[ \frac{3}{2} \frac{T_c}{1 + \omega^2 T_c^2} + \frac{T_c}{1 + \omega_0^2 T_c^2} + \frac{T_c}{1 + \omega_0^2 T_c^2} \right]$$

となつて、 $T_c$ が短い時は  $T_{1\rho} \approx T_2$  で、 $T_{1\rho}$  は $\omega$ に依存しないが、 $T_c$ が長い時は、 $T_{1\rho}$ は $\omega^2$  (従つて  $H_{1\rho}^2$ ) に比例して長くなる。ただし、 $^{13}\text{C}$  のロッキングパワー ( $H_{1\rho}$ ) とプロトン照射パワー ( $H_2$ ) とがハルトマンバーン条件  $\delta_1 H_{1\rho} = \delta_2 H_2$  を満すと cross relaxation をおこして、スピノロッキングされた $^{13}\text{C}$ スピノンの decay が速くなりスピノックによる変調をうけるから注意を要する。<sup>7)</sup>

### 2) Proton decouple mode の影響

$^{13}\text{C}$  の  $T_{1\rho}$  測定の際、 $^{13}\text{C}$  のスピノロッキング時にプロトンをノイズデカップルすると、 $^1\text{H}$  とのカプリングによつて  $^{13}\text{C}$  が感じる  $z$  方向の磁場がランダムな変調をうけて、 $H_0$  の不均一さが増大し  $T_{1\rho}$  が短くなる。<sup>6)</sup> これは SEFT や Carr-Purcell の場合も同じである。このためスピノロッキング時 (図1のB部) のみ CW 照射をし、A.C 部は noise decouple にするカプリング時 (C部) のみ noise decouple する方法をとる。前者の方法は NDE によるシグナルの enhancement 効果を残すためである。

### 3) $T_{1\rho}$ 測定から得られる情報

$T_1$  は分子の速い運動 ( $T_c \sim 10^{-7} \text{sec}$ ) に関する情報を与えるが、 $T_{1\rho}$  及び  $T_2$  は非常に遅い運動 ( $T_c \leq 10^{-4} \text{sec}$ ) についての情報を与える。前述表1のように  $T_{1\rho}$  法では静磁場の不均一度の影響をうけにくく、Carr-Purcell 法 (C.P.) のように field gradient をつけて、サンプル (特に液体サンプル) の diffusion constant  $D$  を測定することはむづかしい。一方 plastic crystal のような  $D$  の小さいものでは  $T_{1\rho}$  法の方が有利であるから、 $T_{1\rho}$  法と C.P. 法とは相補関係にあるといえる。

現在まで知られている低分解能での  $T_{1\rho}$  測定から得られる情報には次のようなものがある。<sup>8)</sup>

- ① 速い chemical exchange;  $T_{1\rho}$  の  $\omega^2$  依存性から 2 つのサイトのケミカルシフトの差  $\delta\omega$  及び  $\omega$  chemical exchange の速さ  $\tau$  が求まる。
- ② AIS 相互作用; I と相互作用している系が  $S > \frac{1}{2}$  で Quadrupole moment を持ち、 $T_{1s}$  が短い場合、 $T_{1\rho}$  の  $\omega^2$  依存性を見ることにより、相互作用の大きさ  $A$  と  $\tau$  ( $\approx T_{1s}$ ) が求まる。
- ③ 固体の slow motion;  $T_{1\rho}$  の  $\omega^2$  依存性をプロットすることにより、双極子場  $H_0$  及び、分子運動の相関時間  $\tau_D$  が求められる。この  $\tau_D$  の値から plastic crystal では diffusion constant  $D$  が求まる。

(今回の)

以上のような応用例があるが、 $T_{1\rho}$  法は高分解能法であり、分子内の各部分でのゆつくりした運動のちがいが分るから、従来の spin echo 法では得られない新しい知見が得られるであろう。実際の系での応用例も合わせて報告する予定である。

### [ 文献 ]

- (1) R. Freeman, H.D.W. Hill; J. Chem. Phys. 55 1985 (1971)
- (2) 細野, 松下, 今成, 竹内; 第11回 NMR 討論会 2802 大阪 (1972)
- (3) R. Freeman, H.D.W. Hill; J. Chem. Phys. 54 301 (1971)
- (4) G.P. Jones; Phys. Rev. 148 332 (1966)
- (5) E.O. Stejskal, J. Schaefer; J. Mag. Res. 14 160 (1974)
- (6) R. Freeman, H.D.W. Hill; J. Chem. Phys. 54 3367 (1971)
- (7) R. Freeman, H.D.W. Hill; J. Chem. Phys. 58 3107 (1973)
- (8) N. Boden "pulsed NMR Methods"; Determination of organic structure by physical methods vol 4. (academic press)

1 B 0 5

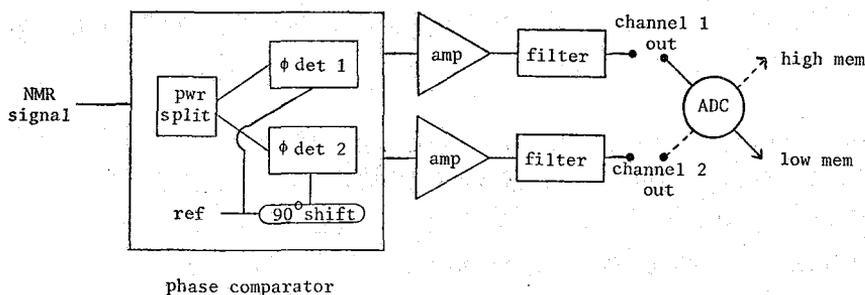
Nicolet Technology Corp.

LeRoy F. Johnson

Mountain View, Calif. U.S.A.

## INTRODUCTION

In Quadrature Phase Detection (QPD), the NMR signal passes through two channels as opposed to the one channel used in Single Phase Detection (SPD).<sup>1,2</sup> The two QPD channels are in parallel and differ in that their respective phase detectors have outputs which are in quadrature ( $90^\circ$  out of phase). The two channels are otherwise equivalent. During acquisition, a single ADC samples the two channels at each dwell time, storing points from channel 1 in one block of memory ("low mem") and points from channel 2 in a contiguous block of equal size ("high mem").

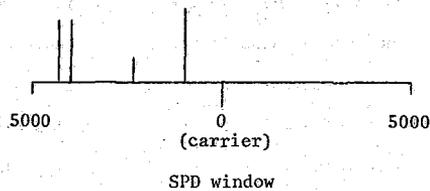


When data acquisition begins, dual sample-and-hold circuits maintain the output voltages of Channels 1 and 2 while the ADC makes two conversions. The ADC first converts Channel 1; the point becomes the first point of low mem. The ADC then converts Channel 2; the point becomes the first point of high mem. One dwell time later the sample-and-hold circuit again maintains the 1 and 2 outputs while the ADC makes two conversions. This process continues until the measure sweep ends. The result is simultaneous accumulation of two free induction decays (FIDs) which represent the absorption and dispersion components of the magnetization.

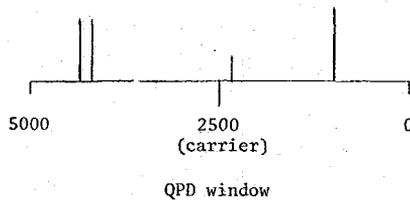
## ADVANTAGES

QPD provides, in a single acquisition, the information necessary to distinguish "positive" and "negative" frequencies. That is, a signal which is at (rf carrier +  $\delta$ ) Hz is now different from a signal which is at (rf carrier -  $\delta$ ) Hz, because the FIDs which are in quadrature in these two cases are  $180^\circ$  out of phase with each other. A complex Fast Fourier Transformation, using low mem and high mem FIDs simultaneously, produces a spectrum in which signals which are above and below the rf carrier are properly displayed.

In SPD, the operator must position the rf carrier at one end of the spectrum so that only noise is "folded" or "aliased" into the spectrum from the other side of carrier:



The effective band width is twice as large as the region of interest. This is equivalent to a  $\sqrt{2}$  decrease in signal-to-noise. In QPD, the operator may position the rf carrier in the middle of the region of interest and narrow the low pass filters to attenuate the high frequency noise:

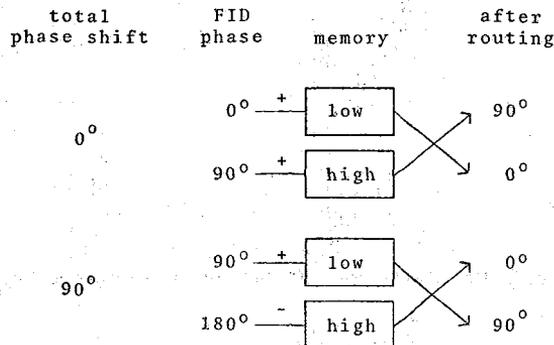


In addition to increasing the signal-to-noise, positioning the rf carrier in the middle of the spectrum lessens the transmitter power requirements (by a factor of four) and also allows data acquisition at a slower rate. In the above example, the SPD rf pulse ideally must equally affect signals across 5000 Hz and the dwell time is  $\frac{1}{2}$  (5000) = 100  $\mu$ sec. The QPD rf pulse need only cover 2500 Hz and the dwell time is  $\frac{1}{2}$  (2500) = 200  $\mu$ sec.

THE FOUR PULSE CYCLE

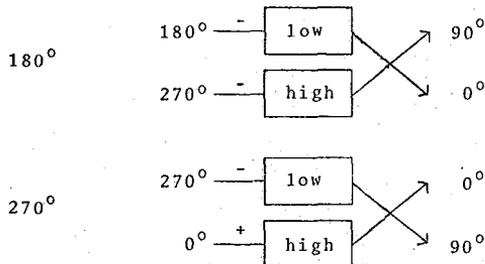
Problems may arise in QPD if the two channels are not exactly  $90^\circ$  out of phase and are not otherwise exactly matched. This results in reflections (ghosts), whereby strong peaks on one side of rf carrier also show up as weak peaks equal distances on the other side of carrier. A baseline perturbation may also be noticed at the rf carrier position. We use a four pulse cycle to equalize the two channels. This cycle also eliminates DC offset, reduces coherent noise which is insensitive to rf pulse phase, and reduces phase and intensity anomalies which arise from pulse repetition times which are short compared to  $T_2$  times in a given sample.

The cycle is in two parts. The first part involves use of a  $90^\circ$  rf phase shift and was first described by Stejskal and Schaefer.<sup>4</sup>



By data swapping between low mem and high mem sections, after the first pulse in the cycle, and by using a  $90^\circ$  rf phase shift during the second pulse in the cycle, quadrature FIDs are accumulated in low mem and high mem sections which are each derived from data collected through both halves of the Quadrature Phase Detector and both sets of amplifiers and low pass filters. Subtraction of a "negative" FID during one-half of the collection time for one of the FIDs partially corrects for systematic noise in the final spectrum.

The second part of the four pulse cycle involves use of an additional  $180^\circ$  rf phase shift, again with data swapping following each pulse.



Here again, data swapping between low mem and high mem sections with data subtraction to complement "negative" FIDs results in appropriate accumulation of quadrature FIDs. At the end of the four pulse cycle each FID has been collected through both channels, once with addition and once with subtraction. Systematic noise and DC offsets in both FIDs is therefore eliminated.

#### RESULTS

Comparisons of spectra taken with QPD versus those taken with SPD do indeed show an increase in signal-to-noise equal to the theoretical value of  $\sqrt{2}$ . To achieve a desired signal-to-noise level, operation in the QPD mode takes one-half of the time required in the SPD mode.

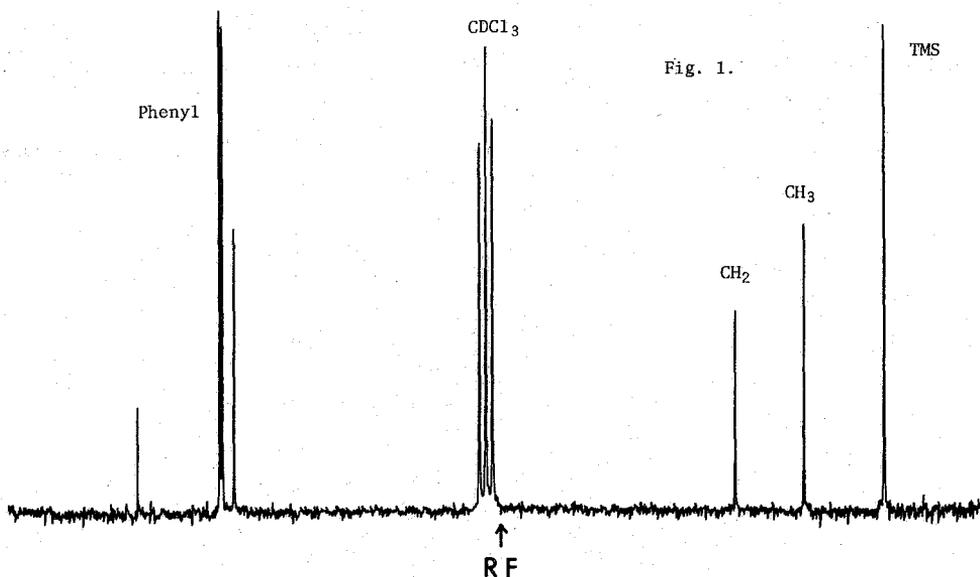
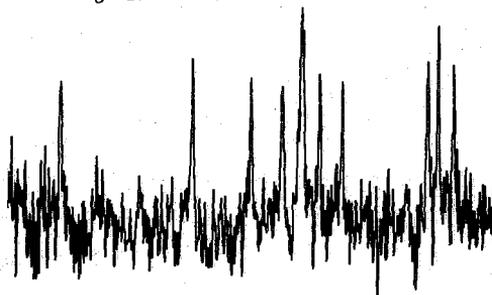


Figure 1. shows a proton noise decoupled  $^{13}\text{C}$  spectrum of one per cent ethylbenzene in  $\text{CDCl}_3$  in a 12 mm tube run with an XL-100/TT-100 system in the QPD mode. Position of the rf carrier was at the center of the spectrum, as indicated. In this run, 52896 acquisitions were collected in 12 hours. The pulse width used was 20 microseconds, corresponding to a  $30^\circ$  tilt. Eight acquisitions were accumulated in each stage of the four pulse cycle thereby reducing the time spent in data swapping to a negligible portion of the total experiment time. No ghost responses are observed, and no baseline perturbation occurs at the rf carrier position.

Preliminary work with microcell inserts for  $^{13}\text{C}$  studies has also showed the benefit of QPD operation. Figure 2 shows the  $^{13}\text{C}$  spectrum from 2.5 mg of sucrose in a 15 microliter cell (solvent is  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Fig. 2.



This 1000 Hz plot shows signals from the 11 carbons which bear protons; the twelfth carbon is outside the spectral region and weaker due to a smaller NOE and longer  $T_1$  relaxation time. In this run, 60 microsecond pulses were applied every 1.024 seconds. Only 11 minutes of data accumulation (640 acquisitions) were required to achieve a level of signal-to-noise which was adequate to define peak positions. Again, the rf carrier is at the center of the spectrum, in this case falling directly on the third peak.

Other work with  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ , and  $^1\text{H}$  (with contact shifts) has similarly benefitted from QPD operation.

1. J.D. Ellett, M.G. Gibby, U. Haerberlin, L.M. Huber, M. Mehring, A. Pines, and J.S. Waugh, *Advan. Magn. Resonance*, 5, 117 (1971)
2. A.G. Redfield and R.K. Gupta, *Advan. Magn. Resonance*, 5, 82 (1971)
3. R. Freeman and H.D.W. Hill, *J. Magn. Resonance*, 4, 366 (1971)
4. E.O. Stejskal and J. Schaefer, *J. Magn. Resonance*, 14, 160 (1974)

長い相関時間を有する高粘性液体の  
Spin-Echo Train

1B06

出光興産中研

佐藤和夫 千田範夫

<序>

1966年に Ostroff, Waugh<sup>1)</sup> および Mansfield, Ware<sup>2)</sup> は dipolar broadening の大きい固体スピン系の横磁化の減衰が, modified Carr-purcell法を適用する2パルスによって顕著に長くたまたむを見出した。これは一種のスピンロックパルスおよび pulse sequence の dipolar averaging effect によるものであり、その条件として紹介した2点をあげておく。

- a), 最初の pulse は  $90^\circ$  pulse であり、最初の pulse とその後の pulses との位相は  $90^\circ$  異ならなければならぬ。
- b), pulse のくりかえし(時間)は、スピン系の  $T_2$  にくらべて小さい。すなわち  $\tau < T_2$ 。

motional averaging のある程度進んだ液体系で、固体から液体への pulse sequence による averaging のどの程度存在するかという点は粘性の高い液体系の研究に興味ある問題と思われる。本研究では粘性の高い液体として glycerine (GL), cis-polybutadiene (PB) を主な対象とした。分子 decay 曲線の分離に関する検討を簡単に述べる。

<実験>

用いた NMR 装置は Bruker P-20 pulse spectrometer ( $^1\text{H}$ -20 MHz) で、2種類の pulse を独立に可変できるように改良したものである。測定温度は  $37.5^\circ\text{C}$ 。

実験に用いた pulse 列は、

(A)  $90_x^\circ - \tau - 180_y^\circ - 2\tau - 180_y^\circ - \dots$  および

(B)  $90_x^\circ - \tau - 90_y^\circ - 2\tau - 90_y^\circ - \dots$

であり、この場合 spin-echo train を pulse 間隔  $\tau$  の回数  $n$  を測定した。  $90^\circ$  pulse は約  $5 \mu\text{sec}$ , recovery time および  $H_1$  はそれぞれ約  $4 \mu\text{sec}$ , 15 gauss である。測定は位相複波による。分子  $T_1$  の測定は通常の  $180^\circ - \tau - 90^\circ$  pulse 法で行った。

<結果, 考察>

図1~4に GL および PB の spin-echo train を示す。また図1.2から GL の decay は指数関数的であり、単一の decay constant (=  $44 \mu\text{sec}$ ) で表わされたことがわかる。図5はこのようにプロットしたもので、図に示すように少くとも2つ以上の成分に分離するところがある。decay 曲線の分離については後述する。PB で観測された特異な decay 挙動は他の高分子溶液系でも見出されており<sup>3)</sup>、高分子系に特有な現象といえる。GL の  $T_1$  および  $T_2$  はそれぞれ  $60 \mu\text{sec}$ ,  $44 \mu\text{sec}$  であり、motional

さとうかお, せんたのりお

averaging が十分に進んでいる系ではない。分子常温での相関時間  $\tau_c$  は  $\sim 10^{-8}$  sec,  $\tau_c$  の分布として Gaussian が適当であることが示されている<sup>4)</sup>。このような系では decay が単一の constant で表わされることから PB で観測された特徴的な decay を単純な  $\tau_c$  の分布のせいにするには問題がある。

高分子系での構成単位であるセグメントの局所的で比較的速い運動 ( $T_1$  に対する寄与が大きい, PB の  $T_1$  は約 250 msec) の他に, long range の cooperative motion が存在し, 運動の  $\tau_c$  が solid like であろうという理論的な予言がなされている<sup>5)</sup>。さらに Schaefer<sup>6)</sup> は, 長い  $\tau_c$  領域に尾をひいた  $\chi^2$ -分布を仮定すると高分子溶液で得られた C-13 核の  $T_1$  線中, および NOE の結果が合理的に説明できることを示している。しかしこれと PB の decay 挙動が短時間側と長時間側で異なることは solid like な運動が共存すると考えれば納得のいくところである。Solid like motion の存在は以下に示す spin-echo train の依存性から確認できる。

図3, 4 は PB の A および B-pulse 列に対する echo train の依存性を示している。しかしこの場合でも小さく存在した加って decay は顕著に長くなる。GL ではこのような依存性は観測されなかった。図6に示しているのは H<sub>2</sub>O (Cu SO<sub>4</sub>-dope) の decay の変化であるが GL の場合と同様に依存性はみられず, つまり GL は motional averaging が十分進んでいる高分子溶液であり, その運動も  $\tau_c \sim 10^{-8}$  sec と束縛されてはいるが, 常温では pulse sequence の dipolar averaging を受けるようになり, くり返し運動はほとんど共存しないことを示している。逆に PB は  $T_1 = 250$  msec とセグメントの局所的な運動は比較的速いものであるが, pulse sequence により明確な dipolar averaging を受けるようになり, くり返し solid like motion が存在したことが理解できる。

図7に, PB の long  $T_2^*$ , short  $T_2^*$ , long  $T_2^*$  の fraction  $1/2 + \delta$  の  $\tau_c$  に対する変化を示す。  $\tau_c \leq 200 \mu\text{sec}$  ではいずれの decay constant も  $\tau_c$  と直線関係があり,  $T_2^* \propto -\ln \tau_c$  と表わせる。

$\tau_c$  が比較的大きい領域で依存性がほとんど見られなくなるのは, 定性的には次のように考えられることができると思われる。つまりセグメントの cooperative motion が十分に凍結されたものでない限り, pulse 間隔での時間内で運動が生じスピンの位置変化が起る。そのためにスピンの phase memory がほとんど失われて dipolar averaging の効果がなくなってしまう。  $\tau_c$  が小さくなってその時間内での運動が, スピンの位置変化による memory の消失を打ち越えなく存すると averaging effect が現われ  $T_2^*$  は  $\tau_c$  と共に増大する。これらの点を実験的に確認するためには, 適当な系を用いて温度変化を行って依存性を検討するのが望ましい。

以上の結果を簡単にまとめると, (1) 高分子溶液である PB の spin-echo train は顕著な依存性を示す。このことは  $\tau_c$  の遅い長い solid like motion が共存することを示している。高分子溶液の一つである GL ではこのような依存性は観測されない。(2) A および B の pulse 系では PB の decay は長くなる。(3) PB の echo train で観測された短時間側の速い decay は solid

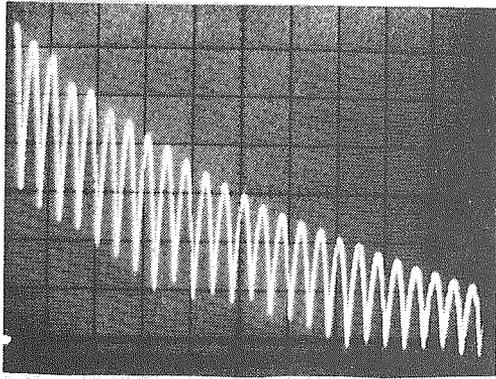


図-1

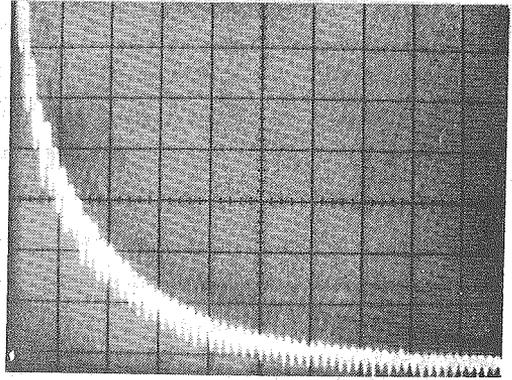


図-2

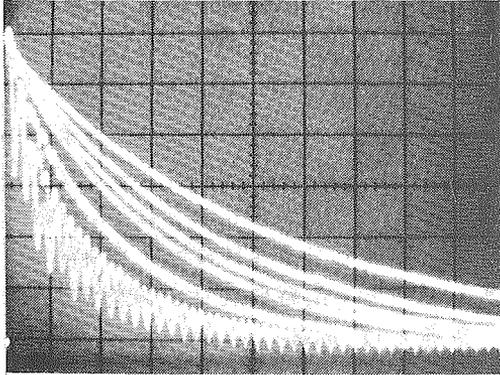


図-3

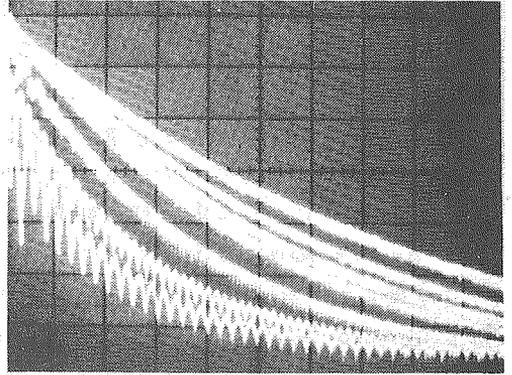


図-4

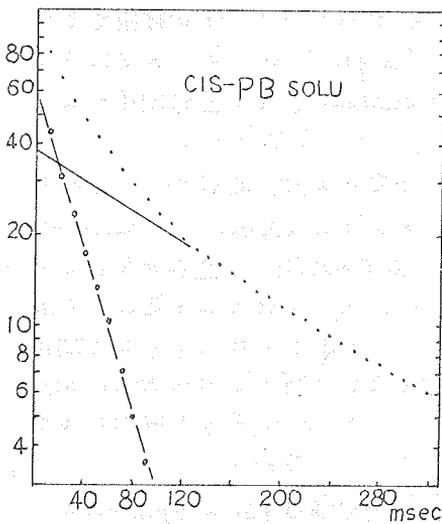


図-5

図-1. GL の spin-echo train,  $\tau = 1 \text{ msec}$   
 $1 \text{ cm} = 5 \text{ msec}$ , (A)

図-2. PB の spin-echo train,  $\tau = 400 \mu\text{sec}$   
 $1 \text{ cm} = 5 \text{ msec}$ , (A)

図-3. PB の spin-echo train, 図の上方の  
 echo の  $\tau = 30, 50, 70, 100, 200,$   
 $400, 600 \mu\text{sec}$ , (A)

図-4. PB の spin-echo train, 図の上方の  
 echo の  $\tau = 30, 50, 70, 100, 200,$   
 $400, 600 \mu\text{sec}$ , (B)

図-5. PB-cellu solu の spin-echo train (A)  
 の 対数プロット.

long  $T_2^* = 169 \text{ ms}$  (179 ms),

short  $T_2^* = 34 \text{ ms}$  (35.6 ms),

long  $T_2^*$  fraction = 40% (36%)

( ) 内の値は 最小二乗法による。

like motion によるものと考えられる。

なお Woessner<sup>1)</sup> は solid-liquid 系で吸着された分子を対象に spin-echo train ので依存性の計算を行い、液体系でも依存性の存在することを理論的に示している。

<Decay 曲線の分離>

二成分系の場合磁化  $M(t)$  はそれぞれ和で表わされるとすれば、

$$M(t) = \alpha e^{mT} + \beta e^{nT} \quad (m, n = \frac{1}{T_2^*}, \alpha + \beta = 1)$$

$t$  を等間隔  $h$  にとった場合、

$$M_i = \alpha e^{mT_i} + \beta e^{nT_i}$$

$$M_{i+1} = \alpha e^{mT_{i+1}} + \beta e^{nT_{i+1}}$$

$$M_{i+2} = \alpha e^{mT_{i+2}} + \beta e^{nT_{i+2}}$$

$$M_{i+2}/M_i, M_{i+1}/M_i$$

を補助変数とすれば、次の直線関係が成立する。

$$M_{i+2}/M_i = A + B M_{i+1}/M_i$$

ここで  $A = -e^{(m+n)h} (< 0)$

$$B = e^{mh} + e^{nh} (> 0) \text{ かつ}$$

$$B^2 + 4A = (e^{mh} - e^{nh})^2 (> 0).$$

二成分ならばこれらの条件を満たす。

一成分の場合には  $M_{i+2}/M_i = \text{const}$

三成分の場合には  $M_{i+2}/M_i \sim M_{i+1}/M_i$  の非線形関係となる。

したがって計算機による結果と併せて、実験的に decay 曲線を二成分に分離することの可否が

判定できる。PB で行った 2, 3 の例ではなお水も二成分の分離の妥当性が認められる。

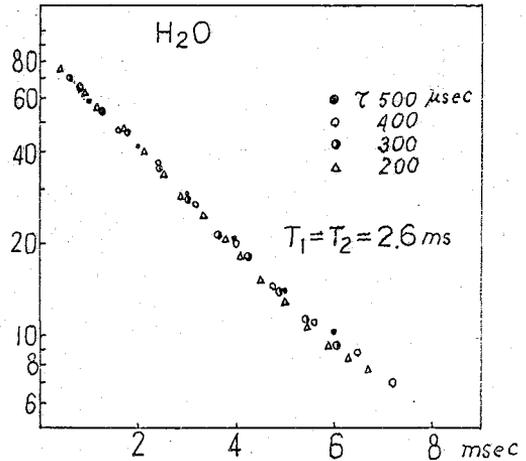


図-6. H<sub>2</sub>O (CuSO<sub>4</sub> dope) の  $T_2$  依存性 (A).

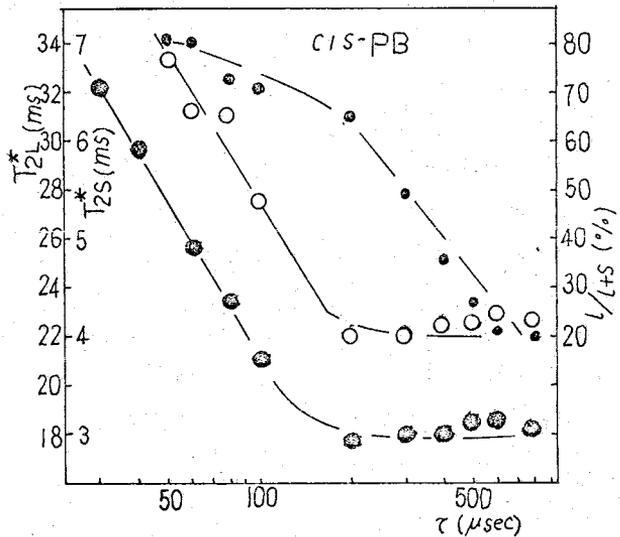


図-7. PB の spin-echo train の  $T_2$  依存性 (A)

○ -  $T_{2S}^*$ , ● -  $T_{2L}^*$ , ● -  $1/(1+S)$

<文献>

- 1). E. D. Ostroff, J. S. Waugh, *Phys. Rev. Letters*, **16**, 1097 (1966)
- 2). P. Mansfield, D. Ware, *Phys. Letters*, **22**, 133 (1966)
- 3). D. W. McCall et al, *J. Chem. Phys.* **30**, 1272, (1959).
- 4). R. B. Fiorito, R. Meister, *J. Chem. Phys.* **56**, 4605 (1972)
- 5). J. P. Cohen-Addad, *J. Chem. Phys.* **60**, 2440 (1974)
- 6). J. Schaefer, *Macromolecules* **6**, 882 (1973)
- 7). D. E. Woessner et al, *J. Chem. Phys.* **51**, 2968 (1969)

1B07

(東北大非水研) 熊野 勝文, O池上 恒男

高分解能NMRの測定感度(S/N)を向上させるための手段は種々試みられ、残された部分はある程度と云えるほど実用化されてきたが、その中で比較的取り残されているのは検出コイルと検出電圧取出し回路、及びこれらに関連するprobe構造であると云えよう。

例えVarian社のHR60型Spectrometerの検出回路にとり、こゝでも、その検出coil自体のQはかなりの高いと見られるにも拘らず、coil insertのBNCコネクタまでの測定値は100程度であり、装置された状態での値は40を下回っている。このQの低下は、次のような原因から生ずると考えられる。

- i) coilからBNCコネクタまでの引出線の抵抗および引出線間の静電容量及びその誘電体損失
- ii) BNCコネクタから同調可変コンデンサ迄の引出線の抵抗及びその対地容量及びその誘電体損失
- iii) 同調可変コンデンサからpreamp.入力端子迄の引出線の対地容量及びその誘電体損失
- iv) Faraday Shieldingによる損失

現在使用されている各社のspectrometerにおいても、やはり検出コイルからその同調コンデンサ迄の引出線の長さばかりあり、従ってその抵抗対地容量がまたかなり大きいことは検出コイルの巻回数からも推定できる。しかし単に引出線の抵抗と対地容量を減少させることは、通常、引出線のinductanceを増加させる結果となり見かけのQは上、でもS/N改善にはあまり効果はない。

本報告は前記諸問題を解決する目的で試作されたspectrometerに關するものである。測定systemと自動平衡型bridgeにしたのは目的とある実験を常に一定した状態で行い得ること、装置の調整、操作を簡単にし得ることなどの理由による。そのblock diagramを図1に、bridge部分のschematic diagramを図2に示す。

試作結果から認められた自動平衡型bridgeの利点としては次の諸点がある。

- i) 常に平衡しているこの切換操作時と過渡状態の時以外高周波amp., 中間周波amp. などに信号が殆んど通らぬためnoiseによる飽和以外、飽和に対する配慮を必要とせず小電力amp. で事足りる。
- ii) 従来かなり面倒だったprobeの平衡操作を必要としない。
- iii) 温度変化に対しても安定で通常のNMR測定条件程度では平衡点の自動調整は認められない。
- iv)  $H_1$ を強化させると平衡点の変化は殆んど認められずbase line stabilizer (磁場変動)の必要がない。従って検出coilは損失の少ない円筒形の密閉型shield caseに収めることが可能になる。

人手の手をふみ、いつのうえつねお

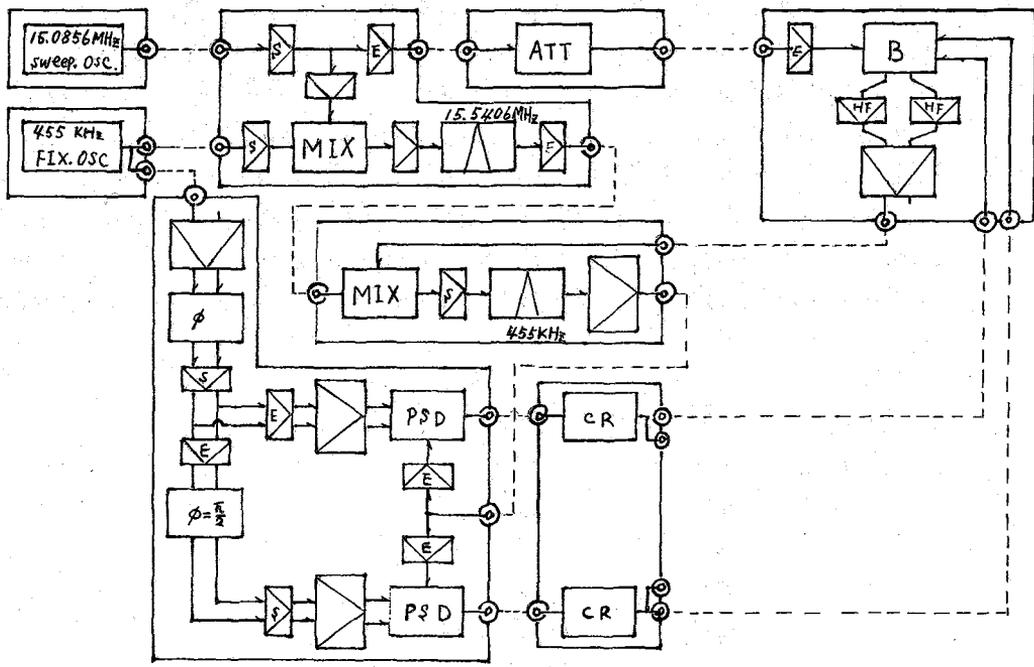


図 1

高感度測定のために図 1 に示すように高  
 入力インピーダンスのフロッピー回路を接続し  
 た。probe とフロッピー回路の接続を図 3 に示す。

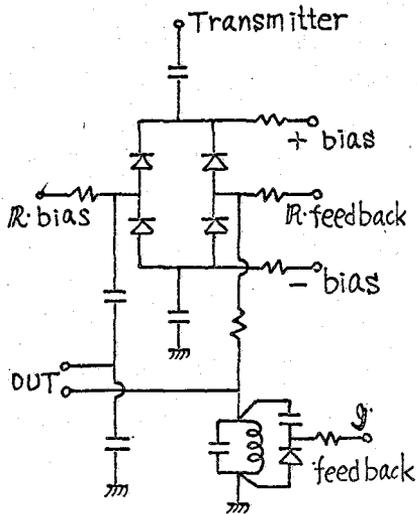


図 2

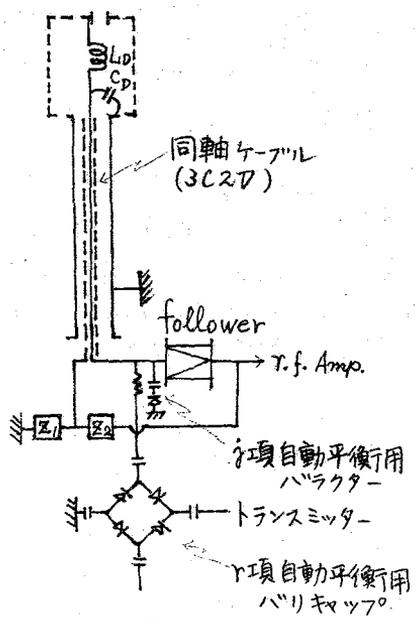


図 3

フロウ-回路の入力インピーダンスは殆んど容量性で、出力に負荷抵抗  $510 \Omega$  を  
 接続した際の  $15 \text{ MHz}$  における入力インピーダンスは  $-3 \text{ dB}$  で約  $10 \text{ k}\Omega$  (約  $1 \text{ p.f.}$ )、程  
 度がある。  $Z_1$ ,  $Z_2$  を適当に選ぶことにより同軸ケーブルの容量  $20 \text{ p.f.}$  を約  $0.7 \text{ p.f.}$   
 程度の実効容量に減少させることが出来た。従って自動平衡用容量を  $1.5 \text{ p.f.} \pm 1 \text{ p.f.}$   
 程度に設定することにより同調容量の大部分を  $\text{CD}$  に負わせることが出来るとして  $\text{LP}$  を  
 大に採り得る結果を得た。  $15.086 \text{ MHz}$  において検出 coil の内径  $8 \text{ mm}$ 、coil 長  
 $4 \text{ mm}$  に採った場合の各線径に対する巻回数、同調容量  $Q$  を Table 1 に示す。表か  
 ら明らかなように線径に対して  $Q$  の高い値を示すが、これは  $L/C$  の低いことと現わ  
 れている。

線径	巻回数	外付同調容量 (pF)	$Q$ calc.
0.10	31	13.2	94.9
0.08	38	7.6	58.6 ~ 83.2
0.07	47	4.3	29.1 ~ 38.8
0.06	54	3.2	29.1 ~ 57.5

\* 線材はホルタル被覆銅線 密巻  
 $Q$  calc. は  $L$  と  $Z_{res}$  からの算出値

表 1

bridge の検出限界は、PSD の出力の特定数  $0.5$  秒に対して  $3 \times 10^{-9}$  程度である。  
 実験から得られる  $S/N$  は、これに対して種々の値を示してなかなか再現性の良い結  
 果を示さない。その理由として  $S/N$  を吸収衡値ではなく吸収の高さで求め  
 ているため、線材の  $\chi$  による分解能が変り、吸収の高さが変ることである。同一  
 のボビニから取った線材でも部分によって  $\chi$  が異なっている。才としては coil の巻方  
 により  $Q$  が著しく異なること、同一の方法で巻いたとしても線材にある程度以上  
 の歪を加えるとこの影響が大きい。

しかし、これらの影響を考慮しても検出回路内の剪効率 (有損失)  $L$  や  $R$  を除去  
 して  $Q$  を上げると、磁場掃調を止めることから改善される  $S/N$  は約  $10 \text{ dB}$  程度  
 あるいはそれ以上と見込まれる。

今後は比較的  $\chi$  の一定な線材を求め、巻る方による影響を確かめるべく、 $\chi = 0$   
 の線材を用いて実験を進めたい。

## 1. 序.

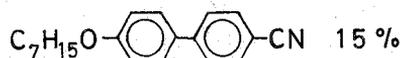
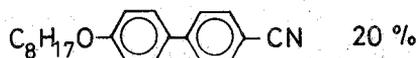
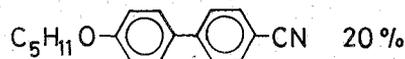
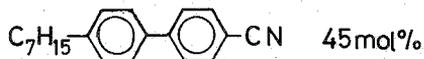
シッフ塩基型もしくはアゾキシ型ネマティック液晶に、光学活性物を混合した2成分系を溶媒にした場合、1,3,5-trichlorobenzene (TCB)の示す tripletのうち、両サイドの signal が broadening を起こすのが認められた。これは、混合系がラ旋(コレステリック)構造を呈したためであった。即ち、両サイドの signal の遷移エネルギーが dipolar coupling に依存し、かつこの coupling の大きさが液晶の director と外部磁場とのなす角度  $\alpha$  の関数であることによる。このことについては、今年の13回NMR討論会で報告した。一方、tripletの center signal にはほとんど broadening が認められなかった。center signal は dipolar coupling には依存しないけれども、anisotropic shift,  $\Delta_{anis}$ , には依存するはずである。 $\Delta_{anis}$  は下式で与えられる。

$$\Delta_{anis} = \frac{1}{3} (3\cos^2\alpha - 1) S_{zz} \Delta\sigma \quad \dots\dots ①$$

ここで、 $\alpha$  は上述した角度、 $S_{zz}$  は C<sub>3</sub> 軸方向の order parameter、 $\Delta\sigma$  は C<sub>3</sub> 軸とそれに直角な方向との anisotropic shielding、即ち  $\Delta\sigma = \sigma_{zz} - \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$  である。 $\Delta_{anis}$  がやはり角度  $\alpha$  の関数である以上、液晶がラ旋構造をとった場合、center signal にも broadening がみられるはずである。にもかかわらず、center signal に broadening が認められなかったのは結局、シッフ塩基型やアゾキシ型液晶中において、TCB の  $S_{zz}$  が小さ過ぎたためと考えられる。液晶によっては、この  $S_{zz}$  が大なる値を示し、その結果 center signal にも broadening が認められるはずである。そこで、こうした液晶を探索して center signal の broadening を観測し、これを利用して  $\Delta\sigma$  の値を求めようとした。

## 2. 実験

最近注目されているビフェニル型のネマティック液晶を溶媒にした場合、TCB の  $S_{zz}$  は比較的大きい値を示した。そこで、下記の4種のビフェニル型液晶の混合物をネマティック液晶として用いることにした。以下これを液晶CB(シア)ビフェニルと呼ぶことにする。



いずれも市販品を、特に精製せずに用いた。液晶CBをラ旋構造にするときには、コレステリック液晶 cholesteryl nonanoate (以下CNと略記)を混合した。C<sub>3v</sub>分子としては、1,3,5-trichlorobenzene (TCB) と、1,3,5-tribromobenzene (TBB)

かめざわ のりまさ

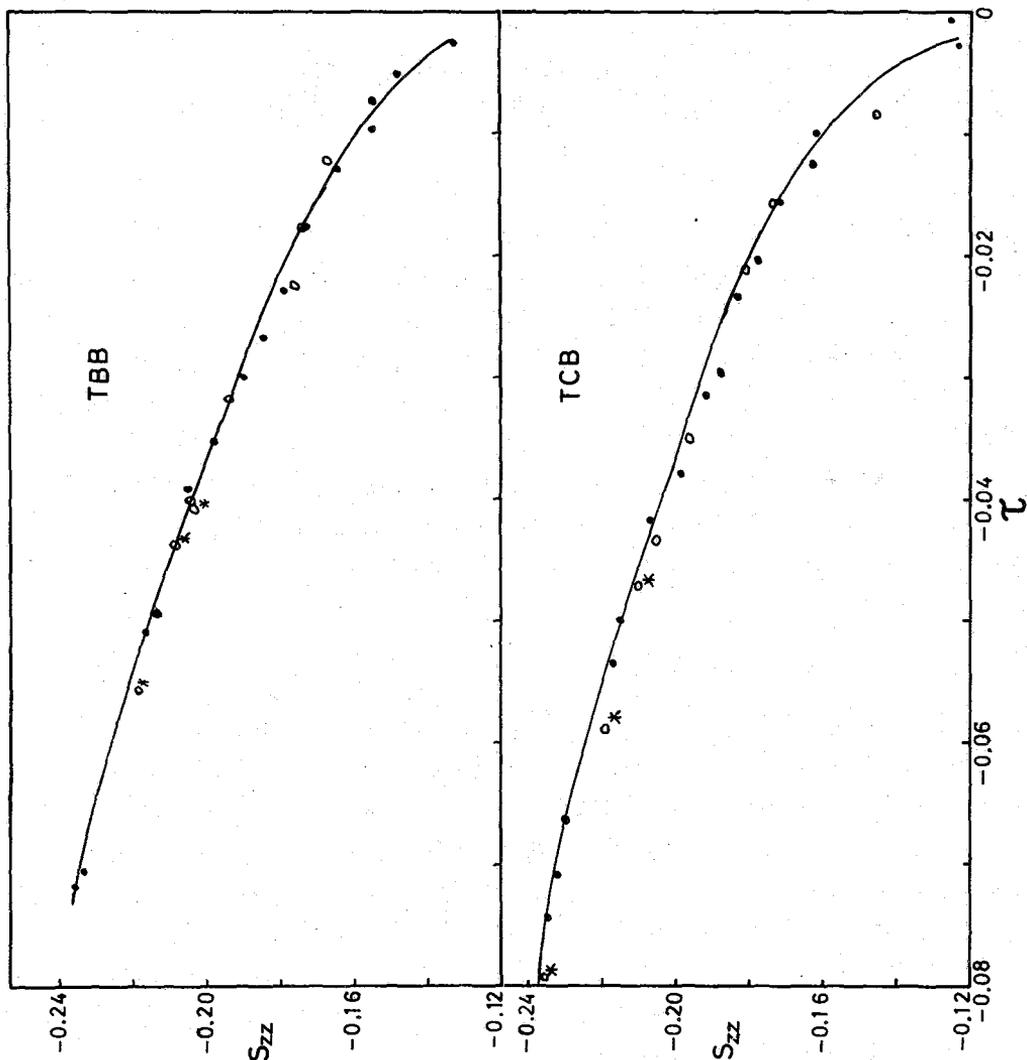


Fig. 1 Order parameter as the function of reduced temperature.

を用いた。測定試料は、次のようにして作成した。液晶CBにTCBのみを加え、TCBの濃度が4もしくは4.5 mol%なるようにしたもの。また、TCBとCNとを加え、TCBの濃度3 mol%、CN 1%なるようにしたもの、もしくはTCB 3%、CN 1.5%なるようにしたものを夫々作成した。TBBについても同様な試料を作成した。スペクトルの測定は日立R-22型(90 MHz)により、三フ化酢酸のメソ核を external lockして行なった。ピーク位置は周波数カウンターから読みとった。温度の測定にはクロメル-アルメル熱電対を用いた。nematic ~ isotropic 相転移温度、 $T_{NI}$  は、液晶CBの isotropic signal が観測されたときの温度とした。

### 3. 結果

まず、ネマチックとラ旋のときとで、 $S_{zz}$  が変化するか否かを検討しておかねばならない。最近、Collinge等は p-azoxyanide と、それにコレステリック液晶を加えたものとして、液晶の order parameter はほとんど変わらないことを確かめてい

る。従って、溶質分子の $S_{zz}$ についても同様であろうと推定される。さて、上述した試料について、種々の温度で $S_{zz}$ を測定し、その結果をFig. 1に示した。横軸は reduced temperature,  $(T_{obs} - T_{NI})/T_{NI}$ , で示した。図中の○はCNを含んだ試料, ●はCNを含まない試料に関する測定値であり, 実線は最小二乗近似して得たものである。なお, \*印を付した測定値は, 混合系がラ旋構造であることを示す。混合系がネマティックであるかラ旋構造かは, tripletのうち両サイドの signal に broadening がみられるか否かによって判別した。予想通り, 液晶がラ旋構造をとっても,  $S_{zz}$  の値はネマティックの場合と差程変わらないことが判った。

CNを含んだ混合系がラ旋構造である場合, TCB, TBB の center signal はいずれもネマティック中の signal に比べて broad であった。しかし, ここで問題なのは測定時の分解能である。温度を変えると分解能が大幅に変化するので, 測定に当ってはどの都度十分に分解能を調整し, 同一条件でCNを含まないネマティック状態の試料についても center signal を合せて測定した。ラ旋構造とネマティック状態とで測定した半値幅 ( $W_H$ ) と reduced temperature ( $\tau$ ) との関係を図2に示した。右側の縦軸はラ旋構造中でのTBBの半値幅のみに適用し, 他の場合は左側の縦軸による。なお, 丸印(○)はTCB, 三角印(△)はTBBの測定値であり, 白ぬき(○, △)は分解能即ちネマティック状態における半値幅, ●と▲はラ旋構造の場合の半値幅を夫々示す。

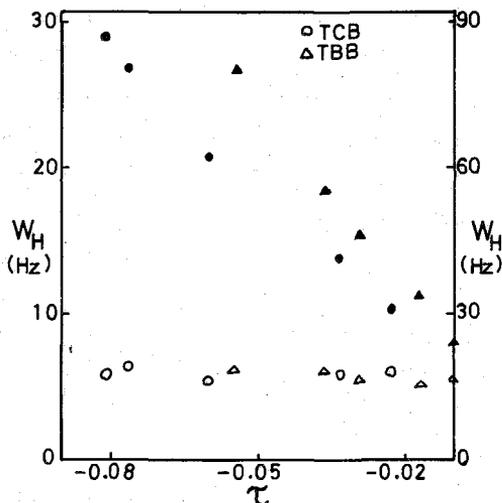


Fig. 2 Temperature dependence of line width.

#### 4. 考察

①式の形からみて, 同一分解能でかつ $S_{zz}\Delta$ の積が等しければ, ラ旋構造の液晶中で $C_{30}$ 分子の示す center signal は分子によらず同一の半値幅を与えるはずである。Fig. 2 に示した通り, 各測定値の分解能が異なるため, TCBとTBBの半値幅をそのまま比較することはできない。しかし, 幸い分解能は5.3~6.3 Hzの範囲内にある。この程度の差であれば, 半値幅がほぼ分解能に比例すると考えてよいであろう。そこで, ラ旋液晶中における半値幅と分解能との比Rと,  $S_{zz}$  との関係を図3に示した。なお,  $S_{zz}$  は半値幅測定時の $\tau$  (reduced temperature) と等しい $\tau$ のときの $S_{zz}$  をFig. 1 から読みとった。このRが等しいとき,  $S_{zz}\Delta$  の積が等しいと近似できることは上述した通りである。R=5付近において, 同一のRを与えるときのTCBとTBBの $S_{zz}$ の比は, ほぼ3:2である。従って, TCBとTBBの anisotropic shielding  $\Delta$  の比は2:3である。これ迄にも, TMS等を内部標準として chemical shift の温度変化からTCBとTBBの $\Delta$ が求められており, 夫々-4.9, -7.4 ppmと与えられている<sup>2)</sup>。本報の結果はこれとよく一致している。従って,  $C_{30}$ 分子の center signal にみられる broadening は anisotropic shift によ

ってもたされると考えてよいであろう。  
*chemical shift*の温度変化には、①式の  
*anisotropic shift*の他に、溶媒効果に基  
 づく *shift*の温度変化等の他の要因によ  
 る *shift*も含まれるため、 $\Delta\alpha$ にはこれら  
 の余分な *shift*による誤差が生ずる<sup>3)</sup>。ラ旋  
 液晶中で観測される *line broadening*  
 を利用する本報の手法には、この真は問  
 題にならない。反面、ラ旋液晶中では $S_{zz}$   
 が測定できないため、ネマティック中で測  
 定した $S_{zz}$ を用いることによる誤差や、  
 半値幅の測定誤差等、他の要因による誤  
 差が入りて来る。従って、*shift*の温度  
 変化や本報の手法等、互に欠点を補う

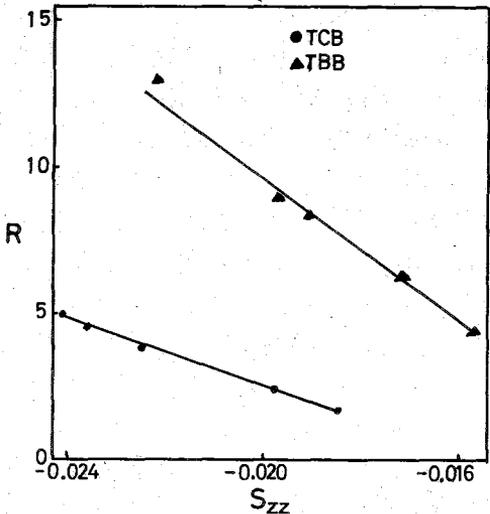


Fig. 3 Width ratio (R) versus order parameter.

種々の測定法を組合せて、 $\Delta\alpha$ を求めねばならないと思う。本報では $\Delta\alpha$ の比は求  
 まったが、 $\Delta\alpha$ の値そのものは未だ求めていない。これを求めるには、次の方法が  
 考えられる。ネマティック中における *center signal*の形状は、ほぼローレンツ曲線で  
 近似できる。また、液晶がラ旋構造をとった場合、角度 $\alpha$ の総べての値に対して溶  
 質分子の *population*は一定と考えられる。従って、*center signal*の形状  $I(\omega)$ は、

$$I(\omega) \propto \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{1}{a^2 + \left\{ \omega - \frac{1}{3}(3\cos^2\alpha - 1)S_{zz}\Delta\alpha \right\}^2} d\alpha$$

で与えられる。ここで $\omega$ は測定周波数、 $a$ は分解能即ちネマティック液晶中で測定し  
 た半値幅の $\frac{1}{2}$ である。求めるのは  $I(\omega)$ の半値幅であるから、 $\omega$ の原点はどこにと  
 ってもかまわないし、 $\alpha$ が  $\cos^2\alpha$ の形で入っているから  $0 \sim \frac{\pi}{2}$  迄積分すれば十分  
 である。このことを使うと、上式は次のように変形できる。

$$I(\omega) \propto \int_{-\pi/4}^{\pi/4} \frac{1}{a^2 + \left( \omega + \frac{1}{2}S_{zz}\Delta\alpha \sin 2\theta \right)^2} d\theta$$

これは $\omega$ に関して原点对称である。 $a$ と $S_{zz}$ に測定値を代入し、 $I(\omega)$ の半値幅が実  
 測値と一致するように $\Delta\alpha$ を決めればよい。この計算を行なってみる予定である。

1) P. J. Collings et al, *Phys. Rev.*, **11A**, 684 (1975)

2) P. Deihl and C. L. Khetrapal, "NMR Basic Principles and Progress", Vol. 1,  
 Springer-Verlag, Berlin, 1969

K. Hayamizu and O. Yamamoto, *J. Mag. Resonance*, **2**, 377 (1970)

3) B. R. Appleman and B. P. Dailey, *J. Mag. Resonance*, **16**, 265 (1974)

液晶の NMR (第3報)

選択的に重水素化した PAA のプロトン緩和時間

(東工試) 早水紀久子, 山本 修

1B09

ネマティック液晶のプロトン緩和時間  $T_2$  に関して理論と実験の両面からすでに多数の研究がなされ、液晶物性研究上の重要な知見を与えている。しかし実験結果を完全に理論的に説明するまでには到っていない。  $T_2$  の理論式は Pincus<sup>(1)</sup> によって最初に提案され、その後 Lubensky, Doane & Johnson, Sung<sup>(2)</sup> により一部修正されているが、この式は液晶の長手軸上に双極子-双極子ベクトルをもつプロトンの間に適用できる。ところが一般にネマティック液晶にはベンゼン環プロトンと側鎖のプロトンとがあり、  $T_2$  を測定する時にそれらを分離するのは困難である。したがって従来の実験では両者が混在する形で  $T_2$  が求められている場合が多く、メチル基を重水素化した PAA の  $T_2$  を求めた例もあるが<sup>(3,4)</sup>、その温度依存性、周波数依存性の議論を行なうには不十分である。また側鎖のプロトンの  $T_2$  では内部回転の効果を見逃すことが考えられるが、この点については測定データは皆無である上に理論的に取り扱ってもなされていないようである。

我々はネマティック液晶の 10 $\mu$  アソキシアニール (PAA) の  $T_2$  を測定してきたが、側鎖と環のプロトンの  $T_2$  を完全に分離するため、2種類の選択的に重水素化した PAA を合成し (表 1)、それぞれの  $T_2$  を 15 MHz と 55 MHz で測定し、その結果を検討したので報告する。

**実験 (1) 合成:** メチル基を重水素化した PAA- $d_6$  は次のような経路で合成した。

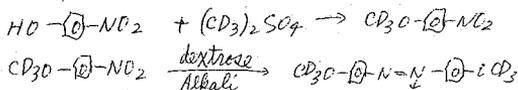
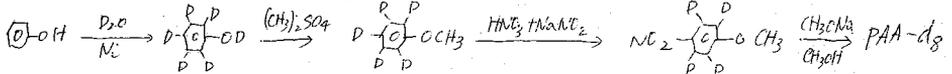


表 1	
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	PAA
$\text{CD}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCD}_3$	PAA- $d_6$
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{D}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{D}_4-\text{OCH}_3$	PAA- $d_8$

$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$  の還元反応は通常は  $\text{CH}_3\text{ONa}$  で行なうが、重水素化物に用いると  $\text{OCD}_3$  に変化してしまうので、収率、純度の点で不利な上述の反応を用いた。重水素濃度は 98% 以上である。環プロトンの重水素化は次の経路によった。



重水素化濃度は高分解能 PMR によって測定し約 94% である。

(2) 精製: メタノールで再結晶し、帯融法で精製した後、脱気を行なうリンゴリンクした。

(3) 測定: サンプル内の温度均一性を保つようなセルを製作して使用した。<sup>(5)</sup> 高出力のルイス測定装置は NMR specialities 社製で、15 MHz と 55 MHz 1. おいて 180°-90° パルス法により  $T_2$  を測定した。  $T_2$  の誤差範囲は約 5~6% であった。

はやみずきくこ、やまもとあつむ。

結果と考察: Fig. 1 に PAA の  $T_1$  の 55 MHz と 15 MHz における、液晶状態と等方性液体状態で、 $T_1$  の温度依存性を示す。Fig. 2 と Fig. 3 に PAA- $d_6$  および PAA- $d_8$  の  $T_1$  に関する同様の図を示す。nematic  $\rightarrow$  isotropic の転移は 134.5°C ± 0.2°C であり、3 種類の化合物で  $T_1$  は大きく変化している。PAA の温度依存性を含み測定データはすでに多数発表されているが<sup>(6)</sup>、今回我々のデータは従来発表されている値および挙動と一致している。

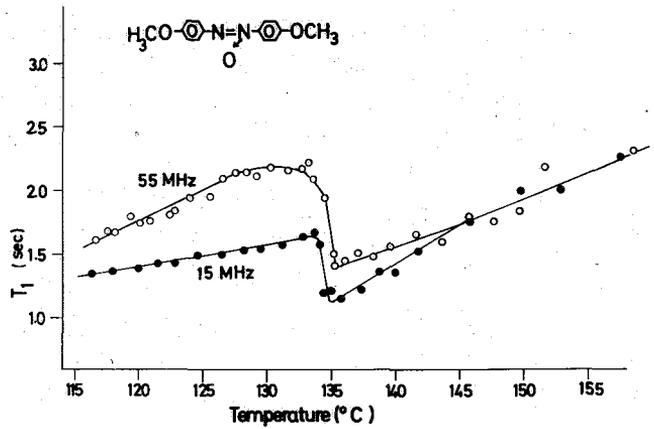


Fig. 1. PAA の  $T_1$

PAA- $d_6$  の液晶および等方性液体状態における温度と周波数依存性については Martin<sup>(3)</sup> が発表しているが、Samulski<sup>(4)</sup> が指摘しているように、 $T_1$  は全体的に短くなっている上に、等方性液体状態で周波数依存性がみられる。また液晶状態で  $T_1$  の温度依存性が若干異なるとは今回の結果と一致している。

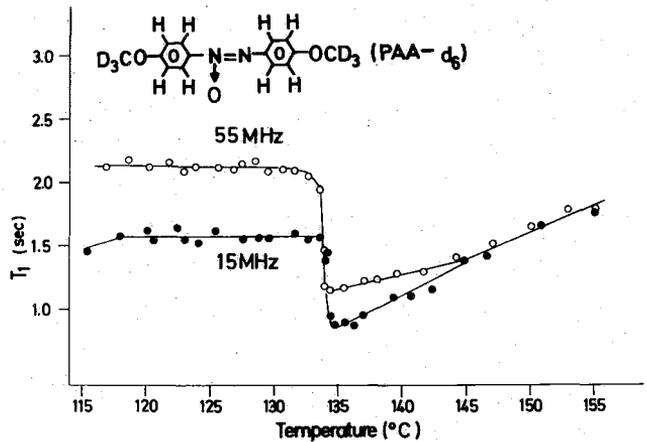


Fig. 2. PAA- $d_6$  の  $T_1$

PAA- $d_8$  の  $T_1$  は  $\times 4$  程度のトンネル効果があるが、Fig. 3 から明らかなように、ほとんどの温度依存性と、PAA- $d_6$  のとすに比べるとわずかに異なる。また等方性液体になる、た場合も転移点のすぐ上でやはり周波数依存性が存在する。

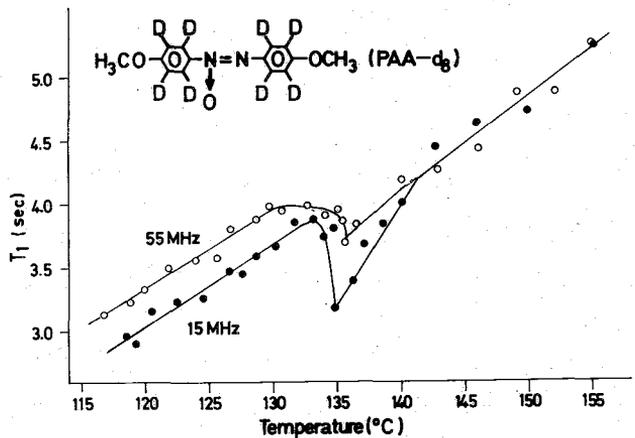


Fig. 3. PAA- $d_8$  の  $T_1$

環状の重水素化合物において D と H との双極子相互作用は小さいと考えられるので無視すると次のような式が成立する。

$$\frac{1}{(T_2)_{PAA}} = \frac{6}{(T_1)_{PAA-d_8}} + \frac{8}{(T_1)_{PAA-d_6}} + \frac{1}{T_2'}$$

ここで  $T_2'$  は主にメクルポロトンと環ポロトンとの双極子相互作用による緩和時間である。実際に  $T_2'$  を計算してみると、15MHz の時は 5~7 秒、55MHz では 6~12 秒となり、温度上昇とともに長くなる傾向があるが、PAA の  $T_2$  は必ずしもあまり大きくない。以上のようには PAA の  $T_2$  はメクルポロトンの  $T_2$  と環ポロトンの  $T_2$  の和として取り扱えることがわかったので、以下では PAA-d<sub>8</sub> と PAA-d<sub>6</sub> の  $T_2$  について論じることにする。

PAA-d<sub>6</sub> の  $T_2$  Pincus によって最初提案された、その後 order parameter の次数について修正された液晶の  $T_2$  の理論式は次の通りである。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{9}{4\sqrt{2}\pi} \frac{\gamma^4 k^2}{\gamma^6} \frac{S^2}{K} \frac{RT}{(Kh+D)^{1/2}} \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (1)$$

ここで  $K$  は弾性定数、 $D$  は拡散定数、 $\gamma$  は粘性、 $S$  は order parameter である。この式の導出においては、ネマティック液晶の長手軸が静磁場方向のまわりでゆるぎ運動が緩和機構として取り扱われ、長手軸上に双極子ベクトルをもつポロトン間の双極子緩和に対して有効である。したがって(1)式は環ポロトンの  $T_2$  に対し、すなわち PAA-d<sub>6</sub> の  $T_2$  には適用できるが、PAA には適用できると考えられる。今液晶の長手軸を PAA の分子軸にとり、ポルトポロトンを結ぶベクトルとの角度を  $\theta$  とすると、PAA-d<sub>6</sub> の  $T_2$  の理論式は次のようになる。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{9\gamma^4 k^2}{4\sqrt{2}\pi} \left[ \frac{1}{\gamma_{ortho}^6} \left( \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right)^2 + \frac{1}{\gamma_{meta}^6} \left( \frac{3\sin^2\theta - 1}{2} \right)^2 \right] \frac{S^2}{K} \frac{kT}{(Kh+D)^{1/2}} \cdot \frac{1}{\omega} \quad (1')$$

$\theta \sim 10^\circ$  であり  $\gamma_{meta} > \gamma_{ortho}$  であるので、 $\theta = 0$  の場合は小さいと見てよい。

(1')において重要なことはすでに指摘されているように、 $1/T_2$  が  $1/\omega$  に比例することである。Fig. 2 の値と 30MHz 120°C における測定値<sup>(4)</sup> とから  $1/T_2$  が  $1/\omega$  でポロットし Fig. 4 に示した。三重グラフではあるが、ほぼ直線が得られ、その切片から周波数依存性のない  $T_2$  は 3.6 秒に与る。この結果、測定周波数の小さい時には長手軸のゆるぎが  $T_2$  の主要な緩和機構になるが、30MHz のときは 50% 程度になり、もっと測定周波数が大きくなると、周波数に依存しない機構が主要な緩和機構になる。

(1')式を用いて  $1/T_2$  の温度依存性を考えると、従来の議論では  $S^2$  と  $K$  は温度にほぼ似た挙動を示し、 $\sqrt{Kh+D}$  もまた温度変化にほぼ鈍感でないうので、 $1/T_2$  と  $T$  とは比例しなげなはずである。この議論は今までは PAA の  $T_2$  に対して行なわれていたため、Fig. 1 から明らかなように  $1/T_2$  と  $T$  は反比例する傾向があり、温度依存性については説明できなかった。今回の測定結果では  $1/T_2$  は温度に

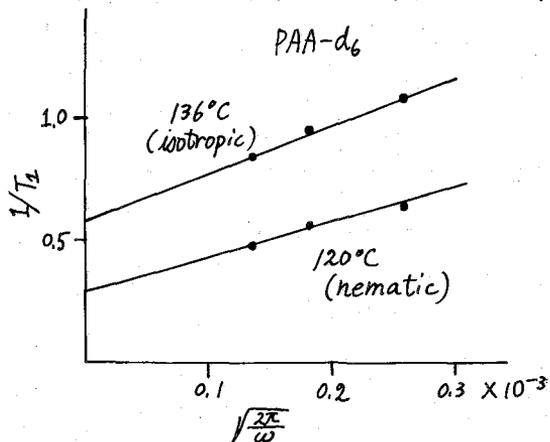


Fig. 4.  $1/T_2$  の  $1/\omega$  に関する依存性

依存しないので、(1)式における  $S^2/k$  などの温度依存性を再検討するか、あるいは Pincus の式が  $1/2$  依存性は成立するか、温度依存性についてまた再検討をせねばならないと思われる。

すでに指摘されておられるように、nematic  $\rightarrow$  isotropic の転移より高温でも液晶構造が残るとされている。実際には  $T_L$  において周波数依存性が存在する。PAA-d<sub>6</sub> の 30 MHz, 136°C の測定値が発表されているので<sup>(4)</sup>、この温度における  $1/2$  も  $1/2$  でプロットし Fig. 4 に示した。直線が得られ、切片から  $1/2$  に無関係な  $T_L$  は 1.75 秒になる。液体の場合には周波数に依存しない緩和機構の寄与の方が明かになり、Fig. 2 より明かかのように、転移より 10°C 以上高温では  $T_L$  の周波数依存性はなくなり、通常の液体になつておると考えられる。

PAA-d<sub>8</sub> の  $T_L$  Fig. 3 に示したように、 $\chi$  ヘルプロット上の  $T_L$  には周波数と温度依存性が存在する。温度依存性は 15 MHz と 55 MHz の測定値とも類似している。 $T_L$  と  $1/\tau$  で対数プロットすると、その勾配が  $7.5 \text{ Kcal}$  と  $1.5 \text{ Kcal}$  という活性化エネルギーが求まる。一方 PAA 固体における  $\chi$  ヘル基<sup>(?)</sup>回転の活性化エネルギーは  $3.2 \text{ kcal/mol}$  になると報告されているので、液晶状態における温度依存性が  $\chi$  ヘル基の内部回転だけによるとは考えられぬ。またゆらいている長手軸と  $\tau$  軸に  $\text{OCH}_3$  基が結合し、 $\text{C-O}$  軸および  $\text{C-C}$  軸まわりに自由回転しているモデルで  $T_L$  の理論式を導出すると、周波数依存性はきえてしまう。したがって実験結果と説明するためには  $T_L$  の理論式をさらに検討する必要があると思われる。PAA-d<sub>8</sub> の  $T_L$  において、nematic  $\rightarrow$  isotropic の転移より高温でも周波数依存性が残り、その温度範囲は PAA-d<sub>6</sub> の  $T_L$  の時よりもおろかであるが、この場合にも液晶構造の影響が現われていると考えられる。

## 文献

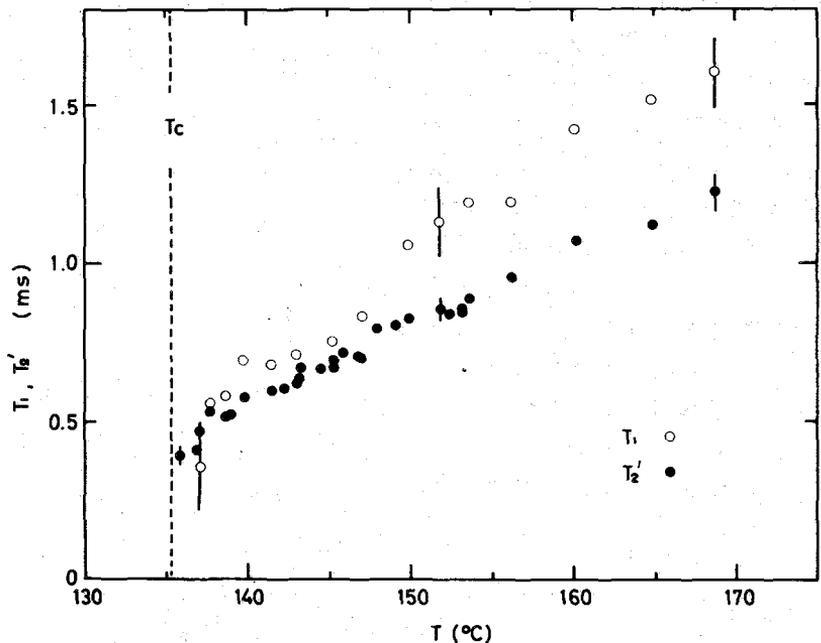
1. P. Pincus, Solid State Comm., 7, 415 (1969).
2. T. C. Lubensky, Phys. Rev., A2, 2497 (1970).  
J. W. Doane and D. L. Johnson, Chem. Phys. Lett., 6, 291 (1970).  
C. C. Sung, ibid, 10, 35 (1971).
3. A. F. Martins, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 14, 85 (1971).
4. E. T. Samulski, C. R. Dybowski and C. G. Wade, Phys. Rev. Lett., 29, 340 (1972).
5. 日本化学会第30春季大会発表
6. R. Y. Dong, W. F. Forbes and M. M. Pinter, J. Chem. Phys., 55, 145 (1971).
7. R. T. Thompson, D. W. Kydon, and M. M. Pinter, J. Chem. Phys., 61, 4646 (1974).

ネマティック-等方液相転移は、二次に近い一次転移であるといわれている。<sup>1)</sup> 転移点近傍における等方液相では、種々の動的性質に臨界現象的な変化がみられ、理論、実験両面から多くの関心が寄せられている。<sup>2)</sup> 磁気緩和に関して、既に数多くの研究がなされ、興味深い結果が得られている。<sup>3)</sup> しかしそのほとんどはプロトンの緩和時間に関するものであり、化学種の異なる数種のプロトンの存在や、緩和機構の複雑さのために、明解な結果は少ないようである。Cutane と Clark は緩和機構がより単純であると思われる  $^{14}\text{N}$  核に注目し、その共振線幅の温度依存性から緩和機構を論じている。<sup>4,5)</sup>

ネマティック液晶の最も一般的なもの、アゾキシ化合物およびニトロ塩基である。とくにアゾキシ化合物である 4,4'-oxy dianisole (PAA) については、古くから研究されており、既に多くの物理量が明らかになり、このため、物性研究にとって都合のよい物質である。ところが PAA には化学種の異なる 2 種の  $^{14}\text{N}$  核があるため NMR 信号の取扱いには十分な注意を払う必要がある。たとえば共振線幅から直ちに緩和時間と論じてよいかどうかという疑問が生じる。

ここでは、ネマティック-等方液相転移に関する知見を得ること、および上述の問題点の検討を行うため、PAA について転移点 ( $T_c$ ) 直際の等方液相における  $^{14}\text{N}$

の  $T_1$  および共振線幅を測定した。線幅には 2 種の  $^{14}\text{N}$  の化学シフトの影響があり、線幅から直ちに緩和時間と論じることが困難であることを見出した。また  $T_1$  の温度依存性から、さきのプロトンの結果と同様に  $T_c$  のごく近傍



第1図 PAAの等方液相における  $^{14}\text{N}$  の  $T_1$  および線幅の逆数 ( $T_2'$ ) の温度変化

においては、短距離秩序の熱的ゆらぎが、主たる緩和機構であることがわかった。

[実験]

測定は JEOL-PS-100 および EC-100 を用いて行った。T<sub>1</sub> は 180°-90° ハルズ法により測定した。測定周波数は 7.22 MHz である。

PAA は市販品 (Eastman Kodak) をさらに精製することなく、そのまま使用した。10mm 中試料管に約 1g の PAA を入れ、約 6 時間真空脱気した後封止してものを試料として用いた。

[結果と考察]

PAA の <sup>14</sup>N の T<sub>1</sub> および線幅の逆数 T<sub>2</sub><sup>-1</sup> の温度変化を Fig. 1 に示す。T<sub>1</sub> 領域では T<sub>1</sub> と T<sub>2</sub><sup>-1</sup> とはほぼ一致しているが、高温領域においては T<sub>1</sub> > T<sub>2</sub><sup>-1</sup> である。

T<sub>1</sub> > T<sub>2</sub><sup>-1</sup> について

緩和時間を測定した温度範囲では、 $\omega C_0 \ll 1$  が成立していると考えられる。<sup>3)</sup> ここで  $\omega$  は核周波数、 $C_0$  は <sup>14</sup>N の緩和をもちこむ過程の相関時間である。したがって、この温度領域では T<sub>1</sub> ~ T<sub>2</sub> であると考えるが、線幅から直ちに T<sub>2</sub> が求められるなら、T<sub>1</sub> ~ T<sub>2</sub><sup>-1</sup> でありかねない。

ネマティック相における PAA の <sup>14</sup>N 共鳴線は 4 本観測される。<sup>4)</sup> これは 2 種の <sup>14</sup>N の電場勾配テンソルが互いに異なることを示している。したがって、等方液相においても、これら 2 種の <sup>14</sup>N の化学シフトおよび緩和時間は、それぞれ異なるものと予想される。T<sub>1</sub> > T<sub>2</sub><sup>-1</sup> となる原因として、化学シフトの差が考えられる。2 本の共鳴線のシフトがそれぞれの線幅に比べて小さいため、みかけ上 1 本の共鳴線として観測される (Fig. 2)。Cabane<sup>5)</sup> は T<sub>1</sub> ~ (T<sub>1</sub> + 25°C) の温度範囲で T<sub>1</sub> ~ T<sub>2</sub><sup>-1</sup> であることを報告しているが、3MHz での測定であり、今回の 7.22MHz の結果に比べ化学シフトの差が小さいため、T<sub>1</sub> と T<sub>2</sub><sup>-1</sup> との差が大きくなる見出しはなかったであろう。

いま簡単のために、2 種の <sup>14</sup>N の緩和時間を等しいとすると、それら

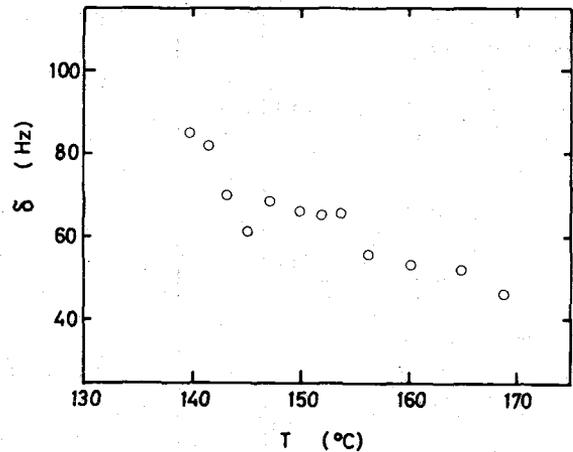
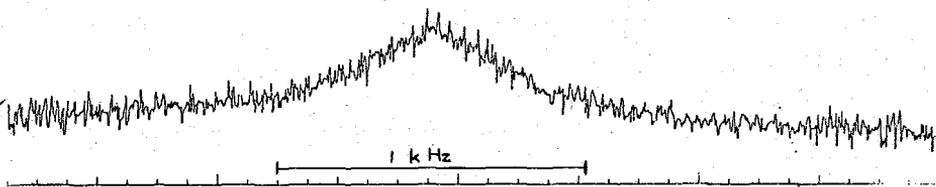


Fig. 1 2種の<sup>14</sup>Nのシフト

Fig. 2

スベック  
(138°C)



の化学シフトの差  $\delta(H_2)$  は

$$\delta = \frac{1}{2\pi T_2} [\pi \Delta T_2 (5\pi^2 \Delta^2 T_2^2 + 4)^{1/2} - 2\pi^2 \Delta^2 T_2^2 - 1] \text{ Hz} \quad (1)$$

で与えられる。ここで  $\Delta$  は測定される線幅である。  $T_1 \sim T_2$  が成り立つとして、  $T_1$  の測定値を用いて  $\delta$  を求めた結果を次の図に示す。  $\delta$  は温度の上昇とともに単調に減少している。このため高温領域においても、2本の共鳴線は分離される、みかけ上1本の共鳴線として観測される。

緩和機構

$T_c$  近傍の等方液相における緩和機構としては、短距離秩序の熱的ゆらぎが考えられる。  $\omega T_2 \ll 1$  のとき、

$$T_1 = T_2 \propto (T - T^*)^{1/2} \quad (2)$$

なる関係が成立つ。ここで  $T^*$  は  $T_c$  よりも、一般に  $1^\circ\text{C}$  以内低い温度であり、二次の相転移を特徴づけるものである。 Catanzaro と Clark は PAA の  $^{14}\text{N}$  の線幅  $\Delta$  について

$$\Delta = 5.0 (T - T^*)^{-1/2}$$

がよく成立つことを示し、  $T^* = T_c - 2.7^\circ\text{C}$  を得ている。この  $T_c$  と  $T^*$  との差は一般の二次の相転移の場合に比べやや大きい値である。

$T_1^2$  および  $T_2^2$  の温度に対するプロットを次の図に示す。  $T_1$  については、データのバラツキは大きいから、  $T_c \sim (T_c + 15^\circ\text{C})$  の温度範囲で、(2) 式がほぼ成立しているとい

てよからう。また  $T_2$  に関しては、  $T_c \sim (T_c + 20^\circ\text{C})$  の温度範囲で(2) 式の関係がよく保たれている。  $T_1$  から求めた  $T^*$  は  $T_c - 2^\circ\text{C}$  であり、  $T_2$  から求めた値は  $T_c - 4^\circ\text{C}$  でゆるぎるようである。これは、  $T_2$  には2本の共鳴線の重なりの影響があるためで、(2) 式の関係が成立

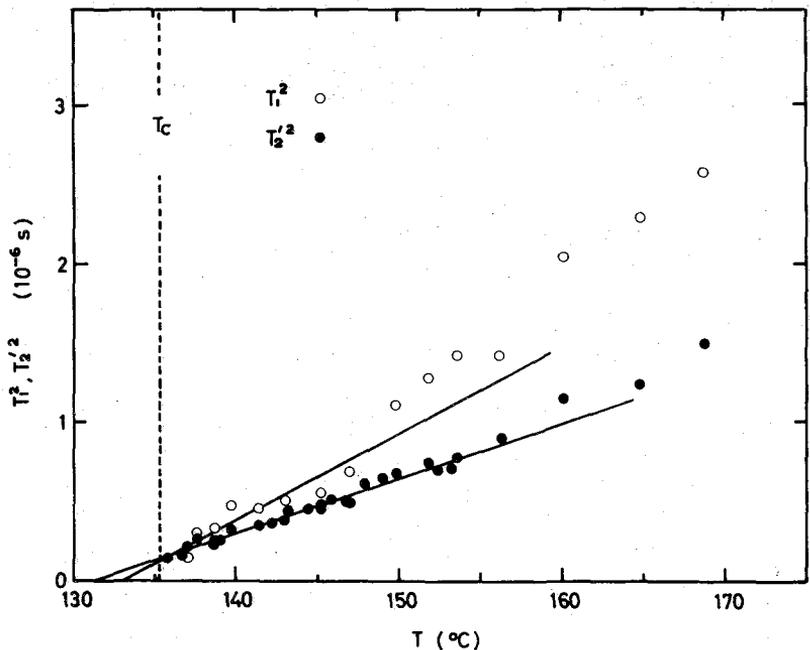


図4.  $T_1^2, T_2^2$  の温度変化

するのはみかけ上のものと思われる。したがって PAA の  $^{14}\text{N}$  の緩和機構を論じる際に、線幅の温度変化を用いることは望ましいことではない。

$T_c$  から十分に高い温度では、(2) 式は成り立たず、 $^{14}\text{N}$  の緩和に対する拡散運動の寄与が dominant になると考えられる。(  $T_c + 15^\circ\text{C}$  ) 以上の温度領域の  $T_1$  の Arrhenius プロットから活性化エネルギーを求めると、 $8.9 \text{ kcal/mol}$  となり、プロトンの  $T_1$  から求めた値  $8.5 \text{ kcal/mol}$  <sup>2)</sup> とよく一致する。

以上のことから、PAA の等方液相における  $^{14}\text{N}$  の緩和機構としては、(1) のごく近傍では、短距離秩序の熱的ゆらぎが主たる因子であり、十分に高い温度では回転拡散運動が主たる因子であるということができる。

ここでは PAA の 2 種の  $^{14}\text{N}$  の緩和時間の差については無視したが、この点に関するより詳細な検討は今後必要であろう。

### 参考文献

- 1) E. J. W. P. G. de Gennes: The Physics of Liquid Crystals, Chapter 2, Interscience Press, Jafford (1974).
- 2) E. J. W. P. G. de Gennes: Soviet Physics - Uspekhi I, (1967) 551.
- 3) E. J. W. P. G. de Gennes: 豊井: 日本物理学会誌 30 (1975) 175.
- 4) B. Urbane and W. G. Clark: Phys. Rev. Letters 25 (1971) 91.
- 5) B. Urbane: Advan. Mol. Relaxation Processes 3 (1972) 341.
- 6) E. J. W. P. G. de Gennes: S. D. Litster and T. W. Stinson III: J. appl. Phys. 41 (1970) 440; S. K. Ghosh, E. Tettamanti, and P. L. Indovina: Phys. Rev. Letters 29 (1972) 638.
- 7) C. L. Watkins and C. S. Johnson, Jr.: J. phys. Chem. 75 (1971) 2452.

§ 1. 序論

いくつかの分子性結晶、H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>などは、分子の配向に依存する異方的な分子間力に起因すると考えられるところの相転移を示す。NQRは、固体中における分子の回転運動に関する情報を得るための研究方法の一つとして、よく知られている。ここでは、固体 $\alpha$ -N<sub>2</sub>におけるPQR線形に対するライブライシヨンの効果について報告する。

<sup>14</sup>N-<sup>14</sup>N分子を考え(I<sup>A</sup>=I<sup>B</sup>=1)、その原子核をA、Bと名付けよう。分子の全体としての併進運動および分子振動は無視する。固体中においては、核の位置における電場勾配テンソルは周囲の分子が及ぼすポテンシャルの寄与を含んでおり、一般に、分子の配向に依存し、また、核A、Bにより異なることが期待される。然しながら、実験的にはそのような相異は見出されておらず、<sup>1)</sup> それ故、核A、Bの電場勾配テンソルは分子内の電荷分布によって決められる、と考えることができる。z軸を分子軸方向とするところの、分子に固定した座標系x<sub>1</sub>y<sub>1</sub>z<sub>1</sub>で表わした4重極結合のハミルトニアンは

$$H^Q = \frac{1}{4} e^2 q Q [3(I_z^A)^2 - (I^A)^2] + \frac{1}{4} e^2 q Q [3(I_z^B)^2 - (I^B)^2]$$

となる。

分子の配向の平衡方向をz<sup>c</sup>軸とするところの、結晶に固定した座標系x<sup>c</sup>y<sup>c</sup>z<sup>c</sup>を考えよう。N<sub>2</sub>分子の瞬間的な配向を極座標( $\theta$ ,  $\varphi$ )とする。核A、B間の磁気的雙極子-雙極子相互作用H<sup>D</sup>を考慮に入れた核スピンハミルトニアンH<sup>I</sup>を平衡座標系x<sup>c</sup>y<sup>c</sup>z<sup>c</sup>で表わすと、次のようになる。

$$H^I = H^Q + H^D = \sum_{M=0, \pm 2} F^{(M)} \Lambda^{(M)}$$

$$F^{(0)} = P_2(\cos\theta), \quad F^{(\pm 1)} = \frac{1}{2} P_2^1(\cos\theta) \cdot e^{\pm i\varphi}, \quad F^{(\pm 2)} = \frac{1}{4} P_2^2(\cos\theta) \cdot e^{\pm 2i\varphi}$$

$$\Lambda^{(M)} = A \Gamma^{(M)} - d \beta^{(M)}, \quad A = \frac{1}{4} e^2 q Q, \quad d = (\gamma \hbar)^2 / (r_{AB})^3$$

$$\Gamma^{(M)} = \Gamma_M^A + \Gamma_M^B, \quad \Gamma_0^A = 3(I_{z^c}^A)^2 - (I^A)^2,$$

$$\Gamma_{\pm 1}^A = I_{z^c}^A I_{\pm}^A + I_{\pm}^A I_{z^c}^A, \quad \Gamma_{\pm 2}^A = (I_{\pm}^A)^2, \quad \Gamma_M^B \text{ は同様である。}$$

$$\beta^{(0)} = 2 I_{z^c}^A I_{z^c}^B - \frac{1}{2} (I_+^A I_-^B + I_-^A I_+^B),$$

$$\beta^{(\pm 1)} = I_{z^c}^A I_{\pm}^B + I_{\pm}^A I_{z^c}^B, \quad \beta^{(\pm 2)} = I_{\pm}^A I_{\pm}^B$$

ひろかわしろうじ

## § 2. 有効スピンハミルトニアン

固体  $N_2$  は、分子の配向の秩序相 ( $\alpha$ 相) から無秩序相 ( $\beta$ 相) へ 35.6 K において相転移する。最近の電子回折の実験<sup>2)</sup> によれば、 $\alpha$ 相の結晶構造は  $Pa\bar{3}$  であると考えられる。すなわち、 $N_2$  の質量中心が fcc 格子をなしており、図1のように、各単位格子には4個の異なる配向の分子があって、それらの分子軸の平衡方向は fcc 格子の体対角線方向に平行である。

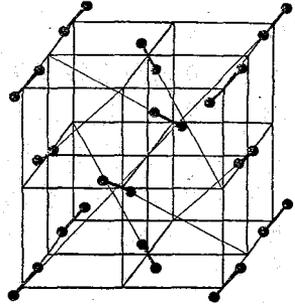


図1.  $Pa\bar{3}$  構造

固体  $N_2$  中における分子間力に関しては現在までに多くの研究があり、いくつかのモデルが提案されている。ここでは、静電的4重極-4重極相互作用  $V_{ij}$  を仮定しよう。

$$V_{ij} = \sum_{m=-2}^2 \sum_{n=-2}^2 C_{ij}(m,n) \cdot Y_{2m}(\theta, \varphi) \cdot Y_{2n}(\theta, \varphi)$$

$$C_{ij}(m,n) = \left(\frac{20\pi}{9}\right) (70\pi)^{1/2} \cdot \Gamma_0 \cdot (R_0/R_{ij})^5 \cdot \sum_{M=-2}^2 \sum_{N=-2}^2 C(224; MN) \\ \times Y_{4, M+N}(\Omega_{ij})^* \cdot D_{Mm}^2(\alpha_i \beta_i \gamma_i) \cdot D_{Nn}^2(\alpha_j \beta_j \gamma_j),$$

$$\Gamma_0 = 6 Q_m^2 / 25 R_0^5$$

$Q_m$  は  $N_2$  分子の4重極モーメント、 $R_0$  は最隣接分子間距離、オイラー角  $\alpha_i/\beta_i/\gamma_i$  は結晶軸方向を座標軸とする座標系  $X^c Y^c Z^c$  を平衡座標系  $X_i^e Y_i^e Z_i^e$  へ移す座標系の回転を表わし、極座標  $\Omega_{ij}$  は  $X^c Y^c Z^c$  系における  $R_{ij}$  の方向を表わす。<sup>3)</sup> 固体  $N_2$  におけるライブライションのハミルトニアンは

$$\mathcal{H}^L = \sum_i K_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}$$

である。 $K_i$  は  $N_2$  分子の回転運動エネルギー演算子である。

分子場近似における1体のハミルトニアンは

$$H_i^L = K_i + U_i - \frac{1}{2} \langle U_i \rangle_T, \quad U_i = C(T) \cdot P_2(\cos \theta)$$

$$H_i^L \Psi_{lm}(\theta, \varphi) = \epsilon_{lm} \Psi_{lm}(\theta, \varphi), \quad |m| \leq l$$

$$\Psi_{lm}(\theta, \varphi) = Q_{lm}(\theta) \cdot e^{im\varphi} / \sqrt{2\pi}, \quad \epsilon_{lm} = \epsilon_{l,-m}$$

である。<sup>4)</sup>  $Q_{lm}$  はスフェロイド関数である。この  $H_i^L$  は、固体  $\alpha-N_2$  中における温度  $T$  での  $N_2$  分子の平均的なライブライションを記述している。

核スピンハミルトニアン

$$\mathcal{H}^I = \sum_i H_i^I$$

は  $\mathcal{H}^L$  に対する摂動として考慮に入れることができる。系の温度が  $\mathcal{H}^L$  の励起

エネルギーより十分に小さいと仮定しよう。ハミルトニアン  $\mathcal{H}^L$  で記述され、且つ  $P_2(\cos\theta)$  のアンサンブル平均がある与えられた値をもつカノニカル アンサンブルを考えると、そのアンサンブルの中の系の大多数は  $\mathcal{H}^L$  の基底状態  $\Psi_{l_0 m_0}$  に見出されるであろう。励起状態におけるPQR振動数は基底状態のそれとは異なり、又その吸収強度も小さいと期待される。我々は、それ故、アンサンブルの中の大多数の系によるPQRを考えることにしよう。その場合、平均的なライブレイションからのゆらぎの間の相関を考慮すると、 $N_2$ 分子の有効スピンハミルトニアンとして

$$h_i = h_i^0 + h_i^1, \quad h_i^0 = \langle \Psi_{l_0 m_0} | F^{(0)} | \Psi_{l_0 m_0} \rangle \Lambda_i^{(0)},$$

$$h_i^1 = \sum_{M=-2}^2 \mathcal{F}^{(-M)} \Lambda_i^{(M)}$$

を得ることができる。<sup>5)</sup> ハミルトニアン  $\mathcal{H}^L + \mathcal{H}^I$  のもとでは  $N_2$  のオルソ、パラの区別は保たれている ( $\mathbb{I} = \mathbb{I}^A + \mathbb{I}^B$  として、 $I = 0, 2, l = \text{偶数}$  が  $0-N_2$ 、 $I = 1, l = \text{奇数}$  が  $p-N_2$  である)。  $\Psi_{l_0 m_0}$  は  $H_i^L$  の基底状態を意味する。例えば、 $p-N_2$  からなる  $\alpha$  相においては、 $T = 0 \text{ K}$  では  $\mathcal{F}^{(\pm 1)}/h = 1.76 \text{ kHz} \pm i \times 0.298 \text{ kHz}$ 、 $\mathcal{F}^{(\pm 2)}/h = 8.42 \text{ kHz} \pm i \times 1.06 \text{ kHz}$  である。

Brookeman et al (BMS)<sup>1)</sup> の  $4.2 \text{ K}$  におけるPQR振動数、 $3.486510 \text{ MHz}$ 、 $3.487320 \text{ MHz}$ 、 $3.488940 \text{ MHz}$  を  $h_i^0$  の固有値と比較すると、それらはそれぞれ  $p-N_2$ 、 $0-N_2$ 、 $0-N_2$  によると考えられる。また、 $C(0)/h = -4.60 \text{ THz}$ 、 $T_0/h = 60.6 \text{ GHz}$ 、 $A/h = -1.35 \text{ MHz}$  を得る。但し  $d = 0.471 \text{ kHz}$  である。BMSにおけるPQR振動数の比  $\nu(T)/\nu(0)$  の実験値から、オーダーパラメーター  $\langle P_2(\cos\theta) \rangle_T$  の温度依存性を求めることができる。

### §3. $p-N_2$ に対するPQR線巾

実験室に固定した座標系  $X^1 X^2 X^3$  の  $X^1$  軸方向に直線的に偏向した振動磁場  $H_1(t) = H_1 \cos 2\pi \nu t$  が系に加えられたとしよう。その場合、有効スピンハミルトニアン  $h_i$  には

$$h_i^r(t) = -\gamma \hbar \mathbb{I}_i \cdot H_1(t), \quad \mathbb{I}_i = \mathbb{I}_i^A + \mathbb{I}_i^B$$

が付け加わる。スペクトル密度は

$$I(\omega) = \int_0^\infty \langle \{ M_1(t) M_1 \} \rangle_T \cdot \cos 2\pi \nu t \, dt$$

である。系全体の磁気モーメントは

$$M = \gamma \hbar \sum_x \mathbb{I}_x = \sum_x M_x$$

であり、 $M_1$  は  $M$  の  $X^1$  軸方向の成分である。座標系  $X^c Y^c Z^c$ 、 $X^e Y^e Z^e$  および  $X^1 X^2 X^3$  における座標軸方向の単位ベクトルを、それぞれ、 $u_r^c$ 、 $u_r^e$  及び  $e^k$  ( $k = 1 \sim 3$ ) としよう。 $M_x(t)$  の相関関数

$$g_{i, k}^j(t) = \langle \{ M_{i, k}^e(t) M_{i, k}^e \} \rangle_{(i)}$$

を用いると、次式を得る。

$$\begin{aligned} \langle \{ M_1(t) M_1 \} \rangle_T &= \sum_{u_k^c} \sum_{u_{k'}^c} (u_k^c \cdot \Phi^{\perp}) (u_{k'}^c \cdot \Phi^{\perp}) \\ &\times \sum_j \sum_{u_{k''}^e} \sum_{u_{k'''}^e} (u_{k''}^e \cdot u_{k'''}^e) (u_{k''}^c \cdot u_{k'''}^e) \cdot g_{i, k'' k'''}^j(t) \end{aligned}$$

ここに  $M_{i, k}^e$  は  $M_{i, k}$  の  $u_{k}^e$  方向の成分である。Kubo-Tomitaの理論<sup>6)</sup>によれば、振動数のシフトを無視するとき

$$I(\nu) = I(\nu_0) \cdot e^{-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\Delta^2}}, \quad \Delta = 2 | \text{Im } \mathcal{F}^{(2)} | / \hbar$$

という表式を得ることができる。 $\nu_0$  は  $k_x^0$  によって決められるPQR振動数である。 $I(\nu_0)$  は、一般に、外場  $H_1(t)$  の結晶軸に対する方向に依存している。 $\Delta$  は、平均的ラビレシヨンからのゆらぎの相関によって決まること分かる。

表1によれば、 $T = 0 \text{ K}$ における半値巾  $\Delta \sqrt{2 \ln 2}$  の値はBMSの実験値、 $0.340 \text{ KHz}$  よりも1桁大きい。温度が上昇するにつれて、線巾は最初は僅かに減少し、その後は次第に増大する。このような、温度の上昇につれて線巾が増大するという定性的傾向は、固体  $\alpha\text{-N}_2$  中における不純物  $\text{O}_2$  のESRにおいても見られるようである。実験とのより詳細な比較は現在進行中である。

T (K)	C(T) (THz)	$\epsilon_{11} - \epsilon_{10}$ (THz)	$\langle P_2(\cos\theta) \rangle_T$	$\langle \Psi_{10}   Y_{20}   \Psi_{10} \rangle$	$\langle \Psi_{30}   Y_{20}   \Psi_{10} \rangle$	$\Delta$ (KHz)
0	-4.60	1.22	0.860	0.542	0.0834	2.12
14.0	-4.18	1.16	0.781	0.538	0.0872	1.72
20.4	-3.32	1.03	0.620	0.527	0.0970	2.86
25.7	-2.58	0.895	0.481	0.513	0.109	7.60
29.0	-2.15	0.642	0.401	0.501	0.119	11.3

表1.  $p\text{-N}_2$  に対する計算結果

- 1) J.R. Brookeman, M.M. McEnman and T.A. Scott: Phys. Rev. B4, (1971) 3661. 2) J.A. Venables and C.A. English: Acta Cryst. B30 (1974) 929. 3) J.C. Raich: J. chem. Phys. 56 (1972) 2395. 4) S. Hirokawa: J. Phys. Soc. Japan 35 (1973) 12; ibid 37 (1974) 897. 5) S. Hirokawa: in preparation. 6) R. Kubo and K. Tomita: J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 888.

1B12

東北大非水研. 熊野勝文, 池上恒男, 池上雄作  
東北大金研 佐藤 卓, 青藤慎一郎

電子スピンの一次元, 二次元と1次元配列をしていると考えられる系の磁性については, Onsager<sup>1)</sup>が二次元正方格子 Ising スピン系における相転移の厳密解を得ることに成功し, また実際に低次元性を帯びているとみなしうる物質が相転移で見出されたこともあって, 理論, 実験両面からさかん研究されてきた<sup>2)</sup>。

図1に示されるごとく 一次元格子の場合

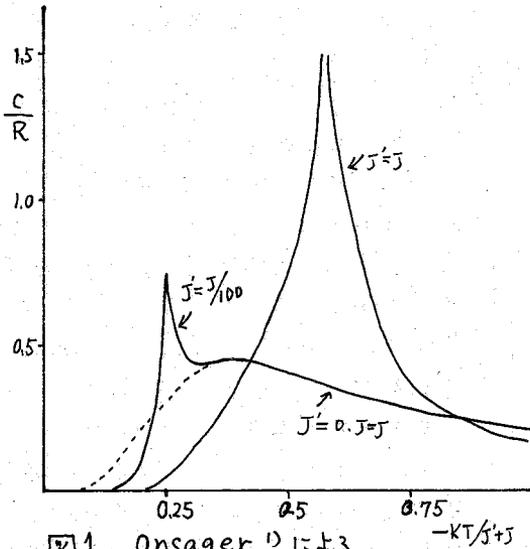


図1. Onsager<sup>1)</sup>による

比熱, 磁化率にゆるやかな極大があるもののみで, 発散の存在のまじはないことである。この領域では短距離秩序 (S.R.O.) が進み, 完全な一次元格子磁性体では, 有限温度で長距離秩序 (L.R.O.) はおこらないのであるが一次元鎖間に弱く相互作用がある場合 (現実には存在する物質では程度の差はあっても必ず存在する。) 低温側にするとい第2のピークがあらわれる。この温度は通常  $T_N$  とみなされ,  $T < T_N$  で L.R.O. が生じていると考えられる。 $T > T_N$  における一次元磁性体の著しい特徴は,  $T > T_N$  での S.R.O. の発達が磁気エントロピーをほとんど消費し

くしていることである。近年 Heisenberg 一次元系において S.R.O. における Spin dynamics が中性子散乱により, 高温 ( $T \gg \frac{J}{k_B}$ ) において ESR, パルス法 NMR によりくわしく調べられるよにな<sup>3)</sup> スピン相関の長時間挙動に拡散項が主要役割を果していることが明らかになった。

今回とりあげた TANOL も, 静的な意味で Heisenberg 一次元磁性体であると思われる。低次元磁性体研究のうえに有機ラジカル結晶がその意味は, スピン軌道相互作用が小さく, 低温で食和実験を行なう<sup>3)</sup> ことである。図2に結晶構造を示す<sup>4)</sup>

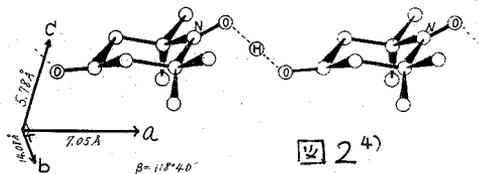
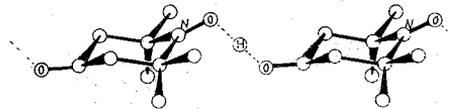
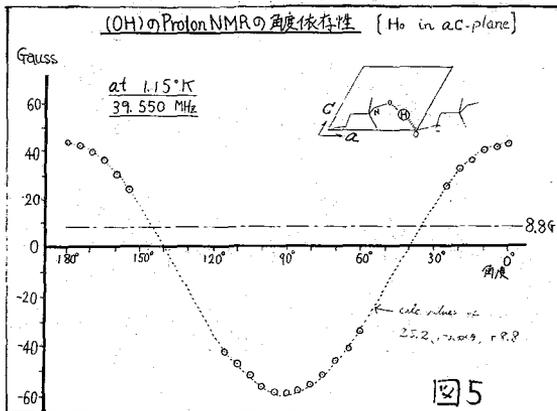
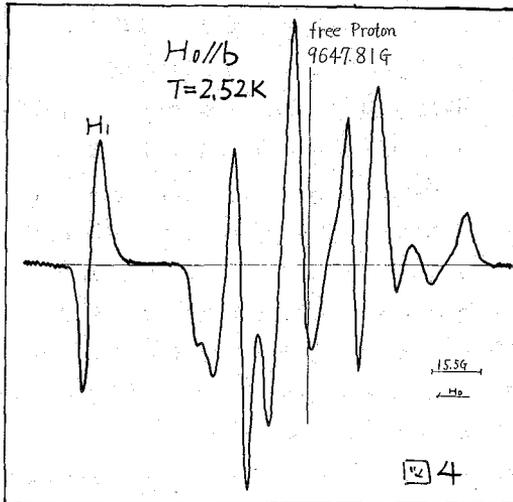
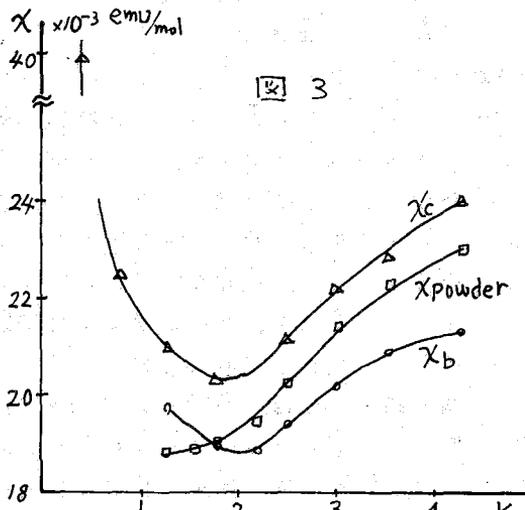


図2<sup>4)</sup>

- 1) Phys. Rev. 65 117 (1944) Onsager
- 2) 固体物理 9 475 (1974) 池田
- 3) Phys. Rev. B 9 3871 (1974)
- 4) Acta Cryst. B26 (1970) 1198

結晶は monoclinic で  $a = 7.05 \text{ \AA}$   $b = 14.08 \text{ \AA}$   $c = 5.78 \text{ \AA}$   
 $\beta = 118^\circ 40'$  で分子は  $a$  軸方向に水素原子をブリッジにしてつながっている。  
 磁化率を図3に示す。1K以下の  $\chi_c$  は one shot  $\text{He}^3$  クライオスタットを構成して試料を  $\text{He}^3$  に直接漬けて測定した。Lemaire<sup>5)</sup> は、磁気比熱の測定から  $T_{1/2} \sim 4.82 \text{ K}$  と見つめている。この値を用いると、 $T > 2 \text{ K}$  で Bonner-Fischer による<sup>6)</sup> 二次元ハイゼンベルク系に対する  $\chi_{\text{calc}}$  とよく一致する。electron Spin Dynamics を探るために、まずプロトン共鳴吸収を観測した。図4に一例をあげる。



ここで  $\text{H}_1$  ピークは不対電子に最も近い位置にあるプロトンによる吸収線であり、 $\text{H}_0$  を  $a$ - $c$  面内において角度変化させると、図5のごとくシフトは、 $\pi$  周期の角度変化を示す。この結果から電子スピンはほとんど酸素原子に局在すると見られることが分った。これは、4.2Kにおける、よりくわしい解析のど一致する。 $\text{H}_1$  ピークは  $\langle S_z \rangle$  をみているので  $\text{H}_1$  ピークのシフトの温度変化を測定すると電子スピンの相関が核ラモア周波数のところ的成分をもたない温度領域では、静的なスピン対心したシフト曲線が観測されるはずである。

図6に、 $\chi_b$  とともに  $\text{H}_1$  peak のシフト及び  $\omega$  線中の温度変化を示す。図3における  $\chi_b$ ,  $\chi_c$  が 2K 付近に極小を示すのに対し、 $\chi_{\text{powder}}$  が異なる挙動を示すことと卷之合わせると  $\chi_b$ ,  $\chi_c$  の  $T < 2 \text{ K}$  での立上りは、不純物効果によるのではないかとと思われる。 $T \sim 0.8 \text{ K}$  に到るまで電子スピンの系はプロトンラモア周波数にまで slowing down してないといふことができる。

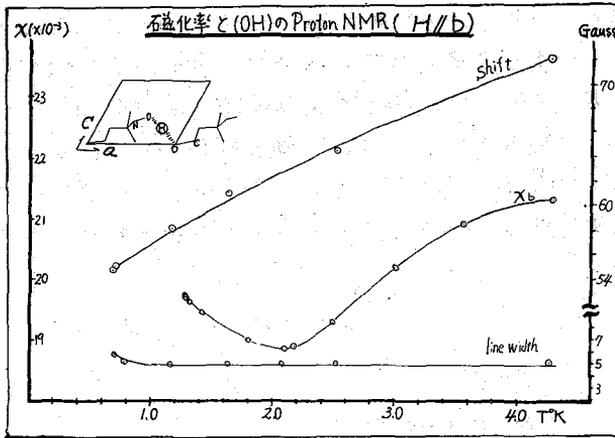


図6 H1ピークのシフトの温度変化

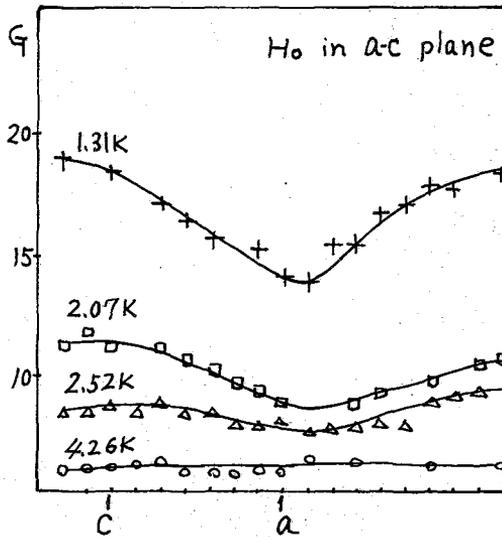


図7 XバンドESR吸収線線巾

図7に ESR 吸収線巾 (half power-full width) の温度変化及び角度変化を示す。高温においては、Richards<sup>5)</sup> がマンガン塩 (TMMC) に於て観測したような  $(3 \cos^2 \theta - 1)^{4/3}$  パターンは観測できません。S. Y. O. が進む 4K 以下において顕著な線巾増大がみられるが、この角度依存性に向き合う関数形をみ出すことは、現在までのところ成功していない。すでに明らかにされたように<sup>6)</sup> 一次元スピンスパイラル構造を磁気共鳴で観測する場合、スピンスピル軸と一次元鎖軸、及び  $H_0$  の方向には密接な関係があり、この意味から一次元鎖の方向を定めることは重要なことである。無材料化合物の場合、その結晶の分子配列から一次元鎖の方向が容易に推測される場合が多いが、TANOL のような有機ラジカルの場合、結晶構造だけからは決定し難い。

重要な目安となるのは、I. Y. O. におけるスピンスピル配列である。TANOL の  $T_N$  は、比熱測定<sup>9)</sup> からは、0.49K、NMR 測定<sup>10)</sup> からは、0.39K と報告されている。

5) Mol. Phys. 14 201 (1968)

6) Phys. Rev. 135 A640 (1964)

7) Chem. Phys. Lett. 11 46 (1971)

8) Phys. Rev. Lett. 26 1186 (1971)

9) Phys. Lett. 42 A 397 (1973)

10) Phys. Lett. 44 A 347 (1973)

今回約 0.15 K で 1. r. o. のプロト NMR を観測し、 $H_0$  を  $a-c$  面内で角度変化させたときのスペクトルを得た。一例を 図 8 に示す。くわしい解析は目下続行中である。0.15 K での NMR を行うにあたり、 $^3\text{He}/^4\text{He}$  希釈冷凍器を使用した。詳細は省略するが、図 9, 図 10 に概略図を示す。熱交換器は tube in tube type の最も簡単なタイプである。Mixing Chamber 容量は約 2 ml である。温度計は、松下のコニアルミニウムタイプオーボンスリッド抵抗器を用いた。

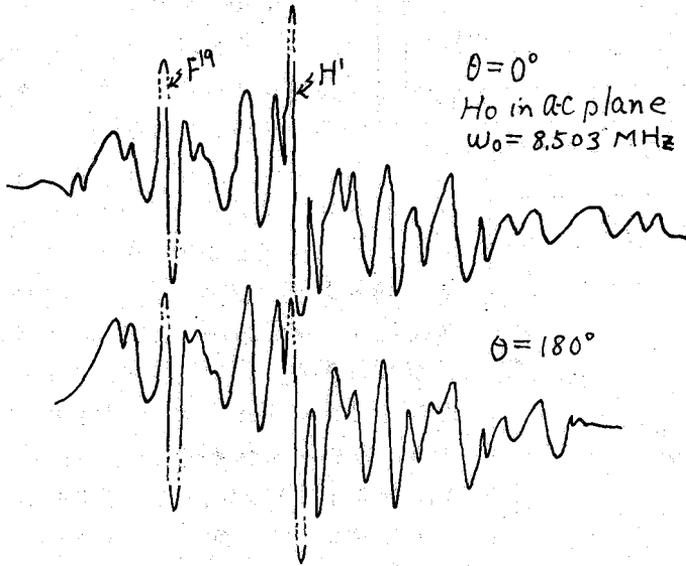


図 8

図 9

配管図

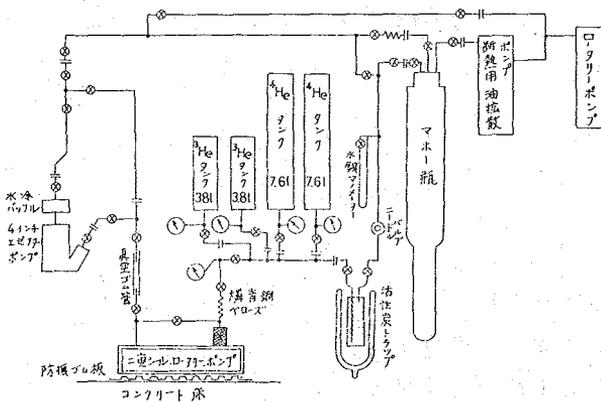
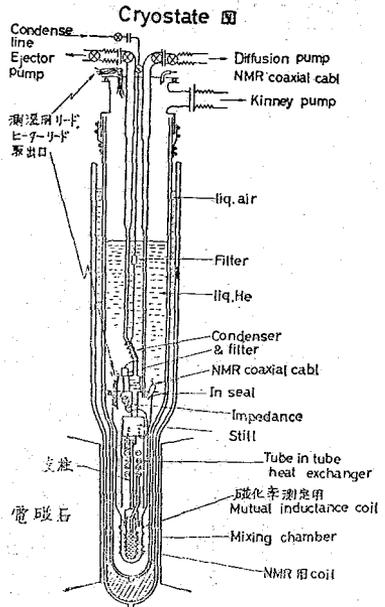


図 10



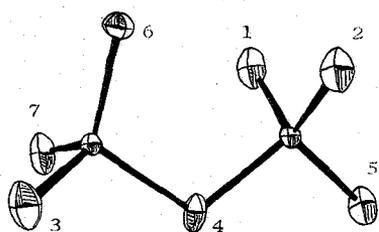


図1.  $KAl_2Br_7$  結晶中の  $Al_2Br_7^-$  イオンの形状

### 1. 序論

$AlBr_3$  は  $MBr$  ( $M: Na, K, Cs, \dots$ ) と 1:1 の化合物 ( $MAlBr_4$ ) あるいは 2:1 の化合物 ( $MAl_2Br_7$ ) を形成することが知られている。1:1 の化合物では  $AlBr_4^-$  イオンが存在し、2:1 の化合物では  $Al_2Br_7^-$  イオンが存在している。 $Al_2Br_7^-$  イオンの形状は最近明らかにされた。<sup>1)</sup> それによると図1に示すように

2つの  $AlBr_4^-$  の四面体が1つの頂点を共有した形をとっている。それゆえ6個の末端の臭素と1個の架橋臭素が存在し、またアルミニウムのまわりの電子配置は球対称からずれていると思われる。本研究では  $KAl_2Br_7$ ,  $NaAl_2Br_7$  を合成しこれらの<sup>81</sup>Br-NQRスペクトルを観測し、 $KAl_2Br_7$  に対しては単結晶を育成しNQRのゼーマン効果を測定した。さらに同一の単結晶を用いて<sup>27</sup>AlのNMR回転パターンを測定し、四極子結合定数とそれらの主軸方向を決定した。以上の結果をもとに  $Al_2Br_7^-$  イオンの形状および架橋臭素を含む  $Al-Br-Al$  の結合状態について考察する。

### 2. 実験

試料:  $KAl_2Br_7$  および  $NaAl_2Br_7$  はよく精製された  $AlBr_3$  と  $MBr$  ( $M: K, Na$ ) を 2:1:1 の割合で封管中で融かし合わせ徐々に結晶化させることにより得た。また単結晶は Bridgman 法で育成した。

測定: <sup>81</sup>Br-NQR 共鳴線は超再生型の発振器を用いてオシロスコープ上で観測した。NQR ゼーマン効果は 200~250 G の電磁石を用いて行ない、それぞれの共鳴線に対して零分離パターンを測定した。<sup>27</sup>Al-NMR の測定は日本電子製広幅NMR装置を13 MHzで使用し、中心線 ( $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ ) の四極子相互作用による2次のシフトの回転パターンを測った。この場合単結晶の回転の軸はNQRにおいてゼーマン効果を測定した軸と一致させた。

### 3. 結果および考察

$KAl_2Br_7$  の<sup>81</sup>Br-NQR: 液体窒素温度から室温までの領域で7本の<sup>81</sup>Brの共鳴線があり、これらを表2のように位相波側から  $Br(1), Br(2), \dots, Br(7)$  とする。それぞれの共鳴線に対する零分離パターンを図2に示す。各々の共鳴線に対して2対の零分離パターンが測定された。このことよりこの結晶はX線回折の結果と同じく単斜晶系に属し、また測定されたパターンの対称性から結晶のb軸方向が決定された。図2では測定されたパターンの半分ずつをわち1つの  $Al_2Br_7^-$  イオンに対応するパターンだけ示してある。零分離を示す磁場の方向は電場勾配 (EF<sub>G</sub>) の

おくだつとむ、やまだこうじ、いしはらひでた、ねまたひさお

の主軸系において次のように表わされる。

$$\sin^2 \theta = \frac{2}{3 - \eta \cos 2\phi}$$

$\theta$ ,  $\phi$  は EFG 主軸系における磁場の頂角と方位角である。この式をもとにして決定した非対称定数 ( $\eta$ ) の値を表 2 に示す。Br(4) の  $\eta$  が非常に大きく、 $e^2qQ/h$  は他に比べ小さな値をとっており架橋臭素に対応することは明らかである。残り 6 本の共鳴線の帰属はそれぞれの臭素の EFG 主軸と  $b$  軸のなす角と X 線回折の結果より計算された Br-Al 結合と  $b$  軸のなす角とを比較することによって行なった。それらの角度を表 1 に示す。この表より末端の臭素の  $\eta$  が 4~13% と  $\eta$  が 1 に大きいけれども、それぞれの臭素の EFG の主軸は Br-Al 結合の方向とほとんど一致しているものと考えられる。一方架橋臭素の EFG 主軸は Al-Br-Al の面に対して

表 1. Al-Br の結合方向が  $b$  軸となす角の比較。

結合	NQR	X-ray
Al-Br(1)	42.3°	42.5°
Al-Br(2)	69.1°	69.0°
Al-Br(3)	120.3°	120.8°
Al-Br(5)	128.6°	129.5°
Al-Br(6)	27.7°	26.9°
Al-Br(7)	86.3°	86.0°

て垂直方向であることが図 2 のパターンより想像される。この架橋臭素は  $sp^3$  の混成軌道で 2 つのアルミニウムと結合していると考えられるので EFG の主軸がこの場合の  $F_u$  に架橋面に対して垂直なときには  $\eta$  と Al-Br-Al の角度  $\theta$  の間には次の関係が成り立つ。

$$\eta = -3 \cos \theta$$

$\eta = 0.902$  を代入すると  $\theta = 107.5^\circ$  となり X 線回折からの結合角  $109.3^\circ$  とほぼ一致

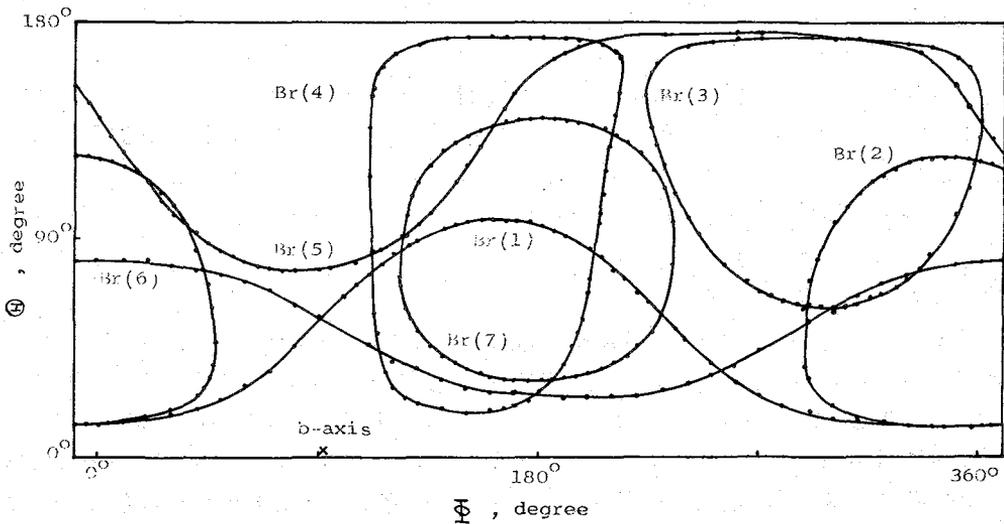


図 2.  $KAl_2Br_7$  単結晶の  $^{81}Br$ -NQR の零分離パターン。ただし  $\phi$ ,  $\theta$  は試料に固定した軸からの方位角と頂角。また図は 1 つの  $Al_2Br_7^-$  イオンに対応するものだけを示してある。(室温)

する。  $\text{Al}_2\text{Br}_7^-$  イオンの末端の臭素の共鳴周波数は  $\text{KAlBr}_4$  中の  $\text{AlBr}_4^-$  イオンのものより平均 6MHz ほど高くなっているが  $\text{Al}_2\text{Br}_7^-$  における末端のものより 8.5MHz ほど低い値となっている。

$\text{KAl}_2\text{Br}_7$  の  $^{27}\text{Al}$ -NMR : 図3に  $^{27}\text{Al}$  の NMR 回転パターンを示す。4つのパターンが観測され、2つの Al(1) あるいは Al(2) はそれぞれ等価であるが互いに主軸方向が異なるアルミニウムに対応している。これらの事実は X線回折あるいは NQR の結果と一致する。Volkoff によると四極子相互作用による2次の擾動効果のため中心線 ( $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ ) のラーモア周波数からのシフトは周波数単位で次のように表される。

$$\Delta\nu = \nu + p \cos 2\theta + r \sin 2\theta + u \cos 4\theta + v \sin 4\theta$$

測定点を上の式にバスターフ併せ、 $\nu, p, \dots, v$  の値を決定し、これらの値から試料に固定した座標系での四極子相互作用テンソルを決定した。これらの値を主軸系に変換した値を表2に示す。このとき同時に EFG の主軸も決定される。 $\text{Al}_2\text{Br}_7^-$  イオンの形状から予想されるように  $e^2qQ/h$  の値は大きく、 $\eta$  の値は小さくなっている。

$\text{NaAl}_2\text{Br}_7$  の  $^{81}\text{Br}$ -NQR : この化合物は液体窒素温度で14本の共鳴線を与え  $-160^\circ\text{C}$  付近での相転移により7本に減少する。さらに温度を上げると、 $-15^\circ\text{C}$

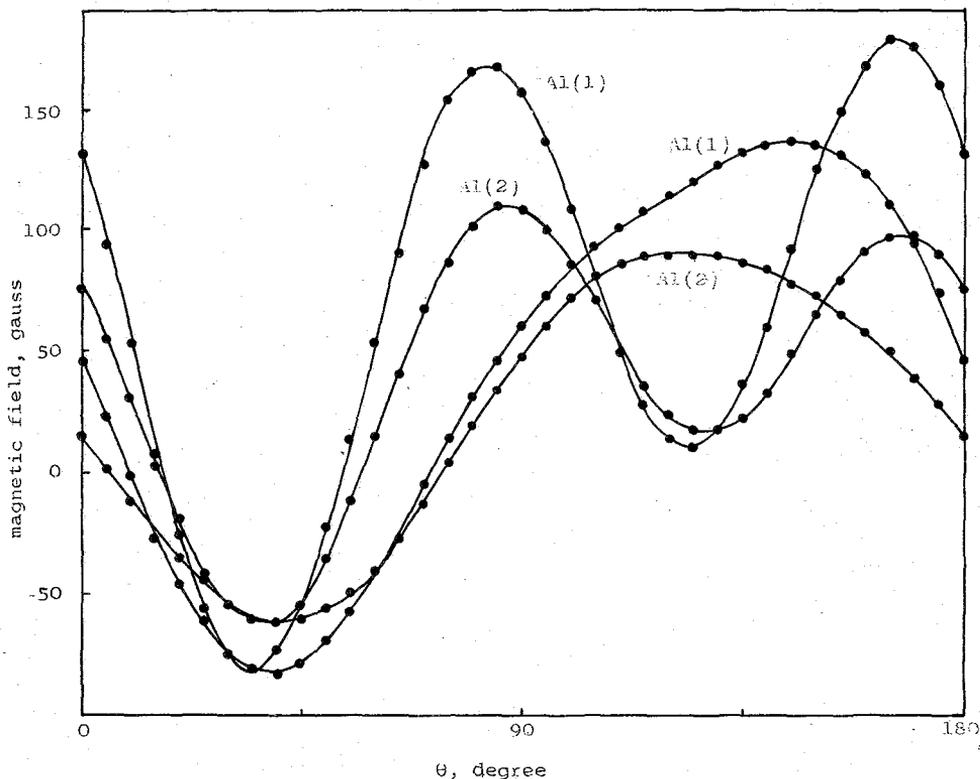


図3.  $\text{KAl}_2\text{Br}_7$  単結晶における  $^{27}\text{Al}$ -NMR 回転パターン (室温)

表2.  $KAl_2Br_7$  における $^{27}Al$ と $^{81}Br$ の四極子結合定数 (29°C)

		$\nu$ (MHz)	$\eta$ (%)	$e^2qQ/h$ (MHz)
NQR	$^{81}Br(1)$	82.110	$10.0 \pm 0.5$	163.95
	Br(2)	83.341	$4.95 \pm 0.5$	166.61
	Br(3)	83.427	$9.10 \pm 1.0$	166.62
	Br(4)	84.034	$90.2 \pm 0.3$	149.07
	Br(5)	84.051	$4.34 \pm 1.0$	168.05
	Br(6)	85.047	$13.6 \pm 0.5$	169.57
	Br(7)	88.056	$10.4 \pm 1.0$	175.80
NMR	$^{27}Al(1)$		$16.7 \pm 2.0$	$10.77 \pm 0.04$
	Al(2)		$12.0 \pm 1.8$	$9.00 \pm 0.06$

附近で3本共鳴線が消滅する。さらに15°C附近でも1本の共鳴線が弱くなり、その結果室温では3本の共鳴線が観測された。このような共鳴線の挙動については現在その原因を検討中である。

文献

- 1) E. Rytter et al., Acta Crystallogr., B29, 1541 (1973).
- 2) G. M. Volkoff, Canad. J. Phys., 31, 820 (1953).

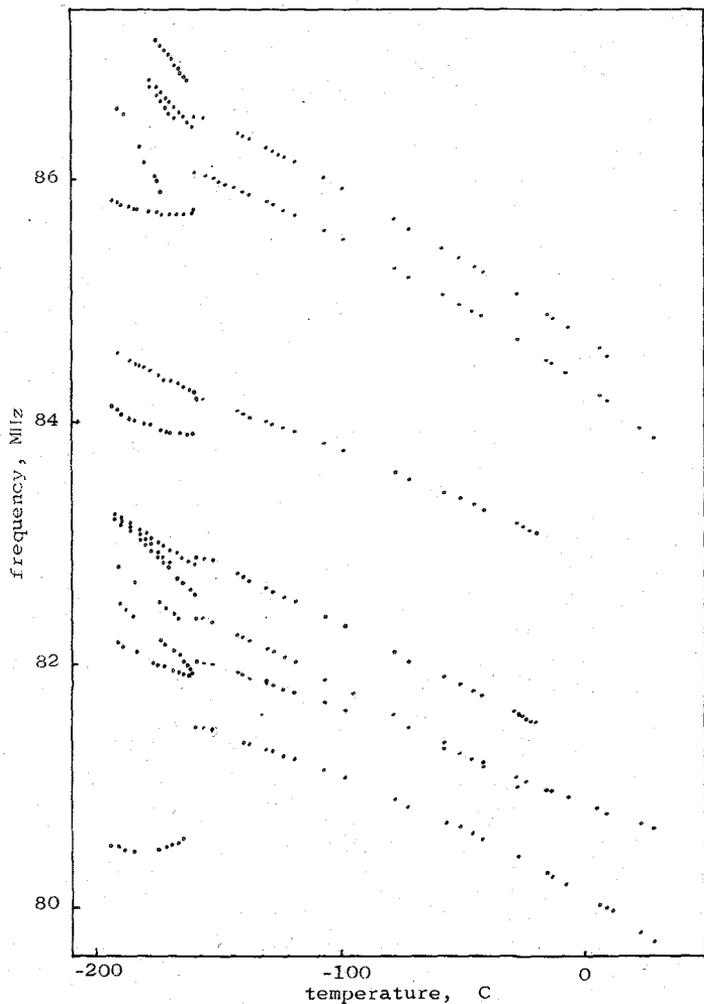


図4.  $NaAl_2Br_7$  における $^{81}Br$ -NQRの温度変化

1 B 1 4

国立がんセンター研

齋藤 等, 吉岡佑子  
福岡文子

I. はじめに

最近、抗腫瘍性を示す幾種類かの多糖類がみいだされ、<sup>1)</sup> 構造と活性の相関に関心があつめられている。多糖類の溶液状態でのコンホメーションは、CD, 色素との結合などの手段によって調べられているが、研究手法上の制約によって、ほとんど明きらかにされてはいない。他の生体高分子研究に有効な<sup>1</sup>H NMRも、高分子量(分子数数十万)の多糖では、溶液の粘度が極度に高くなり、巾広いエンベローフを示すにすぎず、得られる情報も限られたものになる。<sup>13</sup>C NMRは、化学シフト範囲が広く、双極子相互作用による線中のひずりに対する影響が<sup>1</sup>H NMRにくらべて小さいため、上記の問題を取り扱うには最適な手段といえよう。

本報では、担子菌平茸 (P. ostreatus) から分離した多糖 HA<sub>3</sub> の<sup>13</sup>C NMRによる構造決定およびコンホメーション研究結果についてのべる。DMSO 中の<sup>13</sup>C スペクトル解析から、HA<sub>3</sub> は β-(1→3) グルカンが主鎖で、6位から α-(1→4) グルカンの側鎖をもつことを明きらかにした。PD<13 の水溶液中では、ゲル状を示し、β-(1→3) にもとづくピークが消失してしまう。これから、主鎖は強い ordered コンホメーションにあることが示唆された。なお、HA<sub>3</sub> はマウス腹腔内に投与すると、皮下移植腫瘍 S-180 の増殖をあたえ、治療し宿主に腫瘍抵抗性を与える多糖である。

II. 実験方法

HA<sub>3</sub> は平茸の熱水抽出物から、アルコール沈殿によって多糖体分離を行った。低分子部をよび酸性多糖を除き、中性多糖 HA<sub>3</sub> を精製した。

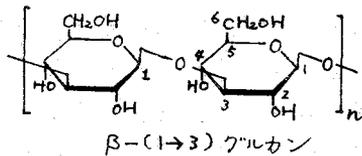
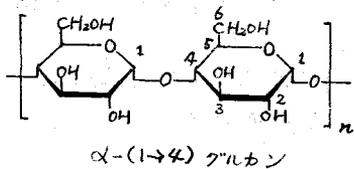
<sup>13</sup>C NMR の測定は、日本電子 PFT-100 バルス・フーリエ変換スペクトロメーター、EC-100 コンピューターによった。磁場ロックは測定溶媒 <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O または、DMSO-<sup>2</sup>H<sub>6</sub> の<sup>2</sup>H を用いた。試料濃度はすべて 100 mg/ml で、積算回数は 2万~8万回である。

III. 実験結果と考察

A. HA<sub>3</sub> の構造

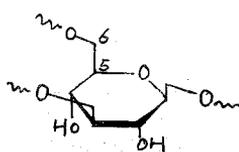
DMSO 溶液で測定した HA<sub>3</sub> の<sup>13</sup>C NMR スペクトルを図 1(A) に示す。同一条件での、β-(1→3) グルカン [laminaran] および α-(1→4) グルカン [Amylose] の<sup>13</sup>C スペクトルをそれぞれ、図 1(B), 図 1(C) にあわせて示す。β-(1→3) および α-(1→4) グルカンの<sup>13</sup>C スペクトル線の帰属は、水溶液中での Colson ら<sup>2)</sup>, Usui ら<sup>3)</sup> の結果に従った。スペクトル線の比較から、ピーク E', H を除きそれぞれ、(B)(C)

さいとう・はじめ, よしおか・ゆうこ, ぶくろか・ふみこ



の各ピークに一致するところから、HA<sub>3</sub>は α-(1→4)、β-(1→3)グルカンから成ることがわかる。(表1参照) ピーク強度比から、β-(1→3)結合が、主鎖であることがわかる。HA<sub>3</sub>を完全メチル化し、メタノリシス後、ガスクロマトグラフィー分析を行い、α-(1→4)、β-(1→3)を検出し、上記の事実と一致することがわかった。さらにジメチル体を検出したことにより、β-(1→3)を主鎖とし、6位から α-(1→4)が枝わかれしていることが示唆される。

HA<sub>3</sub>の未帰基ピーク、E、Hのシフト位置から、上のべた分岐点に関する情報を得ることができ。



分岐点が左のように β-(1→3)ユニットの6位にグリコシド結合したものであれば、

グリコシド結合のために C-6、C-5の<sup>13</sup>Cシフトが大きく変化することが期待される。6-O-メチル化によるグルコースの C-6、C-5の化学シフトの変化は、それぞれ+10.2、

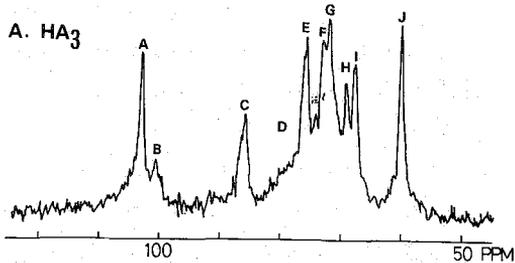
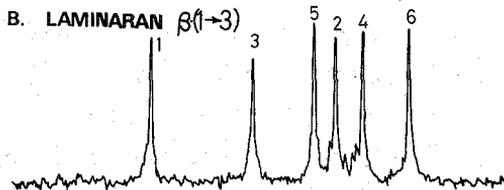
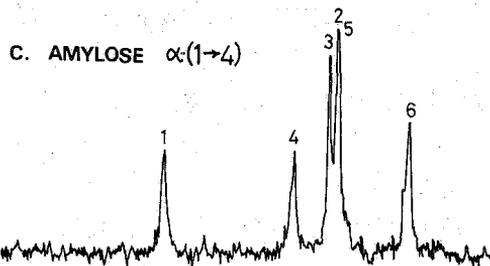


図1. HA<sub>3</sub>, 関連グルカンのDMSO溶液中の<sup>13</sup>Cスペクトル。

表1. HA<sub>3</sub>および関連グルカン<sup>13</sup>Cシフト (ppm・TMS)

HA <sub>3</sub>	α-(1→4)結合	β-(1→3)結合
A. 103.2		103.3 (C-1)
B. 101.0	100.3 (C-1)	
C. 86.4		86.4 (C-3)
D. 79.3*	79.0 (C-4)	
E. 76.3		76.6 (C-5)
E'. 74.8		
F. 73.8	73.3 (C-3)	73.0 (C-2)
G. 72.9	72.1 (C-2) 71.8 (C-5)	
H. 70.1		
I. 68.8		68.6 (C-4)
J. 60.9	60.6 (C-6)	61.0 (C-6)

\* 29°Cではピークとして分離しないが、80°Cでの測定では、分離する。

-1.5 ppm であることが報告されている<sup>3)</sup>。ピーク J → H, E → E' のシフト差はそれぞれ 9.2, -1.5 ppm であるから, E', H はそれぞれ分岐点における C-6, C-5 炭素ピークに帰属できる。さらに, 同様に β-(1→3) 主鎖をもち, β-(1→6) 結合の枝わかれを持つ lentinan にも同じ E', H ピークを観測しており<sup>4)</sup>, 上記の帰属が支持される。

## B. HA<sub>3</sub> のコンホメーション

抗腫瘍活性とコンホメーションの関係と調べるには, 水溶液中での構造を調べる必要がある。図 2 に示すように, スペクトルパターンは, 溶液の pD によって著しく異なる。pD < 13 では, 均一系の溶液にはならず, ゲル状を呈す。pD 7 では, 主鎖の β-(1→3) 結合が全く消滅してあり, 側鎖の α-(1→4) 結合のみが出現している。ゲル状態であるため, スペクトル線の強度が著しく

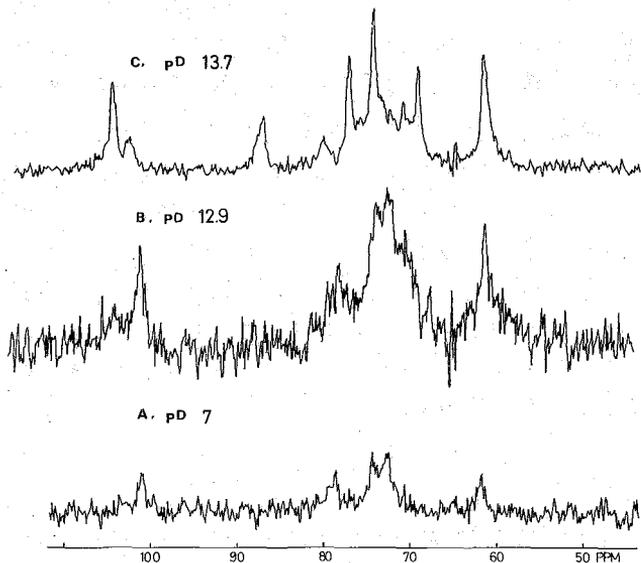


図 2. HA<sub>3</sub> の水溶液中における <sup>13</sup>C スペクトル。

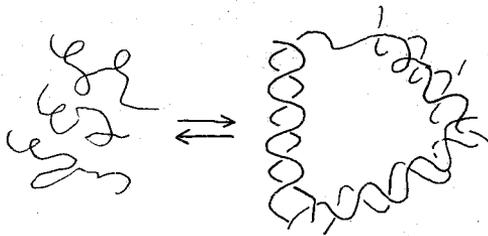
弱い。pD 12.9 において β(1→3) ピークがあら

A: 34,000 回, B: 43,000 回, C: 36,500 回積算  
ただし, A-B はゲル状態での測定。

われはじめているが, 線中かいるほど大きく, β-(1→3) 結合の C-1, C-3 ピークの線中はそれぞれ 100 Hz, 140 Hz におよんでいる。pD 13.9 で初めて均一系の溶液が得られ, 図 2 C にみられるように DMSO 溶液とほとして同一のスペクトルになる。pD < 13 でのゲル (やわらかいヒドロゲル) は, pD 変化に対して可逆的であって, 均一溶液から pD を下げた時にも, 同じようにみられる。ゲル状態の存在の有無にかかわらず, α-(1→4) 結合に由来するピークがほとんど変化しない点に注意された。

含水ゲルの <sup>13</sup>C NMR は, ポリリジン<sup>5)</sup> 硫酸塩, 架橋含水ゲル<sup>6)</sup> などに於いて測定されており, 含水量とスペクトルピーク強度<sup>5)</sup> あるいはスペクトルの線中<sup>6)</sup> の相関関係がみられている。後者の架橋含水ゲルではランダムな三次元ネットワークが膨潤剤である水との相互作用によって膨潤し, 隣接したプロトンに由来する C-H 双極相互作用を平均化させるに十分な運動の自由度を得ることがわかった<sup>6)</sup>。一方, 規則的構造をふくむ多糖ゲル (carrageenan<sup>7)</sup> や, コラゲン<sup>8)</sup> では, ゲル状態では <sup>13</sup>C スペクトルが全く観測されず, ランダムコイル状態<sup>9)</sup> においてのみスペクトルが出現するこ

が報告されている。これは $\alpha$ -ヘリックスの下記のようなからみ合い、あるいは三重



ヘリックスの生成によって、剛性構造となり、C-H双極子相互作用が平均化されず、 $^{13}\text{C}$ ピークが極度にブロード化して高分解能スペクトルとして検出されないわけである。

以上の点を考慮すると、HA3のPD<13におけるコンホメーションは、ordered状態(おそらくは $\alpha$ -ヘリックス)をとり、主鎖の $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)結合ピークが観測されないものと考えられる。もう一つの可能性として、主鎖が無秩序状態をとり、膨潤剤である水が浸入していかないために、 $^{13}\text{C}$ ピークが観測されないという考え方については、上でのゲル生成のPD変化による可逆性から否定される。PD>13では、ordered状態のからみ合いが、主としてOH基のイオン化によってほぐすため、均一溶液になる。一方、側鎖の $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)結合は、主鎖にくらべてよりフレキシブルであり、あるいはつしキシブルな部分のみが、 $^{13}\text{C}$ スペクトルを与えていると考えられる。同様に $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)主鎖をもつ、laminaranは、水溶液中で上に述べたコンホメーション変化を全く示さず、また抗癌活性性を全く示さない。したがって、生理活性との相関において、上記のコンホメーションは興味あるものと思われる。

#### 文献

- 1) W. Nakahara, F. Fukuoka, Y. Maeda and K. Aoki, *Gann*, 55, 283 (1964); T. Ikekawa, M. Nakanishi, N. Ueda, G. Chihara and F. Fukuoka, *ibid.*, 59, 155 (1968); S. Shibata, Y. Nishikawa, C. F. Mey and F. Fukuoka, *ibid.*, 59, 159 (1968)
- 2) P. Colson, H. J. Jennings and I. C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 8081 (1974)
- 3) T. Usui, N. Yamada, K. Matsuda, K. Tuzimura, H. Sugiyama, and S. Seto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2425 (1973)
- 4) 未発表
- 5) A. Darke and E. G. Finer, *Biopolymers*, 14, 441 (1975)
- 6) 横田, 阿部, 保坂, 西井, 斎藤, 第14回 NMR討論会, (1975), 2B14
- 7) T. A. Bryce, A. A. McKinnon, E. R. Morris, D. A. Frees and D. Thom, *Discussion Faraday Soc.*, 221 (1974)
- 8) J. C. W. Chien and W. B. Wise, *Biochemistry*, 12, 3418 (1973); *ibid.*, 14, 2786 (1975)

# 選択的重水素化と $T_1$ 測定による分子内・分子間相互作用の研究 IV

— 5'-AMP における分子間 DESERT —

1B15

京大理. 井元敏明. 赤坂一之. 沼多野博行

## 1. はじめに

われわれは、分子内の特定の位置の水素核を重水素核で置換してその水素核 $\alpha$ 地の水素核に対する緩和効果を測定することにより、分子の溶液中における構造を決定する方法を“DESERT”(Deuterium Substitution Effect on Relaxation Times)法として一般化し、第1回本邦討論会及び最近の論文において報告して来た。ポリン塩基をもつヌクレオチド、ヌクレオチドの場合、ポリン環の8位の水素核( $H(8)$ )は容易にしかも選択的に重水素核と置換される。この $H(8)$ 及びリボース部分の水素核の緩和時間 $T_1$ は、分子内の磁気双極子-双極子相互作用で決まると考えられ、さらに $H(8)$ とリボースの水素核との相互作用は、ポリン環とリボース環を結ぶグリコシド結合(C1'-N9)まわりの関与構造に著しく依存している。われわれは、5'-AMP (adenosine-5'-monophosphate) について DESERT法を応用し、無限希釈における単量体の状態ではグリコシド結合に因り Syn, anti 互いの中間にある 'intermediate' 構造の間の平衡にあるが、濃度の増加とともに形成される二量体 (またはそれ以上の多量体) では、anti 構造が安定化されることを明らかにした<sup>2)</sup>。この二量体形成は主としてポリン環の stacking 相互作用の結果と考えられ、従来から chemical shift の解析等を中心として、その構造に因りいくつかの報告がみられるが、いまだ直接的な知見は得られていない。一方、 $H(8)$ の重水素化の効果は、 $H(2)$ の $T_1$ に対しては小さいが明確にあらわれる。同一分子内の両水素核間の距離は、約 $6.5 \text{ \AA}$ と極めて大きいにもかかわらず、この効果への分子内 DESERT の寄与は小さく、したがって分子間 DESERT の寄与が支配的と考えられる。本講演では、5'-AMP の $H(2)$ に対する DESERT から得られた二量体における各分子の幾何学的配置に関する知見を報告する。

## 2. 実験

$T_1$ 測定のため $\alpha$  5'-AMP 重水溶液はすべて脱気し、5 mmφ NMR 試料管に封入した。鉄磁性金属イオンの影響を除去ため、約 1/100 (モル比) の EDTA を共存させた。試料の pH はすべて濃度で  $8.1 \pm 0.1$ 、測定温度は  $28 \pm 0.5^\circ\text{C}$  である。 $H(8)$ の選択的重水素化は、脱気した 5'-AMP の重水溶液を  $95^\circ\text{C}$  で約 3 時間加熱することにより行った。

$T_1$ の測定は、JEOL-PS-100 NMR 分光器および PFT-100, EC-6S 7-リイ変換システムを用い、 $180^\circ - \tau - 90^\circ$  パルス系列により行った。測定回数は、 $^{13}\text{C}$ 核 25、15 MHz、水素核 100 MHz である。特に水素核については、partially relaxed FT spectra からの $T_1$ 値の導出に際し、多スピンの緩和効果(単純指

いものと仮定、 $\alpha$  の 2 分の 1 程度、 $\beta$  の 1/3 程度

数回からのもれ)を2回だけ行進けるため 縦磁場の50%回復子データの7回で最小二乗法を適用した。

### 3. 実験結果とその解析

H(8)の重水素核が分子内の他の水素核とのT<sub>1</sub>に及ぼす効果(DRR)<sub>1</sub> (= (1/T<sub>1</sub>)<sub>H</sub> - (1/T<sub>1</sub>)<sub>D</sub>) を表Iに示す。今回注目しているH(2)に対する効果(DRR)<sub>2</sub>の絶対値は小さいが (1/T<sub>1</sub>)<sub>H</sub>に

表I. H(8)の重水素核の他の水素核のT<sub>1</sub>への効果  
(0.5 M, pH 8.1, 28°C)

	H(1')	H(2')	H(3')	H(2)
(1/T <sub>1</sub> ) <sub>H</sub> sec <sup>-1</sup>	0.98	2.74	2.53	0.356
(1/T <sub>1</sub> ) <sub>D</sub> sec <sup>-1</sup>	0.85	1.99	2.34	0.312
DRR sec <sup>-1</sup>	0.13	0.75	0.19	0.044

対する比は12%でこれは実験誤差の範囲と越える有意性はない。

2. H(8)とH(2)の平均距離をrとすると、極度尖鋭化の条件では、次式が成り立つ。

$$\left(\frac{1}{r}\right)_{obs}^6 = (DRR)_2 / \left[ \frac{3}{2} \nu_H^4 \tau_r \left\{ 1 - \frac{8}{3} \left(\frac{\nu_D}{\nu_H}\right)^2 \right\} \right] \quad (1)$$

ここでν<sub>H</sub>, ν<sub>D</sub>はそれぞれ水素核と重水素核の磁気回転比、νはプランク定数/2π、τ<sub>r</sub>は分子の回転相関時間でこれには、<sup>13</sup>C核の緩和時間から求めた平均の相関時間を用いる。一方、5'-AMPの場合、水溶液中で単量体 ⇌ 二量体間の平衡が存在することがわかっており、その交換速度は右の状態の緩和速度 (1/T<sub>1</sub>)<sub>m</sub>, (1/T<sub>1</sub>)<sub>d</sub> に比べて充分大きいと考えてよいから、水素核、<sup>13</sup>C核いずれに対しても極度尖鋭化の条件では、

$$(1/T_1)_{obs} = (1-f)(1/T_1)_m + f \cdot (1/T_1)_d \quad (2)$$

とあらわすことができる。ここでfは二量体(ここで三量体以上の多量体は考へない)を形成している5'-AMPのモル分率で、二量体の解離定数とK<sub>d</sub>, 5'-AMPの全濃度をAとすると

$$f = (4A + K_d - \sqrt{K_d(K_d + 8A)}) / 4A \quad (3)$$

と与えられる。K<sub>d</sub>には37°Cの解所から求めた値1.3 Mを用いる。

水素核が直接結合した<sup>13</sup>C核に対しては、水素核との双極子相互作用が支配的であり、単量体と二量体の個々のC-H結合の長さは不変であるから(τ<sub>r</sub>)<sub>m</sub>, (τ<sub>r</sub>)<sub>d</sub>とそれぞれ単量体、二量体状態での回転相関時間とすると(2)式より

$$\begin{aligned} \tau_r &= (1-f) \cdot (\tau_r)_m + f \cdot (\tau_r)_d \\ &= \left\{ 1 + (k-1) \cdot f \right\} (\tau_r)_m \end{aligned} \quad (4)$$

が得られる。ここで  $k$  を比例定数として  $(\tau_r)_d = k \cdot (\tau_r)_m$  の関係を用いる。  
 本乗換に対しては (1) (2) の関係を用いると

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{F}\right)_{obs}^6 (\tau_r) &= (1-f) \left(\frac{1}{F}\right)_m^6 (\tau_r)_m + f \cdot \left(\frac{1}{F}\right)_d^6 (\tau_r)_d \\ &= (1-f) \left(\frac{1}{r_{intra}}\right)_m^6 (\tau_r)_m + f \cdot \left\{ \left(\frac{1}{r_{intra}}\right)_d^6 + \left(\frac{1}{r_{inter}}\right)_d^6 \right\} (\tau_r)_d \end{aligned}$$

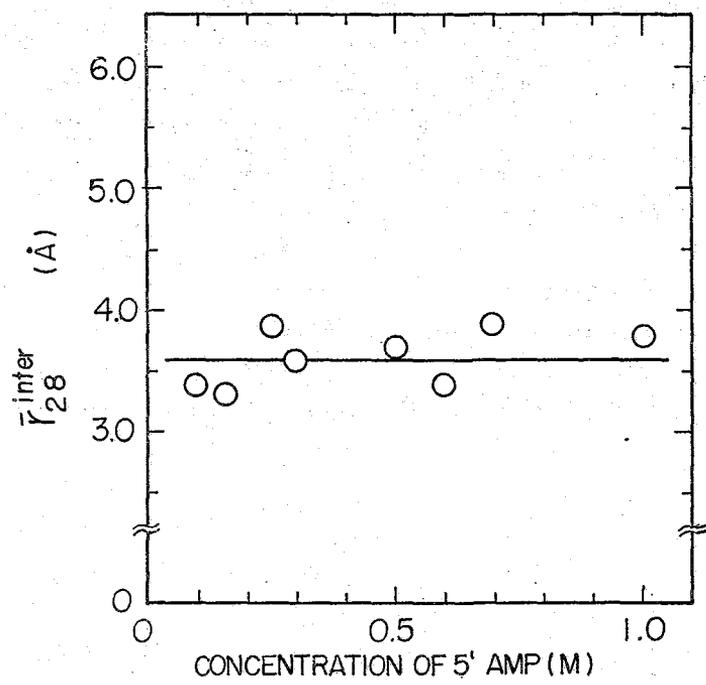
と書ける。今  $r$  は  $H(2)$  と  $H(8)$  の距離を対象としているから  $r_m^{intra} = r_d^{intra}$  であり  
 ことと考慮し (4) の関係を代入して変形すると

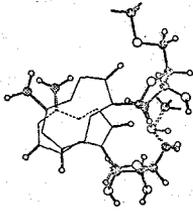
$$\left(\frac{1}{r_{inter}}\right)^6 = \left\{ \frac{1 + (k-1)f}{k \cdot f} \right\} \cdot \left\{ \left(\frac{1}{F}\right)_{obs}^6 - \left(\frac{1}{r_{intra}}\right)^6 \right\} \quad (5)$$

を得る。ここで  $r_{intra}$  は同一分子内の  $H(8)$ - $H(2)$  間の距離 (6.47 Å),  $r_{inter}$  は二量体状態における隣接アデニン環の  $H(8)$ - $H(2)$  の距離である。いま分子の回転相関時間  $\tau_r$  が、分子量に比例すると仮定して  $k=2$  とすると、(5)式より、種々の濃度において  $r_{inter}$  を直接求めることが出来る。 $r_{inter}$  を濃度に対してプロットしたものが図1である。この図から明らかになるように、 $r_{inter}$  は、0.1 M から 1.0 M の濃度において 3.6 ± 0.3 Å の範囲内ではほぼ一定の値をとる。このことは 5'-AMP の二量体において二つのアデニン環に属する  $H(8)$  と  $H(2)$  が互いに近接した構造が存在することを明確に示唆している。

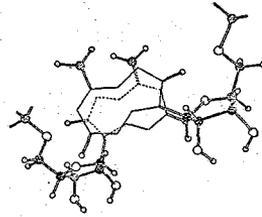
#### 4. 考察

5'-AMP の二量体における分子の幾何学的配置を考察するにあたって次のことを前提とすることができる。すなわち、(1) 先に分子内 DESERT の解析から明らかにしたように、二量体においてAMP分子はグリコシド結合に関して anti の構造をとっている。(2) 二量体形成にともなう誘起される吸収線の変化の解析から示唆されるように、stacking によるアデ





(a) Cis-stacking



(b) trans-stacking

ニン環どうしの重なりは充分大きい。

一方 Evans と Sarma<sup>3)</sup> は最近の報告で 5'-AMP における stacking の可能な幾何学的配置を Cis-stacking と trans-stacking の二種類に大別していき (図 2(a), (b))。彼等は  $Mn^{2+}$  による誘起される吸収線の線中の解折, Pテニン環の環電流による誘起されるシフトの計算値と実験値と比較からお互いオリホース部分が近接した Cis-stacking (図 2(a)) の二量体における支配的配位配置であると述べている。しかしながらこの配置においては、一方の Pテニン環の H(8) と他方の H(2) との距離は同一分子内の距離に比べてさらに大きくなり ( $r > 7\text{\AA}$ )、今回観測値  $3.6 \pm 0.3\text{\AA}$  とは大きくかけ離れている。一方 trans-stacking (図 2(b)) の場合には、Pテニン環の H(8) と H(2) とは互いに近く、その距離は、Pテニン環の面間距離 ( $\sim 3.5\text{\AA}$ ) よりやや大きい程度と考えられる。

いずれでもよく、DESERT 法による実験的に求めた距離は、一般には可能ないくつかの配置からの奇与の乗平均である。いま可能な二つの配置として (図 2(a) と 2(b)) を考へ、trans-stacking の場合の H(8)-H(2) 間の距離を  $3.5\text{\AA}$  と仮定すれば、 $\bar{r}_{inter}$  の観測値が  $3.6\text{\AA}$  として trans-stacking の配置をとる割合は 84%、 $\bar{r}_{inter}$  を  $3.9\text{\AA}$  としてもこの割合は 52% となる。これは、これも今回の結果は、Evans 等の結果と異なり、むしろ trans-stacking の配置が支配的であることを示している。

#### References

- 1) K. Akaraka, T. Imoto, S. Shibata, and H. Hatano, *J. Magn. Res.*, **18** (1975)
- 2) T. Imoto, *J. Magn. Res.* 投稿中
- 3) F. E. Evans and R. H. Sarma, *Biopolymers* **13** 2117 (1974)

全プロトン緩和曲線のシミュレーション. II.

プリンヌクレオチド類の分子構造と緩和

2B01

(京大理) 柴田達・井元敏明・赤坂一之・波多野博行

1. はじめに.

常磁性物質を含まない希薄溶液中のプリンヌクレオチド類のプロトンの縦緩和時間( $T_1$ )は分子内プロトン間の双極子相互作用では説明できることは、前回の 2,3'-*iso*propyridene-3,5'-cyclo-guanosine (IPCG) の例<sup>①</sup>でも明らかである。IPCG の例の様に *conformation* の自由度が最初から制限されている場合はともかく、一般のヌクレオチド類のように分子内にいくつかの自由度が許される場合、そのプロトン緩和データのみを基にしてその溶液中の *conformation* についてどこまで議論できるかが今回の研究の目的である。以下 5'-AMP を例としてプロトン緩和曲線をシミュレートすることによりこれを行った。実測値との比較は計算の便宜上今回は緩和曲線について行うことを避け  $T_1$  値について行なった。

2. 緩和曲線及びその計算法.

以下の計算において次の仮定を用いる：(1)分子内プロトン間の双極子相互作用のみを考える。(2)分子全体の回転相関時間、 $\tau_r$  は等方的とする。(3)conformer間の交換相関時間では  $\tau_r$  に比べて充分遅いとする。(4)平衡間における構造の相関はないとする。(前回用いた *extreme narrowing* の条件は今回はずした)。180°パルスによって  $n$  個のプロトンの縦磁化が  $-I_0$  まで逆転された時を  $t=0$  とすると緩和曲線は次のような  $n$  元線形連立微分方程式で表わされる。<sup>②</sup>

$$d\langle I_i(t) \rangle / dt = \left\{ \sum_{j \neq i} \rho_{ij} \right\} (\langle I_i(t) \rangle - I_0) + \sum_{j \neq i} \left\{ \rho_{ji} \right\} (\langle I_j(t) \rangle - I_0) \quad (i=1,2,\dots,n) \quad \dots (1)$$

ここで  $\langle I_i(t) \rangle$  は時刻  $t$  におけるプロトン  $i$  の縦磁化であり  $\rho_{ij}, \rho_{ji} (j \neq i)$  はプロトン  $i$  及び  $j$  間の双極子相互作用を通じての緩和 rate であり、これは  $\tau_r$  とプロトン  $i, j$  間の距離  $r_{ij}$  を使って次のように表わされる

$$\rho_{ij} = \gamma_H^4 \gamma_j^2 r_{ij}^{-6} \left\{ \frac{1}{10} \tau_r + \frac{3}{10} \frac{\tau_r}{1 + \omega_j^2 \tau_r^2} + \frac{6}{10} \frac{\tau_r}{1 + 4\omega_j^2 \tau_r^2} \right\} \quad \dots (2)$$

$$\rho_{ji} = \gamma_H^4 \gamma_i^2 r_{ij}^{-6} \left\{ -\frac{1}{10} \tau_r + \frac{6}{10} \frac{\tau_r}{1 + 4\omega_i^2 \tau_r^2} \right\} \quad \dots (3)$$

用いた  $\tau_r$  は同条件における  $^1H$   $T_1$  測定により次の関係を使って直接求めることができる。

$$(1/T_1)_{1H} = \frac{\gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2}{\gamma_H \hbar} \tau_r \quad \dots (4)$$

ここで  $(1/T_1)_{1H}$  はプロトンが結合している  $^{13}C$  の緩和時間の逆数であり、 $r_{CH}$  は C-H 距離であり Sugar 部分では  $r_{CH}=1.1 \text{ \AA}$ 、Base 部分では  $r_{CH}=1.085 \text{ \AA}$  とした。こうして 0.1M-5'-AMP (pH 8.1, 28°C) について求めた  $\tau_r$  は  $1.4 \times 10^{-10} \text{ sec}$  である<sup>③</sup>。AMP 及びその derivatives についての X 線回折をもとにした座標<sup>④</sup> よりまず conformer の座標 しはたすすむ しもととしあき あかさかかずゆき はたのひろゆき

を計算し  $\nu_j$  を求め、 $\rho_j, \nu_j$  を計算するとの微分方程式の係数が得られる。この連立微分方程式をルンゲ-クッタギル法により数値的に解いて数々の  $\langle I_i(t) \rangle$  を求めこの data に非線形最小自乗法を適用し、 $T_1$  を計算した。この計算にはミニコン用に組んだ "T1SIM" と名づけたプログラムを用いた。但し、ルンゲ-クッタギル法のプログラムは京大大型計算器センターで用意している SSL (Scientific Subroutine Library) を基礎にミニコン用に組みなおしたプログラムを使った。

### 3. 緩和曲線の測定及び $T_1$ の導出。

試料には 5-AMP  $\cdot Na_2$  (興人), EDTA  $\cdot Na_2$  (羊井科学特級) 及び  $D_2O$  (Merk)  $d$  含量  $\geq 99.8\%$  を精製せずに用いた。5-AMP を 2 mM の EDTA と共に 5 mm  $\phi_{OD}$  NMR 試料管中で  $D_2O$  に溶解し、 $D_2O$  を用いて 2 度凍結乾燥した後、 $D_2O$  を加え、0.1 M の濃度にし真空ラインで充分 degass 後密封した試料を使った。測定には FT 測定用アタッチメント (PFT-100) 及びスペクトラムコンピュータ (JEC-6S) を装備した日本電子製 NMR 分光器 (PS-100) を使い 5 T, 以上の繰り返し時間を持った  $180^\circ - t - 90^\circ$  非攪拌的パルス法により 28°C において緩和曲線を求めた。pH は緩和曲線の測定後日立堀場製 M-5 pH メーターを用いて pH メーターの読みとして pH 8.1 を得た。緩和曲線から  $T_1$  を求めるには JEC-6S を用いて緩和化が 0 にもどるまでの data に非線形最小自乗法を適用した。求めた  $T_1$  は Table 1 の最下欄に示されている通りである。

### 4. 5-AMP の内部自由度とそれぞれの Conformer の $T_1$ 。

5-AMP は Fig. 1 に示すようにプロトンの  $T_1$  に影響をおよぼす分子内自由度は 3 種ある: (1) glycoside 結合回りの回転 conformer は anti と syn が代表的だが 30° 毎に 12 個の conformer を考えた。(2) sugar の pucker ing による conformer としては  $C3'$  endo 及び

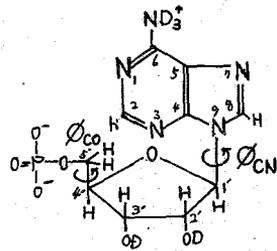


Fig. 1 5-AMP の構造と内部自由度、 $\phi_{CN}$ ,  $\phi_{Co}$  及び  $\phi_{C'}$  Sugar pucker ing を示す。

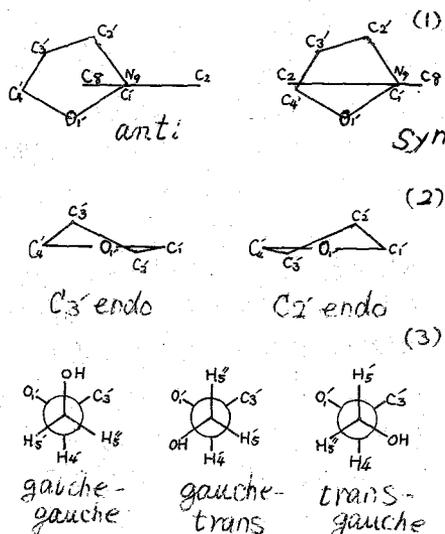


Fig. 2. 5-AMP の 3 種の自由度のそれぞれに conformer としてとり上げたもの構造を示す。

- (1) glycoside 結合回りの回転 conformer, anti/syn  
 (2) sugar pucker ing conformer,  $C3'$  endo 及び  $C2'$  endo  
 (3)  $C4'-C5'$  結合回りの回転 conformer, gauche-trans, gauche-gauche, trans-gauche

CONFORMATION		$\tau_1$	$H_2$	$H_8$	$H_1'$	$H_2'$	$H_3'$	$H_4'$	$H_5', H_5''$
$C3'$ ENDO	SYN GAUCHE-TRANS	0.646	2.44	2.84	1.42	0.806	0.679	1.32	0.227
	GAUCHE-GAUCHE	0.471	11.29	2.85	1.42	0.799	0.841	0.876	0.245
	TRANS-GAUCHE	0.599	2.44	2.84	1.41	0.804	0.716	1.22	0.237
ANTI	GAUCHE-TRANS	0.640	44.09	1.09	2.37	0.856	0.506	1.30	0.234
	GAUCHE-GAUCHE	0.174	44.30	1.81	2.38	0.849	0.589	0.866	0.244
	TRANS-GAUCHE	0.551	43.99	1.08	2.35	0.855	0.527	1.21	0.234
$C2'$ ENDO	SYN GAUCHE-TRANS	0.472	12.04	3.58	1.78	0.822	0.686	1.07	0.223
	GAUCHE-GAUCHE	0.549	16.54	3.57	1.79	1.21	0.770	0.745	0.230
	TRANS-GAUCHE	0.449	9.11	3.57	1.77	0.822	0.914	1.01	0.232
ANTI	GAUCHE-TRANS	0.551	56.62	3.47	3.39	0.744	0.686	1.06	0.220
	GAUCHE-GAUCHE	0.733	57.11	4.80	3.39	1.05	0.770	0.739	0.229
	TRANS-GAUCHE	0.474	56.47	3.15	3.36	0.744	0.916	0.997	0.229
$C3'$ ENDO	NEAR SYN GAUCHE-TRANS	0.260	8.75	2.07	1.84	0.646	0.694	1.32	0.245
	GAUCHE-GAUCHE	0.114	20.89	2.07	1.85	0.643	0.870	0.876	0.245
	TRANS-GAUCHE	0.218	7.77	2.07	1.82	0.646	0.733	1.22	0.245
OBSERVED EXPERIMENTALLY		—	7.60	1.53	2.10	0.704	0.777	0.809	0.250

Table 1. 代表的な 15 種の conformer のそれぞれのプロトンの  $T_1$  及び  $\tau_1$  を実験値と共に示す。 $\tau_1$  の計算には  $H_2$  は含まない。  $H_2$  の  $T_1$  は微分方程式をとりかえ  $\tau_1$  に比例した形で求めた。

C2'endo の2種のみをとりあげた。(3) C4-C5 結合回りの回転は束縛回転として gauche-trans, gauche-gauche, trans-gauche の3種類の conformer を考えた。これらの conformer の構造は Fig. 2 に簡単に示してある。

合計72個の conformer について  $T_i$  を計算した。その内 anti, syn 6種づつ及び最も実験値に近い  $T_i$  を与えた near syn ( $\phi_{CN}=180^\circ$ ) 3種の代表的な conformer についての  $T_i$  の計算結果を  $T_i$  の実験値と共に Table 1 に示す。ここで  $T_i$  の実験値と計算値との一致度を表わす値として次の式で定義される値 ( $\delta$ ) を用いた。

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \left\{ \frac{(1/T_i)_{cal,i} - (1/T_i)_{obs,i}}{(1/T_i)_{obs,i}} \right\}^2 \right]} \quad \text{----- (5)}$$

ここで  $(1/T_i)_{cal,i}$  及び  $(1/T_i)_{obs,i}$  はそれぞれプロトン  $i$  の  $(1/T_i)$  の計算値と実験値である。但し、Table 1 には  $\delta$  を与えられている。Fig. 3 には C3'endo-gauche-gauche 及び C2'endo-gauche-gauche の2種について glycoside 結合の回りに回転した場合の計算結果を示す。これから実験値に近い  $T_i$  を与える構造は syn 及び anti に近い構造であることがわかる。又 C4-C5 結合回りの回転に関しては gauche-gauche の構造が実験値に近い  $T_i$  を与えることが Table 1 からわかる。

### 5. Conformer 間の平衡を考慮した時の $T_i$ .

$\beta$ -AMP は一般に溶液中ではいくつかの conformer 間の平衡にあると考えられている。次いで求めたそれぞれの conformer の  $T_i$  を基に平衡状態の  $T_i$  を計算し実験との一致の改善を試みた。anti ( $\phi_{CN} = -30^\circ$ ) = syn ( $\phi_{CN} = 150^\circ$ ), C3'endo = C2'endo 及び gauche-trans, gauche-gauche, trans-gauche 間に平衡が存在する時の  $T_i$  は次の様にきまる

$$1/T_i = \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 P(i) P(j) P(k) (1/T_i)_{ijk} \quad \text{---- (6)}$$

ここで  $P(i), P(j), P(k)$  はそれぞれ anti 又は syn, C3'endo 又は C2'endo, 及び gauche-trans, gauche-gauche, trans-gauche の存在率を表わす。但し、 $\sum_{i=1}^2 P(i) = \sum_{j=1}^2 P(j) = \sum_{k=1}^2 P(k) = 1$  である。ここで  $P(\text{gauche-trans}) = P(\text{trans-gauche})$  という仮定をすると  $P(\text{syn}), P(\text{C3'endo})$  及び  $P(\text{gauche-}$

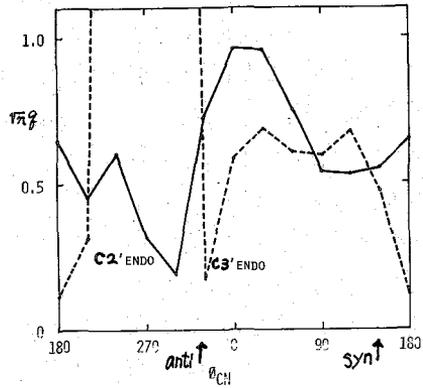


Fig. 3. C3'endo-gauche-gauche (---) 及び C2'endo-gauche-gauche (—) について glycoside 結合回りに回転した時の 回転率 を示す。

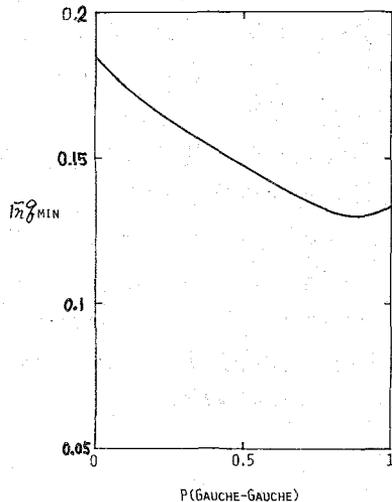


Fig. 4. ある  $P(\text{gauche-gauche})$  について  $P(\text{syn})$   $P(\text{C3'endo})$  を変えて求めた値  $\delta_{min}$  を  $P(\text{gauche-gauche})$  に対してプロットしたもの。

gauche) の3つのparameterで  $T_1$  が決まる。これらの3つの存在確率を0から1まで0.05きざみで変化させ(6)式を使って  $T_1$  を計算しそれぞれ  $\tau_2$  を計算した。ある  $P(\text{gauche-gauche})$  について  $P(\text{syn}), P(\text{C}'\text{endo})$  を変えて  $\tau_2$  の最小値  $\tau_2^{\text{min}}$  をプロットしたのが Fig. 4 である。この図より  $\tau_2^{\text{min}}$  の最小値をなわさ最良の  $T_1$  を与える  $P(\text{gauche-gauche})$  は 0.88 である。この時  $P(\text{syn}), P(\text{C}'\text{endo})$  に対して  $\tau_2$  の map を書くと Fig. 5 の様になり最小点が1つ表われる。この最小点より  $P(\text{syn}) = 0.275, P(\text{C}'\text{endo}) = 1.0$  という結果を得た。これは他の方法の助けを得ることなしに  $T_1$  だけから求まった結果であり、 $P(\text{gauche-gauche})$  は coupling から得られている 0.68 という値に比較的近いが  $P(\text{C}'\text{endo})$  は coupling より 0.33 という値とはかなり離れており問題を残している。

### 6. 考察.

$T_1$  のシミュレーションによって  $\text{C}_4'-\text{C}_5'$  結合回りの回転の平衡は gauche-gauche が主であるという coupling から分っている結果と同じ結果が得られた。また glycoside 結合回りの回転角についても、いわゆる syn 及び anti に近いところで一致点が見出されるがいわゆる定義づけられた syn, anti の角度とは必ずしも一致しない。しかし sugar 部分の pucker の平衡に関しては  $\text{C}_2'\text{endo}$  が主であるという coupling からの知見に反して  $\text{C}_3'\text{endo} 100\%$  という結果が出た。これは syn  $\neq$  anti の平衡を考える際、いわゆる定義された syn ( $\phi_{\text{CN}} = 150^\circ$ ) 及び anti ( $\phi_{\text{CN}} = -30^\circ$ ) を元にしていないが  $T_1$  から見ると  $\phi_{\text{CN}}$  を選んで用いることにより変更されるものと思われる。

より糸を簡単にする為に  $\beta$ -D-1C 5'-AMP の下のシミュレーションを準備中であり、coupling より知られている  $\text{C}_3'\text{endo}$  及び gauche-gauche の存在率を入れた  $T_1$  の計算と共に発表の際に紹介したい。

### Reference.

- ① 柴田 5 第13回 NMR 討論会 講演要旨集 P.183 (1974)
- ② K. Akasaka et al. J. Mag. Resonance 17, 413-416 (1975)
- ③ A. Abragam "Principles of Nuclear Magnetism", Chapter VIII
- ④ K. Akasaka et al. J. Mag. Resonance 18 328-343 (1975)
- ⑤ A. V. Lakshminarayana et al. Biochim. Biophys. Acta, 204, 49-59 (1970)

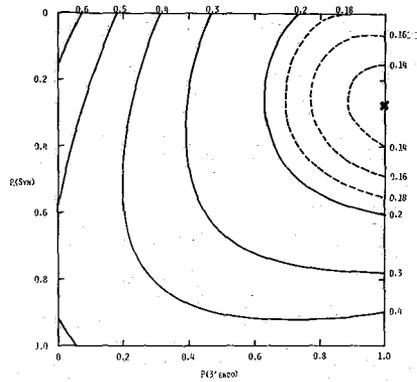


Fig. 5.  $P(\text{gauche-gauche}) = 0.85$  の  
 ために  $P(\text{syn}), P(\text{C}'\text{endo})$  を変化  
 させた時の  $\tau_2$  を等高線の形で  
 示す。右及び上の値は  $\tau_2$  を示す。

[序] 我々はこれまで反磁性二価金属塩とヌクレオシドの相互作用をDMSO中でヌクレオシドの $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ 核を観測し、陽、陰イオンの双方がヌクレオシドと相互作用していることを見い出して来た。今回はアルカリ金属の $^7\text{Li}$ 核の緩和時間の測定を行ない、水溶液中での錯体形成に伴う構造の変化に基づく分子運動を金属の側から見て研究した。 $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ イオンが生体系に於てもっとも重要な役割を果たしているのがNMRの感度、天然存在比の問題の制限により今回は $^7\text{Li}$ 核をそれらのモデルの一つとして用いた。又陰イオンは $^31\text{P}$ 核を観測した。水溶液系ではDMSO系と数々の異なる結果が観測されたので報告する。まずヌクレオシド(チド)錯体の研究で問題となる点をまとめてみると以下のようなものである。

1) 結合部位の問題 ヌクレオシドには結合部位として磷酸基、塩基部の二つが考えられるが両方と相互作用するか又は一方だけか? フリンヌクレオチドとピリミジンヌクレオチドで相違があるか?

2) 水溶液中で *metal free* のヌクレオチドと錯体を形成した時でグリコシド結合、糖、*exocyclic*  $\text{CH}_2\text{OH}$ 、磷酸基の結合に関してコンフォメーションの変化があるか。

3) 特にフリンヌクレオチドに於てスタッキングに対する金属イオンの影響。

4) 結合に於ける陰イオンの役割。

[実験]

ヌクレオチド(シド)はそれぞれ個人、シグマ製を用い、 $\text{H}_2\text{O}$ に溶かし、*Chellex 100*を用いて常磁性イオンを除き用いた。pHの調整はHCl又はNaOHで行ない、*PH-3 HITA-CH-HORIBA* pHメーターを用いて行なった。さらに溶液内に溶存する酸素を除去するために脱ガスを行なった。 $T_1$ の測定は $100^\circ\text{C}$  -  $90^\circ\text{C}$ 法により行ない、積算は10回、装置はBruker Sxp 4-100パルス、FTNMRで行なった。測定中の試料温度は $31^\circ\text{C}$ である。

[結果及び考察]

表1にミチジンヌクレオシド(チド)錯体の $^7\text{Li}$ の緩和時間を示す。 $\text{Li}$ が錯体を形成しない時よりも錯体を形成すると $T_1$ が短くなることが判明した。さらに分子中の磷酸基の数が増えるにつれて $T_1$ が短くなることがわかる。 $^7\text{Li}$  ( $I = \frac{3}{2}$ )の緩和機構としては *dipole-dipole* 相互作用と核四重極相互作用、及び交換が考えられる。この様な溶液では *extreme narrowing* の条件が充分成立していると考えられ *dipole-dipole* 相互作用は(1)式で核四重極相互作用は(2)式で与えられる。

[表1]

Complexing	$^7\text{Li}$ $T_1$ (s)
None	19.0
Cytidine	10.4
5CMP	6.5
5CDP	
5CTP	0.5
5GTP	1.2

よこのてつろう しちかわしげぞう そうまじゅんきち

$$\frac{1}{T_1} = 2 \gamma_p^2 \gamma_{Li}^2 \hbar^2 n r^{-6} \tau_c \quad (1)$$

ここで  $n$  は  $Li$  イオンに配位している水分子の数、 $r$  は  $Li$  核とプロトン間の距離、 $\tau_c$  は分子の回転相関時間である。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{5} \left(1 + \frac{4}{3}\right) (e^2 \gamma_{Li} Q / \hbar)^2 \tau_c \quad (2)$$

ここで  $\gamma$  は非対称パラメーター、 $e$  は電子の電荷、 $Q$  は核四重極子モーメント、 $\gamma$  は電場勾配、 $\tau_c$  は分子の回転相関時間。

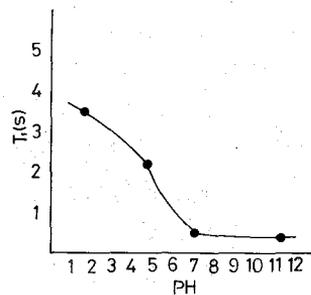
5'CMP 水溶液に於て、溶媒を  $H_2O$  から  $D_2O$  に変えた場合、 $Li$  の  $T_1$  が変化することが認められた(表2)。これは  $Li$  に水分子が配位していること及び *dipole-dipole* 相互作用が緩和に幾分なりとも影響していることを示す。一方  $Li$  イオンが CMP に配位していることは明らかでありそのため  $Li$  の周りの電場勾配は対称性が低くなることから予想され(2)式に従って  $e\gamma Q$  効果により  $T_1$  が影響されることが考えられる。事実  $LiCl$  水溶液中であっても  $Li$  の緩和

5'CMP Complexing	$^7Li$ $T_1$ (s)
$H_2O$ only	1.3
$H_2O/D_2O = 1$	2.1
$D_2O$ only	2.7

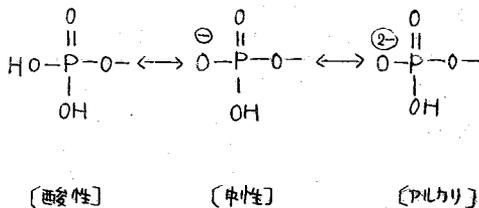
[表2]

和には *dipole-dipole* 相互作用、四重極相互作用が等しく  $T_1$  に影響しているという報告から上述の見解は支持される<sup>5)</sup>。さらに  $Li$ -CTP,  $Li$ -GTP とでは明らかに緩和時間の相異があった。(表1)。この事実は  $Li$  の緩和時間は燐酸基のみでなく塩基部によっても影響されることを示す。更に  $^7Li$  が free な状態と bind した状態が存在すると考えられ、それらの交換速度が速いと当然この交換の過程も緩和に影響することになる。観測されている  $Li$  のスペクトル線は1本線なので交換速度がかなり速いか或いは錯体形成が弱く、化学シフトのずれとしては観測されないかのいずれかと考えられる。

$^7Li$  の緩和時間がそれが相互作用する分子の状態に依存するかどうかを調べるために pH 変化を  $LiCl$ -5'CTP 系について行なった。その結果を(図1)に示す。pH 6 以下で緩和時間が長くなることが判明した。この結果は pH 6 以下の 5'CTP 分子のイオン化による変化を反映していることを考えあわせれば、この  $T_1$  の pH 変



[図1] 緩和時間の pH 依存性  
 $LiCl(0.5M)$ -CTP(0.1M)



化はLiイオンの binding 状態の変化として解釈され、この解釈は化学シフトの pH 変化によっても支持される。

図2に GTP-LiCl 系に於ける緩和時間の温度変化を示す。280°K~303°Kの範囲に於て温度の逆数と $\tau_1$ の緩和時間の間に直線関係が見り出された。  
〔溶媒の相違に基づく ミチジンヌクレオシド(チド) 錯体の性質の差〕

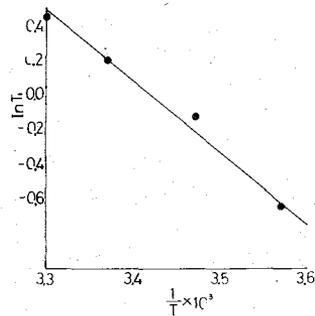
i) DMSO 中ではミチジンの free な時と錯体を形成した時で分子の回転相関時間は  $\tau_c = 1.5 \times 10^{-10}$ (s) で変化がないことが  $\alpha^+$  錯体で確かめられた。一方水溶液中では free な時は DMSO 中とはほぼ同じ相関時間を示すが、金属塩が加わると  $\tau_c = 8.8 \times 10^{-10}$ (s) と長くなることが判明した。

ii) DMSO 中ではミチジンのアミノ基は室温で1本線が観測される、温度を-2°Cに下げても束縛回転に基づく2本線は観測されない。しかし水溶液中では室温で、アミノ基プロトンシグナルは水との交換によりブロードで観測されないが、温度を-2°Cに下げるとアミノ基の非等価な2個のプロトンが束縛回転により観測された。5'CTP についても同様な結果を得た。

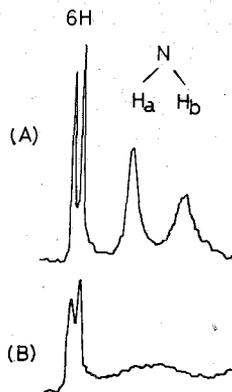
iii) DMSO 中ではミチジンの塩基部プロトンは金属塩の濃度が増加するにつれて低磁場シフトを示した。その大きさは NH<sub>2</sub>, 6H, 5H の順であった。一方水溶液中でミチジン-Ca<sup>2+</sup>系では金属塩の濃度が増加するにつれて 6H プロトンは高磁場シフトし、一方 5H プロトンは逆に低磁場シフトが観測された。さらに2個のアミノ基プロトンシグナルは金属塩の濃度が増加するにつれてブロードなスペクトルが観測された。(図3) 以上の結果より DMSO 中と水溶液中では金属塩の配位状態にかなりな差があるものと考えられる。

#### 〔陰イオンの影響〕

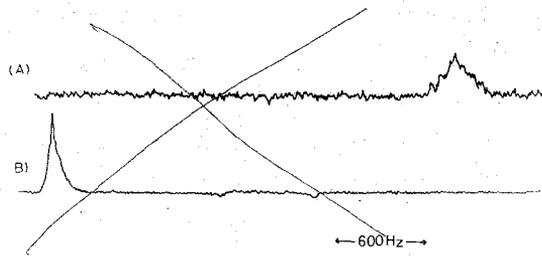
我々はすでに DMSO 中でヌクレオシドと陰イオンが相互作用していることを見出し、ミチジン錯体に於て、陰イオンはアミノ基プロトンの化学シフトと線中の広がりに影響していることをすでに報告した<sup>3)</sup>。グアノシンについても同様であった。今回は水溶液中での陰イオンの挙動を調べるために ZnF<sub>2</sub> 塩を用いて陰イオンとして下核を観測した。ZnF<sub>2</sub>-Guanosine 系では free な F<sup>-</sup>イオンの時より錯体を形成すると 2400 Hz と大きな化学シフトが観測された。(図4) この事実は水溶



〔図2〕 緩和時間の温度変化  
LiCl-GTP pH=6.5



〔図3〕 NMR spectra of cytidine in H<sub>2</sub>O  
(A) 0.5 mol cytidine (H<sub>2</sub>O) -2°C  
(B) 0.5 mol cytidine, 0.04 mol CaCl<sub>2</sub> -2°C



〔図4〕  ${}^1\text{F}$  NMR spectra of  $\text{ZnF}_2$ -Guanosine (A) and  $\text{ZnF}_2$  (B)

液中でも陰イオンがグアノシンと相互作用していることを示す。

一方  $\text{ZnF}_2$ -cytidine 系では化学シフトは観測されなかった。このようにヒリミジン系とアリシ系ヌクレオシドで陰イオンの相互作用の相違が明らかとなった。これらについても報告する予定である。

〔文献〕

- 1) T. Yokono, S. Shimokawa, H. Fukui, J. Sokma *J. Chem. Soc Japan, Chem Ind Chem* 2, 201 (1973)
- 2) S. Shimokawa, H. Fukui, J. Sokma and K. Hotta *J. Am. Chem. Soc.*, 95 1777 (1973)
- 3) T. Yokono, S. Shimokawa, J. Sokma, *J. Am. Chem. Soc.* 97 3827 (1975)
- 4) S. Shimokawa, T. Yokono, J. Sokma *Biochim Biophys Acta* submitted
- 5) D. E. Woessner, B. S. Snowden, Jr and A. G. Ostroff *J. Chem. Phys.* 49 371 (1968)
- 6) K. C. Tewari, J. Lee and N. C. Li *Trans Faraday Soc* 66 2069 (1970)

2B03

(阪大蛋白研)

○河野敬一 京極好正

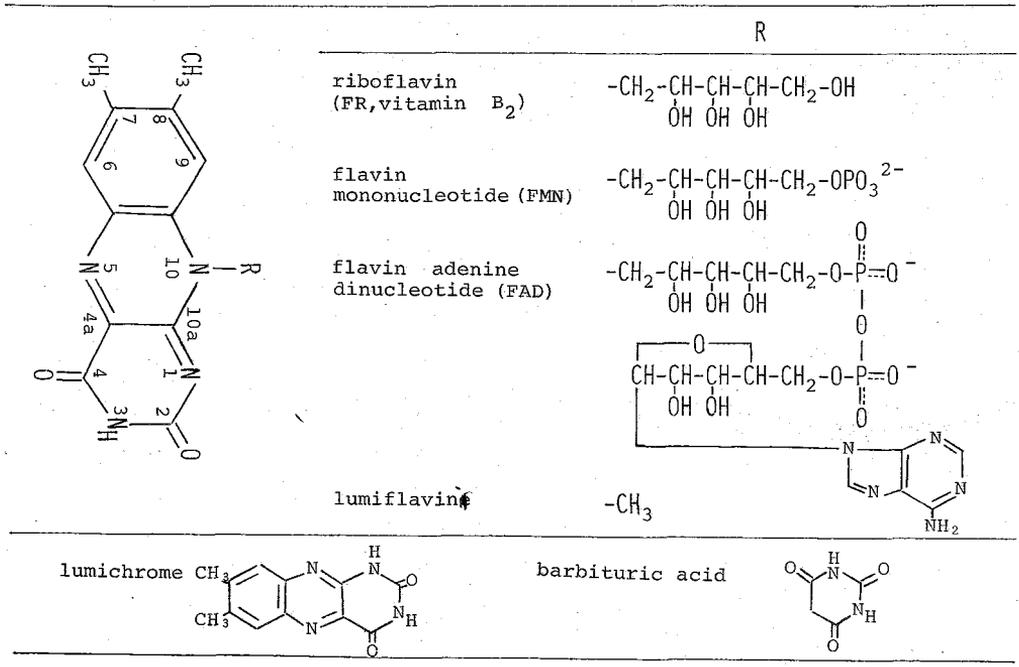
(名大・医)

八木國夫 大石誠子 高井彰子

1. はじめに

酵素の作用機構を明らかにする上でNMRは重要な手段となりつつある。特に蛋白と基質や補酵素との相互作用、動的な構造などに関する情報には、X線解析など他の方法では得られないものがあると考えられる。しかし、<sup>1</sup>H-NMRでは、基質や補酵素のシグナルを蛋白を加えて観測しようとする、蛋白のシグナルに妨害される。この問題を解決するために、蛋白の<sup>1</sup>Hを全てDでおきかえたり、基質や補酵素に他核(<sup>2</sup>D, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N等)を導入して他核のNMRを測定することがなされている。中でも<sup>13</sup>Cや<sup>15</sup>Nをエンリッチする方法は、これらの原子が分子の骨格を構成しているため、天然にない修飾基を導入する必要がなく、<sup>1</sup>Hのかわりに<sup>2</sup>Dを導入するよりは同位体効果も少ないため、非常に有用であるといえる。

我々のとりあげたフラビンは、フラビン蛋白の補酵素として生体の電子伝達系に参与している重要な物質である。フラビン自身のNMRに関してはいくつかの報告があるが<sup>2)</sup>、フラビンとアポ蛋白の相互作用、さらに基質との相互作用をみたものはほとんどない<sup>3)</sup>。また、<sup>1</sup>H-NMRではフラビンのイソアロキサジン環の6, 7, 8, 9位についてしか情報が得られない。しかし酸化還元過程やアポ酵素との結合に重要な役割を果たしている部位は、1, 2, 3, 4, 5, 4a, 10aの窒素原子, C=O, C=N



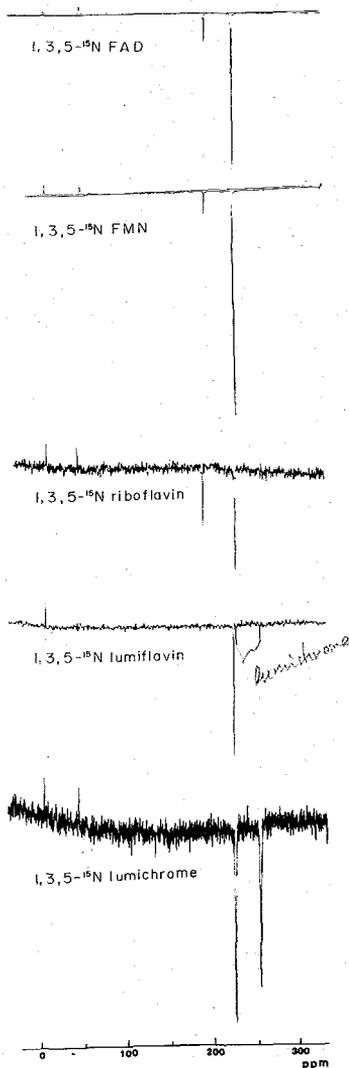
かわのけいいち きょうごくよしまさ やぎくにお おおいしのおこ たかいあきこ

基であることが知られている。そこで、本研究ではイソアロキサジン環の1,3,5位に $^{15}\text{N}$ をエンリッチしたものの、および2,4,4 $\alpha$ ,10 $\alpha$ 位に $^{13}\text{C}$ をエンリッチしたものを合成して、それぞれ $^{15}\text{N}$ -および $^{13}\text{C}$ -NMRを測定した。これらの測定から、フラビンに関する知見を得ると共に、まだ測定例の少ない $^{15}\text{N}$ -NMRの有用性を示すことを目的とした。

## 2. 実験

(a) 試料 1,3,5位に $^{15}\text{N}$ をエンリッチしたフラビンは、市販の $^{15}\text{N}$ でラベルした尿素と亜硝酸ナトリウムを原料に用いて合成した。2位に $^{13}\text{C}$ をエンリッチしたフラビンは $^{13}\text{C}$ -尿素から、4 $\alpha$ 位のもは2- $^{13}\text{C}$ -2Dン酸から、4,10 $\alpha$ 位のもは1- $^{13}\text{C}$ -マロン酸から、それぞれを $^{13}\text{C}$ 源として合成した。

図1



(b) 測定  $^{15}\text{N}$ -および $^{13}\text{C}$ -NMRの測定にはJ EOL-PFT-200NMR装置を用い、それぞれ25, 15 MHzと10.14 MHzでFT法により測定した。試料濃度は約20 mg/1.5 ml。試料管は10 mm $\phi$ 。通常の測定には、 $^{15}\text{N}$ -NMRは $\text{H}_2\text{O}$ 溶液を、 $^{13}\text{C}$ -NMRは $\text{D}_2\text{O}$ 溶液を用いた。それぞれ1~3万回の積算を行なった。基準には、 $^{15}\text{N}$ -NMRは $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ を、 $^{13}\text{C}$ -NMRではTMSを、それぞれ外部標準として用いた。

## 3. 結果と考察

### (a) $^{15}\text{N}$ -NMR

i) シグナルの帰属 1,3- $^{15}\text{N}$ -FMNと1,3

表1  $^{15}\text{N}$  Resonances of  $^{15}\text{N}$  enriched flavins and barbituric acid

	Chemical shifts (ppm)*		
	5-N	1-N	3-N
1,3- $^{15}\text{N}$ riboflavin (in 50% acetic acid)		185.1	216.1 <sub>5</sub>
1,3- $^{15}\text{N}$ FMN (pH 7.6)		184.6 <sub>5</sub>	215.2 <sub>5</sub>
1,3,5- $^{15}\text{N}$ riboflavin (in DMSO-d <sub>6</sub> )	35.1 <sub>5</sub>	177.9 <sub>5</sub>	214.3
1,3,5- $^{15}\text{N}$ FMN (pH 5.7)	42.1 <sub>5</sub>	184.4 <sub>5</sub>	215.8 <sub>5</sub>
1,3,5- $^{15}\text{N}$ FAD (pH 5.8)	41.5 <sub>5</sub>	184.3	215.7 <sub>5</sub>
1,3,5- $^{15}\text{N}$ lumichrome (in DMSO-d <sub>6</sub> )	39.1	246.5 <sub>5</sub>	217.9
1,3,5- $^{15}\text{N}$ lumiflavin (in DMSO-d <sub>6</sub> )	-	-	214.3
1,3- $^{15}\text{N}$ barbituric acid (pH 2.0)			223.2

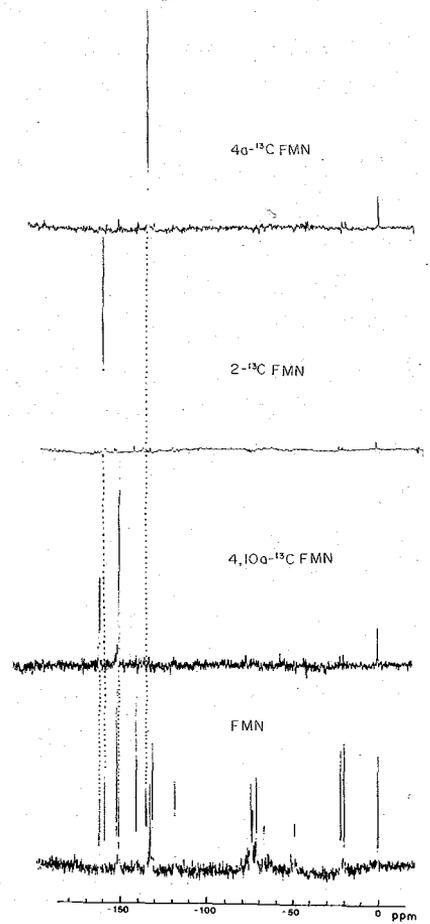
\* Measured from external  $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ .

、 $5-^{15}\text{N}$ -FMNの比較から、 $42.15\text{ ppm}$ の小さいシグナルは5位の $^{15}\text{N}$ に帰属される(表1)。バルビツール酸の1,3位の $^{15}\text{N}$ は化学的性質がフラビンの3位の $^{15}\text{N}$ に近いと考えられる。また、中性ではフラビンの3位の $^{15}\text{N}$ にはHがついていることから、オーバ-ハウザー効果により強い負のシグナルを与えることが期待される。以上のことから $215.85\text{ ppm}$ の大きなシグナルが3位の $^{15}\text{N}$ に帰属され、残りの $184.5\text{ ppm}$ のシグナルが1位の $^{15}\text{N}$ と帰属された。

ii)  $^{15}\text{N}$ によるカップリング 1,3,5位の $^{15}\text{N}$ は互いにvic, gemの関係にあるにもかかわらずスピン-スピン結合によるシグナルの分裂はみられない。また、 $^1\text{H}$ -NMRでも、5位の $^1\text{H}$ とvicの位置にある6位のHに分裂はみられなかった。これらのスピン-スピン結合定数は $1\text{ Hz}$ 以下の小さいものであると考えられる<sup>3)</sup>。

iii) Hのデカップリングによる $^{15}\text{N}$ のNOE  $^{15}\text{N}$ -NMRの測定は、Hを1イズデカップルして行なった。そのため、 $^{15}\text{N}$ に直接Hの付いている場合は強い負の(Hと $^{15}\text{N}$ の磁気回転比の符号が逆のため)NOEが期待される。事実、Hの付いている3位の $^{15}\text{N}$ シグナルは、Hの付いていない5位に比べて逆向きで、絶対強度は非常に大きい。ところで、1位のHの解離は $\text{pKa} \sim 0$ であることが知られており、中性では5位と同様に1位の $^{15}\text{N}$ シグナルは上向きに出るはずである。しかし、実際には弱いながらも負のNOEがあらわれている。また、3位のHの解離は $\text{pKa} = 9.7$ であり、これ以上のアルカリではやはり上向きにシグナルが出るはずであるが、これも測定結果は負のNOEが残っている。これらの事実は、 $^{15}\text{N}$ に直接付くHではなく分子内の他の部分、たとえばリビチル基のHによるNOEを考えることによって説明できると考えられる<sup>4)</sup>。リビチル基がメチル基で置換されたルミフラビンについて測定してみると(図1、高磁場側の2つの小さなピークは不純物)、1位の $^{15}\text{N}$ が消えており、やはりリビチル基による分子内NOEがFMNの1位の $^{15}\text{N}$ シグナルに影響していることがわかる。更にメチル基もないルミクロ4では1位のシグナルも負のNOEが大きく、1位にHの付いていることが明らかである。

図2



(b)  $^{13}\text{C}$ -NMR

i) シグナルの帰属 FMNの天然存在比での $^{13}\text{C}$ -NMRはBreitmaierらによって測定されているが、確かな帰属はなされていなかった。今回の特定部位に $^{13}\text{C}$ をエンリッチした

FMNの測定に  
よって2, 4,  
4a, 10a位に  
ついては帰属が  
確定し、4a位  
と10a位につい  
ては Breitmaier  
らの帰属が改め  
られた。(表2  
, 図2)

ii) リボフラ  
ビンと蛋白の相  
互作用 一般  
に蛋白の分子量  
は非常に大きい

ため、蛋白を溶解度いっばいまで  
溶かしても、それと等モル程度に  
存在する基質や補酵素などの小分  
子は非常に低い濃度にしかならな  
い。このため、 $^{13}\text{C}$ のように天然  
存在比で測定するにはかなりの高  
濃度を要する様では、エンリッチ  
をすることがぜひ必要になる。  
この実験でも、必ずが0.9mg (2.4  
mM)のリボフラビンに80mg (2.2  
mM)のアポ蛋白(卵白フラビン蛋  
白, 分子量36,000)を加えて化学  
シフトの変化をみた。結果は表3  
のようになった。測定は $\text{CH}_3^{13}\text{COO}$   
Naを外部標準として行なったので  
蛋白による磁化率の補正が必要で  
あり、-0.13 ppmである。2,  
4, 4a, 10a位について蛋白を加  
えたことによるシフトを比較すると、4位の $^{13}\text{C}$ が特異的に高磁場シフトしている。  
4位のカルボニルがアポ蛋白と直接相互作用していると考えられる。

表2

$^{13}\text{C}$  Resonances of  $^{13}\text{C}$ -enriched flavins in neutral  $\text{D}_2\text{O}$

	Chemical shifts (ppm)*			
	4- $^{13}\text{C}$	2- $^{13}\text{C}$	10a- $^{13}\text{C}$	4a- $^{13}\text{C}$
2- $^{13}\text{C}$ riboflavin (0.9 mg/ml)		-159.4		
2- $^{13}\text{C}$ FMN (20 mg/ml)		-158.8 <sub>5</sub>		
2- $^{13}\text{C}$ FAD (20 mg/ml)		-158.8		
4a- $^{13}\text{C}$ riboflavin (0.9 mg/ml)				-135.5
4a- $^{13}\text{C}$ FMN (20 mg/1.5ml)				-134.9 <sub>5</sub>
4,10a- $^{13}\text{C}$ riboflavin (0.9 mg/ml)	-163.0		-151.5 <sub>5</sub>	
4,10a- $^{13}\text{C}$ FMN (20 mg/1.5ml)	-162.2		-150.9 <sub>5</sub>	
FMN (88 mg/ml)	-161.6 <sub>5</sub>	-158.6 <sub>5</sub>	-150.7	-135.0
FAD (100 mg/ml)	-161.4	-158.2 <sub>5</sub>	-150.5 <sub>5</sub>	-134.9 <sub>5</sub>

\* Measured from external TMS.

表3

Induced shifts in  $^{13}\text{C}$  resonances of riboflavin on  
addition of the apoprotein of egg white flavoprotein\*

	Position	Apoprotein addition	Chemical shifts (ppm)**
2- $^{13}\text{C}$ riboflavin	2	-	23.38
		+	23.11
		Δ	-0.27 (-6.8 Hz)
4a- $^{13}\text{C}$ riboflavin	4a	-	46.91
		+	46.63
		Δ	-0.28 (-7.0 Hz)
4,10a- $^{13}\text{C}$ riboflavin	4	-	19.57
		+	20.79
		Δ	+1.22 (+30.7 Hz)
	10a	-	31.05
		+	30.29
		Δ	-0.76 (-19.1 Hz)

\* 80 mg of the apoprotein of egg white flavoprotein was added to the solution containing 0.9 mg  $^{13}\text{C}$ -enriched riboflavin in 1.0 ml of 0.1 M phosphate buffer, pH 7.1. Spectra were recorded over 1250 Hz range with 8192 data points, i.e. the accuracy of the observed frequency is 0.30 Hz, and were about 16,000 times accumulated.

\*\* Measured upfield from the  $^{13}\text{C}=\text{O}$  resonance of  $\text{CH}_3^{13}\text{COONa}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  (external).

- 1) H.L.Crepsi, J.R.Norris, and J.J.Katz, Nature New Biol. 236, 178 (1972)
- 2) M.Kainosho, and Y.Kyogoku, Biochemistry 11, 741 (1972)
- 3) J.A.Sogn, W.A.Gibbons, and E.W.Randall, Biochemistry 12, 2100 (1973)
- 4) R.L.Lichter, and J.D.Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3200 (1971)
- 5) E.Breitmaier, and W.Voelter, Eur. J. Biochem. 31, 234 (1972)

$^{13}\text{C}$ -NMRによるアミノ酸・遷移金属錯体の研究  
アミノ酸官能基と遷移金属との相互作用(第2報)

2B04

(京大・工)の北川 進, 吉川 研一, 森島 積

序-遷移金属イオンは、酵素の活性部位、又はその近辺に存し、その活性を高め、あるいは、タンパクの高次構造を維持する等、生体において重要な寄与をしている。これらイオンは、カルボキシル基、アミノ基、イミノ基、水酸基等の諸官能基と、特異的な相互作用をすることが示唆されてきた。実際、生体系に存するタンパクは、その構成単位であるアミノ酸側鎖に種々の官能基を有している。それ故、アミノ酸と遷移金属イオンとの相互作用の研究は、金属酵素等の構造、機能に関して有用な知見を与えるものと示唆される。一方、多くの酵素反応において観測されるバル型のpH依存性から、水溶液中におけるpHが、酵素や錯体の構造、機能に関して重要な因子となることが考えられ、この関連において各種官能基は、水溶液中において、特定のpH領域で金属イオンと、選択競争的な相互作用をすることが予想され、pH変化による錯体の反応性、構造安定性を追究することは、意義あるものと考えられる。従って、第一報で、L-ヒスチジン-コバルト錯体の水溶液中でのpH依存性を $^{13}\text{C}$ NMRを用いて観測し、その結果を一部報告した<sup>(1)</sup>。この系に関しては、L-ヒスチジン炭素吸収線のケミカルシフトと線幅から、各種官能基がそれぞれ特定のpH領域で、コバルトイオンと選択特異的な相互作用をすることを議論した。本研究では、L-ヒスチジン-コバルト錯体に限らず、他の遷移金属-アミノ酸錯体に注目し、水溶液中での、金属イオン-アミノ酸官能基の相互作用をさらに詳しく報告し、考察を行う。

実験-試料; 用いたアミノ酸は市販のL-ヒスチジンであり、又、遷移金属は、市販の塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化銅、塩化マンガンを使用した。試料調製は、100mlの重水に、約0.6Mのアミノ酸を $\text{conc HCl}$ を用いて、pH以下の酸性条件下で溶かし、遷移金属塩を加え溶かして、適当な濃度とした。pHは、適当な濃度(0.01M NaOH, 0.1M NaOH, 1M NaOH)のNaOHを加えて、必要とする値に調節した。測定にはpHメーターを使用し、読みをそのまま用いた。特に、コバルト錯体の場合には、窒素雰囲気下で試料調製を行った。

-測定;  $^{13}\text{C}$ スワクトルは、10mmのサンプリング管を用いて、JNM-PFT100スワクトルメーターを使用して、33°C, 25.15 MHzにて測定した。シフトはすべて毛细管に封入した、シチオキサンを外部基準として、読んだ値を使用した。

結果と考察-水溶液中において、2価のコバルト、ニッケル、マンガン、銅イオンは、アミノ酸と常磁性錯体を形成する。観測されるアミノ酸の $^{13}\text{C}$ 吸収線は、常磁性イオンにより、線幅のブロードニングを伴い常磁性シフトをする。さらに、シフト線幅は、金属イオン、リガント分子間の化学交換による効果をも受け、これら観測量は、錯体状態における相関時間 $T_2$ に依存する。

またがわすすむ、ましかわけんいち、もりしまいさお

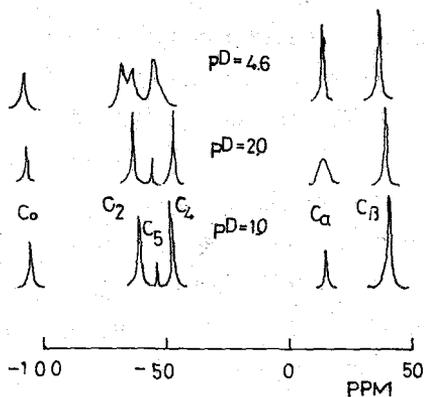


Fig. 1 コバルト・ヒスチジン錯体  $^{13}\text{C}$  スペクトル

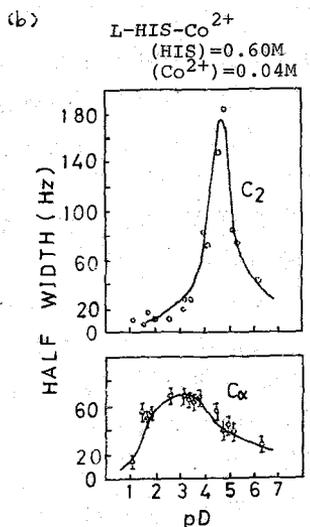
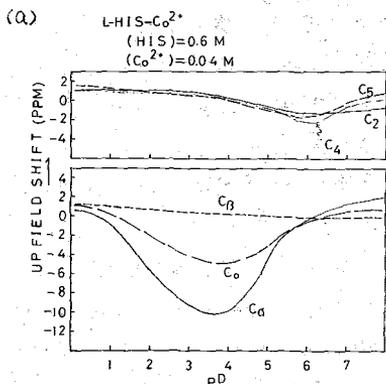


Fig. 2 コバルト・ヒスチジン錯体  
(a) 帯磁性シフト (b) 線幅: イミダゾール  
の3つの炭素  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$  は同様のプロット  
により傾向を示し、 $\text{C}_2$  の線幅を図示した。

各種金属イオン-アミノ酸錯体についての実験結果を次に述べる。

コバルト・ヒスチジン錯体; Fig 1 に、0.6 M ヒスチジン、0.04 M コバルトイオンの重水溶液における、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示した。さらに Fig 2 に、この常磁性錯体における、ヒスチジン炭素の、金属イオンのない溶液におけるそれからのシフトと、その線幅の  $\text{pD}$  変化をプロットして示した。この錯体は、既に  $^1\text{H}$  NMR 等の観測から、その各  $\text{pD}$  領域における構造に関して議論がなされている<sup>(1)</sup>。即ち、 $\text{pD}$  1~3.5 領域において、ヒスチジンのカルボキシル基が、コバルトイオンに配位し、ヒスチジン、コバルト 1:1 錯体をつくり、一方  $\text{pD}$  4.5 以上においては、さらにイミダゾール環の1位のN原子と、アミノ基が配位し、ヒスチジン-コバルト 2:1 錯体が生じると推定している。今回の  $^{13}\text{C}$  NMR を用いた研究では、Fig 2 からも分かるように、 $\text{pD}$  1~3.5 領域で、ヒスチジンの  $\alpha$  位炭素が、大きく低磁場シフトをし、これに対応して、線幅のプロードニングが観測されている。又、 $\text{pD}$  が4からより増加する領域では、 $\alpha$  位炭素の低磁場シフトが減少し、さらに線幅もこれに対応して減少していることが認められる。一方、これとは逆に、イミダゾール環の  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$  の3つの炭素のシグナルは、低磁場シフトを示し、線幅もこれに対応してプロードニングしている。

Swift・Connick<sup>(2)</sup> らは、化学交換系に関して、次のような極限式を導出した。

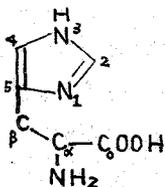
(a) 交換が速い場合

$$(i) T_2 \tau^2 \gg \Delta\omega_H^2 \gg (T_2 M_1 M_2)^{-1}$$

$$T_{2p}^{-1} = P_H T_2 M_1 \Delta\omega_H^2$$

$$(ii) (T_2 M_1 M_2)^{-1} \gg T_2 M_1^2 \Delta\omega_H^2$$

$$T_{2p}^{-1} = P_H / T_2 M_1$$



(b) 緩和が  $\Delta\omega_H$  によっておこる場合

$$\Delta\omega_H^2 \gg T_2 M_1^2, T_2 M_2^2$$

$$T_{2p}^{-1} = P_M / T_M$$

(C)  $T_M$  が非常に小さい場合

$$T_{2p}^{-1} \gg \Delta\omega_H^2, T_M^{-2}$$

$$T_{2p}^{-1} = P_M / T_M$$

すなわち、 $T_{2M}$  は、リガンド常磁性イオンが完全に錯体をつくった時の横緩和時間であり、 $\Delta\omega_H$  はその時の常磁性シフト、 $T_M$  は観測する核種の錯体状態における life time を表わす。 $P_M$  はリガンド濃度、常磁性イオン濃度比を表わしている。これら関係式を用いて、L-ヒスチジン-コバルト錯体を考察する。

pD 1 ~ 3.5 で、Ca 炭素の吸収線に線幅のブロードニングを伴う低磁場シフトが観測されたことは既に述べたが、このことは、カルボキシル基が支配的にコバルトイオンと相互作用していると考えられる。そこで、Ca の吸収線のシフトと線幅が、同じ pD で対応して変化すること、さらに、常磁性イオン濃度の希薄なことから、化学交換が速い場合の (A)-(B) 式を適用して、試みに  $T_M$  を求めると、 $T_M \sim 6 \times 10^{-5}$  となり、又、 $\Delta\omega_H \sim 4.1 \times 10^3$  Hz となった。この  $T_M$ ,  $\Delta\omega_H$  値は、通常の化学交換系における値と比べて妥当な値と考えられる。カルボキシル基が支配的にコバルトイオンと相互作用する pD 領域では速い化学交換が起こっていることが期待される。一方、pD 4 ~ 8 領域においては、イミダゾール環炭素の線幅のブロードニングを伴う低磁場シフトが観測された。この領域では、カルボキシル基と、イミダゾール環の1位のN原子が、コバルトイオンと競争的に相互作用を行うことが予想される。そこで、この場合、イミダゾール基と、常磁性イオンが、速い化学交換を行っていること仮定して、シフト及び線幅から、その配位状態を単純に説明することは、問題があると考えられる。これらに関しては、線幅の温度依存性の測定結果等を含めて、討論会でさらに詳しく、報告する予定である。

ニッケル・ヒスチジン錯体; Fig. 3 に、0.6 M ヒスチジン、0.05 M ニッケルイオンの重水溶液における線幅の観測値の pD 変化を示した。 $Ni^{2+}$  イオンに対するヒスチジン官能基の挙動は、コバルト錯体における時と、同様の傾向が認められた。Fig. 2 と Fig. 3 とを対比することにより、理解される。

銅・ヒスチジン錯体; 0.6 M L-ヒスチジン - 0.001 M 銅イオンの重水溶液における  $^{13}C$  NMR による観測結果から、コバルト、ニッケル錯体の場合と同様の傾向が線幅に認められた。シフトに関しては、特定の pD 領域における、官能基の特異的なシフトが観測されなかった。

マンガン・ヒスチジン錯体; 0.6 M ヒスチジン、 $5 \times 10^{-4}$  M マンガンイオンの重水溶液における  $^{13}C$  NMR スペクトルを Fig. 4 に示した。この錯体では顕著な

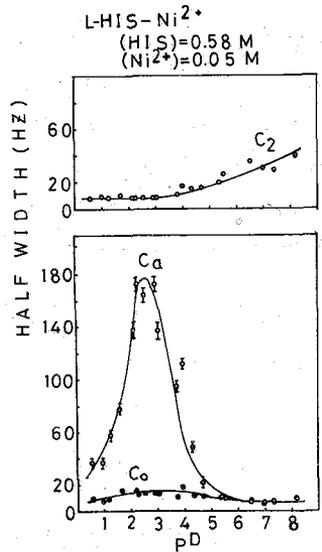


Fig. 3 ニッケル・ヒスチジン錯体線幅の pD 依存性。C<sub>2</sub>, Co, Ca は同様の挙動を示す。

シフトは観測されなかった。Fig. 4において認められるように、マンガン錯体に関しては、コバルト、ニッケル、銅イオン錯体と、線幅に関して明らかに異った傾向を示している。C<sub>o</sub>炭素は、 $\rho D$ 1へ $\beta$ 領域の線幅のブロードニングが認められ、 $\alpha$ 炭素は、 $\rho D$ 5へ $\beta$ 領域で顕著な変化は観測されていない。(Fig. 1)。このことは、マンガンイオンの場合、Dipole-Dipole相互作用が支配的に、スピン-スピン緩和時間(T<sub>2</sub>)に作用していることを示していると考えられる。一方、 $\rho D$ 5-7において、

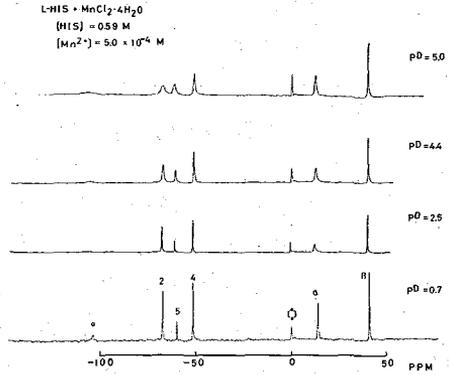


Fig. 4 ヒスタジン-マンガン錯体 <sup>13</sup>C NMR

イミダゾール環炭素の線幅はブロードニングが、コバルト、ニッケル、銅錯体とは異なり、カルボキシル炭素の線幅は、ブロードのまま、但し $\rho D$ 領域に比べて変化が認められなかった。このことは、カルボキシル基とマンガンイオンとの相互作用が、 $\rho D$ 5-7領域に対しても、重要な役割を果しているためであると考えられる。

シフトに関する議論-コバルト、ニッケルイオンと、L-ヒスタジン錯体に関して、C<sub>o</sub>,  $\alpha$ 炭素は、 $\rho D$ 2-4領域で、顕著な低磁場シフトが観測された。そして $\alpha$ シフトの方がC<sub>o</sub>より大きいことが認められた。これは、C<sub>o</sub>より $\alpha$ の方に大きな正のスピンドensityが誘起されるためであると考えられ、又、常磁性金属イオンから、カルボキシル基へ $\pi$ スピンドensityは、スピンドensity非局在化機構が支配的であることを示唆している。一方、 $\rho D$ 7以上でアミノ基が関与している領域では、 $\alpha$ は高磁場シフトを示し、この事実から、スピンドensity分極機構が支配的であると考えられる。<sup>(4)</sup>

多官能基を有するアミノ酸と、遷移金属イオンの錯体に関して、各種官能基は、それぞれ特定の $\rho D$ で選択、特異的に金属イオンと相互作用することがわかった。このことは、単に、錯体の構造と、化学量論的關係から議論し、リガンドの結合部位に関する知見を得る段階から、さらに一歩進んで、官能基と金属イオンとの動的な相互作用状態についての詳しい情報の得られることを意味している。

官能基と金属との相互作用において、金属の種類が異なることにより、特徴的な相互作用が観測されることがわかった。このように、官能基、遷移金属イオンとの相互作用は、それぞれ、選択性特異性を特定の $\rho D$ 領域で持っており、このことが<sup>13</sup>C NMRスペクトルを用いることにより、より直接的に(<sup>1</sup>H NMRより)明らかとなった。

文献 (1) 北川ら, 日本化学会 第32春季年会 (1975)

(2) C. C. McDonald, et al., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3736 (1963)

(3) T. J. Swift, et al., J. Chem. Phys., **37**, 308 (1962)

(4) これに関しては、次の文献におも支持される。C. E. Strouse, M. A. Matwiyoff, Chem. Comm., 439 (1970)

2B05

東大理 ○今井 登, 石塚 英弘, 藤原 鎮男

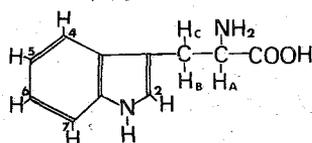
カイコの色素系の中でトリプトファンを出发物質とするものがあり、これはトリプトファン→キヌレニン→3-ヒドロキシキヌレニン→色素と続く一連の反応である。この反応の各段階に働く酵素のどれか一つでも欠けると卵色が発現せず白卵となることが知られている。この反応はカイコだけでなくキロジョウジョウバエなどにも見いだされ、Beadleの一遺伝子一酵素説(1945)の根拠となっている。本研究は上記反応中の物質の水溶液中の構造を調べるため、まずトリプトファンのNMRスペクトルを解析し、更に構造がほとんど同じキヌレニンについても測定し、他のいくつかのアミノ酸とも比較しながら、水溶液中における構造さらには回転異性体の存在比について考察した。

<実験>

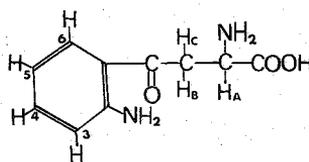
L-トリプトファンおよびD, L-キヌレニンは市販品を用い水または重水中に溶解した。酸性では主鎖の $\alpha$ -Hが木のシグナルと重なって見えなくなるため重水を使用した。濃度は50~100 mM/lとし、シフトの内部規準にはテトラメチルアンモニウム(TMA)を用いた。使用した装置はJNM-PS100である。

<結果と考察>

トリプトファンおよびキヌレニンの分子式を下に示す。いずれも主鎖の3個のプロトンと芳香環の4個のプロトンについてのスペクトルが得られ、前者はABC系、後者はABCD系となる。これらのスピン系の解析はプログラムL40CN3で行った。主鎖のプロトンと芳香環のプロトンの化学シフトのPH変化を求め、後者を図1に示した。また回転異性体の存在比を図2, 3に示す。帰属については、トリプトファンはHefferman等によるインドール環についての帰属を参考にした。キヌレニンについては各プロトンの化学シフトのPH依存性とトリプトファンの帰属を参考にして帰属した。



トリプトファン



キヌレニン

I. トリプトファンの主鎖および芳香環の化学シフトのPHによる変化

トリプトファンの主鎖の $\alpha$ -Hおよび $\beta$ -Hの化学シフトはアミノ基およびカルボキシル基の解離に対応して大きく変化し、それがトリプトファンの $PK_a$ (2.39, 9.43)に相当していることが明らかとなった。

芳香環の4個のプロトンと、化学シフトがこれらと同じ領域にある $\alpha$ -Hプロト

いまい のぼる , いしづか ひでひろ , ふじむら しずお

ンを図1に示してある。この図からまず $\alpha$ -Hプロトンがカルボキシル基およびアミノ基の解離に対応して他と比べて割合と大きくシフトすること、そして5, 6,  $\gamma$ -Hプロトンも動きは小さいが $\alpha$ -Hプロトンと同じ動きをすること、更に $\beta$ -Hプロトンが、 $\alpha$ -Hプロトンよりは小さいが割合と大きくしかも $\alpha$ -Hプロトンと全く逆の動きをすることかわかる。 $\beta$ -Hプロトン以外の動きは、主鎖のプロトンと同じように、アミノ基とカルボキシル基の解離の影響と考えられるが、 $\beta$ -Hプロトンの逆の挙動は説明できない。 $\alpha$ -Hプロトンが他のプロトンに比べて割合と大ききシフト変化を示すことから、トリプトファン $\alpha$ インドル環は $\alpha$ -Hプロトンを主鎖の方につき出し芳香環さうしうにまわしたコンフォメーションを採っていると推定される。なおこのコンフォメーションは立体障害から考えても安定型と思われる。

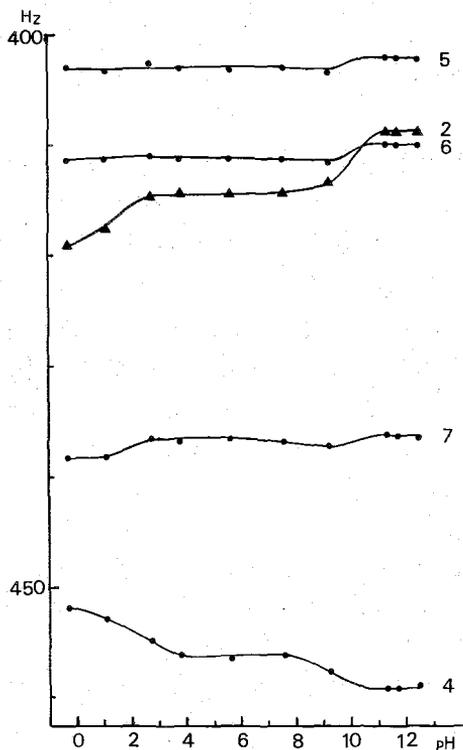


図1. トリプトファン $\alpha$ インドル環のプロトンの化学シフトのpH変化。(TMA規準)

$\alpha$ -HプロトンはpHが高いとsingletであるが、pHが下がるとdoubletになる。すなわち $\alpha$ -Hプロトンはアルカリ側からpHが下がるにつれてブロードになり、中性付近で二本にわかれる。このことに対応してN-Hプロトンのシグナル自身も低pH側では現われているが、アルカリ側では検出できなくなる。これはN-Hプロトンの交換速度の変化を示している。ここでは線形解析より、その交換速度(寿命 $\tau$ )を見積った。結果は次の表の通りである。

表1. N-Hプロトンの交換速度のpHによる変化

pH	5.6	7.6	9.2	11.8
$\tau$ (sec)	$\geq 0.3$	0.14	0.12	$\leq 0.10$

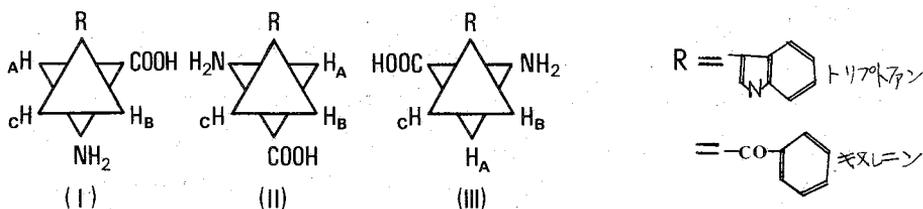
2. キヌレニンの主鎖および芳香環のプロトンの化学シフトのPH変化

キヌレニンの主鎖の $\alpha$ -Hおよび $\beta$ -Hの化学シフトのPH変化もトリプトファンと同様にして求められ、カルボキシル基およびアミノ基の $PK_a$ として、それぞれ2.0, および8.5の値が得られた。

芳香環の4個のプロトンの動きは、高PH側ではトリプトファンと同じ変化を示し、 $\delta$ -Hプロトンのみ割合と大きく逆シフトしている。この $\delta$ -Hプロトンはトリプトファンの $\epsilon$ -Hプロトンに相当するものである。PH0~4で各プロトンは大きな高磁場シフトをするが、これは芳香環についたアミノ基の解離によるものであり、 $PK_a$ は2である。これはアニリン( $PK_a$  4.58)や類似化合物がいずれも4程度であるのに比べるとかなり小さな値である。

3. 回転異性体の存在比

トリプトファンとキヌレニンの各回転異性体を下図のように定義する。ここで、 $J_1 = 13.6 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 2.6 \text{ Hz}$ を用いて各回転異性体の存在比を求めた。<sup>3)</sup>



トリプトファンではII型が50%に近くて一番多く、以下III型、I型の順である。(図2)としてII型は中性付近で最も大きく酸性側、アルカリ側で小さくなる。いままでに調べられた他のアミノ酸と比較してみると<sup>7)</sup>、トリプトファンと似た傾向を示すものにはフェニルアラニンとヒスチジン等がある。(表2)

一方図3に示したように、キヌレニンはトリプトファンとはかなり異ったパターンを示し、PH8~10付近でIII型とI型は折れ曲がり、III型は減少しI型は増加している。この傾向はむしろアスパラギン酸やアスパラギンに近い。

アスパラギン酸はカルボキシル基同志の強い電荷的な相互作用のためI型は全PHを通じて非常に少なくなっていてII型が多い。キヌレニンがアスパラギン酸、アスパラギンと同じ傾向を示すことは、カルボニル基とアミノ基、カルボキシル基同志の相互作用がかなり強くコンフォメーションを規定していることを示唆している。

しかしながらトリプトファンやフェニルアラニンには上記のような強い相互作用は存在せず、コンフォメーションを決定する因子としては立体障害や芳香環の $\pi$ 電子との相互作用を考えなくてはならない。このような弱い相互作用によって図2のようなパターンが決定されていると思われる。すなわち、キヌレニンについては芳香環による弱い相互作用が働いているが、カルボニル基の強い効果によってトリプトファンのパターンからずれているものと考えられる。

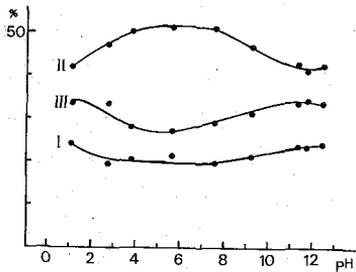


図2. トリプトファンの変異体の存在比

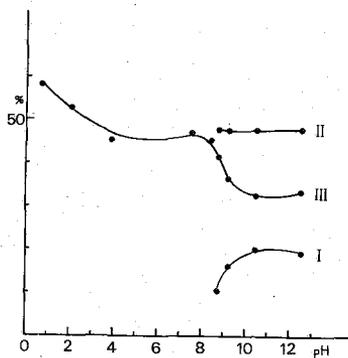


図3. キヌレニンの変異体の存在比

表2. 各種アミノ酸のスピロ結合定数と変異体の存在比

	pH	$J_{AB}$	$J_{AC}$	$P_I$	$P_{II}$	$P_{III}$
L-Trp	12.5	5.3	7.3	0.24	0.43	0.34
	7.6	4.8	8.2	0.20	0.51	0.29
	1.1	5.3	7.2	0.24	0.42	0.34
D,L-kyn *	12.5	4.7	7.8	0.19	0.48	0.33
	8.8	3.7	7.8	0.10	0.48	0.42
L-Asn	12.0	4.8	8.9	0.20	0.57	0.23
	7.0	4.3	7.9	0.15	0.48	0.37
L-Asp	12.2	3.6	9.9	0.09	0.67	0.25
	8.6	3.6	8.5	0.09	0.56	0.35
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

$P_I, P_{II}, P_{III}$  は各変異体の存在確率

\* D,L-kyn=D,L-kynurenine

参考文献

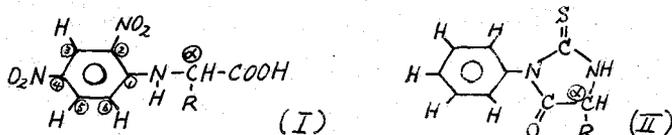
1. G.W.Beadle, Chem.Rev. 37,15,(1945)
2. P.J.Black and M.L.Hefferman, Aust.J.Chem. 18,353,(1965)
3. H.Ogura,Y.Arata and S.Fujiwara, J.Mol.Spectrosc. 23,76,(1967)
4. S.Fujiwara,H.Ishizuka and S.Fudano, Chem.Letters 1281,(1974)

# DNP-アミノ酸とPTH-アミノ酸のプロトンNMRスペクトル

2B06

(京工織大・工学・化学) 泉 邦彦

タンパク質やペプチドの構成アミノ酸を2,4-ジニトロフェニル(DNP)誘導体(I)やフェニルチオヒダントイン(PTH)誘導体(II)に変えて分析する方法は、それらの一次構造の研究に欠かせないものであり広く利用されている。これらのアミノ酸誘導体の



分析には通常各種のクロマトグラフィーが用いられているが、NMR分光法をこの目的に適用することも操作の簡便さなどの理由から十分検討に値する。これまで、DNP-アミノ酸についてそのNHとDNP基中のプロトンのNMRデータがFujiiwaraら<sup>1)</sup>によって報告され、またBouguerraら<sup>2)</sup>の最近の短報に二三のPTH-アミノ酸のNMRデータが記載されているが、アミノ酸残基のα炭素に結合したプロトン(H-α)や側鎖(R)に含まれるプロトン(H-β、H-γなど)のNMR定数をすべてのアミノ酸誘導体について包括的に調べた例はまだ知られていない。著者はこれまでガラクトース系を主とした糖類のプロトンNMRスペクトルに関して系統的にデータを整理し、その結果を関連多糖の分析に応用することも試みたが<sup>4)</sup>、さらにこれらの糖類を含む糖タンパク質や糖ペプチドの構造解明にもNMR分光法を適用することを目指して必要な研究を続行中である。そこで今回はこの目的への一助としてDNP-アミノ酸とPTH-アミノ酸およびそのN-アセチル化物に含まれるプロトンのNMRスペクトルについて基礎的なデータを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 (100 MHz) を使用し磁場周波数掃引法による。DNP-アミノ酸およびPTH-アミノ酸試料は市販品を用い、それぞれ約7%のアセトン-d<sub>6</sub>およびジメチルスルホキシド(DMSO)-d<sub>6</sub>溶液として25°Cでスペクトルを測定した。(アセトン-d<sub>6</sub>とDMSO-d<sub>6</sub>は市販品をそのまま用いたが、いずれもわずかな量のD<sub>2</sub>Oを含んでおり、試料中のNHやOHのプロトンはこれとすおやかに交換するためそれらのシグナルはこの条件ではスペクトルには現われなかった。) PTH-アミノ酸のアセチル化は、無水酢酸とピリジンを用いるInglišら<sup>5)</sup>の方法によって行ない、アセチル化物のスペクトル測定は0.24-0.48 M CDCl<sub>3</sub> 溶液について同じく25°Cで行なった。シフト試薬としてはEu(fod)<sub>3</sub>の市販品をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>上で十分に乾燥したのち使用し、結合化学シフト(Δ<sub>B</sub>)は、0.05 Mまたは0.1 Mのシフト試薬濃度においてArmitageら<sup>6)</sup>の方法によって求めた。標準物質は内部基準としていずれもヘキサメチルジシロキサンを約2%の濃度で用い、シグナルの帰属は面積比と一次の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]

いずみ くにひこ

1. DNP-アミノ酸

表1 アセトン-d<sub>6</sub>中におけるDNP-アミノ酸の化学シフト(δ値)と結合定数(Hz)

表1に15種のDNP-アミノ酸のH-αおよび側鎖中のプロトンの化学シフトとスピン結合定数を示す。まず化学シフトに関してはこれを遊離アミノ酸(重水溶液、中性—たとえばRobertsらの文献<sup>2)</sup>)のそれと比較すると、H-αが約1.0 ppm、H-βが約0.2 ppm低磁場側へ移動しているが、H-γやH-δなど、DNP基から離れたところに位置するプロトンの化学シフトはほとんど変化していないことがわかる。したがってDNP-アミノ酸のスペクトルは全体として遊離アミノ酸よりも広がった磁場範囲に現われ、相互の識別がより容易であるといえる。とくに糖類が共存するとき

DNP-アミノ酸	化学シフト				結合定数		
	H-α	H-β	H-γ	側鎖中のその他のプロトン	J <sub>α,β</sub>	J <sub>β,γ</sub>	その他
Gly	{ 4.47 4.52	—	—	—	—	—	—
DL-Ala	{ 4.78 4.82	1.71	—	—	7.5	—	—
DL-Val	{ 4.61 4.68	~2.47	{ 1.13 1.20	—	4.5	{ 8.0 8.0	—
L-Leu	4.52	~1.88	~1.88	H-δ { 0.94 1.00	6.5	—	J <sub>δ,ε</sub> { 8.0 8.0
L-Ile	4.69	~2.20	{ -CH <sub>2</sub> 7.65 -CH <sub>3</sub> 1.08	H-δ 1.04	5.0	6.0	J <sub>δ,ε</sub> 7.5 (J <sub>α,β</sub> ) <sub>1/2</sub>
L-Ser	{ 4.82 4.89	{ 4.21 4.22	—	—	3.5	—	—
L-Thr	~4.68	~4.68	1.36	—	—	6.3	—
L-Met	4.92	2.40	2.70	S-CH <sub>3</sub> 2.14	6.3	6.3	—
L-Asp	{ 5.08 5.16	{ 3.21 3.23	—	—	4.5	—	—
L-Glu	4.88	2.39	2.58	—	6.3	6.3	—
L-Lys*	4.82	1.5~2.3	1.5~2.3	H-δ 1.5~2.3 H-ε ~3.66	7.0	—	—
L-Arg**	4.25	1.4~2.1	1.4~2.1	H-δ ~3.17	—	—	—
L-Phe	5.06	{ 3.43 3.46	—	ベンゼン環 7.30~7.45	{ 5.5 6.5	—	—
DL-Trp	5.02	{ 3.60 3.62	—	インドール環 H-2 7.36 H-4 7.58 H-5,6 6.9 ~7.2 H-7 7.42	6.3	—	J <sub>δ,ε</sub> 7.5
L-Pro	4.74	{ ~2.15 ~2.65	~2.15	H-δ { 3.32 3.56	7.0	7.0	J <sub>δ,ε</sub> { 5.5 7.5

\* N,N'-ジ-DNP 誘導体

\*\* DMSO-d<sub>6</sub> 溶液

は、糖類の多くの環プロトンのシグナルが現われる δ=3.4-4.2 の範囲の化学シフトを示すDNP-アミノ酸のプロトンが非常に少ないので解析に好都合である。

次にH-βが2個存在する場合に両者がたがいに等価でなくなり異なった化学シフトを示すことが多い(DNP-Ser, -Asp, -Phe, -Trp, -Pro)のは遊離アミノ酸<sup>2)</sup>と同様であるが、DNP-Gly, -Ala, -Val, -Serおよび-Aspの場合には、さらにH-αにも異なった化学シフトを示すシグナルが2種現われるのが特徴である。これは、Glyについては単にC(α)-N軸のまわりの回転が拘束された結果として説明可能であるが、他は1個のプロトンに関するものであるから別の理由が考慮されなければならない。そこで、これらがいずれも比較的小さい側鎖を含むものであることから、DNP基とNHを結ぶ軸のまわりの回転が部分的に拘束されて、相互移行不可能な2種の回転異性体が生じたためと推定することもできる。なお、結合定数は遊離アミノ酸<sup>2)</sup>に比して大差はなく、DNP-Val, -Ile, -Ser, -AspなどのJ<sub>α,β</sub>が比較的小さい値を示すのが特徴である。一方、DNP基中のプロトンの化学シフトは、すでにFujiwara<sup>1)</sup>が指摘したように、一般にH-3がδ=9.0-9.1、H-5がδ=8.3-8.4、H-6がδ=7.2-7.3の各磁場範囲に現われ(J<sub>3,5</sub>=~2.7、J<sub>5,6</sub>=~9.8 Hz)、DNP-ProのH-3のみがδ=8.73の

独特の化学シフト値を示す。

さて以上の結果を総合してDNP-アミノ酸の分析をNMRスペクトルによって系統的に行なうことができる。すなわち、まず他のものと重ならない固有のシグナルを与えるDNP-Val (H- $\alpha$ ,  $\delta=1.20$ ), -Ser (H- $\beta$ ), -Thr (H- $\delta$ ), -Asp (H- $\beta$ ), -Trp (インドール環のH-4) および-Pro (DNP基のH-3)を定量的に分析し、次にその結果にもとづいて、これらのDNP-アミノ酸に属するシグナルのいずれかとのみ一定の重なりをもつシグナルを与えるDNP-Met (H- $\delta$ ), -Glu (H- $\delta$ ), -Lys (H- $\epsilon$ ) および-Phe (H- $\beta$ )の分析を行ない、以後も順次この手順をくりかえすことによってほぼ目的が達せられる。

2. PTH-アミノ酸——表2に14種のPTH-アミノ酸のH- $\alpha$ および側鎖中のプロトンの化学シフトとスピン結合定数を示す。まず化学シフトに関して、これを、DNP-アミノ酸の場合と同じく、遊離アミノ酸のデータ<sup>7)</sup>と比較すると、H- $\alpha$ が0.7-0.8 ppm 低磁場側へ移動しているのに対してH- $\beta$ は約0.1 ppm 高磁場側へ移動していることがわかる。またH- $\gamma$ やH- $\delta$ などのシグナルも0.3 ppm以下の範囲内で低磁場側または高磁場側へシフトしている点はDNP-アミノ酸の場合とやや異なる。しかし、スペクトル全体としては、やはり遊離アミノ酸に比して、より狭がった磁場範囲に現われるため相互の識別がより容易であり、また糖類が共存した場合の解析も好都合である点は、DNP-アミノ酸の場合とまったく同様である。次に結合定数は、

PTH-Thr, -Pheおよび

-Tyrの $J_{\alpha,\beta}$ がかなり小さい値を示すことを除いて、遊離アミノ酸<sup>7)</sup>と大差はない。一方、フェニル基中のプロトンの化学シフトは一般に $\delta=7.3-7.7$ の磁場範囲に含まれるが、このうちの2個に関してはPTH-PheとPTH-Trpにおいてのみ高磁場側にシフトして現われ、それぞれ $\delta \sim 6.83$ と $\delta \sim 6.70$ (いずれも多重線)の値を与えるのが特徴である。

さて以上の結果を総合して、DNP-アミノ酸の場合と同様に、PTH-アミノ酸の分析をNMRスペクトルによって系統的に行なうことができる。

表2. DMSO- $d_6$ 中におけるPTH-アミノ酸の化学シフト( $\delta$ 値)と結合定数( $H_z$ )

PTH-アミノ酸	化学シフト				結合定数		
	H- $\alpha$	H- $\beta$	H- $\delta$	側鎖中の その他のプロトン	$J_{\alpha,\beta}$	$J_{\beta,\delta}$	その他
Gly	4.38	—	—		—	—	
DL-Ala	4.52	1.44	—		7.5	—	
L-Val	4.37	~2.20	{ 0.95 1.08		3.8	{ 7.5 7.5	
L-Leu	4.52	1.72	~1.95	H- $\delta$ { 1.00 1.00	6.7	6.7	$J_{\beta,\delta}$ { 7.0 7.0
L-Ile	4.42	~1.93	{ -CH <sub>2</sub> 1.41 -CH <sub>3</sub> 0.86	H- $\delta$ 0.98	4.0	{ 7.5 7.5	$J_{\beta,\delta}$ 7.5 -CH <sub>2</sub>
L-Thr	4.34	4.17	1.30		2.5	6.3	
DL-Met	4.60	2.09	2.71	S-CH <sub>3</sub> 2.09	6.3	6.3	
DL-Asp	4.66	{ 2.92 2.98	—		3.8	—	
L-Glu	4.52	2.10	2.49		6.0	6.0	
L-Lys*	4.52	1.4-2.0	1.4-2.0	H- $\delta$ 1.4-2.0 H- $\epsilon$ ~3.55	5.5	—	
DL-Phe	4.83	3.19	—		4.0	—	
L-Tyr	4.72	3.07	—	フェニル環 { H-2,6 7.12 H-3,5 6.82	3.7	—	$J_{2,3}$ } $J_{3,6}$ } 9.0
L-Trp	4.72	{ 3.27 3.32	—		5.0	—	
L-Pro	4.62	1.8-2.3	1.8-2.3	H- $\delta$ { 3.56 3.81	7.5	—	$J_{\beta,\delta}$ { 5.5 7.5

\* E-N-フェニル4オカルバミル-PTH-L-リジン

すなわち、他のものと重ならない固有のシグナルが、PTH-Val (H- $\delta$ ,  $\delta=1.08$ ), -Ile (H- $\delta$ ,  $\delta=0.86$ ), -Thr (H- $\delta$ ), -Met (H- $\delta$ ), -Asp (H- $\beta$ ), -Phe (H- $\beta$ ), -Tyr (H- $\beta$ ), -Trp (フェニル基の一部,  $\delta \sim 6.70$ ) および -Pro (H- $\delta$ ,  $\delta=3.81$ ) によって与えられるのでこれらをまず定量的に分析したのち、さらに、これらのPTHアミノ酸に属するシグナルのいずれかとのみ一定の重なりをもつシグナルを与える PTH-Gly (H- $\alpha$ ), -Ala (H- $\beta$ ), -Leu (H- $\delta$ ), -Glu (H- $\beta$ ) および -Lys (H-E) の分析を行なうことによって目的が達せられる。

3. N-アセチル-PTH-アミノ酸——ランタニドシフト試薬を利用してスペクトルの解析が不十分な試料の分析をも一層容易にするために、 $CDCl_3$  に比較的溶けやすい N-アセチル-PTH-ア

ミノ酸を調製してそのスペクトルを測定した。表3にとりあえず4種のものについて、いくつかのプロトンの化学シフトと結合定数を求めた結果を示す。化学シフトは、Glyの場合を除き、PTH-アミノ酸に比してH- $\alpha$ が約0.5 ppm、H- $\beta$ が0.3-0.4 ppm 低磁場側へ移動し、

表3  $CDCl_3$  中におけるN-アセチル-PTH-アミノ酸の化学シフト( $\delta$ 値)と結合定数( $H_z$ )。

N-アセチル PTH- アミノ酸	化学シフト				結合定数		
	H- $\alpha$	H- $\beta$	H- $\delta$	側鎖中の その他のプロトン	N-アセチル	$J_{\alpha\beta}$	その他
Gly	4.60	—	—	—	2.89	—	—
L-Leu	4.97	$\sim 2.02$	$\sim 1.85$	H- $\delta$ { 0.97 { 1.02	2.91	{ 4.5 { 7.5	$J_{\beta\delta}$ { 7.0 { 7.0
L-Lys*	4.97	2.1~2.4	1.4~2.0	H- $\delta$ 1.4~2.0 H-E { 3.68 { 3.78	{ 1.94 { 2.92	{ 3.7 { 5.5	—
L-Trp	5.22	{ 3.69 { 3.85	—	—	2.89	{ 3.5 { 5.0	—

\* N,N'-ジアセチル-E-N-フェニルチオカルバミル-PTH-L-リジン

結合定数は $J_{\alpha\beta}$ が異なつた2つの値を示すのが特徴である。次にN-アセチル-PTH-Leuについて、同じく $CDCl_3$ 溶液のスペクトルを $Eu(fod)_3$ の存在下に測定した。その結果、低磁場側へのシフトがもっとも大きいのは、H- $\alpha$  ( $\Delta_B=9.60$ )であり、以下H- $\beta$  ( $\Delta_B \sim 7.9$ )、N-アセチルプロトン ( $\Delta_B=7.38$ )、H- $\beta'$  ( $\Delta_B \sim 5.8$ )、H- $\delta$  ( $\Delta_B \sim 4.8$ )、H- $\delta$  ( $\Delta_B \sim 1.9$ )の順にこれが小さくなることがわかった。以上の結果から、PTH-アミノ酸のアセチル化と $Eu(fod)_3$ の使用は、側鎖のプロトン(とくにH- $\beta$ )のうちシグナルがたがいに密集したものの解析を容易にするのに有効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鈴木みづ子氏に深謝する。

#### [文献]

- 1) S. Fujiwara, Y. Arata, N. Hayakawa, and H. Momoi; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1658 (1962).
- 2) M. L. Bouguerra and Y. Leraux; *C.R. Acad. Sc. Paris (Série C)*, **273**, 991 (1971).
- 3) K. Izumi; *Agr. Biol. Chem.*, **35**, 1816 (1971), K. Izumi; *Carbohydr. Res.*, **27**, 278 (1973), K. Izumi; *J. Biochem.*, **76**, 535 (1974).
- 4) K. Izumi; *Biochim. Biophys. Acta*, **320**, 311 (1973).
- 5) A. S. Inglis and P. W. Nicholls; *J. Chromatog.*, **86**, 117 (1973).
- 6) I. Armitage, G. Dunsmore, L. D. Hall, and A. G. Marshall; *Can. J. Chem.*, **50**, 2119 (1972).
- 7) G. C. K. Roberts and O. Jardetzky; *Adv. Prot. Chem.*, **24**, 447 (1970).

# Metalloenzyme と基質の相互作用の研究 (その1)

<sup>13</sup>C と <sup>31</sup>P の緩和速度による酢酸キナーゼと基質間の距離の決定

2B07 (東大生研・Stanford Res. Inst.) °飯田武揚, M. Tanabe,

L. W. Cary, K. F. Kuhlman

## 1. はじめに

酵素と基質の相互作用は活性中心で基質がどのように配位し、どのような環境の中で基質特異性をかもし出しているのか、タンパクの中での個々のアミノ酸残基の役割など、多くの点で未知なものが多し。酵素の中でも活性中心に金属をもちているものは全体の30%にものほり、metalloenzyme とか metal activated enzyme とかよは"れている。<sup>1)</sup> NMR を使ってこの金属を probe にして核緩和速度 ( $1/T_1$ ,  $1/T_2$ ) を測定すれば、酵素に結合している金属から基質までの距離を決定することができる。原理的には基質の核スピンと金属の電子スピンの相互作用によって生じる緩和速度とあらゆる Solomon-Bloembergen の式を使う<sup>2)</sup>

$$\frac{1}{f T_{1P}} = \frac{1}{T_{1M}} = \frac{2}{15} \frac{S(S+1) \gamma_I^2 g^2 \beta^2}{r^6} \left( \frac{3\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{7\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right) \quad (1)$$

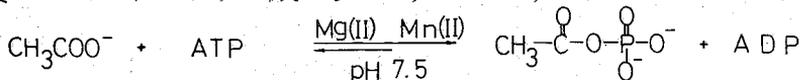
ここで  $f$  は [金属イオン]/[基質] のモル比、 $1/T_{1P}$  は金属イオンを含むときの  $1/T_1$  から金属イオンを含まないときの  $1/T_1^0$  を引いたもので、 $1/T_{1M}$  は金属に結合した基質の緩和速度とあらゆる。  $S(S+1)g^2\beta^2$  は金属イオンの磁気能率  $\mu_B^2$  に相当し、 $r$  は金属と基質間の距離、 $\tau_c$  は系の相関時間、 $\omega_I$  は注目する核の共鳴周波数 ( $2\pi \times 15.0 \times 10^6$  at 14090 gauss),  $\omega_S$  は電子の共鳴周波数 ( $2\pi \times 3.9 \times 10^{10}$  at 14090 gauss) である。(1) 式の右辺の第2項は Mn(II) などの金属  $\rho$  のとき無視できるほど小さい。<sup>3)</sup> (1) 式より  $r$  は

$$r \text{ (in } \text{\AA}) = C [T_{1M} f(\tau_c)]^{1/6} \quad (2)$$

となり、ここで  $C$  は Mn(II)....<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P でそれぞれ 812, 601, 512 と与えられている。<sup>4)</sup> 問題は  $T_{1M}$  は測定によって得られるが  $\tau_c$  を正確に決定してやることである。 $\tau_c$  を決定するのは3つの方法があり、もっとも直接的なものは  $1/f T_{1P}$  の周波数依存性を測定する方法が上げられる。次はあらかじめ距離がわかって金属に配位している水の <sup>1</sup>H の  $1/f T_{1P}$  を測定して  $\tau_c$  を決定する、第3の方法は  $T_{1P}/T_{2P}$  の比から求める方法がある。(2) 式からわかるように  $r$  は  $[T_{1M} f(\tau_c)]^{1/6}$  であらゆるので、 $\tau_c$  と  $T_{1M}$  が 10% の誤差をもったとしても  $r$  は 2% の正確度で決定され、 $\tau_c$  がうまく決定されるときは  $r$  の正確度は  $\pm 0.2 \text{\AA}$  となって X線回折のデータより精度がよい。

## 2. 研究方法

酢酸キナーゼは Sigma 社製のもので大腸菌 (E. coli 4157) より抽出精製されたものを使用した。酢酸キナーゼ (MW: 4,600) は TCA 回路に関与し、酢酸あるいはプロピオン酸を基質とし ATP からリン酸基をとりアセチルリン酸を作る反応を触媒する。<sup>5)</sup>



この酵素は上記の反応をおこなうのに Mg(II) が Mn(II) が必要である。基質は C-1 と C-2 を 90 atom % <sup>13</sup>C で enrich した酢酸を同量混合して使用したのでカルボキシル基で

いいた。たけあき, まさと・たなべ, ルイス・W・ケーリー, カール・F・クールマン

4.5 atom% of enrich sampleに相当する。測定の際は酢酸 100mM, 0.1M Tris-cl 緩衝液, pH 7.8, KCl 0.18M, phosphate 緩衝液 10mM, pH 7.5, 酢酸キナーゼ 73 $\mu$ M, dithioerythritol 1mM, MnCl<sub>2</sub> 10-20 $\mu$ Mを含む。ATP は Sigma社のものである。

<sup>13</sup>Cの緩和時間 (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>) の測定は通常の 180°-t-90°-Tpulseを用いる Inversion Recovery 法により, Varian XL-100-15 nmr (25.14MHz) と日本電子 FX60 nmr (15.01MHz) の2つのスペクトロメーターで 25°C で測定した。<sup>31</sup>Pの緩和時間は Varian XL-100-15 nmr (40.5 MHz) にて測定した。T<sub>1</sub>の誤差は±10%以下であったが, T<sub>2</sub>は共鳴ピークの半値幅より算出 (1/T<sub>2</sub> = 1/π · T<sub>2</sub><sup>\*</sup>) したので誤差は±35%であった。

### 3. 実験結果

表1に 25.14 MHz で測定された酢酸の 1/2 T<sub>1p</sub> と 1/2 T<sub>2p</sub> の値を示す。CH<sub>3</sub>基の炭素の T<sub>1</sub> は Mn(II)の添加によって大きく変化しないが COO<sup>-</sup>の T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> は大きく変化する。Mn(II)の量で規格化された縦緩和速度 (1/2 T<sub>1p</sub>) は Mn-acetate の系で 328, 酵素の添加で平均 505 になっている。横緩和速度 (1/2 T<sub>2p</sub>) は Mn-acetate の系で非常に大きくなっているが、酵素が添加されると多少減少している。酢酸キナーゼの酵素反応は Hg(II) によって阻害される (阻害効果は Hg(II) ~ 5 × 10<sup>-7</sup> M/l からあられる) が、<sup>5)</sup> 表1の Expt. 7 に示すように HgCl<sub>2</sub> を 11 × 10<sup>-6</sup> M/l 系に加えると 1/2 T<sub>1p</sub> の値が減少していることがわかる。

表2に上と全く同じ系で 15.01 MHz で測定した 1/2 T<sub>1p</sub> と 1/2 T<sub>2p</sub> の値を示した。Mn(II)-acetate だけの系では 1/2 T<sub>1p</sub> は 25.14 MHz の値とほとんど同じものであるが Acetate kinase - Mn(II) - Pi - acetate の系ではその値が増大しており、周波数依存性があらわれている。1/2 T<sub>2p</sub> の値はこの逆の傾向があり 15.01 MHz では減少している。

Table I

LONGITUDINAL (1/T<sub>1</sub>) RELAXATION RATE AND PARAMAGNETIC CONTRIBUTIONS TO LONGITUDINAL (1/2 T<sub>1p</sub>) AND TRANSVERSE (1/2 T<sub>2p</sub>) RELAXATION RATES OF THE METHYL CARBON-13 AND CARBOXYL CARBON-13 OF ACETATE IN VARIOUS COMPLEXES AT 25.14 MHz

Experiment	Acetate 1- <sup>13</sup> C and 2- <sup>13</sup> C (mM)	MnCl <sub>2</sub> ( $\mu$ M)	Enzyme <sup>a)</sup> Sites ( $\mu$ M)	Divalent Cations ( $\mu$ M)	Methyl- <sup>13</sup> C T <sub>1</sub> sec	Carboxyl- <sup>13</sup> C				
						T <sub>1</sub> sec	1/T <sub>1</sub> sec <sup>-1</sup>	1/2 T <sub>1p</sub> sec <sup>-1</sup>	T <sub>2p</sub> sec	1/2 T <sub>2p</sub> sec <sup>-1</sup>
1	108				10.9	53.0	0.0189			
2	100		73		10.9	42.0	0.0238			
3	98.2	40			10.2	6.6	0.152	328	0.069	80,000 ± 7500
4	100	12.5	73		10.2	11.4	0.088	515	0.133	40,300 ± 4300
5	100	18.5	73		10.1	8.7	0.115	493	0.160	33,800 ± 3100
6	100	20.0	73		10.0	8.0	0.125	505	0.127	39,300 ± 4100
7	100	18.5	73	HgCl <sub>2</sub> 11	10.8	20.0	0.049	136	0.133	40,500 ± 7200
8	100		73	MgCl <sub>2</sub> 35	10.7	40.0	0.025			

Table II

Experiment	Acetate 1- <sup>13</sup> C and 2- <sup>13</sup> C (mM)	MnCl <sub>2</sub> ( $\mu$ M)	Enzyme <sup>a)</sup> Sites ( $\mu$ M)	Carboxyl- <sup>13</sup> C at 15.01 MHz			
				T <sub>1</sub> sec	1/T <sub>1</sub> sec <sup>-1</sup>	1/2 T <sub>1p</sub> sec <sup>-1</sup>	1/2 T <sub>2p</sub> sec <sup>-1</sup>
1	100			47.5	0.023		
2	100		73	40.0	0.025		
3	100	40		6.5	0.155	315	40,200 ± 20,100
4	100	12.5	73	8.1	0.123	787	
5	100	20.0	73	5.7	0.174	745	15,100 ± 7,050

Solomon-Bloembergenの式からいえることは  $1/f_{TIP}$  の周波数依存性は  $\tau_c$  の範囲が  $2-30 \times 10^{-9} \text{sec}$  であるときにあらわれる<sup>3)</sup>。表3に15.01 MHzと25.14 MHzの  $1/f_{TIP}$  の比とそれから計算された  $\tau_c$  の値を示した。これからわかるように、Mn(II)-acetate 錯体では周波数依存性はあらわれていないが、酵素に結合した酢酸の  $\text{COO}^-$  の  $1/f_{TIP}$  は周波数の減少とともに増大している。 $\tau_c$  を計算するのは次式によった。<sup>3)</sup>

$$\frac{(1/f_{TIP})_{15.01 \text{ MHz}}}{(1/f_{TIP})_{25.14 \text{ MHz}}} = \frac{1 + (2\pi)^2 (25.14)^2 / 10^{12} \tau_c^2}{1 + (2\pi)^2 (15.01)^2 / 10^{12} \tau_c^2} \quad (3)$$

Table III  
RATIO OF  $1/f_{TIP}$  AT 15.01 MHz TO  $1/f_{TIP}$  AT 25.14 MHz AND  $\tau_c$  VALUES

SYSTEM	$1/f_{TIP}, 15.01 \text{ MHz}$	$\tau_c$ at 15.01 MHz
	$1/f_{TIP}, 25.14 \text{ MHz}$	( $\text{sec} \times 10^9$ )
	Carboxyl- $^{13}\text{C}$	Carboxyl- $^{13}\text{C}$
Mn(II)-acetate	$0.96 \pm 0.10$	
Acetate kinase-Mn(II)-Pi-acetate	$1.52 \pm 0.15$	4.60 - 6.82

表3で  $\tau_c$  の値が  $6.82 \times 10^{-9} \text{sec}$  となっているのは式(3)で計算されたもので、 $4.60 \times 10^{-9} \text{sec}$  になっているのは  $\tau_c$  が定数でなく周波数にも依存するとして導出された Bloembergen-Morgan の式によって計算されたものである<sup>3)</sup>。

$\tau_c$  が決定されれば(2)式より Mn(II) から基質の  $^{13}\text{C}$  および  $^{31}\text{P}$  までの距離が計算される。Mn(II)-acetate 錯体で Mn(II) から  $\text{COO}^-$  までの距離の計算は次のようになつた。まず表1,2よりこの錯体の  $1/f_{TIP}$  が平均322となるが、Mn(II) と酢酸の一部は解離しているからこれを補正する。既知の解離定数  $K_d = 0.11 M$  の値を用いると、<sup>3)</sup> 36.5%の酢酸が Mn(II) に結合し、他の酢酸は解離している。よって  $1/f_{TIP}$  の値は900としなければならぬ。この錯体の  $1/f_{TIP}$  は周波数依存性を示さないの(表3), Mildvan らがピルヒン酸-Mn(II) 錯体で配位している  $\text{H}_2\text{O}$  のプロトンの緩和速度から決めた  $\tau_c = 0.035 \times 10^9 \text{sec}$  の値を利用した。<sup>4)</sup> 酵素-酢酸錯合体については表3で決定された  $\tau_c$  の値をもちい、Mn(II) の酵素からの解離はほとんどないとして<sup>3)</sup>、表1の  $1/f_{TIP}$  をそのままもちいた。結果を表4に示した。酢酸の  $\text{COO}^-$  から Mn(II) までの距離は  $8.3 \text{ \AA}$  となっているが、酢酸キナーゼのもう一つの基質としてのプロピオン酸の  $\text{COO}^-$  までの距離は  $8.0 \text{ \AA}$  となり酢酸よりわずかに近い距離にある。<sup>3)</sup>  $^{31}\text{P}$  の緩和速度の結果と表3にある  $\tau_c$  の値を利用して Acetate kinase-Mn(II)-Pi-acetate 錯体の Mn(II) ... Pi の距離は  $5.1 \pm 1.0 \text{ \AA}$  という

Table IV  
DISTANCES BETWEEN THE BOUND METAL AND THE CARBOXYL CARBON ATOMS OF ACETATE, AND THE PHOSPHORUS ATOMS IN VARIOUS COMPLEXES FROM  $1/f_{TIP}$

Complex	Distances ( $\text{\AA}$ )	
	Mn(II) ... $\text{COO}^-$	Mn(II) ... $\text{PO}_4$
Mn(II)-acetate	$3.58 \pm 0.12$	
Acetate kinase-Mn(II)-Pi-acetate	$8.33 \pm 0.08$	$5.1 \pm 1.0$
Acetate kinase-Mn(II)-Pi-propionate	$8.00 \pm 0.10$	
Acetate kinase-Mn(II)-ATP		$4.5, 4.5, 4.7 \pm 1.0$

結果を得た。最後に Acetate kinase-Mn(II)-ATP の系の  $^{31}\text{P}$  の緩和速度の測定をおこな  
い表5のような結果を得た。これらの  $1/4T_{1P}$  と  $\rho_C$  (表3) の値から計算された ATP の三つ

Table V  
LONGITUDINAL ( $1/T_1$ ) RELAXATION RATE AND PARAMAGNETIC CONTRIBUTIONS TO  
LONGITUDINAL ( $1/fT_{1P}$ ) AND TRANSVERSE ( $1/fT_{2P}$ ) RELAXATION RATES OF  
THE  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -PHOSPHORI- $^{31}\text{P}$  OF ATP IN VARIOUS COMPLEXES AT 40.5 MHz

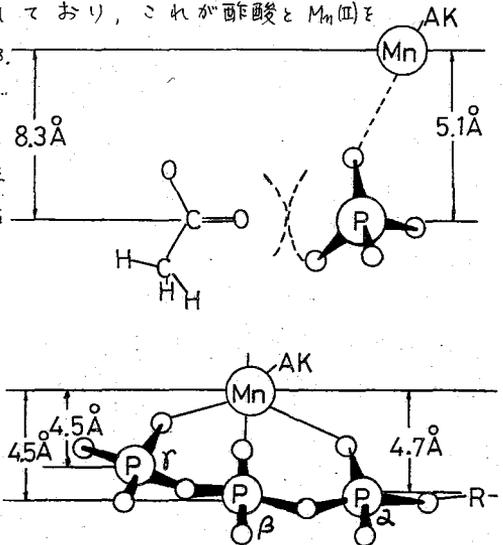
ATP (mM)	MnCl <sub>2</sub> ( $\mu\text{M}$ )	Enzyme Sites ( $\mu\text{M}$ )	Divalent Cations ( $\mu\text{M}$ )	$^{31}\text{P}_\alpha$			$^{31}\text{P}_\beta$			$^{31}\text{P}_\gamma$		
				$1/T_1$ sec <sup>-1</sup>	$1/fT_{1P}$ sec <sup>-1</sup>	$1/fT_{2P}$ sec <sup>-1</sup>	$1/T_1$ sec <sup>-1</sup>	$1/fT_{1P}$ sec <sup>-1</sup>	$1/fT_{2P}$ sec <sup>-1</sup>	$1/T_1$ sec <sup>-1</sup>	$1/fT_{1P}$ sec <sup>-1</sup>	$1/fT_{2P}$ sec <sup>-1</sup>
100				0.42			0.57			0.66		
100	5			1.59	22,300	100,410 $\pm$ 25,000	1.96	26,500	75,300 $\pm$ 19,000	2.28	30,900	75,300 $\pm$
100		73		0.44			0.35			0.46		
100	2.5	73		1.16	28,800		1.24	35,600		1.39	37,400	
100	10	73		2.78	23,400	18,800 $\pm$ 4,300	3.85	35,020	31,400 $\pm$ 7,200	3.84	33,850	25,100 $\pm$
100	2.0	73	HgCl <sub>2</sub> 5.5	0.96	26,000		1.10	37,500		1.10	32,000	
100		73	MgCl <sub>2</sub> 43	0.46			0.38			0.48		

の  $^{31}\text{P}$  から Mn(II) までの距離を表4にまとめた。表5において HgCl<sub>2</sub> の添加によつて ATP の三つの  $^{31}\text{P}$  の  $1/4T_{1P}$  の値には大きな変化がないのは注目すべきである。

#### 4. 考察

Mn(II)-酢酸の binary complex で得た Mn(II)-COO<sup>-</sup> の距離の値  $3.58 \pm 0.12 \text{ \AA}$  は X 線回折で得られた Mn(II)-クエン酸の COO<sup>-</sup> までの距離  $2.88 - 3.20 \text{ \AA}$  より多少大きくなっているが、<sup>3)</sup> ほぼよい一致を示している。Mildvan らが Mn(II)-ホルビン酸のところでも指適しているが、<sup>3)</sup> 酢酸も Mn(II) に COO<sup>-</sup> で monodentate に配位していると考えられる。一方酢酸キナーゼ-Mn(II)-Pi-酢酸の quaternary 錯体では酢酸の  $^{13}\text{C}$  の距離は  $8.33 \pm 0.08 \text{ \AA}$  となっており、酢酸は Mn(II) の second coordination sphere に位置していると考えられる。Mn(II) の inner coordination sphere には PO<sub>4</sub> が位置しており、これが酢酸と Mn(II) を

配位させる中介となっているとも考えられる。Mn(II) と PO<sub>4</sub> の距離が  $5.1 \text{ \AA}$  となっているので PO<sub>4</sub> が直接 Mn(II) に配位しているのではなく、*distorted inner sphere ligand* になっていると考えられる。ATP の  $^{31}\text{P}$  から Mn(II) までの距離も右図に示してあるが、この酵素-Mn(II) 錯体がリン酸基に対して multiple phosphate site をもっていることを示唆している。Hg(II) の添加により阻害される site は酢酸が結合する site の方で、ATP や Pi を結合する site でないことは酢酸を片方でささえている酵素の残基が SH 基などであり、Hg(II) がこの site を強く阻害することを示唆している。(Oct. 1975)



- (1) A.S. Mildvan, "The Enzymes", P.D. Boyer Ed. 3d edit. II: 445, (2) Mildvan & Cohn, *Advan. Enzymol.* 33:1 (1970), (3) C.H. Fung et al, *Biochemistry*, 12, 620 (1973), (4) A.S. Mildvan et al, *Annal. New York Academy Science*, 222, 192 (1973), (5) R.S. Anthony, *J. Biol. Chem.* 247, 2120 (1972) (6) Mildvan, Engle, *Methods Enzymol.* XXVI C: 654 (1972), 飯田. 化学と工業, 27, 878 (1974)

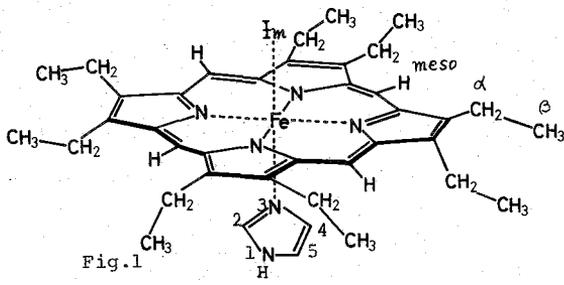
ポルフィリン鉄(Ⅲ)錯体のNMR (お3報)

<sup>1</sup>H並びに<sup>2</sup>D-NMRによるaxial配位子(イミダゾール誘導体)の常磁性シフトとそのハム蛋白質への応用

(京大工, 阪大基礎工) 森島 績 ○増田 秀樹 犬伏 俊郎

米沢 貞次郎 生越 久靖 渡辺 英一 吉田 善一 \*飯塚 哲太郎

[序] 我々は先に220MHz<sup>1</sup>H-NMRによるミオグロビン-イミダゾール誘導体のリガンド効果について報告した<sup>1)</sup>。その中において、 $\alpha$ ム環側鎖のメチル基の常磁性シフトがイミダゾール類のBasicityと相関のあることを述べ、更にはN-MeIm, 4-MeIm, N-AcImの常磁性シフトした各々のメチル基のシグナルがDSSから低磁場側約15ppmに観測されることを明らかにした。本研究では配位子としてのイミダゾール誘導体の常磁性シフト及びリガンド効果を明らかにする目的で $\alpha$ ムのモデル化合物を取り上げ、更に $\alpha$ ム蛋白質との比較対応を試みた。



[実験] <sup>1</sup>H-NMR測定には, Varian HR-220, 低濃度 $\alpha$ ム蛋白質の測定には, Time Averaging Computer (CAT)を付属させて積算した。<sup>2</sup>D-NMR測定には, 日本電子PFT-100 (15.1MHz)により測定した。 $\alpha$ ムのmodel化合物には, 合成オクタエチルポルフィリン鉄(Ⅲ) (OEPFe<sup>Ⅲ</sup>Cl), テトラフェニルポルフィリン鉄(Ⅲ) (TPPFe<sup>Ⅲ</sup>Cl)を用い, CDCl<sub>3</sub>中イミダゾール誘導体 (Im, Im-d<sub>2</sub>, Im-d<sub>4</sub>, N-MeIm, N-EtIm, N-AcIm, 2-MeIm, 4-MeIm, Pyrazole, Triazole, etc)を5~15倍量添加し, +50°C ~ -56°Cの間で温度変化によるシフトを観測した。

$\alpha$ ム蛋白質は, Sperm Whale, Horseのミオグロビン(Mb)に external ligandとしてIm誘導体を配位させ, H<sub>2</sub>O及びD<sub>2</sub>O中で測定した。

[結果・考察](イミダゾール誘導体の常磁性シフト) OEPFe<sup>Ⅲ</sup>Clは, Fig. 1に示すようにプロトポルフィリンと類似した非常に対称性により構造をもち, 第五, 六位にImが配位し, Low spin錯体となる。Fig. 2に低スピンの[OEPFe(N-EtIm)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>の温度変化のスペクトルを, Fig. 3にはその1/Tに対するシフトのplotを示した。

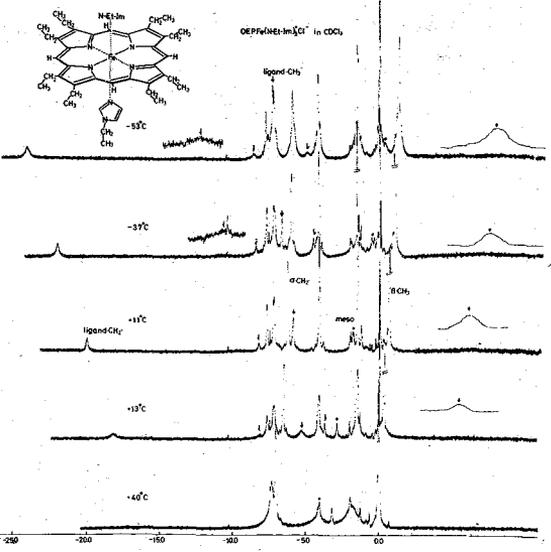


Fig. 2

ますだ ひでき

$[OEPFeL_2]^+Cl^-$  側鎖の  $\beta$ -CH<sub>3</sub> 基,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> 基, meso H は夫々高磁場シフトを示し, 低温側ではほぼ直線にのる。またこれらのシグナル以外にも Curie 則に従うシグナルが観測される。これらは, メソ位のシグナルの面積強度との対応から, N-EtIm が 2 分子配位した各シグナルと考えられる。例えば, N-EtIm の -CH<sub>3</sub> は 4:6, -CH<sub>2</sub> は 1:1, ring proton は 2:1 となる。従って Fig. 2 に示すように  $[OEPFe(N-EtIm)_2]^+Cl^-$  の常磁性シフトした ligand-CH<sub>2</sub>-Cl と帰属される。Fig. 5 には Ligand をいろいろ交換した時の主なスペクトルの stick diagram を示しており, ここに  $[OEPFeIm_2]^+Cl^-$  の Im ring の各プロトンの帰属を Im-d<sub>2</sub>(2,N), Im-d<sub>2</sub>(4,5), Im-d(1), Im-d<sub>4</sub> により, 高磁場側から 2-H, 5-H, 4-H, N-H とした。値は 4, 5 位については, よりブロードニングしているシグナルを 4 位とした。更に我々は, Im-d<sub>4</sub>, Im-d<sub>2</sub>(2,N), Im-d<sub>2</sub>(4,5) を TPPFeCl に配位させ, 1H-NMR により, 上の帰属を確実にした。(Fig. 4)

Table I Paramag. Shift of -CH<sub>3</sub>

N-Me Im	N-Et Im	N-Ac Im	4-Me Im	2-Me Im
23.9	16.1	15.8	19.4	14.7
-CH <sub>2</sub> - 23.5				

Shift in ppm, at -50°C from TMS

また他のイミダゾール類の置換メチル基の各ケミカルシフトを Table II に示す。

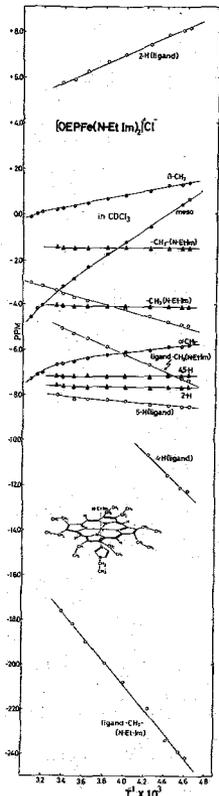


Fig. 3

(コンタクトシフトと擬コンタクトシフトの分離)

観測されるシフトは  $(\Delta H/H)^{Iso} = (\Delta H/H)^{Vir} + (\Delta H/H)^{Con}$  のように P.S. と C.S. の和(表わされる。そして, 夫々は次のようなよく知られた式で表わされる。

$$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)^{Vir} = -\frac{\beta^2 S(S+1)}{9kT} (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right), \quad \left(\frac{\Delta H}{H}\right)^{Con} = -\frac{A\beta(S(S+1))}{(\delta H/2\pi) 3kT}$$

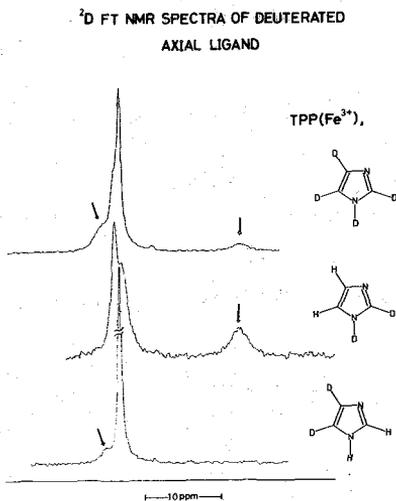


Fig. 4

そこで, イミダゾールの 0°C にあける (X 線のデータ及び  $g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2 = 5.0 \pm 0.4$  より) P.S. を見積り, 1/3 の plot の傾きより, I.S. を求め, その差より求めた C.S. をそれぞれ Table II に示す。Table II より分るように C.S. は高磁場シフトとなり, Im の ring proton 上には負のスピン密度が誘起されるものと思われる。スピンの分布機構を考察するため UHF-INDO MO 計算により, イミダゾール  $\sigma$ -ラジカル,  $\pi$ -カチオンラジカル,  $\pi$ -アニオンラジカルのそれぞれのスピン密度を求めた。Table III にその Rel. Val. を示す。C.S. とスピン密度とは, 符号が逆で比例することより, C.S. と MO 計算により求めたスピン密度とを比較対応してみると,  $(2\pi^- + \pi^+)/3$  の時

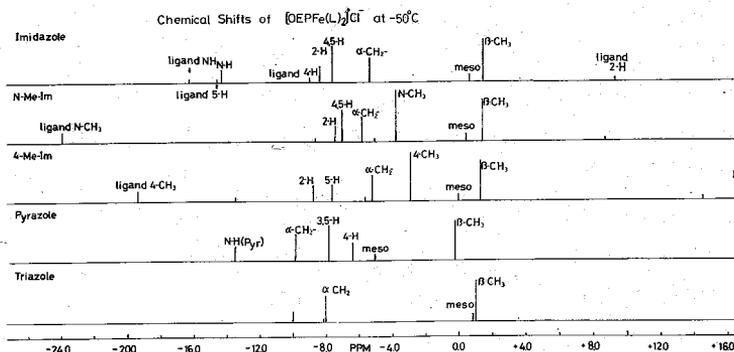
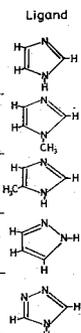


Fig. 5



最もよい対応を示すことが分った。従って、イミダゾールは  $Fe^{III}$  に対して  $\pi$ -donor としてよりも  $\pi$ -acceptor としての性質を強く持つものと思われる。

(Ligand Effect) Fig. 5 に主なイミダゾール類をリガンドとして OEPFeCl に配位させた時の

-50°C におけるケミカルシフトを stick diagram で示している。14 蛋白質における特に興味ある挙動を示す 14 側鎖の CH<sub>3</sub> 基に相当する [OEPFeL]Cl の  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>- に注目してみると、イミダゾール誘導体については著しい差異は見られないが、ピラゾール、トリアゾールについては、イミダゾール類に比して、幾分低磁場側に観測される。これは axial のイミダゾール類の中で、電子供与性の大きいものは、 $Fe^{3+}$  の正電荷を減少させるため、ホルネリンから  $Fe(dh)$  の電荷移動を低下させ、14 側鎖のプロトンの常磁性シフトの相違として生じた結果と考えられる。またこれは先の春季年会<sup>3)</sup>におけるミオグロビン-イミダゾール誘導体のリガンド効果のところ(述べた結果と非常によく一致を示す。即ち、ミオグロビン中の 14 環側鎖の 4 種の CH<sub>3</sub> 基の内、最も低磁場側に観測されるメチル基の挙動がこのオクタエチルホルネリン鉄側鎖の  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>- の挙動とシフトの大きさは異なるが、非常によく似た傾向を示しているというところがある。従って、14 蛋白質-イミダゾール誘導

Table II  
Separation of Dipolar and Contact Shifts

Position	Chem. Shift	P.S.	C.S.	Obsd. I.S.
2-H	+7.48	-20.7	+27.0	+6.4
4-H	-11.23	-20.3	+8.8	-11.5
5-H	-8.05	-12.8	+9.6	-3.2
N-H	-14.53	-13.6	+7.9	-5.7

Shift in ppm, at 0°C in CDCl<sub>3</sub>.

Table III  
UHF INDO Calculation

Position	$\sigma^+$	$\pi^+$	$\pi^+$	$(2\pi^+ + \pi^+)/3$
2-H	+0.45	-2.50	-7.10	-12.10
4-H	+1.51	+0.19	-2.65	-2.27
5-H	+1.83	-0.91	-7.72	-9.54
N-H	+1.00	-1.00	+1.00	-1.00

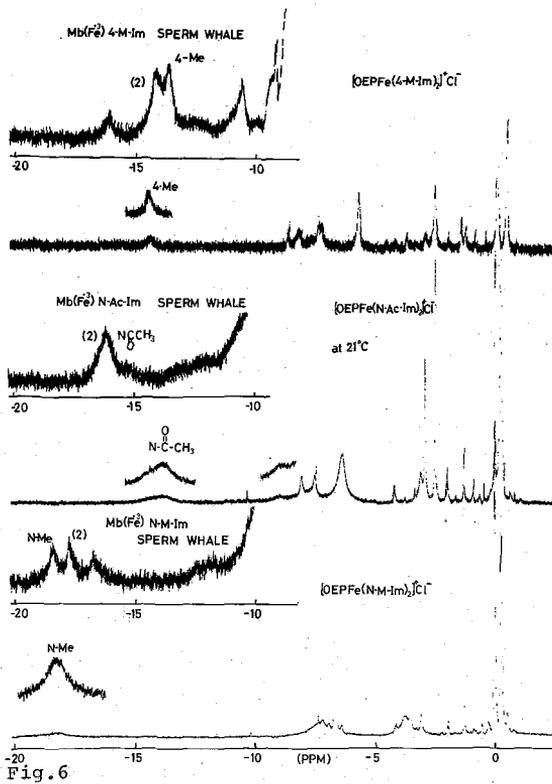
体の側鎖メチル基を観測する上で、ケミカルシフトの傾向をある程度予想することが可能である。

(14 蛋白質への応用)

イミダゾールの常磁性シフトのところにおいて、ring proton 及びイミダゾールに置換しているメチル基、アセチル基、エチル基の各シグナルが観測されたが、D<sub>2</sub>O において Mb(Fe<sup>3+</sup>) に external ligand として N-Me Im, N-Ac Im, 4-Me Im, etc を配位させると、常温で夫々、-18 ppm, -16 ppm, -14 ppm

に常磁性シフトした各メチル基が観測される。また、 $[OEPFeCl]^{2+}$ に同様に配位すると、夫々、 $-18\text{ ppm}$ ,  $-14\text{ ppm}$ ,  $-14.5\text{ ppm}$ 付近に観測される(Fig. 6)。

このことより、 $4\text{-MeIm}$ のメチル基に対応する、ミオグロビン中の $F_8$ ヒステジンの $-\text{CH}_2-$ のシグナルが $-14\text{ ppm}$ 付近に観測されるものと思われる。他の ring proton についても、 $4\text{-H}$ ,  $5\text{H}$ は diamag. 領域で、観測不能であるが、 $2\text{-H}$ ,  $\text{NH}$ については観測可能である。 $\text{N-H}$ については、既に Shulman<sup>3,4)</sup>により  $Mb^{III}(\text{CN})$  in  $\text{H}_2\text{O}$  で観測され帰属もされているが、イミダゾール誘導体については、まだ観測されていない。そこで、我々はモデル化合物より求めた常磁性シフトから予想して、 $-15\text{ ppm}$ 付近より低磁場側に観測される可能性がある。確かに Shulman<sup>3</sup>も  $-24$



~ $-13\text{ ppm}$ にかけて、*distal*, *proximal*, etc 4種の常磁性シフトした $\text{N-H}$ を見つけている。我々は  $Mb(\text{Im})$  Sperm Whale in  $\text{H}_2\text{O}$  and in  $\text{D}_2\text{O}$  で測定したところ、 $\text{D}_2\text{O}$  中では $\text{N-H}$ は $\text{D}$ 交換され観測されず、 $\text{H}_2\text{O}$ 中で Fig. 7のように常磁性シフトした $\text{N-H}$ と思われるシグナルが観測された。また、 $[OEPFe\text{Im}_2]^{2+}\text{Cl}^-$ ,  $[OEPFe(4\text{-MeIm})_2]^{2+}\text{Cl}^-$ において $2\text{-H}$ が夫々、 $+5\text{ ppm}$ 付近、 $+11\text{ ppm}$ 付近(常温)に観測されたことより、 $Mb(\text{Im})$ ,  $Mb(4\text{-MeIm})$ においても同様の差で観測されることが期待されるが、事実、夫々  $+4\text{ ppm}$ ,  $+10\text{ ppm}$ 付近(常温)に、モデル化合物の場合と同様、非常にブロードニングしたシグナルが観測された。

このようにイミダゾール誘導体の常磁性シフトが

$\mu$ 蛋白質- $\text{Im}$ 誘導体 complex の常磁性シフトと非常に一致を示し、*distal*, *proximal*, *external ligand* の常磁性シフトを考察する上で非常に有益であることが分った。更に、 $2\text{D-NMR}$ の $\mu$ 蛋白質への応用はよりいっそう重要な知見が得られることは明らかであり、これについても現在検討中である。

(文献)

- 1) 森島, 生物物理学会, 生化学会 (1974). etc
- 2) La Mar, Walker, J.A.C.S., 95, 1782 (1973).
- 3) 森島, 第32春季年会 (1975).
- 4) Shulman, J.Mol. Biol., 53, 35 (1970), *ibid.*, 57, 93 (1971).

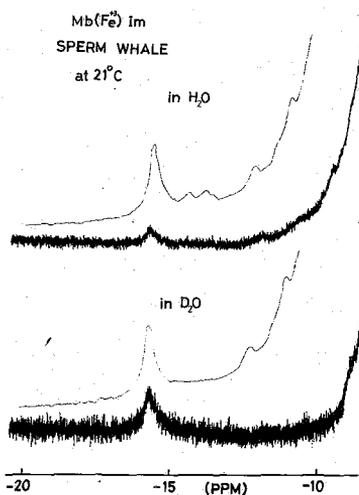
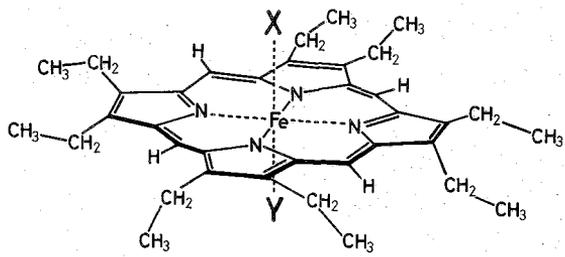


Fig. 7

ポルフィリン鉄錯体のNMR(オ四報)  
 2B09 異った配位子を持つヘム錯体のNMR

(京大工) 森島 績・松木 栄造 犬伏 俊郎  
 米沢 貞次郎 生越 久靖 渡辺 英一 吉田 善一

〔序〕ポルフィリン鉄錯体は、ヘム蛋白質ならびにヘム酵素の補欠分子族として、例えば、酸素の貯蔵(ミオグロビン)、運搬(ヘモグロビン)、呼吸系における電子伝達系(チトクロムb, c)、過酸化水素分解(カタラーゼ、ペルオキシダーゼ)、あるいは、混合酸化酵素系におけるP-450など生体内反応の中心的役割を演じている。我々は、主としてヘム鉄プロトンの常磁性シフトに注目し、各種リガンドの配位子効果、pH依存性、高スピン⇌低スピン間の熱平衡、あるいはヘム-アポ蛋白間の相互作用など、ヘム蛋白質の構造と機能との関係を追求して来た。(1) 一方上記蛋白質のモデルとしてアポ部分を持たないポルフィリン鉄イミダゾール錯体の常磁性シフトを解釈することから、ヘム環及び配位子としてのイミダゾール(I<sub>m</sub>)の電子状態ならびに、鉄-配位子間の結合状態の知見を得、さらにヘムの電子状態を検討する上で有用な情報を提供して来た(オ3報)。しかし、I<sub>m</sub>を配位子として用いた場合、 $\text{Porphyrin}(\text{Fe}^{2+}) + 2\text{I}_m \rightleftharpoons \text{Porphyrin}(\text{Fe}^{2+})\text{I}_m_2$ の始く一段階の反応により、5・6配座に同種の配位子を持つポルフィリン鉄錯体しか得られていない。異った配位子を持つポルフィリン鉄錯体は、天然のヘム蛋白質におけるヘム部分の役割を考察する上で興味を持たれる。(2)(3) 今回は、オクタエチルポルフィリン鉄錯体(OEP(Fe<sup>3+</sup>))を取り上げメタノール存在下で、各種アミン配位子とヘムとの反応における中間体としてのOEP(Fe<sup>3+</sup>)(C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>(CD<sub>3</sub>)/(Amine))ならびに、チトクロムP-450のモデル化合物としてのOEP(Fe<sup>3+</sup>)(S<sup>t</sup>Bu)(Amine)について報告する。

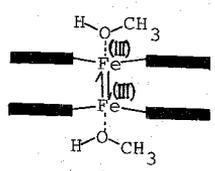


〔実験〕<sup>57</sup>Fe-NMR測定には、バリアンHR 220を用い、TMSを内部基準として、ケミカルシフトを求めた。

〔結果・考察〕(1) OEP(Fe<sup>3+</sup>)(MeOH)(Amine)

〔図1〕OEP(Fe<sup>3+</sup>)XY

OEP(Fe<sup>3+</sup>)(X) (図1)は、CDCl<sub>3</sub>溶媒中では、メチルプロトンが-7.7ppmに、二種類のメチレンプロトンが-4.4ppmと-4.0ppmに観測された。さて、これにメタノールを加えると、メチル-メチレンプロトンが低磁場側にシフトし、隣接エチル基間の束縛回転(4)のためポルフィリン平面に対して非等価(二重線)に観測されていたメチレンプロトンは、一重線として観測された。これは配位子としてメタノールが



はこ交換し、右上図のごとく、配位したメタノールと、溶媒のメタノールの交換

もりしまりさお まっまえいごう いぬぶしとしろう よねざわていじろう  
 おごしひさやす わたなべえいいち よしだせんいち

が速いために、  
 ポルフィン平面に  
 対して見かけ上  
 等価となり、一重  
 線として観測さ  
 れるものと推測  
 される(図2)。こ  
 れに種々のアミン  
 を加えると、OEP  
 のメチル・メチレン  
 プロトンは高磁  
 場側へシフトし(図

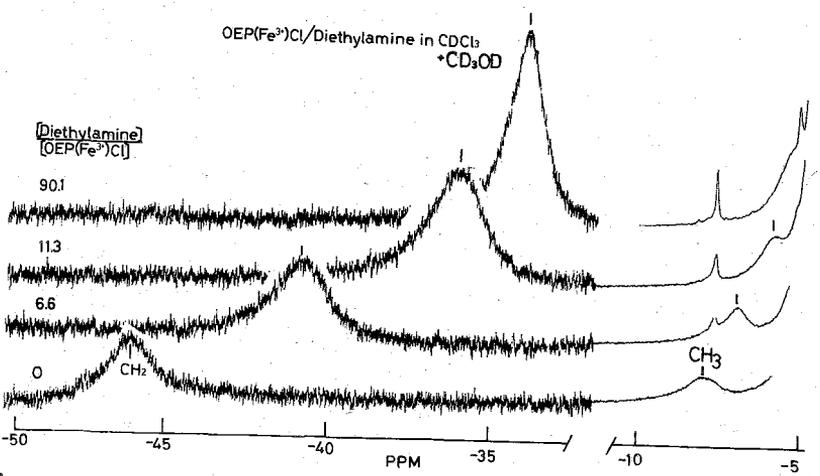


図2.  $CDCl_3-CD_3OD$  混合溶媒中における  $OEP(Fe^{3+})Cl$  のメチレンプロトンの  $Et_2NH$  添加によるシフト

類によって異っている。以下シフトの大きさにより二つのタイプに分けて議論する。

(A) ピペリジン・ピロリジン・ジエチルアミン・トリエチルアミンを配位子とする場合。

これらのアミンの添加によって、OEPのメチレンプロトンは常温で $\sim 7300$  Hz付近までシフトした(図3)。一方、ピペリジン・ピロリジンなどでは、メタールが存在しない場合、 $OEP(Fe^{3+})Cl$  は還元されて、反磁性( $S=0$ )の  $OEP(Fe^{2+})(Amine)_2$  錯体が得られ、上述の様な高磁場シフトは観測されなかった。また、逆に  $OEP(Fe^{3+})(Amine)$  にメタールを加えても、このような常磁性シフトしたシグナルは観測されず、前述のメタール存在下における高スピンメチレンシグナルのアミンの添加による高磁場シフトは、元のメチレンプロトンの化学シフトから判断して、酸化型高スピンのアミン錯体形成により引き起こされたものと推測される。

また、メタール  $Et_2NH$  過剰の条件にて、このメチレンシグナルの温度依存性を調べると、図3の始くキューリー則に従うことが明らかとなった。

一方、ピペリジンの場合、 $-46^\circ C$  では、この高スピン型メチレンプロトン以外に、TMSより高磁場側に、化学シフト及び面積比から判断して、低スピン

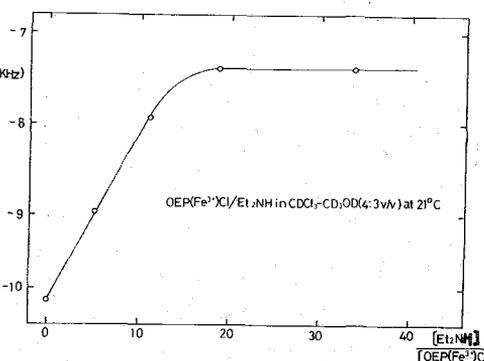


図3.  $CDCl_3-CD_3OD$  混合溶媒中における  $OEP(Fe^{3+})Cl$  のメチレンプロトンの  $Et_2NH$  添加によるシフト

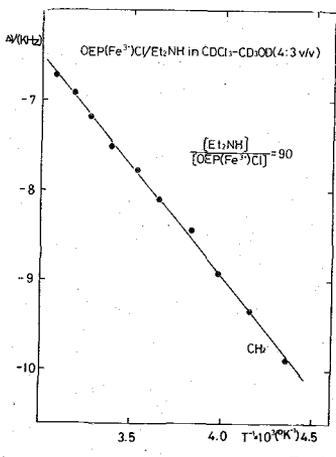


図4.  $CDCl_3-CD_3OD$  混合溶媒中における  $OEP(Fe^{3+})(MeOH)(Et_2NH)$  の温度依存性

錯体のメチル・メソプロトンに由来すると考えられるシグナルが観測され、同時に2種類の錯体が共存していることを示している。

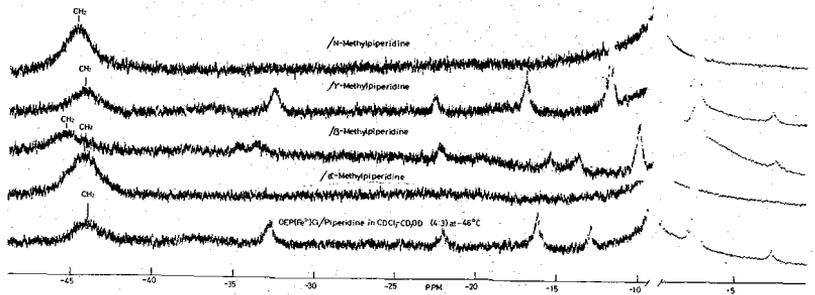
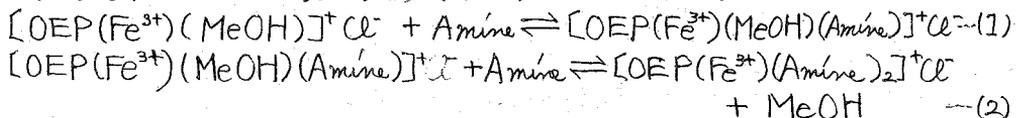


図5.  $CDCl_3-CD_3OD$  混合溶媒中における  $OEP(Fe^{3+})Cl$ -ピペリジン誘導体系の低温におけるスペクトル

しかも、このメチルシグナルは、

低スピン錯体を形成しないことが、前述の議論から判明している。N-メチルピペリジン、 $\alpha$ -メチルピペリジンの低磁場側のメチレンプロトンのシグナル強度は、ピペリジン、 $\beta$ -メチルピペリジン、 $\gamma$ -メチルピペリジンの場合のそれよりも大きい(図5)。従って、この高スピン錯体は、



の平衡に従って生じる。常温では安定な  $[OEP(Fe^{3+})(MeOH)(Amine)]^+Cl^-$  高スピン錯体であると結論される。

(B) ピリジン、ベンツイミダゾール・2-メチルイミダゾールを配位子とする場合。これらのアミンは、(A)の場合よりも、アミンの添加によって、さらに大きく高磁場シフトし(図6)、低スピン型錯体が形成されたものと考えられる。このメチレンシグナルの温度依存性を調べると、昇温と共に低磁場シフトし、むしろ則に従わない(図7)。これは、(1),(2)両式で示される平衡反応において配位子交換が十分に速く、高スピン錯体の混ざりが大きくなるものと解釈される。

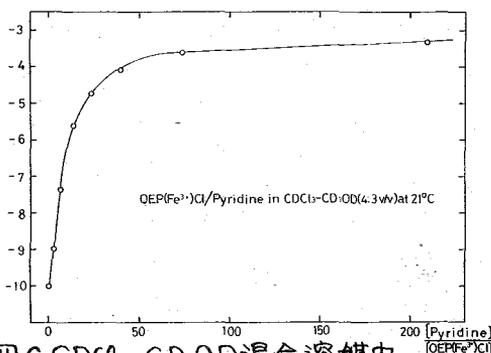


図6.  $CDCl_3-CD_3OD$  混合溶媒中における  $OEP(Fe^{3+})Cl$  メチレンプロトンのピリジン添加によるシフト

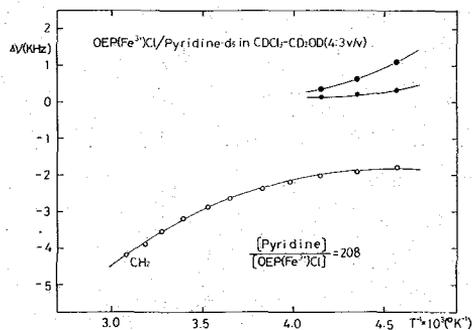


図7.  $CDCl_3-CD_3OD$  混合溶媒中における  $OEP(Fe^{3+})Cl$ -ピリジン系の温度依存性

(II)  $OEP(Fe^{3+})(S^+Bu)(Amine)$

マイクロームにおける“混合酸化酵素系”の最終酸化酵素として働くチトクロム P-450 は、その生理機能の重要性から近年特に注目を受けている。

ム酵素の一つであるが、そのオ5配位子の性質ならびに、ヘム環の電子状態、あるいは酵素活性化のメカニズム等、多くの未解決な問題が残っている。我々は、カンファ-酸化酵素 P-450<sub>CAM</sub> のNMR を詳細に検討し、ヘム近傍の構造を追求して来た。(6) ここでは、P-450モデル化合物として生越らによつて合成された(7) OEP(Fe<sup>3+</sup>)S<sup>+</sup>Buとアミン類との相互作用を調べた。OEP(Fe<sup>3+</sup>)S<sup>+</sup>Buのメチレンプロトンは、ベンゼン溶媒中、既に述べた隣接エチル基間の束縛回転によつて、図8最下段のスペクトルに見られるように、二重線として観測された。これにピペリジンを添加してゆくと、メチレンシグナルは高磁場側へシフトし、そのパターンは途中、一重線を経て、再び二重線となる(図8)。又、N-メチルイミダゾールでも同様な現象が観測された。この様なメチレンシグナルのシフトを添加したアミンの濃度に対してプロットすると、図19の様に、2種類の双曲線が得られる。この

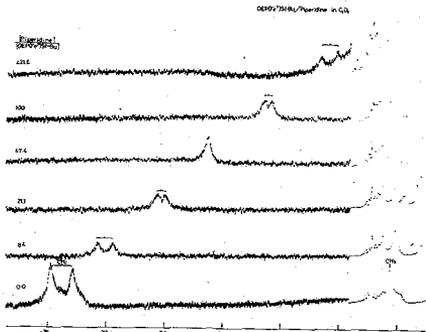


図8. OEP(Fe<sup>3+</sup>)S<sup>+</sup>Buメチレンプロトンのピペリジン添加によるシフト

ことは、アミンの添加量によつても、メチレンプロトンのポルフィリン平面に対する非等価性が保持されたままであり、OEP(Fe<sup>3+</sup>)S<sup>+</sup>Bu + Amine ⇌ OEP(Fe<sup>3+</sup>)S<sup>+</sup>Bu(Amine)の反応においてオ5、オ6配座に異なつた配位子を持つ錯体が形成されているものと結論される。さらに、アミンの大過剰存在下における化学シフトは、-10ppm程度であり、[OEP(Fe<sup>3+</sup>)Im<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>に近いことから、低スピン(S=1/2)と予想される。これは、ESRによるg値から得られた結論と一致している。(3) また、このメチレンプロトンの化学シフトは、*Pseudomonas putida*によつて産生されるCyt. P-450<sub>CAM</sub>の酸化型スピンIm誘導体におけるヘム側鎖のメチルシグナル(6)と良く一致しており、そのモデル化合物としての妥当性に関して興味を持たれる。

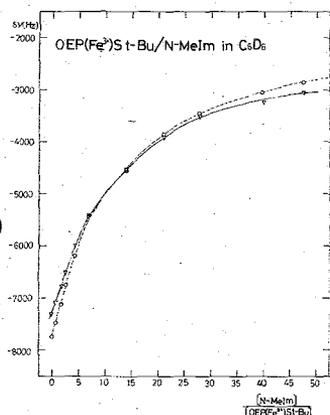


図9. OEP(Fe<sup>3+</sup>)S<sup>+</sup>BuメチレンプロトンのN-MeIm添加によるシフト

〔結論〕 以上のごとく、オ5配位子、溶媒等を適当に選ぶことにより、異なつたヘム錯体が得られ、ヘム蛋白質のモデル錯体として考えられよう。

〔文献〕 (1) I. Morishima and T. Nizura, *Biochem. Biophys. Acta.*, **386**, 542 (1975); *ibid.*, **400**, 143 (1975); *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5279, 7365 (1974).  
 (2) P. S. Pregosin, H. Omura and L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2048 (1973).  
 (3) T. P. Collmann, T. N. Sorell and B. M. Hoffmann, *ibid.*, **97**, 913 (1975).  
 (4) G. N. La Mar, *ibid.*, **95**, 1662 (1973).  
 (5) H. A. O. Hill and K. G. Morallee, *ibid.*, **94**, 731 (1972).  
 (6) 森島 績, 飯塚 哲太郎, 石村 巽, *生化学*, **46**, 535 (1974).  
 (7) H. Ogooshi, H. Sugimoto, and Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, 2289 (1975).

ヘム蛋白質, ヘム酵素のNMR(オレ報)。各種ヘム蛋白質に  
おける内部および外部配位子の常磁化シフトに及ぼす効果。

2B10

(京大・工, 阪大・基礎工) 森島 績, 犬伏俊郎  
小川 諭, 根矢三郎, 末恒貞次郎, 飯塚哲太郎\*

[序] ヘム蛋白質, ヘム酵素にはヘモグロビン, ミオグロビン, ペルオキシダーゼ,  
カタラーゼ, トリアトファンピロラーゼ, 4トクローム類(a, b<sub>2</sub>, b<sub>5</sub>, c, c<sub>2</sub>, c<sub>3</sub>, f, p-450)  
などがあり, こゝろはヘムと称する低分子の鉄錯体を含む高分子で, 赤報(2B09)  
の序に述べたように多様多様の主成分と関与している。その構造と機能との関係  
にフリードは, 従来X線構造解析をほゞり種々の実験手段を用いて研究して来た。  
しかしながら, NMRを用いる研究は, 試料製法の困難もあり, ところ系統的に行  
われなかつた。従ってここ2年間にわたって, ヘム蛋白質のNMR研究を,  
220MHz <sup>1</sup>H NMR, <sup>57</sup>Fe NMRなどを用いて系統的に行い, 表1に示す種々の配位子  
種々のヘム蛋白質, 酵素を用いた研究に及び, 進展, 発展させて来た。<sup>1)</sup>

さてヘム蛋白質, ヘム酵素は, ヘム鉄においてその酸におよび還元状態, 赤じて  
種々の配位子と交差し, その配位子の  
種類により鉄イオンは種々の電子構造  
(スピン状態)を示す(表1)。ヘム  
蛋白質のNMRではこのヘム鉄の各種  
スピン状態の3/5 S=0のものか, い  
わゆる常磁化シフトとして鋭敏に反映  
され, ヘム周辺の各グループ(4ナル  
基4個, ビニル基2個およびプロピオ  
ン酸基2個)のプロトンシグナルは大  
まかに強磁場側, あるいは高磁場側にシフトして, アポ蛋白質部分の複雑なシグナルと  
分離して観測される。この常磁化シフトしたNMRシグナルを利用してヘム近傍  
の微細構造とくに, ヘム鉄のスピン状態, 配位子の結合状態, ヘム周辺のアポ蛋白質  
部分との van der Waals 相互作用, アポ蛋白質部分のコレステロール-シフト変位に  
ついての知見を得ることが出来る。

本報では, 赤報までに報告したミオグロビン, ヘモグロビン, 4トクローム p-450, HRP  
(Horseradish peroxidase)に加えて4トクローム c についても, その配位子として種々  
の「が」をもつ各種誘導体のヘム側鎖のNMRシグナルを検討し, こゝろの結果  
を総合して, 各種ヘム蛋白質における配位子の常磁化シフトに及ぼす効果を系統的  
にまとめた。すなわちこゝろ常磁化シフトに及ぼす因子として(i)ヘム鉄のス  
ピン状態, (ii)外部配位子の場強性 (basicity), (iii)内部配位子の相違 (iv) アポ蛋白質部  
分の相違, (v)ヘム近傍の微細構造変化 などを検討する。

表1 ヘム鉄の電子配置

酸化状態	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
スピン状態	S=2 (high spin)	S=0 (low spin)	S=5/2 (high spin)	S=1/2 (low spin)
電子配置	$\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
タンパク質	Mb <sup>a</sup> Hb <sup>b</sup> P-450 <sup>a</sup>	Mb <sup>a</sup> (L), Hb <sup>b</sup> (L) L-O <sub>2</sub> CO NO cyt c <sup>d</sup>	Mb <sup>a</sup> (L), Hb <sup>b</sup> (L) L=H <sub>2</sub> O MeOH L=CN <sup>-</sup> (N <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> (Im) P-450(L) (OH <sup>-</sup> ) P-450 CAM	Mb <sup>a</sup> (L), Hb <sup>b</sup> (L) L=CN <sup>-</sup> (N <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> (Im) P-450(L) cyt c

a) Mb: ミオグロビン, Hb: ヘモグロビン, cyt: シトクローム c  
P-450: シトクローム p-450, L: 配位子

もしもいさお, いぬふしとしろう, おがわとし, わや工務, いわむらじろう

(1) γ-鉄のスピニ状態と常磁化シフト。

γ-鉄の各配位点(とくにメチル基)の<sup>1</sup>H常磁化シフトはγ-鉄のスピニ状態を極めて鋭敏に反映する。これをプロトγ-鉄(F<sub>10</sub>)を含むミオグロビン誘導体にかいてみよう。

(i) 酸化型低スピニ状態。

図1は典型的な例として

ミオグロビン(Mb)のCN<sup>-</sup>,  
SCH<sub>3</sub>が配位したアミン誘導

体の220MHz<sup>1</sup>H NMRスペクトル

の逆磁場側シフトを示した。γ-鉄のメチルシフトは-10~-40 ppmの範囲におい

(ii) 酸化型高スピニ状態。

図2はS=5/2のスピニ状態を示すMb誘導体の逆磁場側シフトを示した。γ-鉄のメチルシフトは2~3倍増大するとい

う。また、CN<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>各誘導体

では4, γ-メチルプロトγ-鉄常磁化シフトの差は小さく、γ-鉄平面内の電子状態の異

(iii) 還元型高スピニ状態。

図3はγ-鉄のdeoxy型Mb

のスピニ状態を示す。S=2のスピニ状態ではγ-鉄のメチルシフトが著しく小さくなる。これはγ-鉄が平面外にずれておりFe-C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub>環の間に電子スピニ伝達の影響が著しく減衰しているからと解釈される。

(iv) 高スピニ-低スピニ混合状態。

図4は高スピニ-低スピニ混合平衡状態にあるMb誘導体のγ-鉄のメチルシフトを示す。この場合常磁化シフトの温度変化は(i)

の場合と異なりヒステリシスが見られる。このスピニ(図5. Mbに代りてアミン誘導体)平衡によるシフトを解析して各誘導体における高スピニ状態におけるlimiting shift

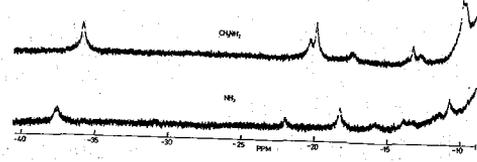
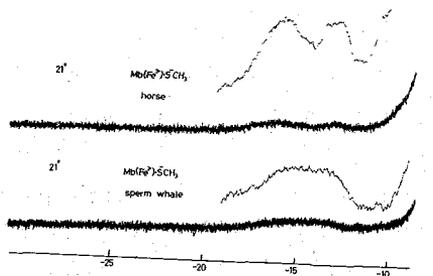
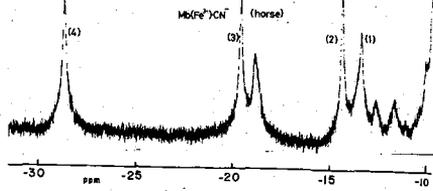
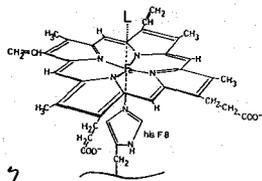


図1. 酸化型低スピニ誘導体の逆磁場側シフト。

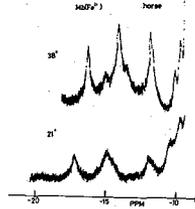


図3.

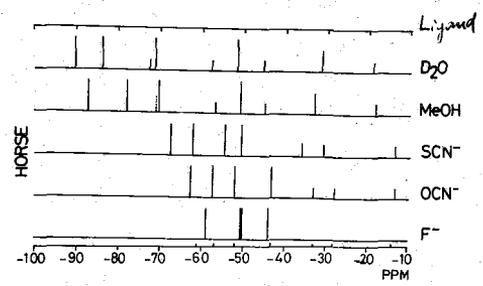


図2. 酸化型高スピニ誘導体のNMRスペクトル

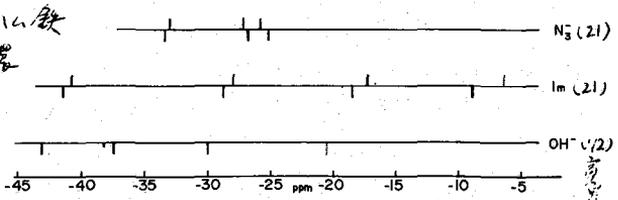
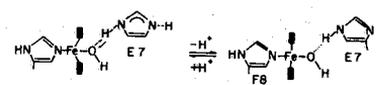


図4. 高スピニ-低スピニ共存系の常磁化シフト

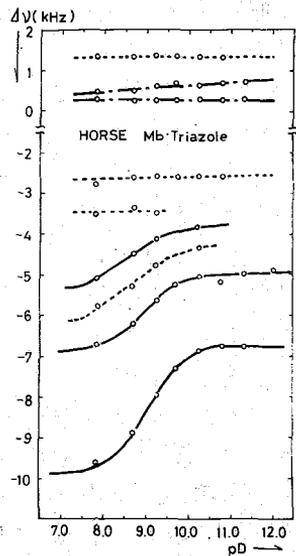
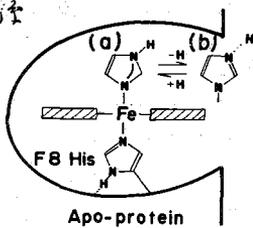
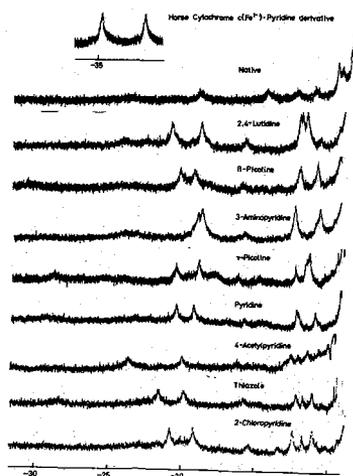
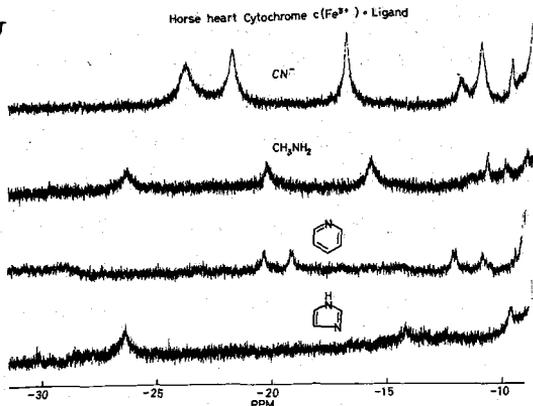


を本めると、それぞれ(i), (ii)の場合に於けるシフトは近い値を示す。またアルカリ型ミオグロビン(Mb(高)OH)の常磁化シフトは著しいpH依存性を示し、これは図5に示すように酸(H<sub>2</sub>O型高スピ) - アルカリ(OH型、混合スピ)系物に基づくシフトと解釈される。

(2) 軸配位子の塩基性と常磁化シフト

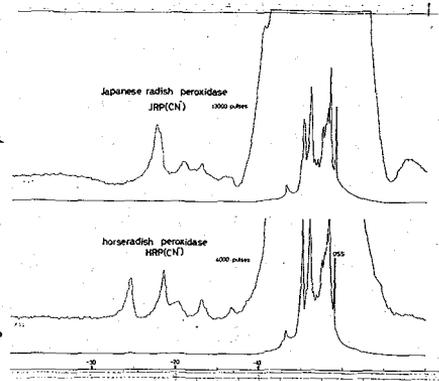
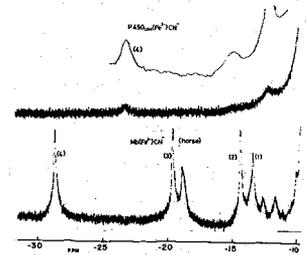
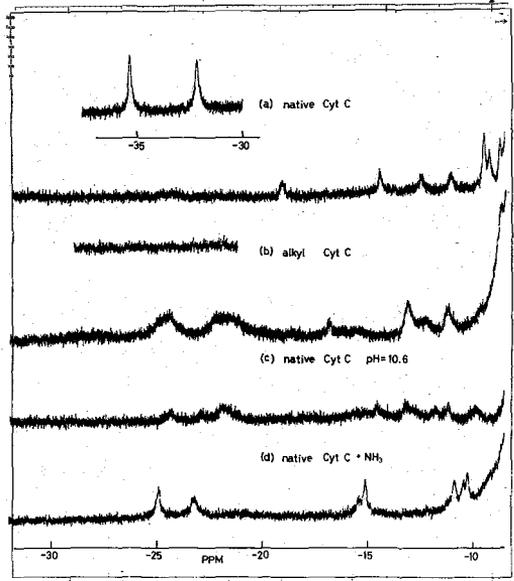
同じスピ状態でも軸配位子の種類によつて常磁化シフトの著しく異なる例は前述の低スピMb誘導体に見られる。Hill (図6. cyt c 誘導体のNMRスペクトル) と Morallee はピリジン誘導体を軸配位子とする7-メチル誘体のへム周辺の各グループの常磁化シフトは軸配位子の塩基性と相関関係にあることを示した。<sup>2)</sup> 即ち塩基性が高い程常磁化シフトは小さくなることを示し、Mb(高)・5CH<sub>3</sub> において見られる小シフトの常磁化シフトは5CH<sub>3</sub>の低い塩基性によるものである。しかしながら、この関係はへム蛋白質において必ずしも成り立たないことがある。図6は、4-トリクロム(Cyt c)に各種配位子を添加し、その配位子のメチルプロトンに置き換えてそのへム周辺の4ルシフトを示す。また図7は cyt c に異なるピリジン誘導体を添加してその配位子として用いた場合のプロトンスペクトルを示す。いずれも低スピ状態(図17. cyt c の低スピ状態)であるが、配位子の塩基性と相関関係がないことがわかる。各種イミダゾール誘導体についても同様である。

しかし下るといえば軸配位子としてイミダゾールのNHプロトンを解離し、その塩基性が著しく異なるとへムメチルプロトンの常磁化シフト(図9)は著しく変化する。一例として図8はMbのトリアゾール誘導体のプロトン常磁化シフトのpH変化を示した。この滴定曲線よりへム鉄に配位したトリアゾールのNHの解離のpD=9.0を起り遊離のときpD=10.3よりも小さい。このイミダゾールではpKaの値は11-12を得られ、図9に示す如くNHの解離が起るといふと解釈される。しかし下るとは解離はCyt c 誘導体では見られず、配位したイミダゾールは遊離にexpose していないと考へられる。(図8. Mb-triazoleのpH滴定曲線)



(3) 内部軸配位子と常磁化シフト

Cyt C は His の  $\pi$  システムと Met の S の  $\pi$  システムとの配位を占めている。高い pH でも  $\pi$  システムの Met-SO が他のアミノ酸残基の配位子と置き換えることが示唆された。この点を NMR の常磁化シフトを用いて検討すると図 9 に示すように pH=10.6 では  $-32 \sim -36$  ppm にある  $\pi$  システムの  $\gamma$  プロトンが  $-22 \sim -25$  ppm の領域に移動した。このシフトは Cyt C に  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrCOOH}$  の Met-SO をアンクルにした Cyt C (図 9-b) と対応し、これは外側のアミノ酸 (この場合は Mb) の外部配位子として Met-SO の代りの配位をせよとのシフトを示している。これは  $\pi$  システムと良好一致している。このより、alkyl Cyt C の方が高い。 (図 9. 450-Mb の NMR スペクトル) His-79 の窒素が配位しているものといえる。また別標の例として  $\gamma$  プロトンが p-450 がある。これは Mb の例と同様に、 $\pi$  システムの配位は Mb と異なり Cyo の S と推測されている。図 10 は Mb と p-450 の  $\pi$  システムの両者が着目している。Mb-CN と比較して p-450 (CN) の常磁化シフトが小さく、これは (1) の  $\gamma$  プロトン Mb-S $_4$  の場合と同様に (図 10. Mb-CN) p-450 (CN) の  $\pi$  システムの配位しているものと推定される。



(4) アミノ酸残基の相違と常磁化シフト

以上は  $\pi$  システムの配位子の結果を述べたが、ミオグロビンとヘモグロビン、HRP の差異はアミノ酸残基の構造上の差異が常磁化シフトの差として現れている。また別心臓系では図 11 に見られるように HRP と JRP とでは  $\pi$  システムの配位が異なる。アミノ酸残基の構造上の差異によるものである。

このように  $\pi$  システムの配位が異なる (図 11. HRP (CN), JRP (CN) の常磁化シフト) のため、 $\pi$  システムの配位子の常磁化シフトは  $\pi$  システムの微細構造変化に著しく鋭敏に反映し、この点を検討するに役立つ。 (図 11. HRP (CN), JRP (CN) の常磁化シフト)

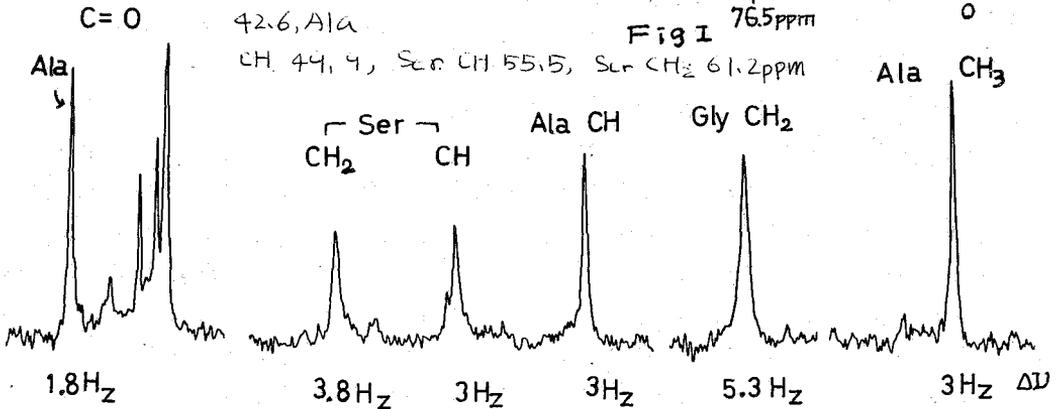
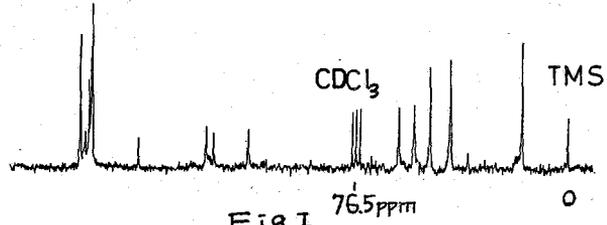
(文献) 1) 森島, 毅彦, J. Am. Chem. Soc., 96, 5299, 7365 (1974); Biochim. Biophys. Acta, 391, 1 (1974); B. B. A., 386, 542 (1975); ibid., 462, 143 (1975) 2) JACS, 94, 731 (1972)

〔序〕 完全変態を行なう昆虫はその転移の時期に特異なふるまいをする。カイコの終齢幼虫は体内で合成した絹蛋白を外に放出して自からの変態の場を作る。我々は此の繭を用いることで長い間カイコと共存して来た。繊維化した絹蛋白はすでに十分研究されその構造、性質、アミノ酸配列等はほぼ明らかとなっている。此の蛋白はカイコの体外に出ることで変性し繊維化する。体内では水に溶けて液体として存在する。しかし此の液体の絹タンパクがどんな状態(コンホメーション)を呈しているか全く調べられていない。一応溶液内での蛋白質の基本的な性質の色を調べられているが合成ポリマー(例 PBLG)では水に懸濁した体内の蛋白質の運動を理解するには十分とはなっていない。又天然蛋白として得られるものは分子量の増大と共にスベクトル線の分離が困難となっており。この様なことを考慮して本研究ではアミノ酸の配列が最も簡単に知られた絹糸線を持つ液体絹蛋白と調べて見た。絹タンパクは絹糸線と呼ぶ一対の細胞器官の中で、その後部で生成され5歳4~7日目にかけてフィブロインが大量に絹腔内の前方に送り出され、蓄積される。此の蛋白は体内で水を約50%保持している。此の絹糸線を外に取り出して顕微鏡で絹腔内を観察すると水に溶けた絹蛋白が液状を呈していることが認められる。これは絹腔内での蛋白の流動の結果と考えられ絹蛋白分子の巨視的運動の出現と見ることも出来る。我々の興味の一つは蛋白質のゆるぎた度として骨格炭素の振動などの様なものがあるかを知ることである。骨格の運動を調べるにはC-13の磁気緩和法が最適と考えられる。

〔実験〕 試料、糸直前のカイコ終齢幼虫より中部糸線を取り出し、ゲル液に保存し直ちに測定した。後部糸線はフィブロインのみを含有するが感度の定量的な感度測定にはすべて中部糸線を用いた。化学シフトはアミノ酸の水和と似たしく沃めた。下の測定は150°C、40バルスを用いPKEF1法で行なった。積算は600, 1000, 2000回をそれぞれ独立に用いた。試料はすべて各々時内で新鮮なものと交換した。測定温度は31°C, 14°C, 6°Cである。NMRはBruker SXPパルスFT-NMRを用いた。

〔結果と考察〕 中部糸線にはフィブロインとセリニンが7:3の割合で存在する。フィブロインのアミノ酸組成はGly 42%, Ala 28%, Ser 15%, Tyr 13.2%でありセリニン中にはGly, Alaは少量でSerがその30%を占めている。フィブロインのアミノ酸配列は Gly-Ala-Gly-Ala-[Ser-Gly-(Ala-Gly)<sub>2</sub>]<sub>8</sub>-Gly-Ala-Gly-Iyrの如くなっている(9分画の凡そ60%)。電顕で見ると球状ユニットを持つことが判る。フィブロイン分子の分子量は約10万から3万のものがサブユニットとしていくつかついていると云はれる。スベクトル線より見ると絹腔内のタンパクは非常に早く運動していることが理解出来る。化学シフトはTMSを外部分準として同しもかわしげらう

軸三重線によつて分れた。図1は45°パルス 23000回の積算による全スペクトルである。化学シフトは高磁場側から Ala-CH<sub>3</sub> 16.7, Gly-CH<sub>2</sub>

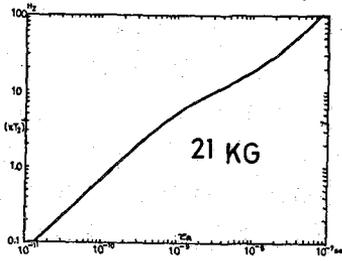


と得たカルボニルは170-174 ppmに存在し分離もよい。図2はスペクトルの各部を拡大して示したもので半値巾は計算機のデータ表から読み取った。スペクトルの中心ΔはそれぞれAla-CH<sub>3</sub> 3Hz, Gly-CH<sub>2</sub> 5.3Hz, Ala-CH 3Hz, Ser-CH 3Hz, Ser-CH<sub>2</sub> 3.5Hz, 及びC=OのAlaでは1.8Hzと得た。これで見ると炭素1つ分の線巾が得られることは下の測定に極めて都合がよい。即ちローレンツ型の線型を仮定すると線巾ΔはπJで表はされる。C-13の緩和はC-Hの双極子結合によつて定められるからプロトンを完全照射した条件ではT<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>及NOEは  $T_1 = (W_0 + 2W_{12} + W_2)^{-1}$

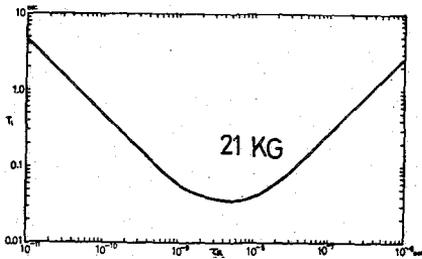
$T_2 = (W_0 + 2W_{12} + W_2)^{-1}$ ,  $NOE = 1 + \frac{1}{2} \frac{W_2}{W_0} T_1$  で表はされる。遷移確率Wは分子が等方的回転拡散運動をしていると仮定するとその相関函数F(t)からスペクトル密度J(W)を求めることで得られる。此のときF(t)はe<sup>-t/τ<sub>c</sub></sup>の如き指数関数を持つ。C-13の実験からT<sub>1</sub>及NOEが求められ、これから相関時間τ<sub>c</sub>が求められる。しかしながら本実験では線巾Δ = πJが求まるのでT<sub>2</sub>が計算出来る可能性がある。分子が等方的回転をしていると仮定した場合に計算によつて得られるT<sub>1</sub>の解は二つ得られるのでNOEの助けによつて唯一の相関時間τ<sub>c</sub>を求めることになる。

こゝではスペクトル線の巾から得るτ<sub>c</sub>がどの位有効であるかも検討する。NOEの結果は示さない。図3は180-t-90法によるPRFTスペクトルである。こゝでは17時間の積算を2000回とした場合である。GlyのCH<sub>2</sub>の炭素が最も早く緩和することが判る。実験は未変性のもを3回、変性したものを2回行う。得られた結果を図4に示す。これは180°パルスによつて各々時間tで得られる磁化の強度を各スペクトルごとにln(I<sub>∞</sub>-I<sub>t</sub>)としてプロットしたものである。GlyのT<sub>1</sub>は一本の直線では表し得ないことが判った。又変性したGlyのT<sub>1</sub>はよく直線に乗ることが判る。再現性はよく明らかたに得られた。即ち結果はGlyのT<sub>1</sub>(未変性)の値が二つ得られること。又変性したものは唯一しか得られないうことである。こゝで変性と

は試料管の中に入れてマ>冷蔵庫に5°Cで4日間保存したものである。得られた下の値と



$(\pi T_2)^{-1}$  vs.  $T_R$



$T_1$  vs.  $T_R$

線中の値をAllerhandに従ってTRとの相関図を作つて相関時間を求めて見た。表の結果に示す如く骨格炭素の中

のCHのT1及び線中から得られた値は良く一致する、X Ser CH2もほぼよ

く一致することが判る。一方Gly CH2では一致せず、又Ala CH3でも6倍程度異なる。このことは一つには線中が正しい中を示している理由にもとづくと考えられる。これは特にGlyの線中が

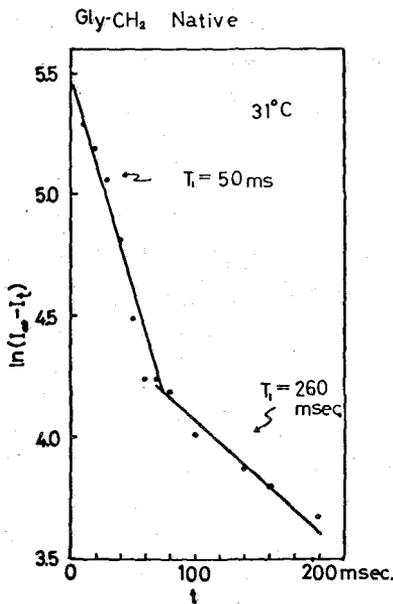
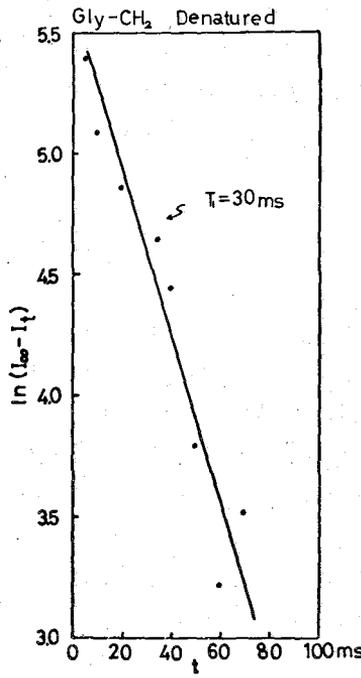
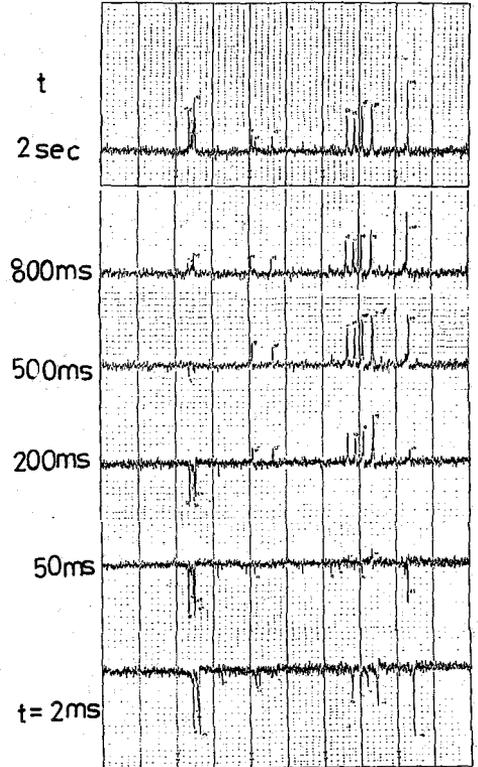


Fig 4 A



B



G13 PRFT NMR spectra of silk protein of mw.  $10^5$  at  $31^\circ\text{C}$

Fig 3

他のスペクトルには比べて広いことも考えると理解出来る。次にGlyのT1が二種類存在することについて考察する。これは変性によつて消失することを考えると、ツイブレイと蛋白質の構造のゆらぎ、即ちコンホメーションの変化によると考えられる。此のコンホメーションの変化には次の二つが考えられる。一はガリシンのコンホメーションが

ニ>存在してゐる幾何構造が異なるために生ずる。今一>はニ>の向のコンホメーションを交換してゐるかのりづれかであらう。フィブリン蛋白質(野蚕の卵の腫を水で膨潤したもの)のX線回折の結果<sup>1)</sup>によると分子中に折り曲りが二つ存在して同じGlyでもFold AとFold Bではコンホメーションが異なることが指し示されている。本実験の結果は未嘗の液相フィブリンの構造が同様なコンホメーションを持つてゐることがうかがえる。此の相違は化学シフトでは取りかゝらない。

次に温度変化の結果を述べる。10°C, 14°C及び60°Cで各々α-CH<sub>2</sub>を測定した。活性化エネルギーはGlyとSerのCH<sub>2</sub>は2.85Kcal, 一方Alaの骨格CHは5.5Kcalと得られた。

C-13 T<sub>1</sub> Values (msec) Line Widths (Hz) and Correlation times (nsec)

	Ala CH <sub>3</sub> β		Gly CH <sub>2</sub> α		Ala CH α		Ser CH α		Ser CH <sub>2</sub> β	
	Native	Denat.	N	D	N	D	N	D	N	D
T <sub>1</sub>	136	104	50 260)	30	121	85	87	86	87	44
τ <sub>R</sub>	0.14	0.16	0.5 0.1)	1.0	0.42	0.6	0.6	0.6	0.3	0.6
Δν	3		5.3		3		3		3.8	
τ <sub>R</sub>	0.6		1		0.6		0.6		0.6	

文献 1) R.B. Fraser, T.P. MacRae *Conformation in Fibrous Proteins* §13. P243 1973. Academic Press  
 2) カイコによる新生物実験 (森精編) 三省堂 P254  
 3) D. Doddrell et al. J.C.P. 56 3683 (72), I. Solomon, Phys. Rev. 99 559 (55)

謝辞 本研究を行うに当り二年余にわたり試料を呈送して頂いた北大農学部蚕学研究室の勝野貞哉氏、中田徹氏、農林省蚕糸試験場東北支場の杉山多四郎氏、上田金剛氏、水田美照氏に厚くお礼を申し上げます。又絹蛋白質について所教を頂いた東北大農学部の志村教授に感謝致します。

# NMRによる生体内の水の運動 [I]

(細胞内細胞器内及変温生物の水の温度応答)

2B12

(北大 工) 下川 繁三

[序] 生物は80%程体内に水を含んでいる。蛋白質も脂質も又染色体も、その機能の発現する場は水である。生体分子の部分の運動も集合した運動もすべて環境の水に支配されている。生体内の反応、エネルギーの授受、受精と成長、筋肉運動、外界からの応答、異物質との相互作用等すべて水の場で、水を介在として行なはれる。生命は水の中に存在すると云へる。此の水は体内では生理的に定まった塩濃度を保ち細胞内、細胞器内に一様に分布する。蛋白質に対してはその構造を保つ場を提供すると共に、水自身はその構造を相手分子に対応させて敏感に変化していると考えられる。水は又自身を含めて4分子程のクラスターとして存在することが知られている。生きた細胞は細胞質(原形質)で満たされており、これは又無数の細胞内小器官、果糖芽が蛋白質、塩類と共に共存し且水で満たされている。即ち細胞内の水は生体の微細構造の場と直接無数に相互作用していると考えられる。我々のめざすのは水の運動、特に生存条件近傍の水協力的運動(クラスター-或はクラスター相互の)の変化から水のかかわりの度合を知らうとすることである。パルス-FITNMR法は液体の運動や構造を調べるのに最も適した方法の一つと云える。今迄NMRによる生体内の水の研究ではCW型NMRによる吸収線の巾の大小から見た運動性の判定、パルス法による $T_1$ ,  $T_2$ の測定とその成分分離、その決定、拡散係数の測定であり、又 $90^\circ$ パルスのFIDによる強度変化から見た固態相成分の分離等が行なわれて来た<sup>1)</sup>。しかしながら結合水(固体的ice like)と自由な水との間にある生きた細胞中の水はまだその独特な性質をNMRであらわにはしていない。

本研究では $90^\circ$ パルス法を用い高安定磁場の下でそのFIDをフリエ変換して周波数依存スペクトルを得、且正しく制御された温度変化により水のスペクトルの特に強度変化をくわしく調べた。その結果、生きた細胞内の水の信号は非細胞系(蛋白質)ときわ立った相違があり特に高等生物では細胞器からの水の周期的な温度応答が観測された。

[スペクトルの線型の考察] 静磁場の中で高周波パルスによって励起された磁化の時局応答を考える。注目する分子(核)系が、異なる原因にもとづく二つの運動モードを持つ場合には特に $T_2$ に異状性が現はれて通常のBlochの形の減衰を示さないことがある<sup>2)</sup>。これは協力的運動をしている高分子などでよく知られている。此の様な系の磁化の時局応答は非マルコフ的<sup>3)</sup>にふるまうから記憶函数を用いて説明される。記憶函数を用いた磁化の運動方程式はRobertson<sup>3)</sup>によつて与えられる。

$$\frac{d}{dt} M(t) = i\omega_0 M(t) - \int_0^t K(t-t') M(t') dt' \quad (1)$$

こゝで $K(t)$ は記憶函数でランダム過程の時局的相関函数 $A(t)$ と次の如く比例する。

$$K(t) = \frac{\langle A(0) | A(t) \rangle}{\langle M | M \rangle} \quad (2)$$

さらに(1)式の減衰項をラプラス・フーリエ変換するとスペクトルの線型が得られる

$$G_R(\omega) = \frac{G(0) K_R(\omega)}{\{K_R^2(\omega) + [\omega - \omega_0 - K_I(\omega)]^2\}} \quad (3)$$

こゝで

$$\int_{-\infty}^{+\infty} k(t) \exp(-i\omega t) dt = K_R(\omega) - i K_I(\omega) \quad (4)$$

(3)式はローレンツ型の線型と同じである。記憶函数  $k(t)$  のフーリエ cosine 変換から緩和時間  $T_2$  が得られ、共鳴線のシフトは  $k(t)$  のフーリエ sine 変換から得られる。温度に依存するスペクトル線の型は時間的相関函数 (heat bath function)  $A(t)$  と記憶函数  $k(t)$  の結合によつて説明される。  $A(t)$  の変化は結局スペクトルの線型を変化させることになる。化学交換を伴う場合には(1)式の右辺に  $-\alpha(M(t) - M_0)$  の如き項を加えることになる。理論から予測されることは温度の低下に伴うスペクトルの尖鋭化はその温度まで協力的に運動をしている系が部分的に崩壊して弛緩性を増したと理解出来る。

〔生物スペクトルに出現する5つの運動性〕 生物試料を扱う場合のNMRにおける磁場の不均一性について考慮する。生体試料による磁場の乱れには次の5つが考えられる。1) 試料の幾何学的空間的配置による不均一性、2) 個体の意志にもとづいた動き、3) 生体内の器官の協力的運動(生体はこれを意識していたり)、4) 全身の筋肉運動、5) 生体内での分子集合体の分布の相違による不均一性等である。此等はすべて試料磁場の不均一性の原因となる。そしてスペクトルの型に影響を与える。2)は外見的にも容易に判別がつかせ適當なら法(全麻酔)で固定出来る。シムによる補正も可能となる。3)は呼吸作用による肺の運動、食物の摂取による消化管の運動、心臓の働きである。これ等は生存中は定常的に運動を行なっているが、局所的なためにスペクトルに大きな影響は与えない。麻酔を用いてこれを低下させることも出来る。4)の全身的な筋肉運動は以下の実験結果から説明する。5)は1)と同じくシムで調節出来る。

〔実験〕 試料、すべて native な状態で行つのが特徴、非細胞系としてニワトリの卵白、卵黄、ウリギ服球内ガラス体を用いた。細胞系ではカイコ絹系統、ウサギ成体の水晶体等を用いた。生体としては各種の昆虫の成虫、サナギ、幼虫(例カイコ、モアゲハ等)、環形動物としてミミズ、軟体動物としてカタツムリ等、脊椎動物としてカエル及びその幼体等を用いた。比較試料として純水、飽和塩水、メタノール、ベンゼン等も調べた。測定、NMRはBruker SXP 4-100パルスFT分光器を用い計算機メモリーは4K、周波数領域での掃引巾は6KHz~12KHz、10%管使用、広巾用プローブを用い試料の回転は行なはなかつた。90°パルスで受信機入力感度は-35~-45dBに減衰させてある。外部ロック使用此の精度は周波数で±0.5Hz以下であつた。室温は24又は20°Cで±0.5°Cに保ち、温度変化の実験はBruker BST-100/100 デイタユニットローラーを用い又実験の温度精度は大倉 mV発生器による誤差検出により mVメーターで調べた。

〔結果〕 純水の90パルスによる温度依存スペクトルは280~273Kの間は凡そ6%の強度変化 (enhance) が認められ且再現性もより。水は液体の中では特異な性質を

持つことが知られている。強度変化を見ると水(クラスタ)のゆらぎが温度と共に  
 変る様子がうかがえる。過冷却状態では一層強度の増加が生ずるが此の程度は降  
 温の速度に依存する。氷結の直前で enhance が見られる。図1はニワトリの卵白の水  
 の信号を温度依存で見えたものである。温度  
 と共に再配向をしているが途中で平坦部が  
 観測される。強度の変化は初めの信号の50%  
 も得られた。記録が seal out したのが267K  
 より利得を下げた記入してある。図2はウ  
 サギ眼球のガラス体で分子量40~100万の蛋  
 白を含むガラス体液である。enhanceの程  
 度は最大30%程であるが276K附近に平坦部

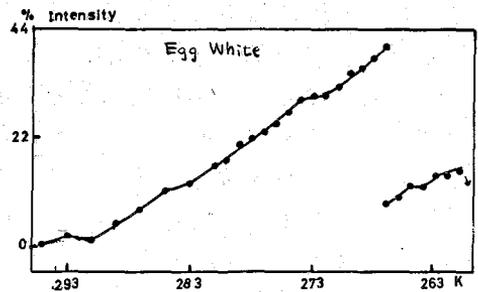


Fig 1

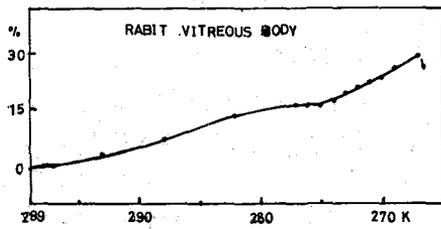


Fig 2

のあることが判る。線中は10Hz程の変化程度  
 であるのでスペクトルから直接読みとれな  
 り。[細胞内の水] 図3はカイコ終齢幼虫の  
 体内にある巨大細胞墨室絹糸線の中のタン  
 パクと共存している  
 水の湿度変化によ  
 る信号強度及線中

の変化を示す。強度の変化はわずか5%であるが平坦部  
 及び broadening が生ずることが特徴である。図4はウサギ  
 の水晶体の温度変化を示す。水晶体は尸状になった細胞  
 で分りらぬで蛋白と水が共存する。極めて特徴的なこと  
 は温度に依存する変化は267K 付近に見られることである。

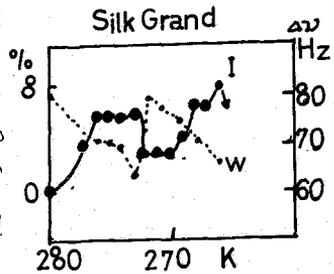


Fig 3

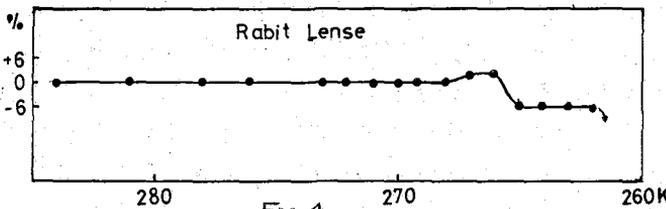


Fig 4

此の温度で6%のenhanceの  
 あとスペクトルはぐぐ中か  
 広がり強度が下がる。氷結  
 の直前では再び narrowing が  
 生ずるが此の時の再現性が  
 悪いので此の図に示して

ない。以上の結果が示す様に細胞外と細胞内で水は非常に異なる変化(運動)を  
 示す。

[変温生物内の水] 細胞が高度に発達した生命体の水は如何なる挙動を示すか  
 植物細胞及菌類は別に報告するが コッパはミミズとカエルの幼体即オタマシヤク  
 シについて調べた結果を示す。図5はミミズを3個試験管の中に入れて上方を4栓で  
 固定し且呼吸は可能とした条件で測定した。温度の低下と共に±30% 近くの enhance  
 と broadening が観測された。線中の対応もよく一致している。40Kよりも低い温度と  
 見るとスペクトルの強度変化は振幅が増幅されること判る。図6はアマガエルの  
 オタマシヤクシを試験管の中に入れて測定した時の実測スペクトルである。試験管  
 に少し水を入れ頭部を下にしてエラ呼吸が出来た様にした。試料の角度を90度まで

もスペクトルの型は少ししか変化しない。測定のごとに新鮮な試料と変えて行い且氷結前に測定を止めた場合は試料は生存し元気である。又可逆実験も行なったが温度の応答は降湿時と同様であるが一度低温に近づいたのが性能が低下して変化の程度は小さい。

〔考察〕 非細胞即ち蛋白質が生体の条件から分離した場合のその蛋白質に含まれる水の信号を測った処通常の水とは全く異なる挙動を示すことが判った。即ち温度の変化に対して enhance が大きく且平坦部 (plate 台地) が存在する。純水に比べて強度の増大は温度によつて水 (クラスター) の配向が少し変化し従つて蛋白質

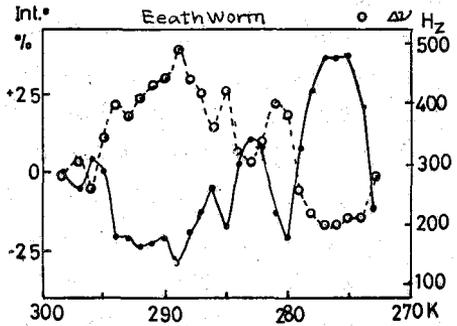


Fig 5

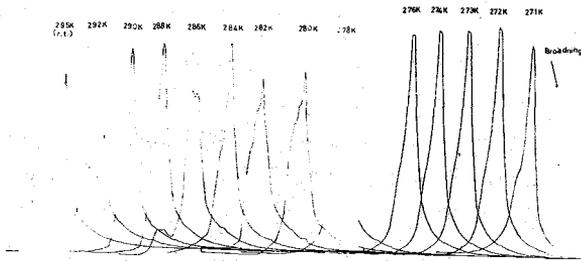


Fig 6

の全体構造にゆらぎを生じ、これが再び水の再配向をつながす様な交互作用の結果から来ると考えられる。水同志に比べて蛋白質等が入ると競合性が増すためとも見れる。又台地の発生はこれが極端な場合は相転移として観測されるもので蛋白質と水の

向に平衡状態を作るためと考えられる。細胞内の水は上記の結果によると細胞内のミクロ構造 (小器官←蛋白質) との相互作用が強く働き、相互作用している水のクラスター構造をよく保存することが判る。氷結の前の narrowing は二度観測される例が多い。氷晶体での水の変化を見るとこれから内部構造は変わらなことが判る。氷晶体が温度変化のあと透明度を保つことと理解出来る。一方網系線の水の応答特に温度が4℃付近を起ると内部の蛋白質は変性してしよることが判る、これは水のクラスター構造が小さくなるためにフィブリン蛋白質が架橋するためではないかと思はれる。生物体の水は温度の低下と共に振動的に enhance する。この現象は生体内の筋肉組織の温度応答<sup>6)</sup>と考えるのが最も適当と思はれる。全身の不随意<sup>筋</sup>の収縮と共に筋蛋白質の周囲にある水は  $Ca^{2+}$  と交換するためではないだろうか? 又それによつて引き起こされるスライディングによつてクラスター構造の場が乱され従つて大きなスペクトルの enhance が見られると考えられる。その後生ずる broadening は何によつて生ずるか考へて見ると興味深い。

〔応用と展望〕 非平衡状態も含む磁化の運動論からも支持される様に 90パルスによつて得た水の温度応答から生体内 (又なく体外の) の分子集合体によつてある協力現象についての知見を得ることが出来る。又無意識下の筋収縮と弛緩即ち感覚的言葉で云へば温度に対する悪感、ふるえ等の分子的基礎を安定化への再配向が測られる。これは医療面への応用が考えられる。又細胞内の水の性質から正常と異常細胞 (がん) の水による相違を知ることも出来る。

文献 1) 例として P.S. Belton, BBA 269 (72) 16-25 2) E. Robertson, Phys. Rev. 153 (67) 391 6) ありき 筋肉の水の応答は 4) R. Lenk, Physica 60 (72) 159-162 4) NMRによる氷晶体の変性過程、未発表。 5) 昆虫の変態過程のNMR、未発表。 7) 一部報告が出来ると思はれる。 4) NMRによる生体内の水の配向 II (植物細胞) の水の運動、生物物理学会 (75) 発表予定

レシチン二重層 Vesicle の  $^1\text{H}$  nmr : 分子内, 分子間緩和機構と分子の運動

2B13

(味の素(株)中研)

甲斐荘正恒

(カリフォルニア工大)

Paulus A. Kroon, Sunney I. Chan

直径  $\sim 300 \text{ \AA}$  程度のレシチン二重層 Vesicle (小胞体) の  $^1\text{H}$  nmr は Chapman 相転移温度 ( $T_c$ ) 以上で数十 Hz 以下の鋭いメチレン (脂肪酸鎖) の吸収を示し, multilayer (巨大な Vesicle 様のもの一般名で, 二重層が更に何層の重なりあっている場合が多い) の数十 Hz の線中と著しい対照をなしている。この相違の原因について現在まで二つの異なる意見が提出されている。その一つは, Vesicle は小さい球状の構造ゆえ極めて高速に回転しており, 線中の原因がある  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  双極子相互作用が平均化され線中が狭くなるものがあり, レシチン二重層の構造自体は, multilayer の場合と変わらないというものである(1)。他方は Vesicle の小さい球状の構造ゆえ, curvature によるレシチンオパッキングの乱れが起り, レシチンの運動そのものが multilayer の場合よりも自由になり, この原因なくしては (即ち回転のみでは) 著しい線中の減少は説明できないとするものがある(2)。

レシチン Vesicle は一様な二重層で, 内側と外側が区別されており, 先に述べたような高分解能 nmr スタフトルを与えることもあり, 主体膜の良いモデルとして利用されている。そこでもし, レシチン構造が例えは巨大な半径の実際の細胞膜のそれと比べて極端に異なっているとすれば, 面白いことがある。従ってこれらの二つの見解をめぐって "熱っぽい" 論文が書かれにりしている(3)。無論この種の問題は実験的に判定が下せば一番良いのだが, 例えは  $^1\text{H}$  nmr の回転だけをとりまわすといった実験は実際上不可能であることがわかった。

このような背景から, Vesicle 内におけるレシチンの運動に何らかい知見を与えようとするのができる  $^1\text{H}$  nmr の  $T_1$ ,  $T_2$  (線中) の詳しい解析を試みた。本報では, 重水素化した脂肪酸鎖をもつレシチンを用い,  $T_1$ ,  $T_2$  (線中) を分子間, 分子内の項に分離, それぞれの緩和時間の温度変化, 磁場依存性等をできるだけ, 上記の問題に探りを入れた。

1. E. G. Fisher, J. Magn. Resonance 13 76 (1974).
2. C. H. A. Seiter, and S. I. Chan, J. Am. Chem. Soc., 95 7541 (1973).
3. D. Lichtenberg, N. O. Peterson, J. L. Girardet, M. Sainosho, P. A. Kroon, C. H. A. Seiter, G. W. Feigenson and S. I. Chan, Biochem. Biophys. Acta, 382 10 (1975).

交換 spin label (10)

あいのしや まじつね

## 2B14

(東レ基礎研) の 横田克行 阿部明 保坂俊太郎  
酒井郁男 斉藤肇

## 1 序

従来、高分解能NMRによる研究の多くは、溶液状態の化学種を対象としてきた。しかし、最近になり、 $^{13}\text{C}$ NMRにより、ゲルを高分解能NMRの対象とする試みが、特に、生体高分子において行われはじめている。

ゲルは、自然界に数多く存在しているが、Floryによれば<sup>1)</sup>、その構造の違いから次の4つに分類される。即ち、(1)石けん、リン脂質のように良く配向したラメラ構造をもつもの。(2)架橋ポリマのように共有結合により結合され、無秩序な三次元ネットワークをもつもの。(3)ゼラチンや多糖類のようにポリマ鎖の会合により作られるが、秩序あるセグメント(ヘリックスなど)と無秩序なセグメント(ランダムコイル)からなるもの。(4)タンパク質などの凝集により形成され無秩序な状態のもの。などである。これらのうち、例えば、<sup>2)3)4)5)</sup>(2)、(3)については、すでに指摘されているように、ゲルは高分解能 $^1\text{H}$ NMRの対象とならないことが多い。しかし、 $^{13}\text{C}$ NMRでは、化学シフトが $^1\text{H}$ NMRよりはるかに大きいこと、 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ 双極子相互作用による双極子幅が小さいことなどから、ゲル状態でも、ポリイソブレンゴム<sup>2)</sup>、ポリ塩化ビニルのクロルベンゼン溶液から作られたゲル、エチレンと無水マレイン酸の架橋共重合ゲルについて<sup>3)</sup>比較的良好に分離した $^{13}\text{C}$ スペクトルが測定されている。含水ゲルについては、最近行われたポリーレージン臭化水素塩<sup>4)</sup>多糖類<sup>5)6)</sup>の他、殆んど研究されていない。しかし、ゲル状態は、生体高分子に多く存在し、そのモデル研究もさきわめて有意義である。

本報では、親水性および疎水性成分(モノマー単位)から成る架橋含水ゲルの $^{13}\text{C}$ NMRの研究を行い、膨潤剤である水と架橋ゲルの各成分との相互作用の関係を調べた。即ち、 $^{13}\text{C}$ スペクトル線は、膨潤剤が接近し得る親水成分のみがシャープであり、疎水成分では膨潤効果が見られなため $^{13}\text{C}$ スペクトルが観測されないことがわかった。さらに、同一モノマー単位の中で、官能基間の水との相互作用の違いについても検討した。

## 2 実験方法

架橋含水ゲルは、*N*-ビニルピロリドン(NVP)、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、メチルメタクリレート(MMA)などを架橋重合または架橋共重合させた後、イオン交換水中で膨潤処理を行い平衡含水状態に到達させた。二成分の共重合ポリマーは、ブレンドタイプのポリマーである。任意の大きさと形に切りとった架橋含水ゲルを10mmφの試料管につめた。

$^{13}\text{C}$ NMR測定は、日本電子(株)PFT-100FTNMRシステム( $^{13}\text{C}$ 共鳴周波数25.15MHz, EC-100コンピューター装備)で行った。NMRロックには、キャピラリーまたは、膨潤剤に添加した重水の重水素シグナルを用いた。  
よこだかつゆき あべあきら ほさかしゅんたろう さかいいくお さいとうはじめ

45°パルスを用い、繰り返し時間0.6~0.8秒、周波数5KHz、データポイント4K語で500回ごとのブロック積算を行い、通常3000~5000回の積算を行った。T<sub>1</sub>測定には、180°-τ-90°パルスを用いた。温度可変測定は付属の温度可変装置により行った。<sup>13</sup>C化学シフトの基準はTSPによる。

### 3 結果と考察

[帰属] ポリNVP (PNVP) <sup>13</sup>Cスペクトルの帰属は、文献値、立体規則性加成則等を考慮して図1の通りである。

ポリHEMA (PHEMA) については、C-4メチル、カルボニル、C-5四級炭素は、PMMAのCDCl<sub>3</sub>溶液中の<sup>13</sup>C化学シフトとの対応からヒドロキシエチル基のメチレンは、置換基効果およびT<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>を考慮して図2のようになる。

[架橋含水ゲルの<sup>13</sup>C NMR] 架橋PNVPは含水wt%は、90%でゼリー状の柔らかい含水ゲルであるが、その<sup>13</sup>Cスペクトルは、室温(30°C)で図1に示すように、主鎖の炭素を含めてシャープで分離が良い。架橋PNVPは高親水性モノマー単位から成るため、ゲル状態ではあるが、水による膨潤により、高含水状態となり、ゲルを構成するポリマーのセグメントの運動性が十分高く、室温でも双極子幅がきわめて小さいためと考えられる。

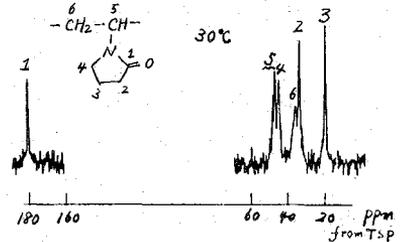


図1 PNVPの<sup>13</sup>Cスペクトル

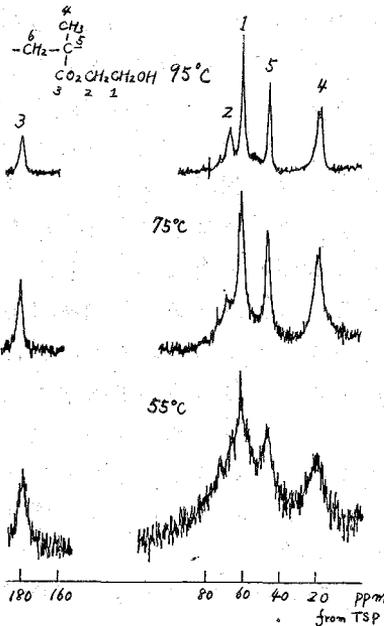


図2 PHEMAの<sup>13</sup>Cスペクトル

する。

さらに、疎水成分、親水成分を含むPMMA/PNVPの共重合ポリマーでは、成分比20/80系はゼリー状のゲルであるが、40/60系は比較

また、PHEMAは、PNVP同様、ゼリー状のゲルであるが、低親水性のため、含水wt%40%であり、55°Cでも<sup>13</sup>Cスペクトルはかなりブロードである。(図2参照)この場合、測定温度を上昇することは膨潤効果を増し、線幅を減少させる。

親水性の程度の異なるPHEMA/PNVPの共重合ポリマーでは上述の結果同様、高含水率、高温ほど<sup>13</sup>Cスペクトル線はシャープである。(図3参照)また、共重合比に対応してピーク強度比は変化

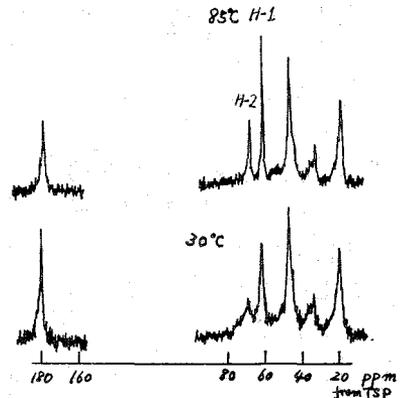


図3 PHEMA/PNVP 50/50系の<sup>13</sup>Cスペクトル  
H-1等はPHEMAのC-1号である

的硬いゲルである。従って、従来の通念としては、40/60系では $^{13}\text{C}$  NMRによっても高分解能スペクトルは観測されないと予想された。しかし、実際には図4に示すようにPNVPの成分だけではあるが、高分解能スペクトルが観測された。これは、水が親水性のPNVPのみを膨潤させ高分解能スペクトルを与えるが、疎水性のPMMAは水が膨潤させないため、 $^{13}\text{C}$ ピークが見られないと考えられる。従って、この系では、ゲル状態であるが、ミクロには、高親水性のPNVP成分は高含水状態にありポリマーのセグメントの運動性が十分高いと考えられる。

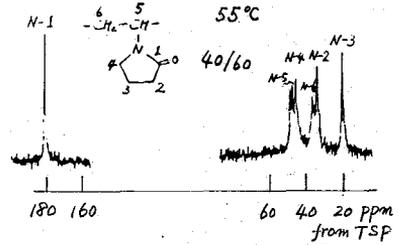


図4 PMMA/PNVP 40/60系の $^{13}\text{C}$ スペクトル

N-1等はPNVPのC-1等である。

[線幅の含水率依存性] PHEMA/PNVP

系(単独ポリマーも含む)およびPMMA/PNVP系の $^{13}\text{C}$ スペクトルから、PHEMAのC-1, C-2メチレン, PNVPのC-2メチレンの線幅(半値幅)を含水率(架橋剤の量によって決まる)に対してプロットすると図5が得られる。ここで、含水率は見かけ(マクロ)の量であって、ミクロな膨潤度を示すものではない。即ち、PMMA/PNVP系では、含水率の変化にもかかわらず、PNVPの

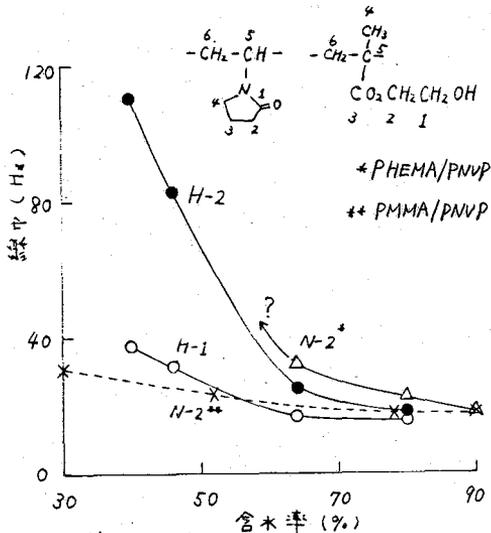


図5 線幅の含水率依存性

H-2等はPHEMAのC-2等である

C-2 (N-2) および PHEMA / PNVP では、PHEMA の C-1 (H-1) の線幅は他と比べて小さい。PNVP の場合、モノマー単位そのものが親水的であること、PHEMA では、OH 基に隣接し、比較的水に接触し易いからである。従って、マクロな含水率変化に対して、ミクロな含水状態は大きな変化をしないと考えられる。一方、低親水性の PHEMA の C-2 (H-2) の線幅は、含水率に大きく依存する。含水率を上げることにより、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  基のセグメントの運動性が高くなると考えられる。この傾向は、後で述べるように、温度変化でも見られる。

[線幅の温度依存性]

PHEMA/PNVP 50/50 系の $^{13}\text{C}$ スペクトル線幅を測定温度に対してプロットすると図6が得られる。図から、PHEMAのC-1 (H-1), C-2 (H-2) ピークの温度変化が大きく、他のピークについては両成分のピークが重なっており、それらと分離することは難しいが、重なったピーク線幅の温度変化は大きくない。PNVP単独のポリマーについては、線幅の温度変化は小さく、前項の含水率の議論がそのままあてはまる。PHEMAのC-1, C-2で線幅の温度変化が大きいのは、ヒドロキシエチル基が親水基であるので、膨潤剤

(水)との親和性が高く、そのため運動性が高いと考えられる。さらに、C-2はC-1と比較し温度変化が大きい。この違いには、膨潤剤との相互作用および内部回転の効果が寄与しう。即ち、ひとつには、C-1は、C-2よりも主鎖との距離が長く、室温でも膨潤剤の影響を受け易いが、C-2はC-1よりも主鎖に近く、膨潤剤の侵入に対する活性化エネルギーが高いことが原因すると考えられる。

また、別に、ヒドロキシエチル基の内部回転の立体障害がC-2の方が大きいことも寄与している可能性がある。

これに関連し、図3からわかるように、C-1(H-1), C-2(H-2)はそれぞれ炭素1個分であるにもかかわらず、積分強度に著しい差が見られる。これは、 $T_1$ およびNOEの違いによることが期待される。表1に示した30°Cおよび85°Cでの予備的な $T_1$ 測定結果から、C-2は温度変化を殆んど示さないのに対し、C-1は約2倍の変化が見られる。このことは、 $T_1$ -相関時間プロットでC-2は、 $T_1$ 極小付近、C-1は、極小よりも相関時間

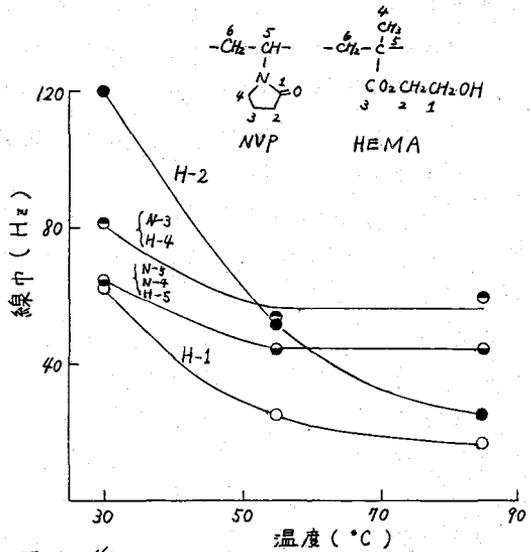


図6 線幅の温度依存性  
H-1等はPHEMAのC-1等である

表1 PHEMAの $T_1$ (msec)	$T_1$ (msec)	
	30°C	85°C
C-1 (H-1)	89.5	171
C-2 (H-2)	119	108

の短い領域にあることを示している。従ってNOEの差は、それぞれ相関時間が $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$ sec(それぞれC-2, C-1に対して)の程度であることから説明されよう。

今後、この点を含めて、 $T_1$ , NOEの測定により、ゲルのマイクロ構造、運動性について詳細に検討する予定である。

[謝辞]  $^{13}\text{C}$  NMRの測定には、日本電子(株)の小坂研一氏、功方正行氏に多大のお世話になりました。ここに深謝致します。

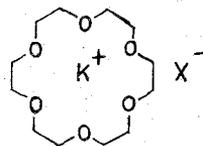
[文献]

- 1) P.J. Flory, Discussions Faraday Soc., 1974, 7
- 2) M.W. Duch, D.M. Grant, Macromolecules 3, 165 (1970).
- 3) J. Schaefer, ibid. 4, 110 (1971).
- 4) A. Darke, E.G. Finer, Biopolymers 14, 441 (1975).
- 5) T.A. Bryce et al. Discussions Faraday Soc., 1974, 221
- 6) 斉藤 吉岡, 福岡, 第14回 NMR 討論会要旨集, 1975
- 7) D. Doddrell, V. Glushko, A. Allerhand, J. Chem. Phys., 56, 3683 (1972)

〔序〕 水溶液中における有機化合物の静的ならびに動的構造の研究は物理化学的  
重要性に加うるに、生体内反応の解明にとって不可欠のことでない多くの知見を  
与える事が期待される。有機化合物の疎水性を考慮すれば、水系においては有機分  
子の会合に基づく微視的に不均一な場の形成が種々の物性を支配する可能性が高い。  
このような系での有機分子の存在する微視的環境の変化はNMRのパラメーター値  
に反映するものと期待される。分子の会合は勿論、分子量や官能基の種類などに左  
右されるが、本研究ではエーテル結合を有する数種の水溶性有機化合物について検  
討したので、その結果を報告する。(A)ジオキサン: IRや<sup>1</sup>Hの化学シフトなど  
から、水中におけるジオキサンのモル分率が0.1程度以下ではジオキサンを囲む微  
視的環境はほとんど変らぬことが分り、ジオキサンの<sup>1</sup>HのT<sub>1</sub>測定結果もそれに対  
応して、低濃度領域では水分子がジオキサンを囲むCageを作るが、モル分率が  
0.2を越えると逆に水分子がジオキサンmatrix中にclusterとして取り込まれる  
ことが示唆されている。<sup>1)</sup>ここでは<sup>13</sup>CのT<sub>1</sub>を測定することにより、上記の現象に  
対応してジオキサンの運動性が濃度と共に顕著に変化するのを認めることができた。

(B) 18-クラウン-6 (I): この化合物は生体膜におけるイオン輸送のキャリアーの  
モデル物質である。この型の化合物はK<sup>+</sup>との錯形成により

<sup>13</sup>CのT<sub>1</sub>が大幅に減少することがCD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中の測定で分つて  
いるが、<sup>2)</sup>ここでは水中の挙動に中心を置き、陰イオン界面  
活性剤との相互作用などについて興味深い知見を得た。



(C) 主鎖にフェノキシ基を有する界面活性剤 (II): 界面活

性剤の会合体は生体膜モデル物質として近年脚光を浴び、その分子集合の構造と機  
能の関係が意欲的に調べられている。<sup>3)</sup>本研究ではCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br  
で表される3種の陽イオン界面活性剤を合成し、会合に伴う分子運動の束縛および  
guest分子の取り込みなどに対するフェノキシ基の効果を検討した。

〔実験〕 18-クラウン-6および界面活性剤(II)は文献に従って合成・精製した。溶  
液はstohler社の99.8% D<sub>2</sub>Oを用いて調製した。<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C NMRの測定に  
はBruker WH-90 FT NMR spectrometerをおもに用い、必要に応じてVarian  
A-60を併用した。T<sub>1</sub>測定は180°~7~90°パルスによるInversion Recovery  
法によって行なった。測定温度は37°Cである。

〔結果〕

(A)ジオキサン: <sup>13</sup>CのT<sub>1</sub>測定結果は図1に示す通り、ジオキサンのモル分率0.2  
付近迄直線的に減少し、それ以下の濃度ではほぼ一定値に漸近する。高濃度領域に  
おけるT<sub>1</sub>の減少はClemettにより報告された自己拡散係数の減少<sup>4)</sup>に対応すると

まつお たく, つじ いっせい, ゆだて こうぞう

解釈されるが、低濃度で一定値になる原因は他に求めねばならない。問題の領域においては分子間双極子-双極子相互作用の効果を考慮する必要はないので、低濃度のジオキサンは水分子による cage にとり込まれて、濃度に関係なく一定の相関時間で代表されるゆるやかな回転運動をしているものと推定される。

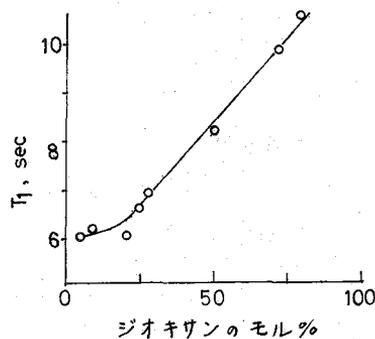


図1 ジオキサンの<sup>13</sup>CのT<sub>1</sub>に対する濃度の効果

(B) 18-クラウン-6: 種々の系における<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>CのT<sub>1</sub>測定結果を表1にまとめた。D<sub>2</sub>Oに対するIの溶解度は0.15 Mがほぼ限界で、より高濃度においては白濁を生ずる。濃度の低下と共にT<sub>1</sub>はやや長くなる傾向が認められるのは、Iの溶分を示唆するものと考えられる。

表1. 種々の条件下のIのT<sub>1</sub> (sec)

もっとも顕著な効果をもたらすのはドデシル硫酸ナトリウム (NaLS) の添加である。<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>CともにT<sub>1</sub>値は半減してしまい、CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中で認められた環状ポリエーテルとK<sup>+</sup>の錯形成効果<sup>2)</sup>とよく対応している。しかし同濃度のNaSCNを加えても、ほとんどT<sub>1</sub>は減少しないので、NaLS

[I], M	添加物(濃度, M)	<sup>1</sup> HのT <sub>1</sub>	<sup>13</sup> CのT <sub>1</sub>
0.15	なし	—	0.7
0.05	なし	0.7	0.9
0.01	なし	0.9	—
0.05	NaLS (0.5)	—	0.4
0.01	NaLS (0.1)	0.3	—
0.05	NaSCN (0.5)	0.7	0.9

の場合は単なる塩としてではなく、界面活性剤としての特殊な効果が発揮されているものと考えられる。Iの同族体であるジベンゾ18-クラウン-6を用いて検討した所、陽イオンおよび非イオン性界面活性剤の場合に比しNaLSの可溶性能は遙かに高く、かつ可溶化したものはNa錯体の電子スペクトルを与えることが分った。またNaLSにより可溶化したIの<sup>13</sup>C化学シフトはD<sub>2</sub>Oのみに溶かした時と同一である。これらの事実を勘案すると、18-クラウン-6はNaLSの球状ミセル表面にNaイオンを介して結合し、D<sub>2</sub>O中のそれに比しゆるやかな運動をしていると考えられる。

(C) 主鎖にフェノキシ基を有する界面活性剤

(1) CMC 近傍における挙動: ベンゼン環プロトンの化学シフトの10<sup>-2</sup> M付近における濃度依存性を図2に示す(内部基準, HD<sub>2</sub>O)。それぞれ界面活性剤について特定の濃度で急激な高磁場シフトが起り、ついで plateau が認められる。この現象はミセル形成に伴う化学シフトの変化としてよく理解できる。変化がかなり顕著であるのは、ベンゼン環の磁気異方性効果が大きく影響しているためと推定される。いまCMC以上で界面活性剤モノマーとミセルが

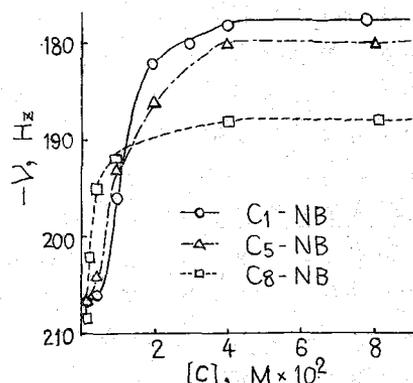


図2. ベンゼン環プロトンの化学シフトの濃度依存性

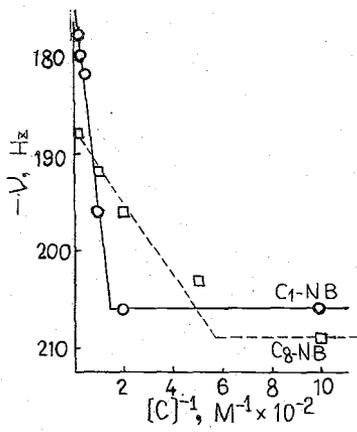


図3. 化学シフトの濃度依存性による CMC の決定

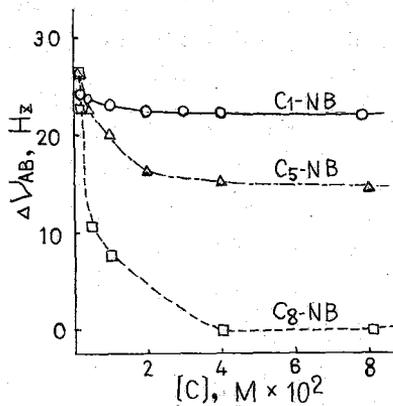


図4. ベンゼン環プロトンの化学シフト差と濃度の関係

表2 CMC 値 (M × 10³)

界面活性剤	略号	表面張力法	色素法	<sup>1</sup> H NMR (ベンゼン)
<chem>CH3-C6H4-O(CH2)10-N(CH3)3-Br</chem>	C1-NB	7.0	8.2	6.7
<chem>n-C5H11-C6H4-O(CH2)6-N(CH3)3-Br</chem>	C5-NB	4.0	5.0	4.8
<chem>n-C8H17-C6H4-O(CH2)3-N(CH3)3-Br</chem>	C8-NB	2.0	2.2	1.8

平衡関係にあり、それぞれの個々の化学シフトを  $\nu_f$  および  $\nu_{mic}$  とすれば、観測される化学シフトは次式で与えられる。

$$\nu_{obs} = \alpha_f \nu_f + \alpha_{mic} \nu_{mic} = \frac{[CMC]}{[C]} \nu_f + \frac{[C] - [CMC]}{[C]} \nu_{mic} \quad (1)$$

本式に従い、化学シフトを濃度の逆数に対してプロットし(図3)、CMC を求めた。また、別途に表面張力法および色素法を用いても CMC を決定した。得られた結果はまとめて表2に示すが、ほぼ満足すべき一致を見た。また、ベンゼン環プロトンのシグナルは CMC 以下ではいずれも AB 型であるが、C8-NB では図4に示すように濃度が増大するにつれ singlet に漸進する。残る二種の界面活性剤では  $\Delta\nu_{AB}$  の濃度依存性は比較的小さい。すなわちフェノキシ基が polar head group に近い位置にある事が要因となっている。おそらく、ミセル内部への水分子の取り込みの難易を反映している現象と考えられる。

(2) 高濃度領域における挙動 :

界面活性剤の濃度をさらに高濃度にした場合のベンゼン環プロトンの化学シフトの変化の様子を図5に示す。C1-NB のみが、他の二者に比し、はるかに高濃度までかなりの濃度依

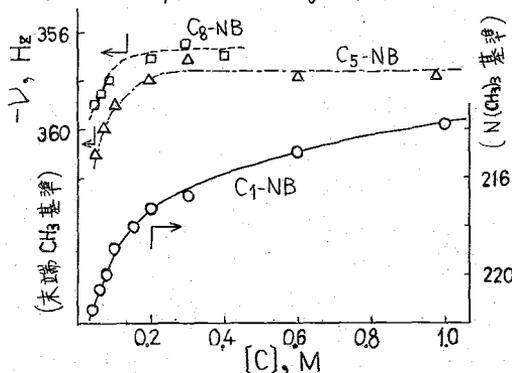


図5. 高濃度領域におけるベンゼン環プロトンの化学シフト

