

高分解能核磁気共鳴の化学への応用

第一回討論会講演要旨集

1961年11月24日(金), 25日(土)

於 日本化学会

高分解能核磁気共鳴の化学への応用

一回討論会

オ一日 11月24日 (金)

午前9時より開始

NMRの基礎

- 1-1 核磁気緩和(X), 多スピン系の緩和 (p.1)
(東大理) 清水 博, 藤原鎮男
- 1-2 高分解能核磁気共鳴スペクトルにおける二重共鳴と緩和現象 (p.7)
(東大物性研) 柿内賢信, 松岡正治, 水野 清

電子状態

- 1-3 N置換ピリジン類のNMRスペクトル (p.9)
(電通大) 中川直哉
(東大薬) 川添 豊, 堀田弘道, 伊藤道也
- 1-4 オレフィンプロトンの核磁気共鳴吸収に対する置換基の影響 (p.13)
(名大教養) 柏木 肇, 丹羽 淳
- 1-5 ベンゼンのハロゲン置換体のプロトンシフト (p.17)
(京大工) 米次貞次郎, 岩前博子, 福井謙一

午後1時半より開始

- 1-6 化学結合のイオン性とI-I-couplingの結合定数との関係 (p.21)
(東工大) 左池英子

水素結合

- 1-7 NMRによるグリコール類の水素結合 (p.24)
(京大工) 福井謙一, 米次貞次郎, 有藤 肇
(日本電子) 竹内誠
(金次大理) 松岡慎一
(名大工) 服部秀三

- 1-8 C-Hとベンゼンの π コンプレックスについて (P.28)
(電通大) 中川直哉
- 1-9 アリルジメチルカルビノールの会合および分子内 OH... π 相互作用の研究 (P.34)
(東大理) 大木道則, 岩村 秀
- 1-10 アルコールの OH シフトに対する溶媒の影響 (P.38)
(電試) 米本 理, 亀井裕孟

高分子

- 1-11 NMRによるPMMAの重合機構の研究 (P.41)
(電通研) 西岡篤夫, 加藤嘉則, 渡辺治昭
- 1-12 高分子の高分解能核磁気共鳴 (P.45)
(吳羽紡) 佐藤至朗, 中條利一郎, 尾肉敏男, 長井栄一

オニ日 11月25日(土)

午前9時より開始

化学構造

- 2-1 錯塩溶液の核磁気共鳴(III) シス・トランス構造異性と化学シフト (P.49)
(理研) 林 昭一
- 2-2 アミノ酸のNMR (P.51)
(東大理) 藤原鎮男 (電通大) 荒田洋治
(東大医) 桃井宏直 (原研) 早川直宏
- 2-3 スレオニン幾何異性体のNMR (P.55)
(日本電子) 竹内 誠 (名大工) 服部秀三
(東工試) 額田健吉
- 2-4 オルト-アルキルニトロベンゼンの N^{α} -NMRについて (P.58)
(神大理) 衣笠俊男, 雑賀亜規, 渡会節文, 中村美智子
- 2-5 Azideの構造とNMR (P.60)
(神大理) 神田貞之助, 青藤祐四郎, 川村和民

- 2-6 種々の官能基によるプロトンの化学シフトの図表化 (P.62)
(日本電子) 大西亜子
(東工試) 額田健吉, 鈴木昭文

午後1時半より開始

- 2-7 天然有機化合物に含まれる α, β 不飽和C=O Systemの検証 (P.65)
(阪大薬) 佐々木喜男
- 2-8 ラクトン類のNMR (P.69)
(東大農) 森 謙治 (東大理) 清水 博
- 2-9 9,10ジヒドロ-9,10-エンド-オルト-キシレンアンスラセンの立体化学 (P.72)
(京大工) 穴戸圭一, 野依良治, 〇野崎 一
- 2-10 Dimethyl- α -kainateおよびDimethyl- α -allo-kainateのNMR (P.76)
(東北大薬) 近藤一恵, 近藤嘉和, 竹本常松
(東北大非水研) 池上恒男
- 2-11 高度不飽和脂肪酸メチルエステルのNMRスペクトル (P.79)
(東工試) 橋本哲太郎, 額田健吉, 椎名夕子, 土屋知太郎
- 2-12 メナジオン重亜硫酸塩付加体の構造とNMR (P.82)
(武田薬工) 朝日 豊
- 2-13 *Monascus*代謝産物の構造とNMRスペクトル (P.85)
(東教大) 大橋 守, 小林昭吾, 寺原 昭, 中西香爾
- 2-14 *Pristimerin*の構造とNMRスペクトル (P.89)
(東教大) 高橋嘉和, 小林昭吾, 柿沢 寛, 中西香爾
- 2-15 NMRの立体化学への応用 (I) (P.92)
メチル基の核磁気共鳴に及ぼす水酸基の空間的相互作用
(東大薬) 川添 豊, 夏目充隆, 岡本敏彦
(東大応微研) 佐藤良博, 長谷川弘子, 津田恭介

東大理 ○清水 博, 藤原鎮男

I. 序論

核磁気緩和は物性研究上極めて重要なものであり、事実これまでに多くの興味ある研究がなされて来た。にもか、わらず化学的応用という見地からすれば、未だ発展が充分であるとは云い難い。われわれはNMR(高分解能)の多重線を持つスペクトル(スピン系)の緩和および飽和現象に興味を持ち、これまで多くの理論と実験を発表して来たが、これより、この分野においては実験結果を定量的に解釈して、そこからなるべく多くのインフォメーションを得るには実験の数多い試行も必要ではあるが、何よりも緩和理論と実験上の実情に合うように拡張することの重要性を痛感した。本報告は以上の事情にもとずき、非同等な多スピン系の緩和の理論であり、既にわれわれが報告したことのあつた二スピン系の理論の拡張である。この報告において特に努力したことはBloembergenの緩和理論を非球型分子に対しても成立つように修正することである。

II. Bloembergenの緩和理論とその限界

液体試料中の核磁気緩和の原因を双極子-双極子相互作用の強さが分子のBrown運動に伴って変化することに求めたのはBloembergenの卓見であつて、緩和の理論の骨格はこゝになつたとしてよい。すなわち彼は双極子-双極子相互作用を、分子内の相互作用と分子間の相互作用とに分類し次のようにして緩和の遷移確率($1/T_1$, $1/T_2$)を計算した²⁾(こゝではBloembergenの取扱いを少し一般的に書く)。分子内相互作用の計算を一例にとれば、

$$V = \sum_{ij} \gamma_i \gamma_j \hbar^2 r_{ij}^{-3} [(i \cdot j) - 3(i \cdot e_{ij})(j \cdot e_{ij})] \equiv \sum_{ij} \sum_{\mu} S_{ij}^{\mu} F_{ij}^{\mu}(t) \quad (1)$$

のように相互作用をスピン演算子と座標系の演算子(SとF)とに分ける。μはテンソルの既約表現を示す。さてF(t)はBrown運動に伴い時間的に変化するのでVはランダム函数である。Bloembergenの理論は緩和確率がVの共鳴周波数ωにおけるスペクトル密度に比例すると考えることに等しい。一方スペクトル密度J(ω)は、ランダム函数V(t)の自己相関函数 $K(\tau) = \langle V(0)V^*(\tau) \rangle$ が知られば、そのFourier変換として、式 $J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \times \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau)e^{i\omega\tau} d\tau$ によって与えられることが知られている³⁾。従つて問題はいかにして相関函数を見出すかにある。Bloembergenはこゝに球型分子を仮定した。

球型分子の回転Brown運動はEinstein⁴⁾やDebye⁵⁾等により研究されており、その確率分布函数 $U(\theta, \varphi, t)$ は、Diffusion Equation,

$$+\partial U/\partial t = D\Delta U \quad ; \quad \Delta = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \quad (2)$$

を解くことにより得られる。液体の粘度よりその半径をaとするとDiffusion Constant Dは

$$D = kT/\sigma\pi\eta a^2 \quad (3)$$

によって与えられる。(2)の解はspherical harmonics Y_{JM} の級数として

$$U(\theta, \varphi, t) = \sum_{JM} C_{JM} Y_{JM}(\theta, \varphi) \exp[-tDJ(J+1)/a^2] \quad (3)$$

と表す。(3)の初期条件を $U(t=0) = \delta(\theta-\theta_0) \cdot \delta(\varphi-\varphi_0)$ と置けば、これから、 $C_{JM} = Y_{JM}^*(\theta_0, \varphi_0)$

さうする。いま (1) における F_{ij}^* を Y_{JM} で展開して、 $F_{ij} = \sum_{JM} a_{JM} Y_{JM}(\vartheta, \varphi)$ 、同様に $F_{re} = \sum_{JM} b_{JM} Y_{JM}(\vartheta, \varphi)$ とすれば、

$$F_{re}^*(t) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} U F_{re}^* \sin\theta d\theta d\varphi = \sum_{JM} \sum_{J'M'} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} b_{J'M'}^* C_{JM} Y_{J'M'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{JM}(\vartheta, \varphi) \exp[-tDJ(J+1)] \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \sum_{JM} b_{JM}^* C_{JM} \exp[-tDJ(J+1)] = \sum_{JM} b_{JM}^* Y_{JM}^*(\vartheta_0, \varphi_0) \exp[-tDJ(J+1)] \quad (4)$$

となる。これを参考にすれば自己相関関数 $K(\tau) = \langle S_{ij} \cdot S_{re} \rangle \langle F_{ij}(0) F_{re}^*(\tau) \rangle$ は簡単に求められる。(このうち $\langle S \cdot S \rangle$ は計算上問題がないのでこゝでは取上げない。) (4) を使えば、

$$\langle F_{ij}(0) F_{re}^*(\tau) \rangle = \sum_{JM} \sum_{J'M'} a_{JM} b_{J'M'}^* \iint Y_{J'M'}^*(\vartheta_0, \varphi_0) Y_{JM}(\vartheta_0, \varphi_0) \sin\theta d\theta d\varphi \exp[-tDJ(J+1)]$$

$$= \sum_{JM} a_{JM} b_{JM}^* \exp[-tDJ(J+1)] \quad (5)$$

となる。双極子-双極子相互作用の場合 $J=2$ とおき、書き直して、

$$\langle F_{ij}(0) F_{re}^*(\tau) \rangle = \langle F_{ij}(0) F_{re}^*(0) \rangle \exp[-|\tau|/\tau_c], \quad \tau_c = 4\pi\eta a^2/3kT \quad (6)$$

となる。 τ_c は相関時間と云われるものである。

Bloembergen の以上の仮定の妥当性は、同じく球型分子の仮定を基礎とした Debye⁵⁾ の誘電緩和の理論と比較するべきである。これまで多くの例があって、Debye の理論は球型からのはずれの大きい分子にはあてはまらないことが知られ、これを修正するものとして分子を楕圓筒円体とみなす Perrin の理論が呈出され⁶⁾ ている。Perrin の理論はしたがってかなり広い適用性を持つものである。核磁気緩和においても、或る意味において、Debye の理論に基礎を置く Bloembergen の理論が成立しないことがあることが知られている例がある。特に高分子の磁気緩和においては、その相関関数が一つの相関時間 (6) によって表わすことができないことは常識となっている。Perrin の理論に立つ磁気緩和理論を作ることは極めて望ましいことである。

III. 楕圓体の Brown 運動^{*)}

球型分子では並進運動に対しては、 $f_0 = 6\pi\eta a$ 、回転運動に対しては $C_0 = 8\pi\eta a^2$ だけのままつ(係数)が働く。一方オートを示したように主軸方向を XYZ、その方向の半径を a, b, c 、また各主軸のまわりの回転角を α, β, γ とするよう楕圓体分子においては、各軸方向の並進運動には

$$f_x = 16\pi\eta/(S+a^2P), \quad f_y = 16\pi\eta/(S+b^2Q), \quad f_z = 16\pi\eta/(S+c^2R) \quad (7)$$

のままつ、回転運動には

$$C_x = \frac{16\pi\eta}{3} \frac{b^2+c^2}{bQ+cR}, \quad C_y = \frac{16\pi\eta}{3} \frac{c^2+a^2}{cR+a^2P}, \quad C_z = \frac{16\pi\eta}{3} \frac{a^2+b^2}{a^2P+b^2Q} \quad (8)$$

なるままつが働くため、その Brown 運動は非同方的 (Anisotropic) になる。これが相関時間を一個の τ_c のみで表現できない理由の一つとなりうる。

但し (7), (8) における P, Q, R, S は楕圓積分

$$P = \int_0^\pi \frac{dn}{[(a^2+n)(a^2+n)(b^2+n)(c^2+n)]}, \quad Q = \dots, \quad R = \dots, \quad S = \int_0^\pi \frac{dn}{[\sqrt{(a^2+n)(b^2+n)(c^2+n)}]} \quad (9)$$

である。若し楕圓体に軸対称があれば (9) は積分できる。

楕圓体がある任意の方向を回転軸微小回転 (Infinitesimal rotation) を行ったとき、それはベクトルの $d\omega = d\alpha + d\beta + d\gamma$ と各主軸のまわりの微小回転に分解できる。このような回転に対しては、二つの回転 $d\omega, d\omega'$ も交換する ($d\omega d\omega' = d\omega' d\omega$) から、回転がベクトルとして取扱える間は、(2) を一般化した Diffusion Equation,

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 U}{\partial (ax)^2} + D_y \frac{\partial^2 U}{\partial (ay)^2} + D_z \frac{\partial^2 U}{\partial (az)^2} \quad (10)$$

が成立する筈である。こゝで Diffusion Constant D_x, D_y, D_z は kT をまさつ係数で割つたものであるから、(8) より

$$D_x = kT/c_x, \quad D_y = kT/c_y, \quad D_z = kT/c_z \quad (11)$$

である。ところが、核磁気緩和の対象となる回転運動はもっと大きな回転角を問題にするので、(10) をそのまま使用することは可されない。普通の回転においては上記のベクトルの性格が失われてしまう。(二つの回転の交換が許されなくなる。) 回転の記述には普通 Euler の角 (θ, ϕ, χ) が最も多く使われている。今このような新しい座標系を q とし

$$d(ax)^2 + d(ay)^2 + d(az)^2 = g_{\lambda\mu} dq^\lambda dq^\mu \quad (12) \quad (\text{簡単のため } \lambda, \mu \text{ による } \Sigma \text{ を略記})$$

とおき、 $\sqrt{g} = \sqrt{\text{Det}(g_{\lambda\mu})}$ が新しい変数に関する体積要素になることに注目すれば、

$$D \nabla U = \frac{\partial U}{\partial t} \rightarrow D \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q^\lambda} \sqrt{g} \cdot g^{\lambda\mu} \frac{\partial}{\partial q^\mu} U = \frac{\partial U}{\partial t} \quad (13)$$

となる。(10) の変換に関しては、

$$g^{\lambda\mu} = \sum_i D_i a_i^\lambda a_i^\mu \quad (14)$$

とおき、 $-\frac{\partial U}{\partial t} = -\sum_i D_i \left(\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q^\lambda} \sqrt{g} \cdot a_i^\lambda a_i^\mu \frac{\partial}{\partial q^\mu} \right) U \quad (14)$

をうる。 q として Euler の角をとったときに出て来る式は、 $D_x = D_y$ なる場合には特に簡単になり、

$$-D_x \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 U}{\partial \phi^2} + \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} + \frac{D_z}{D_x} \right) \frac{\partial^2 U}{\partial \chi^2} - \frac{2 \cos \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 U}{\partial \chi \partial \phi} \right] = -\frac{\partial U}{\partial t} \quad (15)$$

をうる。(15) は通常の対称コマの波動方程式に非常に良く似ており、その解法もすでに良く知られているからこゝでは述べない。解は hypergeometric function, $F(a; b; c; x)$ を使つて、

$$U(\theta, \phi, \chi, t) = \sum_J \sum_K \sum_M N_{JKM} x^{J+K-M} (1-x)^{J+K+M} e^{i(M\phi + K\chi)} F(-J+\frac{1}{2}\beta-1; J+\frac{1}{2}\beta; 1+|K-M|; x) \times \exp[-\{D_x J(J+1) + (D_x - D_z)K^2\}t] = \sum \sum \sum U_{JKL} \exp[-\{D_x J(J+1) + (D_x - D_z)K^2\}t] \quad (16)$$

と与えられる。こゝで N_{JKM} は規格化定数 $\beta = |K+M| + |K-M| + 2$, $J = 0, 1, 2, \dots$; $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$, $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$, $x = \frac{1}{2}(1 - \cos \theta)$ である。

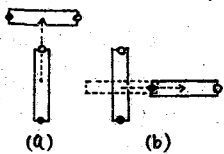
$D_x \neq D_y$, ($D_x \neq D_z$, $D_y \neq D_z$) のときは、(14) は Asymmetric top (非対称コマ) の波動方程式と比較される。その一般的解法は知られていないが、 $J=3$ までには解析的に求めることができる。しかし非対称性の少いコマ (Slightly Asymmetric Top) に対しては J の大きいところまで種々の近似法が考案されている。

並進 Brown 運動になると話はまた一般とやっかいになる。それは非球型分子においては普通の球型分子におけるように、並進運動を回転運動と切り離して独立に取扱うことができなからである。オ 2 図に示すように並進を行つてから回転をする場合と、回転をしてから並進をする場合とでは様子が異なる。一般には回転と同時に並進が行われる。分子の回転につれて動く座標系 $OXYZ$ を考えれば、

この座標の上で考える限り分子は回転の影響を受けずに、純粹に並進 Brown 運動のみを行っている。したがって Diffusion Equation は

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 P}{\partial X^2} + D_y \frac{\partial^2 P}{\partial Y^2} + D_z \frac{\partial^2 P}{\partial Z^2} \quad (17)$$

と書ける。たゞし Diffusion Const. は(7) とつかい、



オ 2 図

$$\partial_x = \hbar T / f_x, \quad \partial_y = \hbar T / f_y, \quad \partial_z = \hbar T / f_z \quad (18)$$

と与えられる。一般に座標系 $X(X, Y, Z)$ を空間に固定した座標系 $x(x, y, z)$ で表わすとき $X = Qx$ なる関係がある。 Q は回転を表わすマトリックスである。逆に $x = Q^{-1}X$ なる関係から x を X の関数として求めるから、(17)において $\frac{d}{dt} = \frac{d}{dt} \text{ 変換}$ とすれば

$$\partial P / \partial t = \sum_{ij} (\partial_x Q_{xi} Q_{ij} + \partial_y Q_{yi} Q_{ij} + \partial_z Q_{zi} Q_{ij}) \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} P \quad (19)$$

さうする。但し Q_{ij} は Q^{-1} の要素で、たとえば Euler の角 (θ, ϕ, χ) の関数である。一般に(19)式中の Q は回転 Brown 運動につれて変化する座標に伴って変るから t の関数であり、

$$\langle Q_{ij} Q_{kl} \rangle (t) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} Q_{ij} Q_{kl} U(\theta, \phi, \chi, t) \sin \theta d\theta d\phi d\chi \quad (20)$$

で置換するのが妥当である。

IV 多スピン系の緩和の特徴・多重線の飽和

非同等な多スピン系は、一般にこれまで述べて来たような場合、すなわち楕円体とみなされなければならない場合が多い。このようなスピン系では運動の異方性により各スピンの分子のどの部分についているか、そしてそのスピンのまわりに他のスピンのどのように分布しているかによって、それは異なる相関時間を持つことになる。そしてこの異方性の影響は結局多重線の飽和性の差として観測されることになる。しかし多重線の飽和の理論はかなり複雑である。それは一つの線の飽和が他の線の飽和に直接影響するからである。ここではまず多重線の飽和について議論し、次にそれに異方性 Brown 運動をとり入れることを示す。

多スピン系の量子力学的ハミルトニアンを

$$H(t) = \hbar E_0 + \hbar E_1 + \hbar V(t) \quad (21)$$

とする。 E_0 は静的なゼーマン項で、スピン coupling 定数 J_{ij} 、シャヘイ定数 σ_i とすれば

$$E_0 = - \sum_i \nu_i (1 - \sigma_i) I_{iz} H_0 + \sum_{ij} J_{ij} I_i \cdot I_j \quad (22)$$

E_1 は rf-場で作られる動的なゼーマン項

$$E_1 = - \frac{1}{2} H_1(\omega) \exp[+i\omega t] \sum_i \nu_i I_{ix} \quad (23)$$

である。このとき、Redfield⁽⁹⁾によれば、スピン系の統計的な時間変化を表わす密度行列(の要素)は式、

$$d(n_{l0} | n') / dt = -i [E_0 + E_1, \sigma]_{nn'} + \sum_{mm'} R_{nn'mm'} (\sigma_{mm'}^* - \sigma_{mm'}) \quad (24)$$

となる。 $\sigma_{nn'} \equiv (n_{l0} | \sigma | n')$ である。 R は緩和行列と云われるもので、相関函数の要素を

$R_{nn'mm'}(\tau) = \langle (n_{l0} | V(0) | n') (m_{l0} | V(\tau) | m') \rangle$ から得られるスペクトル密度

$$J_{nn'mm'}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau} R_{nn'mm'}(\tau) d\tau \quad (25)$$

さつがい、 $\omega_{nm} = E_{0n} - E_{0m}$ とするとき

$$R_{nn'mm'} = J_{nn'mm'}(\omega_{n'm'}) + J_{nn'mm'}(\omega_{nm}) - \delta_{n'm'} \sum_s J_{smsn}(\omega_{sm}) - \delta_{nm} \sum_s J_{s'n's'm'}(\omega_{sm}) \quad (26)$$

と定義されている。若しも rf-場が非常に弱く、すべての線が分解されているとき、 $\omega_{nm} \sim \omega_{n'm'}$ で、かつ $n'=n, m'=m$ 以外について、 $|\omega_{nm} - \omega_{n'm'}| \gg \hbar H_1$ 、 R ならば、 $n \leftrightarrow m$ なる共鳴に対応する線の形は、緩和時間を (J_{nm}) とスペクトル $m \leftrightarrow n$ の相対強度として)

$$T_{1nm} = \frac{1}{4} J_{nm} \mathbb{I}_{nm}, \quad T_{2nm} = -R_{nnmm}^{-1} \quad (27)$$

と定義すれば、Bloch 方程式によって得られるものと同形になる。但し (27) における Ψ_{nm} は Bloch の論文²⁾において T_{nm} と書かれているものに等しく、 $\{R_{nnmm}\}$ 等を係数に $\{\sigma_{nm} - \sigma_{nn}\}$ 等未知数にして得られる連立方程式を解き、 $\Psi_{nm} = (\sigma_{nm} - \sigma_{mm} - \sigma_{nn} + \sigma_{nn})$ として得られ、 H_1 をかけた時の二つのレベル n と m との密度の差と考えられる。

また飽和因子は (27) より

$$S_{nm} = T_{nm} T_{2nm} H_1^2 = -\frac{1}{4} H_1^2 \int_{nm} \Psi_{nm} R_{nm}^{\dagger} \quad (28)$$

と定義される。

V. 緩和行列の計算

多スピン系における相関関数は、回転 Brown 運動に関しては次のようになる。

$$K(\tau) = \sum_{i,j,k \in \mu} \sum_{l \in \mu} \langle F_{ij}^{\mu}(0) F_{kl}^{\mu}(\tau) \rangle \langle S_{ij}^{\mu} S_{kl}^{\mu*} \rangle \equiv \sum_{i,j,k \in \mu} \sum_{l \in \mu} K_{ijkl}^{\mu}(\tau) \langle S_{ij}^{\mu} S_{kl}^{\mu*} \rangle \quad (29)$$

と書ける。 $K(\tau)$ をスピン系に対する operator とみるときは (29) の $\langle S S^* \rangle$ の代わりに $S S^*$ としておけばよい。以後、 $K(\tau)$ を operator として使う。 K_{ijkl}^{μ} に含まれる座標因子を、変数 x^p , x , ϕ で展開する、 (Q_{RM} で展開する。) そして II 節で述べたような方法で $K_{ijkl}^{\mu}(\tau)$ を求めた結果は、 $g_{ij} = \epsilon_{ijk} \epsilon_{ij}^{-3}$ とおけば

$$\left. \begin{aligned} K_{ijkl}^{\mu}(\tau) &= \frac{1}{5} K_{ijkl}^{\mu}(\tau) I_{iz} I_{jz} I_{kz} I_{lz} \\ K_{ijkl}^{\mu}(\tau) &= \frac{6}{5} K_{ijkl}^{\mu}(\tau) (I_{iz} I_{jz} + I_{i-} I_{j+}) (I_{k-} I_{l+} + I_{k+} I_{l-}) \\ K_{ijkl}^{\mu}(\tau) &= \frac{1}{5} K_{ijkl}^{\mu}(\tau) (I_{iz} I_{jz} + I_{iz} I_{jz}) (I_{kz} I_{lz} + I_{kz} I_{lz}) \\ K_{ijkl}^{\mu}(\tau) &= \frac{4}{5} K_{ijkl}^{\mu}(\tau) I_{iz} I_{jz} I_{kz} I_{lz} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} K_{ijkl}^{\mu}(\tau) &= \frac{1}{2} g_{ij} g_{kl} \left\{ \exp[-2(3D-d)|\tau|] + \exp[-2(3D+d)|\tau|] \right\} (l_{ij}^2 l_{kl}^2 + m_{ij}^2 m_{kl}^2 + n_{ij}^2 n_{kl}^2 - \frac{1}{3}) \\ &+ \frac{1}{2d} \left\{ \exp[-2(3D-d)|\tau|] - \exp[-2(3D+d)|\tau|] \right\} \left\{ (D_x - D)(l_{ij}^2 l_{kl}^2 + m_{ij}^2 n_{kl}^2 + n_{ij}^2 m_{kl}^2) \right. \\ &+ (D_y - D)(m_{ij}^2 m_{kl}^2 + n_{ij}^2 l_{kl}^2 + l_{ij}^2 n_{kl}^2) + (D_z - D)(n_{ij}^2 n_{kl}^2 + l_{ij}^2 m_{kl}^2 + m_{ij}^2 l_{kl}^2) \left. \right\} \\ &+ 4 \exp[-3(D+D_x)|\tau|] m_{ij} n_{ij} m_{kl} n_{kl} + 4 \exp[-3(D+D_y)|\tau|] n_{ij} l_{ij} m_{kl} l_{kl} \\ &+ 4 \exp[-3(D+D_z)|\tau|] l_{ij} m_{ij} l_{kl} m_{kl} \end{aligned} \quad (31)$$

ただし、単位ベクトル e_{ij} の X, Y, Z 軸に対する方向余弦を l_{ij}, m_{ij}, n_{ij} とする。また、

$$D = \frac{1}{3}(D_x + D_y + D_z), \quad d = \sqrt{3}(\alpha D^2 - D_x D_y - D_y D_z - D_z D_x)^{1/2} \quad (32)$$

である。またスベクトル密度は

$$\left. \begin{aligned} J(\omega) &= \sum_{i,j,k \in \mu} \sum_{l \in \mu} \int \langle F_{ij}^{\mu}(0) F_{kl}^{\mu*}(\tau) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau S_{ij}^{\mu} S_{kl}^{\mu*} = \sum_{i,j,k \in \mu} \sum_{l \in \mu} L_{ijkl} S_{ij}^{\mu} S_{kl}^{\mu*} \\ L_{ijkl}(\omega) &= \int K_{ijkl}^{\mu}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \\ c_0 &= \frac{6}{5}, \quad c_{z1} = \frac{1}{5}, \quad c_{z2} = \frac{4}{5} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

となり、これを使って緩和行列は

$$\begin{aligned} R_{nnmm} &= \sum_{i,j,k \in \mu} \sum_{l \in \mu} g_{ij} g_{kl} \left\{ (n | S_{ij}^{\mu} | m) (n' | S_{kl}^{\mu*} | m') \left[L_{ijkl}(\omega_{nm}) + L_{ijkl}(\omega_{nm}) \right] \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\alpha} \left\{ \delta_{nm'} (s | S_{ij}^{\mu} | m) (s' | S_{kl}^{\mu*} | m') L_{ijkl}(\omega_{nm}) + \delta_{nm} (s | S_{ij}^{\mu} | m') (s' | S_{kl}^{\mu*} | m) L_{ijkl}(\omega_{nm}) \right\} \right\} \end{aligned} \quad (34)$$

となる。

VI. 実例

アクリル酸二量体に対する上記理論の応用の結果、^{回転} ~~等方的~~ ブラウン運動に対して

$$L_{ABAB} : L_{BCBC} : L_{CACA} = 1 : 1 : 1 \quad \text{球対称モデル}$$

$$L_{ABAB} : L_{BCBC} : L_{CACA} = 1.2 : 1 : 1.5 \quad \text{楕円体モデル}$$

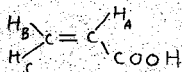
および

$$L_{BACA} : L_{CBAB} : L_{ACBC} = 0.37 : -0.5 : 0.04 \quad \text{球}$$

$$= 0.47 : -0.17 : 0.35 \quad \text{楕}$$

を得た。また各陽子の緩和の大きさを表わす目安として

$$\Phi_A = L_{ABAB} + L_{ACAC} + 2L_{ACBC} \text{ とすると}$$



$$\Phi_A : \Phi_B : \Phi_C = 2.74 : 1.00 : 2.08 \quad \text{球}$$

$$= 2.25 : 1.00 : 1.72 \quad \text{楕}$$

と計算される。これは Anisotropic Rotation が各陽子の緩和に与える大

体の目安と考えてよい。

緩和理論のスペクトル解析に対する応用については討論会場で示す。

文献

- 1) H. Shimizu and S. Fujiwara, J. Chem. Phys. 34, 1501 (1961).
- 2) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948).
- 3) K. S. Miller, Engineering Mathematics (Rinehart-Company, Inc., New York) Chapt. 4.
- 4) A. Einstein, Investigations on the Theory of the Brownian Movement (Dover).
- 5) P. Debye, Polar Molecule (Reinhold) Chap. 5.
- 6) F. Perrin, J. phys. radium 5, 497 (1934).
- 7) For the rotational Brownian motion, theories have been given by Perrin and by L. D. Favro (Phys. Rev. 119, 53 (1960)). The treatment given here is more simple than their treatments.
- 8) L. Pauling and E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics Sec. 36a.
- 9) A. G. Redfield, IBM J. Research Develop. 1, 19 (1957).
- 10) F. Bloch, Phys. Rev. 102, 104 (1956).
- 11) Similar formula was derived by Favro.

1-2 高分解能核磁気共鳴スペクトルにおける 多重共鳴と緩和現象

東京大学物性研究所 ○ 柿内賢信, 松岡正浩, 水野 清

§1 問題の設定

高分解能スペクトルからケミカル・シフト δ および間接スピン結合定数 J を求める実験は数多く行なわれているが、多重線の個々についてその飽和または緩和を観察し、これによつて結合スピンの緩和機構をしろべることはそれ自身興味があり、また同時に溶液内の分子の諸性質をしろべる手がかりにもなるであろう。次にこれらの研究計画の概要をとりあげるが、現在磁場を調整中であるので、できれば予備実験について報告する。

ここではもっとも簡単な場合として化学的に等価でない ^1H のプロトンと ^13C の系について考えが、一般には吸収線はケミカル・シフトおよびスピン結合によつて4本に分かれる。いま CH_2 のうちの1本またはそれ以上の吸収線に共鳴するつよい rf 場をあてたとき、⁽¹⁾ 他の吸収線のつよさおよび線幅の変化を観測し、あるいは ⁽²⁾ 直接おりの T_1 の吸収線のつよさの時間的変化からもとめることにより、結合スピン系における緩和機構をしろべることができる。ブロッホはすでにこれにたいする理論的解析を行つたが、この種の実験にはいろいろの困難が伴うので研究はまだじゅうぶんに行なわれていない。(Stanford, Bell Telephone).

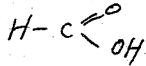
§2 技術的困難

技術的困難の第一は、均一な磁場をつくることである。(1) 磁場の均一度は試料の占める部分 $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$ 程度にわたつて $10^{-8} \sim 10^{-9}$ の値が必要であり、これは実現可能な範囲にはいつてきた。さうにいろいろな形の shimming をとふることによつて改善することができると思われる。(2) 磁場の時間的安定度は観測の時間(約10分程度)内に磁場の変動が上記の値をこえないことが必要である。電磁石の場合には電流の変動、電石および永久磁石のいずれの場合も磁石の温度を一定にしなければならぬ、われわれの永久磁石の場合には室温の変動 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 、磁石とれ自身の温度の変化は $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 以下におさえることができる。それ以上の安定度は必要ならば super stabilizer あるいは磁場変動を追つて rf 周波数をかえる方法を考えなくてはならないであろう。(3) rf 周波数の安定度も 10^9 程度におさえてはならないが、これは水晶発振器の水晶の温度変動を適当な恒温槽によつておさえ、また水晶板の振幅を大きく取りすぎないようにすることによつて解決した。のぞみの吸収線に確実に rf を照射することはじつさいの肉題として困難なのである。ある種の scanning が必要であろう。(4) T_1 の測定には検討の余地が多い。 T_1 が長い場合には直接グラウンダの上で観測できるけれども、そうでない場合には困難が伴う。パルス法による方法は研究する価値があると考えられる。スピン・エコーをつかつて wiggles を解析することによつてある程度のことができるかもしれない。

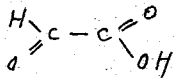
§ 3. 具体的な物質について

現在入手できる物質で、上記の 2 プロトン系に相当するものには 蟻酸, glyoxyl 酸, dichloroacetaldehyde, propiol 酸, methyl nitro 酸などがある。Ti にたいする内殻回転, プロトン交換あるいは四重極相互作用の影響などが問題となるであろう。

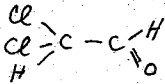
問題と 2 プロトン系にかぎらないで、おなじきえを二種類のプロトン系に誘起すれば acrylonitril, 塩化 vinyl, 酢酸, acetaldehyd, methanol などについてしらべることができようである。



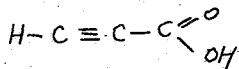
蟻酸



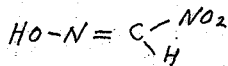
glyoxyl 酸



dichloroacetaldehyde



propiol 酸



methyl nitro 酸

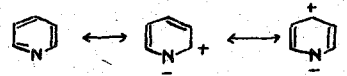
1-3 N-置換ピリジン類のNMRスペクトル

(電通大) 中川直哉

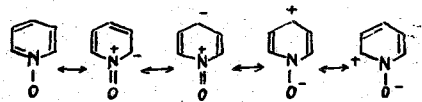
(東大薬学部) 川添 豊, 堀田弘道, 伊藤道也

1-1. ピリジン類の反応性と電子密度

ピリジンは右の共鳴式の系であり、芳香性含窒素化合物である。2, N原子の強い極性効果により、その化学的



性質が支配される。すなわち核の2,4-位および6位はN原子の効果により、求核置換反応に活性を示す。求電子置換には強く抵抗する。-OピリジンN-オキシドは酸基の遊離電子対がピリジン核の6π電子と共鳴する結果、通常のアミンオキシドに比し、N-O結合が安定化し、右のような共鳴系が存在する。



その結果、ピリジンNオキシドはピリジンに比較して一般に求電子試薬に活性があり、その反応性は劇しく多くの研究がなされている。¹⁾

ピリジン類またそのN-オキシドに対する電子状態については分子軌道法及びU.V吸収スペクトル^{2), 3)}による研究が報告されている。LCAO-MO法による電子密度の計算の一例は次に示す。1) *J. Org. Chem.*, 18, 574 (1953); 2) *J.C.S.* 1945, 971.; 3) 第19回薬学大会講演要旨 P.118 (1959)

1-2. ピリジン類のNMRスペクトルと電子密度

ピリジンのNMRスペクトルに対するW.G. Schneiderの以下の解析結果は次のようである。⁴⁾

$\delta_p - \delta_r = 25 \text{ cps (60 Mcps)}$

$\delta_p - \delta_n = 88 \text{ cps (60 Mcps)}$

2. pyridinium cation による同様の結果を示す。(5 mol % in CF_3COOH)

$\delta_p - \delta_r = 34 \text{ cps (60 Mcps)}$

$\delta_p - \delta_n = 39 \text{ cps (60 Mcps)}$

同様の2,6-lutidineの解析結果を次に示す。

$\delta_p - \delta_r = 17.8 \text{ cps (60 Mcps)}$

$\delta_p - \delta_n = 75.1 \text{ cps (60 Mcps)}$

これらの化学シフトの値は主として、次の因子によるものと推定される。

① α, β, γ 位にある核プロトンの化学シフトの差は α, β, γ 位のC原子上のπ電子密度に依存し、 α プロトンが最も低磁場へ、 γ 位は β 位の準々磁場へシフトされる。

② N原子の $n \rightarrow \pi^*$ による磁化率の異方性によるシフトは α 位の核プロトンに対して約0.8 ppm低磁場へ、 γ 位プロトンに対しては0.08 ppm高磁場へのシフトを生じ、その差を補正される。⁷⁾

したがって②のN原子の $n \rightarrow \pi^*$ による磁化率異方性の効果を除外すれば α, β, γ 位のプロトン

	4)	5)	6)	
	$\delta_N: 1.0$ $\delta_C: 0.1$	$\delta_N: 2.0$ $\delta_C: 0.25$	$\delta_N: 1.6$ $\delta_O: 0.595$	(:2 (:1
2	0.91	0.847	0.977	0.896
3-C	0.98	0.947	0.929	0.913
4-C	0.92	0.822	1.137	1.093
N-	1.29	1.586	1.326	1.377
O-	—	—	1.560	1.694

4) *Trans. Far. Soc.*, 49, 113 (1951); 5) *ibid.* 42

87 (1947); 6) 雑誌 99, 388, (1959)

7) *Can. J. Chem.*, 39, 1158, (1961);

の化学シフトはそれぞれの位置における電子密度(電場の効果も含む)の影響による分配されたものをいえる。

1-3. N置換による反応性の変化

N置換化合物としては、ピリジン系は $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{H}^-$ および $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_3$, ピリジン N-オキシド系は $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{OH}^-$ および $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{OCH}_3$ のように4種塩型の化合物がある。(1-1)に記したようにピリジン N-オキシドはピリジンに比して著しく求電子求核置換反応に活性があり、また上記の N-alkoxy-pyridinium 塩は特に求核置換反応に関し活性があることが報告されており、¹⁰⁾ またこの反応性は、¹¹⁾ 目下研究中である。

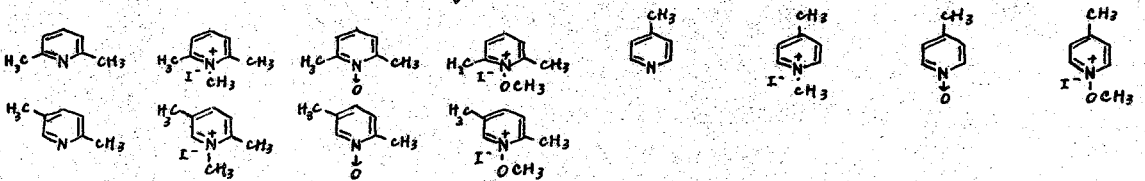
これら N置換ピリジン類の反応性と関係があると思われる電子密度に対し、15s への知見を得る目的で NMR スペクトルを測定した。

9) 1961. 23. Oct., 「分子の電子状態行論」のふりて中川により報告される; 10) Chem. pharm Bull 1 130 (1959)

2. 実験

2-1. 試料

試料として 2,6-lutidine, 2,5-lutidine, 4-picoline の3種のアルキルピリジン及びその methiodide, N-oxide, N-methoxy-iodide を使用した。



2-2. NMRの測定

Varian V. 4301 型高分解能 NMR-spectrometer (東工試) を使用し、60 Mcps の side band 法により常温 (25~30°C) で測定した。

2-3. 溶媒及び濃度

溶媒としては蒸留水を用い、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{H}^-$ および $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{OH}^-$ のスペクトルを得るためには 16% 塩化は 50% 硫酸と溶媒として用いた。濃度はすべて約 10% W/V とした。

2-4. 基準

基準としては上記アルキルピリジンの N-オキシド塩化は methiodide の C-メチルのシグナルを用いた。free base は水の液性によりシグナルの位置が変化し、又水は温度、液性率によりシグナルが変化し基準として不適当である。

2-5. スペクトルの解析

2,6-lutidine のスペクトルの α, β 位にある核プロトンは AB_2 -タイプであり、準法により解析し、4-picoline の α, β 位の核プロトンのスペクトルは A_2X_2 -タイプではあるが化学シフトの差をせり上げたため、それぞれがシグナルの中心を α, β のプロトンの化学シフトで見られた。2,5-lutidine は 3,4 位のシグナルを AB -タイプとし、6 位のプロトンを孤立した 1 個のシグナルを仮して解析した。その結果は次に示す。

2.6-lutidine.

	γ -H	β -H	α -CH ₃
free base	-302 cps	-291 cps	0 cps
$\text{>N}^+-\text{H}^*$	-351	-312	-19
$\text{>N}^+-\text{CH}_3$	-344	-318	-23.6
$\text{>N}^+-\text{OCH}_3$	-352	-329	-29.6
$\text{>N}^+\text{-O}$	-298	-298	-5.3

4-picoline.

	α -H	β -H	γ -CH ₃
free base	-366 cps	-282 cps	0 cps
$\text{>N}^+-\text{H}^*$	-369	-326	-20
$\text{>N}^+-\text{OCH}_3$	-396	-329	-23
$\text{>N}^+\text{-O}$	-350	-302	-15.7

2.5-lutidine.

	α -H	γ -H	β -H	α -CH ₃	β -CH ₃
free base	-355 cps	-312 cps	-291 cps	-149 cps	0 cps
$\text{>N}^+-\text{H}^{**}$	-394	-366	-336	-35	-18
$\text{>N}^+-\text{CH}_3$	-393	-368	-346	-39	-21
$\text{>N}^+-\text{OCH}_3$	-428	-384	-363	-55	-38
$\text{>N}^+\text{-O}^{**}$	-359	-313	-313	-17	-8
$\text{>N}^+-\text{OH}^{**}$	-384	-356	-336	-36	-22

註. $\text{>N}^+\text{-O}$ の 50% H_2SO_4 の値に
 ついては、その溶媒効果等を
 考慮して 55 に検討の必要
 がある。

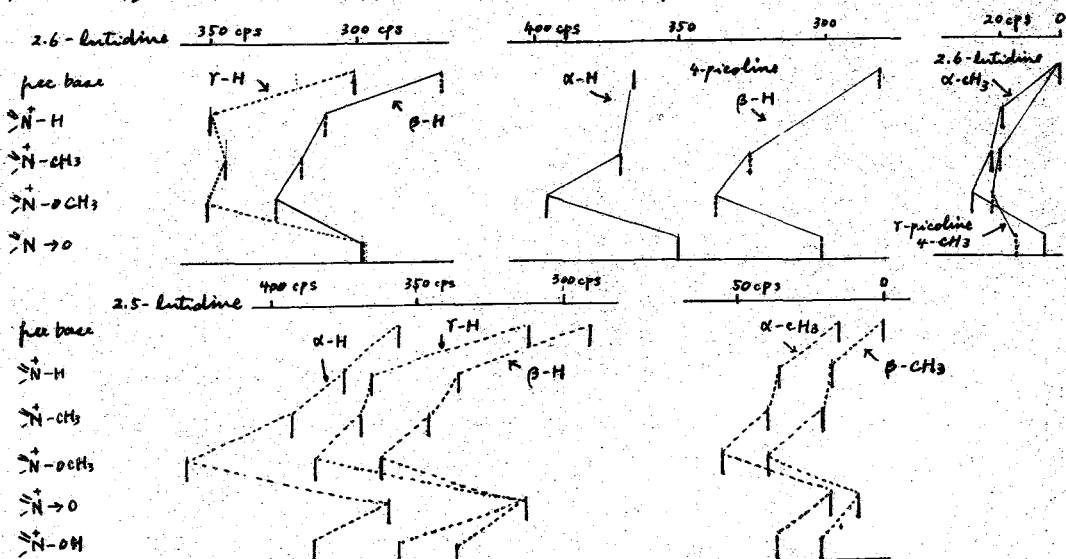
註. 2.6-lutidine 系では 2.6-lutidine N-oxide の α -メチルのプロトン, 4-picoline 系では 4-picoline methosulid の γ -メチルを, 又 2.5-lutidine 系ではその 2.5-lutidine methosulid の β -メチルのプロトンに基準として測定した。

* 16% 硫酸水溶液中, ** 50% 硫酸水溶液中。

3. 結果と考察.

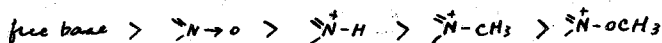
3-1. N置換による各位プロトンの全体としての変化.

2.6-lutidine, 4-picoline, 2.5-lutidine の各メチル基のプロトンに γ -メチルの N置換形式による変化, その各々の核プロトンの同様の変化も次に示す。



前記の同より次のことを推論される。すなわち、

① 前述のN原子の異方性の効果は角度・距離よりβ位の核プロトンには殆んど影響しないので、その効果と考慮する必要はない。⁹⁾ メチル基のプロトンに対するN原子の異方性の効果は距離が大きいため影響は小さいものと考えられた。その結果β位の核プロトンはメチル基のプロトンの化学シフトは核C原子上の電子密度の変化によるものと推定される。図に示されているようにβ位の核プロトンはメチル基のプロトンの化学シフトはN置換形式により次の準列となる。



② ①を述べたようにβ位核プロトンはメチル基のプロトンはfree baseで最も高磁場であり、他は上の準列となる。これはN-H, N-OCH₃ などのようにNの子対電子がH⁺などのカチオンに配位している4級アミン型のため、ペリジン核の炭素原子上の電子密度が減少する結果と見られる。

③ N→Oの場合は②に示す4級アミン型に比して核C原子上のπ電子密度は大きいため、基準としたfree baseとの低磁場へのシフトが小さいものと考えられた。

3-2. γ位プロトンの化学シフト:

γ位の核プロトンのシフトを比較する時は、β位に付いている効果はγ位に対しても同様であるとして推定し、β位核プロトンのδの相対シフトをもとに考察する。

① γ位のシフトには核のπ電子密度の減少による効果。ほかに、N原子とパラ位にあるメリメリンの寄与によるγ位C原子の電子密度の減少による効果とされる。

② N原子の異方性の効果は $\mu \rightarrow \pi^*$ がγ位に付き、free baseのγ位核プロトンは他の化合物の場合より $\mu \rightarrow \pi^*$ の影響で数cps高磁場へのシフトとされている。

③ 4級アミン型の化合物およびNオキシドのγ,β位には $(\delta\beta - \delta\gamma)$ の値の変化を考察する。N-Hを基準にするとき、若し示されるようにN-CH₃, N-OCH₃の場合、γ位に高磁場へのシフトとされているのは、このN置換基のメリメリン効果、大きくは対応するものと云える。

	$\delta\beta - \delta\gamma$		$\delta\beta - \delta\alpha$	
	2.6-lm	2.5-lm	4-pic	2.5-lm
free base	31 cps	21 cps	84 cps	64 cps
N ⁺ -H	39	30	—	38
N ⁺ -CH ₃	28	25	43	48
N ⁺ -OCH ₃	25	21	59	65
N→O	0	0	48	46

3-3. α位核プロトンの化学シフト:

α位もβ位水との相対シフトを論ずることはできない。

① α位の核プロトンは大きな影響を受けるのはN原子の異方性の効果で、 $\mu \rightarrow \pi^*$ による2,40~50cps低磁場へのシフトが計算されている。⁹⁾ したがって表を明示するためにfree baseの場合にN⁺の場合との差の主な原因は $\mu \rightarrow \pi^*$ によるものと考えられる。

② N-HはN-CH₃を基準にして考えたときN-OCH₃やN→OのN-O結合の2重結合性によりO原子の $\mu \rightarrow \pi^*$ の効果はα位プロトンに対して大きくもなると考えられた。

③ N→O, N⁺-OCH₃ではメリメリン効果が大きく、その異方性の効果と並ぶ効果となる。

	$(\delta\beta - \delta\gamma) - (\delta\beta - \delta\alpha)$	
	2.6-	2.5-
N ⁺ -H	0 cps	0 cps
N ⁺ -CH ₃	11	5
N ⁺ -OCH ₃	14	7
N→O	39	30

1-4 オレフィンプロトンの核磁気共鳴吸収に対する置換基の影響。

名大敬養 〇 柏木 肇 丹羽 淳

芳香族化合物の環あるいは側鎖に存在するプロトンの化学シフトが、置換基の極性効果によって如何に支配されるかについては種々の研究がある。この分野において先鞭を付けたのは、H. S. Gutowsky らの研究であって、置換フルオロベンゼンのフッ素核磁気共鳴吸収に關し、そのシフトが置換基の Hammett 定数によって支配されることを指摘し、¹⁾ 引き続き R. W. Taft, jr. は上述の場合のみならず、一置換ベンゼンの化学シフトと Hammett 定数との相関性を追求し、特に適用すべき Hammett 定数に種々の考察を試みた。²⁾ 更に、湯川氏らは、1, 3, 5-三置換ベンゼンの環プロトンについての測定値が、Hammett 定数 σ_p とほぼ直線的な相関性を有することを見出した。³⁾

一方、オレフィンプロトンの化学シフトについては、最近置換エチレン $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 、 α -置換プロペン $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CH}_3)$ 等の系列が検討されたが、⁴⁾ これらが一般に sp^3 炭素原子と結合するプロトンの共鳴吸収に相当する Dailey-Shoolery の関係によっては満足されず、また、Hammett 則との相関性も必ずしも十分ではなく、化学シフトあるいはカップリング定数に対する置換基の影響が主として如何なる因子に支配されるかに關して満足すべき解釈が与えられなかった。

しかし、先に著者らが報告したように、 ω -置換トランスステレンのオレフィンプロトンの化学シフトは、従来観察されなかった Hammett 則と相関を有することが明らかにされ、この方向から置換基効果を検討する試みは必ずしも否定すべきではないことが示された。⁵⁾

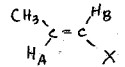
ω -置換ステレンは、そのオレフィン部分がベンゼン核と共軛して拡大された π -電子系を構成しており、一般にベンゼン置換体のプロトンシフトが置換基により Hammett 則によってその影響を受けるものであるならば、置換基に対してシス位に存在するオレフィンプロトンの化学シフトも同様の影響を受けるものと予想される。実測値は化学シフトと Hammett 定数との間に明瞭な相関性があることを示しており、しかもその相関性は、元來の σ_p より Brown-岡本の σ_p^+ ⁶⁾ の方がすぐれている。このことは置換種皮酸あるいは特に置換アクリル酸 $\text{CRR}'=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ に対するハロゲン付加の相対的反応速度が σ_p^+ とほぼ直線関係にある事実と対応するものと考えられる。さらに Cl の置換基効果が、直線から無視できない偏倚を示すことは、湯川氏らが 1, 3, 5-三置換ベンゼンの環プロトンについて観察した結果と同様の傾向である。一方、R. W. Taft, jr. はベンゼン置換体の核磁気共鳴吸収の化学シフト δ は、置換基にとって固有の感応 (σ_1) および共鳴効果 (σ_2) の磁気吸収における遮蔽効果の受磁率に相当するとみられる実験的定数をそれぞれ α および β とするとき、一般に $\delta = \alpha\sigma_1 + \beta\sigma_2$ であらわされること、特に一置換ベンゼンの β -位のプロトン吸収の化学シフトに対しては、 $0.40\sigma_1 + 0.70\sigma_2$ を適用しうることを提案した。²⁾ この置換基定数は湯川、香野両氏がベンゼン核側鎖の親電子反応に対して一般化した $\log k/k_0 = \rho(\sigma_p + r\Delta\sigma_r)$ に対して ω -置換ステレンについての実測値を適用しても、ほぼ同形の組合せとして得られる。これ

この置換基定数は σ_p あるいは σ_p^+ よりむしろ似た相関性を示す。

今回著者は一連の 1-置換トランスプロペン $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHX}$ について、そのプロトンの磁気共鳴吸収を測定し、置換基効果を検討した。

供試化合物は 1-ブromoプロペン, クロトン酸メチルエステル, プロパニルベンゼン (1-フェニルプロペン), 1-クロロプロペン, クロトン酸ニトリル, 塩化クロトニル, 1-ニトロプロペン, クロトンアルデヒドである。化合物を四塩化炭素にとかし、その濃度を 10モル%とし、内部基準として約 2モル%のシクロヘキサンを加えたものを試料とし、60MCで動作する東京工試の Varian 核磁気共鳴高分解能スペクトロメーターによって測定した。温度は 24°C。表 1 に測定結果を示す。なお、プロペンおよびブテン-2 については G. S. Reddy の測定値を引用した。⁸⁾

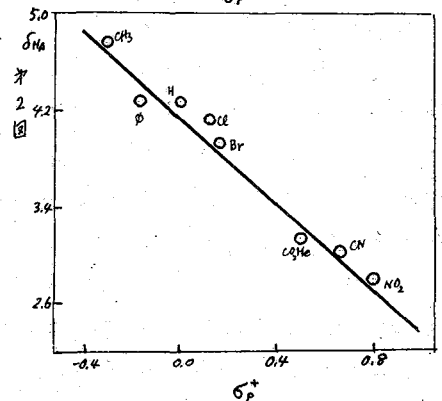
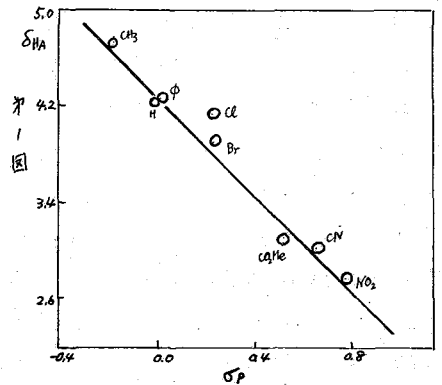
表 1 1-置換トランスプロペンのオレフィンプロトンの化学シフト (τ -値)



化合物	置換基	H _A	H _B
ブテン-2	CH ₃	4.75	4.75
プロペン	H	4.27	5.04
プロパニルベンゼン	C ₆ H ₅	3.76	3.76
1-ブromoプロペン	Br	3.92	4.05
1-クロロプロペン	Cl	4.16	4.12
クロトンアルデヒド	CHO	3.21	3.97
塩化クロトニル	COCl	2.81	3.91
クロトン酸メチル	CO ₂ CH ₃	3.13	4.24
クロトン酸ニトリル	CN	3.32	4.67
1-ニトロプロペン	NO ₂	2.78	3.05

また、表 1 図 1 と表 2 図 2 は置換基とオレフィンプロトン H_A の化学シフト δ_{H_A} との関係を示したもので、前者はこれを Hammett 定数 σ_p に対し、後者は同じく σ_p^+ に対して目盛ったものである。図が示しているように測定値は σ_p および σ_p^+ とほぼ直線的な相関関係を有し、その状況は先の ω -置換トランスステレンの場合と類似しており、置換エチレンや 2-置換プロペンの場合と比べて、はるかに明確な相関性を有している。なお、置換基 C₆H₅- については、その環状電流にもとづくオレフィンプロトンに対する long range effect に対し、+0.5ppm、-CN についてはその bond anisotropy による影響に対し、-0.29ppm の補正が加えてある。表 3 図 3 は R. W. Taft, jr. の提案による置換基定数 $0.40\sigma_I + 0.70\sigma_R$ との関係を示すもので、この場合 σ_p ならぬ、 σ_p^+ より相関性が改善されていることと、 ω -置換トランスステレンについて観察した結果と一致する。なお、各置換基の感応効果および共鳴効果の実験定数 σ_I , σ_R と使用した置換基定数を表 2 に示す。

こうして 1-置換プロペンと ω -置換ステレンの 2 系列

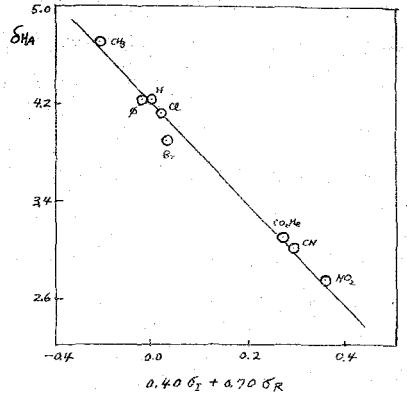


は各置換基に対して同様の相関性を有するが、才4図はこのことを更に明瞭に示している。才4図は同一の置換基についてそれぞれの系列のπス位のプロトンシフト δ_{HA} と互いにプロットしたものであるが、図から明らかのように両者は直線的相関関係にある。ただし、 ω -置換スチレンの方が常に ~ 0.8 ppm 程度低磁場にシフトしている。このことは ω -置換スチレンにおいて、ベンゼン環の環状電流による long range shielding effect が、ベンゼン核に対し gem 位にあるプロトンすなわち H_A に対し、約 0.7 ppm とみつけられていることと対応し、 δ_{HA} は各置換基の固有の極性効果に加えて、ほぼ同じ程度のベンゼン環による遮蔽効果が重なった結果とみることもできる。個々の δ_{HA} に対する置換基効果そのものは、1-置換プロパンの系列においてやや大きくあらわれている。才5図は置換基に対し gem 位のプロトンの吸収 δ_{HB} を両系列について比較したものである。 δ_{HA} にくらべ、両者の相関性は必ずしも明瞭でない。中心炭素原子が飽和しているならば、このプロトンには Dailey-Shoolery の関係が存在すべきところであるが、この場合には置換基を含む共軛系全体の複雑な影響が及んでいることを示すものであろう。いおれの場合にも、置換基が水素原子のときに、 δ_{HB} が最も高磁場にあ

才2表

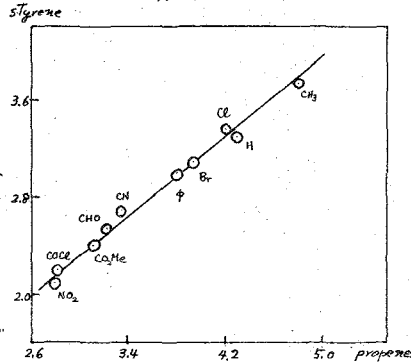
置換基	σ_I	σ_R	$0.40\sigma_I + 0.70\sigma_R$
CH ₃	-0.05	-0.13	-0.11
C ₆ H ₅	0.10	-0.09	-0.02
H	0.00	0.00	0.00
Cl	0.47	-0.24	+0.02
Br	0.45	-0.22	+0.03
CO ₂ R	0.32	0.20	+0.27
CN	0.59	0.07	+0.29
NO ₂	0.63	0.15	+0.36

才3図

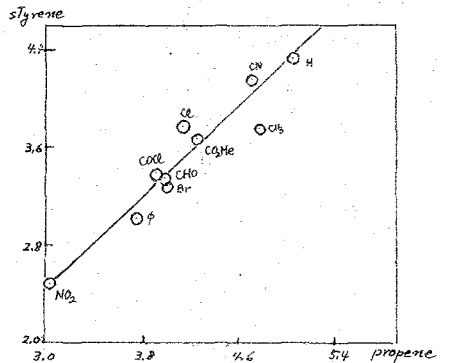


われているのは、向うかの置換基が存在する場合には H_B に対して一律に遮蔽効果を与えている結果と考えられる。

才4図



才5図



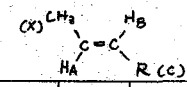
Coupling constants については従来置換基原子の電気陰性度との関係が注目されて来た。例之は

C. N. Bamwell と N. Sheppard は 1-置換エチレンについて原子の電気陰性度と Coupling constants との間に、ほぼ直線的関係が存在することを見出した⁹⁾が、この関係は ω -置換スチレンにも存在する。最近の記述は Coupling constants に対し近似式を提出してその有効性を検討した¹⁰⁾。

1-置換エチレンと ω -置換スチレンの各置換基に対する Coupling constants, J_{HAHB} の相関性をレビューすると、才6図に示されるように両者の間にはほぼ直線的な関係が存在する。1-置

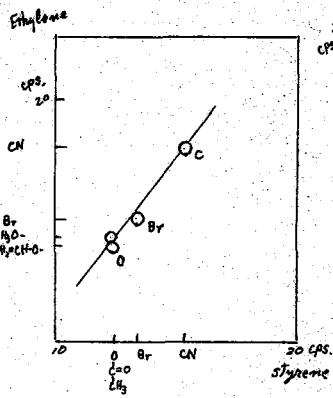
換プロパンの系列における $J_{H_A H_B}$ の値について、今回測定した結果は十分ではないが、 ω -置換スチレンの場合と 1 c.p.s. 以下の誤差でほぼ同等であると同時に、両者の間にある種の相関性がみとめられることと同様である(オク図) 各系列について置換基として対応する数が十分多くないのでにわかに断定しがたいが、 $J_{H_A H_B}$ の大きさは、 ω -置換スチレン \approx 1-置換プロパン の順となっている。この結果は二重結合の炭素原子のまわりの電子密度がエチレンではスチレンにおけるより大きく、後者は 1-置換プロパンとほぼ同等であることを示している。このことは、各系列を比較する場合、個々の化学シフトの値がエチレンにおいて最も大きい事実と矛盾しない。特にスチレンとエチレンを比べる場合に、前者におけるベンゼン環の遮蔽効果を考慮しても補って余りあるからである。従つて Coupling constants は δ_{H_A} または δ_{H_B} とある種の相関性を有しており、核磁気共鳴吸収における置換基効果を判定するには、両者を統一的に考察しなければならないであろう。W. Brügel は多数の α, β -不飽和化合物 $CH_2=CHX$ について核磁気共鳴吸収を測定し、各置換基の極性効果(感応および共鳴効果)は特定のプロトンの化学シフトだけに基いて判定されるべきものではなく、一連の系列化合物にあつては、 $J_{HH'}/\delta_H - \delta_{H'}$ (H, H' はトランス)で定義されるパラメーターに反映されるべきであると結論している。¹¹⁾ これはオレフィン化合物のプロトン核磁気共鳴吸収に対する置換基効果を、二重結合を構成する2個の炭素原子のまわりの電子密度のある種の平均によって論ずべきことを示している。

オ3表

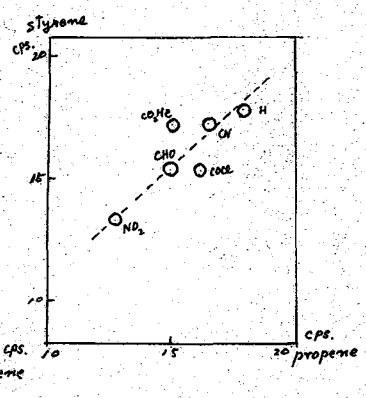


置換基	$J_{H_A H_B}$	$J_{H_A X}$	$J_{H_B X}$	$J_{H_A H_C}$	$J_{H_B H_C}$
H	18	6.6		8.7	
CH ₃		~4.5			
CN	16.5	6.6	1.7		
NO ₂	12.8	5.5	<0.8		
C ₆ H ₅	14.8	6.9			
COCl	15.4	7.0			
CHO	15	6.5	1.1	0	~2.5
ϕ	6.0				
Br					

オ6図



オ7図



文献

1) H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McGarvey and L. H. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4809, (52)
 P. L. Corio and B. P. Dailey, *ibid.*, **28**, 3043, (56) 2) R. W. Taft, jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1045, (57)
 3) 湯川泰秀, 酒井弥, 榎沢佳代, 日化才13年会講演 4) E. O. Bishop and R. E. Richards, *Mol. Phys.*, **3**, 118, (60); E. B. Whipple, J. H. Goldstein and L. Mandell, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3010, (60); L. M. Jackman and R. H. Wiley, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2881 5) 柏木隆, 丹羽淳, 中川直哉, 日化才14年会講演,
 6) C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1913 (57) 7) Y. Yukawa and Y. Tsumo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, (59) 8) G. S. Reddy, J. H. Goldstein and L. Mandell, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1300 (60)
 9) C. N. Banwell, *Mol. Phys.*, **3**, 351, (60) 10) 広池英子, 物性論研究 2集9-6 (61) 11) W. Brügel *et al.*, *Z. f. Elektrochem.*, **64**, 1121 (60)

1-5 ベンゼンのハロゲン置換体のプロトンシフト

(京大工) 米沢貞次郎 ^〇岩前博子 福井謙一

置換基をもたない芳香族炭化水素、あるいは異環芳香族炭化水素のプロトンシフトは、 π 環電流の作る磁場のみを考慮して論じられ、^(1~7)かなりの成果があげられている。しかしながらこれらの置換体のうち、もっとも基本的なベンゼンモノ置換体のプロトンシフトの理論的研究は数少く、わずかに *Conio, Dailey* らの測定結果を中心とした報告がおこなわれており、彼等は、各種モノ置換体のシフトを測定し、そのオルト、メタ、パラ、位のプロトンシフトと置換基のハメット σ 定数との関連を論じているにすぎない。

本報告では、ベンゼン置換体の π 電子および σ 骨格の電子状態をいずれも単純 LCAO MO 法を用いて計算し、ハロゲン置換体のプロトンシフトに及ぼす次の4項目について検討した。

1. 水素原子の反磁性遮へい係数
2. π 環電流の効果
3. ハロゲンの磁気異方性分極による効果
4. 隣接炭素原子の磁気異方性分極による効果

1. 水素原子の反磁性遮へい係数

均一外部磁場をかけたときに、水素原子に生じる反磁性電流が、

水素原子自身に作る磁場による反磁性遮へい係数は、次式で与えられる。^{9) 10)}

$$\sigma_{dia} = \frac{e^2}{3mc^2} \int \frac{\rho(r)}{r} dV \quad (1)$$

r は核を原点としたときの考えている点の位置ベクトル、 $\rho(r)$ は電子密度である。この水素原子の電子密度 (σ 電子密度) を求めるにあたっては、 σ 系の単純 LCAO MO 法を用い、 σ 骨格における σ 電子分布を求めた。この方法⁸⁾によれば、 σ 電子系の分子軌道 ψ_j は、炭素原子の sp^2 軌道 ϕ_c 、水素原子の $1s$ 軌道 ϕ_H の一次結合で表わされる。

$$\psi_j = \sum_r C_{rj} \phi_{cr} + \sum_H C_{Hj} \phi_{Hj}$$

これより、単純 LCAO MO 法の手続きにより、 σ 電子分布を求めたが、その際、重なり積分は無視し、炭素、水素原子に関するクーロン積分、共鳴積分は、次のごとくとした。

$$\alpha_c = \int \phi_{c1} H \phi_{c1} d\tau = \alpha$$

$$\beta_{cc} = \int \phi_{c1} H \phi_{c2} d\tau = \beta \quad (\text{隣接炭素原子の } sp^2 \text{ 軌道内の積分})$$

$$\int \phi_{c1} H \phi_{c1} d\tau = 0.38\beta \quad (\text{同一炭素原子の } sp^2 \text{ 軌道内の積分})$$

$$\alpha_H = \int \phi_{H1} H \phi_{H1} d\tau = \alpha - 0.2\beta$$

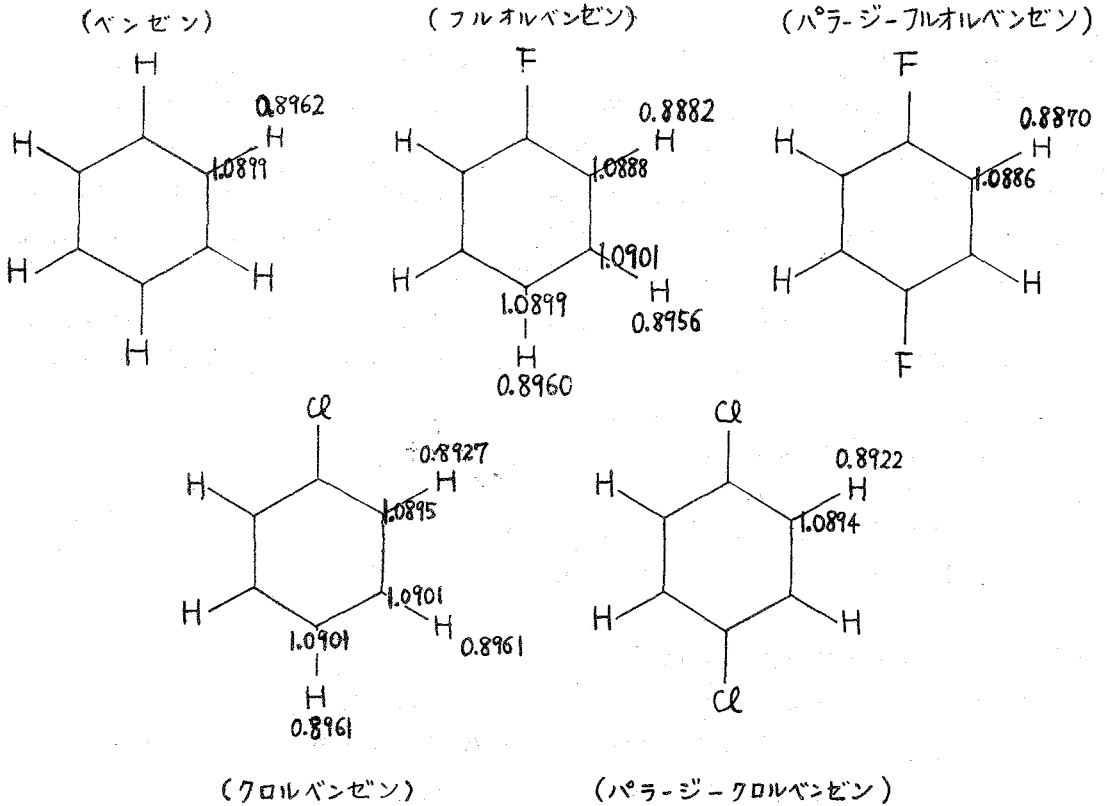
$$\beta_{cH} = \int \phi_{c1} H \phi_{H1} d\tau = 0.94\beta$$

なお、ハロゲン原子に対するパラメーターは、次のようにとった。

$$\alpha_F = \alpha + 0.7\beta \quad \alpha_{Cl} = \alpha + 0.3\beta \quad \alpha_{Br} = \alpha + 0.25\beta$$

$$\beta_{C-F} = 0.45\beta \quad \beta_{C-Cl} = 0.6\beta \quad \beta_{C-Br} = 0.5\beta$$

えられた σ 電子分布図の一例をあげると、



これより、ベンゼンのハロゲン置換体の各プロトンは、ベンゼンのプロトンに比し、いずれも、小さい σ_{dia} を与えることがわかり、また上の置換体において、 σ_{dia} の大きさは、
 パラ > メタ > オルト であることがわかる。

2. ベンゼン π 環電流の効果

次に、ベンゼンのハロゲン置換体において、 π 環電流による効果が、置換基の導入によって、どのように変化するかを検討するため、単純 LCAO MO 法を用い、Pople の方法⁵⁾に従って、 π 環電流を求めた。すなわち、ゲージ変換した炭素の $2p\pi$ 原子軌道 χ_s の一次結合として、分子軌道 ψ_j を表わす。

$$\psi_j = \sum_s C_{js} \chi_s = \sum_s C_{js} \phi_s \cdot \exp\left\{-\frac{i e}{\hbar c} A_s \cdot \mathbf{r}\right\}$$

ただし、ここで ϕ_s は磁場のかゝっていないときの炭素の $2p\pi$ 原子軌道、 C_{js} は j 番目の分子軌道における s 番目の炭素原子の $2p\pi$ 軌道の係数、 A_s は任意の原点からみた原子 s の中心におけるベクトルポテンシャル、 \mathbf{r} は任意の原点からの位置ベクトル、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ である。

はグラウク定数である。この分子軌道を用いて、重なり積分を無視して作った永年方程式を、外部磁場は小さいものとして展開する。ベンゼンのハロゲン置換体および置換体について、計算した結果、次式を得た。

$$\left. \begin{aligned}
 &\text{C}_6\text{H}_5\text{-X} \quad \text{については} \quad D(x) = -(x-b) 4\pi^2 f_B^2 \\
 &\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-X'} \quad \text{X-C}_6\text{H}_3\text{-X'} \quad \text{X-C}_6\text{H}_2\text{-X'} \quad \text{については} \quad D(x) = -(x-b)(x-b') 4\pi^2 f_B^2
 \end{aligned} \right\} (2)$$

ただし、 X, X' は、置換基であって、 b, b' はハロゲンのクーロン積分、 $d_x = d + b\beta$, $d_{x'} = d + b'\beta$ にあらわれる係数である。また、 $x = -\frac{d-\epsilon}{\beta}$, $f_B = \frac{e}{hc} H \times$ (Benzene 環の面積) で、 $D(x)$ は、外部磁場のない場合の、ハロゲン置換体の永年方程式の展開式である。この i 番目の根を x_i^0 とすると、(2) 式の根は、次の (3) 式の形で与えられ、また、各 $x_i^{b'}$ は (4) 式より求められる。

$$x_i^b = x_i^0 + 4\pi^2 f_B^2 x_i^{b'} \quad (3)$$

$$x_i^{b'} = f(x_i^0) / \left(\frac{dD}{dx} \right)_{x=x_i^0}, \quad (4)$$

これより、ベンゼンと、ベンゼンのハロゲン置換体の π 環電流の比は、(5) 式で与えられる。

$$\frac{J(\text{置換体})}{J(\text{ベンゼン})} = \frac{\sum_i^{\text{occ}} \lambda_i x_i^{b'}(\text{置換体})}{\sum_i^{\text{occ}} \lambda_i x_i^0(\text{ベンゼン})} \quad (5)$$

ただし、 λ_i は i 番目の軌道に占める電子数である。計算結果の一部を表に示す。

表

$\frac{J(\text{置換体})}{J(\text{ベンゼン})}$

化合物 X	<chem>c1ccccc1X</chem>	<chem>Xc1ccc(X)cc1</chem>	<chem>Xc1ccccc1</chem>	<chem>Xc1c(X)ccccc1</chem>
F	0.9760	0.9532	0.9500	0.9532
Cl	0.9744	0.9506	0.9471	0.9505
Br	0.9719	0.9477	0.9435	0.9476

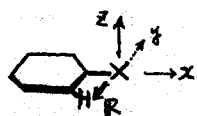
この結果、各置換体の π 環電流は、ベンゼンよりも、わずかながら減少し、置換体の各プロトンの吸収は、高磁場側にシフトするこがわかる。

3. ハロゲンの磁気異方性分極による効果

次に、ベンゼンのハロゲン置換体において、ハロゲン原子による磁気異方性分極がプロトンシフトに及ぼす影響をしらべよるために、異方性分極効果を Pople の方法に従って求めた。すなわち、外部磁場によって、 S 番目の原子 (ハロゲン又は炭素) に誘起される常磁性電流による磁気能率 M_x, M_y, M_z が作る磁場にもとづく、 π プロトンの遮蔽定数は、次の (6) 式で与えられる。

$$-\sigma = \frac{1}{3R^3 H} \{ (3\cos^2\theta_x - 1)M_x + (3\cos^2\theta_y - 1)M_y + (3\cos^2\theta_z - 1)M_z \} \quad (6)$$

こゝに、 $\cos\theta_x, \cos\theta_y, \cos\theta_z$ は、ベクトル R の方向余弦であり、ベクトル R は、 S 番目の原子からみた π プロトンの位置ベクトルである。座標軸を下图のようにとると、各 M_x, M_y, M_z は、



$$\begin{aligned}
 M_x(R) &= 2 \left(\frac{e^2 h^2}{mc^2} \right)^2 H \sum_j^{\text{occ}} \frac{(C_j^x)^2}{\epsilon_j - \epsilon_\sigma} \\
 M_y(R) &= 2 \left(\frac{e^2 h^2}{mc^2} \right)^2 H \left[\sum_j^{\text{occ}} \frac{1}{\epsilon_j - \epsilon_\sigma} (a^2(C_j^y)^2 + \sqrt{3}abC_j^y C_j^z) + \sum_j^{\text{occ}} \frac{1}{\epsilon_j^0 - \epsilon_j} \{ (a^0)^2(C_j^y)^2 + \sqrt{3}a^0 b^0 C_j^y C_j^z \} \right] \\
 M_z(R) &= 2 \left(\frac{e^2 h^2}{mc^2} \right)^2 H \frac{(a^0)^2}{\epsilon_\sigma^0 - \epsilon_\sigma}
 \end{aligned} \quad (7)$$

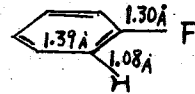
となる。ただし、(7) 式を導くにあたっては、局在化した σ 分子軌道を用い、各波動関数は、

次のようにとつた。C-Xの軌道函数を $\psi_0 = a\phi_x + b\phi_c$, $\psi_0^* = a^*\phi_x + b^*\phi_c$, 1原子を ϵ_0, ϵ_0^* とし、ハロゲンの lone pair を $\psi_2 = U_2 p_y$, 1原子を ϵ_2 , π 分子軌道は被占軌道と $\psi_i = \sum C_i^j \phi_r$, 空軌道と $\psi_j = \sum C_i^j \phi_r$, 1原子を ϵ_i, ϵ_j とした。ただし * は非結合性軌道をしめし、 ϕ_x はハロゲンの 2PX 原子軌道、 ϕ_c は炭素の sp^2 混成軌道、 ϕ_r は π PZ 原子軌道であり、 $\phi_x = U_{2px}$, $\phi_c = \frac{1}{\sqrt{3}}U_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}U_{2pz}$, $\phi_r = U_{2pz}$ とした。 C_i^j は i 番目の分子軌道における、 j 番目の原子の π PZ 原子軌道の係数である。

たとえば、文献11の値を用いて、フルオロベンゼン、パラジフルオロベンゼン について (6) 式を計算すると、下の表のような結果が得られた。ただし原子間距離は下図のごとくとした。

表2

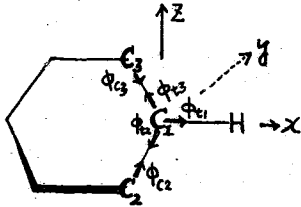
	F			F
σ	オルト (0.0378)	メタ (0.0119)	パラ (0.0114)	0.0539



これより、フッ素の磁気異方性分極による効果は、いずれも高磁場側へシフトさせるものであることがわかる。

4. 隣接炭素原子の磁気異方性分極による効果。

次に、プロトンに隣接した炭素原子の常磁性電流にもとづく、プロトンの遮へい定数 σ を (6) 式により求めた。波動函数は (7) 式で用いた局在化した σ 軌道の代りに、 π 中心に局在化した分子軌道を用いた。すなわち



$$\left\{ \begin{array}{l} C_1-H \text{ 軌道; } \psi_{C_1H} = a\phi_{C_1} + b\phi_H, \quad \psi_{C_1H}^* = a^*\phi_{C_1} + b^*\phi_H, \quad \text{エネルギーは } \epsilon_{C_1H}, \epsilon_{C_1H}^* \\ C_1-C_2 \text{ " ; } \psi_{C_1C_2} = c\phi_{C_2} + d\phi_{C_1}, \quad \psi_{C_1C_2}^* = c^*\phi_{C_2} + d^*\phi_{C_1}, \quad \text{エネルギーは } \epsilon_{C_1C_2}, \epsilon_{C_1C_2}^* \\ C_1-C_3 \text{ " ; } \psi_{C_1C_3} = e\phi_{C_3} + f\phi_{C_1}, \quad \psi_{C_1C_3}^* = e^*\phi_{C_3} + f^*\phi_{C_1}, \quad \text{エネルギーは } \epsilon_{C_1C_3}, \epsilon_{C_1C_3}^* \end{array} \right.$$

$$\text{ただし } \phi_{C_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}U_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}U_{2pz}, \quad \phi_{C_2} = \frac{1}{\sqrt{3}}U_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}U_{2px} - \frac{1}{\sqrt{2}}U_{2py}, \quad \phi_{C_3} = \frac{1}{\sqrt{3}}U_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}U_{2px} + \frac{1}{\sqrt{2}}U_{2py}$$

$$\phi_{C_4} = \frac{1}{\sqrt{3}}U_{2s} + \frac{1}{\sqrt{6}}U_{2px} + \frac{1}{\sqrt{2}}U_{2py}, \quad \phi_{C_5} = \frac{1}{\sqrt{3}}U_{2s} + \frac{1}{\sqrt{6}}U_{2px} - \frac{1}{\sqrt{2}}U_{2py}$$

$$\pi \text{ 分子軌道; 被占軌道 } \psi_i = \sum C_i^j \phi_r, \quad \text{空軌道 } \psi_j = \sum C_i^j \phi_r, \quad \text{エネルギーは } \epsilon_i, \epsilon_j$$

とした。このとき各 M_x, M_y, M_z は次式で与えられる。

$$M_x = \left(\frac{\hbar e}{mc}\right)^2 H \left\{ \frac{c^2}{2} \sum_j \frac{U_{occ.} (C_i^j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_{C_1C_2}} - \frac{cd}{2} \sum_j \frac{C_i^j C_j^d}{\epsilon_j - \epsilon_{C_1C_2}} + \frac{e^2}{2} \sum_j \frac{(C_i^j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_{C_1C_3}} - \frac{ef}{2} \sum_j \frac{C_i^j C_j^f}{\epsilon_j - \epsilon_{C_1C_3}} + \frac{(e^*)^2}{2} \sum_j \frac{(C_i^j)^2}{\epsilon_{C_1C_2}^* - \epsilon_L} \right.$$

$$\left. - \frac{c^*d^*}{2} \sum_j \frac{C_i^j C_j^d}{\epsilon_{C_1C_2}^* - \epsilon_L} + \frac{(e^*)^2}{2} \sum_j \frac{(C_i^j)^2}{\epsilon_{C_1C_3}^* - \epsilon_L} - \frac{e^*f^*}{2} \sum_j \frac{C_i^j C_j^f}{\epsilon_{C_1C_3}^* - \epsilon_L} \right\}$$

$$M_y = \left(\frac{\hbar e}{mc}\right)^2 H \left\{ \frac{2}{3} a^2 \sum_j \frac{U_{occ.} (C_i^j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_{C_1H}} + \frac{1}{6} c^2 \sum_j \frac{(C_i^j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_{C_1C_2}} - \frac{1}{6} cd \sum_j \frac{C_i^j C_j^d}{\epsilon_j - \epsilon_{C_1C_2}} + \frac{1}{6} e^2 \sum_j \frac{(C_i^j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_{C_1C_3}} - \frac{1}{6} ef \sum_j \frac{C_i^j C_j^f}{\epsilon_j - \epsilon_{C_1C_3}} \right.$$

$$\left. + \frac{2}{3} (a^*)^2 \sum_j \frac{(C_i^j)^2}{\epsilon_{C_1H}^* - \epsilon_L} + \frac{1}{6} (c^*)^2 \sum_j \frac{(C_i^j)^2}{\epsilon_{C_1C_2}^* - \epsilon_L} - \frac{1}{6} c^*d^* \sum_j \frac{C_i^j C_j^d}{\epsilon_{C_1C_2}^* - \epsilon_L} + \frac{1}{6} (e^*)^2 \sum_j \frac{(C_i^j)^2}{\epsilon_{C_1C_3}^* - \epsilon_L} - \frac{1}{6} e^*f^* \sum_j \frac{C_i^j C_j^f}{\epsilon_{C_1C_3}^* - \epsilon_L} \right\}$$

$$M_z = \left(\frac{\hbar e}{mc}\right)^2 H \left\{ \frac{1}{\epsilon_{C_1C_2}^* - \epsilon_{C_1H}} \frac{(a^*)^2}{3} + \frac{1}{\epsilon_{C_1C_3}^* - \epsilon_{C_1H}} \frac{(a^*)^2}{3} + \frac{1}{\epsilon_{C_1H}^* - \epsilon_{C_1C_2}} \frac{(c^*)^2}{3} + \frac{1}{\epsilon_{C_1H}^* - \epsilon_{C_1C_3}} \frac{(e^*)^2}{3} + \frac{1}{\epsilon_{C_1C_2}^* - \epsilon_{C_1C_3}} \frac{(c^*)^2}{3} + \frac{1}{\epsilon_{C_1C_2}^* - \epsilon_{C_1C_3}} \frac{(e^*)^2}{3} \right\}$$

これらに適当な値を代入し、(6) 式を用いて隣接炭素原子の異方性分極が、プロトンシフトにおよぼす影響を求めた。

(文献)

- H. J. Bernstein, et al, Proc. Roy. Soc., A236, 515 (1956)
- J. S. Waugh, et al, J. Am. Chem. Soc., 79, 846 (1957)
- C. E. Johnson, et al, J. Chem. Phys., 29, 1012 (1958)
- R. McWeeny, Mole. Phys., 1, 311 (1956)
- J. A. Pople, Mole. Phys., 1, 176 (1958)
- 羽里, 日化, 28, 1221 (1957); J. Chem. Phys., 27, 605 (1957)
- 伊藤, J. Am. Chem. Soc., 80, 3501 (1958)
- K. Fukui, et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, No. 11 (1961)
- J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., A239, 541 (1957)
- J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., A239, 550 (1957)
- T. Yonegawa, et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 707 (1961)

1-6 化学結合のイオン性と I-I-coupling の結合定数との関係

東京工業大学物理 玄池英子

最近、N.M.R. の実験の分野で、炭化水素分子の末端の原子（これを R と書くことにする）をより電気陰性度の大きなものでおきかえるとプロトン H, H' 間の I-I-coupling の結合定数, $J_{HH'}$, が減少する、という興味のある結果がいくつか発表されている。¹⁾ ここで、著者の以前の計算²⁾を基礎として、上記の実験結果が説明できるということを報告する。

著者の $J_{HH'}$ に対する計算²⁾は、Ramsey³⁾の式に基礎を置いている。すなわち、計算は、2次の摂動法によるものであり、基底状態と励起状態とのエネルギー差を適当な平均値, ΔE , でおきかえるという近似によつて、励起状態の波動函数を消去してある。さらに、著者の計算では、基底状態の波動函数, Ψ , は、V.B.法にしたがい正準結合構造の組, $\{\Psi_i\}$, の1次結合としてあらわした。このとき $\{\Psi_i\}$ を A): H-H' 結合をふくむもの、B): H-H' 結合をふくまないもの、の2組に分けた。すなわち Ψ を次のような形に表した。

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + \sum_{M\lambda a} C_{M\lambda a} \Psi_{M\lambda a} + \sum_{M\lambda b} C_{M\lambda b} \Psi_{M\lambda b} \quad (1)$$

ここで、 Ψ_0 は perfect pairing の近似の結合構造であり、 $\Psi_{M\lambda a}$, $\Psi_{M\lambda b}$ はそれぞれ A), B) の組に属する結合構造である。M は向題の結合構造がふくむ“化学結合ではない結合”の本数、 λ は向題の結合構造の Rumer の図形と Ψ_0 の Rumer の図形を重ねたときにできる多角形の個数である。著者は、(1) の Ψ を使って $J_{HH'}$ に対する式を導出すると同時に、つきのような近似式（これは、いくつかの条件の下で成立する）をも導出した。

$$J_{HH'} = -\left(\frac{2}{3h}\right) \left(\frac{\partial \beta h}{\partial S}\right)^2 \gamma_p^2 (\Delta E)^{-1} 2C_0 \sum_{M\lambda a} C_{M\lambda a} Q_{M\lambda a,0} \quad (2)$$

ここで、
$$Q_{M\lambda a,0} = \left(\Psi_{M\lambda a} \left| \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r}_{iH}) \delta(\mathbf{r}_{jH'}) \mathcal{S}_i \cdot \mathcal{S}_j \right| \Psi_0 \right)$$

である。

今度の計算では、(2) 式から出発することにした。 C_0 , $C_{M\lambda a}$, ΔE は不変であるという仮定のもとに計算を進めると、R を変えたときの $J_{HH'}$ の変化を示す式は、

$$J_{HH'} \propto N(hx) \{1 + I(h) S(hx)\} N(kx) \{1 + I(k) S(kx)\} \quad (3)$$

であるということがわかる。 $N(hx)$ は化学結合 H-X (X は H と化学結合を作っている原子) をあらわす波動函数の軌道部分, ϕ_{hx} , の規格化定数で、その具体的な形は、

$$N(hx) = 2^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 + S^2(hx) + 2S(hx)(I(h) + I(x)) + S^2(hx) I(h) I(x) + \frac{1}{2} I^2(h) + \frac{1}{2} I^2(x) \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

であり、 $I(h)$, $I(x)$ は ϕ_{hx} のイオン項の係数である。(3) 式は、 $J_{HH'}$ が化学結合 H-X, H'-X' の性質のみに依存しており、他の化学結合の性質には無関係であるということを示している。

こゝで著者は、Coulson²⁾にしたがって、化学結合H-Xのイオン性 \mathcal{Q} 、を下記のよう
定義した。

$$\mathcal{Q} = I_- \sqrt{I_-^2 / [2\{1 + S^2(hx)\} + I_-^2]} \quad (5)$$

こゝで、 $I_- = I(x) - I(h)$ である。Coulsonの定義では \mathcal{Q} は必ず正であるが、著者は
 H^+X^- と H^-X^+ とを区別するために、便宜上、 \mathcal{Q} に正負の符号をあたえた。 $H-X$ 結合
のイオン性、 \mathcal{Q}' 、も(5)と同様に定義される。

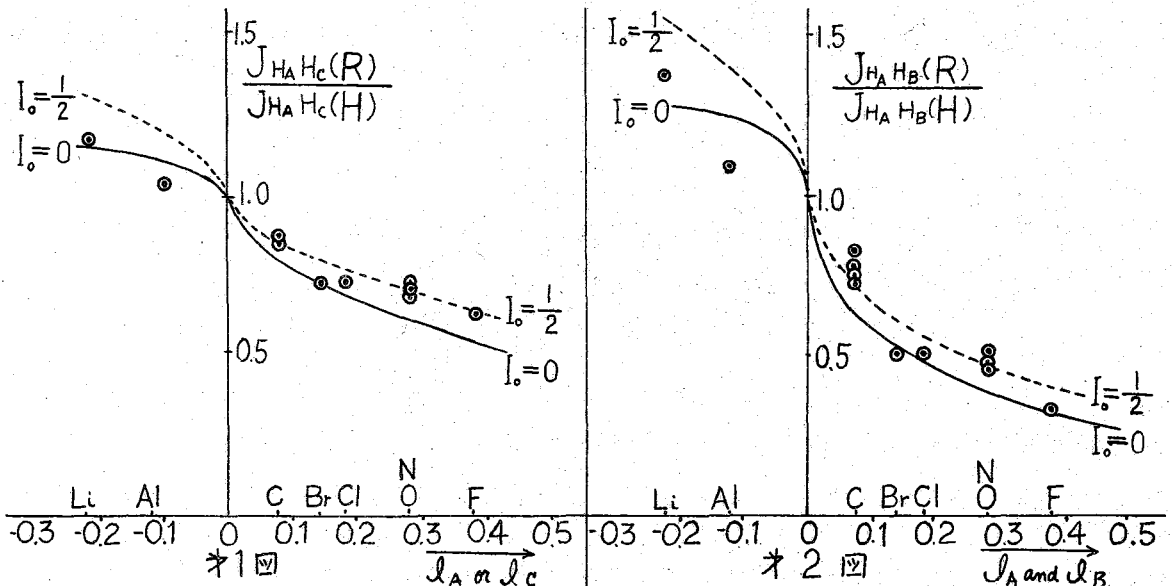
つぎに、 $\begin{matrix} H_B \\ | \\ H_C-C \\ | \\ R \end{matrix} = \begin{matrix} H_A \\ | \\ C \\ | \\ R \end{matrix}$ 分子における $J_{H_A H_B}$, $J_{H_A H_C}$, $J_{H_B H_C}$ (これらを $J_{H_A H_B}(R)$, $J_{H_A H_C}(R)$,
 $J_{H_B H_C}(R)$ とかくことにする)の測定値と、著者の計算の結果との比較をみる。実験と理
論とを比較するにあつて、著者は、 H_A-C , H_B-C' , H_C-C' 結合のイオン性 \mathcal{Q}_A , \mathcal{Q}_B , \mathcal{Q}_C
は下記の式であたえられると假定した。

$$\mathcal{Q}_A = k_A(n_R - n_H), \quad \mathcal{Q}_B = k_B(n_R - n_H), \quad \mathcal{Q}_C = k_C(n_R - n_H) \quad (6)$$

n_R , n_H は、原子R, Hの電気陰性度である。そして、 $J_{H_A H_B}(R)/J_{H_A H_B}(H)$,
 $J_{H_A H_C}(R)/J_{H_A H_C}(H)$ の実験値と計算値が最もよく一致するように k_A , k_B , k_C , $J_{H_A H_B}(H)$,
 $J_{H_A H_C}(H)$ の値をきめた結果はつぎのようになった。

$$k_C \ll k_A \approx k_B \approx 0.2, \quad J_{H_A H_B}(H) \approx 14 \text{ cps}, \quad J_{H_A H_C}(H) \approx 20.5 \text{ cps} \quad (7)$$

オ1図、オ2図はこのときの実験と理論の比較を示したものである。



1) Mol. Phys. 3 351, Can. J. Chem. 38 2226, J. Amer. Chem. Soc. 82 1306, J. Phys. Chem. 45 224.

2) J. Phys. Soc. Japan 15 270, 3) Phys. Rev. 91 303, 4) Valence, 5) J. Chem. Phys. 31 1278, 6) Prog. Theo. Phys. 25 215.

$J_{HbHc}(R)$ の測定値は、RがCとBrの間で符号が逆転している。このことは、(3)式によつて説明することができない。 $J_{HbHc}(R)$ だけが(3)式によつて説明できないという理由はつきのようなのである。近似式(2)が成立するためには、 $C_{M\lambda a}$ の中の主要なものの大きさが $1/20$ より大きく、また、 $C_{M\lambda a}$ と $C_{M\lambda b}$ の大ききのオーダーがだいたい等しくなければならない。ところが、Karplus等⁵⁾が示しているように、このばあいには C_{21a} (このばあいには、 C_{21a} が $C_{M\lambda a}$ の中の主要なものである)の値が非常に小さい。したがつて、(2)は、 $J_{HbHc}(R)$ に対して近似式としての意味を持たない。ゆえに、(2)式から導出した(3)式を $J_{HbHc}(R)$ に対して適用することはできない。

最後に近似式(2)で無視した項のなかで最も大きい項、 $C^2 Q_{00}$ を考慮に入れて(3)を修正して計算してみた。その結果、

$$k_C \ll k_A \approx k_B \approx 0.15, \quad J_{H_A H_B}(H) \approx 13 \text{ cps}, \quad J_{H_A H_C}(H) \approx 20.5 \text{ cps} \quad (8)$$

という値を得た。才3図、才4図は、この場合の理論と実験の比較を示したものである。(8)の k_A, k_B, k_C の値を(6)に代入すると $R=F$ のばあいの J_A, J_B, J_C の値は、

$$J_C \ll J_A \approx J_B \approx 0.29 \quad (9)$$

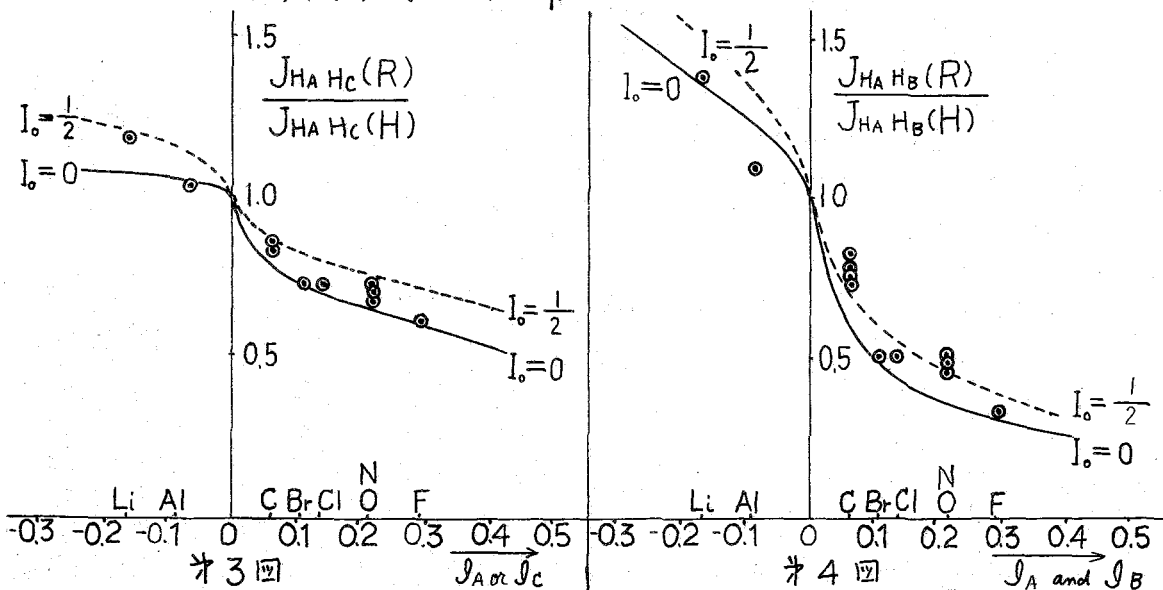
となる。一方、2原子分子の分極に関する大旗の理論⁶⁾をこの場合に適用してC-F結合のイオン性、 J_F を求めると、

$$J_F \approx -0.6 \quad (10)$$

となる。したがつて、

$$J_A + J_B + J_C + J_F \approx 0 \quad (11)$$

である。(11)は、F原子に集まっている電子量が H_A, H_B, H_C から流出した電子量に等しいことを示しており、(8)式の結果が plausibleであることを示している。



1-7 NMRによるグリコール類の水素結合

[京大工]福井謙一 ○米沢貞次郎 斉藤肇 [日本電子]竹内誠
[金沢大理]松岡慎一 [名大工]服部秀三

1. まえがき

グリコールを溶媒とするハロゲン化アルキルと、フッ化カリウムの求核的置換反応
 $RX + KF \rightarrow RF + KX$ において、用いるグリコールの種類によって反応の収率がいろいろ
 しく異なることを見い出されている。

表 1 表

反応溶媒	沸点 °C	誘電率 ε	KF 溶解度 %	フッ化-η-アルキル収率 %
HOCH ₂ CH ₂ OH	197.8	37.7 (25°C)	約 15 (160°C)	65
CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	188.2	32.0 (20°C)	" 14 (")	63.2
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	214.2	35.0 (20°C)	" 6 (")	26.5
CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	191~192	-	ややとけず	58.2
CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₂ OH	206.5	-	"	0
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	230	-	"	26.5
CH ₃ CH(OH)CH(OH)CH ₃	182	-	"	48.3
トランスシクロヘキサジオール	(mp 103)	(μ 2.39)	約 7.9 (150~155°C)	29.8
シシクロヘキサジオール	(mp 98)	(μ 2.33)	" 7.7 (")	24

すなわち、OH がとなりあった 1,2 ジオールでは収率が良好であるのに対し、1,3, 1,4 ジオール
 ではあまり良くない。この理由として、グリコールの分子間および分子内水素結合、とくに
 分子内水素結合が反応に関係していると考えられている。

グリコール類の水素結合についての構造論研究は Kuhn によって赤外線吸収を用いてあこ
 なわれた。²⁾ Kuhn は四塩化炭素中でのきわめて薄い濃度 (0.005 molar) で、一連のグリコールにつ
 いて分子内水素結合による OH 伸縮振動、自由 OH 伸縮振動を確認し、その二つの波数の差
 $\Delta\nu$ と分子間水素結合の間隔の間に次の関係を見い出した。

$$\Delta\nu = 250 \times 10^{-8} / L - 74 \quad L: \begin{array}{c} X-H \cdots Y \\ | \quad | \\ \leftarrow L \rightarrow \end{array}$$

表 2 表に Kuhn の得た結果と、われわれの得た結果とをあわせてのせる。

表 2 表 分子内水素結合 [OH 伸縮振動] () 内の数字は Kuhn の結果である。

グリコール	自由 OH 伸縮 cm ⁻¹	分子内水素結合 OH 伸縮 cm ⁻¹	Δν cm ⁻¹	グリコール	自由 OH 伸縮 cm ⁻¹	分子内水素結合 OH 伸縮 cm ⁻¹	Δν cm ⁻¹
HOCH ₂ CH ₂ OH	3740 (3644)	3700 (3612)	40 (32)	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	3670 (3634)	3420 (3478)	250 (156)
CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	3740	3700	40	CH ₃ CH(OH)CH(OH)CH ₃	3660	3590	70
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	3670 (3636)	3550 (3558)	120 (78)	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	3680	3650	30
CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	3660	3580	80	トランスシクロヘキサジオール	3740 (3634)	3690 (3602)	50 (32)
CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₂ OH	3680	3550	130	シシクロヘキサジオール	3740 (3626)	3700 (3547)	40 (39)

純液体での赤外線スペクトルは、3330~3340 cm^{-1} のピークに極大があらわれ、これは分子間水素結合に帰属されるが、この吸収はきわめてブロードである。また3520~3530 cm^{-1} に小さな肩がみられた。これは分子内水素結合に相当する吸収とも考えられるが、確認は困難である。そこでわれわれはNMRによってOHのプロトンを測定し、いろいろな濃度におけるグリコール類の水素結合の状態を明らかにしようとした。

2. 測定結果その1 (純液体)

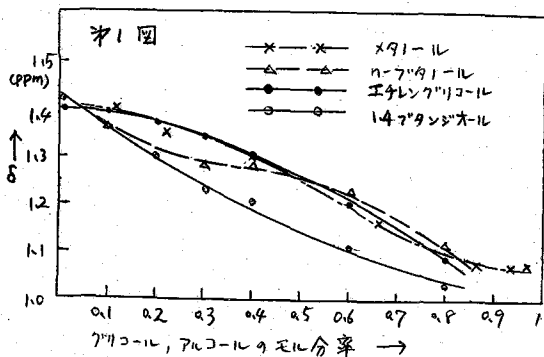
前述のごとく赤外線吸収のデータからはグリコールの種類による違いが確認できなかった。おなじ試料をNMRで測定した結果はつきりの通りである。測定は室温でなされた。

表3 純液体のNMR

$$\text{OHプロトンのケミカルシフト } \delta = \frac{H-H_r}{H_r} \times 10^6 \text{ ppm}$$

グリコール類	$\alpha\text{-CH}_2$ 基準	$\beta\text{-CH}_2$ 基準	CH_3 基準
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$	-1.69	-	-
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	-1.67	-	-3.93
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	(-1.76)*	-	-3.96
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-1.57	-3.36	-
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-1.53	-	-3.89
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-1.76	-3.65	-
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-1.72	-3.65	-

* CHプロトン基準



ル類はエチレングリコール、1,4ブタンジオールを用いた。

(1) グリコール-ピリジン系 表2図に示すように、グリコールのモル分率が減少して、ピリジンのモル分率が増加するにつれて、OHプロトンがより低磁場にずれることがわかる。

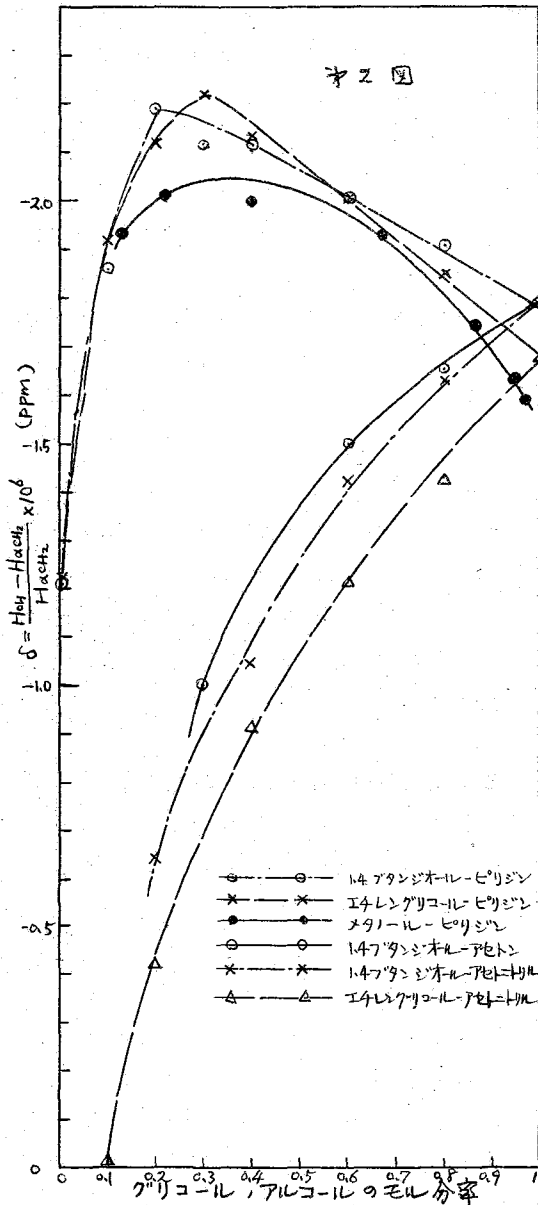
これは、一般にピリジンのN原子がグリコールのO原子よりプロトン受容力が大きいため、OH-Nの分率が増加することによって説明しよう^{**}。またこのシフトの極大値はグリコールの分率がほぼ0.3 (グリコール:ピリジンのモル比 = 1:2) の付近にあらわれる。エチレングリコールと1,4ブタンジオールではシフトの曲線が若干異なるが、これは両化合物の分子間、分子内水

** OH...Nの水素結合の可能性は、表1図に示されるごとく、グリコールの濃度の増加につれて、 α プロトン- β プロトンの距離の短縮から証明される。

このほかのOHのプロトンシフトはいずれも分子中の他のプロトンを基準にしたものである。これより明らかにされていることは、水素結合のシフトは炭素数4のブタンジオールがもっとも大きい。この炭素数と分子間水素結合の強さとの間に何らかの関係が存在すること予想される。

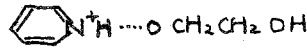
3. 測定結果その2 (極性溶媒中の測定)

グリコール類の分子内、分子間水素結合によるプロトンシフトを測定するには無極性溶媒中におけるような濃度で測定するか、または温度を変えてそのシフトを論じる事も考えられるが、溶解度の問題もあってここでは極性の溶媒を用いて各種の濃度におけるシフトを測定した。まず測定にあたっては、溶媒自身水素結合を作るプロトンを持たず、プロトン受容力のきつものピリジン、アセトニトリル、アセトン等を選んだ。またグリコ-

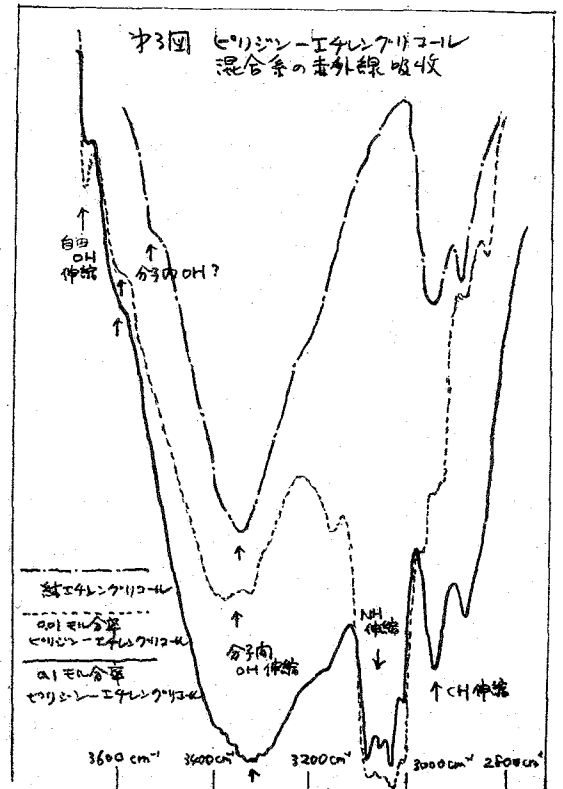


素結合の大きさの差異に關係するものと思われ。なお、第2図に示すごとく、メタノール-ピリジン系では、極大値はモル分率0.5 (メタノール:ピリジンのモル比=1:1) 付近にあらわれている。

さらに、グリコール類のモル分率が極大値と与える莫より小さい所ではシフトの値(δ)が減少するのはピリジンと水素イオン



の寄与が増大することによるものと考えられる。カルボン酸-、フェノール-ピリジン系のOHプロトンシフトに対するピリジンと水素イオンの寄与についてはすでに、豊田³⁾、清水⁴⁾によって報告されている。この点については、我々はピリジン-エチレングリコール系のモル分率0.01~0.3の混合系の赤外線吸収スペクトルの測定結果から、新たにNH伸縮振動に対する吸収があらわれることにより確認することかでき



た。(第3図)

(ii) グリコール-アセトニトリル、グリコール-アセトンアセトニトリル、アセトン等の溶媒についてはOHプロトンシフトの極値は待たれなかった。

これらの結果からプロトン受容力はピリジン>グリコール>アセトン>アセトニトリルで、これは赤外線スペクトルその他の経験的事実と一致する。

以上の測定は、 OH のシフトは分子内の水素を基準にしている。しかしながら、この基準のとり方にも若干の問題があると思われるので、これらの点について検討した。なお、 OH のプロトンシフトについて若干の理論的考察をおこなったので、これらの点についてもあわせて報告する。

文献

- 1) 北野, 福井, 工化, 60, 272 (1957)
- 2) L. P. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., 74, 2492 (1952)
- 3) 豊田, 池上, 磯部, J. Chem. Phys., 28, 356 (1958)
- 4) 清水, 日化, 81, 1025 (1960)

1-8 C-Hとベンゼンのπコンプレックスについて
その結合エネルギーと化学シフト

電気通信大学 中川直哉

1 πコンプレックス

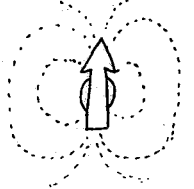
(の lone pair)

水素結合系 $X-H \cdots Y$ において、プロトン受容体 Y は普通 O, N などの陰性原子であるが、炭素原子の場合でも二重結合、三重結合の炭素原子 (の π 結合電子対) は活性水素と水素結合することが知られ多くの研究が行われている。この水素結合系は Dewar の考えに従って π コンプレックスと呼ばれている。

π コンプレックスのプロトン供与体 $X-H$ の水素は O, N などの陰性原子に結合しているが、クロロホルム⁽²⁾、アセチレン^(3,4,5,6)、シアン化水素^(7,8) などの炭素と結合した $C-H$ 水素も π コンプレックスをつくる。その結合エネルギーについては未だ知られていない。

2 双極子電場による溶媒分子の配向

電気的雙極子をもった溶質分子の周囲には電場が生じ、この電場の方向に沿って極性溶媒分子が配向するのは Onsager⁽¹⁰⁾ の Reaction field の考えであるが、無極性分子でもベンゼンのように分極率に異方性があるときには、電場の方向に分極率の大きい軸を向けて配向する。これは天谷氏による希釈熱の研究により明らかになった⁽¹¹⁾。したがって、ベンゼン溶媒に極性溶質を溶かすと溶質分子の周りにベンゼンが配向し1種のコンプレックスが生じたと見なすことができる。しかし、溶質と溶媒のモル比は雙極子の大きさ、分子の形状によって一定でなく整数ではない。配向した溶媒分子が磁化率の異方性をもつ場合には NMR の測定において、中心溶質分子の化学シフトに影響を興えることが可能である。



3 クロロホルムとベンゼンの場合

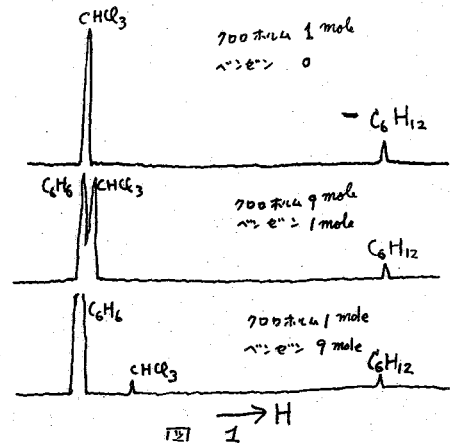
クロロホルムとベンゼンの系の溶媒効果は IR⁽²⁾、希釈熱の研究もあるが NMR でよく研究されている^(3,4,6)。

クロロホルムとベンゼンで希釈すれば右図の如く高磁場へシフトする。

A 希釈シフト

希釈シフトを図2に示した。Schneider⁽⁴⁾ らの希釈シフトは濃度0において約 2.4 ppm 程大きい。これは Schneider らは水を外部基準にして測定しているためベンゼン分子の異方性によるシフトが除去されていなかったためである。

今自由なベンゼン、クロロホルムの濃度をそれぞれ



$[B](C)$ と π コンプレックスの濃度を $[\pi]$ とすれば, $k[C][B]^n = [\pi]$
 k は平衡定数, n は溶媒和の次数。

自由クロロホルムからの希釈シフトを δ とすれば

$$\delta = \frac{k[B]^n D}{1+k[B]^n} \dots\dots (1)$$

D は π コンプレックスのクロロホルムの化学シフト (基準自由クロロホルム) で無限希釈の δ を δ_0 とすれば

$$D = \frac{(1+k)\delta_0}{k} \dots\dots (2)$$

(1)式を

$$\delta = \frac{(1+k)[B]^n \delta_0}{1+k[B]^n} \dots\dots (3)$$

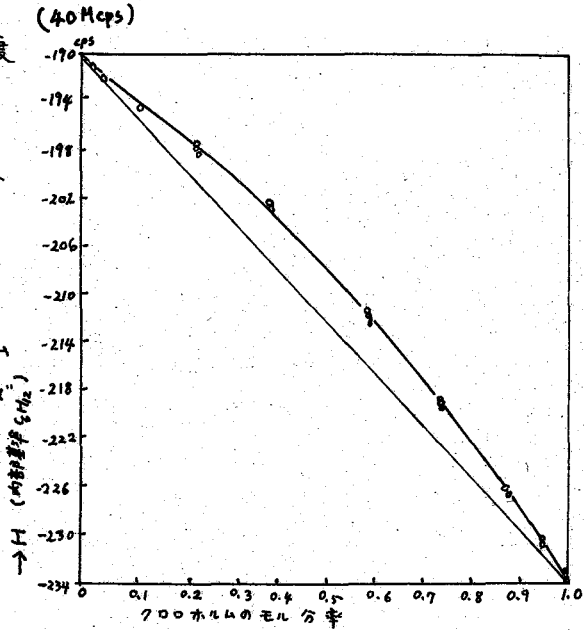


図 2. クロロホルムの希釈シフト。(ベンゼン中)

(3)式を使って図2の各濃度における k, n を求めてみる

クロロホルムのモル分率	$n=1$ の場合	
	$k=1$	$k \ll \frac{1}{100}$ の場合
0.103		$n=0.800$
0.231	1.5	0.682
0.389	2	0.636
0.584	2	0.787
0.740	7	0.795
0.878	100	0.829
0.947	100	0.822

クロロホルムとの希釈熱と溶媒和の平衡定数		
	ΔH^{\ddagger} (cal/mole)	k^{\ddagger}
C_6H_6	90	
アセトン	495	1.8
トリメチルアミン	1200	3.0

* Huggins, Prumtel (2)
 ** " " (3)

$n=1$ の場合の k は一定でない, $k \ll \frac{1}{100}$ の場合の n は比較的一定している。又表2の希釈熱と k の関係からもベンゼンとの k が2より大きいことはいずれも分る。これから図2の希釈シフトの直線からのがれが主として n によるものであることが分る。 $n=0.7 \sim 0.8$ を用いるとクロロホルム 1.2~1.4 分子がベンゼン1分子と溶媒和していることになる。

B 溶媒シフトの温度変化 (40 Mcps)

$^{\circ}C$	12モル%の $CHCl_3$ のシフト (基準 C_6H_6 の部)	希釈シフト 基準 35 cps ($CHCl_3$)	無PB希釈におけり δ_0
$0^{\circ}C$	-290 cps	61 cps	67.8 cps
$27^{\circ}C$	-292 "	59	65.6
$65^{\circ}C$	-298 "	53	58.9
$95^{\circ}C$	-306 "	45	50.0
$102^{\circ}C$	-305 "	46	51.1

無限希釈の希釈シフト δ_0 は (1) 式より
次のように表わされる。

$$\delta_0 = \frac{R D}{1 + k} \dots (5)$$

$$k = \frac{\delta_0}{D - \delta_0} \dots (6)$$

今 $k = A e^{\frac{E}{RT}}$ とおけば

$$\log k = \log A - \frac{E}{RT} = \log \delta_0 - \log (D - \delta_0)$$

T_1, T_2 における平衡数及び無限希釈の
希釈シフト δ_1, δ_2 とすれば

$$\frac{\log k_1}{\log k_2} = \frac{\log \delta_1 + \log (D - \delta_2)}{\log \delta_2 + \log (D - \delta_1)}$$

$$(T_2 - T_1) E = RT_1 T_2 \left[\log \delta_1 - \log \delta_2 + \log (D - \delta_2) - \log (D - \delta_1) \right]$$

表 III π コンプレックスの結合エネルギー E

	低温領域 $0^\circ \sim 27^\circ C$	高温領域 $65^\circ \sim 102^\circ C$	平均 $0^\circ \sim 102^\circ$
$k \ll \frac{1}{100}$	105 cal/mole \pm 15 cal/mole	415 \pm 60 cal/mole	242 \pm 30
$k = \frac{1}{10}$	106 " "	463 \pm 60 "	268 \pm 40
$k = \frac{1}{4}$	135 " \pm 20 "	535 \pm 60 "	303 \pm 40

(7) 式より結合エネルギーを求めれば表 III のようになる。
希釈熱よりの data と約 100 cal/mole で低温領域の値と一致する。(4)

C 溶媒和の状態

Schneider⁽⁵⁾ 及び Bothner-By⁽⁶⁾ はベンゼンとクロロホルムの溶媒和を π コンプレックスと
希釈シフトの 1.33 ppm より算出してクロロホルムの水素がベンゼンの中心より約 3
の距離にあると報告している。 i が i の値は $k = \infty$ の時の計算値であって、 k
の場合には更に近づくはずである。 $k = 1/10$ では環電流のみの効果によれば、クロロホ
ル水素は中心より 1 Å の距離にあることになる。

溶媒和の可能性としては π コンプレックスの他にクロロホルム
の双極子能率による電場によるベンゼンの配向が考えられる。

右図の如く、双極子の軸方向と直角方向では溶媒分子の分布
は 2 : 4 であるが、電場の強さが等距離では 2 : 1 なの
配向は同等と見られる。

軸方向のベンゼンはクロロホルムを低磁場へシフトさせ、
直角方向のものは高磁場へシフトさせる。

クロロホルムからの距離が等しく、直角方向のベンゼンが
電場の方向を軸に回転出来るとすれば、お互に打ち消し合

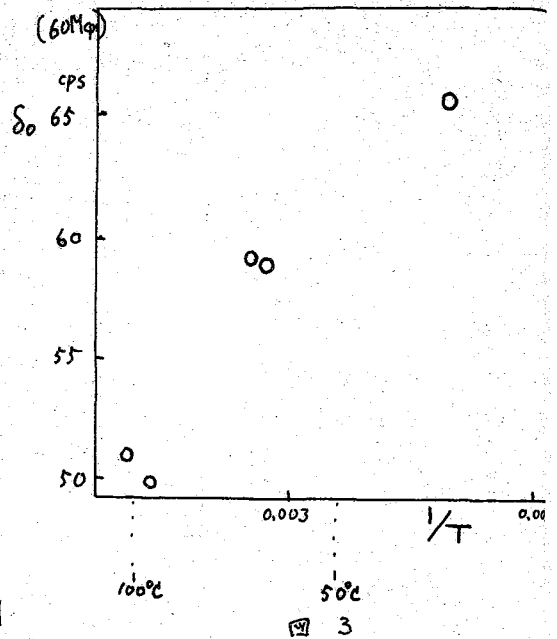


図 3

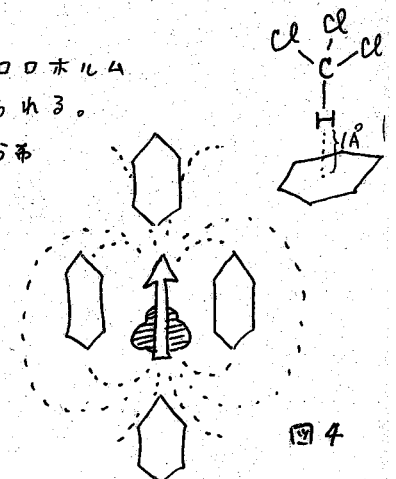


図 4

って、中心の分子には影響を及ぼさないが、直角方向の分子は距離が短かくしたが中心分子にベンゼンの面を向ける位置をとり易いと考えられるので、クロロホルムには反磁性磁場の効果が残り、クロロホルムは高磁場にシフトすると考えられる。

電場によるコンプレックスはモル比が1:1でなく双極子の強さや分子の形状によつて異なり、整数からはずれる。クロロホルムの希釈シフトの η が $\eta=0.7\sim 0.8$ の値によく合うのは、このような電場による配向の寄与があるのではなからうか。

クロロホルム-ベンゼンの希釈シフトの原因をすべてこの双極子電場のコンプレックスで説明しきれないのは、クロロホルム($\mu=1.05\text{ D.}$)よりも1.5倍も双極子能率の大きい塩化メチレン CH_2Cl_2 ($\mu=1.58\text{ D.}$)のベンゼンによる希釈シフトが、クロロホルムの0.9倍でしかないこと、その他ハロメタンのベンゼンによる挙動によって証明される。⁽¹²⁾

4 アセトニトリルとベンゼンの場合

アセトニトリルとベンゼンの希釈シフトの大きさは、クロロホルムとほぼ同じ1.1 ppmである。クロロホルムの場合と同様、高磁場へシフトするが、シクロヘキサンを内部基準にすると、50モル%附近で、シクロヘキサンを追いこす。

図5の希釈シフトの濃度変化を見て分かるように

アセトニトリルの場合の溶媒和次数 η は1より大きい。希釈シフトの温度変化は次の通りである。

表 IV 希釈シフトの温度変化 (60 Mcps)

温度	化学シフト 14モル% CH_3CN 基準 C_6H_{12}	希釈シフト δ	無限希釈の δ_0
3°C	27 cps	58.2 cps	67.6 cps
7°C	26.5	57.7	67.1
14°C	26.	57.2	66.5
27°C	25.8	57.0	66.3
69°C	20.8	52.0	60.5
72°C	20.5	51.7	60.1
88°C	18.2	49.4	57.5
90°C	18.5	49.7	57.8

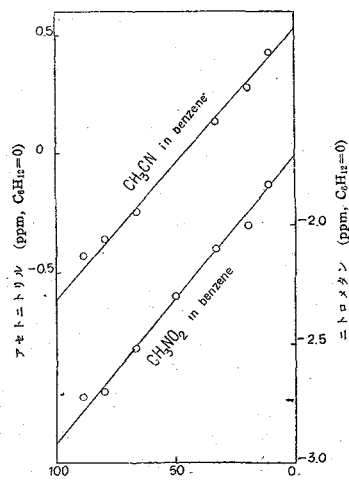
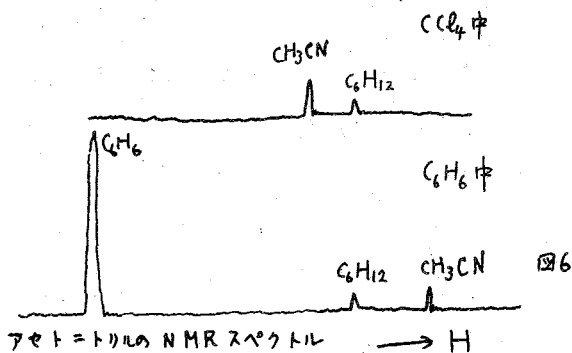


図 5 溶質 (mol%)
メチル基プロトンの化学シフト



クロロホルムのとときと同様に、温度変化より結合エネルギーを求めてみる

$$k \ll \frac{1}{100} \text{ と } i \ll$$

低温領域 $3^{\circ} \sim 27^{\circ} \text{C}$ では

$$5.8 \text{ cal/mole} \pm 2.0 \text{ cal/mole}$$

高温領域 $27^{\circ} \text{C} \sim 90^{\circ} \text{C}$

$$2.19 \pm 5.0 \text{ cal/mole}$$

平均 $3^{\circ} \sim 90^{\circ} \text{C}$

$$1.63 \pm 4.0 \text{ cal/mole}$$

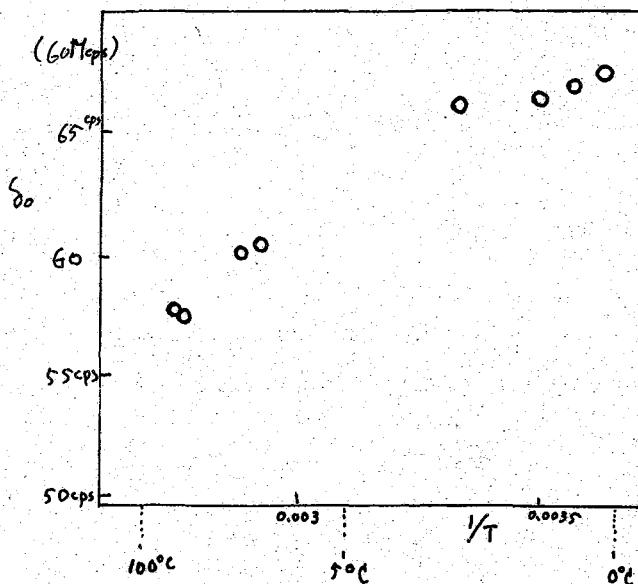


図 7. 希釈シフトの温度変化

5. クロロホルムとアセトニトリルの比較

クロロホルムとアセトニトリルではベンゼンによる希釈シフトの ρ がクロロホルムの方がより小さく、アセトニトリルでは大きい。又結合エネルギー(溶媒和エネルギー)もクロロホルムは $100 \sim 400 \text{ cal/mole}$ 、アセトニトリルでは $50 \sim 200 \text{ cal/mole}$ である。

双極子能率は CHCl_3 1.05D
 CH_3CN 3.94D

分子の形状から云えば、クロロホルムは板状に近くアセトニトリルは棒状に近い。これらのことが、溶媒和の様相とどう関係するかは現在の所まだ明らかではない。

6. 終りに.

本研究に対し、有益な御討論をいただいた核磁気懇談会の会員の方々、又本研究の NMR スペクトルの測定に御便宜をいただいた東工試 額田健彦、鈴木昭夫両氏、東大 藤原教授 林昭一氏、又 貴重な御意見を下さった東工試 天谷和夫氏、東北大 池上恒男氏に感謝いたします。

文献

- (1) M.J.S. Dewar. "The Electronic theory of Organic Chemistry"
- (2) C.M. Huggins, G.C. Pimentel; J. Chem. Phys. 23 896 (1955)
- (3) C.M. Huggins, G.C. Pimentel; J. Chem. Phys. 23 1244 (1955)
- (4) M. Tamres, J.A.C.S. 74 3375 (1952)
- (5) L.W. Reeves, W.G. Schneider Can. J. Chem. 35 251 (1957)
- (6) A.A. Bothner-By, R.E. Glick J. Chem. Phys. 26 1651 (1957)
- (7) 藤原, 中川; Bull. Chem. Soc. Japan 33 1634 (1960)
- (8) J.V. Hatton, R.E. Richards; Trans. Faraday Soc. 57 28 (1961)
- (9) 中川, 1959年 日化構造化学討論会.
- (10) L. Onsager : J.A.C.S. 58 1486 (1936)
- (11) 天谷和夫, Bull. Chem. Soc. Japan 34 1271 (1961)
- (12) 中川, 1961年 日化年会 講演

1-9 アリールジメチルカルビノールの会合および分子内 OH...π 相互作用の研究

東大理 大木道則 ○ 岩村秀

緒言 アリールジメチルカルビノールは II 型の OH...π 分子内相互作用を示す化合物の一例であり、
 渡者等は先に¹⁾種々の核置換基がこの平衡におよぼす効果を 3600 cm^{-1} 付近に現われる O-H 伸縮振動スペクトル (ν_{OH}) から検討したが、この種々弱々相互作用には OH プロトンの核磁気共鳴吸収スペクトルが更に有益な知見を手えると期待し本研究を始めた。アリールジメチルカルビノールは本来会合性物質であり、現在のスペクトロメーターの感度が許す濃度範囲では一部または大部分会合状態にあるので、まず有限の濃度範囲の測定からこの会合の様子を明らかにし、後に無限希釈に外挿して得られる単量体のデータから I=II の平衡を検討した。



実験 a. 試料; アリールジメチルカルビノールおよび類縁化合物 15 種を合成し、IR および NMR スペクトルから構造を、融点 (沸気、屈折率) および分析値から純度を確認した。未知化合物についてのみこれ等を表 I に要約する。

表 I. 新化合物の物理定数と分析値 (X-C₆H₄C(CH₃)₂OH)

X	沸気	融点	屈折率	分析値			計算値		
				C	H	N	C	H	N
p-CH ₃	103°/1.0 mm Hg	—	n_D^{26} 1.5251	72.10	8.67	—	72.26	8.49	—
p-C ₂ H ₅ CH ₂	—	60~61°	—	79.44	7.59	—	79.31	7.49	—
m-NO ₂	129°/1.5 mm Hg	63~63.5°	—	59.60	6.13	7.79	59.66	6.12	7.73
p-CO ₂ CH ₃	122°/2.5 mm Hg	—	n_D^{20} 1.5311	68.07	7.46	—	68.02	7.27	—

b. 溶媒; 特級四塩化炭素を五酸化りんで乾燥し精留したものを用いた。NMR スペクトル測定には精製シクロヘキサンを ~1% 添加し、これを内部標準として用いた。

c. 測定; NMR スペクトルは Varian DP 60 型スペクトロメーター (60Mc) を使用し、内部標準 (シクロヘキサン) からのシフトはすべて side band 法によって測定した。赤外線吸収スペクトルの測定には Perkin Elmer 112 G 型格子赤外線分光器を用い、必要に応じて光路 2 cm, 1 cm, 0.5 cm の石英セルと 0.1 cm の岩塩セルを使用した。

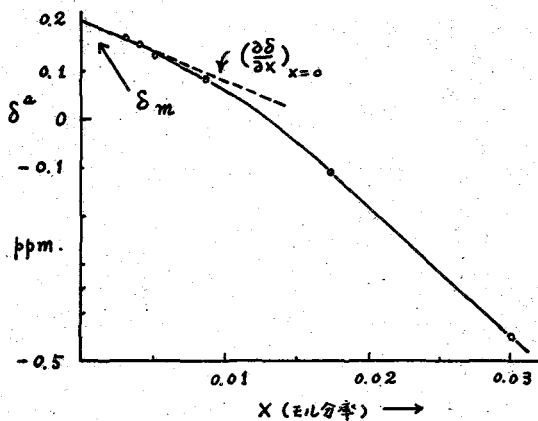
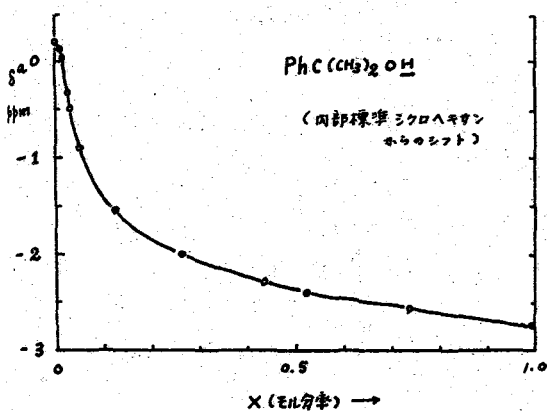
結果および考察 アリールジメチルカルビノールの NMR スペクトルは X 基のプロトン、環プロトン、OH プロトン (および場合によっては置換基プロトン) から成りその帰属は容易である。これらのうち OH プロトンのみシグナルの位置が著しく濃度に依存する。図 I, II にフェニルジメチルカルビノールの例を示した。この現象は、水素結合の寿命が短

結合度を異にする分子種間の交換が十分速いために様々な化学シフトを持つはずの
 1. プロトンシグナルが平均化され²⁾ 見掛け上1本と写っていることを意味する。即ち任
 意の濃度におけるOHプロトンの化学シフト(δ^a)は次式の様に表示される。こゝに \sum_i は

$$\delta^a = \sum_i \delta_i x_i \quad , \quad \sum_i x_i = X \quad \text{----- (1)}$$

量体分子がアルコールの結合体・構造として一般に知られている³⁾ 二量体、三量体……多
 量体について和を意味する。 x_i の項には平衡定数(K_{ij})で結びつけられる関係があり、
 濃度(X)の変化に従って x_i の分布が変動する結果 δ^a の濃度変化が起こると説明される。

図I, II. フェニルジメチルカルビノールのOHプロトンシグナルの濃度依存性。



(1)式を一般的に解くことは不可能であるが、 $X < 0.02$ の領域では単量体と二量体の寄
 りが大きいと考えられるので(2)、(3)式を仮定すると(4)式が得られ⁴⁾、 K または δ_d
 を求めることが出来る。こゝに δ_m, δ_d はそれぞれ単量体、二量体のOHプロトンの化学

$$\delta^a = \delta_m x_m + \delta_d x_d \quad \text{----- (2)}$$

$$K = \frac{x_d}{x_m^2} \quad \text{----- (3)}$$

$$\left(\frac{\partial \delta^a}{\partial X}\right)_{X=0} = 2K(\delta_d - \delta_m) \quad \text{----- (4)}$$

シフトを、 K は単量体と二量体の
 平衡定数を表わす。 K の値として
 IRスペクトルから得られる非合
 成 ν_{OH} の強度のデータを採用する

よにより δ_d が表IIに例示されるようになる。

表II. フェニルジメチルカルビノールのOHプロトンシグナルの濃度変化。

X (モル分率)	δ^a	x_m	$\delta_m - \delta_d$
0	+ 0.20	1.000	-----
0.0034	+ 0.159	0.958	0.98
0.0042	+ 0.150	0.949	0.98
0.0055	+ 0.122	0.932	1.15
0.0088	+ 0.088	0.890	1.01
0.0175	- 0.103	0.770	1.32
0.0300	- 0.451	0.540	1.42



$$x_m = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3607 \text{ cm}^{-1} \text{の強度})$$

$$\left(\frac{\partial x_m}{\partial X}\right)_{X=0} = -2K \quad \text{----- (5)}$$

但し環式二量体を仮定

他のアリールジメチルカルビノールに就いても同様の取扱を行ひ表IIIの結果を得た。

表III. アリールジメチルカルビノールと類似化合物のOHプロトンの化学シフト
[X-C₆H₄C(CH₃)₂OH] (p.p.m.)

X	δ_m	$-(\frac{\partial \delta^a}{\partial X})$	K	$\delta_m - \delta_d$	X	δ_m	$-(\frac{\partial \delta^a}{\partial X})$	K	$\delta_m - \delta_d$
p-NO ₂	0.26	54	12.5	2.17	m-(CH ₃) ₂ N	0.23	20	7.3	1.38
m-NO ₂	0.25	68	14.0	2.43	p-CH ₃	0.23	14	7.2	0.98
p-Cl	0.22	20	7.4	1.35	p-CH ₃ O	0.32	12	5.6	1.09
m-Cl	0.25	25	8.7	1.44	p-C ₆ H ₄ O ₂	0.29	15	6.2	1.21
p-CO ₂ CH ₃	0.23	20	7.5	1.33	PhC(Et) ₂ OH	0.27	7	3.6	0.97
m-CH ₃ O	0.24	19	6.9	1.38		0.28	19	9.3	1.02
H	0.20	12.7	6.5	0.98		0.33	10	5.9	0.85
m-CH ₃	0.23	13	7.2	0.90					

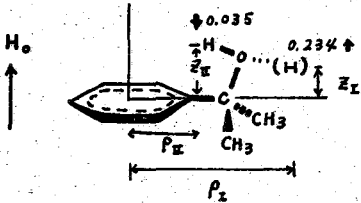
特に立体障害が著しくなへ限り、純液体のアルコールは大部分鎖状二量体を形成して
 いるものと考えられる。従つて X=1.0 における δ^a はこの二量体のOHプロトンの化学
 シフト (δ_p) を表わすものと近似することが出来る。フェニルジメチルカルビノールの場合 $\delta_m -$
 $\delta_p = 2.93$ ppm となり $\delta_m - \delta_d$ はこの値の約 $1/3$ である。この結果は二量体が環式構
 造を持つと言う一つの根拠となり、(4)および(5)式の仮定を要するものとしている。表III
 に見られるKと $\delta_m - \delta_d$ の大きさはほぼ平行しているが、後者は水素結合の強さ (ΔE) の目
 安となり得ると思われるから、 $-RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$ の関係から ΔS に異常性がなく、
 他の同族体も類似の環式二量体を形成していることと推論される。アリールジメチルカルビノ
 ールにおける環式の置換基は水酸基、プロトン供与性とプロトン受容性とに相反する効果
 をおよぼすことが期待される。電子供与性置換基の場合には両効果が相殺される一見置換
 基効果が認められない。一方電子吸引性置換基ではプロトン供与性を強める効果が勝り、
 Kおよび $\delta_m - \delta_d$ を大きくしているものと思われる。

表IIIの δ_m は実測値から図IIの様を外挿して得られた値であり単量体のOHプロトンに
 のみ関係した量であるが、アリールジメチルカルビノールにおいてはこの状態と更にIと
 IIの平衡が存在するので δ_m は次式で表わされる。先に¹⁾ IR スペクトルから α_{II}/α_I を求

$$\delta_m = \delta_I \alpha_I + \delta_{II} \alpha_{II} \quad \dots (6)$$

め、この値が0.86~2.3にわたる著しい置換基効果を確認してゐるので、 δ_m もかなり置
 換基と共に変化することを期待した。結果は意外にも表IIIから明らかな様に変化に乏しい。
 ところで δ_I と δ_{II} の違いは環電流効果による反磁性・磁気異方性が利用できると考えると
 次の様に説明できる。IおよびIIの構造としてHO結合とAr-C結合とがそれぞれtrans
 およびcis型をとつてゐるものが一番安定な分子形と仮定する。 $j = \frac{3e^2 H_0}{2\pi m c}$ の環電流
 効果を算出するとIのOHプロトンは0.234 p.p.m. 低磁場側へシフトし、IIのOHプロトンは逆に
 0.025 p.p.m. 高磁場側へシフトし、 $\delta_{II} - \delta_I = 0.27$ p.p.m. > 0 と言う目撃を得

る。電子吸引性置換基は χ_I/χ_{II} 値を小さくすることから IR スペクトルから知られており、この限りでは δ_m を減少させる方向に働く。所が同時に有効な環電流密度 j が減少し環電流効果が全体的に弱まる。この影響は環電流効果をより有効に受けている I の OH プロトンの局磁場側へのシフトを削ぐ方向によく現われる。即ち χ_I が増えても δ_I の絶対値が小



くなる為には δ_m は効果的に減少しない。電子吸引性置換基の場合も同様に説明できる。

- 1) 大木, 若杉, 第7回赤外線ラマンスペクトル討論会, 1960年10月13日, 大阪.
- 2) H.S. Gutowsky, C.H. Holm, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1228 (1956).
- 3) G.C. Pimentel, A.L. McClellan, "The Hydrogen Bond", W.H. Freeman and Co., San Francisco and London, 1960, p. 96.
- 4) C.M. Huggins, G.C. Pimentel, J.N. Shooley, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1311 (1956).
- 5) C.E. Johnson, Jr., F.A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1012 (1958).

1-10 アルコールのOHシフトに対する溶媒の影響

電気試験所

米本 理・亀井裕孟

水素結合するプロトンを持たないプロトン受容体を溶媒としてそのメタノール共鳴線のシフトを測定した。溶媒はベンゼン及びそのハロゲン誘導体、ハロゲン化メチレン、ケトン及びエーテル状酸素を含むもの、三級の窒素化合物(因参照)で、測定は40MCで行いシクロヘキサノール-ベンゼンの1:2溶液を external standard として用いた。シフトの値はシクロヘキサノールを0として体積百分率の補正を行つてある。

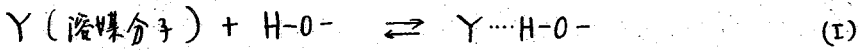
この様な溶媒でメタノールを稀釈してゆくときのOHプロトンの結合状態を考へると、(1)メタノール相互間の水素結合が切れる。切れる原因は他分子が入つてくるためメタノール分子が空間的に引き離されること(例へば CCl_4 溶液の場合)の他に、2つで扱う溶媒では溶媒分子がOHを近づけるためメタノール間の結合がメタノール-溶媒間の結合に切り変へられるという要素もあるから、(2)メタノール-溶媒間の水素結合が生じにくくなる。この二つが重なりシフトに影響すると考へられる。

溶液中での水素結合の状態については定量的な知識が乏しいから、ここでは、水素結合はOHのシフトを起す一つの原因で低磁場側へ大きくシフトさせること、純メタノール中での水素結合は著しく、殆どすべてのメタノール分子は結合状態で存在している(赤外線吸収の結果から)ということと前提として結果を考へてみることにする。

OHシフトの濃度変化の様子から、溶媒を大体三種に区別してよいのである。第一はベンゼン類など、メタノールの低濃度域で著しく high shift を示し、これは無極性溶媒中でのOHの挙動によく似ている。ベンゼン類の溶液中ではπ電子の出てくる面がOHが近づきやすいので、分子全体として核の面側に位置する確率が大いくなり、実際 CH_3 の線もベンゼン溶液で約0.2 ppm 移動している。OH線もそれ以上のシフトはメタノール間の水素結合の切れることによるもので、大体の濃度変化状態が CH_2Cl_2 溶液におけるときと同じことは、シフトの原因が、空間的(立体的)にメタノール分子が離れやすくなることによる主要なものであることを示している。また、溶液になるとOH、 CH_3 共、スピニン結合による構造が乱れにくくなることもこれによつて理解される。

ベンゼンのハロゲン置換による影響は著しくないが、シフトは低磁場側へ移る。しかし沃素化合物では及対に高くなるので、この原因についてははっきりしない。 CH_2Cl_2 溶液ではOH、 CH_3 共、ベンゼンよりの0.5 ppm 低く、この結果は CH_4 分子に対するベンゼン、 CH_2Cl_2 の溶媒効果と同じである。

次にアセトン、ジオキサン溶液ではベンゼン類に比べて高濃度側のシフトが大きいが、低濃度域での濃度変化は小さい傾向を示している。このことは、溶媒分子が空間的な原因だけでなく、これによつてメタノール間の水素結合を切つて溶媒の方へ近づけることと説明される。メタノール濃度の0に近い溶液域での結合状態が、

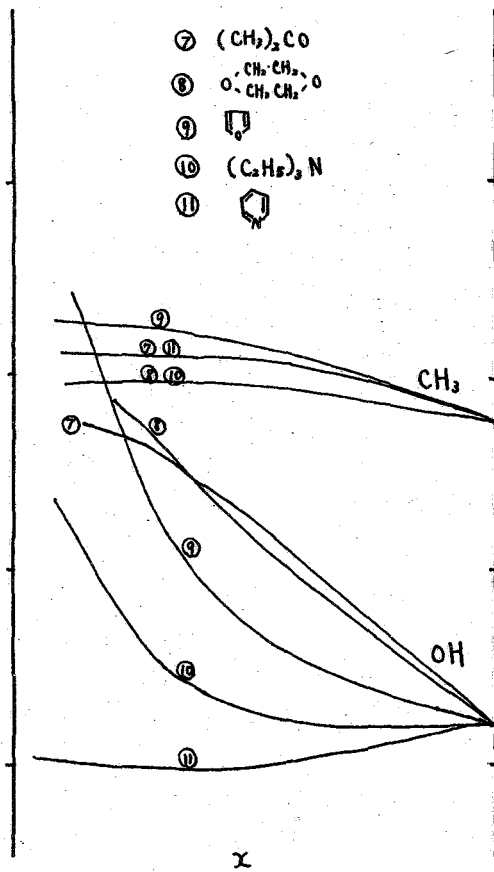
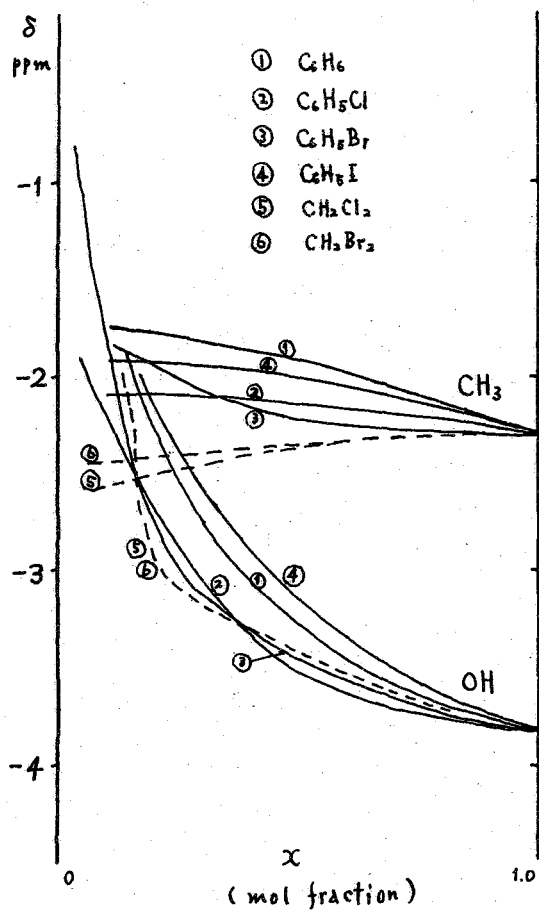


の形の平衡関係をもつているとすると、 CCl_4 溶液中のアルコール類は (II) の形が主要なものであるとこれがいうような方面から確からしいが、溶媒分子がプロトン受容力を持つと (I) の形が多くなる。 (II) の場合のレフトは $\delta(x \rightarrow 0) = \delta_{\text{monomer}}$ で δ の濃度変化は一般に大きい。 (I) では濃度変化は、 $Y \cdots \text{H-O-}$ の形のプロトンレフトが厳密に決まるに従い小さくなり、勿論 $x \rightarrow 0$ で δ の値は $\delta(Y \cdots \text{H-O-})$ に近づく。従って、エーテル状の酸素を含む溶媒分子が、アルコール OH と結合して low shift の原因となつてゐることを示してゐる。これらの溶液も OH, CH_3 線に構造が見られるがこの種の溶液 (2-1 に挙げるもの、即ち、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、など) では OH の飽和が強く、 CH_3 の線に充分の感度で観測される OH の線が検出されないことであつて低濃度での測定が困難になつてくる。これらの酸素化合物の分子の表面には H も出てゐる。アルコール OH が強く ≈ 0 として配向すると考へれば、OH の近くには磁気能率をもつ核が比較的少なくなつて飽和が難しくなるとして理解される。

酸素化合物でもフランはベンゼンと同様の濃度変化を示し、他の二つとの差が著しい。この原因は水素結合以外に考へなければならぬであらう。フラン中では CH_3 約 0.2 ppm 高磁場側に移動してゐるので、ベンゼンと類似の原因も考へられるが、検討を要する。

窒素の化合物ではピリジンが大きく low shift してゐるのが目立つ。この原因として先づピリジン核の異方性が挙げられる。ピリジン核とベンゼンと共存に考へ、但しこの場合には OH は核の面上でなく、N によつて核の面の中、N の lone pair の所へたゞ寄せられてゐるとすると、1~2 ppm 程度の low shift が期待される。トリエタールピリジン溶液における低濃度 ($x < 0.1$) のレフトが測定出来ないのはつまりし事は言へないが、低濃度で急な high shift が起らないとすればピリジンとの差の大部分がこれで行なつてゐることを示す。

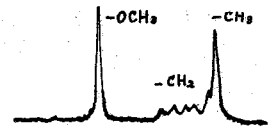
トリエタールピリジン溶液中の OH レフトは全体として低磁場にあるが、低濃度での濃度変化は小さくはなからず、ピリジンと比べたもう一つ考へられることは、ピリジンに核の共鳴によつて不安定であるのに対しトリエタールピリジンは N^+ の形になり易く (塩基性が強い) その為 OH プロトンが一部交換されて N^+-H の形になる可能性である。この形のプロトンのレフトは求められないが二級のアミンのレフトが非常に高いから、この影響を受けるといふのも無理ない。トリエタールピリジン、ピリジン共に OH, CH_3 線に構造が現れないので、これについては尚検討する予定である。



1-11 NMRによるPMMAの重合機構の研究

電通研 西岡篤夫, 加藤嘉則, 渡辺治昭

メタアクリル酸エステルの立体規則性重合体は、既に1958年頃より色々と研究されていたが、未だに充分定量的な立場からまとめられてはいない。その大きな原因は、最近まで分子鎖の立体規則度を定量的に決める有効な手段が見当らなかつたためであるが、普通用いられている方法というのは、適当な溶媒で抽出することにより、立体規則性のランキングを決定する程度のものである。筆者の一人は、既にグリニア試薬を触媒として、そのアルキル基の種類、重合温度及び添加剤の種類を色々変えることによって、PMMAの立体規則性が広範囲に変えられることを確かめていたが、これに基き、違った触媒や重合温度の下で重合したPMMAを、それぞれ3%程度のクロロフォルム溶液にしてとったNMRスペクトルはFig. 1図のようになった。⁽¹⁾ メチレン基及び α -メチル基に帰せられる部分が、重合の方法によってそれぞれ違った分裂の様子を示すことは、他の研究者達によってほぼ同じ頃指摘されている^{(2), (3)}。特に α -メチル基の部分が重合の方法によって異った強度比を持つ三つの山に分れることから、これがPMMAの分子鎖の立体規則性と密接に関連しているものと考えられ、相連らなる三個のモノマー単位が基本になっていることを示している。いま任意の α -メチル基に注目して、両隣のモノマーの立体異性という点から見た状態を考えると、dとかlというのは単なる相対的な定義の問題にすぎないから、結局次の三群に分類できる。(1) ddd, 又はlll, (2) ddl, ldd, lld, 又はdll, 及び(3) dld 又はldl。これらをそれぞれI単位D単位及びS単位と呼ぶことにする。Fig. 1図でもわかるように、遊離ラジカル触媒で重合したPMMAのNMRスペクトルでは、主に高磁場側の二本が強く出るのに、通常*isotactic*な重合体と思われるPMMAでは、一番低磁場のピークのみが強く出る。種々の例で検討すると、 α -メチル基の分裂した三本のピークは、それぞれ低磁場側から順にI単位D単位及びS単位に対応することがわかる。メチレン基の部分についても同じ性質の分裂が見られるが、*isotactic*な重合体の場合を除けば、 α -メチル基のときほど明確には分れない。このような見方をすると、 α -メチル基の三つの山の面積強度の比を求めることにより、平均として各分子鎖に上で述べた三つの基本単位がどんな割合で含まれているかが求まることになる。I単位100%, 及びS単位100%のものは、通常それぞれ



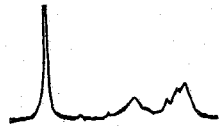
(a) *i*-ブチル Mg Br, -50°C



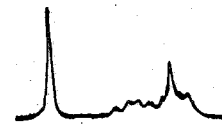
(b) B.P.O., 40°C



(c) *n*-ブチル Mg Br, -50°C



(d) (*n*-ブチル)₂Mg, -50°C



(e) (a)と(d)の1:1混合物

Fig. 1: PMMAのスペクトル (60 Mc)

isotacticな重合体及びsyndiotacticな重合体と呼んでいるのと全く同じものであるが、D単位100%のものがもし実在するとすれば、これは二個宛のモノマー単位を基本にとると丁度syndiotacticな構造になっている。一般にI単位、D単位及びS単位が含まれている割合をそれぞれ*i*, *d*及び*s* (但し $i+d+s=1$) とすると、これを一点だけで表示するためには、Fig. 2のような三成分図を用いるのが便利である。⁽⁴⁾ たとえば重合の過程におけるモノマー附加の状態が全く乱数表的に決る場合には、I, D及びSの各単位の出現回数比が1:2:1となり、Fig. 2の完全乱数点Rで示されるような平均成分比の分子鎖ができることになる。我々は、重合条件が種々異なるものについてNMRで*i*, *d*及び*s*を定量したが、その内のどれか一つの試料を基準にすれば、赤外線吸収スペクトルからも同じ結果が得られることを確かめた。こゝに用いた測定値の多くは、その方法で得てある。

立体規則性を表示する一つの量として、高分子鎖に含まれる各単位の“連”の長さに着目する。先にも述べたように、I又はS単位だけの場合には従来の概念と全く同じだが、D単位が混入すると従来isotacticな部分とかsyndiotacticな部分と見做されているものが、一部D単位の“連”に数えられることになる。つまりisotacticな部分とsyndiotacticな部分の共存する重合体には必ずD単位が含まれ、その割合*d*が小さいもの程stereoblock共重合体の性格が強く、逆に*d*の大きいもの程、IやS単位の連の平均長が短かくなると考えられる。Fig. 2を見ると、実測値は完全乱数点Rで示された成分比とは可成り違った所に、

それぞれ特徴のある分布を示している。この偏りは当然重合機構の違い、たとえば触媒の種類や挙動の差違などを反映した結果であろう。完全乱数的な重合過程とやゝ異った簡単な重合過程として、単一のパラメーターで記述できる場合が考えられる。一例として、成長しつつある分子鎖の末尾に附加する新しいモノマーの立体異性配置が、すぐ前のモノマー単位のそれと同じになる確率、 σ 、だけで決るときには、無限長の鎖についてFig. 2の点線上の成分比だけが実現する。この場合*i*, *d*及び*s*の間には、 $(d/2) = \sqrt{i \cdot s}$ の関係がある。そしてI, D及びSの各単位の連の平均長が、それぞれ $1/(1-\sigma)$, 2, 及び $1/\sigma$ になることも容易に示すことができる。特に $\sigma = 1/2$ であれば完全乱数点Rと一致する。重合温度の変化に伴う実測点の移動傾向から見て、B.P.O.を触媒とした遊離ラジカル型の重合過程はほぼこのモデルに近いことが認められる。たゞし我々が直接取扱えるのは、あくまでも重合の過程そのものではなく、その生成物から得られる情報を統計的に処理して、元の重合機構の有様を推論するのであるから、上で用いた確率 σ も正確には、重合体の分子鎖における $mmd \rightarrow mdd$ 又は $mml \rightarrow mll$ なる遷移確率と云わねばならない。

Fordham⁽⁵⁾に従って、isotactic及びsyndiotacticな配位の速度恒数をそれぞれ*K_i*及び*K_s*とすると、 $\sigma = K_i / (K_i + K_s)$ で、

$$(K_i / K_s) = \sigma / (1 - \sigma) = \exp\{-\Delta F / RT\} = \exp\{\Delta S / R\} \exp\{-\Delta H / RT\},$$

$$\text{但し } \Delta F = \Delta F_i - \Delta F_s, \quad \Delta S = \Delta S_i - \Delta S_s, \quad \text{及び } \Delta H = \Delta H_i - \Delta H_s,$$

と書けるから、 $\log\{\sigma / (1 - \sigma)\}$ を重合温度Tの逆数に対してプロットすれば、活性化熱の差 ΔH と活性化エントロピーの差 ΔS が求まる。トルエンの溶媒中でB.P.O.を触媒として重合したPMMAの、NMRから決めた ΔH の値は、1.54 Kcal./moleで、Boveyが塊状

重合で得た値 $\Delta H = 775 \pm 75 \text{ cal/mole}$ よりも大きい。

次にグリニア試薬 (RMgX) やジアルキルマグネシウム (R_2Mg) を触媒として重合した PMMA の三成分図上のプロットは、遊離ラジカル触媒の場合、つまり単一パラメーターで記述できる場合とは大分異っている。その内 R_2Mg によるものは、R の種類や重合温度によってそれ程大きく立体規則度が影響を受けないが、 RMgX で重合したものでは、比較的 isotactic な重合体が得られ、 -70°C 以下を除けば重合温度の上昇と共に s が減つて i が増す傾向が見られる。単一パラメーターで記述できる場合も含めて、これらの分布を一般的に整理するには、少くとも二個のパラメーターが必要である。いま成長しつつある分子鎖末尾に新しいモノマーが附加するとき、たとえば立体障害を一部考慮するという意味で

同じ立体異性的状態のモノマー単位が三個並ぶときにだけ、すぐ前のモノマー単位のみでなく、もう一つ前のものからの影響も現われると考えると、パラメーター C を導入する。またすぐ前のモノマー単位からの影響をパラメーター、 $B^{1/2}$ で表わし、 $mmdl \rightarrow mmdl$ 又は $mld \rightarrow mldl$ となる遷移確率を“1”とすると、

$$A = \begin{pmatrix} BC & B^{1/2} \\ B^{1/2} & 1 \end{pmatrix}$$

なる行列の最大固有値、

$$\lambda_m = \frac{BC+1 + \sqrt{(BC-1)^2 + 4B}}{2}$$

を用いて、 $mddm$ (又は $mllm$) 及び $mldm$ (又は $mldm$) なる配列の現われる確率がそれぞれ、

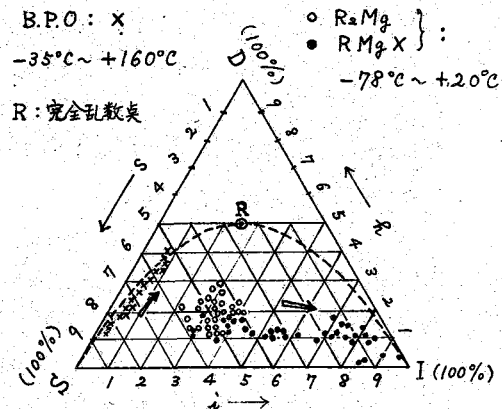
$$P(dd) = \frac{\partial \log \lambda_m}{\partial \log B} = \frac{BC\sqrt{(BC-1)^2 + 4B} + BC(BC-1) + 2B}{(BC+1)\sqrt{(BC-1)^2 + 4B} + (BC-1)^2 + 4B}$$

$$P(dl) = \frac{\sqrt{(BC-1)^2 + 4B} - (BC-1) + 2B}{(BC+1)\sqrt{(BC-1)^2 + 4B} + (BC-1)^2 + 4B}$$

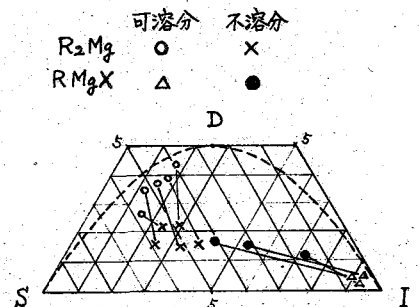
となる。⁽⁶⁾ 次にたとえば $h = P(ddl)$ は、 $P(dd)$ と $P(dl)$ に半分ずつ含まれていることを注意すれば、

$$\begin{cases} i = \frac{BC\sqrt{(BC-1)^2 + 4B} + BC(BC-1)}{(BC+1)\sqrt{(BC-1)^2 + 4B} + (BC-1)^2 + 4B} \\ h = \frac{4B}{(BC+1)\sqrt{(BC-1)^2 + 4B} + (BC-1)^2 + 4B} \\ s = \frac{\sqrt{(BC-1)^2 + 4B} - (BC-1)}{(BC+1)\sqrt{(BC-1)^2 + 4B} + (BC-1)^2 + 4B} \end{cases}$$

が得られる。 i, h と s の実測値から、パラメーター B と C が決まる。更に行列、



オ2図: \times B.P.O., \circ R_2Mg , \bullet RMgX ,
 \Rightarrow 印の方向が重合温度が高い。



オ3図: アセトン抽出の結果

$$\begin{pmatrix} BC & B^{1/2}C^{1/2}D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B^{1/2} & B^{1/2}E \\ B^{1/2}C^{1/2}D & B^{1/2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B^{1/2}E & 1 \end{pmatrix}$$

の最大固有値を用いればI, D及びSの各連の平均長が求められて,

$$\langle I \rangle = \frac{BC(BC-1)+2B+BC\sqrt{(BC-1)^2+4B}}{2B}$$

$$\langle D \rangle = \frac{BC+1+\sqrt{(BC-1)^2+4B}}{BC+1}$$

$$\langle S \rangle = \frac{-(BC-1)+2B+\sqrt{(BC-1)^2+4B}}{2B}$$

となる。以上で特にC=1のときは、先に述べた単一パラメーターの場合に相当する。

見方を変えて、mddm(又はmllm)及びmdlm(又はmldm)なる配列にもとずく活性化自由エネルギーをそれぞれ $\epsilon(dd)$ 及び $\epsilon(dl)$ と記し、更にI単位, D単位又はS単位が一個存在することによって新たに加わる活性化自由エネルギーの分をそれぞれ $\epsilon(I)$, $\epsilon(D)$ 及び $\epsilon(S)$ と書くと、やはり $(dl) \rightarrow (ddl)$ の遷移確率を“1”として、 $(dd) \rightarrow (ddd)$

型、及び $(dd) \rightarrow (ddl)$ 型の遷移確率はそれぞれ、 $B = \exp\left[-\frac{1}{kT}\{\epsilon(dl) - \epsilon(dd) + \epsilon(S) - \epsilon(I)\}\right]$ 及び $C = \exp\left[-\frac{1}{kT}\left\{\frac{\epsilon(dl)}{2} - \frac{\epsilon(dd)}{2} + \epsilon(S) - \epsilon(D)\right\}\right]$ と表わせる。⁽⁷⁾ この表示では上述のB及びCは、 $B = \exp\left[-\frac{1}{kT}\{\epsilon(dl) - \epsilon(dd) + 2\epsilon(S) - 2\epsilon(D)\}\right]$ 、及び $C = \exp\left[-\frac{1}{kT}\{\epsilon(D) - \epsilon(I) + \epsilon(D) - \epsilon(S)\}\right]$ となるが、得られる結果式は $B \leftrightarrow BC$ 及び $C^2 \leftrightarrow B$ の置換で完全に同じになる。この場合にも $C = B^{1/2}$ の成立するときが単一パラメーターの過程であるから、 $C = B^{1/2}C'$ と置くとよい。

イオン触媒に属する R_2Mg 型と $RMgX$ 型の触媒で重合したPMMAをアセトンで可溶分、不溶分に分けた結果は才3図のようになる。特に R_2Mg 型の重合体で、アセトン可溶分は n が増して遊離ラジカルの曲線に近付き、逆に不溶分の n が減少して $RMgX$ 型の分布に近付くことは、この触媒による重合機構が二種混在する可能性を示す。この臭はまだ明確でないが、 R_2Mg 触媒が会合しているか否かで $stereoblock$ 共重合体に近くなるか、 $random$ な重合体になるかが決ることも考えられる。⁽⁸⁾ $RMgX$ 型の場合には、立体規則度が重合率に無関係なこと、又アセトン可溶分が不溶分より分子量の小さいことを考えると、重合機構は単一であると見られる。以上の考察の参考となる代表的測定値を才1表に示した。

[才1表] 実測結果

触媒	重合温度	アセトン抽出	i	n	s	$\langle I \rangle$	$\langle D \rangle$	$\langle S \rangle$	B	C'
B. P. O.	-35°	-	0.02	0.13	0.85	1.18	2	6.65	0.177	1
〃	-15	-	0.02	0.15	0.83	1.21	2	5.90	0.205	1
〃	20	-	0.04	0.19	0.77	1.30	2	4.34	0.299	1
〃	70	-	0.06	0.26	0.68	1.47	2	3.12	0.471	1
〃	100	-	0.06	0.28	0.66	1.52	2	2.94	0.516	1
エチル $MgBr$	-40	可溶	0.90	0.04	0.06	47.6	1.16	3.95	1.31	0.085
〃	-20	〃	0.93	0.04	0.03	47.9	1.27	2.49	1.63	0.119
〃	-10	〃	0.92	0.04	0.04	47.5	1.22	2.99	1.47	0.104
〃	-40	不溶	0.41	0.18	0.41	5.55	1.22	5.55	1.00	0.220
〃	-20	〃	0.52	0.15	0.33	7.93	1.18	5.39	1.07	0.181
〃	-10	〃	0.71	0.11	0.18	13.8	1.18	4.27	1.21	0.154
(エチル) $_2Mg$	-50	可溶	0.16	0.26	0.58	2.23	1.46	2.82	0.676	0.426
(n-ブチル) $_2Mg$	〃	〃	0.16	0.39	0.45	1.82	1.74	2.27	0.646	0.727
(i-ブチル) $_2Mg$	〃	〃	0.13	0.38	0.49	1.68	1.78	2.21	0.563	0.754
(エチル) $_2Mg$	〃	不溶	0.26	0.21	0.53	3.48	1.29	3.90	0.853	0.283
(n-ブチル) $_2Mg$	〃	〃	0.38	0.16	0.46	5.76	1.19	5.91	0.970	0.191
(i-ブチル) $_2Mg$	〃	〃	0.34	0.15	0.51	5.53	1.18	5.82	0.940	0.180

(文献) (1) 渡辺, 園, 阿部, 西岡, 国際高分子会議(モスクワ) June 17, 1960. (2) F.A. Bovey & G.V.D. Tiers; J. polymer sci.; **44**, 173-182(1960). (3) U. Johnson & K. Tessmar; Koll. Zeita.; **168**, 160-161(1960). (4) 西岡, 加藤; 日本物理学会, 分科会, 北海道, 9月(1960). (5) J.W.L. Fordham; J. polymer sci.; **39**, 321(1959). (6) 三宅, 物性論研究; **21**, 4, 676(1958). (7) 榊原, 三宅, 日本物理学会, 年会, 金沢, 10月(1961). (8) 古川; 化学の領域; **12**, 85(1958).

1-12 高分子の高分解能核磁気共鳴

吳羽紡績高振研究所 佐藤至朗 中條利一郎 尾内敏男 長井淳一

高分子物質の高分解能核磁気共鳴による研究は、雑質系としての天然ゴムのCS₂溶液での測定以来あまりとりあがらぬばかり、たよりに思ふ。その理由の一つは、分子量の増加に伴い、吸収線が狭くひびき、高分解能の装置を用いる意義がまぼと感じられるか、たよりに思ふ。雑質系としての上記の研究でも Chemical shift の差が見られなくなり、I-I coupling の P の Structure は見られなくなった。Bovey 氏、西岡氏等は夫々独立にマリアクリル酸メチルの研究を行つた。この物質は重合条件により立体構異性のある二種が知られてゐるから、重合条件の異なる試料で測定を行い、立体構異性の差に対応する Chemical shift の差を見出した。この問題に関しては西岡氏の講演があるはずである。立体規則性に関する information は I-I coupling から得られることが予期される。しかし立体規則性が同一である試料を得る事は極めて困難であり、殆んど不可能といふべきかも知れない。したがって Chemical shift は殆んど同一で I-I coupling による splitting がなければならぬ。この二つのスペクトルを重ね合せを観測し解析するるのであるから、かなり不利であることは否定出来ない。

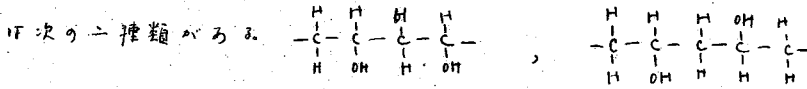
我々の報告 I, II は後者の場合にあるが、これによつて立体規則性に関する information を得ようとするものである。II ではポリプロピレンの高分解能核磁気共鳴についてのべる。いずれの場合も常温ではかなり粘度が高いものから、大半は固体であるために、水 (H₂O-C₆H₆ (オクタノール-2)) (I) 助 10% 溶液を用いた。稀溶解したもので、Chemical shift の差が観測されるだけで、I-I coupling による splitting は見られない。ゲル化しているものを用いては猶更である。従つてポリビニルアルコール、塩化ビニル等は約 100°C のポリプロピレンについて 120~150°C で測定した。

粘度の高い液体では一般に中々よいことが知られてゐる。しかしながら高分子溶液では必ずしも粘度が低い物質が即ち狭い線を手えりやすいものではなからぬ。高分子溶液の中の問題として、2,3 人々によつて出されたアイデアが長くはないが、現在の所まづこれらばかりである。粘性という観念に立つ限りは、マクロビスコピーではなく、マイクロビスコピーが大きいと見えたと見えなくは説明があつた。この種の問題はほとんど完全に未解決であり、下の測定条件の兼ね合ひの上で考察すべきであらう。

測定はいろいろ Varian T4311 (60 MC) スペクトロメーター、Varian T-4340 温度可変フロープロセッサを用いた。

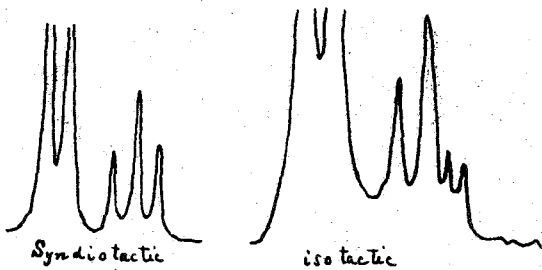
I ポリビニールアルコール

ポリビニールアルコールは $\begin{matrix} H & H \\ | & | \\ -C & -C- \\ | & | \\ H & OH \end{matrix}$ を単位として高分子である。この結合のしかたに



左は Isotactic で、右は Syndiotactic である。夫々 I 型, S 型と命名するに可い。S 型の CH₂ を見れば、Pepi 系の notation を用いれば CH のプロトンの相互作用を考慮して、A₂B₂型である。一方 I 型では ABC₂ である。前者は中央の高い三重線があり後者は比較複雑な線が予想される。

長井¹⁾ 氏は Pentane 2,4 diol の I 型, S 型の分離に成功し赤外吸収による研究を發表している。この試料のスペクトルは赤い図の如くであり、左は S 型、右は I 型である。I 型のものは常温で粘度の高い液体であるため、25°C で測定したグラフを示した。温度変化は narrowing 以外には何とも認められなかった。モデルとして Pentane 2,4 diol を用いたのはポリビニールアルコールの CH₂ group の analogy を行った。赤い図はポリビニールアルコールのスペクトルであり、S 型の三重線を引き出してその面積比から I 型の数 N_I と S 型の数 N_S との比が求められる。次に三定中條²⁾ による Local regularity の理論を用いれば、平均として I 型の数は $\langle i \rangle$ と S 型の平均の集まりの数は $\langle s \rangle$ と求められる。



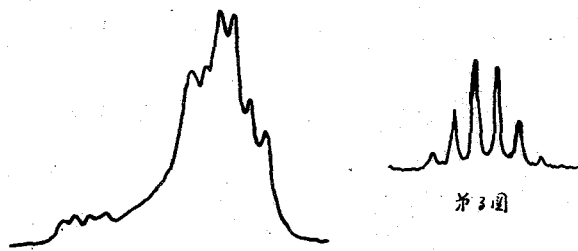
Pentan-2,4 diol
赤い図

$$N_I/N_S = 54/46$$

$$\langle i \rangle \approx 2.2$$

$$\langle s \rangle \approx 1.9$$

CH group は、溶媒の水に溶かしてしまい、高温のスペクトルは全く不明である。しかし、Pentane 2,4 diol の場合と、完全な三重線であるとは見え立体物定性のちがいはほとんど見られないうちである。



Polyvinyl alcohol, CH₂ group.

赤い図

(1) 日化 81 976 ('60) 白木, 長井

(2) J. Polym. Sci. 46, 163

高分子の高分解能核磁気共鳴 II.

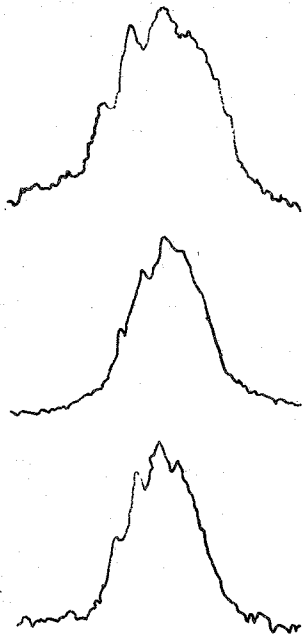
ポリ塩化ビニル, ポリ塩化ビニリデンおよび共重合物

吳羽紡高視研 佐藤至朗, 中條利一郎, 尾関敬男, 長井榮一

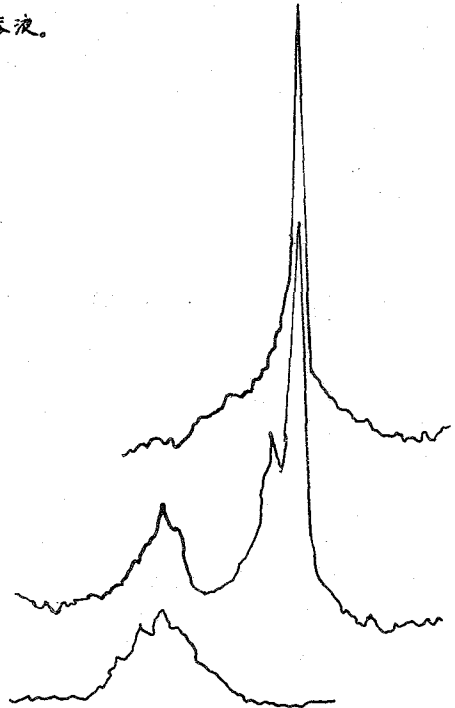
装置 スペクトロメータ: Varian V-4311, 温度可変プローブアクセサリ-: Varian V-4340 (~100°Cで使用)

試料 PVC-1(粉末), PVC-2(繊維), PVC-3(粉末, 低重合度), PVbC および VC-VbC 共重合物の5種。いずれも *o*-ジクロロベンゼン10%溶液。

結果



第1図 PVCのメチレン基の共鳴スペクトル



第2図 PVbC, 共重合物, PVCのメチレン基の共鳴スペクトル

解析 PVCの *syndiotactic configuration* をとるメチレン基の陽子共鳴スペクトルは3重項になると考えられるから, 適當なる重項スペクトルを仮定して, それと残りとの差から, 両方の *configuration* の数の比 (N_s, N_i) を求めた。又, それぞれの *configuration* が連続して現れる期待値 ($\langle s \rangle, \langle i \rangle$) および重合の際における両方の *configuration* のエネルギー差 (J) を理論的に求めた。共重合物についても同様な量を実験的および簡単な計算により求めた。

	$N_s(\%)$	$N_i(\%)$	$\langle s \rangle$	$\langle i \rangle$	J/kT		
1	64	36	2.8	1.6	-0.59	ν_{vc-vc}	20%
2	44	56	1.8	2.3	0.24	ν_{vc-vbC}	15%
3	65	35	2.9	1.5	-0.62	$\nu_{vbC-vbC}$	65%
						$\langle VC \rangle$	3.7
						$\langle VbC \rangle$	9.7
						N_{vc}	27%
						N_{vbC}	73%

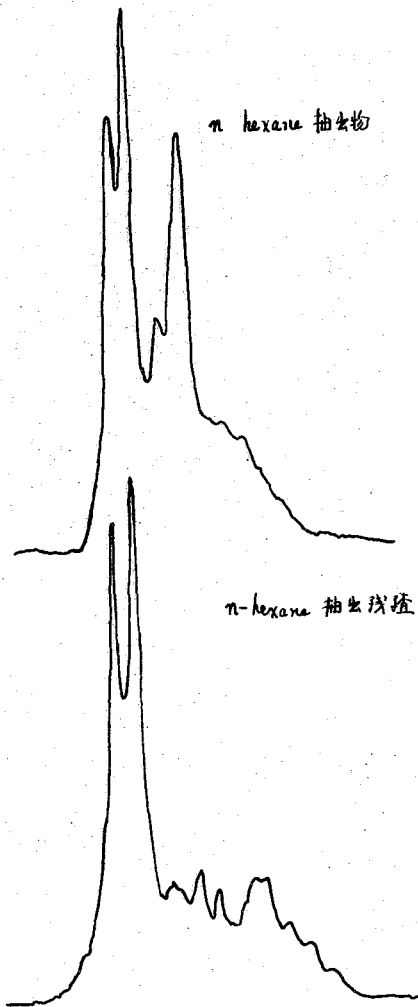
III ポリプロピレン

ポリプロピレンに肉しては、*n*-heptane で抽出したものが *atactic* であるという説があるが必ずしもその根拠は明確ではない。そこで市販のポリプロピレンチップを、アセトン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンで抽出し、抽出物、抽出残渣について NMR スペクトルを取った。アセトン抽出物は高分子物質では非常に比較的单なるスペクトルを与え、温度変化も全く認められぬ。因に *n*-hexane 抽出物と抽出残渣のスペクトルに左側が高磁場側にあつた。

左の *doublet* は両者に共通であり、右端はとてかく似てはいるが、中央の CH_2 group とおぼしきあたりと著しい差が認められる。これが立体規則性の相違に非たがくともであるかどうかも不明である。

図は二つのスペクトルで、*doublet* がそのようになっているが、実際には *n*-hexane 抽出物の方が約 6/5 高磁場側にあつた。抽出物の大きな peak に対する吸収は残渣には認められない。

この問題に肉しては、且下実験中であり、よからとまゝとあて報告する予定である。



2-1 錯塩溶液の核磁気共鳴 (III)

シス・トランス構造異性と化学シフト

[理研] 〇林 昭一

[目的] 核磁気共鳴による錯塩溶液の研究は従来、 ^{59}Co および ^{14}N を対象とし、前者からは対称性のよいコバルト錯塩について、吸収スペクトルの第1吸収帯の吸収極大の波長と ^{59}Co 共鳴周波数との間に直線関係のあつることが見出され¹⁾、また後者からは二三の金属アンミンについて、その共鳴線が塩化アンモニウムのそれと比べてかなり幅がひろく、大きな反磁性シフトをもちことが明らかにされたが²⁾、さらに完全な期待するためには配位子の陽子共鳴を測定する必要があつたと思われたので、ここにコバルトエチレンジアミン錯塩の重水溶液における陽子共鳴スペクトルを測定した。

[実験および結果] 化学シフトはサイドバンド法により測定し、シグナルの幅はサイドバンドピークから得られる掃引速度から決定した。

測定した代表的スペクトルを図1 a, b および c に示し、スペクトルから得られた化学シフトおよびシグナルの幅を表1に記載した。化学シフトは、内部標準のジオキサンを 0.00 としたシフトを δ とし、また H_2O シグナルを 0.00 としたシフトを δ' として表わした。エチレンジアミンの重水溶液は $\delta = 1.14$ および -1.16 の位置に鋭い共鳴線を示す。高磁場側の半値幅 1.3 cps のシグナルは CH_2 によるものであり、また低磁場側のシグナルは NH_2 と D_2O との間のはやい陽子交換から生じた H_2O ないし HDO によるものである。エチレンジアミンが Co 原子に配位した試料溶液の CH_2 シグナルは、図1 b の $[\text{Co}(\text{en}_3)]\text{Cl}_3$ においては自由のエチレンジアミン中の CH_2 より 0.23 ppm 低磁場に、また配位子のエチレンジアミンを Cl 2 原子で置換した図1 c の $[\text{Co}(\text{en}_2\text{Cl}_2)]\text{Cl}$ では、b の $[\text{Co}(\text{en}_3)]\text{Cl}_3$ より 0.16 ppm 低磁場に、同時に CH_2 シグナルの幅は 1.3 cps から 12 ないし 15 cps に増大する。

しかし表1に示したように、濃度の等しい2組の試料、 $[\text{Co}(\text{en}_3)](\text{NO}_3)_3$ と $[\text{Co}(\text{en}_3)]\text{Cl}_3$ および $[\text{Co}(\text{en}_2\text{Cl}_2)]\text{F}$ と $[\text{Co}(\text{en}_2\text{Cl}_2)]\text{Cl}$ とについては、いずれも陰イオンによるシフトの差は認められない。また、配位子エチレンジアミンの NH_2 シグナルは図1 b の $[\text{Co}(\text{en}_3)]\text{Cl}_3$ においては、 $\delta = -1.26$ の位置にあつた c の $[\text{Co}(\text{en}_2\text{Cl}_2)]\text{Cl}$ においては前者より 0.4 ppm 低磁場に移動し、シグナルの幅は 27 cps から 11 cps に減少する。つまり、表1より $[\text{Co}(\text{en}_2\text{Cl}_2)]\text{Cl}$ のシス体とトランス体とでは、両者の CH_2 の化学シフトは 0.28 ppm で、トランス体は低磁場にあつて、シス体では CH_2 シグナルは認めがたい。

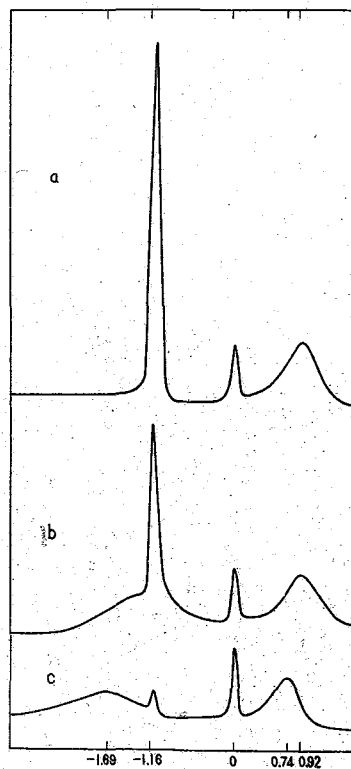


図1

〔考察〕 NH_2 シグナルは陽子交換³⁾

表 1 錯塩重水溶液の化学シフトと幅

ないし又噴核の周囲の電場の非対称性⁴⁾なごう現象が存在する場合には観測しにくく、また実験結果からもあかすように隣の CH_2 プロトンのシグナルは、 NH_2 プロトンとほぼ同じふるまいを示すので、以下 CH_2 のシフトにより論議を進める。

化合物	濃度 wt%	NH_2		H_2O		CH_2	
		δ	ΔH_2	δ	δ'	δ	ΔH_2
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	0.68	—	—	-1.16	0.00	1.14	1.3
$[\text{Coen}_3](\text{NO}_3)_3$	0.68	—	—	-1.10	0.06	0.91	12
$[\text{Coen}_3]\text{Cl}_3$	0.68	-1.26	29	-1.08	0.08	0.91	15
$[\text{Coen}_3]\text{Br}_3$	S	—	—	-1.16	0.00	0.93	—
$[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{F}$	0.68	-1.65	23	-1.16	0.00	0.94	11
$[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	0.68	-1.73	24	-1.13	0.03	0.95	11
$[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Br}$	S	—	—	-1.16	0.00	0.93	—
$\text{trans}-[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	0.13	-1.69	—	-1.19	0.03	0.91	—
$\text{cis}-[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	0.13	—	—	-1.16	0.00	0.99	—

1 化学シフト

1) エチレンジアミンと $[\text{Coen}_3]\text{X}_3$ とでは両者の化学シフトは 0.23ppm²⁾、 $[\text{Coen}_3]\text{X}_3$ が低磁場側, more shield

にある。これは配位結合により窒素の電子雲密度が低くなることによるもので、強い Co-N 結合の存在を示唆するものである。

2) $[\text{Coen}_3]\text{X}_3$ と $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{X}$ とでは、両者の化学シフトは 0.16 ppm²⁾ ($[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{X}$ が低磁場側) である。前者は Co に配位している N の数が 6 コであり、これに対し後者は 4 コであり、Co-Cl の結合は弱く、イオン結合性が強いので、N から Co への電荷の移動は後者の方が多く、したがって後者の方が前者より低磁場側にシフトするものと考えられる。したがって錯基外陰イオンの化学シフトへの寄与は主として小さいが、 $[\text{Coen}_2\text{F}_2]\text{X}$ 、 $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{X}$ かつ $[\text{Coen}_2\text{Br}_2]\text{X}$ などの間には化学シフトの差異があったことが予想される。

3) $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ のシス体とトランス体とでは、両者の化学シフトは 0.28 ppm²⁾、トランス体が低磁場側にある。このことは後者が前者より軌道の重なりが大きいからであると考えられ、後者の水素イオン濃度が低いことはこれを示唆するものである。

2 シグナルの幅

自由のエチレンジアミンでは、 NH_2 シグナルは観測されず、かつ強い H_2O シグナルが観測されるので、 CH_2 シグナルの幅は陽子交換により鋭くなるものと考えられるが、錯塩重水溶液では、陽子交換の半減期は数分ないしそれ以上であったことが知られており⁵⁾、 NH_2 ないし CH_2 シグナルの幅は主として N 核の周囲の電場の非対称性によるものと考えられる。

1) R. Freeman, G. R. Murray, R. E. Richards. Pro. Roy. Soc. (London) A242 455 (1957).
 2) B. M. Schmidt, L. C. Brown, P. Williams. J. Molecular Spectroscopy 3 539 (1958)
 3) E. Grunwald, A. Loewenstein, S. Meiboom. J. Chem. Phys. 27 630 (1957)
 4) J. P. Roberts. J. Am. Chem. Soc. 78 4495 (1956)
 5) J. S. Anderson, N. L. Spoor, H. V. A. Briscoe. J. Chem. Soc., 361 (1943)

2-2 アミノ酸のNMR

(東大理) 藤原 鏡男 (電通大) ○ 荒田 洋治 (東大医) 梶井 宏直 (原子力研) 早川 直宏

[序]

アミノ酸は蛋白質の構成要素として古くから我々になじみ深い化合物である。このためそれは長年にわたって色々な角度から研究されて来た。

高分解能NMRを利用した研究も Jardetzky, Takeda (1957), Jardetzky (1958), Bovey, Tiers (1959) その他により報告されているが、いずれもケミカルシフトのデータの簡単な紹介にとどまっている。しかしながらNMRを利用してアミノ酸の特長である光学活性と分子構造の関係を論じることは現段階では不可能である。またアミノ基のプロトンは非常に酸性の強い状態の他は分子間で速かに交換するためシグナルを観測することができず、従って現在のところNMRの対象となるのはもっぱら炭素鎖に結合したプロトンということになる。しかしこの点についても詳細に検討すれば種々の知見を得ることが出来る。

蛋白質のような高分子量の化合物の高分解能NMRの実験には色々の障害があり余り成果はあがっていないがアミノ酸のNMRの研究は将来この方向に進むための基礎データを提供するものとして意義あるものと考えられる。

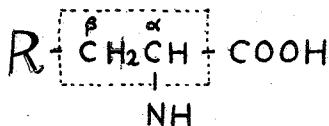
[実験]

対象としたアミノ酸は次の20種類である

Glycine, DL-Alanine, L-Cystine, L-Cysteine, L-Serine, L-Valine, L-Leucine, DL-Isoleucine, L-Threonine, DL-Methionine, L-Phenylalanine, L-Tyrosine, DL-Tryptophan, L-Histidine, L-Lysine, L-Arginine, L-Glutamic acid, L-Aspartic acid, L-Proline, L-Hydroxyproline.

溶媒には重水を用い、濃度は1 Mol % とした(不溶のアミノ酸は濃塩酸少量を加えて溶解せしめた)。測定装置は VARIAN 社 V4300C Spectrometer (56.44 Mc/sec) を使用した。

(1) 上記のアミノ酸は Glycine, Valine, Threonine の他はすべて

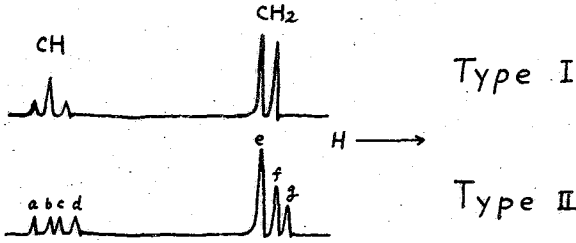


のような構造をもっている。

i) R のモットプロトンが C^α, C^β のプロトン (以下 H(α), H(β) と記す) と磁氣的に独立であるもの: Cystine, Cysteine, (Serine), Histidine, Phenylalanine,

Tyrosine, Tryptophan, Aspartic acid.

これらのアミノ酸では CH_2CH のシグナルを他の部分と独立に観測することができる。実測スペクトルは次の2種類の型をもっている。



Type I : Aspartic acid, Cystine, (Alanine).

Type II : Phenylalanine, Tyrosine, Tryptophan, Histidine, Cysteine

Type I では $\text{H}(\alpha)$ が 1 : 2 : 1 の強度の比をもち $\text{H}(\beta)$ の 2 本の線の強度がほぼ等しい。

Type II で線 b, c 及び f, g の間隔は化合物によって異なるが温度を上げてスペクトルを測定するといずれも間隔がせばまり Type I に移行する傾向をもつ。

(ii) Methionine, glutamic acid ; $\text{H}(\beta)$ が複雑に分裂するが $\text{H}(\alpha)$ のシグナルは共に Type I に属する。

(iii) Leucine, Isoleucine, Lysine, Arginine のように R として長い炭素鎖をもつアミノ酸では $\text{H}(\alpha)$ のシグナルは triplet で Type I であるが各線の中が広がる傾向がある。

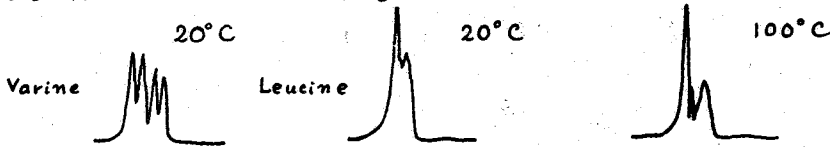
(iv) Serine では $\text{H}(\alpha)$ と $\text{H}(\beta)$ のケミカルシフトが非常に接近するためそれらを別々に区別できなくなりスペクトルが複雑になる。

(v) Threonine, Valine : $\text{H}(\alpha)$ は共に鋭い doublet

(vi) Proline, Hydroxyproline : 後者の $\text{H}(\alpha)$ のシグナルは Type II であるが、やはり温度を上げると Type I に移行する。これに対し前者の $\text{H}(\alpha)$ のシグナルは非常に複雑である。スペクトル全体の形も前者は温度変化で影響を余り受けないが後者では可成り線の形や中が変化する。

(2) Valine と Leucine の Isopropyl 基

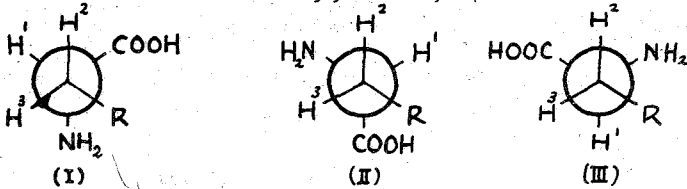
下図に示すように両者の形は非常に異なっている。また温度を上げて測定すると Leucine は Valine にくらべて大きな影響を受ける。



【スペクトルの解釈と分子構造】

(1) アミノ酸が $\text{C}^\alpha-\text{C}^\beta$ 軸のまわりに回転するとき夫々の炭素に結合する置換基が複雑であるため、それらの相互作用によるポテンシャルは回転角度によって極めて複雑に変化する

が次の(I)~(III)の構造(いわゆる Staggered form)をとるとき極小値をもつと考えてよい。



(I),(II),(III)の圖をへだてる barrier (これは eclipsed form をとどきのポテンシャルで決まる)が充分高ければ(I),(II),(III)という3種類の異性体が別々に存在していると考えてよい。しかし barrier が低くなってくると(I),(II),(III)のもつポテンシャルが余り異ならぬときには夫々の異性体は互に行き来していると考えねばならない。ところが(I),(II),(III)のポテンシャルの谷の深さ、夫々をへだてる barrier は一般には等しくなるから、1つの異性体から他の異性体に移行する確率は夫々異なった値をもっている。これは夫々の異性体のもつ寿命が異なると考えてもよい。

一般に $\delta\nu$ (cps) だけへだたった2本のスペクトルを独立な線として観測するためには夫々の線に対応する分子構造は $1/\delta\nu$ (sec) 程度以上の寿命をもたねばならない。NMR で扱う線の間隔(ケミカルシフトやスピンスピンス結合による)はIRスペクトルなどには比べるに一段と小さい。従って上記の(I),(II),(III)の夫々に対応するスペクトルの差が夫々の異性体のもつ寿命の逆数に比べて小さい場合にはこれらはもはや独立な異性体のスペクトルとしては観測されずこれらの平均(夫々の寿命に対応する重みをつける)されたスペクトルが唯一種類、観測されることになる。これはIRスペクトルによる回転異性体の研究と非常に異なる点である。

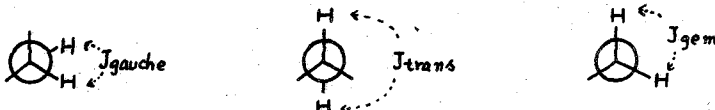
(I),(II),(III)の寿命の比が ρ_1, ρ_2, ρ_3 で与えられているとすれば上述のような異性体間の速かな互転によってNMRスペクトルは次のようなスピンスピンス結合定数及びケミカルシフトをもつ分子のそれと見かけ上は同等になる。

$$J = \langle J_{12} \rangle_{AV} = (\rho_1 + \rho_2) J_{gauche} + \rho_3 J_{trans}$$

$$J' = \langle J_{13} \rangle_{AV} = (\rho_1 + \rho_3) J_{gauche} + \rho_2 J_{trans}$$

$$J'' = J_{gem}$$

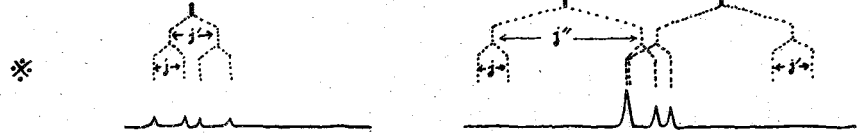
ケミカルシフトについても同様に $\delta = \langle \delta_1 \rangle_{AV}, \delta' = \langle \delta_2 \rangle_{AV}, \delta'' = \langle \delta_3 \rangle_{AV}$ を表わすことができる。但し $\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = 1$ とし、 $J_{gauche}, J_{trans}, J_{gem}$ は



従ってこのに得たアミノ酸の CH_2CH のスペクトルは正確にはABC型として解析しなければならぬ。しかし Serine の他は $\text{H}(\alpha)$ と $\text{H}(\beta)$ のケミカルシフトは 1ppm 以上あるので J, J'' に比べて充分大きくこれらのスペクトルは近似的にはABX型として取扱うことができる。

ところがABX型のスペクトルが一般には12本の線をもっているのに対しアミノ酸で実際に観測できるのはわずか6~7本にすぎない(これは $|\delta' - \delta''|$ が $|J''|$ に比べて

同程度、或いはそれ以下に^{なるため} AB部分のスペクトルの両翼の線の強度が殆ど0になるためである)。このため ABX という近似計算を行うにしても (例えば Popleらの表を用いて) スペクトルから正確にケミカルシフトやスピンスピン結合定数の値を決定することは必ずしも、

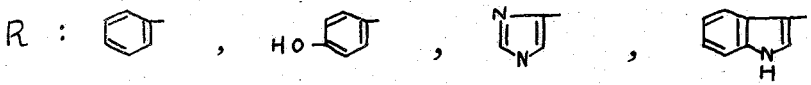


従来、3スピン系のスペクトルの解析には色々な方法が提案されているがその殆どが理論的に存在する線の位置(及び強度)が正確に決定されることも要求する。従ってここで我々が出合ったような実測される線の数が極端に少ない場合には適用が実際には困難である。Shimizu, Arata, Fujiwara によって提案された方法はこのように線の数が少ないときには極めて有効である。これは最初適当な J, δ を仮定して計算したスペクトルを実測図と比較し夫々の線について吸収位置、吸収強度の差を求め最小自乗法を利用して J, δ の値を refine するものである。(この方法については既に別の機会に発表したのでここでは触れないうことにする)

異性体の間の互転の確率は、barrierが低くなれば、大きな値をもつようになる。と同時に ρ_1, ρ_2, ρ_3 の差は次第に小さくなるであろう。その結果前述のことからわかるように $J \approx J', \delta' \approx \delta''$ となりスペクトルは ABX から A₂X に変化することになる。温度を上げても同様な状態に近づくことが期待される。

R : H, (OH), SH, COOH, CH₂COOH

のような置換基をもつアミノ酸が Type I のスペクトルをもつものに対し



などの大きな置換基をもつアミノ酸が Type II のスペクトルをもつことや、Type II のスペクトルをもつアミノ酸も温度を上げて測定すると (b, c) 及び (f, g) の線が夫々一本に融合して Type I のスペクトルを示すことはこのことを裏付けるものである。

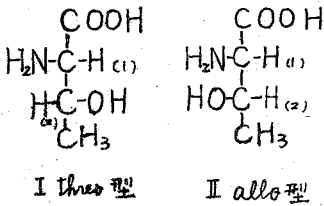
その他の結果についても現在検討されている。また蛋白質への第一歩として 2, 3 の dipeptide についての実験も進行中である。

* スペクトル上に現われた見かけのスピンスピン結合定数は、勿論、J, J', (J'') とは一致しない

2-3 スレオニン幾何異性体のNMR

日本電子 竹内 誠
 名大工 服部 秀三
 東工試 額田 建吉

αアミノ酸であるスレオニンは必須アミノ酸の一つであり、生化学的に重要な物質であるが、単純な化合物にも拘らず一分子内に異性型の2つの不整合炭素原子があり、従って2つの幾何異性体とその夫々の対掌体が可能であり構造化学的にも興味ある化合物である。



天然の蛋白質を分解して得られるものは図1のIの構造のスレオ型であるが、これに対してIIの構造のアロ型も合成されている。NMRに於いてもC-C単結合のまわりの束縛回転の問題としてとりあげる事が出来る。我々は2つの幾何異性体の測定を行いその結果を考察したので以下に報告する。

図 1

実験及び結果 高分解能NMRの測定は日本電子株式会社製のJNM-3型核磁気共鳴装置によつて行った。測定周波数40 Mc 常温重水溶液を測定しF-NMRスペクトルは図2に示す如きものである。

(A)、(B)いずれのスペクトルに於ても高磁場側からCH₃、H₍₁₎(H₂N-C-H₍₁₎)、H₍₂₎(H₂C-OH)及びH₂Oの共鳴であると考えられる。即ちCH₃共鳴はH₍₂₎とのI-Iカップリングで二重線になっている。H₍₁₎共鳴も同様にH₍₂₎とのカップリングで二重線になっている。COOH及びOHは速い分子間水核交換作用によつて区別されず、重水中の軽水ととも強い単一線としてあらわれていると考えられる。NH₂はCOOH及びOHと同様水素核交換作用をしているか、或はN¹⁴核のquadrupole relaxationに基づくline broadeningをおこして観測されないかのいずれかによるものと考えられる。

これらのスペクトルから実験的に求めたCH₃-H₍₂₎及びH₍₁₎-H₍₂₎間のカップリング定数とH₍₁₎-H₍₂₎間の相対的シフトを表Iに示した。

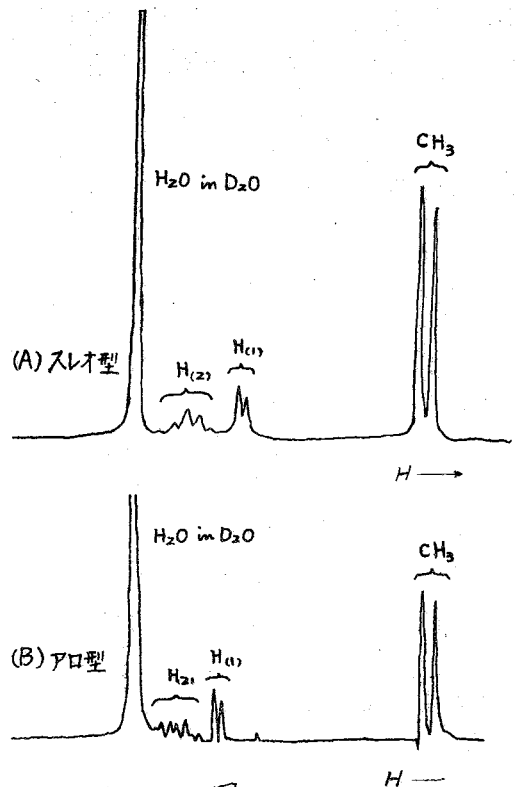


図 2

スレオ型, アロ型ニこれら2つの異性体の間には $H_{(1)}-H_{(2)}$ 間のカップリング及びシフトの差が認められる。

	スレオ型	アロ型
$J_{CH_3-H(2)}$	6.5 cps	6.3 cps
$J_{H(1)-H(2)}$	5.2 "	3.9 "
$\delta_{H(1)}-\delta_{H(2)}$	0.70 ₂ ppm	0.51 ₂ ppm

表 1

考察 $H_{(1)}$ と $H_{(2)}$ との間のカップリング定数のスレオ型とアロ型の間差を説明するに当って、夫々の構造に於て2つの不整炭素原子の結合軸のまわりに回転異性体を考え、これに水素結合の寄与を考慮した。即ち考えられる回転異性体は図3の如くである。

上記構造で考えられる水素結合はカルボニル基とヒドロキシル基の間とアミノ基とヒドロキシル基の間であるが、図4に示すように前者の間には六員環構造をとるのに対して、後者の間には五員環構造をとることが判る。

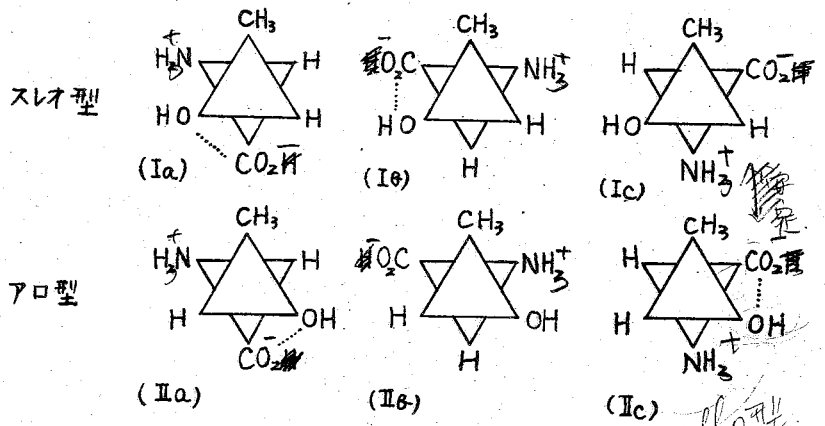


図 3

分子内水素結合が安定に存在するのはIIの如き六員環構造としてであつてIの如き五員環構造の寄与は遙かに小さいものと考えられる。Iの構造の寄与が無視出来るとするとスレオ型の場合 Ia と Ib が安定な構造として考えられ、アロ型の場合は IIa と IIc が考えられる。今後に他の寄与を考慮しないとするとスレオ型にしろアロ型にしろ、2つの安定な構造の間では優劣がなく 1:1 の存在比を示すであろう。

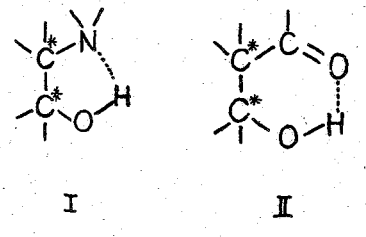


図 4

ここで注目すべきことは2つの異なる不整炭素原子に直接結合している水素核 $H_{(1)}$ と $H_{(2)}$ の相対的位置で、スレオ型の場合 Ia, Ib も gauche であるのに対してアロ型の場合 IIa は trans IIc は gauche であると言うことである。M. Karplus²⁾ の計算によれば、隣接して結合している炭素原子の夫々に結合した水素核の間のカップリング定数は次式によつて与えられる。

$$J_{HH'}(\text{contact}) = 8.5 \cos^2 \phi - 0.28 \text{ (cps)} \quad 0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ$$

$$J_{HH'}(\text{contact}) = 9.5 \cos^2 \phi - 0.28 \text{ (cps)} \quad 90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$$

上式によつて計算すれば trans (180°) の位置にある場合 $J_{HH'} = 9.2 \text{ cps}$ 、gauche (60°) の位置にある場合 $J_{HH'} = 1.7 \text{ cps}$ である。スレオ型及アロ型の夫々に於いて、2つの安定な構造の与えるカップリング定数の平均値が観測されるとすると $H_{(1)}-H_{(2)}$ 間のカップ

リング定数は $J_{\text{theo}} = 1.7 \text{ cps}$, $J_{\text{allo}} = 5.45 \text{ cps}$ と計算される。これは実験結果に於ける $J_{\text{theo}} > J_{\text{allo}}$ の傾向と矛盾する。このことは水素結合の寄与を考えながら図3の回転異性体の構造に於てカルボニル基とヒドロキシル基は尚正常な gauche (60°) の位置にあるとしたためと考えられる。カルボニル基とヒドロキシル基の間の強い水素結合のために正常な gauche の位置から少しねじれていることを考慮に入れるとこれを説明するこゝちが出来る。今正常な gauche からのねじれの角を -20° として計算すると $J_{\text{allo}} = 4.05$, $J_{\text{theo}} = 4.7 \text{ cps}$ となる。

今ねじれの角を -20° としたのは全く仮定として取つたものであるが、水素結合によるねじれを考慮するこゝちにより計算値と実験値と近づけることが判る。

立体障害も当然考慮されなければならないと考えられるが、アロ型の場合障害の最も大きい構造は IIa であり、先に水素結合のみの考慮から安定な構造と考えた IIa, IIc は IIa に較べて障害は少く、やはり安定な構造と考えられる。これに対してスレオ型では先に水素結合のみの考慮から安定な構造と考えた Ia, Ib ともに立体障害の大きい構造である。従つてスレオ型の場合 Ic の構造の寄与も無視出来なくなると考えられる。Ic の構造の場合 Hartley は trans である。従つてこの寄与を考慮に入れるとカップリング定数の平均値は大きくなり、実験値との更により一致が得られる。

- 1) "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance" by Pople, Schneider and Bernstein
- 2) M. Karplus, J. Chem. Phys. 30 11 (1959)

2-4 オルト-アルキルニトロベンゼンの N^{14} NMRについて

神大理 ○衣笠俊男 雑賀亜帆 渡會節夫 中村美智子

数種の α -アルキル-及び α,β -ジアルキル-ニトロベンゼンの $N-O$ 伸縮振動¹⁾をみるに、表Iに示す如く逐対稱伸縮(*Asym*)には注目すべき波数変化はみられないが、対稱伸縮(*Sym*)では置換基の変化に伴って予想される立体障害の増加に応じて高波数への動きが顕著である。後者にみられる波数変化の傾向は、オルト置換アルキル基によるニトロ基の共鳴禁止の増大に対応するものと考えられる。

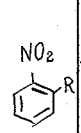
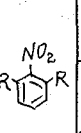
本実験は、上述の如き傾向がこれらの化合物の N^{14} 化学シフトにどのようなように現れるかをみようと行つたものである。

実験は当理学部神田研究室のNMRスペクトロメーター(16,300 gauss, 5Mc)を用いて行つた。内径約12mmのアンプル管に液体試料約3ccを入れ、更に内径2~3mmの硝子管にテトラニトロメタンを入れたものを挿入しこれを外部基準とした。

Holder 及び Klein²⁾は NO_3^- を基準としてテトラニトロメタンに対し46ppmを赤え、又 益田及び神田³⁾はニトロメタンと NO_3^- にシフト差のないことを報告している。そこでニトロメタンを基準としてテトラニトロメタンに対し46ppmとおき得ることを、 NH_4NO_3 の飽和水溶液(NO_3^- を基準として346,³⁾ 348²⁾ppm)との比較実験により確かめた上で測定を行つた。

実験結果を表IIに、又そのシフトの位置と幅の様子を図Iに示す。測定に供した化合物の N^{14} 化学シフトは何れもニトロメタンより高磁場側にあり、シフトの動きにみられる傾向は $N-O$ 対稱伸縮振動に認められた波数変化のそれと一致する。即ちオルト置換基の立体障害によりニトロ基のベンゼン環との平面性が減少するにつれて、漸次ニトロメタンの方向に動いている。

表I $N-O$ 伸縮振動 (CHCl₃溶液)

化合物		ν_{N-O} (cm ⁻¹)		Δ^*	
		<i>Asym</i>	<i>Sym</i>	Δ_{as}	Δ_s
CH ₃ NO ₂		1563	1377	36	29
C ₆ H ₅ NO ₂		1527	1348	0	0
 NO ₂ R	Me	1524	1348	-3	0
	<i>iso</i> -Pro	1524	1358	-3	10
	<i>tert</i> -Bu	1527	1369	0	21
 NO ₂ R	Me	1526	1369	-1	21
	<i>iso</i> -Pro	1524	1375	-3	27
	<i>tert</i> -Bu	1531	1376	4	28



*ニトロベンゼンとの波数差

尚ニトロベンゼンに対し -2 ppm と
いふ報告²⁾もあるが, Schmidt, Brown
及び Williams⁴⁾は 21 ppm としており,
著者等の測定からもニトロメタンより高
磁場側にあることはまちがいないが,
Schmidt 等の値は大きすぎるようである。

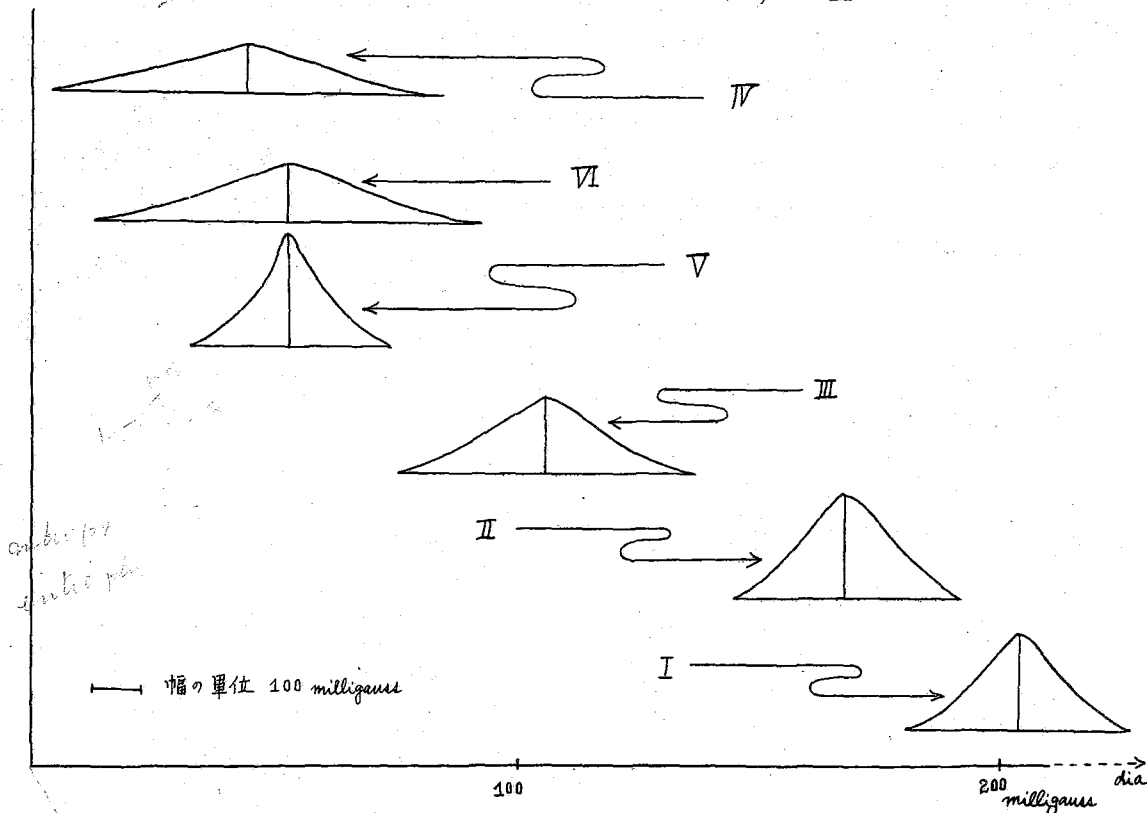
引用文献

- 1) 衣笠, 渡会, 日化誌投稿中 (オ6回 赤外ラマン
スペクトル 討論会講演集 71頁)
- 2) B. E. Holder, M. P. Klein, J. Chem. Phys. 23,
1956 (1955).
- 3) Y. Masuda, T. Kanda, J. Phys. Soc. Japan.
8, 432 (1953).
- 4) B. M. Schmidt, L. C. Brown, D. Williams,
J. Molecular Spectroscopy. 2, 551 (1958).

表II N¹⁴の化学シフトと幅
(16,300 gauss)

化合物	記号	シフト (Milligauss)	幅 (Milligauss)	δ , ppm	
CH ₃ NO ₂		0		0	
C ₆ H ₅ NO ₂	I	204	465	12.4	
	Me	II	168	472	10.3
	iso-Pro	III	106	606	6.5
	tert-Bu.	IV	44	812	2.7
	Me	V	53	411	3.2
	iso-Pro	VI	53	793	3.2

図I. シフトの位置と幅



2-5 Azide の構造とNMR

神大理 O 神田貞之助, 斎藤祐四郎, 川村和民

1. 結論

Azide の N^{14} の NMR に就ては未だ発表された文献がない。我々は以前に NaN_3 aq. に就て実験し興味ある結果を得たが、装置が不十分のため追及できなかった。今回新しい装置で NaN_3 aq. 及び $C_2H_5N_3$ に就き、化学シフトと T_1 に就て実験し、その結果と Azide の分子構造との関連性を追及した。

2. 実験

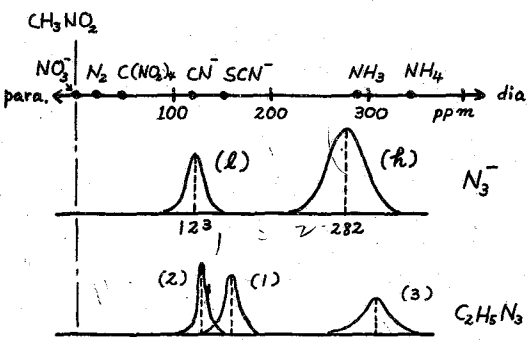
磁場 16 kG, 周波数 5.0 Mc で行った。シフトの測定には規準物質として CH_3NO_2 を試料の中央の細管に封入して行った。回路はオートタイン法で周波数は水晶で監視して磁場掃引を行いました。 T_1 の測定は飽和法により行い Watkins の Calibrator Circuit を用いた。

3. 結果と検討

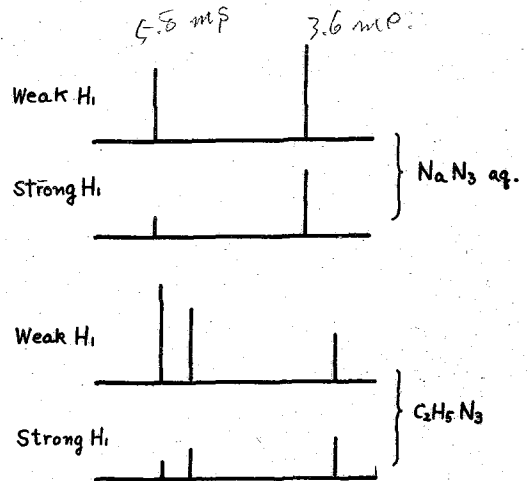
オー図に得られたスペクトルと猶ほ参考の爲に代表的な N^{14} のスペクトル⁽¹⁾ を描く。

i) NaN_3 aq.

二本の線よりなり高磁場側 (h) は低磁場側 (l) に比べて巾が広く、その面積比は略々 2:1 となった。この巾は T_1 によるもので、測定の結果 $T_1(h) = 3.6 \times 10^{-3}$ 秒, $T_1(l) = 5.9 \times 10^{-3}$ 秒を得た。 T_1 が可成り異なることは実験的に容易に見出せる。弱い高周波磁場 (H_1) での共鳴線の max. slope deflection (D_{ms}) はオエ図の如く h:l = 4:3 であるものが H_1 の強い所では 5:1 にもなり飽和の程度の可成り異なることが分る。この二本の線がどの N^{14} 核によるものであるかを知るために次の事を実験した。(1) NaN_3 の濃度を変えること → スペクトルに変化なし, (2) NaOH 及び HCl を加えることにより pH を変えること → pH = 11 ~ 5 迄変化なし, (3) 他の溶媒を加えること → クリセリン等により (h) は巾がなくなるが位置は変わらない。



オ1図 Azide の NMR スペクトル

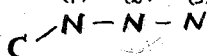


オ2図 H_1 とシグナル強度 (D_{ms})

NaN₃ 飽和溶液 (水 100 cc. に対し NaN₃ 4.0 gr) が pH = 9 であること、上記実験事実と綜合して、我々の測定しているものは N₃⁻ であって HN₃ 或は NaN₃ 等の分子ではないことが推定され、(1) 線は N-N-N の両端の N 核、(2) 線は中央の N 核によるものと結論される。

ii) C₂H₅N₃

3本のスペクトルよりなり、その面積は等しく、線巾は高磁場側程広がっている。H₁、D_{ms} の関係はオ2図の如くで強い H₁ では D_{ms} の大きさの比が逆転し、高磁場側程 T₁ が短い事を示す。分子構造は下図の如く考えられるが C 側より順次 (1), (2), (3) の番号をつけると (1) N₃⁻ のスペクトルとの比較



りる本線の帰属はオ1図に記載した如くに考えられる。

iii) T₁ に対する考察

Azide の電子構造に対して Pauling の構造⁽²⁾を採用し三つの N 核に対して unbalanced electron の数 U_p を計算すると下表の如くなる。T₁ は核三重結合によるものであり、 $\frac{1}{T_1} \propto g^2 \propto U_p^2$ であり、上記の assignment と定性的に⁽³⁾完全に一致する。

構造 \ 核	(1)	(2)	(3)
A	-2/3	0	0
C	-1/6	0	0 -2
A:C = 1:1	-5/12	0	-1/4

iv) 化学シフトに対する考察

上記電子構造をもとにして paramag. shift を計算すると結果は完全に実験と逆になる。このような結果は既に Cl 化合物 (TiCl₄, VOCl₃, C₂O₂Cl₂, SiCl₄) に於て見出されていた⁽³⁾ 事で Azide がもう一つの例を提供したことになる。化学シフトの機構に就て再考したい。

4. 結語

困難な試料の製作として戴いた化学教室長笠教授並に中村美智子氏に深謝し、また磁石の製作に与られた日立製作所の技術関係者に御礼申し上げます。

文献

- (1) Pople, Schneider, and Bernstein: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, p. 313.
- (2) Pauling: The Nature of the Chemical Bond, p. 271.
- (3) Masuda: NMR in Molecular Chlorine Compounds; J. Phys. Soc. Japan, 11, 670 (1956).

(神田氏原稿より転写。但し用語を少し変更。清水 博)

2-6 種々の官能基によるプロトンの化学シフトの図表化

日本電子(株) ○大西 証子
東京工業試験所 額田健吉 鈴木昭夫

NMRによって未知物質の構造決定または定性定量分析を行う際には、第一段階としてプロトンの化学シフトが、そのプロトンの属している官能基、あるいはそのプロトンに隣接する官能基によって定まった範囲にあらわれることを利用してスペクトルの解析を行っている。

機器分析の中でたとえば赤外線吸収スペクトルではColthupの表により官能基の定性分析が行われていることは周知の事である。NMRスペクトルにおいても、Gutowsky¹⁾、Bothner-By²⁾、Chamberlain³⁾らによってプロトンの化学シフトと関連する官能基との関係をあらわす表が種々作製されている。しかしながらこれらは年代が古いために測定精度がわるいこと、試料の種類が少ないこと、官能基の種類が少ないこと、測定条件に問題があることなどの理由により、現在では必ずしも十分有効に用い得るとは云い難い。またBuckinghamによる化学シフトの値を予測する方法は、根本の仮定、計算精度の点でも問題があり、その上計算するのが厄介なので、この方法でスペクトルの分析を迅速に行うことは実用的見地からあまり適当でないと考えられる。Shooleryは各官能基の遮蔽定数よりプロトンの化学シフトを推定する方法を提唱した。この方法では、たとえばX-CH₂-Y型のメチレンのシフトを計算する際にXYをきめればシフトは一義的にきまってしまうが、実際にはX-CH₂-Y型分子の多くのhomologueのメチレンのシフトはある範囲を持つのが普通であるから、Shooleryの方法を未知物質のプロトンタイプの推定に用いる場合確定的な結論を得られないことがある。

われわれは以上のような、多くの研究者によって試みられたプロトンの化学シフトの整理方法を仔細に検討した結果、次の様な方針に従って整理を行うことがNMRによる分析としては一番よい方法であると考えた。

1) 整理した結果は図表で示すのが最も実用的である。図表の形式はColthupが赤外線吸収スペクトルの官能基について作製したものが見易いので、その方法を踏襲する。

2) 測定条件を一定にすること。これについてはTiersの提唱する方法が最もよいと考える。また四塩化炭素に難溶の物質については、クロロホルムなど他の溶媒を使用せざるを得ないが、この際は供試試料の構造と、溶媒の種類によっていかなる溶媒効果があるかを知らないのである簡単な図示方法を考案する。

3) できるだけ多くのhomologueについて化学シフトの測定を行い、実際の測定結果のみから図表を作製する。ただし、Tiersによってすでに測られている物質については測定を行わず、Tiersの測定値をそのまま採用する。

シフトの図表化は次の様な段階で行う。a) プロトンを含む、あるいはプロトンに隣接する多くの官能基のうちきわめて特徴のあるものを選びだし、これらについて測定した

homologue すべての化学シフトを回表化する。たとえばメチレン基のシフトについて云えば、この分類においては $\text{CH}_2\text{C}^{\text{C}\equiv}$, $\text{CH}_2\text{C}^{\text{X}}$, $\text{CH}_2\text{C}^{\text{Y}}$ の三つに分け、すべてのメチレン基をこの三つの型のどれかに入れてしまう。ただし、 $\text{C}\equiv$ はこの炭素が二重結合、および三重結合をもっていないことをあらわし、 X, Y は $\text{C}\equiv$ でないあらゆる原子または原子団をあらわす。この方法に従って分類した結果を図-1 に示す。b) 上記 a) の分類をさらに細分し、プロトンタイプによる化学シフトがある範囲に含まれるものはすべて区別して回表化する。たとえば、再びメチレンについて云えば、 $\text{X}-\text{CH}_2-\text{Y}$ の X, Y の組合せによってメチレンのプロトンシフトの位置がある範囲に限られるものがあれば、その X, Y の組合せは有効なものとして回表にのせる。例として $\text{C}=\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}\equiv$ のプロトンシフトは多くの homologue においてきわめて近い値を示すから回表に採用する。また $\text{C}=\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}\equiv^{\text{O}}$ のプロトンシフトは $\text{C}=\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}\equiv$ とは明らかに異った範囲のシフトを示すから、別のプロトンタイプとして回表に採用する。この様にしてプロトンタイプを細分してゆくと、メチレン基では約 60 種以上のプロトンタイプが存在する。図-2 に現在までに整理を終えたものを示す。図-3 は同様な分類をメチル基プロトンについて行ったものである。メチル基はプロトンタイプの種類が多いためまだ着手していない。

以上がわれわれの行いつゝある化学シフトの分類整理についての概要であるが、この計画を行うには非常に多数の物質についての精確な測定を必要とするため、完全にできあがるまでには尚若干の日時を要すると思われる。

図-2 種々の原子又は原子団に隣接するメチレンの化学シフト (CCL₄ 1~6% Si(CH₃)₄ 標準)

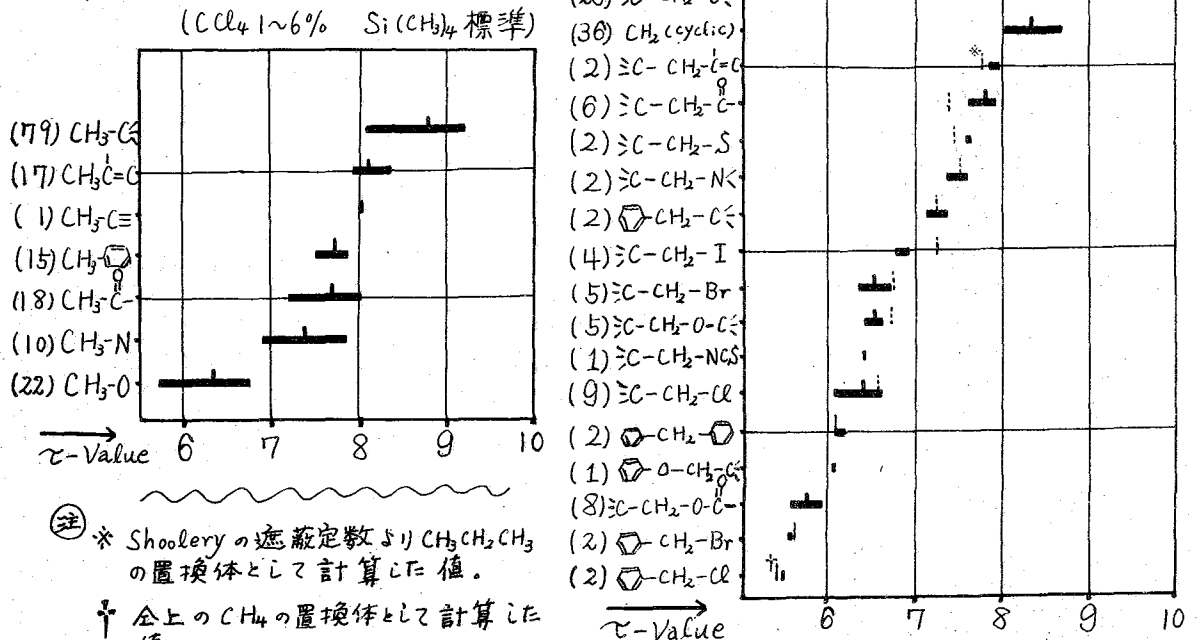
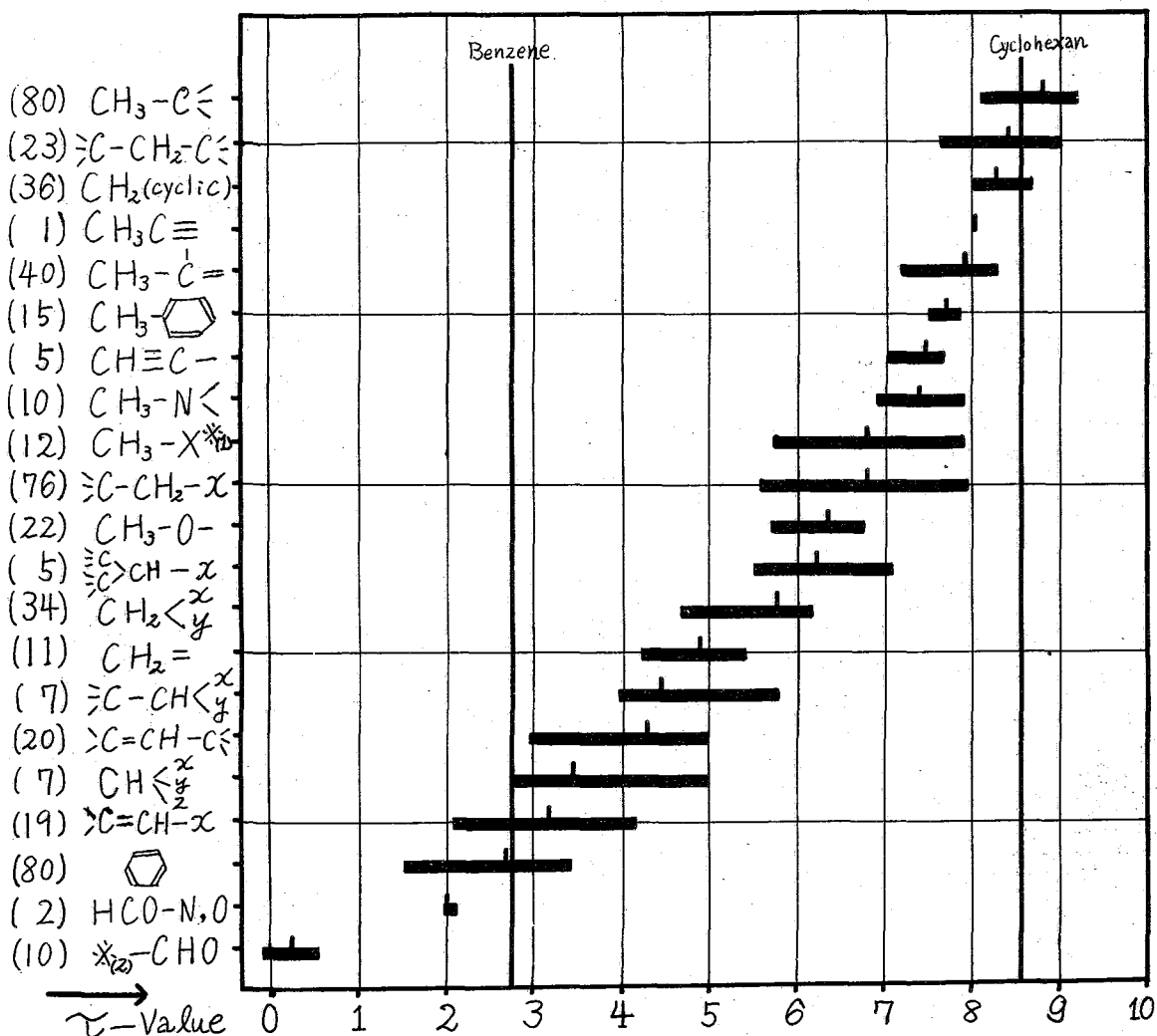


図-1 プロトンタイプによる化学シフト
(CCl_4 1~6% $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 標準)



注

$*_{(1)}$: ハロゲン, SO_4 , SO_3 , SO , NO_2 等の特殊官能基。 $*_{(2)}$: (芳香族, 脂肪族)アルデヒド一般を含む。 $\text{C}\equiv$: 単結合であることを示す。 $\text{x}, \text{y}, \text{z}$: $\text{C}\equiv$ でないあらゆる原子または原子団。 --- : --- はその homologue の化学シフトの範囲, 中央の垂線は平均値を示す。 $>\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv$ は cyclo-ene を含む。 $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{X}$ には Hetero-cyclic の α -メチレンも含む。 () 内の数字はその homologue の測定件数。

文献

- 1) Meyer L.H, A. Saika, and H.S. Gutowsky: J. Am. Chem. Soc. **75** 4567 (1953)
- 2) B.L. Bothner-By, Naar-Colin, B.L. Shapiro, "NMR Spectra and Structure Correlations Vol II" (1958)
- 3) N.F. Chamberlain: Anal. Chem. **31** 56 (1959) 4) J.N. Shoolery: Technical Information. Vol.2 No.3 (1959)

2-7 天然有機化合物に含まれる α, β 不飽和 $C=O$ systemの検証

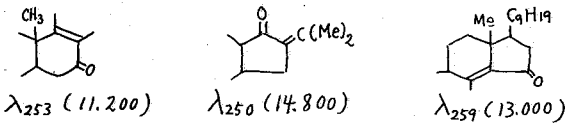
大阪大學薬学部 佐々木喜男○

α, β 不飽和 $C=O$ system は天然有機化合物あるいはそれらの誘導体によく含まれることが多く、従来この systemの検証には I.R., U.V. のデータが利用され、とくに U.V. のほうがこれらの化学構造上の特殊性に対し敏感であるため有機化学的な応用範囲が広い。しかしながら U.V., I.R. のデータからこれらの system の α 位あるいは β 位にエタレン型プロトンが存在するか否か、あるいは α 位の置換の状態がどのようなものであるかについて積極的な証明を下すことはできない。

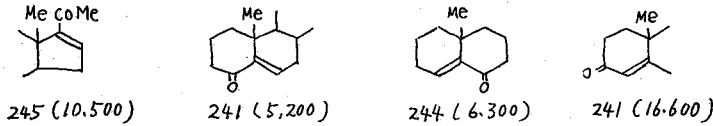
以下に α, β 不飽和 $C=O$ ならびにこれに関連した system の化学構造と U.V. のデータを示す

monoenone 系列。

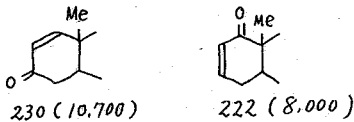
プロトン数 0



プロトン数 1

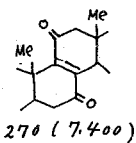


プロトン数 2

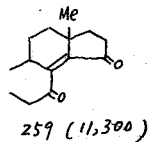


dienone, trienone およびその他の系列。

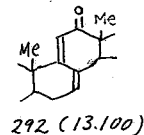
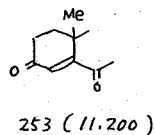
プロトン数 0



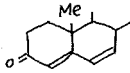
プロトン数 1



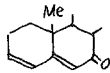
プロトン数 2



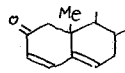
プロトン数 3



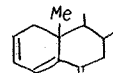
284 (28,000)



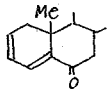
279 (26,400)



290 (12,600)



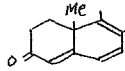
315 (7,000)



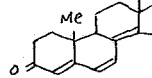
315 (7,000)



244 (15,000)

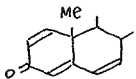


388 (12,300)

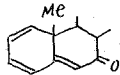


348 (26,500)

プロトン数 5



298 (15,300)



348 (11,000)

演者は今回その分子構造の一部に *monoene* 系をもつものについて述べたこととする。一般に α, β 不飽和 $C=O$ の α 位に β プロトンに由来するシグナルは二重結合を還元した *dihydro* 体のスペクトルと比較対照して認定する。とくに分子内に置換メチン核がある場合は他の型式の不飽和結合に関連したプロトンが存在するときはこれらに起因するシグナルとまぎらわしいことがある。たとえば (I) と (II), (V) と (VI) を比較する。

さて α, β 不飽和 $C=O$ の α 位と β 位にともにプロトンが存在するときは、両者に由来するシグナルは *trans*, あるいは *cis* エチレン型プロトンの J をもつた A_B 型の分裂を行い、*inner pair* が *outer pair* よりも *intensity* の大きい対稱型 quartet をとり、さらに $C=O$ の *anisotropy* 効果と *inductive effect* により、 α プロトンのシグナルは β プロトンのそれよりも低磁場にあることが推定される。演者によって得られたデータは以上の予想を満足するものである。

Table I.

	ring H	α H	β H		ring H	α H	β H
	$\delta = -1.97 (S)$				$\delta = -1.88 (S)$ $-1.76 (S)$	-1.94 $J = 10.5 c/s$	-1.40 $J = 10.5 c/s$
Lycoraminone (I)				(III)			
	$-1.97 (S)$	-2.27 $J_1 = 10.7 c/s$ $J_2 = 2.4 c/s$	-1.27 $J = 10.7 c/s$		$-1.93 (S)$ $-1.83 (S)$	-2.30 $J = 10.0 c/s$	-1.58 $J = 10.0 c/s$
Galanthaminone (II)				(IV)			

concentration: 1.0 mol in $CHCl_3$. H_2O ext. ref.

Table II.

	ring H $\delta = -1.86(s)$ $-2.02(s)$	αH -2.23 $-1.77(s)$	βH -1.28 $J = 9.9\%$		ring $-1.87(s)$ $-1.78(s)$	αH -2.32 $J = 11.0\%$	βH -1.28 $J = 11.0\%$
	$-1.86(s)$ $-1.77(s)$	-2.23 $-$	-1.28 $J = 9.9\%$		$-1.78(s)$ $-1.87(s)$	-2.46 $J = 12.4\%$	-1.43 $J = 12.4\%$

concentration 1.0 mol in $CHCl_3$. H_2O ext. ref.

Table III.

	$\delta = +0.31(s)$ $+0.66(s)$	$\alpha H, \beta H$ -0.28 $+1.14$	H_1, H_2 $+0.97$ $+1.68$
	-0.29 $+1.19$	$J = 9.9\%$	$+0.07$ $+0.65$
	-0.29 $+1.20$	$J = 9.7\%$	$+0.06$ $+0.67$

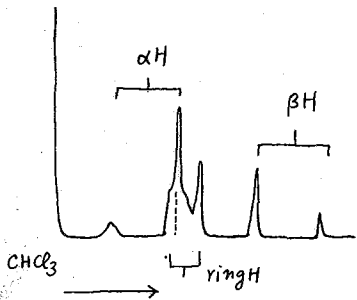
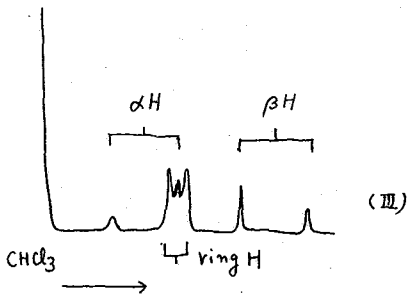
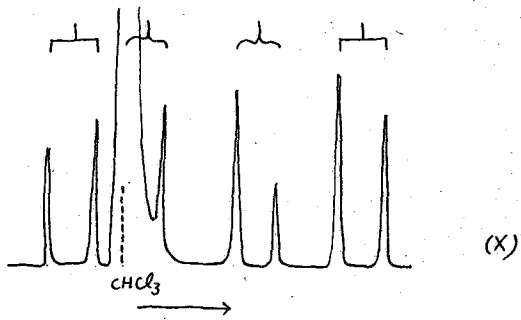
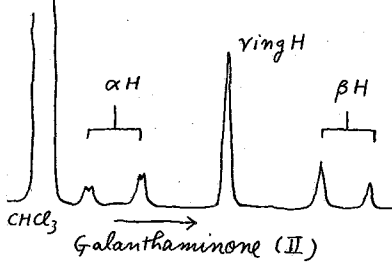
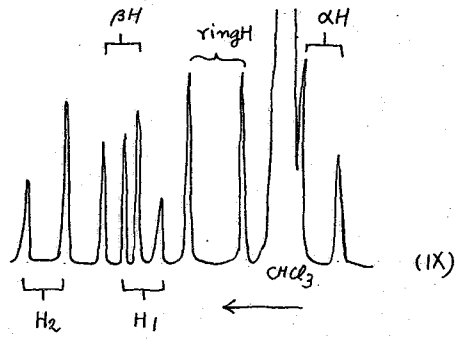
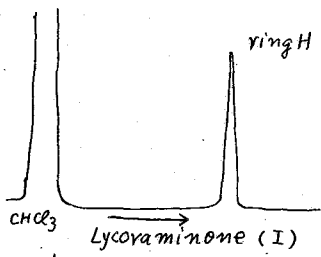
concentration 0.5 mol in $CHCl_3$. $CHCl_3$ int. ref.

Table I. は α' 位が $-CH_2-$ の例であるが、いづれも α 位プロトンがするといシグナルもあ
たえな。とくに Galanthaminone (II) では $J_2 = 2.4\%$ 微細構造があらはれてはいるが、こ
れは α' 位の $-CH_2-$ プロトンとの相互作用によるものと考えられるがその詳細については後
日にゆづる。

Table II は α' 位が $>CH-$ の例で、これらでも α 位プロトンのシグナルは α' 位プロトンと
相互作用をもつらしくするとい line shape をあたえらるいようである。

Table III は α' 位にプロトンの存在しないもので、 α' 位をさびに β 位プロトンのシグナル
は典型的な AB 型となり、微細構造は現れてこない。

以上の結果から α, β 不飽和 $C=O$ system の α 位プロトンは α' 位のプロトンと相互作用をも
ちかつこのため α 位プロトンのシグナルに微細構造があらはれることがわかつた。



2-8 ラクトン類のNMR

東京大学農学部農芸化学科 森 謙治, 東京大学理学部化学科 清水 博

目的 我々は、植物生長促進物質ジベレリンの化学的研究の一環として、そのA環に類似した構造を有するシクロヘキサン系ラクトン類を多数合成し、それらの赤外吸収スペクトルについて既に報告した〔森, 松井, 佐木, 農化論文誌 34, 631 (1960); 25, 205 (1961) 参照〕。所で合成によって得られた構造既知のシクロヘキサン系ラクトン類のNMRスペクトルは、未だ研究されていなく。我々は次の諸点に留意して、下一括して示したラクトン類のNMRスペクトルをしらべた。(i) ラクトン環の bond anisotropy の影響。(ii) シクロヘキサン環上の置換基の位置、立体配置のちがひによって生ずる共鳴点の変化。(iii) δ -ラクトン類に関しては、ボート型のシクロヘキサン環のNMR。(iv) 合成されたラクトン類の立体化学の解明。これらの諸点の解明は、天然テルペノイド(例えばジベレリン, ロセノラクトン, コラムビンなど)の分子内に存在するシクロヘキサン系ラクトンのNMRを解析する上に、基礎となる資料を与えるものとして有意義であると考えられる。

第一表 試料の名称と構造式

A. γ -Lactones.

Cyclohexanol-(3)-carboxylic acid lactone (I)

Cyclohexanediol-(1,3)-carboxylic acid lactone (II)

3-Methylcyclohexanediol-(2,5)-carboxylic acid lactone (III)

1-Methylcyclohexanediol-(2,5)-carboxylic acid lactone (IV)

1-Methylcyclohexane-*cis*-diol-(2,3)-carboxylic acid lactone (V)

its phenylurethan (V')

1-Methylcyclohexane-*trans*-diol-(2,3)-carboxylic acid lactone (VI)

its phenylurethan (VI')

B. δ -Lactones.

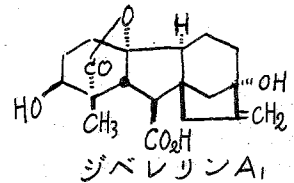
Cyclohexanol-(4)-carboxylic acid lactone (VII)

Cyclohexanediol-(1,4)-carboxylic acid lactone (VIII)

its tosylate (VIII')

1-Methylcyclohexanol-(4)-carboxylic acid lactone (IX)

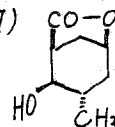
3-Methylcyclohexanol-(4)-carboxylic acid lactone (X)



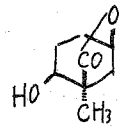
(I)



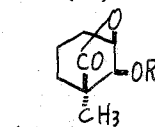
(II)



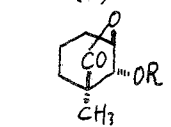
(III)



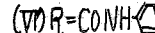
(IV)



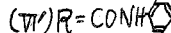
(V) R = H



(VI) R = H



(V') R = CONH-C₆H₅



(VI') R = CONH-C₆H₅



(VII)



(VIII) R = H

(VIII') R = SO₂-C₆H₄-CH₃ (IX)



(X)

第二表 吸収線の τ 値とその帰属*

試料	CH ₃	CH ₂	HC·CO·O	OH	CO·O·CH	ROCH
I	—	8.49	7.63	—	5.24	—
II	—	8.26	—	6.87	5.23	—
III	8.94 > 8.85 >	broad	7.19	6.98	5.22	6.48
IV	8.82	broad	—	7.32	5.49	6.54
V	8.95	8.54	—	6.27	6.02	5.49
VI	8.92	8.36	—	6.74	5.44	5.97
V'	8.85	8.34	—	—	5.27	5.21
VI'	8.82	8.35	—	—	5.14	5.14
VII	—	8.31	7.58	—	5.54	—
VIII	—	8.10	—	6.87	4.68	—
VII'	—	8.03	—	—	5.10	—
IX	8.91	8.51	—	—	5.37	—
X	9.27 > 9.18 >	8.41	7.70	—	5.84	—

*スペクトルをとる回数が少く、また試料濃度が厳密に一定ではないので、 ± 0.05 ppm. 程度の誤差を含むものと考えられる。

実験結果 測定条件は次の如くである。原子力研究所 Varian V4300C, 56.4 Mc, 24°C. クロロホルム溶液中の試料濃度 5~10%。 τ 値の算出には side band 法を用い、クロロホルムのプロトンの吸収線の τ 値を 2.75 と仮定して行った。クロロホルムと四塩化炭素の溶媒効果はほぼ同様であり、また試料濃度が 5% 内外であるならば、クロロホルムの吸収線の τ 値を 2.75 としてもよいから、この算出値は近似的な τ 値を与えよものと思われる。第二表に吸収線の帰属及び τ 値を示すとともに、第一図に代表的な試料のスペクトルを図示した。

論議 測定結果より次の諸事実が判明する。

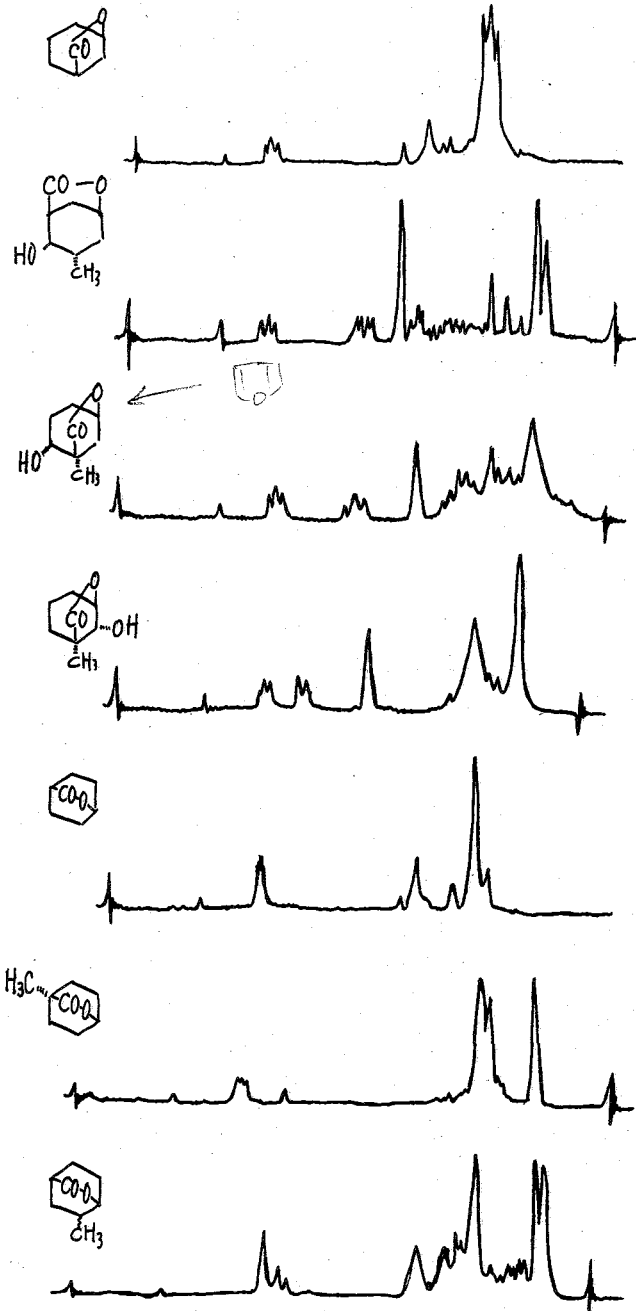
A. γ -Lactones.

- (i) CH₃ : τ 値 8.82~8.95 ラクトンカルボニールの影響は小である。水酸基の立体配置のみを異にする V と VI (及び V' と VI') とでは、水酸基が equatorial である V (V') の方が higher field に於て共鳴する。
- (ii) CH₂ : 中広く、はっきり解析するのがむづかしい。
- (iii) HC·CO·O : 隣接して水酸基の存在する III の方が I よりも lower field に出る。
- (iv) OH : τ 値 6.27~7.32 V と VI とをくらべると水酸基が axial である VI の方が higher field に出る。

B. δ -Lactones.

- (i) CH₃ : ラクトンカルボニールの α 位にメチルを有する IX では τ 値 8.91, δ 位にある X では 9.23 (平均)。(α 位のメチルは、カルボニールと同一平面上にある)

第一図 代表的試料のNMRスペクトル

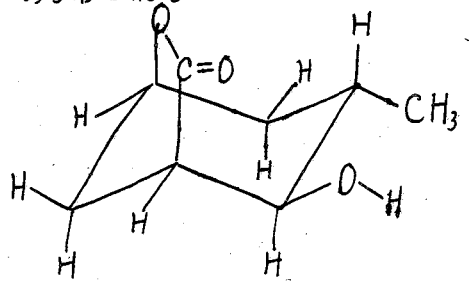


(ii) CH_2 : 水酸基があると約-0.2ppm, トシルオキシ基があると約-0.3ppm, メチル基があると+0.1~0.2ppm それぞれ shift する.

(iii) $\text{HC}\cdot\text{COO}$: メチレンの場合と同様メチル基があると+0.2ppm shift する.

以上の諸事実は *bond anisotropy* の考えによって定性的に説明できる。たとえば、水酸基の立体配置を異にするⅤとⅥのメチル基プロトンの共鳴を考える。仮に $\text{C}\text{-OH}$ の自由回転が若干束縛されているとし、もっとも反極の少い所に -OH と置くと、Ⅴの方が *higher field* に於て共鳴することがわかる。

なお、吸収線の分裂のありさまからおのゝのラクトンの立体化学を論じたが、たとえば、Ⅲは次のようにあらわされる。

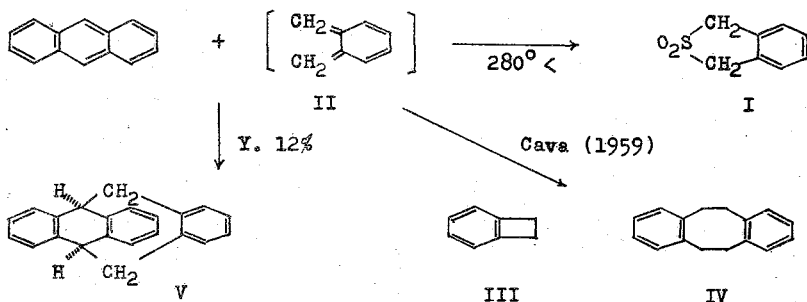


H

2-9 9,10-ジヒドロ-9,10-エンド-オルト-キシリレンアンスラセンの立体化学

京大工 奥戸圭一, 野依良治, 〇野崎 一

キシリレン化学の研究の一環として, 揚題新化合物 (V) を合成した。¹²



1,3-ジヒドロイソチアナフテン2,2-ジオキシド (I) を熱分解すると, 不安定な中間体, オルトキノジメタン (II) をとおって, ベンゾシクロブテン (III) と [2.2] オルトシクロファン (IV) とに変化する。II は擬ポラジカルである。アンスラセンのメソ位で遊離基と反応しやすことは良く知られている。¹³ I の熱分解をアンスラセンの共存下で行ったところ, 予想通り新炭化水素 (V) が得られた。

V の元素分析, 赤外, 紫外吸収スペクトルはいずれもこの構造を支持する。さらにその PMR スペクトルは第1図のようである。

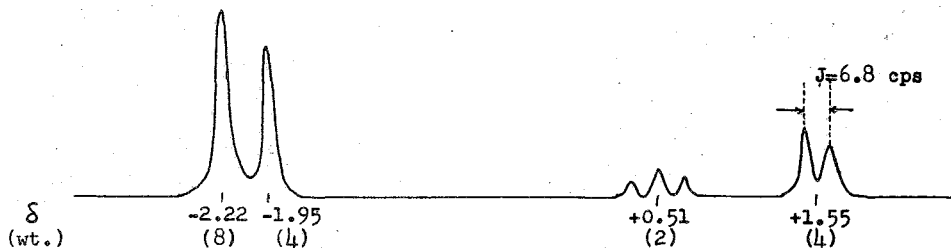
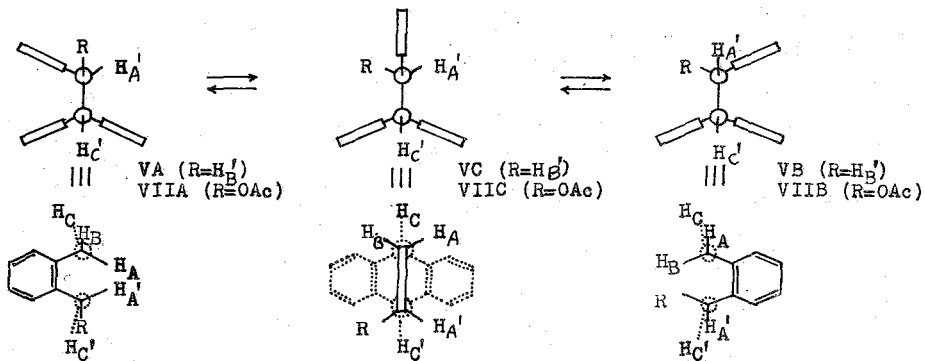


Fig. 1. 9,10-Dihydro-9,10-endo-o-xylyleneanthracene (V) (in CCl_4 , H_2O ext. ref., 40Mc.)

δ -2.22, -1.95 の 2 つの吸収は化学シフト, 面積強度 (wt.) から, いずれも芳香環プロトンの吸収と考えられる。前者はおそらくほとんどのアンスラセンの環に, 後者はキシリレンの環に帰属できるとであろう。キシリレンのベンゼン環プロトンは電子的遮断をより強く受けていることになる。

δ +0.51 の三重線と +1.55 の二重線とはそれぞれメチン基, メチレン基のプロトンに帰属される。ほかの吸収はないので, V 式の構造は確定となった。

メチン, メチレンプロトンのカップリングをみると, メチレンプロトンは 2 つとも等価であることがわかる。この炭化水素 (V) の立体配座は VA, VB, VC の 3 通りある。ジヒドロアンスラセン環を下にして机上におき分子の対称面に正対する。



上の図は正面図で、分子の手前側半分だけを示し、長四角でベンゼン環をあらわしてある。下の図は立面図で VC に示した点線のジヒドロアンストラセン骨核は、VA,VB でも変りがないので省いてある。

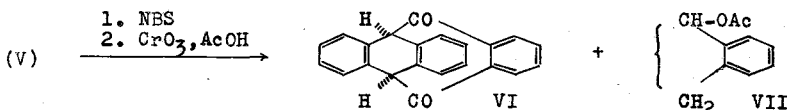
分子模型を組みると VA,VB に相当する形が得られる。この配座では Baeyer 歪はほとんどない。しかし VA では H_A, H_A' , VB では H_B, H_B' のプロトン同志が π 軌道に接近していて、非結合相互作用される。また VA では H_B と H_C , VB では H_A と H_C とが π 軌道に eclipse の位置を占める。VA,VB では Baeyer 歪はないが、Pitzer 歪はかかることになるので、かゝる形の配座を "Pitzer" 配座と呼ぼう。

左右対称の VC 配座では H_C と H_A, H_B とが gauche の位置にくる。 H_A, H_A' または H_B, H_B' 同志の反発はない。しかし、この配座では分子中央の環に隣接する炭素原子の結合角は若干開いてくる。つまり Pitzer 歪はないが、負の Baeyer 歪はかかるので、VC の配座をいかに "Baeyer" 配座と呼ぼう。

もしも分子が VA または VB の Pitzer 配座のいずれか一方に固定されていたら、 H_A, H_B 2つのメチレンプロトンは等価となり得ないだろう。たとえば VA の H_A, H_A' はジヒドロアンストラセンの右側ベンゼン環の磁気的異方性の影響を H_B, H_B' より強く受けるにちがいない。これは第1図の PMR の所見と相反する。PMR 的に H_A, H_B が等価であるということは、配座が Baeyer 型 (VC) に固定されているか、それとも2つの Pitzer 型 (VA,VB) の間を速やかに往復しているか、どちらかであることを意味する。

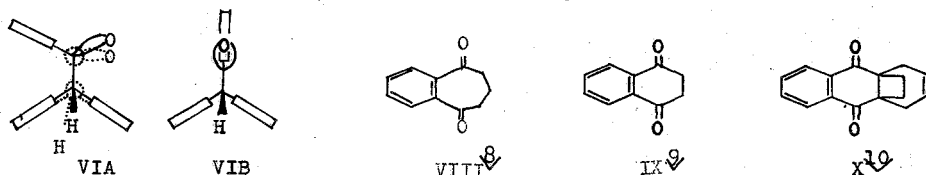
つまりメチレン、メチンプロトンのカップリング定数 (J) は第1図より約 6.8 cps となる。もし配座が Baeyer 型 (VC) に固定されていたら、 H_C とメチレンプロトンとの間の dihedral angle は大体 60° であるから、J は 2 cps 近辺の値をとるだろう。観測値 6.8 cps はむしろ自由回転しているエタノール結合の隣接プロトン間の J にほぼ等しい。したがって、9,10-ジヒドロ-9,10-エンド-オルトフェニレンアンストラセン (V) は PMR の測定条件、つまり四塩化炭素溶液中、室温では2つの Pitzer 配座 VA と VB の間を速やかに往復していると考えてよいだろう。

炭化水素 (V) を N-ブロムコハク酸イミド 2 モルで処理したのち、十分な量のフロム酸で酸化したところジケトン体 (VI) が得られた。



Y. 23%

この新化合物の融点は 213-214° で、元素分析は計算値に一致する。分光学的性質を類似構造のジケトン体 (VIII-X) と比較すると次表の通りである。



$\nu_{\text{C=O}}$ cm^{-1}

	VIA	VIB	VIII ⁸⁾	IX ⁹⁾	X ¹⁰⁾
(CHCl ₃)	1669	1689	1689	---	---
(nujol)	1688 / 1676	---	---	1673	---
UV max. mμ	237 (4.31) sh.	-	-	225 (4.47)	226 (4.53)
(ethanol)	250 (4.24)	-	-	255 (4.03)	251 (3.94)
(log E)	302 (4.07) sh.	-	-	295 (3.27)	299 (3.14)
	345 (3.90) sh.	-	-		

いふ Pitzer 配座 (VIA) では接れのために共役が打ち切られる。他方 Baeyer 配座 (VIB) では同一平面性の獲得により、両カルボニル基はベンゼン環と共役する。VIII でのいふふん共鳴妨害の作用するといわれている IX, X の化合物では、共役が成立するとみてよいだろう。表の数値を比較すれば、極性溶媒中では VI が VIB の配座をとることは確かである。一方結晶状態では VIA 配座の優先が想像される。

酸化の副生成物 (VII) は融点 171.5-172° で元素分析もあう。その構造は別途合成によって確かめられた。PMR スペクトルと帰属とを第 2 図に示す。

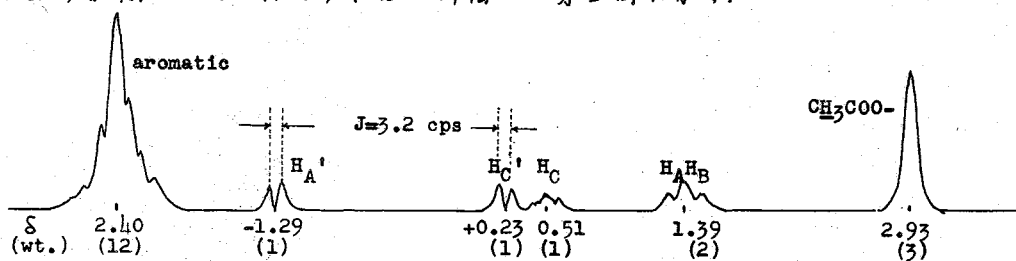


Fig. 2. 9,10-Dihydro-9,10-endo-(α -acetoxy-o-xylylene)-anthracene (VII) (in CCl₄, H₂O ext. ref., 56.4 Mc.)

第 1 図のスペクトルと比較すればアセトキシ基酸素の -I 効果の明瞭に認められる。アセトキシ基にもっとも近い H_C の吸収は V の場合と同じ位置に出ている。H_A'、H_C' のカップリング定数 (J) は 3.2 cps である。この系でも dihedral angle (ϕ) と J との間に Shooley の著書⁷⁾ によるとめられた関係が成立すると仮定しよう。J 3.2 cps から ϕ を求めると、約 50° または 110° となる。

そのアセトキシ体 (VII) の立体配座は前掲のとおり VIIA, VIIB, VIIC の 3 通りに書ける。VIIA では H_A, H_A' 間に、VIIB ではアセトキシ基と H_B との間に相互作用が働いている。

アセトキシシクロヘキサンのアセトキシ基は axial よりも equatorial 位をとりやすい。¹³ よってアセトキシ-水素の反撥の方が水素-水素の反撥よりも大であるといえる。つまり Pitzer 配座のうちでは VIIB よりも VIIA が安定でなければならぬ。VIIA ならば H_A', H_C' の dihedral angle (ϕ) は 120° であって、これは J 3.2 cps から推定した 110° という値に近い。他方 VIIB では ϕ が 0° で、 J は 13.8 cps となり、観測値にあわない。VIIC の Baeyer 配座でも H_A', H_C' の間の ϕ は約 60° で、 J が 3.2 に近い値を示すことと考へられる。しかしジケトン体(VI)が Baeyer 配座をとる原因はいくつかあげられるが、アセトキシ体(VII)ではそのどれかもあてはまらない。一応 VII では VIIA が安定配座で、アセトキシ基は exo に固定された Pitzer 配座をとるものとして、今後の実験を進めたいと思う。 H_A, H_B, H_C の吸収は十分に分解されておらず、この方面からの議論は不可能であった。

本研究の F.M.R スペクトルは当時阪大産研におられた佐藤至朗氏(現吳羽紡高視研)よりおに原子力研の早川直宏氏にとって頂いたものである。記して厚く感謝する。

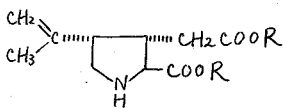
引用文献

- (1) (a) 奥戸, 有働, 野崎, 日化12年会講演要旨集, 昭34.4.7, 東京, p.38.
- (b) 奥戸, 有働, 野崎, ラジカルを用いる有機合成討論会要旨集, 昭35.9.16, 大阪, p.29.
- (c) 奥戸, 有働, 中村, 野崎, J. Org. Chem., 26, 1368 (1961).
- (2) 奥戸, 有働, 野崎, J. Org. Chem. 26, 584 (1961).
- (3) M. P. Cava, A. A. Deana, J. Am. Chem. Soc., 81, 4266 (1959).
- (4) 奥戸, 有働, 野崎, J. Am. Chem. Soc., 82, 434 (1960).
- (5) (a) W. G. Dauben, K. S. Pitzer (M. S. Newman ed.), "Steric Effects in Organic Chemistry" 丸善, 東京, 昭32, p.6 以下. (b) H. H. Lau, Angew. Chem., 73, 423 (1961).
- (6) (a) W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber, V. Bockelheide, J. Am. Chem. Soc., 83, 943 (1961). (b) N. L. Allinger, N. A. DaRooge, R. B. Hermann, J. Am. Chem. Soc., 83, 1974 (1961).
- (7) J. N. Shoolery (The NMR-EPR Staff of Varian Associates ed.), "NMR and EPR Spectroscopy," Pergamon, Oxford, 1960, p.114 以下.
- (8) V. C. Farmer, N. F. Hayes, R. H. Thomson, J. Chem. Soc., 3600 (1956).
- (9) R. H. Thomson, J. Chem. Soc., 1737 (1950).
- (10) M. P. Cava, R. L. Shirley, J. Org. Chem., 26, 2212 (1961).
- (11) a 様子共役効果を減殺する因子についてはその総説をよ。馬場(島内, 益子, 中西編), 化学の領域臨時増刊, 45, 赤外線吸収スペクトル第13集, 南江堂, 東京, 昭36, p.9 以下.
- (12) E. L. Eliel, J. Chem. Education, 37, 126 (1960) 参照.

2-10 Dimethyl α -kainate および Dimethyl α -allokainate の NMR

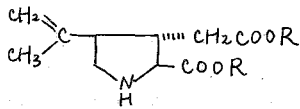
(東北大学薬学科) 近藤一恵, 近藤嘉和, 竹本常松
(東北大学非水研) 池上恒男

α -Kainic acid および α - α -allokainic acid はマクリ *Digenea simplex* の駆虫成分である。竹本ら⁽¹⁾ は α -kainic acid (I) を金属酸で処理すると α -kainic lactone (V) を生成するが α -allokainic acid (III) はラクトニ体を作らず、一種のオキシ酸 (VI) を生成することから α -kainic acid では isopropenyl 基と carboxymethyl 基は cis 配位をとり、 α -allokainic acid は trans 配位であると推論した。



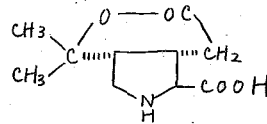
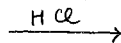
(I) R = H

(II) R = CH₃

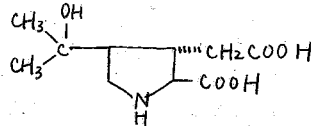


(III) R = H

(IV) R = CH₃



(V)



(VI)

α -Kainic acid および α - α -allokainic acid はともに有機溶媒に難溶のためジアソメタンで methyl 化し、夫々 dimethyl α -kainate (II) および dimethyl α -allokainate (IV) とした。Dimethyl α -kainate では isopropenyl 基と carboxymethyl 基が cis 配位であるが、dimethyl α -allokainate では trans 配位のために、maleic acid および fumaric acid の methine の分子間あるいは分子内結合の立体異性間の溶媒効果の差異⁽²⁾ 類似したものが観測される。このことを考えてこの点を NMR で追求し、これと並行して carbomethoxyl の methyl 基および imino 基の溶媒効果についても検討した。

実験方法

Dimethyl α -kainate および dimethyl α -allokainate は 10^{-4} mmHg で精留し、それぞれ無色油状の純品を得、これを実験に供した。装置は Varian V-4300 型 spectrometer で使用周波数は 40 Mc である。試料の作成は外径 4.8~5.2 mm の薄肉ガラス管を用い、エーテル溶液を除く外は常に真空中 ($10^{-5.3}$ ~ $10^{-4.7}$ mmHg) で脱ガスを行った。Shift の測定は internal standard 法により、記録紙上の距離を benzene-cyclohexane 等容量溶液のそれと比較し、benzene-cyclohexane の separation は 230 cps とし算出した。

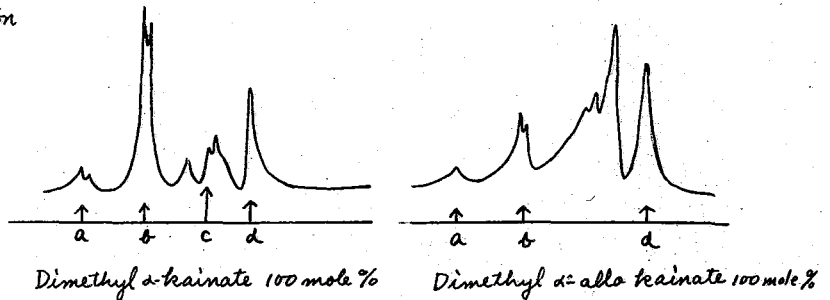
実験結果

1) Isopropenyl 基の olefinic proton について

Isopropenyl 基の olefinic proton が singlet に出る場合と doublet を示す場合とその mecha-

Fig. 1

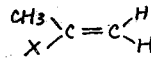
- a: isopropenyl の olefinic proton
- b: carbomethoxyl の CH₃
- c: NH
- d: isopropenyl の CH₃



nismについては今迄のところが詳しいが、一般にXの位置にhalogen, -CN, -O₂-R, phenyl, -COR (R=H, Me, Cl, NH₂, OMe)等 double bond character を持つ極性基がつけられた場合 (Table 2) では isopropenyl 基の olefinic proton の shielding は何等ではおらず shift の差を生じ、また各々の isopropenyl の olefinic proton は 1 cps 以下の微細な split を示す。X の位置に alkyl 基のついた場合の例は少ないが、methyl 基の場合 olefinic proton は singlet であるのに反し、-CH₂-C(CH₃)₃ の場合は doublet であることが報告されている。本報の実験において立体構造の差異から異性体の一方では singlet を示し、他方では doublet を示す事実が観察されたが、立体異性体間の主な差異としては isopropenyl 基が α-kainic acid では比較的自由に回転できるのに反し、α-allo-kainic acid では isopropenyl の olefinic proton の一方あるいは methyl 基と、3位に付いた -CH₂COOCH₃ とが触れあうため回転の障害が考えられる。

$$\text{H} \setminus \text{C} = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$$
 の場合も同様立体障害があると考えられるので、これらの立体障害が olefinic proton の shift の差を作る原因と考えれば singlet とする場合 (Table I) はいっしょに立体障害のない場合のみであるから矛盾なく説明出来る。以上の事から α-kainic acid の olefinic proton の doublet は chemical shift の差によるもので、各々の間の J は小さく観測され

Table I



X	Peak	Reference
CH ₃ -	singlet	(3) (4)
CH ₂ =CH-	"	(4)
citronellal	"	(4)
limonene	"	(4)
geraniol	broad	(4)

Table 2.

X	Peak	Reference
(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	doublet	(3)
Br-	"	(3)
CN-	"	(3) (4)
-COOMe	"	(3)
-CONH ₂	"	(3)
-COCl	"	(3)
-COMe	"	(3)
-CHO	"	(3)
-Ph	{ doublet ng	{ (3) (4)
-OAc	{ doublet singlet	{ (3) (4)

Table 3

X	Peak	Reference
Cl-CH ₂ -	ng	(4)
H ₂ C≡C-	multiplet	(4)
n-C ₇ F ₁₅ -	broad	(4)

註 ng = nonequivalence quartet

得たものと考えられる。また isopropenyl の methyl 基を立体異性体間で比較した場合、*d*-kainic acid の方が less shielding である = とも以上の推察を裏付けるものと考えられる。

2) Imino 基について

Dimethyl *d*-kainate の imino 基の位置は他の exchangeable proton を有するアミン類と同様塩基との溶液中では exchange をおこして shift と pattern の変化を示すと考えポリジンを溶媒として測定を行って決定した。濃度 20 mole % および 100 mole % との比較を行った。

その結果、Fig. 1 の dimethyl *d*-kainate の spectrum で isopropenyl 基の methyl から 29.5 cps のところにある吸収 (Fig. 1 の c) がポリジニ溶液中では (Fig. 2) exchange を起こして 55.5 cps low field に shift したので、これを imino 基と assign した。なお、carbomethoxyl の methyl 基はエーテル溶液中でもベンゼン溶液中でも doublet で約 3 cps の separation を示す。これは各々の carbomethoxyl の methyl 基の性状が若干異なるためと考えられる。演者は各々の平均値を用いて算出した。

Dimethyl *d*-allo kainate においても同様にベンゼン溶液中ではベンゼンの濃度増加につれて high field に変化する溶媒効果がみとめられた。(Fig. 4)

文献

- (1) 竹本, 鄭, 醍醐: 薬誌 76, 298 (1956)
- (2) 岩泉, 磯部, 池上; 構造化学討論会(1960)発表
- (3) L.M. Jackman; Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry p120 (1959)
- (4) G. Van Dyke Tiers: Characteristic Nuclear Magnetic Resonance (NMR) "Shielding Values" (Spectral Positions) For Hydrogen In Organic Structures (1958)
- (5) 中川: 日化誌. 82, 141 (1961)

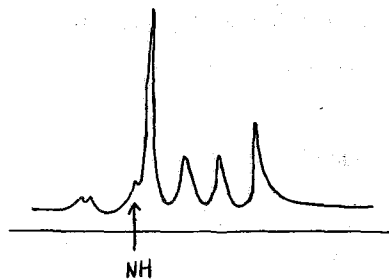


Fig. 2 20 mole % Dimethyl *d*-kainate in pyridine

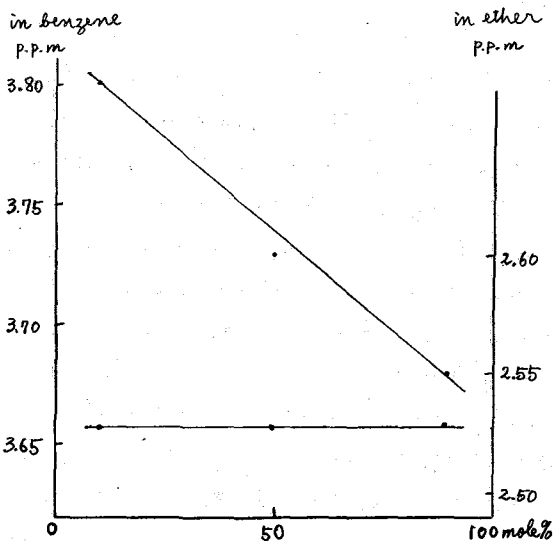


Fig. 3 Dimethyl *d*-kainate

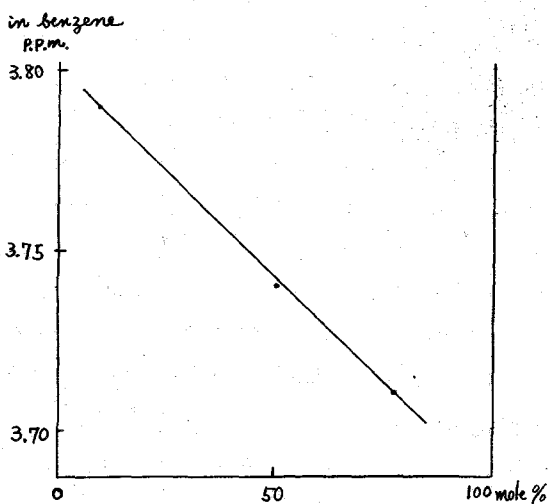


Fig. 4 Dimethyl *d*-allo kainate

2-11 高度不飽和脂肪酸メチルエステルのNMRスペクトル

工業技術院東京工業試験所

○橋本哲太郎, 額田健吉, 椎名久子, 土屋知太郎

二重結合4個以上を有する高度不飽和脂肪酸は、海産動物油を初め陸産動物、水産動物、海藻等の脂質中に広く存在する成分である。その化学構造については古くから研究されているが、従来の研究結果を總括すると、提唱されている構造式は二つのグループに分けられる。すなわち

(1) 二重結合系がジビニルメタン型 ($-CH=CH-CH_2-CH=CH-$) 配列のみをとっている構造式

(2) 二重結合の配列がジビニルエタン型 ($-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-$) があるいはこれにジビニルメタン型が混っている構造式である。上記の構造式は油脂から各種分離濃縮法を用いて単一脂肪酸試料を分離し、これを酸化分解して得られる分解生成物を検索した結果から元の脂肪酸の二重結合配列を推定したものである。

高度不飽和脂肪酸メチルのNMRスペクトルは、 $-CH=CH-$, CH_3-O- , $-CH_2-C(=O)-$, $-CH_2-C=C-$, $-C-CH_2-C-$, CH_2-C- の各シグナルおよび $=C-CH_2-C=$, あるいは $=C-CH_2-CH_2-C=$ のシグナルが予想される。そこで魚油脂肪酸メチルエステルから飽和酸メチルおよび低不飽和度の脂肪酸メチルを除いて高度不飽和酸メチルエステルを濃縮し、そのNMRスペクトルを測定し特に $-CH=CH-$ および $=C-CH_2-C=$ あるいは $=C-CH_2-CH_2-C=$ のシグナルに注目すれば、単一脂肪酸にまで分離を行うことなくその測定試料が二種類以上の高度不飽和酸を含むものであつたとしても、二重結合系配列の推定が可能であらうと考えて本研究を行った。

実験に供した魚油はイカ油、サバの臓油およびイワシ油の三種である。各原油のメチルエステルから高度不飽和酸メチルの濃縮は分離操作中における二重結合の移動が起り難いと考えらる尿素アダクト分別法を用いた。メタノールを溶剤とする尿素分別を18~20°Cおよび6~7°Cにおいてアダクトを生成しなくなるまで繰返して得た母液を、0°Cにおいて処理して生じたアダクトからメチルエステルを分離抽出した。イワシ油の場合にはさらにアルミナを吸着剤とするカラムクロマトグラフイーによつた精製した。こうして得た各メチルエステルのヨウ素価はイカ油(1) 405.9, サバ油 372.5, イワシ油 390.5であつて

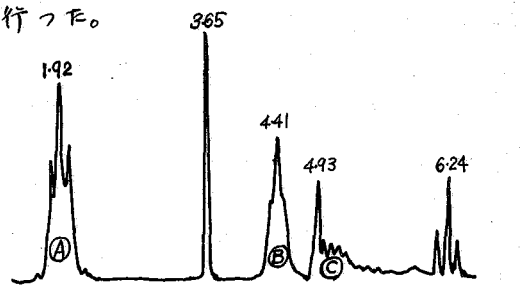


図1 イカ油高度不飽和酸メチル(1)

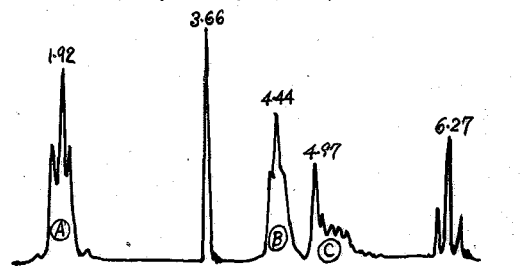


図2 イカ油高度不飽和酸メチル(2)

飽和酸および不飽和酸のメチルエステルはほとんど含んでいまいと考えられる。こゝに得た各試料のNMRスペクトルは図1, 2, 3, 4に示した。各シグナルに付した数字はベンゼンからのシフトをppmで表わしたものである。以下各図とも同様。

比較のために構造式の確立しているステアリン酸, オレイン酸, リノール酸およびリノレン酸の各メチルエステルのNMRスペクトルを測定した。その結果は図5, 6, 7, 8に示した。

図5~8から, 図1~4の各高度不飽和酸メチルのNMRスペクトルにおける各シグナルの歸属を推定すると, 1.92 ppm付近のシグナルは $-\text{CH}=\text{C}$ に, 3.66 ppmのシグナルは $\text{CH}_3-\text{O}-$ に, 4.42~4.43 ppmのシグナルは $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ に, 4.9~5.4 ppmのシグナルは $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}$ および $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$ に, 5.96 ppm付近のシグナルは $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$ に, また高磁場のトリプレットは $\text{CH}_3-\text{C}-$ に歸属される。

$=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ のシグナルの存在から, 各高度不飽和酸メチルはジビニルメタン構造を有することは明らかである。つぎにジビニルメタン構造の存在はつぎの2点から検討した。

まず, ジビニルメタン構造を有する物質としてジアリル(1, 5ヘキサジエン, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)を以てそのNMRスペクトルを測定した。その結果は図9に示したが, 5.07~5.16 ppmのシグナルはメチレンに歸属するべきものと考えられる(Tiers(1958)のデータとも良く一致している)すなわちジビニルメタンのメチレンはジビニルメタンのメチレンよりも高磁場にシフトし, 図1, 2, 3, 4において $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}$, および $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$ のシグナル(◎)に重

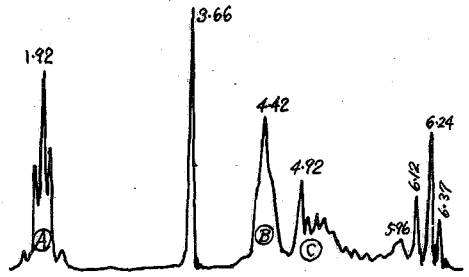


図3 サバ油高度不飽和酸メチル

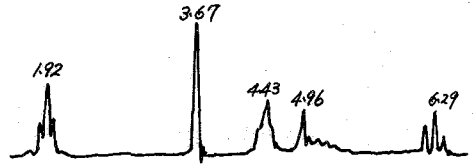


図4 イワシ油高度不飽和酸メチル

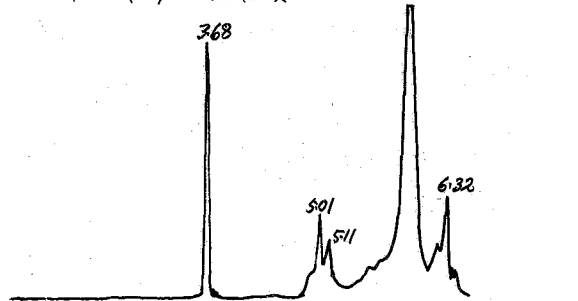


図5 ステアリン酸メチル($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_3$)

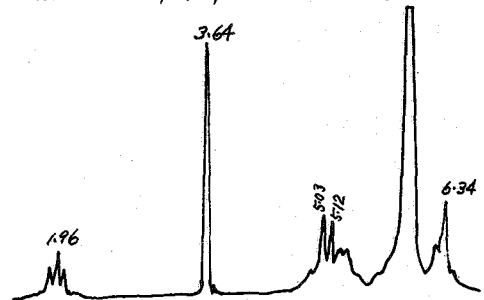


図6 オレイン酸メチル
($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$)

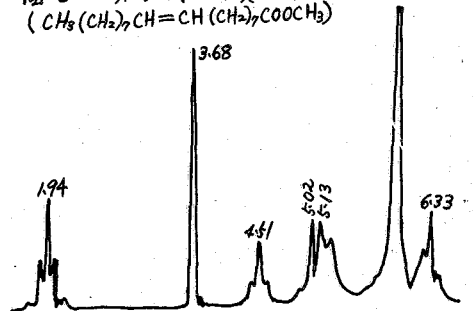


図7 リノール酸メチル
($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$)

ることになる。③シグナルと-CH=のシグナル(④)の面積強度比と化学的特数からの数値を比較した結果を表1に示した。

表1

$\text{CH}_2=\text{C}, \text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$		イカ	イカ	サバ
-CH=		(1)	(2)	
NMR (③/④)		0.50	0.56	0.66
Chem. Cal.	I	0.57	0.55	0.63
	II	0.94	0.92	1.04

但し表1において、NMRの数字は両者のシグナルの面積強度比; Chem. Cal. は試料のヨウ素価およびケン化価から試料の平均二重結合数を求め、(I)は二重結合系が全部ジビニルメタン配列をとつたと仮定した場合、(II)はジビニルメタン配列の中に1個のジビニルエタンを混えた構造を仮定し、ジビニルエタン

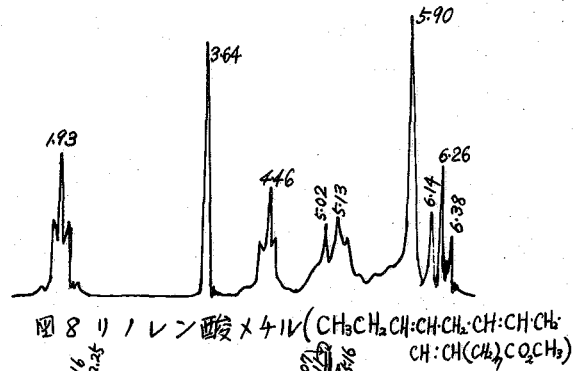


図8 リノレン酸メチル $(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3)$

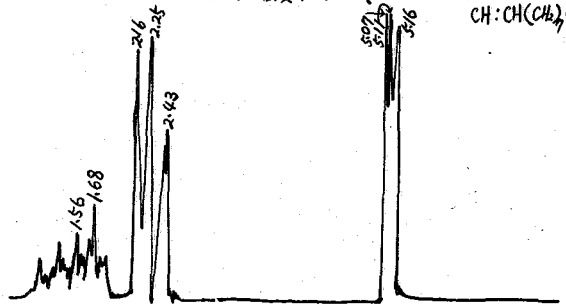


図9 1,5ヘキサジエン

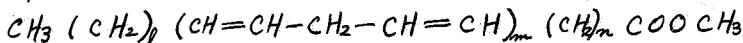
のメチレンが③シグナルに重った場合のプロトン数の比を求めたものである。表1において Chem. Cal. (I) はNMRのシグナル強度比にきよめて近いが、ジビニルエタンが1個存在すると仮定した(II)は大きくズレている。

つぎに $-\text{C}=\text{C}$ と $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ のプロトン強度比を、NMRスペクトルにおける両者のシグナル面積強度比と化学的特数からの数値を比較した結果は表2のとおりである。

但し表2において、NMRは両者のシグナルの面積強度比; Chem. Cal. (I)は二重結合系が全部ジビニルメタン配列をとると仮定した場合、(II)はジビニルメタン配列の中に1個のジビニルエタンを混えた構造を仮定した場合における二重結合系以外のメチレンの数をグラフから求めて、メチレンと=CH-のプロトン数の比を算出したものである。

表2において、NMRのシグナル面積強度比は高度不飽和酸メチルの二重結合が全部ジビニルメタン配列をとつたとした場合の計算値(I)にきよめて近い。一方ジビニルエタン構造を1個含むと仮定した(II)の計算値はNMRの強度比から大きくズレている。

以上の結果から、本実験に供した高度不飽和酸メチルの二重結合系はジビニルメタン配列からのみなる、すなわち



の構造式を有すると見做すのが妥当であると考えられる。

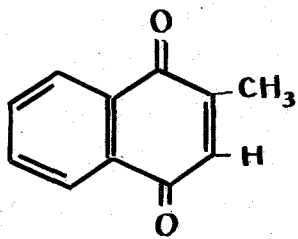
Moore¹⁾ はメナジオン (2-メチル-1,4-ナフトキノン) に亜硫酸水素ナトリウムを作用させてビタミンK作用をもつ水溶性物質をつくり、その構造を 2-methyl-1,4-naphthohydroquinone-3-sulfonate (Ⅲ) と考えた。しかし、この構造がまちがっていることは、この付加体が容易に酸化されないことなどからまもなくわかった。

同じころ、Bakerら²⁾ I. G の研究員³⁾ および阿部ら⁴⁾ も同様の物質を合成し、ケトンの NaHSO₃ 付加体と同様の構造(Ⅲ)を提出した。付加体の化学的性質すなわちアルカリで(Ⅲ)に変わること、酸でキノンと NaHO₃ に分解すること、接触還元で4水素化物が得られることなどはこの構造で説明された。

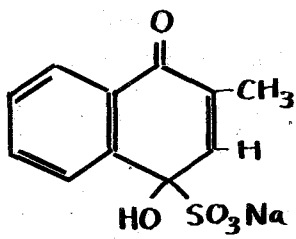
その後 Mooreら^{5), 6)} は再び付加体の構造を紫外および赤外線吸収スペクトルによつて研究し、(Ⅰ)の構造であると報告した。すなわち付加体の紫外線吸収スペクトルは 2-methyl-1,4-naphthoquinone-2,3-epoxide、O-phthaldehyde などに近似し、1,4-diketo-tetraline 型構造を支持する。また、乾燥した付加体では 3μ 付近にほとんど吸収を示さないのので、(Ⅲ)の構造でなく(Ⅰ)であるとした。一方(Ⅳ)の構造であればエノール化しやすいはずであるが、付加体はヒドロキノンになりにくいので、(Ⅳ)よりも(Ⅰ)の方が妥当だと考えた。しかし、付加体を加熱すると(Ⅲ)に異性化する事実は(Ⅳ)のエノール化とも考えられ、(Ⅲ)を否定することはできない。

付加体の構造が(Ⅰ)~(Ⅳ)のいずれであるかは、核磁気共鳴 (NMR) によつて直接的に証明できると思われるので本研究を行なつた。付加体の 20% 水溶液は、 $\delta + 251$ 、 $+118$ および -239 に強度比 3:2:4 の NMR を示す。また、付加体を乾燥し、重水溶液として測定した場合も、 $\delta + 256$ 、 $+120$ および -262 に強度比 3:2:4 の吸収が得られた。これらの吸収がそれぞれ(Ⅰ)の 2メチル基、3位のメチレン、5, 6, 7, 8位の芳香環の水素に相当することは明らかである。

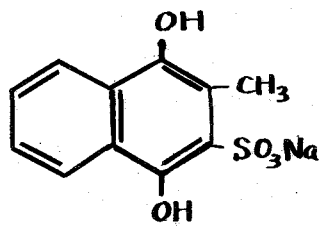
また、構造既知の物質としてメナジオンをとり、四塩化炭素溶液で水を基準として NMR を測定した。その結果、 $\delta + 268$ に $J = 13$ CPS の二重線、 $\delta - 190$ に少し広巾の吸収、 $\delta - 271 \sim -333$ に約 8本の複雑な吸収が得られた。これらはそれぞれ 2-メチル、3位のオレフィンの CH および芳香環の 4つの CH に相当する。メチル基は 3位のプロトンと I-I 結合によつて 2本に分裂し、3位のプロトンはメチル基の 3つのプロトンと I-I 結合して 4本に分裂すると考えられる。5, 6, 7, 8位のプロトンはキノンおよびメチル基からの距離が異なり、多少とも化学シフトが異なり、それらが互に I-I 結合して分裂し、複雑な NMR を示すと思われる。



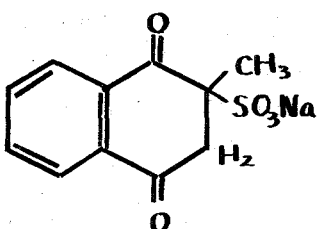
(B)



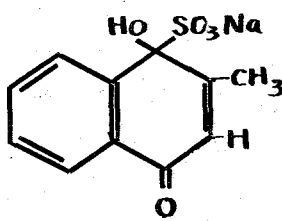
(II)



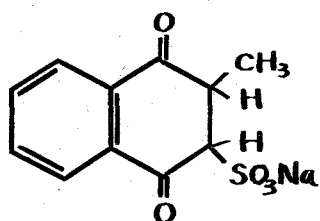
(III)



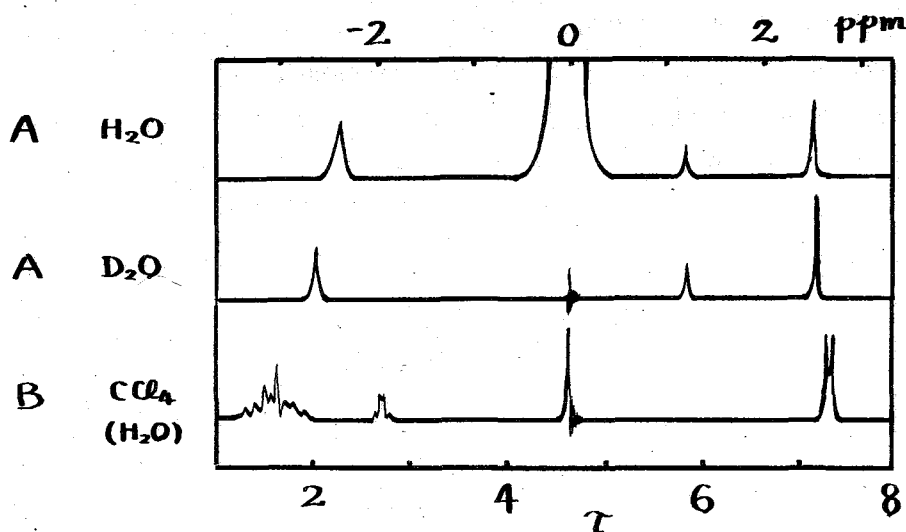
(I) (A)



(II')



(IV)



Varian , 40 MC , 常温 , side band 法.

付加体がもしⅢ)の構造であるならば強度比3 : 1 : 1 : 4の吸収を示し、その化学シフトは約+2.7、0、-1.9、-2.7と推定される。しかし、実際はオレフィン $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ に相当する-1.9を示さず、メチレンに相当する+1.18の吸収を示す。また、Ⅳ)の構造ではNMRが化学シフトで4本にわかれ、I-I結合で $J=2\sim 9$ CPSの数多くの線に分裂するはずである。

これらの事実から付加体の構造はⅠ)であることが明らかになった。なお、メナジオンで認められた CH_3 と β 位の $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ とのI-I結合は、付加体では認められず、 CH_3 のプロトンは SO_3Na 基によつてdeshieldされ、約0.1 PPM低磁場にシフトしていることがわかる。

本研究に際し、御助言を得た大阪大学教授湯川泰秀博士、測定装置の調整などでお世話になつた産業科学研究所佐藤氏に感謝する。

- 1) M.B. Moore : J. Am. Chem. Soc. 63, 2049 (1941).
- 2) B.R. Baker, T.H. Davies, L. Mc Elroy, G.H. Carlson : *ibid.* 64, 1096 (1942); 65, 1776 (1943).
- 3) I.G. Farbenind. A.G. : 日本特許 162052
- 4) 阿部, 増田 : ビタミン 3, 17, 71 (1950); 昭和17年特許出願
- 5) M. Carmack, M.B. Moore, M.E. Balis : J. Am. Chem. Soc. 72, 844 (1950).
- 6) M.B. Moore, W.H. Washburn : *ibid.* 77, 6384 (1955).

東京教育大学理学部 大橋 守, 寺原 昭, 小林尚吾, 中西香爾

紅コージ菌 (*Monascus purpureus* Wentii) は, Monascorubrin (Mrb. と略), Monascamine (Mamine), Monascoflavin (Mfl.) の三色素を生産する。その構造は azaphilons に属し, 新しい型の色素であることが示されている¹⁾。以下 NMR スペクトルを中心にその化学構造を検討する。

I) Monascorubrin

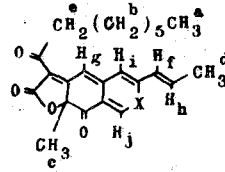
NMR スペクトルを構造決定に応用するに当り以下の点に重点をおいた。

- i) 既に化学反応その他から提出されている二つの構造 1²⁾, 2³⁾ の妥当性を検討する。
- ii) NMR スペクトルが構造式を満足に説明するかどうかを検討する。
- iii) 複雑な ケト-エノール互変異性を示す Mamine 及び isodihydro Mamine の存在状態を検討する。

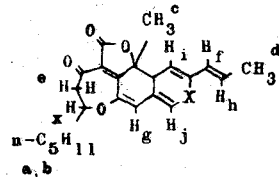
最初に関連誘導体であるが, Mrb. (1 又は 2) はアンモニアと反応して Mamine (4, 又は 5) を生ずる。Mamine を NaBH₄ で還元すると Isodihydro monascamine (4 から 5 又は 7, 5 から 8) を与える。一方 Mrb. は Pd-BaSO₄ 触媒下に水素添加を行えば、側枝 propenyl 基が還元されて Dihydro monascorubrin (3) を生ずる。Table 1 にこれら誘導体の chemical shift を示す。

i) 構造の検討は Mrb. のスペクトルにみられる chemical shift および coupling の様相から 1 式の妥当性が示される。

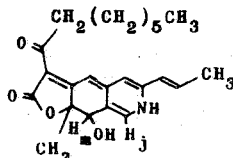
即ち 2 式では, X チレン C は ABX 系や AB 部分に当り, 単純な triplet でなく複雑な様相をもつ筈であり事実には反する。H_x 吸収帯はこの部分の X 部分に当り τ 4~6 に broad なシグナルを与える筈であるがそのような事実はない。また H_i 吸収帯は C₁₀ の H と coupling して AB 系の一部を示す筈であるが実際は singlet である。以上の三点から構造式 2 は除外された。



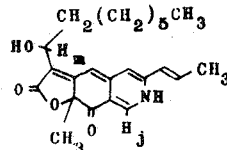
1 X=O
4 X=NH



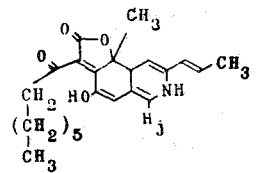
2 X=O
5 X=NH



3



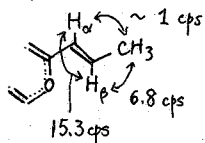
4



5

ii) 次に 1 式にもとづいてこのスペクトルを解析する。Mrb. にみられる peak は Mamine に対応して存在し, 骨格変化を介して示していることを示している。このことは, IR の ν とあわせて Mamine がケト型で存在していることを想像させる。2H-Mrb. 2 は τ 8.02 (d) peak が τ 8.98 (t) に移行し, τ 3.86, 3.35 の両 multiplet 吸収帯が消失している。従って methyl styren 型部分構造の側枝が還元を受けうる。この H_f, H_g peak は典型的な Fork 型吸収を示

し、その coupling constant は近似計算によつて 2 箇の如くに算出され、明らかに trans 二重結合である。通常の styrene では H_a の方が ring current の影響により低磁場にみられるが、



Mrb. の場合は逆に H_b の方が低磁場にある。これは二重結合が C₈-carbonyl 基と共役してゐるため電子密度が H_b で減少してゐるため、あるいは骨格 C-O 結合の diamagnetic anisotropy 効果によるものであろう。2H-Mrb ではこの二重結合が還元され、X+L- π と全く同じ強度、同じ形の triplet 吸収が τ 7.52 にみられる。

Mrb. において τ : 2.01 の異常な低磁場に二重結合 H の吸収がみられる。これは τ 2.01 の α 位に相当する C₁-H と予想されるが、この真を更に確認するために各種 pyrone 誘導体の NMR スペクトルを測定した⁴⁾

Table 1. NMR spectra of Mrb and derivatives

H	Mrb (1)	Dihydro-Mrb (3)	Monascamine (4)	Iso-dihydro-monascamine (6)
a	9.11(t)	9.11(t)	9.11(t)	9.15(t)
b	8.68(b)	8.69(b)	8.66(b)	8.66(b)
c	8.27(s)	8.27(s)	8.12(s)	8.30(s)
d	8.02(d)	8.98(t)	8.1(d)	8.18(d)
e	7.04(t)	7.04(t)	6.63(t)	6.60(t)
f	3.86(m)	-	-	-
g	3.72(s)	3.74(s)	3.47(s)	3.62(s)
h	3.35(m)	-	-	-
i	3.05(s)	3.11(s)	3.12(s)	3.28(s)
j	2.01(s)	2.03(s)	1.50(s)	1.98(s)
k	-	7.52(t)	-	-
m	-	-	-	4.78(s)

Mrb and dihydro-Mrb were measured in CDCl₃, and monascamine and iso-dihydro-monascamine in pyridine. Abbreviations: (b), broad; (d), doublet; (m), multiplet; (s), singlet; (t), triplet.

Table 2. にその結果を示す。予期したごとく pyrone の α -H はいずれもクロロホルム中の H より低磁場に吸収してゐる。Mrb. では更に C₈ 位の carbonyl 基の diamagnetic anisotropy 効果も存在する筈であり、順当な値を示してゐるとみるべきであろう。この部分構造は化学反応からも証明されてゐる。

iii) 以上 NMR スペクトルは 1 式を満足に説明しうるが、IR, UV では区別のつかない Iso-dihydro-monascamine の構造と、その互変異性体の存在状態を NMR スペクトルから推論する。この構造は 1 式からは 2 又は 3 式か、2 式からは 3 式か予想される。Mamine (4) と比較して注意すべ

Table 2. NMR spectra of pyrones* (cps)

Compound	α -H	β -H	Other H
γ -Pyrone	-15, -9	71, 76	
2,6-Dimethyl- γ -pyrone		73	289(CH ₃)
2-Methoxy-6-methyl- γ -pyrone		87, 116	205(OCH ₃), 294(CH ₃)
2,6-Dimethoxycarbonyl- γ -pyrone		12	188(OCH ₃)
α -Pyrone	-15	53, 60	
6-Methoxycarbonyl- α -pyrone		12	194(OCH ₃)

* in CHCl₃, inner reference; CHCl₃, at 56.7 Mc,

てゐること(特に H_j の移動が大きい)などである。以上は 3 式がよく説明される。すなわち、1 式では、X+L- π は複雑な coupling を示す筈であるのに事實は Mamine と同様に triplet を示してゐること、さらに τ , 4.78 は A₂X の X 部分に当るから triplet を示す筈であるが singlet であることなど説明されない。溶媒効果は、きりしないので明確に断言はできない

いが、 H_j シグナルの高磁場への移行は、 C_8 -carbonyl 基が還元されて OH となり、たまための diamagnetic anisotropy 効果の減少で説明される。逆にこの H_j シグナルの移動から、Mafine には C_8 位に carbonyl 基が存在していることを示唆しているといえるであろう。このことはまた、*iso*-dihydromonoscamine が Δ 式ではない、換言すれば Mrb. における Δ 式を否定するものである。Deanらによつて提起された twisting carbonyl の概念⁵⁾をこの *iso*-dihydromonoscamine の NMR スペクトルから疑問が生じたことも派生的な問題として付記したい。

II) Monascoflavin

Mfl. 及びその誘導体の NMR スペクトルは Mrb. と異り、*pyrone* の α -H に相当する H が存在しないこと、*trans*-propenyl 基、骨核二重結合 H 各 1 つ、vinyl 領域に典型的な AB 型シグナルがあること、 $C-CH_3$ は 3 つであることがわかり、全合成の知見を考へ合わせれば、構造 9、又は 10 が導かれる。この構造は既に化学反応から推定されている⁶⁾。兩者の区別は NMR スペクトルからは明らかでない。IR は Δ 式の妥当性を示している。二三の疑問の裏はあるが Δ 式に基いて以下の如く解析した。

Doublet (d), 8.12; $J_{do} = 6.8$

J 値は peak o のとれと同じ。

Multiplet (e), 7.4, Mrb. で

明確な triplet を示している peak に対応するが明らかでない。

Quartet (h), 6.7; $J_{gh} = 5.0$,

$J_{ge} = 8.4$ cps. ABC 系の C 部分, AB 部分は e に重なって解析できない。

Doublet (i), 6.25; $J_{ij} = 13.0$

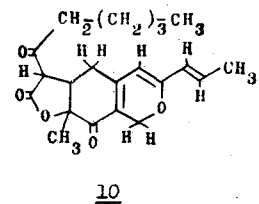
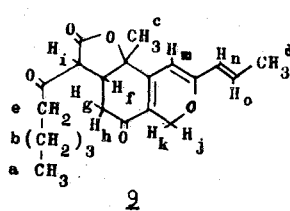
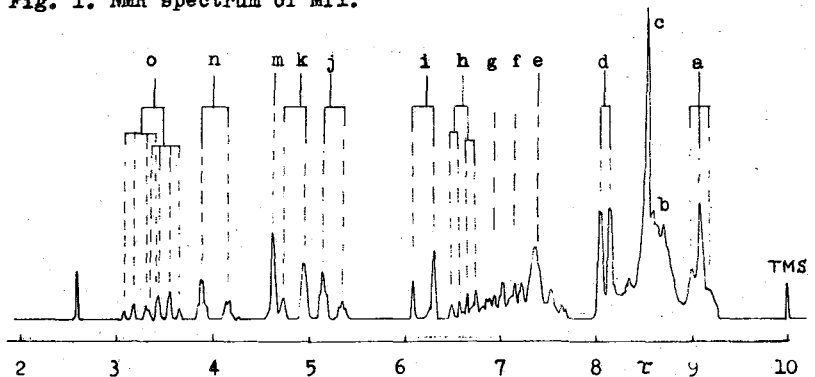
ピリジン中では 5.5 に移行する。O-官能基に近接か⁷⁾? J 値は異常に大きく同定に疑問のあるところ。

Quartet (j, k), 5.24 と 4.94; $J_{jk} = 12.6$ cps. 還元生成物 2H-Mfl., 4H-Mfl. に残る。

Singlet (m), 4.68. 2H-Mfl. では残るか 4H-Mfl. では消失する。

Doublet (n), 4.04 と Multiplet (o), 3.42; $J_{no} = 15.6$ cps. 2H-Mfl. では消失。Mrb. と同じく ABX_3 系の AB 部分。J 値は *trans* propenyl であることを示す。

Fig. 1. NMR spectrum of Mfl.



スペクトルの測定をして頂いた原子力研究所の早川氏、その便宜を承えて頂いた
東工試の額田博士、Varian Associates の Dr. J. N. Shoolery に厚く感謝致します。

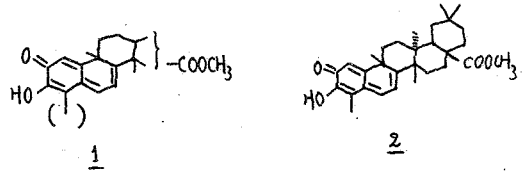
- 1) A. D. G. Powell, A. Robertson and W. B. Whalley, *Chem. Soc. Special Publ. No. 5*, 27 (1956)
- 2) B. C. Fielding, F. J. Haws, J. S. E. Holker, A. D. G. Powell, A. Robertson, D. N. Stanway
and W. B. Whalley, *Tetra. Letters*, No. 5, 24 (1960)
- 3) K. Nakanishi, M. Ohashi, S. Kumasaki and S. Yamamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 81,
6339 (1959)
- 4) A. Terahara, M. Ohashi, K. Nakanishi, I. Yamaguchi and N. Hayakawa, *Bull.*
Chem. Soc. Japan, 33, 1310 (1960)
- 5) F. M. Dean, J. Stanton and W. B. Whalley, *J. Chem. Soc.*, 4913 (1959)
- 6) M. Ohashi, S. Yamamura, A. Terahara and K. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*,
33, 1630 (1960)
- 7) G. Slomp and F. MacKellar, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 999 (1960)

2-14 Pristimerinの構造とNMRスペクトル

東京教育大学理学部

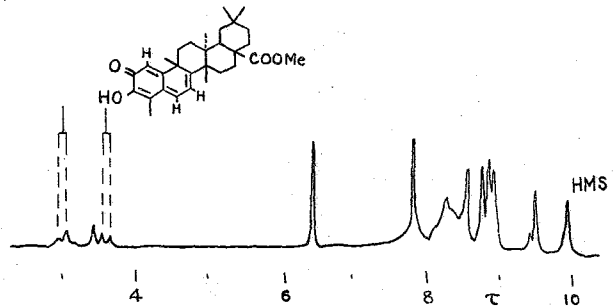
柿沢寛、小林尚吾、高橋喜和、中西香爾

Pristimerin, $C_{30}H_{40}O_4$, は Pristimera indica と P. grahami より初めて単離された¹⁾ 橙黄色針状結晶で, celastrol²⁾ のメチルエステルである。最近部分構造¹が提出されたが³⁾, 我々以下に述べるNMRスペクトルを含むいろいろなデータから¹が拡張された²を pristimerin の全構造と推定した。



²のNMRスペクトル(図1)をみると, splitしていいメチル $\tau=9.33$, 8.76, 8.71, 8.61, 8.39, 7.69, 6.36と7本あり, このうち7.69がolefinに付いているメチル, 6.36がエステルのメチルである。残りの高磁場の5本のメチルがすべて3級の炭素に付いていることと, pristimerin を重鉛末で蒸留したときアルキルセセンが得られることは²のようなオレアテン骨格を推定させる。

図1. Pristimerin (2) in CCl_4

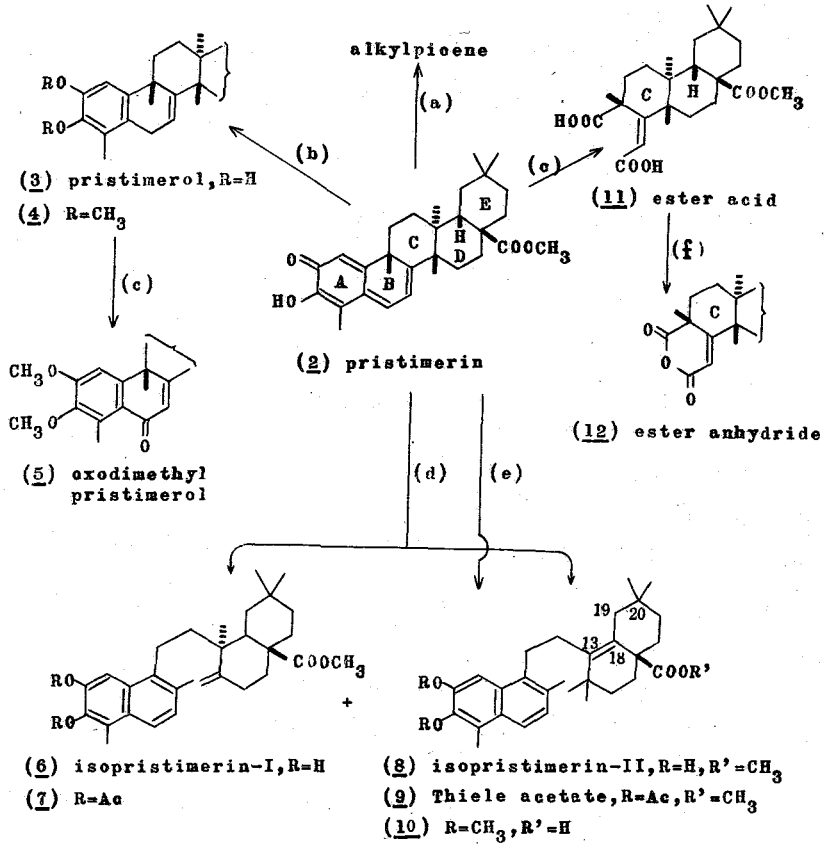


olefin-H領域では, $\tau=3.46$ にsinglet (1H), $\tau=3.04, 3.62$ に $J=7.5$ cpsのAB typeのquartetがある。前者は C_6 -H, 後者は C_6 -Hと C_7 -Hがcouplingしたものであり, pristimerin (2)の炭素系の構造はこのようにNMRスペクトルにより支持される。

次にpristimerinを還元し, メチル化して得られるdimethylpristimerol (4) (図2参照)のNMRスペクトル(CCl_4 中)は $\tau=9.27, 8.79, 8.72, 8.14, 8.52$ (小上 $R-OCH_3$); 7.74 ($Ar-CH_3$), 6.34 ($COOCH_3$)の9本のメチルの吸収を示し, それをsingletである。さらにallylic methylene $\tau=6.79$ (broad), olefin-H $\tau=4.21$ (broad), aromatic-H $\tau=3.05$ (singlet)を示す。この4を $KMnO_4$ 酸化して得られるoxodimethylpristimerol (5)では6.79 peakは消え, 4.21 peakは $\tau=3.78$ と低磁場にshiftしsingletとなる。この変化はUVスペクトルでベンゼン誘導体の吸収からアセトフェノン誘導体の吸収に変化することと平行している。

pristimerinを2N硫酸で処理すると, 2種のアフタリオン誘導体isopristimerin I (6) と II (7)が得られる。6のNMRスペクトル(図3)は $\tau=2.33, 2.74$ に $J=8.6$ cpsのAB type quartetの吸収を示し, これは $\tau=2.76$ のsingletと重なっている。前者は C_6, C_7 に付いたortho-Hで, 後者は C_9 のHである。2つのOHは $\tau=1.2$ と 4.0 付近にbroadにある。又2つの $Ar-CH_3$ は $\tau=7.33$ と 7.41 にある。6のアフタリオン骨格の構造はIRスペクトル(KBr)に $815(2H)$ と 893 cm^{-1} (1H)の吸収のあることから支持される。一方同じく6のmethoxy carbonylは 1702 cm^{-1} (CCl_4)の吸収を示し, これは他のpristimerin誘導体が 1725 cm^{-1} 付近に吸収を示す

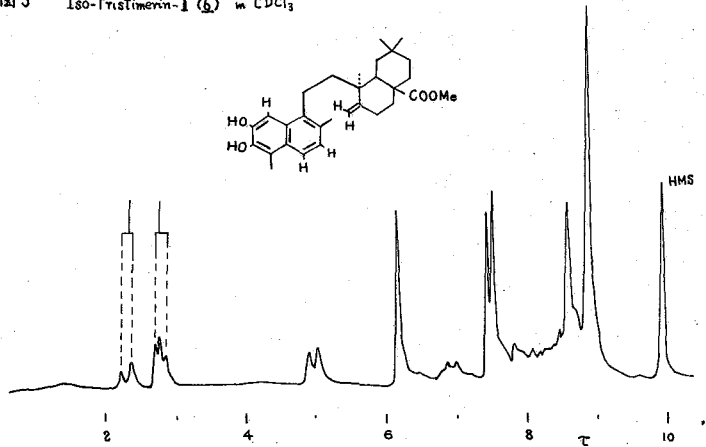
2



- (a) Zn-dust
(b) NaBH₄, PtO₂ or HCl
(c) KMnO₄-Me₂CO
(d) 2N H₂SO₄ in H₂O
(e) H₂SO₄-Ac₂O
(f) heating

のに対し分子内水素結合を1つ
 いるとみられ、6に示されるよ
 うにC環を用いてエステルとC2
 のOHが水素結合できるように
 合ったものである。このときの
 methoxycarbonylのメチルは $\tau=6.08$
 と他の pristimerin 誘導体よりも
 低磁場に出ている。末端メチレ
 ンは $\tau=4.77, 4.77$ に、他のメチ
 ルは $\tau=7.32, 7.42$ (Ar-CH₃),
 8.47, 8.78 (2-CH₃) (R-CH₃) にお
 いる。

図3 Iso-Pristimerin-I (6) in CDCl₃



この6の diacetate (I) の NMR

スペクトル (CDCl₃) は C-H が $\tau=2.29$ と 6 よりも約 0.5 ppm 低磁場に、methoxycarbonyl のメ
 チルは $\tau=6.20$ と約 0.2 ppm 高磁場に shift している。他の peak は 6 とほとんど同じである。

Triethyl acetate (9) の IR スペクトルは I とほとんど同じであるが、この I の NMR スペ
 クトルは AB type quartet ($\tau=2.29, 2.74$ $J=8.9$ cps, $\tau=2.35$ (C-H) (singlet); 6.45 (COOCH₃),
 7.43 (2-CH₃), 7.58, 7.60 (Ar-CH₃ & phenol acetate); 8.50, 8.62, 8.67, 8.80 (R-CH₃) を示し、T>9
 リン層格は同じであることが示される。

Pristimerin の KMnO₄ 酸化により得られる炭素の60%減少した ester dicarboxylic acid (11)
 は 100°C に熱することにより ester anhydride (12) になるがこの NMR スペクトルの olefin
 H は $\tau=4.06$ (singlet) を示す。

以上の誘導体からの奇数個の β -アミリンからのフリーゲリンの生合成におけるような
 1,2-shift を仮定して、現在 pristimerin の立体構造として 2 を考えている。

終りに、スペクトルの測定をして頂いた原子力研究所の早川氏、その便宜を下さって頂い
 た東工試の頼田博士に深謝いたします。

- 1) S. S. Bhatnagar and P. V. Divaker, J. Sci. Industr. Res., India, 10B, 56 (1951)
- 2) Chen and Mei, Chinese J. Physiol., 10, 529 (1936)
 O. Gissvold, J. Am. Pharm. Assoc., 28, 440 (1939); 29, 432 (1940)
- 3) P. K. Grant, A. W. Johnson, P. F. Jubly and T. J. King, J. Chem. Soc., 549 (1960)
- 4) 内部標準として hexa methyl disiloxane (HMS) を用い、これを $\tau=9.80$ とし計算した。

2-15 NMRの立体化学への応用(I)

メチル基の核磁気共鳴に及ぼす水酸基の空間的相互作用

東京大学薬学部 ○川添豊、夏目充隆、岡本敏彦
東大応微研 佐藤良博、長谷川弘子、津田恭介

42種のアンドロスタンおよびpregnan誘導体の、C₁₈およびC₁₉メチル基の、内部基準シクロヘキサンのシグナルに対する shift は、Tab. I の如くである。測定試料は、4-androstene-3,17-dione, 1,4-androstadiene-3,17-dione, 4-pregnene-3,20-dione および 5 α -pregnane-3,20-dione と mother compound とするモノおよび置換体で、置換基は、OH基およびOAc基である。Tab. I の

Tab. I The Steroids and their C-18- & C-19-methylsignals


No.	Steroid	C ₁₈ -H		C ₁₉ -H	
		18-H	Diff. from mother comp.	19-H	Diff. from mother comp.
1	4-androstene-3,17-dione	30.0	—	12.2	—
2	6 α -OH	29.4	-0.6	12.6	0.4
3	6 α -OAc	29.5	-0.5	9.8	-2.4
4	6 β -OH	27.7	-2.3	1.4	-10.8
5	6 β -OAc	26.7	-3.3	5.7	-6.5
6	11 α -OH	27.8	-2.2	4.8	-7.4
7	11 β -OH	16.0	-14.2	-3.4	-15.6
8	11 β -OAc	22.2	-7.8	7.1	-5.1
9	14 α -OH	22.9	-7.1	12.0	-0.2
10	15 α -OAc	25.5	-4.5	11.9	-0.3
11	1,4-androstadiene-3,17-dione	28.8	—	9.9	—
12	11 β -OH	13.8	-15.0	-4.1	-14.0
13	11 β -OAc	21.4	-7.4	7.2	-2.7
14	15 α -OH	26.2	-2.6	9.0	-0.9
15	4-pregnene-3,20-dione	45.0	—	13.7	—
16	7 β -OH	43.0	-2.0	12.6	-1.1
17	7 β -OAc	42.3	-2.7	10.7	-3.0
18	11 α -OH	43.1	-1.9	6.3	-7.4
19	11 α -OAc	41.3	-3.7	9.6	-4.1
20	14 α -OH	38.6	-6.4	13.3	-0.4
21	15 α -OH	43.5	-1.5	13.3	-0.4
22	15 α -OAc	41.3	-3.7	13.9	+0.2
23	15 β -OH	29.0	-16.0	11.9	-1.8
24	15 β -OAc	31.4	-13.6	11.3	-2.4
25	6 β -OAc, 11 α -OAc	37.9	-7.1	3.4	-10.3
26	6 β -OH, 15 β -OH	27.2	-17.8	2.1	-11.6
27	6 β -OAc, 15 β -OAc	30.6	-14.4	5.9	-7.8
28	6 β -OAc, 15 β -OH	27.6	-17.4	5.6	-8.1
29	6 α -OAc, 15 β -OH	28.4	-16.6	8.9	-4.8
30	7 β -OH, 15 β -OH	26.6	-18.4	10.3	-3.4
31	7 β -OAc, 15 β -OH	27.0	-18.0	9.7	-4.0
32	7 α -OH, 15 β -OH	29.5	-15.5	12.0	-1.7
33	7 α -OAc, 15 β -OAc	32.0	-13.0	9.9	-3.8
34	14 α -OH, 15 α -OH	37.8	-7.2	13.2	-0.5
35	14 α -OH, 15 β -OH	25.2	-19.8	11.5	-2.2
36	14 β -OH, 15 α -OH	26.3	-18.7	16.8	+3.1
37	14 β -OH, 15 β -OH	22.6	-22.4	14.3	+0.6
38	5 α -pregnane-3,20-dione	47.2	—	24.6	—
39	7 α -OH	46.9	-0.3	25.2	+0.6
40	7 α -OAc	45.7	-1.5	22.7	-1.9
41	7 β -OH	44.4	-2.8	22.8	-1.8
42	7 β -OAc	45.0	-2.2	22.5	-2.1

4列目と6列目には、夫々の mother comp. に於ける C₁₈および C₁₉メチル基の resonance frequency からの shift を示している。これらの化合物の中、モノ置換化合物が示す mother comp. からの shift を用いて、ステロイドの各位置における α, および β 置換基の、メチルシグナルに対する置換基効果を estimate し、その値を Tab. 2 に示した。此等モノ置換体における各置換基効果の大きさが、

ジ置換体に於ても有意な値であるかどうか、即ち此等置換基効果に加成性があるかどうかを換するため、Tab. 2 の値を用いてジ置換体に於ける置換基効果の和を estimate し、実測値と比較し Tab. 3 に示した。その差違は、殆んど化合物で 1 cycle 以内であり、加成性の成立が明らかである。この加成性に関しては Zürcher が C₁₉-CH₃シグナルへの効果について、数多くのステロイドで実証している。

ここに於て Tab. 2 の OH 基の効果の大きさと、各 OH 基の二つの CH₃基に対する空間配位との相関関係を考察した結果、-10 cycle より大きな効果を有する OH 基は、C₁₈-CH₃に対しては、11β および 15β 位、C₁₉-CH₃に対しては、6β および 11β 位である。他のすべての

Tab. 2 The contribution of functions toward chemical shift of C-18- & C-19-methylsignals

Methylsignal Function (cps)	18-H		19-H	
	Found	Averaged	Found	Averaged
 17 C=O 17 COCH ₃			- 24.5 (Z) [†] - 1.5 (Z) 0.0 (Z)	
6α-OH 6α-OAc 6β-OH 6β-OAc	- 0.6 (2) [*] - 0.5 (3) - 2.3 (4) - 3.3 (5)		+ 0.4 (2) - 2.4 (3) - 10.8 (4) - 6.5 (5)	
7α-OH 7α-OAc 7β-OH 7β-OAc	- 0.3 (39) - 1.5 (40) - 2.0 (16), -2.8 (41) - 2.7 (17), -2.2 (42)	- 2.4 - 2.5	+ 0.6 (39) - 1.9 (40) - 1.1 (16), -1.8 (41) - 3.0 (17), -2.1 (42)	- 1.5 - 2.6
11α-OH 11α-OAc 11β-OH 11β-OAc	- 2.2 (6), -1.9 (18) - 3.7 (19) - 14.0 (7), -15.0 (12) - 7.8 (8), -7.4 (13)	- 2.1 - 14.5 - 7.6	- 7.4 (6), -7.4 (18) - 4.1 (19) - 15.6 (7), -14.0 (12) - 5.1 (8), -2.7 (13)	- 7.4 - 14.8 - 3.9
14α-OH	- 7.1 (9), -6.4 (20)	- 6.8	- 0.2 (9), -0.4 (20)	- 0.3
15α-OH 15α-OAc 15β-OH 15β-OAc	- 1.5 (21), -2.6 (14) - 4.5 (10), -3.7 (22) - 16.0 (23) - 13.6 (24)	- 2.1 - 4.1	- 0.4 (21), -0.9 (14) - 0.3 (10), +0.2 (22) - 1.8 (23) - 2.4 (24)	- 0.7 - 0.1

[†] from Zürcher's work (Helv. 44 1380, 1961)

* compound number shown in Tab. 1

位置のOH基は、-3 cycleより小さな効果を示すにすぎない。この場合、大きな効果が見られるのは、CH₃基に対しOH基が、空間的に著しく接近している場合で、cyclohexane ring (chair form) の、1,3-diaxial の関係にある。但し11 α -OHは、C₁₉-CH₃ に対し中向的な大きさ(-7.4)を示すが、これは、Fig. 1の如き空間配位にある11 α -OH と19-CH₃との関係が、A環の不飽和化により、緩分、ring strainの影響により、19-CH₃のresonanceに効果を及ぼしているためであろうと考えれば説明し得るかも知れない。又、14 α -OHは、C₁₈-CH₃ に対し同じく中向的な大きさ(ca.-6.8)の効果を示すが、これはOHのbondを通じたinductive effectによる影響と解される。

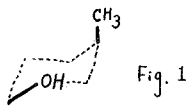


Fig. 1 効果を示すが、これはOHのbondを通じたinductive effectによる影響と解される。

α および β 配位異性体の間における、置換基効果の比較 : 各位置の α 配位と β 配位の置換基効果を夫々比較し β 位効果と、 α 位効果の差をTab. 4に示した。その附号が"示す如く、常に β 配位置換基がより大きな効果を示し、更にC₁₈に対しては、11および15位に、又C₁₉に対しては、6および11位に大きな差異を認め(-11.8, -12.6, -14.5, -11.2 & -8.2)、他の場合はいづれもその差異は小さい(-1.7, -2.9, -1.7, -1.4 & -1.7)。即ち、大きな差異を示す位置はそのCH₃基に対し、その一方の置換基が空間的に非常に接近する場合であり、従つて、此の効果は、bondを通じたelectronicな効果によるものではなく、空間的な作用によるものであることが裏付けられる。

アセチル化効果 : 更に、異常なdownward shiftが、空間的相互作用に基づくこととを確かめるために、

此等置換基効果のアセチル化による影響をしらべた。即ち、アセチル体の効果と遊離OH体の効果との差を、Tab. 5に示した。但し表中、正の値を示すものは、アセチル化により高磁場にshiftしたことを意味する。既に得られた事実から、空間的

Tab. 3 C-18- & C-19-methylsignal-shifts of disubstituted 4-pregnene-3,20-dione

Methylsignal (cps) Substituent	18-H			19-H		
	Calcd.	Found	F-C	Calcd.	Found	F-C
6 β -OAc, 11 α -OAc	-3.3 - 3.7 = -7.0	-7.1	-0.1	-6.5 - 4.1 = -10.6	-10.3	+0.3
6 β -OH, 15 β -OH	-2.3 - 16.0 = -18.3	-17.8	+0.5	-10.8 - 1.8 = -12.6	-11.6	+1.0
6 β -OAc, 15 β -OAc	-3.3 - 13.6 = -16.9	-14.4	+2.5	-6.5 - 2.4 = -8.9	-7.8	+1.1
6 β -OAc, 15 β -OH	-3.3 - 16.0 = -19.3	-17.4	+1.9	-6.5 - 1.8 = -8.3	-8.1	+0.2
6 α -OAc, 15 β -OH	-0.5 - 16.0 = -16.5	-16.6	-0.1	-2.4 - 1.8 = -4.2	-4.8	-0.6
7 β -OH, 15 β -OH	-2.4 - 16.0 = -18.4	-18.4	0.0	-1.5 - 1.8 = -3.3	-3.4	-0.1
7 β -OAc, 15 β -OH	-2.5 - 16.0 = -18.5	-18.0	+0.5	-2.6 - 1.8 = -4.4	-4.0	+0.4
7 α -OH, 15 β -OH	-0.3 - 16.0 = -16.3	-15.5	+0.8	+0.6 - 1.8 = -1.2	-1.7	-0.5
7 α -OAc, 15 β -OAc	-1.5 - 13.6 = -15.1	-13.0	+2.1	-1.9 - 2.4 = -4.3	-3.8	+0.5
14 α -OH, 15 α -OH	-6.8 - 2.1 = -8.9	-7.2	+1.7	-0.3 - 0.7 = -1.0	-0.5	+0.5
14 α -OH, 15 β -OH	-6.8 - 16.0 = -22.8	-19.8	+3.0	-0.3 - 1.8 = -2.1	-2.2	-0.1

に相互作用を有する置換基のアセチル化 shift は、いずれも +2.4 ~ +11.3 と正の値を示し、一方、相互作用のない置換基では、負乃至は +0.6 以下の値を示す。即ち一般に、空間的に近接していない場合には、アセチル化による inductive effect の増加により、期待通りの、むしろ低磁場 shift を引き起すが、一方空間的相互作用のある場合には、特異的に高磁場 shift が見られるのである。此の事實は、この相互作用の理論的解明に suggestive である。

Tab. 4. Comparison of effects between α and β isomers

β -OH - α -OH value

CH ₃ Position	18-H	19-H
6	-1.7 (A) [†]	-11.2 (A)
7	-2.9 [*] (P) ^{††}	-1.7 (P)
11	-11.8 (A)	-8.2 (A)
15	-14.5 (P), -12.6 (P)	-1.4 (P), -1.7 (P)

* Underlined values are calculated from dihydroxy-derivatives.

† A : from androstane derivatives

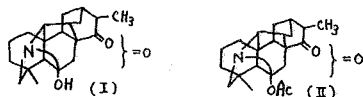
†† P : from pregnane derivatives

Tab. 5 Acetylation shift of C-18- & C-19-methylsignal

CH ₃ Position	18-H	19-H
6 α	+0.1 (A)	-2.8 (A)
6 β	-1.0 (A), +0.4 (P)	+4.2 (A), +3.5 (P)
7 α	-1.2 (P)	-2.5 (P)
7 β	-0.7 (P), +0.4 (P), +0.6 (P)	-1.9 (P), -0.6 (P), -0.3 (P)
11 α	-1.8 (P)	+3.3 (P)
11 β	+6.2 (A), +7.6 (Dienone)	+10.5 (A), +11.3 (Dienone)
15 α	-2.2 (P)	+0.6 (P)
15 β	+2.4 (P), +3.0 (P)	-0.6 (P), +0.3 (P)

相互作用の原因 : この空間的相互作用効果の原因として、二、三の理由が考えられる。1) メチルプロトンと、酸素原子の non-bonded electrons との間の弱い水素結合。2) O-H 結合により生ずる electric field。3) 結合状態にある酸素原子 (結合電子および lone pair 電子を含む) による magnetic anisotropy 等々。此等の中で、結合状態にある酸素原子の magnetic anisotropy が、相互作用効果で主な役割を演じていると見做しているが、此の点については、目下研究中である。

他の系列化合物への適用 : 以上の関係はステロイドに限らず、同様な空間配位にある CH₃ と OH 基の向にも成立することが期待される。すでに岡本等は pseudo-kobusine の構造研究に於て、その転位酸化物 (I) とその acetate (II) との NMR で、近接した OH 基により CH₃ シグナルが異常に低磁場に shift し、アセチル化により 18 cps shift して、正常位置にもどることから、CH₃ と OH が、1,3-diaxial-type の空間関係にあることを説明している。又 Anet (Canad. J. Chem., 39 789, 1961) が camphane-2,3-diol の四つの diastereomer の NMR spectra を報じているが、此の系でも、吾々の assumption が証明できた。



結論 : CH₃ 基と OH 基とが、空間的に近接した場合には、CH₃ 基の frequency が特異的に低磁場に shift し、アセチル化により高磁場に shift することを、ステロイドの C-18 および C-19 CH₃ に対する 1,3-diaxial-type の OH の相互作用により説明し、原因の考察を行った。(Oct. 14, 1961)