

第六回NMR討論会

講演要旨集

1967年10月25日(水)・26日(木)
於 京 都 会 館

日 本 化 学 会
日 本 分 析 化 学 会
日 本 薬 学 会

第6回NMR討論会プログラム

(講演発表 13分 討論 5分)

第1日 10月25日(水)

午前の部 (9:10~12:10)

(座長 羽里源二郎)

1. 半経験的ASMOSCF法によるケミカルシフトの計算
(京大・工) ○加藤 肇 加藤 博史 森島 績 米沢貞次郎1
2. π 電子の誘起電流による遮蔽定数の計算
(電通大) ○中川 直哉 斉藤 梅朗 山田 享4
3. 重原子による σ スピン分極シフト
(電通大) ○中川 直哉 品田 正樹8
(都立大) 大日方聡夫
4. 置換基の磁気異方性に対する立体効果
(東大・教養) 竹内 敬人13

休 憩 (10:30~10:50)

(座長 米沢貞次郎)

5. 芳香族置換遮蔽係数とその電子密度計算のための修正
(阪大・薬) 佐々木喜男 ○鈴木美代子17
6. ^{13}C のシフトに有効な環電流効果の見積り(経験的)
(東北大・非水研) 羽里源二郎21
7. ベンゾノルボルネンおよびベンゾノルボルナジエンの橋状メチレン陽子の $^{13}\text{C}-\text{H}$
スピン結合定数
(塩野義研) 通 和夫 ○佐藤 至朗 津島 忠彦 谷田 博25
8. モノ置換ベンゼン類のN.M.R.スペクトルの解析(第3報)無限希釈度における化学シフト
(東工試) ○早水紀久子 桑井 資行 山本 修28

昼 休 み (12:10~13:10)

午後の部 (13:10~17:40)

(座長 清水 博)

9. W字型遠隔スピン結合に対する置換基効果	
(塩野義研) ○大鶴真佐子 通 和夫	32
10. ピラジン誘導体およびそのメチオダイドのP M R スペクトル	
(名大・農) ○後藤 俊夫 磯部 稔	
(塩野義研) 大鶴真佐子 通 和夫	36
11. 常磁性物質を含む溶液のN M R. オキシム, イミン類の常磁性シフトと緩和効果	
(京大・工) ○森島 績 武内 勝彦 福田 和彦 米沢 貞次郎	39
(座 長 額 田 健 吉)	
12. 生体高分子の磁気緩和について	
(九大・薬) 清水 博	43
13. P M R シグナル形に及ぼすホウ素核四極子の影響	
(塩野義研) 渡部 春幸 ○戸谷 徹志 大鶴真佐子	
(名大・理) 久保 昌二	48
14. Overhauser 効果の化学への応用 (I)	
(東大・理) ○福見 俊夫 荒田 洋治 藤原 鎮男	52
休 憩 (1 5 : 1 0 ~ 1 5 : 4 0)	
(座 長 藤 原 鎮 男)	
15. 異種核間多重共鳴装置と二, 三の応用	
(電気試験所) 亀井 裕孟	56
16. C-13 N M R スペクトル. I. 炭素と陽子の long-range スピン結合	
(日立那珂) ○宮島 剛 松林 徳行	
(名工大) 高橋 憲助	60
17. 含窒素環化合物の ¹³ C N M R	
(日本電子) 大木 巽 ○後藤 興日	63
(座 長 中 川 直 哉)	
18. N M R による溶媒効果の微視的考察	
(東大・理) ○植月 正雄 藤原 鎮男	67
19. ピロリドン類のN M R とその溶媒効果	
(九大・工) ○小寺 安 松尾 拓	70
20. スルフォキシド類のN M R. SO基に隣接するメチレンの非等価性に及ぼす置換基と溶媒の効果	
(明治製菓中研) 西尾 元弘	74

第2日 10月26日(木)

午前の部 (9:10~12:10)

(座長 後藤俊夫)

21. 2,3のスルホニウムイリドの立体化学とN.M.R
(京大・工) ○野崎 一 高久 正昭 森田 順一 林 良夫79
22. オレフィン-水銀(II)イオン錯体の化学構造
(東大・工) ○斉藤 泰和 松尾 仁82
23. マロン酸醋塩のP.M.R. スペクトル
(和歌山大・教育) ○米田 速水
(藤沢薬品中研) 森本 行洋86
24. [2,2]メタシクロファン誘導体のN.M.R. スペクトル
(都立大・理) 畑 一夫 佐藤 武雄 ○赤堀 禎利89

休 憩 (10:30~10:50)

(座長 野崎 一)

25. ナイロン6,6のモノマーおよびオリゴマーの高分解能N.M.R.
(東レ基礎研) ○森 有一 額田 健吉 大西征一郎 丹沢 宏
福村 隆93
26. 1-ハロー-4-メチルピシクロ [2,2,2] オクタン N.M.R. スペクトル
(東レ基礎研) ○吉沢 靖夫 鈴木善之助 森田 健一 額田 健吉97
27. ニトロンのN.M.R. スペクトルと分子構造
(東大・教養) ○小谷野錦子 鈴木 弘101
28. オルトオキシアゾ染料のP.M.R. スペクトル
(阪市工研) ○野田健一郎 平島 恒亮 真鍋 修 檜山 八郎105

昼 休 み

インフォーマルミーティングA「N.M.R. 分光計の最近の進歩」(12:40~13:40)

午後の部 (13:40~18:10)

(座長 通 和 夫)

29. 1,3-Dioxolane-4-one および 1,3-Oxazolidine-5-one 類の
メチレンプロトンのN.M.R. スペクトル
(東理大) 都築洋次郎 ○浅部 喜博 青木 一幸108

30. P M R によるアルキルピペリジン類の立体構造の研究
 (国立がんセンター) 川添 豊 ○津田 充寿112
31. On the Assignment of the N M R Spectra of
 Complex Organic Molecules
 (東北大理) ○M. C. Woods 三浦 巖115
32. 有機リン化合物の N M R スペクトル (第3報)
 (東北大選研) 山崎 太郎 坂田 和夫
 (名工大) ○高橋 憲助
 (日立那珂) 宮島 剛118

休 憩 (15:00~15:15)

(座 長 山 本 修)

33. 磁気共鳴スペクトル多重線の Collapse の研究
 (九大・薬) ○清水 博 官崎 忠昭121
34. フェニルアラニンの回転異性の N M R による研究
 (武田薬品) ○水田 栄治 朝日 豊 高橋 健126
35. スレオニン水溶液の N M R
 (東大・理) ○小倉 啓男 荒田 洋治 藤原 鎮男130
36. 吸着状態の N M R (第1報)
 (日本電子) 丸山 哲男 ○落合 周吉134

休 憩 (16:35~16:50)

(座 長 佐々木 喜 男)

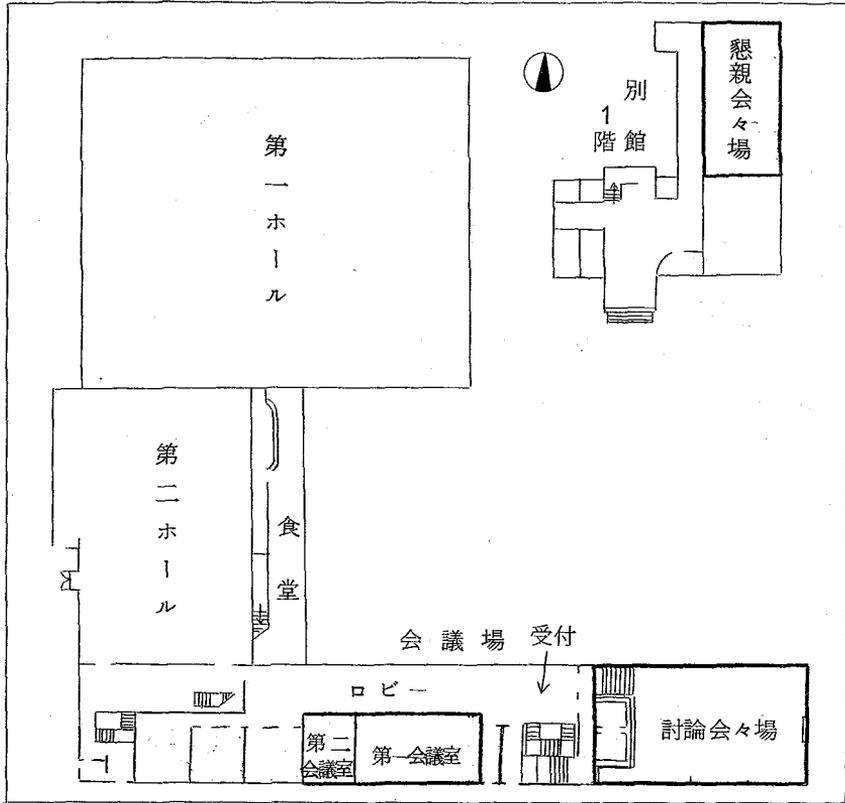
37. ビニルプロトンの吸収強度を考慮した分散度
 (阪市工研) ○平島 恒亮 野田健一郎 真鍋 修 檜山八郎138
38. N M R スペクトルの標準化に関する研究 (第2報)
 (東工試) 山本 修 ○渡部 正利
 (丸 文) 大島 隆則141
39. 種々の官能基によるプロトンの化学シフトの図表化 (第7報)
 (東工試) ○山本 修 柳沢 勝 鈴木昭夫 早水紀久子
 (国立がんセンター) 大西 榎子145
40. パラフィン系炭化水素の分枝の定量
 (日本電子) 大木 巽 鶴田 栄次 ○江角 直文149

インフォーマル ミーティング B 「N M R 研究の現状と将来への展望」(19:00~21:00)

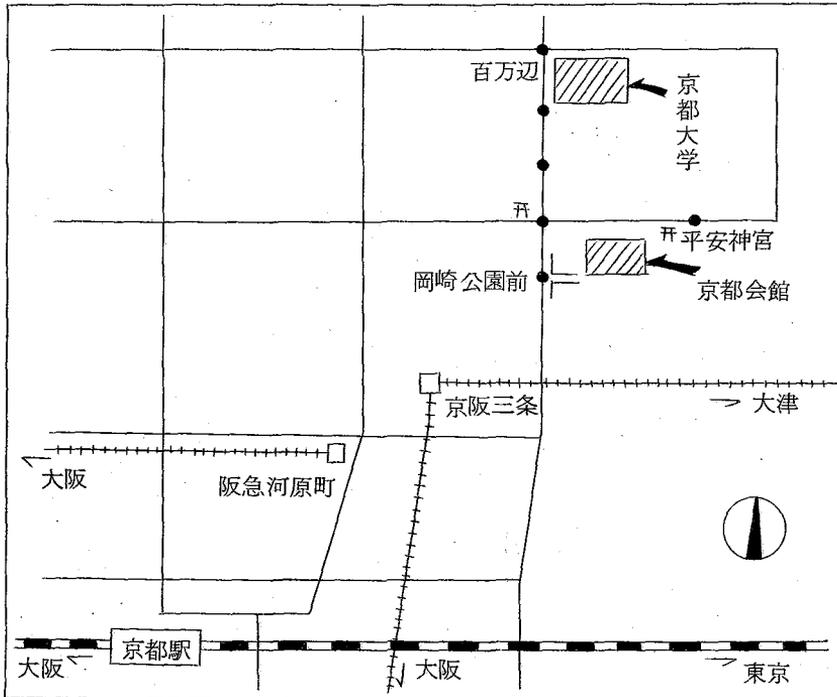
討論会会場

京都會館 (會議場)

(京都市左京区岡崎 Tel (77) 6051)



交通機関



- 市電 東山線 ① ⑥ ⑳ 岡崎公園前
 市バス ⑤ ⑳ ④⑦ 京都會館前

1. 半経験的ASMOSCF法によるケミカルシフトの計算

(京大工) ○加藤 肇・加藤 博史・森島 績・米沢貞次郎

多原子分子に対するケミカルシフトの計算については、いろいろな近似式が提出されているが、従来有効な σ - M Oや励起エネルギーが簡単に求め得ないために、これらの式を用いる際に、 ΔE 近似など相当粗い近似が用いられて来た。我々は先に提出した全ての原子価電子を考慮した半経験的ASMOSCF法により、各MOに於ける係数、励起エネルギーを求め、これを用いてケミカルシフトを2, 3の近似式より計算した。取り扱った化合物はメタン、エタン、エチレン、ホルムアルデヒドなど典型的な化合物及び、ポリジン、ポリジニウムカチオンである。

ケミカルシフトの計算は良く知られている Ramsey の式²⁾の計算に帰着する。これは無振動系に於けるLCAOSCFMOを出発点に於て、ハートリーフォックオペレーターに一電子オペレーターを擾動としてとり入れ、エネルギーの二次の項までの振動に於ける自己無増着性を要求すると、 L と L の対角項 ($M = x, y, z$) に対する表現は次の如く表わされる。 (3~4)

$$\sigma_{\mu\nu} = \alpha^2 \sum_{j=1}^m \left[H_{jj\mu}^{(2)} + \sum_{p=n+1}^m (C_{pj\mu}^{(1)} H_{pj\mu}^{(1)} + H_{pj\mu}^{(1)} C_{pj\mu}^{(1)}) \right] \quad (1)$$

α : finestructure const. ν 及び $L_\mu = (\nu \times \nu)_\mu$ の原点は注目する原子核

$$H_{jj\mu}^{(2)} = \langle \varphi_j | \frac{r^2 - M^2}{r^3} | \varphi_j \rangle \quad H_{pj\mu}^{(1)} = \langle \varphi_p | \frac{L_\mu}{r^3} | \varphi_j \rangle \quad (2)$$

ただし $C_{pj\mu}^{(1)}$ は次の coupled linear eq. によって与えられる

$$(E_p - E_j) C_{pj\mu}^{(1)} + \langle \varphi_p | L_\mu | \varphi_j \rangle + \sum_{i=1}^m \sum_{q=n+1}^m [(qj|P_i) - (ij|P_q)] C_{qi\mu}^{(1)} = 0 \quad (3)$$

φ_j は無振動ハートリーフォック eq. の解. $\therefore F\varphi_j = E_j\varphi_j$

が(3)は次の如く変形される

$$[E_p - E_j + (pj|P_j) - (ij|P_p)] C_{pj\mu}^{(1)} + \langle \varphi_p | L_\mu | \varphi_j \rangle + \sum_{i=1}^m \sum_{q=n+1}^m [(qj|P_i) - (ij|P_q)] C_{qi\mu}^{(1)} = 0 \quad (4)$$

式(4)の最後二項を無視すると

$$\text{常磁性項: } \sigma_{\mu\nu}^p = -\alpha^2 \sum_{j=1}^m \sum_{p=n+1}^m \frac{\langle \varphi_p | L_\mu | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \frac{r^2 - M^2}{r^3} | \varphi_p \rangle + \langle \varphi_j | L_\mu | \varphi_p \rangle \langle \varphi_p | \frac{L_\mu}{r^3} | \varphi_j \rangle}{E_{pj} - E_0} \quad (5)$$

$$\text{反磁性項: } \sigma_{\mu\nu}^d = \alpha^2 \sum_{j=1}^m \langle \varphi_p | \frac{r^2 - M^2}{r^3} | \varphi_j \rangle \dots (6) \quad \text{ただし } E_{pj} - E_0 = E_p - E_j - J_{pj} + K_{pj} \quad (7)$$

平均的シフト定数

$$\sigma = \frac{1}{3} \sum_{M=1}^3 \sigma_{mH}$$

を計算により求めるにあたり、

$$\psi_j = \sum_a C_{aj} \chi_a \text{ を式(6), (7)に}$$

代入して計算するのであるが異なる原子間の重なりを無視するという近似のもとで計算した結果を表1, 2の計算値(A)の項に示す。スレーター-原子軌道函数を χ_a として用いたから

$$\langle \chi_{2p1} | r^{-2} | \chi_{2p} \rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3$$

$$\langle \chi_{2p} | r^{-2} | \chi_{2p} \rangle = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3$$

次に $\epsilon_p - \epsilon_j - J_{pj} + K_{pj}$ を平均的な ΔE で置きかえる近似 ΔE 近似。を用いて計算した結果を表1, 2の ΔE 近似による計算値の項に示す。

プロトンシフトの計算については $\langle \psi_j | \frac{1}{r_p} | \psi_p \rangle$ での項は水素の積分に - 中心項が無い。 $\psi =$ S.H. & LARUM の行を、在近似 $\langle \chi_{1s} | r^{-2} | \chi_{1s} \rangle = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \langle \chi_{1s} | r^{-2} \rangle$

r_0 は χ_{1s} の中心距離

なる近似を用い、その他は無視するという近似。Overlap近似と呼ぶことにする。この行で計算した。これは表1 overlap近似 による計算値の項に示す。

表1, 2の計算値(B)の項には Popleにより導入された式

$$\sigma_{dis, other} = -\frac{1}{6} \frac{1}{R_{CH}^3} \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \left\{ \begin{array}{l} Q_x (3 \cos^2 \theta_x - 1) \\ Q_y (3 \cos^2 \theta_y - 1) \\ Q_z (3 \cos^2 \theta_z - 1) \end{array} \right\}$$

$$Q_x = \sum_{m_1, m_2} \frac{1}{E_{m_1} - E_0} \sum_{m_3} (P_{x, m_1 m_2}^{(m_1, m_2)} - P_{y, m_1 m_2}^{(m_1, m_2)}) (P_{x, m_3 m_2}^{(m_1, m_2)} - P_{y, m_3 m_2}^{(m_1, m_2)})$$

に従って計算した結果を示す。

電場効果は $\Delta \sigma = -2 \times 10^{-12} E_z - 10^{-18} E^2$ により計算した。

表1.

単位 PPM

		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂ O
H シフト	実測値		a)	b)	
	CH ₄ 基準	0	-0.75	-5.2	(-9)
	計算値(B)	14.4	13.9	8.7	6.7
	CH ₄ 基準	0	-0.5	-5.7	-8.7
	Paramag.	0	-0.3	-4.7	-4.6
	Diamag.	14.4	14.1	12.8	14.1
	電場効果	0	0.1	0.6	-3.8
Overlap近似 の計算値 CH ₄ 基準	0	-1.5	-1.2	-8.4	
ΔE 近似による計算値 CH ₄ 基準	$\Delta E = 10_{ev}$	$\Delta E = 10_{ev}$	$\Delta E = 10_{ev}$	$\Delta E = 7_{ev}$	
	0	-0.7	-6.4	-7.4	
13C シフト	実測値		a)	a)	c)
	CH ₄ 基準	0	-8.0	-126.0	-169.0
	計算値(A)	-101.3	-108.7	-210.3	-194.0
	CH ₄ 基準	0	-7.4	-109.0	-92.7
	Paramag	-136.8	-148.6	-251.6	-229.3
	Diamag	35.5	39.9	41.3	35.3
ΔE 近似による計算値 CH ₄ 基準	$\Delta E = 9_{ev}$	$\Delta E = 10$	$\Delta E = 10$	$\Delta E = 8$	
	0	-12.0	-130.0	-146.8	

a) H. SPIESECKE and W.G. SCHNEIDER

J. Chem. Phys. 35 1722 (1961)

b) W.G. SCHNEIDER, H.J. BERNSTEIN and J.A. POPLÉ

J. Chem. Phys. 28 601 (1958)

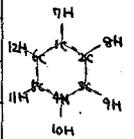
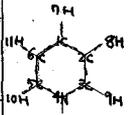
c) (88% aqueous solution)

P. C. LAUTERBUR

J. Chem. Phys. 27 217 (1957)

PPM 単位.

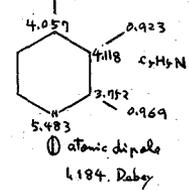
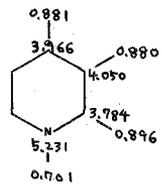
		C ₅ H ₅ N			C ₅ H ₅ NH ⁺			
		7H	8H	9H	7H	8H	9H	10H
H シフト	実験値	* -3.33 (-1.46)	† -1.87 (0)	* -2.28 (-0.41)	* -3.58 (-0.65)	* -2.93 (0)	* -3.50 (-0.57)	* -8.60 (-5.67)
	計算値(B)	7.6 (-2.1)	9.7 (0)	9.6 (-0.1)	7.1 (-1.0)	8.1 (0)	6.8 (-1.3)	3.0 (-5.1)
	Paramag	-4.4	-3.2	-2.4	-3.5	-2.6	-2.3	-7.1
	Diamag	12.7	12.2	12.8	11.6	11.4	11.4	9.7
	電場効果	-0.7	+0.7	-0.8	-1.0	-0.7	-2.3	0.4
		1C	2C	3C	1C	2C	3C	
13C シフト	実験値	† -21.72 (-26.31)	† 4.59 (0)	† -7.42 (-12.01)	† -13.94 (-13.49)	† -0.45 (0)	† -19.84 (-19.39)	
	計算値(A)	-204.5 (-48.9)	-155.6 (0)	-166.2 (-10.6)	-190.5 (32.6)	-157.9 (0)	-195.6 (-37.7)	
	Paramag	-249.3	-200.0	-205.6	-233.3	-190.6	-236.5	
	Diamag	44.8	44.4	39.4	42.8	42.7	40.9	



* Relative to C₆HCl₂
I.C. SMITH and
W.G. SCHNEIDER
Can. J. Chem. 39 1158 (61)
† Relative to C₆H₆
R.J. PUGHIRE
Ph.D. Thesis. Univ. UTha
June (1966)
‡ V.M.S. GIL and J.N.
MURRELL
Trans. Far. Soc. 60 248 (64)

		C ₅ H ₅ N	C ₅ H ₅ NH ⁺
		14N シフト	実験値
	計算値(A)	-543.3	-458.0
	Paramag	-630.0	-533.9
	Diamag	86.7	75.9

H-シフトに対する anisotropy 効果は C₂H₆, C₂H₄, H₂O に対し、それぞれ 0.27, 0.05, -0.80 ppm を得た。
Overlap 近似では近似の蒸さかた、7 位の結果は得られず。SCFMO を出発点にして 11 の 2 項摂動項にも自己無撞着性を要求 (式(7)を用いて計算した) のでなく K_{ij} は存在に大きくないから E_{ij} = E₀ = E_p - E_p - J_{ij} + 2K_{ij} を用いた計算との差は大きくない。C₅H₅N と C₅H₅NH⁺ における ¹⁴N シフトの比較を行なうに当り、V.M.S. GIL and J.M. MURRELL[†] は Paramag の寄与 -97 ppm を得た。これにより説明し得るが、我々の SCFMO を得、この計算では Diamag の項にも大きな差があるという結果を得た。また H シフトにおける電場効果を考慮しなれば存在しないものも、C₅H₅N と C₅H₅NH⁺ の Atomic population = $\sum_i^{max} 2 \sum_j^{max} C_i C_j S_{ij}$ の相違が右図の様になり、この相違が無視出来ず、これによる C₅H₅NH⁺ 表 2 に見る如く C₅H₅N に H⁺ がくっつけたために生ずる H シフト、¹³C シフトのずれの傾向は計算結果と実験結果とのずれを一致させた。



- 1) H.KATO, H.KONISHI and T.YONEZAWA. Bull. Chem. Soc. Japan 40 1017 (1967)
- 2) N.F. RAMSEY. Phys. Rev. 95 699 (1950)
- 3) R.A. HEGSTROM and W.N. LIPSCOMB. J.C.P. 46 1594 (1967)
- 4) R.W. LANGHOFF and M. KARPLUS and R.P. HURST. J. Chem. Phys. 44 605 (1966)
- 5) S.H. GLARUM. J. Chem. Phys. 39 3141 (1963)

2. π 電子の誘起電流による遮蔽定数の計算

(電通大) ○中川 直哉・齊藤 梅朗・山田 享

遮蔽定数 σ も磁化率 χ も共に外部磁場によって誘起された電流によってもたらされたものである。^{1) 2)}

$$H' = -\sigma H_0$$

$$M = \chi H_0$$

$$H' = \frac{1}{c} \int \frac{r \times \dot{j}(r)}{r^3} d\tau$$

$$M = \frac{1}{2c} \int r \times \dot{j}(r) d\tau$$

今回は、炭素原子の常磁性電流とベンゼンの π 電子系の反磁性電流についてのべる。

Ⅰ 炭素原子の常磁性電流による遮蔽定数

近隣の原子又は原子団の磁化率の異方性 $\Delta\chi$ による遮蔽定数の変化 $\Delta\sigma$ は, Mc Connell 式³⁾

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3R^3} \left(\frac{\Delta\chi}{N} \right) (1 - 3\cos^2\theta)$$

で表わされる異双極子近似を使って計算されることが多い。この限界について Musher⁴⁾ が反磁性電流による遮蔽 (Lamb shift) について述べているが、炭素原子の場合 1.6 \AA 以内では不正確となり C-H の距離 1.06 \AA 以内では Mc Connell 式でマイナスの $\Delta\sigma$ がプラスになる。エチレン等の C-H プロトンの低磁場シフトは反磁性項では説明できない。

著者らは、誘起常磁性項による遮蔽を計算した。

(方法) Z 軸を対称軸にする炭素の $2p_z$ 軌道 ($= 2p_x + i2p_y$) の常磁性電流は

$$\begin{aligned} \dot{j}_z^p d\tau &= -\frac{e\hbar}{2mi} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] d\tau \quad \text{Fig (1)} \\ &= -\frac{e\hbar}{2m} (x \dot{j} - y \dot{i}) f^2(r) d\tau \end{aligned}$$

で表わされる。²⁾ 空間を細分してそれぞれの電子の密度を算出した。Z 軸より距離を r_1 とし xy 面上の速度 v とすれば $mvr_1 = \hbar$ の条件を満たす電流を考え、それによる二次磁場を Biot-Savart の法則で算出した。

(結果) 電流が半径 r_1 に比例する反磁性電流

$$\dot{j}_z^d d\tau = \frac{-e^2}{mc} A \psi^2 d\tau$$

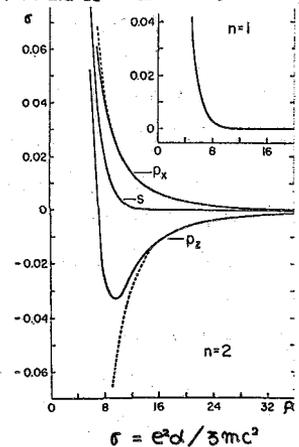


Fig (1)

$$r = 2dR$$

J. I. Musher

J. C. P 40 2399 (1963)

より引用。

と異なり常磁性電流は半径 r_1 に逆比例するので、原子核の近くの領域の電子の寄与が大きく臭双極子近似が使えなくなるはずである。結果は F_{1g} (2) の通りで X 軸上で遮蔽定数 0 の臭は 0.73 \AA 付近にあり、 $C-H$ の距離 1.06 \AA では臭双極子近似の約 $1/2$ の遮蔽定数を保っている。又、 Z 軸上では 1.06 \AA では臭双極子近似とほぼ同じで $1/2$ になるのは 0.55 \AA である。

常磁性電流について臭双極子近似がかなり原子核の近くまで使えると云うことは、磁化率に寄与しているのは原子核のごく近傍の電子だと云うことになる。これは反磁性電流と大きな違いである。エタン CH_3-CH_3 とエチレン $CH_2=CH_2$ のプロトンが 4.43 ppm 低磁場にずれているのも常磁性電流。ことに π 電子の節面の方向を軸とする常磁性電流の増加によって説明される。

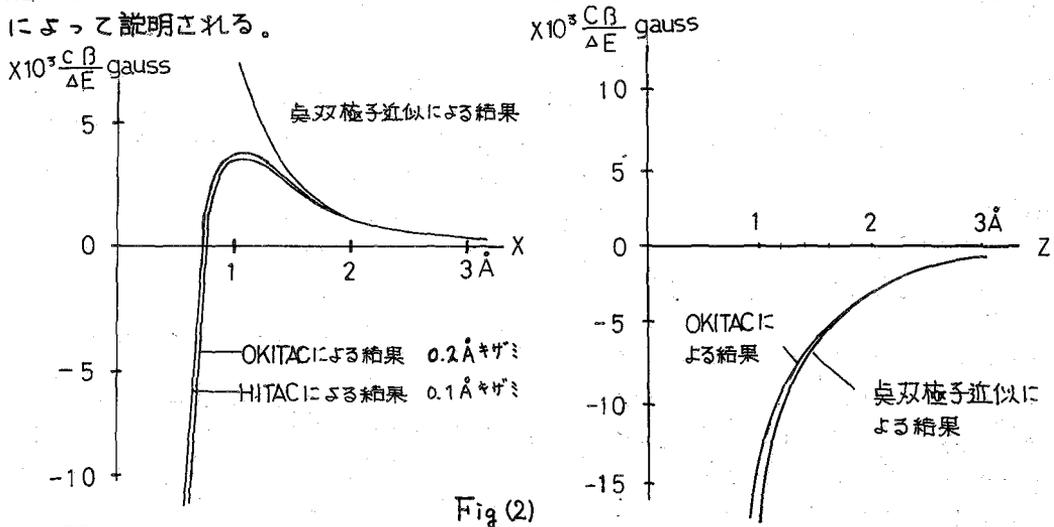


Fig (2)

III ベンゼンの反磁性環電流

(ベンゼン分子の磁化率の異方性) ベンゼン分子の磁化率は $\chi^u = -94.6 \times 10^{-6}$
 $\chi^t = -34.9 \times 10^{-6}$, $\Delta\chi = -59.7 \times 10^{-6}$ である。

Pauling⁶⁾ の 6 個の電子の円電流による磁化率の異方性は

$$\Delta\chi = \frac{3e^2 a^2}{2mc^2} = -49.6 \times 10^{-6} \quad (EFL \ a = 1.39 \text{ \AA})$$

となる。Wang, Fessenden⁷⁾ (及び Johnson, Bovey⁸⁾) の環電流は内容においては Pauling と同じで、電流を上下 2 本のループに分けたにすぎない。

これらは電流の回路の面積 A を、 $A = \pi a^2$ としているが、ベンゼンの六角形に沿って電流を流がすと、 $A = 2\sqrt{3} a^2 / 2$ となり、磁化率の異方性は $\Delta\chi = -41.0 \times 10^{-6}$ と小さくなる。Pople⁹⁾ によればベンゼン分子の磁化率の異方性は、

$$\Delta\chi_{Benzene} = \Delta\chi_{Ring} + \Delta\chi_{local}$$

$$\Delta \chi_{\text{local}} = 6 \left[(\chi_p^A)_{zz} - \frac{1}{2} (\chi_p^A)_{xx} - \frac{1}{2} (\chi_p^A)_{yy} \right] = -17.2 \times 10^{-6}$$

である。また Dailey¹⁰⁾によれば

$$\Delta \chi_{\text{Benzene}} = \Delta \chi^L + \Delta \chi^P + \Delta \chi^r$$

$$\Delta \chi^L = -33.3 \times 10^{-6} \quad (\text{London 法 }^{11)} \text{ による Ring current }^{12)})$$

$$\Delta \chi^P = -17.2 \times 10^{-6} \quad \text{局在化 } p \text{ 電子による磁化率の異方性}$$

$$\Delta \chi^r = -5.3 \times 10^{-6} \quad \sigma \text{ 結合による磁化率の異方性}$$

$$= -56.1 \times 10^{-6}$$

となり実験値 $\Delta \chi = -59.7 \times 10^{-6}$ に近いと云う。

(ベクトルポテンシャルの選び方) ベンゼンの環電流や磁化率を計算するとき、ベクトルポテンシャル A の選び方が重要である。London¹¹⁾の方法は、常磁性項をはぶき、また $\nabla \cdot A$ の近似をして得られたものである。Rebane¹³⁾によれば、磁場による軌道 i のエネルギー E_i は、磁場の二次の項をとれば

$$E_i = \frac{e^2}{2mc^2} \langle i | A^2 | i \rangle + \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \sum_{k \neq i} \frac{|\langle k | A \nabla + \frac{1}{2} \text{div} A | i \rangle|^2}{E_i - E_k}$$

であるがベクトルポテンシャルを適当に選べば必ず第2項の常磁性項を0にすることができる。 $A = A_0 + \nabla f$ とし、 f を適当に選ぶ。

ベンゼンの場合、 π 電子系の波動関数は、各炭素原子の $2p_z$ の線形結合で表わしておけば、各原子軌道は z 方向に角運動量をもたないので、各原子核の位置で A の値がゼロになるようなベクトルポテンシャルを用いれば、ゲージ不変の原子軌道

$$\psi = \psi_0 \left(\exp - \frac{ie}{\hbar c} A \cdot r \right)$$

は、 $\psi = \psi_0$ となり、常磁性項を0とする事ができる。

i ベクトルポテンシャルの方向は電子密度の等密度面に沿う
反磁性項のみの電流が閉回路をなしている条件を入れると、

$$\text{div } \mathbf{j} = 0$$

$$\text{div } \mathbf{j} = \text{div} \left(-\frac{e^2}{mc} \mathbf{A} \cdot \psi^2 \right) = -\frac{e^2}{mc} (\text{div } \mathbf{A} \psi^2 + \mathbf{A} \cdot \text{grad } \psi^2)$$

今ベクトルポテンシャル A にクーロンゲージ、 $\text{div } A = 0$ を用いると、

$$\text{div } \mathbf{j} = -\frac{e^2}{mc} \mathbf{A} \cdot \text{grad } \psi^2 = 0$$

となり、 A と電子密度の傾斜 $\text{grad } \psi^2$ とは直交する。つまり、 A と \mathbf{j} は電子密度の等密度面に沿うことになる。

ii 磁場に垂直、右ねじの方向、大きさは $\frac{c}{2} \times H$ 。

$$\text{rot } \mathbf{A} = H.$$

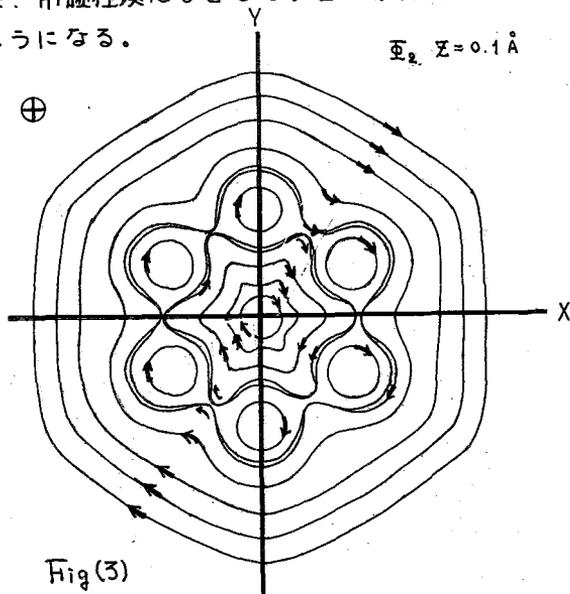
の条件から、ベクトルポテンシャルAは、磁場に垂直で右ねじの方向となる。その大きさは、ベクトルポテンシャルAの閉曲面の周を l 、面積を S とすれば

$$\int \text{rot} A \, ds = \int H_0 \, ds$$

$$\int A \, dl = \int H_0 \, ds$$

$$A = \frac{S}{l} H_0$$

各炭素核の位置のAの大きさは0となり、核の近傍では $A \approx \frac{1}{2} H \times r$ で近似される。また、常磁性項は0となる。この条件をみたすベクトルポテンシャルを図に描くと Fig(3) のようになる。



Fig(3)

ベンゼンのπ軌道は次のように表現する。

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6+S}} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{12+S}} (2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6) + i \frac{1}{\sqrt{4+S}} (\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6)$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{12+S}} (2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6) - i \frac{1}{\sqrt{4+S}} (\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6)$$

* Φ_4 以下は省略。

計算方法はIIの計算と同様に空間を0.1 Åづつに細分し、楕円関数を用いてシャハイ定数を計算する。この際、ベクトルポテンシャルは Fig(3)より読み取り、データとして12500語、磁化率 χ'' はかなり遠い距離100 Åのシャハイ定数を算出し、臭双極子近似でもとめる。東大大型計算機、HAITAC 5020で計算中である。

1) P.C. Slichter 著 "Principles of Magnetic Resonance"

2) J. Peple; Proc. Roy. Soc. A239, 541 (1957)

3) Mc Connell; J.C.P. 27, 226 (1957)

4) J.I. Musher; J. Chem. Phys., 40, 2399 (1960)

5) J. Hoarau, N. Lombros, A. Pacault; Compt. Rend., 242, 1702 (1956)

6) L. Pauling; J. Chem. Phys., 4, 673 (1936)

7) J.S. Waugh and R.W. Fessenden, J. Am. Chem. Soc. 79, 846 (1957); 80, 6697 (1958)

C.E. Johnson; J. Chem. Phys., 29, 1012 (1958)

8) F.A. Bovey; J. Chem. Phys., 29, 1012 (1958)

9) J. Peple; J. Chem. Phys., 41, 2559 (1964)

10) B.P. Mailey; J. Chem. Phys., 41, 2304 (1964)

11) F. London; J. Phys. Radium 8, 397 (1937)

12) K. Ohno, T. Itoh, and H. Yoshigumi; J. Phys. Soc. J., 10, 103 (1955)

13) T.K. Rabana; J.E.T.P. (USSR), 38, 963-965 (1960)

3. 重原子によるスピンの分極シフト

(電通大) ○中川 直哉・品田 正樹
(都立大) 大日方聡夫

共有結合で結ばれたハロゲン化合物の系列のNMRを測定すると、ヨードの相手原子の化学シフトが大きく高磁場へシフトしていることがある。¹⁾

¹ HH	0 PPM	¹³ CH ₄	0 PPM		PPM
¹ HF	-3.5	¹³ CH ₃ F	-77.5	¹¹ B	BF ₃ 35.8
¹ HCl	4.65	¹³ CH ₂ Cl	-27.0	¹³ CHCl ₃	-82.8
¹ HBr	8.55	¹³ CH ₃ Br	-11.5	¹³ CHBr ₃	-12.8
¹ HI	17.45	¹³ CH ₃ I	20.2	¹³ CHI ₃	135.2
				¹¹ B	BI ₃ 52.5

ヨードのような重原子の電子状態の特徴は、電子の数が多く、励起し易く、分極し易い他に、スピン軌道相互作用(LS結合)が大きいことがあげられる。

今回はこのLS結合による影響を考えてみよう。

外部磁場によって重原子の軌道角運動量(常磁性電流の原因)が復活する。次にLS結合で、化学結合している電子をスピン分極させる。分極したスピンの片方が重原子の相手原子の核と相互作用してエネルギーをシフトさせる。²⁾ もしこのような化学シフトがあれば、誘起電流による直接のシヤヘイでなく、フェルミ相互作用や核と電子の双極子・双極子相互作用をへて生ずるシフトであるから、その伝わり方も、あたかも核と核との間接スピン・スピン結合(Jの原因)と同じように伝わるであらう。

このようなシフトがあれば、それまどのように取扱うことができるが、以下はその試みである。

当然なことであるが、このシフトにはRamseyの式³⁾やContact Shiftの式⁴⁾は使えない。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

$$\mathcal{H}_0 = \text{磁場のないときの } -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V$$

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 + \mathcal{H}_4 + \mathcal{H}_5 + \mathcal{H}_6$$

$$\mathcal{H}_1 = \sum_i \lambda_i \left\{ \frac{1}{2} (\mathcal{L}_+ S_- + \mathcal{L}_- S_+) + \mathcal{L}_z S_z \right\}$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{e\hbar}{mc} \sum_i \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{P}_i = -\frac{ie\hbar}{mc} \sum_i (\frac{1}{2} \mathbf{H}_0 + \mu \mathbf{r}_i^{-3}) (x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i})$$

$$\mathcal{H}_3 = (e^2/mc^2) \sum_i \mathbf{A}_i^2 = (e^2/mc^2) \sum_i (\frac{1}{2} \mathbf{H}_0 + \mu \mathbf{r}_i^{-3})^2 (x_i^2 + y_i^2)$$

$$\mathcal{H}_4 = (\delta_e \delta_n \hbar^2 / r^3) \{ 3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) / r^2 - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \} + \frac{2}{3} \pi \delta_e \delta_n \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}$$

$$\mathcal{H}_5 = \delta_e \hbar \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{S}$$

$$\mathcal{H}_6 = -\delta_n \hbar \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{I}$$

LS結合

LH結合

反磁性項

IS結合

SH結合

IH結合

摂動法によって、えられるエネルギーの内 $\mu_n (\delta n \hbar \mathbb{I})$ と H_0 とに比例する項をとり上げると

$$\Delta E_{\mu n_0} = \langle 0 | \mathcal{H}_0 | 0 \rangle + \langle 0 | \mathcal{H}_3 | 0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_2 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_2 | 0 \rangle}{E_0 - E_n} + \sum_{\substack{m \neq 0 \\ n \neq 0 \\ m \neq n}} \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_2 | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_2 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_2 | 0 \rangle}{(E_0 - E_m)(E_0 - E_n)} \dots (1)$$

この $\Delta E_{\mu n_0}$ を μ_n と H_0 で微分したものが $-(1-\sigma)$ になる。

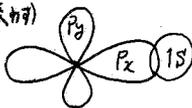
$$\frac{\partial}{\partial H_0} \left(\frac{\partial \Delta E_{\mu n_0}}{\partial \mu_n} \right) = -1 + \sigma^d + \sigma^p + \sigma^{new} \dots (2)$$

σ^d と σ^p は Ramsey によってよく知られている。今回問題になっているのは σ^{new} である。

H-X の場合

分子軸 (X 軸) に平行な磁場によっては誘起常磁性電流は生じないから、磁場は Z 軸からかけることにする。

水素は 1s 軌道のみ (S で表わす)、ハロゲンは $n p$ のみと考え、混成や $n+1 p$ などはない。($P_x \rightarrow X$ $P_y \rightarrow Y$ と表わす) 4 電子系として波動関数を作る。



$$\Psi_0^s = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{4}} \{ \det | S(\alpha) X(\beta) Y(\alpha) Y(\beta) | - \det | S(\beta) X(\alpha) Y(\alpha) Y(\beta) | \}$$

$$\Psi_1^s = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{4}} \{ \det | S(\alpha) Y(\beta) X(\alpha) X(\beta) | - \det | S(\beta) Y(\alpha) X(\alpha) X(\beta) | \}$$

$$\Psi_2^{t0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{4}} \{ \det | S(\alpha) Y(\beta) X(\alpha) X(\beta) | + \det | S(\beta) Y(\alpha) X(\alpha) X(\beta) | \}$$

$$\Psi_3^{t1} = \frac{1}{\sqrt{4}} \det | S(\alpha) Y(\alpha) X(\alpha) X(\beta) |$$

$$\Psi_4^{t1} = \frac{1}{\sqrt{4}} \det | S(\beta) Y(\beta) X(\alpha) X(\beta) |$$

$$\Psi_5^{t0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{4}} \{ \det | S(\alpha) X(\beta) Y(\alpha) Y(\beta) | + \det | S(\beta) X(\alpha) Y(\alpha) Y(\beta) | \}$$

$$\Psi_6^{t1} = \frac{1}{\sqrt{4}} \det | S(\alpha) X(\alpha) Y(\alpha) Y(\beta) |$$

$$\Psi_7^{t1} = \frac{1}{\sqrt{4}} \det | S(\beta) X(\beta) Y(\alpha) Y(\beta) |$$

$\langle | \mathcal{H}_{LS} | \rangle$

$\langle | \mathcal{H}_{LH} | \rangle$

	ψ_0	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7
$\langle \psi_0$			-					
ψ_1						+		
ψ_2	+							
ψ_3							-	
ψ_4								+
ψ_5			-					
ψ_6				+				
ψ_7					-			

$i \frac{1}{2} \lambda$
(λ は LS 結合定数)

	ψ_0	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7
$\langle \psi_0$		-						
ψ_1	+							
ψ_2						+		
ψ_3							+	
ψ_4								+
ψ_5			-					
ψ_6				-				
ψ_7					-			

$i \beta H_0$
(β は Bohr 半径 $\frac{e \hbar}{2mc}$)

$\langle 1 | \mathcal{H}_{IS}^{Z_L S} | \rangle$ 対角項
 δ_n は水素のみ

	ψ_0	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7
$\langle \psi_0$						$+I_z$		
ψ_1			$+I_z$					
ψ_2		$+I_z$						
ψ_3					$+I_z$			
ψ_4						$-I_z$		
ψ_5	$+I_z$							
ψ_6							$+I_z$	
ψ_7								$-I_z$

係数
 $\frac{1}{2} \cdot \frac{8}{3} \pi \delta_n \delta_n^2 \psi_0^2$

$\langle 1 | \mathcal{H}_{IS}^{Z_L S} | \rangle$ 非対角項
 δ_n は水素のみ

	ψ_0	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7
$\langle \psi_0$							$-I_+$	I_-
ψ_1				$-I_+$	I_-			
ψ_2				I_+	I_-			
ψ_3		$-I_-$	I_+					
ψ_4		I_+	I_-					
ψ_5							$-I_+$	$-I_-$
ψ_6	$-I_-$					$-I_-$		
ψ_7	I_+					$-I_+$		

係数
 $\frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{8\pi}{3} \delta_n \delta_n^2 \psi_0^2$

マトリックス要素は $\mathcal{H}_1(LS)$, $\mathcal{H}_2(LH)$, $\mathcal{H}_4(IS)$ の中 Z ルミ項, についてだけ行った。
 \mathcal{H}_3 , \mathcal{H}_5 はこのシフトには無関係である。 $\mathcal{H}_2(LH)$ についても μ_B^{-3} の項は無関係なので除き, $\mathcal{H}_4(IS)$ の双極子・双極子項も水素の場合はいらないのではぶいた。 \mathcal{H}_4 の非対角項は \mathbb{I} が磁場 Z 方向に量子化されているので I_z のみに関係してくるから, 結局はいらなくなる。

\mathcal{H}_1 , \mathcal{H}_2 , \mathcal{H}_4 の順序は 6通りあるが, すべて $\langle 0 | \mathcal{H}_1 | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_2 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_4 | 0 \rangle$ と同じ値
 である。使われる波動関数は ψ_1, ψ_2, ψ_5 と ψ_0 のみである。

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \mathcal{H}_{IS} | \psi_5 \rangle \langle \psi_5 | \mathcal{H}_{LS} | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | \mathcal{H}_{LH} | \psi_0 \rangle &= (4/3) (\beta^2 \lambda / a_0^3) (\delta_n k I_z H_0) \\ \langle \psi_0 | \mathcal{H}_{LS} | \psi_2 \rangle \langle \psi_2 | \mathcal{H}_{IS} | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | \mathcal{H}_{LH} | \psi_0 \rangle &= \text{"} \\ \langle \psi_0 | \mathcal{H}_{IS} | \psi_5 \rangle \langle \psi_5 | \mathcal{H}_{LH} | \psi_2 \rangle \langle \psi_2 | \mathcal{H}_{LS} | \psi_0 \rangle &= \text{"} \\ \langle \psi_0 | \mathcal{H}_{LH} | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | \mathcal{H}_{IS} | \psi_2 \rangle \langle \psi_2 | \mathcal{H}_{LS} | \psi_0 \rangle &= \text{"} \\ \langle \psi_0 | \mathcal{H}_{LH} | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | \mathcal{H}_{LS} | \psi_5 \rangle \langle \psi_5 | \mathcal{H}_{IS} | \psi_0 \rangle &= \text{"} \\ \langle \psi_0 | \mathcal{H}_{LS} | \psi_2 \rangle \langle \psi_2 | \mathcal{H}_{LH} | \psi_5 \rangle \langle \psi_5 | \mathcal{H}_{IS} | \psi_0 \rangle &= \text{"} \end{aligned}$$

$a_0 = \text{ボア半径}$

σ_{zz}^{new} は第1式の第3項を $(\delta_n k I_z H_0)$ で除してえられる。

$E_0 - E_n$, $E_0 - E_m$ と i とは ΔE_{0-1} , ΔE_{0-2} , ΔE_{0-5} があるが, 平均エネルギー ΔE にか
 かわる。^{*}

$$\sigma_{zz}^{new} = \frac{2}{3} \sigma_{zz}^{old} = \frac{2}{3} \cdot 6 \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{\beta^2 \lambda}{a_0^3} \cdot \frac{1}{\Delta E^2}$$

λ (マイナス符号) と ΔE を e.v. 単位で $\pm n$ の l.e.v. $-n$ e.v. とすれば

$$\sigma_{zz}^{new} = 3,000 \times \frac{l}{n^2} \times 10^{-6} \dots \dots \dots (3)$$

$$* \frac{1}{\Delta E^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\Delta E_{0-1} \cdot \Delta E_{0-2}} + \frac{1}{\Delta E_{0-1} \cdot \Delta E_{0-5}} + \frac{1}{\Delta E_{0-2} \cdot \Delta E_{0-5}} \right)$$

LS結合の係数 λ は 次の値を使う。

	λ	$\sigma^{max}(n=10)$
C	28 cm^{-1} 0.003 eV	0.1 ppm
N	70 0.009	0.3
O	152 0.019	0.5
F	272 0.034	1.0
Cl	587 0.073	2.2
Br	2460 0.307	9.2
I	5060 0.632	19.0

今 $\Delta E = -10 eV$ とした場合を考えてみると、左のような高磁場シフトが有りうることになる。

Br, I などでは ΔE は $-10 eV$ よりもっと小さな絶対値をとるだろうからこの σ^{max} の値はもっと大きくなるはずである。

今までの議論では H-X の結合は共有結合性ばかりとしてきたが、ハロゲン

化水素の場合にはイオン構造 $H^+ X^-$ あるいは $H^- X^+$ の寄与も大きいと考えられる。

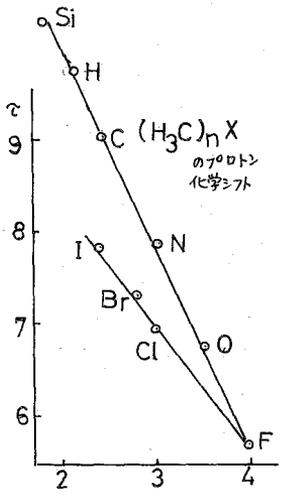
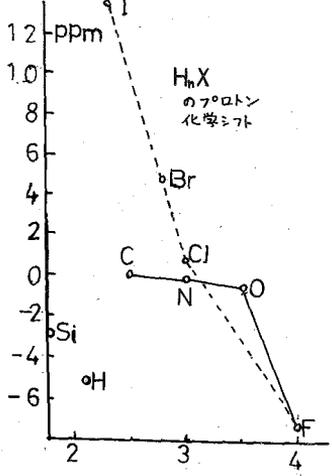
イオン構造の寄与はこのスピン分極によるシフトを小さくさせる。

更に実測値 H_2 と HI とのシフト 17.45 ppm を説明するには σ^d , σ^p を含めて考えなければならない。

$^{13}C-X$ の場合

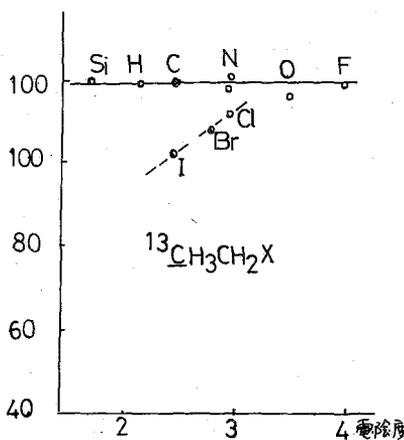
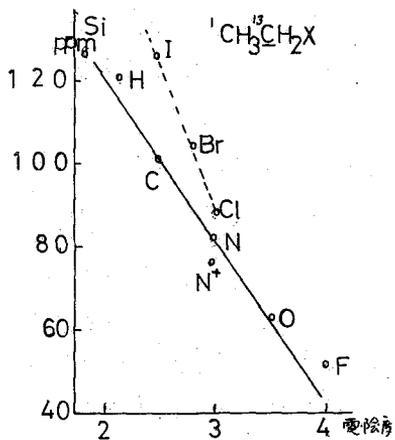
$^{13}C-X$ の場合も H-X と同様に考えられるが、炭素の結合にあずかる軌道が SP^3 乃至 sp^3 の混成軌道であるため 2S 電子のフェルミ項の他に 2P 電子による双極子・双極子項を考えねばならない。後者についてはフェルミ項と符号が逆であるが、炭素原子の場合、絶対値はフェルミ項の 20 分の 1 であるから、一応はフェルミ項だけではないだろう。フェルミ項の $\psi_c(0)^2$ は $\psi_H(0)^2 = (1/\pi a_0^3)$ と違って SP^3 混成の時は $(2^3/32\pi a_0^3) \div (34.3/32\pi a_0^3)$ であるが 値は殆ど同じである。

シフトの交替効果



HX と CH_3X のプロトンのシフトを見ると HX では第 2 周期の元素よりハロゲンが高磁場、 CH_3X ではハロゲンが低磁場になっている。5)

^{13}C の場合でも H_2C-CH_2-X のシフトが $^{13}CH_2$ ではハロゲンが高く $^{13}CH_3$ ではハロゲンが低い。5) 又ヨードベンゼンの 1 位は 30 ppm 高く、オルト位は 9 ppm 低いことが報告されている。6)



$\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ の C プロトンの場合には $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ とゆくにしたがって $\text{C}-\text{X}$ 結合の励起エネルギーが小さくなるので炭素原子に誘起される常磁性電流は大きくなり、その結果、 $\text{C}-\text{H}$ プロトンが低磁場へシフトすることを考え

ても説明するが、 ^{13}C の場合には、大きさから云って無理である。

σ^{new} によるシフトは最初のスピン分極を起す原因が i) 外部磁場によって誘起された軌道角運動量か、ii) 核スピンであるか、の違いはあるがスピン分極によって相手核にエネルギー変化を与えるプロセスは核と核の間接スピン-スピン結合と全く同じであるから、その伝わり方も J の符号がそのまま使える。

水素分子 H_2

$$J_{\text{HH}} = +280 \text{ cps}$$

$J_{^{13}\text{C}-^1\text{F}}$ をマウスとすれば

gem マチレン CH_2

$$J_{\text{HCH}} = -70 \sim -15 \text{ cps}$$

$J_{^{13}\text{C}-\text{C}-^1\text{F}}$ はマウス

直接結合している相手は高磁場へ、gem 位の場合は低磁場へシフトすることが予想される。ワードなどによるシフトの交替効果はこの σ^{new} によって説明がつくことになる。

文献

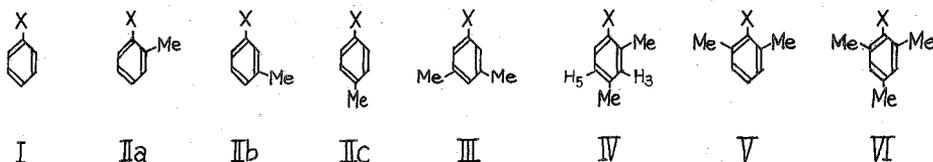
- 1) Emsley, Feeny, Sutcliffe; "High-resolution NMR Spectroscopy" Vol 2 (1966, Pergamon) より
- 2) C. P. Slichter "Principles of Magnetic Resonance" p114 (1963, Harper & Row)
- 3) N. F. Ramsey; Phys. Rev.; 78, 699 (1950)
- 4) W. D. Phillips et al.; J. Am. Chem. Soc., 85 397 (1963)
- 5) Emsley, Feeny, Sutcliffe "High-resolution NMR Spectroscopy" Vol 2, p. 996 (1966, Pergamon) +
H. Spiessche, W. G. Schneider; J. Chem. Phys., 35 1722 (1961)
- 6) R. C. Lauterbur; J. Chem. Phys.; 38, 1406 (1963)
- 7) G. V. D. Tiers + P. C. Lauterbur. J. Chem. Phys., 36 1110 (1962)
G. V. D. Tiers; J. Phys. Chem., 67 928 (1963)

4. 置換基の磁気異方性に対する立体効果

(東大教化) 竹内 敬人

置換基をもつベンゼン誘導体のプロトンNMRに関する多くの研究は、(1), 置換基化学シフト(SCS) σ^X を定める種々の要因を仮定し、 σ^X をその和として表現する試み、(2), σ^X をパラメータ的に扱い、その加成性の成立限界から σ^X を定める要因を求め試み、の2種に大別できる。しかし、現在までのところ、どちらの方法も問題を完全に解決するには至っていない。

本研究では、(1), (2)を統一的に研究する、すなわち(3), 加成性不成立の原因を探り、その不成立の程度を σ^X を定める各要因に帰属させることによって、 σ^X の本質を明らかにすることを試みた。オルト置換ベンゼンでは置換基効果の加成性がくずれることはよく知られているが、とくに置換基の1つをMe基とすれば、オルト効果の解析が比較的容易となるので、化合物IV, V, VIをモデル化合物にえらんだ。立体効果のない場合の標準値は、I, II, IIIから求めた。これらの化合物の環およびMeプロトンSCS, σ^X



を ppm 単位で以下に表示した。

Table 1. σ -H SCS

X	I	III	IV
NH ₂	0.76	0.78	0.653
NMe ₂	0.60	0.57	0.249
OH		0.52	0.577
OMe		0.45	0.508
F	0.31	0.20	
Cl	-0.02	-0.01	-0.066
Br	-0.22	-0.18	-0.292
I	-0.40	-0.40	-0.500
CO ₂ Me		-0.72	-0.697
CN		-0.31	-0.334
NO ₂	-0.95	-0.88	-0.781
solv.	CH	CCl ₄	CCl ₄
ref.	JCP35 731	本研究	本研究

Table 2. σ -Me SCS.

X	IIa	IV	V		VI		
NH ₂	0.28	0.29	0.16	0.208	0.17	0.22	0.151
NMe ₂	0.08	0.09	0.03	0.045		0.04	
OH	0.17	0.13	0.15	0.140	0.09	0.14	0.072
OMe	0.18	0.17	0.02			0.08	
F	0.09	0.07	0.02		0.04		
Cl	-0.01	0.01			-0.07		
Br	-0.02	-0.01	-0.12		-0.13	-0.06	-0.132
I	-0.07	-0.04	-0.19	-0.175	-0.19		-0.207
CO ₂ Me	-0.22	-0.21					-0.034
CN	-0.19	-0.15	-0.21	-0.229			-0.244
NO ₂	-0.23	-0.20	-0.05		0.00	-0.02	-0.02
solv.	CCl ₄	CCl ₄	CCl ₄	CCl ₄	Hex	CCl ₄	CH, CCl ₄
ref.	本研究	本研究	CJC38 2226	本研究	HCA46 461	CJC41 711	MP9 167

Table 3. *m*-H SCS.

X	I		IV-H ₅		IV-H ₃		V		VI		
NH ₂	0.20	0.239	0.143	0.128	0.093	0.101	0.05		0.08	0.065	
NMe ₂	0.10		0.069	0.089	0.043	0.053		0.02			
OH		0.141	0.102	0.040	0.153		0.02		0.06	0.018	
OMe	0.00		0.078	0.070	0.002				0.01		
F	0.00				-0.015		-0.03				
Cl	0.03	0.063	0.046	-0.040			-0.10				
Br	0.09	0.125	0.103	-0.060	-0.110		-0.10		-0.12	-0.150	
I	0.25	0.259	0.290	-0.060	-0.083	-0.118	-0.09		-0.09	-0.149	
CO ₂ Me		-0.073	-0.050	-0.060						-0.083	
CN	-0.	-0.105	-0.146	-0.173	-0.175					-0.212	
NO ₂	-0.21	-0.173	-0.151	-0.173	-0.182	-0.183	-0.14	-0.20	-0.21	-0.200	
solv.	CH	CH	CCl ₄	CCl ₄	CCl ₄	CCl ₄	Hex	CCl ₄	CH, CCl ₄	CCl ₄	
ref.	JCP35 731	A669 11	本研究	CJC38 2226	本研究		HCA46 461	CJC41 711	MP9 167	本研究	

Table 4. *m*-Me SCS.

X	Iib	III
NH ₂	0.118	0.16
NMe ₂	0.03*	0.06
OH	0.057	0.09
OMe		0.03
F	-0.006	0.02
Cl	0.010	0.02
Br	0.018	0.04
I		0.07
CO ₂ Me		-0.06
CN	-0.067	-0.06
NO ₂	-0.150	-0.11
solv.	CCl ₄	CCl ₄
ref.	JOC31 1872	本研究

Table 5. *p*-H SCS.

X	I	III	V	
NH ₂	0.625	0.64	0.577	0.586
NMe ₂	0.615	0.64	0.223	0.233
OH		0.42	0.440	0.467
OMe	0.367	0.42	0.273	
F	0.217	0.37	0.232	
Cl	0.117	0.12		
Br	0.030	0.06	0.070	
I	0.033	0.05	0.030	-0.116
CO ₂ Me		-0.19		
CN		-0.29	-0.205	-0.208
NO ₂	-0.333	-0.36	-0.123	
solv.	CH	CCl ₄	CCl ₄	CCl ₄
ref.	JCP35 731	本研究	CJC38 2226	本研究

Table 6. *p*-Me SCS.

X	Iic	IV	VI			
NH ₂	0.16	0.16	0.01		0.14	0.066
NMe ₂	0.13*	0.09		0.04		
OH	0.09	0.07	0.02		0.12	0.042
OMe	0.08	0.10			0.10	
F	0.03	0.07	0.02			
Cl	0.02	0.06	0.05			
Br	0.04	0.07	0.02		0.07	0.026
I	0.07*	0.08	0.02			0.022
CO ₂ Me	-0.03	0.00				-0.034
CN	-0.09	-0.05				-0.095
NO ₂	-0.15	-0.05	-0.05	-0.08	-0.15	-0.089
solv.	CCl ₄	CCl ₄	Hex	CCl ₄	CH, CCl ₄	CCl ₄
ref.	JOC31 1872	本研究	HCA46 461	CJC41 711	MP9 167	本研究

モノ置換ベンゼン I のオルト, メタ, パラ環プロトンの置換基 X による (ベンゼンからの) シフト σ^X は式 (1) であらわされるものとする。

$$\sigma^X = \sigma_R^X + \sigma_I^X + \sigma_M^X + \sigma_E^X + \sigma_{intra}^X + \sigma_{inter}^X \quad (1)$$

ここで添字 R, I, M, E はそれぞれ X (または C-X 結合) の共鳴効果, 誘起効果, 磁気異方性効果, 電場効果を, *intra* および *inter* は X を導入したことによって生じる分子内および分子間相互作用をあらわす。

X のオルト位に Me 基を導入した場合の置換基化学シフト $\sigma^{X'}$ と σ^X との差 $\delta\sigma^X$ は,

式(1)の右辺の各項の微分の和であらわされる。すなわち

$$\delta\sigma^X = \sigma^{X'} - \sigma^X = \delta\sigma_R^X + \delta\sigma_I^X + \delta\sigma_M^X + \delta\sigma_E^X + \delta\sigma_{\text{intra}}^X + \delta\sigma_{\text{inter}}^X \quad (2)$$

つぎにオルト Me 基によって X が受ける影響を検討してみる。置換基のうける立体効果としては、(A)置換基のねじれ、(B)置換基(の電子雲)のひずみ、(C)置換基(と環炭素との結合)ののびの三種が考えられる。これらはどのような影響を σ におよぼすであろうか。

A. 置換基のねじれ (i) NMe_2 , NO_2 のような大きな置換基の、C-X結合を軸とする回転による立体障害の緩和は、よく知られている立体障害による共鳴禁止 (steric inhibition of resonance) である。 $\delta\sigma_R$ と σ_R との間には、このとき Braude の式類似の関係が成立すると考えられる。すなわち

$$\delta\sigma_R = (\cos^2\theta - 1)\sigma_R \quad (3)$$

ねじれの角 θ は UV スペクトル、X線解析などから実験的に求められるから、 $\delta\sigma_R$, σ_R のいづれかがわかれば、他もわかる。定性的には、電子供給基は(オルト, パラ位プロトン)を低磁場へ、電子吸引基は高磁場へのシフトをおこす。

(ii) 共鳴禁止によって置換基の双極子能率 μ が減小することはよく知られている。双極子近似を用いれば電場 E は μ に比例するから、Buckingham の式を用いれば $\delta\sigma_E$ は計算可能である。

(iii) ねじれのオスの型として C-X結合とベンゼン環との結合角の変化がある。これは X と同位体のプロトンとの geometry を変えるので、geometric factor を通して σ_M , σ_E に影響する。しかし変角はたかだか角度であるから、 σ_E の変化は無視できる。

B. 置換基のひずみ X (C-X結合) の電子雲のひずみによって、C-X方向を軸とする反磁性電流の回転が阻害されるために、Xの磁気異方性 $\Delta\chi$ の減小をみる (steric inhibition of diamagnetism)。 σ_M が McConnell の式であらわされるとすれば、磁気異方性が $\delta\Delta\chi$ だけ変化したときの $\delta\sigma_M$ は、式(4)で求められる。

$$\delta\sigma_M = \delta\Delta\chi(1 - 3\cos^2\theta)/3N\pi^3 \quad (4)$$

θ が変化すれば、その頃も考慮する必要がある。しかし、McConnell の式自体に問題があり、また $\Delta\chi$ を求めるのが困難であるため、定量的に式(4)を用いることは疑問である。定性的には、 $\Delta\chi < 0$ 、すなわち $\delta\Delta\chi > 0$ であるハロゲン、CN基では、メタおよびパラ位の水素は低磁場にシフトする。双極子を C-X結合の中心におけば、オルト位の水素は高磁場にシフトする。

C. 置換基ののび 立体障害によって C-X結合は若干のびるが、その結果 C-X結合に垂直な常磁性項が生じるので、Xの磁気異方性は増加する。ただしその効果は式(4)に含まれる。

同様のことをMe基にも考える必要がある。

D. Me基のねじれ (i) Me基の自由回転が大きな置換基によって阻害され、もつとも立体障害の小さいconformationをとる可能性がある。しかし回転の活性化エネルギーからみて、NMRでこれを検出するのは困難であろう。

(ii) Me基とベンゼン環との結合角の変化は、Me基の超共役を阻害する(steric inhibition of hyperconjugation)。この結果、オルトMe基は高磁場に、他の位置では低磁場にシフトするが、間接的な効果は小さいであろう。

E. Me基のひずみ 置換基の近傍のプロトン、ここではオルト位の環およびMeプロトンが低磁場にシフトすることはよく知られた事実である(van der Waals effect)。このファンデルワールスシフト δ_w の大きさは中川の式によって計算可能である。

2次的なファンデルワールス効果、すなわちオルトMe基が置換基Xに押されてメタプロトンに接近するため、メタプロトンが受ける影響である。この2次的シフト δ_w' は中川の式により

$$\delta_w' = -7.7(1/r^6 - 1/r_0^6) \quad (5)$$

ここで r , r_0 はそれぞれXがある場合とない場合のオルトMe基とメタプロトン間の距離である。 r と r_0 の差は 0.1 \AA のオーダーであり、したがって δ_w' は 0.001 ppm のオーダーであると考えられる。

F. Me基のひび C-Me結合のひびによって、C-C結合の磁気異方性は変化するから、式(4)類似の効果を予想できる。しかしC-C結合の磁気異方性については、かなり大きな値が報告されているけれども、理論的考察はこれを疑問としている。したがって、この頃に大きな意味を持たせることは危険である。

この他にも考慮を要する諸効果がある。

G. その他の分子内相互作用 置換基(とくにNH₂など)とオルトMe基の間の水素結合形成の可能性については、すでに否定的な実験結果が報告されている。

H. 分子間相互作用 考えられるものとしては、溶質間の会合および溶媒和であるが、置換基のオルト位にMe基が入ると、これらの相互作用が阻害される可能性がある(steric inhibition of association, steric inhibition of solvation)。

以上の議論にもとづいて、表1-6からどのような知見が得られるかを論ずる。

追記 本研究に際して、終始懇篤な御指導を賜った電気通信大学 中川直哉先生に心から感謝の意を表す。

5. 芳香族置換遮蔽係数とその電子密度計算のための修正

(阪大薬) 佐々木喜男・○鈴木美代子

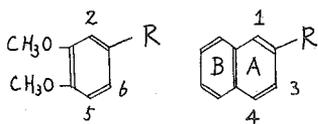
1-置換-ベンゼン誘導体の環¹Hの化学シフトは遮蔽係数^{1,2,3)}と呼ばれ、多置換体では環¹Hの化学シフト^{3,4,5)}がいくつかの simple sum rule で示し得ること⁶⁾がわかり、実用的価値が認められている。又これらの環¹Hが結合している炭素上のπ電子密度は多数の研究により求められている。別に環¹Hの化学シフトとπ電子密度⁴⁾との関係も考慮されているが、遮蔽係数は特にortho位において置換基の異方性効果等の寄与を含むため必ずしもπ電子密度を表現していない⁶⁾。今回演者は遮蔽係数からπ電子密度に由来する化学シフトを見積り、それを revised shielding parameter と名付け、より複雑な化合物への応用を検討した。

[実験]

測定試料は1-置換-3,4-

dimethoxy benzene, 2-置換-naphthalene 誘導体であるが、いずれも確実に方法で合成したものである。測定は日立-Perkin-Elmer H-60 型分光器を用い、溶媒 C₆H₁₂, CCl₄, CH₂Cl₂ (濃度 0.3 mol 以下), TMS (内部標準)。化学シフトは総て benzene を基準とし、+ 符号は高磁場側、- 符号は低磁場側を示す。

試料の命名は次の通り。



{ スペクトルの解析 }

1-置換-3,4-dimethoxy benzene series の 3 spin system は first order で帰属後、平島⁷⁾等の dispersion method で検定し、実験値と計算値の偏差が 0.1 cps 以内であることを確かめた。

2-置換-naphthalene series は B 環

¹H Chemical Shifts of 1-Substituted-3,4-Dimethoxy Benzene Series (p.p.m.)

Substituent	H ₂	H ₅	H ₆
NH ₂	+1.09	+0.69	+1.17
OCH ₃	+0.80	+0.56	+0.96
CH ₃	+0.62	+0.62	+0.62
H	+0.47	+0.47	+0.47
Br	+0.35	+0.63	+0.31
CHO	-0.11	+0.39	-0.05
COOCH ₃	-0.28	+0.50	-0.35
NO ₂	-0.37	+0.45	-0.52

¹H Chemical Shifts of 2-Substituted Naphthalene Series (p.p.m.)

Substituent	H ₁	H ₃	H ₄
NH ₂	+0.46	+0.53	-0.26
OCH ₃	+0.25	+0.16	-0.37
CH ₃	-0.13	-0.09	
H	-0.50	-0.16	-0.50
Cl	-0.53	-0.18	
Br	-0.66	-0.26	
CN	-0.83	-0.32	
COCH ₃	-1.12	-0.78	-0.49
CHO	-0.96	-0.66	-0.55
COOCH ₃	-1.23	-0.70	-0.44

の 4 spin system が混在し、A環の 3 spin system の解析及び 1,3-置換が困難なため、重水素化、spin decoupling を併用した。解析結果を前頁に示す。

〔結果及び考察〕

1 化学シフト

各化合物の化学シフトは遮蔽係数 ($d_o(R)$, $d_m(R)$, $d_p(R)$) の函数として示される。まず 1-置換-3,4-dimethoxy benzene series の実験値は

$$\delta_{H_2} = 0.89 d_o(R) + 0.45$$

$$\delta_{H_6} = 1.00 d_o(R) + 0.47$$

$$\delta_{H_5} = 0.64 d_m(R) + 0.55$$

一方 simple sum rule より

$$\delta_{H_2} = d_o(R) + d_o(OCH_3) + d_m(OCH_3) = d_o(R) + 0.47$$

$$\delta_{H_6} = d_o(R) + d_p(OCH_3) + d_m(OCH_3) = d_o(R) + 0.41$$

$$\delta_{H_5} = d_m(R) + d_o(OCH_3) + d_m(OCH_3) = d_m(R) + 0.47$$

となり H_5 を除いて両者はよく一致する。

次に 2-置換 naphthalene の場合、

$$\delta_{H_1} = 1.16 d_o(R) - 0.40$$

$$\delta_{H_3} = 0.83 d_o(R) - 0.16$$

$$\delta_{H_4} = 0.68 d_m(R) - 0.42$$

となり、 δ_{H_1} 及び δ_{H_3} は $d_o(R)$ より土約 20% の増減を示す。又恒数は naphthalene の ring current effect の寄与を示す。

2 遮蔽係数の修正

一般に para 位の遮蔽係数 d_p は共鳴効果、meta 位 d_m は電場効果、ortho 位 d_o は共鳴効果、置換基の異方性効果、ファンデルワールス相互作用等に支配されると考えられている。そこで d_o , d_m 中のπ電子密度の寄与を調べよるために、 d_p に対し d_o , d_m を plot した (Fig. 1, Fig. 2)。

いずれも電子放出性置換基は高磁場側へ、電子吸引性置換基では低磁場側への移動が認められる。このうち

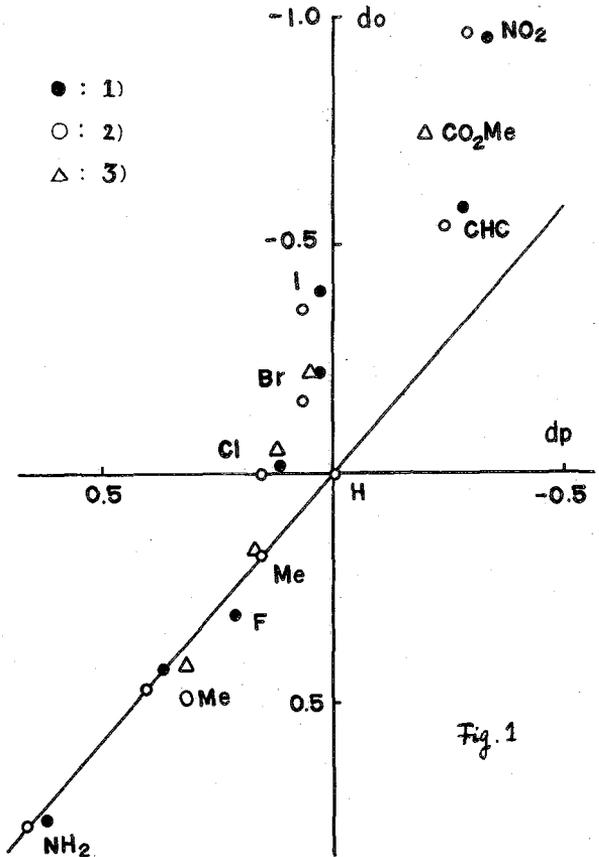


Fig. 1

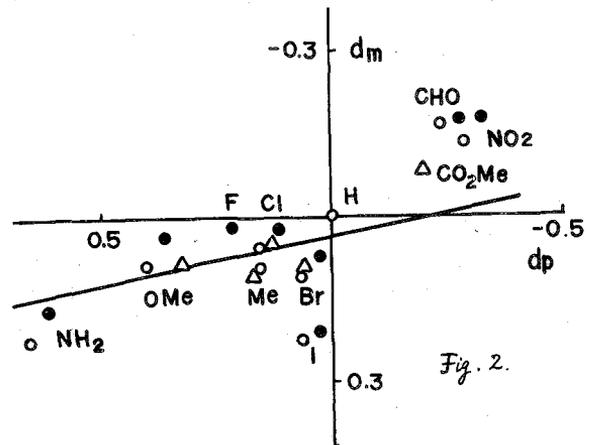


Fig. 2.

3 S_{nmr} と S_{calcd} .

d_{rev} . 又はそれらの和を $\delta = 10.79$ 式に適用し, 1-置換 Benzene, 1-置換-3,4-dimethoxy benzene, 2-置換-naphthalene series の S_{nmr} を求めた.

10) 一方 Streitwieser の Parameter を用い HMO 法によって上記化合物の π 電子密度 (S_{calcd}) を計算し, 両者の ρ_{π} との相関関係を比較した.

1-置換 benzene series の ortho 位, para 位については, 電子放出性置換基を持つ化合物は $S_{nmr} > S_{calcd}$, 電子吸引性置換基を持つ化合物は $S_{nmr} < S_{calcd}$. とする.

meta 位では両者の符号が一致しない.

1-置換-3,4-dimethoxy benzene series については次の結果を得た.

$$S_{calcd} \begin{cases} S_{C_2}(R) = 0.1300\pi + 1.012 \\ S_{C_6}(R) = 0.1450\pi + 1.001 \\ S_{C_7}(R) = 0.0030\pi + 1.023 \end{cases}$$

$$S_{nmr} \begin{cases} S_{C_2}(R) = 0.1380\pi + 1.057 \\ S_{C_6}(R) = 0.1330\pi + 1.048 \\ S_{C_7}(R) = 0.0250\pi + 1.050 \end{cases}$$

[文献]

- 1) H. Spiesscke, W. G. Schneider: *J. Chem. Phys.* 35, 731 (1961)
- 2) J. S. Martin, B. P. Dailey: *J. Chem. Phys.* 39, 1722 (1963)
- 3) P. Diehl: *Helv. Chim. Acta* 44, 829 (1961)
- 4) M. Kondo: *Bull. Chem. Soc. Japan* 38, 1271 (1965)
- 5) H. S. Gutowsky, et al: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4809 (1952)
- 6) T. Schaefer, W. G. Schneider: *Can. J. Chem.* 41, 966 (1963)
- 7) T. Hirashima, T. Kameo, O. Manabe, H. Higama: *The Abstract Papers in the 19th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan* 1, 94 (1966)
- 8) J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein: *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance* p. 252.
- 9) 湯川, 都野: *日化*, 86, 873 (1965)
- 10) A. Streitwieser: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John-Wiley and Sons. p. 135 (1961)

Revised Shielding Parameter (p.p.m.)

	d_o rev.	d_m rev.	d_p
N(CH ₃) ₂	+0.78	+0.15	+0.65
NH ₂	+0.68	+0.12	+0.50
OH	+0.58	+0.09	+0.41
OCH ₃	+0.43	+0.08	+0.34
CH ₃	+0.12	+0.03	+0.10
C ₂ H ₅	+0.11	+0.02	+0.09
t.C ₄ H ₉	+0.08	+0.02	+0.07
F	+0.17	+0.04	+0.15
Cl	+0.11	+0.02	+0.09
Br	+0.08	+0.02	+0.07
C ₆ H ₅	+0.13	+0.03	+0.11
NO ₂	-0.49	-0.09	-0.40
COCH ₃	-0.42	-0.08	-0.34
SO ₂ CH ₃	-0.40	-0.08	-0.33
SO ₂ NH ₂	-0.37	-0.07	-0.31
CN	-0.36	-0.07	-0.30
CF ₃	-0.34	-0.06	-0.29
CO ₂ R	-0.33	-0.06	-0.27
SOCH ₃	-0.16	-0.03	-0.13
+ NMe ₃	-0.19	-0.03	-0.15

總て $S_{nmr} > S_{calcd}$. であり, $S_m(R)$ を含む $S_{C_7}(R)$ では均配に差を生じている. S_{calcd} . 算本の際の計算方法, 又は parameter の選択により更に良い一致を得るであろう.

6. ^{13}C のシフトに有効な環電流効果の見積り (経験的)

(東北大非水研) 羽里源二郎

序: 最近芳香環の磁気異方性について, ring current (R.C.) の存否両論の主張が *Comments* として出されているが,^{1,2,6)} NMR のシフトに関する限り, 芳香環においてはこの R.C. の効果は無視できないとみるのが定説であろう。現在の問題点は π 分子軌道から来る有効な磁気異方性 ($K_{\pi z}$) と, C-H グループから来る *local anisotropy* (ΔK_z) とをどのような手段で分離することができるとある。今回の試みは次に掲げる経験事実を元にして, ^{13}C の NMR シフトの実測結果を説明するための条件として, デンゼン, ナフタリンの $K_{\pi z}$ はどの程度の値をとってよいかを評価するのが目的である。

方法: 芳香環およびオレフィンの ^{13}C のシフトを評価するためには単一の因子だけからはたとえ部分的に良好な結果を得たとしても一般的な普遍性を欠く筈である。少くとも (I) π 分子軌道の寄与する $K_{\pi z}$ から来る ring current (R.C.), (II) C-H , C=C の bond group から来る ΔK_z , (III) 炭素原子の電子密度 $\rho(\pi+\sigma)$, (IV) C-H 結合における結合分極 λ_H , の各因子は不可欠のものと思われる。Karplus, Pople²⁾ の場合は free valence と (II) の因子だけを取り上げ, Alger³⁾ は (I) のほかに bond order からの因子を取り上げただけで両者共予想外の好結果を得ているが, いずれも縮合環中の bridge head carbon の評価値が実測値に比して極端に低磁場へシフトした値を得ている。この原因は今回得られた結果からみると, (I) の因子無視したところにあるとみられる。

A: (I) および (II) の因子

この事については以前にのべたところであるが,⁴⁾ この両因子は aromatics の単結晶についての実測値から導かれる分子磁気異方性の値の中に加算的に含まれており, (I) の因子に適切な値を与えれば (II) の値は容易に導かれる⁴⁾。たとえばデンゼンの $K_{\pi z}$ を -45×10^{-6} (今回の最終的な評価値であるか) とえれば, デンゼンの単結晶からの分子磁気異方性の値^{5a)} を採用して (I) の値を得る。

<table border="0"> <tr> <td></td> <td>K_z</td> <td>K_{xy}</td> <td>ΔK_z</td> </tr> <tr> <td></td> <td>$-94.6(10^6)$</td> <td>-34.9</td> <td>-59.7</td> </tr> <tr> <td>$K_{\pi z} \textcircled{a}$;</td> <td>$-45.0$</td> <td>$0$</td> <td>$-45.0$</td> </tr> <tr> <td></td> <td>-49.6</td> <td>-34.9</td> <td>-14.7</td> </tr> <tr> <td>$\div 6$;</td> <td>-8.27</td> <td>-5.82</td> <td>-2.45</td> </tr> <tr> <td></td> <td>$(\lambda)_z$</td> <td>$(\lambda)_{xy}$</td> <td>$\Delta(\lambda)_z$</td> </tr> <tr> <td>ただし, $(\lambda) \equiv \left(\frac{\lambda}{\rho}\right)$;</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>		K_z	K_{xy}	ΔK_z		$-94.6(10^6)$	-34.9	-59.7	$K_{\pi z} \textcircled{a}$;	-45.0	0	-45.0		-49.6	-34.9	-14.7	$\div 6$;	-8.27	-5.82	-2.45		$(\lambda)_z$	$(\lambda)_{xy}$	$\Delta(\lambda)_z$	ただし, $(\lambda) \equiv \left(\frac{\lambda}{\rho}\right)$;				}	(1)	<table border="0"> <tr> <td></td> <td>K_z</td> <td>K_{xy}</td> <td>ΔK_z</td> </tr> <tr> <td></td> <td>-169</td> <td>-55</td> <td>-114</td> </tr> <tr> <td>$*2.15 \times K_{\pi z} \textcircled{a}$;</td> <td>$-96.75$</td> <td>$0$</td> <td>$-96.75$</td> </tr> <tr> <td></td> <td>-72.25</td> <td>-55</td> <td>-17.25</td> </tr> <tr> <td>$8 \times (\lambda)$;</td> <td>-66.16</td> <td>-46.56</td> <td>-19.60</td> </tr> <tr> <td></td> <td>-6.09</td> <td>-8.44</td> <td>$+2.35$... (X)</td> </tr> <tr> <td></td> <td>-3.05</td> <td>-4.22</td> <td>$+1.17$... (Y) ... (2)</td> </tr> <tr> <td></td> <td>$(\lambda)_z$</td> <td>$(\lambda)_{xy}$</td> <td>$\Delta(\lambda)$</td> </tr> </table>		K_z	K_{xy}	ΔK_z		-169	-55	-114	$*2.15 \times K_{\pi z} \textcircled{a}$;	-96.75	0	-96.75		-72.25	-55	-17.25	$8 \times (\lambda)$;	-66.16	-46.56	-19.60		-6.09	-8.44	$+2.35$... (X)		-3.05	-4.22	$+1.17$... (Y) ... (2)		$(\lambda)_z$	$(\lambda)_{xy}$	$\Delta(\lambda)$
	K_z	K_{xy}	ΔK_z																																																												
	$-94.6(10^6)$	-34.9	-59.7																																																												
$K_{\pi z} \textcircled{a}$;	-45.0	0	-45.0																																																												
	-49.6	-34.9	-14.7																																																												
$\div 6$;	-8.27	-5.82	-2.45																																																												
	$(\lambda)_z$	$(\lambda)_{xy}$	$\Delta(\lambda)_z$																																																												
ただし, $(\lambda) \equiv \left(\frac{\lambda}{\rho}\right)$;																																																															
	K_z	K_{xy}	ΔK_z																																																												
	-169	-55	-114																																																												
$*2.15 \times K_{\pi z} \textcircled{a}$;	-96.75	0	-96.75																																																												
	-72.25	-55	-17.25																																																												
$8 \times (\lambda)$;	-66.16	-46.56	-19.60																																																												
	-6.09	-8.44	$+2.35$... (X)																																																												
	-3.05	-4.22	$+1.17$... (Y) ... (2)																																																												
	$(\lambda)_z$	$(\lambda)_{xy}$	$\Delta(\lambda)$																																																												

一方ナフタリンの場合にも (2) の値はデンゼンと大差ないものと仮定すれば, その分子磁気異方性の値^{5b)} から (2) に示した bridge head carbon の (X) の値が導出される。

こゝに、 $(\lambda)_{xy}$, $(\lambda)_{yz}$ はいずれも分子面に沿った λ_l の平均値を示すが、これらは更にベンゼン、ナフタリンの各 K_{xz} , K_{yz} の値^{5(a,b)} から、これに各分子の対称性の条件を導入すれば、各方向の養成に分割するこゝができる。⁴⁾ 結果を表1の左側に、更にこれに対応する *pople* のベンゼンについての値⁶⁾ を見かけ上の反磁性値⁷⁾ に換算し、それを右側に示した。xy面に沿った (λ) の値は等方性で(2)の $(\lambda)_{xy}$ の一定値を示す。右側の値とこれに対応する左側の値との

一致は良好である。実は左側の値を導くにあたり(1)および(2)で採用した K_{xz} および K_{yz} の2.15の値は今回の結論から得られる最適条件の値なのである。

$\Delta\lambda_l$ の値: 表1の左側の値からC-C結合の方向に沿った $\Delta\lambda_l$ の値は次の(3), (4)となる。

$$\Delta(\lambda_{xz}) = -6.10 - \frac{1}{2}(-5.54 - 8.27) = +0.81(10^{-6})/\text{mole} \dots (3)$$

$$\Delta(\lambda_{yz}) = -4.22 - \frac{1}{2}(-4.22 - 3.05) = -0.58(10^{-6})/\text{mole} \dots (4)$$

(3)と(4)とは符号の異なる結果を得たが、*bridgehead carbon* に関係した(4)のマイナスの符号は隣接の¹³Cを高磁場側へシフトさせる結果となる。これは中川氏⁸⁾の場合と全く反対の結果を示している。(4)の符号並びにその絶対値は K_{xz} および K_{yz}/K_{xz} の値のとり方如何によるものであり、今後なお検討すべき点であろう。

今回の方法としては注目する¹³Cに対して非隣接の $\Delta\lambda_l$ の寄与だけを(3), (4)の値を使って異双極子近似で算出し、直接隣接のものについては、長さが1.397Åの半分、半径0.66Åのソレノイド模型が、(3)あるいは(4)の $\Delta\lambda$ を代用するものとみなした。つまりFig. 1.の模型から(5)式を得る。

$$\sigma(\Delta\lambda_l) = \sqrt{2} \times \frac{\Delta\lambda}{0.6985} \times \frac{1}{(0.66)^2} \times (\cos\beta_2 - \cos\beta_1) \times \frac{2}{3}$$

$$= -0.777 \times \Delta\lambda \dots (5)$$

(5)式の $\Delta\lambda$ にそれぞれ(3), (4)の $(10^{-30}/\text{mole})$ 単位で示した係数を代入すればppm単位としてのシフトの値が出る。

K_{xz} からのR.C.: K_{xz} の値を正六角形の面積で割ったものは(電流)÷(外部磁場)の3次元シオンを持つから、これに、各辺と注目する¹³Cとの間のBiot-Savartのvector sum ($\sum V$)を掛ければシフトの値が出る。Fig. 2 a に示す

表 1

	今回	<i>pople</i> ⁶⁾
$(\lambda)_{xz}$	-5.27(10 ⁻⁶)	-4.6(10 ⁻⁶)
$(\lambda)_{yz}$	-6.37	-7.5
$(\lambda)_{zz}$	-8.27	-8.9
$(\lambda)_{xx}$	-6.10	—
$(\lambda)_{yy}$	-5.54	—
$(\lambda)_{zz}$	-3.05	—
$(\lambda)_{xy}$	-4.22	—

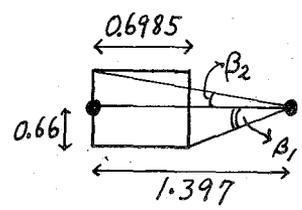


Fig. 1.

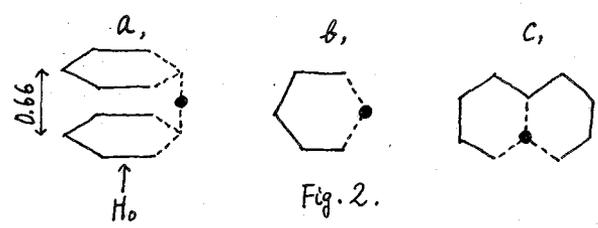


Fig. 2.

模型に従って、 π 分子軌道を注目する炭素原子の上下に切半したものにつき ΣV を求める。この際炭素原子の真上をよぎる辺についての vector 成分は H_0 の方向に対し直角の方向をとるために零となる。この部分を Fig. 2. に実線で示した。a, b, c いずれの場合も実線で示した部分の vector は高磁場シフトの寄与をする。従って、ナフタリンなどの bridge head carbon は R.C. のためにベンゼンの2倍程度 (Fig. 2c) の高磁場シフトの寄与を受けることになり、この大きさは無視できない。

B: $\rho(\pi+\sigma)$ および λ_H の因子

たとえば、文献 2) で示されている Slater rule から ρ 電子密度によるシフトへの寄与の部分を引出してみると (6) 式を得る。

$$\sigma_A - \sigma_B = (\rho_A - \rho_B) (66.91 + 46.05 \lambda_H) \dots \dots \dots (6)$$

σ_B , ρ_B はそれぞれベンゼンの値を代表している。 $\rho(\pi+\sigma)$ の値については今回は一応の試みとして Hoffmann の計算値⁷⁾ を取り上げてみた。なお、C-H 結合一つにつき $\lambda_H = 0.2$ とした。

C: オレフィンの ΔX_L

エチレン、1-3-ブタジエンなどの terminal group に関する ΔX_L は、表 1 の λ および μ の値を使って、古くから常用されている磁化率の投影法により計算できる。結果を表 2 に示す。

ターミナル グループでは (5) 式に相当するものは炭素原子間距離 d だけの相違で (7) 式となる。

$$\sigma(\vec{r}) = -0.892 \times \Delta X \dots \dots \dots (7)$$

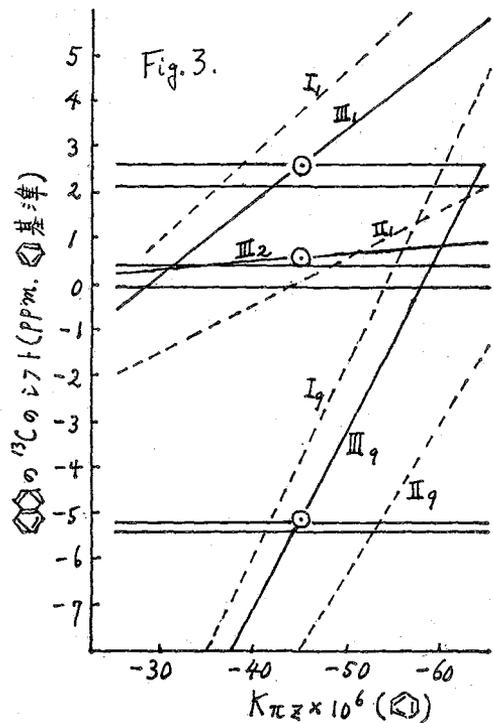
表 2	
	-7.97 (10 ⁻⁶)
	-6.87
	-7.70
	-7.14
$(\lambda)_{xy}$	-7.42
$(\lambda)_z$	-13.50

結果: まず、 $K_{\pi z \oplus}$ および $(K_{\pi z \oplus} / K_{\pi z \ominus})$

= μ の評価についての μ 。ベンゼンとナフタリンの相対的な ¹³C のシフトの実測結果を再現するための条件として、この両者はどの程度の値をとつたらよいかをきめるために Fig. 3. に示した図示方式をとつた。横軸の $K_{\pi z \oplus}$ の値と μ の値の両者をパラメーターとし、上述の各因子から来るシフトの総和 $\Sigma \sigma$ をベンゼンとナフタリンにつき算出、縦軸の値として出す。

縦軸のシフトの値は横軸の値に対し完全な直線関係を示す。実線で示された I, および I₉ は $\mu = 2.22$ とした場合のナフタリンの 1 および 9-位置の σ のシフトを、同様に II, II₉ はそれぞれ相対応する $\mu = 2.00$ の場合のシフトの移動を示す。横線で示した3組の平行線はそれぞれナフタリンの3種の ¹³C の実測範囲を示す。実測値の範囲としては Algeris³⁾ の値、私信による内海由春氏および大木巽氏の値を借用した。実線で示した III, III₂, III₉ はいずれも $\mu = 2.15$ の場合を示し、 σ の印の裏はこれらの実線と $K_{\pi z \oplus} = -4.5 \times 10^{-6}$ のところを通る垂線との交点を示すが、これらの裏が一層よく実測値を再現しているわけである。

ところが、こゝに得られた1-, 2-位置における評価値は、Karplus, Pople²⁾によるそれも、その大いさの順序において、Alger³⁾の二重共鳴による実測のAssignmentの結果とは完全に逆転していることになる。(表3)。この理由については今のところはっきりした意見をもたないが、測定法に不都合がないとすれば評価に必要な他の別の因子を見のわけているのかも知れない。以上の方法により、二三の分子についてのシフトの評価結果を実測と照し合せて、表4、表5にかまける。ベンゼンに近いビフェニールの結果は申分ないが、別にフェナントレンについて得た結果もやはり1-, 2-の逆転を示しており、11-, 12-位置のものか約3ppmの食違いを示す。しかしながら表5のオレフィンの結果は良好である。この真R.C.を支配する $K_{\pi\pi}$ の値として -45×10^{-6} は一応合理的な値と思われる。



文献

- 1) a, Gaidis, West, J.C.P. 46, 1218 (1967)
b, Musher, ibid. 1219
- 2) Karplus, Pople, J.C.P. 38, 2803 (1963)
- 3) Alger et al, J.A.C.S. 88, 5397 (1966)
- 4) 羽里, 分子構造総合討論会要旨 P.171 (1965)
- 5) a, Hoarau et al, Compt Rend. 242, 1702 (1956); b, Lonsdale, Krishnan, Proc. Roy. Soc., A156, 597 (1936)
- 6) Pople, J.C.P. 41, 2539 (1964)
- 7) Hoffmann, J.C.P. 39, 1397 (1963)
- 8) 中川, 電通大学報(理工) 15, 5 (1963)
- 9) Lumbroso, Thesis, Univ. of Paris (1955)
- 10) Spiessckeの实測, (同接私信)
- 11) Spiesscke, Schneider, Tetrah. Letters, No.14, 468 (1961)

表 3

	1	2	9
今回	+2.61	+0.59	-5.10
K.P. ²⁾	+2.4	+0.23	-13.6
Alger ³⁾	+0.4	+2.6	-5.2

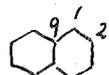


表 4

	1	2	3	4
今回	-11.2	+1.8	-0.6	+0.5
(実)Alger ³⁾	-13.0	+1.1	-0.5	+1.0

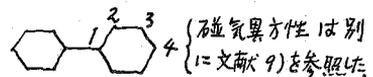
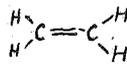


表 5

	1-3-7-9 ジエン	
	1	2
今回	+5.5	+10.7
(実) ¹⁰⁾	+5.4	+11.5
		-8.7
		-9.5



7. ベンゾノルボルネンおよびベンゾノルボルナジエンの橋状メチレン陽子の¹³C-Hスピン結合定数

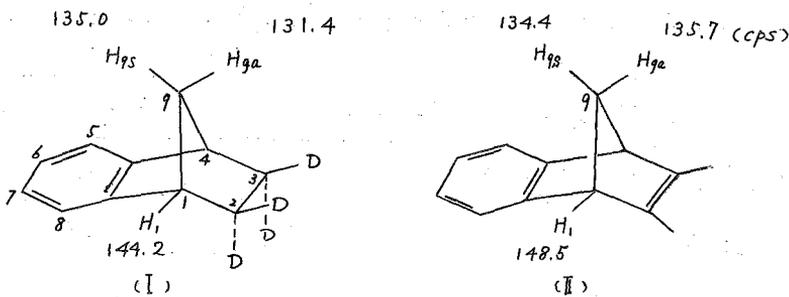
(塩野義研) 通 和夫・○佐藤 至朗・津島 忠彦・谷田 博

質量数13の炭素原子と、それに結合した水素原子とのスピン結合の研究は、プロトン磁気共鳴スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルによってすでに数多くおこなわれている。理論的研究もいくつかの報告されており、少なくとも炭化水素化合物の場合には、¹³CとHとのスピン結合定数, $J_{C,H}$, の大きさは, C-H結合のs-性に比例すると考えてよいことが知られている。

われわれは, 2,2,3,3-ベンゾノルボルネン-d₄ (I) とベンゾノルボルナジエン(II) のプロトンスペクトルの satellites を観測し, 橋状メチレン基の二つの $J_{C,H}$ の大きさを異なると見出した。メチレン基の二つのプロトンに對して異なると $J_{C,H}$ が観測された例は, Goldsteinらによって報告されている vinyl halides⁽¹⁾ と acetaldehyde diethyl acetal⁽²⁾ だけのようと思われる。しかし, これらの報告では, 観測された普通のプロトンスペクトルの解析に必要な NMR パラメーターを求めたために satellites のパターンを解析を行なうので, 何故二つの $J_{C,H}$ が観測されるのか, その理由の説明は試みられていない。われわれは $J_{C,H}$ の大きさが, C-H結合のs-性に比例する(という理論的および実験的結果に基づいて, $J_{C,H}$ が二種類観測される原因について考察し報告する。

スペクトルは Varian HA-100型分光器により 100 Mc で, internal locked mode を用いて測定し, 各共鳴線の位置は Hewlett-Packard HP-5251 周波数カウンターにより決定した。試料は純液体で, 測定温度はいずれも常温である。

測定結果を次に示す。測定誤差の範囲は 0.5 cps である。この結果の著しい特徴は,



$J_{C_9, H_{1a}}$ と $J_{C_4, H_{2a}}$ の値の同く, 明らかに誤差の範囲をこえる差が存在するといふことである。

$J_{C,H}$ が Fermi の contact term でまゝだとすれば

$$J_{C,H} = J_0 a_{H^2}$$

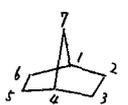
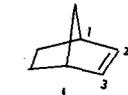
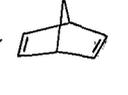
と表わすことが知られている⁽³⁾。ただし a_n は対応する C-H 結合の波動関数を s 肉散と p 肉散の一次結合で表わした時の s 肉散の係数である。J₀ は、 a_n , C-H 結合のイオン性肉散する度を含むが、これらの量の変化に伴い J₀ の変化量は出現し得る程度に小さいことが知られている⁽⁴⁾。したがって J_{0C,H} は C-H 結合の s 性に比例すると考えてよいことになる。

(i) の橋状メチレン基の二つの J_{0C,H} は、それぞれ 135.0, 131.4 cps で、ベンゼン環に対して anti の位置にあるプロトンの J_{0C,H_{9a}} の方が、syn の位置にあるプロトンの J_{0C,H_{9s}} よりも 3.6 ± 0.5 cps 小さい。先に述べたように、J_{0C,H} の大きさは、考えている C-H 結合の s 性に比例すると考えられるから、この実験結果は C₉-H_{9a} 結合と、C₉-H_{9s} 結合の結合性の差があるということを示している。すなわち、C₉-H_{9a} よりも C₉-H_{9s} 結合の方が s 性に富んでいることを示すものと判断される。わねわねこの s 性の差はベンゼン環の存在に起因するものと考えている。すなわち、ベンゼン環の p 電子の軌道と C₉-H_{9a} の rearside lobe とが重なった結果、この p 電子が C₉-H_{9a} 結合上に存在する確率が零に近くなり、C₉-H_{9a} 結合の β 性が増え、J_{0C,H_{9a}} が J_{0C,H_{9s}} よりも小さくなると考えられる。

もしもこの考え方が妥当なものであれば、(II) では二つの J_{0C,H} の値の差は (I) の場合よりも小さくなることが期待される。このことについて述べたベンゼン環の p 電子が C₉-H_{9a} 結合への participation と同様を機構により、C₉-H_{9s} へも二重結合の p 電子が J_{0C,H_{9s}} を小さくする方向に寄与すると考えられるからである。先に示したデータから明らかになる (II) の橋状メチレン基の二つの J_{0C,H} の値の差は 1.3 ± 0.5 cps で (I) の場合の約 1/10 程度である。このことより先に述べたベンゼン環、二重結合の p 電子が C₉-H_{9a}, C₉-H_{9s} 結合上に有限の確率で存在することを示唆するものと考えられる。

(i) の J_{0C,H_{9a}} と (ii) の J_{0C,H_{9a}} の値は一致せず、4.3 cps の差がある。(I)(II) の橋頭メチレンプロトンの J_{0C,H₁} の値がそれぞれ、144.2, 148.5 cps であることから明らかになり、この違いは分子の歪の差によって生ずるものと考えられる。分子の歪の差によって J_{0C,H} が影響を受けることは表 1 表に示した例から容易に理解される。

表 1 表 ノルボルナン誘導体の J_{0C,H}⁽⁵⁾ と molecular geometry⁽⁶⁾

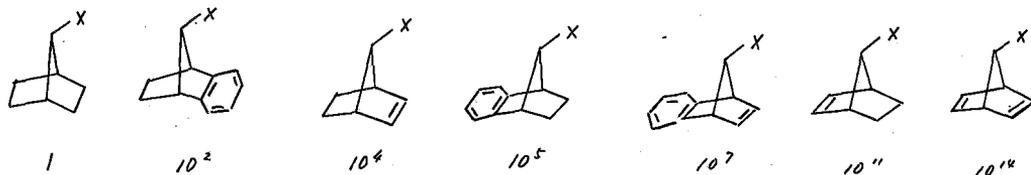
	J _{0C,H}		molecular geometry	
	橋頭 (H ₁)	二重結合 (H ₂)	∠ C ₁ C ₇ C ₄	∠ θ
ノルボルナン 	142 ± 2 (cps)	—	93.2 ± 1.5°	113.0 ± 1.5°
ノルボルネン 	142	165.5		
ノルボルナジエン 	146	175.5	92.0 ± 0.8	115.0 ± 0.8

フェニル酢酸とビニル酢酸の解離定数には異なることから予想されるように、ベンゼン環と二重結合とで、橋状メチレン基の二つの水素に対する極性効果が著しく違っていると

考えられぬし、また立体効果も同じと見做してよいであろう。Ⅲ) $J_{C_7, H_{9a}}$ の値が $J_{C_7, H_{9s}}$ よりも僅かではあるが誤差の範囲をこえて大きいといふことは、二重結合から C_7-H_{9s} 結合への participation の方が、ベンゼン環から C_7-H_{9a} へのそれよりも大きいといふことに対応すると考えられる。

このよりの participation の機構はノルボルネンセビシクロ [3.2.1] オクテン誘導体でオレフィンプロトンと橋状メチレンの anti のプロトンとの間に遠隔スピン結合が月反するこゝに對する説明にも使われている。⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ われわれは先に 6 位置換ベンゾノルボルネンおよびベンゾノルボルナジエンで橋状メチレンプロトンのケミカルシフトに對する置換基効果は H_{9s} よりも H_{9a} に對して大きいことを見出しなが、この事実も今回報告した結果と矛盾するものでない。

次にノルボルナン誘導体のアセトリレンスの速度定数と比較する。⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ 速度定数の異なる因子としては、上に述べたよりの配電子の participation および分子の歪が考えられている。一般には基底状態を反映すると考えられている NMR スペクトルのパラメーターと反応速度とを直接比較することは危険であるが、定性的に見るとこの結果と、得られた橋状メチレン基の J_{CH} の大小関係とは対比するこゝが大きい。



また橋状環化合物のセミジオン、セミキノン⁽¹¹⁾、ノルボルナジエン⁽¹²⁾の ESR スペクトルの微細構造の解析から得られた結論も、ラジカルア=オン状態のものであるが、今回の結果と非常によく似た機構から得られたものである。

参考文献

- (1) R.E. Mayo and J.H. Goldstein, *J. Mol. Spectry*, **14**, 173 (1964).
- (2) L.S. Rattet, L. Mandell, and J.H. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2253 (1967).
- (3) J.W. Emsley, J. Feeney, and L.H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" Pergamon Press (1965).
- (4) C. Juan and H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2198 (1962).
- (5) K. Tori, R. Muneyuki, and H. Tanida, *Can. J. Chem.*, **41**, 3142 (1963).
- (6) Y. Morino, K. Kuchitsu, and A. Yokozeki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1552 (1967).
- (7) E.I. Snyder and B. Franzus, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1171 (1964).
- (8) C.W. Jefford, B. Waegell, and K. Ramy, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2191 (1965).
- (9) H. Tanida, T. Tsuji, and H. Ishitobi, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4904 (1964).
- (10) H. Tanida, T. Hata, S. Ikegami, and H. Ishitobi, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2928 (1967).
- (11) S.F. Nelsen and B.M. Trost, *Tetrahedron Letters*, 5537 (1966).
- (12) H. Hogeveen and E. De Boer, *Rec. Trav. Chim.*, **85**, 1163 (1966).

8. モノ置換ベンゼン類のNMRスペクトルの解析(第3報) 無限希釈度における化学シフト

(東工試) ○早水紀久子・桑井 資行・山本 修

モノ置換ベンゼンは芳香族化合物のなかで最も基本的な化合物であるにもかかわらず、そのNMRスペクトルは非常に複雑であるために、スペクトル測定装置が改良され、解析計算の方法が確立した最近になって詳細な研究がやっと可能になった。モノ置換ベンゼン類のNMRスペクトルの解析例はいくつかが発表されてあり(1-5)、我々も典型的な化合物20種類をとり上げ、純液体状態のスペクトルを $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}$ スピン系として解析し、精密な化学シフトとスピン結合定数の値を得ている。(6) 特にスピン結合定数については、置換基の電気陰性度との間の関係を示す実験式を求め、また多置換体のスピン結合定数とモノ置換体のスピン結合定数との間には加成則が存在することを明らかにした。

一方環プロトンの化学シフトについても種々の研究がなされてあり、置換基のHammettの定数や ^{13}C 、 ^1H 共鳴の化学シフトとの相関、多置換体の化学シフトとの間の加成則などについて興味ある報告がなされているが、基本となるモノ置換体の化学シフトのデータはSpieseckerとSchneiderが選択的に重水素化した化合物から求めたもの(7)があまりみで非常に少ない。

我々はこれらの問題を解明するために、モノ置換ベンゼンのNMRスペクトルを完全解析することによって化学シフトの値を求めた。化学シフトは溶媒効果、希釈効果を受けると、化学シフトについて考察するためには、不活性溶媒中における無限希釈度の値を求める必要がある。本報告においては溶媒としてはNMRスペクトルを測定する時に通常用いられる四塩化炭素を主に使い、従来のデータと比較するために、シクロヘキサン、重クロロホルムの溶媒についても検討した。無限希釈度における化学シフトの値を求めたモノ置換体は現在のところ16種類であるが、なお数種類の化合物を追加する予定である。

実験 モノ置換ベンゼンは市販品を用い、ガスクロマトグラフで純度を試験した。溶媒は市販品の特級をそのまま使用した。無限希釈度の値をとるために、およそ30モル%以下で4〜5本の異なる濃度のサンプルを調製した。内部標準としてTMSを用い、濃度はTMSを含めた量として取り扱って計算した。TMSを2〜4モル%混入して、これをロックシグナルとした。NMRスペクトルの解析の精度はスペクトルの質の良否によって決まることがわかっているので、サンプリングの際に脱ガスして、シャープなスペクトルを得るのが最も良い方法ではあるが、全体の精度、特に脱ガスの際に濃度がわずかに変動する危険があることを考慮して、2,3のもの以外は脱ガスしなかった。スペクトルの測定はVarian社のHA-100型スペクトロメータを使用して行い、100 Mc/a.のスペクトルを得た。求めた化学シフトの値は100 Mc/a.におけるcps単位で、TMSからの差で表わす。

結果 解析計算の結果の例としてアセトフェノンの各濃度における化学シフトとスピン結合定数を表1に示す。この結果からスピン結合定数は希釈効果を受けないことが明らかである。他の化合物の解析計算の結果も大体同じような精度をもつ。各濃度において±0.05 cps 以内の誤差で求められた化学シフトの値を供して、コンピューターを使用して曲線のあてはめを行い、無限希釈度へ外挿した値を得た。このようにして求めた四塩化炭素溶媒中の化学シフトの値と官能基ごとにプロットしたのが図1である。

希釈効果と溶媒効果：16種類の化合物はすべて四塩化炭素を溶媒にして、その化学シフトの値を得たが、比較のために、ニトロベンゼン、ブロムベンゼン、アニール、アニリンおよびベンゼンはシクロヘキサン、重クロロホルムを溶媒とした場合について検討した。但しアニリンはシクロヘキサン中の溶解性が小さいために除いた。四塩化炭素溶媒中の希釈曲線の例を図2に示してあり、無限希釈度からのずれを表わしているが各環プロトンが異なった動き方をすることが明らかである。外部規準からみると、希釈するに従って各プロトンは徐々場側へシフトするのであるが、これは勾配が異なることに相当する。今回試みた試料のうち Br, I, CO₂, COCH₃, COC₂H₅, OC₂H₅ などの置換基をもつ化合物においては、各環プロトンの希釈曲線は各モノ置換ベンゼン化

図1. 四塩化炭素溶媒無限希釈度における化学シフト

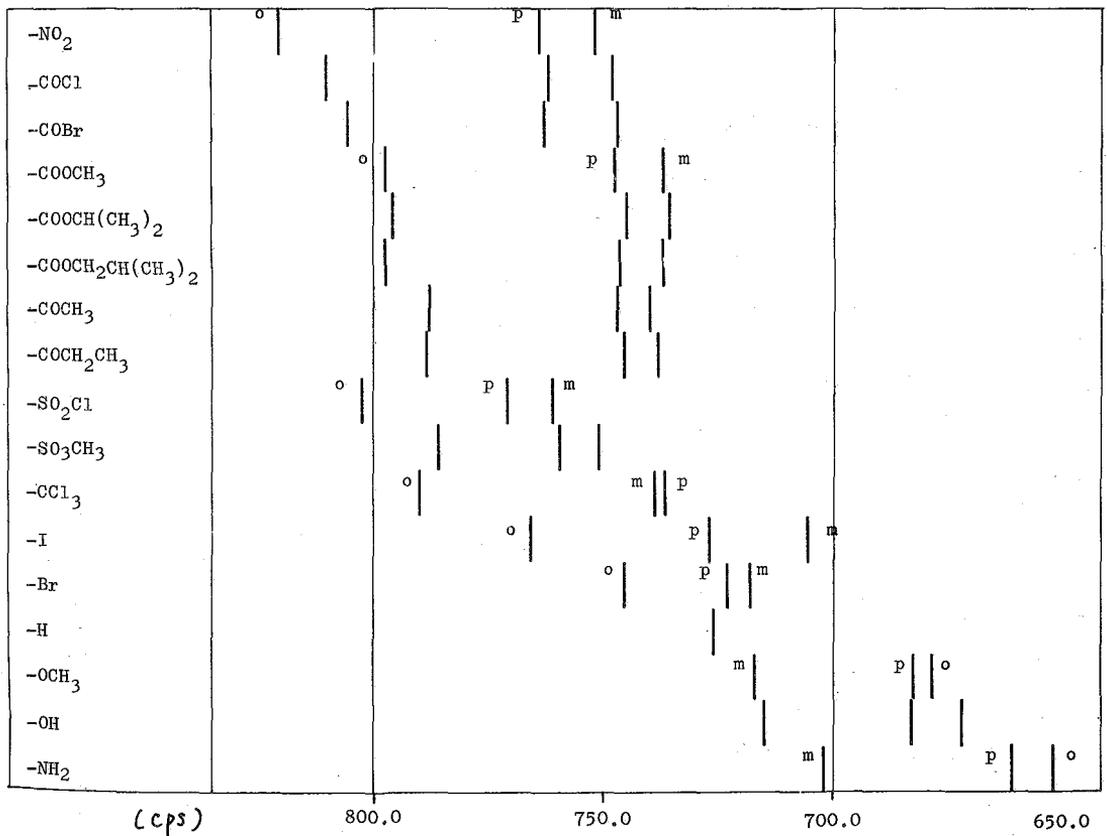
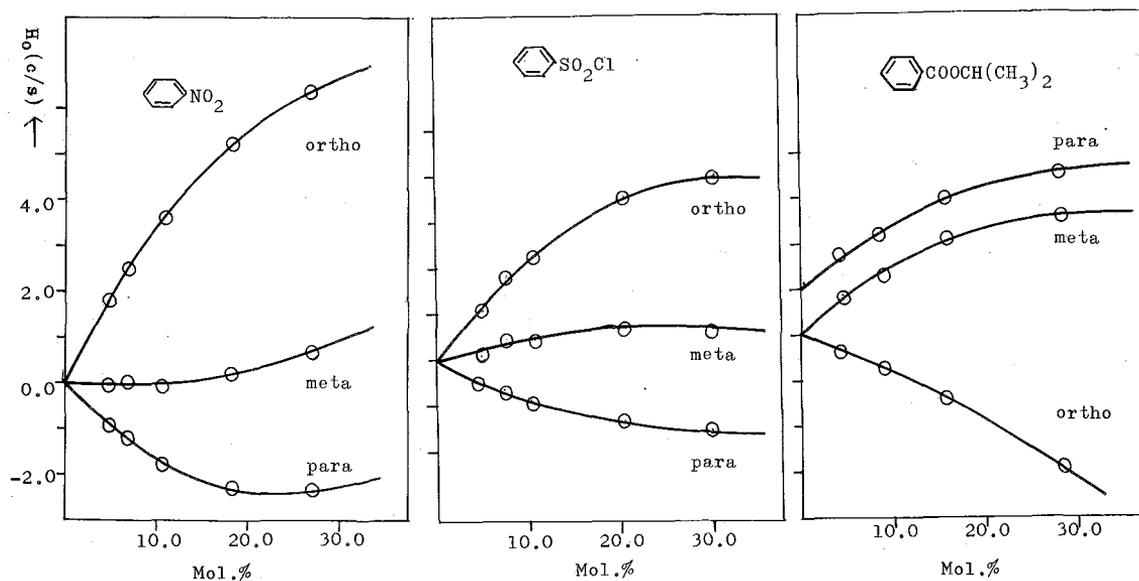


表1. 四塩化炭素中におけるアセトフェノンの各濃度の
化学シフトとスピン結合定数 (cps)

Mol.%	6.04	11.46	17.70	34.26	neat
δ_{ortho}	786.94 \pm 0.03	785.82 \pm 0.02	785.25 \pm 0.02	784.74 \pm 0.02	788.79 \pm 0.01
δ_{meta}	738.06 \pm 0.03	736.34 \pm 0.02	735.14 \pm 0.02	733.58 \pm 0.02	734.60 \pm 0.01
δ_{para}	746.34 \pm 0.05	745.16 \pm 0.03	744.31 \pm 0.03	743.21 \pm 0.03	744.85 \pm 0.02
J_{23}	7.79 \pm 0.05	7.86 \pm 0.03	7.85 \pm 0.03	7.89 \pm 0.03	7.82 \pm 0.02
J_{34}	7.42 \pm 0.04	7.43 \pm 0.02	7.46 \pm 0.02	7.49 \pm 0.02	7.38 \pm 0.01
J_{26}	1.91 \pm 0.05	1.86 \pm 0.03	1.88 \pm 0.03	1.87 \pm 0.03	1.90 \pm 0.02
J_{35}	1.38 \pm 0.05	1.34 \pm 0.03	1.33 \pm 0.03	1.32 \pm 0.03	1.34 \pm 0.02
J_{24}	1.28 \pm 0.04	1.29 \pm 0.02	1.25 \pm 0.03	1.25 \pm 0.03	1.28 \pm 0.02
J_{25}	0.58 \pm 0.05	0.59 \pm 0.03	0.61 \pm 0.03	0.59 \pm 0.03	0.58 \pm 0.02

図2. 四塩化炭素溶媒中における希釈曲線
内部規準、無限希釈度からのずれ



合物により勾配は一定ではないが、平行移動のようなかたちで、内部規準からみても低磁場側へシフトするが、他のモノ置換ベンゼンの各環プロトンは非常に複雑な動きを示す。図2はその一部であるが (a)ニトロベンゼン、(b)塩化ベンゼンスルホニル (c) 安息香酸イソプロピルの希釈曲線である。これらと比較して特徴的なことは (a)(b) は希釈するとオルトプロトンは低磁場側へ、メタ、パラプロトンは高磁場側へシフトするのに対し、(c) の場合はむしろ逆の傾向がある。他の化合物の場合にも希釈曲線はそれぞれ異なっており簡単ではないが、各環プロトンの希釈曲線の傾きの方向にのみ着目すれば、COBr, COCl, SO₂Me, NH₂ などの官能基をもつ化合物は (a)(b) の中に、フェニルは (c) の中に入る。各化合物の希釈曲線を説明できるようなモデルを考へれば佐々木氏にないわけではないが、個別的なものであるため省略する。従来無限希釈度の化学シフトの値として5モル%の濃度の値を用いていゝ例が多いが、今回の結果からみると、内部規準の場合無限希釈の値からおよそ0.5~2 cpsの誤差が含まれており、しかも希釈曲線から明らかのように真の値は必ずしも低磁場側にあるとは限らないので、5モル%濃度における測定精度が10.2 cps以下であっても、全体からみるとかなりの誤差を含んでいることがわかる。

四塩化炭素、クロロホルム、シクロヘキサン溶媒と比較してみると、今回行った前述の5種類のベンゼン誘導体に限り大抵の場合には、希釈勾配は、クロロホルムが最も大きく、シクロヘキサンが最小である。無限希釈度におけるずれの大きさは、各プロトンの各プロトンにより必ずしも一定ではないが、低磁場側から、クロロホルム、四塩化炭素、シクロヘキサン溶媒の順にシフトを示す。四塩化炭素とクロロホルムのずれは2 cps ~ 15 cps であり、四塩化炭素とシクロヘキサン溶媒の間のずれはおよそ -1 cps ~ -12 cps である。各化合物の化学シフトと比較するためには、厳密に言えば、同じ溶媒を用いた際の無限希釈度の値を用いないと詳細な議論はできないことがわかった。

溶媒としては四塩化炭素に限定し、無限希釈度における化学シフトを因にしるが図1である。この図は Spiesscke と Schneider (7) が与えた図表と同じ傾向を示している。このようにして求めた各環プロトンの化学シフトの値は、種々の検討に耐えられる程度の精度をもっている。BC 共鳴や 19F 共鳴の化学シフトの値との比較や、Hammett の定数などの置換基のメタ、パラとの相関、多置換ベンゼンの各プロトンの化学シフトとの間の加成則の再検討などを行ない、発表する予定である。

参考文献

1. S.Castellano, A.A.Bothner-By. J.Chem.Phys., 41, 3863(1964)
2. S.Castellano, J.Lorenc. J.Phys.Chem., 69, 3552(1965)
3. H.Gümther, S.Castellano. Ber.Bunsenges.Physik.Chem., 70, 913(1966)
4. A.Ladd. Spectrochimica Acta, 22, 1157(1966)
5. J.M.Read, Jr., J.H.Goldstein. J.Mol.Spectry., 23, 179(1967)
6. K.Hayamizu, O.Yamamoto. J.Mol.Spectry. 印刷中
7. H.Spiesscke, W.G.Schneider. J.Chem.Phys., 35, 731(1961)

9. W字型遠隔スピン結合に対する置換基効果

(塩野義研) ○大鶴真佐子・通 和夫

単結合だけを通して起るスピン結合は、結合の数が増す毎に大幅に減少する¹⁾ので、4つ以上の単結合を通して遠隔スピン結合の値は一般に小さい。そのために系統的な研究を行なうのは困難であり、また、結合定数Jの符号を決定した例はわずかしかなく、置換基のJ値におよぼす効果については、ほとんどわかっていない現状である。

4つの単結合を通して遠隔スピン結合定数²⁾4Jは、関係する原子がW字型になる時に、観測されやすいことは周知の事実である。²⁾ Barfield³⁾は valence bond 法で、この4Jに対する"indirect" (through bond) な相互作用の寄与の角度依存性を計算して、H-C-C₂-C₃-HがW字型になった時に4J値は最大で、その符号は正であり、また、"direct" (through space) な寄与は比較的小さく、その符号は負であるとした。W字型になる場合は、H、H間の距離が最大となるから、"direct" な寄与は無視してよいが、距離が近くなるような立体配置では、この寄与は無視できなくなる。一方、MeinwaldとLewisはスピン結合の経路に含まれる炭素原子のsp³ orbitalsの"rearside lobes"の直接の重なりが、W字型スピン結合の大きい原因であるとしている。²⁻⁴⁾ その後、この説明はよく用いられて来た。

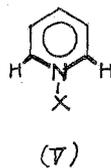
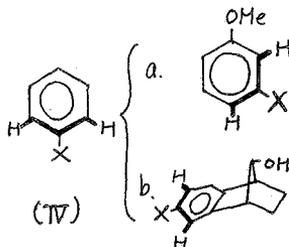
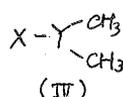
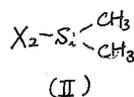
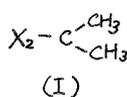
この単結合だけによる4Jの符号を決定し、置換基効果を知ることは、スピン結合の機構に対する理論の一つの方向を示すことになり、また、結合経路にπ軌道が介在したとき、π電子がスピン結合の機構にどのように影響するかを調べる基礎ともなるので重要と考えられる。そこでわれわれは、W字型の中心に置換基Xが結合した化合物の4J値を系統的に集めて考察を行なう。調べた化合物の型は下記のとおりである。

単結合だけを通してスピン結合に対する各種の効果を調べるには、固定した骨格のもので調べるのが簡単であるが、実験の目的に合致した置換基をもつ一連の適切な化合物を得ることは困難でもあり、

また、環の歪みや他の多くの置換基の効果の分析が厄介でもある。そこで、もっとも理想的なモデル化合物である(I)~(III)のようなgeminalメチル間の4J値を調べることにした。この4J値はW字型に固定した時の4J値の大抵の目安と

となり得るし、置換基効果は、4J値の大部分が"indirect"な相互作用の寄与でできるとすれば、³⁾ W字型になったときにも、そのままあてはまると考えてよい。

PMRスペクトルの測定はすべてVarian A-60A型、およびHA-100型分光器を用いて行なった。(I)~(IV)の4J値は純液体でメチル基の¹³Cとプロトンとのスピン結合による



satellites シグナルを観測することによって求めた。PMRの実験からでは、この χ の符号を決定することはできない。(IV)については適当な溶媒中[(IVa) CCl_4 , (IVb) CDCl_3], 5~10%の溶液でスペクトルをとり、部分デカップリング、または、スピン・ディフリングによって χ の符号を決定した。これらの多重分裂の実験には 100 MHz で周波数掃引, internal locked mode で、2 位の HP-200ABR オーディオ発振器を用いて行なった。シグナル位置は HP5212 A 計数器を用いて測定した。

置換メチル基、および、アニソール誘導体のメトキシ基は、環プロトンとスピン結合しているが、これは、スピンデカップリングにより、スピン乗から除いて考え、(IVa)は孤立した4スピンの乗、(IVb)は3スピンの乗として完全解析を行なった。計算は Swalen-Reilly⁵⁾ のプログラム $\mu\text{NMR ENI}$, NMR IT を用いて IBM 7090 電子計算機で行なった。得られた χ 値を表1に示す。

表からわかるように (I)~(III) の場合、 $|\chi|$ は置換基の電気陰性度 $[E_N(X)]$ と、ほぼ直線関係となり、(I), (II) では $E_N(X)$ の増加とともに $|\chi|$ は増加する。(III) でも $E_N(X)$ と $|\chi|$ は同じ傾向が見られるが、 $E_N(Y)$ との関係は、Y 原子の結合電子の状態の違いが問題となるので、あまりは、よりしたことは言えない。一方、(IV) では χ_{meta} の符号はすべて正であった。 χ_{meta} と $E_N(X)$ との直線関係はだいたい成立し、“positive trend”を示す。 σ -framework の寄りを除いて考えても、Hammett

表1 χ 値 (in Hz)

(I)	$ \chi $	(II)	$ \chi $	(III)	$ \chi $
	(~0.3) ^a		≤ 0.2		≤ 0.2
	(~0.2) ^b		≤ 0.2		(0.54) ^b
	~0.25		~0.27		0.27 ^a (0.3) ^a
	0.45		~0.27		(0.4) ^c
	(0.55) ^a				(0.9) ^c
	(0.6) ^d				~0.2
	0.65				(0.25) ^b
	0.7				~0.2

^a R. Sheppard and J. J. Turner, Mol. Phys., 2, 168 (1960).

^b J. R. Holmes and D. Kivelson, J. Am. Chem. Soc., 83, 2959 (1961).

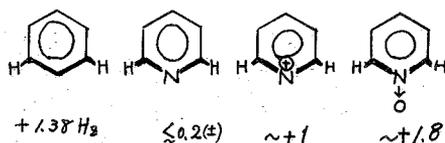
^c F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc., 84, 747 (1962).

^d W. J. Mijs, Rec. Trav. Chim., 86, 220 (1967).

^e G. M. Whitesides and J. D. Roberts, J. Phys. Chem., 68, 1583 (1964).

(IVa)	X	$4J_{\text{meta}}$	(IVb)	X	$4J_{\text{meta}}$
	NO_2	+2.09		NO_2	+2.23
	OMe	+1.9		OMe	+2.54
	Br	+1.73		Cl	+1.99
	Cl	+1.92		Me	+1.65
	CN	+1.57			
	COMe	+1.50			
	Me	+1.3			
	H^*	+1.01			

(V) 誘導体

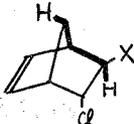
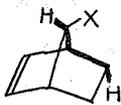
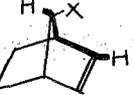
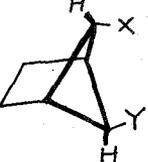


* 早水, 山本, 日化カ20年誌, 誘導体構築工, P148 (1967).

σと χ_{meta} との関係は明瞭には出てこない。芳香族化合物では、σ電子系に比べて、もともとはπ電子系のスピン陸合に対する奇子は小さいので、³⁾置換基効果はさらに小さく、観測し難いと考えてよいだろう。なお、(V)でも "positive trend" が見られる。われわれの場合、置換基効果が芳香環のπ電子には小さく、σ電子系に大きいとすると、(I),(II)のようなσ-frameworkのものに対する置換基効果は (IV) と同じ傾向を示すと考えられる。すなわち $H-\overset{\times}{\underset{\times}{\text{C}}}-H$ や $H-\overset{\times}{\text{C}}-\overset{\times}{\text{C}}-H$ では、 $E_N(X)$ と χ は "positive trend" である。したがって、(I),(II)の χ の符号は正であろうと推定できる。これらの化合物では、メチル基は自由回転をしているが、 χ にはW字型の立体配置の時の奇子が大きくまいていと考えられる。³⁾ Bartfield の理論によれば、この χ も正になるはずで³⁾、われわれの実験からの推定と一致する。σ-frameworkの χ の符号が決定されているものは、次のように少数例である。アロピレンオキサイドで $J_{CH_2-C-C-H}$ (trans) が正、 $J_{CH_2-C-C-H}$ (cis) は負である。⁶⁾ 1,2-プロピレンアセトナイドでも $J_{CH_2-C-C-H}$ (trans) が正、 $J_{CH_2-C-C-H}$ (cis) が負である。⁷⁾ 一方、2,3-ジブロム酪酸⁸⁾、2,3-二置換ブタン⁹⁾ では $J_{CH_2-C-C-H}$ は負であると解析されている。また、固定したW字型のものでは、最近、炭水化物¹⁰⁾ や縮合シクロブタン環¹¹⁾ で、二三 χ の正のものが報告された。これらのうちで、 χ が負となっているものは、H,Hが近い位置にくる (cis または gauche) もので、恐らく "direct" な奇子があるのであろう。^{3,12)} W字型の奇子が大きいと考えられるものは、ここに限りすべて正である。これらは歪の大い分子であったり、置換基が多くついていることからいえば、特殊な例であるが、やはりW字型の χ が一般に正であるという推定を支持している。

次にW字型の端のC原子に置換基Xが結合したときの効果を考える。表2に、現在得られている χ 値の中、信頼できるものを挙げた。(VI),(VII),(IX)型化合物では χ を正とすると明らかに $\overset{\times}{\text{C}}$ の $E_N(X)$ に対して "negative trend" である。(VIII)型化合物では逆のようであるが、この場合は χ 元値が明らかに入り、これは負であるので³⁾ X=Hの

表2

(VI)		X	χ	(VII)		X	χ
		{ H	$3.1^a (+)$			{ H	$2.0^e (+)$
		{ Cl	$2.0^a (+)$			{ CN	$1.7^b (+)$
						{ OAc	$\sim 1.0^c (+)$
(VIII)		{ H	$\leq 0.2^b (\pm)$	(IX)		{ Br	$8.1^d (+)$
		{ CN	$0.3^b (\pm)$			{ Cl	$7.0^e (+)$
		{ OH	$0.92^a (-)$			{ CONHCH ₃	$7.0^e (+)$
		{ OAc	$0.83, 0.96^a (-)$			{ OH	$6.8^d (+)$

a E. I. Snyder and B. Franzus, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1166 (1964).

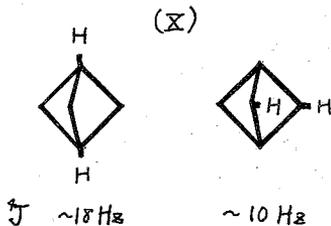
b K. Tori, et al., unpublished results.

c K. Tori, K. Aono, Y. Hata, R. Muneyuki, T. Tsuji, and H. Tanida, Tetrahedron Letters, **9** (1966).

d K. B. Wiberg, B. R. Lowry, and B. J. Nist, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1594 (1962).

e 文献(4).

とき $J_{\text{H-X}}$ を打消して 0 に近く、X により "negative trend" を示すと考へれば説明がつけられる。さて、geminal 2J に対する置換基効果は、実験的にも理論的にもよく知られていて、 $\text{H} \rightarrow \text{X}$ は "positive trend", $\text{H} \leftarrow \text{X}$ は "negative trend" である。⁽¹²⁾ vicinal 2J については、経験的に $\text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H}$ では "negative trend", $\text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{X}$ では "positive trend" とされている。⁽¹⁴⁾ これらから定性的に考へて、2J の場合 $\text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H}$ で "positive trend", $\text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{X}$ で "negative trend" と逆の傾向になるのは毎當ではないかと考へられる。しかし、スピン結合の機構については、Barfield の理論の "indirect" 機構で十分説明されることのできるのか、あるいは、 sp^3 orbitals の "rearside lobes" の重なりが重要な役割を演ずるものかは、判定がつかない。しかし (IX) 型化合物や、それ以外に分子歪みをもったトリニクロ [1.1.1]-ペンタン (X) のように、 J 値が非常に大きくなるのは、"double または triple path" 機構⁽¹⁵⁾ にもよるが、この "rearside lobes" の重なりや、結合経路に存在する炭素原子の混成状態の寄与も大きいと考へなくてはならない。



試料を提供していただいた、東京大学の稲本直樹教授、増田昭三博士、京都大学の桜井英樹助教授、当研究所の谷田博、徳山幹治、前田孝博士に感謝する。

[文献]

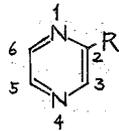
- (1) E. O. Bishop, Ann. Rept. Prog. Chem., **58**, 55 (1961).
- (2) S. Sternhell, Rev. Pure and Appl. Chem., **14**, 15 (1964).
- (3) M. Barfield, J. Chem. Phys., **41**, 3825 (1964).
- (4) J. Meinwald and A. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2769 (1961).
- (5) J. D. Swalen and C. A. Reilly, J. Chem. Phys., **37**, 21 (1962).
- (6) W. Herz, W. A. Rohde, K. Rabindran, P. Jayaraman, and N. Viswanathan, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3857 (1962).
- (7) See reference (139) in Ref. (2).
- (8) R. Freeman, K. Pachler, Mol. Phys., **5**, 85 (1962).
- (9) F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc., **84**, 747 (1962); A. A. Bothner-By and C. Naar-Colin, J. Am. Chem. Soc., **84**, 743 (1962).
- (10) L. D. Hall and J. F. Manville, Carbohydr. Res., **4**, 271 (1967).
- (11) J. W. Hanifin and G. O. Morton, Tetrahedron Letters, 2307 (1967).
- (12) W. H. De Jeu, R. Deen, and J. Smidt, Rec. Trav. Chim., **86**, 33 (1967).
- (13) J. A. Pople and A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys., **42**, 1339 (1965).
- (14) A. D. Cohen and T. Schaefer, Mol. Phys., **10**, 209 (1966).
- (15) L. J. Durham, J. Studebaker, and M. J. Perkins, Chem. Commun., 456 (1965); K. Tori and M. Ohtsuru, Chem. Commun., 886 (1966).

10. ピラジン誘導体およびそのメチオダイドの PMR スペクトル

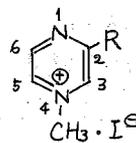
(名大農) ○後藤 俊夫・磯部 稔
(塩野義研) 大嶋真佐子・通 和夫

Cypridina hilgendorffii から抽出される海ホタルルシフェリン¹⁾の全合成の過程で、アミノピラジン誘導体の PMR スペクトルを測定したところ、興味ある事実が得られたので、系統的な研究を行なった。調べた化合物は、ピラジン誘導体 (I~III) と、それらのメチオダイド (IV~VI) である。関連化合物としてキノキサリンメチオダイド (VII) のスペクトルも測定した。

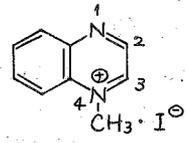
PMR スペクトルの測定は Varian A-60A 型、および HA-100 型分光器を用いて、各種溶媒中で行なった。多重共鳴の実験は、100 MHz で周波数掃引、internal locked mode で、2 位の HP-200ABR オーディオ発振器を用いて行な



- (I) R = H
- (II) R = CH₃
- (III) R = NH₂



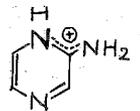
- (IV) R = H
- (V) R = CH₃
- (VI) R = NH₂



(VII)

った。シグナル位置は HP-5212A 計数器を用いて測定した。(II), (III) のスペクトルは Swalen-Reilly のプログラム NMR EN1, NMR IT²⁾ を用いて、孤立した 3 スピン系としての解析計算を行なった。(I)~(III) のシグナルの帰属は、ジアジン類で得られているスピン結合定数 J の大きさを参考として行なった。すなわち、N をはさむ |J_{meta}| は非常に小さく、|J_{para}| はかなり大きいのが特徴である。(II) では環プロトンとメチル基の long-range coupling が観測されるが、|J_{CH₃,3 (ortho)}| が大きい (~1.6 Hz) のは当然としても、|J_{CH₃,5 (para)}| がかなりの大きさ (~1.2 Hz) になることは、ベンゼン環でも認められている (~0.6 Hz) 興味深い結果である。一方、|J_{CH₃,6 (meta)}| はほとんど 0 であった。

(I)~(III) は protic solvent 中では、プロトン附加が起るために、化学シフト(τ), J 値の溶媒効果が著しい。図 1 に各溶媒中の化学シフトを图表化して示してある。(I)~(III) と同溶媒が酸性になるに従い、低磁場シフトを示している。(I) と (III) とを比べるとメチル基の置換基効果を除いては、その傾向はほとんど同じと見てよい。(II) も大たい同じ傾向にあるが、(II) の場合と比べて 3 位プロトンの低磁場シフトが著しい。これは (III) の 1 位にプロトン附加が起るにつれて正電荷の非局在化が起り、その結果、2 位炭素上の正電荷分布が大きくなるためであると考えられ、プロトン附加は N-メチル化が起りやすい N 原子と反対側の N 原子に対して起るという報告³⁾ と一致する。これに対し、環プロトンの化学シフトから考えて、(I), (II) ではプロトン附加位置が 1 位または 4 位に固定せず、早い交換が起っていると考えられる。実際に CF₃COOH 溶液のスペクトルを詳細に検討してみたが、いずれも、プロトン附加によ



る \dot{N} -H のシグナルは観測されなかった。(I)~(III)の全体としての化学シフトの差異は電子供与性置換基効果が現われたものであろう。同じ傾向は(IV)~(VI)でも見られる。

(I)~(III)のJ値を表1に示してある。Protic solvent になると J_{ortho} が正の方向に増大しているのがわかるが、これは、ジアジン類がN-オキサイド化された際の J_{ortho} の変化⁴⁾ と同じ傾向にある。

次に、メチオグライド(IV)~(VI)では、重要な結果として、常温で ^{14}N - 1H スピン結合が、はっきりと観測された。 $J_{N,H}$ の値は、 \dot{N} -CH₃ 基をデカップリングし、弱いベンジルスピ結合を除いて求めた。(V)の場合には、 \dot{N} -CH₃ 基と、環に結合したメチル基の両方をデカップリングして観測した。これらはすべて一次解析でJ値が求められる。これを表2に示す。

\dot{N} -CH₃ 基の導入位置に関しては、3位, 5位のプロトンがメチル基と同程度スピ結合をしており、6位はしていないことから、メチル基は4位にあることがわかった。この結果はUVスペクトルからの推定結果³⁾ と一致する。そうすれ

図1

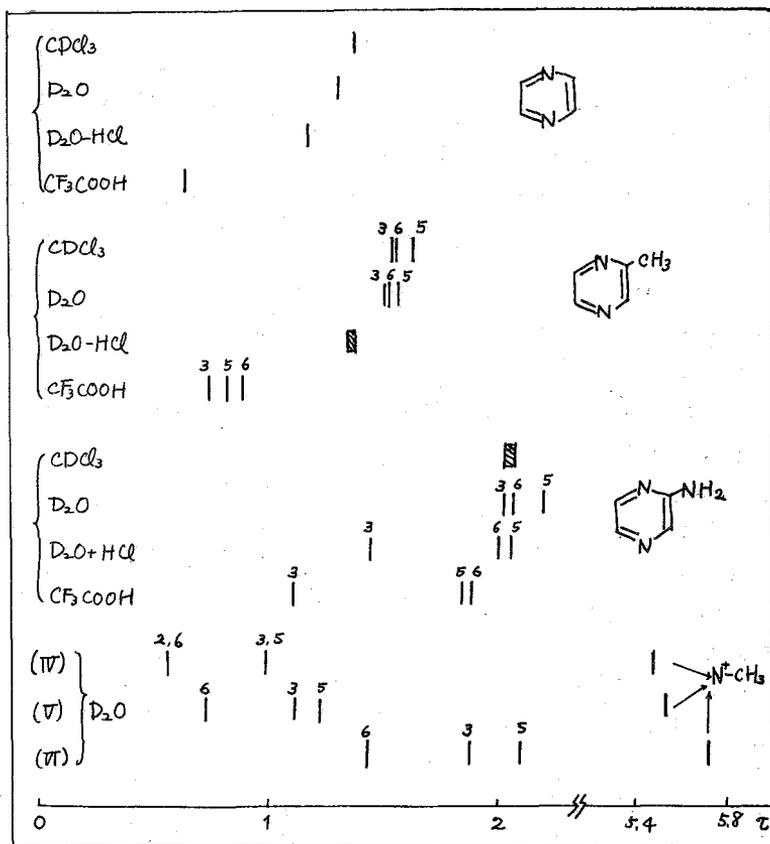


表1 J値 (in Hz)

	solvent	$J_{5,6(o)}$	$J_{3,5(m)}$	$J_{3,6(p)}$
(I)	CDCl ₃	~2.3	~0.2	~1.5
	D ₂ O	~2.2	~0.2	~1.4
	CF ₃ COOH	3.48	-0.09*	1.31
(III)	D ₂ O	2.96	-0.18*	1.48
	D ₂ O-HCl	4.07	-0.12*	1.36
	CF ₃ COOH	4.13	-0.29*	1.35

* $J_{3,5(m)}$ は計算の結果としてマイナスとなった。

Cc1cc(C)nc(C=O)c1 で J_{meta} がマイナスと証明された例がある。

表2 J値 (in Hz)

	$J_{5,6(o)}$	$J_{3,5(m)}$	$J_{3,6(p)}$	$J_{N,3}$	$J_{N,5}$	$J_{N,6}$
(IV)	~	~	~	2.8	1.05	2.8
(V)	3.6	1.1	1.1	~1.0	1.15	2.9
(VI)	4.0	1.5	1.0	~1.0	1.25	3.0
(VII)	3.0 (ortho)	—	—	~2.1	$J_{N,2} < 0.3$	

V. J. Kowalewski, D. G. Kowalewski, E. C. Ferrar, J. Mol. Spectry., 20, 203 (1966).

ば、いずれも $J_{N,H\beta} > J_{N,H\alpha}$ となって、 ^{15}N -キノリン-エチオガイドによる研究結果⁵⁾と一致する。一般に ^{14}N とスピン結合しているプロトンのシグナルは、 ^{14}N 核の四極子緩和の作用によって幅広くなるが、またはデカップリングされるので、 ^{14}N - ^1H スピン結合による分裂を観測できないことが多い。しかし、 ^{14}N 核のまわりの電場勾配が球対称に近く、 ^{14}N 核の四極子緩和が比較的遅くなるようなアルキルアンモニウム塩や、アルキルイソニトリルでは、それが観測される。⁶⁾最近 Biellmann と Callot⁷⁾はアルキルピリジニウム塩で、4位炭素に電子吸引性置換基が入ると、 ^{14}N - ^1H スピン結合が観測されることを報告した。したがって、(IV)~(VI)で $J_{N,H}$ が明らかに観測されるのは、 ^{14}N 原子の para 位に electronegative な N 原子があるためと考えられる。Biellmann らは、 ^{14}N - ^1H スピン結合が観測される理由を明らかに説明していないが、われわれは、N 原子の強い電子吸引力のために、 ^{14}N 核のまわりの π 電子密度が減少し、 ^{14}N 核のまわりの電場勾配が球対称に近くなったのではないかと考える。アルキルイソニトリルでは、 $\text{N}\equiv$ 原子のまわりの電場勾配が軸対称になっているため ^{14}N - ^1H スピン結合が観測されるとされている⁸⁾が、われわれの結果は $^{14}\text{N}\equiv$ 原子のまわりの π 電子密度が $\text{C}\equiv$ 原子により、著しく減少していると説明した方がよいと考えられ、また、アルキルピリジニウム塩で、4位炭素に電子吸引性の置換基がつくと $J_{N,H}$ が観測されるという事実も支持する。ピリジニウム塩で4位炭素に電子供与性の置換基が入ると 90°C でも ^{14}N - ^1H スピン結合が観測されないが、この時は、 ^{14}N 原子のまわりの π 電子密度が増加しているためと考えられる。ピリジンエチオガイドでは、 90°C でメチル基のシグナルは triplet-triplet として観測され得るが⁷⁾キノリン-エチオガイドのスペクトルでは、 100°C でもメチル基は鋭い triplet を示した。この化合物では、隣接するベンゼン環が、 ^{14}N 原子のまわりの電場勾配を歪ませるのであろう。一方、(VII)では、約 86°C で $J_{N,H}$ が決定できた。それで4位の N 原子の電子吸引力は非常に強いと考えられる。したがって、(V)、(VI) のように、 ^{14}N 原子の meta 位に電子供与性の置換基が入ると $J_{N,H}$ の観測には、ほとんど影響がないこともうなづける。参考として pK_a 値を挙げると、(I)、(II) ではそれぞれ 0.65, 3.07 で、ピリジン, 2-アミノピリジンの 5.21, 6.82 に比べてはるかに小さい。⁹⁾

[文献]

- (1) Y. Kishi, T. Goto, S. Inoue, S. Sugiura, and H. Kishimoto, *Tetrahedron Letters*, 3445 (1966).
- (2) J. D. Swalen and G. A. Reilly, *J. Chem. Phys.*, **37**, 21 (1962).
- (3) G. W. H. Cheeseman, *J. Chem. Soc.*, 242 (1960).
- (4) 大鶴通, 日化才20年会講演要旨, **I**, p149 (1967).
- (5) K. Tori, M. Ohtsuru, K. Aono, Y. Kawazoe, and M. Ohnishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2765 (1967).
- (6) K. Tori, T. Iwata, K. Aono, M. Ohtsuru, and T. Nakagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **15**, 329 (1967).
- (7) J. F. Biellmann and H. Callot, *Bull. soc. chim. France*, 397 (1967).
- (8) I. D. Kuntz, Jr., P. von R. Schleyer, and A. Allerhand, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1533 (1961).
- (9) D. D. Perrin, "Dissociation constants of organic bases in aqueous solution," Butterworths, London (1965).

11. 常磁性物質を含む溶液のNMR。オキシム、イミン類の常磁性シフトと緩和効果

(京大工) ○森島 績・武内 勝彦・福田 和彦・米沢貞次郎

序論

溶液中における常磁性物質のNMR研究は、遷移金属錯体、有機カルテンドリ分子構造や電子分布の追究、また金属イオンの溶媒和現象の解明などにおいて最近盛んに進められていっている分野である。¹⁾ 溶液中における常磁性物質のNMRスペクトルの特徴は、電子スピンと核スピンとの相互作用によつて生ずる核の共鳴位置の変化すなわち常磁性シフト (isotropic paramagnetic shift) と緩和時間の変化 (relaxation effect) である。常磁性シフトには、電子と核との Fermi 接触相互作用によるコンタクトシフト (contact shift) と、遷移金属錯体の場合にはさらに、 g 値の異方性による擬コンタクトシフト (pseudcontact shift) とがあり、これらから、不対電子密度の分布状態や、金属-配位子間の結合状態などがわかる。一方緩和効果として線中のブロード化より、金属、配位子間の相互作用のサイト、交換速度などを追究することが出来る。

われわれは、オキシム、イミン類など窒素孤立電子対を有する化合物の溶液に、常磁性金属キレートとしてニッケルおよびコバルトアセチルアセトナート ($Ni(AA)_2$, $Co(AA)_2$ と略記) を加え、これによつて生ずるプロトンシフトおよび線中の変化を追究し、下記の三観点に対して種々の知見を得たので報告する。

- (1) オキシム、イミン(環状イミンであるアケリジン類も含む) 類の各プロトンに対するコンタクトシフトの相対的比較より、 σ 骨格を通じてどのようなメカニズムで不対電子がプロトンに分布するのか。(2) さらに、コンタクトシフトより得られる電子-プロトン結合定数と、これに対応する σ 骨格系のプロトン-プロトン結合定数との間に相関関係はないか。(3) 線中変化の相対的比較より、従来比較的困難であった syn および anti プロトンのシフトの帰属が容易に出来ないか。(4) オキシムの場合、 N と O のいずれのサイトで $M(AA)_2$ に配位するのか。

本研究においては、溶液中ではいずれも、Free Ligand \rightleftharpoons Paramagnetic Coordinated Complex の速い交換状態にあり、シフトおよび線中は、分子内の種々のプロトンに対する相対的比較で論議をすすめる。

[常磁性シフト]

Contact Shift (C.S.): 電子スピンとプロトンとの isotropic hyperfine contact coupling constant A_i とすると、これに基づくプロトンの Contact Shift ΔH (Gauss) は(1)式で示される。¹⁾

$$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)_i = \left(\frac{\Delta \nu}{\nu}\right)_i = -A_i \frac{\gamma_e g \beta S(S+1)}{\gamma_H 3kT} \quad (1)$$

従つて高磁場シフトは負の結合定数すなわち負の不対電子密度 ($\beta < 0$) が、低磁場シフトは

正の対電子 (d) が各プロトンの位置に分布していることを示す。

Pseudcontact Shift (P.S.): 常磁性金属錯体の \$g\$ テンソルに異方性があるときは、軸対称分子に対して (2) 式で示される pseudcontact shift があらわれる。²⁾

$$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)_i = \left(\frac{\Delta \nu}{\nu}\right)_i = -\frac{\beta^2 S(S+1)}{27KT} (g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \chi (g_{\parallel} - g_{\perp}) \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{r_i^3} \quad (2)$$

ここで \$r_i\$ は金属原子と \$i\$ 番目のプロトンとの距離, \$\theta_i\$ は主軸と \$r_i\$ とのなす角, \$g_{\parallel}, g_{\perp}\$ はそれぞれ \$g\$ テンソルの主軸に平行および垂直方向成分である。

\$Ni(AA)_2\$ に対する二合配位錯体 (\$OH\$ に近い対称性) では \$g\$ 値の異方性はよる P.S. は無視できる, 2軸対称 \$Co(AA)_2\$ 系では, \$g\$ 値の異方性に基く P.S. がかなり存在するものとされている。³⁾

緩和効果

常磁性金属錯体におけるプロトンの緩和速度は近似的には (3) 式で示される。⁴⁾

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{1}{T_{2M}} \approx \frac{4}{3} \frac{S(S+1)g_{\parallel}^2 g_{\perp}^2 \beta^2}{r_i^6} \tau_s + \frac{2}{3} \frac{S(S+1)A^2}{h^2} \tau_s \quad (3)$$

ここで \$r_i\$ は (2) 式の \$r_i\$ と同じ, \$\tau_s\$ は電子スピン緩和時間である。一般に \$1/T_{1M}\$ は dipolar terms 的一项支配され, \$r_i^6\$ 依存性は分子内各々のプロトンに対して, 線中変化として, 明確にあらわれ, 2軸対称錯体の帰属に用いられる。¹⁾ 本研究において, 分子内各プロトンに対する線中の相対的比較をするため, 線中に対する交換現象の効果は論議しない。

実験

試料: オキシム, イミン, アリジン類は一部の市販品をとり, それ以外のものは合成したものをを用いた。\$Ni(AA)_2, Co(AA)_2\$ は市販品を \$50^\circ C\$, 24時間真空乾燥したものをを用いた。

NMR測定: 日本電子社 JNM-3H-60 スペクトロメータを用い, TMSを内部基準とし, external 及び internal lock system を併用した。

Table I

TABLE I. Isotropic par Shifts of Oximes in the Presence of \$Ni(AA)_2\$

Ligand	Proton	Solvent	Concn. of Ligand (M)	Shifts in cps at two concn. of \$Ni(AA)_2\$ and \$1/4T_2\$
I. Cyclohexanone oxime 	\$\alpha\$-CH ₂			0.012 M 0.327 M
	{ syn	ODCl ₃	1.533	+5.7(-) +254.0(27.0)
	{ anti			+5.4(-) —
	\$\beta\$-CH ₂			— -100.5(16.5)
	{ syn			— -7.5(24.5)
{ anti	— +21.9(16.0)			
II. Acetoxime 	CH ₃	CCl ₄	1.059	0.013 M 0.041 M
	{ syn			+14.1(-) +35.2(-)
	{ anti			+14.1(-) +35.2(-)
III. Methyl ethyl ketoxime 	\$\alpha\$-CH ₂	CCl ₄	3.533	0.022 M 0.088 M
	\$\beta\$-CH ₂			+4.6 +63.8
	\$\gamma\$-CH ₂			+0.6 +1.2
IV. Benzaldoxime 	OCH ₃	ODCl ₃	2.229	0.014 M 0.126 M
	CH			+0.6(-) +31.2(-)
	OH			-0.3(2.6) -17.6(13.0)
V. Camphor oxime 	(8)-CH ₂	ODCl ₃	0.646	0.022 M saturated
	(9)-CH ₂			0 (2.1) 0 (5.6)
	(10)-CH ₂			+5.5(1.8) +6.2(2.6)
VI. Isophorone oxime 	\$\beta\$-(CH ₂) ₂	CCl ₄	1.039	0.003 M 0.014 M
	\$\gamma\$-CH ₂			+0.3 +0.5
	\$\alpha\$-CH ₂			+0.8 +1.7
	{ syn			+1.0 +2.1
	{ anti			+1.0(2.8) +3.1(3.0)
Methyl groups	\$\alpha\$-CH			+1.0(4.6) +3.1(5.4)
	{ syn			+1.3(4.9) +2.6(5.2)
	{ anti			0 (5.8) 0 (6.6)

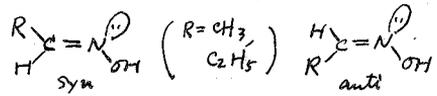
a) Given in parenthesis (in cps).
b) Collapsed.

結果と考察

1. オキシム. 表 I に種々のオキシムの, ニック \$Ni(AA)_2\$ 濃度に対するプロトンシフトの変化 \$\Delta \nu\$ とシフトの半値中 \$1/4T_2\$ を示した。図 1 には, ニックロキサンオキシムを代表例として, 常磁性キレート濃度に対する \$\Delta \nu\$ (isotropic shift) をプロットし, 2軸対称にはそのシフト変化の様子を示した。\$Ni(AA)_2\$ を含む系では, 2軸対称性が知られているように, Contact Shift のみか支配的であるとす。これらの結果から, 窒素孤立電子対より \$\sigma\$ 結合を一つ隔る毎にシフトは減衰しながらかの符号を交代に変えていく。これは (1) 式に

基として解釈すると、図3に模型的に示してあるように、窒素-N(AA)₂結合形成により孤電子対にスピンの分極が起り、これがσ骨格の各電子対に伝播して各プロトンに交代にαおよびβスピンの誘起される。この錯体は一種のσラジカルと考へられ、このように符号も含まれ、σ骨格系におけるAの相対的の値を定むことが出来るのは興味深い。窒素孤電子対に対してtrans位のプロトンの方がcis位プロトンよりAの相対的の値は大きく、"zigzag path"を通じたプロトン-電子スピンの結合定数が大きいことが一般に認められる。また図2においてみられるように、synおよびantiプロトンの線中の変化の差は著しく、ブロード化の著しい方のシグナルは、B1式に基づき、antiプロトンに帰属される。これは従来の帰属と一致する。

以上のことはContact shift, 緩和効果と、類似化合物であるイミン(下記参照)類における同様の結果よりオキシムにおいてはおよそNの孤電子対が金属イオンと相互作用に参与していることがわかる。またアルドキシム類においては、溶液中ではsynおよびanti体が共存するが、M(AA)₂と



の錯体形成の平衡定数は相対的にanti formの方がsyn formよりもはるかに大きく、RがCH₃よりC₂H₅に変るとその差もより著しくなることがわかった。この事実もまたM(AA)₂のNと相互作用し、Rは立体障害の効果を反映しているものと考へられる。

2. イミン類

イミン類については5種類の化合物を、オキシムの場合と同様に検討した結果、M(AA)₂との錯体形成能はずっと弱い。常流性ニットおよび緩和効果についてはオキシムの場合と同様の結果がえられた。ここではコンタクトシフトの相対的の値を示すにとどめるが、その符号はオキシムの場合と同様に、図3から定性的に解釈することが出来る。

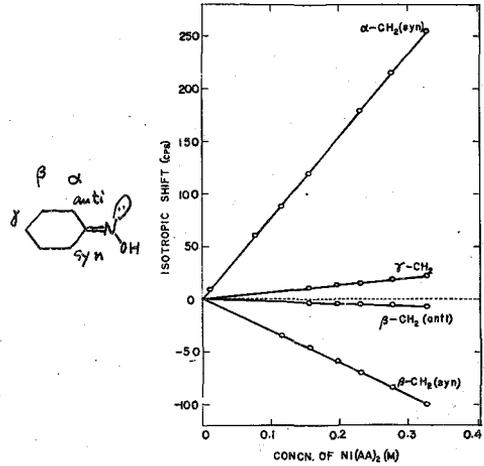


Fig. 1

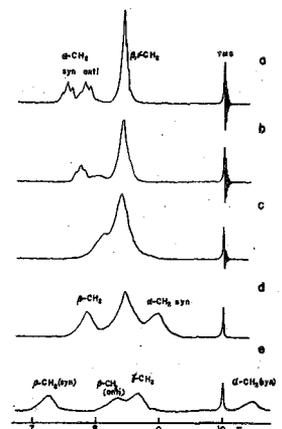


Fig. 2

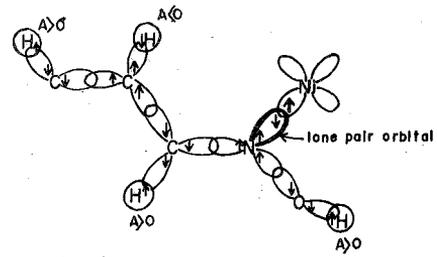
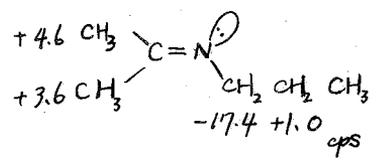


Fig. 3



3. 環状イミン(アクリジン類)

検討した種々のアクリジン化合物のうち例として1-エチルアクリジンのプロトンに対する常接触シフトと線巾の変化を図4, 5に示す。オキシム, イミンの場合と同様に, 環プロトンシフトの帰属は, 線巾変化の明確な差(図5)より(3)式に基づいて行つた。Ni(AA)₂系に対するcontact shiftは符号に依りて結合→隔てる毎にalternationを起してあり, 空素孤立電子対を通じてのπ対電子分布は, オキシム, イミンの場合と同様(図3)により定性的に説明される。環プロトンに対するA₂相対的値は, オキシム, イミンの場合と異なり, 孤立電子対に対しcis位プロトンの方がtrans位プロトンの場合より大きい。これはπ配位におけるプロトン-プロトンスピ結合定数Jの相対する関係($J_{cis}^{HH} > J_{trans}^{HH}$)と同じ傾向にあり, 電子スピ-核スピ結合定数Aと核スピ結合定数Jとの比例関係を示唆しているものと見られる。次にCo(AA)₂系においては, ずいぶんたよりにisotropic shiftに対しpseudoccontact shiftの寄与があるか, これを見極めたことが表IIに示してある。こゝでは簡単にその方法を述べるが, π対電子分布の相対的割合はNi(AA)₂の場合と同じとし, N-Co(AA)₂結合を対称軸として, (2)式を用いてp.s.の寄与を求めた。即ち, p.s.は, $\frac{3\cos^2\theta-1}{2}$ に比例するとし, 相対的値を求め, これをI.S.の差引いてC.S.を算出し, この値がNi(AA)₂系との相対的値と一致するようにN-Co(AA)₂結合距離Lを三変二計算した。Lは2.5Å当りが妥当と思われる。またp.s.が正であることは(2)式においてg_{||} > g_⊥なる関係を示し, 1-エチル-Ni(AA)₂系において得られた関係⁵⁾と一致する。

文献

- 1) D.E. Eaton and W.D. Phillips, in "Advances in Magnetic Resonance," Vol. 1, J.S. Waugh, Ed., Academic Press, p103.
- 2) H.M. McConnell and R.E. Robertson, J. Chem. Phys., 29, 1761(1958).
- 3) W.D. Horrocks, Jr., R.C. Taylor, and G.N. LaMar, J. Am. Chem. Soc., 86, 303(1964).
- 4) N. Bloembergen and L.O. Morgan, J. Chem. Phys., 34, 842(1961).
- 5) J.A. Happe and R.L. Ward, ibid., 39, 1211(1963).

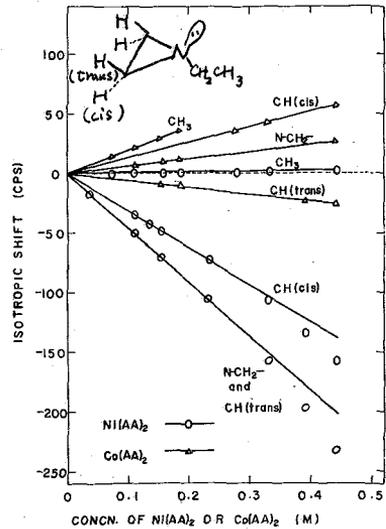


Fig. 4.

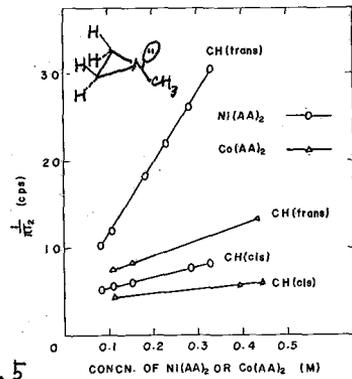


Fig. 5.

Table II.

TABLE II. Contribution of Pseudoccontact and Contact Shifts for Co(AA)₂ Complexes (in cps)

Ligand	Proton	δ (ppm)	I.S. (obs.)	p.s. (calc.)	C.S. (calc.)	% C.S.	% I.S.
1-Ethylaziridine	2.2	cis	0.0299	+98.3	107.2	-48.9	-159.3
		trans	0.0172	-25.3	135.7	-161.0	-232.8
	2.5	cis	0.0202	+98.3	218.5	-160.2	-159.3
		trans	0.0196	-25.3	204.9	-230.2	-232.8
	2.8	cis	0.0172	+98.3	422.3	-364.0	-159.3
		trans	0.0199	-25.3	331.4	-356.7	-232.8
1-Methylaziridine	2.0	cis	0.0268	+8.0	14.2	-6.2	-42.5
		trans	0.0134	-16.0	28.5	-44.5	-62.7
	2.5	cis	0.0202	+8.0	53.3	-45.3	-42.5
		trans	0.0196	-16.0	55.0	-71.0	-62.7

* L: N-M(AA)₂ bond length

$$\begin{aligned} \alpha^*(t) = & \alpha^*(0) - i \int_0^t [\mathcal{H}_1^*(t'), \alpha^*(0)] - \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' [\mathcal{H}_1^*(t'), [\mathcal{H}_1^*(t''), \alpha^*(0)]] \\ & + (-i)^3 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \int_0^{t''} dt''' [\mathcal{H}_1^*(t'), [\mathcal{H}_1^*(t''), [\mathcal{H}_1^*(t'''), \alpha^*(0)]]] \\ & + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

とし、これを second order までで止めて、結局は、ある仮定の下に

$$\frac{d\alpha^*}{dt} = - \int_0^\infty d\tau \langle [\mathcal{H}_1^*(t), [\mathcal{H}_1^*(t-\tau), \alpha^*(t)]] \rangle \quad (3)$$

の形をした式を導き、これより

$$\frac{d\alpha_{nm}^*}{dt} = \sum_{r,s} R_{nm,rs} \alpha_{rs}^* \quad (4)$$

の形をした式を求める。但し $R_{nm,rs}$ は定数であって *relaxation matrix* と呼ばれる。以上のように (2) を第二次項で止めたために (4) が出てきたのであって、振動が大きく分子の運動がゆっくりしている時には、第三次項以下の寄与が無視できないことは言うまでもない。このような場合にも $\alpha^*(t)$ を求める方法として正統的な方法は場の量子論的な取扱いであるが、ここではいろいろな計算法を検討することにする。

密度行列

任意の大きさと変化の速さとをもった $\mathcal{H}_1^*(t)$ が働いたとき密度行列は

$$\rho^*(t) = \langle U(t) \rho^*(0) U^{-1}(t) \rangle \quad (5)$$

となる。ただし $U(t)$ と $U^{-1}(t)$ とは *time-displacement-operator* と呼ばれるユニタリ行列であって、時間を 0 から t まで移すことのできる行列である。定義によって

$$\begin{aligned} U(t) &= \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} \int_0^t dt'_1 \int_0^{t'_1} dt'_2 \dots \int_0^{t'_{n-1}} dt'_n T \{ \mathcal{H}_1^*(t'_1) \mathcal{H}_1^*(t'_2) \dots \mathcal{H}_1^*(t'_n) \} \\ &= T \exp \left\{ -i \int_0^t \mathcal{H}_1^*(t') dt' \right\} \end{aligned}$$

$$U^{-1}(t) = T^{-1} \exp \left\{ i \int_0^t \mathcal{H}_1^{*\dagger}(t'') dt'' \right\}$$

である。ただし、 T は *chronological operator* と言われるもので、 T の後の時間 t の函数を右から左へ向かって時間の過去から未来へと順に並べるものである。 T^{-1} は *anti-chronological operator* で時間 t の函数を逆に左から右に向かつて並べるものである。

(5) から密度行列は

$$\begin{aligned} \rho_{nm}^*(t) &= \sum_{r,s} T^{-1} T^{-1} \langle (n | \exp \left\{ -i \int_0^t \mathcal{H}_1^*(t') dt' \right\} | r) \rangle \\ &\quad \times (s | \exp \left\{ i \int_0^t \mathcal{H}_1^{*\dagger}(t'') dt'' \right\} | m) \rangle \rho_{rs}^*(0) \end{aligned} \quad (6)$$

となる。(6) の計算を更に具体的に実行するためには磁気緩和のおきる原因について考え

てみる必要がある。

分子の reorientation が緩和の主な原因となっているとき、換言すれば、分子内の磁氣的または電氣的相互作用によって緩和がおきるときには、(6) に cumulant expansion theorem を応用してその第二項でとめるいわゆる Gaussian process の近似を使うことができない — Kubo - Tomita の理論ではこれが使われている。しかし、cumulant expansion

$$T \langle \exp i \int_0^t y(t) dt \rangle = T \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int_0^t dt_1 \cdots \int_0^t dt_n \langle y(t_1) \cdots y(t_n) \rangle_c \right\} \quad (7)$$

において、ランダム過程 $y(t)$ を定常マルコフ過程と仮定すると、 $\langle y(t_1) \cdots y(t_n) \rangle_c$ を $\langle y(t_1) y(t_2) \rangle_c = \langle y(t_1) y(t_2) \rangle = \langle y^2(0) \rangle \psi(\tau)$ を使って表わすことができる。すなわち

$W_1(y, t) dy$ = probability of finding y in the range $(y, y+dy)$ at time t .
 $W_2(y_1, t_1; y_2, t_2) dy_1, dy_2$ = joint probability of finding y in the range (y_1, y_1+dy_1) at time t_1 , and in the range (y_2, y_2+dy_2) at time t_2 .

$W_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) dy_1, dy_2, dy_3$ = joint probability of finding a triple of values of y in the ranges dy_1, dy_2, dy_3 at time t_1, t_2, t_3 .

And so on.

と定義するとマルコフ過程に対しては

$$W_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = \frac{W_2(y_1, t_1; y_2, t_2) W_2(y_2, t_2; y_3, t_3)}{W_1(y_2, t_2)}$$

が成立することに注目する。したがって

$$\langle y(t_1) \cdots y(t_n) \rangle_c = \langle y^n(0) \rangle \psi(\tau_1) \psi(\tau_2) \cdots \psi(\tau_{n-1}) / \bar{W}_1^{n-2}$$

のようになるであろう。但し $\tau_s = t_s - t_{s+1}$ である。 $n = \text{odd}$ の項はきえ、 $\bar{W}_1 = 1/4\pi$ と考えると、近似式として (7) は

$$T \exp \left\{ \frac{t}{(4\pi)^2} \left[\int_0^t d\tau \psi(\tau) \right]^{-1} \sum_{n=2}^{\text{even}} \frac{i^n}{n!} \langle y^2(0) \rangle^{n/2} (4\pi)^n \left[\int_0^t d\tau \psi(\tau) \right]^n \right\} \\ \cong \exp \left\{ \frac{t}{(4\pi)^2} \left[\int_0^t d\tau \psi(\tau) \right]^{-1} \left[\cos \left\{ 4\pi \langle y^2(0) \rangle^{1/2} \int_0^t d\tau \psi(\tau) \right\} - 1 \right] \right\} \quad (8)$$

となるので、これを利用すると (6) の $\langle \rangle$ の中が計算できる可能性がある。

Van Hove⁵⁾ によって考えられた two-resolvent formalism の方法も検討に値すると思われる。それは resolvent operator

$$R(l) \equiv [H - l]^{-1} \quad (9)$$

をつかうと time-displacement operator が

$$\exp \{-it\} \psi = \frac{i}{2\pi} \oint dl R(l) e^{-ilt}$$

と表わされることに注目すると、密度行列は

$$\sigma(t) = \frac{-1}{(2\pi)^2} \oint dl \oint dl' e^{i(l-l')t} \langle R(l') \sigma(0) R(l) \rangle \quad (10)$$

となることがわかる。ここで

$$R^{(0)}(l) \equiv [H_0 - l]^{-1}$$

とすると

$$R(l) = R^{(0)}(l) - R^{(0)}(l) H_1 R(l)$$

となるから、iteration によって級数の形

$$R(l) = R^{(0)}(l) - R^{(0)}(l) H_1 R^{(0)}(l) + R^{(0)}(l) H_1 R^{(0)}(l) H_1 R^{(0)}(l) - R^{(0)}(l) H_1 R^{(0)}(l) H_1 R^{(0)}(l) H_1 R^{(0)}(l) + \dots \quad (11)$$

を求めることが出来る。(10)の中は

$$X(l', l) \equiv R(l') \sigma(0) R(l) \quad (12)$$

のような項が存在しているが、これに(11)を代入して diagram を使って、 $X(l', l)$ の満足する方程式を求めることが出来る。ここでは縦緩和時間のみを考えることにすると、その方程式は

$$(l-l') X_{nn}(l', l) = [D_{nn}(l) - D_{nn}(l')] \sigma_{nn}(0) + i \sum_m [\tilde{W}_{m,n}(l, l') X_n(l', l) - \tilde{W}_{m,n}(l, l') X_m(l', l)] \quad (13)$$

となるが、ここで

$$D(l) = R^{(0)}(l) + R^{(0)}(l) G(l) R^{(0)}(l) + R^{(0)}(l) G(l) R^{(0)}(l) G(l) R^{(0)}(l) + \dots$$

$$= \frac{1}{H_0 - l - G(l)}$$

$$G(l) = -H_1 + \left[\sum_{k=1}^{\infty} (-H_1 R^{(0)}(l))^k (-H_1) \right]_c$$

であり、この式のcは self-energy part あるいは connected part を示す。また

$$\tilde{W}_{mn}(l, l') \equiv i (D_m(l) - D_m(l')) (n | \{ (H_1 - H_1 R^{(0)}(l)) H_1 + \dots \} | m)$$

$$\times (m | \{ (H_1 - H_1 R^{(0)}(l)) H_1 + \dots \} | n)$$

である。記号のくわしい説明は省略する。

(13)式の左辺は $-i(2\pi)^{-2} \exp[i(l-l')t]$ をかけて l および l' について積分すると、 $\partial \sigma_{nn}(t) / \partial t$ になるが、右辺は直接 $\sigma_{nn}(t)$ と関係づけることはできない。しかし、 α を

実数とし、

$$Y_{nn}(x, t) \equiv \frac{1}{2\pi^2} \oint dl e^{izlt} X_{nn}(x-l, x+l)$$

という量を定義すると (13) から Y に関する方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_{nn}(x, t)}{\partial t} = & f_{nn}(x, t) + 2\pi \int_0^t dt' \sum_m W_{nm}(x, t-t') Y_{mn}(x, t) \\ & - 2\pi \int_0^t dt' \sum_m W_{mn}(x, t-t') Y_{nn}(x, t) \end{aligned} \quad (14)$$

が求められる。ただし

$$f_{nn}(x, t) \equiv \frac{i}{2\pi^2} \oint dl e^{izlt} [D_{nn}(x+l) - D_{nn}(x-l)]$$

$$W_{nm}(x, t) \equiv \frac{1}{2\pi^2} \oint dl e^{izlt} \tilde{W}_{nm}(x+l, x-l)$$

である。(14) を解いて $Y_{mn}(x, t)$ が求められるとこれから、密度行列は

$$\sigma_{nn}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle Y_{nn}(x, t) \rangle, \quad t > 0 \quad (15)$$

により求められることになる。 W_{mn} は *relaxation matrix* に相当するものであるが、*spin* 系の緩和時間が分子の *motion* の相関時間に比較して著しく長くないとは限らないので時間 t の函数になっている。

上の計算を実行することはあまり楽ではなさそうであるので、もう少し本質をついた簡単な式を導くことが望ましいであろう。

References

1. H.M. McConnell and J.C.A. Boeyens, *J. of Phys. Chem.* 71, 12 (1967).
2. J.D. Baldeschwieler, *private communication*.
3. R. Kubo and K. Tomita, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 888 (1954).
4. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford, England, 1961).
5. L. Van Hove, *Physica* 23, 441 (1957).

13. PMRシグナル形に及ぼすホウ素核四極子の影響

(塩野義研) 渡辺 春幸・〇戸谷 徹志・大鶴真佐子
(名大理) 久保 昌二

水素が核スピンをもつ原子核 X ($I \neq 0$) と結合していると、プロトンシグナルは $I-I$ Coupling のため強度、間隔が一様な $2I+1$ 本の多重線に分れる。もし X が四極子能率をもつていて、 X の核スピンの Zeeman 準位間の転移が早ければ decoupling の結果シグナルは 1 本になる。この両極端の中間の段階が multiplet collapse である。核スピンの 1 より大きい原子核は一般に四極子能率をもつが、実験的には $I_X = 1$ について NH_3 ¹⁾, NF_3 ²⁾ (この場合は F のシグナルを観測) などの報告がみられ、外側の線からつぶれていくことがわかっている。³⁾ $^{11}B-H$ ($I = 3/2$) も観測されているが四重線の collapse については明瞭でなく、 $^{10}B-H$ ($I = 3$) の実験では多重線の外側の成分が観測されているにすぎない⁴⁾。このように $I_X > 1$ の原子核についての multiplet collapse に関する詳細な研究はあまりなされていない。

われわれが取扱っているホウ素原子の natural abundance は $^{11}B : ^{10}B \approx 81 : 19$ であり、核スピンはそれぞれ $3/2$ 、 3 であって直接結合したプロトンシグナルは 4 本と 7 本に分れる。しかも、いずれも四極子能率を有するので multiplet collapse を観測するには好都合であると云える。それで B 核の周囲の電子状態が異なる ^{10}B の化合物を合成し、それらの B-H プロトンシグナルについて調べてみた。

一般に液体状態における核四極子によるスピン緩和時間、 T_1 は次式で示される。

$$1/T_1 = \left\{ 3(2I+3)/40I^2(2I-1) \right\} (e^2qQ/h)^2 \tau_c \quad (1)$$

ここで e^2q , eQ , τ_c はそれぞれ電場勾配、核四極能率、相関時間である。鈴木、ス保はスピンの 1 より大きい核に結合しているプロトンシグナルの形をパラメーター、 α

$$\alpha = \tau_c (e^2qQ)^2 / Jh \quad (2)$$

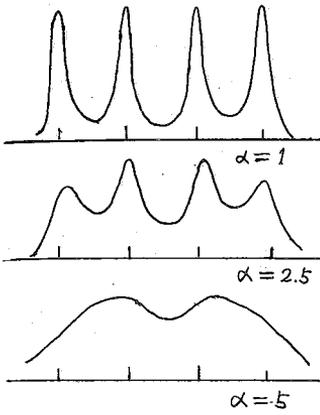
の関数として計算した。但しこの計算では次のような型の correlation function を用いている。

$$\langle F(t)F(t+\tau) \rangle = \langle F^2 \rangle \exp(-\tau/\tau_c) \quad (3)$$

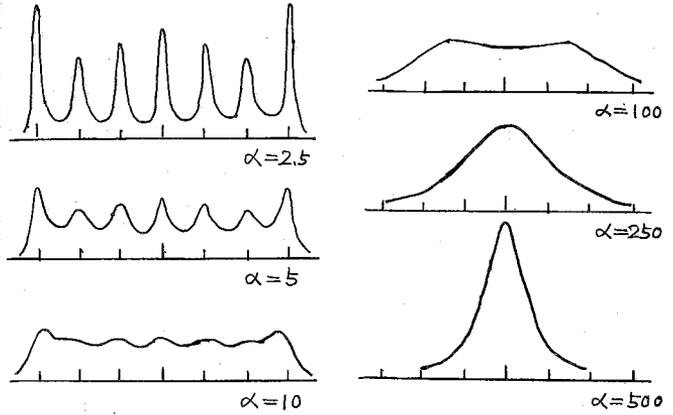
$^{11}B-H$, $^{10}B-H$ のシグナル形を α の値を変えて計算した結果は、図 1 (a), (b) に示したように求められている。われわれはこのような種々の程度の collapse が少なくとも定性的には観測されることを期待して、N-トリメチルホウジン、水素化ホウ素リチウム、トリメチルアミンボラン、およびそれらの同位元素置換体についてプロトンシグナルを観測した。N-トリメチルホウジンについては温度変化も試みた。結果は図 2 (a)~(c) に示した。

N-トリメチルホウジンの同位元素置換体、 $(CD_3)_3N_3^{10}B_3H_3$, $(CD_3)_3N_3B_3H_3$ のプロトンシグナルはやはり collapse し、特に前者では 7 本が分離されずに両端に極大をもつ曲線となった。(図 2 (b)) 室温における極大間の間隔は 193 c.p.s. であった。温度が上昇するにつれ間隔は次第に広がり、115°では 233.7 c.p.s. となった。これは高温には τ_c が短くなることによるものであることが (1) 式から容易に推察される。図 1 (b) の計算結果によれば、 $^{10}B-H$ の 7 重線では外側の線が

[図1] (a) $^{11}\text{B-H}$ の理論線 ($I=3/2$)

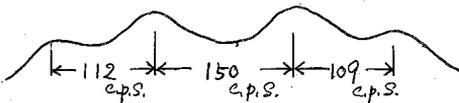


(b) $^{10}\text{B-H}$ の理論線 ($I=3$)



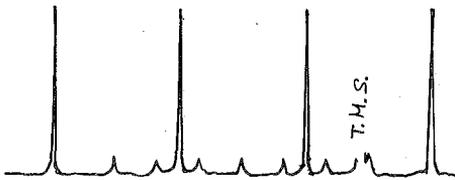
[図2]

(a) $(\text{C}_2\text{D}_5)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3$



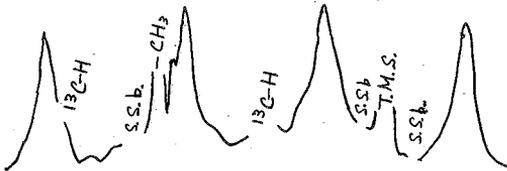
(c) LiBH_4

$J(^{11}\text{BH}) = 81.0 \text{ cps.}$
 $J(^{10}\text{BH}) = 27.2 \text{ cps.}$

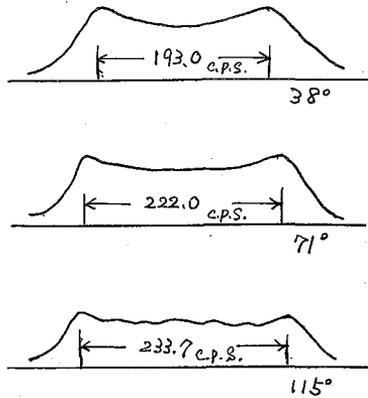


(e) $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$

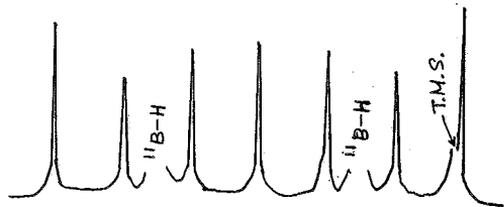
$J(^{11}\text{BH}) = 98.0 \text{ cps.}$



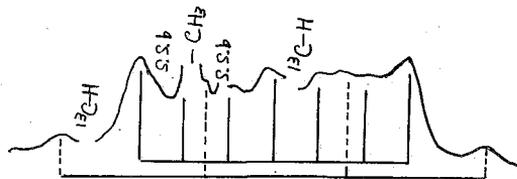
(b) $(\text{C}_2\text{D}_5)_3\text{N}_3^{10}\text{B}_3\text{H}_3$ の温度変化



(d) LiBH_4 の $^{10}\text{B-H}$ 7°トーン



(f) $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot ^{10}\text{BH}_3$



あとまで残り、内側の線からつぶれていくことが示されている。実測のシグナル形はこの理論線の挙動とよく一致し、 $10 < \alpha < 100$ の場合に対応する。 $^{11}\text{B-H}$ ($I=3/2$) の場合には核四極子緩和を受けない時には、強度、間隔共に等しい4重線が期待される。しかし、 $(\text{CD}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3$ における四重線は外側の二本の強度が小さく、その間隔は中央の二本の間隔がその両側のそれより広い。このことは $I=1$, $3/2$ のときの multiplet collapse が、むしろ例外的に $I \geq 2$ の核とは逆に外側の線からつぶれていくという理論線の結果と一致している。(図2(a), 理論線の $2.5 < \alpha < 5$ に相当する)

LiBH_4 では $^{10}\text{BH}_4$ と $^{11}\text{BH}_4$ のシグナルが完全に分離して観測され、それぞれ鋭い7重線と4重線とになった。その形は予期通り $^{10}\text{BH}_4$ は両端が最も高く中央がそれに次いで高くなり、 $^{11}\text{BH}_4$ では4本とも同じ高さのシグナルが等間隔に観測され、B核の周囲の電場の対称性がほぼ球対称であることを示唆している。(図2(c), d) Ogg は NaBH_4 の水溶液の ^{11}B スペクトルが $1:4:6:4:1$ 強度の5重線を示すことから4つのプロトンが等価であるような正四面体 BH_4^- イオン構造を提唱したが、この結果は LiBH_4 のプロトンスペクトルの結論と矛盾しない。また $^{11}\text{BH}_4$ と $^{10}\text{BH}_4$ プロトンシグナルの半値中は後者の方が大きき値を示した。これは四極子能率が $^{10}\text{B} > ^{11}\text{B}$ であることから当然であろう。Pople は、 NH_3 分子の N-H スピン結合定数から ^{14}N 核の spin state の平均寿命が $\tau \lesssim 5/2\pi J_{\text{NH}}$ のとき multiplet collapse が消失することを示した。 LiBH_4 では $J(^{10}\text{BH}) = 27.2 \text{ cps}$, $J(^{11}\text{BH}) = 81.0 \text{ cps}$ であって完全に分離した鋭い線を示すので、室温における τ は $\tau \gg 10^{-2} \text{ sec}$ であると推察される。

B核の周囲の電場の対称性がボラジンと BH_4^- の中間と予想されるアミノボラン、 $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ では $^{11}\text{BH}_3$ シグナルはやはり中程度に collapse した4重線となった。しかし強度、間隔からしてさほど四極子緩和を受けてはいない。(図2(e)) また $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot ^{10}\text{BH}_3$ の $^{10}\text{BH}_3$ はやはり collapse した7重線で両端に極大を示した。(図2(f)) この場合、低磁場側の $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ シグナルが強くとれるため、その両側に溝を生じ正確な形がわからず。しかし高磁場側の形から大分知ることができ、 $\alpha = \sim 10$ 程度のシグナル形と一致することかわかった。(シグナルが左右対称形であるため高磁場側の形から推定できる)

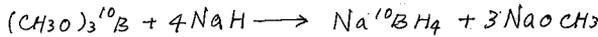
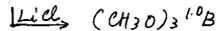
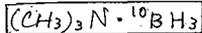
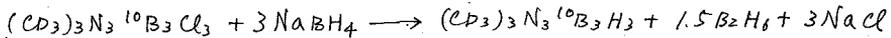
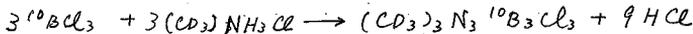
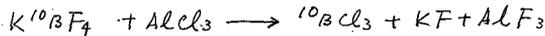
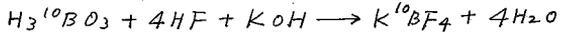
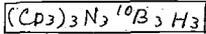
以上B核の四極子緩和の状態を(1)式を考慮し終括すれば次のようになる。

- ① $e\beta$ に関しては分子の形から予想される通り、ボラジン (sp^2) > アミノボラン (sp^3) > BH_4^- (sp^3) の順序で減ずり BH_4^- の T_1 が最も大きい。
- ② eQ に関しては $eQ(^{10}\text{B}) \approx 3 eQ(^{11}\text{B})$ から $^{10}\text{B-H}$ の方が $^{11}\text{B-H}$ シグナルよりつぶれやすいと推察されるが、実測の結果でも $^{10}\text{B-H}$ シグナルの半値中は $^{11}\text{B-H}$ のそれより大きい。
- ③ τ_c に関しては LiBH_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot ^{10}\text{BH}_3$ の $^{10}\text{B-H}$ は室温で7本に分離したが、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3^{10}\text{B}_3\text{H}_3$ では collapse して観測され $1/5^\circ$ まで温度を上昇させても分離するに至らなかった。しかし極大値の広がり観測され、わが国ではあるが多重線の peak に相当するところにくらみが見られることからさらに温度を上げれば分離するであろう。 $^{11}\text{B-H}$ はすべての物質について分離した4重線と化した。

実験)

1) 試料の合成

^{10}B 同位元素 (94%) を含む化合物はすべて $\text{H}_3^{10}\text{B}_3\text{O}_3$ を原料として用いた。



2) 測定

$\text{Li}^{10}\text{BH}_4$ は ~4% 重水リチウム溶液, $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ は 17% 重水トリメチルアミン溶液, (いずれも飽和溶液) $(\text{CD}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3$ は液体のままその内部標準に T.M.S. を加えて測定した。装置は Varian A-60 NMR spectrometer を用いた。

3) 帰属

$\text{Li}^{10}\text{BH}_4$, $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot ^{10}\text{BH}_3$ の B-H シグナルは容易に帰属され問題は無い。トリメチルアミンボウラでは 7.42 ㄱ に強い $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -シグナルがあり, それを中心に両側約 70 cps のところに ^2C -H シグナルが観測された。 $(\text{CD}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3$, $(\text{CD}_3)_3\text{N}_3^{10}\text{B}_3\text{H}_3$ では B-H プロトンシグナルの他に 7.1 ㄱ, 6.48 ㄱ, 6.65 ㄱ に弱い不純物と思われる 3 本のシグナルがみられた。この中で 7.1 ㄱ のものは, 化学シフトと B-H シグナルに対する強度比から原料の塩酸重水トリアミン, $(\text{CD}_3)_3\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ に含まれる $-\text{CD}_3$ 基中の H であると思われる。(重水トリメチルアミン濃度 98% 表示)。このように考察に直接関係のない B-H プロトン以外のシグナルは煩雑を避けるため, 図 2 では省略した。

(文献)

- 1) R. A. Ogg, J. D. Ray, J. Chem. Phys. 26, 1515 (1957).
- 2) E. L. Muettterties, W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc. 81, 1084 (1959).
- 3) R. A. Ogg, J. Chem. Phys. 22, 1933 (1954); J. N. Shoolery, Discussions Faraday Soc. 14, 215 (1955); R. A. Ogg, J. D. Ray, *ibid.*, 14, 239 (1955).
- 4) K. Ico, H. Watanabe, M. Kubo, J. Chem. Phys. 32, 947 (1960).
- 5) M. Suzuki, R. Kubo, Mol. Phys. 2, 201 (1964); 又 桑昌二, 第 2 回 NMR 討論会予稿集 55 頁, 1962 年 (於東京).
- 6) J. A. Pople, Mol. Phys. 1, 168 (1958).

14. Overhauser効果の化学への応用 (II)

(東大理) ○福見 俊夫・荒田 洋治・藤原 鎮男

はじめに

多スピンの緩和については古くから多数の理論と実験が報告されて来た。また近年プロトン間の Overhauser 効果の実験もいくつか報告される様になっている。一般に相互作用のあるスピン系では各々のスピンの緩和は独立ではなく、あるスピンの遷移を励起すればその影響は他のスピントも及ぶ。この効果はシグナル強度の変化として観測されない意味で Overhauser 効果と名付けられる現象である。この効果の有用さは、これを用いてスピン間の相互作用の性質と大きさを明らかにし得る点にある。

反応性分子の溶液ではプロトンの緩和は主として双極子相互作用によることを考えよう。従って各スピンの緩和の起りやすさは双極子相互作用の大きさ、従ってスピン間の距離に大きく依存している。これを利用して分子構造の決定とスペクトルの帰属を行い得る可能性がある。この方法は二、三の例が報告されているが、どれもはいずれも定常的な二重共鳴による Overhauser 効果の観測に止まっている。定常法のみによって上の様な議論をすることはあてがふべくなく原理的・実験的に多くの問題が残されている。我々は先に速い断熱通過と二重共鳴の過渡的な方法によって Overhauser 効果を観測し、これが方法が有用であることを示した。本報ではこれの手段を用いてメタアクリル酸メチルの各プロトンの緩和時間と分子構造との関連を述べる。

実験方法及び方法

a) 測定には Varian HA-100 型スペクトロメータを用いた。二重共鳴と速い断熱通過は所定の方法に従った。試料は真空脱気によって酸素を除いた。

b) 相互作用のある二種のスピン I・S は一般に次の形の方程式に従う。

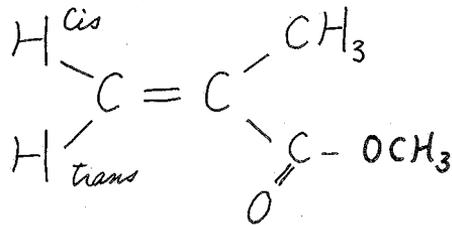
$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = - \frac{\langle I_z \rangle - I_0}{T_{1I}} - \frac{\langle S_z \rangle - S_0}{T_{1SI}} \quad (1)$$

$$\frac{d \langle S_z \rangle}{dt} = - \frac{\langle S_z \rangle - S_0}{T_{1SS}} - \frac{\langle I_z \rangle - I_0}{T_{1IS}}$$

定常状態での I の磁化は

$$\langle I_z \rangle = I_0 - \frac{T_{1I}}{T_{1SI}} (\langle S_z \rangle - S_0) \quad (2)$$

で、S の飽和による I の磁化の増加率は



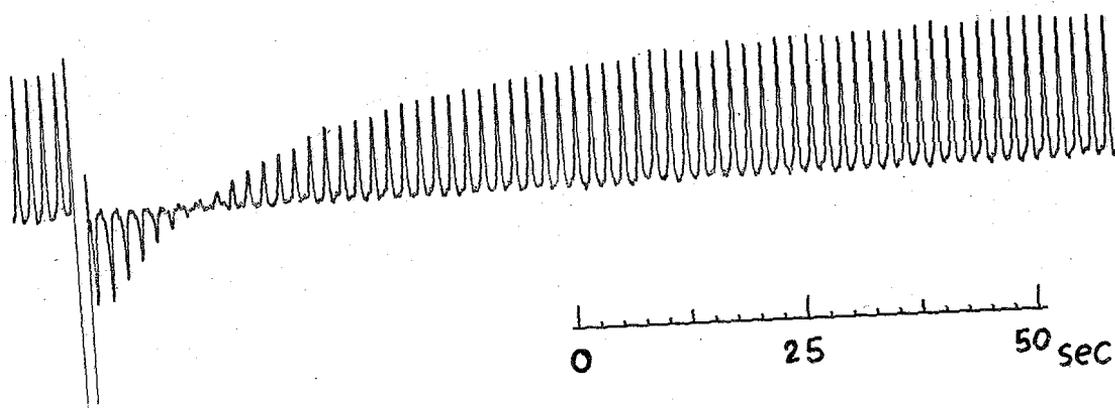


図 1. 10% 溶液で 高磁場側 X4 プロットの
 短い断熱通過による緩和時間の測定

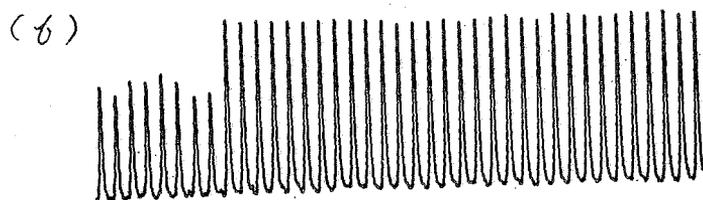
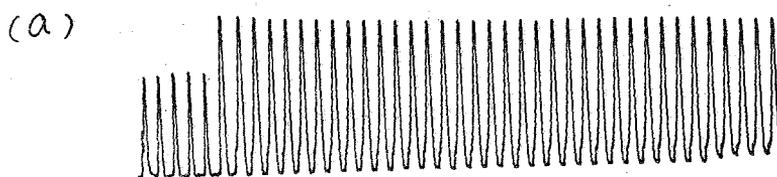


図 2. 10% 溶液で, $=C-CH_3$ の飽和を切った後の平衡
 への回復。(a) は高磁場側 (b) は低磁場側の X4 プロット。

$$\frac{\langle I_z \rangle - I_0}{I_0} = \frac{T_1^{II}}{T_1^{SI}} \frac{S_0}{I_0} \equiv \beta_0 \quad (3)$$

である。I, S が同一のスピン ($\gamma_I = \gamma_S$) で相互作用が純粋に双極子相互作用だけであれば $\beta_0 = 1/2$ であるが、実際には I の S との相互作用以外に緩和の原因が T_1^{II} を短くしているから β_0 は $1/2$ よりも小さい。

スピン I に対する速い断熱通過は I の磁化の反転をたす。

$$\langle I_z \rangle_{t=0} = -I_0 \quad (4)$$

その後の平衡への回復は式 (1) に従うが、スピン S の熱平衡からのずれが無視できるとすれば $\langle I_z \rangle$ の減衰は (1) より

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{\langle I_z \rangle - I_0}{T_1^{II}} \quad (5)$$

となる。これから T_1^{II} を得る。速い断熱通過と二重共鳴の例をいくつかの図 (1) に示す。

結果を下記に考察

heat の試料と二硫化炭素に約 10% 溶かした試料の Overhauser 効果と緩和時間を表に示す。稀釈した試料では緩和の原因は主として分子内の双極子相互作用にあると考えられ、Overhauser 効果も著しい差が見られる。これによると高磁場側の X 4 プロトンと高磁場側の X 4 プロトンの間に大きな Overhauser 効果が現われ、高磁場側の X 4 プロトンの緩和時間は低磁場側の X 4 プロトンのそれをより短い。従って高磁場側の X 4 プロトンは高磁場側の X 4 プロトンの緩和に比較的大きき寄与をしていゝことを有する。このため両者は互に空間的に近い *Cis* の配置をとっていると言える。この事を言い得るためには上の 2 つの条件が厳密に必要である。また低磁場側の X 4 プロトンは 2 つの X 4 プロトンの間の Overhauser 効果は見られず、た、これによってスペクトルに現われるのは高磁場側から $=C-CH_3$, $-OCH_3$, *Cis* $=CH$ *Trans* $=C-H$ であることがわかる。この帰属は分子での経験的帰属と一致している。

Overhauser 効果の大きさから *Cis* 位置の X 4 プロトンの緩和に対する $=C-CH_3$ の寄与は 17% を見つけられ、*Trans* 位置の X 4 プロトンへの寄与は 0.6% 程度と小さいことが知られる。また $-OCH_3$ と 2 つの X 4 プロトンとの間には Overhauser 効果がなく、 $-OCH_3$ と 2 つの $=CH$ との相互作用は小さく、X 4 プロトンの緩和にはほとんど寄与のないことを示している。X 4 プロトンの他の緩和の原因は *Cis*, *Trans* の 2 つの X 4 プロトン相互の双極子相互作用の他、完全に除くことが出来な残り残っている溶存酸素との相互作用、化学シフトの異位性、スピン-回転相互作用などいくつかの寄与を持つ。

→ 100% の溶液では分子間相互作用が重要となる。この事は緩和時間が稀釈によって長くなることを示すもう一つの手がかりである。Overhauser 効果は *Cis* - *Trans*

Overhauser 効果

照射した プロトン	100% Soln.		10% Soln.	
	観測した XH-プロトン	増加率 %	観測した XH-プロトン	増加率 %
=C-CH ₃	高磁場	9%	高磁場	9%
=C-CH ₃	低磁場	9%	低磁場	~0.3%
-O-CH ₃	高磁場	3%	高磁場	~0
-O-CH ₃	低磁場	3%	低磁場	~0

スピン-格子緩和時間 (秒)

	100% Soln.	10% Soln.
=C-CH ₃	8.7	13.7
-O-CH ₃	11.6	13.9
=CH (high)	13.0	17.4
=CH (low)	13.0	19.5

の位置による差が小さくなってしまい、分子間相互作用は誤差の範囲内で2つの位置に対し等方的であると言える。分子間相互作用についてはなお検討の余地がある。以上、本報告では主として分子内緩和について述べ、この方法が分子構造の決定、スペクトルの帰属に有用であることが示された。

文献

- 1) R. Kaiser J. Chem. Phys. 42 1838 ('65)
- 2) R. A. Hoffman & S. Forsén J. Chem. Phys. 45 2049 ('66)
- 3) 柳見 荒田 藤原 日化
- 4) F. A. L. Anet & A. J. R. Bourn J. Am. Chem. Soc. 87 1950 ('65)
- 5) M. C. Woods, I. Miura, Y. Nakadaira, A. Terahara, M. Murayama & K. Nakamishi Tetrahedron. Letters 1967 321

15. 異種核間多重共鳴装置と二、三の応用

(電気試験所) 亀井 裕孟

異種核間多重共鳴法はスピン結合定数の符号の決定や、結合している核間において観測している核の共鳴線に対する他方の核からの影響を取り除いたり、INDORのように弱かったり観測しにくい共鳴を間接的に検出するなど多く利用されている。INDORでは観測している遷移と、間接的に検出する遷移とが共通のエネルギーレベルをもっているなければならないことなどの欠点もあるが、検出感度が $(\nu_1/\nu_2)^3$ まで上げられるという利点がある。ここで ν_1 , ν_2 はそれぞれ共鳴を観測している核の、共鳴を間接的に検出する核の回転磁比である。現在の陽子共鳴スペクトロメータの感度、安定度などを考慮すると、異種核共鳴検出の方法としてINDORは有利な方法と考えられる。そこでわが国では数多く使用されているsingle coil型スペクトロメータに付加して、INDORなどの実験の行える異種核間多重共鳴装置を試作した。この装置は唯一種のヘッド、フリッジによって'H-{X}型(Xは陽子以外の核)の二重共鳴、さらに'H-{X}-{Y}型(YはH, X以外の核)の三重共鳴など、異種核間の多重共鳴の実験ができるものである。

[装置]

装置のブロック図を図1に示す。

陽子共鳴スペクトロメータとその安定度: 基体は日本電子社のJNM-3H-60型スペクトロメータで、internal lock systemを採用している。観測シグナルは陽子共鳴シグナルである。INDORによる異種核共鳴の検出にとって、陽子共鳴装置の安定度は最も重要な問題の一つである。なかでも高周波および磁場変調用音声周波の周波数変動は、検出する異種核の共鳴周波数の測定結果に直接影響を及ぼす。ここで使用したスペクトロメータでは、それらの安定度は60 Mcで約1 cps/day、音声周波では0.1 cps/day以下(カウンター測定誤差内)で十分満足すべきものであった。カウンターはJ-J-Yで校正したものを使用。磁場-周波数の安定度、シグナル強度の安定度も良好であった。

ヘッド、フリッジ: ヘッドはさきに発表した'H-{¹⁴N}二重共鳴装置²⁾と同型のもの、すなわち陽子共鳴コイル(L₁)と異種核共鳴コイル(L₂)とを同軸に巻き、L₂はHelmholtz型をしている。フリッジはAnderson型で、

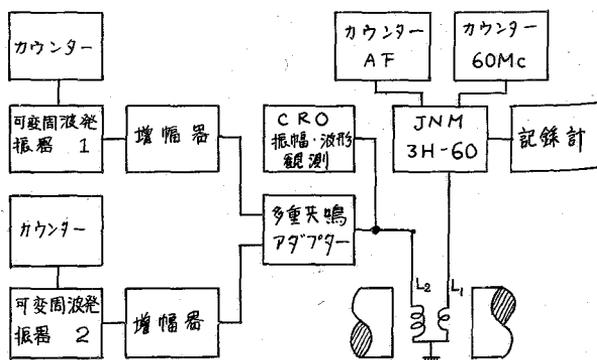


図 1

アーム定数の選状態には特に注意を払った。前置増幅器は6DJ8で、出力とRFユニット入力とのインピーダンス整合をとった。ヘッドの冷却、試料温度の変化にはさきに発表したのと同様な方法²⁾を採用した。

H₂(ω_2)およびH₃(ω_3)用可変周波数発振器、増幅器: 異種核共鳴高周波磁場用の可変周波数発振器はClapp回路または水晶制御のものを使用し、これらの周波数はカウンターで測定した。INDORシグナルの記録は、可変周波数発振器をモーターで駆動して周波数掃引を行い、掃引速度は機械的変速機構によって段階的に変えられるようにした。電力増幅器には必要に応じて2E26, 2B46, 807をシグナルあるいはパラレルで使用した。増幅器の出力は二重共鳴の際には直接または多重共鳴アダプターを通して、三重共鳴の際にはアダプターを通して共鳴コイルL₂へ供給した。H₂, H₃の目安としてL₂の端子電圧を用いた。測定にはシンクロスコープおよび電圧計を使用した。B電源、ヒーター電源はすべて直流安定化電源を使用した。

[測定法]

Internal lock systemを使用する際、周波数掃引法と、磁場-周波数掃引法とがある。このうち前者はlock signalとして例えばTMSを使用していれば、常に同一磁場においてINDORが行えるので、異種核の化学シフトの測定に便利である。ところが陽子共鳴シグナルのS/Nをみると、音声周波増幅系として前者では広帯域増幅器を、後者の際は狭帯域増幅器を使用することになるので、当然前者の場合には後者の場合よりも観測シグナルのS/Nは小さい。¹³Cや²⁹Siのようにnatural abundanceの少ない核のINDOR検出では、観測シグナルのS/Nは特に重要な問題となる。このことを考慮してここでは磁場-周波数掃引法を採用し、測定した異種核共鳴周波数には、測定磁場に対する補正を施すことにした。INDORシグナルは可変周波数発振器をモーター駆動にし、異種核の共鳴点附近を周波数掃引することによって得られる。また共鳴周波数の測定は、可変周波数発振器を手動に切換え、注意深く共鳴点をさかし、その周波数をカウンターで読む。試料管

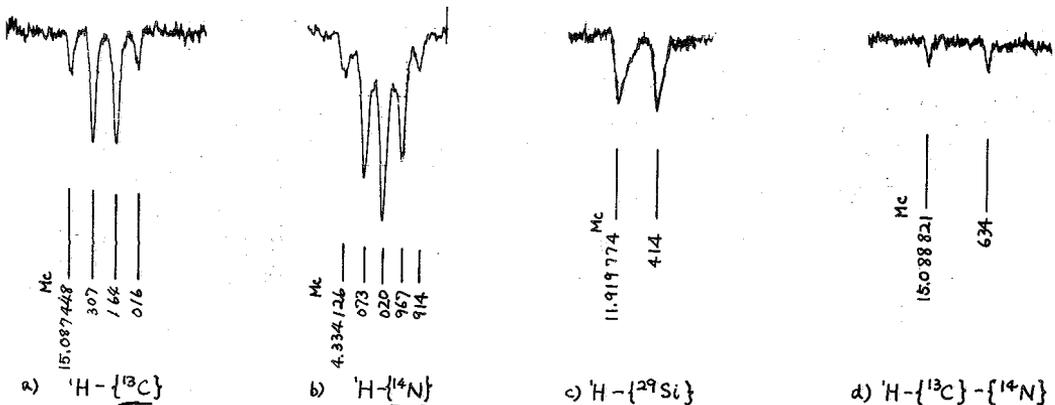


図 2

は外径 5 mm の陽子共鳴用標準品を用いた。

〔結果〕

INDORシグナル: ^{13}C , ^{14}N , ^{29}Si の INDORシグナルの 2, 3 の例を図 2 に示す。

a) $^1\text{H}-\{^{13}\text{C}\}$, トロメタンの ^{13}C , 低磁場側 ^{13}C サテライトシグナル使用。

b) $^1\text{H}-\{^{14}\text{N}\}$, NH_4^+ の ^{14}N , NH_4^+ triplet の中心線使用。

c) $^1\text{H}-\{^{29}\text{Si}\}$, トリクロルシランの ^{29}Si , 低磁場側 ^{29}Si サテライトシグナル使用。

d) $^1\text{H}-\{^{13}\text{C}\}-\{^{14}\text{N}\}$, ホルムアミドの ^{13}C , ^{14}N をデカップルし, ^{14}N の緩和効果の影響を取り除いた状態での ^{13}C INDORシグナル。ホルミル陽子の低磁場側 ^{13}C サテライトシグナルの quartet の最も高磁場側の共鳴線を使用。

デカップリング: 図 3 はホルムアミドの ^{13}C , ^{15}N のサテライトシグナルで, a) は ^{14}N をデカップルしたときのシグナル, b) はさらに ^{13}C をデカップルしたもので, ここにはアミン陽子の ^{15}N サテライトシグナルだけが現われている。

隠された微細構造の検出: ホルムアミドの ^{14}N の T_2 は $0.9 \text{ ms}^{(3)}$ で, 当然その共鳴線には陽子とのスピン結合による微細構造は観測されないだろう。ところが陽子共鳴の各線について, $^1\text{H}-\{^{14}\text{N}\}$ = 重共鳴によってそのシグナル強度が最大となる $H_2(\omega_2)$ の周波数を求めると表 I のようになる。このような各線によるデ

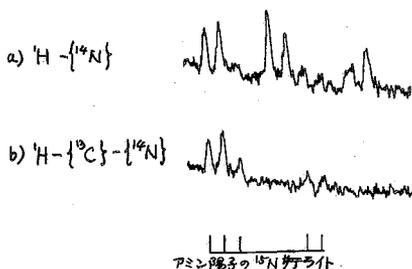


図 3.

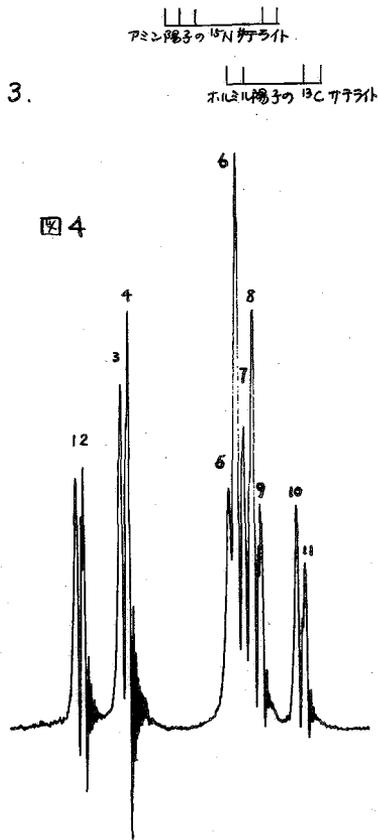


図 4

表 I

線の No.	実測値 Mc.	磁場に対する補正後 Mc.	計算値 Mc.
1	4.334474	4.334474	4.334475
2	404	404	410
3	414	413	412
4	345	344	347
5	445	442	447
6	409	406	411
7	383	380	375
8	462	458	451
9	397	393	385
10	445	441	436
11	375	370	371

* 1 の線を基準とした。

カップル周波数の異りは、 $^1\text{H}-^{14}\text{N}$ の部分デカップリングと考えてよからう。そこで $J_{\text{H}-^{14}\text{N}}$ として $J_{\text{H}-^{14}\text{N}}$ から換算した値, $J_{\text{H}_1\text{N}} = 13.6^{\text{cps}}$, $J_{\text{H}_2\text{N}} = 62.8^{\text{cps}}$, $J_{\text{H}_3\text{N}} = 65.6^{\text{cps}}$ を用いて, 一次近似で ^{14}N 共鳴線を求め, それから部分デカップリングのときの周波数を求めると表1の才4行のようになる。このとき ^{14}N の中心共鳴周波数は 4.334411 Mc とした。これらの値は実測値とよく一致している。以上のように二重共鳴に適當な大きさの $\omega_2 = \gamma_{\text{N}} H_2$ を使用すれば, 一重共鳴では検出されないう隠された微細構造を見出すことができる。

参考文献

- 1) E. B. Baker, L. W. Burd, and G. N. Root, *Rev. Sci. Instr.* 34, 243 (1963)
- 2) H. Kamei, *Japanese J. Appl. Phys.* 4, 212 (1965)
- 3) I. Solomon, *Comptes rendus* 249, 1631 (1959)

16. C-13 NMR スペクトル. I. 炭素と陽子の long-range スピン結合

(日立那珂) ○宮島 剛・松林 徳行
(名工大) 高橋 憲助

炭素-13 と陽子のスピン結合定数についてはこれまでも多数の測定値が報告されているが、それらのデータは主として炭素と陽子が直接結合している時の ${}^1J_{CH}$ についてであった。この場合にスピン結合定数の大きさに関連するものとして

- 1 炭素原子の混成
- 2 C-H 結合距離
- 3 隣接原子の電気陰性度
- 4 置換基についての加減性

等の点を考慮して議論されてきた。またその測定値は 1H のスペクトルと ${}^{13}C$ のスペクトルの両者から得られ、多数のデータが累積されている。

これに比べて間接的に結合している炭素と陽子のスピン結合定数についてはこれまで余り報告されていない。そこでここでは先づ結合数2個を通じた炭素と陽子のスピン結合定数 ${}^2J_{CH}$ をとりに上げることをする。 ${}^2J_{CH}$ は勿論常識的に考えて ${}^1J_{CH}$ より大きさはずつと小さくなるので、現在 $+$ と考えられている ${}^1J_{CH}$ に対して、その測定値の符号も常に内題となってくる。そしてその大きさも ${}^2J_{CH}$ より小さい場合も多い。その事情は ${}^1J_{HH}$, ${}^2J_{HH}$, ${}^3J_{HH}$ の大きさと符号の内題で、 ${}^2J_{HH}$ の符号も理論的に実験的に内題となっていることに似ている。従って ${}^2J_{CH}$ に関して興味ある内題点は次のように考えられる。

- 1 符号
- 2 炭素原子の混成との関係
- 3 置換基の影響
- 4 分子の構造或は立体配置との関連

次に ${}^2J_{CH}$ の実測値の得られるソースを考えて分類すると次のようになる。

- A 炭素-13 を enrich した試料の 1H スペクトル
- B 炭素-13 を特に enrich しない試料の 1H スペクトル
- C 炭素-13 を enrich した試料の ${}^{13}C$ スペクトル
- D 炭素-13 を特に enrich しない試料の ${}^{13}C$ スペクトル

上のよう分類するとこれまでに観測された ${}^2J_{CH}$ の値は主として A のソースに依存するものであって、B, C, D のソースによる値は1例又は2例の報文しか発表されていない。我々の目的は D のソースから ${}^2J_{CH}$ の実測値を得ることである。最近 Roberts らは Digital sweep を行なって Benzene の C-13 スペクトルを得て、⁴⁾ 解析結果からベンゼンでは ${}^2J_{CH}$ が $+1.0$ Hz であると報告しているが、それを除いて C のスペクトルから ${}^2J_{CH}$ を測定しようという試みはこれまで全く行なわれていないので、どの程度まで C のスペクトルから ${}^2J_{CH}$ を測定できるかということはまだわからないうが、それは全く ${}^{13}C$ スペクトルの安定性と分解

能に依存していると考えられる。我々は現在日立 R-20型スペクトロメーターを使用して周波数掃引によって得られる¹³Cスペクトルから $^2J_{CH}$ を読みとることを試みている。Cのソースから $^2J_{CH}$ についての値を読みとれる筈であるが、これまで報告されたデータはないようである。我々が測定して得た結果は酢酸について次のようである。

$$^2J_{CH} (\text{CH}_3^{13}\text{COOH}) = 6.8 \pm 0.3 \text{ Hz}$$

この場合¹³Cの吸収は四重線である。測定周波数は約15.08 MHzである。Dのソースから得られた値としては先に挙げたベンゼンに対するRobertらの測定値 $^2J_{CH} = +1.0 \text{ Hz}$ がある。これはDigital sweepと称するべき特殊なC-13スペクトロメーターを使用しており、CATを使用して67 scansの平均化を行なってS/N比を改善している。その外にEmsley, Feeney, Sutcliffeの成書にShooleryの私信としてエタノールと酢酸の¹³Cスペクトルとその $^2J_{CH}$ のデータが記載されている。これまでC-13スペクトルから得られた $^2J_{CH}$ としては以上の例のみである。我々はDのソースから得られる値としてアセトンの測定を試みた。この場合には

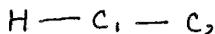
$$^2J_{CH} (\text{CH}_3)_2\text{CO} = 6.1 \pm 0.5 \text{ Hz}$$

の値が得られた。自然存在比のC-13のスペクトルではS/Nを向上させるため少くとも100回程度の信号の積み重ねが必要とされる。現在此の線に沿って安定な分解能の良いC-13のスペクトルから $^2J_{CH}$ を求めようことを試みている。

次に $^2J_{CH}$ の興味ある点について考えてみる。この際 $^2J_{CH}$ の値としては¹Hスペクトルから得られた値を採るが、Bのソースから得られた値はMcAdamsの値のみであり、少し誤差が大きいため、Aのソースに基づいた値を採ることとする。

1 炭素原子の混成による $^2J_{CH}$ の分類

スピン結合する炭素C₂とプロトンHの間に炭素C₁が存在している場合のみを



考慮する。この際 $^2J_{CH}$ としては炭素C₁が他の原子と置き換わっている場合もあり得るが、これまでの実験値にはそのような例は見当らない。そうすると $^2J_{CH}$ の観察される化合物の型を次のように六つに分類できる。

化合物の型	炭素原子の混成	
	C ₁	C ₂
I	SP ₃	SP ₃
II	SP ₃	SP ₂
III	SP ₃	SP
IV	SP ₂	SP ₃
V	SP ₂	SP ₂
VI	SP	SP

このように分類した理由は $^2J_{CH}$ が炭素の混成と最も関連があると考えられるからである。

2 $^2J_{CH}$ の符号

これまで ${}^2J_{CH}$ の符号の測定されている例を次に挙げる。

型	化合物	実測値, Hz
I	Ethane	-4.5 ± 0.3
II	Acetaldehyde	-6.6
IV	Acetaldehyde	+26.6
V	Ethylene	-2.4 ± 0.2
V	$\begin{matrix} H \\ \\ C \\ \\ C_6H_5 \end{matrix} = {}^{13}C - \begin{matrix} CO_2Et \\ \\ H \end{matrix}$	-3.3 ± 0.5
V	Benzene	+1.0
VI	Acetylene	(+49.15 ± 0.3 +49.4 ± 0.2

${}^2J_{CH}$ については現在ほとんどの符号は+として取り扱われており、又その絶対値が 100-250 Hz のために、その符号が化合物によつて逆転することは先づ考えられない。それと比較して ${}^2J_{CH}$ はその絶対値が小さくなっているため+と-の何れの符号も化合物が異なれば現われてくる。その例は上の表にみられる通りであり ${}^2J_{CH}$ を議論する時には先づどの符号をよく確かめてから始めなければならないことになる。上の例からみると C_1 炭素が sp_3 の場合には+の符号は現われていない。この事が妥当かどうかということは更に多数の実測値の符号の集積が望ましい。

3 炭素原子の混成との関連

IとIIの型では ${}^2J_{CH}$ の符号は-であり、VI型では+の符号を持ちV型では+と-の両方の符号が現われている。従つて ${}^2J_{CH}$ は絶対的にI,IIからV,VIと大きくなっており、これは C_1 の炭素の混成の相異によつて ${}^2J_{CH}$ が大きく変化していることを意味している。即ち C_1 炭素のs性が増せば ${}^2J_{CH}$ は大きくなると思われる。Karabatsosらは既に C_1 が sp_3 の場合には ${}^2J_{CH}$ が C_2 のs性と関連があると結論している。しかし上の例をみると C_2 のs性も勿論関連があるが、 C_1 のs性が更に大きな寄与を示しているように思われる。ここでIV型が特に大きな値を示しているが、これが Acetaldehyde につき特異なものであるか、またはIV型についてすべて共通なものか、更に多くのデータの集積が必要である。これまでの測定値の絶対値の大きさを表にまとめておくと次のようになる。

化合物の型	測定例	測定値, Hz	符号
I	11	4.5 - 2.0	-
II	24	7.6 - 4.0	-
III	3	9.8 - 10.6	-
IV	1	26.6	+
V	7	0 - 15.7	±
VI	6	44 - 50.8	+

17. 含窒素環化合物の¹³C NMR

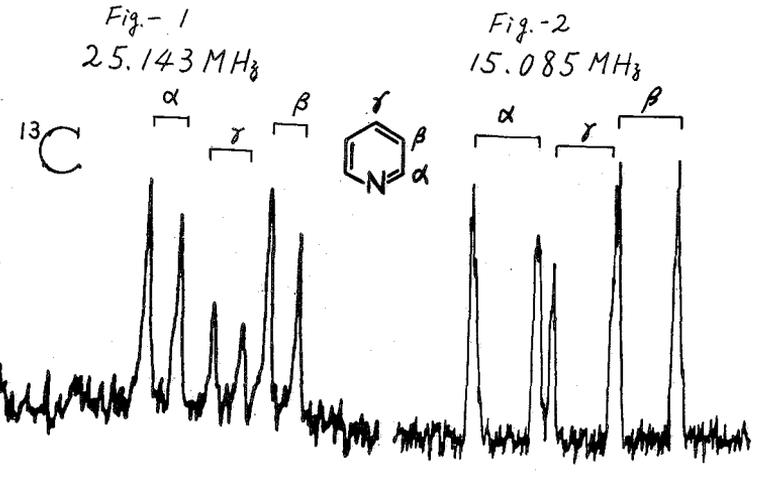
(日本電子株) 大木 巽・○後藤 興日

我々は先に14,100ガウスの磁場、共鳴周波数15,085MHzにおけるピリジン、キノリン等の含窒素環化合物の¹³C NMRスペクトルについて調べたが、今回は更に高い磁場23,500ガウスにおける測定を加え、(共鳴周波数: 25,143MHz, 使用装置: JNM-4H-100) また、¹³C-プロトン間のHetero二重共鳴を行って¹³C NMRスペクトルと、分子軌道法によって計算された電子密度、プロトンNMRスペクトルによって得られるカップリング定数、ケミカルシフト等との関連性、更に分子構造との関連を調べてみた。

¹³C NMRのケミカルシフトはプロトンの場合と異り、非常に広範囲に現われる。しかし、各官能基のシグナル位置を検討すると、プロトンNMRと共通しているものが多い。これは¹³Cとプロトンでは分子の骨格を作る核とそれに付加する核という大きな違いがあるが、分子内の電子による磁気しゃへい効果の傾向が一致していることが考えられる。特に我々がとりあげた含窒素環化合物の環を形成する¹³C NMRと、それに付加するプロトンNMRではそのスペクトルが共に複雑で解析がむずかしい場合が多いが、骨格をなしているπ電子環のπ電子密度の違いにより最も影響されると考えられるケミカルシフトはHと¹³Cで深い関係があることが予想される。この両核のスペクトルの関連性を調べることは両方互いに新たな情報を得ることになり、スペクトル解析を容易にする。

たとえば、ピリジンのプロトンスペクトルは5つのプロトンの互いのカップリングにより、複雑であるが、各プロトンのシグナルのケミカルシフトは、低磁場側からα, γ, βとなる。¹³CスペクトルもFig-1, 2のようにα, γ, βの順に帰属できる。互いのケミカルシフトの傾向は一致しているわけである。このピリジンで見られる傾向がただちに他の化合物にも云えるとは限らないが、両スペクトルの関連性を調べることは興味がある。

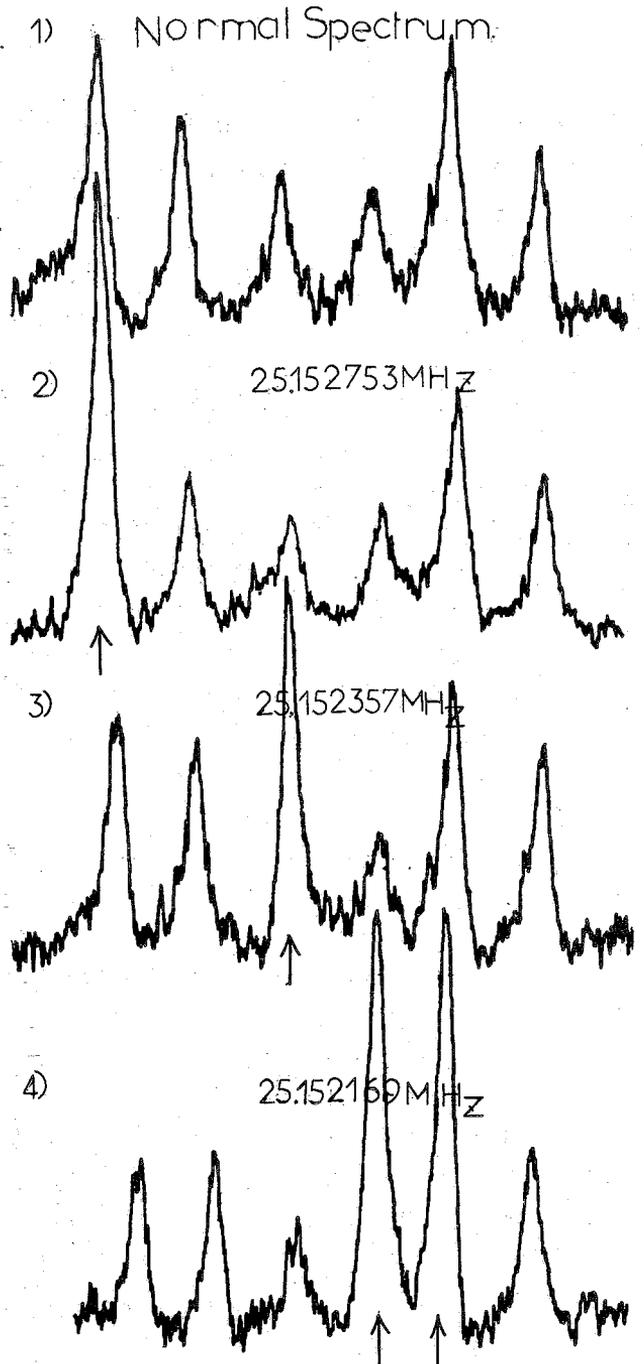
このためには、Hetero二重共鳴の手法をとり入れることが有効であることは明らかである。今回我々が行った実験の一つは、100MHzでプロトンを照射しながら、25,143MHz付近で周波数を選んで観測し、Overhauser効果を観測することである。この効果の見られた時の2つの共鳴周波数をFrequency Counterで読みとり、その



比から γ 及び β プロトンのケミカルシフトの関連性と transition level の関係を調べる事ができる。

Fig-3は、プロトンを100 MHzで照射して、 ^{13}C の共鳴周波数をいろいろ選び、磁場掃引を行って得られたピリジンの ^{13}C スペクトルである。1)は通常のスペクトルであり、2), 3), 4)は100 MHzで照射しながら図中に示した周波数で得られたスペクトルである。図中に示した矢印部分の各ピークが、オーバーハウザー効果によりシグナル強度が増大していることが解る。2), 3), 4)と順に共鳴周波数が低くなっていくと、効果の現われるピークは順に高磁場側に移っている。これは ^{13}C スペクトルと、プロトンスペクトルでスピンスピンカップリングの関係のあるシグナルの共鳴磁場が同一傾向に並んでいることを示す。またスペクトル3)で影響を受けている γ 炭素の低磁場側ピークは、25,152399 MHzでも同様な状態を示す。この2つの周波数差はプロトンと ^{13}C とのカップリング定数に関連している。つまり、 ^{13}C スペクトルがオーバーハウザー効果を示すプロトンのスペクトル位置は2ヶ所あるわけであり、その位置を両方求めることにより、 J_{C-H} の値が求められる。スペクトル4)では、同時に α の高磁場側及び β の低磁場側の2つのピークが影響を受けている。これは、 γ プロトンと β プロトンのケミカルシフト及びカップリング定数がたまたま同時にオーバーハウザー効果観測の条件を満たす組合せになっていることを示す。上記の結果は、 ^{13}C 及び β プロトン夫々別個に得られたスペクトル

Fig-3 Pyridineのプロトン照射によるオーバーハウザー効果の ^{13}C スペクトル。



の関係と一致しており。この方法が他の化合物にも有効に適用できる。今回の実験の装置上の構成は次のFig.-4のBlock Diagramのようになっている。

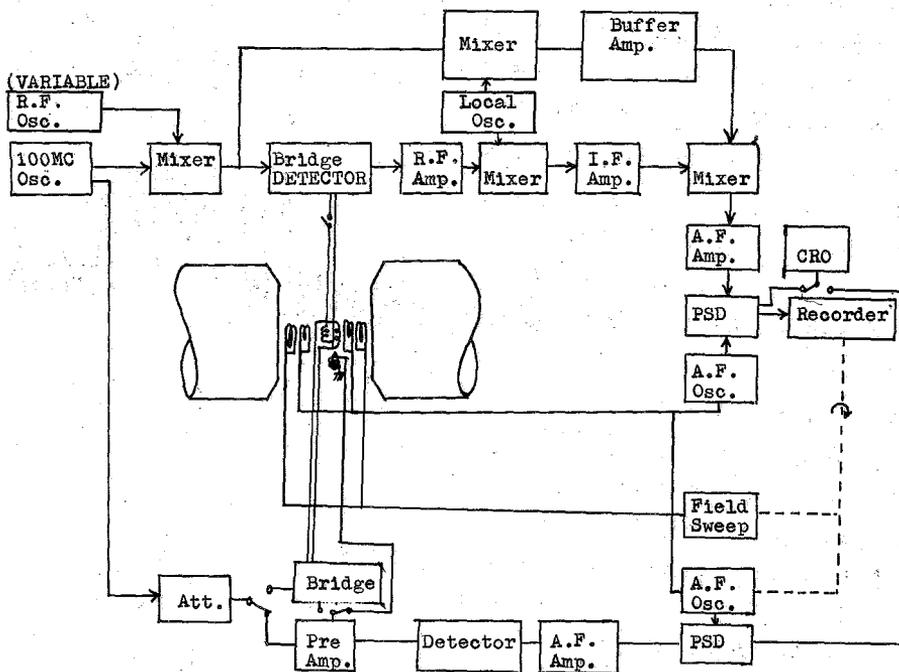


Fig.-4 Block Diagram of ^{13}C N.S.S. and $\{^1\text{H}\}$ Hetero double resonance

このHetero二重共鳴の応用としてキノリンについて考えてみると、キノリンの ^{13}C NMRスペクトルは9個の炭素がすべてケミカルシフトが異なり、さらにプロトンのカップリングによる分裂から、単純に考えても16本のシグナルが観測される。一方プロトンNMRスペクトルも7個のケミカルシフトの異なるプロトンが互いのカップリングにより複雑なパターンを示し、プロトンスペクトル単独での完全なアサインメントは難しい。このような場合、 $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ 二重共鳴を使うことによって両方のスペクトルの解析が極めて容易になり、また信頼できるものになる。Fig.-5は15.085MHzでの ^{13}C NMRスペクトル、Fig.-6は60MHzでのプロトンNMRスペクトルである。夫々のスペクトルの図中に示したアサインメントは両スペクトルの比較、分子軌道法による電子密度の計算値及びいくつかの誘導体の ^{13}C 、 ^1H 両スペクトルを参照して仮に与えたものであるが、このアサインメントの妥当性をHetero二重共鳴により詳しく調べた。

^{13}C NMRを直接観測することは、プロトンNMRに較べて ^{13}C の自然存在比が少く、感度が低いいため測定上困難を伴う場合が多いが、Hetero二重共鳴によってオーバーハウザー効果のため ^{13}C NMRスペクトルの飛躍的 $\times 10$ 比向上が望める。

^{13}C NMRのシグナルは感度が弱いのでブラウン管等を使って分解能調整を行うこと

は可成りむずかしいが、今回の実験では Hetero 二重共鳴のプロトン照射用コイルでプロトン NMR シグナルを検出し、 ^{13}C NMR シグナルが観測されるのと同じ磁場で同一試料によって、プロトンシグナルを観測し乍ら分解能調整を行う方法を用いた。この方法では ^{13}C 及びプロトンの両スペクトルを見るのに検出用 Probe やサンプルを交換する必要が全くなく、容易に高分解能を達成することが出来る。このため従来より多くは観測されていなかった long range の ^{13}C -プロトンのカップリングによるシグナルの小さな分裂も容易に観測ができ、分子構造の研究に必要な情報が更に多く得られる。

上記のような細かいカップリングやケミカルシフトを精確に求めるためには測定装置が十分に安定に動作することが必要であるが、このために external sample のプロトンシグナルを使って磁場周波数の関係を lock し、 ^{13}C スペクトルを観測する external NMR コントロール方式を JNM-4H-100 装置に加えた。

^{13}C -プロトン Hetero 二重共鳴を観測する方法として、1). ^{13}C 及び ^1H 周波数を固定して磁場を掃引する方法、2). ^{13}C 周波数は固定して、磁場と ^1H 周波数を同時に掃引する方法、3). ^{13}C の周波数を掃引する方法の3つの方法を試みた。3つの方法の得失、利用目的の比較について検討が行われた。JNM-4H-100 での ^{13}C NMR 測定には外径 10mm のスピニングできる試料管が使用され、ピリジン、キノリン等の測定には、single scan で充分な良いスペクトルが得られるが、external NMR コントロールの採用により長時間安定度が保証されるので多数回の積算も容易に行うことができる。今回の実験にも一部積算を使用した。

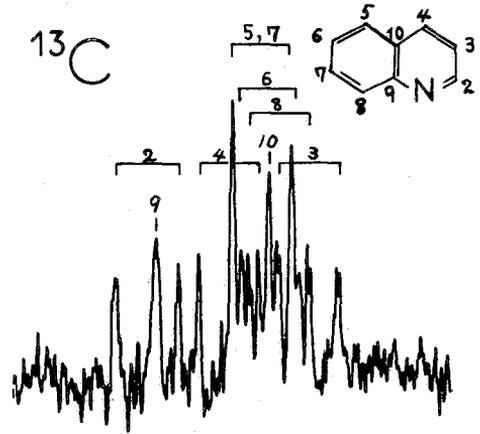


Fig.-5 Quinoline ^{13}C スペクトル
15,085 MHz.

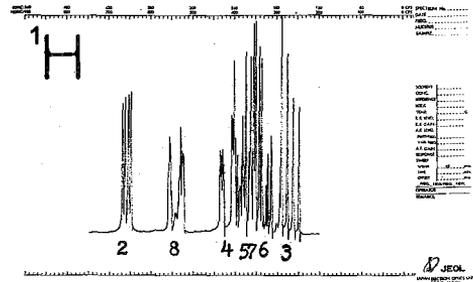


Fig.-6 Quinoline ^1H スペクトル
60 MHz

18. NMRによる溶媒効果の微視的考察

(東大理) ○植月 正雄・藤原 鎮男

緒言 溶液中における溶質の溶解性、運動性、反応性などは溶質分子と溶媒分子の間の種々の相互作用エネルギーの大きさによって決定される場合が非常に多い。しかし溶質と溶媒の間の相互作用エネルギーの大きさを定量的に表現することは一般に困難である。これは分子間相互作用に関する知見を得ようとする際に分子の集団としての性質の巨視的平均値を測定せざるを得ないため、注目している分子相互の微視的挙動だけを選択的に観測できないことに由来する。本研究では極性の異なる種々の溶媒中におけるジオール類のNMRスペクトルより求めたスピン-スピン結合定数の測定値から回転異性体間のエネルギー差の値を決定し、この結果を溶媒の誘電率より求めた分極の大きさと比較検討することによって溶質と溶媒の間の分子間相互作用エネルギーの大きさを定量的に評価することを試みる。

実験および結果 溶質として1,2-プロパンジオールと1,3-プロパンジオールを用い、溶媒として四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、重水およびジメチルスルホキシドを採用した。NMRスペクトルはヴァリアンHA-100 NMR分光計によって100 Mc, 28°Cで測定した。ジオール類のコンホメーションは主として2個のアルコール基の間の分子内水素結合と、アルコール基に対する溶媒の極性効果によって決定されると考えられる。従って各回転異性体のエネルギー差は溶質と溶媒の間の相互作用エネルギーの大きさと密接な関係にあると推定される。図1aに示すように1,2-プロパンジオールに関しては2個のアルコール基がトランス位にあるコンホメーション(I)が1種とガウシエ位にあるコンホメーション(

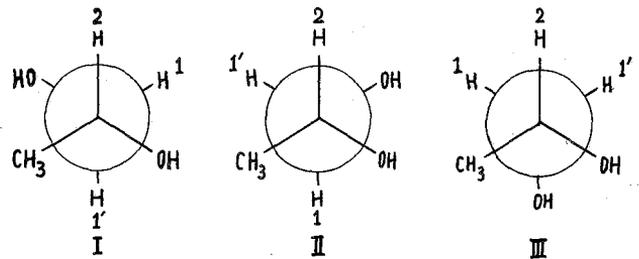


図1a. 1,2-プロパンジオールのコンホメーション

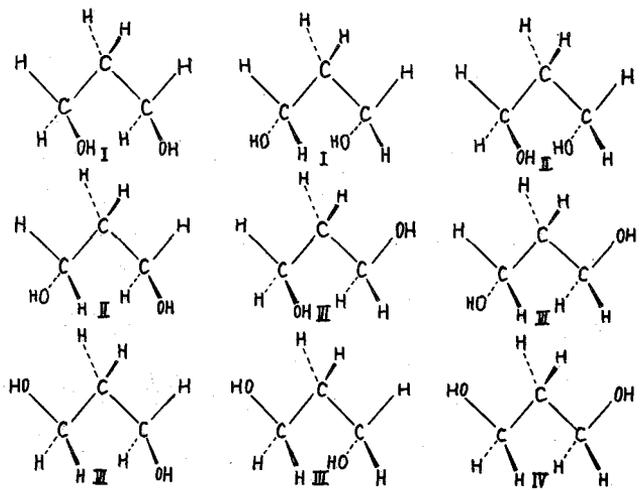


図1b. 1,3-プロパンジオールのコンホメーション

ⅠおよびⅢ)が2種、合計3種の回転異性体が存在し、1,3-プロパンジオールに関しては図1にも示すように4種の回転異性体がある。表Iに示すように1,2-プロパンジオールのメチレン基とメチン基のプロトン間のスピンスピン結合定数の測定値は顕著な溶媒依存性を呈するのに対して、1,3-プロパンジオールの3種のメチレン基のプロトン間のスピンスピン結合定数は溶媒の種類によらずほぼ一定値を示す。従って2個のアルコール基が分子内で隣接している分子のコンホメーションはアルコール基間の強い分子内水素結合とこれを妨害しようとする溶媒の極性効果の相対強度によって決定されるのに対して、2個のアルコール基の間の距離が遠くなるほど強い分子内水素結合を形成することができなくなり分子のコンホメーションは溶媒の極性効果の影響をほとんど受けなくなる事がわかる。しかし藤原、袋井らの研究(*)によるとポリビニルアルコールの2量体をモデルとする2,4-ペンタンジオールのコンホメーションは顕著な溶媒効果を示すが、これは分子内回転を抑制する官能基があると2個のアルコール基がやや遠く離れていても溶媒の極性効果の影響を受け易くなることを示唆している。

表I. スピンスピン結合定数

		28°C			
溶媒	濃度 (% v/v)	J_{11}	J_{12}	J_{12}	J_{23} (CPS)
CO ₂	0~1	11.00	7.80	2.65	—
	0		7.75	2.75	
	1	11.18	7.94	2.75	6.3
CHCl ₃	5	11.35	8.00	2.91	6.3
	20	11.35	7.95	2.81	6.5
	50	11.35	7.75	3.05	6.5
CH ₂ Cl ₂	0		7.85	2.85	
	1	10.96	7.85	3.01	—
	5	11.22	7.85	2.86	6.4
	20	11.24	7.85	2.91	6.4
	30	11.25	7.74	2.99	6.3
	50	10.25	7.69	3.07	6.4
D ₂ O	0		7.30	2.60	
	1	11.48	7.34	3.62	6.3
	5	11.56	7.28	3.58	6.3
	10	11.57	7.20	3.67	6.4
	20	11.54	7.24	3.59	6.4
	30	11.53	7.30	3.65	6.3
(CH ₃) ₂ SO	0		6.20	5.40	
	5	10.50	6.10	5.40	
	10	10.80	6.05	5.65	
	20	10.50	5.84	5.66	

回転異性体の存在確率とエネルギー

1,2-プロパンジオールについてメチレン基とメチン基のプロトンがトランス位にある場合のスピンスピン結合定数を $J_T (= 14.76 \text{ cps})$ 、ガウシエ位にある場合のスピンスピン結合定数を $J_G (= 15.4 \text{ cps})$ として3種の回転異性体の存在確率 $P_T = (J_{12} - J_G) / (J_T - J_G)$ 、 $P_G = (J_{12} - J_T) / (J_T - J_G)$ 、 $P_{TG} = (J_T + J_G - J_{12} - J_{23}) / (J_T - J_G)$ がボルツマン分布則に従っていると仮定するとそれぞれのコンホメーション間のエネルギー差は(1)、(2)式で与えられる。

$$E_T - E_G = RT \ln (P_T / P_G) = RT \ln \{ (J_{12} - J_G) / (J_{12} - J_T) \} \quad (1)$$

$$E_{II} - E_{II} = RT \ln(P_{II}/P_{III}) = RT \ln[(J_{I2} - J_{II}) / (J_{I1} + J_{II} - J_{I2} - J_{II})] \quad (2)$$

溶質の濃度を無限希釈した場合について(1)、(2)式を用いて計算した結果を表IIに示す。表IIにおいて P_{II} の値は溶媒の極性が大きくなるにつれて増大することが定性的にわかる。一方 P_{II} と P_{III} の値はほとんど等しく、かつ溶媒の極性が増大するにつれて次第に小さくなることが認められる。この現象から極性の弱い溶媒中では2個のアルコール基が分子内水素結合を形成しているコンホメーションの割合が多く、溶媒の極性が強くなるにつれて分子内水素結合の切れる割合が増加してアルコール基は溶媒和し易くなることがわかる。

溶媒効果の定量的表現 溶液中では溶質分子に直接接触している溶媒分子だけが溶質のコンホメーションに対して溶媒効果を与え、溶質分子の表面から離れている溶媒分子による影響は無視できると仮定して、溶質分子の周囲における溶媒の単分子層から成る殻を想定する。溶媒の誘電率 ϵ 、殻の体積 V およびこれらの値を用いて計算した殻当りの分極 P の値を表IIIに示す。2個のアルコール基がトランス位にあるコンホメーションとガウシヤ位にあるコンホメーションのエネルギー差と殻の分極の間には図2に示すような良好な直線関係が認められる。その結果溶質と溶媒の間の相互作用エネルギー E を授受するのは溶質と直接接触している溶媒分子だけであるという仮定が近似的に正しいとみらせるので E は(3)式で与えられる。

$$E \equiv AP = B - [E_I - \frac{1}{2}(E_{II} + E_{III})] \quad (3)$$

ただし A は比例定数を示し、 B は溶媒効果がない場合の溶質のコンホメーションのエネルギー差を示す。ここではメチル基の影響を除くために2個のアルコール基がガウシヤ位にあるコンホメーションのエネルギーとして E_{II} と E_{III} の平均値を採用した。図2より $A = 6.13 \times 10^{20}$ および $B = 1.04 \text{ Kcal/mol}$ が決定されたので、この値を用いて各溶媒について得られた相互作用エネルギーの値を表IIIの末欄に示す。

* 藤原地、高分子化学国際学会、東京、1966年

表II. 存在確率とエネルギー
無限希釈

溶媒	P_I	P_{II}	P_{III}	$E_I - \frac{1}{2}(E_{II} + E_{III})$ (Kcal/mol)
CCl ₄	0.0840	0.474	0.443	1.02
CHCl ₃	0.0915	0.485	0.424	0.959
CH ₂ Cl ₂	0.0991	0.477	0.424	0.907
D ₂ O	0.156	0.436	0.408	0.576
(CH ₃) ₂ SO	0.292	0.352	0.356	0.115

表III. 分極と相互作用エネルギー
無限希釈

溶媒	ϵ	V (10^3 cm^3)	P (10^{21} cm^3)	E (Kcal/mol)
CCl ₄	2.22	3.54	0.419	0.02
CHCl ₃	4.78	3.26	1.07	0.08
CH ₂ Cl ₂	8.79	3.15	2.06	0.13
D ₂ O	79.5	1.91	7.70	0.46
(CH ₃) ₂ SO	45.4	3.51	14.8	0.92
neat	30.7	3.54	7.43	—

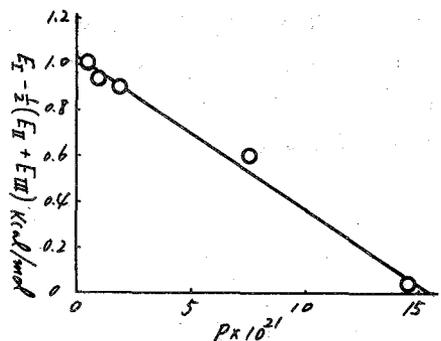


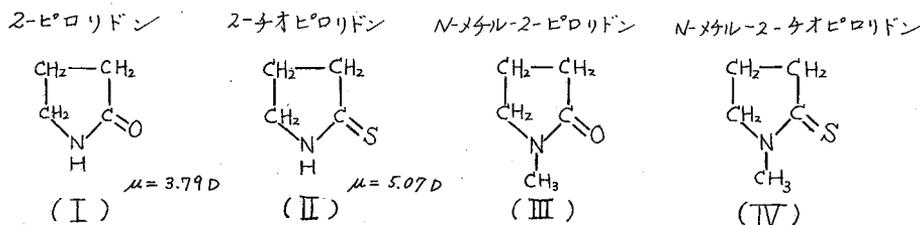
図2. コンホメーションのエネルギー差と溶媒の分極

19. ピロリドン類のNMRとその溶媒効果

(九大工) ○小寺 安・松尾 拓

1 序 NMRスペクトルにおける溶媒効果は溶液中における分子間相互作用を敏感に反映するもので、その研究により分子間相互作用の本質および溶液の“微視的構造”に関する知見が得られるものと期待される。プロトンNMRに対する溶媒効果についてはこれまでにも数多くの実験事実が報告され、それに対してある程度の理論的考察も加えられてきた。しかし実際の現象は従来の単純なモデルで説明するにはあまりにも複雑で、溶媒効果の理論に対する根本的再検討が現在要求されている。その中心課題は溶質分子における極性官能基と溶媒分子との相互作用に関する普遍的モデルを確立することにある。そこで本実験では、極性が強かつ数箇所の異なった位置におけるプロトンシグナルに対する影響を同時に観察できる環状ラクタム類を溶質として選び、そのベンゼン溶液および数種の極性溶媒中における溶媒シフトを調べた。

2 実験 測定はVarian A-60を用い、TMSを内部基準として行った。測定温度は特に断りないかぎり38°Cである。昇温測定にあたっては付属装置V-6057を使用した。試料としては下に示すピロリドンおよび2-メチルピロリドン類を用いた。



3. 結果および考察

3.1 橋状効果と溶質の自己会合 赤外におけるN-H伸縮振動の研究により、 δ -バレロラクタムは強固な水素結合によって二量体を形成することが知られている。²⁾したがって、2-ピロリドンおよび2-メチルピロリドンについても次のような二量体が存在することが推定される。

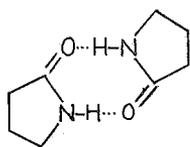
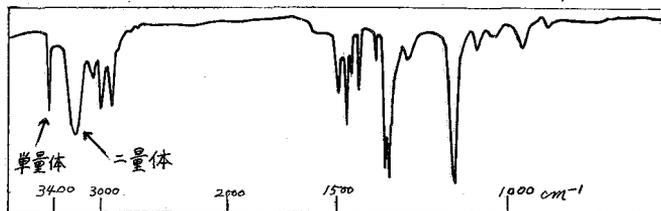


図1 2-メチルピロリドンの赤外吸収(四塩化炭素 0.4mol%)



実際、赤外吸収スペクトル測定結果によると、四塩化炭素、クロロホルム、ベンゼン中ではNMR測定に用いる1 mol%前後の濃度に至るまでほとんど二量体として存在することが推定される(図1)。またこれらのN-メチル置換体についても、その大きな双極子能率にもとづく自己会合の可能性がある。そこで溶媒効果の測定に先立ち、クロロホルムによる試料の稀釈がそのプロトンの化学シフトに及ぼす効果を調べた。

表1より明らかのように2-ピロリドンおよび2-チオピロリドンの稀釈シフトは予想外に小さい。おそらくこれらの物質はこの濃度範囲を通じて共通な二量体を形成しており、その二量体同志の相互作用はあまり強くはないのであろう。

一方N-メチル置換体ではかほりの稀釈シフトが認められ、その順位は3-CH₂ >

N-CH₃ > 4-CH₂ ≅ 5-CH₂ となっている。この場合の分子間相互作用はおもに双極子-双極子型のものであるため、稀釈により容易に会合が破壊されるのであろう。しかしいずれの場合においても数mol%の領域ではその変動はきわめて小さい。以下の実験においてはこの領域の濃度で測定した。

3-2 ベンゼンによる溶媒効果 極性溶質をベンゼンに溶かした場合のシフトは、NMRにおける溶媒効果の中でもっとも顕著な例である。本実験でも上記の試料をベンゼンに溶解して化学シフトを測定し、四塩化炭素中のそれと比較した(表2)。

表1 クロロホルムによる稀釈効果*

I) 2-ピロリドン				II) N-メチル-2-ピロリドン				
濃度**	3-CH ₂	4-CH ₂	5-CH ₂	濃度**	3-CH ₂	4-CH ₂	5-CH ₂	N-CH ₃
100	130	121	198.6	100	124	115	198.5	161.7
50	133	124	200.9	50	130	119	201.8	166.7
20	135	125	203.1	5	134	120	201.3	168.4
1	134	128	204.5	1	135	121	203.0	170.7
III) 2-チオピロリドン				IV) N-メチル-2-チオピロリドン				
20	175.6	133.0	222.1	100	173.2	123.8	222.9	191.4
10	175.9	132.8	221.1	50	176.3	123.5	222.2	192.9
5	175.6	132.7	220.4	20	180.7	124.7	222.9	195.4
1	175.0	132.9	219.8	1	183.5	124.2	225.3	196.3

* TMSより低い磁場方向へのシフトを正としcps単位で示す。
** mol%

表2 ベンゼンによる溶媒シフト*

I) 2-ピロリドン				III) N-メチル-2-ピロリドン						
溶媒	濃度**	3-CH ₂	4-CH ₂	5-CH ₂	溶媒	濃度**	3-CH ₂	4-CH ₂	5-CH ₂	N-CH ₃
CCl ₄	1.0	124	119	196.4	CCl ₄	1.0	129	119	199.7	166.8
C ₆ H ₆	1.0	112.0	98.2	157.5	C ₆ H ₆	1.0	115.6	66.3	148.6	142.9
	Δ	12	41	38.9		Δ	13	53	51.1	23.9

* 四塩化炭素中の化学シフトを基準としベンゼン中のそれとの差Δを示す。
** mol% (cps)

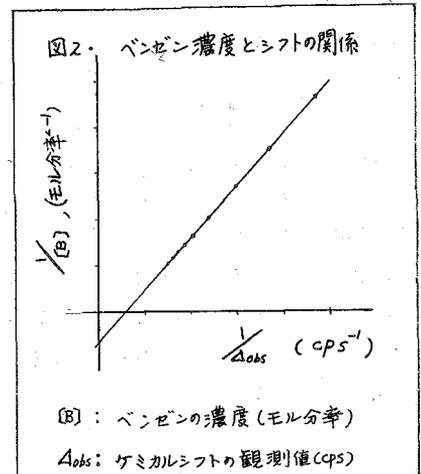
(表2の続き)

II) 2-チオピロリドン					IV) N-メチル-2-チオピロリドン					
溶媒	濃度**	3-CH ₂	4-CH ₂	5-CH ₂	溶媒	濃度**	3-CH ₂	4-CH ₂	5-CH ₂	N-CH ₃
CCl ₄	0.8	169.9	131.7	220.0	CCl ₄	1.0	178.6	124.8	226.0	199.6
C ₆ H ₆	0.8	143.3	89.6	153.4	C ₆ H ₆	1.0	158.5	66.4	158.5	165.5
	Δ	26.6	62.1	66.6		Δ	20.1	58.4	67.5	34.1

2-ピロリドンと2-チオピロリドンに関しては、赤外吸収スペクトルからベンゼン溶液中では四塩化炭素中に比しいくらか二量体濃度が減少していることが認められた。また ν_{NH} の長波長シフトから、単量体はベンゼン分子に対して弱い水素結合をしていることが推定された。しかし二量体濃度が圧倒的に高いので、表2に示した Δ 値は二量体に対するベンゼンの効果を示すものと考えられる。さらに2-チオピロリドンに対しては、ベンゼンと四塩化炭素の比を大きく変えて測定してシフトの値とベンゼン濃度との対応関係²⁾を調べたところ、1:1錯体生成の仮定を満足することが分り、 $K=0.6$, $(\Delta_{con})_{5-CH_2}=174 \text{ cps}$ を得た(図2)。すなわち熱力学的にはきわめて弱い、一種の錯形成反応類似の相互作用によってベンゼンと会合することにより大きな遮蔽効果を受けることが認められた。このことはまた溶液の温度上昇と共にベンゼンによる溶媒シフトが減少すること(表3)からも裏付けされた。

表3 N-メチル-2-ピロリドンに対するベンゼン溶媒シフトの温度依存性

温度	5-CH ₂	N-CH ₃	3-CH ₂
38°C	152.4	148.9	117.9
50°C	154.0	149.3	118.4
60°C	155.9	149.7	118.8

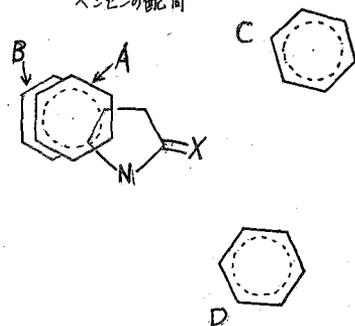


そこで表2における Δ 値を比較してみると、類似化合物ではカルボニル基よりチオカルボニル基になった方がベンゼンの効果は大きい。これはチオピロリドンにおいて $RN-C=O$ および $RN-C=S$ という極性構造の寄与が大きいことによるものであろう。すなわち官能基の極性が高いほどベンゼンとの相互作用は増大すると推定される。さらに一つの溶質分子中の各種プロトンの Δ 値については $5-CH_2 \sim 4-CH_2 > N-CH_3 > 3-CH_2$ の関係が共通して認められる。

ところで著者が前に指摘したように、極性溶質と溶媒ベンゼンの相互作用において、1:1の対応関係が認められるのは、実は溶質の極性基とその周辺に配向して幾つかの溶媒分子との相互作用が互いに一次独立であることを意味するものである。³⁾ 観測される溶媒シフトはこの官能基に配向して幾つかの溶媒分子の総合的遮蔽効果と推定される。⁴⁾

前述の結果から考えて、ベンゼン配向の中心となるのはカルボニル基およびチオカルボニル基である。また単にベンゼンを溶質としてシクロヘキサノン、DMSO、N-メチルピロリドン中に溶かして測定すると、ベンゼン環水素は四塩化炭素中より10 cps 程度低磁場シフトする。このことから Schaefer と Schneider によって提出されたように、⁵¹カルボニル酸素はベンゼン環水素と水素結合類似の相互作用をされると考えられる。以上の議論から、 α -ピロリドンおよび α -チオピロリドン類に対するベンゼンの配向的会合の概念図として図3のようなものが考えられる。ただしベンゼン分子A、Bはそれぞれ溶質分子の5員環の上と下にあり、CおよびDのC-H軸はC=X軸と同一平面上にあるものとする(二量体に関してはDを除く)。このような分子の配向を決定する因子は一般的に Van der Waals 力のほか水素結合、多核子相互作用、電荷移動力の競合によるものと推定される。

図3 α -ピロリドン近傍におけるベンゼンの配向



3.3 極性溶媒の効果 アセトン、アセトニトリルおよびDMSO中で測定した結果を表4に示す。

表4 極性溶媒によるシフト*

I) α -ピロリドン			III) N-メチル- α -ピロリドン			
溶媒	3-CH ₂	5-CH ₂	溶媒	3-CH ₂	5-CH ₂	N-CH ₃
CHCl ₃	134.2	204.5	CHCl ₃	135.4	203.0	170.7
CH ₃ COCH ₃	—	197.8	CH ₃ COCH ₃	—	203.6	166.6
CH ₃ CN	—	197.1	CH ₃ CN	—	201.1	165.3
DMSO	—	192.8	DMSO	—	200.0	163.7
II) α -チオピロリドン			IV) N-メチル- α -チオピロリドン			
CHCl ₃	175.6	220.5	CHCl ₃	183.5	225.3	176.3
CH ₃ COCH ₃	166.1	219.1	CH ₃ COCH ₃	173.5	227.7	171.2
CH ₃ CN	166.9	214.8	CH ₃ CN	173.6	223.7	187.8
DMSO	162.6	211.9	DMSO	171.9	225.0	189.0

* 700ヘルム溶液は 1 mol%、他はすべて 5 mol% 溶液

いずれの場合も溶媒の極性が増加するに従って高磁場シフトする。この原因としては極性溶媒の配向にむとすくシフトもいくらか考えられるが、RN=C=X基における極性構造の奇与が増加し、溶質分子の磁気異方性および電場による本質的な変化を生ずる事も考えられる。

4 文献

- 1) M. Tsuboi, Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 75 (1951)
- 2) 中山, 松尾, 工化, 69, 1925 (1966) 式(6)参照。
- 3) 松尾, 市川, 小寺, 日本化学会第20年会, 東京
- 4) Y. Ichikawa, T. Matsuo, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, No 9 impress (1967)
- 5) T. Schaefer and W. G. Schneider, J. Chem. Phys. 32, 1218 (1960)

20. スルフォキシド類のNMR。SO基に隣接するメチレン の非等価性に及ぼす置換基と溶媒の効果

(明治製菓中研) 西尾 元宏

「緒言」 著者はさきに R--SOCH₂X 型化合物の CH₂-AB スペクトルの磁気的非等価性 (ν_A-ν_B) に及ぼす置換基効果について検討し、ν_A-ν_B が置換基 R の電気陰性度 (ER) に比例して増減すること、さらに両プロトンのケミカルシフト ν_A 及び ν_B に対する ER の効果が同等でないことを見出し、その機構について考察した。¹⁾

R の変化が、ν_A 及び ν_B に対して不均等に伝わる機構を明らかにする目的で、これら化合物の n.m.r. スペクトルにおける溶媒効果を詳細に検討したところ、興味ある結果を得たので、報告する。

「実験方法」

試料 R--SOCH₂ [I], R--SOCH₂Cl [II], R--SOCH₂NO₂ [III], (R=Me, H, Cl, NO₂) 及び R--SOCH₂CO [IV] (R=Me, H, Br, NO₂) はすでに報告した通りの方法²⁾で合成し、その構造、純度については確認されている。

スペクトルの測定は、CCl₄, CS₂, Et₂O, CDCl₃, MeI, CH₂Cl₂, Ac₂O, Me₂CO, MeCN, DMF, DMSO-d₆, C₆H₆, C₆H₅Cl, C₆H₅CHO, C₅H₅N, C₆H₅CN, C₆H₅NO₂, AcOH, HCO₂H 及び CF₃CO₂H の各 2% 溶液にて行い、難溶の場合は飽和溶液を用いた。測定は全て日本電子製 JNM-4H-100 (100 Mc) により TMS 内部標準からのシフト C.P.S. で記載した。シフトの補正は装置付属の周波数カウンターにより、各数回の測定値の平均値をとった。

温度変化の実験は JES-VT-2 型温度可変装置によった。なおとくに記載のない場合は室温 (24°C) における値である。

表 I

ν_A-ν_B in R--SOCH₂-R' (c.p.s.)

R'	R		Me	H	Cl	NO ₂	勾配	
	solvent						H _{high}	H _{low}
H	CDCl ₃		10.6	9.2	10.8	3.6	0.7	1.6
"	Me ₂ CO		-8.1	-10.5	-10.5	-17.8	1.3	0.8
"	DMF		-17.6	-19.2	-19.9	-25.0	1.2	0.8
"	C ₆ H ₆		<3	<3	<3	-5.0		
"	C ₆ H ₅ CN		-3.6	-8.3	-8.3	-14.3	1.8	0.7
"	AcOH		17.3	13.1	12.0	10.6	0.6	3.3
"	CF ₃ CO ₂ H		29.4	29.2	31.6	23.1		
Cl	CDCl ₃		<3	<3	<3	-8.2	2.3	0.6
"	Me ₂ CO		-17.3	-17.5	-18.5	-22.8	1.2	0.9
"	C ₆ H ₆		-5.0	-10.6	-12.0	-17.2		
"	AcOH		5.0	<3	<3	-8.2		
"	CF ₃ CO ₂ H		25.6	23.6	22.8	11.0		
NO ₂	CDCl ₃		-18.4	-20.8	-19.6	-25.3	1.5	0.7
"	Me ₂ CO		-21.6	-24.4	-23.4	-26.6	1.2	0.9
"	C ₆ H ₆		-18.4	-21.9	-23.0	-25.9		
"	AcOH		<3	-10.5	-11.1	-18.8	2.6	0.6
"	CF ₃ CO ₂ H		13.6	9.3	<3	-11.0		

「結果ならびに考察」 実験に用いた全ての溶媒中のデータを再録出来ないで、代表的な測定値を表Ⅰ～Ⅳに示す。なお表Ⅰ、Ⅱ中で、 $V_A - V_B$ に与えた符号ならびに勾配の数値については後述する。

表Ⅱ

$V_A - V_B$ in R-c1ccc(cc1)SOCH2COc2ccc(cc2) (c.p.s)

solv.	R	勾配					
		Me	H	Br	NO ₂	High	Low
CCl ₄		28.4	27.1	22.5	—	0.6	3.6
CS ₂		25.2	24.2	19.5	—	0.7	1.7
CDCl ₃		28.8	26.4	24.2	16.3	0.6	2.6
MeI		21.3	18.9	16.0	7.7	0.7	1.6
CH ₂ Cl ₂		23.5	21.2	20.0	13.2	0.7	1.9
Ac ₂ O		20.4	18.1	13.4	<3		
Me ₂ CO		6.2	<3	<3	<3		
DMF		<3	<3	<3	-11.5	1.4	0.8
DMSO		<3	<3	-3.9	-12.6	1.5	0.8
C ₆ H ₆		27.3	29.3	25.8	15.6		
C ₆ H ₅ CN		15.8	12.1	8.4	<3		
AcOH		36.2	35.0	32.1	25.4		
HCO ₂ H		28.4	26.2	22.7	16.3		
CF ₃ CO ₂ H		40.2	35.9	34.0	25.6		

$V_A - V_B$ はどの溶媒中でも、ERに従って規則的に変化するが、ERの増大に従って $|V_A - V_B|$ の増大する場合と減少する場合とがみられる。(表Ⅰ、Ⅱ) しかし、よく観察すると $|V_A - V_B|$ の変化は、 V_A と V_B 各々が同程度、別方向にシフトしたためではなく、方向は常に等しいがシフトの程度に差があるためであることがわかった。

そこで高磁場側に共鳴しているプロトン(H high)と低磁場側のそれ(H low)をそれぞれ $\delta \frac{\Delta \nu}{\nu}$ (R-c1ccc(cc1)SO基の電気陰性度のパラメータと考えられる)に對してプロットすると、勾配を異にする二本の直線が得られ、この事情がより明らかになる。

図1にはCDCl₃中におけるI、II及びⅢ(R=Me, H, Cl, NO₂), について得られた直線が示してある。図1に明らか如く、 $|V_A - V_B|$ は、ER及びERに従って規則的に増減し、途中を交叉している。この事実は、元来高磁場側に共鳴していたプロトンが徐々に常磁性シフトを受け、この位置で低磁場側プロトンと重なり(singletになる)、次いでさらに低磁場側へと移行していく事情をよく示している。他の溶媒においても、この事情は本質的に全く同様である。表Ⅰ、Ⅱには簡便のために、HighとHighの勾配の数値を示して各プロトンのER依存度を示す目安とした。

ここでHAをRの影響をあまり受けないプロトン(即ち勾配の大きい……表Ⅰ、Ⅱ及び図1参照……)数値は各直線のtangentをとって示してある)、HBをRの影響を大きく受ける方のプロトンと定義すれば、表Ⅰ、Ⅱにおける $V_A - V_B$ の値に符号が与えられることになる。($V_A - V_B > 0$ の場

図 1

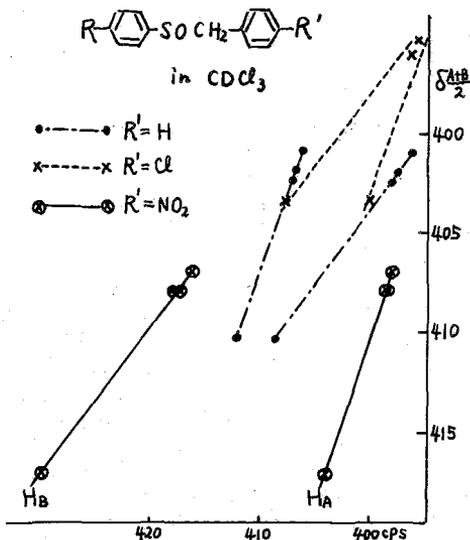
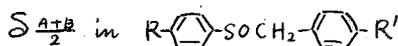
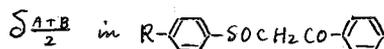


表 III



R'	solv.	R	Me	H	Cl	NO ₂
H	CDCl ₃		401.0	402.5	402.0	410.3
〃	Me ₂ CO		402.3	406.5	410.3	423.4
〃	DMF		412.0	415.2	419.5	431.9
〃	C ₆ H ₆		363	358	347	338
〃	C ₆ H ₅ CN		404.8	405.1	407.3	416.7
〃	AcOH		425.0	426.0	425.8	429.9
〃	CF ₃ CO ₂ H		451	451	446	447
Cl	CDCl ₃		396.5	396.5	396.0	403.8
〃	C ₆ H ₆		342.5	337	328	319
〃	CF ₃ CO ₂ H		449	446	444	443
NO ₂	CDCl ₃		407	408	408	417
〃	C ₆ H ₆		333	327	318	311
〃	CF ₃ CO ₂ H		457	458	453	452

表 IV

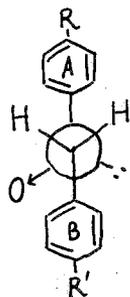


solv.	R	Me	H	Br	NO ₂
CCL ₄		424.5	427.1	428.5	—
CS ₂		416.6	419.8	423.2	—
CDCl ₃		440.0	440.9	442.0	450.2
MeI		435.9	439.2	442.7	453.4
Me ₂ CO		452.2	457.0	461.8	475.3
DMF		470.0	473.6	479.4	492.6
C ₆ H ₆		395.2	388.5	379.3	370.5
C ₆ H ₅ CN		454.4	453.8	459.9	471.9
AcOH		479.1	480.0	481.3	486.4
HCO ₂ H		494.1	493.8	494.5	500.3
CF ₃ CO ₂ H		504.8	501.9	499.9	500.7

合は、HAの方が低磁場に、VA-VB < 0
 ならば、HAが高磁場に共鳴している
 ことを示す) 従ってVA-VBの符
 号を含めて考えれば、どの溶媒中
 てもERがHA及びHBおのづかに与える
 シフトには一貫した方向と大きさが
 あることがわかった。

上の考察から分るように、この実
 験は従来不可能とされて来た鎖状メ
 ケレンにおけるAB-スペクトルの各
 成分を帰属する可能性が出て来たこ
 とを示している。

温度変化、濃度変化其³⁾他の実験
 結果からみて、各溶媒中における
 monomer-dimer⁴⁾平衡の寄与は無視出
 来、さらにA,B両フェニル基(五員)



が相互にトランスの
 配置をとる conformation
 の寄与が主であると考
 えて差支えない。そし
 てこの仮定に立てば、以
 下に考察する置換基効果と
 溶媒効果の詳細な検討か
 ら二つのプロトンの帰属
 が可能になる。

i) 置換基効果に関する考察

上図において二つのプロトンがRの影響を不均等に受ける様相には主として次の二様の前提に立つた説明が考えられる。

- a) ERの変化がS→Oの磁化異方性に影響を与える。
- b) 不対電子の二次超共役効果を考える。

この二つの様相の寄与の評価如何で、
 両プロトンに対する帰属は逆になるので、
 注意を要する。 実験的な解決法として
 は、右のような化合物群[V]のn.m.r.

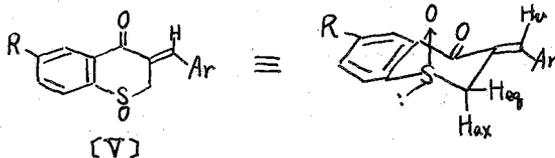
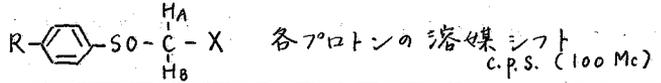


表 V



	R	Me		H		Cl (Br)		NO ₂	
		HA	HB	HA	HB	HA	HB	HA	HB
$\Delta_{\text{CDCl}_3-\text{C}_6\text{H}_6}$	C ₆ H ₅	43	33	49	40	60	50	77	67
"	C ₆ H ₄ Cl	57	52	65	55	74	62	90	80
"	C ₆ H ₄ NO ₂	74	74	82	80	91	88	106	106
$\Delta_{\text{MeI}-\text{C}_6\text{H}_6}$	CO C ₆ H ₅	38	43	46	56	59	69	79	87
$\Delta_{\text{CDCl}_3-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}}$	C ₆ H ₅	-60	-40	-59	-38	-55	-33	-47	-26
"	C ₆ H ₄ Cl	-65	-39	-61	-37	-59	-37	-49	-30
"	C ₆ H ₄ NO ₂	-66	-34	-65	-35	-55	-35	-43	-28
$\Delta_{\text{MeI}-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}}$	CO C ₆ H ₅	-78	-60	-71	-54	-66	-48	-57	-38
$\Delta_{\text{CDCl}_3-\text{HCO}_2\text{H}}$	C ₆ H ₅	-43	-38	-41	-38	-39	-38	-34	-37
"	C ₆ H ₄ Cl	-46	-38	-43	-43	-43	-43	-41	-40
"	C ₆ H ₄ NO ₂	-53	-35	-55	-34	-48	-37	-45	-38
$\Delta_{\text{MeI}-\text{HCO}_2\text{H}}$	CO C ₆ H ₅	-61	-55	-58	-51	-55	-48	-52	-42
$\Delta_{\text{CDCl}_3-\text{AcOH}}$	C ₆ H ₅	-28	-19	-26	-21	-25	-23	-23	-16
"	C ₆ H ₄ Cl	-29	-24	-27	-27	-28	-28	-27	-27
"	C ₆ H ₄ NO ₂	-38	-20	-35	-25	-35	-26	-31	-25
$\Delta_{\text{MeI}-\text{AcOH}}$	CO C ₆ H ₅	-50	-36	-49	-33	-46	-30	-42	-24

スファトルを検討すること
 によって考察をすすめてい
 る。即ちS→Oの立体化学
 (axialと考えられるが)

を明らかにしたい之
 Hax と Heq の置換基
 依存性から (Hax 及び
 Heq の帰属は H_A との
 遠隔スピコン結合の有
 無で明らかである)
 結論を導くことが出
 来る。また割法と
 しては D 化速度の差
 の検討を考慮中であ
 る。

ii) 溶媒効果に関
 する考察

表 III, IV にみるよ
 うに, $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}$ は C₆H₆ 中
 で著しい反磁性シフ
 ト, CF₃CO₂H のよう

な強い H-donor 溶媒中で大きな常磁性シフトを示す。

しかし異常なことに C₆H₆ と CF₃CO₂H 中では I, II, III, IV のどの系列においても, ER の増大に
 従って反磁性シフトを示し, その他の溶媒中での共鳴値と著しい対照をみせている。

ここで川添らの方法⁶⁾ にならうて $\Delta_{\text{CDCl}_3-\text{C}_6\text{H}_6}$, $\Delta_{\text{CDCl}_3-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}}$ (CDCl₃ は S→O と水素結合形成
 があるので適当でないが, CCl₄ が使えないため止むを得なかった) を VA, VB 各々について
 算出し, 表 V にまとめた。

表 V にみられるように, $\Delta_{\text{CDCl}_3-\text{C}_6\text{H}_6}$ は ER によって著しく変化を受け, 例えは [I] では
 R = NO₂ で +0.72 ppm (VA, VB に対する平均値) に対し, R = Cl, H, Me ではそれぞれ +0.55,
 +0.45 及び +0.38 ppm である。この機構としては, CH-π 相互作用を考へ, その強さ (C
 H₂ の acidity に依存)⁷⁾ が ER によるためと考えられるが, A-フェニル基上のメチルの $\Delta_{\text{CDCl}_3-\text{C}_6\text{H}_6}$
 も同程度であることからみて, 直接的な CH-π 相互作用のみではないことがわかる。

さらに H_A, H_B 各々についての値を比較すると, I, II については H_A の溶媒シフトの方が常
 に約 0.1 ppm 大きい。S→O 基に対するベンゼン分子の反環⁸⁾ を考慮すれば, この差が理解
 出来るが, これは両プロトンの帰属に対してひとつの情報を与える。III の化合物では, H_A,
 H_B に対する差がみられないが, これはシフト自体が 0.75 ~ 1.05 ppm と大きいので, 差がは

つまりしないのであろう。又IVの $\Delta_{\text{MeI-C}_6\text{H}_6}$ は、逆にHAよりHBに対してそれぞれ約0.1ppmずつ大きい。これはC=O基に対する反接の方が強いに因ると解される。

$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 中のシフトの異常については、 CDCl_3 , AcOH , HCO_2H 等 $S \rightarrow O$ に対してH-donorとなり得る溶媒中のシフトと併せ考察すれば原因は明らかとなる。即ち表Vにおいて、 $\Delta_{\text{CDCl}_3-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}}$ をみると、ERの増大に因って徐々に減少している。IVの化合物を例にとると、 $\Delta_{\text{CH}_3\text{I}-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}}$ は $R=\text{Me}$ でHAについて-0.78ppm, HBに対し-0.60ppmなのに対し、他の置換基ではそれぞれ-0.71, -0.54 ($R=\text{H}$), -0.66, -0.48 ($R=\text{Br}$) -0.57, -0.38ppm ($R=\text{NO}_2$)となり、ERの増加に因って水素結合シフトが減少している。水素結合シフトに与えるERの効果の差が、本来のケミカルシフトを相殺して、表面上逆のように出ているのが $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ の場合(δ_{H} の異常)であり、 AcOH , HCO_2H では水素結合による常磁性シフトの差が $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ の場合程大きくないため、 δ_{H} の順位は逆転していないが、差が小さくなる程度である(表III, IV参照)。

HA, HBそれぞれに対する $\Delta_{\text{CDCl}_3-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}}$ に着目すると(表V), 例外なくHAに対する常磁性シフトの方が常に約0.2ppm大きい。IVの化合物を例にとると、 $\Delta_{\text{CH}_3\text{I}-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}}$ (HA-HB)は0.18 ($R=\text{Me}$), 0.17 ($R=\text{H}$), 0.18 ($R=\text{Br}$), 0.19 ($R=\text{NO}_2$)となる。

HCO_2H , AcOH についても同様でIVについて各々 $\Delta_{\text{CH}_3\text{I}-\text{HCO}_2\text{H}}$ (HA-HB), $\Delta_{\text{CH}_3\text{I}-\text{AcOH}}$ (HA-HB)を計算すると、次の通りになる。

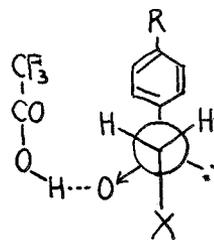
R	Me	H	Br	NO ₂
$\Delta_{\text{MeI}-\text{HCO}_2\text{H}}$ (HA-HB)	0.06	0.07	0.07	0.10 ppm
$\Delta_{\text{MeI}-\text{AcOH}}$ (HA-HB)	0.14	0.16	0.16	0.18

HAとHBに対する水素結合シフト(正確には溶添⁹⁾水素結合シフト)の差の原因を何に求めるか($S \rightarrow O$ の $\Delta\alpha$ の変化あるいは電場, 電子的效果等の評価---左図参照)次いで両プロトンに対する帰属は定まっているが、これも置換基効果の項で述べたように[V]のような化合物の溶媒効果の検討から実験的に結論が出るものと思われる。

終りにあたり、適切な御助言を載せた国立ガンセンター川添豊, 東大理学部 岩村秀 両博士に心より感謝申し上げます。

[引用文献]

- 1) 西尾, 荒田 才4回NMR討論会(1964)
- 2) M. Nishio, Chem. Pharm. Bull. (印刷中)
- 3) M. Ōki et al. 国際NMR討論会 N-3-8(1965)
- 4) R. Watson et al. JACS 87, 664 ('65)
- 5) C. Johnson et al. ibid 86, 2935 ('64)
- 6) Y. Kawagoe et al. Chem. Pharm. Bull. 11 243 ('6)
- 7) 中川直哉「NMRスペクトルの解釈」p.76参照
- 8) L. LaPlanche et al. JACS 86, 337 ('64)
- 9) 中川直哉「NMRスペクトルの解釈」p.77参照

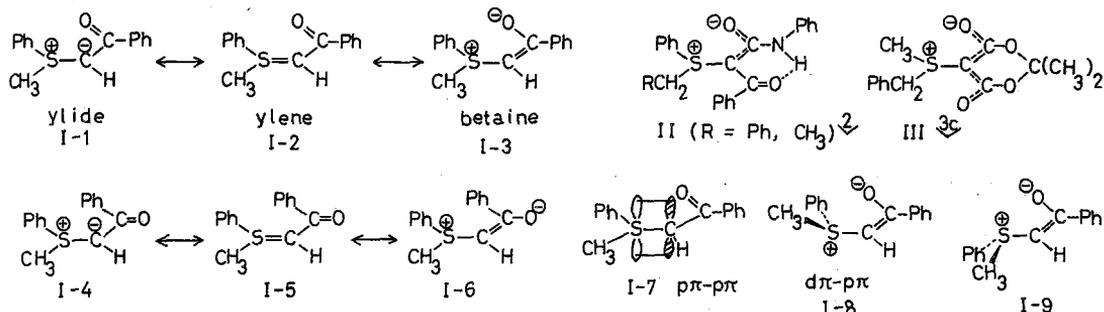


21. 2.3のスルホニウムイリドの立体化学とNMR

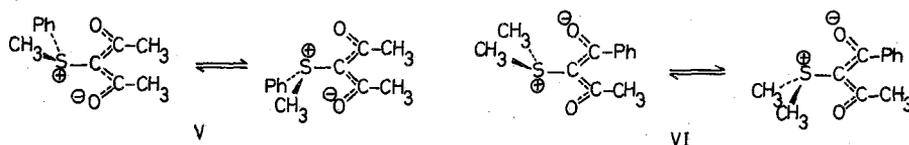
(京大工) ○野崎 一・高久 正昭・森田 順一・林 良夫

われわれは1964年にI式のスルホニウムイリドをはじめて結晶として単離し(文献1)以来この種化合物の構造と反応性に興味をもって研究を続けている(文献2)。他の研究者の業績をも含めて、この種イリドの構造に関する知見をまとめるとつぎのとおりである。

- (1) I-1~I-3式, I-4~I-6式のイリド-イレン-ベタイン共鳴があるが, トランス型ではなく, シス-ベタイン式(I-3)の寄与がもっとも大きいと考えられる(文献3a)。
- (2) 三配位のイオウ原子は平面構造ではなくて, ピラミッド型である。これはたとえばイリドII(文献2)およびIII(文献3b)のメチレンプロトンの非等価性によって証明される。
- (3) $\text{S}^{\oplus}-\text{C}^{\ominus}$ 結合は幾分パイ結合性を帯びているが, このパイ結合は $p\pi-p\pi$ 型ではなくて $d\pi-p\pi$ 型である(文献3c)。そしてイリドIの構造はI-8もしくはI-9式で示されるようにイリド-ベタイン共鳴系の平面をS-メチルとS-フェニルとが狭む形がもっとも安定であると解せられる。



第一図のイリドIVの合成, 室温でのNMRは既報した(文献2)。今回IVのC-メチルシグナルが低温において2本に分裂することを知った。S-メチルについては変化がみられず, C-メチルだけが低温で2種類でくるというわけであるが, IV式でS-メチルは双方等価であり, C-メチルは非等価である。つまり $\text{O}^{\ominus}-\text{C}^{\oplus}-\text{C}^{\ominus}-\text{C}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus}$ 結合が図示のとおりW型に配列されていて, Sメチルはこれを前後に狭む形になっている。 $\text{S}^{\oplus}-\text{C}^{\ominus}$ 結合の回転により, S-メチルは或いは上の, 或いは下のO原子を抱えこむ形になる。室温ではこの配座平衡が速いのであるが, 温度の降下により凍結されるものと解せられる。 -60° でのピーク間距離12c/sより, 両C-メチルシグナルの融合がみられる最低温度 -25° では各配座異性体の寿命は0.02 secと算出される。類似の現象はイリドV, VIにおいても観察される。



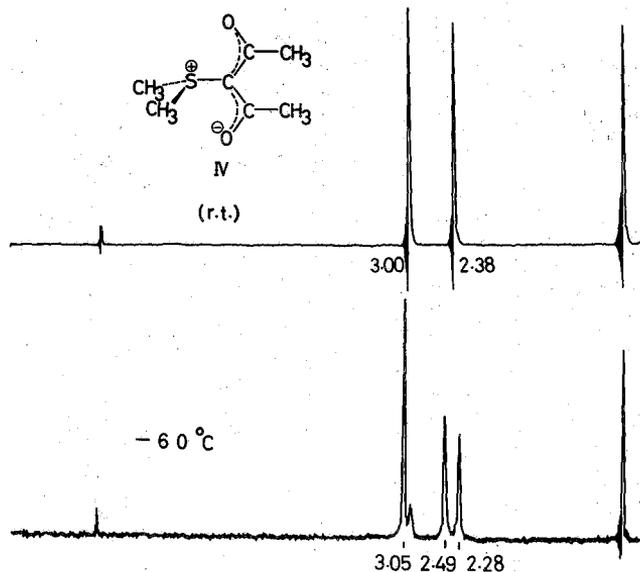


Fig. 1 NMR of IV at r.t. and -60°C

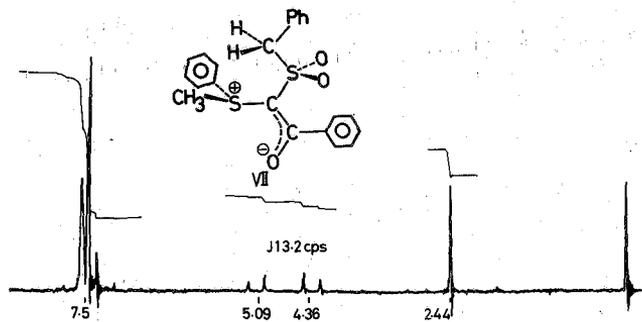


Fig. 2 NMR of VII

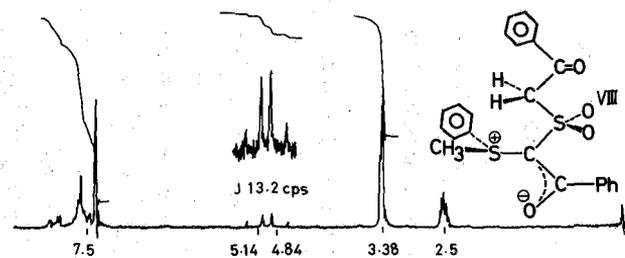


Fig. 3 NMR of VIII in DMSO-d6

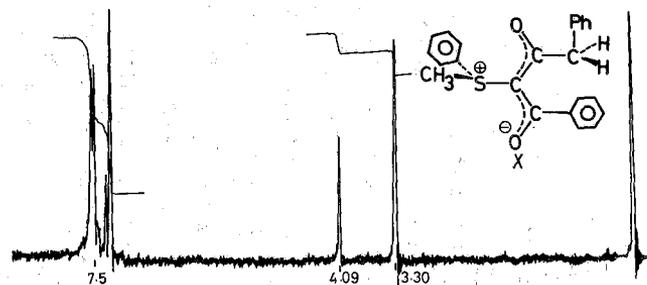


Fig. 4 NMR of X

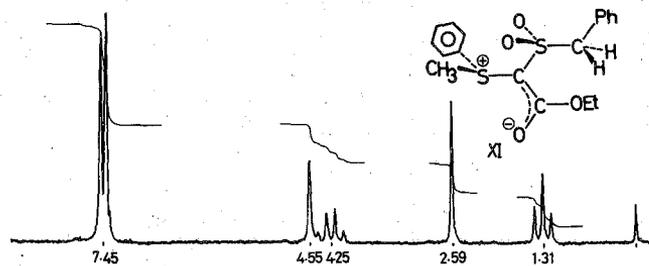
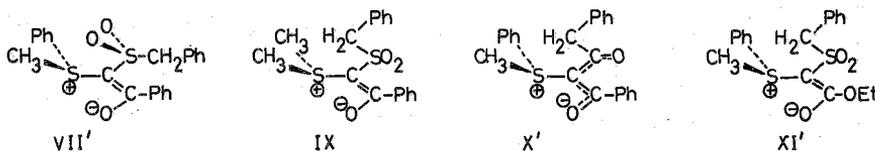


Fig. 5 NMR of XI

第二図のイリドVIIはIを $\text{PhCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}-\text{Et}_3\text{N}$ で処理して得られる(融点 176°)(文献4)。そのメチレンプロトンは非等価である。これは図示の配座をもって説明できる。 β -シケトン型のイリドIV~VIと同じように $\text{O}=\text{S}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ がW型になったVII'配座では問題のメチレン水素はS原子からは遠くはなれてしまって非等価性を期待することができない。

第三図のイリドVIIIはIを $\text{PhCOCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}-\text{Et}_3\text{N}$ で処理して得られ、融点 158° の結晶である。このメチレンプロトンも非等価にでてくる(文献5)。シメチルスルホニウムイリドIXでは当然メチレンプロトンは等価であって、 $\delta 4.56 \text{ ppm}$ に一重線となってあらわれる。



第四図の β -シケトン型イリドX(融点 132°)を合成したところ、そのメチレンプロトンは等価であった。したがって、他の同種のイリドIV, V, VIと同様、 $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 系はW型の配座をとっていて、ジグザグ型の配座X'ではないと結論される。

第五図のカルベトキシメチリドXI(融点 131°)を合成したところ、メチレンプロトンはやはり等価であることがわかった。よって図示のようにメチレンがイオウ原子から遠ざかったW型の配座が適当と考えられ、VII, VIIIの場合と同様の配座XI'に固定されているとは信じ難い。

もともとイリドIでシスベタイン式の寄与が大きいのは S^{\oplus} と O^{\ominus} との静電的な引き合いが安定化に役立ったためである。 β -シケトン型イリドXの $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 鎖がIV~VIと同様W型に配列するのは、二つのO原子が S^{\oplus} を上下から挟む構造が有利なためであろう。しかし、スルホニルメチリドVII, VIIIではスルホン基の二個のO原子は、エノレートO原子ほど強い負電荷を持たないので、非結合原子間の反撥のすくない配座、つまりジグザグ型におちつくのであろう。ところがVIIのフェニル基をOEt基でおきかえたイリドXIでは、かさばりが少ないため、立体反撥の効果は無視され、O原子間の静電的反撥が少なくなるようにスルホン基のO原子が S^{\oplus} をはさむ方向に向きを変えるものと解せられる。

文献(1) 野崎, 近藤, 高久, *Tetrahedron Letters*, 251 (1965). (2) 野崎, 高久, 常本, 山本, 近藤, *日化*, 88, 1 (1967). (3)(a) A.J. Speziale, K.W. Ratts, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 5603 (1965); (b) Hochrainer, W. Silhan, *Monatsh.* 1477 (1966); (c) K.W. Ratts, *Tetrahedron Letters*, 4707 (1966). (4) イリドのスルホン化については; 野崎, 高久, 林, *Tetrahedron Letters*, 2303 (1967). (5) これに類似したメチレンプロトン非等価性の例については (a) G.M. Whitesides, D. Holtz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 2628 (1964); (b) T.H. Siddall, III, C.A. Prohaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1172 (1966); (c) R.J. Seymour, R.C. Jones, *Tetrahedron Letters*, 2021 (1967).

22. オレフィン-水銀(II) イオン錯体の化学構造

(東大工) 〇斉藤 泰和・松尾 仁

1. はじめに

エチレンは水溶液中のパラジウムイオンによってアセトアルデヒドに酸化される。この反応は、パラジウムの再酸化過程とくみあわせると、エチレンと酸素からアセトアルデヒドをうる触媒反応となり、Wacker 法と呼ばれて広く工業化されている¹⁾。このような、金属イオンによるオレフィンの酸化反応は、ほかに水銀(II)²⁾、タリウム(III)³⁾、鉛(IV)⁴⁾などが知られている。

オレフィンを硝酸オニ水銀水溶液に導入すると、オレフィンがβ-ヒドロキシアルキル水銀(II)錯体として溶存し、それを加熱するとカルボニル化合物が生成する。着目したのはこの過程を高分解能核磁気共鳴によって観察した⁵⁾。反応溶液からぬけてできる気体の量が液相に溶存する量にくらべて無視できるほど小さいことは、静置法の実験で確認した。Hg(NO₃)₂ 2M, HNO₃ 2N, NaNO₃ 0.5M の 50cc 水溶液に室温で 30min プロピレンを吹きこんで得た β-ヒドロキシプロピル水銀(II)錯体 (0.69M) の 50.0% における錯体の減少およびアセトンの増加速度は、錯体濃度に関してそれぞれ 1 次で、TMS 外部標準に対して求めた速度定数は $1.52 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ および $1.51 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、TMS を介せずそれぞれ 1 次反応にして扱うものとして求めた速度定数は $1.52 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ であった。したがって、β-ヒドロキシプロピル水銀(II)錯体は、硝酸オニ水銀水溶液によるプロピレン酸化反応の反応中間体であると結論した⁶⁾。プロピレンのヒドロキシ水銀化反応は静置法では追跡できないほど速やかな過程である。

重水中でこの反応を行うと特に d₁ 成分が多いとは認められないので、分子内水素移行によるものと考えられる。この点では、パラジウムイオンによるオレフィン酸化反応と類似している。ところが、水銀イオンによる酸化反応はプロピレン、1-ブテン、2-ブテン類の順に速くなり、この順はパラジウムイオンの場合と逆になる。また水素イオン濃度に対する反応速度の依存性が、パラジウムイオンでは -1 次、水銀イオンでは 1 次となつてたがいに異なる。このような違いは、オレフィンπ錯体からの錯体への移行が律速とされているパラジウムイオン-オレフィン酸化反応⁷⁾と違って、水銀イオンによる場合は、そのあとのσ錯体の分解過程が律速であるところから来るものかもしれない。(オレフィンのオキシ水銀化反応で、オレフィンがπ配位したいわゆるマーキエリニウムイオンを経由するという説は、おぼえてからとなえられている⁸⁾⁹⁾。

このように、Wacker 反応を理解するにも、水銀イオンによるオレフィン酸化自体を理解するにも、オレフィン-水銀(II)イオン錯体の化学構造を研究することは、大きな意義がある。

2. ヒドロキシアルキル水銀(II)錯体のNMR

酢酸キニ水銀水溶液に、室温またはそれ以下の温度で、エチレン、プロピレン、1-ブテン、*c*-2-ブテン、*c*-2-ブテンおよびイソブテンを吹きこんで得たオレフィン-水銀(II)錯体の60Mc NMRスペクトルは、図1に示す通りである。エチレン以外はいずれも、単純に $n+1$ 則から理解のできるスペクトルを与える。

アセトンを用部標準 ($\tau = 7.83$) として求めたこれらのオレフィン-水銀(II)錯体の化学シフトおよびプロトン-プロトン結合定数を表1に、プロトン-水銀結合定数を表2に掲げる。

エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンから得られる β -メトキシアルキル水銀(II)錯体(酢酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物)の α -水素および β -水素の化学シフトは、それぞれ $\tau_\alpha = 7.63 \sim 7.98$, $\tau_\beta = 5.99 \sim 6.41$ (CCl_4 飽和溶液, TMS内部標準)と求められている¹⁰⁾ 表1の結果と比較すると、 β 位がメトキシ基かヒドロキシ基かで化学シフトにあまり差異はないことがわかる。また水素間の結合定数は、 β -メトキシエチル水銀(II)錯体で $J_{\alpha\beta} = 6.8 \sim 7.2$ cps, β -メトキシプロピル水銀(II)錯体で $J_{\alpha\beta} = 5.1 \sim 5.8$ cps, $J_{\beta\gamma} = 5.7 \sim 6.1$ cps, 2-メトキシ-*n*-ブチル水銀(II)錯体では $J_{\alpha\beta} = 4.9 \sim 5.4$ cps, $J_{\beta\gamma} = 7.1$ cps と報告されている¹⁰⁾ シクロヘキセンおよび2-1ルボルネンを酢酸キニ水銀水溶液でヒドロキシ

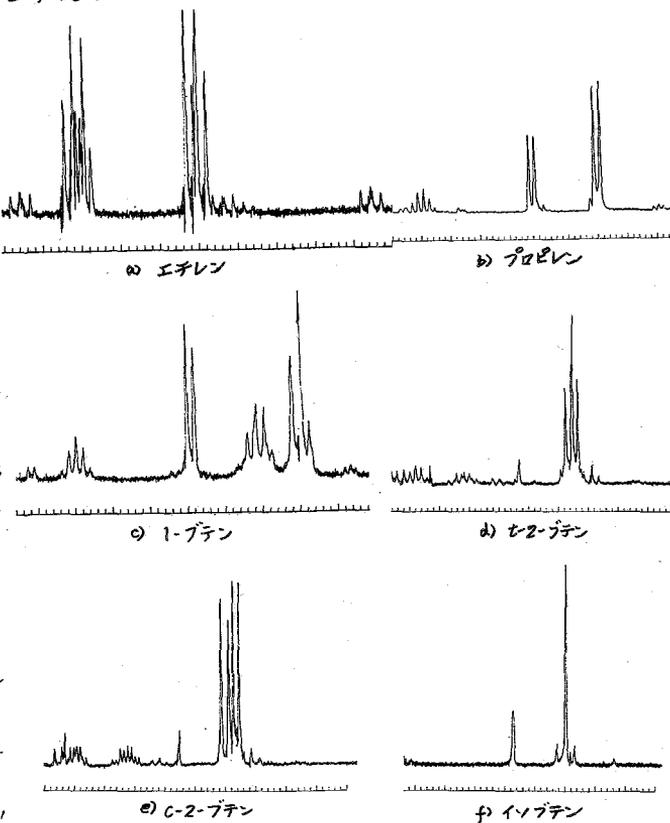


図1 各種オレフィン-水銀(II)イオン錯体の60Mc NMRスペクトル

水銀化すると、水銀イオンと水酸イオンはそれぞれゴーシュ位およびシス位(*exo-exo*位)に入り、シクロヘキセンの C_1 と C_2 につく水素間の結合定数は10cps, また2-1ルボルネンの C_2 と C_3 につく水素間の結合定数は6.8cpsとなる¹⁰⁾。したがって、 $J_{vic}(trans) = 10$ cps, $J_{vic}(cis) = 6.8$ cpsの程度となることがわかる。表1の β -ヒドロキシアルキル水銀(II)錯体および上述の β -メトキシアルキル水銀(II)錯体の $J_{\alpha\beta}$ の値をみると、エチル錯体を除いていずれも6.8 cps より小さい。これはH-Hのゴーシュ-コンホメーションの重要性を示唆するものである。たとえば、*c*-2-ブテンから得られる β -ヒドロキシ水銀(II)錯体では、 $J_{\alpha\beta} = 5.4$ cps と求められた。これから、水銀イオンと水酸イオンが*c*-2-ブテンにトランス付加ししかる分子内回転しない(このときH-Hはトランスで固定)という可能性は否定できる。また、

表1 β-ヒドロキシアルキル水銀(II)錯体のプロトン化学シフトと結合定数

オレフィン	β-ヒドロキシアルキル水銀(II)錯体	化学シフト*1 (ppm)					結合定数(cps)		
		α	β	β'	δ	δ	αβ	αβ'	βδ
エチレン	CH ₂ OHCH ₂ HgNO ₃	7.79	6.23	—	—	—	7.8*2	—	—
プロピレン	CH ₃ CHOHCH ₂ HgNO ₃	7.66	5.79	—	8.79	—	5.9	—	5.9
1-ブテン	CH ₃ CH ₂ CHOHCH ₂ HgNO ₃	7.66	6.08	—	8.60	9.14	5.9	—	5.9
α-2-ブテン	スレオ-CH ₃ CHOHCH(CH ₃)HgNO ₃	6.93	6.13	8.70	8.81	—	5.4	7.6	6.0
ε-2-ブテン	エリスロ-CH ₃ CHOHCH(CH ₃)HgNO ₃	6.99	6.14	8.62	8.81	—	4.0	7.6	6.0
イソブテン	(CH ₃) ₂ COHCH ₂ HgNO ₃	7.52	—	—	8.61	—	—	—	—

*1 アセトン(T=7.83 ppm)を内部標準として。 *2 $J_{\alpha\beta} = (J_{\alpha\beta} + J_{\alpha\beta'})/2$ として。

表2 β-ヒドロキシアルキル水銀(II)錯体のプロトン-水銀結合定数

オレフィン	β-ヒドロキシアルキル水銀(II)錯体	結合定数(cps)					
		^α H _g		^β H _g		^γ H _g	
		60Mc	100Mc	60Mc	100Mc	60Mc	100Mc
エチレン	CH ₂ OHCH ₂ HgNO ₃	271	269	228	231	—	—
プロピレン	CH ₃ CHOHCH ₂ HgNO ₃	261	259	?*1	?	0	0
1-ブテン	CH ₃ CH ₂ CHOHCH ₂ HgNO ₃	259		?		?	
イソブテン	(CH ₃) ₂ COHCH ₂ HgNO ₃	256	255	—	—	23	23

*1 カップリングの存在することに疑問あり。

C-2-ブテンから得られる錯体のスペクトルの単純さを説明するには、トランス付加分子軸固定か分子内自由回転かを考えないわけにはいかないので、2-ブテン類のβ-ヒドロキシ水銀化錯体のC₂-C₃軸は、自由回転しているものと推論される。2-ブテン類に水銀イオンと水酸イオンとがトランス付加すれば、α-2-ブテンからエリスロ体、ε-2-ブテンからスレオ体ができる。シス付加可能な配位子挿入型であれば逆にα-2-ブテンからスレオ体、ε-2-ブテンからエリスロ体ができる。いまβ-ヒドロキシアルキル水銀(II)錯体において、Hg⁺が-O⁻(pH測定から-OH ⇌ O⁻ + H⁺のように解離することが判っている)に対してゴーシュ位にあるコンホメーションはエネルギー的に安定であり、水銀イオンとメチル基とがゴーシュ位にあるものは立体的に不利であるとする、エリスロ体ではH-Hゴーシュが有利、H-Hトランスが不利、スレオ体ではH-Hトランスが有利、H-Hゴーシュが不利となる。α-2-ブテンから得られる錯体のJ_{αβ}がε-2-ブテンからのJ_{αβ}より大きいのは、前者がスレオ、後者がエリスロであるとすれば説明がつく。そうすると、ヒドロキシ水銀化反応は配位子挿入型ということになる。またJ_{αβ}が2-ブテン類<1-ブテン、プロピレン<エチレンの順に大きくなるのは、H-Hがトランスでいる重率が大きくなるためとしてよく理解できる。

最近、ビニル¹H-¹⁹⁹Hg結合定数が、トランスで約600 cps、ゴーシュで約100 cpsの値をとること、およびβ-メトキシエチル水銀(II)塩化物(CHCl₃溶液でJ_{βHg} = 231.5 cps)は分子内同

転していることが明らかにされた¹³⁾。β-ヒドロキシエチル水銀(II)錯体のJβHgも分子内回転の結果とみることができ、さきの2-ブテン錯体における推論とよく調和している。ゼミナル¹⁴⁾ ¹⁹⁹Hg結合定数は、フェルミ接触相互作用によること知られている¹³⁾¹⁴⁾ JαHgの値がエチレン>プロピレン>1-ブテン>イソブテンの順になるのは、炭素-水銀結合の共有結合性がこの順に小さくなるためであろう。

3. エチレン-水銀(II)イオンπ錯体(マーキュリニウムイオン)のNMR

エチレンを硝酸オニ水銀水溶液に吹きこんで得られるβ-ヒドロキシエチル水銀(II)錯体は、A₂X₂スピン系として解析されている¹⁵⁾。この系のNMRスペクトルをよく見ると、上記の錯体によるピーク群のほか、三重項のようなピークがτ=6.29 ppmの位置に、図2のよ

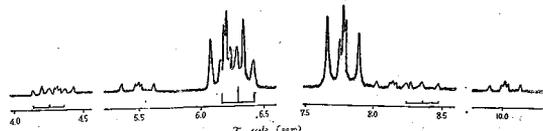


図2 エチレン-水銀(II)イオン錯体の60Mcスペクトル(拡大図)

うに重畳していることがわかる。ところが酢酸オニ水銀水溶液にエチレンを吹きこんだ場合には、A₂X₂ピーク群だけしか現れない。¹⁹⁹Hgの存在率に見合う強さのサテライトが左右2組あらわれるところから、硝酸オニ水銀水溶液に溶けこんだエチレンは、β-ヒドロキシエチル水銀(II)錯体のほかになんらかの水銀錯体が共存していることになる。

オレフィン-金属イオンπ錯体のNMRはすでに多くの研究がなされている¹⁶⁾。π配位したオレフィンの化学シフトは、配位する金属イオンによって異なるが、自由オレフィンより高磁場側に現われるのが一般的である。また、水素-金属核結合定数は¹⁹⁵Ptの場合、K[(CH₂CH₂)PtCl₃] (CH₃COCH₃溶液)でJ_{H-195Pt}=66.8 cpsである¹⁷⁾。この値がアルキル白金錯体のそれと大差ないことは興味深い。たとえば[(CH₃)₃Pt]NO₃ (水溶液)、[(CH₃)₃PtI]₂ (CHCl₃溶液)のJ_{H-195Pt}はそれぞれ77.3 cps¹⁸⁾、77.5 cps¹⁹⁾である。上記水銀錯体の結合定数は247 cpsであった。β-ヒドロキシエチル水銀(II)錯体のJαHgは271 cpsだから、白金π錯体との対応を考慮して、この三重項のピークを与える水銀錯体はエチレン水銀(II)π錯体であろうと考える。化学シフトも、K[(CH₂CH₂)PtCl₃]がτ=6.41である¹⁷⁾のと同当であろう。水銀(II)イオンは正四面体型4配位構造をとる。エチレンの水素が立体的に2組に区別されるとすれば、NMRスペクトルはA₂B₂系となり、三重項のように見えることはありうる。

1) J. Smidt, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959); **74**, 93 (1962) 2) B.C. Fialding, H.L. Roberts, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1266, 1627 3) P.H. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 990, 4423 (1960); **82**, 1597 (1966) 4) R. Grigg, in K.B. Wiberg, *Oxidation in Organic Chemistry*, A, p.298, Acad. Press (1965) 5) 斎藤 小松 藤丸 米田 日比野 1959年 12 226 (1966) 6) 斎藤 松尾 2010 船橋討論会予稿 p.28 (1969) 7) P.H. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1595 (1966) 8) J. Chatt, *Chem. Revs.*, **48**, 7 (1951) 9) 南川 工誌誌 66, 1037 (1963) 10) S. Branststein, *Disc. Faraday Soc.*, **31**, 25 (1962) 11) M.M. Andersson, P. H. Henry, *Chem. & Ind.*, **1961**, 2053 12) M.M. Kisevov, J.F. Schaefer, *J. Organometal. Chem.*, **5**, 589 (1964) 13) J.V. Hutton, W.G. Schneider, W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1330 (1963) 14) G. Smith, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2031 (1962); **40**, 2037 (1964); **42**, 9351 (1965) 15) P.R. Wallis, W. Kitching, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1531 16) M.L. Maddox, S.L. Stanford, H.D. Koesz, *Adv. Organometal. Chem.*, **2**, 1 (1965) 17) H.P. Fritz, K.E. Schwabstrom, D. Salmann, *J. Organometal. Chem.*, **5**, 551 (1964) 18) J.A. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4926 19) G.L. Morgan, R.D. Rennick, C.C. Saeng, *Inorg. Chem.*, **5**, 372 (1966)

23. マロン酸錯体のPMRスペクトル

(和歌山大教) ○米田 速水
(藤沢薬品中研) 森本 行洋

有機配位子が金属イオンに配位したとき、それが遊離状態においては示さなかったような挙動を示すことがある。我々はこれを配位効果と呼ぶこととする。このような配位効果は、酵素の触媒作用や工業的に用いられる触媒の作用を錯塩化学の立場から究明しようとする者にとって極めて重要な意味を持つものである。最近マロン酸錯塩のP.M.R. スペクトルを測定した結果、それらが極めて顕著な配位効果を示すことを発見したのでここに報告する。

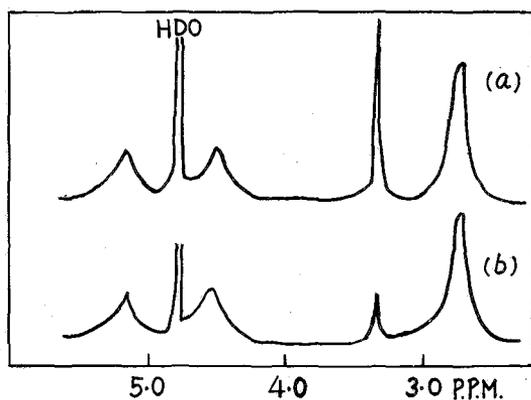
実 験

試料: $[\text{Co mal en}_2]\text{NO}_3$ は $[\text{Co CO}_3 \text{en}_2]\text{NO}_3$ にマロン酸を効かせることによつて得られた。また $\text{K}[\text{Co mal}_2 \text{en}]$ は大阪大学理学部の日高氏から供与されたもので、製法は末尾の文献によつたものである。¹⁾

NMR測定: 測定はVarian A 60 NMRスペクトロメーターを使用した。測定はすべて重水の溶液について行ない、化学シフトは3-(trimethylsilyl)-propane sulfonic acidのNa塩を内部標準として測定した。

結果と考察

才1図に $[\text{Co mal en}_2]\text{NO}_3$ の重水溶液のPMRスペクトルを示す。曲線a, bはそれぞれ溶解後5分、30分後に測定したものである。各シグナルの帰属は、それぞれの相対強度を比べることによつて容易に行なうことができる。すなわち図の高磁場側のbroad bandはエチレンジアミンの CH_2 プロトン、そのすぐ低磁場側のシャープなpeakはマロン酸基の CH_2 プロトン、低磁場側の2つのbroad bandsはエチレンジアミンの NH_2 プロトンのシグナルである。ここで注目すべきことは、マロン



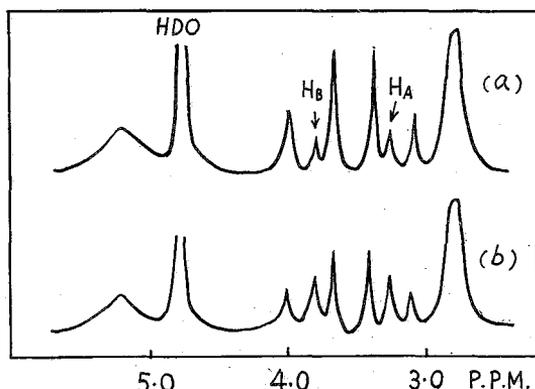
才1図 $[\text{Co mal en}_2]\text{NO}_3$ のPMR
スペクトル

酸基の CH_2 のシグナルが時間とともに強度を減じることである。これは CH_2 の水素が重水素と交換するためである。これに関連して指摘したいことは、このような交換反応がマロ

ン酸の Na 塩の重水水溶液については観測されないことである。すなわちマロン酸の Na 塩では 90 °C に溶液を保っても交換反応は起らないのである。したがってマロン酸錯塩に見られる交換反応は *chelation-induced exchange* とみなすことができる。

同じような交換反応は $K[Co\ mal_2\ en]$ の重水水溶液についても観測される。オ2図

にその PMR スペクトルを示す。曲線 a, b はそれぞれ溶解後 5 分, 30 分後に測定したものである。ここで高磁場側の broad peak, 低磁場側の broad band はそれぞれエチレンジアミンの CH_2 , NH_2 プロトンによるものである。これらの中間に現われる一連の peaks はマロン酸基の CH_2 プロトンのシグナルと考えられる。この場合もマロン酸基の CH_2 プロトンのシグナルは時間の経過とともに強度を減じ, ついに完全に消失してしまう。これら一連のシグナルのうち, 図中 H_A , H_B と示したピークを除いて考えると, AB 型の四重線を形成していることがわかる。この錯体の立体模型



オ2図 $K[Co\ mal_2\ en]$ の PMR スペクトル

を組んでみるとわかることであるが, マロン酸基は錯基内で 2 種類の *orientations* を取ることができる。一つはマロン酸基のキレート環がエチレンジアミンの方に向かって折れ曲がっている形であり, 今一つはマロン酸基のキレート環がエチレンジアミンから遠ざかるように折れ曲がっている形である。それゆえ 1 個の *en* と 2 個の *mal* とのなす錯体には, *mal* の向きによる 3 種の組み合わせに対応して 3 種の構造が可能である。実測のスペクトルのマロン酸基の CH_2 のシグナルには, ほかに四重線が見当たらないから, 少なくとも溶液中では 2 個の *mal* のキレート環は等価であると推定される。そこで我々は溶液中で *mal* のキレート環が *flipping* しており, 互いの *orientations* のちがいを解消しているものと考えている。しかしそのような *flipping* を行なっても, 1 個の CH_2 基内の 2 個の H 原子の非等価性はなくなる。すなわち 1 個の H 原子はつねに *en* の NH_2 に近く向いており, 今 1 個の H 原子はつねに *en* の NH_2 に対して遠くに存在する。このようにして *mal* の CH_2 シグナルの四重線構造が理解される。このようなタイプの非等価性もキレート形成によってのみ現われる現象であるので, 一種のキレーション効果と考えられる。同様なタイプの CH_2 プロトンの非等価性は, $Na[Co(NO_2)_2\ glycin_2]$ の PMR スペクトルにも見出される。さてこのように四重線として現われるべき *mal* の CH_2 プロトンのシグナルが 6 本のピークとなって観測されるのは, 重水素交換によって新たに $CHAD$ と $CHBD$ とが生じるためである。 $CHAHB$ の四重線と $CHAD$, $CHBD$ の 2 本の一重線の相対強度は時間とともに変化し, はじめ微弱であった一重線が漸次相対強度を増し, 長時間後にすべてが消失する。

最後にこれらマロン酸錯塩の *mal* キレートの CH_2 の交換の原因について考察を加え

よう。ここで我々はマロン酸ジエチルエステルの活性メチレンのことを想起する。すなわち、マロン酸やその Na 塩では CH_2 はふつつ置換反応を行なわないが、エステルになると CH_2 は活性化して置換反応を行なうようになる。このことは次のように理解される。マロン酸塩ではカルボキシル基が $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O}^- \\ \searrow \text{O}^- \end{array}$ の形で存在するために孤立したカルボニル基を持たない。(マロン酸に関する置換反応はふつつ塩基性の溶液で行なわれるので、遊離酸のことは考えないことにする。)ところがジエチルエステルでは、2個の $\text{C}-\text{O}$ のうちの1個がエステル結合によって一重結合として固定されるので、残りの $\text{C}-\text{O}$ はカルボニル基としての性格を帯びることになる。そこでマロン酸エステルの分子内では CH_2 が2個の不飽和基にはさまれることになる。このような状態はアセチルアセトンやアセト酢酸エステルの CH_2 の状態と類似である。このような状態の CH_2 はルイス酸によって容易にプロトンを引き抜かれ、 C 原子上にローンペアを生じる。求電子的試薬がこのローンペアにアタックして置換反応が完結される。このように考えると、マロン酸 CH_2 を活性化するのにエステル形成か何かの手段によって孤立したカルボニル基をつくる必要があることがわかる。キレート形成もそのような手段の一つであったわけである。したがってこの種のキレート形成によって誘起された交換反応の発見は、金属錯塩を有機合成に利用する可能性を示唆するものとして意義のあるものと云えよう。

追記: キレート形成によるマロン酸 CH_2 の活性化は Co(III) 錯体のような *inert* 錯体にもみられるのではなく、 Al 錯体のような *labile* 錯体にも認められる。すなわちマロン酸の Na 塩の重水素水溶液では CH_2 シグナルの強度は時間とともに減少しないが、これに少量の AlCl_3 を追加すると、 Co(III) 錯体の場合と同様に時間とともに強度の減少が起るのである。

我々はマロン酸錯塩以外にもこのような *chelation-induced exchange* を期待しており、目下探索中である。NMR を武器として金属錯体の触媒作用を解明しようとするのが我々の最終目標である。

文 献

- (1) F. P. Dwyer, I. K. Reid and F. L. Garvan, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1285 (1961).

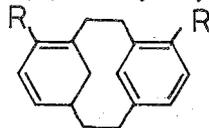
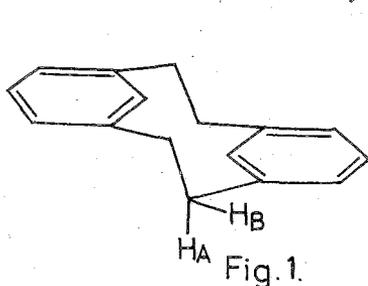
24. [2.2] メタシクロファン誘導体のNMRスペクトル

(都立大埋) 畑 一夫・佐藤 武雄・○赤堀 頌利

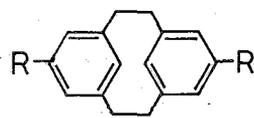
緒言 [2.2]メタシクロファンはBrownらによりX線回折がなされ、Fig. 1に示す構造を
もっていることが明らかにされた。Boekelheideらはこの化合物のNMRスペクトルを
測定し、8,16-位陽子は相手側ベンゼン環(B(A)による磁気異方性のため、5.77 τ と異常
に高磁場にシフトすることを見いだした。C₁, C₂およびC₉, C₁₀メチレン陽子は7.45 τ に
中心をもつA₂B₂型吸収を示し、ベンゼン環およびC-C単結合磁気異方性のため非等価メチ
レンであることを明らかにした。さらにGutowskyらも60 Mc, 15 Mc NMRスペクトル
から非等価メチレンH_a, H_bの解析を行なっている。我々は[2.2]メタシクロファンの立体的
問題を更に詳細に調べるため、-80~+190 $^{\circ}$ Cの温度範囲にわたりNMRスペクトルを測定
し、[2.2]メタシクロファンの10員環の反転の可能性および4,14-ニ置換[2.2]メタシクロフ
アン(I~IV)ならびに5,13-ニ置換[2.2]メタシクロファン(V~IX)のNMRスペクトルを解析
し、アリール陽子およびメチレン陽子H_a, H_bの化学シフトにおよぼす置換基効果をHammett
則の観点から考察し、感度 ρ がどのような影響をうけるかを検討した。

測定 NMRスペクトルはVarian A 60 NMR spectrometerにより測定した。試料は
既報で合成したものを用いた。化合物ⅢのNMRスペクトル測定温度は-80 $^{\circ}$ C(CS₂中)か
ら190 $^{\circ}$ C(HBC中)の範囲で行った。I~IVは約10%(%)四塩化炭素中、V~IXは約5%(%)DMSO-d₆
中で測定、内部標準にはTMSを用い、CPSまたは τ 値を用いて表わした。

結果および考察 [2.2]メタシクロファンのNMRスペクトルの温度変化をFig. 4に、各
陽子の化学シフト値をTable. 1に示す。Fig. 4にみられるように7.45 τ に中心をもつA₂B₂
型メチレン陽子の吸収は-80~190 $^{\circ}$ Cにおいてほとんど変化がみられない。これは[2.2]メタ
シクロファンの8,16-位陽子の立体障害のためⅢa \rightleftharpoons Ⅲb間の反転が阻止され、190 $^{\circ}$ Cという高
温においても10員環はchair型をとっていることを示す。このNMRスペクトルからの知
見は化合物ⅢおよびⅣの光学分割を行うことにより化学的方法でも証明された。また8,16
位-陽子の化学シフトは温度上昇に伴い低磁場側へのシフトが見られる。これは分子内運
動が温度上昇と共に増加するため相手側ベンゼン環中心からの距離が大となるためベンゼ
ン環電流によるシャヘイの減少をきたすためと考えられる。



- I R = OCH₃ V R = CN
 II R = CH₃ VI R = CHO
 III R = H
 IV R = COOH
- Fig. 2.



- VII R = CH
 VIII R = H
 IX R = CN
- Fig. 3.

4,14-ニ置換(2,2)メタシクロファンおよび5,13-ニ置換(2,2)メタシクロファンの化学シフトを Table 2 および Table 3 にあげた。4,14-ニ置換体のメチレン陽子は置換基側(1,2位)と置換基の反対側(9,10位)で2組の A_2B_2 型吸収を示す。他方、5,13-ニ置換体では1組(1,2と9,10位)の A_2B_2 型吸収を示す。ここでは A_2B_2 型メチレン陽子の解析は AB 近似を用いて行なった。Fig. 6 は 8,16-位および 6,12-位アリール陽子の化学シフトと Hammett の置換基定数 σ_m にプロットしたものである。

一般にベンゼン核陽子の相対化学シフトに対しては Hammett の ρ 値を直接適用してもより相関関係は得られないといわれているが、置換(2,2)メタシクロファンのアリール陽子の相対化学シフトと Hammett σ_m の間には直線関係が成立する。すなわち、8(16), 6(12)位は置換基 R からはいずれもメタ位にあり、その化学シフトと置換基定数 σ_m の間には直線関係が存在するが、その ρ 値は異なる値が得られ、最小二乗法で得た $-\rho$ 値は 6(12)位陽子では 28.15 cps/ σ , 8(16)位陽子に対しては 14.52 cps/ σ の値が得られた (COOH と CHO を除外する)。この各々の ρ 値に対する相関係数は 0.966 および 0.993 であり Hammett 則が成立している

と見なせる。この ρ 値の差より 8(16)位陽子の化学シフトにおよぼす 4(14)位置換基効果は 6(12)位陽子の化学シフトに対するそれよりも小さなことがわかる。この現象は見かけ上にすぎず、むしろ 8(16)位陽子は相手側へ

Table 1

Temp(°C)	8,16	Hb	Ha	5,13	4,6,12,14
-80	247,4	120,0	181,2	428,4	415,2
27	251,6	120,6	181,6	429,8	416,3
67	254,5	122,7	181,7	430,2	417,1
126	256,6	122,6	182,2	430,4	417,4
190	270,9	125,3	193,7	431,6	418,6

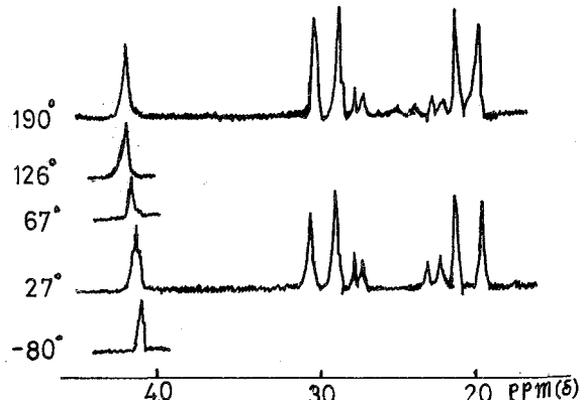
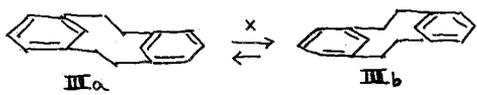


Fig. 4

Table 2

R	9,10			1,2			
	8,16	5,13	6,12	Ha	Hb	Ha	Hb
OCH ₃	255,0	402,1	415,5	119,7	176,1	95,6	210,3
CH ₃	252,9	424,5	411,3	119,5	179,5	105,6	197,0
H	254,8	430,8	418,2	122,7	182,9	122,7	182,9
COOH	264,7	450,7	432,3	124,6	189,0	121,3	218,3
CN	264,0	451,2	434,0	128,6	196,2	133,4	225,0
CHO	261,0	477,6	440,8	131,2	199,0	108,7	277,3

ンゼン環上に位置し、大きなシヤヘイをう
 けているため置換基よりの伝達効果が平均
 化されやすくなり、8(16)位陽子に対する ρ
 値は6(12)位陽子のそれに比し小さな値とな
 る。p-置換トルエン、p-置換エチルベンゼ
 ンのメチレンおよびメチル基の相対化学シ
 フトとHammett σ_p の間には直線関係の成
 立することが知られている。我々は4,14-二置換
 (2,2)メタニクロフアンの9,10位メチレン陽子HA,
 HBの相対化学シフトとHammett σ_p の関係を検討
 した結果、HAに対する $-\rho_{HA}$ とHBに対する $-\rho_{HB}$
 の間では明らかに差のあることを見いだした。す
 なわち9,10位 axial陽子HA および equatorial
 陽子HBの相対化学シフトとHammettの σ_p の間
 には直線関係が成立し、最小二乗法で得た $-\rho_{HA}$ は
 9.96 cps/ σ , $-\rho_{HB}$ は20.06 cps/ σ であり、各々の
 相関係数は0.975および0.936である。しかし、
 9,10位陽子の置換基効果はFig. 5にみられるよう
 に経路Aおよび経路Bからの寄子があるため、単
 なるHammett σ_p (経路Aより)に加えて経路B (補
 正項)からの寄子を考慮しなければならぬ。p-置換
 トルエンのメチル基の $-\rho$ 値は12.5 cps/ σ ,
 p-置換エチルベンゼンのメチル基の $-\rho$ 値は6.76
 cps/ σ の値が報告されているので、その比6.76/
 12.5 $\times \sigma_p$ が経路Bを通じての補正項と見なせる
 ので、Hammett σ_p の代りに $\sigma_p + \frac{6.76}{12.5} \sigma_p$ をとり
 その値とHA HBの相対化学シフトから最小二乗
 法を用いて得た $-\rho$ 値は、 $-\rho_{HA} = 6.877$ cps/ σ , $-\rho_{HB} =$
 14.385 cps/ σ , 各々の相関係数は0.981 および
 0.978であり σ_p を用いた時より高い相関係数が得
 られた。また ρ 値を考察すると σ_p を用いたとき、
 $-\rho_{HA} = 9.96$, $-\rho_{HB} = 20.06$ であり、これらの値はp-置
 換トルエンのメチル基の $-\rho = 12.5$ にくらべていすれ
 も差が小さく、むしろ $\sigma_p + \frac{6.76}{12.5} \sigma_p$ を用いたと
 きの $-\rho_{HA} = 6.887$, $-\rho_{HB} = 14.385$ がよい値である。
 5,13-二置換(2,2)メタニクロフアンの1,2および
 9,10位メチレン陽子についても同様なメチレン陽

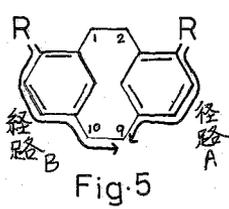
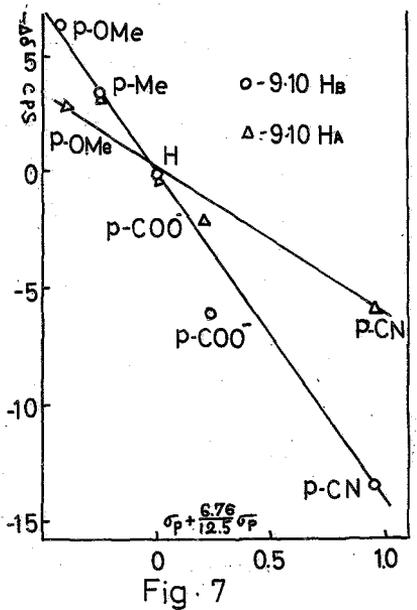
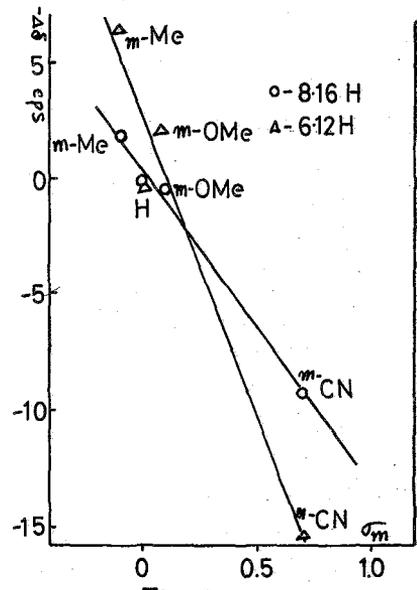


Table 3

1,2,9,10-H		
R	Ha	Hb
Me	120,5	185,5
H	117,8	187,2
CN	127,0	196,0



子の非等価性が見いだされた。すなわち axial 陽子 H_A および equatorial 陽子 H_B の相対化学シフトは $\delta_m + \frac{6.76}{12.6} \delta_m$ から最小二乗法で得た ρ 値は $-\rho_{H_A} = 6.93$, $-\rho_{H_B} = 8.849$ cps/δ であり、各々の相関係数は 0.931 および 0.995 である。5,13-ニ置換体の ρ_{H_B} は 4,14-ニ置換体のそれにくらべて小さな値となっているが、これは 5,13-ニ置換体では溶媒に DMSO- d_6 を用いたため溶媒効果が大きく寄与しているためである。他方、 H_B の ρ 値では 4,14-ニ置換体、5,13-ニ置換体においてあまり大きな変化が見られない。これは DMSO の溶媒効果が小さいものと考えられる。これら ρ_{H_B} が ρ_{H_A} より大である事実は置換基のおよぼす環電流効果では説明がつかず現在その原因は明らかではないが次のような寄与を考えれば定性的には説明できる。稲本らは⁽⁷⁾ 6-置換ベンゾルボルネンの C_9 bridge 陽子の化学シフトにおよぼす置換基効果を検討し、その syn 陽子と anti 陽子から得た ρ 値に僅かではあるが明らかに差のあることを見いだした。この説明として C_9 -bridge メチレンの anti 陽子の結合に用いられる bridge 炭素の sp^3 orbital とベンゼン環の π 電子系との相互作用によると考えている。[2,2] マタシクロファンのメチレン陽子の配座はベンゾルボルネンメチレン陽子配座と非常に類似しており H_B の結合に用いられる bridge 炭素の sp^3 orbital とベンゼン環との内の電子的作用があれば、このような相互作用のない H_A の ρ 値に比し H_B の ρ が大きな値をとると考えられる。

文献

- 1) Brown, C., J. Chem. Soc., 3278 (1953)
- 2) Wilson, D.J., Boekelheide, V., and Griffin, R.W., J. Am. Chem. Soc., 82 6302 (60)
- 3) H. S. Gutosky, and C. Juan., J. Chem. Phys., 37 120 (1962)
- 4) 日本化学会第 20 年会 講演予稿集(Ⅳ) P 142
- 5) 日本化学会北海道支部大会 講演要旨集 P 11
- 6) S. H. Marcus, W. F. Reynolds and S. I. Miller., J. Org. Chem., 31 1872 (1966)
- 7) N. Inamoto, S. Masuda, K. Tori, K. Aono, and H. Tanida., Can. J. Chem. 45 1186 (1967)

25. ナイロン6,66のモノマーおよびオリゴマーの 高分解能NMR

(東レ基礎研) ○森 有一・額田 健吉・大西征一郎
丹沢 宏・福村 隆

1. まえがき

ナイロン中には、種々のオリゴマーが平衡的に存在し、それらのポリマー中における挙動はナイロン工業において重要な意味を持つている。オリゴマーの微視的性質の1つであるコンホメーションの知見を得る目的で本研究を行った。ナイロン6および66から水で抽出された各環状オリゴマーの混合物を真空昇華法によつて分離し、ナイロン6環状モノマー(ε-カプロラクタム)(以後“環状”を省略する)、ダイマー、トリマー、テトラマー、ペンタマーおよびナイロン66モノマーを得て、それぞれの高分解能NMRおよびIRの吸収を測定し、次の結果を得た。

1) 各物質のNMRピークの帰属を決定し、二重共鳴法により測定可能なあらゆる化学シフトを求めた。2) -NH-基のプロトンのピークは常温ではトリプレットであるが昇温とともに消滅し、溶媒のピークに近づく。3) ε-カプロラクタムのアミド結合のみ *cis* で他のオリゴマーのアミド結合はすべて *trans* である。4) ε-カプロラクタムは溶液中で2種のイス型の間で速い速度で交換している。5) ナイロン6ダイマーは溶液中で対称中心をもつた構造で固定していると推察される。6) ナイロン6トリマー、テトラマー、ペンタマーはそれぞれC-C結合のまわりで自由回転を行つていてFlexibilityが大きい。

2. 実験方法

溶媒として四塩化炭素、抱水クロラール、エチレンクロルヒドリン、ギ酸を用いVarian社製HR-100, A-60によつてNMRスペクトルを測定した。測定温度は-10℃~120℃で二重共鳴法を用いた。また化学シフトは内部基準TMSからのシフトとして求めた。尚赤外線吸収スペクトルはKBr錠剤法によりPerkin-Elmer 125型分光器で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 各オリゴマーのNMRスペクトルおよび化学シフト

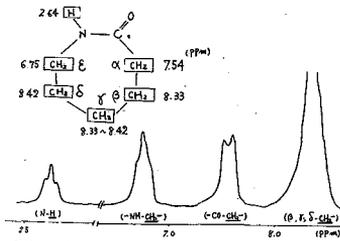


図1(a) ε-カプロラクタムのNMRスペクトル(100Mc)
(12℃, 20%トルエン溶液, 常温)

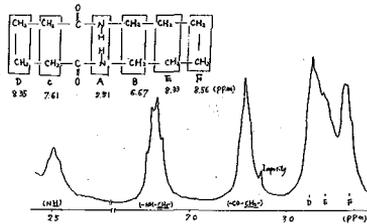


図1(b) ナイロン6,6モノマーのNMRスペクトル(100Mc)
(ギ酸溶液, 常温)

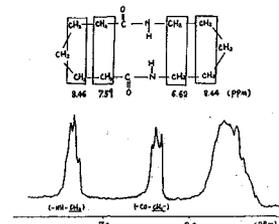


図1(c) ナイロン6ダイマーのNMRスペクトル(100Mc)
(ギ酸溶液, 常温)

3.2 -NH-基プロトンのNMRスペクトル

図2に示される様にε-カプロラクタムの-NH-基のプロトンのピークは昇温とともに強度を減じ、溶媒のピークに近づく。この様を変化は他のオリゴマーにおいても同様に認められることから-NH-基のプロトンの水素結合が昇温によつて切断され、ピークが高磁場側にシフトすることおよび昇温によつて-NH-基のプロトンと溶媒のプロトンとの交換速度が増し-NH-基のプロトンピークが溶媒のピークに吸収されてしまうという事がわかる。

3.3 各オリゴマーのアミド結合のコンホメーションの検討

アミド結合の磁気異方性の効果によつて、N-α-ブチルホルムアミドおよびホルムアミドの*cis*型の-NH-基プロトンのピークが*trans*型のそれよりもそれぞれ0.27, 0.23 ppm高磁場にシフトしていることが報告^{1,2)}されている。そこで*cis*のアミド結合をもつε-カプロラクタムを基準にして各オリゴマーの混合物のNMRスペクトルを測定し-NH-基プロトンの化学シフトの相対的な値を求めた。この際溶質同志の水素交換が問題とならないように充分低い温度で測定を行った。ともに*cis*型のアミド結合をもつ5員環ラクタムとε-カプロラクタムの混合物では-NH-基のプロトンのピークは一致し、*cis*型の-NH-基プロトンの化学シフトは一致する(図3(a))。ε-カプロラクタムの-NH-基のプロトンのピークはダイマー、トリマーのそれよりもそれぞれ0.31, 0.25 ppm高磁場にシフトしていることからダイマー、トリマーのアミド結合は*trans*型であると決定される(図3(b), (c))。またこれらの結果は赤外線吸収スペクトルによつても裏付けられた。

3.4 ε-カプロラクタムのNMRおよびコンホメーション

(e)
-NH-基のプロトンを照射すると-NH-CH₂-のプロトンのピークと-O-C(=O)-CH₂-のプロトンのピークは非常に類似した格好を示す事から-NH-CH₂-CH₂-部分のコンホメーションと-O-C(=O)-CH₂-部分のそれとは良く似ていると考えられる。またβメチレンおよびδメチレンを照射するとαメチレンおよびεメチレンはそれぞれ典型的なシングレットおよびダブルットを示し、αメチレンおよびεメチレンのequatorialプロトンとaxialプロトンの間には化学シフトの差がない事がわかる。固定した状態ではアミド結合の磁気異方性の効果をαおよびεメチレンのそれぞれのaxial, equatorialプロトンに対して同等にする事が出来ないため、分子の内部回転によるaxial, equatorialプロトンのSiteの変換が充分速いため、両者の化学シフトが平均化されているものと考えられ、その様を変換として次の2つが考えられる。

- (1) 舟I型-舟II型, (2) イスI型-イスII型

変換が(1), (2)のいずれであるかを定めるためにαメチレンのピークの計算スペクトルをβメチレンのプロトンとの結合を考慮してA₂X₂

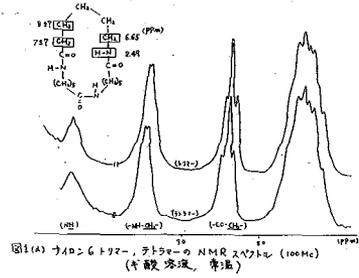


図1(a) ナイロン6トリアマー、ブチルホルムアミドのNMRスペクトル (100Mc) (水酸溶液、常温)

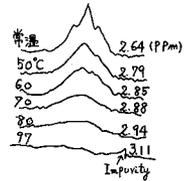


図2. ε-カプロラクタムの-NH-ピーク (60Mc) (水カプロラクタム溶液)

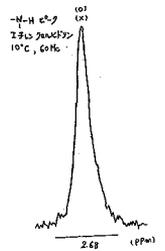


図3(a) ε-カプロラクタム(○)混合物 5員環ラクタム(x)



図3(b) ε-カプロラクタム(○)混合物 ナイロン6ダイマー(x)

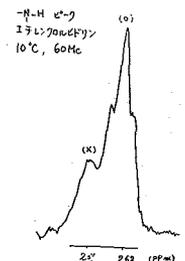


図3(c) ε-カプロラクタム(○)混合物 ナイロン6トリアマー(x)

スピン系で計算し実測スペクトルと比較した。結合定数としては Karplus の式および通らの式³⁾から求められるものを用いた。

舟型の変換を仮定した時、Karplus の式および通らの式、および両式から求められたスピン結合定数の平均値を用いた計算スペクトルは実測スペクトルと異なる。図4にその一例を示す。そこでこの変換は起つていないと考えられる。イス型の間での変換を仮定すると実測スペクトルからの視察によつて求めた2つの Vicinal 結合定数の和の絶対値 $|J+J'|$ は 8.5~9.0 cps であり、これは

Karplus の式から求められたものよりも大きく、通らの式から求められたものよりも若干小さい。そこでこの変換を仮定して通らの式から求められるスピン結合定数 $J=10.0$, $J'=0$ cps の値よりも若干小さな値 $J=9.0$, $J'=0$ cps を用いて計算したスペクトルは実測スペクトルと良く一致する(図5)。以上の事実から ϵ -カプロラクタム の溶液中での分子運動はイス I 型および II 型の間の変換であることが結論される。

3.5 ナイロン6ダイマーの NMR およびコンホメーション

ナイロン6ダイマーの融点は 348°C でナイロン6トリマー(247°C)テトラマー(264°C)、ペンタマー(253°C)の融点よりも 100°C 程高くその溶解度もトリマー等と比較すると非常に低い。この様を特異な物性を考慮すると、ダイマーが他のオリゴマーと異つた構造をもつことが想像される。J. Dale はダイマーの2個のアミド結合の双極子モーメントの相互作用および環状炭化水素のコンホメーションの安定性から図6の様な対称中心をもつた構造であると推察している。⁴⁾

そこで NMR スペクトルが図6の構造のための必要条件を満足しているか否かを検討した。 ϵ -カプロラクタム およびトリマーの場合 $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$ 部分の β メチレンのプロトンを照射すると α メチレンのピークは鋭いシングレットになり、その半値幅は 4.3 cps である。これは α メチレンの2個のプロトンの化学シフトがそれぞれの運動によつて平均化されたためと考えられる。一方ダイマーの場合は照射したときの対応するピークの幅は非常に広く、その半値幅は 12 cps となることから、この2個のプロトンの間には化学シフトが存在していて AB スピン系を示していると考えられ、したがつてダイマーの構造は固定していると推察される。そこでこの構造を決めるための手掛りとして $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$ 部分の構造を決める事が必要であり、そのためには β メチレンのプロトンとの結合を考慮してのメチレンの計算スペクトルと実測スペクトルを一致させねばならない。先づ $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$ 部分が

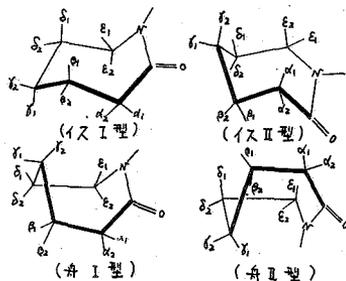


図4. ϵ -カプロラクタム の模型図

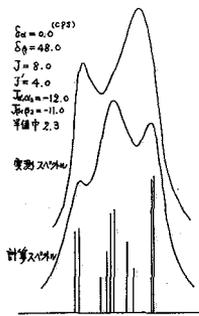


図4. 舟 I 型 - 舟 II 型 ϵ -カプロラクタム (60Mc)

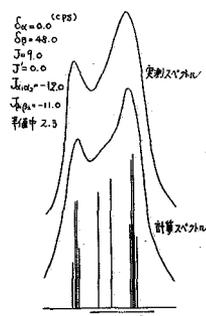


図5. イス I 型 - イス II 型 ϵ -カプロラクタム (60Mc)

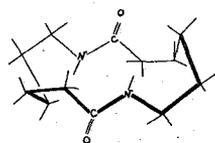


図6. ナイロン6ダイマーの模型図

ン結合定数を用いて計算したスペクトルは実測スペクトルと大きく異つていることからこの可能性はないと考えられる。次に図6の構造を仮定した時、通らの式を用いた計算スペクトルは実測スペクトルと大体一致するが、ε-カプロラクタムの場合にもそうであつた様に通らの式から算出されるスピン結合定数が多少大きすぎるため、若干小さな値を用いて計算したスペクトルは実測スペクトルと良く一致する(図7, 8)。以上の実験および考察からナイロン6ダイマーは他のオリゴマーと異なり溶液中で固定した構造をとり、その構造は図6で示される対称中心をもつものと考えられる事がわかつた。ダイマーの特異な物性はこの様な分子構造に起因するものと考えられる。

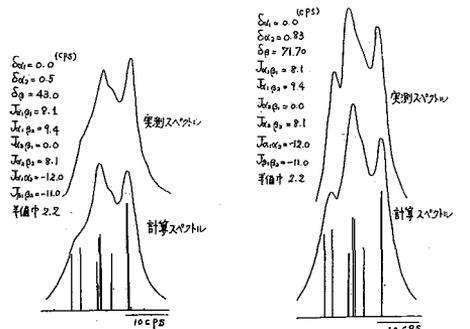


図7 ナイロン6ダイマー (60MHz) 図8 ナイロン6ダイマー (100MHz)

3.6 ナイロン6トリマー、テトラマー、ペンタマーのNMRおよびコンホメーション

トリマーの場合αメチレンの2個のプロトンの化学シフトを平均化する様な運動が存在し、αメチレンおよび-NH-基のプロトンを照射した時のεメチレンのピークは共に常温でトリプレットを示している事から $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{matrix}$ および $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{matrix}$ 部分はC-C結合のまわりに自由回転を行つていていると考えられる。またテトラマー、ペンタマーのスペクトルもトリマーのものと全く同型であるから、トリマー、テトラマー、ペンタマーの様に環が大きくなるとFlexibilityが増しC-C結合のまわりに自由回転する事が出来る様になると考えられる。

3.7 ナイロン66モノマーのNMRおよびコンホメーション

$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- & \text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{matrix}$ のBメチレンピークを照射した時Bメチレンピークは-NH-基のプロトンとの結合を示す典型的な鋭いダブルットになるが、 $\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- & \text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{matrix}$ のDメチレンピークを照射した時のCメチレンピークは幅の広いシングレット(半値幅7.9 cps)となる。さらに-NH-基のプロトンに照射した時のBメチレンのピークには微細構造が現われているが、Cメチレンのピークには現われていない。以上の事実とC-N結合がその二重結合性によつてかなり固定されているという事を考え合せれば、 $\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- & \text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{matrix}$ 部分は-NH-(CH₂)₆-NH-部分より環の大きさが小さく、Flexibilityが小さくなり固定されていると推察される。

文 献

- 1) M.T. Rogers, etc. "International Symposium on NMR" Tokyo (1965) M-2-4
- 2) H. Kamei "International Symposium on NMR" Tokyo (1965) M-2-3
- 3) T. Tori, etc. Tetrahedron Letters 1485 (1963)
- 4) J. Dale J. Chem. Soc. 1963 93

26. 1-ハロー-4-メチルビシクロ〔2.2.2〕 オクタンのNMRスペクトル

(東レ基礎研) ○吉沢 靖夫・鈴木善之助・額田 健吉・森田 健一

1. 序 論

われわれは種々のビシクロ〔2.2.2〕オクタン誘導体の合成法について検討しているが¹⁾、これらの化合物のNMRスペクトルのデータが集積し、化学シフトおよびスピン結合定数について興味ある知見が得られたのでここに報告する。本報告では主として1-ハロー-4-メチルビシクロ〔2.2.2〕オクタンについて述べる。

通ら²⁾は環中に二重結合をもつビシクロ〔2.2.2〕オクタン誘導体のNMRスペクトルに関する知見を報告している。しかし環中に二重結合を含まないビシクロ環化合物についてのまとまつた報告がない。1,4置換ビシクロ〔2.2.2〕オクタンは D_{3h} の対称性をもつことが判つているので³⁾、これらの化合物の6つのメチレンは典型的な A_2B_2 系のスペクトルを与えると考えられる。さらにVicinalプロトン間の二面体角はシス,トランスでそれぞれ $0^\circ, 120^\circ$ に固定されており、これまでに提出された二面体角と結合定数をあらかず関係式^{4~6)}のチェックができる点で重要な意義をもつ。置換基の電気陰性度と近接したプロトンの化学シフト,結合定数の関係についても多くの報告^{7~8)}があるが本研究のような環状化合物についての報告は未だ発表されていない。この点についても新しい確実な知見が得られた。

2. 実験結果

1-ハロー-4-メチルビシクロ〔2.2.2〕オクタンのメチレン部分は典型的な A_2B_2 系のスペクトルを与える(図1~図4)。実測スペクトルと計算スペクトル(最小自乗法のプログラムを用いた)はよい一致を示している。図は100Mcのスペクトルであるが、60Mcのスペクトルも100Mcと独立に解析し同様なよい一致を示した。フッ素化合物のメチレン部分のスペクトルはA, B両プロトン間の化学シフトが小さく、しかも低磁場側のピークは $^{19}F-H$ のロングレンジのカップリングの影響で複雑なパターンを示し、解析は困難である。本報告の化合物のシリーズではスピン結合定数は置換基の影響を受けず、ハロゲンの種類が異なつても値が殆んど変化しないことがヨウ素, 臭素, 塩素化合物のスペクトル解析から明らかになつているので(表1参照), 前三者の解析から得られた値を用いてフッ素化合物のスペクトルを解析し実測との比較から化学シフトおよび $^{19}F-H$ 結合定数を求めた。後者は7 cpsと得られたがこれは妥当な値である。

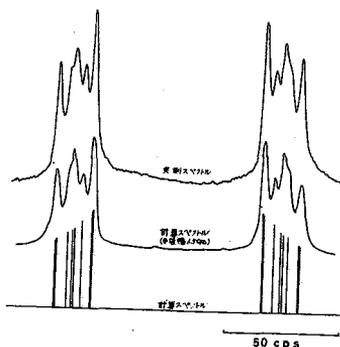
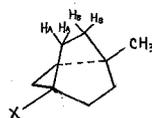
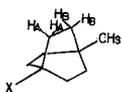


図1 1-ハロー-4-メチルビシクロ〔2.2.2〕オクタンのメチレン部分のNMRスペクトル(100Mc)

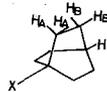
1-ハロピシクロ[2.2.2]オクタンのNMRスペクトルはA₆B₆C系の複雑なパターンを与える。この13スピオン系を一挙に解析することはかなり困難であるが、低磁場側(A₆部分)はA₂B₂系とほとんど変わらないので、1-ハロ-4-メチルピシクロ[2.2.2]オクタンから得たスピオン結合定数の値を用いてA₂B₂系として解析し化学シフトを求めた。例としてヨウ素化合物のスペクトルを図5に示す。

得られた解析結果を総合して表1に示す。同一物質では100Mcと60Mcの値はよく一致している。J_{AA'}, J_{BB'}の計算値は計算の過程でこれらの値をかなり変化させてもスペクトルへの影響が少ないので精度はあまり良くない。ピークの帰属は確実であり、メチレンのA群(ハロゲンに近い方)プロトンが低磁場側のピーク、B群(ハロゲンに遠い方)が高磁場側のピークである。その理由は次の如くである。表1からわかるように置換基のハロゲン原子の種類によりA群の方がB群より大きい影響を受ける。また4位の置換基が水素からメチルに変わることによつてB群の方がA群より大きい影響を受ける。この帰属は一般のハロゲン化アルキルの場合に認められている事実、すなわちハロゲンに近い炭素に結合したプロトン程低磁場に吸収をもつことと一致する。

表1. NMRスペクトルの解析結果



化合物	X	測定波数 周波数	化学シフト (PPM, TMS基準)			スピオン結合定数 (cps)		
			σ _A	σ _B	σ _{CH₃}	J _{AA'} =J _{BB'}	J _{AC}	J _{BC}
1	F	100	1.732	1.558	0.794	—	—	—
		60	1.733	1.560	0.792	—	—	—
2	Cl	100	1.982	1.540	0.791	-13.9	11.8	5.0
		60	1.988	1.552	0.788	-13.7	11.8	4.9
3	Br	100	2.182	1.552	0.755	-13.6	11.1	4.9
		60	2.187	1.554	0.753	-13.4	11.9	4.7
4	I	100	2.420	1.524	0.718	-12.8	11.1	4.8
		60	2.430	1.527	0.718	-13.9	11.7	4.4
9	OMe	60	1.52	1.52	0.78	—	—	—
10	CH ₃	60	1.46	1.46	0.77	—	—	—



化合物	X	測定波数 周波数	化学シフト (PPM, TMS基準)	
			σ _A	σ _B
5	F	60	1.71±0.10	1.71±0.10
6	Cl	60	2.007	1.757
7	Br	60	2.175	1.745
8	I	60	2.430	1.740
11	OMe	60	1.57	1.57
12	OEt	60	1.59	1.59
13	NO ₂	60	1.53	1.53

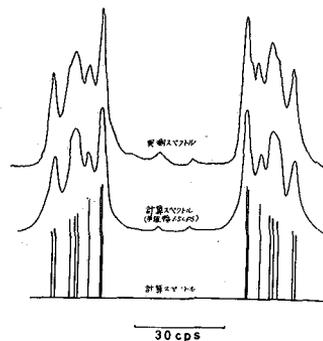


図2 1-フルオロ-4-メチルピシクロ[2.2.2]オクタンのメチレン部分のNMRスペクトル (100Mc)

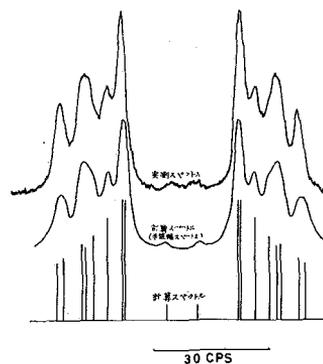


図3 1-クロロ-4-メチルピシクロ[2.2.2]オクタンのメチレン部分のNMRスペクトル (100Mc)

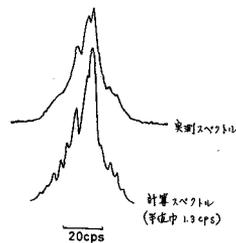


図4 1-ブロム-4-メチルピシクロ[2.2.2]オクタンのメチレン部分のNMRスペクトル (100Mc)

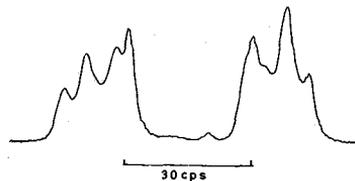


図5 1-ヨウ素-4-メチルピシクロ[2.2.2]オクタンのNMRスペクトル (60Mc)

3. 考 察

3. 1 化学シフト

1-ハロ-4-メチルピシクロ[2.2.2]オクタンのA群のメチレンプロトンの化学シフトをフツ素化合物のそれを基準にしてHugginsの電気陰性度に対してプロットする

と図6のようにヨウ素、臭素、塩素化合物については直線関係が成り立つ。しかしこの直線の傾きはI効果だけから予想されるものとは反対の傾向にある。これらの挙動をハロゲン化エチルのβプロトンのそれ⁹⁾と比べると、互によく似た傾向を示し前者の方が傾きが大きいことがわかる。この事実よりAメチレンの化学シフトは磁気異方性効果をもつとも優先的にきいていて、反対の効果であるI効果を十分打ち消していると結論される。一方磁気異方性の小さい-F, -OMe, N1CCOCC1を橋頭にもつ場合は上述の傾向と逆の効果認められる。(1-ハロビシクロ[2.2.2]オクタンのAプロトンも図6と同様な傾向を示す。)

B群のメチレンプロトンの化学シフトはヨウ素、臭素、塩素化合物の場合、置換基の電気陰性度が増加するにしたがいわずかに低磁場へ移行する傾向にあるが変化量は小さい(図7)。これはハロゲン原子の磁気異方性効果とI効果の絶対値がほぼ等しくなり見かけ上効果が打ち消し合ったためと考えられる。

メチルプロトンの化学シフトはヨウ素、臭素、塩素化合物の場合、見かけ上Bプロトンのそれより置換基の電気陰性度への依存性が大きく、電気陰性度が増加するにしたがい低磁場へ移動する(図8)。すなわちこの場合は異方性効果が十分小さくなくてI効果のみがはつきり残つたのである。ただしここに注意すべきことはハロゲン化ブチルにおいてメチルプロトンは置換基によつて全く変化せず、ビシクロ環の電子移動の状態は鎖状分子のそれと異なることである。

-F, -OMe, N1CCOCC1を橋頭にもつ場合のBプロトンとメチルプロトンの化学シフトはボンドを経るにしたがい置換基のI効果の影響がへる傾向にある。

3. 2 スピン結合定数

1-ハロ-4-メチルビシクロ[2.2.2]オクタンのNMRスペクトルの解析から、これらの化合物のメチレン部分のプロトンスピン結合定数は置換基によつて変化せず、 $J_{gem} = -13.6$ cps, $J_{cis} = 11.6$ cps, $J_{trans} = 4.8$ cpsと求められる。したがつてこれらの分子の骨格は置換基が異なつてもほとんど変化しないことが期待される。ビシクロ[2.2.2]オクタンの1,4置換体は固体では D_{3h} の対称性を有することがX線回折で確かめられているが、本研究の結果液相においても分子の対称性は D_{3h} として矛盾のないことが示された。Vicinalプロトン間のCH結合に関する二面体角はシスで 0° 、トランスで 120° とわいてよい。Vicinalプロトン間のスピン結合定数と二面体角の関係を示す式で最

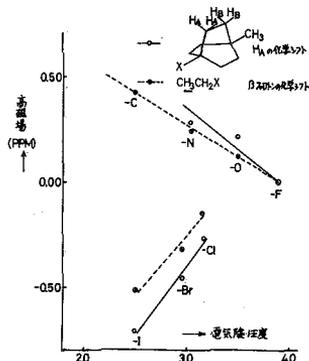


図6 1-ハロ-4-メチルビシクロ[2.2.2]オクタンのAプロトンの化学シフト

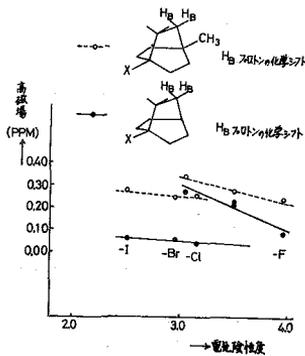


図7 1-ハロ-4-メチルビシクロ[2.2.2]オクタンのBプロトンの化学シフト

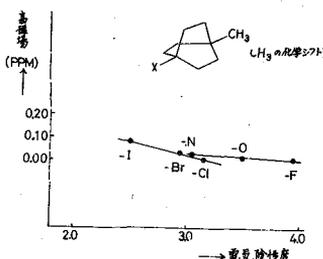


図8 1-ハロ-4-メチルビシクロ[2.2.2]オクタンのCH3プロトンの化学シフト

も有名なのは Karplus の式⁴⁾ (1) で、これに $\phi = 0^\circ$, 120° を入れると

$$\begin{aligned} J &= 8.5 \cos^2 \phi - 0.28 & 0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ & \phi = 0^\circ \rightarrow J_{cis} = 8.22 \\ J &= 9.5 \cos^2 \phi - 0.28 & 90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ & \phi = 120^\circ \rightarrow J_{trans} = 2.10 \end{aligned} \quad (1)$$

となる。Abraham⁵⁾ や通⁶⁾ の修正式(2)では

$$\begin{aligned} J &= 12.4 \cos^2 \phi & 0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ & \phi = 0^\circ \rightarrow J_{cis} = 12.4 \\ J &= 14.3 \cos^2 \phi & 90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ & \phi = 120^\circ \rightarrow J_{trans} = 3.6 \end{aligned} \quad (2)$$

となる。実験より求めた $J_{cis} = 11.6 \text{ cps}$, $J_{trans} = 4.8 \text{ cps}$ と比較すると、Karplus の式は一般に言われているように小さすぎて近似がよくない。Abraham, 通の式ではかなり近くなっているが、まだ 1 cps 程度の差がある。Abraham, 通の式は置換ステロイドから経験的に求められたものであるが、われわれの実例とよく合わないのは Vicinal の角度の精度によるものか、化合物の差によるものかまだ判らない。そこでわれわれは Abraham, 通と同じように置換基のつけ根のプロトンととなりのメチレンプロトンとの Vicinal 結合定数を化合物 (I), (II) について調べてみた。



結果は本報告の場合と非常に異なっている。したがって結合定数とつけ根の置換基との間には相関がある可能性がある。

本報告のデータから二面体角とスピン結合定数の関係式を求めれば次の通りである。

$$\begin{aligned} J &= 11.6 \cos^2 \phi & 0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ \\ J &= 19.2 \cos^2 \phi & 90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ \end{aligned} \quad (3)$$

この式は本報告の化合物に関する限りかなり精度のよいものであるが、これを直ちに他の化合物に適用され得るといふ保証はない。

引用文献

- 1) Z. Suzuki, K. Morita, J. Org. Chem., 32, 31 (1967).
- 2) K. Tori, Y. Takano, K. Kitahonoki, Ber., 27, 2798 (1964).
- 3) H. D. Holtz, L. M. Stock, J. Am. Chem. Soc., 86, 5188 (1964).
- 4) M. Karplus, J. Chem. Phys., 30, 11 (1959).
- 5) R. J. Abraham, J. S. E. Holker, J. Chem. Soc., 1963, 806.
- 6) K. Kuriyama, E. Kono, K. Tori, Tetrahedron Letters, 1963, 1485.
- 7) K. L. Williamson, J. Am. Chem. Soc., 85, 516 (1963).
- 8) P. Laszlo, P. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 85, 2709 (1963).
- 9) J. W. Rimsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" Pergamon Press (1966) p. 673.

以上

27. ニトロンのNMRスペクトルと分子構造

(東大教化) ○小谷野錦子・鈴木 弘

〔目的〕 ニトン類は反応性や物理的性質から、右のよう な共鳴構造をとっていると考えられている。^{1,2)} ニトン類の電子構造や分子配置への知見を得るために、I~VII のニトンについてNMRスペクトルを測定し、その化学シフトを検討した。

〔実験〕 使用した試料を表1に示した。これらのニトロンはトランス体である。NMRスペクトルは日本電子光学JNM-4H-100(100Mc)分光器で測定した。溶媒: $CDCl_3$, 濃度: 約120mg/ml 溶媒, TMS 内部基準。

〔結果の解析〕

ニトンI~V のシグナルの帰属

ニトンI~V の $CDCl_3$ 溶液のNMRスペクトルを図2a~2e に掲げた。

(1) α位水素のシグナル 図2a の $\tau=3.10$ の四重線、図2b の $\tau=2.63$, 2c の $2.12, 2d$ の 2.16 , 2e の 2.14 にある鋭い一本の吸収は、それぞれの化合物のα位水素に帰属される。これらの τ 値はそれぞれ対応するオレフィンのα位水素の τ 値よりも $0.8 \sim 1.1$ 小さい値である。

(2) メチル水素のシグナル I の $\tau=7.97$ にある二重線とII の $\tau=6.14$ にある一重線は各々、I のメチル水素とII のN-メチル水素に帰属される。前者は後者より 1.83 ppm 低磁場である。この事実、ニトロン窒素原子が、α位の炭素原子よりも電子吸引力であること、すなわち、最初に掲げた共鳴構造のうち、(2) よりも(1) が重要であることを示すのであろう。

(3) フェニル環水素のシグナル III のスペクトル(図2c) には、三つの幅広い吸収、 $\tau=1.58 \sim 1.69$ (中央 1.63), $\tau=2.23 \sim 2.44$ (中央 2.33), $\tau=2.54 \sim 2.64$ (中央 2.59) が現われている。これらのシグナルを a, b, c と呼ぶことにするが、以下の理由から、それぞれ、2,6位、2',6'位、およびフェニル環の2,6, 2',6'位以外の水素に帰属される。

III や IV の場合、1-α結合のまわりでA環が回転している結果、2位と3位の水素は、

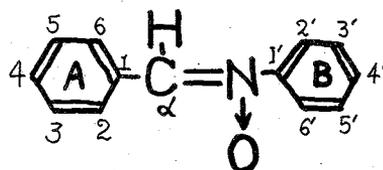
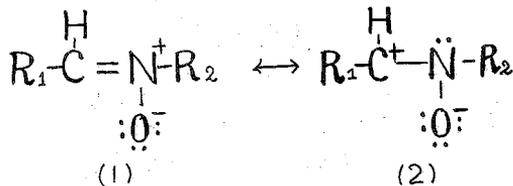


図1. フェニル環と原子の命名法

表1 試料 $\text{R}_1-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{+}{\text{N}}-\text{R}_2$
 O^-

No.	R_1	R_2
I	methyl	cyclohexyl
II	phenyl	methyl
III	phenyl	phenyl
IV	4-methylphenyl	phenyl
V	phenyl	4-methylphenyl
VI	2,4-dimethyl-phenyl	phenyl
VII	phenyl	2,4-dimethyl-phenyl

それぞれ6と5位の水素と等価になっている。またスピン結合定数のうち J_{meta} , J_{para} が小さい。それ故、IVのA環の水素のスペクトルはAB型になることが期待されるが、実際に図2dでは $\tau=1.73$, $\tau=2.77$ に一對の二重線が現われている。前者は2,6位水素に後者は3,5位水素に帰属される。これは、それぞれIVのシグナルaとcに対応する。

同様にB環についてはVのスペクトル(図2e)に現われている $\tau=2.39$ のシグナルが、2,6'位水素に、 $\tau=2.84$ のシグナルが3,5'位水素に帰属される。これはIIのbとcに相当する。

A環のオルト位の水素

2,6位水素の τ 値がきわめて低磁場に現われている原因を明らかにするために、VIを合成し、スペクトルを測定した(図3) VIのa水素とB環の水素のシグナルはIVのものと同位置に同じ型で現われている。さらに図3には、 $\tau=2.98$ に一重線が、 $\tau=2.89$ に二重線 ($J=9\text{cps}$)、 $\tau=0.70$ に二重線 ($J=9\text{cps}$) が現われている。これらはそれぞれ3位、5位および6位水素に帰属される。(CH₃基は2,4位) ここで特記すべき事はVIの6位水素のシグナルが異常に低磁場に現われていることである。

ニトロソIII~Vの最もとりやすい配置ではA環とニトロソ

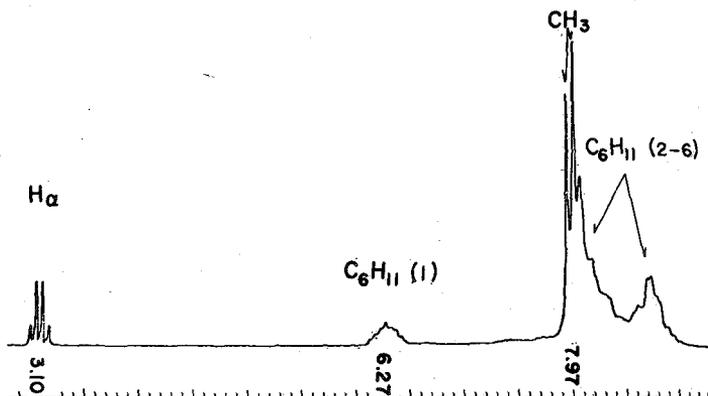


図2a. Nitroson I. C₆H₁₁(1)はシクロキシル基の1位水素を示し、C₆H₁₁(2~6)はシクロキシル基の1位以外の水素を示す。

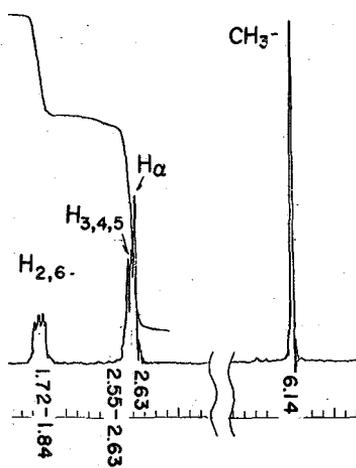


図2b Nitroson II.

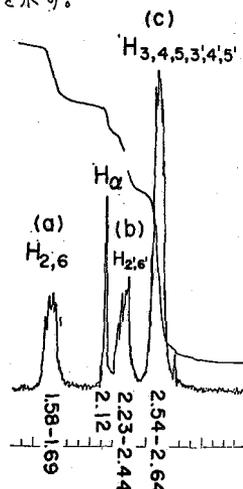


図2c Nitroson III

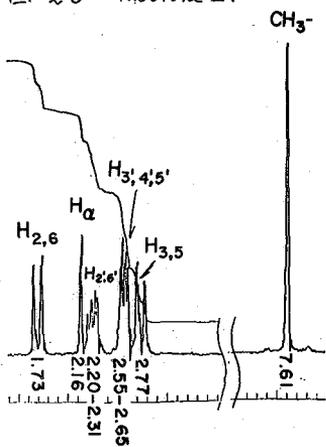


図2d Nitroson IV.

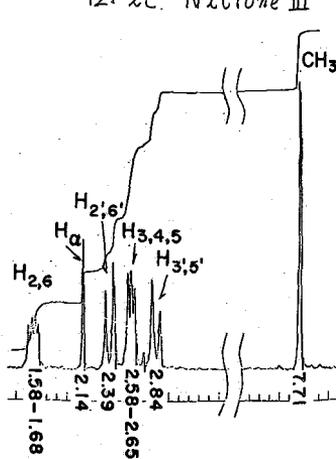


図2e Nitroson V

図2. Nitroson I~VのNMRスペクトル

基が同一平面になつている。表2に示すように、VIのUVの最長波長の $\pi-\pi^*$ 吸収の波長位置(λ_{max})と分子吸光係数(ϵ_{max})はIVのそれとほぼ等しい。このことはVIの最もりやすい配置が、やはり、III~Vの配置と同様であることを示唆している。

VIの分子図を図4aに描いた。同図に示すようにVIの2-メチル基はニトロ基の酸素に近づくと立体障害を受けるので、2-メチル基は4位水素に接する構造すなわち、6位水素が酸素に向つている構造をとつていふと考えられる。もしもA環のオルト位に置換基のないニトロ

基が、A環とニトロ基とが同一平面、または殆んど同一平面に固定された構造をとるとすれば、A環の二つのオルト位の水素、すなわち、2位と6位の水素は非等価になる。この場合の酸素原子に向つていふ水素を6位水素、他を2位水素と呼ぶことにし、各々の τ 値を τ_6 、 τ_2 とする。実際にはこのようにオルト位にメチル基のない置換基のないA環は1- α 結合のまわりで回転しているから、二つのシグナルは一つに融合して、 τ_2 と τ_6 の平均値 $\tau_{2,6}$ を与えている。前述のようにIIIとIVの $\tau_{2,6}$ は各々、1.63、1.73であった。両者の差0.10はm-メチル基の遮蔽定数に帰せられる。

VIの6位水素の τ 値は0.70であるが、この水素は二つのm-メチル基の影響を受けていることを考慮すると、IIIの τ_6 の値は0.50となる。この値と $\tau_{2,6}$ が1.63であったことから τ_2 は2.76と算出された。この τ_2 値はベンゼンの環水素の τ 値2.63の値に近いことから、ニトロ基はA環に対し、電子吸引的な効果を生じ、及びしていないと結論される。

τ_2 に比して τ_6 が異常に低い値であることの原因は、酸素原子による直接の効果、すなわち、van der Waals シフト^{4,5,6)}と磁気異方性効果に帰すことが出来るだろう。前者の効果 σ_w (in ppm) は次式⁶⁾によつて見積ることが出来る。ここに r は6位水素と

$$\sigma_w = -7\{R\}/r^6$$

酸素との距離、 $\{R\}$ は酸素の原子屈折である。もしも全体のシフト、 $\tau_6 - \tau_2 = 0.50 - 2.76 = -2.26$

がこのシフトに由来するとし、 τ_6 と τ_2 を1.6 Å とすると $\{R\}$ は5.4に等しい。この値はN-oxideの酸素原子の値として

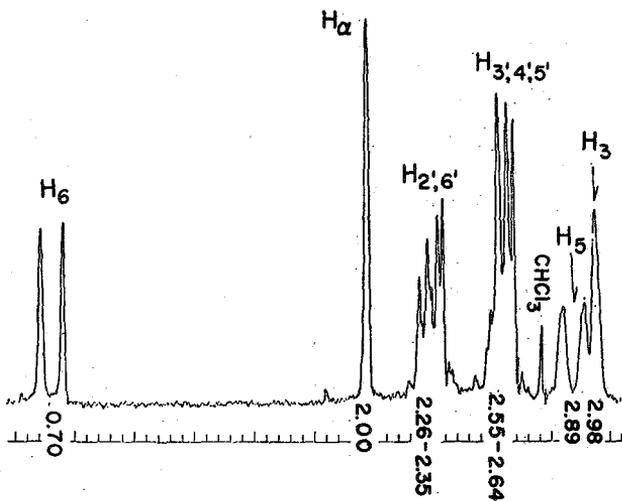


図3 Nitrobenzene VIのNMRスペクトル

表2 ニトロンの最長波長の $\pi-\pi^*$ 吸収 (溶媒: シクロヘキサン, 室温)

ニトロ	$\lambda_{max}, m\mu$	$\epsilon_{max} \times 10^{-3}$
I	244	6
II	299	19
III	320	19
IV	327	19
V	322	20
VI	329	19
VII	307	22

は少し大き過ぎる。⁷⁾ 我々は磁気異方性効果もこのシフトに寄与していると考えている。

B環のねじれ

我々は次にB環のオルト位の木素についての知見を得るためにニトロンVIIのスペクトルを調べた(図5)。

VIIの α 位木素の τ 値はIII, IVのそれらの値よりも約0.3高い。

また β 位木素の τ 値がVの τ 値よりも0.37高い。VIIのB環はニトロニ基とは立体障害により同一平面に折れ曲り、(図4b参照) 表2にみるように $\pi-\pi^*$ 吸収の位置(λ_{max})はIIIとVではIIにおけるよりも各々21, 23 μ 長波長にあるのに対し、VIIではIIにおけるよりも8 μ しか長波長ではない。この事実は多分B環とニトロニ基の共役による相互作用がIIIやVよりもVIIの方が弱いことを示しているのであろう。

VIIの τ はIIとIIIの τ 値の中向にあって λ_{max} の関係と同じである。B環が τ 値に及ぼす影響にはニトロニ基とB環の共役による π 電子状態の変化とB環の環電流による効果が挙げられるが前者は僅かに高磁場であり、後者は明らかに低磁場である。B環の環電流による τ のシフトとB環とニトロニ基のねじれ角(θ)の関係をJohnson-Boveyの表を用いて計算した。 $\theta=0^\circ$ の時はシフトは-0.54ppmとなり、III(またはV)の τ とIIの τ の差にほぼ等しいので、IIIとVの場合には二つの基はほぼ平面であろう。さらに、VIIの τ 値とIII, Vの τ との差が、B環が1- α 結合のまわりで θ °だけ回転したためであるとすると、VIIの θ は約55°と見積られる。

τ 値が τ 値よりも高磁場であることはVIIのとおりやうい配置では β 位木素は酸素原子から離れた位置にあり、しかもニトロニ基の平面からはずれていることによって説明される。

文献

- 1) J. Hamer and A. Macaluso, Chem. Revs. 64, 473 (1964)
- 2) G.R. Delpierre and M. Lamchen, Quist. Revs. 19, 329 (1965)
- 3) T. Kubota, M. Yamakawa and Y. Mori, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1552 (1963)
- 4) R.J. Abraham and J.S.E. Holker, J. Chem. Soc. 1962, 806.
- 5) K. Tori and T. Komeno, Tetrahedron, 21, 309 (1965)
- 6) N. Nakagawa, S. Saito, A. Sugiaki, Tetrahedron Letters, 1967, 1003, 中川直哉著, NMRスペクトルの解釈 98頁共立出版(1967)
- 7) A.I. Vogel, W.T. Crosswell, G.H. Jeffery and J. Leach, J. Chem. Soc. 1962, 514.

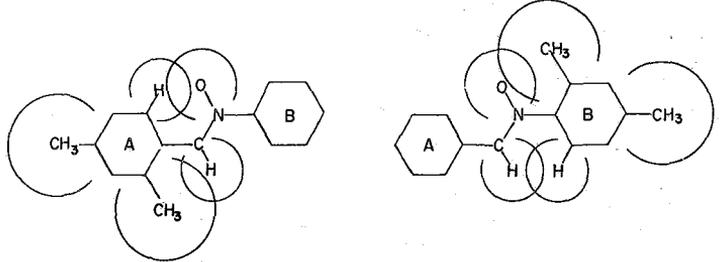


図 4 a. Nitron VI 4b Nitron VII
 図 4. 分子図, van der Waals半径の値は Paulingの値 H: 1.2 Å, O: 1.4 Å, CH₃: 2 Å を用いた。

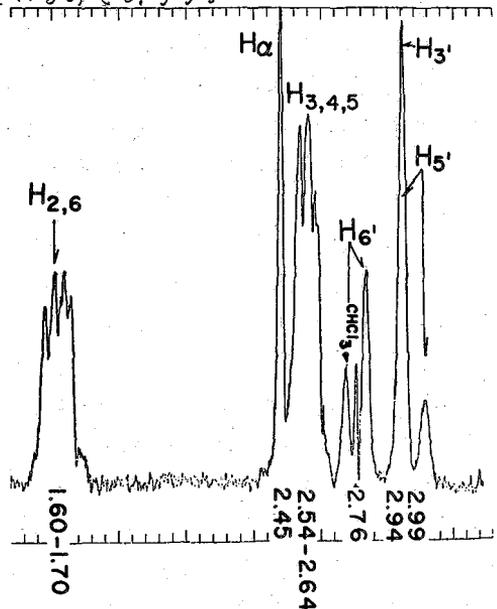


図5 Nitron VIIのNMRスペクトル

28. オルトオキシアゾ染料のPMRスペクトル

(II) オルト置換フェニル-1-アゾ-2-ナフトール類およびオルト置換フェニル-2-アゾ-p-クレゾール類の水酸基プロトンの化学シフトについて

(大阪市工研) ○野田健一郎・平島 恒亮・真鍋 修・檜山 八郎

〔I〕 染料の発色面あるいは助色面としては、古くからかぼりの酸の基が見出されている。これらの種々の官能基の中でも、溶液中の平衡として興味ある基としては、オルト位に水酸基を含む場合の芳香族アゾ基があげられる。というのは、アセト酢酸エチルエステルにおけるケト・エノール平衡に似て、オルトオキシアゾ染料においては、古くより知られているアゾキシ型とキノンヒドラゾ型との平衡(Ⅷエ)があるからである。このア

(Ⅷエ)



ゾ化合物の異性体間の平衡については、可視および紫外スペクトルで色々議論されてきているが、核磁気共鳴を用いての研究は少ない。(4-dimethylamino-azobenzol について報告が見出される。¹⁾) 核磁気共鳴を用いて、平衡における異性体間の平衡定数を求めようと試みている。しかし、一般にNHのプロトンのシグナルは broad であるために、希薄溶液では、なかなか検出が困難である。そこで、水酸基プロトンのシグナルからこれらの平衡に関する知見を得ようとした。

置換フェニル-2-アゾ-p-クレゾール類の水酸基プロトンの化学シフトをしらべたところ、メタ置換体、パラ置換体は置換基による化学シフトへの影響はあまりないが、オルト置換体の場合は、非常に影響を与えているのがわかった。²⁾ そこで、他のオルト置換体を合成し、比較を試みた。

オルト置換フェニル-2-アゾ-p-クレゾール類の場合には、水酸基プロトンの化学シフトは非常に低磁場側にシフトレ(TMSより690~760 cpsにあらわれる)、そのシフトのようおも置換基により異なる。すなわち、電子供与基ほど低磁場側にシフトする。さらに、水酸基プロトンのピーク面積とクレゾールのメチル基プロトンのピーク面積とは血似的に1:3という結果になる。それゆえ、アゾ構造が保持されているものと考えられる。

オルト置換フェニル-1-アゾ-2-ナフトール類については、トリクロルエチレンの¹³Cカップリングのピークより38.0~38.9 cpsだけ低磁場側にあらわれるにすぎない。そして、水酸基プロトンのピーク面積は、置換基としてはいつているメチル基の¹³C

一面積に比べて非常に小さく、 $1/3$ 以下であった。したがって、トリクロロエチレン中のオルト置換フェニル-1-アゾ-2-ナフトール類については、アゾ構造とヒドラゾ構造の間で平衡があるが、やはりヒドラゾ構造側に寄っていると考えられる。

【2】 オルト置換フェニル-1-アゾ-2-ナフトール類は次のようにして合成した。オルト置換アニリンを亜硝酸ソーダでジアザ化し、そのうち、 β -ナフトールとでカップリング反応をおこなわせ、生じた沈殿をベンゼンで再結晶をくりかえした。

オルト置換フェニル-2-アゾ-p-クレゾール類についても同様にして合成した。すなわち、オルト置換アニリンをジアザ化のち、p-クレゾールとでカップリングさせ、生じた沈殿をシクロヘキサンあるいはエタノールより再結晶をくりかえした。

使用した装置は、日本電子製高分解能核磁気共鳴器 JH-60 で、周波数 60 Mc、温度 25°C と測定した。

溶媒の四塩化炭素、トリクロロエチレンは市販特級品を使用した。

四塩化炭素溶液のオルト置換フェニル-2-アゾ-p-クレゾール類は内部基準 TMS からの化学シフト (cps) で表わし、トリクロロエチレン中のオルト置換フェニル-1-アゾ-2-ナフトールはトリクロロエチレンの C^{13} カップリングによるピークの内高磁場側のピーク (大体 TMS から 290 cps 位の位置にあらわれる) からの化学シフトであらわした。測定した溶液の濃度は 1~3 wt.% 程度であった。

同じ溶媒を用いて、オルト置換フェニル-2-アゾ-p-クレゾール類とオルト置換フェニル-1-アゾ-2-ナフトール類とを比較しようとしたが、後者は四塩化炭素に対して溶解度が低いため、四塩化炭素溶液としては測定できなかった。それで、溶媒をトリクロロエチレン、およびテトラクロロエチレンに変えて測定したが、テトラクロロエチレン溶液の場合、水酸基プロトンによるシグナルの判別が困難で、 D_2O 添加による見分けにくいために現在確認できていない。

測定した化学シフトはサインバンド法を補正をおこなった。

【3】 オルト置換フェニル-2-アゾ-p-クレゾール類の水酸基プロトンの化学シフト (内部基準 TMS) を測定したとこ、表 I のような結果となった。このオルト置換

(表 I)

置換基 (R)	H	OC ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃	Cl	NO ₂
化学シフト (cps)	1720	1758	1752	1732	1723	690

フェニル-2-アゾ-p-クレゾール類については、その水酸基プロトンの化学シフトは低磁場側にかなりシフトしてゐるのがわかる。そして、置換基が電子供与性になるほど低磁場側にシフトしてゐる。濃度を変えて水酸基プロトンの化学シフトを測定したとこ、1~3 wt.% の範囲では、著るしい変化は見受けられず、濃度には依存しないことがわかった。(図 I) また、水酸基プロトンのピーク面積とクレゾールのメチル基のプロトン

29. 1,3-Dioxolane - 4 - one および 1,3-Oxazolidine - 5 - one 類のメチレンプロトンの NMR スペクトル

(東理大) 都築洋次郎・○浅部 喜博・青木 一幸

メチレンジオキシ・グループを含む 1,3-Dioxolane や 1,3-Dioxane 類については、すでに幾つかの研究がなされており、それらの NMR スペクトル (特に Jgem) と分子構造の関連性も検討されている^{1,2}。しかしながらデータも少く、また他のヘテロ環についてはあまり系統的な研究はなされていないようである。著者らはメチレンジオキシ・グループを含む 1,3-Dioxolane-4-one 類、なうびにその 3-位の酸素原子を窒素原子でおきかえた形の 1,3-Oxazolidine-5-one 類について、その 2-位のメチレンプロトンの NMR スペクトルにおよぼす置換基の影響を検討してみた。

〔実験〕

1,3-Dioxolane-4-one 類はいずれも相当する α -オキシ酸とパラホルムアルデヒドとの酸触媒による閉環反応により合成し、蒸留をくり返して精製した。また 1,3-Oxazolidine-5-one 類はこれも相当する α -アミノ酸を N-有機酸エステルとし、それらとパラホルムアルデヒドとの閉環反応により得て、適当な溶媒からの再結晶により精製した。

測定は Varian A-60 Spectrometer を使用し、室温にて、溶解度の低い試料を除いては全て 1 mol/l 附近の濃度に調製した。溶媒 (CCl₄ および CDCl₃) では TMS 内部基準を用いた。

〔結果および考察〕

A. 1,3-Dioxolane-4-one 類

Fig. 1. には 5-Methyl 体の NMR スペクトルを示した。

4.53 τ と 4.64 τ のシグナルが 2-H に帰属されるが、他の Dioxolane 類と同様に Jgem はほとんど零に近く、Sweep width が

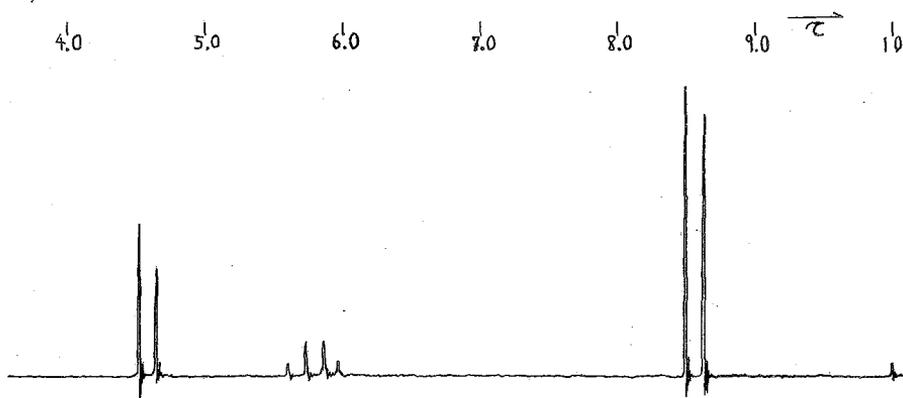


Fig. 1 PMR spectrum of 5-Methyl-1,3-dioxolane-4-one in CCl₄.

500 cps. では分裂は観測されない。5-位の置換基をかえると 2-H および 5-H の Chemical Shift に変化がみられ、Table 1. にその結果を挙げた。2-H と 5-位の置換基の間には 3 位の原子が存在しており従って置換基の Inductive Effect はほとんど無視出来て、2-H

の chemical shift には置換基の異方性効果が主に働いているものと考えられる。未置換

1,3-dioxolane-4-one の

シグナルを基準とし、

2-H および 5-H の受け

る置換基効果を検討して

みた。R が Iso-Propyl

の場合、その 5-H は 6.06

で他のアルキル基にく

らべて幾分高磁場へシフト

しているが、5-位の

iso-Propyl 基の反磁場内

に入るためであり、R が

Phenyl の場合は逆に 5-H

のシグナルは大きく低磁

場側へシフトし 4.92 で

にあらわれる。これは

5-H がベンゼン面内に入

るためであり、分子模形

からベンゼン面の中心からの距離を求めると約 3.6 Å となり、常磁場の異方性により約

-0.6 ppm のシフトが予想され、さらにπ電子基の電子効果等も考えると説明がつく。

同時に 2-H もベンゼン面内に入り、特に Dioxolane 環に隣してπ電子基と同じ側にあるプロ

トンはかなりの常磁性磁場を受け低磁場側へのシフトがみられる。R が Benzyl の場合

5-位の CH-CH₂系は ABX タイプのスペクトルを示す。Karplus の式を使って二面体角を

求め分子模形を組立てると 5-H をベンゼン面内に入らざるに同時に 2-H を面の上下にす

る事は困難な事ではない。5員環の可能な Conformer について 2-H と 5-位置換基間の

距離を分子模形から求めるといづれも置換基と同じ側 (Cis-位) にあるプロトンの方が反対

側 (Trans-位) にあるプロトンよりも近く、従って置換基の空間的な効果 (特に磁気異方性) を

大きく受けるものと思われる。それで、5-Phenyl 体以外では高磁場側シグナルを置

換基と Cis-位のプロトンに、低磁場側のシグナルを置換基と Trans-位のプロトンに帰属し

た。5-Phenyl 体ではこの関係が逆になると考えた。

さて、Chloralide³ では 2-H と 5-H の間に Long range の Coupling (約 2 cps) が知られているが、本研究で取扱った 1,3-Dioxolane-4-one 類においても 2-H と 5-H の間に Coupling

が観測された。Fig. 2 には Spectrometer の分解能を充分に上げ、Sweep width を上げて

測定したスペクトルを示した。他の試料についても測定を行ったが、2-H の Jgem と Long

range coupling の大きさはほぼ等しいので両者を区別するのが困難であり、また 5-H も 5-位

の置換基との Coupling のためかほぼ等しい微細構造を示さない。しかしながら、いずれ

も高磁場側と低磁場側のシグナルの分裂が不均等な事から考えてたしかに Long range の

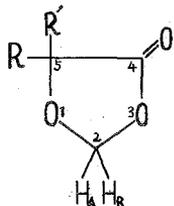


Table 1

5-置換-1,3-dioxolane-4-one 類の

2-H および 5-H のスペクトル

R	R'	2-H			J _{gem}	5-H
		Cis-位で	Trans-位で	Δν _{AB} , cps		
H	H	4.51	4.51	0	—	5.87
H	CH ₃	4.64	4.53	6.7	0.4	5.80
CH ₃	CH ₃	4.61	4.61	0	—	—
H	C ₂ H ₅	4.62	4.53	5.5	0.4	5.93
CH ₃	C ₂ H ₅	4.61	4.61	0	—	—
H	iso-C ₃ H ₇	4.62	4.53	5.3	*	6.06
H	iso-C ₄ H ₉	4.62	4.53	6.2	0.4	5.86
H	C ₆ H ₅	4.51	4.45	3.7	*	4.92
H	CH ₂ C ₆ H ₅	4.88	4.79	5.5	*	5.69
CH ₃	C ₆ H ₅	4.74	4.53	—	0.5	—
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4.54	4.54	0	—	—

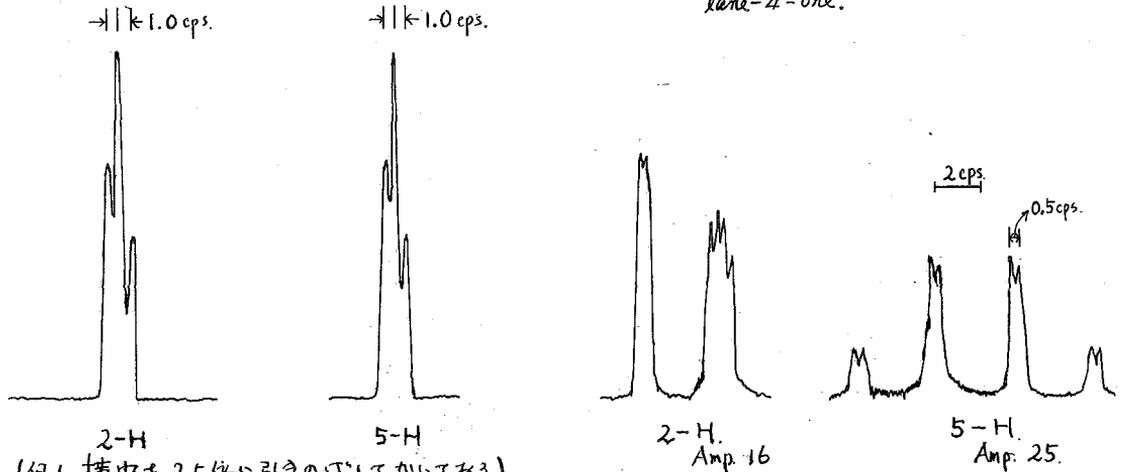
からベンゼン面の中心からの距離を求めると約 3.6 Å となり、常磁場の異方性により約 -0.6 ppm のシフトが予想され、さらにπ電子基の電子効果等も考えると説明がつく。同時に 2-H もベンゼン面内に入り、特に Dioxolane 環に隣してπ電子基と同じ側にあるプロトンはかなりの常磁性磁場を受け低磁場側へのシフトがみられる。R が Benzyl の場合 5-位の CH-CH₂系は ABX タイプのスペクトルを示す。Karplus の式を使って二面体角を求め分子模形を組立てると 5-H をベンゼン面内に入らざるに同時に 2-H を面の上下にする事は困難な事ではない。5員環の可能な Conformer について 2-H と 5-位置換基間の距離を分子模形から求めるといづれも置換基と同じ側 (Cis-位) にあるプロトンの方が反対側 (Trans-位) にあるプロトンよりも近く、従って置換基の空間的な効果 (特に磁気異方性) を大きく受けるものと思われる。それで、5-Phenyl 体以外では高磁場側シグナルを置換基と Cis-位のプロトンに、低磁場側のシグナルを置換基と Trans-位のプロトンに帰属した。5-Phenyl 体ではこの関係が逆になると考えた。

さて、Chloralide³ では 2-H と 5-H の間に Long range の Coupling (約 2 cps) が知られているが、本研究で取扱った 1,3-Dioxolane-4-one 類においても 2-H と 5-H の間に Coupling が観測された。Fig. 2 には Spectrometer の分解能を充分に上げ、Sweep width を上げて測定したスペクトルを示した。他の試料についても測定を行ったが、2-H の J_{gem} と Long range coupling の大きさはほぼ等しいので両者を区別するのが困難であり、また 5-H も 5-位の置換基との Coupling のためかほぼ等しい微細構造を示さない。しかしながら、いずれも高磁場側と低磁場側のシグナルの分裂が不均等な事から考えてたしかに Long range の

Coupling が存在していると思われる。Table 1. の(*) をつけたところ はうまく分裂せず Jgem が得られない事 を表わした。 Fig. 2. をみると未置換 1,3-dioxolane-4-one では

Fig. 2-1. NMR Spectra of 1,3-Dioxolane-4-one

Fig. 2-2. NMR Spectra of 5-Methyl-1,3-dioxolane-4-one.



(但し、横軸を 2.5 倍に引きのびしてかいてある。)

2 種類 の Long range coupling が存在している事が判る。Cis-位 と Trans-位 のプロトン間の Coupling に対応するものと思われる。ここで次の 5-Methyl 体では高磁場側のシグナル (Methyl 基 と Cis-位 のプロトン) のみ Coupling がみられる。ヘテロ環の conformation の変化などが関係してくるのがあるのか、現在ウヒここでこれ以上の検討はしなかった。Table. 1 で Jgem が得られた試料について溶媒効果もしらべたがほとんど変化がなかった。

B. 1,3-Oxazolidine-5-one 類

Fig. 3 には N-Tosyl-4-methyl-1,3-oxazolidine-5-one のスペクトルを示した。

4.68 での Quartet が 2-H に、6.00 での Quartet が 4-H に帰属される。後つかり 4-置換体のデータを

Table 2 に示し

たが、2-H は

5~7 cps の Jgem

(符号は不明で

あるがあまり

く負) を有し

AB 4x7 の

Quartet を示す。

上述の 1,3-

Dioxolane-4-

one の時と

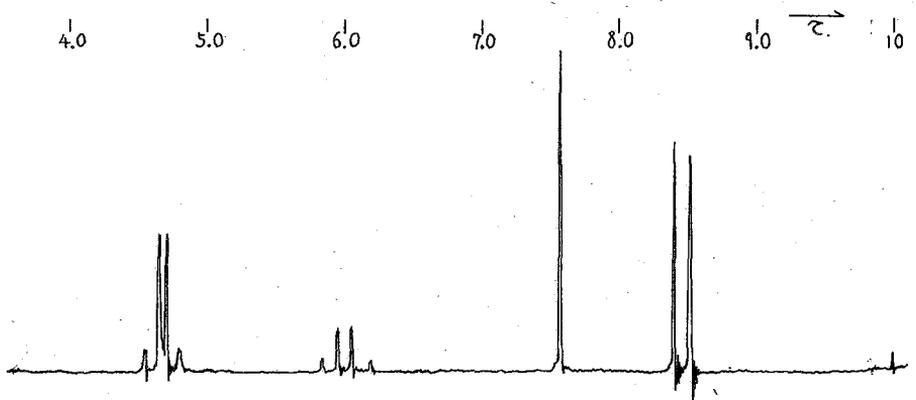


Fig. 3 PMR spectrum of N-Tosyl-4-methyl-1,3-oxazolidine-5-one in CDCl₃.

同様に考え4-位の置換基の4-Hおよび2-Hに与える影響を検討し Table 2 の如く置換基の効果が少ない低磁場側のシグナルを置換基と Trans-位のプロトンに、比較的变化の大きい高磁場側のシグナルを Cis-位のプロトンに帰属した。Phenyl の場合には Dioxolan と同様に Cis-位のプロトンの方が常磁性効果を大きく受け低磁場側へでくると考えた。

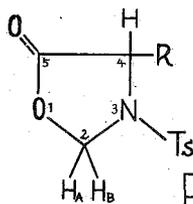


Table 2.

N-Tosyl-4-置換-1,3-Oxazolidine-5-one 類の 2-H と 4-H スペクトル.

R	Solvent	2-H				4-H	
		Cis-位で	Trans-位で	$\Delta\nu_{AB}$ cps	JAB	化学シフト	J_{H-OH}
H	CDCl ₃	4.63	4.63	0	—	6.08	—
CH ₃	CDCl ₃	4.72	4.63	5.7	6.3	6.01	7.3
CH(CH ₃) ₂	CCl ₄	4.87	4.61	15.6	7.2	6.28	5.5
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CCl ₄	4.85	4.52	19.7	7.8	6.13	6.5
CH ₂ CO ₂ H	CDCl ₃	4.66	4.60	3.7	4.9	6.00	4.2
CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	CDCl ₃	4.79	4.51	16.3	7.2	5.86	6.0
CH ₂ C ₆ H ₅	CDCl ₃	5.76	4.79	58.2	6.0	5.70	4.8
C ₆ H ₅	CDCl ₃	4.32	4.72	24.0	7.2	4.82	—

2-H の J_{gem} は Table 2 に示したように置換基により多少変化がみられ、特に R = CH₂COOH では他と比べて小さい値をえているが一定の傾向は認められないようである。次に 4-位の置換基を一定にしておき、N-の置換基(取基)をかえてその影響をみる。

その結果を Table 3 に

示した。R = CHO では N-C 結合が二重結合性を帯びているため回転異性を生じており 4-H は複雑なスペクトルを多える。

N-置換基は 2-H の J_{gem} の変化をみると置換基の元の酸素の強さが増加するにつれて J_{gem} も増加する傾向がみられ、従って

N 原子上の電子密度の変化が何等かの形で影響を多えている事が判る。この Oxazolidine-4-one の J_{gem} に与える置換基効果は目下検討中である。

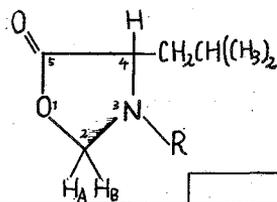


Table 3.

N-置換-4-iso-butyl-1,3-Oxazolidine-5-one 類の 2-H と 4-H スペクトル.

R	Solvent	2-H				4-H	
		化学シフト	$\Delta\nu_{AB}$ cps	JAB	化学シフト	J_{H-CH_2}	
-CO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CCl ₄	4.91	4.56	20.9	4.6	5.82	6.0
-CO(CH ₂) ₈ CH ₃	CCl ₄	4.77	4.40	22	5.0	5.67	—
-COC ₆ H ₄ NO ₂ (p)	CDCl ₃	4.54	4.46	5.0	5.3	5.23	6.5
-CHO	CCl ₄	4.57	4.21	21.6	6.5	?	—
		4.67	4.31	21.9	6.1	?	—
-SO ₂ CH ₃	CCl ₄	4.80	4.46	20.4	7.5	5.87	7.2
-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	CCl ₄	4.85	4.52	19.7	7.8	6.13	6.5

- 1) T.A. Crabb, R.C. Cookson, Tetrahedron Letters, 1964, 679.
- 2) M. Anteunis, Bull. Soc. Chim. Belges, 75, 413 (1966).
- 3) NMR Spectra Catalog, No. 425, Varian Associates, Palo Alto, Calif.

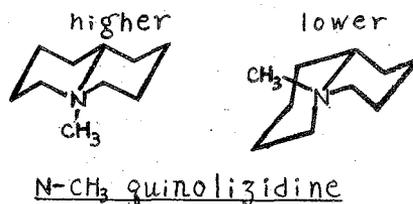
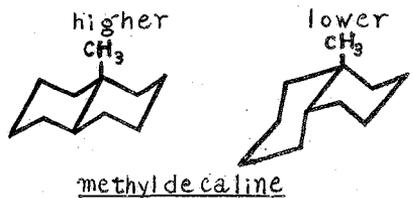
30. PMRによるアルキルピペリジン類の立体構造の研究

(国立がんセンター研) 川添 豊・○津田 充寿

脂環状化合物の conformation を知る為に、ring proton 又は置換 alkyl 基の化学 shift を利用する研究は数多く、立体構造研究上貴重な手がかりを与えている。我々は alkylpyridine 類の接触還元反応及び、そこで得られる alkylpiperidine 類の立体構造を研究して来たが、今回は N-methyl 基陽子の化学 shift に与える環上の methyl 置換基の効果を実験的に求め、この結果を利用して N 置換 alkylpiperidine 類の立体構造及び、その四級塩化反応機構に就いて得た知見について報告する。

現在までに得られている結果を総合すると bicyclic system の juncture の methyl 陽子については、decaline 誘導体の C-methyl についても quinolizidine 誘導体の N-CH₃ についても trans fused ring system (両環に対して、いずれも axial) に於ける方が cis fused ring system (一方に対して axial, 他方に対して equatorial) に於けるよりも高磁場で共鳴する事が知られている。しかし単環性の cyclohexane 環上の C-CH₃ 陽子や piperidine 環の N-CH₃ 陽子については、axial-CH₃ を高磁場とする研究と、逆に equatorial-CH₃ を高磁場とする研究があり、未だ確定していない。一方 methyl 基相互の置換基効果については、系統的な研究は殆んどない。

[実験] α, β 及び α, γ monomethylpyridinium methiodide, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5- dimethylpyridinium methiodide を還元し対応する N-methylpiperidine の alkyl 誘導体を得た。なほ大部分の dimethyl 体は cis 及び trans 異性体の混合物を与えるが、これはアルミナクロマト法により分離精製した。各誘導体より塩酸塩及び methiodide を合成した。四級塩化反応生成物の生成比は、反応生成物を精製する事なく直接 D₂O 又は CDCl₃ 中で NMR を測定し、N-CH₃ signal の面積強度を比較する事により求めた。



NMR は日本電子社製 3H-60 型 spectrometer により測定した。共鳴周波数は 60 Mcps、測定溶媒は D₂O 及び CDCl₃ で内部基準として、それぞれ DSS 及び TMS を用いた。化学 shift は内部基準よりの距離を cps を表わし、shift は one-sample 方式 NMR コントロールを用いて測定した。

Table I

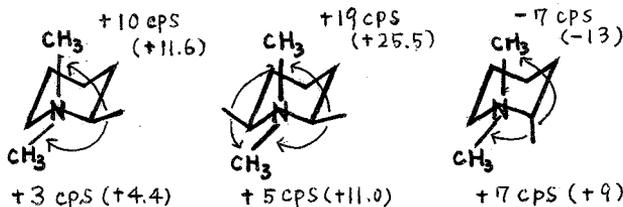
	$J_n D_2 O$ (cps)		$\Delta\delta$ (cps)	$J_n CDCl_3$ (cps)		$\Delta\delta$ (cps)
	equatorial axial			equatorial axial		
i) 2位に置換基のない化合物	(185)			(208)		
	187	183	4	213	199	14
	187	183	4	213	201	12
cis	188.3	185	3.5			
cis	188.5	185	3.5	213	202.7	11
trans	(187.3)			(210.3)		
ii) 2位に eq. 置換基						
	184	173	11	207	189	18
cis	185.7	174	11.7	210.5	188.5	22
trans	185	175	10	208.3	190.6	17.7
iii) 2,2位に eq. 置換基						
cis	183.2	165.3	18	202	175.5	26.5
iv) 2位に axial 置換基						
cis	182.5	192	9.5	204.7	214	9.3
trans	(182)			(200)		
trans	181.4	191.4	10	204.0	213.9	9.9
cis	180.5	190.6	10	204	214	10

〔結果〕 N,N-dimethylpiperidine の alkyl 誘導体の N-CH₃ proton (多くの場合二本観測される) の chemical shift を Table I に示す。

N-CH₃ に関する axial, equatorial の決定は、四級塩の立体構造に於ける予想される安定構造に対する、C-C 結合の異方性効果の計算結果[●]と観測値との対応よりなされ、この結果は Closs, McKenna 等の立場を支持する。(Katritzkyらは反対の立場をとっている) 後述する置換基効果を考慮に入れると、X線回折で構造の確認されている、tropane 誘導体に於ける data から積極的に支持される。なお Table I 中の □ で囲んだ化合物は、その cis 及び trans の配位を chemical shift の規則性に合う様に、本研究で決定されたものである。ここで置換基のない N,N-dimethylpiperidinium iodide の CH₃ signal は axial が higher という仮定に立つと、下に示す様な置換基効果の大きさを evaluate することが出来る。この効果の大きさは McCornell らの bond anisotropy の計算からも定性的に支持される。

α位の置換基効果

() 内は CH₃ 中に於ける効果)



β位, γ位の置換基効果 ----- 極めて小さいと推定される。

この結果を用いて四級塩化反応の方向性を検討した結果の一例を Table II に示す。但し、置換基のない誘導体の CH₃ signal の axial を lower と帰属すると 上記の置換基効果も異なる結果となり、従って四級塩化反応の方向性も逆転する場合もあり得るので、この点について目下更に検討中である。

	Methylation		Ethylation		Table II
	P(A)	P(E)	P(A)	P(E)	
	87	13	83	17	<p>R₁: entering group -CD₃, -C₂H₅</p> <p>R₂, R₃: -H, -CH₃, -C₂H₅</p> <p>[A]: axial attack [E]: equatorial attack</p>
	66	34	43	57	
	56	44	36	64	
	44	56	11	89	
	34	66	9	91	

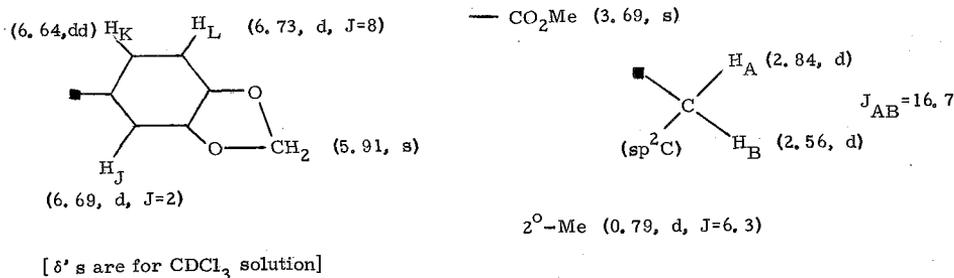
31. On the Assignment of the NMR Spectra of Complex Organic Molecules

© M. C. Woods and I. Miura

Department of Chemistry, Tohoku University, Sendai

By making use of a multiple-resonance technique, "spin-perturbation",¹⁾ in conjunction with differential solvent shifts, Overhauser effects and the more usual decoupling methods, it is sometimes possible, as shown below, to make a complete and unambiguous assignment of the NMR spectrum of a relatively complicated molecule, and thus to deduce the complete structure and stereochemistry.

The NMR spectrum of (I),²⁾ a $C_{18}H_{20}O_6$ lactone derived from futoenone,²⁾ is shown in Fig. 1. The following part structures are easily deduced from the spectrum.



Also apparent are signals due to: H_E — at 4.83 (ddd, J 's=6, 4, 1); H_D — at 2.19 (d, $J=11.6$); and H_F — at 1.65 (ddd, J 's=14, 11.5, 1). Integration shows that signals from four other protons (H_C , H_G , H_H , H_I) are also present in the 1.5 to 3.0 ppm region, but assignment of their splitting patterns is not possible from the spectrum in $CDCl_3$. However, from the spectra of I in C_6D_6 and in 30% $C_6D_6/CDCl_3$ solutions, and by decoupling H_E and the $2^\circ-Me$, it is possible to assign the following coupling patterns to these four remaining protons — although the lines due to H_G are always largely overlapped by H_D and H_I .

H_C — eight line pattern at 2.53 in $CDCl_3$ (ddd, J 's=11.6, 6, 1.9). Irradiation of H_F removes a 6 cps splitting.

H_G — sixteen (?) line pattern at 2.21 in $CDCl_3$ (dddd, J 's=14, 6, 4, 1.9). Irradiation of H_E appears to remove a 4 cps splitting to give a ddd.

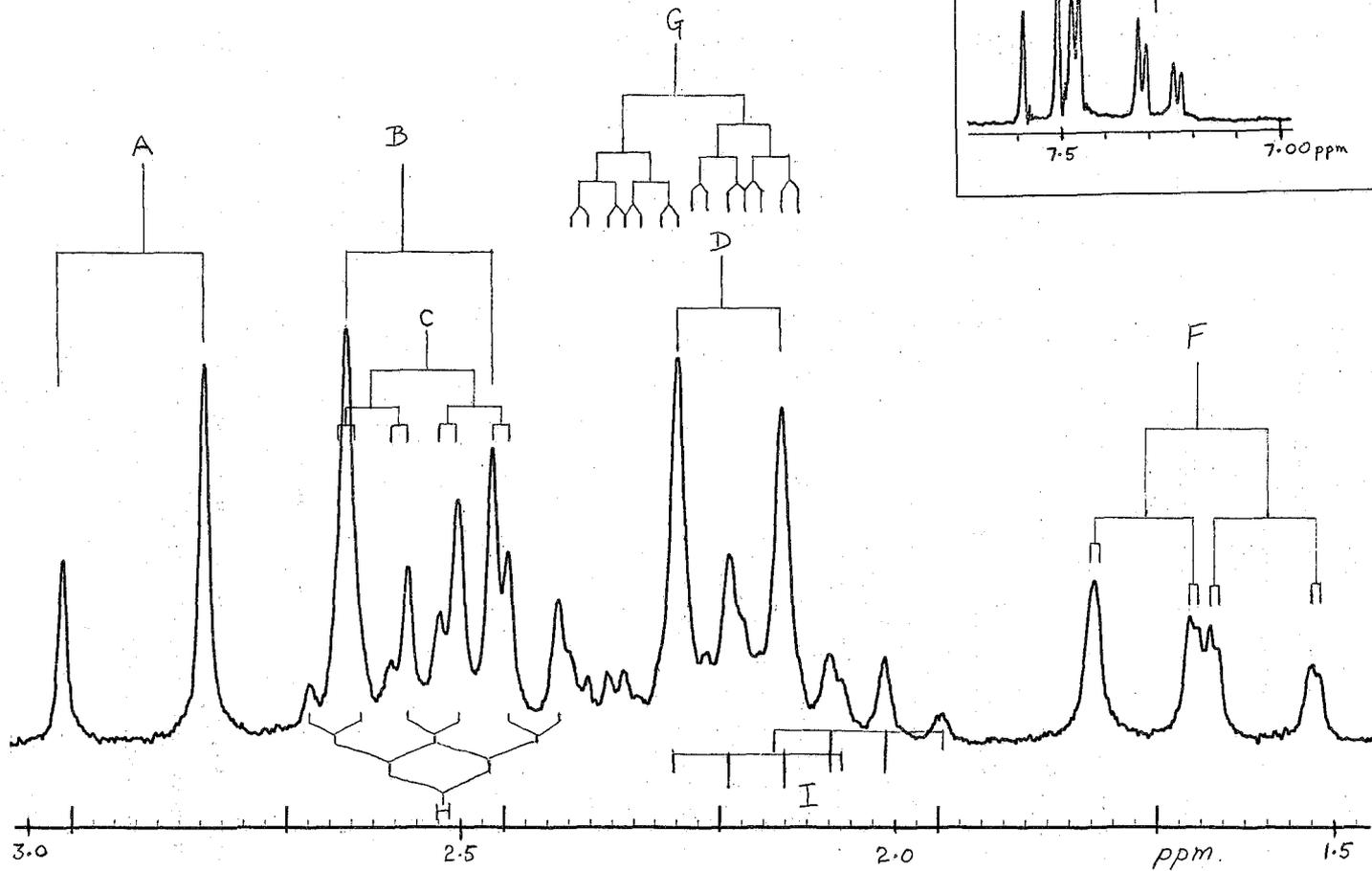
H_H — six line pattern at 2.51 in $CDCl_3$ (ddd, J 's=11.5, 11.5, 6). Unaffected by irradiation of H_E or the $2^\circ-Me$.

H_I — eight lines at 2.10 in $CDCl_3$ (dq, J 's=11.5, 6.3). This is the only signal affected by irradiation of the $2^\circ-Me$, to give a doublet ($J=11.5$).

Irradiation of H_E also removes a small (1.0 cps) splitting from H_F , but does not affect any other protons except H_G and H_C .

Because five protons (H_C , H_D , H_F , H_H , H_I) share a common splitting of ca 11.5 cps and because of the possibility that the splitting pattern of H_G may have been incorrectly assigned, together with the very real possibility that the 1.5–3.0 ppm region is not assignable on a first order basis (due to 2nd order splittings which need bear no simple relationship to J), it is highly desirable to find a means of confirming these assign-

Fig. 1 100 Mc
CDCl₃ soln.



ments and of unambiguously determining which proton is coupled to which.

Adverse $\Delta\delta/J$ ratios prevent the use of double resonance to completely decouple any of the protons $H_C, H_D, H_F, H_G, H_H, H_I$, one from another, but it does not prevent the use of "spin-perturbation"¹⁾ which, as shown below, provides a simple and unambiguous means of assigning all the unknown couplings.

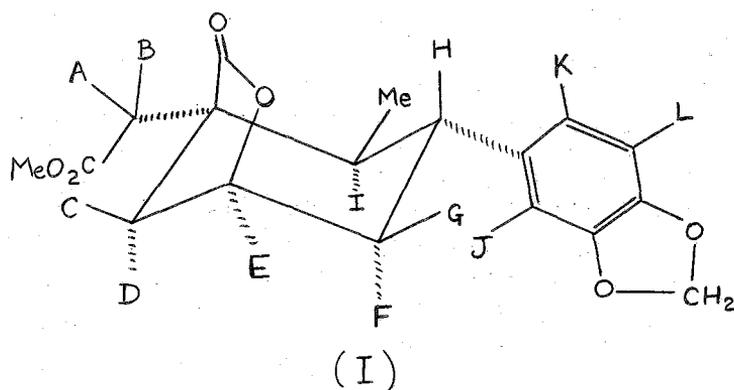
Weak irradiation¹⁾ of the central lines of H_F causes severe perturbation (collapse and secondary splittings) of the lines from H_G and H_H but does not affect those of H_C, H_D and H_I .

Similarly, weak irradiation of the central lines of H_H perturbs the H_F, H_I , and H_G lines without disturbing H_C and H_D .

It is thus apparent that H_F is coupled to H_H and H_G but not to H_C, H_D and H_I , and that H_H is coupled to H_F, H_I , and H_G but not to H_C and H_D . It also seems that a first-order analysis of the spectrum is valid since all the splittings of coupled protons match very nicely and no splittings appear to be unaccounted for.

Finally, irradiation of H_J and H_K , looking at H_F, H_G, H_H and H_I , and irradiation of H_F, H_G, H_H and H_I , looking at H_J, H_K and H_L , indicate that H_H is coupled weakly to H_K and H_J , and that these two aromatic protons are involved in Overhauser effects with H_F, H_G, H_H , and H_I . The position of attachment of the aromatic ring is therefore clear.

Consideration of the above NMR data, the molecular formula, and the presence of a lactone grouping leads unequivocally to the structure and stereochemistry shown in I: the presence of a δ -lactone is rejected on NMR and other grounds.



$J_{CD} = 11.6$
$J_{CE} = 6$
$J_{DE} = \text{ca } 0$
$J_{EG} = 4$
$J_{EF} = 1$
$J_{CG} = 1.9$
$J_{FG} = 14$
$J_{FH} = 11.5$
$J_{GH} = 6$
$J_{IH} = 11.5$

References and Acknowledgements

- 1) The use of weak perturbing rf-fields in NMR has been discussed by R. Freeman and W. A. Anderson (*J. Chem. Phys.*, 37, 2053 (1962)).
- 2) The authors are greatly indebted to Drs. H. Mishima and A. Ogiso of Sankyo Pharmaceutical Company for providing the sample of lactone (I). The structure of the natural product futoenone is to be presented at the Natural Products Symposium in Kyoto in October this year by the Sankyo group.

32. 有機リン化合物のNMRスペクトル(第3報)

(東北大選研) 山崎 太郎・坂田 和夫
(日立那珂) 宮島 剛
(名工大) ○高橋 憲助

我々は前回の討論会で約20種の主としてエトキシ基を含む有機リン化合物の ^1H スペクトルから得られる化学シフト(δ_{H})とスピン結合定数(J_{HP})について、化合物の型がP, PO, PS, PSeと変わった時の傾向について述べ、特にlong-rangeスピン結合定数 $^4J_{\text{HP}}$ がエトキシ基のメチルプロトンの吸収に観測されることを報告した。その後 $^4J_{\text{HP}}$ と $^3J_{\text{HP}}$ の相対符号についてもエトキシ基の $^3J_{\text{HH}}$ の符号と比較して異種核Decoupling或はTicklingなどの方法によって決定した。

今回はホスファイト(phosphite)と称せられている化合物についてその ^{31}P および ^1H スペクトル測定の結果を報告する。ホスファイトと称せられるものは主として三価のリンを含む化合物で、亜リン酸を $(\text{HO})_3\text{P}$ と書き現わせばそのエステル型の型を持つものと考えられる。しかし亜リン酸は実際には $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ の如く五価とされており、従ってホスファイトの中には三価のみでなく五価のリンを含む化合物もある。こゝでとりあげる試料は次の四つの型に分けられる。

- (I) ROPCl_2 (R=Me, Et, Pr, Bu etc.)
- (II) $(\text{RO})_2\text{PCL}$
- (III) $(\text{RO})_3\text{P}$
- (IV) $(\text{RO})_2\text{P}(\text{X})\text{H}$ (X=O, S, Se)

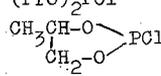
I, II, IIIの型ではリンは三価であり、IVの型では五価である。こゝで Me=Methyl, Et=Ethyl等の意である。

測定は少量のTMSを内部標準として加えた液体試料について、日立のH-60型およびR-20型のスペクトロメーターを使用し、 ^1H に対しては60 MHz、 ^{31}P については24.288 MHzの周波数で行なった。表1と表2に ^{31}P と ^1H スペクトルから得られた結果の一部を示した。こゝに与えられている化学シフトとスピン結合定数はすべて一次の解析結果であり、精密な数値解析はしていない。化学シフトは ^1H については内部標準のTMSからのシフトを、又 ^{31}P については外部標準の85%リン酸からのシフトをppm単位で示した。 ^{31}P のシフトの測定誤差は ± 0.2 ppm以内であり、リン酸の ^{31}P シフトは85%, 50%, 10%の如く濃度を変えても測定誤差内に変化しない。

I. ^{31}P のスペクトルについて

IおよびIIの型の化合物のスペクトルは通常中が広く、その半値巾は1 ppm程度である。これは多分分子内の塩素原子の四重樹によるものと思われる。このために、これらの型の化合物のスペクトルからは単に化学シフトの値のみを得られ、スピン結合定数を読みとることは容易ではない。しかし ^1H スペクトルにはそのような事は認められず、例えばNo.2の試料について $^4J_{\text{HP}} = 0.4 \text{ Hz}$ を読みとることが出来る。

Table I P-31 NMR data of some phosphites

No. Compound	Chemical Shift, ppm#	Coupling Const., Hz	
		$^1J_{PH}$	$^3J_{PH}$
1 MeOPCl ₂	180.6 ₅	--	
2 EtOPCl ₂	177.3	--	
3 PrOPCl ₂	177.6	--	
4 BuOPCl ₂	177.8	--	
5 (EtO) ₂ PCl	165.4	--	
6 (PrO) ₂ PCl	165.5	--	7.8
7 	170.4	--	
8 (MeO) ₃ P	140	--	10.5
9 (EtO) ₃ P	137.5	--	7.5
10 (PrO) ₃ P	138.1	--	7.5
11 (MeO) ₂ POH	11.2	694	12
12 (EtO) ₂ POH	7.3	690	9.5
13 (PrO) ₂ POH	7.4 ₅	690	9
14 (i-PrO) ₂ POH	3.7	689	8.5
15 (BuO) ₂ POH	7.2	690	8.5
16 (i-BuO) ₂ POH	7.3 ₅	694	8
17 (s-BuO) ₂ POH	4.7	686.5	9
18 (MeO) ₂ PSH	74	651	14
19 (EtO) ₂ PSH	69.0	647.5	11
20 (i-PrO) ₂ PSH	64.5	645	11.5
21 (BuO) ₂ PSH	69.6	649	10
22 (EtO) ₂ PSeH	71.5	633	12

Downfield from external 85% orthophosphoric acid.

II. ³¹Pの化学シフト

これまで³¹Pの化学シフトについてはVan Wazerらによつて多数の測定値が報告されているが、¹Hのシフトに寄与する因子が必ずしも³¹Pの場合には有効でないという点などもあつて、その説明は複雑になつてゐる。Iの型のリン化合物のシフトは最も低磁場であり、II, IIIと順に高磁場にシフトしてゆく。そして例えばRの異なることによる変化はPに対して二次的であるからそのシフトも比較的少ない。五価と三価のリンの化学シフトは大きな違いがあるので、化学シフトの測定より容易に原子価を区別することができる。五価であつてもイオウを含む化合物はPとPOの型の化合物のシフトの丁度中間の値を示す。Seを含む化合物の例は必ずしも1例しか無いが、Sの場合よりわずかに低磁場にシフトしている。Rの異なることによつて起るシフトはもともと小さいがそれでも共通的なことは、三観測できる。No. 11のR=CH₃の場合には他のものと比較して低磁場に吸収がある。このような傾向はNo. 1, 8, 18にも見出させる。R=i-Prのように枝分れした時には高磁場にシフトしている。No. 14とNo. 20はその例である。ところが同じ枝分れしているものでもi-BuOを含むNo. 16では他のものと同じシフトを示している。そしてs-BuOの場合No. 17では高磁場にシフトしている。このことを考えると³¹Pのシフトに対して置換基のbulkyな効果があ

Table II PMR data of some phosphites

No. Compound	Chemical Shift, ppm [#]		Coupling Const., Hz	
	δ_{CH_3}	$\delta_{\text{CH-O-}}$	$^1J_{\text{PH}}$	$^3J_{\text{PH}}$
1 MeOPCl ₂		3.82	--	10.0
2 EtOPCl ₂	1.35	4.27	--	8.5
3 PrOPCl ₂	0.96	4.14	--	8.4
4 BuOPCl ₂	0.94	4.18	--	8.4 ₅
5 (EtO) ₂ PCl	1.29	4.05 ₅	--	8
6 (PrO) ₂ PCl	0.93	3.92	--	8
7 $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \text{PCl}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.38 \\ 1.52_5 \end{array} \right.$		--	
8 (MeO) ₃ P		3.46 ₅	--	10.5
9 (EtO) ₃ P	1.21	3.81	--	8
10 (PrO) ₃ P	0.91	3.80 ₅	--	7.4
11 (MeO) ₂ POH			700.5	13
12 (EtO) ₂ POH	1.30 ₅	4.10	687	9
13 (PrO) ₂ POH	0.95	3.96 ₅		8.5 ₅
14 (i-PrO) ₂ POH	1.30	4.63 ₅	681	8.8
15 (BuO) ₂ POH		3.99		8.8
16 (i-BuO) ₂ POH	0.94	3.79	694	8.0
17 (s-BuO) ₂ POH	$\left\{ \begin{array}{l} 0.93 \\ 1.29_5 \end{array} \right.$	4.44 ₅	686.5	9.2
18 (MeO) ₂ PSH			657	13
19 (EtO) ₂ PSH	1.30 ₅	4.13	647.5	11
20 (i-PrO) ₂ PSH				
21 (BuO) ₂ PSH				
22 (EtO) ₂ PSeH	1.30 ₅		632.5	

Downfield from internal TMS in pure liquid.

るのではないかと思われる。この効果がどんな核構成で³¹Pのシフトに寄与するかということを見るにはもう少しRを大きくした化合物のデータを検討する必要がありそうである。

III J_{PH} について

アルキル基Rの相異による³¹Pのシフトの変化をみた時に i-PrO (No. 14, 20) と s-BuO (No. 17) が異常であり、それをRの bulky な効果と考えたが、同じような傾向が J_{PH} の実測値にも現われている。J_{PH} が No. 14, 17, 20 等では他の同系統の化合物と比べると小さくなっている。これについてもシフトの時と同様もう少しデータを積み重ねる事を要す。

IV その他の問題

No. 7 は環状化合物であって、例えば J_{PH} の角度依存性を調べる目的で測定したものであるが、また ¹H スペクトルの精密解析を行なっていないので、その点については明らかではない、しかしこの化合物のメチル基の吸収が二つ観測されており、異性体が混在しているように思われる。³¹P のスペクトルは中なりため分離していない。1.38 ppm のメチル基は 6.15 と 0.75 Hz の二つのスピン結合定数を示すし、1.525 ppm のメチル基は 5.75 Hz のスピン結合定数を示す。0.75 Hz の J は多分³¹P によるものと思われるがまだ確認していない。

33. 磁気共鳴スペクトル多重線のCollapseの研究

(九大薬) ○清水 博・宮崎 忠昭

序論

磁気共鳴スペクトルの構造(多重線)は化学的な交換, 分子内回転, 反転, いろいろな原因による磁気緩和などによって形をくずしてゆき, 遂には消滅して一本の線となることが知られている. この現象を利用して, これらの動的なプロセスの速度(交換速度や反転速度)やそれに対応する束縛ポテンシャルの大きさを測定することができるが, これは磁気共鳴分光学の一つの有力な手段として化学や物理の多くの分野でつかわれている. 実験されたスペクトルの形から速度(rate)の大きさを求めるためには次の理論のうちのどれかの助けをかりなければならぬ.

- (a) Modified Bloch equation (Gutowsky, McCall, Slichter¹⁾によって始めて使われて, McConnell²⁾によって発展させられた.)
- (b) Stochastic Method (Anderson³⁾によって考えられ, Kubo⁴⁾や Sack⁵⁾などにより研究されている)
- (c) Phenomenological Density Matrix Method (Kaplan⁶⁾により考案され, Alexander⁷⁾により体系化された)
- (d) Density Matrix Method (Bloch⁸⁾によって取扱いの基礎を与えられているが, くわしくは研究されていない.)

以上のうち a), と c), の方法は essential には全く同じものと考えて差しつかえない. これらの方法に共通な点は, 交換などの動的なプロセスを現象論的にみて, それを特徴づけるものとして交換速度という定数を考え, Bloch 方程式に“交換”を表わす項を現象論的につけ加えるものである. この方法は取扱い上素朴な直観にうたえらるという利点をもっているが, 果して“交換”についてこのように現象論的な仮定をすることが正しいか否かは問題がある. b)の方法は“交換”について, 同じく現象論的ではあるが, もう少し厳密に考えるとところに特徴がある. しかし実際上この方法は前述の a) または c) と同じとなる. (したがって a) b), c) の理論を使う限り磁気共鳴スペクトルより“交換”について得られる information は速度(rate)のみである. (温度変化によって束縛ポテンシャルの大きさが求められるが)

ここに, 次の疑問が生じて来る. 「“交換”の現象をもっと本質論的に取り上げたとき, 理論的なスペクトルの形はどのように変わるか」「若しも変わるとすれば, その大きさは実際上, 無視しえないほどであろうか」「仮に変化の大きさそのものは小さくても, そこから“交換”に関する何か重要な新しい知見を与えることができるか」という点である. この疑問を云いがえれば, 「“交換”のメカニズムが変れば磁気共鳴線の形が変わってもよいように思われるが, 果して本当かどうか」というところであろう. d)のBlochによる理論はこの点かなり本質的な取扱いの基礎を示すという点で興味深いものであるが, その実際上の

応用には制限があり、上の問題を解くためにはあまり有用ではない。ここでは、新しい理論を發展させて上に述べた疑問に答えることにする。

(1) 一般理論

観測しようとする核または電子スピンを I とすれば、その磁気共鳴スペクトル (NMR または ESR スペクトル) の線の形は相関関数

$$\Phi(t) = \langle I_x(0) I(t) \rangle \quad (1)$$

の Fourier 変換によって与えられる。⁹⁾ 証明は略すが、この式を相互作用表示

$$I_x^*(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t} I_x e^{-i\mathcal{H}_0 t}$$

で書き改めると

$$\Phi(t) = \text{Tr} \{ \sigma^*(t) I_x^*(t) I_x^*(0) \} \quad (2)$$

となる。ただし、 $\langle \rangle$ は集合平均、 \mathcal{H}_0 はスピン系の無擾動ハミルトニアン、 $\sigma(t)$ はスピン系の密度行列、 Tr は trace を表わすものとする。

一方“交換”がおきるのは次のような原因によるものと考えられる。

(i) スピン I とスピン結合によって結ばれているスピン S に電氣的または磁氣的な相互作用が働き、このためスピン S の方向が時間的に変化をし、これがスピン I のスペクトルを変形させる。この場合はスピン S と電磁場との相互作用が $\mathcal{H}_1(t)$ が原因である。

(ii) 内部回転や反転によっておきるスピン I のスペクトルの多重線の Collapse。これは、分子の構造にポテンシャルの極小点が少くとも二個あり、その間も分子の核系がゆきますることによって分子の構造が時間的に変化する。これに伴ってスピン I のシャヘイ定数が変わる。この場合、現象はあまり単純なものではないのであろう。それは束縛ポテンシャル内部での分子の vibrational energy levels の間の振動緩和がいわゆる“交換”速度より速いことがありうるからである。¹⁰⁾ いずれにしても、分子構造の変化を与える (束縛ポテンシャルを与えた時の分子の核系の) ハミルトニアン $\mathcal{H}_1(t)$ を考えることができる。勿論、必要とあらば、 $\mathcal{H}_1(t)$ に分子間相互作用を含めることができる。

(iii) 陽子の“交換”については原因が複雑であるが、電子の“交換”については(ii)の場合とかなり類似したことがおきるものと思われる。

以下の取扱いにおいて(i)を念頭において ~~さらに發展させて~~ 考えるが将来は、このような考え方をさらに發展させて(ii)および(iii)を考察してゆきたい。

さて、(2)式を計算するためには、擾動 $\mathcal{H}_1(t)$ の下における密度行列 $\sigma^*(t)$ の変化を知らなければならない。これはスピン系の time-displacement operator を $\bar{U}(t)$ とすると

$$\sigma^*(t) = \langle \bar{U}(t) \sigma^*(0) \bar{U}^{-1}(t) \rangle \quad (3)$$

によって求められる。一方

$$\begin{aligned} \bar{U}(t) &= \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n T \{ \mathcal{H}_1^*(t_1) \mathcal{H}_1^*(t_2) \cdots \mathcal{H}_1^*(t_n) \} \\ &= T \exp \left\{ -i \int_0^t \mathcal{H}_1^*(t') dt' \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\bar{U}^{-1}(t) = T'^{-1} \exp \left\{ i \int_0^t \mathcal{H}_I'^{* \dagger}(t') dt' \right\} \quad (5)$$

である。ただし、 T' は t' に関する chronological operator で T'^{-1} は t' に関する anti-chronological operator である。(4), (5) を (3) に代入し、 $\sigma^*(t)$ の行列要素 $(n | \sigma^*(t) | m)$ をとると、

$$(n | \sigma^*(t) | m) = \sum_{r,s} T' T'^{-1} \left\langle (n | \exp \left\{ -i \int_0^t \mathcal{H}_I'^*(t') dt' \right\} | r) \right. \\ \left. (s | \exp \left\{ i \int_0^t \mathcal{H}_I'^{* \dagger}(t') dt' \right\} | m) \right\rangle (r | \sigma^*(0) | s) \quad (6)$$

となる。この式の $\langle \rangle$ は perturbation に関する平均を意味するものと仮定する。この式に cumulant expansion theorem "

$$\left\langle e^{\sum_k X_k} \right\rangle = \exp \left\{ \sum_k \langle X_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \langle X_j X_k \rangle + \dots \right\}$$

を応用し、かつ

$$\langle \mathcal{H}_I'^*(t) \rangle = 0$$

と仮定すると (6) を近似的に

$$(n | \sigma^*(t) | m) = T' T'^{-1} \sum_{r,s} \left[\exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^t dt_1' \int_0^t dt_2' \langle (n | \mathcal{H}_I'^*(t_1') \mathcal{H}_I'^*(t_2') | r) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \int_0^t dt_1' \int_0^t dt_2' \langle (n | \mathcal{H}_I'^*(t_1') | r) (s | \mathcal{H}_I'^{* \dagger}(t_2') | m) \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \int_0^t dt_1' \int_0^t dt_2' \langle (s | \mathcal{H}_I'^{* \dagger}(t_1') \mathcal{H}_I'^*(t_2') | m) \right\rangle \right] - \delta_{rn}^{-1} \delta_{sm}^{-1} \\ (r | \sigma^*(0) | s) \quad (7)$$

のように書き直すことができる。ただし

$$\delta_{ab}^{-1} = \begin{cases} 0 & \text{for } a=b \\ 1 & \text{for } a \neq b \end{cases}$$

と定義した。

よく仮定されるように、いまランダム擾動が

$$\mathcal{H}_I'^*(t) = \sum_{\beta} X^{(\beta)}(t) A^{(\beta)}(t) \quad (8)$$

$$A^{(\beta)}(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t} A^{(\beta)} e^{-i\mathcal{H}_0 t}$$

の形をしているとすれば、これを使って (7) は

$$\sigma_{nm}^*(t) = \sum_{rs} P_{nm,rs}(t) \sigma_{rs}^*(0) \quad (9)$$

となる。ただし

$$P_{nm,rs}(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\beta} \langle |X^{(\beta)}(0)|^2 \rangle \left\{ (s | m) \delta_{n,r} \sum_{\alpha} \delta_{\alpha,m\beta} \right. \right. \\ \times (n | A^{(\beta)} | \alpha) (\alpha | A^{(\beta)} | r) \int_0^t (t-\tau) \psi^{(\beta)}(\tau) e^{i\omega_{n\alpha}\tau} d\tau \\ \left. \left. + (r | n) \delta_{ms} \sum_{\alpha} \delta_{\alpha,m\beta} (s | A^{(\beta)} | b) (b | A^{(\beta)} | m) \int_0^t (t-\tau) \psi^{(\beta)}(\tau) e^{i\omega_{b\alpha}\tau} d\tau \right. \right. \\ \left. \left. - \delta_{r,n+\beta} \delta_{s,m+\beta} \frac{(n | A^{(\beta)} | r) (s | A^{(\beta)} | m)}{2(\omega_{nm} - \omega_{rs})} \int_0^t \psi^{(\beta)}(\tau) (e^{i(\omega_{nm} - \omega_{rs})\tau} + e^{i(\omega_{nm} - \omega_{rs})\tau}) \right. \right. \\ \left. \left. \times (e^{i\omega_{nr}\tau} + e^{i\omega_{sm}\tau}) d\tau \right\} + (n | r) (m | s) - 1 \right] \quad (10)$$

であり

$$\delta_{nr} = \begin{cases} 1 & \text{for } \omega_n = \omega_r \\ 0 & \text{for } \omega_n \neq \omega_r \end{cases}$$

と定義している。

[2] 2-スピン系のスペクトル

2-スピン系の無擾動ハミルトニアン

$$H_0 = -\omega_I I_z - \omega_S S_z + A I_x S_x$$

とする。ただし $I = S = 1/2$ とし、スピン S がまわりの溶媒分子による磁場 H' の影響を受けて速かに緩和をするものと仮定する。したがって

$$H_1(t) = -\gamma_S H'(t) \cdot S \quad (11)$$

である。 S の緩和時間 τ_S の逆数が $A/2\pi$ の程度になると I のスペクトルの構造がつぶれてゆく。磁気共鳴の一般理論によればスピン I のスペクトルは *relaxation function*

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= \langle I_x(0) I_x(t) \rangle \\ &= \text{Tr} \{ \sigma^*(t) I_x^*(t) I_x^*(0) \} \end{aligned} \quad (12)$$

のフーリエ変換によって求められる。

$$\omega_A = \omega_S + \frac{1}{2} A, \quad \omega_B = \omega_S - \frac{1}{2} A$$

と定義し、(11)を(12)のように書き直して(12)に代入する。固有函数として

$$|1\rangle = \alpha\alpha, \quad |2\rangle = \alpha\beta, \quad |3\rangle = \beta\alpha, \quad |4\rangle = \beta\beta$$

をえらぶと、 P の nonzero な要素として次のものが求められる。

$$\left. \begin{aligned} P_{11,11}(t) &= P_{22,22}(t) = (-1; \exp -i\omega_B t) \\ P_{11,22}(t) &= P_{22,11}(t) = (+1; \cos \omega_B t) - 1 \\ P_{33,33}(t) &= P_{44,44}(t) = (-1; \exp -i\omega_A t) \\ P_{33,44}(t) &= P_{44,33}(t) = (+1; \cos \omega_A t) - 1 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

ただし

$$(a; b(\tau)) \equiv \exp \left[\frac{a}{12} \langle H^2 \rangle \int_0^t (t-\tau) e^{-\tau/\tau_c} b(\tau) d\tau \right] \quad (14)$$

と定義した。

ここで(13)を(9)に代入して $\sigma_{nm}^*(t)$ を求めこれを(12)に代入すると *relaxation function* が求められる。しかし、まず以上の理論がこれまでの理論を *special case* として含んでいることを示すために $\tau_c \ll \tau_S$ であるような場合について考える。このときは(14)は

$$\exp \left[\frac{at}{12} \langle H^2 \rangle \int_0^\infty e^{-\tau/\tau_c} \cos \omega_s \tau d\tau \right] \equiv \exp [a \Omega t]$$

となる。したがって $\omega_{\pm} = \omega_I \pm \frac{1}{2} A$ とすると

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= \frac{1}{4} \{ \sigma_{11}^*(t) e^{-i\omega_+ t} + \sigma_{22}^*(t) e^{-i\omega_+ t} + \sigma_{33}^*(t) e^{i\omega_- t} + \sigma_{44}^*(t) e^{i\omega_- t} \} \\ &= \frac{1}{4} \{ \sigma_{11}(0) \sigma_{22}(0) \sigma_{33}(0) \sigma_{44}(0) \} \times \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} e^{-\Omega t - i\omega t} & (e^{\Omega t} - 1)e^{-i\omega t} & 0 & 0 \\ (e^{\Omega t} - 1)e^{i\omega t} & e^{-\Omega t - i\omega t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\Omega t + i\omega t} & (e^{\Omega t} - 1)e^{i\omega t} \\ 0 & 0 & (e^{\Omega t} - 1)e^{i\omega t} & e^{-\Omega t + i\omega t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\equiv \frac{1}{4} \sigma(0) \cdot \pi(t) \cdot 1 \quad (15)$$

となる。 $\pi(t)$ を対角化し $\exp(\lambda t)$ とすると

$$\lambda = i\omega_I - \Omega(1 \pm \sqrt{1 - x^2}) \quad (16)$$

$$x = A/2\Omega$$

がえられる。これは Anderson の理論³⁾によつてえられたものと同じである。

文献

- 1) H. S. Gutowsky, D. W. McCall and C. P. Slichter :
J. Chem. Phys., 21, 279 (1953)
- 2) H. M. McConnell : J. Chem. Phys., 28 430 (1958)
- 3) P. W. Anderson : J. Phys. Soc. Japan, 9 316 (1954)
- 4) R. Kubo : J. Phys. Soc. Japan, 9 935 (1954)
- 5) R. A. Sack : Mol. Phys., 1 163 (1958)
- 6) J. I. Kaplan : J. Chem. Phys., 28 278 (1958); 29, 462 (1958)
- 7) S. Alexander : J. Chem. Phys., 37 967, 974, (1962)
- 8) F. Bloch : phys. Rev. 102, 104 (1956)
- 9) A. Abragam : "The Principles of Nuclear Magnetism" (Clarendon Press, Oxford, England, 1961)
- 10) Y. Arata : Private Communication
- 11) R. Kubo : J. Phys. Soc. Japan, 17, 1100 (1962)

34. フェニルアラニンの回転異性のNMRによる研究

(武田薬品研) ○水田 栄治・朝日 豊・高橋 健

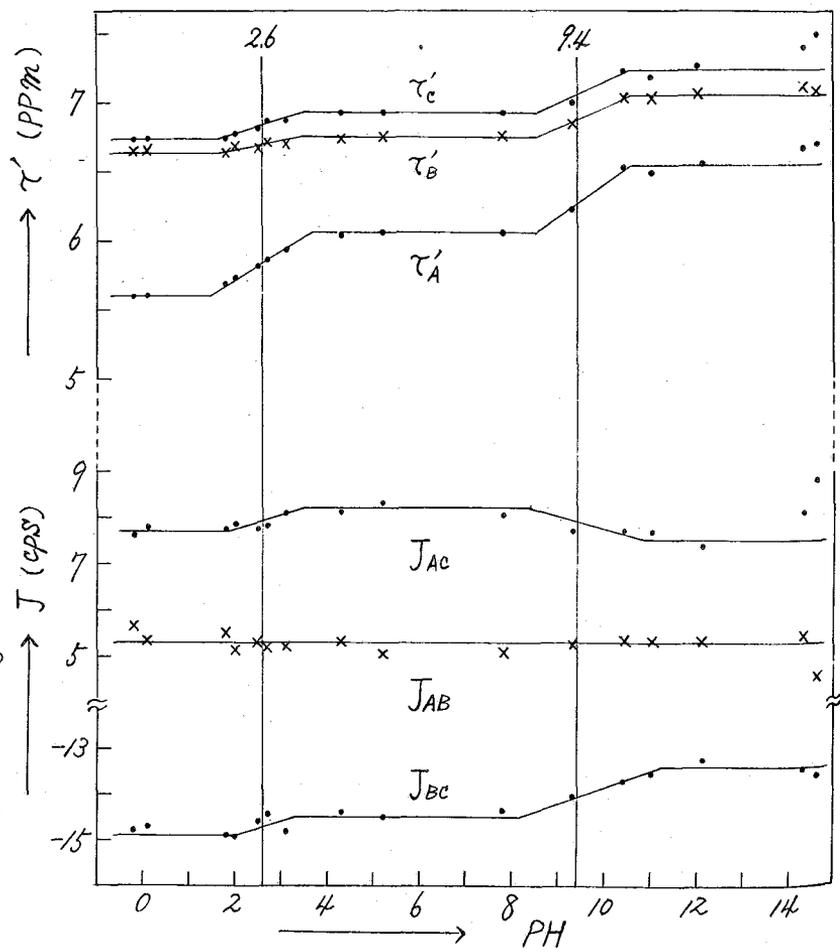
アミノ酸の分子内回転を研究するにはNMRが有力な方法である。すでに藤原ら^{1),2)}はβ置換のアミノ酸類のCH₂CH部がABXまたはA₂X型のNMRスペクトルを示すこと、スピンスピン結合定数JがPHによって変ること、C-C結合の内部回転をNMRによって研究しうることを示した。著者らはアミノ酸としてL-フェニルアラニンを選び、その水溶液中における微視的構造をさらに詳しく知るため本研究を行った。

1) 実験試料および方法 試薬には市販品をそのまま用いた。L-フェニルアラニンの重水溶液に適量の重塩酸溶液またはNaOD溶液を加えてPHを調整した。酸性および中性溶液では、室温でのL-フェニルアラニンの飽和溶液を、アルカリ性では9%溶液を用いた。

NMRの測定にはバリアン社製A60およびHA100型装置で室温で行ない(プローブ内の温度38°C); 0~100°Cでの測定には付属の温度調節装置を用いた。100Mcの測定ではロックシグナルに水を用いた。

ABC型NMRスペクトルの解析には荒田らの方法を用いた。計算には当社機械計算部NEAC 2206型電子計算機を用い、数年前著者らが作成した

図-1 化学シフトおよび結合定数のPH依存性



プログラムによった。本法で2組以上の計算値が得られた場合には相対強度の計算値と実測値とが近い方を選んだ。

2) 実験結果と考察

化学シフトのPHによる変化 L-フェニルアラニンの重水溶液のNMRをいろいろのPHで測定した。これから計算して得たパラメーターを表-1に示す。28°CにおけるPHとパラメーターとの関係曲線は図-1に示されるように酸、塩基滴定曲線に近似し、変曲点のPH 2.6および9.4はそれぞれカルボン酸のPka 2.58 (25°C), およびアミノ基のPka 9.24に相当する。アミノ酸は強酸性でアンモニウム陽イオン(I), 強アルカリ性でカルボキシル陰イオン(III), その中間のPHでは両性イオン(II)として存在する。そこでPHが高くなり(I)→(II)→(III)と変るにつれて分子の電子密度が増し水素原子核への遮蔽効果が増すので、化学シフトが高磁場に移ると考えられる。とくに解離基に近いα-メチル水素HAは陰電荷の増大によってそれぞれ0.45, 0.52 ppm シフトした。β-メチル水素Hb, Hcのα-解離によるシフトはそれぞれ0.31, 0.18 ppm, α-解離によるシフトは0.31 および0.32 ppmでありHAのシフトにくらべて小さかった。Hb, Hcに対するβ位置換基効果には単にσ結合を経る遮蔽効果ばかりでなく空間を通じての電場効果が考えられる。またHAに対するα位置換基効果は主にσ結合を経るものであろうが回転異性体の分布がPHによって変化するればフェニル基の異方性効果が変わるはずであり、この効果も無視し得ない。

表-1 3種のイオン形における温度変化

	T(°C)	Ta(ppm)	Tb	Tc	JAB(ga)	JAC	JBC
	13	5.62	6.67	6.78	5.66	7.87	-15.12
MDOE	* 27	5.62	6.70	6.78	5.72	7.48	-15.30
	28	5.61	6.65	6.74	5.33	7.78	-14.67
	50	5.53	6.61	6.69	5.48	8.00	-15.08
	70	5.48	6.57	6.64	6.07	7.46	-15.05
	90	5.46	6.55	6.58	5.89	7.75	-14.94
PH 5.2	13	6.10	6.80	6.96	4.67	8.23	-14.53
	* 27	6.05	6.75	6.91	5.07	8.17	-14.82
	38	6.06	6.75	6.92	5.03	8.30	-14.52
	50	5.98	6.67	6.85	5.08	8.12	-14.48
	70	5.96	6.65	6.83	5.03	8.15	-14.58
PH 9.4	90	5.91	6.59	6.78	5.36	8.09	-14.71
	-3				5.61	6.92	-13.28
	13	6.62	7.12	7.27	5.30	7.45	-13.42
	17				5.72	7.40	-13.45
	* 27	6.59	7.08	7.25	5.65	7.48	-13.33
MDOE	38	6.58	7.06	7.24	5.32	7.40	-13.23
	40				5.38	7.62	-13.46
	50	6.53	7.00	7.22	5.31	7.81	-13.31
	60				5.40	7.83	-13.55
	70	6.51	6.98	7.20	5.74	7.55	-13.42
MDOE	81				5.37	7.92	-13.66
	90	6.45	6.90	7.16	5.36	8.00	-13.74
	102				5.32	8.02	-13.71
	124				5.45	7.96	-13.68
	145				5.31	8.04	-13.81

*印 PH変化に用いたデータ

T値の書いていないのは100MCによるデータ

結合定数のPHによる変化 図-1に示すように結合定数JAB, JBC, JACはPHによって変化した。特にJBCのPH変化はL-フェニルアラニンの解離曲線に近似し、アルカリ性でJBCの絶対値が小さくなった。Gutowsky⁴⁾に従えば陽イオンから陰イオンになるとHbCHc結合角

が少し開くと思われる。この結合角はC-C結合の回転に直接影響されたいはずであるが、隣接炭素上のアミノ基およびカルボキシル基の解離、水合などによるイオン半径、引力、斥力の変化のために影響されるのであろう。

一方 J_{AB} , J_{AC} はC-C結合の回転によって直接影響される。HCCの投影角が 60° (gauche) または 180° (trans) の場合の結合定数をそれぞれ J_g および J_t とすれば J_{AB} , J_{AC} は3つの回転異性体の加重平均で表わされる。

$$J_{AB} = aJ_t + bJ_g + cJ_g \quad (1)$$

$$J_{AC} = aJ_g + bJ_t + cJ_g \quad (2)$$

$$a + b + c = 1 \quad (3)$$

したがって

$$a = (J_{AB} - J_g) / (J_t - J_g) \quad (4)$$

$$b = (J_{AC} - J_g) / (J_t - J_g) \quad (5)$$

いまボルツマン分布を仮定すると a , c 間, b, c 間および a, b 間の自由エネルギー差 ΔG_{ac} , ΔG_{bc} および ΔG_{ab} は存在確率の比 a/c , b/c および a/b から式(6), (7), (8)で求められる。

$$\exp(-\Delta G_{ac}/RT) = a/c \quad (6)$$

$$\exp(-\Delta G_{bc}/RT) = b/c \quad (7)$$

$$\exp(-\Delta G_{ab}/RT) = a/b \quad (8)$$

Pachler⁵⁾に従って $J_t = 13.56$, $J_g = 2.60$ cal/mol

と仮定し J_{AB} , J_{AC} の実測値から a, b, c を求め、 ΔG_{ac} , ΔG_{bc} , ΔG_{ab} を計算した。これを表-2に示す。陽イオン、両性イオン、陰イオンの a, b, c を比較すると、①各イオンとも b が最大であり、② a と c の相対値は陽イオンでは $a > c$ 、両性および陰イオンでは $c > a$ であることがわかる。これらの回転異性体の相対的安定性に寄与する因子の一つは立体障害効果であり、これには主にフェニル基とカルボキシル基および

図-2 両性イオン形における3種の回転異性体

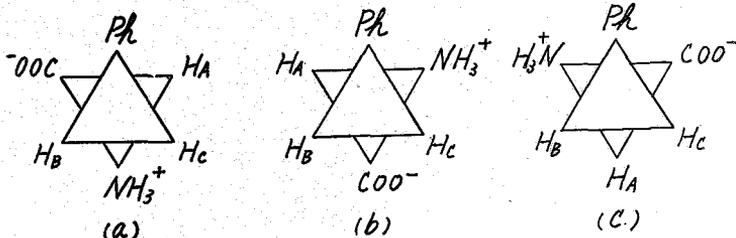


表-2 回転異性体の存在確率(a, b, c)と自由エネルギー差 (Kcal/mol.)

	T (°C)	a	b	c	ΔG_{ab}	ΔG_{bc}	ΔG_{ac}
INDOL	13	0.279	0.481	0.240	0.31	-0.40	-0.09
	27	0.285	0.446	0.269	0.27	-0.30	-0.03
	50	0.264	0.493	0.243	0.40	-0.45	-0.05
	70	0.317	0.443	0.240	0.23	-0.42	-0.19
	90	0.300	0.470	0.230	0.31	-0.52	-0.19
PH 5.2	13	0.189	0.514	0.297	0.57	-0.31	0.26
	27	0.225	0.508	0.267	0.49	-0.38	0.10
	50	0.226	0.504	0.270	0.52	-0.40	0.11
	70	0.222	0.506	0.272	0.56	-0.42	0.14
	90	0.252	0.510	0.238	0.59	-0.55	-0.04
INDOL	* -3	0.275	0.494	0.331	0.19	-0.09	0.10
	13	0.246	0.443	0.311	0.33	-0.20	0.13
	* 17	0.285	0.438	0.277	0.25	-0.26	-0.02
	27	0.278	0.445	0.277	0.28	-0.28	0.00
	* 40	0.254	0.458	0.288	0.27	-0.29	0.08
	50	0.247	0.475	0.278	0.42	-0.34	0.08
	* 60	0.255	0.477	0.268	0.41	-0.38	0.03
	70	0.286	0.452	0.262	0.43	-0.37	-0.06
	* 81	0.253	0.485	0.262	0.46	-0.43	0.02
	90	0.252	0.493	0.255	0.49	-0.48	0.01
* 102	0.248	0.495	0.257	0.52	-0.49	0.03	
* 124	0.260	0.489	0.251	0.55	-0.53	-0.03	
* 145	0.247	0.496	0.257	0.58	-0.55	0.03	

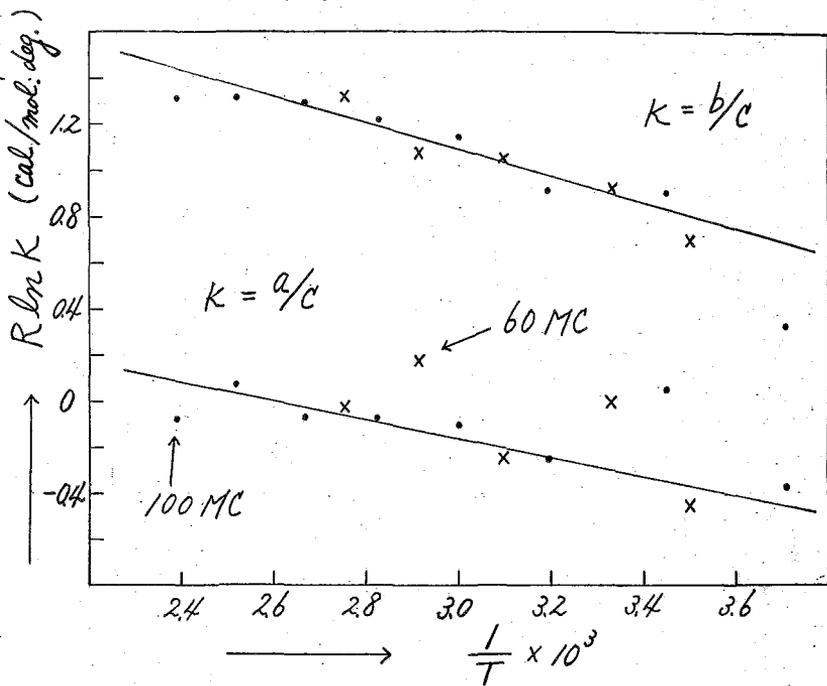
*印 100 MC によるデータ

アミノ基との van der Waals 相互作用が関与する。この因子は PH の変化によるプロトンの解離の影響をほとんど受けないが、カルボキシル基とアミノ基の静電的相互作用による結合角の変化で影響される可能性がある。他の因子として電子間相互作用が考えられる。これはプロトン解離に関係し、 NH_3^+ , $COOH$, NH_2 はフェル基のπ電子系との相互作用により安定化するが COO^- とフェル基との相互作用は不安定化に導くと考えられる。また Hb, Hc プロトンと NH_3^+ , $COOH$, NH_2 の相互作用はわずかに不安定化に、 COO^- との相互作用はわずかに安定化に寄与すると考えられる。

図-3 1N NaOD 中での回転異性体の平衡定数 $K(b/c, a/c)$ の温度変化

結合定数の温度変化

1N DCl 溶液, PH 5.2 重水溶液および 1N NaOD 溶液中で温度を 0~150°C の範囲で変えて nmr を測定し、結合定数から回転異性体の存在確率 a, b, c および自由エネルギー差を求めた(表-2)。温度の上昇につれて a, b, c は平均化されず、c は減少し、a および b は一定または増加し、 ΔG_{ac} , ΔG_{bc} は低下した。そこで各回転異性体間のエントロピー差 ΔS を無視し得ないと考え(9)式から $R \ln K$ と $1/T$ の関係を見た。(図-3)。



$R \ln K = -\Delta H/T + \Delta S$ (9) 図-3から 1N NaOD 中では $\Delta H_{ac} = 0.4$, $\Delta H_{bc} = 0.6$ (kcal/mol), $\Delta S_{ac} = 1.1$, $\Delta S_{bc} = 2.8$ (cal/deg.mol) と見積られる。したがって a, b は c よりもエントロピー (S) 的に安定であるが、エンタルピー (H) 的に不安定ということになる。一般に立体障害はエンタルピーを増し、エントロピーを減じて不安定化作用があると思われる。一方電子間相互作用および水素結合は必ずしも H および S を減らすと思われるのでエンタルピー的に安定になるがエントロピー的に不安定にすると考えられる。

文献 1) S. Fujiwara and Y. Arata, Bull. Chem. Soc. Japan 37, 344 (1964); 36, 578 (1963); 35, 1658 (1962). 2) A. Nakamura, 日化誌 86, 780 (1965). 3) Y. Arata, H. Shimizu and S. Fujiwara, J. Chem. Phys. 36, 1981 (1962). 4) H. S. Gutowsky, M. Karplus and D. M. Grant, J. Chem. Phys. 31, 1278 (1959). 5) K. G. Pachler, Spectrochim. Acta 20, 581 (1964).

35. スレオニン水溶液のNMR

(東大理) ○小倉 啓男・荒田 洋治・藤原 鎮男

1 緒言

さきに濱若らは種々のPHに於てセリン水溶液のNMRを測定し、水溶液中に於けるセリンのイオン構造および回転異性体について、化学シフトとスピン結合定数から論じた¹⁾。その結果、夫々異なつたイオン構造をとるPHで温度変化を行うとアニオン形および両性イオン形をとるPH域では回転異性体の存在比はボルツマン分布則に従うがカチオン形をとる酸性域ではボルツマン分布則からはずれることが示された。その原因を知るには回転異性体相互の安定性を支配している相互作用について知る必要がある。今回スレオニン水溶液の研究から回転異性体相互の安定性と相互作用の種類がセリンとの比較から決めることが出来たので報告する。スレオニンのCOOH, OHおよびNH₂の

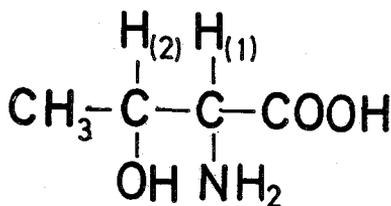


図1 スレオニン

シグナルは分子周の速い交換或いは四極子緩和によつて観測されない。α, βプロトンはABスピン系のスペクトルを示すがβプロトンはメチル基のプロトンとのスピン結合によつて更にスプリットする²⁾。スレオニンではセリンの場合には見られなかつたα, βプロトンのスペクトル線のbroadeningが約PK_a近傍の狭いPH域で微細構造が消失する。この事について述べる。

2 実験

試料は市販のL-スレオニン(スレオ型)を水に溶解し、1モル溶液とした。PHは水酸化ナトリウム溶液と塩酸溶液で調節し、ガラス電極PHメーターで測定した。

スペクトルはVarian社製HA-100型分光器で、周波数掃引で測定した。ロックシグナルは水のプロトンである。化学シフトは多重線の中心位置(あるいはピーク)間の値である。基準にはメチル基のプロトンシグナルをとった。

3 結果と討論

1) 化学シフト

化学シフトを種々のPHで測定した値を第一表にまとめてある。PHの函数としてプロットしたものを第二図に示す。βプロトンはPHが低くなると水のシグナルと重なつて観測できなくなる。基準物質は加えてないので、PHの影響の極め々少はメチル基のプロトンを基準にした。アミノ酸のイオン構造はαプロトンの化学シフトに鋭敏に反映される³⁾。αプロトンの化学シフト曲線は2つの変曲点を有し、スレオニンのPK_a(PK_{(COOH)}} = 2.15, PK_{(NH₂)}} = 9.12)に一致する。この事はスレオニンは水溶液中に於て中性域では両性イオン、アルカリ性域でアニオン、酸性域ではカチオンとなつたという通説を支持してゐる。

2) スピン結合定数

スレオニンにはC-C軸の回りの回転自由度があるので観測されるスピン結合定数 $J_{H(1)-H(2)}$ (=J) は第3図に示した3つの回転異性体のスピン結合定数の統計的平均となつてゐる。トランスプロトン間のスピン結合定数を J_T 、ゴーシュプロトン間のスピン結合定数を J_G とし、回転異性体の相対的Populationを P_G, P_G' および P_T とすれば、Jは次式で表わされる。

$$J = P_G J_G + P_G' J_G' + P_T J_T \quad (1)$$

$$P_T = (J - J_G) / (J_T - J_G) \quad (2)$$

$$P_G'' = P_G + P_G' = 1 - P_T \quad (3)$$

J_T, J_G は正確に求められていないので前報と同様αアミノ酸についての実験値 $J_T = 13.6$, $J_G = 2.6$ を使つた。 J_T と J_G はPHによらないとしてゐるが、αアラニンについての実験的検証したところPHでの回転異性体の存在比と第2表に示してある。

第2表より全々のPHでIIIの存在が極めて少ない。

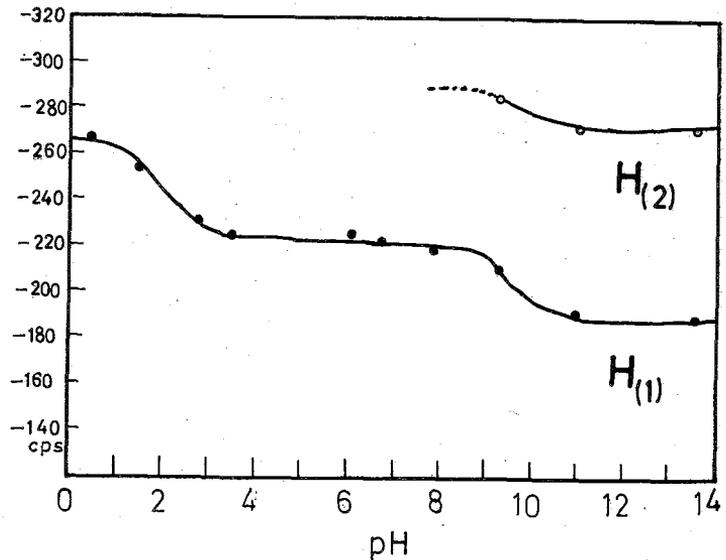
$$III < I, II \quad (4)$$

この理由を考えこみる。回転異性体相互の安定性を求めてゐる相互作用が立体障害があるとすると、IおよびIIの回転異性体の方が立体障害が大きくエネルギーが高く存在も少ないと考えればはらはない。ところが実際はI, IIの方がエネルギーが低く存在比も大きくなるので立体障害が支配的であるという考えは否定される。立体障害によるもの

表1 化学シフトとスピン結合定数(29°C)
(単位 CPS)

PH	$J_{H(1)-H(2)}$	$J_{H(1)-H(2)}$	$\nu_{H(1)-H(2)}$	$\nu_{H(1)-H(2)}$
4M NaOH	5.2	6.5	167.7	93.4
PH 13.6	5.1	6.5	189.5	84.3
11.0	broad	6.4	191.9	81.8
9.3	broad	6.4	211.0	74.0
7.9	4.6	6.5	219.3	—
6.8	4.7	6.5	225.5	—
6.1	4.7	6.5	226.0	—
3.5	broad	6.5	225.8	—
2.8	4.5	6.5	231.5	—
1.5	4.0	6.5	255.1	—
0.5	3.8	6.5	267.5	—

図2. 化学シフトのPH依存性



(基準、メチルのプロトン)

と、ところが実際はI, IIの方がエネルギーが低く存在比も大きくなるので立体障害が支配的であるという考えは否定される。立体障害によるもの

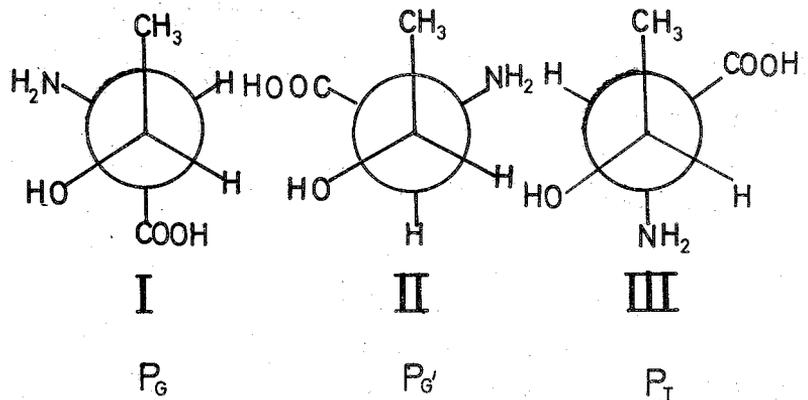
なりとするとセリンはスレオニンのメチル基が水素で置きかゝつたもの(CH₃→H)であるから両者を並行的に試論することが出来る。セリンではⅡとⅢとの向の安定性はスピン結合定数からだけはおぼろしいがⅠの回転異性体の安定性は一義的に求むられる。その結果によれば、全々のPHを通じ之Ⅰの回転異性体が最も安定である。

Ⅰ>Ⅱ, Ⅲ (5) (4)と(5)を組み合はせれば Ⅰ>Ⅱ>Ⅲ (6)

以上により 回転異性体相互の安定性がスレオニンとセリンの両方について求定できた。相互作用として分子内水素結合を考えるとⅠの回転異性体ではCOOH-OH-NH₂向に、Ⅱの回転異性体ではCOOH-OH向に、Ⅲの回転異性体ではNH₂-OH向に水素結合の形成が可能である。COOH-OH向の分子内水素結合は6員環構造をとるNH₂-OH向のものは5員環構造をとる³⁾。実験的に6員環構造をとる水素結合の方が5員環構造の水素結合よりはるかに安定であることが知られている。そうするとⅡの方がⅢよりずつと安定であり、更にⅠではNH₂-OHの水素結合も安定化に寄与するからⅠの方がⅡより安定である。即ち

図3

回転異性体



Ⅰ>Ⅱ>Ⅲ (6)
スピン結合定数から求めた安定性の順序と一致する。この事より分子内水素結合が回転異性体相互の安定性を決めたりする相互作用であると結論して良いであろう。カチオン形をとる酸性域で回転異性体の存在比がボルツマン分布則に従うのは分子内水素結合の寄与があるためであると予想されるがその事は酸性域でだけカルボキシル基がCOOH(やCOO⁻)となつたよりⅠの分子内水素結合の形成が分子間水素結合を形成し易いようになされるためでありと思はれる。X線解析の結果ではⅢの構造をとっている^{8),9)}固体ではⅢが分子間水素結合に有利な為であり。なおセリンは固体中でもⅠの構造が安定である¹⁰⁾ Fischerはリンゴ酸とα-メチルリンゴ酸のNMRを研究し、OHの分子内水素結合は重要ではないとしていた¹¹⁾が、この研究からは分子内水素結合の寄与をみるにはリンゴ酸は適当でないように思はれる。

3) 線中

表2 異性体の存在比

PH	P _G '	P _T
4M NaOH	0.76	0.24
PH 13.6	0.77	0.23
7.9	0.82	0.18
6.8	0.81	0.19
6.1	0.81	0.19
2.8	0.83	0.17
1.5	0.87	0.13
0.5	0.89	0.11

スレオニンのスペクトルはPHを変えて行くと、メチルプロトンの二重線は全々のPHで鋭い吸収線を示すがαプロトンおよびβプロトンはあるPHで *broadening* が起り微細構造が消失し中広い吸収線となる。メチルおよびαプロトンシグナルの半値巾を第3表にまとめられた。

表3 半値巾(CPS) (* = 重線に付する値)

PH	4M NaOH	13.6	11.0	9.3	7.9	6.8	6.1	3.5	2.8	1.5	0.5
H ₍₁₎	1.5	1.6	*12.0	*13.0	1.5	1.7	1.3	*11.5	1.2	1.2	1.3
H _(Me)	1.7	1.6	3.3	1.5	1.7	1.8	1.5	2.0	1.3	1.5	1.7

broadening の起るPHはPKa近傍だけであり、その時メチルプロトンシグナルもやや中広くなっている事が認められる。PKaはイオン構造の変化と関係しているの異なるイオン構造間で交換が起りその線中に効いて来るのであろうと予想させる。温度を上げると微細構造があらわれ吸収線は非常に鋭くなる。この時αプロトンのシグナルは衝突場に数CPSシフトする。この事に関しては現在検討中である。

文献

- 1) 小倉, 荒田, 藤原 NMR討論会 (1966) 仙台
- 2) H. Ogura, Y. Arata, S. Fujiwara J. Mol. Spect. 23 76 (1967)
- 3) 竹内, 服部, 鶴田 NMR討論会 (1961) 東京
- 4) 中川, 池田, 竹内 NMR討論会 (1964) 東京
- 5) 中村 日化誌 86 780 (1965)
- 6) J. G. Greenstein and M. Wintz "Chemistry of the Amino Acids" Vol. I Wiley, New York, (1961)
- 7) K. G. R. Pachler Spectrochim. Acta 20, 581 (1964)
- 8) D. P. Shoemaker et al. J. Am. Chem. Soc. 72 2328 (1950)
- 9) H. Hayashi, T. Shimomouchi, S. Higushima Bull. Chem. Soc. Japan 29 802 (1956)
- 10) D. P. Shoemaker et al. Acta Cryst. 6, 241 (1953)
- 11) K. G. R. Pachler Z. Anal. Chem. 224, 211 (1967)

36. 吸着状態のNMR (第1報)

(日本電子) ○落合 周吉・丸山 哲男

〔目的〕 高分解能NMRスペクトルは、分子中の特定の原子団について直接的な知見を得るのに有効な手段である。吸着状態における物質の物理化学的性質を、高分解能NMRで調べることは、吸着分子中の各原子団のプロトンの挙動を直接的に観測でき有意義であると思われる。

我々は高分解能NMRを利用して吸着していると思われる分子の挙動を次にあげるような観点から追求することを試みた。

i) 吸着サイトの決定 吸着が分子中のある特定のサイトでおこなわれた場合、吸着サイトの原子団は吸着剤に束縛され他の原子団に比してブロードニングが期待される。

この種の研究は既に行われ報告もある。

ii) 選択吸着 吸着剤にある分子が吸着され、それにその分子よりも吸着性が強いと思われるイオンの物質が加わった時、吸着剤表面で分子のおきかわりが起ると予想される。

この場合イオンの物質の吸着サイトの原子団によるNMRシグナルがシャープになり、イオンの物質の吸着サイトの原子団の吸収減少(ブロードニング)をおこすことが期待される。

iii) 吸着される分子の吸着速度 例えばii)でとり上げた様な選択吸着の場合、イオンの物質の吸着による交換の速度をイオンの物質の吸着サイトのシグナルの増大の時間変化から追求できる。ここにはイオンの物質の拡散速度を含み又化学吸着の様に吸着がすみやかに完了する様な系ではこのような測定はあまり意味をもたない といったような問題を合むが、物理吸着のように比較的ゆるくとした反応ならば十分に意味があると思われる。

iv) 溶媒和の問題 選択吸着等の問題において吸着剤の表面で分子のおきかわりが起る時、イオンの分子と吸着剤との吸着のエネルギーが、イオン物質の溶媒和よりも大きい時は、吸着として取扱える。しかし溶媒和が吸着のエネルギーよりも大きいもしくは同程度の時は問題は複雑となる。この場合スペクトルは、単にイオン物質を混合したスペクトルと同じになるだろう。しかしイオン物質が除々にイオン物質を引き抜く場合にはやはりイオン物質の吸着サイトの原子団のNMRシグナルの時間による増大が観測されると期待される。上述の如く固体界面における吸着の問題をNMRにより動的にとらえようとするのが我々の実験目的であり、今回はその第一報である。

〔試料及び方法〕

吸着剤としてはアルミナを使用した。アルミナは金属アルミニウム粉末より水酸化アルミニウムを合成し、これを加熱してアルミナとした。又合成に際し鉄分等をできる限り、除くために水酸化アルミニウムを塩酸にとかし、水酸化ナトリウム水溶液にて鉄分等を沈澱させ、上澄液を水酸化アンモニウムにて再び水酸化アルミニウムとして沈澱させる操作を数回くり返し行った。吸着剤としてアルミナを使用する際に400℃～500℃で約4時

間加熱してから使用した。

吸着質としてエタノール、アニリン、*t*-ブチルアミン (*t*-BuNH₂) を使用した。これらは市売精級品を常法により蒸溜して使用した。

分散媒として使用した四塩化炭素 (CCl₄) は市売スペクトログレードをそのまま使用した。

測定方法は従来の物質を吸着させた固体粉末をそのまま測定するかわりに CCl₄ 溶液中に分散させて測定した。CCl₄ は溶離力が比較的小さいと思われるので分散媒として使用した。装置は J.N.M. C-60H (固定周波数 60 Mc) を用い、T.M.S. 内部基準で測定を行った。

試料調整

エタノール、アニリン、*t*-BuNH₂ の吸着のサイト及び濃度の影響を調べるためエタノール、アニリン、*t*-BuNH₂

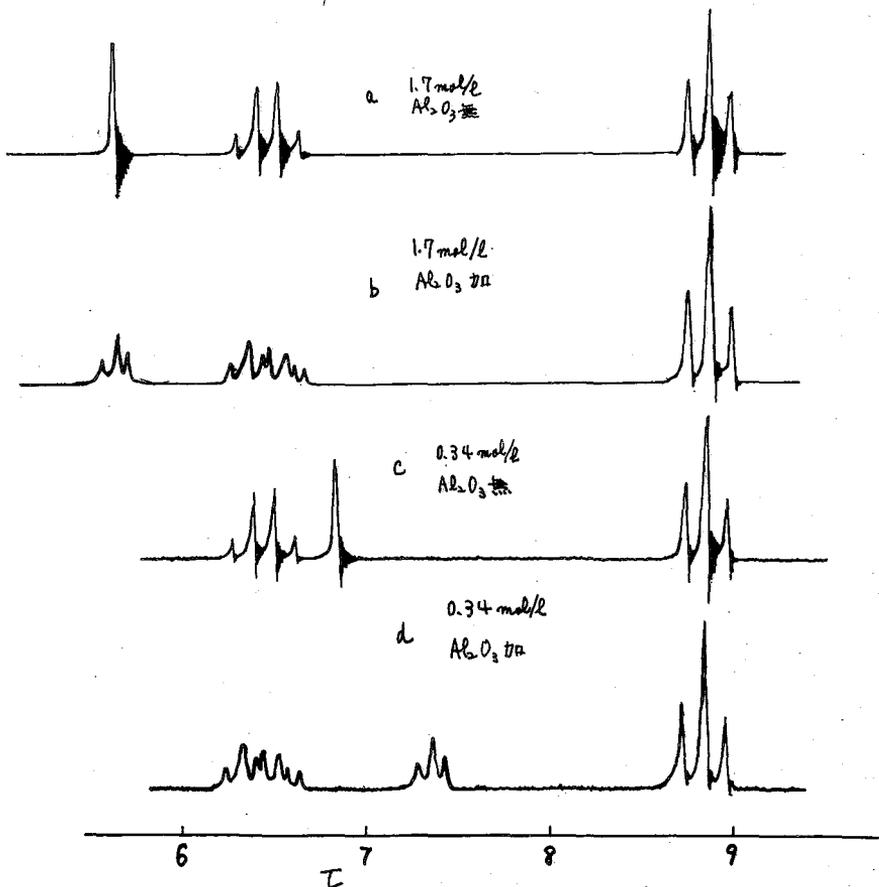


図1 エタノール/CCl₄ 溶液 NMR スペクトル

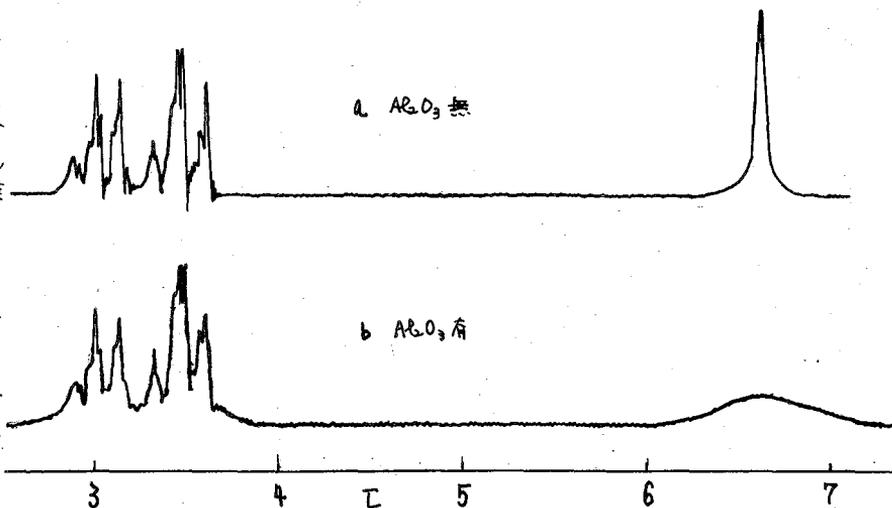


図2 アニリン/CCl₄ 溶液 NMR スペクトル

の CCl_4 溶液を種々の濃度で調整し、各々 0.5 cc ずつ試料管に入れ、一テに 0.1 gr のアルミナを添加して試料とした。

選択吸着を調べるためにアニリン-アルコールの CCl_4 溶液を作り、一テにアルミナを添加して試料とした。

選択吸着の決定及び目的 iii) の前段

階としてアルミナにアニリン、 $t-BuNH_2$ を吸着させ、 CCl_4 に分散させた後に上澄液をとりこれを試料とした。一テアニリン(アルミナ) CCl_4 分散系にエタノールを添加し一昼夜放置して上澄液をとり NMR スペクトルを測定した。又比較的短時間内の動的变化を追いかける目的のために、オニの物質を測定中に添加し時間変化を測定することを検討しているが今回は前段階の実験に止める。

〔結果及び考察〕

吸着剤の分散状態で NMR の測定のため固体粉末による分散能(強度)のばらつきを心配されたが、かなりの分散能で数回のくり返し測定に於ても殆んど同一の分散能(強度)で測定することが出来た。エタノール、アニリン、 $t-BuNH_2$ CCl_4 溶液のスペクトルを図 1, 2, 3 に示す。各国 b 及び図 1 d は同濃度の溶液にアルミナを添加した時のスペクトルである。

吸着サイトの決定 アルコールの -OH 基は濃度によりシフトすることが知られているが、本実験に於ても濃度の減少と共に高磁場側へシフトする(図 1 a, c)。同濃度の試料にアルミナを添加したスペクトルを

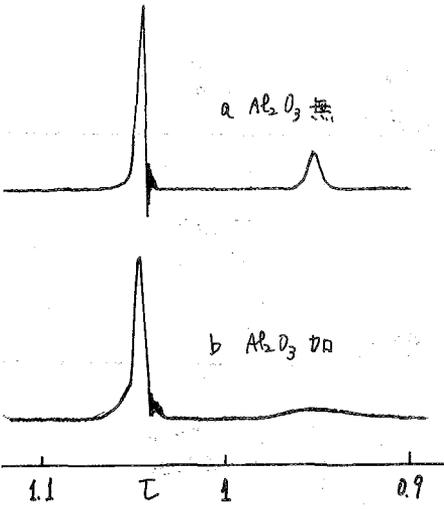


図 3 $t-BuNH_2/CCl_4$ 溶液 NMR スペクトル

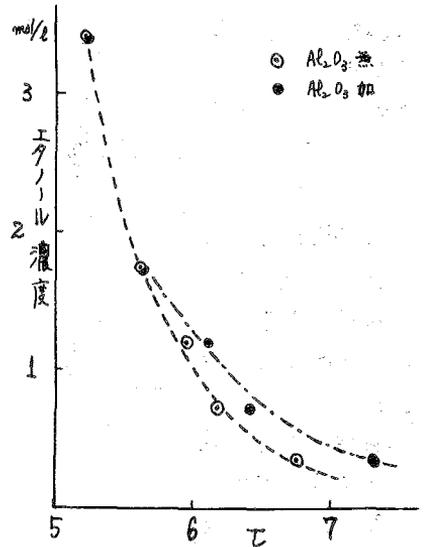


図 4 エタノールの濃度による OH 基のシフト

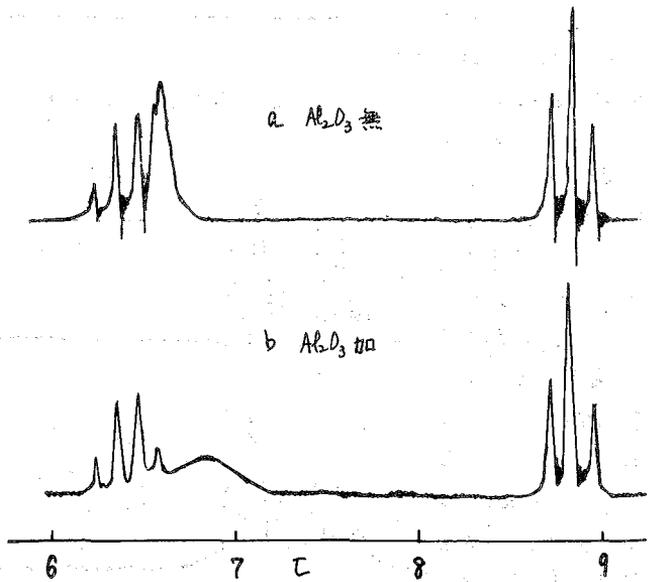


図 5 アニリン-エタノール/ CCl_4 溶液 NMR スペクトル

b, d に示す。アルミナを加えた時の $-OH$ 基は、アルミナを加えない時にくらべて高磁場側へのシフト量を増す。濃度と OH シフトの関係を図 4 にプロットした。アルミナの存在する時としない時の OH シフト量の差はエタノール濃度減少とともに大きくなる。もう一つ注目されることはアルミナの添加により $-CH_2-OH$ のカップリングが表われることである。エタノール/ CCl_4 溶液では CCl_4 の分解により生ずると思われる酸が存在するので溶液中の水と $-OH$ 基のプロトン交換をおこしカップリングが生じないものと考えられる。アルミナの添加によりまず最初に水(酸)の吸着が起るために CH_2-OH のカップリングが表われたと考えられる。又アルミナの有無による $-OH$ 基のシフト量の差が、濃度の減少と共に大きくなることから、まず水の吸着が起り次にエタノールの吸着がおこると考えられる。

アニリン/ CCl_4 溶液のスペクトルを図 2 に示す。アルミナの添加による分解能の影響を、フェニル基はあまり受けていないが $-NH_2$ 基は明らかにブロードニングを起している。これは $-NH_2$ のサイトで吸着が起っていると考えられる。又 NH_2 基の濃度によるシフトはこの濃度範囲では殆んど認められず、アルミナ添加によるシフトが生ずるようなことも認められなかった。

$t-BuNH_2/CCl_4$ 溶液のスペクトルを図 3 に示す。アルミナ添加により $(CH_3)_C-$ 基の分解能はあまり変化しないが $-NH_2$ 基は非常にブロードになりやはり NH_2 のサイトで吸着起っていると考えられる。濃度による NH_2 基シグナルのシフトはごくわずかであるが認められた。アルミナ添加によるシフトはブロードニングを起していることも争って認められなかった。選択吸着を観測するためにアニリン-アルコール/ CCl_4 溶液のスペクトルを図 5 に示した。アニリンの NH_2 基、アルコールの $-OH$ 基は交換により一本になって表われている。アルミナの添加により $-NH_2-OH$ 基は高磁場側へシフトしている。又アルコール濃度の低下と共に大きく高磁場側へシフトする。これはアルコール/ CCl_4 の系の時と類似した傾向を示している。

アニリンをアルミナに吸着させ CCl_4 に分散させた後上澄液を測定したスペクトルと〔試料方法〕の項で述べたようにエタノールを添加後一昼夜放置して上澄液を測定したスペクトルでは後者に於てアニリンの吸収が顕著に増大する。又 $t-BuNH_2$ に於ても同様のことか観測される。このことは今若採和を除いて考えるとアルコールの方がアルミナに対する溶解力が強いことを現している。以上のことからエタノール、アニリン、 $t-BuNH_2$ では吸着は各々 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH_2$ のサイトでおこることが解る。又水(酸)の吸着は、エタノールの吸着よりも優先的におこると考えられる。選択吸着の問題は若採和との関係から現在の段階では結論的記事は引き出せないが、吸着平衡の問題とも関連した一連の液-固界面現象を NMR で追求出来る可能性があるものと考えられる。

37. ビニルプロトンの吸収強度を考慮した分散度

(大阪市工研) ○平島 恒亮・野田健一郎・真鍋 修・檜山 八郎

NMRスペクトルパターンを言葉で表現することは非常にむづかしい。23K同一スピンスピン系であつてもスペクトルパターンは簡単なものから複雑なものまで種々に変化する。我々はこのスペクトルパターンを数値化し、複雑なスペクトル解析の手段によらずに、比較的簡単な方法で、パターンより構造決定の情報を得ることを目的としている。

初めにABCスピンスピン系スペクトルパターンを数値化する方法を検討し、スペクトルパターンより分散度 Δ として共鳴吸収線群の各吸収線の周波数の標準偏差を求めた。すなわち分散度 Δ を次のように定義した。

$$\text{分散度 } \Delta = \frac{1}{15} \sum_{i=1}^3 (\nu_i - \nu_0)^2 \quad (1), \quad \nu_0 = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \nu_i \quad (2)$$

ν_i : 周波数

この分散度 Δ は ν_0 を原点とすると、三つの共鳴核A, B, Cの化学シフトを ν_A, ν_B, ν_C とし、三者間のカップリング定数を J_{AB}, J_{AC}, J_{BC} とすれば、理論的には次のようにあらわされる。

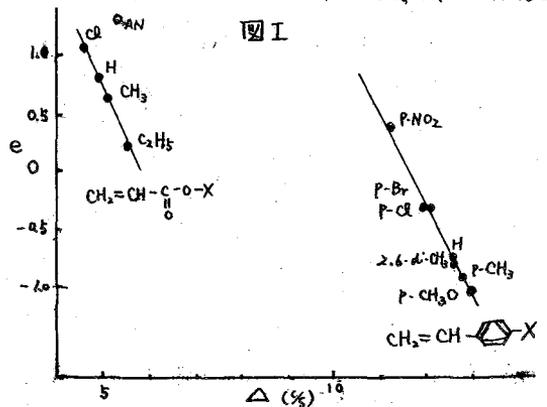
$$\Delta = \frac{1}{15} \left\{ 8(\nu_A^2 + \nu_B^2 + \nu_C^2) + \frac{3}{16} (J_{AB} + J_{AC} + J_{BC})^2 + 6(J_{AB}^2 + J_{AC}^2 + J_{BC}^2) \right\}^{1/2} \quad (3)$$

$$\nu_A + \nu_B + \nu_C = 0, \quad \nu_0: \text{原点}$$

この結果を各種のビニル化合物のビニルプロトンスペクトルパターンに適用し、分散度 Δ を求めた結果をまとめたのが表1である。

表1 (60Mc)

グループ	ν_0 (cps) _(T.M.S)	Δ (%)
CH ₂ =CH-O-COR	300~340	23~29
CH ₂ =CH-O-Alkyl	279~309	19~22
CH ₂ =CH-O-Aryl	301~323	16~19
CH ₂ =CH-Aryl	335~363	11~16
CH ₂ =CH-CH ₂ -R	295~321	6~10
CH ₂ =CH-COOR	353~379	4~6



Δ は構造の特徴がよく現われており、 ν_0 と Δ によってビニル基のまわりの状態が推定できる。 J_{AB} が大きくなるほど Δ が小さくなる云々。

Δ と重合性との関係については前報以下で報告したように重合反応におけるモノマーの極性因子 e と Δ との間に図1のようにアクリル酸系とスチレン系のものでほぼ平行な直線関係を認め、他の系統については現在まだデータが不足しており明らかではない。

Δ , ν_0 に対する濃縮効果を四塩化炭素, アセトニトリル, アセトン中で測定したが, 濃度 2~4% の範囲で Δ は $\pm 0.4\%$, ν_0 は $\pm 10\%$ 程度の効果しか現われなかった。

これらの結果を得た前報までの分散度 Δ では, その算出にはオーケ共鳴吸収線の周波数を決めなければならぬ。3 スピン系では 5 本の吸収が理論的には存在するので, これまでは Waugh, Castellano の方法 (J. Chem. Phys., 32 225 (1960), 35 1900 (1961)) に従って強度の大小いか, 0 である吸収の位置をも求めて 5 本の共鳴周波数を決めていた。この方法はスペクトルを解析する手順の一部であり, スペクトルパターンより簡単な手段で構造を推定しようとする意味では少し複雑である。そこでスペクトルの現われている線を重く見る方法, すなわち強度を考慮に入れた分散度を求め, 分散度に対する強度の低い吸収の寄与を小さくしようとした。

強度を考慮に入れた分散度 Δ_I は次のように定義した。

$$\Delta_I = \frac{3}{15} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{15} I_i^2 (\nu_i - \nu_0)^2}{\sum_{i=1}^{15} I_i} \right\}^{1/2} \quad I: \text{強度} \quad (4)$$

$$\nu_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \nu_i \quad (5)$$

この定義に従って, スチレン, アクリル酸メチル, アクリロニトリル, ビニルアセテートのビニルプロトンの実験スペクトルより共鳴周波数と吸収強度を求め, “強度を考慮した分散度” Δ_I を計算した。

他にこれらのビニル化合物のビニルプロトンについてすでに報告されている化学シフト, カップリング定数の値の内, 周波数のみを用いた分散度を求めた際, 実験結果と理論的 Δ との一致がよかつた $\nu_A, \nu_B, \nu_C, J_{AB}, J_{AC}, J_{BC}$ を用いて理論スペクトルを求め (JRA-1, 日本電子製), 得られた共鳴周波数と吸収強度より Δ_I を計算した。理論スペクトルよりの Δ_I^{theo} と実験スペクトルより求めた Δ_I^{exp} とを比較したのが表 2 である。

表 2

ビニル化合物	Δ_I^{exp} (%)	Δ_I^{theo} (%)	差 (%)
スチレン	1.948	2.034	5.15
アクリル酸メチル	0.767	0.744	3.00
アクリロニトリル	0.691	0.650	6.15
ビニルアセテート	4.468	4.732	5.80

理論スペクトルより求めた Δ_I と実験スペクトルより求めた Δ_I とは このよくなる 6% 以下の誤差で一致する。

他のビニル化合物について求めた Δ_I は次の表 3 のようである。

表 3
(%)

アクリル酸系	Δ_i
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	0.650
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOMe}$	0.744
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	0.678
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOEt}$	0.780
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOPr}$	0.819
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOiPr}$	0.768
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOBu}$	0.788
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOtBu}$	0.815
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCl}$	0.492
アリル系	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	1.320
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1.234
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	0.961
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	1.367
$\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{H} \rangle$	1.298
ビニルエーテル系	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.992
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	3.946
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	3.990
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\langle \text{O} \rangle$	3.695
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\langle \text{O} \rangle-\text{CH}_3$	3.349
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\langle \text{O} \rangle$	3.409
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\langle \text{O} \rangle-\text{CH}_3$	3.338
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\langle \text{O} \rangle$	3.077
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\langle \text{O} \rangle$	3.408

スチレン系	Δ_i
$\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{O} \rangle$	2.034
$\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{O} \rangle-\text{OMe}$	2.422
$\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{O} \rangle-\text{NH}_2$	2.016
$\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{O} \rangle-\text{CH}_3$	1.590
$\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{O} \rangle-\text{Cl}$	2.440
$\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{O} \rangle-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	2.100
$\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{O} \rangle-\text{I}$	2.131
$\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{O} \rangle$	1.805
$\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{N} \rangle$	2.120
$\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{N} \rangle$	1.643
$\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{N} \rangle-\text{Me}$	1.970
ビニルエステル系	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	4.873
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\langle \text{O} \rangle$	4.816
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	4.497
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{Pal}$	4.460
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	4.234
$\text{CH}_2=\text{CHF}$	3.381
$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	0.871

構造別Rグループを分けると $\text{CH}_2=\text{CH}-\langle \text{O} \rangle$ 系で 0.5~0.9%, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ 系では 0.9~1.4%, $\text{CH}_2=\text{CH}$ -芳香族系 1.5~2.5%, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$ 系 3~4%, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ 系 4~5% である。

38. NMRスペクトルの標準化に関する研究(第2報)

(東工試) 山本 修・○渡部 正利

(丸 文) 大島 隆則

高分解能NMRを用いて構造決定や同定を行なうことは今日有機化学において常套手段になっているが、この際先ず問題になるのは化学シフトの値である。同じ化学的環境にあるプロトとは同じ化学シフトを示すと云う原則に基づいて、既知物質の各シグナルの化学シフトに対応させて、未知試料の同定を行なうのであるが、適当な対照となるべき既知物質が見い出せない場合には、文献のデータを参考にしてシグナルの帰属を行なうのが普通になっている。この目的で従来多くのデータが発表され、またそれを適当な数表や図表にしたものが発表されている。

しかし一般に化学シフトは溶媒効果および希釈効果をうけるために、測定条件が異なった場合に他の文献のデータをそのまま使用すると、どの程度の誤差範囲でその値を使用できるのかという問題が生じる。従って測定に当たってある基準を設けておけば、そのような不安をもたずにデータを比較できる筈である。従来NMRスペクトルに対しては四塩化炭素が溶媒として常用され、普通その10%溶液が測定に用いられてきた。しかし四塩化炭素に溶解しない物質も多いため、有機化学の方ではクロロフォルムを溶媒として使用することも多く、 CCl_4 溶媒のデータと $CHCl_3$ 溶媒のデータとがかなり混在しごちゃ混ぜにされて使用されて来たのではないかと思われる。

一般に従来の溶媒効果や希釈効果に対する研究は、主として分子間相互作用など理論的な興味を対象とし、しかも外部基準を用いて特定の化合物に対して個別的行なわれてきたに過ぎない。従って現在のように内部基準を使用した測定法がとられる時に、実際にどのような濃度において測定すれば、実用上差支えがなにかという基準は一般的に厳密な意味で確かめられていないように思われる。我々は前報¹⁾において主としてメチルおよびメチレン基をもった化合物を対象とし、 CCl_4 を溶媒としてメチルおよびメチレンプロトンの化学シフトの希釈効果を検討した結果、ある特定の置換基に対して α の位置にあるメチレン基と β の位置にあるメチル基とは希釈効果が反対方向になる事、および無限希釈度の値に対して約 ± 0.02 ppmのズレを最低許容範囲とするならば、試料濃度は一般に10モル%以内でなければならぬことを見出した。

一方クロロフォルムはベンゼンとの間に元錯体が形成されることと示されるように、NMR的に云っても決して不活性な溶媒とは云い難い。従って現在のように CCl_4 と $CHCl_3$ を溶媒とした時のデータをごちゃ混ぜにして使用して良いと云う根拠は甚だ疑わしいものとなって来る。本報告においてはこのような観点から、両者を溶媒とした場合の化学シフトの値について、データの交換性の可否について検討する。

実験

測定はVarián社HA-100型スペクトロメーターを用い、100 MC において行なつた。化学シフトは周波数計算により得た。

試料はNMRスペクトルをとり、不純物を含むものは精留により精製した。TMSを60 μ l 加えて内部基準とし、溶媒; TMS及び試料全体に対する試料のモル%を算出した。一試料につきモル% ~ 40モル%の間で5~7点の測定を行ない、得られたデータについて最小二乗法で適当な曲線近似を行ない、無限希釈度の点を求めた。

結果及び考察

CCl_4 及び $CHCl_3$ を溶媒とした場合の代表的なメチル及びメチレンプロトンのシフトを図1及び2に示す。試料の濃度を増加させると、溶媒が CCl_4 でも $CHCl_3$ でも β メチルは一樣に高磁場側にシフトする。その大きさは濃度が10モル%では芳香族化合物を除くとほぼ0.01 ppm以内であるが、20モル%になるとケトン、エーテル、ニトリル等は約0.02 ppm又はそれ以上となる。芳香族化合物は濃度を10モル%以上にするとその値は0.02 ppm以上となる。 α メチレンは CCl_4 溶液では濃度増加と共に、 α , β のものをかいて低磁場側にシフトする。その大きさは10モル%で大きいもので約0.02 ppmである。20モル%においてはエトキシ化合物、ニトリル化合物; ケトンなどが0.02~0.04 ppmとなる。 $CHCl_3$ 溶液ではシフトの向きはまちまちであるが20モル%でも無限希釈度からの差が0.02 ppmを超えるものは芳香族を除けばほとんどない。

α メチルは $CHCl_3$ 溶液においては、試料が少ないのであまりはきりしたことは云えないが濃度の増加と共に高磁場側にシフトする。芳香族を除くと、20モル%で0.02 ppmを超えるものはない。芳香族化合物は0.05 ppm近くシフトする。 CCl_4 溶液ではシフトの方向は統一性がないが芳香族化合物を除くと20モル%で0.02 ppmを超えるものはない。芳香族化合物(トルエン)は10モル%においても既に0.02 ppmの範囲を超えている。

溶媒を CCl_4 から $CHCl_3$ に変えた時の無限希釈度における化学シフトの差を現在までに測定したすべての化合物について表1に示す。この差は官能基によって、官能基と注目しているプロトンとの相対位置によって種々異なる。エーテル、ケトン、エステル、ニトリル、エトキシ化合物の α 位のプロトンは低磁場側にシフトし、その大きさは0.11~0.05 ppmとかなり大きな値となる。芳香族化合物とシクロペンタンを除くとほとんどの化合物は0.02 ppmを超えるシフトをしている。これに比して、 β 位のものはエーテル、ケトンのように α 位で大きくシフトしたもののみか0.05 ppmを超えるシフトをすまがほとんどのものは0.03 ppm以上のシフトはしていない。濃度を増加させると CCl_4 溶液と $CHCl_3$ 溶液における化学シフトの差はわずかながら減少してゆく。しかし α 位のものでは芳香族化合物や α , β のものを除くと20モル%でも0.05 ppmを超えるものが多い。又0.02 ppm以下のものはほとんどない。

以上の結果を総合すれば、溶媒が CCl_4 と $CHCl_3$ との場合では、化学シフトの値にかなりの差があることがわかる。すなわち現在のように CCl_4 溶媒のデータを $CHCl_3$ 溶媒の時のデー

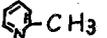
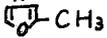
	無限希釈の差 ($\delta_{CHCl_3} - \delta_{CCl_4}$)			10 mol% の ($\delta_{CHCl_3} - \delta_{CCl_4}$)			20 mol% の ($\delta_{CHCl_3} - \delta_{CCl_4}$)		
	α メチル	α メチレン	β メチル	α メチル	α メチレン	β メチル	α メチル	α メチレン	β メチル
CH_3COCH_3	8.8			8.6			8.0		
$CH_3COCH_2CH_3$	8.8	8.8	5.9	8.6	8.3	5.6	8.2	7.5	5.3
$(CH_3CO)_2$	4.8								
$(CH_3CH_2)_2O$		11.2	6.7		10.4	5.9		9.5	5.1
CH_3CH_2COOH		3.8	-0.3		3.5	-0.1		3.5	0.7
$CH_3COOCH_2CH_3$	7.5	7.0	1.3	6.8	7.0	1.5	6.7	6.5	1.6
$CH_3CH_2COOCH_2CH_3$ (a)		7.8	2.1		7.4	2.6		6.9	1.8
(b)		6.5	0.7		6.3	1.4		6.1	0.7
$(CH_3CO)_2O$	4.8								
$(CH_3CH_2CO)_2O$		4.7	0.4		3.5	1.2		3.3	1.5
CH_3CN	5.0			3.6			2.6		
CH_3CH_2CN		5.5	-2.8		3.9	-0.2			1.3
$CH_3CH_2NO_2$		6.0	-0.8		5.7	0.1		5.2	0.6
$CH_3CH_2ONO_2$		2.8	-2.1		2.0	-1.9		2.4	-1.4
CH_3CH_2Br		7.0	-0.4		5.9	-0.5		4.8	-0.6
CH_3CH_2NCS		-2.8	-4.6						
$CH_3C_6H_5$	0.4			1.3			1.4		
$CH_3CH_2C_6H_5$		3.3	0.1		2.5	0.4		1.8	0.0
 -CH ₃	5.4								
 -CH ₃	0.0								
C_5H_{10}		-1.1			0.7			0.2	

表 1

(単位は 100 MC における CPS)

溶媒を CCl_4 , $CHCl_3$ としたときの無限希釈度
10 モル%, 20 モル% における化学シフトの差

々とごちゃ混ぜにして使用することは、シフトの僅かの差を問題にするときには甚だ危険であることがわかる。この場合、溶媒を変えた時にある特定の官能基に対して、メチル、メチレンに拘らず、一定の数を加えることにより、他の溶媒中の化学シフトの値を得ることができるようと思われるが現在検討中である。

文献 1 山本, 印井, 日本化学会 19 年会発表 (1966)

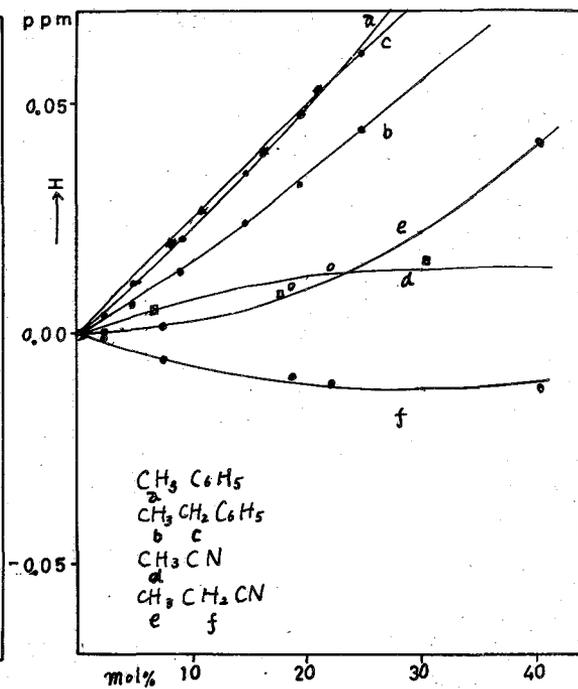
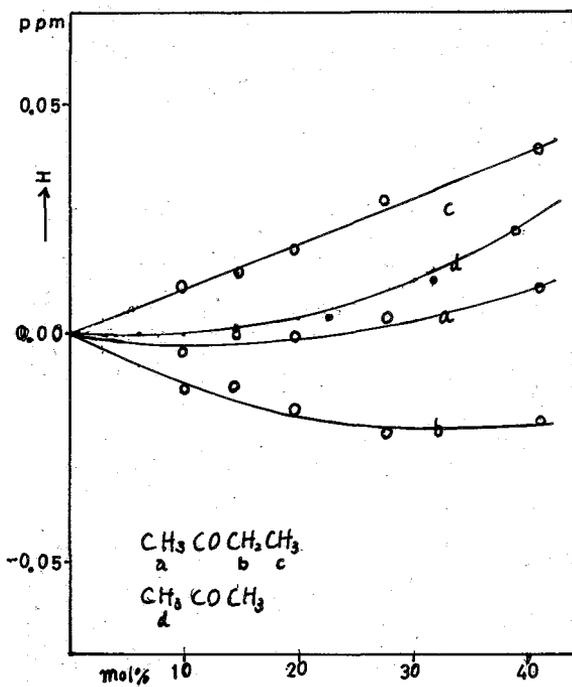


図 1

CHCl_3 溶媒における濃度変化 (単位 ppm)

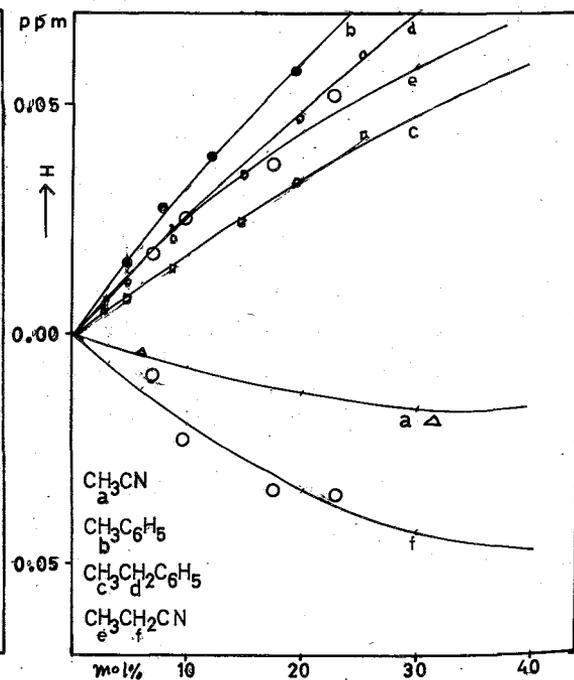
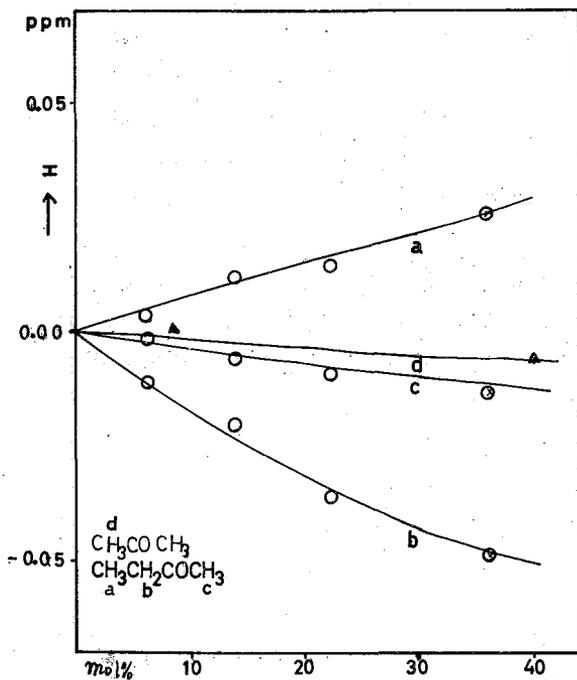


図 2

CCl_4 溶媒における濃度変化 (単位 ppm)

39. 種々の官能基によるプロトンの化学シフトの 図表化(第7報)

(東工試) ○山本 修・柳沢 勝・鈴木 昭夫・早水紀久子
(国立ガンセンター) 大西 稔子

高分解能NMRを用いて有機化合物の分析、構造決定等を行なう場合、芝の問題となるのは各シグナルの化学シフトである。われわれは数年來化学シフトと多くの係数について測定し、これを分析の目的に便利なるように、一定の標準に従って配列した図表の作製の仕事を行って来た。すでに CH_3 -および -CH_2 -プロトンの化学シフトの図表化は完成し⁽¹⁾、また -CH- プロトンについても今迄機会ある毎に発表して来た。しかし -CH- 基をもつ可能性のある化合物は原理上非常に莫大の数が考えられるように反し、遂に -CH- 基を含む化合物を入手することは極めて困難であり、今迄満足すべき図表が得られなかった。その後測定数を増やして行き250100の -CH- プロトンについて値を得ることになり、これを従来の方法に従って図表形式にまとめ、完全に満足するには程遠いが一応、実用に耐え得ると思われる結果を得たので、メチンプロトンの完成した図表としてこれを発表する。

プロトンの化学シフトを何等かの形式に従って配列する場合、その分類方法の如何は極めて重要な問題となる。われわれはすでに CH_3 -または -CH_2 -プロトンの図表化に際しては、図1に示すような *step-by-step* の分類方法を採用したが、 -CH- プロトンに対しても原則的にこの方針に従った。しかし -CH- 基は3種の置換基をもつことになり、さらに、さらに細分類の数は CH_3 -または -CH_2 -の場合に比べて遙かに増大する。注目している -CH- プロトンに就いてβ位の置換基による置換基による行なわれる分二細分類の數に就いては莫大の數に上るのである。しかし実際問題として試料の入手難等の制限により、図表上に示し得る置換基の組合せの總数は極めて制限されるのであり、 -CH- プロトンの場合にはこのような事情により多くの分類群を省略した。

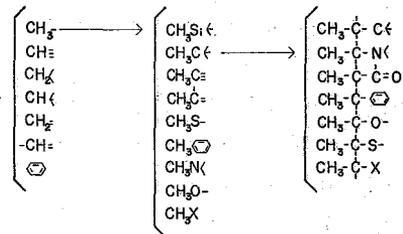


図1 メチンプロトンの
分類方式

一方あまり詳細な分類を行って意味はない。一般にβ又はそれ以上の遠い位置にある置換基の影響はα位の位置にある置換基の効果よりも小さいから、メチンプロトンに対しては前者の影響は多少シフトに少ししか反映されず、このような遠い位置の置換基の効果は非常に複雑な理を成すのであり、遂に云うとある子にそれだけの範囲に多くの分類群が入って来ることになり、化学構造に対して何れも有用の知見を与えてくれないであろう。従ってメチンプロトンに対しては分二細分類は一ニの例外を除いて省略した。

ここで発表するメチンプロトンのシフトはすべて非環式のものの中における -CH- プロト

ンのシフトである。環式構造中の $-CH-$ プロトンシフトは、多少とも固定された環構造のために、鋭式の $-CH-$ プロトンのシフトとは別々の理われ方をすることの予想される。特に特定の環構造においては特定の基の隣接異方性効果が大きな意味をもつことになる。従って環の $-CH-$ プロトンはまた別に分類する必要があろう。

実験：測定には Varian 社 HA-100 および DP-60 を使用した。大部分のシグナルは容易に帰属することのできた。帰属ははつきりしていてもスペクトルの複雑で化学シフトの中心を求め難いものに於ては、二重共鳴または三重共鳴の方法を使用した。これらの方法によってもスペクトルが単純化できないプロトンのシグナルに対しては、100 Mc の入射プロトンにおける面積重心と化学シフトの値とした。測定の全往々としての精度は $\pm 0.02 \text{ ppm}$ 以内には十分に入っていると考えられる。

試料は CCl_4 の約 10% 溶液とし、10% 溶液が得られない難溶性物質のときには飽和溶液を用いた。 CCl_4 に不溶の試料は $CDCl_3$ 溶液を用いた。溶媒として $CDCl_3$ を用いることは前の灌漑に述べられているように少し問題があるが、本報告ではシフトの範囲を扱ったことが目的であるので、この点はあまり厳密に考慮しなかった。測定結果は TMS を内部基準として T 値で表わされている。

結果：図 2 及び 3 に得られた図表を示す。図 2 はメチン基の β 位の置換基の α 位の 2 個の炭素原子であるものをとりあげた。このタイプの試料はあまり入手も容易であり、全部で約 150 個の T 値が得られた。図 3 にはその他のタイプのメチンプロトンのシフト範囲を示す。前述のようにこのタイプには非常に多くの種類があり、この考慮しきれない試料の個体で約 25 種の分類群のみに止めた。図 3 において約 100 個の T 値を使用できた。ある分類群において特に離れたシフトを示す化合物の T 値は、図中に太い線で示された一般的なシフト範囲に含まれない場合には、その範囲外に細い線線を示した。

アシル化シフトはメチルまたはメチレン基の場合に比べ、メチンの場合には特に顕著である。前者の場合にはアシル化シフトは大体 1 ppm 以内であるが、メチンプロトンの場合には僅かに 1 ppm を超える。従って一つの分類群の中に於いてアシル化したものではないもののシフト範囲は別々に示すことにした。

図 4 には二つの分類群に対する詳細分類が示されている。この図からわかるように、 β 位の置換基はメチルまたはメチレンの時に与えられるような明瞭な効果に及ぼすことは非常に難しい。しかし図 1 および 2 に示された例外の T 値は特定の β 位またはそれよりも離れた位置にある置換基の効果によることは明らかである。これはメチルまたはメチレン基の場合にも多少とも認められたが、メチン基における方が一般的に置換基のみで分類してゆくよりは困難が多いように思われる。

試料の大半を供与戴いた東京化成工業株式会社、並かに本研究の一部に知り御助力を戴いた日本電子株式会社の方々、誠に厚く感謝の意を表す。

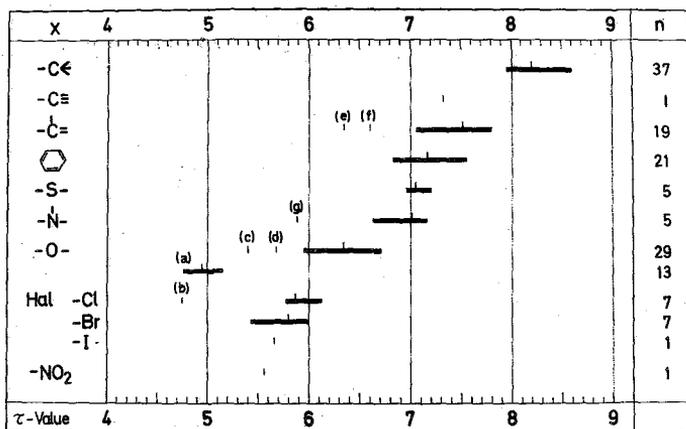


図2 \rightarrow C-CH-C< 型メチンプロトンのカー細分表

(a) アニリンにもつ (b) $Cl_3CCH_2Cl_2$ (c) $(CH_3)_2CHCH=CH_2$

(d) $[(CH_3)_2CHO]_3P$ (e) $(CH_3)_2CHOC_6H_5$

(f) $(C_2H_5OOC)_2CHCH(COOC_2H_5)CH_2COOC_2H_5$

(g) $\begin{matrix} CO \\ | \\ \text{⌡} \\ | \\ CO \end{matrix} > NCH(CH_3)CH_2OH$

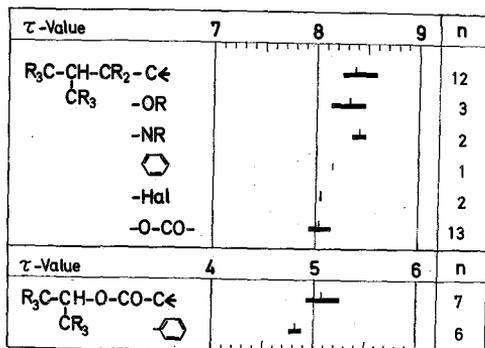


図4 ある種の分枝群に打ちるメチンプロトンのカー細分表

Rは水素原子または-C<-原子、HalはCl又はBr

参考文献 (1) K. Nukada, O. Yamamoto, T. Suzuki, M. Takeuchi and M. Ohnishi, Anal. Chem., 35, 1892 (1963)

X	Y	Z	2	3	4	5	6	7	n
Hal	-C<	-C<				(b)			15
Hal	-C<	-C=							13
Hal	-C<								4
Hal	-C<	-O-							1
Hal									1
Hal	Hal	-C<							10
Hal	Hal	-C=							4
Hal	Hal								4
Hal	Hal	Hal							4
-O-	-C<	-C<				(a)	(c)	(d)	29
-O-	-C<								13
-O-	-C<	-C=			(a)				11
-O-	-C<	-C=							4
-O-	-C<	-C=							8
-O-	-C<	-C=							5
-O-	-C<	-C=							1
-O-	-C<	-O-		(aa)					11
-O-	-C≡			(a)					3
-O-	-C=			(a)	(f)	(e)			3
-O-									1
-O-	-O-								1
-C<	-N-								1
-C<							(h)	(g)	2
-C=									1
									2
-C<	-C=	-S-							1
-C<	-C=	-C=							2
-C=	-C=	-C=							1
-C<	-C≡	-N-							2
-C=	-C≡	-N-							1
τ-Value	2	3	4	5	6	7			

図3 X-CH-Y-Z 型メタン700トン9オ-細分表

- (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (aa) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (b) $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{CCl}_3$
(c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}=\text{CH}_2$ (d) $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}$ (e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5$
(f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5$ (g) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
(h) $(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{CCl}_2$ Hal \neq Cl \neq Br

40. パラフィン系炭化水素の分枝の定量

(日本電子) 大木 巽・鶴町 栄次・江角 直文

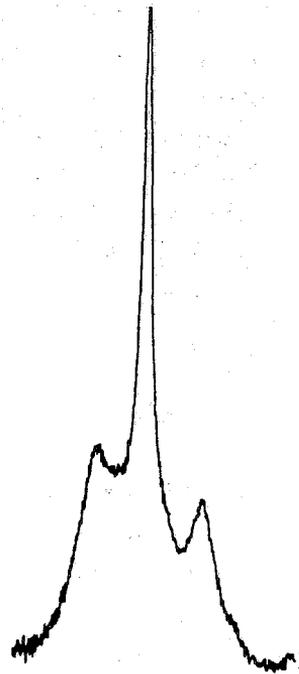
パラフィン系炭化水素のNMRスペクトルは一見非常に単純に見えるが、パラフィンの構造の違いによつて特徴的にパターンが変化し、これを仔細に検討することは、多くの情報を得ることが出来る。即ち、炭素数があまり多くない場合には、 CH_2 エグナルのパターンから直鎖上の炭素数及び枝分れの有無、仕方がかなり正確に確かめられる。chain が長くなると炭素数の変化は CH_2 のエグナルに余り大きなパターン変化を与えなくなるが、枝分れのある場合には、はっきりとパターンの上に変化があらわされる。

Fig. 1及びFig. 2(a)は、夫々、炭素数が十数個のnormalパラフィン及び枝分れのあるパラフィンのメチル基の100 MC NMRスペクトルである。測定にはJNM-4H-100型装置を使用した。normalパラフィンと枝分れのあるパラフィンのエグナルの相異は明瞭である。即ち、normalパラフィンのエグナルは、多少歪みはいるが、明らかにtripletの形をしている。隣接の CH_2 プロトンとのspin-spin couplingによつて説明出来る。一方、分岐しているパラフィンの CH_2 エグナルは、normalパラフィンの場合と同じ直鎖の末端の CH_2 によるtriplet成分と、枝分れ部分の CH プロトンとのspin-spin couplingによるdoubletの成分が重なり合っていると考えられる。もし、これらのtriplet成分とdoublet成分の分離が可能であれば、それぞれのエグナルの相対強度から分岐の割合を求めることは極めて簡単である。

最近、スペクトル解析用の小型高速計算機がいろいろと開発され、複雑に重なり合ったスペクトルを単純な線に分解したり、又はその逆の何本かの線から合成スペクトルをつくることも極めて手軽に出来る様になった。一般に、複雑な高分解能スペクトル中、実は何本かがうす曲線に似た形の線から出来ていると考えられる。この様なスペクトルの分解を行い、更にcoupling constantやchemical shiftの経験的な知識を利用して、重なり合っている二つ又はそれ以上の成分を別個に取り

Fig. 1

normalパラフィン
の CH_2 スペクトル
(100 MC)



出すことが出来れば、その強度や成分毎に再合成したスペクトルの形から有用な情報が得られるであろう。

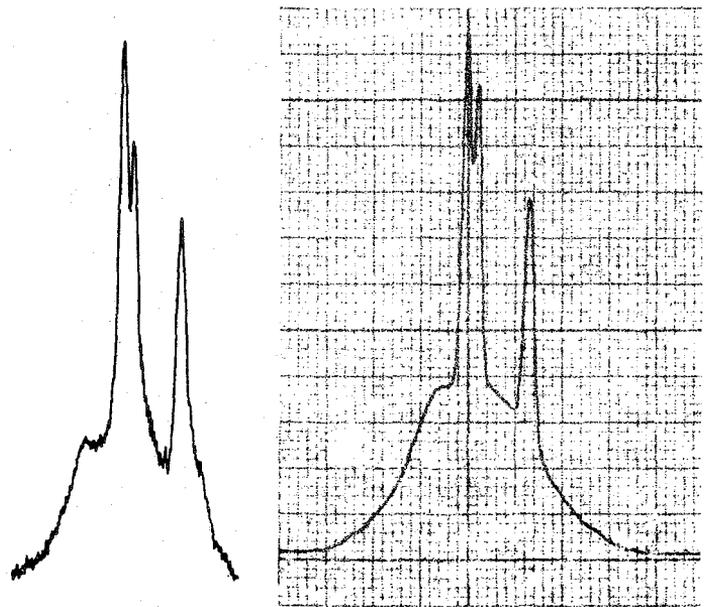
我々は、JRA-5型電子計算機を使って、いろいろな炭素数や構造のパラフィン系炭化水素のNMRスペクトルを分解し、枝分岐の数及びその仕方を定量的に決めることを試みた。今日我々が試みた方法は、まず、 CH_3 プロトンシグナルをガウス型の線本から完全に分解した後、選別して、これを二つのグループに分け、それぞれを triplet 及び doublet を合成した。Triplet と doublet の強度比較は、同一計算機で再合成スペクトルをそれぞれ積分して行った。

実際にスペクトル分解を行うには、最初 line shape が決められると、次にはピークの位置、強度、線幅の三つのパラメーターが与えられる。この値は暫定的なものである。三つのパラメーターをもとにして計算が行われ、合成スペクトルがつくられる。次にこれを実測スペクトルのパターンと比較し、もし差があれば、その差を小さくする様な方向にパラメーターを修正し、再計算が行われる。この操作が繰返され、実測スペクトルとパターンとの一致を見るまで続けられる。

実測スペクトルの分岐がはつきりしているか、又は有程度でも存在していることがはっきりわかれば、スペクトルを何本に分解するかは、計算機が実測スペクトルを讀んで自動的に決定する。合成スペクトルと実測スペクトルの比較、パラメーターの変更、そして、再計算は、勿論、予め記憶させてあるプログラムに従って、計算機が自動的に行う。しかし、別の source から線の数又は概略の位置を与えることが出来れば、操作は簡単になり、計算結果が早く求められる。この場合はプログラムでは別の様な情報を計算機に記憶させることが可能である。我々の場合、分岐のあるパラフィンの*

Fig. 2

分岐のあるパラフィン
の CH_3 スペクトル
(100 Mc)



a) 実測スペクトル

b) 合成スペクトル

* triplet 成分は、normal パラフィンの CH₂ パターンと強んど同型であるという仮定を使用した。

一旦、実測スペクトルとパターンが一致する合成スペクトルが得られると、次にはそれぞれ中の線をどう組合せて triplet 及び doublet をつくるかという問題になる。この場合も、triplet 成分と normal パラフィンの CH₂ パターンは同型という上の仮定を使用出来るし、又 doublet についても coupling constant の知識、即ち、doublet の間隔は triplet の間隔と強んど同じという仮定を進めることが出来る。この様にして triplet 成分と doublet 成分が分離して合成出来れば、後はそれぞれを積分して容易に分岐量を決定出来る。

Fig. 3 は、枝分れのあつたパラフィンの CH₂ エグザムをガウス型の線に分解した例、前頁の Fig. 2 の b) はこれを再合成したスペクトルである。いくつかの既知構造のパラフィン系炭化水素について、スペクトル分解及び分離再合成を行つて分岐量を求めた結果は、理論値とかなりよく一致を示した。

スペクトルを分離、分解するということは、高分解能 NMR の場合、分解能を高くし、且つ、測定周波数を大きくした場合と同効果がある。実際に測定周波数を現在普通に使われるよりも以上に高くすることは、同時に、高いしかも均一な磁場をつくらなければならぬために、多くの技術的困難がある。又、それが可能な場合でも、経費の莫かる到底手軽に使えないという様なものは期待出来ない。従つて、上記のスペクトル分解の方法が充分手軽に使用出来ることは、現在の分解能及び周波数の装置で、更に高い分解能、測定周波数の装置と同等又はそれ以上の情報が得られるのであるから、その将来価値は大きいであろう。勿論、現在以上の周波数及び分解能の装置に、この方法を併用すれば、更に多くの情報が得られる。

今回の試みでは、分解スペクトルの形はガウス型として行つたが、実測スペクトルの中の重なりを有する単一線エグザムの形をこれに代えることも可能である。但し、精度の莫びガウス型を用いた場合と大きな差はないものと考えらる。

参考文献

Kenneth W. Bartz and Nugent F. Chamberlain: Anal. Chem., **36**
2151 (1964)

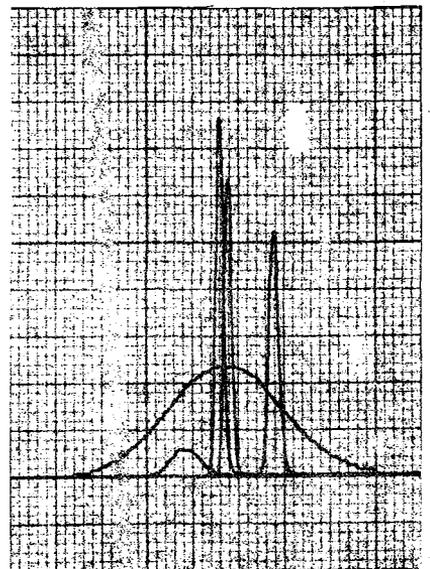


Fig. 3. スペクトル分解の例