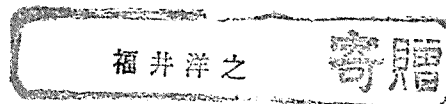


学 位 論 文

ピロール及びその誘導体の N M R

昭和 4 6 年 1 2 月

福 井 洋 之



# ピロール及びその誘導体のNMR

## 目 次

第1章	緒 言	1
	文 献	2
第2章	NMRスペクトルの解析	4
2.1	序 論	4
2.2	理 論	7
2.3	計算プログラム	12
	文献及び註	15
第3章	実験結果及び解析	17
3.1	序 論	17
3.2	装 置	18
3.3	試 料	18
	(a) ピロール	18
	(b) ピロール-2-カルボン酸	19
	(c) ピロール-2-アルデヒド	19
	(d) 3-メチルピロール	19
3.4	ピロール	19
3.4(a)	実験結果	19
3.4(b)	解 析	19
3.5	ピロール-2-カルボン酸	21
3.5(a)	実験結果	21
3.5(b)	解 析	21
3.6	ピロール-2-アルデヒド	21
3.6(a)	実験結果	21
3.6(b)	解 析	22
3.7	3-メチルピロール	22
3.7(a)	実験結果	22
3.7(b)	解 析	22
3.8	考 察	23
	文献及び註	24

第 4 章	スピン結合定数の相対符号の決定について — 理論 —	31
4. 1	序 論	31
4. 2	二重共鳴の理論	32
4. 3	プログラム	40
	文献及び註	44
第 5 章	スピン結合定数の相対符号決定の実験結果	47
5. 1	序 論	47
5. 2	実 験	48
5. 3	ピロール	48
5. 3 (a)	実験結果	48
5. 3 (b)	解 析	49
5. 4	ピロール-2-カルボン酸	49
5. 4 (a)	実験結果	49
5. 4 (b)	解 析	49
5. 5	ピロール-2-アルデヒド	50
5. 5 (a)	実験結果	50
5. 5 (b)	解 析	50
5. 6	3-メチルピロール	51
5. 6 (a)	実験結果	51
5. 6 (b)	解 析	51
5. 7	考 察	51
	文 献	52
第 6 章	ピロールのスピン結合定数の理論計算	62
6. 1	序 論	62
6. 2	拡張 Hückel MO 法による計算	63
6. 3	単純な VB 法による計算	65
6. 4	考 察	69
	文献及び註	71
第 7 章	総 括	73
附 録	重なり積分の計算	74
謝 辞		77

# 第 1 章 緒 言

本論文はピロール及びピロール系化合物の NMR スペクトルを解析し、その結果を分子構造論から検討することを目的としている。ピロールの NMR は  $^{14}\text{N}$  核の四重極緩和の影響が NH のプロトンに  $^{14}\text{N}$  核とのスピン結合を通して現れるために精密な解析が困難であった。ピロール及びピロールの置換体の NMR スペクトルの解析は Abraham と Bernstein,<sup>3)</sup> 及び Hoffman 等<sup>4)</sup> によって行なわれたが何れも NH プロトンのシグナルに関する情報を得ることが出来なかった。ピロールの精密な解析は  $^{14}\text{N}$  核スピンデカップリングの方法<sup>5)6)</sup> を用いて著者等<sup>7)</sup> によって行なわれたが、同時に Katekar と Moritz,<sup>8)</sup> 及び Rahkamaa<sup>9)</sup> によっても同じ方法で精密な解析が行なわれた。又 Rahkamaa<sup>10)</sup> は  $^{14}\text{N}$  核を四重極モーメントを持たない  $^{15}\text{N}$  核で置換する方法によってもピロールの精密な解析を行なって著者等の結果とほぼ同じ結果を得た。本論文では、著者等によって  $^{14}\text{N}$  核スピンデカップリングの方法によって得られた、ピロール、<sup>7)</sup> ピロール 2 置換体 (ピロール-2-カルボン酸とピロール-2-アルデヒド)<sup>11)</sup>、ピロール 3 置換体 (3-メチルピロール)<sup>12)</sup> の解析結果を 3 章に示す。

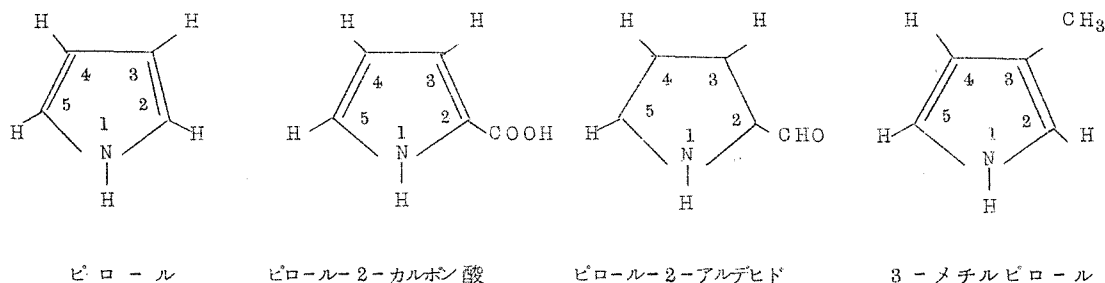


図 1

五員環化合物のスピン結合定数の相対符号の決定は最初に Cohen と McLachlan<sup>13)</sup> によって行なわれ、環 H (C-H) 間のスピン結合定数の符号は全て同符号であることが示された。しかしピロール-2-カルボン酸の NH プロトンは化学交換によってスピン結合を除かれたので、NH プロトンのスピン結合定数の符号に関しては何等情報を得ることが出来なかった。ピロール及びピロールの置換体では、NH プロトンはすべての環 C-H プロトンとほぼ等しい大きさでスピン結合しているという予想に反する実験事実がある。<sup>3)</sup> この現象はスピン結合定数の大きさはプロトン間の結合の数と共に減少するという一般的法則に反している。このピロール系化合物の NH プロトンの等スピン結合という特異な現象が  $\sigma$  電子の寄与によるのか、それとも  $\pi$  電子の寄与によるのかは理論的に極めて興味深いことである。スピン結合定数の理論によれば、 $\pi$  電子による寄与は、結合の数 (以下結合数と呼ぶ) が偶数ならば負、奇数ならば正の寄与をなす。<sup>14)15)</sup> 従って NH プロトンの等スピン結合が  $\pi$  電子によって生じているならば、ピロール系化合物の  $J_{12}$ ,  $J_{15}$  (結合数 3、図 1 参照) と  $J_{13}$ ,  $J_{14}$  (結合数 4) は大きさが等しくても符号は逆になるであろう。このことは、NH プロトンのスピン結合定数の相対符号を決定する実験によって実験的に確かめることができる。

著者等は  $N$  核とプロトンを同時にラジオ波磁場で照射しながらプロトンを観測する三重共鳴  
 或は四重共鳴の方法で、 $NH$ プロトンを含めて、ピロール及びピロールの置換体のスピン結合定  
 数の相対符号を決定した。 $^{14}N$ 核とプロトンを同時に照射しながら観測する三重共鳴法は最初に  
 下川<sup>16)</sup>によって開発されたが、磁場掃引法で観測されたために相対符号を決定することが出来な  
 かった。著者等は周波数掃引の三重共鳴法<sup>7)11)12)</sup>( $^{14}N$ 核と $^1H$ 核照射、 $^1H$ 核観測)によってピロール系化  
 合物の $NH$ のスピン結合定数の相対符号を決定することができた。又ピロール-2-アルデヒド  
 のアルデヒドプロトンの遠隔スピン結合定数の相対符号を決定した。<sup>11)</sup>アルデヒドプロトンの遠  
 隔スピン結合定数の相対符号は Hoffman 等<sup>17)</sup>によってフランアルデヒド<sup>18)</sup>とチオフェンアルデヒド<sup>18)</sup>  
 について決定されているので、これらの結果とピロール-2-アルデヒドの結果とを比較する。  
 ピロールとその置換体のスピン結合定数の相対符号決定の実験結果を5章に示す。 $NH$ プロトン  
 のスピン結合定数の特異性に関しては、ピロールのMO法とVB法によるスピン結合定数の計算  
 を通して6章で更に考察する。

解析はすべて自作のプログラムを用いて電子計算機によって行なわれた。 $^{14}N$ 核スピンドカッ  
 プリングのスペクトルは最小二乗法に基づいたプログラム“NMRI T”<sup>19)</sup>によって解析された。  
 スペクトル解析の理論とプログラムの説明を2章で述べる。

相対符号の決定は実測スペクトルを符号を変えて計算された理論スペクトルと比較することに  
 よって行なわれた。理論スペクトルは二重共鳴の理論に基づいたプログラム“NM D R”によ  
 って計算された。二重共鳴の理論、特にスピンドカップリングの原理と部分デカップリングによるス  
 ピン結合定数の相対符号決定の原理、二重共鳴のプログラムの説明等に関しては4章で詳述する。  
 7章では、本研究の結論を兼ね総括を行なった。

## 文 献

1. A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism (Oxford University Press, London, 1961), P. 313.
2. (a) J. A. Pople, Mol. Phys. 1, 167(1958)  
 (b) M. Suzuki and R. Kubo, Mol. Phys. 7, 201(1964).  
 (c) A. Abragam, 文献 1, P. 501.  
 (d) J. P. Kintzinger and J. M. Lehn, Mol. Phys. 14, 133(1968), 17, 135(1969).
3. R. J. Abraham and H. J. Bernstein, Can. J. Chem. 37, 1056(1959).
4. S. Gronowitz, A. B. Hornfeldt, B. Gestblom and R. A. Hoffman, Arkiv Kemi, 18, 133(1961)
5. J. D. Roberts, Nuclear Magnetic Resonance (Mcgraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1959), p. 85 に記載されている J. N. Shoolery の実験。
6. L. H. Piette, J. D. Ray and R. A. Ogg, J. Mol. Spectry. 2, 66(1958).
7. H. Fukui, S. Shimokawa and J. Sohma, Mol. Phys. 18, 217(1970).
8. G. F. Katekar and A. G. Moritz, Aust. J. Chem. 22, 1199(1969).
9. E. Rahkamaa, Z. Naturf. A, 24, 2004(1969).
10. E. Rahkamaa, Mol Phys. 19, 727(1970).
11. S. Shimokawa, H. Fukui and J. Sohma Mol. Phys. 19, 695(1970).

12. H. Fukui, S. Shimokawa, J. Sohma, T. Iwadare and N. Esumi, *J. Mol. Spectry.* 39, 521(1971)
13. A. D. Cohen and K. A. McLauchlan, *Discuss. Faraday Soc.* 34, 132(1962).
14. M. Barfield, *J. Chem. Phys.* 48, 4463(1968).
15. M. Barfield, *J. Chem. Phys.* 49, 2145(1968).
16. (a) 下川繁三、工学部研究報告、40, 163(1966).  
(b) S. Shimokawa, J. Sohma and M. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 693(1967).  
(c) J. Sohma and S. Shimokawa, *Chemical Instrumentation*, 1, 33(1968).
17. R. A. Hoffman, B. Gestblom and S. Gronowitz, *J. Mol. Spectry.* 11, 454(1963).
18. S. Forsen, B. Gestblom, S. Gronowitz and R. A. Hoffman, *Acta chem. Scand.* 18, 313(1964).
19. 福井洋之、相馬純吉、工学部研究報告、印刷中。

## 第2章 NMRスペクトルの解析

### 2.1 序 論

高分解NMRを化学上或は物理学上の問題に適用する場合に、先ず最初に必要な事はスペクトルを解析してNMR定数、即ち化学シフトとスピン結合定数の正しい値を求める事である。これらのNMR定数はその物質の分子構造や電子状態に深く関連している。この点に関しては6章で詳述する。スピン結合定数の大きさが化学シフトの差よりも遙かに小さく、かつ化学シフトの等しいスピンのある組と他の組との間のすべてのスピン結合定数の値が等しいならば、NMRスペクトルは第一次近似の解析、即ち単純な分裂線図を作る方法 (simple multiplet rule)<sup>1)</sup> によって解析できる。しかし化学シフトの差と同程度の大きさのスピン結合定数が存在する場合には、上の単純な解析方法は適用できない。このような場合に於ける種々の近似的な解析方法が提出されている。近似的解析法の第一の方法はPople, Schneider, Bernsteinによって提案された方法<sup>2)</sup>である。この方法では強く結合した二個の核スピンのみを厳密に取扱ひ、その他のスピンは先の第一次近似によって扱われる。この近似ではハミルトニアン行列は $2 \times 2$ の小行列 (submatrix) と一次の要素に因数分解される。 $2$ 行 $2$ 列の行列は $2$ 次の永年方程式を解くことによって対角化出来るから、すべての吸収線の周波数と相対強度はNMR定数とNMR定数に依存する座標回転の回転角によって明確な式の形で書表わすことができる。通常のNMRの記法に従えば、ABX近似がこの近似の一例である。この近似法に於て分子に对称性があれば、群論がハミルトニアン行列を因数分解するために適用される。この方法よりも更に近似を高めた方法がABK近似<sup>3)</sup>である。ABK近似では、ハミルトニアン行列のすべての非対角要素を一応考慮する。比較的強く結合したスピン系 (ABKのABの部分) のみを最初に対角化する。次に残りの非対角要素は摂動論 (エネルギーに関しては二次、波動関数に関しては一次の摂動まで考慮する) で扱われ、近似的なエネルギー固有値と固有函数の表現式が得られる。スピン結合定数と化学シフトの値は、エネルギー固有値の表現式と観測されたスペクトルから得られたエネルギー固有値を等しく置き、その結果得られた方程式を反復法 (iterative method) で解くことによって求められる。この方法には方程式を反復法で解くときに、解が収れんする速度が遅いという欠点がある。又せいぜい5スピン以下のスピン系にしか適用出来ないであろう。もう一つの近似法は、摂動法<sup>4)</sup>である。この方法は非常に強く結合したスピン系を除いて適用でき、かつ大きなスピン系にも用いることが出来る。

以上述べた近似的な解析法では、ハミルトニアン行列を対称性と適当に非対角要素を無視することによって簡単化して解くか、或は行列を摂動法で近似的に解くかしている。何れの方法にしても、エネルギー固有値と遷移エネルギーは閉じた式の形で表現される。これらの方程式の組は直接解くか或は反復法で解くことによって実測スペクトルの固有値又は遷移エネルギーからNMR定数が求められる。CastellanoとWaugh<sup>5)</sup>はABC系について、実測スペクトルから直接

的に化学シフトとスピン結合定数の値を計算する方法を見出だした。この方法はハミルトニアン行列及びその行列の平方の対角和の不変性（ユニタリ変換に対する）に基づく非常に複雑な方程式の組から成っている。理論的見地から言えばこの方法は理想的な方法である。しかし方程式は相当に複雑であり、4スピン以上のスピン系に適用しても非常に複雑になって実用的でないであろう。

実験上では、3スピン以上が強く結合しておりかつ分子に対称性がない場合が数多く存在する。このような場合ではNMR定数に対する閉じた表現式が得られないので、適切な数値解法を用いなければならない。数値解析の一つの方法は試行錯誤法（trial and error fitting）である。この方法では先ず適当な試みのNMR定数を用いて電子計算機でNMRスペクトルを計算する。実測スペクトルを計算スペクトルと比較しながら、両者が十分よく一致するようになるまでNMR定数を適当に修正する。ABC、A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>系等について種々のNMR定数の相対値に対して1079の計算スペクトルを記載した成書<sup>6)</sup>も出版されている。試行錯誤法は時間がかかること、収れんが遅いこと、計算をどこで打切るべきかという明確な判定基準がないこと、得られたNMR定数の誤差の大きさが曖昧であること等の欠点を持っている。計算スペクトルを実測スペクトルに合わせる場合に試行錯誤方よりももっと洗練された数値解法が望ましい。この目的のためには、実測スペクトルからNMR定数に対する修正量を直接評価することの出来る反復法が極めて有効である。反復法を適用する場合には、前以てスペクトルを大まかに解析してNMR定数の適当な近似値を仮定しなければならない。しかし反復法は常に真の解に収れんするとは限らないという欠点を持っている。<sup>5)7)</sup> 収れんする解の組み合わせは唯一通りとは限らないからである。この点に関しては反復法は不満足な方法であるが、一度NMR定数の真の値に対する適当な近似値が与えられればこの方法は任意のスピン系に適用出来るという一般性を備えている。

反復法のために種々の方法<sup>7)-12)</sup>が提案されている。それらの方法は大きく分けて二つの方法に大別される。一つの方法はSwalenとReillyの方法（S-R法）で、他の一つの方法は荒田、清水、藤原の方法（ASF法）<sup>7), 10)-12)</sup>である。S-R法では実測スペクトルから得られたエネルギー固有値の行列が反復計算（iteration）に用いられる。S-R法について説明すると、先ず最初にNMR定数の出発値からハミルトニアン行列を計算する。この行列は計算に用いたNMR定数が真の値ではないという点に於て近似的なハミルトニアン行列である。次にハミルトニアン行列を相似変換（similarity transformation）によって対角化する。式で表現すれば

$$U^{-1} H^{(0)} U = A^{(0)} \quad (2.1)$$

となる。ここで $H^{(0)}$ は近似ハミルトニアン行列であり、 $A^{(0)}$ は $H^{(0)}$ から得られた近似固有値行列である。Uと $U^{-1}$ は近似的な固有ベクトルの行列とその逆行列である。次に観測スペクトルからエネルギー固有値を計算し、(2.1)式の逆変換を行なって改善されたハミルトニアン行列を得る。即ち

$$U \Delta \exp U^{-1} = H_{\text{imp}} \quad (2.2)$$

である。ここでUと $U^{-1}$ は(2.1)式のそれと同じものである。H<sub>imp</sub>を用いて、(2.1)式から改善された固有ベクトルと固有値の行列、U<sub>imp</sub>とA<sub>imp</sub>を得る。ΔexpとA<sub>imp</sub>が十分一致するまで(2.1)と(2.2)式の過程を繰



返し、最終的なHimpの行列要素から化学シフトとスピン結合定数の値を得る。この方法は摂動法に於て波動関数はエネルギー固有値よりも一次だけ速く収れんするという事実に基づいている。例えば一次の摂動波動関数は二次の摂動エネルギーを与えるからである。それ故NMR定数を改善するため、即ちハミルトニアン行列を改善するために近似的な固有ベクトルの行列を用いることが出来る。Hoffmanの方法も<sup>9)</sup>S-R法のグループに属する。Hoffmanの方法では、ハミルトニアンとエネルギー固有値の行列は次式のように分解される。即ち、

$$\begin{aligned} H &= H^{(0)} + H^{(1)} \\ A &= A^{(0)} + A^{(1)} \end{aligned} \quad (2.3)$$

である。ここで $H^{(0)}$ はS-R法の場合と同じ近似ハミルトニアン行列であり、 $H^{(1)}$ は $H^{(0)}$ に対する修正量である。又 $A^{(0)}$ は $H^{(0)}$ に対応する近似固有値行列で、 $A^{(1)}$ は $A^{(0)}$ に対する修正量である。最初の段階はS-R法の場合と同じである。即ち、近似ハミルトニアン行列 $H^{(0)}$ を対角化して $U$ と $A^{(0)}$ を求める。次に $A^{(0)}$ から遷移エネルギーの近似値 $\nu^{(0)}$ を計算する。得られた遷移エネルギー(計算周波数)と観測スペクトルから得られた実測周波数とを比較することにより、 $A^{(1)}$ の行列が計算できる。式で表現すれば、

$$\begin{aligned} \nu_{mn}^{(0)} &= A_{mm}^{(0)} - A_{nn}^{(0)} = (U^{-1} H^{(0)} U)_{mm} - (U^{-1} H^{(0)} U)_{nn} \\ A_{mm}^{(1)} - A_{nn}^{(1)} &= \nu_{\text{exp}, mn} - \nu_{mn}^{(0)} \end{aligned} \quad (2.4)$$

である。ハミルトニアン行列の修正量 $H^{(1)}$ は、 $A^{(1)}$ を逆変換することによって与えられる。即ち

$$H^{(1)} = U A^{(1)} U^{-1} \quad (2.5)$$

で与えられる。 $H^{(1)}$ の行列要素はNMR定数の修正量に関する線形方程式の組を与えるから、それらの式を解くことによってNMR定数の修正量が求められる。 $H^{(0)} + H^{(1)}$ を改めて(2.4)式の $H^{(0)}$ と考えることによって、 $A^{(1)}$ が十分小さくなるまで上記の過程を繰返し、最終的なNMR定数の値を得ることが出来る。

ASF法<sup>7)</sup>では、NMR定数の修正量は吸収線の周波数と相対強度から最小二乗法によって直接計算される。観測スペクトルからエネルギー準位図(energy-level diagram)を作る必要がなく、計算プログラムを作り易いという長所がある。CastellanoとBothner-By<sup>10)</sup>のFORTRANプログラム“LAOCOON II”もASF法と類似の方法に基づいている。島内等<sup>11)</sup>のプログラムも同様にASF法と類似の方法を用いている。

本論文で記述される方法もASF法に類似の方法であるが、著者によって独立に発展させられた方法である。<sup>12)</sup>著者の方法では吸収線の周波数のみを考慮し、相対強度は用いてない。その理由は、相対強度の測定は周波数の測定よりも信頼度が低いこと、二本以上の吸収線が互いに重なり合っているスペクトルでは個々の吸収線の相対強度は測定出来ないこと等による。しかし反復計算の結果二組以上のNMR定数の収れん値が存在することが明らかになった場合には、何れのNMR定数の組を採用するかは、相対強度の計算値と測定値とを比較することによって決定される。次の節で記述される著者の方法は7スピン以下の任意のスピン系に適用でき、吸収線が完全に分解されていないスペクトルの解析にも適用出来る。以下で述べる議論では、各々の核のスピン量

子数はすべて  $1/2$  であると仮定する。

## 2.2 理論

NMRスペクトルの解析とは、吸収線の周波数と相対強度から化学シフトとスピン結合定数の値を計算する過程である。吸収線の位置（周波数）は静磁場の中に置かれたスピン系のハミルトニアン<sup>13)</sup>の固有値の間の差として与えられる。又吸収線の相対強度は遷移に関係した固有ベクトル（固有函数）によって決定される。それ故NMRスペクトルは、線幅を別とすれば、静磁場中の核スピン系のハミルトニアン<sup>13)</sup>の固有値と固有函数によって計算出来る。

ハミルトニアンを $\mathcal{H}$ で表わせば、その  $m$  番目の固有値  $E_m$  とその固有函数  $\varphi_m$  は、

$$\mathcal{H} \varphi_m = E_m \varphi_m \quad (2.6)$$

で定義される。スピンハミルトニアン $\mathcal{H}$ は、

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^P \nu_i I_Z(i) + \sum_{i=1}^{P-1} \sum_{j=i+1}^P J_{ij} I(i) \cdot I(j) \quad (2.7)$$

で表わされる。ここで、 $\nu_i = \gamma_i H_0 (1 - \sigma_i) / 2\pi$ 、 $\gamma_i$  は  $i$  番目の核 (nucleus) の磁気回転比、 $H_0$  は外部磁場の強さ（外部磁場の方向を負の  $Z$  方向とする）、 $\sigma_i$  は  $i$  番目の核の遮蔽定数、 $I_Z(i)$  は  $i$  番目の核スピンの  $Z$  成分、 $J_{ij}$  は  $i$  番目と  $j$  番目の核の間のスピン結合定数である。又核スピンの数を  $P$  とする。(2.7) 式のハミルトニアンはNMR定数の一次結合として

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^n q_k K_k \quad (n = \frac{1}{2} P(P+1)) \quad (2.8)$$

のように書くことが出来る。ここで、 $K_k$  は演算子で、

$$K_k = \begin{cases} I_Z(i), & q_k = \nu_i \text{ のとき} \\ I(i) \cdot I(j), & q_k = J_{ij} \text{ のとき} \end{cases} \quad (2.9)$$

の様に定義される。 $q_k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) はこれから決定しようとしているNMR定数である。

観測量は常に測定誤差を伴うから、我々が得ることが出来るのはNMR定数の真の値ではなくその最確値である。NMR定数の最確値を、 $q_1^0, q_2^0, \dots, q_n^0$  で表わし、反復計算(iteration)の途中に於けるそれらに対する近似値を  $q_1', q_2', \dots, q_n'$  で表わすことにする。パラメータ  $q$  に対して修正すべき量を  $\Delta q$  で表わすならば、 $\Delta q$  は、

$$\Delta q_k = q_k^0 - q_k' \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (2.10)$$

でなければならない。ここで  $\Delta q_k$  は  $q_k^0$  及び  $q_k'$  に比べて十分小さいと仮定する。

前節で述べたように、強度の測定は周波数の測定よりも信頼度が低いこと、共鳴線が重なり合っている場合には個々の吸収線の強度が測定出来ないこと等の理由により、反復計算には周波数のみを用いることにする。周波数の値定値を  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_L$  で表わす。ただし  $L$  は計算に用いられた吸収線の数とする。これらの周波数は  $n$  個のNMR定数  $q$  の函数である。周波数の測定値と最確値の間の残差を  $v$  で表わすならば、

$$v_\ell = \omega_\ell - f_\ell(q_1^0, q_2^0, \dots, q_n^0) \quad (\ell = 1, 2, \dots, L) \quad (2.11)$$

となる。修正量  $\Delta q$  は十分小さいと仮定しているから、(2.11) 式の  $f_\ell(q_1^0, q_2^0, \dots, q_n^0) = f_\ell(q_1' + \Delta q_1, q_2' + \Delta q_2, \dots, q_n' + \Delta q_n)$  は  $q'$  の近傍で  $\Delta q$  のべき級数で展開出来る。二次以上の高次の項を省略することによって、(2.11) 式は

$$v_\ell = \Delta \omega_\ell - \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial \omega_\ell}{\partial q_k} \right) q_1', q_2', \dots, q_n' \cdot \Delta q_k \quad (\ell = 1, 2, \dots, L) \quad (2.12)$$

となる。ここで

$$\Delta \omega_\ell = \omega_\ell' - \omega_\ell \quad (2.13)$$

$$\omega_\ell' = f_\ell(q_1', q_2', \dots, q_n') \quad (2.14)$$

と定義する。即ち  $\omega_\ell'$  は  $\ell$  番目の吸収線の周波数の計算値である。(2.12) 式は行列形式で簡潔に書くことが出来る。即ち

$$V = N - D \Delta \quad (2.15)$$

となる。ここで  $V$  は残差  $v$  を要素とする  $L$  行の列ベクトルであり、 $N$  は  $\Delta \omega$  を要素とする  $L$  行の列ベクトル、 $D$  は  $L$  行  $n$  列のヤコビアン行列で、その要素  $D_{\ell k}$  は、

$$D_{\ell k} = \frac{\partial f_\ell}{\partial q_k} = \frac{\partial \omega_\ell}{\partial q_k} \quad (2.16)$$

によって定義される。又  $\Delta$  は修正量  $\Delta q$  を要素とする  $n$  行の列ベクトルである。最小二乗法の理論<sup>14)</sup>によれば修正量  $\Delta q$  は残差平方和  $V^T V$  を最小にするように決定されなければならない。ここで  $V^T$  は残差  $v$  を要素とする行ベクトルを表わすものとする。即ち、添字  $T$  はベクトル及び行列の要素の行と列を交換する操作を意味するものと約束する。従って添字  $T$  によって、列ベクトルは行ベクトルになり、行ベクトルは列ベクトルに変換される。又行列はその転置行列に変換される。さて  $V^T V$  を最小にするという条件から正規方程式(行列形式で)

$$D^T D \Delta = D^T N \quad (2.17)$$

を得ることが出来る。修正量  $\Delta q$  は(2.17) 式の解として与えられる。それ故偏微分係数の行列  $D$  が計算されれば反復計算の問題は解けることになる。そこで以下に行列  $D$  を計算する方法について説明する。

今  $\ell$  番目の吸収線が  $m$  番目の固有函数  $\varphi_m$  と  $m'$  番目の固有函数  $\varphi_{m'}$  の間の遷移であると仮定しよう。すると  $\ell$  番目の吸収線の周波数  $\omega_\ell$  と相対強度  $I_\ell$  はそれぞれ

$$\omega_\ell = \omega_{m \rightarrow m'} = E_{m'} - E_m = \langle \varphi_{m'} | \mathcal{H} | \varphi_{m'} \rangle - \langle \varphi_m | \mathcal{H} | \varphi_m \rangle \quad (2.18)$$

と

$$I_\ell = I_{m \rightarrow m'} = \left| \langle \varphi_{m'} | \sum_{i=1}^P I_X(i) | \varphi_m \rangle \right|^2 \quad (2.19)$$

で与えられる。ただし強度の式では相対強度であるから比列係数を 1 とした。周波数と相対強度を決定するためには固有函数を決定しなければならない。すべての核のスピン量子数は  $1/2$  であると仮定されているから、 $P$  個のスピンからなる系には  $2^P$  個の量子状態が存在する。 $2^P$  個の固有函数は適当に選ばれた  $2^P$  個の基底函数の線形結合で与えられる。最も簡単な基底函数の選び方は、積スピン函数を基底函数にとることである。積スピン函数を  $\phi$  で表わせば、 $\phi$  は

$$\phi_i = a(1) \beta(2) \dots \dots a(P) \quad (2.20)$$

の形をしている。ここで  $a$  と  $\beta$  は核スピンの  $Z$  成分  $I_Z$  の固有函数でそれぞれ  $1/2$  と  $-1/2$  の固有値を持っている。積スピン函数を要素とする行ベクトルを  $\phi$  とし、固有函数のそれを  $\varphi$  で表わすならば、固有函数は積スピン函数の線形結合で与えられるから、

$$\varphi = \phi U \quad (2.21)$$

のように書くことが出来る。ここで  $U$  は  $2^P$  次の正方行列である。行列  $U$  の  $i$  番目の列は  $i$  番目の固有函数を与える。固有函数と積スピン函数は共に直交規格化されているから

$$\int \varphi^T \varphi d\tau = U^T \int \phi^T \phi d\tau U = I \quad (2.22)$$

と

$$\int \phi^T \phi d\tau = I \quad (2.23)$$

の関係が成立する。ここで  $I$  は  $2^P$  次の単位行列を表わすものとする。(2.22) と (2.23) 式から、

$$U^T U = U U^T = I \quad (2.24)$$

が成立しなければならない。それ故、

$$U^T = U^{-1} \quad (2.25)$$

の関係が成立つ。固有値を対角要素とする対角行列を  $A$  とすれば、スピン函数は実 (real) であるから、行列  $A$  は

$$A = \int \varphi^T \mathcal{H} \varphi d\tau = U^T \int \phi^T \mathcal{H} \phi d\tau U \quad (2.26)$$

と書ける。ここで積スピン函数のハミルトニアン行列を  $H$  と書くことにすれば、行列  $H$  は

$$H = \int \phi^T \mathcal{H} \phi d\tau \quad (2.27)$$

で定義される。行列  $H$  は対称行列でその要素  $H_{ij}$  は (2.27) 式から

$$H_{ij} = \int \phi_i \mathcal{H} \phi_j d\tau \quad (2.28)$$

であり、 $H^T = H$  (2.29)

が成立する。(2.26) と (2.27) 式から

$$A = U^T H U \quad (2.30)$$

が成立する。(2.30) 式から固有値を得るためには、ハミルトニアンの実対称行列  $H$  を直交変換によって対角化すればよいことが分かる。行列を対角化する方法として、永年方程式 (secular equation) を高次方程式に展開して根を求める方法があるが、効率が悪く一般的な方法ではない。ハミルトニアン行列  $H$  はヤコビ法 (Jacobi method)<sup>16)</sup> によって容易に対角化することが出来る。ヤコビ法は、2行2列の小行列を座標回転によって対角化する操作を、すべての非対角要素が十分小さくなるまで連続して行なうことによって任意の実対称行列を対角化する方法である。この方法は効率がよく、大きな次数の行列でも容易に対角化することが出来、一般性をもった方法である。

ハミルトニアン行列が対角化されれば偏微分係数の行列  $D$  を計算することが出来る。(2.16)、(2.18)、(2.26) 式から行列  $D$  の要素は、

$$D_{lk} = \frac{\partial \omega_l}{\partial q_k} = \frac{\partial A_{m'm'}}{\partial q_k} - \frac{\partial A_{mm}}{\partial q_k} \quad (2.31)$$

となる。又行列  $(\partial A / \partial q_k)$  は (2.30) 式から

$$\frac{\partial A}{\partial q_k} = \frac{\partial}{\partial q_k} (U^T H U) = \frac{\partial U^T}{\partial q_k} H U + U^T \frac{\partial H}{\partial q_k} U + U^T H \frac{\partial U}{\partial q_k} \quad (2.32)$$

となる。(2.24) と (2.30) 式から、

$$U^T H = A U^T, \quad H U = U A \quad (2.33)$$

が成立つから、(2.32) 式は

$$\frac{\partial A}{\partial q_k} = \frac{\partial U^T}{\partial q_k} U A + U^T \frac{\partial H}{\partial q_k} U + A U^T \frac{\partial U}{\partial q_k} \quad (2.34)$$

となる。(2.31) 式から明らかなように行列 D の計算には行列  $(\partial A / \partial q_k)$  の要素のうち対角要素のみが必要である。(2.34) 式の第 1 項と第 3 項は対角要素には寄与しないことが証明出来る。即ち (2.24) 式を  $q_k$  で微分すれば

$$\frac{\partial U^T}{\partial q_k} U = -U^T \frac{\partial U}{\partial q_k} \quad (2.35)$$

が成立するから、(2.34) の第 1 項と第 3 項の対角要素の和は

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U^T}{\partial q_k} U A + A U^T \frac{\partial U}{\partial q_k} \right)_{mm} &= \left( -U^T \frac{\partial U}{\partial q_k} A + A U^T \frac{\partial U}{\partial q_k} \right)_{mm} \\ &= - \left( U^T \frac{\partial U}{\partial q_k} \right)_{mm} A_{mm} + A_{mm} \left( U^T \frac{\partial U}{\partial q_k} \right)_{mm} = 0^{(17)} \end{aligned} \quad (2.36)$$

となって消える。従って  $(\partial A / \partial q_k)$  の対角要素は、

$$\frac{\partial A_{mm}}{\partial q_k} = \left( U^T \frac{\partial H}{\partial q_k} U \right)_{mm} \quad (2.37)$$

となる。行列 D の要素は (2.31) と (2.37) 式から、

$$D_{lk} = \left( U^T \frac{\partial H}{\partial q_k} U \right)_{m'm'} - \left( U^T \frac{\partial H}{\partial q_k} U \right)_{mm} \quad (2.38)$$

となる。行列  $(\partial H / \partial q_k)$  は (2.27) 式から

$$\frac{\partial H}{\partial q_k} = \int \phi^T \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \phi d\tau \quad (2.39)$$

となり、更に、(2.8) 式から

$$\frac{\partial H}{\partial q_k} = \int \phi^T K_k \phi d\tau \quad (2.40)$$

となる。従って (2.37) 式の行列  $U^T (\partial H / \partial q_k) U$  は、(2.21) と (2.40) 式から

$$U^T \frac{\partial H}{\partial q_k} U = \int U^T \phi^T K_k \phi U d\tau = \int \varphi^T K_k \varphi d\tau \quad (2.41)$$

となる。行列 D の要素は (2.38) と (2.41) 式から

$$D_{lk} = \langle \varphi_{m'} | K_k | \varphi_{m'} \rangle - \langle \varphi_m | K_k | \varphi_m \rangle \quad (2.42)$$

となる。(2.42)式は行列形式で書くと

$$D_{lk} = (U^T K_k U) m' m' - (U^T K_k U)_{mm} \quad (2.43)$$

となる。ここで  $K_k$  は演算子  $K_k$  の積スピン函数表示での行列であるとする。即ち行列  $K_k$  は

$$K_k = \int \phi^T K_k \phi d\tau \quad (2.44)$$

で、(2.40)式の右辺によって定義される。行列  $D$  は吸収線を帰属させて、個々の吸収線がどのエネルギー準位間の遷移であるかがわかれば、(2.43)式から直ちに計算出来る。

NMR定数の最確置を計算する反復計算の過程は、次の(i)~(vii)の段階で行なわれる。

(i) NMR定数の適当な出発値を用いてハミルトニアン行列  $H$  を(2.28)式から計算する。

(ii) (2.30)式に従って行列  $H$  を対角化し、行列  $A$  と  $U$  を計算する。エネルギー固有値は対角行列  $A$  の対角要素として、固有函数は行列  $U$  の列ベクトルとして与えられる。

(iii) 吸収線の周波数と相対強度がそれぞれ(2.18)式と(2.19)式によって計算される。

(iv) 計算された周波数を実測スペクトルの周波数と比較することにより、周波数差  $\Delta\omega$  を計算する。 $\Delta\omega$  から(2.17)式のスペクトル  $N$  が決定される。

(v) (2.43)と(2.44)式から偏微分係数の行列  $D$  を計算する。

(vi) (2.17)式の正規方程式を解いてベクトル  $\Delta$ 、即ちNMR定数の出発値に対する補正量  $\Delta q$  が得られる。

(vii) (2.10)式の  $q_k^0 = q_k' + \Delta q_k$  ( $k=1, 2, \dots, n$ ) から、改善されたNMR定数の値が決定されて、(i)の段階に戻される。

以上の(i)~(vii)の過程は適当な収れん値が得られるまで、或は逆に発散が起こるまで繰返される。(i)と(ii)の段階に於ては、ハミルトニアン行列  $H$  は、全スピン角運動量の  $Z$  成分の値によって小行列 (Submatrix) に因数分解される。全スピン角運動量の演算子を  $F_Z$  で表わすならば、 $F_Z$  は

$$F_Z = \sum_{i=1}^P I_Z(i) \quad (2.45)$$

で定義される。容易に分かるように積スピン函数は演算子  $F_Z$  の固有函数である。このとき  $F_Z$  の固有値の異なる積スピン函数の間にはハミルトニアンは行列要素をもたないことが証明出来る。角運動量演算子の交換関係から、

$$[I(1) \cdot I(2), I_Z(1) + I_Z(2)] = 0 \quad (2.46)$$

が成立する。ハミルトニアンの(2.7)式と  $F_Z$  の定義式から、(2.46)式を用いると、

$$[\mathcal{H}, F_Z] = 0 \quad (2.47)$$

の交換関係が成立することが証明される。今積スピン函数  $\phi_i$  と  $\phi_j$  が異なった  $F_Z$  の固有値をもつとし、その固有値をそれぞれ  $(F_Z)_i$  と  $(F_Z)_j$  で表わすことにしよう。演算子  $\mathcal{H}$ 、 $F_Z$  と  $F_Z \mathcal{H}$  の行列要素は、それぞれ

$$\langle \phi_i | \mathcal{H} F_Z | \phi_j \rangle = (F_Z)_j \langle \phi_i | \mathcal{H} | \phi_j \rangle \quad (2.48)$$

$$\langle \phi_i | F_Z \mathcal{H} | \phi_j \rangle = (F_Z)_i \langle \phi_i | \mathcal{H} | \phi_j \rangle \quad (2.49)$$

となる。(2.47)式の交換関係から、(2.48)と(2.49)の両式の左辺は等しくな

ければならない。それ故

$$(F_Z)_i \neq (F_Z)_j \text{ ならば } \langle \phi_i | \mathcal{H} | \phi_j \rangle = 0 \quad (2.50)$$

の結果が導かれる。(2.50)式によって、永年方程式の次数を下げる事が出来る。即ち全ハミルトニアンを対角化する代りに  $F_Z$  の各々の固有値に対応する小行列を対角化すればよい。

(iii)の吸収線の周波数と相対強度を計算する過程に於て、吸収線の数は選択規則(selection rule)<sup>13)</sup>によって制限される。選択規則によって、吸収が生ずるためには、遷移の前後に於ける  $F_Z$  の変化は1に等しくなければならない。即ち、式で書けば選択規則は、

$$\Delta F_Z = (F_Z)_{m'} - (F_Z)_m = 1 \quad (2.51)$$

となる。ただし(2.51)式はラジオ波磁場が極めて強い場合には成立しない。通常吸収線の周波数と相対強度を計算する場合には(2.51)式を選択規則を満足する遷移についてのみ計算すればよい。周波数と相対強度を与える式は、行列形式で書けばそれぞれ、

$$\omega_{mm'} = A_{m'm'} - A_{mm} \quad (2.52)$$

$$I_{mm'} = |(U^T F_X U)_{m'm}|^2 \quad (2.53)$$

となる。ここで行列  $F_X$  は、

$$F_X = \int \phi^T \left( \sum_{i=1}^P I_X(i) \right) \phi \, d\tau \quad (2.54)$$

で定義されるものとする。

### 2.3 計算プログラム

前節で述べた方法に基づいて、NMRスペクトルを解析するためのFORTRANプログラム“NMRI T”が書かれた。<sup>12)</sup>この節では著者のプログラムNMRI Tについて説明する。島内等<sup>11)</sup>等のプログラムではハミルトニアンの行列  $H$  と全スピン角運動量の  $x$  成分の行列  $F_X$  (行列  $H$  も  $F_X$  も共に積スピン函数を基底函数に選んでいる)は手で計算してデータの一部として読込まなければならない。しかし著者のプログラムでは、これらの行列もすべてプログラムの中で計算されている。プログラムNMRI Tを用いるために必要な入力データ(input data)は次の通りである。

- (1) 核スピンの個数
- (2) 化学シフトとスピン結合定数の出発値
- (3) 吸収線の測定周波数

(1)の核スピンの個数は7以下でなければならない。8個以上のスピン系のスペクトルを厳密に解析する方法は、計算時間と記憶容量の両方の点で困難であり実用的ではない。本プログラムは7スピン以下の任意のスピン系に適用出来る。

本プログラムのフローチャート(flow chart)を図2.1に示す。本プログラムは大きく分けて二つの部分から成っている。第一の部分はフローチャートの左側の計算に相当し、第二の部分は右側のそれに相当する。

第一部ではNMR定数の適当な出発値と吸収線の周波数の測定値を読み、ハミルトニアン行

列を計算して対角化する。続いて固有値と固有函数から吸収線の周波数と相対強度が計算される。スペクトルの計算結果の出力は、或る指定した大きさよりも大きな相対強度を持ったすべての遷移に対して周波数、相対強度、遷移指定番号を周波数の順序に打出す形でなされる。遷移指定番号は遷移の生じたエネルギー準位間をエネルギー準位の番号で表示した二個の数である。固有函数、周波数、遷移指定番号はプログラムの第二部の計算に使用するために貯蔵 (store) される。

第二部では前節で記述された方法に基づいて最小二乗法による反復計算 (iteration) がなされる。計算された周波数を実測の周波数と比較することによって、吸収線の帰属を行ない、周波数の測定値と計算値の間の残差ベクトル  $N$  を計算する。吸収線の帰属は計算された吸収線を観測された吸収線と周波数の順に対応させることによってなされる。本プログラムでは計算スペクトルの吸収線の周波数順序は正しいことが仮定されている。従って遷移の帰属は計算スペクトルの遷移指定番号に等しいと仮定する。吸収線の帰属と固有函数から偏微分係数の行列  $D$  が計算される。 $NMR$  定数に対する修正量は、行列  $D$  とベクトル  $N$  によって決まる (2.17) の正規方程式を解くことによって与えられる。次に周波数の測定値と計算値の間の残差平方和を計算する。反復計算の今回の計算に於ける残差平方和が前回のそれよりも小さく、かつ反復計算の回数が指定された最大値 (本プログラムでは 20 回) よりも少なければ、修正された  $NMR$  定数の値を第一部に戻して更に反復計算を続行する。もし上に述べた条件 (残差平方和と反復数) が満足されていない場合には計算は打切られる。著者の経験では反復計算に於ける残差平方和は多くの場合反復数が 2 から 4 のときに最小となった。

反復計算を行なうためには、化学シフトとスピン結合定数の適当な近似値を与えなければならぬ。観測スペクトルから  $NMR$  定数の近似値を求めるには多くの方法がある。スピンが非常に強く結合していなければ振動法<sup>4)</sup>が最も有効な方法である。しかし多くの場合、分裂線の中心或は重心が分裂線に帰属されるスピンの化学シフトの良い一次近似として採用される。又スピン結合定数に対する一次近似として吸収線の間隔の繰返し幅 (デバイダーで容易に捜すことが出来る) が一般に用いられる。複雑なスペクトルでは種々の  $NMR$  定数の組合わせに対して計算スペクトルを計算してそれらを実測のスペクトルと比較して適当な  $NMR$  定数の組が反復計算のための出発値として決定される。複雑なスペクトルではスペクトルを簡単化して出発値を決定する一手段として二重共鳴によるスピンドカップリング (Spin-decoupling) の方法が用いられることがある。<sup>18)</sup>二重共鳴の理論と方法に関しては 4 章に詳述されている。 $NMR$  定数の出発値を得るために種々の  $NMR$  定数の組に対する計算スペクトルだけを必要とする場合には、本プログラムの第二部の計算は不必要である。本プログラムでは一枚のデータカードによって第二部の計算を行なうか否かを制御することが出来る。

積スピン函数表示で計算されたハミルトニアン行列の対角化は、ヤコビ法<sup>16)</sup>に基づいて著者によって書かれた副プログラム "HDIA G" によって行なわれる。

正規方程式を組立てる場合に少々注意が必要である。分子に对称性がないならば、すべての化学シフトとスピン結合定数は独立であり、正規方程式は前節の (2.16) と (2.17) 式によって直ちに定義され、修正の必要はない。正規方程式 (2.17) の正方向行列 ( $D^T D$ ) は、核



スピンの数を  $P$  として、 $P(P+1)/2$  の次数を持っている。しかし分子に对称性がある場合には、等価なスピンは同じ NMR 定数の値を持たねばならないから、独立な NMR 定数の数は  $P(P+1)/2$  よりも少なくなる。等価な NMR 定数は吸収線の周波数に同等の寄与をなすから、偏微分係数の行列  $D$  に於て等価なパラメーターに対応する列の要素は等しくなる。それ故行列  $(D^T D)$  に同じ行と同じ列が現れる。従って正方行列  $(D^T D)$  の行列式の値はゼロになる。即ち

$$\det(D^T D) = 0 \quad (2.55)$$

それ故 (2.17) の正規方程式はこのままでは解くことが出来ない。しかしこの行列  $(D^T D)$  の特異性 (singularity) には物理的な困難さはない。(2.12) 式に立返って考えることにより、(2.17) 式に対する適当な修正を行なうことが出来る。そこで (2.12) 式を

$$v_\ell = \Delta\omega_\ell - \left( \frac{\partial\omega_\ell}{\partial q_1} + \frac{\partial\omega_\ell}{\partial q_j} + \dots \right) \Delta q_1 - \dots - \left( \frac{\partial\omega_\ell}{\partial q_k} + \frac{\partial\omega_\ell}{\partial q_m} + \dots \right) \Delta q_{n'}, \quad (\ell=1, 2, \dots, L) \quad (2.56)$$

のように修正して、同じ列を加え合わせることによって行列  $D$  の列の数を  $P(P+1)/2$  よりも少ない  $n'$  ( $n' \leq P(P+1)/2$ ) に減らすようにする。ここで  $n'$  は対称性を持った分子に於ける独立な NMR 定数の数に等しい。(2.56) 式の修正によって正方行列  $(D^T D)$  の次数は  $n'$  に減少し、行列の特異性は除かれる。正規方程式は正則な (regular) 正方行列  $(D^T D)$  の逆行列  $(D^T D)^{-1}$  を用いることによって

容易に解くことが出来る。(2.17) 式の両辺に左から逆行列  $(D^T D)^{-1}$  を掛けることによって修正量のベクトル  $\Delta$  は

$$\Delta = (D^T D)^{-1} D^T N \quad (2.57)$$

のように求められる。逆行列  $(D^T D)^{-1}$  は著者の逆行列を計算する副プログラム "MATINV" によって計算される。

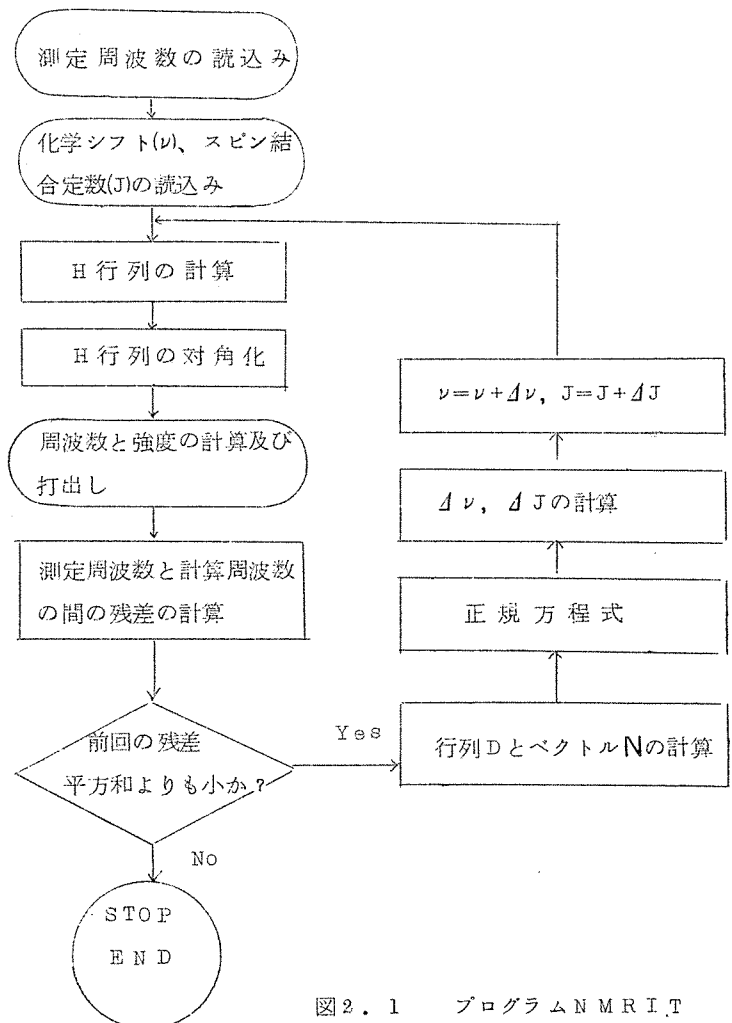


図2.1 プログラム NMRIT のフローチャート

## 文献及び註

1. J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance (Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1959), P. 115-119.
2. 非常に多くの文献がある。一般的な文献として次の参考書が挙げられる。
  - (a) J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, 文献1, P. 119-151.
  - (b) P. L. Corio, Structure og High-Resolution NMR Spectra (Academic Press, New York, 1966), P. 187-258.
  - (c) J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (Pergamon Press, New York, 1965), P. 280-428.
3. (a) C. A. Reilly and J. D. Swalen. J. Chem. Phys. 32, 1378(1960).  
 (b) C. A. Reilly and J. D. Swalen, J. Chem. Phys. 34, 980(1961).
4. (a) J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, 文献1, P. 151-156.  
 (b) W. A. Anderson. Phys. Rev. 102, 151(1956).
5. S. Castellano and J. S. Waugh, J. Chem. Phys. 34, 295(1961).
6. K. B. Wiebory and B. J. Nist, Interpretation of NMR Spectra (Benjamin, New York, 1962).
7. Y. Arata, H. Shimizu and S. Fujiwara, J. Chem. Phys. 36, 1951(1962).
8. J. D. Swalen and C. A. Reilly, J. Chem. Phys. 37, 21(1967).
9. R. A. Hoffman, J. Chem. Phys. 33, 1256(1960).
10. S. Castellano and A. A. Botner-By, J. Chem. Phys. 41, 3863(1964).
11. 島内武彦、安部康明、工業化学雑誌、68, 1395(1965).
12. (a) 福井洋之、修士論文(北海道大学大学院工学研究科合成化学、1969).  
 (b) H. Fukui, S. Shimokawa and J. Sohma, Mol. Phys. 18, 217(1970).  
 (c) 福井洋之・相馬純吉、工学部研究報告、印刷中。
13. J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, 文献1, P. 109.
14. 本間仁・春日屋伸昌、次元解析・最小2乗法と実験式(コロナ社、東京、1956). P. 1-4-148.
15. (2.24)式は実対称行列であるハミルトニアン行列の相似変換による対角化から導くことが出来る。ハミルトニアン行列Hの相似変換による対角化は

$$U^{-1} H U = A \quad (1)$$

のように書ける。(1)式の両辺の転置(transposition)をとれば

$$U^T H (U^{-1})^T = A \quad (2)$$

となる。ここで  $H^T = H$ ,  $A^T = A$  の関係を用いた。(1)と(2)式から

$$U^{-1} H U = U^T H (U^{-1})^T \quad (3)$$

となる。(3)式の両辺に左からU、右から  $U^{-1}$  を掛ければ

$$H = (U U^T) H (U^{-1})^T U^{-1} \quad (4)$$

となる。(4)式は  $(U^{-1})^T U^{-1} = (U^T)^{-1} U^{-1} = (U U^T)^{-1}$  の関係を用いれば

$$H = (U U^T) H (U U^T)^{-1} \quad (5)$$

となる。(5)式から(2.24)式が得られる。

16. 山内二郎・森口繁一・一松信、電子計算機のための数値計算法(培風館、東京、1964)、I, P. 178-181.
17. (2.36)式は行列  $U^T (\partial U / \partial q_k)$  の対角要素がゼロになることから導くことが出来る。即ち行列  $(\partial U^T / \partial q_k) U$  と  $U^T (\partial U / \partial q_k)$  は交代対称行列 (skew-symmetric matrix) であることが証明出来る。即ち(2.35)式から

$$\left( \frac{\partial U^T}{\partial q_k} U \right)^T = U^T \frac{\partial U}{\partial q_k} = - \frac{\partial U^T}{\partial q_k} U \quad (1)$$

$$\left( U^T \frac{\partial U}{\partial q_k} \right)^T = \frac{\partial U^T}{\partial q_k} U = - U^T \frac{\partial U}{\partial q_k} \quad (2)$$

となる。それ故行列  $(\partial U^T / \partial q_k) U$  と  $U^T (\partial U / \partial q_k)$  は共に対角要素を持たない。従って(2.36)式が成立する。

18. スピンデカップリングの方法の外に、D置換の方法、強い磁場を用いる方法(220 MHz や 300 MHz の NMR 等)、ソフト試薬を用いる方法等がある。

### 第3章 実験結果及び解析

#### 3.1 序 論

この章では、ピロール及びピロール2置換体のピロール2-カルボン酸とピロール-2-アルデヒド、ピロール3置換体としての3-メチルピロールのNMRスペクトルの測定と解析について述べる。

ピロールのNHプロトンのNMRスペクトルは、<sup>14</sup>N核が四重極緩和<sup>1)</sup>のために短い緩和時間を持つこと、N核とプロトンとの間に大きなスピン結合があること等のために極めて線幅の広いスペクトルを生じる<sup>2)</sup>。それ故ピロールのNHプロトンのように、N核とスピン結合しているプロトンのスペクトルを観測するためには、四重極緩和を除くか、N核とプロトンの間のスピン結合を取り除かなければならない。

四重極緩和を除くために<sup>14</sup>N核の位置を四重極モーメントを持たない同位元素<sup>15</sup>N核で置換する方法<sup>3)</sup>がある。しかしこの方法は試料を入手するのが極めて困難である。これに対して、<sup>14</sup>N核の共鳴周波数を持った強いラジオ波を加えることによって、N核とプロトンとの間のスピン結合を除く方法(N核デカップリング<sup>4)-8)</sup>が広い適用性をもち有効である。その他にピロールのアルカリ塩を作ることによって、分子間にNHプロトンの速い交換を起し、NHプロトンとN核のスピン結合を除く方法<sup>9)</sup>があるが、この方法ではNHプロトンのシグナルは一本線になり、せいぜい化学シフトの値しか求まらない。本実験では<sup>14</sup>N核の共鳴周波数のラジオ波を加えて<sup>14</sup>N核をデカップルする方法によって、ピロール及びピロール化合物のNMRスペクトルを測定した。

ピロールのNMRはAbrahamとBernstein<sup>10)</sup>によって最初に研究された。Abraham等はNHプロトンのシグナルは四重極緩和による線幅の広がりのために観測出来なかったが、他の環Hプロトンのスペクトルから、NHは他の環H( $\alpha$ Hと $\beta$ H)と等しい大きさでスピン結合していることを見出だした。更にこの推定をN-Dピロールのスペクトルから確認したのである。

同じ頃Shoolery<sup>4)</sup>は先に述べたN核デカップリング(decoupling)の方法によってピロールのNHプロトンのシグナルを観測したが、<sup>14</sup>N核に照射するラジオ波の強度が弱過ぎて十分良く分裂したスペクトルを得ることが出来なかった。

N核デカップリングの方法による良く分裂したピロールのNHの最初のスペクトルは下川<sup>11)</sup>によって得られた。その後、KatekarとMoritz<sup>12)</sup>、Rahkamaa<sup>13)</sup>、著者等<sup>14)</sup>によってN核デカップリングの方法によるピロールの更に精密な測定がなされた。

Rahkamaa<sup>3)</sup>はピロールの<sup>15</sup>N置換体を用いた方法によってもピロールの精密な測定と解析を行なっている。

ピロール2置換体のNMRは、Abraham等<sup>10)</sup>及びHoffman等<sup>15)</sup>によって研究された。しかしHoffman等<sup>15)</sup>は、NHプロトンの交換(base catalyzed prototropy)を起すような溶媒

を選ぶことによってNHプロトンと他の環Hプロトンとの間のスピン結合を除いたので、NHプロトンに関する情報を得ることは出来なかった。Abraham等<sup>10)</sup>は2-メチルピロールの解析を行っているが、NHのシグナルからの情報が得られなかったこと、初期のため装置の分解能が悪く、得られたスペクトルの質が悪いこと等のために、得られたNMRパラメータの信頼度は乏しかった。

ピロール2置換体(ピロール-2-カルボン酸とピロール-2-アルデヒド)の完全な解析は著者等<sup>16)</sup>によってN核デカップリングの方法によって得られた。

ピロール3置換体のNMRはHoffmann等<sup>15)</sup>が3-カルボメトキシピロールの解析を報告しているが、上で述べたようにNHプロトンに関するパラメータは測定されていなかった。

著者等<sup>17)</sup>は3-メチルピロールの測定と解析を行なった。これはNHまで含めたピロール3置換体のNMRの唯一の報告である。

この章では著者等によってN核デカップリングの方法でなされた、ピロール、ピロール2置換体(ピロール-2-カルボン酸とピロール-2-アルデヒド)、ピロール3置換体(3-メチルピロール)の測定と解析について述べる。

### 3.2 装置

装置はJEOL C-60HL(60MHz)を用いた。

<sup>14</sup>N核とプロトンの間のスピン結合を完全に取除くためには、十分強い<sup>14</sup>N核の共鳴周波数のラジオ波磁場(H<sub>2</sub>)を加えなければならない。本装置は<sup>14</sup>N核をデカップル(decouple)するために約8 Gaussのラジオ波磁場を加えることが出来る。<sup>14</sup>N核とNHプロトンの間のスピン結合を除く(デカップルする)ために必要なラジオ波磁場の大きさH<sub>2</sub>は、4章で述べるように、 $\gamma H_2 / 2\pi \gg |J_{N-H}|$ で $|J_{N-H}| \sim 100 \text{ Hz}$ とすれば、 $H_2 \gg 0.3 \text{ Gauss}$ である。従って8 GaussのH<sub>2</sub>は<sup>14</sup>N-<sup>1</sup>Hのスピン結合を除くために十分の大きさである。

<sup>14</sup>N核デカップラ(decoupler)は、周波数可変水晶発振回路を採用し、周波数可変範囲は、4.3355 MHzを中心に、±2.0 KHzの範囲である。発振周波数安定度は、±0.3 Hz/5 hoursである。又、強いラジオ波磁場H<sub>2</sub>を得るための大きな電流によって、プローブヘッドが過熱されるのを防ぐために、ガラスデューク管によって試料及び水素核共鳴コイルは、<sup>14</sup>N核照射用コイルから断熱されている。磁場の安定度及び分解能は何れも0.2 Hzである。

本実験の観測は、すべて周波数掃引法で行なわれた。掃引速度は一般に0.09 Hz/secである。テトラメチルシラン(Tetramethylsilane, TMS)をインターナル・ロック・シグナル(internal lock signal)として用いた。化学シフトの値は、タケダTR-5578Cカウンターでスペクトルとロック・シグナルとの周波数差を読みとることによって正確に測定された。測定温度は、すべて24 ± 0.5 °Cである。

### 3.3 試料

(a) ピロール(Pyrrole): 市販の試料(キンダ化学製)を用いた。特に精製、脱ガスは行っていないが、窒素気流中で試料管に封入した。不純物のシグナル及び不純物によるNHプロトンの交換は観測されなかった。実験には、ピロールの純粋試料(neat sample)及びアセント中

50% (V/V) 溶液を用いた。

(b) ピロール-2-カルボン酸 (Pyrrole-2-carboxylic acid): 市販の試料 (Aldrich 社製) をアセトンから4度再結晶して精製し、市販の特級アセトンに溶かした。濃度は飽和濃度 (約 5 wt%) である。

(c) ピロール-2-アルデヒド (Pyrrole-2-aldehyde): 市販の試料 (K & K Laboratories, Inc. 製) をn-ヘキサンから3度再結晶して精製し、市販の特級アセトンに溶かした。濃度は 400 mg/0.75 ml である。

(d) 3-メチルピロール (3-Methylpyrrole): 3-メチルピロールは、Lancaster<sup>18)</sup> 等の方法によって合成された。試料は蒸留して精製した後、重アセトン (deuterated acetone) に溶解した。濃度は 279 mg/0.5 ml である。

以上の試料には、内部標準及びロック・シグナルのために少量の TMS が加えられた。次に各試料毎に実験結果と解析結果を示す。

### 3.4 ピロール

#### 3.4(a) 実験結果

ピロールの通常の NMR スペクトルは三つの部分 (spectral band) から成っている。最も低磁場のシグナルは極めて線幅の広いシグナルで、これは NH プロトンによる吸収である。中間の部分は 2, 5H ( $\alpha$ H) のプロトンによるシグナルである。最も高磁場のシグナルは、3, 4H ( $\beta$ H) のプロトンの吸収である。<sup>10)</sup>

<sup>14</sup>N 核をデカップルしたピロール (neat) のスペクトルを図 3.1(a) に示す。<sup>14</sup>N 核に照射したラジオ波磁場  $H_2$  の周波数は 4334488 MHz で、ラジオ波の強度は約 7 Gauss である。NH プロトンのシグナルは 5 本線 (quintet) に分裂して観測された。他の  $\alpha$ H と  $\beta$ H によるシグナルは複雑な分裂を示す。

ピロールのアセトン中 50% の試料のスペクトルでは、図には示されていないが、 $\alpha$ H と  $\beta$ H の間の化学シフトの差が大きくなる。<sup>10)</sup> しかしスペクトルの形に大きな変化はなかった。<sup>19)</sup>

#### 3.4(b) 解析

ピロールのプロトンの NMR スペクトルは、<sup>14</sup>N 核とのスピン結合がないとすれば、通常の NMR の記法で AA' BB' X 型に属する。本実験では <sup>14</sup>N 核とのスピン結合は強いラジオ波磁場  $H_2$  によって除かれている。

スペクトルの解析は 2 章で述べた方法で行なわれた。第一次近似の NMR 実験は  $A_2 B_2 X$  系として分裂線の間隔を測ることによって得られた。その結果は、 $J_{12} = J_{15} = 2.2 \text{ Hz}$ ,  $J_{13} = J_{14} = 2.2 \text{ Hz}$ ,  $J_{23} = J_{45} = 2.2 \text{ Hz}$ ,  $J_{24} = J_{35} = 2.2 \text{ Hz}$  となった。AA' BB' X 系では 10 個のスピン結合定数のうち、独立な結合定数の数は対称性のため 6 個である。即ち  $J_{12} = J_{15}$ ,  $J_{13} = J_{14}$ ,  $J_{23} = J_{45}$ ,  $J_{24} = J_{35}$ ,  $J_{34}$  の 6 個である。

ピロールのスペクトルの第一次近似の解析からは、 $J_{34}$  と  $J_{25}$  に関する情報を得ることが出来

ないので、これらの定数の近似値としてピロールの置換体から得られた報告値を用いた。結合定数  $J_{34}$  として  $3.7 \text{ Hz}$  の報告値<sup>15)</sup>を用い、 $J_{25}$ として  $2.0 \text{ Hz}$  の報告値<sup>15)</sup>を用いた。

解析は電子計算機 HITAC-5020E によって、2章で述べたプログラム "NMRI T" を用いて行なった。最初は最小二乗法による反復計算 (iteration) を行なわずに、適当な結合定数の値を入れてスペクトルを計算し、実測のスペクトルと比較して吸収線の帰属を行なった。結合定数の近似値として上で述べた第一次近似の解析結果を用いた。しかし  $AA'BB'X$  系ではオルト結合定数  $J_{23}$  とメタ結合定数  $J_{24}$  は、一般に異なる値を持つ筈である。そこで  $J_{23}$  と  $J_{24}$  の間の差を  $\Delta = J_{23} - J_{24}$  とし、 $\Delta$  の値を色々変えてスペクトルの計算を行なった。実測スペクトルとほぼ似た計算スペクトルが得られたところで、実測スペクトルの吸収線を計算スペクトルのそれに対応させ、吸収線を帰属した。最後に上の試行錯誤で得られた結合定数の近似値を出発値として、同じプログラムを用いて、最小二乗法による反復計算を行なった。

最終的に得られた計算スペクトルを図 3. 1 (b) に示した。この図では、共鳴線の線形としてガウス函数を仮定した。線幅 (半値幅) は  $\alpha \text{ Hz}$ ,  $\beta \text{ Hz}$  のプロトンのシグナルに対しては  $0.23 \text{ Hz}$ ,  $\text{NH}$  プロトンのそれには  $0.46 \text{ Hz}$  を仮定した。 $\text{NH}$  プロトンのシグナルに対してのみ、他のプロトンのそれよりも大きな線幅を仮定したのは、 $\text{NH}$  のプロトンは完全には  $^{14}\text{N}$  核からデカップルされていないと思われるからである。計算スペクトルは X-Y プロッターで描かれた。計算スペクトルと実測スペクトルの一致は満足すべきものと思われる。実測スペクトルで、3, 5 Hz のシグナルの高磁場から二番目のピークが二本線に分裂しているのは、wiggle によるものである。吸収線の周波数の計算値と実測値の間の平均偏差は  $\pm 0.03 \text{ Hz}$  である。

最小二乗法によって得られた NMR 定数の最適値を表 3. 1 に示す。化学シフトの誤差は周波数カウンターの誤差であるから、 $\pm 0.1 \text{ Hz}$  程度である。スピン結合定数の誤差は、補引の直線性を最小二乗法によるシミュレーション (simulation) の誤差によって決まる。従ってスピン結合定数の誤差は平均偏差の  $\pm 0.03 \text{ Hz}$  程度であろう。しかし  $J_{25}$  と  $J_{34}$  はスペクトルに大きな影響を与えないので、これらの結合定数の誤差は他の結合定数のそれよりも大きくなるであろう。表 3. 1 では  $\pm 0.05 \text{ Hz}$  とした。

ピロールのアセトン中 50% の試料のスペクトルも同様にして解析された。化学シフトの値はピロールの純粋試料のそれと大きく異なるが、スピン結合定数に関しては誤差の範囲で一致した。ピロールのアセトン中 50% 溶液の化学シフトの値を表 3. 1 で ( ) の中の値で示した。

化学シフト (Hz)	
$\nu_1$	$435.08 \pm 0.1$ ( $539.34 \pm 0.1$ )
$\nu_2 = \nu_5$	$379.57 \pm 0.1$ ( $596.74 \pm 0.1$ )
$\nu_3 = \nu_4$	$368.83 \pm 0.1$ ( $367.23 \pm 0.1$ )
スピン結合定数 (Hz)	
$J_{12} = J_{15}$	$2.593 \pm 0.03$
$J_{13} = J_{14}$	$2.527 \pm 0.03$
$J_{23} = J_{45}$	$2.734 \pm 0.03$
$J_{24} = J_{35}$	$1.365 \pm 0.03$
$J_{25}$	$1.858 \pm 0.05$
$J_{34}$	$3.632 \pm 0.05$

表 3. 1 ピロールの NMR 定数

化学シフトの値は内部標準 (TMS) からの値である。化学シフトの ( ) の中の値はピロールのアセトン中 50% 溶液の値である。

### 3.5 ピロール-2-カルボン酸

#### 3.5 (a) 実験結果

CohenとMoLauchlan<sup>20)</sup>は、ピロール-2-カルボン酸のNHプロトンのスピン結合を交換によって除いたスペクトルと環Hプロトンのシグナルの帰属を報告している。

ピロール-2-カルボン酸のNHプロトンまで含めたスペクトルを図3.2(a)に示す。<sup>14</sup>N核のデカップリングの条件はピロールの場合と同じである。カルボキシ・プロトン(COOHのプロトン)はスペクトル解析から他のプロトンとスピン結合していないことが明らかになったので、そのシグナルは図には示されていない。NHプロトンのシグナルは4本線(quartet)として観測された。

#### 3.5 (b) 解析

スペクトルはピロールの場合と同様、シュミレーションと反復計算(iteration)によって解析された。スペクトルはカルボキシ・プロトン(COOHのプロトン)を無視して、ABCD型として解析された。最終的な計算スペクトルは図3.2(b)に示されている。線形はローレンツ函数を用いた。計算スペクトルと実測スペクトルの間の吸収線の平均偏差は±0.03 Hzである。

最小二乗法によって得られたNMR定数の最適値を表3.2に示す。

化学シフト (Hz)	
1H	653.0 ± 0.1
2-COOH	516.5 ± 0.1
3H	413.0 ± 0.1
4H	372.1 ± 0.1
5H	423.1 ± 0.1
スピン結合定数 (Hz)	
1-3	2,565 ± 0.03
1-4	2,331 ± 0.03
1-5	2,867 ± 0.03
3-4	3,645 ± 0.03
3-5	1,525 ± 0.03
4-5	2,629 ± 0.03

表3.2 ピロール-2-カルボン酸のNMR定数

化学シフトはTMS標準である。

### 3.6 ピロール-2-アルデヒド

#### 3.6 (a) 実験結果

Hoffman等<sup>15)</sup>は、ピロール-2-アルデヒドのNHプロトンを交換によって他のプロトンからデカップルしたスペクトルを報告し、シグナルの帰属を行なった。

<sup>14</sup>N核をデカップルしたピロール-2-アルデヒドのスペクトルを、図3.3(a)に示す。



NHプロトンのシグナルは線幅の広い4本線として観測された。アルデヒドプロトン(CHOのプロトン)のシグナルはdouble doubletの分裂を示している。

### 3.6(b) 解析

スペクトルはABCDE型として解析された。CHOのアルデヒドプロトンは二カ所のプロトンとスピン結合している。その結合の相手を見つけるためにスピンドカップリングの方法を用いた。その結果、アルデヒドプロトンのシグナルの大きな分裂は5Hによるものであり、小さな分裂はNHプロトンによることが分かった。図3.4(a)は5Hに強く照射したときのアルデヒドプロトンのシグナルである。図3.4(b)はNHプロトンに強く照射したときのアルデヒドプロトンのシグナルである。

アルデヒドプロトンのスピン結合の相手が見つかったところで、シュミレーションと最小二乗法によってNMR定数を計算した。計算スペクトルを図3.3(b)に示す。計算スペクトルと実測スペクトルの間の平均偏差は $\pm 0.03 \text{ Hz}$ である。

最小二乗法によって得られたNMR定数を表3.3に示す。CHOとNHプロトン間のスピン結合定数の符号が負であることは、5章で述べる実験によって明らかになった。ここでは結果のみを示す。NHプロトンのシグナルの見かけの線幅が大きいことは、NHがCHOとスピン結合していること、NHと他の3個の環Hとのスピン結合の大きさがかなり異なること等による。NHのシグナルがbroadなために、NHと環Hの間のスピン結合定数の誤差は多少大きくなるであろう。表3.3では $\pm 0.05 \text{ Hz}$ とした。

化学シフト ( $\text{Hz}$ )	
1 H	$684.55 \pm 0.1$
2 - CHO	$574.17 \pm 0.1$
3 H	$421.70 \pm 0.1$
4 H	$378.49 \pm 0.1$
5 H	$434.11 \pm 0.1$
スピン結合定数 ( $\text{Hz}$ )	
1 - 3	$2.527 \pm 0.05$
1 - 4	$2.493 \pm 0.05$
1 - 5	$2.946 \pm 0.05$
3 - 4	$3.839 \pm 0.03$
3 - 5	$1.475 \pm 0.03$
4 - 5	$2.374 \pm 0.03$
CHO - 5	$1.132 \pm 0.03$
CHO - NH	$-0.310 \pm 0.03$

表3.3 ピロール-2-アルデヒドのNMR定数  
化学シフトはTMS標準である。

## 3.7 3-メチルピロール

### 3.7(a) 実験結果

3-メチルピロールの $^{14}\text{N}$ 核デカップルスペクトルを図3.5(a)に示す。NHのプロトンのシグナルは4本線として観測された。

### 3.7(b) 解析

スペクトルはABCDE<sub>3</sub>型として解析された。3個のメチル基のプロトンは速い内部回転によって完全に等価になっていると仮定した。最小二乗法による反復計算のためのNMR定数の出発値を見出すために、 $^{14}\text{N}$ 核に加えてメチル基のプロトンをデカップルした。その結果得られた4スピンのスペクトルが、全系の7スピン系の解析に先立って解析された。

最終的に得られた3-メチルピロールの7スピンの計算スペクトルを図3.5(b)に示す。

化学シフトの帰属は、環Hのプロトン間のスピン結合定数の値に基づいて決定された。即ち、オルト結合定数  $J_{45}$  はメタ結合定数  $J_{24}$  よりも大きいはずである。 $J_{45}$  と  $J_{24}$  の大きさから、5Hのシグナルは2Hのシグナルよりも低磁場であることが分かった。この結果は5Hのシグナルが2Hのそれよりも高磁場に出る3-カルボメトキシピロール(3-carbomethoxy-pyrrole)の場合と逆である。

最小二乗法によって決定された3-メチルピロールのNMR定数を表3.4に示す。吸収線の計算値と実測値の間の平均偏差は $\pm 0.03$  Hzである。

化学シフト (Hz)	
1H	542.84 $\pm$ 0.1
2H	385.41 $\pm$ 0.1
3-CH <sub>3</sub>	123.64 $\pm$ 0.1
4H	355.83 $\pm$ 0.1
5H	393.05 $\pm$ 0.1
スピン結合定数 (Hz)	
1-2	2.521 $\pm$ 0.03
1-4	2.618 $\pm$ 0.03
1-5	2.611 $\pm$ 0.03
2-4	1.546 $\pm$ 0.03
2-5	1.996 $\pm$ 0.03
4-5	2.593 $\pm$ 0.03
CH <sub>3</sub> -2	0.929 $\pm$ 0.03
CH <sub>3</sub> -4	0.511 $\pm$ 0.03
CH <sub>3</sub> -5	0.261 $\pm$ 0.03

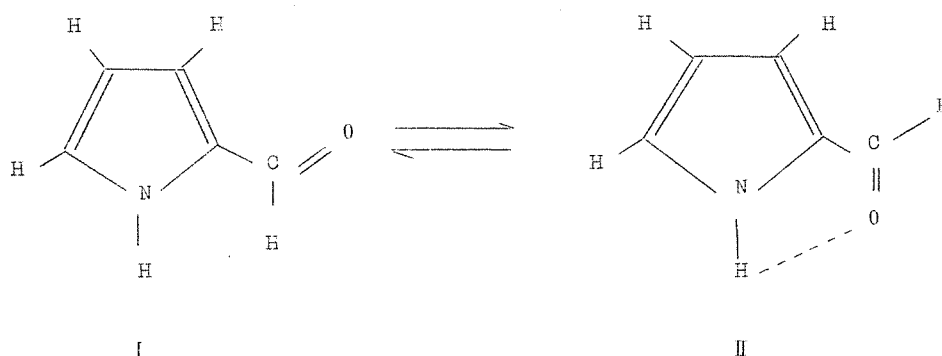
表3.4 3-メチルピロールのNMR定数

化学シフトはTMS標準である。

### 3.8 考察

<sup>14</sup>N核デカップリングの方法によって、ピロール及びピロールの置換体のNHプロトンまで含めた完全な解析を行なった。その結果ピロールはAbraham等<sup>10)</sup>が解析によって示したA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>X型ではなくAA'BB'X型であることが明らかになった。即ち環Hのメタ結合定数  $J_{24}$  はオルト結合定数  $J_{23}$  の約1/2である。この結果はピロールの2置換体と3置換体でもほぼ同じである。又、NHプロトンは他の環Hプロトンと等しい大きさでスピン結合していることが明らかになった。ピロールと3-メチルピロールでは、NHと他の環H間のスピン結合定数の値は非常に接近しているが、ピロールの2置換体では3個の結合定数はやや異なった大きさをもっている ( $J_{15}$ が最大)。ピロールの  $J_{12}$  と  $J_{13}$  がプロトン間の結合の数が異なるにもかかわらず等しい大きさをもつことは意外な結果である。この点に関しては別に6章で考察する。

ピロール-2-アルデヒドには、アルデヒド基の向きによって二種類の平面回転同位体(planar rotational isomer)が存在し得る。二種の同位体を下図のIとIIで示す。



図

Forsén<sup>21)</sup>等の研究によれば、同位体 I が II よりも安定で、 $-70^{\circ}\text{C}$ の温度では I/II の存在比は約 19 (同位体 I が約 95%、II が約 5%) である。しかし  $-40^{\circ}\text{C}$  以上の温度では、I と II の間の交換速度が大きくなり、二種の同位体の NMR 定数の重みつき平均を測定することになる。<sup>22)</sup>

著者等がピロールの NMR に関する論文<sup>14)</sup>を発表した頃、Katekar<sup>12)</sup>と Moritz<sup>3)13)</sup>, Rahkamaa 等によって同じような解析がなされていることを知った。著者等の解析結果も含めてピロールの三者の解析結果はほぼ一致している。<sup>23)</sup>

## 文献及び註

1. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford University Press, London, 1961), P. 313.
2. スピン結合定数と  $^{14}\text{N}$  核の緩和時間によって線形が決まる。
  - (a) J. A. Pople, *Mol. Phys.* 1, 168 (1958)
  - (b) M. Suzuki and R. Kubo, *Mol. Phys.* 7, 201 (1964).
  - (c) A. Abragam, 文献 1, P. 501.
  - (d) J. P. Kintzinger and J. M. Lehn, *M. l. Phys.* 14, 133 (1968), 17, 135 (1969).
3. E. Rahkamaa, *Mol. Phys.* 19, 727 (1950)
4. J. N. Shoolery の実験。J. D. Roberts, *Nuclear Magnetic Resonance* (Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1959), P. 85 に記載されている。
5. L. H. Piette, J. D. Ray, and R. A. Ogg, *J. Mol. Spectry.* 2, 66 (1958)
6. E. W. Randall and J. D. Baldeschwieler, *Chem. Rev.* 63, 81 (1963).
7. H. Kamei, *Jap. J. Appl. Phys.* 4, 212 (1965).
8. S. Shimokawa, J. Sohma and M. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 693 (1967)
9. N. Joop and H. Zimmermann, *Z. Elektrochem.* 66, 440 (1962).
10. R. J. Abragam and H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* 37, 1056 (1959).
11. (a) 下川繁三、工学部研究報告、40, 163 (1966). (b) J. Sohma and S. Shimokawa, *Chemical Instrumentation*, 1, 33 (1968).
12. G. F. Katekar and A. G. Moritz, *Aust. J. Chem.* 22, 1199 (1969).
13. E. Rahkamaa, *Z. Naturf. A*, 24, 2004 (1969).
14. H. Fukui, S. Shimokawa and J. Sohma, *Mol. Phys.* 18, 217 (1970).
15. S. Gronowitz, A. B. Hörnfeldt, E. Gestblom and R. A. Hoffman, *Arkiv Kemi*, 18, 133 (1961)
16. S. Shimokawa, H. Fukui and J. Sohma, *Mol. Phys.* 19, 695 (1970)
17. H. Fukui, S. Shimokawa, J. Sohma, T. Iwadare and N. Esumi, *J. Mol. Spectry.* 39, 521 (1971).
18. R. E. Lancaster and C. A. Vander Werf, *J. Org. Chem.* 23, 1208 (1958).
19. 福井洋之、修士論文 (北海道大学大学院工学研究科合成化学、1969)。
20. A. D. Cohen and K. A. McLauchlan, *Discuss. Faraday Soc.* 34, 132 (1962).

21. L. Arlinger, K. I. Dahlqvist and S. Forsén, Acta Chem. Scand. 24, 672(1970)
22. 著者等がピロール 2 置換体の N M R の論文を<sup>16)</sup>発表した後で Forsén 等の<sup>21)</sup>研究を知った。著者等は文献 16 でスピン結合定数の考察から同位体 II が支配的であると結論したが誤りであった。
23. Katekar と Moritz,<sup>12)</sup> Rahkamaa,<sup>3)13)</sup> 著者等<sup>14)</sup>の解析結果は、文献 3 で表にまとめられている。

# PYRROLE

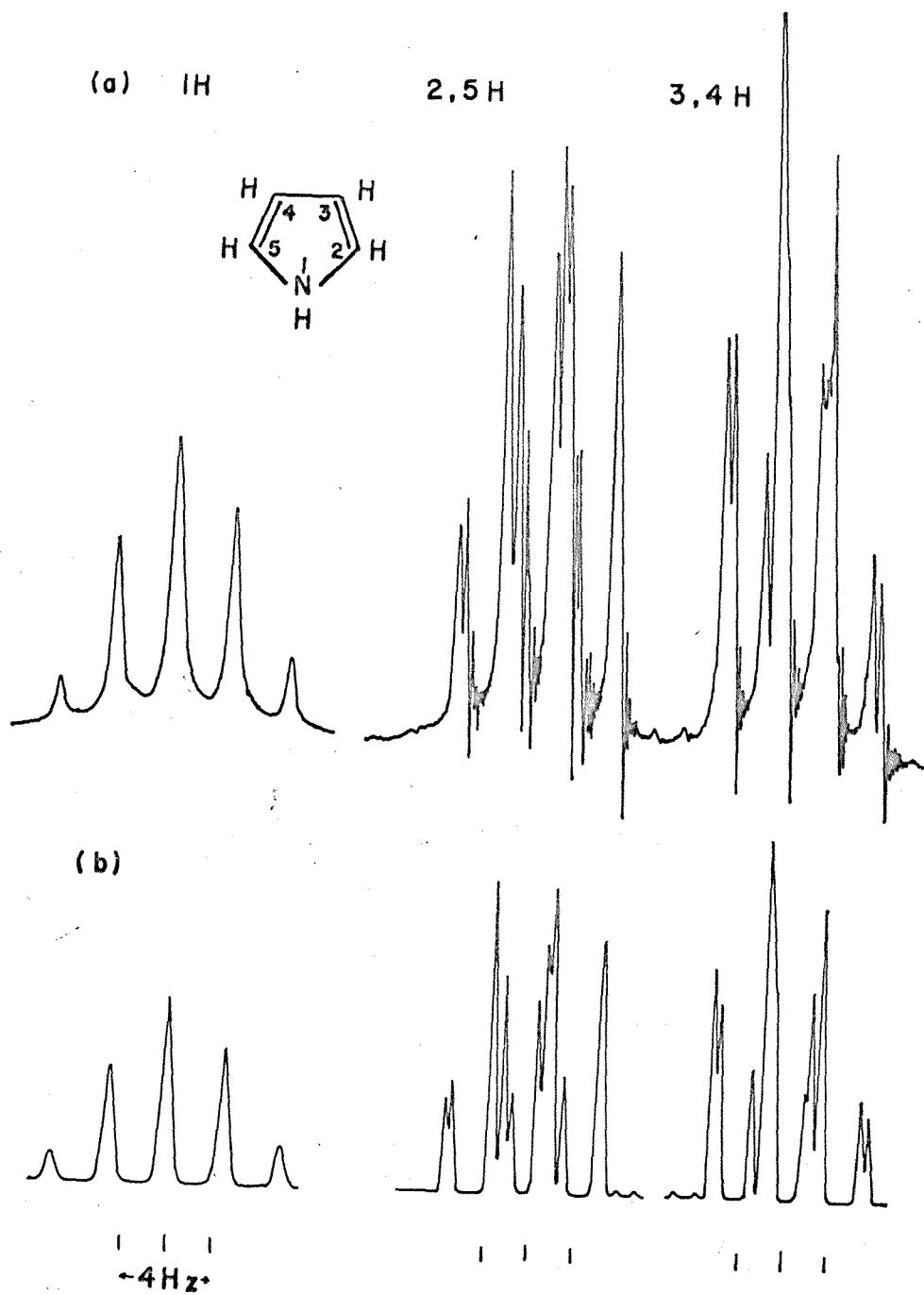


図 3.1 NMR スペクトル  
 (a) 観測スペクトル  
 (b) 計算スペクトル

PYRROLE-2-COOH

NH 5H 3H 4H

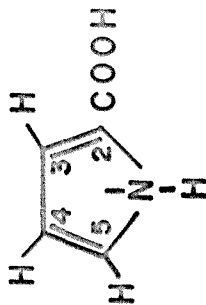
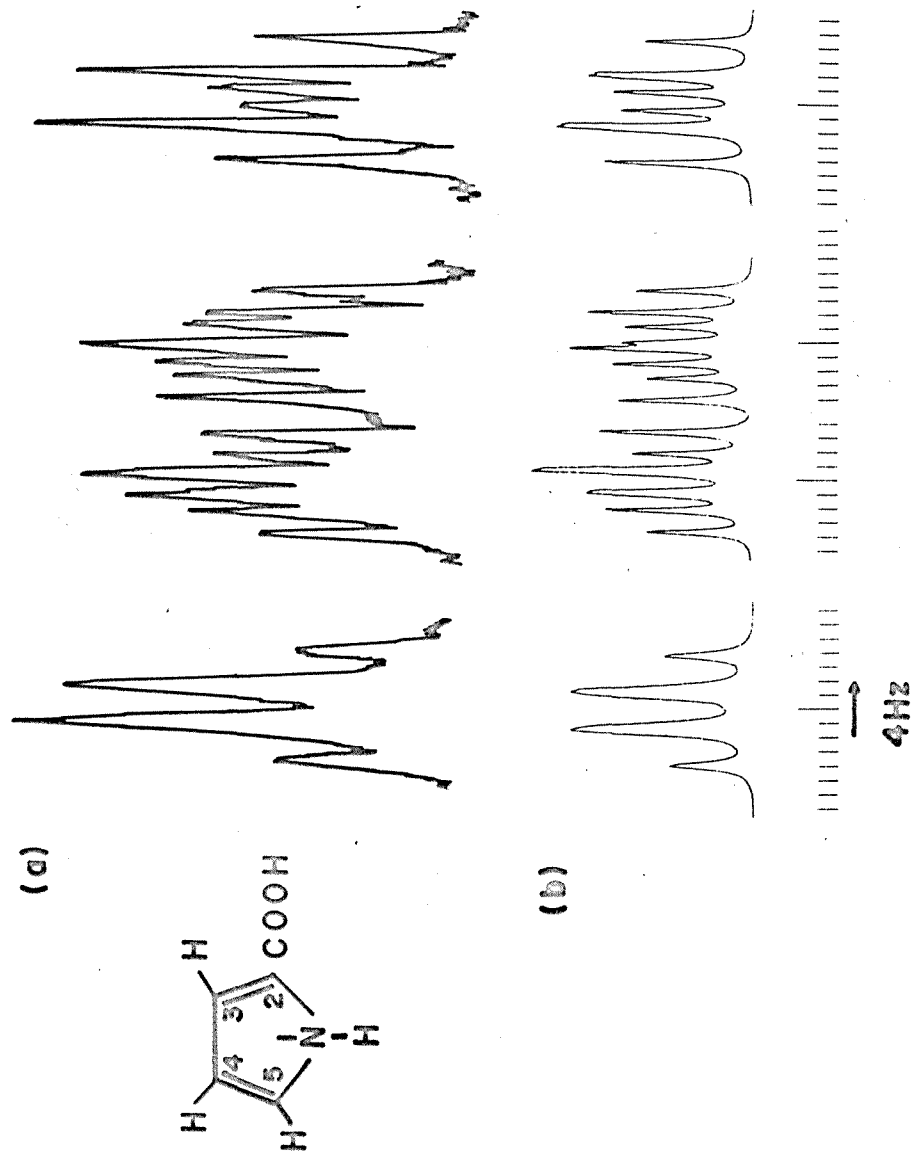


図 3.2 NMR スペクトル  
 (a) 観測 スペクトル  
 (b) 計算 スペクトル

PYRROLE-2-CHO

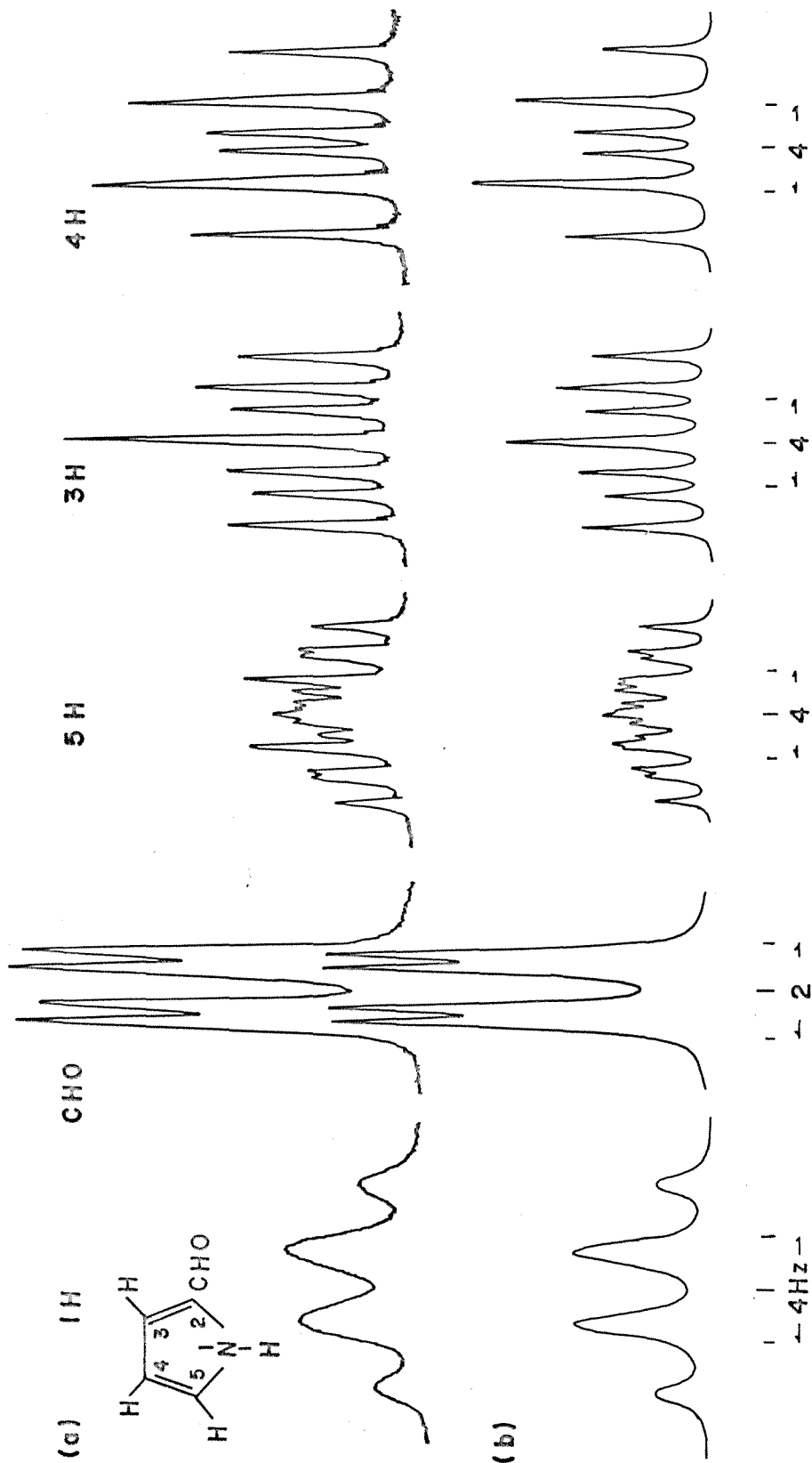


図 3.3 NMR スペクトル  
 (a) 観測 スペクトル  
 (b) 計算 スペクトル

PYRROLE-2-CHO  
CHO OBS.

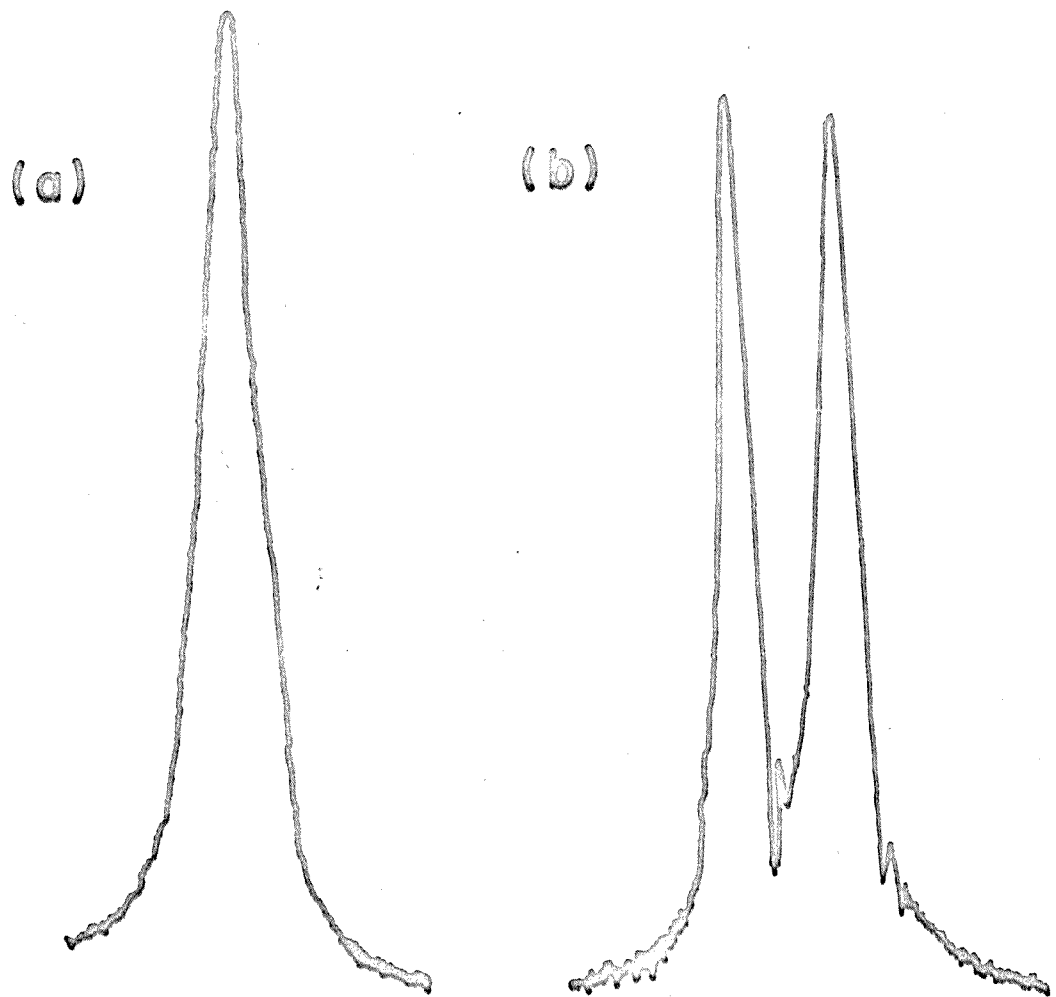


図 3.4 アルデヒドプロトンの結合相手の決定  
(a) 5H デカップル  
(b) NH デカップル



PYRROLE-3-CH<sub>3</sub>

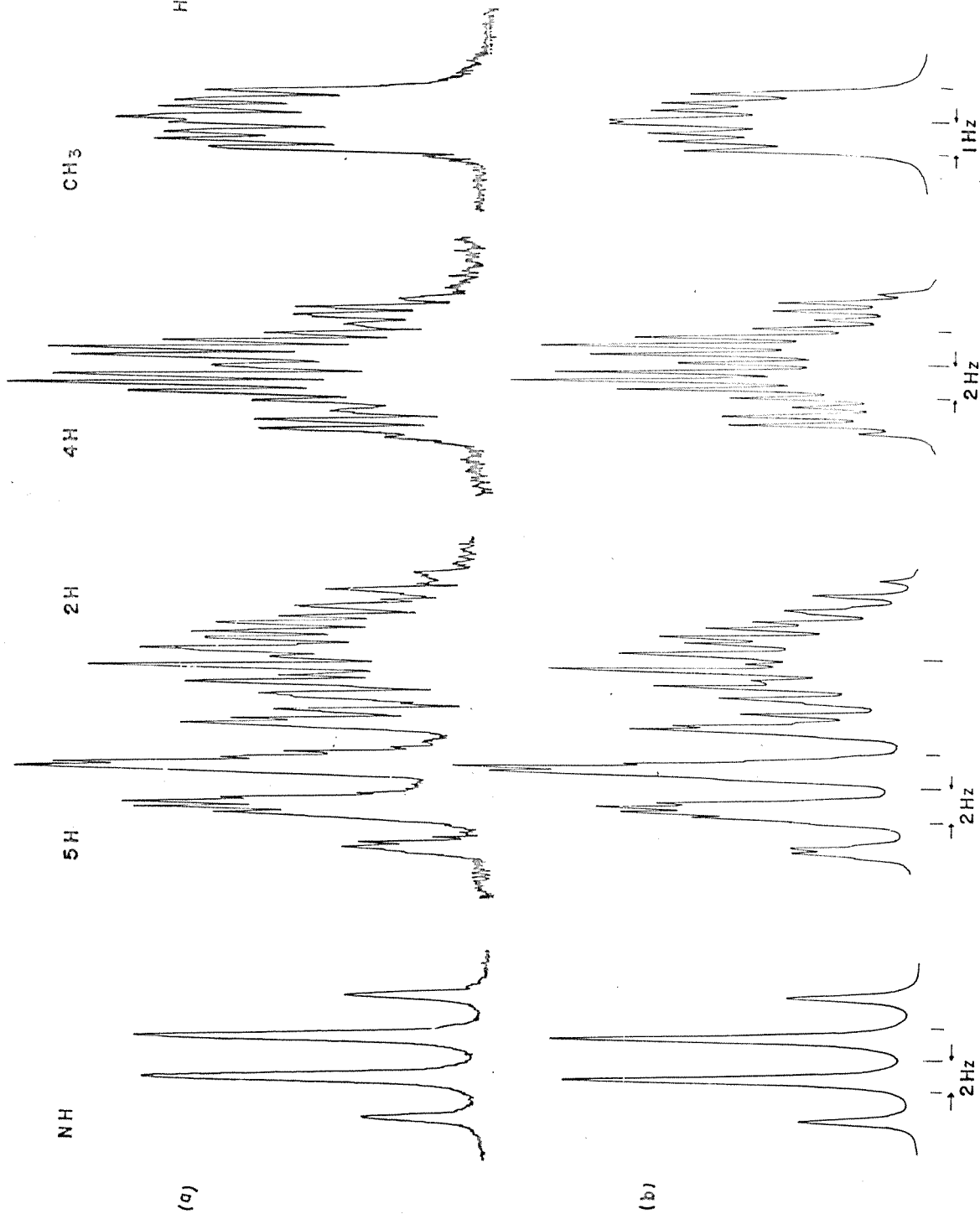
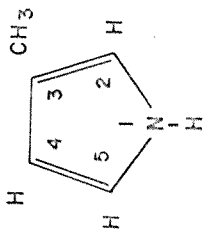


図 3.5 NMR スペクトル  
 (a) 観測 スペクトル  
 (b) 計算 スペクトル

## 第4章 スピン結合定数の相対符号の決定法について

### — 理 論 —

#### 4・1 序 論

第2章でNMRスペクトルの解析方法について述べたが、スピン結合定数の符号は強く結合したスピン系を除いて一般に決定できない。弱く結合したスピン系、即ちスピン結合定数の大きさが化学シフトの差に比較して遙かに小さい系では、スペクトルの形はスピン結合定数の絶対値に<sup>1)</sup>しか依存しないからである。理論的考察からは、スピン結合定数は物質によって正にも負にもな<sup>2)</sup>り、実験結果を理論と比較する場合に実験的に正負を決定することは極めて重要である。実験的にスピン結合定数の符号を決めるためには、次の二つの方法がある。一つは実験によって直接正負を決定する方法である。この方法は絶対符号の決定法と呼ばれ、得られた結果に曖昧さがなく、実験方法に難しさがある。第2の方法はスピン結合定数の符号を直接測るのではなく、それらの間の相対的な符号だけを測り、後は絶対符号が実験或は理論によって決まっているスピン結合定数からすべての結合定数の符号を決める方法である。この実験方法は相対符号の決定法と呼ばれ、第一の方法に比較して得られた結果に多少の曖昧さが残るが、実験が容易なので多くの場合この方法がとられる。例えばvicinalプロトンスピン結合定数の符号が正であることは理論と実験の比較からほぼ確実であると思われる。<sup>3)</sup>従ってvicinalプロトンスピン結合定数に対する相対符号はそのスピン結合定数の絶対符号に等しいと考えることができる。

絶対符号を決定する実験方法には分子の磁気異方性を利用する方法と吸収線の緩和時間の違いを利用する方法の二種類がある。磁気異方性を利用する方法では電場をかけるか、<sup>4)</sup>又は液晶溶液中に分子を溶かす<sup>5)</sup>ことによって、通常溶液では消えているスピン結合定数の異方性を作りだし、スペクトルの形がスピン結合定数の符号に依存するような条件を作るのである。緩和時間を利用する方法は180°パルス後の吸収線の回復を調べるか、<sup>6)</sup>又は飽和スペクトルのsaturation parameterを測定することによって<sup>7)</sup>吸収線の帰属を決め、スピン結合定数の絶対符号を決めるのである。この方法は吸収線の緩和時間が、化学シフトの異方性と磁気双極子相互作用の交差項によって値かに異なることを利用したものである。<sup>7)</sup>それ故この方法は化学シフトの異方性の小さいプロトンの吸収線では緩和時間の差が現れないので、プロトン-プロトンのスピン結合定数の符号の決定には適用できない。何れの方法でもスピン結合定数の絶対符号を実験的に決定することは容易ではない。著者の考えでは将来CIDNP (Chemical Induced Dynamic Nuclear Polarization)<sup>8)</sup>の測定もスピン結合定数の絶対符号の決定に用いられるようになる<sup>9)</sup>と思う。

相対符号の決定は絶対符号の決定に比較して実験的に遙かに容易なので多くの分子について測定されている。強くスピン結合した3スピン以上のスピン系では第2章で述べたスペクトル解析からスピン結合定数の相対符号を決定することができる。これは共鳴線の強度の二次の摂動項が

スピン結合定数の相対符号に依存することを利用したものであるから、弱くスピン結合した系には適用できない。弱く結合したスピン系の相対符号は二重共鳴法<sup>10)</sup>や二重量子遷移<sup>11)</sup>の観測から決めることができる。この章では二重共鳴法によってスピン結合定数の相対符号を決定する方法について述べる。

#### 4・2 二重共鳴の理論

この節では二重共鳴の理論について述べ、それがデカップリングやスピン結合定数の相対符号の決定に用いられる根拠を明らかにしたいと思う。

二重共鳴をスペクトル解析に利用する場合に、実験条件の設定の仕方によって多くの方法が提案されている。二重共鳴では5個の実験上の変化量がある。即ち観測ラジオ波の強度と角周波数、 $H_1, \omega_1$ , 照射ラジオ波の  $H_2, \omega_2$ , 静磁場の強さ  $H_0$  の5個のパラメータである。このうち  $H_1$  は飽和を起さず、かつ良い S/N 比が得られるように適当な値に設定されるから変化量として考えなくてもよい。周波数の  $\omega_1$  と  $\omega_2$  は共鳴条件を通じて静磁場の強度  $H_0$  と関連しているから、少なくともこの三個の変化量のうち一個はスペクトルを得るため掃引されなければならない。三個のパラメータ  $\omega_1, \omega_2, H_0$  のうちどの量を変化量  $\nu$  とするかによって、実験条件は次の三通りに分かれる。

- (a) 磁場掃引： $(\omega_1, \omega_2)$  を一定にして、 $H_0$  を変化させてスペクトルを観測する。
- (b) 周波数掃引： $(\omega_2, H_0)$  を一定にして、 $\omega_1$  を掃引する。
- (c) INDOOR (internuclear double resonance)： $(\omega_1, H_0)$  を一定にして、 $\omega_2$  を掃引する。

上の三通りの掃引によってそれぞれ異なったスペクトルが生じる。特に(c)の INDOOR 法は(a)、(b)とは著しく異なったスペクトルを生じ、スペクトルに対する解釈、説明も(a)、(b)とは異なった方法でなされる。上の(a)、(b)、(c)は掃引の仕方による実験条件の違いであったが、照射ラジオ波の強度  $H_2$ 、も観測スペクトルに大きな影響を与える。照射強度  $H_2$  の大きさによって次の三通りの場合が区別される。

- (1)  $rH_2 \gtrsim 2\pi J$  (デカップリング及び部分デカップリングの条件)
- (2)  $2\pi J > rH_2 > 1/T_2$  (tickling の条件)
- (3)  $r^2 H_2^2 T_1 T_2 \sim 1$  (飽和の条件)

上の(1)~(3)のうち、(3)の照射条件は(c)の INDOOR 法と組み合わせて行なわれることが多い。(3)の照射条件では(1)、(2)に対するのとは異なった方法で解釈、説明がなされるのが普通である。

二重共鳴の理論について述べる前に実験条件について述べたのは、どの実験条件を選ぶかによって異なった解釈、説明を必要とするからである。つまり上に述べた(a)~(c)、(1)~(3)のすべての組み合わせに対して一言で完全な説明を与えるような理論は現在のところまだ存在していないからである。二重共鳴に於ては、照射磁場によるエネルギー準位間の混成によって通常のスペクトルに於ける禁制遷移が現れたり、周波数、強度の変化が起ったりする以外に照射ラジオ波によって各準位の占拠数 (Population) が変化するからである。この両方の効果を同時に考慮した理論

を考へることは極めて難しく、Bloch<sup>12)</sup>やBaldueschwieler<sup>13)</sup>等よつてスピン 1/2 の単一核<sup>12) 13a)</sup>の場合と弱く結合した 2 スピン系 (AX 系)<sup>12) 13b)</sup>の場合について解かれてゐるにすぎない。最近、第二量子化の手法によつて電磁場を量子化して、二重共鳴の一般理論を組立てようとする試み<sup>14)</sup>があるのは注目に値する。

そこで通常の理論では、両方を同時に考へることは諦めて、エネルギー準位の混成 (mixing) か、エネルギー準位の占拠数の変化かのどちらかに着目する。照射強度が (3) の場合で、掃引が (c) である INDO R スペクトルは占拠数の変化から説明される<sup>15)</sup>。掃引が (a) か (b) で、照射の強度が (1) 又は (2) の場合は普通占拠数の変化を無視してエネルギー準位の混成のみを考へる<sup>16)</sup>。本研究の実験は周波数掃引で照射ラジオ波の強度は (1) 又は (2) の条件で行なわれたから、占拠数の変化は無視してエネルギー準位の混成のみを考へた理論について述べ、デカップリング (decoupling) や相対符号決定の理論的根拠を明らかにしたいと思ふ。4.3 節で二重共鳴のプログラムについて述べるので本節では理論をプログラミングに適した形で述べることにする。

静磁場の方向を負の Z 方向にとる。即ち

$$H_0 = -H_0 K \quad (4.1)$$

スピン系は x 方向に振動する二つのラジオ波  $H_1$  と  $H_2$  の作用を受ける。強度と角速度をそれぞれ  $2H_1, \omega_1, 2H_2, \omega_2$  とすれば、 $H_1$  と  $H_2$  は

$$H_1 = 2H_1 \cos \omega_1 t i \quad (4.2)$$

$$H_2 = 2H_2 \cos \omega_2 t i \quad (4.3)$$

と書ける。

スピンは、静磁場  $H_0$  によつて、磁気回転比を  $\gamma$  とすれば  $\omega = -\gamma H_0 = \gamma H_0 K$  の角速度で  $H_0$  (Z 軸) の回りを歳差運動する。従つて振動磁場  $H_1$  と  $H_2$  を互いに逆方向に回転する二つの回転磁場の和に分解すると  $\omega$  と同方向の回転磁場、つまり  $\omega_1 K, \omega_2 K$  ( $\gamma > 0$  として) で回転する成分だけが効果を持つと考へることができる。何故ならば、逆方向の回転磁場は歳差の角速度即ち、共鳴角速度から  $2\omega$  離れた角速度を持っているからである。

(4.2) と (4.3) 式は

$$H_1 = H_1 \cos \omega_1 t i + H_1 \sin \omega_1 t j \quad (4.4)$$

$$H_2 = H_2 \cos \omega_2 t i + H_2 \sin \omega_2 t j \quad (4.5)$$

となる。

全磁場  $H$  は  $H_0, H_1, H_2$  の和であるから、

$$H = -H_0 K + (H_1 \cos \omega_1 t + H_2 \cos \omega_2 t) i + (H_1 \sin \omega_1 t + H_2 \sin \omega_2 t) j \quad (4.6)$$

となる。

磁気モーメント  $\mu$  と磁場  $H$  との相互作用のエネルギーは、 $E = -\mu \cdot H$  だから、スピン系と外場との相互作用を表わすハミルトニアンを  $\mathcal{H}$  で表わせば

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_i v_{0i} I_{Z(i)} + \sum_{i < j} J_{ij} I(i) \cdot I(j) \\ & + \sum_i v_{2i} [I_X(i) \cos \omega_2 t + I_Y(i) \sin \omega_2 t] \\ & + \sum_i v_{1i} [I_X(i) \cos \omega_1 t + I_Y(i) \sin \omega_1 t] \end{aligned} \quad (4.7)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned}
\nu_{0i} &= \gamma_i H_0 / 2\pi \\
\nu_{1i} &= -\gamma_i H_1 / 2\pi \\
\nu_{2i} &= -\gamma_i H_2 / 2\pi
\end{aligned}
\tag{4.8}$$

である。

実験室系における Schrödinger 方程式はエネルギーを周波数単位で表わせば、

$$i\dot{\Psi} = 2\pi \mathcal{H} \Psi \quad (h=1) \tag{4.9}$$

である。

照射強度  $H_2$  はエネルギー準位の混成を起すに十分強く、観測磁場の強度  $H_1$  は飽和を起さないように  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$  を満足すべく十分弱く保たれているから、 $H_1 \ll H_2$  である。(4.7) 式のハミルトニンの時間を含む項のうち、 $H_2$  による項は  $H_1$  による項に比較して遙かに大きいから、座標系を実験室系から  $\omega_2 K$  の角速度で回転する回転座標系に移すことによって  $H_2$  によるハミルトニアン項の時間依存性を除くことにする。実験室系から回転座標系への変換は、ユニタリ演算子  $U = e \times P(-i\omega_2 t \sum_i I_z(i))$  を用いて行なうことができる。

$$\Psi = U \Psi_R \tag{4.10}$$

において、(4.10) 式を (4.9) 式に代入して、両辺に左から  $U^{-1}$  を掛けると、

$$i\dot{\Psi}_R = 2\pi \left[ U^{-1} \mathcal{H} U - \frac{\omega_2}{2\pi} \sum_i I_z(i) \right] \Psi_R \tag{4.11}$$

となる。角運動量演算子の交換関係から

$$\begin{aligned}
e^{i\omega_2 I_z t} I_x e^{-i\omega_2 I_z t} &= I_x \cos \omega_2 t - I_y \sin \omega_2 t \\
e^{i\omega_2 I_z t} I_y e^{-i\omega_2 I_z t} &= I_x \sin \omega_2 t + I_y \cos \omega_2 t \\
e^{i\omega_2 I_z t} I_z e^{-i\omega_2 I_z t} &= I_z
\end{aligned}
\tag{4.12}$$

の関係が成立するから、

(4.11) 式は

$$\begin{aligned}
i\dot{\Psi}_R &= 2\pi \mathcal{H}_R \Psi_R \tag{4.13} \\
\mathcal{H}_R &= \sum_i A_i I_z(i) + \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}(i) \cdot \mathbf{I}(j) + \sum_i \nu_{2i} I_x(i) \\
&\quad + \sum_i \nu_{1i} [ I_x(i) \cos(\omega_1 - \omega_2)t + I_y(i) \sin(\omega_1 - \omega_2)t ]
\end{aligned}
\tag{4.14}$$

となる。ここで

$$\begin{aligned}
A_i &= \gamma_i H_0 / 2\pi - \omega_2 / 2\pi = \nu_i - \nu_2 \\
\nu_i &= \gamma_i H_0 / 2\pi, \quad \nu_2 = \omega_2 / 2\pi
\end{aligned}
\tag{4.15}$$

である。

(4.14) 式において時間  $t$  に依存する項は最後の項のみである。最後の項は  $H_1$  が小さいので他の項に比べて小さいから、(4.14) 式のハミルトニアンを時間を含まない項  $\mathcal{H}_R^{\circ}$  と時間  $t$  に依存する摂取項  $\mathcal{H}'_R(t)$  に分けて考える。即ち、

$$\mathcal{H}_R^{\circ} = \sum_i A_i I_z(i) + \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}(i) \cdot \mathbf{I}(j) + \sum_i \nu_{2i} I_x(i)
\tag{4.16}$$

$$\mathcal{H}'_R(i) = \sum_i v_{1i} [ I_x(i) \cos(\omega_1 - \omega_2)t + I_y(i) \sin(\omega_1 - \omega_2)t ] \quad (4.17)$$

となく。 $\mathcal{H}'_R(t)$  は  $\mathcal{H}_R^0$  に比較して十分小さいと仮定すると (4.13) 式の Schrödinger 方程式は、一次摂動論によって解くことができる。無摂動ハミルトニアン  $\mathcal{H}_R^0$  の定常状態は、時間を含まない Schrödinger 方程式

$$\mathcal{H}_R^0 \psi_{Ri} = E_{Ri} \psi_{Ri} \quad (4.18)$$

を解いて得られる。ここでエネルギーは周波数単位で表わされている。時間を含む摂動論<sup>17)</sup>によれば、 $\mathcal{H}'_R(t)$  は  $\mathcal{H}_R^0$  の定常状態の間に遷移を起す。単位時間当たりの状態  $\psi_{Rj}$  から  $\psi_{Ri}$  への遷移確率  $P_{ij}$  は、

$$P_{ij} \equiv P_{j \rightarrow i} \propto | \langle \psi_{Ri} | V_R | \psi_{Rj} \rangle |^2 g [ \omega_{Rij} - (\omega_1 - \omega_2) ] \\ \omega_{Rij} \equiv \omega_{Rj \rightarrow i} = 2\pi (E_{Ri} - E_{Rj}) \quad (4.19)$$

と書ける。ここで演算子  $V_R$  は、 $\mathcal{H}'_R(t)$  の

$$I_x \cos(\omega_1 - \omega_2)t + I_y \sin(\omega_1 - \omega_2)t \\ = \frac{1}{2} [ I_- e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} + I_+ e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} ] \quad (4.20)$$

のうち共鳴に効くのは第2項だけであるから<sup>18)</sup>

$$\mathcal{H}'_R(t) = \frac{1}{2} V_R e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} \\ V_R = \sum_i v_{1i} I_+(i) \quad (4.21)$$

で定義される。函数  $g$  は吸収線の形を表わす函数で、 $\omega_{Rij} - (\omega_1 - \omega_2) = 0$  のとき最大値をとる対称函数である。 $\omega_{Rij}$  は回転座標系での遷移エネルギーを表わす。

周波数掃引では  $\omega_{Rij}$  と  $\omega_2$  が一定で  $\omega_1$  を掃引させて、(4.19) 式の遷移を観測する。(4.19) 式から、共鳴線の実験室系に於ける周波数は

$$\nu = \nu_2 + (E_{Ri} - E_{Rj}) \quad (4.22)$$

と与えられ、相対強度は

$$I = | \langle \psi_{Ri} | \sum_i I_+(i) | \psi_{Rj} \rangle |^2 \quad (4.23)$$

と与えられる。<sup>19)</sup>(4.23) 式は占拠数<sup>1)</sup>の変化を考慮していない。占拠数を考慮した相対強度は

$$I = | \langle \psi_{Ri} | \sum_i I_+(i) | \psi_{Rj} \rangle |^2 (N_j - N_i) \quad (4.24)$$

と与えられる。<sup>20)</sup>ここで  $N_j$ 、 $N_i$  はそれぞれ状態  $\psi_{Rj}$  と  $\psi_{Ri}$  に於ける核スピンの占拠数である。(4.24) 式は  $(N_j - N_i) < 0$  のとき負の値をとり、負の吸収(放出)が起こることを表わしている。(4.22) 式も (4.20) 式の第2項のみを考慮した結果導かれた式で、 $\omega_{Rij}$  が大きな値をとるときはこれはよい近似であるが、 $\omega_{Rij}$  が小さなとき<sup>21)</sup>は第1項も遷移を生じるから、共鳴線の周波数は (4.22) 式の代りに

$$\nu = \nu_2 \pm (E_{Ri} - E_{Rj}) \quad (4.25)$$

と与えられなければならない。<sup>22)</sup>(4.25) 式の(-)符号からの吸収は、(4.24) 式の占拠数差 (population difference) が (+) 符号からの吸収線のそれと逆になるので、<sup>23)</sup>吸収線は互いに逆方向の強度を持つ。すなわち (4.25) 式からは、吸収線と放出線が一本づつ生じる。<sup>24)</sup>

しかし、ここでは最も簡単に吸収線のみを考えて、その周波数と強度はそれぞれ (4.22) 式と (4.23) 式で与えられるものと仮定する。従って二重共鳴のスペクトルを求めるには、

(4.18)式を解いて、 $\mathcal{H}_R^{\circ}$ の固有値と固有函数を計算すればよい。二重共鳴に於ける禁制遷移の発生、周波数や強度の変化は $\mathcal{H}_R^{\circ}$ の最後の項の $\sum_i v_{2i} I_X(i)$ の項によって、通常のNM Rのエネルギー準位間に混成が起こることによる。

上に導かれた結果を用いて、スピンドカップリングとスピン結合定数の相対符号決定の理論的根拠を明らかにすることにする。これらの効果を説明するためには、具体的なスピン系をモデルにして考えるのが最もわかり易い。スピンドカップリングにはAX系を、相対符号決定にはAMX系をモデルにして考えることにする。相対符号決定には部分デカップリング(Partially decoupling)の条件を用いることにする。

(a) AX系

AX系の回転座標系に於ける無摂動ハミルトニアン $\mathcal{H}_R^{\circ}$ は

$$\mathcal{H}_R^{\circ} = A_a I_Z(a) + A_X I_Z(X) + J_{aX} I(a) \cdot I(X) + v_{2a} I_X(a) + v_{2X} I_X(X) \quad (4.26)$$

で表わされる。

横スピン函数を基底函数にとって、 $\mathcal{H}_R^{\circ}$ の行列要素を計算する。スピン函数とその対角要素の関係は次のようになる。

	基底函数( $\phi$ )	$\mathcal{H}_R^{\circ}$ の対角要素( $\mathcal{H}_{Rii}^{\circ}$ )
1.	$a a$	$1/2 A_a + 1/2 A_X + 1/4 J_{aX}$
2.	$a \beta$	$1/2 A_a - 1/2 A_X + 1/4 J_{aX}$
3.	$\beta a$	$-1/2 A_a + 1/2 A_X - 1/4 J_{aX}$
4.	$\beta \beta$	$-1/2 A_a - 1/2 A_X + 1/4 J_{aX}$

(4.27)

AX系の $\mathcal{H}_R^{\circ}$ の行列は次のようになる。

$$\mathcal{H}_R^{\circ} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{R11}^{\circ} & 1/2 v_{2X} & 1/2 v_{2a} & 0 \\ 1/2 v_{2X} & \mathcal{H}_{R22}^{\circ} & 1/2 J_{aX} & 1/2 v_{2a} \\ 1/2 v_{2a} & \mathcal{H}_{R33}^{\circ} & \mathcal{H}_{R33}^{\circ} & 1/2 v_{2X} \\ 0 & 1/2 v_{2X} & 1/2 v_{2X} & \mathcal{H}_{R44}^{\circ} \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

スペクトルの周波数と相対強度を計算するには、(4.28)式を対角化しなければならない。準備として2次の行列の対角化を考える。対角化すべき対称行列をAとし、直交変換の行列をUとする。AとUを次のように表わす。

$$A = \begin{pmatrix} a_{ii} & a_{ij} \\ a_{ij} & a_{jj} \end{pmatrix}, \quad U = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

$U^T A U$ は対角行列である。 $U^T A U$ を

$$U^T A U = \begin{pmatrix} a'_{ii} & 0 \\ 0 & a'_{jj} \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

のように表わす。(4.29)と(4.30)式から $a'_{ii}$ と $a'_{jj}$ は、

$$a'_{ii} = 1/2(a_{ii} + a_{jj}) - 1/2(a_{jj} - a_{ii}) \cos 2\theta - a_{ij} \sin 2\theta \quad (4.31)$$

$$a'_{jj} = 1/2(a_{ii} + a_{jj}) + 1/2(a_{jj} - a_{ii}) \cos 2\theta + a_{ij} \sin 2\theta \quad (4.32)$$

となる。ここで  $\theta$  は

$$\theta = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2a_{ij}}{a_{jj} - a_{ii}} \right) \quad (4.33)$$

で与えられる。

(4.33)式から、基底函数が混成 (mixing) を起す程度は、非対角要素と対角要素間の差との比  $a_{ij} / (a_{jj} - a_{ii})$  で決まることが分かる。

ここで照射磁場の周波数  $\nu_2$  がスピン X の共鳴周波数  $\nu_X$  に近く、スピン A の共鳴周波数  $\nu_a$  とは十分離れていると仮定する。従って

$$|A_a| \gg |A_X|, |J_{ax}|, |J_{ax}|, |v_{2a}|, |v_{2x}| \quad (4.34)$$

が成立すると仮定する。すると、(4.27)式の  $\mathcal{H}_R^\circ$  の対角要素の値から、基底函数  $\phi_1$  と  $\phi_2$  は  $\phi_3$  と  $\phi_4$  との間に混成を生じないと近似することができる。従って(4.28)式の行列は、この近似によって

$$\mathcal{H}_R^\circ \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{R11}^\circ & 1/2 v_{2x} & 0 & 0 \\ 1/2 v_{2x} & \mathcal{H}_{R22}^\circ & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{H}_{R33}^\circ & 1/2 v_{2x} \\ 0 & 0 & 1/2 v_{2x} & \mathcal{H}_{R44}^\circ \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

のように因数分解される。

(4.35)式から AX 系の二重共鳴に於て、スピン A の遷移 (A resonance) による吸収線は 4 本となる。すなわち  $3 \rightarrow 1$  ( $\beta a \rightarrow a a$ )、 $3 \rightarrow 2$  ( $\beta a \rightarrow a \beta$ )、 $4 \rightarrow 1$  ( $\beta \beta \rightarrow a a$ )、 $4 \rightarrow 2$  ( $\beta \beta \rightarrow a \beta$ ) の 4 本線である。このうち  $\Delta M_Z = 1$  ( $M_Z$  は全スピンの Z 成分とする) の  $3 \rightarrow 1$  と  $4 \rightarrow 2$  の遷移は通常の NMR に於ても観測されるが、 $3 \rightarrow 2$  ( $\Delta M_Z = 0$ ) と  $4 \rightarrow 1$  ( $\Delta M_Z = 2$ ) は二重共鳴では観測されるが通常の NMR では観測されない。このように二重共鳴に於て、 $\Delta M_Z \neq 1$  のいわゆる禁制遷移が現れるのは、照射磁場によって  $\phi_1$  と  $\phi_2$  の間、 $\phi_3$  と  $\phi_4$  との間に混成が生じるからである。

スピンドカップリングの効果を説明するために、 $\nu_2$  を  $\nu_X$  に等しくおき、 $v_{2x}$  を  $J_{ax}$  よりも十分大きくした場合について考える。ただし、 $v_{2a}$  は  $A_a$  より十分小さいという条件を満たすように  $H_2$  の大きさをきめる。従って、 $\mathcal{H}_R^\circ$  の行列は(4.35)式で近似できる。(4.29)式の直交交換の行列を用いて対角化して固有値と固有函数を計算する。 $|v_{2x} / J_{ax}| = \infty$  と考えると  $\theta = \pm \pi / 4$  となるから、固有値と固有函数は、

固有函数 ( $\psi_R$ )	固有値 ( $E_R$ )
1. $\psi_{R1} = 1/\sqrt{2} (aa) - 1/\sqrt{2} (a\beta)$	$E_{R1} = 1/2 A_a - 1/2 v_{2x}$
2. $\psi_{R2} = 1/\sqrt{2} (aa) + 1/\sqrt{2} (a\beta)$	$E_{R2} = 1/2 A_a + 1/2 v_{2x}$



$$\begin{aligned}
3. \quad \psi_{R3} &= 1/\sqrt{2} (\beta a) + 1/\sqrt{2} (\beta \beta) & E_{R3} &= -1/2 A_a + 1/2 v_{2x} \\
4. \quad \psi_{R4} &= -1/\sqrt{2} (\beta a) + 1/\sqrt{2} (\beta \beta) & E_{R4} &= -1/2 A_a - 1/2 v_{2x}
\end{aligned}$$

( 4 . 3 6 )

となる。対称性の異なった固有函数の間の遷移確率はゼロであるから、先の4個の遷移のうち3→1と4→2の遷移は禁制遷移となる。残りの3→2と4→1の遷移は、回転座標系に於ける遷移エネルギーが共に  $A_a$  であるから、実験室系ではスピンAの化学シフト  $\nu_a$  に等しい一本線として観測される。これは二重共鳴によるスピンドカップリングの結果を説明している。スピンドカップリングは次のように考えてもよく説明できる。回転座標系に於て、 $A_X = 0$ ,  $|v_{2x}| \gg |J_{ax}|$  だからスピンXはx軸方向に磁化される。それに対して、スピンAは、 $|A_a| \gg |v_{2a}|, |J_{ax}|$  だからz軸方向に磁化される。従って、スカラー積は  $\mathbf{I}(a) \cdot \mathbf{I}(x) = 0$  だから、スピンAとスピンXの間のスピン結合は消える。しかし照射磁場が強過ぎて、 $|v_{2a}| > |A_a|$  になるとスピン結合は再び現われる。<sup>25)</sup>

(b) A M X 系

3個のスピンが互いに弱く結合している系の二重共鳴について考え、スピン結合定数の相対符号決定の根拠を明らかにしよう。

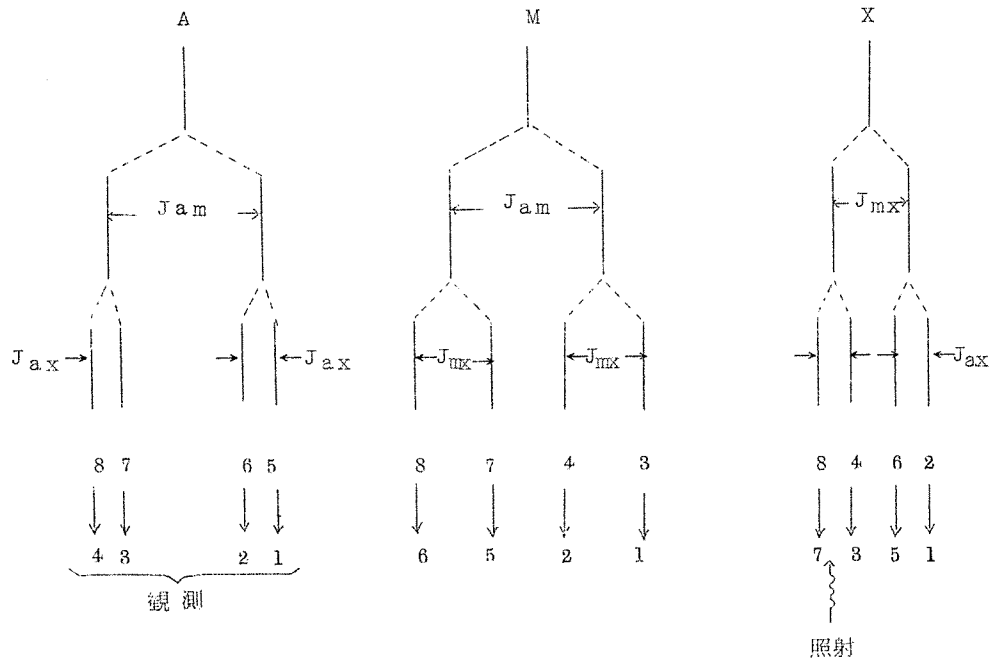
A M X 系のハミルトニアン  $\mathcal{H}_R^{\circ}$  の基底函数とその対角要素は次の通りである。

	基底函数( $\phi$ )	$\mathcal{H}_R^{\circ}$ の対角要素 ( $\mathcal{H}_{Rii}^{\circ}$ )
1.	$\alpha \alpha \alpha$	$1/2 A_a + 1/2 A_m + 1/2 A_X + 1/4 J_{am} + 1/4 J_{ax} + 1/4 J_{mx}$
2.	$\alpha \alpha \beta$	$1/2 A_a + 1/2 A_m - 1/2 A_X + 1/4 J_{am} - 1/4 J_{ax} - 1/4 J_{mx}$
3.	$\alpha \beta \alpha$	$1/2 A_a - 1/2 A_m + 1/2 A_X - 1/4 J_{am} + 1/4 J_{ax} - 1/4 J_{mx}$
4.	$\alpha \beta \beta$	$1/2 A_a - 1/2 A_m - 1/2 A_X - 1/4 J_{am} - 1/4 J_{ax} + 1/4 J_{mx}$
5.	$\beta \alpha \alpha$	$-1/2 A_a + 1/2 A_m + 1/2 A_X - 1/4 J_{am} - 1/4 J_{ax} + 1/4 J_{mx}$
6.	$\beta \alpha \beta$	$-1/2 A_a + 1/2 A_m - 1/2 A_X - 1/4 J_{am} + 1/4 J_{ax} - 1/4 J_{mx}$
7.	$\beta \beta \alpha$	$-1/2 A_a - 1/2 A_m + 1/2 A_X + 1/4 J_{am} - 1/4 J_{ax} - 1/4 J_{mx}$
8.	$\beta \beta \beta$	$-1/2 A_a - 1/2 A_m - 1/2 A_X + 1/4 J_{am} + 1/4 J_{ax} + 1/4 J_{mx}$

( 4 . 3 7 )

照射磁場の周波数がスピンXの共鳴周波数に近いとすれば、スピンXのみが異なった基底函数の間のみ混成が起るから、 $8 \times 8$  のハミルトニアン行列は4個の  $2 \times 2$  の小行列に因数分解される。即ち(1と2)、(3と4)、(5と6)、(7と8)の4個の小行列に因数分解され、A resonance と M resonance の共鳴線はこれらの4グループの固有函数の間の遷移として計算できる。スピンAの遷移(A resonance)は、5→1、5→2、6→1、6→2、7→3、7→4、8→3、8→4の8本である。照射磁場がないときのスピンAの遷移は、5→1、6→2、7→3、8→4の4本線である。

照射磁場がないときのA M X系のスペクトルは、下図のようになる。ただし、 $\nu_a < \nu_m < \nu_x$  で、 $J_{am} > J_{mx} > J_{ax} > 0$  とする。



照射磁場の周波数  $\nu_2$  を

$$\nu_2 = \nu_X - 1/2 J_{mX} \quad (4.38)$$

の条件を満たすように設定したと仮定する。

このとき、

$$A_X = 1/2 J_{mX} \quad (4.39)$$

となる。

因数分解されたハミルトニアンの4個の小行列の行列要素は

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{H}_{R11}^{\circ} \\ 1/2\nu_{2X} \\ \mathcal{H}_{R33}^{\circ} \\ 1/2\nu_{2X} \\ \mathcal{H}_{R55}^{\circ} \\ 1/2\nu_{2X} \\ \mathcal{H}_{R77}^{\circ} \\ 1/2\nu_{2X} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 1/2\nu_{2X} \\ \mathcal{H}_{R22}^{\circ} \\ 1/2\nu_{2X} \\ \mathcal{H}_{R44}^{\circ} \\ 1/2\nu_{2X} \\ \mathcal{H}_{R66}^{\circ} \\ 1/2\nu_{2X} \\ \mathcal{H}_{R88}^{\circ} \end{array} \right\}$$

$$\mathcal{H}_{R11}^{\circ} - \mathcal{H}_{R22}^{\circ} = J_{mX} + 1/2 J_{aX} \quad (4.40)$$

$$\mathcal{H}_{R33}^{\circ} - \mathcal{H}_{R44}^{\circ} = 1/2 J_{aX} \quad (4.41)$$

$$\mathcal{H}_{R55}^{\circ} - \mathcal{H}_{R66}^{\circ} = J_{mX} - 1/2 J_{aX} \quad (4.42)$$

$$\mathcal{H}_{R77}^{\circ} - \mathcal{H}_{R88}^{\circ} = -1/2 J_{aX} \quad (4.43)$$

となる。照射磁場の強度は部分テカップリングの条件

$$J_{mX} > |\nu_{2X}| > J_{aX} \quad (4.44)$$

を満たしているとすれば、(4.40)~(4.43)式から、 $\phi_1$  と  $\phi_2$ 、 $\phi_5$  と  $\phi_6$  は混成しないが、 $\phi_3$  と  $\phi_4$ 、 $\phi_7$  と  $\phi_8$  はAX系のスピントカップリングで述べたように1:1に混成すると近似することができる。混成したエネルギー単位の固有函数と固有値は、

	固有函数 ( $\psi_R$ )	固有値 ( $E_R$ )
3.	$\psi_{R3} = 1/\sqrt{2}(a\beta a) - 1/\sqrt{2}(a\beta\beta)$	$E_{R3} = 1/2(A_a - A_m) - 1/4 J_{am} - 1/2 \nu_{2X}$
4.	$\psi_{R4} = 1/\sqrt{2}(a\beta a) + 1/\sqrt{2}(a\beta\beta)$	$E_{R4} = 1/2(A_a - A_m) - 1/4 J_{am} + 1/2 \nu_{2X}$
7.	$\psi_{R7} = 1/\sqrt{2}(\beta\beta a) + 1/\sqrt{2}(\beta\beta\beta)$	$E_{R7} = 1/2(-A_a - A_m) + 1/4 J_{am} + 1/2 \nu_{2X}$
8.	$\psi_{R8} = -1/\sqrt{2}(\beta\beta a) + 1/\sqrt{2}(\beta\beta\beta)$	$E_{R8} = 1/2(-A_a - A_m) + 1/4 J_{am} - 1/2 \nu_{2X}$

$$(4.45)$$

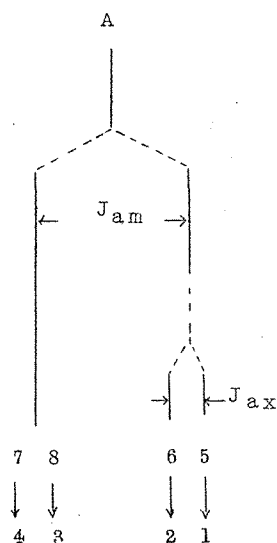
となる。

先に述べた A resonance の 8 個の遷移のうち、 $7 \rightarrow 3$  と  $8 \rightarrow 4$  の遷移は、対称性の相違のため禁制遷移となる。又、 $\phi_1$  と  $\phi_2$ 、 $\phi_5$  と  $\phi_6$  の間に混成が生じないために、 $5 \rightarrow 2$  と  $6 \rightarrow 1$  の遷移は禁制となる。残りの 4 本の遷移エネルギーは次のようになる。

遷 移	遷移エネルギー - ( $\Delta E_R$ )
$5 \rightarrow 1$	$A_a + 1/2 J_{am} + 1/2 J_{ax}$
$6 \rightarrow 2$	$A_a + 1/2 J_{am} - 1/2 J_{ax}$
$7 \rightarrow 4$	$A_a - 1/2 J_{am}$
$8 \rightarrow 3$	$A_a - 1/2 J_{am}$

( 4 . 4 6 )

( 4 . 4 6 ) 式からスピン A の遷移による吸収線は下図のようになる。



$J_{mx} > 0$ ,  $J_{am} < 0$  と仮定すると、(  $5 \rightarrow 1$ ,  $6 \rightarrow 2$  ) の吸収線の位置と (  $7 \rightarrow 4$ ,  $8 \rightarrow 3$  ) の吸収線の位置が入れ換わるので、照射によるスペクトルの変化から  $J_{am}$  と  $J_{mx}$  の相対符号が分かる。しかし二重共鳴法も通常の NMR と同様、スピン結合定数の絶対符号の直接測定には役立たない。<sup>26)</sup>

### 4.3 プログラム

前節で、緩和を無視した二重共鳴の理論によって、照射核と観測核の化学シフトの差が  $|v_2|$  に比較して十分大きいときの共鳴線の周波数と相対強度は ( 4 . 2 2 ) 式と ( 4 . 2 3 ) 式で与えられることを述べた。従って、( 4 . 1 6 ) 式の回転座標系での無摂動ハミルトニアン  $\mathcal{H}_R^0$  の行列を対角化して固有値と固有函数を求めればよい。二重共鳴のハミルトニアンが通常の NMR ( single resonance ) のそれと異なるのは ( 4 . 1 6 ) 式の第 3 項が附加わっただけであるから、ハミルトニアンを計算する場合に、第 1 項と第 2 項からの寄与に関しては通常の NMR の計算プログラムがそのまま使用できる。二重共鳴に於て、通常計算を必要とするのは同種核からなる系の場合である。( 4 . 8 ) 式の磁気回転比  $\gamma$  の大きさの違いは、同種核間では化学シフトの差だけであるから、プロトンの場合で  $10^{-5}$  程度の違いがあるだけである。従って ( 4 . 1 6 ) 式の第 3 項の  $v_{2i}$  は等しく  $v_2$  と置いて和の外に出すことができる。演算子  $\sum I_x(i)$  (  $F_x$  と定義する ) の計算は、通常の NMR の計算プログラムで相対強度の計算に関連して行なわれているから、その部分のプログラムがそのまま使用出来る。プログラム作製に於て最も難し

い部分はハミルトニアン行列の計算であるが、二重共鳴のハミルトニアンに於ては、積スピン函数を基底函数に選ぶ限り、通常のNMRスペクトルの解析に使われた計算以外のものは必要としない。

通常のNMRに於ては、演算子 $\sum_i I_Z(i)$  ( $= F_Z$ )は良い量子数 (good quantum number) であり、 $F_Z$ の値によってハミルトニアンは因数分解される。しかし二重共鳴に於ては $F_Z$ と $F_X$  ((4.16)式の第3項)は交換しないので、ハミルトニアンは $F_Z$ の値によって因数分解されない。固有値と固有函数を計算するためには、スピンの数を $n$ とすれば(第2章と同様、スピン量子数を $1/2$ に限定する)、 $2^n \times 2^n$ のハミルトニアン行列を対角化しなければならない。この対角化は、第2章で述べた副プログラムHDIAGで行なわれる。固有値と固有ベクトルは貯蔵 (store) して置く。

共鳴線の周波数と相対強度の計算には少々注意を必要とする。共鳴線の数は、厳密な(4.25)式に従えば最大 $2^n \times (2^n - 1)$ 本である。しかし、ある特定のスピンの遷移(例えばA resonance)だけを問題にするとして、その化学シフトが照射周波数と十分離れているときは、遷移する核のスピンが $\alpha$  ( $I_Z = 1/2$ )である固有函数(固有函数のうち最大の重みをもつ積スピン函数の<sup>27)</sup>遷移核、例えばA resonanceの核Aが $\alpha$ スピンをもつ)と $\beta$  ( $I_Z = -1/2$ )である固有函数の間の遷移だけを考えればよい。その他の組み合わせからくる遷移確率は非常に小さいからである。同程度の近似として、正の吸収線に対応する $\beta \rightarrow \alpha$ の<sup>18)</sup>遷移のみを考える。これらの近似によって共鳴線の数は、最大 $(2^{n-1})^2 = 2^{2n-2}$ 本に減少する。著者のプログラムではこれらの近似を用いている。本研究の実験で用いられた系はすべて弱く結合したスピン系であるから、この近似で十分である。

遷移確率(相対強度)の計算は、前節で述べたように演算子 $\sum_i I_+(i)$  ( $F_+$ と定義する)を固有函数ではさんで積分して平方すればよい。2章の(2.30)式と類似的に、ハミルトニアン行列を対角化する直交行列を $U_R$ とする。相対強度は、演算子 $F_+$ の行列を同じ文字 $F_+$ で書き、比例定数を1とすれば、行列形式で、

$$I_{ij} = | (U_R^T F_+ U_R)_{ij} |^2 \quad (4.47)$$

となる。<sup>28)</sup>Forsén等のプログラムでは、相対強度を $F_X$ で計算しているが、これは厳密には正しくない。通常のNMRでは $F_Z$ が良い量子数となり、 $F_Z$ の異なる基底函数の間では混成を起さず、かつ(2.51)式によって $\Delta F_Z = 1$ の選択規則が満たされているから、 $F_X$ で計算しても $F_+$ で計算しても相対強度は同じである。それ故通常のNMRの計算に於ては、 $F_+$ を選ぶか $F_X$ を選ぶか議論することは余り意味がない。<sup>29)</sup>しかし二重共鳴では $F_Z$ は良い量子数ではない(固有函数は $F_Z$ の固有函数ではない)。従って $F_X$ で計算した場合と $F_+$ で計算した場合では厳密には異なるのである。観測核と照射核の化学シフトの差が十分大きければ、両者の計算の違いは非常に小さくなる。理論的には誤りであるが、 $F_X$ を用いて計算しても余り違いはない。ただ $F_X$ を用いて計算すれば、新しく $F_+$ の行列を計算する手間が省けるだろう。

高分解能NMRの線幅は、通常静磁場の不均一性で決まっている。この場合、通常のNMR (single resonance)のスペクトルではすべての共鳴線は等しい線幅をもつ。しかし二重共鳴

では、個々の共鳴線の線幅は異なり、線形が対称になるという保障もない。この静磁場の不均一性から生ずる二重共鳴の線形を厳密に計算することは極めて難しく、AX系についてだけなされているに過ぎない。<sup>30)</sup>最も顕著な例は、いわゆる spin-tickling の実験に於てである。<sup>30)</sup>前節の(2)の条件を満たすような弱い照射磁場で或る共鳴線の位置を照射する。その共鳴線が、二つのエネルギー準位、 $r$  と  $s$  間の遷移であるとすれば、照射によって  $r$  と  $s$  の状態間に混成が起る。この混成によって、照射された共鳴線とエネルギー準位を共有する ( $r$  か  $s$  の何れかを共有する) すべての共鳴線は分裂を起す。エネルギー準位を共有する共鳴線が  $r$  と  $p$  の間の遷移であると仮定しよう。即ち  $r$  が共有されたエネルギー準位である。このとき共有されていないエネルギー準位  $s$  と  $p$  の  $F_Z$  の値の差、 $\Delta F_Z(s, p)$  は 0 か 2 の何れかである。 $\Delta F_Z(s, p) = 0$  の遷移 (Parallel 遷移と呼ばれる) の線幅は細くなり、 $\Delta F_Z(s, p) = 2$  の遷移 (series 遷移と呼ばれる) の線幅は太くなる。以上の結果は線巾の変化が、照射によって固有函数の  $F_Z$  の期待値 ( $\langle F_Z \rangle$ )<sup>31)</sup> が変化するために起こるといふ示唆を与える。Whiffen 等のプログラム<sup>32)</sup> では、線幅は遷移に伴う  $\langle F_Z \rangle$  の変化に比例する、即ち  $r \rightarrow p$  の遷移の線幅  $W_{rp}$  は、 $\langle F_Z \rangle_p - \langle F_Z \rangle_r$  に比例するとしている。しかし、線幅が単純に  $\langle F_Z \rangle$  の変化量に比例しているかどうかは疑問である。著者のプログラムでは、すべての線幅を等しく置いている。この大きな近似でも、実験結果をかなりよく再現でき、スピン結合定数の相対符号を決めることが出来る。

著者の二重共鳴のプログラム "NMDR"<sup>33)</sup> のフローチャートを図 4. 1 に示す。このプログラムによって極めて強く結合したスピン系を除いて、0 スピン系までの任意の系の二重共鳴の理論スペクトルが計算出来る。ただし掃引は周波数掃引であり、照射磁場の強さは(1)又は(2)の条件である。線幅はすべての共鳴線に対して一様で、ガウス型函数とローレンツ型函数の何れでもよい。

最後に強く結合したスピン系にも適用できるようにプログラムを更に一般化させる方法について述べる。強く結合したスピン系では、照射周波数の極く近傍でのスペクトルを計算しなければならない。既に述べたように、このような場合には正の吸収線の外に負の吸収線も計算しなければならない。正の吸収線の周波数と相対強度は、(4. 22)式と(4. 23)式で与えられたが、負の吸収線の周波数と相対強度はそれぞれ

$$\nu = \nu_2 - (E_{Ri} - E_{Rj}) \quad (4. 48)$$

$$I = + \left| \langle \psi_{Ri} | \sum_i I_- (i) | \psi_{Rj} \rangle \right|^2 \\ = - \left| \langle \psi_{Rj} | \sum_i I_+ (i) | \psi_{Ri} \rangle \right|^2 \quad (4. 49)$$

で与えられる。ここで  $\psi_{Ri}$  と  $\psi_{Rj}$  のどちらをブラにし、どちらをケットにするかという問題にぶつかる。この解決は簡単である。静磁場の方向を  $-Z$  方向とし、磁気回転比  $\gamma$  を正と仮定したから  $\alpha$  スピンは  $\beta$  スピンよりもエネルギーが高い。即ち、 $F_Z$  の期待値  $\langle F_Z \rangle$  が大きい程エネルギーが高い。正の吸収は、熱平衡状態に於ては、エネルギーの低い状態から高い状態への遷移のときに生じる。従って、

$$\langle F_Z \rangle_i > \langle F_Z \rangle_j \quad (4. 50)$$

になるように  $\psi_{Ri}$  と  $\psi_{Rj}$  を決めればよい。そこで、吸収線の符号を定める因子  $k_{ij}$  を次のように定義する。

$$k_{ij} = \frac{\langle F_Z \rangle_i - \langle F_Z \rangle_j}{|\langle F_Z \rangle_i - \langle F_Z \rangle_j|} \quad (4.51)$$

$k_{ij}$  によって、正の吸収線と負の吸収線の周波数と相対強度は一つの式にまとめられる。即ち、周波数と相対強度はそれぞれ

$$\nu_{ij} = \nu_2 + (E_{Ri} - E_{Rj}) \quad (4.52)$$

$$I_{ij} = k_{ij} |\langle \psi_{Ri} | F_+ | \psi_{Rj} \rangle|^2 \quad (4.53)$$

<sup>34)</sup>で与えられる。なお得られた結果は、静磁場の方向や磁気回転比の正負とは関係なく一般的なものである。照射周波数の近傍の共鳴線では占拠数が熱平衡値からずれるので上の取扱いも定性的なものである。<sup>35)</sup>占拠数の変化を考慮した一般的なプログラムの作製は、現在のところ不可能である。

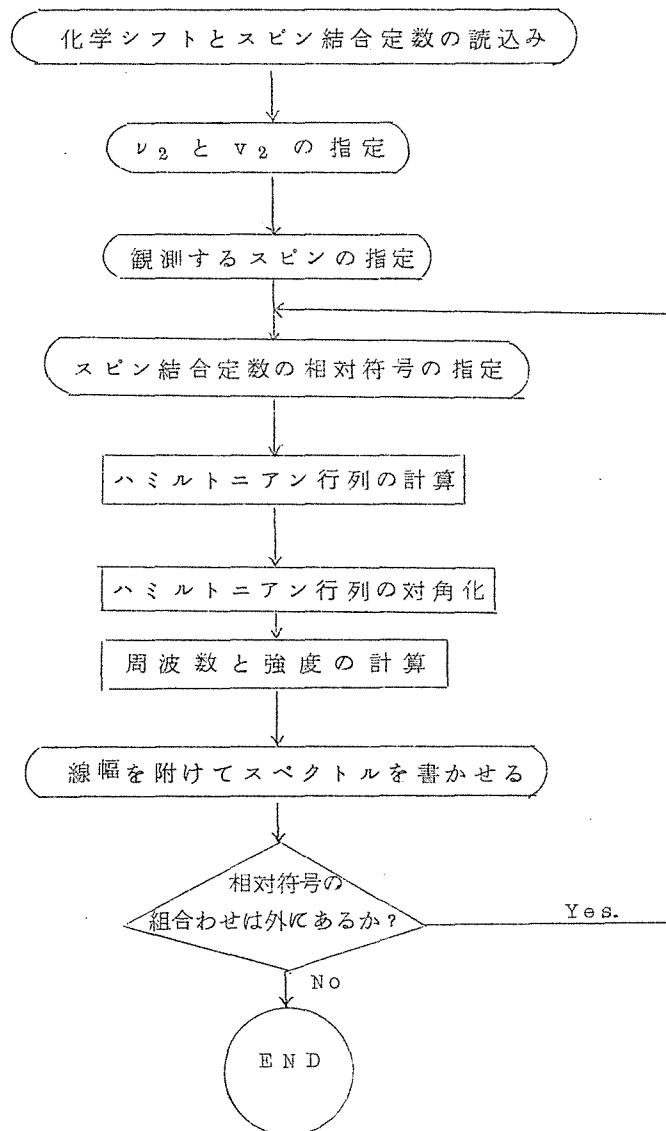


図4.1 二重共鳴のプログラムNMDRのフローチャート

## 文献及び註

1. J. A. Pople, W. G. Schneider, and H. J. Bernstein, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1959), P. 131.
2. M. Barfield and D. M. Grant, Advances in Magnetic Resonance (Academic Press Inc., New York, 1965), Vol. 1, P. 149.
3. (a) A. A. Bothner-By, Advances in Magnetic Resonance (Academic Press Inc., New York, 1965), Vol. 1, P. 201.  
(b) E. D. Becker, High Resolution NMR (Academic Press, New York, 1969), P. 96.
4. A. D. Buckingham and K. A. McLauchlan, Proc. Chem. Soc. 1963, 144.
5. (a) R. A. Bernheim and E. J. Lavery, J. Am. Chem. Soc. 89, 1279(1967).  
(b) T. R. Krugh and R. A. Bernheim, J. Chem. Phys. 52, 4942(1970).
6. E. L. Mæcker and C. MacLean, J. Chem. Phys. 44, 64(1966).
7. H. Shimizu, J. Chem. Phys. 40, 3357(1964).
8. (a) J. Bargon, H. Fischer and U. Johnsen, Z. Naturforsch., 22a, 1551, 1556 (1967).  
(b) G. L. Closs and L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc. 91, 4549 (1969).
9. F. J. Adrian, J. Chem. Phys. 54, 3912 (1971)にCIDNPのスペクトル解析が示されている。
10. 非常に多くの文献がある。例えば  
(a) D. F. Evans and J. P. Maher, Proc. Chem. Soc. 1961, 208  
(b) R. Frecman, Mol. Phys. 4, 385(1961).
11. P. L. Corio, Structure of High-Resolution NMR Spectra (Academic Press Inc., New York, 1966), P. 418.
12. F. Bloch, Phys. Rev. 102, 104(1956).
13. (a) J. D. Baldeschwieler, J. Chem. Phys. 40, 459(1964)  
(b) M. Barfield and J. D. Baldeschwieler, J. Chem. Phys. 41, 2633(1964).
14. P. Bucci, Martinelli and S. Santucci, J. Chem. Phys. 53, 4524(1970).
15. P. Kaiser, J. Chem. Phys. 39, 2435(1963).
16. 例えば (a) W. A. Anderson and R. Freeman, J. Chem. Phys. 37, 85(1962).  
(b) R. Freeman and W. A. Anderson, J. Chem. Phys. 37, 2053(1962).
17. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics, 2nd edition (Pergamon Press Ltd., Oxford, 1965), P. 136.
18. L. D. Landan and E. M. Lifschitz, 文献17, P. 146.

静磁場の方向を一Z方向とし、磁気回転比 $\gamma$ を正と仮定しているから、 $\alpha$ スピン( $I_Z = 1/2$ )は $\beta$ スピン( $I_Z = -1/2$ )よりもエネルギーが高い。エネルギーの吸収はエネルギーの低い状態から高い状態への遷移に伴って起こるから、 $\beta$ から $\alpha$ への遷移が正の吸収線を生じる。

今、照射周波数と観測核の化学シフトとの差が  $\nu_2$  や  $J$  に比較して十分大きいと仮定しよう。観測核の化学シフトを角周波数で  $\omega_i$  とすれば  $\omega_{Rij} \sim (\omega_i - \omega_2)$  である。一方  $\omega_1$  は観測核の化学シフトの附近を掃引するから、 $\omega_1 \sim \omega_i$  である。従って、 $\omega_{Rij} + (\omega_1 - \omega_2)$  と  $\omega_{Rij} - (\omega_1 - \omega_2)$  のうちゼロに近い値をとるのは後者である。共鳴を起すのが (4. 20) 式の第 2 項であるのは、この項が  $\omega_{Rij} - (\omega_1 - \omega_2) \sim 0$  を満たす摂動項を与えるからである。

19. (4. 21) 式の  $v_{1i}$  は  $r_i$  に比例しているが、通常同種核からなる系を扱うので  $r_i$  を一定、即ち  $v_{1i}$  を一定として、和の外に出すことができる。
20. R. Freeman and W. A. Anderson, 文献 16 (b), Sec. 2. 1。  $\psi_{Ri}$  の方がエネルギーが高いので、熱平衡状態では  $N_j > N_i$  となり、正の吸収が生じる。
21. 照射する核と観測する核の化学シフトの差が小さいとき  $\omega_{Rij}$  は小さくなる。 $\mathcal{H}_R^0$  の観測核の A の値が小さくなるからである。
22. (a) F. Bloch, 文献 12, Sec. 7. (b) W. A. Anderson, Phys. Rev. 102, 151 (1956).  
(c) J. D. Baldeschwieler and E. W. Randall, Chem. Rev. 63, 81 (1963).  
(d) J. D. Baldeschwieler, 文献 13 (a), Sec. 3.
23. (4. 25) 式の (+) 符号からの共鳴線が  $\psi_{Rj} \rightarrow \psi_{Ri}$  の遷移によって起るとすれば、(-) 符号からのそれは、逆の  $\psi_{Rj} \rightarrow \psi_{Ri}$  の遷移によって起ると考えてよい。(-) 符号からの共鳴線の相対強度は、(4. 24) 式で添字  $i$  と  $j$  を交換して得られる (演算子  $\sum_i I + (i)$  はそのまま)。占拠数差 ( $N_j - N_i$ ) は ( $N_i - N_j$ ) となり、その符号は逆転する。
24. この結果は文献 22 の結果と同じである。しかし文献 14 のもっと精密な理論からは、吸収線と放出線の外に照射周波数  $\nu_2$  の位置に分散シグナル (dispersionlike signal) の存在が示される。通常の実験では  $\nu_2$  の位値で強い beats シグナルが現れるので  $\nu_2$  附近のシグナルは調べられない。しかし文献 14 の著者等は beats シグナルを消す工夫を施した実験によって、理論通り分散シグナルの存在を確かめた。
25. (a) F. Bloch, 文献 12, Sec. 7, (7. 121) 式。 (b) W. A. Anderson and R. Freeman, 文献 16 (a), (40) 式。 (c) T. M. Connor and D. H. Whiffen, Mol. Phys. 13, 221 (1967) .
26. 数学的証明は、B. L. Fulton and J. D. Baldeschwieler, J. Chem. Phys. 34, 1075 (1961) と P. L. Corio, Chem. Rev. 60, 363 (1960) の P. 406 に与えられている。
27.  $i$  番目の固有函数  $\psi_{Ri}$  を表わす線形結合の中で、最大の重みをもつ積スピン函数は  $i$  番目の積スピン函数  $\phi_i$  であると考えてよい。
28. S. Forsén, T. Alm, B. Gestblom, S. Rodmar and R. A. Hoffman, J. Mol. Spectry. 1<sup>5</sup>, 13 (1965).
29. 相対強度の計算で  $F_x$  を選ぶか  $F_+$  を選ぶかは、ラジオ波を振動磁場と考えるか、回転磁場と考えるかによって決まる。通常 NMR (single resonance) では普通ラジオ波を  $x$  軸方向の振動磁場のまま考えるから、ハミルトニアンの中の時間を含む摂動項は  $F_x$  に比例する。即ち

$$\mathcal{H}'(t) = \frac{1}{2} v_1 F_x (e^{i\omega_1 t} + e^{-i\omega_1 t})$$

となる。しかし二重共鳴では回転座標系で考えるから、観測ラジオ波は必ず回転磁場として扱われなければならない。



30. R. Freeman and W. A. Anderson, 文献 16 (b), Sec. 2. 3.
31. 演算子  $F_Z$  の積スピン函数表示の対角行列を  $F_Z$  と書くことにすれば、固有函数の  $F_Z$  の期待値  $\langle F_Z \rangle$  は行列  $(U_R^T F_Z U)$  の対角要素として与えられる。
32. G. Govil and D. H. Whiffen, Mol. Phys. 12, 449 (1967).
33. (a) 福井洋之、修士論文 (北海道大学大学院工学研究科合成化学、1969)。  
 (b) H. Fukui, S. Shimokawa and J. Sohma. Mol. Phys. 18, 217 (1970).
34.  $k_{ij}$  が負のときは、(4.53) 式の  $F_+$  を含む積分は小さくなる。照射周波数の極く近傍で照射磁場の強度がかなり強くなければ負の吸収線の強度は非常に小さい。
35. F. Bloch, 文献 12, Sec. 7, (7.91) 式。

## 第5章 スピン結合定数の相対符号決定の実験結果

### 5.1 序 論

Evans 等<sup>1)</sup>が最初に二重共鳴法によってスピン結合定数の相対符号を決定する方法を発見して以来、その方法が数多くの化合物の相対符号決定に用いられてきた。4章で二重共鳴の理論について述べ、相対符号決定の原理を明らかにしたので、この章では実験と実験結果について述べる。

五員環化合物(フラン、チオフエン、ピロール)のスピン結合定数の相対符号の研究は、Cohen と McLaughlan<sup>2)</sup>によって最初に行なわれた。Cohen 等は 2-ブロモチオフエン(2-bromothiopen), チオフエン-2-カルボン酸(thiophene-2-carboxylic acid)、ピロール-2-カルボン酸(Pyrrole-2-carboxylic acid)、3-ブロモチオフエン(3-bromothiophene)のスピン結合定数の相対符号を決定し、これらの五員環化合物の環Hプロトン間のスピン結合定数の符号は、すべて同符号であることを見出した。しかし、ピロール-2-カルボン酸のNHプロトンは交換によって他の環Hプロトンからデカップルされたので、NHプロトンに関するスピン結合定数の符号については何等知見を得ることが出来なかった。

Hoffman 等<sup>3)</sup>はフラン-2-アルデヒド(furan-2-aldehyde)とフラン-3-アルデヒドのアルデヒドプロトンの遠隔スピン結合定数の相対符号を決定し、プロトン間の結合の数(最短の経路を選ぶ。以下結合数と呼ぶ)によって、結合定数の符号が交互に変わることを見出した。即ち、結合数が5のとき(フラン-2-アルデヒドの $J_{\text{CHO}-4}$ と $J_{\text{CHO}-5}$ 、フラン-3-アルデヒドの $J_{\text{CHO}-5}$ )はスピン結合定数は正(vicinal結合定数の符号を正とすれば<sup>4)</sup>)であり、結合数が4のとき(フラン-3-アルデヒドの $J_{\text{CHO}-4}$ )は負の符号をもつことを明らかにした。又 Hoffman 等<sup>5)</sup>は3-プロモチオフエン-2-アルデヒドの $J_{\text{CHO}-5}$ の符号も正であることを示し、チオフエン-2-アルデヒドとフラン-2-アルデヒドのアルデヒドプロトンは同じ機構でスピン結合していることを示した。

この章では、ピロール、ピロール2置換体(ピロール-2-カルボン酸とピロール-2-アルデヒド)、ピロール3置換体(3-メチルピロール)のNHプロトンのスピン結合定数の相対符号の決定について述べる。又ピロール-2-アルデヒドのアルデヒドプロトンの遠隔スピン結合定数の符号を決定し、Hoffman 等のフランアルデヒド<sup>3)</sup>とチオフエンアルデヒド<sup>5)</sup>の結果と比較する。

ピロール及びピロール置換体のスピン結合定数の相対符号は、<sup>14</sup>N核デカップリングと<sup>1</sup>H核部分デカップリングを組合わせた三重共鳴又は四重共鳴によって決定された。<sup>14</sup>N核と<sup>1</sup>H核を同時に照射して観測する三重共鳴の方法は最初に下川<sup>6)</sup>によって開発された。しかし下川は磁場掃引法を用いたので、スピン結合定数の相対符号を決定することが出来なかった。著者等<sup>7)-9)</sup>は周波数掃

引の三重共鳴法 ( $^{14}\text{N}$ 核と $^1\text{H}$ 核を同時に照射)によって、ピロール及びピロール置換体のスピン結合定数の相対符号を決定した。この章ではその結果について述べる。

## 5.2 実験

装置は3章で述べた同じJ E O L C-60HLを用いた。この装置の特徴はプロトン共鳴を観測中に同時にプロトンと $^{14}\text{N}$ 核を照射することができる点にある。 $\text{N}$ 核に照射するラジオ波磁場 $H_2$ の周波数と強度は3章で述べた通りである。プロトンに照射するラジオ波磁場 $H_3$ の強度は tickling の条件から strong decoupling の条件まで attenuator で自由に調節できるように改良された。測定はすべてインターナル・ロック (internal lock)、周波数掃引で行なった。測定温度は $24 \pm 0.5^\circ\text{C}$ であった。試料は3章で述べた試料と同一の試料を用いたが、ピロールはアセトン中50%の試料を用いた。

Cohen と McLaughlan はピロール<sup>2)</sup>2-カルボン酸のNHプロトンを除く3個の環Hプロトン間のスピン結合定数の符号はすべて同符号であることを二重共鳴法によって証明した。しかしNHプロトンと他のプロトンの間のスピン結合定数の相対符号に関しては何等知見を得ることが出来なかった。そこで著者は三重共鳴によってNHプロトンと他の環Hのプロトンの間のスピン結合定数の相対符号を決定した。本実験では $^{14}\text{N}$ 核とNHプロトン間は強い $H_2$ によって完全にデカップルされたが、NHプロトンと他の環Hのプロトンの間のスピン結合は適当な強さの $H_3$ によって部分デカップル (partially decouple) された。適当な強さの $H_3$ を環Hのプロトンに照射しながらNHプロトンのシグナルを観測した。又ピロール-2-アルデヒドのアルデヒドプロトンの遠隔スピン結合定数、 $J_{\text{CHO-NH}}$  (結合数4) と  $J_{\text{CHO-5}}$  (結合数5) の相対符号を決定するために5H又はNHのプロトンに照射して、アルデヒドプロトンのシグナルを観測した。以下に各化合物について実験結果と解析を示す。

## 5.3 ピロール

### 5.3 (a) 実験結果

ピロール (アセトン50%溶液) の2,5H ( $\alpha\text{H}$ ) に照射したときのNHプロトンのシグナルを図5.1(a)に示す。 $\alpha\text{H}$ に照射したラジオ波磁場 $H_3$ の周波数はTMS標準で $394.4\text{ Hz}$ であり、その強度は約 $0.7\text{ mG}$  ( $\gamma H_3/2\pi = 3.0\text{ Hz}$ ) である。ラジオ波磁場 $H_3$ の大きさは、解析の項で述べる三重共鳴スペクトルのシュミレーション (Simulation) から決定された。照射周波数の $394.4\text{ Hz}$ は、 $\alpha\text{H}$ の化学シフトが $396.7\text{ Hz}$ である (3章の表3.1参照) から、 $\alpha\text{H}$ の化学シフトよりも $2.3\text{ Hz}$ 高磁場 (低周波) 側を照射していることになる。 $30\text{ Hz}$ の照射強度はスピン結合定数の大きさと同程度であり、4章で述べた相対符号決定のための条件 (部分デカップリングの条件) を満たしている。

3,4H ( $\beta\text{H}$ ) を照射しながらNHのプロトンのシグナルを観測した結果を図5.2(a)に示す。照射周波数は $364.6\text{ Hz}$  ( $2.6\text{ Hz}$ 高磁場側) で、照射の強度は $0.7\text{ mG}$  ( $30\text{ Hz}$ ) である。

### 5. 3 (b) 解 析

解析は4章で述べたプログラム NMDR を用いて行なわれた。相対符号の決定は、スピン結合定数の符号を変えてプログラムで理論スペクトルを計算し、実測のスペクトルと比較して行なった。以下に2.5 H ( $\alpha$  H)に照射した場合と3.4 H ( $\beta$  H)に照射した場合について説明する。

2.5 H ( $\alpha$  H)に照射しながら観測したNHプロトンのシグナルは、NHプロトンと3.4 H ( $\beta$  H)とのスピン結合定数の $\alpha$  Hと $\beta$  H間のスピン結合定数に対する相対符号に依存する。 $\alpha$  Hと $\beta$  H間のスピン結合定数(独立な結合定数の数は4個)の符号はCohenとMcLauchlan<sup>2)</sup>の実験からすべて同符号であると考えてよい。そこでNHと $\beta$  H間のスピン結合定数( $J_{13}$ と $J_{14}$ )の符号を変えて理論スペクトルを計算した。その結果を図5. 1(b)、(c)に示す。図中で、(+)の符号は $\alpha$  Hと $\beta$  H間のスピン結合定数と同符号であることを意味している。計算スペクトルで線幅は、すべての共鳴線に対して一律に0.3 Hzとし、線形はGauss型函数を用いた。実測スペクトルと計算スペクトルを比較すれば、(b)が実測の(a)とよく一致することが分かる。従って $J_{13}$ と $J_{14}$ は環H( $\alpha$  Hと $\beta$  H)間のスピン結合定数と同符号であることが分かった。

同様に $\beta$  Hに照射しながら観測したNHプロトンのシグナルは、 $J_{12}$ と $J_{15}$ (NHと $\alpha$  Hのプロトン間のスピン結合定数)の環H( $\alpha$  Hと $\beta$  H)間のスピン結合定数に対する相対符号(以下単に相対符号と呼ぶ)に依存する。 $J_{12}$ と $J_{15}$ の符号を正( $\alpha$  Hと $\beta$  Hからなる環H間のスピン結合定数の符号を正とすれば)として計算した場合と負として計算した場合の理論スペクトルを

図5. 2(b)、(c)に示す。(b)が(a)の実測スペクトルとよく一致するので、 $J_{12}$ と $J_{15}$ は環H間のスピン結合定数と同符号であることが分かった。

以上からピロールのすべてのスピン結合定数(独立な結合定数の数は6個)は同符号であることが分かった。

## 5. 4 ピロール-2-カルボン酸

### 5. 4 (a) 実験結果

3 Hのプロトンに照射しながらNHプロトンのシグナルを観測した結果を図5. 3(a)に示す。照射周波数 $\nu_3$ は415.0 Hz(2.0 Hz低磁場側)で、照射の強度は3.0 Hzである。

4 Hに照射したときのNHのシグナルを図5. 4(a)に示す。照射周波数は373.5 Hz(1.4 Hz低磁場側)でその強度は3.0 Hzである。

### 5. 4 (b) 解 析

3 Hに照射したときのNHのプロトンのシグナルは、 $J_{14}$ と $J_{15}$ の相対符号(3 H・4 H・5 H間のスピン結合定数の符号に対する相対符号であって、 $J_{14}$ と $J_{15}$ の間の相対符号ではない)に依存する。 $J_{14}$ と $J_{15}$ の符号の組合わせの数は4通りである。4通りの相対符号の組合わせに対する計算スペクトルを図5. 3(b)、(c)、(d)、(e)に示す。4個の計算スペクトルのうち(b)が最もよく(a)の実測スペクトルと一致している。従って、 $J_{14}$ と $J_{15}$ は共に環H(3 H、4 H、5 H)間のスピン結合定数と同符号であることが分かった。

$J_{13}$ の相対符号は4 Hに照射したNHのシグナルから決定される。4 Hに照射したときのNHプ

ロトンのシグナルは  $J_{13}$  と  $J_{15}$  の相対符号に依存する。 $J_{13}$  と  $J_{14}$  の相対符号を変えた 4 通りの計算スペクトルを 図 5. 4 (b)、(c)、(d)、(e) に示す。(b) の計算スペクトルが最もよく (a) の実測スペクトルと一致している。従って  $J_{13}$  と  $J_{15}$  は共に環 H 間のスピン結合定数と同符号である。

以上の結果から  $J_{13}$ 、 $J_{14}$ 、 $J_{15}$  はすべて環 H 間のスピン結合定数と同符号である。この結果は 5 H に照射して N H を観測した実験からも確かめられた。それ故 Cohen 等<sup>2)</sup>の結果と合わせて、ピロール-2-カルボン酸の 6 個のスピン結合定数はすべて同符号であることが分かった。

## 5. 5 ピロール-2-アルデヒド

### 5. 5 (a) 実験結果

3 H を照射したときの N H プロトンのシグナルを 図 5. 5 (a) に示す。照射周波数  $\nu_3$  は  $423.0 \text{ Hz}$  ( $1.3 \text{ Hz}$  低磁場側) でその強度は  $1.5 \text{ Hz}$  である。

4 H に照射したときの N H プロトンのシグナルを 図 5. 6 (a) に示す。照射周波数は  $380.6 \text{ Hz}$  ( $2.1 \text{ Hz}$  低磁場側) でその強度は  $1.5 \text{ Hz}$  である。

アルデヒドプロトンの遠隔スピン結合定数の相対符号を決定するための実験結果を次に示す。N H プロトンを照射しながらアルデヒドプロトンを観測した結果を 図 5. 7 (a)、(b) に示す。(a) の実験条件は、照射周波数が  $683.2 \text{ Hz}$  ( $1.4 \text{ Hz}$  高磁場側照射) で照射強度は  $1.3 \text{ Hz}$  である。(b) の実験条件は、照射周波数が  $686.0 \text{ Hz}$  ( $1.4 \text{ Hz}$  低磁場側照射) でその強度は (a) のときと同じ  $1.3 \text{ Hz}$  である。

5 H を照射してアルデヒドプロトンのシグナルを観測したときの結果を 図 5. 8 (a)、(b)、(c) に示す。照射強度は何れも  $1.3 \text{ Hz}$  であるが、照射周波数は異なっている。照射周波数は、

(a)  $435.5 \text{ Hz}$  ( $1.4 \text{ Hz}$  低磁場側)

(b)  $434.5 \text{ Hz}$  ( $0.4 \text{ Hz}$  低磁場側)

(c)  $432.8 \text{ Hz}$  ( $1.3 \text{ Hz}$  高磁場側)

である。

### 5. 5 (b) 解析

N H のプロトンと他の環 H (3 H、4 H、5 H) の間のスピン結合定数の相対符号の決定に関してはピロール-2-カルボン酸の場合と同じである。ここでは結論のみを述べる。

図 5. 5 の 3 H に照射して N H を観測したスペクトルから  $J_{14}$  と  $J_{15}$  の相対符号が分かる。ここでは 4 通りの相対符号の組合わせのうち実測スペクトルと一致する  $J_{14}$  と  $J_{15}$  が共に同符号である場合の計算スペクトルのみを 図 5. 5 (b) として示す。同様に 図 5. 6 の 4 H に照射して N H を観測したスペクトルから  $J_{13}$  と  $J_{15}$  の相対符号が分かる。図 5. 6 (b) に  $J_{13}$  と  $J_{15}$  が共に同符号である場合の計算スペクトルを示す。実測の 図 5. 6 (a) とよく一致している。従って、 $J_{13}$ 、 $J_{14}$ 、 $J_{15}$  はすべて環 H 間のスピン結合定数と同符号であることが分かった。この結果は 5 H に照射して N H を観測したスペクトルからも確かめられた。

次にアルデヒドプロトンの遠隔スピン結合定数の相対符号の決定について述べる。アルデヒドプロトンは 5 H と N H の二箇所とスピン結合している。5 H とアルデヒドプロトンの間のスピン結合

定数  $J_{\text{CHO}-5}$  の相対符号は、NHプロトンに照射してアルデヒドプロトンを観測した 図 5. 7 のスペクトルから決定される。図 5. 7 の I、II に、 $J_{\text{CHO}-5}$  が同符号の場合と異符号の場合の計算スペクトルを示す。明らかに  $J_{\text{CHO}-5}$  の符号は環 H 間のスピン結合定数の符号と同符号であることが分かる。

図 5. 8 の 5 H に照射してアルデヒドプロトンを観測したスペクトルから  $J_{\text{CHO}-\text{NH}}$  の相対符号が決定される。図 5. 8 の I、II に  $J_{\text{CHO}-\text{NH}}$  が異符号の場合と同符号の場合の計算スペクトルを示す。照射周波数の異なる三通りの測定の内どれも  $J_{\text{CHO}-\text{NH}}$  の符号が環 H 間のスピン結合定数の符号と異符号であることを示している。

以上の測定からピロール-2-アルデヒドのスピン結合定数の符号は  $J_{\text{CHO}-\text{NH}}$  を除いて同符号であり、 $J_{\text{CHO}-\text{NH}}$  の符号のみが異符号であることが分かった。

## 5. 6 3-メチルピロール

### 5. 6 (a) 実験結果

3-メチルピロールでは、メチル基のプロトンと環 H のプロトンとのスピン結合のために、スペクトルは複雑になる。そこで、 $^{14}\text{N}$  核とメチルプロトンをデカップルして、環 H プロトンに適当な強度で照射して、NHプロトンのシグナルを観測する四重共鳴を行なった。5 H に照射して、NHプロトンを観測した四重共鳴スペクトルを 図 5. 9 (a) に示す。照射周波数は  $392.0\text{ Hz}$  ( $1.1\text{ Hz}$  高磁場側) で照射の強度は  $0.85\text{ Hz}$  ( $0.2\text{ mG}$ ) である。

### 5. 6 (b) 解析

3-メチルピロールの NHプロトンのスピン結合定数の相対符号の決定は、ピロール-2-カルボン酸の場合と同じである。ここでは例として 5 H に照射して NHプロトンを観測して  $J_{12}$  と  $J_{14}$  の相対符号を決定する場合について説明する。図 5. 9 (b), (c), (d), (e) に 5 H に照射した場合の NH の理論スペクトルを  $J_{12}$  と  $J_{14}$  の相対符号を変えて示した。図 5. 9 (b) の計算スペクトルが (a) の実測スペクトルとよく一致する。従って  $J_{12}$  と  $J_{14}$  は環 H (2 H、4 H、5 H) 間のスピン結合定数と同符号であることが分かった。4 H、2 H に照射して NH を観測したスペクトルの解析結果からも  $J_{12}$  と  $J_{15}$  或は  $J_{14}$  と  $J_{15}$  が共に同符号であることが分かった。それ故、 $J_{12}$ 、 $J_{14}$ 、 $J_{15}$  はすべて環 H 間のスピン結合定数と同符号であることが分かった。メチル基のプロトンの相対符号の決定は行っていない。

以上の測定と解析から NHプロトンまで含めて環 H の部分に関してはすべてのスピン結合定数の符号は同符号であることが分かった。ピロール-2-アルデヒドのアルデヒドプロトンの遠隔スピン結合定数の相対符号に関しては  $J_{\text{CHO}-5}$  (結合数 5) が同符号、 $J_{\text{CHO}-\text{NH}}$  (結合数 4) が異符号であることが分かった。3-メチルピロールのメチル基のプロトンのスピン結合定数の相対符号の決定は、スピン数が多くスペクトルが複雑になるので行っていない。

## 5. 7 考 察

結合数 3 のスピン結合定数、即ち vicinal スピン結合定数の絶対符号が正であることは実験

的にも理論的にもほぼ确实であると思われる。<sup>4)</sup> それ故 Cohen と McLauchlan<sup>2)</sup> は五員環化合物の環 H (C-H) 間のスピン結合定数の相対符号はすべて同符号であることを示したが、その絶対符号は正であると考えてよい。従って先の実験と解析によって相対符号が環 H 間のスピン結合定数と同符号であると結論されたスピン結合定数の絶対符号は正であるとしよう。ピロール、ピロール 2 置換体 (ピロール-2-カルボン酸とピロール-2-アルデヒド)、ピロール 3 置換体 (3-メチルピロール) のスピン結合定数のうち、ピロール-2-アルデヒドの  $J_{\text{CHO-NH}}$  のみが負のスピン結合定数であると結論できる。

結合数が 4 であるスピン結合定数の符号は、理論計算によれば  $\pi$  電子からの寄与は負、 $\sigma$  電子からの寄与は正又は負となる。<sup>12)</sup> それ故ピロール及びピロール系化合物の  $J_{13}$  と  $J_{14}$  (結合数 4) の符号が正であるか負であるかは興味深いことである。3 章で述べたようにピロール及びピロール系化合物では  $J_{12}$ 、 $J_{15}$  (結合数 3) と  $J_{13}$ 、 $J_{14}$  (結合数 4) の大きさがほぼ等しいという特異な実験事実がある。この現象はスピン結合定数の大きさは結合数と共に減衰するという一般的事実に反している。理論的には  $\sigma$  電子からの寄与は結合数と共に急激に減少するが、 $\pi$  電子からの寄与は  $\sigma$  電子からの寄与程急激には減少しない。<sup>10)13)</sup> しかし  $\pi$  電子からの寄与の符号は結合数が奇数のときは正、偶数のときは負となるから、<sup>11)13)</sup> ( $J_{12}$ 、 $J_{15}$ ) と ( $J_{13}$ 、 $J_{14}$ ) とでは異符号の寄与をなす。もしピロール及びピロール系化合物の NH プロトンが  $\alpha$  H 及び  $\beta$  H とほぼ等しい大きさでスピン結合しているという現象が  $\pi$  電子によってもたらされているならば、( $J_{12}$ 、 $J_{15}$ ) と ( $J_{13}$ 、 $J_{14}$ ) は絶対値は等しくともその符号は逆になるであろう。ところが実験事実では ( $J_{12}$ 、 $J_{15}$ ) と ( $J_{13}$ 、 $J_{14}$ ) は同符号でかつほぼ等しい大きさをもっているのである。それ故  $\sigma$  電子の寄与から NH プロトンが  $\alpha$  H 及び  $\beta$  H と符号まで含めて殆んど等しい大きさでスピン結合しているという事実を説明しなければならないであろう。この点に関しては 6 章で理論計算を通して更に考察する。

ピロール-2-アルデヒドのアルデヒドプロトンの遠隔スピン結合定数の符号は  $J_{\text{CHO-5}}$  (結合数 5) では正、 $J_{\text{CHO-NH}}$  (結合数 4) では負である。この実験結果は、結合数によってアルデヒドプロトンの遠隔スピン結合定数の符号が交互に変わるという点に関しては Hoffman 等のフランアルデヒド<sup>3)</sup> とチオフエンアルデヒド<sup>5)</sup> の結果と同じである。しかしピロール-2-アルデヒドではアルデヒドプロトンは 4 H とスピン結合していない点がフランやチオフエンのアルデヒドの場合と異なっている。アルデヒドプロトンの遠隔スピン結合定数の符号が結合数によって交互に変化することは、それが  $\pi$  電子の寄与によって生じていることを示している。結合数が偶数のときは結合定数は負となり、奇数のときは正である点も理論の示す通りである。<sup>11)13)</sup>  $J_{\text{CHO-NH}}$  が負の小さな値をとっていることは、 $\sigma$  電子による正の寄与が  $\pi$  電子による負の寄与を幾分打消しているためと思われる。

## 文 献

1. D. F. Evans and J. P. Maher, Proc. Chem. Soc. 1961, 208.
2. A. D. Cohen and K. A. McLauchlan, Discuss. Faraday Soc. 34, 132(1962).

3. R. A. Hoffman, B. Gestblom, S. Gronowitz and S. Forsen, J. Mol. Spectry. 11, 454(1963).
4. (a) A. A. Bothner-By, Advances in Magnetic Resonance ( Academic Press, New York, 1965), Vol. 1, P. 201.  
(b) E. D. Becker, High Resolution NMR(Academic Press, New York, 1969), P. 96.
5. S. Forsén, B. Gestblom, S. Gronowitz and R. A. Hoffman, Acta Chem. Scand. 18, 313(1964).
6. (a) 下川繁三、工学部研究報告、40, 163(1966). (b) S. Shimokawa, J. Sohma and M. Itoh, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 693(1967). (c) J. Sohma and S. Shimokawa, Chemical Instrumentation, 1, 33(1968).
7. H. Fukui, S. Shimokawa and J. Sohma, Mol. Rhys. 18, 217(1970).
8. S. Shimokawa, H. Fukui and J. Sohma, Mol. Phys. 19, 695(1970)
9. H. Fukui, S. Shimokawa, J. Sohma, T. Iwadare and N. Esumi, J. Mol. Spectry. 39, 521(1971).
10. M. Karplus. J. Chem. Phys. 33, 1842(1960).
11. M. Barfield, J. Chem. Phys. 48, 4463(1968).
12. M. Barfield, J. Chem. Phys. 41, 3825(1964).
13. M. Barfield, J. Chem. Phys. 49, 2145(1968).



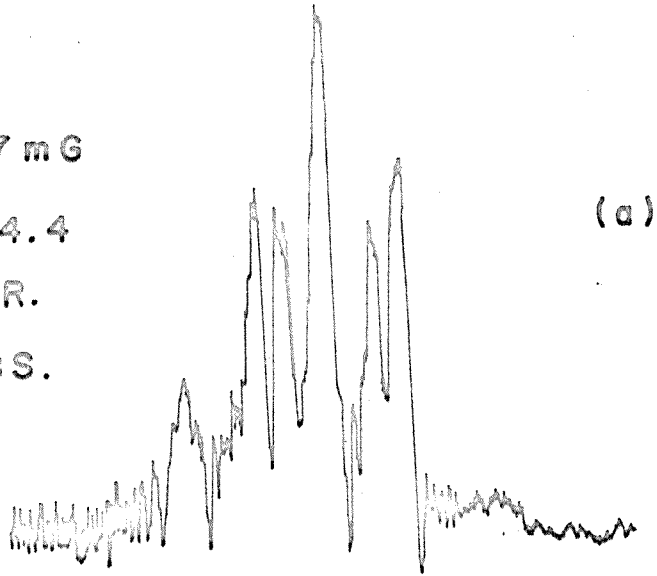
PYRROLE

H<sub>3</sub> 0.7 mG

D<sub>3</sub> 394.4

αH IRR.

NH OBS.

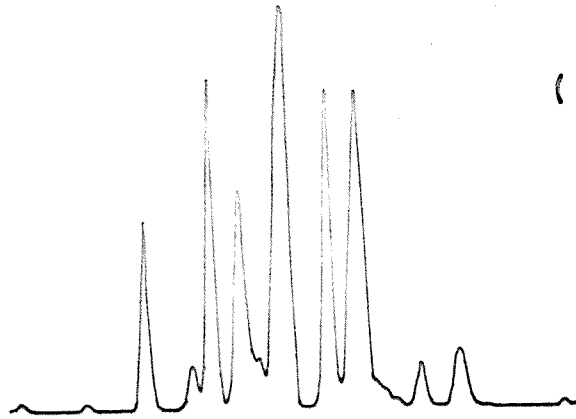


J<sub>13</sub>

+

J<sub>14</sub>

(b)

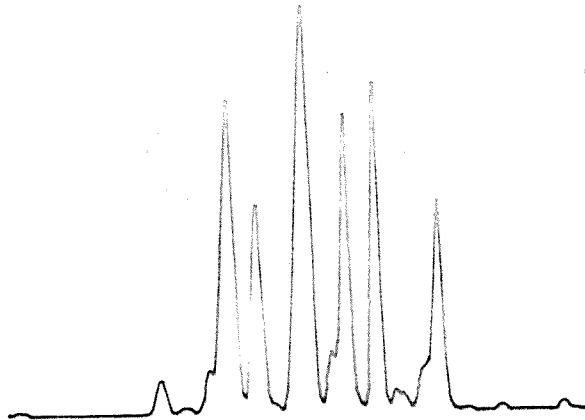


J<sub>13</sub>

-

J<sub>14</sub>

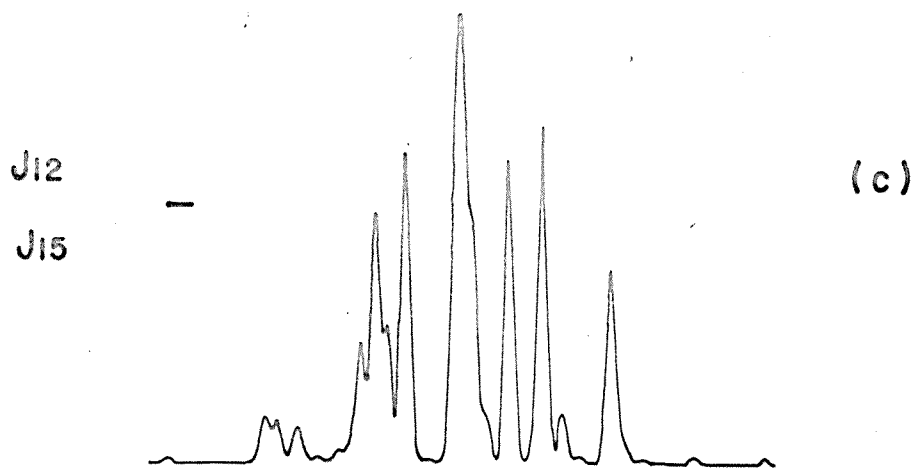
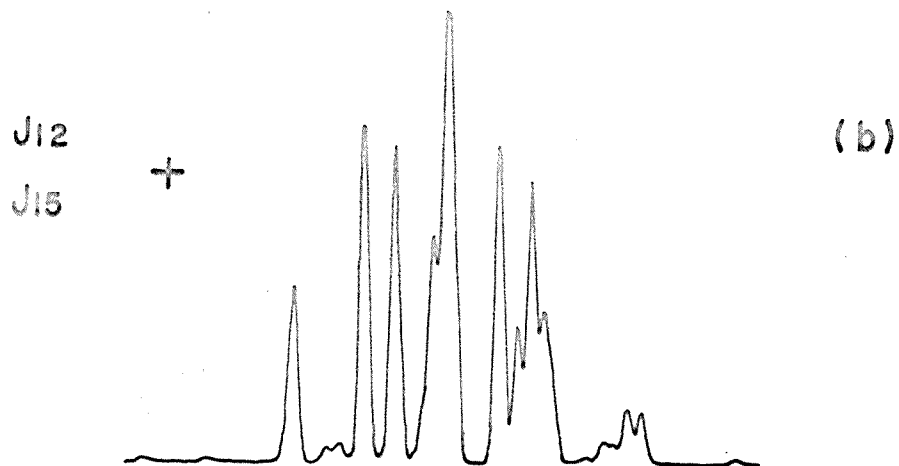
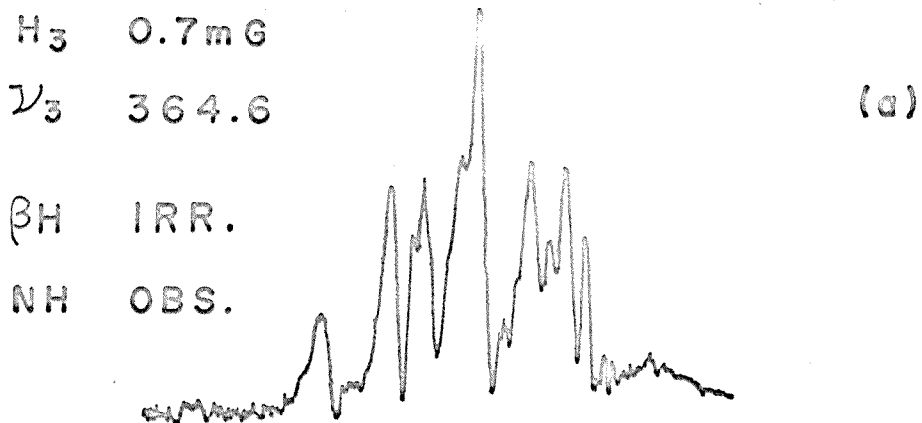
(c)



4 Hz

図 5.1 NH の相対符号の決定  
 (a) 観測スペクトル  
 (b), (c) 計算スペクトル

PYRROLE



↑ ↓ ↑  
 ← 4 Hz →

図 5.2 NHの相対符号の決定  
 (a) 観測スペクトル  
 (b), (c) 計算スペクトル

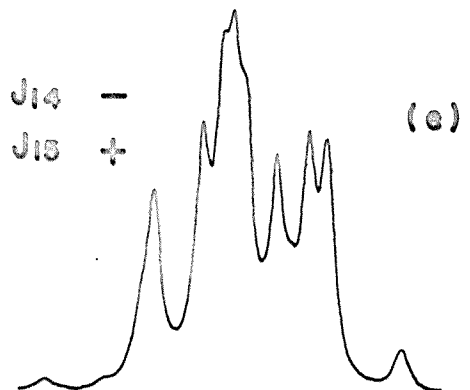
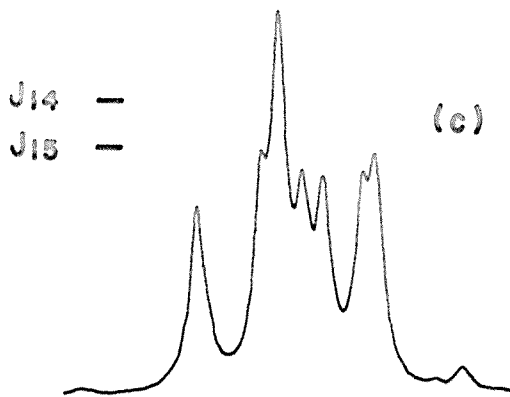
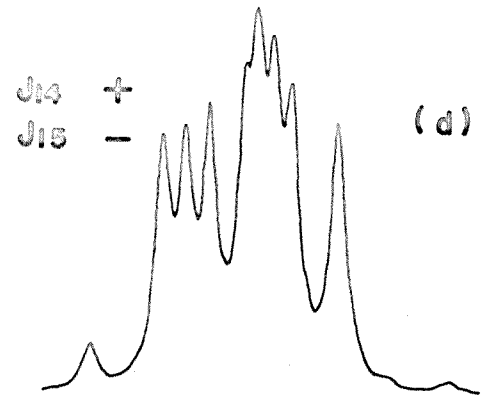
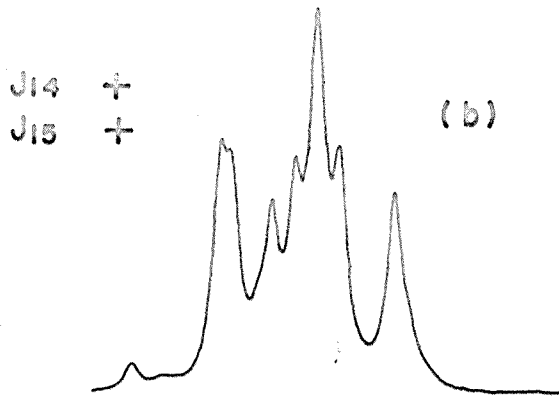
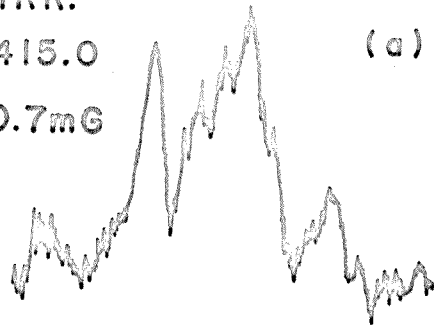
PYRROLE-2-COOH

NH OBS.

3H IRR.

$\nu_3$  415.0

$H_3$  0.7mG



— 4 Hz —

図5.3 NHの相対符号の決定  
 (a) 観測スペクトル  
 (b)-(e) 計算スペクトル

PYRROLE-2-COOH

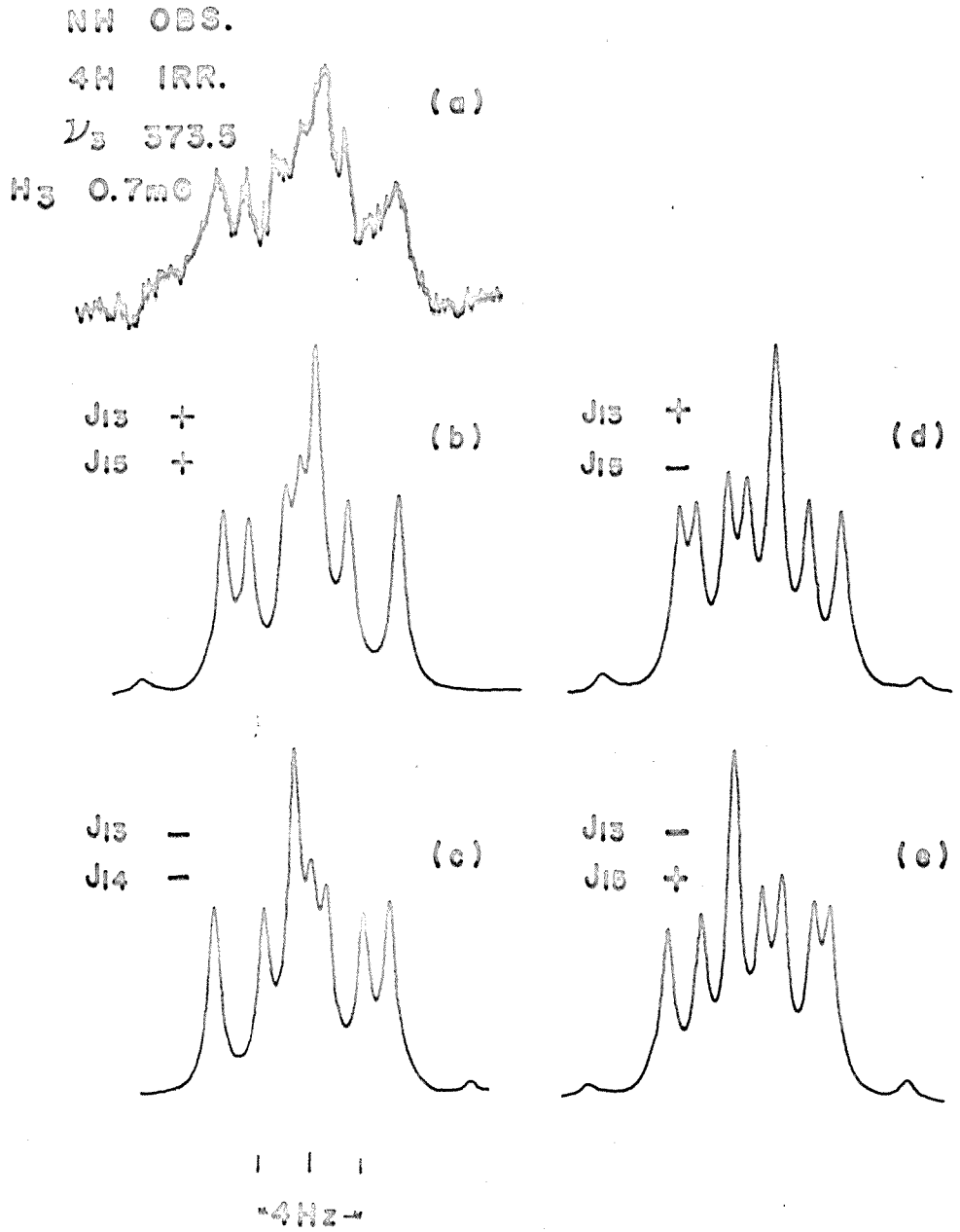
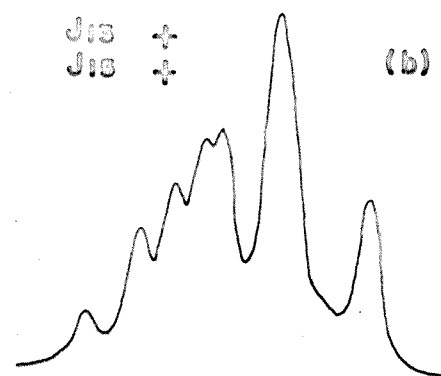
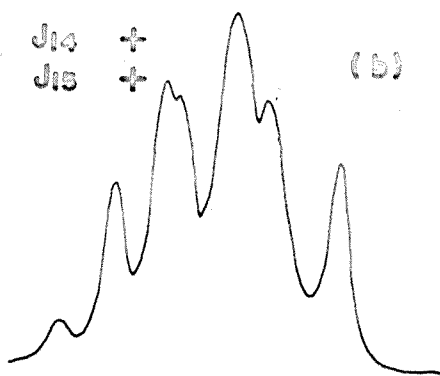
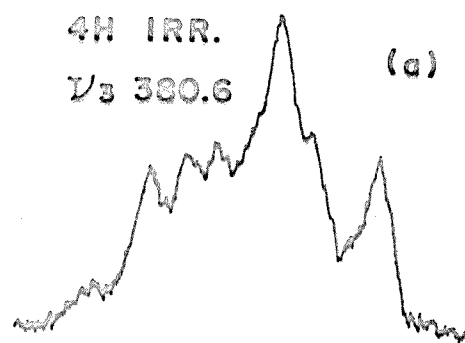
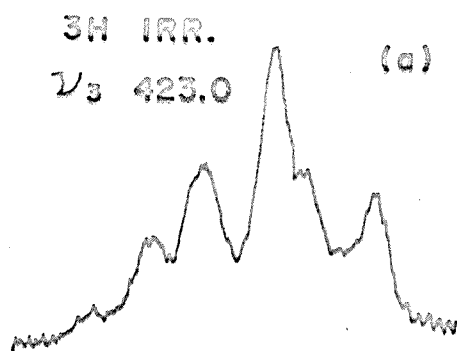


図 5.4 NHの相対符号の決定  
 (a) 観測スペクトル  
 (b)-(e) 計算スペクトル

PYRROLE-2-CHO

NH OBS.

H<sub>3</sub> 0.35 mG



4Hz

4Hz

図5.5 NHの相対符号の決定  
(a) 観測スペクトル  
(b) 計算スペクトル

図5.6 NHの相対符号の決定  
(a) 観測スペクトル  
(b) 計算スペクトル

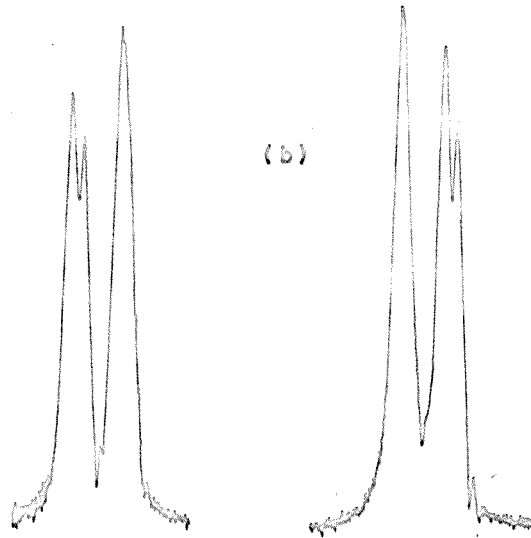
PYRROLE-2-CHO

CHO OBS.  
 NH IRR.  
 H<sub>3</sub> 0.3mG

OBS.

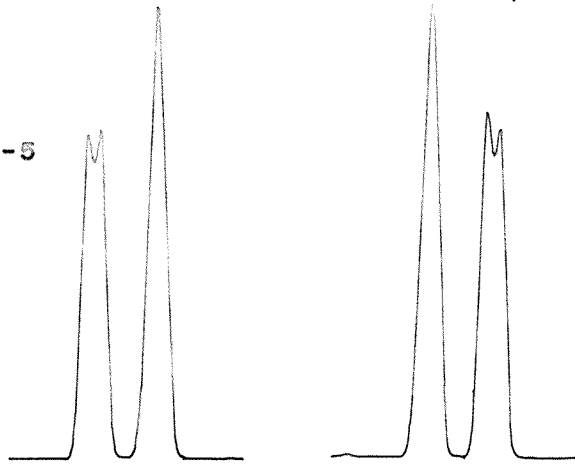
(a)

(b)



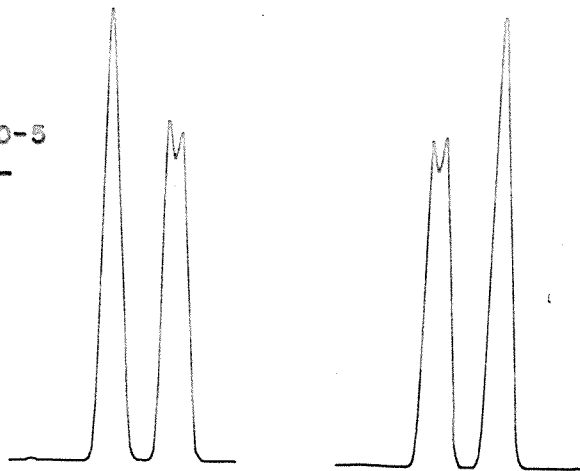
CALC.

I  
 $J_{\text{CHO-S}}$   
 +



CALC.

II  
 $J_{\text{CHO-S}}$   
 -



— 2 Hz —

図 5.7 アルデヒドプロトンの相対符号の決定。  
 照射周波数は  
 (a) 683.2 Hz  
 (b) 686.0 Hz

PYRROLE-2-CHO

CHO OBS.  
 5H IRR.  
 H<sub>3</sub> 0.3mG

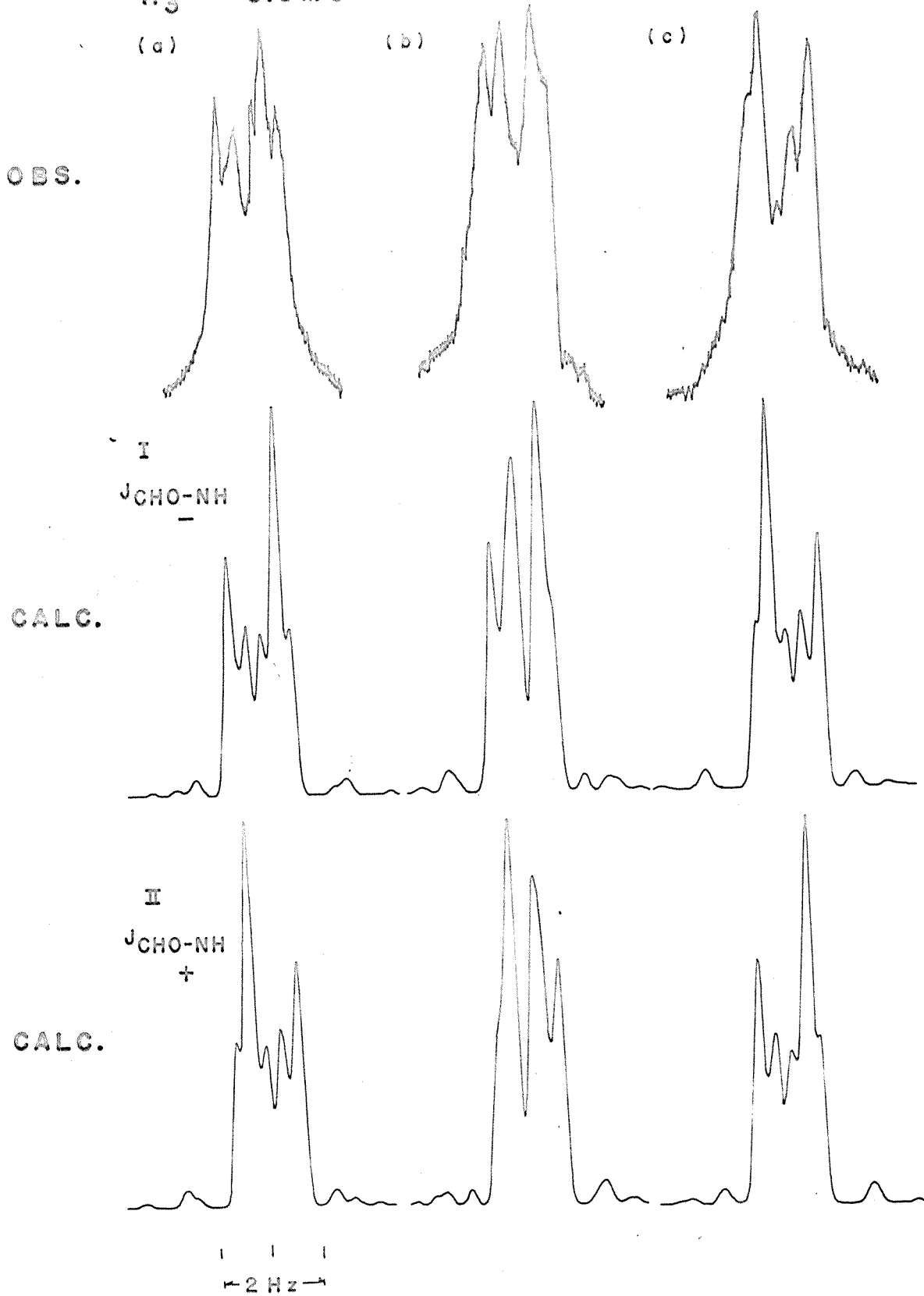


図5.8 アルデヒドプロトンの相対符号の決定。  
 照射周波数は  
 (a) 435.5 Hz  
 (b) 434.5 Hz  
 (c) 432.8 Hz

PYRROLE-3-CH<sub>3</sub>

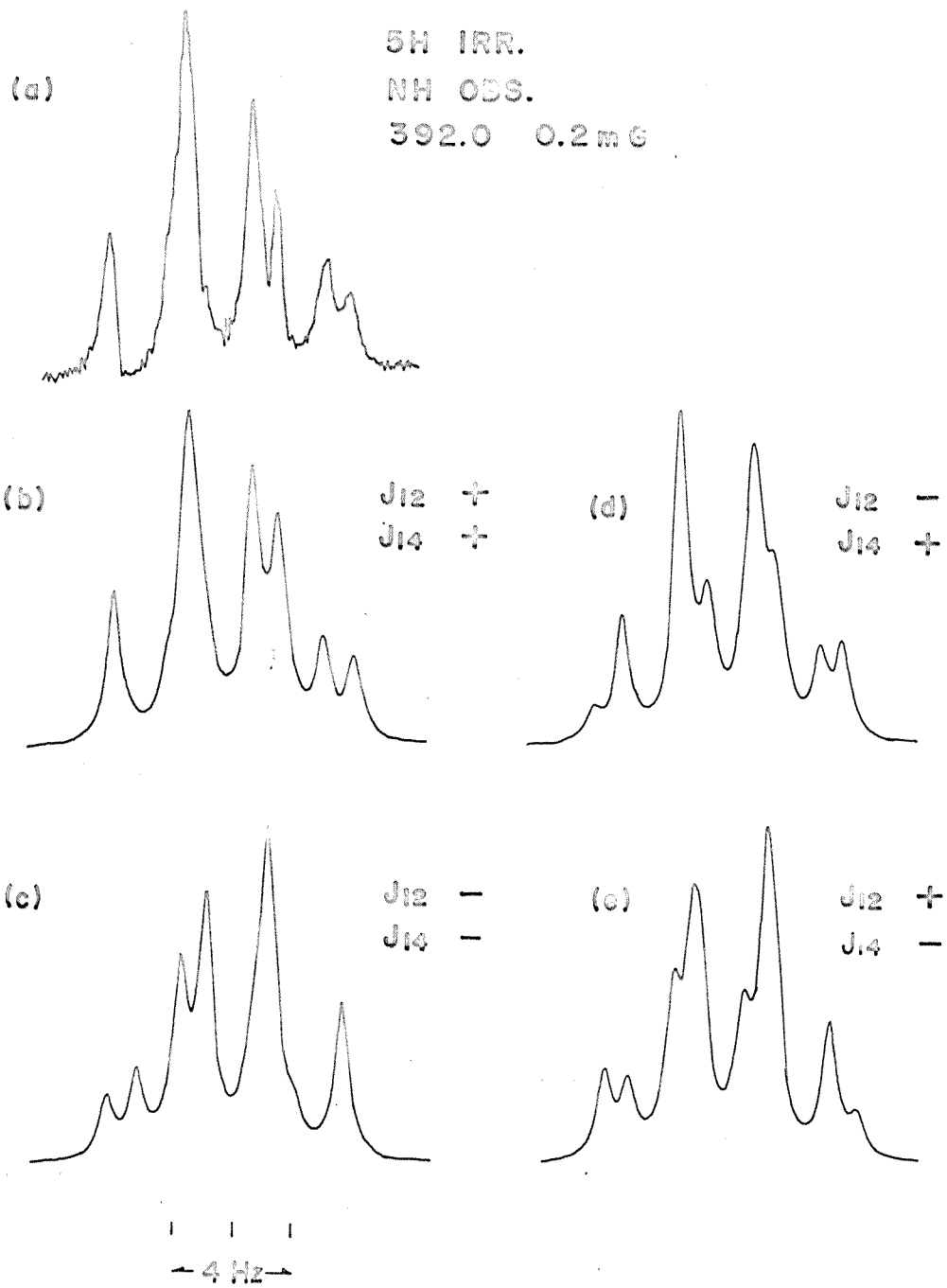


図5.9 NHの相対符号の決定  
(a) 観測スペクトル  
(b)-(e) 計算スペクトル



## 第6章 ピロールのスピン結合定数の理論計算

### 6.1 序 論

3章でピロール及びその誘導体のNMRについて述べ、NHプロトンと他の環Hプロトンとの間のスピン結合定数の大きさがすべてほぼ等しいことを示した。又5章でそれらのスピン結合定数の符号は同符号(おそらく正<sup>1)</sup>)であることを示した。スピン結合定数の大きさは二つのプロトンの間の結合の数(以下結合数と呼ぶ)の増加と共に減衰するのが普通であるから、上に述べた実験結果はピロール系化合物特有の現象であると思われる。この章ではピロールのスピン結合定数の量子化学的計算を行ない、上に述べたような実験結果が理論的にも起りうるのかどうかを考察したいと思う。

Ramsey<sup>2)</sup>はプロトン-プロトンのスピン結合定数に最大の寄与をなす項はFermiの接触相互作用(Fermi contact term)<sup>3)</sup>であることを示した。従って通常のプロトン-プロトンのスピン結合定数の理論では、スピン結合定数はFermiの相互作用の二次の摂動エネルギーとして表わされる。すなわち

$$J_{HH'} = -\frac{2}{3h} \left( \frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 r_{H'}^2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \sum_k \delta(r_{kH}) s_k | n \rangle \langle n | \sum_j \delta(r_{jH'}) s_j | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (6.1)$$

である。ここで $\beta$ はBohr磁子、 $r_H$ はプロトンの磁気回転比、 $s$ は電子のスピン角運動量演算子である。

スピン結合定数を二次の摂動エネルギーとして表わす場合に、波動函数として分子軌道(MO)<sup>4)5)</sup>の波動函数を用いるか原子価結合(VB)<sup>6)-8)</sup>のそれを用いるかによってかなり異なった表現が得られる。最も簡単なMOの理論<sup>4)</sup>では、分子軌道の単一の反対称函数を用い、かつ二次の摂動エネルギーの計算に於て平均励起エネルギーの近似を用いる。この理論で計算されたスピン結合定数は、磁気回転比が同符号ならば必ず正の符号を持つ。実験的にはこのような場合でも、多くの負の結合定数が観測されているから、この理論は大きな欠点を持っている。同じMO法でも平均励起エネルギーの近似を用いなければこの同一符号の欠点は除かれる<sup>5)</sup>。又平均励起エネルギーの近似を用いてもVB法の波動函数を用いるならば同一符号の欠点は除かれる<sup>6)7)</sup>。これはVB法の方がMO法よりも電子の相関を正しく見積っているからである。単一の反対称函数を用いたMO法、つまり配置間相互作用(CI)を考慮してないMO法では、同じスピンの電子は相関しているが異スピンの電子は相関していない。それ故MOを用いた単純な理論では常に正のスピン結合定数(磁気回転比が同符号の核間では)が導かれるのである。<sup>9)</sup>従ってMO法でスピン結合定数の符号を正しく計算するためには、CIを考慮したり、二次の摂動エネルギーを平均励起エネルギーの近似を用いずに正しく計算したりしなければならない。

スピン結合定数を正しく計算するためには、次の条件が満足されなければならない。

(1) 電子相関を正しく考慮した波動函数を用いる。

(2) 励起状態の波動函数を計算して、二次の摂動エネルギーを正しく計算する。

(1)の条件は、MO法ではCIを考慮して、異スピン間の電子相関も取入れることである。CIを考慮しない単純VB法は単純MO法よりも(1)の条件をよく満たしている。

(2)の条件を満たすためには、平均励起エネルギーの近似を使わないで、励起状態の波動函数を求め、正しく励起状態からの寄与に関して和をとらねばならない。しかし完全に励起状態の寄与について和をとるためには、連続エネルギー単位をも含めて無限にエネルギーの高い励起状態まで考慮しなければならない。このようなことは不可能であるから、適当なところで和を打切る必要がある。通常は励起状態として三重項状態 (triplet state) のみを考慮している。

Barfield<sup>10)</sup> は密度行列の方法<sup>11)</sup>を用いて、(1)と(2)の条件を満たすような計算を行なっている。彼はMO法とVB法について、CIを考慮し、三重項の励起状態を求めてスピン結合定数の計算を行なった。

又Pople<sup>12)</sup>はfinite perturbationの方法で、非制限SCFの波動函数を用いた計算を行なった。この方法は核スピンによる波動函数の分極<sup>13)</sup>を非制限SCF法を用いることによって直接考慮している。

上に述べた二つの方法は現在のところ最も厳密な方法である。しかし何れの方法も非常にほろ大な計算を必要とし、簡単に計算して実験値と比較するというわけにはいかない。

この章ではピロールのスピン結合定数を単純なMO<sup>4)</sup>による方法とVB<sup>7)</sup>による方法で計算し、実験値と比較してみることにする。何れもCIを考慮せず、二次の摂動エネルギーの計算で平均励起エネルギーの近似を用いている。従って計算結果に対する信頼度は乏しいが、一般に単純MO法と単純VB法はスピン結合定数の計算値の両極端の結果を与える<sup>14)</sup>のでこれらの計算には意義がある。

## 6・2 拡張Hückel MO法による計算

McConnell<sup>4)</sup>はMO法と平均励起エネルギーの近似を用いた理論によって、プロトン-プロトンのスピン結合定数として次式を導いた。

$$J_{HH'} = \frac{1}{4} (8\pi/3)^2 h^{-1} (2\beta\hbar)^2 r_H^2 (1/\Delta E) (\phi_H(0))^4 \eta_{HH'}^2 \quad (6.2)$$

ここで $\Delta E$ は平均励起エネルギー、 $(\phi_H(0))^2$ は水素の1s軌道のプロトンの位置に於ける電子密度、 $\eta_{HH'}$ は二個のプロトン間の結合次数 (bond-order) である。

(6.2)式によれば、スピン結合定数の大きさは結合次数 $\eta_{HH'}$ の2乗に比例し、その符号は常に正である。ピロール系化合物のNHプロトンと他の環Hプロトンとの間のスピン結合定数の符号はおそらく正であるから、<sup>1)</sup>ピロールの $J_{12}$ と $J_{13}$ の大きさを比較するには、この理論は一つの目安を与える。

二個のプロトン間の結合次数を計算するためには、 $\pi$ 電子だけでなく $\sigma$ 電子や水素の1s電子まで含めた分子軌道を考えなければならない。このような要求を満たす最も簡単な分子軌道理論

は拡張 Huckel 法 ( extended Huckel method ) である。

拡張 Huckel 法では、分子軌道をその分子の構成原子の原子価電子の原子軌道、即ち原子価軌道 ( valence AO ) の一次結合で表わす。例えば、水素原子はその 1s 軌道、炭素原子では 2s、2px、2py、2pz の 4 個の原子軌道を考慮する。

分子軌道とそのエネルギーは、次の永年方程式を解いて得られる。即ち

$$| H_{rs} - S_{rs} E | = 0 \quad ( 6. 3 )$$

ここで  $H_{rs}$  は一電子ハミルトニアン<sup>15)</sup>の行列要素である。 $S_{rs}$  は重なり積分の値である。ハミルトニアン<sup>15)</sup>の行列要素は次式によって与えられる。

$$\left. \begin{aligned} H_{rr} &= -I_r \\ H_{rs} &= \frac{K}{2} S_{rs} ( H_{rr} + H_{ss} ) \end{aligned} \right\} \quad ( 6. 4 )$$

ここで  $I_r$  は r 番目の原子価軌道の原子価状態のイオン化ポテンシャルの値であり、K は定数で、Hoffmann<sup>15)</sup> は  $K = 1.75$  が妥当であるとしている。

( 6. 3 ) と ( 6. 4 ) 式から、拡張 Huckel 法で非経験的に計算しなければならない量は重なり積分  $S_{rs}$  だけであることが分かる。重なり積分は Slater 軌道を用いて Mulliken<sup>16)</sup> 等の論文をもとにして計算すればよい ( 附録 A 参照 )。

イオン化ポテンシャルの値は Pople<sup>17)</sup> 等が CNDO ( Complete neglect of differential Overlap ) の計算に用いた値を使用した。

重なり積分の計算で有効核電荷の値は水素の 1s 軌道以外は Slater の規則<sup>18)</sup>によって与えたが、水素の 1s 軌道<sup>19)</sup>に対しては 1.2 の有効核電荷を与えた。従って ( 6. 2 ) 式のプロトンの位置での電子密度は、水素の 1s 軌道の有効核電荷を 1.2 として計算した。

( 6. 2 ) 式の平均励起エネルギー  $\Delta E$  としてどのような値を選ぶべきかは非常に難しい問題であるが、著者は分子軌道エネルギーの最低空準位と最高被占準位の間のエネルギー差を  $\Delta E$  の値とした。この値は一重項の基底状態と三重項の励起状態の間のエネルギー差の最小値を与える。従ってこのように選ばれた  $\Delta E$  を用いて計算されたスピン結合定数の値は計算値の上限を与える。

ピロールの原子価軌道の数は 25 個であるから、25 次元のハミルトニアン行列と重なり積分の行列を計算し、固有値と固有ベクトルを計算すればよい。<sup>20)</sup>

ピロールについて先に述べた方法でハミルトニアンと重なり積分の行列を計算し、固有値と固有ベクトルを求め、結合次数を計算する。重なり積分の値はピロールの構成原子の座標と原子番号を指定すれば著者の作製したプログラム "OVERL" によって計算される。ピロールの各原子の座標は Clementi<sup>21)</sup> 等がピロールの SCFMO の計算に用いた値を使用した。

ピロールの原子価電子の数は 26 個であるから、基底状態では 25 個の軌道のうちエネルギーの低い方から 13 番目の軌道まで電子が詰まる。最もエネルギーの低い三重項状態は、13 番目の軌道にある電子を 14 番目の軌道に上げることによって作られる。平均励起エネルギー  $\Delta E$  として三重項状態への励起エネルギーの最小値をとれば、

$$\Delta E = E_{14} - E_{13} = 4.03595 \text{ eV} \quad ( 6. 5 )$$

となる。この値から ( 6. 2 ) 式のスピン結合定数の値は、

$$J_{HH'} = 1544.58197 \cdot 7_{HH'}^2 \quad (6.6)$$

となる。ピロールのスピン結合定数の計算値と実測値は次の表1のようになる。

	結合数	計算値 (Hz)	測定値 (Hz)
$J_{12} = J_{15}$	3	4.76256	2.593
$J_{13} = J_{14}$	4	0.03820	2.527
$J_{23} = J_{45}$	3	7.39644	2.734
$J_{24} = J_{35}$	4	0.17753	1.365
$J_{34}$	3	6.07131	3.632
$J_{25}$	4	0.05188	1.858

表1 単純なM0法によるピロールのスピン結合定数の計算結果と実測値

上の表1から計算値は結合数と共に急激に減少していることがわかる。これに反して実験値は結合数の増加によって僅かにしか減少しない。このように計算値と測定値の間には大きな違いがあるが、最も大きな違いは $J_{12}$ と $J_{13}$ の計算値と実測値の間にある。実験値では $J_{12}$ と $J_{13}$ の比は、1.02であるが、計算値では、1.25である。即ち

$$\begin{array}{ccc} \text{比} & \text{計算値} & \text{測定値} \\ J_{12} / J_{13} & 1.25 & 1.02 \end{array}$$

である。

上の結果から単純なM0法による計算はピロールのスピン結合定数の計算には殆ど役立たないことがわかった。

### 6.3 単純なVB法による計算

VB法は一般にM0法よりもスピン結合定数の計算に対して良い結果を与える。これはVB法の方がM0法よりも電子の相関をよく評価しているからである。

Karplus等<sup>7)</sup>はVB法の波動関数を用い、平均励起エネルギーの近似に基づいたスピン結合定数の計算式を導いた。平均励起エネルギーを用いたM0法ではスピン結合定数の符号は常に正(磁気回転比が同符号の核間では)であるが、VB法では正負何れの符号も現れるので結合定数の計算にはVB法はより適している。

Karplus<sup>22)</sup>は平均励起エネルギー近似を用い、 $\sigma$ 電子のみを考慮したVB法によって、エチレンのcis及びtransのスピン結合定数を計算し、スピン結合定数の角度依存性を与える式を導き、実験結果をよく説明することが出来た。

又Barfield<sup>23)</sup>はKarplus等<sup>7)</sup>の導いた式をもとに $\sigma$ 電子のみを考慮して結合数4の遠隔スピン結合定数(long-range spin-spin coupling constant)の計算式を導いた。電子数の増加と共に正準構造の数は急激に増加するのでVB法の完全な取扱いは難しくなる。しかしBarfieldは大きな寄与をなす構造だけを考慮し、かつ永年方程式を摂動法で解くことによって

スピン結合定数を直接交換積分で表現する式を導いたのである。

この節では Barfield の導いたスピン結合定数の式<sup>24)</sup>を用いて、ピロールのスピン結合定数のうち  $J_{12}$  と  $J_{13}$  の値を計算する。遠隔スピン結合定数の寄与には直接的寄与 (direct contribution) と間接的寄与 (indirect contribution)<sup>23)</sup> があるが、ここでは Barfield<sup>23)</sup> が行なったように間接的寄与のみを考慮して  $J_{13}$  の計算を行う。次に  $J_{12}$  と  $J_{13}$  について計算結果を示す。

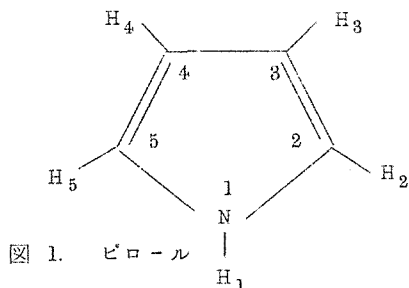


図 1. ピロール

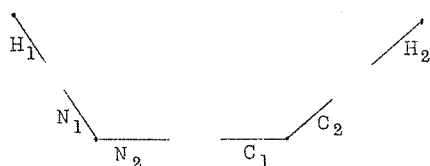


図 2. 軌道の命名

(1)  $J_{12}$  の計算

Barfield の式<sup>24)</sup>によれば、 $J_{12}$  は  $\sigma$  電子だけを考慮して

$$J_{12} = \frac{1.395 \times 10^3}{\Delta E (\text{eV})} \frac{3}{8} \times \left\{ \frac{4K(N_1, C_2)}{K(N, H) + K(C, H)} + \left[ \frac{K(C_2, N_2) + K(H_2, C_1) - K(C_1, C_2)}{K(C, H) + K(C, N)} \right] \times \left[ \frac{K(N_1, C_1) + K(H_1, N_2) - K(N_1, N_2)}{K(N, H) + K(C, N)} \right] \right\} H_Z \quad (6, 7)$$

で表わされる。ここで  $\Delta E$  は電子ボルト (eV) 単位で表わされた平均励起エネルギーであり、 $K(A, B)$  は軌道 A と B の間の交換積分である。各軌道の命名は図 2 に与えられている。又  $K(C, H)$ 、 $K(N, H)$ 、 $K(C, N)$  は結合を作っている軌道間の交換積分である。(6.7) 式に於ては隣り合った原子の軌道間の交換積分までしか考慮していない。(6.7) 式の第 1 項は vicinal スピン結合定数に対する直接的寄与であり、第 2 項は間接的寄与である。

スピン結合定数を計算するためには、交換積分を計算すればよい。結合を作っている軌道間の交換積分は結合エネルギーの  $-0.9$  倍と置くこと<sup>25)</sup> にすれば、結合エネルギー<sup>26)</sup> の値から  $K(C, C)$ 、 $K(C, N)$ 、 $K(C, H)$ 、 $K(N, H)$  の値は下の表 2 の如くなる。表 2 から、 $K(N, H) = K(C, H) = -3.8 \text{ eV}$  と置くこと<sup>7)22)</sup> にする。又 Karplus の論文<sup>7)22)</sup> にならって  $\Delta E$  を C-H と N-H

結合の種類	結合エネルギー、 $D_e(\text{eV})$	交換積分、 $K(\text{eV})$
C - C	3.61	-3.2
C - N	3.03	-2.7
C - H	4.30	-3.9
N - H	4.06	-3.7

表 2 結合エネルギーと交換積分の経験値

の結合エネルギーの和に等しいとする。即ち

$$\Delta E = D_e(C-H) + D_e(N-H) = 8.4 \text{ eV} \quad (6.8)$$

とする。

化学構造式に於て結合を作っていない軌道間の交換積分は一般に非経験的に計算しなければ

らない。Karplusの論文にならって交換積分は

$$K(A, B) = \int A(1)B(2) \left[ \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{1}{2} \left( \frac{Z_a e^2}{r_{1a}} + \frac{Z_b e^2}{r_{1b}} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{Z_a e^2}{r_{2a}} + \frac{Z_b e^2}{r_{2b}} \right) \right] B(1)A(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (6.9)$$

で計算されるものとする。ここで軌道AとBはそれぞれ原子aとbに属する軌道であるとする。 $Z_a$ と $Z_b$ は核引力積分(nuclear attraction integral)に於ける有効核電荷である。

先ず有効核電荷 $Z_a$ と $Z_b$ を決めなければならない。 $Z_a$ と $Z_b$ はCとNの原子では異なる値をとるであろう。しかしここでは、

$$Z_a = Z_b = Z \quad (6.10)$$

と近似した。 $Z$ の値としてどのような値を選ぶべきかは難しい問題である。著者はCとCの間の交換積分では $K(C, C)$ の値が $-3.2$  eVになるように $Z$ の大きさを決め、CとNの間の交換積分では $K(C, N) = -2.7$  eVになるように $Z$ の値をきめた(表2参照)。

(6.9)式の軌道として $sp^2$ 混成軌道を用いた。混成軌道を $2s$ 、 $2p\sigma$ 、 $2p\pi$ の原子軌道に分け、各成分の原子軌道としてSlater軌道を用いた。Slater軌道の有効核電荷は同じ原子間の交換積分の計算ではSlaterの規則から決まる値を用い、異種の原子間ではそれらの値の平均値を用いた。即ち、C-C結合では

$$Z_e = 3.25$$

とし、C-N結合ではNとCの両方に対して

$$Z_e = \frac{1}{2} (3.25 + 3.90) = 3.575$$

とした。この近似によって $K(C, N)$ 、 $K(N_1, C_2)$ のような異種原子間の積分も等原子間の積分と同等に扱えるので積分の計算は非常に簡単化される。

重なり積分はMulliken等<sup>16)</sup>の論文を用い、核引力積分はRoothaan<sup>27)</sup>の論文をもとに計算した。電子反発積分は、Kopineck<sup>28)</sup>の表から補間公式を用いて評価した。

$Z$ の値は、C-C結合では $K(C, C) = -3.2$  eVから、

$$Z(C-C) = 1.00082 = 1.00 \quad (6.11)$$

C-N結合では、 $K(C, N) = -2.7$  eVから

$$Z(C-N) = 1.0313 = 1.03 \quad (6.12)$$

となった。<sup>29)</sup>

$Z_a = Z_b = 1.03$ の値を用いて、(6.9)式から

$$K(N_1, C_2) = -0.00941 \text{ eV} \quad (6.13)$$

$$K(N_1, C_1) = K(C_2, N_2) = 0.301 \text{ eV} \quad (6.14)$$

となった。

$K(C_1, C_2)$ と $K(N_1, N_2)$ は一中心交換積分である。一中心交換積分 $K(A_1, A_2)$ は、

$$K(A_1, A_2) = \int A_1(1)A_2(2) \frac{e^2}{r_{12}} A_2(1)A_1(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (6.15)$$

で定義される。ここで軌道 $A_1$ と $A_2$ は同じ原子に属する軌道である。(6.15)式の計算は、

$1/r_{12}$  を展開する方法<sup>30)</sup> でなされた。必要な原子積分は Van Vleck<sup>25a)</sup> の論文に与えられている。又  $K(2s, 2s)$  のような積分は PPP<sup>31)</sup>法に於いてイオン化ポテンシャルと電子親和力の差として評価した。一中心交換積分の値は

$$K(C_1, C_2) = 0.395 \text{ eV} \quad (6.16)$$

$$K(N_1, N_2) = 0.519 \text{ eV} \quad (6.17)$$

となった。

$K(H_2, C_1)$ 、 $K(H_1, N_2)$  のような水素の  $1s$  軌道との交換積分の値は Van Vleck<sup>25a)</sup> の論文に与えられた積分値から計算出来る。その結果は

$$K(H_2, C_1) = -0.384 \text{ eV} \quad (6.18)$$

$$K(H_1, N_2) = -0.406 \text{ eV} \quad (6.19)$$

となった。

上で求めた交換積分値を (6.7) 式に代入して

$$J_{12} = 0.748 \text{ Hz} \quad (6.20)$$

を得た。

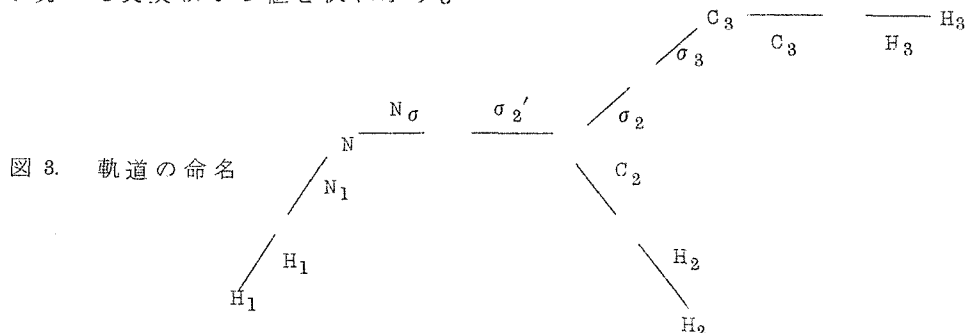
#### (III) $J_{13}$ の計算

Barfield<sup>23)</sup> の式によれば、 $J_{13}$  は  $\sigma$  電子のみを考慮し、2 bond 以上離れた原子間の交換積分を無視すると (故に直接的寄与は無視する)

$$\begin{aligned}
 J_{13} = & \frac{1.395 \times 10^3}{IE(\text{eV})} \frac{3}{8} \times \left\{ \frac{-K(C_3, \sigma'_2)}{K(C, H) + K(C, N)} \right\} \\
 & \times \left[ \frac{K(N_1, \sigma'_2) - K(N_1, N\sigma) + K(H_1, N\sigma)}{K(N, H) + K(C, N)} \right] \\
 & + \left[ \frac{-K(C_2, C_3)}{2K(C, H)} \right] \left[ \frac{K(N_1, C_2)}{K(N, H) + K(C, H)} \right] \\
 & + \left[ \frac{K(C_3, \sigma_3) - K(C_3, \sigma_2) - K(H_3, \sigma_3)}{K(C, H) + K(C, C)} \right] \\
 & \times \left[ \frac{K(N_1, \sigma_2)}{K(N, H) + K(C, C)} \right] \Big\} \text{ Hz} \quad (6.21)
 \end{aligned}$$

で表わされる。各軌道の命名は図3に与えられている。 $J_{12}$  のときと異なって命名された軌道もあるので注意を要する。

(6.21) 式の交換積分の多くは  $J_{12}$  の計算に現れたものと同じである。 $J_{13}$  の計算に於て新しく現れた交換積分の値を次に示す。



$Z_a = Z_b = 1.00$  として (6.9)式から

$$K(C_3, \sigma_2') = -0.06643 \text{ eV} \quad (6.22)$$

$$K(C_2, C_3) = -0.00961 \text{ eV} \quad (6.23)$$

$$K(C_3, \sigma_2) = 0.483 \text{ eV} \quad (6.24)$$

を得た。 $Z_a = Z_b = 1.03$  として同様に

$$K(N_1, \sigma_2) = -0.04714 \text{ eV} \quad (6.25)$$

を得た。

(6.22)~(6.25)式以外の交換積分はすべて  $J_{12}$  の計算で現れたものと同じである。例えば分子の対称性から、 $K(C_3, \sigma_3) = K(C_2, \sigma_2')$ 、 $K(H_3, \sigma_3) = K(H_2, \sigma_2')$  であり、これらはそれぞれ、(6.16)、(6.18)式に等しい。

交換積分の値から、 $J_{13}$  は

$$J_{13} = -0.0791 \text{ Hz} \quad (6.26)$$

となった。

(6.20)と(6.26)式から  $J_{12}$  と  $J_{13}$  の比は、

比	計算値	測定値
$J_{12}/J_{13}$	-9.45	+1.02

となる。実験値では  $J_{12}$  と  $J_{13}$  は同符号(おそらく正<sup>1)</sup>)であるが、計算値では異符号となった。

上の計算では  $\pi$  電子の寄与を無視している。Barfield<sup>32)</sup> の VB法を用いた精密な計算(平均励起エネルギー近似を用いてない)では、 $\pi$  電子のプロトン-プロトンのスピン結合定数への寄与は結合数が奇数ならば正、偶数ならば負となる。Karplus<sup>33)</sup> も同様の結果を与えている。従って上の計算で  $\pi$  電子の寄与を考慮したとすれば、 $J_{12}$  は一層正になり、 $J_{13}$  は一層負になるから、 $J_{12}$  と  $J_{13}$  の異符号の矛盾は  $\pi$  電子を考慮すればより深まるだろう。

以上の結果から、単純な VB法(平均励起エネルギー近似を用いた)もピロールのスピン結合定数の説明には役立たないことが分かった。

## 6.4 考 察

6.2節で MO法、6.3節で VB法の平均励起エネルギー近似を用いた計算を示したが、何れもピロールのスピン結合定数の実験結果を説明することが出来なかった。6.3節の VB法の計算では、平均励起エネルギー近似の外に  $\pi$  電子の寄与を無視したこと( $\sigma-\pi$ 相互作用を無視した)、 $J_{13}$  の計算に於て直接的寄与<sup>34)</sup>を無視したこと等の近似を行なった。 $\pi$  電子の寄与は 3 bond(結合数3)のスピン結合定数に対しては相対的に小さいが、4 bond以上隔たったプロトン間の結合には相対的に大きな寄与をなす場合がある。<sup>32)33)</sup> 従って  $J_{13}$  の計算で  $\pi$  電子の寄与を完全に無視したことは誤差を与えるかもしれない。しかし  $\pi$  電子の寄与は、三重結合をもった分子又はポリエンでは大きな寄与をなすが、芳香族系分子では寄与は大きくない。<sup>33)35)</sup> それ故、ピロールの計算で  $\pi$  電子の寄与を無視したことが大きな誤差に導くことはないと思われる。

<sup>32)</sup> Barfield の平均励起エネルギー近似を用いない精密な計算では、 $\pi$  電子の寄与は結合数が偶



数のときは負の結合定数に導くから、 $J_{13}$  の  $\pi$  電子の寄与は負となり実験結果に矛盾する。従ってピロールのスピン結合定数に対する  $\pi$  電子の寄与は  $\sigma$  電子の寄与よりも相対的に小さいと思われる。それ故、 $J_{13}$  の大きな正のスピン結合定数は  $\sigma$  電子からの寄与から説明されなければならない。

第 2 の  $J_{13}$  の計算で直接的寄与を無視したことが計算結果にどの程度の誤差を与えるかはまだ不明であり、直接的寄与が正の寄与をなすか、負の寄与をなすかさえも予想がつかないとされている。<sup>32)</sup> しかし直接的寄与はすべて 2 bond 以上隔たった原子間の交換積分から成り立っている。交換積分が重なり積分の 2 乗に比例していると仮定すれば重なり積分は結合数が一個増加すると  $1/5 \sim 1/20$ <sup>36)</sup> 程度に減少するから、交換積分の大きさは  $1/25 \sim 1/400$  程度に減少するであろう。間接的寄与が交換積分の二次の積の形で表わされているのに対して、直接的寄与は積分の一次に比例している。この点を考慮しても、交換積分が  $1/25$  以下に減少するのであれば、直接的寄与は間接的寄与よりも小さいであろう。直接的寄与の符号は 3 bond 以上隔たった原子間の交換積分を無視すればおそらく正になるであろう。従って 6. 3 節の VB 法による計算で直接的寄与を考慮すれば、結果は多少改善されるかもしれないが、 $J_{13}$  の符号を変える程の寄与はないであろう。

以上の考察から、ピロールの  $J_{13}$  の大きな正の値は、 $\sigma$  電子による間接的寄与から説明されるべきであろう。Barfield<sup>23)</sup> は著者の用いた式と同じ式を用い、交換積分を経験的に評価し、結合数 4 のスピン結合定数が conformation によっては正になる（平面分子のときに正になる）ことを示した。<sup>37)</sup> Garbisch<sup>38)</sup> も同様の結果を与えている。しかし Barfield は、(6. 21) 式の

$$K(N_1, \sigma_2') - K(N_1, N_\sigma) + K(H_1, N_\sigma) \quad (6. 27)$$

$$K(C_3, \sigma_2) - K(C_3, \sigma_3) + K(H_3, \sigma_3) \quad (6. 28)$$

に相当する式を何れも経験的に  $+1.0$  eV と置いている。著者の非経験的計算によれば (6. 27)、(6. 28) 式はそれぞれ  $-0.624$  eV、 $-0.296$  eV となる。即ち、結合数 4 のスピン結合定数が正になる場合があるのは、(6. 27) と (6. 28) 式を経験的に  $1.0$  eV と置いているからである。

著者も試みに Barfield<sup>23)</sup> にならって交換積分値を経験的に評価することにより、 $J_{13}$  を計算し、 $0.912$  Hz の値を得た。ここで交換積分  $K(N_1, C_2)$  を評価するために、 $J_{12} = 2.5$  Hz の実測値を用いた。従って  $J_{12}/J_{13}$  の比は  $+2.74$  となる。この結果がもし全くの非経験的な計算から得られたものならば計算は満足すべき結果と言うべきであろう。

単純な VB 法による計算は、 $J_{13}$  が負となり失敗に終わった。Barfield<sup>8)10)32)</sup> の平均励起エネルギー - 近似を用いない精密な VB 法による遠隔スピン結合定数の計算は、 $\pi$  電子による寄与 ( $\sigma - \pi$  相互作用による) についてなされているが、 $\sigma$  電子による寄与についてはまだ計算されていない。

Pople<sup>12)</sup> は finite perturbation 法による計算によってベンゼンのメタスピン結合定数 (結合数 4) が正 ( $2.13$  Hz) になることを示した。実測値は  $1.37$  Hz であるからよい一致である。ピロールのスピン結合定数の実験結果を説明するためには、精密な VB 法を  $\sigma$  電子に適用するか、Pople の finite perturbation 法<sup>12)</sup> を用いなければならないであろう。

## 文献及び註

1. (a) A. A. Bothner-By, *Advances in Magnetic Resonance* (Academic Press, New York, 1965), Vol. 1, p. 201. (b) E. D. Becker, *High Resolution NMR* (Academic Press, New York, 1969), p. 96.
2. N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* 91, 303(1953).
3. E. Fermi, *Z. Physik*, 60, 320(1930)
4. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 24, 460(1956).
5. J. A. Pople and D. P. Santry, *Mol. Phys.* 8, 1(1964).
6. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 30, 126(1959).
7. M. Karplus and D. H. Anderson, *J. Chem. Phys.* 30, 6(1959).
8. M. Barfield, *J. Chem. Phys.* 48, 4458(1968).
9. M. Barfield and D. M. Grant, *Advances in Magnetic Resonances* (Academic Press Inc., New York, 1965), Vol. 1, p. 173.
10. M. Barfield, *J. Chem. Phys.* 49, 2145(1968).
11. F. McWeeny and Y. Mizuno, *Proc. Roy. Soc. (London)* A259, 554(1961).
12. J. A. Pople, J. W. McIver, Jr. and N. S. Ostlund, *J. Chem. Phys.* 49, 2960, 2965(1968).
13. 核スピンの存在のため、 $\alpha$ スピンと $\beta$ スピンの存在解率が異なってくる。勿論全空間で積分すれば同じである。
14. M. Barfield and D. M. Grant, 文献9, p. 160.
15. R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* 39, 1397(1963).
16. R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff and H. Orloff, *J. Chem. Phys.* 17, 1248(1949).
17. J. A. Pople and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43, S136(1965).
18. J. C. Slater, *Phys. Rev.* 36, 57(1930).
19. 分子中の水素は水素原子よりも有効核電荷が大きくなる。文献17参照。
20. (6.3)式の永年方程式は行列形式で  $HV = SV A$  と書ける。固有値は対角行列  $A$  の対角要素として、固有ベクトルは行列  $V$  の列ベクトルとして与えられる。実対称行列  $H$  と  $S$  に対して、 $V$  と  $A$  を求める方法は、山内二郎、森口繁一、一松信、電子計算機のための数値計算法 I (培風館、東京、1964), p. 177.  $K$  と与えられている。
21. E. Clementi, H. Clementi and D. R. Davis, *J. Chem. Phys.* 46, 4725(1967).
22. M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 30, 11(1959).
23. M. Barfield, *J. Chem. Phys.* 41, 3825(1964).
24. 文献23の外に、  
M. Barfield and D. M. Grant, 文献9, p. 176.  $K$  も与えられている。
25. (a) J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* 2, 20(1934). (b) H. H. Voge, *J. Chem. Phys.* 4, 581(1936). 文献7では交換積分を結合エネルギーの85%としている。
26. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition (Cornell University Press, New York, 1960), p. 85.

27. C. C. Roothaan, J. Chem. Phys. 19, 1445(1951)
28. H. J. Kopineck, Z. Naturforsch. 5a, 420(1950).
29. M. Karplus は文献 22 で、炭素の Z の値を 1.4877 とした。
30. L. Pauling and E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1935), p. 239.
31. R. Pariser and R. G. Parr, J. Chem. Phys. 21, 767(1953).
32. M. Barfield, J. Chem. Phys. 48, 4463(1968).
33. M. Karplus, J. Chem. Phys. 33, 1842(1960).
34. 直接的寄与は、Barfield の式<sup>23)</sup> から

$$\frac{1.395 \times 10^8}{\Delta E(\text{eV})} \frac{3}{2} \frac{K(N_1, C_3) - K(N_1, H_3) - K(H_1, C_3) + K(H_1, H_3)}{K(N, H) + K(C, H)} \text{ Hz}$$

となる。

35. H. M. McConnell, J. Mol. Spectry. 1, 11(1957)
36. 著者がピロールについて Mulliken 等<sup>16)</sup> の式を用いて計算した結果である。
37. 結合数 4 のスピン結合定数は、trans の conformation をもった平面ジグザグパス (path) のときに最大の正值をとる。M. Barfield and D. M. Grant, 文献 9, p. 192.
38. E. W. Garbisch, Jr., J. Am. Chem. Soc. 86, 5561(1964).

## 第 7 章 総 括

ピロール系化合物の NH プロトンの NMR スペクトルは  $^{14}\text{N}$  核の四重極緩和のために極めて線幅の広いシグナルを生ずる。そのため従来は精密な解析がなされていなかった。本研究は  $^{14}\text{N}$  核デカップリングを含む三重共鳴或は四重共鳴によってピロール系化合物の NMR スペクトルを解析して、符号まで含めてスピン結合定数を決定し、量子化学的計算結果と比較することを目的とした。NMR 定数の決定は二段階で行なわれた。まず N 核デカップルの NMR スペクトルを自作のプログラム NMRIT によって解析して化学シフトの値とスピン結合定数の絶対値を決定した。次に N 核デカップリングとプロトン照射（プロトン照射は部分デカップリング又は tickling の条件を満たしている）を含む三重共鳴或は四重共鳴によってスピン結合定数の相対符号を決定した。相対符号の決定は実験スペクトルを相対符号を仮定して計算した理論スペクトルと比較することによって行なわれた。理論スペクトルは自作の二重共鳴のプログラム NMDR によって計算された。実験はピロール、ピロール-2-カルボン酸、ピロール-2-アルデヒド、3-メチルピロールの 4 種類の化合物について行なわれた。その結果 NH プロトンと他の環 H プロトンの間のスピン結合定数は符号まで含めてほぼ等しい値をもっていること、ピロール-2-アルデヒドの NH プロトンとアルデヒドプロトンの間のスピン結合定数、 $J_{\text{CHO-NH}}$  を除いてすべてのスピン結合定数の符号は同符号であることが分かった。ただし 3-メチルピロールのメチルプロトンのスピン結合定数の符号はまだ決定していない。それ故定説に従って vicinal スピン結合定数の絶対符号を正であると仮定すれば、ピロール-2-アルデヒドの  $J_{\text{CHO-NH}}$  を除いてすべてのスピン結合定数の絶対符号は正であることが分かった。最後にピロールについて NH プロトンと他の環 H プロトンの間の等スピン結合の実験的事実が量子化学的計算によって説明されるかどうかを検討した。ピロールのスピン結合定数を拡張 Hückel MO 法と VB 法によって計算した。実験結果では、 $J_{12}$  と  $J_{13}$  の比 ( $J_{12}/J_{13}$ ) は約 +1.0 であるが、拡張 Hückel MO 法の計算では +125.0、VB 法の計算では -9.5 となった。何れの計算結果も測定値との一致は非常に悪く不満足な結果となった。実験結果を説明するためには励起状態や電子相関を考慮した更に精密な計算を必要とするであろう。

## 附 録 重なり積分の計算

著者の作製したプログラム“OVERL”では、分子の構成原子の座標を  $x, y, z$  座標で与え、 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  の原子軌道を基底函数にとっている。そこで二個の原子を結ぶ線が任意の方向を向いた時の重なり積分を計算するためには少し工夫が必要である。

Mulliken 等の論文 ( J. Chem. Phys. 17, 1248(1949) ) に、Slater 軌道の角度部分の函数  $Y(\theta, \phi)$  が、原子  $a, b$  に対して ( 図 1 参照 )

$$\begin{aligned} Y_{ns} &= (1/4\pi)^{1/2} \\ Y_{np\sigma} &= (3/4\pi)^{1/2} \cos\theta_i \quad (i=a \text{ or } b) \\ Y_{np\pi} &= (3/4\pi)^{1/2} \sin\theta_i \{ \cos\phi \text{ or } \sin\phi \} \quad (\text{A. 1}) \end{aligned}$$

である場合の重なり積分  $S_{a,b}$  の一般式が与えられている。

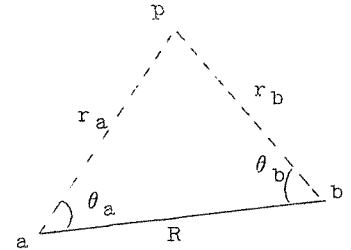


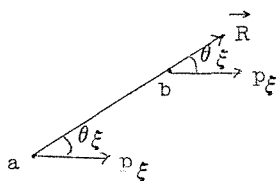
図 1. 電子  $p$  の座標。さらに  $\phi = \phi_a = \phi_b$ 。

従って  $p$  軌道を含む重なり積分を計算するためには、 $p_x, p_y, p_z$  を  $p_\sigma$  と  $p_\pi$  に分解しなければならない。函数  $Y(\theta, \phi)$  は球函数であるから、一般的にはこの分解は球函数の加法定理を用いてなされる。しかし  $p$  軌道 ( 一次の球函数 ) は座標変換に対してベクトルと同じように振舞うから、任意の  $p$  軌道はベクトルと同じように各成分の  $p$  軌道に分解することができる。

$p$  軌道と  $s$  軌道との重なり積分を求めるには、 $p$  軌道 ( $p_x, p_y, p_z$ ) を  $p_\sigma$  と  $p_\pi$  の軌道に分解すればよい。これは  $a$  と  $b$  を結ぶベクトル  $\vec{R}$  と  $x, y, z$  軸とのなす角の余弦 ( ベクトル  $\vec{R}$  の方向余弦 ) が分かれば簡単になされる。それ故、 $p$  軌道と  $p$  軌道との重なり積分の計算には問題はない。しかし二個の  $p$  軌道との重なり積分の計算には注意を要する。そこで  $p$  軌道と  $p$  軌道との重なり積分の計算について述べる。

$\xi, \zeta$  が一般的に  $x, y, z$  軸方向を表わすと仮定する。一般的に  $Sp_\xi, p_\zeta$  を計算する方法を考える。次の二通りの場合に分けて考える。

(I)  $\xi = \zeta$  の場合。  $Sp_\xi, p_\xi$  の計算



$\vec{R}$  ベクトルと  $\xi$  軸とのなす角を  $\theta_\xi$  とすれば、直ちに重なり積分の値は

$$Sp_\xi, p_\xi = -\cos^2\theta_\xi Sp_{\sigma, p_\sigma} + \sin^2\theta_\xi Sp_{\pi, p_\pi}$$

となる。

( A. 2 )

(II)  $\xi$  と  $\zeta$  が異なる場合。  $Sp_\xi, p_\zeta$  の計算

原子  $a$  から  $b$  に向うベクトルを  $\vec{R}$  とし、ベクトル  $\vec{R}$  と  $\xi$  軸、 $\zeta$  軸とのなす角を  $\theta_\xi, \theta_\zeta$  とすれば、 $Sp_\sigma, p_\sigma$  の寄与は  $-\cos\theta_\xi \cos\theta_\zeta$  である。

ベクトル  $\vec{R}$  の基点 ( 原子  $a$  の点 ) を原点とし、 $\xi$  軸、 $\zeta$  軸上の単位の長さだけ原点から離れた点を  $Q_1, Q_2$  とし、 $Q_1, Q_2$  から  $\vec{R}$  に垂線を下し、その足を  $D_1, D_2$  とする。すると線分  $D_1Q_1,$

## 附 録 重なり積分の計算

著者の作製したプログラム“OVERL”では、分子の構成原子の座標を  $x, y, z$  座標で与え、 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  の原子軌道を基底函数にとっている。そこで二個の原子を結ぶ線が任意の方向を向いた時の重なり積分を計算するためには少し工夫が必要である。

Mulliken 等の論文 ( J. Chem. Phys. 17, 1248(1949) ) に、Slater 軌道の角度部分の函数  $Y(\theta, \phi)$  が、原子  $a, b$  に対して ( 図 1 参照 )

$$\begin{aligned} Y_{ns} &= (1/4\pi)^{1/2} \\ Y_{np\sigma} &= (3/4\pi)^{1/2} \cos\theta_i \quad (i=a \text{ or } b) \\ Y_{np\pi} &= (3/4\pi)^{1/2} \sin\theta_i \{ \cos\phi \text{ or } \sin\phi \} \quad (\text{A. 1}) \end{aligned}$$

である場合の重なり積分  $S_{a,b}$  の一般式が与えられている。

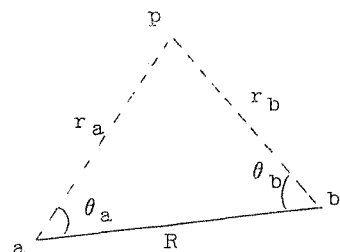


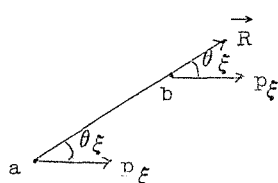
図 1. 電子  $p$  の座標。さらに  $\phi = \phi_a = \phi_b$ 。

従って  $p$  軌道を含む重なり積分を計算するためには、 $p_x, p_y, p_z$  を  $p_\sigma$  と  $p_\pi$  に分解しなければならない。函数  $Y(\theta, \phi)$  は球函数であるから、一般的にはこの分解は球函数の加法定理を用いてなされる。しかし  $p$  軌道 ( 一次の球函数 ) は座標変換に対してベクトルと同じように振舞うから、任意の  $p$  軌道はベクトルと同じように各成分の  $p$  軌道に分解することができる。

$p$  軌道と  $s$  軌道との重なり積分を求めるには、 $p$  軌道 ( $p_x, p_y, p_z$ ) を  $p_\sigma$  と  $p_\pi$  の軌道に分解すればよい。これは  $a$  と  $b$  を結ぶベクトル  $\vec{R}$  と  $x, y, z$  軸とのなす角の余弦 ( ベクトル  $\vec{R}$  の方向余弦 ) が分かれば簡単になされる。それ故、 $p$  軌道と  $p$  軌道との重なり積分の計算には問題は無い。しかし二個の  $p$  軌道との重なり積分の計算には注意を要する。そこで  $p$  軌道と  $p$  軌道との重なり積分の計算について述べる。

$\xi, \zeta$  が一般的に  $x, y, z$  軸方向を表わすと仮定する。一般的に  $Sp_\xi, p_\zeta$  を計算する方法を考える。次の二通りの場合に分けて考える。

(I)  $\xi = \zeta$  の場合。  $Sp_\xi, p_\xi$  の計算



$\vec{R}$  ベクトルと  $\xi$  軸とのなす角を  $\theta_\xi$  とすれば、直ちに重なり積分の値は

$$Sp_\xi, p_\xi = -\cos^2\theta_\xi Sp_\sigma, p_\sigma + \sin^2\theta_\xi Sp_\pi, p_\pi$$

となる。

( A. 2 )

(II)  $\xi$  と  $\zeta$  が異なる場合。  $Sp_\xi, p_\zeta$  の計算

原子  $a$  から  $b$  に向うベクトルを  $\vec{R}$  とし、ベクトル  $\vec{R}$  と  $\xi$  軸、 $\zeta$  軸とのなす角を  $\theta_\xi, \theta_\zeta$  とすれば、 $Sp_\sigma, p_\sigma$  の寄与は  $-\cos\theta_\xi \cos\theta_\zeta$  である。

ベクトル  $\vec{R}$  の基点 ( 原子  $a$  の点 ) を原点とし、 $\xi$  軸、 $\zeta$  軸上の単位の長さだけ原点から離れた点を  $Q_1, Q_2$  とし、 $Q_1, Q_2$  から  $\vec{R}$  に垂線を下し、その足を  $D_1, D_2$  とする。すると線分  $D_1Q_1,$

$D_2 Q_2$  の長さは、

$$\overline{D_1 Q_1} = \sin \theta \xi, \quad \overline{D_2 Q_2} = \sin \theta \zeta \quad (\text{A. 3})$$

となる。ベクトル  $\overrightarrow{D_1 Q_1}$  と  $\overrightarrow{D_2 Q_2}$  の間の角の余弦を  $a$  とすれば、 $Sp_{\pi, p\pi}$  の寄与は  $a \sin \theta \xi \sin \theta \zeta$  である。従って  $Sp_{\xi, p\xi}$  は、

$$Sp_{\xi, p\xi} = -\cos \theta \xi \cos \theta \zeta Sp_{\sigma, p\sigma} + a \sin \theta \xi \sin \theta \zeta Sp_{\pi, p\pi} \quad (\text{A. 4})$$

となる。よって  $a$  を計算すればよい。

ベクトル  $\vec{R}$ 、 $\overrightarrow{D_1 Q_1}$ 、 $\overrightarrow{D_2 Q_2}$  の方向余弦をそれぞれ  $(\ell, m, n)$ 、 $(\ell_1, m_1, n_1)$ 、 $(\ell_2, m_2, n_2)$  とすれば、

$$a = \ell_1 \ell_2 + m_1 m_2 + n_1 n_2 \quad (\text{A. 5})$$

である。今  $\xi = x$ 、 $\zeta = y$  である場合について考えてみよう。 $(\ell_1, m_1, n_1)$  は次の三つの条件から求められる。即ち  $\vec{R}$  と  $\overrightarrow{D_1 Q_1}$  は直交するから

$$\ell_1 \ell + m_1 m + n_1 n = 0 \quad (\text{A. 6})$$

方向余弦は規格化されているから、

$$\left. \begin{aligned} \ell^2 + m^2 + n^2 &= 1 \\ \ell_1^2 + m_1^2 + n_1^2 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A. 7})$$

二個のベクトル、 $\vec{R}$  と  $\overrightarrow{D_1 Q_1}$  は交わるから、

$$\begin{vmatrix} 1 & \ell & \ell \\ 0 & m & m \\ 0 & n & n \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A. 8})$$

である。 $(\text{A. 6}) \sim (\text{A. 8})$  式から、 $\overrightarrow{D_1 Q_1}$  の方向余弦は、

$$\begin{aligned} \ell_1 &= \frac{\sqrt{1-\ell^2}}{\sqrt{1-\ell^2}} \\ m_1 &= \frac{-m\ell}{\sqrt{1-\ell^2}} \\ n_1 &= \frac{-n\ell}{\sqrt{1-\ell^2}} \end{aligned} \quad (\text{A. 9})$$

となる。同様にベクトル  $\overrightarrow{D_2 Q_2}$  の方向余弦は、

$$\begin{aligned} \ell_2 &= \frac{-m\ell}{\sqrt{1-m^2}} \\ m_2 &= \frac{\sqrt{1-m^2}}{\sqrt{1-m^2}} \\ n_2 &= \frac{-mn}{\sqrt{1-m^2}} \end{aligned} \quad (\text{A. 10})$$

となる。故に  $a$  の値は、

$$a = \frac{-m\ell}{\sqrt{1-\ell^2} \sqrt{1-m^2}} = -\frac{\cos \theta_x \cos \theta_y}{\sin \theta_x \sin \theta_y} \quad (\text{A. 11})$$

となる。一般に  $\xi$  と  $\zeta$  に対して、

$$a = -\frac{\cos \theta \xi \cos \theta \zeta}{\sin \theta \xi \sin \theta \zeta} \quad (\text{A. 12})$$

となる。 $(\text{A. 4})$  と  $(\text{A. 12})$  式から重なり積分の値は、

$$Sp_{\xi, p\xi} = -\cos \theta \xi \cos \theta \zeta (Sp_{\sigma, p\sigma} + Sp_{\pi, p\pi}) \quad (\text{A. 13})$$

となる。

(I)の場合と(II)の場合を一つの式にまとめると、(A. 2)と(A. 13)式から

$$\begin{aligned} S_{P\xi, P\zeta} = & -\cos\theta_\xi \cos\theta_\zeta S_{P\sigma, P\sigma} \\ & + (\delta_{\xi\zeta} - \cos\theta_\xi \cos\theta_\zeta) S_{P\pi, P\pi} \end{aligned} \quad (\text{A. 14})$$

となる。ここで $\delta_{\xi\zeta}$ は、

$$\delta_{\xi\zeta} = \begin{cases} 0, & \xi \neq \zeta \text{ のとき} \\ 1, & \xi = \zeta \text{ のとき} \end{cases} \quad (\text{A. 15})$$

と定義する。

(A. 15)式から任意のP軌道とP軌道の間重なり積分が計算できる。



## 謝 辞

本研究は北海道大学工学部合成化学工学科化学工業材料講座で行なわれた。本研究を行なうにあたり御指導して載いた相馬純吉教授に深甚なる謝意を表します。核磁気共鳴室の下川繁三助手には三重共鳴の方法を御教示して載き、又実験の援助をして載いた。本研究を進めるにあたりC-60HLNMR装置を使わして載いた日本電子株式会社に感謝致します。本研究の計算は東大大型計算機センターのHITAC 5020-E及び北大大型計算機センターのFACOM 230-60で行なわれた。最後にX-Yプロッターを使わして載いた原子力工学科の小沢保和教授と成田正邦助教授に感謝致します。

昭和46年12月

## 研 究 業 績

### 発表論文

- (1) 金属イオンレドックス電極系の  
定電位制御特性と放射線による  
照射の効果

諸任高, 大橋弘士, 福井洋文  
電気化学, 36, 355 (1967)

- (2) Analysis of the N.M.R. spectrum of pyrrole

H. Fukui, S. Shimokawa and J. Sohma

Mol. Phys. 18, 217 (1970).

- (3) Analyses of the N.M.R. spectra of pyrrole derivatives;  
pyrrole-2-carboxylic acid and pyrrole-2-aldehyde

S. Shimokawa, H. Fukui and J. Sohma

Mol. Phys. 19, 695 (1970).

- (4) Analysis of the NMR. Spectrum of 3-methyl-pyrrole

H. Fukui, S. Shimokawa, J. Sohma, T. Iwadare

and N. Esumi

J. Mol. Spectry. 39, 521 (1971).

## 口頭発表

(1) 多重共鳴によるピロール及びその置換体のスピニ解析

福井洋文、下川繁三、相馬純吉

第7回NMR討論会、1968. 11.

(2) ピロールのNMR(第3報) ピロール-2-アルテヒドの遠隔スピニ結合定数の相対符号の決定について

福井洋文、下川繁三、相馬純吉

日本化学会第22年会、1969. 4.

(3) スクレオッドとニ価金属イオンの相互作用について(DMSO中でのPMRによる)

下川繁三、福井洋文、相馬純吉

第8回NMR討論会、1969. 9.

(4) 3-メチルピロールの相対符号について

(ピロールのNMR第4報)

福井洋文、下川繁三、相馬純吉、  
岩重司、江角直文

日本化学会第23年会、1970.4.

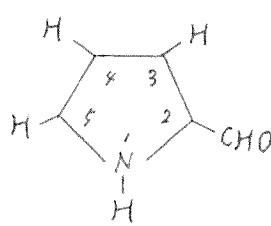
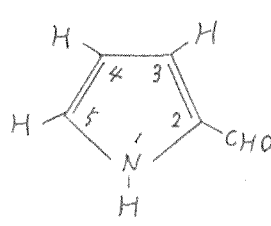
(5) 電解還元による有機ラジカルのNMR

(I) O.M.P.ニトロトルエンの $\alpha_{CH_3}$ の符  
号と電子交換速度について

下川繁三、福井洋文、相馬純吉  
第9回NMR討論会、1970.10.

## ヒロール及びヒキの誘導体のNMR

## 正誤表

ページ	行	誤	正
1	図 1		
"	15	全て	すべて
2	文献 2(a)	167 (1958)	168 (1958).
"	文献 4	A. B. Hornfeldt	A. B. Hörnfeldt
3	文献 16(c)	Instrumentation	Instrumentation.
"	文献 17	R. A. Hoffman, B. Gestblom and S. Gronowitz	R. A. Hoffman, B. Gestblom, S. Gronowitz and S. Forsén
"	文献 18	S. Forsen	S. Forsén
4	14	因数分解	因子分解 (以後同じ)
5	8	error	error
"	9	先ず	先ず
"	23	(S-R法)	(S-R法) <sup>8)</sup>
"	式(2.2)	$\lambda_{exp}$	$\lambda_{exp}$ (以後同じ)

ページ	行	誤	正
5	式(2.2)	Himp	H <sub>imp</sub> (以後同じ)
9	27	対角比	対角化
11	7	最確置	最確値
"	14	スペクトル $N$	ベクトル $N$
"	22	Submatrix	submatrix
"	"	F <sub>Z</sub>	F <sub>Z</sub> (以後同じ)
"	式(2.45)	I <sub>Z</sub>	I <sub>Z</sub> (以後同じ)
15	文献 2(b)	og	of
16	12	H <sub>Z</sub>	H <sub>Z</sub> (以後同じ)
18	26	ガラスチューブ管	ガラスチューブ管
"	29	Tetramethylsilane	tetramethylsilane
20	22	性を最小二乗法	性と最小二乗法
"	"	シュミレーション	シミュレーション (以後同じ)
"	表 3.1	2,593 ± 0.03 2,527 ± 0.03 2,734 ± 0.03 1,365 ± 0.03 1.858 ± 0.05 3.632 ± 0.05	2,593 ± 0.03 2,527 ± 0.03 2,734 ± 0.03 1,365 ± 0.03 1.858 ± 0.05 3.632 ± 0.05

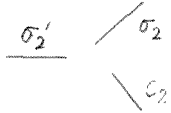

ページ	行	誤	正
21	3	MoLauchlan	McLauchlan
"	表 3.2	2,565 ± 0.03 2,331 ± 0.03 2,867 ± 0.03 3,645 ± 0.03 1,525 ± 0.03 2,629 ± 0.03	2.565 ± 0.03 2.331 ± 0.03 2.867 ± 0.03 3.645 ± 0.03 1.525 ± 0.03 2.629 ± 0.03
23	表 3.4	TNS	TMS
24	文献 1	Magnetism	Magnetism
"	文献 2(d)	M. L. Phys.	Mol. Phys.
"	文献 4	Mc Graw	McGraw
"	文献 7	Jap. J. Appl. Phys.	Jap. J. Appl. Phys.
29	図 3.4	アルテヒト・フォトン	アルテヒト・フォトン
32	23	強度 H <sub>2</sub> 、モ	強度 H <sub>2</sub> モ
"	28	組み合わせて	組合わせて
"	35	Population	population
34	8	起すに	起すのに
"	10	ハミルトニオン	ハミルトニオン
"	32	摂取項	摂動項

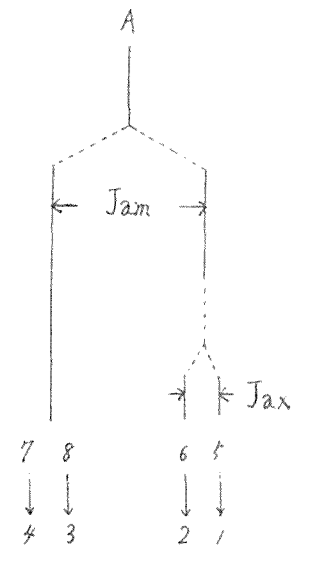
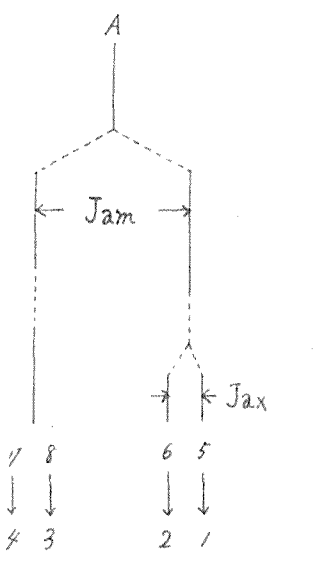
ページ	行	誤	正
35	3	となく	とおく
"	式(4.18)	$\mathcal{H}_R^\circ$	$\mathcal{H}_R^\circ$
"	8	$\gamma_{Rj}$	$\gamma_{Rj}$
"	29	$\omega_{Rij}$	$\omega_{Rij}$
36	4	スピンドル"ケップ"リング	スピンドル"カップ"リング
"	式(4.26)	$\mathcal{H}_R^\circ$	$\mathcal{H}_R^\circ$
"	式(4.27)	$\frac{1}{2} A_a - \frac{1}{2} A_x + \frac{1}{4} J_{ax}$	$\frac{1}{2} A_a - \frac{1}{2} A_x - \frac{1}{4} J_{ax}$
"	式(4.28)	3行2列の行列要素の <u><math>R_{33}^\circ</math></u> を 4行2列の行列要素の <u><math>\frac{1}{2} V_{2x}</math></u> を	<u><math>\frac{1}{2} J_{ax}</math></u> <u><math>\frac{1}{2} V_{2a}</math></u>
37	式(4.34)	$ A_x ,  J_{ax} ,  J_{ax} ,  V_{2a} $	$ A_x ,  J_{ax} ,  V_{2a} $
"	式(4.35)	$\mathcal{H}_R^\circ$	$\mathcal{H}_R^\circ =$
"	28	直交交換	直交変換
39	12	部分テ"カップ"リング	部分テ"カップ"リング
41	21	$I + (i)$	$I + (i)$
42	11	巾	幅



ページ	行	誤	正
42	13	$r \rightarrow p$	$r \rightarrow p$
"	式(4.50)	$\langle F_z \rangle_i \langle F_z \rangle_j$	$\langle F_z \rangle_i > \langle F_z \rangle_j$
44	文献1	W.G. Schneider,	W.G. Schneider
"	文献8(a)	Z. Naturforsch., 22a,	Z. Naturforsch. <u>22a</u> ,
"	文献9	J. Chem. Phys. 54,	J. Chem. Phys. <u>54</u> ,
"	文献10(a)	D.F. Evans and J.P. Maher	J.P. Maher and D.F. Evans
"	文献10(b)	R. Freeman	R. Freeman
"	文献12	Phys. Rev. 102,	Phys. Rev. <u>102</u> ,
45	文献22(b)	Phys. Rev. 102,	Phys. Rev. <u>102</u> ,
"	文献22(c)	Chem. Rev. 63,	Chem. Rev. <u>63</u> ,
"	18	I+	I+
"	22	位値	位置
"	文献25(b)	文献16(a) (40)式	文献16(a), (40)式
"	34	F+	F+
47	14	フラン-2-アルテヒト	フラン-2-アルテヒト

ページ	行	誤	正
48	29	30 Hz の	3.0 Hz の
"	33	(30 Hz)	(3.0 Hz)
49	4	2.5 H	2.5 H (以後同じ)
"	"	3.4 H	3.4 H (以後同じ)
52	1	乞れ敬 Cohen	乞れ敬. Cohen
"	5	ピロール-2-アルデヒド	ピロール-2-アルデヒド
"	文献 1	D. F. Evans and J. P. Maher	J. P. Maher and D. F. Evans
53	文献 3	S. Forsén	S. Forsén
64	1	Hückel	Hückel
"	2	Hückel	Hückel
"	13	Hückel	Hückel
"	15	附録 A 参照	附録参照
"	16	Complete	complete
"	17	Overlap	overlap
68	7	K(H <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> )	K(H <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> )

ページ	行	誤	正
68	7	$K(H, N_2)$	$K(H, N_2)$
"	式(6.21)	$\left[ \frac{-K(C_3, \sigma_2')}{K(C, H) + K(C, N)} \right]$	$\left[ \frac{-K(C_3, \sigma_2')}{K(C, H) + K(C, N)} \right]$
"	図3		
71	文献7	J. Chem. Phys. 30.	J. Chem. Phys. 30,
"	文献9	Resonances	Resonance
"	"	Vol. 1, p. 173	Vol. 1, p. 173
"	18	存在解率	存在確率
"	30	p. 177. に与	p. 177 に与
"	35	p. 176. に与	p. 176 に与
"	文献25(b)	85%	-85%
74	18	P軌道とP軌道	P軌道とS軌道
75	4	$S_{p^5, p^5}$	$S_{p^5, p^5}$
76	式(A.14)	$S_{p\sigma}, p\sigma$	$S_{p\sigma}, p\sigma$
"	7	(A.15)式	(A.14)式

ページ	行	誤	正
3	文献 18	Acta chem. Scand.	Acta Chem. Scand.
40		 <p>A</p> <p>Jam</p> <p>Jax</p> <p>7 8      6 5</p> <p>↓ ↓      ↓ ↓</p> <p>4 3      2 1</p>	 <p>A</p> <p>Jam</p> <p>Jax</p> <p>11 8      6 5</p> <p>↓ ↓      ↓ ↓</p> <p>4 3      2 1</p>