総説と解説

核四重極共鳴から見た水素結合

檜 山 行 雄

イリノイ大学 化学教室

(1982年6月23日受理)

Hydrogen Bond Studies by Nuclear Quadrupole
Resonance Spectroscopy

Yukio HIYAMA

School of Chemical Sciences, University of Illinois Urbana, Illinois 61801 USA

(Received June 23, 1982)

1. 緒 言

核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance: NQR)¹⁾ は原子核の電気四重極モーメント (Nuclear Quadrupole Moment: Q) と核位置における電場勾配 (Electric Field Gradient: EFG) との相互作用に基づく磁気共鳴の仲間である。実験的な難かしさのため他の磁気共鳴の方法と較べ活用されてはいなかったが核磁気共鳴 (NMR) との二重共鳴, コンピュータの発展によるパルス FTNQR が開発され近年データ量は加速度的に増えつつある。この総説では重水素, 窒素-14, 酸素-17 の NQR を通して見た水素結合を解説してみたいと思う。

1.1 水素結合

水素結合は水素供与体 DH, 例えば OH, NH と水素受容体 A, 例えば O, =N-, F, Cl, S が会合したときに $DH \cdots A$ の型で生じる。一般に水素結合エネルギーは 5 Kcal/mol 程度で共有結合エネルギーより1桁ほど小さい。しかしファンデルワールス力より大きい。このため H_2O の沸点, 融点を大幅に上昇させている。このほか材料の性質や, 生体系で水素結合は重要な役割を果たしている。

リン酸二水素カリウム (KH_2PO_4 : Potassium Dihydrogen Phosphate KDP) は 123 K 以下で強誘電体と

なりその重水素置換体である DKDP のキュリー温度 (T_c) は 220 K に上昇する²⁾。同位体効果が 100 K の転移温度の差となることからこの結晶内で水素が特異なふるまいをしているのがうなづける。Slater³⁾ は KDP の強誘電性の原因は T_c 以下での水素結合の “ordered state” にあり水素の移動が自発分極の変化に対応し高温相では “ordered state” が解消されると説明した。その後この相転移は水素の運動と重い原子の振動 (“soft mode”) との相互作用によって引き起こされると説明された⁴⁾。Fig. 1 に DKDP の強誘電相での結晶構造を示す。

生体中で遺伝情報をつかさどる DNA は Fig. 2 に示すような二重らせん構造をとる。この二つのらせん (strand) を結びつけるのがアデニン, シトシン, グアニン, チミン等核酸塩基間の対 (base pair) である。この塩基対は Fig. 3 に示すような水素結合で結ばれている⁵⁾。DNA のリン酸部分に金属が相互作用すれば DNA を安定化し塩基対の水素結合部分に相互作用すれば不安定化が起こると言われる⁷⁻⁹⁾。各種発ガン性物質が塩基対水素結合を攻撃とする⁸⁾とされそれを Fig. 3 に同時に示した。

水素結合の研究は理論的にはもとより実験的にも X 線回折, 中性子回折, 赤外分光, ラーマン分光, UV スペクトル, NMR, 熱測定等々さまざまな方法で研究されまとまった著作物もある¹⁰⁻¹²⁾。

Fig. 1. KD_2PO_4 (DKDP) の結晶構造 (C 軸投影)
重水素の位置は "ordered state".

Fig. 2. DNA の二重ラセン構造.

Fig. 3. 核酸塩基対 (グアニンシトシン) と発ガン性物質, MNU: N-methylnitrosourea, MMS: methyl methanesulfonate, DMN: dimethylnitrosamine EMS: ethylmethanesulfonate

1.2. 核四重極共鳴(Nuclear Quadrupole Resonance: NQR)¹⁸⁾

原子核中の陽子数(原子番号), 中性子数がともに偶数である以外の原子核は核スピンをもつ. さらに核スピンをもつものの中のおよそ3分の2の核が1以上の核スピンをもち核四重極モーメント (Nuclear Quadrupole Moment: Q) をもつ. この Q と原子核位置における電場勾配 (Electric Field Gradient: EFG) との相互作用が核四重極相互作用 (Nuclear Quadrupole Interaction) でそのハミルトニアン $\mathcal{H}_Q$ は (1) 式のように書ける.

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQq_{zz}}{4I(I-1)} \left\{ 3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (1)$$

I は核スピン, I は核スピン演算子, q_{ij} は EFG テンソル成分, η は $(q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$ で与えられる EFG の軸対称性からのずれを表わす非対称定数 (asymmetry parameter). 便宜的に $|q_{zz}| \geq |q_{yy}| \geq |q_{xx}|$, $0 \leq \eta \leq 1$ となるように座標を決めそれを主軸座標系 (Principal axis system) と呼ぶ. 結局 $\mathcal{H}_Q$ は原子核, e^2Qq_{zz}/h (四重極結合定数, Nuclear Quadrupole Coupling Constant: NQCC) と η で決定される. 核スピンの場合のエネルギー単位を Fig. 4 に示す.

外部磁場 (H_0) が存在する場合(NMR)は $\mathcal{H}_z = -\gamma H_0 I_z$ (γ : 磁気回転比) が $\mathcal{H}_Q$ に加わり核スピン単位は次のようなハミルトニアン $\mathcal{H}_{\text{total}}$ で決定される.

Fig. 4: 左) $I=1$ の場合 ν_+ , ν_- , ν_0 三本の遷移があり

$$\frac{e^2Qq_{zz}}{h} = \frac{2}{3}(\nu_+ + \nu_-), \eta = \frac{2\nu_0}{e^2Qq_{zz}/h} \quad \text{で NQCC, } \eta \text{ が決定できる.}$$

右) $I=5/2$ の場合二重に縮退した準位が三つありその間三本の共鳴線が期待される. NQCC と η は解析的に求められる⁹⁹⁾.

$$\frac{e^2Qq_{zz}}{h} = \frac{20}{3\sqrt{7}} (\nu_2^2 + \nu_2\nu_1 + \nu_1^2)^{1/2} \cos(\phi/3)$$

$$\eta = \sqrt{3} \tan(\phi/3)$$

$$\cos \phi = \frac{7\sqrt{7}}{20} \cdot \frac{(\nu_2 + 2\nu_1)(\nu_2 - \nu_1)(2\nu_2 + \nu_1)}{(\nu_2^2 + \nu_2\nu_1 + \nu_1^2)^{3/2}}$$

$$\mathcal{H}_{\text{total}} = -\gamma H_0 I_z + \mathcal{H}_Q(I^2) \quad (2)$$

ここで重要なのは $\mathcal{H}_Z$ の量子化軸と $\mathcal{H}_Q$ の量子化軸が異なることである。したがって NMR で $\mathcal{H}_Q$ の中味 (NQCC と η) を精度よく測定するためには単結晶の試料が必要となる。Fig 5 (A) は $I=1$ の $\mathcal{H}_{\text{total}} = \mathcal{H}_Z$ の場合、(B) は四重極相互作用のある場合: $\mathcal{H}_{\text{total}} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q$ 、(C) は単結晶試料を磁場中でまわしたときのものを示している。(C) のようなパターンから NQCC, η さらに

Fig. 5. $I=1$ NMR A) 四重極効果のない場合, B) 四重極効果によるスペクトルの分裂, C) 1,3 ジフェニル 1,3 プロパンジオンの単結晶 C 軸まわりの回転角における ^2H NMR (C- ^2H サイト)

EFG テンソルの配向が決定できる。

Table I にこの総説でとりあつかう ^2H , ^{14}N , ^{17}O の核の四重極モーメント, NQCC の値をかかげた。

EFG は四重極核周囲の電荷分布によって決定されるが主なものに自分自身の電子, 隣接原子の電子, 隣接原子の核の電荷があげられる。水素の場合, 自身の電子は S 軌道であるためこれからの EFG への寄与はない。最近接の原子の電子, 原子核のプラスチャージで EFG は決定される。水酸基 (OH) 中 ^2H の EFG は酸素の原子核からの寄与が電子からのそれを上まわる¹⁴⁾ とされこの場合の NQCC の符号はプラスとなる。

一方窒素, 酸素の EFG は自分自身の 2p 電子の分布で決定される^{13,15)} EFG テンソルの主軸方向が他の方法 (例えば前出単結晶 NMR) でわかっているならば NQCC と η から自身の価電子分布が定量的に算出で

Fig. 6. 四重極核 Q の価電子が $sp^2 + \pi$ 軌道をとる場合の Townes-Dailey¹⁷⁴⁾ (T-D) population analysis. 混成軌道は下のように書け, population をそれぞれ $\pi, 2, 3, 4$ ($=3$) とする。

$$\begin{aligned} \phi_1 &= P_z & \pi \\ \phi_2 &= aS + (1-a^2)^{1/2} P_x & 2 \\ \phi_3 &= (1-a^2/2)^{1/2} S + 2^{1/2} P_y & 3 \\ \phi_4 &= (1-a^2/2)^{1/2} S - 2^{1/2} P_y & 4 \\ a &= \cot(\gamma) \end{aligned}$$

図のように仮に座標系をとり, 各方向の EFG 成分を書き下すと

$$\begin{aligned} q_{zz} &= \{\pi - 1/2 \cdot (1-a^2) \cdot 2 - 3 - 4\} q_0 \\ q_{yy} &= \{-\pi/2 + (1-a^2) \cdot 2 - 3 - 4\} q_0 \\ q_{xx} &= \{-\pi/2 - 1/2 \cdot (1-a^2) \cdot 2 + 2 \cdot 3 + 2 \cdot 4\} q_0 \end{aligned}$$

となる。次に $|q'_{zz}| \geq |q'_{yy}| \geq |q'_{xx}|$ となるように EFG 主軸方向 (X', Y', Z') を決定し, 実験データ (NQCC と η) を代入し各電子密度を計算する。p 電子 1 コがつくる EFG (q_0) の値と未知数 3 つ ($\pi, 2, 3$ ($=4$)) のうち 1 つを仮定すると他の電子密度が計算できる。

Table I. 本稿でとりあげる四重極核種

元 素	核 種	自然存在比 (%)	スピン I	Q (10^{-24}cm^2)	NQCC (MHz)	^1H -60 MHz の磁場におけるラマア周波数 (MHz)
水 素	^2H	1.6×10^{-2}	1	$+2.8 \times 10^{-3}$	0~0.25	9.21
窒 素	^{14}N	99.6	1	$+7.1 \times 10^{-2}$	0.5~6.0	4.33
酸 素	^{17}O	3.7×10^{-2}	5/2	-4×10^{-3}	3~20	8.13

きる。これを Townes と Dailey¹⁷⁴⁾ (T-D) の population analysis という。sp² 混成軌道+ π 軌道に対する T-D の計算例を Fig. 6 に示す。

2. 測定法

2.1 NQR

2.1.1 Single Resonance

NQR の測定法* は共鳴周波数が同じラジオ波領域にある NMR の実験技術に似ている。磁場掃引 (時として周波数掃引) の CW-NMR に相当するものに再生式¹¹⁵⁾、超再生式検出器¹⁾があり、パルス NMR に相当するものにパルス NQR¹⁾がある。これらのものは NMR スペクトロメータから磁石をとったものとほとんど同じである。しかし核種が決まれば比較的狭い周波数範囲におさまる NMR に対し NQR では同一核種に対し広い周波数領域をカバーしなければならない。(例 Table I) これが NQR の実験を難しくしている大きな原因である。上に述べた直接 NQR を測定する方法は低い周波数領域で特に感度が悪くなる。これに対し二重共鳴では ²H, ¹⁴N など低い周波数領域の NQR が観測可能である。

2.1.2. 磁場循環二重共鳴による NQR**

天然存在比が小さく (例えば ¹⁷O), 又は共鳴周波数が低く (例えば ²H), 直接共鳴を観測するのが難しいものをプロトン等の高感度な NMR を通じて NQR の遷移を観測しようとするものが磁場循環二重共鳴 (Field Cycling Double Resonance: FCDR) である^{18,19)}。実験スキームを Fig. 7 に示す。試料 (プロトン等の A 核と四重極核 B をふくむ) に高静磁場 H₀ (~1T) をスピニングが平衡に達するまであて H₀ をとり去る。(Fig. 7 中 1) 次に B 核共鳴周波数周辺 (周波数 ν_B) の高周波磁場 H_{1B} を照射し (Fig. 7 中 2) 再び H₀ をかけ A 核の NMR 信号強度を記録する。(Fig. 7 中 3) ν_B をこのサイクル (Fig. 7 1~3) 毎にステップ的に変え実験を進める。 ν_B が B 核の共鳴周波数 (Fig. 4) に一致すれば A 核 NMR 強度が減少する。この FCDR で B 核の共鳴が観測されるメカニズムとして準位交叉 (Level Crossing: LC), 実験室系スピン混合 (Spin Mixing in the Laboratory Frame: LF), Continuous Coupling (CC), Coupled Multiplet (CM) そして固体効果 (Solid

Effect: SE) がある***。

a) 準位交叉 (LC)^{20,21)} Fig. 8 に H₀ をゼロから高静磁場に連続的に変化させたときの A 核 (スピン 1/2), B 核 (スピン 1) のエネルギー準位の変化を示す。ある H₀ で両スピン系の準位が一致しこの時両方の占拠数比が同一となる。1 回の実験サイクル (Fig. 7) で 2 度これが起こる。Fig. 7 中 2 で B 核を飽和させるだけで A 核の NMR 強度の減少となって B 核共鳴が観測される。

b) 実験室系スピン混合 (LF) Fig. 7 の 2 において A 核, B 核を混合させるには Hartmann-Hahn²²⁾ の条件
$$\gamma_A H_{10c} \approx \gamma_B H_1 \quad (3)$$
 を実験室系で満足させる必要がある。ここで γ_A, γ_B は A, B 核磁気回転比, H_{10c} は A 核の感じる局所磁場。 $\gamma_H/\gamma_{^{17}O}$ はほぼ 7 で, H_{10c} が数 Gauss であるから ¹⁷O に必要な H₁ は 10 Gauss 以上である。H₁ の位相をある周期毎**** に 180° 変え B 核のスピン温度を高く保つと複数回のスピン混合が可能で天然存在の ¹⁷O の信号も観測できる^{15,23)}。しかしこの方法は半整数スピンのみに有効である。

c) DRCM/DRCC DRLF に似たメカニズムに DRCM^{24,25)} と DRCC^{26,27)} がある。前者は前出 Hartmann-Hahn の条件式 ((3) 式) の右辺を B 核の感ず

Fig. 7. 磁場循環二重共鳴のスキーム。

Fig. 8. 準位交叉。A 核 (I=1/2), B 核 (I=1) の核エネルギー準位の外部磁場による変化。

* 外部磁場ゼロであることから PQR (Pure Quadrupole Resonance) と呼ばれることもある。

** 実験装置は文献 18), 19), 21), 38)-40) を見ていただきたい。

*** 各略号の前に DR (Double Resonance) をつけて四文字の略号で表わすことが多い。例えば DRSE。

**** およそ A-B 核の交叉緩和時間 (~1ms)

る双極子場におきかえるもので、DRLFで必要であった大きな高周波磁場 (H_{1B}) は必要でなくなる。この小さい H_{1B} のためスペクトルが DRLF と比較し高分解化され四重極核の感じる双極子場の大きさはもとより方向性、さらに NQCC の符号といった細かい情報が得られる。

DRCC は A 核の単位 ($H_0=0$ 又は数+ガウスにおける) と B 核の準位を常に一致させようというものである²⁶⁾。特に ^2H -NQR に応用され天然存在のもの²⁷⁾ が観測されている。

d) 固体効果(SE) 非常に強い高周波磁場 (H_{1B}) を用いるとスピンを2コ同時にフリップすることが可能となる*。これを固体効果とよぶ²⁸⁾ Fig. 9 に MgF_2 の SE スペクトルを示す。 ^{25}Mg の熱容量が小さいため ^{25}Mg の $|\pm(1/2)\rangle \leftrightarrow |\pm(3/2)\rangle$ そのものの吸収 (DRLC) は非常に小さく ^{19}F のフリップに基づく吸収が大きく観測されている²⁹⁾。

2.2. 単結晶 NMR

単結晶の NMR で Fig. 5 (b) に示したような回転パターンを求めることにより NQCC, η はもとより EFG の主軸方向を決定できる。Pound の実験³⁰⁾ 以来各核種にこの方法が応用された^{31,32)}。NQCC がラーマ周波数に比較して小さいもの (例えば ^2H) は実験的に比較的やさしく数多くの研究例がある。一方 NQCC がラーマ周波数に同等 (例えば多くの ^{14}N) になると実験が難しく** なり研究例は限られる。回転系二重共鳴²²⁾, ³³⁻³⁵⁾ (Double Resonance in the Rotating Frame: DRRF), プロトンエンハンス-NMR³⁶⁾ がこの場合用いられる。現在行なわれる単結晶 NMR は NQCC を求めるのではなく EFG 主軸方向, あるいは化学シフトテンソルを決めることを目的としていることがほとんどである。

Fig. 9. 固体効果による ^{25}Mg (MgF_2) NQR スペクトル。500 KHz, 600 KHz のピークは ^{19}F のフリップによるもので ^{25}Mg そのものの吸収は 560 KHz。

* このダブルフリップの遷移確率は通常のもの 100 万分の 1 程度であるが遷移確率が H_{1B} の 2 乗に比例するため強い高周波磁場下で起こる。

** 半整数スピンの場合二次の四重極シフトを追跡することが可能³⁷⁾。

3. 重水素

3.1. 水素結合強度と ^2H 四重極結合定数

Soda と Chiba^{41,42)} が $\text{OH}\cdots\text{O}$ 型水素結合で $\text{H}\cdots\text{O}$ 距離と ^2H の NQCC (DQCC) との間に良い相関があるのを見出し以来、DQCC と $\text{H}\cdots\text{O}$ 又は $\text{O}\cdots\text{O}$ 距離との相関をとることが再々試みられている。 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 直線型水素結合の DQCC のデータは Table II にあるように多数蓄積されている。ここに集めたものは水素結合が “static”*** なもので $\text{O}\cdots\text{O}$ 距離が 0.005 Å 以内で決定されているもののみである。Fig. 10 にこのデータをプロットした。最小二乗法で求めた $\text{O}\cdots\text{O}$ 距離と DQCC, η の関係は次のようになる⁴⁴⁾。

$$e^2Qq_{zz}/h = -5414.7 + 4113.7 R_{\text{O}\cdots\text{O}} - 857.02 R_{\text{O}\cdots\text{O}}^2 + 38.146 R_{\text{O}\cdots\text{O}}^3 \quad (4)$$

$$\eta = 10144.342 - 18198.0377 R_{\text{O}\cdots\text{O}} + 13051.9849 R_{\text{O}\cdots\text{O}}^2 - 4678.13754 R_{\text{O}\cdots\text{O}}^3 + 837.92196 R_{\text{O}\cdots\text{O}}^4 - 59.99982 R_{\text{O}\cdots\text{O}}^5 \quad (5)$$

^2H の価電子はもちろん 1s 軌道にありこの電子からの ^2H EFG への寄与はない。したがって ^2H EFG は近接の原子の電子あるいは近接原子核の価電によって決定

Fig. 10. $\text{OH}\cdots\text{O}$ 型水素結合における DQCC ○: 非対称水素結合, ●: 対称水素結合, □: 非直線型水素結合。

*** “static” でない例として結晶水 (H_2O) が C_2 軸方向にフリップしているものがあげられる。DQCC の値で 50 KHz 前後で多くの hydrate の高温相で見られる⁴³⁾

Table II. 重水素核四重極パラメータと水素結合中の O...O 距離

化 合 物	e^2Qq_{zz}/h (KHz)	η	Ref.	O...O(A) 距 離	Ref.
CuSO ₄ ·5H ₂ O	241.5(13)	0.096(8)	42	2.999(4)	46
	225.6(11)	0.117(7)		2.851(4)	
	232.4(8)	0.083(5)		2.803(4)	
	219.8(7)	0.114(6)		2.800(4)	
	211.6(14)	0.134(9)		2.767(4)	
	208.3(8)	0.110(7)		2.761(4)	
	203.1(9)	0.106(4)		2.740(4)	
	212.2(17)	0.142(11)		2.717(4)	
	208.3(13)	0.113(9)		2.715(5)	
	200.2(11)	0.117(11)		2.681(4)	
LiClO ₄ ·3H ₂ O	245.2(1)	0.107(1)	47	2.989(2)	48
Na ₂ S ₂ O ₆ ·2H ₂ O	244.0(30)	0.103(3)	49	2.995(2)	50
	236.0(30)	0.116(3)		2.810(2)	
L-Serine	244.4(1)	0.115(3)	51	2.918(3)	52
α -H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	237.2(7)	0.108(4)	53	2.906(2)	54
	229.4(18)	0.102(10)		2.879(2)	
	107.1(5)	0.133(5)		2.524(2)	
LiHCO ₂ ·H ₂ O	231.3(6)	0.097(3)	55	2.896(2)	56
	198.7(4)	0.060(5)		2.714(2)	
β -H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	232.2(10)	0.064(5)	53	2.855(2)	54
	223.9(8)	0.085(5)		2.834(3)	
	134.7(4)	0.108(6)		2.538(2)	
NaHC ₂ O ₄ ·H ₂ O	235.2(19)	0.09 (1)	57	2.824(1)	58
	228.5(16)	0.13 (1)		2.806(1)	
L-asparagine H ₂ O	233.4	0.150	51	2.812(2)	59
	233.9	0.149		2.843(2)	
SnCl ₂ ·2H ₂ O	223.3(4)	0.206(3)	60	2.808(4)	61
	193.2(5)	0.112(3)	60	2.718(6)	
	194.2(3)	0.066(4)		2.702(5)	
L-Hydroxyproline	214.9(9)	0.163(3)	51	2.792(2)	62
L-Serine Monohydrate	211.7(1)	0.154(3)	51	2.785	63
	236.9	0.11		2.809(5)	
	240.0	0.11		2.877(5)	
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	213.3(4)	0.090(2)	64	2.743(4)	65
K ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	216.0(4)	0.076(8)	66,67	2.754(2)	68
Te(OH) ₆	201.5(1)	0.069(2)	69	2.730(2)	70
	197.1(1)	0.138(2)		2.696(2)	
	201.9(1)	0.123(2)		2.695(2)	
	196.8(1)	0.087(5)		2.685(2)	
BeSO ₄ ·4H ₂ O	194.8(3)	0.123(3)	55	2.684(5)	71
	181.1(4)	0.226(4)		2.617(5)	
isophthalic acid	178.1	0.134	72	2.682	73
	165.6	0.135		2.581	
β H ₂ C ₂ O ₄	178.9	0.139	72	2.674(2)	74
DL-Serine	194.1(1)	0.164(3)	51	2.671(1)	63

(Continued from Table II)

化 合 物	e^2Qq_{zz}/h (KHz)	η	Ref.	O...O(A) 距 離	Ref.
H ₂ SeO ₃	196.3(5)	0.082(4)	69	2.667(2)	75
	165.4(5)	0.102(5)		2.621(2)	
L-Tyrosine	193.1(1)	0.156(3)	51	2.666(3)	76
1, 1-Cyclobutanedicarboxylic Acid	167.9(15)	0.109(6)	77	2.649(5)	78
	174.1(15)	0.109(6)		2.644(5)	
Maleic Acid	170.9(1)	0.115(3)	79	2.643(2)	80
	139.9(1)	0.174(3)		2.502(2)	
salicylic acid	174.1(4)	0.152(4)	16,72	2.636	81
benzoic acid	167.3(3)	0.14 (2)	16,72	2.633	82
KHSO ₄	176.0(5)	0.156(7)	69	2.630(5)	83
	174.4(2)	0.164(2)		2.583(5)	
Formic Acid	161.2(1)	0.122(1)	79	2.624(2)	84
4-Chlorobenzoic Acid	161.7(7)	0.167(12)	16,72	2.615(5)	85
KD ₃ (SeO ₃) ₂	151. (3)	0.138(7)	86	2.623(2)	87
	127. (3)	0.097(5)		2.580(2)	
NaHCO ₃	148.8(10)	0.182(5)	69	2.611	88,89
KHCO ₃	155.5(2)	0.186(2)	90	2.607(2)	91
RbH ₃ (SeO ₃) ₂	161.1	0.103	92	2.599(2)	93
	149.6	0.131		2.570(2)	
	119.7	0.190		2.512(2)	
(NH ₄)HC ₂ O ₄ ·1/2H ₂ O	129. (3)	0.29 (3)	94	2.561(2)	95
Potassium Acid Phthalate	122.7(2)	0.111(3)	16	2.546	96
NH ₄ H ₂ PO ₄	119.6(8)	0.053(8)	41	2.490(1)	97
KH ₂ PO ₄	119.5	0.049	98	2.487(5)	5
Potassium Oxodiacetate	64. (2)	0.29 (2)	100	2.476(2)	101
Sodium Oxodiacetate	48. (2)	0.38 (2)	100	2.462(3)	101
Rubidium Oxodiacetate	41. (1)	0.30 (2)	100	2.449(3)	101
Potassium Hydrogen Maleate	57.2	0.516	103	2.437(4)	104,105
Potassium Hydrogen Chloromaleate	57.3	0.523	103	2.403(3)	106

される。さらに EFG の r^{-3} 依存性より最近接の原子までの距離が重要なパラメータとなることは言うまでもない。Table II のデータの内、最近の DRLC (粉末試料) で測定されたもの以外はすべて単結晶の ^2H NMR によるものである。したがってこれらの試料に対しては DQCC, η の値はもとより ^2H EFG の配向も決定されている。Z 主軸は $^2\text{H}-\text{O}$ 結合方向である。Fig. 10 のように O...O 距離と DQCC の相関をとることは O...O が決まれば O—H 結合 (平衡) 距離が自動的に決まることを期待している*。Fig. 10 の 2.6 Å 以上を見る限りこれは正しそうである。O—H 平衡距離を決定すると考えられる OH の酸度, O の塩基度がまわりの官能基

によらず一定であると考えことはむしろ不自然であろう。事実 Fig. 10 中水素結合の強い領域では回帰曲線 ((4) 式) からのずれが大きくなっている。これに対する考察は十分なされておらず今後の課題である。

Fig 10. の O...O 2.5 Å 以下 DQCC 70 KHz 以下に 5 点がグループをつくっている。これらは対称型水素結合 (O...H...O) によるものである。マレイン酸水素カリウムは X 線回折¹⁰⁵⁾, 中性子回折¹⁰⁴⁾, IR スペクトル¹⁰⁷⁾, ラーマンスペクトル¹⁰⁸⁾, ^2H 単結晶 NMR⁴¹⁾ と各種方法でこの対称型水素結合が検討されている。DQCC は 57.2 KHz と小さく η は 0.516 とかなり大きい。この ^2H NQR パラメータが対称型水素結合の特徴とされる。Table II の他にマレイン酸水素ルビジウムの DQCC, η がそれぞれ 56.7 KHz 0.511 と報告されこれも対称型水素結合を

* 中性子回折のデータによると O...O 距離と O—H 距離には良い相関がある⁴⁵⁾

Table III. 非直線型水素結合における重水素核四重極パラメータ

化 合 物	e^2Qq_{zz}/h (KHz)	η	O...O (距 離 (Å))	Reference
1, 3-Diphenyl-1, 3-propanedione	120.7(1)	0.326(4)	2.459	111
Salicylamide	166.5(2)	0.195(5)	2.49	112
1, 4-Dihydroxyanthraquinone	195.0(2)	0.133(4)	2.576	113
Tropolone	211.6(3)	0.081(5)	2.553	114
Salicylic acid	216.7(2)	0.138(4)	2.606	81
O-Nitrophenol	221.1(2)	0.121(4)	2.587	116
1-Hydroxy-9-fluorenone	228.0(1)	0.096(2)	2.822	16
3-Hydroxy-2-naphthoic acid	219.3(1)	0.155(2)	2.66	117
1-Hydroxy-2-naphthoic acid	208.9(1)	0.147(2)	2.58	118

もつものと考えられる¹⁰⁸⁾。

KDP のキュリー温度以下での DQCC は 119.5 KHz で、この値から非対称型水素結合 (OH...O) をもつことが言える。これは 1 で述べた結晶構造、強誘電性発生原理をサポートする。キュリー温度以上においても 117 KHz という DQCC をもつので対称型水素結合ではないと言える。KDP に似た構造をもち同様に強誘電性を示す KH_2AsO_4 のキュリー温度以上での単結晶 ^2H NMR によると DQCC はキュリー温度以下とほとんど変化は見られず物理的に異なって見えていた* 二つの ^2H のサイトが一つに見えることが報告されている¹⁰⁹⁾。これはキュリー温度以上においても非対称型水素結合をつくっているが重水素が ^2H NMR 観測時間 (10^7Hz) より速く二つの平衡点間を移動していることを示すものである。

このように DQCC は水素結合のジオメトリーに敏感である。そこで筆者らは分子内水素結合の構造が A のように非局在化したものか B のように二つの状態の平衡になっているかが問題の¹¹⁰⁾ β -ジカルボニル化合物中の ^2H -NQR を測定しその分子内水素結合を検討した¹⁶⁾。

Table III にこのような非直線型水素結合の DQCC を O...O 距離とともに示し、Fig. 10 に口印でプロットした。同じ O...O 距離の直線型水素結合よりはるかに大きい DQCC をもつ。O...O 距離と DQCC の相関をとることは非直線型の水素結合の強さを過大評価しているこ

* 化学的に等価であっても磁場をかけると縮退がとける場合のこと。この場合 ^2H EFG 主軸は同一で Y 軸、X 軸が交換されているものと思われる。

Fig. 11. NH...O 型水素結合における DQCC □: sp^2 型, ○: sp^3 型。

Fig. 12. NH...N 型水素結合における DQCC

とに他ならないが、X線回折で酸素位置を決定できるので DQCC の値から水素位置を推測することが可能である。さらに筆者らは O...O 距離最短 (2.459 Å) の 1, 3-diphenyl, 1, 3-propanedione の単結晶 ^2H NMR を DRRF 法を用いて測定した。Z 主軸は依然として OH 結合方向にありこの結果は B の平衡モデルを支持している。

Chiba¹¹⁹⁾ は OH...O 型水素結合にあった O...O 距離と DQCC との間の相関が NH...O 型水素結合にもあることを示唆し後に Hunt と Mackay^{51, 123)} がこれを実験的に示した。これまでの NH...O 型、NH...N 型の

DQCC を Table IV, Table V にまとめ Fig. 11 と Fig. 12 にプロットした。

Fig. 12 から $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{O}$ と $\text{NH}\cdots\text{O}$ に少し異なった相関をもつように読みとれる。これは sp^3 型、 sp^2 型の N—H 結合強度、酸度の違いと思われるが現時点ではくわしく解析されていない。

ピロールとピリジンは液体および固体で 1:1 錯体をつくることが知られ、生成熱、IR の結果から下図 A の π 型水素結合より B の σ 型水素結合が有力視されている¹⁰²⁾。

Table IV. NH...O 型水素結合における重水素核四重極パラメータ

化 合 物	N...O(A)	$e^2Qq_{zz}/h(\text{KHz})$	η	構 造	nqr
N+...O SYSTEM					
hydroxyL-proline	2.658(2)	188.6	0.046	62	51
	2.724(2)	138.3	0.026		
pyridinium nitrate	2.76	128.9	0.185	120	121
L-glutamine	2.772(3)	148.1(3)	0.036	122	123
	2.866(3)	163.2(3)	0.069		
ammonium oxalate monohydrate	2.948(3)	184.6(3)	0.030	65	119
	2.803	163.7	0.015		
	2.830	166.1	0.005		
	2.833	170.5	0.009		
	2.879	172.8	0.008		
L-alanine	2.853(1)	174.5	0.072	124	51
	2.813(1)	145.2	0.027		
	2.832(2)	166.9	0.043		
L tyrosine	2.826(2)	142.3	0.034	76	51
	2.884(2)	158.5	0.051		
	2.877(2)	193.6	0.045		
α -glycine	2.770(1)	141.0	0.0355	125	51
	2.855(1)	158.5	0.0473		
	3.075(1)	184.7	0.027		
L-glutamic acid HCl	2.904(8)	183.2	0.024	126	51,123
N...O system					
cyanuric acid	2.7835(15)	173.4	0.205	127	128
	2.8051(10)	189.0	0.164		
benzoxazolinone	2.80	188.7	0.171	129	130
salicylamide	2.94	192.3	0.182	112	16
	3.04	213.5	0.162		
acetamide	2.883(3)	194.7	0.18	131	132,133
	2.913(3)	195.9	0.16		
formamide	2.881(2)	192.4	0.158	131	27
	2.944(2)	198.9	0.178		
L-glutamine	2.911(3)	202.8(3)	0.181	122	123
	2.937(3)	220.2(3)	0.119		
urea	2.985	210.7	0.146	134	135
	3.038	210.8	0.139		

Table V. $\text{NH}\cdots\text{N}$ 型水素結合における重水素核四重極パラメータ

化 合 物	$\text{N}\cdots\text{N}(\text{\AA})$	e^2Qq_{zz}/h	η	構 造	nqr
pyrazole	2.86	162.1	0.207	136	130
	2.93	170.9	0.165		
indazole	2.94	184.0	0.187	137	130
imidazole	2.86	151.7	0.178	138	139
benzimidazole	2.90	162.7	0.144	140	139
anthranilic acid	2.813	130.2	0.048	141	142
<i>non hydrogen bond cases</i>					
pyrrole		216.4	0.148		130.21
indole		223.5	0.152		21

筆者らはピロール-d とピリジンの 1 対 1 混合物を 77 K まで冷却し DRLC による $^2\text{H-NQR}$ の観測を試みた¹³⁰⁾. 139.9 KHz と 125.9 KHz に通常の分子結晶に見られると同様な ^2H の吸収を得た. これから DQCC, η は 177.2 KHz, 0.158 とそれぞれ計算される. 177.2 KHz という DQCC の値と Fig. 12 から $\text{N}\cdots\text{N}$ 距離はおおよそ 2.93 Å と推定される.

Fig. 10–12 のように “static” な水素結合 ($\text{DH}\cdots\text{A}$) の DQCC データベースを作っておけば, DQCC から $\text{D}\cdots\text{A}$ 距離が推定可能である. これは何らかの理由で X 線回折で分子構造を決めることが難しいものに有効であろう. 又 $\text{D}\cdots\text{A}$ 距離がわかっている場合, 水素位置を推定することが可能である. 今のところデータは少ないが金属- ^2H に関するデータベースをまとめておけば金属中に侵入した水素の位置 / 挙動を DQCC の値を通じて明らかにすることができると思われる.

データベースから著るしくはずれる DQCC の値は, 分子運動 / プロトンジャンピングによって $^2\text{H-EFG}$ が平均化されている場合である. 平均化された DQCC の値を見てどのような運動でどのくらいの速度のものが解析可能である.

3.2. ^2H NQR スペクトルの帰属

DQCC は高々 200 KHz, η は 0.1 前後であるから ν_0 は (Fig. 4) 20 KHz と低く事実上観測できない. このため複数の ^2H のサイトのある試料に対して特別な工夫が必

Fig. 13. DRLC 法によるピラゾール $^2\text{H-NQR}$ スペクトル Fig. 7.2 において (A) $H_0=0$, (B) $H_0=7.7$ G. 単位 KHz.

Fig. 14. ピラゾール中 N-H のダブルフリップング スペクトル (A). B, C は $^2\text{H-NQR}$ スペクトル (Fig. 13. を考え合わせたときの帰属). 単位 KHz.

要である. Fig. 13 は DRLC で測定したピラゾール (化学的に不等価な 2 つの ^2H サイトをもつ) の $^2\text{H-NQR}$ スペクトル¹³⁰⁾ を示す. 112.2 KHz, 120.0 KHz, 130.0 KHz そして 135.2 KHz と四本の吸収線が観測された. もちろん 135.2 KHz と 112.2 KHz のものはそれぞれ ν_+ , ν_- でなければならないが 120.0 KHz と 130.0 KHz のものに対しては不明である. Fig. 13 B は 7.7 G の磁場をかけて測定したもので 120.0 KHz にあったものは 0.8 KHz 低周波数側に肩をもち (ν_- の特徴¹⁾) 130.0 KHz のものは同じく 0.8 KHz 高周波数側にシフト (ν_+

Table VI. ^{17}O 核四重極パラメータ.

官能基	文献	NQCC の範囲 (MHz)						NQCC の符号	Z 軸の方向
		0	4	8	12	16	20		
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{X} \end{array}$	15, 23-25, 72 145, 147, 155 159, 160			60 ← データの数				+	
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$	15, 23-25, 72 145, 147, 155, 159, 160			49				-	
Sym H-bound $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$	151			3					
$\text{H}_2\text{O}/\text{hydrate}$	143, 146, 148-150 154			11					
H_3O^+	162			1				+	
$-\text{O}-\text{O}-$	15, 152, 153					4			
$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	15, 23, 160			11					
$\text{P}=\text{O}$	144 155-157		3						
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ \\ \text{P} \end{array}$	144, 157		1					-	
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{C} \\ \\ \text{P} \end{array}$	156			3					
$\text{S}=\text{O}$	155, 156			4					
NO_2	155, 156 158, 160					22		+	
NO_3^-	156				1			+	
$\text{N}-\text{O}$	155, 156, 161					6			

の特徴¹⁾している。したがってそれぞれ ν_- , ν_+ と判定できる。さて新たな問題が生じる。135.2 KHz (ν_+) とペアを組むものは 112.2 KHz か 120.0 KHz か。Fig. 14 はこのピラゾール-d を同じく DRLC で ^{14}N NQR の

ν_+ 領域を掃引したものである。先の ^2H -NQR スペクトルと ^{14}N - ^2H ダブルフリッピングスペクトルを同時に考えると Fig. 14, B, C のように二つの ^2H のサイトのペアが確定する。このダブルフリッピング⁵¹⁾ は2で述べ

Table VII. 水素結合をしている単結合酸素の ^{17}O 核四重極パラメータ

化 合 物	e^2Qq_{zz}/h^a	Ref.	O...O	Ref.	基準の 化合物	$-\Delta e^2Qq_{zz}/h^a$
2-Hydroxybenzaldehyde	9.891 0.282	160	2.68	165	A	0.76
3-Hydroxybenzaldehyde	9.923 0.318		2.7 ^b	16	A	0.72
4-Hydroxybenzaldehyde	9.681 0.206		2.684	166	A	0.97
2-Nitrobenzoic Acid	7.602 0.306		2.65	167	B	1.24
1, 4-Dihydroxyanthraquinone	9.695 0.189		2.576	113	C	1.02
Chloranilic Acid	10.224 0.308		2.769	168	D	1.01
11-Hydroxy-9-fluorenone	9.888 0.286		2.822	16	E	0.52
2-Nitrophenol	12.059 0.835		2.587 ^c	116	F	1.15
3-Nitrophenol	12.292 0.714		2.941	169	G	0.90
4-Nitrophenol	12.072 0.796		2.818	170	H	0.97
4-Nitroaniline	12.57 0.743	156	3.07, 3.14	171	I	0.52
Phthalimide	8.807 0.000	155	2.895	172	J	0.65
1, 8-Dihydroxyanthraquinone	8.653 0.038	160	2.44, 2.54	173	C	2.06
Salicylic Acid	7.045 0.305	160	2.608, 2.636	81	B	1.80

^aMHz. ^bHNQR から推定した O...O 距離 ^c2-nitro-4-chlorophenol と同じと仮定した.

Table VIII. 水素結合をしていない単結合酸素をもつ基準化合物の ^{17}O 核四重極定数

#	化 合 物	e^2Qq_{zz}/h^a	Ref.
A.	4-Chlorobenzaldehyde	10.648(2)	155
B.	Benzyl Benzoate	8.844(8)	160
C.	1, 8-Dihydroxyanthraquinone	10.714(2)	160
D.	2, 5-Dichlorobenzoquinone	11.258(2)	23
E.	9-Fluorenone	10.41(5)	160
F.	2-Nitrophenol	13.214(2)	160
G.	3-Nitrophenol	13.197(2)	160
H.	4-Nitrophenol	13.039(2)	160
I.	Nitrobenzene	13.09	156
J.	Phthalimide	9.455(2)	155

^aMHz.

Fig. 15. 水素受容基側の ^{17}O -NQCC の水素結合による変化. 実線は理論計算⁴⁴⁾.

た固体効果に基づくもので $^2\text{HNQR}$ スペクトルのペアリングだけでなくどの窒素に結合した ^2H かも判定できる.

4. 酸素— ^{17}O

^{17}O EFG は 1—2 で述べたように自分自身の価電子の分布で決定される. 酸素の属する官能基によって大まかな価電子分布が決まりさらに置換基によって価電子分布が変化するから官能基・置換基によって ^{17}O EFG の値は大きく変化する. Table VI に官能基別に ^{17}O の NQCC をまとめてみた.

4.1. 水素結合の ^{17}O -NQCC への効果

Butler と Brown⁴⁴⁾ は $\text{OH}\cdots\text{O}$ 型水素結合における両側の酸素の EFG を実験的 (DRLF) に求め, さらに水素結合の ^{17}O EFG への効果を ab initio 計算で説明した.

水素受容側の酸素の NQCC, η を Table VII に示す. Table VI に示したとおり水素結合の効果を官能基 / 置換基の効果が上まわるためそれぞれの例に対し Table VIII に示す基準となる化合物からの差をとった. この NQCC の変化を O...O 距離に対してプロットすると Fig. 15 のようになる. 強い水素結合の場合 NQCC が 2 MHz ほど下降している. 水素受容基である $\text{C}=\text{O}$, NO_2 中 O の EFG 主軸は Table VI に示したように孤立電子対方向にあることが T—D の population analysis にもとづいて提案されている. したがって水素結合による NQCC の減少は水素受容側から水素供与側への電荷 (電子) 移動による孤立電子対密度の減少と説明できる. 又, NQCC の変化 1 MHz に相当するこの電荷移動の量

Table IX. 芳香族アルコール化合物の ^{17}O 核四重極パラメータ¹⁶⁰⁾

化 合 物	e^2Qq_{zz}/h	η	O...O	Ref.
2-Nitrophenol	8.514(2)	0.526(1)	2.587	116
3-Nitrophenol	8.871(3)	0.689(3)	2.941	169
4-Nitrophenol	8.607(2)	0.620(2)	2.818	170
Chloranilic Acid	8.359(8)	0.415(7)	2.769	168
Salicylic Acid	7.991(8)	0.661(6)	2.608	81
2-Hydroxybenzaldehyde	8.304(22)	0.526(17)	2.68	165
3-Hydroxybenzaldehyde	8.736(7)	0.665(4)	2.7	a-16
4-Hydroxybenzaldehyde	8.468(3)	0.499(2)	2.684	166
1-Hydroxy-9-fluorenone	8.655	0.591	2.822	16
1, 8-Dihydroxyanthraquinone	8.215(2)	0.451(1)	2.54	173
1, 8-Dihydroxyanthraquinone	8.121(2)	.469(1)	2.44	173
1, 4-Dihydroxyanthraquinone	8.233(2)	0.471(1)	2.576	113

 Fig. 16. 水素供与基側の ^{17}O —NQCC の水素結合による変化. 実線は理論計算⁴⁴⁾.

は、2p 電子1コをつくる NQCC が +20.9 MHz¹⁵⁾ とされているからおおよそ $0.05e$ と概算できる. Fig. 15 に示す実線はホルムアルデヒドと水がつくる水素結合二量体中のカルボニル側 ^{17}O —NQCC の変化を ab initio 計算⁴⁴⁾ で求めたものである.

一方水素供与側 (O—H) の ^{17}O NQCC のデータを Table IX に示し Fig. 16 に O...O 距離に対しプロットした. 水素受容側酸素と同様な減少傾向が NQCC の変化に見られる. アルコール型酸素の EFG 主軸方向と NQCC の符号が DRCM— $^{17}\text{ONQR}$ スペクトルで最近求められている^{24,25)}. その符号が負であることから Z 主軸方向は最も電子密度が小さい方向であることがわかる. したがってこの Z 主軸と 45° の角度をとる O—H σ 軌道の電子密度を水素結合による電荷移動で上昇させると、この NQCC の値は低下する. Fig. 16 実線の理論計算は実験データとよく一致している.

Gready は同じく ab initio 計算を用いカルボニル酸素、アルコール酸素の EFG テンソルの配向の水素結合

による変化を説明している¹⁶³⁾. この理論計算と実験データとの対応も非常によい.

4.2. 再び KDP

^2H の NQCC から KDP 中の水素結合のポテンシャルは常誘電相においても二重極小型と結論されていた (3.) が ^{17}O —NQR から見るとどうであろうか. Blinc¹⁴⁴⁾ らは KH_2PO_4 (^{17}O , 10% enriched) の ^{17}O —NQR を常誘電相と常誘電相とで DRLC を用い測定した. 低温相で非対称水素結合で期待される $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{OH}$ の二つの酸素のサイトがあることを示した. 高温相では NQCC が 5.16 MHz という1つの酸素のサイトしか観測されなかった. この 5.16 MHz という値は二つのサイトの平均 (プロトンがジャンピングしている) か対称型水素結合によるものかこの結果からでは判断できない.

最近になって Brosnan と Edmonds¹⁵⁷⁾ が KDP の $^{17}\text{ONQR}$ (natural) を DRCM 法を用い測定した. 低温相では、 $\text{P}-\text{OH}$ サイトのプロトンによる微細構造から O—H 結合距離を $1.05\text{Å} \pm 0.01$ と算出した. これは中性子回折の結果 1.04Å , ¹⁶⁴⁾ 1.07Å ⁵⁾ とよく一致している. さて高温相で $^{17}\text{ONQR}$ を観測するとやはり1サイトしか見えない. しかし双極子微細構造があらわれ、これから O—H 結合距離を計算すると $1.19\text{Å} \pm 0.02$ となり 1.05Å と 1.48Å の平均* ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$) 1.195Å によく一致した. ^{17}O —NQR から KDP の水素結合は常誘電相で二重極小ポテンシャルをもつことが示された.

* 双極子場の平均であるから

$$\langle R_{\text{OH}} \rangle^{-3} = \frac{1}{2} [R_{\text{OH}}(1)^{-3} + R_{\text{HO}}(2)^{-3}]$$

Table X. ^{14}N 四重極パラメータ

官能基	文献	NQCC の範囲 (MHz)						NQCC の符号	Z 軸の方向
		0	1	2	3	4	5		
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \diagdown \text{N} \diagup \text{R}_3 \\ (\text{SP}^3) \end{array}$	130 175-177							-	
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \diagdown \text{N}-\text{H} \\ (\text{SP}^2) \end{array}$	130 178-190							-	
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{N} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	191 192							-	
$-\text{N}=\text{}$	130, 178-183 193-200							-	
$-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	51, 142 185-187 201							+	
CN	192 202-205							-	$\text{N}-\text{C} \rightarrow$
NCS	206							-	$\text{NCS} \rightarrow$
NO_2	158 207, 208							-	
$\text{N}-\text{O}$	161							?	?
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \diagdown \text{N} \cdots \text{M} \\ \text{R}_3 \end{array}$	33 213							?	
$\begin{array}{c} \text{N} \diagup \text{M} \\ \diagdown \end{array}$	209 210, 214							-/+	?
N-bound NCS	211							?	$\text{NCS} \rightarrow$
S-bound NCS	211 212							-	$\text{NCS} \rightarrow$
$\text{N}-\text{O} \cdots \text{M}$	161							?	?

5. 窒素—14

5.1. 窒素 14 の NQCC

^{14}N の NQCC は数百 KHz から 6 MHz くらいまで

に分布する。窒素の属する官能基によって大まかにグループわけでき、次に置換基の導入により NQCC に数十パーセントの変化をもたらす。さらに水素結合に窒素が関与すれば数パーセント程度のシフトが期待される。

Table X に官能基別の NQCC の範囲, 符号, EFG テンソルの配向をまとめてみた. sp^3 型のアミン, イミノ窒素 (ピリジン型) は孤立電子対をもちその方向に大きな EFG があり, その結果 4 MHz 程度の比較的大きな NQCC をもつことになる. 逆にニトロ基中, 四級アミン中の窒素は電子がほぼ均等に分布するため NQCC は 1.5 MHz 程度と小さくなる.

NQCC が大きいもの (≥ 2.5 MHz) は CW 法でデータの蓄積がなされてきた. アミノ酸中 4 級窒素, ニトロ基, N-オキシドあるいは金属に配位している窒素等比較的低い周波数に共鳴が起こるものは DRLC を中心とする二重共鳴で測定されている.

EFG 主軸方向を単結晶 ^{14}N -NMR (あるいはゼーマン効果) の実験で求めた例⁹³⁾ は多くなくアニリン¹⁹¹⁾, アミノ酸²¹⁵⁾, ニトロ基³⁴⁾ 程度で, 後 2 者は最近のものでそれぞれ CP-NMR と DRRF で求められたものである.

NQCC の符号を実験的に決めるのは難しいとされてきた²¹⁶⁾. Hexem ら²¹⁷⁾ が ^{13}C CP/MAS NMR で N 原子隣接の C の信号が分裂する原因は ^{14}N の四重極効果であることを示した. 以来この分裂パターンの解析がされ NQCC の符号が判定できることがわかった^{218,219)}. この結果は従来の ^{14}N に対する T-D population analysis¹³⁾ を支持するものである.

^{14}N の NQCC, η から電子密度を計算する場合, EFG 主軸方向の情報は不可欠である. ピリジンのようにある方向に電子密度の高い軌道をもっている場合は先見的にこの主軸方向を判定できるが, ニトロ基, N-オキシドの場合予断ができない. N-オキシドに対して ab initio 計算で主軸が分子面に垂直と結論されている²²⁰⁾ が実験的な確証はない.

5.2. 水素結合の窒素 EFG への効果

アミノ基 ($>\text{NH}$) は水素供与基, イミノ基 ($=\text{N}-$) は水素受容基として働くが, まず窒素の EFG に対する水素結合の効果を考察してみよう.

水素結合によりイミノ基の孤立電子対密度は減少し, これに対する誘起効果により π 軌道の電子密度, N—C のシグマ軌道の電子密度はいくらか上昇することが予想され, 主に孤立電子密度の減少により NQCC の値が低下することが予想される.

Rubenacker と Brown は多数のピリジン錯体中の ^{14}N NQR を DRLC で測定し, 孤立電子密度の変化 (減少) と π 軌道, σ 軌道の各電子密度の変化をくわしく解析している^{209,210)}. このモデルはイミノ窒素が水素結合に関与したときにも適用できそうである.

一方アミノ基窒素に対する水素結合効果はどうであろうか. 水素受容基側からの電子は $\text{OH}\cdots\text{O}$ 型水素結合に見られたように水素を通り越しアミノ基の N—H シグマ軌道に移動するの. 単純に N—H シグマ軌道電子密度 ($\sigma_{\text{N-H}}$) が上昇するとすれば NQCC の値は減少し η は大きくなることが予想される.

Davidson らがピリジン・ H_2O 会合体の ^{14}N -NQR を報告している¹⁵⁴⁾ が ^{14}N -NQCC はピリジンのものより, およそ 500 KHz 低くなっている. これは先のイミノ窒素に対する考察を支持する. イミダゾール ($\text{N}\cdots\text{N}$ 水素結合距離 2.86 Å) 中アミノ基の ^{14}N NQCC は $>\text{NH}$ 基としては極端に小さい (1.42 MHz)^{181),186)} 上, η はほとんど 1 に近い大きな値となっている. これも先のアミノ基に対する考察を支持するものなのか, 置換基効果によるものなのか. 酸素—17 NQR の場合と同様, 水素結合の効果を官能基 / 置換基の効果と分離することは容易ではない. しかし幸い前出ピロール・ピリジン錯体という好例がある.

ピロール・ピリジン錯体とピロール, そしてピリジンの ^{14}N NQCC と η の値¹⁸⁰⁾ を Table XI に示す. アミノ基側ではこの水素結合により NQCC が低下, η は上昇, イミノ基側でも NQCC が低下していることがわかる. T-D の population analysis をこれらのデータに適用すると $\sigma_{\text{NH}}-\sigma_{\text{NC}}$, $\pi-\sigma_{\text{NC}}$, 孤立電子密度はそれぞれ Table XI のようになる. N—C シグマ軌道 (σ_{NC}) の電子密度は水素結合によって変化しないとすると, 水素結合によって N—H シグマ軌道の電子密度は 0.04_0e 上昇したと計算できる. 一方孤立電子軌道の密度は 0.03_0e 低下したことになる*. この ^{14}N NQR データから計算された水素結合による電荷移動と誘起効果の様子は Fig. 17 のようになる.

2. で明らかにしたように, DQCC の値からどの程度

Table XI. ピロールピリジン錯体の ^{14}N NQR

化合物	e^2Qq/h	η	$\sigma_{\text{N-H}}-\sigma_{\text{N-C}}$	$\pi-\sigma_{\text{N-C}}$	孤立電子対
pyrrole-pyridine complex					
—NH—	1833	0.588	0.120	0.243	—
—N=	4287	0.364		—0.116	1.960
pyrrole					
—NH—	2060	0.269	0.080	0.249	
pyridine					
—N=	4584	0.396		—0.134	1.999

* アンモニア二量体 ($\text{H}_3\text{N}^+\text{H}\cdots\text{NH}_3$) に対する ab initio 計算でおよそ $0.08e$ の電子が移動していることが示されている²²¹⁾

Fig. 17. ピロール・ピリジン錯体の水素結合による電荷移動. 単位は e .

Fig. 18. $\text{NH}\cdots\text{O}$ 型水素結合における DQCC と N-H シグマ軌道電子密度との相関

- 1: インドール
- 2: ピロール
- 3: Nベンゾイルグリシン
- 4:メルカプトベンゾオキサゾール
- 5: シトシン:ベンゾイルグリシン
- 6: ベンゾオキサゾリノン
- 7: ヒドロキベンズイミダゾール

Fig. 19. DNA 塩基対モデル分子
 $[(1\text{-メチルシトシン})_2\text{H}]^+$.

の強度の水素結合が作られているかが判定できる。Fig. 18 は $\text{NH}\cdots\text{O}$ 型水素結合を作っているものあるいは、水素結合が予想されるものについて ^2H , $^{14}\text{N-NQR}$ を測定し、DQCC と $^{14}\text{N-NQR}$ からの N-H シグマ軌道の電子密度をプロットしたものである。水素結合により N-H シグマ軌道の電子密度が上昇していることがわかる。これで $^{14}\text{N-NQR}$ を測定することにより水素結合による電荷移動を評価できることがわかった。そこで筆者らは 1. で示した核酸塩基対モデル分子の ^{14}N

Table XII. ^{14}N 核四重極パラメータと塩基対モデルの窒素軌道密度

窒素の種類	e^2Qq_{zz}/h^b	η	π	σ_{NC}	σ_{NH}
1-methylcytosine hemihydroiodide hemihydrate					
$-\text{N}=(\text{N}_3)$	2666	0.952	1.41	1.34	—
$-\text{NH}^+(\text{N}_{23})$	1947	0.884	1.62	1.34	1.54
$-\text{NH}_2(\text{N}_4, \text{N}_{24})$	2890	0.381	1.85	1.34	1.49
$-\text{N}(\text{CD}_3)-(\text{N}_1)$	not determined				
cytosine					
$-\text{N}=(\text{N}_3)$	2862	0.806	1.52	1.34	—
$-\text{NH}_2-(\text{N}_4)$	2941	0.388	1.84	1.34	1.47
$-\text{NH}-(\text{N}_1)$	2165	0.740	1.64	1.34	1.40

NQR の測定を試みた²²²⁾.

$[(1\text{-メチルシトシン})_2\text{H}]^{+223)}$ は Fig. 19 に示すようグアニン・シトシン核酸塩基対 (Fig. 3) と同様 $\text{NH}\cdots\text{O}$, $\text{N}\cdots\text{HN}$, $\text{O}\cdots\text{HN}$ の 3 つの水素結合で結ばれている。このモデル分子の $^{14}\text{N-NQR}$ のデータを Table XII に示す。まず $\text{NH}\cdots\text{N}$ 型水素結合の両側の窒素の NQR パラメーターがそれぞれアミノ窒素, イミノ窒素のもの範囲 (Table X) であるから、この水素結合は非対称のものである。

ピロール・ピリジン錯体で示された水素結合を通しての電荷移動はこの核酸塩基対ではどうであろうか。塩基中の σ_{NH} はシトシンの σ_{NH} と比較して $0.14e$ 大きい。この差のほとんどが $\text{NH}\cdots\text{N}$ ($\text{N}\cdots\text{N}$ 2.833 Å) 水素結合を通じてのものであろう。X線回折で核酸塩基対モデルの分子構造が明らかにされている例は少ないが、この電荷移動の量を調整するかのごとく必ず一方の $\text{N}\cdots\text{O}$ 距離が他方の $\text{N}\cdots\text{O}$ 距離より短いのは興味深い。

$^{14}\text{N-NQCC}$ を見るだけで構造情報が得られる場合がある。Fig. 20 に示すピリジン- HNO_3 はX線回折によって研究されている¹²⁰⁾ が水素原子位置は明らかでない。この試料の $^{14}\text{N-NQCC}$ は $1.09\text{ MHz}^{209)}$ とピリジンの $4.8\text{ MHz}^{193)}$ と較べ小さく、 $\text{N}\cdots\text{HO}$ 型の水素結合は否定され $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{O}$ という構造が支持できる。一方前出の

Fig. 20. ピリジン- HNO_3 の X 線回折による構造。

ビリジン-H₂O 錯体は N...OH 型の水素結合を作っていることが NQCC の値から直ぐわかる。

¹⁴N—NQCC から (¹⁷O も同様), DQCC でできたように値そのものから細かい水素結合の構造上の情報をとり出すことは難しい。反面, DQCC からでは難しい電子状態の変化を定量的に解析することが可能である。今後, 核酸とアミノ酸の相互作用, インターカレーション化合物中のゲスト間, ゲスト・ホスト間の電荷移動等が ¹⁴N—NQR を使って進められることが期待される。

6. おわりに

この総説では水素結合の ²H, ¹⁷O, ¹⁴N NQR パラメーターへの効果をまとめ逆に NQR データから得られる水素結合の構造, 電子状態に関する情報を KDP, 核酸塩基対を例にとり解説した。

核四重極効果を通じ何か研究する際, 本稿で解説した磁場循環二重共鳴が現時点では最も有力な方法論と思えるが実験を進めるにつれ緩和時間の制約が大きな問題となっている。年々高磁場 / 高感度化される NMR によって四重極効果を観測する (例えばパウダー ²HNMR) のも一方向であるが, 直接 ²H—NQR 遷移が観測できるようなイノベーションが期待される。

The unpublished studies which appeared in this review have been supported by the National Institutes of Health (U.S.A.) via Grant GM 23395.

文 献

- 1) T. P. Das and E. L. Hahn: "Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy" Solid State Physics, suppl. vol. 1, Academic, New York (1958).
- 2) G. A. Samara: *Ferroelectrics* **5**, 25 (1973).
- 3) J. C. Slater: *J. Chem. Phys.* **9**, 16 (1941).
- 4) W. Cochran: *Adv. Phys.* **18**, 157 (1969).
- 5) G. E. Bacon and R. S. Pease: *Roy. Soc. London A* **230**, 359 (1955).
- 6) J. D. Watson and F. H. C. Crick: *Nature* **171**, 737 (1953).
- 7) L. G. Marzilli, T. J. Kistenmacher and G. L. Eichhorn: "Nucleic Acid-Metal Interactions," T. G. Spiro ed., John Wiley Sons, New York (1980).
- 8) F. F. Becker (ed.): "Cancer 1: A comprehensive treatise," Plenum New York (1975).
- 9) B. Lipper: *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 5691 (1981).
- 10) P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorf (ed.): "The Hydrogen Bond," North-Holland Publishing Co., Amsterdam Vol. I, II, III (1976).
- 11) W. C. Hamilton and J. A. Ibers: "Hydrogen Bonding in Solids," W. A. Benjamin, New York (1968).
- 12) G. C. Pimentel and A. L. McClellan: "The Hydrogen Bond," W. H. Freeman, San Francisco (1960).
- 13) E. A. C. Lucken: "Nuclear Quadrupole Coupling Constants," Academic, London (1969).
- 14) J. E. Gready, G. B. Bacskey and N. S. Hush: *Chem. Phys.* **64**, 1 (1982).
- 15) C. P. Cheng and T. L. Brown: *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 2327 (1979).
- 16) T. L. Brown, L. G. Butler, D. Y. Curtin, Y. Hiyama, I. C. Paul and R. B. Wilson: *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 1172 (1982).
- 17) G. Petersen: Ph. D. Thesis, Brown University (1975).
- 18) A. G. Redfield: *Phys. Rev.* **130**, 589 (1963).
- 19) R. E. Slusher and E. L. Hahn: *Phys. Rev.* **166**, 332 (1968).
- 20) Y. N. Hsieh: Ph. D. Thesis, University of California, Berkeley (1973).
- 21) D. T. Edmonds: *Phys. Report* **29 C**, 233 (1977).
- 22) S. R. Hartmann and E. L. Hahn: *Phys. Rev.*, **128**, 2042 (1962).
- 23) Y. Hsieh, J. C. Koo and E. L. Hahn: *Chem. Phys. Lett.* **13**, 563 (1972).
- 24) S. G. P. Brosnan and D. T. Edmonds: *J. Magn. Reson.* **38**, 47 (1980), **45**, 440 (1981).
- 25) I. J. F. Pople and J. A. S. Smith: *J. Chem. Soc. Faraday II*, **77**, 761 (1981).
- 26) D. T. Edmonds and J. P. G. Mailer: *J. Mag. Reson.* **26**, 93 (1977).
- 27) D. T. Edmonds and J. P. G. Mailer: *J. Mag. Reson.* **29**, 213 (1978).
- 28) M. Goldman: "Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids," Clarendon, Oxford (1970).
- 29) Y. Hiyama, P. M. Woyciesjes and T. L. Brown: to be published.
- 30) R. V. Pound: *Phys. Rev.* **79**, 685 (1950).
- 31) G. M. Volkoff, H. E. Petch and D. W. L. Smellie: *Can. J. Phys.* **30**, 270 (1952).
- 32) G. M. Volkoff: *Can. J. Phys.* **31**, 820 (1953).
- 33) A. Sasane and J. A. S. Smith: *J. Magn. Reson.* **32**, 265 (1978).
- 34) Y. Hiyama and T. L. Brown: *J. Chem. Phys.* **75**, 114 (1981).
- 35) R. Blinc, M. Mali, R. Osredkar, A. Prelesnik, I. Zupančič and L. Ehrenberg: *J. Chem. Phys.* **55**, 4843 (1971).
- 36) R. E. Stark, R. A. Haberkorn and R. G. Griffin: *J. Chem. Phys.* **68**, 1996 (1978).
- 37) A. Abragan: "Nuclear Magnetism," p. 233, Clarendon, Oxford (1961).
- 38) H. Budak, M. L. S. Garcia, I. C. Ewart, I. J. F.

- Poplett and J. A. S. Smith: *J. Magn. Reson.* **35**, 309 (1979).
- 39) Y. Hiyama, N. Watanabe, T. Maruizumi and E. Niki: *Nippon Kagaku Kaishi*, 961 (1979).
- 40) R. Ader and M. Shporor: *J. Magn. Reson.* **47**, 483 (1982).
- 41) T. Chiba: *J. Chem. Phys.* **41**, 1352 (1964).
- 42) G. Soda and T. Chiba: *J. Chem. Phys.* **50**, 439 (1969).
- 43) A. Weiss and N. Weiden: *Adv. Nuclear Quadrupole Resonance* **4**, 149 (J.A.S. Smith, ed.) Heydon & Son, London (1980).
- 44) L. G. Butler and T. L. Brown: *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 6541 (1981).
- 45) Ref. 10, Chapter 8.
- 46) G. E. Bacon and D. H. Titterton: *Z. Kristallogr.* **141**, 330 (1975).
- 47) B. Berglund and J. Tegenfeldt: *Acta Chem. Scand.* **32**, 1 (1978).
- 48) A. Sequeira, I. Bernal, I. D. Brown, and R. Faggiani: *Acta Cryst. B* **31**, 1735 (1975).
- 49) S. Ketudat, I. Berthold, and A. Weiss: *Z. Naturforsch. Teil A*, **22**, 1452 (1967).
- 50) I. Berthold and A. Weiss: *Z. Naturforsch. Teil A*, **22**, 1440 (1967).
- 51) M. J. Hunt and A. L. Mackay: *J. Magn. Reson.* **15**, 402 (1974).
- 52) T. J. Kistenmacher, G. A. Rand, and R. E. Marsch: *Acta Cryst. B* **30**, 2573 (1974).
- 53) T. Chiba and G. Soda: *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 1703 (1971).
- 54) P. Coppens and T. M. Sabine: *Acta Cryst. B* **25**, 2442 (1969).
- 55) B. Berglund, J. Lindgren, and J. Tegenfeldt: *J. Mol. Struct.* **21**, 135 (1974).
- 56) R. Tellgren, P. S. Ramanujam, and R. Liminga: *Ferroelectrics* **6**, 191 (1974).
- 57) B. Berglund and J. Tegenfeldt: *Mol. Phys.* **26**, 633 (1973).
- 58) R. Tellgren, J. O. Thomas and J. Olovsson: *Acta Cryst. B* **33**, 3500 (1977).
- 59) J. J. Verbizt, M. S. Lehmann, T. F. Koetzle, and W. C. Hamilton: *Acta Cryst.* **28 B**, 3006 (1972).
- 60) H. Kiriya and O. Nakamura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 635 (1980).
- 61) Kitahama and H. Kiriya: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 3167 (1977).
- 62) T. F. Koetzle, M. S. Lehmann and W. C. Hamilton: *Acta Cryst. B* **29**, 231 (1973).
- 63) M. N. Frey, M. S. Lehmann, T. F. Koetzle and W. C. Hamilton: *Acta Cryst. B* **29**, 876 (1973).
- 64) T. Chiba: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 1939 (1970).
- 65) J. H. Robertson: *Acta Cryst.* **18**, 410 (1965).
- 66) B. Pedersen: *Acta Chem. Scand.* **22**, 453 (1968).
- 67) B. Berglund, J. Lindgren and J. Tegenfeldt: *J. Mol. Struct.* **43**, 179 (1978).
- 68) A. Sequeira, S. Srikanta and R. Chidambaram: *Acta Cryst. B* **26**, 77 (1970).
- 69) I. J. F. Poplett and J. A. S. Smith: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 1077 (1978).
- 70) O. Lindquist and M. S. Lehmann: *Acta Chem. Scand.* **27**, 85 (1973).
- 71) S. K. Sikka and R. Chidambaram: *Acta Cryst. B* **25**, 310 (1969).
- 72) I. J. F. Poplett and J. A. S. Smith: *J. Chem. Soc. Faraday II*, 1473 (1981).
- 73) J. L. Derisson: *Acta Cryst. B* **30**, 2764 (1974).
- 74) J. L. Derisson and P. H. Smit: *Acta Cryst. B* **30**, 2240 (1974).
- 75) F. K. Larsen, M. S. Lehmann, and I. Sotofte: *Acta Chem. Scand.* **25**, 1233 (1971).
- 76) M. N. Frey, T. F. Koetzle, M. S. Lehmann, and W. C. Hamilton: *J. Chem. Phys.* **58**, 2547 (1973).
- 77) L. R. Dalton and A. L. Kwiram: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6930 (1972).
- 78) L. Soltzberg and J. N. Margulis: *J. Chem. Phys.* **35**, 4907 (1971).
- 79) Ref. 21, Appendix.
- 80) M. N. G. James and G. J. B. Williams: *Acta Cryst. B* **30**, 1249 (1974).
- 81) G. E. Bacon and R. J. Jude: *Z. Kristallogr.* **138**, 19 (1973).
- 82) G. Bruno and L. Randaccio: *Acta Cryst. B* **36**, 1711 (1980).
- 83) F. A. Cotton, B. A. Frenz and D. L. Hunter: *Acta Cryst. B* **31**, 302 (1975).
- 84) I. Nahrngbauer: *Acta Cryst. B* **34**, 315 (1978).
- 85) R. S. Miller, I. C. Paul and D. Y. Curtin: *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6334 (1974).
- 86) S. Grande, H. D. Mecke and L. A. Shuvalov: *Phys. Stat. Sol. A*, **46**, 547 (1978).
- 87) M. S. Lehmann and F. K. Larsen: *Acta Chem. Scand.* **25**, 3859 (1971).
- 88) R. L. Sass and R. F. Scheuerman: *Acta Cryst.* **15**, 77 (1962).
- 89) B. D. Sharma: *Acta Cryst.* **18**, 818 (1965).
- 90) I. J. F. Poplett and J. A. S. Smith: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **75**, 1054 (1979).
- 91) J. O. Thomas, R. Tellgren and I. Olovsson: *Acta Cryst. B* **30**, 2540 (1974).
- 92) A. Sakai, M. Kasahara and I. Tatsuzaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 161 (1979).
- 93) R. Tellgren and T. Liminga: *Ferroelectrics* **15**, 15 (1977).
- 94) H. van Willigen, R. A. Haberkorn and R. G. Griffin: *J. Chem. Phys.* **67**, 917 (1977).
- 95) H. Kuppers: *Acta Cryst. B* **29**, 318 (1973).
- 96) Y. Okaya, *Acta Cryst.* **19**, 879 (1965).

- 97) A. A. Khan and W. H. Baur: *Acta Cryst. B* **29**, 2721 (1973).
- 98) J. L. Bjorkstam and E. A. Uehling: *Phys. Rev.*, **114**, 961 (1959).
- 99) R. B. Creel, H. R. Brooker and R. G. Barnes: *J. Magn. Reson.* **41**, 146 (1980).
- 100) L. Mayas, M. Plato, C. J. Winscom and K. Mobius: *Mol. Phys.* **36**, 753 (1978).
- 101) J. Albertson and I. Grenthe: *Acta Cryst. B* **29**, 2751 (1973).
- 102) M. S. Nozari and R. S. Drago: *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7086 (1970).
- 103) I. J. F. Pople and J. A. S. Smith: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **75**, 1703 (1979).
- 104) S. W. Peterson and H. A. Levy: *J. Chem. Phys.* **29**, 948 (1958).
- 105) S. F. Darlow and W. Cochran: *Acta Cryst.* **14**, 1250 (1961).
- 106) R. D. Ellison and H. A. Levy: *Acta Cryst.* **19**, 260 (1965).
- 107) K. Nakamoto, Y. Anantarama Sama and G. T. Behuke: *J. Chem. Phys.* **42**, 1662 (1965).
- 108) J. Maillolos, L. Bardt and R. Marignan: *J. Chim. Phys. (Physiochim. Biol.)* **66**, 522, 529, 539 (1969).
- 109) R. Blinc, J. Stepisnic, M. Jamsek-Vilfan and S. Zumer: *J. Chem. Phys.* **54**, 187 (1971).
- 110) S. Forsen and M. Nilsson: "The Chemistry of the Carbonyl Group," **2**, J. Zabicky (ed.), Interscience, London (1970).
- 111) R. D. G. Jones: *Acta Cryst. B* **32**, 1807 (1976).
- 112) Y. Sasada, T. Tanano and M. Kakudo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37**, 940 (1964).
I. N. Hsu and B. M. Craven: *Acta Cryst. B* **30**, 843 (1974).
- 113) G. D. Nigam and B. Deppish: *Z. Kristallogr.* **151**, 185 (1980).
- 114) G. Karlstrom, H. Wennerstrom, B. Jonsson, S. Forsen, J. Almlöf and B. Roos: *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4188 (1975).
- 115) R. V. Pound: *Phys. Rev.* **72**, 527 (1947), T. Tsukada, Y. Hiyama, N. Watanabe and E. Niki: *Bunseki Kagaku* **24**, 787 (1975).
- 116) R. Kawai, S. Kashino and M. Haisa: *Acta Cryst. B* **32**, 1972 (1976).
- 117) M. P. Gupta and B. P. Dutta: *Cryst. Struct. Comm.* **4**, 37 (1975).
- 118) M. P. Gupta and A. P. Mahata: *Cryst. Struct. Comm.* **5**, 553 (1976).
- 119) T. Chiba: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 1939 (1970).
- 120) A. J. Serewicz, B. K. Robertson and E. A. Meyers: *J. Phys. Chem.* **69**, 1915 (1965).
- 121) N. Goldstein and J. L. Ragle: *J. Chem. Phys.* **70**, 5072 (1979).
- 122) T. F. Koetzle, M. N. Frey, M. S. Lehmann and W. C. Hamilton: *Acta Cryst. B* **29**, 2571 (1973).
- 123) M. J. Hunt and A. L. Mackay: *J. Magn. Reson.* **22**, 295 (1976).
- 124) M. S. Lehmann, T. F. Koetzle and W. C. Hamilton: *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2657 (1972).
- 125) P. Jönsson and A. Kuick: *Acta Cryst. B* **28**, 1827 (1972).
- 126) A. Sequeira, H. Rajagopal and R. Chidambaram: *Acta Cryst. B* **28**, 2514 (1972).
- 127) P. Coppens and A. Vos: *Acta Cryst. B* **27**, 146 (1971).
- 128) Y. Hiyama: unpublished (1982).
- 129) P. Groth: *Acta Chem. Scand.* **27**, 945 (1973).
- 130) Y. Hiyama and T. L. Brown: to be published.
- 131) T. Ottersen: *Acta Chem. Scand. A* **29**, 939 (1975).
- 132) D. T. Edmonds, M. J. Hunt and A. L. Mackay: *J. Magn. Reson.* **11**, 77 (1973).
- 133) D. T. Edmonds, M. J. Hunt and A. L. Mackay: *J. Magn. Reson.* **20**, 505 (1975).
- 134) A. Caron: *Acta Cryst. B* **25**, 404 (1969).
- 135) T. Chiba: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 259 (1965).
- 136) H. W. W. Ehrlich: *Acta Cryst.* **13**, 946 (1960).
- 137) A. Escande and J. Lapasset: *Acta Cryst. B* **30**, 2009 (1974).
- 138) S. Martinez-Carrera: *Acta Cryst.* **20**, 783 (1966).
- 139) E. A. Keiter: University of Illinois, unpublished (1982).
- 140) C. J. Dik-Edixhoven, H. Schenk and H. van der Meer: *Cryst. Struct. Comm.* **2**, 23 (1973).
- 141) C. J. Brown: *Proc. R. Soc. London*, **302 A**, 185 (1968).
- 142) D. A. d'Avignon and T. L. Brown: *J. Phys. Chem.* **85**, 4073 (1981).
- 143) D. T. Edmonds and A. Zussman: *Phys. Lett.* **41 A**, 167 (1972).
- 144) R. Blinc, J. Seliger, R. Osredkar and T. Prelesnik: *Chem. Phys. Lett.* **23**, 486 (1973).
- 145) R. Kado, Y. Takarada and H. Hatanaka: *Phys. Lett.* **47 A**, 49 (1974).
- 146) M. Shporer and A. M. Achlama: *J. Chem. Phys.* **65**, 3657 (1976).
- 147) R. Kado and Y. Takarada: *J. Magn. Reson.* **32**, 89 (1978).
- 148) A. M. Achlama: *Chem. Phys. Lett.* **48**, 501 (1977).
- 149) D. T. Edmonds, S. D. Goren, A. L. Mackay and A. A. L. White: *J. Magn. Reson.* **23**, 505 (1976).
- 150) D. T. Edmonds, S. D. Goren, and A. A. L. White: *J. Magn. Reson.* **27**, 35 (1977).
- 151) I. J. F. Pople and J. A. S. Smith: *J. Chem. Soc. Faraday II* **75**, 1703 (1979).
- 152) O. Lumpkin, W. T. Dixon, and J. Poser: *Inorg.*

- Chem. **18**, 982 (1979).
- 153) O. Lumpkin and W. T. Dixon: J. Chem. Phys. **71**, 3550 (1979).
 - 154) M. M. Davidson, D. T. Edmonds and A. A. L. White: Symp. Faraday Soc. **13**, 83 (1979).
 - 155) T. L. Brown and C. P. Cheng: Symp. Faraday Soc. **13**, 75 (1979).
 - 156) C. P. Cheng and T. L. Brown: J. Amer. Chem. Soc. **102**, 6418 (1980).
 - 157) S. G. P. Brosnan and D. T. Edmonds: Phys. Lett. **81 A**, 243 (1981).
 - 158) Y. Hiyama and T. L. Brown: J. Phys. Chem. **85**, 1698 (1981).
 - 159) S. G. P. Brosnan, D. T. Edmonds and I. J. F. Poplett: J. Magn. Reson. **45**, 451 (1981).
 - 160) L. G. Butler, C. P. Cheng and T. L. Brown: J. Phys. Chem. **85**, 2738 (1981).
 - 161) P. M. Woyciesjes, Y. Hiyama and T. L. Brown: to be published.
 - 162) I. J. F. Poplett: J. Magn. Reson. **44**, 488 (1981).
 - 163) J. E. Gready: J. Amer. Chem. Soc. **103**, 3682 (1981).
 - 164) H. A. Levy, S. W. Petersen and S. H. Simonsen: Phys. Rev. **93**, 1120 (1954).
 - 165) P. Bourre-Maladiere: C. R. Acad. Sci. **237**, 825 (1953).
 - 166) F. Iwasaki: Acta Cryst. B **33**, 1646 (1977).
 - 167) S. S. Tavale and L. M. Pont: Acta Cryst. B **29**, 2979 (1973).
 - 168) E. K. Andersen: Acta Cryst. **22**, 188 (1967).
 - 169) F. Pandarese, L. Ungareffi, and A. Coda: Acta Cryst. **31 B**, 2671 (1975).
 - 170) P. Coppens and G. M. Schmidt: Acta Cryst. **18**, 62 (1965).
 - 171) K. N. Trueblood, E. Goldish and J. Donohue: Acta Cryst. **14**, 1009 (1961).
 - 172) Von E. Matzat: Acta Cryst. B **28**, 415 (1972).
 - 173) A. Prakash: Z. Kristallogr. **122**, 5272 (1965).
 - 174) C. H. Townes and B. P. Dailey: J. Chem. Phys. **17**, 1782 (1949).
 - 175) G. D. Watkins and R. V. Pound: Phys. Rev. **85**, 1062 (1962).
 - 176) S. S. Lehrer and C. T. O'Konski: J. Chem. Phys. **43**, 1941 (1965).
 - 177) C. T. O'Konski and T. J. Flautt: J. Chem. Phys. **27**, 815 (1957).
 - 178) E. Schempp and P. J. Bray: Phys. Lett. **25 A**, 414 (1967).
 - 179) L. Guibé and E. A. C. Lucken: Mol. Phys. **14**, 79 (1968).
 - 180) S. N. Subbarao and P. J. Bray: J. Chem. Phys. **67**, 1085 (1977).
 - 181) D. T. Edmonds and P. A. Speight: J. Magn. Reson. **6**, 265 (1972).
 - 182) W. L. McCullen: Ph. D. Thesis, University of Illinois (1981).
 - 183) R. Blinc, M. Mali, R. Osredkar, A. Prelesnik, J. Seliger, I. Zupančič and L. Ehrenberg: J. Chem. Phys. **57**, 5087 (1972).
 - 184) T. Maruizumi, Y. Hiyama, N. Watanabe, and E. Niki: Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 978 (1978).
 - 185) D. T. Edmonds and C. P. Summers: J. Magn. Reson. **12**, 134 (1973).
 - 186) M. J. Hunt, A. L. MacKay and D. T. Edmonds: Chem. Phys. Lett. **34**, 473 (1975).
 - 187) D. T. Edmonds, M. J. Hunt and A. L. MacKay: J. Magn. Reson. **9**, 66 (1973).
 - 188) Y. Hiyama, T. Maruizumi, and E. Niki: Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 2752 (1979).
 - 189) T. Maruizumi, Y. Hiyama, and E. Niki: Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 1443 (1980).
 - 190) T. Maruizumi, Y. Hiyama, and E. Niki: Nippon Kagaku Kaishi **1980**, 787.
 - 191) M. Minematsu: J. Phys. Soc. Jpn. **14**, 1030 (1959).
 - 192) D. H. Smith and R. M. Cotts: J. Chem. Phys. **41**, 2403 (1964).
 - 193) L. Guibé: Ann. Phys. **7**, 177 (1962).
 - 194) L. Guibé and E. A. C. Lucken: Mol. Phys. **10**, 273 (1966).
 - 195) E. Schempp and P. J. Bray: J. Chem. Phys. **46**, 1186 (1967).
 - 196) M. Redshaw, M. H. Palmer and H. Findly: Z. Naturforsch. **34 A**, 220 (1979).
 - 197) L. Guibé, M. Gourdji, A. Pénéau and L. Nygaard: J. Chem. Phys. **61**, 1494 (1974).
 - 198) L. Krause and M. A. Whitehead: J. Chem. Phys. **52**, 2787 (1970).
 - 199) L. Krause and M. A. Whitehead: Mol. Phys. **25**, 99 (1973).
 - 200) C. P. Cheng, B. Plankey, J. V. Rund and T. L. Brown: J. Amer. Chem. Soc. **99**, 8413 (1977).
 - 201) D. T. Edmonds and P. A. Speight: Phys. Lett. **34 A**, 325 (1971).
 - 202) H. Negita, P. A. Casabella, and P. J. Bray: J. Chem. Phys. **32**, 314 (1960).
 - 203) P. A. Casabella and P. J. Brary: J. Chem. Phys. **29**, 1105 (1958).
 - 204) A. Colligiani, L. Guibé, P. J. Haigh and E. A. C. Lucken: Mol. Phys. **14**, 89 (1968).
 - 205) H. Negita and P. J. Bray: J. Chem. Phys. **33**, 1876 (1960).
 - 206) R. Ideda, D. Nakamura and M. Kubo: J. Phys. Chem. **70**, 3626 (1966).
 - 207) S. N. Subbarao and P. J. Bray: J. Chem. Phys. **67**, 3947 (1977).
 - 208) C. P. Cheng and T. L. Brown: J. Magn. Reson. **28**, 391 (1977).
 - 209) G. V. Rubenacker and T. L. Brown: Inorg. Chem. **19**, 392 (1980).
 - 210) G. V. Rubenacker and T. L. Brown: Inorg. Chem. **19**, 398 (1980).

- 211) W. Fultz, J. L. Burnmeister, C. P. Cheng, and T. L. Brown: *Inorg. Chem.* **20**, 1734 (1981).
- 212) T. Asaji, R. Ikeda and D. Nakamura: *Z. Naturforsch. B* **31**, 1483 (1976).
- 213) C. I. H. Ashby, W. F. Paton, and T. L. Brown: *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 2990 (1980).
- 214) C. I. H. Ashby, C. P. Cheng, E. N. Duesler and T. L. Brown: *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 6063 (1978).
- 215) R. A. Haberkorn, R. E. Stark, H. van Willigen, and R. G. Griffin: *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 2534 (1981).
- 216) Ref. 37, Appendix.
- 217) J. G. Hexem, M. H. Frey and S. J. Opella: *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 224 (1981).
- 218) A. Naito, S. Ganapathy and C. A. McDowell: *J. Magn. Reson.* (in press).
- 219) J. G. Hexem, M. H. Frey and S. J. Opella: *J. Amer. Chem. Soc.* (to be published).
- 220) T. K. Ha: *Theoret. Chim. Acta* **43**, 337 (1977).
- 221) P. J. Desmeules and L. C. Allen: *J. Chem. Phys.* **72**, 473 (1980).
- 222) Y. Hiyama, L. G. Butler, W. A. Olsen and T. L. Brown: *J. Magn. Reson.* **44**, 483 (1981).
- 223) T. J. Kistenmacher, M. Rossi, J. P. Caradonna and L. G. Marzilli: *Adv. Mol. Relaxation Interaction Processes* **15**, 119 (1979).
- 224) C. Tamura, S. Sato and T. Hata: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2388 (1973).