ノート

ハロゲン化メタン及びハロゲン化シランにおける ^{13}C 及び ^{29}Si NMR 化学シフトに対する塩素、臭素及びヨウ素原子による置換基効果

阿部 敬行*, 大内 康秀*, 永田 親清®*

Substituent effect by chlorine, bromine and iodine atoms for ^{13}C and ^{29}Si NMR chemical shifts in halogenated methane and halogenated silane

Takayuki ABE, Yasuhide OHUCHI and Chikakiyo NAGATA*

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-9-14, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 108-8548

(Received 15 December 1997, Accepted 14 January 1998)

^{13}C and ^{29}Si NMR chemical shifts were measured for chloro-, bromo- and iodo-substituted compounds [$\text{X}_n\text{MH}_{4-n}$; $\text{M} = \text{C}, \text{Si}$; $n = 1 \sim 4$]. Also, the behavior of the chemical shifts for the carbon and silicon atoms in those compounds were investigated. The ^{13}C chemical shifts of chloro-substituted compounds were to a lower field in the order of mono, di, tri and tetrachloro-substituents, which could be explained by an inductive effect. The ^{13}C chemical shifts for iodo-substituted compounds were to a higher field with increasing number of iodine atoms in a molecule. Although the ^{29}Si chemical shifts of chloro- and bromo-substituted compounds were to a lower field in the order of mono and disubstituents, those for tri and tetrasubstituted compounds were to a higher field. The ^{29}Si chemical shift of monoiodo-substituted compound was to a lower field, while the chemical shifts were largely toward a higher field in the order of di, tri and tetraiodo-substituted compounds. This can probably be attributed to the effect of a steric compression between the substituted iodine atoms.

Keywords : chloro-, bromo- and iodo-substituted compounds; ^{13}C and ^{29}Si NMR chemical shifts.

1 緒言

有機化合物のハロゲン置換体における ^{13}C 核磁気共鳴 (NMR) 化学シフトは、ハロゲン原子の数とその種類により特異的なシフトを示すことが報告されている¹⁾。又、炭素と同族であるケイ素及びスズ化合物のハロゲンを含む置換体の ^{29}Si 及び ^{119}Sn NMR 化学シフトについて、

$\delta(^{13}\text{C})/\delta(^{29}\text{Si})$, $\delta(^{29}\text{Si})/\delta(^{119}\text{Sn})$ の相関に対する考察がなされているが²⁾、ハロゲン原子の数とその種類による化学シフトの置換基効果については触れられていない。

著者らは四メチル化合物における ^{13}C , ^{29}Si 及び ^{119}Sn の NMR 化学シフトに対する塩素及び臭素原子の置換基効果について報告したが³⁾、本報では [$\text{X}_n\text{MH}_{4-n}$; $\text{M} = \text{C}, \text{Si}$; $n = 1 \sim 4$] における ^{13}C 及び ^{29}Si NMR 化学シフトについて興味ある結果を得たので報告する。

* 芝浦工業大学工学部工業化学科: 108-8548 東京都港区芝浦 3-9-14

Table 1 Acquisition parameters of nuclear magnetic resonance measurements

	^{13}C	^{29}Si
Data point	32768	32768
Observation frequency/MHz	75.45	59.58
Sweep frequency width/Hz	30030	23809
Pulse width/ μs	4	5.95
Pulse repetition time/s	2.48	6.37
Accumulation	38~670	35~678

2 実 験

2.1 測定試料

試料は、和光純薬、東京化成及び Aldrich Chem. 製の一級品もしくは特級品を使用した。メタン及びシランのハロゲン化合物の ^{13}C 及び ^{29}Si NMR 化学シフトは文献²⁾に集積されているが、入手できた化合物については改めて測定した。しかし、入手できなかった化合物については文献²⁾の化学シフト値を引用した。

2.2 化学シフトの基準

^{13}C NMR 化学シフトは、テトラメチルシラン (TMS) 基準におけるメタンの炭素の化学シフト値 -2.1 ppm を使用して換算した。 ^{29}Si NMR 化学シフトは TMS 基準におけるシランの化学シフト値 -93.1 ppm を使用して換算した。

2.3 NMRの測定

NMR 装置は、日本電子製 Lambda-300 型分光計を使用し、プロトンデカップリング条件下で測定した。測定条件は Table 1 に示したとおりである。溶媒はすべて重クロロホルムを使用した。

3 結果及び考察

測定した化合物の ^{13}C 及び ^{29}Si NMR 化学シフトを Table 2 に示した。又、塩素、臭素及びヨウ素置換体のシフト傾向を、それぞれ Fig. 1, 2 に示した。

3.1 塩素、臭素及びヨウ素原子による ^{13}C NMR 化学シフト

^{13}C 化学シフトは、塩素原子の置換数が増加するに従いはほぼ直線的に低磁場シフトを示した。臭素置換体では、臭素原子が 2 個のときに最も低磁場側にあり、3, 4 個となるに従って高磁場側へシフトした。ヨウ素置換体では置換数が増加するに従い大きく高磁場シフトし

Table 2 ^{13}C and ^{29}Si NMR chemical shifts^{a)} in halogenated methanes and halogenated silanes

Compound	M	
	^{13}C	^{29}Si
H_4M	0.0	0.0
H_3MCl	27.2 ^{b)}	57.0 ^{b)}
H_2MCl_2	52.1	82.1 ^{b)}
HMCl_3	79.3	83.5
MCl_4	98.1	74.2
H_3MBr	12.1	44.1 ^{b)}
H_2MBr_2	21.8	62.7 ^{b)}
HMBR_3	12.1	49.8 ^{b)}
MBr_4	-27.7	2.4
H_3MI	-19.8	9.8 ^{b)}
H_2MI_2	-59.5	-9.6
HMI_3	-159.2	-82.8 ^{b)}
MI_4	-290.2 ^{b)}	-254.5

a) in ppm reference to H_4^{13}C and H_4^{29}Si negative value denote high field shift. b) data cited from reference 2).

Fig. 1 Relationships between ^{13}C NMR chemical shifts and number of chlorine, bromine and iodine atoms for halogenated methane

Fig. 2 Relationships between ^{29}Si NMR chemical shifts and number of chlorine, bromine and iodine atoms for halogenated silane

た、電気陰性度が炭素原子の値 (2.55) よりもかなり大きい塩素原子 (3.16) の場合は、誘起効果により炭素原子の電子密度が大きく減少するために、低磁場シフトを示したものと考えられる。臭素原子 (2.96) の場合は置換数が 2 個までは誘起効果により低磁場シフトを示す

が、3, 4 個となるに従って臭素原子による立体的込み合いにより、高磁場シフトを示したものと考えられる。ヨウ素原子では電気陰性度 (2.66) が炭素原子とはほぼ同程度であるため、大きなヨウ素原子による立体的反発、すなわち重原子効果により大きく高磁場シフトしたものと考えられる。

3.2 塩素、臭素及びヨウ素原子による ^{29}Si NMR 化学シフト

^{29}Si 化学シフトは塩素及び臭素原子が 2 個置換したときに最も低磁場側にあり、3, 4 個となるに従って高磁場側へシフトした。このことは、ケイ素原子の電気陰性度 (1.90) が塩素及び臭素原子の電気陰性度に比べてかなり小さいため、誘起効果により低磁場シフトするが、3, 4 個となるに従い立体的反発のため高磁場側へシフトしたものと考えられる。ヨウ素置換体では 1 個のときはわずかに低磁場側へシフトするが、置換数の増加とともに高磁場シフトを示した。塩素及び臭素原子に比べて更に大きなヨウ素原子では、置換基間の立体的反発のため大きな高磁場シフトを示したものと考えられる。

文 献

- 1) 宮島 剛, 高橋憲助: 第 7 回 NMR 討論会講演要旨集, p. 31 (1968); 田中誠之, 戸田昭三, 永田親清, 叶多謙蔵, 斎藤 純, 三石隆俊, 橋本 茂, 清水靖男, 北沢英俊: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **21**, 1010 (1972).
- 2) T. N. Michell: *J. Organomet.*, **179**, 279 (1983).
- 3) 阿部敬行, 高柳純子, 永田親清: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 887 (1997).
- 4) 宗像 恵, 北川 進, 柴田 進: “多核 NMR 入門”, p. 190 (1991), (講談社).