総説

高分解能核磁気共鳴法の最近の発展

山 本 修

東京工業試験所(東京都渋谷区本町1丁目)

Recent Development in High Resolution NMR

Osamu YAMAMOTO

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo (Shibuya-ku, Tokyo)

さきに著者ら¹⁾は本誌上において高分解能核磁気共鳴法の簡単な紹介を行なったが、これはもちろんその一端を示したに過ぎなかった。その後高分解能 NMR の応用分野はさらに広げられ、装置の方も種々の進歩がなされてきた。したがってここでは、さきの小文に書き残したこととあわせて最近話題になっている二、三のことについて触れてみたいと思う。なお著者は油化学に対してはまったくの門外漢であるから、残念ながらこの方面における応用例を取り上げて説明することはできないことをお断わりしたい。最近本誌上にテルペノイド化学に対する NMR の応用について吉越氏²⁾の詳細な総説が掲載されているから、専門にわたることはそのような文献を参照されたい。

1 装置はどのように変わってきたか

1.1 感度の向上

高分解能核磁気共鳴スペクトルを、赤外線吸収スペクトルや紫外線吸収スペクトルなどの他の機器分析の手段と比較して考えた場合、特に使用者にとって憂うつなことは、試料に対しかなりきびしい制約があることであった。この制約は高分解能 NMR の対象が液体(まれには気体)でなければならぬという本質的な要求に基づくものであるが、

(a) 試料の全容積に関する制約、および

(b) 試料の濃度に関する制約の二つに分けることができる。

したがって試料が非常に貴重

で、きわめて少量しかない場合、あるいは NMR 的に適当な溶媒に対する溶解度がきわめて小さい物質を取り扱う場合には、測定上の困難のために NMR はなんの情報も与えてくれないことが多かった。したがって装置上の改良の対象が、まず感度の向上に向けられたことは当然であろう。

1.1.1 マイクロセル

普通使用されている標準試料管は外径約 5 mm の円筒ガラス管であって、この中に約 0.5 ml の試料を満たす。実際に共鳴シグナルを検出している部分はレシーバー・コイルのごく近傍だけであり、本質的にはその部分だけに試料が存在すれば良いわけであるが、試料管を回転させて磁場の不均一性を平均化する操作(いわゆる sample spinning)を行なうと、試料がレシーバー・コイルの近傍に少量しかない場合には、回転による渦動が生じて磁束が乱され、磁場の均一性を上げることはできない。この影響をなくすためには、レシーバー・コイルの上下にも多量の試料が存在するように、試料管のなかに試料を満たす必要があり、このようにして約 0.5 ml の容積が必要とされている。

他方レシーバー・コイルの中に球形の閉じた空間をつ

図-1 マイクロセルとそれを使用したスペクトルの例

くり、この中に試料を閉じ込めてやると、上述の渦動による磁束の乱れが生じないことが知られている。したがって、実際には測定に関与しない余分な試料の容積を必要とせず、試料の量を減らすことができる。この原理に基づいてつくられたのがマイクロセルであって、その略図を図-1 に示す。図-1 (a) の中央の球形の部分に試料を入れ、その外側に丁度レシーバー・コイルがくるようになっている。球形の部分の容積は Varian 社のもので、 $25\mu\text{l}$ といわれ、標準円筒管の約 $1/20\sim 1/15$ の容積しか必要としない。しかし標準管を使用したときに比べ、全体としてのシグナル強度は約 $1/3$ に低下するから、結果的には感度の上昇率は5倍程度である。図-1 (b) にマイクロセルで測定した例を示す。

マイクロセルは試料がきわめて少量しかない場合に使用すれば効果的である。しかし、もともと溶解度がきわめて小さいような物質に対してはなんら救済的手段にはならない。したがってこのような場合には検出感度自身を向上させることが考えられなければならない。

1.1.2 共鳴周波数の増加

NMR シグナルのピーク強度は磁場の強さの2乗または共鳴周波数の2乗に比例する。したがって H' に対し共鳴周波数を 60 Mc から 100 Mc に増加すれば、シグナルのピーク強度は約 2.8 倍に増加することになる。最近開発された 100 Mc の装置の最も大きな長所の一つは実にこの感度の向上の点にある。図-2 にエチルベンゼンの 1% CCl_4 溶液を 60 Mc および 100 Mc で測定した場合の $-\text{CH}_2-$ シグナルを示す。もちろんこの場合装置があらゆる点でまったく同等であるわけではないから

厳密な比較はできないが、100 Mc のスペクトルの方が SN 比 (信号対雑音の比) が約 3 倍になっていることに注目されたい。

原理的には共鳴周波数を上げれば上げるほど強度は大きくなるはずであるが、共鳴周波数を上げることは共鳴磁場の強さを上げなければならないことを意味する。磁場の均一度を 10^{-8} 程度に保ち、磁場の強さを上げることは技術的に非常に困難なことであるから、共鳴周波数を上げることによって強度を高める方法は、100 Mc が限度ではないかと思われる。最近 Varian 社において超伝導磁石を使用し 200 Mc の共鳴シグナルを得たことが報じられているが、普通の構造決定や分析の目的に対しては、超伝導磁石の使用は大げさすぎる感を免れない。

1.1.3 CAT 法

SN 比を向上させる一方法として考え出されたものに CAT 法がある。CAT 法とは computer of average transients method の略であって、その名の示すように測定に一種の電子計算機を使用する方法である。一般に弱いシグナルは雑音の中に埋もれていて検出できないのであるが、同じスペクトルを何回も繰り返し記録させた場合、シグナルは常にスペクトルの同じ位置に現われるのに対し、雑音はランダムに現われるから、繰り返し測定を行なったスペクトルを重ね合わせると、雑音は平均してゼロになり、シグナルだけが強く現われてくる。繰り返しの回数を n とすれば、SN 比は $\sqrt{n}$ 倍だけ向上することが示されている。

実際にはスペクトルの重ね合わせは電子計算機の記憶装置で行なわれる。スペクトルの横軸を任意の数のトラ

ックに分割し (たとえば 1,000 個)、その 1 個 1 個にそれぞれ記憶装置を対応させる。掃引を行なうと同時に、各トラックにおいて検出された電圧の強さを AD 変換器にかけてデジタル化し、これに対応する記憶装置にたくわえる。このとき既に信号がたくわえられていれば、新しい信号はこれに加算される。このようにして何回かの掃引を終えた後記憶装置にたくわえられたデジタル量をアナログ量に変換して、スペクトルとして記録させることができる。

図-3 に 1,2,4-トリクロルベンゼンを溶媒とした 0.025% のエチルアルコールの CH_3 シグナルのスペクトルを示す。図-3 (a) は普通の測定法によって測定を行なった場合、(b), (c) は CAT の装

図-2 エチルベンゼン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ の $-\text{CH}_2-$ シグナル

エタノールの 0.025% 1,2,4 トリクロロベンゼン溶液のスペクトル。掃引回数はそれぞれ (a) 1 回, (b) 16 回, (c) 32 回。(日本電子 KK のカタログによる)

図-3 CAT 法を用いた例

本来の機能をも活用すれば、いろいろ面白い応用も考えられるであろう。

1.2 安定度の向上

高分解能 NMR の実験においていわゆる「高分解能」を得るためには、試料にかかる磁場が $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 程度の均一度を持っていなければならない。そのためにはいろいろの工夫がなされているが、さらにいったん得られた磁場の均一度が長時間持続されなければ意味がない。また掃引を行なうときに常に一定の速度で掃引ができなければ、正確な化学シフトを得ることはできない。このような要求をひくくめて考え出されたのがいわゆる NMR コントロール方式である。

NMR コントロール方式には試料管を二本使用し、その片方に検体を入れ、他方に標準試料を入れて、この二本を同時に磁極間隙のヘッドに入れる external reference system と、試料管を一本しか使用せず、その中に検体と標準試料を入れる Internal reference system とがある。いずれにせよ標準試料を常に共鳴条件に保ち、その

置を使用し、繰り返し回数をそれぞれ 16 回、32 回とした場合のスペクトルである。図-3 (a) においては雑音に埋もれてほとんど検出できなかったシグナルが図-3 (b), (c) においては明瞭に現われている。

この方法は前に述べたマイクロセルと併用すれば、難溶性でしかも貴重な試料を測定するのにきわめて効果的であろう。CAT 法の応用は何も高分解能 NMR に限ったことではないが、高分解能 NMR がもつ宿命的な制約を、ある程度解決してくれる方法としてきわめて注目される。また、CAT の装置はそれ自体が一種の電子計算機であるから、電子計算機としての本

シグナルに対して掃引磁場をコントロールして常に正確な値に保つことができるようになっている。この方式の良い点は、掃引が正確に行なわれるというばかりでなく、非常に高い精度が要求される場合以外は、従来のような side band 法などによる横軸の calibration を必要としない点である。したがってあらかじめ p.p.m 目盛または c.p.s 目盛の入った記録紙にスペクトルを記録させ、化学シフトを一目で見ることができるようになる点である。

現在市販されている装置にはほとんど NMR コントロール方式が採用されるようになった。したがって記録紙も従来の strip chart から、p.p.m 目盛のついたドラム方式のチャートに変わってきた。これらの点は小さなことであるが、実際に多数の測定を行なう者にとっては非常にありがたいことである。なお、前に述べた CAT 法も NMR コントロールのついた装置でなければ使用できない。なぜならば長時間にわたり何回も繰り返して測定を行なう場合に、NMR コントロールがなければ、掃引に狂いが生じることを避けることができず、したがってスペクトルを重ね合わせた際、常に同じ横軸の位置にシグナルが現われてこないからである。

1.3 簡易型 NMR 測定装置の開発

従来高分解能 NMR の装置は、馬鹿デカく、高価で、しかも取り扱いの複雑なことが大きな欠点であった。これだけ大騒ぎをした結果が、液体試料でしかもプロトンに関する情報がそのほとんどであるということでは、たとえ独特の情報が得られるにしても、赤外線吸収スペクトルのもつ簡便さ、普遍性などには到底及ぶべくもないのである。したがって簡易型の開発は各方面からの切実な要求であったのであるが、現在のところまだ真の意味での簡易型が出現したとは思われない状態である。

現在簡易型として一応考えられている装置は Varian 社の A-60 型および日本電子の C-60 型装置があり、価格は 800~1,200 万程度であって、「簡易型」と称するほど低廉ではない。装置全体の大きさは標準型に比べかなり小型になっているが、やはり空調した部屋を必要とする。いずれも NMR-コントロール方式が採用されている。プロトン専用機として考えられていたのが F も測定可能であり、高低温測定装置、積分器なども内蔵していて、一見便利なるようではあるが、反面また真の意味での簡易型に踏み切っていないともいえる。簡易型としてもたなければならない操作の簡便さの点も、改善の跡は見られるが、まだだれでも自由に、すぐ、とはいえないようである。しかし高分解能 NMR が有機化学の諸分野にもつ広い応用を考えると、メーカーおよびユーザーが協力して真の意味の簡易型装置を開発することが切望される。

2 二重共鳴法の実用³⁾

2.1 スピン・デカップリング

2.1.1 原理

2個以上のスピンの存在する系において、2個のスピンを同時に共鳴条件下において観測を行なう方法を二重共鳴法という。二重共鳴法は多くの興味ある応用をもち、最近盛んに研究が行なわれるようになった。なかでもスピン・デカップリングへの応用は、有機化学者にとって NMR スペクトルを一層利用度の高いものにするであろうと期待されている。

簡単のために2個のプロトン H_A および H_X が隣合った炭素に1個ずつ結合しているような分子を考えよう。しかも H_A と H_X との間には大きな化学シフトがあると仮定しよう。このような分子としてはジクロロアセトアルデヒド $CHCl_2CHO$ をあげることができる。ただちに予想できるように、このような分子は図-4に示されるような2個の二重線から成る NMR スペクトルを示す。 H_A および H_X のシグナルが二本ずつに分裂するのは、 H_A と H_X との間にスピン間の相互作用（すなわちスピン・スピンのカップリング）があるためであることは良く知られている。スピン・デカップリングの方法とは、二重共鳴法を応用してこの相互作用を見掛け上、切ることであり、その結果として一本の鋭い線から成るスペクトルが得られるのである。

図-4 ジクロロアセトアルデヒドの NMR スペクトル

スピン・デカップリングの現象を数式を使わずに説明することはかなり困難であるが、一応つぎのように考えられよう。

話をプロトンに限ることにし、まずスピン・スピン結合のためにスペクトル線の分裂が起こる原因を考えてみよう。プロトンを磁場の中に入れると、そのエネルギー準位はスピンの磁場方向 (z -方向) の成分がそれぞれ $+1/2$ および $-1/2$ の二準位 E_α および E_β に分裂する。このときのスピンの状態をそれぞれ α および β としよう。共鳴は、 $E_\alpha - E_\beta = h\nu$ を満足する振動数 ν をもった電磁波を吸収することにより起こり、このとき状態 α から β への遷移が行なわれる。

つぎにスピン・スピン間の相互作用をもった2個のプロトン H_A および H_X を含む系を考えよう。 H_A のプロトンが $\alpha \rightarrow \beta$ の遷移を起こすことによって吸収が起こり、 H_A に相当する吸収線が得られることは前と同様であるが、 H_A と H_X との間に相互作用が存在する場合には、相手のプロトン H_X がそのとき α の状態にある

か β の状態にあるかによって $E_\alpha - E_\beta$ にわずかの差を生じ、したがってシグナルは2本に分裂する。換言すれば H_A の2本のシグナルの片方は H_X が α の状態にあるときの H_A の遷移によるシグナルであり、他の1本は H_X が β の状態にあるときの H_A の遷移によるシグナルであるとおおざっぱにいうことができる。

さて普通の状態においては、磁場内のスピンはほとんど磁場の方向 (z -方向) に配向している。核磁気共鳴の実験においては共鳴を起こさせる電磁波を磁場と垂直な方向 (x -方向) からかけるが、丁度共鳴条件が満足された場合にはスピンはその電磁波をかけた方向 (x -方向) に配向する。スピン・デカップリングの実験においては H_X を共鳴条件に保ち、同時にもう一つの電磁波をかけて H_A の共鳴を観測する。このような状態において H_X にかける電磁波の強さ（振幅）を十分大にしてやれば、 H_A はほとんど z -方向に配向し、 H_X はそれと直角な x -方向に配向して、 H_A と H_X との間の相互作用のエネルギーが H_A のエネルギー準位にほとんど影響を及ぼさないようにすることができる。したがってこのときの H_A シグナルを観測すれば、 H_A の $\alpha \rightarrow \beta$ の遷移による1本のシグナルだけが得られるわけである。

図-5 はアセトアルデヒドについての事例である。図-5 (a) は CH_3CHO の普通のスペクトルで、低磁場側の四重線が CHO に基づくシグナル、高磁場側の二重線が CH_3 によるシグナルである。図-5 (b) は CH_3 プロト

図-5 100 Mc におけるアセトアルデヒド CH_3CHO の通常のスペクトル (a) およびデカップリングをしたスペクトル (b) および (c)

ンに強い電磁波を当てた場合のスペクトルで、CHO シグナルがデカップルされている。図-5 (c) は逆に強い電磁波を CHO プロトンに当てた場合のスペクトルで、CH₃ シグナルがデカップルされている。

2・1・2 応 用

スピン・デカップリングの実際の理論は複雑であり、複雑なスピン系に対しては実験も必ずしも簡単ではない。しかしスピン・デカップリングの測定を行えば、普通の NMR スペクトルからは得られない貴重な情報が得られることが多い。つぎにその二、三の例を示す。

まず複雑なスペクトルの単純化を行なうことができる。たとえばプロピオンアルデヒド CH₃CH₂CHO は A₃B₂X スピン系であるが、スピン・デカップリングの方法によりそのエチルシグナルを A₃B₂ 系として完全に解析することができた。CH₃CH₂CHO の CH₃ スペクトルは普通のエチル基の CH₃ スペクトルとまったく同様なシグナルを与える。しかし CH₂ スペクトルは CHO のプロトンが存在するために、普通のエチル基の CH₂ シグナルがさらに分裂して複雑になっている。いま CHO のプロトンに強い電磁波を当てて CH₂ と CHO との間のプロトンのスピン・カップリングを除いてやれば (すなわち CH₂ と CHO との間でデカップリングを行えば)、CH₂ シグナルは普通のエチル基にみられる CH₂ シグナルと同様になり、この系は A₃B₂ 系として解析できるのである。Freeman⁴⁾ の行なった結果を図-6 に示す。図-6 (a) はデカップリングをしない場合の CH₂ シグナルで、CHO に強い電磁波を当ててやると

(a) 通帯のスペクトル。(b) アルデヒドのプロトンとの間でデカップリングを行なったスペクトル。(c) アルデヒドのプロトンとの間のカップリングがないとして計算した理論スペクトル。

図-6 プロピオンアルデヒド CH₃CH₂CHO の -CH₂- スペクトル (1 目盛は 10 c/s)

CHO プロトンとのカップリングがとれて 図-6 (b) のようになる。このスペクトルは CHO プロトンが存在しないとして計算された (A₃B₂ 系として計算された) CH₂ シグナルの理論線、図-6 (c) と良く一致していることがわかるであろう。

これほどの厳密さは必要でない場合でも、スピン・デカップリングの方法は複雑なシグナルを単純化し、十分な精度でそのシグナルの化学シフトを算出するために使用することができる。図-7 (a) はフタル酸ジアリルの

スペクトルである。シグナル A はベンゼン核のプロトン、シグナル B, C, D はそれぞれアリル基の H^B, H^C, H^D, H^{D'} によるシグナルである。

ここで H^C はアリル基の残りのすべてのプロトンとの間にカップリングをもっているので、非常に複雑な分裂を示している。そこで H^B プロトンに強い電磁波を当てて H^C を観測すれば、H^C は H^D による二重線と H^{D'} による二重線とが重なった四重線から成るシグナルにまで単純化されるであろう。実際に図-7 (b) のように四重線が得られる⁵⁾。したがってこの系を簡単に ABX 系の X 部分と考えれば、その四重線の中心が H^C の化学シフトの位置を与えるはずである。

(a) 通常のスペクトル。(b) デカップリングしたスペクトル。
図-7 フタル酸ジアリル C₆H₄(COOCH₂CH=CH₂)₂ の 100 Mc におけるスペクトル

デカップリングを応用してシグナルの帰属を行なうと便利な場合がある。α-ブロムカンファーの H_α プロトンの帰属はつぎのようにして決定された⁶⁾。H_β プロト

ンは臭素およびカルボニル基に近い位置にあるために最も低磁場に出ることが期待され、しかもこれは隣の H_4 のために二重線になるであろう。実際のスペクトルは図-8

図-8 α -ブロムカンファーのデカップル・スペクトル

(a) の最も低磁場にある二重線が H_3 のシグナルである。残りのシグナルは高磁場側に一団となって存在し、この中のどれが H_4 プロトンのシグナルであるかを決定することは困難である (図-8 (b) の右側の一団)。そこで H_3 と H_4 との間でデカップリングをすれば、 H_4 シグナルは H_3 とのカップリングがとけることによって前よりはややシャープな線になるであろう。実際に図-8 (a) のようになる。したがってこのシャープにな

(a) 通常のスペクトル

(b) ^{14}N 核との間でデカップリングを行なったスペクトル

図-9 40 Mc におけるホルムアミドのプロトンスペクトル

ったシグナルが H_4 プロトンに由来するものと考えることができる。このようにスピン・デカップリングによれば、複雑な一団のシグナルの中から一本のシグナルを浮き上がらせることができ、この方法はさらに複雑な化合物の化学シフトの測定に利用されている。

いままではプロトン同志の間におけるデカップリングについて述べたが、異種の核間におけるデカップリングも同様に行なわれる。特にスピンの $1/2$ よりも大きい核が存在する場合 (たとえば ^{14}N)、その核四極子モーメントのためにプロトンのシグナルの幅が広がって、微細構造がまったくつぶれてしまうことがしばしばある。このようなときにデカップリングを行なうと、シャープな線が得られ、スペクトルの正確な解析を行なうことができる。たとえば図-9 (a) は 40 Mc におけるホルムアミドの普通のプロトンスペクトルであるが、 ^{14}N 核に 2.8904 Mc/s の強い電磁波を当ててデカップリングを行なうと図-9 (b) のようにシャープな線が得られる。Piette ら⁷⁾ はこれから各プロトン間の結合定数を定め、さらに H_2 と H_3 とが同等でないこと、すなわち常温においては C-N 結合のまわりの回転が束縛されていることを結論した。

二重共鳴の考え方はただちに多重共鳴に拡張することができる。つぎに三重共鳴をスピン・デカップリングに応用した例を示そう。

図-10 (b) は $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ の 100 Mc におけるスペクトルであり、シグナル A, B, C, D, E はそれぞれつぎのように帰属される。

このスペクトルはあまりきれいでなく、図に示すようにかなり不純物が含まれている。 $-\text{OH}$ に帰属されるシグナル C が 2 本に分裂している原因は不明である (60 Mc においては 1 本のシグナルとして得られる。したがってこれはスピン・スピン結合による分裂ではない)。さて $-\text{OH}$ のプロトンと $-\text{CH}-$ プロトンとの間にスピン・スピン結合がないとすれば、 $-\text{CH}-$ プロトンは、隣接した CH_3- および $-\text{CH}_2-$ プロトンによって 6 本に分裂するはずであり、実際そうであることが図-10 (a) に示されている。つぎに二重共鳴を利用して CH_3- と $-\text{CH}-$ との間をデカップルすれば、 $-\text{CH}-$ シグナルは隣の $-\text{CH}_2-$ プロトンのみにより 3 重線になり、また $-\text{CH}-$ と $-\text{CH}_2-$ との間でデカップルを行なえば、隣の CH_3- プロトンのみによって 4 重線になるであろう。これをそれぞれ図-10 (b) および (c) に示す。つぎに CH_3- プロトンおよび $-\text{CH}_2-$ プロトンに同時に強い電磁波を当

(a) 通常のスペクトル。(b) A と D との間でデカップリングしたスペクトル。(c) A と E との間でデカップリングしたスペクトル。(d) A と D と E との間でデカップリングしたスペクトル。

図-10 β -オキシ酪酸メチル $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ の NMR スペクトル (100 Mc)

ててそれぞれのプロトンを共鳴状態に保ち、 $-\text{CH}-$ プロトンの共鳴を観測する。そうすれば $-\text{CH}-$ プロトンは CH_3- プロトンおよび $-\text{CH}_2-$ プロトンの両方に対し同時にデカップルされるから、一本の線になるわけである。これは図-10 (d) に見られるとおりである⁹⁾。

三重共鳴は二重共鳴に比べ、実験はそれだけ厄介になるが、実際にいろいろなシグナルを与えるスペクトルの中で、どれとどれがカップリングしているかを明りょうに示す上において、二重共鳴よりも有力であり、将来の応用が期待される。

2.2 二重共鳴のその他の応用

二重共鳴法において片方のプロトン X に強い共鳴電磁波を当て、他方のプロトン A を比較的弱い電磁波を用いて観測すれば、いままで述べたようなデカップリングが行なわれたが、プロトン X に当てる電磁波を少し弱くしてやると完全にはデカップリングが行なわれず、スペクトルは複雑なパターンを与える。このとき X に当てる電磁波の周波数を少しずつ変化させて A のシグナルを観測すれば、X に当てる周波数の変動に対しシグナルは非常に鋭敏に変化する。このような一連のシグナルを解析することによって A と X との間の化学シフトをきわめて精密に測定することができる⁹⁾。

同様な方法はまた結合定数の相対符号の決定に用いることができる。3個以上のスピンを含む系、たとえば AMX 系においては、 J_{AM} 、 J_{MX} および J_{AX} の3種の結合定数が存在する。結合定数は正または負の符号をとり得るが、一枚のスペクトルだけから、これら結合定数の間の相対符号を決定することは一般に困難である。その一つの方法としては異なった周波数で測定し（たとえば 100 Mc と 60 Mc）、両方のスペクトルから計算により決める方法があるが、この方法でも必ずしも決定できない。すぐ前に述べたように X に比較的弱い電磁波を当てて二重共鳴を測定する方法によれば、一周波数だけを使って（すなわち 60 Mc なら 60 Mc だけのスペクトルで）結合定数の相対符号を決めることができる。この方法は今後大いに活用されるであろうが、内容がやや専門的に過ぎるので割愛することにする。詳しくは文献 (3) を参照されたい。

3 速度論的研究への応用

この分野の研究は特に最近発展したものではないが、他の分光学的手段に比べ、NMR がもつ独特の面を示すものとしてきわめて興味ある応用分野である。

NMR の測定に用いられる電磁波はラジオ波であるから、赤外線や紫外線の吸収スペクトルの観測に用いられる電磁波に比べて周波数が非常に小さい。したがって赤外光の振動の周期に対しては「静止」としていると考えられる過程も、NMR 的には非常にすみやかな運動を行な

っているとみなされる場合がある。このような過程に対しては NMR シグナルはまったくまたは部分的な時間平均値を与え、その速度がある臨界的な値をとる場合には、シグナルの形が鋭敏に変化する。このことを利用すれば、NMR は動的な研究手段として多くの成果を期待することができよう。

いま簡単のために二つの site A および B があってそれぞれの site にプロトンが同じ個数ずつ存在する場合を考える。なんらかの理由によりプロトンが site A と B との間で交換を行ない、それぞれの site における滞留時間が $\tau/2$ とする。交換の速度が非常に遅い場合には二つの site にあるプロトンはそれぞれ別々の NMR シグナルを与える。また交換の速度が非常に速い場合には、両シグナルは平均されて、丁度真中にただ一本のシグナルを与える。この中間の速度においては、シグナルの形は交換がない場合の二つの site の化学シフトの差 $\nu_A - \nu_B$ と τ との積の関数であって、図-11 に示すように変化することが理論的に示される¹⁰⁾。したがって NMR シグナルの形から τ を、したがってこの交換過程の速度を算出することができる。

図-11 2個の site の間に交換がある場合の NMR シグナルの変化

つぎに応用例を示そう。前にホルムアミドにおいて C-N 結合のまわりに束縛回転があることを述べた。N, N-ジメチルホルムアミドおよび N,N-ジメチルアセトアミドにも同様な現象がみられ、常温におけるスペクトルには二本の N-メチルシグナルが現われる。温度が上昇すると、しだいに回転が速くなり、遂にはまったく自由回転になって、二本の N-メチルシグナルは一本のシグナルになる (図-12 参照)。さてこの過程を速度論的に取り扱い、

$$K = K_0 e^{-E_a/RT}$$

の K として、NMR シグナルの形から算出された τ の逆数を用い、図-13 に示すように $1/\tau$ の対数をとってこれを温度の逆数 $1/T$ に対して目盛れば、得られる直線の傾斜からこの過程のポテンシャルバリア E_a を求めることができる。Gutowsky と Holm とはこの方法を用い、N, N-ジメチルホルムアミドと N, N-ジメチルアセトアミドの束縛回転のポテンシャルバリアをそれぞれ 7 ± 3 kcal および 12 ± 2 kcal と算出した¹¹⁾。同様な研究

図-12 N,N-ジメチルアセトアミドの N-メチルシグナルの温度変化

(a) N,N-ジメチルホルムアミド
(b) N,N-ジメチルアセトアミド

図-13 τ の温度依存性

は種々の系について多数行なわれている。

図-12 の形は二つの site のポピュレーションが同じである場合であるが、ポピュレーションが異なればシグナルの形は変わってくる。たとえばトリメチルアルミニウム二量体のアルキル交換過程においては、ブリッジを

図-14 トリメチルアルミニウム二量体の NMR シグナルの温度変化 (60 Mc)

つくっているメチル基と、つくっていないメチル基のポピュレーションは 1:2 であって、シグナルの形の温度による変化は図-14 のようになる¹²⁾。さらに site の数が 2 個ではなく多数個になり、それぞれにおけるポピュレーションが全部異なる場合には、 τ の算出はかなり面倒な計算を必要とする。しかし化学の諸分野においてはこのような現象はきわめて多く、しかも興味ある問題をはらんでいるから、高分解能 NMR はこの方面に對してますます活用

されるようになるであろう。

(昭和 39 年 9 月 1 日受理)

文 献

- 1) 橋本, 山本, 油化学, **11**, 591 (1962)
- 2) 吉越, 油化学, **13**, 297 (1964)
- 3) J.D. Baldeschwieler, E.W. Randall, *Chem. Rev.*, **63**, 81 (1963)
- 4) R. Freeman, *Mol. Phys.*, **3**, 435 (1960)
- 5) 山本, 未発表データ
- 6) S.L. Manatt, D.D. Elleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4095 (1961)
- 7) L.H. Piette, J.D. Ray, R.A. Ogg, *J. Mol. Spectroscopy*, **2**, 66 (1958)
- 8) 山本, 未発表データ
- 9) R. Freeman, D.H. Whiffen, *Proc. Phys. Soc.*, **79**, 794 (1962); J.D. Baldeschwieler, *J. Chem. Phys.*, **36**, 152 (1962)
- 10) J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1959) p. 223
- 11) H.S. Gutowsky, C.H. Holm, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1228 (1956)
- 12) 山本, 第 3 回核磁気討論会発表 (1964)
- 13) J.N. Shoolery, *Discussion Faraday Soc.*, **34**, 104 (1962)

統 計 (その 1)

昭和 38 年界面活性剤用原料油
脂など消費実績 (単位 t)

品 目	数 量
牛 脂	411
ナ ガ ス 鯨 油	1
マ ッ コ ウ 鯨 油	18,951
魚 油	619
ヤ シ 油	16,166
パ ー ム 油	32
パ ー ム 核 油	1,406
ヒ マ シ 油	2,337
ス カ 油	23
大 豆 油	47
そ の 他 油	1,899
計	41,892
硬 化 油	1,449
脂 肪 酸	2,938
副産セッケン	682

アルキルベンゼン	45,743
アルキルフェノール	2,708
エチレンオキシド	10,765
硫酸 (100% 換算)	59,828
トリポリリン酸ナトリウム	41,885

(界面活性剤など統計資料)

昭和 38 年界面活性剤イオン別
生産実績 (単位 t)

陰イオン	陰イオン (合成洗剤を除く)	24,751
	合 成 洗 剤	257,790
	小 計	282,541
陽イオン		8,800
非イオン		47,798
両性		1,305
その他助剤		15,148
計		355,592

(界面活性剤など統計資料)

(野中 正 夫)