溶 液 化 学 の NMR

岩 本 振 武*

1 溶液化学と NMR

高分解能 NMR スペクトルは、溶液試料で測定されるのが通例であり、溶液内化学現象（広義の溶液化学）と高分解能 NMR とは極めて密接な関係にある。しかし、ここでとり上げるのは、主として水溶液中の酸塩基反応、錯生成反応などの無機物理化学的分野、すなわち、一般に“溶液化学”と呼ばれている領域である。

従来、この分野での有力な研究手段としては、電位滴定法などの電気化学的測定と、紫外部から赤外部に至る領域での吸収測光法などの分光学的測定が利用されてきた。前者は、反応の化学量論をしらべて化学種についての情報を得る方法であり、後者は、系の化学種中の原子団のエネルギー状態を測定する方法である。NMR は、原理的には後者に属するが、ある原子核に着目して、その存在状態や周囲との相互作用を測定する点で、他の分光法と異なっている。従って NMR で得られた溶液化学に関する知見には、他の方法では得られなかった数々のものがあるが、もちろん、従来の説を支持する知見も多く得られている。それらの主なものについて解説しよう。

2 酸 塩 基 解 離

酸塩基解離を NMR でしらべるには、解離したプロトン (^1H) の吸収を見る方法と、酸または共役塩基中に含まれているある核種（非解離性プロトンでも良い）の吸収を見る方法との2種類がある。

水溶液中では、酸、共役塩基、水素イオン $^{\ast 1}$ 、水酸イオン、溶媒の水それぞれの間の解離性プロトン交換速度が NMR 的には極めて大きい場合が多く、その場合に観測される吸収線は、交換によって平均化された1本線のみである。液体アンモニアや液体アルコールに極微量の水が混入している場合にも、この現象が現われる $^{\ast 2,3)}$ 。解離性プロトンの1本線は、水素イオン濃度によってシフトするので、電位滴定法や分光測光法と同様の計算によって酸解離定数を決定できる。この方法が有効となるのは、水素イオン濃度の高い濃厚強酸性溶液であり、硝酸、過塩素酸などの酸解離定数が決定された $^4)$ 。これらの定数が、希薄溶液での電位滴定法によって決定された多くの弱酸の熱力学的解離定数とどのように対応するかは、まだはっきりしていない。

非解離性プロトンの化学シフトの pH 変化から酸解離を論じた例は、3・2・1 で述べる。

プロトン以外の核種によって酸解離を論じた例としては、 ^{14}N

による硝酸 $^{5)}$ 、 ^{35}Cl 、 ^{81}Br 、 ^{127}I による塩酸、臭化水素酸、よう化水素酸 $^6)$ が挙げられる。弱酸では、 ^{13}C により $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の平衡を求めた例がある $^7)$ 。

これらの酸塩基解離の問題は、NMR においても既に確立された方法論となり、多くの成書に詳しい記述がある $^{8,9,10)}$ 。

3 溶液内錯生成

3・1 水和（水の配位）

反磁性塩水溶液の ^1H スペクトルは鋭い1本線を示すことが多い。これは、酸解離性プロトンの場合と同様に、陰陽両イオン水と水と溶媒水との間のプロトン交換が速いことを示している。Shoolery ら $^{11)}$ は各種反磁性塩水溶液での実験から、純水からの化学シフト δ の塩濃度変化について、式(1)の加成則が成立するとした。

$$\delta = m(n^+\delta^+ + n^-\delta^-) \quad (1)$$

m は塩の重量モル濃度、 n^+ 、 n^- は陰陽両イオンの荷電数、 δ^+ 、 δ^- は同じくそれぞれのイオンのモル化学シフトである。各種イオンについて得られたモル化学シフトを表1に示す。これらの塩の水溶液中での水の存在状態は、(a) 陽イオン水和水、(b) 陰イオン水和水、(c) 互いに水素結合して格子系を作る媒質水、に三大別される。観測されたスペクトルは、これらの三状態間の速い交換によって平均化されたものである。塩の溶解によって水の受ける作用を考えると、状態 a、b の水和水はイオンに分極されてプロトンの反磁性しやへいが小さくなり、状態 c の格子水は水素結合が分断されるために反磁性しやへいが大きくなる。表1に示した値には、この二つの寄与が相加されているわけで、イオン半径と荷電数から推定される水和度の傾向と一致している。イオン半径が小さくて荷電数の大きい Al^{3+} 、 Be^{2+} 、 SO_4^{2-} などは水和効果が強いために低磁場側へのシフトが大きい。 Al^{3+} と La^{3+} では、イオン半径の小さい Al^{3+} のシフトが大きい。逆に、 K^+ 、 NO_3^- 、 ClO_4^- などでは、水素結合分断効果の方が強く、高磁場側へシフ

表1 反磁性塩水溶液中での各種イオンによるプロトンモル化学シフト ($\delta_{\text{ClO}_4^-} = -0.085$ とした相対値)

30 Mc, 7050 ガウス, 高磁場側が $-^{\ast 3}$

陰イオン	$\delta(\text{ppm})$	陽イオン	$\delta(\text{ppm})$
F^-	0.120	Li^+	0.009
Cl^-	-0.001	Na^+	-0.057
Br^-	-0.021	K^+	-0.071
I^-	-0.035	Ag^+	0.028
NO_3^-	-0.009	Be^{2+}	0.489
ClO_4^-	-0.085	Mg^{2+}	0.208
SO_4^{2-}	0.117	Ca^{2+}	0.045
PO_4^{3-}	0.383	Ba^{2+}	-0.023
		Zn^{2+}	0.124
		Al^{3+}	0.519
		La^{3+}	0.239

$^{\ast 3}$ 高磁場側を $+$ とする表示が最近採用されるようになってきたが、ここでは原報に従った。

* Toschitake IWAMOTO 東京大学理学部化学教室：東京都文京区本郷。

$^{\ast 1}$ 固相中での H_3O^+ イオンの実在は、NMR によって初めて実証された $^{1)}$ 。

$^{\ast 2}$ 非解離性プロトン、例えば、アルコールのメチル基やメチレン基の吸収線は別に現われる。

トする。アルミニウム、ベリリウム、亜鉛の塩ではスペクトルの広幅化が見られたが、吸収線の濃度、磁場による変化、粘度の測定から、塩化アルミニウム水溶液でのアルミニウム水和水のプロトン交換寿命は8ミリ秒程度で、他のイオンに較べて長いと結論された。ベリリウム、亜鉛の場合は、粘度がグリセリンと同程度になるため、ブラウン運動が束縛され、水和水と格子水とのスピンスピン緩和による広幅化と結論された。

金属イオン水和水の状態は ^{17}O スペクトルによっても検討された。 ^{17}O が濃縮された水にマンガン(II)、銅(II)、コバルト(II)、ニッケル(II)、鉄(III)などの常磁性金属塩を溶解すると、純水(H_2^{16}O)より数百ppm (5.77 Mc) 低磁場側にシフトした広幅1本線が観測され、もとの純水のスペクトルは消失する。純水の ^{17}O スペクトル自身も ^{17}O の核四重極能率のために広幅化しているが、常磁性塩の添加によって更に広幅化する。Connickら¹²⁾はこの広幅化を ^{17}O と常磁性イオンとのスピンスピン緩和機構であるとして、線幅から水和水と媒質水との交換速度を計算した。その値を表2に示す。

表2 常磁性イオン水和水の交換速度定数

金 属	定数 (sec^{-1})
Mn^{2+}	2.2×10^7
Cu^{2+}	3.3×10^6
Co^{2+}	3.1×10^6
Ni^{2+}	3.2×10^4
Fe^{3+}	2.4×10^4

一方、ベリリウム(II)、アルミニウム(III)、ガリウム(III)、マグネシウム(II)、すず(II)、バリウム(II)、水銀(II)、ビスマス(III)などの反磁性塩溶液での ^{17}O の吸収線は、純水の場合と殆んど変わらない1本線となる。そこへコバルト(II)塩のような常磁性塩を加えると、ベリリウム、アルミニウム、ガリウムの場合には、もとの吸収線の他に、常磁性塩溶液で見られた大きいシフトの広幅線が観測される。この事実、これらの反磁性イオン水和水と媒質水との交換が遅い(寿命 $>10^{-4}$ 秒)ことを示している。その他の反磁性塩の場合には、常磁性塩のみの溶液と同様に、もとの吸収線が消えて、大きいシフトの広幅線のみが観測される。従って、これらの反磁性イオン水和水の交換寿命は、コバルト(II)と同程度以下($<3 \times 10^{-6}$ 秒)と考えられる。モノアコペンタアンミンコバルト(III)イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{3+}$ の場合は、ベリリウムなどと同じく、コバルト(II)の添加によって2本の H_2^{17}O の吸収線が観測され、配位水の交換は遅いことがわかった¹³⁾。

3.2 コンプレクサン※⁴系の錯生成

3.2.1 コンプレクサンの溶存形 酸解離定数の各段

表3 コンプレクサン水溶液の化学シフト

$\tau_{\text{ppm}} (\tau_{\text{Si}(\text{CH}_3)_4}=10.00)$																
$n^\dagger$	MIDA		EDTA		NTA H_b	IDA H_b	Bet		NTA-Bet		DMG		TMEDA		gly H_b	en H_a
	H_a	H_b	H_a	H_b			H_a	H_b	H_a	H_b	H_a	H_b	H_{CH_3}	H_{CH_2}		
0	7.78	6.98	7.55	6.98	6.89	6.65	6.72	6.06	6.56	5.62	7.78	7.05	7.50	7.10	6.81	7.37
1	7.11	6.28	7.21	6.73	6.22	6.46	6.66	5.66			7.10	6.25	7.28	6.78	6.41	6.98
2	7.01	6.03	6.35	6.13	6.01	5.14					6.99	5.86	6.99	6.33	6.15	6.58
3	6.91	5.76			5.82*	4.90			5.33	5.10						
4			6.53*	6.00	4.83											
6			6.01	5.58												

MIDA: メチルイミノジ酢酸 $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$; EDTA: エチレンジアミンテトラ酢酸 $\{-\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\}_2$; NTA: ニトリロトリ酢酸 $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$; IDA: イミノジ酢酸 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$; Bet: ベタイン $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH}_2\text{COO}^-$; NTA-Bet: $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{CH}_2\text{COO}^-$; DMG: ジメチルグリシン; $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$; TMEDA: テトラメチルエチレンジアミン $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$; gly: グリシン $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$; en: エチレンジアミン $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$

† 全解離形へのプロトン化数。* 過飽和溶液

階での差から、NTA, EDTA※⁵などは、水溶液中では zwitterion 型の解離形をとると推定されてきた。しかしながら、EDTAの塩酸塩、中性酸、酸性塩の固体での赤外吸収スペクトル、第3段プロトン化形(D_3Y^-)の重水溶液での赤外吸収スペクトルの解釈から、この問題をめぐって最近まで論争が続けられてきた¹⁴⁻²⁰⁾。この論争に一応の終止符を与えたのは Chapman ら²¹⁾、Sawyer ら^{22,23)}、Reilley ら^{23a)}によるプロトン NMR である。

コンプレクサンのアミノ窒素およびカルボキシル基に結合している水素は、強酸性溶液でない限り、水との交換が速く、直接には NMR の測定対象とはならない。しかし、それぞれでの酸解離性プロトンの着脱によって、 α 位炭素原子に結合している水素の化学シフトが大きく変わることから、解離形を決めることができた。

Chapman らは、表3に示した各種コンプレクサンおよび類似化合物の NMR スペクトルをしらべ、重水溶液での赤外吸収スペクトルの結果と併せて、解離形の構造を結論した。これらの化合物の炭素結合プロトンを図1に示すように

図1 アミノカルボン酸の炭素結合プロトン

図2 MIDA, NTA, EDTA の溶存形

※4 “complexan” は IUPAC 分析部会により 勧告された分析試薬として用いられるポリアミノポリカルボン酸類の総称

※5 略号は表3 参照

図3 DTPA の化学シフト-pH 変化曲線

にこうして決められたプロトン化形の例を示す。図中の多環キレート（籠型）構造は、必ずしも立体的にこのような配座をとると考えるべきではなく、カルボキシル基-窒素結合プロトン間の水素結合の寿命が短かく、各カルボキシル基間の交換が速いと考えられるべきである。Sawyer らは EDTA²²⁾, MIDA²²⁾, DTPA²³⁾（ジエチレントリアミンペンタ酢酸）について、化学シフトの pH 変化曲線を描き、化学シフトの変化と酸解離形との対応をしらべ、Chapman らと同様の結論を得た。DTPA の場合を図3に示す。第1プロトン化は中央窒素で起こり、H_a, H_b 共にシフトの大きな変化がある。次のプロトン化は一端の窒素上で、それと同時に中央窒素上のプロトンは他端の窒素に移る。H_a, H_b が低磁場側へ大きくシフトすると共に H_{b'} は高磁場側にシフトしていることがわかる。第3段プロトン化は中央窒素上で、H_b はほとんど一定、H_a は少し低下、H_{b'} が大きく低下している。残りの2つのプロトンは pH 1.5 付近でカルボキシル基につき、H_b の急激な低下が見られる。

Reilley ら^{23a)}は、多くのアミン、アルコール、エーテル、カルボン酸のメチレン基プロトンが、分子内の塩基性基へのプロトン化によって化学シフトにどのような変化が生ずるかをしらべ、式(2)の加減則が一般に成立することを見出した。

表4 標準メチレン基 -CH₂- を 1.25 ppm (3-(トリメチルシリル)プロパンスルホン酸ナトリウム (TMS)* を基準) としたしゃへい定数

-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₃ ⁺	0.00	-N·RH ₂ ⁺	1.85
-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂ ⁻	0.05		(1.90)
CH ₂ -CH ₂ -NH ₃ ⁺	0.10	-CH ₂ -NR ₂	0.15
-CH ₂ -NH ₂	0.15	-CH ₂ -NR ₂ H ⁺	0.50
-CH ₂ -NH ₃ ⁺	0.40	-NR ₂	1.15
	(0.45)	-NR ₂ H ⁺	1.90
-NH ₂	1.35	-NR ₃ ⁺	2.00
-NH ₃ ⁺	1.80	-CH ₂ -OH	0.20
	(1.85)	-OH	2.25
-CH ₃ ⁻	0.05	-CH ₂ -OR	0.25
CH ₂ -NRH-	0.15	-OR	2.15
	(0.20)	-CH ₂ -CO ₂ ⁻	0.30
CH ₂ -NRH ₂ ⁺	0.40	-CH ₂ -COOH	0.35
	(0.50)	-CO ₂ ⁻	0.90
-NRH	1.30	-COOH	1.10

() 内はポリアミン化合物での値

$$\Delta\delta_i^c = \sum_{j=1}^N C_{ij} f_j \quad (2)$$

$\Delta\delta_i^c$ は i 番目のメチレン基プロトンの塩基性基プロトン化によるシフトの変化の計算値、 C_{ij} は j 番目の塩基性基プロトン化における i 番目メチレンプロトン共鳴のプロトン化シフト定数、 f_j は j 番目の塩基性基がプロトン化されている平均時間を示す。 C_{ij} は、表4に示すメチレン基に隣接する各基について求められたしゃへい定数から計算される。表4の値は、測定されるシフトそのものの値を与える。例えば β -アラニンの第2段プロトン化形 $H_3N^+-CH_2-CH_2-COOH$ の下線メチレン基の化学シフトは $1.80+0.35+1.25=3.40$ (実測値 3.30) ppm (TMS*) となる。EDTA の第1段プロトン化での H_a の場合、 $R_2N-CH_2-CH_2-NR_2 \rightarrow HR_2N^+-CH_2-CH_2-NR_2$ となり、Nは区別がつけられないので、 $\Delta\delta_{H_a} = (1.90-1.15)$

$f_1 + (0.50-0.15)f_1 = 1.10 f_1$ と示される。また、一般に第 n 段プロトン化では、式(3)の条件が成立している。ここで、 α_j は j

$$\sum_{j=1}^N \alpha_j f_j = n \quad (3)$$

番目の塩基性基の個数で、例えば EDTA では、 f_1, f_2 (カルボキシル基) に対して $\alpha_1=2, \alpha_2=4$ となる。Reilley らは $n=1, 2, \dots, N$ で計算される $\Delta\delta^c$ と式3および観測された $\Delta\delta$ との間の最小自乗法を電子計算機で計算し、Chapman ら²¹⁾, Sawyer ら²²⁾, ²³⁾の帰属と結論を支持する結果を得た。Reilley ら^{23b)}は、更に複雑な構造の不整炭素原子を持つコンプレクサンについて、プロトン化形の立体配座を論じている。

3.2.2 金属コンプレクサン錯体 プロトンの着脱と同様に、金属イオンの配位によっても H_a, H_b の化学シフトに大きな変化が見られる。Sawyer ら²²⁾はリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、鉛(II)、水銀(II)、アルミニウムの(1:1) EDTA 錯体水溶液の H_a, H_b の化学シフト (δ)-pH 曲線を EDTA の δ -pH 変化曲線と比較して、電位滴定曲線と同様の取扱いで安定度順序を検討し、更に、過剰の EDTA の存在での金属イオンと EDTA との間の交換を論じた。

アルカリ金属の場合、カリウムとセシウムは基準に用いたテトラメチルアンモニウムと同様に、錯生成によるシフトの変化は見られなかった。リチウムについて簡易法^{※6}で求めた安定度定数の値は $10^{2.5}$ となり、電位滴定法での値¹⁴⁾ $10^{2.79}$ と良い一致を示した。屈曲点 pH の比較から、安定度順序は $Li^+ > Na^+ > K^+ \approx Cs^+$ となり、従来の結果と一致する。3倍量 EDTA の存在する系では、金属イオンと EDTA との速い交換で平均化された、それぞれのプロトンについて1本ずつの吸収線しか現われなかった。pH 4~8 での δ -pH 曲線が金属イオンの種類によって異なることから、金属-窒素原子間結合がこの pH 領域でも存在していると Sawyer らは説明している。

アルカリ土類金属での δ -pH 曲線から推定される安定度順序は $Mg > Ca > Sr > Ba$ となり、電位滴定法で得られた順序^{※7} と異なる。NMR では、H_a, H_b 共に窒素の配位による影響を大きく受けるので、この順序には金属-窒素原子間の結合に関する安定度の因子が大きく作用している。電位滴定法が金属と配位子の全

※6 δ -pH 曲線の錯生成-遊離形間の屈曲点(錯生成金属イオン濃度=遊離形金属イオン濃度)の pH を図上で求め、その pH での配位形配位子濃度(配位子の酸解離定数から計算できる)から簡単に計算できる。

※7 $Ca > Mg \approx Sr > Ba$

金属	pH	14	12	10	8	6	4	2
Mg		n. o.		2 組			n. o.	
Ca		1 組		広幅	2 組		広幅 (沈殿)	
Sr		n. o.			広幅			n. o.
Ba		n. o.			広 幅			n. o.
Pb		n. o.		2 組				n. o.
Zn		n. o.	広幅	2 組				n. o.
Hg		n. o.	1 組		2 組			広幅 (沈殿)
Al		n. o.	広 幅			2 組		n. o.

図4 金属 EDTA 系の pH による線形変化
M/EDTA=1/3

* n. o. : 観測しなかった領域
Pb の場合は M/EDTA=1/2

配位原子との相互作用を総括的に知るのに対し、NMR は多座配位子のどの配位原子が金属と結合しているかを知る有力な手段となる。3 倍量の EDTA を加えた系では、交換速度の pH による違いが観測された。鉛、亜鉛、水銀、アルミニウムも同様の傾向を示しているが、一般に高い pH では交換が速く、 H_a , H_b 共に 1 本線である。中間 pH 領域では交換が遅くなって広幅化したり、2 本線になったりする。低い pH では錯体が解離したり、沈殿生成したりして、再び広幅化ないし 1 本線化する。その概要を図 4 に示す。高 pH 領域で交換が速くなるのは、ヒドロクソ混合錯体と遊離 EDTA との交換が速いためと説明されている。鉛-EDTA 錯体の交換が中間領域で遅い事実は、鉛のアンモニアとの錯体が知られていないながら、鉛-窒素結合が巨視的^{※8}には inert であることを示しているのも興味深い。

上記のいずれの場合にも、EDTA 錯体での H_b の吸収が 1 本線であることは、EDTA の配位数が 6 であろうと 6 以下であろうと、錯体内でのカルボキシル基^{※9}の相互交換 (解離-再結合) 速度が極めて速いことを示している。

Reilley ら²⁴⁾は EDTA 錯体内でのアミノ窒素およびカルボキシル酸素と金属間の結合の lability の差に着目し、表 5 のような分類を行ない、それぞれの具体例を挙げた。

表5 金属 EDTA 錯体の錯体内結合の lability による分類

分 類	結合の寿命	
	M-N	M-O
I	短	短
II	長	短
III	短	長
IV	長	長

但し、III に属する錯体は立体的に存在し得ない。

I としては鉛錯体がある。Reilley らは、Sawyer らが見落していた ^{207}Pb ($I=1/2$, 天然存在比 21.11%) と H_a , H_b との核スピン相互作用によるそれぞれの吸収線の分裂を観測している。この分裂は、 ^{207}Pb を濃縮 (93%) した試料でのスペクトルによって、 ^{207}Pb によるものと確認された。 H_a , H_b 共にこの分裂以外の分裂は示していないので、M-N, M-O 結合共に交換が速い。Sawyer らによって測定された上述の錯体は、すべてこのグループに属している。M-N 結合が labile であるにも拘わらず、 ^{207}Pb との核スピン相互作用が観測されるのは、鉛と窒素との解離-再結合が同一錯体内で起こっているためで、鉛-EDTA 錯体は巨視

的には inert である。

II に属するカドミウム錯体では、 H_b の吸収線に AB 型分裂が現われる。天然のカドミウムには $I=1/2$ の同位体 (111 および ^{113}Cd) が 25.2% 存在するので、実際に得られるスペクトルは 1 種類の H_a と AB 型分裂の H_b とが、それぞれ ($I=1/2$) のカドミウムとの核スピン相互作用を受けた複雑な形となる。M-N 結合が固定されても、両窒素原子間のエチレン基の屈曲運動はカルボキシル基の交換が速ければ可能で、 H_a は 2 種の異なる立体位置を速く往復することができ、 H_a の吸収は平均化の結果、1 種類となる。自由回転カルボキシル基 (配位から解離している) に隣接する 2 コの H_b は、自由回転に際して窒素原子が不整原子となるために 3 種の異なる立体配座をとり、平均すると磁的に異なる 2 種の状態を占めることになる。配位カルボキシル基隣接メチレン基の H_b も同様に AB 系となるが、配位-解離の交換が速いために、観測されるのは 2 種の AB 系が平均化された一種の AB 型分裂線である。

IV として、Reilley らはコバルト (III) 錯体を挙げているが、そのスペクトル (図 5) は複雑である。その精確な解析は行なわれていないが、強度比から 2 種の AB 型分裂を示している H_b の帰属が試みられている。この錯体には d, l の光学異性体があり得るが、このスペクトルを与えるのは、どちらか一方と考えられている。どちらにしても、M-N-M 平面に 2 コ、それに垂直に 2 コのそれぞれ同等なカルボキシル基が配位するが、配位によって H_b は同等でなくなり、2 種の AB 系となる。M-O 結合の寿命が長くなるとエチレン基も固定され、 H_a は同等でなくなる上に 8 コの H_b からの相互作用をも受けるためにスペクトルは複雑となっている。

IV に属するが、錯体の対称性が良いために比較的単純なスペクトルを示すモリブデン (VI) 錯体の例が Sawyer ら²⁵⁾によって報告されている。EDTA の他に、MIDA, NTA についても知られた。NTA 錯体は H_b の 1 本線のみを示すが、M-N, M-O 共に inert であれば、M-N 結合を軸とした 3 回対称となるので、

図5 Co(III)-EDTA 錯体の ^1H スペクトル
 δTMS^* : 3-(トリメチルシリル)-1-プロピオン酸ナトリウムを標準とした ppm

※8 分子間交換が inert である。分子内交換は後述するように labile である。

※9 Sawyer はカルボキシル基についてのみ言及しているが、窒素を含めた全配位基の相互交換も速い²⁴⁾。

H_b はすべて同等であり, inert か labile かは, これだけでは決められない。MIDA 錯体では, H_a はメチル基であるから 1 本線, H_b は AB 型分裂線となる。EDTA 錯体では EDTA/Mo=1/2 の組成となり, あたかも MIDA 錯体がメチル基同志で結合して生ずる二量体のようである。 H_a は 1 本線, H_b は一種の AB 型分裂線しか示さないで, Mo-N-C-C-N-Mo 結合軸は直鎖状となつて H_a が同等化し, カルボキシル基の配位はトランスまたはシスのどちらか一方のみと結論されている。両錯体での結合定数 J が一致していることから, 両者の結合状態は類似していると考えられる (表 6)。

表 6 Mo(N) の MIDA および EDTA 錯体の化学シフトと結合定数

	化学シフト ^{a)}		4 重線 (cps)		4 重線強度比 (内/外)	
	H_a	H_b ^{b)}	$\Delta\nu$	J	計算値	実測値
MIDA	3.40	2.89	13.2	16.7	8.2	6.0
	3.40	2.86	35.8	16.7	3.6	3.1
EDTA	2.60	2.76	16.5	16.7	5.9	5.2
	2.64	2.80	32.2	16.7	2.7	2.8

a) ベンゼンからの ppm, 上段 56.4 Mc, 下段 100 Mc

b) 4 重線の中心

4 交 換 反 応

交換反応の測定手段としては, 同位体を利用した放射化学的手段や質量分析法が広く採用されているが, 2, 3 でも述べたように, NMR もまた最も有力な手段である。

4.1 アンミンプロトン交換

液体アンモニアに微量の水が混入すると, もはや ^{14}N による 3 重線は ^1H スペクトルに現われなくなるが, アンモニウム塩の低 pH 溶液では 3 重線が現われてくる。この現象を利用して交換速度や交換反応が詳しく報告されている²⁶⁻³¹⁾。これらは既に他の成書にも紹介されている^{8,9,32)}。

Sheinblatt と Gutowsky³³⁾ はグリシンの濃塩酸溶液でのメチレン基プロトン (3 での H_b , 表 4 参照) の吸収線が強度比 1:3:3:1 の 4 本線に分裂することを観測した。これはアミノ基 ($-\text{NH}_3^+$ となっている) のプロトン交換速度が遅くなり, メチレン基のプロトンが 3 コのプロトンからの核スピン相互作用を受けたためである。酸濃度, グリシン濃度を変えての測定から, このアミノ基のプロトン交換の機構は条件によって異なることがわかり, それぞれの機構での交換速度定数が計算された。グリシンメチルエステルが同様の挙動を示すことから, zwitter-ion 構造はプロトン交換に直接には関与しないと考えられる。

4.2 ヴェルナー錯塩における配位子の交換

コバルト(III)のアンミン錯塩における配位子のアンミンと溶媒の水とのプロトン交換反応は, 藤原, 林ら³⁴⁾によって詳細に研究された。重水を溶媒とすることによって, 配位子から溶媒に移ったプロトンの吸収線の検討が可能となり, ヘキサアンミン, トリス-エチレンジアミンおよびビス-エチレンジアミンコバルト(III)錯イオンと溶媒水との相互作用が明らかにされた。

クロム(III)のアンミン錯塩の水溶液中におけるアンミンプロトンと溶媒プロトンとの交換速度は, 常磁性クロム(III)により広幅化したプロトン吸収線の線幅からスピン-スピン緩和理論によって計算された³⁵⁾。速度定数は pH によって異なるが, アルカリ性溶液中で, トリス-エチレンジアミン, ヘキサアンミン, アコペンタアンミン錯体では $\sim 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, テトラチオシアナトジ

アンミンクロム(III)酸では $\sim 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ となる。

4.3 電子交換

12 M 塩酸中の 1 M 塩化銅(I)の溶液に $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ M}$ の塩化銅(II)を加えると, 銅(I) (^{63}Cu , ^{65}Cu) のみで現われていた吸収線に広幅化が起こる。これは銅(I)-銅(II)間の電子交換による緩和のためで, 線幅の測定から交換定数が計算された ($k = 0.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)³⁶⁾。Stranks³⁷⁾ は, この大きな値を説明するために, 塩素が銅(I)-銅(II)間を架橋した混合原子価二量体のクロロ錯陰イオンの存在を示唆している。 ^{14}N 吸収線の線幅変化から計算されたヘキサシアノ鉄(II)酸-ヘキサシアノ鉄(III)酸間の電子交換反応速度定数は $9.2 \pm 1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ と報告されている³⁷⁾。最近の塩化銅(I, II)の塩酸溶液中での銅(II)常磁性電子共鳴吸収による研究³⁸⁾からも Stranks の説明が妥当であるといえよう。

5 結 語

NMR は, 従来の溶液化学での方法論で解決が困難であった溶媒の関与する現象, 溶媒和, 溶媒解離, 溶媒構成原子との交換反応などを解明する手段として, 極めて有力であり, 水溶液の分野でも成果を挙げつつある。更に, 緩和現象の研究によって化学種間の相互作用, 速い反応の速度論などの分野にも貢献している。

尚, 1960 年初期までの文献は引用文献^{8,9,32)}に詳しい。

終りに, 御指導と御忠言を賜った東京大学理学部化学教室の藤原鎮男教授, 佐佐木行美助教授に感謝する。

一 文 献

- 1) 柿内, 化学と工業 8, 237 (1955) ならびにその引用文献。
- 2) R. A. Ogg, Jr., *J. Chem. Phys.* 22, 560 (1954).
- 3) J. T. Arnold, *Phys. Rev.* 102, 136 (1956).
- 4) G. C. Hood, O. Redlich, C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.* 22, 2067 (1954).
- 5) Y. Masuda, T. Kanda, *J. Phys. Soc. Japan* 8, 432 (1953).
- 6) Y. Masuda, T. Kanda, *J. Phys. Soc. Japan* 9, 82 (1954).
- 7) A. Patterson, Jr., R. Ettinger, *Z. Elektrochem.* 64, 98 (1960).
- 8) J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill, New York (1959).
- 9) E. Fluck, "Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie", Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1963).
- 10) 日本化学会編, "実験化学講座(続)" 6, 第 4 章第 11 節, 丸善, 東京 (1965).
- 11) J. N. Shoolery, B. J. Alder, *J. Chem. Phys.* 23, 805 (1955).
- 12) R. E. Connick, R. E. Poulson, *J. Chem. Phys.* 30, 759 (1959); R. E. Connick, E. D. Stover, *J. Phys. Chem.* 65, 2075 (1961).
- 13) J. A. Jackson, J. F. Lemons, H. Taube, *J. Phys. Chem.* 32, 553 (1960); T. S. Swift, R. E. Connick, *J. Chem. Phys.* 37, 307 (1962).
- 14) G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta* 30, 1798 (1947).
- 15) D. Chapman, *J. Chem. Soc.* 1955, 1766.
- 16) R. E. Sievers, J. C. Bailar, Jr., *Inorg. Chem.* 1, 174 (1962).
- 17) K. Nakamoto, Y. Morimoto, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 309 (1963).

- 18) D. T. Sawyer, J. E. Tackett, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 314 (1963).
- 19) H. G. Langer, *Inorg. Chem.* 2, 1080 (1963).
- 20) J. E. Tackett, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* 3, 304 (1964).
- 21) D. Chapman, D. R. Lloyd, R. H. Prince, *J. Chem. Soc.* 1963, 3645.
- 22) R. J. Kula, D. T. Sawyer, S. I. Chan, C. M. Finley, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2930 (1963).
- 23) R. J. Kula, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* 3, 458 (1964).
- 23a) J. L. Sudmeier, C. N. Reilley, *Anal. Chem.* 36, 1698 (1964).
- 23b) J. L. Sudmeier, C. N. Reilley, *Anal. Chem.* 36, 1707 (1964).
- 24) R. J. Day, C. N. Reilley, *Anal. Chem.* 36, 1073 (1964).
- 25) S. I. Chan, R. J. Kula, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 377 (1964).
- 26) E. Grunwald, A. Loewenstein, S. Meiboom, *J. Chem. Phys.* 25, 382 (1956); 27, 630 (1957).
- 27) A. Loewenstein, S. Meiboom, *J. Chem. Phys.* 27, 1067 (1957).
- 28) S. Meiboom, A. Loewenstein, S. Alexander, *J. Chem. Phys.* 29, 969 (1958).
- 29) M. T. Emerson, E. Grunwald, R. A. Kromhout, *J. Chem. Phys.* 33, 547 (1960).
- 30) E. Grunwald, P. J. Karabatsos, R. A. Kromhout, *J. Chem. Phys.* 33, 556 (1960).
- 31) T. M. Conner, A. Loewenstein, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 560 (1961).
- 32) E. L. Muetterties, W. D. Phillips, "Advances in Inorg. Chem. and Radiochem". 4, 231 (1962).
- 33) M. Sheinblatt, H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4814 (1964).
- 34) 林, 学位論文, 東京大学(1964); 藤原, 林らによる日化年会, 錯塩化学討論会, 核磁気共鳴討論会講演.
- 35) R. C. Pearson, J. Palmer, M. M. Anderson, A. L. Allred, *Z. Elektrochem.* 64, 110 (1960).
- 36) H. M. McConnell, H. E. Weaver, *J. Chem. Phys.* 25, 307 (1956).
- 37) D. R. Stranks, "Modern Coordination Chemistry", Ed. J. Lewis, R. G. Wilkins, Interscience, New York (1960) p. 95.
- 38) M. Shporer, G. Ron, A. Loewenstein, G. Navon, *Inorg. Chem.* 4, 361 (1965).
- 39) 藤原, R. A. Stewart, 日化第 18 年会講演 6219 番, 要旨集, p.106 (1965).

固体高分子の分子運動と NMR

中 条 利 一 郎*

1 はじめに

固体高分子の分子運動を NMR によって解析しようとする試みは, 第 3 期とも呼ぶべき新しい段階にはいったようである。すなわち, NMR によって得られる知見が在来の研究手段によって得られるものとはほぼ同じであるとして満足した時代を第 1 期, 詳細にみれば在来研究手段によって得られる知見とは異なると不満を表明した時代を第 2 期と呼ぶことが許されたとすれば, 今日ではむしろ, NMR が在来研究手段と異なる知見を与える理由を考え, それを出発点として NMR によって得られるユニークな高分子物性を求め, さらに進んで高分子物性論と高分子構造論それぞれから得られる知見を統一的に解釈しようとする時期にはいったと言える。このことは, 例えば, 昨年ベルリンで開かれた“高分子の微細構造に関するコロキウム”で Fischer, Hosemann など従来形態学者と考えられていた人が, NMR による分子運動の研究について講演したり, 活発な討論を行なったりしていることからもうかがえる。従って, この総説でも, スペクトルの幅であるとか, 2 次モーメントであるとかの高分子以外の NMR にも出てくる量の解説は最小限にとどめ, 固体高分子の NMR にユニークな量について多くのスペースをさくことにする。

2 動的結晶化度

図 1¹⁾はポリオキシメチレンの NMR 微分曲線である。この図

の b は 283°K におけるもので, 幅の広い成分と幅の狭い成分とに明瞭にわかれている。よく知られているように, NMR スペクトルはある臨界振動数(断熱 2 次モーメントを sec^{-2} 単位で表わしたものの平方根)よりはやく運動している系に対しては, ローレンツ型の狭いものとなり, 臨界振動数よりおそく運動している系に対しては, ガウス型の広いものとなる。従って, 幅の広い成分と幅の狭い成分は, ほとんど分子運動をしていない系と分子

図 1 ポリオキシメチレンの NMR 微分曲線
a : 132°K, b : 283°K, c : 351°K

* Riichirô CHÔJÔ 呉紡績株式会社高槻研究所: 高槻市西天川.