核磁気緩和 その 1 *o*-Hydroxybiphenyl の Chemical Shift と緩和

佐々木喜男, 鈴木美代子,^{1a)} 杉浦真喜子^{1b)}

大阪大学薬学部,^{1a)} 神戸女子薬科大学^{1b)}

Spin-Lattice Relaxation. (1). Chemical Shift and Relaxation of *o*-Hydroxybiphenyl

YOSHIO SASAKI, MIYOKO SUZUKI^{1a)} and MAKIKO SUGIURA^{1b)}

Pharmaceutical Institute, Osaka University^{1a)} and Kobe Women's College of Pharmacy^{1b)}

(Received June 23, 1975)

π -Complex of *o*-hydroxybiphenyl was examined by the nuclear magnetic resonance (NMR) technique. Chemical shifts, nuclear Overhauser effect (NOE), and T_1 showed positive results. The proton spin-lattice relaxation time was measured over the temperature range of -52° to 80° , and the maximum relaxation time was observed at about 35° . It was found that the dipole-dipole relaxation time dominates at low temperatures and in the solvent which has a strong solvent-solute interaction. The spin-rotation relaxation time dominates at high temperatures and near the boiling point of the solution.

溶液状態における分子の回転および並進運動は多くの分光学的手法によって研究されている。その中でも nuclear magnetic resonance (NMR) の緩和現象は分子を構成する個々の spin を対象にできるため、分子内回転等分子の部分的運動を研究するのにきわめて有用である。NMR の緩和現象を観察する際、hydroxy 基 H は溶液中における分子間相互作用、分子構造のゆらぎ等に特に敏感である。Hydroxy 基のついた C を測定すると相関時間が長い他 C に比し T_1 は短くかつ温度依存性が大である。²⁾ CH_3OH の T_1 を温度変化すると分子間水素結合のため CH_3I と異なる挙動を示す。³⁾ 一方 phenol 性 hydroxy 基が付加した C は H を持たぬため他の環 C より T_1 が長いが常磁性物質を加えるとその値は最小となる。⁴⁾ また hydroxy 基 H を D 化すると C の T_1 が変化することから O 原子を介在した dipole-dipole 相互作用があると考えられる⁵⁾ 等々 hydroxy 基が C におよぼす影響についての報文は多いが hydroxy 基 H の緩和については溶媒として用いられる H_2O が研究の大部分を占めている。⁶⁻⁹⁾ 今回は alcohol 性 hydroxy 基の例として *o*-hydroxybiphenyl を選び環 H からは

分子内相互作用の検出、hydroxy 基 H については温度および溶媒を変えて T_1 を測定し、温度依存性からは緩和時間の構成因子について、溶媒効果からは構成因子と chemical shift や溶媒沸点等との相関について考察した。

実験の部

$$M = M_\infty \sqrt{Z} [1 - 1/T_1 - T_2' \times (T_1 e^{-t/T_1 \sqrt{Z}} - T_2' e^{-t/T_2' \sqrt{Z}})]^{9,10)} \quad (1)$$

$$Z = [1 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2']^{-1}$$

- 1) Location: a) 133-1, Yamada Kami, ōaza, Suita-shi; b) Motoyama, Higashinada, Kōbe.
- 2) 山本 修, 早水紀久子, 第 12 回 NMR 討論会講演予稿集, 1973 年 10 月, p. 121.
- 3) T.C. Farrer, S.T. Druck, R.R. Shoup, E.D. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 699 (1972).
- 4) G.C. Levy, J.D. Cargoli, *J. Mag. Resonance*, **10**, 23 (1973).
- 5) G.C. Levy, *J. Mag. Resonance*, **8**, 122 (1972).
- 6) J.C. Hindman, A. Svirnickas, M. Wood, *J. Chem. Phys.*, **59**, 1517 (1973).
- 7) Clifford, Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 182 (1965).
- 8) T. Tokuhito, L. Menafrá, H.H. Szmant, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2275 (1974).
- 9) A.L. Van Geet, D.N. Hume, *Anal. Chem.*, **37**, 983 (1965).
- 10) A.L. Van Geet, *Anal. Chem.*, **40**, 305 (1968).

$$1/T_2' = 1/T_1 + 4\nu \cdot \pi$$

M_∞ : 元の信号強度, γ : 磁気回転比, H_1 : 記録磁界, 4ν : 半値幅

より記録磁界 H_1 を十分小さくし, $T_1 \gg T_2'$ となるよう線幅を十分広くすれば飽和因子 $z \approx 1$ となり 1) 式は,

$$M = M_\infty (1 - e^{-t/T_1}) \quad (2)$$

となり signal M は T_1 に対し exponentially に回復することから T_1 を直接求める. 装置は Hitachi 高分解能 NMR spectrometer R-22 型. Van Geet により開発された飽和回復法を用いた. 先ず $z \approx 1$ の H_1 をうるため 25% $C_6H_6 + 75\% C_6D_6$ を用い sensitivity 8×1 , 掃引速度 1 Hz/sec, CRO time 1.7 sec, 半値幅 9.5 Hz の条件下記録磁界をかえて T_1 を測定した. 65 μ gauss をこえると飽和が始まり T_1 値が減少するので今回の実験では 40—60 μ gauss を用いた. 次に線幅が鋭いと (2) 式を満足せず回復曲線が乱れるため spinning をとめて線幅を拡げ不連続あるいは急勾配の slope がないようにした.

TABLE I. Z Dependency Test

H_1 μ gauss	T_1 sec	H_1 μ gauss	T_1 sec
25	—	82	42.2
32	47.6	101	36.8
41	47.6	126	35.1
50	49.0	160	30.6
65	47.1		

TABLE II. Half Width and T_1 in $CHCl_3$

Temperature °C	Spinning $\nu_{1/2}$ Hz	No spinning			
		$\nu_{R/2}^{a)}$ Hz	T_1 sec	$\nu_{R/2}^{b)}$ Hz	T_1 sec
-24	0.8	4.0	2.4	11.2	
-14	0.9	3.4	3.8	10.7	3.8
3	0.9	3.0	6.3	9.4	6.3
16	0.8	2.5	8.8	9.1	8.6
34	0.9	2.0	10.4	8.1	10.6
44	0.7	2.2	4.4	9.6	4.7
54	0.7	1.9	3.1	9.8	3.4
64	0.8	2.1	2.2	9.2	2.7

a) half width when stop the spinning

b) increased inhomogeneity by moving the Y axis of Gorey coil.

Van Geet らは 7—10 Hz を適当としているが Table II より *o*-hydroxybiphenyl の OH 基 H の各温度における T_1 値は自然幅を約 3 倍した場合と約 12 倍した場合変動がみられないことから今回の測定条件には前者を採用した. 測定方法は約 3 Hz 程度の半値幅にした OH 基 H の signal のみを CRO 上 40 Hz に拡大し H_1 59 μ gauss, M_∞ 3—4 cm, CRO 掃引時間 1.7 sec で scan させたものを Chart に記録させる. 次に H_1 を 6 m gauss まで上げて 1.7 sec 後元に戻すと逆転した signal は exponentially に回復する. Chart には 0.2 Hz/sec で記録し (2) 式より T_1 を求めた. 置換基を持たぬ環 (以後 B 環と記す) H は spinning をとめると高磁場側に置換基を持つ環 (以後 A 環と記す) H がひろがるがそれを除けば半値幅約 5 Hz のきれいな Lorentz 型 curve を描く. 環 H は sweep rate 1 Hz/sec, 回復曲線の記録磁界 39 μ gauss で測定した. Nuclear Overhauser effect (NOE) 測定は 400 Hz scale にした環 H に第 2 番目の RF 磁場をかけ OH 基 H と tetramethylsilane (TMS) の H の積分値を測定した. 次に H_2 周波数を TMS より 1000 Hz 低磁場へ shift し再び積分値を取り対照とした. TMS の H については H_2 周波数の shift に伴う積分値の変化は認められなかった. ^{13}C NMR の測定は NEVA 製 NV-21 型 22.6 Mc で測定した. *o* および *p*-hydroxybiphenyl, *o*-aminobiphenyl は半井化学製特級を Marinckrodt Slic AR cc-7, C_6H_{12} で精製. 溶媒は Merck 製特級を silica gel 乾燥したものを用いた. 測定試料は 5 mm o.d. NMR 試験管に 1 mol 溶液 0.5 cc を入れ high vacuum line (10^{-4} mmHg) で 6 回 freeze-pump-thaw cycle を行い真空中封管した. 温度補正は低温側 CH_3OH , 高温側 $(CH_2OH)_2$ で行った.

結 果 と 考 察

1) π -錯体

o-Hydroxybiphenyl の 1 mol 溶液の infrared spectrum (IR) を測定すると 3600 cm^{-1} に free-OH による shoulder, 3570 cm^{-1} に B 環の π -電子と分子内相互作用した OH,¹¹⁾ 3460 cm^{-1} に分子間相互作用を持つ OH 基の signal があらわれる。Öki らは 3570 cm^{-1} の OH signal について種々の置換基を持つ *o*-hydroxybiphenyl の積分強度と Hammett σ 値との関係から OH 基は B 環 C_1, C_2 間の π -電子と π -錯体を作っているのであろうと推論している。今回測定された NMR の OH 基の signal はこれらの平均化されたものである。分子間相互作用の消える濃度での観測は非常に興味深い。赤外で 3460 cm^{-1} の signal が消失するのは $<0.02\text{ mol}$ であり本報での CW mode による T_1 測定は不可能である。NMR では分子内 π -錯体の存在を次の様な挙動から推定することができる。まず ^1H の chemical shift については Table V に示すように $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ のような OH 基と強い相互作用を持つ溶媒中では *o*-hydroxybiphenyl, *p*-hydroxybiphenyl の OH 基 H の chemical shift は変らないが CS_2 , CCl_4 の様な不活性溶媒中では分子内 π -錯体形成能のある *o*-OH 基の方が *p*-OH 基より 60—80 Hz 低磁場側にでる。この低磁場 shift は *p*-hydroxybiphenyl の 0.01 mole CCl_4 溶液中 397 Hz (赤外では free-OH の signal のみが現われる), 0.02 mol *o*-hydroxybiphenyl の溶液で 443 Hz (赤外では signal のほとんどが分子内相互作用を持つ OH), 0.05 mol *o,o'*-dihydroxybiphenyl では 469 Hz と大きくなっていることから B 環と OH 基間の π -錯体によることは明らかで且つ OH 基 H は環電流により低磁場 shift をうける即ち B 環の面上にないことがわかる。 ^{13}C chemical shift については π -錯体の形から π -電子供給源である B 環 pivot-bond の C_1 の電子密度が減少し chemical shift に影響を与えることが予想されるが測定結果は A 環 *ortho* 位に OH 基, NH_2 基がついた場合置換基のない場合に比して -4.8 ppm , -1.9 ppm の移動がみられた (Table III). 2,2'-Dimethylbiphenyl の C_1 は biphenyl と同じ chemical shift を示すこと¹²⁾ および acetophenone の *ortho* 位に置換された OH 基, NH_2 基は $\text{C}=\text{O}$ 基と分子内水素結合を形成し $\text{C}=\text{O}$ 基 ^{13}C の chemical shift を -4.4 ppm , -3.0 ppm 移動させる¹³⁾ ことと比較して弱い π -錯体形成による shift として *o*-hydroxybiphenyl の -4.8 ppm の shift は妥当な値であろうと思われる。

TABLE III. ^{13}C Chemical Shifts of Biphenyl Derivatives

Substituents		Ring A		Ring C		Ring B			
2'	4'	1	2, 3, 4 ^{a)}	1'	2'	4'			
H	H	141.7	127.6 ^{b)}	141.7					
			127.7						
			129.2						
OH	H	136.9	128.8	128.0	152.2	130.2	CDCl_3	0.23M	
NH_2	H	139.8	128.5	127.3	143.2	128.3	CCl_4	0.7M	
			129.1						
H	OH	140.5	126.4	133.8		154.8	CDCl_3	0.02M	
			128.4						
			128.7						
			129.2						
H	NH_2	140.9	125.2	130.9		145.5	CCl_4	0.7M	
			125.4						
			126.5						
			127.5						

a) Probably, the components from another signans are included.

b) T.D. Alger, D.M. Grant E.G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5397 (1966)

11) M. Öki, H. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1395 (1961).

12) H. Hasegawa, M. Imanari, Ishizu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1153 (1972).

13) G.E. Maciel, G.B. Savitsky, *J. Phys. Chem.*, **68**, 437 (1964).

Fig. 1. NOE of Hydroxy Proton when Irradiated at Unsubstituted Ring Protons of *o*-Hydroxybiphenyl in CS_2 .

次に *o*-hydroxybiphenyl の B 環 H は Fig. 1 に示すように CS_2 , CCl_4 溶液中 OH 基のついた A 環と分離されて singlet¹⁴⁾ を示すことから T_1 と NOE より B 環と OH 基間の相互作用の有無を調べる事が可能である。

対照としては *p*-hydroxybiphenyl は溶解度が悪いので赤外 data より π -錯体形成能がないといわれる *o*-aminobiphenyl¹⁵⁾ を用いた。測定結果を Table IV に示す。B 環 H の T_1 は置換基が OH 基の方が NH_2 基に比べて小さく分子内での距離が近いことを示唆する。H 核は分子内あるいは溶媒中の他の H 核からの双極子場を同時に感ずるため特定の dipole-dipole 相互作用は D 化により観察

TABLE IV. T_1 of Unsubstituted Ring H and NOE of Substituents

	<i>o</i> -OH		<i>o</i> -OD	<i>o</i> -NH ₂		<i>o</i> -ND ₂
	T_1 sec	NOE %	T_1 sec	T_1 sec	NOE %	T_1 sec
CCl_4	5.3	16		6.6	0	
CS_2	12.1	16	13.7	13.1	0	14.4

する必要がある。そこで置換基側の H を D 化したがいずれの環 H も緩和時間が遅くなった。この効果は D 核の緩和時間は H 核のそれに比し 24 倍である¹⁶⁾ ので置換基を D 化した場合 B 環 H と置換基 H との dipole-dipole 緩和時間が長くなることを利用したものである。この D 効果よりは NH_2 基も B 環 H との dipole-dipole 相互作用を持つ。

一方 B 環 H を照射して NOE を観測すると Table IV に示すように OH 基は positive, NH_2 基は negative な結果をえた。OH 基の NOE は T_1 の D 効果より予想されることであるが、 NH_2 基が NOE を生じない一因として N 核の存在を考慮する必要がある。即ち ^{14}N の電気四重極モーメントの作用で N についている H が素早く緩和されるのであろう。

以上の結果から *o*-hydroxybiphenyl の OH 基と B 環との相互作用を示唆する現象は ^1H , ^{13}C の chemical shift, OH 基の NOE, B 環 H の T_1 に顕著に認められたが NH_2 基は T_1 の D 効果を示すのみであった。

2) Hydroxy Proton の T_1 の 溶媒効果と温度可変

Table V は NMR の通常測定温度 38° , 9 種の溶媒中での *o*-hydroxybiphenyl の OH 基 H について水素結合に直接の情報を与える chemical shift と T_1 を測定した結果である。不活性な溶媒 CCl_4 , CS_2 , C_6H_{12} 中での OH 基 H の chemical shift に比し OH 基と π -錯体形成能のある C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 中ではやや高磁場側へ、弱い水素結合能のある CHCl_3 中ではやや低磁場側へ、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 中でははるか低磁場側へ移動することから OH 基 H の chemical shift は相互作用している溶媒-溶質間の強弱の目安とすることが可能である。 T_1 の溶媒効果はどのような情報を与えるであろうか。Table V 3 列目に示された測定値からは CS_2 を除いて小差しかえられないので先ず溶媒-溶質間の相互作用を知るため H および D 溶媒中での比較を試みた。() 内に示された D 溶媒中での T_1 は H 溶媒に比し 1.2—1.6 倍の増加を示し増加率は $(\text{CH}_3)_2\text{CO} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, C_6H_6 , CHCl_3

14) 積分値は低磁場側より 5:2:2 となる。

15) 島内武彦, 益子洋一郎, 中西香爾, “化学の領域 (増刊) 40 号 赤外吸収スペクトル,” 第 9 集, 大木道則編, 南江堂, 東京, 1960, p. 17.

16) J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, “High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,” Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1965. p. 23.

TABLE V. Solvent Dependence of Chemical Shift, T_1 and Viscosity

Solvent	δ (o-OH) Hz	T_1 sec	$\eta^a)$ c.p.	δ (p-OH) Hz
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	734	8(13) ^{b)}	0.28	744
CS_2	457	13	0.33	389
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	447	8(10)	0.47	
C_6H_6	449	9(11)	0.50	374
CHCl_3	472	9(11)	0.50	
CCl_4	454	7	0.74	397
C_6H_{12}	458	6	1.02 ^{c)}	
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	861	(—)	1.10 ^{d)}	862
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	1035	(—)	0.97 ^{e)}	1036

a) Handbook of Chemistry and Physics 53rd Edition 1972 3 CRC Press. p. F-37. Viscosity at 40° unless specially noticed.

b) () indicates T_1 value in deuterium solvent.

c) 17°

d) 27°

e) 20°

となり溶媒-溶質間の相互作用の強弱即ち距離との相関を示す. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 溶媒中では緩和時間が短いため現法では測定することができない. 溶媒粘度と D 溶媒中での T_1 値 (即ち OH 基 H と溶質 H との T_1 値) とは溶媒粘度が高くなる程 T_1 値は減少する傾向を示した.

Fig. 2 は各溶媒中の OH 基 H の chemical shift について温度変化を調べた結果である. いずれの溶媒中においても温度の上昇につれて単一な高磁場 shift を示すのみで溶媒間の相対位置に変動はない. ただ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 中の OH 基 H は他の溶媒に比しはるか低磁場側に 2 倍近い勾配を示す. 一方 T_1 は Fig. 3 に示すように 35° 前後を peak に勾配に溶媒依存性のある折線を形成した. 元来 ^1H の縦緩和速度は次の因子で決定される.

$$(T_1 \text{ expl})^{-1} = (T_1 \text{ dipolar inter})^{-1} + (T_1 \text{ dipolar intra})^{-1} + (T_1 \text{ spin rotation})^{-1} + (T_1 \text{ scalar coupling})^{-1} + (T_1 \text{ anisotropy of chemical shift tensor})^{-1,17)}$$

現在の系では scalar coupling, chemical shift tensor の anisotropy 項は無視しうるとし,⁶⁾ spin relaxation への intra, inter dipole の寄与が同様な温度依存性を示すとすれば,¹⁸⁾ 現系での緩和速度は前二者の和となる.

Fig. 2. Temperature Dependence of Chemical Shifts

Fig. 3. Solvent Dependence of T_1 at Various Temperatures

▲—▲: $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, △—△: C_6H_6

17) A.A Bragam, "The Principles of Nuclear Magnetism" Oxford U.P., London, 1961.

18) Dinesh, M.T. Rogers, *J. Chem. Phys.*, **56**, 542 (1972).

TABLE VI. Isotope Effect of T_1 (sec) at Various Temperatures

Solvent Temperature(°C)	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$			$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$			C_6H_6			CHCl_3		
	H	D	D/H	H	D	D/H	H	D	D/H	H	D	D/H ^{a)}
-24		5.4								2.4		
-14										3.8		
3	6.2	9.2	1.5				4.4	6.8	1.5	6.3	6.9	1.1
16	8.6	11.3	1.3	6.3	7.6	1.2	6.9	8.1	1.2	8.8	10.1	1.1
34	8.6	12.3	1.4	7.9	9.9	1.3	9.0	11.3	1.3	10.4	11.1	1.1
44	4.2	4.8	1.1	6.9	6.4	0.9	4.8	6.1	1.3	4.4	5.3	1.2
54	2.5	3.4	1.4		5.2		4.1	4.4	1.1	3.1	4.4	1.4
64	2.1				4.3		3.8	3.9	1.0	2.2	3.4	1.5
74							3.3	2.8	0.9			

a) H: T_1 in ordinary solvent
 D: T_1 in deuterium solvent
 D/H: ratio of T_1 in both solvents

T_1 spin rotation は温度の上昇と共に減少し, T_1 dipolar は増大する性質を有することから Fig. 3 の折線は高温側は spin rotation 項が低温側は dipolar 項が優先していると考えられる.

Table VI は H, D 溶媒中での T_1 の温度依存性を調べたものであるが両溶媒中での T_1 の比より見て低温側の D 効果は著しい. 但し CHCl_3 は H 含有量が少ないため D 効果は小さく更に CHCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 溶媒中高温側にみられる例外は溶媒の沸点に近ずいたため測定値に誤差を生じたのであろう. この D 効果は低温側で dipolar 項が優勢であることを示唆し先の理論的考察を裏づける. 粘度も T_1 に影響をおよぼすが最大値を持つ折線の生成原因とはなりえない.

TABLE VII. Solvent Dependence of Slope

Solvent	Slope at low temperature		Slope at high temperature	
	H	D	H	D
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2.6	2.7	-13.4	-13.1
CS_2	4.4		-19.1	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	3.4	3.7		-6.0
CHCl_3	4.1	3.8	-12.9	-10.0
C_6H_6	3.6	2.8	-7.1	-7.1
CCl_4	4.3		-3.0	
C_6H_{12}	4.9		-3.3	

Fig. 3 に示したように高温側, 低温側の勾配の溶媒依存性は明らかである. 各溶媒の勾配を Table VII に示す. 低温側では H, D 溶媒共に C_6H_{12} , CS_2 , CCl_4 のような不活性溶媒中で高い値を示し, OH 基 H と錯体形成能のある $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 中で最小となる. 即ち溶媒-溶質間の dipole-dipole 緩和は活性な溶媒中では水素結合能の増大に伴ない OH 基の自由運動が妨げられるためあまり温度の影響を受けにくいようである. 高温側の測定は沸点近くの温度では気化された部分の T_1 値が大きく測定されるため測定値は少く精度は悪いが傾向としては CS_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ のように低沸点の溶媒中では勾配は大きな温度依存性を示し, CCl_4 , C_6H_{12} のように比較的高沸点の溶媒中では温度依存性は小さい. 即ち高温側では OH 基 H は沸点近くになると核の外殻電子の運動が激しくなって溶媒の種類に関係なくほぼ同一の T_1 値となるため沸点の低い溶媒中では勾配が大きくなる.

結論として o-hydroxybiphenyl の緩和時間を温度を変えて測定した場合, OH 基 H は Arrhenius plot を満足せず 35° 近辺に peak を持つ折線となる. 低温側は dipole-dipole 緩和, 高温側では spin-rotation 緩和が優先している. 数種の溶媒について温度依存性を調べたところ dipole-dipole 緩和は溶媒-溶質間の相互作用の強いもの, spin rotation 緩和は高沸点の溶媒が温度の影響を受けにくいことがわかった.

謝辞 この研究に際し常に御激励, 御鞭撻を賜りました本学部教授 青沼 繁先生に心から感謝致します.