有機アルミニウム化合物の NMR による研究

畑 田 耕 一*

Investigation of Organoaluminum Compound by NMR Spectroscopy.

Koichi HATADA*

I. はじめに

核磁気共鳴吸収による研究方法はいろいろな分光学的研究方法のうちでは比較的新しく開発されたものであるが、近年その応用分野は飛躍的に増大し、今や化学の研究にはなくてはならないものになっている。

有機アルミニウム化合物の研究においてはまずその溶液中での構造研究に用いられたが、その後さらにアルキル交換反応や電子供与体付加物の研究などに応用されて着実に成果をあげてきた。また最近ではチーグラ型触媒の活性種の研究にも利用されつつある。本稿ではこれらの NMR によるいろいろな研究方法をいくつかの研究例を通して解説する。

II. 有機アルミニウム化合物の構造決定

1. トリアルキルアルミニウムの構造¹⁾ Me_3Al はベンゼン中で二量体であることがその分子量測定の結果からわかっており²⁾、それはメチル基による橋架けの起った次のような二量体構造であることが赤外吸収スペクトル³⁾、ラマンスペクトル⁴⁾および固体の X 線解析⁵⁾の結果から推定されていた。もしこの構造が正しければ、 Me_3Al の NMR スペクトルにはメチルシグナルが二種類現われるはずである。ところが Me_3Al のシクロペンタン溶液の NMR スペクトルを室温で測定するとメチルシグナルは 10.30 τ に 1 本しか出ない。しかしながら測

果から推定されていた。もしこの構造が正しければ、 Me_3Al の NMR スペクトルにはメチルシグナルが二種類現われるはずである。ところが Me_3Al のシクロペンタン溶液の NMR スペクトルを室温で測定するとメチルシグナルは 10.30 τ に 1 本しか出ない。しかしながら測

定温度を下げてゆくとこのピークはいったん巾広くなりやがて -40°C 付近で 9.50 τ と 10.65 τ との二本の鋭いピークに分裂する^{6,7)} (図 1 参照)。両ピークの面積比

図 1 Me_3Al のシクロペンタン溶液の NMR スペクトルの温度依存性⁷⁾

が 1:2 であることから低磁場側のピークが bridging メチルプロトンによるもので高磁場側のそれが terminal メチルプロトンによるものと考えられる。しかも室温でのメチルプロトンシグナルの位置はこれらの低温でのシフト位置の加重平均のところになる。これらの事実は室温

* 大阪大学基礎工学部 (大阪府豊中市待兼山町 1 番 1 号)

* Osaka University, Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science (1-1, Machikaneyamachi, Toyonaka-shi, Osaka-fu, Japan)

においては両種のメチル基がきわめて早い速度で交換していると考えれば容易に説明することができる。この交換速度はスペクトルの半値巾の測定から計算で求めることができ(表1), 交換速度の温度変化(図2)から求めた

表1 Me_3Al の bridging メチル基と terminal メチル基の交換速度^{*)} (k)

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	メチルシグナルの半値巾(C/S)			τ_e^*	$k(\text{sec}^{-1})^{**}$
	Bridging	Averaged	Terminal		
-55	1.7		1.0	1.30×10^{-1}	5.1
-50	4.0		2.0	5.32×10^{-2}	12.5
-45	9.8		5.4	2.17×10^{-2}	30.8
-40	17.8		10.0	1.00×10^{-2}	67.0
-35				4.74×10^{-3}	141
-30				4.74×10^{-3}	141
-25				2.11×10^{-3}	316
-20		10.1		7.50×10^{-4}	890
-15		6.3		4.51×10^{-4}	1490
-10		4.0		2.82×10^{-4}	2390

* $1/\tau_e = 1/\tau_A + 1/\tau_B$, ただし τ_A および τ_B はそれぞれメチル基が bridge および terminal 位置に存在する平均時間

** 交換速度 $k = \frac{2}{3\tau_e}$

図2 Me_3Al のシクロペンタン溶液におけるアルキル交換速度 k の温度依存性^{*)}

交換反応の $4F^*$, $4H^*$ および $4S^*$ はそれぞれ 11.0 kcal/mol, 15.6 kcal/mol および 20 e.u. であった。気相における Me_3Al 二量体の解離熱⁸⁾ は 20.2 kcal/mol (100~150 $^{\circ}\text{C}$) だから, メチル基の交換は C-Al 結合の切断が起る過程 (1) よりむしろ C-Al 結合が切れずに起る分子内過程 (2) を経て行なわれると考えられている。

Et_3Al もベンゼン中で二量体であることは分子量測定などの結果からわかっていたが²⁾, それが Me_3Al と同様にエチル基による橋架け構造をとっていることは最近 NMR による研究によって見事に証明された⁹⁾。図3は Et_3Al のトルエン溶液の NMR スペクトルを種々の温度で測定した結果である。メチレン基プロトンのスペクトルの分解能は測定温度の低下とともに悪くなり -40 $^{\circ}\text{C}$ では巾広い一本のピークになるがこれ以下の温度では再

図3 Et_3Al のトルエン溶液 (31.3 mol%) の種々の温度における 60 Mc/sec NMR スペクトル⁹⁾

(ケミカルシフトはトルエンのメチルシグナルを基準とした)

び鋭くなり, 同時に高磁場側に若干シフトする。またこのときメチル基の三重線シグナルの高磁場側の肩に新しいシグナルが現れる。これらの結果は -40 $^{\circ}\text{C}$ 以下ではエチル基の交換が遅くなりメチレンプロトンのシグナルが bridging メチレンのそれと terminal メチレンのそれとに分れ, 前者のシグナルが新しいピークとして出現してきたものと考えて説明することができる。高磁場側の四重線と残りのピークとの強度比が -40 $^{\circ}\text{C}$ を境にして 2:3 から 4:11 になることは二量体が次の様なメチ

レン基による橋架け構造をとっていることを裏付けている。

(CH₃CH₂CH₂)₃Al および (CH₃CH₂CH₂CH₂)₃Al も同様な構造の二量体として存在し室温ではアルキル基の速やかな交換が起っていることが NMR によって確められている⁷⁾。30°C および -50°C における NMR スペクトルの測定結果を Me₃Al および Et₃Al のそれとともに表 2 に示した。一方 (iso-Bu)₃Al のシクロペンタン溶

表 2 種々のアルミニウムアルキルのシクロペンタン中でのケミカルシフト⁷⁾ (単位 τ)

化 合 物	30°C	50°C	
		α-メチルまたは α-メチレン	Bridging Terminal
Al(CH ₃) ₃	10.27	9.50	10.65
Al(CH ₃ CH ₂) ₃	8.89 9.61	8.92	9.92
Al(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃	8.55 9.00 9.63	9.05	9.92
Al(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃ *	8.57 9.03 9.58	8.92	9.91

* トルエン溶液での測定値

液の NMR スペクトルは +50~-75°C の範囲で温度による変化をうけず、この物質は溶液中で単量体として存在していることがわかる⁷⁾。

2. R₂AlX の構造 Me₂AlCl はその電子線回折、赤外吸収およびラマンスペクトルなどの測定結果から気相、液相いづれにおいても次の様な Cl を橋とする二量体構造をとっているものと考えられていた。

そのシクロペンタン溶液の NMR スペクトルは 図 4 に示した様に室温 (22°C) でも低温 (-75°C) でも 1 本のメチルシグナルを与えるのみであり、そのシフト位置は

図 4 アルキルアルミニウムのシクロペンタン溶液の NMR スペクトル¹¹⁾
 -----75°C -----22°C

温度による影響をほとんど受けず Me₃Al の室温におけるメチルシグナルの位置とほぼ同じであった¹¹⁾。この NMR の結果から二量体の構造について確定的な結論を得ることは困難であるが、CH₃ 基による橋架け二量体の構造¹⁰⁾を考えることは、-75°C の様な低温における Cl とメチル基との速やかな交換反応を認めねばならないことになっていかにも不自然であり、むしろ上記のような Cl による橋架け構造を考えるのが妥当と思われる。Me₂AlCl のメチルシグナルの位置が Me₃Al のその室温における位置とほぼ同じであって、低磁場シフトを示さないこともこのような Cl とメチル基との交換反応を否定するものであろう。

Et₂AlCl の一組のエチル基プロトンシグナルのケミカルシフトも 22°C~-50°C の範囲でほとんど温度による変化を示さず²²⁾、この場合も Me₂AlCl 同様 Cl による橋架け二量体構造をとっているものと思われる。

3. その他 O'Reilly¹²⁾ は表 3 に示したようないろいろなアルミニウム化合物の²⁷Al NMR スペクトルを

表 3 種々のアルミニウム化合物の²⁷Al NMR¹²⁾ スペクトル

化 合 物	ケミカルシフト (ppm)	線 巾* (ガウス)
Al(H ₂ O) ₆ ³⁺ (酸性水溶液)	0	n (0.05)
Al(O _i Bu) ₃ (n-ヘプタン溶液)	-7	n (0.09)
AlF ₂ ²⁺ (Al(H ₂ O) ₆ ³⁺ 溶液に KF を添加したもの)	-15	b (0.3)
Al ₂ I ₆ (ジエチルエーテル溶液)	-39	n (0.08)
Al(OH) ₄ ⁻ (塩基性水溶液)	-80	n (0.08)
Al(<i>i</i> Bu) ₂ Cl ₂ (純粋液体)	-86	b (3.7)
Al(OCH ₃) ₃ Cl ₂ (純粋液体)	-90	b
AlCl ₃ (トルエン溶液)	-91	b (0.3)
Al ₂ (CH ₃) ₃ Cl ₃ (純粋液体)	-93	b
Al ₂ Br ₆ (ジエチルエーテル溶液)	-96	n (0.09)
AlH ₄ ⁻ (LiAlH ₄ のジエチルエーテル溶液)	-103	n (0.06)
Al ₂ Cl ₆ (ジエチルエーテル溶液)	-105	n (0.10)
Al(CH ₃) ₃ (純粋液体)	-156	b (0.4)
AlH(<i>i</i> Bu) ₂ (純粋液体)	-162	b (8.9)
AlEt ₃ (純粋液体)	-171	b (1.5)
Al(<i>i</i> Bu) ₃ (純粋液体)	-220	b (5.4)

* n : narrow peak b : broad peak

測定し、その線巾と化合物分子の Al 原子に関する対称性との関係を論じている。すなわち Al 原子に関して non-cubic な対称性をもつ化合物では Al 原子のまわりの電場勾配が大きくなってスピン—格子緩和時間が減少しその結果 cubic symmetry (octahedral or tetrahedral symmetry) な化合物に比べてそのスペクトルの線巾が著しく広くなるという。実際 Al に関して cubic symmetry であることのわかっている Al³⁺、Al(OH)₄⁻ および AlH₄⁻ では線巾が小さく、non-cubic な AlF₂²⁺ では

線巾が大きくなっている。 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Bu})_3$ の n -ヘプタン溶液の Al シグナルが narrowなのはO原子による橋かけ構造を示すものであり、一方 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ のシグナルが broadのはこの物質が単量体として存在することを示すものであろう。 Me_3Al のシグナルがやや broadなのは橋かけ構造が $\text{Al}\cdots\text{C}\cdots\text{Al}$ ではなくてメチル基のプロトンを通じて橋かけが行なわれていることを暗示するものと考えられている。 AlCl_3 のエーテル溶液はその調製直後は鋭いシグナルを示しているが、時間の経過とともに巾広い成分がもとのシグナルに重なって現れてくる。鋭いシグナルは Al_2Cl_6 によるものであり、巾広いシグナルは生成した $\text{AlCl}_3\cdot\text{OEt}_2$ によるものと考えられこれを利用して $\text{AlCl}_3\cdot\text{OEt}_2$ の生成速度を求めることも可能である。

III. アルキル交換反応の研究

1. トリアルキルアルミニウムのアルキル交換反応

二種類のトリアルキルアルミニウムを混合するとアルキル基の速やかな交換反応が起って次の様な平衡状態が達成されるであろうことは分子量測定の結果などから推察されていた。そのNMRによる研究はまず $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$

と Me_3Al の混合物について行なわれた¹³⁾。両者の混合物の NMR スペクトルを図5に、また両者のモル分率とシグナルのシフト位置の関係を図6に示した。 Me_3Al のモル分率 X が $1/3 \sim 1$ の範囲では Me_3Al のメチルシグナルのシフト位置はそのモル分率とともにほぼ直線的に変化するが、 $i\text{-Bu}$ 基に関するシグナルの位置はほとんど一定である。これはこの混合比の範囲では次式[3]および[4]にしたがってアルキル基の交換が行なわれてメチル基による橋かけの行なわれた種々の混合二量体が生成し、各二量体間および二量体分子内のメチ

ル基の早い交換が行なわれていることを示すものであ

図5 $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ と Me_3Al との混合溶液の NMR スペクトル¹³⁾

図6 $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ と Me_3Al との混合溶液の NMR スペクトルの濃度依存性¹³⁾

X: Me_3Al のモル分率, Y: $\text{Me}_{\text{terminal}}/\text{Me}_{\text{bridge}}$
Z: $\text{Me}_{\text{terminal}}/\text{Me}_{\text{total}}$

る。iso-Bu 基に関するシグナルの位置がモル比によらず一定なのはいずれの二量体においても iso-Bu 基が、terminal 位置を占めているためと考えれば良い。一方 Me_3Al のモル分率 0~1/3 の範囲では iso-Bu 基のメチレン基および Me_3Al のメチル基のシグナル位置はともにモル分率にしたがって変化する。この事実は iso-Bu 基による橋架けは起らないとする従来の考え方では説明できないものであり、たとえば式〔5〕にしたがって iso-Bu 基による橋架け二量体が生成しているのであろう。

なお図6の横軸に目盛ってあるZは全メチル基中の terminal 位置のメチル基のモル分率を示すものであるが、 Me_3Al のメチル基シグナルの $Z=0$ および $Z=100$ への外挿値はそれぞれ 9.69 および 10.59 τ であり、 Me_3Al の bridging および terminal メチル基のシグナルの位置 9.53 および 10.67 とは若干異なっている。

Me_3Al と Et_3Al とのシクロペンタン中でのアルキル交換反応についても詳細な研究が行なわれている¹⁴⁾。両者の混合溶液の室温における NMR スペクトルは1本のメチルシグナルと1対のエチルシグナルとからなり、しかもこれらのシグナルの位置は両者のモル比に応じて変化し、両アルキルアルミニウムの間に速やかなアルキル交換反応が起っていることを示している。-75°C では bridging メチルおよび terminal メチレンのシグナルがモル比に応じて強度の変化する 2~4 種のピークに分裂し、この温度では交換反応の速度が非常に遅くなっていることがわかる。室温における Me_3Al のメチルシグナルの Me_3Al 濃度 0 への外挿値 $\delta_{\text{CH}_3}^0$ は bridging メチルシグナルよりも 0.2 ppm 高磁場側になり、 Me_3Al のモル分率のきわめて小さい場合でもメチル基が全て bridge 位置にあるわけではないことを示している。いま Me_3Al の濃度が十分低い場合には混合二量体は Al_2MeEt_3 なる形でのみ存在するものと仮定し、この二量体の bridge 位置にメチル基が存在する確率はエチル基が存在する確率の k 倍であるとするとき〔6〕式が成立する。それぞれの δ 値を代入して k を求めると $k \approx 8$ となる。次に Et_3Al のメチレン基シグナルの Et_3Al 濃度 0

$$\delta_{\text{CH}_3}^0 = \frac{2k\delta_{\text{CH}_3}^b + 4\delta_{\text{CH}_2}^t}{2k+4} \quad \text{〔6〕}$$

への外挿値 $\delta_{\text{CH}_2}^0$ を用いて式〔6〕の k を $k' (=1/k)$ で置き換えて k' を求めると $k' \approx 1/6$ すなわち $k \approx 6$ となる。

したがってこの k の値はほぼ 6~8 と考えられる。極限濃度における二量体をただ一種類に限定している点には多少問題もあるがこのような存在確率の比を求める一つの試みとして興味深い。

二種類の R_3Al の混合物中における混合二量体の存在比および二量体中のアルキル基の配列について Poole¹⁵⁾ は ^{27}Al NMR を用いた一つの解法を示している。 R_3Al と $\text{R}'_3\text{Al}$ との混合物の室温における ^{27}Al NMR スペクトルにはただ1本のシグナルが存在するのみで、式〔2〕に示したようなアルキル交換反応が早い速度で起っていることを示している。この混合物中には $\text{Al}_2\text{R}_n\text{R}'_{6-n}$ ($0 \leq n \leq 6$) なる7種類の二量体の存在が考えられる。 n 番目の二量体のみが示す NMR シグナルのライン巾を $4H_n$ 、そのモル分率を p_n とすると実際のスペクトルのライン巾 $4H$ は〔7〕式で表わされる。いま各々の二量体中の

$$4H = \sum_{n=0}^6 p_n \cdot 4H_n \quad \text{〔7〕}$$

$$\text{ただし } \sum_{n=0}^6 p_n = 1 \quad \text{〔8〕}$$

アルキル基は完全に無差別に配列されるものと仮定すると n 番目の二量体の存在確率は $\binom{6}{n} p^n (1-p)^{6-n}$ となりしたがってスペクトルの線巾 $4H$ は

$$4H = \sum_{n=0}^6 \binom{6}{n} p^n (1-p)^{6-n} 4H_n \quad \text{〔9〕}$$

(ただし p は混合物調製時の R_3Al のモル分率)

となる。 $4H_n$ は二量体の大きさと Al 原子のまわりの電場勾配の異方性によって定まるものであるが、後者の因子は全ての二量体についてほとんど同じであると考えられるのでここでは前者の影響のみを考慮する。いま R の方が R' よりも大きいものとし、 n 番目の二量体の有効半径 a_n は式〔10〕で表わされるものと仮定すると $4H_n$ は式〔11〕の如くなる。〔11〕式と〔9〕式から〔12〕

$$a_n = a_0 + \frac{1}{6} n (a_6 - a_0) \quad \text{〔10〕}$$

$$4H_n = 4H_0 \left[1 - \frac{1}{6} n + \frac{1}{6} n \left(4H_6 / 4H_0 \right)^{1/3} \right]^3 \quad \text{〔11〕}$$

式が得られる。この式を用いて計算した Et_3Al と ($n=$

$$4H = 4H_0 \left[1 + pA \left(3 + \frac{1}{2} A + \frac{1}{36} A^2 \right) + \frac{5}{2} p^2 A^2 \left(1 + \frac{1}{6} A \right) + \frac{5}{9} p^3 A^3 \right] \quad \text{〔12〕}$$

ただし $A = (4H_6 / 4H_0)^{1/3} - 1$

Hex_3Al の混合物の NMR シグナルの線巾の値は図7に示したように実測値とよく一致し、この場合には二量体中の二種類のアルキル基はその大きさによらず全く無差別に bridge および terminal 位置に配列されていることが結論されている。

図7 Et_3Al と $(n\text{-Hex})_3\text{Al}$ との混合物の n -ヘキサン中における ^{27}Al NMR スペクトル—線巾の変化¹⁵⁾

○印が実測値、実線は計算値

アルミニウムアルキルと他の金属アルキルとのアルキル交換反応も NMR を用いて調べられている¹⁶⁾。 Me_3Al と Me_2Cd との混合溶液は室温ではただ 1 本のメチルシグナルしか示さない。メチル基のケミカルシフトと混合溶液中の Me_3Al のメチル基の全体のメチル基に対するモル分率との間には 図 8 の様な直線関係があり、この場合にもメチル基の速やかな交換反応が起っていることがわかった。

図8 Me_3Al と Me_2Cd との混合物の NMR スペクトルにおけるメチルシグナルのケミカルシフト¹⁶⁾

(ケミカルシフトの決定にはベンゼンを外部基準として用いた)

エーテルやアミンなどの donor solvent 中ではアルキル交換反応の速度が非常に遅くなるので、おのおのの混

合トリアルキルアルミニウムに帰因する NMR シグナルを分離して観測することが可能になる^{17,18)}。たとえば Me_3Al と Ph_3Al との 2:1 の混合物はベンゼン、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素溶媒中では 1 本のメチルプロトンシグナルとフェニルプロトンシグナルしか示さない。ところがジエチルエーテルを溶媒に用いると、その NMR スペクトルに 2 本のフェニルプロトンシグナルと 3 本のメチルプロトンシグナルが現れる。3 本のメチルシグナルのうち -0.90 ppm のものは $\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$ にもとづくものであるが、 $\text{Ph}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$ のフェニルプロトンに基づくシグナル位置にはシグナルは見当らない。これらの結果はアルキル交換によって Me_2PhAl および MePh_2Al が生成して式 [13] の平衡関係が成立し、しかもこれら三つのアルキルアルミニウム間でのアルキル交換の速度は比較的小さいと考えると容易に説明することができる。各シグナルの帰属および強度比は

表 4 に示した通りでこれから式 [13] の平衡定数 $K = k'/k$ を求めると約 8 となる。この場合 Al 原子へのフェ

表 4 Me_3Al と Ph_3Al との混合物のジエチルエーテル中での NMR スペクトル¹⁷⁾ ($\text{Me}_3\text{Al}/\text{Ph}_3\text{Al} = 2/1$)

ピーク番号	ケミカルシフト (ppm)	相対強度	帰属
1	-0.90	3.2	Me_3Al の CH_3
2	-0.67	5.8	Me_2PhAl の CH_3
3	-0.43	1.0	MePh_2Al の CH_3
4	7.2	—	C_6H_5 -
5	7.8	—	C_6H_5 -

ニル基とメチル基の分布が全く無差別に起るものとするれば、系中に Ph_3Al は存在しないのだから $\text{MePh}_2\text{Al} : \text{Me}_2\text{PhAl} : \text{Me}_3\text{Al}$ の比は 1:2:1 となるはずであるが実際は表 4 に示した三つのメチルシグナルの相対強度比からわかるように 1:2.9:1.1 となり、同一の Al 原子に二つのフェニル基がつくことは立体的にやや起り難いことがわかる。なおこの場合一組のアルキル基の交換に要する時間は二成分を混合してから NMR スペクトルの時間的变化がなくなるまでの時間および各ピークの間隔から $10^{-1} \sim 10^2$ sec の範囲にあるものと考えられている。

この様な電子供与性溶媒中でのアルキル交換反応が遊離のアルキルアルミニウムを通して行なわれるのか、あるいは $\text{R}_3\text{Al} \cdot \text{Donor}$ コンプレックスのままで行なわれるかについては未だ確かな結論は得られていない。 Me_3Al と Et_3Al との 40°C におけるアルキル交換反応の所

要時間はエーテル中では最高 10^2 sec. であるがピリジン中では最高 10^4 sec. となる。一方 $\text{Et}_3\text{Al}\cdot\text{OEt}_2$ および $\text{Et}_3\text{Al}\cdot\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$ の生成熱はそれぞれ 11.2 kcal/mol および 19.4 kcal¹⁹⁾, 上記の交換反応が完全に遊離の R_3Al を通して行なわれるものとするときピリジン中での反応速度はエーテル中の 10^{-12} 倍になる筈である。したがって donor solvent 中での交換反応の遷移状態においては少くとも一方の Al 原子には溶媒の分子が配位したままでアルキル交換が行なわれていると考えた方がよさそうである。

2. R_2AlX 型の化合物を含むアルキル交換反応

Me_3Al と Me_2AlCl との等モル混合物のシクロヘキサン溶液の NMR スペクトル²⁰⁾ を図 9 に示す。室温では

プロトンシグナルに相当するものと思われる。Ziegler²¹⁾ はこのような混合物中には次の様な二量体が平衡状態で存在し室温では分子内での交換反応も起り得るものと考え

表 5 Et_3Al と Et_2AlCl との混合物の NMR スペクトル²²⁾ (21.5°C)

Et_3Al のモル分率	ケ・ミ カ ル シ フ ト*	
	CH_3 シグナル	CH_2 シグナル
1.00	-1.180	-1.915
0.67	-1.176	-1.944
0.50	-1.173	-1.955
0.33	-1.170	-1.971
0.00	-1.163	-1.999

* 内部基準として少量のトルエンを添加し、ケミカルシフトはトルエン CH_3 シグナルを基準とした

図 9 Me_3Al と Me_2AlCl との等モル混合物のシクロヘキサン溶液の NMR スペクトル²⁰⁾

10.33 τ に 1 本のシグナルがあるのみだが、 -94°C では 10.65, 10.35 および 9.51 τ の三本のピークに分れ、その強度比はほぼ 2:2:1 であり、これら 3 本のピーク位置の加重平均値は室温のピークの位置に一致する。Groenewege¹¹⁾ の結果から考えてこの低温の 3 本のピークは高磁場側からそれぞれ Al_2Me_6 の terminal メチル, $\text{Al}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$ の terminal メチルおよび Al_2Me_6 の bridging メチルの

図 10 Et_3Al と Et_2AlCl との等モル混合物の種々の温度における NMR スペクトル²²⁾ (ケミカルシフトはトルエンのメチル基を基準とした)

ている。しかしながらここに述べた NMR の測定結果からはむしろ混合物中には Al_2Me_6 二量体と $\text{Al}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$ 二量体とが存在し、両者の分子間での速やかなアルキル交換反応が起っていると考える方が良いのではないと思われる。

Et_3Al と Et_2AlCl との混合溶液の NMR スペクトル²²⁾にも室温ではただ一組のエチルプロトンシグナルしか存在しないがその位置は両者のモル比に応じて変化する(表 5)。一方両者の等モル混合物を冷却しながら NMR スペクトルを測定してゆくと 図 10 に示したようにシグナルの線巾はしだいに大きくなり分解能も低下するが、 -10°C を越えると再びシグナルは鋭くなり高磁場側のメチレンプロトンのピークは二組の四重線に、また低磁場側のメチルプロトンのピークは二組の三重線に分裂し、同時にその高磁場側に肩が現れる。高磁場側の二組の四重線は Al_2Et_6 および $\text{Al}_2\text{Et}_4\text{Cl}_2$ の terminal メチレンプロトンのシグナルであり、低磁場側のシグナルは両二量体のメチルシグナルに Al_2Et_6 の bridging メチレンプロトンのシグナルが重なったものと考えられる。 Et_3Al と Et_2AlCl との種々のモル比の混合溶液の -20°C における NMR スペクトルのシグナル強度比はこの帰属にもとずいた計算値とよく一致する(表 6)。したがって Et_3Al と Et_2AlCl の混合溶液においても Me_3Al と Me_2AlCl の混合溶液の場合と同様 Al_2Et_6 と $\text{Al}_2\text{Et}_4\text{Cl}_2$ との二種の二量体が存在し両者の分子間での速やかなアルキル交換反応が起っていると考えるのが妥当であろう。

Me_2AlCl と MeAlCl_2 との等モル混合物の NMR スペクトルをシクロペンタン中で測定すると室温では 10.22 τ に 1 本のシグナルが存在するのみだが、低温では 10.23 と 10.11 の 2 本のシグナルに分裂し、その強度比は 2:1 である。この低磁場側のピークは bridging メチルプロトンのシグナルに帰属するにはその位置がやや高磁場すぎるので、次の様な構造の二量体の * 印を付したメチル基にもとずくものであると考えられる。したがっていわゆるセスキクロリドは炭化水素溶媒中ではこ

の様な構造の二量体として存在していることになる。

Me_3Al , Me_2AlCl , MeAlCl_2 および AlCl_3 の中の任意の二つの化合物間でのメチル基と Cl との交換反応についてもエーテル中で NMR を用いて研究が行なわれ²³⁾、交換反応の所要時間は 60°C で $10^{-1} \sim 10^2$ sec. の範囲にあることがわかっている。ジメチルアルミニウムジフェニルアミド (CH_3)₂ AlNPh_2 と Me_3Al とのシクロヘキサン溶液中での交換反応の NMR による研究^{24, 25)}では従来その存在が否定されていた²⁶⁾ 次のような混合二量体の存在が確認されている。すなわち両者の等モル混合物の NMR スペクトルは 図 11 に示したように

10.58 τ の鋭いシグナル X と二本の巾広いシグナル Y (10.29 τ) および Z から成立っている。シフトの位置から考えて X が $\text{Me}_2\text{AlNPh}_2$ のメチル基に、Y が Me_3Al

表 6 Et_3Al と Et_2AlCl との混合物の NMR スペクトルの温度変化²²⁾

Et_3Al の モル分率	測定温度 ($^\circ\text{C}$)	ケミカルシフト ^a		シグナルの面積比 ^b	
		CH_3 シグナル	CH_2 シグナル	低磁場側シグナル	高磁場側シグナル
0.67	21.5	-1.176	-1.944	0.61 (0.60)	0.39 (0.40)
"	-20	-1.133 -1.168	-2.029 -2.212	0.71 (0.70)	0.29 (0.30)
0.50	21.5	-1.173	-1.955	0.62 (0.60)	0.38 (0.40)
"	10.0	-1.170	-1.945	0.61 (")	0.39 (")
"	2.0	-1.178	-1.927	0.61 (")	0.39 (")
"	-10	-1.168	-2.024	0.67 (0.68)	0.33 (0.32)
"	-22	-1.158 -1.183	-2.029 -2.234	0.67 (")	0.33 (")
"	-30	-1.170 -1.198	-2.037 -2.235	0.68 (")	0.33 (")
"	-40	-1.183 ^c	-2.117 ^c	—	—
0.33	21.5	-1.170	-1.971	0.61 (0.60)	0.39 (0.40)
"	-20	-1.140 -1.168	-2.012 -2.224	0.66 (0.656)	0.34 (0.344)

a. 内部基準として少量のトルエンを添加し、ケミカルシフトはトルエンの CH_3 シグナルを基準とした

b. () 内は理論値

c. いずれも巾広い一本のシグナルである

図 11 $\text{Me}_2\text{AlNPh}_2$ と Me_3Al との混合物のシクロヘキサン溶液の NMR スペクトル²⁴⁾

($\text{Me}_2\text{AlNPh}_2/\text{Me}_3\text{Al}=1$)

とずくものとする。 $\text{B}_2\text{-B}_2$ 間のアルキル交換反応は室温

では速い速度で起っていることは既に周知の事実である。したがって室温におけるピーク Y および Z の broadening は AB-B_2 間および AB-AB 間のアルキル交換反応が比較的遅いことを示すものである。測定温度を上げるとこれらの交換速度はしだいに早くなると同時に式〔14〕の平衡が右にずれ、 90°C では大部分の Al 化合物が混合二量体 AB の形で存在するものと考えられる。 $\text{Me}_3\text{Al}:\text{Me}_2\text{AlNPh}_2=3.2:1$ の混合物の NMR スペクトルも同様な温度変化を示し、 90°C における鋭いピーク S のケミカルシフトは 10.34τ であった。上記の考え方が正しいればこの系は 90°C では Al_2Me_6 と混合二量体とを含むはずでありまたピーク S の位置はこの両者のメチルプロトンシグナルの τ 値の加重平均値になるはずである。実際この様にして求めたピーク S の τ 値は次式

の如く実測値とよく一致した。

$$\text{ピーク S の } \tau \text{ 値} = \frac{2.2 \times 10.29 + 10.40 \times 1}{2.2 + 1.0} = 10.34 \quad \text{[15]}$$

Me_3Al と Me_2AlOMe との混合物の室温および -99°C における NMR スペクトルを図 12 に示す²⁵⁾。室温の

図 12 Me_2AlOMe と Me_3Al との混合物のシクロペンタン溶液の NMR スペクトル²⁵⁾
 $\text{Me}_2\text{AlOMe}/\text{Me}_3\text{Al}=1/3$

10.31τ のシグナルは Me_3Al のメチルシグナルであり、このピークは低温では 10.65τ の terminal メチルプロトンのシグナルと 9.51τ の bridging メチルプロトンのシグナルに分裂する。 10.76τ および 6.49τ のピークはそれぞれ Me_2AlOMe のメチル基およびメトキシ基のプロトンにもとずくものと考えられる。この二つのピーク位置が室温と低温でほとんど同じなのは、 Me_2AlOMe の場合は前述の $\text{Me}_2\text{AlNPh}_2$ の場合とは異なり、室温においても Me_3Al との分子間のアルキル交換反応がほとんど起っていないことを示すものである。

IV. アルキルアルミニウムと電子供与性物質とのコンプレックスの研究

1. 電子供与性物質の付加に伴う Al 原子の電気陰性度の変化 Me_3Al と Et_3N との付加化合物のメチルシグナルは Me_3Al の terminal メチルプロトンのシグナルよりもさらに高磁場側に現れる¹³⁾。これは NEt_3 が Me_3Al に配位してその Al 原子のまわりの電子密度を増大させたためとして説明できる。

筆者ら¹³⁾は Me_3Al といろいろな電子供与性物質との等モル付加化合物の NMR スペクトルをトルエン中

0.5 mol/l の濃度で測定した。その結果 表 7 に示したように donor の電子供与性が大きいほど付加化合物のメチル基プロトンのトルエンのメチル基を基準とするケ

表 7 Me₃Al と種々の電子供与体との等モル付加物のトルエン中における Me₃Al のメチル基のケミカルシフト⁴⁸⁾

付加物の濃度 0.5mol/l	
電子供与体	メチルシグナルのシフト* (ppm)
(C ₂ H ₅) ₃ N	-2.670
-2.556
-2.653
-2.709
(C ₂ H ₅) ₂ O	-2.667
(n-C ₆ H ₇) ₂ O	-2.644
(n-C ₆ H ₉) ₂ O	-2.622
(n-C ₆ H ₁₃) ₂ O	-2.605
(n-C ₆ H ₁₇) ₂ O	-2.614
-2.648
-2.460
none	-2.459

* トルエンの CH₃-プロトンシグナルを基準とした

ミカルシフトの値が小さくなる傾向のあることがわかった。ピリジンは大きな電子供与性を持つにもかかわらずその付加物のメチル基プロトンのケミカルシフトはかなり大きい。これは付加したピリジン核の環電流に基づく遠隔しやへい効果によるメチルシグナルの低磁場シフトが原因であると考えられる。C₂H₅X 型の化合物における X の電気陰性度 χ とプロトンのケミカルシフトの間には次式 [16] の関係があり²⁷⁾, X が金属原子の場合には

$$\chi = 0.695 \delta + 1.71 \dots\dots\dots [16]$$

(ただし $\delta = \delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}$, 単位は p.p.m.)

[16] 式の係数を若干変更した [17] 式の成立することが報告されている²⁸⁾。Brownstein²⁹⁾ は Et₃Al, Et₃Ga および両者の ジエチルエーテルの NMR スペクトルをメチレンクロライドまたはアセトニトリル中で調べ

(表 8), Et₃Al および Et₃Ga の δ はジエチルエーテルの付加によって減少し, Al および Ga 原子の電気陰性度はエーテルの配位によって減少していることを確認した。この場合配位したエーテルの酸素原子の電気陰性度は大きくなり, したがってその δ 値は配位によって増大するはずであるが実際はその逆になっている。これは酸素原子上の非共有電子対が二対から一対に減少したことに伴う磁気異方性の変化の影響が Al 原子の電子吸引力によるメチレン基の遮蔽の変化に重なってきたためで triethyloxonium fluoroborate のエチル基の δ がジエチ

表 8 Et₃Al, Et₃Ga およびそのエーテルートの NMR スペクトル³⁰⁾

化 合 物	δ (ppm)	
	金属に結合するエチル基	エーテルのエチル基
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	—	+2.50
(CH ₃ CH ₂) ₃ Al	-0.71	—
(CH ₃ CH ₂) ₃ Al·O(CH ₂ CH ₃) ₂	-1.02	+2.25
(CH ₃ CH ₂) ₃ Ga	-0.50	—
(CH ₃ CH ₂) ₃ Ga·O(CH ₂ CH ₃) ₂	-0.58	+2.12
(CH ₃ CH ₂) ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻	—	+3.12

ルエーテルの δ 値より大きくなっていることはこのような考え方の正当性のある程度裏付けているものであると考えられている。

筆者ら³⁰⁾は Et₃Al の種々のエーテル, ピリジンおよびトリエチルアミン付加物のトルエン溶液の NMR スペクトルを調べ, 各成分の濃度 0.5 mol/l における Et₃Al の δ 値を求めた。結果を 表 9 に示す。いずれの場合もエーテルまたはアミンの配位によって Al 原子の電

表 9 Et₃Al と種々の電子供与体との等モル付加物のトルエン中における Et₃Al のエチル基の NMR スペクトル³⁰⁾ (付加物の濃度 0.5 mol/l)

電子供与体	ケミカルシフト* (ppm)		δ (ppm)
	CH ₃ シグナル	CH ₂ シグナル	
(C ₂ H ₅) ₃ N	-0.745	-2.000	-1.255
-0.755	-1.785	-1.030
-0.800	-2.010	-1.210
-0.880	-2.085	-1.205
(C ₂ H ₅) ₂ O	-0.800	-2.013	-1.213
(n-C ₆ H ₇) ₂ O	-0.780	-1.985	-1.205
(n-C ₆ H ₉) ₂ O	-0.770	-1.963	-1.193
(n-C ₆ H ₁₃) ₂ O	-0.800	-1.987	-1.180
(n-C ₆ H ₁₇) ₂ O	-0.815	-1.990	-1.175
-0.855	-1.995	-1.140
-0.957	-1.877	-0.920
none	-1.030	-1.810	-0.775

* トルエンの CH₃-プロトンシグナルを基準とした

気陰性度は減少し, しかもその減少の程度は一, 二の例外を除いて配位した化合物の電子供与性が大きいほど大きいことが明らかとなった。ピリジン付加物がこのような傾向からはずれているのは Me₃Al の場合と同様な原因によるものであろう。付加させた脂肪族エーテルのアルキル基がエチル基より大きい場合に仮に $\delta = \delta_{\text{CH}_3(\omega)} - \delta_{\text{CH}_2(\omega)}$ とすることとしてエーテルおよびアミンの Et₃Al への配位に基く δ 値の変化を示したのが 表 10 である。この場合 δ 値は Et₃Al への付加によって増大し, 脂肪族直鎖アルキルエーテルではその増加の程度はアルキル

表 10 Et₃Al とエーテルとの等モル付加物のトルエン溶液の NMR スペクトル⁸⁰⁾

エーテル	エーテルのアルキルプロトンシグナルの δ (ppm)		両 δ の差 (ppm)
	遊離のエーテルの δ	付加物のエーテルの δ	
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	2.16	2.55	0.39
(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₂ O	2.33	2.67	0.34
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ O	2.39	2.68	0.29
(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₂ O	2.42	2.66	0.24
(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₂ O	2.43	2.66	0.23

* エーテル基より大きい *n*-アルキル基については、 $\delta = \delta_{\text{CH}_3(\omega)} - \delta_{\text{CH}_2(\alpha)}$ として δ 値を算出した

基が小さいほど大きく、Brownstein の場合とは異りこの δ 値の変化も酸素原子の電気陰性度の変化の目安となり得ることが明らかになった。Me₃Al と電子供与体との付加物においても同様な δ の変化が認められた⁴³⁾。

R₃Al のアルキル基の一つを他の置換基でおきかえた場合のアルキルプロトンのシフトの変化は R₃Al の付加化合物の場合よりも複雑である。いろいろな (CH₃)₂AlX 型化合物の terminal メチルプロトンのシグナル位置は大略次の如くである。一般に CH₃- $\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}$ -Y 型の化合物

物のメチルプロトンの β 置換基 Y による低磁場シフトは置換基が -C < -NR₂ < -OR < -halogen の順に大きくなることが知られている³²⁾。したがって上記の化合物のうち Me₂AlCl, Me₂AlO *t*-Bu の場合にはこの経験則がそのまま適合することになる。他の二つのアルコキシドおよび Me₂AlNPh₂ の場合にはこのような低磁場シフトに酸素または窒素原子の非共有電子対による遮蔽効果増大に基づく高磁場シフトが重なっているものと考えられる。diethyl aluminum halide の δ 値は表 11 に示したように置換基が Cl < Br < I の順に大きくなる³¹⁾。メチル基のシグナル位置は置換基の変化によってほとんど影響を受けないので、この δ の変化はメチレン基プロトンの置換基による低磁場シフトが Cl < Br < I の順に大きくなることを示している。先に述べた β 置換基による低磁場シフトは主に反磁性異方性のために起きるもので

表 11 Et₃Al および Et₂AlX の純粋液体における δ および J_{CH₃, CH₂}⁸¹⁾

化合物	δ (ppm)		J _{CH₃, CH₂} (cps)	
	40MC	60MC	40MC	60MC
Al(C ₂ H ₅) ₃	-0.92	-0.92	7.93	8.01
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	-0.81	-0.82	8.11	8.12
Al(C ₂ H ₅) ₂ Br	-0.73	-0.73	8.08	8.07
Al(C ₂ H ₅) ₂ I	-0.60	-0.60	8.05	8.11

あるがこの効果は Cl < Br < I の順に増大することがわかっており³²⁾、したがってこの diethyl aluminum halide におけるメチレンシグナルの低磁場シフトは主にハロゲン原子の反磁性異方性に基くことが明らかとなった。

2. アルキルアルミニウムの donor 付加物における donor 分子の交換反応について アルキルアルミニウムのエーテルやアミン付加物は熱的に安定で、エーテル付加物の中には安定に蒸留できるものが多い。しかしながらこれらの電子供与体はまた付加物分子間で速かな交換反応を行なっていることが NMR の研究からしだいに明らかになってきた。すなわち Ph₃Al·OEt₂ または Ph₃Al·OBu₂ のベンゼン溶液に過剰の Et₂O または Bu₂O を加えるとエチル基またはブチル基のプロトンに基づくシグナルは付加エーテルおよび遊離のエーテルのシグナル位置の加重平均の位置にただ一組あらわれる。この現象はこれらのエーテラートではおたがいのエーテル分子の速かな交換反応が起っていることを示すものである³⁵⁾。(iso-Bu)₃Al のメチルビニルエーテル付加物においても同様な速い交換反応の行なわれていることがわかっている³⁶⁾。

Fetter³⁷⁾ は次に示したような数種のジアミンと Me₃Al との 1 対 1 コМПレックスを合成し、その NMR スペクトルを調べたところメチルシグナルはただ 1 本存在す

るのみであった。そこで彼はこの付加物に両メチル基が磁氣的に等価になる構造 (1) を与えた。しかしこの NMR の結果を説明するのにこの様な五配位の Al 原子を含む構造を無理に考えなくても、アミン分子の速やかな交換反応の起っていることさえ証明されれば (2) の構造の方が妥当なようにも考えられる。Mole³⁴⁾ はアルキルアルミニウムのアミン付加物におけるアミン分子の交換反応を詳細に検討し、Me₃Al の NMe₃ および NEt₃

表 12 Me₃Al の Me₃N または Et₃N 付加物の NMR スペクトル⁸⁴⁾

アミン	Me ₃ Al : アミン (モル比)	アミンのアルキルプロトンのケミカルシフト* (ppm)	
		δ_{CH_3}	δ_{CH_2}
Me ₃ N	0 : 1	2.08	—
	1 : 1	1.76	—
	2 : 3	1.86(1.87)	—
Et ₃ N	0 : 1	0.99	2.46
	1 : 1	0.78	2.36
	2 : 5	0.92(0.91)	2.43(2.42)

* () 内の数字はアミン分子の速い交換を仮定した場合の計算値

付加物ではアミン分子の速かな交換反応が起っていることを明らかにした(表12)。一方 Ph_3Al および Et_3Al の NEt_3 付加物ではアミン交換速度は非常に遅かった³⁵⁾。

Et_3Al のジエチルエーテル, アニソール, ピリジンなど電子供与体付加物(D)の解離反応式[18]の研究が²⁷Al NMR を利用して行なわれている³⁷⁾。これらの付加物のスペクトルには²⁷Al のシグナルがただ1本現れるのみで, いずれの場合にも電子供与体の速かな交換反応が起っていることがわかる。

いまその線巾を ΔH , Et_3Al のスペクトルの線巾を ΔH_{Al} これに十分過剰の電子供与体を加えて, もはやその添加による線巾の変化がみられなくなったところでの線巾を ΔH_{DAI} とすると

$$\Delta H = p_{\text{Al}} \cdot \Delta H_{\text{Al}} + p_{\text{DAI}} \cdot \Delta H_{\text{DAI}} \quad \text{[19]}$$

となる。ここで p_{Al} および p_{DAI} はそれぞれ [20] および [21] で表される。

$$p_{\text{Al}} = 1 - \frac{[\text{D} \cdot \text{AlEt}_3]}{[\text{Al}_T]} \quad \text{[20]}$$

$$p_{\text{DAI}} = \frac{[\text{D} \cdot \text{AlEt}_3]}{[\text{Al}_T]} \quad \text{[21]}$$

ピリジンおよびアニソールの付加物について [22] 式で表される平衡定数 k のいろいろな値について線巾 ΔH を

求め実測値と比較したのが 図13 である。いずれの場合も平衡定数は非常に大きな値 ($25 < k < \infty$) であることがわかる。

$$k = \frac{[\text{D} \cdot \text{AlEt}_3]}{\{[\text{Al}_T] - [\text{D} \cdot \text{AlEt}_3]\} \{[\text{D}_T] - [\text{D} \cdot \text{AlEt}_3]\}} \quad \text{[22]}$$

Et_3Al に二種類の電子供与体を同時に加えた場合に二つの付加物がどのような割合で生成しているかを知るのにも²⁷Al NMR を上記の方法に準じて利用することができる。この方法で求めた付加物の生成割合を表13に示した。この表から明らかなように二つの物質の電子供

表13 Et_3Al に等モルの電子供与体を同時に2種類加えた場合の²⁷Al NMR スペクトルの線巾³⁷⁾

電子供与体*		線巾 (ガウス)	Aの付加物の割合 (モル%)
A	B		
pyridine(1.3)	quinoline(2.3)	1.4	90
triethylamine(1.0)	anisole(1.9)	1.1	89
quinoline(2.3)	diethyl ether(1.05)	2.1	86
quinoline(2.3)	thiophene(0.95)	2.1	85
diethyl ether(1.05)	anisole(1.9)	1.2	83
diethyl ether(1.05)	methyl phenyl sulfide(2.0)	1.2	84
anisole(1.9)	thiophene(0.95)	1.8	90
methyl phenyl sulfide(2.0)	thiophene(0.95)	1.6	62

* () 内の数字はその電子供与体の Et_3Al 付加物の²⁷Al NMR シグナルの線巾を示す

与性がかなり似通っていない限り, 電子供与性の強い方の物質の付加物が大量に生成する。したがってまたこのような測定によって二種類の物質の電子供与性を比較することも可能である。

V. Ziegler 触媒の研究

チーグラー触媒の重合活性種についてはいろいろな仮説が提出されているが, それらの中には Al と Ti とを含む bimetallic complex を想定するものが比較的多い。特にエチレンの重合触媒である $\text{Et}_3\text{Al}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 触媒系からは次のような構造の結晶性物質がとりださ

れ, これがこの触媒系の真の活性種であると報告されている⁴¹⁾。ところがこの触媒系の²⁷Al NMR スペクトルは Et_3Al のそれとシフト位置も線巾(約1.1ガウス)もほとんど変わらない。いま上記のような構造の bimetallic complex についてその²⁷Al NMR スペクトルの線巾を計算すると361ガウスとなり, この complex が系の主要成分とは考え難い³⁸⁾。桜田²⁰⁾は三塩化チタンがテ

図13 Et_3Al とピリジンまたはアニソールとのコンプレックスの²⁷Al NMR スペクトルの線巾³⁷⁾
○実測値, 実線は図中記載の値における計算値

トラヒドロフランにかなり溶解することを利用して Me_3Al 、 Al (または Me_2AlCl)– TiCl_4 系および Me_3Al (または Me_2AlCl)– $\alpha\text{-TiCl}_3$ 系のプロトンの NMR スペクトルを詳しく検討した。その結果両成分の反応生成物である Me_2AlCl や MeAlCl_2 の存在は確認できたが Al と Ti を含む complex の存否については確実な知見が得られなかったということである。

Al ハライドとアルカリ土類金属または遷移金属のハライドを含む触媒系がジエンの立体規則性重合にすぐれた重合活性を示すことは良く知られている⁴²⁾。この二種類のハライドの混合物のベンゼン溶液の ^{27}Al NMR スペクトルを測定したところ AlCl_3 のシグナルのほかに新しいシグナルの存在が認められた³⁹⁾。 $\text{AlCl}_3\text{-CoCl}_2$ の場合のスペクトルを図 14 に示す。高磁場側の小さなピー

図 14 AlCl_3 と CoCl_2 との等モル混合物のトルエン中における ^{27}Al NMR スペクトル³⁹⁾

クは Al-Co complex に基づくものであり、その構造は次のようなものと考えられている。この系にブタジエン

を添加すると高磁場側のピーク強度がしだいに減少する。これはブタジエンが次のように Al-Co complex に

配位し、ブタジエン分子に隣接する Al 原子の電場勾配が大きくなって、この Al 原子に基づくシグナルが broadening を起し観測できなくなったことを示すものと思われ、同時にまたこの complex がジエンの立体規則性重合と深いつながりを持つことを示すものと考えてよいであろう。

$\text{Et}_3\text{Al-SnCl}_4$ 触媒はビニルエーテルの立体規則性重合

の触媒として高度にアイソタクチックなポリマーを与えるが、この触媒の真の活性種は両成分の反応によって生成した AlCl_3 と Et_3SnCl とから形成されていることが NMR による研究から明らかになった⁴⁰⁾。

以上チーグラー触媒の活性種についての NMR による研究例を述べた。ただチーグラー触媒の真の活性種の濃度は加えた触媒成分のそれに比してきわめて小さいことが多いので、NMR スペクトルの解析に当たってまずそこで検知したシグナルが本当に活性種となっている化合物に基づくものかどうかを十分に吟味することが必要であろう。

VI. NMR スペクトルにおける溶媒効果

有機アルミニウム化合物の NMR による研究を行なうに当たって特に注意を払わねばならないのはシグナルのケミカルシフトに対する溶媒効果である。 Me_3Al のスペクトルを種々の溶媒中で測定した結果²⁰⁾を表 14 に示す。シクロペンタン溶液とシクロヘキサン溶液とではメチルシグナルのシフトの差はほとんどないが、これらの

表 14 種々の溶媒中での Me_3Al の NMR スペクトル²⁰⁾

溶 媒	Me_3Al の濃度 (mol/l)	メチルプロトンのケミカルシフト (τ)	
		室 温 (26°C)	低 温* (-70~-100°C)
シクロペンタン	1.00	10.31	10.65(2) 9.50(1)
シクロヘキサン	1.00	10.29	— —
トルエン	1.00	10.14	10.28(2) 9.72(1)
THF	1.00	10.95	10.99
THF	0.20	10.95	—
シクロペンタン-THF (80:20vol.%)	0.20	10.90	—
トルエン-THF (80:20vol.%)	0.20	10.12	9.78

* () 内の数字はシグナルの相対強度

脂肪族炭化水素溶液とトルエン、テトラヒドロフラン溶液との間にはかなり顕著なケミカルシフトの差異が認められる。種々の化合物のシグナルのケミカルシフトを比較する場合には化合物の濃度の影響を考慮することも忘れてはならない。ケミカルシフトに対する希釈効果はシクロペンタンのような炭化水素溶媒中ではほとんど認められないが⁴¹⁾ (表 15)、ベンゼンやトルエンなど芳香族炭化水素を溶媒とする場合には顕著である。表 16 には Et_3Al のトルエン溶液における希釈効果を示した。 Et_3Al

表 15 有機アルミニウム化合物のシクロペンタン溶液の NMR スペクトルにおける希釈効果¹¹⁾

化 合 物	濃 度 (mol/l)	メチル基のケミカルシフト* (ppm)	
		22°C	-75°C
Me ₃ Al	1.80	-1.81	-1.10 -2.20
	0.52	-1.85	— —
	0.21	-1.83	-1.05 -2.20
Me ₂ AlCl	1.20	-1.83	-1.85
	0.60	-1.87	—
	0.24	-1.85	-1.80
MeAlCl ₂	0.93	-1.60	—
	0.46	-1.60	—
	0.19	-1.62	—

* シクロペンタンのシグナルを基準とした

表 16 Et₃Al のトルエン溶液の NMR スペクトルにおける希釈効果 (21.5°C)

濃 度 (mol/l)	ケミカルシフト* (ppm)		δ (ppm)
	CH ₃ シグナル	CH ₂ シグナル	
7.36 ^b	-1.180	-1.915	-0.735
1.00	-1.030	-1.830	-0.800
0.50	-1.030	-1.805	-0.775

a. トルエンのメチルシグナルを基準とした

b. 純粋液体

図 15 Et₂AlX のベンゼン溶液における希釈効果¹¹⁾

の場合はメチレンプロトンのシフトの方がメチル基のそれよりも濃度の影響を強く受けそのため δ 値も Et₃Al の濃度によってかなり大きく変化する。diethyl aluminum halide のベンゼン溶液についても同様な希釈効果が認められている¹¹⁾(図 15)。

本稿を起草するに当たっていろいろとご指導を賜りました大阪大学基礎工学部結城平明教授に深く感謝します。

(昭和 42 年 6 月 21 日受理)

文 献

- 1) 広田鋼蔵, 化学 17 625 (1962)
- 2) K.S. Pitzer, H.S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 2204 (1946)
- 3) K.S. Pitzer, R.K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **16** 552 (1948)
- 4) K.W.F. Kohlrausch, J. Wagner, *Z. Physik. Chem.* **B 52** 185 (1942)
- 5) P.H. Lewis, R.E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **21** 986 (1953)
- 6) N. Muller, D.E. Pritchard, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 248 (1960)
- 7) K.C. Ramey, J.F. O'Brien, I. Hasegawa, A.E. Borchert, *J. Phys. Chem.* **69** 3418 (1965)
- 8) A.W. Laubengayer, W.F. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.* **63** 477 (1941)
- 9) O. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37** 1125 (1964)
- 10) S. Brownstein, B.C. Smith, G. Erlich, A.W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 1000 (1960)
- 11) M.P. Groenewege, J. Smidt, H. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 4425 (1960)
- 12) D.E. O'Reilly, *J. Chem. Phys.* **32** 1007 (1960)
- 13) E.G. Hoffmann, *Trans. Faraday Soc.* **58** 642 (1962)
- 14) O. Yamamoto, T. Suzuki, K. Hayamizu, presented at the International Symposium on nuclear magnetic resonance (Aug. 1965)
- 15) C.P. Poole, H.E. Swift, J.F. Itzel, *J. Chem. Phys.* **42** 2576 (1965)
- 16) C.R. McCoy, A.L. Allred, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 912 (1962)
- 17) T. Mole, J.R. Surtees, *Aust. J. Chem.* **17** 310 (1964)
- 18) T. Mole, *Aust. J. Chem.* **18** 1183 (1965)
- 19) E. Bonitz, *Chem. Ber.* **88** 742 (1955)
- 20) Y. Sakurada, M.L. Huggins, W.R. Anderson, *J. Phys. Chem.* **68** 1934 (1964)
- 21) K. Ziegler, "Organometallic Chemistry" H. Zeiss, Ed., Reinhold Publishing Corp., New York, N.Y., (1960) p 194
- 22) 結城平明, 畑田耕一, 未発表
- 23) T. Mole, *Aust. J. Chem.* **17** 1050 (1964)
- 24) M. Kawai, T. Ogawa, K. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37** 1302 (1964)

- 25) 広田鋼蔵, 小川禎一郎, 川合実, 繊維科学研究所
年報 **17** 25 (1964)
- 26) K. Ziegler, W.R. Kroll, *Ann.* **629** 167 (1960)
- 27) B.P. Dailey, J.N. Shoolery, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 3977 (1955)
- 28) J.N. Shoolery, *Varian Lecture Notes No II*
p 1 October, (1957)
- 29) S. Brownstein, B.C. Smith, G. Ehrlich, A.W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 3826 (1959)
- 30) 結城平明, 畑田耕一, 未発表
- 31) O. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **36** 1463 (1963)
- 32) L.M. Jackman 著, 清水博訳 “核磁気共鳴——その有機化学への応用——” 東京化学同人刊 (1962) p 80
- 33) N.R. Fetter, B. Bartocha, F.E. Brinckman, *Canad. J. Chem.* **41** 1359 (1963)
- 34) T. Mole, *Chem. & Ind.* **1964** 281
- 35) T. Mole, *Aust. J. Chem.* **16** 801 (1963)
- 36) 結城平明, 畑田耕一, 未発表
- 37) H.E. Swift, C.P. Poole, J.F. Itzel, *J. Phys. Chem.* **68** 2509 (1964)
- 38) E.N. Dicarilo, H.E. Swift, *J. Phys. Chem.* **68** 551 (1964)
- 39) D.E. O'Reilly, C.P. Poole, *J. Polymer Sci. A2* 3257 (1964)
- 40) Y. Takeda, T. Okuyama, T. Fueno, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* **76** 209 (1964)
- 41) G. Natta, P. Corradini, I.W. Bassi, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 755 (1958)
- 42) H. Scott, R.E. Frost, R.F. Belt, D.E. O'Reilly, *J. Polymer Sci. A2* 3233 (1964)
- 43) 結城平明, 畑田耕一, 未発表

次 号 予 定

(触 媒 特 集 号)

有機合成における触媒反応	ス波忠夫
有機金属錯体の触媒反応	大塚斉之助
Electron Donor-Acceptor 錯体の触媒作用	田丸謙二
重合触媒	鍵谷勤
パラジウムを用いる合成反応	辻二郎
カルボニル化触媒	若松八郎
不斉還元触媒	泉美治

報 文

石炭酸誘導体のカルボキシル化反応 (第7報)	平尾一郎
フェニルグリシジルエーテルとドデシルメルカプタン との反応について	根来健二
クロル-S-トリアジンと芳香族化合物とのフリーデルクラフツ反応と その誘導体の合成 (第5報)	石川俱通
2-アミノ-4, 6-ジ置換-S-トリアジン類の新合成法	大戸敬二郎
3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエンと過安息香酸- <i>t</i> -ブチルエステル の反応について	大道弘昭

資 料

紫外線吸収剤	吉田善一
業界情勢	
資本自由化を前にした合成繊維工業	竹本悠二
文献紹介, その他	