

17. 磁気共鳴法による化学反応の研究

—溶液中における分子間相互作用の観点から—

京大 工 森 島 績

磁気共鳴法 (NMR, ESR) は, 反応過程の追跡, 反応中間体の検出, 溶液中の分子の動的挙動の研究など, 溶液中での化学反応の基礎的問題の追究に最も適した方法の一つであるが, ここでは, 溶液中における分子間相互作用の中で従来あまり注目されていない。(1)液晶溶媒中での分子間相互作用と(2)フリーラジカル-溶媒分子間の相互作用についてNMRを用いた研究例を述べる。

(1)液晶溶媒中における溶質分子の挙動

Nematic Solvent で配向された分子のNMRスペクトルは, dipole-dipole相互作用によるスピン結合によって複雑なパターンを示すが, この解析より分子の配向状態を知ることができる。超電導磁場(約5万ガウス)を用いるNMRにおいて, エチレンおよびその誘導体はそれぞれ二種類の配向状態を示す。一方ベンゼン誘導体など大きな分子では常に平均的に一つの配向状態しか示さない。また CH_3X , CH_2X_2 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) では, とくにヨウ素誘導体において, Nematic Solvent 分子とC-I基との Interaction によって Cl 誘導体ではみられない配向を示し, これらより液晶中での分子の配向力における本質的な問題について論議した。さらにこれらの相互作用によって分子の構造に変化が起り, とくに CH_3I ではHCH角で約 2° 大きくなることがわかり, 溶媒-溶質間相互作用エネルギーと, 分子の deformation エネルギーとの関連についても触れた。

(2)閉殻分子-開殻分子間相互作用

ここでは安定なフリーラジカル(ニトロキシドラジカル)と種々の閉殻分子との相互作用を, 閉殻分子のプロトンならびに ^{13}C 核に誘起される電子スピン密度を, NMRを用いて測定し, さらに分子軌道法による理論的取扱いをも併用して, 分子間における電子スピンの transfer mechanism を論じた。すなわち (1) $\text{R}-\text{H}\cdots\dot{\text{O}}-\text{N}(\text{t-Bn})_2$ なる水素結合と (2) $\text{R}-\text{X}\cdots\dot{\text{O}}-\text{N}(\text{t-Bn})_2$ ($\text{X}=\text{ハロゲン}$) なる電荷移動相互作用について述べ (1)ではスピン分極(交換力によるスピン分極)機構によって, また(2)

ではスピン非局在化(電荷移動によって)機構が支配的であることが明らかにされた。さらに、(2)において、ハロゲン引抜き反応の機構との関連についても触れた。これらの応用としてC=Oの $n \rightarrow \pi^*$ 三重項状態による水素引抜き反応についても触れ、スピンの分子間伝達機構とラジカル引抜き反応との関連をのべた。

18. 磁気共鳴による化学反応の研究

北大 工 相 馬 純 吉

磁気共鳴を化学反応研究の手段と考える時、まず第一に思いつくことはESRの応用である。ESRによって反応の中間生成物である遊離基を敏感に検知し同定しうるので、ESRを利用し、反応途中の遊離基を同定し、その時間的变化を追跡するならば、反応について有用な知見を与えるであろう。しかし、この場合に問題になるのは遊離基の寿命がESRの通常の測定時間に比し、一般にはるかに短いことである。したがって、ESRを反応の研究に用いる場合には、測定方法に何等かの工夫を加えることが必要となる。この目的のために考案され、成功を収めている手段は次の二つである。第一はrapid scan法であり、磁場を早く掃引することにより、不安定な遊離基が変化しない程度の短時間にESRスペクトルを測定する方法である。このrapid scanによる観測を一定時間毎にくり返すことにより、遊離基の時間的变化を追跡しその結果より化学反応についての知見を得ようとする。第二の方法は、Sampling法ともよばれるべき方法で、磁場掃引は通常のままであるが、寿命の短い遊離基を繰返し生成することにより、短寿命ラジカルのESRスペクトルをsampling pointで観測し、短寿命ラジカルからのESRスペクトルを得、それに基づいて遊離基を同定し、その変化を追跡しようという試みである。上記二方法は一長一短がある。たとえば、測定可能な遊離基の寿命についていえば、rapid scan法ではせいぜい数m secであるのに対し、sampling法では 1μ secの短寿命の遊離基に対しても応用できるのでsampling法が有利である。一方sampling法は同じ条件でくり返し遊離基生成が可能な系に限られるので、その応用範囲は限られる。従って、この方法は一般の化学反応に応用できず、