



| | |
|------------------|---|
| Title | 最小自乗法による高分解能NMRスペクトルの解析プログラムについて |
| Author(s) | 福井, 洋之; Fukui, Hiroyuki; 相馬, 純吉 他 |
| Citation | 北海道大學工学部研究報告, 63, 135-144 |
| Issue Date | 1972-03-30 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/41072 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 63_135-144.pdf |



最小自乗法による高分解能 NMR スペクトルの 解析プログラムについて

福井 洋之* 相馬 純吉*

(昭和46年8月30日受理)

Computer Program of the Analysis of High-Resolution NMR Spectra by Least Squares

Hiroyuki FUKUI Junkichi SOHMA

Abstract

An iterative method for the least-squares analysis of an observed high-resolution NMR spectrum is described. The method is applicable even if not all lines are resolved because only the frequencies of resonance lines are used. A computer program based on this method is described that is available to all sorts of spin systems up to the seven spins. As an example of the analysis this program was applied to the proton spectrum of 3-methyl-pyrrole and proved to be of high utility.

序 論

NMR を有機化学や物理化学の研究に用いる場合、先ず第一に必要なことは、スペクトルを解析して、NMR 定数、即ち化学シフトとスピン結合定数の正確な値を決めることである。化学シフトの差がスピン結合定数の大きさに比較して十分大きな場合は、スペクトルは単純になり、分裂線図を描いてスピン結合定数を求める (first order の解析) ことができる。又、スピンの個数が少ない場合、分子の対称性がよい場合、化学シフトの差が大きい場合は種々のスピン系 (例えば AB_2 , ABX , A_2X_2 系等) について、理論スペクトルが計算されているから¹⁻³⁾、Pople, Schneider, Bernstein の成書¹⁾等を参照して解析すればよい。しかし分子に対称性もなく、化学シフトの値も接近している場合は、ABC 系のような3スピン系に於てさえ、正確な解析はできなくなる。このような場合は、スペクトルから NMR 定数を求めたり、NMR 定数からスペクトルを計算したりする計算式を得ることができないから、数値計算によって解析しなければならない。数値計算によって解析する一つの方法は、試行錯誤的に種々の NMR 定数の値を与えて、スペクトルを計算して、実測スペクトルと同じスペクトルが得られるまで繰返すやり方である。実際に ABC, A_2B_3 系等のスピン系について、NMR 定数の色々な相対値に対して 1079 の計算スペクトルを載せた本も出されている⁴⁾。しかしこの方法は能率や精度が悪いので測定されたスペクトルから直接 NMR 定数の最適値を決めることが望ましく、その場合には反復法 (iterative method) が有効である。

反復計算で NMR 定数を求める方法に関して多くの論文が発表されているが⁵⁻¹⁰⁾、大別して

* 工学部合成化学

二つの方法がある。一つの方法は Swalen と Reilly の方法 (SR 法)^{5,6)} で、スペクトルから計算されたエネルギー準位を用いて反復計算する方法である。エネルギー準位の行列を先に NMR 定数の出発値から計算されたユニタリ行列を用いて逆変換して、ハミルトニアン行列の対角要素を求め、NMR 定数の改善された値を求める。次に、この NMR 定数からハミルトニアン行列を計算して、対角化し、ユニタリ行列の改善された行列を計算する。エネルギー準位の行列を用いて上の手順を繰返し、測定スペクトルから求められたエネルギー準位の行列と、NMR 定数から計算された対角行列が一致するまで反復する。この方法は、固有函数、即ちユニタリ行列が、固有値、即ち対角行列よりも収れんが速いことを利用したものである。

第二の方法は、荒田、清水、藤原の方法 (ASF 法)⁸⁾ で、共鳴線の周波数と相対強度から、最小自乗法に基づいた反復計算で NMR 定数の最適値を求める方法である。Castellano と Bothner-By の LAOCOON II プログラムの方法⁹⁾ もこの方法の中に含まれる

著者の方法は第二の方法に基づいて、独立に発展させたもので、周波数のみを用いて最小自乗計算を行なう。相対強度を用いないのは、相対強度の測定は周波数の測定に比べて信頼度が劣ることと、共鳴線が重なっていて完全に分離されていないときに、実測スペクトルから相対強度が求められないことによる。著者の方法は、共鳴線が完全に分離されていない場合も含めて 7 スピン系迄の任意のスピンの系に対して適用できる。著者の方法について、解析例も含めて報告するが、以下の記述は核スピンの 1/2 であるものに限定される。

1. 理 論

NMR のスペクトル解析は、NMR の吸収スペクトル、即ち吸収線の位置と相対強度から NMR 定数、即ち化学シフトとスピン結合定数を決定する過程である。吸収線の位置 (共鳴線の周波数) は静磁場の中に置かれたスピン系の定常状態のエネルギー (エネルギー固有値) の間の差で決まり、相対強度は定常状態を記述する波動函数 (固有函数) で決まる。従って静磁場中のスピン系のエネルギー固有値と固有函数が決まれば、吸収スペクトルは決定する。但し、線幅に関する議論は考えないことにする。

静磁場中のスピンの系のハミルトニアンを \mathcal{H} で表わせば、 m 番目の固有値 E_m と固有函数 φ_m は (1) 式で定義される。

$$\mathcal{H} \varphi_m = E_m \varphi_m \quad (1)$$

ハミルトニアン \mathcal{H} は (2) 式で表わされる¹⁾。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= (2\pi)^{-1} \sum_{i=1}^p \gamma_i H_0 (1 - \sigma_i) I_z(i) + \sum_{i=1}^{p-1} \sum_{j=i+1}^p J_{ij} \mathbf{I}(i) \cdot \mathbf{I}(j) \\ &= \sum_{i=1}^p \nu_i I_z(i) + \sum_{i=1}^{p-1} \sum_{j=i+1}^p J_{ij} \mathbf{I}(i) \cdot \mathbf{I}(j) \end{aligned} \quad (2)$$

(2) 式で、 H_0 は静磁場の強さ、 σ_i は i 番目の核に対する遮蔽定数、 γ_i は磁気回転比、 J_{ij} は i と j 番目の核の間のスピン結合定数であり、 $(2\pi)^{-1} \gamma_i H_0 (1 - \sigma_i) = \nu_i$ は i 番目の核の化学シフトである。 p はスピンの個数である。(2) 式の \mathcal{H} は、(2') 式のように表わすことができる。

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^n q_k K_k \quad \left(n = \frac{1}{2} p(p+1) \right) \quad (2')$$

ここで K_k はスピン演算子で、

$$K_k = \begin{cases} I_z(i) & q_k = \nu_i \text{ の場合} \\ \mathbf{I}(i) \cdot \mathbf{I}(j) & q_k = J_{ij} \text{ の場合} \end{cases} \quad (3)$$

である。 $q_k (k=1, 2, \dots, n)$ が解析によって求めようとしている NMR 定数である。

測定値は、常に測定誤差を含むから我々が求め得るのは未知量の真の値ではなく、未知量の最確値である。求めようとする NMR 定数の最確値を $q_1^0, q_2^0, \dots, q_n^0$ とし、その近似値を q_1', q_2', \dots, q_n' とし、微少な補正量を $\Delta q_1, \Delta q_2, \dots, \Delta q_n$ とすれば、

$$\Delta q_k = q_k^0 - q_k' \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (4)$$

である。

相対強度の測定は周波数の測定よりも信頼度が少なく、二本以上の共鳴線が重なっていて分解されていないときは、個々の共鳴線の相対強度が求められない。従って NMR 定数 q_k を共鳴線の周波数のみから求めることにする。

観測量である周波数, $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_L$ は, n 個の NMR 定数 $\{q\}$ の関数であるから, 残差を v で表わすと,

$$\omega_l - f_l(q_1^0, q_2^0, \dots, q_n^0) = v_l \quad (l=1, 2, \dots, L) \quad (5)$$

となる。 $q_k^0 = q_k' + \Delta q_k$, $|\Delta q_k| \ll |q_k'|$ であるとして, $f_l(q_k^0)$ を q_k' のまわりでテイラー展開して2次以上の項を省略すると,

$$f_l(q_1^0, q_2^0, \dots, q_n^0) = f_l(q_1', q_2', \dots, q_n') + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial f_l}{\partial q_k} \right)_{q_1', q_2', \dots, q_n'} \cdot \Delta q_k \quad (6)$$

となる。

$$f_l(q_1', q_2', \dots, q_n') = \omega_l' \quad (7)$$

とし,

$$\omega_l - \omega_l' = \Delta \omega_l \quad (8)$$

とすれば,

$$\Delta \omega_l - \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial f_l}{\partial q_k} \right) \cdot \Delta q_k = v_l \quad (l=1, 2, \dots, L) \quad (9)$$

となる。ここで ω_l は測定された周波数であり, ω_l' は試みの NMR 定数 $\{q\}$ から計算された周波数であるから, $\Delta \omega_l$ は周波数の実測値と計算値の差である。(9) 式を行列形式で書き表わせれば

$$\mathbf{N} - D\mathbf{\Delta} = \mathbf{V} \quad (10)$$

となる。ここで, \mathbf{N} は $\Delta \omega_l$ を要素とする L 行 1 列のベクトルで, D は

$$D_{lk} = \frac{\partial f_l}{\partial q_k} \quad \text{or} \quad \frac{\partial \omega_l}{\partial q_k} \quad (11)$$

で定義された L 行 n 列の行列であり, $\mathbf{\Delta}$ と \mathbf{V} はそれぞれ Δq_k と v_l を要素とする。 n 行 1 列と L 行 1 列のベクトルである。

最小自乗法の理論によれば残差平方和 $\mathbf{V}^T \mathbf{V}^*$ を最小にする Δq_k の値は正規方程式

$$D^T D \mathbf{\Delta} = D^T \mathbf{V} \quad (12)$$

の解 $\mathbf{\Delta}$ によって与えられる¹¹⁾。従って(11)式によって定義された偏微分係数の行列 D を求めれば, (12)式から, 補正量が求められる。

共鳴線の周波数と相対強度は次のように与えられる¹⁾。 ω_l が(1)式の固有函数 φ_m と $\varphi_{m'}$ の間の遷移によるとすれば, 周波数と相対強度は,

* \mathbf{V}^T はベクトル \mathbf{V} の行と列を交換したベクトルで, \mathbf{V} が列ベクトルならば, \mathbf{V}^T は行ベクトルとなる。行列の場合は対称行列を意味する。

$$\omega_l = \omega_{m \rightarrow m'} = E_{m'} - E_m = \langle \varphi_{m'} | \mathcal{H} | \varphi_{m'} \rangle - \langle \varphi_m | \mathcal{H} | \varphi_m \rangle \quad (13)$$

$$I_l = I_{m \rightarrow m'} \propto \left| \langle \varphi_{m'} | \sum_{i=1}^p I_x(i) | \varphi_m \rangle \right|^2 \quad (14)$$

与えられる。周波数と相対強度を計算するためには固有函数を求めなければならない。すべてのスピンは 1/2 であると仮定しているから、 p 個のスピンからなる系には 2^p 個の状態が存在する。 2^p 個の固有函数は適当に選ばれた 2^p 個の基本函数 (basic function) の線形結合として求められる。基本函数として通常、積スピン函数を用いる。 2^p 個の積スピン函数を要素とする行ベクトルを ϕ で表わし、 2^p 個の固有函数を要素とする行ベクトル φ をで表わすと、

$$\varphi = \phi U \quad (15)$$

の関係がある。ここで U は 2^p 次の正方行列で、固有函数を積スピン函数の線形結合として表わしたときの係数を与える行列である。固有値 $\{E\}$ を対角要素とする 2^p 次の対角行列を A で表わすと、固有函数は実函数であるから

$$\begin{aligned} A &= \int \varphi^r \mathcal{H} \varphi \, d\sigma = \int U^r \phi^r \mathcal{H} \phi \, U \, d\sigma \\ &= U^r \int \phi^r \mathcal{H} \phi \, d\sigma U \end{aligned} \quad (16)$$

となる。行列 H を、

$$H_{ij} = \int \phi_i \mathcal{H} \phi_j \, d\sigma \quad (17)$$

で定義された 2^p 次の実対称行列とすれば、

$$H = \int \phi^r \mathcal{H} \phi \, d\sigma \quad (17')$$

だから、(16) 式は、

$$A = U^r H U \quad (18)$$

となる。故に、固有函数を求めることは、実対称行列 H を対角化することであり、固有値は A の対角要素、固有函数は U の列ベクトルとして与えられる。 U は直交行列であるから、

$$U^{-1} = U^r, \quad U^r U = U U^r = \mathbf{1} \quad (19)$$

の性質がある。

(18) 式で固有函数が与えられるから、(11), (13) 式から、行列 D を計算することができる。

$$D_{lk} = \frac{\partial \omega_l}{\partial q_k} = \frac{\partial A_{m'm'}}{\partial q_k} - \frac{\partial A_{mm}}{\partial q_k} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial q_k} &= \frac{\partial}{\partial q_k} (U^r H U) = \frac{\partial U^r}{\partial q_k} H U + U^r \frac{\partial H}{\partial q_k} U + U^r H \frac{\partial U}{\partial q_k} \\ &= \frac{\partial U^r}{\partial q_k} U A + U^r \frac{\partial H}{\partial q_k} U + A U^r \frac{\partial U}{\partial q_k} \end{aligned} \quad (21)$$

行列 $(\partial U^r / \partial q_k) U$ と $U^r (\partial U / \partial q_k)$ は共に反対称行列であることが証明できる。即ち

$$\left(\frac{\partial U^r}{\partial q_k} U \right)_{ij} = \sum_{\rho} \frac{\partial U_{\rho i}}{\partial q_k} \cdot U_{\rho j} \quad (22)$$

$$(U^r U)_{ij} = \sum_{\rho} U_{\rho i} U_{\rho j} = \delta_{ij} \quad (19')$$

だから

$$\sum_{\rho} \left(\frac{\partial U_{\rho i}}{\partial q_k} \cdot U_{\rho j} + U_{\rho i} \cdot \frac{\partial U_{\rho j}}{\partial q_k} \right) = 0 \quad (23)$$

$$\sum_{\rho} \frac{\partial U_{\rho i}}{\partial q_k} \cdot U_{\rho j} = - \sum_{\rho} \frac{\partial U_{\rho j}}{\partial q_k} \cdot U_{\rho i} \quad (23)'$$

であり, (22), (23)' 式から

$$\left(\frac{\partial U^r}{\partial q_k} \cdot U \right)_{ij} = - \left(\frac{\partial U^r}{\partial q_k} \cdot U \right)_{ji} \quad (24)$$

同様に

$$\left(U^r \frac{\partial U}{\partial q_k} \right)_{ij} = - \left(U^r \frac{\partial U}{\partial q_k} \right)_{ji} \quad (24)'$$

となる。故に,

$$\left(\frac{\partial U^r}{\partial q_k} \cdot U \right)_{ii} = \left(U^r \cdot \frac{\partial U}{\partial q_k} \right)_{ii} = 0 \quad (24)''$$

となる。(24)' 式から行列 $(\partial U^r / \partial q_k) U A$ と $A U^r (\partial U / \partial q_k)$ の対角要素はゼロとなるから, (21) 式で $(\partial A / \partial q_k)$ の対角要素に寄与するのは, $U^r (\partial H / \partial q_k) U$ のみである。(20) 式は,

$$D_{lk} = \left(U^r \frac{\partial H}{\partial q_k} U \right)_{m'l'm'} - \left(U^r \frac{\partial H}{\partial q_k} U \right)_{m'm} \quad (25)$$

となる。(17)' 式から,

$$\frac{\partial H}{\partial q_k} = \int \phi^r \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \phi d\sigma \quad (26)$$

だから, (2)' 式から

$$\frac{\partial H}{\partial q_k} = \int \phi^r K_k \phi d\sigma \quad (26)'$$

となり, (15), (26)' 式から

$$U^r \frac{\partial H}{\partial q_k} U = \int \varphi^r K_k \varphi d\sigma \quad (27)$$

となる。(25) 式は,

$$D_{lk} = \langle \varphi_{m'} | K_k | \varphi_{m'} \rangle - \langle \varphi_m | K_k | \varphi_m \rangle \quad (28)$$

となる。(28) 式から行列 D は共鳴線の遷移の帰属が決まれば計算できる。

従って, 周波数から NMR 定数 $\{q\}$ を計算する過程は次のような反復過程で行なわれる。

- (i) 適当な NMR 定数の出発値を用いて, (17)' 式から行列 H を計算する。
- (ii) (18) 式を解いて, 行列 H を対角化し, A と U を計算する。
- (iii) (13), (14) 式から共鳴線の周波数と相対強度を計算する。
- (iv) 実測スペクトルと計算スペクトルを比較し, (8) 式の $\Delta\omega_l$ を求め, (12) 式のベクトル N を計算する。
- (v) (25), (26)' 式から行列 D を計算する。
- (vi) 正規方程式(12) 式を解いてベクトル Δ , 即ち NMR 定数の補正量 $\{\Delta q\}$ を求める。
- (vii) $q_k^* = q_k' + \Delta q_k$ により, 修正された NMR 定数の値を用いて (i) に戻り, (i)~(vii) の過程を反復する。

上述の (i) の過程で行列 H は対角行列に因子分解されるので, (ii) の過程で 2^n 次よりも小さ

な行列を対角化すればよい。即ち、

$$F_z = \sum_{i=1}^p I_z(i) \quad (29)$$

を定義すれば、(2)式のハミルトニアン \mathcal{H} と(29)式の F_z は交換する。即ち、

$$[\mathbf{I}(1) \cdot \mathbf{I}(2), I_z(1) + I_z(2)] = 0 \quad (30)$$

だから、

$$[\mathcal{H}, F_z] = 0 \quad (31)$$

である。積スピン関数は F_z の固有関数だから F_z の異なる積スピン関数の間では、 \mathcal{H} の行列要素はゼロである¹⁾。故に、 F_z の固有値の等しい積スピン関数を対角化して固有関数を求めればよい。

(iii)で(14)式の定義から、共鳴線の強度は、(2)式の固有関数のうち、 F_z の値が1だけ異なる固有関数の間にだけ、ゼロでない値を持つ。即ち、

$$\Delta F_z = (F_z)_{m'} - (F_z)_m = 1 \quad (32)$$

の選択規則がある¹⁾。従って $\Delta F_z = 1$ の固有関数の間でだけ、共鳴線の周波数と相対強度を計算すればよい。

2. プログラム

島内等の方法¹⁰⁾では、1章の(i)の \mathcal{H} の行列要素の計算や(iii)の相対強度を計算するための積スピン関数間の遷移確率を与える行列は手で計算してデータの一部として読み込ませているが、著者のプログラムでは、それらの行列もすべて計算機で計算させている。従ってデータとして使用者が与える数値は次の通りである。

- (i) スピンの個数
- (ii) 化学シフトとスピン結合定数の出発値
- (iii) 共鳴線の周波数の測定値

(i)のスピンの数は7個以内でなければならない。8個以上のスピンの数では行列の次数が大きくなり、記憶容量、計算時間がかかり過ぎて厳密解を求める方法は適当でない。本プログラムでは、スピンの個数を7個以内に限定している。

プログラムは大きく分けて二つの部分から成っている。第一部は上に述べた(i)~(iii)のデータを読み込み \mathcal{H} の行列要素を計算し固有値と固有関数を求め、対応するスペクトルを計算する。計算スペクトルは与えられた最小値よりも大きな相対強度をもつ共鳴線の周波数、相対強度、遷移の帰属を周波数の順序に打ち出す形で出力される。固有関数と周波数、遷移の帰属は第二部の計算に必要なので記憶させておく。第二部では、第一部で求められた計算スペクトルの周波数と、データとして周波数の大きさの順序に読み込まれた測定周波数とを比較して、(12)式の残差ベクトル \mathbf{N} を計算する。計算周波数と測定周波数の対応は周波数の大きさの順序に対応される。従って計算スペクトルの周波数順序は正しいことが仮定されている。共鳴周波数の帰属と固有関数から偏微分係数の行列 D を計算し、正規方程式(12)式を解いてNMR定数の修正量を求めて、第一部に戻す。

NMR定数の出発値はスペクトルの分裂線図を描く first order の計算から求められるが、複雑なスペクトルでは種々のNMR定数を与えて対応する計算スペクトルを打ち出し、それと実測スペクトルを比較しながら、最小自乗計算の出発値を決める。NMR定数を与えて対応する計算

スペクトルだけが必要な場合、第二部の計算は不要である。本プログラムではデータによって第二部の計算を行なわないように指示することができる。

最小自乗法の反復計算は著者の経験では通常 3~5 回目に偏差平方和が最小となり、以後は小さく振動するのみであるから、反復計算の毎回到偏差平方和を計算し前回のそれと比較し、前回のそれよりも小さいときのみ第二部の計算を行ない反復計算を続行するのがよい。前回の偏差平方和よりも大きくなったときはそこで計算を停止させる。

計算の流れ図は図-1 のようになる。図-1 の左側が第一部で右側が第二部である。

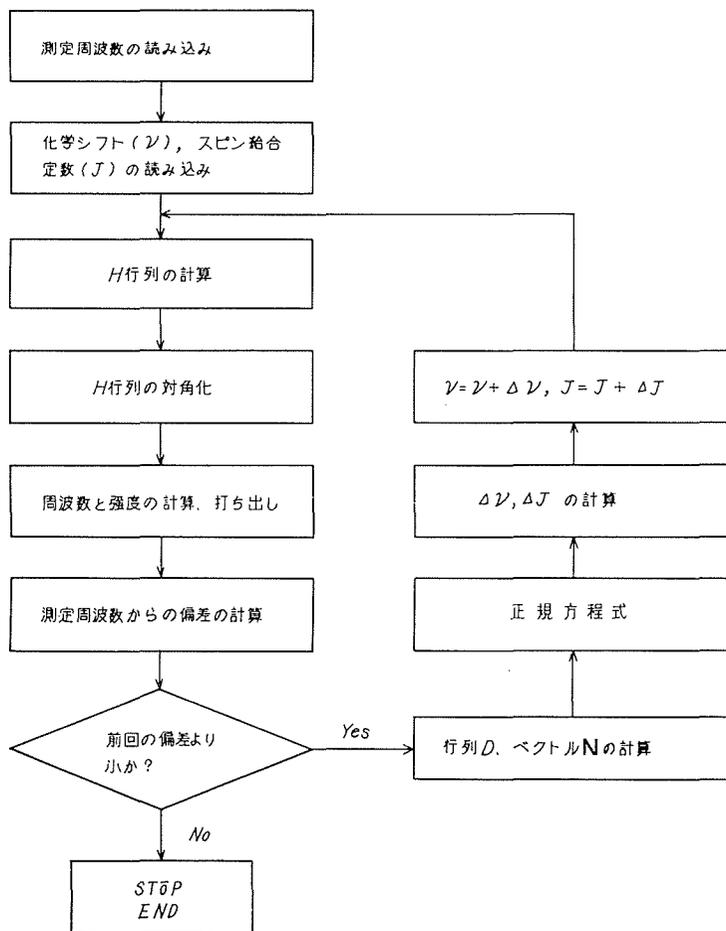


図-1 プログラムの流れ図

積スピン関数の \mathcal{L} の行列である H 行列の対角化は、ヤコビ法に基づいた自作のサブプログラムで行なわれる。正規方程式を作る段階は多少注意を要する。対称性のない分子では、すべての化学シフト、スピン結合定数は独立であるから、正規方程式は (12) 式で定義され、行列 $(D^T D)$ は n 次の正方行列となり、 n は (2) 式より $p(p+1)/2$ である。しかし分子が対称性をもてば、NMR 定数も対称性をもつから、独立な NMR 定数の数は $p(p+1)/2$ よりも少なくなる。(11) 式で定義された行列 D の列の間には等しい列がでてくるから、(12) 式の行列 $(D^T D)$ にも等しい行と列が生じる。従って $\det(D^T D) = 0$ となり、正規方程式は解けなくなる。この矛盾は (9) 式に戻って偏微分行列 D の意味を考えれば解ける。即ち、等価な NMR 定数に対応する行列 D の列を重ね

合わせて L 行 n' 列の行列にすればよい。ここで n' は独立な NMR 定数の個数で $n' \leq p(p+1)/2$ である。この新しい行列 D を用いて、正規方程式をつくり、解ベクトル Δ を求めればよい。行列 $(D^T D)$ は n' 次の正則な正方行列となる。 $(D^T D)$ の逆行列 $(D^T D)^{-1}$ を計算して、(12) 式の左から掛ければ、

$$\Delta = (D^T D)^{-1} D^T N \quad (12')$$

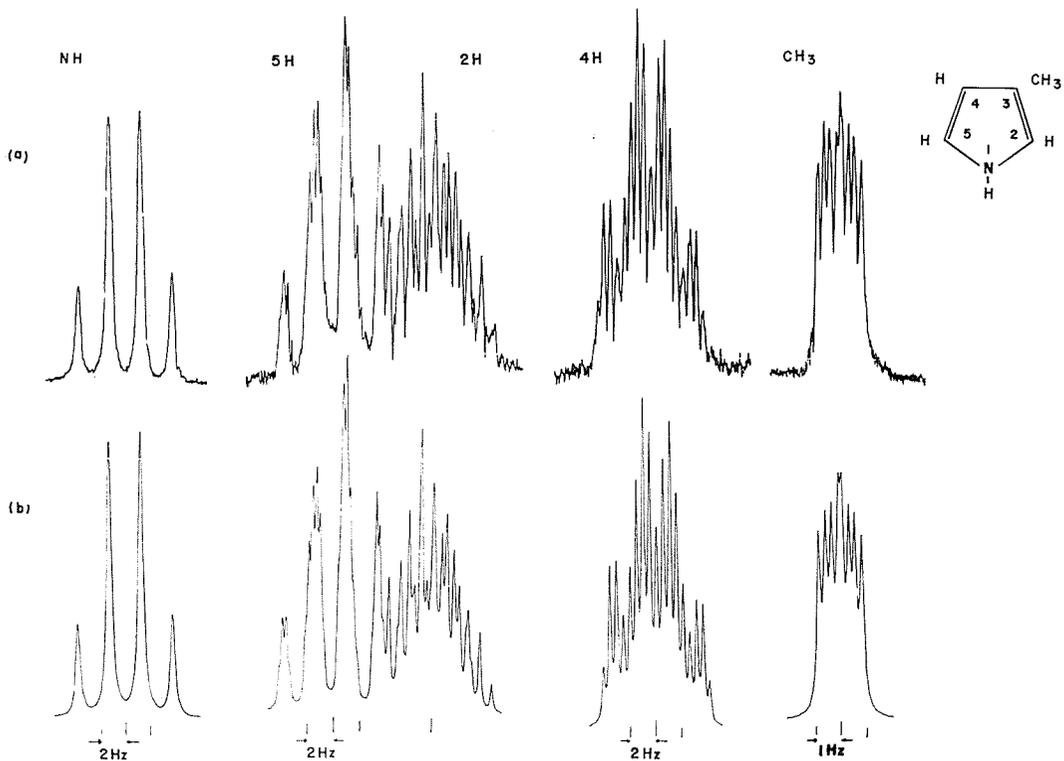
となって修正量が求まる。

3. 解析例 3-メチルピロール

著者のプログラムを適用して解析した一つの例として、3-メチルピロールの NMR スペクトルの解析¹²⁾を示す。

スペクトルは JEOL C-60 HL を用いて、 $(24 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ の温度で測定された。測定はすべて周波数掃引、インターナルロックで行なわれた。試料は R. E. Lancaster の方法¹³⁾で合成され、279 mg/0.5 ml の濃度で重アセトンに溶解された。内部標準及びロックシグナルとして TMS が用いられた。

3-メチルピロールの NH プロトン (1H プロトン) は、 ^{14}N 核が四重極緩和のために短い緩和時間をもつことと、 ^{14}N 核と NH プロトンの間の大きなスピン結合のために極めて線幅の大きなシグナルとなる¹⁴⁾。従って NH プロトンのシグナルには全く構造が現われない。スペクトルの完全解析には NH プロトンのシグナルからの情報が不可欠であるから、線幅の広がりを消して、構



図—2 3-メチルピロールの ^{14}N 核デカップルスペクトル (60 MHz)

(a) 実測スペクトル (b) 計算スペクトル

造をだす必要がある。この要求は、 ^{14}N 核の共鳴周波数をもった強いラジオ波を加えて N^{14} 核とプロトンの間のスピン結合を断ち切る (デカップリングする) ことによって満たされる¹⁵⁾。

3-メチルピロールの N 核デカップルスペクトルは、図-2(a) に示されている。NH プロトンのシグナルは、4 本線として現われている。全スペクトルは、 ABCMX_3 の 7 スピン系として扱われた。3 個のメチルプロトンはメチル基の速い内部回転によって完全に等価であるとして扱われた。スペクトルは最小自乗法で解析されたが、NMR 定数の出発値を決めるため、 ^{14}N 核に加えて、メチル基をデカップルして 4 スピン系に単純化されたスペクトルが最初に解析された。次に 7 スピン系の分裂線図を描いて、メチルプロトンと他のプロトンの間のスピン結合定数が決められた。さらに測定周波数と計算周波数の対応を決めるため、一連の NMR 定数を与えて計算スペクトルを打ち出し、実測スペクトルと比較された。このようにして、NMR 定数の近似値と共鳴線の帰属が決められ、最終的に最小自乗計算で NMR 定数の最確値が決定された。

表-1

| (A) 3-メチルピロールの化学シフト* | | | | | (単位 Hz) |
|----------------------|--------|--------|--------|-----------------|---------|
| 1H | 2H | 4H | 5H | CH ₃ | |
| 542.34 | 385.41 | 355.83 | 393.05 | 123.64 | |

| (B) スピン結合定数 | (単位 Hz) | | | | | | | | |
|-------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 1-2 | 1-4 | 1-5 | 2-4 | 2-5 | 4-5 | 2-CH ₃ | 4-CH ₃ | 5-CH ₃ |
| 結 果 | 2.521 | 2.618 | 2.611 | 1.546 | 1.996 | 2.593 | 0.929 | 0.511 | 0.261 |

* 化学シフトは内部標準の TMS から測られた

3-メチルピロールの最小自乗法で計算された理論スペクトルと NMR 定数はそれぞれ 図-2(b) と表-1 に示されている。化学シフトの帰属は、環 H 間のスピン結合定数の大きさから決められた。5 種類のプロトンシグナルのうち、経験法則から化学シフトの帰属が決められないのは、2H と 5H である。オルト結合定数 (J_{45}) はメタ結合定数 (J_{24}) よりも大きな筈である。このことは他のピロール¹⁶⁾ 及びピロール置換体¹⁷⁾ の NMR スペクトルの解析結果からも明らかになっている。 J_{24} と J_{45} の大きさから、5H のシグナルは 2H のシグナルよりも低磁場に出ることがわかる。この結果は 2H のシグナルが 5H のそれよりも低磁場に出る 3-カルボメトキシピロール¹⁸⁾ の場合と逆である。

NH プロトンと 3 個の環 H の間のスピン結合定数 J_{12} , J_{14} , J_{15} は殆ど等しい。これはピロール系化合物の特徴である¹⁶⁾。一般にスピン結合定数の大きさは、プロトン間の結合数が多くなるのと共に減少する。著者のピロールに関する拡張ヒュッケル法による理論計算では (J_{13} , J_{14}) は (J_{12} , J_{15}) の 1/125 になり、ピロールの場合の NH (1H) と 4 個の環 H とのスピン結合は殆ど等しいという実験結果¹⁶⁾ と全く矛盾している。

3 個のメチル基のプロトンは等価であるから、メチルプロトン間のスピン結合定数はプロトンスペクトルからは求められない¹⁾ので表-1 に載せられてない。

計算周波数と測定周波数の間の平均偏差は、 ± 0.03 Hz であり、この値は満足すべき値である。

本研究に対して絶えざる理解と激励を与えて下さった北大工学部下川繁三助手に深く感謝致します。なお本研究の数値計算は東大と北大の大型計算機センターで行なわれた。又理論スペクトルを描くために FACOM 270-20/30 附属 X-Y プロッターを使わせて戴いた原子力工学科の小沢保知教授と成田正邦助教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein: High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance (1959), p. 103-151, McGraw-Hill Book Company, Inc.
- 2) P. L. Corio: Structure of High-Resolution NMR Spectra (1966), p. 187-258, Academic Press.
- 3) J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (1965), p. 280-428, Pergamon Press Ltd.
- 4) K. B. Wieberty and B. J. Nist: Interpretation of NMR Spectra (1962), Benjamin.
- 5) C. A. Reilly and J. D. Swalen: J Chem. Phys., **34** (1961), 3, p. 980.
- 6) J. D. Swalen and C. A. Reilly: J. Chem. phys., **37** (1962), 1, p. 21.
- 7) R. A. Hoffman: J. Chem. Phys., **33** (1960), 4, p. 1256.
- 8) Yoji Arata, Hiroshi Shimizu and Shizuo Fujiwara: J. Chem. Phys., **36** (1962), 8, p. 1951.
- 9) S. Castellano and A. A. Bothner-By: J. Chem. Phys., **41** (1964), 12, p. 3863.
- 10) 島内武彦, 安部康明: 工業化学雑誌, **68** (1965), 8, p. 1395.
- 11) 本間 仁, 春日屋伸昌: 次元解析. 最小2乗法と実験式 (1956), p. 147, コロナ社.
- 12) H. Fukui, S. Shimokawa, J. Sohma, T. Iwadare and N. Esumi: J. Mol. Spectroscopy, **39** (1971), 3, p. 521
- 13) R. E. Lancaster and C. A. VanderWerf: J. Org. Chem., **23** (1958), 2, p. 1208.
- 14) J. A. Pople: Mol. Phys., **1** (1958), 2, p. 168.
- 15) 下川繁三: 工学部研究報告, **40** (1966), p. 163.
- 16) H. Fukui, S. Shimokawa and J. Sohma: Mol. Phys., **18** (1970), 2, p. 217.
- 17) S. Shimokawa, H. Fukui and J. Sohma: Mol. Phys., **19** (1970), 5, p. 695.
- 18) S. Gronowitz, A. B. Hörnfert, B. Gestblom and R. A. Hoffman: Arkiv Kemi, **18** (1961), 7, p. 133.