

液晶NMR法より得られる情報とその特徴

—溶液構造と配向特性を中心として—



技術解説

藤原英明*

1. はじめに

1946年に初めて報告された核磁気共鳴 (NMR) は、その後40年の間に、化学シフト (δ) や結合定数 (J) および緩和時間 (T_1 , T_2) の実験的観察に始まり、連続波 (CW) 法からフーリエ (FT) 法への展開、磁石の高磁場化に付随した超伝導磁石の導入、二次元測定法の導入と発展、固体高分解能測定法の改良、等数々の改良発展を経験した。現在ではNMR分光法は化学分析の、特に有機化学における、分野では必要不可欠の測定手段となっている。NMR分光法の特徴は、原子の置かれた環境を核の磁場中の才差運動の周波数変化として観察することであり、分子を構成する原子の“つながり”や“電子状態”を簡単かつ正確に知り得ることであろう。一例として、20年以上前、有機化学・天然物化学の分野でNMR分光法が化合物同定のために盛んに利用され始めた頃、スペクトルパターンからのエチル基やシス・トランス配座の確認は簡便正確さにおいて他に比類を見なかった。最近では化学構造を正確に決めるため二つの核の空間を通しての直接的な相互作用

(代表的には双極子-双極子相互作用) を測定し解析する道が開かれつつある。これには、ここで取り上げた液晶NMR法¹⁾の他に、シフト試薬の利用、固体広幅NMRにおける結晶水プロトンの位置決定、固体二次元回転エコー法による結合距離の決定、あるいはZero Field NMRの測定における核間距離の決定、などが挙げられる。この中で液晶NMR法は液晶溶媒中に溶解した溶質の正確な化学構造と配向に関する

情報を提供する点で特徴的である。ごく最近では市販NMR装置の磁石の高磁場化に伴ない通常の(等方)溶液中でも分子の磁化率の異方性のために優勢配向が起こり、特に²D核のように磁場との相互作用の大きい磁気四重極を有する核では、ピークに数Hz程度の分裂が見られることがある²⁾。液晶溶媒を用いた場合には液晶の高い異方性のため、この分裂幅は数kHz~数10kHzにおよぶ。

液晶の発見は丁度百年前にさかのぼるが、コレステロール安息香酸エステルの融点測定に際し、完全な固体と完全透明な液体の間に白濁した中間相の存在が認められた事に端を発する。液晶の特徴は、結晶に見られる光学的異方性と液体のような流動性の両面を併せ持つことである。これは分子の細長い形および分子間力に関係し、分子集合体として特定方向に配向し易いことに起因する。即ち、細長い分子が長軸を同じ方向に揃えて並んだ状態はエントロピー的には不利(不安定)ではあるが、分散力を含めた分子間力は大きくなりエンタルピー的に有利(安定)となる。この両者の効果と温度から来る熱攪乱により優勢配向が生じる。

最近液晶に興味を持たれる一因として、この配向構造が生体膜に類似し、生体機能を理解する上で生体膜中の反応や溶存状態が重要な鍵を握っていると考えられるからである³⁾。生体系のモデルとしては、リオトロピック液晶が適している。これは親水基と疎水基を併せ持つ細長い溶質が溶媒の水に溶けており、疎水相互作用により分子集合体が形成されたものである。これに対して、液晶は電卓・自動車の表示盤あるいは携帯用テレビの画面などエレクトロニクスの分野でも注目を集めている。この場合使われるのはサーモトロピック液晶であり、純物質または混合物の温度を変えた時液晶相が現われる。

*藤原英明 (Hideaki FUJIWARA), 大阪大学薬学部, 製薬化学科, 助教授, 理学博士, 溶液化学, 磁気共鳴

表1 種々の方法で得られたベンゼンの構造

パラメーター	液晶NMR法	電子線回折 ^a	電子線回折 ^b	ラマンスペクトル
R(C-H)	$r_d=1.142\pm 0.001\text{ \AA}$	$r_g=1.090\pm 0.02\text{ \AA}$	$r_g=1.116\pm 0.009\text{ \AA}$	$r_o=1.084\pm 0.005\text{ \AA}$
R(C-C)	$r_d=1.398\text{ \AA}^a$	$r_g=1.400\pm 0.005\text{ \AA}$	$r_g=1.401\pm 0.002\text{ \AA}$	$r_o=1.397\pm 0.001\text{ \AA}$
$\frac{R(C-H)}{R(C-C)}$	0.817 \pm 0.001	0.778 \pm 0.015	0.796 \pm 0.007	0.776 \pm 0.004
R(C-H)	$r_d=1.101\pm 0.001\text{ \AA}$	$r_c=1.073\pm 0.02\text{ \AA}$	$r_c=1.099\pm 0.009\text{ \AA}$	——
R(C-C)	$r_d=1.398\text{ \AA}^a$	$r^c=1.397\pm 0.005\text{ \AA}$	$r_c=1.398\pm 0.002\text{ \AA}$	——
$\frac{R(C-H)}{R(C-C)}$	0.788 \pm 0.001	0.768 \pm 0.015	0.786 \pm 0.007	——

^a 基準値として採用。^b 二つの文献値。

これはさらに、ネマティック、スメクティック、コレステリックの三つのタイプに分類される。

本稿では以上のような特徴を有する液晶を溶媒とし、NMR分光法にとって歴史的な課題である化学構造を決定するためのいわゆる「液晶NMR法」を紹介したい。この方法は液晶溶媒に溶けた溶質のスペクトル解析から溶質の構造と配向特性を決定するものである。液晶自身の信号は非常に幅広く、固体NMRの範疇に入るため本稿では割愛した。

2. 液晶NMR法の歴史的発展

液晶溶媒に溶解した試料のNMRスペクトルは通常の(等方)溶液中で見られるスペクトルと線幅に大差は無いが、スペクトルパターンが著るしく異なることは1963年 SaupeとEnglertによりネマティック液晶を用い初めて報告された⁴⁾ 即ち、通常溶液中のベンゼンの¹Hスペクトルは等価性により単一線を与えるのみであるが、液晶中では優勢配向によりH……H間に直接結合定数が生じ等価性は失われ76本のピークを与える。この時、液晶自身は遅い分子運動(並進と回転)のため分子間にも直接結合定数が生じ、幅広い多数の分裂線の重さなりとなり、全体として非常に幅広い信号となり殆んどベースラインの中に隠れてしまう。これに対し、溶質分子は、並進運動は等方溶液と同程度に自由であるため分子間の直接結合定数は統計平均として消失する。溶質分子の回転運動は液晶溶媒の長軸回りに優勢となるため、溶質分子内の直接結合

定数は消失せず、結局、溶質のスペクトルは分子1個についての直接結合定数を含むこととなる。通常、結合定数と呼ばれるのは間接結合定数(又はスカラー結合定数)Jであり、電子を媒介として生じる。直接結合定数は空間を通しての二つの磁気核の相互作用エネルギーを $E=h\nu$ の関係に従いHz単位で表わしたものであり、化学構造と配向に関する(付録参照)。直接結合定数の解析による化学構造の決定は、正確さにおいて、電子線やX線などの回折法に匹敵すると期待され、NMRによる構造決定法としては画期的であった。しかしSaupeらの報告以来種々の化合物が解析されたが実験的に求めた化学構造が電子線回折より得られたデータと著るしく相違する場合が見られた。この問題は、Lucasにより振動の影響として説明され補正できることが示された⁵⁾ 調和振動の補正は力の定数が既知であることが多く容易である。この補正を施せば r_d 構造が求められ、他の種々の物理的手段により決定された構造と比較できる(表1)⁶⁾ ただし、液晶NMR法では結合距離の他に配向特性を表わす配向パラメーターが同時に可変パラメーターとなるため、一つの結合距離を基準値に固定しないと全てのパラメーターを一義的に決めることは出来ない。表1では r_d は液晶NMR法において直接結合定数(direct couplings)から得られた構造、 r_g は電子線回折において核間距離の確率分布の重心(center of gravity)から得られた構造、 r_o は回転ラマンスペクトルにおいて慣性モーメント I_o から得られ

た構造である。 r_a と r_g は振動補正を行ない r_a 構造に導くと非常に良く一致する。 r_o から r_a を導くことは複雑であり行なわれていない。この結果はベンゼンの構造は気相（電子線回折）と溶液（液晶NMR法）で相違しないことを示す。

以上のように、固い(rigidな)構造の分子であれば液晶NMR法により溶存構造を正確に求めることが可能である。これまでに解折された例は多いが(文献¹⁾参照), スペクトル解析上の制約から9スピン以下の化合物に限られると言って良い。10スピンの系では, i) 液晶中に配向した状態の実験スペクトルが多重分裂のためピークの重さなりが起り鋭いピークを与えない, ii) スペクトル計算の際10スピンでは, 二項係数の最大値即ち210行210列の行列を対角化する必要が生じ, 計算時間を1時間程度と見なすといわゆる大型計算機を用いても困難となる。i) は重水素置換と高出力デカップリングあるいは多量子NMR⁷⁾により解決されるがまだ実例は少ない。ii) はスーパーコンピューターの普及や対角化サブルーチンの改良により徐々に克服されよう。

以下に, 化学構造として興味ある若干の解析例を筆者の研究経験を中心に紹介しよう。

3. いくつかの応用例

有機錫化合物について

有機錫化合物は有機金属化合物の中でも比較的安定であり用途も広い。プラスチックの安定剤の他, 現在では環境汚染物質として問題とな

っているが漁網や船底の塗料として, あるいは, 有機合成化学の試薬として利用されている。有機錫化合物の特徴は錫原子のLewis酸性にあるが, 配位状態として最も一般的には4~6を取る。クロロトリメチル錫(CH_3)₃SnClは液晶溶媒のLewis塩基性の違いにより図1のように液晶の光軸(長軸)に対して垂直(図1, A)および平行(図1, B)に配向する⁸⁾同時に, 三個

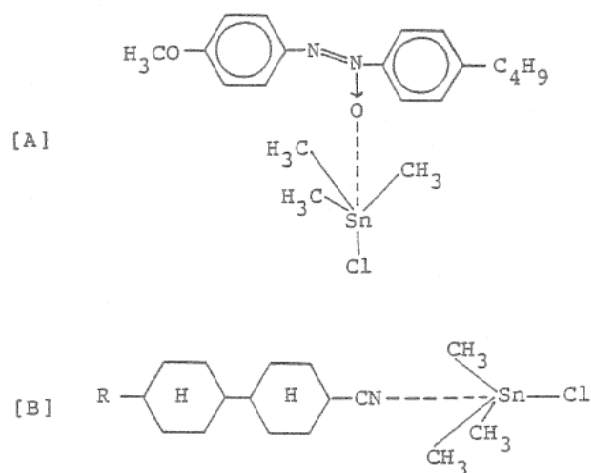


図1 クロロトリメチル錫の液晶中の配向の違い。
[A]: アゾキシ系液晶中
[B]: シアノビシクロヘキサン系液晶中

のメチル基と錫原子の間の角度も媒質(液晶)の塩基性に左右される。図1. Aの液晶中で強塩基のピリジンを追加すると, 五配位のピリジン錯体が形成され, 錯体の長軸が液晶の長軸と平行になり易いためクロロトリメチル錫の配向は90°変化する(図2)。この際, 錯体形成により

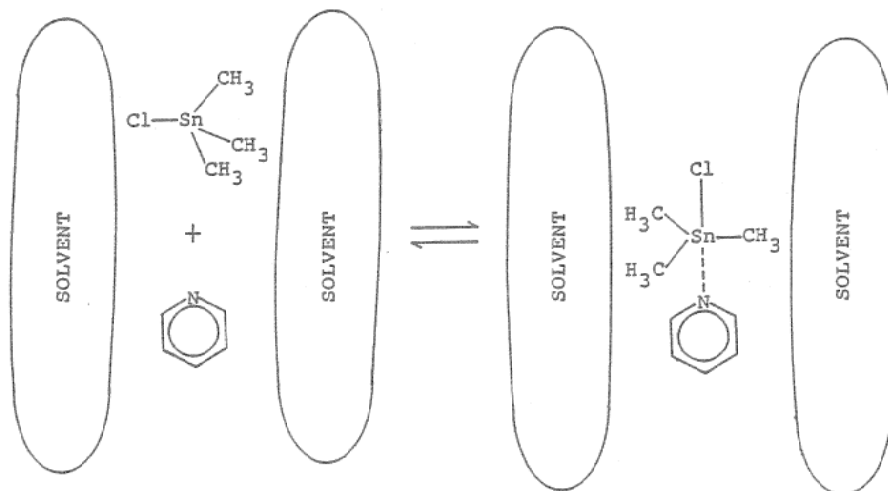


図2 クロロトリメチル錫のピリジンとの錯体形成による構造と配向の変化

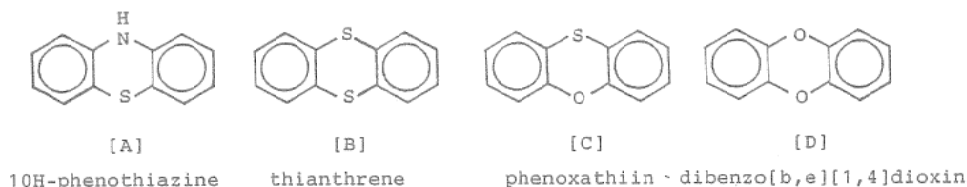


図3 種々の三環性化合物

三つのメチル基は錫原子と同一平面上に移動する。これらの様子は液晶NMR法により確かめられた。

三環性化合物について

三環性医薬品化合物として代表的なフェノチアジン誘導体は抗精神薬・抗ヒスタミン薬などとして良く知られている。この誘導体は三環の中央で折れ曲った構造をしており、二つのベンゼン環のなす二面角は誘導体により異なる。フェノチアジンのNHがSに置き替わったチアントレン (図3. B) では、液晶NMR法により二面角が 140.6° ⁹⁾, 141.6° ¹⁰⁾と求められており、結晶データ 128° と大きく異なる。この違いは結晶特有の格子エネルギーに依ると考えられるが、電子線回折による気相データは結晶データに近く化学構造の媒質効果としては単純ではない。同様にフェノキサチン (図3. C) についても結晶と液晶中では二面角に $10\sim 20^\circ$ の相違が観察された¹¹⁾ 10H-フェノチアジンの場合は、微量の金属又はラジカル性の不純物の影響と思われるが、液晶中のスペクトルの線幅は広く9スピン系の良い実験スペクトルは得られていない。Nのパラ位を二個共ハロゲン (ClとBr) 置換した7スピン系ではスペクトル解析は可能であり、二面角が決定されると同時に、N-Hのコンホメーションは量子化学的予測と一致して“H-intra”(図4)であることが溶液構造についても確認された¹²⁾ フェノチアジンの二面角については構造活性相関論の興味を持たれてお

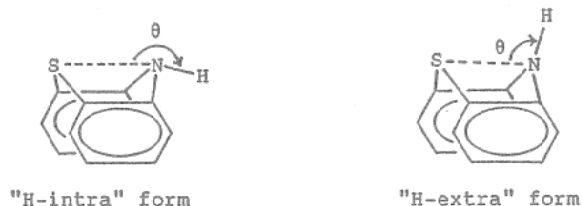


図4 フェノチアジンの二つのコンホメーション

り、今後液晶中で得られる溶液構造を基にした再考察が待たれる。その際には、種々の誘導体についての量子化学的な予測計算の併用が有用であろう。

催奇性化合物として注目を集めたいわゆるダイオキシンに関して三環が平面か折れ曲っているかと言う問題がある。ジベンゾ[b,e][1,4]ジオキシン (図3. D) では結晶データは殆んど平面と見なせることが報告されているが、塩素置換体では平面のものと折れ曲っているもの両者が報告されている。未置換体の溶液構造については、誘電緩和から折れ曲がり構造が支持されているが環反転の障壁は異常に低い(0.005 kcal/mol ¹³⁾)。液晶中のスペクトル (図5) の解析結果では二面角は 165.6° ¹⁴⁾, 166.0° ¹⁵⁾であるが、低い反転障壁を考慮して環反転の統計平均を取るともう少し広がる¹⁵⁾ 正確な二面角を求めるには正確な反転障壁の値が必要である。

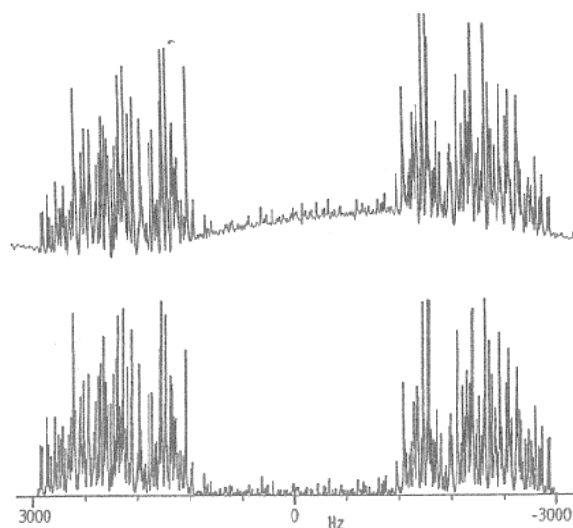


図5 ジベンゾ[b,e][1,4]ジオキシンの液晶中の¹H NMRスペクトル。200MHz, ZL I 1167液晶中。

上: 実測 下: 計算

ビフェニル関連化合物について

ビフェニル系化合物では二つの芳香環は立体

効果により同一平面にはなり難い。二つの環の(最安定構造での)ねじれ角即ち二面角が種々のビフェニル誘導体およびビピリジン等二つの環が直接結合した型の化合物について調べられている。ビフェニル誘導体のねじれ角はオルト位置置換基の van der Waals 半径と直線に近い関係にある¹⁶⁾ 2,2'-ビピリジンでは、ねじれ角の実測値 $41.4 \pm 0.3^\circ$ は量子化学計算の 41.85° と良く一致した¹⁷⁾ これら種々の化合物では、 $30^\circ \sim 40^\circ$ のねじれ角が報告されており、ビフェニルの結晶データが完全な平面を示すこと¹⁸⁾と比べ対照的である。

ねじれ角回りの回転障壁が求められた例もある¹⁹⁾ このためには化学構造と障壁の未知数の数に比べて直接結合定数の実験値の数が多いことが必要である。

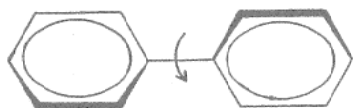


図6 ビフェニル系化合物のねじれ角(二面角)

内部運動を含む系について

溶存状態で分子全体の並進や回転運動(主に後者の回転による再配向運動)の他に、異性化や結合軸回りの回転など内部運動が共存する場合には、両者の time scale の違いが問題となる。もし内部運動が全体の再配向運動より十分速ければ、分子全体の配向パラメーターを一組だけ考え、内部運動による座標変化を考慮すれば良い。メチル基の内部回転は通常この部類で取り扱われる。これに対し、内部運動と再配向運動が同程度又は後者が遅い場合には、内部運動に伴ない分子の配向が影響を受ける。このような内部運動と再配向運動に coupling のある場合には、内部運動の各途中段階で配向パラメーターを定義する必要が生じ、未知数の増加のため直接結合定数から化学構造と配向パラメーターを求める計算は複雑となり困難となる。

ベンズアルデヒド誘導体では下記のように平面的な異性体間の平衡混合物と見なし得るが、CHO基の反転(内部運動)と再配向運動に coupling があり、 $S_{xy} \neq 0$ となることが分かっ

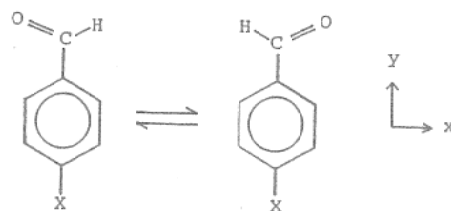


図7 ベンズアルデヒド誘導体の磁氣的に非等価な回転異性体

ている²⁰⁾ この時両異性体の存在確率は等しいが S_{xy} は互いに反対符号となる。このCHO基の反転障壁は通常溶液について低温 ^{13}C NMRの線形解析より 30 kJ/mol 程度と知られている²¹⁾

Emsleyらは上述のような内部運動の影響は、内部運動のポテンシャルと配向をもたらす溶質-溶媒間のポテンシャルの問題として取り扱った方がより厳密であると報告している²²⁾

内部運動に関連するが、異性体間の平衡系において、交換速度と異性体固有の信号の周波数差が同程度となると、交換現象として信号が幅広くなることは通常溶液の場合と同じである。液晶中の交換系の線形解析プログラムも報告されている²³⁾ γ -BHCでは六員環の反転により化学的には等価であるが磁氣的には等価でない異性体間の交換が起こる(図8)。このため、常温の信号は広幅化され液晶自身の幅広い信号と区別出来ない。この場合、 -19°C まで冷却すると鋭い信号が得られ化常構造と配向特性が調べられている²⁴⁾(図9)。通常溶液では -50°C まで冷却

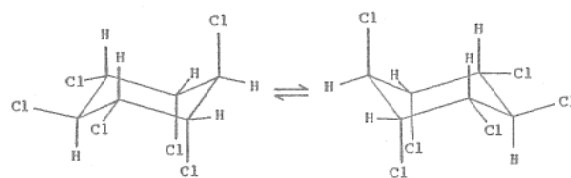


図8 γ -BHCの環反転

しないと鋭い信号が得られない。この差はスペクトル幅の相違に基づく。この特徴は、大きな四重極結合定数を示す 2D 核ではさらに顕著となり、シクロヘキサン- d_{12} について液晶中では速度定数が4桁大きい温度領域まで交換現象が追跡できると報告されている²⁵⁾

4. む す び

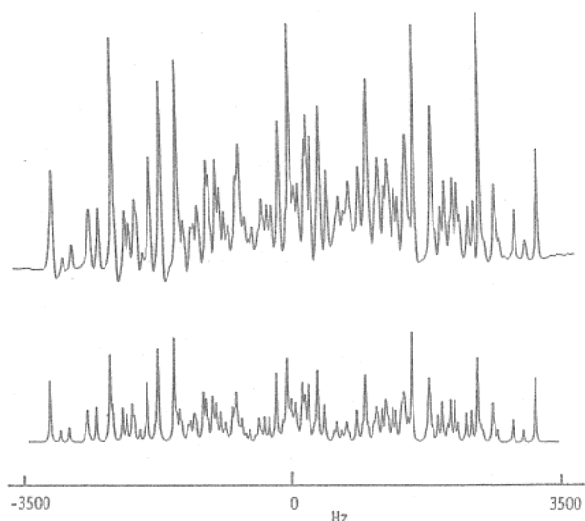


図9 γ -BHCの低温液晶中における ^1H NMRスペクトル。200MHz, -19°C
上: 実測, 下: 計算

本稿では液晶を溶媒としたNMR分光法により溶液構造を決定することについて重点的に述べた。この目的では、どんな化合物にも適用すると言うわけには行かないが、溶液構造を正確に知るには大変良い方法であり、重要な基本骨格を含む化合物について解析を行えば貴重なデータが得られよう。このデータを基に、他の測定あるいは計算などの併用により対象を広げることが可能である。液晶を対象とするNMR法では、このような構造決定のみではなく、配向特性が得られ、その他緩和時間に基づく動的性質および化学シフトや結合定数の異方性など、得られる情報は多い。液晶系全体の相変化を溶存物質のスペクトル変化から知ることが興味ある実験方法である。²⁶⁾ 液晶構造のような分子集合体として配向した媒質中で、化学構造・動的性質・反応性がどのような影響を受け機能を発揮するかは、生体膜や人工膜、ミセル等に関連して最近特に注目されており、どちらかと言うと純粋理論化学的に発展して来た液晶を対象とするNMR法が、今後さらに測定法や解析方法の改良を経由して幅広い応用面が展開されることを期待したい。

5. 付録—直接結合定数について—

二つの磁気双極子の古典的相互作用エネルギー E は、

$$E = \frac{\tilde{\mu}_1 \cdot \tilde{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\tilde{\mu}_1 \cdot \tilde{r})(\tilde{\mu}_2 \cdot \tilde{r})}{r^5}$$

で表わされる。ここで \sim はベクトル量を意味する。したがって、スピン量子数が $\frac{1}{2}$ の核を複数個含む系でのスピンハミルトニアンは双極子相互作用については、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_D &= \sum_{a>b} \left[\frac{\tilde{\mu}_a \cdot \tilde{\mu}_b}{r_{ab}^3} - \frac{3(\tilde{\mu}_a \cdot \tilde{r}_{ab})(\tilde{\mu}_b \cdot \tilde{r}_{ab})}{r_{ab}^5} \right] \\ &= \sum_{a>b} \frac{h}{4\pi^2} \gamma_a \gamma_b \cdot \frac{1}{2} \frac{1-3\cos^2\theta_{ab}}{r_{ab}^3} \\ &\quad (3I_{az}I_{bz} - \tilde{I}_a \cdot \tilde{I}_b) \end{aligned}$$

となる(文献²⁷⁾参照)。この系の全ハミルトニアン \mathcal{H} は、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -(\hbar/2\pi)H_0 \sum_a \gamma_a (1 - \sigma_{n,a}) I_{az} \\ &\quad + \hbar \sum_{a>b} J_{ab} \tilde{I}_a \cdot \tilde{I}_b + \hbar \sum_{a>b} D_{ab} (3I_{az}I_{bz} - \\ &\quad \tilde{I}_a \cdot \tilde{I}_b) \end{aligned}$$

この式の右辺第一項は化学シフトの項であり、 $\sigma_{n,a}$ のしゃへい項には等方性項 $\sigma_{o,a}$ と異方性項 δ_a が含まれる： $\sigma_{n,a} = \sigma_{o,a} + \delta_a$ 、第二項はスカラー結合の項であり J_{ab} は通常の結合定数である。ただし、より厳密には、この結合定数にも異方性項が含まれる(プロトン核ではこの項は小さく省略される)。第三項は上の \mathcal{H}_D に相当し直接結合定数 D_{ab} は、

$$D_{ab} = -\frac{h}{4\pi^2} \gamma_a \gamma_b \frac{1}{2} \left[\frac{3\cos^2\theta_{ab} - 1}{r_{ab}^3} \right]$$

となる。ここで $\langle \rangle$ および下式中の $\langle \rangle$ は分子運動の統計平均を意味する。a, b間の距離が一定の時は下式のようなになる。

$$\begin{aligned} D_{ab} &= -\frac{h}{4\pi^2} \gamma_a \gamma_b \frac{1}{r_{ab}^3} \\ &\quad \frac{\langle 3\cos^2\theta_{ab} - 1 \rangle}{2} \\ &= -\frac{h}{4\pi^2} \gamma_a \gamma_b \frac{S_{ab}}{r_{ab}^3}, \end{aligned}$$

$$\text{ただし } S_{ab} = \frac{\langle 3\cos^2\theta_{ab} - 1 \rangle}{2}$$

ここで θ_{ab} は核a, bを結ぶ軸と外部磁場 H_0 とのなす角、 r_{ab} はa \cdots b間の距離、 γ は磁気回転比、 h はPlanck定数である。 S_{ab} はa, bを結ぶ軸方向の配向パラメーターであるが、分子に

固定された座標軸 x, y, z の配向パラメーター S_{pq} , ただし $p, q = x, y, z$, と次式で結ばれる。

$$S_{ab} = \sum_{p,q} \cos \theta_p^{ab} \cos \theta_q^{ab} S_{pq}, \quad p, q = x, y, z,$$

また S_{pq} は次式で定義され分子の配向方向を表わす重要なパラメーターである。

$$S_{pq} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \theta_p^H \cos \theta_q^H - \delta_{pq} \rangle,$$

$$p, q = x, y, z,$$

これらの式で, θ_p^{ab} は $a \cdots b$ 軸と p 軸のなす角, θ_p^H は p 軸と外部磁場 H_0 とのなす角, δ_{pq} は Kronecker の記号である。($p=q$ の時のみ $\delta_{pq} = 1$)。

S_{pq} は三行三列のテンソルとなり, 対称であり ($S_{ij} = S_{ji}$), 跡はゼロとなる ($S_{xx} + S_{yy} + S_{zz} = 0$)。したがって S_{pq} の独立な要素は最大 5 個である。この数は対称性によりさらに減じられる。例えば D_{6h} 対称のベンゼンでは 1 個のみとなる。上の D_{ab} の式より分かる通り, D_{ab} には S_{ab}/r_{ab}^3 の比が関係するので配向パラメーターと距離を各々単独に決めることは出来ない。通常, 配向パラメーターは一つの結合距離を基準値に固定して求められる。

参 考 文 献

- 1) (a) J.W.Emsley and J.C.Lindon, "NMR. Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents" Pergamon, Oxford (1975), (b) C.L.Khetrapal, A.C. Kunwar, A.S.Tracey, and P.Diehl, "Nuclear Magnetic Resonance Studies in Lyotropic Liquid Crystals", in "NMR Basic Principles and Progress," ed. by P.Diehl, E.Fluck, and R.Kosfeld, vol. 9, Springer, Heidelberg (1975).
- 2) E.W.Bastiaan, C. MacLean, P.C.M. van Zijl, and A.A.Bothner-By, in "Annual Reports in NMR Spectroscopy", ed. by G.A.Webb, Academic, London (1987), chap. 2.
- 3) 立花太郎, 小林謙二, 舛林成和, 鈴木英雄, 本多健一, 鋤柄光則著, "液晶", 共立化学ライブラリー 1, 共立出版 (1978).
- 4) A.Saupe and G.Englert, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 462 (1963).
- 5) N.J.D.Lucas, *Mol. Phys.*, 22, 147 (1971) and 23, 825 (1972).
- 6) P.Diehl and W.Niederberger, *J. Magn. Reson.*, 9, 495 (1973).
- 7) 藤原英明, 第22回NMR討論会, 特別講演, 要旨集 p.26 (1983) およびその引用文献。
- 8) H.Fujiwara and Y.Sasaki, *J. Phys. Chem.*, 91, 481 (1987).
- 9) G.Fronza and E.Ragg, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1982, 1209.
- 10) H.Fujiwara, A.Kawamura, T.Takagi, and Y.Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 125 (1983).
- 11) 藤原英明, 山中徹, 佐々木喜男, 日本化学会誌 1986, 1566.
- 12) (a) H.Fujiwara, M.Watanabe, I.Yamanaka, T.Takagi, and Y.Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 369 (1988).
(b) H.Fujiwara, M.Watanabe, and Y.Sasaki, *ibid.*, 61, 1091 (1988).
- 13) Y.Koga, H.Takahashi, and K.Higashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 3359 (1973).
- 14) G.Fronza and E.Ragg, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1982, 291.
- 15) 広田隆洋, 藤原英明, 高木達也, 平井淳一, 渡辺昌幸, 佐々木喜男, 日本薬学会第107年会, 要旨集 p.149 (1987).
- 16) (a) L.D.Field, S.Sternhell, and A.S.Tracey, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5249 (1977).
(b) L.D.Field and S.Sternhell, *ibid.*, 103, 738 (1981).
- 17) F.Lelj, N.Russo, and G.Chidichino, *Chem. Phys. Lett.*, 69, 530 (1980).
- 18) A.Hargreaves and S.Hasan-Rizui, *Acta Cryst.*, 15, 365 (1982).
- 19) P.Bucci, M.Longeri, C.A.Veracini,

- and L. Lunazzi, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1305 (1974).
- 20) T.C. Wong, *Mol. Phys.*, 34, 921 (1977).
- 21) T. Drakenberg, R. Jost, and J.M. Sommer, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1975, 1682.
- 22) J.W. Emsley and G.R. Luckhurst, *Mol. Phys.*, 41, 19 (1980).
- 23) J.M. Anderson and A. C-F Lee, *J. Magn. Reson.*, 3, 427 (1970).
- 24) H. Fujiwara, N. Shimizu, T. Takagi, and Y. Sasaki, *Magn. Reson. Chem.*, 24, 71 (1986).
- 25) R. Poupko, and Z. Luz, *J. Chem. Phys.*, 75, 1675 (1981).
- 26) H. Fujiwara, J. Hirai, Y. Sasaki, and K. Takahashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 150B, 387 (1987).
- 27) スリクター著, 益田・雑賀訳, “磁気共鳴の原理” 第3章, 岩波 (1966).

