

## ノ ー ト

## 四メチル化合物における C-13, Si-29 及び Sn-119 NMR 化学シフトに対する塩素及び臭素原子による置換基効果

阿部 敬行\*, 高柳 純子\*, 永田 親清®\*

Substituent effect by chlorine and bromine atoms for carbon-13, silicon-29 and tin-119 NMR chemical shifts in tetramethyl compounds.

Takayuki ABE, Junko TAKAYANAGI and Chikakiyo NAGATA\*

\*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-9-14, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 108

(Received 4 July 1997, Accepted 7 August 1997)

Carbon-13, silicon-29 and tin-119 chemical shifts were measured for chloro and bromo-substituted compounds  $[(CH_3)_nMX_{4-n}]$ ;  $M=C, Si, Sn$ ;  $n=0\sim4$ , and the behavior of the chemical shifts for carbon, silicon and tin atoms in those compounds were investigated. The  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  and  $^{119}Sn$  chemical shifts of monochloro-substituted compounds were shifted to a lower field by 30~172 ppm in the order of  $^{29}Si$ ,  $^{13}C$  and  $^{119}Sn$ , which could be explained by an inductive effect. The  $^{13}C$  chemical shifts for chloro-substituted compounds were shifted to a lower field in order of mono, di, tri and tetrachloro substituents, however, the  $^{119}Sn$  chemical shifts in those compounds were shifted to higher fields with increasing number of chlorine atoms in a molecule. This is considered to be due to the effect of a steric compression between the substituted chlorine atoms. The  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  and  $^{119}Sn$  chemical shifts of monobromo-substituted compounds were also shifted to a lower field by 27~135 ppm in the same order as that of monochloro-substituted compounds. The  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  and  $^{119}Sn$  chemical shifts for bromo-substituted compounds shifted largely toward a higher field with increasing number of bromine atoms in a molecule, which probably could be attributed to the heavy atom effect.

**Keywords**: chloro and bromo-substituted compounds; carbon-13, silicon-29, tin-119; NMR chemical shifts.

## 1 緒 言

ハロゲン化メタンにおける C-13 NMR 化学シフトは塩素の数が增加するに従って、ほぼ直線的に低磁場シフトを示し、ヨウ素置換体では、ヨウ素数の増加に従って高磁場シフトするという全く逆の傾向を示す。臭素置換

体では、臭素の置換数が 2 個のときは最も低磁場側にあり、3 及び 4 個と置換数が増加するに従って高磁場シフトするという特異的な挙動を示すことが報告されている<sup>1)2)</sup>。そこで著者らは、炭素と同族であるケイ素及びスズのハロゲン化合物について化学シフトを調べるために、これらの塩素及び臭素置換体  $[(CH_3)_nMX_{4-n}]$ ;  $M=C, Si, Sn$ ;  $n=0\sim4$  の C-13, Si-29 及び Sn-119 NMR 化学シフトを測定した。その結果、非常に興味あ

\* 芝浦工業大学工学部工業化学科: 108 東京都港区芝浦 3-9-14

Table 1 Measurement conditions in NMR

| Conditions                    | Nucleus         |                  |                   |
|-------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|
|                               | $^{13}\text{C}$ | $^{29}\text{Si}$ | $^{119}\text{Sn}$ |
| Observation frequency/<br>MHz | 22.49           | 17.55            | 33.37             |
| Data pint                     | 16384           | 16384            | 16384             |
| Pulse width                   | 45°             | 45°              | 45°               |
| Accumulation                  | 100~1500        | 100~500          | 20~1000           |
| Observation frequency/<br>Hz  | 5000            | 5000             | 18018             |
| Pulse repetition time/s       | 5               | 5                | 2                 |
| Sample tube/mm                | 5               | 10               | 10                |

るシフト変化を示すことが分かったので報告する。

## 2 実 験

### 2・1 測定試料

測定した試料は、和光純薬、東京化成、添川理化学及び Aldrich Chem. 製の一級品もしくは特級品を使用した。なお、一部入手できなかった試料については文献<sup>3)</sup>の化学シフト値を引用した。

### 2・2 化学シフトの基準

C-13 NMR 化学シフトは、テトラメチルシラン (TMS) 基準におけるネオペンタンの四級炭素の化学シフト値 28.0 ppm を使用して換算した。Si-29 及び Sn-119 NMR 化学シフトは TMS 及びテトラメチルスズの化学シフト値をそれぞれ基準とした。

### 2・3 NMR の測定

NMR の測定は、日本電子製 FX-90Q 型分光計を使用し、プロトンデカップリング条件下で行った。測定条件は Table 1 に示したとおりである。溶媒はすべて重クロロホルムを使用した。

## 3 結果及び考察

測定した化合物の C-13, Si-29 及び Sn-119 NMR 化学シフトを Table 2 に示した。又、塩素置換体及び臭素置換体のシフト傾向を、それぞれ Fig. 1, 2 に示した。

### 3・1 塩素置換体の C-13, Si-29 及び Sn-119 化学シフト

塩素置換体においては、C-13 化学シフトは塩素数が増加するに従って低磁場シフトを示した。Si-29 化学シ

Table 2  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemical shifts<sup>a)</sup> in chloro and bromo-substituted compounds

| Compound                      | M                 |                     |                      |
|-------------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|
|                               | $^{13}\text{C}$   | $^{29}\text{Si}$    | $^{119}\text{Sn}$    |
| $(\text{CH}_3)_4\text{M}$     | 0.0               | 0.0                 | 0.0                  |
| $(\text{CH}_3)_3\text{MCl}$   | 39.1              | 30.8                | 171.6                |
| $(\text{CH}_3)_2\text{MCl}_2$ | 58.2              | 32.3                | 140.3                |
| $\text{CH}_3\text{MCl}_3$     | 67.3              | 12.6                | 18.3                 |
| $\text{MCl}_4$                | 68.0              | -18.6               | -153.4               |
| $(\text{CH}_3)_3\text{MBr}$   | 34.2              | 27.0                | 135.3                |
| $(\text{CH}_3)_2\text{MBr}_2$ | 32.1              | 19.9 <sup>b)</sup>  | 70.4                 |
| $\text{CH}_3\text{MBr}_3$     | 3.5 <sup>b)</sup> | -19.2 <sup>b)</sup> | -170.0 <sup>b)</sup> |
| $\text{MBr}_4$                | -57.8             | -90.7               | -637.2               |

a) in ppm reference to  $(\text{CH}_3)_4^{13}\text{C}$ ,  $(\text{CH}_3)_4^{29}\text{Si}$  and  $(\text{CH}_3)_4^{119}\text{Sn}$ ; negative value denote high field shift.

b) data cited from reference 3).

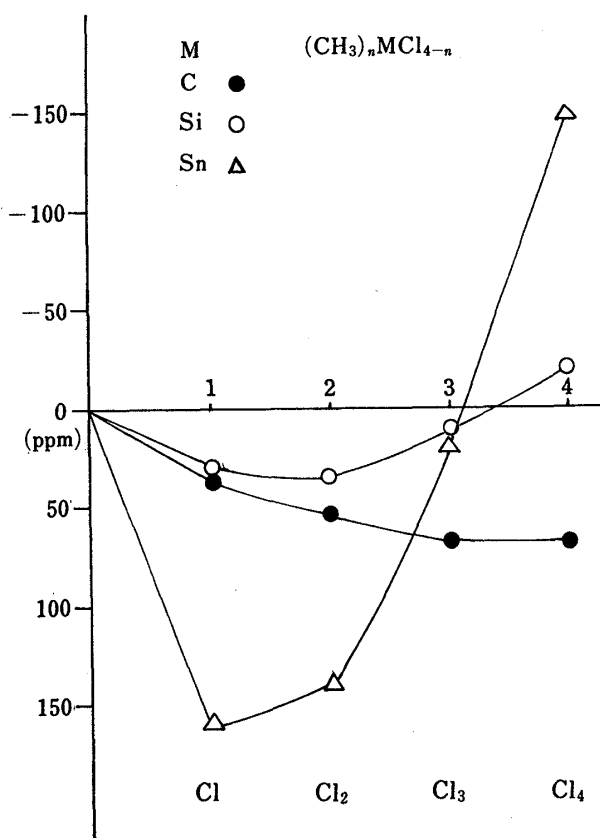


Fig. 1 Relationship between  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemical shifts and number of chlorine atoms for chloro-substituted compounds

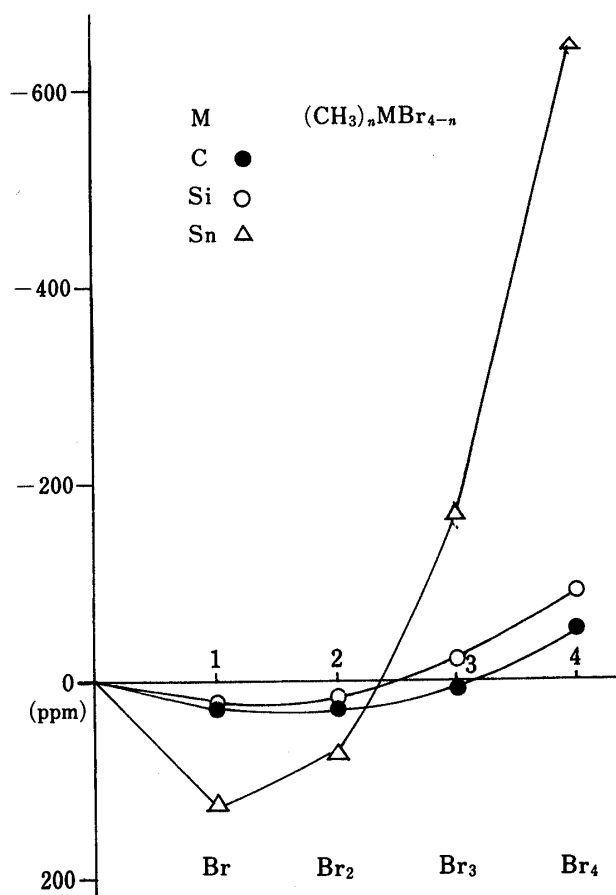


Fig. 2 Relationship between  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR chemical shifts and number of bromine atoms for bromo-substituted compounds

フトは塩素数が2個のときに最も低磁場にあり、塩素数が増加すると高磁場側にシフトした。Sn-119 化学シフトは塩素数が1個のときに最も低磁場側にあるが、塩素数が増加するに従って高磁場側にシフトし、塩素数

が4個になると大きく高磁場シフトした。これらのことは、電気陰性度の大きい塩素原子 (3.16) が1個結合すると、炭素、ケイ素及びスズ原子の電子密度が減少するため、C-13, Si-29, Sn-119 は共に低磁場側へシフトするが、大きな原子、すなわち電子数の多いケイ素、スズ原子では塩素数が増加すると立体的込み合いによる反発のため高磁場シフトしたものと考えられる。NMR における化学シフト範囲は原子の持つ電子数にほぼ比例するため<sup>4)</sup>、4個の塩素を持つ化合物の Sn-119 では 153 ppm と大きく高磁場シフトを示したものと考えられる。

### 3・2 臭素置換体の C-13, Si-29 及び Sn-119 化学シフト

臭素置換体においては、臭素数1個では C-13, Si-29, Sn-119 のすべてが低磁場シフトしているが、塩素置換体の場合に比べてシフト変化が小さい。このことは、臭素原子の電気陰性度 (2.96) が塩素原子のそれよりも小さいためと考えられる。臭素数が増加すると、C-13, Si-29, Sn-119 は共に大きく高磁場側へシフトした。特に臭素数4個の Sn-119 では大きく高磁場シフト (-637 ppm) した。このことは、塩素原子に比べて、更に大きな臭素原子では立体的込み合いによる反発、すなわち重原子効果のためと考えられる。

### 文 献

- 1) 宮島 剛, 高橋憲助: 第7回 NMR 討論会講演要旨集, p.31 (1968).
- 2) 田中誠之, 戸田昭三, 永田親清, 叶多謙蔵, 斎藤純, 三石隆俊, 橋本 茂, 清水靖男, 北沢英俊: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **21**, 1011 (1972).
- 3) T. N. Michell: *J. Organomet. Chem.*, **179**, p. 279 (1983).
- 4) 宗像 恵, 北川 進, 柴田 進: “多核 NMR 入門”, p. 189 (1991), (講談社).