

clear Reactions of Nuclides with 14 MeV Neutrons", USAEC SC-RR-66-29, (1966), (Sandia Corp., New Mex., USA).

- 17) 千葉 実: 金属誌, **43**, 1203 (1979).
- 18) 千葉 実: 分化, **29**, 663 (1980).
- 19) W. J. Youden: *Anal. Chem.*, **19**, 946 (1947).

☆

Determination of oxygen in magnesium dusts and ingot by 14 MeV neutron activation analysis.

Minoru CHIBA and Tsutomu ANDO (Metallurgical Chemistry Division, National Research Institute for Metals, 2-3-12, Naka-Meguro, Meguro-ku, Tokyo)

Oxygen in magnesium metal and alloys affects their mechanical and chemical characters, but its determination can scarcely be expected to yield reliable results by usual methods. Measurement of ^{16}N produced from oxygen by the $^{16}\text{O}(\text{n}, \text{p})$ reaction is generally easy because of the particular γ -rays of ^{16}N . However, if a matrix or its major part is magnesium, the spectrometric measurement was obstructed by ^{24}Na and ^{26}Na radiations which are produced by $^{24}\text{Mg}(\text{n}, \text{p})$ and $^{26}\text{Mg}(\text{n}, \text{p})$ reactions, respectively, even if the lower limit of discrimination was raised to 4.5 MeV. The obstruction by ^{24}Na was able to exclude by counting twice and subtracting the second counts from the first as the background. It was necessary to allow

a 14 MeV neutron irradiated sample to decay for a longer duration than the standard experimental conditions to remove the interference by ^{26}Na . The experimental obstructions by ^{24}Na and ^{26}Na well agreed with the estimated. Oxygen concentrations in magnesium dusts were related with their particle sizes, and reached about 6% in a sample of 100 mesh even if it was stored in inert gas atmosphere. The oxygen in an ingot was found to distribute almost homogeneously, not to be related with the sampling positions. The external standard method was used, and it took about 2.1 min to complete the analysis. Taken an amount of oxygen corresponding to its statistical fluctuation as the experimental limit of detection, it comes to *ca.* 38 μg oxygen or 20 ppm in magnesium matrix. This result agreed with the calculated sensitivity when taking into consideration of the difference in 14 MeV neutron fluxes involved factor of *ca.* 2 between experimental and calculated.

(Received Oct. 9, 1981)

Keyword phrases

determination of oxygen in magnesium, dust, ingot; activation analysis, 14 MeV neutron, nondestructive, external standard method; removal of obstructions by ^{24}Na and ^{26}Na .

アズレン誘導体の構造解析のための $\delta^{13}\text{C}$ 値の簡易近似法について

佐藤 耕一^{*①}, 山口 正雄^{**}, 小倉 勲^{***}

(1981 年 9 月 10 日受理)

アズレン誘導体の構造解析のため環炭素原子の $\delta^{13}\text{C}$ の近似値を, 一置換ベンゼン誘導体について得られている置換基シフト値 (SCS 値) 及び一部のアズレン誘導体の実測値によって補正した SCS 値を用いて簡易に算出する方法を見いだした. この算出法では多置換体でも δ 近似値の算出と実測値の帰属の組み合わせを工夫すれば, 十分妥当性のあることが確かめられた. 更にグアイアズレンを出発物質とする一連の反応生成物について, 置換基の数が増加すると強度の大きいシグナルの数が減少し, 相対的に δ 値の間隔が広くなることから帰属が容易・確実となり, 反応位置の決定に役立つことが分かった.

1 緒 言

^{13}C -NMR における一置換アズレンの環炭素原子のシ

* 法政大学工学部化学教室: 東京都小金井市梶野町 3-7-2

** 和歌山県立医科大学: 和歌山県和歌山市弘西 651

*** 近畿大学理工学部原子炉工学科: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

グナルは, 置換基の結合位置により 6 本あるいは 10 本現れるため, その帰属の解釈は容易でなく, アズレン誘導体の構造解析に環炭素原子の ^{13}C -NMR が活用された例はいまだ見当たらないようである. この点 Braun ら¹⁾ の δ 値の計算についての研究は示唆に富むものであるが, 適用範囲がメチル基のみに限定されている. 又 Holak ら²⁾ は緩和やカップリング現象などの実験手段に

Table 1 The standard values : FVA_A and FVG_A

	A : The position of any ring carbon atom ^{a)}									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
FVA _A	118.1	136.9	118.1	136.4	122.6	136.9	122.6	136.4	140.2	140.2
FVG _A	125.2	136.1	112.8	144.2	125.0	134.8	139.9	133.2	137.3	136.2

a) In ppm, downfield from internal TMS; Solvent : CDCl₃

よりシグナルの確実な帰属を試みており、Drakenberg ら³⁾⁴⁾ は分子軌道法など理論的な取り扱いで、極めて近似のよい結果を得ている。しかしこれらはいずれも手続きや操作がかなり繁雑で、合成が主目的で各段階での生成物の構造確認の一手段として ¹³C-NMR を利用しようとする場合にはあまり実用的とは言いがたい。

ところで置換ベンゼン誘導体の ¹³C-NMR における環炭素原子の置換基化学シフト値 (SCS 値) は既に 50 種以上の基について報告^{5)~7)} されていて、構造解析の一手段となっている。そこでこのベンゼン誘導体の SCS を用いてアズレン誘導体の近似 δ 値を簡易に算出する方法を考え、幾つかの実例に適用したところシグナルの帰属が容易となったので報告する。

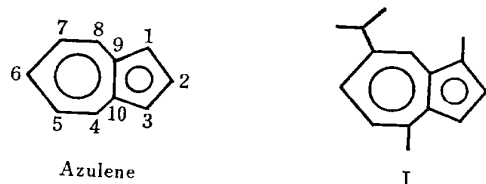


Fig. 1 Azulene and guaiazulene (I)

2 実験

2.1 試薬

グアイアズレン(I) は甲南化工製 {mp (30.5~31.5) °C} を用い、3-ホルミル-(IIa), 3-アセチル-(IIb), 3-プロピオニル-(IIc), 3-メチル-(IIIa), 3-エチル-(IIIb), 3-プロピル-(IIIc), 2-ホルミル-3-メチル-(IVa), 2-ホルミル-3-エチル-(IVb), 2-ホルミル-3-プロピル-(IVc), 2,3-ジメチル-(Va), 2-メチル-3-エチル-(Vb) 及び 2-メチル-3-プロピルグアイアズレン(Vc) は佐藤ら⁸⁾⁹⁾ の方法により合成した。

2.2 装置及び測定

NMR 装置は日本電子製 FT-NMR FX-60 (¹³C 15 MHz) を用い、溶媒として CDCl₃ を、そして内部標準としてテトラメチルシラン (TMS) を用いて I を除きすべてデカップルした状態で測定した。

3 近似 δ 値の算出法

3.1 基本式について

近似 δ 値を算出するための基本式を次に示す。この式

は、ベンゼン誘導体における基本式と本質的には同じものである。

$$\delta_A = \text{FVA}_A + \sum_X k_A^X \text{SCS}_{(x,o,m,p)}^X$$

ただし δ_A の A はアズレン環炭素原子の番号で、C₁~C₁₀ の 1~10 のいずれかを示す。又 k_A^X の A は置換基 X が結合しているアズレン環炭素原子の番号で、C₁~C₈ の 1~8 のいずれかを示す。FVA_A の FV は基

Table 2 Parameters for azulene derivatives
For type I

A ^{a)}	A ^{b)}							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	x ^{c)}	o	m + $\frac{1}{4}p$	$\frac{1}{4}p$	—	—	$\frac{1}{2}p$	$\frac{1}{2}m$
2	o	x	o	$\frac{1}{2}p$	—	—	—	$\frac{1}{2}p$
3	m + $\frac{1}{4}p$	o	x	$\frac{1}{2}m$	$\frac{1}{2}p$	—	—	$\frac{1}{4}p$
4	$\frac{1}{4}p$	$\frac{1}{2}p$	$\frac{1}{2}m$	x	o	m	p	$\frac{1}{4}p$
5	—	—	$\frac{1}{2}p$	o	x	o	m	p
6	—	—	—	m	o	x	o	m
7	$\frac{1}{2}p$	—	—	p	m	o	x	o
8	$\frac{1}{2}m$	$\frac{1}{2}p$	$\frac{1}{4}p$	$\frac{1}{4}p$	p	m	o	x
9	o	m + $\frac{1}{2}p$	$\frac{1}{2}m + p$	$\frac{1}{2}m$	$\frac{1}{2}p$	p	m	o
10	$\frac{1}{2}m + p$	m + $\frac{1}{2}p$	o	o	m	p	$\frac{1}{2}p$	$\frac{1}{2}m$

For type M

A	A							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	x	o	m	m	p	m	p	m
2	o	x	o	p	m	p	m	p
3	m	o	x	m	p	m	p	m
4	m	p	m	x	o	m	p	m
5	p	m	p	o	x	o	m	p
6	m	p	m	m	o	x	o	m
7	p	m	p	p	m	o	x	o
8	m	p	m	m	p	m	o	x
9	o	m	p	p	m	p	m	o
10	p	m	o	o	m	p	m	p

a) The position of any ring carbon atom whose δ value was effected by X; b) The position of ring carbon atom substituted by X; c) x, o, m or p refer to the values of SCS_x, SCS_o, SCS_m or SCS_p, respectively.

準値, A はこの場合の基本体であるアズレンの頭文字で, グアイアズレン(I) では FVG_A で表わされる.

Table 1 にその両者の値を示す.

FVA_A は文献により多少異なっているが FVA_2 と FVA_6 が等しい Braun らりの数値を採用した. k_A^d は $\text{SCS}_{(x,o,m,p)}^x$ との積が, C_A に結合した置換基 X の C_A における実効値 (効果の大きさ) となるようにするためのパラメーターで, 次のような考察から求めた. すなわち C_A の置換基 X が C_A の δ 値に効果を及ぼす機構を考えると, X の誘起効果 (I 効果) は σ 結合を介して伝わり, メゾメリー効果 (M 効果) は共役の π 電子系を通じて環全体に及ぶと考えられる. そこで簡単のため Fig. 2 (C_1 に置換した場合を示す) の Type I のように C_9 又は C_{10} で枝分かれし, C_A を含め 4 番目の炭素原子まで及ぶとし, M 効果は Type M のように環の周辺の共役 π 電子系のみ, しかも環全体に伝わり, C_A から数えて 5 及び 6 番目もそれぞれベンゼン誘導体の m 及び p 位と同等と見なした. これらの仮定は実例について計算値と実測値の比較によりその妥当性を確認した. この外ア

Table 3 Substituent chemical shift (SCS)^{a)}

X	x	o	m	p
CH_3	$\left\{ \begin{array}{l} +9.0 \\ (+10.0) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0.7 \\ (+1.1) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0.1 \\ (-0.6) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -2.6 \\ (-2.8)^b \end{array} \right.$
C_2H_5	$\left\{ \begin{array}{l} +15.5 \\ (+16.0) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0.1 \\ (+0.3) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0 \\ (-0.4) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -2.7 \\ (-2.8) \end{array} \right.$
C_3H_7	$\left\{ \begin{array}{l} +13.8 \\ (+14.4) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0 \\ (0.0) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0.3 \\ (-0.4) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -2.8 \\ (-2.8) \end{array} \right.$
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\left\{ \begin{array}{l} +20.0 \\ (+20.0) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -2.0 \\ (-2.1) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0 \\ (-0.2) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -2.4 \\ (-2.6) \end{array} \right.$
CHO	$\left\{ \begin{array}{l} +8.7 \\ (+8.0) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +1.3 \\ (+2.3) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0.9 \\ (+1.9) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +5.8 \\ (+6.4) \end{array} \right.$
COCH_3	$\left\{ \begin{array}{l} +9.1 \\ (+7.8) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0.2 \\ (+2.5) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0.1 \\ (+2.3) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +4.4 \\ (+6.1) \end{array} \right.$
COC_2H_5	$\left\{ \begin{array}{l} +8.4 \\ (+7.6) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0.8 \\ (+2.8) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0.6 \\ (+2.5) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +3.4 \\ (+5.8) \end{array} \right.$

a) In ppm, solvent: CDCl_3 ; b) Modified value for azulenes

ズレン誘導体ではベンゼン誘導体にはないペリ位間の立体圧縮効果の問題があるが, 数値的評価の方法がないので無視した. Table 2 に I 効果 (Type I) 及び M 効果 (Type M) における k_A^d の値を示した. ここで x , o , m あるいは p は, それぞれ SCS_x , SCS_o , SCS_m あるいは SCS_p の値を示している. ところで置換基 X は多くの

Table 4 Calculated and observed values of ring carbon atom in some azulene derivatives

1-Formylazulene

A	$\text{FVA}_A^a)$	k_A^d	$\Delta\delta_A^{1\text{-CHO}^b)}$	δ_A (calcd.)		δ_A (obsd.)		$D^c)$
1	117.9	x	+8.7	(1') ^{d)}	126.6	(1')	125.8	+0.8
2	137.2	o	+1.3	(7)	138.5	(7)	141.7	-3.2
3	117.9	m	+0.8	(1)	118.7	(1)	119.1	-0.4
4	136.5	m	+0.8	(4)	137.3	(5)	139.0	-1.7
5	122.7	p	+5.8	(2)	128.5	(2)	128.2	-0.3
6	136.9	m	+0.8	(6)	137.7	(6)	139.7	-2.0
7	122.7	p	+5.8	(2)	128.5	(3)	129.4	-0.9
8	136.5	m	+0.8	(4)	137.3	(4)	137.2	+0.1
9	140.1	o	+1.3	(2')	141.4	(2')	140.2	-1.2
10	140.1	p	+5.8	(3')	145.9	(3')	145.9	0.0

5-Methylazulene

A	FVA_A	k_A^d	$\Delta\delta_A^{5\text{-CH}_3}$	δ_A (calcd.)		δ_A (obsd.)		D
1	118.1	—	—	(2)	118.1	(1)	116.7	+1.4
2	136.9	—	—	(5)	136.9	(5)	137.1	-0.2
3	119.1	$\frac{1}{2}p$	-1.3	(1)	117.8	(1)	116.7	+1.1
4	136.4	o	+0.7	(6)	137.1	(6)	138.1	-1.0
5	122.6	x	+9.0	(1')	131.6	(1')	131.8	-0.2
6	136.9	o	+0.7	(7)	137.6	(7)	138.3	-0.7
7	122.6	m	-0.1	(3)	122.5	(3)	121.9	+0.6
8	136.4	p	-2.6	(4)	133.8	(4)	134.8	-1.0
9	140.2	$\frac{1}{2}p$	-1.3	(2')	138.9	(2')	139.6	-0.7
10	140.2	m	-0.1	(3')	140.1	(3')	139.9	+0.2

a) Solvent: CD_3COCD_3 ; b) $k_A^d \text{SCS}_{(x,o,m,p)}^x$; c) Deviation of the calculated value from the observed; d) Order of magnitude:

(1)~(7) for strong signals and (1')~(3') for weak signals

場合 I, M 両効果を合わせ持っているが, SCS 自身がその性質上, それらの内容を包含していると理解されるので, 置換基 X がベンゼン誘導体では化学的にみて I, M いずれかの効果が優越しているかを検討し, Table 2 の Type I もしくは Type M のいずれか一方のパラメーターを採用した。

3.2 SCS 値について

ベンゼン誘導体の SCS 値には同一条件の測定値より求めたと思われる数値の間にも, 1 ppm 以上の差違のあるものかなりの割合を占めている。しかし各種の置換基について SCS_x , SCS_o , SCS_m 及び SCS_p の四つの SCS 値の間の大小関係は, ほぼ一定しているので, 原則として各文献^{4)~6)}の数値の平均を採った。ところでベンゼン誘導体の SCS 値を用いても十分満足しうる近似が得られるが, 更によい近似を得るためには, 本法における SCS 値をアズレン誘導体について計算し直す必要がある。しかしながらアズレン誘導体の ^{13}C -NMR の測定例はいまだ少なく, 十分な実例が得られていないため, 幾つかの置換基について SCS 値の補正を試みた。Table 3 に本稿で用いた置換基の SCS 値とその補正值を示す。なお Table 4 及び 5 (3-アセチル基を除く) ではベンゼン誘導体の SCS 値を, Table 5 の 3-アセチル基及び Table 6 は補正值を用いた。

3.3 加算方法とシグナルの帰属について

Braun らは δ_A を FVA_A と $\sum \Delta\delta_A^i$ の和として求めているが, 置換基 (メチル基のみ) の数の増大とともに近似は急激に悪くなっている。本法においても同様で, 次に述べるような逐次加算方法を採用すると, 多少改善され実用に耐えるようになる。例えば 3-アセチルグアイアズレン (IIb) の近似 δ 値は, FVA_A に 1 位のメチル基 (1-Me), 4 位のメチル基 (4-Me), 7 位のイソプロピル基 (7-iPr) 及び 3 位のアセチル基 (3-COCH₃) の 4 つの効果の大きさの合計を加えるのではなく, 既にシグナルの帰属が確立されている 1,4-ジメチルアズレン¹⁾ (1,4-Me₂A) を基本体とし, Table 5 に示すように $FV(1,4\text{-Me}_2\text{A})_A$ に 7-iPr の効果の大きさを加え I のシグナルの帰属を決定し, 更に I の実測値 (FVG_A) に 3-COCH₃ の効果の大きさを逐次加算する方法を採った。それには加算と帰属を交互に繰り返す必要があり, この帰属の手続は次の通りである。

(1) まず置換されていない環炭素原子に対する推定近似 δ 値を小さいものから順に大きいものへと並べ, 順序を付す。

Table 5 The assignments of ring carbon atom of guaiazulene and of its 3-acetyl derivative

A	δ_A of 1,4-dimethylazulene (1,4-Me ₂ A)		$\Delta\delta_A^{7\text{-iPr}}$	δ_A of guaiazulene (I)		FVG _A	$\Delta\delta_A^{3\text{-COCH}_3}$	δ_A of 3-acetylguiazulene (IIb)		D
	calcd.	obsd.		calcd.	obsd.			calcd.	obsd.	
1	126.0	(1') 125.3	(1') 126.5	-1.2	(1') 125.3	(1') 125.2	+2.3	(2') 127.5	(2') 127.2	+0.3
2	137.9	(6) 136.6	(5) 136.3	—	(5) 136.3	(5) 136.1	+2.5	(4) 138.6	(4) 140.3	-1.7
3	116.5	(1) 116.4	(1) 114.1	—	(1) 114.1	(1) 112.8	+7.8	(1') 120.6	(1') 123.8	-3.2
4	135.9	(4') 144.9	(4') 146.1	-2.4	(5') 143.7	(5') 144.2	+2.3	(6') 146.5	(6') 148.8	-2.3
5	121.7	(3) 122.4	(3) 125.7	0.0	(2) 125.7	(2) 125.0	+6.1	(1) 131.1	(1) 131.8	-0.7
6	137.0	(5) 136.9	(5) 136.3	-2.0	(4) 134.3	(4) 134.8	+2.3	(3) 137.1	(3) 136.2	+0.9
7	120.9	(2) 118.3	(2) 120.3	+20.0	(4') 140.3	(4') 139.9	+6.1	(5') 145.9	(5') 144.4	+1.5
8	133.4	(4) 132.7	(4) 133.8	-2.0	(3) 131.7	(3) 133.2	+2.3	(2) 135.5	(2) 134.2	+1.3
9	136.3	(2') 136.2	(2') 136.0	0.0	(3') 136.0	(3') 137.3	+6.1	(4') 143.4	(4') 141.1	+2.3
10	140.5	(3') 141.2	(3') 136.8	-1.2	(2') 135.6	(2') 136.2	+2.5	(3') 138.7	(3') 140.3	-1.7

† 1-Methylazulene

† 1-Methylazulene

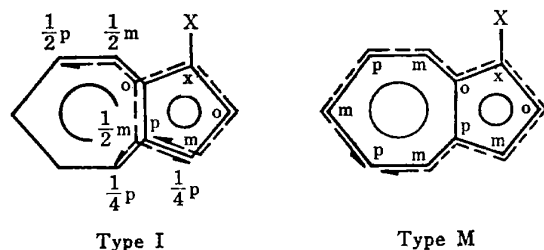


Fig. 2 Type I and type M

この方法で既に帰属が確定している 22 種のアズレン誘導体について帰属を試み, その整合性を比較したところ, 特に極性の強い臭素の置換した 1,3-ジブromoアズレンを除き, はほぼ満足する結果を得たことから, この方法による帰属には十分な信頼性があるものと考えている。

ところで一般的に近似がよいほど, 帰属も正確となるが, 本法では相隣るシグナルの間で δ 値の差が大きくなれば, 多少近似が悪くても正確な帰属が期待され, 多置換体では強度の大きいシグナルの数が少なくなるので, それらの間隔は逆に広くなり帰属の正確さはかなり維持されると判断される。Table 5 には 1-メチルアズレン (1-MeA) の実測値¹⁾ より IIb までの近似 δ 値の算出,

Table 6 The reconfirmation of the position on acylation (followed by reduction) of quiaiazulene derivatives by ^{13}C -NMR

A	FVG _A	$\Delta\delta_A^{3\text{-CHO}}$	IIa		$\Delta\delta_A^{3\text{-COCH}_3}$	IIb		$\Delta\delta_A^{3\text{-COOC}_2\text{H}_5}$	IIc	
			calcd.	obsd.		calcd.	obsd.		calcd.	obsd.
2	136.1	+2.3	138.4	139.4	+2.5	138.6	140.3	+2.8	138.9	139.4
3	112.8	+8.0	120.8	—	+7.8	120.6	—	+7.6	120.6	—
5	125.0	+6.4	131.4	132.4	+6.1	131.1	131.8	+5.8	130.8	131.2
6	134.8	+1.9	136.7	136.0	+2.3	137.1	136.2	+2.5	137.3	136.1
8	133.2	+1.9	135.1	135.3	+2.3	135.5	134.2	+2.5	135.7	134.2

A	FVG _A	$\Delta\delta_A^{3\text{-Me}}$	IIIa		$\Delta\delta_A^{3\text{-Et}}$	IIIb		$\Delta\delta_A^{3\text{-Pr}}$	IIIc	
			calcd.	obsd.		calcd.	obsd.		calcd.	obsd.
2	136.1	+1.1	137.2	140.7	+0.3	136.4	138.9	0.0	136.1	139.8
5	125.0	+1.4	123.6	125.5	-1.4	123.6	126.0	-1.4	123.6	126.2
6	134.8	—	134.8	134.7	—	134.8	134.6	—	134.8	134.6
8	133.3	-0.7	132.5	133.2	-0.7	132.5	132.9	-0.7	132.5	132.7

A	FV (IIIa) _A	$\Delta\delta_A^{2\text{-CHO}}$	IVa		$\Delta\delta_A^{2\text{-Me}}$	Va	
			calcd.	obsd.		calcd.	obsd.
2	140.7	+8.0	148.7	—	+10.0	150.7	—
5	125.5	+1.9	127.4	127.4	—	125.5	126.4
6	134.7	+6.4	141.1	138.9	—	134.7	133.2
8	133.2	+6.4	139.6	137.7	-1.4	131.8	130.8

A	FV (IIIb) _A	$\Delta\delta_A^{2\text{-CHO}}$	IVb		$\Delta\delta_A^{2\text{-Me}}$	Vb	
			calcd.	obsd.		calcd.	obsd.
2	138.9	+8.0	146.9	—	+10.0	148.9	—
5	126.0	+1.9	127.9	127.6	—	126.0	126.7
6	134.6	+6.4	141.0	138.4	—	134.6	133.0
8	132.9	+6.4	139.3	137.6	-1.4	131.5	130.4

A	FV (IIIc) _A	$\Delta\delta_A^{2\text{-CHO}}$	IVc		$\Delta\delta_A^{2\text{-Me}}$	Vc	
			calcd.	obsd.		calcd.	obsd.
2	139.8	+8.0	147.8	—	+10.0	149.8	—
5	126.2	+1.9	128.1	128.0	—	126.2	126.7
6	134.6	+6.4	141.0	138.7	—	134.6	132.9
8	132.7	+6.4	139.1	137.6	-1.4	131.3	130.6

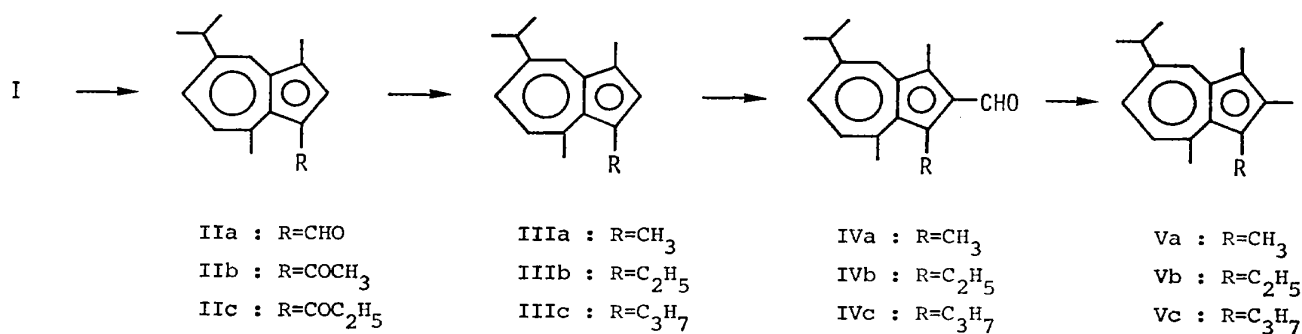


Fig. 3 Acylation of guaiazulenes and followed by reduction

帰属の手続きを示してある。なお I の C₉ 及び C₁₀ のシグナルの検索は 1,4-Me₂A の実測値から本法により近似値を算出し、これをもとにデカップリングした I のスペクトル中に、強度は小さいが、他のシグナルとよく分離した C₉ のそれを見だし、次いで C₁₀ に予想される領域に、C₂ による強度の大きいシグナルにほとんど完全に隠された強度の小さいシグナルを認め、カップリングの手法で C₂ によるシグナルをスプリットさせることにより明確に検出した。これにより本法による帰属に十分な信頼性のあることが立証された。

4 グアiazulen誘導体の構造解析への適用

ポリアルキルアズレンを合成する目的で、アシル化と還元を繰り返して逐次的にアルキル基をアズレン環へ導入することを行った⁸⁾⁹⁾が、アシル化の環上での反応点の確認に応用した。この際不確実さを残さないよう考慮し、置換されなかった環炭素原子の位置を、強度の大きいシグナルで検索し、その結果を Table 6 に示したが、3 位に次いで 2 位がアシル化されたことを裏付けている (Fig. 3)。

5 結 言

筆者の一人がかつてカルボニル化合物の赤外吸収において $\nu_{C=O}$ の近似値を簡易に算出する方法を考案¹⁰⁾し、かなりの成果を収めたがこれと同じような発想のもとにアズレン誘導体の ¹³C-NMR において、ベンゼン誘導体についての数多くの SCS 値を用いることで、置換されていない環炭素原子に対応する強度の強いシグナルの帰属を容易に行うことができた。又一連のグアiazulen誘導体のアシル化反応で本法を利用して ¹³C-NMR による反応点の確認ができた。

終わりに当たって、¹³C-NMR スペクトルの測定をして頂きました花王石鹼和歌山研究所の山口信一郎博士に深く感謝します。

{本報の一部を 1981 年 3 月日本化学会第 43 春季年会 (東京) にて口頭で、又和歌山県立医科大学紀要第 10 巻 (1980) に速報として発表した。}

文 献

- 1) S. Braun, J. Kinkeldei : *Tetrahedron*, **33**, 1827 (1977).
- 2) T. A. Holak, S. Sadigh-Esfandiary, F. R. Carter, D. J. Sardella : *J. Org. Chem.*, **145**, 2400 (1980).
- 3) T. Drakenberg, J. Sandström : *Org. Mag. Reson.*, **11**, 239 (1978).
- 4) T. Drakenberg, J. Sandström, J. Seita : *Org. Mag. Reson.*, **11**, 246 (1980).
- 5) J. B. Stothers : "*Carbon-13 NMR Spectroscopy*", p. 90, 97, 197 (1972), (Academic Press, New York).
- 6) G. L. Nelson, G. C. Levy, J. D. Cargioli : *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3089 (1972); *Chem. Commun.*, **1971**, 506.
- 7) 田中誠之編著 : "有機化合物の構造決定法", p. 43 (1979), (産業図書).
- 8) 佐藤耕一, 山口正雄, 小倉 勲 : 日化投稿中.
- 9) 佐藤耕一, 小倉 勲, 山口正雄 : 日化投稿中.
- 10) 山口正雄, 林 雄二, 松川貞央 : 分化, **10**, 1106 (1961).

☆

The simple approximation of $\delta^{13}C$ values of ring carbons for the structure elucidation of azulene derivatives. Koichi SATOH*, Masao YAMAGUCHI**, and Isao OGURA*** (*Faculty of Engineering, Hosei University, 3-7-2, Kajino-cho, Koganei-shi, Tokyo; **Wakayama Medical College, 651, Hironishi, Wakayama-shi, Wakayama; ***Faculty of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka)

A simple equation was derived for the approximation of $\delta^{13}C$ of ring carbon atoms in azulene derivatives by means of electronic theory as follows:

$$\delta_A = FVA_A + \sum_X k_A^X SCS_{(x,o,m,p)}^X \quad (\text{in ppm})$$

where FVA_A is the standard value of an azulenoid ring carbon atom, C_A ($A=1, 2, 4, 5, 6$, or 9), SCS^X is the chemical shift affected by a substituent X at the position of C_X for benzene derivatives, or of C_A in azulenes, and k_A^X (A means $3, 7, 8$ or 10) is a

parameter to adjust the value of SCS to the effect for azulenes. A process of assignment for signals consists of an arrangement of the estimated values according to the magnitude and a distribution of the observed values to the estimated values according to their magnitude in one to one correspondence. Several examples showed that an assignment of signals was consistent with an estimation of $\delta^{13}\text{C}$. This simple approximation will be applied to a structure

elucidation in azulene chemistry.

(Received Sept. 10, 1981)

Keyword phrases

simple approximation of δ values concerning with ring carbons of azulene derivatives in C-13 NMR; substituent chemical shift, SCS; guaiazulene.

クロム(VI) のトリオクチルアミンを用いる抽出分離と ジフェニルカルバジドによる吸光光度定量

田 中 克, 石 丸 章*

(1981 年 9 月 19 日受理)

クロム(VI) 25 μg 以下を硫酸溶液 100 ml から 1 v/v % トリオクチルアミンのベンゼン溶液 20 ml に抽出, 次いで過塩素酸 (5+95) 10 ml ずつを用いて逆抽出し, ジフェニルカルバジドを用いて吸光光度定量する. クロム(III) の酸化には 0.05 M セリウム(IV)-0.05 M セリウム(III) の硫酸溶液を用い, 共存するマンガン(II) の酸化を抑制した. 本法を底質及びスラッジ中のクロムの定量に応用した結果, 試料 0.2 g につき 10 μg のクロムが変動係数 (2~3)% で定量できた.

1 緒 言

微量クロムをジフェニルカルバジドで吸光光度定量する場合, 鉄(III) は 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ¹⁾²⁾, パナジウム(V) も 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ²⁾ で影響が現れるといわれる. そこでこれらの金属イオンとクロムをうまく分離する手段が必要となる. 過酸化ナトリウムを用いてクロム酸を他の金属水酸化物から分離する際にはクロム酸の吸着による損失が起きやすい. 一方, 微量クロム(VI) を酸性溶液から有機溶媒に抽出, 次いで適当な水溶液中に逆抽出後, ジフェニルカルバジドで発色させる方法がある. メチルイソブチルケトン³⁾ を用いる場合にはクロム(VI) の還元を防ぐため, なるべく低温で, しかも抽出-逆抽出操作をできるだけ迅速に行う必要がある⁴⁾. 高分子量アミン⁵⁾ の一つであるトリオクチルアミン (TOA)⁶⁾⁷⁾ を用い, ベンゼンを溶媒としてクロム(VI) を抽出, 次いでこれを希水酸化ナトリウム溶液で逆抽出する方法⁷⁾ があるが, 操作

中に起きやすいクロム(VI) の還元については考慮されていない.

本報ではクロム(III) に対する酸化剤⁸⁾ の中からセリウム(IV) 塩^{9)~11)} の使用に着目し, 硫酸セリウム(IV) でクロム(III) を酸化, 生成したクロム(VI) を TOA-ベンゼン溶液に抽出, 次いでクロム(VI) を希過塩素酸中に逆抽出し, そのままジフェニルカルバジドで発色させる方法を提案する. この方法の利点はクロム(III) の酸化に用いた過剰のセリウム(IV) がクロム(VI) とともに TOA-ベンゼン溶液に抽出され, 次いで希過塩素酸溶液にも逆抽出されるので, 分離操作中に起きやすいクロム(VI) の還元を十分に防ぐことができ, しかも発色操作の直前までクロム(VI) をセリウム(IV) イオンによる酸化雰囲気中に保つことができる点である. 実験結果は良好で, この方法でクロム(III) を定量的にクロム(VI) として定量することができた.

なお, 共存するマンガン(II) はセリウム(IV) で酸化され, 容易に二酸化マンガタンとなりやすい⁹⁾. そこで, クロム(III) の完全酸化条件とも合わせて, マンガン

* 神奈川県工業試験所: 神奈川県横浜市金沢区昭和町 3173