

## 2, 6-ジクロロベンゾニトリルにおける <sup>35</sup>Cl NQR

(NQR/ゼーマン効果/ジクロロベンゾニトリル)

三 島 満 雄

## <sup>35</sup>Cl NQR in 2, 6-Dichlorobenzonitrile

(NQR/Zeeman effect/dichlorobenzonitrile)

Mitsuo MISHIMA

<sup>35</sup>Cl NQR spectra for 2, 6-dichlorobenzonitrile were observed at room temperature. The resonance frequencies were 36.675 and 36.732 MHz at 297 K. From Zeeman analysis, it was proved that the crystal belongs to a monoclinic system and there exist two physically nonequivalent sites in a unit cell. The angles between the C-Cl bonds within a molecule were estimated to be  $120.78^\circ \pm 0.05^\circ$  and  $120.91^\circ \pm 0.04^\circ$ . The asymmetry parameters at the chlorine atoms were  $0.103 \pm 0.002$  for the lower-frequency line and  $0.104 \pm 0.002$  for the higher-frequency one.

### 緒 言

以前に, 2, 6-ジクロロベンズアルデヒド<sup>1)</sup>, 2, 6-ジクロロベンジルクロリド<sup>2)</sup>, 2, 6-ジクロロベンジルブロミド<sup>3)</sup>について<sup>35</sup>Cl および<sup>81</sup>Br の NQR を観測した。これらの結晶中の塩素原子は室温でいずれも2本の共鳴線を与えた。これらの化合物の単結晶におけるゼーマン効果を観測した結果, いずれも結晶中では結晶学的には等価な分子のみが存在して, 吸収線の分裂は同一分子に属する2-および6-位置の塩素原子に対する異なった分子間相互作用に起因することが明らかになった。今回は, 立体障害が小さいと考えられるニトリル基をもった2, 6-ジクロロベンゾニトリル (DCBN) を対象とした。

ベンゾニトリルのハロゲノ誘導体に関する<sup>35</sup>Cl 共鳴周波数は2, 4, 6-トリクロロベンゾニトリル<sup>4)</sup>および2-クロロベンゾニトリル<sup>5)</sup>について報告されているが, 著者の知る限りでは, DCBN の<sup>35</sup>Cl 共鳴周波数およびその結晶構造について報告されてない。DCBN に関する結合角, 結晶構造に関する知見を得るため, 単結晶を用いたゼーマン効果を観測した。その結果, 上記の3つの化合物とは異なった結果をえたので報告する。

### 結果及び考察

室温において, DCBN はかなり近接したほぼ等しい強度の2本の<sup>35</sup>Cl 共鳴線を与えた。その共鳴周波数を表1に示す。これらの共鳴線に関するゼーマン効果の観測によって得られた零分離パターンを図1に示す。この図中の $x_i$ ,  $y_i$ および $z_i$ は場勾配軸の方向, 添字1, 2は表1における共鳴線 $\nu_1$ ,  $\nu_2$ に対応することを示す。図から明らかのように, それぞれの共鳴線から, 2つの錐面aとbが得られるので, 結晶は単斜晶系に属する<sup>6)</sup>。また,  $C_2$ はこれらのパターンの分布から決定された結晶における2回軸を表す。なお, 共鳴線が近接しゼーマン分裂線の重なりを生じるため, これらのパターンを十分に強い磁場で観測ができなかった。従って, やや誤差の大きいパターンが得られた。錐面および場勾配軸の方向は次式<sup>7)</sup>にしたがって, 最小自乗法により決定した。

$$\sin^2 \theta = 2 / (3 - \eta \cos 2 \phi) \quad (1)$$

Table 1. NQR Parameters for 2,6-Dichlorobenzonitrile at 297 K

Line	Frequency/MHz	$\eta$	$e^2Qqh^{-1}$ /MHz
$\nu_1$	36.675	$0.103 \pm 0.002$	$73.22 \pm 0.01$
$\nu_2$	36.732	$0.104 \pm 0.002$	$73.33 \pm 0.01$

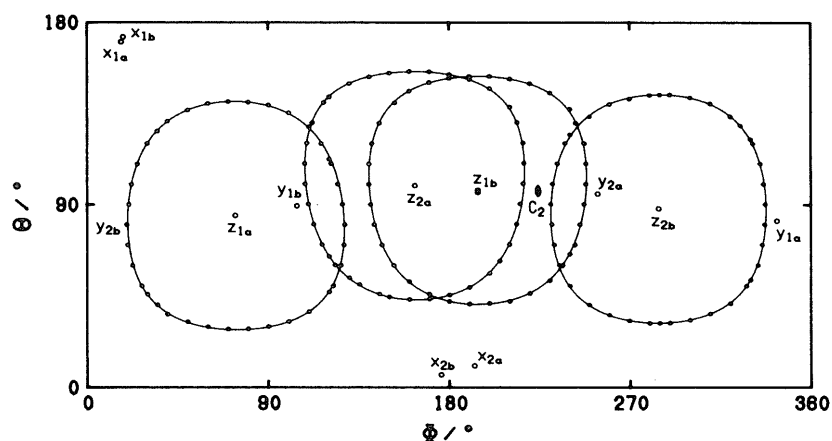


Fig. 1. Zero-splitting patterns on the  $^{35}\text{Cl}$  resonance lines in 2, 6-dichlorobenzonitrile.

ここで、 $\theta$  および  $\phi$  は余緯度および方位角を、 $\eta$  は非対称定数を表す。結合定数 ( $e^2 Qqh^{-1}$ ) は、次式により決定した。

$$2\nu = (e^2 Qqh^{-1}) (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 $\nu$  は観測した共鳴周波数を表す。決定した NQR パラメータを表 1 に示す。

C-Cl 結合間の角度を推定するために、 $\eta$  の値がそれほど大きくないことから、場勾配  $z$  軸が結合軸と平行であると仮定した。これらの角度を表 2 に示す。同一分子に属する 2 つの C-Cl 結合の間の角度は約  $120^\circ$  であるので、これらの角度は  $120.78^\circ \pm 0.05^\circ$  および  $120.91^\circ \pm 0.04^\circ$  の 2 つの値が得られる。興味深いことは、同一の共鳴線から得られる 2 つの  $z$  軸が、これらの角度を与えることである。従って、異なった共鳴周波数を与える 2 種の分子が存在し、それぞれの分子の塩素原子は同一の共鳴周波数を与えるので、分子の対称性はよく、それぞれの分子は 2 回軸または対称面あるいはその両方をもっていることになる。従って、ニトリル基は 2 回軸上または対称面上にある。

ニトリル基および塩素原子が芳香環と同一面内にあると仮定すると、C-CN 結合の方向は 2 つの  $z$  軸の 2 等分線によって表すことができる。仮定された分子面および C-CN 結合軸の間の角度を表 3 に示す。また、表 2 と表 3 の結果から得られる結晶中の分子の相対的な配向を図 2 に示す。図において、塩素に付けた番号は対応する共鳴線の番号を表す。表 3 から明らかなように、2 種の分子における対称軸 (または対称面) は直交しているが、分子面は平行ではなく、互いに約  $4.6^\circ$  の角度でわずかに傾いて配向している。

今までに調べた 2, 6-ジクロロベンジルクロリド、2, 6-ジクロロベンズアルデヒドにおいても、同様に 2 本の共鳴線が観測されたが<sup>1-3)</sup> これらの結晶では

Table 2. Angles (/degree) between the efg  $z$  Axes

	$z_{1b}$	$z_{2a}$	$z_{2b}$	$C_2^a)$
$z_{1a}$	$120.78 \pm 0.05$	$90.00 \pm 0.05$	$30.98 \pm 0.05$	$29.61 \pm 0.04$
$z_{1b}$		$31.02 \pm 0.04$	$89.98 \pm 0.05$	$29.61 \pm 0.04$
$z_{2a}$			$120.91 \pm 0.04$	$60.46 \pm 0.03$
$z_{2b}$				$60.45 \pm 0.04$

a) The  $C_2$  axis represents the two-fold axis.

Table 3. Angles (/degree) between the C-CN Bond Directions and the Molecular Planes.

Bond or Plane	C-CN(2) <sup>a,b)</sup>	Plane(1)	Plane(2)	$C_2^c)$
C-CN(1)	$90.00 \pm 0.04$	$0.00 \pm 0.00$	$4.55 \pm 0.05$	$90.00 \pm 0.02$
C-CN(2)		$4.50 \pm 0.05$	$0.00 \pm 0.00$	$0.01 \pm 0.04$
Plane(1)			$4.56 \pm 0.05$	$0.09 \pm 0.04$
Plane(2)				$0.09 \pm 0.04$

a) The directions of the C-CN bond is approximated by the bisector between the two C-Cl bonds. b) The number in the parentheses indicates that the bond or plane belongs to the molecule giving the corresponding resonance line. c) The  $C_2$  axis represents the two-fold axis.

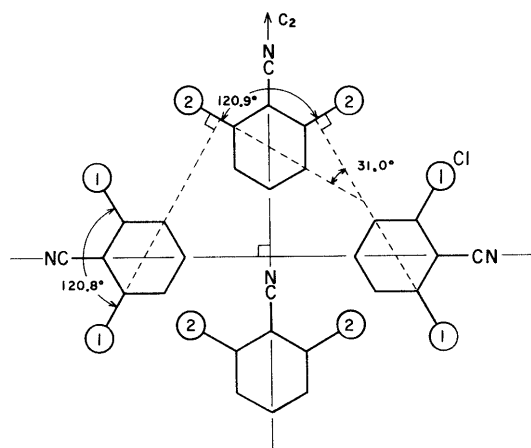


Fig. 2. Relative orientations of 2, 6-dichlorobenzonitrile molecules in a crystal.

結晶学的には1種の分子のみ存在して、2本の共鳴線は同一分子内の2つの塩素原子に帰属された。共鳴線の分裂は、主として非対称な分子間相互作用およびそれに伴って生じる分子の歪に起因すると結論された。しかし、DCBNの結晶ではそれらとは異なり、結晶中には2つの非等価な位置が存在し、個々の分子はその位置が異なっても、それぞれよい対称性をもっている。しかし、2本の共鳴線が観測されるのは、それぞれの結晶学的位置は対称性はよいが、物理的にやや異なった位置であることを示している。

同一分子内のC-Cl結合の間の角度は、2, 6-ジクロロベンズアルデヒド<sup>1)</sup>においては129.0°, 2, 6-ジクロロベンジルブロミド<sup>3)</sup>においては125.1°, 2, 6-ジクロロベンジルクロリド<sup>2)</sup>においては125.2°である。それに比較して、DCBNでは120.9°で、120°からのずれが非常に小さい。これはニトリル基が細い円筒状で、その立体障害がそれほど問題にならないためと考えられる。このことは、塩化スズ(IV)とニトリルの八面体錯体における錯体のシストランス異性性に関して<sup>35</sup>ClのNQRから得られた知見とも一致している<sup>8, 9)</sup> これらの錯体ではシス型をとるものが多いが、これはニトリル基が“細く尖った”置換基であるためとされている。

DCBMにおける $\eta$ の値は、2, 4, 6-トリクロロベンゾニトリルにおける値よりは2%程度小さいが、他の立体障害や強い分子間相互作用が問題とされないポリクロロベンゼンの誘導体におけるものと大差はない。従って、ニトリル基はC-Cl結合の二重結合性にそれほど影響を与えていない。一方、共鳴周波数は平均値において、2, 4, 6-トリクロロベンゾニトリル<sup>4)</sup>における値とほぼ同じである。しかし、その周波数は2, 6-ジクロロベンズアルデヒド<sup>1)</sup>や2, 6-ジ

クロロベンジルブロミド<sup>3)</sup>に比べて約1.5MHz、また、2, 6-ジクロロベンジルクロリド<sup>2)</sup>に比べると約2MHz高くなっている。従って、ニトリル基は $\pi$ 結合よりも $\sigma$ 結合の方に影響を与えているように見える。DCBNのC-Cl結合における単結合性、イオン結合性および二重結合性の平均の割合は、0.767:0.188:0.045と見積もられる<sup>10)</sup>。2, 6-ジクロロベンズアルデヒド<sup>1)</sup>、2, 6-ジクロロベンジルクロリド<sup>2)</sup>、および2, 6-ジクロロベンジルブロミド<sup>3)</sup>におけるC-Cl結合の平均の単結合性はそれぞれ0.73, 0.71および0.66であるので、それほど大きくはないが、DCBNにおいてはC-Clの単結合性が増加している。

### 参考文献

- 1) M. Mishima, *Bull. Shimane Med. Univ.*, **15**, 77 (1992).
- 2) M. Mishima, *Bull. Shimane Med. Univ.*, **16**, 41 (1993).
- 3) M. Mishima, *Bull. Shimane Med. Univ.*, **14**, 21 (1991).
- 4) H. Negita, K. Shibata, and T. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 678 (1975).
- 5) J. P. Bray, *J. Chem. Phys.*, **23**, 220 (1955).
- 6) K. Shimomura, *J. Phy. Soc. Jpn.*, **12**, 652 (1957).
- 7) C. Dean, *Phys. Rev.*, **96**, 1053 (1954).
- 8) P. G. Huggett, R. J. Lynch, T. C. Waddington, and K. Wade, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1980**, 1164.
- 9) M. Mishina and T. Okuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1206 (1990).
- 10) S. Kojima, K. Ttukada, and Y. Hinaga, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **10**, 489 (1954).

(Received October 3, 1994)