

(横浜市立大学・理) ○本多 尚・林 健太郎

[序論] フェノール誘導体であるクロロフェノールは、種々のpKaを持つアミン類と水素結合を形成して塩を作ることが知られている。当研究室では、以前、ペンタクロロフェノール塩の<sup>1</sup>H NMR測定を行い、①アミン類のpKaとケミカルシフト間の相関、②水素結合に寄与している水素のみ重水素置換した場合の、NMRスペクトルの変化を調べた。その結果、ペンタクロロフェノールのpKaと近いpKaを持つアミン類の塩の場合、O-HとN-Hに帰属できるピークが観測された。これは、ポテンシャルの形がダブルミニマム型で、O-HとN-Hの存在確率が等しいことが影響していると推測した。そこで、本研究ではトリクロロフェノールを用い、ペンタクロロフェノールで観測された結果と同じ傾向が得られるか確かめた。また、重水素置換により、<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトルが変化した。このような報告は多くないので、クロロフェノール全般で観測される結果なのか否か興味がある。また、ペンタクロロフェノールの場合、<sup>1</sup>Hがアミン側にしかないので、フェノールの電子的な変化を観測することができなかった。そこで、本研究では、pKa値が1~12までのアミン類を約10種類用い、これらのアミンとトリクロロフェノールの結晶を合成し、水素結合のpKa依存性や、同位体効果を固体<sup>1</sup>H MAS NMR測定で調べた。

[実験] NMR測定には Bruker 社製 Avance600 分光器を用いた。<sup>1</sup>H核の測定にはφ2.5 mmのZrO試料管を用い、30 kHzのMAS(Magic Angle Spinning)で測定を行った。共鳴周波数は600.13 MHzで、内部標準にシリコンゴム(δ=0.12)を用い、ケミカルシフトを求めた。なお、30 kHzの高速回転は、摩擦熱を引き起こし、試料内の温度が約40°C上昇してしまう。そこで、低融点の塩は、回転速度を落として、測定を行った。

試料は、トリクロロフェノールとアミン類の等量を混合し、アセトニトリルから再結晶を行った。重水素置換は、まず、トリクロロフェノールを水酸化ナトリウム水溶液に溶かし、ナトリウム塩を合成した。良く乾燥させたナトリウム塩に重塩酸を加え、トリクロロフェノール-*d*の結晶を得た。このトリクロロフェノール-*d*に上記同様、等量のアミン類をアセトニトリル溶媒を用いて加え、結晶化させた。重水素置換する際は、窒素雰囲気下で行った。

[結果と考察]

図1に得られた結晶の<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトルをのせる。10 ppmよりも低磁場側に観測された信号は、水素結合に寄与している水素のピークである。pKaが6.99のイミダゾールとの塩で、O-HとN-Hに帰属できる2本のピークが観測された。トリク

クロロフェノールのpKaが6.23であることを考慮すると、この結果は、ペンタクロロフェノールの結果に類似している。また、イミダゾールのpKaより小さいアミン類の場合、ケミカルシフトの値は

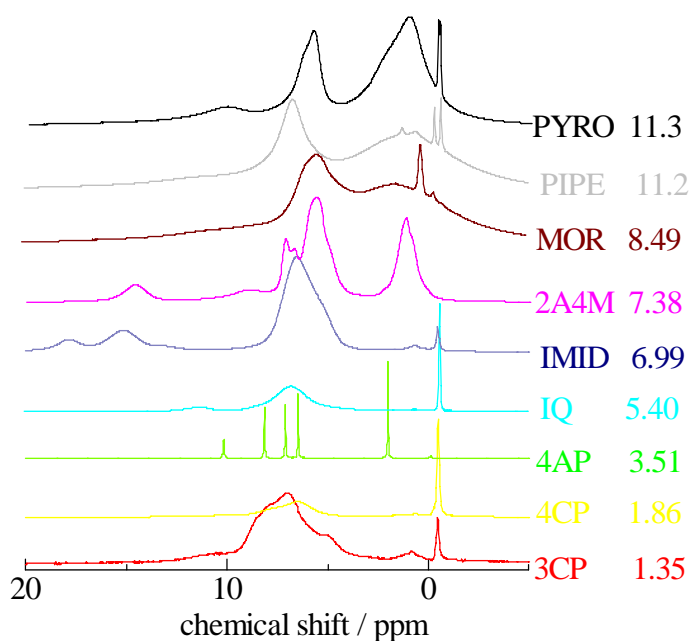


図1 種々のトリクロロフェノール塩の<sup>1</sup>H MAS NMR スペクトル。右側の数値は、アミン類のpKa

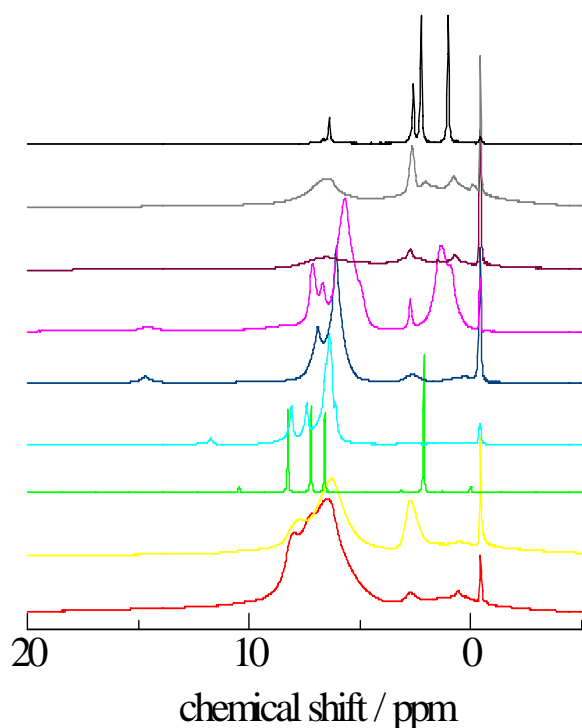


図2 重水素置換体の<sup>1</sup>H MAS NMR スペクトル。

の場合、ケミカルシフトの値はpKaとともに低磁場シフトしていくが、イミダゾールを堺にして、その傾向は反転した。この傾向もペンタクロロフェノールの場合と同様の結果である。次に、重水素置換したときの<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトルを図2にのせる。重水素置換することにより、pKaがイミダゾールよりも大きいアミン類の場合、高磁場側のアミン類に帰属できる線形に変化が見られた。一方、イミダゾールよりも小さなpKaのアミン類の場合、フェノール側の線形変化が見られた。これは、水素がアミンとフェノールのpKa差で、どちらに偏っているかということが関係していると考えられる。つまり、pKaが小さいアミンの場合、アミンは酸で、フェノールが塩基となり。水素原子を見出す確率がフェノール側で大きいことが考えられる。