

p-クロロ安息香酸塩における 水素結合の過大な H/D 同位体効果の原因の探索 (横浜市大院・総理) ○中野 亮, 本多 尚, 野呂 純子

《 序論 》

p-クロロ安息香酸のピロリジン塩とピペリジン塩（以下、それぞれをピロリジン塩、ピペリジン塩と略す）には、*b*軸方向と *c*軸方向の2種類の水素結合が波状に連なっている（図3）。これまで我々は、これら両塩において、水素結合中の水素を重水素置換することにより、分子全体の電子状態が大きく変化することを、固体 ^1H HS-MAS NMR 測定と ^{35}Cl NQR 測定で明らかにしてきた[1, 2]。得られている結果を図1、図2に示す。重水素置換によるこのような大きな変化はほとんど報告されていない。そこで本研究では、この大きな H/D 同位体効果の原因を調べた。

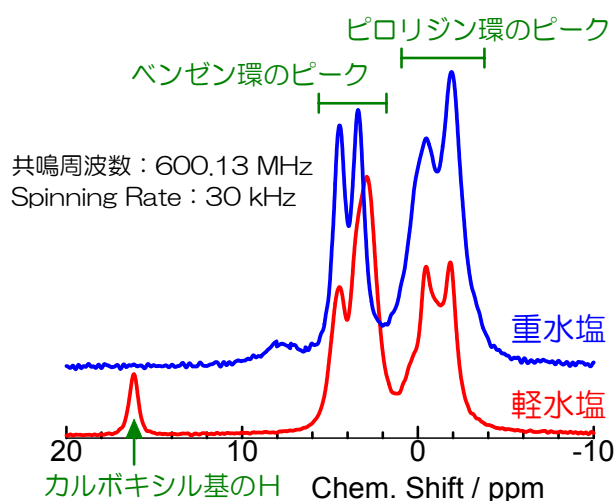


図1. 室温でのピペリジン塩の
固体 ^1H HS-MAS NMR スペクトル

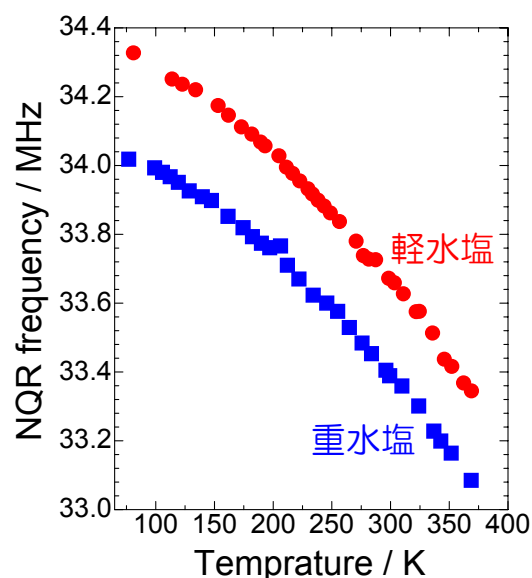


図2. ピペリジン塩の ^{35}Cl NQR
周波数の温度依存性

《 実験 》

(1) 試料調製

軽水塩：ベンゼン溶媒中で、等モルの *p*-クロロ安息香酸とピロリジン（またはピペリジン）を混合し、再結晶させた。

重水塩：軽水塩を窒素雰囲気下でメタノール- d_4 に溶解させ、溶媒を蒸発させた。この操作を3回繰り返し、重水素置換率を高めた。その後、脱水ベンゼンを用いて再結晶させた。これにより、水素結合中の水素のみが重水素置換した。

(2) 測定

水素結合中の水素の運動に関する情報を得るために、 ^1H NMR T_1 測定と ^2H NMR スペクトル測定を行った。 T_1 測定には、Bruker 社製 SXP 分光器（測定周波数：40.0 MHz）を用い、 ^2H NMR 測定には、Bruker 社製 MSL 300 分光器（測定周波数：45.9 MHz）を用いた。

さらに、重水素化による構造変化を調べるために、単結晶 X 線回折測定を行った。測定には Bruker 社製 SMART APEX CCD X 線回折装置を用い（光源：Mo-K α ，波長：71.073 pm）、解析ソフトには SHELXL 97 を用いた。

（３）量子化学計算

量子化学計算ソフト Gaussian 98W を用いて、NMR スペクトル、NQR 周波数、水素結合のポテンシャルのシミュレーションを行った。

《 結果と考察 》

ピロリジン塩の ^1H NMR T_1 測定において、重水素化による緩和時間の顕著な変化は観測されなかった。また、ピロリジン塩の ^1H T_1 および ^2H NMR 測定から、緩和時間が 100 s 以上と見積もられた。これらの結果から、水素結合中の水素はほとんど運動していないことが分かった。さらに、得られたピロリジン塩の ^2H NMR スペクトルから、2 種類の水素結合に関する情報を得た。

単結晶 X 線構造解析は 90 K で行った。ピロリジン塩の結果を図 3 と表 1 に示す。重水素化により、空間群などの変化は観測されなかったが、 c 軸方向と a 軸方向の格子定数が僅かに変化した。軽水塩と重水塩において、水素結合を形成している水素は、N 原子近傍に局在しており、イオン性が大きい結晶であることが分かった。これは緩和時間測定の結果と一致している。また、重水素置換により、 b 軸方向の O-N 距離に変化は観測されなかったが、N-H 距離は僅かに短くなった。量子化学計算を用いて、N-H 距離とケミカルシフトおよび NQR 周波数の関係をシミュレーションした。その結果、N-H 距離が小さくなると、NQR 周波数が低周波シフトし、図 2 の ^{35}Cl NQR 周波数測定の結果に一致した。また、図 1 の NMR スペクトルの線形変化にも矛盾を与えなかった。

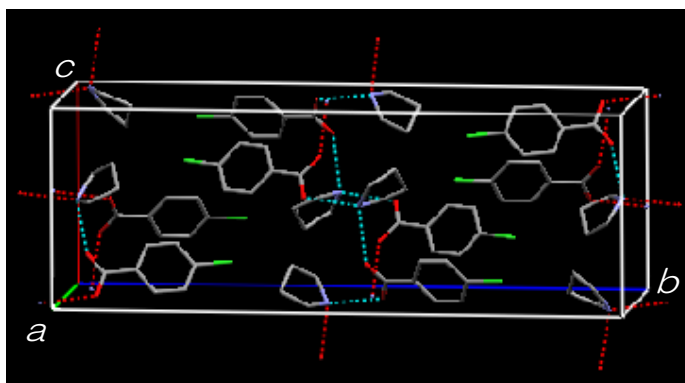


図 3. 90 K での単結晶 X 線構造解析によるピペリジン塩の構造

表 1. 90 K での単結晶 X 線構造解析によるピロリジン塩の格子定数 / pm

	a 軸	b 軸	c 軸
軽水塩	914.60(8)	2661.8(2)	941.52(8)
重水塩	918.70(12)	2663.3(4)	936.21(13)
軽水塩－重水塩	-4.10	-1.5	+5.31

- 参考文献：[1] 2002 年 分子構造総合討論会 要旨集 P351
[2] 2003 年 日本化学会 春季年会 要旨集 P612