

波状水素結合を有する結晶の¹H MAS NMRスペクトル

(横市大院・総合理) 本多 尚、中野 亮、姜 真臻

1. 序論

p-クロロ安息香酸、*p*-ブromo安息香酸およびハロゲンがメチル基に置換された *p*-トルイル酸は、ピペリジンやピロリジンと波状の水素結合を有する結晶を形成する。図 1 に *p*-クロロ安息香酸ピペリジニウム(PIC)の相対配置の様子を示した。図中の緑線(*b*軸方向)と紫線(*c*軸方向)が水素結合を表しており、*b*軸方向と *c*軸方向の水素結合が波状に連なっていることが分かる。報告されているX線構造解析によると、*p*-トルイル酸塩以外の4つの塩(PYC, PIC, PYB, PIB)は空間群 *Pbca* をとり、*p*-トルイル酸の2つの塩(PYT, PIT)は *P2₁/c* をとる。この水素結合の特徴として *b*軸方向と *c*軸方向の O---N 距離が異なることがあげられる。表 1 に示すように *b*軸方向の O---N 距離は、化合物に余り依存しないが、*c*軸方向の水素結合距離には僅かだが差が見られる。

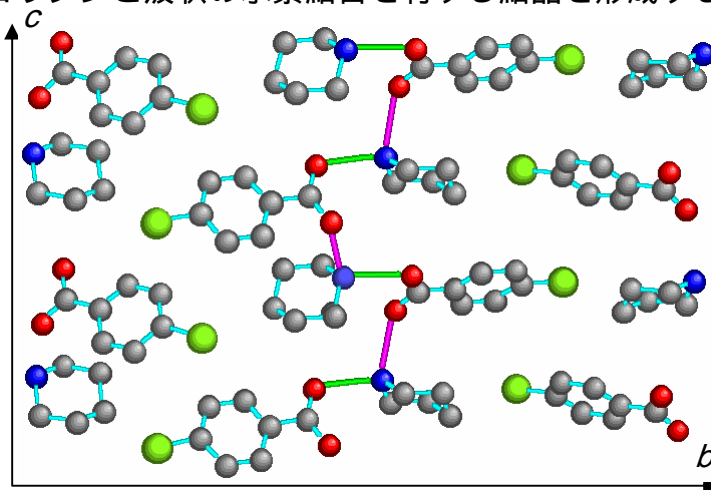


図 1 *p*-クロロ安息香酸ピペリジニウムの結晶構造の一部 赤は酸素、青は窒素、緑は塩素、緑線と紫線が水素結合を示している。

表 1 各塩の O---N 距離 / pm

	PYC	PYT	PIC	PIB	PIT
O---N(<i>b</i> 軸)	269.7	267.4	267.4	268.7	269.8
O---N(<i>c</i> 軸)	273.0	273.8	272.2	276.2	276.6

これまで我々は、PYC と PIC の水素結合中の水素を重水素置換すると、固体 ¹H HS-MAS NMR スペクトルと ³⁵Cl NQR 周波数が大きく同位体シフトすることを示してきた(図 2、図 3)。単結晶X線測定を行い、その結果をもとに量子化学計算を行ったところ、NQR 周波数は結晶構造の微小変化の影響を強く受けることが明らかになったが、¹H NMR スペクトルの場合、線幅が大きいため、NQR 周波数に比べて十分な解析ができなかった。そこで、本研究では ¹H-¹H 核間の磁気双極子相互作用を小さくするために PIC-*d*16 を合成し、1%程度しか含まれない ¹H の信号を検出し、ケミカルシフトの解析を行った。また、比較のために PIB, PYB, PIT, PYT についても実験を行った。

2. 実験

試料は報告されている方法で調整した。また、PIC-*d*16 は、*p*-クロロ安息香酸-*d*4(CDN Isotopes, Inc. 99.3%D)とピペリジン-*d*11(CDN Isotopes Inc. 98.5%D)をメタノール-*d*(CIL Inc.)中で結晶化させて得た。NMR 測定には Bruker 社製 Avance600 分光器を用いた。MAS の回転速度は 30 kHz であった。得られ

た結果を解析するために Gaussian03W を使い、ケミカルシフトのシミュレーションを行った。用いた基底系は B3LYP/6-311++G** である。この基底関数は水素結合のポテンシャル計算にも用いた。

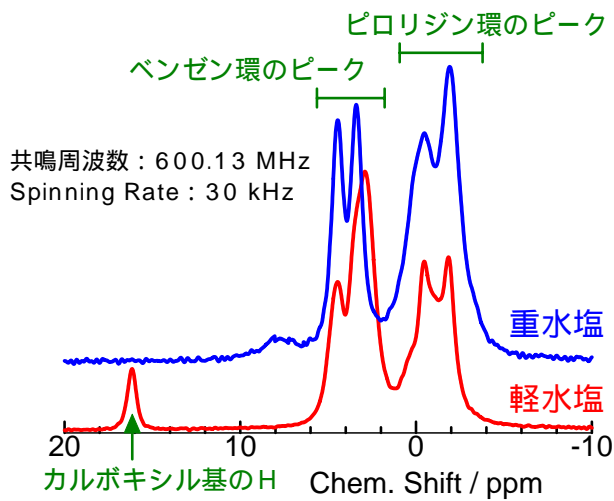


図 2 . 室温での PIC の固体 ^1H MAS NMR スペクトル

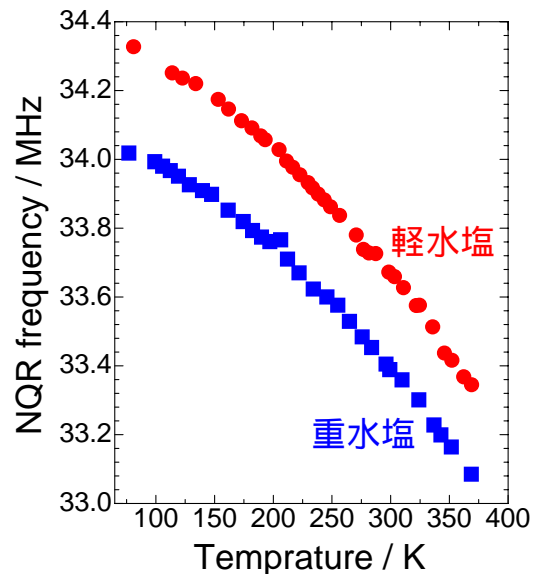


図 3 . PIC の ^{35}Cl NQR 周波数の温度依存性

3. 結果と考察

図 4 に *p*-クロロ安息香酸ピペリジニウムのスペクトルを示す。PIC-*d*16 や PIC-*d*14 のような重水素置換体試料を用いると、線幅が小さくなり、ケミカルシフトを決められる反面、分子内で重水素置換率が異なるため、スペクトルの面積比などが PIC や PIC-*d*2 と異なったスペクトルが得られる。しかし、PIC-*d*16 から PIC-*d*14 を作成したので、ピペリジン由来のピークが広い範囲に分布したことが読み取れる。ケミカルシフトのシミュレーション結果は、N-H 距離が小さくなるほどピペリジン環のピーク数が増えることを示しており、実測スペクトルをよく説明できる。NQR 周波数の同位体効果の原因である結晶構造の微小変化では、ケミカルシフトが広い範囲に分布しないので、NMR スペクトルは N-H 距離の寄与が大きいといえる。PIB, PYB, PIT, PYT の NMR スペクトルの結果も報告する。

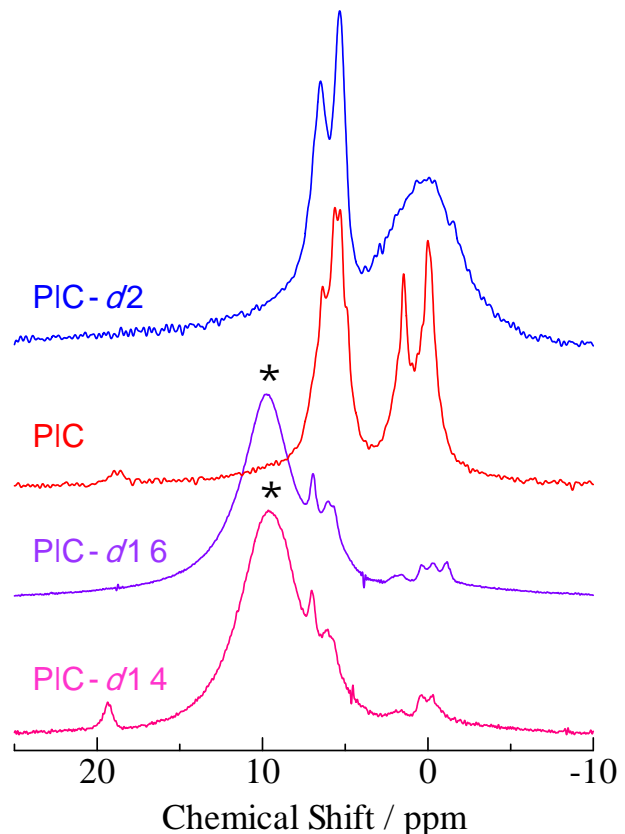


図 4 *p*-クロロ安息香酸ピペリジニウムの ^1H MAS NMR スペクトル
 PIC-*d*2 ... 重水塩 PIC-*d*16 ... すべて D
 PIC-*d*14 ... 水素結合部位のみ H
 * ... 試料管の信号