

## 波状水素結合を有する塩における水素結合の同位体効果

(横浜市大・理) 姜 真臻・ 本多 尚・中野 亮

## [序論]

ピペリジンとピロリジンは、*p*-位に Cl, Br, CH<sub>3</sub> 基を有する安息香酸誘導体と水素結合を形成し、結晶化する。これらの塩は、図1に示すように結晶内で水素結合が波状に連なっているという特徴を持っている。この水素結合中の水素原子のみ重水素置換すると、これまでほとんど報告されていない大きな同位体効果が *p*-クロロ安息香酸塩の <sup>35</sup>Cl NQR 周波数および <sup>1</sup>H MAS NMR スペクトルで観測された(図2、3)。この同位体シフトの原因を明らかにするために、本研究では *p*-位の Cl を Br, CH<sub>3</sub> 基に置換した *p*-ブromo安息香酸とトルイル酸を用い、<sup>1</sup>H MAS NMR 測定を行った。また、報告されている結晶構造\*をもとに水素結合のポテンシャル計算を行い、実験結果と比較した。なお、報告されている水素結合距離は表1の用になっている。

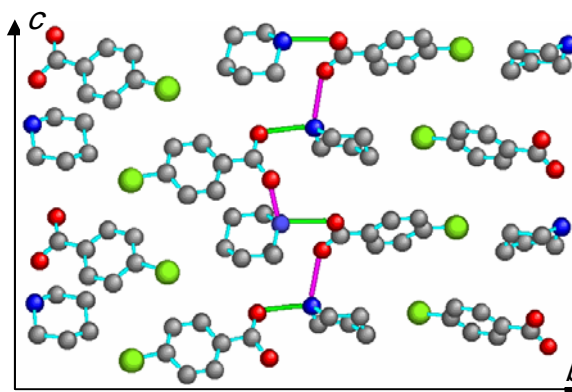


図1 *p*-クロロ安息香酸ピペリジニウムの結晶構造の一部 赤は酸素、青は窒素、緑は塩素、緑線と紫線が水素結合を示している。

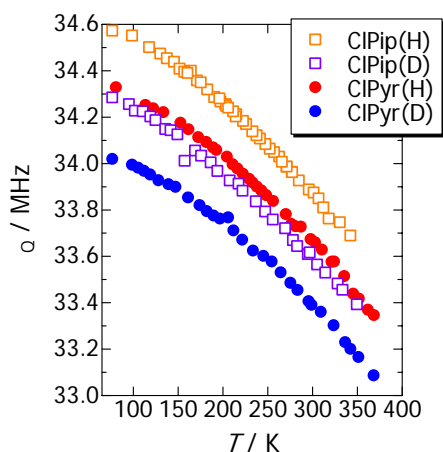


図2 <sup>35</sup>Cl NQR 周波数の温度変化  
CIPipとCIPyrは、それぞれ *p*-クロロ安息香酸のピペリジン塩とピロリジン塩を表す。( )内のHとDは水素結合部分の水素の種類を示している

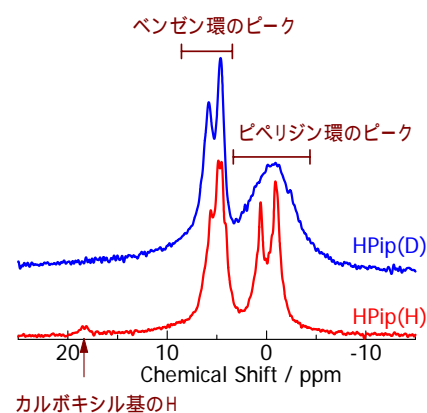


図3 *p*-クロロ安息香酸ピペリジニウムの<sup>1</sup>H MAS NMR スペクトル  
HPip(D)とHPip(H)は、水素結合部分の水素が重水素と軽水素の塩を意味している

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

\* S.Kashino, *et. al.*, *Acta Cryst.*, **B28**, 1374 (1972). S.Kashino, *Acta Cryst.*, **B29**, 1836 (1973). S.Kashino, *et. al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1717 (1978).

### [実験]

各試料の軽水塩は、当量の酸(*p*-クロロ安息香酸、*p*-ブromo安息香酸、*p*-トルイル酸)と塩基(ピペリジン、ピロリジン)を混合して得られた。溶媒にはベンゼンを用いた。水素結合部分のみ重水素置換した塩(重水塩)は、メタノール-*d*(CIL Inc. 99%D)から得た。

<sup>1</sup>H MAS NMR 測定には、Bruker 社製の Avance 600 分光器を用いた。磁場は 14 T で、<sup>1</sup>H 核の Larmor 周波数は 600.13 MHz である。試料は直径 2.5 mm の ZrO ロータに入れ 30 kHz のスピニング速度で回転させた。

量子化学計算には、Gaussian 03W を用い、水素結合のポテンシャル計算と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。

### [結果と考察]

得られたスペクトルの一部を図 4 に示す。Cl 塩では、NMR 線形に大きな同位体効果が見られたが、Br 塩では、小さな変化しか見られなかった。この結果を考察するために、量子化学計算を行い、水素結合のポテンシャルを求めた。これらの塩では波状水素結合を有するので、結晶の *b* 軸方向と *c* 軸方向の水素結合の様子が異なっている。そこで、*b* 軸と *c* 軸について計算を行ったので、図 5 に示すポテンシャル曲面が得られた。図 5 で *c* 軸方向の水素原子が N 側に近づくとき *b* 軸方向の水素原子はダブルミニマム型のポテンシャルを取ることが全ての塩で確認できた。また、*c* 軸方向の水素結合は *p*-クロロ安息香酸ピロリジニウム(PYC)以外、シングルミニマム型を取ることも明らかになった。NMR スペクトルの線形シミュレーションを行ったところ、*c* 軸方向の水素原子の位置を変えると、ピペリジン環、ピロリジン環の信号が変化することも明らかになった。また、*b* 軸方向の水素原子の位置は安息香酸と塩基の信号に影響を与えることも明らかになった。

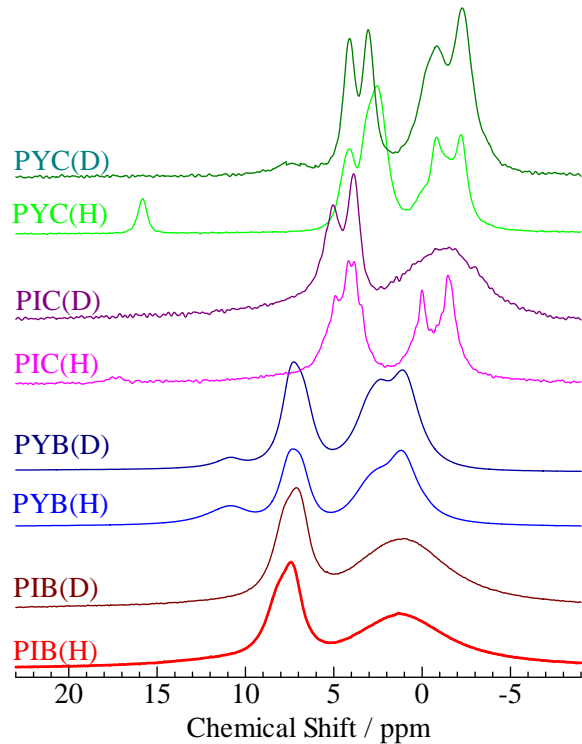


図 4 *p*-ブromoおよび*p*-クロロ安息香酸のピペリジンとピロリジン塩の<sup>1</sup>H MAS NMR スペクトル  
( )内は水素結合の水素の種類を示している

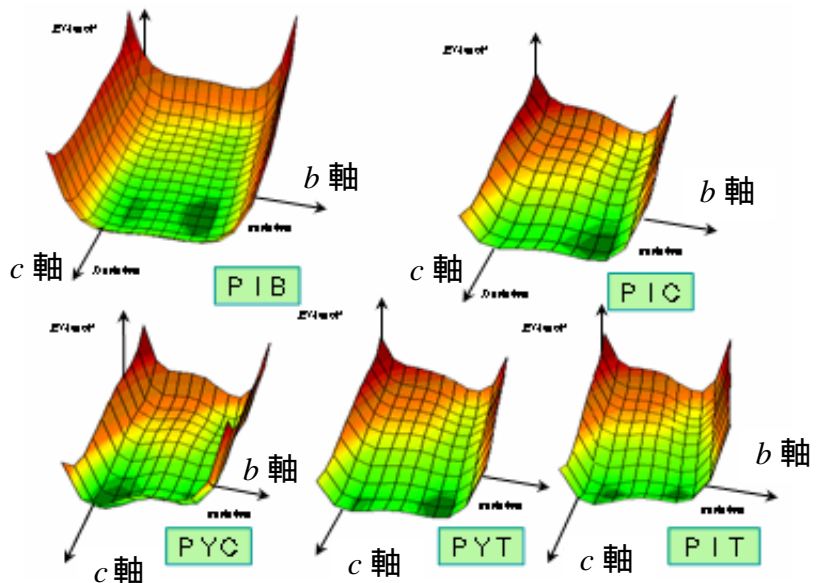


図 5 量子化学計算から得られた各塩のポテンシャル曲面  
各軸原点の原点は O 原子