



Title	ピペリジンとパラ置換安息香酸との1 : 1付加化合物の水素結合と結晶構造
Author(s)	柏野, 節夫
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30993
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【34】

氏名・(本籍)	かし 柏	の 野	せつ 節	お 夫
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	2957	号	
学位授与の日付	昭和48年12月15日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	ピペリジンとパラ置換安息香酸との1:1付加化合物の水素結合と結晶構造			
論文審査委員	(主査) 教授	角戸 正夫		
	(副査) 教授	森本 信男	教授	千原 秀昭
	教授	桐山 良一		

論 文 内 容 の 要 旨

本研究はピペリジンとカルボン酸との1:1付加化合物中における構成成分間の水素結合の様式を実験的に解明することを目的として、一連のP-置換安息香酸とピペリジンとの付加化合物を固体状態で単離し、そのうち9種の化合物について格子定数と空間群とを決定し、5種の化合物について3次元X線回折データによる結晶構造解析を行なったものである。

本論文は3章からなり、第1章では、固体付加化合物の単離、赤外線吸収スペクトル、ベンゼン中での会合状態、結晶学的データについて述べた。第2章では、3つの同型化合物、ピペリジニウムP-ブロム、P-クロルおよびP-メチルベンゾエートの結晶構造の解析により、これらの化合物中の水素結合の様式を明らかにし、水素結合が3つの化合物の結晶構造をどのように規定しているかについて考察した。また、この結果にもとづいて関連化合物の同型関係についても考察した。第3章では、ピペラジニウムテレフタレートおよびピペリジニウムP-オキシベンゾエートの結晶構造解析を行ない、結晶構造のちがいによって $N^+ - H \cdots O^-$ 水素結合系がどのような影響を受けるかを見ようとした。最後に、本研究で行なった結晶構造解析の結果を比較して、 $N^+ - O \cdots O^-$ 水素結合系の一般的様相について述べた。

以下に各章の内容の要旨を述べる。

第1章 付加化合物の単離と確認

1・1 付加化合物の単離

次の12種の付加化合物を固体状態で単離した。ピペリジニウムベンゾエートおよびその1水和物、ピペリジニウムP-メチル、P-クロル、P-ブロム、P-ニトロおよびP-オキシベンゾエート、ピペラジニウムテレフタレート、ピロリジニウムP-メチル、P-クロル、P-ブロムおよびP-オキシベンゾエート。

1・2 赤外線吸収スペクトル

ピペリジニウムベンゾエート、ピペリジニウムP-メチル、P-クロル、P-ブロムおよびP-ニトロベンゾエートについて赤外線吸収スペクトルをKBr錠剤法により測定し、対応する安息香酸のナトリウム塩のものと比較した。いずれの化合物でも、イオン化していないカルボニル基に特有な 1700cm^{-1} 付近の吸収は観測されず、カルボキシレートイオンの逆対称および対称伸縮振動による吸収が、それぞれ 1550 および 1380cm^{-1} 付近に観察され、これらの化合物中で酸成分および塩基成分はほとんど完全にイオン化している。逆対称伸縮振動の位置には付加化合物とナトリウムイオンとで意味のある差異が認められないのに対して、付加化合物の対称伸縮振動はナトリウム塩に比べ明らかに低波数側に移動することが認められた。

1・3 ベンゼン中での会合状態

ピペリジニウムベンゾエート、ピペリジニウムP-メチルおよびP-ブロムベンゾエート、およびピロリジニウムP-メチルおよびP-ブロムベンゾエートについて、ベンゼン中で蒸気圧降下法によって分子量を測定し、会合状態を調べた。 25°C で、 $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{m}$ の濃度範囲で、これらの付加化合物はベンゼン中で二量体として存在することが見出された。

1・4 結晶学的データ

ピペリジニウムP-メチル、P-ブロム、P-クロルおよびP-オキシベンゾエート、ピペラジニウムテレフタレート、およびピロリジニウムP-メチル、P-ブロム、P-クロルおよびP-オキシベンゾエートの単結晶を作り、格子定数および空間群を決定した。ピペリジニウムP-メチル、P-ブロムおよびP-クロルベンゾエート、およびピロリジニウムP-ブロムおよびP-クロルベンゾエートの5種の化合物およびピペリジニウムP-オキシベンゾエートとピロリジニウムP-オキシベンゾエートとがそれぞれ同型であることを見出した。

第2章 付加化合物の水素結合と同型関係

2・1 3つの同型化合物、ピペリジニウムP-ブロム、P-クロル、およびP-メチルベンゾエートの結晶構造

ピペリジニウムP-ブロム、P-クロル、およびP-メチルベンゾエートの結晶構造および分子構造を決定した。その結果、つぎのことが結論された。i) 結晶中で酸成分と塩基成分とはピペリジニウムイオンの窒素原子とベンゾエートイオンのカルボキシル酸素原子とを結ぶ2種類の $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{O}^-$ 水素結合($2.67\sim 2.70\text{Å}$ および $2.72\sim 2.77\text{Å}$)によって結ばれている。ii) 窒素原子のまわりの酸素原子の配位は正四面体的であり、 $\text{C}-\text{N}\cdots\text{O}$ 角が正四面体角に近い方が水素結合距離が短い。この角が正四面体角に近いことが $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{O}^-$ 水素結合の生成のために望ましい条件であると考えられる。

iii) これらの化合物では、ピペリジニウムイオンとベンゾエートイオンとを2回らせん軸のまわりに配列することにより、水素結合生成のための幾何学的条件といわゆる“principle of maximum hydrogen bonding”がよく満足される。これが3つの化合物を同型にしている主要な因子であると考えられる。iv) iii)で述べた酸成分と塩基成分の配列様式により結晶構造が決められており、この配列の仕方は部分的にゆるい分子間接触を生じさせている。したがって、結晶構造および充てんの仕方は水素結合の幾何学的条件によって大きく支配されるといえる。v) 3つの同型化合物で水素結合の距

離はほとんど同じであり、置換基の電子吸引効果は認められない。これは密な分子間接触のため、それ以上水素結合が短くなることがさまたげられているためと考えられる。この意味で、水素結合の距離は分子間接触によって支配されるといえる。Vi) 付加化合物中で、酸成分は完全にイオン化している。しかし、P-メチルおよびP-ブロムベンゾエートイオンで2つのC-O結合距離およびC-C-O角には意義のある差異が認められる。

2・2 関連付加化合物の同型関係

2・1の結果にもとづいてピロリジニウムP-ブロムおよびP-クロルベンゾエートに見られる同型関係を論じた。さらに、空間群の異なるピロリジニウムP-トルエートの構造をも論じた。これらすべての化合物において、ピロリジニウムイオンとベンゾエートイオンとは、ピペリジニウム化合物で見られたと同様に、2回らせん軸のまわりに配列していることが明らかになった。これらは水素結合が結晶構造を規定する重要な因子であることを示す実験的証拠である。

第3章 $N^+-H\cdots O^-$ 水素結合系におよぼす結晶構造の若干の影響

3・1 ピペラジニウムテレフタレートの結晶構造

ピペラジニウムテレフタレートの結晶構造および分子構造を決定した。結晶中で、ピペラジンの窒素原子とC映進面に関係づけられる酸の2つのカルボキシル酸素とが2種の $N^+-H\cdots O^-$ 水素結合(2.74および2.62Å)によって結ばれており、3次元水素結合網目が形成されている。結晶構造の変化にもかかわらず $N^+-H\cdots O^-$ 水素結合の幾何学的特徴は、ピペリジニウム化合物において見られたと同様である。水素結合系の正四面体的配置はカルボキシル基がベンゼン環の平面から17.3°と大きく回転することにより実現されている。

3・2 ピペリジニウムP-オキシベンゾエートの結晶構造

ピペリジニウムP-オキシベンゾエートの結晶構造および分子構造を決定した。酸および塩基成分は2種の $N^+-H\cdots O^-$ 水素結合(2.69および2.80Å)によって結ばれており、さらに $O-H\cdots O^-$ 水素結合(2.63Å)によって酸同志が結ばれ、3次元水素結合網目を形成している。この化合物では正四面体角に近いC-N \cdots O角(107.4および108.8°)をもつ水素結合(2.80Å)の方がC-N \cdots O角99.0および111.8°をもつ水素結合(2.69Å)よりむしろ長く、結晶構造の影響が認められる。前者の結合が長いのは分子間接触によって説明でき、後者の水素結合が短かいのは $O-H\cdots O^-$ 水素結合の影響と考えられる。

3・3 固体1:1付加化合物中の $N^+-H\cdots O^-$ 水素結合の一般的様相

5種の付加化合物の構造解析結果を比較することにより次のことが明らかになった。i) すべての付加化合物で酸成分および塩基成分は2種類の $N^+-H\cdots O^-$ 水素結合によって結ばれており、C-N \cdots O角は本質的に正四面体的である。ピペリジニウムP-オキシベンゾエートを除き、C-N \cdots O角が正四面体角に近い水素結合の方が結合距離が短い。したがって、C-N \cdots O角は水素結合距離を支配する重要な因子であるといえる。ii) カルボキシレートイオンのC-O結合距離およびC-C-O結合角を検討することにより、カルボキシレートイオンの2つの酸素原子のうち、より短かい水素結合に関与している酸素原子上により多くの負電荷が存在している傾向が認められる。

3・4 ベンゼン中におけるピペリジニンと安息香酸類の1:1付加化合物の構造モデル

赤外線吸収スペクトル、分子量測定結果および構造解析の結果にもとづいて、ベンゼンに可溶性の付加化合物のベンゼン中での構造モデルを提案した。

論文の審査結果の要旨

柏野君の論文は、ピペリジンとカルボン酸との1:1付加化合物中における構成成分間の水素結合の様式を実験的に解明することを目的として、一連のP-置換安息香酸とピペリジンとの付加化合物、すなわちピペリジニウムベンゾエートおよびその1水和物、ピペリジニウムP-メチルP-クロル、P-ブロム、P-ニトロおよびP-オキシベンゾエート、ピペラジニウムテレフタレート、ピロリジニウムP-メチル、P-クロル、P-ブロムおよびP-オキシベンゾエート、の12種類の結晶状単離付加物で、そのうち9種の化合物について格子定数と空間群とを決定し、5種の化合物について3次元X線解析によりその結晶構造と精密な分子構造を決定して、これら結合の樫動に新しい解釈を与えたものである。論文は3章からなる。第1章では、上記付加化合物の単離とその性状の検討を行ない、それらの赤外線吸収スペクトルを測定し、分子量測定も行なってその会合状態を調べた。その結果、これら二量体における両成分はほとんど完全にイオン化していることが確認された。またこれらのX線回折データによる結晶学諸定数から、9種の結晶について同型性の分類を行なった。

第2章は結晶構造解析で、ピペリジニウムP-ブロム、P-クロル、P-メチル-ベンゾエートの3種についていずれもR値10%以下の精密な解析を行ない、N-H...O型水素結合の2種の形式を見出し、それぞれの強さと結合方向の関係を明らかにした。

第3章ではピペラジニウムテレフタレートおよびピペリジニウム、P-オキシベンゾエートの2種の精密な構造解析を行ない、上記N-H...Oと共にO-H...O型結合の状態についても検討し、最後にこれら付加物の結合性と水素結合の役割についての整理を行なった。

以上の研究の結論は、1) 1:1付加化合物中で酸および塩基成分は2種の $N^+H\cdots O^-$ 水素結合によって結ばれている。2) 窒素原子のまわりの配位は本質的に正四面体的で、この配位角は結晶構造および水素結合の長さを規定する上に重要な役割を果す。3) カルボキシレートイオンの構造は短かい $N^+H\cdots O^-$ 水素結合の影響を受けるようであると要約できる。

以上同君の論文は上記イオン性一連の2量体の結合を、X線による構造解析によって、それらの結晶中の水素結合の樫動から整理し、解明したもので、理学博士の論文として十分の価値あるものと認める。