

氏名	岬 真太郎		
学位の種類	学 術 博 士		
学位授与番号	博甲第 736 号		
学位授与の日付	平成元年3月28日		
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)		
学位論文題目	Crystal structures and short hydrogen bonds of acidic salts of carboxylic acids and amines カルボン酸とアミンとの酸性塩の結晶構造と短い水素結合		
論文審査委員	教授 灰佐雅夫	教授 西村範生	教授 河原 昭
	教授 佐藤公行	教授 早津彦哉	

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

X線構造解析法を用いて、カルボン酸酸性塩の結晶におけるアニオン中の非常に短い O-H·····O水素結合(約 2.5 Å 以下)の幾何学を得、結晶学的に対称な O···H···O 水素結合に関与している水素結合の真の対称性を明らかにする目的で、これまでの一連の研究でカチオンとして用いられていた対称性の高いアルカリ金属の代わりに、対称性の低いアミン類を用いた。Piperidinium Hydrogen bis(p-methylbenzoate)と 4-Methylpiperidinium Hydrogen Bis(p-methylbenzoate)の結晶の研究に引き続き本研究では、Pyrrolidinium Hydrogen Bis(p-methylbenzoate), Hexamethyleneiminium Hydrogen Bis(p-methylbenzoate), Piperidinium Hydrogen Bis(p-bromobenzoate)及び 2-Methylpiperidinium Hydrogen Bis(p-chlorobenzoate)の二形について研究した。

三次元X線構造解析の結果により、次の事実が見いだされた。

- I) カチオンとアニオンを結び付けている N-H·····O水素結合の様式は、カチオンの対称性により3通りがある。
- II) カチオンとしてアミン類を用いた場合でも、アニオン中の O-H···O水素結合は 2.437 - 2.538 Å で、他のいくつかの酢酸及び安息香酸類のアルカリ金属酸性塩に見られるように短い。
- III) 同じアニオンでも、その対称性は結晶間で変わり得る。
- IV) O-H·····O水素結合の O···O距離は、その水素結合が対称性を持っているときの方が、非対称なときよりも短い。

V) $O\cdots H\cdots O$ 水素結合の disorder を意味する KKM 効果は、 $O\cdots O$ 距離よりも、その水素結合を形成している OCO 平面間の段差に依存している。

以上の事実より、カルボン酸酸性塩におけるアニオン中の短い $O-H\cdots O$ 水素結合の対称性は、化合物固有の性質ではなく、結晶学的環境に依存するものであり、結晶学的に対称な $O\cdots H\cdots O$ 水素結合であってもその結合に関与している水素原子は、真に対称要素上に位置していないと結論付けられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は結晶構造のみならず蛋白質や核酸の分子構造までも支配する重要な因子である水素結合の基礎的研究である。水素結合の本質の解明に資する実験情報を拡張する為に、これまでの研究では専ら金属イオンに限られていたカチオンを、対称性が低く嵩張った異節環状アンモニウムに拡張して、短くて強い水素結合の存在が期待されるカルボン酸の酸性塩の結晶化を試み、得られた結晶の構造を X 線回折を利用して解析している所に特長がある。解析の結果から確立された重要な知見は次のようである。(1) カチオンを対称性の低い嵩張ったイオンに変えても、アニオン中の $O-H\cdots O$ 水素結合は金属イオンの酸性塩のものと同様に短くて強い。(2) $O\cdots O$ 距離は対称性のものが一般的に非対称性のものより短い。(3) 水素結合の対称性を支配するアニオンの対称性は、同一のアニオンでも、カチオンとの相互配列により変化する。このことは Disorder の現象と二形の現象とを利用して確認された。(4) 水素結合が結晶学的に中心対称的であっても、水素原子が対称中心に局在しない KKM 効果が OCO 平面の段差が大きいつきに出現する証例を観察した。(5) カチオンとアニオンとを結ぶ $N-H\cdots O$ 水素結合の様式はカチオンの対称性に依存し、 2_1 螺旋か対称中心かの関係で伸びた水素結合鎖を形成するものと対称中心の回りに閉じた環を形成するものがある。此等の研究成果は四報の論文に纏められ、第一報は日本化学会の欧文誌に、第二報は国際結晶学会誌に発表され、第三報、第四報は国際結晶学会誌に受理されて印刷中である。以上の事を総合して、本論文は学位論文として十分なものであると判定する。