

学位論文題名

Structural studies of 2, 3- and 4-pyridinecarboxylic acid methyl esters by gas-phase electron diffraction and $^1\text{H-NMR}$ using a liquid crystal solvent(気体電子回折と液晶溶媒を用いた $^1\text{H-NMR}$ による2-,3-および4-ピリジンカルボン酸メチルエステルの分子構造の研究)

学位論文内容の要旨

ピリジン環に1個の置換基を持つ分子では、環の窒素原子の位置によって3種の構造異性体が存在する。このような異性体の結合距離や角度を精密に測定し、異性体間での構造を比較、検討することは、化学結合の性質を理解する上で興味深い。しかしこのような分子の気相での構造決定の例は非常に少なく、ピリジンの場合は皆無と言ってよい。本研究の目的は2-,3-および

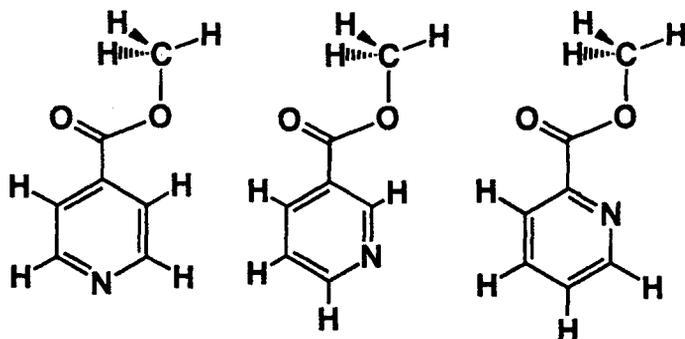


図 左からイソニコチン酸メチル、ニコチン酸メチル、ピコリン酸メチル

4-ピリジンカルボン酸メチルエステル(図)を対象にその分子構造を実験的に明らかにすることである。以下では図に示したようにそれぞれの慣用名を用いる。

ニコチン酸メチル、ピコリン酸メチルはピリジンとメトキシカルボニル基を結ぶC—O結合を軸とした内部回転によって2種類のコンホマーの存在が考えられる。ニコチン酸メチルについては、過去に分子軌道法計算や双極子モーメントの測定からコンホメーションに関する研究が報告されているが、結合距離や結合角に関する研究はない。また他の2種の分子については、分子構造に関する研究は報告されていない。

本研究ではまず気体電子回折により各構造異性体の分子構造を精密に決定し、コンホマーの存在比を求めた。回折実験では、ノズルと試料を50~90°Cに加熱し回折写真の撮影に十分な試料の蒸気圧を得た。これら3種の分子では、原子対の数が多く、対称性が低いので、電子回折の実験だけではすべての構造パラメータを独立に求められない。このためまずピリジン環と置換基の骨格構造はそれぞれ平面であると仮定した。次に *ab initio* 計算(RHF/6-31G*)を行い、類似の構造パラメータ間の差を計算から得た値に等しいと仮定した。また *ab initio* 計算(RHF/4-21G)で力の定数を求め、その力の定数を実測の振動数を再現するようにスケージングし、解析に必要な平均振幅と短縮補正値を計算した。ニコチン酸メチル、ピコリン酸メチルでは、s-trans体(図に示したコンホ

マー) と *s-cis* 体のコンホマーが存在するので、それぞれ両者の存在比を求めた。

解析の結果から以下のことが明らかになった。3分子とも平衡状態では、骨格構造は平面である。これはピリジン環と置換基の間に共役が存在することを示している。ニコチン酸メチルとピコリン酸メチルについては、*s-trans* 体の方がより安定であり、その存在比はそれぞれ $75 \pm 25\%$ 、 $77 \pm 23\%$ である。これは *ab initio* 計算で求めた存在比、それぞれ 60% 、 92% と実験誤差内で一致する。3種の分子のピリジン環部分の構造は誤差内で一致する。ピリジン環と置換基を結ぶ C-C 単結合距離はニコチン酸メチル (1.480 \AA) だけが、イソニコチン酸メチル (1.499 \AA)、ピコリン酸メチル (1.497 \AA) と比較すると短く、3種の構造異性体の中で異なることを見いだした。これはニコチン酸メチルでは他の2種の分子と比較して、電子がより非局在化していることを示している。(O=C)O 単結合距離は、共役構造を持たない酢酸メチル (1.360 \AA) と比較するとアクリル酸メチル (1.349 \AA) は短く、イソニコチン酸メチル (1.331 \AA)、ニコチン酸メチル (1.331 \AA)、ピコリン酸メチル (1.325 \AA) の3種の分子では共通してさらに短いことを見いだした。これはピリジン環が存在することによって、置換基の O=C-O 部分で電子がより非局在化しているためと考えられる。

次に NMR 法によって液晶溶媒中での骨格の平面性を検討し、イソニコチン酸メチルではピリジン環中の水素の位置を、他の2種の分子ではコンホマーの存在比を求めた。実験では ZLI 1167 を溶媒として、各異性体の $^1\text{H-NMR}$ を測定した。得られたスペクトルを解析し、直接結合定数 D_{ij} を求めた。 D_{ij} を解析することにより溶質分子のコンホマーの存在比および配向度を求めた。骨格構造は電子回折で得た気相の構造を仮定し D_{ij} に対する振動補正を行った。予備的な解析において分子の回転が内部回転に独立であると仮定すると計算値は実測値を良く再現することができなかった。このため回転と内部回転との相関を考慮したモデル (ELS モデル) を用いて解析した。その結果 D_{ij} の計算値は実測値と良く一致した。3種の分子では、平衡状態で骨格は平面が安定である。ニコチン酸メチル、ピコリン酸メチルでは *s-trans* 体の存在比はそれぞれ $64 \pm 1\%$ 、 $68 \pm 1\%$ となり電子回折から求めた気相での結果と一致する。またイソニコチン酸メチルではピリジン環内の水素の位置を決定でき、気相で求めた位置と誤差内で一致する。他の2種の分子では、気相と液晶中での水素の位置に有意な違いは見られない。

以上をまとめると、3異性体はいずれも分子骨格が気相でも ZLI 1167 中でも平面であり、ピリジン環と置換基を結ぶ C-C 結合距離はニコチン酸メチルだけが他の2種の分子と比較して短いことを見いだした。また置換基の (O=C)O 単結合の距離は、ピリジン環を持たない他の分子と比べると、共通して短い。ZLI 1167 中において、イソニコチン酸メチルではピリジン環内の水素の位置は電子回折で求めた位置と誤差内で一致し、ニコチン酸メチルとピコリン酸メチルでも直接結合定数は気相中の分子構造データで説明できる。またニコチン酸メチルとピコリン酸メチルでは、安定なコンホマーは気相と同じ *s-trans* 体である。

学位論文審査の要旨

主査	教授	小中重弘
副査	教授	佐々木 不可止
副査	教授	稲辺 保
副査	教授	井川 駿一

学位論文題名

Structural studies of 2-, 3- and 4-pyridinecarboxylic acid methyl esters by gas-phase electron diffraction and $^1\text{H-NMR}$ using a liquid crystal solvent

(気体電子回折と液晶溶媒を用いた $^1\text{H-NMR}$ による2-,3-および4-ピリジンカルボン酸メチルエステルの分子構造の研究)

ピリジンの1置換体には位置異性により3種の異性体の存在が考えられる。このような異性体の分子構造を精密に測定し、その結果を比較、検討することは、分子の幾何構造を支配する因子を知り、化学結合の性質を理解する上で意義がある。しかしこのような分子の気相での構造決定の例は非常に少なく、ピリジンの場合は皆無と言ってよい。申請者は2-, 3-および4-ピリジンカルボン酸メチルエステルの気相および液晶中の分子構造を実験的に明らかにした。以下ではそれぞれ、ピコリン酸メチル、ニコチン酸メチル、イソニコチン酸メチルと慣用名で記すことにする。

申請者はまず気体電子回折により構造決定を行った。いずれの分子も間隔の異なる原子対の数が多く、電子回折だけで構造を決定することはできない。このためにまずピリジン環と置換基の骨格構造はそれぞれ平面であると仮定し、次に *ab initio* 計算 (RHF/6-31G*) を行い、類似の構造パラメータ間の差を計算値に等しいと仮定した。さらに実測の振動数を再現する2次の力の定数を求めそれから解析に必要な平均振幅と短縮補正值を計算した。解析の結果、3分子とも骨格構造は平面であり、これからピリジン環と置換基の間に共役が存在すると結論した。ニコチン酸メチルとピコリン酸メチルについては、二つのコンホマーのうち、*s-trans*体がより安定であり、存在比はそれぞれ75±25、77±23%である。ピリジ

ン環部分の構造はいずれの分子も誤差内で一致したが、環と置換基を結ぶC-C単結合距離はニコチン酸メチルだけが、他と比較すると約 0.02 Å短いことを見出した。申請者はニコチン酸メチルでは電子が最も非局在化しうることを示し、この結合距離の短縮を説明した。申請者はさらに (O=C-O) 単結合距離が共役構造を持たない酢酸メチルの 1.360 Åと比較してアクリル酸メチルは約 0.01 Å短く、標題分子ではさらに約 0.02 Å短いことを見出し、この理由はピリジン環の存在によって置換基の O=C-O 部分で電子がより非局在化しているためと考察した。

次にNMRによって液晶溶媒中での溶質分子の構造解析を行った。実験ではZLI 1167 を溶媒として各異性体の¹H-NMR を測定し、得られたスペクトルから直接結合定数を求め、振動補正をした。骨格構造は気相の構造を仮定し、内部回転と回転との相関を考慮したモデル (ELS モデル) に基づく解析を行った。いずれの分子骨格も平面であることを明らかにし、ニコチン酸メチル、ピコリン酸メチルの s-trans 体の存在比をそれぞれ 64±1、68±1% と精度よく決定した。またピリジン環の水素位置についても気相の位置と比較検討を行った。

以上、申請者はピリジンカルボン酸メチルエステルの気相および液晶溶媒中での分子構造と立体配座を電子回折とNMRによって詳細に研究し、他の方法では得難い精密で信頼度の高い結果を得た。特にピリジンの α, β, γ 位に同じ置換基を持つ 3 異性体の気体分子の構造を精密に決定し、結合距離の相違を明らかにしたことは、その合理的な解釈と合わせて高く評価される。

業績論文3編はいずれも国外の権威ある学術雑誌に発表されたものである。以上の所見に基づき、審査員一同は申請者が博士 (理学) の学位を受けるのに十分な資格があるものと認定した。