

氏名・(本籍)	ふじ 藤	わら 原	ひで 英	あき 明
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	409	号	
学位授与年月日	昭和49年6月26日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻修了			
学位論文題目	二酸塩基と有機酸の二成分系における化学 平衡の NMR による研究			
論文審査委員	(主査) 教授	磯部	太郎	教授
				中川 一朗
				教授 簇野 昌弘
				助教授 池上 恒男

論 文 目 次

- 第1章 序 論
- 第2章 DMSO とカルボン酸あるいはアルコールとの二成分系における
錯体形成
- 第3章 DMA, ピラジン等とカルボン酸との二成分系における錯体
形成
- 第4章 酸・塩基相互作用の吸収スペクトルと屈折率の測定による
検討
- 第5章 NMR による酸・塩基相互作用の研究において観察された
諸現象とその考察
- 第6章 総 括

論文内容要旨

第1章 序 論

酸・塩基相互作用としては共役酸・共役塩基の生成が最も普通に考えられるが、特別に強い酸あるいは塩基の場合を除けば、水素結合の生成が物理化学的に重要な意味を有することが多い。溶液内の水素結合は種々の方法で研究されているけれども、その中でNMRによる方法の特徴は、測定対象の制限が少ないこと、濃厚溶液を容易に取り扱いうること、交換過程に関する知見が得られること、水素結合しているプロトンのシフトあるいは微細構造に及ぼす水素結合以外の溶媒効果が非常に小さいことなどである。これまで、弱い塩基と酸との相互作用は顕著な変化が期待できないという理由で研究対象から除かれることが多かった。しかし、NMRにより濃厚溶液を対象とすれば、弱い相互作用も容易に観察される可能性があり非常に興味を持たれる。

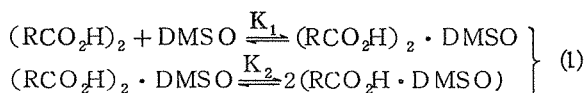
ジメチルスルホキシド (DMSO) と、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) は非プロトン性極性溶媒として広く知られており、それらは弱い塩基性を有する。DMSO はNMRの立場からみてもOHプロトンの交換を著しく抑制する作用を有し特異的である。

本論文は、DMSO あるいは DMA とカルボン酸およびアルコールとの相互作用を二成分系の希釈シフト曲線の解析から解明しようとしたものである。

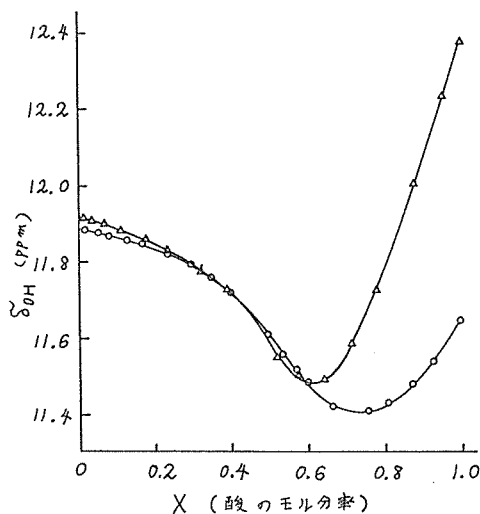
第2章 DMSOとカルボン酸あるいはアルコールとの二成分系における錯体形成

これまでの研究では、カルボン酸とDMSOが一分子同士で水素結合すること、すなわち1:1錯体を形成することは一般に認められているが、2(酸):1(DMSO)錯体を形成するかどうかは明らかにされていない。

本章の実験において、カルボン酸-DMSO系のOHプロトンのシフトは、酸が0.65~0.75モル分率の領域で極小値を示し、シフトの濃度依存性(希釈シフト曲線)は第1図にみられるように非常に特徴的な形を示すことを見いだした。このような希釈シフト曲線は1:1錯体の形成のみを考慮したのでは説明できず、その他に2:1錯体の形成を仮定しなければならないことがわかった。この仮定の下で、カルボン酸を環状二量体とみなして次の平衡



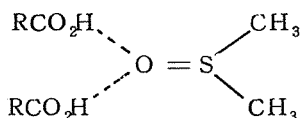
を考え、計算と実測による希釈シフト曲線が最もよ



第1図 カルボン酸-DMSO系におけるOHプロトンのシフト(δ_{OH})の濃度依存性
○: 酢酸
△: イソ酪酸

く一致する条件から平衡定数 (K_1 と K_2) と 2 : 1 錯体における OH プロトンのシフト ($\delta_{c\alpha}$) を求めることができた。それらの値の計算精度は、シフトの測定精度あるいは計算に用いたパラメータの近似度から判断して、 K_1 と K_2 では $\pm 20\%$ と比較的粗いが $\delta_{c\alpha}$ では $\pm 0.05\text{ppm}$ 程度であった。その際、カルボン酸の濃度が 0.6 モル分率以下の領域を対象として計算を行った。それ以上の濃度領域で計算と実測の希釈シフト曲線の差をなくすることは困難であることがわかったが、それはカルボン酸の単量体および鎖状会合体の存在がシフトに影響を及ぼしているためであると結論された。

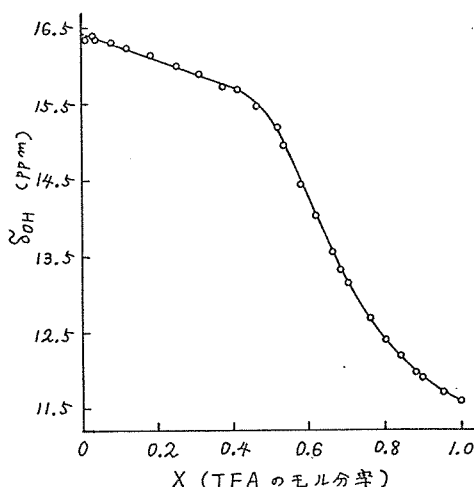
2 : 1 錯体における OH プロトンのシフトが 1 : 1 錯体あるいは環状二量体におけるそれよりも高磁場側にあることから、2 : 1 錯体の構造としては次の形が妥当であった。



トリフルオル酢酸 (TFA) — DMSO 系は、上のカルボン酸の場合と異なり、第 2 図のような希釈シフト曲線を示した。この場合、酸濃度が 0.6 モル分率以下の領域においても計算と実測による希釈シフト曲線に不一致が認められ、その結果 TFA のように強い酸の場合には水素結合による錯体形成だけで希釈シフト曲線を解析することは適切でないことが知られた。

NMR の他に、ラマンスペクトルの測定によっても 2 : 1 錯体の存在を検討した。

カルボン酸と比べてかなり酸性の弱いアルコールについては、DMSO との二成分系における OH プロトンの希釈シフト曲線は単調な変化を示し、二成分間の相互作用を議論するための十分な手掛りとならないことがわかった。

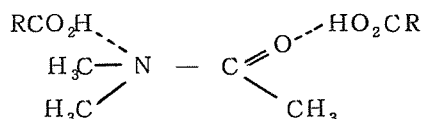


第 2 図 TFA—DMSO 系における OH プロトンのシフト (δ_{OH}) の濃度依存性

第 3 章 DMA, ピラジン等とカルボン酸との二成分系における錯体形成

カルボン酸—DMA 系についても第 1, 2 図と同様の特徴的な希釈シフト曲線が得られ、DMSO と DMA が類似した性質を有することが確認された。第 2 章と同様な取り扱いによって、 K_1 , K_2 , $\delta_{c\alpha}$ を求めることができた。求めた K_1 の値は K_2 の値よりも約 10 倍大きく、このことからカルボン酸は DMA 溶媒中では環状二量体の状態よりも溶媒と水素結合した状態をとる傾向が強いことがわかった。

第 2 章と同じ考察から、2 : 1 錯体ではカルボン酸の二分子が DMA の一分子に水素結合していることが推察された。DMA の塩基性点としては酸素原子と窒素原子があるので、2 : 1 錯体の構造は次の形であると推定できた。



このような2:1錯体が存在することは、典型的な二酸塩基であるピラジン溶媒中で、イソ酪酸のOHプロトンのシフトが中濃度領域で極小値を示すことと、酸濃度が0.6モル分率以下の領域に対しては(1)式の平衡により希釈シフト曲線を説明することができることにより確かめられた。

TFAとDMAあるいはピラジンとの系のOHプロトンの希釈シフト曲線は、TFAとDMSOの系の場合と類似しており、これら三つの系は共通の観点から議論できることがわかった。それらの系に共通な問題として、共役酸・共役塩基のようなイオン種の生成が指摘された。

第4章 酸・塩基相互作用の吸収スペクトルおよび屈折率の測定による検討

第2, 3章でとりあげた酸・塩基相互作用について、吸収スペクトル、屈折率、密度等の測定によりさらに検討を加えた。吸収スペクトルでは、DMSOとDMAは実験に適した波長領域に適当な強度の吸収を持たないので研究対象として不適当であったが、ピラジンは比較的詳細に検討することができた。ピラジンはイソ酪酸中では、硫酸中におけるようなイオン化をしないことがわかり、ピラジンの吸収量の濃度変化は(1)式の平衡で説明できること、および計算により得られる K_1 の値は K_2 の値の約4倍だけ大きく、NMRにより得られる値と矛盾しないことがわかった。

DMSOあるいはDMAとカルボン酸の二成分系について、屈折率の加成則からの差および体積収縮率は、酸濃度が0.55 - 0.65モル分率の領域で最大値を示し、酸2モルと塩基1モルとの間に相互作用があることを示唆した。

第5章 NMRによる酸・塩基相互作用の研究において観察された諸現象とその考察

本章では、前章までのOHプロトンの希釈シフト曲線の解析を中心とした結果をまとめて考察した後、その結果が特に強い酸に対する相互作用と如何に関連するかを考察し、さらにCHプロトンのシフト、酸の無限希釈におけるOHプロトンのシフト、試料精製がNMRスペクトルに及ぼす影響などについても検討と考察を加えた。

第6章 総括

本論文では、弱い塩基性を有するDMSOあるいはDMAとカルボン酸およびアルコールとの相互作用を、主に二成分系のNMR測定の結果から議論し、DMSOとDMAがルイス塩基の立場からみれば二酸塩基と考えられることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

藤原英明提出の論文は酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸等の有機弱酸とジメチルスルホキシド (DMSO), *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA), ピラジン等の弱塩基との二成分系について、核磁気共鳴 (NMR), 紫外可視吸収スペクトル, 屈折率等により溶液中の化学平衡について研究したものである。

第一章では上記二成分系をNMR法により研究する利点を述べている。第二章ではDMSOと有機酸またはアルコールとの二成分系につき、OHプロトンの化学シフトを測定し、OHのモル分率とシフトとの関係を示す希釈シフト曲線が、アルコールの場合には単調に変化するのに対し酸の場合には酸の0.6モル分率付近で今までに例のない高磁場側に凹んだ ν 型を示すことを見いだした。これは酸の1分子および2分子がそれぞれ塩基1分子と水素結合した2種の錯体の生成平衡を考慮することにより説明されることを示した。酸としてトリフルオル酢酸を用いた時には希釈シフト曲線が ν 型を示さなかった。この場合には共役酸、共役塩基などのイオン種の生成を考慮すべきことを示唆した。第三章ではDMAおよびピラジンと酸の系について研究を行い、DMSOの場合とほぼ同様な結果を得、これらの塩基が有機酸に対し二酸塩基として作用することを示した。第四章ではこれらの系につき屈折率、密度または吸収スペクトル等を測定し、その結果は上記平衡を支持することを示した。第五章ではOH基の濃度零への化学シフトの外挿値と塩基の塩基性との関係、OH以外のプロトンの化学シフトなどについて考察した。また本研究における試料の精製の重要であることを述べ、その一例として従来DMAはアルコールのOHプロトンの交換を速めるとされていたが、注意して精製すると逆に交換抑制の性質をもつことを示した。

上記のごとく本研究は新しい事実を見だし、解析して甚だ興味ある知見を得、この方面の研究における寄與が極めて大である。

よって藤原英明提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。