

氏名・(本籍)	たか いづみ かつ こ 高 泉 克 子
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 877 号
学位授与年月日	昭 和 63 年 3 月 9 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和37年 3 月 東北大学農学部
学位論文題目	四級フォスフォニウムイオンの水和とイオン間相互作用
論文審査委員	(主査) 教 授 鈴 木 信 男 教 授 荻 野 博 教 授 伊 藤 翼 教 授 若 林 俊 樹

論 文 目 次

第一章	緒 言
第二章	四級フォスフォニウム塩水溶液の粘性, 及び粘性B係数
第三章	四級フォスフォニウムイオンの水和 — 標準部分モル体積と近赤外スペクトル
第四章	四級フォスフォニウムハロゲン化物の水の最大密度温度に及ぼす効果
第五章	四級フォスフォニウムイオンのイオン間相互作用
第六章	四級フォスフォニウムイオンの陽イオン間相互作用のモデル
第七章	水溶液中での四級フォスフォニウムイオンとカリウムイオンの相互作用
第八章	結 論

論文内容要旨

第一章 緒言

疎水性水和や疎水性相互作用は、自然界に広く存在している現象であり、生物学的にも重要な役割を演じていると考えられる。疎水性水和は、イオンの電縮性水和や、多価アルコールに見られる親水性基と水分子との水素結合が主要な役割を演ずる水和などと著しく異なった水和であり、水自体の特殊な液体構造と深く関わっていると考えられる。疎水性水和及び、疎水性相互作用の概念は広く用いられているが、その具体的内容、水和と疎水性相互作用との関連、また、分子レベルからの解釈に関しては今後待つところが多い。本研究ではサイズが同程度で、その水和の性質が異なる二種類の置換基を有する一連の塩、 Bu_4PX , Bu_3PhPX , Bu_2Ph_2PX , $BuPh_3PX$, Ph_4PX (以下 $Bu_{4-n}Ph_nPX$ で示す、 n はフェニル基の数) を合成し、これらの塩の水溶液の粘性、水溶液中での水の近赤外吸収スペクトル、溶質のモル体積に関する性質などを測定し、疎水性水和の構造と性質、及び疎水溶質間の二体相互作用について検討した。

第二章 四級フオスフォニウム塩水溶液の粘性、及び粘性B係数

疎水性溶質の水溶液の正確な粘性を求めるために、はつ水性の内壁をもつ粘度計を試作し、これが正常に機能することを確かめた。粘性B係数のインシュタイン係数からの過剰量 ($\Delta B\eta$)、および粘性の活性化エネルギー (ΔE^*) を求めた。 $\Delta B\eta$, ΔE^* は共に正であり、普通の電縮性水和に比べて遙かに大きい。また、 $\Delta B\eta$ は n についてほぼ直線的に減少する。以上の事実から、(1)陽イオン内で、それぞれの基に固有の水和がほぼ独立に保たれている、(2)ブチル基では、粘性に大きく寄与するようなある種の水和構造が発達しており、フェニル基の場合にはこのような水和の効果は相対的に小さいことが結論される。テトラフェニルボレートイオン (BPh_4^-) との比較から、フェニル基の場合には、 6π 電子と水との相互作用に加へ、非局在化電荷の影響も無視できないと考えられる。

第三章 四級フオスフォニウムイオンの水和 — 標準部分モル体積と近赤外スペクトル

$Bu_{4-n}Ph_nPX$ の標準部分モル体積 (V_2°) 及び水溶液中の水の近赤外吸収スペクトルを測定し、これらの陽イオン水和構造について検討した。 V_2° は $25^\circ C$ 以上では、 n と共にほぼ直線的に増加しており、置換基の寄与は加成的である。水溶液中での水の近赤外スペクトル ($25^\circ C$) を異なる温度での純水のスペクトルと比較し、溶液中の水の構造温度を求めた。これらの陽イオンは全て水の構造温度を低める性質を有し、これらの陽イオンの周りでは、水の水素結合による構造が純水中よりも昂まっていると結論される。その程度は Bu_4P^+ で一番大きく、 n の増加と共に減少する。

溶質添加による水構造変化の \bar{V}_2° への寄与 (\bar{V}_s°) を論ずるには、溶質の固有体積 ($\bar{V}_{i,nt}^\circ$) を知ることが不可欠である。しかし多原子分子の場合、このことは著しく困難である。そこで水

溶液と純液体での空隙体積の差($\Delta \bar{V}_s^{\circ}{}_{tr}$)を求め、これを相対的な $\bar{V}_s^{\circ}{}_{tr}$ と見なした。 $\Delta \bar{V}_s^{\circ}{}_{tr}$ は Bu_4P^+ で一番大きな負であり、 n の増加と共により小さな負となり、 Ph_4P^+ イオンでは殆どゼロとなる。近赤外スペクトルの結果を考慮すると、ブチル基のもたらす負の $\Delta \bar{V}_s^{\circ}{}_{tr}$ は、ブチル基の周囲で昂まっている水分子の四面体的構造の作る空洞の中にブチル基が効率よく収まっていること、即ちブチル基の周囲の水和構造は時間平均的にみて包接水和物的であることを示すものである。 Ph_4P^+ では、いくつかの効果が重なりあって、見掛け上、 $\Delta \bar{V}_s^{\circ}{}_{tr}$ が零を示すものと思われる。

第四章 四級フォスフォニウムハロゲン化物の水の最大密度温度に及ぼす効果

溶質添加によって生ずる水の最大密度温度 (tmd, 3.98°C) の変化を知ることは、溶質の水構造への作用を推定する上で重要である。電解質の従来の経験的な Despretz 定数 (K_D) の決定法を再吟味し、Debye-Hückel 極限則の係数の温度依存性および過剰体積係数の温度依存性を考慮することにより、正確な K_D を求める方法を確立した。更に電解質の K_D を成分イオン ($K_{D,i}$) に分割し、その上で有機イオン構造効果 ($K_{str,i}$) を見積もる方法を提案した。この方法にしたがって多くの簡単な無機イオンと有機イオンの $K_{D,i}$ を求め、さらにイオンによる構造効果 $K_{str,i}$ (非理想項) を求めた。有機イオンは大きなイオンサイズと膨張率を持つので体積的性質の寄与 $K_{v,i}$ (理想項) を分離しなければ、溶質の水構造への効果を知ることが出来ない。四級フォスフォニウムイオンの $K_{str,i}$ は Bu_4P^+ で最も大きな負 (tmd を昂める効果) であり、 n の増加にしたがって小さな負となる。これらの結果は、四級フォスフォニウムイオンは、何れも水に対し構造形成的であることを示している。有機イオンに対する $K_{str,i}$ は一応、イオンの構造効果の程度を示すパラメーターと見なしうるが、一つの測定手段のみによる構造形成とか破壊とかの断定は問題であり、他の測定手段による効果を含め総合的な判断が必要である。

第五章 四級フォスフォニウムイオンのイオン間相互作用

見かけのモル体積 (ϕ_v) を濃度と温度の関数として決定し、疎水性水和と疎水性相互作用の体積的性質の特徴、および相互作用におけるブチル基とフェニル基の相違を明らかにした。見かけのモル膨張率 (ϕ_E) の温度依存性と、見かけのモル体積の B 係数 (B_v) の温度依存性との比較により、フェニル基の水和はブチル基に対して推定された包接水和物様の水和とは異質のものであることが結論される。 $n=0$ の塩に限り、結晶性多水和物 ($\text{Bu}_4\text{PBr} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$) が存在し、一つでもフェニル基を持つイオンでは多水和物は存在しないことを確かめた。しかし、水溶液中では、 $n \geq 1$ のイオンでもブチル基の周囲は Bu_4P^+ と類似の水和構造になっていると推定される。疎水性溶質の ϕ_v の特異的な濃度依存性は、この様は疎水性水和をした溶質間の相互作用によって理解することが出来る。 ϕ_E の温度依存性と B_v の温度依存性の類似性、及び Bu_4PCl と Bu_4PBr の ϕ_v の各係数、 B_v 、 C_v 、 D_v がそれぞれ一致していること、これらのイオンのモル体積が陰イオンより10倍程度大きいことなどから、実験的パラメーターである B_v も、主に非静電的

な近距離力による水和圏の間での陽イオン二体相互作用を反映しているものと推定した。以上から、四級フォスフォニウム水溶液中でのイオン間相互作用について次のモデルを提案した。(1) B_v は主として陽イオン間二体相互作用に由来する。(2) 陽イオン間の相互作用は、各々の陽イオンに結合した個々の基の水和圏の間で起こる。即ち、Bu-Bu, Bu-Ph, Ph-Ph の三種類の相互作用がある。(3) 各々の相互作用は、置換基の“濃度”に比例する相対確率で起こる。このモデルにより $n=1-3$ の塩の B_v が $n=0, 4$ の塩の B_v を用いて求められる。実測値との一致は満足すべきものである。

第六章 四級フォスフォニウムイオンの陽イオン間相互作用のモデル

化学ポテンシャルの圧力微係数としての部分モル体積の B 係数 (B_{2v}) は二体相互作用を反映する物理量であるが、電解質の場合には Debye の κ を含み、濃度に関し独立な係数ではない。一方、見かけのモル体積の B_v は実験データに合うように定められたパラメーターであり濃度に関し定数である。そこで、 B_v が二体相互作用に由来するとするには何等かの実験的な裏付けが必要である。前章で提案した相互作用モデルが正しければ、 Bu_4PX と Ph_4PX をそれぞれ 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 のモル比で含む各混合塩の B_v は、それぞれ相当する混合置換基をもった純塩の B_v と一致するはずであり、このことにより、 B_v の物理的意味を確かめることが出来る。その上で始めて、 B_v を分子間で基—基相互作用からの寄与に分割する試みが正当化される。本章ではこれら三種類の混合塩の B_v を 1-55° にわたって決定した。純塩の B_v との一致は各温度で満足すべきものであり、二体相互作用モデルの妥当性が確認された。

第七章 水溶液中での四級フォスフォニウムイオンとカリウムイオンの相互作用

四級フォスフォニウム塩化物と塩化カリウム水溶液との混合による体積変化 (ΔV) を測定し、前章までの結果を利用して、フォスフォニウムイオンの水和の性質や水和圏の広がりについて、一層詳しい知見を求めた。 ΔV の解析によって、種々のイオン間相互作用のうち陽イオン間相互作用 $Bu_{4-n}Ph_nP^+-K^+$ が重要であり、この作用は全ての n について負の体積効果を持つと結論した。Wen らは Bu_4NCl/KCl に於て $Bu_4N^+-Cl^-$ 相互作用が重要な体積効果を持つと推論したが、本研究ではこれを否定した。室温ではブチル基の水和は、少なくとも第二水和層の水も、第一水和層の影響を受けて構造が昂まっていると考えられる。他方フォスフォニウムイオンのフェニル基は Geiger が計算機実験で扱った部分電荷を持つ仮想的陽イオンの水和構造の実例となっているものと推定できる。フェニル基の第二水和層は第一水和層やバルク水より構造性に富みこれとカリウムイオンとの相互作用が負の体積効果を生ずるものと解釈される。

第八章 結論

イオンサイズがほぼ等しい一連の四級フォスフォニウムイオンの水溶液中の粘性 B 係数, Despretz 定数, 及び標準部分モル体積などはいずれもフェニル基の数と共にほぼ直線的に変化

し、置換基の寄与は加成的である。即ち、陽イオン内で各々の基に固有の水和が独立に保たれている。ブチル基の水和は時間平均的にみて包接水和的であり、第二水和層もバルクの水に比べて、かさ高い構造を持つと考えられる。フェニル基の場合には、 6π 電子系と水分子の相互作用のみでなく、その非局在化電荷と水分子との相互作用も水和状態に影響を与えており、ブチル基に比べ疎水性水和の特徴は著しく弱められている。水和についての以上の知見に基づいて、見かけのモル体積の経験的パラメーター B_v が主として陽イオン間の二体相互作用を反映するものであることを実験的に確認した。その上で、簡単な相互作用モデルを提案し、それに基づいて B_v を分子間での基-基相互作用からの寄与に分割した。ここで展開した方法は、他の熱力学量にも応用可能であり、今後の基加成性や分子間相互作用の研究に一つの実験的基準を与えるものである。

論文審査の結果の要旨

高泉克子提出の論文は、一連のアルキル、アリール置換四級フォスフォニウムイオン水溶液の種々の物性を測定し、その水和構造・イオン間相互作用を解明することにより、疎水性水和と疎水性相互作用の問題に迫ることを試みたものである。

疎水性水和および疎水性相互作用は、従来から良く研究されてきたイオン水和や溶質分子と水分子との水素結合が主要な役割を演ずる水和およびそれらの溶質相互作用などとは著しく異なるものであり、化学的に興味深いばかりでなく、タンパク質を始めとする生体高分子の高次構造を支える一つの重要な因子と考えられ生物学的にも重要な意味を持っている。しかし、この水和と相互作用は複雑な水の液体構造に関係しており、未解決の問題が多く十分に解明されていない。

本研究では、サイズがほぼ等しく水和の性質が順次異なる五種類の陽イオン $\text{Bu}_{4-n}\text{Ph}_n\text{P}^+$ ($n=0-4$) の水溶液の粘性、水の近赤外差吸収スペクトル、相図、最大密度温度、溶液の密度、KCl 水溶液との混合の体積変化などを測定し、次の結論を得た。Bu 基の水和は時間平均的にみて包接水和的であり、第二水和圏もバルクの水に比べてかなり高い構造をもつ。Ph 基の場合には、6 π 電子系と水分子との相互作用に加え非局在化電荷との相互作用も水和状態に影響しており第一水和圏はバルクの水よりも構造性が低く第二水和圏がむしろ構造性のやや高い状態にあると考えられ、Bu 基に比して、疎水性の特徴は著しく弱められている。これら二種類の置換基の水和は、各陽イオン内でほぼ独立に保たれており、水和の基加成性が成立する。さらに、 $n=0$ と 4 の塩をモル比でそれぞれ 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 で含む混合塩と対応する純塩の水溶液の性質を比較する方法によって、見かけのモル体積を濃度の多項式で近似した場合の濃度の一次項の係数 (B_v) が主として疎水性分子間の二体相互作用を反映する過剰熱力学関数であることを初めて実験的に検証するとともに、提出したイオン間相互作用モデルが成立することを確認し、 B_v を分子間での水和した置換基間の二体相互作用の寄与に分割できることを示した。従来、観測値に合うように定められた見かけの熱力学関数の B -係数が二体相互作用を反映する物理量であることを実験的に確認する方法は知られて居らず、推測による議論のみが行われてきた。

以上のように、本研究は $\text{A}_{4-n}\text{B}_n\text{M}$ 型の溶質 ($n=0-4$) を用いて、純溶質とそれに対応する混合溶質を系統的に比較することによって水和の基加成性の検証、および経験的に得られる B 係数の物理的意味を検討し得ることを示したものであり、今後の疎水性水和の研究の一つの新しい見通しを与えるものである。よって、本論文は著者が自立して研究活動を行うに足る能力と学識を備えていることを示しており、理学博士の学位論文として合格と認める。