

氏名	たけ ばやし よし ひろ 竹 林 良 浩
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	論 理 博 第 1448 号
学位授与の日付	平 成 16 年 5 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Dipolar Hydration Structure from Ambient to Supercritical Conditions (常温・常圧から超臨界状態における極性分子の水和構造に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 原 勝 教 授 寺 嶋 正 秀 教 授 梶 本 興 亜

論 文 内 容 の 要 旨

水溶液中の水分子は、溶質の種類（無極性・極性・イオン性）や温度・圧力といった熱力学的条件に応じて、多様な溶媒和構造を示す。今日まで、無極性溶質に関する疎水性水和と電解質に対するイオン水和の研究が中心であって、両極の中間に位置する双極性分子の水和構造の研究は系統的に行われていなかった。申請論文は、水和を支配する2種類の因子、溶質—水分子間の相互作用と水分子間のネットワーク的な水素結合形成、の競合関係に注目して、水和構造の変化を系統的に明らかにし、水和現象の構造的特性を解明している。広い温度範囲にわたって、アセトンをもととする双極性分子の水和を溶質側と溶媒側から同時に追跡し、水和構造を決定する溶質—水、水—水間の競争的水素結合を分子レベルで解析している。申請論文の内容は以下の三部からなる。

(1)凝固点から沸点領域にある水溶液の NMR (^1H と ^{13}C) 実験

水溶液中アセトンのカルボニル炭素の化学シフト δ (^{13}C) を広い温度範囲で測定し、温度の低下により、高温領域では低磁場シフト、低温領域では高磁場シフトし、 32°C に極大値が存在することを見つけた。その原因は、溶質の $\text{C}=\text{O}$ と溶媒の $\text{O}-\text{H}$ 間の水素結合的水和と溶媒水分子同士の水素結合 $\text{H}\cdots\text{OH}$ ネットワーク形成の競争関係にあるとの解釈を与えている。アセトンの濃度効果、溶質の種類、(ケトン、アルデヒド、ニトリル) の効果、有機溶媒効果の検討により、この結論の一般性を確認している。また、溶質炭素の化学シフトの最大温度が双極子モーメントに比例して減少することを示している。

(2)超臨界水溶液の NMR (^1H と ^{13}C) 実験

超臨界を含む高温水中におけるアセトンのカルボニル基の水和を広い熱力学的条件で研究し、アセトンの δ (^{13}C) は、密度の減少により劇的に減少（高磁場シフト）し、水の δ (^1H) の挙動に似た傾向を示すことを明らかにしている。アセトン—水間水素結合形成に伴うエネルギー変化量を求め、密度が 0.60 から 0.1 g/cm^3 に減少すると、エネルギー変化量は -0.3 から -3.3 kcal/mol となり、水素結合がより安定化することを見出している。

(3)計算機シミュレーション（モンテカルロ法）による構造解析

溶質酸素と溶媒水素間、溶質酸素と溶媒酸素間、溶媒酸素と溶媒水素間、溶媒酸素と溶媒酸素の動径分布関数、水素結合の直線性からのズレを表現する角度分布関数を詳細に解析し、アセトンの δ (^{13}C) と水の δ (^1H) の温度、密度依存性を分布関数によって分子レベルで解釈している。動径分布関数から、直感的理解のより容易な、静電的電場および水素結合数を求め、これらのパラメータを使って、観測された化学シフトの温度依存性に対する解釈の枠組みを与えている。アセトンの δ (^{13}C) と水の δ (^1H) の温度上昇、密度減少による高磁場シフトの傾向が水素結合の減少により生じることを指摘している。溶質の酸素の水素結合は超臨界を含む高温水の密度の強い関数であり、原子間距離に敏感であるが、水素結合の曲がり（直線性からのズレ）には余り依存しないことを示している。常温常圧水の場合とは逆に、超臨界水では、角度分布関数ではなくアセトン—水動径分布関数が水和構造を支配していることを明確にしている。

論文審査の結果の要旨

申請論文は注目を集めている超臨界を含む高温領域での水溶液の双極性水和の構造について新事実を明らかにすることに成功している。論文内容(1), (2), (3)に分けて学位審査の評価結果を示す。

(1)凝固点から沸点領域にある水溶液のNMR (^1H と ^{13}C) 実験

水に溶けたアセトンのカルボニル炭素の化学シフト δ (^{13}C) の温度依存性に 32°C で極大値が存在することを発見した。双極性溶質として、ケトン、アルデヒド、ニトリルを系統的に比較研究し、極大値を示す温度は溶質の双極子モーメントの増加によって低温側に移動することを明らかにした。単発的な溶質の選択では見出し得ない新事実の発見は高く評価される。極大値の存在理由として、溶質と溶媒間の水素結合と溶媒水分子同士の水素結合が競争関係にあることを解明したことも意義深い。多種類の双極性分子の水和について、溶質側 (^{13}C NMR) からの情報のみならず、溶媒側 (^1H NMR) からの情報を同時に集積し、水和情報を総合的に解析した点も斬新である。これまでの研究例では、どちらか一方のみをモニターしており、水和構造を総合的観点から解明するに至っていなかった。

(2)高温・超臨界水溶液のNMR (^1H と ^{13}C) 実験

広い範囲の連続的密度変化の可能な超臨界条件を含む高温水中のアセトンのカルボニル基の δ (^{13}C) が温度上昇により高磁場シフトし、水の δ (^1H) の傾向と平行関係にあることを明らかにしている。気相のアセトンの δ (^{13}C) は、液相とは逆に、温度上昇により増加(低磁場シフト)することを見つけている。液相と気相の挙動の相違は溶媒水分子の密度変化の相違によるものであり、水和構造の本質的違いによって起こることを示している。超臨界水の密度の変化は、アセトンの水素結合形成エネルギーを変化させ、水和構造を劇的に変化させることを、広い熱力学的条件を使って明らかにしたことは意義深い。

(3)計算機シミュレーション(モンテカルロ法)による構造解析

溶質—溶媒、溶媒—溶媒間の原子ペアの動径分布関数、水素結合を構成する原子のつくる角度の分布を計算し、水和構造、静電的電場、水素結合数を解析し、観測された化学シフトの温度依存性に対する分子論的解釈を与えたことは評価に値する。溶質の酸素の水素結合は超臨界を含む高温水の密度の強い関数であり、原子間距離に敏感であるが、水素結合の曲がり(直線性からのズレ)には余り依存しないことを示している。計算機シミュレーションによって得られた分布関数は水和構造の分子論的描像の確立に貢献する。

広い熱力学的条件で双極性溶質の溶媒和構造について新しい事実を明らかにし、解析方法と分子レベルでの解釈に新しい概念を提案した本論文は、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものである。

さらに、関連する学識について調査したが、申請者が十分な学識を有していることを確認した。論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、学位審査は合格と認めた。