

氏名	大 沢 映 二 おお さわ えい じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 97 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Intermolecular Hydrogen Bond Involving a π-Base as the Proton Acceptor (パイ電子をプロトン受容体とする分子間水素結合)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 田 善 一 教 授 小 田 良 平 教 授 古 川 淳 二

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は新しい型の分子間相互作用の一つである、 π 塩基をプロトン受容体とする分子間水素結合に関して系統的研究を行った結果を9章にわたってまとめたものである。

従来、芳香族炭化水素やオレフィン類は一般に無極性物質であるにもかかわらず、ブレンステッド酸やルイス酸に対して顕著な親和力を示すことが知られていたが、これは芳香族やオレフィンの π 電子系が丁度酸素や窒素の孤独電子対と同様に、電子供与体、すなわち塩基として働くためであることが明らかにされ、 π 塩基の名のもとに統一的に解釈されるようになった。とくに π 塩基をプロトン受容体とする水素結合は結合エネルギーの非局在化エネルギーの寄与の問題や直接染色性の理論などに関連があり、また、 π 塩基の電子供与性を分子の一つの属性と考えると興味深いために、最近注目を浴びている。

第1章はこの問題に関する一般的評論と本論文全般の概要である。

第2章に屈折率法を用いて溶液中で多くのX-H型化合物(XはO, N, C)と芳香族炭化水素との間にX-H $\cdots\pi$ 型錯合体を検出し、かつそのモル組成を定めた結果をまとめている。溶媒として、ヘプタン、ジオキサン、および水を用いたが、後二者のような水素結合性溶媒中でもなお、錯合体が生成することを認めた。この結果から、直接性を有する染料のセルロース染色においてO-H $\cdots\pi$ 型相互作用を染色親和力の原因の一つに考えるべきであると述べている。

第3章においては屈折率法の定量化を試み、1:1錯合体の安定度定数を求める方法を考案し、この方法によって得た二、三の水素結合錯体の安定度定数の値が他の方法によって求めた結果とよく合うことを認めている。

第4章と第5章では、赤外線吸収スペクトル法によってフェノールと多くの芳香族炭化水素およびオレフィンとの間の四塩化炭素溶液中での1:1錯合体形成に基づくフェノールOH基の伸縮振動数のシフト $\Delta\nu$ と平衡定数Kを求めた結果について述べている。 $-\Delta F$ と $\Delta\nu$ との関係からこの種の錯合体の安定度は π 塩基分子中の共役 π 電子の数が多ほど大となること、 π 塩基側の置換基は錯合体形成にたいして立

体障害を与えにくいことを見出している。また、水素結合シフトと π 塩基のイオン化電位の間に傾斜負の直接関係があること、ならびに錯合体形成に基ずく O-H 結合の力の定数の変化率と OH 伸縮振動の強度の変化の間に電荷移動型錯合体に対して成立する関係が適用できることから、この型の水素結合において電荷移動力が寄与をしていることを推論している。

第6章はフェノール OH 基の水素結合シフトに及ぼす π 塩基分子上の各種置換基の効果に関する研究結果を述べている。水素結合シフトは置換基に関する $\Delta(\sigma_m + \sigma_p)$ 値と強い相関を示し、これにくらべて、 $\Delta\sigma_p$ あるいは $\Delta\sigma_m$ との相関が小さいことから錯合体の構造として、フェノールの水酸基が π 塩基の共役 π 電子数との関係をも説明する。また、とくに置換基がアルキル基の場合、水素結合シフトは立体障害を極めて受けにくいことを見出し、水素結合シフトから π 塩基分子上の置換基に関する $\sigma_m + \sigma_p$ 値が推定できるとしている。さらに、N-アルキルアニリンや2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールが水素結合においては π 塩基として挙動することを認めている。

第7章および第8章は水素結合の手法を用いて特殊な π 塩基の電子供与性などを調べる方法とその応用についての研究をまとめたものである。まず、第7章ではアズレンおよびフルベン類が水素結合状態で環状6 π 電子系の性質を強く示すことから、このような非ベンゼン系芳香族では水素結合のような微弱な摂動によって π 電子系が強く分極する性質をもつと考えている。このさい、アズレンおよび6-メチル-6-アリールフルベンと水素結合したフェノールの OH の伸縮振動吸収帯が2つに分れるという興味ある現象を見出し、これらの π 塩基においては2種類の塩基中心が同一分子内に存在するものと推論している。

第8章では、プロトン受容体としてフラン、チオフェンおよびそれらの誘導体6種をとりあげている。これらのヘテロ芳香族の電子供与性は π 型と n 型の2つの可能性を有していて、何れの型として働くか、あるいは二官能性電子供与体として働くかについては、従来、来の研究者の者で見解が一致していなかったが、これらのヘテロ芳香族と水素結合したフェノールの O-H 伸縮振動スペクトルが1本であることと、 $-\Delta F$ と $\Delta\nu$ の関係などから水素結合においてはフランおよびチオフェン類は π 塩基としてのみ働くことを結論している。

第9章においては π 水素結合を含めた、水素結合シフトに与える溶媒の効果について研究している。水素結合吸収帯も強い溶媒シフトを受けることから、溶媒和殻に二重構造を提案している。一次溶媒和が中程度の強さまでの水素結合では二次溶媒和力にミクロな結合双極子間会合力が重要であることを、水素結合吸収帯の振動数が温度とともに高くなること、二次溶媒シフトは一次溶媒和が強くなるほど、また溶媒の結合双極子能率が大きくなるほど増大すること、および二次溶媒シフトとケトンのカルボニル基の溶媒シフト間に Bellamy プロットが成り立つことに基ずいて結論している。このように、従来、ルイス塩基強度の尺度として一般に広く用いられている水素結合シフトという量が溶媒と温度によっても変化することが明かになった。また、二次溶媒効果が一種の特殊分子間相互作用による以上、溶媒和において立体効果が現われることを予測して水素結合シフトのもつ意味の限界を指摘している。

論文審査の結果の要旨

π 電子をもつ化合物の関与する化学反応、物理的相互作用等においては、その π 電子供与性に関する知

識が非常に重要である。著者は π 電子をプロトン受容体とする分子間水素結合について、主として分光学的方法を用いて定量的かつ系統的な研究を行った。初めに行った屈折率法による研究においてはヘプタン、ジオキサンおよび水中で多数の $X-H\cdots\pi$ 型分子間会合体を検出し、そのモル組成を定めたが、とくに水中でのこの型の水素結合が存在しうることを認めたことはセルロースに直接性を有する染料による染色において、セルロースの OH 基と染料の π 電子雲の間の $OH\cdots\pi$ 型水素結合が染着に関与することを示唆するものである。

本論文の大部分の仕事は定量的赤外線吸収スペクトル法を用いて行われているが、まず、水素結合の理論において早くから予言されていた電荷移動力の寄与の存在を、水素結合シフトと π 塩基のイオン化電位の関係および水素結合に基づく OH 結合の力の定数の変化と OH 伸縮振動の強度の関係から明らかにした。

この型の水素結合の特徴の一つは π 塩基中の共役 π 電子の数と広がりか錯合体の安定度に対して支配的であることである。著者は安定度定数と水素結合シフトとの関係ならびに水素結合シフトと π 塩基上の置換基定数との関係を調べることによって、このようなエントロピー支配性は錯合体の構造が不確定要因をもつためであると考え、プロトンが π 塩基分子中のすべての共役 π 電子と相互作用しているモデルを提案している。また、二百種以上の π 塩基の水素結合挙動を調べて、いろいろの興味ある事実を見出している。すなわち、N-アルキルアニリン類、フラン類、チオフェン類および 2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール類は水素結合においては π 塩基としてのみ挙動し n 塩基の性質を示さない。フルベン類は異性体であるキシレンよりも強い π 塩基であるが、これは水素結合形成によってフルベンの π 電子が強い分極を起すためと考えている。6-メチル-6-アリールフルベン類は二官能性 π 塩基であって、アリール基とフルベン環部がそれぞれ独立に π 電子供与基として働く。アズレン類も強い二官能性 π 電子供与体であって、この場合にも π 電子共役は水素結合によって分極し、環状 6π 電子系構造の寄与が強くなる。これらの推論を OH 吸収スペクトルの形や、 $-\Delta F$ 対 $\Delta\nu$ プロット、水素結合シフトに対する置換基効果などに基づいて行っている。

π 水素結合錯体生成に対する立体効果に関して著者は π 塩基側の置換基の与える影響を調べているが、このさいに、とくにアルキル基は水素結合シフトに対して事実上立体障害を与えないことを見出した。従って、水素結合シフトを測定することによって、アルキル基の置換基定数を推定することができる。この方法はアルキル基の位置に依存しないため実用的に有用である。

ついで著者は π 水素結合を含めて、水素結合シフトに与える溶媒の効果が大きいことを認めた。これに基づいて、溶媒和殻に二重構造を考え、溶媒和力を一次効果と二次効果に分離して考えることを提案した。一次溶媒和が中程度までの強さの水素結合である場合には、二次溶媒和は水素結合系と溶媒分子間のマイクロな結合双極子間引力によって主として起ることを、水素結合吸収帯の振動数が温度とともに高くなること、二次溶媒シフトは一次溶媒和が強くなるほど、また溶媒分子の結合双極子能率が大きくなることなどから推論した。このように、従来、ルイス塩基強度の尺度として広く用いられてきた水素結合シフトという量が溶媒と温度によって変化することを明らかにし、その再現性向上と相互比較を行うための対策を与えた。

これを要するに、本論文は π 電子をプロトン受容体とする分子間水素結合に関して、はじめて定量的か

つ系統的な実験的研究を行ない、 π 塩基強度の新しい測定法を確立し、 π 水素結合の構造上の特徴を明らかにし、多数の π 電子系化合物の π 電子供与性を測定し、さらに水素結合に対する溶媒の作用機構を詳しく研究したもので、溶液中における分子間相互作用という物理有機化学の最も基礎的な問題に新しい重要な知見を与えたものであって、学術上ならびに工業上寄与するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。