

学 位 論 文 題 名

分子内水素結合と溶媒和エネルギー

－気相と溶液の温度可変赤外分光および溶媒和理論計算による研究－

学位論文内容の要旨

分子内水素結合は分子のコンフォメーションの決定に重要な役割を果たし、また分子の様々な性質を決定づける要因の一つとして興味を持たれている。とりわけ弱い分子内水素結合を持つ分子は興味深い。一般に OH, NH, CO 基などの水素結合に関与する官能基は溶媒と比較的強い相互作用を生じる。そのため、溶媒和と分子内水素結合形成がしばしば競合し、それらのバランスによって、溶液中の分子のコンフォメーションが決定されていると考えられる。この間の事情を明らかにするために第一義的に重要なことは、気相と溶液中での分子内水素結合形成のエネルギーを比較することである。

分子内水素結合の開裂エンタルピー ΔH は分子内水素結合を特徴づける重要な量である。これの気相での値 ΔH^v と溶液中の値 ΔH^s を測定すれば、分子内水素結合の開裂に伴う溶媒和エネルギーの変化 ΔE_{solv} は次式を用いて求められる。

$$\Delta E_{\text{solv}} = \Delta H^s - \Delta H^v$$

これらの熱力学量を測定する手段として赤外分光法は最も有力な手段の一つであり、同一試料について気相と溶液中のスペクトルを共に測定できる数少ない方法の一つである。 ΔH は赤外スペクトルの水素結合(HBd)と非結合(HB-free)コンフォマーの成分バンドの面積強度 I の温度変化から次式を用いて求められる。

$$\Delta H = -R \frac{\partial}{\partial (1/T)} \ln \left(\frac{I_f}{I_b} \right)$$

溶質分子が無極性溶媒中へ溶解する際、同一分子の異なるコンフォマーを含む溶媒和系同士では溶質－溶媒間の静電相互作用エネルギーのみが異なり、この理論値は溶媒和モデル計算で求められる。このため、 ΔE_{solv} の実測値は溶媒和モデルによる計算値と比較することができる。

本論文は5章で構成される。

第1章は序論として、これまで行われてきた分子内水素結合に関する研究の概略と本研究でのアプローチの方法を述べた。

第2章では分子内水素結合の開裂に伴う分子の ΔH を赤外分光法から決定する理論の検討

と、赤外分光法で決定される溶液中の ΔH^S の補正式の導出および検討を行った。 ΔH^S の補正值 $\Delta H_{\text{corr}}^{(1)}$ は分子吸収強度 α の温度依存性から生じた。

第3章では気相のヒドロキシケトンとメトキシアルコールの赤外吸収スペクトルの温度可変測定について述べ、次いで吸収バンドの温度変化から分子内水素結合の開裂に伴う気相中の分子の ΔH^V の決定を行った。 ΔH^V の実験値は $1\sim 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ の範囲であり、6員環型分子内水素結合を形成する β 型ヒドロキシケトンより5員環型分子内水素結合を形成する α 型分子の方が大きな値を示した。

第4章では CCl_4 と CDCl_3 溶液中の赤外吸収スペクトルの測定について述べ、次いで吸収バンドの温度変化から溶液中の ΔH^S を決定した。 ΔH^S の実験値は $1\sim 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ の範囲で、ほとんどの場合気相の ΔH^V より小さな値を示した。

次にヒドロキシケトンの $\Delta H_{\text{corr}}^{(1)}$ を HBd コンフォーマーと HB-free コンフォーマーのモデル分子のスペクトルから決定し、次いで ΔH^S の温度依存性を OKA モデル計算から決定した。 $\Delta H_{\text{corr}}^{(1)}$ は $0.1\sim 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ の範囲となった。また温度依存性は溶質分子と溶媒に関わらず $\Delta T=298 \text{ K}$ の温度変化あたり $0.1\sim 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ となった。

次いで $\Delta H_{\text{corr}}^{(1)}$ で補正した ΔH^S と ΔH^V の差から CCl_4 および CDCl_3 溶液中での溶媒和エネルギー変化 ΔE_{solv} の実測値を求めた。 ΔE_{solv} の実測値は CCl_4 溶液中で $+0.3\sim -1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 CDCl_3 溶液中で $-0.1\sim -1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ で、 ΔH^V の値に比べて半分程度であった。また同一の分子については多くの場合 CCl_4 溶液中と CDCl_3 溶液中で異なった値を示した。

第5章ではまず気相の分子の ΔH^V の実測値を MM3(92)分子力学(MM)計算および RHF/6-31G* *ab initio* 分子軌道(MO)計算で再現しようとした。MM3 計算と RHF/6-31G*計算の ΔH^V の計算値は実測値のオーダーと一致したが、このどちらの計算法も ΔH^V の実測値における α 型分子と β 型分子の違いを再現できなかった。この原因として、

- ① スペクトルの成分バンドと計算の最適化構造の対応関係
- ② それぞれのコンフォーマーの構造最適化計算の条件

に問題があると考えられる。

次に溶液中の ΔH^S と ΔE_{solv} の実験値を、Onsager-Kirkwood-Abraham モデル(OKA モデル)と溶質分子の幾何的構造を考慮した Polarized Continuum (overlapping spheres) Model 法 (PCM 法) による計算の結果から再現しようとした。OKA モデルでは MM3(92)計算および RHF/6-31G* 計算から、PCM 法では RHF/6-31G*計算から溶質分子のコンフォメーションを決定した。

OKA モデルと PCM 法の ΔE_{solv} の計算値は実測値のオーダーと全て一致し、更に実測値の測定限界の範囲で、実測値の多くと一致した。しかしこのどちらの計算法も溶媒を変えたときの ΔE_{solv} の実測値の変化を再現できない場合があった。

この点を更に詳しく検討するには、実験上の問題と計算上の問題を解決する必要がある。

実験の課題として、気相のスペクトル測定の精度の向上が挙げられる。また計算の課題として、以下の2つが挙げられる。

- ① ΔH^V の実験値を再現しうる精度の高い MO 計算を用い、計算の精度を向上させる
- ② 溶媒を連続誘電体で表わさない溶媒和計算を用いて検討する

②については計算機性能の一層の向上を前提として、MD 計算を用いて検討できるであろう。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 井 川 駿 一
副 査 教 授 小 中 重 弘
副 査 教 授 佐々木 不可止
副 査 教 授 稲 辺 保

学 位 論 文 題 名

分子内水素結合と溶媒和エネルギー

－気相と溶液の温度可変赤外分光および溶媒和理論計算による研究－

分子内水素結合は、簡単な分子から生体高分子に至る広範囲の分子のコンフォメーションを決める重要な因子の一つであり、また、溶媒環境によって変化しやすい。このため、分子内水素結合に対する溶媒効果は、溶液中の分子の構造や化学的性質を理解するうえで極めて重要である。しかし、これまで、分子内水素結合に対する溶媒効果の定量的な見積もりはほとんど報告されていない。これは、溶媒効果を論じるときに基準とすべき気相における定量的な測定が、水素結合性物質の蒸気圧が低いために困難を伴うからである。申請者は、本研究において、この困難を克服して赤外分光法によって気体の分子内水素結合の解裂エンタルピーを測定し、これと溶液中での相当する値とから、分子内水素結合解裂エンタルピーに対する溶媒効果の寄与を求めた。更に、この結果を溶媒和モデルによる理論計算と比較してモデルの検討を行った。

本論文は6章から構成されている。第1章では、これまでの分子内水素結合に関する研究の概観と本研究での方法論について述べている。第2章では、分子内水素結合解裂のエンタルピーを赤外分光法によって決定する理論の検討を行い、とくに溶液中では分子間相互作用に起因する補正を考慮する必要があることを示した。この補正項は、水素結合解裂前後での分子吸収強度の温度依存性の違いによるものである。

第3章では、気相のヒドロキシケトンとメトキシアルコールの温度可変赤外測定について述べている。前述のように、水素結合性分子の気相での定量的なスペクトル測定は低蒸気圧のために難しく、これまで殆ど報告例がない。そこで、申請者は、先ず、加熱気体セルを製作し、種々の予備測定によって温度可変赤外分光測定のための実験条件を検討した。次に、予備測定の結果をもとにして、試料取扱装置を製作し、市販の光路長3 mの加熱型長光路セルに種々の工夫を加えた。このセルを用いて、いくつかのヒドロキシケトンとメトキシアルコールについ

て、298～438 Kの温度範囲で赤外測定を行い、得られたスペクトルのOH伸縮振動バンドの形状および強度の温度依存性の解析から、分子内水素結合の解裂エンタルピーを求め、1～4 kcal mol⁻¹の範囲にあることを示した。ヒドロキシケトンに関しては、6員環型水素結合よりも5員環型水素結合のほうがエネルギー的に安定であることを明らかにした。未だ実験誤差が大きく詳細な議論にまで進めないという問題は残るが、得られた結果は気相での分子内水素結合の解裂エンタルピーに関する初めての系統的な実験データである。

第4章では、溶液中の上記化合物の温度可変赤外測定について述べている。四塩化炭素とクロロフォルムを溶媒とする溶液について、273～343 Kの温度範囲で温度可変赤外測定を行い、OH伸縮振動バンドの形状と強度の解析から溶液中の分子内水素結合解裂エンタルピーを求めた。この結果を気相のデータと比較するためには、第2章で述べた補正項を考慮する必要がある。そのため、水素結合解裂平衡の無い、あるいは無視できるモデル化合物のOH伸縮赤外吸収強度の温度係数を測定し、補正項を見積った。この補正項を加えた溶液の結果を前述の気体の結果と比較し、分子内水素結合に対する溶媒和効果を論じた。その結果、溶液中では、分子内水素結合の解裂エンタルピーが気相に比べて約1 kcal mol⁻¹程度小さくなり、解裂しやすくなることを明らかにした。

第5章では、分子内水素結合解裂に対する溶媒和エネルギーの効果を誘電理論モデルによって計算し、第4章で求めた実験値と比較検討してモデルの検討を行った。計算には、古くから用いられているOnsager-Kirkwood-Abrahamモデル（OKAモデル）と、最近の計算機性能の格段の向上によって実用的になったPolarized Continuum Model（PCMモデル）を用いた。その結果、2つのモデルはともに概ね実験値と一致する結果を与えることが分かった。このことは、手軽に計算できるOKAモデルが、極めて単純であるにも関わらず本研究で扱った溶液に対して有効であることを示している。また、以上の計算により、水素結合の解裂に伴う分子の双極子および四極子モーメントの変化、あるいは電荷分布の変化によって解裂エンタルピーに対する溶媒効果を定量的にも説明できることを明らかにした。しかし、異なった溶媒間での変化量の違いなど詳細な点では、両モデル計算値と実験値の傾向に違いが残り、理論モデルに改良の余地のあることを指摘している。

第6章では、本研究を総括し、今後の実験および理論計算の課題について述べている。

以上の研究成果は、これまでエネルギー論的に論じることの困難であった溶液中の分子内水素結合と分子のコンフォメーションに関する新しい指針をあたえるものとして意義深い。また主論文の内容の一部は既に海外の権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を得ている。よって審査員一同は申請者が博士（理学）を受けるに十分な資格を有するものと認める。