

| | |
|--------------|---|
| Title | INTRAMOLECULAR OH π HYDROGEN BOND AND SOLVENT EFFECTS |
| Author(s) | Ueji, Sinichi |
| Citation | 大阪大学, 1978, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/27740 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

| | |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | 上 地 真 一 |
| 学位の種類 | 理 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 4 3 8 9 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 53 年 9 月 30 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 | 分子内 OH $\cdots\pi$ 水素結合と溶媒効果 |
| 論文審査委員 | (主査) 教 授 村 田 一 郎 教 授 中 川 正 澄 教 授 三 角 莊 一 |

論 文 内 容 の 要 旨

今まで、分子内及び分子間OH $\cdots\pi$ 水素結合について、多くの研究結果が報告されてきた。しかしながら、溶媒効果との関連及び結晶状態におけるOH $\cdots\pi$ 結合の立体化学については、ほとんど知られていない。著者は、これらの問題点を明らかにする目的で、分子内OH $\cdots\pi$ 結合を有する2-arylphenolsと2,6-diarylphenolsを用いて研究を行い、次の結果を得た。

まず第一に、上記phenolsの分子内OH $\cdots\pi$ 結合に及ぼす溶媒効果を、IRとPMRスペクトルを用いて研究した。1) プロトン受容体とならない一連の非極性溶媒中においても、IRスペクトルに見られる $\nu_{\text{OH}\cdots\pi}$ は、かなりの溶媒シフトを示した。この溶媒効果の原因として、溶媒のbond dipoleとOH $\cdots\pi$ 結合系のdipoleとのdipolar相互作用を考えた。又、溶媒効果の大きさと分子内OH $\cdots\pi$ 結合系のコンホメーションとの関係を見出し、溶媒—溶質相互作用モデルのgeometryを提出した。さらにPMRスペクトルに見られるASIS効果により、このモデルの妥当性を示した。2) プロトン受容体となり得る塩基性溶媒中においては、2,6-diarylphenolsのIRスペクトルは、分子内OH $\cdots\pi$ と分子間OH $\cdots\text{B}$ (塩基性溶媒)とのきっこう的相互作用の存在を示した。そして、このような立体障害フェノールにおいても、分子間水素結合しているOH基は、フェノール環に対してほぼ同一平面上に存在することが解った。さらに熱力学的研究から、この系における立体効果は、 ΔH と ΔS の両項に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

第二に、Biphenyl-2-olのcis(OH $\cdots\pi$)/trans(freeOH)配座の平衡解析を、溶媒効果とHammett式を用いて行った。その結果、trans型が16—17%cis型が約83%であることが解った。

第三に、OH $\cdots\pi$ 結合系以外の系に溶媒効果を拡張した。1) ^{13}C -NMRスペクトルに見られるカルボ

ニル¹³C・chemical shiftsと溶媒極性パラメーターG値との相関関係を見出した。2) クラウンエーテル存在下におけるsodium 4-nitrophenoxideのイオン対に及ぼす溶媒効果をUV-VISスペクトルを用いて調べ、水酸基溶媒と非水酸基溶媒との著しい違いを説明した。

第四に、4-置換 (NO₂, H, OC₂H₅)-2,6-diphenylphenols の結晶状態における分子内OH…π結合の立体化学を、X-線回折によって研究した。1) 分子内OH…π結合の存在が明らかになり、水酸基は、proton acceptor ringの6対称中心よりも、むしろC-1'と2'のπ電子雲上から接近し相互作用していることが解った。2) 4-nitro及びethoxy体については、分子内OH…π結合以外に、分子間OH…π及びOH…O結合の形成が見い出された。これら1:2水素結合錯体は、IRスペクトル(結晶状態)にうまく対応することが解った。

論文の審査結果の要旨

従来、分子内および分子間OH…π水素結合については多くの研究があるが、前者の系では主として相互作用の立体化学について、また後者の系では相互作用の強さとπ系の塩基性について論じられているに過ぎず、これらの研究が溶液中で行われているにも拘らず溶媒効果については、その問題の複雑さの故に殆んど行われていない。

上地君は、この点を解明するべく数多くの2-アリルフェノール類および2,6-ジアリルフェノール類を合成して、そのOH…π水素結合に対する溶媒効果を赤外スペクトルより検討して、非極性溶媒中での溶媒との相互作用モデルを提出した。更にPMRスペクトルにおけるaromatic solvent induced shift (ASIS)を巧みに利用してこのモデルの妥当性を裏付けた。またプロトン受容体となり得る塩基性溶媒中での分子内OH…π、分子間OH…baseのキックウ的相互作用の存在を明らかにし、これに対するフェノール類の立体効果を実験的に立証した。

2-アリルフェノール系においては-OHのシス/トランスの両配座が可能であるが、上地君は溶媒効果の応用と直線自由エネルギー関係の二つの異った方法によってこの配座平衡を解折して、何れの方法からもシス型が83%で存在することを始めて明らかにした。

その他、結晶状態における水素結合をX線結晶解折および固体の赤外スペクトルより論じている。

以上、上地君の研究はこれまで殆んど手の付けられていなかったOH…π相互作用に対する溶媒効果を明らかにしたもので理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。