

Title	1H核磁気共鳴法によるLewis塩基とシフト試薬 Tris (dipivalomethanato) europium Eu (DPM) 3の溶 液内錯体生成の研究
Author(s)	川木, 秀子
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32245
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていない ため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利 用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文につい て 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	川 木 秀 子
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	第 4 4 5 9 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 月 12 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	¹ H核磁気共鳴法による Lewis 塩基とシフト試薬 Tris (dipivalomethanato) europium Eu (DPM) ₃ の溶液内錯体生成の研究
論文審査委員	(主査) 教授 佐々木喜男 (副査) 教授 池原 森男 教授 枅井雅一郎 教授 富田 研一

論 文 内 容 の 要 旨

著者はシフト試薬 Tris (dipivalomethanato) europium Eu (DPM)₃ と Lewis 塩基として選んだ脂肪族アルコール及びピリジン塩基との溶液内錯体生成に伴う常磁性シフトの化学的意義を明確にするため、これらの系を酸・塩基平衡の立場から研究した。まず、錯体の組成をモル比法及び連続変化法により検討し 1 : 1 錯体であることを確認した。

酸 > 塩基, 酸 = 塩基, 酸 < 塩基の各濃度条件下で 1 : 1 及び 1 : 2 の錯体組成を前程とした平衡式から 1 : 1 錯体シフト Δ_1 , 平衡定数 K_1 , 1 : 2 錯体シフト Δ_2 及び平衡定数 K_2 を求め、これらの系では上記 3 種の濃度比において、錯体組成が 1 : 1 であること、(Table 参照) また、 K_1 の温度依存性から求めたエンタルピーが通常の水素結合程度 (約 8 Kcal/M) であることを認めた。

さらに、上記の各濃度比で同一の結果を得たことから、測定系に圧倒的に多数存在する溶媒分子が最密構造をとる溶媒モデルを考慮し次式を導いた。

$$\Delta = \frac{kC_A^0 x}{C_s + kC_A^0 x} \Delta_{AD} \quad (1)$$

あるいは

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{C_s}{\Delta_{AD} \cdot k} \cdot \frac{1}{C_A^0 x} + \frac{1}{\Delta_{AD}} \quad (2)$$

$\Delta = \delta_{obs}$ (観測シフト) - δ_D (塩基の化学シフト)

C_s = 溶媒のモル濃度

$\Delta_{AD} = (\delta_{AD} - \delta_D)$ (1 : 1 錯体シフト)

C_A^0 = 試薬の初モル濃度

$x = C_A^0 / C_D^0$ (初濃度比; 試薬 / 塩基)

$k = \exp(-\Delta G/RT)$

Table Complex Shifts Δ_1 (ppm) and Equilibrium Constants K_1 (M^{-1}) estimated from Simulation Method of Equimolar Solution at 35°C in CCl_4

	Δ_1 (ppm) ^a				K_1 (M^{-1}) ^b
	α	β	γ	Me	
Pyridine	25.5	8.8	8.5		1389
2-Picoline	9.7	8.9	5.8	22.7	308
3-Picoline	28.1	9.2	9.0	5.9	3335
4-Picoline	27.4	9.5		6.9	2737
3,5-Lutidine	24.7		8.1	5.3	3210
n-C ₃ H ₇ OH	26.4	14.6	9.2		623
n-C ₄ H ₉ OH	28.3			5.2	818
i-C ₄ H ₉ OH	27.0		10.4		608
s-C ₄ H ₉ OH		15.1	9.3		482
t-C ₄ H ₉ OH		18.3			351
neo-C ₅ H ₁₁ OH			11.3		338

$C_D^0 = C_A^0 \sim 2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2} M$

a) 1 : 1 Complex shifts. Error being within $\pm 5\%$

b) Equilibrium constants. Error being within $\pm 10\%$

(2)式の $1/\Delta$ vs. $1/C_A^0 x$ プロットが直線になれば、その勾配と切片から自由エネルギー ΔG と Δ_{AD} が求められるはずである。実際に、Fig. 1のように $1/\Delta$ vs. $1/C_A^0 x$ は直線関係となりそれぞれ ΔG と Δ_{AD} が求められた。 ΔG は K_1 の温度依存性から得られた ΔG と、また Δ_{AD} は Δ_1 に一致した。

このほか、著者は錯体生成が溶液中における試薬と塩基分子の衝突によると考え、この過程を球形モデルで取扱い(3)式を導いた。

$$\ln \Delta/x = B \cdot C_t^{-2/3} + \ln \Delta_{ic} \quad (3)$$

B = 直線の勾配

C_t = 溶質の全モル濃度

Δ_{ic} = 無限濃縮シフト

(3)式の $\ln \Delta/x$ vs. $C_t^{-2/3}$ プロットが直線になればその切片から無限濃縮シフト Δ_{ic} が求められるはずである。実際に、Fig. 2のように、直線関係となり切片から Δ_{ic} が得られ、これは Δ_1 及び Δ_{AD} と一致した。

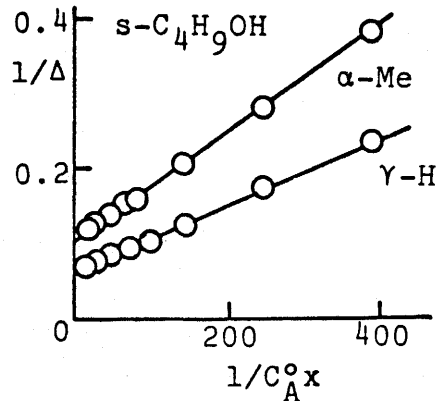


Fig. 1 Correlations between $1/\Delta$ and $1/C_A^0 x$ at 35°C in CCl_4 , $C_A^0 \sim 3 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2} M$, $x \sim 0.2 - 3$

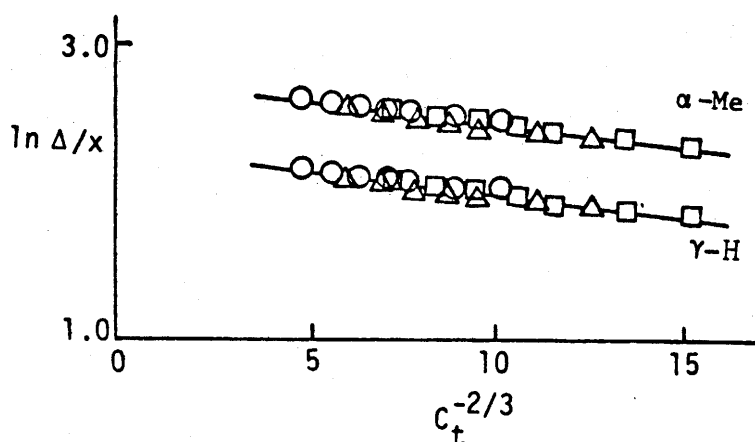


Fig.2 Correlations between $\ln \Delta/x$ and $C_t^{-2/3}$ of $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ at 35°C in CCl_4

$$C_t^* = \sim 2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$x = 0.45 (\Delta), 0.52 (\circ), 0.80 (\square)$$

以上3方法から評価された錯体シフトは $\Delta_1 = \Delta_{\text{AD}} = \Delta_{\text{ic}}$ であり、また後2者は錯体シフトを求める簡易法になり得ることを認めた。また、Sanders-Williamsの常磁性シフトパラメーター S 値は CCl_4 中においてのみ Δ_1 に等しいことを確めた。

このほか、著者は錯体シフトと H. C. Brown の steric strain energy, Taft の steric parameter E_s 及び σ^* との相関関係について論議し、 K_1 のみならず錯体シフトにも立体的、電気的因子の寄与があることを知った。

論文の審査結果の要旨

本論文に取り上げている問題とその研究成果を要約すると以下の通りである。即ちシフト試薬 $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ と脂肪族アルコール或はピリジン塩基間に存在するリガンドと錯体間の交換を伴う溶液内平衡を ^1H NMR により検討し、量論、錯体シフト、熱力学的諸量を決定している。これらの結果は別に溶媒の役割を重現した溶媒モデルから得た結果とも一致する。又錯体生成過程を球形モデルで取り扱い錯体シフトを得たがこれらも前二者の処理方法の結果と合致し、二種類のモデルの有効性が立証された。このほか常磁性シフトパラメーター S 値について評価を行ない化学的意義と適用限界を明らかにした。以上のように本論文は溶液内錯体生成平衡の研究に寄与するところ大である。よって本論文を博士論文として価値あるものと認める。