

## ミクロ熱と計算化学的手法によるアミン + アルコール系のエネルギー解析

<sup>1</sup>近畿大生物理工, <sup>2</sup>福岡大薬, <sup>3</sup>近畿大理工

○藤澤雅夫<sup>1</sup>, 池田浩人<sup>2</sup>, 木村隆良<sup>3</sup>

### Energy Analysis of amine-alcohol systems using microcalorimetry and computational chemistry methods

○Masao Fujisawa<sup>1</sup>, Hirohito Ikeda<sup>2</sup>, Takayoshi Kimura<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Department of Biotechnological Science, Kindai University, Japan*

<sup>2</sup> *Faculty of Pharmaceutical Sciences, Fukuoka University, Japan*

<sup>3</sup> *Department of Chemistry, Kindai University, Japan*

**【Abstract】** To understand hydrogen bonding of the mixture of amines + alcohols, the excess enthalpies of 1-butylamine + 1-butanol, 1-butylamine + 2-butanol, 2-butylamine + 1-butanol, 2-butylamine + 2-butanol, *t*-butylamine + 1-propanol, *t*-butylamine + 2-propanol, 2-butylamine + 1-propanol, 2-butylamine + 2-propanol, *i*-butylamine + 1-propanol, *i*-butylamine + 2-propanol, 1,2-propanediamine + 1,2-propanediol, 1,2-propanediamine + 1,3-propanediol, 1,3-propanediamine + 1,2-propanediol, 1,3-propanediamine + 1,3-propanediol, 1,2-propanediamine + 1-propanol, 1,2-propanediamine + 2-propanol, 1,3-propanediamine + 1-propanol, 1,3-propanediamine + 2-propanol, 1-propylamine + 1,2-propandiol, 1-propylamine + 1,3-propandiol, 2-propylamine + 1,2-propandiol, 2-propylamine + 1,3-propandiol have been measured at 298.15 K using a twin-microcalorimeter. All excess enthalpies were exothermic and large. In order to clarify that molecular structure effect on amine-alcohol interactions, molecular dynamics simulations were performed.

**【序】**モノアルコール + モノアミン系の研究は、ガラス転移の濃度依存性、混合熱、過剰体積、気液平衡および固液平衡など種々の方法で行われてきたが、系統的な研究がほとんどなかった。そこで筆者らは、アルコール + アミン系における相互作用の様子を明らかにするため、プロパノール(PrOH)異性体+ブチルアミン(BtA)異性体、ブタノール(BtOH)異性体+プロピルアミン(PrA)異性体について混合エンタルピーを測定し、すべての系で過剰エンタルピーが大きな発熱を示すことを報告してきた [1]。また、2-PrOH + 1,3-プロパンジオール(PDO)系の過剰エンタルピーが  $-6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  の大きな安定化を示した [2]。プロパンジアミン(PDA)-PrOH 系では等モル以外のところで最も発熱量が大きいことを示した。さらに、このように過剰エンタルピーが非常に大きいことから、複合体形成の生成エンタルピー解析より、Gibbs エネルギーとエントロピーを求めた。アミン-アルコール系の水素結合生成過程では数種のエントロピー - エンタルピー相殺則が適応され、Gibbs エネルギーによって、PDA-PrOH 系、PrA-PDO 系および PDO-PDA 系の以上 3 種類に分類ができることが示された。蒸発エンタルピーを用いた考察からは、アミン-アルコール間の水素結合が、アミン-アミン間およびアルコール-アルコール間の水素結合より安定化していることを見出した。今回は種々のアミン+アルコール系の分子動力学計算を実施し、動径分布関数等の解析より、アミン+アルコール相互作用の様子を検討した。

### 【方法 (実験・理論)】

アミン類、アルコール類の電荷は HF/6-31G\* レベルで GAMESS を用いて決定した。アミン類、アルコール類をそれぞれ 200 個発生させ Gromacs5.07 を用いて、分子シミュレーションを行った。十分な平衡化の後、1ns の計算を行った。比較検証した混合エンタルピーは、電動式高感度微小熱量計(ThermoActivity Monitor 2277, Thermometric AB)に改良した恒温滴定型モジュール(2250)を用いて、(209.15±0.0001) K で測定したものである。シミュレーションセルの密度は文献値もしくは筆者らが振動式密度計 (Anton Paar, DMA55 型) を用い、(209.15±0.001) K で振動周期 T を測定し、決定したものをを用いた。

### 【結果・考察】

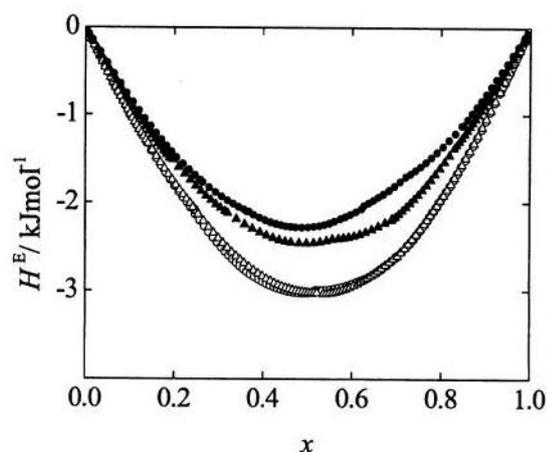


Fig. 1 Excess enthalpies of (1-x) amine + x alcohol at 298.15 K; ○, 1-BtA+1-BtOH; △, 2-BtA+1-BtOH; ●, 1-BtA+2-BtOH; ▲, 2-BtA+2-BtOH

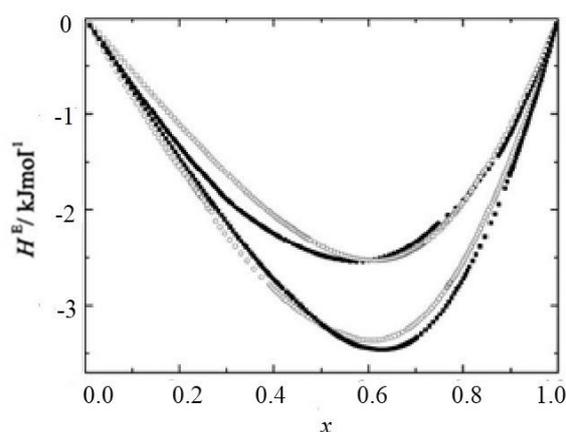


Fig. 2. Excess enthalpies of (1-x)propanediamines(PDA) + xpropanols(PrOH) at 298.15 K—●: 1,2-PDA+1-PrOH; ○: 1,2-PDA+2-PrOH; ■: 1,3-PDA+1-PrOH; □: 1,3-PDA+2-PrOH.

Fig.3 にアミン類の N 原子とアルコール類の O 原子をもとにした、動径分布関数を示した。一価アルコール + 一価アミン系では、過剰エンタルピーの発熱量の最も大きい t-BtA + 1-BtOH 系において、t-BtA の周囲に最も 1-BtOH が多く存在することが確認された。当日はジアミン系やジオール系についても議論する。

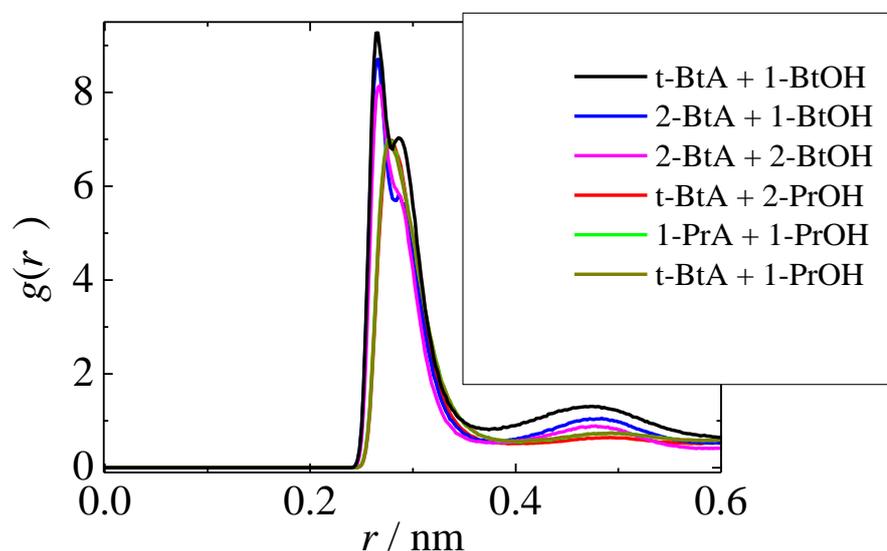


Fig. 3. Radial distribution functions of the system of monoamine + monoalcohol

### 【参考文献】

- [1] T. Kimura et al. *J. Thermal. Anal.* **54**, 275 (1998).
- [2] T. Kimura, T. Kitai, T. Kamiyama, M. Fujisawa, *Thermochimica Acta.* **450**, 91 (2006).