

【 92 】

|         |   |
|---------|---|
| 氏名      | 佐々木宗夫<br>さ さ き むね お   |
| 学位の種類   | 理学博士  |
| 学位記番号   | 論理博第307号  |
| 学位授与の日付 | 昭和45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  | <b>Kinetic Studies on Fast Reactions in Solution</b><br>(溶液中の高速反応の速度論的研究) |
| 論文調査委員  | (主査)<br>教授 大杉治郎 教授 波多野博行 教授 加治有恒  |

論 文 内 容 の 要 旨

芳香族化合物の置換反応や付加反応では中間体としての $\sigma$ 型錯体や C-T 型錯体の生成が考えられてきたが、これらの中間体の生成、消滅、過程に関する速度論的研究はその追跡が困難であるために殆んど行なわれていない。

申請者の研究は実験方法としてストップドーフロウ法を採用して、高速反応の中間体の挙動を直接追跡している。

主論文は二部に分かれている。

第一部ではテトラハロゲン-p-ベンゾキノン ( $X_4BQ$ ,  $X=F, Cl, Br, I$ ) とヨウ化アルカリ (KI, NaI) との電子移動反応によってベンゾセミキノンイオンラジカルの生成する反応をアセトン溶液中で 20~35°C の範囲で吸光度法により速度論的に検討している。

セミキノンイオンラジカル ( $X_4SQ^-$ ) の生成することは ESR スペクトル, IR および UV スペクトルで確認し、ストップドーフロウ法により吸光度の時間的変化を追跡してその初速度より反応速度を求めている。

その結果によると、どの  $X_4BQ$  についても

$$\frac{d(X_4SQ^-)}{dt} = k_{app} (X_4BQ)_0 (NaI)_0^2$$

が成立し、同様な関係はヨウ化カリについても成立することを実験的に示している。このようにして求めたそれぞれの  $k_{app}$  の温度依存性より活性化エネルギーおよび活性化エントロピーを得ている。

この結果に基づいて反応の機構を構成する素過程を考えて反応速度式を導き、実験式と比較検討して、中間体として C-T 錯体を考え実験的吟味も行なっている。また活性化エンタルピーと活性化エントロピーには直線関係の成立することを見出している。この実験温度ではこれらの反応はエネルギー支配になっていて、 $X_4BQ$  の X の誘起効果が律速過程に寄与していることを示している。

主論文第二部においては第一部と同様に中間体の挙動をストップドーフロウ法で追跡しているが、反応系としては測定可能な範囲にある p-ベンゾキノン (BQ) およびそのメチル、クロル・ブrom置換体とアルコキシ (RO<sup>-</sup>) との電子移動反応によるセミキノニオンラジカル (SQ<sup>-</sup>) 生成反応をアルコール溶液中で追跡している。

この場合生成するセミキノニオンラジカルは不安定であるのでストップドーフロウ法による吸光度変化の時間的追跡、流通法による ESR スペクトルの測定を行なっている。両者の対応を検討した結果、BQ については反応開始後 0.6 秒までの初期速度は SQ<sup>-</sup> の生成反応になることを示している。実験的に得られる速度式は

$$\frac{d(\text{SQ}^-)}{dt} = k_2(\text{RO}^-)_0(\text{BQ}^-)$$

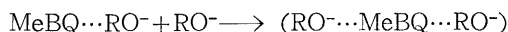
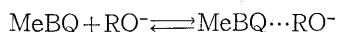
となる。

MeBQ については BQ と同様に (MeSQ<sup>-</sup>) の生成反応が観測できるが、他の置換体についてはそれらの反応速度は、



であって、アルコキシ置換のセミキノニオンラジカルが観測されるようになる。

上記の結果により BQ, MeBQ については同様に



と反応機構は理解できることを示している。

ClBQ, BrBQ についてはそのセミキノニオンラジカルの生成は著しく速く速度式を得ることは困難である。速度式の得られる系についてはその温度係数より活性化の諸量ならび予備平衡の定数を求めている。

溶媒として使用したアルコールの極性と反応速度の関係も吟味し、電子移動反応において遷移状態は溶媒の再配列によって安定化することを示している。

これらの事実は測定の不可能の系もあるが、反応機構としては中間体に C-T 錯体を含む過程を経ると考えるのが妥当であることを示している。

参考論文 6 編のうち 2 編は光化学的なラジカル反応を DPPH により追跡した研究であり、主論文の前駆をなすものである。他の 2 編は高压下での有機転移反応を速度論的に論じた研究である。他の 1 編は中間に錯体生成を含む反応の素過程を論じたものである。

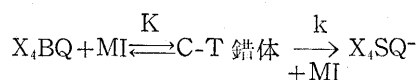
### 論文審査の結果の要旨

申請者の主論文をなす研究は諸外国に比して開発のおくれた我が国の高速反応の研究方法の一つであるストップドーフロウ法 (急速に混合し流して停止し測定する方法) を初めて開拓し、この方法を有機高速反応に適用して、反応初期の機構に関して興味深き知見を実験的に得たものである。

研究対象となった反応系は電子供与体と電子受容体との反応で、中間体として錯体を生成すると考えられる有機反応であって、中間体の生成に伴う物理化学的変化を速度論的に追跡している。このような反応初期の動的挙動をストップドローウ法によって追跡することはこの種の反応系では殆んど行なわれた例がない。

主論文第一部においてはハロゲン-p-ベンゾキノン (X<sub>4</sub>BQ) を電子受容体とし、ヨウ化アルカリを電子供与体とする電子移動反応によって、セミキノニオンラジカルを生成する反応について速度論的研究を行なっている。申請者の関心は初期の中間体として電荷移動錯体 (C-T) の存在についての素過程の吟味にある。

セミキノニオンラジカルの存在は UV, IR, ESR のスペクトルによって吟味し、時間的変化の追跡は吸光度の変化によって初期反応速度を測定している。この初期速度は未解離のヨウ化アルカリの濃度の2乗 [MI]<sub>0</sub><sup>2</sup> と X<sub>4</sub>BQ の初濃度の積に比例する。このことは素過程が単純でなく、中間体として電荷移動錯体 (X<sub>4</sub>BQ……IM) を含む過程のあることを示している。すなわち、



と考えると、見かけの速度定数  $k_{app} = Kk$  となることよりこの反応の活性化の諸量を求め、また、C-T 錯体の安定性を考慮して、律速過程を論じている。

主論文第2部においては電子供与体としてアルコキシオン (RO<sup>-</sup>)、受容体としては測定可能な速度を与えるp-ベンゾキノン (BQ) およびそのクロル (ClBQ)、ブロム (BrBQ)、メチル (MeBQ) 置換体について検討している。アルコキシ (RO<sup>-</sup>) としては MeO<sup>-</sup>, EtO<sup>-</sup>, n-PrO<sup>-</sup>, n-BuO<sup>-</sup> である。

電子供与体と受容体との組合せによって反応過程のセミキノニオンラジカル (SQ<sup>-</sup>) あるいはその置換した (RO)<sub>2</sub>SQ<sup>-</sup> が ESR スペクトルによって確認できる。それぞれの反応系について吸光度の時間的変化より SQ<sup>-</sup> の生成速度式を求め、その速度定数を比較検討している。そしてこの場合も C-T 錯体を中間体として経る素過程を考えることが妥当であることを示している。

さらに各反応系について活性化の諸量ならびに C-T 錯体の生成平衡の熱力学的量を求めている。

アルコキシオン (RO<sup>-</sup>) の差異による反応速度の変化は溶媒の極性と関係があり、遷移状態の安定性に寄与することを述べている。

ベンゾキノンおよび置換体について比較すると、反応速度と活性化エネルギーは電子親和力と対応関係が見出されるが、速度を支配しているのは活性化エントロピーであって溶媒の配列の効果の大きな寄与を示している。

参考論文は主論文の前駆をなす光化学的な高速反応2編、錯体生成反応1編を含めて6編あり、他の2篇の論文は高圧下の転位反応の機構を論じた研究である。

要するに申請者はストップドローウ法という高速反応の研究法を開拓し、電子移動反応の初期過程の動的挙動を探索して、反応機構について興味深き知見を加え、この分野の研究の進歩に寄与したとすることができる。

また参考論文と併せて考えると、化学反応に関するすぐれた研究能力と広い学識とを有することが判

る。

よって、申請者の論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。