

氏名	原 公 彦 はら きみ ひこ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 239 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	超 高 圧 下 に お け る 有 機 物 の 反 応 性 お よ び 有 機 半 導 体 の 電 気 伝 導 性 に つ い て の 物 理 化 学 的 研 究
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 水 渡 英 二 教 授 高 田 利 夫 教 授 加 治 有 恒

論 文 内 容 の 要 旨

主論文はその題目より判るように二部よりなっていて、共に超高压下における有機化合物の挙動に関するものであるが、第一部は有機固相の高温高压反応に関する研究である。第二部は有機半導体の電気的性状に関する圧力効果の研究である。

第一部、第二部を通じて超高压の発生には六面体型超高压装置を使用し、第一部では反応を赤外線吸収スペクトルで追跡し、第二部では超高压力下での電気伝導度の測定を行っている。

第一部の研究は圧力 50kb, 温度 450°C までの範囲で、無触媒でシアン基 $-C\equiv N$ が固相で重合してポリニトリル $C=N_n$ を生成する反応をマロノニトリル, サクシノニトリルのジニトリルおよびポリアクリロニトリルについて検討している。

反応物および生成物の赤外線吸収スペクトルの知見によって反応を吟味した結果によると、重合を生起するためには温度と共に圧力をかけることが必要であって、マロノニトリル, サクシノニトリルについて必要な最低の圧力, 温度の条件はそれぞれ 20kb, 160°C および 25kb, 200°C であって、両物質の反応温度—圧力領域を決定している。マロノニトリルの重合収率はモノマーの結晶粒の径に依存していて、この反応が固相で進行していることを示しているが、サクシノニトリルはモノマーが非結晶性で粒径による差異は認められないが、固相で進行していると考えている。

生成物は耐熱性でジメチルホルムアミドにのみ可溶性であって、半導体的性質をもっている。

イソフタロニトリルおよびテフタロニトリルについては、重合反応を進行させるには触媒が必要である。

反応速度を測定した結果によると、速度は圧力が高く、温度が高い程大で、S—字型の曲線をなし、誘導期間がある。

これら実験事実を基礎にして結果の考察をしている。まず反応領域の曲線を吟味しその意味を解明している。例えば重合体の分解曲線については重合体の脱アンモニア分解として、T—P 関係は

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}$$

によって表わされ、圧力が高くなると分解が抑制されることを示している。

さらに反応機構に関しては初期過程は電子吸引性のシアノ基による $=NH$ の生成によるとして結果を説明している。

また収率と時間との関係より求めた速度定数より活性化エンタルピーおよび活性化エントロピーを求め、それよりこの固相反応はラジカルの関与する反応であることを論じ、活性化エントロピーの絶対値の減少が圧力効果として大きな意味をもつことを示している。

第二部においては種々な熱処理法によって得られるポリアクリロニトリルおよび種々な溶媒から結晶化された α , α' -ジフェニル- β -ピクリルヒドラジルの電気伝導性を 70kb の圧力までで測定している。この測定のために超高圧下での電気伝導度の測定法を吟味し、再現性のよい測定値を得ている。

ポリアクリロニトリルについては熱処理によって異なる不対電子と電気伝導との関係を論じ電気伝導度と温度との関係は指数関数的であって、その活性化エネルギーは低温部で 0.5 eV, 高温部で 3 eV であることを見出している。前者は $-C\equiv N \rightarrow C=N_n$ の反応に必要なエネルギーに対応し、後者は、C-H あるいは C-C 結合を切断するエネルギーに対応していると考えている。

また圧縮率と圧力との関係より、活性化エネルギーを圧力ではなくて、圧縮度に対して図に示すと直線関係が得られることを示している。

真正半導体として、電気抵抗はキャリアー濃度と移動度との積で表わされるが、前者は指数関数的に温度に依存している。これらの関係より圧縮度と移動度との関係を求め、得られた実験値と組合せて、移動度の推定値を求めている。

参考論文は 7 編よりなっているが、その中には高分子の単結晶の圧力効果に関する研究、ポリエチレンの高圧における融点の研究が含まれている。

論文審査の結果の要旨

超高圧下における有機物の挙動という立場より主論文はまとめられており、その内容は反応性ならびに物性に分けられている。

超高圧下の研究は無機化合物の物性、合成などの研究が多く、有機化合物に関する研究は未開の分野と言ってもよい位に研究は少ない。従ってその圧力効果の解明は興味深い課題である。

第一部の反応性に関する研究では六面体型超高圧装置を使用して、50kb, 450°C までの範囲で、無触媒という条件でシアノ基 $-C\equiv N$ が固相で重合してポリニトリル $C=N_n$ になる反応を研究している。この反応は常圧では生起することは困難であるが、超高圧下においてはじめて反応が進行することを見出したのである。

この反応例として申請者の研究したのはマロニトリル、サクシニトリルのジニトリルおよびポリアクリロニトリルに関してである。

反応を検知するには CN の三重結合、二重結合による赤外線吸収スペクトルを使用している。その

結果によるとマロノニトリル、サクシノニトリルでは重合は直鎖状であるが、ポリアクリロニトリルでは架橋構造になっていることを示している。

また前者のジニトリルについては重合反応の可能な温度—圧力領域をそれぞれについて、はじめて決定している。それによると、重合の最低温度—圧力条件はマロノニトリルでは 160°C, 20kb, サクシノニトリルでは 200°C, 25kb であって、超高圧下においてのみこの重合反応は進行する。

さらに反応収率の時間的变化すなわち反応速度を追跡し、活性化エンタルピーおよび活性化エントロピーを求め、これに基づいてこの反応はラジカルの関与する重合反応であって、活性化エントロピーの絶対値の減少が圧力効果として大きな意味をもつことを論じている。そしてこのことを圧力による反応初期状態の配向性の増大として意義づけている。

第二部の物性に関する種々な熱処理法によるポリアクリロニトリルおよび種々な溶媒から結晶化された α , α' -ジフェニル- β -ピクリルヒドラジルの超高圧下の電気伝導性に関するものである。測定は特に工夫された装置によって 70kb まで行なわれている。

前者については加熱することによって共役二重結合を有するナフチリジン環を生成し、半導体となり、その電気伝導度と温度との関係より求めた活性化エネルギーは低温部と高温部で異なり、それぞれの意味を解明している。さらに活性化エネルギーは、圧力に対する関係よりも圧縮度に対して直線的になり、これより移動度の推定も行なっている。

参考論文は 7 編あるが、その中には高分子単結晶の高圧下での成長に関する研究やポリエチレンの融点を 30kb まで測定した貴重な研究が含まれている。

要するに、申請者の研究は超高圧の新分野に貴重な知見を加えて、この分野の進歩に寄与し、参考論文を含めて、申請者は豊富な学識と研究能力とをもつことが認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。