

氏名	森 吉 孝 もり よし たかし
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 403 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 11 月 24 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	Effects of Pressure on Organic Reaction (有機反応の圧力効果に関する速度論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 加 治 有 恒 教 授 波 多 野 博 行

論 文 内 容 の 要 旨

反応速度に対する圧力効果より反応の機構を論じようとする研究は、この20年間にかなりの知見を集めてきているが、詳細な点には未解明な点が多く特に溶媒効果を混合溶媒を用いて研究している例は殆どない。

申請者の主論文は塩基触媒によるジアセトンアルコールの分解反応に関するものでこの反応はかなり古くよりよく研究された反応でありながら、溶媒効果などについて不明な点が多いので、混合溶媒を用いて高圧下での速度論的追跡を dilatometric, piezometric あるいは analytical な方法によって行っている。

主論部第一部ではジアセトンアルコールの分解反応を水-エタノール混合溶媒中で進行させた場合の研究である。常圧で混合溶媒のアルコールの%を変化させるとアルコール含量の少ないところで反応速度の極少が見出される。これは $\text{OH}^- + \text{ROH} \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}_2\text{O}$ による触媒効果の低下によると考えている。これよりアルコール含量の多い領域で速度が増加するのは溶媒の誘電率の減少によると推定している。ところが高圧下では低アルコール含量で速度は増加し、モル分率10%で最大となりそれ以上の含量では逆に圧力により抑制されるようになる。これらの結果は反応種-溶媒間の特殊な相互作用によるもので、水-アルコール系の構造の特性を反映していると考えている。定圧下の活性化パラメーター (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , および ΔS^\ddagger) の溶媒組成による変化は ΔG^\ddagger は殆ど変わらず、 ΔH^\ddagger と ΔS^\ddagger との間には補償的な関係が成立している。また ΔS^\ddagger と ΔV^\ddagger とは10%付近に極小値を示している。定圧のパラメーターを膨張率、圧縮率を用いて定容のそれ (ΔU^\ddagger , ΔS^\ddagger) に直すとこれらの極値がなくなり、単調な変化になる。これはこの補正項 ($T \cdot \alpha V^\ddagger / K$) が溶媒依存であることを示している。

また、申請者は反応速度に対する圧力効果が消失する溶媒すなわち等速度、溶媒、また消失する温度すなわち等速度温度をそれぞれ推定して、その意味を論じている。活性化体積についてはモル分率10%まではエンタルピー支配であり、それよりアルコール含量が多くなるとエントロピー支配になると考えている。反応機構についてはその律速過程は水酸イオンの水素引き抜きによって生じたジアセトンアルコールの共役

アニオンの単分子的分解であると考え、この遷移状態は水含量の多いところでは少なくとも水1分子が関与して環状になっているであろうとして、溶媒組成、温度、圧力の効果を説明している。

主論文第二部は溶媒を水-メタノール、水-イソプロパノールに変えた場合の同じ分解反応の研究である。速度に対する溶媒の影響はメタノールの場合は単調に減少し、プロパノールでは逆に増加する。前者はメタノールの酸性的性質による水酸イオン濃度の低下、後者は溶媒の誘電率の減少によると説明している。活性化パラメーターに対する溶媒の影響はメタノール系ではエタノールの場合より単調であって、 ΔH^\ddagger と ΔS^\ddagger との補償関係は成立するが、極値は存在しない。 ΔV^\ddagger も極値はなく含量と共に増加する。これはメタノールの疎水性の小さいことによる特性と考えている。プロパノール系では ΔH^\ddagger に比べて ΔS^\ddagger の寄与が大きくこれはこのアルコールの活性化における特殊な構造的寄与によるとしている。定容活性化パラメーターはエタノールの場合と同様に溶媒の影響は小さくなる。また上述の等速度条件は溶媒についてはメタノールはエタノールより低含量側に認められ、等速度温度についてはプロパノール (243°K), エタノール (290°K), メタノール (445°K) の順になる。これは共溶媒としてのアルコールの酸性度が大きな程高くなることで説明している。

参考論文は10編あり、有機物の紫外赤外吸収に関する論文6編と高圧下の有機反応に関する論文4編が含まれている。

論文審査の結果の要旨

化学反応の機構を探るという課題は化学者にとって最も興味深いものであるが、近年の実験法の進歩によりかなり直接的な知見が得られるようになってきた。しかしそれらの多くはその方法にそれぞれの特徴があり、また限界がある。圧力効果を吟味して反応機構を探究するという方法は直接的ではないが、広く適用出来る方法でもあり、この20年程の間にかかなり積み重ねの出来た分野である。

申請者はこの圧力効果の吟味という方法を用い、混合溶媒を使用して、系の変数を増加させて反応機構の追求を行ったのである。

申請者のとりあげた反応は水-アルコール混合溶媒中でのジアセトンアルコールの分解反応であって、古くよりかなりよく研究された反応であり、アルドール縮合反応の逆反応である点も興味がある。溶媒のアルコールはエタノール (第1部) あるいはメタノール、イソプロパノール (第2部) であるが、その効果はアルコールの種類および濃度によって異なっている。共存溶媒としてのメタノールはその酸性的性質によって水酸イオン濃度を低下させることに特性があり、エタノールは酸性的性質は常圧の低濃度で表われるが、圧力が高くなると水-エタノールの混合液体の構造による特性が出てくる。さらにイソプロパノールになると構造的寄与ならびに誘電率の減少がその主な作用になってくる。この分解反応は2次の速度式によって表わされ、その定数より活性化パラメーター、 ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔV^\ddagger が求められる。 ΔG^\ddagger は殆ど溶媒組成によって変化しないのに対して ΔH^\ddagger と ΔS^\ddagger は互に補償関係が成立する。 ΔV^\ddagger はエタノールでは極値があるが、他のアルコールには見出されない。そしてこれらのパラメーターは定容の値に直すと単調な変化になることを見出している。また、等速度溶媒、等速度温度を定義してその意味を明らかにしている。高圧下でこのような吟味をすることは困難でもあり、意味多いことである。反応機構に関しては

反応の律速過程は触媒による水素引抜きによって生ずるジアセトンアルコールの共役アニオンの単分子的分解過程であるとして、その遷移状態は少なくとも1分子の水の関与した環状の複合体であると考え、得られた結果が満足に説明できることを明らかにし、この反応機構を解明している。

参考論文は修士課程における硫黄を含む有機化合物の紫外および赤外吸収に関する研究6編および種々の有機反応の圧力効果の研究4編が含まれていて、申請者の研究能力および広い学識を示している。

要するに、主論文、参考論文ならびに学識の試問を併せて考えると、申請者は優れた研究能力および広い学識を有し、この分野の学術の進歩に寄与するところが少なくない。

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。