

氏名	津田光徳
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第 551 号
学位授与の日付	昭和 53 年 3 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	工学研究科工業化学専攻
学位論文題目	A Study on Hydrogen Bonding Systems Containing Hydrogen Fluoride (フッ化水素を含む水素結合系の研究)

(主査)
論文調査委員 教授 渡辺信淳 教授 吉沢四郎 教授 羽田 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は特徴ある性質から溶媒、フッ素化剤や触媒として多方面に用いられているフッ化水素を含む系の研究が、その実験的困難さから他の系に比較して非常に少ない現状と水素結合の研究自体の要請から行われたもので、本文 5 章よりなっている。

本研究では HF と種々の有機化合物との 1 : 1 水素結合錯体について、熱力学的諸量と分光学的性質を熱的方法と光学的方法で求めて検討し、更に、実験では得られない知見を分子軌道法により計算し、総合的に水素結合錯体の性質を明らかにしている。

緒論では、HF の性質、最近におけるこの方面の実験的進歩の状況、水素結合に関する研究の歴史的過程および本研究の目的などを述べている。

第 1 章では、HF 中の微量の不純物でも実験結果に大きく影響を与えることから、電解法と蒸留法とを組合せた精製装置を用いて比導電率 $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ という高純度分光学用 HF の製造について述べると共に、著者が新しく見出した分光学用 HF を有機溶媒中に吹込むことにより、微量不純物を取り除く方法についても述べている。

第 2 章では、HF とアセトン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、エタノール、メタノールとの水素結合錯体について論じている。赤外吸収スペクトルにより、平衡定数 (K) と水素結合生成エンタルピー (ΔH) を求め、H—F 伸縮振動の水素結合シフト ($\Delta\nu_{\text{HF}}$) との間に直線関係の成立すること、K および ΔH の値がフェノール系などの他の水素結合系に比べかなり大きな値となること、および水素結合に伴うエントロピー変化と ΔH との間に一次関係が成立することなどを述べている。

第 3 章では、一連のカルボニル基をもつ化合物と HF との水素結合について分子軌道法による計算値と実験値とを対比して論じている。計算で求められる水素結合エネルギーと $\Delta\nu_{\text{HF}}$ との間には Badger-Bauer の関係が成立し、又、H—F 結合に関連する種々の計算結果も、実験値とよい対応を示している。

水素結合の強さは官能基の性質に大きく依存し、とくに、カルボニル基のすぐ隣の原子の影響が大きく、遠い原子の影響は殆んどないことから、水素結合が局部的相互作用であると結論している。さらに、計算結果と実験値との良い対応から、水素結合エネルギーの内容はほとんどが電荷移動による安定化エネルギーであるとしている。

第4章では、分光学的方法で得られる ΔH が直接熱量測定により求める方法に比べ本質的に精度が低いので、精密で耐フッ酸性を有する熱量計の設計と試作について述べている。種々の実験の結果、材料はフッ素樹脂2種に限定され、筆者の考案によるバッチ型の等温熱量計が操作も容易で、且良好な結果を与えることを見出ししている。すなわち、クロルベンゼン—ベンゼン系の混合熱の測定とジエチルエーテルと HF との ΔH をシクロヘキサン中で測定したところ、得られた実験値は再現性が非常によく、又、文献値ともよい一致を示している。

第5章では、環状エーテルとその誘導体フラン、テトラヒドロフラン、2,5—ジメチルフラン、2,5—ジメチルテトラヒドロフランと HF との水素結合錯体について、熱量測定の結果と赤外吸収スペクトルから得られた K を用いて四塩化炭素中での ΔH を求めて検討している。HF とフランおよびテトラフランとの ΔH には大きな差が見られ、又、フランおよびテトラフランの錯体に対する置換基効果もメチル基を導入すると、フラン錯体の方は ΔH が大きく増加するが、テトラヒドロフラン錯体の方は余り変化がない。 $\Delta \nu_{\text{HF}}$ と ΔH との対応もよく、両者の錯体の性質の差異を計算により理論的に考察している。その結果、HF とフランおよびテトラヒドロフランとの水素結合エネルギーの差異は静電相互作用の差に基因すると結論し、HF はアクセプター分子の酸素の孤立電子対の方向ではなく、分子軸上にある構造がもっとも安定である。エネルギー分割法による計算結果より、水素結合の本質は静電力であり相互作用の強さにかかわらずその内容は同じである。フランのもつ共役 π 軌道は分極による相互作用に付加的な影響を与え、水素結合に伴う電子分布の変化や双極子能率の増加などの影響を与える。又、電荷移動に伴う相互作用項は π 軌道の寄与は全くなく、 $\sigma-\sigma$ 相互作用に基づくことなどを明らかにしている。

結論では、上記の内容を要約しまとめている。

論文審査の結果の要旨

フッ化水素 (HF) は特徴ある秀れた性質から、溶媒として多くの分野に利用されており、材料の発展に伴い最近急激に研究対象になってきたが、実験的困難さのため未知の内容が多く、他の水素結合系に比べその情報は少ない。HF は有機電解フッ素化の基本的溶媒であり、未だ、確立していないフッ素化機構の解明にも詳しい情報が望まれている。

本論文は HF と種々の有機化合物との水素結合錯体の内容を定量的に明らかにする目的で、熱力学的諸量および分光学的性質を求め、又、実験で得られない知見を分子軌道法の計算から求め、錯体の性質を明らかにしたもので、得られた成果を要約すると次のようになる。

1. HF 中の微量の不純物も実験結果に大きく影響するので、フッ素樹脂により、電解と蒸留を組合せた精製装置を試作し、比導電率 $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の高純度 HF を得た。又、この HF を吹込む方法

により他の有機化合物を分光学用研究に適する純度に精製することができた。

2. アセトン, アセトニトリル, ジエチルエーテル, テトラヒドロフラン, ジメチルホルムアミド, エタノール, メタノールなどの HF との水素結合錯体生成の平衡定数 (K) と水素結合 エンタルピー (ΔH) はフェノール系などの他の値に比べかなり大きな値となる。H—F 伸縮振動の水素結合シフト ($\Delta\nu_{\text{HF}}$) と ΔH の間に一次関係が成立する。同様の関係は水素結合エントロピー変化と ΔH の間にも成立する。

3. 一連のカルボニル基をもつ化合物と HF との水素結合について, 分子軌道法により結合に関する諸量を計算したところ, その強さは官能基の性質に大きく依存し, とくに, カルボニル基のすぐ隣の原子に強く影響され, それより遠い原子には殆んど影響されない。このことから水素結合は局部的相互作用であり, その内容は電荷移動による安定化エネルギーである。

4. 水素結合の内容のより詳細な情報を得ようとして, 耐フッ酸精密熱量計を設計試作し, 再現性, 精度とも秀れたバッチ型等温熱量計をつくることができた。

5. 環状エーテルとその誘導体と HF との水素結合について, フランとテトラヒドロフランの ΔH の大きな差異をエネルギー分割により解析し, 本質的には静電相互作用の差であり, 他の項の役割を検討すると水素結合の本質はその強さは別にして静電力である。

以上要するに, 本論文は硝子材料を使用できない HF の水素結合の研究に対し, 熱的方法と分光学的方法による新しい実験法を開発し, 熱力学的諸量と光学的性質を求めると共に, 実験で得られない知見を分子軌道法により求め, 水素結合錯体についての内容を明らかにしたもので, 学術的にも実際的にも寄与するところが少なくない。

よって, 本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。