

氏名	石 渡 勉 いし わたり つとむ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 695 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 1 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 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	KINETIC STUDY ON SOME IONIC REACTIONS AND PROCESSES (二三のイオン反応および過程に関する速度論的研究)

論文調査委員 (主査) 教授 伊勢典夫 教授 今西幸男 教授 中島章夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は種々のイオン反応に対する合成高分子電解質およびミセルの触媒機能ならびにミセル会合のごときイオン性の物理的素過程についての知見を得る目的で行われた研究をまとめたもので3編11章からなっている。

第1章は序論であり従来行なわれてきた高分子電解質およびミセルの触媒機能に関するこれまでの研究を概観するとともに、これらの諸研究に対する本研究の位置づけを行なったものである。

第1編は第2章～第5章からなっており、主に種々のエステルおよびアミドの加水分解反応に対する高分子電解質の触媒作用の要因を検討している。第2章では電子供与性のインドール基を有する基質 p-ニトロフェニル-3-インドールアセテートおよび N-インドール-3-アクリロイルイミダゾールの加水分解反応速度に対する、電子受容性の4級化ポリビニルピリジンの影響を検討している。このポリマーの添加に伴う反応加速の要因として、静電力、疎水力の他に電荷移動力の重要なことを報告している。

第3章では高分子電解質の触媒活性に及ぼす反応生成物の影響について検討している。すなわち、擬一次イオン間反応に対する高分子電解質の触媒効果の研究に際ししばしば観察される一次プロットの直線性からのずれが、反応生成物阻害によることを明らかにし、またこの生成物阻害は、高分子電解質の電荷バランスを調節することにより解決できることを明らかにしている。

第4章では、微量の水を含む n-ヘキサノール中での種々のエステルの加水分解反応、およびその反応に対する高分子電解質の効果を動力学的方法、ケイ光法、光散乱法により調査している。その結果、高分子電解質の触媒活性における高分子電解質自身あるいは反応物イオン種の溶媒和・脱溶媒和の現象がきわめて大きな役割を果していることを認めている。

第5章では、プロモペンタアンミンコバルト錯体と水酸イオンとの反応、あるいはクリスタルバイオレットのアルカリ退色反応に及ぼすアニオン性の高分子ラテックスの効果を調査し、また活性化体積等の熱力学的パラメーターを求めている。その結果、イオン性ラテックス触媒の挙動は線状の高分子電解質の触

媒挙動と比較してかなり異なった特徴を有していることを明らかにしている。

第2編は第6章～第8章からなり、電荷移動錯体形成の平衡定数に対する高分子電解質の影響を主として静電力の観点から理論的に論じている。第6章では、補酵素ニコチンアミド・アデニン・ジヌクレオチドのモデル化合物と種々のインドール誘導体との間の電荷移動錯体形成に対する低分子塩、高分子塩の添加効果を測定し、かつその結果と Debye-Hückel 理論あるいは Manning 理論を用いて得られた理論式の結果との比較が行われ、満足すべき一致を得ている。また、これらの会合平衡定数に対する低分子および高分子電解質の添加効果が広い意味での「第二種塩類効果」として理解できることを明らかにしている。

第7章では、アニオン性の補酵素であるフラビンモノヌクレオチドと種々のインドール誘導体との間の電荷移動錯体形成の平衡定数に対する低分子塩および高分子塩の添加効果を実験的ならびに理論的に比較検討し、満足すべき一致を認めている。

第8章では、電子受容性の高分子電解質（すなわち種々の4級化ポリビニルピリジンおよびフラビンモノヌクレオチドをポリアクリルアミドに結合させたもの）と電子供与性のインドール誘導体との電荷移動錯体形成の平衡定数に対する添加塩の影響を検討している。また、この錯体形成系の平衡定数に対する新しい理論式を導き、さらに種々の熱力学的パラメーターを理論的に導いて実験値との比較を行っている。

第3編は、9章～11章からなり、コンダクタンスストップフロー装置の製作およびその装置の応用について検討している。第9章では、分光光度計によって追跡不可能なイオン間反応の解析装置として試作されたコンダクタンスストップフロー装置の構造、ならびにこの装置の性能について述べている。さらに本装置を  $\text{Ni}^{2+}$  イオンとムレキシドとの反応、マラカイトグリーンと  $\text{CN}^-$  あるいは  $\text{OH}^-$  との反応、そして4-アセトキシ-3-ニトロ安息香酸のアルカリ加水分解反応の系に応用し、分光法から得られた結果ときわめてよい一致が得られることを報告している。その結果、コンダクタンスストップフロー装置の高い有用性が確認されている。

第10章では、種々の界面活性剤の迅速会合平衡反応をコンダクタンスストップフロー装置を用いて検討している。その結果、この会合反応の速さ（緩和時間の逆数）は、界面活性剤の濃度の上昇あるいは添加塩の濃度の上昇とともに低下することを明らかにし、これをミセルの会合数の増大によるものとして解釈している。

第11章では本論文の各章で得られた諸結果をまとめるとともに本論文のしめくりを行っている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は種々のイオン反応に対する合成高分子電解質およびミセルの触媒機能ならびに物理的なイオン間過程の速度論を明らかにする目的でおこなわれた実験的ならびに理論的研究結果をまとめたもので、得られた結果の主なものは次のとおりである。(1)電子供与性基を有する基質の加水分解反応は、電子受容性であり、かつカチオン性の高分子電解質により大きく加速される。この加速の原因としては、一般に基質と高分子との間の疎水性相互作用が重要であるが、本論文ではさらに両者間の電荷移動力の大きな役割が、動力学的検討と分光学的研究とから明らかにされた。(2)エステルの加水分解反応に対する高分子電解質の触媒作用の研究に際し、しばしば観察される反応後半における擬一次動力学からのずれは、分解反応生成

物の高分子電解質への吸着すなわち生成物阻害に基づくと明らかにされ、さらにこの現象は高分子電解質の電荷バランスを調整することにより、回避できることを見出した。(3)水と有機溶媒との混合溶媒中における種々のエステル加水分解反応が、共存する高分子電解質の濃度によって加速あるいは減速されることを見出した。また、この現象は、高分子電解質が水分子を特異的に吸着、すなわち水和されるために溶液相中の  $\text{OH}^-$  が脱水和を受けるため、あるいは高分子近傍の  $\text{OH}^-$  が強く水和を受けるために生じることが明らかにされた。(4)種々の異符号イオン間反応がイオン性高分子ラテックス(スチレンとアクリル酸との共重合体)により減速効果を受けることが初めて明らかにされ、またその減速効果の原因は、活性化体積の測定の結果、活性錯合体の疎水性水和にあることを明らかにしており、線状高分子による減速と基本的に違うことが明確にされた。(5)電子受容性の種々の補酵素と電子供与性のインドール誘導体との間の電荷移動錯体の会合平衡定数は共存する低分子ならびに高分子電解質の静電場により大きな影響を受けることを見出した。また、これらの添加塩による効果は広義の第二種塩類効果として説明できることを示し、具体的には Debye-Hückel 理論あるいは Manning 理論を用いて会合定数を評価している。また、この取り扱い高分子電解質と低分子との間の会合平衡反応にも適用できることが初めて確認された。(6)種々のイオン間反応に対し、コンダクタンスストップフロー法を適用し、この装置の有用性が証明された。これにより、この装置の広範な適用性が明らかにされた。さらにこの方法はイオン性ミセルの会合平衡系に應用され、この平衡過程の緩和時間が測定された。

以上により、本論文はイオン反応に対する高分子電解質あるいはミセルの触媒活性の諸特性ならびに物理的なイオン間過程の速度論を検討した結果をまとめたもので、これまで見逃されていた高分子電解質の二、三の側面を明らかにしており、学術上ならびに工業上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。