

氏名	角 田 裕 三 すみ だ ゆう ぞう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論工博第555号
学位授与の日付	昭和47年9月25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	STRUCTURAL AND ENERGETIC STUDIES OF CHEMICAL INTERACTIONS (化学的相互作用の構造論的およびエネルギー論的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 鍵谷 勤 教授 多羅間公雄 教授 米沢貞次郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、均一液相の水素結合生成反応、固体表面における水素結合による物理吸着現象などの弱い分子間相互作用に関する構造論的研究と、ラジカル置換反応、ラジカル付加反応、ラジカル重合反応およびイオン重合反応などの複雑な化学反応に関するエネルギー論的研究をまとめたものである。

第1編の分子間相互作用の構造論的研究は分子間相互作用の分光学的および化学平衡論的研究の結果に関するものである。

第1章において、液状有機化合物の電子供与性に注目し、各種アルコール類を電子受容性指示薬として、これらと各種液状有機化合物との相互作用に基づく指示薬の酸素-水素結合の伸縮振動波数を赤外線分光分析法によって測定し、液状有機化合物に固有な電子供与指数を定めている。つぎに、この電子供与指数とイオン化ポテンシャル、 pK_b 、ポーラログラフ半波還元電位、電荷移動錯体の生成エンタルピー変化など電子供与性を表わす各種の数値との関連について述べている。さらに、不飽和基をもつ化合物の電子供与指数と化学構造との関連を論じている。

第2章は、液状有機化合物の電子受容性に関するものであって、アセトフェノン、N, N-ジメチルアセトアミド、塩化イソプロピル、塩化第三級ブチルなどを電子供与性指示薬として、赤外線分光分析法によって指示薬特有の吸収を測定し、液状有機化合物に固有な電子受容指数を定め、この指数と電子親和力、 pK_a など電子受容性を表わす諸数値との関連を明らかにしている。これらの結果を用いて、電子受容指数の異なる2種の液体の混合物に指示薬を添加した場合の求電子的優先配位現象を定量的に考察している。さらに、本論文で定めた電子供与指数と電子受容指数を用いて、液状有機化合物を求核性、求電子性、両性および非配位性溶媒に分類することの合理性について論じている。

第3章では、トリメチルシラノールを指示薬とした均一液相水素結合生成反応の赤外線分光学的研究を行ない、吸収係数、半値幅、波数シフト量および配位平衡定数を決定している。つぎに、自由エネルギー変化と半値幅との間に比例関係が成り立つことを認めている。さらに、2種の電子供与性液体の混合溶媒

における研究結果から電子供与性の大きい溶媒が優先的に配位することを分光学的に認め、これを配位定数との関連において考察している。また、この結果とシリカゲルに対する気相および液相吸着の研究結果を比較考察している。

第4章では、フェノールあるいはメタノールを指示薬とした2成分混合溶媒、トリメチルシラノール指示薬による3成分混合溶媒、フェノール-トリメチルシラノール系混合指示薬を用いた場合の2成分混合溶媒などにおける水素結合形成による優先配位現象を分光学的に研究し、混合溶媒および混合指示薬の場合の優先配位定数は指示薬のプロトン供与性と溶媒の電子供与性によって決まることを明らかにしている。

第5章では、シリカゲルに対する2成分混合溶媒の優先吸着現象を化学平衡論的に研究し、ラングミュア型吸着を仮定して分離係数および単位重量当たりの吸着分子数を求めている。つぎに、分離係数と吸着質の電子供与指数などとの関係およびトリメチルシラノールへの均一液相配位の平衡定数との関係を論じている。さらに、吸着分子数および分光学的研究結果から、吸着角度を考慮した吸着モデルを提出している。

第6章では、あらかじめ水を少量吸着させたシリカゲルに対する2成分混合溶媒の液相吸着について化学平衡論的研究を行ない、見かけの分離係数が水の吸着量によって変化することを明らかにしている。つぎに、吸着座の分布を考慮して、見かけの分離係数を定量的に表現できる理論式を誘導している。さらに、吸着座として、表面シラノール、単分子層吸着の水分子および多分子層吸着の水分子の3種を仮定し、理論式を用いて実験結果を定量的に表現することを試みている。

第2編は、ラジカル反応およびイオン重合反応に注目し、素反応の起こり易さと成分、触媒および溶媒の電子的性質との関係を論じたものである。

第7章では、ラジカル置換反応の活性化エネルギーを推算する方法について研究し、反応のポテンシャルエネルギーをモース関係で近似し、反応が起こる場合のモース定数および遷移状態における原系と生成系の結合の伸びと反応熱の関係を経験的に定め、活性化エネルギーを推算する理論式を求め、実測値とほぼ一致することを確かめている。また、二定数近似推算式を提出し、Semenovらの反応熱則およびハメット型規則を数学的に誘導できることを明らかにしている。さらに、重合反応における連鎖移動反応の活性化エネルギーを推算して実測値と比較考察している。

第8章では、この方法をラジカルによる付加反応、単独重合反応および共重合反応へ拡張している。まず、各種ビニルモノマーの π 結合解離エネルギーを分子軌道法を用いて算出し、付加反応の活性化エネルギーを求める理論式およびこれを簡略化した一定数近似推算式を提出し、Semenovらの反応熱則、ハメット型規則、Alfrey-PriceのQ-e則と関連づけて考察している。

第9章は、イオン重合反応の開始反応におけるモノマー反応性、触媒活性および溶媒効果を成分の電子的性質との関連においてエネルギー論的に考察したものである。まず、開始反応は触媒に対するモノマーの配位と開裂的付加反応から成ると考え、求核および求電子配位定数は成分の電子供与および電子受容指数で見積もり、付加反応の活性化エネルギーは、開裂および生成する結合のイオンの結合解離エネルギーを用いて、ラジカル付加反応における一定数近似式と同じ型の式で表わしうると仮定し、イオン開始反応の反応性を評価しうる一般式を誘導している。この一般式から、モノマーのアニオン重合性はモノマーラ

ジカルと触媒の電子供与基の電子親和力の差が大きいほど大きく、カチオン重合性はモノマーラジカルと触媒の電子受容基のイオン化ポテンシャルの和が小さいほど大きくなるという関係を導き、実験事実と比較考察している。

第10章では、イオン重合反応の生長反応に注目し、開始反応の場合と同様に、モノマー反応性、触媒活性、および溶媒効果を考察している。すなわち、カチオン（アニオン）重合においては、モノマーの電子供与（受容）指数が大きく、モノマーラジカルのイオン化ポテンシャルが小さい（電子親和力が大きい）ほどモノマーの反応性は大きいという結論を得ている。また、対イオンの影響は生長鎖末端結合の部分的イオン性によって決まり、カチオン反応性はアニオンとなる原子団の電子親和力が大きいほど大きく、アニオン反応性は対カチオンとなる原子団のイオン化ポテンシャルが小さいほど大きくなることを明らかにしている。さらに、溶媒の影響は溶媒の電子的性質と誘電率の2因子によって決まり、生長反応性は、誘電率が大きく、かつ、カチオン（アニオン）重合においては溶媒の電子供与（受容）指数が小さいほど大きくなることを明らかにしている。

第11章では、上述の理論に基づいて、環状モノマーのカチオン共重合反応におけるモノマーの相対反応性を考察し、モノマーの相対反応性をメタノールに対するモノマーの求核配位定数と環開裂の結合解離エネルギーの2つのエネルギー因子で表現しうる理論式を誘導し、実験事実を定量的に考察している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、水素結合などの弱い分子間相互作用の分光学的および化学平衡論的研究と、ラジカルおよびイオン重合反応などの化学反応における素反応速度と成分、触媒および溶媒の電子的性質とを関連づけたエネルギー論的研究をまとめたものであって、化学的相互作用の構造論およびエネルギー論において、いくつかの新しい考え方と定量的な取扱い法を提出している。本研究において明らかにされた主な事項を列挙すると次の通りである。

(1) アルコール類およびカルボニル化合物などを指示薬とする赤外線分光学的測定値を用いて、各種液状有機化合物の電子供与性および電子受容性を定量的に表わす指数を定めた。

(2) これらの指数と電子状態や熱力学的性質に基づく電子供与性あるいは電子受容性を表わす諸数値との関係を明らかにし、この2つの指数を用いて液状有機化合物を分類した。

(3) 2成分混合溶媒における均一液相水素結合生成反応における顕著な優先配位現象を分光学的に明らかにし、化学平衡論的に取扱いうることを明らかにした。

(4) シリカゲル表面における不均一液相吸着反応の化学平衡論的研究結果に基づき、優先吸着現象と吸着質の電子供与性との関係を定量的に解明した。

(5) 不均質シリカゲル表面における2成分混合溶媒の吸着における分離係数を、吸着座の分布を考慮して、定量的に解明した。

(6) ラジカル置換および付加反応の活性化エネルギー推算式およびその近似式を誘導し、これを用いて反応性に関する各種の経験則を誘導できることを明らかにした。

(7) ラジカル単独重合反応および共重合反応におけるラジカルおよびモノマーの反応性を推算する方法

を提出し、従来の経験則との関係を明らかにした。

(8) イオン重合反応におけるモノマー、触媒および溶媒の役割を統一的に説明できる新しい取扱い法を提出し、数種の実験事実を定量的に考察しうることを明らかにした。

(9) 環状モノマーのカチオン共重合反応のエネルギー論的考察に基づいて、モノマーの相対反応性を求核配位能と環開裂能を用いて定量的に表現しうることを明らかにした。

これを要するに本論文は、弱い分子間相互作用を分光学的測定値と化学平衡論的測定値を用いて定量的に取扱う方法を提出するとともに、活性化エネルギー推算法を提出して重合反応における広範な経験事実を統一的に解釈しうる方法を確立したものであって、学術上はもとより工業上も貢献するところが大きい。

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。