

氏 名	東 原 秀 和 とう はら ひで かず
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1013 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 9 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	A STUDY ON ASSOCIATED SOLUTIONS (会合性溶液に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 渡辺信淳 教授 功刀雅長 教授 羽田 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はアルコール、アミン、フッ化水素等の会合性分子からなる一連の溶液についての熱力学的性質や分子間相互作用の研究を主として精密な熱量測定によって行なったもので、本文8章からなっている。

緒論では、本研究の意義、研究の歴史、熱測定の方法およびその進歩等について述べられている。

第1章では、精密熱量計の試作過程とその精度について論じている。市販の双子型伝導熱量計を改良し、ベンゼン—四塩化炭素系の過剰エンタルピーを測定して標準データと比較したが、誤差が3%と大きく、特に、稀薄領域における精密な測定が困難であることを知った。又、全組成範囲の測定に長時間を要し、能率が非常に悪いこと等が判明したので、新しく、等温稀釈型熱量計を設計試作し、吸熱系の各標準溶液の過剰エンタルピーを測定し、その精度が0.5%であることから、本研究の目的を十分達成できると述べている。

第2章では、メタノール—シクロヘキサン系の過剰エンタルピー (H^E) を全組成範囲にわたって求めている。メタノールのモル分率 (x_1) が0.1以下の稀薄領域における測定値を H^E/x_1x_2 と x_1 でプロットすると、極めて平滑な曲線が画かれる。このことは試作熱量計が稀薄領域において精度の高い測定が可能であり、又、無限稀釈における部分モルエンタルピーの評価ができ、その値は、 20.4 KJmol^{-1} ($4.9 \text{ Kcal mol}^{-1}$) である。即ち、シクロヘキサン中におけるメタノールの平均水素結合エネルギーは $-4.9 \text{ Kcalmol}^{-1}$ となる。従来の分光学的方法ではモデルや仮定を用いており誤差の大きかった水素結合エネルギーを、直接精度高く求められるものとして価値がある。メタノールのシクロヘキサン中の水素結合エネルギーは n —ヘキサン中のそれより 1 Kcal 大きく、これは直鎖型炭化水素中のメチレン基と環状型炭化水素中のメチレン基とアルコールとの物理的相互作用の差であると述べている。

第3章では、メタノール— n —ブチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンの過剰エンタルピー (H^E) を全組成範囲にわたって測定し、 H^E の温度変化から過剰熱容量 (C_p^E) を、気液平衡のデータと H^E

から過剰自由エネルギー (G^E) とエントロピー (TS^E) を評価している。熱力学過剰関数の符号および大きさは、メタノール-*n*-ブチルアミン、ジエチルアミン系では $H^E < TS^E < G^E < 0$, $C_P^E > 0$ であり、メタノール-トリエチルアミン系では $G^E > 0$, $TS^E < H^E < 0$, $C_P^E > 0$ となる。メタノール-脂肪族アミン系におけるこのような特異な熱力学過剰関数の挙動はアルコールとアミン間の水素結合およびそれによらず立体効果と溶媒効果によって説明することができる。

第4章では、メタノール-ピリジン系 (ピリジン, 2-メチルピリジン, 2,6-ジメチルピリジン) の H^E と蒸気圧を全組成範囲にわたって測定し、次の結果を得ている。これらの系における熱力学過剰関数はいずれの系においても、 $H^E < TS^E < G^E < 0$ である。 H^E とエンタルピーサイクルから求めた水素結合生成エンタルピーの大きさはピリジン $>$ 2-メチルピリジン $>$ 2,6-ジメチルピリジンの順であり、その絶対値はピリジンの2或は2,6位置にメチル基が導入されるに従って大きくなる。これらの水素結合生成エンタルピーの値はピリジン類の塩基性度 (pK_a)、イオン化ポテンシャル、水素結合シフトと直線関係があり、これらの系の熱力学過剰関数の挙動も pK_a やイオン化ポテンシャルを指標としたピリジン類のプロトン受容能力に専ら支配されることを明らかにしている。又、メタノールとピリジン水素結合錯体の溶媒和エネルギーが $-14 \sim -18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と非常に大きいことを明らかにしている。

第5章では、メタノール-芳香族アミン (アニリン, N-メチルアニリン, N, N-ジメチルアニリン) の H^E を全組成範囲にわたって測定し次のことを見い出している。 H^E はアニリンのN原子にメチル基が付加することによって、N, N-ジメチルアニリン $>$ N-メチルアニリン $>$ アニリンの順に小さくなる。 H^E の稀薄領域の測定結果とエンタルピーサイクルから評価した水素結合生成エンタルピー (ΔH) の絶対値は逆に、N, N-ジメチルアニリン $<$ N-メチルアニリン $<$ アニリンの順に大きくなる。又、 ΔH は芳香族アミンのイオン化ポテンシャルや pK_a と逆比例関係を示し、N原子に直接結合したメチル基の立体効果がこれらの系における水素結合の生成に影響することを明らかにしている。これらの現象は H^E にも大きな効果をもたらし、アニリンの自己会合エンタルピーが最も大きいにもかかわらずアニリン系の H^E が最も小さいという事実と良く対応している。

第6章では、メタノール-ピペリジン系の過剰エンタルピー、蒸気圧、密度を全組成範囲で測定し考察している。熱力学過剰関数は $H^E < TS^E < G^E < 0$, $V^E < 0$ で、メタノール-ジエチルアミン、ピリジン系と類似しているが、その絶対値の大きさや、アミン類のプロトン受容能力を相互比較すると、1) pK_a が同一の脂肪族アミン系に比べてピペリジン系では $O-H \cdots N$ 水素結合を減少させるような充填効果が考えられる。2) ピリジン系の π 電子相互作用の熱力学過剰関数への寄与は非常に小さい。このことはメタノール-ピペリジン系における水素結合生成エンタルピーの絶対値がメタノール-ピリジン系のそれよりも大きい事実によってもうらざけられる。

第7章では、フッ素樹脂を用いたフッ化水素精密蒸留装置の設計試作とその純度について述べている。蒸留前、HF の比電導度 $\sim 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ は蒸留後 $10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となり、水の含有量は $0.0005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ と計算され、事実 IR スペクトルにも水の吸収は全く認められない。

第8章では、フッ化水素と種々の有機化合物との水素結合シフト ($\Delta \nu_{\text{HF}}$) を求め、有機電解フッ素化反応の基礎を研究している。 $\Delta \nu_{\text{HF}}$ は他の水素結合系のなかでもっとも大きい塩化水素の2倍と非常に

大きい。又、 $\Delta\nu_{\text{HF}}$ と $\Delta\nu_{\text{HO}}$ 、プロトンアクセプターの pK_a 、 I_2 との電荷移動錯体の解離エネルギーとの相関関係を明らかにし、更に、エンタルピーと $\Delta\nu_{\text{HF}}$ との直線関係から HF をプロトン供与体としたときの水素結合生成エンタルピーを評価している。又、HF における分子間相互作用は相対水素結合シフト ($\Delta\nu_{\text{HF}}/\nu_{\text{HF}}$) の大きさによって4つのタイプに分類されることを明らかにしている。

結論では、本研究の成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

会合性溶液の挙動は溶液の性質、化学反応、電解反応等に重要であるばかりでなく、多くの分野において関心がもたれている。特に、水素結合の役割は最近非常に注目されているが、詳しい情報が少なく未解明の部分が多い。

本論文はフッ化水素、アルコール、アミン等の会合性分子からなる一連の溶液についての熱力学的性質や分子間相互作用の研究を主として精密な熱測定によって行ったもので、得られた主な成果を列挙すると次の通りである。

1) 種々の熱量計を試作、改良したところ、従来、誤差の多いと考えられていた等温稀釈型熱量計は精度がもっとも高く、且、測定の能率も良好であり、分光学的方法で求めた水素結合エネルギーの値がモデルや仮定を用いているのに反し、稀薄領域において精度よい測定値が得られるので、無限稀釈における部分モルエンタルピーの評価が可能となり、直接的に水素結合エネルギーが求められる。又、この方法は平衡定数の温度変化を必要としない点も誤差を少なくする利点となっている。

2) メタノールを1成分とし他の成分も会合分子である一連の2成分系溶液（メタノール—脂肪族アミン系、ピリジン及びメチルピリジン系、芳香族アミン系、ピペリジン系）についての熱力学過剰関数の組成依存性、温度依存性を決定した。更に、これら会合性2成分系溶液およびメタノール—シクロヘキサン系のメタノール稀薄組成における過剰エンタルピーの値とそのエンタルピーサイクルから水素結合の生成エンタルピーを評価した。

3) このエンタルピーとプロトン受容体分子の塩基性度、イオン化ポテンシャル等の物理化学的性質や水素結合による伸縮振動の波数シフトとの関係を明らかにし、水素結合におよぼす溶媒効果や立体障害の効果を考察することによって、それぞれの会合性2成分溶液の熱力学過剰関数が成分分子の物理化学的性質、自己会合エンタルピー、異種分子間の相互作用エンタルピー等の因子によってどのように支配されるかを明らかにした。

4) 分光学的測定用フッ化水素の精密蒸留装置を設計試作し、水分含量 $5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の HF を得た。これを用いて、アクセプターとして作用する種々の有機化合物と水素結合状態にある HF の伸縮振動とその自由伸縮振動との波数の差（水素結合シフト）を測定し、他の系に見られない大きな値を得た。又、HF 系における分子間相互作用は相対水素結合シフトの大きさにより4つの型に分類されることを明らかにした。

以上を要するに、本論文は多くの分野で重視されている会合性溶液の熱力学的性質や分子間相互作用を精密な熱測定法を開発して検討し、特に、水素結合に関する多くの新しい知見を与えたことは大きく

評価される内容であり，学問上はもとより實際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。