

氏 名	中 山 敏 弘 なか やま とし ひろ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 670 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 1 月 23 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	Pressure Effect on the EDA Complexes in Solution (溶液中における EDA 錯体に対する圧力効果)

論文調査委員 (主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 丸 山 和 博 教 授 広 田 襄

論 文 内 容 の 要 旨

charge-transfer (CT) あるいは electron-donor-acceptor (EDA) 錯体は Mulliken による分子軌道の共鳴によって理論的背景を与えられ実験的にも気相、液相、固相にわたって広範囲な研究が行なわれている。高圧力の効果も液相、固相において吟味されてはいるが、結果については必ずしも一致せず疑問なところが多い。

参考論文において四塩化炭素溶液中のテトラシアノエチレン (TCNE)、とヘキサメチルベンゼン (HMB) 系についてのみ吸収スペクトルが圧力と共に red shift より blue shift に変化することを見出した。

主論文においてはこの課題をさらに深く研究するために TCNE-HMB 系の錯体の種々な溶媒 (ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、クロロフォルム、1,2-ジクロロエタン) 中における挙動の圧力による変化を研究している。

1600kg/cm² まで使用出来る光学窓付高圧容器を、自らの設計によって製作して高圧下における分光学的測定を行なっている。

HMB-TCNE 錯体の吸収は圧力によって吸光度は増大し、吸収帯の形状は殆ど変化しない。

吸収極大における振動数シフトは問題の HMB の場合を除いて圧力の増加に対して直線的であるが HMB-TCNE 系では種々な溶媒中で極小を示す曲線となる。

これらの系では 1 : 1 錯体のみを考えればよいので、吸光度の測定値と donor, acceptor の初濃度より Scot の plot をすることによって錯体生成平衡の平衡定数ならびに吸光係数を求めることが出来る。また平衡定数の圧力係数より錯体生成に伴う体積変化が求められる。

これらのことが本論文の主眼になっている。

まず常圧における分光学的性質としては極大における振動数と donor (ベンゼン、トルエン、メシレン、HMB) のイオン化ポテンシアルとの間には直線関係の成立することが実験的に明示され、Mulliken の原子価結合の理論的考察によっても支持されている。また平衡定数の対数は吸収波長と直線関係になることを理論的に導き、四塩化炭素中における TCNE に対する若干の donor について成立することを実

験的に証明している。

高圧においては前記のように HMB-TCNE 錯体の吸収は圧力と共に増大するが、これは単なる圧縮効果によっては説明出来ない。

すなわち平衡定数ならびに吸収極大の吸収係数が増加することは Mulliken の考えによって π - π 錯体は van der Waals の間隔よりみじかい分子間距離をもっているとすれば理解される。

このことは固体錯体について観測されていたが、溶液においても妥当であることを明らかにし、それに基く体積変化を、近接距離を仮定することによって計算し、実験値と対応することを確かめている。

高圧における吸収係数は屈折率と関係があることが予想されるので、高圧下のその値を種々な溶媒につき推算し吸収係数との関係を吟味している。吸収極大における吸収係数の圧力による増加は溶媒の屈折率の圧力変化で部分的には説明されるが、donor-acceptor 間隔の圧力による減少による軌道の重りの増加も役割を演じていることを指摘している。

スペクトルシフトの問題に関しては、圧力誘起シフトと同程度であるが、溶液中の相互作用は複雑であってよく理解されていない。そこで気相から溶液に移行したときの red shift を説明するために双極子相互作用を考慮して屈折率、誘電率などとの関係を導いた理論を圧力誘起シフトに応用した。これによると圧力によって屈折率は増加するので、圧力誘起は常に red shift になる。

錯体の圧力誘起シフトが HMB-TCNE 系において、red shift より blue shift になることについての考察を導いている。これに含まれる 1 つの項は溶媒とエネルギーによるシフトで red shift になる。他の項は軌道間のエネルギー差で分子間距離の減少を考慮に入れると blue shift に寄与するとして説明を与えている。

参考論文は 3 篇あり、2 篇は主論文の前駆となったものであり、1 篇は申請者の今後の関心を示す研究であると考えられる。

論文審査の結果の要旨

可視部あるいは紫外領域に強い吸収スペクトルを示す電荷移動錯体 (Charge Transfer or Electron-Donor-Acceptor Complex) の挙動に関しては実験的にもまた理論的にもかなりよく研究されているが、高圧下の溶液中で定量的に行なわれた研究はその例が乏しく、結果は必ずしも一致していなかった。

申請者は自ら高圧容器を設計し、EDA 錯体の分光学的諸性質に対する圧力効果を主として溶媒を変化させることによって吟味し、総合的な研究を行ったのである。

すなわちテトラシアノエチレン (TCNE) を Acceptor としベンゼンおよびその誘導体を Donor とする典型的な錯体につき四塩化炭素を溶媒として、分光学的に、平衡定数 K 、吸収極大波長 $\lambda_{\max}$ に対する圧力効果を検討し、特に Donor をヘキサメチルベンゼン (HMB) としたときに圧力による長波長シフトが 1200kg/cm^2 以上で短波長シフトに変ることを見出した。

主論文はまず四塩化炭素中における一気圧での検討を行なっている。結果によると TCNE を Acceptor としたとき吸収極大における振度数 $\nu_{\max}$ の増大は Donor (ベンゼン、トルエン、メチレン、HMB) のイオン化ポテンシャルの増加と直線関係にあることを明らかにし、平衡定数と吸収波長との関係も吟味

している。

ついで TCNE-HMB 系を主な対象として、高圧下で種々の溶媒（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、クロロホルム、12-ジクロロエタン）中における K , $\lambda_{\max}$, 吸光係数 $\epsilon_{\max}$ に対する圧力効果を測定した。結果によると吸光度はどの溶媒においても圧力と共に増大し、これを解析することによってこの平衡定数ならびに吸光係数を求めた。そして平衡定数の圧力係数より錯体生成に伴う体積変化 ΔV が決定された。この値は $-11.4 \sim -4.3 \text{ cc/mol}$ で負であり、EDA 錯体生成が Donor と Acceptor の分子半径の和の減少によって起こることを示した。

吸光係数は圧力によって増大する。これは屈折率の圧力による変化による寄与だけではなく、結合の縮小による遷移モーメントの増加も寄与していると考えている。

さらに吸収波長のシフトの問題は長波長シフトについては理論式に従ってシフト $\Delta \nu$ を屈折率 n の関数： $\Delta(n^2-1)/(2n^2+1)$ に対して plot すると負の直線関係になることを示した。しかしながら、TCNE-HMB 系においては直線にならず曲線は負より正に変化する。これは長波長シフトが圧力が高くなると短波長シフトになることを示している。このことは屈折率の圧力変化に依存するだけではなく安定な錯体における強い電荷移動錯体の相互作用による寄与によって短波長シフトは起こると考えている。

参考論文は3篇あり、2篇は主論文につながる高圧下の同様の研究であり1篇は今後の課題と関係した研究である。

申請者の研究は高圧下の EDA 錯体の研究という技術的にも困難な分野を忍耐強く総合的に展開したという点で意義が深く、この分野の研究の進展に寄与することが少なくない。

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られる。