

氏 名	里 内 勝 さと うち まさる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1370 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 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	電子捕獲型検出器の応答と分子構造の関係

論文調査委員 (主 査) 教 授 小 島 次 雄 教 授 安 藤 貞 一 教 授 野 崎 一

論 文 内 容 の 要 旨

電子捕獲型検出器 (ECD) は、ハロゲン、酸素、硫黄化合物、多核芳香族炭化水素などに対し高い感度の応答を示すガスクロマトグラフ用検出器であり、このような性質を利用して残留農薬やポリクロロビフェニルなどの環境汚染物質の分析に広く利用されている。ECD の応答は試料分子のタイプや分子構造によって著しく変化することは知られていたが、構造と応答の間の関係はほとんど調べられていなかった。本論文は、ECD の応答の大きさは、試料分子の電子捕獲反応における反応性の尺度であるという考え方に基づいて、ECD の応答の解析結果から試料分子の分子構造に関する情報を得る方法について研究した結果をまとめたもので、緒論、本篇12章、結論からなっている。

第1章は緒論である。ECD はガスクロマトグラフ用の高感度検出器としてすぐれた性能を有するだけでなく、応答の解析法に工夫を加えることによって重要な定性分析情報を与える可能性を有することを論じ、このことが研究を始める動機となったことが記されている。

第2章および第3章は、電子捕獲係数(K)の測定法、非解離型電子捕獲反応を行う化合物の電子親和力(EA)の測定法、解離型電子捕獲反応を行う化合物についての解離反応における活性化エネルギー(E^*)の測定法、およびこれらの測定に必要な装置の構成法について述べたものである。

第4章では、ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ジメチルニトロベンゼン、ニトロメシチレンの電子捕獲反応について得た知見が記されている。低温ではこれらの化合物は全て非解離型電子捕獲反応を行うが、ニトロ基に対しオルト位にメチル基を有する化合物では、ニトロ基とベンゼン環の間の共鳴が阻害されるにつれて EA は減少し、高温で解離型電子捕獲反応がおこるようになることを明らかにしている。

第5章では、解離型電子捕獲反応を行うハロゲン化アルキルを測定対象にして解離反応の E^* の測定結果について記されている。 E^* は塩化物、臭化物およびヨウ化物についてそれぞれ 9~16 kcal/mol, 2~6 kcal/mol および約 2 kcal/mol であること、ハロゲン原子が同一であるときには E^* は炭素骨格について 1級>2級>3級の順に小さくなること、 E^* は炭素—ハロゲン間の結合解離エネルギーと平行関係にあることなどの事実を明らかにした。

第6章はパラおよびメタ位に種々の置換基を有する塩化ベンジルの解離型電子捕獲反応について記されている。メタ置換塩化ベンジルの E^* は塩化ベンジルのそれとほとんど同じであるが、パラ置換塩化ベンジルでは置換基の種類によって異なり、置換基が対電子を非局在化させる効果を有する場合には、 E^* は塩化ベンジルのそれより小さくなる。このような置換基効果は置換ベンゼンのラジカル置換反応におけるパラ置換基の効果と同じであると考えることができ、 E^* の測定によって置換基の位置、種類に関する定性情報が得られることを明らかにした。

第7章は亜硝酸アルキルの電子捕獲反応について記されている。亜硝酸アルキルの電子捕獲反応はアルコキシドイオンと酸化窒素が生成する解離型反応と考えられ、ECD によってこの種の化合物の高感度検出が可能であるのは、酸素—窒素原子間の結合解離エネルギーの小さなことに原因していることを明らかにした。

第8章、第9章では、ハロゲン化アリーの電子捕獲反応の機構について考察した結果が記されている。この反応はアニオンラジカルの生成とハロゲン化物イオンの脱離の2段階を経て進行する中間安定型の反応であって、アニオンラジカルの安定性は置換基の電子吸引性に依存し電子吸引力が弱くなるほど不安定となる。アルキル置換基ではアニオンラジカルの生成はほとんど観測されない。置換基の性質は E^* にも反映されるので、 K の温度変化を表す曲線は化合物ごとに特有の形となり、これから極めて有用な定性分析情報が得られることを示した。

第10章では、ニトロアルカンの電子捕獲反応は中間安定型の反応であり、ニトロベンゼンにおけるように共鳴安定の寄与はないけれども、低温領域ではアニオンラジカルが安定に存在し得ることを示した。

第11章では、硫黄化合物の電子捕獲反応の機構について考察した結果が記されている。電子は硫黄原子の d 軌道に受容され、ジスルフィドやトリスルフィドでは d 軌道共鳴によって安定なアニオンラジカルが生成する。一方、チオール、モノスルフィド、チオアセタールなどの化合物は中間安定型電子捕獲反応を行い、硫黄原子が不飽和基と結合している場合にのみアニオンラジカルの生成が認められることを明らかにした。

第12章では、解離型電子捕獲反応を行う化合物 RX の解離反応における E^* は、反応のタイプに応じて対応するプロトン酸 HX の酸解離定数 pK_a と直線関係にあることを明らかにし、 pK_a から化合物 RX の E^* が推定できることを示した。

第13章では、これまでの章で明らかにされた事実に基づいて実際に定性分析を行う方法について論じられている。ECD の応答を温度を変えて測定するという簡単な操作によって、電子捕獲スペクトルとでも称することができるような、分析対象成分に特有な形の曲線を描くことができ、この曲線の解析によって系統的な定性分析を行うことが可能なことが示されている。

論文審査の結果の要旨

ガスクロマトグラフ用の電子捕獲型検出器 (ECD) の種々の化合物に対する応答は、化合物のタイプや構造によって著しく変化することは知られていたが、これらと応答の間の関係はこれまでほとんど調べられていなかった。本論文は、ECD の応答の大きさは試料分子の電子捕獲反応における反応性の尺度に相

当するという考え方にたつて、ECD の応答の解析結果から試料分子の分子構造に関する情報を得る方法について研究した結果をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

(1) ニトロベンゼンを試料とし、検出器温度 T を変えて電子捕獲係数 K を測定し、 $\log K$ 対 $1/T$ のプロットによって電子捕獲スペクトルを描き、この種の化合物の電子捕獲反応の解析を行った。低温領域では非解離型電子捕獲のみが観測されるが、隣接するアルキル基によってニトロ基とベンゼン環の間の共鳴が阻害されている化合物の電子捕獲反応は高温になると解離型に転ずること、共鳴阻害の程度は化合物の電子親和力 EA に明瞭に反映されることを明らかにした。

(2) ハロゲン化アルキルの電子捕獲反応は解離型であって、解離反応の活性化エネルギー E^* は塩化物、臭化物についてそれぞれ 9~16 kcal/mol, 2~6 kcal/mol であり、各系列内での E^* は炭素骨格に左右され 1 級 > 2 級 > 3 級の順に小さくなることを示し、 E^* の測定によって有用な定性分析情報が得られることを明らかにした。

(3) 塩化ベンジルの解離型電子捕獲反応で測定される E^* は塩化アルキルのそれより小さく 3.6 kcal/mol であるが、パラ位に置換基を導入すると置換基の種類によってはさらに低下する。このような効果はパラ置換基が反応の遷移状態において不対電子を非局在化させうる能力と関係していることを示し、 E^* の測定によって置換基の位置、種類に関する定性情報が得られることを明らかにした。

(4) ハロゲン化アリールの電子捕獲反応は、アニオンラジカルの生成とハロゲン化物イオンの脱離の 2 段階を経て進行する中間安定型の反応であって、アニオンラジカルの安定性は置換基の性質に左右され電子吸引性の強い置換基ほど安定である。電子供与性置換基の場合にはアニオンラジカルの生成は観測されなくなる。置換基の性質は E^* にも反映されるので、電子捕獲スペクトルは化合物ごとに特徴のある形となり、これから極めて有用な定性分析情報が得られることを明らかにした。

(5) 硫黄化合物の電子捕獲反応では電子は硫黄原子の d 軌道に受容され、ジスルフィドやトリスルフィドでは d 軌道共鳴によって安定なアニオンラジカルが生成する。一方モノスルフィド、チオアセタールなどでは硫黄原子が不飽和基と結合している場合にのみアニオンラジカルの生成が認められ、それぞれの化合物は特徴のある電子捕獲スペクトルを示すことを明らかにした。

以上要するに、本論文は極めて簡単な構造をもつ電子捕獲型検出器を用いながら非常に有用な定性分析情報を取得する方法を開発し、分析化学の進歩に貴重な貢献をしたもので、学術上、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。