The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	塩化アルミニウム表面における芳香族アミンの吸着状態の研究
Author(s)	佐藤, 博保
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29285
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【20】

氏名・(本籍)	佐藤博保（さとうひろやす）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1058 号
学位授与の日付	昭和41年12月7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	**塩化アルミニウム表面における芳香族アミンの吸着状態の研究**
論文審査委員	(主査) 教授 広田 鋼蔵 (副査) 教授 千原 秀昭　教授 宮沢 辰雄

論文内容の要旨

無水塩化アルミニウム蒸着膜上に真空中から気相吸着したアニリンおよびその誘導体について，吸着状態の性質およびその反応に関して，電子スペクトルの測定によって研究を行なった。

アニリン-塩化アルミニウムおよび N-メチルアニリン-塩化アルミニウムの系については，吸着状態の電子スペクトルを，真空紫外部にまでわたって測定した。こうすることによって，これらの分子の π 電子の関与する吸収帯のすべてをしらべることができる。結果を要約すると，次の3点となる。

(1) アニリン，N-メチルアニリンのいずれのばあいにも，吸収帯が各々短波長にシフトする。吸着によって消失する吸収帯もあって，スペクトル全体のようすがトルエン（気体）やエチルベンゼン（気体）のものによく似てくる。

(2) アニリン，N-メチルアニリンで 230～240 mμ にみられる分子内電荷移動 (CT) 吸収帯はとくに興味ある挙動を示す。吸着アニリンでは，この吸収帯は 218 mμ にシフトしているが，その性質は分子内電荷移動吸収帯の性質が小さくなって，ベンゼン環内の locally excited 電子配置からの寄与を大きくうけていると考えられる。N-メチルアニリンでは，分子内電荷移動吸収帯は完全に消失している。

(3) こうした吸着によるスペクトルの変化は，アニリンのばあいよりも N-メチルアニリンのばあいの方が大きい。吸着アニリンのスペクトルは，アニリン（気体）のそれとトルエンのそれの中間的なものとなるが，吸着 N-メチルアニリンのスペクトルは，エチルベンゼンのスペクトルとほとんど一致する。

つぎに，吸着分子の吸収帯の帰属を明確にし，また吸着によってひきおこされる，分子の電子状態の変化について考察を行なうために，分子軌道法による計算を行なった。すなわち，分子を -X ($X=NH_2$, $NHCH_3$, 吸着 NH_2, 吸着 $NHCH_3$, CH_3, C_2H_5) のように考えて組み合わせ分子の方法を

用いることにより，吸着分子のスペクトルを気体のアニリン，トルエン分子などと比較しつつ計算する。分子が吸着することにより，アミノ基や N-メチルアミノ基のイオン化ポテンシャルが大きくなる（即ち，これらの基からベンゼン環へむけての電子移動がおこりにくくなる）ことが示される。この原因は N 原子の不対電子の一部が塩化アルミニウムの表面（おそらく Al 原子の空(カラ)の sp^3-軌道と思われる）に移るためであろう。

N 原子と Al 原子との間に電荷移動を考えて，アミノ基のイオン化ポテンシャル増加を説明できるかについても，計算を試みる。

N,N-ジメチルアニリンの場合には，アニリンや N-メチルアニリンの場合と異なって，吸着コンプレックスのスペクトルは得られず，クリスタルバイオレット $C_{25}H_{30}N_3^+$ の生成がみられた。これは，N,N-ジメチルアニリンが低いイオン化ポテンシャルをもつために吸着コンプレックスが安定でなく，さらに反応がすゝんで，クリスタルバイオレットまで酸化されるためと考えられる。

論文の審査結果の要旨

佐藤君の研究は，吸着物質の吸収スペクトルの測定結果から，吸着状態を解明するために行なわれた。その際，可視部から真空紫外部（150 mμ）までの広範囲の波長領域の測定を行ない，この種の研究ではじめてそのスペクトルを気相におけるものと比較し，結論を導いた。

対象としたのは，アニリンまたは N-メチル誘導体と蒸着塩化アルミニウムとの系で，後者は Lewis 酸的触媒作用を示す物質として知られている。

吸着の結果，両物質共に各吸収帯のシフト，または相対強度の変化が測定された。特に分子内電荷移動吸収帯は，アニリンの場合はシフトと共に，著しい強度の減少を伴い，N-メチルアニリンでは，ほとんど消失し全体の形状は，それぞれメチルベンゼン及びエチルベンゼンに似てくることがわかった。このことは窒素の孤立対電子が，吸着の際に，ベンゼン環に向わず，塩化アルミニウムに向うためと推定される。

以上の推論を確かめるため，実測値の分子軌道法理論による検討を行なった。その際，組合せ分子 (Composite molecule) の方法により，系を C_6H_5X で代表し，X を電子供与体にあたるアミノ基などのグループとした。

以上の計算によれば，吸着に際しベンゼン環の電子親和力が変化せぬとすれば，実測結果はアミノ基から電子が出にくくなるためと説明される。それは孤立対電子の一部が塩化アルミニウムの表面に移り，N 原子が多少正電荷を帯びることを意味する。他方，これは塩化アルミニウムの Lewis 酸的性質を支持し，触媒化学者が従来推定しているように，Al 原子が電子受容体となるという結論と一致する。さらに，N-Al 相互作用について定量的計算を行なった結果もこの結論と矛盾しない。

つぎに，佐藤君は N-N ジメチルアニリンについても，吸着の際の吸収スペクトルの測定を企てたが，この物質は化学反応を起し，青色となり，さらに空気の存在下では緑色を経て紫色となることを見出した。これを調べた所，クリスタルバイオレットであることが示された。これはこの分子のイオ

ン化電位が小さいため，酸化されやすい性質にもとづくためと推定した。

以上を要するに，アニリンとそのメチル誘導体の吸収スペクトルをはじめて真空紫外部にまで広げて測定し，その結果から電荷移動が吸着物質たる塩化アルミニウムにおこることを示し，後者のLewis 酸的特性を理論的に証明した。

以上の研究は，このように吸着状態について新知見を与えると共に，実験上では真空紫外スペクトルの測定，理論上では分子軌道法の適用など，研究方法的に新しく，また，興味ある点が多い。よって佐藤君の論文は，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。