



Title	有機化学反応の反応速度における溶媒効果に関する研究
Author(s)	近藤, 泰彦
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29484
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

氏名・(本籍)	近 藤 泰 彦 こん どう やす ひこ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 3 1 9 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 1 月 12 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文名	有機化学反応の反応速度における溶媒効果に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 戸倉仁一郎 (副査) 教 授 堤 繁 教 授 小森 三郎 教 授 松田 住雄 教 授 大河原六郎 教 授 角戸 正夫 教 授 守谷 一郎 教 授 大竹 伝雄 教 授 新良宏一郎 教 授 三川 礼 教 授 吉川 彰一 教 授 阿河 利男 教 授 田村 英雄 教 授 桜井 洸 教 授 塩川 二郎 教 授 大平 愛信

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機化学反応の反応速度における溶媒効果に関して基礎的研究を行なったもので、緒言、第1編3章、第2編2章、結論よりなっている。

緒言では、研究の意義及び目的を明らかにし、本研究の特色を述べている。

第1編では、反応速度を左右する因子を考察し、第1章では、メンシュトキン反応の溶媒効果を検討している。そして反応速度におけるオルト置換基の効果あるいはアミンの塩基性と反応速度との関係を考察することにより、メンシュトキン反応ばかりでなく溶液反応全般における溶媒の役割を考察している。

第2章では、活性化パラメーターの1種である活性化体積を測定するための高圧反応装置の作製とその実験方法を論じ、活性化体積の溶媒依存性に関する理論式を誘導している。そして、有機溶媒中ではメンシュトキン反応の反応速度は活性錯合体の溶媒和により支配されることを結論している。

第3章では、一、二の溶媒中において、第4級アンモニウム塩の溶媒和量を測定し、溶質の構造と溶媒和との間には密接な関係が存在することを指摘し、反応速度における溶媒効果を考察する上の基礎資料としている。

第2編では反応速度における溶媒効果の定量的な取り扱いを試みている。第1章では、2成分系混合溶媒中の反応速度と溶媒組成との間に普遍的な関係が存在することをつきとめ、反応速度と溶媒組成とを結びつける経験的關係式を非電解質溶液論との対応を考慮しつつ誘導している。

そして、2種類の混合溶媒中の反応速度と溶媒組成との間の経験的關係式が与えられた場合、第3の混合系中の速度定数と溶媒組成を示す関係式をみちびくための理論的方法を検討している。

第2章では溶液反応の反応速度の純理論的取り扱いを開拓する目的で、2成分系混合溶媒中の反応速度の理論化、定量化をこころみ、混合溶媒中の反応速度の理論的検討は混合溶媒中に溶解した溶質

のヘンリー定数の理論的検討に帰着することを明らかにした。ついで分子論的モデルに基づいてヘンリー定数の理論式を提出し、更に速度定数及び活性化エネルギーの理論式を誘導している。

そしてこれらの分子論的モデルに基づいて混合溶媒中の反応速度の解析を行なうことにより、溶質の溶媒和についてえられる知見を明らかにしている。

結論では、これらの内容の総括を行なうと同時に、溶媒効果についての将来の問題を提起している。

論文の審査結果の要旨

本論文は、有機化学反応において、もっとも一般的な溶液反応を基礎的に研究し、その反応速度におよぼす溶媒の影響を解析すると共に、理論的な考察をおこなったものであって、次のような特色をもっている。

- (1) 種々の溶媒中の反応速度と溶媒和現象との関係をあきらかにした。
- (2) 高圧反応を用いて、活性化体積と溶媒の関係から溶質と溶媒の相互作用を明確にした。
- (3) 種々の反応系における溶媒和モデルに対応する理論式を誘導し、任意の混合溶媒中の反応速度の予知を可能にした。

このように本論文は、有機溶液反応についての基礎的な研究をおこなっているだけでなく、化学工業に寄与するところが大きい。

したがって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。