

氏名(本籍)	やま 山	わき 脇	ひろし 浩	(宮城県)
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博乙第1,212号			
学位授与年月日	平成8年7月25日			
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当			
審査研究科	工学研究科			
学位論文題目	高圧下におけるシアノ化合物の相転移と固相重合反応			
主査	筑波大学教授	工学博士	若	槻 雅 男
副査	筑波大学教授	工学博士	木	瀬 秀 夫
副査	筑波大学教授	理学博士	大	成 誠之助
副査	筑波大学併任教授 (物質工学工業技術研究所)	理学博士	青	木 勝 敏
副査	筑波大学助教授	理学博士	高	野 薫

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

分子性シアノ化合物であるシアニ化水素、アセトニトリル、テトラシアノエチレンについて、ダイヤモンドアンビルセルを利用した高圧力を加え、また必要に応じて低温に冷却し、ラマン散乱スペクトル、赤外吸収スペクトル、及びX線回折の実験手段を用い、(1) これら化合物における圧力誘起相転移、ならびに(2) 固相重合反応を観察した。

目標は、一次元分子鎖を形成するこれら物質を使って分子間力と分子パッキングの関係を検討すること、及び開裂し易いCN三重結合の性質を利用し、圧力で誘起される固相重合反応による共役ポリマー生成の可能性を調べることである。

その結果〔1〕相転移については、一つの傾向として、まず直鎖を形成し、直鎖の(断面の)配列が正方形から稠密形に向かって変化する傾向、さらに直鎖間の相互スライドにより鎖間の反発力を緩和する傾向という、いづれもパッキングの効率化につながる変化を確認した。すなわちシアニ化水素では、90Kでラマン散乱により2GPa以上で未知の相phase IIIへの相転移を見出した。振動解析からこの未知相では分子鎖が鎖軸方向にスライドしたPmm2構造と推定された。アセトニトリルでは高圧室温下のラマン散乱を測定し、常圧では分子間水素結合に有利なジクザグ形分子鎖が形成されているが、0.6GPaで出現した高圧相では分子鎖間のより密なパッキングに有利な直鎖に変わっていると考えられる。アセトニトリルにおいても分子鎖パッキングの原則で相転移の方向を理解できることがわかった。一方立体障害の著しい場合(テトラシアノエチレン)では、ラマン散乱とX線回折で追跡した結果、始発相が立方晶相(安定相)では6GPaまでに圧力誘起相転移を認めずまた単斜晶相(準安定相)から立方晶相とは異なる新相に転移し、単斜相/新相間は可逆であった。立方晶相へあるいはそれからの相転移は、立体障害のエネルギー障壁が大きい為実現されないとして理解される。

また〔2〕重合反応については、対象物質のいづれにおいても、圧力誘起固相重合が生起し、生成物は室温常圧下に回収された。赤外吸収等による生成物キャラクタリゼーションの結果、シアノ基の開裂による共役ポリマーの生成が確認された。CN三重結合の振る舞いはアセチレン類におけるCC三重結合と同様なものであることが判った。またテトラシアノエチレンの場合、X線回折によれば、分子間距離の最近接部分がシアノ基であるこ

とからシアノ基の近接が重合を誘起するという図式が導かれている。生成ポリマーが非晶質であることからトポケミカルな反応ではないと考えられる。この研究では分子が格子点から移動して行って反応するという機構を提案している。

### 審 査 の 結 果 の 要 旨

アセチレン類の振る舞いを支配していると考えられるC C三重結合になぞらえてC N三重結合を対象としたシステマチックな研究対象の着想は大変興味深く、高く評価される。得られた結果も合成的に理解され、分子性結晶の結晶化学に関する先駆的な研究と言える。高圧下の分子性固体に対する科学的なアプローチは未だ稀少である。高圧力は分子種を変えずに分子間距離などの構造だけを変化させ得る有効な手段である。三重結合を持つ分子の圧力誘起重合反応性については、C N三重結合を持つ物質の固相反応性に一端を明らかに出来たことは有意義であり、これら物質における材料科学の一つの発展方向を形作るものと評価される。

なお、微小体積しか扱えない超高圧下実験分野でこれだけのデータを蓄積した実験の量、質もまた研究の水準の高さを示している。

本論文は博士（工学）の学位論文として十分高い水準にある。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。