

理學博士水島三一郎君の「有機化合物の双極子説の實驗

的證明及び之れと分子構造との關係に就ての研究」に對

する授賞審査要旨

化合物の分子内に於て自然に陰陽電氣の分離を起せるものは電氣的雙極子を有すと稱し斯る分子は電場に於て其の方向に雙極子を向けんとする傾向を有するが故に其の透電恒數に重大の影響あるべきは當然なり。簡單なる電磁説によれば透電恒數は屈折率の二乗に等しかるべきものなるが實際に於て之れに違反する場合もなきにあらず。例へば水の屈折率は n_{30} なれば其の透電恒數は n_{30}^2 なるべきに實際は約 80 なり。此の如き甚大の差は分子内の雙極子の存在に基く事は明かにしてアルコール類等皆此の種類に屬す。透電恒數は常規として靜電場に於て測るべく屈折率は光波の振動數を有する電場に對應す。従つて或中間の振動數の波に於ては屈折率急激に變じ所謂異常分散を生じ又同時に吸收を起すべきなり。

有機化合物に於て異常分散及び吸收を初めて認めたるは此の方面の先覺者ツルデーなり。然れども其説明としては後にデバイの提唱せる雙極子説を最も合理的なりとす。此の説によれば雙極子を有する分子は極めて大なる振動數の電場に於ては分子の周圍に若干の摩擦あるが爲に各週期に應じて瞬時

に其の方向に向ふこと能はずして双極子は全分極に寄與することなき状態となる。静電場に於ては勿論双極子は完全に分極に寄與し得べく其の中間の振動數に於て異常分散を起すなり。

以上の關係を數式的に表はせば次の如し。

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \cdot \frac{M}{D} = \frac{\epsilon_0-1}{\epsilon_0+2} \cdot \frac{M}{D} + \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N}{3kT} \cdot \frac{\mu^2}{1+i\omega\tau}$$

茲に ϵ 透電恒數 M 分子量 D 密度

ϵ_0 光波屈折率二乗 N アヴォガドロ恒數 μ 双極子能率

T 絶對溫度 ω 振動數 $\times 2\pi$ τ 緩衝時間

緩衝時間は双極子が外力に追従し得る程度を支配する量にして次の如く表はさる。

$$\tau = 8\pi\gamma a^3 / 2kT$$

茲に γ 粘度 a 約分子直徑

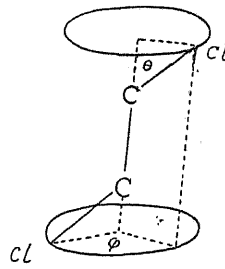
千九百二十五年頃に於ては此の關係を明にすべき實驗は僅かにグリセリンに關するもののみなりしが其の實驗に就て檢すれば頗る過小なる分子直徑を與へ双極子説の當否は疑問とせられたり。當時水島君は種々の實驗上の困難に打克ちて數種のアルコール類に就て先づ波長數米より數十米に至る電波を用ひ溫度 60° より零下 60° に亘り細心なる注意を以て實驗を行ひたり。其結果デバイの双極子説

は初めて十分に立證せられ爾來双極子の方面に無數の研究行はるゝに至れり。水島君の發表したる此問題の論文は分子の極性に關する代表的の著書として知られたる獨國のデバイ佛國のエレラ米國のスマイス等の書に相當の頁數に亘りて記載せられたり。水島君の研究後十年餘を經過し同種の研究の行はれたるもの尠なからざるも何れも皆水島君の結果を確むるものなり。

又デバイが千九百三十六年化學のノーベル賞を受けたる際の講演中に實驗事項としては先覺者ヅルードのものごと水島君のものを擧げたるに止まれり。此の如く水島君の此の研究は分子の極性の研究に於て一基礎を形成せるものなり。

透電恒數の測定より知り得らるゝ双極子の能率は分子内に存在し得る種々の双極子より合成せらるる一個の合成双極子の能率に該當するものなり。然るに複雑なる分子に於ては其の内部に於て双極子の諸基が運動により相對的位置を變じ得るを以て其の平均状態を統計的に考慮するの要あり。

例へば $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ に就て考ふれば $\text{C}-\text{C}$ 結合を軸として兩端の基は其の周圍に廻轉し得べく而して其の $\text{C}-\text{Cl}$ なる結合は有極性にして原子價の方向に双極子能率を有し得。今炭素原子價の空間的配列が正四面體的のものたることを承認すれば $\text{C}-\text{Cl}$ の方向は $\text{C}-\text{C}$ 結合線と 109° の角を爲すべし。而して古典立體化學に於けるが如く CH_2Cl 基が全く自由なる廻轉をなすものとして計算せる合成双極子能率は十分に事實と一致せず且又其れが眞なれば合成能率は溫度の如何に關せずして一定なるべ



きなり。然るに水島君及び其の門下の正確なる實驗によれば此の化合物の双極子能率は温度によりて變ずるなり。之は二個の C-Cl 基双極子が相對的位置の如何により位置エネルギーを異にし之により一の分配函數を定めて其の平均を計算すべきことを示す。水島君は此のエネルギー U を次の如く假定せり。

$$U = \beta (1 + \cos \varphi)$$

茲に φ は廻轉軸が各双極子と共に作る二つの面の間の角を表し β は相互作用の強さを表はす係數なり。化學的常識によるも明なるが如く二基は互に反撥し一の Cl と他の Cl とがトランスの位置にあるとき最も安定なるべし。

以上の考察により双極子の位置に就てマクスウエル・ボルツマン型の分配式を探り β に適當なる値を入れて計算すれば實驗と良く一致する結果を得。正式には此の廻轉は量子力學的に論ずべきなれども此の場合には量子化の程度小にして上の計算にて十分なることは水島君の既に指示せる所なり。又上の β 係數は基間相互の電氣作用を示すものなれば溶媒の透電恒數大なる程小なるべきものにして是亦事實と一致す。

此の如き分子内の基の運動に關聯してラマン・スペクトルも亦變ず。ラマン線は分子の分極率の變

じ得る基本振動のエネルギーが光波のエネルギーと組合されて發するものにして分子内の基の配列の對稱關係により著しき差を生ず。例へば上例に於てはClとClとが完全にトランスの位置にあるときは中心對稱形の分子となりラマン線は廻轉形のものよりも著しく減少すべきなり。實際に水島君は實驗により $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ は固態のときは完全にトランス型なることを認めたり。而して液體のときは條件によりラマン線の位置強さなどの變する狀況は君の理論と良く合致するなり。

上述の如き方針により尙他のエタン誘導體、ベンゼン誘導體等に就き研究せられたるが何れも水島君の有障廻轉説によりて良く説明し得たり。又基の廻轉が其の中心軸の性質により完全に妨げらるゝ場合は古典立體化學に於ける二重結合等是れなり。而して上述の如き方法により分子の内部運動を検すれば脂肪酸其のエステル・フェノール誘導體等は單一結合と二重結合との中間の性質を示す。近時量子力學の發達により原子價に此の中間的のもの存在すべき理由明白なるを以て此の種の研究は化學構造論の進歩に有益なる貢獻をなすものなり。

水島君の分子構造に關する二十餘篇の論文は將來發展すべき化學構造論の新方面に於て其の核心に觸るゝものにして重要な文獻として引用せられ最近ブリーグレップの著したる分子間の力と分子構造と題する書には特によく載録せられたり。

水島君のラマン・スペクトル等に關する研究實驗は國産材料の部分品を購入して自ら組立てたる分

光器により行はれ其の結果は極めて高價なる外國製のことを凌駕する効果を示したり。かくて君の此の方面の業績は純日本のものと稱すべきなり。