

理化学研究所 ニュース

Mar. — 1980

No. 62

ポンドラル効果

ポンドラルの意味

この言葉にはほとんど誰もなじみが無いと思うので、その物理的意味はさておき、まず通常の言葉としての意味から説明することにしよう。ポンドラルは ponderal を仮名書きにしたものである。ローマ字読みならポンドラルだが、de のところは力点がなければドの方が適切かと思ひ、幾分迷ったうえでのポンドラルである。さてその意味であるが、残念ながら 7~8 千円の分厚い英和辞典にもこの言葉は載っていない。似たようなつづりで ponderous というのはあるから、その訳語をみると“重い”となっている。理研の図書室へ行くと時価約 2 万円の Webster の英英辞典がある。それによると ponderal の訳語は“of or relating to weight”である。すなわち“重量に関係した”ということであるから、意味のうえでも ponderous とは少し違う。

ところで ponderal という言葉を初めて科学用語として用いたのは、有機化学反応の電子説で有名な Ingold で、置換基効果の一要因として ponderal effect なる概念を提唱したのである。その論文は 1955 年の J. Chem. Soc. に載っている。提唱者は世界的な大物、雑誌も世界の一流であったにもかかわらず、この概念は今日までほとんど見過ごされたままである。それでまず置換基効果に

関する通念を簡単に記し、次に Ingold の考えを紹介し、最後に筆者の研究室におけるポンドラル効果との出会いに触れてみたい。

置換基効果の要因

何か有機化合物の反応を考えてみよう。その分子のなかの水素原子(H)を他の原子または原子団(R)で置き換えると、一般にその反応の平衡がずれるし、速度も変わる。これを置換基効果という。置換基 R の性質や構造と反応性との相互関係を整理し体系化することは、それ自体学問的に面白いし、有機合成などの実用面からも大切なので、多くの研究がなされている。

H を R に換えるとどうして反応速度が変わるか。置換基効果の要因として通常考えられているのは次の二つであろう。

① 電子的要因

② 立体的要因

①は R 置換により引き起こされる官能基（注目する有機分子のなかで反応の起こる場所）の電荷密度の変化に由来するものである。化学反応は原子価電子の変化にはかならないから、その電荷密度が変われば反応速度が変わるのは当然である。②は H と R とでかさ張りの程度が異なることに由来する。多くの場合、R のかさ張りが大きいほど反

応に関与する相棒分子の官能基への接近が妨げられ、速度が遅くなる。Ingold によれば更に

③ポンドラル要因

を付け加えねばならない。これはHとRとで重さが異なることに由来する。重さで反応性が変わるなんておかしいと思われるようだったら、同位体効果のことを想い浮かべて頂きたい。これは①と②の要因がなくても、③だけで反応性が変わることの証拠とみれないだろうか。それではRあるいは分子全体の重さと反応速度とはどんな関係にあるか。この問に一口で答えるのは難かしく、反応速度の理論に少し立ち入らねばならない。

ポンドラル効果の内容

分子の運動には並進 (tr), 回転 (rot), 振動 (vib) の三つがある。反応速度 V はそれぞれの分配関数に関係した量 $q(\text{tr})$, $q(\text{rot})$, $q(\text{vib})$ と活性化エネルギー E の関数 $f(E)$ によって

$$V = kq(\text{tr}) q(\text{rot}) q(\text{vib}) f(E) \quad (1)$$

と表わしてもよからう。ところで $q(\text{tr})$ は分子量 M の, $q(\text{rot})$ は慣性モーメント I の, $q(\text{vib})$ は種類の固有振動数 ν_i の関数であるから式(1)を書き直して

$$V = kf(M) f(I) f(\nu_i) f(E) \quad (2)$$

とする。分子内のHをRで置換したとき、式(2)の中の4つの量が先述の三要因のどれによって変えられるのか、その対応関係を示すと

$$f(M) \quad \textcircled{3}$$

$$f(I) \quad \textcircled{3}, \textcircled{2} \text{ (わずか)}$$

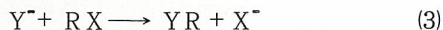
$$f(\nu_i) \quad \textcircled{1}, \textcircled{2}, \textcircled{3}$$

$$f(E) \quad \textcircled{1}, \textcircled{2}$$

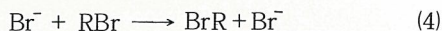
となる。通常の置換基効果の理論では、ポンドラル効果③に由来する $f(M)$ と $f(I)$ の変化を全く無視している。もっとも、かなり大きな分子のなかのHをDで置換するような場合は、その置換に伴う M や I の変化の割合が小さいから、近似的に $f(M)$ と $f(I)$ を無視してもよい。実際D同位体効果の取り扱いでは、そのような近似は常とう手段である。しかし置換基の場合には、分子全体に比べて置換基があまり軽くない場合が多いから、そのような近似は一般に合理的ではない。

ポンドラル効果の実例：その1

Ingold らをポンドラル効果の提唱に導いたのはハロゲン化アルキル (RX) とハロゲンイオン (Y^-) との交換反応



である。Rの種類を7通りに変え、XとYの組合せも7通りに変えて、全部で約40の反応系が取り上げられたが、そのなかでポンドラル効果が特に詳しく調べられたのは



で、左辺の Br^- は放射性同位体で標識されたものである。この反応の遷移状態としては、臭化メチルを例にとると図1のように仮定されている。すなわちCと3つのHがみんな同一平面上にあり、二つの $\text{Br}^{-0.5}$ イオンがこの平面に対して対称の位置を占める。この遷移状態モデルを使って、置換基効果の三要因がそれぞれ反応の活性化エネルギー (E) と活性化エントロピー (S) にどれほど寄与しているかを算出したのが表1である。この表の数値はいずれも MeBr のものを標準として、それとの差 (ΔE , ΔS) として表わされている。 ΔS に寄与するのは②と③であるが、両者を比べるとポンドラル要因③の方が重要であることが分かる。またその③を分子の並進、回転、振動に由来するものに細分してみると、回転に由来する ΔS ③ (I) が際立っている。なお表1のデータに基づいて算出した交換反応(4)の相対速度は、neo-Peを別にすれば、実験値とよく一致する。すなわち、表1のデータが定量的にもほぼ正しいことが裏書きされている。

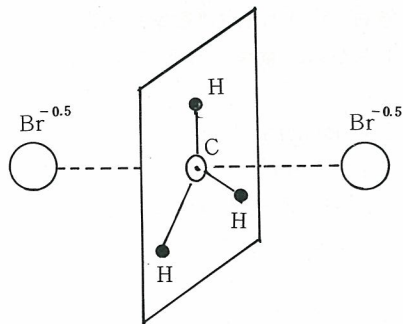


図1. 臭化メチルの反応における遷移状態

表1. 交換反応 $\text{Br}^- + \text{RBr} \rightarrow \text{BrR} + \text{Br}^-$ に対する活性化熱 E と活性化エントロピー $-S$

置換基 R	Me	Et	i-Pr	t-Bu	n-Pr	i-Bu	neo-Pe
ΔE ① (kcal/mol)	0	1	2	3	1	1	1
ΔE ② (kcal/mol)	0	0.8	1.6	2.5	0.8	2.3	7.3
ΔS ② (kcal/deg mol)	0	-0.66	-1.52	0.83	-0.67	-1.06	-1.86
ΔS ③ (kcal/deg mol)	0	-1.45	-2.30	-1.95	-2.64	-3.66	-4.39
ΔS ③(M)	0	-0.18	-0.33	-0.46	-0.33	-0.46	-0.56
ΔS ③(I)	0	-1.14	-2.40	-2.99	-1.91	-2.66	-3.21
ΔS ③(ν_i)	0	-0.13	0.43	1.50	-0.40	-0.54	-0.62

注) Δ は MeBr のものとの差。

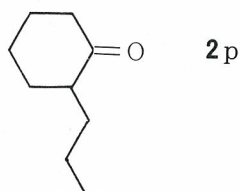
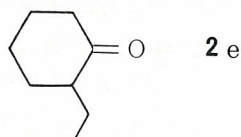
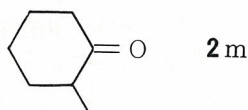
$$\Delta S \text{ ③} = \Delta S \text{ ③} (M) + \Delta S \text{ ③} (I) + \Delta S \text{ ③} (\nu_i)$$

ポンドラル効果の実例：その2

われわれの研究室の千原は、ここに示す三つの2-アルキルシクロヘキサノンについて、金属触媒に対する相

対的な吸着平衡定数を測った。一方、その実測値と比較する理論値を得るため、次のような吸着モデルを採用した。

(i)これらのケトンは吸着に際



して並進と回転の自由度を失なうが、振動状態は溶媒中のものと吸着相のものとはほとんど変わらない。

(ii)溶媒中でも吸着相でも、カルボニル基の電荷分布は三つのケトンの間で変わらない。

(iii)側鎖のアルキル基がメチルからエチル、プロピルと伸びても、先の方がしなやかなので、吸着に対する立体障害が増すことはない。

以上の(i)–(iii)をまとめて言い換えるため、速度式(2)を真似て吸着平衡定数 K を次のように書いてみよう。

$$K = kf(M)f(I)f(\nu_i)f(W) \quad (5)$$

ここで W は吸着熱を表す。われわれの吸着モデルによれば、三つのケトンのあいだで $f(\nu_i)$ と $f(W)$ は変わらず、変わるのは $f(M)$ と $f(I)$ だけである。相対的な吸着平衡定数を決めるのは、

表2. 2-アルキルシクロヘキサノンの吸着平衡定数の相対値

触媒		実測	計算
Ru/Al ₂ O ₃	$\log_{10}(K_{2e}/K_{2m})$	-0.24	-0.28
	$\log_{10}(K_{2p}/K_{2m})$	-0.46	-0.55
Rh/Al ₂ O ₃	$\log_{10}(K_{2e}/K_{2m})$	-0.27	-0.28
	$\log_{10}(K_{2p}/K_{2m})$	-0.53	-0.55
Pt/Al ₂ O ₃	$\log_{10}(K_{2e}/K_{2m})$	-0.28	-0.28
	$\log_{10}(K_{2p}/K_{2m})$	-0.54	-0.54

吸着に際して失なわれる並進と回転のエントロピーだと言ってもよい。表1の記号で言えば、並進と回転に由来するポンドラル要因 $\Delta S^{\circledast}(M)$ と $\Delta S^{\circledast}(I)$ だけが重要なのである。このような吸着モデルに立った計算は実測と極わめてよく一致することが表2から分る。

表2は昨年日本化学会欧文誌に掲載された論文のなかにある。当時はまだIngoldの研究を知らなかったで、その論文のなかでポンドラル効果という言葉は使っていないが、基本的にはそれと同じことを述べている。したがって、Ingoldより24年遅れてわれわれもポンドラル効果に気付いたとも言えよう。なお、Ingoldの取り扱ったのは液相均一反応であるが、われわれのは固液界面の吸着で不均一触媒反応に関連している。

おわりに

ポンドラル効果とはどんなものか、おおよその概念をつかんで頂けたらどうか。筆者自身まだIn-

goldの原著論文のなかでよく理解できないところがあるし、原著からかなり離れて我流の説明を試みたところも多いので、こまかな点でこの解説に誤まりがなければよいかと案じられる。最後にIngoldの著書のなかから原語のまま一文を引用しよう。It cannot be doubted that ponderal effects on reaction rate have frequently passed unnoticed in admixtures with steric and polar effects. [筆者訳：立体効果や極性効果と入り混り、(その影に隠れて)、反応速度に対するポンドラル効果はしばしば気付かれずに見過されてきた。このことには全く疑問の余地がない。] いまの置換基効果の理論は、ポンドラル効果をも考慮して改めて検討してみる必要があるのではないだろうか。ポンドラル効果はいずれ、置換基効果の理論と同位体効果の理論を結ぶ掛け橋になるものと著者には思われる。

触媒研究室

主任研究員 田中一範

理研一般公開のお知らせ

- ◆ 昭和55年度科学技術週間行事の一環として、次のとおり一般公開いたしますので、どうぞお誘い合わせの上、ご来所ください。

と き 4月18日(金) 10:00～16:30

◆ 研究施設の公開 (10:00～16:00)

1. 線型加速器
2. マウスなどの飼育施設
3. 研究ワーク施設

◆ 講演と映画 (13:00～16:30)

1. 太陽光エネルギーの利用 (柴田和雄)
2. 科学映画

◆ 実験及び研究成果品等の展示 (10:00～16:00)

開発テーマ

プラズマジェット

はじめに

大気中で適当な間隔にある電極（陽極と陰極）間に放電を起こすと、いわゆるアークが生じ、その気体部分（陽光柱）の温度は 5000°K くらいの高温になります。この高温気体はプラズマ状になっています。プラズマとは物質（この場合空気）が高いエネルギーを得て、分子又は原子から電子がとれてイオンとなり、この電子とイオンが混存している状態のことをいいます。

プラズマジェットは気流中に陽光柱を発生させ、陽光柱で加熱された気体を細い孔から放出させたものです。このとき陽光柱は気流と冷却された細い孔とで強制冷却され、いわゆる熱ピンチ効果で陽光柱の温度が上昇します。この結果 10000°K ~ 60000°K にも達する炎が作られます。

アークを利用して物質を加熱する方法は古くから知られていますが、昨今の進んだ生産技術の中にあっても量、質共に重要な役割を占めています。プラズマジェットもその一応用例です。

大気圧アークは、電極の消耗、変形、陽光柱周辺の気流の乱れ、電磁気的影響等本質的な不安定

因子を含んでいます。それでアークの分類も電極安定化アーク、壁安定化アーク、バックアーク等安定化の方法によってなされているほどです。アークの工業的応用も、何等かの方法で目的に応じたアークの安定化がなされたとき、実用化が現実のものとなってきました。従ってアークの開発研究は安定化の研究ともいうことができます。

この点プラズマジェットも例外でなく、安定に使用するのが困難な装置でした。第1図はこれまでの装置で、中心の棒状熱陰極の消耗、変形による特性の変化は避けがたいものでした。これに対し陰極の周囲に陰極外套を設けて変動分を吸収させ、気流の通路を一定にし、この外套を消耗、変形のない仮想陰極とすることで解決しました。

（第2図の正極性プラズマアークトーチ参照）

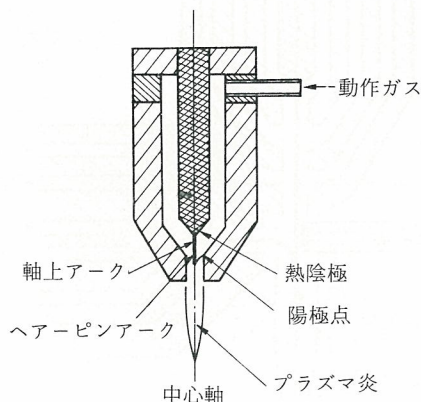
複数トーチによるプラズマジェット

いま一つの不安定要因はヘアーピンアークとその一部をなす陽極点です。ヘアーピンアークは通常 10 KHz 程度の鋸歯状の電圧振動をし、陽極点はノズルの円周上と軸方向の内壁上を移動しています。この複雑な現象を整理するため陽光柱をトーチの中心軸上に拘束し、陽極点を固定する第2図のような二つの極性の異なるプラズマアークトーチでプラズマジェット装置を作りました。

第2図で正極性プラズマアークトーチ（中心電極が陰極）は切断、溶接に使用されるものです。逆極性プラズマアークトーチ（中心電極が陽極）は補助陰極と陽極でプラズマ流を発生できるように工夫したものです。

この組み合わせで生じたヘアーピンアークの軸上アークは狭搾ノズルで拘束し、逆極性トーチは陽極点の代わりに用いられ、陽極点は固定されません。

この装置で鋸歯状の電圧振動は陽極点の移動がなくても発生すること、ヘアーピン形の電路の形



第1図 従来装置

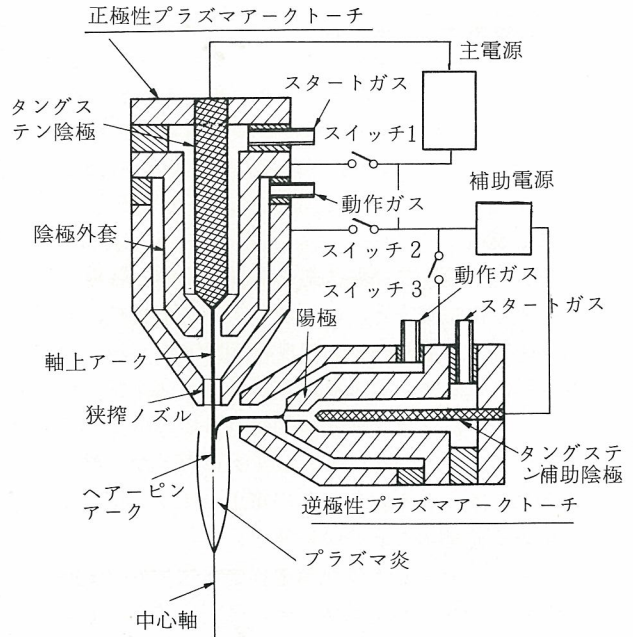
成で電磁気的影響が生じ、軸上アークの偏りが生ずることが明らかになりました。

プラズマジェットの実用

プラズマジェットは化学炎では得られないアルゴン、窒素、水素等の高温、高速の炎を作ることができます。この特性から溶射装置として各種分野で利用されています。又化学反応用としても注目され、多くの研究がなされています。さらにセラミック、コンクリートのような不導体の溶断、溶融、あるいは岩石の破碎等も有望な分野です。

溶射あるいは化学反応への応用では処理物質をプラズマ炎の高温部に効率よく導入し得ること、気体組成を処理物質に適したものにし得ること（例えばフェライト、酸化チタン等を溶射する場合は高い濃度の酸素炎が望ましい）等の技術が要望されています。

第2図の装置は気流の調節、外套構造を適切なものにすれば、これらの要請に応じられる安定したアークを作ることができます。第3図はこのために改造したもので、正逆両トーチを三重外套にして、動作気体として酸素（あるいは空気）の使



第2図 複数トーチプラズマジェット装置

用を可能にしたものです。これで酸素濃度は90%以上になります。また狭搾孔ノズル出口の流速は超音速から、長大な層流炎を作る低速まで可変です。

この装置では安定したヘアーピンアークがトーチ外で作られるので、よく冷却された処理材料

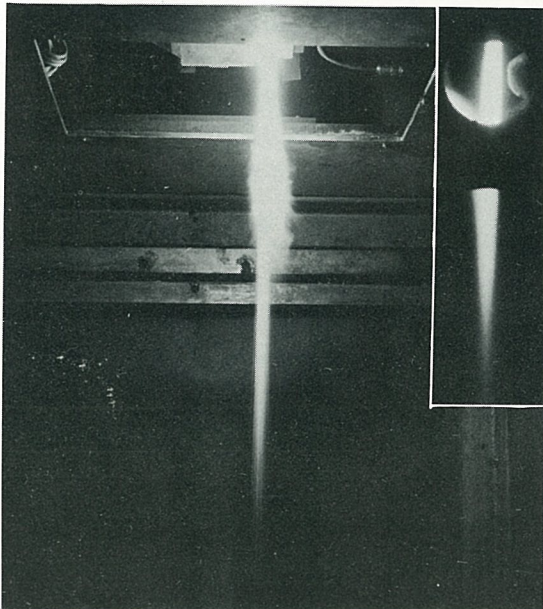
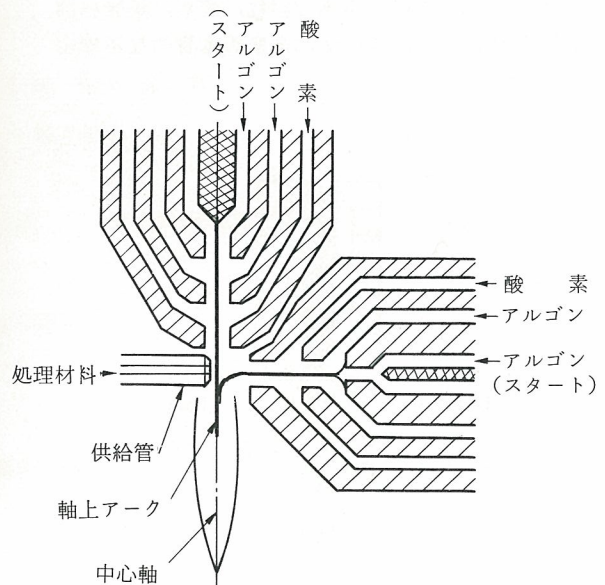


写真1. アルミナの溶射を行っている写真
右上は軸上アーク柱に処理材料の供給管を近づけている状態



第3図 材料処理装置

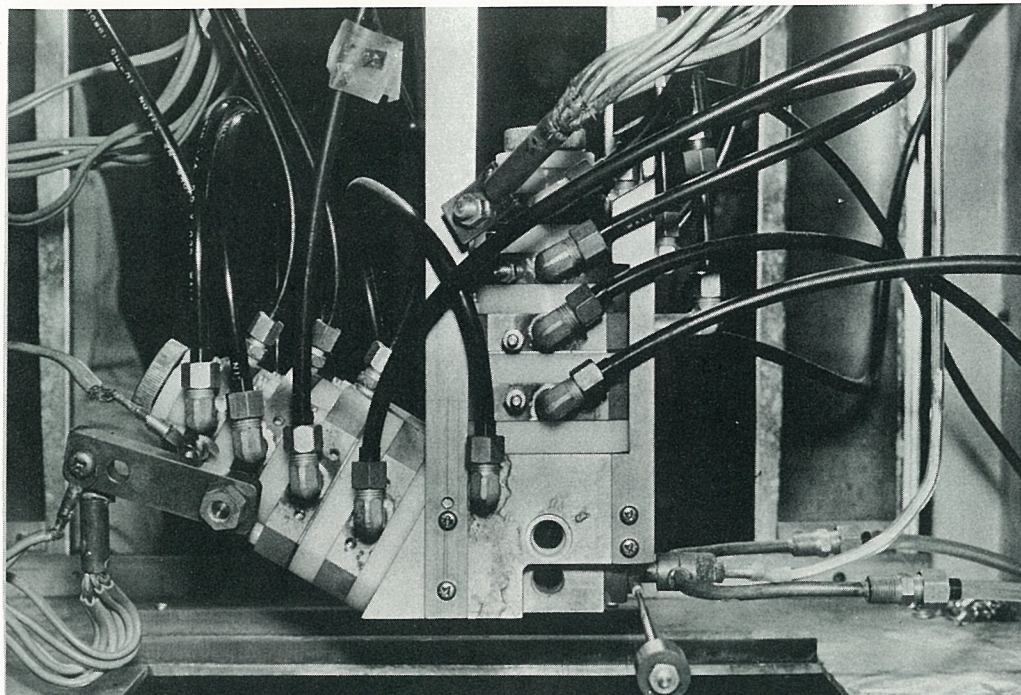


写真2. 材料処理装置

供給管は熱源である軸上アーク柱に1 mm以下に接近でき効率的な供給が可能になります。この処理材料の供給法の端的な例は15 KW (150 V 100 A)の層流炎でアルミナ粒子 (M. P. 2030 °C) を直径

300 ~ 400 μ の溶融球に作れることです。

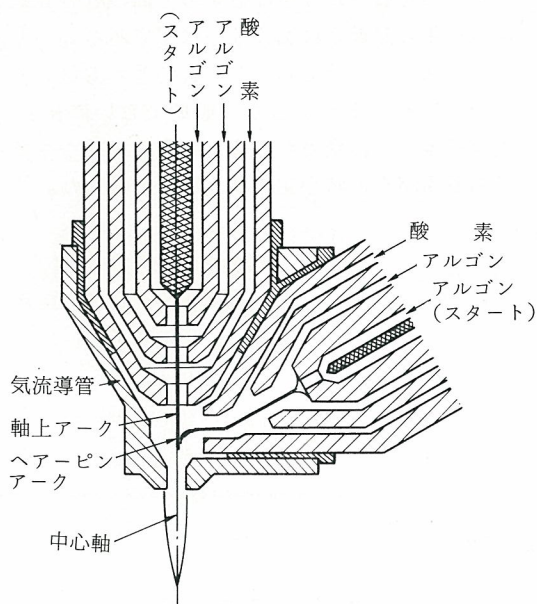
第1図のごとく狭搾孔内にヘアースピンアークがあるプラズマ炎は不導体の加熱に適しています。これと同じようなプラズマ炎を作ったのは第4図です。

これは第3図のヘアースピンアーク部分を気流導管で覆い、中心軸と一致した軸を持つ放出孔を設けて、ここからプラズマ炎を放出させます。ここで重要なのは軸上アークが中心軸と一致するように調節することで、この場合気流導管の熱損失が最小になり気体加熱効率が向上します。この装置の特長の第一は空気あるいは酸素を動作気体として使用できることです。

プラズマジェット装置の特性を改良する基本はプラズマ炎の熱量 (同一気体であれば温度) を増加することです。このためには、中心軸上にあるアーク柱への入力を増加し、このアーク柱を中心軸上に安定に位置させ、器壁への熱損失を減少させることです。これらの条件を第2, 3, 4図の装置は満足しているのもので、高熱量のプラズマ炎を容易に発生することができます。

プラズマ物理研究室

副主任研究員 館野晴雄



第4図 空気プラズマジェット装置



Bell 研究所と

ノーベル賞

今から2年半程前Bell研に始めて行った10月12日の夕方の事、研究室のボスであるP. M. Rentzepisが小生を連れて所内を案内してくれた時廊下で3、4人がガヤガヤと話しながら来てすれ違った。ボスが“Congratulations! Phil”と声を掛けたので何を御目出度うと言っているのか彼にその訳を尋ねたら、彼は今通り過ぎた人達の中の1人がPhilip Andersonで、前日ノーベル物理学賞受賞が発表されたとの事であった。彼はBell研究所から5人目のノーベル賞受賞との事で、これに対しIBM研究所からはただ1人江崎玲於奈だけとの事であった。Bell研究所の人達はそこで研究を行っているという事に対して誇りを持っており、その巨大なシステムが折にふれ昼食の時等によく話題になった。いわくアメリカ物理学会の会員の総数の4%は、Bell研究所に関与している。いわくいわゆるBell System傘下にあるNew Jersey州の中の企業、研究所で働く人々の数は同州に於ける総雇用人員数の2%に及んでいる。これは町々の小さな店やgas stationで働く人々を含んだ数である。この様にBell Systemの巨大さを物語る話題は事を欠かず、小生は只々びっくりするだけであった。

Bell研究所の巨大さに驚かされる事にようやく慣れ、Bell研究所が約10箇所の支所から成っており、その中で最大であるのがMurray Hillの研究所で約5千人を有し、次がHolmdelでこれも5千人近くから成る事、その他New Jerseyに数箇所、他の色々な州に数箇所ある事を知った。

小生は1年3ヶ月位してからMurray HillからHolmdelの研究所へ移った。丁度その頃、1977年に続いて1978年のノーベル物理学賞を受賞したPenziasとWillsonの2人のBellに於ける物理学者のうち、前者がdepartment headからdirectorに昇進した。Penziasがdirectorとなったsectionは小生の研究していたShankの研究室のdepartmentも含んでおり、小生と一緒に研究していたフランスから来た若いpost doctoral fellowは興奮した様子で、自分の直ぐ上の上司がノーベル物理学賞受賞者である事は光栄な事だと騒いでいた。ところがある日、昼食後だべっている時に同僚のAが「Penziasはdirectorに昇進したが何故だろう？」と仲間に聞いた。聞かれたBは「ノーベル賞を貰ったからさ！」と答えた。Aは「その他に彼は何をしたらろうか？」と食い下がった。「ノーベル賞を貰った仕事は数年以上前のものであるから今年の昇進とは関係ないはずである。」と言うのがAの言い分であった。Aの考え方がアメリカの科学者の意見として一般的でないにせよ、我々日本人には絶対有り得ない発想に基づく意見である事がその時小生に深く印象に残った。

理論有機化学研究室
 研究員 小林孝嘉