これを取除いて相互作用の本質を知るためには、超高真空や劈開面の利用など、種々きびしい条件を適用しなければならない。表面の吸着物を取除くことは、今までわれわれが理解していた現象と異なった結果が誘起される。たとえば、黒鉛は良い減摩作用を持つ導体として電極に利用する。しかし真空中で、黒鉛表面に吸着している空気や、水分を除去すると、減摩作用が著しく減少して、黒鉛表面がけずられることが知られている。

4.2 固体と液体、固体と固体の間に働く力

固体と液体、固体と固体の間に働く力も、固体と気体との間に働く力と本質的に異なるところはない。ただ、特異的な相互作用として、機械的なからみ合いと、水素結合の存在がある。機械的なからみ合いとは、ここで取上げている化学結合とは無関係であるが、実際には、大いに結合に関与している。それは固体中の凸凹に、他方の物質が侵入して固定化して、いわゆるいかりを降したような型で結合している場合である。

次に固体同士や液体との結合で大きい役目を果たす結合に水素結合がある。ある種の化合物では、その分子を構成している水素がイオニックな結合を形成し相互作用を強めている結合である。いま少しくわしく説明してみよう。水素結合は、二つの電気的に陰性な原子の間に水素原子が介在する場合 ($O-H\cdots O$; $O-H\cdots N$; $N-H\cdots F$) である。この場合

の共鳴によって結合が安定化していると考えられる。ここで、Y

がプロトン受容体 (電子供与体) として働き、 $X-H$ がプロトン供与体 (電子受容体) として働く。その相互作用は、丁度電荷移動型結合と同様に取扱うことができる。この水素結合が形成されることによって、原子間距離がどれほど縮小し、またこれによる安定化エネルギーがどの程度になるかを表7に示そう。この結合が2種類の物質の間に形成する場合、境界領域での結合力としての役割を果たす。特に水の場合は典型的な水素結合の持主であり、特に生体では重要な役割を示す。

表7 水素結合の型と結合間距離

$X-H\cdots Y$	$X\cdots Y$ 距離 Å	$H\cdots Y$ エネルギー (kcal/mol)
$O-H\cdots O$	2.5~2.8	5~7
$O-H\cdots N$	2.6~2.9	~5
$N-H\cdots O$	2.7~3.1	4~7
$N-H\cdots C$	3~3.4	—
$O-H\cdots Cl$	2.9~3.2	—
$O-H\cdots F$	~2.8	—
$F-H\cdots F$	~2.5	~8
$N-H\cdots N$	2.6~2.9	~2

ところで、われわれが取扱う無機化合物、有機化合物、金属等の間に働く力は極めて複雑であり、すでに述べたように表面のよごれや幾何学的不均一性によって、定量的取扱いを極めて複雑にしている。しかし、基本は今まで述べた4種の結合と、それらが組合わさった電荷移動型結合や水素結合、さらに結合とはいえない機械的なからみ合いと重なって結合ができ上っており、本特集に示されるように、実用面と強いつながりを持つ結合力が生ずるのである。

無機・有機付加化合物

山 田 晴 河^{*1}

1 はじめに

無機化合物と有機化合物との付加化合物は、古くから分子化合物あるいは錯体として知られている。付加化合物の生成は、分子量など種々の物理定数の測定によって明らかにされるが、分光学の発達とともに、吸収スペクトルに関する研究が非常に多くなされてきた。はじめは主として電子スペクトルに関する研究が行なわれていたが、その後振動スペクトルや、磁気的な測定、またX線による構造解析なども行なわれるようになり、今日では付加化合物について、構造化学的な総合知見が得られるようになっていく。ベンゼン-ヨウ素で代表される小さい分子同志のものから、高分子化合物が成分分子となったもの、サンドイッチ分子や包接化合物など、また3成分以上からなる付加化合物も見出されている。付加結合は、単にファン・デル・ワールス接触による程度のものから、通常の共有結合に近いものまでいろいろあるが、一般には弱いものが多く、生成熱も1 kcal/mol から10数 kcal/mol 程度のものが多い。しかしながらこれら付加結合は、吸着現象、

物質の分離精製、化学反応また接着や生物作用など多くの分野で主要な役割を演じているのである。

結合の本性については、早くから種々の論議が交わされ、Lewisの酸・塩基の概念¹⁾をはじめとし、Pfeifferによる残余原子価の考え方²⁾、Brieglebによる双極子-双極子相互作用³⁾、Weissによる奇数電子のイオンによる結合⁴⁾、またPaulingらによる共鳴の概念などが提出されていたが、1950年Mullikenによって電子の供与体、受容体の相互作用 (電荷移動) の理論⁵⁾が提出されるにおよんで、多くの付加化合物がこれによって理解されるようになった。付加結合力としては、この電荷移動力のほか、ファン・デル・ワールス力、双極子-双極子や双極子-誘起双極子相互作用、水素結合、さらに共有結合などがあるが、多くの場合2種以上の力が同時に作用している。そのうち一つの力が支配的に寄与する場合と何種類かの力がほぼ同程度に寄与する場合とがある。ベンゼン-ヨウ素付加化合物は主に電荷移動力によって説明される例であり、後述の包接化合物は、ファン・デル・ワールス力のみで理解される例である。

*1 Haruka YAMADA 関西学院大学理学部：西宮市、

2 電子の供与体・受容体の相互作用⁵⁻¹⁰⁾

前述のように多くの分子化合物や錯体が電子の供与体・受容体の相互作用で理解されるので、ここにその概念を簡単に述べる。電子供与体は π 型、 n 型、 σ 型およびラジカルがあり、表1のように分類される。いずれも、比較的容易に電子を放出しやすいもの、すなわちイオン化電位 (I_p) の小さいものである。また電子受容体は、表2のように v 型、 π 型、 σ 型、およびラジカルがあり、電子親和力 (E_A) の大きいものがこれにあたる。このような電子供与体と受容体が対になって付加結合ができる。成分分子が大きくなると、分子の一部が電子供与体あるいは受容体として働き、一つの分子が双方の基を備えている場合もある。

表1 電子供与体

	特 性	例
π 型	イオン化しやすい π 電子をもつ（有機物が多い）	不飽和および芳香族炭火水素
n 型	孤立電子対をもち、それが配位にあずかる（O, S, Nおよびハロゲン原子に局在した孤立電子対）（有機物、無機物ともに多い）	アルコール、アミン、ケトン、エーテル
σ 型	σ 電子のみからなり、イオン化電位の比較的小さいもの	シクロヘキサン
ラジカル	奇電子をもち容易にイオン化しやすい	ラジカル類, H原子

表2 電子受容体

特	性	例
v 型	電子親和力の大きい非占有軌道をもつ	BX_3 , AlX_3 , $SnCl_4$, Ag^+ イオン
π 型	分極しやすい π 結合をもつか、電気陰性度の大きい置換基をもつ π 電子系化合物	ケトン、アルデヒド、 SO_2 、無水マレイン酸、ニトロベンゼン
σ 型	電気陰性度の大きい原子により弱い σ 結合から成る分子や陽イオン	ハロゲン分子、 HX 、 H 酸、 H_2O 、 Ag^+ 、 H_3O^+
ラジカル	奇電子をもった電子親和力の大きいラジカル	ハロゲン原子、 H 原子

このような供与体 (D) と受容体 (A) とが付加化合物 ($D \cdot A$) を形成する時、その構造は、DとAが、単に接触した $D \cdot A$ 構造 (ファン・デル・ワールス力、静電的相互作用などを含む) と、DからAへ1個の電子が移動し、二つの奇電子によって共有結合ができた D^+-A^- 構造との共鳴によって表わすことができる。すなわち付加化合物の基底状態を次の波動関数で表示する。

$$\psi_N = a\psi_0(D \cdot A) + b\psi_1(D^+-A^-) \quad (1)$$

ここに $\psi_0(D \cdot A)$ および $\psi_1(D^+-A^-)$ はそれぞれの構造に対する波動関数である。 a , b はそれぞれの構造の寄与の割合に関する係数である。一般に D^+-A^- 構造は、 $D \cdot A$ 構造よりかなり大きいエネルギーを持つので、 $a^2 \gg b^2$ である。弱い受容体の場合には、 D^+-A^- 構造の寄与を考えねばならない。その時は (1) 式に $c\psi_2(D^+-A^+)$ を加える。付加化合物の励起状態は、

$$\psi_E = -b^*\psi_0(D \cdot A) + a^*\psi_1(D^+-A^-) \quad (2)$$

で表わされる。ここに $a^* \cong a$, $b^* \cong b$ である。基底状態および励起状態のエネルギーは、それぞれ W_N , W_E で (3), (4) 式で表わすことができる。

$$W_N = W_0 - \frac{(H_{01} - W_0 S)^2}{W_1 - W_0} \quad (3)$$

$$W_E = W_1 + \frac{(H_{01} - W_1 S)^2}{W_1 - W_0} \quad (4)$$

ここに $W_0 = \int \psi_0 H \psi_0 d\tau$, $W_1 = \int \psi_1 H \psi_1 d\tau$, $H_{01} = \int \psi_0 H \psi_1 d\tau$, $S = \int \psi_1 \psi_0 d\tau$ であり、 H は系のハミルトニアンを表わす。

付加化合物はDとAが1:1に形成されるとは限らない。溶液中 $m:n$ の付加化合物が形成する時、

生成定数 K_f を (5) 式で表わす。

$$K_f = \frac{[D_m A_n]}{[D]^m [A]^n} \quad (5)$$

3 付加化合物の特性

3.1 電子スペクトル

付加結合ができると、成分分子のスペクトルは、一般にバンドがシフトしたり、強度が変化したりする。その変化の度合から付加結合のおおよその強さを推定することができる。また成分分子には観測されない新しいバンドが出現する。

上記 $D \cdot A$ 型錯体では $\psi_N \rightarrow \psi_E$ の遷移に相当して電荷移動吸収バンド (CT バンド) が観測される。ベンゼン-ヨウ素などでは、その吸収極大の振動数 ν_{CT} は、近似的に (6) 式で表わすことができる。

$$h\nu_{CT} = I_p - E_A - D \quad (6)$$

ここにDは励起状態の解離エネルギーを表わす。

CT バンドあるいは成分分子に基づくバンドの強度測定によって付加化合物の濃度を知ることができれば、生成定数 K_f を決定することができる。溶液中に存在する付加化合物については、この方法で K_f が決定されたものが多く、また K_f の温度変化から生成熱 ΔH , したがって自由エネルギー ΔG やエントロピー ΔS が求められている⁵⁻¹⁰⁾。

3.2 振動スペクトル

赤外スペクトルに観測される成分分子のバンドにも変化が認められる。付加化合物の形成によって成分分子の結合が弱まり、結合間隔が大きくなると、その結合の伸縮振動は通常低波数側へずれる。顕著な例は水素結合を形成した OH 基の伸縮振動の波数が数十から数百の減少を示すことや、ケトンがハロゲンや BF_3 , $AlCl_3$, $SbCl_5$ などと結合して C=O 基の伸縮振動が 20 cm^{-1} から 200 cm^{-1} の減少を示すことなどである^{6,7)}。ニトリルの $C \equiv N$ 伸縮振動は、付加結合を作って、高波数側へシフトする異例である¹¹⁾。ごく弱い $D \cdot A$ 型錯体でも付加結合にあずかる官能基には変化が認められることが多く、このようなスペクトル変化は、付加結合が、成分分子のどの部分に形成されたかを知るのに役立つ。

また付加化合物となって成分分子の対称性が低下することにより、遊離分子では禁制であった振動が許容となって観測されることがしばしばある。これは付加化合物の幾何学的構造を推定するのに有用である。特にX線構造解析のできない液体での付加化合物の構造を知るために役立つ。たとえば溶液中のベンゼン-ハロゲンでは、赤外スペクトルの選択規則から C_{6v} 対称の構造、すなわちベンゼン平面にハロゲン分子軸が垂直になる構造が予想¹²⁾されたが、これは後にX線解析された固相における構造と一致している。またオレフィン・金属塩錯体については、赤外スペクトルから、C=C 結合は弱まるが、オレフィンの対称性はあまり変化を受けていないことが推定され¹³⁾, Winstein ら¹⁴⁾ によって考えられた共鳴構造

を裏づけたが、これはX線解析によって確認されている。またサンドイッチ分子であるフェロセンの構造推定¹⁵⁾もまず赤外スペクトルから行なわれたことも思い起こされる。

さらに付加結合に直接帰属されるバンドも観測されている。たとえばトリメチルアミンやピリジンのハロゲン付加物で N...I 結合に基づくバンドが遠赤外域に観測されること^{16,17,18)}、キレート化合物における O...金属イオンに基づくバンド¹⁹⁾や、水素結合系において形成されるイオン対に相当するバンド²⁰⁾などが得られている。

電子スペクトルの場合と同様スペクトルの強度測定から K_f や ΔH など熱力学的諸量を求めることができる^{21,22)}ほか、結合間隔や結合のイオン性についての知見も得ることができる。このような振動スペクトルについては、今まで赤外スペクトルによる研究が主であったが、最近ラマンスペクトルによる研究が増え^{23,24)}、付加化合物の水溶液や結晶における研究が期待されている。

3.3 結合のイオン性

付加結合が、静電相互作用や、電子の移動によって形成される時には、付加化合物にイオン構造が寄与する。このイオン性は双極子モーメントや電導度の測定に現われてくる。表3にはハロゲンの作る D・A 型錯体の双極子モーメントの実測値を示す。トリエチルアミン-I₂ の双極子モーメントは 11.3 D であり²⁵⁾、トリエチルアミンの双極子モーメントは 0.75 D であるので、この大きなモーメントのほとんどが付加結合に帰せられる。またピリジン-I₂ では 4.5 D²⁶⁾ で、ピリジンは 2.28 D であり、付加結合に帰せられるモーメントは大きい。

表 3 ハロゲン付加化合物におけるハロゲンの振動数、双極子モーメント、イオン性

付加化合物	ν (ハロゲン) (cm ⁻¹)	ν (付加物) (cm ⁻¹)	μ (D)	$\frac{b^2}{a^2+b^2} \times 100$
ベンゼン-I ₂	207 (R)	201 (R)	1.8	8.2
ピリジン-I ₂		183 (IR)	4.5	25.0
トリメチルアミン-I ₂		185 (IR)		
トリエチルアミン-I ₂			11.3	59.0
ベンゼン-Br ₂	312 (R)	305 (R)		7.14*
ベンゼン-Cl ₂	541 (R)	525 (R)		6.0*
ベンゼン-ICl	375 (IR)	355 (IR)		10.2*

* H. B. Friedrich, W. B. Person, *J. Chem. Phys.*, **44**, 216 (1966).

D・A 型錯体では最右列の $b^2/(a^2+b^2)$ の値がイオン構造の寄与を示す⁷⁾。この値は双極子モーメントの測定によるほか、赤外スペクトルやX線解析からも求めることができる。

電導度の測定も定性的に付加化合物の分極の程度を示す。たとえば ArH (芳香族炭化水素)・BF₃・HF 錯体は、ArH₂⁺・BF₄⁻ の塩構造によって大きな電導度を示している²⁷⁾。

オレフィン・金属錯体では C=C...金属イオンに対して 2~4 D のモーメントが見積られている。この値は比較的小さく¹³⁾、これはオレフィンの π 電子が金属イオンの空軌道に配位すると同時に金属イオンの d 電子がオレフィンの反結合性軌道に配位しているために、二重結合性が大きくイオン性はむしろ小さいためと考えられている。フェロセンなどサンドイッチ分子では金属の d 電子と炭素の π 電子によって炭素-金属の結合はほとんど共有結合であり、結合のイオン性は他の錯体と比較してずっと小さい。

3.4 結合間隔

付加化合物の結合間隔は、気体分子として存在する少数の化合物を除いて、ほとんどが固体のX線回折によって研究されている。付加結合の間隔は一般にファン・デル・ワールス半径の和より小さく、その値は付加結合の強さに関係する。一方、成分分子の結合は付加物の形成によって伸びる。D・A 型錯体の X 線解析は、Hassel らによって手がけられ多数の報告がある^{28,29)}。表4に n

表 4 D・A 型錯体の原子間隔 (Å)

電子供与体	電子受容体	結 合 間 隔
ピリジン	ICl	N—I—Cl 2.26 (3.65) 2.51 (2.30)
トリメチルアミン	ICl	N—I—Cl 2.30 (3.65) 2.52 (2.30)
アセトニトリル	BF ₃	N—B—F 1.635 1.33 (1.30)
1,4-ジチアソ	I ₂	S—I—I 2.87 (4.00) 2.79 (2.67)
1,4-ジチアソ	SbI ₃	S—Sb—I 3.274 (4.34) 2.77 (2.719)
1,4-ジオキサン	Br ₂	O—Br—Br 2.71 (3.35) 2.31 (2.28)
1,4-ジオキサン	HgCl ₂	O—Hg—Cl 2.66 2.34
1,4-ジオキサン	AgClO ₄	O—Ag ⁺ 2.46

型供与体の作る錯体について付加結合と受容体の結合を挙げてある。比較のために付加結合についてはファン・デル・ワールス半径の和を、受容体の結合については遊離分子の結合間隔をカッコに入れて示してある。

3.5 磁気的性質

付加化合物の核磁気共鳴の測定からは、赤外スペクトルの場合と同様に構造の推定に役立つ知見が得られる。特にクロロホルムなどの作る弱い付加化合物についての研究や、成分分子の幾何異性あるいは回転異性についての知見を得るために活用される。

大ていの付加化合物では、成分分子と同様に反磁性を示すが、ある種の化合物は常磁性を示す。たとえばアントラセンやペリレンなど芳香族縮合多環炭化水素が Lewis 酸 BF₃、SbCl₅ などと錯体を作ると常磁性となり、ArH⁺ イオンに相当する電子スピン共鳴吸収³⁰⁾を与える。

4 固相における付加化合物の構造²⁸⁻³²⁾

付加化合物の幾何学的構造は、前述のように分光学、NMR などから推定することができるが、固相で得られる化合物についてはX線構造解析によって明らかにされる。以下にいくつかの実例を示す。

4.1 ハロゲン付加化合物

図1に 1,4-ジオキサン-Br₂ の 1:1 化合物の構造を示す³³⁾。これはハロゲン付加化合物のうち最初に解析されたもので、 n 型供与体の作る化合物の代表例である。O...Br-Br...O は直線である。C-O...Br の結合角は四面体角であり、O 原子の孤立電子対が結合にあずかっていることがわかる。臭素は二つの O...Br 結合を作り、O...Br 結合はジオキサン環に equatorial である。ヨウ素や塩素も 1,4-ジオキサンと同じ構造の付加化合物を作るが、ICl 分子は 1,4-ジオキサンと 2:1 の化合物を作り³⁴⁾、O...I 結合だけが生じ、鎖にはならない。

図 1 1,4-ジオキサン-Br₂ 付加化合物

π 型供与体の作る代表的な化合物としては、ベンゼン-Br₂ があり、その構造を図 2³⁵⁾に示す。ベンゼン環の中心を通り、ベンゼン面に垂直な軸上にハロゲンの分子軸があり、[Br-Br 結合は、2.28 Å、ベンゼンの中心と臭素原子との距離は 3.36 Å である。

図 2 ベンゼン-Br₂ 付加化合物

4.2 オレフィン・金属塩錯体³⁶⁾

Zeise の塩 $K(PtCl_3 \cdot C_2H_4) \cdot H_2O$ について、エチレンと金属塩の結合²⁷⁾を図3に示す。Pt はエチレン結合に対称的である。銀塩の化合物の例としてシクロオクタテトラエン-AgNO₃の構造を図4に示す³⁸⁾。Zeise 塩と同じく C=C の二つの C と Ag⁺ との距離は大体等しく、Ag⁺-C の共有結合半径の和 2.3 Å よりかなり大きい。

図 3 Zeise 塩の構造

図 4 シクロオクタテトラエン-AgNO₃ 錯体

4.3 サンドイッチ分子³⁶⁾

フェロセンで代表されるサンドイッチ分子も、無機・有機付加化合物の一つに数えられる。図5のフェロセンでは、Fe をはさんで二つのシクロペンタジエニル環が平行になり、シクロペンタジエニル環はほとんど正五角形で、互にねじれの位置にある。Fe-C の距離は 2.05 Å である³⁹⁾。ルテノセンでは Fe のかわりに Ru が入るが、この場合シク 図5 フェロセン シクロペンタジエニル環は互に重なり位置となる。この他 Cr, Co,

Mn など多くの遷移金属がこのような化合物を作り、シクロペンタジエニル環の一つあるいは二つがベンゼン環と置換したものやシクロペンタジエニル環の一つが三つのカルボニル (CO)₃ と置換したものなどが存在する。先に述べたように C-金属の結合は大体共有結合とみなされ、したがって結合間隔は小さい。

4.4 高分子化合物の作る付加化合物

高分子化合物も成分分子となって付加化合物を作る。ポリエチレンオキシドは尿素や HgCl₂ と結晶性の付加化合物を作る。図6はポリエチレンオキシド-HgCl₂ 付加化合物の構造⁴⁰⁾であり、エチレンオキシドと HgCl₂ とは 4:1 の割合である。図7に示

図 6 ポリエチレンオキシド-HgCl₂ 錯体

すように、純ポリエチレンオキシドは (B) のようにらせん状であるが、付加化合物では (A) のように、らせん状にはならない。しかし conformation は互に、かなり近いものである。Cl-Hg-Cl は 176° であり、Hg-Cl は 2.3 Å で HgCl₂ 結晶の Hg-Cl 2.25 Å より少し長い。

次に述べるデンプン-ヨウ素も高分子化合物の例である。

4.5 包接化合物⁴¹⁾

付加化合物として知られるものの一つに包接化合物がある。尿素と n-ペンタンの包接化合物では、尿素が互いに強い水素結合 N-H...O によって結合し、格子を作っている。その格子にはトンネル状の空間ができ、その中に n-ペンタンが長く伸び

図 7 (A): ポリエチレンオキシド-HgCl₂ 錯体 (B): ポリエチレンオキシド

て入り込んでいる。ヒドロキノンの作る包接化合物でも、6個のヒドロキノンが O-H...O の水素結合によって 6員環を作り、それが結晶の一つの軸に垂直にかつらせん階段状に配列し、すき間にはかなり大きい分子を包接できる構造をとっている。メタノール、SO₂、H₂S など多数のものが入り込んで包接化合物が形成される。以上のように包接化合物は、一方の成分の作る格子がトンネルのようなすき間を他の成分分子に提供し、幾何学的な要因がみだされて形成する。したがって両成分分子の間には特別な分子間力は働かず、ファン・デル・ワールス接触によると考えられている。このように弱い分子間力のために、包接される分子はその空間で許される回転運動を行なうことができる。

古くから知られるデンプン-ヨウ素の呈色反応の原因である付加化合物も、包接化合物であることが明らかとなっている。デンプンの成分であるアミロースはらせん格子を作り、それによって形成されるトンネルの中に、I₃⁻ のポリマーが包接されていると考えられる。図 8 に HI₃·2C₆H₅CONH₂ 錯体の構造を示す⁴²⁾。これは、I₃⁻ がポリマー鎖となっている結晶であり、デンプン-ヨウ素のモデルと考えられている。

5 応 用

このような無機・有機付加化合物は、化合物の分離、精製に利用され、分析化学においてすでに重要な役割を果たしている。オレフィンや芳香族炭化水素の分離に硝酸銀水溶液や SO₂ が使用されたり、Zeise 塩が光学分割に使用されたりしている。近年非常に頻繁に利用されるクロマトグラフィーにも付加化合物が応用されている。

化学反応の中間体としての付加化合物の重要性は、いまさら述べるまでもないが、反応機構解明に役立つ知見がなお一層多く得られることが望まれる。また溶媒の極性の決定や、スペクトルのバンドの帰属にも、このような付加化合物が活用されているのである。

一文 献

- 1) G. N. Lewis, *J. Franklin Inst.*, 226 (1938).
- 2) P. Pfeiffer, "Organische Molekülverbindungen", F. Enke, Stuttgart, Germany, 1927.
- 3) G. Briegleb, "Zwischenmolekulare Kräfte", F. Enke, Stuttgart, Germany, 1937.
- 4) J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1942, 245; 1943, 462.
- 5) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 600 (1950); 74, 811 (1952); *J. Phys. Chem.*, 56, 801 (1952).
- 6) G. Briegleb, "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe", Springer-Verlag, Berlin, 1961.
- 7) L. J. Andrews, R. M. Keefer, "Molecular Complexes in Organic Chemistry", Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964.
- 8) R. S. Mulliken, W. B. Person, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 13, 107 (1962).
- 9) S. P. McGlynn, *Chem. Rev.*, 58, 1113 (1958).
- 10) 坪村, 久保山, 化学と工業, 14, 537 (1961).
- 11) T. L. Brown, M. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4175 (1961).
- 12) E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, 25, 577 (1956); *ibid.*, 26, 1357 (1957); *Spectrochim. Acta*, 10, 123 (1957).

図 8 HI₃·2C₆H₅CONH₂ 錯体における I₃⁻ の構造

- 13) L. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2939.
- 14) S. Winstein, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 836 (1938).
- 15) E. R. Lippincott, R. D. Nelson, *J. Chem. Phys.*, 21, 1307 (1953).
- 16) S. G. W. Ginn, J. L. Wood, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 777 (1966).
- 17) H. Yada, J. Tanaka, S. Nagakura, *J. Mol. Spectroscopy*, 9, 461 (1962).
- 18) R. F. Lake, H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 297, 440 (1967).
- 19) J. Lecomte, *Dis. Faraday Soc.*, 9, 125 (1950).
- 20) G. M. Barrow, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5802 (1956).
- 21) D. L. Glusker, H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1955, 471.
- 22) H. Yamada, K. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1543 (1960).
- 23) P. Klaboe, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3667 (1967).
- 24) D. A. Bahnick, W. B. Person, *J. Chem. Phys.*, 48, 5637 (1968).
- 25) H. Tsubomura, S. Nagakura, *J. Chem. Phys.*, 27, 819 (1957).
- 26) C. Reid, R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3869 (1954).
- 27) G. A. Olah, S. J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6535 (1958).
- 28) O. Hassel, Chr. Rømming, *Quart. Rev.*, 16, 1 (1962).
- 29) H. A. Bent, *Chem. Rev.*, 68, 587 (1968).
- 30) W. Ij. Aalbersberg, G. J. Hoijtink, E. L. Mackor, W. P. Weijland, *J. Chem. Soc.*, 1959, 3055.
- 31) 斎藤, 岩崎, 有機結晶化学, 化学増刊 25, 化学同人 (1966) p. 255.
- 32) 池本, 化学の領域, 23, 22 (1969).
- 33) O. Hassel, J. Hvosllef, *Acta Chem. Scand.*, 8, 873 (1954).
- 34) O. Hassel, J. Hvosllef, *Acta Chem. Scand.*, 10, 138

- (1956).
- 35) O. Hassel, *Mol. Phys.*, **1**, 241 (1958); O. Hassel, K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1146 (1958).
- 36) 笠井, 有機結晶化学, 増刊 25, 化学同人 (1966) p. 225.
- 37) J. A. Wunderlich, D. P. Mellor, *Acta. Cryst.*, **7**, 130 (1954); **8**, 57 (1955).
- 38) F. S. Mathews, W. W. Lipscomb, *J. Phys. Chem.*, **63**, 845 (1959).
- 39) J. D. Dunitz, A. Rich Orgel, *Acta Cryst.*, **9**, 373 (1956).
- 40) R. Iwamoto, Y. Saito, H. Ishihara, H. Tadokoro, *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 1509 (1968).
- 41) 千原, 有機結晶化学, **25**, 化学増刊, 化学同人 (1966) p. 275.
- 42) J. M. Reddy, K. Knox, M. B. Robin, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1082 (1964).

接 着 の 界 面 化 学

畑 敏 雄^{*1}

1 接 着 と は 何 か

1・1 接着剤に要求される基本的な条件・接着剤の分類

接着とは何か? 接着とは物質の接着力(主として分子間力)によって, 同種または異種の固体を接合して, 材料として必要な性質(強度など)を出すことである。こういってしまえば話しは簡単であるが, このことを実現するのはそう簡単ではない。まず最低どんな条件がこれを実現するために必要とされるかを考えてみよう。

固体の表面はどんなに平滑にみえたつもりでも, ミクロな凹凸をなくすことはできない。これをそのまま重ね合わせても, 接触するのは「点と線」ならぬ, ごくわずかな「点と点」でしかない。これでは接触部でどんなに強い接着力が働いたとしても, 全体としてはまったく問題にならない。接着剤の役割は, 固体表面の凹凸をうずめて平らな水平面を作り, それによって全面的な接触を可能にすることである。したがって接着剤に要求される第一の条件は, 容易に流動する物質, すなわち一般的には液体でなければならないということである。一見, 固状であるものも接着剤として使用する瞬間には, 熱を加えて溶融するとか, 水につけてやわらかくするとかして流動性が与えられる。

接着剤に要求される第二の条件は, 固体表面の細隙内に浸透してゆくことのできる毛管作用を持つということである。水を入れたピーカーにガラスの毛細管を立てると, 水は毛細管を上昇するが, これが水銀であると, メニスカスはあべこべにピーカーの水銀面より低下する。水の場合はガラスとの接触面積を増やしたことになるし, 水銀の場合は減らしたことになる。接着剤に毛管作用がないと今度は接着剤と固体表面の間で十分な接触が保証されない。

接着剤として必要な第三の条件は, 液状の接着剤が塗布後, 溶媒の蒸発, 冷却, あるいは重合・縮合というような化学反応によって固化して一定の強度を持つということである。これは接着したものが工業材料や建造物として使用される以上, 当然の要請であらう。

以上のうち流動と硬化という二つの基本的な条件から, 次のよ

うに接着剤を分類することができる。

(i) モノマーまたはプレポリマー型接着剤——重合・縮合等の化学反応によって硬化。

(ii) 溶液またはエマルジョン型接着剤——溶媒または分散媒(水)の蒸発によって硬化。

(iii) 熱溶融型接着剤——冷却によって硬化。

さらにつけ加えるなら, 指圧程度の弱い圧力で流動し, 圧力を除くと硬化とまではいかないが, 一応安定化する。

(iv) 感圧型接着剤

がある。粘着テープがそれである。この分類の(i)には, フェノール, 尿素, メラミン等のホルムアルデヒド系接着剤やエポキシド系接着剤のほか, 瞬間接着剤といわれるシアノアクリレート系, 嫌気性接着剤といわれるジメタクリレート系が含まれる。(ii)にはエラストマー系やポリ酢酸ビニルなどの溶液またはエマルジョンが含まれ, (iii)はエチレン・酢酸ビニル共重合体などを主力とするいわゆるホットメルトである。

従来のエラストマー型, 熱可塑型, 熱硬化型などという分類に比べて, ここにあげた分類は, より接着剤あるいは接着そのものの本質に即した分類である。このことは, さらにこまかく接着剤の塗布から破壊にいたる素過程と, そこに含まれるいろいろな問題を調べることによって明らかになる。それを次に述べよう。

1・2 接着の素過程と問題点

第一に液化して流動性を与えるという過程があるが, そのため, どんな原料や状態や手段が選ばれるかは上に述べた。

第二に流動という過程がある。接着剤が流動して細隙を充填してゆく過程は主として流動の学・レオロジーの問題で, ここでは接着剤の粘度や塗布時間, それを支配するものとして温度, 組成, 分子量などが問題になる。細隙内では界面化学的な因子も無視できない。

時間的な順序でいうのではないが, 第三の過程は表面のぬれである。これは純然たる界面化学の問題, すなわち熱力学的な平衡の問題であって, 接着剤と被着体の接触が, どこまで到達し得るか, またその間の相互作用はどうかという問題を解くカギを与える。

流動やぬれと平行して第四に, 接着または吸着という物理的・化学的反応が進行する。一口に接着(吸着)といっても, たとえば

^{*1} Toshio HATA 東京工業大学工学部: 東京都目黒区大岡山。