OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	SOLID STATE HIGH RESOLUTION NMR OF ^<19>F IN SOME FLUORINE-CONTAINING COMPOUNDS
Author(s)	Yoshioka, Yoshichika
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24338
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【6】

氏名・（本籍）	吉岡芳親（よしおかよしちか）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第6180号
学位授与の日付	昭和58年9月28日
学位授与の要件	理学研究科　無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	フッ素を含む化合物における^{19}F固体高分解能核磁気共鳴
論文審査委員	（主査） 教授　千原　秀昭 （副査） 教授　桑田　敬治　教授　京極　好正　助教授　中村　亘男

論文内容の要旨

化学シフトは，分子構造，電子状態，化学交換等に関して，重要な情報を与える。しかしながら，液相や，溶液を対象とする伝統的な高分解能NMRの実験では，分子の速い回転運動のために，時間平均されたスペクトルが得られるのみである。分子もしくはイオンの構造及び化学結合の状態を定量的に研究するためには，本来テンソル量である化学シフトを，平均化されない値として測定する事が望まれる。このためには，固体で高分解能スペクトルを得なければならない。また，固体で高分解能スペクトルが得られれば，固体でのみ研究可能な性質，たとえば，分子間相互作用やイオン間互互作用の異方性をはじめ，電導性，強誘電性，分子運動等に関する詳細な情報が得られる。

本研究の目的は，数種のフッ素化合物の^{19}F核の化学シフトテンソル値を求め，この値から，化学結合，分子構造，イオン構造，電子状態を詳細に議論する事にある。

本研究を行うにあたり，^{19}F等の天然存在率の高い核種の固体高分解能スペクトルを得る事のできる，多重パルス法を用いた装置を自作した。この装置は，40MHzで働き，CaF_2単結晶に適用した時の最小線幅は，8.5 ppm（340 Hz）であった。^{19}Fの化学シフトの異方性は150 ppm程度であるので，この核種を対象とする場合には，上記の分解能で十分である。

本研究において扱った化合物は，共役電子系をもつ，1,3,5－trichloro－2,4,6－trifluorobenzene（sym－$C_6Cl_3F_3$）と，一連の無機化合物K_2MF_6（M=Si,Ge,Sn）である。

sym－$C_6Cl_3F_3$の^{19}Fは，ベンゼン環に垂直な方向が最も遮蔽定数が大きい。ベンゼン環平面内方向の成分は，室温では分子運動のため平均化されている。sym－$C_6H_3F_3$，C_6F_6の値からの類推で，最も遮蔽定数の小さい方向は，ベンゼン環平面内で，C－F結合に垂直な方向と思われる。C－F結合方向の

成分の変化は少ないと考えられ　また，ベンゼン環に垂直な方向の成分が，sym－$C_6H_3F_3$ ⟶ sym－$C_6Cl_3F_3$ ⟶ C_6F_6の順で大きくなっている。これらの事から，H, Cl, Fと置換基がかわるにつれ，C－F結合のσ電子密度が変化し，イオン性が高くなるが，π電子密度の方には，ほとんど置換基効果はないと考えられる。

^{19}F固体高分解能NMR及び^{35}Cl NQRの緩和時間の測定から，sym－$C_6Cl_3F_3$は，室温で分子の3回軸まわりの回転が励起されており，その速さは，2kHz程度であると見積もる事ができた。また，融解するまでは，3回軸まわりの回転だけしか励起されていない事もわかった。

一連の無機化合物K_2MF_6（M=Si,Ge,Sn）において，^{19}F化学シフトテンソルを軸対称と近似して，その値を求めた。M－F結合方向が最も遮蔽定数が大きい。三つの化合物を比較すると，Si－F結合が最も，π－backbondingが強く，またイオン性が高い事がわかった。$\mathrm{IV_b}$族で，Si化合物の様々の物性量が周期律表の順に変化しない事が示されていたが，本研究から，その原因は，π－backbondingの強さに起因するのではなく，Siの電気陰性度が，他の元素よりも小さい事に起因している事がわかった。

論文審査の結果の要旨

吉岡芳親君の論文は固体において高分解能核磁気共鳴を可能とする装置を作製し，これを数種の有機および無機固体に適用して，化学結合に関して詳細な知見が得られることを示したものである。

従来高分解能NMRは液体ないし溶液においてのみ測定され，そこから得られる化学結合に関する情報は注目する核種の化学シフトの平均値だけである。もしこれを固体，特に単結晶で実験できれば，化学シフトテンソルに関する完全な情報が得られる，しかし固体では強い磁気双極子相互作用のため，スペクトルは幅広いので，これをスピン空間で平均化して双極子幅を消去する多重パルス法によるNMR 装置を作製した。フッ素－19核について数ppmの分解能をもっている。

吉岡君はこの装置を用い，ベンゼンの対称的な置換体$C_6Cl_3F_3$，K_2MF_6（M=Si,Ge,Sn）について単結晶ないし粉末についてF－19の高分解能NMRスペクトルを得た。$C_6Cl_3F_3$では分子が結晶の3回軸のまわりに回転しており，置換によって，シグマ電子密度にはかなりの変化が起るがπ電子密度にはほとんど変化がなく，イオン性は変るが2重結合性は変らないということがわかった。またK_2MF_6シリーズについてはSi,Ge,Snが周期表の順番とは異なる順序の化学シフト成分をもつことがわかった。このことからSiは特に小さな電気陰性度をもつことが示された。

このように吉岡君の論文は化学結合および分子運動の研究に固体高分解能NMRが有力な手段であることを示したもので理学博士の学位論文として十分な価値があるものと認める。