Osaka University Knowledge Archive

Title	エタンの六置換誘導体結晶における分子運動
Author(s)	小出, 力
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29287
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【11】

氏名・(本籍)	小出　力（こいで　つとむ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第　988　号
学位授与の日付	昭和41年6月15日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**エタンの六置換誘導体結晶における分子運動**
論文審査委員	(主査) 教授 関　集三 (副査) 教授 桐山　良一　教授 角戸　正夫　教授 千原　秀昭

論文内容の要旨

エタン分子の水素原子をすべてハロゲン原子又はメチル基でおきかえた結晶は，すべて固相において相転移現象が見出され，その転移エントロピーは大部分の結晶において，融解のエントロピーよりも大きい。(別表参照) したがって，これらの結晶の融点直下の固相では，分子は結晶格子内で配向の乱れ或いは，束縛回転等の分子運動の自由度がかなり励起されていることが推定される。

このような観点から，本研究においては，$(CH_3)_3C\text{-}C(CH_3)_3$ のメチル基を順次ハロゲン原子におきかえた $(CH_3)_{3-n}X_nC\text{-}CY_m(CH_3)_{3-m}$ (n, m は1～3の整数；X および Y は塩素又は臭素原子) の一般式で示される一連のエタン誘導体を対象とし，ハロゲン原子が結晶格子の分子運動に及ぼす影響を研究した。

その目的のために，次の7種の物質即ち，$Cl_3C\text{-}C(CH_3)_2Cl$, $Cl_3C\text{-}C(CH_3)_2Br$, $Cl_2(CH_3)C\text{-}C(CH_3)_3$, $Cl(CH_3)_2C\text{-}C\text{-}(CH_3)_2Cl$, $Cl(CH_3)_2C\text{-}C(CH_3)_3$, $Br(CH_3)_2C\text{-}C(CH_3)_3$, $Br_3C\text{-}CBr_3$ を合成し，X線構造解析 (全物質)，示差熱解析，(全物質)，誘電率測定 ($Cl_3C\text{-}C(CH_3)_2Cl$, $Cl_3C\text{-}C(CH_3)_2Br$)，ならびにプロトン核磁気共鳴吸収 ($Cl_3C\text{-}C(CH_3)_2Cl$, $(CH_3)_3C\text{-}C(CH_3)_3$)，の諸方法により研究を行なった。

示差熱解析法により，各物質には別表に示した転移点のあることを新らしく見出した。

融点直下の最高温相の結晶構造の研究を，X線解析法により行なった。$Br_3C\text{-}CBr_3$ を除き，他の全物質は単位格子に2ケの分子を含む体心方格子で，その単位格子稜長はハロゲン原子を多く含む程小さくなる。分子対称と結晶格子の空間群の比較より，これらの分子は各々の結晶格子内で配向に乱れがあり，分子運動の自由度がかなり大きいことがわかった。誘電率の測定結晶は，この結論を支持している。

一方，核磁気共鳴吸収測定から，上述の最高温相では分子は極めて自由回転に近い分子運動を行なっていることがわかった。

示差熱解析法によって，転移ならびに融解のエントロピーの概略値を求め，転移のメカニズムについて考察を行なった結果，転移エントロピーならびに転移温度は，ハロゲン原子の置換による束縛ポテンシアルの変化に関係することが見出され，これらの一連の物質の転移のメカニズムは同一種のものであることが結論される。

別　　表

物　　質	単位格子稜長 Å	結晶系	転移温度 °C	転移エントロピー e.u.	融点 °C	融解エントロピー e.u.
$Cl_3C\text{-}CCl_3$	7.43[a]	b.c.c.[a]	72[b] 43	7.61[b]	185[b]	5.07[b]
$Cl_3C\text{-}C(CH_3)_2Cl$	7.46	b.c.c.	−40	6.54	173	4.93
$Cl_3C\text{-}C(CH_3)_2Br$	4.42	b.c.c.	−35	6.54	181	5.36
$Cl_2(CH_3)C\text{-}C(CH_3)_3$	7.58	b.c.c.	−75 −95	6.19	151	4.91
$Cl(CH_3)_2C\text{-}C(CH_3)_2Cl$	7.58	b.c.c.	−112	6.32	158	4.86
$Cl(CH_3)_2C\text{-}C(CH_3)_3$	7.63	b.c.c.	−139	5.25	134〜5	5.40
$Br(CH_3)_2C\text{-}C(CH_3)_3$	7.66	b.c.c.	−114	5.36	151	5.18
$(CH_3)_3C\text{-}C(CH_3)_3$	7.69[c]	b.c.c.[c]	−120.6[d]	3.13[d]	100.8	4.82[d]
$Br_3C\text{-}CBr_3$	—	—	177 160	—	210(分)	—

a) C. Finback; Thids. Kjem. Bergv., **17**, 12 (1937).
b) S. Seki and M. Momotani; Bull. Chem. Soc. Japan, **23**, 30 (1950).
c) C.D. West; Z. Krist., **88**, 195 (1934).
d) D.W. Scott, Huffman et al.; J. Am. Chem. Soc., **74**, 883 (1952).

論文の審査結果の要旨

小出君の論文は「エタンの六置換誘導体結晶における分子運動」と題するもので，エタンの水素原子をすべてハロゲン原子又はメチル基でおきかえた結晶を合成し，これの結晶内分子運動と相変化の関係を，X 線解析，示差熱分析，光学的観察，誘電率測定および広巾核磁気共鳴吸収測定の多数の方法を併用して研究し，その結果，新しい数多くの転移現象を見出すと共に，これら一連の結晶内分子運動について統一的知見を与えたものである。

まず $(CH_3)_3C\text{-}C\text{-}(CH_3)_3$ のメチル基を順次ハロゲンで置換した。$(CH_3)_{3-n}X_nC\text{-}C\cdot Y_m(CH_3)_{3-m}$ (n, m=1〜3. X, Y ハロゲン原子) の一般式で示される 7 種の物質を合成し，全物質について X 線解析を行ないその結晶の融点直下の最高温相の格子を決定した。その結果 $Br_3C\text{-}C\text{-}Br_3$ をのぞき，他の全物質は単位格子に 2 ケの分子を含む体心立方格子で，その稜長はハロゲン原子を多く含む程小さくなる。また単位格子の空間群と分子対称の比較から，これらすべての分子は結晶格子内で配向に乱れがあることがわかった。さらに示差熱解析の結果，すべての新しい結晶について転移現象を見出した。次に単結晶を用いて X 線的に結晶内分子運動の様相を強度測定から推定すると共に，誘電率の温度変化および広巾核磁気共鳴吸収の吸収線の二次モーメントの温度変化を併用して，その内容を調べた。

即ち誘電率測定は Cl_3-C-C$(CH_3)_2$Cl および Cl_3-C-C$(CH_3)_2$Br についてしらべた結果，予想どおり転移点でその急激な上昇を確かめた。また，核磁気共鳴測定は $(CH_3)_3$C-C-$(CH_3)_3$ および Cl_3C-C-$(CH_3)_2$Cl について行ない，二次モーメントの転移点以下における減少，および転移点における急減の数量的変化を分子内および分子間回転のモデルで説明した。

以上の結果を統一的に見る手段として示差熱解析結果から得られるエントロピー概算値と分子内束縛回転ポテンシャルの立場から説明することを試み，ΔS_m および ΔS_t がハロゲン原子の数と加算的傾向にあることをみとめ，これら一連の化合物の転移が同種の機構によることを明らかにしている。

小出君はこの他，結晶の昇華熱および関連的実験研究の7篇の副論文を発表しており，これを併せ考え理学博士の学位論文として十分価値あるものと判定した。