

Title	塩素核四極共鳴によるトリクロロメチル誘導体の研究
Author(s)	橋本, 眞佐男
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31458
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	橋 本 眞 佐 男
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 4 8 6 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 12 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	塩素核四極共鳴によるトリクロロメチル誘導体の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 桐 山 良 一 (副査) 教 授 関 集 三 教 授 千 原 秀 昭 助教授 桐 山 秀 子

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では ^{35}Cl NQR 法によって $-\text{CCl}_3$ の運動とこれを含む分子の構造との関係を検討するため、17種類のトリクロロ酢酸塩、8種類のベンゼン誘導体、4種類のプロパン誘導体の ^{35}Cl NQR スペクトルとその温度依存性を測定した。

1) トリクロロ酢酸塩の ^{35}Cl NQR のシグナルは 38~40MHz の領域に観測された。全ての塩について共鳴シグナルの消滅現象がみられた。共鳴周波数 (f)、最高の共鳴周波数と最低のものとの差 (Δf) シグナルの消滅温度 (T_f) などと金属のイオン半径の間に一定の関係にあることがわかった。イオン半径の間に一定の関係があることがわかった。イオン半径の小さな金属のトリクロロ酢酸塩では一座配位が支配的であり、この場合 Δf が大きく ($> 1 \text{ MHz}$) T_f は 130~160 K となる。一方、イオン半径が大きい場合には二座配位となり Δf が小さく T_f は 190~240 K となる。これらのことを利用すると NRQ のデータからトリクロロ酢酸イオンの配位を推定できる。

2) 塩素原子は大きくかさばっているために有機物塩素化合物や過塩素化合物分子中では塩素原子間の立体障害がおこり易い。オクタクロロプロパン、ヘプタクロロプロパン 1 - トリクロロメチル - 2, 3, 4, 4, 5, 6 - ペンタクロロベンゼン, 1, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 2, 3, 5, 6 - テトラクロロベンゼンなどでは分子内の塩素原子間の立体障害が f の高周波側へのシフトとなって現われた。プロパン誘導体の場合にはこの立体障害が $-\text{CCl}_3$ の運動を強く束縛するために $-\text{CCl}_3$ の再配向運動より分子が全体として動く運動の方が励起され易いことがわかった。

$-\text{CCl}_3$ と分子内の他の原子との立体障害、 $-\text{CCl}_3$ と分子内の π 電子系との相互作用、 $-\text{CCl}_3$ と結晶水との間の水素結合の形成、などの $-\text{CCl}_3$ の運動に対する強い束縛のある場合には T_f は 200 K

以上となる。ほとんど束縛のない“自由”な $-\text{CCl}_3$ の T_f は $140 \pm 20 \text{ K}$ 程度である。

3) NQR のシグナルは必ずしも観測できるとはかぎらない。本研究においてもいくつかの物質については NQR のシグナルを検出できなかった。この問題は NQR の実験にとって重要な問題であるからこの原因を検討した。このために誘電測定や示差走査熱量計 (DSC) による熱分析も行った。

1, 1, 1 - トリクロロ - 2 - メチル - 2 - プロパノール半水和物(クロレトン)の NQR シグナルは適当な熱処理の後にはじめて観測できる。またそのシグナル強度は熱処理時間に依存する。誘電測定や DSC による熱分析の結果からこの物にはいくつかの結晶相があり、室温安定の結晶中では分子の配列に乱れが生じ易い状態にあることが明らかになった。このために試料を室温から液体窒素中に急冷した場合分子の配列の乱れが凍結され易い。分子の配列の乱れは不規則な電場こう配を生じこれが共鳴線の幅を広くする、すなわちシグナルの S/N 比を悪くする原因となる。このようにクロレトンにおいては結晶の不完全性とシグナル強度の間に関係のあることが明らかになった。同様のことがオクタクロロプロパンについても見出された。

論文の審査結果の要旨

塩素核四極共鳴によるトリクロロメチル誘導体の研究と題した橋本真佐男君の論文には、——結晶中におけるトリクロロメチル基の運動とそれを含む分子の構造——の副題がついている。核四極共鳴 (NQR) は結晶中における当該核の局所場を知るに役立つため、構造化学の立場からは多くの研究例があるが、未だ結晶化学の立場での広範囲に適用できる規則が確立されていない。橋本君はトリクロロメチル基を有する多種多様の化合物結晶試料を対象に塩素 NQR の温度変化の実験を行い重要な知見を得た。(1) 17種のトリクロロ酢酸塩について、金属イオン半径と共鳴周波数および共鳴線消滅温度の間にある規則性を見出し、トリクロロ酢酸イオンの配位の推定を可能にした。(2) 有機化合物の多塩素置換体結晶について、結晶内分子間相互作用、特に立体障害の影響を推定する根拠を与えた。(3) 見かけ上良い結晶であるにもかかわらず共鳴吸収が観測できない物質がままある。熱分析および誘電分散の実験を併せ行い、この原因は結晶中における分子配列の乱れが共鳴線を広げ、観測強度を減少するにありと推定した。この結論は NQR が結晶の不完全性の判定の一手段となることを明らかにしている。

以上の成果は、核四極共鳴の実験結果の解釈に重要な基礎知識を与えたものであり、非回折結晶学による構造解析手段を前進させた研究といえる。

よって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。