OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ベリリウムおよび若干の遷移金属の分子性錯体の熱化学的研究
Author(s)	村田, 重男
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32615
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【25】

氏名・(本籍)	村田重男
学位の種類	理学博士
学位記番号	第4879号
学位授与の日付	昭和55年3月25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	ベリリウムおよび若干の遷移金属の分子性錯体の熱化学的研究
論文審査委員	(主査) 教授 菅宏 (副査) 教授 桑田敬治 教授 河合七雄 助教授 崎山稔

論文内容の要旨

気相における多原子分子や非分子性結晶に存在する金属—酸素結合の強度を熱化学的に決定するために，金属原子が酸素原子のみで取り囲まれている分子性錯体および非分子性結晶（イオン性結晶）を対象として研究を行った。従来，この種の分子性錯体のなかで気相の標準生成エンタルピーが正確に決定されているのは，βジケトン錯体の一部に限られていた。それ以外の配位子をもつ錯体についてはこの種の熱化学データは存在しない。そこで，配位子としてプロピオニル基あるいはニトラト基をもつ$Be_4O(C_2H_5CO_2)_6$，$Be_4O(NO_3)_6$，$Cu(NO_3)_2$および七種のアセチルアセトナト錯体を試料として選んだ。昇華エンタルピーはこれらの結晶性物質の気相の標準生成エンタルピーを求めるために不可欠の量である。上記化合物の中には，反応性が高い物質も含まれているので，不安定化合物にも対応しうる昇華エンタルピー測定用熱量計を開発した。国際的に推奨されている標準物質で検証することにより，この熱量計は室温～190℃，0.6～400 Paの範囲で満足しうる精度，確度をもつことが明らかとなった。同時にデータ処理を迅速化するため，データ集録および計算の自動化システムを製作した。本装置により，上記分子性錯体の昇華エンタルピーを決定し，それを分子構造との関連で議論した。溶解反応測定により決定した結晶の標準生成エンタルピーをこれらの値と共に用いて得られた気相の標準生成エンタルピーから結合開裂エネルギー，平均結合解離エネルギーを求め，BeO結晶の対応する値と比較して，配位子の再構成エネルギーを初めて推定した。さらに，得られた数値を用いて，従来全く言及されていない金属—酸素結合エネルギーをBe以外の分子性錯体に対して導くことに成功した。

非分子性化合物の結晶に対しては従来，Born-Haberサイクルで代表されるような気体イオン種を

生成する過程のエネルギー変化として格子エネルギーが定義されてきた。これに対して分子を中性ラジカルに開裂する過程のホモリシスの概念を結晶に初めて適用し，対応する量をホモリティック格子エネルギーと名付けて熱化学的に定義した。気体の分子性錯体での配位子の再構成エネルギーに相当する量として，非分子性結晶に対しては，配位子の多原子性の寄与と名付けた量を酸化物の値との比較から推定した。同様に結合エネルギーに対応する量として，金属—酸素相互作用エネルギーを定義し，多くの化合物について計算した。この量は配位子中の酸素と隣接する原子の電気陰性度や結晶中の金属の配位数，金属—酸素結合距離などによって統一的にその相対的な大きさを解釈することに成功した。また，この量は標準生成エンタルピーが未知の化合物についてその値を推定するのに有用であることを示した。

論文の審査結果の要旨

結合様式が単純に類型化される有機化合物にあっては，燃焼熱測定によって容易に標準生成エンタルピーを決定しうる実験上の利点もあって，結合エネルギーに関するデータが極めて豊富である。結合エネルギーに関するスキームも多く提案されていて，データ未知の化合物に対しても容易に標準生成エンタルピー，乃至は原子化エネルギーを推定しうるほど体系化が進んでいる。これに対して無機化合物にあっては結合様式が多彩であり，１つの化合物中の特定結合のエネルギーは，他の化合物中の対応する結合のエネルギーに転用しえぬ場合が多く，殆んど定量的議論が行われていないのが現状である。

村田重男君はこの現状に鑑み，とりわけデータの少ない金属・酸素配位化合物中の配位結合の強さを定量的に決定するため，精密溶解熱測定，結晶の昇華熱決定のための装置の試作，開発などに工夫を重ねてきた。この装置を駆使して，数多くの分子性中性錯体に対して気相での標準生成エンタルピーのデータを得，これを解析して金属・酸素結合解離エネルギー乃至は結合エネルギー，および生成した配位子ラジカルの再構成エネルギーなどを定量的に評価した。

また，一連の金属水酸化物，カルボン酸塩などの無水物結晶について，金属・酸素結合の強さを議論する際の基礎となる量としてホモリティック格子エネルギーを定義し，酸化物との対比において，配位子の多原子性の寄与，酸素に隣接する電気陰性度の寄与などについて考察を進め，これからデータ未知の金属・酸素配位化合物の標準生成エンタルピーを予測することにも成功した。

このように限られた枠内での議論とは云い乍ら，新しい概念を展開して金属・酸素結合を含む化合物の結合エネルギーに関する体系化に一歩前進した意義は極めて大きく，その業績は理学博士の学位論文として十分価値あると認められる。