



Title	メタノール及び関連物質の結晶におけるメチル基束縛回転の核磁気緩和による研究
Author(s)	市村, 清
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33666">https://hdl.handle.net/11094/33666</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> 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)	いち 市	むら 村	きよし 清
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	6183	号
学位授与の日付	昭和58年9月28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	メタノール及び関連物質の結晶におけるメチル基束縛回転の 核磁気緩和による研究		
論文審査委員	(主査) 教授 千原 秀照		
	(副査) 教授 菅 宏 教授 桑田 敬治		

### 論 文 内 容 の 要 旨

メチル基を有する化合物，メタノール，アセトニトリル，ならびにそれらの $\beta$ -キノール包接化合物の分子運動がNMRによって研究された。パルス法で核磁気緩和時間 ( $T_1$ ) を測定するために，周波数固定 (10MHz) のsystem I と周波数可変 (5 ~ 65 MHz) のsystem II のパルスNMR装置が設計，製作された。測定温度範囲は液体ヘリウム温度より上である。各物質でメチル基の $C_3$ 軸回りの回転が観測された。アセトニトリルのI相ならびにアセトニトリル- $\beta$ -キノール包接化合物ではメチル基の古典的再配向運動が観測されたが，四物質ともトンネルアシスティッドミニマムが観測された。特にメタノールおよびアセトニトリルIII相結晶においては古典的メチル回転による $T_1$ minが観測されず，メチル回転がトンネル回転から $T_1$ min付近の温度で古典的回転に移行する現象が見出された。これはメタノールの場合25K付近の，メチル基内双極子相互作用に無関係な，小さな二次モーメントの減少に対応しているものと考えられる。原因はメチル基間の双極子相互作用の断熱項が古典的回転とトンネル回転で異なる値を持つことに由来する。 $T_1$ の温度変化より求めたメチルトンネル回転のトンネル分裂の計算値は両物質共 $T_1$ min温度近傍で0 Hzになり上の考えを支持している。メタノール- $\beta$ -キノール包接化合物でもトンネルアシスティッドミニマムが20Kに観測されているが，トンネル分裂は47K付近で0 Hzになるのでメタノール，アセトニトリルIII相の $T_1$ minとは性質を異にしており，メチル回転の見え方の違いによるものではない。一方メチル回転のポテンシャルのオリジンは分子間力の研究の観点から興味深い。このような見地でメタノールについて原子対相互作用に基礎を置いた計算を行い，ポテンシャル障壁のメチル基の回転角依存性を計算し，実験より求めたものとの比較を行った。 $V(\phi)$ として $V_3$ と $V_6$ のみを考慮して形状を求めるとsinusoidalからはずれ箱型に近い形が得られた。原子対相互作用を考慮したメチル

回転ポテンシャルの計算において、分散項には隣接のメチル基が、反発項には隣接メチル基のCが、静電相互作用にはOH基が各々主に寄与していることが解った。また静電相互作用のメチル回転角依存性は非常に小さくポテンシャルの山谷の形成には無関係であることが解った。このような計算で求めたポテンシャル形状は実験値を説明する箱型に似た形状とは異なり、谷が深く、なおかつ60°を中心に対称な形をなしていない。このポテンシャル形状に見合うエネルギースキームをもとにトンネル分裂を求めた所実験的に求めたものと完全に一致するとは言えないが、ポテンシャルの障壁の高さ等概要は再現できた。分子運動と相転移に関連して興味深い分子運動は $\beta$ -キノール包接化合物に現われる。メタノール- $\beta$ -キノール包接化合物ではメタノール分子軸の反転に対応する分子運動による $T_{1min}$ が観測された。アセトニトリル- $\beta$ -キノール包接化合物ではNMRで分子軸の反転運動は観測されなかった。これら両 $\beta$ -キノール包接化合物の相転移の有無は、このようなゲスト分子の分子運動の自由度の違いによる可能性が指摘された。

### 論文の審査結果の要旨

市村清君の論文はメタノールとアセトニトリルおよびこれらとキノールとの間で形成される包接化合物の広幅核磁気共鳴と磁気緩和に関するものである。

周波数が10MHz固定および5-65MHzで可変の二つのパルスNMR装置を死時間を短くすることに注意して製作した。これらの装置を用いて上記物質の環境による挙動の変化とメチル基の回転運動を研究した。気相では自由回転のアセトニトリルが包接化合物中では分子全体としてはもちろん、メチル基に注目してもかなりの束縛回転ポテンシャルを見ることになる。

市村君は特にメタノールのメチル基の挙動について低温相において詳しい研究を行い、これが主として量子力学的なトンネル効果による緩和であることを示した。実験的に得られる緩和時間の温度変化を説明できるようにメチル回転ポテンシャルの詳しい形を決定した。それによるとポテンシャルは3回対称だけでなく6回対称の要素があり、極小付近で非調和性が大きく平らになる。このポテンシャルの形は結晶構造をもとにして原子間相互作用の和として計算したものとほぼ一致した。このようなポテンシャル曲線の形のくわしい研究はこれまでほとんどなく、6回対称成分の寄与が大きいことも新しい知見である。

市村君の論文はこのようにメチル基の回転状態について新しい重要な知見を得たもので、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。