OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Microbomb Combustion Calorimetry of Non-planar Aromatic Hydrocarbons
Author(s)	清林, 哲
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3108019
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 11 】

氏名	清林 哲（きよばやし てつ）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 12188 号
学位授与年月日	平成7年12月21日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科 無機及び物理化学専攻
学位論文名	Microbomb Combustion Calorimetry of Non−planar Aromatic Hydrocarbons （非平面芳香族炭化水素の微量燃焼熱測定）
論文審査委員	（主査） 教授 徂徠 道夫 （副査） 教授 松尾 隆祐　教授 川合 知二　助教授 山本 景祚

論文内容の要旨

ミクロ熱研究センターにおいて開発された微量燃焼熱量計を以てC_{60}, C_{70}, コラヌレン, コロネンの標準生成エンタルピー及び原子化エンタルピーを決定した。得られた結果は以下の通り：C_{60}, C_{70}, コラヌレン, コロネンの順に$\triangle_f H^\circ$(g)／kJ・mol^{-1} = 2501 ± 17, 2536 ± 20, 463.7, 295.4 ± 9.1及び$\triangle_a H^\circ$(g)／kJ・mol^{-1} = 40498 ± 31, 47531 ± 37, 16050, 19521 ± 14。これらの実験値を幾つかの理論計算値と比較してみたところ, 半経験的手法は非平面分子の標準生成エンタルピーを正しく予測するためには何らかの改良が不可欠であることが示された。

七つの平面型多環ベンゼノイド芳香族炭化水素（PBAH), ベンゼン, ナフタレン, アントラセン, ピレン, コロネン, 及びグラファイトに対する原子化エンタルピーの実験値を以下の3パラメータ関数に最適化した。

$$\triangle_a H^\circ = n_{CC}E_{CC} + n_{CH}E_{CH} + TRE\beta$$

ここでn_{CC}, n_{CH}は各々CC結合, CH結合の数であり, E_{CC}, E_{CH}は各々局在した仮想的CC結合, CH結合のエネルギー, TRE は位相幾何共鳴エネルギー, βはヒュッケル共鳴積分である。この関数は僅か3パラメータであるにも拘わらず, E_{CC}／kJ・mol^{-1} = 462.6, E_{CH}／kJ・mol^{-1} = 441.6, β／kJ・mol^{-1} = 362.2を以てこれら平面型PBAHの原子化エンタルピーをよく再現した。

上で得られたパラメータの値を実験で得られた原子化エンタルピーからC_{60}, C_{70}及びコラヌレンの歪エネルギーを算出するのに用い, これら非平面分子における共鳴エネルギーと歪エネルギーの競合関係を定量的に評価した。C_{60}, C_{70}及びコラヌレンの歪エネルギーは各々1707, 1754, 195.7kJ・mol^{-1}と計算された。C_{60}, C_{70}の歪エネルギーが近いことからフラーレンにおける「曲率保存則」が確認された。原子化エンタルピーを共鳴エネルギーと局在結合エネルギーに分離したことにより, 非平面分子の歪エネルギーが簡単な力場モデルで説明されることが分かった。単殻フラーレン, 多殻フラーレン（フラーレンオニオン), グラファイト片の相対的安定性の予測を行い, 1000炭素原子程度の集合では多殻フラーレンが最安定であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

清林哲君は微量燃焼熱量計を開発し，C_{60}，C_{70}，コラヌレン，コロネンの標準生成エンタルピー及び原子化エンタルピーを決定した。これら非平面分子の標準生成エンタルピーを半経験的に予測する新しい方法を考案し，共鳴エネルギーと歪エネルギーの競合関係を定量的に評価した。また単殻フラーレン，多殻フラーレン（フラーレンオニオン），グラファイト片の熱力学上の相対的安定性の予測を行い，1000炭素原子程度の集合では多殻フラーレンが最も安定であることを明らかにした。

極めて独創性の高い研究であり，博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。