

氏 名	坂 井 澄 さか い とおる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 628 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 月 23 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	Crystal and molecular structure of 1,3,5-tri-tert-butylbenzene (1, 3, 5-トリ-第3ブチルベンゼンの結晶および分子構造)

論文調査委員 (主 査) 教 授 浅井健次郎 教 授 中井祥夫 教 授 端 恒 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は1, 3, 5-tri-tert-butylbenzeneの結晶構造をX線回折法により解析したものであるが、多数の原子を含むこの分子性結晶を解析するに当って付加消滅則 (additional extinction rule) をたくみに利用して、結晶構造及び分子形態を決定した所に特徴がある。

試料としては $0.3 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}$ の単結晶について、ワイゼンベルグカメラを用い約900の独立な反射を観測している。この結晶 (monoclinic) に対する Cu-K radiation の回折条件からすると約4000の反射が考えられるが、結局3100の反射が消えたことになる。これらについて、その格子面の指数の間に、ある規則性が存在することが見出された。即ちこの結晶は格子定数の測定から、その空間群は $C2/c$ 又は Cc であると考えられ、当然それに付随する消滅則は存在するが、上記の3100個の消えた反射はこれだけでは説明されない。その超過分が付加消滅則を与えることになる。

即ち通常の C-centered structure の場合に観測される筈で今回観測されない反射を整理すると次の規則性が見出された。

- i) $hkl : k=3n_k, l=2n_l+1$
- ii) $0hl : k=2n_k, l=4n_l+2$ 及び $(k=6n_k, l=2n_l+1)$
- iii) $h0l : (h=2n_h, l=2n_l+1)$
- iv) $00l : l=(4n_l+2)$ 及び $(l=2n_l+1)$

ここで n_h, n_k, n_l は整数で () 内はより一般的な他の関係に含まれるものである。また偶数の1に対し $|F(hkl)|=|F(hk\bar{l})|$ が成立すること、及びb軸入射の写真と $[3\bar{1}0]$ 入射の場合との比較から $|F(h0l)|=|F(-\frac{h}{2}, \frac{3h}{2}, 1)|$ が成立することが知られた。

これらの実験事実を説明するためには、この結晶内における分子の形及び位置に特別な制約が加えられることになる。申請者はこのことを利用して構造解析を行なったもので、その結果としてこの結晶点群は $\bar{6}m2$ に属し、単位胞内における8個の分子の重心の位置が特別な値をとることがわかった。またこの結

晶の空間群が Cc または C2/c の何れに属するかを400の反射強度からきめて、後者がより妥当であることを見出した。

このようにして単位胞内の分子の位置をきめた後、通常の構造解析の方法に従って計算を繰り返す、その結果 tert-butyl 基中の1個の methyl group はベンゼン環を含む平面内にあり、他の2個はその上下に対称に位置することがわかった。この場合、各分子の3個の tert-butyl 基が、お互に何らかの規則的配置をとるのか、或は各配置について random な不規則状態をとるのかについて、実験結果を比較し後者であること、つまり互に60°の位置におかれた1/2の methyl 基を配することにより、R値を0.087まで低くすることができた。

このようにして得られた結果をまとめると、単位胞内の各分子はベンゼン環の作る平面をC軸に垂直に保って4層に並び、そのC軸上の位置は $z = 1/8, 3/8, 5/8, 7/8$ で、重心の位置は a-b 面投影では $x = \pm 1/6, y = \pm 1/6$ 及び $x = 1/3, y = \pm 1/3$ に位置する。この結果同一C面内にある2個の half-methyl 基に含まれる最近接炭素原子間の距離、及び相隣層間のそれは共に 4 Å となる。このようにして、本論文ではこの物質の結晶構造を、分子中の各炭素原子の位置、bond angle を含めて決定している。

参考論文は初期の一篇を除き、他はすべて申請者が結晶構造解析の部分を担当した仕事で、この方面における申請者の能力をあらわしている。

論文審査の結果の要旨

1, 3, 5 tri-tert-butylbenzene は対称性の高い分子形態を持つに拘らず、結晶の比重は0.90と低く、その構造がどのようなものであるのか興味を持たれていた。特に分子内の tert-butyl 基の結晶内での分子運動についての情報も乏しかった。しかしこの物質は蒸気圧が高く昇華性があるため、X線による構造解析には技術的な難点もあり調べられていなかった。

申請者は 0.3mm 角程度の小さな単結晶を薄肉のガラスキャピラリー中に封入しX線回折の試料とした。X線による構造解析の手法は確立し、特に近年は電子計算機の普及によって複雑なものまで解析が可能となった。とは言えその手続はいはば try and error の繰り返しであり、結晶構造が複雑になるにつれ飛躍的に繁雑となる。

本論文の特徴とする所は、構造解析に当って所謂禁制線の間の規則性即ち消滅則を巧みに利用し結晶格子中の分子の位置を定めた後、構造の精密化を行った事で、これにより前段階の手続きが大巾に簡略化されると共に得られた結果についても確度の高いものとなった。

一般に結晶の属する空間群に対応して特定の反射が消える通常の消滅則があるが、その法則に依らず消滅する反射に見られる規則性を付加消滅則或は超過消滅則 (additional extinction rule) と呼ぶことにする。結晶が双晶構造或は超格子構造を持つとき、このように付加的に反射が消える事は知られていたが、単結晶について intrinsic なものとしてこのような現象に着目されたことはなく、況んやこれを構造解析に役立てた例はない。

本論文でとり上げた 1, 3, 5 tri-tert-butyl-benzene の場合は格子定数から予想される約4000の反射のうち観測にかかるものは約900で残り3100余りは観測されなかった。

申請者はこれらの反射の間に存在する規則性を整理し、面指数の間に特別な法則の存在することを見出した。又特定の入射条件についての反射強度について別個の規則性も見出し、これらを総合的に説明するためには、結晶内の分子分布について一定の関係が満される必要があることを示した。この結果単位格子内の分子の重心の位置をまづ決定することができる。この場合結晶の属する空間群によって答は異なるが、 $h00$ の反射強度を計算値と比較することによって、この結晶が $C2/c$ に属することを示した。

このようにして結晶の主要な骨組を決定した後、従来の方法によって精密化を進め、実験と計算と差を示す R 値を 0.087 まで縮めることができた。このやり方は、解析的な方法で先づ結晶の主要な部分を確定することができたという点で、手続上手際よいばかりでなく、確度の高いものと言うことができる。

以上を要するに申請者はこの結晶の特異性を基く付加消滅則に着目し、これが結晶の特定の構造に付随した本質的なものであることを確認した上で、構造解析に利用した点に独創性が認められる。この点で結晶構造解析に新しい着眼点を提示したとすることができ、この方面の研究に寄与する所少くない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。