

【 11 】

氏 名	林 田 敏 明 はやし だ とし あき
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 4 5 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Crystal Structure of Triclinic Form of n-Octadecane (三斜晶系ノーマル・オクタデカンの結晶構造)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 憲 三 教 授 内 田 洋 一 教 授 高 橋 勲 教 授 富 田 和 久

論 文 内 容 の 要 旨

長鎖化合物のいくつかはその結晶構造が決定されていて、その小単位胞は斜方、六方、交叉鎖および三斜晶系の4型に分類される。これらのうち斜方晶系のものはn-パラフィン、n-アルコールおよびn-脂肪酸の低温相にみられ、それらの構造は精密に決定されている。その他のものについては結晶内の分子の詰め方は未だ決定されていない。三斜型のものはまれに見いだされるだけで、müllerとLonsdaleはn-オクタデカンについてこの型を見だし、その格子常数を決定したがその内部の分子の位置は決定していない。著者はこの物質のこの型についてX線的にその構造解析を精密におこなって分子の位置を決定した。

この実験に用いた試料はn-オクタデカンのキシレン飽和溶液から析出した結晶中双晶を含まない部分を切り出したものである。解析はワイセンベルグ・カメラを用いて回折写真を撮影し、その約40個の明瞭な斑点についてマイクロフォトメーターによってブラッグ角を精密に測定し、それらの指数と面間隔を決定した。他方半径20cmのカメラを用いて(0.01)反射を記録し長間隔を23.055Åと測定した。これらの値から最小自乗法で計算した格子常数は次のごとくであった。

$$a = 4.316\text{\AA}, \quad b = 4.893\text{\AA}, \quad c = 25.04\text{\AA} \quad \alpha = 83^\circ 06', \quad \beta = 67^\circ 04', \quad \gamma = 111^\circ 24'$$

この単位胞は1個の分子を含むもので、これらの常数值は前記MüllerとLonsdaleの得た値とよく一致した。

なお、構造決定に必要な回折斑点の強度測定は多重フィルム法のワイセンベルグ写真によっておこなわれた。これにローレンツ因子と偏光因子を用いて構造因子を求めた。解析はパターンソン法とフーリエ法によっておこなわれ温度因子の補正も加えて逐次構造の近似を高め、最後に構造のフーリエ投影図を描いた。決定された空間群はC₂-P₁で、分子鎖についてはC-Cが1.54Å、結合角は114°、C-Hは1.06ÅでH-C-Hの結合角は104°であった。

この解析の結果知られた特徴は、分子軸方向の温度因子は各原子についてほとんど一定であることと分

子軸に垂直な方向では原子の位置が分子鎖の両端に近いほど温度因子が大きくなっていることである。このことに関連して従来得られている長鎖化合物結晶のフーリエ投影図をみると電子密度の分布は分子の中心部付近よりも両端において散漫になっていることである。そこで著者はその原因について検討を加えた。その一つは構造因子の決定に関して問題になる二重反射、消衰効果、強度測定法およびフーリエ級数の打ち切り等の影響について吟味し、いずれもその原因とはなり得ないとした。他の原因として著者は分子の熱振動と不純物の影響を検討した。これには分子中の各原子がその平衡位置の周りに変動するものとし、熱振動のように時間的に変化するものと結晶の不完全さによる時間に無関係なものを考えた。前者によるものとしてはこの結晶の分子の詰め方が比較的疎であるから分子軸の周りの分子の振れが相当起こり得ると考え、後者によるものとしては用いた試料中に不純物として分子の長さの異なるものが少量でも含まれている場合はフーリエ投影図の電子密度分布が熱振動の効果と同様分子の両端において散漫になることが期待されるとしている。

論文審査の結果の要旨

有機物の結晶構造をX線回折法によって解析することは、一般に一分子内に含まれる原子の数の多いこと、原子のX線散乱能の弱いこと、試料として用いる単結晶の作製の困難なことなどの理由によって容易ではない。しかし、長鎖化合物についてもそのいくつかは構造が決定されている。著者が取り上げたのはn-オクタデカンで、その三斜晶系型のものである。これについては既に Müller と Lonsdale はその格子常数をX線的に求めているが内部の構造は未定であった。著者はこの構造解析を精密におこなって分子の配置を決定した。

この実験に用いた試料はn-オクタデカンのキシレン飽和溶液から析出したもので双晶を含まない完全な部分である。解析はワイセンベルグ・カメラを用いて回折写真を撮影し、その約40個の明瞭な斑点についてマイクロフォトメーターによってブラッグ角を精密に測定し、それらの指数と面間隔を決定した。他方半径 20cm のカメラを用いて (0.01) 反射を記録し長間隔を $23.055\text{\AA}$ と測定した。これらの値から最小自乗法で計算した格子常数の値は前記 2 氏の結果とよく一致した。

なお、構造決定に必要な回折斑点の強度は多重フィルム法のワイセンベルグ写真によって測定された。解析はパターンソン法とフーリエ法を併用し種々の補正を加えて逐次構造の近似を高め、最後に構造を示すフーリエ投影図を描いた。求められた空間群は $C1-P1$ で各原子の位置を示す座標も決定された。この解析の結果知られた特徴は、分子軸方向の温度因子は各原子についてほとんど一定であることと分子軸に垂直な方向では原子の位置が分子鎖の両端に近いほど温度因子が大きくなっていることである。このことに関連して従来得られている長鎖化合物結晶のフーリエ投影図をみると電子密度の分布は分子の中心付近よりも両端において散漫になっていることである。著者はその原因について検討を加え、構造因子決定の際の二重反射、消衰効果、強度の実測精度およびフーリエ級数の打ち切り等の影響について吟味し、それらはいずれもその原因とはなり得ないとした。他の原因として著者は分子の熱振動と不純物の影響を考えた。前者によるものとしてはこの結晶の分子の詰め方は比較的疎であるから分子軸の周りの分子の振れも相当起こり得るとし、後者によるものとしては試料中に不純物として分子の長さの異なるものが少量でも含まれている場合は熱振動と同様の効果が期待されるとしている。

これを要するに，著者林田敏明は一般には困難な有機物結晶構造の解析において単なる解析にとどまらず長鎖化合物共通の問題に検討を加え，この分野の研究発展に貢献したところ大であると認められる。

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。