

氏 名	平 良 全 榮
	たい ら ぜん えい
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	薬 博 第 120 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 5 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	薬 学 研 究 科 薬 学 専 攻
学位論文題目	X線結晶構造解析法による transannular N-B 結合の研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 大 崎 健 次 教 授 中 垣 正 幸 教 授 岡 田 寿 太 郎

論 文 内 容 の 要 旨

トリエタノールアミン・ボレイトなどのアルコールアミン・ホウ酸エステルは他のホウ酸エステルに較べるとかなり安定であるが、これは N-B 結合が存在するためであると考えられている。N-B 結合をもつ化合物 (N-B 化合物) の X 線結晶構造解析は古くからなされており、N-B 結合距離は Pauling の共有結合半径の和に匹敵する約 $1.58\text{\AA}$ 付近に見いだされている。しかし、上記のアルコールアミン・ホウ酸エステルについての双極子能率の測定結果は、これまで知られている N-B 結合距離に較べて、かなり長いことを示唆している。

そこで著者はアルコールアミン・ホウ酸エステルにおける transannular N-B 結合の性質を明らかにするために、トリエタノールアミン・ボレイト (TEAB) とトリ-n-プロパノールアミン・ボレイト (TPAB) の構造を明らかにするとともに、トリエタノールアンモニウム・クロライド (TEA-Cl) の構造をも研究した。

1) TEAB の結晶は斜方晶系で、空間群が $Pca 2_1$ であり、その構造は対称中心のない場合の symbolic addition method を適用して解いた。構造は完全マトリックス最小二乗法により精密化したところ、R は最終的に 3.8% になった。その結果、TEAB における N-B 結合の存在が確認され、その距離として $1.674 \pm 0.004\text{\AA}$ が得られた。従って、TEAB における N-B 結合距離は前記のものに較べてかなり長くなっている。

2) TPAB の結晶は三方晶系で、空間群が $R3$ であり、その構造は、TEAB と同様に、symbolic addition method を適用して解いた。構造は完全マトリックス最小二乗法により、R が 12.7% になるまで精密化した。その結果、TPAB でも N-B 結合の存在が確認され、その距離として、 $1.67 \pm 0.02\text{\AA}$ が得られた。

3) TEA-Cl の結晶は三方晶系で、空間群が $R3c$ であり、その構造は重原子法により解いた。構造は完全マトリックス最小二乗法により、R が 11.0% になるまで精密化した。その結果、TEA-Cl の構造は、

三分枝した水素結合を含んだ、かご形であることが確認された。

これら3つの分子の形状を比較検討した結果、TEAB では、五員環内のひずみにより、N-B 結合が長くなっているものと考えられる。しかし、TPAB ではこの様な分子内のひずみはそれ程大きくないので、この場合の N-B 結合は本来はこれ程長くはないが、解析の精度が悪いために、たまたま長く得られたと考えられる。

TEAB の構造解析は前記の様に良い結果を与えたので、分子軌道法と X 線法を適用して電荷分布を検討した。

4) TEAB の構造解析の結果を用いて、拡張ヒッケル法と CNDO/2 法により電子状態を計算した。

その結果、N-B 結合の電荷分布は、配位結合から期待される様な $N^+ \rightarrow B^-$ ではなく、むしろ $N^- - B^+$ であることが示された。しかし、 $-(CH_2)_3N-BO_3$ の部分についての電荷分布を全体としてみると、 $[-(CH_2)_3N]^+ \rightarrow [BO_3]^-$ としてあらわされることが明らかになった。

5) X 線法による電子密度分布の検討では、D 合成法と各原子軌道における電子の存在確率を最小二乗法で求める方法の二種類を用いた。

TEAB の最終的な D 合成では酸素原子の孤立電子対による電子雲の存在を示すピークが確認された。又、N-B 結合についても、N-B 結合間に電子雲の重なりを示すピークが見いだされた。

一方、最小二乗法による方法では、TEAB 分子の各原子における電子密度分布が求められた。その結果、N-B 結合の電荷分布については、前記の分子軌道法の結果と同様の傾向を示した。

分子全体の電荷分布の傾向を与える双極子能率を検討した時、CNDO/2 法と X 線法は実測値と比較して、かなり小さい値を与えるが、拡張ヒッケル法はかなり良い結果を与えた。この原因としては、理論や実験の側に種々考えられるが、X 線法について記すならば、i) 多重反射の効果、ii) 吸収因子の効果、iii) 温度因子の影響、iv) 測定の精度、などを考慮した注意深い研究が必要であると考えられる。しかし、現在の段階でも、電荷分布の傾向についてはかなり正しいものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

ホウ素と窒素との間には $N \rightarrow B$ の電子供与による共有結合がつくられるという考え方は既に定着し、実際に N-B 結合をもつ化合物の構造も多数報告せられているが、この結合に関して結合電子の分布が実験的に明らかにせられた例はこれ迄にはなかった。

トリエタノールアミン・ボレート (TEAB) という化合物は、その化学的性質などから $N \rightarrow B$ 結合にもとづく籠型構造をもつと推定せられ、その分子構造については1950年代から関心がもたれていたが、解析技術上の困難のために、その構造は今日に至るまで未決定であった。

本論文は、最近急速に発展した直接的位相決定法を採り入れて TEAB の結晶構造解析に成功し、この分子には共有結合に相当する長さ $1.674 \text{ \AA}$ の N-B 結合が存在すること、この結合に沿って結合電子に相当する電子分布が存在することを明らかにし、さらに進んで、拡張 Hückel 法、CNDO/2 法、X 線解析の精密化による実験的方法、などを用いて各原子における有効電荷を求め、この分子における電荷の偏りが N-B という配位結合の考えを支持することを確認したものである。

以上の成果は、N-B 結合の性質に関する知見を深め、無機薬化学に寄与するところが大である。
よって、本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。