

Title	安息香酸銅3水化物の結晶構造
Author(s)	小泉, 日出雄
Citation	大阪大学, 1962, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28364
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 1 】

氏名・(本籍)	小 泉 日 出 雄 こ いずみ ひ で お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 253 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 2 月 7 日
学位授与の要件	理学研究科 物性学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	安息香酸銅3水化物の結晶構造
論文審査委員	(主 査) (副 査) 教 授 渡 辺 得 之 助 教 授 永 宮 健 夫 教 授 伊 藤 順 吉

論 文 内 容 の 要 旨

カルボン酸(R-COOH)の銅塩の中には、磁氣的性質等、物性的に興味ある物質が多数見受けられる。(酢酸銅2水化物, 酪酸銅, ステアリン酸銅, 義酸銅4水化物, ジカルボン酸銅塩等) それらの原因は、これら結晶内の原子配列に基づくものと考えられ、例えば、酢酸銅2水化物 $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造については、二つのCu⁺イオンが極めて接近していて、そのために、Cu⁺イオン間に、直接の相互作用が存在し、常磁性の異常の生ずる事が明らかにされた。

著者は、芳香族カルボン酸の中で最も簡単な銅塩と考えられる安息香酸銅3水化物 $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のX線による結晶構造解析を行なった。

得られた結晶構造については、次のような特徴が見受けられる。

- (I) 各Cu⁺イオンは、相互に、3.225Åの距離を隔ててc軸に沿い、一直線上に配列している。また、このCu-Cu距離は、酢酸銅2水化物における2.64Åより長い、他の銅塩に比べると、比較的短かいのでCu-Cu間には、ある程度の相互作用があるものと考えられる。
- (II) 各安息香酸イオン $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ は、そのベンゼン環を略々a面に平行にして、2回軸に跨っている。
- (III) 安息香酸イオン $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ は結晶学的に相異なる二つの種類があり、その中の一つは、直接Cu⁺イオンに配位し、他の一つは硫酸銅5水化物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ における SO_4^{2-} イオンの如く、2個の結晶水を媒介として間接的にCu⁺イオンに配位している。
- (IV) 各Cu⁺イオンは、それぞれカルボキシル基 (-COO)⁻ の酸素および結晶水によって構成される、歪んだ八面体の中心に位し、各八面体は隣接する八面体と稜を共有して接続している。

(註) 結晶構造の精密化には電子計算機による最小二乗法を用いた。

論文の審査結果の要旨

銅の有機酸塩には磁氣的または誘電体に興味ある物質が知られているが、現在までに報告されているものは脂肪族酸塩についてのみである。本研究は芳香族に属する安息香酸の銅塩の結晶構造を明らかにしたものである。

安息香酸銅は極めて難溶であるため、単結晶は安息香酸ナトリウム水溶液を硫酸銅水溶液へ拡散させる方法で得ることができた。文献によれば四水塩と記載されているが、解析の結果三水塩であることを明らかにした。この結晶は双晶として現れる場合が多いが、これを単離して決定した。単位格子の大きさは、 $a=7.05\pm 0.02\text{\AA}$ 、 $b=32.6\pm 0.06\text{\AA}$ 、 $c=6.45\pm 0.02\text{\AA}$ 、 $\beta=90^\circ$ 、で中に4個の組成式で表わされる原子を含む。空間群は I^2/c である。解析に用いた反射強度は (OkI) 型153、(hkO) 型 164 個である。パタソン関数から銅原子の位置が決定され、同時に安息香酸基の大略の配向を知ることができた。それらを手掛りとして近似構造を求め、フーリエ法、ロー合成法、最小自乗法により精密化を行ったが、四水化物を仮定した場合結晶学的に同価な8個の水分子の温度因子は異常に大きな値となり、しかもその坐標値は2回対称軸上に漸近した。このことは8個の水分子が2回対称軸上にある4個の水分子であること、即ち三水化物であると示したもので、熱解析を行ってその結論を確めた。また銅原子については熱運動の異方性を見出した。以上のことを考慮して各原子の坐標値および温度因子を決定した。

結晶内には結晶学的に同価でない2種類の安息香酸基 I、II がある。I のカルボキシル基の酸素は銅原子に直接配位しているが、II の酸素原子は結晶水を通じて銅原子に配位している。銅原子はカルボキシル基の酸素2個、結晶水4個による歪んだ八面体の中心に存在し、この八面体は2個ずつの結晶水を共有して(軸方向に無限に伸びた)柱状構造をもつ。この柱状構造の中で各々の銅原子は 3.225\AA という近接した距離に存在している。またこの柱状構造は a -軸方向には水分子によって連結されるが、 b -軸方向は 16.3\AA 距て、単にファンデルワールスカによる相互作用によって保たれている。従ってこの結晶は磁氣的には銅原子間の相互作用が c -軸方向にのみ著しく現われることが予想される。

結晶学的に同価でない2種の安息香酸基はいずれも主軸を2回対称軸に一致させ共に平面構造をもち、原子結合距離および原子価角は実験誤差の範囲で一致している。

以上の結果は安息香酸銅塩の結晶構造を明らかにし、有機酸銅塩の一つの興味ある構造を発見したものである。小泉君はまたこの研究を行なうに当って、我国で甚だしくおかれており、最も急務の一つと考えられる電子計算機による数値計算の方法を開発した。

よってこの論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。