



Title	α , ω -ディフェニルポリインの結晶構造
Author(s)	真崎, 規夫
Citation	大阪大学, 1962, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28376
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	真 崎 規 夫 ま ざき のり お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 258 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	α , ω -ディフェニルポリインの結晶構造
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

§ 1 緒 言

§ 2 α , ω -ディフェニルオクタテトライン $\text{Ph}-(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{-Ph}$ α 型の結晶構造

§ 3 α , ω -ディフェニルデカペンタイン $\text{Ph}-(\text{C}\equiv\text{C})_5\text{-Ph}$ の結晶構造

§ 4 α , ω -ディフェニルヘキサトリイン $\text{Ph}-(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{-Ph}$ の結晶構造

§ 5 α , ω -ディフェニルオクタテトライン $\text{Ph}-(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{-Ph}$ β 型の結晶構造

§ 6 結 果 の 考 察

α , ω -ディフェニルポリイン $\text{Ph}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Ph}$ は近年 Jones, 中川等によって $n \geq 3$ のものの合成法が見出され $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ のものが結晶として得られている。 $n \geq 3$ のものは可視光および紫外線によって容易に分解するが、両端が他の置換基例えば $-\text{H}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{COOH}$ 等のものに比べて安定で、共軛三重結合系の X 線的研究を行なうに適當であった。

$n=1$ および $n=2$ はすでに Robertson, Wiebenga によって結晶構造が求められているが、 $n \geq 3$ のものは知られていなかった。ここでは中川教授によって合成された $n=3, 4, 5$ のものから単結晶を作成して X 線的研究を行なった際の方法および得られた結果について報告する。

まづ格子定数、空間群を決定し、これらの結晶はすべて同じ空間群 $P 2_1/a$ に属するが、 $n=4$ の場合にかぎって 2 つの変態が生ずることを見出し、それを α , β と名づけた。

CuK α 線による X 線の回折強度資料は液体窒素温度と室温でワイセンベルグ写真法により集積した。これらの資料を解析して、それぞれ 2 つの主軸についての投影構造を求め $n=3, 4\alpha, 4\beta, 5$ の 4 つの結晶構造を決定した。その結果すでに報告された $n=1$, $n=2$ を加え $n=1 \sim 5$ の 6 つの結晶構造が明らかになった。これらの結晶構造はノーマルパラフィンやナフタレン—アンスラセン系列にみられるような同形ではなく、分子の形の効果がパッキングを支配していることが示される。

$n=4\alpha$ および $n=5$ の分子構造には直線と予想される共軛三重結合鎖にわずかなS字型の変形が見出され、その変形の大きさが温度によって変化することが示された。この事実と格子定数の温度変化、分子の熱運動の異方性、分子間の原子間距離はこれら分子間の凝集力の異方性がかなり大きいことを予想させる。

$n=1\sim 5$ の分子構造において、 n の増加にともなう共軛三重結合鎖の原子間距離の変化はジメチルポリイン $\text{CH}_3-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{CH}_3$ の $n=1, 2, 3$ と対比される。 $\text{CH}_3-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{CH}_3$ は従来分子構造の知られていた最も長い共軛三重結合をもつものである。また α 、 ω -ディフェニルポリエン $\text{Ph}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{Ph}$ は $n=1, 4, 5$ しか構造が知られていないが、その $n=4$ および $n=5$ のものを今回求めた $\text{Ph}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Ph}$ の $n=4$ および $n=5$ の分子構造と比較することができる。

論文の審査結果の要旨

提出した論文は「 α 、 ω -ジフェニルポリインの結晶構造」と題するもので $\phi-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\phi$ 系列の $n=3, 4$ および 5 の結晶構造を決定したものである。試料は中川教授らによって合成されたものであるが、長時間光に照射されると分解すること、および室温における測定では詳細な分子構造を決定し得ないこと等のために、鋭焦点回転対陰極X線発生装置および液等室素までの温度範囲で測定し得るX線カメラを製作して研究を行なった。求めた単位格子、空間群および z 等を次表に示す。

n	mpt(°C)	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	β	空間群	z
3	95	23.3	7.04	20.3	125	$P2_1/a$	8
4α	113	17.74	3.99	10.78	110.5	$P2_1/a$	2
4β	~ 114	19.5	9.08	3.95	99	$P2_1/a$	2
5	165	18.67	5.25	8.82	113.7	$P2_1/a$	2

上の表で 4α は酢酸エチル溶液より自然蒸発によって得られるもの、 4β は石油エーテル溶液を冷却して得られるものである。 $n=3$ および 5 については多形は認められない。以上5種の結晶につき室温および -110° 乃至 -130°C の温度で撮影したワイセンベルグ写真の強度資料を用いて構造解析を行なった。解析の方法としてはパタソン関数、光によるフーリエ変換その他を巧みに用いて近似構造を導き、電子計算機を用いる最少自乗法によって各原子坐標値および温度因子を精密化した。そのため特に温度因子の異方性を考慮したプログラムを作製した。求めた精度は原子間隔 $\sim 0.007\text{\AA}$ 、原子価角 $\sim 0.8^\circ$ である。この系列の分子構造に共通な点は、平面構造であること、 $(\text{C}\equiv\text{C})_n$ 鎖の一重結合が、ジメチルポリインの系列のそれに比較して短いこと。 $(\text{C}\equiv\text{C})_n$ 鎖は僅に直線構造から偏倚していること等である。一重結合の短縮はこの系列がジメチルポリインよりも安定なことを説明する。鎖の直線よりの偏倚は恐らく分子相互作用の結果と考えられる。またこの系列の結晶は同一の空間群に属するが、パラフィン、またはナフタリンの同族体のように同一の構造原理に基づいていない。この事情は両端のフェニル基の存在のために分子充填の様式が n の増加と共に連続的に変化し得ないためと考えられる。

$n=4$ に α 、 β の二つの変態の存在することも分子充填から説明される。

最後に原子の熱運動の異方性から、熱運動の振巾は分子面に垂直な方向が最大であり、低温度ではフェニル基のlibrationに比して鎖の部分は小さいが、室温では却って鎖の部分の振巾が大であるという結果を

得た。従って分子は剛体とは見做し得ないという興味ある結果を得た。

以上真崎君は未だ数少い共役三重結合のもつ一つの系列の結晶構造並びに分子構造を周到な注意を払って精密解析を行ない、この系列の一般性の若干を明らかにしたものである。特に同君はこの研究のために各種の実験装置を完成し、また我国で最もおくらしている電子計算機のプログラミングを行なって今後各方面の研究に必要と思われる数値計算の分野に新しい方法を導入したものということが出来よう。

よってこの論文は理学博士の論文として十分の価値あるものと認める。