

Title	エチレンジアミン塩酸塩およびテトラメチレンジアミン塩酸塩の結晶構造
Author(s)	芦田, 玉一
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28653
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

【34】

氏名・(本籍)	芦田玉一 あし だ たま いち
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 533 号
学位授与の日付	昭和 39 年 3 月 26 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	エチレンジアミン塩酸塩およびテトラメチレンジアミン 塩酸塩の結晶構造
	(主査) (副査)
論文審査委員	教授 角戸 正夫 教授 桐山 良一 教授 関 集三

論文内容の要旨

結晶内でのエチレンジアミン (EDA) は錯塩の配位子としてはよく調べられているが、他の形の化合物のデータは少い。その硫酸塩では EDA はゴーシュの形をしている。テトラメチレンジアミン (TDA) はさらにデータが少く、アジピン酸塩の構造だけが決定されているが、TDA は中心の C-C 結合に関してゴーシュの形である。しかしながら EDA, TDA の両者とも C, N がジグザグで板状の構造をもった結晶が予想される。このような観点から EDA 及び TDA のゴーシュ・トランス立体異性について更に詳しく知るために両者の塩酸塩の結晶構造を X 線解析法で決定することにした。

結晶は両者とも単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/a$ である。ジアミンイオンはともに対称中心をもっている。単位格子の大きさは EDA 塩酸塩で $a=9.95$, $b=6.89$, $c=4.42\text{\AA}$, $\beta=90.7^\circ$ であり、TDA 塩酸塩で $a=10.73$, $b=8.35$, $c=4.60\text{\AA}$, $\beta=92.5^\circ$ である。このデータから両者の結晶構造がお互によく似ていることが予想される。

結晶構造の決定は二次元のデータを使用して行ない、水素の位置も近似的に決定された。

EDA イオンは対称中心をもっているために、その C, N 原子は幾何学的に同一面上にあり、N 原子は中央の C-C 結合に関してトランスの位置にある。TDA イオンもその C, N 原子はジグザグ (トランス) の形で同一面上にある。このように EDA, TDA はともにゴーシュ型にもトランス型にもなり得ることが解った。簡単な考察からこれらのイオンのトランス型及びゴーシュ型のエネルギー差は水素結合のエネルギーよりも小さいことが解り、結局このようなジアンモニウムイオンでは結晶内で有効な水素結合をつくるのがどの型をとるかということより重要な問題であるといえる。

単位格子の大きさ、あるいは結晶の対称から予想されたとおり、両者の結晶構造がお互によく似ていることは驚くべきくらいである。一方ヒドラジンあるいはヘキサメチレンジアミンの塩酸塩の結晶構造がこの二つと全く違うことは興味のあることである。窒素原子はそれぞれ 3 箇の N-H...Cl 型の水素結合をも

っている。この二つの結晶の中の水素結合の様子は全く同じで、この3箇の水素結合がジアンモニウムイオンと塩素イオンを結びつけてC面に平行な二次元の network をつくっている。この二次元の network をC軸方向にむすびつけているものはファン・デア・ワールス力及びイオン間の静電気力である。この構造はこれらの結晶のC面に平行な壁開面をうまく説明する。

論文の審査結果の要旨

前に同君はテトラメチレンジアミン (TDA) のアジピン酸塩の結晶構造の解析を行ない、TDA が中心の C-C 結合に関しゴーシュ型であることを見出した。これは同族のヘキサメチレンジアミンがトランス型板状構造であることを考えると興味ある事実である。TDA の結晶学的データは少なく、板状トランスの例は報告されていないがその可能性は十分予想される。エチレンジアミンについても同様の問題があり、TDA と同様錯塩以外の結晶でもトランス構造をもちうるものが予想される。同君はこのような観点から EDA, TDA のゴーシュ、トランス型立体異性についてさらに詳しく知るために両者の塩酸塩の結晶構造をX線解析で決定しようとした。

試料はエチルアルコール溶液から再結晶した板状または針状の結晶を用いた。空間群は共に $P2_1/a$ で、単斜晶系であり、双方共にC軸に垂直な壁開がある。空間群の対称性からこれらジアンモニウム分子は共に対称心をもつことがわかった。解析はそれぞれb軸およびc軸の投影構造について行なわれた。方法はClイオンについて重原子位相法を採用して大体の構造を決め、(Fo-Fc)合成によって原子座標の精密化を行なった。最終のR-係数はすべて8%以下であった。なおTDAについては一部不等式法をも応用したのが有効に適用しうることがわかった。得られたEDAおよびTDA分子の原子間距離や結合角はすべて標準値に近い値を示している。しかもこれらが共にトランスとして安定に存するという最初の予想を完全に実証した。n-ブタンのトランス、ゴーシュ型の相互のエネルギー差が770cal/moleであり、1,2-ジクロロエタンでは1200cal/moleであることから、EDAのそれは約1Kcal/moleと推定され、C-C結合の回転のポテンシャル障壁が2.8Kcal/moleであることからみて、TDAのトランス、ゴーシュ型エネルギー差はさらにこれより小さいはずで、一般には水素結合のエネルギーよりも小さいものである。以上の考察からこのようなジアンモニウムイオンでは結晶内の有効な分子間水素結合網の形成が、分子自身のトランス、ゴーシュ形成より重要な問題であるように見える。論文の最後節はこのような水素結合形成と結晶の安定性が詳細な構造を元に論ぜられている。以上同君の論文は関連参考論文12編と併せX線解析、分子構造論に寄与するところ大で、本論文は理学博士論文として十分価値あるものと認められた。