

Title	ピコリンアミドの結晶構造
Author(s)	高野, 常宏
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/28708
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 12 】

氏名・(本籍)	高野常宏 <small>たかの つねひろ</small>
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 6 5 8 号
学位授与の日付	昭和 40 年 3 月 26 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ピコリンアミドの結晶構造
	(主査) (副査)
論文審査委員	教授 角戸 正夫 教授 関 集三 教授 森本 信男 教授 桐山 良一 教授 田所 宏行

論 文 内 容 の 要 旨

ピコリンアミドの結晶構造及び分子構造を X 線の二次元及び三次元解析によって決定した。ピコリンアミドの結晶は単斜晶系であり、単位格子内に四つの分子を含む。格子定数は

$$a=16.42, b=7.11, c=5.19\text{\AA}, \beta=100.2\text{\AA}$$

である。空間群は $P2_1/a$ である。

二次元解析で得られた原子座標及び温度因子を三次元の最小二乗法によって精密化した。ピリジン環の平均結合距離は $C-C=1.37$, $C-N=1.34_5\text{\AA}$ であり、アミド基の結合距離は $C-C=1.50$, $C-O=1.24$, $C-N=1.33_3\text{\AA}$ である。又それらの平均標準偏差は 0.008\AA である。ピリジン環とアミド基はそれぞれ平面であるが互に約 19° の角をなしてねじれている。

分子は二種の $NH\cdots O$ 水素結合によって結ばれている。第一の水素結合は 2.97\AA で対称心をまたいで二つの分子を結んで二量体を形成している。第二の水素結合は 3.01\AA であって上の二量体を更に結合して C 軸方向に伸びた無限の鎖を形成している。

解析で得られた分子構造の各々の値について関連物質の分子構造と比較検討した。また炭素、窒素、酸素原子の非結合接触半径を提案した。

分子の水素結合による会合状態について種々の関連した結晶構造と比較検討した。

分子の異方性熱振動を剛体近似を適用して解析した。

論文の審査結果の要旨

蛋白質やペプチドの分子骨格の基本構造であるアミド基の立体的構造およびその隣接結合による影響を調べる目的をもって本研究が行なわれた。数年前仁田研究室、渡辺研究室において、水素受容体たる酸素原子と供与体であるアミノ基を同時に持つアミド類が、その結晶中における水素結合様式の多様性から、多くの多型をもつことに興味をもたれ、二・三の芳香環アミドの結晶構造解析が行なわれてきた。一方このアミドは上述のように蛋白質やペプチドの基本構造でもあるので、単に結晶中の分子配列の様式を調べるだけでなく、その C=O や NH₂ 自身はもちろんこれに結合する置換基の精密な原子の立体構造を知ることは極めて重要な問題である。

高野君はこの点に着目し、ピリジン環をもつアミドの例としてピコリンアミドを取り上げ、この物質の極めて精密な X 線解析を試みた。

結晶は水溶液から晶出した I 型のほかに、溶液から晶出すると異型たる II 型の結晶を得ることを見出した。II 型は極めて不安定で解析に用いられず、本解析は主として I 型の構造につき行なった。その結晶諸定数は次のように決められた。

$a=16.42$, $b=7.11$, $c=5.19\text{\AA}$, $\beta=100.2^\circ$, $\rho_{obs}=1.39\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\rho_{calc}=1.38\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 単位格子中に 4 分子存在し、その原子配列の空間群は $P2_1/a$ であった。

精密解析はまず 2 次元投影の解析から始め、これより得た大体の構造を出発モデルとして、3 次元電子密度を算出した。ここに得られた精密構造を更に精密化するために、この段階における電子座標を出発点とし、異方性温度因子の補正を含め 119 元のパラメーターによる構造因子近似の最小自乗法の計算を繰り返して実行した。この最終構造の精密度は、例えば C—C 原子間距離の場合、標準誤差 0.007\AA 以下、結合角の誤差は約 1° 以下であり、現在の実験データの処理の上からは最高の精度を得たものと認められる。なおこの精密解析の結果、(1)ピリジン環の対称性とその微細構造が確認されたこと、(2)ピリジン環とアミド基の平面が同一面ではなく、互いに 19° 傾いていることを見出したこと、(3)アミノの N がピリジンの N 側に接していることを確認したこと、などがその分子構造に対する新しい寄与である。さらにこの構造をピリジン環誘導体や各種環状基アミド類の構造と比較検討し、その結合距離、結合角、水素結合様式などにつき、化学結合論、構造論の立場から統一的解釈が行なわれた。またこの結晶内の各原子の熱振動の異方性を解析し、これは水素結合で結ばれた 2 量体分子がその対称中心を中心として剛体振動することによるものであることを見出した。

以上のように、高野君の研究は、その解析の段階で結晶構造の精密解析の進め方において種々の創意が認められただけでなく、特にその解析結果においても多くの重要な知見を得たもので、理学博士の論文として十分価値あるものと認める。