

氏名・（本籍）	しま 島	うち 内	ひろ 浩	たか 喬
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理	博	第	1
	3	6	号	
学位授与年月日	昭和42年3月24日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学専攻			
学位論文題目	Crystal and Molecular Structures of the Derivatives of Heptafulvene and Calicene (ヘプタフルベンおよびカリセン誘導体の結 晶構造および分子構造)			
論文審査委員	(主査) 教授北原喜男			
	教授	安	積	宏
	教授	瀬	戸	秀
	助教授	村	田	一
				郎

## 論 文 目 次

第1章 緒 論

第2章 8,8-ジシアノヘプタフルベンの結晶構造および分子構造

第3章 1,2,3,4-テトラクロロ-5,6-ジノルマルプロピルカリセンの結晶構造  
および分子構造

# 論 文 内 容 要 旨

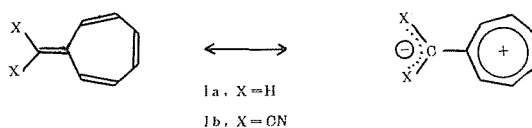
## 第 1 章 緒 論

非ベンゼン系芳香族化合物には簡単な分子軌道法による計算では相当の安定性が予想されるにもかかわらず、実際に合成してみると不安定なものが多い。しかしこれらに極性の大きい基を導入して分子に双極性構造の寄与を大きくすると安定に存在することができる。これら安定な誘導体については理論化学的および有機化学的に種々研究が行われ、実際にどの程度の双極性構造の寄与があるかについて調べられている。基底状態に於てこの点を調べるために X 線結晶解析法は有効な手段であると思われる。

## 第 2 章 8, 8-ジシアノヘプタフルベンの結晶構造および分子構造

### 2・1 序

ヘプタフルベン (Ia) はトロポンと同じく基底状態に於て双極性共鳴構造の寄与によつて芳香族性を持つのではないかと予想され理論的にも興味を持たれて来た。しかし実際に合成されてみる



とこの化合物は非常に不安定でほとんど  $\pi$  電子の非極在化エネルギーを持たないことがわかった。それに反して 8, 8-ジシアノヘプタフルベン (Ib) は非常に安定で 300°C まで加熱しても変化しない。これは電子吸引性の強いシアノ基のためと思われる。

本研究はシアノ基が基底状態の性質に如何なる変化を及ぼしているかを調べるために行つた。

### 2・2 実 験

8, 8-ジシアノヘプタフルベンはメタノール溶液から再結晶すると赤色の c 軸方向に伸びた針状晶となる。結晶系は単斜晶系で格子定数は  $a = 7.84 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.14 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.99 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.9^\circ$  である。結晶の密度の測定から単位格子中に 2 個の分子を含むことがわかった。また反射の消滅則より空間群は  $P2_1$  または  $P2_1/m$  である。強度データは Cu  $K\alpha$  線を用いて等角傾斜法ワイセンベルグ写真で多重フィルム法により集めた。c 軸のまわりに赤道線から第 3 層線まで集めた。層線間のスケールはプリセッション写真により決めた。反射強度は標準スケールと目測で比較することによつて測定した。吸収の補正は省略した。

## 2・3 構造決定

結晶構造はパターン函数  $P(u, v)$  と  $P(u, w)$  およびハーカー断面  $P(u, 1/2, w)$  を解釈することによつて決定した。電子密度の投影図を見ると  $b$  軸に垂直に鏡面があるように見えた。そこで結晶の焦電の有無および反射強度の統計的分布を調べるとこの結晶には対称中心があることがわかつた。従つて空間群は  $P2_1/m$  として解析を進めた。得られた原子の座標および異方性温度因子は最小自乗法により精密化した。最終の  $R$  値は観測された反射に対して 0.107 になつた。

## 2・4 考察

結合距離および結合角は次のようになつた。

ジシアノメチレン基の結合距離

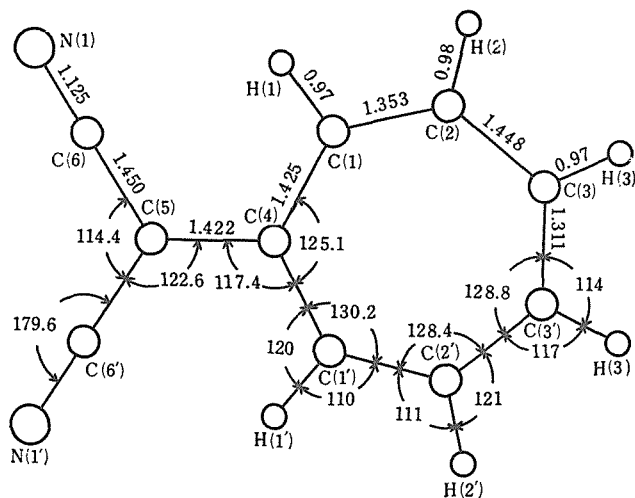
は他の化合物のそれらとあまり違わない。一方環外の  $C=C$  結合距離は  $1.422 \text{ \AA}$  でかなり他のものに比べて長くなつてゐる。これは双極性構造の寄与が相当大きいことを示していると思われる。

7員環内にはケクレ構造式で示されるようなはつきりした結合交替が見られ、結合距離の長い方の平均は  $1.44 \text{ \AA}$ 、短い方の平均は  $1.34 \text{ \AA}$  である。最も短

い  $C-C$  結合距離は  $1.311 \text{ \AA}$  でこれはエチレンの場合よりも短くなつてゐる。このような短い結合距離は他の 2, 3 の化合物について報告されているが、いずれも環状の化合物である点が注目される。これは多分、分子内の歪みのためであると考えられ、エチレンに於る  $C=C$  の距離はこのような化合物に於ては純粋な二重結合距離として採用できないように思われる。

ヘプタフルベン核は誤差の範囲内で平面であるが、シアノ基はこの平面よりわずかにずれている。分子面はほぼ  $(101)$  面に平行で面間距離は  $3.4 \text{ \AA}$  である。結晶内での分子の配列の様子はこの化合物の大きな双極子能率を打ち消すのに都合がよいようになつてゐる。分子間の原子間距離は全てファンデルワールス半径の和以上である。

熱振動の異方性は剛体近似によつて説明される。結合距離および結合角の回転振動による補正も行つた。

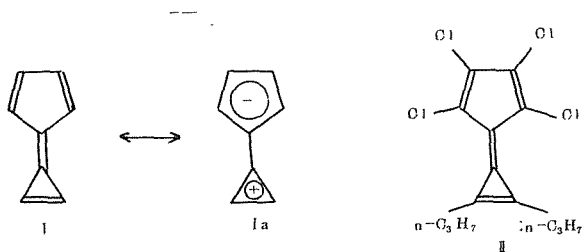


### 第3章 1, 2, 3, 4-テトラクロロ-5, 6-ジノルマルプロピルカリセンの結晶構造および分子構造

#### 3・1 序

最近シクロプロベニリデンシクロペンタジエン (カリセン) (I) の誘導体が多数合成され、種々研究が行われている。これらの化合物は単に新しい非ベンゼン系芳香族化合物であるのみならず、相当大きな張力が存在すると思わ

れる不飽和3員環を含んでいる点でも興味がある。母体のカリセン (I) はまだ合成されていないが安定な誘導体である1, 2, 3, 4-テ



トラクロロ-5, 6-ジノルマルプロピルカリセン (II) が合成されたのでこの新しい系のより詳細な分子構造を知るために解析を行った。

#### 3・2 実 験

この化合物の結晶は無色の斜方晶系で格子定数は  $a = 23.06 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.15 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.02 \text{ \AA}$ , 空間群は反射の消滅則より  $Pna2_1$  または  $Pnam$  である。しかし反射強度の統計的分布および焦電気の有無を調べると、この結晶には対称中心があることがわかった。従つて空間群は  $Pnam$  であると決定された。この空間群では一般同価位置の数は8個であるが、結晶の密度の測定から単位格子中に4個の分子を含むことがわかった。従つて分子は  $c$  軸に垂直な鏡面の上に乗っていないことになる。格子定数と反射の相対強度は  $M\alpha$  線を用いて G. E. XRD-5 デイフラクトメーターで測定した。用いた結晶の大きさは  $0.06 \times 0.15 \times 0.20 \text{ mm}$  であつた。  $\theta \leq 27^\circ$  の範囲で独立な反射 1747 個を観測できた。

#### 3・3 構造決定

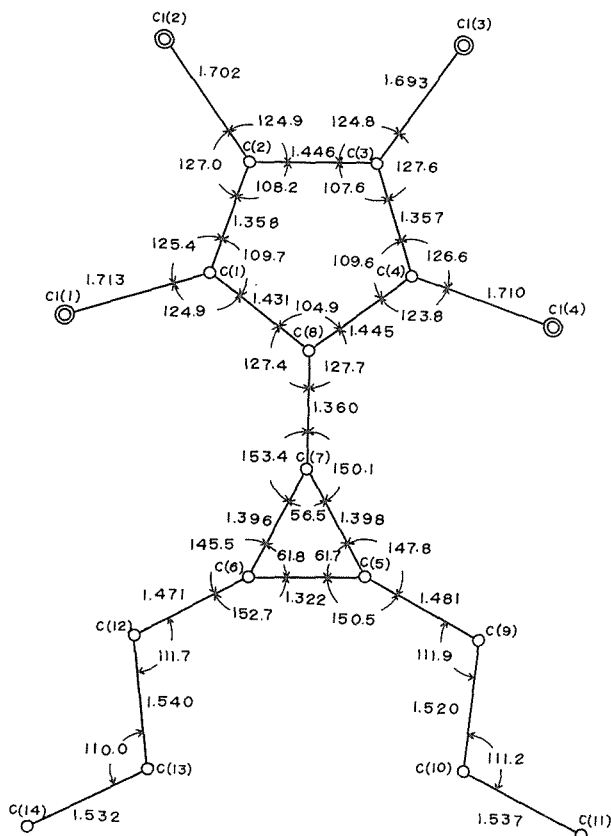
3次元のパターン函数より4個の塩素の座標を求めようとしたが、結晶の対称性が高いためピークの重なりが多くて成功しなかつた。そこで次に直接法を適用した。この際ハーカー・カスパーの不等式およびセイヤーの関係式を用いて  $F(hk0)$  の符号を決定した。269個の反射のうち82個の符号が決定できた。これらの反射を用いて  $(001)$  面投影の電子密度を計算すると、4個の塩素原子ははつきりと、また炭素原子の位置も大体求めることができた。得られた各原子の座標値および温度因子は最小自乗法により精密化した。初め温度因子は塩素についてのみ異方性を考慮し、炭素原子は等方性として行つた。3サイクル後に  $R$  値は 0.13 になつた。次に炭素原子にも異方性を考慮して更に2サイクルを行うと  $R$  値は 0.12 になつた。

### 3・4 考 察

結合距離および接合角は図のようになつた。

注目すべきことは化学的に等価な2つの結合距離と結合角には有意の差がなく分子は大体mm2の対称を持つていることである。

最近母体のカリセン (I) について分子軌道法による理論的研究が行われているが、それによつて予想された結合距離とこの誘導体 (II) で得られたカリセン核のそれ等とを比較してみると5員環内および環外の二重結合に於てはよく一致している。しかし3員環内の結合距離は予想値よりもかなり短い。これは $\sigma$ 結合の成分が“bent”している事およびその結果 $\pi$ 結合が強められるためではないかと考えられる。またカリセン (I) は基底状態に於ては著しい結合交替があり、芳香族性を持たないと予想されている。しかるにこの化合物 (II) は結合交替の程度、電子スペクトルおよび双極子能率に於てカリセン (I) での予想値とよく一致しているにもかかわらず非常に安定である。この安定性は多分塩素原子およびプロピル基の誘起効果のためであろうと考えられる。



## 論文審査結果の要旨

島内浩喬提出の論文はヘプタフルベンおよびカリセン誘導体の結晶構造と分子構造に関するもので3章からなっている。

第1章ではヘプタフルベンおよびカリセンが非ベンゼン系芳香族化合物の中でどのような地位にあり、かつこれ迄の理論的、有機化学的研究の概要を述べて、基底状態における正確な分子の骨格構造を決定することの重要性について述べている。

第2章ではヘプタフルベンの安定な誘導体として8.8-ジアンヘプタフルベンを取り上げて結晶構造、分子構造をX線結晶解析法により決定した。この結晶は単斜晶系で格子定数は $a = 7.84 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.14 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.99 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.9^\circ$ で単位格子中に2ケの分子を含む。空間群は $P2_1/m$ である。原子座標および異方性温度因子を最小自乗法で精密化して得た最終結果から次のような結論を得た。すなわち七員環外のC=C結合距離は $1.422 \text{ \AA}$ で可成り長く基底状態における極性構造の寄与が大きく、このため二重結合性が減少していることが示された。また七員環内の結合には明瞭な結合の交互性が見られた。環を構成する7個の炭素原子はほぼ平面であるが、ジアン基はこの平面から僅かにずれている。結晶内での分子配列はこの化合物の大きな双極子モーメントを打ち消すようになっている。

第3章では最近大きな注目を集めているカリセンの誘導体として1,2,3,4-テトラクロル-5,6-ジ-n-プロピルカリセンの結晶および分子構造について述べている。この結晶は斜方晶系で $a = 23.06 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.15 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.02 \text{ \AA}$ の格子定数を持ち空間群は $Pnam$ である。解析の結果から分子は $Z = 1/4$ ,  $Z = 3/4$ の鏡面上にあり、従って完全に平面である極めて特異な構造を持つ。

実測の結合距離は分子軌道法による計算値と、三員環の結合距離を除いて良い一致を示す。これは三員環結合の屈曲性によるものと考えた。

以上島内浩喬の研究は非ベンゼン系芳香族化合物の研究の基礎となる結晶構造ならびに分子構造に対して始めて正確な知見を与えたものであるが、これは島内の巧みな実験と正確な解析、思考によるものであって、この分野に対する貢献は極めて大きい。よって島内浩喬提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。