

氏名・(本籍)	かぶと 甲	ちずこ 千寿子
学位の種類	理	学 博 士
学位記番号	理	第 4 4 6 号
学位授与年月日	昭和49年11月27日	
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当	
最終学歴	東北大学大学院理学研究科 (修士課程)化学第二専攻修了	
学位論文題目	有機化合物のX線結晶構造解析に関する研究	
論文審査委員	(主査) 教授 北原 喜男	教授 伊東 徹 教授 中島 威 教授 浅尾 豊信

論 文 目 次

- 第1章 緒 論
- 第2章 X線結晶構造解析の手順
- 第3章 構造解析用プログラムシステム
- 第4章 有機化合物の構造決定の実際
- 第5章 直接法の困難さ

論文内容要旨

第1章 緒 論

有機化合物の構造研究において、X線解析法の果たす役割は近年特に大きくなってきている。それは従来大きな労苦となっていたデータ収集とその計算がX線自動回析計と電子計算機によって、簡単に処理されるようになったからである。

しかしながら、いかに簡便になったとはいえ、現在一般の有機化学者が他の器機分析と同様に、自由に駆使できる状況にあるとは言いがたい。その理由の一つとして、今までこの方面の研究が物理学専攻の人々に限られていないという事があげられるように思う。さらにこの方法の位相問題が本質的に一義的解決法を持っていないという事も難点の一つと言える。

本研究は、有機化学者の立場から、この有力な手法をもっと簡便化し、ルーチンに使い得るシステムを作る事が主な目的である。

論文内容はプログラム作成とその応用例が主要を成し、第3章、第4章に述べられる。直接法の体験から得られた重要な結果は第5章にまとめられてある。

第2章 X線結晶構造解析の手順

構造を決定するまでの主な仕事は強度データ収集と構造解析である。本実験ではデータは理学電機製4軸型回析装置により集められ、その後の計算処理はすべて当大学大型計算センターでNEAC 2200 computerを用いて行なわれた。

第3章 構造解析用プログラムシステム

我国にはユニバーサルプログラムシステム (UNICS) が東京大学のセンターライブラリーに登録されてある。このプログラムは結晶系、補助記憶装置、入出力FORMAT文の面で広範囲に利用できるようになっている。しかしその反面、内容が複雑で、容量が膨大であるため、他の機種に合わせようとする苦勞を伴う事が難点といえる。また有機化合物の場合、有用となる直接法に対するプログラムは皆無であった。

このような点から//有機化合物を対象とする構造解析用//という事を基本姿勢にしたプログラムシステムを独自に作る事を行なった。数多くの経験から、最も効率良く進み得るには少なくとも表1に示したような段階を得る事が必要であると結論できる。

各段階で使用するプログラムは表2に示したが、現在手本にこの13のプログラムが揃えられている。

表 1. 構造決定の過程

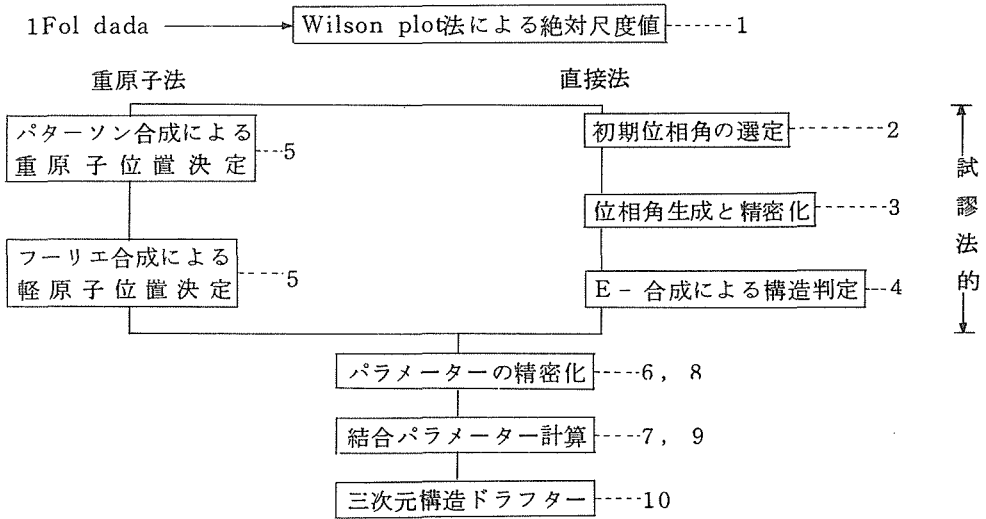


表 2. プログラム名

PLEL IM	1	SORT	11	↑ 独自の作成プログラム ↓	11~13 は直接法で特殊な時 使用する
SIGMAL	2	PAST	12		
TFMRE	3	COSINV	13		
EMAP	4				
SFMAP	5				
HBLS	6				
DAPH	7				
XFLS	8				
RMV-5	9				
DEAM	10				

↑ UNICS名と同じ
NEAC2200機種に
入れ換え
↓

第4章 有機化合物の構造決定の実際

本研究内容に含まれる構造解析の実例は表3に示す22個のサンプルである。1～18の化合物は直接法で解析され、19～22の化合物は通常の重原子法により解析した。

本論文では順を追って化合物の実験過程が述べてある。得られた結果については詳細な構造パラメーターは割愛し、格子定数と最終原子座標値はすべての化合物について付記した。構造因子の一致度、R-factorは11～4%の値を示した。

構造解析の本質的問題である//位相決定//の過程を、特に直接法適用例に関して簡単に述べる。

- 1) 予想通り、スムーズに解析が進み、一回の試みで完全な構造mapを示した例
⑥, ⑩
- 2) 試行錯誤をくりかえしたが、それは計算機に任せる事ができた例
⑨, ⑫, ⑬, ⑭, ⑮
- 3) 位相生成の前過程を人間が行なう事によって成功した例
④, ⑪, ⑮
- 4) 他の方法(重原子法, Partial Structure Refinement, Cosine Invariant法)を巧みに組み合わせることによって成功へ導くことができた例
⑤, ⑧, ⑨
- 5) 解析全過程が人間の総合的判断によって行なわれた例
③, ⑦, ⑯

第5章 直接法の困難さ

近年、この解析法は計算機の発達と共に、急速にその有用性が認識されてきた。しかしながら、その成功度はまだ充分ではなく、特に困難を生じた時の解決法には金字塔はないと言われ、多分に経験的な面が多かった。

本研究では18個のサンプルに適用したが、その難易には差があるとしても、すべて成功することができた。この体験から困難を生じやすい箇所とその原因の統一的理解を打ち出すことができ、その解決法もある程度確立する事ができた。

その主な原因は次の4個である。

- 1) 単位格子内に含まれる原子数が多い
原子数(水素を除いて)が一分子当り30個以上の場合である。位相生成過程の際、徐々に制限パラメーターを緩めて、数段階TFMREプログラムを利用してみる。あるいはこの途中でPartial Structure Refinement法を行なってみる。
- 2) 空間群の種類
有機化合物の5～6割を占める P_{21}/c 、 $Pbca$ は比較的成 功しやすい空間群であることが分

かった。その他として、

- a) 対称心がない ($P2_12_12_1$, $Pna2_1$ の例)
- b) 複合格子 ($C2/c$)
- c) 位相関係で差を生み出さない対称要素をもつ ($P\bar{1}$)

この場合、不成功の map はある特殊位置に異常に大きなピークを示す現象がよく見受けられた。

原点を決める反射の選択が悪いので、これを換えてみる。

3) 結晶内の原子配列が特殊な場合

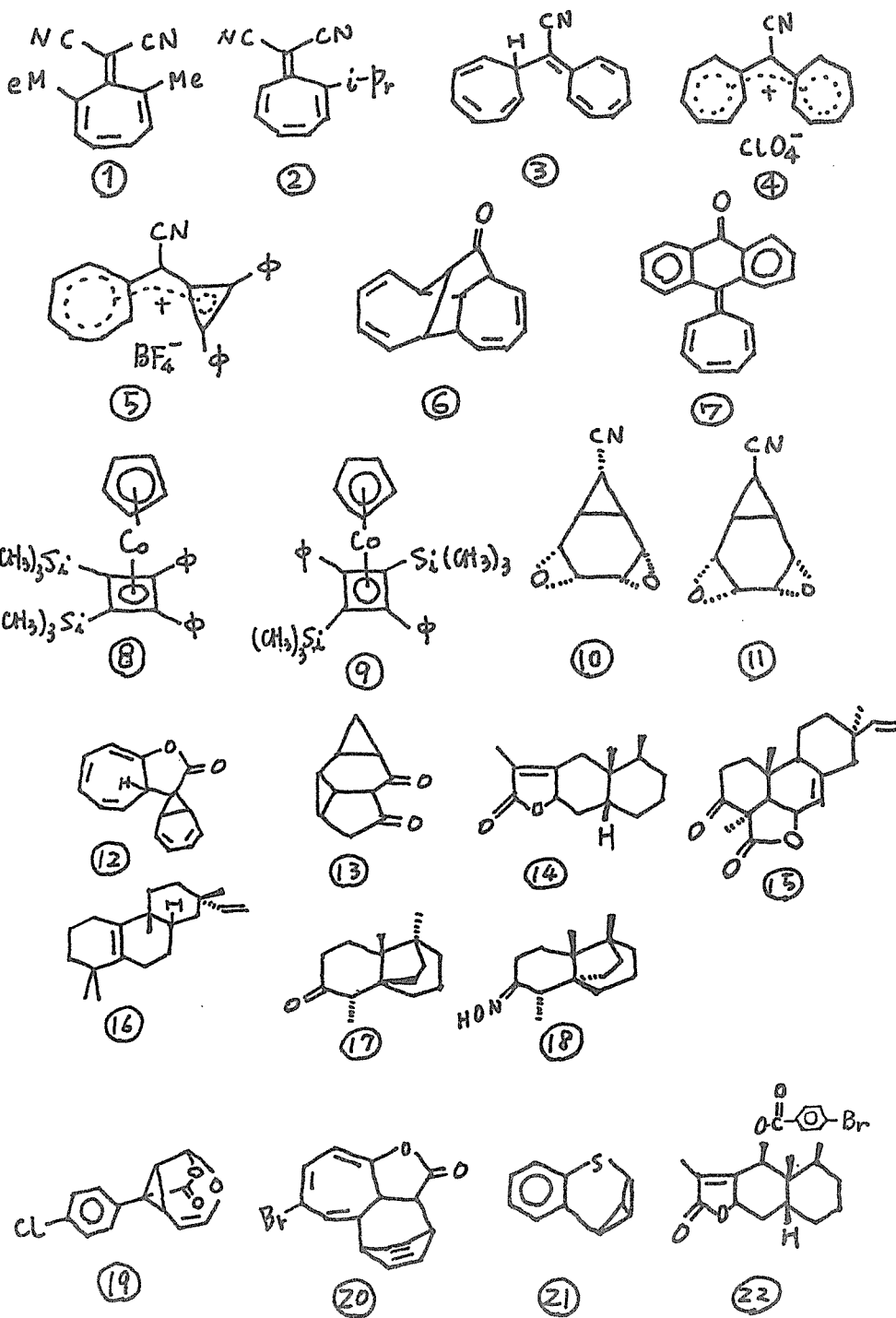
一種のホモメトリックな構造といわれる結晶で、この場合は最もやっかいである。⑦と⑬がその例であった。不成功の map は一見構造ピークを示しているがその位置は真に正しいものではないので R- 因子は 20 ~ 30 % 以下に下がらない。この場合、手で位相決定を進めて矛盾が見つかりはじめの段階に注意し、低い確率の関係式を無視していないかどうかをチェックする。あるいは逆に偽のピークをモデル構造として目つぶし的に結晶格子内を移動させて、収斂する位置を見つける方法でも良い。

4) データの制度が悪いか不注意なミスがある場合

⑭の例のように結晶の性質上、悪いデータしか集められない場合もある。このような場合、1EI のデータを入力する際、精度による重みをかけて位相決定を行う。

最後に直接法の経験をふり返ってみると (表 4)、体験に基づいたプログラム改良が進むにつれ、解析に要する日数はかなり縮めることができたことが分る。

今後、さらに改良が進められなければならないが、一応、現在のプログラムシステムは完成の域に達したと言うことができる。



論文審査の結果の要旨

有機化合物の構造決定においてX線構造解析の手段は、今や欠くべからざるものとなっている。甲千寿子はこの分野の研究を独自に開発し、応用面で著しい進歩を実証した。論文は5章より成っており、主な内容は、構造解析用計算のシステム化を目的としたプログラム開発と、有機化合物の実際の構造解析の研究で占められている。以下各章について簡単に説明する。

第1章では、X線回析法の歴史的背景と、現在有機化学におけるこの方法の有用性をのべている。第2章では東北大学内に設置してあるAFC回析装置と、NEAC2200- コンピューターを用いて構造決定までの手順を簡単にまとめてある。

プログラム開発に関する研究内容は第3章にのべている。研究当初、目的としていた//有機化合物に応用しやすい構造解析用プログラム//は、今やほぼ完成の域に達したといえる。開発したのは13個のプログラムで、重原子法及び直接法によって異なったルートで数個のプログラムを連結することによって一貫したシステムを取ることができるよう工夫した。

このシステムは甲が実際に行なった22個の構造解析の体験に基づいて作り上げられたものである。各々のサンプルで、さまざまな困難にぶつかっており、その解決の糸口となった原因追求がプログラム改良として組み込まれている。第4章では、こうした解析過程の問題点だけを取り上げて詳細にのべられている。第5章では、現在でも最も難しいとされている直接法の解法について、幾つかの解決策をのべている。

以上甲千寿子提出の論文はX線法が有機化合物の構造決定手段として手軽に応用できるということを実証し、この分野の研究者に大きく貢献していると思われる。

よって甲千寿子提出の論文は理学博士の論文として合格と認める。