

テトラクロロメタキシレン(TCMX)の結晶構造と分子運動

(信州大理¹, 岐阜大教育²) ○大木 寛¹, 時崎 温子¹, 佐藤 節子², 笹根 昭伸¹

【序】テトラクロロメタキシレン(以下 TCMX と略記)はベンゼン環の周りにほぼ大きさの等しいメチル基と塩素があるため、室温ではその擬 6 回軸の周りに比較的自由に回転していると考えられているが、結晶構造を始めとしてその詳細は不明である。本研究では TCMX の室温における結晶構造を明らかにし、さらにベンゼン環上の置換基位置の電子密度を決定することにより回転に関わるポテンシャルを推定することを目的とした。

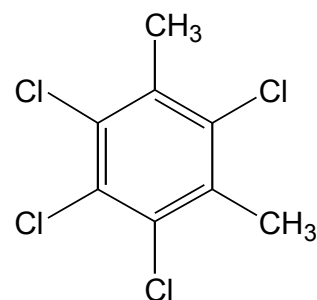


Fig.1 TCMX 分子

【実験】試料は Aldrich 社から購入したものをそのまま用いた。粉末 X 線回折測定には Rigaku RINT-2000 システムを使用した。粉末 X 線回折パターンの指数付けは Expo2000 を用いて行ない、得られた格子定数とテトラクロロパラキシレンの結晶データを初期値として RIETAN-2000 プログラムにより分子構造に関する非線形制約条件を取り入れたリートベルト解析を行なった。最大エントロピー法(MEM)による電子密度の解析には PRIMA を使用した。

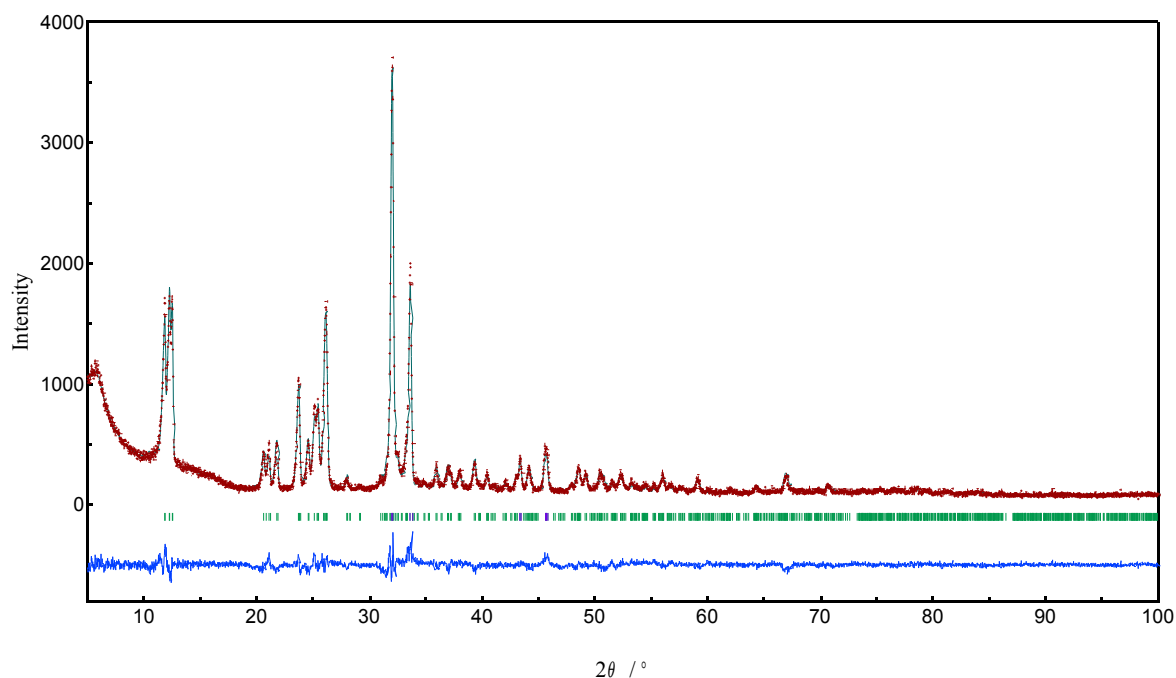


Fig.1 TCMX の粉末 X 線回折パターンのリートベルト解析結果

【結果と考察】得られた粉末 X 線回折パターンおよびリートベルト解析の結果を Fig.2

に示す。選択配向の影響もあってフィッティングは完全ではないが比較的良好な結果が得られた。リートベルト解析によって決定した格子定数および原子座標などのパラメータを Table に示す。このようにリートベルト解析では三つの非等価な置換基の占有率がほぼ等しいという結果が得られた。

Table TCMX の粉末 X 線回折のリートベルト解析により得られた結果

空間群	$P 2_1/n$	原子	p	x	y	z
a / Å	8.1797(7)	C1	1.0	0.1959(5)	0.141(3)	0.0376(2)
b / Å	3.8835(3)	C2	1.0	0.1285(4)	0.024(2)	0.0096(2)
c / Å	16.922(1)	C3	1.0	-0.0698(5)	-0.118(2)	0.0635(2)
β / °	117.42(5)	C11	0.690(3)	0.4040(4)	0.253(2)	0.0735(2)
R_{wp} / %	9.13	C12	0.652(2)	0.2715(4)	-0.014(2)	0.2050(2)
		C13	0.658(-)	-0.1379(4)	-0.277(2)	0.1319(2)

これをさらに詳細に検討するために MEM によって電子密度分布の推定を行なった。その結果を Fig.3 に示す。置換基における等電子面の広がりにはほとんど差異が見られないことがわ

かる。また、この結果をもとに 3 種類の置換基それぞれについて総電子数を求めたところ、12.9 : 13.5 : 12.6 という結果が得られた。このことから室温で各置換基に有意な差はないということがわかる。つまり室温では各置換基は完全にディスオーダー状態にあることになる。

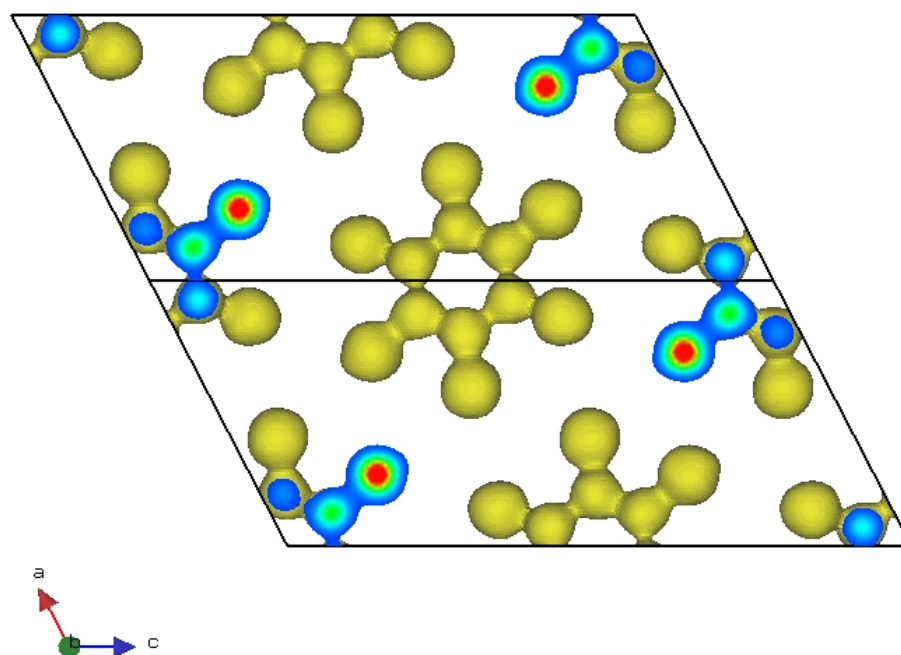


Fig.3 TCMXの電子密度分布。1.0e⁻⁷Å³の等電子密度面を表示している。

ポテンシャル曲線をより詳細に明らかにするために、低温測定を現在検討中である。