電子線廻折の構造式決定への應用

The Application of Electron Diffraction to the Determination of Structural Formula

森 野 米 三*

Yonezo Morino

1. 緒 言

氣體分子による電子線廻折の實驗から分子構造を決定する方法は、直接的に分子内の原子間距離や、空間的な原子配置が得られる點で、他の方法に比して特徴的なものである。しかし有機化合物の構造決定にも同様に有用であるかは一應反省してみる必要があろう。これまで電子廻折で分子構造を決定するのに用いられた方法はいわゆる試謬法 (trial and error) が多かつた。即ち構造式が決定されているものについて原子間隔を決定することまたは構造式が A か B かあるいは少くとも二三のものに限られることが判つている場合にその何れであるかを決定するために、個々のモデルについて廻折環の位置を計算して實測の結果と比較することが行われて來たが、構造式が全然未知の場合に電子線廻折の結果だけで分子構造を導くことは殆んど行われなかつた。有機化學的構造決定というのはこのような場合に他ならないから、電子線廻折をこれに使用するためには少しく方法を改良する必要がある。しかしこのためには既に Pauling によつて提出されている“動徑分布函數”法 (radial distribution function method) を利用すると、モデルを考えないで、一般に原子對がある間隔をとる確率を求めることが出來て、從つてこれから未知物質の分子中に存在する原子對を推定することが可能となり、構造式を求める一つの補助手段として使うことが出来るのである。次にその方法を簡単に述べることにしよう。

2. 電子線廻折の解析方法

一つの分子に一定波長の電子線があたると、それぞれの原子を中心として二次波が生じ、互に干渉して廻折環を與えることは波動の一般的性質である。詳細の計算は省略するが、例えば2個の原子對が γ_{ij} の距離に存在している場合、これから廻折される電子波のうちで分子の形狀に關係する部分は次式で與えられる。

$$Z_i Z_j \frac{\sin s \gamma_{ij}}{s \gamma_{ij}} \left(s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right) \dots \dots \dots (1)$$

ただし θ は廻折角 (一次波の方向と二次波の方向との間の角)、 λ は電子波の波長、 Z は原子の原子番号である。實際に使うのは高々 $s=30$, $\theta=10^\circ$ 以下であるから、 s は殆んど θ に比例するものと見做してよい。從つて (1) は廻折角 θ が大きくなるに從つて強度が三角函數的に變化し、その振幅が漸次小さくなることを示している。

一つの分子中にある原子對の距離は熱運動のために平衡距離を中心としてある確率分布 $P_{ij}(r)$ をとつてゐる從つて一の原子對による廻折強度は (2) 式となる。

$$\int_{ij} Z_i Z_j P_{ij}(r) \frac{\sin s \gamma}{s \gamma} d\gamma \dots \dots \dots (2)$$

一つの分子中に2個以上の原子がある場合には各原子對毎に (2) の廻折強度が與えられるから、全體ではすべての原子對についての和となる。

$$I(s) = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n Z_i Z_j \int_{ij} P_{ij}(\gamma) \frac{\sin s \gamma}{s \gamma} d\gamma \dots \dots \dots (3)$$

先に述べた試謬法は (3) 式を使うもので、あるモデルを考えるとその分子中に存在するすべての原子間隔について (3) 式の計算値を實測と比較してモデルの正否を決定するのである。しかしこれでは三角函數的の曲線が互に重なり合つてゐるので、この結果から直接的にどのような原子間隔があるかを推定することは出来ない、このためには (3) 式の Fourier 變換を使うと目的が達せられる。即ち

$$D(\gamma) = \int_0^\infty s I(s) \sin s \gamma ds$$

$$= \frac{\pi}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{Z_i Z_j}{\gamma_{ij}^3} \int_{ij} P_{ij}(r) d\gamma \dots \dots \dots (4)$$

$D(\gamma)$ は動徑分布函數と呼ばれてゐる。 $I(s)$ の實測値から (4) 式によつて $D(\gamma)$ を計算すると、各原子對毎にその平衡原子間隔 γ_{ij}^0 の所に強度が $Z_i Z_j / \gamma_{ij}^3$ で與えられる一つの山が得られる筈である。實際には $I(s)$ の測定方法の誤差が相當あるが、原理的には動徑分布函數を畫く

*東京大學理學部化學教室

と、その極大値が原子対の原子間隔を示すこととなる。

また一方では原子間隔は従来の研究によつて特定の原子対に對し殆んど一定の値をとることが知られているので、 $D(\gamma)$ の極大値の位置によつて、どのような化學結合が存在するかを推定することが出来る。またその極大値の大きさから、その結合が何個あるかも推測出来る筈である。しかし實際には原子間隔は殆んどすべてが $1.0 \sim 2.5 \text{ \AA}$ の範囲にあるので、曲線が互に重なり合つて、原子番號の小さい原子の結合は大きいものに覆われて不明となることがある。複雑な分子になれば益々その可能性が大きいので、注意が必要である。次に一、二の實例を示そう。

3. 實例 1, ベリレン C_5H_6

ベリレンは Ladenburg (1882)²⁾ がピベリジンから出發して合成した炭化水素 C_5H_6 で、正確な構造は判らなかつたが、von Braun, Teuffert (1928)³⁾ によつて環狀化合物と推定され、恐らくはメチレンシクロブチレンではないかといわれていた。Spurr, Schomaker (1942)⁴⁾ は上述の方法で動徑分布函數を求めると、第1圖の結果が得ら

第1圖 ベリレンの動徑分布函數
實測値(曲線): 理論値(縦線)

れ $5 \text{ \AA}$ にも達する原子対が存在することが判つた。環狀化合物としては高々 $3.5 \text{ \AA}$ より大きくあり得ないし、側鎖があるとしても $5 \text{ \AA}$ となり得ないことから、直鎖化合物であることが推定された。ついでに直鎖化合物として考え得る種々のものについて検討して、メチルビニルアセチレン $CH_3-C \equiv C-CH=CH_2$ であることを確かめた。これは水素添加すれば容易に3分子をとつて n-ペンタンとなること、また1分子の HCl が附加してメチルクロブレンとなることも良く一致している。

この Spurr, Schomaker の論文は有機化合物の構造決定に電子線廻折法を意識的利用したものとしては最初のもので、論文の主題目を“ベリレンの構造”とし、副題

を“電子廻折による研究”と附加していることから彼等の意向が十分にうかがわれる。

4. 實例 2, パーフロプロピレン C_3F_6

パーフルオロプロピレン C_3F_6 は C_2F_4 から得られるが、Lewis, Naylor (1947)⁶⁾ は酸化し難いことから環狀化合物であると考えた。しかし Young, Murray (1948)⁷⁾ は $CF_3CFClCF_2Cl$ を亜鉛とアルコールで脱鹽酸して得られるものがパーフルオロプロピレンと完全に一致し、両者を鹽素化した $C_2F_6Cl_2$ も赤外スペクトルが互に一致することから直鎖化合物であろうと考えた。また Edgell (1948)⁸⁾ はラマンスペクトルと赤外吸収スペクトルの結果が環狀化合物としては説明し得ないことから直鎖狀であると結論した。Buck, Livingston (1948)⁹⁾ は電子線廻折の觀測を行い、動徑分布函數を計算して5個の極大値 ($1.32, 2.16, 2.34, 2.70, 3.54 \text{ \AA}$) を得たが、これから環狀化合物ではあり得ないと結論した。これは種々の近代的方法が應用された一例として掲げたが、今後はこのように電子線廻折などが、あたかも屈折率測定と同じ位の氣輕さで構造決定に利用されることとなろう。このためには有機化學者と物理化學との心からの理解と協力が必要であることを強調したい。

(昭和26年1月22日受理)

引用文献

- 1) 例えば上田良二“粒子線の廻折”を参照せよ。
- 2) Ladenburg, *Ber.*, **15**, 1024 (1882); *Ann.*, **247**, 56 (1888)
- 3) von Braun, Teuffert, *Ber.*, **61**, 1092 (1928)
- 4) Spurr, Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2692 (1942)
- 5) Benning, Downing, Park; U. S. P., 2,394,581
- 6) Lewis, Naylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1968 (1947)
- 7) Young, Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2814 (1948)
- 8) Edgell, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2816 (1948)
- 9) Buck, Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2817 (1948)