

学位論文題名

気体電子回折によるトリメチルアミンと
プロピレンイミンの熱分解生成物の分子構造決定

学位論文内容の要旨

<序> 熱分解、光分解反応によって生成する短寿命種の構造化学的な研究は、分光法により数多く行われてきた。これらの手段を用いて分子内振動の情報(赤外分光)や回転定数などの分子定数(マイクロ波分光)が得られる。回転定数は分子構造を敏感に反映する物理量であるが、多原子分子の場合、構造を決定するためには幾つかの同位体置換種の回転定数を得ることが必要である。気相の分子構造を決定するための有力な手段として気体電子回折がある。高速電子線と気体分子の衝突は弾性的で、エネルギーの移動を伴わず、解離などを起こさない。そのため原理的には短寿命種の研究に向いているが、実験と解析の両方の技術的な困難さから、短寿命種の研究に気体電子回折を応用した例は非常に少ない。本研究では、主に解析の面で対策を施し、気体電子回折をトリメチルアミン(TMA)とプロピレンイミン(PI)の熱分解反応系に適用し、不安定種の分子構造を決定した。また、反応経路についても考察を行った。

<実験> TMAとPIに共通の部分について述べる。 r^3 -セクターを備えた装置を用いた。245.1 mmのカメラ距離で、回折像を写真乾板に撮影した。電子線の加速電圧は約37 kVで、波長は二硫化炭素の回折像から決定した。短寿命の分子種を効率よく散乱点に供給するために熱分解用のノズルを製作した。熱分解の状態を調べるために四重極質量分析計を用いた。回折写真の撮影の前に加熱試験を行い、質量スペクトルのピーク強度の温度変化から加熱条件を決定した。

《トリメチルアミン系》<実験> 試料は、市販のTMA塩酸塩を大過剰のNaOH水溶液で中和して得た。質量スペクトルによると反応温度450℃から親分子のピーク強度が減少し始め、CH₄のピーク強度が急激に増加した。このことから分解反応が起きていることが分かる。回折写真は室温と反応温度515℃、535℃、試料圧30 Torrで撮影した。

〈解析〉 最初に室温の分子散乱強度からTMAの分子構造を決定した。反応温度515℃のデータの解析は、TMA、N-メチルメチレンイミン (NMMI、不安定種)、CH₄の存在を仮定して行った。各分子の存在比とNMMIの結合距離と結合角をパラメーターとして分子散乱強度とNMMIの回転定数について最小二乗計算を行った。その際、各C-H結合距離間の差、及び各NCH結合角間の差をMP2/6-31G++の計算結果に固定した。

〈結果〉 TMA、NMMI、CH₄の3成分系で反応温度515℃の実験データをよく再現した。これらの分子の存在比は63(3):19(2):18(4)であり、NMMIとCH₄の存在比は誤差の範囲内で一致した。このことはこの実験条件でTMAが単純にNMMIとCH₄に分解することを示している。NMMIの零点平均構造のうちで主要なものは次の通りであった。

$r(N=C)=1.278(6)$ Å、 $r(N-C)=1.458(8)$ Å、 $\angle CNC=116.62(12)^\circ$ 。

〈反応温度535℃のデータの解析と結果〉 TMA、NMMI、CH₄の3成分系を仮定し、存在比のみをパラメーターとして解析を行ったが動径分布曲線の実測値を再現しなかった。上記の3分子にHCNを加えて解析したところ、動径分布曲線の実測値をよく再現した。これらの分子の存在比はTMA:NMMI:CH₄:HCN=42(2):30(2):19(4):9(2)であった。TMAがNMMIとCH₄に分解し、NMMIがHCNとCH₄に分解するならば、NMMIはCH₄よりも多く存在することはない。したがって他の反応が起こっている可能性がある。

《プロピレンイミン系》〈実験〉 試料は市販のものを用いた。質量スペクトルによると反応温度約400℃から親分子と同じ質量数のピーク強度が増加し、470℃で極大になった。それ以上の反応温度ではCH₄のピーク強度が急激に増加した。このことから470℃までは主に転位反応が、それ以上の温度では分解反応が優勢となることが分かった。回折写真は室温と反応温度470℃、530℃、試料圧30 Torrで撮影した。

〈非経験的理論計算〉 MP2/6-31G++で親分子の転位生成物である不安定種cis-N-メチルビニルアミン (c-NMVA)、trans-N-メチルビニルアミン (l-NMVA)、trans-N-メチルエチリデンイミン (l-NMEI) の構造最適化を行った。

〈解析〉 最初に室温の分子散乱強度からPIの分子構造を決定した。反応温度470℃のデータの予備的な解析で親分子のPIはほとんど存在せず、c-NMVA、l-NMVA、l-NMEIが約5:3:2の割合で存在していることが分かった。これらの3分子種の存在を仮定して構造解析を行った。c-NMVA、l-NMVA、l-NMEIの構造パラメーターを同時に独立に決定することは不可能なので、3者のパラメーターの差、l-NMEIの $r(N-C)$ と $r(C-C)$ の差をMP2/6-31G++計算結果に固定した。またH原子を含む角度はすべてMP2/6-31G++計算結

果に固定した。骨格構造と存在比をパラメーターとして最小二乗計算を行った。

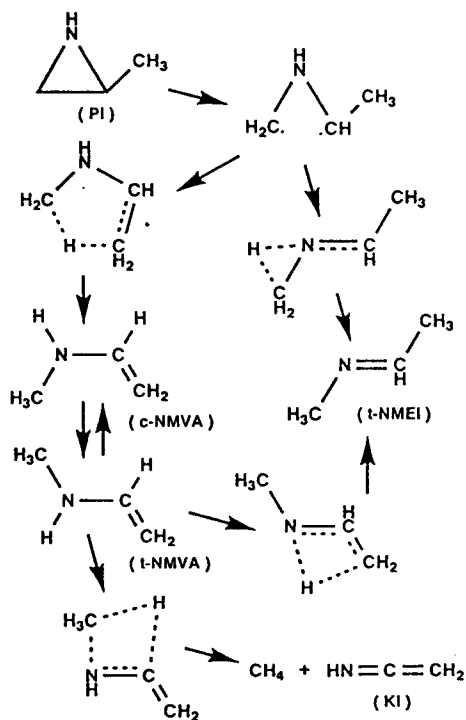
<結果> c-NMVA、l-NMVA、l-NMEIの構造を決定した。c-NMVAの構造から計算した回転定数は実測の回転定数と誤差の範囲内で一致した。

3分子種の存在比は63(7):28(8):9(4)であった。

<反応温度530℃のデータの解析と結果> 上記の3成分系を仮定し、存在比のみをパラメーターとして解析を行ったが実測の動径分布曲線を再現しなかった。

CH₄の生成は質量スペクトルから明らかである。l-NM EIの分解生成物と考えられるCH₃CNとCH₄を加えて解析を行ったが、動径分布曲線の1.1-1.4 Åに残差が見られた。CH₄が生成する他の反応としてNMVAが分解してケテンイミン(HN=C=CH₂, KI)を生成する反応が考えられる。KIを加えた解析では、実測の動径分布曲線を再現した。存在比を以下に示す。c-NMVA:l-NMVA:l-N

MEI:CH₄:CH₃CN:KI=25(10):26(10):18(2):19(4):4(2):8(2)。 図1. PIの熱反応経路



<考察> 反応温度470℃と530℃でのc-NMVAとl-NMEIの存在比の変化に注目すると、c-NMVAは0.63(7)から0.25(10)に減少し、l-NMEIは0.09(4)から0.18(2)に増加した。PIの熱転位反応として、リングの開裂の後直接l-NMEIが生成する反応と、いったんc-NMVAが生成しl-NMVAを経てl-NMEIが生成する反応の2種類が考えられる。前者が後者よりも起きやすい反応ならば、反応温度が高くなったときにl-NMEIの存在比が増加するとは考えられない。解析結果は後者の反応を支持している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小 中 重 弘
副 査 教 授 市 川 勝
副 査 教 授 佐々木 不可止
副 査 助 教 授 井 川 駿 一

学 位 論 文 題 名

気体電子回折によるトリメチルアミンと プロピレンイミンの熱分解生成物の分子構造決定

気体電子回折は簡単な分子を除けば、気相の分子構造を決定するための最も有力な実験手段である。高速電子線と気体分子の衝突は弾性的で、エネルギーの移動を伴わず、解離などを起こさない。そのため原理的には短寿命種の研究に向いているが、実験と解析の両方の困難さから、気体電子回折による短寿命種の研究はごくまれである。

本研究では、実験、解析の両面で対策を施し、気体電子回折をトリメチルアミンとプロピレンイミンの熱分解反応系に適用し、短寿命種の分子構造と存在比を決定し、反応経路について考察を行っている。そのために、実験では石英製の熱分解用のノズルを製作し、245.1 mm のカメラ距離で、回折像を写真乾板に撮影した。電子線の加速電圧は約 37 kV で、波長は二硫化炭素の回折像から決定した。熱分解の状態を調べるために四重極質量分析計を用いた。回折写真の撮影の前に加熱試験を行い、質量スペクトルの強度の温度変化から加熱条件を決定した。

まずトリメチルアミン (TMA) については、室温で親分子の構造を精密に決定した。反応温度約 450 °C から親分子の質量スペクトルの強度が減少し始め、CH₄ の強度が急激に増加した。このことから分解反応が起きていることは明らかで、反応温度 515 °C、535 °C、試料圧 30 Torr で回折写真を撮影した。反応温度 515 °C のデータの解析は、TMA、N-メチルメチレンイミン (NMMI、短寿命種)、CH₄ の存在を仮定して行った。各分子の存在比と NMMI の結合距離と結合角をパラメーターとして分子散乱強度と NMMI の回転定数について最小二乗計算を行った。

その際、各 C-H の結合距離の差、及び各 NCH の結合角の差を *ab initio* 計算 (MP2/6-31G**) 結果に固定した。TMA、NMMI、CH₄ の 3 成分系で、反応温度 515℃ の分子散乱強度をよく再現した。これらの分子の存在比は 63(3):19(2):18(4) であり、NMMI と CH₄ の存在比は誤差内で一致した。このことは、この実験条件で、TMA が単純に NMMI と CH₄ に分解することを示している。NMMI の零点平均構造のうちで主要なものは次の通りであった。

$r(N=C) = 1.278(6) \text{ \AA}$, $r(N-C) = 1.458(8) \text{ \AA}$, $\angle CNC = 116.62(12)^\circ$ 。

反応温度 535℃ の場合、TMA、NMMI、CH₄、HCN の 4 成分系で動径分布曲線の実測値をよく再現した。これらの分子の存在比が TMA:NMMI:CH₄:HCN = 42(2):30(2):19(4):9(2) であることは、反応が更に進んでいることを示すものである。

プロピレンイミン (PI) についてもまず室温での分子構造を決定した。反応温度約 400℃ から PI の質量スペクトル強度が増加し、470℃ で極大になった。それ以上の反応温度では、CH₄ の質量スペクトル強度が急激に増加した。このことから 470℃ までは主に転位反応が、それ以上の温度では分解反応が優勢となることが分かった。回折写真は反応温度 470℃、530℃、試料圧 30 Torr で撮影した。反応温度 470℃ のデータ解析結果では親分子の PI はほとんど存在せず、PI の転位生成物である反応中間体の *cis*-N-メチルビニルアミン、*trans*-N-メチルビニルアミン、*trans*-N-メチルエチリデンイミンの構造と存在比を決定することができた。さらに反応温度 530℃ でも実験を行い、その場合 N-メチルビニルアミンが、メタンとケテンイミンに分解することを見い出し、プロピレンイミンの反応経路を明かにした。

このように藤原君の研究は高度な実験と解析手法に基づくすぐれたものである。参考論文は印刷中のものを含めて 3 編である。いずれも国外の権威ある学術雑誌に発表されたものである。以上の所見に基づき、審査員一同は申請者が博士 (理学) の学位を受けるのに十分な資格があるものと認定した。