

ND<sub>2</sub>Cl 分子の高分解赤外スペクトルの解析(放送大院<sup>a)</sup>, 上智大理工<sup>b)</sup>) ○増子栄一<sup>a)</sup>, 濱田嘉昭<sup>a)</sup>, 酒泉武志<sup>b)</sup>

**[序]** アミノ基反転運動に関する知見を得るために、アミノ基を有する分子の中で最も単純な構造をもつ NH<sub>2</sub>X 型分子種を研究対象にしている。ハロゲン置換基とアミノ基反転運動との関係に対する興味から、塩素および臭素原子をハロゲン置換基とした NH<sub>2</sub>Cl, NH<sub>2</sub>Br 分子について、高分解 FTIR による振動回転スペクトルの情報を基にこれまで報告を行ってきた。さらに本研究では、反転運動の機構を理解するために、アミノ基の同位体効果についての情報を得るために、NH<sub>2</sub>Cl 分子の重水素置換体である ND<sub>2</sub>Cl および NHDCl 分子のそれぞれについて、高分解 FTIR とマイクロ波スペクトルとを測定し、回転構造の解析を行った。

**[実験]** 試料である ND<sub>2</sub>Cl は、ND<sub>3</sub> ガスと N-Chlorosuccinimide (NCS) 粉末とを反応させることで得た。また NHDCl は、反応および測定系に重水蒸気を流した後、NH<sub>3</sub> ガスと NCS 粉末とを反応させ、これを試料とした。より良い収率を得るために、アンモニアと NCS との接触時間などの反応条件を最適化した。

(MW) ND<sub>2</sub>Cl については、マイクロ波分光法による実験を行った。上記方法で生成させた ND<sub>2</sub>Cl ガスを 3.0m 長の X-band Stark Cell に導入し、50~8GHz の領域にある 19 本の A-および C-type 遷移の回転スペクトルを測定した ( $K_a=0\sim3$ ,  $J=0\sim28$ )。

(IR) 光路長 10m の多重反射セルに全圧 ~0.6Torr で試料を導入し、BOMEM DA8 赤外分光器で 1500~650cm<sup>-1</sup> の領域を分解能 0.005cm<sup>-1</sup> で測定した。

**[結果と考察]** ND<sub>2</sub>Cl はマイクロ波分光法による実験で得られた分子定数を出発として、振動回転スペクトルの解析を行った (fig. 1)。また DFT 計算 (B3LYP/6-311++G\*\*) によって基準振動数を求め、この情報をあわせてバンドの帰属を行った (Fig. 2)。

NH<sub>2</sub>Cl 分子では NH<sub>2</sub> 縦ゆれ振動のみならず NH<sub>2</sub> はさみ振動でも観測された反転分裂は、ND<sub>2</sub>Cl 分子の場合、そのいずれのバンドにおいても本実験の測定分解能では観測されなかった。また振動基底状態においても、反転分裂は観測されなかった。

NHDCl は C<sub>s</sub> 対称性が崩れるために、アミノ縦ゆれ振動が NH 縦ゆれ振動と ND 縦ゆれ振動の 2 つの独立なモードとして取り扱われる。ND<sub>2</sub>Cl の場合のようにアミノ基の重水素化の効果によって反転運動が起こり難くなるのならば、ND 縦ゆれ振動の反転分裂は測定が困難であることが予想される。ところが現段階までの回転構造の解析の結果、NHDCl の変角振動の基本音すべてに反転分裂が見出されている (Table 1)。また、NHDCl の三つの変角振動のなかで最も振動数が低い ND 縦ゆれ振動が、最も振動数が高い NHD はさみ振動とほぼ同程度の反転分裂を示していることから、単純な振動数だけの効果によるものとも考え難い。この現象を説明するために、基準振動解析による振動モードと DFT 計算による反転ポテンシャルとの比較等、種々のモデルについて検討している。

Table 1 NH<sub>2</sub>Cl とその重水素化物の反転分裂幅 (cm<sup>-1</sup>)

| Molecule                         | mode                 | $\nu_0$ <sup>a)</sup> | $\Delta_{\text{inv}}$ |
|----------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| NH <sub>2</sub> Cl <sup>b)</sup> | NH <sub>2</sub> sci. | 1536.5437             | 0.2257                |
|                                  | NH <sub>2</sub> wag. | 1031.7489             | 0.1600                |
|                                  | GS                   | —                     | 0.0023 <sup>c)</sup>  |
| NHDCl                            | NHD sci.             | 1387.9440             | 0.018                 |
|                                  | NH wag.              | 1057.9292             | 0.026                 |
|                                  | ND wag.              | 829.7017              | 0.013                 |
|                                  | GS                   | —                     | —                     |
| ND <sub>2</sub> Cl               | ND <sub>2</sub> sci. | 1136.4145             | <0.005                |
|                                  | ND <sub>2</sub> wag. | 789.0707              | <0.005                |
|                                  | GS                   | —                     | <1MHz                 |

a) 反転分裂がある場合には、その2つの準位の平均値.

b) E. Masuko *et al.* *J. Mol. Spectrosc.* **199**, 128-137 (2000).

c) G. Cazzoli *et al.* *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 286-295 (1973).

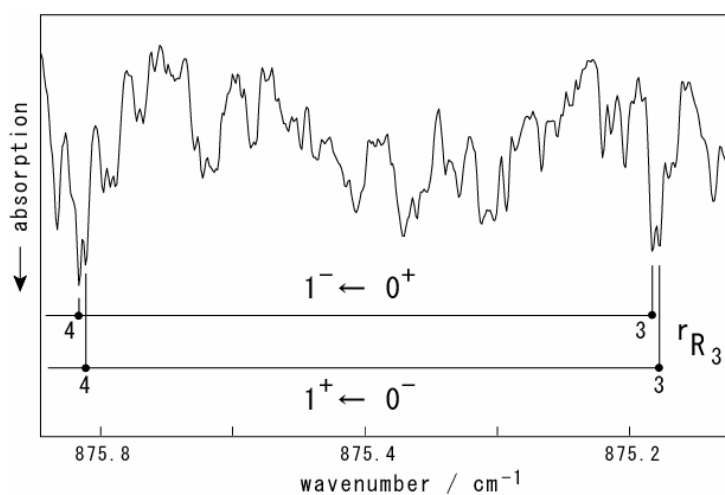


Fig. 1 NHDCl ND wag. バンドの一部

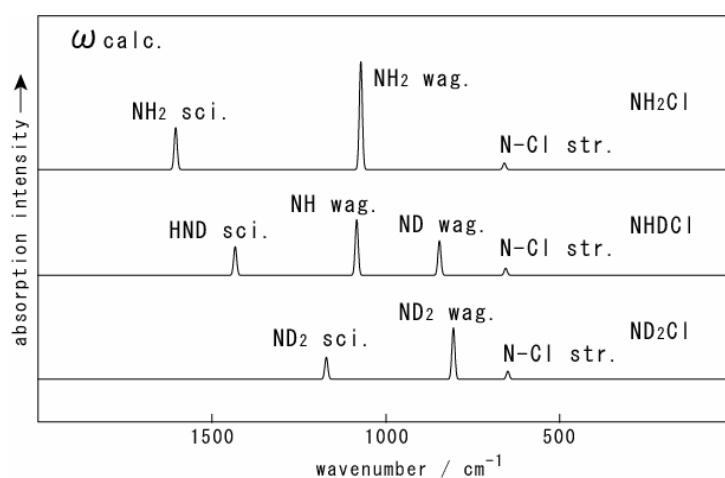


Fig. 2 DFT 計算による基準振動数の模式図