

1Pa064 マトリックス単離赤外分光法と密度汎関数法を用いた

1,2-ジメチルヒドラジンの異性化機構の研究

(東農工大院 BASE) ○市村康治、二見能資、工藤聡、中田宗隆

【序】1,2-ジメチルヒドラジン ($\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$) の安定構造には、メチル基の配座によって Inner-Inner (II) と Inner-Outer (IO)、Outer-Outer (OO) という 3 種類の安定異性体が存在すると予想されている (図 1) ^{1) 2)}。この中で、IO と OO のエネルギー差は小さく、また、II 構造の存在は今までに確認されていない。本研究では、低温希ガスマトリックス単離法を用いて赤外吸収スペクトルを測定して、各異性体のバンドの帰属を試みる。この方法で測定される赤外吸収スペクトルのバンド幅はかなり狭いので、各異性体のスペクトルをはっきりと分離して測定できる可能性がある。また、異性体の赤外吸収強度比の吹き付け温度依存性から IO と OO のエネルギーの安定性について考察する。

【方法】試料は固体の 1,2-ジメチルヒドラジン 2 塩酸塩を水酸化ナトリウムで中和することによって生成した。この気体試料を約 1500 倍のアルゴンガスで希釈し、約 10 K に冷却した CsI 基板上に吹き付けることによってマトリックス単離した。吹き付けにはステンレスパイプを用いて、ノズル先端を 25, 50, 75, 85 °C に加熱した。測定には FTIR (JEOL, JIR-WINSPEC 50) を使用し、分解能は 0.5 cm^{-1} 、積算回数を 64 回とした。量子化学計算には Gaussian98 プログラムの密度汎関数法 (DFT/B3LYP) を用い、基底関数に 6-31G* を使用し、各異性体の最適化構造、エネルギー、振動数を計算した。

【結果と考察】DFT 計算による異性体の最適化構造を図 1 に示す。計算では、IO が最も安定であり、OO、II の順に不安定になると見積もられた。エンタルピー差は、OO は IO よりも 0.4 kJ/mol 、また、II は 6.5 kJ/mol 高くなると計算された。室温 (25 °C) での存在比は、重率を考慮した Boltzmann 分布を仮定すると、IO:OO:II=27:12:1 となる。

気体セルに 5 Pa の試料を入れて測定したときの赤外吸収スペクトルを図 2 (a) に示す。少なくとも 2 種類以上の異性体が存在することがわかるが、振動回転線によるバンドの広がりのために解析は困難である。一方、マトリックス単離された試料の赤外吸収スペクトルを測定すると、シャープな数多くのバンドが観測された (図 2 (b))。さらに、ノズル先端の温度を 50 °C に加熱して赤外吸収スペクトルを測定すると、ピークの相対強度が変化することがわかった。図 3 (a)

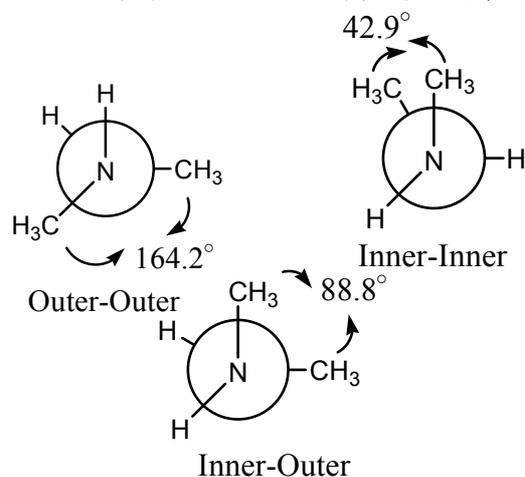


図 1. 1,2-ジメチルヒドラジンの構造

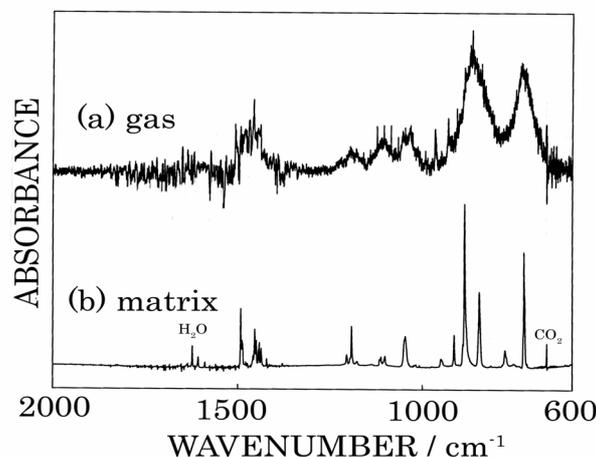


図 2. 1,2-ジメチルヒドラジンの赤外吸収スペクトル

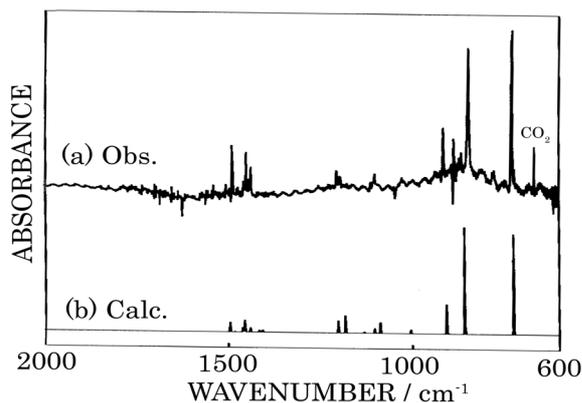


図3. 異性体 IO の赤外吸収スペクトル

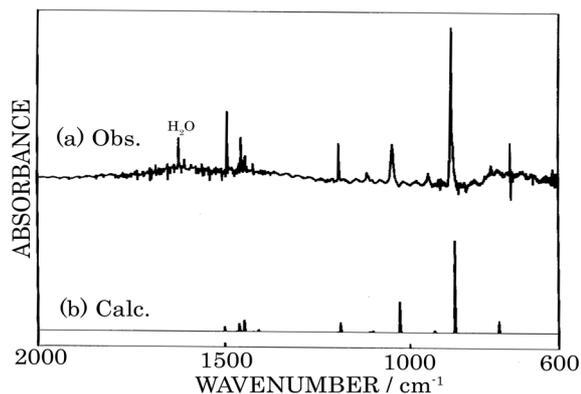


図4. 異性体 OO の赤外吸収スペクトル

は高い吹き付け温度で相対強度が小さくなるバンドのみが現れるようにコンピュータ処理した実測のスペクトルである。また、図3(b)はDFT計算によって得られた異性体IOの赤外吸収スペクトルパターンである。このスペクトルパターンは実測スペクトルとよい一致を示した。一方、図4(a)は高い吹き付け温度で相対強度が大きくなるバンドのみが現れるようにコンピュータ処理した実測のスペクトルである。DFT計算によるOOの赤外吸収スペクトルパターン(図4(b))とよい一致を示した。このように、低温マトリックス単離法と密度汎関数法を用いることによって、これまで区別できなかった各異性体の赤外吸収バンドをはっきりと分離して帰属することができた。なお、最も不安定な異性体であるIIのバンドは見つからなかった。

OOとIOのエンタルピー差を求めるために、様々な吹き付け温度で赤外吸収スペクトルを測定した。図5は絶対温度の逆数と異性体IOおよびOOに特徴的な849 cm⁻¹と888 cm⁻¹のN-H変角振動のバンドの赤外吸収強度比(A_{OO}/A_{IO})との対数プロットである。直線の傾きと切片を最小二乗法で決定した。得られた傾きから、OOがIOよりもエンタルピー差が 0.6 ± 0.5 kJ/mol大きいという結果が得られた。この値は電子回折法およびマイクロ波分光法による値²⁾(0.2 ± 0.8 kJ/mol)および今回の量子化学計算の結果(0.4 kJ/mol)とほぼ一致している。

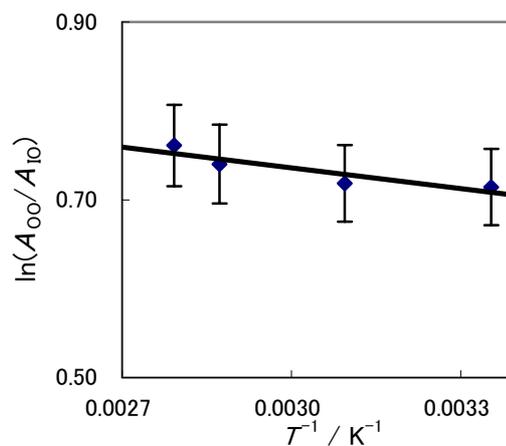


図5. 赤外強度比の温度依存性

マトリックス単離試料を暗闇中あるいは赤外線中に10 Kで7時間放置すると、安定なIOが不安定なOOに異性化する現象が見出された。IOからOOに異性化するためには、窒素原子でのメチル基の反転が必要である。量子化学計算によると、反転の障壁は25 kJ/molであり、低温中での異性化は考えにくい。また、赤外線の照射によって振動励起されたとしても、反転の障壁を超えることは考えにくい。しかし、このような現象はエチレンジアミン³⁾などでも観測されており、トンネル異性化の可能性があり、現在検討中である。

- 1) M. Nakata et al., *Chem. Phys. Lett.*, **83**, 2 (1981).
- 2) K. Yamanouchi et al., *J. Phys. Chem.*, **91**, 823 (1987).
- 3) S. Kudoh et al., *J. Mol. Structure*, **479**, 41 (1999).