

1P057 1,2-ジメチルヒドラジンのトンネル異性化速度の同位体効果

(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 ($\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$) の安定異性体には、Inner-Outer (IO) と Outer-Outer (OO) がある (図 1)。我々はこれまでに、暗闇のマトリックス中で IO が 0.3 kJ/mol 安定な OO へ異性化する現象を観測しており、NH 基の水素原子がトンネルにより反転して異性化する可能性を示唆した¹⁾。本研究では、このトンネル異性化の機構をさらに明らかにするために、1,2-ジメチルヒドラジンの同位体 $\text{CH}_3\text{NDNHCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NDNDCH}_3$ を合成して同様の実験を行い、異性化速度の測定を行った。ノーマル種の異性化速度との比較から、水素原子のトンネル異性化に与える重水素原子置換の同位体効果について検討する。

【方法】1,2-ジメチルヒドラジン二塩酸塩を繰り返し重水と混和させ、重水酸化ナトリウムで中和することによって重水素化した試料を生成した。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。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 Gaussian03 プログラムの密度汎関数法 (DFT/B3LYP/6-311++G**) を用い、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】ノーマル種および重水素同位体種の混合試料をマトリックス単離して測定したときの赤外吸収スペクトルを図 2 に示す。以前に測定したノーマル種のみとのスペクトルと比較すると、重水素置換した試料ではノーマル種のバンドに加え、一置換体 ($\text{CH}_3\text{NDNHCH}_3$) と二置換体 ($\text{CH}_3\text{NDNDCH}_3$) の数多くのバンドが含まれている。ノーマル種と同位体には、それぞれに異性体 IO と OO がある。さらに $\text{CH}_3\text{NDNHCH}_3$ の IO には、重水素原子の置換位置によって 2 種類の異性体が考えられる (図 1)。従って、観測したスペクトルには合計して 7 種類の分子種のバンドが現れていると予想される。

これらの異性体のバンドを帰属するために、マトリックス単離試料を 5 時間放置して、IO から OO に異性化することによるバンド強度の変化を調べた。図 3(a) は、マトリックス単離試料の放置後から放置前のスペクトルを差し引いた差スペクトルである。上向きに生成物、下向きに反応物のバンドが現れており、吹き付け直後に観測した全てのバンドの強度が変化した。また、図 3(b)-3(d) は量子化学計算による $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NDNHCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NDNDCH}_3$

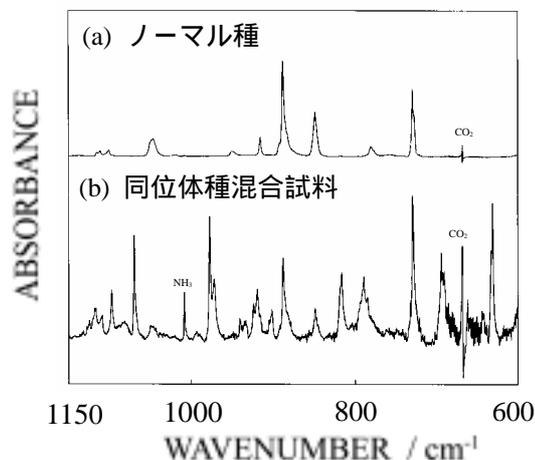
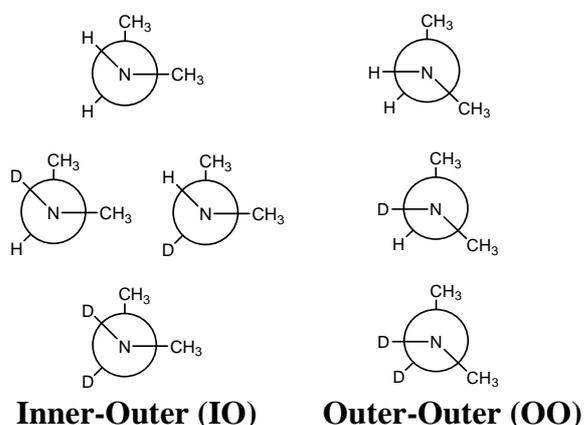


図 1 1,2-ジメチルヒドラジンの安定異性体

図 2 マトリックス単離赤外吸収スペクトル

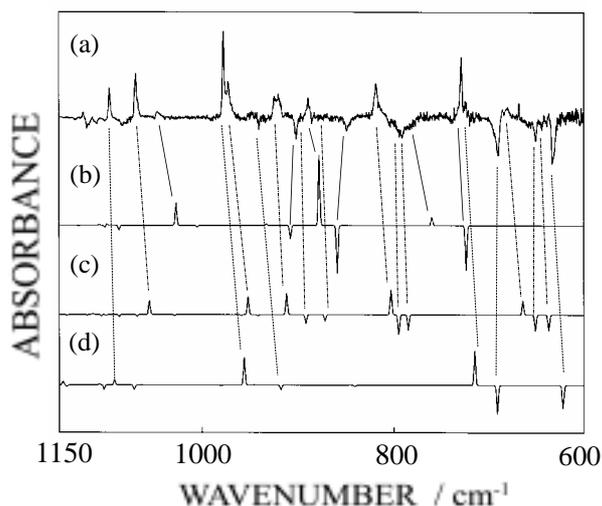


図3 実測と計算による差スペクトル

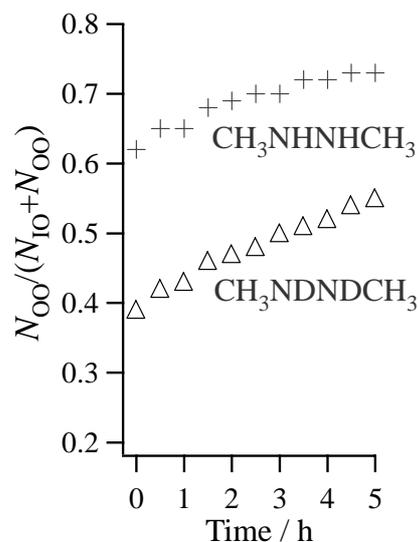


図4 OOの分子数の割合の時間変化

のスペクトルパターンである。上向きにOO、下向きにIOを示している。観測した生成物および反応物のバンドと量子化学計算によるスペクトルパターンとの比較からノーマル種およびCH₃NDNHCH₃、CH₃NDNDCH₃のOOまたはIOに帰属することができた。また、5時間の放置時間でノーマル種よりも重水素同位体種のバンド強度が大きく変化することがわかった。

図4は、IOとOOの赤外吸収バンドの強度から求めたノーマル種とCH₃NDNDCH₃のそれぞれの異性体OOの分子数の割合の時間変化を比較している。赤外吸収バンドの強度の測定には、他のバンドとの重なりのない631 cm⁻¹ (CH₃NDNDCH₃のIO)、849 cm⁻¹ (ノーマル種のIO)、1047 cm⁻¹ (ノーマル種のOO)、1097 cm⁻¹ (CH₃NDNDCH₃のOO)のバンドを選んだ。また、それぞれの種のOOとIOのバンドの吸光係数の比は、図3の増加したOOと減少したIOの各バンドの強度比から求めて使用した。ノーマル種とCH₃NDNDCH₃のIOとOOのエネルギー差はほとんどないので、室温の気体試料ではIOの重率を考慮したときのOOの割合はどちらも33%になるはずである。しかし、吹き付け直後では、ノーマル種のOOの割合は60%であり、吹き付け中にすでにIOがOOにトンネル異性化したと考えられる。一方、CH₃NDNDCH₃のOOの割合は40%であり、33%からそれほどずれていない。すなわち、吹き付け中のトンネル異性化は遅いと考えられる。また、ノーマル種では吹き付け後から約5時間以降にOOの割合が70%となり、平衡状態に近づいているが、CH₃NDNDCH₃では5時間以降もOOの割合がおよそ55%であり、異性化し続けている。これらの結果から、異性化に重水素原子の反転を必要とするCH₃NDNDCH₃では、重原子効果によって水素原子反転のトンネル確率が低下したと考えられる。CH₃NDNHCH₃のIOでは、2種類の異性体が水素原子あるいは重水素原子の反転の必要がある。また、この2種類の異性体間で回転異性化を生じる可能性もある。今回の実験結果からは、これらの複雑な異性化機構を同時に解析することはできなかった。しかし、817 cm⁻¹に観測されるCH₃NDNHCH₃の2種類のIOから生成するOOの赤外吸収バンドの強度の変化量は、CH₃NHNHCH₃とCH₃NDNDCH₃のOOの変化量の中間程度であることを確認できた。

1) K. Ichimura, Y. Futami, S. Kudoh, M. Nakata, Chem. Phys. Lett., 391, 50 (2004)