

**低温希ガスマトリックス中でのエチルアミンの
赤外吸収スペクトルの可逆的变化**
(東農工大院 BASE) 二見能資, 工藤聡, 中田宗隆

【序】 我々は今までに希ガスマトリックス中での基本的な分子の構造異性化について研究してきた。本研究ではアルゴンマトリックス中のエチルアミンの赤外吸収スペクトルを測定したところ、可逆的な基板温度依存を示すバンドを観測した。量子化学計算による構造最適化計算、および、振動数計算の結果を含めて解析を行ない、trans 形と gauche 形間での異性化について、可能性を検討する。

【方法】 ターボ分子ポンプと油回転ポンプを使って、測定室を約 10^{-5} Pa の真空にした。循環式ヘリウム冷凍機を用いて約 10 K に冷却した CsI 板に、エチルアミン ($C_2H_5NH_2$) とアルゴン (Ar) の混合気体を吹き付けて、マトリックス単離試料を作成した。試料濃度は $C_2H_5NH_2/Ar = 1/2000$ 程度とした。赤外吸収スペクトルの測定にはフーリエ変換型赤外分光光度計 (JIR-WINSPEC50, 日本電子) を用いた。分解能は 0.5 cm^{-1} 、積算回数は 64 回で測定した。基板温度を 10 K から 25 K の範囲で変化させた。また、Gaussian03 プログラムの量子化学計算を用いて構造最適化計算とその構造での振動数計算を行ない、実験結果と比較した。

【結果と考察】 アルゴンマトリックス単離されたエチルアミンの赤外吸収スペクトルの基板温度依存性を図 1 に示した。基板温度を上げると、793、796、817 cm^{-1} 付近に示した新たなバンドが観測された。これらは基板温度に依存して可逆的に強度の変化するバンドである。

基板温度の変化によりバンド強度が変化する可能性としては、振動回転準位の分子のポピュレーションの変化、構造異性化、二量化的ようなクラスター化などが考えられる。エチルアミンの回転定数を考慮すると、もとのバンドから 10 cm^{-1} 以上も離れたところに新たに振動回転バンドが観測されることは考えにくく、また、クラスター化は一般に不可逆過程であるので、これも考えにくい。そこで、構造異性化について以下のように検討を行なった。

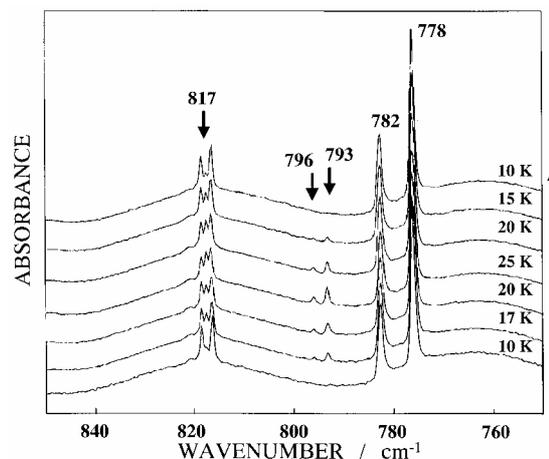


図 1 Ar マトリックス単離されたエチルアミンの赤外吸収スペクトルの基板温度依存

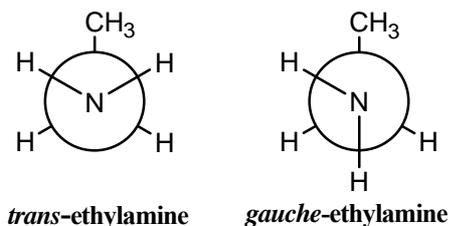


図 2 エチルアミンの 2 つの異性体構造

エチルアミンには図2に示すように二つの異性体が存在する。これらの異性体の構造変化を解釈するために、構造最適化計算、振動数計算を行った。計算によって得られたエネルギー差を表1に示した。過去の報告では trans 形が 1.2 kJ/mol 安定であった¹⁾。今回の計算結果でも trans 形が安定であることを示している。しかし、基底関数が大きくなるにつれて、エネルギー差が小さくなる傾向が見られ、MP2 では安定性が逆転した。これらの量子化学計算の結果がエネルギー差が小さいことを示唆している。

次に基板温度を変化させたときに強度が増加するバンドと減少するバンドをあきらかにするために強度変化の相関を調べてみた。減少する 778 と 782 cm^{-1} のバンド強度と、増加する 793 cm^{-1} のバンド強度の相関を図3に示す。これらの図からわかるように、782 cm^{-1} のバンドが 793 cm^{-1} のバンドと逆向き相関があり、782 cm^{-1} のバンドの化学種が、793 cm^{-1} のバンドの化学種に変化したことがわかった。この2つの化学種のエネルギー差をシュテルン-ボルツマンプロットから求めた(図4)。その結果、エネルギー差は 0.41 kJ/mol であることがわかった。このエネルギー差は量子化学計算によって得られた trans 形と gauche 形のエネルギー差と大体一致している。

しかし、基板温度の変化に対して、少なくとも3種類の挙動が観測されている。よって、3種類の化学種の存在が予測され、trans 形と gauche 形の間での構造変化だけでは説明が難しい。

現在、より詳しく解析するために、エチルアミンの同位体種や希ガス依存性などを調べている。

表1 trans 形と gauche 形のエネルギー差

	ΔE (t-g)	$\Delta E + \text{ZPE}$ (t-g)
B3LYP/6-31G(d)	-1.76	-1.75
B3LYP/6-31++G(d,p)	-0.18	-0.22
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-0.12	-0.06
MP2/6-31G(d)	-0.93	-0.92
MP2/6-31++G(d,p)	1.00	0.69
EXP.		-1.20

kJ/mol

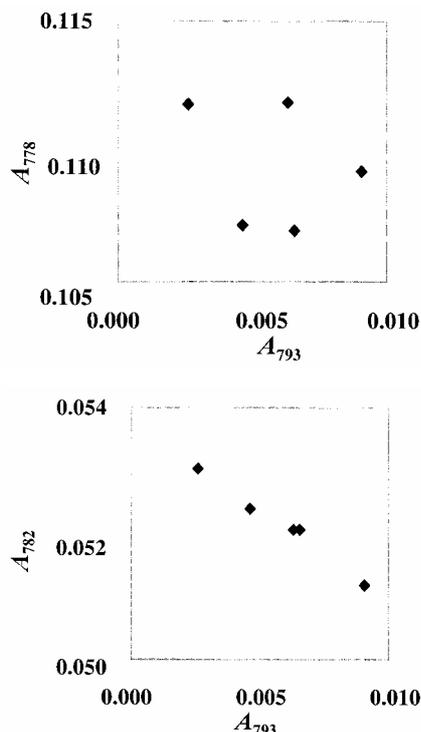


図3 793 cm^{-1} のバンド強度に対する、778 cm^{-1} (上)および 782 cm^{-1} (下)のバンド強度の基板温度変化に対する相関図

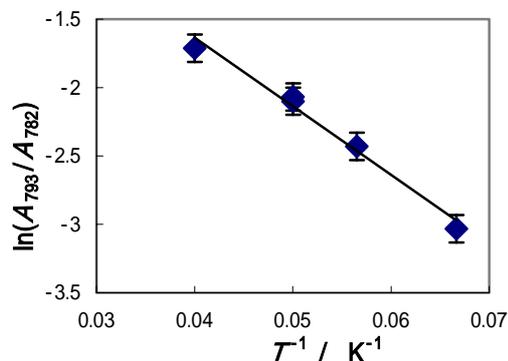


図4 793 cm^{-1} と 782 cm^{-1} の強度比の対数に対する温度の逆数の関係

1) Y. Hamada et al., *J. Mol. Spectroscopy*, **102**, 123(1983).