

ノート

重水素置換エチルアミンの赤外線吸収スペクトル

松 岡 千 恵 子

1 はじめに

アミノ基の基準振動において、伸縮振動、はさみ振動、縦ゆれ振動等は、判明しているが、ねじれ振動、横ゆれ振動（又はC-N振れ振動）については、まだはつきりしていない。それで、アミノ基の振動スペクトルの検討とエチル基の基準振動を統一的に説明出来るような分子内ポテンシャルを求める研究の一端として、エチルアミンのN重水素置換体、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ND}_3\text{C}_1$ 重水素置換体 $\text{CH}_3\text{CD}_3\text{NH}_2$ 、 ^{15}N 置換体 $\text{CH}_3\text{CH}_2^{15}\text{NH}_2$ ^{*} の赤外線吸収スペクトルの測定と基準振動の計算を行った。エチルアミンの振動スペクトルは、原子数に比べて複雑であることから、トランス形とゴーシュ形があると考えられる。故に基準振動は、C-C振れ振動のみを除外して、トランス形とゴーシュ形に分けて別々に行った。計算の詳細は省略するが、force constとしては、メチルアミン、エタノール、ボリエチレン、エタン等から転用した。測定は、日本分光402G、Perkin - Elmer 12 - C、Perkin - Elmer 112Gの分光器を用いた。

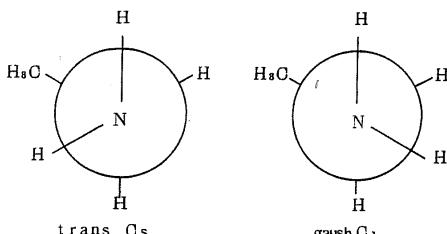


Fig. 1

2 試料の製法

2.1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ND}_2$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ND}_2\text{DCI}$ と NaOD から $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ND}_2$ を発生させる。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ND}_2\text{DO1}$ は、ニチルアミン塩酸塩を重水に溶かして、凍結乾燥する。完全にD化するまで数回くり返す。

NaOD は、金属Naと重水を直接反応させて作る。重水0.8gを凍結乾燥用フラスコに入れ、冷凍箱の中で完全に凍結させる。氷が溶けないように**アセトンとドライアイスの寒剤で冷しつつ、真空ポンプにつなぎ、金属Na1g（小片にしたもの）を手早く加える。直ちに反応が始まる。金属片が NaOD でおわってから、ガラス栓をゴム栓に取り変える。

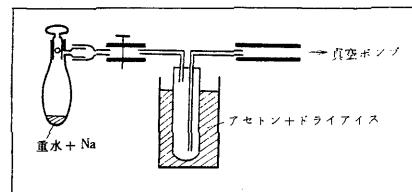


Fig 2 Synthesis of NaOD

金属片が完全に消失するまで時々加熱しながら、重水を注入する。反応が終了したら、加熱しつつ凍結乾燥する。

このようにして得られた $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ND}_2\text{DCI}$ 0.3gを重水0.5ccに溶かして、 NaOD フラスコに注入する。ガスはフラスコよりセルに導入する。

2.2 $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{NH}_2$

Marck製98%の $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{NH}_2\text{HC1}$ と NaOH からガスを発生させる。

** ポンプで引き、重水が溶け出さない内に手早く、金属Naを加えないとい暴発する危険がある。又金属片が残っていても、ガス発生の際危険である。

3 スペクトルの測定と計算結果

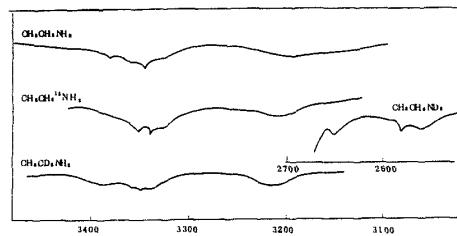


Fig 3 Spectra Ethylamine and its deuterium aerivatives

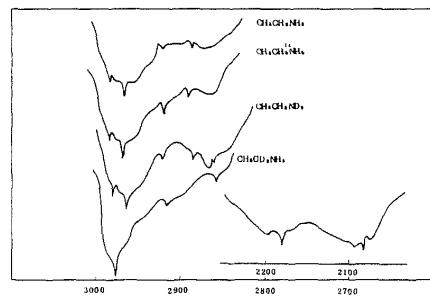


Fig 4 Spectra of Ethylamine and its deuterium derivatives

Table 1. Calculation and observed value of Fundamental frequencies in Cm^{-1} of Ethylamine and its deuterium derivatives

| | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ | | | | $\text{CH}_3\text{CH}_2^{15}\text{NH}_2$ | | | | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ND}_2$ | | | | $\text{CH}_3\text{OD}_2\text{NH}_2$ | | | | |
|----------------------|-------------------------------------|--------|--------|-------|--|------|-------|--------|-------------------------------------|------|-------|------|-------------------------------------|------|-------|-------|--|
| | trans | | gaush | | trans | | gaush | | trans | | gaush | | trans | | gaush | | |
| | calc. | obs. | obs. | calc. | calc. | obs. | obs. | calc. | obs. | obs. | calc. | obs. | calc. | obs. | obs. | calc. | |
| NH ₂ S.S. | 3320 | 3360 | 3320 | 3316 | 3341 | 3316 | 2571 | 2580 | 2571 | 3320 | 3351 | 3320 | | | | | |
| CH ₃ S.S. | 2909 | 2870 | 2909 | 2909 | 2864 | 2909 | 2908 | 2864 | 2901 | 2911 | 2859 | 2911 | | | | | |
| CH ₃ d.s. | 2980 | 2922 | 2980 | 2980 | 2921 | 2980 | 2980 | 2920 | 2980 | 2980 | 2916 | 2980 | | | | | |
| CH ₃ s.s. | 2926 | 2968 | 2926 | 2926 | 2968 | 2926 | 2927 | 2963 | 2926 | 2119 | 2085 | 2118 | | | | | |
| C—O—NSS | 908 | 892.3 | 881.8 | 896 | 902 | 872 | 878 | 889 | 897 | 882 | 878 | 856 | 949 | 936 | 936 | | |
| C—C—N.a.s. | 1034 | 1085 | 1055 | 1019 | 1032 | 1079 | 1051 | 1017 | 1008 | 1058 | 1040 | 1073 | 1122 | 1194 | 1182 | 1013 | |
| NH ₂ b. | 1623 | 1624 | 1624 | 1618 | 1621 | 1619 | 1230 | 1168 | 1199 | 1244 | 1616 | 1615 | 1622 | 1620 | | | |
| NH ₂ w. | 797 | 789.6 | 773.7 | 758 | 791 | 782 | 770 | 757 | 651 | 664 | 625 | 623 | 795 | 790 | 765 | 779 | |
| CH ₃ b. | 1483 | *1 | 1490 | 1483 | *1 | 1490 | 1490 | (1464) | 1488 | 1024 | 1020 | 1028 | 1094 | | | | |
| CH ₃ w. | 1346 | 1350 | 1397 | 1386 | 1346 | 1350 | 1395 | 1384 | 1348 | 1353 | 1362 | 1363 | 861 | 903 | 860 | | |
| CH ₃ s.d. | 1376 | 1378 | 1376 | 1376 | 1378 | 1375 | 1376 | 1378 | 1376 | 1376 | 1376 | 1376 | 1382 | 1376 | | | |
| CH ₃ d.d. | 1460 | (1459 | 1460 | 1460 | (1459 | 1460 | 1460 | 1455 | 1460 | 1460 | 1460 | 1455 | 1460 | 1455 | 1460 | | |
| CH ₃ r. | 1143 | 1118.6 | 1116.8 | 1123 | 1137 | 1116 | 1117 | 1137 | 1155 | 1146 | 1215 | 1120 | 1215 | | | | |
| skel def. | 378 | 406 | 386 | 375 | 未 | 384 | 353 | 382 | 368 | 371 | 375 | | | | | 385 | |
| NH ₂ a.s. | 3386 | 3380 | 3386 | 3378 | 3380 | 3378 | 2652 | 2655 | 2652 | 3386 | 3396 | 3386 | | | | | |
| CH ₃ d.s. | 3013 | 2985 | 3013 | 3013 | 2985 | 3013 | 3013 | 2979 | 3013 | 3013 | 2977 | 3013 | | | | | |
| CH ₃ a.s. | 2900 | 2888 | 2900 | 2900 | 2890 | 2900 | 2900 | 2884 | 2900 | 2149 | 2184 | 2144 | | | | | |
| NH ₂ t. | 1343 | 1295 | 1293 | 1296 | 1339 | 1294 | 1291 | 1289 | 919 | 833 | 919 | 1313 | 1274 | 1268 | 1338 | | |
| CH ₃ t. | 1253 | 1238 | 1251 | 1253 | 1237 | 1259 | 1266 | 1235 | 1268 | 866 | 884 | 900 | | | | | |
| CH ₃ r. | 780 | *2 | 816 | 817 | 780 | *2 | 815 | 814 | 760 | 770 | 787 | 650 | 671 | 650 | | | |
| CH ₃ d.d. | 1519 | *1 | 1519 | 1519 | *1 | | 1518 | 1519 | (1474) | 1518 | 1517 | *1 | | 1516 | | | |
| CH ₃ r. | 1045 | *3 | | 1086 | 1043 | *3 | | 1085 | 1148 | 1105 | 1067 | 1067 | 1086 | 1067 | | | |
| CN tor. | 252 | | 245 | 252 | | 未 | 245 | 189 | | 182 | 250 | | | | | 244 | |

* 1 $\text{CH}_3\text{b.}$ と CH_3dd (A'')は1470付近のプロードなふくらみの中に入っている。* 2 NH₂ wagの吸収と重なる。

* 3 C - C - Na.s.とカップリングしている。

ノート：松岡

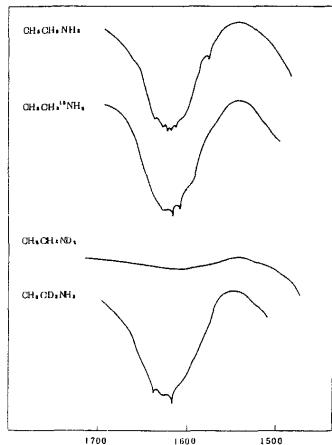


Fig 5 Spectra of Ethylamine and its deuterium derivatives

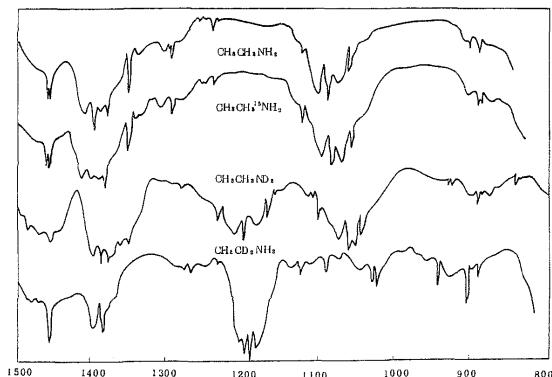


Fig 6 Spectra of Ethylamine and its deuterium derivatives

4 N 重水素化効果

ふつうのエチルアミンの NH_2 逆対称伸縮振動は 3380 cm^{-1} , 対称伸縮振動は 3360 cm^{-1} , であるが , 2655 cm^{-1} と 2580 cm^{-1} に移動している(Fig3)。 NH_2 はさみ振動 1624 cm^{-1} が 1168 cm^{-1} と 1199 cm^{-1} にトランス形とゴーシュ形に分かれて表わされた。 NH_2 縦ゆれ振動は 789.6 cm^{-1} (トランス形) 773.7 cm^{-1} (ゴーシュ形) が , 664 cm^{-1} (トランス形) と 625 cm^{-1} (ゴーシュ形) にそれぞれ移動している。

これまでに NH_2 ひねり振動が , 1295 cm^{-1} , 1293 cm^{-1} の吸收と 1238 cm^{-1} の吸收のいづれであるか , 決めかねていた。しかし , 今回の N 重水素化により 1290 cm^{-1} 付近の吸収は消失し , かつ 1235 cm^{-1} の吸収は残っている。

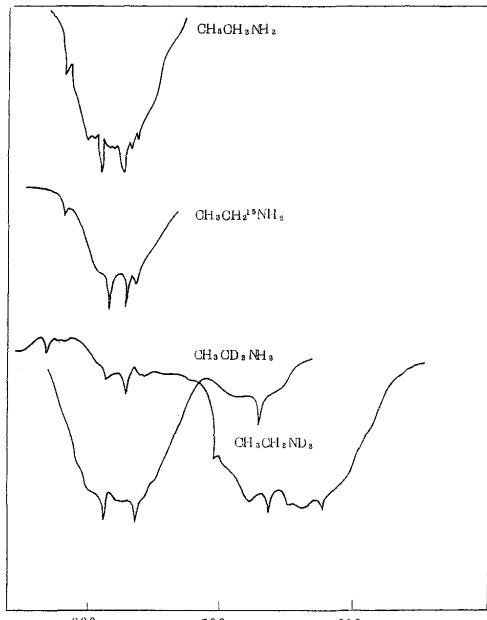


Fig 7 Spectra of Ethylamine and its deuterium derivatives

又 C_1 重水素化に於ては 1235 cm^{-1} 付近の吸収が消失していることから 1295 cm^{-1} , 1293 cm^{-1} の吸収が NH_2 ひねり振動 , 1238 cm^{-1} が CH_2 ひねり振動として帰属出来了。

5 C_1 重水素化効果

2800 cm^{-1} 付近の CH 伸縮振動は , 計算値と測定値とくい違いが見られるが , スペクトルの上から CD_2 に関する吸収が消失していることによって , 波数の高い順に CH_3 縮重伸縮振動(A''), CH_2 対称伸縮 , CH_3 縮重伸縮振動(A'), CH_2 逆対称伸縮振動 , CH_3 対称伸縮振動と帰属してよいと思う。 CD_2 の伸縮振動は , 2200 cm^{-1} 付近に見られる。

1455 cm^{-1} 付近の強い Q 枝と 1378 cm^{-1} の Q 枝はいずれのスペクトルにも見られ , これらは CH_3 縮重変角振動(A')と CH_3 対称変角振動である。エチルアミンに於ける 1397 cm^{-1} と 1350 cm^{-1} の強い Q 枝は C_1 重水素化で消失している。これは CH_2 たてゆれ振動のゴーシュ形 (高波数側) とトランス形である。又 CH_2 横ゆれ振動も 816 cm^{-1} から , 670 cm^{-1} に移動している。

6 むすび

以上の事から、 NH_3 ひねり振動、 CH_2 ひねり振動、
 CH_3 縦ゆれ振動、 CH_2 横ゆれ振動が明らかになった。
又これらの複雑なスペクトルはトランス形とゴーシュ形に基くものであるという考え方についても支持が得られた。

文 献

水島三一郎、島内武彦 “赤外線吸収とラマン効果”

理化学研究所彙報 第21彙

Wilson "Molecular vibration"

J.Chem.Phys. vol.20 (690)

1966年4月2日 日本化学会にて発表

Infrared Spectrum of Deuterium

Derivatives of Ethylamine

CHIEKO MATSUOKA

(Tokyo Customs Laboratory, Shinagawa Wharf
Shinagawa - Ku Tokyo)

(Received May 31, 1966)