

## 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、まだはっきりしていない。それで、アミノ基の振動スペクトルの検討とエチルアミン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 $\text{CH}_3\text{CD}_3\text{NH}_2$ 、 $^{15}\text{N}$ 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、ポリエチレン、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。

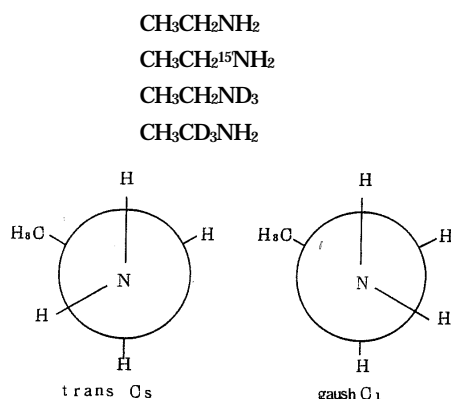


Fig 1

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

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ND}_2\text{DOI}$  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。

$\text{NaOD}$  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Na片（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 $\text{NaOD}$ でおおわれてから、ガラス栓をゴム栓に取り替える。

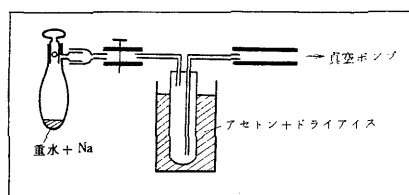


Fig 2 Synthesis of NaOD

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、 $\text{NaOD}$  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 $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{NH}_2\text{HCl}$ と $\text{NaOH}$ 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

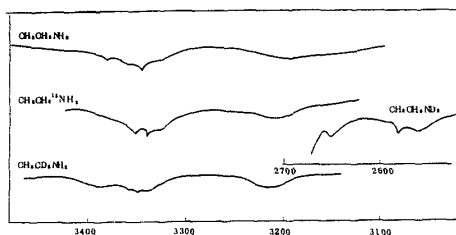


Fig 3 Spectra Ethylamine and its deuterium aerivat ives

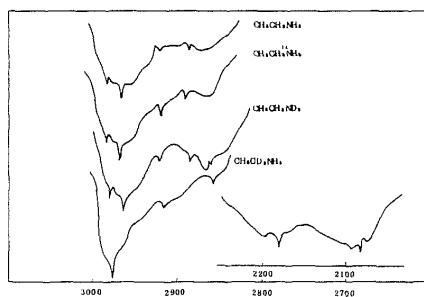


Fig 4 Spectra of Ethylamine and its deuterium derivatives

Table 1. Calculati on and observed value of Fundamental frequencies in Cm<sup>-1</sup> of Ethylamine and its deuterium derivatives

	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>				CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>15</sup> NH <sub>2</sub>				CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ND <sub>2</sub>				CH <sub>3</sub> CD <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>			
	trans		gaush		trans		gaush		trans		gaush		trans		gaush	
	calc.	obs.	obs.	calc.	calc.	obs.	obs.	calc.	calc.	obs.	obs.	calc.	calc.	obs.	obs.	calc.
NH <sub>2</sub> S.S.	3320	3360		3320	3316	3341		3316	2571	2580		2571	3320	3351		3320
CH <sub>3</sub> S.S.	2909	2870		2909	2909	2864		2909	2908	2864		2901	2911	2859		2911
CH <sub>3</sub> d.s.	2980	2922		2980	2980	2921		2980	2980	2920		2980	2980	2916		2980
CH <sub>2</sub> s.s.	2926	2968		2926	2926	2968		2926	2927	2963		2926	2119	2085		2118
C-C-N.S.S.	908	892.3	881.8	896	902	872	878	889	897	882	878	856	949	936		936
C-C-Na.s.	1034	1085	1055	1019	1032	1079	1051	1017	1008	1058	1040	1073	1122	1194	1182	1013
NH <sub>2</sub> b.	1623	1624		1624	1618	1621		1619	1230	1168	1199	1244	1616	1615	1622	1620
NH <sub>2</sub> w.	797	789.6	773.7	758	791	782	770	757	651	664	625	623	795	790	765	779
CH <sub>3</sub> b.	1483	*1		1490	1483	*1		1490	1490	(1464)		1488	1024	1020	1028	1094
CH <sub>2</sub> w.	1346	1350	1397	1386	1346	1350	1395	1384	1348	1353	1362	1363	861	903		860
CH <sub>3</sub> s.d.	1376	1378		1376	1376	1378		1375	1376	1378		1376	1376	1382		1376
CH <sub>3</sub> d.d.	1460	(1459 1456)		1460	1460	(1459 1456)		1460	1460	1455		1460	1460	1455		1460
CH <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> a.s.	3386	3380		3386	3378	3380		3378	2652	2655		2652	3386	3396		3386
CH <sub>3</sub> d.s.	3013	2985		3013	3013	2985		3013	3013	2979		3013	3013	2977		3013
CH <sub>2</sub> a.s.	2900	2888		2900	2900	2890		2900	2900	2884		2900	2149	2184		2144
NH <sub>2</sub> t.	1343	1295	1293	1296	1339	1294	1291	1289	919	833		919	1313	1274	1268	1338
CH <sub>2</sub> t.	1253	1238		1251	1253	1237		1259	1266	1235		1268	866	884		900
CH <sub>2</sub> r.	780	*2	816	817	780	*2	815	814	760	770		787	650	671		650
CH <sub>3</sub> d.d.	1519	*1		1519	1519	*1		1518	1519	(1474)		1518	1517	*1		1516
CH <sub>3</sub> 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 CH<sub>2</sub> b.とCH<sub>3</sub> dd (A") は 1470 付近のブロードなふくらみの中に入っている。\* 2 NH<sub>2</sub> wag の吸収と重なる。

\* 3 C - C - Na.s.とカップリングしている。

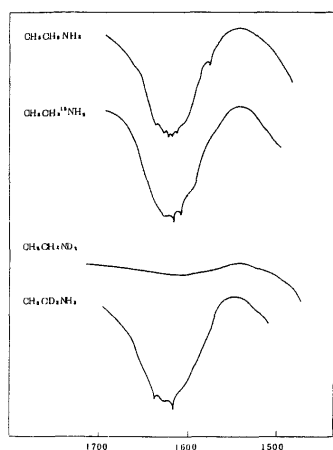


Fig 5 Spectra of Ethylamine and its deuterium derivatives

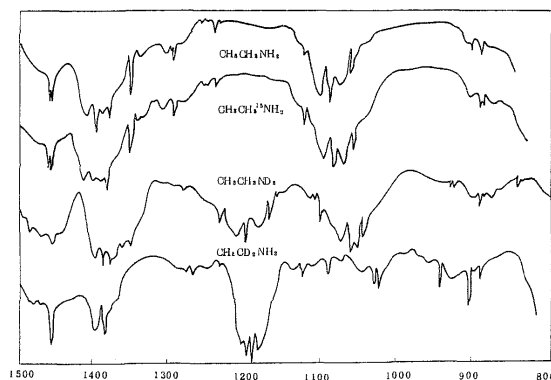


Fig 6 Spectra of Ethylamine and its deuterium derivatives

#### 4 N 重水素化効果

ふつうのエチルアミンの  $\text{NH}_2$  逆対称伸縮振動は  $3380\text{ cm}^{-1}$ , 対称伸縮振動は  $3360\text{ cm}^{-1}$ , であるが,  $2655\text{ cm}^{-1}$  と  $2580\text{ cm}^{-1}$  に移動している (Fig3).  $\text{NH}_2$  はさみ振動  $1624\text{ cm}^{-1}$  が  $1168\text{ cm}^{-1}$  と  $1199\text{ cm}^{-1}$  にトランス形とゴーシュ形に分かれて表われた。 $\text{NH}_2$  縦ゆれ振動は  $789.6\text{ cm}^{-1}$  (トランス形)  $773.7\text{ cm}^{-1}$  (ゴーシュ形) が,  $664\text{ cm}^{-1}$  (トランス形) と  $625\text{ cm}^{-1}$  (ゴーシュ形) にそれぞれ移動している。

これまでに  $\text{NH}_2$  ひねり振動が,  $1295\text{ cm}^{-1}$ ,  $1293\text{ cm}^{-1}$  の吸収と  $1238\text{ cm}^{-1}$  の吸収のいずれであるか, 決めかねていた。しかし, 今回の N 重水素化により  $1290\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収は消失し, かつ  $1235\text{ cm}^{-1}$  の吸収は残っている。

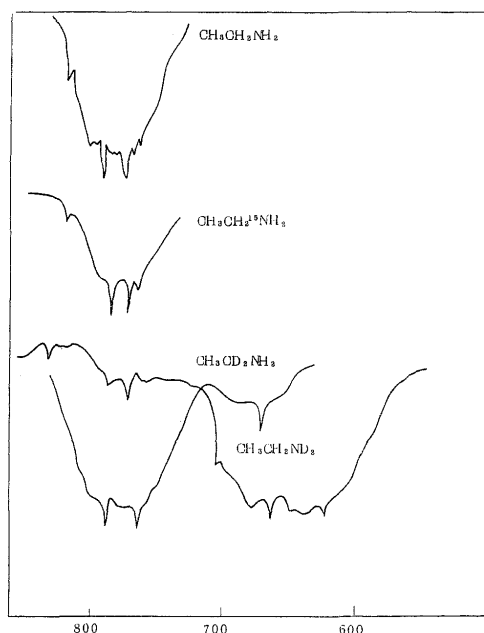


Fig 7 Spectra of Ethylamine and its deuterium derivatives

又  $\text{C}_1$  重水素化に於ては  $1235\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が消失していることから  $1295\text{ cm}^{-1}$ ,  $1293\text{ cm}^{-1}$  の吸収が  $\text{NH}_2$  ひねり振動,  $1238\text{ cm}^{-1}$  が  $\text{CH}_2$  ひねり振動として帰属出来た。

#### 5 $\text{C}_1$ 重水素化効果

$2800\text{ cm}^{-1}$  付近の  $\text{CH}$  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  $\text{CD}_2$  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  $\text{CH}_3$  縮重伸縮振動(A),  $\text{CH}_2$  対称伸縮,  $\text{CH}_3$  縮重伸縮振動(A),  $\text{CH}_2$  逆対称伸縮振動,  $\text{CH}_3$  対称伸縮振動と帰属してよいと思う。 $\text{CD}_2$  の伸縮振動は,  $2200\text{ cm}^{-1}$  付近に見られる。

$1455\text{ cm}^{-1}$  付近の強い Q 枝と  $1378\text{ cm}^{-1}$  の Q 枝はいずれのスペクトルにも見られ, これらは  $\text{CH}_3$  縮重変角振動(A)と  $\text{CH}_3$  対称変角振動である。エチルアミンに於ける  $1397\text{ cm}^{-1}$  と  $1350\text{ cm}^{-1}$  の強い Q 枝は  $\text{C}_1$  重水素化で消失している。これは  $\text{CH}_2$  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  $\text{CH}_2$  横ゆれ振動も  $816\text{ cm}^{-1}$  から,  $670\text{ cm}^{-1}$  に移動している。

## 6 むすび

以上の事から,  $\text{NH}_3$  ひねり振動,  $\text{CH}_2$  ひねり振動,  $\text{CH}_3$  縦ゆれ振動,  $\text{CH}_2$  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巻

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)