



Title	H ₂ XおよびD ₂ X(X=O,S,Se,Te)の分子構造
Author(s)	濱田, 圭之助
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.38, p.9-14; 1987
Issue Date	1987-02-28
URL	http://hdl.handle.net/10069/32488
Right	

This document is downloaded at: 2018-11-14T18:04:31Z

H₂X および D₂X (X=O, S, Se, Te) の分子構造

濱 田 圭 之 助

長崎大学教育学部化学教室
(昭和61年10月31日受理)

Molecular Structures of H₂X and D₂X (X=O, S, Se, Te)

Keinosuke HAMADA

Department of Chemistry, Faculty of Education
Nagasaki University, Nagasaki, Japan
(Received Oct. 31, 1986)

Abstract

There are two possible configurations for H₂O, linear ($D_{\infty h}$) or bent (C_{2v}). For a C_{2v} , the three bands ν_1 , ν_2 and ν_3 should appear in both Raman and infrared. For a $D_{\infty h}$, however, the ν_1 band should appear in only Raman and the ν_2 and ν_3 bands, in only infrared, that is, a principle of mutual exclusion of Raman and infrared should hold. The present author observes the evidences of $D_{\infty h}$ for H₂X and D₂X (X=O, S, Se, Te).

は じ め に

H₂O 分子には二つの原子配列が可能である。すなわち直線形 ($D_{\infty h}$) か折線形 (C_{2v}) である。 C_{2v} 対称に対しては、三つのバンド ν_1 , ν_2 および ν_3 がラマン・赤外双方に現われるはずである。しかしながら $D_{\infty h}$ 対称に対しては、 ν_1 バンドはラマンに ν_2 および ν_3 バンドは赤外のみ to 現われるはずである。すなわちラマン・赤外の交互禁制が成立する。

H₂X および D₂X (X=O, S, Se, Te) のラマン・赤外スペクトルは、すべて $D_{\infty h}$ 構造の特徴を示すものであった。

1. 緒 言

水分子 H₂O の振動スペクトル ν_1 (対称伸縮振動), ν_2 (非対称伸縮振動) および ν_3 (変角振動) が測定されているところから、H₂O は折線形の C_{2v} 構造 [既約表現; $2A_1 (R, p: IR) + 1B_1 (R: IR)$] であるとされている。しかしながら ν_1 , ν_2 , ν_3 が、赤外・ラマンにどのように現われるのか、その現われ方によっては構造の解釈は異なってくるはずである。これ

までの報告では ν_1 , ν_2 , ν_3 の振動が測定されたことが報告されているだけで、現われ方は明確にされていない。また回転-振動スペクトルが得られれば、折線形の C_{2v} 構造か直線形の $D_{\infty h}$ 構造〔既約表現: $1 \Sigma_g^+ (R, p) + 1 E_g^+ (IR) + 1 \pi_u (IR)$ 〕 についての、重要な情報をもたらすはずである。以上の観点から H_2O の構造を決定しようとしたが、比較のため構造類似の H_2X および D_2X ($X=S, Se, Te$) を合成して、これら分子の気体のラマン・赤外スペクトルを測定した。その結果 ν_2 および ν_3 は赤外だけに、 ν_1 はラマンのみに現われ、直線形の $D_{\infty h}$ 対称の既約表現に一致した。また回転-振動スペクトルも、直線形分子の特徴を示すものであった。

2. 実 験

H_2S は硫化カルシウムに塩酸を加えて合成した。 H_2Se はアルミニウム粉末とセレン粉末の混合物を熱してセレン化アルミニウムを作り、これに H_2O を加えて得た^{1,2)}。 H_2Te は H_2Se の合成法と同様にして合成した。 D_2O は市販品を購入した。 D_2S は硫化カルシウムに市販の DCl を加えて合成した。 D_2Se および D_2Te は Al_2X_3 ($X=Se, Te$) に D_2O を加えて得ることができた。合成した H_2X, D_2X は、沸点差を利用して trap to trap 法により精製した^{*1)}。

ラマン測定にあたっては、気体試料はマルチパスセルに、液体試料は試験管に入れ、 Ar^+ イオンレーザー (4880Å) を用いて、日本分光 R-500 型レーザーラマン分光光度計により測定した。ただし H_2O と D_2O は室温における蒸気圧が低い液体で測定した。

赤外スペクトルは、試料を KRS-5 の窓を持つ 10cm 気体セルに詰め、日本分光 IR-810 型赤外分光光度計を用いて測定した。

3. 結果および考察

(1) バンド数および交互禁制則

測定したラマンおよび赤外スペクトルを図1および図2に示す^{*1)}。

H_2O (D_2O) の場合、気体分子の非対称伸縮振動は 3740 (2782) cm^{-1} に現われるが、液体の場合には 3450 (2550) cm^{-1} に低下している。これは液体の場合、O-H (D-H) 基の結合に関与していた電子の一部が水素結合 $H \cdots O$ ($D \cdots O$) に流出し、このため振動数が低下すると考えられている³⁾。筆者はこのことを、気体および液体の CH_2XH および C_2H_2XH ($X=O, S, Se, Te$) の振動スペクトルを測定することによって確認している^{4,5)}。すなわち表1に示すように、OH の場合のみ気体と液体との振動数の差は大きい、XH ($X=S, Se, Te$) の場合大きな差は見られなかった。

したがって液体の H_2O (D_2O) の場合、ラマン (赤外) 両方に 3450 (~ 2500) cm^{-1} 3250 (2385) cm^{-1} および 1640 (1210) cm^{-1} の三つのバンドが現われることになり、液体の H_2O (D_2O) は C_{2v} 対称の既約表現〔 $2A_1 (R, p : IR) + 1B_1 (R : IR)$ 〕に一致することになる。

*1) D_2X 中の H_2X の分離は困難であった。図1, 図2においては、明らかに不純物と思われるバンドは除去した。

- 1) L. Moser and E. Doctor, *Z. Anorg. Chem.*, **118**, 284 (1921)
- 2) W. C. Fernelius, "Inorganic Synthesis II" McGraw-Hill (1946) p. 183
- 3) 中川一郎, 「分子の構造と分光学」共立出版 (昭和50年) p. 131
- 4) 浜田圭之助, 森下浩史, 長崎大学教育学部自然科学研究報告, 28, 65 (1977)
- 5) K. Hamada and H. Morishita, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **7**, 355 (1977)

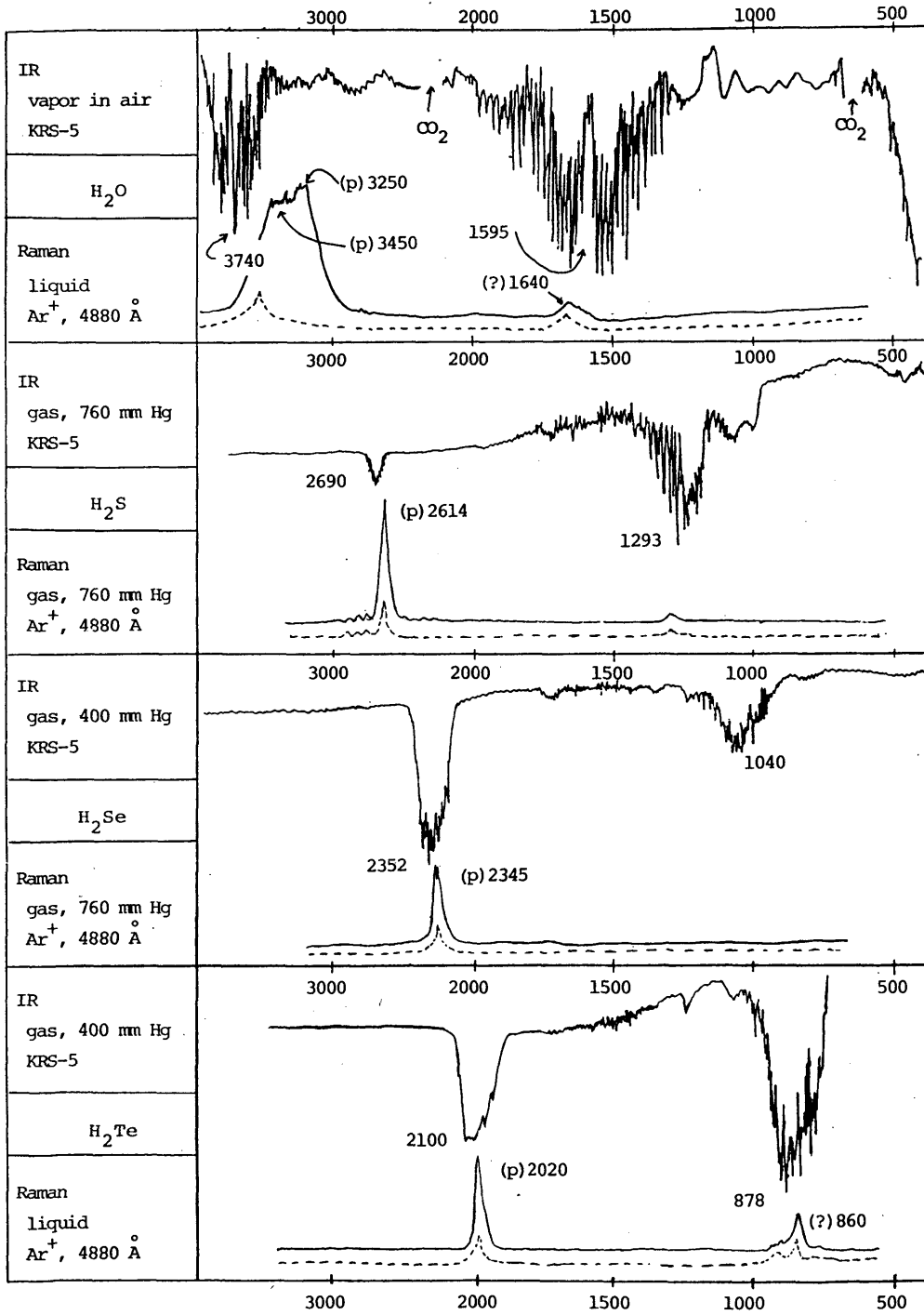


Fig. 1 Raman and Infrared Spectra of H₂O, H₂S, H₂Se and H₂Te

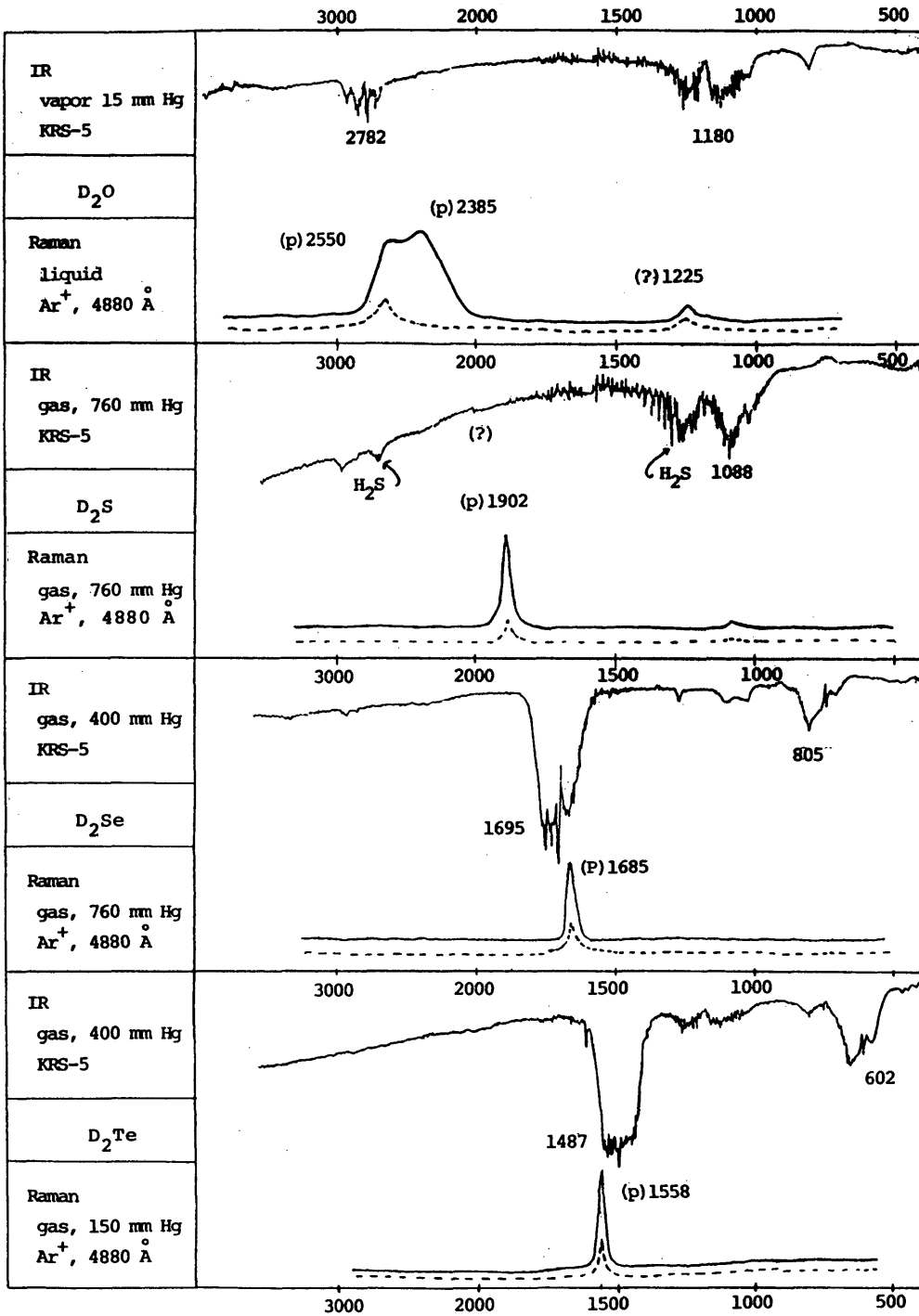
Fig. 2 Raman and Infrared Spectra of D₂O, D₂S, D₂Se and D₂Te

Table 1 X-H symmetrical stretching of H₂X, CH₃XH and C₂H₅XH (X=O, S, Se, Te)

ν_{sX-H}	X = O		X = S		X = Se		X = Te	
	liquid	gas	liquid	gas	liquid	gas	liquid	gas
CH ₃ XH	3330	3710	2605	2606	2297	2342	1984	1995
C ₂ H ₅ XH	3310	3700	2572	2593	2301	2308	2020	2010
H ₂ X	3450	3740	()	2690	()	2352	()	2100
D ₂ X	2550	2782	()	(?)	()	1695	()	1487

しかしながら気体の H₂O (D₂O) は、赤外に二つラマン (気体のラマンは測定不可能であった) に一つの基準振動を示すのみであり、ラマン・赤外の交互禁制の成立を示している H₂X (D₂X) (X=S, Se, Te) と同様である。つまり直線形の $D_{\infty h}$ の既約表現 $[1\sum_g^+(R, p) + 1E_g^+(IR) + 1\pi_u(IR)]$ に一致する。したがってラマン・赤外のバンド数からは H₂X および D₂X (X=O, S, Se, Te) の構造は直線形分子と考えられる。この場合 H₂O (D₂O) の液体と気体のスペクトルの相違は次のように説明できる。

液体の赤外の 3250 (2385) cm⁻¹ バンドは、1640 (1225) cm⁻¹ の変角振動バンドの倍音で、3450 (2550) cm⁻¹ の非対称伸縮振動バンドと Fermi ダブルレットを形成している。したがって赤外基準振動は 3450 (2550) cm⁻¹ と 1640 (1225) cm⁻¹ の 2 バンドのみである。ラマンの 3250 (2385) cm⁻¹ バンドも 1640 (1225) cm⁻¹ バンドの倍音で、3450 (2550) cm⁻¹ バンドと Fermi ダブルレットを形成している。1640 (1225) cm⁻¹ ラマンバンドは、もともとラマン不活性の変角振動バンドであるが、選択則の崩壊*²⁾ のために現われることがある。このように考えると、液体の H₂O (D₂O) の場合も直線形分子 $D_{\infty h}$ の既約表現に一致する。

(2) 振動一回転スペクトル

直線分子の振動は、分子軸に遷移モーメントの平行な振動と垂直な振動との 2 種類が存在する。前者の振動は、ラマンでは (p) バンドを示して赤外では PQR 枝を示す。後者の振動は、ラマンでは (dp) バンドを示し赤外では Q 枝連続のバンドとなる。このように 2 種の形式のスペクトルが見られるのが、直線形分子の特徴である⁶⁾。H₂X および D₂X の振動一回転スペクトルは [図 1 および図 2 参照]、この 2 種類の形式の特徴を備えている*³⁾。

(3) sp 混成軌道による結合角

酸素の基底状態 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^2$ の p_x および p_y 軌道と、水素の s 軌道との共有結合を

*2) H₂X タイプの分子が直線形であれば、ラマン不活性であるはずの、変角振動バンドが現われている。H₂X タイプの分子では、直線形分子の変角振動は、同時に折線形分子の変角振動でもある。したがって仮りに H₂X が直線形分子であっても、不活性であるはずの変角振動のラマンバンドが現われることになる。

*3) 平行振動と垂直振動は、ラマンにおいては前者は (p) バンド、後者は (dp) バンドに明瞭に区別されるが、赤外においては、平行振動と垂直振動の特徴がはっきりしない場合がある。図 1 の気体の H₂O の赤外スペクトルには、平行振動 (3740 cm⁻¹) と垂直振動 (1595 cm⁻¹) の特徴がよく出ている。

6) 林通郎, 「構造化学 II」 朝倉書店 (昭和 49 年) p. 69

考えても、酸素原子の sp^3 混成軌道の二つの不対電子軌道と、水素原子の s 軌道との共有結合を考えても、 H_2O の結合角は 180° より小さく、折線形の構造しか考えられないといわれている⁷⁾。しかし $2s$ 電子が励起された状態 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^0 2p_z^2$ での sp 混成軌道と水素原子の s 軌道との結合を考えれば、 H_2O 分子の直線形構造は可能である。ちなみに $C=C$ 、 $C\equiv C$ 結合は sp 混成軌道と π 結合によって構成されている。

(4) 双極子能率

H_2O の双極子能率は 1.85 Debye である。したがって H_2O が直線形分子ではありえないとされている。しかしハンドブック⁸⁾によると、双極子能率が零と記載されている分子は、すべて実測によるものではなく、分子の対称に基づくものであることが述べられている。つまり H_2O が直線形分子であるとされておれば、 H_2O の双極子能率は零と記載された可能性もあるということである。事実 $SiCl_4$ 、ベンゼンなど双極子能率は零であるはずであるが、実測値は零にはならなかった。双極子能率のデータには、ラマン・赤外スペクトルから得られた結果を否定できる程の重みはないのである。

以上のように、 H_2X および D_2X は少なくとも気体においては、直線形 $D_{\infty h}$ 構造を持つと思われる。図 1 および図 2 のスペクトルの帰属を $D_{\infty h}$ 対称に基づいて次のように行なった (表 2)。

Table 2 Frequency assignments of H_2X and D_2X *4)

Form of Vibration	H_2O (D_2O)		H_2S (D_2S)		H_2Se (D_2Se)		H_2Te (D_2Te)	
	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
ν_1 $\nu_s H-X-H$ ($\nu_s D-X-D$)	p, 3450 (p, 2550)	—	p, 2614 (p, 1902)	—	p, 2345 (p, 1685)	—	p, 2020 (p, 1558)	—
ν_2 $\nu_a D-X-H$ ($\nu_a D-X-D$)	—	, 3750 (, 2782)	—	, 2690 (?)	—	, 2352 (, 1695)	—	, 2100 (, 1487)
ν_3 $\delta H-X-H$ ($\delta D-X-D$)	—	\perp , 1595 (\perp , 1180)	—	\perp , 1293 (\perp , 1088)	—	(\perp) 1040 (\perp , 805)	—	\perp , 878 (\perp , 602)

*4) H_2S の ν_2 バンドの強度が小さく、 D_2S の ν_2 バンドは現われなかった。また D_2Te においては他の分子と異なって ν_1 の方が ν_2 より振動数が大であった。今後の研究課題である。

7) 中川一朗, 「分子の構造と分光学」 朝倉書店 (昭和50年) p. 12

8) R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics" CRC Press Inc. (1985) p. E-58