



Title	CH <sub>3</sub> -X-H(X=O,S,Se,Te)のRaman,IRおよびNMR
Author(s)	浜田, 圭之助; 森下, 浩史; 筒井, 保之
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.27, p.33-44; 1976
Issue Date	1976-02-29
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10069/32815">http://hdl.handle.net/10069/32815</a>
Right	

This document is downloaded at: 2019-07-16T08:38:21Z

**CH<sub>3</sub>-X-H(X=O, S, Se, Te) の Raman, IR および NMR**

浜田 圭之助・森下 浩史・筒井 保之

(昭和50年10月31日受理)

**The Raman, IR and NMR of CH<sub>3</sub>-X-H(X=O, S, Se, Te)**

Keinosuke HAMADA, Hirofumi MORISHITA and Yasuyuki TUTUI

*Faculty of Education, Nagasaki University, Nagasaki 852*

(Received October 31, 1975)

**Abstract**

The authors obtain the Raman, IR and NMR spectra of CH<sub>3</sub>-X-H(X=O, S, Se, Te). The spectra have been analyzed on the basis of C<sub>s</sub> symmetry, but the present observations show that the obtained spectra can be explained on the basis of C<sub>3v</sub> symmetry. Because it is in good agreement with theoretical expectations for C<sub>3v</sub> model that four parallel type bands are polarized in Raman and have P, Q and R branches in infrared, the P-R separations of which are observed to be 40, 30 and 24 cm<sup>-1</sup> for CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>SH and CH<sub>3</sub>SeH, and are estimated to be 43.2, 28.8 and 24.3 cm<sup>-1</sup> for them respectively, on the basis of the parameters for C<sub>3v</sub> model. The observed spectra of these molecules resemble closely those of CH<sub>3</sub>-C≡N and CH<sub>3</sub>-Br, whose symmetry is C<sub>3v</sub>. In addition, the NMR spectra strongly support a C<sub>3v</sub> model for CH<sub>3</sub>-X-H.

**1. 序 論**

メタノール(CH<sub>3</sub>OH)<sup>1-6)</sup>, メタンチオール(CH<sub>3</sub>SH)<sup>7-11)</sup> およびメタンセレンール(CH<sub>3</sub>SeH)<sup>12-14)</sup>, メタンテルロール(CH<sub>3</sub>TeH)<sup>15)</sup>の振動スペクトルは、殆んどのものがC<sub>s</sub>対称に基づいて解析されている。ところが帰属に食い違いがあるものや、あきらかに倍音であるものを基準振動に帰属しているような誤りも見られる。そしてまた最少の慣性能率の軸がC-X

軸に非常に接近し、近似的には対称こまの対称軸に一致すると述べている文献もある。<sup>\*1,14,15)</sup>しかし  $\text{CH}_3\text{-X-H}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) タイプ分子について測定したスペクトルは、 $C_s$  選択則 [ $8A'$  ( $R, p; IR$ ) +  $4A''$  ( $R; IR$ )] よりもむしろ、 $C_{3v}$  選択則 [ $4A_1$  ( $R, p; IR$ ) +  $4E$  ( $R; IR$ )] に従っているように思えた。そこで著者は  $\text{CH}_3\text{-X-H}$  タイプの構造を振動スペクトルおよび回転振動スペクトルに基づき、また構造類似の臭化メチル ( $\text{CH}_3\text{Br}$ )、アセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ ) のスペクトルとの比較研究により決定しようとした。

## 2. 実 験

メタンセレンオールおよびメタンテルロール<sup>\*2)</sup> は共に文献<sup>16)</sup> に従って合成した。 $\text{CH}_3\text{-Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{CH}_3\text{-O-H}$  および  $\text{CH}_3\text{-S-H}$  は市販品を購入して蒸留により精製した。

ラマンスペクトルは日本電子 JEOL JRS-S1B レーザラマン分光光度計 ( $\text{Ar}^+$ , 4880 Å) により、赤外スペクトルは島津 IR-450 型赤外分光計 (光学物質は KRS-5) により、NMR は JEOL JNM PS-100 型スペクトロメーターにより測定した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 アセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )

$\text{CH}_3\text{CN}$  が  $\text{CH}_3\text{Br}$  と同じく  $C_{3v}$  構造を持つことは周知の事実である<sup>17)</sup>。 $\text{CH}_3\text{-X-H}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) タイプ分子が  $C_{3v}$  構造を持つ場合、4つの全対称振動と4つの縮重振動を示すはずである。一方、低対称の  $C_s$  構造を持つ場合、12の基準振動を示すはずである。このことは次の表 1 に示す既約表現により明白である。測定した  $\text{CH}_3\text{CN}$  のスペクトルは<sup>\*3)</sup>、バンド数、

Table 1 Irreducible representations of  $C_{3v}$  and  $C_s$  for  $\text{CH}_3\text{-X-H}$  type molecule

$\text{CH}_3\text{-X-H}$	$C_{3v}$	$4A_1[R, p; IR(\parallel)] + 4E[R, dp; IR(\perp)]$
	$C_s$	$8A'[R, p; IR] + 4A''[R, dp; IR]$
$\text{CH}_3\text{-X}$	$C_{3v}$	$3A_1[R, p; IR(\parallel)] + 3E[R, dp; IR(\perp)]$

ラマンバンドの polarization state, 赤外バンドの包絡線など、すべて  $C_{3v}$  構造について理論的に予想されるところと完全に一致した。そして同じく  $C_{3v}$  構造を持つ  $\text{CH}_3\text{Br}$  のスペクトルと非常によく似ている (図 1 参照)。

\*1) これはつまり  $\sim C_{3v}$  ということである。

\*2)  $\text{CH}_3\text{TeH}$  は極めて不安定で、室温においても純酸素と爆発的に反応する。

\*3) 文献<sup>1)</sup> の示す帰属と完全に一致したが、波数値は著者の実則値を示した。

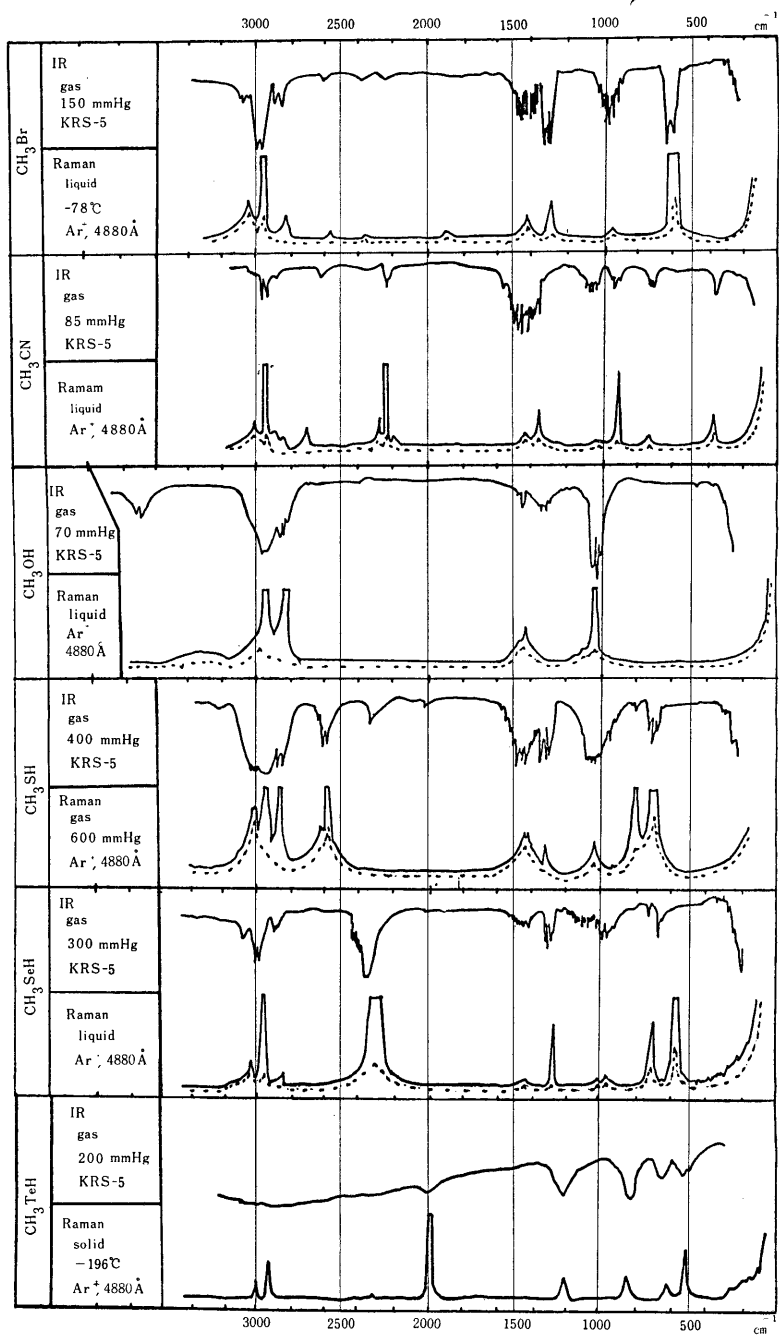


Fig.1 Raman and infrared spectra of CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>3</sub>CN and CH<sub>3</sub>-X-H(X=O, S, Se, Te)

Table 2 Symmetry species, selection rules, band type, *P-R* separation and frequency assignments

Species	CH <sub>3</sub> Br		cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> CN		cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> OH		cm <sup>-1</sup>
	Form of Vibration	Raman		IR	$\Delta\nu_{PR}$		Raman	IR	
<i>A<sub>1</sub></i>	$\nu_s$ X-H	nil	nil	—	(p)2250vs (  )2254m	(?)	<sup>#1)</sup> (p)3330m (  )3710m	<sup>#1)</sup>	40
	$\nu_s$ CH <sub>3</sub>	(p)2959vs (  )2983vs	26	(p)2950vs (  )2964m	24	(p)2940vs (  )2940vs	(?)		
	$\nu_s$ C-X	(p) 596vs (  ) 611vs	26	(p) 916vs (  ) 920m	24	(p)1033vs (  )1034vs	40		
	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>	(p)1298m (  )1309vs	26	(p)1373m (  )1380m	(?)	(p)1450m (  )1452m	40		
<i>E</i>	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>	(d)3050m (⊥)3075m	—	(d)3030m (⊥)3038w	—	(d)2993m (⊥)2993m	—		
	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>	(d)1417m (⊥)1433s	—	(d)1445w (⊥)1441s	—	(d)1475w (⊥)1480w	—		
	$\rho_r$ CH <sub>3</sub>	(d) 958w (⊥) 958s	—	(d)1040w (⊥)1052m	—	(?) 1114vw (?)1105vw	—		
	$\rho_r$ X-H	nil	nil	—	(d) 380m (?) 360m	—	(?) ? (⊥)1347m	—	
<i>E</i> × <i>E</i>	$2 \times \delta_{as}$ CH <sub>3</sub>	(p)2840m (  )2856m	26	(p)2876m (  )2876w	24	(p)2836vs (  )2852s	40		
	$2 \times \rho_r$ CN	—	—	(p) 745w (  ) 718m	(?)	—	—	—	

#1) The very considerable difference between Raman frequency in the liquid and in #2) These band contours look like mixing (||) type band with (⊥) type #3) The polarization state of this band is against  $C_{3v}$  as well as  $C_s$  selection

### 3-2 メタノール (CH<sub>3</sub>OH)

3-2-1 平行タイプ赤外バンドおよび(*p*)ラマンバンド…… CH<sub>3</sub>CN の2876cm<sup>-1</sup>赤外バンドは基準振動バンドとも考えられるが、2876cm<sup>-1</sup>と2964cm<sup>-1</sup>バンドは Fermi 共鳴<sup>18)</sup>によるダブルットを形成し、それらの中央は CH<sub>3</sub> 非対称変角振動( $\delta_{as}$ CH<sub>3</sub>)バンドの波数の2倍に大体一致する。従って CH<sub>3</sub>CN の2876cm<sup>-1</sup>バンドは  $\delta_{as}$ CH<sub>3</sub> の倍音で、2964cm<sup>-1</sup>バンドが CH<sub>3</sub> 対称伸縮振動( $\nu_s$ CH<sub>3</sub>)に帰属される。CH<sub>3</sub>OH においては2940cm<sup>-1</sup>赤外バンドが  $\nu_s$ CH<sub>3</sub> に、2852cm<sup>-1</sup>バンドが  $\delta_{as}$ CH<sub>3</sub> の倍音に帰属されることは、CH<sub>3</sub>CN のそれ等との比較により容易に判る。また平行タイプ赤外バンドは図2に示すように *PQR* 包絡線を示し、その *P-R* 分離は分子固有の一定値を示すはずである。CH<sub>3</sub>OH の場合 *P-R* 分離値は40cm<sup>-1</sup>である。これに対応するラマンバンドは(*p*)バンドであるはずであるが、何れも予想通りになっている。

赤外の1452cm<sup>-1</sup>バンドは、ラマンの(*p*)1450cm<sup>-1</sup>バンドに対応するもので、CH<sub>3</sub>Br の1309cm<sup>-1</sup>赤外 ((*p*)1298cm<sup>-1</sup>ラマン) バンドおよび CH<sub>3</sub>CN の1380cm<sup>-1</sup>赤外 ((*p*)1373cm<sup>-1</sup>ラマン) バンドの比較から容易に CH<sub>3</sub> 対称変角振動( $\delta_s$ CH<sub>3</sub>)に帰属される。このバンドは強度が弱く、1480cm<sup>-1</sup>バンドとオーバーラップしているため *PQR* 構造ははっきりしない。1034cm<sup>-1</sup>赤外 ((*p*)1033cm<sup>-1</sup>ラマン) バンドは典型的な(||)バンドを示し、対応するラマンバンドは

CH <sub>3</sub> SH		cm <sup>-1</sup> 4ν <sub>PR</sub>	CH <sub>3</sub> SeH		cm <sup>-1</sup> 4ν <sub>PR</sub>	CH <sub>3</sub> TeH		cm <sup>-1</sup> 4ν <sub>PR</sub>
Raman	IR		Raman	IR		Raman	IR	
(p)2605vs	(  )2606s <sup>#2)</sup>	(?)	(p)2297vs	(  )2342vs <sup>#2)</sup>	(?)	1984vs	1995vw	(?)
(p)2953vs	(  )2956vs	30	(p)2930vs	(  )2962s	24	2930m	(?)	(?)
(p)712vs	(  )712s	30	(p)575vs	(  )670vs <sup>#2)</sup>	(?)	521m	515m	(?)
(p)1338m	(  )1333vs	30	(p)1272s	(  )1289s	24	1224m	1218m	(?)
(d)3020s	(⊥)3028s <sup>#2)</sup>	—	(d)3012m	(⊥)3043m <sup>#2)</sup>	—	3016w	(?)	—
(d)1456w	(⊥)1452s <sup>#2)</sup>	—	(d)1425w	(⊥)1432m <sup>#2)</sup>	—	(?)	(?)	—
(p)812vs*3)	(?)802w	—	(p)711s*3)	(  )731vw <sup>#2)</sup>	—	636w	610m	—
(d)1056m	(⊥)1058vs	—	(d)995w	(⊥)1032m	—	857m	860s	—
(p)2870vs	(  )2880s	30	(p)2822m	(  )2872m	24	(?)	(?)	(?)
—	—	—	—	—	—	—	—	—

frared one in the gas is due to the difference of hydrogen-bonding in the both states, one.

rules. A clear account is not given of this violation of selection rules.

(p)バンドを示しており, CH<sub>3</sub>CNのC-C対称伸縮振動(ν<sub>s</sub>C-C)バンドとの比較から, C-O対称伸縮振動に帰属されることは明らかである。最後に残った3710cm<sup>-1</sup>赤外バンドは(||)タイプバンドで, 対応するラマンの(p)3330cm<sup>-1</sup>バンドと共に, O-H伸縮振動(ν<sub>s</sub>O-H)に帰属される。ν<sub>s</sub>OHが赤外とラマンとで波数の差が非常に大きいのは, 赤外スペクトルが気体で測定されているのに対し, ラマンスペクトルは液体\*4)で測定されていることによる, 水素結合の影響の相違のためである。\*5,19,20)

3-2-2 垂直タイプ赤外バンドおよび(dp)ラマンバンド……CH<sub>3</sub>非対称伸縮振動(ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>)およびCH<sub>3</sub>非対称変角振動(δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>)は, 何れの分子においても, 大体一定の波数領域に現われることはよく知られた事実である。21,22)したがってCH<sub>3</sub>OHの(⊥)2993cm<sup>-1</sup>赤外((dp)2993cm<sup>-1</sup>ラマン)バンドはν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>に, (⊥)1480cm<sup>-1</sup>赤外((dp)1475cm<sup>-1</sup>ラマン)バンドはδ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>に帰属されることは, CH<sub>3</sub>BrおよびCH<sub>3</sub>CNの対応バンドから容易に分る。O-H横ゆれ振動(ρ<sub>r</sub>OH)は, H<sub>2</sub>Oの変角振動(δH-O-H)の振動波数に比較的近いはずで, (?)1105cm<sup>-1</sup>バンドより(⊥)1347cm<sup>-1</sup>赤外バンドがより妥当と思われる。これに対応するラマンバンドは, 強度が弱くて測定にかからなかったものと思われる。残るはCH<sub>3</sub>横ゆれ振動(ρ<sub>r</sub>CH<sub>3</sub>)で

(\*4) 気体状態でのラマンスペクトルの測定は室温で気体である物質を除いて一般に困難である。

(\*5) 液体のν<sub>s</sub>OH赤外バンドでは, 液体ラマン・バンドと略々同じ波数を示す。

	Parallel band (  )				Perpendicular band (⊥)			
	$\nu_s^{\text{CH}_3}$	$\delta_s^{\text{CH}_3}$	$\nu_s^{\text{C-X}}$	$\nu_s^{\text{X-Y}}$	$\nu_{\text{as}}^{\text{CH}_3}$	$\delta_{\text{as}}^{\text{CH}_3}$	$\rho_r^{\text{CH}_3}$	$\rho_r^{\text{CH}_3}$
CH <sub>3</sub> -Br	$\Delta\nu_{\text{PR}} = 26 \text{ cm}^{-1}$							nil
				---				
CH <sub>3</sub> -C≡N	$\Delta\nu_{\text{PR}} = 24 \text{ cm}^{-1}$							
		over-lapped						
CH <sub>3</sub> -O-H	$\Delta\nu_{\text{PR}} = 40 \text{ cm}^{-1}$						weak	
	over-lapped							
CH <sub>3</sub> -S-H	$\Delta\nu_{\text{PR}} = 30 \text{ cm}^{-1}$							
CH <sub>3</sub> -Se-H	$\Delta\nu_{\text{PR}} = 24 \text{ cm}^{-1}$							

Fig. 2 The band shapes of infrared parallel(||) and perpendicular(⊥) type bands of CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>3</sub>CN and CH<sub>3</sub>-X-H(X=O, S, Se)

あるが、1105cm<sup>-1</sup> 赤外) (C?)1114cm<sup>-1</sup> ラマン) バンドがこれに帰属される。

### 3-3 メタンチオール(CH<sub>3</sub>SH), メタンセレンール(CH<sub>3</sub>SeH) およびメタンテルロール(CH<sub>3</sub>TeH) \*6, 23)

CH<sub>3</sub> 伸縮振動( $\nu$ CH<sub>3</sub>) および CH<sub>3</sub> 変角振動( $\delta$ CH<sub>3</sub>) は、どの分子を通じても大体一定の領域に現われるので、それらの帰属は波数領域、バンドの形、あるいは polarization state を考慮することにより比較的容易に決められた(表2参照)。一方 CH<sub>3</sub>-X-H タイプ分子の特徴あるスペクトルは C-X 対称伸縮振動( $\nu_s$ C-X), X-H 対称伸縮振動( $\nu_s$ X-H) および X-H 横ゆれ振動( $\rho_r$ X-H) である。C-X 伸縮振動( $\nu_s$ C-X) (X=O, S, Se, Te) については CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>SH, CH<sub>3</sub>SeH および CH<sub>3</sub>TeH に対しては、赤外1034cm<sup>-1</sup> (ラマン( $p$ )1033cm<sup>-1</sup>) 712cm<sup>-1</sup> (( $p$ )712cm<sup>-1</sup>), 670cm<sup>-1</sup> (( $p$ )574cm<sup>-1</sup>) および515cm<sup>-1</sup> (( $p$ )521cm<sup>-1</sup>) \*6) バンドがそれぞれ帰属される。赤外バンドは典型的な(∥)タイプバンドで P Q R 枝を示し、ラマンバンドは( $p$ )バンドであることを示している。なお波数は X (=O, S, Se, Te) の原子量の増加に従って次第に減少している。

X-H 伸縮振動( $\nu_s$ X-H) については、CH<sub>3</sub>Br にはこれらのバンドが現われないところから、スペクトルを比較することにより容易に帰属が行なわれる。CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>SH, CH<sub>3</sub>SeH および CH<sub>3</sub>TeH の  $\nu_s$ X-H に 2254cm<sup>-1</sup> (( $p$ )2250cm<sup>-1</sup>), 3710cm<sup>-1</sup> (( $p$ )3330cm<sup>-1</sup>)\*5, 2606cm<sup>-1</sup> (( $p$ )2605cm<sup>-1</sup>), 2342cm<sup>-1</sup> (( $p$ )2297cm<sup>-1</sup>) および1995cm<sup>-1</sup> (( $p$ )1984cm<sup>-1</sup>) \*6) バンドが帰属されることは明白である。これらラマンバンドは、すべて( $p$ )バンドであって理論的に予想されるところと一致するが、赤外バンドにおいては、CH<sub>3</sub>CN と CH<sub>3</sub>OH では予想通り P Q R 枝を示しているが、CH<sub>3</sub>SH の  $\nu_s$ SH 赤外バンドはむしろ(⊥)タイプのものに近い形をしており、CH<sub>3</sub>SeH の  $\nu_s$ SeH 赤外バンドは(∥)タイプと(⊥)タイプの混合したような形をしている(図2)。波数は  $\nu_s$ C-X の場合と同様に X の原子量の増加と共に減少している。

X-H 横ゆれ振動( $\rho_r$ XH) に帰属されるバンドとして、CH<sub>3</sub>OH に対しては 1347cm<sup>-1</sup> と 1105cm<sup>-1</sup> 赤外バンド、CH<sub>3</sub>SH に対しては 1058cm<sup>-1</sup> と 802cm<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>SeH に対しては 1032cm<sup>-1</sup> と 731cm<sup>-1</sup> が残っているが、CH<sub>3</sub>OH の  $\rho_r$ OH の帰属との対比から(3-2-2参照)、高波数側の 1058cm<sup>-1</sup> (( $d$ )1056cm<sup>-1</sup>) バンド、1032cm<sup>-1</sup> (( $d$ )995cm<sup>-1</sup>) \*7) バンドをそれぞれ  $\rho_r$ SH,  $\rho_r$ SeH に帰属した。CH<sub>3</sub>TeH の  $\rho_r$ TeH には 860cm<sup>-1</sup> (( $d$ )857cm<sup>-1</sup>) \*6) バンドが帰属される。X の原子量の増加に伴い  $\rho_r$ XH の波数は漸減している。

CH<sub>3</sub>横ゆれ振動( $\rho_r$ CH<sub>3</sub>)には、最後に残ったバンドを帰属した。すなわち CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>SH, CH<sub>3</sub>SeH および CH<sub>3</sub>TeH にそれぞれ 1105cm<sup>-1</sup> ((?)1104cm<sup>-1</sup>), 802cm<sup>-1</sup> (( $p$ )812cm<sup>-1</sup>), 731cm<sup>-1</sup> (( $p$ )711cm<sup>-1</sup>) および 610cm<sup>-1</sup> ((?)636cm<sup>-1</sup>) をそれぞれ帰属した。ここで問題になるのは  $\rho_r$ CH<sub>3</sub> バンドは赤外では(⊥)タイプバンド、ラマンでは( $dp$ )バンドであるはずであるの

\*6) 固体で測定したのでラマンスペクトルの polarization state は不明であるが、文献 (10)より( $p$ )であることが分る。不安定物質であるため赤外の回転-振動スペクトルは得られなかった。

\*7) (⊥)タイプバンドは鞍型をしており、あたかも二つのバンドから構成されているかのように見え実際にも、複数の基準振動に誤って帰属されている例をよく見る。たとば図2の CH<sub>3</sub>Br の  $\delta_{as}$ CH<sub>3</sub> バンドは、典型的な強、弱、弱の強度の繰り返しを示し、3 回転軸を持つ分子の1つの基準振動バンドであるが分解能の悪い分光器では鞍型の包絡線を示し、2つのバンドの如く見られる。

\*8) C<sub>3v</sub> としたのでバンドの形、polarization state に矛盾があるのであれば C<sub>s</sub> ではないかということ



に、 $\text{CH}_3\text{SH}$  および  $\text{CH}_3\text{SeH}$  では、赤外では(∥)タイプバンドをラマンでは(*p*)バンドを示している。 $\text{CH}_3\text{TeH}$  の  $\rho_r\text{CH}_3$  の (*p*)\*<sup>6</sup>? の意味も、 $\rho_r\text{CH}_3$  バンドが(*p*)バンドであるのはおかしいということであろう。これ等バンドの型と polarization state における矛盾は、今後の研究課題である。<sup>\*8)</sup>

### 3-3 赤外バンドの形

3-3-1 *P-R* 分離<sup>\*6)</sup>……平行タイプバンドは *PQR* 枝より成り、その *P-R* 分離値( $\Delta\nu_{PR}$ ) は Gerhard 等により次のように計算されている。

$$\Delta\nu_{PR} = S(\beta) / \pi \sqrt{kT/I_B}$$

ただし、 $S(\beta)$  は分離関数で次式で表わされる。

$$\log_{10} S(\beta) = 0.721 / (\beta + 4)^{1.13}, \quad \text{このとき} \quad \beta = (I_B/I_A) - 1$$

$I_A$ : こま軸に関する慣性能率

$I_B$ : こま軸に垂直な軸に関する慣性能率

Table 3 Parameters<sup>24)</sup>, *P-R* separation and rotational constant, *B*

	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{SH}$	$\text{CH}_3\text{SeH}$
X-H(or C≡N), Å	—	1.157	0.960	1.329	1.470
C-X(or C-C), Å	1.942	1.458	1.427	1.818	1.942
C-H, Å	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
∠CHC	109°	109°	109°	109°	109°
∠CXH	—	180°	180°	180°	180°
$I_A; \times 10^{-40} \text{g} \cdot \text{cm}^2$	5.328	5.328	5.328	5.328	5.328
$I_B; \times 10^{-40} \text{g} \cdot \text{cm}^2$	85.347	73.448	32.132	64.016	86.887
$\Delta\nu_{PR}(\text{obs.}), \text{cm}^{-1}$	26	24	40	30	24
$\Delta\nu_{PR}(\text{calc.}), \text{cm}^{-1}$	24.5	26.7	43.2	28.8	24.3
$B(\text{obs.}), \text{cm}^{-1}$	—	—	0.94	—	—
$B(\text{calc.}), \text{cm}^{-1}$	0.33	0.38	0.87	0.44	0.32

表3に記載したところの構造パラメーター<sup>24)</sup>を使用し、C-X-Hを直線( $C_{3v}$ )として、上式より $\Delta\nu_{PR}$ を計算し、実測値(図2参照)と比較した。*P-R*分離の実測値と計算値は大体よく一致している。

3-3-2 回転微細構造……平行タイプ赤外バンドは *PQR* 枝より成るが、好条件<sup>\*9)</sup>での測

になるが、 $C_s$ ではスペクトルの帰属は全くできないし、第一、(∥)タイプとか(⊥)タイプとかの別も見られないはずである。したがって  $C_{3v}$ ,  $C_s$  何れの選択則より予想されるバンド形、あるいは polarization state にも矛盾する。

\*9) 測定分子の室温での蒸気圧が高いこと、高分解能分光器が使用できるなどの他、分子自身の慣性能率  $I_B$  が小さいことなどである。

\*10) 3-3-4に述べた  $2 \times \delta_{as}\text{CH}_3$  を基準振動に帰属したものが見られる。

定では  $P$  と  $R$  枝に回転微細構造が見られる。その微細構造の線間隔は近似的に  $2B^{25, 26)}$  ( $B$  は回転定数) である。一方回転定数  $B$  は次式より求めることができる。

$$B = h/8\pi^2 c I_B$$

回転定数  $B$  の実測値は、図3に示すように CH<sub>3</sub>OH の場合にしか得られなかったが、計算値とよい一致を示している(表3参照)。

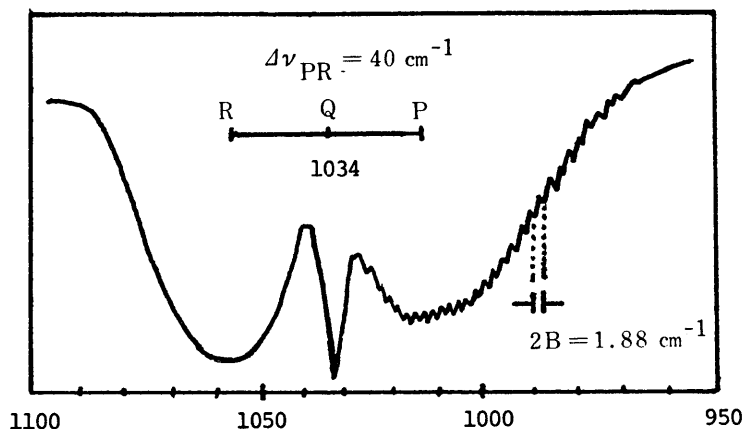


Fig. 3 The rotation-vibrational spectrum of  $\nu_s$ C-O of CH<sub>3</sub>OH

図2に示すように CH<sub>3</sub>SH の  $\nu_s$ S-H, および CH<sub>3</sub>SeH の  $\nu_s$ Se-H の赤外バンドの形は、あたかも回転微細構造を示しているかの如き感があるが、その構造の線間隔は  $2B$  値よりはるかに大きく、むしろ(⊥)タイプの連続した  $Q$  枝に似ている(3-2参照)。

**3-3-3 連続  $Q$  枝\***……垂直タイプバンドは  $Q$  枝の連続したものから成っている。特に3回転軸を持つ分子においては、この連続した  $Q$  枝の強度が強, 弱, 弱の繰り返しとなることが大きき特徴である<sup>27)</sup>。CH<sub>3</sub>Br および CH<sub>3</sub>CN では(⊥)タイプバンドに強, 弱, 弱の繰り返しははっきりと見られる。これは3回転軸を持つ分子として当然のことである。CH<sub>3</sub>OH の場合、(⊥)タイプバンドの強度が弱くははっきりしないが一部で辛うじてそれが見られる。CH<sub>3</sub>SH および CH<sub>3</sub>SeH では、(∥)タイプと(⊥)タイプのバンドが混り合ったように見えるものもあり、純粋に(⊥)タイプバンドの特徴を示すものでもはっきりした強, 弱, 弱の強度の繰り返しは見られない(3-2参照)。

**3-3-4 Fermi 共鳴**…… $\sim 2850\text{cm}^{-1}$  および  $\sim 2950\text{cm}^{-1}$  領域では、赤外の(∥)バンド、ラマンの( $p$ )バンドは、 $\nu_s\text{CH}_3$  と  $2\times\delta_{as}\text{CH}_3$  の Fermi ダブルレット<sup>17)</sup> であることは周知の事実である。一般に倍音、結合音は強度が中程度以下であるが、 $2\times\delta_{as}\text{CH}_3$  バンドの強度の強いものは、強い Fermi 共鳴によるものである。また  $\delta_{as}\text{CH}_3$  の波数の2倍が上記ダブルレットの略々中央の値となることも Fermi 共鳴の裏付けとなる。各分子の  $2\times\delta_{as}\text{CH}_3$  の帰属は表2に示している。

**3-3-5 CH<sub>3</sub>-X-H (X=O, S, Se, Te) の NMR スペクトル**……図4に測定した NMR スペクトルを示す。CH<sub>3</sub> のシグナルの化学シフトは CH<sub>3</sub>OH を除いて、それぞれの分子において大きな変化は見られないが、XH のシグナルの化学シフトはそれぞれの分子において、非常に特徴がある。まず CH<sub>3</sub>OH の OH の化学シフトが低磁場側に大きくずれているのは水素結合に原

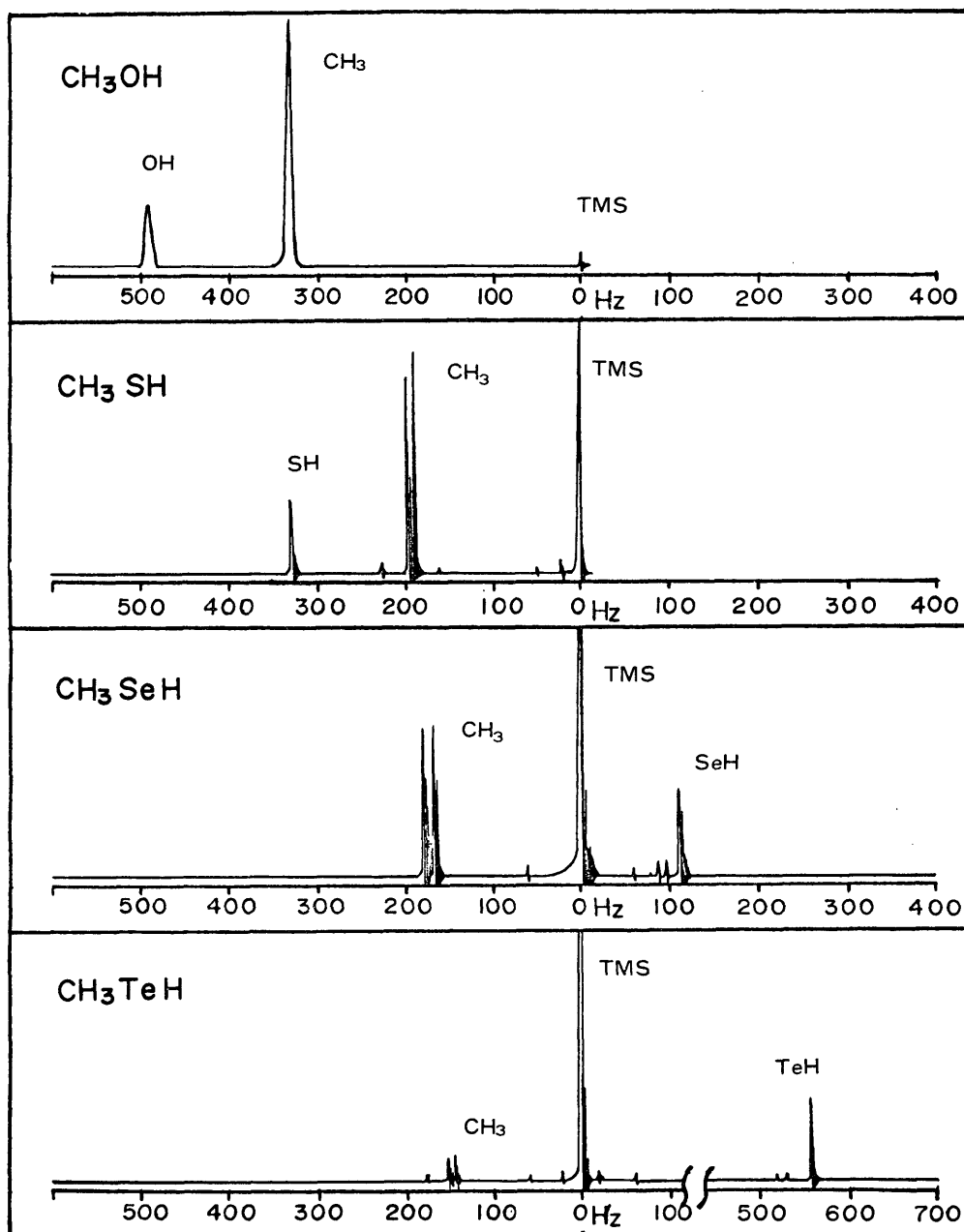


Fig. 4 NMR spectra of  $\text{CH}_3\text{XH}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )

因がある。CH<sub>3</sub>TeH の場合 TeH のシグナルが、非常に高磁場側にシフトしていることは、Te-H 結合の脆弱であることを示すもので、CH<sub>3</sub>TeH が室温で純酸素と爆発的に反応することをよく説明している。

## 4 結 論

C<sub>3v</sub> 構造であることがはっきりしている CH<sub>3</sub>Br および CH<sub>3</sub>CN の振動スペクトル, および回転-振動スペクトルが, C<sub>3v</sub> 構造に対して理論的に予態できる事項に完全に一致しているのは当然であるが, CH<sub>3</sub>-X-H (X=O, S, Se, Te) のスペクトルもこれら C<sub>3v</sub> 構造を持つ分子のスペクトルに非常に良く似ている。すなわち, バンドの数, 赤外バンドの形, ラマンバンドの polarization state 等, C<sub>3v</sub> 選択則の示すところと良く一致している。これに加ふるに P-R 分離, 回転定数 B の実測値は, CH<sub>3</sub>-X-H の構造を C<sub>3v</sub> と仮定した計算値とよく一致した\*6)。

CH<sub>3</sub>SH および CH<sub>3</sub>SeH の一部のバンド形, あるいは polarization state において, C<sub>3v</sub> 選択則では説明できない点もあるが, これ等は C<sub>s</sub> 選択則 (表 1 参照) では益々説明がつかなくなる。更に, これまでの文献は<sup>1-14, 16)</sup> C<sub>s</sub> 構造を主張しているが, その中には帰属の食い違っているものや, 明らかに誤った帰属をしているものもあり\*10), C<sub>s</sub> 構造の根拠は薄弱である。さらに一部文献<sup>14, 15)</sup> では C<sub>3v</sub> 選択則に従ってスペクトルが完全に説明できるところから, CH<sub>3</sub>-X-H 分子は近似的に C<sub>3v</sub> であるとしているものもある\*11)。

これまで CH<sub>3</sub>-X-H が C<sub>s</sub> である, すなわち -X- がまがっているとする根拠の中には「H<sub>2</sub>O 分子の -O- がまがっているので, 直線形の -O- はあり得ない」という先入観があったことは否定できない\*11)。しかしながら, 第 VI 族元素においては, (n-1)s<sup>2</sup>ns<sup>2</sup>np<sup>4</sup> の ns<sup>2</sup> の 1 電子が np に励起され, 孤立電子を持った ns と np<sub>z</sub> の軌道混成により -X- が直線となりうることは周知の事実である<sup>28)</sup>。また実験的にも -X- が直線であることを支持する報告も多数なされている<sup>29-37)</sup>。ところが他方では前記論文以外にマイクロ波分光から, CH<sub>3</sub>-X-H を C<sub>s</sub> とする主張もあるが<sup>38, 39)</sup>, NMR スペクトルは C<sub>3v</sub> 構造を強く支持している。

使用したレーザ・ラマン分光光度計は文部省科学研究費補助金により購入した。当局に深く感謝するものである。

## 文 献

- 1) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure II." Van Nostrand Reinhold Co., New York(1945), p. 332 and p. 334
- 2) M. Falk and E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1554(1961)
- 3) C. Tanaka, K. Kuratani and S. Mizushima, *Spectrochim. Acta*, **9**, 265(1957)
- 4) T. Shimanouchi, "Tables of Molecular Vibrational Frequencies National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards, Washington D. C., 1967, NSRDS NBS 6, p. 19-24, 1967
- 5) A. J. Barnes and H. E. Hallam, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1920(1970)
- 6) A. Serrallach, R. Meyer and Hs. H. Günthard, *J. Mol. Spectroscopy*, **52**, 94(1974)
- 7) I. W. May and E. L. Pace, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1605(1968)
- 8) H. W. Thompson and N. P. Skerrett, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 812(1940)
- 9) D. W. Scott and J. P. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** 3554(1958)
- 10) H. W. Thompson and C. H. Miller, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 22(1950)
- 11) I. F. Trotter and H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 481(1946)

\*11) C<sub>3v</sub> 選択則に従うのであるから C<sub>3v</sub> 構造を持つことは明らかであるが, まがった -O- の先入観のため近似的に C<sub>3v</sub> であるという表現になったのであろう。

- 12) A. B. Harvey and M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **45**, 678(1966)
- 13) T. Takenaka and R. Goto, *Nippon Kagaku Zasshi*, **83**, 997(1962)
- 14) A. B. Harvey and M. K. Wilson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1**, 101(1965)
- 15) C. W. Sink and A. B. Harvey, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 1023
- 16) G. E. Cotes, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2839
- 17) A. W. Reitz and R. Skrabal, *Monatshefte f. Chem.*, **70**,398 (1937)
- 18) A. Adel and E. F. Barker, *Phys. Rev.*, **45**, 277(1934)
- 19) J. Errera and P. Mollet, *Nature*, **138**, 882(1936)
- 20) A. M. Busmell, V. Deitz and W. H. Rodebush, *J. Chem. Phys.*, **5**, 501(1937)
- 21) W. H. Benett and C. F. Meyer, *Phys. Rev.*, **32**, 888(1928)
- 22) J. G. Moorhead, *Phys. Rev.*, **39**, 788(1932)
- 23) S. L. Gerhard and D. M. Dennison, *Phys. Rev.*, **43**, 197(1933)
- 24) T. Shimanouchi, "*Kozokagaku Shiryo*", Shokabo Publishing Co., 1966, Tokyo
- 25) G. M. Barrow, "*Introduction to Molecular Spectroscopy*" McGraw Hill, N. Y. (1962) p.52
- 26) P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.*, **19**, 293(1951)
- 27) M. Davies, "*Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*" Elsevier Publishing Co., New York (1963), p.153
- 28) W. J. Moore, "*Physical Chemistry*", Prentice Hall Inc., N. J. (1962) p.537
- 29) D. R. Lide, Jr. and R. L. Kuczkowski, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4768(1967)
- 30) C. Matsumura and D. R. Lide Jr., *J. Chem. Phys.*, **50**, 71(1969)
- 31) D. R. Lide, Jr. and C. Matsumura, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3080(1969)
- 32) E. P. Person and M. B. Trueblood, *J. Chem. Phys.*, **58**, 826(1973)
- 33) J. R. Durig and K. L. Hellams, *Inorg. Chem.* **8**, 944(1969)
- 34) K. Hamada, *J. Phys. Soc. Japan*, **36**, 617(1974)
- 35) D. P. Stevenson and V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1267(1940)
- 36) J. D. McCullough and G. Hamberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 803(1941)
- 37) G. D. Cristfferson, R. A. Sparks and J. D. McCullough, *Acta Cryst.*, **11**, 782(1958)
- 38) Y. Y. Kwan and D. M. Dennison, *J. Mol. Spectroscopy.*, **43**, 291(1972)
- 39) R. M. Lees, *J. Chem. Phys.* **57**, 824, 2249(1972)