



Title	C2H5-X(X=Cl,Br,I)およびC2H5-X-H(X=O,S)のRaman,IRならびに NMR-I : C2H5-X(X=Cl, Br, I) の Raman, IRおよびNMR
Author(s)	浜田, 圭之助; 森下, 浩史
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.27, p.45-51; 1976
Issue Date	1976-02-29
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10069/32816">http://hdl.handle.net/10069/32816</a>
Right	

This document is downloaded at: 2019-02-23T11:15:30Z

**$C_2H_5-X$  ( $X=Cl, Br, I$ ) および  $C_2H_5-X-H$  ( $X=O, S$ ) の  
Raman, IR ならびに NMR**

浜田 圭之助, 森下 浩史

(昭和50年10月31日受理)

**The Raman, IR and NMR of  $C_2H_5-X$  ( $X=Cl, Br, I$ )  
and  $C_2H_5-X-H$  ( $X=O, S$ )**

Keinosuke HAMADA and Hirofumi MORISHITA

*Faculty of Education, Nagasaki University, Nagasaki 852*

(Received October 31, 1975)

**I.  $C_2H_5-X$  ( $X=Cl, Br, I$ ) の Raman, IR  
および NMR**

**I. The Raman, IR and NMR of  
 $C_2H_5-X$  ( $X=Cl, Br, I$ )**

**Abstract**

The obtained vibrational spectra of ethyl halides do not seem to be explained on the basis of the possible symmetries;  $C_s$ ,  $C_2$  or  $C_1$  for rigid structures of ethyl halides. Considered as a rigid structure, a  $C_s$  symmetry is the highest one for  $C_2H_5-X$  ( $X=Cl, Br, I$ ), for which the selection rules predict 18 fundamentals to be both in Raman and infrared active. A non-rigid structure in which  $CH_2$  group rotates freely with respect to the three hydrogen atoms of  $CH_3$  group, seems to be more reasonable for  $CH_3-CH_2-X$ . The selection rules derived from the non-rigid structure yield 8 fundamentals ( $4A_1 + 4E$ ) due to  $CH_3-(Y)-X$  ( $Y=CH_2$ ) ( $C_{3v}$ ) and a few fundamentals due to the added  $CH_2$  group. The obtained spectra of ethyl halides can be explained on the basis of the selection rules for the above non-rigid molecule. In addition, the NMR spectra of these compounds strongly support a non-rigid  $C_{3v}$  model.

## I-1 序 論

メチルハロゲナイドの振動スペクトルに関する研究は、数多く為されている。そして  $\text{CH}_3\text{-X}$  ( $\text{X}=\text{ハロゲン}$ ) の構造は  $C_{3v}$  であることは明らかで、測定されたスペクトルも  $C_{3v}$  選択則に従って完全に帰属される。一方  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-X}$  の場合には、可能な構造は  $C_s, C_2$  および  $C_1$  の何れかである。しかしながら測定されたスペクトルは、上の何れの選択則に従っても全く説明できないが、 $\text{CH}_3\text{-X}$  ( $C_{3v}$ ) のスペクトルによく似ている。 $\text{CH}_2$  基が  $\text{CH}_3$  基に関して自由に回転する非固定の構造  $C_{3v}$  を考えた場合、得られたスペクトルは合理的に説明できた。このことは  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-X}$  の NMR スペクトルの示すところと完全に一致する。

## I-2 実 験

試料は何れも市販品を購入し、蒸留により精製した。ラマンスペクトルは、 $\text{Ar}^+$  レーザ (4880 Å) 使用の JEOL JRS-SIB 分光器を用いて液体試料を測定した。ただし  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Cl}$  は低沸点物質 (12.2°C) であるので低温セルを使用し -78°C で測定した。赤外スペクトルは、すべて気体試料で Shimadzu IR-450型分光器(光学物質 KRS-5)を用いて測定した。NMR は JEOL JNM PS-100型分光器で測定した。

## I-3 結果および考察

### I-3-1 振動スペクトル

測定したスペクトルは比較のために  $\text{CH}_3\text{-I}$  のスペクトルと並べて Fig. I-1 に示した。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-X}$  ( $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$ ) に対して考える構造および既約表現は次のもののみである。

$$C_s : 12A' (R, p; IR) + 6A'' (R; IR)$$

$$C_2 : 8A (R, p; IR) + 10B (R; IR)$$

$$C_1 : 18A (R, p; IR)$$

#### I-3-1-1 沃化メチル ( $\text{CH}_3\text{-I}$ )

沃化メチルは  $C_{3v}$  構造を持ち<sup>1-3)</sup>、図 1 に示すように、垂直タイプの赤外バンドは 3 回回転軸を持つ分子の特徴である強、弱、弱の Q 枝連続体より成り<sup>\*1)</sup>、平行タイプ赤外バンドは P、Q および R 枝より成り<sup>\*2)</sup> ( $P\text{-R}$  間隔は  $21\text{cm}^{-1}$ )、さらに polarization state, ラマン・赤外の交互禁制成立, ラマン, 赤外のバンド数など、すべての点に於て次の  $C_{3v}$  既約表現の示すところと完全に一致する。

$$C_{3v} : 3A_1 (R, p; IR) + 3E (R; IR)$$

\*1) 分子の慣性エネルギーが大きくなるに従って Q 枝連続体は消え、あたかも複数のバンドより成るかの如き包絡線を示すようになる。このため単一の基準振動バンドである垂直タイプバンドが、複数の基準振動バンドと見誤られることがしばしばある。

\*2) 中央の Q 枝が消失し P、R 枝のみが見られる場合や、Q 枝のみ見られる場合もある。稀に PQR 枝をそれぞれ基準振動に帰属し、したがって分子を低対称であると見誤っている場合がある。一般に平行タイプバンドはシャープであるのに対し、垂直タイプバンドはブロードである。

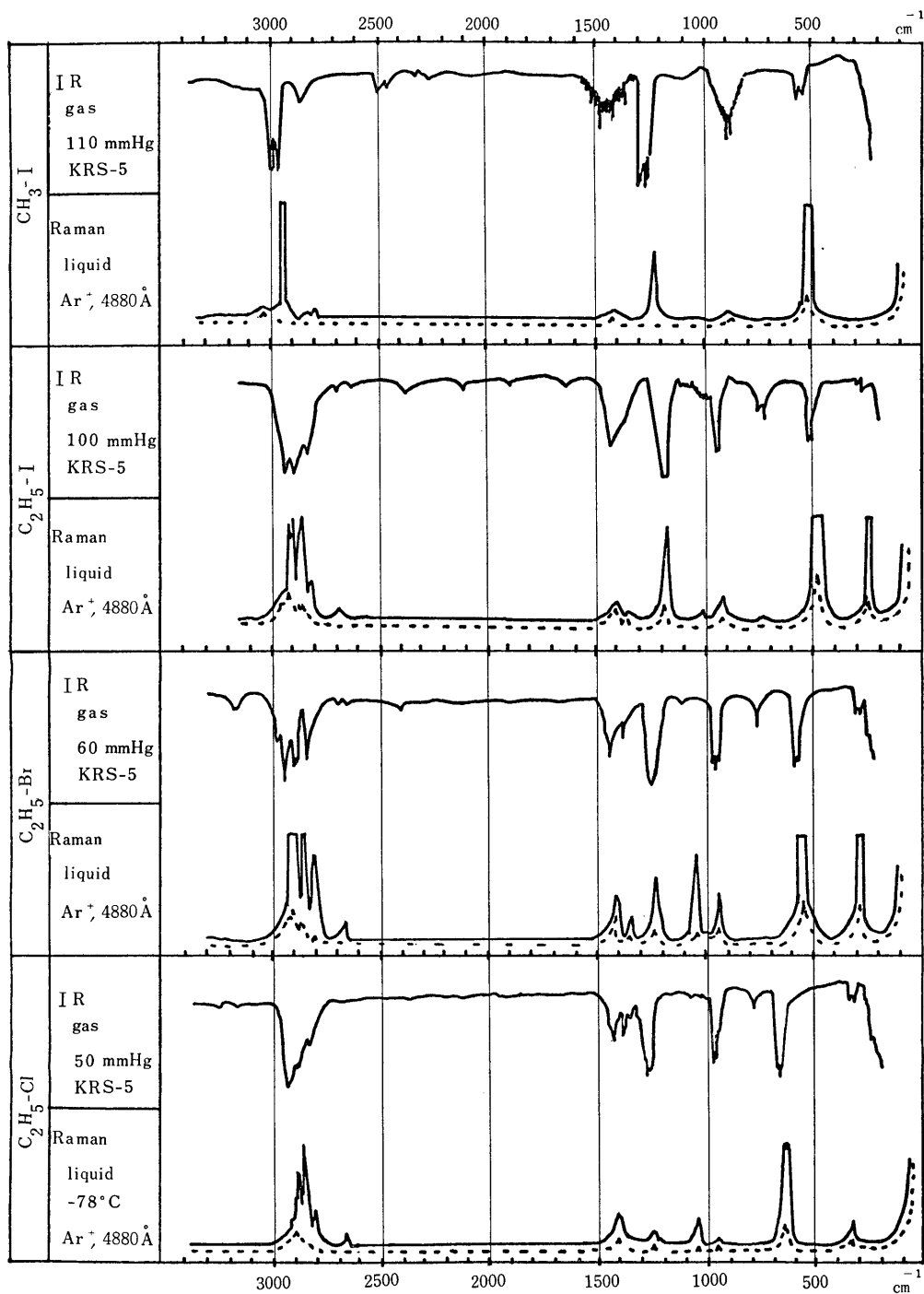


Fig. 1-1 Raman and infrared spectra of  $CH_3-I$ ,  $CH_3-CH_2-I$ ,  $CH_3-CH_2-Br$  and  $CH_3-CH_2-Cl$

Table I-1 Symmetry species, selection rules, band type, *P-R* separation and frequency assignments of CH<sub>3</sub>-I and CH<sub>3</sub>-(Y)-X(X=Cl, Br, I; Y=CH<sub>2</sub>)

$C_{3v}$	Form. of Vibration	CH <sub>3</sub> -I		$\Delta\nu_{PR}$ cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> -(Y)-I		$\Delta\nu_{PR}$ cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> -(Y)-Br		$\Delta\nu_{PR}$ cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> -(Y)-Cl		$\Delta\nu_{PR}$ cm <sup>-1</sup>
		Raman	IR		Raman	IR		Raman	IR		Raman	IR	
$A_1$	$\nu_s\text{CH}_3$	(p)2947vs	(  )2978vs	21	(p)2967s	(  )2995s	14	(p)2973s	(*)3002vs	(*)	(p)2970s	(*)3005s	(*)
	$\delta_s\text{CH}_3$	(p)1237s	(  )1253vs	21	(p)1202s	(*)1215vs	(*)	(p)1254s	(*)1254vs	(*)	(p)1282w	(  )1290vs	19
	$\nu_{as}\text{C}-(\text{Y})-\text{X}$	nil			(p)1055m	(*)1024vw	(*)	(p)1064s	(*)1060vww	(*)	(p)1072m	(*)1070vww	(*)
	$\nu_s\text{C}-(\text{Y})-\text{X}$	(p)522vs	(  )535m	21	(p)500vs	(  )511s	14	(p)562vs	(  )576vs	15	(p)658vs	(  )678vs	19
$E$	$\nu_{as}\text{CH}_3$	(d)3040w	(⊥)3075w	—	(d)3018wsh	(⊥)3036wsh	—	(d)3025w	(⊥)3035wsh	—	(d)2990wsh	(⊥)3023s	—
	$\delta_{as}\text{CH}_3$	(d)1425w	(⊥)1477m	—	(d)1440m	(⊥)1450s	—	(d)1445m	(⊥)1453s	—	(d)1452m	(⊥)1450s	—
	$\rho_r\text{CH}_3$	(d)882w	(⊥)886s	—	(d)750w	(⊥)743w	—	(d)775vww	(⊥)771m	—	(*)	(⊥)787m	—
	$\delta_r\text{C}-\text{Y}-\text{X}$	nil			(d)980vw	(*)990vw	—	(d)1023vw	(*)1015vwsh	—	(d)1248vw	(*)	—
Torsion	nil			(p)263vs	(*)255w	(*)	(p)292vs	(*)284w	(*)	(p)337m	(*)334m	(*)	
$2\times\delta_{as}\text{CH}_3$	(p)2820vs	(  )2845	(*)	(p)2862m	(  )2887s	14	(p)2869m	(  )2888s	15	(p)2883m	(*)2896	(*)	
Form. of Vibrn.	Raman	IR	$\Delta\nu_{PR}$	Raman	IR	$\Delta\nu_{PR}$	Raman	IR	$\Delta\nu_{PR}$	Raman	IR	$\Delta\nu_{PR}$	
$\nu_{as}\text{CH}_2$	nil			#1		cm <sup>-1</sup>	#1		cm <sup>-1</sup>	#1		cm <sup>-1</sup>	
$\nu_s\text{CH}_2$	nil			(p)2920s	(  )2937s	14	(p)2927vs	(  )2944	16	(p)2937vs	(  )2953	20	
$\delta\text{CH}_2$	nil			(p)1380w	(*)1377w	(*)	(p)1379w	(*)1386msh	(*)	(p)1382vw	(*)1397msh	(*)	
$\rho_r\text{CH}_2^{*2)}$	nil			(p)950m	(  )956s	14	(p)961m	(  )965s	15	(d)967w	(  )974s	19	

(\*) : Shape, polarization state, or *P-R* separation of this band is ambiguous.

#1) : This band should be Raman and IR active, but might be overlapped with  $\nu_{as}\text{CH}_3$  band.

#2) : Shape or polarization state of this band seems to be against  $C_{3v}$  selection rules. This might be due to internal rotation of CH<sub>2</sub> group.

### I-3-1-2 エチルハライド

エチルハライドについて考うる構造はC<sub>2v</sub>, C<sub>s</sub>, C<sub>2</sub> および C<sub>1</sub> であるが, 何れの場合にも18基準振動は赤外, ラマン共に全部活性でなければならぬ。ところが得られたスペクトルは, 明らかに倍音と見做されるものも含めて12~13ラマンバンドしか現われておらず, 上記3つの考うる構造はすべて否定される。しかしながらエチルハライドのスペクトルを沃化メチルのものとよく似ており, それぞれの波数, 赤外バンドの形\*1, \*2, ラマンバンドの polarization state 等の考察から, 容易にCH<sub>3</sub>伸縮振動(νCH<sub>3</sub>), CH<sub>3</sub>変角振動(δCH<sub>3</sub>), CH<sub>3</sub>横ゆれ振動(ρ<sub>r</sub>CH<sub>3</sub>), C-C-X伸縮振動(νC-C-X)の帰属を決定することができた(Table 1-1 参照)。

以上のように測定されたスペクトルの大部分はCH<sub>3</sub>-Iのそれと同じくC<sub>3v</sub>選択則に従って帰属でき, 末帰属のまま残った基準バンドは僅か4バンドに過ぎない。そしてこれ等のバンドはCH<sub>3</sub>Iが持っていないCH<sub>2</sub>に由来する振動に帰属できた(Table 1 参照)。そこでエチルハライドの構造を, CH<sub>3</sub>IのC-I間にCH<sub>2</sub>が一箇の回転体として入ったC<sub>3v</sub>構造と見做した。したがって測定したスペクトルはCH<sub>3</sub>-Y-X(Y=CH<sub>2</sub>, X=I, Br, Cl)タイプのC<sub>3v</sub>構造の分子のスペクトルに加わるに, CH<sub>2</sub>のスペクトルとして説明できたわけである。

勿論, 固定した分子構造であれば, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-X分子に対する可能な最高の対称はC<sub>s</sub>で, これに対する18基準振動は全部赤外, ラマンに活性でなければならない。しかしCH<sub>2</sub>基がCH<sub>3</sub>に対して自由に回転していると考えれば, non-rigid C<sub>3v</sub>構造となり, 測定したスペクトルも十分説明できる。Byler等<sup>4)</sup>は分子間化合物AsF<sub>5</sub>-N≡C-CH<sub>3</sub>の考うる最高の対称はC<sub>s</sub>であるにも拘わらず, 測定したスペクトルはC<sub>4v</sub>を示すのは, CH<sub>3</sub>基の自由回転によるものであるとしている。したがってCH<sub>2</sub>基の自由回転を考慮することは, 物理的にも合理的である。帰属の結果を表1にまとめた。平行タイプ赤外バンドPQR枝\*3)のP-R間隔は, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-X(X=Cl, Br, I)に対してそれぞれ~20cm<sup>-1</sup>, ~15cm<sup>-1</sup>, ~14cm<sup>-1</sup>で, X原子の原子量増加に従って減少している。

### I-3-2 NMR スペクトル

図1-2にC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br および C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>IのプロトンのNMRスペクトルを示す。低磁場側のCH<sub>2</sub>基のプロトンのシグナルが四重線に分裂し, 高磁場側のCH<sub>3</sub>のシグナルが三重線に分裂していて, 分裂間隔が等しいことは, CH<sub>3</sub>基の三つのプロトンがCH<sub>2</sub>のプロトンに対して等価であり, またCH<sub>2</sub>基の二つのプロトンがCH<sub>3</sub>のプロトンに対して等価であることを示している。このことはCH<sub>2</sub>基がCH<sub>3</sub>基に対して, またCH<sub>3</sub>基がCH<sub>2</sub>基に対して自由に回転している場合にのみ可能である。すなわちC-C-X-C-Cが直線であるnon-rigid C<sub>3v</sub>構造である時にのみ可能である。

## I-4 結 論

エチルハライドの振動スペクトルが, 可能なC<sub>s</sub>, C<sub>2</sub>, およびC<sub>1</sub>いずれの選択則によっても説明できない。しかし分子内回転を考慮した場合<sup>4)</sup>CH<sub>3</sub>-Y-X(Y=CH<sub>2</sub>, X=I, Br, Cl)はC<sub>3v</sub>構造と考えられ, これにCH<sub>2</sub>の振動に由来するスペクトルを加えることによって帰属できた。なおNMRスペクトルもエチルハライドの構造がC<sub>3v</sub>であることを強く支持している。

C原子の基底状態は1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>で2s軌道の電子1個が2p軌道に励起され, 2sと2p<sub>z</sub>の二方

\*3) PQR枝が観測されるということは, 分子軸が3回転軸以上のものであることの証拠である。

(引用文献(1)の p. 414 参照)

性混成軌道を作ることにより直線形  $-C-$  を生じる。それぞれ 1 電子を持つ  $2p_x, 2p_y$  軌道が、H原子の  $1s$  軌道と結合することにより  $CH_2$  基を生じる。この  $CH_2$  基の回転を考えることにより、上述の NMR スペクトルはより合理的に説明できるし、3 回回転軸を持つので、平行タイプ赤外バンドの  $PQR$  枝の出現も説明できる。 $C_s$  構造では  $PQR$  枝の説明は出来ない。

#### 文 献

- 1) G. Herzberg "Molecular Spectra and Molecular Structure II." Van Nostrand Reinhold Co., N. Y., (1945) p. 314
- 2) W. H. Bennett and C. F. Meyer, *Phys. Rev.*, **32**, 888(1928)
- 3) J. G. Moorhead, *Phys. Rev.*, **39**, 788(1932)
- 4) D. M. Byler and D. F. Schriver, *Inorg. Chem.*, **13**, 2697(1974)

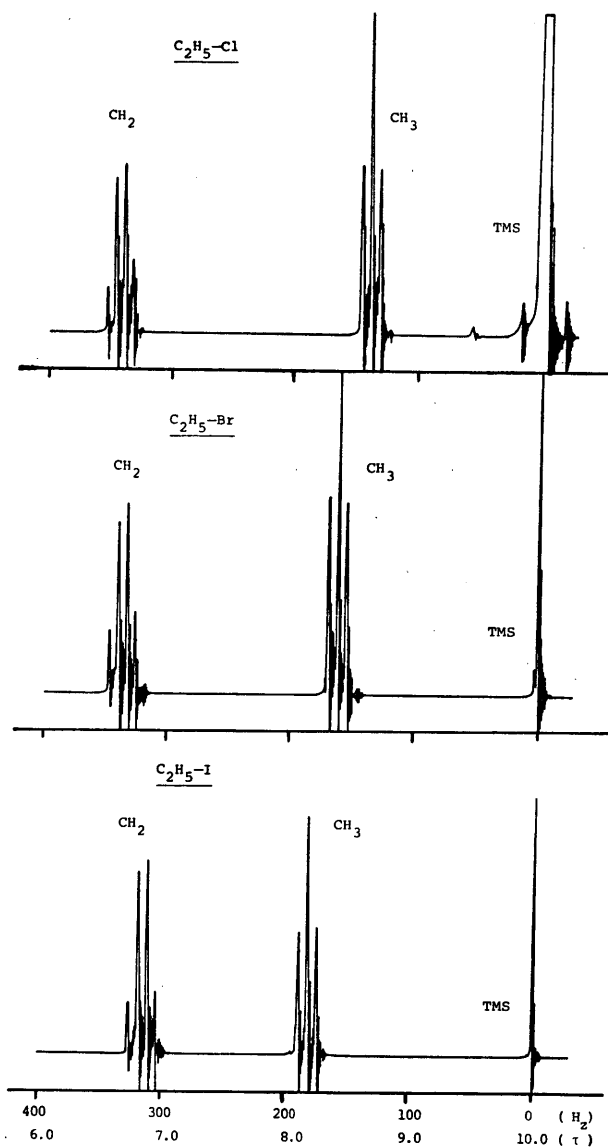


Fig. I-2 100MHz  $^{1}H$  spectra of  $C_2H_5-Cl, C_2H_5-Br$  and  $C_2H_5-I$ .  
Frequencies in  $H_z$  from TMS(upper) and  $\gamma$  scale(lower)