



| | |
|------------|---|
| Title | C2H5-X(X=Cl,Br,I)およびC2H5-X-H(X=O,S)のRaman,IRならびに NMR-II : C2H5-X-H(X=O,S) 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.52-60; 1976 |
| Issue Date | 1976-02-29 |
| URL | http://hdl.handle.net/10069/32817 |
| Right | |

This document is downloaded at: 2019-06-20T15:39:46Z

II C_2H_5-X-H ($X=O, S$) の Raman, IR および NMR

II The Raman, IR and NMR of C_2H_5-X-H ($X=O, S$)

Abstract

One would expect ethanol to belong to point group C_s , if the molecule (C_2H_5-X-H) has the highest symmetry. The number, species and activity of the fundamentals of C_2H_5-X-H on the assumption of the C_s structure is $13A'(R, p; IR) + 8A''(R; IR)$. However the obtained spectra of C_2H_5-X-H can never be explained on the basis of C_s selection rules, but can be assigned on the basis of the C_{3v} symmetry, in which CH_2 group rotates freely with respect to the three H atoms of CH_3 group. The irreducible representations of C_{3v} symmetry for $CH_3-Y-X-H$ ($Y=CH_2$) is $5A_1(R, p; IR) + 5E(R; IR)$. In addition to these, a few fundamentals should appear due to CH_2 group. The non-rigid structure with rotating CH_2 group is in good accordance with that derived from the NMR spectrum.

II-1 序 論

メタノール(CH_3OH), メタンチオール(CH_3SH) およびメタンセノール(CH_3SeH) の振動スペクトルについては, 可成りの研究が為されているが¹⁻¹⁴⁾, C_2H_5-X-H タイプ分子についての研究は少ない。そしていずれの文献も C_2H_5-X-H は C_s 構造をもつとしている^{1,16)}。しかしながら, 著者の測定した C_2H_5-X-H のスペクトルは C_s 選択則により説明するには, 余りにも簡単すぎるように思えた。そこで C_2H_5-X-H の構造を決定するために, その振動スペクトルを構造関連の C_2H_5-X (X =ハロゲン), および CH_3-X-H ($X=O, S$) の振動スペクトルとの比較において研究した。

II-2 実 験

試料はすべて市販品を購入して, 蒸留により精製した。ただし CH_3SeH は文献に従って合成した¹⁶⁾。測定装置は I-2 に同じ。

II-3 結果および考察

II-3-1 振動スペクトル

CH_3I が C_{3v} 構造を持つことは論を俟たないところである。事実その振動スペクトル (Fig. II-1, II-2) は C_{3v} 選択則によって完全に帰属された (Table II-1, II-2)。 CH_3-X-H の構造については C_s であると報告されているが, 測定された振動スペクトルは, バンド数, ラマンの polarization state, 赤外バンドの包絡線などすべて, C_{3v} 構造に対して理論的に予想されるところと完全に一致している (Table II-1, II-2)。本論文 I に示したように C_2H_5-X については, そのスペクトルは CH_3-X のものと酷似しており, CH_2 を一つの回転体と考えた構造 ($\sim C_{3v}$) を考えることにより説明できた。 C_2H_5-X-H の振動スペクトルを, 上記の CH_3I , CH_3OH , C_2H_5I のスペクトルと対比して Fig. II-1 に示した。一見して, 互いに非常に良く似ているこ

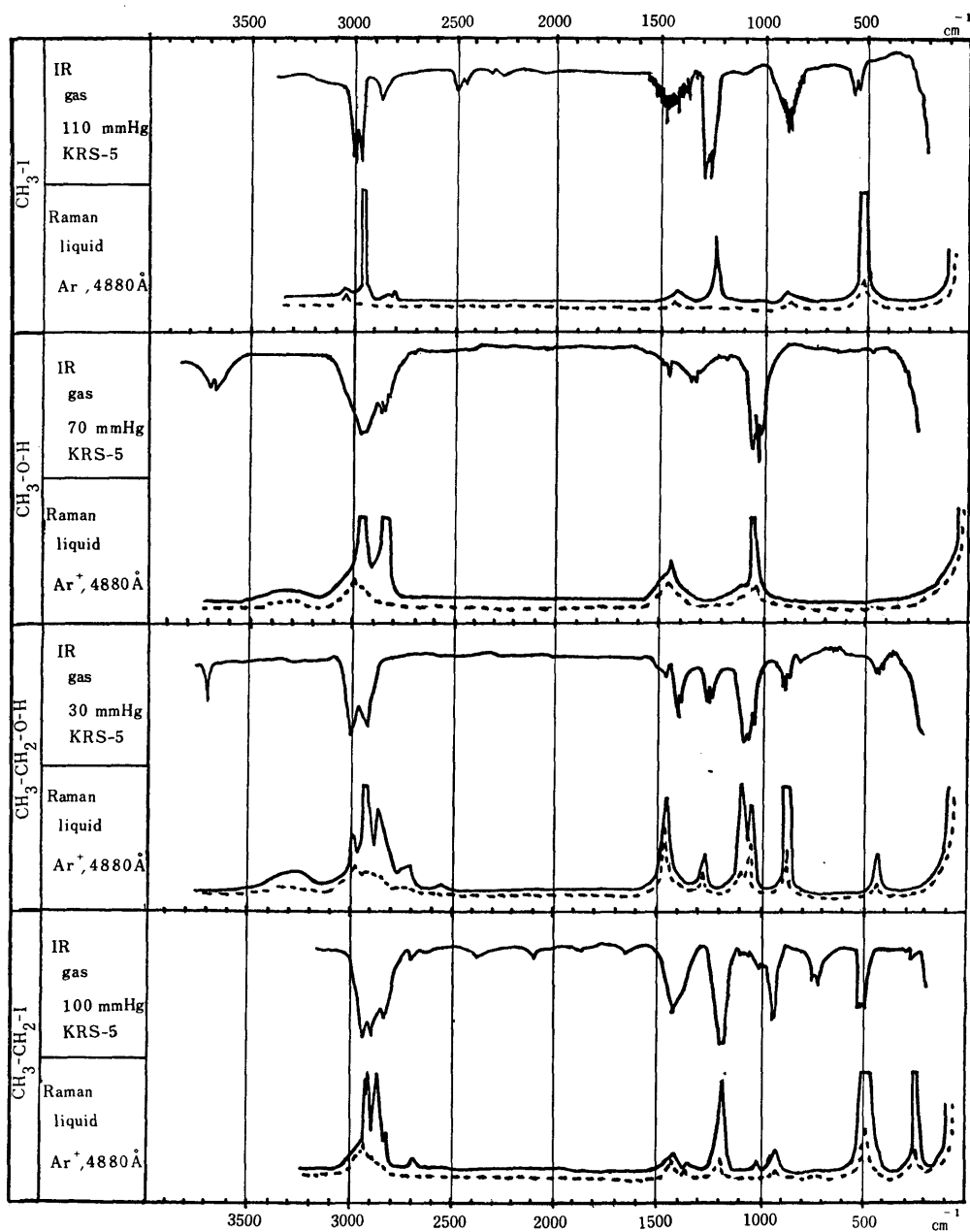


Fig. II-1 Raman and infrared spectra of CH_3-I , CH_3-O-H , CH_3-CH_2-O-H and CH_3-CH_2-I

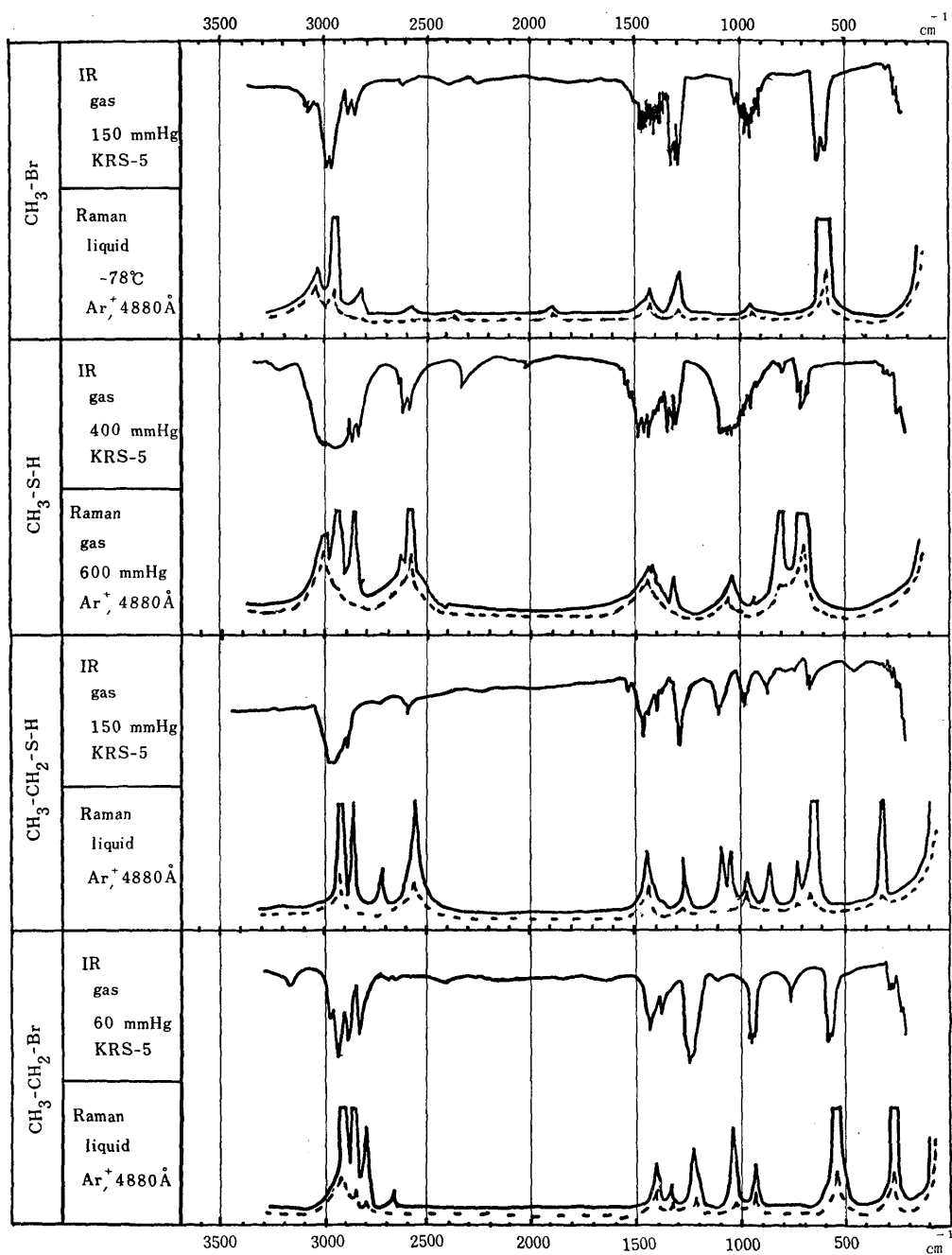
Fig. II-2 Raman and infrared spectra of CH_3Br , CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$

Table II-1 Symmetry species, selection rules and frequency assignments of vibrations of
 CH_3I , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$

X=CH₂

| C_{3v} | Form of Vibration | CH ₃ -I | | CH ₃ -O-H | | CH ₃ -X-O-H | | CH ₃ -X-I | |
|----------------------|-----------------------------------|--------------------|------------|----------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------|-----------|
| | | Raman | IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | IR |
| <i>A₁</i> | $\nu_s\text{O-H}$ | nil | nil | (p)3330m | ()3710m ^{#1)} | (p)3310m | ()3700m ^{#1)} | nil | nil |
| | $\nu_s\text{CH}$ | (p)2947vs | ()2978vs | (p)2940vs | ()2940vs | (p)2928vs | ()2908vs | (p)2967s | ()2995s |
| | $\delta_s\text{CH}_3$ | (p)1237s | ()1253vs | (p)1450m | ()1452m | ~1380w | ()1394s | (p)1202s | (?)1215vs |
| | $\nu_{as}\text{C(X)-O-H(I)}$ | nil | nil | nil | nil | (p)1100vs | (?)1100wsh | (p)1055m | (?)1024vw |
| | $\nu_s\text{C(X)-O-H(I)}$ | (p)522vs | ()535m | (p)1033vs | ()1034vs | (p)883vs | ()881m | (p)500vs | ()511s |
| <i>E</i> | $\nu_{as}\text{CH}_3$ | (d)3040w | (⊥)3075w | (d)2993m | (⊥)2993m | (d)2975m | (?)2990vs | (d)3018w | (⊥)3036w |
| | $\delta_{as}\text{CH}_3$ | (d)1425w | (⊥)1477m | (d)1475w | (⊥)1480w | (d)1457s | (⊥)1450m | (d)1440m | (⊥)1450s |
| | $\delta\text{C-X-O(I)}$ | nil | nil | nil | nil | ? | (?)800w | (d)750w | (⊥)743m |
| | $\rho_r\text{CH}_3$ | (d)882w | (⊥)886s | (?)1114vw | (?)1105vw | (?)1278m | ()1242m ^{#2)} | (d)980w | (?)990vw |
| | $\rho_r\text{O-H}$ | nil | nil | (?)1158vw | (⊥)1347m | (?)1115wsh | ()1067vs ^{#2)} | nil | nil |
| | Torsion | nil | nil | nil | nil | (p)453m | ()420w | (p)263vs | (?)255w |
| | $2 \times \delta_{as}\text{CH}_3$ | (p)2820w | ()2845m | (p)2836vs | ()2852s | (p)2880s | ~2880 | (p)2862m | ()2887s |
| | νCH_2 | nil | nil | nil | nil | ? ^{#3)} | ? ^{#3)} | (p)2920s | ()2937s |
| | δCH_2 | nil | nil | nil | nil | (?)1480w | ~1480w | (p)1380w | (?)1377w |
| | $\rho_r\text{CH}_2$ | nil | nil | nil | nil | (?)1055s | (?)1029m | (p)950m | ()956s |
| | <i>P-R</i> separation | — | 21 | — | 40 | — | 24 | — | 15 |

#1) The very considerable difference between the frequency of Raman and of infrared is due to the difference between hydrogen bonding in liquid state and that in gaseous one.

#2) This band should be (⊥) type band. A clear account is not given of this violation of selection rules.

#3) This band seems to be overlapped with $\nu_s\text{CH}_3$ band.

(?) means that polarization state or band contour is ambiguous.

C₂H₅-X(X=Cl, Br, I)の対称種、Raman、IR、NMRの振動の対称種、選択規則、および周波数割当

Table II-2 Symmetry species, selection rules and frequency assignments of vibrations of
 $\text{CH}_3\text{-Br}$, $\text{CH}_3\text{-S-H}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-H}$ and $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$

Y=CH₂

| C_{3v} | Form of Vibration | $\text{CH}_3\text{-Br}$ | | $\text{CH}_3\text{-S-H}$ | | $\text{CH}_3\text{-Y-S-H}$ | | $\text{CH}_3\text{-Y-Br}$ | |
|----------|-----------------------------------|-------------------------|------------|--------------------------|------------|----------------------------|------------|---------------------------|------------|
| | | Raman | IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | IR |
| A_1 | $\nu_s\text{CH}_3$ | (p)2959vs | ()2983vs | (p)2953vs | ()2956vs | (p)2930vs | ~2930vs | (p)2973vs | ()3002vs |
| | $\delta\nu_s\text{S-H}$ | nil | nil | (p)2605vs | (?)2606s | (p)2572vs | ()2593m | nil | nil |
| | $\delta_s\text{CH}_3$ | (p)1298m | ()1309vs | (p)1338m | ()1333vs | (p)1268m | ()1278vs | (p)1254s | ()1254vs |
| | $\nu_{as}\text{C-X-S(Br)}$ | nil | nil | nil | nil | (p)1090m | ()1102m | (p)1064s | ()1060vw |
| | $\nu_s\text{C-X-S(Br)}$ | (p) 596vs | () 611vs | (p) 712vs | () 712s | (p) 657vs | () 666m | (p) 562vs | () 576vs |
| E | $\nu_{as}\text{CH}_3$ | (d)3050m | (⊥)3075m | (d)3020s | (⊥)3028s | (d)2960m | ~2960vs | (d)3025m | (⊥)3035m |
| | $\delta_{as}\text{CH}_3$ | (d)1417m | (⊥)1433s | (d)1456w | (⊥)1452s | (d)1455m | (⊥)1458m | (d)1445m | (⊥) 1453s |
| | $\delta\text{C-X-S(Br)}$ | nil | nil | nil | nil | (p)1045m* ¹⁾ | ? | (d)1023vw | (?)1015vw |
| | $\rho_r\text{CH}_3$ | (d) 958w | (⊥) 958s | (d)1056m | (⊥)1058vs | (p) 865m* ¹⁾ | (?) 873w | (d) 775vw | (⊥) 771w |
| | $\rho_r\text{S-H}$ | nil | nil | (p) 812vs* ¹⁾ | (?) 802w | (p) 732m* ¹⁾ | (?) 737w | nil | nil |
| | Torsion | — | — | — | — | (p) 330vs | ? | (p) 292vs | (?) 284w |
| | $2 \times \delta_{as}\text{CH}_3$ | (p)2840m | ()2856m | (p)2870vs | ()2880s | (p)2730m | (?)2750w | (p)2869s | ()2888s |
| | νCH_2 | nil | nil | nil | nil | (p)2870s | ()2892s | (p)2927vs | ()2944s |
| | δCH_2 | nil | nil | nil | nil | (?)1390w | (?)1394m | (p)1379w | ()1386w |
| | $\rho_r\text{CH}_2^{*1)}$ | nil | nil | nil | nil | (?) 970m | () 971m | (p) 961m | () 965vs |
| | $P\text{-}R$ separation | — | 26 | — | 30 | — | 16 | — | 15 |

*1) see the foot note*¹⁾ in the text.

(?) means that polarization state or band contour is ambiguous.

とが分る。C₂H₅-X-Hに対して考える構造および既約表現は次の通りである。

$$C_s : 13A'(R, \rho; IR) + 8A'(R; IR)$$

$$C_2 : 9A(R, \rho; IR) + 12B(R; IR)$$

$$C_1 : 21A(R, \rho; IR)$$

測定して得たスペクトルはバンド数, ラマンの polarizations state, 赤外の包絡線など, すべての点において上記C_s, C₂, C₁何れの選択則によっても説明できない。縮重振動を持つところの, もっと高対称分子の振動を示しているように思われる。

C₂H₅-X-HのNMRスペクトルはCH₃の3つのプロトン, CH₂基の2つのプロトンが分子内回転により, それぞれ等価であると考えねば説明できないことはよく知られている事実である¹⁸⁾。したがってCH₃-CH₂-X-HのCH₂が回転することにより1つの回転体を形成し, CH₃-Y-X-H(Y=CH₂)の如きC_{3v}構造となると考えることも可能である。C_{3v}の既約表現は5A₁(R, ρ; IR)+5E(R; IR)であり, CH₃-CH₂-X-Hの基準振動はこれにCH₂に由来する振動が加わるわけである。以下内部回転を伴うC_{3v}構造に基づき振動の帰属をこころみる。

A₁バンド……A₁種に属するバンドは, 赤外では平行(∥)バンド, ラマンでは(ρ)バンドである。CH₃対称伸縮振動(ν_sCH₃)に, C₂H₅OHでは(ρ)2928cm⁻¹ラマン, (∥)2908cm⁻¹赤外バンドを, C₂H₅SHでは(ρ)2930cm⁻¹ラマン, ~2930cm⁻¹赤外バンドを帰属した。X-H伸縮振動(ν_sX-H)には, CH₃-X-Hのスペクトルと比較することによりC₂H₅OHには(ρ)3310cm⁻¹ラマン, (∥)3700cm⁻¹赤外バンドが, C₂H₅SHには(ρ)2572cm⁻¹ラマン, (∥)2593赤外バンドが帰属されることは一見して明らかである。CH₃対称変角振動(δ_sCH₃)は1300~1400cm⁻¹付近に現われることは周知の事実で, C₂H₅OH, C₂H₅SHに対しては, それぞれ~1380cm⁻¹, (ρ)1268cm⁻¹ラマン, (∥)1394cm⁻¹, (∥)1278cm⁻¹赤外バンドがこれに充てられる。C-Y-O対称伸縮振動(ν_sC-Y-O)にはCH₃Iのν_sC-I, CH₃OHのν_sC-O-H, C₂H₅Iのν_sC-Y-Iとの比較から(ρ)883cm⁻¹ラマン, (∥)881cm⁻¹赤外バンドが帰属されることは明らかである。同様にしてν_{as}C-Y-Sには(ρ)657cm⁻¹ラマン, (∥)666cm⁻¹赤外バンドを帰属した。C-Y-X非対称伸縮振動(ν_{as}C-X-X)はν_sC-X-Xより高波数則にあるはずで, しかもCH₃-XおよびCH₃-X-Hにはこれに対応するバンドは無いところから, (ρ)1100cm⁻¹, (ρ)1090cm⁻¹, (?)1100cm⁻¹, (∥)1102cm⁻¹赤外バンドをこれに帰属した。

Eバンド……此の種に属するバンドは, ラマンでは(d)バンドで赤外では垂直(⊥)タイプバンドである。CH₃非対称伸縮振動(ν_{as}CH₃)に帰属できるバンドは(d)2975cm⁻¹, (d)2960cm⁻¹ラマン, (?)2990cm⁻¹, ~2960cm⁻¹赤外バンドしかない。

CH₃非対称変角振動(δ_{as}CH₃)は1450cm⁻¹付近に現われるはずである。したがって(d)1457cm⁻¹, (d)1445cm⁻¹ラマン, (⊥)1450cm⁻¹, (d)1458cm⁻¹赤外バンドがこれに帰属される。C-Y-X変角振動(δC-Y-X)はCH₃-XとCH₃-X-Hには現われないことを考慮して帰属した(Table II-1, II-2), X-H横ゆれ振動(ρ_rX-H)には, CH₃-X-Hのスペクトルの比較において(?)1115cm⁻¹, (ρ)732cm⁻¹ラマン, (∥)1067cm⁻¹, (?)737cm⁻¹赤外バンドを帰属した。CH₃横ゆれ振動(ρ_rCH₃)には, 残る(?)1278cm⁻¹, (ρ)*¹⁾865cm⁻¹ラマン, (∥)*¹⁾1242cm⁻¹, (?)873cm⁻¹

*1) ρ_rCH₃およびρ_rOHは縮重振動であるので, (⊥)バンドであるはずであるが, 実際には(∥)バンドを示す。先にC₂H₅-OHのNMRスペクトルの説明において, 内部回転を考えざるを得なかったが,¹⁸⁾これ等振動も分子内回転により平均化され, 見掛け上(∥)タイプ振動となったと考えられる。δ_{as}CH₃, ν_{as}CH₃が(⊥)バンドを示しているのは, 振動速度が回転速度より速いためであろう。

赤外バンドを充てた。

倍音および Fermi 共鳴……表 II-1, II-2 に示したように $\delta_{as}CH_3$ の倍音が現われているが、これ等は ν_sCH_3 との間には Fermi 共鳴を生じるため、その強度が大で基準振動バンドと見誤れることがしばしばある。

CH₂ 基の振動……当然のことであるが CH₃-X, CH₃-X-H には現われない。CH₃-CH₂-X-H および CH₃-CH₂-X の CH₂ 基に由来する振動は、CH₃ 基に由来する振動に波数が近いこと、また CH₃-X, CH₃-X-H には現われない点を考慮して表 II-1, II-2 のように帰属した。

II-3-2 NMR スペクトル

測定した C₂H₅-X-H (X = O, S) の NMR スペクトルを Fig. II-2 に示す。OH のシグナルが非常に低磁場側にあるのは、水素結合に関係しているプロトンの特徴である。SH のシグナルは OH よりはるかに高磁場側に現われている。SH のシグナルはたまたま CH₃ のシグナル (τ 値 8.7 付近) に重なっているが、このシグナル強度は CH₂ の強度の 2 倍であり、4 個のプロトンのものであることから明らかである。なお OH シグナルは *I-I* カップリングを示していないが、SH は CH₂ のプロトンとの *I-I* カップリングにより三重線を示している。カップリング定数が等しいことはそれぞ

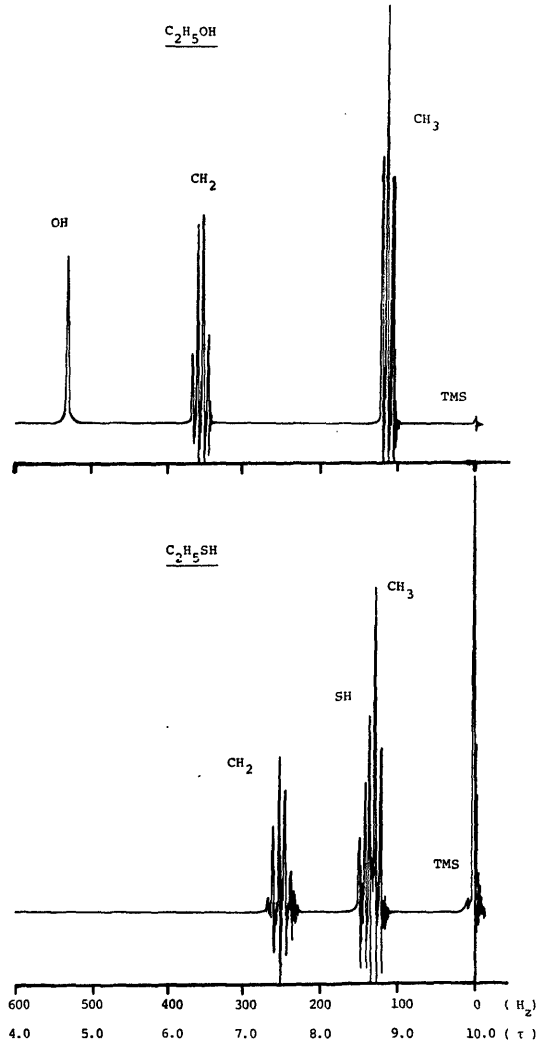


Fig. II-3 100MHz ¹H spectra of C₂H₅-OH and C₂H₅-SH. Frequencies in Hz from TMS(upper) and τ scale(lower)

れのグループのプロトンが他のグループのプロトンに対してお互いに等価であることを示しており、 CH_3-CH_2-X-H 分子は分子内の自由回転を伴う linear $C-C-X-H$ を持つのでなければ NMR スペクトルは説明できない¹⁷⁾。

II-4 結 論

C_2H_5-X-H の振動スペクトルが、予想されうる対称 C_s, C_2 および C_1 何れによっても説明できないが、分子内回転を考慮して $CH_3-(Y)-X-H$ ($Y=CH_2$) のような構造と考えた場合、測定されたスペクトルは C_{3v} 選択則によって容易に帰属できた。分子内回転により、見掛け上の対称が固定された分子から考えるものより、高対称になることが振動スペクトルに見られると報告した論文もあり^{18,19)}、特に CH_3-CH_2-X-H の NMR スペクトルは CH_3 基の3つのHおよび CH_2 基の2つのHが分子内回転により、お互いに等価であると考えねば説明できないという広く知られている事実もある¹⁷⁾。

さらにC原子の基底状態は $1s^2 2s^2 2p^2$ で $2s$ 軌道の電子1個が $2p$ 軌道に励起されることにより、それぞれ孤立電子を持つ $2s, 2p_x, 2p_y$ および $2p_z$ 軌道となり、 $2s$ と $2p_z$ 軌道の混成により 180° の結合角を持つ $-C-$ が生じる。そして $2p_x, 2p_y$ 軌道がそれぞれ2個のH原子の $1s$ 軌道と結合することにより CH_2 基を生じる。すなわち、 $H_3C-\overset{H}{\underset{H}{C}}-X-H$ ($X=O, S$) という構造は理論的にも可能である。これまで C_2H_5-X-H に考えられた構造は、図 II-3(a) のエタン置換体と

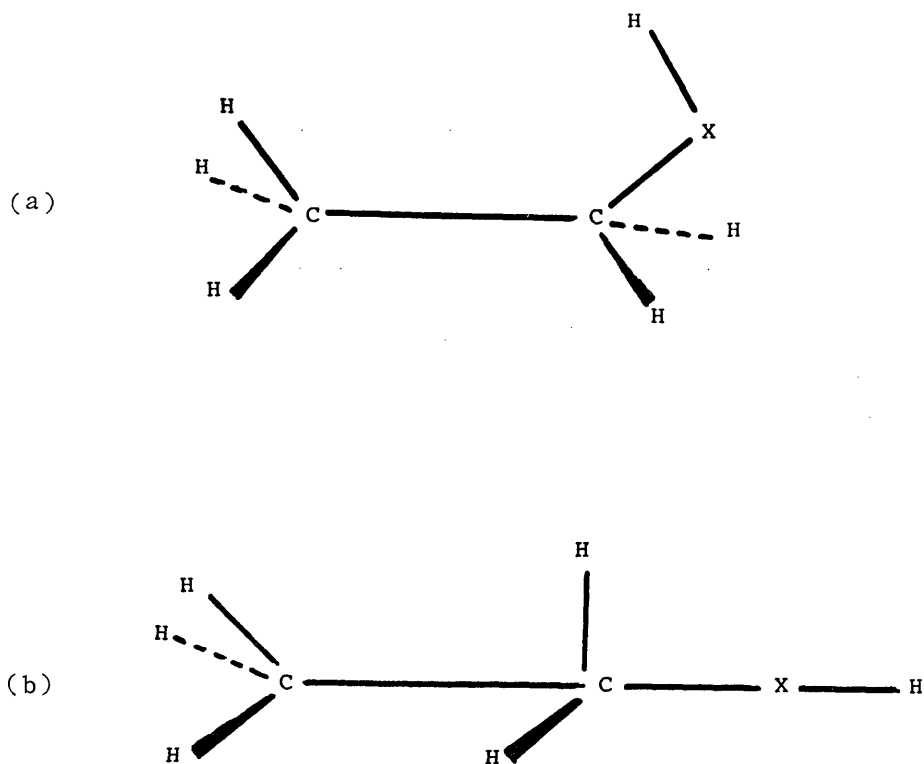


Fig. II-4 Structures of C_2H_5-X-H

して考えられていたが、振動スペクトルは明らかに図 II-3(b) の CH_2 基を内部回転による 1 つの回転体と考えた C_{3v} 構造に由来するものであるし、NMR スペクトルも図 II-2(a) の構造でないと説明され得ない。

平行タイプ(II)赤外バンドの P - R 分離値として、それぞれ表に記載した値が測定されている。 C_s 構造であれば(II)バンドはあり得ないので*2)、このことをも C_{3v} 構造を支持する有力な証拠である。

本研究に使用したレーザ・ラマン分光器は、文部省科学研究費補助金により購入したものである。当局に深く感謝の意を表するものである。

文 献

- 1) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure II" Van Nostrand Reinhold Co., N. Y., (1945), p. 332, p. 334 and p. 336
- 2) M. Falk and E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1554(1961)
- 3) C. Tanaka, K. Kuratani and S. Mizushima, *Spectrochim. Acta*, **9**, 265(1951)
- 4) T. Shimanouchi, "Table 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. Hallams, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1920(1970)
- 6) A. Serrallach, R. Meyer and Hs. H. Gunthard, *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)
- 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) J. Wagner, *Z. physik. Chem.*, **B 40**, 439(1938)
- 16) A. W. Reitz and R. Skrabal, *Monatshefte f. Chem.*, **70**, 398(1937)
- 17) J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, "High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill Co., New York (1959) p. 377
- 18) D. M. Byler and D. F. Schriver, *Inorg. Chem.*, **13**, 2697(1974)
- 19) I. R. Beattie and G. A. Ozin, *J. Chem. Soc.*, (A), 155(1970)

*2) C_s の分子軸が、 C_{3v} の分子軸に殆んど一致するので、(II) バンドは出現すると云う人もあるが、結局のところ C_{3v} であると云っていることに外ならない。