



Title	C2H5-X-C2H5(X=O,S,Se,Te)およびCH3-X-CH3 (X=O,S,Se,Te;CH2,NH)のRaman,IRならびにNMR-II : CH3-X- CH3(X=O,S,Se,Te;CH2,NH)のRaman,IRおよびNMR
Author(s)	浜田, 圭之助; 森下, 浩史; 宮崎, 慶子
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.27, p.66-74; 1976
Issue Date	1976-02-29
URL	http://hdl.handle.net/10069/32819
Right	

This document is downloaded at: 2019-06-16T19:24:33Z

II. $\text{CH}_3-\text{X}-\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{CH}_2, \text{NH}$) の Raman, IR および NMR

II. The Raman, IR and NMR of $\text{CH}_3-\text{X}-\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{CH}_2, \text{NH}$)

Abstract

Dimethyl telluride ($\text{CH}_3-\text{Te}-\text{CH}_3$) was synthesized, and the Raman, infrared and NMR spectra of $\text{CH}_3-\text{X}-\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{CH}_2, \text{NH}$) were measured. The vibrational spectra can be interpreted on the basis of a D_{3d} structure for $\text{CH}_3-\text{X}-\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) and a non-rigid D_{3d} structure for $\text{CH}_3-\text{X}-\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{CH}_2, \text{NH}$), where CH_2 or NH group rotates freely with respect to the three hydrogen atoms of CH_3 group. The non-rigid D_{3d} structure are supported strongly by NMR spectra.

II-1 序 論

$\text{CH}_3-\text{X}-\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) の構造についてはすでに報告している⁹⁾。しかし $\text{CH}_3-\text{Te}-\text{CH}_3$ についてはスペクトルを実測していなかった。今回 $\text{CH}_3-\text{Te}-\text{CH}_3$ を合成し、この振動スペクトル および NMR スペクトル を測定したので報告する。併せて構造類似のプロパン ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) およびジメチルアミン ($\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$) の Raman, IR および NMR も測定したので報告する。

II-2 結果および考察

II-2-1 ラマンおよび赤外スペクトル

II-2-1-(1) $\text{CH}_3-\text{X}-\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)…これまで C_{2v} 構造とされていたが、振動スペクトルより D_{3d} 構造であることをすでに報告した⁹⁾。したがって今回、新たに測定した $\text{CH}_3-\text{Te}-\text{CH}_3$ の振動スペクトルを含めたスペクトル (図 II-1, 図 II-2) および帰属の結果 (表 II-1) のみを記載するととどめる。詳細は前報文⁹⁾ を参照されたい。

II-2-1-(2) $\text{CH}_3-\text{X}-\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{CH}_2, \text{NH}$)…たとえばプロパン ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) の構造は C_{2v} であると決定されていたが、そのスペクトルは C_{2v} 構造を証明するに充分でないと Herzberg は述べている¹²⁾。そこで著者はあらためて $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ および $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$ の振動スペクトルを測定し、 CH_3-CH_3 や $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ のスペクトルと比較検討した結果、これ等分子は CH_2 基あるいは NH 基が、 CH_3 基に対して自由に回転している非固定の D_{3d} 構造を持つ分子であることが分った⁵⁾。測定データ (図 II-3, 図 II-4) それに基づく帰属 (表 II-2) のみを記す。詳細は文献⁵⁾ を参照のこと。

II-2-2 NMR スペクトル

JEOL JNM PS-100型スペクトロメーターで測定した。その結果を図 II-5 に示す。 $\text{CH}_3-\text{X}-\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) においては唯1本のシグナルしか現われない。これは CH_3 基の分子内自由回転を持つ $\sim D_{3d}$ に基づいて説明できるが、 C_{2v} に基づいては決して説明できない。

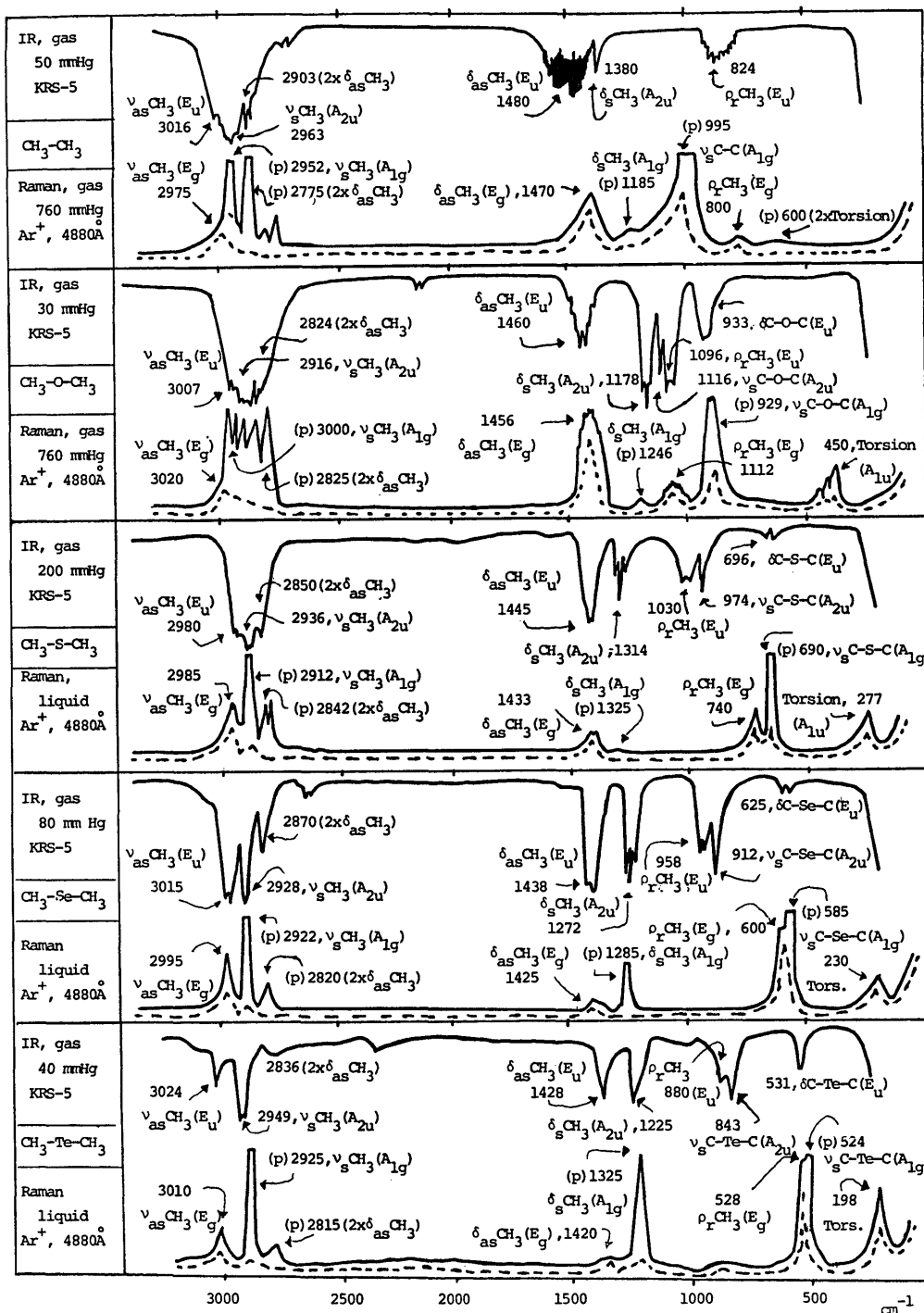


Fig. II-1 Raman and infrared spectra of H₃C-CE₃ and H₃C-X-CH₃ (X=O, S, Se, Te)

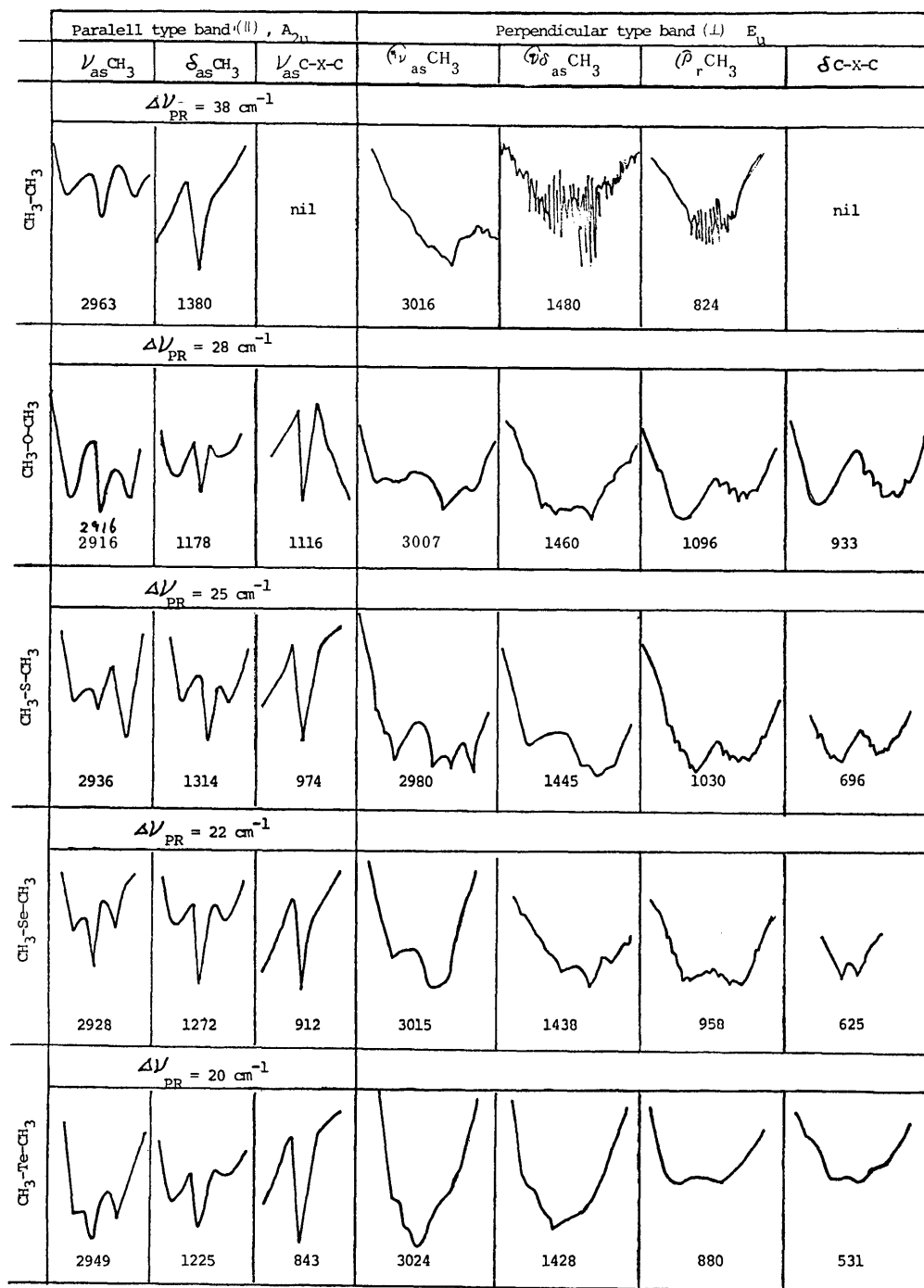


Fig.II-2 The band envelopes of infrared parallel (\parallel) and perpendicular (\perp) type band of H_3C-CH_3 and $H_3C-X-CH_3$ ($X=O, S, Se, Te$)

Table II-1 Description, character, species, activity and band type of the normal vibrations of CH₃-CH₃ and CH₃-X-CH₃ (X=O, S, Se, Te)

Symmetry, Species		Band Type, Activity Polarization State			H ₃ C-CH ₃		H ₃ C-O-CH ₃		H ₃ C-S-CH ₃		H ₃ C-Se-CH ₃		H ₃ C-Te-CH ₃	
D _{3h}	D _{3d}	Description	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
A' ₁	A _{1g}	ν _s CH ₃	(p)	—	(p)2952vs	—	(p)3000vs	—	(p)2912vs	—	(p)2922vs	—	(p)2925vs	—
		δ _s CH ₃	(p)	—	(p)1185w	—	(p)1246w	—	(p)1325w	—	(p)1285m	—	(p)1235vs	—
		ν _s C-(X)-C	(p)	—	(p) 995vs	—	(p) 929vs	—	(p) 690vs	—	(p) 585vs	—	(p) 524vs	—
A'' ₁	A _{1u}	Torsion #1)	—	—	(600×1/2)	—	(450)	—	(277)	—	(230)	—	(198)	—
A'' ₂	A _{2u}	ν _s CH ₃ #2)	—	()	—	2963vs ()	—	3007vs()	—	2936vs()	—	2928vs()	—	2949vs(⊥)
		δ _s CH ₃ #2)	—	()	—	1380m ()	—	1178s ()	—	1314m()	—	1272s ()	—	1225s ()
		ν _{as} C-X-C	—	()	nil	nil	—	1116m()	—	974m()	—	912s ()	—	843s ()
E''	E _g	ν _{as} CH ₃	(dp)	—	2975m	—	3020m	—	2985m	—	2995m	—	3010m	—
		δ _{as} CH ₃	(dp)	—	1470m	—	1456s	—	1433m	—	1425w	—	1420w	—
		ρ _r CH ₃	(dp)	—	800w	—	1122m	—	740m	—	600m	—	528msh	—
E'	E _u	ν _{as} CH ₃	(D _{3h})	(⊥)	—	3016vs (⊥)	—	2916vs (⊥)	—	2980vs (⊥)	—	3015vs (⊥)	—	3024s (⊥)
		δ _{as} CH ₃	(D _{3h})	(⊥)	—	1480m (⊥)	—	1460m (⊥)	—	1445s (⊥)	—	1438s (⊥)	—	1428s (⊥)
		ρ _r CH ₃	(D _{3h})	(⊥)	—	824m (⊥)	—	1096m (⊥)	—	1030m (⊥)	—	958m (⊥)	—	880s (⊥)
		δC-X-C	(D _{3h})	(⊥)	nil	nil	—	933 (⊥)	—	696w (⊥)	—	625w (⊥)	—	531m (⊥)

(D_{3h}) indicates that E' species of D_{3h} are Raman active, but E_u one of D_{3d} is Raman inactive.

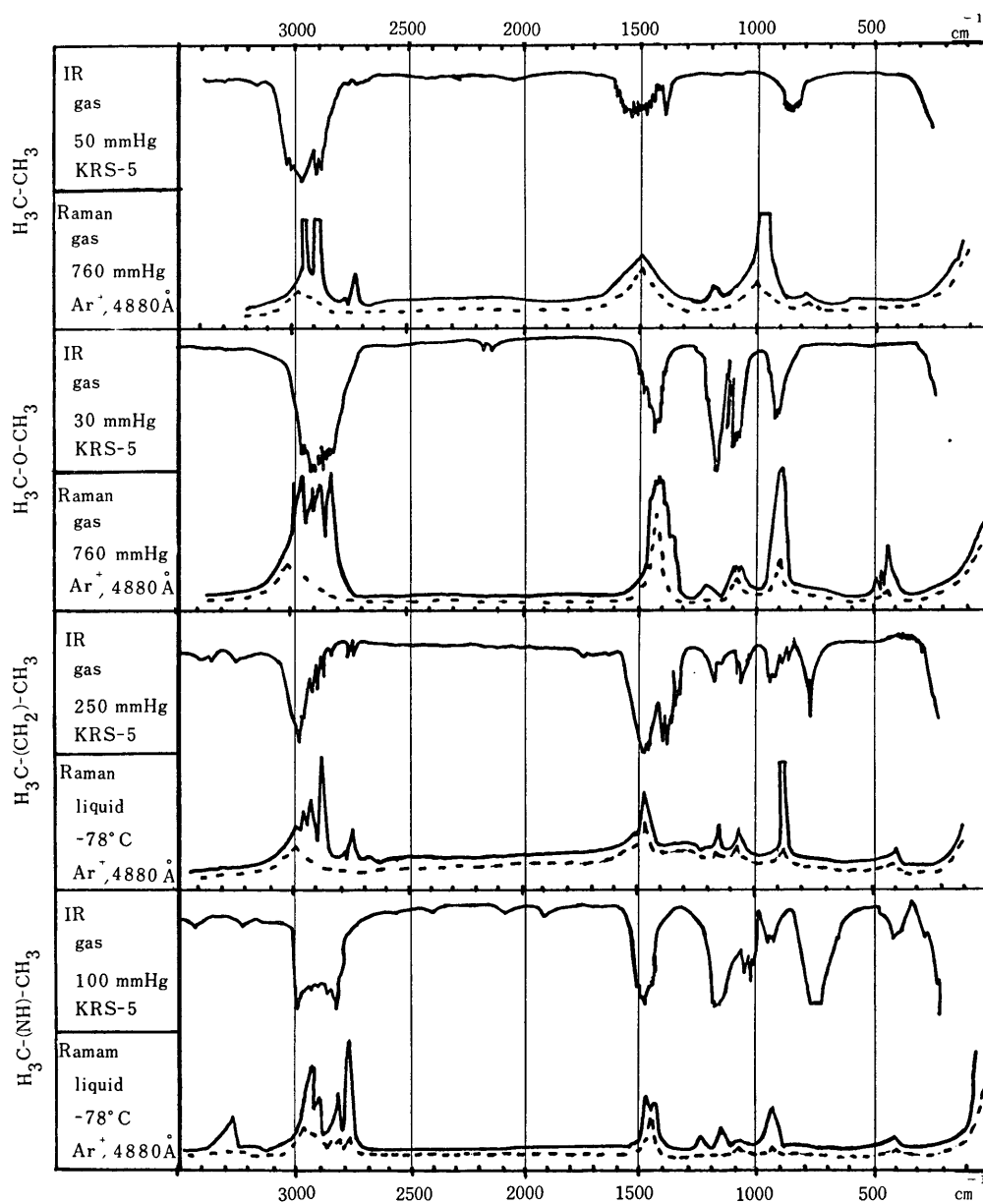


Fig. 11-3 Raman and infrared spectra of $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ and $\text{H}_3\text{C}-\text{X}-\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{CH}_2, \text{NH}$)

$\text{CH}_3-\text{X}-\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{CH}_2, \text{NH}$) の NMR スペクトルは、 CH_2 あるいは NH が CH_3 に関して自由に回転していることを示すものである¹⁰⁾。すなわち分子内の自由回転を伴う non-rigid D_{3d} であるということである。

本研究に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。

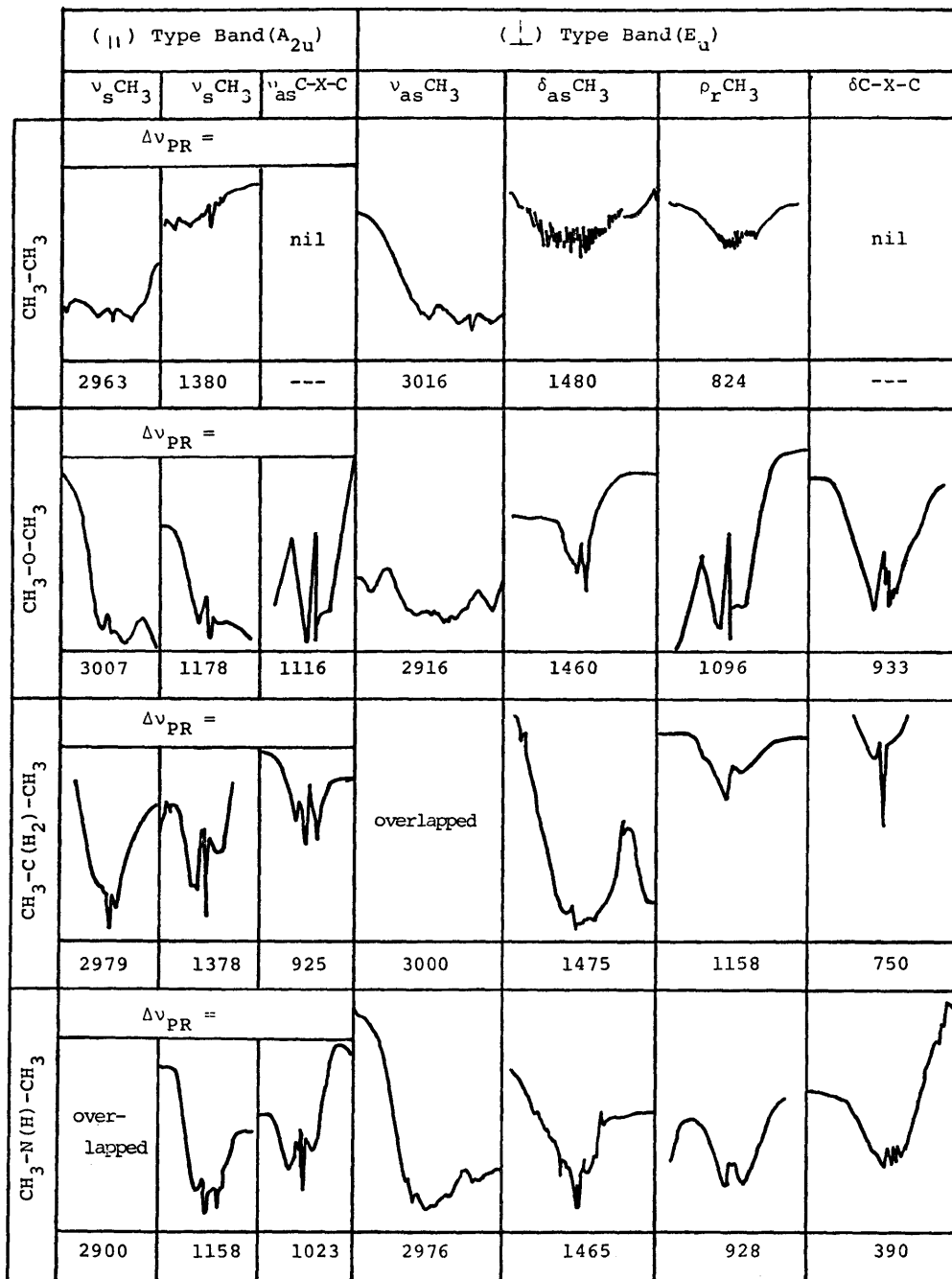
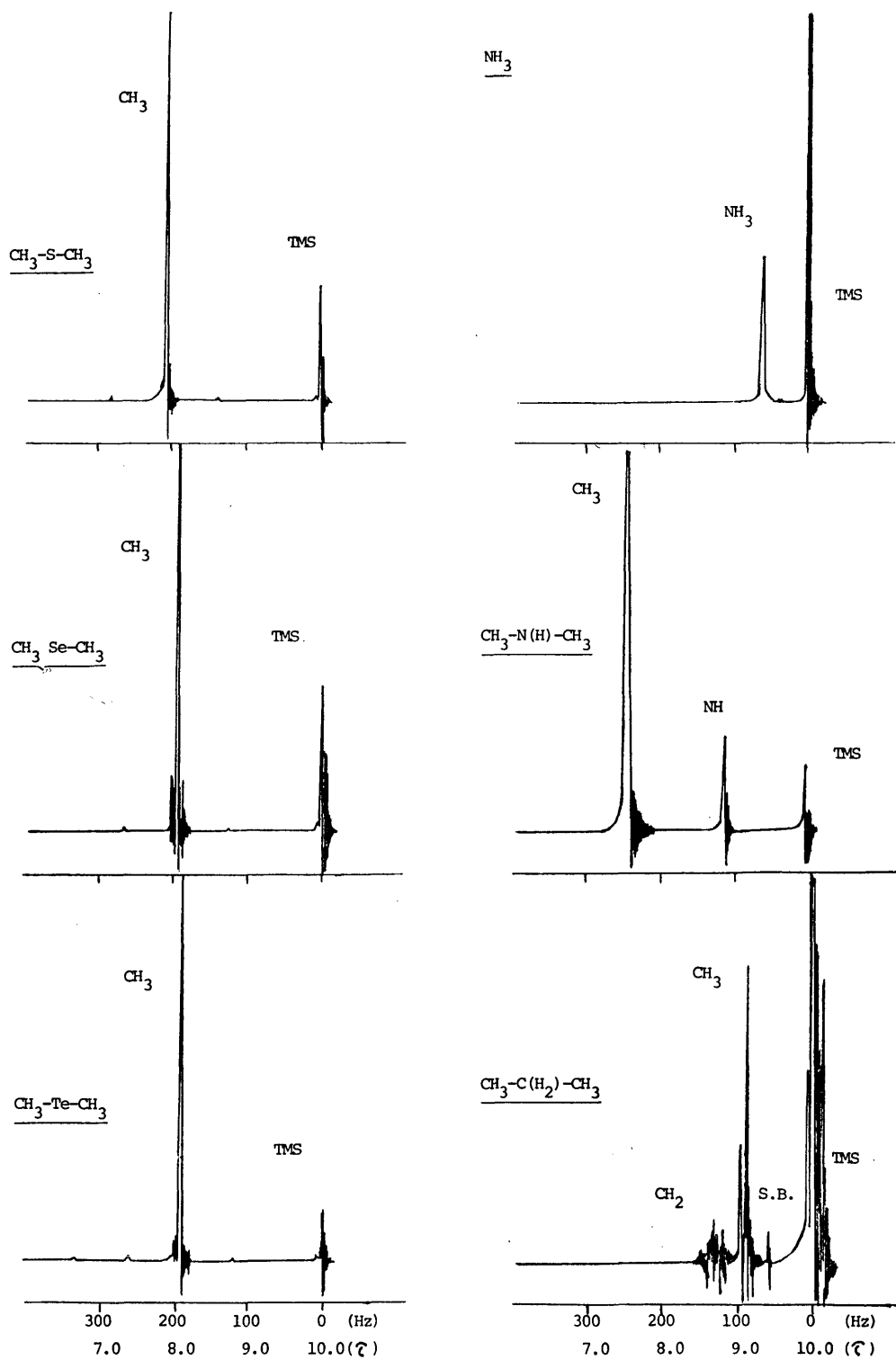


Fig.II-4 The band envelopes of infrared parallel(||) and perpendicular(⊥) type band of CH₃-CH₃, CH₃-O-CH₃, CH₃-C(H₂)-CH₃ and CH₃-N(H)-CH₃

Fig. II-5 100 MHz spectra of CH₃-X-CH₃ (X=S, Se, Te; NH, CH₂) and NH₃

Frequencies in Hz from TMS (upper) and τ scale (lower)

Table II-2 Symmetry species, selection rules and frequency assignments of vibrations for CH₃-CH₃ and CH₃-X-CH₃(X=O,CH₂,NH)

<i>D</i> _{3d}	Form of Vibration	H ₃ C-CH ₃		H ₃ C-O-CH ₃		H ₃ C-(CH ₂)-CH ₃		H ₃ C-(NH)-CH ₃	
		Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
<i>A</i> _{1g}	ν_s CH ₃	(<i>p</i>)2952vs	—	(<i>p</i>)3000vs	—	(<i>p</i>)2912vs	—	(<i>p</i>)2940s	—
	δ_s CH ₃	(<i>p</i>)1185w	—	(<i>p</i>)1246w	—	(<i>p</i>)1150m	—	(<i>p</i>)1240w	—
	ν_s C-X-C	(<i>p</i>) 995vs	—	(<i>p</i>) 929vs	—	(<i>p</i>) 865vs	—	(<i>p</i>) 940m	—
<i>A</i> _{1u}	Torsion ^{#1)}	(<i>p</i>) 1/2×600	—	(<i>p</i>) 450	—	(<i>p</i>) 375	—	(?) 400	—
<i>A</i> _{2u}	ν_s CH ₃ #2)	—	()2963vs	—	()3007vs	—	()2979vs	—	~2900s
	δ_s CH ₃ #2)	—	()1380m	—	()1178s	—	()1378s	—	()1158vs
	ν_{as} C-X-C	nil	nil	—	()1116m	—	() 925m	—	()1023s
<i>E</i> _g	ν_{as} CH ₃	(<i>d</i>)2975m	—	(<i>d</i>)3020m	—	(<i>d</i>)2959m	—	(<i>d</i>)2965m	—
	δ_{as} CH ₃	(<i>d</i>)1470m	—	(<i>d</i>)1456s	—	(<i>d</i>)1450s	—	(<i>d</i>)1480s	—
	ρ_r CH ₃	(<i>d</i>) 800m	—	(<i>d</i>)1112m	—	(<i>d</i>)1050m	—	(<i>d</i>)1080w	—
<i>E</i> _u	ν_{as} CH ₃	—	(⊥)3016vs	—	(⊥)2916vs	—	~3000sh	—	(⊥)2976vs
	δ_{as} CH ₃	—	(⊥)1480m	—	(⊥)1460s	—	(⊥)1475vs	—	(⊥)1465vs
	ρ_r CH ₃	—	(⊥) 824m	—	(⊥)1096m	—	(⊥)1158m	—	(⊥) 928m
	δ C-X-C	nil	nil	—	(⊥) 933m	—	(⊥) 750s	—	(⊥) 390m
	2× δ_{as} CH ₃	(<i>p</i>)2890vs	()2903s	(<i>p</i>)2825vs	()2824vs	(<i>p</i>)2868vs	()2896s	(<i>p</i>)2800s	()2798vs
	ν CH ₂ (or NH)					?	(?)2972s	(<i>p</i>)3270m	(?)3370w
	δ CH ₂	nil		nil		(<i>d</i>)1285w	(?)1333m	nil	nil
	ρ_r CH ₂ (or NH)					?	()1054m	?	(?) 730vs

#1) This vibration should be inactive in both Raman and infrared for *D*_{3d} symmetry, but might appear due to violation of normal selection rules caused by molecular distortion in liquid.

#2) out of phase

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

References

1. M.L. Bird and F. Challenger, *J. Chem. Soc.*, 163(1939)
2. D.M. Byler and D.F. Schriver, *Inorg. Chem.*, **13**, 2697(1974)
3. E. Hirota, C. Matsumura and Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1124(1969)
4. I.R. Beattie and G. A. Ozin, *J. Chem. Soc.*, (A) 1970, 155
5. K. Hamada and H. Morishita, *Z. Phys. Chem.*, **97**, 295(1975)
6. M. Hayashi, *Nippon Kagaku-Zasshi*, **77**, 1804(1956)
7. B.L. Crowford, Jr., *J. Chem. Phys.*, **7**, 555(1939)
8. R. C. Lord, D.W. Mayo, H. E. Optiz and J. S. Peake, *Spectrochim. Acta*, **12**, 147(1958)
9. K. Hamada and H. Morishita, *Sci. Bull. Fac. Educ. Nagasaki Univ.*, **26**, 49(1975)
10. J. A. Pople, W.G. Schneider and H. J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance" McGraw-Hill Book Co., New York(1959) p. 94 & p. 377
11. W.J. Moore, "Physical Chemistry" Prentice Hall Inc., Asian Ed.(1969) p. 537
12. G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure II." Van Nostrand Reinhold Co., New York (1945) p. 359