



Title	アセトニトリルおよびプロピオニトリルのRaman,IRならびに構造
Author(s)	森下, 浩史; 浜田, 圭之助
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.27, p.75-79; 1976
Issue Date	1976-02-29
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10069/32820">http://hdl.handle.net/10069/32820</a>
Right	

This document is downloaded at: 2019-06-17T09:36:42Z

# アセトニトリル および プロピオニトリルの Raman, IR ならびに 構造

森下 浩史, 浜田 圭之助

(昭和50年10月31日受理)

## The Raman, IR and Structures of Acetonitrile and Propionitrile

Hirofumi MORISHITA and Keinosuke HAMADA

*Faculty of Education, Nagasaki University, Nagasaki 852*

(Received October 31, 1975)

### Abstract

There are three possible configurations for propionitrile as follows;  $C_s$ ,  $C_2$  and  $C_1$ . However the obtained Raman and infrared spectrum of propionitrile can not be explained according to any selection rules of  $C_s$ ,  $C_2$ , and  $C_1$ . It has been reported by the present authors that a non-rigid structure for ethyl halides ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-X}$ ), in which  $\text{CH}_2$  group rotates freely with respect to the three hydrogen atoms of  $\text{CH}_3$  group, is more reasonable. The obtained Raman and infrared spectrum of propionitrile can be explained on the basis of the  $C_{3v}$  selection rules for the above mentioned non-rigid molecule. In addition to this, the vibrational spectrum of propionitrile resembles very closely that of acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ ) whose symmetry is  $C_{3v}$ . This supports strongly that the non-rigid structure of propionitrile ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ ) is  $C_{3v}$ .

### 1 序 論

アセトニトリルの振動スペクトルおよび構造についてはすでに研究され、 $C_{3v}$  対称を持つことが確認されている。一方プロピオニトリルの構造については、なお若干の問題点が残っている。しかしながらその構造はエチルハライドの構造と類似し、ラマンおよび赤外スペクトルにおいてはアセトニトリルのスペクトルと似ていると考えられるので、プロピオニトリルのラマンおよび赤外スペクトルを、沃化エチルおよびアセトニトリルのものと比較研究した。

プロピオニトリルに対して考え得る構造は、 $C_s$ ,  $C_2$  および  $C_1$  の何れかであるが、測定されたスペクトルは、これら三つのうち何れの選択則に従っても全く説明できず、 $\text{CH}_2$  が一箇の回転体として入った  $C_{3v}$  構造と見做して、はじめて説明できた。

## 2 実 験

試料は市販品を購入し、蒸留により精製した。ラマンスペクトルは JEOL JRS-S1B 分光光度計を用いて、Ar<sup>+</sup> レーザ 4880 Å で測定した。赤外スペクトルは Shimadzu IR-450 型分光器 (光学物質, KRS-5) を用いて測定した。ただしプロピオニトリルの蒸気圧は室温で 40 mmHg 程度で、良いスペクトルが得られなかったため、ガスセル中の液体試料を温風 (~60°C) で加温しながら蒸気圧を高くして測定した。したがって測定時の蒸気圧は不明である。

## 3 結果および考察

比較対照の便のために沃化メチル (CH<sub>3</sub>-I) (C<sub>3v</sub>)<sup>1-3)</sup>, アセトニトリル (CH<sub>3</sub>-C≡N) (C<sub>3v</sub>)<sup>4)</sup>, プロピオニトリル (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C≡N), および沃化エチル (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-I) (~C<sub>3v</sub>)<sup>\*1), 5)</sup> のスペクトルを並べて図 1 に示した。CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C≡N に対して考えうる構造は C<sub>s</sub>, C<sub>2</sub> および C<sub>1</sub> であるが、それらの既約表現が示すように、21 基準振動全部がラマンおよび赤外に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、ラマン・赤外共 15~16 バンドしか現われておらず、上記の考えうる構造はすべてあてはまらない。

ところで CH<sub>3</sub>-C≡N は C<sub>3v</sub> 構造を持ち、そのスペクトルの平行タイプバンドは一定の P-R 間隔 ( $4\nu_{PR} = 24\text{cm}^{-1}$ ) を持った PQR 枝を示し\*2), 垂直タイプバンドは強, 弱, 弱……の Q 枝連続よりなり\*3), 何れも C<sub>3v</sub> 構造から理論的に予想されるスペクトルに完全に一致する<sup>4)</sup>。

またそれぞれの波数領域、赤外のバンドの形、ラマンの polarization state 等の考察から容易に CH<sub>3</sub> 伸縮振動 ( $\nu_{CH_3}$ ), CH<sub>3</sub> 変角振動 ( $\delta_{CH_3}$ ), CH<sub>3</sub> 横ゆれ振動 ( $\rho_r CH_3$ ), C≡N 横ゆれ振動 ( $\rho_r CN$ ), C-C 伸縮振動 ( $\nu_s C-C$ ) の帰属を決定することができた<sup>4), \*4)</sup> (表 1 参照)。また CH<sub>3</sub>-I も C<sub>3v</sub> 構造しか考えられず、そのスペクトルは C<sub>3v</sub> 対称から理論的に予想されるものと完全に一致し、その帰属も容易に決定できた<sup>\*4, 1-3)</sup>。ところが CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-I のスペクトルは、可能な C<sub>s</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> 対称の選択則に従っては帰属できなかった。ただ CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-I の CH<sub>2</sub> 基を 1 箇の回転体と考え C<sub>3v</sub> 構造と見做した場合、測定された CH<sub>3</sub>-Y-I (Y=CH<sub>2</sub>) のスペクトルは、C<sub>3v</sub> 構造の CH<sub>3</sub>-Y-I 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<sup>\*1), 6)</sup> (表 1 参照)。そして CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-I のスペクトルが、C<sub>3v</sub> である CH<sub>3</sub>-I のスペクトルに酷似している点も、分子内回転を考慮した C<sub>3v</sub> 構造を強く支持するものである。

プロピオニトリルの構造については、種々の意見<sup>7, 8)</sup> があり未だ確定されていない。大方の意見は非対称こま分子であるが、内部回転のため近似的には対称こま分子であるというものもある<sup>7)</sup>。しかしながらプロピオニトリルを非対称こま分子と考えた場合、考えうる構造は C<sub>s</sub>,

\*1) 分子内回転を考慮し CH<sub>2</sub> 基を 1 つのグループと考えた C<sub>3v</sub> 構造を考えることによって、スペクトルの帰属ができた<sup>6)</sup>。

\*2) 分解能が悪く PQR 枝が見られない場合でも、一般にシャープな Q 枝を示す。慣性能率が大きい場合も同様の傾向を示す。

\*3) 分解能が悪い場合や、分子の慣性能率が大きくなるに従って Q 枝連続は見られなくなり、ブロードな包絡線を示すようになる。あるいはまた、あたかも複数の基準振動バンドと見誤られるような包絡線を示すこともある。

\*4) 文献の帰属と一致しているが、波数値は著者の実測値である。

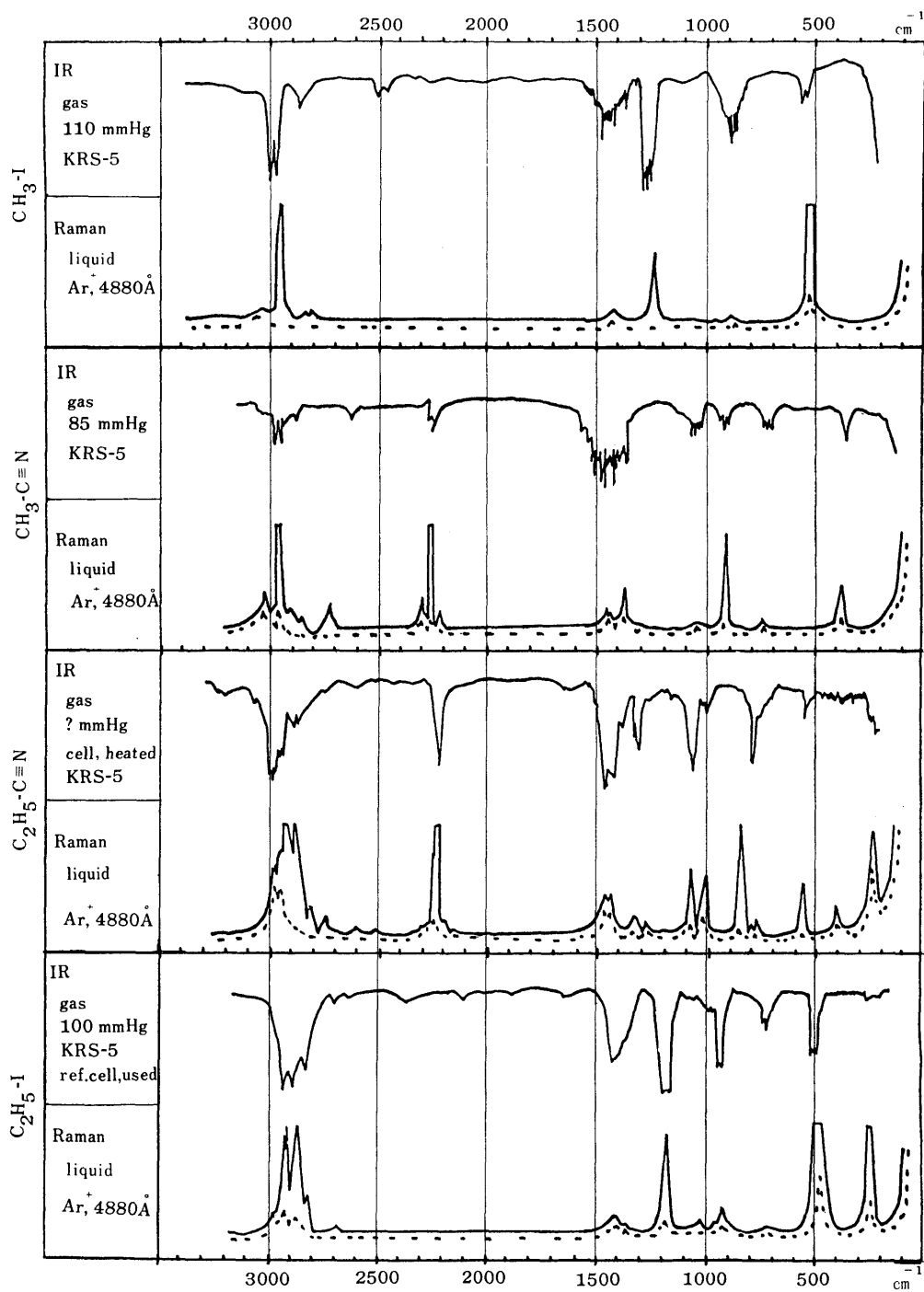


Fig. 1 Raman and infrared spectra of  $\text{CH}_3\text{-I}$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{N}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-I}$

Table 1 Symmetry species, selection rules, band type, *P-R* separation and frequency assignments of CH<sub>3</sub>-I, CH<sub>3</sub>-C≡N, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-I and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-C≡N

<i>C<sub>3v</sub></i>	Form of Vibration	CH <sub>3</sub> -I		cm <sup>-1</sup> <i>Δν<sub>PR</sub></i>	CH <sub>3</sub> -C≡N		cm <sup>-1</sup> <i>Δν<sub>PR</sub></i>	CH <sub>3</sub> -Y-C≡N		cm <sup>-1</sup> <i>Δν<sub>PR</sub></i>	CH <sub>3</sub> -Y-I		cm <sup>-1</sup> <i>Δν<sub>PR</sub></i>
		Raman	IR		Raman	IR		Raman	IR		Raman	IR	
<i>A<sub>1</sub></i>	<i>ν<sub>s</sub></i> CH <sub>3</sub>	(p)2947vs	(  ) 2978vs	21	(p)2950vs	(  ) 2964m	24	(p)2943vs	(  ) 2969s	17	(p)2967s	(  )2995s	14
	<i>ν<sub>s</sub></i> C≡N	nil	nil	—	(p)2250vs	(  ) 2254m	24	(p)2250vs	(  ) 2248s	17	nil	nil	—
	<i>δ<sub>s</sub></i> CH <sub>3</sub>	(p)1237s	(  ) 1253vs	21	(p)1373m	(  ) 1380msh	(*)	(p)1320w	(  ) 1326m	17	(p)1202s	(*) 1215vs	(*)
	<i>ν<sub>as</sub></i> C-Y-X	nil	nil	—	nil	nil	—	(p)1076s	(  ) 1075s	16	(p)1055m	(*) 1024vw	(*)
	<i>ν<sub>s</sub></i> C-(Y)-X	(p) 522vs	(  ) 535m	21	(p) 916s	(  ) 920w	24	(p) 838s	(  ) 788m	(*)	(p) 500vs	(  ) 511s	14
<i>E</i>	<i>ν<sub>as</sub></i> CH <sub>3</sub>	(d)3040w	(⊥)3075w	—	(d)3030m	(⊥)3038w	—	(d)3000wsh	(*) 3012msh	—	(d)3018wsh	(⊥)3036wsh	—
	<i>δ<sub>as</sub></i> CH <sub>3</sub>	(d)1425w	(⊥)1477m	—	(d)1445w	(⊥)1441s	—	(d)1448m	(⊥)1466vs	—	(d)1440m	(⊥)1450s	—
	<i>ρ<sub>r</sub></i> CH <sub>3</sub>	(d) 882w	(⊥) 886s	—	(d)1040w	(⊥)1052m	—	(*) 775vw	(⊥) 760w	—	(d) 980vw	(*) 990vw	—
	<i>ρ<sub>r</sub></i> CN	nil	nil	—	(d) 380m	(*) 360	—	(*) 385w	(*) 385vw	—	nil	nil	—
	<i>δ</i> C-Y-X	nil	nil	—	nil	nil	—	(p) 545m	(*) 545w	—	(d) 750w	(*) 743m	(*)
Torsion	nil	nil	—	nil	nil	—	(*) 221s	(*) 214vw	(*)	(p) 263vs	(*) 255w	(*)	
2× <i>δ<sub>as</sub></i> CH <sub>3</sub>	(p)2820m	(  ) 2845m	(*)	(p)2876m	(*) 2876w	—	(p)2850m	~2850vw	17	(p)2862m	(  ) 2887s	14	
Form of Vibrn.	Raman	IR	<i>Δν<sub>PR</sub></i>	Raman	IR	<i>Δν<sub>PR</sub></i>	Raman	IR	<i>Δν<sub>PR</sub></i>	Raman	IR	<i>Δν<sub>PR</sub></i>	
<i>ν<sub>as</sub></i> CH <sub>2</sub>	nil	nil	—	nil	nil	—	(#1)	(#1)	—	(#1)	(#1)	—	
<i>ν<sub>s</sub></i> CH <sub>2</sub>	nil	nil	—	nil	nil	—	(p)2898vs	(  ) 2908s	17	(p)2920s	(  ) 2937s	14	
<i>δ</i> CH <sub>2</sub>	nil	nil	—	nil	nil	—	(*) 1267w	(*) 1270vw	(*)	(p)1380w	(*) 1377w	(*)	
<i>ρ<sub>r</sub></i> CH <sub>2</sub>	nil	nil	—	nil	nil	—	(p)1005m	(*) 1005w	(*)	(p) 950	(  ) 956s	14	

X=(I or CN) : Y=(CH<sub>2</sub>)

(\*) : 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 *ν<sub>as</sub>*CH<sub>3</sub> band.

$C_2$ ,  $C_1$  で、次の表 2 に示すように 21 基準振動全部がラマンおよび赤外に活性でなければならぬ。ところが得られたスペクトルは、せいぜいラマン、赤外共に 15 本程度の基準振動バンドしか現われていないので、 $C_s$ ,  $C_2$  および  $C_1$  何れの選択則によっても説明できない\*5)。

Table 2 Symmetry and irreducible representations

Symmetry	Irreducible representations
$C_s$	$14A'(R, p; IR) + 7A''(R; IR)$
$C_2$	$8A(R, p; IR) + 13B(R; IR)$
$C_1$	$21A(R, p; IR)$

プロピオニトリル( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ ) のスペクトルを、アセトニトリル( $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ ) および 沃化エチル( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-I}$ ) のスペクトルと対比してみると、 $\text{CH}_3$  基に関する振動は勿論、骨格振動も出現の波数領域、赤外バンドの形、ラマンの polarization state、赤外の  $P$ - $R$  分離などすべての点において非常に良く似ている。したがってプロピオニトリルの構造も  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-I}$  と同じく、 $\text{CH}_2$  基の自由回転を伴う  $C_{3v}$  構造と考えられる。その結果を表 1 にまとめた。

#### 4 結 論

プロピオニトリルの振動スペクトルは、考える  $C_s$ ,  $C_2$ , あるいは  $C_1$  何れの選択則によっても説明できないが、分子内回転を考慮した場合  $\text{CH}_3\text{-Y-C}\equiv\text{N}$  ( $\text{Y}=\text{CH}_2$ ) は  $C_{3v}$  構造と考えられ、これに  $\text{CH}_2$  の振動に由来するスペクトルを考慮することによって帰属できた。

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るものである。当局に深く感謝の意を表わすものである。

#### References

1. G. Herzberg "Infrared and Raman Spectra" Van Nostrand Reinhold Co., N. Y. (1945) p. 314 & p. 332
2. W. H. Bennett and C. F. Meyer, *Phys. Rev.*, **32**, 888(1928)
3. J. C. Moorhead, *Phys. Rev.*, **39**, 788(1932)
4. P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.*, **19**, 293(1951)
5. K. Hamada and H. Morishita, *contributed*
6. D. M. Byler and D. F. Schriver, *Inorg. Chem.*, **13**, 2697(1974)
7. R. N. Dixon, *Spectrochim. Acta*, **9**, 59(1957)
8. K. Peter and G. Just, *Spectrochim. Acta*, **A24**, 1905(1968)

\*5) バンド数のみならず、バンド形、polarization state、 $P$ - $R$  分離などすべて、 $C_s$ ,  $C_2$  および  $C_1$  選択則では説明できない。