

アダマンタン, 1-クロルアダマンタンおよび 1-ブロモアダマンタンの振動分光学的研究

森下 浩史・小林 雅通*・福田 佳子**

長崎大学教育学部化学教室

(平成10年3月13日受理)

Vibrational Spectroscopic Study of Adamantane, 1-Chloro Adamantane and 1-Bromo Adamantane

Hirofumi MORISHITA, Masamichi KOBAYASHI* and Yoshiko FUKUDA**

Department of Chemistry, Faculty of Education

Nagasaki University, Nagasaki, Japan

(Received March 13, 1998)

Abstract

The infrared and polarized Raman spectra of adamantane, 1-chloro adamantane and 1-bromo adamantane were measured on the cubic specimen of single crystals as well as solutions and trigonal specimens, respectively. On the basis of the results of the polarization data and group theory, vibrational spectroscopic study of adamantane has been performed. As for high-temperature phase of cubic adamantane, it is considered that the phase has an orientationally ordered crystal structure.

1. はじめに

アダマンタン分子 ($C_{10}H_{16}$) は極めて対称性の高い構造をもっている。高対称性の結晶のモデル化合物として、これまで物理的な諸性質に関する研究や構造に関する研究が多数報告されている。

アダマンタンには208.6Kに固相転移がある。転移点以上の高温安定相ではアダマンタン結晶は立方晶系であり、その結晶は柔らかい性状を示す。他方、低温相では正方晶系で、その結晶は硬い性状を示す。アダマンタンの固相転移に関する研究もこれまでに多数報告されている^{1,2)}。

Baily は高温相のアダマンタンおよびアダマンタン重水素化物 ($-d_{16}$) の赤外吸収とラマン散乱の測定を行ない、観測されたバンドについて、基準振動モードの帰属を既に決定している³⁾。この報告に先立って、Nordman 等は高温相のアダマンタンに対するX線回折の研究から、この分子が S_4 軸周りに回転(CH_2 の 90° 回転)した結晶構造をもつ無秩序相であることを提唱している⁴⁾。また、Stockmeyer 等は非弾性中性子散乱法によ

*元大阪大学理学部

**元長崎市役所

て得られた結果から、高温相におけるアダマンタン分子の配向が、ある1つの配向から別の配向へと飛び移ることを示し、高温相が無秩序相をとることを支持した⁵⁾。その後、ReynoldsはX線散乱法による解析から、四面体構造をとるアダマンタン高温相は、結晶場において分子は分子軸方向に共同的に配向した秩序相であると報告している⁶⁾。

赤外、ラマンによる振動分光学的手法は分子内の局所的な情報や、結晶相における分子間の相互作用に関して、いくつかの重要な情報を提供する。アダマンタンについて、単結晶の偏光ラマンスペクトルの測定や、格子振動領域の赤外、ラマン測定はまだ報告されていない。本報告では、これらの実験や1-ハロゲン化置換体の振動スペクトルの観測結果および理論的に群論から導かれた結果に基づいて、高温相がとる構造について検討した。また、併せてアダマンタン分子の振動解析の見直しを行ってみた。

2. 実 験

2-1. 単結晶作成

単結晶作成用試料のアダマンタンは、市販品（半井化学特級品）を予め昇華法により純化させたものを用いた。

一端を封じたガラス管（ $\phi 15\text{mm}$ 、長さ約80cm）の下端より20cmほどの箇所を緩やかに曲げた。この中に約0.7gのアダマンタンをとり、封じられていない方の口にトラップと真空ポンプを接続した。減圧下で一昼夜試料を加熱し続けて、ガラス管の曲部位置にアダマンタンの単結晶を作成した。なお、得られた単結晶は比較的柔らかいので、結晶を取り出す際は結晶表面に傷をつけないように注意しなければならない。

2-2. 赤外吸収スペクトル測定

赤外吸収スペクトルは、Shimadzu IR-450型またはJASCO A3型赤外分光光度計を用いて測定した。試料は固体粉末をペレットにしたもの（KBrディスク法）および四塩化炭素溶液および二硫化炭素溶液にしたものを用いた。ペレットはアダマンタンとKBr粉末を約1対50の割合で混合したものを乳鉢でよく擦り潰し、減圧下 $250\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で錠剤成形して作った。溶液の測定は、KRS-5窓材製の固定セルを用いて行なった。

2-3. ラマンスペクトル測定

ラマンスペクトルは励起光として488.0nmあるいは514.5nmの Ar^+ レーザを用い、ダブルモノクロメーターを装備したJASCO R-500型分光器で測定した。励起光からの自然放出光を取り除くために、それぞれの専用のフィルターを挿入して測定した。

固体の測定は試料粉末をキャピラリーに詰めて行なった。溶液の測定は二硫化炭素の飽和溶液をろかしたものについて、専用の液体セルを用いて行なった。単結晶および溶液の

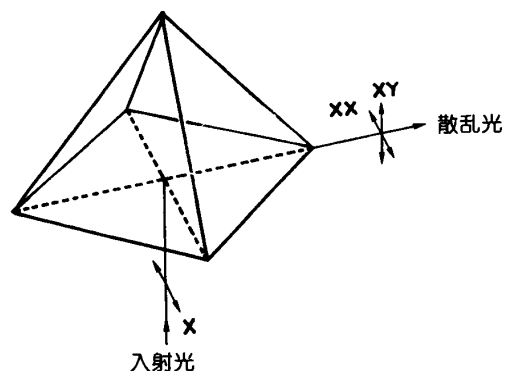


図1 アダマンタン単結晶における散乱ジオメトリ

偏光測定は、装置内の光路中に1/2波長板、ポーラライザー、偏光解消板、アナライザーを設置して行った。前項で記した昇華法により、一辺7.5mm高さ4mmの四角錐の単結晶を得た。この単結晶を用いて偏光ラマンスペクトルの測定を行なった。この場合の散乱ジオメトリーを図1に示す。

3. 結果および考察

3-1. アダマンタンの分子構造

アダマンタン分子内の6個のCH₂基と4個のCH基のそれぞれの炭素は、椅子型シクロヘキサンが4個融合した形のカゴ状骨格をとる(図2)。この環状の炭素骨格構造はダイヤモンドの骨格構造と基本的に同じである⁷⁾。

図2に示されているように、CH₂基の炭素は8面体の頂点の位置にあり、CH基の炭素は4面体の頂点に位置する。従って、アダマンタン分子の構造は点群のT_d対称(シェーンフリース表記)に分類される。表1のT_dおよびC_{3v}の対称要素の分類を示す⁸⁾。

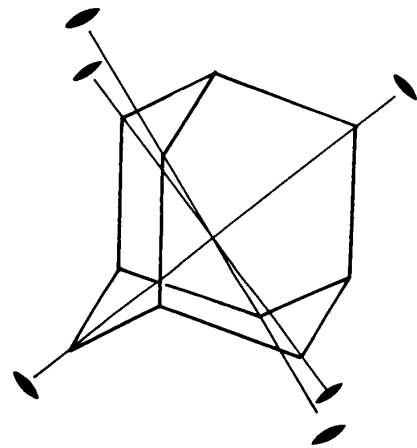


図2 アダマンタンの分子構造, T_d対称

表1 対称性とその要素の分類

対称性	独立な要素の一例	類による分類
T _d	E, C ₂ ^z , C ₃ , σ'	E, 8C ₃ , 3C ₂ , 6σ', 6S ₄
C _{3v}	E, C ₃ , σ _v	E, 2C ₃ , 3σ _v

3-2. アダマンタン結晶の高温相

Nordman等はX線法による研究から、アダマンタン結晶の高温相は単位胞当たり4分子を含んだface-centered立方晶系(F)で、S₄軸周り(CH₂面)の分子の不規則な90°回転に起因して、無秩序相(図3)になったO_h^s-Fm3mの結晶構造をとると報告している⁴⁾。表2に空間群Fm3mのブラヴェ格子数と、単位胞における対称種のsite数を示す⁹⁾。

分子軸周りの回転に基づいた無秩序相では、結晶場は平均化され、分子は結晶場におけるsiteの対称をもてなくなるので、結晶場による分裂は観測されない。従って、この場合アダマンタンの

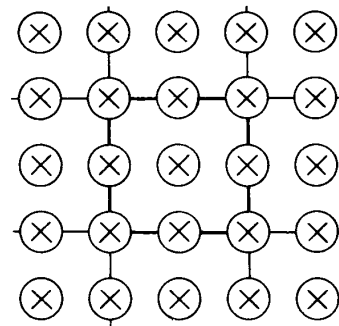


図3 立方晶アダマンタンのC軸投影図
円内の実線はCH₂面の二つの可能な配向を示す

表2 $O_h^5 - F_{m3m}$ のブラヴェ格子数および site 数

結晶系	格子	空間群	sites
立方晶	14	$F_{m3m} O_h^5$	$C_1(192), 2C_5(96), 3C_{2v}(48)$ $C_{3v}(32), C_{4v}(24), D_{2h}(24)$

高温相における分子振動は、点群 T_d で、表わされる既約表現と同じになる。表3に T_d 対称のアダマンタン分子の基準振動の対称種と振動モードの数および赤外、ラマンの選択律をまとめて示した。

表3 T_d 対称のアダマンタン分子の基準振動の数と選択律

対称種	分子モード の数 (N)	選 択 律	
		赤 外	ラ マ ン
A_1	5	不活性	$\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}$
A_2	1	不活性	不活性
E	6	不活性	$(\alpha_{XX} + \alpha_{YY} - 2\alpha_{ZZ}, \alpha_{XX} - \alpha_{YY})$
F_1	7	不活性	不活性
F_2	11	μ_X, μ_Y, μ_Z	$(\alpha_{XY}, \alpha_{YZ}, \alpha_{ZX})$

基準振動の対称種は A_1, A_2, E, F_1 , および F_2 の5つに分けられる。表3の選択律に示したように、赤外スペクトルでのみ観測されるバンドは全て F_2 モードに帰属できる。他方、ラマンスペクトルに光学活性な振動モードは A_1, E , および F_2 であり、 F_2 モードは赤外およびラマンに共に活性である。また、ラマンスペクトルでのみ観測されるバンドは A_1 または E モードに帰属される。 A_1 と E モードの区別に関して、アダマンタン溶液の偏光解消度の測定により、 A_1 モードは偏光活性として観測されるのに対して、 E モードは偏光不活性と観測される。従って、アダマンタンに対して光学活性な22本の基準振動バンド全てを容易に帰属することができる。

図4に高温相アダマンタンのKBr ディスク法による固体粉末

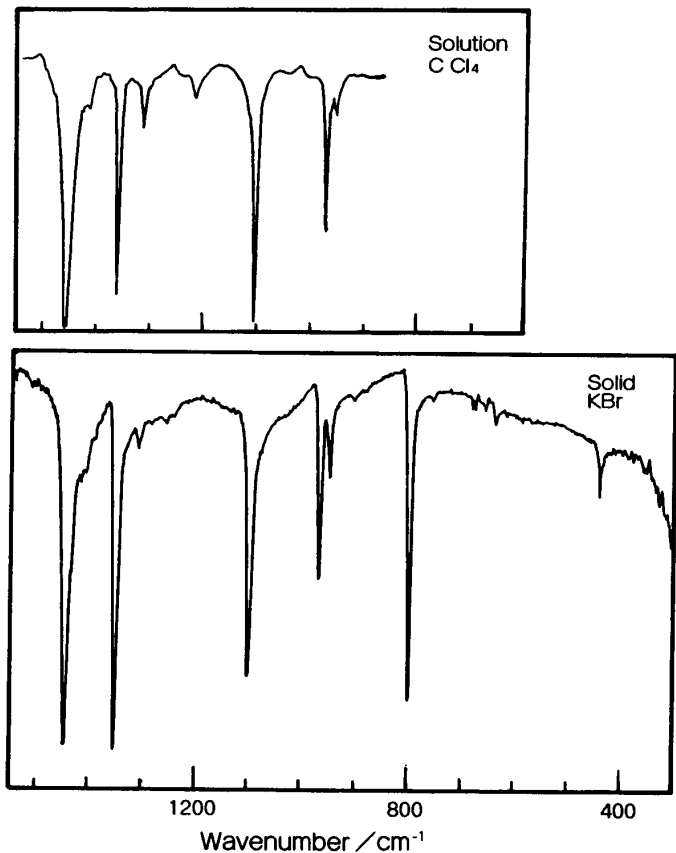


図4 アダマンタンの赤外スペクトル (室温)

ペレットの指紋領域の赤外スペクトル(室温)を図下面に, 四塩化炭素溶液の赤外スペクトル(室温)の図上面に併せて示した。

図5に高温相アダマンタンの粉末について, 通常 90° 散乱ラマンスペクトル(室温)を示す。

図6に高温相アダマンタン単結晶についての偏光ラマンスペクトル(室温)を図下面に, 二硫化炭素溶液についてのラマンスペクトルの偏光解消度測定の結果を図上面に示した。また図

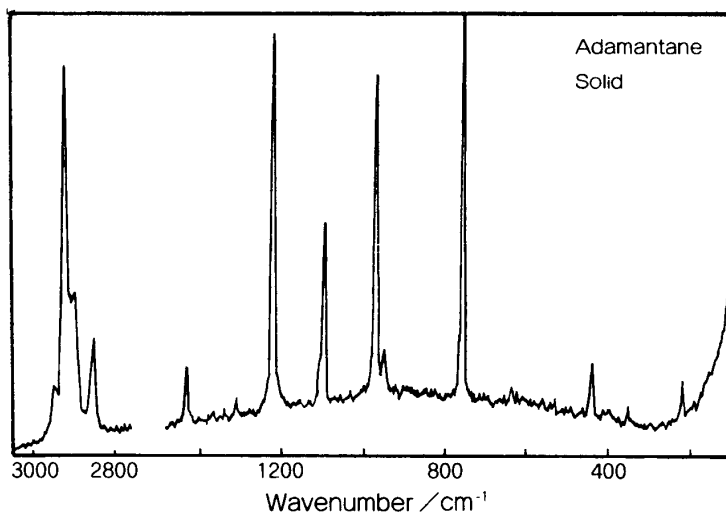


図5 アダマンタンのラマンスペクトル(室温)

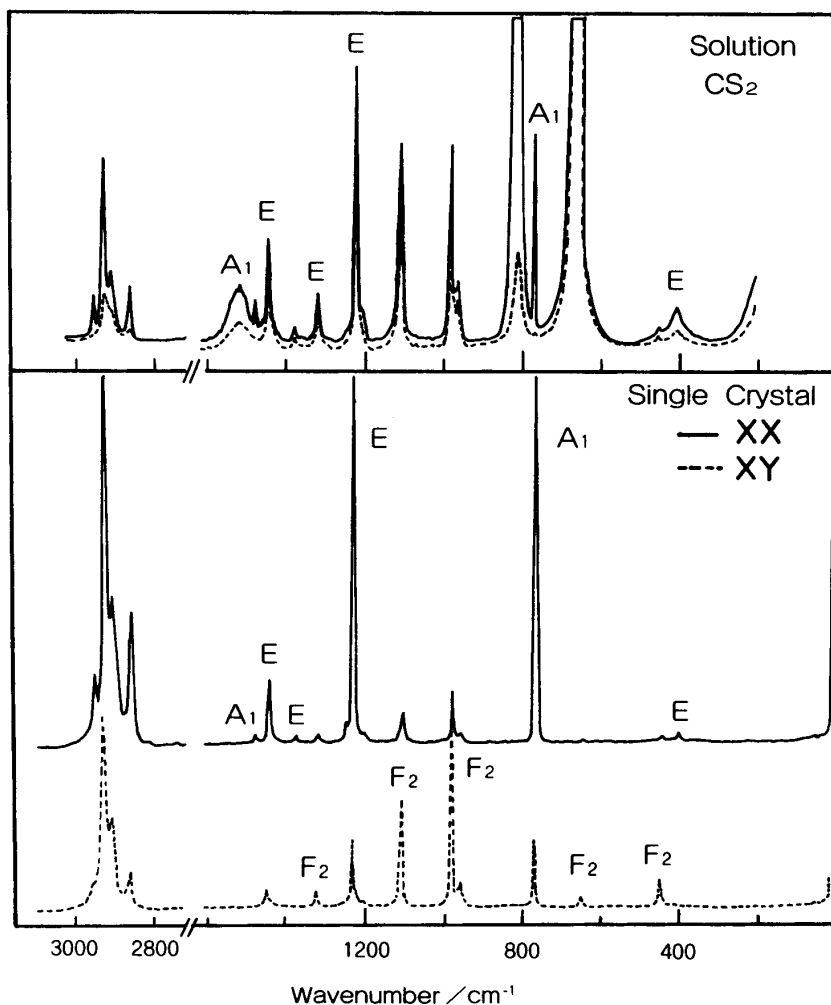


図6 アダマンタンの偏光ラマンスペクトル(室温)

表4 アダマンタン, 1-ブロモアダマンタン, 1-クロルアダマンタンの振動スペクトルと帰属

赤外 (cm ⁻¹)		アダマンタン			対称種		1-ブロモアダマンタン		1-クロルアダマンタン	
固体	溶液	固体	溶液	単結晶			固体	固体	固体	固体
			402dp ^{a)}	401 (XX) ^{b)}	E	— E	400		400	
442		444	445dp	444 (XY)	F ₂	— A ₁ , E	465		475	
639		642		640 (XY)	F ₂	— A ₁ , E E	640		640	
							675		675	
							675		690	
							A ₁ , E	675	830	
		765	763p	766 (XX)	A ₁	— A ₁	765		770	
798	799				F ₂	— E A ₁	795		790	
							810		810	
							A ₁	930	930	
950	953	953	955dp	953 (XY)	F ₂	— E A ₁	950		955	
968	968	971	974dp	971 (XY)	F ₂	— A ₁	985		980	
							A ₁ or E	1030	1040	
							A ₁ or E	1050		
1102	1102	1101	1100dp	1101 (XY)	F ₂	— A ₁ , E	1105		1110	
		1120	1120dp	1125 (XX)	E	— E	1185		1185	
							A ₁ or E	1265	1270	
							A ₁ or E	1290	1300	
1310	1312	1314	1320dp	1320 (XY)	F ₂	— A ₁ , E	1315		1315	
1356	1356	1351			F ₂	— E A ₁	1350		1355	
							1370		1370	
1438		1437	1438dp	1438 (XX)	E	— E	1450		1450	
1452	1452				F ₂	— A ₁ , E	1460		1458	
			1475p	1475 (XX)	A ₁	— A ₁	1480		1480	
2846	2849				F ₂	— A ₁ , E	2850		2850	
			2854p	2854 (XX)	A ₁	— A ₁	2855		2860	
2901	2904	2900	2900p	2900 (XX)	F ₂	— A ₁ E	2900 ^{f)}		2900 ^{f)}	
2907							2910		2910	
		2920	2920p	2920 (XX)	A ₁	— A ₁	2915		2915	
2926	2927						A ₁	2930	2930	
2945		2947	2947p	2947 (XX)	F ₂	— E	2940		2940	

a), b) : 偏光

f) : フェルミ共鳴

6には観測されたバンドの対称種の帰属も一部併せて示している。

観測されたデータに基づいて、アダマンタンの基準振動バンドの帰属を行った。これらの結果を表4に示す。

アダマンタンの分子振動の全領域において、今回帰属した結果は Bailey²⁾ によって帰属された結果と大略同じであった。Baileyは971cm⁻¹と1,438cm⁻¹ラマンバンドをA₁モードに、1,475cm⁻¹ラマンバンドをEモードに帰属しているが、今回の偏光測定結果からそれぞれのバンドはF₂, EモードおよびA₁モードに帰属できることが明らかとなった。また、彼は2,854cm⁻¹のバンドをA₁, E and F₂と帰属したが、偏光測定の結果からA₁モードに帰属できることは明白である。

2,850cm⁻¹~2,950cm⁻¹のC-H伸縮振動領域において、観測されたバンドの数は群論から予想された基準振動数よりも多い。さらに、二硫化炭素溶液において観測されたラマンバンドは全て偏光解消度活性を示した。スペクトルにおけるこの異常な観測結果は、フェルミ共鳴によって起こったものであると考えられる。

アダマンタン単結晶から観測された偏光ラマンスペクトル(図6下面)において、A₁とEバンドはXX偏光で選択的に観測された。また、F₂バンドはXY偏光で選択的に観測されている。アダマンタンの高温相が無秩序相をとって、各分子の配向が不揃いの状態であれば、溶液から得られた偏光データ(図6上面)と単結晶から得られた偏光データは、当然同一の偏光性の傾向をもつ筈である。図6に示した両偏光スペクトルにおける偏光性において明らかに違いが認められる。この結果は、単結晶から得られた偏光データは各分子が結晶軸方向に揃って配向していることを示し、無秩序相から予想される観測データではないことを示す。

3-3. 1-クロルアダマンタン, 1-ブロモアダマンタンの振動スペクトル

1-ハロゲン化アダマンタン分子の構造はハロゲン原子を通るC₃軸をもった点群C_{3v}対称に分類される(表1)。

1-ハロゲン化アダマンタンの結晶では、アダマンタン分子の4個のCH基の内の1個の水素とハロゲン原子が置換するので、置換する位置により1-ハロゲン化アダマンタン分子は4つの違った配向がとれる。従って、固相の1-ハロゲン化アダマンタンの分子配向はアダマンタンがとる配向よりもっと不揃いとなり、無秩序性となる。この場合もまた、結晶における分子振動は孤立した分子のものと同じになる。

表5 C_{3v}対称の1-ハロゲン化アダマンタン分子の基準振動の数と選択律

アダマンタン		1-ハロゲン化 アダマンタン		分子モード の数	選 択 律	
(N)	T _d	C _{3v}		(N)	赤 外	ラ マ ン
5	A ₁	A ₁		16	μ _z	α _{xx} +α _{yy} , α _{zz}
1	A ₂	A ₂		8	不活性	不活性
6	E	E		24	(μ _x , μ _z)	(α _{xx} +α _{yy} , α _{xy}), (α _{yz} +α _{zx})
7	F ₁	E				
11	F ₂	E				

C_{3v} に基づいた1-ハロゲン化アダマンタンの基礎振動の対称種は A_1 , A_2 および E の3つに分けられる。表5にアダマンタン分子との相関, 基準振動モードの数および赤外, ラマンの選択律を示した¹⁰⁾。選択律から, 赤外, ラマンに活性なモードは共に A_1 と E である。選択律で A_1 モードのラマンテンソル成分はダイアゴナル因子だけを含む。 E モードはダイアゴナルおよびオフダイアゴナルの両因子を含む。結晶相において, これらの分子の分子軸は結晶軸に平行ではない。従って, 単結晶についての偏光測定でも, 溶液についての偏光解消度測定でも, 観測されたラマンバンドを A_1 と E に区別することはできない。

図7にアダマンタン, 1-クロルアダマンタン, 1-ブロモアダマンタンの固体粉末ペレットの赤外スペクトルを示す。これらの赤外測定で観測された基準振動バンドの帰属を行った(表4)。

図8に1-ブロモアダマンタンの固体粉末と四塩化炭素溶液の赤外スペクトルを示す。観測された両スペクトルの振動バンドにおいて, 固体粉末で観測されたバンド幅は溶液から観測されたバンド幅よりも広いことが分かる。 $\nu C-Br(A_1, E)$ に帰属される 675cm^{-1} バ

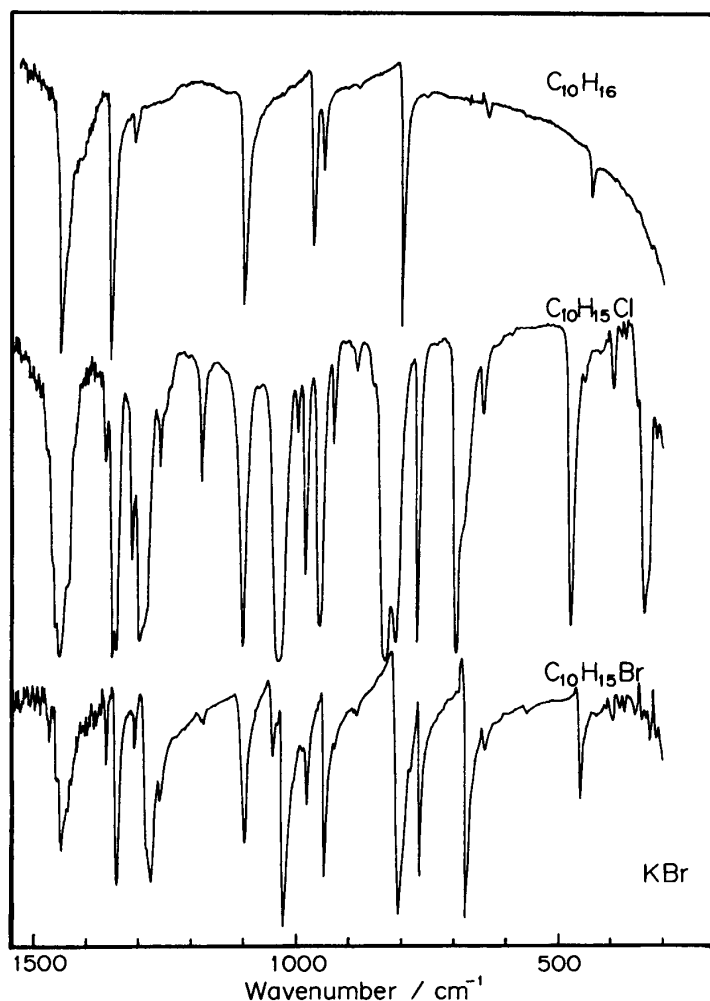


図7 アダマンタン, 1-クロルアダマンタン, 1-ブロモアダマンタンの赤外吸収スペクトル

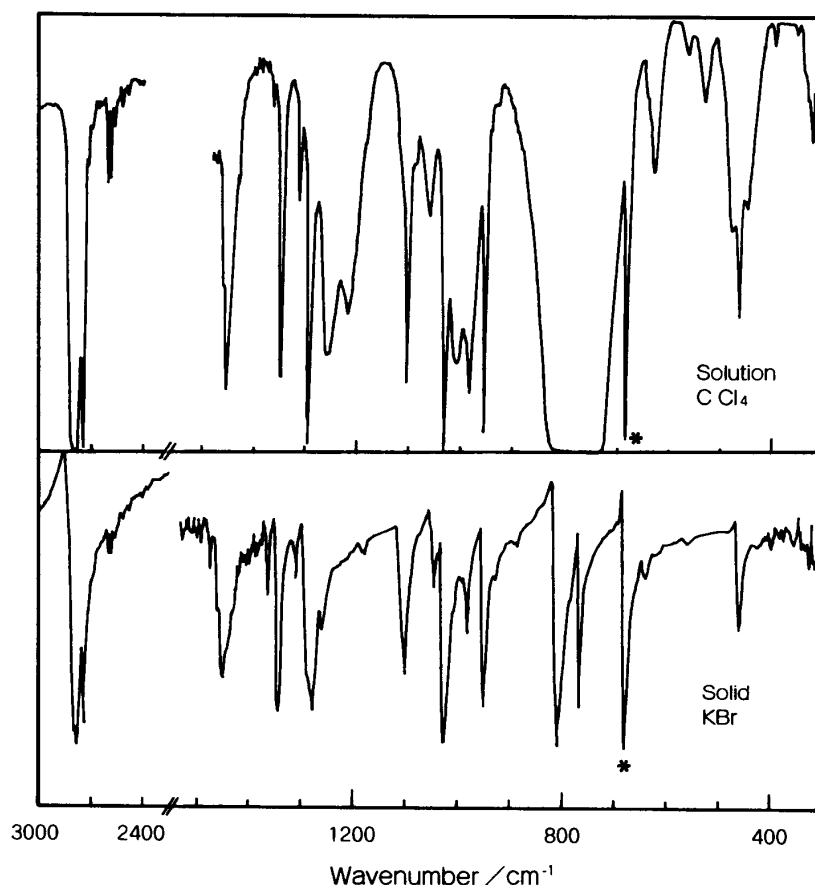


図8 1-ブロモアダマンタンの赤外吸収スペクトル

ンド (図8※印) の半価幅も, 固体粉末で観測されたバンド半価幅の方が大きい。この事実は, 1-ブロモアダマンタン結晶において各分子がとる配向に対応した site 間のモード群が観測されたものと考えられる。これらの分子の多種の配向の結果として, 固体からの赤外バンドのバンド幅が広く観測されたのであろう。

3-4. アダマンタン高温相の配向性

3-2項では観測された赤外, ラマンの分子振動バンドを, 実験で得られた偏光データに基づいて基準振動に帰属できることを示した。この場合, 四面体構造のアダマンタンの高温相において, CH_2 面に対して6様式の何れかの分子配向をとる無秩序相⁴⁾を仮定した。しかしながら, 3-2項, 3-3項でも述べたように, アダマンタンの高温相では, 分子が配向した秩序相をとることを支持する分光学的な結果が得られている。Reynolds は X線散乱法の研究から, この相が秩序相をとることを示している⁶⁾。

秩序相における分子は, 共同的に同一のセンスで配向する。結晶場の分子は結晶軸方向に S_4 軸をもった T_d の site 対称をとる。従って, この相では秩序相の格子振動の結晶場分裂の観測は期待できない。また, site 対称は無秩序相の格子と同じになるので, ラマンの偏光測定から両相を区別することはできない。

図4において示されるように, アダマンタンの場合も固体から観測された吸収バンドの

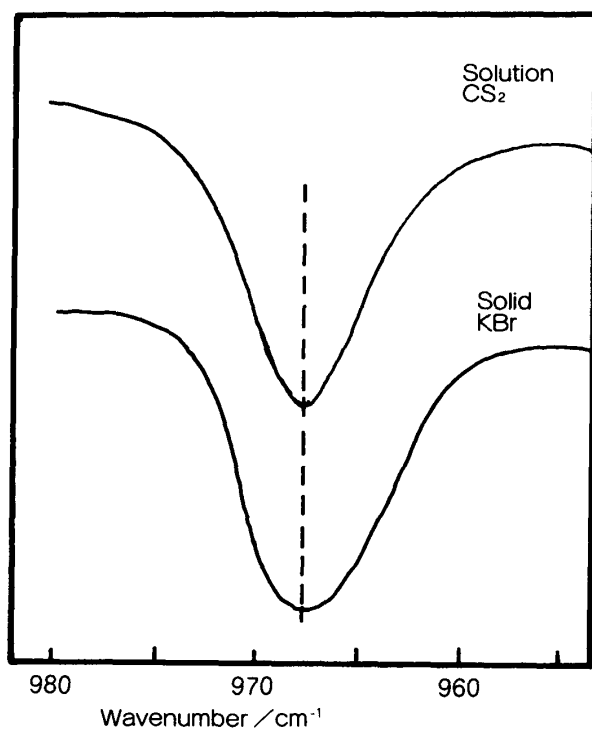


図9 アダマンタンの赤外吸収スペクトル

バンド幅が溶液から観測されたそれ等よりも広いことが分かる。図9にアダマンタンの二硫化炭素溶液と固体からの970 cm^{-1} 付近の室温における赤外吸収スペクトルを示す。968 cm^{-1} に観測された溶液からのバンドの半価幅は6.7 cm^{-1} であるのに対して、固体からのバンドの半価幅は8.0 cm^{-1} と大きな値を示した。また、固体から観測されたバンドは非対称形を示した。この固体の非対称形を示した968 cm^{-1} バンドは、観測温度を60 $^{\circ}\text{C}$ にした場合、僅かに半価幅が減少し対称形に近いプロファイルを示すようになった。アダマンタンの高温相におけるこのような異常な実験結果に対して、単に無秩序相を仮定した場合には説明ができない。結晶場において僅かにポテンシャルが異なる局所的な秩序相の集合体から成り立っているとこれを仮定すれば、即ち、968 cm^{-1} バンドは出現波数が僅かに異なる多数のバンド群から成り立っていると考

ると、①溶液よりも固体からの吸収バンドの半価幅が大きくなること、②温度変化によりバンド形が変化すること、③温度を上げることにより、局所的な秩序相間のポテンシャル障壁が小さくなり、結果として半価幅が減少することに対する説明ができる。1-プロモアダマンタンの実験結果においても、このことを裏付けている。

4. お わ り に

図4、図8および図9で示されているように、アダマンタンの溶液で観測された赤外バンドより固体粉末で観測された赤外バンドのバンド幅が広がるという異常な事象がまず注目された。アダマンタン単結晶の偏光ラマンスペクトルの測定結果(図6)は、群論から導かれる選択律を完全に再現した。しかし、単結晶の場合でも観測されたラマンバンドのバンド幅は溶液からのものよりも僅かに広がった。また、単結晶からのラマンバンドと粉末固体からのものは、図6と図5の比較から分かるように、バンド幅は殆んど同じであった。3-2項でも述べたが、アダマンタンの高温相は無秩序相ではないことは明らかである。秩序相を構成する結晶で、観測バンドの半価幅を大きく出現させる理由を挙げると、

1. 僅かに違った状態の構造をもった多種の局所的な相から結晶が成り立っている場合。
2. 分子の揺ぎ的な運動性が大きく、エントロピーを大きくして結晶場を安定化させる場合である。

2の例として三方晶ポリオキシメチレン¹¹⁾の結晶相を挙げる事ができる。1の例と

して本報告で取り扱ったアダマンタン高温相を挙げる事ができる。主に高温相における観測バンドのバンド形から, 3-4項で多種の局所的な相の存在を議論したが, 現在まだこれらの相の存在をバンドの分裂などの観測で確認するまでには至っていない。このことを検討するためには, 高分解能の分光器を用いた低温測定が有効であろう。また, アダマンタン高温相で認められたバンド幅の異常な事象が, ただアダマンタン類似化合物にだけ特有であるのか, 高対称の化合物には共通した性質であるのか興味あるところである。今後の課題としてこれらの問題に取り組んで行きたい。

参 考 文 献

- 1) S. S. Chang and E. F. Westrum., Jr., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1547 (1961)
- 2) P. J. Wu, L. Hsu and D. A. Dows, *J. chem. phys.*, **54**, 2174 (1971)
- 3) R. T. Bailey, *Spectrochim. Acta*, **27A**, 1447 (1971)
- 4) C. E. Nordman and D. L. Schmitkno, *Acta Cryst.*, **18**, 764 (1965)
- 5) R. Stockmeyer and H. Stiller, *Phy. Stat. Sol.* **27**, 269 (1968)
- 6) P. A. Reynolds, *Acta Cryst.*, **A34**, 242 (1978)
- 7) 清水, 宮道, 加藤, 米沢, *日本化学雑誌*, **90**, 12, 1206 (1969)
- 8) 水島三一郎, 島内武彦, 1970, 赤外吸収とラマン効果, 89, 共立出版
- 9) G. Turrel, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, 1972, 349, Academic Press
- 10) S. P. Z. Zoltán and V. György, *Magy. Kem. Foly.*, **75**, 10, 432 (1969)
- 11) M. Kobayashi, H. Morishita and M. Shimomura, *Macromolecules*, **22**, 9, 3726 (1989)