

# メチルハロゲナイドのラマン、赤外および 核磁気共鳴吸収スペクトル

浜田 圭之助・森下 浩史

長崎大学教育学部化学教室  
(昭和58年10月31日受理)

Raman, IR and  $^1\text{H}$ -NMR of Methyl Monohalogenides

Keinosuke HAMADA and Hirofumi MORISHITA

Department of Chemistry, Faculty of Education  
Nagasaki University, Nagasaki 852  
(Received Oct. 31, 1983)

## Abstract

The Raman, infrared and  $^1\text{H}$ -NMR spectra of methyl monohalogenides,  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) were measured. The obtained Raman and infrared spectra are easily assigned on the basis of a  $C_{3v}$  symmetry, and the observed rotation-vibrational spectra are in perfect agreement with the theoretical expectations for a  $C_{3v}$  model. The proton NMR spectra of  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  and  $\text{CH}_3\text{I}$  show only one unsplit signal and that of  $\text{CH}_3\text{F}$  shows a large doublet splitting due to interaction with the single  $^{19}\text{F}$  nucleus.

## 概 要

メチルハロゲナイド  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) のラマン、赤外および  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを測定した。測定されたラマンおよび赤外スペクトルは、 $C_{3v}$  対称に基づいて説明できた。 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルは唯1本のバンドを示した。ただし  $\text{CH}_3\text{F}$  の場合は、F のスピンとの相互作用によって2本に分裂している。

## 序 論

一部のメチルハロゲナイドのラマン、赤外スペクトルはすでに測定されているが、室温

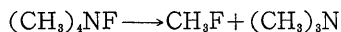
で気体である  $\text{CH}_3\text{Cl}$  および  $\text{CH}_3\text{F}$  については、筆者の知る限りでは完全なラマン、赤外スペクトルは測定されていない<sup>1-6)</sup>。特に NMR の測定は全くなされていない。 $\text{CH}_3\text{Cl}$  および  $\text{CH}_3\text{F}$  を合成し、そのラマン、赤外および NMR を測定し、 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$  のものと比較検討した。

## 実 験

$\text{CH}_3\text{Br}$  および  $\text{CH}_3\text{I}$  は、市販品を購入し蒸留により精製した。 $\text{CH}_3\text{Cl}$  はメタノールに塩化第二鉄を触媒にして塩化水素を  $100^\circ\sim 105^\circ\text{C}$  で反応させて得た<sup>7)</sup>。



$\text{CH}_3\text{F}$  は  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  を熱分解することによって得た<sup>8)</sup>。



両者とも trap to trap 法によって精製した。

ラマンスペクトルは日本電子製 JRS-S1B 型スペクトロメーターで、赤外スペクトルは島津 IR-450 型スペクトロメーターで測定した。光学物質は KRS-5 を使用した。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルは日本電子製 JNM PS-100 型スペクトロメーター (100 MHz) で測定した。内部標準試料として TMS を使用した。

## 結果および考察

図 1 にハロゲン化メチル  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) のラマンおよび赤外スペクトルを示す。

### 振動スペクトル

ハロゲン化メチルは  $C_{3v}$  対称を持つことは明らかである。その既約表現は  $3A_1(\text{R}, \text{p} : \text{IR}) + 3E(\text{R} : \text{IR})$  である。 $A_1$  species に属する振動は C-H 対称伸縮振動  $\nu_s\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$  対称変角振動  $\delta_s\text{CH}_3$  および C-X 対称伸縮振動  $\nu_s\text{C-X}$  で、いずれもラマンでは (p) バンドであり赤外では平行タイプバンドである。 $E$  species に属する振動は、C-H 非対称伸縮振動  $\nu_{as}\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$  非対称変角振動  $\delta_{as}\text{CH}_3$  および  $\text{CH}_3$  横ゆれ振動  $\rho_r\text{CH}_3$  で、いずれもラマンでは (d) バンドであり赤外では垂直タイプバンドである。かつ  $\nu_s\text{CH}_3$  および  $\nu_s\text{CH}_3$  は共に  $3000\text{cm}^{-1}$  付近に、 $\delta_s\text{CH}_3$  および  $\delta_{as}\text{CH}_3$  は、それぞれ  $1300\text{cm}^{-1}$  および  $1400\text{cm}^{-1}$  付近に現われるので、その帰属は極めて容易である。 $\nu_s\text{C-X}$  は一般に非常に強いシグナルを示し、かつその振動数が  $\text{X}(\text{=F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$  に依存する。 $500\sim 1000\text{cm}^{-1}$  の強いシグナルを  $\nu_s\text{C-X}$  に帰属することができる。残る (d) ラマンバンド [( $\perp$ ) 赤外バンド] が  $\rho_r\text{CH}_3$  に帰属できる。以上のことを参考にして<sup>9-13)</sup>,  $\text{CH}_3\text{X}$  の振動スペクトルを表 1 のように帰属した。

### 回転-振動スペクトル

$\text{CH}_3\text{X}$  タイプ分子は、回転軸のまわりに  $C_3$  対称を持つので、平行タイプバンド ( $A_1$ ) は分子固有の  $\Delta\nu_{\text{pr}}$  値を持つ PQR 構造を示し、垂直タイプバンド ( $E_u$ ) は Q 枝の集合

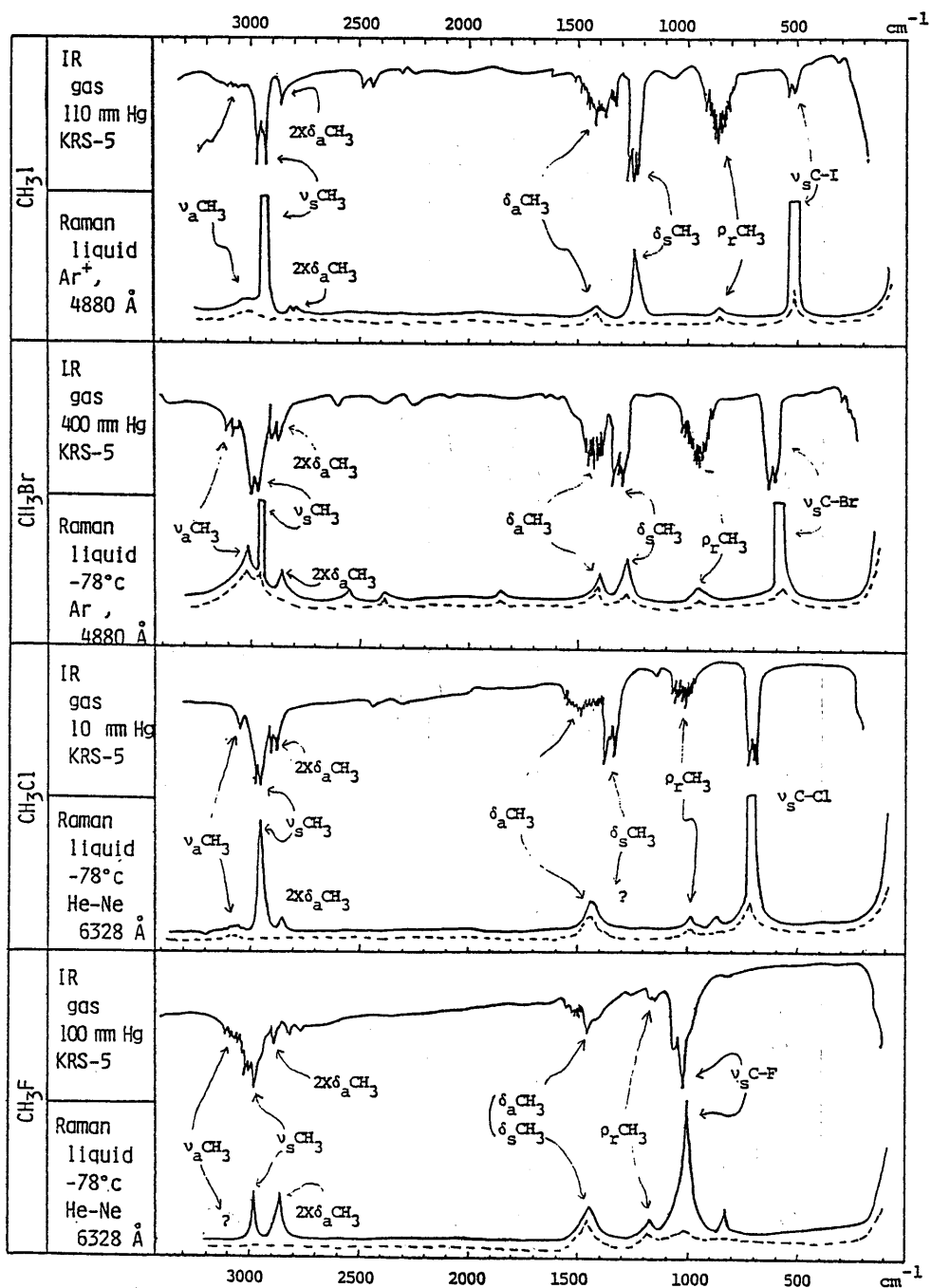


Fig. 1 Raman and infrared spectra of  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  and  $\text{CH}_3\text{F}$

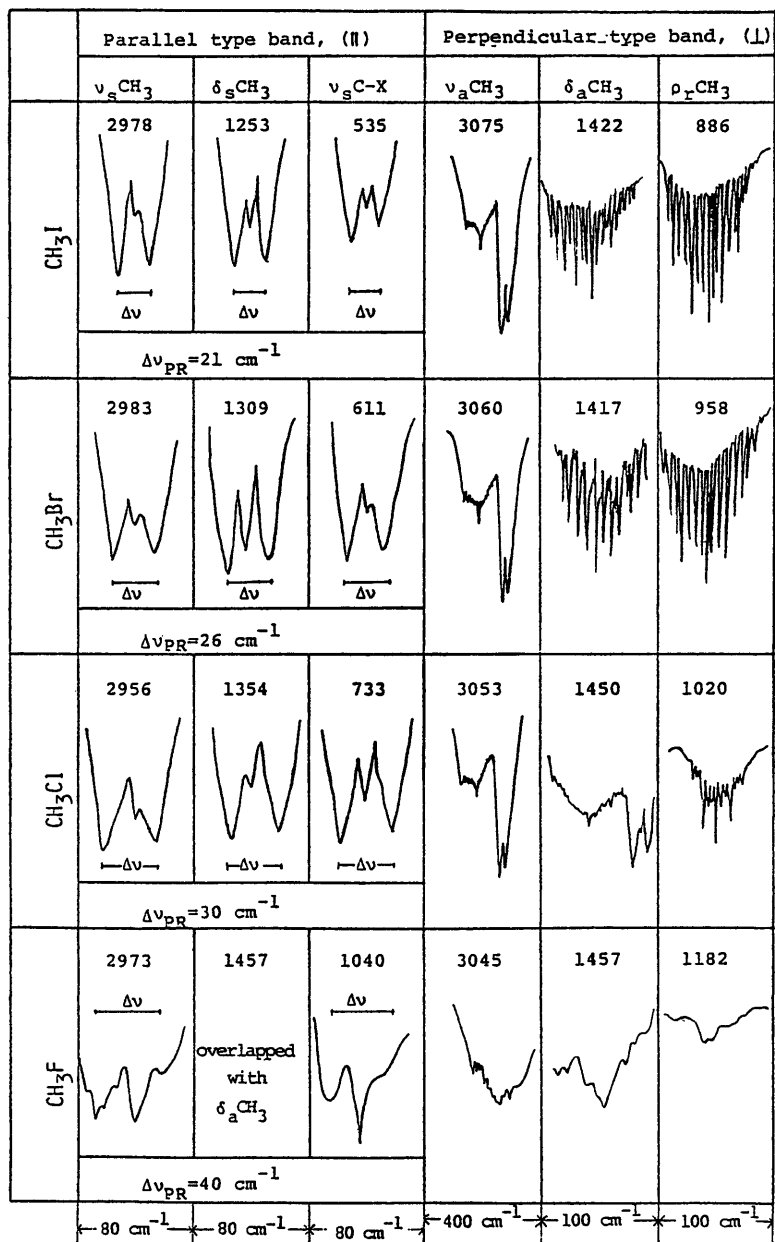


Fig. 2 Band shape of infrared parallel and perpendicular type bands of  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$ )

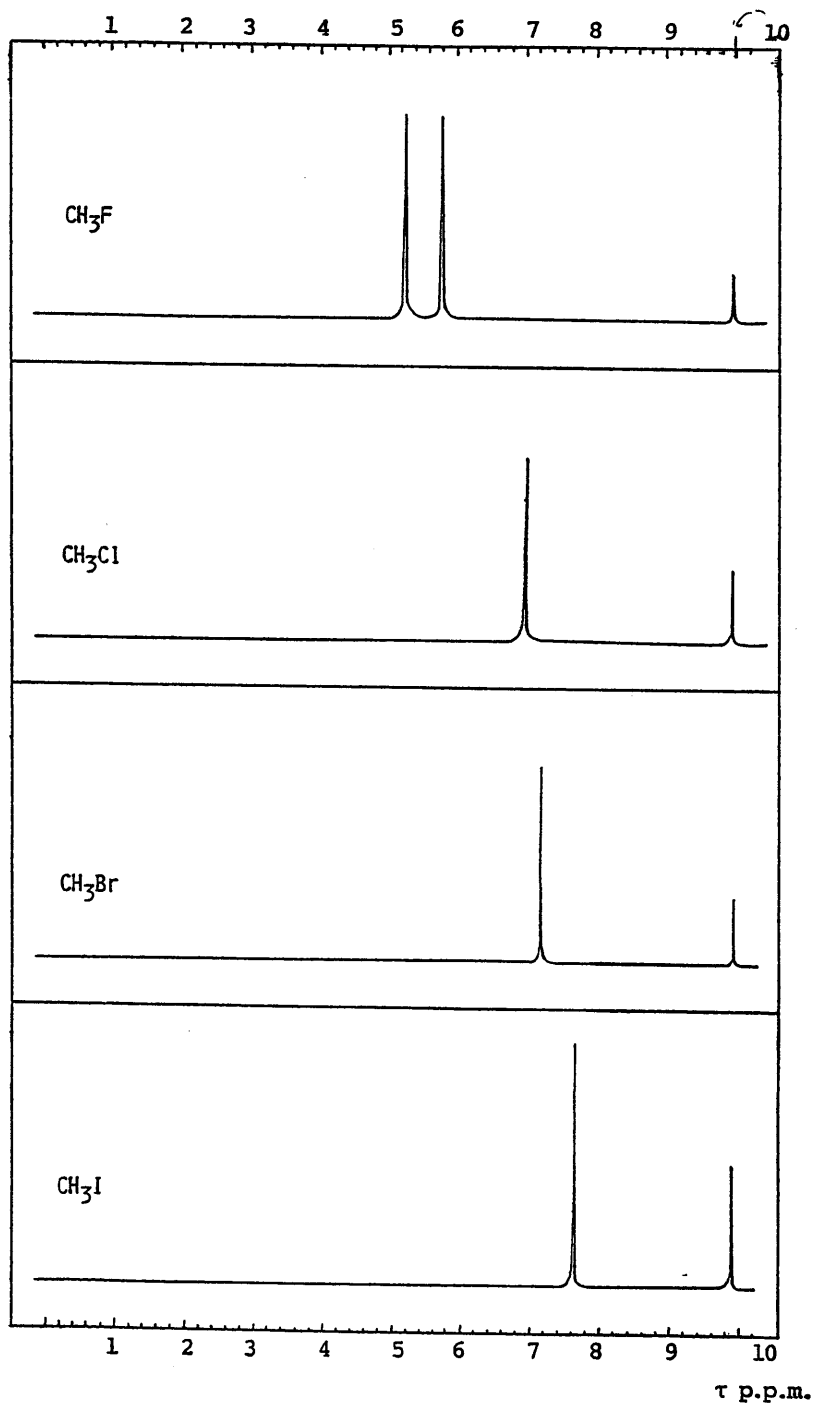


Fig. 3 Proton NMR of  $\text{CH}_3\text{X}$  (X=F, Cl, Br, I)

$C_{3v}$	form of vibration	$CH_3F$		$CH_3Cl$		$CH_3Br$		$CH_3I$	
		Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
$A_1$	$\nu_s CH_3$	(p)2978	(  )2973	(p)2961	(  )2956	(p)2959	(  )2983	(p)2947	(  )2978
	$\delta_s CH_3$	(?)1460	(?)1457	(p)1350	(  )1354	(p)1298	(  )1309	(p)1237	(  )1253
	$\nu_s C-X$	(p)1020	(  )1040	(p)714	(  )733	(p)596	(  )611	(p)522	(  )535
$E$	$\nu_a CH_3$	(?)	( $\perp$ )3045	(d)3040	( $\perp$ )3053	(d)3050	( $\perp$ )3060	(d)3040	( $\perp$ )3075
	$\delta_a CH_3$	(d)1460	( $\perp$ )1457	(d)1452	( $\perp$ )1450	(d)1417	( $\perp$ )1417	(d)1425	( $\perp$ )1422
	$\rho_r CH_3$	(d)1183	( $\perp$ )1182	(d)1025	( $\perp$ )1020	(d)958	( $\perp$ )958	(d)882	( $\perp$ )886
Overtone	$2 \times \delta_a CH_3$	(p)2875	(  )2860	(p)2860	(  )2876	(p)2840	(  )2856	(p)2820	(  )2845

Table 1 Symmetry species, selection rules and frequency assignments of  $CH_3X$  ( $X=F, Cl, Br, I$ )

からなる微細構造を示すはずである。場合によっては平行タイプバンドはシャープな Q 枝のみを、また垂直タイプバンドは微細構造の包絡線のみを示すことがある。図 2 は  $CH_3X$  の回転-振動バンドを示すが、平行タイプバンドは PQR 構造を、垂直タイプバンドは Q 枝の集合からなる微細構造を示している。 $CH_3X$  が  $C_{3v}$  構造を持つことの強力な証拠である。

### 倍音および結合音

$CH_3X$  分子は  $C_{3v}$  構造を持つので、先の表 1 に示す以外の基準振動はあり得ない。したがって基準振動以外のバンドは倍音あるいは結合音と考えるべきであろう。特に  $2800\text{cm}^{-1}$  領域のバンドに、Fermi resonance として知られることは周知の通りである。

### $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

$CH_3F$  以外は唯 1 本の  $CH_3$  group のシグナルを示すが、この結果は  $CH_3$  の 3 つのプロトンが磁気的にお互に等しいことを示している。いわゆる等価なプロトン (equivalent protons) である。 $CH_3X$  が  $C_{3v}$  構造を持っていることを支持するものである。 $CH_3F$  は 2 本に分裂したシグナルを示す。これは 1 つの  $^{19}\text{F}$  核との相互作用による doublet である (図 3 参照)。

## 結 論

$CH_3X$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ) のうちの一部のものについてはラマン、赤外あるいは  $^1\text{H-NMR}$  のスペクトルが測定されているが、この一連の  $CH_3X$  について、全部の Raman, IR,  $^1\text{H-NMR}$  が測定されたのは今回がはじめてである。ラマン、赤外スペクトルは  $C_{3v}$  対称の選択則によって容易に説明できた。また回転-振動スペクトルも  $C_{3v}$  対称に基づく理論の示すところと完全に一致している。 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルも  $CH_3X$  が  $C_{3v}$  対称であ

ることを支持している。なお F 原子は Cl, Br, I に比し電気陰性度が大きいであるため、 $\text{CH}_3\text{F}$  のケミカルシフトは他の分子のものに比して特に大である。

#### 参 考 論 文

- 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) L. H. Meyer and H.S. Gutowsky, *J. Phys. Chem.*, **57**, 481(1953)
- 5) R. Nakane and T. Oyama, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1146(1970)
- 6) S. Kondo, Y. Koga, T. Nakagawa, and S. Saeki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 416(1983)
- 7) Raymond E. Kirk and Donald F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3" Maruzen, Tokyo (1960) p.741
- 8) S. Mizushima, "Kagaku Daiziten, Vol. 7" Kyoritsu Shuppan, Tokyo, p.887
- 9) K. Hamada and H. Morishita, *Z. Phys. Chem.*, **97**, 295(1975)
- 10) K. Hamada and H. Morishita, *Spectroscopy Lett.*, **9**, 743(1976)
- 11) K. Hamada and H. Morishita, *Syn. React. Inorg.Metal-Org. Chem.*, **7**, 355(1977)
- 12) K. Hamada and H. Morishita, *J. Mol. Struct.*, **44**, 119(1978)
- 13) K. Hamada and H. Morishita, *Spectroscopy Lett.*, **13**, 185(1980)