

H₂X (X=O, S, Se, Te) の合成および Raman, IR スペクトル

森 下 浩 史・浜 田 圭 之 助・荒 木 英 勇
阿 比 留 菊 美・中 島 敏 彦

(昭和52年10月31日受理)

The Syntheses and the Raman and Infrared Spectra of H₂X (X=O, S, Se, Te)

Hirofumi MORISHITA, Keinosuke HAMADA, Eiyū ARAKI,
Kikumi ABIRU and Toshihiko NAKASHIMA

(Received October 31, 1977)

Abstract

Hydrogen telluride (H₂Te) is prepared by the modified method of Moser and Doctor for H₂Se. Hydrogen chalcogenides, H₂X (X=O, S, Se, Te) are reported to be of C_{2v} symmetry by many previous papers, and no one reports the molecules to be of D_{∞h} symmetry. However some of the present authors (K. Hamada and H. Morishita) report the R-X-R (R=CH₃, C₂H₅) type molecules to have a linear -X-. The present authors have, therefore, found it worthwhile to investigate the structures of H₂X by measuring the vibrational spectra of these molecules.

1. 序 論

水 (H₂O)^{1~11}, 硫化水素 (H₂S)^{10~20}, セレン化水素 (H₂Se)^{10, 21} およびテルル化水素 (H₂Te)^{22~26} の振動スペクトルは, 殆んどのが C_{2v} 対称に基づいて解析されていて, これらの分子の構造に直線形の D_{∞h} 対称を考慮したものは殆んどない^{15, 27}。現著者のうち, 浜田, 森下は R-X-R (R=CH₃, C₂H₅; X=O, S, Se, Te) タイプ分子の振動スペクトル, 回転振動スペクトルおよび NMR スペクトルを non-rigid な D_{3d} 構造に基づいて完全に帰属した^{28~31}。つまり -X- は直線形である。R-X-R タイプ分子と比較検討のため -X- を含む H₂X 分子の構造について研究を行なった。

2. 実 験

硫化水素は文献^{32,33)}に従って合成した。セレン化水素は、アルミニウムとセレン粉末の混合物を熱してセレン化アルミニウムを合成し、それに水と希塩酸を加えて合成した^{34,35)}。テルル化水素は、セレン化水素の合成方法を modify して合成した*1)。すべての化合物は蒸留により精製した。ラマンスペクトルは JEOL・JRS-S1B 型分光光度計 (Ar⁺, 4880Å) を使用して、液体で測定した。テルル化水素以外は polarization state も測定した*2)。赤外スペクトルは Shimadzu IR-450 型分光光度計を使用して気体で測定した。窓材として KRS-5 を用いた 10 cm あるいは 150 cm の気体セルを使用した。

3. 結果および考察

H₂X タイプ分子の可能な構造およびその既約表現を示す。

$$D_{\infty h} \quad 1\Sigma_g^+(R, \rho) + 1E_u^+(IR) + 1\bar{2}u(IR)$$

$$C_{2v} \quad 2A_1(R, \rho; IR) + 1B_1(R; IR)$$

H₂X (X=O, S, Se, Te) タイプ分子が D_{∞h} 構造を持つ場合、対称の中心を有する分子の特徴であるラマン・赤外の交互禁制が成立し、ラマンでは1本の polarized バンドを、赤外では2本のバンドを示すはずである。一方、C_{2v} 構造を持つ場合、2本の全対称振動(対称伸縮振動および変角振動)と一本の逆対称伸縮振動の3基準振動バンドは、いずれもラマン、赤外共に活性でなければならない。そしてラマンのバンドの中で2本は polarized バンドであり、1本は depolarized バンドのはずである。測定されたラマン、赤外のスペクトルを図1に示す。それぞれの分子について、ラマン、赤外スペクトルとも数本のバンドが観測された。得られたスペクトルの帰属をこころみた(表1)。ν_sH-X-H と ν_{as}H-X-H のバンドは接近したところに出現した。一般に、逆対称伸縮振動の方が対称伸縮振動のバンドよりも波数で大きいところに観測されることは、よく知られた事実である。その他、振動スペクトルの強度、ラマンの polarization state、そして表2に示す CH₃XH、C₂H₅XH (X=O, S, Se, Te) の ν_sX-H との比較等から、H₂X タイプ分子の ν_sH-X-H と ν_{as}H-X-H を決定した。

文献^{6,9)}では、水の赤外スペクトルで ν_{as}H-O-H と δH-O-H の2本のバンドを観測し、ラマンでは ν_sH-O-H のバンドのみを観測したと報告している。著者等も赤外スペクトルで2本のバンドを観測した。そして、文献では C_{2v} 対称を想定して、ラマン、赤外それぞれ3本のバンドが現われるはずであるが、測定できなかったバンドは強度が弱いために観測されなかったとしている。しかしながら報告されたものは、ラマン・赤外の交互禁制が成立しており、C_{2v} 対称よりむしろ D_{∞h} とする方が妥当であると思われるが、決定的なことは今の段階では言えない。

図1の水の赤外では気体のスペクトルを実線、液体のスペクトルを点線で示している。ν_{as}H-O-H のバンドの波数が気体と液体とでの差が非常に大きいのは、水素結合の影響の相違のためである^{36,37)}。液体の水にたいして (p)3615cm⁻¹ バンドを ν_{as}H-O-H に、(p)3450cm⁻¹ バンドを ν_sH-O-H に帰属した報告^{38,39)}があるが、これでは polarization state の点で矛盾する。3615cm⁻¹ バンドは結合音とする報告⁹⁾もある。その他、3450cm⁻¹ バンドを ν_{as}H-O-H と ν_sH-O-H に帰属した報告^{6,9)}があるが、depolarized バンドが ν_sH-O-H に帰属されることは選択則に反する。著者等は、赤外スペクトルで3450cm⁻¹ と 1650cm⁻¹ を中心とした幅の広い

バンドを観測した。ラマンスペクトルでは、(p)3380cm⁻¹ と (p)3230cm⁻¹ を中心とした幅の広いバンドと、(p)1640cm⁻¹ バンドおよび (d)3450cm⁻¹ バンドが観測された。(p)3230cm⁻¹ のバンドは 2×δH-O-H(1640cm⁻¹) で ν_sH-O-Hバンドとの Fermi doublet⁴⁰⁾ と考えることもできる。すなわちバンド数のみからすると C_{2v} 対称が考えられないこともない。しかしながら、測定されたバンドが倍音、結合音ではなく基準振動であるという証拠はない。したがって D_{∞h},

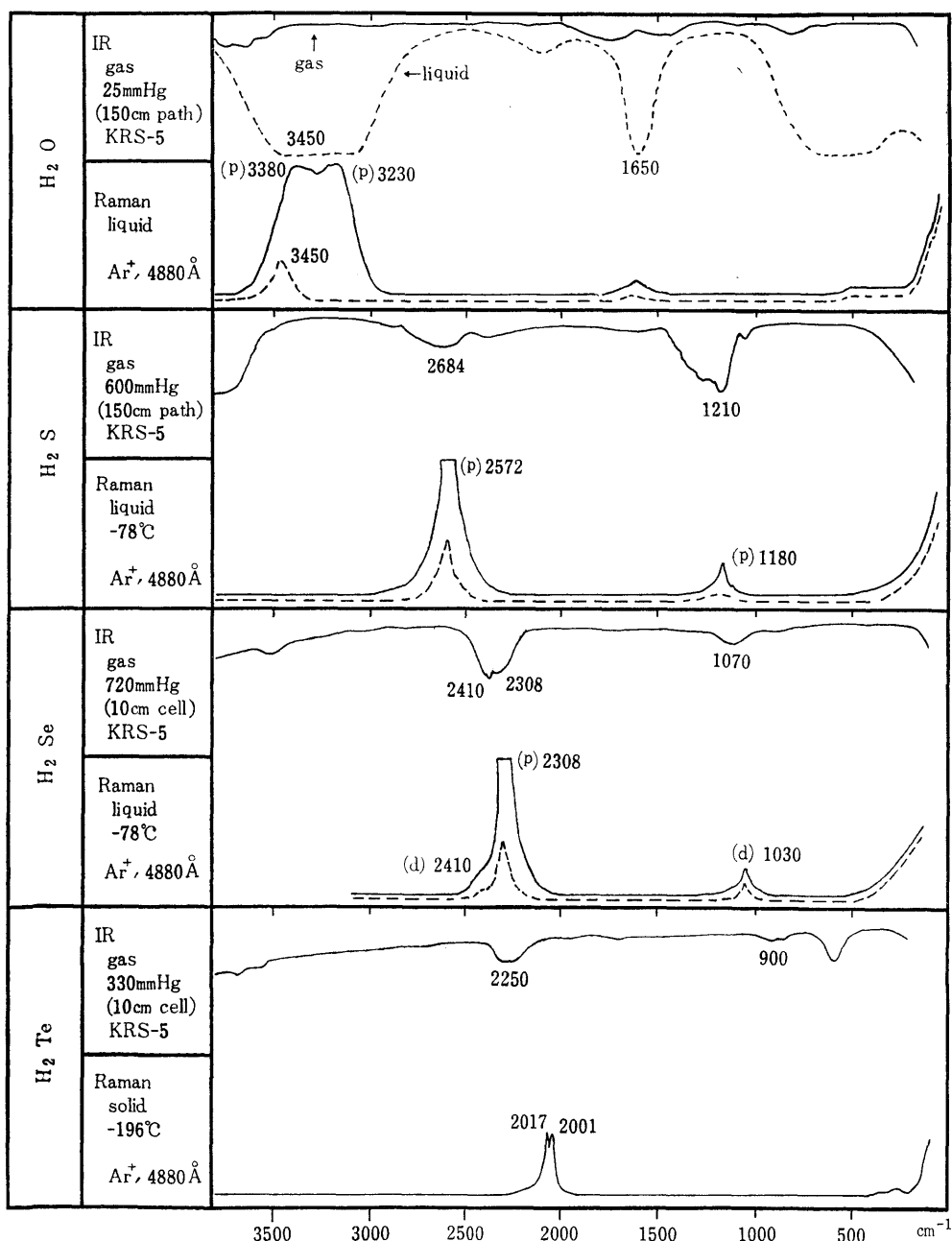


Fig. 1 Raman and infrared spectra of H₂X (X=O,S,Se,Te)

C_{2v} 対称のいずれであるとも断定し難い。

硫化水素の赤外スペクトルは、 2684cm^{-1} の $\nu_{as}\text{H-S-H}$ と 1210cm^{-1} の $\delta\text{H-S-H}$ バンドが観測された。気体のラマンは (p) 2611cm^{-1} の $\nu_s\text{H-S-H}$ バンドが観測された。液体のラマンスペクトルでは (p) 2572cm^{-1} と (p) 1180cm^{-1} の2本のバンドが観測され、振動スペクトルの強度、polarization state 等から、それぞれ $\nu_s\text{H-S-H}$ と $\delta\text{H-S-H}$ とに帰属できた。また固体のラマンスペクトルでは、 2545cm^{-1} 、 2520cm^{-1} そして 1165cm^{-1} の3本のバンドが観測された。それぞれのバンドを $\nu_{as}\text{H-S-H}$ 、 $\nu_s\text{H-S-H}$ そして $\delta\text{H-S-H}$ に帰属した報告¹⁷⁾もあるが、 2545cm^{-1} と 2520cm^{-1} の2本のバンドは波数が非常に接近していること、強度がほぼ等しいことなどから、 $\nu_s\text{H-S-H}$ バンドが2本に分裂したもの¹⁵⁾と考えられる。 C_{2v} の既約表現からは3本のラマンバンドが期待されるが、液体および固体では2本のバンドが観測された。気体の振動スペクトルは明らかにラマン・赤外の交互禁制が成立しており、 $D_{\infty h}$ 対称の既約表現を満足している。双極子モーメントの測定からは C_{2v} 構造を支持するものもあるが⁴¹⁻⁴³⁾、X線の研究から $D_{\infty h}$ 構

Table 1. Symmetry species, selection rules of frequencies assignment of H_2X (X=O,S,Se,Te).

Form of Vibration	H_2O		H_2S		H_2Se		H_2Te	
	Raman	I R	Raman	I R	Raman	I R	Raman	I R
$\nu_s\text{H-X-H}$	(p) 3380	—	(^{gas} p) 2611 p) 2572 (^{solid} 2545 2520)	—	p) 2308 (^{solid} 2282 2265)	2308	(^{solid} 2017 2001)	—
$\delta\text{H-X-H}$	(p) 1640	1600 (^{liq.} 1650)	p) 1180 (^{solid} 1165)	1210	dp) 1030 (^{solid} 1028)	1070	—	900
$\nu_{as}\text{H-X-H}$	dp) 3450	3766 (^{liq.} 3450)	—	2684	dp) 2410	2410	—	2250

Table 2. X-H symmetrical stretching of H_2X , CH_3XH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{XH}$ (X=O,S,Se,Te)

$\nu_s\text{X-H}$	X = O		X = S		X = Se		X = Te	
	Raman	I R	Raman	I R	Raman	I R	Raman	I R
H_2X	p) 3380	—	p) 2572	—	p) 2308	2308	solid 2009	—
CH_3XH	p) 3330	3710	p) 2605	2606	p) 2297	2342	p) 1984	1995
$\text{C}_2\text{H}_5\text{XH}$	p) 3310	3700	p) 2572	2593	p) 2301	2308	p) 2020	2010

造を支持する報告もある⁴⁴⁾。

セレン化水素の赤外スペクトルは3本のバンドが観測された。液体のラマンスペクトルは、(d)2410cm⁻¹, (p)2308cm⁻¹ として (d) 1030cm⁻¹ の3本のバンドが観測された。固体のラマンスペクトルは、2282cm⁻¹, 2265cm⁻¹ と 1028cm⁻¹ の3本のバンドが観測された(表1)。バンド数からも polarization state からも, C_{2v} あるいは D_{∞h} 対称の何れとも断定し難い。

テルル化水素の赤外スペクトルは、2250cm⁻¹ と 900cm⁻¹ に2本のバンドが観測された。固体のラマンスペクトルも2017cm⁻¹ と 2001cm⁻¹ に2本のバンドが観測されたが2本の基準振動バンドである証拠はない。セレン化水素の場合と同様、構造決定は困難である。

4. 結 論

H₂X タイプ分子の構造は D_{∞h} 対称と C_{2v} 対称が考えられる。既約表現から D_{∞h} 対称はラマン・赤外の交互禁制を示し, C_{2v} 対称はラマン, 赤外の一一致を示す。得られた H₂X タイプ分子の振動スペクトルは、バンド数, バンドの強度, polarization state 等から, C_{2v} あるいは D_{∞h} 対称の何れの選択則によっても完全には説明できない。したがって、何れの構造とも断定できない。H₂Te のラマンの polarization state の測定も含めて、今後の研究に俟つものである。

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ものである。当局に深く感謝の意を表わすものである。

Footnote

- *1) セレン化水素およびテルル化水素は、有毒であるので取扱には注意が必要である。また不安定な化合物であるので、特に酸素が混入しないように注意しなければならない。
- *2) テルル化水素の液体のラマンスペクトルは量が少なくて測定することができなかった。

References

- 1) P. C. Mahani, *Phys. Zeit.*, 32, 108 (1931)
- 2) J. R. Collins, *Phys. Rev.*, 52, 88 (1937)
- 3) L. B. Borst, A. M. Buswell and W. H. Rodebush, *J. Chem. Phys.*, 6, 61 (1938)
- 4) B. T. Darling and D. M. Dennison, *Phys. Rev.*, 57, 128 (1940)
- 5) H. H. Nielsen, *Am. Phys. Soc.*, 57, 346 (1940)
- 6) J. J. Fox and A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc., A*, 174, 234 (1940)
- 7) E. F. Barker, *Rev. Modern Phys.*, 14, 198 (1942)
- 8) R. L. Redngton and D. E. Milligan, *J. Chem. Phys.*, 37, 2162 (1962)
- 9) W. A. Senior and W. K. Thompson, *Nature*, 205, 170 (1965)
- 10) K. V. Rajalakshmi, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect.*, A60, 51 (1964)
- 11) G. Herzberg "Infrared and Raman Spectrum of Polyatomic Molecules" p. 281 (1945)
- 12) H. H. Nielsen and E. F. barker, *Phys. Rev.*, 37, 1951 (1931)
- 13) C. R. Bailey, J. W. Thompson and J. B. Hale, *J. Chem. Phys.* 10, 625 (1936)
- 14) R. H. Noble and H. H. Nielsen, *Phy. Rev.*, 71, 484 (1947)
- 15) G. M. Murphy and J. E. Vance, *J. Chem. Phys.*, 6, 426 (1938)
- 16) R. H. Noble, *J. Chem. Phys.*, 18, 667 (1950)
- 17) J. B. Lohman, F. P. Reding and D. E. Horning, *J. Chem. phys.*, 19, 252 (1951)

- 18) R. H. Noble, *J. Chem. Phys.*, 19, 799 (1951)
- 19) H. C. Allen Jr. and E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.*, 25, 1132 (1956)
- 20) H. C. Allen Jr., L. R. Blaine and E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.*, 24, 35 (1956)
- 21) D. M. Cameron, W. C. Sears and H. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 7, 994 (1939)
- 22) K. Rossman and J. W. Straley, *J. Chem. Phys.*, 24, 1276 (1956)
- 23) N. K. Moncur and T. H. Edwards, *J. Chem. Phys.*, 51, 2638 (1969)
- 24) R. A. Hill, T. H. Edwards, K. Rossman, K. Narahari Rao and H. H. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.*, 14, 221(1964)
- 25) G. Steenbekeliers, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles I*, 85, 163 (1971)
- 26) N. K. Moncur, P. D. Willson and T. H. Edwards, *J. Mol. Spectrosc.*, 52, 181 (1974)
- 27) J. H. Vleck and P. C. Cross, *J. Chem. Phys.*, 1, 357 (1933)
- 28) K. Hamada and H. Morishita, *Sci. Bull. Fac. Educ. Nagasaki Univ.*, 26, 49 (1975)
- 29) K. Hamada and H. Morishita, *Sci. Bull. Fac. Educ. Nagasaki Univ.*, 27, 61 (1976)
- 30) K. Hamada and H. Morishita, *Spectroscopy Letters*, 9, 11 (1976)
- 31) K. Hamada and H. Morishita, *Spectroscopy Letters*, 10, 357 (1977)
- 32) J. Habermann, *Chem. Zentr.*, [4] 2, 82 (1890)
- 33) M. Randall and F. R. Bichowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 373 (1919)
- 34) L. Moser and E. Doctor, *Z. Anorg. Chem.*, 118, 284 (1921)
- 35) G. R. Waitkins and R. Shutt, "Inorganic Syntheses II", p. 183
- 36) J. Errera and P. Mollet, *Nature*, 138, 882 (1936)
- 37) A. M. Busmell, V. Deitz and W. H. Rodebush, *J. Chem. Phys.*, 5, 501 (1937)
- 38) J. W. Schultz and D. F. Horring, *J. Phys. Chem.*, 65, 2131 (1961)
- 39) G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, 40, 3249 (1964)
- 40) A. Adel and E. F. Barker, *Phys. Rev.*, 45, 277 (1934)
- 41) F. J. Llewellyn, *Chemistry and Industry*, 619 (1940)
- 42) D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, 8, 285 (1940)
- 43) A. E. Lutskii, E. M. Obukhova, A. Ya. Pukhovetskii and L. A. Fedotova, *Zh. Strukt. Khim.*, 14, 522 (1973)
- 44) L. Vegard, *Nature*, 126, 916 (1930)