なり、気体分子塩化セシウムのイオンとしての解離エネルギー 4.3 eV にくらべて小さい値が得られる。塩化セシウムが吸着していること、すなわちタンゲステン表面による塩化セシウム結合力の緩和を考慮すれば H_a の減少は定性的に説明できる。しかしこの点に関してはさらに詳細な実験とともになお検討中である。

本研究に際し終止御助言、御検討を賜った油井敬夫教授に深謝する。研究費の一部は文部省科学研究費によることを記し深謝する。

(1963 年 11 月, 応用物理学会電子放射研究会 No. 307

(一部); 1964 年 4 月, 日本化学会第 17 年会講演)

アセトアニリドの偏光赤外スペクトル

(昭和 40 年 2 月 18 日受理)

林 宗 市†

平面对称性を有する分子の遷移モーメントの方向を求める方法を、二つの平面からなる分子の場合に拡張し、これをアセトアニリドに適用した。この方法を用いると、各吸収帯がどちらの平面の振動による吸収であるかがわかり、さらに面内振動であるか面外振動であるかが区別できることがわかった。また、求められた遷移モーメントの方向を参照して、吸収の帰属を行なった。

1 緒 言

著者は既報¹⁾において平面对称性を有する分子の遷移モーメントの方向を求める方法を見だし、これをコハク酸アミドに適用して満足な結果を得た。この方法を二つの平面からなる分子の場合に拡張すれば各吸収がどちらの平面の振動によるものであるか、さらに面内振動であるか面外振動であるかが区別できるものと期待される。

一方、Brown²⁾はアセトアニリドの X 線解析を行ない、ベンゼン核およびアミド基がそれぞれ近似的に平面对称性を有していることを報告している。この二つの平面は、彼らの解析値から計算すると、たがいにより約 30° の角度をなしていることになる。また、Abbott³⁾はアセトアニリドおよびその重水素化物の配向結晶の偏光赤外スペクトルを測定しておもな吸収の遷移モーメントの方向を求めた。したがって拡張された方法を確かめるためにはアセトアニリドは適当な分子であると思われる。さらに吸収の帰属については不明な点が多いので得られた遷移モーメントの方向および積の法則を参照して帰属を試みた。

2 理 論

針方晶系に属する結晶において、三つの結晶軸を j , k および l とし、それぞれの軸に平行な光学密度を D_j , D_k および D_l とすると遷移モーメントの jk 面への投影と k 軸とのなす角(θ_k^j)は次式で表わされる。

$$\theta_k^j = \tan^{-1} \left(-\frac{D_j}{D_k} \right) = \tan^{-1} (D_k^j)^{1/2} \quad (1)$$

ただし、この式は偶然の縮重がなく、また分子間の相互作用が無視できる振動についてのみ成立する。

一つの対称面を持つ分子においては、振動は対称面に平行な遷移モーメントを持つ面内移動と、対称面に垂直な遷移モーメントを持つ面外振動にわけられる。ある分子が二つのグループからな

り、それらのグループがそれぞれ平面对称性を持つ場合に、一つのグループの振動がもう一つのグループの振動と混合していなければ、一つの対称面を持つ分子の理論⁴⁾がそのまま拡張できる。

さきに述べたようにアセトアニリドでは、アミド基とベンゼン核はそれぞれほぼ平面对称性を持ち、それらの対称面はそれぞれ次式で表わされる²⁾。

$$x - 0.771y - 2.278z = 5.514 \quad (2a)$$

$$x - 2.658y - 3.897z = 2.086 \quad (2b)$$

ここで、 x , y および z は Å 単位で表わした a , b および c の三つの結晶軸である。

式(2a)で表わされるアミド基の面と y および z 軸の交わる二つの点を通る直線を新たに $Y(A)^*$ 軸とし、この平面と x 軸との交点を通り $Y(A)$ 軸に垂直な直線を $X(A)$ 軸、 $X(A)$ 軸と $Y(A)$ 軸に直交する直線を $Z(A)$ 軸とする。この新しい座標系を用いると、分子内の各原子の座標は表 1 に示すようになり、その $XY(A)$ 面への投影を図示すると図 3 のようになる。同様にベンゼン核の場合には表 2 および図 4 のようになる。

表 1 アミド基の原子の座標(Å 単位)

	$X(A)$	$Y(A)$	$Z(A)$
C_1	8.73	-0.36	-0.17
N	10.08	0.07	-0.05
C_7	11.20	-0.66	-0.02
C_8	12.49	0.06	-0.05
O	11.17	-1.88	-0.05
H_1	10.11	1.15	-0.07
H_7	13.35	0.01	-0.85
H_8	12.71	-0.55	0.69
H_9	12.42	1.05	0.15

アミド基およびベンゼン核のいずれの場合も、 XY 平面内で Y 軸と遷移モーメントの方向(図 3 および図 4 の矢印)とのなす角を $\theta_Y^X[X]$, 遷移モーメントの ab 面および bc 面への投影と b 軸および c 軸とのなす角をそれぞれ $\theta_b^a[X]$ および $\theta_c^b[X]$ と定義する。 $\theta_Y^X[X]$ を 0°~180° の範囲で順次変化させるとき、 $\theta_b^a[X]$

*1 (A)印はアミド基に関する座標を示す。同様にベンゼン核の場合は(B)印を用いる。

† Soichi HAYASHI 京都大学化学研究所, 大阪府高槻市大学町

1) 林, 日化 86, 27(1965).

2) C. J. Brown, D. E. Corbridge, *Acta Cryst.* 7, 711(1954).

3) N. B. Abbott, A. Elliott, *Proc. Roy. Soc. A* 234, 247(1955).

および $\theta_b^b[X]$ の値をそれぞれ横軸および縦軸にプロットしてそれらの点をむすぶと、図 1 および図 2 に示したように一つの閉じた曲線が得られる。ここで () 印は 10° ごとの $\theta_b^a[X]$ の値を示す。一方、面外振動については分子面に垂直な方向の $\theta_b^a[X]$ および $\theta_b^b[X]$ が一組定まる。これを図 1 および図 2 において $\times$ 印で示した。

表 2 ベンゼン核の原子の座標 (Å 単位)

	X (B)	Y (B)	Z (B)
C ₁	8.17	-0.02	-0.02
C ₂	7.17	0.90	0.01
C ₃	5.82	0.46	0.00
C ₄	5.54	-0.88	0.00
C ₅	6.59	-1.81	-0.01
C ₆	7.91	-1.38	0.02
N ₁	9.50	0.51	-0.02
H ₁	9.46	1.55	0.25
H ₂	7.38	1.94	0.02
H ₃	5.01	1.15	0.02
H ₄	4.53	-1.21	0.01
H ₅	6.37	-2.84	-0.02
H ₆	8.71	-2.06	-0.00

図 1 アミド基の $\theta_b^a - \theta_b^b$ プロット

したがって、二色比を測定し、(1)式を用いて θ_b^a および θ_b^b を求め、図 1 あるいは図 2 の上にプロットすればアミド基の振動による吸収かあるいはベンゼン核の振動による吸収かが、さらに面内振動であるか面外振動であるかがわかる。同時に図から遷移モーメントの方向を知ることができる。

3 実 験

試料は市販特級品をエタノール・水混合溶液から再結晶して精製した。スペクトルの測定には岩塩プリズムを設置した日本分光工業製 DS-301 型赤外分光光度計を用いた。配向結晶は光学的平面に磨いた 2 枚の岩塩板の間に試料を入れ、加熱溶融後、溶融液の一端に種となる結晶を接し、温度勾配をつけながら徐々に冷却

図 2 ベンゼン核の $\theta_b^a - \theta_b^b$ プロット

してつくった。偏光赤外スペクトルの測定法は既報¹⁾と同じである。重水素化物はアセトン-重水混合溶液から再結晶して得た。得られた重水素化物の ν_{NH} と ν_{ND} の強度比は 1:6 であった。

4 結果と考察

アセトアニリドの(100)面および(001)面がそれぞれ岩塩面に平行な 2 種類の試料の偏光赤外スペクトルは図 5 に示したように Abbott ら²⁾のそれと同じものが得られた。また、二色比も彼らの示した値とほぼ同じ値が得られた。二色比および(1)式を用いて計算した θ_b^a および θ_b^b の値を表 3 に示した。これを図 1 あるいは図 2 の上にプロットした結果、二つの曲線および $\times$ 印で示した位置にほぼ近い位置にきた。このことはアミド基の振動とベンゼン核の振動がほとんど混合していないことを示すものと思われる。したがってこのことは、一つの対称面をもつ分子の場合の方法を拡張して二つの対称面を持つグループからなる分子に適用できることを示すものと思われる。しかし図 1 と図 2 を比較してわかるように二つの曲線が重なる部分がある。たとえば θ_b^a が 56° で θ_b^b が 73° のところはアミド基とベンゼン核の曲線は交わるから、このような位置にくる吸収は二色比の測定からだけではアミド基の振動による吸収か、あるいはベンゼン核の振動による吸収かが区別できない。ところが 1600, 1179, 1951 および 1968cm^{-1}

表 3 重水素化で移動する吸収

帰 属	元の波数	重水素化物の波数	波数比
ν_{NH} , ν_{ND}	3294	2420	1.36
アミド I, I'	1666	1640	1.02
アミド II, II'	1538	1402	1.10
CH ₃ 非対称変角	1436	1485	0.97
アミド III, III'	1322	980	1.35
ν_{C_1-N}	1267	1312	0.97
ν_{CH_3-C}	1012	1068	0.95
CH ₃ 面内横ゆれ	960	935	1.03

図3 アミド基の $XY(A)$ 面への投影と遷移モーメントの方向

図4 ベンゼン核の $XY(B)$ 面への投影と遷移モーメントの方向

の四つの吸収はちょうどこのような位置にくる。このような場合には吸収の波数から帰属を行ない、その帰属および二色比の測定から遷移モーメントの方向を求める必要がある。

4.1 N -重水素化合物

アセトアニリドの結晶は空間群 $P_{6ca}-D_{3h}^2$ に属し、1個の単位格子は8個の分子からなっている²⁾。分子としての51個の基準振動はどれもがみな8個の種にわかれる。積の法則を適用するには一つの種について行なう必要がある。赤外吸収スペクトルの場合には、偏光の電気ベクトルの方向が三つの結晶軸のうちの一つと平行なスペクトルについて行なえばよい。アセトアニリドとその N -重水素化合物について積の法則を適用した結果を表3に示した。ここで電気ベクトルの方向は b 軸と平行である。ただし、 CH_3 非対称変角振動に帰属した吸収は、電気ベクトルの方向と b 軸とが平行なスペクトルには吸収を示さないで、 c 軸と平行な

スペクトルの波数を用いた。表3から、アセトアニリドとその N -重水素化合物のアミド基の面内振動の波数比の実測値は1.90になる。一方、その理論値はアセトアニリドが平面分子ではないので正確には求められないが、かなり大きい分子であるから、2より少し小さい値をとるのが妥当と思われる。

4.2 アミド吸収帯

NH伸縮振動の $\theta_Y^X(A)$ は表4に示したように 167° である。これはNH結合方向の $\theta_Y^X(A)[X]$ の値(1°)と 14° の傾きをもつことになる。このように遷移モーメントの方向とNH結合方向が一致しないことは多くのアミド類について報告されている^{10)~12)}。一方、アミドIの吸収も $C=O$ の結合方向と 22° の傾きをもっている。これらの結果は Abbott ら¹³⁾ の結果と一致し

表 4

a	b	c	D_b^a	D_c^b	$\theta_b^a(^{\circ})$	$\theta_c^b(^{\circ})$	$\theta_Y^X(A)(^{\circ})$	$\theta_Y^X(B)(^{\circ})$	帰 属
3305	3294	3307	0.05	12.45	13	74	167		NH 伸 縮
1968	1968	1968	4.20	0.46	64	34		56	ベンゼン CH 面外 変角振動の結合音
1951	1951	1951	0.23	1.77	26	53		21	
1887	—	1887	∞	0	90	0		82	
—	1870	1870	0	2.47	0	58		0	
1807	—	1807	∞	0	90	0		82	
1667	1666	1669	0.10	61.99	18	83	159		アミド I
1600	1600	1604	2.33	7.68	57	70		125	ベンゼン CC 伸縮
1555	1538	1562	3.27	2.14	61	56	108		アミド II
1503	sh.	sh.							ベンゼン CC 伸縮
1490	sh.	sh.							
1447	1436	1435	0.48	15.71	35	76			CH_3 縮重変角
1372	1372	1372	9.47	0.79	72	42	100		CH_3 対称変角
1324	1322	1327	4.16	3.01	64	60	109		アミド III
1268	1267	1268	182.6	0.20	86	24		88	C_1N 伸縮
1179	1179	1159	0.93	1.51	43	51		35	ベンゼン CH 面内変角
1080	—	1080	∞	0	90	0		82	ベンゼン CH 面内変角
1035	1041	1042	2.47	0.21	58	24	面外		CH_3 面外横ゆれ
1014	1012	—	1.07	∞	46	90	132		
965	997	998	0.29	91.19	28	84	150		
951	960	951	0.20	83.64	24	84	153		CH_3 面内横ゆれ
903	905	907	0.33	0.23	30	25		面外	ベンゼン CH 面外変角
—	849	843	0	9.95	0	72	0		
838	838	—	0.76	∞	41	90	135		
769	761	752	0.14	0.49	21	35		面外	ベンゼン CH 面外変角

4) E. M. Bradbury, A. Elliott, *Spectrochim. Acta* **19**, 995(1963).

5) I. Sandeman, *Proc. Roy. Soc. A232*, 105(1955).

6) R. Newman, R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **19**, 1147(1951).

ている。このように結合方向とその結合の伸縮振動の遷移モーメントの方向が一致しない理由は、Fraser⁷⁾ らがアミドの吸収帯について指摘したように振動の混合によるよりも、共鳴による電子の移動による寄与が大きいためであると思われる。このことは重水素化された試料のND伸縮振動やアミドⅠの吸収帯の二色比が重水素化されない試料のNH伸縮振動やアミドⅠのそれとほとんど同じであることから強く支持されるものと思われる。

アミドⅠについては表4に示したように $\theta^x(A)$ が 108° である。この方向もアミドについて報告された結果⁷⁻⁹⁾および宮沢⁸⁾の計算から予想される方向と一致している。

アミドⅢの帰属についてはまだ明らかになされていない。重水素置換の結果からは 1324 cm^{-1} の吸収と 1268 cm^{-1} の吸収のいずれかであることがわかる(表3)。他のアミド類と比較すると、波数としては 1268 cm^{-1} の吸収の方が妥当と思われる。しかし、二色性の測定結果は 1324 cm^{-1} の吸収は図1の曲線上によくのり、アミド基の吸収であることが支持されるが、 1268 cm^{-1} の吸収は図1のアミド基の曲線にはのらず図2のベンゼン核の曲線の上によくのる。窒素原子は表2にみられるようにベンゼン核の平面によく一致しているが、一方、表1のアミド基の平面からはかなりずれている。これらの理由から 1324 cm^{-1} の吸収をアミドⅢに、また 1268 cm^{-1} の吸収を C_1N 伸縮に帰属した。重水素化でこの吸収が消失することからこの吸収にはNH変角が少し混合しているものと思われる。またX線解析の結果から $\text{C}_1\text{-N}$ の間隔は $1.425\text{ \AA}$ であることが計算でき、共鳴構造のために結合次数がかなり増しているものと思われる。したがってこの波数は妥当な値であると思われる。

4.3 CH_3 基の吸収

約 1440 cm^{-1} の吸収は波数から考えて CH_3 非対称変角振動と考えられる。図1においてこの吸収は曲線上によくのっていない。これはこの振動には面内振動と面外振動があり、偶然に同じ波数に現われたためであると思われる。

1372 cm^{-1} の吸収は明らかに CH_3 対称変角振動に帰属される。その遷移モーメントの方向($\theta^x(A)$)は 100° で $\text{C}_7\text{-C}_8$ の結合方向と約 20° の傾きをなしている。

1035 cm^{-1} の吸収は図1の×印に近い位置にきているから、アミド基の面外振動であることがわかる。波数を考えると CH_3 横ゆれ振動に帰属するのが妥当と思われる。

CH_3 面内横ゆれ振動には遷移モーメントの方向から考えて 965 cm^{-1} の吸収か 951 cm^{-1} のいずれかの吸収に帰属するのが妥

(a): (100)面が岩塩面に平行な試料
(b): (001)面が岩塩面に平行な試料
----: 電気ベクトルが a 軸に平行
---: 電気ベクトルが b 軸に平行
.....: 電気ベクトルが c 軸に平行

図5 アセトアニリドの偏光赤外スペクトル

当であろう。しかし、 951 cm^{-1} の吸収は重水素化で移動することから考えてこの吸収を CH_3 面内横ゆれ振動に帰属した。

4.4 ベンゼン核

ベンゼン面外水素振動およびその結合音についてはすでに報告した⁹⁾。平面分子の遷移モーメントの方向を求める方法⁹⁾を用いると図2から簡単にそれらの振動の遷移モーメントの方向を知ることができる。その結果を表4に示した。

その他のベンゼン核の振動には面内水素振動および骨格振動がある。 1600 cm^{-1} の吸収は、 C-C 伸縮振動に帰属できるが、一置換ベンゼンであるから、ベンゼン核を C_{2v} と仮定すると C-C 伸縮振動は A_1 か B_1 のいずれかになるが、遷移モーメントの方向はそのいずれでもない。しかし実測値が図1の曲線に近い位置にあることから、この場合ベンゼン核の対称性を C_s として取り扱うのが妥当であろう。このことは面外水素振動の結合音についてすでに報告した結論⁹⁾と一致する。

1179 と 1080 cm^{-1} の二つの吸収は CH 面内変角振動に帰属される。この吸収の遷移モーメントの方向も 1600 cm^{-1} の吸収と同様にベンゼン核の対称性を C_{2v} と仮定するよりも C_s の対称性を考える方がよいことを示している。

終りに御指導御鞭撻を賜った京都大学化学研究所後藤廉平教授、竹中 亨博士に深く謝意を表する。

7) R. D. B. Fraser, W. C. Price, *Nature* 170, 490(1952).

8) T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S. Mizushima, *J. Chem. Phys.* 28, 611(1958).

9) 林, 日化 85, 186(1964).