ポリエチレングリコールのラマンスペクトル

松井 芳樹*・窪田 種一*・田所 宏行**

(昭和36年10月13日受理)

Raman Spectrum of Polyethyleneglycol

Yoshiki MATSUI*, Tanekazu KUBOTA* and Hiroyuki TADOKORO**

(*Research Laboratory, Shionogi and Company, Ltd., **Department of Polymer Science, Faculty of Science, Osaka University)

Raman spectrum of polyethyleneglycol (PEG) in the solid state is measured. Several devices concerning the Raman spectrograph are made to avoid difficulties experienced in the measurements. Following Raman lines are observed: 1480 (m, b), 1280 (m), 1230 (w, b) 1145-1110 (m, b), 1060 (w, b) and 845 cm^{-1} (m, b). The vibrations of an infinitely extended helical chain of PEG can be treated with the factor group D ($4\pi/7$) which is determined from X-ray diffraction studies. The character table, numbers of normal modes and selection rules are given. Almost all the lines observed can be inferred to be due to the vibration modes of the A_1 species. The discussion on the assignments of several Raman lines is tentatively made from the point of view of the factor group analysis.

1. 緒 言

赤外吸収スペクトルは高分子物質の研究手法として分析, 同定, 構造, 重合の研究など広い範囲にわたって甚だ有力な手段となってきた。その研究の発展に伴って, 赤外吸収と相補的な関係にあるラマンスペクトルが重要な意義を持つようになった。しかし高分子物質についてのラマンスペクトルの測定例はまだ少なく, ポリスチレン¹⁾²⁾, ポリエチレン³⁾, アイソアタクチックポリプロピレン⁴⁾⁵⁾, およびポリオキシメチレン⁶⁾などが注目されるのにすぎない。高分子のラマン線はまだ理由は明らかにされていないが, 一般に弱く, 低分子に比し測定が困難とされており, 特に長時間の露出³⁾を行ない, あるいは装置等に工夫⁴⁾がなされている。われわれは先に固

体測定に適するように装置の一部を改造し, ポリオキシメチレン (CH_2O)_n のラマン効果を検討した⁶⁾。この場合重合度の高い Delrin^{*1} では測定できなかったが重合度の比較的低いパラホルムアルデヒドでは4本のラマン線を観測した。このことより比較的重合度の低いポリエチレングリコール ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)_n (分子量約4000) にラマン線を期待して測定を行ない興味ある結果を得たので報告する。

2. 試 料

ポリエチレングリコール (PEG) は Carbide & Carbon Chemicals Corporation 製品 “Carbowax” compound 4000 (分子量約4000) を石油エーテル, アセトン混合溶媒より2回再沈殿して精製したものをを用いた。

3. 装 置

ラマン分光器としては有機合成株式会社製 RL-II 型を用いたが, これは液体用の装置であるため固体の測定に適するように次の点を改造した。a) 光源である水銀灯の水銀蒸気圧は液体用では0.01~0.1 mmHg⁷⁾であるが, 固体の測定には連続スペクトルの少ないことが必要

* 塩野義製薬研究所 (大阪市福島区鷺洲上2丁目)

** 大阪大学理学部高分子学教室 (大阪市北区中之島4丁目)

*1 Du pont 社製品

- 1) R. Signer, J. Weiler: *Helv. Chim. Acta.*, **15**, 649 (1932).
- 2) A. Palm: *J. Phys. Chem.*, **55**, 1320 (1951).
- 3) J.R. Nielsen, A.H. Woollett: *J. Chem. Phys.*, **26**, 1391 (1957).
- 4) C.M. Tobin: *J. Opt. Soc. Am.*, **49**, 850 (1959).
- 5) C.M. Tobin: *J. Phys. Chem.*, **64**, 216 (1960).

6) 田所, 小林, 川口, 側島, 村橋, 松井: *J. Chem. Phys.*, **35**, 369 (1961).

であり⁸⁾, さらに低圧とした(封じたときの圧が0.002 mmHg). b) 固体試料特に粉末試料の場合はラマン線が試料自身により乱反射され分光器に到達しがたいことがある. このためラマン管の下部迄も励起線を照射できるように, マントル下部の遮光部 (Fig. 1) を取除いた.

Fig. 1. Raman tube, mantle and mercury lamp.
h: (shade) 1~1.5 cm, a: 0.8 cm

3. ラマンスペクトルの測定および結果

PEG は熔融状態あるいは水溶液として測定した方がむしろ容易と考えられるが, 結晶構造と関連した研究を目的として固体で測定を行なった. 測定上工夫を要した点は連続背景が強く, 弱いラマン線が判定しがたいことであつた. これは市販の試料をそのまま用いるより, (2)の方法で精製した粉末試料をラマン管に入れ約80°Cで熔融した後, 徐冷して固化させ半透明な固体状態で測定した方がよい. また励起線が直接分光器に入るのを防ぐためにラマン管の下部を約1~2 cm だけ被覆した (Fig. 1). その高さはスリットの開き, 露出時間などによつて適当に選んだが, この高さは最も注意を要する点である. フィルターを用いないと連続背景が強く測定ができなかつたので亜硝酸ソーダ飽和溶液を用いた. 良好な結果を得た例は次の条件であつた.

	スリットの 開き(mm)	電 流 (A)	露出時間 (hr)	被覆の高さ (cm)
第1例	14/100	28~9	5	1.5
第2例	9/100	"	3	1.

7) 中村: “実験化学講座” (丸善) **3**, p. 95 (1957).

8) 市嶋: “最近の物理化学実験法” (南江堂) 第3集 (1954).

Fig. 2. Schematic diagram of Raman spectrum of polyethyleneglycol.
Broad line are shown as (b)

Table 1. Infrared and raman spectra of polyethyleneglycol.

Infrared*		Raman
Frequency(cm ⁻¹)	Dichroism	Frequency(cm ⁻¹)
1470 (s)	⊥	1480 (m, b)
1455 (sh)	//	
1362 (w)	⊥	
1344 (s)	//	
1280 (s)	⊥	1280 (m)
1237 (m)	//	1230 (m, b)
1145 (s)	⊥	1145 (m, b)
1120 (vs)	⊥	1110 (m, b)
1100 (sh)	//	
1061 (m)	⊥	1060 (w, b)
960 (s)	//	
947 (sh)	⊥	
844 (s)	⊥	845 (m, b)

Intensities are shown as very strong (vs), strong (s), medium (m), or weak (w); shoulder are shown as (sh); broad line are shown as (b).

* W.H.T. Davison: *J. Chem. Soc.*, 3270 (1955).

Table 2. Character table, number of normal modes and selection rules for the mode of polyethyleneglycol under the group D (4π/7).

	E	2C ¹	2C ²	2C ³	7C ₂	N	IR	R
A ₁	1	1	1	1	1	10	F	A
A ₂	1	1	1	1	-1	11(Tπ, Rπ)	A	F
E ₁	2	2cos ω	2cos 2ω	2cos 3ω	0	21(Tσ) × 2	A	A
E ₂	2	2cos 2ω	2cos 4ω	2cos 6ω	0	21 × 2	F	A
E ₃	2	2cos 3ω	2cos 6ω	2cos 9ω	0	21 × 2	F	F

$$\omega = 4\pi/7$$

N: number of normal modes

F: forbidden

A: active

用いたフィルムは富士 SSS, 増感現像 (一例パンドール, 現像時間 20°C20 分) を行なった. 測定結果を Fig. 2 および Table 1 に示す.

5. 考 察

PEG の赤外吸収スペクトルについては若干の報告^{9)~13)}があるが, 吸収帯の帰属, その他について不確定な点が多い. ここではラマンスペクトルの知見に基づいて考察を試みる. Table 1 には赤外二色性のデータ (Davison⁹⁾ による) を比較のために示した.

PEG の分子は結晶状態において繊維周期 (19.5Å) 中に 7 個の化学構造単位 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ を含み, その間に 2 巻きしている構造であることが明らかとなった¹⁴⁾. そして夫々 CH_2-CH_2 の中点および酸素原子を通りらせん軸に垂直な 2 本の 2 回軸があるので, 無限に伸びた PEG のらせん鎖は $D(4\pi/7)$ なる因子群¹⁵⁾¹⁶⁾ を用いて取扱うことができる. $D(4\pi/7)$ についての指標, 基準振動の数および選択律を Table 2 に示す. ここで対称種 A_1 および A_2 はすべての化学構造単位が同位相で振動するもので, その中 A_1 は 2 回軸に対して対称な振動でラマンにのみ活性, A_2 は 2 回軸に対して逆対称な振動で赤外にのみ活性である. $E_k (k=1, 2, 3)$ は隣接する化学構造単位の間 $\pm 4k\pi/7$ なる位相差のある振動で, E_1 は赤外およびラマンに活性, E_2 はラマンにのみ活性, E_3 はいずれにも不活性である. 赤外二色性は A_2 では平行 ($//$), E_1 では垂直 ($\perp$) になる. 一般にラマンスペクトルには A_1 振動が E_1 や E_2 に較べて強く現われると考えられるので, ここに観測されたラマン線は主として A_1 に属するものと考えてよいであろう. 一方 A_2 振動は赤外に平行吸収帯として観測される.

上述の選択律より見れば A_1 振動, すなわち顕著なラマン線と A_2 振動, すなわち平行吸収帯とは異なつた波数に現われるべきことが予想される. この予想は Table 1 の如く実測の結果とよい一致を示している. なお E_1 振動, すなわち赤外での垂直吸収帯の多くはこれら A_1 および A_2 の振動の近くに観測されるが, このことも上記の選択律より予想される処である.

赤外スペクトルにおける 1470 cm^{-1} の強い垂直吸収帯は E_1 に属する $\delta(\text{CH}_2)^{*2}$ であろう. E_1 の $\delta(\text{CH}_2)$ には, $\delta(\text{CH}_2)_s^{*3}$ と $\delta(\text{CH}_2)_a^{*3}$ とがあるが, 1470 cm^{-1} の吸収帯はその強度が強いので多分 $\delta(\text{CH}_2)_s$ に帰属すべきであろう. 1455 cm^{-1} の平行吸収帯は A_2 に属する $\delta(\text{CH}_2)_a$, 1480 cm^{-1} のラマン線は A_1 の $\delta(\text{CH}_2)_s$ であると考えられる. このラマン線は幅広く, E_1 (1470 cm^{-1}) も含んでいる可能性がある.

960 cm^{-1} ($//$) および 844 cm^{-1} ($\perp$) の 2 個の赤外吸収帯は構造と関連して最も議論の対象となつてきたものである. 960 cm^{-1} の赤外吸収帯は, この位置には顕著なラマン線が観測されていないことと平行二色性より判断して A_2 の $r(\text{CH}_2)_a^{*4}$ に $\nu_a(\text{COC})^{*4}$ のカップルしたもので, 947 cm^{-1} の垂直吸収帯はこれに相当する E_1 振動であろう. 844 cm^{-1} の赤外吸収帯に対応して 845 cm^{-1} にラマン線が観測された. このラマン線は A_1 の $r(\text{CH}_2)_s$ と骨格伸縮 ($\nu_s(\text{COC})^{*4}$ および $\nu(\text{CC})$) のカップルしたものであらうと想像される. したがって 844 cm^{-1} の赤外吸収帯もこれに相当する E_1 振動であろう.

その他のラマン線と赤外吸収帯については阪大理学部で行っている基準振動の計算結果をまつて検討したい.

追 補

Table 1 および Fig. 2 において記号 (b) で示した幅広いラマン線や相対的強度の表示は目測によるものである. 現在マイクロホトメーターによる強度測定を行つてゐる. また本文中では PEG を熔融後固化して測定しているが, 棒状に加圧成型して測定の方が前者より良好であることがわかった. これらについてまた報告する予定である.

終りにこの研究に当りラマン分光器の水銀灯を作つて頂いた塩野義製薬研究所, 上達野哲郎氏に感謝致します.

*2 δ : はさみ振動.

*3 s の記号は隣接する 2 個の CH_2 基の 2 回軸に対して対称な振動, a は逆対称な振動を示す.

*4 $r(\text{CH}_2)$: CH_2 横ゆれ, ν_s : 対称伸縮, ν_a 逆対称伸縮.

- 9) W.H.T. Davison: *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3270.
- 10) Y. Kuroda, M. Kubo: *J. Polymer Sci.*, **36**, 453 (1959).
- 11) A. Miyake: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3040 (1960).
- 12) H. White, C.M. Lovell: *J. Polymer Sci.*, **41**, 369 (1959).
- 13) 宮沢: 第 7 回赤外ラマンスペクトル討論会要旨, p. 140 (1960).
- 14) 茶谷, 田所, 吉原, 村橋: 高分子討論会 (1961年 11月於東工大).
- 15) C.Y. Liang, S. Krimm: *J. Chem. Phys.*, **25**, 563 (1956).
- 16) 田所: *J. Chem. Phys.*, **33**, 1558 (1960).