報 文 2

C=C 伸縮振動のラマン散乱強度*

坂 下 春・樋 口 精 一 郎・田 中 誠 之

東京大学工学部工業化学科 文京区本郷 7-3-1 (〒113)

(1981年2月12日受理)

Raman Scattering Intensities of the Stretching Vibration
of C=C Double Bond

Haru SAKASHITA, Seichiro HIGUCHI, and Shigeyuki TANAKA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received February 12, 1981)

Raman scattering intensities of the C=C stretching vibrations were measured for about sixty compounds of several types. The intensities were determined relative to that of the C=C stretching vibration of tetrachloroethylene. It was shown that for alkyl-substituted ethylenes, the intensities are constant for the compounds with the same types of substitutions. However, they increased in an orderly fashion with the numbers of substituents. For the diene compounds, the intensities were enhanced markedly when the two C=C groups are in the conjugation, but in the case of no conjugation, they were about twice as large as those of the substituted ethylenes, that is, the additivity of intensities was realized. Such additivity was proved also for some alicyclic compounds containing two double bonds. The interesting fact is that in the case of acrylates and methacrylates in which the C=C group is assumed to be in the conjugation with the C=O group, the influence of this conjugation was not apparent, though the intensities of the corresponding C=O stretching increased remarkably. It was concluded that the obtained results give a useful guide to the group type analysis by Raman spectrometry.

1. 緒 言

前報¹⁾においては、エステルを中心とする種々の化合物について、C=O伸縮振動によるラマンバンドの強度(相対強度)を測定し、整理した結果、この振動のラマン散乱強度がラマン法による官能基分析に十分有用であることが明らかにされた。さらに、ラマン散乱強度と赤外吸収強度との比較を行ない、両者が全く異なる挙動を示

すことも明らかにし、このような現象について、分光化学的応用性という観点から考察を加えた。

ラマン分光法は、最近に至り種々の分野で応用されるようになってきているが、基礎データの蓄積という点においては赤外法に比べ決定的に劣っている。分析化学的観点に立つならば、その基礎データとしては、ラマンスペクトルに顕著に現われる特性バンドの振動数のみならず、散乱強度についての定量的なデータの集積、整理も強く望まれることである。

そこで、本研究においては、前報に引き続き、このよ

* 本報文の一部は昭和54年度日本分析化学会第28年会(10月7日～10日郡山)で発表した。

うな観点から、C=C伸縮振動(以下 $\nu_{C=C}$ と略す)を取り上げ、一連の化合物についてこの振動のラマン散乱強度を測定し、その結果を整理して、その分析化学的有用性を追究することを目的として研究を行なった。このような等核結合の伸縮振動は、一般に赤外吸収スペクトルにおいては弱いハントとしてしか現われないのに対し、ラマンスペクトルにおいては強いハントを与え、ラマン法による取り扱いが有利なハントの一つである。このため、この振動のラマンハントについての研究例²⁻⁴⁾はかなりあるが、それらは、ほとんど振動数に関するものであり、強度については定量的なデータは極めて少なく、定性的、断片的な記述が見られるのみである。

本研究では、この $\nu_{C=C}$ によるラマンハントの強度の挙動に関する問題、すなわち、類似化合物の間における強度の一定性、置換基の数や位置、置換基の極性や共役効果の影響等の諸問題を検討し、ラマン法による官能基分析の有用性をさらに追究した。

2. 実 験

ラマンスペクトルの測定には、日本分光製 J-800 型レーザーラマン分光光度計を用いた。励起光源としては、Spectra-Physics 社製 Ar イオンレーザーを使用し、発線振は 488.0 nm のものを出力 200 mW で使用した。波数走査速度は 120 cm⁻¹/min、スリット幅は $s/\Delta\nu_{1/2} \leq 0.2$ になるように設定し(s 分光学的スリット幅、 $\Delta\nu_{1/2}$ ハント半値幅)、強度は面積強度として求めた。強度の決定には内部基準法を用い前報と同しく、テトラクロロエチレンの $\nu_{C=C}$ (1572 cm⁻¹)の強度を基準として相対強度を定めた。強度のくり返し精度は 5% 以内である。試料としては種々のモノエン類、シエン類、トリエン類、その他計 60 種を選んだ。測定はすべて四塩化炭素を溶媒としたおよそ 1 mol/l の溶液を 0.3 ml のセルを用いて行なった。

3. 結果および考察

3.1 測定結果

ラマン散乱の絶対強度の測定は励起波長により著しく変化し、使用する分光器-検出器系にも波長依存性があるなど非常に困難で、実用的でない。これに対し相対強度は測定するラマン線の近傍にラマン線を持つ基準物質を選ぶことにより容易に測定することができ、既に述べたように、本研究では、テトラクロロエチレンの $\nu_{C=C}$ (1572 cm⁻¹)が多くのアルケン化合物の $\nu_{C=C}$ (1600~1700 cm⁻¹)より特別に低波数側にラマン線を持つことからこ

れを基準物質とし、以下の式により相対強度 $I_{C=C}$ を決定した。

$$I_{C=C} = \frac{S_{C=C}}{S_{C=C}} \times \frac{C_I}{C_s}$$

ここで $S_{C=C}$ 、 $S_{I=C=C}$ は、それぞれ、試料の $\nu_{C=C}$ および内部基準物質の $\nu_{C=C}$ の面積、 C_s 、 C_I は試料および内部基準物質のモル濃度である。

3.1.1 オレフィン系炭化水素類

Table I に基本的構造の化合物としてオレフィン系炭化水素の測定結果を示す。

赤外吸収法において $\nu_{C=C}$ は極めて弱いハントの1つである、これに対して、この振動のラマンハントは非常に強い、Table I の結果よりオレフィン炭化水素の $\nu_{C=C}$ のハント強度 (0.6~0.8) は前回報告したカルボニル伸縮振動のラマン散乱強度における脂肪族エステル値 (0.18±0.02) か絶対的な大きさとして中程度であったことから考えてもその約 3~4 倍と大きい強度であることがわかる。測定したオレフィン系炭化水素化合物は置換基の置換形式別に A タイプ(ヒニル)、B タイプ(ビニリテン)、C タイプ(対称二置換)、D タイプ(三置換)、E タイプ(四置換)に分類できる。それぞれの置換形式別に見ると、A タイプ(ヒニル)においては散乱強度 0.65±0.02、B タイプ(ヒニリテン) 0.71±0.02、C タイプ(対称二置換) 0.6±0.06、D タイプ(三置換) 0.77±0.02 とそれぞれの置換形式において一定性の良い値が得られた。この結果を見ると、C タイプを除いて置換基の数が増すことに強度が約 0.06 ずつ増加していることがわかる。

これは波数と共に強度値を用いることが構造解析に非常に有効であることを示している。また C タイプの対称二置換エチレン化合物トランス体は赤外吸収においては非常に弱い、または出現しないのに対してラマン散乱法においては、シス体とほぼ同程度の強度を示している。四置換エチレン化合物は 1 例しか測定できなかったが、これも赤外吸収では非常に弱い。C-H の伸縮とか変角振動による吸収がないため検出しにくい、ラマン散乱においては散乱強度 0.80 とオレフィン炭化水素の非共役化合物の中でも大きな強度を持つことがわかる。

3.1.2 極性基を含むオレフィン類

Table II に極性基を含むオレフィン類の測定結果を示す。赤外吸収においてエチレン性結合の水素原子を他の電子吸引性置換基で置換すると、一般に $\nu_{C=C}$ の振動数を減少させることが知られているように、ラマン散乱においても振動数などに同ような傾向が見られる。

Table I. The obtained Raman intensities for alkyl substituted ethylenes.

(A) Vinyl compounds		
Compounds	Structures	Intensities
1-Hexene	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	0.66
1-Heptene	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	0.65
3-Methyl-1-pentene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0.64
3-Methyl-1-hexene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	0.61
3-Methyl-1-pentene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	0.68
4,4-Dimethyl-1-pentene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0.68
(B) Vinylidene compounds		
Compounds	Structures	Intensities
2-Methyl-1-butene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0.69
2-Methyl-1-pentene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	0.73
2-Ethyl-1-butene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0.70
2-Ethyl-1-hexene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	0.76
iso-Octene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0.68
(C) cis-trans Disubstituted ethylenes		
Compounds	Structures	Intensities
<i>cis</i> -2-Pentene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0.61
<i>cis</i> -2-Heptene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	0.75
<i>cis</i> -4-Methyl-2-pentene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	0.65
<i>trans</i> -4-Methyl-2-pentene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	0.61
(D) Trisubstituted ethylenes		
Compounds	Structures	Intensities
2-Methyl-2-butene	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	0.70
2-Methyl-2-pentene	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0.83
3-Ethyl-2-pentene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$	0.78
<i>cis</i> -3-Methyl-2-pentene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0.78
<i>trans</i> -3-Methyl-2-pentene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0.77
3-Methyl-3-hexene	$\text{CH}_3-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0.77
(E) Tetrasubstituted ethylenes		
Compounds	Structures	Intensities
2,3-Dimethyl-2-butene	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	0.80

Table II(a) より強度値においてもそれぞれ同じ置換形式で置換基がアルキル基の場合と比較して低めに現われている。しかしここでは置換基が塩素の場合しか測定していないので、その他の極性基については、なお検討を要する。

Table II(b) はヒドロキシル基がはなれて存在する化

合物の測定結果であるが、平均して0.5と低い値を示している。

3.1.3 ジエン化合物

Table III にジエン化合物の測定結果を示す。1.7 オクタジエン、1.5 ヘキサジエンは直鎖の非共役ジエン化合物である。強度値はモノエンの強度値のおよそ2倍に

Table II

(a) Chlorine substituted		
Compounds	Structures	Intensities
<i>cis</i> -1,2-Dichloro-ethylene	C1-CH=CH-C1	0.60
<i>trans</i> -1,2-Dichloro-ethylene	C1-CH=CH-C1	0.46
(b) Hydroxy substituted		
Compounds	Structures	Intensities
1-Propene-3-ol	CH ₂ =CH-CH ₂ -OH	0.50
1-Butene-3-ol	CH ₂ =CH-CH(OH)CH ₃	0.52
2-Butene-1-ol (<i>trans</i>)	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ OH	0.55
2-Methyl-3-butene-2-ol	CH ₂ =CH-C(CH ₃)(OH)CH ₃	0.42

Table III Diene compounds.

Compounds	Structures	Intensities
1,5-Hexadiene	CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	1.36
1,7-Octadiene	CH ₂ =CH(CH ₂) ₄ CH=CH ₂	1.27
1,3-Pentadiene (<i>cis</i>)	CH ₂ =CH-CH=CH-CH ₃	6.01
2-Methyl-1,3-butadiene	CH ₂ =C(CH ₃)CH=CH ₂	5.49
2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene	(CH ₃) ₂ C=CH-CH=C(CH ₃) ₂	12.72
Hexachloro-1,3-butadiene	CCl ₂ =CCl-CCl=CCl ₂	3.59
1,5-Cyclooctadiene	CH=CH(CH ₂) ₂ CH=CH-CH ₂ -CH ₂	0.98
1,3-Cyclooctadiene	CH=CH-CH(CH ₂) ₃ -CH ₂	2.81

なっており、C=Cの数と強度との間には加成性があるようである。これに対して直鎖の共役シエン化合物は非共役シエン化合物に対しておよそ4~10倍の強度を示しており、共役効果が強度に大きく作用したものと考えられる⁴⁻⁹⁾。

また共役シクロジエン化合物についても数倍強度が増加しているが直鎖の共役シエン化合物よりは低い値を示している。これは非共役シクロジエン化合物の強度値がシクロモノエンの強度値の2倍にならないなど、環の張力や立体構造などの効果が影響したものと考えられる。

このように、共役効果により強度が数倍増大することは、分析化学的に非常に重要かつ有用な情報であると言える。なお、ここで測定したシエン化合物の2つの $\nu_{C=C}$ は全部重なって観測された。

3.1.4 アクリル酸およびメタクリル酸エステル類

Table IV にカルボニル基を含む化合物としてアクリル酸およびメタクリル酸の測定結果を示す。

この種の化合物はC=CとC=Oが共役しており、共役

シエン化合物(3.1.3)においてラマン散乱強度が数倍増大したように、共役効果がラマン散乱強度になんらかの影響を与えると予想される。しかし結果は平均0.64±0.04とオレフィン炭化水素の共役のないものとはほぼ同程度の値を示し見かけ上共役効果の影響が認められなかった。

これは前報¹⁾においてこの種のエステル類の $\nu_{C=O}$ のラマン散乱強度が脂肪族エステルの場合のおよそ3倍の強度を示しC=OとC=Cとの共役効果が作用したためと考えられた事実と合わせると、非常に興味深い結果である。

3.1.5 その他の化合物

その他のオレフィン化合物として、いくつかの脂環式化合物を選び測定した。結果をTable Vにまとめて示す。ここでシクロヘキセン、シクロオクテンはTable Iで構造別に見るとCタイプ(対称二置換)、また1-メチル-シクロヘキセンはDタイプ(三置換)の構造を持つ化合物であり、特性波数、強度値共にそれぞれのタイプ

Table IV. The obtained Raman intensities for acrylates and methacrylates.

Compounds	Structures	Intensities
Methyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	0.54
Ethyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	0.59
n-Butyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$	0.61
iso-Butyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$	0.58
2-Ethyl hexyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_8\text{H}_{17}$	0.68
2-Hydroxy ethyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0.72
Methyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	0.60
Ethyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.70
iso-Propyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_7$	0.67
n-Butyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_4\text{H}_9$	0.66
n-Hexyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_6\text{H}_{13}$	0.67
2-Ethyl hexyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	0.65
Tridecyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_{13}\text{H}_{27}$	0.61
Glycidyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\underset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}}$	0.62
2-Hydroxy ethyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0.62

Table V. Miscellaneous compounds.

Compounds	Structures	Intensities
Cyclohexene		0.61
1-Methyl-cyclohexene		0.71
Isopulegol		0.62
D-Limonene		0.61
DL- α -Pinene		0.44
(+)-3-Carene		0.58

の値とはほぼ一致している。またリモネンのように C, D タイプを同時に含むような化合物はそれぞれの特性波数で二本のラマン線に分かれる。しかし強度値においてはピネン、カレンのように環の構造が複雑になると、強度値は変化しそれぞれのタイプに分けて考えるのは困難となり、Table I にあげたような基本構造あるいはその重ね合わせでラマン強度を取り扱ってゆくことはできないことがわかった。

4. 結 論

以上本研究では前報¹⁾に続いて、オレフィン化合物およそ60種につき $\nu_{\text{C=C}}$ に基づくラマンバンドの強度について検討し、以下のような結果を得た。

1. このバンドのラマン散乱強度は前報¹⁾カルボニル伸縮の振動のおよそ3-4倍大きい値であり、また置換基の構造別に値を整理してみると、その構造のタイプにより非常に一定性のよい値が得られ、さらに置換基の数が増すごとに強度値も増大した。これは構造解析に有効であると考えられる。

2. 極性基を含むオレフィンでは、ヒドロキシル基はなれて存在する化合物においてはオレフィン炭化水素より低い値を示した。その他の官能基の場合については今回は試料の関係ではほとんど検討できなかったが、さらに測定、検討が必要であると考えている

3. ジエン化合物では共役ジエン化合物が非共役ジエン化合物の数倍も強度が増大した。これは共役効果が

きく影響したものと考えられる。

4. アクリル酸, メタクリル酸エステル類においては共役効果の影響が強度値に現われなかった。この事は一般にラマン強度が共役効果に敏感であることも考えると、めずらしい現象であると言える。この原因については、現在の所ははっきりしたことは何も言えないが共役の一方の相手であるカルボニル基の伸縮振動のラマン強度が共役効果により敏感に変化することと対照的であり、今後の検討課題である。

5. 環構造をもつものでは、基本構造の強度、あるいは、その重ね合せて、そのラマン強度を考えられる場合があること、そのような単純な取扱いができない場合もあることがわかった。

以上を総合して考えると、ここで得られた実験結果は、 $C=C$ を含む化合物についてラマン法による官能基分析法を適用する場合に有効な指針を与えるものと言える。

文 献

- 1) 樋口精一郎, 佐久間徹夫・田中誠之, 分光研究 28, 84 (1979).
- 2) T. Shimanouchi, J. Phys. Chem. Ref. Data 2, 225 (1973); T. Shimanouchi, *ibid.* 3, 269 (1974).
- 3) F.R. Dollish, W.G. Fateley, F.F. Bentley: Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds (Wiley-Interscience, New York, 1973).
- 4) S.K. Freeman: Applications of Laser Raman Spectroscopy (Wiley-Interscience, New York, 1974).
- 5) E.D. Schmid and B. Brosa: Advances in Raman Spectroscopy (Heyden & Son, Ltd., London, 1973), ed. J.P. Mathiew, p. 569.
- 6) E.D. Schmid and B. Brosa: Berichte der Bunsen-Gesellschaft 75, 1334 (1971).
- 7) A.V. Bobrov and Kh. E. Sterin: Opt. Spektrosk. 15, 130 (1963).
- 8) E.D. Schmid and B. Brosa: J. Chem. Phys. 56, 6267 (1972).
- 9) E.D. Schmid and B. Brosa: *ibid.* 58, 3871 (1973).