譯 文

クロ、ブレン及びイソブレン重合行程中の ラマン・スペクトルの變化

A. Gantmacher & S. Medwedew

Acta Physicochimica U. R. S. S. 1942. 16. 1-11

金子 秀 男 譯

(註)大東亞戦争後入手の貴重な文献の一、我々は合成ゴム及び天然ゴムの神祕と共に、ソ聯の持つ科學的底力の謎を解くべきである。ラマン效果の定義(岩波理化學辭典)を参考まで附記する——無色透明の物質に水銀燈、ヘリウム管等の一定波長の光を當てゝ刺戟すると、その散亂光中に刺戟光と同じ波長の光の外に、螢光又は共鳴輻射でなく、投射光と異つた波長のスペクトル線が現はれる。振動數 ν_0 の單色光で刺戟すると其スペクトルには： $\nu_0 \pm \Delta\nu_1, \nu_0 \pm \nu_2 \dots$ なる振動數の線が現はれる。之等をラマン線と云ひ、斯る現象をラマン效果、これに依つて現はれるスペクトル線をラマン・スペクトルと云ふ。ラマン效果は分子内の原子群の固有振動が見出させるので、分子の構造を研究するに重要である。

原文英語、譯語の二、三に就ては同室の久保田力氏の御教示を受けた。

1. 緒 言

クロ、ブレン及び其重合物の構造をラマンスペクトルの方法で研究する事は Perumova⁽¹⁾ 及び久保田力⁽²⁾ の兩氏に依つて先鞭が付けられてゐる。然し、是等の結果には寧ろ相反する様なデータが擧げられてゐる。Perumova に依ればクロ、ブレンのラマン效果は重合行程中實際的に殆ど變化しない。最も有意義と思はれる事は $C=C$ に對する振動に相當する 1620cm^{-1} が 1626cm^{-1} に移動した事である。更に又スペクトルに於ける背景地 (back ground) の強度が重合中に増加し、全體的にカブリを生ぜる如き現象が認められたと報じてゐる。然して Perumova 氏は此連續的背景地發生の假設として重合分子の生成に依るものなる事を提言してゐる。

一方久保田氏のデータは本質的に之と異つたもので、重合中に於て液體から固體へ變化するに當り、單量體の $C=C$ 振動數たる 1628cm^{-1} の若干減少する事實を認めた。そして、新に強度の稍低い、約 1658cm^{-1} に相當する線即ち重合物の $C=C$ 結合を意味するものが表はれたのである。而して久保田氏に依ると、 1628 と 1658cm^{-1} の振動數の強度比の僅少な點から判斷し、クロ、ブレンの見掛的な固化、少くとも其の初期に於ては重合は普通の不飽和結合に依るものでなく、ヴァンデルワールス (Van der Waal's) の力に依つて物理的に結合されたものであらうと述べてゐる。

重合中にクロ、ブレン單量體が如何に變化するかをラマン效果より窺ふ事は興味深い事である。本著者は更に之を天然ゴム單量體イソブレンのベンゼン及び四鹽化炭素溶液中に於けるラマン效果よりその重合中の變化、特にクロ、ブレンと異つた非極性單量體の、影響に就て比較の意味で本研究を進めたものである。

2. 實 驗 の 部

1. 調査資料及び精製法

(a) **クロ、ブレン** 工業的に製造したクロ、ブレンを窒素氣流中で 290 mm の減壓下で蒸溜を行ひ、熔融鹽化カルシウムで、奪水處理後、Podbilniak の精溜器⁽³⁾ に掛ける。眞空蒸溜で得られた精製クロ、ブレンを集め一定の容器に收容してからラマンスペクトルを撮影する。この際重合誘導劑 (initiator) として過酸化ベンゾイルを約 0.5% 添加して置く。重合は 40°C 及び室温で夫々行つた。又同時に過酸化ベンゾイルを加へず、容器中に封入された酸素の影響に就ても實驗を行つた。

(b) **イソブレン** イソブレンをトリメチルエチレンより分離するに當つては、兩者混合物を鹽化第一銅 (CuCl) で處理する。即ち兩者の錯化合物を夫々形成せしめ、之を加熱する時は、トリメチルエチレン丈が分解されるのでイソブレンと分離出来る⁽⁴⁾、(譯者註——Trimethyl ethylene $C(CH_3)_2=CH-CH_3$ は普通イソブレンと同時に生成する。然しその B. P. が 38°C でイソブレンの 34°C に近く、普通蒸溜では其分離が困難である)。扱てトリメチルエチレンを含まぬイソブレンは、鹽化カルシウムを加へ奪水後ポトビニアック (Podbilniak) の精溜塔を用ひ、窒素氣流中で精溜し、眞空でラマン測定用の硝子容器に收め、1% の過酸化ベンゾイルを加へて封管する。この容器は 70°C の恒温槽中に入れ、數日間の重合を行はしむるのである。

2. 試料及び實驗

クロ、ブレン及びイソブレンの重合中の色々の段階で試料を取出し、ラマンスペクトルを撮影するのであるが、同時に高度の眞空で該試料を乾燥して單量體を追出し、重合度をその都度決定して置いた。

著者が第一に知り得た事は、重合が相當進んで行つてもスペクトルの背景地が Perumova 氏の指適せる様に、連續的に強度を増加する事が認められなかつた。只この際重合の進むにつれ收縮が起り、試料中に氣泡の生じて來る現象を観察し得たが、此氣泡こそスペクトルに附隨する反射光線の強度を増加せしめ従つて背景地の連續的カブリの原因を作るものであらう。著者は之に對し工夫を加へ、100% 重合させても少しも氣泡を作らぬ如き方法に成功した。かゝる場合にはラマンスペクトルの背景地の連續的カブリを毫も示さぬ事を確め得たのである。即ち重合收縮の際、硝子壁から重合物を離れ易くし、容器と重合物表面との間に空隙をつくる様にすればよい、この際重合は常溫で行ふ。然して重合生成物は緻密な、透明な棒狀で氣泡は少しも含まれてゐない。

重合物の不活性溶媒 (例へばベンゼン及び四鹽化炭素) 中のラマン效果に就ても研究を行つた。かゝる試料を調製する爲には、高度眞空を使つて單量體を完全に除去してから溶液にしたのである。又更にメタノールの如き沈澱劑によつて分離せる重合物の研究も併行してやつた。かゝる溶液法に適せる非常に溶解度の大きいクロ、ブレンの重合方法としては、テトラリンの水素過酸化物 (Hydro peroxide) を用ひ、重合度は 30% を超えざる様調節した。

實驗結果は第 1 及び 2 表にまとめた。

クロ、ブレン重合物の不活性溶媒中のラマンスペクトルを撮る時は濃度の低い事が望ましい條件である。從

つてその精度は稍落ちる。即ち重合物自體のラマン効果を撮つたデータがクロ、ブレン分子の周期特性を示すものとして重要視さるべきで前者は之が参考ともすべきものに止める。

第 1 表

クロ、ブレン及重合物のラマン・スペクトル

ク ロ 、 ブ レ ン			30%重合物を	クロ、ブレン	クロ、ブレン
文 献 値		著 者 値	含めるクロ、	重合物を溶媒	100% 重合物
Perumova	久保田 力		ブレン単量體	中に溶かせる	(固體)
ν_{cm}^{-1}, I	ν_{cm}^{-1}, I	ν_{cm}^{-1}, I	ν_{cm}^{-1}, I	ν_{cm}^{-1}, I	ν_{cm}^{-1}, I
3104	3113 (5b) e	3109 (2)	3108 ($1\frac{1}{2}$)	-	-
3070	-	-	-	-	-
3006	3015 (6) e	3018 (4)	3018 (4)	-	3025 (2)
2967	-	-	-	2951 ($\frac{1}{2}$)	2955 (1)
-	-	-	2913 ($1\frac{1}{4}$)	2910 ($1\frac{1}{2}$)	2915 (4)
-	-	-	2842 (1)	2845 ($\frac{1}{2}$)	2842 (1)
1620	1628 (15) e.k	1628 (10)	1657 (3) 1629 (10)	1657 (5)	1658 (10)
1574	1581 (4) e	1583 (2)	1585 (2)	-	-
1468	1526 (1) e	-	-	-	-
1411	1417 (6) e	1418 (5)	1437 (1)	1432 (1)	1435 (4)
-	-	-	1419	-	-
-	1381 (1) e	1383 (1)	1380 (1)	-	-
1334	1359 (0) e	1359 (1)	1358 ($\frac{3}{4}$)	1341 ($\frac{3}{4}$)	1340 (3)
1279	1287 (7) e	1286 (5)	1287 (5)	1282 ($\frac{1}{2}$)	1283 ($2\frac{1}{2}$)
1206	1214 (3) e	1215 (2)	1214 (2)	1220 ($\frac{1}{2}$)	1215 ($1\frac{1}{2}$)
-	-	-	-	1171 ($\frac{3}{4}$)	1167 (1)
-	-	-	1111 ($\frac{3}{4}$)	1113 ($\frac{1}{2}$)	1107 ($1\frac{1}{2}$)
1006	1020 (2) e	1018 (1)	1019 ($1\frac{1}{2}$)	1001 ($\frac{3}{4}$)	1005 (5)
-	923 (2b) e	921 (2)	922 (2)	922 ($\frac{1}{2}$)	908 ($\frac{3}{4}$)
-	882 (2b) e	880 (1)	886 (1)	-	-
722	735 (0) e	735 (0)	735 (0)	-	-
620	629 (6) e	630 (6)	630 (4)	587 ($\frac{1}{2}$)	587 (2)
514	518 (4) e	520 (3)	520 (3)	508 ($\frac{1}{2}$)	500 (1)
435	387 (3) e	388 (2)	384 (2)	-	-
(242)	249 (4b) e	250 ($1\frac{1}{2}$)	249 (2)	-	260 (1)
-	158 (1b) e	-	-	-	-

(附 記)

ラマン線光度の測定はマイクロ光度計を使用し、10 目盛のスペクトル曲線より求む () の数字は其強度を示す、但し (15) は特に強度大なる事を意味す e 及び k は光源水銀ランプの使用を示す。

第 2 表 イソブレン及重合物のラマン・スペクトル

イ ソ ブ レ ン			38%重合物 を含めるイ ソブレン單 量體	61% 同 左	イソブレン 重合物を不 活性溶媒中 に溶かせる もの	天然ゴム (固體)
Gehman & Osterhoff (5)(6)	Dadiou & Kohlrausch (7)	著 者	$\nu_{cm^{-1}}$	$\nu_{cm^{-1}}$	$\nu_{cm^{-1}}$	$\nu_{cm^{-1}}$
-	3083 (3)	3092 (2)	3089 (2)	3090 (2)	-	-
3012 (8)	3010 (5)	3012 (7)	3015 (6)	3011 (6)	-	-
2986 (2)	2983 (1)	2985 (1)	2986 (1)	2983 (1)	-	-
2930 (2)	2920 (2)	2931 (1½)	2932 (2)	2931 (2)	-	-
2908 (2)	—	2906 (2)	2910 (2)	2906 (2)	2917 (1½)	2915 (9)
2864 (1)	-	2864 (½)	-	2853 (1)	2851 (1)	-
-	—	—	1666 (3)	1665 (5)	1665 (5)	1670 (15)
1640 (15)	1636 (10)	1637 (15)	1636 (10)	1637 (10)	—	-
-	-	-	-	-	1542 (1)	-
1426 (8)	1420 (5)	1425 (6)	1422 (4)	1424 (5)	1430 (2)	1446 (7)
1388 (2)	1380 (1)	1385 (1)	1379 (1)	1383 (1)	1377 (1½)	1379 (7)
-	-	-	1330 (½)	1330 (½)	1327 (2)	1302 (1)
1296 (8)	1291 (5)	1290 (7)	1286 (5)	1290 (7)	1279 (2)	1230 (1)
-	-	-	-	1105 (¾)	1103 (1½)	1105 (1)
1070 (6)	1070 (4)	1067 (5)	1066 (4)	1066 (4)	1041 (1½)	1017 (1)
992 (3)	994 (2)	993 (2)	990 (1½)	992 (1½)	998 (2)	-
952 (6)	954 (4)	951 (4)	948 (5)	951 (3)	943 (0)	938 (1)
901 (5)	899 (3b)	903 (5)	904 (4)	904 (1½)	908 (0)	910 (1)
778 (3)	779 (2)	777 (3)	776 (1½)	776 (1½)	—	860 (1)
-	—	—	-	590 (0)	590 (0)	660 (1)
529 (6)	530 (4)	531 (4)	526 (4)	529 (4)	—	-
423 (3)	423 (2)	425 (2)	423 (1)	423 (2)	431 (1)	-
286 (2)	289 (1)	283 (1)	281 (½)	271 (1)	—	-

3. 結 果

第 1 表及び 2 表の實驗結果より次の如き事實が推定出来る、クロ、ブレン或はイソブレンに於て各重合物が單量體と共存する場合のラマンスペクトルは、固有の共軛二重結合に依る $C=C$ 振動數——クロ、ブレンの場合は 1630cm^{-1} 、イソブレンの場合には 1640cm^{-1} ——の外に重合に依つて新に發生する處の振動數即ちクロ、ブレンの場合は 1660cm^{-1} 、イソブレンの場合は 1665cm^{-1} に夫々相當するものがある。之は重合物中の單獨二重結合の存在を示すものである。後者の振動數は重合に依つて其光度を増加して行くに對し、前者の共軛二重結合の振動數に相當するものゝ光度は漸時減少して行く。然るに重合がずつと進行して 50% 以上になると、單獨二重結合の方の光度が減少して、共軛二重結合の弱められ行く光度よりも更に光度が低下する現象が見られる。この一見不可思議な事實は次圖の如く、重合中に二重結合が次第に消失して行く事に原因する。

重合物の振動数を更に特徴付ける爲には、單量體を含まぬ媒體中でラマンスペクトルの實驗を行ふ必要がある。

著者は第 1 表のデータを検討した結果二重結合が 1630 cm^{-1} より 1658 cm^{-1} に變化する (Shift) 以外に、スペクトル自體に根本的な變化の可成りある事を見逃さなかつた。其の一は單量體のスペクトル中に起る、二重結合の振動数が 100% 重合物のスペクトル中に全然認められぬ事である。そして新しい CH の振動数に相當する 2955, 2915 及び 2842 cm^{-1} が表はれ、不飽和炭化水素の特徴を示す 3108 cm^{-1} が無くなる事である。CH 原子核變形振動 $\delta_{\text{CH}}=1418$ は 1435 cm^{-1} に變化する。又他の $\delta_{\text{CH}}=1380$ 及び 1359 cm^{-1} の代りに新に 1340 cm^{-1} の振動の表はれる事も注目すべきである。

隣同志の炭素間の原子價振動 $\nu_{\text{C-C}}=1020$ が、 1005 cm^{-1} に減少するが其光度は著しく増加する。次で炭素と鹽素間の原子價振動 $\nu_{\text{C-Cl}}$ に相當する 639 cm^{-1} も 537 cm^{-1} に減少して来る。又變形振動の一たる $\delta_{\text{C-Cl}}=384\text{ cm}^{-1}$ は 100% 重合のクロロブレン中には最早表はれて來ない。

更にこの重合物は二つの新規の振動数 1167 (1) 及び 1107 ($1\frac{1}{2}$) をラマン波數中に加へる。前者の 1167 は明らかに CH 原子角の變形振動に依るものである、之は所謂“外部的”變形振動で CH 基が C-C 結合軸に對し、廻轉せんとする爲に生ずる。

後者の 1107 は C-C の原子價振動 (770-1100) と CH の外部的變形、振動 (800-1200) の間に相當する位置にあるものである。故に之は C-C 間の原子價振動と C-H 間の變形振動を共通に、或は直線的の合作條件として示すものと思はれる。

イソブレンの重合に於ても、ラマンスペクトルに根本的に多くの變化を與へる。第 2 表に見る如く著者のデータは Gehman 及び Osterhoff⁽⁵⁾⁽⁶⁾ のものとよく類似してゐる。

4. 結 果、概 評

クロロブレン及びイソブレンに於て重合物の二重結合の振動数は夫々の單量體分子中の 共範二重結合の振動数よりも遙かに大きい。二重結合 C=C の振動数は特徴あるものである、故に重合とはかゝる結合間の變化であると言へる。共範二重結合の振動数が獨立二重結合の夫に比して小さいのは、其が次の如き (1) 式と (2) 式の間一種の分子共鳴 (Resonate) がある事に原因する。

かゝる説明によれば二重結合の振動数は減少し、單結合の振動数は増加する事を意味する。上記の二種の構造の外に、クロロブレンに於ては其極性構造の爲

の如き構造が考へられ、之に依つても二重結合の振動数に影響を與へる事が考へられる。⁽⁸⁾

共鳴構造

の存在はブタジエンに於て電子廻折分析から得られる原子間距離のデータより證明された事實である。

ブタジエンに於て C—C 軸に對する自由廻轉數の著しい妨害はかゝる共鳴構造の存在に依つても亦證明出来るものである。

クロロブレンに於て重合物と單量體を比較する時、C=C の振動數が 1658cm^{-1} から 1628cm^{-1} に減少し、C—C の振動數が 1005 から 1020cm^{-1} に増加する事は前にも述べたが、重合物の 1005cm^{-1} の振動は單量體のものより著しく顯著で、重合により其の増加せる事を意味する。

イソブレンに於ても、重合體から單量體への轉移 (transition) に於て、二重結合の振動數が 1665cm^{-1} から 1640cm^{-1} に減少し、單結合の週期が、 1041 から 1067cm^{-1} に増加する。ブタジエンの二重結合の振動數は 1635cm^{-1} であつてイソブレンの夫、即ち 1637cm^{-1} に近似してゐる。斯の如く、ブタジエンに於て 2 の位置で CH_2 基を附加してもその振動には殆ど變化を與へぬ。

クロロブレン重合物に於て新しく CH の原子價振動が見られるのは重合に依つて鎖狀構造に原子價的變化が起きた證據である。

第 3 表の Nos. 4, 5, 6 に見られる如き、新しい CH の振動數 2842 , 2915 及び 2955cm^{-1} はクロロブレンの重合のラマンスペクトルに見らるゝ CH_2 基の特徴即ち夫が他のカーボンと單結合に依つて結ばれてゐる事を示す。即ちオレフィン族やデイエネ (di-ene) 炭化水素の如き CH_2 基が相隣れる炭素に二重結合で結ばれてゐるもの (第 3 表の Nos. 1, 2, 3) には全然缺けてゐる振動である。斯の如く、クロロブレンの重合に於て我々が既に指摘せる如く、かゝる炭素原子は單結合で結ばれる事は疑ひの無い事と言へる。

第 3 表

Nos.	炭 化 水 素	原子價 CH-振動數				
1	エチレン (液) ¹⁹	—	—	—	3000 (5)	3080 (3)
2	ブタジエン ⁷	—	—	—	3000 (5)	3090 (2)
3	クロロブレン	—	—	—	3018 (4)	3109 (2)
4	アミレン ¹¹	2863 (5)	2936 (5)	2967 (2)	—	—
5	ビペリレン ⁷	2849 (2)	2916 (4)	2998 (4)	—	3089 (2)
6	イソブレン	—	2920 (2)	2983 (1)	3010 (5)	3083 (2)

5. 文献データに對する批判

前述せる如く、Perumova 氏はクロロブレン重合に於てラマンスペクトルの變移 (Shift) は 1626 から 1620cm^{-1} であるとしてゐるが、我々の實驗から見るとこの結論は誤れるもので、その原因は恐らく、低重合物の含有に歸するものであらう。

第 1 表に於て見る如く、我々のデータは Perumova 氏より久保田力氏の夫によく一致してゐる。

尙 Perumova 氏は 435cm^{-1} のものを見出してゐるが、充分に光度の大きい振動數のもの 24270cm^{-1} が著者に依つて該スペクトル中に見出され其は $\Delta\nu_k=435\text{cm}^{-1}$ に相當するものと思はれる。然し夫が正確に 435 に相當するラマン波數であるか否かは疑問である。何となれば刺戟光線 (發起線) たる水銀の e 線によるラマン線從物 (Satellite) に相當するものは缺けてゐる。 24270cm^{-1} は恐らく 32023 の C 或は 3118 の q に依るものならんか。

兎も角、我々は Perumova 氏の言ふ如き連續的な背景地のボケは確實に否定する事が出来る。之は單量體中に多量の高重合物を含む場合、或は 100% の重合固體に就ても實驗せる場合も同様であつた。

久保田力氏は單量體中に重合物を含む即ち 溶液状態でラマンスペクトルを調べ新規の振動としては僅か一種の 1658 cm^{-1} を擧げてゐる。之を著者のデータより比較検討するに、二重結合の振動の變移の外に根本的な數々の變化が見逃されてゐた。之は低重合度の爲であつた爲である。この事は共軛二重結合と單獨二重結合の振動の光度の比較 [1630 (15), 1658 (3) cm^{-1}] からも想像の付く所である。この際注意すべきは單量體の存在で、之は重合物のスペクトルの特徴をまぎらはす恐れがあるので著者の如く、100% 重合物に依つて實驗する事が望ましい。

總 括

(1) クロブレン及びイソブレンが重合するに當り、單量體中の共軛二重結合に相當する振動數は、明らかに、單獨二重結合に相當する振動數へと増加す。而も前者の光度は減少すると共に、後者の光度は増加を示す。斯くして單結合の數が重合物中に増加して來ると、單量體中の單結合の振動數 1005 cm^{-1} も著しく其の光度を増大する。

(2) 重合物の量が増して 50% 以上になつても共軛二重結合の振動が單獨二重結合の光度よりも大きいのは、重合の進行と共に後者の二重結合が消失して行く爲である。

(3) クロブレン及びイソブレン重合物のラマンスペクトルは單量體の夫と異なる。重合物分子の振動數の眞の特徴を見出す爲には單量體の含まれてゐないものに就て實驗しなければならぬ。

(4) 重合が相當進んでもスペクトルの背景地に連續的なボケの増加を示す事は無い。

(附記) 本研究に當り、懇切なる御教示を賜つた M. W. Wolkenstein 及び J. K. Syrkin の兩氏に感謝する。

引 用 文 獻

(1) Perumova, <i>J. Phys. Chem. (Russ.)</i> , 1940. 14 , 346.	58 , 215
(2) 久保田力, <i>Bull. Chem. Soc. Japan</i> , 1938. 13 , 678; マツダ研, 14 , 4. (昭 14)	(7) Dadiou and Kohlrausch, <i>Chem. Ber.</i> , 1930. 63 , 1657
(3) Medwedew, Chilikina and Klimenkov, <i>J. phys. Chem. (Russ)</i> , 1939. 13 , 1192.	(8) Prileshajewa, Syrkin and Wolkenstein, <i>J. Phys. Chem. (Russ)</i> . 1940. 14 , 1396.
(4) Margaritova, 講演 (Diss) Inst. of the Technology of fine Chemicals.	(9) Bradacs and Rahovec, <i>Z. Physik. Chem.</i> , 1940. B. 48 , 63.
(5) Gehman and Osterhoff. <i>J. A. C. S</i> , 1935. 57 , 1382.	(10) Daure, <i>Ann. de Phys.</i> , 1929. 12 , 375.
(6) Gehman and Osterhoff <i>J. A. C. S</i> . 1936.	(11) Bonino and Brüll, <i>Gazz. Chim. Ital.</i> , 1929. 59 , 660.

Karpov 物理化學研究所、モスコ

(受付) 1941 年 6 月 16 日