

報 文

赤外スペクトルによるアルコール
の水素結合効果と振動帰属

黒岩 清*，藤田桂一*，田川 満**

1. 緒 言

水素結合によるアルコールの振動帰属は今迄かなり多くの報告があるが、それらはほとんど $1\text{ }\mu$ ~ $4\text{ }\mu$ 領域の OH 伸縮振動^{1) 2) 3)} で検討されている。しかしアルコールの変角振動領域の研究はあまり報告されていない。

OH 変角振動の帰属は水素結合、回転異性、 CH_2 とのカップリング、CH とのカップリング、C - C 結合とのカップリングなどの効果が含まれているため振動帰属が複雑であり OH 伸縮振動の帰属ほど容易ではない⁵⁾。我々は水素結合による OH.def.vib が現れる 1500 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} 領域における Undeuterated と deuterated のアルコール類を検討した。同時に C - O skelt.str の帰属も行ったので報告する。

2. 実験方法

42 種のアルコールを用い、100% および各種の濃度 (CCl_4 溶液) における水素結合効果、相関強度を測定した。15 種の試料は D_2O にて重水素交換を行い、各種濃度にて OH OD の変化とそれに共なう水素結合の強弱、波数シフト、吸収強度の変化も同時に測定した。用いた赤外分光光度計は日立 EPI - G₂ 型 Double Beam grating と日立 225 型 Double Beam grating で $4000\text{ ~}400\text{ cm}^{-1}$ 領域を測定した。液体セルは KRS - 5、1 mm セルと 2 mm セルである。

3. 結果と考察

3 - A Primary alcohol の振動帰属

メチルアルコールからデカノールまでの赤外スペクトルは 100% と各種濃度の四塩化炭素溶液でだんだんと水素結合を消失させて測定した。Hexanol - 1 より

り炭素数の多いアルコールのスペクトルはほとんど吸収位置が同じで CH_2/CO の比率のみが異なる (Fig.1 参照)。

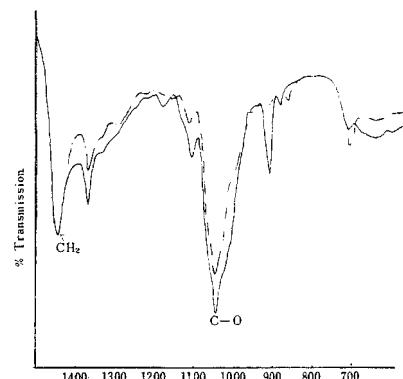


Fig. 1 FREQUENCY(cm^{-1})
Infrared spectra of Hexanol-1 (—) and Decanol-1 (---)
(as 20% solution in CCl_4)

100% Pure liquids から希薄溶液までの測定によって第一アルコールで共通するスペクトルは 3330 cm^{-1} 附近、 1420 cm^{-1} 附近、 1340 cm^{-1} 附近、 1100 cm^{-1} 附近、そして 650 cm^{-1} 附近で、これらの全ての吸収は OH group の会合バンドに帰属される (表 4 参照)。一方希薄溶液にて会合バンドを消失させると新たに、モノマーバンドが 3640 cm^{-1} 附近、 $1330\text{ ~}1200\text{ cm}^{-1}$ 領域、 1020 cm^{-1} 附近 (全ての第一アルコールではない) に認められる (Fig.2 参照)。

会合バンド 1420 cm^{-1} 附近と 1340 cm^{-1} 附近の吸収 OH in - plane def の理論値 1360 cm^{-1} が CH_2 wag とカップリングしてスプリットしたのである。これは希薄溶液において 1340 cm^{-1} 附近と 1420 cm^{-1} 附近的吸収強度が弱くなり、これに反して 1370 cm^{-1} の吸収は強く、幅広くなることにより実験的にも立証される。エタノールと n - プロピールアルコールの場合を Fig.3 に示し

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

** 門司税關分析室 北九州市門司区西海岸通り

報文 赤外スペクトルによるアルコールの水素結合効果と振動帰属

1450 cm⁻¹ ~ 1300 cm⁻¹ の領域は CH₃, CH₂ の変角振動が存在するため, OH のカップリング現象を区別する事が困難であるように考えられるが, 理論計算, および各種濃度での測定によって吸収の帰属が可能となる。エタノールでは Fig.5 の如きスペクトルを示し, CH₃ group が CH₂ rock とカップリングして 1080 cm⁻¹ (OH との会合も存在する), CH₂ group は CH₃ rock とカップリングして 1410 cm⁻¹ と 1350 cm⁻¹, OH group は CH₂ wag とカップリングして 1410 cm⁻¹ と 1280 cm⁻¹ となる。

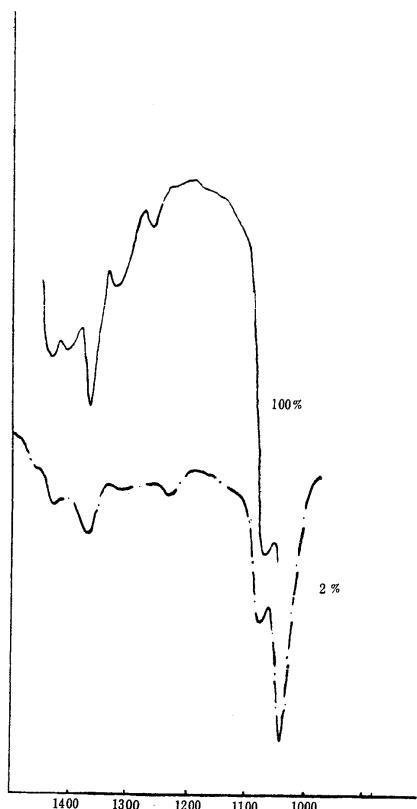


Fig. 5 Frequency(cm⁻¹)
Infrared spectra of Ethanol in the region 1500–1100cm⁻¹.

一方 1100 cm⁻¹ 附近のシャープな吸収は濃度減少と共に強度が弱くなる (Fig.6), このことよりこの吸収バンドは OH 水素結合とも関係している。また水素結合による立体構造においてカップリングを起すことができるようになるとも考えられる。

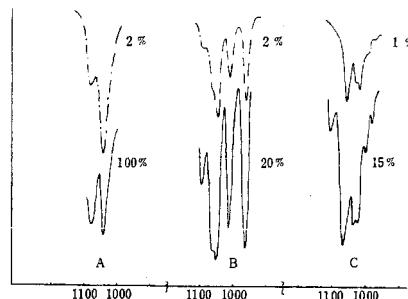


Fig. 6 Frequency(cm⁻¹)
Infrared spectra of primary alcohols in the region 1100–1000cm⁻¹
A: Ethanol. B: n-Propyl alcohol, C: n-Butanol.

CH₃OH では CH₃ group と OH Bend とカップリングして 1120 cm⁻¹, C₂H₅OH では CH₂ group と OH Bend, CH₃ とのカップリングして 1080 cm⁻¹, 更に炭素数が多くなると CH₂ と OH と C-C chain とカップリングし 1100 ~ 1110 cm⁻¹ で一定となる。モノマーバンドは第2, 第3アルコールに比較し吸収強度が弱い, このことは第一アルコールの水素結合が最も強いと考えられる。

3-B 重水素化した Primary alcohol の振動帰属

重水素化したアルコールは会合, モノマーの OH バンドは D 化によって全てその位置から全て消失する, すなわち OH モノマーバンド 3640 cm⁻¹ は 2670 cm⁻¹ に OD モノマーバンドとなって低波数側にシフトする, 一方会合 OH は 3330 cm⁻¹ から会合 OD バンドとなって 2460 cm⁻¹ にシフトする。

これは同位元素で置換しても結合にあずかる力の定数 (k) にはほとんど変化を与えず, 質量の増加のみによる振動数の変化が現れる。

重水素置換による吸収位置の移動は次の式で証明できる。

$$\mu_{XH} = \frac{m_X m_H}{m_X + m_H} \quad \mu_{XD} = \frac{m_X m_D}{m_X + m_D}$$

$m_H = 1 \rightarrow m_D = 2$ とすると

$$\mu_{XH} = \frac{m_X \cdot 1}{m_X + 1} \quad \mu_{XD} = \frac{m_X \cdot 2}{m_X + 2}$$

$$V_{XH} / V_{XD} = \frac{\sqrt{\frac{1}{\mu_{XH}}}}{\sqrt{\frac{1}{\mu_{XD}}}} = \sqrt{\frac{2 + 2m_X}{2 + m_X}}$$

この式で V_{OH}/V_{OD} は 1.37, 近似的に $\sqrt{2}$ である, このように OH 基に帰属される吸収スペクトルはすべて質量効果により低波数側にシフトする, 例えばメタノールは 3640 cm^{-1} 2670 cm^{-1} にシフトし V_{OH}/V_{OD} は 1.36, エタノールは 1.34, プタノールは 1.37 と伸縮振動は計算値とよく一致する。一方 OH 变角振動では会合バンド, モノマーバンドともに一致とならず(表3参照)複雑なカップリング現象を示している。会合バンド 1420 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} そして 650 cm^{-1} は D 化によって 1250 cm^{-1} 附近, 940 cm^{-1} 附近そして 470 cm^{-1} ¹⁶⁾ 附近にシフトする, 例えば CH_3OD (940 cm^{-1}), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ (940 cm^{-1}), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OD}$ (950 cm^{-1}) となり, OH モノマーバンド($1200\sim1330\text{ cm}^{-1}$)は D 化によって $865\sim940\text{ cm}^{-1}$ 領域へシフトする, 例えば D-Methanol は 865 cm^{-1} , D-Ethanol は 890 cm^{-1} , D-hexanol は 910 cm^{-1} となる(Fig.7)。

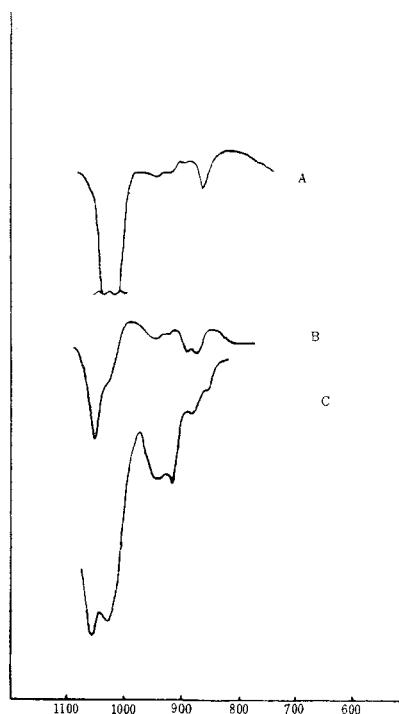


Fig. 7 Frequency(cm^{-1})
Infrared spectra of D-Methanol(A), D-Ethanol(B) and D-Hexanol-1(C) in the region $1000\sim800\text{cm}^{-1}$

OD...O 結合は D-Ethanol, D-hexanol で 1135 cm^{-1} に弱くみとめられる。

3-C Secondary alcohol の振動帰属

第二アルコールは Branched Primary alcohol のスペクトルと類似する, すなわち n-primary alcohol と類似し 1395 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 650 cm^{-1} に吸収バンドがある。

Fig.8 のイソプロピルアルコールではモノマーバンド

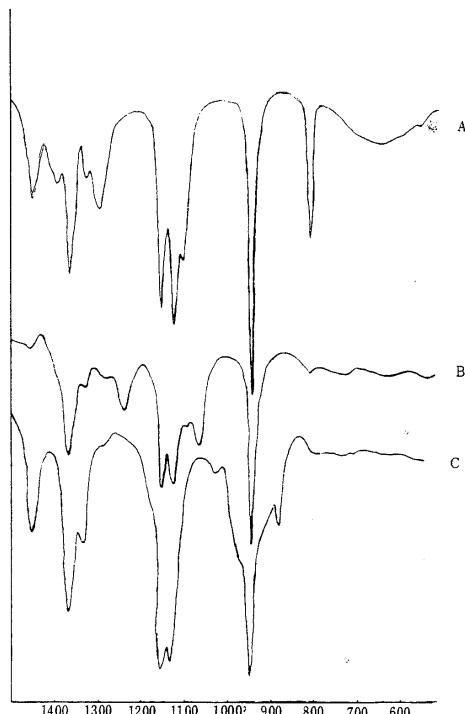


Fig. 8 Frequency(cm^{-1})
Infrared spectra of isopropyl alcohol.
A: pure liquid, B: 4% solution in Ccl_4 .
C: Deuterated.

が 1240 cm^{-1} と 1070 cm^{-1} にあり, これは第二ブチルアルコール, pentanol-2, pentanol-3, Heptanol-4, 3 Methyl-Butanol-2 における同様である。第二アルコールの OH group 变角振動は 1370 cm^{-1} であるが CH Bend とカップリングして 1395 cm^{-1} と 1300 cm^{-1} にスプリットする。

モノマーバンドの吸収強度は Fig.2 でわかるように第一アルコールより強く, 第三アルコールより弱い。

イソプロピルアルコール骨格振動は理論値 1050 cm^{-1} であるが CH_3 rock とカップリングして 960 cm^{-1} と 1155 cm^{-1} にスプリットしている。また 1380 cm^{-1} 附近には $\text{C}-\text{CH}-\text{C}$ 構造中の CH の吸収も含まれている。D 化したイソプロピルアルコールは Fig.8-C の如くで OD...O 結合は 1030 cm^{-1} と 960 cm^{-1} に弱く現れる。これは構造的に

報文 赤外スペクトルによるアルコールの水素結合効果と振動帰属

水素結合が作りにくいと考えられる。

3-D Tertiary Alcohol の振動帰属

第三級アルコールは少し異なり 1420 cm^{-1} 附近の吸収と 1340 cm^{-1} 附近的吸収は認められず, OH group の理論値, 1350 cm^{-1} は C - C stretch とカップリングを起し 1370 cm^{-1} と 1195 cm^{-1} とスプリットしている。 1195 cm^{-1} の吸収は 1200 cm^{-1} の C - O skelt. str と接近しているが希薄溶液で測定し比較すると容易にわかる。モノマーバンドは 1315 cm^{-1} に認められ, 1200 cm^{-1} ~ 1300 cm^{-1} にはモノマーバンドがなく, その代り -C- に帰属される吸収が 1240 cm^{-1} 附近にある (この吸収は D 化しても変化しない)。他のモノマーバンドは 1135 cm^{-1} にもみとめられる。(Fig.9)

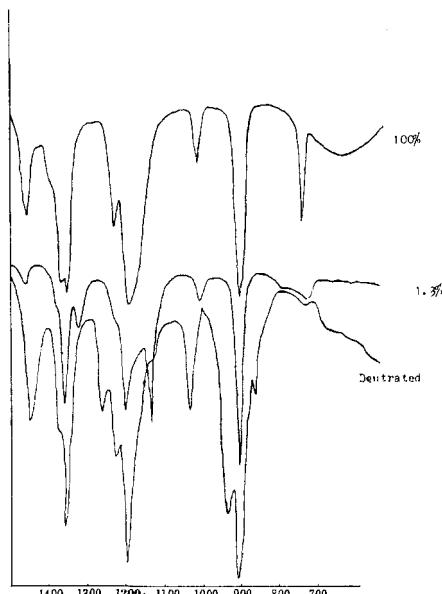


Fig. 9 Frequency(cm^{-1})
Infrared spectra of Tert. Butyl alcohol.

この傾向は 2 - Methyl - Butanol - 2, 2Methyl - Hexanol - 2 にも同様にみとめられる。 CH_3 基とのカップリングによる吸収バンドは 1370 cm^{-1} に認められるのはメタノールのカップリングと類似している事はその構造からも明らかである。

3-E C - C - O - skelt. str の振動帰属

OH による吸収帰属は以上の如く, 希薄溶液や D 化

の測定によって, その吸収変化から帰属されるが, それ以外の吸収バンドは C - O 振動に帰属される。この C - O 振動は希薄状態, 重水素化によって変化せず一定の吸収位置を示している。図 10 の如く, $\text{rc} - \text{o}$ は隣接する C - C 結合の $\text{Rc} - \text{c}$ とカップリングを起し同位相振動と逆位相振動, 双極子能率の大きい逆位相振動が高波数側となり, 分子全体の分極率の変化を共なう同位相(ラン活性)より吸収強度が強い。測定の結果は表 1 の如くである。

Fig.10 アルコールの振動

Table 1 Frequencies of C - O skelt str. of Alcohols.

	同位相(cm^{-1})	逆位相(cm^{-1})
Methanol	910	1030
Ethanol	880	1050
n-Propyl alcohol	885	1050
n-Butyl alcohol	845	1060
iso Butyl alcohol	815	1035
Pentanol- 1	835	1050
iso Amyl alcohol	830	1050
Hexanol- 1	885	1050
Heptanol- 1	870	1050
Octanol- 1	885	1050
Decanol- 1	880	1050
iso Propyl alcohol	840	1130, 1155
sec Butyl alcohol	905	1115, 1140
Tert. Butyl alcohol	740	1200

このように Primary alcohols では 1050 cm^{-1} 附近に Ant-ism, 880 cm^{-1} 附近に Sym. の吸収が存在し, ほぼ一定である。

しかし Secondary Alcohols と Tertiary alcohols はカップリング現象のため高波数側にシフトする。例えば

$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$ 構造中では CH_3 rock とカップリングし 960 cm^{-1} と 1155 cm^{-1} にスプリットし, $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ 構造中ではさらに複雑となり CH_3 rock とカップリングし 1200 cm^{-1} と 910 cm^{-1} に OH Bend とカップリングして 1380 cm^{-1} と 1160 cm^{-1} にスプリットする。その他のアルコール類の Skelt. str は次の表 2 にまとめた。

Table 2 Observed Frequencies of C-O str. of alcohols.

RCH_2OH	cm^{-1}	$R' > CHOH$	cm^{-1}	R'
$R = \text{C}_6\text{H}_5$	1010	$R = R' \text{C}_6\text{H}_5$	1015	$R'' \Rightarrow COH$
$R = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-$	1010	$R = \text{C}_6\text{H}_5\text{R}'=\text{CH}<\text{CH}_3$	1020	$R'' = R'=\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$
$R=\text{CH}=\text{C}-$	1020	$R = \text{C}_6\text{H}_5\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$	1040	$\text{R}''=\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$
$R=\text{CH}_2\text{F}-$	1030	$R=R'\text{CH}_2\text{Cl}$	1050	$R'=\text{CH}_3, R''=\text{C}_2\text{H}_5$
$R=\text{NH}_2\text{CH}_2-$	1040	$R = \text{C}_6\text{H}_5\text{R}'=\text{CH}_3$	1075	$R'' = \text{C}_6\text{H}_5$
$R=\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-$	1060	$R=R'\text{C}_2\text{H}_5$	1102	$R'=\text{CH}_3, R''=\text{C}_2\text{H}_5$
$R=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-$	1060	$R=\text{CH}<\text{CH}_3$ $R'=-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	1115	$R''=\text{CH}_2-\text{CH}<\text{CH}_3$
$R=\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-$	1065			$R'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{CH}_3$
$R=\text{HC}-\text{NH}-\text{CH}_2$ \parallel O	1065			1200
		$R=R'-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	1090	
		$R=R'-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$	1165	
		cyclopropano		1205

表2からわかるように、B位への官能基の附加によってC-O strがかなりシフトする事は、この吸収がC-O str Vibでなく焼接C-C結合を含む骨格振動であることがわかる。

このような理由によって一級アルコール 1050 cm^{-1} ,
 二級アルコール 1100 cm^{-1} , 三級アルコール 1150 cm^{-1}
 というような報告²⁾⁷⁾は一応の目安を与えるにすぎない。

4. 結論

これらの結果から次のことが明らかになる。

1. 650 cm^{-1} 附近の吸収は $\text{RCOO}\cdots\text{O}$ グループ中の H 原子による面外変角振動であって, D 化により 470 cm^{-1} 附近にシフトする会合バンドである。この吸収強度は炭素数が少なく、濃度のこい方が強い。
 2. カップリングによる OH 面内変角振動は 1500 cm^{-1} 附近と 1300 cm^{-1} に 2 本認められ, D 化によって 1250 cm^{-1} 附近と 1040 cm^{-1} ~ 920 cm^{-1} 領域にシフトする, 一方モノマーバンドは 1330 cm^{-1} ~ 1200 cm^{-1} から 930 cm^{-1} ~ 865 cm^{-1} にシフトする。
 3. $\text{C}-\text{O}$ stret. Vib は希薄溶液, D 化によって波数シフトを起さない。すなわち OH 又は $\text{OH}\cdots\text{O}$ 結

合とは関係していない。この振動は第一アルコールで C - C 結合, 第二アルコールで $\text{CH}_3 > \text{CH}$ skelt (1170, 1150 cm^{-1} の 2 本) とカップリングを起し 1155 cm^{-1} と 1130 cm^{-1} に 2 本となる。第三アルコールは $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_3$ skelt 1250 cm^{-1} と C - O stret がカップリングを起して 1200 cm^{-1} となる, そのために第一, 第二, 第三アルコールと基本的には高波数側にシフトする。第二のファクターとして

位の官能基効果によって更に波数シフトを起す。(Table2 参照)

Table2 に示したように骨格振動は大きく変化し, 第一, 第二, 第三の領域中に各々交互し帰属が複雑となる, そのために第一分類として第一, 第二, 第三の分類をしなければならない, そのためには第二アルコールの $-\text{CH}-$ 構造中の CH 振動 1340 cm^{-1} (D 化によって不变) と第三アルコールに含まれる $-\text{C}-$ (1240 cm^{-1}) 構造を検討し, 第二分類として官能基の影響を考えるべきである。一般にアルコールは I 効果⁸⁾ のみと報告されているが, 明らかに二重結合を有するものは M 効果のため低数数側にシフトをしている(表 2 参照)。しかしこのシフト関係は電気陰性度の如きものばかりでは説明でき

報文 赤外スペクトルによるアルコールの水素結合効果と振動帰属

ない。

例えば 1 - Amino Ethanol と 2 - Aminoethanol を比較すると前者はエタノールより 10 cm^{-1} 高波数 (1060 cm^{-1}) で後者は -10 cm^{-1} (1040 cm^{-1}) であり, また 2 - Bromoethanol は $+20 \text{ cm}^{-1}$ (1070 cm^{-1}), 2 - chloro ethanol は -20 cm^{-1} (1030 cm^{-1}) となり, 電気陰性度のみでは説明がつかない, そのためには O - H と 電子結合, 極性基による吸引, 反撥効果による立体構造の検討, さらには主鎖に対する OH や C - O の誘導能率等を考えなければならない。

5. アルコール類の会合, モノマーの OH, OD についての V_{OH}/V_{OD} の比, 吸収位置, そして帰属を表 3, 4 にまとめた。

Table 3 Observed frequencies of Deuterated and Un-deuterated of alcohols

	monomer bands (cm^{-1})				
	O H	O D	V_{OH}/V_{OD}	O H	O D
Methanol	1450	940	1.52	1320	865
Ethanol	1325	940	1.39	1240	890
Propanol-1	1340	960	1.36	1230	900
Hexanol-1	1330	950	1.41	1290	910
iso-Propanol	1395	1030	1.40	1240	880
sec. Butyl alcohol	1395	1030	1.31	1240	940
tert. Butyl alcohol	1370	1040	1.22	1315	870

Table 4 Association and Monomeric bands of Alcohols (OH) between 1500 cm^{-1} and 1000 cm^{-1} .

association bands	ramarks	monomeric bands	remarks
Primary alcohol	near 1420 cm^{-1}	wide diffuse bands	1300-1200cm
	near 1340 cm^{-1}	coupling with CH_2 wag.	1020cm
	near 1370 cm^{-1}	intrinsic band	in all n-primary alcohol.
	near 1100 cm^{-1}	narrow band	
Secondary alcohol	near 1395 cm^{-1}	wide diffuse bands	1250cm
	near 1300 cm^{-1}	coupling with CH bend.	1070cm
	near 1100 cm^{-1}	narrow band	all secondary alcohols
Tertiary alcohol	near 1370 cm^{-1}	coupling with C-C stret.	1315cm
	near 1195 cm^{-1}		1135cm
OH deformation	965cm-935cm ⁻¹ vib.		

これらから, アルコール類の吸収帰属は種々の факторが入り乱れ, その合計された効果によってシフトが起るため, 簡単には解析できないが, 第一段階として第一, 第二, 第三アルコールの分類, 第二段階として官能基によるシフトを考慮すれば単なる OH が存在するという単純な解析でなく, OH に隣接する主鎖, そして, 位の官能基等も同時に解析でき数倍の解析効果が上るものと期待される。

References

1. Huggins and Pimentel, J. Phys. chem. (1956) 60 1615
2. Rasmussen, Tuncliff and Bruffain, J. Amer. chem. soc. (1949) 71 1068
3. 大木道則, 岩村秀, 日本化学会第 17 年会講演要旨集 P.375(1963)
4. L. J. Bellamy. "The spectra of Complex

Molecules" Mechuen P95 ~ 111(1962)

5. 島内武彦, 第八回 赤外ラマン討論会講演要旨集 P1 ~ 6(1961)

6. A. V. Stuart and G.B.B.M. Sutherland.

J. chem phys. 20 1977(1952)

7. 中西香爾, 赤外スペクトル定性と演習 南江堂 (1960)

8. R. W. Taft "Steric Effects in Organic chemistry" Willey. New York(1956)

Effect of Hydrogen Bonding on the Deformation Frequencies of the Hydroxyl Groups in Alcohols.

Kiyoshi Kuroiwa.* Keiichi Fujita. * Mitsuru Tagawa. **

* Central Customs Laboratory.
531, Iwase, MATSUDO.
Chiba.

**Moji Customs Laboratory.

Nishikaigan dori ,

Moji-ku,Kitakyushu.

The effect of Hydrogen bonding on the infrared spectra of alcohols have been studies in the region 4000 - 400 cm^{-1} .

Forty two alcohols were investigated.

Attention was concentrated on the region of the spectrum between 1500 and 600 cm^{-1} where the deformation vibrations of the OH group occur.

Spectra were obtained of the alcohols(a) in the dilution in CCl_4 (b) in the pure liquid state.

Fifteen alcohols were also investigated after deuteration of the OH group.

All the alcohols also exhibited a broad association band which usually had 2 peaks near 1400 and 1340 cm^{-1} .

This band is assigned to the in - plane deformation vibration(coupling with CH_2)of the H atom in the COH group.

The corresponding monomeric band varies between 1200 and 1340 cm^{-1} undeuterated alcohols and between 865 and 930 cm^{-1} in deuterated alcohols.

There is in addition a vary narrow association band Which lies near 1100 cm^{-1} in primary and secondary alcohols.

It appear that the effect of hydrogen bonding on the deformation motions of the OH group are quite complex and the stric effect, rotational isomerism and coupling with C - H deformation frequencies may all be involved.

Received Feb.10.1969