

近赤外分光法を用いた極性・無極性溶媒による

アルコール希釈過程における水素結合状態の追跡

(関学大理工*、新居浜高専**) ○三上由帆*、池羽田晶文*、橋本千尋**、尾崎幸洋*

【序】アルコールやカルボン酸など水素結合を形成する分子の溶液の微視的構造について調べるためには、その分子間相互作用について詳しく調べることが不可欠である。我々はこれまで室温で任意の割合で溶解するアルコールの水溶液や室温付近で相分離する有機物質の水溶液のさまざまな濃度での水素結合状態及び混合状態を、近赤外分光法を用いて微視的観点から調べてきた[1]。しかし、アルコール同士、また、アルコール-溶媒分子間の水素結合状態については、水溶液ではOH伸縮振動によるバンドが重なってしまい、詳細に調べることは容易ではない。本研究では、アルコール希釈過程におけるアルコール同士及びアルコール-溶媒分子間の水素結合状態の変化について詳細に調べるために、メタノール/溶媒 2 成分混合溶液の近赤外スペクトルの濃度変化を温度一定で測定し、濃度に対する各水素結合状態のバンド強度の変化率を調べた。溶媒には四塩化炭素などの無極性溶媒とテトラヒドロフランなどO原子をもちアルコールとヘテロダイマーを形成する極性溶媒を用いた。

【実験】無極性溶媒には、四塩化炭素 (CCl_4)、テトラクロロエチレン (C_2Cl_4)、極性溶媒には、アルコールとヘテロダイマーを形成するものとして、アセトニトリル- d_3 (CD_3CN)、アセトン- d_6 ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)、テトラヒドロフラン- d_8 ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$)、1,4-ジオキサン- d_8 ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}_2$) を用いた。メタノール濃度が 100、90、…10、5、3、2、1、0.5、0.2、0.1 wt%となるように溶液を調製し、サンプル No.を $c=1, 2, \dots, 17$ とした。(極性溶媒との混合溶液は 5 wt%まで調製した。) 近赤外スペクトルは、Perkin Elmer 製 Spectrum One NTS を用いて、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 64 回、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 一定で測定した。

【結果と考察】図 1 上段に、メタノール/溶媒 2 成分混合溶液の近赤外スペクトルの濃度変化を示す。無極性溶媒の場合(図 1(a), (b))、メタノールが溶媒で希釈されていくに従って、 7116 cm^{-1} にピークをもつ他のメタノールと水素結合を形成して

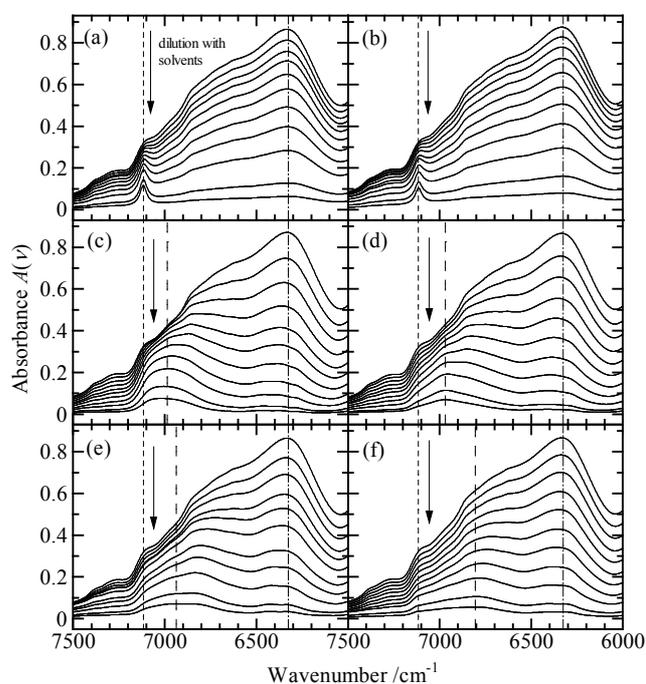


図 1 メタノール/溶媒 2 成分混合溶液の近赤外スペクトルの濃度変化 (100-5 wt%, $7500\text{-}6000 \text{ cm}^{-1}$ 領域)、溶媒は(a)四塩化炭素、(b)テトラクロロエチレン、(c) アセトニトリル- d_3 、(d) アセトン- d_6 、(e) THF- d_8 、(f) 1,4-ジオキサン- d_8 、図中点線及び一点鎖線はモノマー-OH (7116 cm^{-1}) 及びマルチマー-OH (6326 cm^{-1})、破線はメタノール-溶媒ヘテロダイマー-OH((c) 6986 cm^{-1} , (d) 6968 cm^{-1} , (e) 6938 cm^{-1} , (f) 6806 cm^{-1})に起因するバンドのピーク波数に対応する。

いないメタノールモノマーの OH 伸縮振動の第一倍音に起因するバンド (図中点線) が、いくつかのメタノール同士で水素結合を形成しているメタノールマルチマーの OH 伸縮振動の第一倍音に起因するバンド (6326 cm^{-1} 付近、図中一点鎖線) よりも吸光度が大きくなる。また、極性溶媒の場合 (図 1(c), (d))、最もメタノール濃度が低い 5 wt% のスペクトルではピーク波数が異なる (図中破線)。これらのことから、メタノールが各溶媒で希釈されていくに従い、無極性溶媒中ではメタノール同士の水素結合は解離されていき、極性溶媒中では溶媒分子とヘテロダイマーを形成しているメタノールが有利になることがわかる。各水素結合状態の希釈過程での変化をより詳細に調べるために、メタノール濃度に対する各水素結合状態に起因するバンドの吸光度の変化率 $\Delta_c(\nu)$ を以下の式(1)で計算した。

$$\Delta_c(\nu) = \frac{A_c(\nu) - A_{c+1}(\nu)}{x_c - x_{c+1}} \quad (1)$$

x_c はサンプル No. c の溶液におけるメタノールのモル比を表す。図 2 にメタノール濃度に対する吸光度の変化率 $\Delta_c(\nu)$ を示す。図 2(a) より、メタノールモノマー-OH の濃度に対する変化率、 $\Delta_c(7116)$ は、メタノールモル比 1-0.1 では溶媒の極性に関わらずほぼ一定であった。また無極性溶媒中においてメタノールモル比 0.1 以下で急激な増加が観測された。図 2(b) より、メタノールが溶媒で希釈されるに従い、極性溶媒とヘテロダイマーを形成したメタノール OH の変化率 $\Delta_c(\nu)$ は、溶媒が環状エーテル (THF、1,4-ジオキサン) では小さくなり、アセトンやアセトニトリルでは大きくなる。これらのことから、アルコールと極性分子との水素結合状態は、溶媒の極性や溶媒分子がもつ立体障害の違いに大きく影響を受けることが示唆される。また図 2(c) より、メタノールマルチマー-OH の濃度に対する変化率、 $\Delta_c(6326)$ はメタノールモル比に対してほぼ同様の値を取りながら小さくなる。これらの結果は、メタノール希釈過程において溶液中のメタノールモノマー及びマルチマーの変化量が溶媒の極性に関わらないこと、また、純粋なメタノールで有利な水素結合状態であったマルチマーの解離が抑制されることを示す。これらの結果よりメタノール希釈過程において、溶液の中で 1 種類の水素結合種 (無極性溶媒の場合はモノマー、極性溶媒の場合は、メタノール-溶媒ヘテロダイマー) が有利になるにつれて、純粋なメタノールで有利な水素結合種であるマルチマーはその解離を抑制されると解釈できる。したがってこれらの結果は、溶液中で分子間に形成された水素結合が非理想混合の大きな要因であることを強く示唆する。

【参考文献】

[1] A. Ikehata, C. Hashimoto, Y. Mikami and Y. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 403 (2004).

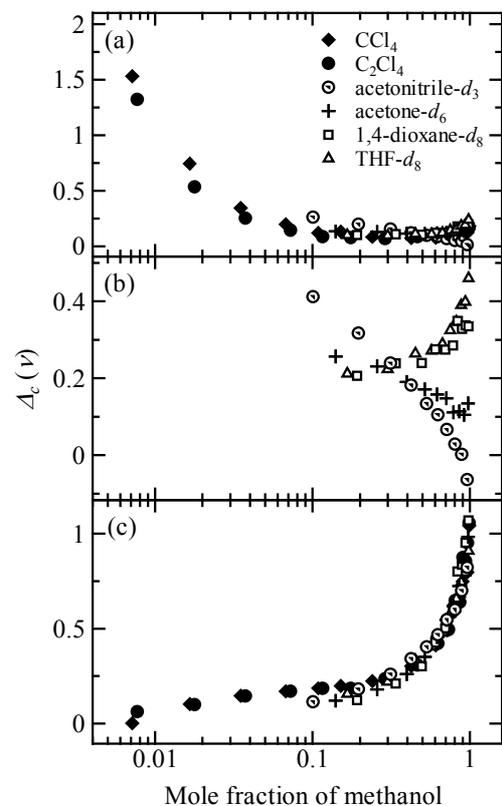


図 2 各溶媒中のメタノール濃度に対する吸光度の変化率 $\Delta_c(\nu)$ 、(a)モノマー-OH ($\nu=7116$)、(b)メタノール-溶媒ヘテロダイマー-OH (アセトニトリル- d_3 : $\nu=6986$, アセトン- d_6 : $\nu=6958$, 1,4-ジオキサン- d_8 : $\nu=6840$, テトラヒドロフラン- d_8 : $\nu=6786$)、(c)マルチマー-OH ($\nu=6326$)