

## ベンゼン-2,2,2-トリフルオロエタノール混合溶媒の近赤外吸収スペクトル

(東農工大農<sup>1</sup>, 東農工大院<sup>2</sup>)菊池圭祐<sup>1</sup>, ○村松宏紀<sup>1</sup>, 柏村 翔<sup>2</sup>, 吉村季織<sup>2</sup>, 高柳正夫<sup>2</sup>

【序】均一に見える混合溶媒が分子レベルでは均一に混じっておらず不均一な微視的構造を持つことがしばしばある。我々は、この微視的構造の有無や不均一さの程度を調べる手法として近赤外分光法が有効であることを報告してきた。前回 [1] は、ベンゼン (BZ) とエタノール (EtOH) の混合溶媒について報告した。BZ と EtOH は任意の割合で混ざり、均一の混合溶媒となる。しかし混合物の近赤外吸収スペクトルから、EtOH が統計的に期待されるよりも多く水素結合していることが見出された。EtOH 同士が積極的に水素結合を形成するために、混合物中に EtOH の集まり (クラスター) ができていると考えられる。しかし以前に報告したシクロヘキサン (CH) と EtOH の混合溶媒と比べると、水素結合の程度は低いことが見出された。相互作用の極めて小さい CH と EtOH に比べると、BZ-EtOH 混合溶媒中では EtOH の OH 基と BZ の  $\pi$  電子が相互作用できるので、BZ-EtOH は CH-EtOH よりも均一に混じることができると考えられる。

今回は、EtOH の代わりに 2,2,2-トリフルオロエタノール (TFE) を用いて同様の実験を行なった。TFE では、フッ素が電子を引きつけて OH 基の H 上の正電荷が EtOH よりも大きくなるので BZ と TFE の相互作用は BZ と EtOH の相互作用よりも強くなり、その結果 BZ-TFE は BZ-EtOH よりもさらに均一な混合溶媒となることを期待して実験を行った。

【実験】BZ と TFE (いずれも和光特級) を種々のモル分率で混合し、紫外可視近赤外分光光度計 (JASCO, V-570) により近赤外領域 (1300-1700 nm) の吸収スペクトルを測定した。試料温度は、温度調節器 (JASCO, ETC-505) により一定 (30°C または 60°C) に保った。光路長 10 mm のガラス製スクリューねじ蓋付きセルを用いて測定した。

TFE にはいくつかのコンホマーの存在が予想される。Gaussian 03 を用いて密度汎関数法 (B3LYP 法, 基底は 6-31+G\*\* または 6-311++G\*\*) により各コンホマーの構造とエネルギーを求めた。また同じ方法により、TFE 二量体および TFE-BZ 会合体の構造と結合エネルギーも計算し、実験結果の解析に援用した。

【結果と考察】図 1 および図 2 にそれぞれ BZ-EtOH と BZ-TFE の 60°C での測定結果を示した。いずれのスペクトルでもベンゼンのバンドは引き算してあるので、観測されているのは TFE のバンドである。1400-1650 nm は、OH の倍音が観測される領域である。約 1410 nm に観測されて

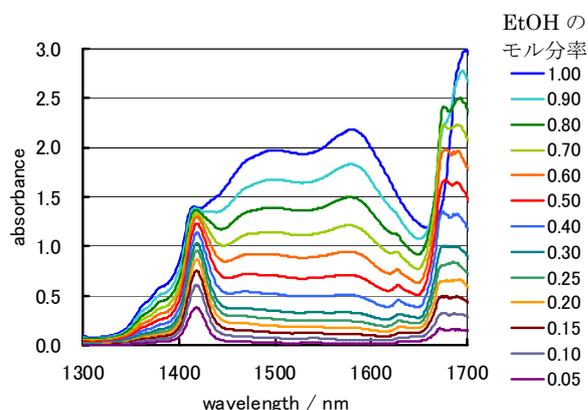


図 1 BZ-EtOH の近赤外吸収スペクトルの EtOH モル分率依存性(60°C)

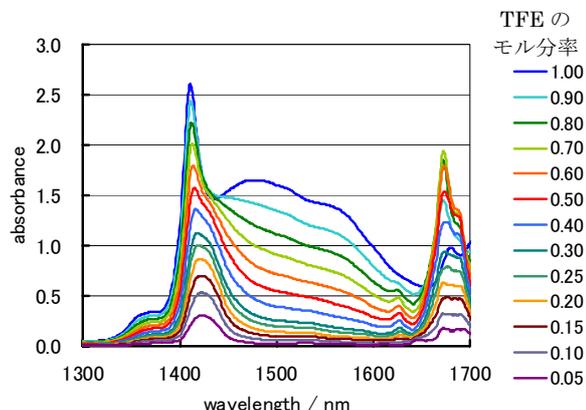


図 2 BZ-TFE の近赤外吸収スペクトルの TFE モル分率依存性(60°C)

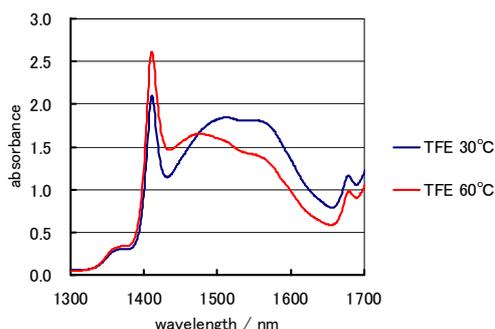


図3 TFEの近赤外吸収スペクトルの温度依存性

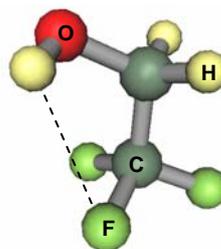


図4 TFEの最適化構造

いる幅が狭いバンドは水素結合をしていない OH のバンド、1450~1650 nm に観測されている幅が広いバンドは水素結合をした OH のバンドである。

BZ-EtOH のスペクトル (図1) で観測されている水素結合をしていない OH のバンドは、CH-EtOH で観測

されたものよりもはるかに強い。上述のように、EtOH の OH 基が BZ の  $\pi$  電子系と相互作用できるので、EtOH 同士の水素結合が減っていると考えられる。すなわち、図1に観測されている水素結合をしていない OH は、BZ と相互作用をしている OH であると考えられる。一方、BZ-TFE のスペクトル (図2) で観測されている水素結合をしていない OH のバンドは、BZ-EtOH よりもさらに強くなっている。また、TFE のモル分率が低い混合溶媒では、水素結合をしていない OH のバンドが観測される領域に 2 本のバンドが観測されている。短波長側のバンド (吸収極大、約 1410 nm) は、TFE のモル分率を大きくするに従って強くなってゆく。一方、長波長側のバンド (吸収極大、約 1420 nm) は TFE のモル分率を大きくしてもそれほど強くはならず、高い TFE のモル分率では観測されなくなる。BZ-TFE のこれらの挙動について、以下のように考察した。

図3に、純粋な TFE の近赤外吸収スペクトルの温度変化を示した。純粋な TFE では、いずれの温度でも水素結合をしていない OH が明瞭に観測される。このことは、EtOH とは対照的である。純粋な EtOH のスペクトルには、図1のスペクトルに見られるように水素結合をしていない OH のバンドはほとんど観測されない。このことから、TFE が EtOH よりも水素結合をしにくい性質を持っていることがわかる。純粋な TFE や BZ-TFE 混合溶媒中では、TFE はフッ素の電子吸引性から期待された大きな水素結合能を持つことがないことが明らかとなった。

図4に量子化学計算で求められた TFE の最適化構造を示した。TFE の OH 基は、フッ素原子の一つと分子内で相互作用をしている。すなわち CO 結合周りのトリフルオロメチル基と水素原子の立体配座は、トランスではなく、ゴーシュになっている。OH 基が分子内を向いていることが、TFE の低い水素結合性の原因だと考えられる。TFE について、最近 Scharge らが同様の構造を報告している [3,4]。

BZ-TFE で二本観測された水素結合をしていない OH のバンドのうち、短波長のバンドは純粋な TFE で観測されたバンドと同一の波長に観測されている。このことから、このバンドは他の TFE 分子の OH 基と水素結合をせず分子内でフッ素原子と相互作用している OH によるものと考えられる。一方、長波長側のバンドは、BZ と TFE の両者が同程度存在する条件で最も顕著に観測されることから、BZ と相互作用をしている OH によるものだと考えられる。量子化学計算によると、TFE の OH 基はゴーシュ形のままで BZ の  $\pi$  電子系と相互作用できることがわかった。

TFE の二量体の量子化学計算から、TFE 同士が水素結合を形成するときにも OH 基はゴーシュ形を維持することがわかった。このことは、分子内での OH とフッ素原子の相互作用が比較的強いこと、またその分子内相互作用が分子間の水素結合形成を妨げていることを示唆している。

[1] 菊池・柏村・吉村・高柳、日本化学会第 88 春季年会 (2008, 東京) 3D1-27.

[2] 高柳・武田・花見、第 28 回 溶液化学シンポジウム (2005, 京都) P-229.

[3] T. Scharge ほか、Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 4472 (2007).

[4] T. Scharge ほか、Chem. Phys. **346**, 167 (2008).