

モノおよびジエチレングリコールモノメチルエーテルの 会合とコンホメーションに関する赤外分光研究

(広島大院理) ○梶田 崇・菅田 宏・大野啓一・松浦博厚

【序】水溶性高分子ポリオキシエチレンは広い分野で利用されている。その物性や機能は、分子鎖のコンホメーションや会合状態に関係しており、応用と理論の双方から興味がある。そこで本研究では、四塩化炭素希薄溶液中におけるモノおよびジエチレングリコールモノメチルエーテル($\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}(\text{C}_1\text{E}_1)$; $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}(\text{C}_1\text{E}_2)$)の赤外スペクトルの各温度での濃度変化について多成分系の分光データ解析¹⁾を行い、会合とモノマーのコンホメーションについて検討した。

【方法】濃度範囲 $0.002\text{--}0.40\text{ mol dm}^{-3}$ で調製した C_1E_1 および C_1E_2 四塩化炭素溶液の赤外スペクトルを、ペルチェ式恒温セルホルダーに設置した石英セルを用いてそれぞれ $10\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定した(図1)。各温度について得られたスペクトル濃度変化をいくつかの会合モデルで解析し、平衡系の各成分のモル吸光スペクトルと生成定数を求めた。理論計算は、密度汎関数法(B3LYP/6-311+G(d,p))を用いて C_1E_1 および C_1E_2 のモノマーについて各コンホマーの構造最適化と基準振動計算(スケール因子 0.945)を行った。

【結果と考察】モノマーとダイマー以上の単一の多量体からなる二状態モデルの平衡系では図1のような実測の濃度変化は説明できない。モノマー、ダイマーにトリマー以上の単一の多量体(以下便宜上オリゴマーと記す)を加えた三状態の平衡系でよく説明できることが分かった。モノマー、ダイマー、ペンタマーモデルでの解析結果を図2に示す。図3に示した理論計算との比較により、図2のモノマースペクトルにおいてOH伸縮振動のバンドは C_1E_1 では 3641 cm^{-1} が 0R(分子内水素結合していないコンホマー)、 3606 cm^{-1} が 5R(5員環の

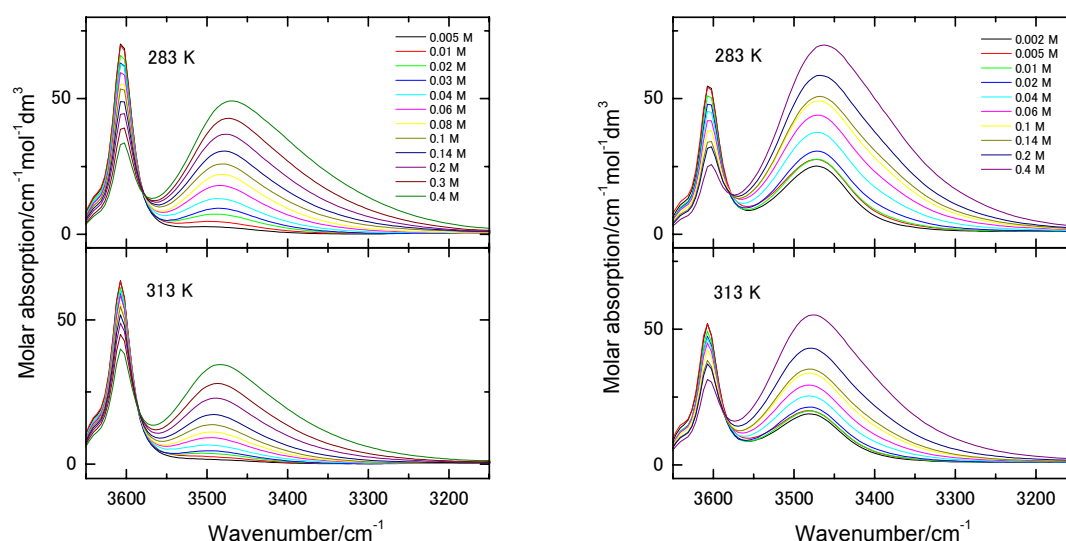


図1. C_1E_1 (左)と C_1E_2 (右)の各温度での赤外スペクトルの濃度変化

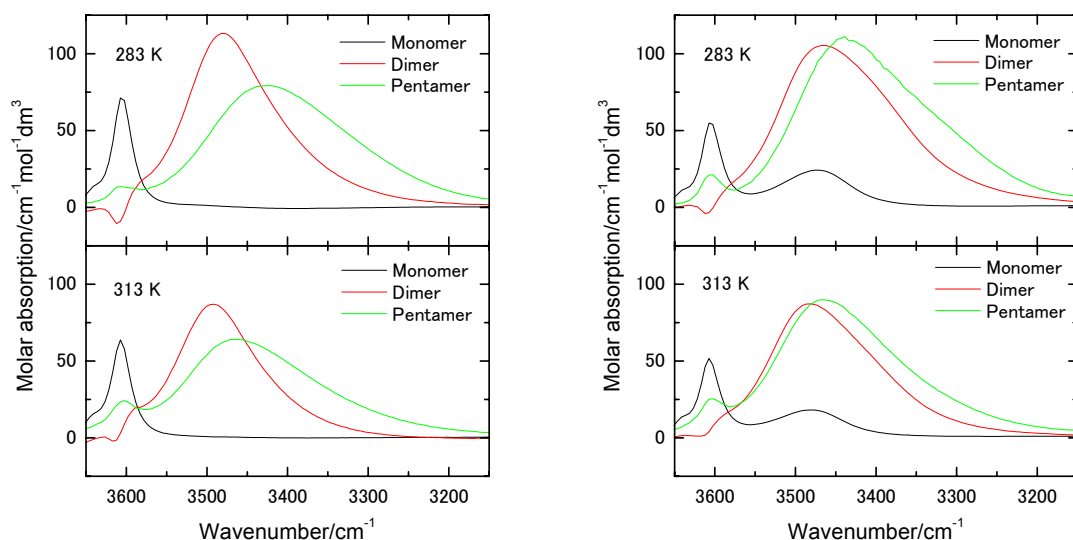


図 2. C_1E_1 (左)と C_1E_2 (右)の 283, 313 K でのモノマーと会合体のモル吸光スペクトル

分子内水素結合構造をもつコンホマー)に帰属できる。 C_1E_2 では 3641, 3606, 3478 cm^{-1} がそれぞれ 0R, 5R, 8R (8 員環の分子内水素結合構造をもつコンホマー) のバンドに帰属できる。温度上昇に伴い C_1E_1 , C_1E_2 共に 8R, 5R のバンドに比べ, 0R のバンドが強くなることから, モノマーは高温で分子内水素結合が減少することが分かる。ダイマーのモル吸光スペクトルは 3480 cm^{-1} 付近に分子間水素結合した OH 伸縮振動のバンドが観測される。 C_1E_1 , C_1E_2 共に温度上昇に伴って会合体 (ダイマーおよびオリゴマー) のスペクトルは高波数シフトすることから, 分子間水素結合は弱くなることが分かる。オリゴマーのバンドはダイマーより低波数に観測されることから, ダイマーより強い分子間水素結合をしていると考えられる。

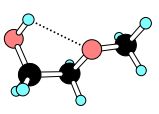
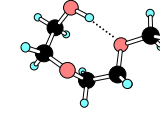
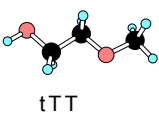
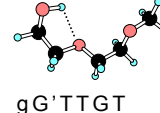
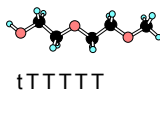
C_1E_1			C_1E_2		
	$\Delta E/\text{kJ mol}^{-1}$	$\nu_{\text{OH}}/\text{cm}^{-1}$		$\Delta E/\text{kJ mol}^{-1}$	$\nu_{\text{OH}}/\text{cm}^{-1}$
5R  g'GT	0.00	3602	8R  gG'G'TG'T	1.06	3502
0R  tTT	9.16	3643	5R  gG'TTGT	0.00	3591
			0R  tTTTTT	10.5	3647

図 3. C_1E_1 (左)と C_1E_2 (右)のいくつかのコンホマーの相対エネルギーと OH 伸縮振動の理論計算値