

赤外分光法による poly(*N,N*-diethylacrylamide)

側鎖アミド基の溶媒和の研究

(広大院理・関学大理工・神戸大院自) ○勝本之晶・津田加代子・田中文幸・

尾崎幸洋・大野啓一

【序】poly(*N,N*-diethylacrylamide)(PNdEA)水溶液は、poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPA)水溶液と同様に約 30°C 以上で白濁し相分離することが知られており、その相分離機構においては高分子鎖と溶媒の相互作用が重要であると考えられている。一方、赤外分光法を用いてアミド基の水和を調べる研究も盛んに行われており⁽¹⁾⁻⁽³⁾、PNdEA 側鎖の水和についての報告もある⁽⁴⁾。本研究では、PNdEA およびそのモノマーモデル化合物である *N,N*-diethylacetamide (NdEA)や *N,N*-dimethylacetamide (NdMA)を各種溶媒に溶解させて赤外スペクトルを測定し、溶媒和と C=O 伸縮バンドの変化の関連性を議論する。また、NdMA のマトリックス単離赤外スペクトルを測定し、密度汎関数法によるスペクトルシミュレーションと比較した。さらに、溶媒和による C=O 伸縮バンドの変化を再現する妥当なシミュレーションモデルも検討する。

【方法】PNdEA は *N,N*-diethylacrylamide を Benzene 中でラジカル重合して得た。IR スペクトル測定は、全反射吸収測定法を用い Nicolet 社製 760FTIR/NIR (検出器:MCT) にて行った。測定された IR スペクトルから溶媒のスペクトルを差し引いて PNdEA および NdEA のスペクトルとした。マトリックス単離赤外スペクトルは、試料を約 1000 倍のアルゴンで希釈した混合ガスを 12K に冷却した CsI 板に吹き付けて測定した。

【結果】Fig.1 に水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)、クロロホルム、ベンゼン溶液中で得られた NdEA の IR スペクトルとその 2 次微分を示した。NdEA の C=O 伸縮バンドの波数および形状は溶媒によって変化し、水溶液中では最も低波数(1591 cm⁻¹)に、また THF 溶液中では最も高波数(1651 cm⁻¹)に観測される。アルコール溶液中では、2 次微分から 3 本のバンドが 1655、1626~8、1605 cm⁻¹ に存在することが確認された。これらの実験結果から、C=O 伸縮バンドの本数および波数位置について、溶媒の誘電率に依存せず、溶媒分子の官能基による C=O 基と直接的な相互作用に影響されていると考えられる (各溶媒の誘電率は Table.1 を参照)。例えば、アセトンと 1-プロパノールの誘電率の値は近いが、得られた C=O 伸縮バンドの様相は異なっている。

NdEA を側鎖として有する、PNdEA の IR スペクトルを NdEA と同様の条件で測定すると、C=O 伸縮バンドの溶媒による変化がモノマーの場合と若干異なっていることがわかる。例えば、NdEA は水溶

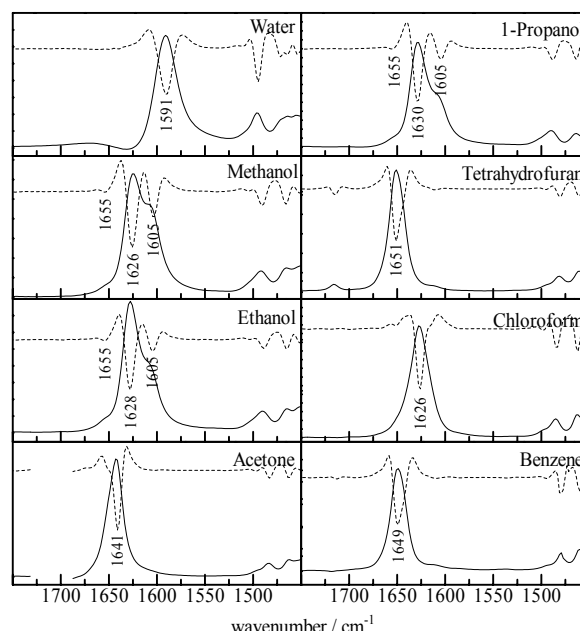


Fig.1. IR spectra of NdEA (solid line) and its second derivative (dashed line) for the various solutions.

液中で 1 本のバンド存在するのに対し、PNdEA では 2 本観測される。低波数側のバンドの波数は、 1595 cm^{-1} で、水溶液中で観測されるモノマーのバンドの波数とほぼ一致している。しかし、高分子では 1616 cm^{-1} にもバンドが観測され、その強度は 1595 cm^{-1} よりも大きく支配的である。アルコール中では、 1595 cm^{-1} 付近にバンドは観測されず、2 次微分からも、 1618 cm^{-1} および 1639 cm^{-1} に 2 本のバンドが確認されるのみである。また、水溶液中で観測される 1595 cm^{-1} のバンド以外は、モノマーに比べて全体的に低波数にバンドが観測され、最も高波数のバンドでも 1639 cm^{-1} とモノマーに比べて 16 cm^{-1} も低い位置にある。しかし、溶媒に対する PNdEA の C=O 伸縮バンドの変化の傾向は、NdEA のものとよく似ている。したがって、高分子側鎖に存在するアミド基の溶媒和挙動は、モノマーのそれからある程度推測できることが示唆される。

NdMA についても同様の実験を行ったところ、溶媒による C=O 伸縮バンドの変化は NdEA の結果と同様の傾向を示した (Table.1)。アルゴン中の NdMA のマトリックス単離赤外スペクトルを測定すると、 1676 cm^{-1} に C=O 伸縮バンドが観測されたため、THF 中などで観測される 1660 cm^{-1} 付近のバンドは、周囲にある溶媒分子とほとんど相互作用しない C=O 基によるものと考えられる。NdEA の場合は 1655 cm^{-1} 付近に観測されるバンドがそれにあたるだろう。また、NdMA および NdEA の水溶液において C=O 伸縮バンドはそれぞれ今回使用した溶媒の中では最も低波数である 1603 、 1591 cm^{-1} に観測された。これらの実験事実から、NdMA や NdEA のモノマーモデル化合物を用い、溶媒分子との直接的な相互作用を考慮に入れたシミュレーションモデルを構築すれば、高分子である PNdEA の溶媒和を議論するための有用な情報を与えると期待される。

Table 1. Wavenumber of the C=O stretching vibration band of NdMA in various solvents

Solvents	ϵ^a (25°C)	the band due to C=O stretching vibration mode		
		number of peaks ^b	wavenumber / cm^{-1b}	
argon matrix	----	1		1676
neat	----	2	1643	1660
benzene	2.27	1		1659
chloroform	4.81 ^c	1	1632	
THF	7.6 ^c	1		1660
1-hexanol	13.3	3	1614	1635
1-pentanol	13.9	3	1614	1635
1-butanol	17.1	3	1614	1635
1-propanol	20.1	3	1614	1635
acetone	20.7	1		1649
ethanol	24.3	3	1614	1633
methanol	32.7	3	1614	1633
water	78.4	1	1603	

^a literature (D.R. Lide *et al.*, handbook of chemistry and physics 74^{ed} edition, CRC press Boca Raton, 1993)

^b estimated by the second derivatives.

^c value at 20°C

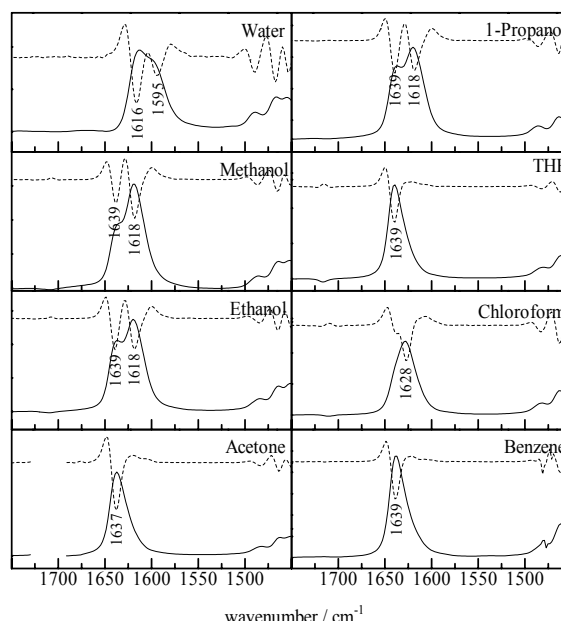


Fig.2. IR spectra of PNdEA (solid line) and its second derivative (dashed line) for the various solutions.

- (1) G. Eaton *et al.* *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1988**, 84, 3459. (2) G. Eaton *et al.* *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85, 3257. (3). Dixon, D.A.; Dobbs, K.D.; Valentini, J.J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13435. (4) Y. Maeda *et al.* *Macromolecules* **2002**, 35, 10172