

## 1P072 赤外分光法及び量子化学計算法による生分解性ポリマー中の CH...O の水素結合の研究

(関西学院大理工<sup>1</sup>・チェコ共和国科学院<sup>2</sup>・P&G<sup>3</sup>) 佐藤春実<sup>1</sup>, Jiri Dybal<sup>2</sup>, 村上留美<sup>1</sup>, 野田勇夫<sup>3</sup>, 尾崎幸洋<sup>1</sup>

【緒言】本研究では生分解性ポリマーであるポリヒドロキシブタン酸(PHB)と、その共重合体である P(HB-*co*-3HHx)について、赤外分光法、量子化学計算、および X 線回折法を用いて、温度変化に伴う C=O, C-O-C, CH などの官能基による分子内・分子間相互作用の変化や、結晶の格子定数の挙動を観察した。それにより、温度に伴うらせん構造の変化と、らせん分子間に形成されていると考えられる CH...O 水素結合の熱的挙動について調べた。

【実験】試料の PHB と P(HB-*co*-3HHx) (12mol%) ; Nodax™ はアメリカ P&G 社から提供されたものを用いた。赤外分光測定ではクロロホルムでキャスト膜を作製し、60 °で一晩アニーリングした後、透過法を用いて室温から 150 °にわたり測定した。広角 X 線回折測定は Rigaku の二軸 X 線回折装置を用いて角度範囲  $2\theta = 5-13^\circ$ 、室温からそれぞれの試料の融点以上にわたって測定した。X 線源としては Mo-K $\alpha$  (波長: 0.71069 Å, 40kV, 240mA)を用いた。

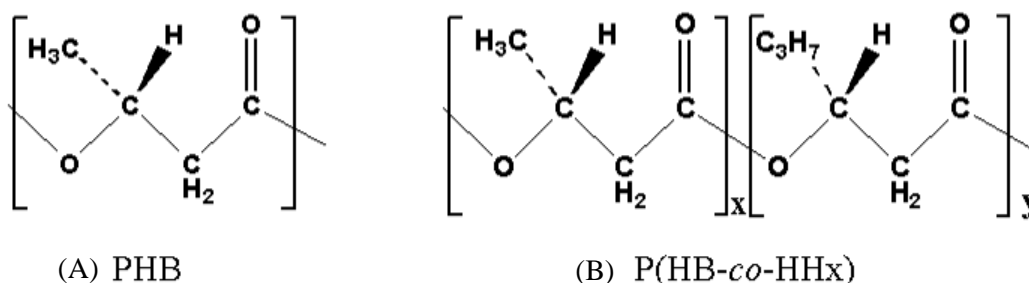


Fig.1 Chemical structures of (A) poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and (B) poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate), (P(HB-*co*-HHx)) (HHx=2.5, 3.4, and 12 mol %).

【結果・考察】PHB の結晶構造は斜方晶系で、格子定数  $a=5.76$  Å,  $b=13.20$  Å,  $c=5.96$  Å (繊維軸),  $P2_12_12_1-D_2$  であることが報告されている。この結晶中の C=O 基の O 原子と CH<sub>3</sub> 基は、らせんの外向きに位置し、 $a$  軸方向に互いに向き合って配位している。我々は C=O 基と CH<sub>3</sub> 基との距離が非常に近いことに着目した。その空間的距離を見積もったところ、CH<sub>3</sub> 基のうちのある一つの H 原子と C=O 基の距離は 2.63 Å であった。この距離は O 原子と H 原子のそれぞれのファンデアワールス半径の和である 2.72 Å よりも短いことから、O 原子と H 原子間には弱い相互作用 (CH...O=C 水素結合) が存在するものと考えられる。

X 線回折の温度変化測定では、格子定数  $b$  に起因する面間隔はほとんど変化しないのに対し、格子定数  $a$  に起因する面間隔は温度上昇に伴い広がることが確認された。結晶構造から考慮すると  $a$  軸方向に隣接する C=O 基と CH<sub>3</sub> 基との間に弱い相互作用が存在すると考えられ、この相互作用が温度上昇と共に減少し、 $a$  軸方向の面間隔のみが広がったものと考えられる。また、この格子定数  $a$  に起因する面間隔の変化が徐々に起こっていることはこの相互作用がそれ程強いものではないことを示唆している。さらに溶融後、室温まで温度を下げていくと、この格子定数  $a$  の値はほぼ元の値に戻る。このことは温度の降下に伴い再び CH...O=C 水素結合が形成されたことを示している。

CH...O 水素結合の存在は、H 原子と O 原子の距離がファンデアワールス半径の和よりも短いことに加え、赤外スペクトルの 3000cm<sup>-1</sup> 以上に現れる CH 縮重伸縮バンドの存在によって支持される。PHB および P(HB-*co*-3HHx)の室温における赤外スペクトルには、CH<sub>3</sub> 伸縮振動バンドが 3008、2996、2967 および 2967cm<sup>-1</sup> の 4 本に分裂して見られ、温度の上昇に伴い 3008cm<sup>-1</sup> に現れていたピークが低波数側にシフトした。この低波数シフトは、室温では CH...O 水素結合を組んでいたものが、温度の上昇に伴いその水素結合が徐々に弱くなっていることを示唆

している。また、溶融後に温度を室温まで下げると、低波数シフトしていたピークは元の  $3008\text{cm}^{-1}$  にまで戻ることが示された。この結果は、温度の降下と共に再度  $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{C}$  水素結合が形成されたことを示唆しており、X線回折の温度変化の結果とよい一致を示している。

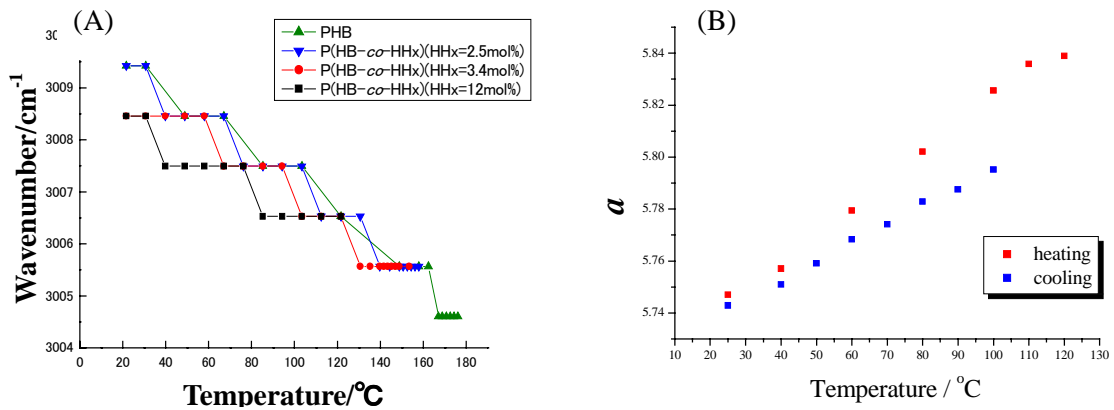


Fig.2 Temperature dependent of (A) the wavenumber of the CH stretching band at  $3009\text{cm}^{-1}$  (IR spectra) and (B)  $a$  lattice parameter of PHB crystalline (x-ray diffraction).

図 3 (A) には PHB モデル分子( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ )を用いた量子力学計算の結果を示す。代表される 3 つの安定な構造は、分子内で  $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{C}$  水素結合を組むもの、分子内水素結合を組んでいないもの、 $\text{CH}\cdots\text{OC}=\text{O}$  で水素結合を組んでいるものである。このうち、分子内水素結合を組んでいないものは、結晶構造であるらせん構造に類似している。図 3 (B) には、ダイマーモデルを用いた計算結果を示す。左側の分子間  $\text{CH}\cdots\text{O}$  水素結合を形成している構造は、X線から見積もられる結晶構造とよく似ていることから、結晶構造中のらせん分子間に  $\text{CH}\cdots\text{O}$  水素結合を形成している構造はエネルギー的にも安定であり、その構造が妥当であることを示唆している。

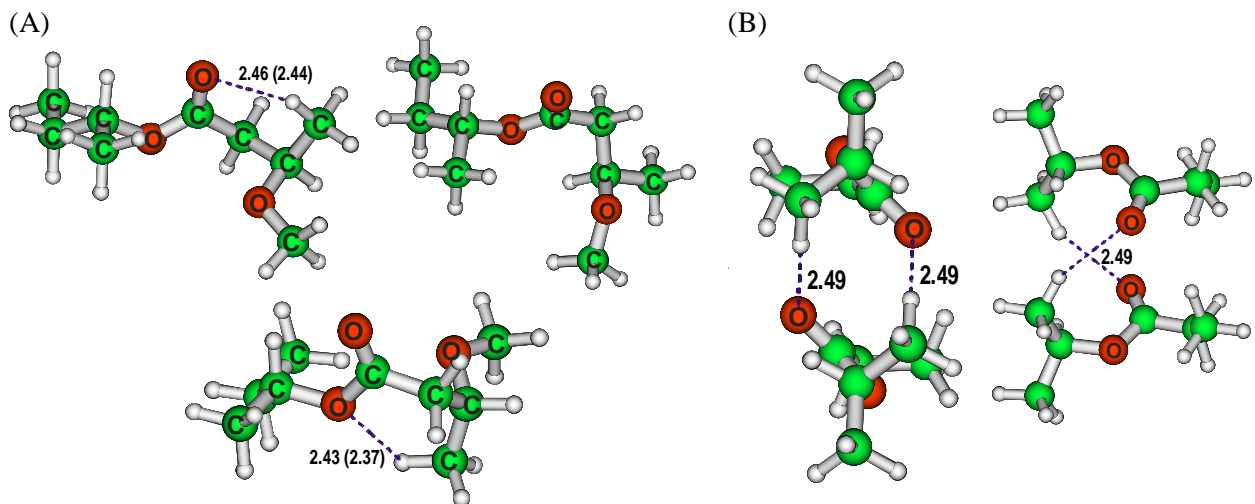


Fig.3 (A) Optimized structures of three conformers of the model ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ ) for PHB calculated at the B3LYP/6-31G(d) level. Dotted lines indicate  $\text{CH}\cdots\text{O}$  hydrogen bonding, the (C)H...O distances (in Å) were calculated at the B3LYP/6-31G(d) (MP2/6-31G(d) level (Gaussian 98). (B) Optimized structure (two projections) of the dimer of the PHB model calculated at the MP2/6-31+G(d) level. Dotted lines indicate C-H...O hydrogen bonding, the (C)H...O distances were calculated MP2/6-31G+(d) level.