

2P010 近赤外及び赤外分光法による無極性溶媒中におけるアルコール分子の混合状態の研究

(関学大理工) 三上由帆, 池羽田晶文, 橋本千尋, 尾崎幸洋

【序】赤外 (IR) 分光法では振動の基本音遷移、近赤外 (NIR) 分光法では倍音及び結合音の遷移による吸収を観測できる。IR 及び NIR スペクトルの比較により、振動の非調和性を見積もることができる。非調和定数は、官能基の振動が調和振動子近似からずれている度合いを表すため、水素結合などの分子間相互作用の変化を強く反映する。したがって、非調和定数を用いて議論することにより、分子間相互作用についてより詳細な情報を得ることができる。本研究では、アルコール/無極性溶媒混合溶液の濃度変化における IR 及び NIR スペクトルから非調和定数を算出し、それを用いて溶液の微視的混合状態について議論することを試みた。

【実験】溶質にメタノール及びエタノール、溶媒に四塩化炭素及びシクロヘキサンを用いて、2成分混合溶液を調製した。NIR スペクトルは、Perkin Elmer 製 Spectrum One NTS を用いて、分解能 4cm^{-1} 、積算回数 64 回、IR スペクトルは、Nicolet 製 Magna760 を用いて、分解能 2cm^{-1} 、積算回数 128 回、いずれも室温にて測定を行った。

【結果と考察】メタノール/四塩化炭素混合溶液の濃度変化における IR 及び NIR スペクトルを図 1 に示す。同濃度の溶液のスペクトルを比べると、IR スペクトルではモノマー-OH によるバンド (3643cm^{-1}) と会合性 OH のバンド (3332cm^{-1} : ポリマー-OH、 3531cm^{-1} : ダイマー-OH) の両方がはっきりと観測されるのに対して、NIR スペクトルではモノマー-OH の第一倍音に帰属されるバンド (7120cm^{-1}) が強調される一方、会合性 OH のバンドが小さくなることわかった。さらに、エタノール/四塩化炭素及びシクロヘキサン 2成分混合溶液についても同様の測定を行った。図 2 はモノマー-OH によるバンドとその 2 次微分をそれぞれ(a)第 2 倍音、(b)第 1 倍音、(c)基本音領域に関して示したものである。図 2 の 2 次微分スペクトルから、モノマー-OH のバンドがメタノールでは 1 本であるのに対して、エタノールでは 2 本観測された。これは、アルコール分子の C-O を軸とした回転異性体がメタノールでは 1 種類しかないのに対して、エタノールではトランス型 (高波数側) とゴーシュ型 (低波数側) の 2 種類あることに起因すると考えられる[1]。それぞれの溶液で観測されたモノマー-OH の波数位置を用いて非調和定数を計算した結果を表 1 に示す。これらの値は、四塩化炭素混合溶液での結果において、過去に行われた結果とよい一致を示した[2, 3]。また、エタノール/四塩化炭素及びエタノール/シクロヘキサン

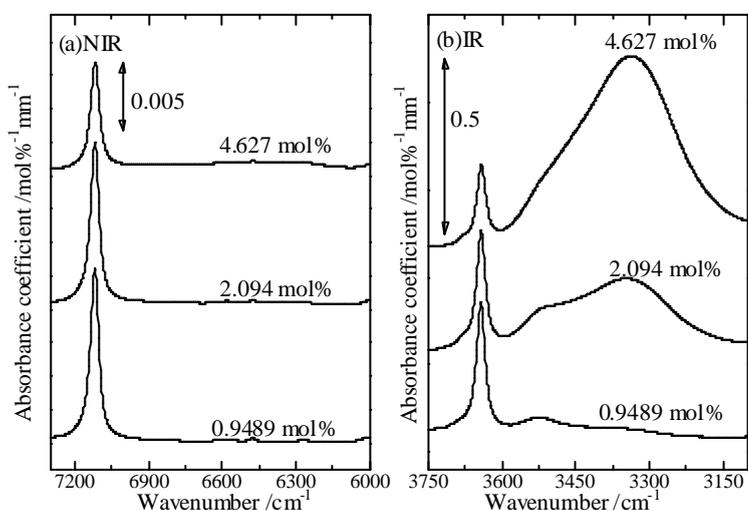


図 1 メタノール/四塩化炭素混合溶液の濃度変化における (a)NIR 及び(b)IR スペクトル

混合溶液中の結果に注目すると、溶媒がどちらの場合もゴーシュ型の非調和定数がトランス型よりも大きい値を示すこと、溶媒によってバンドピーク位置、非調和定数ともに相違があることの2点がわかった。このことから、振動の非調和性は水素結合だけでなく溶媒の性質や分子の構造などに影響されるので、溶液の混合状態を表す重要なパラメータとなり得る可能性がある。ダイマー、ポリマー-OH それぞれに関しても非調和定数を計算し、モノマー-OHの結果との比較を行った。またこれらの結果から、アルコール/無極性溶媒混合溶液中での分子間相互作用や混合状態に関して議論する。

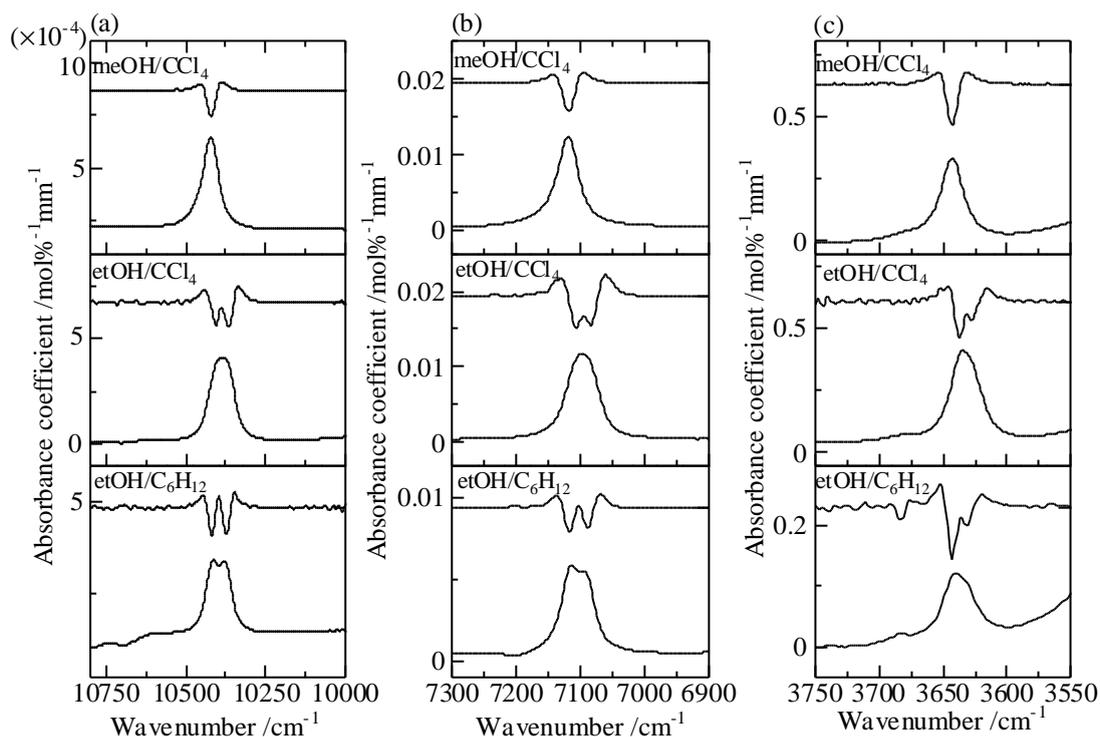


図2 アルコールモノマー-OHの(a)第2倍音、(b)第1倍音、(c)基本音領域、上は2次微分スペクトル；溶液の濃度は、メタノール/四塩化炭素：2.094 mol%、エタノール/四塩化炭素：1.319 mol%、エタノール/シクロヘキサン：2.651 mol%

表1 モノマー-OHのバンドピーク位置とそれぞれから計算した非調和定数

	基本音	第1倍音	第2倍音	非調和定数		
	ν_{01}/cm^{-1}	ν_{02}/cm^{-1}	ν_{03}/cm^{-1}	$\chi_1^2(\times 10^{-2})$	$\chi_1^3(\times 10^{-2})$	$\chi_2^3(\times 10^{-2})$
メタノール /四塩化炭素	3643	7118	10422	2.204	2.217	2.229
エタノール /四塩化炭素	3637	7108	10406	2.182	2.212	2.240
	3628	7084	10366	2.263	2.272	2.280
エタノール /シクロヘキサン	3643	7118	10418	2.204	2.233	2.261
	3633	7090	10372	2.310	2.306	2.302

【参考文献】 [1] M. A. Czarnecki, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6356 (2000).

[2] G. Durocher and C. Sandorfy, *J. Mol. Spectrosc.*, **15**, 22 (1965).

[3] Y. Liu, H. Maeda, Y. Ozaki, M. A. Czarnecki, M. Suzuki, and M. Iwahashi, *Appl. Spectrosc.*, **49(11)**, 1661 (1995).