

1A16 赤外分光法によるアクリルアミド系高分子側鎖の溶媒和状態の観測

(広大院理¹・関学大理工²・神戸大院自³) 勝本之晶¹・田中丈幸³・尾崎幸洋²・大野啓一¹

【序】アクリルアミド系高分子の溶媒和状態を官能基レベルで議論することは、高分子溶液の相転移挙動を研究する上で非常に重要である。アクリルアミド系高分子水溶液の相転移挙動は側鎖の種類に依存することが知られており^{1,2}、その機構は側鎖やそのモデル化合物の脱水和によって説明されてきた^{3,4}。一方、高分子水溶液および単量体水溶液の相転移挙動は大きく異なることも知られており、側鎖と単量体に共通する極性官能基の水和状態が違っていることが示唆される。従って、アクリルアミド系高分子の相転移挙動を理解するためには、最初に高分子側鎖と単量体における溶媒和の違いを明らかにする必要がある^{5,6}。本研究では、poly(*N,N*-dimethylacrylamide) (PNdMA)、

poly(*N,N*-diethylacrylamide) (PNdEA)、またそれらの側鎖モデル化合物である *N,N*-dimethylacetamide (NdMA)、*N,N*-diethylacetamide (NdEA) の赤外スペクトルを、様々な純溶媒および混合溶媒中において測定し、C=O 伸縮振動バンドの溶媒効果から高分子側鎖と単量体の溶媒和状態の差異を議論した。本研究の特長は、量子化学計算で詳細に解析可能な低分子化合物から高分子溶液の溶媒和状態を評価することである。

【方法】PNdMA、PNdEA は、有機溶媒中で 2,2'-azobis(isobutyronitrile) を開始剤としたラジカル重合によって得られた。IR スペクトル測定は、全反射吸収測定法、透過法、マトリックス単離法によって行った。

【結果】Table 1 に NdMA の C=O 伸縮バンド($\nu_{C=O}$) の溶媒による変化を示した。NdMA の $\nu_{C=O}$ の数および波数は溶媒によって大きく変化し、水溶液中では最も低波数(1603 cm^{-1})に、また *n*-hexane 溶液中では最も高波数(1675 cm^{-1})に観測された。アルコール溶液中では、2次微分から 1664、1633、1614 cm^{-1} に 3 本のバンドが存在することが確認された。これらの実験結果から、 $\nu_{C=O}$ バンドは、主に溶媒分子の官能基と NdMA の C=O 基の水素結合に関係していることが示唆される。次に、NdEA の IR スペクトルを同様の条件下で測定すると、 $\nu_{C=O}$ の波数はいずれも 10 cm^{-1} 程度低く観測されたが、溶媒による $\nu_{C=O}$ の数および波数変化の傾向は一致した。各溶媒中において観測された NdMA および NdEA の $\nu_{C=O}$ の波数位置には正の相関があり、アルキル鎖の長さの違

Table 1. Wavenumber of the C=O stretching vibration band of NdMA in various solvents at 0.23M

Solvent	ϵ^a (298K)	the band due to C=O stretching vibration mode	
		wavenumber / cm^{-1b}	
argon matrix	----- ^e		1676
<i>n</i> -hexane	1.89		1675
cyclohexane ^d	2.22		1673
carbon tetrachloride ^d	2.228		1661
benzene	2.27		1659
chloroform	4.81 ^c	1632	
THF	7.6 ^c		1660
1-hexanol	13.3	1614	1635
1-pentanol	13.9	1614	1635
1-butanol	17.1	1614	1635
1-propanol	20.1	1614	1635
acetone	20.7		1649
ethanol	24.3	1614	1633
methanol	32.7	1614	1633
neat (NdMA)	37.8		1643
water	78.4	1603	1660

^a literature (D.R. Lide *ed.*, handbook of chemistry and physics 74^{ed} ed., CRC press Boca Raton, 1993). ^b estimated by the second derivatives. ^c value at 293K(20°C). ^d measured at 0.023M. ^e $\epsilon = 15.18$ at 88K(-185°C).

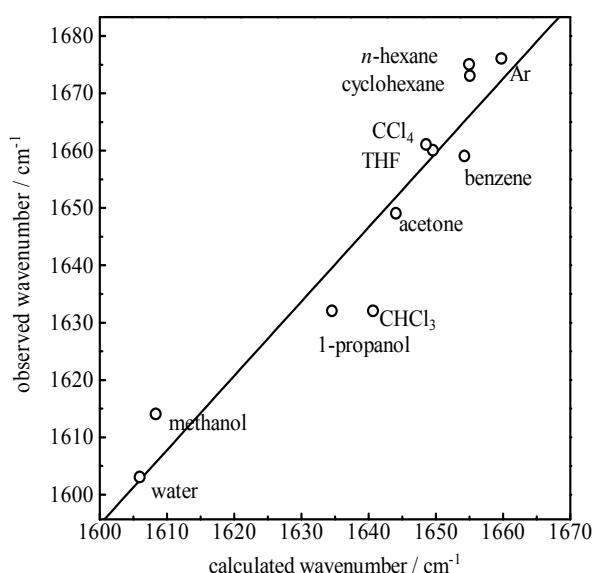


Fig. 1. Correlation between the observed peak positions of the C=O stretching bands for NdMA in various solvents and those given by a quantum chemical calculation (B3LYP/6-31G(d)) for solvation models.

いは C=O 基の溶媒和様式に影響しないことがわかった。

NdMA の $\nu_{C=O}$ バンドの溶媒依存性を解釈するために、量子化学計算を行った。溶媒分子と NdMA の C=O 基の相互作用を露わに取り込んだ状態で NdMA 分子の構造を最適化し、それらが与える IR スペクトルを計算した。Fig.1 に示したように、実験および計算で得られた $\nu_{C=O}$ バンドの波数位置の間には相関があり、実測の $\nu_{C=O}$ バンドの波数は溶媒分子と C=O 基の相互作用を表していることが分かる。

PNdEA の IR スペクトルを NdEA と同様の条件で測定すると、 $\nu_{C=O}$ バンドの溶媒による波数変化は NdEA の場合と似ていた。しかし、それらの強度や一部のバンドの波数位置に違いが見られた。例えば NdEA は水溶液中で 1 本の $\nu_{C=O}$ バンドが存在するのに対し、PNdEA では 2 本観測される。また、アルコール中では、NdEA でバンドが観測される 1595 cm^{-1} 付近に PNdEA のバンドは観測されない。NdEA および PNdEA の各溶媒中における $\nu_{C=O}$ の波数位置の相関を Fig.2 に示す。この図から NdEA と PNdEA の $\nu_{C=O}$ の波数位置に相関があることが予想される。この傾向は、それぞれの $\nu_{C=O}$ の重心波数 $\langle \nu_{C=O} \rangle$ ($\langle \nu_{C=O} \rangle = \sum \nu I(\nu) / \sum I(\nu)$; $I(\nu)$ は波数 ν におけるピーク強度)の相関をプロットするとより明確になる (Fig.3 参照)。ここでは、Fig.2 で用いた溶媒に、メタノール - THF、THF - 水、水 - メタノールの混合溶媒中で観測された $\langle \nu_{C=O} \rangle$ の値も加えた。この図から、(1) NdEA に対する PNdEA の重心波数には一定の相関があり、PNdEA の側鎖の溶媒和状態はその単量体モデル化合物の溶媒和状態から推測可能であり、(2) 図に直線で示された傾き 1 の直線からのずれが PNdEA の高分子性を表している、ということがわかる。これらは、高分子中の C=O 基と溶媒分子との相互作用様式は低分子と同じであるが、セグメント間の立体障害や側鎖間の相互作用を受けることで、低分子と若干異なった溶媒和状態にあることを示している。本研究で示されるように、様々な高分子について本研究の解析法を適用すれば、高分子の溶媒和状態を解釈し、定量化することが可能になると期待される。

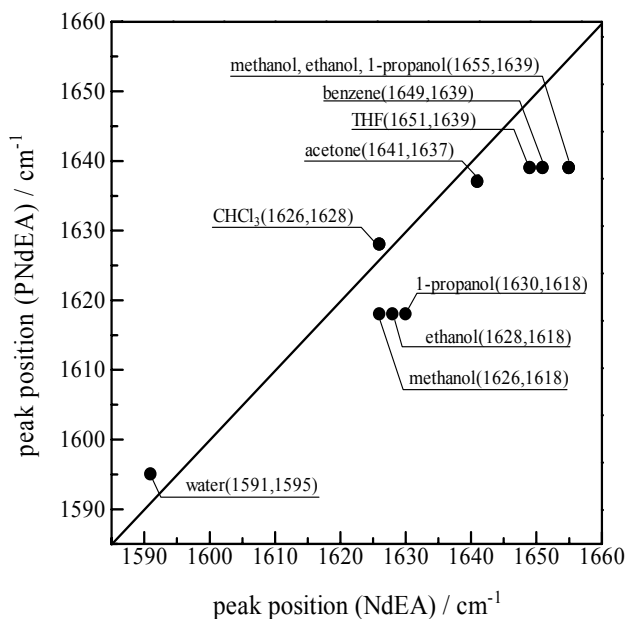


Fig. 2. Correlation between the observed peak positions of the C=O stretching bands for NdEA and those for PNdEA in various solvents.

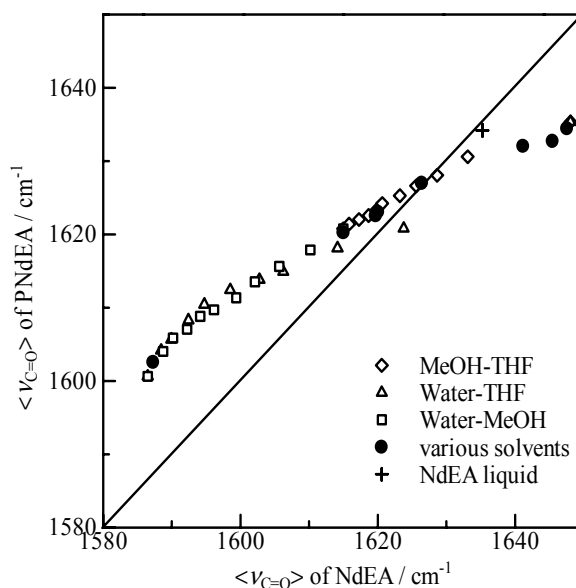


Fig. 3. Correlation between the mean center of the C=O stretching bands $\langle \nu_{C=O} \rangle$ for NdEA and those for PNdEA in various pure and mixed solvents.

- (1) 伊藤昭二, *高分子論文集*, **1989**, 46, 437. (2) 伊藤昭二, *高分子論文集*, **1990**, 47, 467. (3) Y. Maeda, *et al.*, *Langmuir* **2000**, 16, 7503. (4) Y. Maeda, *et al.*, *Macromolecules* **2002**, 35, 10172. (5) Y. Katsumoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3429. (6) Y. Katsumoto, *et al. Macromol. Symp.* **2004**, 205, 209.