

四塩化炭素及びアセトン中におけるメタノールの水素結合状態の変化と CH 伸縮振動の波数シフト

(関学大理工) 三上由帆、池羽田晶文、橋本千尋、尾崎幸洋

【序】アルコールなどの水素結合性液体の構造に関する知見を得るためには、振動分光法を用いて官能基レベルの分子間相互作用を調べることが不可欠である。我々は、これまでに液液相分離を示すような水溶液の振動スペクトルの温度変化で観測される CH 及び OH 伸縮振動バンドの変化が相分離前駆状態の挙動の議論に有効であることを示してきた[1]。アルコール/水混合溶液のような室温において任意の割合で相溶である溶液についても同様に混合状態と分子間相互作用について議論を行ってきた[2]。しかしこの場合、濃度変化などの摂動に対して起こるスペクトルの変化がアルコール及び水それぞれの自己会合の変化によるものなのか、それともアルコールと水の相互会合状態の変化によるものなのか区別をつけにくい。従って、本研究ではアルコール分子の各種溶媒中における分子間相互作用とその溶液の微視的構造について調べるために、アルコールを溶媒で希釈すると水素結合が解離していく系として、メタノール/四塩化炭素混合溶液、アルコールがプロトンドナーとして働いて溶媒と相互会合する系として、メタノール/アセトン- d_6 の溶媒混合溶液のそれぞれにおける CH 及び OH 伸縮振動第一倍音両方の挙動を比べた。

【実験】近赤外スペクトルは、Perkin Elmer 製 Spectrum One NTS を用いて、分解能 4cm^{-1} 、積算回数 64 回、25 一定で測定した。用いた溶媒は、四塩化炭素、アセトン- d_6 、テトラヒドロフラン (THF) - d_8 、1,4-ジオキサン- d_8 、テトラクロロエチレンである。

【結果と考察】メタノールを四塩化炭素及びアセトン- d_6 と混合し、近赤外スペクトルの濃度変化を測定した結果を図 1(a)及び(b)に示す。7118 cm^{-1} にピークを持つバンド (図 1(a), (b) 中点線) は溶液中で水素結合を形成していないメタノールモノマー分子の OH 伸縮振動の第一倍音に、6326 cm^{-1} にピークを持つバンド (図 1(a), (b) 中一点破線) は溶液中で 3-4 個のメタノール分子が水素結合を会して会合しているオリゴ

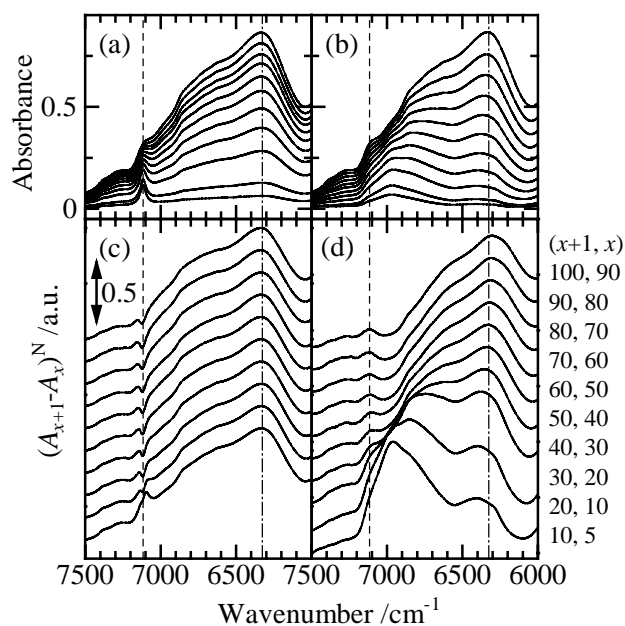


図 1 (a)メタノール/四塩化炭素、(b)メタノール/アセトン- d_6 各混合溶液の近赤外スペクトルの濃度依存性、(c)(d)はそれぞれ(a)(b)で示したスペクトルに対して(1)式を用いて計算した規格化差分スペクトルの計算結果

マーの OH 伸縮振動の第一倍音に起因する。濃度変化過程における水素結合状態の変化を詳しく調べるために、差分スペクトルを計算し、7500-6000 cm^{-1} の波数範囲で最大の差分スペクトル強度を 1 として規格化した。

$$(A_{x+1} - A_x)^N = \frac{A(x+1, \nu) - A(x, \nu)}{A(x+1, \nu_{Max}) - A(x, \nu_{Max})} \quad (1)$$

x 、 $x+1$ はそれぞれの濃度の溶液に割り当てたサンプル No. で、メタノールの重量パーセント濃度を示している。 ν は波数、 $A(x, \nu)$ はサンプル No. x 、波数 ν のときの吸収強度である。 ν_{Max} は差分スペクトル $A(x+1, \nu) - A(x, \nu)$ が 7500-6000 cm^{-1} において最大になる波数である。図 1(c) より、メタノール OH 伸縮振動領域において、メタノールを四塩化炭素で希釈していくと、オリゴマーのバンド強度が減少し、モノマーのバンド強度が増加することがわかった。それに対して図 1(d) よりアセトン- d_6 でメタノールを希釈していくと、オリゴマー及びモノマーのバンド強度がともに減少し、メタノール - アセトン分子ヘテロダイマーによるバンド (6958 cm^{-1}) [3]の強度が増加することがわかった。これらのことから、差分スペクトルを計算することにより、溶媒によるメタノール希釈過程における水素結合状態の変化は、無極性溶媒(四塩化炭素)中と極性溶媒(アセトン- d_6)中で異なることがより明確にわかった。

図 1(a)及び(b)で示したスペクトルの CH 伸縮振動の第一倍音領域(6050-5600 cm^{-1})を図 2(a)及び(b)に、またそれぞれの 2 次微分を図 2(c)及び(d)にそれぞれ示す。純粋なメタノールでは図 2 に示した波数領域には 4 本の CH 伸縮振動の第一倍音もしくは結合音に起因するバンド(図 2(c)及び(d)中点線)が観測される。これらのバンドピーク波数は、いずれもメタノール濃度の低下に伴い低波数シフトを示した。また、四塩化炭素中ではメタノール濃度 10 wt% から低濃度で 6014 cm^{-1} 付近に新しくバンドが現れた(図 2(c)中丸印)。このバンドは、アセトン- d_6 中では観測されなかった。このバンドの帰属の詳細はまだ明らかではないが、メタノール濃度低下に伴って溶液中のモノマーメタノール分子が増加する四塩化炭素中でのみ観測されたバンドであることから、メタノールモノマー由来のバンドであることが予想される。さらに当日は、CH 伸縮振動及び変角振動の基本音との比較をし、水素結合状態の変化に伴う CH 伸縮振動に起因するバンドの帰属と挙動を詳細に調べた結果を報告する。

【参考文献】

- [1] A. Ikehata, C. Hashimoto, Y. Mikami and Y. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 403 (2004).
 [2] D. Adachi, Y. Katsumoto, H. Sato, and Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.* **56**, 357 (2002).
 [3] S. Detoni, D. Hadži, and M. Juranji, *Spectrochim. Acta* **30A**, 249 (1974).

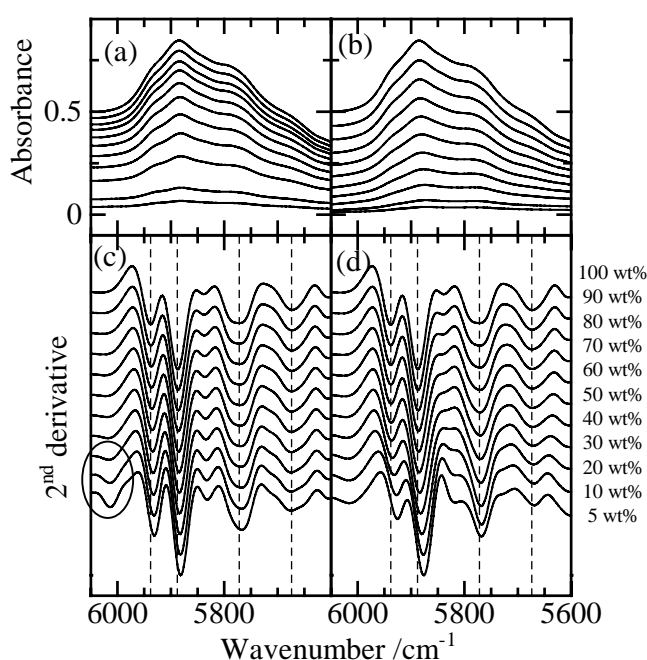


図 2 (a)メタノール/四塩化炭素、(b)メタノール/アセトン- d_6 各混合溶液の近赤外スペクトルの濃度依存性、(c)(d)はそれぞれ(a)(b)の 2 次微分