

# 赤外分光法による 2-Butoxyethanol の水溶液中における水和状態とコンホメーションの研究

(広島大院・理) ○小松裕之, 勝本之晶, 大野啓一

【序論】水溶液中におけるアルコール類 (methanol, ethanol, 1-propanol, 2-methyl-2-propanol, 2-butoxyethanol ( $C_4E_1$ ) など) の C-H 伸縮( $\nu_{CH}$ )バンドが, アルコール濃度低下に伴って高波数シフトすることが報告されている[1].  $\nu_{CH}$  バンドの中でも最も高波数側のバンドが大きなシフトを示すことから, メチル基と水分子との直接的な相互作用の可能性も示唆されている[2]. しかし,  $\nu_{CH}$  モード間のカップリングや他の振動の倍音・結合音のために  $\nu_{CH}$  バンドの解析が難しく, アルコール水溶液系における  $\nu_{CH}$  バンドの波数シフトの原因は明確ではない. そこで本研究では,  $C_4E_1$  のアルキル基に結合する水素を1つずつ選択的に重水素置換したサンプルを合成した. C-D 伸縮( $\nu_{CD}$ )バンドは  $2200\sim 2100\text{ cm}^{-1}$  の領域に観測されるため, 上述した  $\nu_{CH}$  バンド解析の難点を大幅に軽減できる. 我々は特定部位を重水素置換した  $C_4E_1$  の水溶液中における  $\nu_{CD}$  バンドを解析するとともに, 量子化学計算を併用し,  $\nu_{CD}$  バンドのシフトの原因について調べた[3]. これより,  $C_4E_1$  の水和の状態及びそれに伴うコンホメーション変化について新たな知見を得た.

【実験】ヒドロキシル基に隣接するメチレン基の水素原子を1つ重水素で置換した  $C_4E_1\text{-}\alpha\text{-}d_1$ , ブチル基の  $\alpha$  位,  $\beta$  位のメチレン基, 及び  $\delta$  位のメチル基の水素原子を重水素置換した  $C_4\text{-}\alpha\text{-}d_1\text{-}E_1$ ,  $C_4\text{-}\beta\text{-}d_1\text{-}E_1$ ,  $C_4\text{-}\delta\text{-}d_1\text{-}E_1$  を合成した. 赤外スペクトルは, Nicolet 社製 6700FT-IR(検出器:MCT)を用いて, 全反射吸収測定法(ATR 結晶:ZnSe)で測定した. Gaussian03 を用いて構造最適化と基準振動計算を行った.

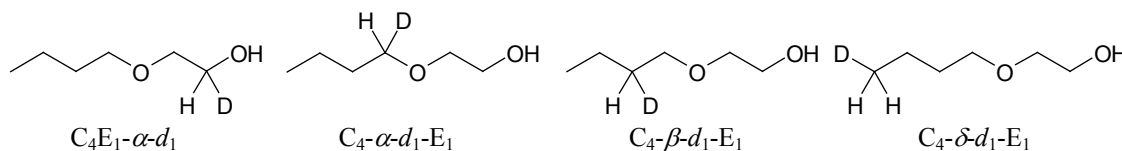


Figure 1  $C_4E_1$  重水素置換体の構造.

【結果・考察】水溶液中における  $C_4E_1\text{-}\alpha\text{-}d_1$ ,  $C_4\text{-}\alpha\text{-}d_1\text{-}E_1$ ,  $C_4\text{-}\beta\text{-}d_1\text{-}E_1$ ,  $C_4\text{-}\delta\text{-}d_1\text{-}E_1$  の  $\nu_{CD}$  バンドの濃度変化を Figure 2 に示し, それぞれのピークトップのシフト量を Figure 3 に示す.  $C_4\text{-}\alpha\text{-}d_1\text{-}E_1$  について, 純粋な液体の  $\nu_{CD}$  バンドの波数位置は  $2124\text{ cm}^{-1}$  に観測され, アルコール濃度低下に伴って  $21\text{ cm}^{-1}$  程度高波数シフトした. また,  $C_4\text{-}\alpha\text{-}d_1\text{-}E_1$  の  $\nu_{CD}$  領域には複数のバンドが重なり合って観測された. 量子化学計算の結果から, これらは  $C_4E_1$  の回転異性体によるものと考えられる.  $C_4\text{-}\beta\text{-}d_1\text{-}E_1$  については, 単一のピークをもつ  $\nu_{CD}$  バンドが観測

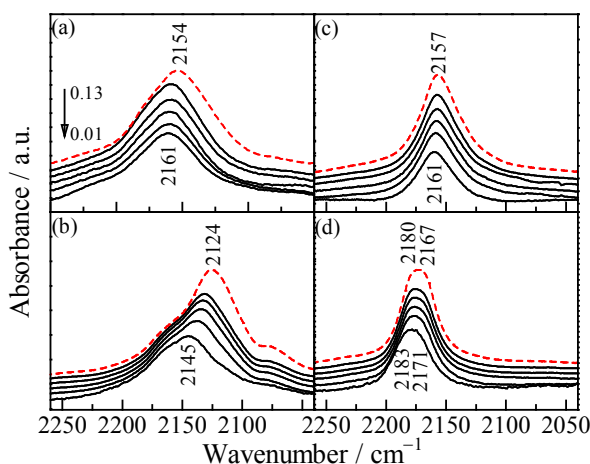


Figure 2 (a)  $C_4E_1\text{-}\alpha\text{-}d_1$ , (b)  $C_4\text{-}\alpha\text{-}d_1\text{-}E_1$ , (c)  $C_4\text{-}\beta\text{-}d_1\text{-}E_1$ , (d)  $C_4\text{-}\delta\text{-}d_1\text{-}E_1$  の水溶液中における  $\nu_{CD}$  バンドの濃度変化. ---: 純液体. —:  $C_4E_1$  のモル分率 0.13~0.01.

され、その波数は純液体において  $2157\text{ cm}^{-1}$  であった。また、濃度低下に伴う波数シフトは  $4\text{ cm}^{-1}$  と小さかった。  $\text{C}_4\text{-}\delta\text{-d}_1\text{-E}_1$  の純液体の  $\nu_{\text{CD}}$  バンドについては、二次微分から、 $2180\text{ cm}^{-1}$  と  $2167\text{ cm}^{-1}$  に2つの  $\nu_{\text{CD}}$  バンドが検出された。これらの  $\nu_{\text{CD}}$  バンドも、  $\text{C}_4\text{-}\beta\text{-d}_1\text{-E}_1$  と同様に、濃度低下に伴う波数シフトが  $3\sim 4\text{ cm}^{-1}$  と小さい。さらに、  $\text{C}_4\text{-}\delta\text{-d}_1\text{-E}_1$  においては、濃度低下に伴い、 $2180\text{ cm}^{-1}$  と  $2167\text{ cm}^{-1}$  の  $\nu_{\text{CD}}$  バンドの相対強度が変化した。計算より、  $\text{C}_4\text{E}_1$  のコンホメーション変化がこれら2つの  $\nu_{\text{CD}}$  バンドの相対強度比変化の原因となっている可能性がある。

$\text{C}_4\text{E}_1\text{-}\alpha\text{-d}_1$  について、  $2154\text{ cm}^{-1}$  に純液体の  $\nu_{\text{CD}}$  バンドが観測され、濃度低下に伴って徐々に高波数シフトし、モル分率 0.01 では  $\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-d}_1\text{-E}_1$  のシフト量の  $1/2$  程度高波数にシフトしていた ( $7\text{ cm}^{-1}$ )。また、  $\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-d}_1\text{-E}_1$ 、  $\text{C}_4\text{-}\beta\text{-d}_1\text{-E}_1$ 、  $\text{C}_4\text{-}\delta\text{-d}_1\text{-E}_1$  の  $\nu_{\text{CD}}$  バンドは、モル分率 0.05 ~ 0.10 で急激に変化したのに対し、  $\text{C}_4\text{E}_1\text{-}\alpha\text{-d}_1$  の  $\nu_{\text{CD}}$  バンドの濃度変化は比較的単調であった。

これらの結果より、  $\nu_{\text{CD}}$  バンドの高波数シフトの挙動には明らかな置換位置依存性があることがわかった。主に  $\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-d}_1\text{-E}_1$  の  $\nu_{\text{CD}}$  バンドが大きくシフトすることから、  $\nu_{\text{CH}}$  バンドで観測された高波数シフトは、エーテル基に隣接するブチル基の  $\alpha$ -メチレンの  $\nu_{\text{CH}}$  バンドに由来することが明らかになった。したがって、エーテル酸素の lone pair に水分子が配位することにより、隣接するメチレン基の  $\nu_{\text{CH}}$  伸縮モードが変化し、波数シフトが起こったものと考えられる。これは、エーテル酸素に直接水分子を配位させたシュミレーションモデルの量子化学計算によって支持される (Table 1)。また、  $\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-d}_1\text{-E}_1$  の  $\nu_{\text{CD}}$  バンドが低濃度領域で急激に波数シフトすることから、エーテル酸素への水合は  $\text{C}_4\text{E}_1$  の濃度が高い領域では起こりにくいことが示唆される。さらに、  $\text{C}_4\text{-}\delta\text{-d}_1\text{-E}_1$  及び  $\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-d}_1\text{-E}_1$  の  $\nu_{\text{CD}}$  バンドに見られるように、  $\text{C}_4\text{E}_1$  のコンホメーションも  $\nu_{\text{CH}}$  の振動モードに影響をおよぼしていることがわかった。

Table 1  $\text{C}_4\text{-}n\text{-d}_1\text{-E}_1$  の水和モデルの量子化学計算結果

	$\nu_{\text{CD}}$ (observed) / $\text{cm}^{-1}$			$\nu_{\text{CD}}^a$ (calculated) / $\text{cm}^{-1}$	
	$\text{CCl}_4^b$	bulk	water <sup>b</sup>	monomer	+ 1 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_4\text{-}\alpha\text{-d}_1\text{-E}_1$	2126	2124	2145(+19)	2111	2129(+18)
$\text{C}_4\text{-}\beta\text{-d}_1\text{-E}_1$	2157	2157	2161(+4)	2165	2168(+6)
$\text{C}_4\text{-}\delta\text{-d}_1\text{-E}_1$	2167	2167	2171(+4)	2174 <sup>c</sup>	2176(+2) <sup>c</sup>
	2180	2180	2183(+3)	2182 <sup>d</sup>	2184(+2) <sup>d</sup>

<sup>a</sup> 密度汎関数理論 (DFT) の B3LYP/6-31+G\*\* レベル (scaling factor 0.965)

<sup>b</sup>  $\text{C}_4\text{E}_1$  のモル分率 0.01    <sup>c</sup>  $\delta_g$  の conformer    <sup>d</sup>  $\delta_t$  の conformer

## 【参考文献】

- [1] G. Onori, A. Santucci, *J. Mol. Liquids* **69**, 161–181 (1996).
- [2] K. Mizuno, et al., *J. Mol. Liquids* **85**, 139–152 (2000).
- [3] Y. Katsumoto, H. Komatsu, K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9278–9279 (2006).

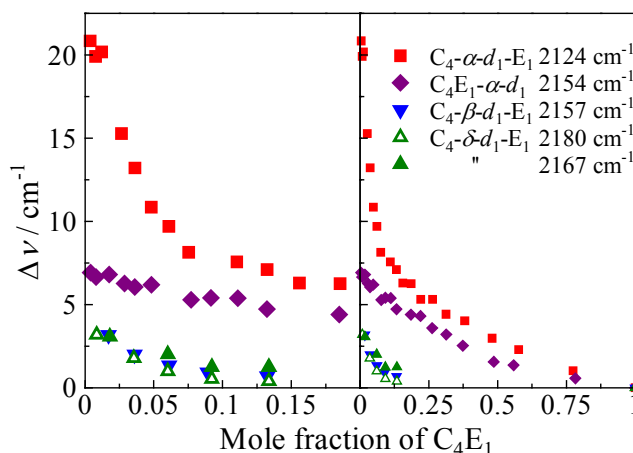


Figure 3  $\text{C}_4\text{E}_1$  のモル分率に対する各  $\nu_{\text{CD}}$  バンドのシフト量。

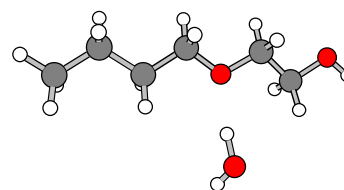


Figure 4  $\text{C}_4\text{E}_1$  の水和モデル (+ 1  $\text{H}_2\text{O}$ )。