

4A16

エチレングリコール誘導体に含まれるC-H基の水和メカニズム

(福井大院・工) 水野 和子, 市丸 哲也, 山村 卓矢

【はじめに】 有機化合物と水の2成分系混合物において, 疎水性基と呼ばれるCH基と水の相互作用が, 混合性・相互溶解性にもたらす効果を調べることは重要で興味ある問題の一つである. $-(O-CH_2-CH_2)_n-O-$ はポリエチレングリコールや, 非イオン性界面活性剤の親水性基として見出される構造で, この観点からの興味深い構造である. 本研究ではこの構造中のCH基の水和メカニズムを明らかにする目的で, $n=1$ の $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ ジメトキシエタン(DME)と, $n=2$ の $CH_3-(O-CH_2-CH_2)_2-O-CH_3$ ジエチレングリコールジメチルエーテル(diglydme)を用いて, 分光学的な実験と, ab initio MO法, DFT法による計算を行なった.

これまでに環状構造として $-O-CH_2-CH_2-O$ を含んでいる 1,4-ジオキサンについて, CH基の水和機構を調べてきた¹. その結果, 水の濃度増加にともなって, C-H...O相互作用で見られる分光学的な特徴である C-H 伸縮振動バンド, $\nu(C-H)$, のブルーシフトと赤外吸収強度の減少が同時に観測された. 一方, 水分子とエーテル酸素との間に通常の水素結合も観測された. これより $(C,C) > O \cdots H-O(H) \cdots H-C$ で表される水分子による二官能基的な水素結合の形成を予測した. 本研究でもこの点について議論を深めていく.

【実験】 [DME/D₂O] と [DME/CCl₄], [diglydme/D₂O] と [diglydme/CCl₄] の全濃度領域で IR スペクトルを測定した. この時に観測されるスペクトルの変化や違いを説明するために, Gaussian 03 を用いて DFT 法による計算をおこない, 振動スペクトルのシミュレーションを行った.

IR スペクトルは JASCO FT-IR620 を使用して, 分解能 1cm^{-1} で, CaF₂ 窓板の液体セル (光路長 0.013, 0.10, 2 mm) を利用して, 透過法で測定した. ab initio MO 法の計算は MP2/6-311++G(d,p) レベルで, DFT 法の計算は B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで Gaussian03 により行った.

【結果と議論】 Fig. 1 と Fig.2 は, [DME/D₂O] と [DME/CCl₄]の濃度を変化させたときの C-H 伸縮振動スペクトルの変化を示している. 縦軸にはモル当たりの吸収の強度をとっている. D₂Oの増加につれてバンドが高波数側にシフトし, 強度の減少が生じる. これに対して四塩化炭素溶液においてはバンドのシフトはほとんど見られず, 吸収の強度は D₂O 溶液とは逆に溶媒である四塩化炭素の濃度の増加につれて大きくなる. Fig. 1に見られる C-H 伸縮振動バンドの変化は, C-H...O 相互作用が生じる時に見られるもので, ここではD₂Oの増加に伴って生じているのでC-H基と水分子の酸素とのC-H...O相互作用に原因があると予想できる.

Fig. 3は, C-O-C 逆対照伸縮振動バンドのD₂O増加に伴うスペクトルの変化を示している. 縦軸にモル当たりの吸収強度をとってある. D₂Oの濃度増加につれてバンドが低波数

側にシフトしていることから，エーテル酸素とD₂Oとの間に1:1，さらには1:2の比で水素結合が生じていることを示している．

以上のようにスペクトルの変化はD₂Oが C-H...O 相互作用と>O...DOD 水素結合の形成を同時に行っていることを示している．[diglydme/D₂O]でも同様の結果が得られた．

スペクトルの変化から予測される相互作用のほかに，C-H 伸縮振動バンドのブルーシフトと吸収強度の減少をもたらす機構がないかを構造最適化とNBO法による計算によって議論する．

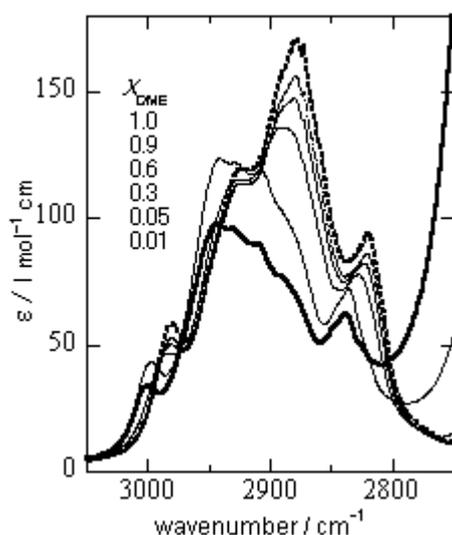


Fig.1 Changes in the IR $\nu(\text{C-H})$ stretching vibration bands with the mole fraction of dimethoxyethane in D₂O.

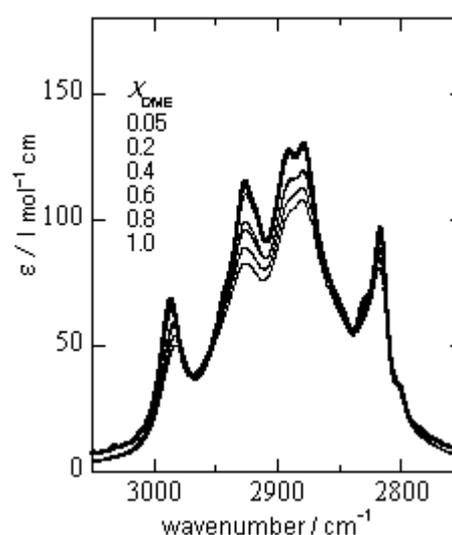


Fig.2 Changes in the IR $\nu(\text{C-H})$ stretching vibration bands with the mole fraction of dimethoxyethane in CCl₄.

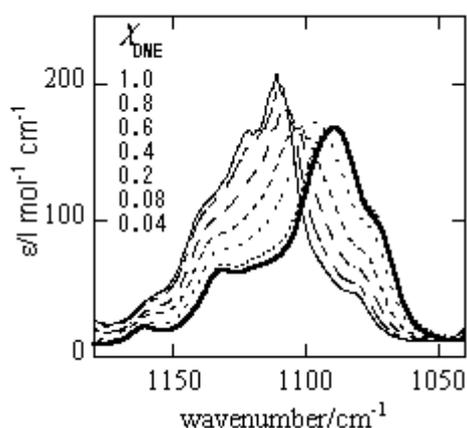


Fig.3 Changes in the IR $\nu(\text{C-O-C})$ stretching vibration bands with the mole fraction of dimethoxyethane in D₂O.

1. K. Mizuno, S. Imafuji, T. Fujiwara, T. Ohta, Y. Tamiya, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 3972-3978.