

1A2b

クロロホルムとジオキサンの会合に関する赤外分光研究

(広島大院理・広島大 QuLiS)

○高尾 導司・菅田 宏・大野 啓一

【序論】クロロホルムとジオキサンとの間の C-H...O 水素結合は古くからよく知られている¹⁾。しかし、その溶液中における平衡を含めての詳細な構造についてはまだ明らかではない。そこで本研究では、1,3-ジオキサンと 1,4-ジオキサンをとりあげ、クロロホルム-ジオキサン混合液体の赤外スペクトルの測定・解析から溶液中における化学平衡を明らかにするとともに、理論計算から得られる会合体の構造と安定性についての比較検討から溶液中における分子間水素結合の形態を明らかにした。

【実験・解析法】各種モル比のクロロホルム-ジオキサン混合液体を調製し、C-H 伸縮振動の倍音領域の近赤外スペクトルを測定した(図 1,図 2)。スペクトルの濃度変化について、化学平衡モデルを仮定して非線形最小二乗法による多成分平衡系のスペクトル解析を行った²⁾。また、理論計算から安定な会合構造の決定を行った。なお、赤外スペクトル測定は Brucker IFS66V を用い、分子軌道計算には、Gaussian プログラムを使用し、密度汎関数法(B3LYP/6-311++G**)を用いた。

【結果・考察】図 1 に 1,3-ジオキサン、図 2 に 1,4-ジオキサンのクロロホルムとの混合溶液の近赤外スペクトルを示す。5910cm⁻¹ 付近のシャープなクロロホルムの C-H 伸縮振動の倍音は、ジオキサンの添加とともに分子間水素結合形成による連続的な低波数シフトを示すが、5850~5750cm⁻¹ 領域におけるジオキサンの C-H 伸縮振動の倍音はクロロホルム添加とともに水素結合形成により連続的な高波数シフトする。しかし、会合状態に帰属できる新たなピークは見出せない。そこで、会合モデルを仮定して、多成分平衡系のスペクトル解析を行い、化学平衡系の決定を試みた²⁾。

【参考文献】

- 1) Nikolay Goutev and Hiroatsu Matsuura *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4741-4748 (2001).
- 2) Hiromu Sugeta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3706-3710 (1981).

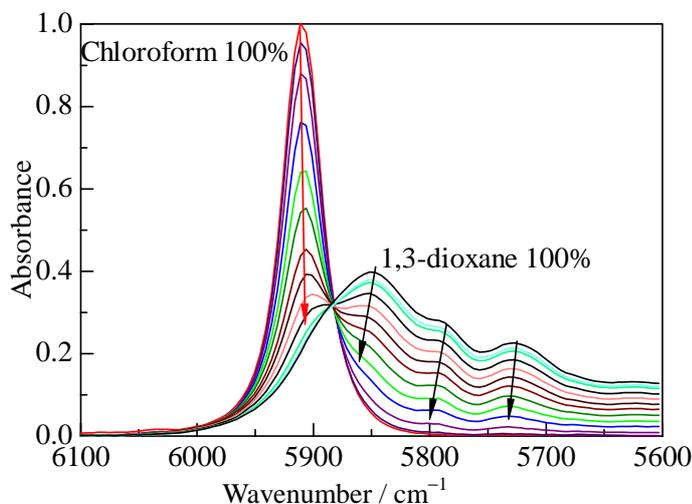


図 1. クロロホルムと 1,3-ジオキサンの混合溶液の赤外スペクトル

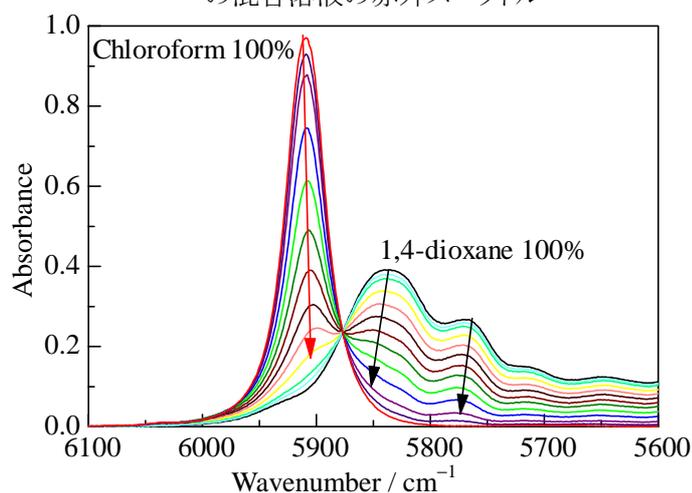


図 2. クロロホルムと 1,4-ジオキサンの混合溶液の赤外スペクトル