

1H3b 溶媒和に伴う 2-Butoxyethanol の C-D 伸縮バンドシフトの置換位置依存性

(広島大院理) ○小松裕之・勝本之晶・大野啓一

【序論】 Methanol, ethanol, 1-propanol, 2-methyl-2-propanol, 2-butoxyethanol (C_4E_1) など各種アルコール類の水溶液中における C-H 伸縮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⁾。その原因として、アルキル基周りの疎水性水和の形成, C-H \cdots O 相互作用の存在, アルコール分子のコンホメーションの変化などが考えられている。しかし, 3000~2800 cm^{-1} の領域には, 全ての C-H 伸縮バンドが観測されると共に, 他の振動の倍音や結合音によるバンドも複雑に重なっており, その解析は容易でない。本研究では, C_4E_1 のブチル基の水素原子 1 個を選択的に重水素化した試料を用いて, 水溶液中における特定部位の C-D 伸縮バンドの濃度変化を調べ, その高波数シフトの原因について議論した。

【実験】 ブチル基の α 位, β 位, δ 位の水素原子 1 個をそれぞれ重水素で置換した $C_4E_1-1-d_1$, $C_4E_1-2-d_1$, $C_4E_1-4-d_1$ を合成した。 C_4E_1 水溶液の試料は, モル分率が 0.01~0.13 になるように調製した。赤外スペクトルは, Nicolet 社製 6700FT-IR(検出器:MCT)を用い, 全反射吸収測定法(ATR 結晶:ZnSe)で測定した。

【結果・考察】 $C_4E_1-1-d_1$ の C-D 伸縮バンドはモル分率の低下に伴い, 15 cm^{-1} 程度高波数にシフトした。これに対し, $C_4E_1-2-d_1$ と $C_4E_1-4-d_1$ の C-D 伸縮バンドの波数シフトは 2~4 cm^{-1} と非常に小さかった。これらの挙動は, C_4E_1 の C-D 伸縮バンドの濃度変化には置換位置依存性があることを示している。Onori らは, C-H 伸縮領域において, 最も高波数で観測されるバンドがメチル基 (CH_3-) 由来であると帰属し, メチル基周りに形成される疎水性水和がその高波数シフトの原因であると結論づけた¹⁾。本研究によって, C_4E_1 水溶液において大きな高波数シフトを生じる C-H 伸縮バンドは, エーテル酸素に隣接するメチレン基 ($-CH_2O-$) 由来であることが明らかとなった。

¹⁾ G. Onori, A. Santucci, *J. Mol. Liquids* **69**, 161-181 (1996).

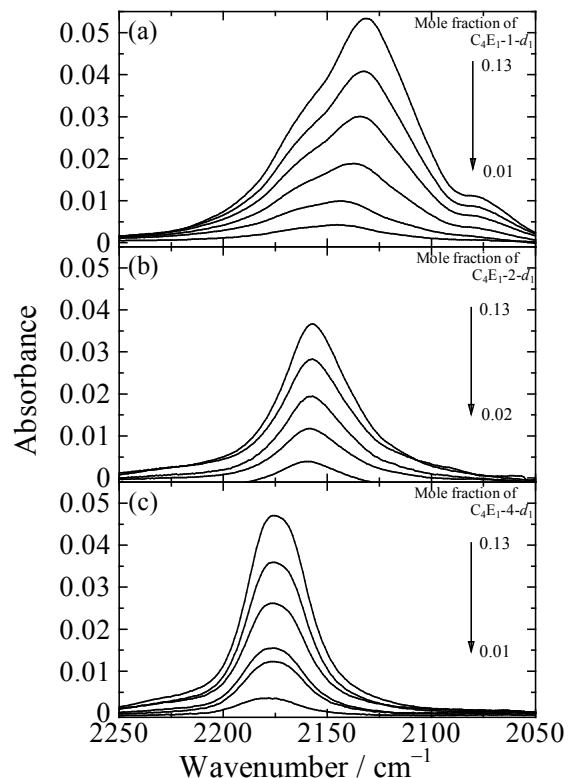


図 1. C-D 伸縮バンドの濃度変化
(a) $C_4E_1-1-d_1$, (b) $C_4E_1-2-d_1$, (c) $C_4E_1-4-d_1$