

多価アルコールの水素結合構造に対する 過塩素酸塩添加効果とガラス転移に関する研究

教科・領域教育専攻
自然系(理科)コース
木下 典和

指導教官 武田 清

1 はじめに

アルコール(以下 Alc)溶液では、溶媒の分子構造や分子間水素結合による短・中距離構造にその物性が大いに依存する。また、塩を添加した場合、イオン周囲の溶媒和構造の形成により特徴的な性質を示すことがある。特に、過塩素酸塩を添加した Alc 溶液では、過塩素酸イオン(ClO_4^-)を中心とした溶媒和構造が形成され、OH-伸縮領域に特徴的なピークが見られることが赤外吸収スペクトル¹⁾やラマンスペクトル²⁾の測定により報告されている。そこで、本研究では NaClO_4 -1,2-propanediol(12PDO)系、 NaClO_4 -glycerol(Gly)系のガラス転移温度(T_g)とラマンスペクトルの測定を行うことにより、過冷却液体における過塩素酸塩添加と温度変化による水素結合構造の変化について考察した。

2 実験

秤量した NaClO_4 を 12PDO および Gly に添加して密栓後、完全に溶解して試料を得た。得られた溶液の T_g を DSC により測定した。液体窒素温度から 2 K/min の速さで昇温し、 T_g を求めた。ラマンスペクトルの測定は、本学設置のレーザーラマン分光装置により行った。温度制御は、液体窒素クライオスタットを使用し、100K, T_g , 300K, 200K(12PDO 系) or 220K(Gly 系)で実施した。得られたスペクトルは適当なベースラインを差し引き、3100~2600 cm^{-1} までのピークを CH-伸縮振動によるものと考え、この波数領域の積分値により除して規格化した。

3 結果と考察

(1) DSC 測定とガラス転移温度の組成依存性

$(\text{NaClO}_4)_x(\text{12PDO})_{1-x}$ 系と $(\text{NaClO}_4)_x(\text{Gly})_{1-x}$ 系の組成 x (NaClO_4 のモル分率)と T_g との関係を図 1 に示した。各系とも、やや上に凸のなだらかな右上がりの曲線が描かれ、 x の増加とともに T_g は単調に上昇した。

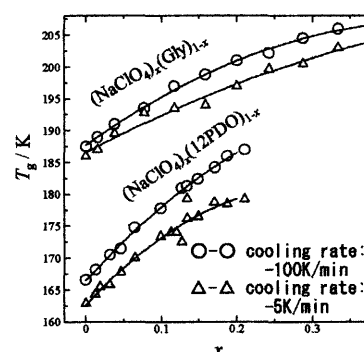


図 1 ガラス転移温度の組成変化

(2) ラマンスペクトルの組成及び温度依存性

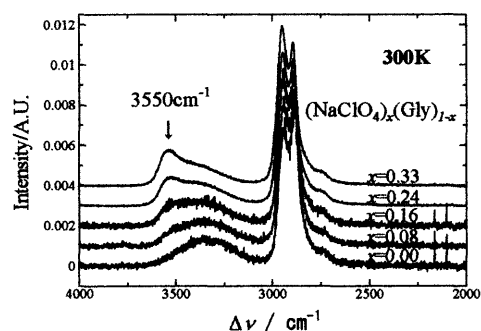


図 2 ラマンスペクトルの組成変化

図 2 は NaClO_4 -Gly 系について、 $x=0.0\sim 0.33$ のラマンスペクトルを縦軸方向にずらして示したものである。 NaClO_4 の添加につれて、3550 cm^{-1} 付近に新たにピークが出現した。3430 cm^{-1} 付近には Isosbestic Point が存在し、 NaClO_4

の添加により、OH-基に二状態間の平衡が移動することが確認された。

図3はラマンスペクトルの温度依存性を調べるために、 $(\text{NaClO}_4)_{0.33}(\text{Gly})_{0.67}$ について、100K, T_g , 220K, 300Kの各温度でのスペクトルを重ね合わせたものである。3550 cm^{-1} 付近のピークは300Kでは鋭く大きい、低温では強度が小さくなり、ピーク位置も低波数側にシフトした。

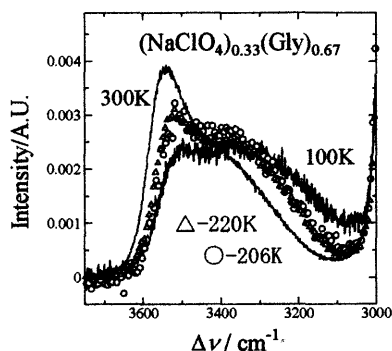


図3 ラマンスペクトルの温度変化

(3) ラマンスペクトルの定量的解析

ラマンスペクトルの変化を定量的に議論するため、ガウス関数を用いてピーク分離を行った。Alcは2個のガウス関数で、 NaClO_4 -Alc二成分系では3個で、ほぼフィッティングできた。各ピークは低波数側から Y1, Y2, T とした。

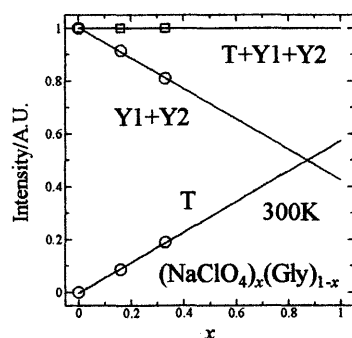


図4 ピーク強度の組成変化

図4は組成とピーク積分強度の関係を示したものである。 NaClO_4 の添加量が増えるにつれて、ピークTの積分強度が大きくなった。ピークTの出現は NaClO_4 の添加効果で、溶液中で

ClO_4^- にトラップされたAlc分子のOH-基の増加を意味している。このOH-基を $\text{OH}^-_{\text{trapped}}$ と呼び、Alc分子中で水素結合しているOH-基を $\text{OH}^-_{\text{H-bonded}}$ とした。ここで、 $[\text{OH}^-_{\text{H-bonded}}] \rightleftharpoons [\text{OH}^-_{\text{trapped}}]$ の平衡が成り立つとすると、平衡定数 $K = [\text{OH}^-_{\text{trapped}}] / [\text{OH}^-_{\text{H-bonded}}]$ が求められる。

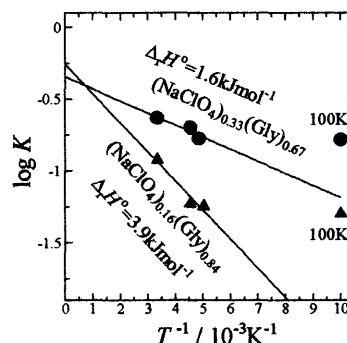


図5 平衡定数の温度による影響

図5は、 $1/T$ と $\log K$ との関係を示したものである。100Kの値は直線に乗らず、 T_g 以下ではこの反応が非平衡状態であることを示している。また、反応の標準エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ は正の値となり、この反応は吸熱反応である。高温ほど平衡定数 K は大きく、 $\text{OH}^-_{\text{H-bonded}}$ が減少している。また、 NaClO_4 の濃度が高いほど $\Delta_r H^\circ$ が小さく、水素結合の形成が進みにくい状況にある。

4 結論

多価Alcへの NaClO_4 添加効果は、Alcの水素結合構造の破壊と溶媒和構造の形成を意味している。この溶媒和構造はAlc分子のOH-基を ClO_4^- がトラップするという弱い相互作用によるものであり、低温条件下でこの構造は容易に破壊されることが明らかとなった。

<参考文献>

- 1) I.M. Strauss and M.C. Symons, J. Chem. Faraday trans. I, 73, 1796 (1977)
- 2) H. Kanno, M. Honshoh, and S. Yamauchi, Z. Naturforsch. 50a, 257-262 (1995)