

溶液中における 1,1-オキシエチレンアイオネンの局所構造
Local structure of 1,1-oxyethyleneionene in solution

室賀嘉夫

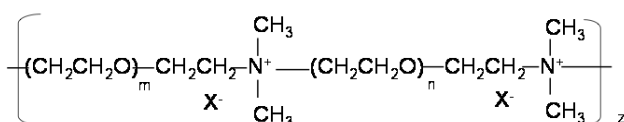
日本大学理工学部, 〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

Yoshio Muroga

College of Science and Technology, Nihon University, Tokyo, 101-8308, Japan

1 はじめに

本研究は、以下に示す、対イオン X を持つ 1,1-オキシエチレンアイオネン-X(m, n=1) (1,1-OEI-X)の鎖の局所構造に及ぼす対イオン種の影響を調べることを目的とした。対イオン X としては 1 価イオンである臭化物イオン (Br⁻), 塩化物イオン (Cl⁻), 2 価イオンである 1,2-エタンジスルホン酸イオン(EDS²⁻), 3 価イオンであるリン酸イオン (PO₄³⁻)を用いた。



2 実験

2.1 試料 1,1-OEI-Br はビス(2-ブロモエチル)エーテルとビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルを N,N-ジメチルホルムアミドとメタノールの等量混合物中で、室温で 1 週間重合させた後、酢酸エチルで沈殿精製して合成した。粘度平均分子量 M_v は、 2.0×10^3 である。

2.2 SAXS 測定 試料濃度 C_p が 0.25~4wt%の各試料の水溶液について SAXS 測定した。測定は、高エネルギー加速器研究機構(茨城県つくば市)、放射光実験施設の BL10C において行った。

2.3 ¹H-NMR 測定 C_p 約 2%の試料の重水溶液について、500MHz ¹H-NMR の測定をした。

3 結果および考察

3.1 SAXS 散乱強度 $I(q)$ と波数ベクトル $q (=4\pi/\lambda \sin(\theta/2))$ の関係 (散乱曲線) を、1,1-OEI-Br 水溶液と 1,1-OEI-Cl 水溶液について得た。ここには示されないが、両者の曲線の極大の位置は、 C_p が大きくなるほど大きい q へ移動し、粒子間相互作用が増大する点は共通しているが、 C_p が同じものについて極大の位置を比べると、前者の方が後者よりも小角側にある。これから、1,1-OEI と Br の結合と 1,1-OEI と Cl の結合におけるイオン結合性と共有結合性の割合を比較した場合、前者において共有結合性がより強いことが示唆される。これは、1,1-OEI-Br がメタノールに不溶であり、1,1-OEI-Cl は可溶である事からも支持される。

更には、ここには示されないが、1,1-OEI-EDS と 1,1-OEI-PO₄ の SAXS 曲線でも極大が現れた。極大の位置を 1,1-OEI-Cl と 1,1-OEI-EDS と 1,1-OEI-PO₄ の 3 種類の試料で比較すると対イオンの価数が増えていくにつれて、極大値がより小角にシフトしたが、これは対イオン種の価数が増えると、1,1-OEI-X の有効電荷量が下って電荷間の静電相互作用が減少することによると推察される。

3.2 ¹H-NMR Fig.1 は、O-CH₂基と N-CH₂基のシグナルであるが、その形は、対イオン種に依存せず、水溶液中における 1,1-OEI-X の鎖の局所構造は対イオン種に関係なく、一定に保たれることが示唆された。

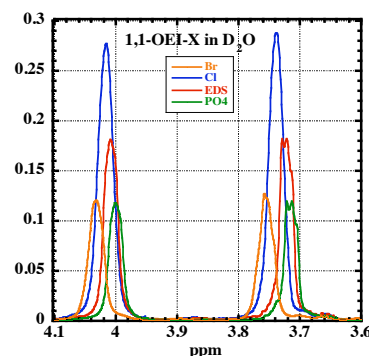


Fig.1 NMR Spectra of 1,1-OEI-X in D₂O.

4 まとめ

1,1-OEI-X における鎖と対イオンの間のイオン間相互作用は、対イオン種 X に依存して変化するが、鎖の局所構造は対イオン種に関わらず、一定に保たれることが明らかとなった。

* muroga47@ybb.ne.jp