

2P147

水素結合性液体/無極性溶質混合系における回転緩和機構の協同性の研究

(名古屋大院工) ○古橋広樹、山口毅、松岡辰郎、香田忍

【序】

水に疎溶媒性溶質を添加すると水分子の運動性が低下するという現象が知られており、アルコール系でも同様の結果が得られている。理論研究により、この現象に溶質添加による溶媒の集団的回転に対する誘電摩擦の増加が関わっていることが示唆されている。¹⁾そこで本研究では、このような溶媒分子の運動性の溶質添加効果の機構を協同性の観点から実験的に明らかにすることを目的とし、協同的回転を反映する誘電緩和と単分子回転を反映するNMRの T_1 測定との比較により溶媒分子の回転緩和を検討した。

【実験】

試料には、アミドやアルコールに、溶媒との相互作用の強さを系統的に変化させた無極性溶質を添加した溶液を用いた。溶質のモル分率 X_S は0~0.10とした。

誘電緩和では、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドを溶媒とした溶液を試料として用いた。測定にはネットワークアナライザ(HP8720D)および反射型誘電プローブキット(HP85070B)を用い、25°Cにおける200MHzから20GHzの誘電スペクトルの測定を行った。誘電スペクトルへの緩和モデルのフィッティングにより誘電緩和時間 τ_D を算出し、誘電緩和時間の溶質濃度依存性を求めた。また、溶媒の水素結合性の有無による比較を行った。

NMRの T_1 測定はメタノール- d_4 溶液に対して行った。測定では、JEOL NMR-A600を用い、回転回復法により溶媒のODの T_1 を観測した。 T_1 から次の式を用いて溶媒単分子の運動性を反映する回転相関時間 τ_{2R} を求めた。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\pi^2}{2} \chi_D^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \tau_{2R}$$

ここで、 χ_D は四極子結合定数、 η は非対称パラメータであり、本研究では十分小さいと考え無視をした。得られた結果と過去の誘電緩和のデータとの比較により、動的疎溶媒効果における協同性の有無を検討した。

【結果と考察】

NMRの T_1 測定により得られた、メタノール- d_4 溶液における溶媒分子の回転相関時間の純溶媒からの比をFig.1に示す。これは溶媒の単分子回転における動的疎溶媒効果を表している。また、過去に得られた対応する誘電緩和の結果²⁾をFig.2に示す。誘電緩和時間は、個々の分子の揺らぎによる静的寄与、分子運動の摩擦による動的寄与の影響を受ける。静的寄与は

$$g_{\infty} = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{c\mu^2} \cong \frac{\varepsilon(0) - n^2}{c\mu^2} \text{ に比例する。}$$

3) ここで、 $\varepsilon(0)$ 、 $\varepsilon(\infty)$ は溶液の静的誘電率および極限誘電率、 c は溶媒分子の濃度、 μ は双極子モーメントの大きさ、 n は屈折率である。そのためFig.2は誘電緩和時間より静的な寄与を除いた、協同的回転における動的疎溶媒効果を表している。両者を比較すると、溶媒分子の運動性の溶質添加効果の傾向は、ほぼ同様の相関関係を示している。しかし、単分子的回転相関時間では溶質添加の効果が小さく、協同的な動的寄与の存在が考えられる。

Fig.3にN-メチルホルムアミド溶液系における誘電緩和測定結果を示した。誘電緩和時間は溶質 - 溶媒間の相互作用が強くなるほど短くなり、疎水性溶質水溶液および疎溶媒性溶質アルコール溶液と同じ傾向を示すことが明らかとなった。また、同じく水素結合性であるホルムアミド系においても同様の結果が得られた。その一方で、非水素結合性のN,N-ジメチルアセトアミド系では、溶質添加による緩和時間への影響は小さく、また、溶質 - 溶媒間の相互作用の強さとの相関は見られず、疎溶媒溶質添加による溶媒分子の運動性変化に、水素結合が大きく関わっていることが確認された。

今後、アミド系についてもNMRによる溶媒の単分子回転時間の測定を行い、溶質添加による分子の運動性変化について協同的な動的寄与の存在を検討する予定である。

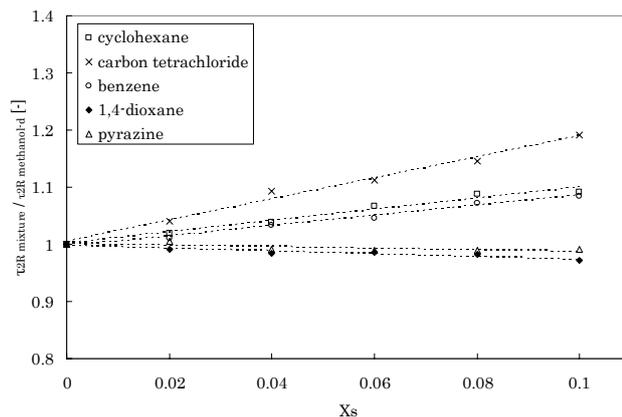


Fig.1 Reorientational relaxation time $[\tau_{2R}]$ of methanol in methanol- d_4 /nonpolar solute mixtures at 25°C normalized to the corresponding value of neat solvent, 5.2ps.

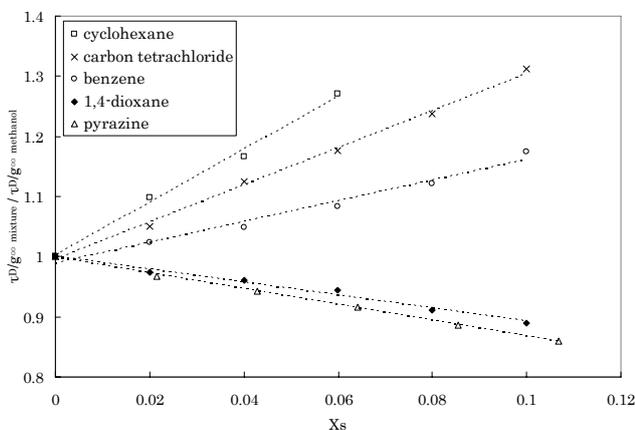


Fig.2 Dynamic contribution to dielectric relaxation time of methanol/nonpolar solute mixtures at 25°C

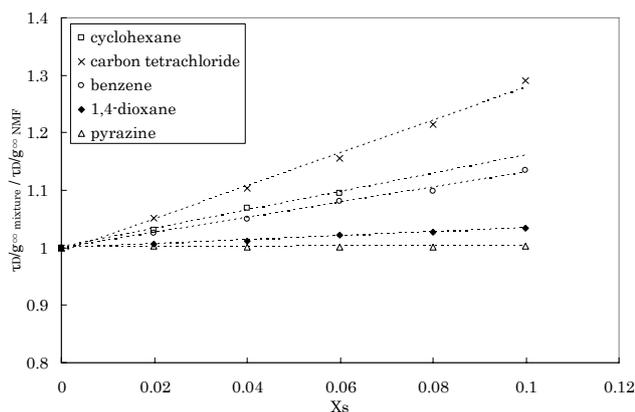


Fig.3 Dynamic contribution to dielectric relaxation time of N-methylformamide / nonpolar solute mixtures at 25°C

- 1) T. Yamaguchi, T. Matsuoka and S. Koda, J. Chem. Phys. (2004), 120, 7590
- 2) A. Nagao, T. Yamaguchi, T. Matsuoka and S. Koda, J. Phys. Chem. A (2006), 110, 3377
- 3) P. Madden and D. Kivelson, Adv. Chem. Phys. (1984), 76, 5897