

近赤外分光法による 3-メチルピリジン-重水系の相分離に関する研究

(関西学院大院, 理工) 岡本 美樹, 三上 由帆, 池羽田 晶文, 尾崎 幸洋

【序論】振動分光法による溶液に関する研究は数多く存在するが、その対象は任意の割合でよく混ざり合う溶液が主であった。一方で相分離や相平衡の議論の焦点は、物理的普遍性に集中している。しかし相溶性を決定し、様々な相図を作り出す要因となっているのは各々の分子構造の多様性に他ならない。したがって我々は、よく知られている相図であっても、振動分光法を用いて微視的観点から議論することに価値があると考え、一連のメチルピリジン(以下, MPy と略す)類は水及び重水との相溶性がよく調べられている。なかでも 3MPy は相溶性の序列¹⁾において、軽水と重水の両方と相分離する MPy 類と、重水に対してのみ相分離する MPy 類の境界に位置し、分子構造の違いによる相分離の議論に有効な化合物である。また、下限臨界温度(LCST)を有する溶液の相分離は水素結合の解離によって起こると考えられているため、OH 基や CH 基の振動の変化を敏感に捉えることができる近赤外分光法が最適である。本研究では相平衡状態と CH 及び OH 基の伸縮振動の挙動との相関を調べるために、LCST を有する 3MPy-重水混合溶液(下限臨界相溶点 28 wt%, 36.7 °C)を用いて実験を行った。

【実験方法】FT-NIR 分光器(Bruker, MPA)を用い、昇温過程において近赤外スペクトルを測定した(波数分解能 4 cm^{-1} , 32 回積算)。一本のスペクトルを測定する際の温度変動は約 50 mK である。用いたセルはスクリー付き石英セル(光路長 0.3 mm)である。試料として 0 から 60 wt%までは 5 wt%毎, 60 から 100 wt%までは 10 wt%毎, 及び臨界組成 28 wt%の 3MPy-重水混合溶液を用いた。

【結果と考察】図 1 に濃度の異なる 3MPy-重水混合溶液の 3MPy の CH 伸縮振動の第一倍音(ν_{CH})領域を示した(20.0 °C 一定)。主なバンドは 7 つ存在し、区別のため図のように各 CH バンドに名前をつけた。各バンドのピーク波数は 3MPy 濃度が低くなるにつれて高波数シフトすることが分かる。図 2 に各濃度における温度変化に対する 3MPy の CH 伸縮振動第一倍音(ν_{CH})を示した。値は三次微分スペクトルの 0 交差点からピーク波数を補間検出したものである。

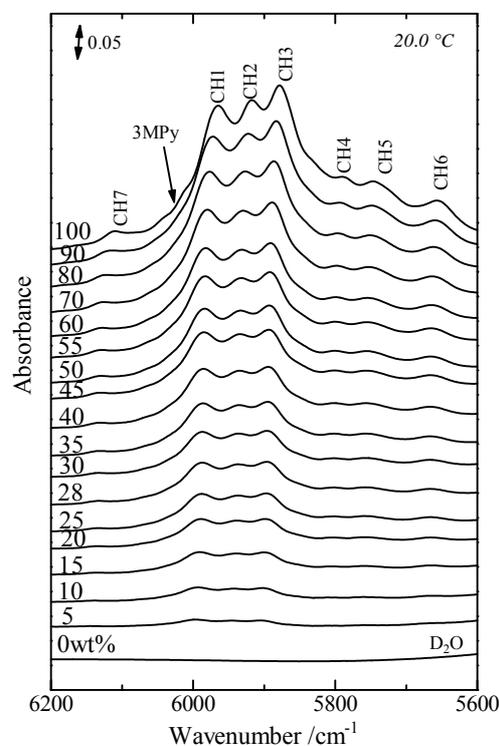


図 1. 3MPy-重水混合溶液における 3MPy の CH 伸縮振動の第一倍音(ν_{CH})の濃度変化(20.0 °C 一定)。

×印は相分離温度を表す．相分離温度以下では全ての濃度で低波数シフトする．相分離温度以上になると5～30 wt%の濃度では高波数シフトし，35～100 wt%の濃度では低波数シフトする．これは相分離後，検出光がどちらの相を通るかに依存している．ここで着目すべき点は均一相状態に

おける挙動である．アルコール - 水混合溶液など，任意の割合で混合する溶液では，CH伸縮振動バンドは温度変化に対しほとんどシフトしない．しかし，図2の結果が示すように3MPy-重水系の場合，CH伸縮振動バンドは温度の上昇に伴って低波数側にシフトする．

温度変化に対する ν_{CH1} 波数シフト量の変化を定量化するために，臨界温度の36.7において温度に対する微分係数を計算した(図3)．ピーク波数を温度に対する関数として最小二乗法により多項式に近似し，得られた式の傾きを温度微分係数とした．図3から

温度微分係数は臨界組成において最大の変化を示すことが明らかである．これは，臨界点に近づくに従い，CHバンドピークの低波数シフトが急激になることを意味する．図3の結果は同じLCSTを有する他の系であるトリエチルアミン(以下，TEAと略す)-水系に関して，以前我々が得た結果²⁾と同様であり，部分モル体積の減少，つまり圧縮率の増加とCHバンドピークシフトの相関³⁾を支持するものだと言える．当日はOD伸縮振動領域の解析結果についても報告する予定である．

【参考文献】

- 1) Imre Pápai, Gábor Jancsó *J. Phys. Chem.A.* **104**, 2132 (2000).
- 2) A. Ikehata, C. Hashimoto, Y. Mikami, and Y. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 403(2004).
- 3) K. Kamogawa and T. Kitagawa, *J. Phys.Chem.* **89**, 1531 (1985).

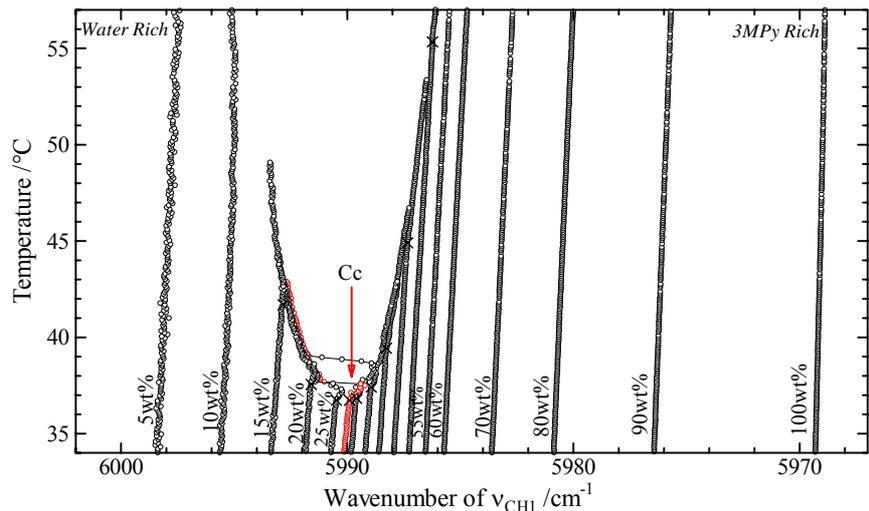


図2．各濃度の3MPy-重水混合溶液における3MPyのCH伸縮振動の第一倍音(ν_{CH1})と温度の関係．CcはCritical Compositionの略記号．×印は臨界点．

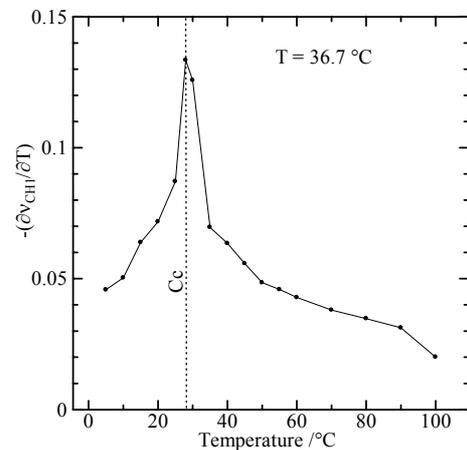


図3．各濃度の3MPy-重水混合溶液の ν_{CH1} の36.7における温度微分係数．