

近赤外分光法によるメチルピリジン類-重水混合溶液の 相溶性と相分離に関する研究

(関学大院・理工*, 農研機構 食総研**)

岡本 美樹*, 池羽田 晶文**, 三上 由帆*, 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)類と水および重水との混合溶液は室温近傍で下限臨界相溶温度(LCST)を、沸点以上の高温域に上限臨界相溶温度(UCST)を有する閉曲線形の共存曲線を示すことで知られている¹⁾。その相図(相溶性)はメチル置換基の位置や数によって段階的に変化する。例えば、2,6-ジメチルピリジン(26DMPy)-重水混合溶液の LCST は 28.0 (30 wt%) であり、3-メチルピリジン(3MPy)-重水溶液の LCST は 36.7 (28wt%) である。このような LCST 型の相図を示す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。したがって本研究では C-H 基や O-D 基の振動の変化に敏感な近赤外分光法を測定法に採用した。混合・分離という巨視的現象と C-H 基及び O-D 基の伸縮振動の挙動という微視的環境との相関に注目し、MPy 類-重水混合溶液の温度変化、濃度変化について実験を行った。

【実験方法】FT-NIR 分光器(Bruker, MPA)を用い、昇温過程において 0.1 毎に近赤外スペクトルを測定した(波数分解能 2 cm^{-1} , 32 回積算)。昇温速度は 0.1 /6 分である。試料として MPy 類-重水混合溶液、ピリジンを用い、スペクトル測定にはスクリー栓付き石英セル(光路長 1 mm)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 C-H 伸縮振動の第一倍音領域のスペクトルを示した(20.0 一定)。主なピークは 7 つ確認でき、区別のため図のように各 C-H ピークに名前をつけた。図 2 から各ピークはいずれも水を加えると高波数シフトすることが分かる。言い換えれば C-H 伸縮振動の高波数シフトは C-H 核間距離の短縮を意味し、低波数シフトは C-H 核間距離の伸長を意味する。こ

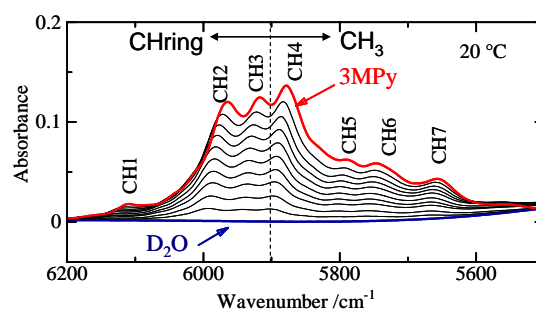


図 1. 3MPy-重水混合溶液における 3MPy の C-H 伸縮振動の第一倍音の濃度変化スペクトル。

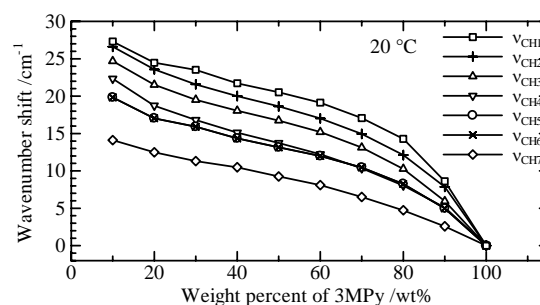


図 2. 3MPy-重水混合溶液における 3MPy の C-H 伸縮振動の第一倍音の濃度変化による波数シフト。100wt%の値を基準とした。

したことから水中に存在する有機分子の C-H 伸縮振動の高波数シフトは、その部分モル体積の減少と相関があることが提案されている²⁾。図 3 に、各濃度における温度変化に対する 3MPy の C-H 伸縮振動の第一倍音波数を示した。上図は CH₂ ピーク、下図は CH₄ ピークを表す。これらの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。×印は相分離温度を表す。濃度変化だけでなく、昇温過程においても C-H 伸縮振動はシフトを示した。図 3 から相分離を起こす濃度領域では CH₂、CH₄ とともに昇温に伴い低波数シフトするのが分かる。これは 3MPy 分子の C-H 核間距離の伸長を意味し、上記の濃度変化の結果と見比べると微視的な高濃度化に対応していると考えられる。この結果は臨界点近傍で溶質分子が凝集するという、良く知られている描像と矛盾しない。次に高濃度領域(>70 wt%)の C-H 伸縮振動に着目すると、CH₂ と CH₄ でシフト方向が逆になる現象が見られた。基本音との比較、及びメチル基を持たないピリジンの昇温測定により CH₂ はピリジン環の C-H 基由来、CH₄ は CH₃ 基由来の吸収帯の倍音であると考えられる。昇温に伴い、ピリジン環由来の振動は低波数シフトしメチル基由来の振動は高波数シフトした。この官能基の違いによる C-H 伸縮振動の挙動の違いは分子の部位による微視的混合状態の差異を示唆するものと考えられるが、詳細については現在検討中である。当日は 2-メチル-d₃-ピリジンの温度変化、および他の MPy 類の結果についても報告する予定である。

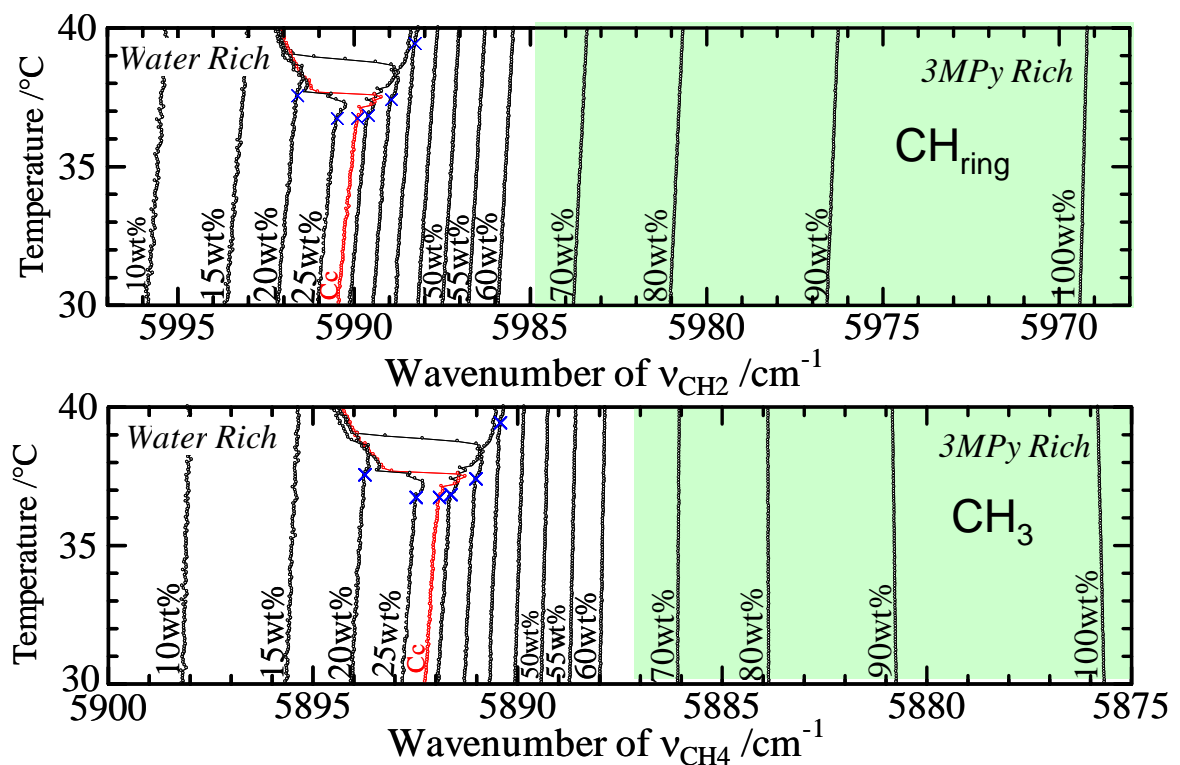


図 3. 各濃度の 3MPy-重水混合溶液における 3MPy の C-H 伸縮振動の第一倍音波数と温度の関係。上図は CH₂ ピーク、下図は CH₄ ピークである。Cc は Critical Composition の略記号。×印は相分離点。同一濃度のピークトップ波数を線でつなぎ、濃度を横に示した。

【参考文献】

- 1) Imre Pápai and Gábor Jancsó *J. Phys. Chem.A* **104**, 2132 (2000).
- 2) Keiji Kamogawa and Teizo Kitagawa, *J.Phys.Chem.* **89**, 1531 (1985).