

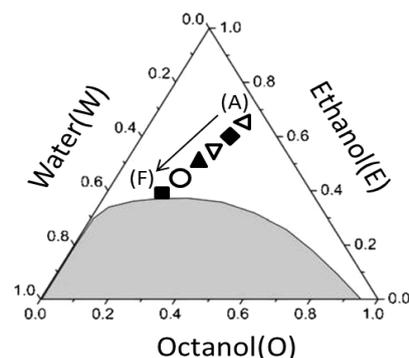
Ouzo 効果を示す水 - エタノール - オクタノール
三成分系溶液のラマンスペクトル

(東北大院・理) ○神山貴大、梶本真司、福村裕史

Raman spectra of ternary water-ethanol-octanol mixtures
exhibiting the Ouzo effect

(Tohoku Univ.) ○Takahiro Kamiyama, Shinji Kajimoto, Hiroshi Fukumura

【序】 Ouzo 効果とは低分子三成分系混合溶液のある組成において、安定な微小油滴を形成する現象である。図 1 に、水・エタノール・オクタノール三成分系の相図を示した。黒塗りの領域が Ouzo 領域と呼ばれ、三成分系混合溶液が白濁することで溶液中に微小油滴が形成していることを視覚的に観測できる。一方、巨視的には混ざり合う白塗りの領域(pre-Ouzo 領域)でも、溶液中にナノメートルオーダーの微小油滴を形成していることが DLS 測定により報告されている[1]。このような界面活性剤を含まない水相中の微小油滴において、分子がどのように相互作用し、界面やそれぞれの相を形成しているかについて、これまでに分光学的な観点からの研究はない。本研究では、水、エタノール、オクタノールの三成分系の溶液の濃度を変化させながら、そのラマンスペクトルを観測した。その結果から微小油滴／水界面における分子間相互作用について議論する。



- (A) W:E:O = 0.08:0.64:0.28 ◁
 (B) W:E:O = 0.15:0.60:0.25 ◆
 (C) W:E:O = 0.22:0.55:0.23 ▽
 (D) W:E:O = 0.28:0.50:0.22 ▲
 (E) W:E:O = 0.37:0.45:0.18 ○
 (F) W:E:O = 0.44:0.39:0.17 ■

図 1 水・エタノール・オクタノール三成分系の相図(上)と相図中の各点のモル比(下)[1]

【実験】 試料には、水・エタノール・オクタノール三成分系混合溶液を、三成分のモル比を変えて(図 1 下(A)-(F))用いた。ナノ秒パルスレーザー(Quantel 社 Brilliant, 532 nm, 80 mJ/pulse, 10 Hz)を、セル(石英、10×10 mm)に入れた試料に照射し、分光器とイメージインテンシファイア付き検出器を用いてラマンスペクトルを測定した。同様にして水・エタノール、水・オクタノール、エタノール・オクタノールの二成分系混合溶液についてもラマンスペクトルを測定した。オクタノール・水二成分系はオクタノールの水への溶解度が極めて低いため、飽和状態にした溶液を用いた。

【結果と考察】 図 2 に、水が飽和したオクタノールと純粋なオクタノールのラマンスペクトル(図 2(a))及びそれらの差スペクトル(図 2(b))を示した。水-エタノール混合溶液(水:エタノール=0.53:0.47(モル比))と純粋なエタノールのラマンスペクトル(図 2(c))及びそれらの差スペクトル(図 2(d))についても示した。水が飽和したオクタノールの CH 伸縮振動のピーク(2700–3000 cm⁻¹)は、純粋なオクタノールの CH 伸縮振動のピークと比べるとブルーシフトした。このブルーシフトは差スペクトル(図 2(b))の CH 伸縮振動領域に微分型のピークがあ

らわれたことからわかる。エタノール-水混合溶液でも同様に、純粋なエタノールのラマンスペクトルと比べCH伸縮振動のピークが約 5 cm^{-1} ブルーシフトし、差スペクトル(図2(d))のCH伸縮振動領域($2700 - 3000\text{ cm}^{-1}$)に微分型の構造があらわれた。水と混合することによるブルーシフトは、アルコールが水と水素結合を形成することにより、アルコール分子の電荷分布が変化しCH結合の結合性が增大するためと考えられる[2]。オクタノールの差スペクトルでは、 2855 cm^{-1} 付近に負のピークがあらわれ、エタノールでは 2879 cm^{-1} 付近に負のピークがあらわれた。図3には、三成分系溶液(F)、エタノール-オクタノール二成分系溶液のラマンスペクトル(図3(a))及びそれらの差スペクトル(図3(b))を示した。また図3(c)には、同様にして得られた溶液(A,C,F)の差スペクトルのCH伸縮振動領域を拡大して示した。三成分系溶液Fの差スペクトルには 2877 cm^{-1} 付近に負のピークがあらわれ、その他のピーク位置もエタノール-水由来のものに非常に似ていることがわかった。また、これらのピークの強度は水の濃度が増えるにつれて大きくなった。これらの結果は、エタノールが選択的に水と水素結合を形成していることを示し、オクタノールの微小油滴のまわりにエタノール相が存在し油滴を安定化していることを示唆している。

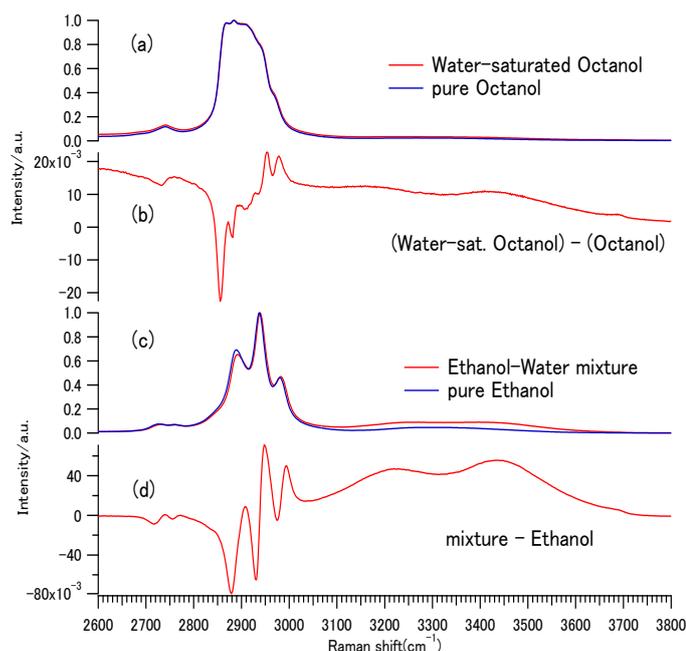


図2 (a)水飽和オクタノール、及びオクタノールのラマンスペクトル、(b)それらの差スペクトル。(c)エタノール水混合溶液、及びエタノールのラマンスペクトル、(d)それらの差スペクトル。

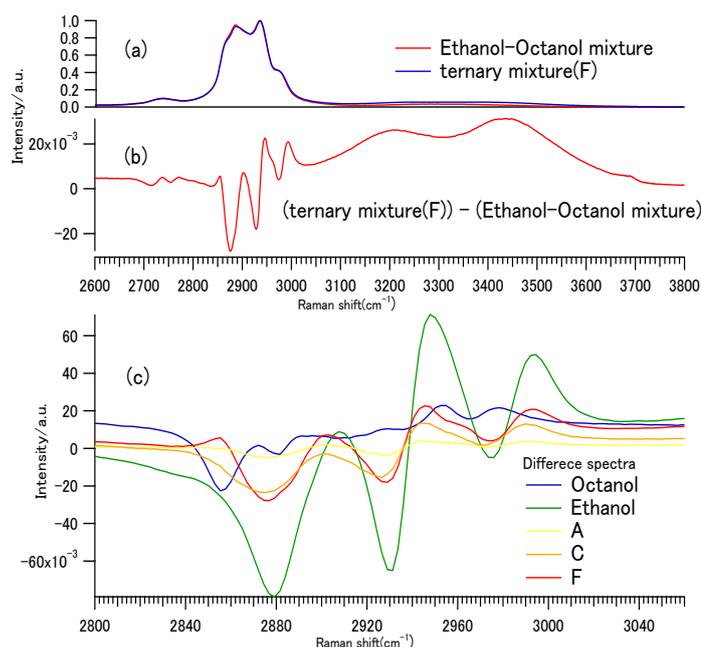


図3 (a)三成分系溶液とエタノール-オクタノール二成分系溶液のラマンスペクトル、(b)それらの差スペクトル、(c)エタノール-水の差スペクトル、水-オクタノールの差スペクトルと三成分系溶液の差スペクトルのピーク位置の比較と濃度依存性。

[1] M. L. Klossek *et al ChemPhysChem*, **13**, 4116-4119 (2012).

[2] N. U. Zhanpeisov *et al Chem. Phys. Lett.*, **491**, 151-155 (2010)