

近赤外分光法によるトリエチルアミン水溶液の混合状態の研究

(関学大理工) ○池羽田 晶文, 橋本 千尋, 三上 由帆, 尾崎 幸洋

【序】水をはじめとする水素結合性液体は古くから協同的な分子間相互作用によって特徴的な構造を有すると考えられてきた。このような分子間相互作用を研究する手法としては赤外分光法と核磁気共鳴分光法が双璧をなしてきたが、最近これらに代わって近赤外分光法が注目され始めた。近赤外分光法では、調和性からのずれが大きい官能基 (OH, CH, NH など) に関係する振動バンド、即ちその倍音や結合音が顕著に現れる。水素結合などの相互作用はこれらのバンドのシフトによって観測することができる。赤外の場合、ピークの分離が十分でないため必ずしも精度が良くないが、近赤外分光法では倍音を観測するためピークのシフトが大きく、変化が明瞭に観測できる可能性がある。

我々はこれまでに近赤外分光法を用いて水、アルコールなどの水素結合性液体の溶媒和に関する研究を行ってきた。しかし相溶状態を理解するためには系を連続的に非相溶状態へと変化させ、その過程を観測する必要があると考えた。そこで本研究ではトリエチルアミン (以下 TEA と略す) 水溶液に注目した。TEA と水の混合溶液は室温近傍で相分離し、TEA 濃度 32.118wt%, 18.163°C において下限臨界相溶点 (LCST) を持つことが知られている [1]。今回 TEA 水溶液を選んだ理由は以下の通りである。

- TEA は OH 基を持たないため、アルコール水溶液の場合のように水と溶質それぞれに関するバンドが重なり合うことがない。したがってバンドの帰属と分離が容易で、相分離の本質に関係するバンドの変化を明確に捉えられる可能性がある。
- これまでに知られている LCST 型の相図を示す系の多くは水溶液系であり、水素結合による水和が重要な働きをしていると考えられている。つまり水素結合によって相図が支配される系であるという点。

また、赤外分光の場合、 μm 程度の光路長で測定する必要があるが、相分離点近傍の溶液ではセルと溶液界面の相互作用が無視できず、相分離温度がシフトしたり或いは相分離しなくなるなど、バルク状態の観測は期待できない。このような観点から、各組成、各温度でのトリエチルアミン水溶液について近赤外スペクトル測定を行った。

【実験】近赤外スペクトルの測定は FT-NIR 分光器 (Bruker Vector22/N) を用いて 4cm^{-1} の分解能で行った。測定には吸光度に応じて光路長が異なるスクリュウ栓付きセル (1mm~1cm) を適宜用いた。温度制御は自作のコントローラを用い、設定値の $\pm 10\text{mK}$ 程度に保つように設定した。

【結果と考察】Fig.1 に水、エタノール及び TEA のスペクトルを示す。

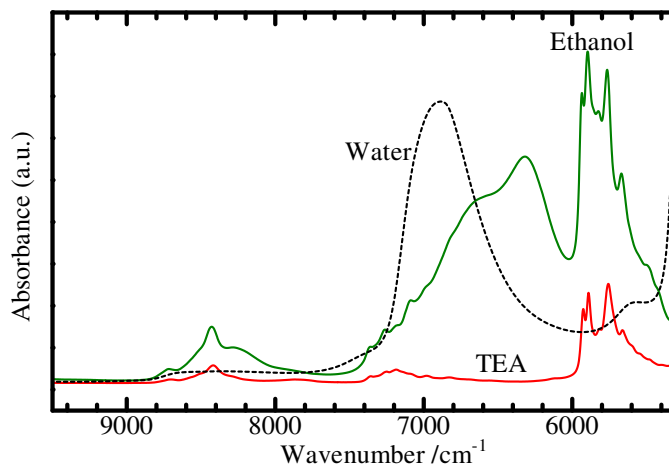


Figure 1: 水、エタノール及び TEA の近赤外スペクトル

実線で表すエタノールと TEA のスペクトルの違いは $7000\sim 6000\text{cm}^{-1}$ に位置する幅広い OH 基の伸縮振動の倍音である。即ち TEA のスペクトルからはエチル基に関する情報だけが読みとれる。今回注目するのは溶媒である水 (点線) の OH 伸縮振動の倍音と結合音に関係する 6880cm^{-1} 付近に現れるバンドである。この図から、この領域に TEA の吸収はほとんどなく、良好なバンド分離が行えることがわかる。次に TEA 濃度 10wt% の水溶液の各温度でのスペクトルを示す (Fig.2)。昇温過程において 0.2°C おきに測定した。 6880cm^{-1} 付近に現れる水の OH に関するバンドは大きく分けて 2 つのバンドから成り、低波数側が水素結合性の OH(B)，高波数側が水素結合していない Free と呼ばれる OH(F) に帰属される [2]。これらのバンド強度比は温度や溶質の組成によって大きく変化することが知られている。このピーク部分を inset に拡大した。

比較的低温の一相領域では温度上昇に伴って (B) のバンドが減少、(F) が増加する傾向が見られ、等吸収点のはっきりと現れている。しかし 20.8°C を境に、それ以上の温度ではバンド強度が全体的に増加し始め、二相分離温度 23.6°C を越えてもこの傾向は変わらない。ここでは相分離の際に十分な時間を与えなかったため系が白濁しており、大きなベースラインが起きている。しかし長時間一定温度で放置して白濁を解消させた場合、スペクトルの変化は連続的となり、巨視的な二相分離による変化は観測されないと言う奇妙な結果を得た。なお、二相分離後の測定は下相の水の相に対して行っている。この傾向は臨界組成を含む他の組成でも同様であり、いずれもこれまでに認識されている二相分離温度より 3°C 程度低い温度において、混合状態が急激に変化する点が存在する。この点 (+) を巨視的相分離点を (○) でプロットした相図に重ねると Fig.3 のようになる。現時点ではまだデータ点が少ないが、以上の結果は微視的スケールでは巨視的スケールの相分離以前に溶媒-溶質間の分離が始まっていることを示唆していると考えられる。

References

- [1] G.P.Furrow and C.Greer, *J.Chem.Phys.*, **79**(7), 3474 (1983).
- [2] S.Sasic, V.H.Segtnan and Y.Ozaki, *J.Phys.Chem.A*, **106**, 760 (2002).

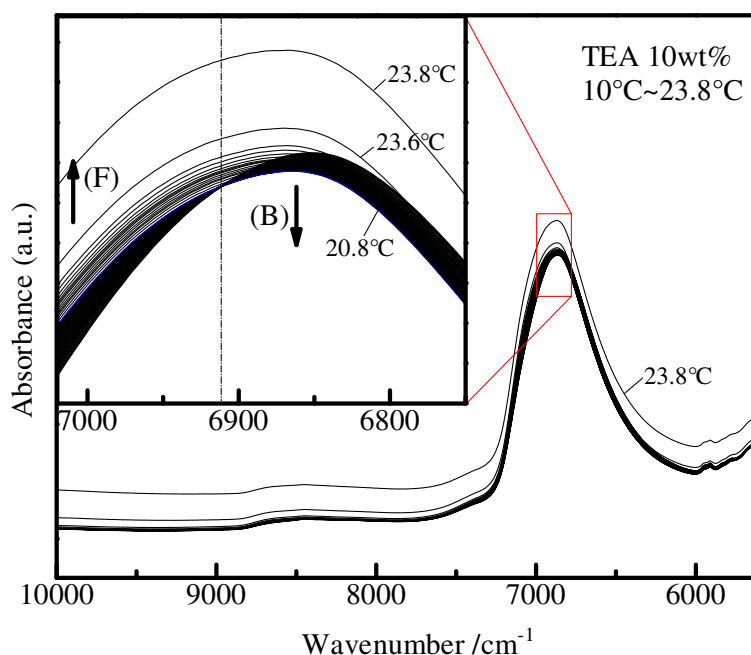


Figure2: TEA 水溶液の温度変化

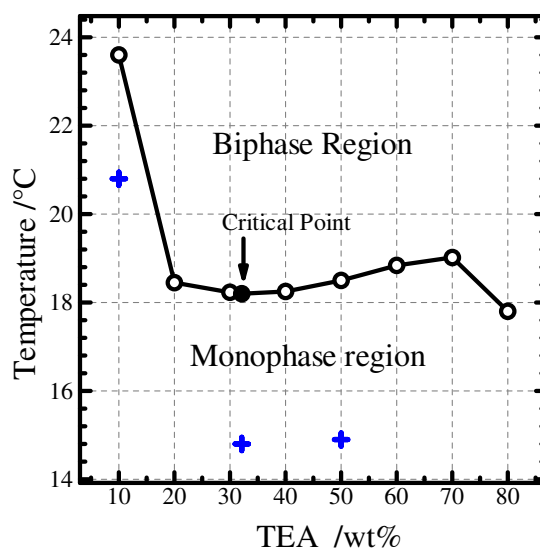


Figure3: TEA/ 水の相図と微視的变化点