2D03　近赤外分光法による下限臨界温度を有する溶液の相溶性と相分離に関する研究

(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，スケーリング則やユニバーサリティクラスといった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．相分離は蛋白質のフォールディングなどにも直結する問題であり，より高度な分子機能を理解・創成するための重要な鍵となる．したがって我々は，良く知られている相図であっても，振動分光法を用いて再度，微視的観点から議論する必要があると考える．今回，我々は特に下限臨界温度(LCST)を有する溶液の相挙動に関して，近赤外分光法を用いて調べた．LCST 系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のターゲットとして最適である．また，近赤外分光法であれば水溶液の測定も容易で，相分離に伴う散乱の影響も比較的受けにくい．このような観点から，今回は特に室温近傍に LCST を有するトリエチルアミン(TEA)-水混合溶液(下限臨界相溶点 32.1wt%, 18.2℃)を中心に実験を行った．

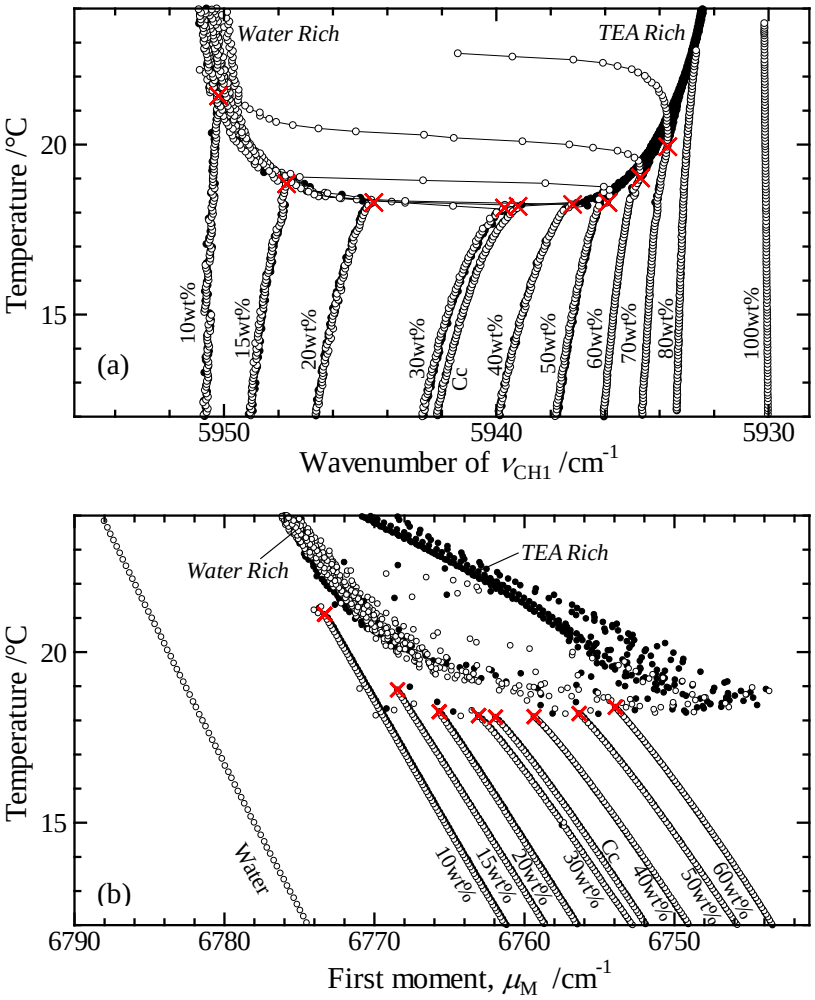

図１．各濃度の TEA-水混合溶液における (a)TEA の CH_3 縮重伸縮振動の第一倍音(ν_{CH1})および (b)水の OH 伸縮振動バンドの１次モーメント波数位置(μ_M)の温度変化.

【実験方法】

FT-NIR 分光器 (Bruker, Vector 22/N)を用い，昇温過程(制御誤差±5mK)において近赤外スペクトルを測定した（波数分解能 2cm^{-1}，32 回スキャン）. 相分離後に上相，下相の両相で測定を行うためにセルホルダーを昇降させ，セルの上相部(A)，下相部(B)の２点でスペクト

ル測定を行った．用いたセルは市販の石英セル(光路長 1mm)である．試料としては TEA-水混合溶液などを適当な濃度に調整して用いた．

【結果と考察】

図 1(a)，(b)それぞれに温度変化に対する TEA の CH_3 縮重伸縮振動の第一倍音(ν_{CH1})，および水の OH 伸縮振動の第一倍音バンドの１次モーメント波数位置(μ_M：波数範囲 7400-6100cm^{-1})を示す．●は位置 A，○は位置 B で検出した結果を表す．低温では溶液は均一なので A，B のプロットは重なっているが, 相分離温度(×印)において各々低波数側, 高波数側に分裂する．また，相分離後は仕込み濃度によらず，温度が等しければ上相（TEA rich），下相（Water rich）の組成はそれぞれ同一になることがわかる．しかし図 1 で強調したい点は均一一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てほとんどシフトしない. しかし図 1(a)の結果が示すように TEA-水系の場合，CH 伸縮振動バンドは臨界組成（Cc）に近い場合，温度の上昇に伴って低波数側に大きくシフトする．これに対し，臨界組成から遠い組成ではアルコール-水系と同様，あまり変化しない．一方，水の OH 伸縮振動バンドの１次モーメントもやはり，臨界組成で特に著しい高波数シフトを示す（図 1(b)）.

次に ν_{CH1} と μ_M の温度に対するシフト量の変化を比べるため，LCST 直前の 18℃において温度に対する微分係数を計算した（図 2(a)(b)）．また CH 伸縮振動バンドのシフトが密度変化と対応していることが以前から指摘されている [2]ので，文献 [3]から密度ρの微分係数を求め，図 2(c)にプロットした．図 2 から，いずれも臨界組成に近い濃度で最大の変化を示すことが明らかになった.

CH 伸縮振動バンドの低波数シフトは TEA 濃度が高くなることにも相当する．また OH バンドのモーメント μ_M の高波数シフトは水素結合の解離を表すと考えて良い. したがって温度上昇に伴う TEA-水系の相分離は，水-水間もしくは水-TEA 間の水素結合の解離と，TEA 分子同士の前駆的凝集が協同的に進行することで発現するものと考えられる．これらの結果は臨界点近傍で圧縮率が発散する事実と合致する [3]．当日はさらに TEA-水混合系以外の LCST 系についても報告する.

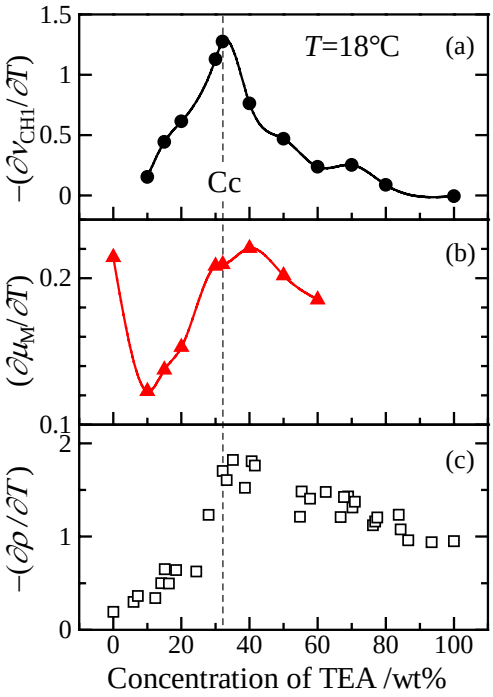

図 2．各濃度の TEA-水混合溶液の (a) ν_{CH1}，(b)μ_M および(c)ρの 18℃における温度微分係数.

【参考文献】

1) A. Ikehata, C. Hashimoto, Y. Mikami, and Y. Ozaki, *Chem.Phys.Lett*. **in press**.
2) K. Kamogawa, and T. Kitagawa, *J.Phys.Chem*. **90**, 1077 (1986).
3) R. Gastaud, D. Beysens, and G. Zalczer, *J.Chem.Phys*. **93**, 3432 (1990).