

4D09 二成分混合溶媒中の色素の電子吸収スペクトルと混合溶媒の微視的相分離

(東農工大農¹・東農工大院共生科学技術²)

金子 聖¹、花見 梢¹、吉村季織²、 高柳正夫²

【序】 大きなソルバトクロミズムを示す色素を二成分混合溶媒中に溶かしたときの挙動を調べることにより、混合溶媒のミクロな混合状態や色素分子を核とした局所的な溶媒構造に関する情報を得ることができる。ベタイン系などの色素について二成分混合溶媒中の挙動が詳細に調べられており、一方の溶媒分子が色素分子と優先的に相互作用する選択的溶媒和の現象が見出されている。しかし、その機構については未知のことが多い。選択的な溶媒和ではなく、混合溶媒内部にはじめから存在するミクロな構造が、観測されるスペクトル挙動の原因である可能性も考えられる。そこで今回は、やや大きなソルバトクロミズムを示すメロシアニン色素 (EtMD, 図1) の二成分混合溶媒中での挙動を調べた。同時に混合溶媒の近赤外吸収スペクトルを測定し、溶媒の混合状態を検討した。

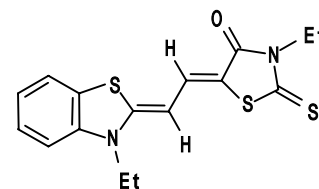


図1 EtMD

【実験】 (1)シクロヘキサン(CH) - クロロホルム(CF), (2) CH - エタノール(EtOH) の各混合溶媒の近赤外吸収スペクトル, およびこれら混合溶媒に溶かした EtMD の可視吸収スペクトルを測定した。CH - EtOH では、溶液温度を 30 ~ 60 の 10 おきに設定し、スペクトルの温度変化を測定した。測定は、日本分光製の紫外可視近赤外分光光度計 (V-570) および恒温セルホルダー (ETC-505) を用いて行った。EtMD は林原生物化学研究所製のものを、各溶媒は和光純薬の特級品をそれぞれ特に精製等することなしに用いた。

【結果と考察】 純粋な CH, CF, EtOH に溶かした EtMD の可視吸収スペクトルの吸収極大波長は、CH 中で 494 nm, CF 中と EtOH 中ではいずれも 523 nm である。CF 中と EtOH 中での吸収極大はほぼ等しい波長に観測されているが、混合溶媒中での挙動は CH - CF と CH - EtOH とで大きく異なることが見出された。

図2に、CH - CF 中での挙動を示す。最も短波長および長波長に観測されているのが、それぞれ純 CH 中と純 CF 中でのスペクトルである。図2のスペクトルは吸収極大の強度で規格化してあるので、吸収強度の溶媒依存性は議論できない。混合溶媒中の CF のモル分率が大きくなるにしたがって、吸収帯全体が徐々に長波長シフトすることが観測された。吸収極大波数は、図3のように CF のモル分率増加とともに連続的にシフトする。混合溶媒中

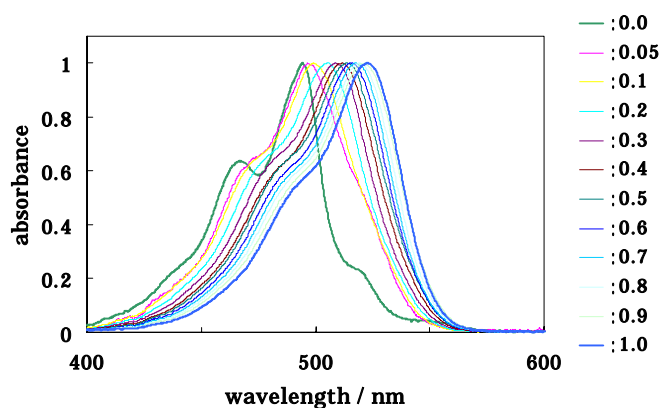


図2 CH-CF 混合溶媒中のスペクトル変化 (数字はクロロホルムのモル分率)

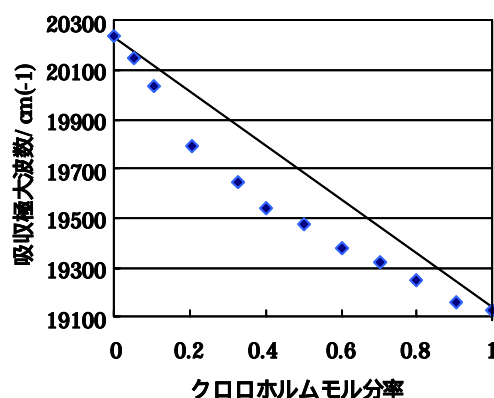


図3 CH-CF 混合溶媒中の吸収極大波数のシフト

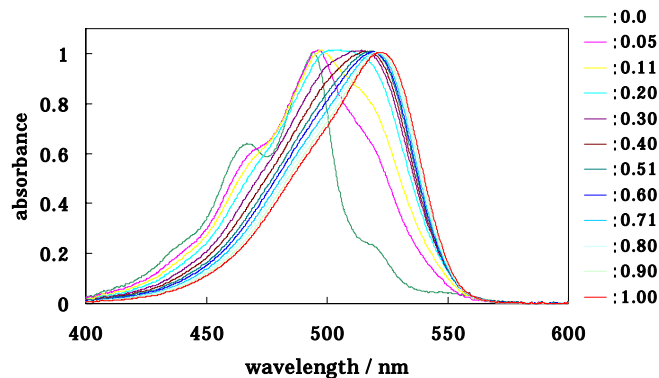


図4 CH-EtOH 混合溶媒中のスペクトル変化
(数字はエタノールのモル分率)

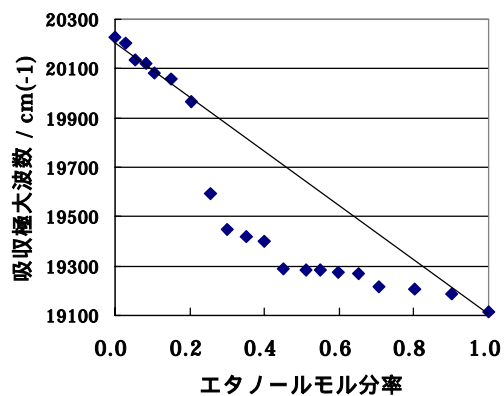


図5 CH-EtOH 混合溶媒中の吸収極大波数のシフト

で二種の溶媒分子が均一に混合していて、混合溶媒の性質が両溶媒の性質の加重平均になっている場合、吸収極大波数は直線のように変化すると期待される。実測値がこの直線よりも下に凸の曲線を描いていることから、色素が CH よりも CF と優先的に相互作用する選択的溶媒和(色素分子周辺の CF 濃度がそれ以外の部分よりも高い)が起きていることがわかる。

図4に、CH - EtOH 中での EtMD の挙動を示した。この場合のスペクトル変化は、CH - CF の場合とは大きく異なる。CH 中での吸収極大は、EtOH を加えることによってわずかに長波長シフトする。しかし、そのピークが長波長シフトして EtOH 中での吸収極大になるのではなく、530 nm 付近の吸収が EtOH のモル分率増大とともに強くなり、同時に CH 中で吸収極大を与えていた成分の吸収が減少する。すなわち、CH と EtOH の混合溶媒中には二種の成分が共存し、それらの存在比が溶媒の混合比に従って変化することが観測された。

この変化を吸収極大波数の変化としてプロットすると、図5のようになる。エタノールのモル分率 0.2 までは、吸収極大波数は直線に沿って変化する。これは、CH と EtOH の均一な混合物の吸収に対応するものと考えられる。ところが、EtOH のモル分率 0.2 のあたりで吸収極大波数は急激にほぼエタノール中の吸収極大にシフトする。この急激な変化は、観測されている二つの成分による吸収の強度の順番が入れ替わることにより起きている。

CH - EtOH 中でのこのような挙動の原因は、CH と EtOH が混合溶媒中でミクロの相分離を起こしているためだと考えられる。EtOH のモル分率が低いうちは、CH と EtOH は分子レベルでも均一に混合していて、その混合物の性質は両溶媒の性質の加重平均になっている。EtOH のモル分率が大きいときにも混合物は見た目には均一の混合物であるが、ミクロには主に EtOH からなる部分と主に CH からなる部分の二つの相ができ、色素は EtOH が主成分の相に主に溶け込むと考えると、観測された挙動が説明できる。

CH - EtOH 中でミクロの相分離が起きていることは、次の二つの実験事実から支持される。

(1) 図6に示したように、EtOH のモル分率 0.25 の混合溶媒に溶かした色素のスペクトルは

温度により大きく変化して、約 60 度では図5の直線に乗るような位置の単一の吸収極大を示すようになる。温度上昇により、相分離が解消されたものと考えられる。(2) 混合溶媒の近赤外吸収スペクトルを室温で測定すると、EtOH 濃度が希薄な場合にも水素結合をした OH による吸収が観測され、EtOH の集合体が生成していることが確かめられる。

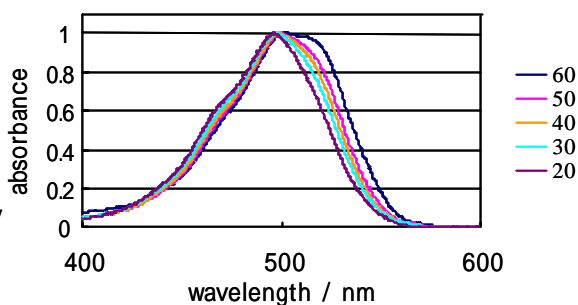


図6 CH-EtOH 混合溶媒中の吸収極大波数の温度変化
(EtOH のモル分率：0.25)