

メタノール-アセトニトリル混合系の微視的構造 —近赤外吸収スペクトル測定による検討—

(東農工大農^a, 東農工大院^b) ○武田知佐子^a, 吉村季織^b, 高柳正夫^b

【序】大きな溶媒効果を示すスチルバズリウムベタイン (SB) は、メタノール-アセトニトリル二成分混合溶媒中で特異な挙動を示すことが知られている¹⁾。すなわち、アセトニトリル溶液にわずかな量のメタノールを加えるだけでスペクトルが大きく短波長シフトして、ほぼ純粋なメタノール中のスペクトルに変化する。この現象は選択的溶媒和 (preferential solvation) と呼ばれ、色素がアセトニトリルよりもメタノールと優先的に相互作用をするために起こるものと考えられている。しかし一方で、メタノール-アセトニトリル混合系が均一に混じっておらず微視的な構造を持っていて、その微視的な構造が SB の特異な挙動の原因となっている可能性も否定しきれない。実際我々は、エタノール-シクロヘキサン混合溶媒中に微視的な構造が存在し、その微視的構造がこの混合系に溶かしたメロシアニン色素の電子吸収スペクトルの特異な挙動の原因であることを見出している²⁾。そこで本研究では、近赤外分光法によりアルコール-アセトニトリル二成分混合溶媒中に微視的な構造が存在するかどうかを調べ、これら混合溶媒中での SB の電子吸収スペクトルの挙動との比較検討を行った。

【実験】アルコールとして、メタノールあるいはエタノールを用いた。種々の混合比のメタノール-アセトニトリルあるいはエタノール-アセトニトリルについて、(1) 1300~1700 nm 領域の吸収スペクトルと、(2) 同じ混合溶媒に溶かした SB の電子吸収スペクトル (450~650 nm) を測定した。測定には、日本分光 (株) の紫外可視近赤外分光光度計 (V-570) を用いた。試料の温度は、温度調整器 ETC-505 により 30°C または 60°C 一定に保った。測定には、光路長 10 mm のスクリーねじふた付のセル (ガラス製) を用いた。

【結果と考察】 Fig. 1 に、それぞれ 30°C と 60°C での近赤外吸収スペクトルの測定結果を示した。図のスペクトルは、混合物のモル分率に応じてアセトニトリルのバンドを引き算したスペクトル、すなわち混合物中のエタノールのスペクトルに対応するものである。

最も顕著に観測されている 1400~1650 nm の幅広いバンドは、水素結合をしている OH によるものと考えられる。一方、エタノールが低濃度のときに観測される 1400~1450 nm のバンドは、アセトニトリルと相互作用していて水素結合をしていないエタノールによるものだと考えられる。シクロヘキサン中のエタノールが、1410 nm 付近に比較的幅の狭いバンドを与えることがすでに見出されている²⁾。アセトニトリル中のエタノールが、シクロヘキサン中のエタノールと比べてより長波長により幅広いバンドを与えることは、大きな双極子モーメントを持ったアセトニトリルがエタノールとやや強い相互作用をしているためだと考えられる。

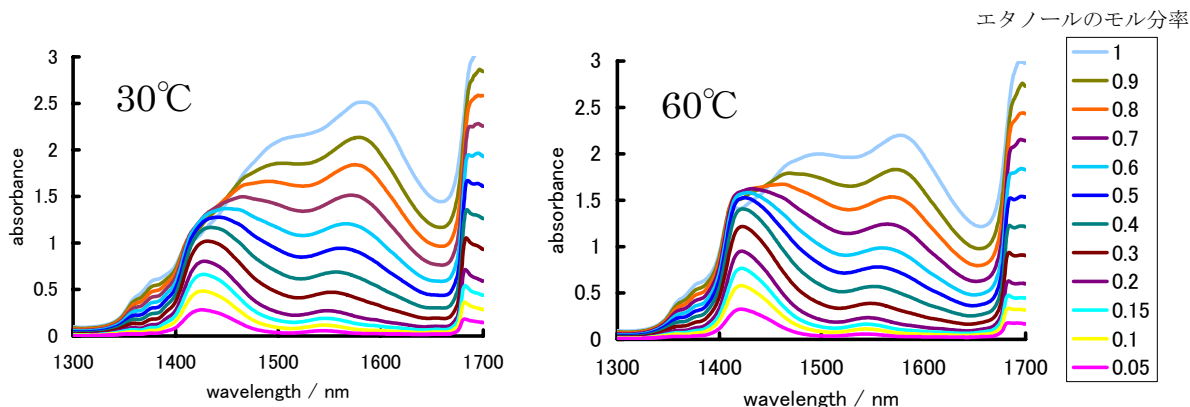


Fig.1 エタノール-アセトニトリル二成分混合溶媒中の近赤外吸収スペクトル

Fig. 2は、Fig. 1に示した30°Cにおけるエタノールの吸収スペクトルから水素結合をしているOHによるバンドを引き去ったスペクトル（各混合比でのスペクトルから純粋なエタノールの測定結果に適切な倍率を掛けたもの引き算して、1580 nmの吸光度がゼロになるようにしたスペクトル）である。Fig. 2から、アセトニトリルと相互作用しているエタノールの量が混合比によりどのように変化するかを見ることができる。アセトニトリルと相互作用しているエタノールの量が最大になるのは、エタノールのモル分率が0.4程度するときである。エタノール-シクロヘキサン二成分混合溶媒においてエタノールのモル分率が約0.25のときにシクロヘキサン中のエタノールの量が最大となったこと²⁾と比較すると、エタノールとアセトニトリルは比較的ランダムに混じっていると考えることができる。

同じ混合比（エタノールのモル分率）で比べると、水素結合をしていないエタノール（アセトニトリルと相互作用）によるバンドの強度は、温度を30°Cから60°Cに上げると増大している。反対に、水素結合しているOHによるバンドの強度は温度上昇とともに減少している。これらのことから、温度が上昇するとOH同士による水素結合が切れ、より多くのエタノールがアセトニトリルと相互作用するようになることがわかる。すなわち、少なくとも30°Cでは、エタノールとアセトニトリルが完全にはランダムに混合しているわけではないことが示唆される。

近赤外吸収スペクトルの測定から得られた上記の知見をもとに、エタノール-アセトニトリル混合溶媒中のSBの電子吸収スペクトルの挙動を検討した。Fig. 3に、混合溶媒中のSBの吸収極大波長（ λ_{max} ）の変化を示す。エタノールのモル分率が比較的低いうちに λ_{max} が純粋なエタノール中での値に近づくことが見出されている。近赤外スペクトルの測定からは、エタノール濃度が低い段階で混合物中にエタノール同士が積極的に集まった部分が生成しているとは考えにくい。従って、エタノール-アセトニトリル混合溶媒中のSBの特異な挙動は、混合溶媒中にエタノールのみからなるマイクロな構造があってSBがそこ溶け込むために起きるのではなく、SB自身にアセトニトリルよりもエタノールと優先的に相互作用をする性質があるため（すなわち preferential solvation が起きているため）だと考えられる。

しかし、試料温度を上昇させたときに水素結合しているエタノールの量が減る（Fig. 1）と同時にSBの吸収極大波数が低波数シフトをしていること（Fig. 3）から、SBの吸収バンドのシフトにはエタノールの水素結合の程度が関係している可能性も考えられ、さらに詳細な検討が必要だと考えられる。

【参考文献】

- 1) P. Jacques, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5535 (1986).
- 2) 金子 聖・花見 梢・吉村季織・高柳正夫, 分子構造総合討論会 2004 (広島) 4D09.

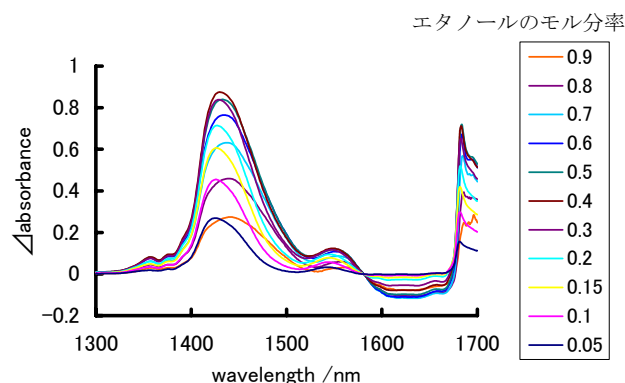


Fig.2 混合溶媒中の水素結合していないエタノールの近赤外吸収スペクトル(30°C)

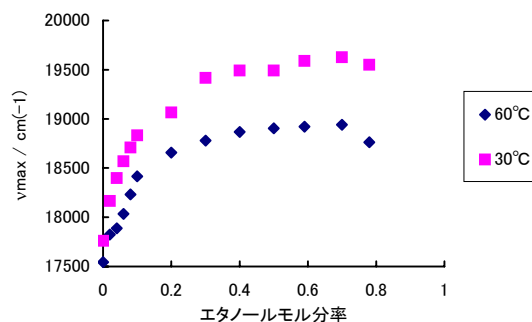


Fig.3 混合溶媒中のSBの吸収極大波数変化