

アルコール - アセトニトリル混合系の微視的構造(2) - 近赤外吸収スペクトル測定による検討 -

(東農工大 農) 柏村翔, 武田知佐子, 吉村季織, 高柳正夫

【序】我々は、近赤外分光法により、大きな溶媒効果を示すスチルバゾリウムベタイン（以下SB）のメタノール-アセトニトリル混合系での特異な挙動¹⁾と混合溶媒の微視的構造の関係を調べてきた。観測された近赤外吸収スペクトルから、混合溶媒中でメタノールがどの程度水素結合しているかを知ることができる。昨年の本討論会では、メタノール-アセトニトリル混合溶媒中でメタノール同士が優先的に水素結合しているという結果を報告した²⁾。今回は、種々のアルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール）とアセトニトリルの混合溶媒について同様の近赤外吸収スペクトルの測定を行い、アルコール分子のアルキル基の大きさや形状、極性、体積などがアルコールとアセトニトリルとの混合状態にどのような影響を及ぼすかを検討した。

【実験】アルコールとしてメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、*tert*-ブタノールを用いた。それぞれのアルコールについて、アセトニトリル（AN）と種々の比率の混合溶媒を作成し、1300～1700 nmの吸収スペクトルを測定した。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 5、15、30、45、60、70 あるいは 80 で一定に保った。セルには、光路長 10 mm のスクリーねじ蓋付きのセル（ガラス製）を用いた。

【結果と考察】

Fig. 1(a)は、60 で測定した種々の混合比の 1-プロパノール-AN混合溶媒の近赤外吸収スペクトルである。このスペクトルから混合溶媒のモル分率を用いてANのバンドを引き、次に1500～1600 nmに観測されている水素結合したOH基の吸収を引く（純粋な 1-プロパノールのスペクトルに適切な倍率を掛けて混合物のスペクトルから引く）ことにより、Fig. 1(b) のスペクトルを得た。Fig. 1(b) で約 1430 nmに観測されているバンドのピーク強度から、混合溶媒中の、水素結合していないOH基（遊離OH基）の量の変化を見積もることができる²⁾。

同様の補正をした種々のアルコール-アセトニトリル混合溶媒のスペクトルについて、約 1430 nm のバンドのピーク強度をアルコールの体積分率に対してプロットし、Fig. 2 を得た。

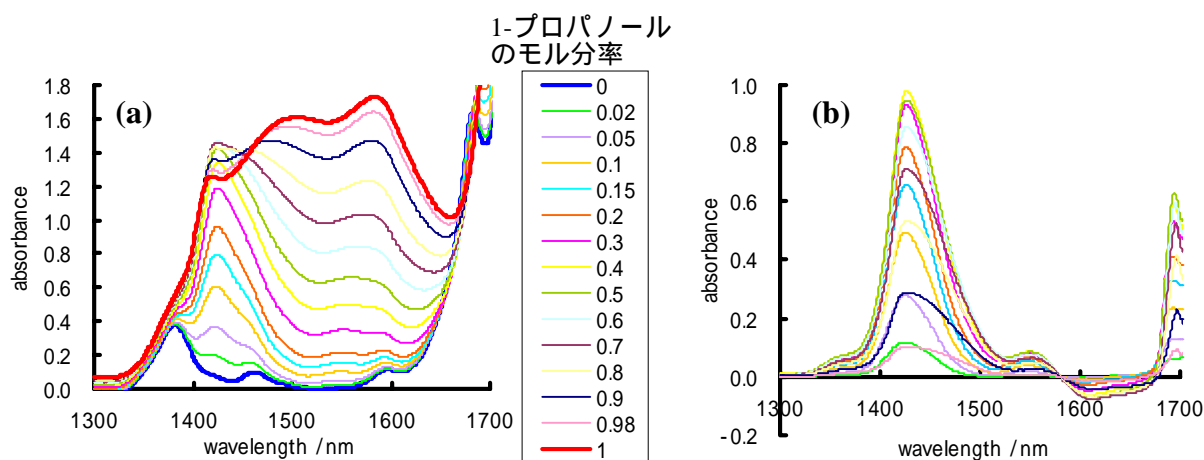


Fig. 1 1-プロパノール - アセトニトリル二成分混合溶媒の近赤外吸収スペクトル (60)
(a) 生データ, (b) 遊離 OH 基による吸収バンド

簡単なモデル（混合溶媒中で2種の溶媒分子が完全にランダムに混じっている，アルコール同士が隣合わせになった場合には必ず水素結合をする）で考えると，アルコールの体積分率が0.5のときに遊離OHが最大量となる．アルコールの体積分率が0.5未満で遊離OHが最大値をとる場合，混合溶媒中でアルコールが優先的に水素結合して会合体を形成すると結論できる．一方，0.5以上の体積分率で遊離OHが最大となる場合には，隣合わせになったアルコールが水素結合をしない確率を見積もらないとアルコールの優先的な会合があるかどうかを結論できない．

メタノールやエタノールでは，遊離OHの信号強度が体積分率0.5よりも小さい領域で最大値を取り，アルコール同士の優先的な水素結合の存在がわかる．アルコールのアルキル基が長くなると，遊離OHの信号強度は体積分率0.5近くで最大値を取る

ようになり，混合がより均一になっていることが示唆される．また，温度を上昇させると，どのアルコールでも遊離OHの信号強度が増大し，水素結合が切断されることがわかった．さらに，同じ温度でも2-ブタノールとtert-ブタノールの遊離OHの曲線の強度とピーク位置が異なることから，アルコールとアセトニトリルの相互作用がOH基の位置やアルキル鎖長に依存することがわかる．

水素結合したOH基による信号の強度(1580 nmにおける吸光度)を混合溶媒中のアルコールのモル分率に対してプロットした (Fig. 3)．アルコール分子単位量あたりの水素結合の程度を知るために，信号強度をアルコールのモル分率で割り算してプロットしてある．水素結合したOHの量はアルコールのモル分率の減少とともに減るが，測定結果をアルコールのモル分率ゼロに外挿しても信号強度はゼロにはならない．このことは，実測データがないモル分率0から0.02までのグラフの傾きが非常に大きいことを示唆している．つまりアセトニトリル中の極少量のアルコールが積極的に水素結合をして会合している可能性が Fig. 3 からわかる．これらの実験結果は，低濃度アルコールの優先的な水素結合と混合溶媒中の微細構造を明らかにしてゆく上で興味深いと考えている．

【参考文献】

- 1) P. Jacques, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5535 (1986)
- 2) 武田知佐子・吉村季織・高柳正夫，分子構造総合討論会，2P135，2005

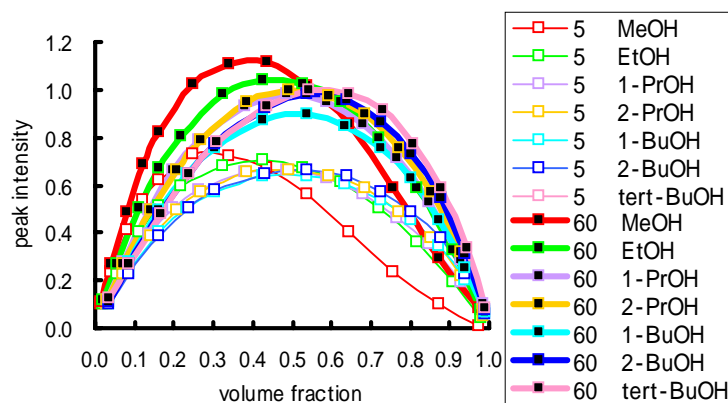


Fig. 2 アルコール - アセトニトリル二成分混合溶媒中の遊離OH基のピーク強度

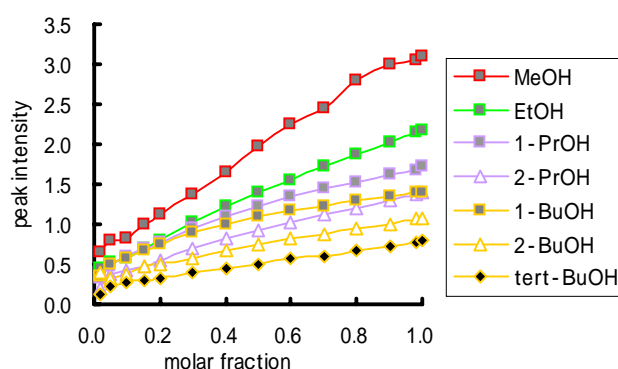


Fig. 3 アルコール - アセトニトリル二成分混合溶媒中の水素結合性OH基のピーク強度 (60)