

難水溶性アルコール-エタノール-水系で生成したクラスターの分子量測定*

宮崎かおる**, 長田秀夫***, 森 晴樹***

Mass Spectra of Clusters formed in Mixture of Slightly Soluble Alcohol, Ethanol and Water

Kaoru Miyazaki, Hideo Nagata, Haruki Mori

1. 緒言

液体状態は分子間距離が短く、しかも分子が自由に配向を変えることができるため不均一な構造つまり、分子集合体が形成されやすくなる。いわゆる液相におけるクラスター構造の形成で、その典型的な例が含水有機溶媒の場合である。

一般的に水と有機溶媒はほとんど溶けあわず、水相と有機相の2相に分離する。しかし、この系に水にも有機溶媒にも溶けあう第3成分を添加すると、両相は相互に溶解しはじめ1相になる。このときにそれぞれの成分がどのような相互作用をしているかについては不明である。そこで本研究では第3成分にエタノールを用いたアルコール-エタノール-水系を取り上げ、単一相が形成されたときに分子間でどのような相互作用をしているのかをクラスター化学の面から調べた。

近年、気体状態の試料を断熱膨張によって急冷し、分子間相互作用によって生成したクラスターを質量分析法や、レーザー分光によって分析する超音速分子ビーム法が発達し、種々のクラスターの構造や反応性が積極的に研究されるようになった。また、液体の試料を真空中に導入し、破裂させることによって、より弱い相互作用を切り離し、液体状態で強く相互作用していた分子からなるクラスターを質量分析するサーモスプレーという手法が開発され¹⁾、液体の部分構造として、分子クラスター概念が導入されることとなった(図1(装置図))。この手法を利用し、マススペクトルを測定し、クラスターの組成を決定した。

2. 方法

難水溶性アルコールは1-ペンタノール、1-ヘキサノ

ール、1-オクタノールを使用した。

2.1 溶解度曲線

各系における溶解度曲線を室温、40℃、60℃で以下の方法によりそれぞれ測定した²⁾。まず、アルコール10 mlにエタノール2 mlを加え、これに水を滴下して白濁した時の組成を求めた。さらにいったん白濁した溶液にエタノールを加えて単一相に戻し、これに再び水を滴下することで連続して次の測定が行えるようにした。このようにしてアルコール主成分側の溶解度曲線を決定し、同様に、水主成分側の溶解度曲線も決定した。また、エタノールが0のときの組成はガスクロマトグラフィーを使って求めた。

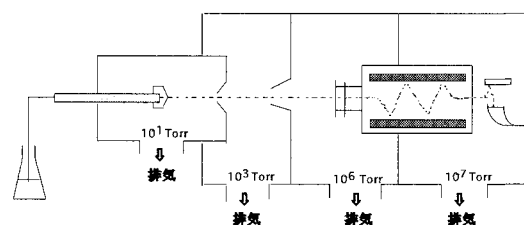


図1 質量分析計装置図

2.2 タイライン

ガスクロマトグラフィーを用いて各系、各温度におけるタイラインを以下の方法で決定した。アセトンを内部標準として使い、一定量の有機相にアセトンを加えてTCDでアルゴン流量50 ml/min、カラム温度150℃において測定した。また、同様に水相側をFIDでAir60 kPa、アルゴン70 kPa、水素60 kPa、カラム温度150℃において測定した。得られたピークから検量線により組成を決定した。

2.3 質量分析

質量分析装置³⁾を用いて各系でのクラスターの組成を決定した。

溶液の組成は水：難水溶性アルコール：エタノールの質量比が3：3：4になるように調製し、各系におけ

* 原稿受付 2007年10月5日

** 佐世保工業高等専門学校専攻科 物質工学専攻

*** 佐世保工業高等専門学校 物質工学科

るマスペクトルを測定した。

ノズル先端の温度は変化させることができるが、装置の性質上生成される液滴の温度はノズルの温度より約100℃低くなる。

3. 結果と考察

3.1 溶解度曲線・タイライン

図2から4は各系の室温での溶解度曲線である。A、B、Cがそれぞれ水、難水溶性アルコール、エタノールを表わし、 x は各成分の質量分率を表わしている。

〈ペンタノール系〉

ペンタノールの場合には溶解度曲線にもタイラインにも温度による変化は見られず、すべて同じような結果となった。エタノールが0のときペンタノールに対して水は0.1ほど存在するが、逆に水に対してペンタノールはほとんど溶けていなかった。

〈ヘキサノール系〉

溶解度曲線を比べると室温と40℃の場合ではあまり差は見られなかったが、60℃の場合には他の2つに比べて2相領域が広がっていた。エタノールが0のときはヘキサノールに対して水は室温のときに0.07、60℃のときに0.08ほど溶けていた。

また、タイラインは温度が高くなるにつれ傾きが大きくなっていった。

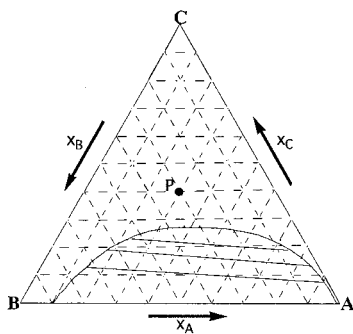


図2 ペンタノール系の相互溶解度

〈オクタノール系〉

オクタノール系も先の2つと同様に温度による溶解度曲線の変化はあまり見られなかった。ペンタノールやヘキサノールと比べて、2相領域が広がった。エタノールが0のときはヘキサノールに対して水は0.03ほど溶けていたが水に対してヘキサノールが溶けていた量はほぼ0に近かった。

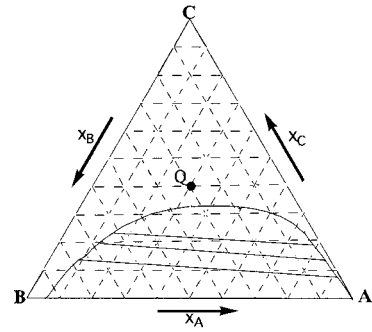


図3 ヘキサノール系の相互溶解度

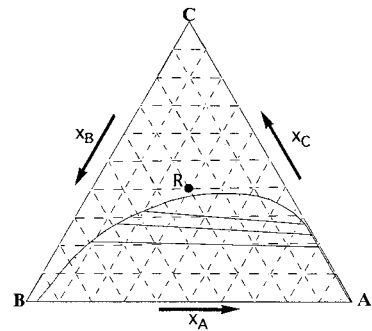


図4 オクタノール系の相互溶解度

x : 質量分率

以上の各系における溶解度曲線の結果より難水溶性アルコールの炭素数が増加するほど、2相領域が広がるのがわかった。

3.2 クラスタ

質量分析は、溶解度曲線における点P、Q、Rの組成において測定した。なお、図中の数字は以下のクラスタを指す。

- ① 難水溶性アルコール2量体
- ② 難水溶性アルコール3量体
- ③ 難水溶性アルコール4量体
- ④ 難水溶性アルコール単量体とエタノール単量体
- ⑤ 難水溶性アルコール2量体とエタノール単量体
- ⑥ 難水溶性アルコール3量体とエタノール単量体
- ⑦ 水11量体
- ⑧ 水21量体

〈ペンタノール系〉

点P(図2)の組成での150℃および130℃におけるマスペクトルをそれぞれ図5および図6に示す。

ノズルの温度150℃(図5)においてもっとも多く生成しているのがペンタノールの2量体(質量数176.3: 図中①)であり、次いでペンタノール単量体とエタノール単量体(134.2: ④)からなるクラスタ

難水溶性アルコール-エタノール-水系で生成したクラスターの分子量測定

一、およびペンタノール 3 量体 (264.4 : ②) であった。3 量体は 2 量体の 1/3 程度で、4 量体以上はほとんど現れていなかった。

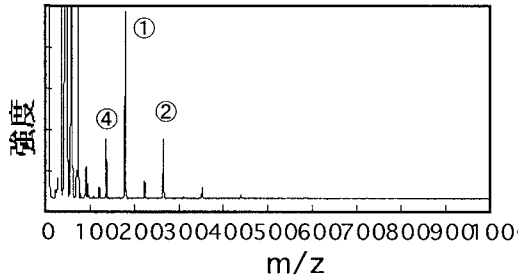


図5 点Pでのマススペクトル 150°C

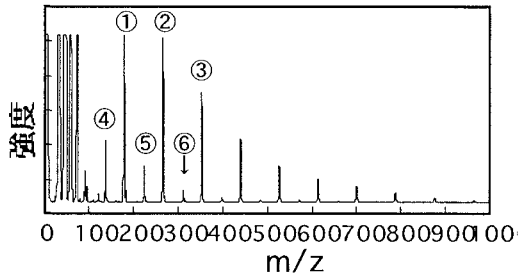


図6 点Pでのマススペクトル 130°C

また、水のみクラスターやアルコールに水が配位したクラスターは全く見られなかった。さらに、エタノールではペンタノールに配位したものがわずかに存在したが、エタノールの自己会合クラスターは現れていなかった。

温度を 130°C に下げると (図 6)、ペンタノールの 4 量体 (352.6 : ③) 以上のクラスターも現れていた。また、ペンタノールの 2 量体や 3 量体にエタノールが配位したクラスター (222.4 : ⑤) (310.5 : ⑥) も現れていた。

このことから、ペンタノールにおいては温度が下がると高質量側にピークが移動することがわかった。

〈ヘキサノール系〉

点 Q (図 3) の組成での 140°C および 130°C におけるマススペクトルをそれぞれ図 7 および図 8 に示す。

図からわかるように得られたマススペクトルはペンタノールと同種のものであった。

〈オクタノール系〉

点 R (図 4) の組成での 150°C におけるマススペクトルを図 9 に示す。

ノズルの温度 150°C (図 9) においてはオクタノールの 2 量体 (260.4 : ①) や 3 量体 (390.7 : ②) が多く生成

しているが、ペンタノールのときは分かりづらかった 4 量体以上のクラスターもはっきりと現れている。しかしオクタノールの自己会合クラスターが多いためか、オクタノール単量体とエタノール単量体からなるクラスター (176.3 : ④) はほとんど存在しなかった。また、オクタノールの場合も水のクラスターは現れていなかった。

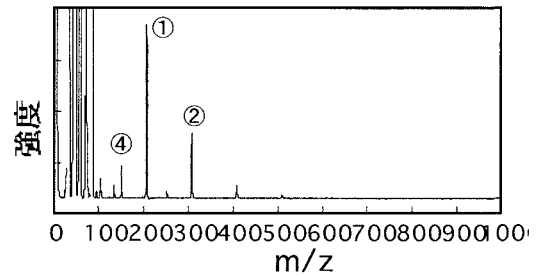


図7 点Qでのマススペクトル 140°C

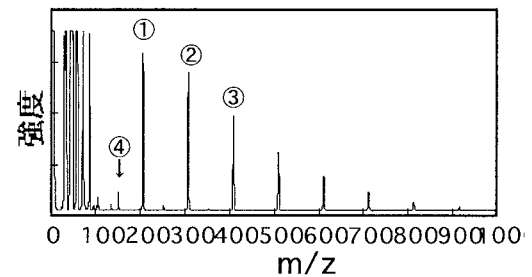


図8 点Qでのマススペクトル 130°C

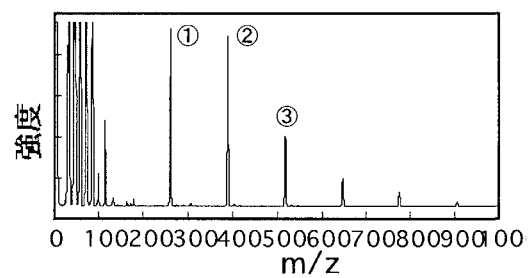


図9 点Rでのマススペクトル 150°C

図 10 はノズル先端の温度 130°C の点 R でのマススペクトルを m/z が 100 から 450 の範囲で拡大したものである。今までのものとは異なり、低質量側に多くのピークが現れていた。オクタノールの自己会合クラスター (図中○印) も現れていたが、それよりも多く生成していたのがオクタノール単量体にエタノールが順次配位したもの (△印) であった。また、このマススペクトルにはエタノールの自己会合クラスター (*印)

も現れていた。また、こちらにも水のクラスターは現れていなかった。

このマスペクトルのみが他のマスペクトルと挙動が異なるのは、質量分析をおこなった組成が 1 相と 2 相の境界部分に近く、ノズルの温度が低いために、試料を質量分析計にかけるまでは単一相を保っていたが、ノズル中で 2 相状態となったためではないかと思われる。

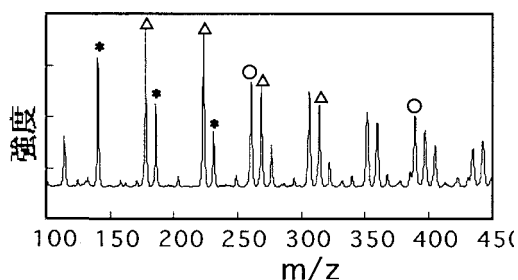


図 10 点 R でのマスペクトル 130°C

以上の結果から、水とアルコール混合物においては、アルコールの自己会合クラスターは疎水性効果のため形成されやすいことがわかった。また図 10 以外ではエタノールの自己会合クラスターも現れていなかったことから、エタノールも水と同じようなはたらきでアルコールの自己会合を補助している³⁾ものと思われる。

図 11 はエタノールが 0 のときの水-ペンタノール混合の水相側のマスペクトルである。現れたピークはすべて水のみクラスターであった。また、純水の場合は水の 21 量体(378.3 : ⑧)がもっとも多く生成することがわかっている⁴⁾が、ここでは 11 量体(198.2 : ⑦)近傍のものが多く生成していた。さらにヘキサノールやオクタノールでも同様の結果が得られた。このことは、アルコールが混合することにより水の自己会合クラスターが低質量側に移動したことを示している。

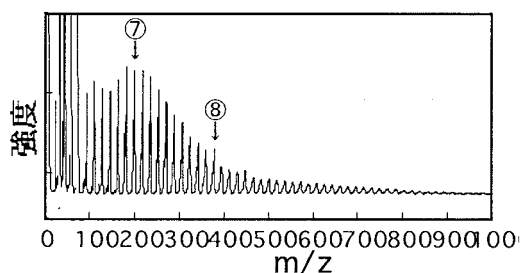


図 11 水-ペンタノール系 水相側

4. まとめ

アルコールと水が会合したクラスターが少なかったことと 2 成分系での結果より、3 成分系では水は大きなクラスターをつくらないと考えられる。また、難水溶性アルコールは炭素数が増加する程自己会合しやすいことがわかった。これは自己会合することで、界面を減らし理想溶液に近づけるためだと考えられる。

5. 謝辞

質量分析計でデータを取るにあたり装置を使用させていただいた産業技術総合研究所環境分子科学研究グループの脇坂昭弘博士に記して謝意に代える。

文献

- 1) 千原秀昭・徂徠道夫編, 基礎物理化学実験第 4 版, 東京化学同人, 2000, pp.82.
- 2) 脇坂昭弘, 有機合成化学協会誌, 52(6), 478(1994).
- 3) A. Wakisaka, Y. Akiyama, H. Nagata, Nature, 投稿中.
- 4) N. Nishi, K. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc., 109, 7353 (1987).