

溶液中に特有なクラスター形成—質量分析法による解析

Cluster Formation Inherent in a Solution Analyzed by Mass Spectrometry

脇坂昭弘

Akihiro WAKISAKA

産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 環境分子科学研究グループ

〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1

TEL 029-861-8088

E-mail: akihiro-wakisaka@aist.go.jp

Abstract

The molecular clustering in the binary mixture is controlled by the relativity in the intermolecular interaction energies. This relativity-controlled clustering is inherent to the liquid state irrespective of aqueous or non-aqueous solution. The vapor-liquid equilibrium for alcohol-water binary mixtures which represents the non-ideality is correlated to the relativity-controlled clustering.

はじめに

液体状態の分子は活発な熱運動によって均一になろうとする特徴がある一方で、複数の相互作用が同時に働くために、相互作用の相対的な関係によって不均一な構造が形成されやすいという二面性がある。固体と比べると、液体の特徴は前者の均一性にあるが、液体の物性を特徴付けているのは、むしろ後者の不均一な微視的構造の方と言える。

分子間相互作用の相対性が支配する不均一構造の形成は、具体的には、単一成分の液体中よりも多成分の混合液体中の方がクラスターレベルの不均一な構造を形成しやすいということを意味する¹⁾。単一成分の溶液中では分子間相互作用がすべて同じであるために、分子間の交換がランダムに起こる。これに対し、混合溶液中では異なる分子間相互作用が共存することによって、分子間相互作用エネルギーに相対的な関係が生まれると、ランダムな交換が抑制され、不均一なクラスター構造が形成されるようになる。このような液体に特有なクラスター形成機構の発見は、独自に開発した質量分析法によってもたらされた。

今回、分子間相互作用の相対的な関係が支配するクラスター形成機構の例として、水-エタノール混合溶液などの二成分混合溶液のクラスター構造に関する質量分析法を用いた研究を紹介する。さらに、水-エタノール混合溶液の気液平衡特性（共沸）とクラスター構造との関係についても説明する。

液相クラスターの質量分析

Fig. 1 は溶液中のクラスター構造を解析するのに用いた質量分析装置の模式図である。本装置は、4 段差動排気系真空チャンバー、液体試料導入用加熱ノズル、及び四重極質量分析計より構成される。試料溶液は一定流速 $0.1 \text{ cm}^3/\text{min}$ で加熱スプレーノズルから真空チャンバーに導入される。ノズル先端部を加熱すると、ノズル内部の液体の一部が気化することによりノズル内の圧力が上昇し、液体試料が液滴流となって噴霧される。真空チャンバー内に噴霧された液滴は、チャンバー内の圧力差によって第 1 から第 4 室に向かって飛行する。この飛行過程で液滴が断熱膨張することによって液滴の断片化が起こる。断片化の際に液体

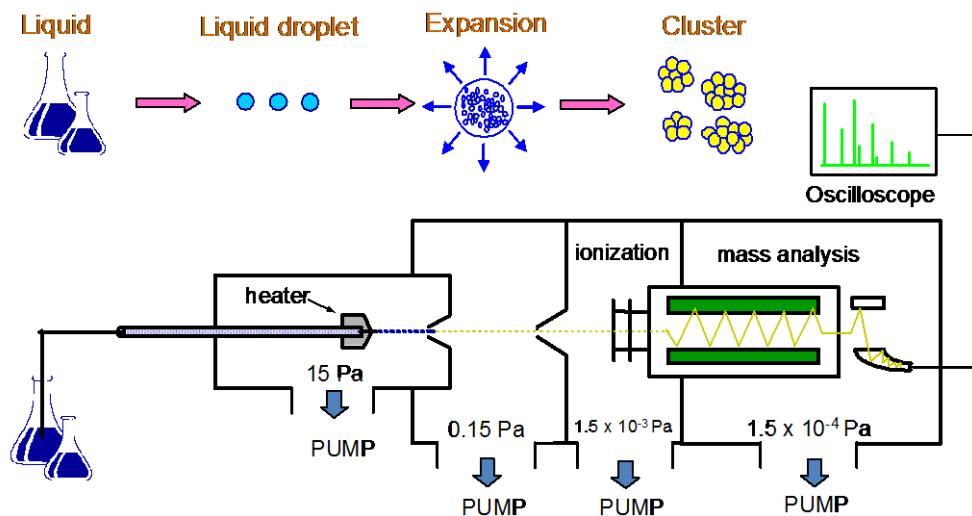


Fig. 1 Schematic illustration of a mass spectrometer designed for the measurement of clusters in solutions

状態で水素結合などの強い分子間相互作用を及ぼす分子どうしはクラスターとなり、一方、相互作用の弱い分子はクラスターを形成しない。よって、観測されたクラスターから液体状態で優勢な分子間相互作用に関する情報を得ることができる。生成したクラスターは 30eV の電子衝撃によってイオン化され、四重極質量分析計 (Extral C50) によって質量スペクトルが測定される。

水-エタノール混合溶液のクラスター構造

液相のクラスター構造を解析するために開発した質量分析法を用いて、水-エタノール混合溶液からクラスターを分離し、その質量スペクトルを測定した。エタノール濃度 5.0 (2.0)、52.3 (30.0)、79.3 (60.0)、100 (100) % (但し質量パーセント、括弧内はモルパーセント) で観測された質量スペクトルを Fig. 2 に示す²⁾。観測されたクラスターはエタノール分子と水分子から構成され、 $H^+(C_2H_5OH)_m(H_2O)_n$ で表される。これらのクラスターの中で、エタノール分子数 m が同じで水分子数 n が異なるクラスターを線で結びその分布を比べると、エタノール濃度によってクラスターレベルの構造が顕著に変化していることが分かる。

エタノール濃度 5.0 % (質量パーセント) (Fig. 2a) において、水分子のみからなるクラスター ($m = 0$ のシリーズ)、エタノール 1 分子と水分子から成るクラスター ($m = 1$ のシリーズ)、エタノール 2 分子と水分子から成るクラスター ($m = 2$ のシリーズ) などのシリーズが $m = 6$ まで確認できる。各シリーズには特異的に安定なマジックナンバーが観測されている。 $m = 0$ のシリーズでは、水分子 21 個からなる 0-21 がマジックナンバーとなり、純水の断片化から観測された質量分布とよく一致している。この水分子の 21 量体は、水分子間水素結合ネットワークにより正十二面体のかご構造を作り、かごの内部に水分子が 1 個存在して安定構造を形成している³⁻⁴⁾。 $m = 1, 2$ 及び 3 の各シリーズについても、 $m + n = 21$ に相当するクラスターがマジックナンバーとして観測され、各シリーズの質量分布は非常に類似していることから、このような低エタノール濃度領域では、水分子が水素結合ネットワークを形成し、エタノール分子はその中の水分子と置換するようにして分散していることが分かる。

エタノール濃度 52.3 % (質量パーセント) (Fig. 2b) では、水分子間の水素結合ネットワークよりもエタノール分子間の水素結合が安定化されている。エタノール分子数 $m = 2 \sim 7$ のシリーズで

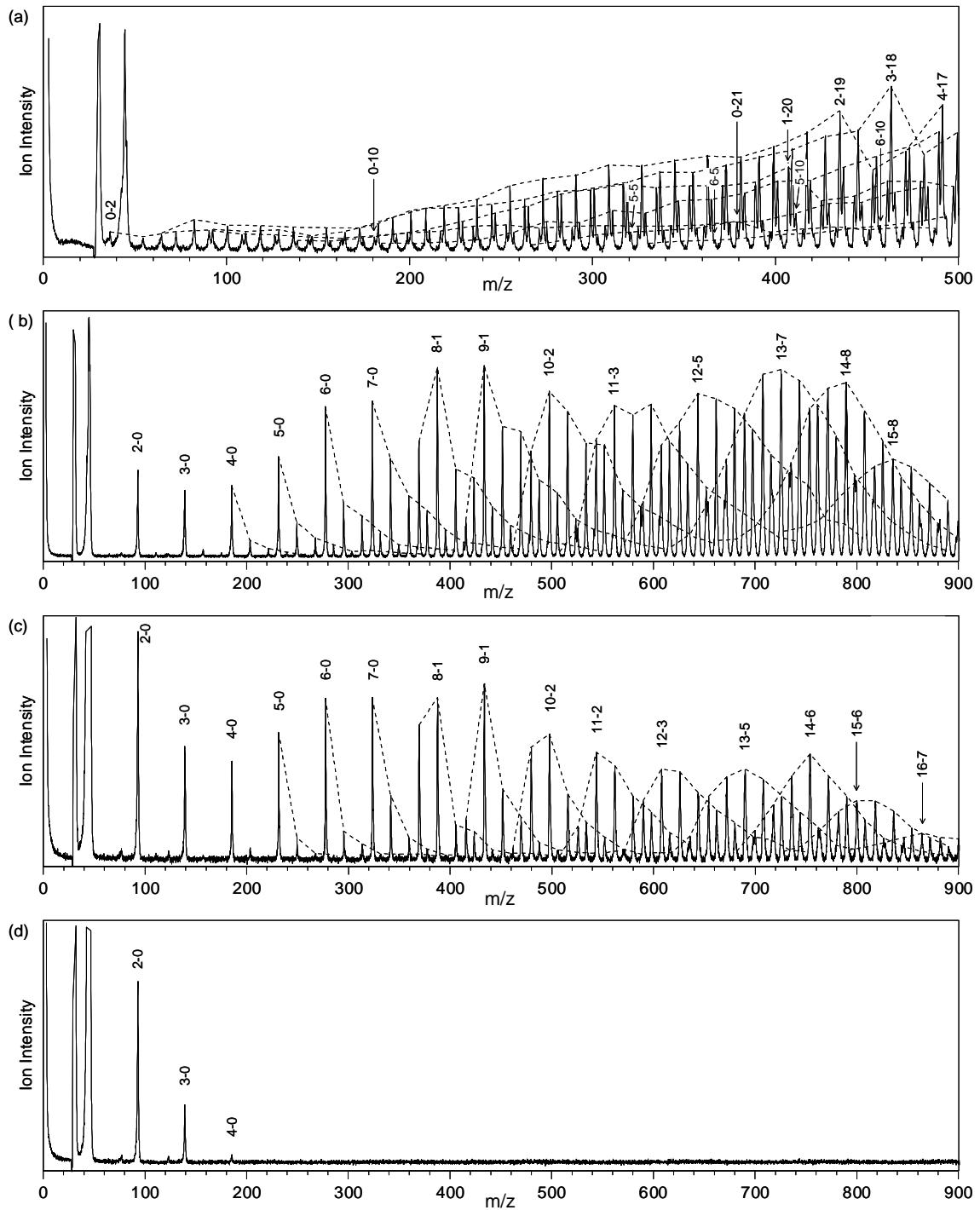


Fig. 2 Mass spectra of clusters isolated from water–ethanol binary mixtures. Ethanol concentrations: (a) 5.0 (2.0), (b) 52.3 (30.0), (c) 79.3 (60.0), (d) 100 (100) % (mass percentage (mole percentage)). The clusters having the same number of ethanol molecules in the clusters are connected by the lines. The paired numbers represent $m-n$ of $H^+(C_2H_5OH)_m(H_2O)_n$. Data were taken from ref. 2.

はエタノール分子のみから成るクラスターが安定となっている。また、 $m \geq 8$ の各シリーズではエタノール分子と水分子の両方を含んだクラ

ターが安定となるが、エタノール分子数が水分子数よりも優勢となっている。このクラスター構造は、エタノール濃度 79.3 % (質量パーセント) に

増加しても大きく変化していない (Fig. 2c)。しかし、エタノール 100%では、エタノールクラスターの生成は減少し、エタノール 4 量体よりも大きなクラスターは観測されない (Fig. 2d)。

エタノールの自己会合に対する水の役割

水-エタノール混合溶液の質量スペクトル (Fig. 2) から、水とアルコールを混合することによってアルコール分子の自己会合が純アルコール中よりも促進されることが示された。このような水の役割は疎水性効果として理解されることが多い。疎水性効果は、水分子間の水素結合ネットワークに入ることができない疎水性分子どうしが会合体を形成することを意味し、水分子間の水素結合相互作用の安定性が重要な因子となる。しかし、Fig. 2 では、エタノールの自己会合クラスターが形成されるとき水分子クラスターは生成し難くなっているため、疎水性効果によってエタノールが自己会合しているとは考えられない。

そこで、溶液中で分子間相互作用に相対的な関係が生じることがクラスター生成を促進するという新たなメカニズムを提案した¹⁾。エタノール 100%中では分子間相互作用はすべて等価であるため、分子間の交換が容易に起こり、クラスターの寿命が短く不安定となる。水が共存すると、エタノール-エタノール分子間相互作用が水-エタノール分子間相互作用よりも安定となる相対的関係が生じ、エタノール自己会合クラスターが生成し水分子との交換が抑制されるため、エタノール自己会合クラスターが安定化すると考えた。

ここでの水の役割は、溶液中の分子間相互作用に対して相対的関係を作り出すことである。相対的に弱い分子間相互作用が共存することによってエタノールの自己会合が促進する。このことは水以外の溶媒系で同様な現象が観測されたことから強く支持された。即ち、水以外の溶媒でも、同様に相対的関係を作れば自己会合を促進させることができた。

1-ペンタノールに溶媒としてメタノール、エタノール、1-プロパノールを混合し、1-ペンタノールと溶媒分子との相互作用を系統的に変化させて、クラスター構造の変化を計測した。1-ペンタノール-メタノール、1-ペンタノール-エタノール、1-ペンタノール-1-プロパノールの各二成分混合溶液から観測された質量スペクトルを Fig. 3 に示す¹⁾。1-ペンタノール-メタノール混合溶液からは、1-ペンタノール自己会合クラスター、 $H^+(C_5H_{11}OH)_m$: $m = 2, 3, 4, \dots, 11$ の生成が観測される (Fig. 3a)。溶媒をメタノールからエタノールに換えると、1-ペンタノール自己会合クラスターの生成量は顕著に減少する (Fig. 3b)。また、溶媒を 1-プロパノールにすると 1-ペンタノールの自己会合は観測されず、三量体以下の小さなクラスターのみとなり、さらにその小さなクラスター中の分子組成から 1-ペンタノールと 1-プロパノールが分子レベルでもよく混合していることが分かる (Fig. 3c)。この結果は、1-ペンタノールの自己会合クラスターの生成に対して、溶媒のサイズ (アルキル鎖長) 効果があることを示している。

同様の溶媒のサイズ効果は他の溶液系でも観測された。アセトニトリルとジクロロメタンはメタノールと同様、1-ペンタノールの自己会合を促進したが、同系列の溶媒でサイズの大きいプロピオニトリル、及び 1, 2-ジクロロエタンを溶媒とすると、1-ペンタノール自己会合クラスターの生成は著しく減少した。これらの結果から、アルコール系、ニトリル系、ハロゲン系溶媒で、1-ペンタノールの自己会合クラスターの生成に関して、同様のサイズ効果が明らかになった。

分子間相互作用の相対的関係に基づいて、これらの溶媒のサイズ効果をまとめると Fig. 4 のような関係が得られる¹⁾。分子間相互作用エネルギーの差が小さい場合 (1-ペンタノール-1-プロパノール混合系等) には、異なる分子間で交換が起こってもエネルギーの変化が小さいので、熱運動によって分子の交換が起こり、安定なクラスター

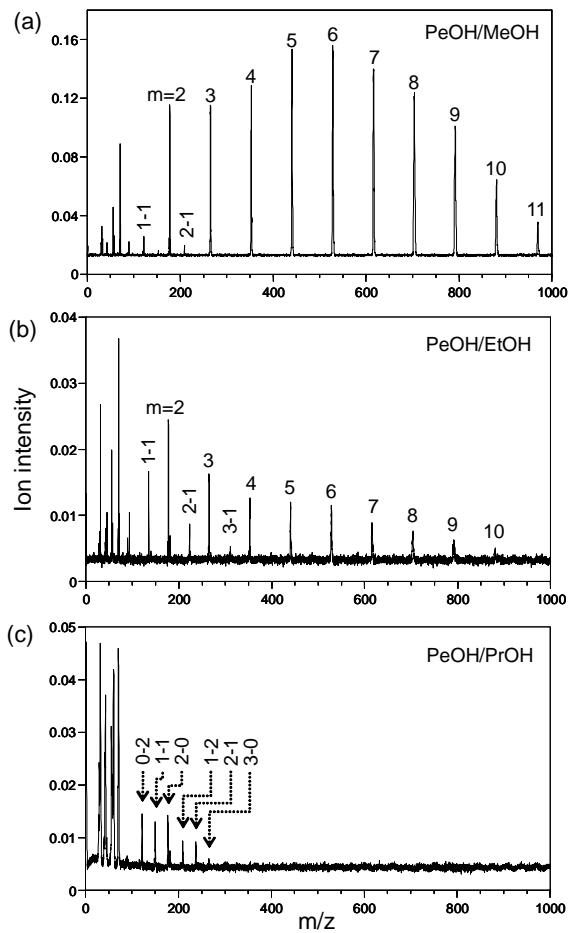
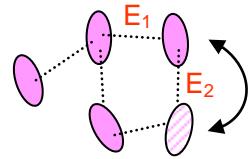


Fig. 3 Solvent effect on 1-pentanol self-association
 Mass spectra of clusters measured from binary mixtures: (a) 1-pentanol–methanol, (b) 1-pentanol–ethanol, (c) 1-pentanol–1-propanol. 1-pentanol concentration was fixed at 30 % (mass percentage). The single numbers on the peaks represent the number of 1-pentanol molecules in the self-association clusters. The paired numbers on the peaks represent $m-n$ of $H^+(C_5H_{11}OH)_m(ROH)_n$. The ROH for a, b and c correspond to methanol, ethanol and 1-propanol, respectively. Data were taken from ref. 1.

構造を保持することができない (Fig. 4a)。一方、サイズの小さい溶媒が共存する場合 (1-ペントナール–メタノール混合系等) には、分子間相互作用エネルギー E_1 と E_2 の間に大きな差異が生じ、その結果、分子の交換が抑制されてクラスター構造が安定化すると考えられる (Fig. 4b)。1-ペントナール分子間には水素結合と分散力が働くため、相対的に大きな分子間相互作用エネルギーが得られる。

(a) Small Relativity: $E_1 \approx E_2$



(b) Large Relativity: $E_1 \gg E_2$

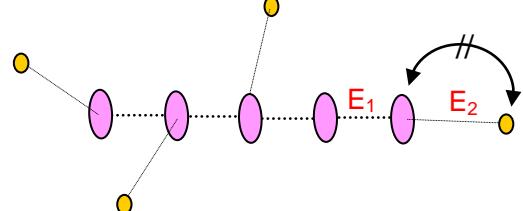


Fig. 4 Mechanism for clustering controlled by the relativity of interaction energies. Data were taken from ref. 1.

このように Fig. 2 で観測されたエタノールの自己会合は、水溶液中に特有の現象ではなく、二成分混合溶液でみられる分子間相互作用の相対性が支配するクラスター形成と考えられる。このような相対的な関係がクラスター形成を支配するのは、複数の分子間相互作用が同時に作用し、また、分子の配向・位置を自由に変えることができる液体状態に特徴的な現象であり、気相のクラスター形成と最も異なる点である。

水ーアルコール二成分混合溶液の気液平衡特性との関係

水ーアルコール二成分混合溶液におけるアルコール分子の自己会合は、上で述べた分子間相互作用の相対的な関係によって説明される。このことは、水ーアルコール二成分混合溶液の気液平衡特性と密接な関係がある。水とアルコール (メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール) の各二成分混合溶液の液相と気相のアルコール濃度の関係を示した気液平衡曲線を Fig. 5 示す⁵⁻⁶⁾。 $y = x$ に相当する対角線は、液相と気相の組成が同じとなることを示すので、気液平衡曲線が $y = x$ と交差する場合には共沸点が存在することになる。

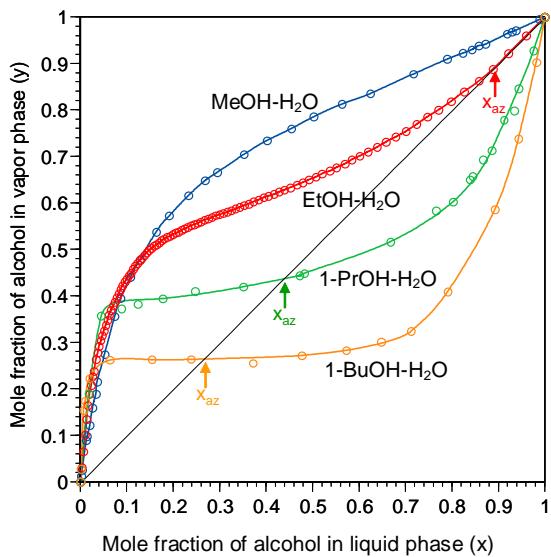


Fig. 5 Vapour-liquid equilibrium diagram for alcohol-water binary mixtures: methanol-water, ethanol-water, 1-propanol-water, 1-butanol-water.

Fig. 5 が示すように、メタノール以外のすべてのアルコールが水と共に沸点を示すことが分かる。共沸点よりも低アルコール濃度ではアルコールが揮発しやすく、一方、高アルコール濃度では水が揮発しやすいという特徴を示す。このような混合比による揮発性の変化は、分子間相互作用の相対性が支配するクラスター構造と密接な関係がある⁷⁾。低アルコール濃度領域では、水分子間の水素結合ネットワーク構造が最安定構造となるため、もっぱらアルコール分子が揮発する。しかも相対的に不安定な 1-ブタノールの揮発性が最も高くなる。一方、高アルコール濃度領域では、アルコール自己会合クラスターが形成されるため、相対的に不安定となった水分子の揮発性が高くなる。中でも、1-ブタノール中の水分子が最も不安定化しているため、その揮発性が最も高くなっている。言い換えると、1-ブタノールに水を加えた時に分子間相互作用の相対的な関係が最も大きくなるため、1-ブタノールの自己会合が最も促進され、その中で不安定となった水分子の揮発性が最も高くなっている。また、これら揮発性の変化は、クラスター構造の温度依存性とも良い相関を示している。

おわりに

液体のクラスター構造の質量分析によって、液体状態は最もクラスター構造を形成しやすい状態であることが明らかとなった。その大きな理由は、分子間相互作用の相対的な関係がクラスター構造を支配していることがある。より弱い相互作用が共存した凝縮相を形成することによってクラスターレベルの不均一構造が形成されることは、液体に特有な、そして驚くべき性質と言える。

文献

- 1) A. Wakisaka, T. Ohki, T. Iwakami, M. Nakagawa: *J. Mol. Liq.*, **149**, 45 (2009).
- 2) A. Wakisaka, T. Ohki: *Faraday Discuss.*, **129**, 231 (2005).
- 3) S. Wei, Z. Shi, A. W. Castleman: Jr., *J. Chem. Phys.*, **94**, 3268 (1991).
- 4) X. Yang, A. W. Castleman: Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6845 (1989).
- 5) アルコール協会編: “アルコールハンドブック”, 第9版, (2007), (技報堂出版).
- 6) 平田光穂: “気液平衡データブック”, Data No. 263, 351, 397, (1974), (講談社).
- 7) A. Wakisaka, K. Matsuura, M. Uranaga, T. Sekimoto, M. Takahashi: *J. Mol. Liq.*, **160**, 103 (2011).