

2P149

近赤外分光法によるイオン液体水溶液中の水の水素結合ネットワークの構築・崩壊過程

(千葉大院自然科学¹、千葉大院融合科学²) ○瀬部芙美絵¹、西川恵子²

【序】水の特異性の多くは水素結合に起因している。純粋な水において隣り合う水分子同士で形成された水素結合ネットワークは、水溶液中で溶質分子により変化が生じる。近赤外分光法は、水の水素結合状態を解析する最も有効な手法の一つであり、水素結合に敏感な水の倍音・結合音を観測することができる。本研究では、この近赤外分光法を用いて、水溶液中における水の水素結合ネットワーク変化の溶質分子による影響を観察した。水の基準振動モードは、対称伸縮振動(ν_1)、変角振動(ν_2)、逆対称伸縮振動(ν_3)の3つであるが、本研究では、振動結合音($\nu_2 + \nu_3$)を測定した。試料には、典型的なイオン液体 (IL)として知られる2種の 1-ethyl-3-methylimidazolium halide (emimCl, emimBr)と3種の sodium halide (NaCl, NaBr, NaI)の水溶液を用いた。これらの異なる溶質分子が水の水素結合ネットワークにどのような影響を与えるかを調べるため、それぞれの水溶液の吸収スペクトルに濃度依存性があることを確認し、これについての解析を行った。解析は、スペクトルを水分子の水素結合の仕方に基づいて分離することにより行い、純粋な水を基準とした積分強度の変化率から水素結合ネットワークの構築・崩壊過程を観察した。

【実験】emimCl, emimBr (当研究室で合成したものを使用), NaCl, NaBr, NaI それぞれの水溶液を溶質のモル分率; $x_{\text{solute}} = 0 - 0.45, 0 - 0.42, 0 - 0.077, 0 - 0.14, 0 - 0.18$ で調製し、水の($\nu_2 + \nu_3$)振動結合音の吸収スペクトルを観察した。測定は、我々が製作した装置を用いて、25 °C、大気圧下で行い、Lambert-Beer の式から吸光度を算出した。

【結果・考察】図1に、25 °Cにおいて濃度を変化させて測定した emimBr 水溶液中の水の振動結合音($\nu_2 + \nu_3$)の近赤外吸収スペクトルを示した。emimBr の濃度は、図中の矢印に従い大きくなっており、スペクトルも同方向にシフトしていく様子が見られる。これより、スペクトル形状には濃度依存性があることが分かる。他の水溶液についても同様の傾向が観測された。得られたスペクトルは、Choppin らによって提唱された方法に従い、図2に示すように、高エネルギー側から、OH基が水素結合をしていないグループ(S0)、1つしているグループ(S1)、2つしているグループ(S2)の三つのガウス関数に分離した。¹⁾ 図3に、それぞれの試料における吸収スペクトルより分離した S0, S1, S2 バンドにおける積分強度の相対比の変化($x_{\text{solute}} = 0$ を基準とする)を示した。

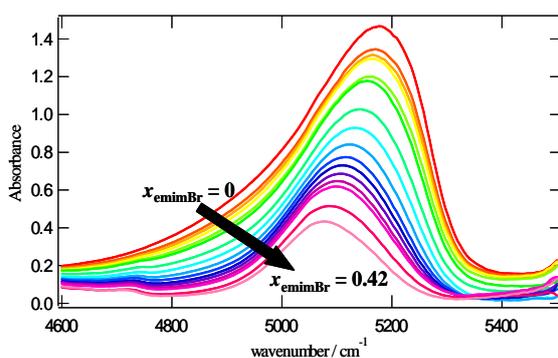


図1. 水の水素結合音($\nu_2 + \nu_3$)の吸収スペクトルの濃度依存性

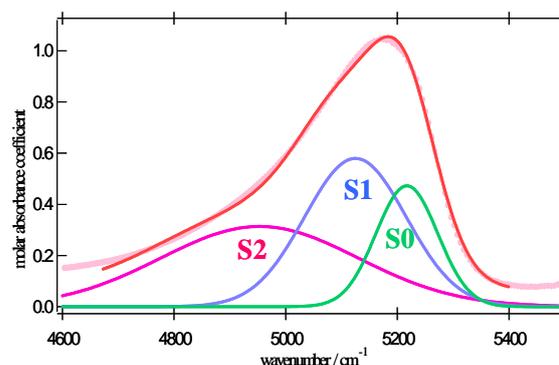


図2. 吸収スペクトルの分離

まず、IL 水溶液について、全体的な積分強度の相対比を比較すると、S0, S2 が共に減少し、S1 が増加する傾向が得られた。これは、emim halide 分子の水溶液中での構造に関係していると考えられる。Emim halide 分子では、emim⁺と counter anion 間で強いイオン相互作用が働き、C-H \cdots Cl⁻の ion pair を形成して存在する事が報告されている。²⁾ また、水溶液中において Cl⁻, Br⁻ はそれぞれ水 1 分子 (W) と相互作用し、Cl⁻-W 構造を形成する事が明らかになっている。³⁾ IL 分子の低濃度領域では、Cl⁻-W 相互作用が強い働きを示し、水素結合ネットワークの一部が崩壊が進む。さらに、高濃度になるにつれて Emim halide 分子内のイオン相互作用による影響が強くなり、counter anion は emim⁺ と水分子の両方から相互作用を受けることとなる。これより、水分子が emim⁺ 近傍で counter anion と Cl⁻-W 構造を形成していくために、S1 の顕著な増加、S0 の減少が観測されたと考える。

一方、sodium halide 水溶液においては、S2 が減少し、S0, S1 が増加する傾向が得られた。Sodium halide 水溶液の場合、IL 水溶液とは異なり、sodium cation、counter anion はそれぞれ水溶液中で完全に分離して存在している。その為、counter anion は水分子と相互作用して Cl⁻-W 構造を形成し、sodium cation は増加に伴い、水素結合ネットワークを崩壊する働きをする。これより、S1, S0 の顕著な増加が観測されたと考える。また、当研究室で同手法を用いた研究として NaClO₄ 水溶液が既に報告されている。⁴⁾ そこでは、S0 増加、S1 一定、S2 減少という結果が得られており、本研究で得られた結果は新たな傾向として非常に興味深いも

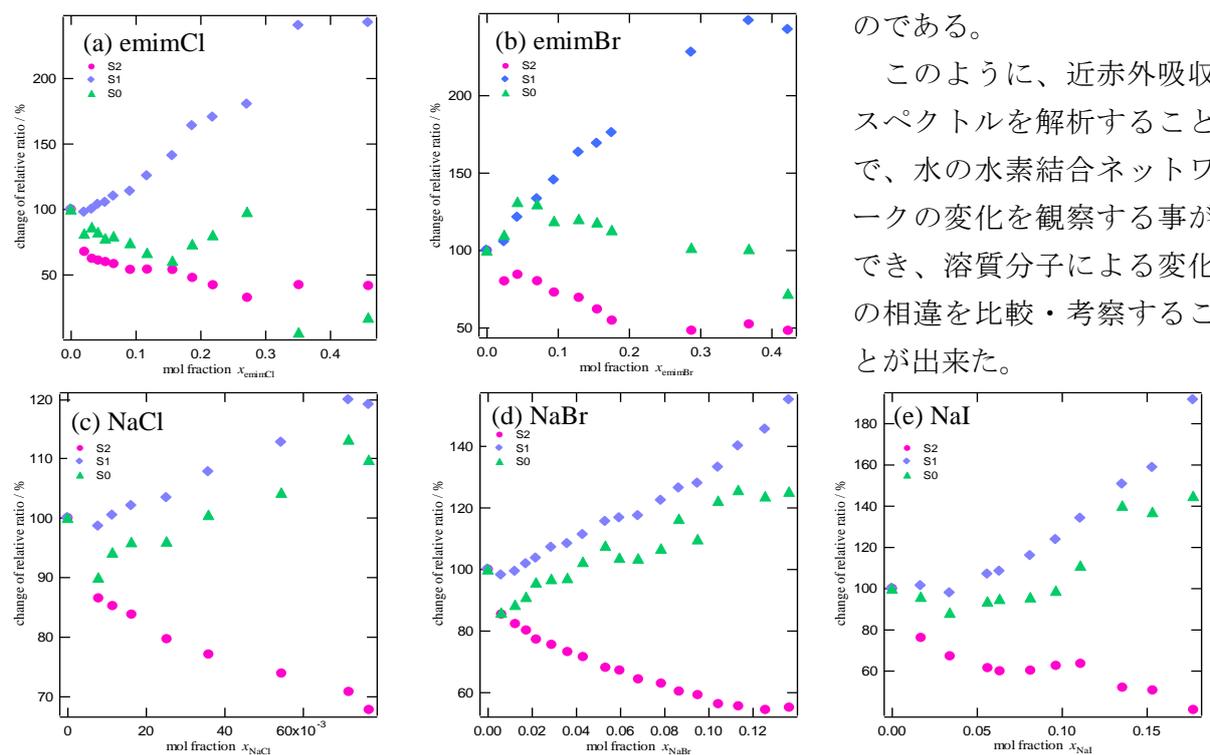


図 3. 積分強度の相対比の変化 (a) emimCl, (b) emimBr, (c) NaCl, (d) NaBr, (e) NaI

【参考文献】

- 1) K. Buijs and G. R. Choppin, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**
- 2) Y. Wang, H. Li and S. Han, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 174501
- 3) Y. Wang, H. Li and S. Han, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, **110**, 24646
- 4) K. Saitow, K. Kobayashi and K. Nishikawa, *J. Sol. Chem.*, 2004, **33**, 689

のである。
 このように、近赤外吸収スペクトルを解析することで、水の水素結合ネットワークの変化を観察する事ができ、溶質分子による変化の相違を比較・考察することが出来た。