

1P-023

遠赤外吸収分光法による酢酸イオン水溶液中の低振動モード測定

(神戸大・分子フォト¹, 東京理大・理², 神戸大院・理³) 近藤未菜子¹,

伴野元洋², 富永圭介^{1,3}

Investigating the low frequency modes of acetate anion in aqueous solutions by Far-infrared spectroscopy

(Kobe Unive. MolePhoto¹, Tokyo Univ. Sci², Kobe Univ. Sic³) Minako Kondo¹, Motohiro Banno², Keisuke Tominaga^{1,3}

【序】カルボン酸は、生体分子中で多く存在しその反応メカニズムなどにおいて重要な役割を果たしている。そのため多くの研究が行われ、酢酸イオンは水溶液中では水分子と水素結合錯体を形成することが報告された。[1] しかし、この水素結合相互作用の静的および動的性質はまだ十分理解されていない。近年、サブピコ秒赤外ポンプ-プローブ分光法により水溶液中の酢酸イオン中の COO 振動ダイナミクスが研究された。[2] その結果、COO 非対称伸縮モードに振動成分が観測され、これは 80 cm⁻¹ 付近の酢酸イオンと水分子の橋掛け型水素結合錯体形成によるものであると結論付けられた。これは、DFT 計算により酢酸イオンと水分子の

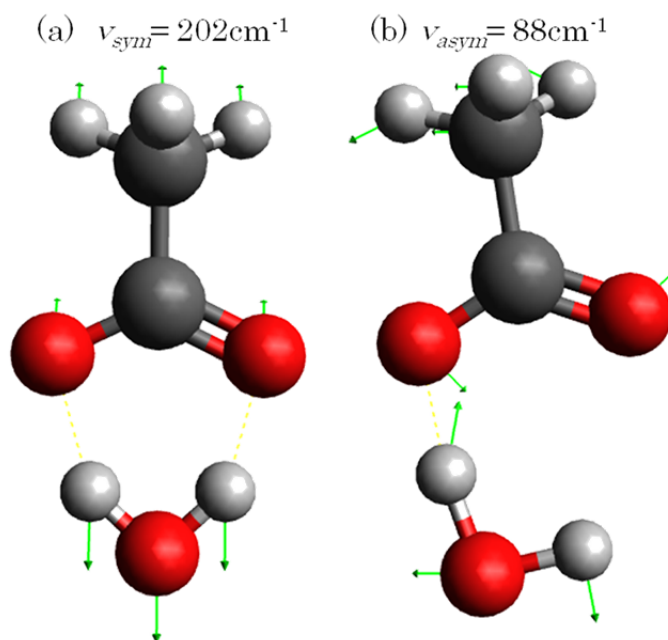


Fig. 1 DFT 計算により求められた水-酢酸イオン水素結合錯体による(a)対称 (b)非対称伸縮モード。[2]

1 : 1 橋掛け型水素結合錯体形成が示されたことと一致している。Fig. 1 に示されるように水素結合錯体に起因する対称、非対称伸縮モードがそれぞれ 202 と 88 cm⁻¹ であることが計算結果から得られ、非対称伸縮モードは観測された振動成分との一致を示した。[2] 本研究では、水 - 酢酸イオン水素結合錯体の存在を確かめることを目的とし、水溶液中の酢酸イオン由来の低振動モードを測定するために酢酸塩水溶液の遠赤外吸収スペクトルを測定し議論を行う。

【実験】本研究では、溶液として Li⁺, Na⁺, K⁺, そして NH₄⁺ をカチオンに持つ酢酸塩水溶液を用いた。酢酸塩濃度は 1 ~ 4 mol dm⁻³ の範囲で変化させ、550 から 100 cm⁻¹ 付近の領域で遠赤外吸収スペクトル測定を行った。ここで、すべての塩酸塩水溶液中で測定により得られた赤外吸収スペクトル、Fig.2a から溶媒である水の吸収スペクトルを差し引くことにより Fig.2b に示されるような酢酸塩の吸収スペクトルが求められた。

【結果と考察】すべての溶液中で 200 cm^{-1} 付近に吸収ピークが観測された(Fig 2b)。この吸収バンドをガウス関数によってフィッティングを行うことによりピーク波数が求められた。その結果、 200 cm^{-1} 付近の水 - 酢酸イオン水素結合錯体の対称伸縮モードであると予想されるピーク位置はカチオンに依存シフトを示した。カチオンの大きさが大きくなるにつれてピークは低波数シフトを示した(Fig. 3)。また、Fig. 3 にみられるように測定結果はカチオン性依存のみではなく濃度に依存したシフトを示した。Li⁺と NH₄⁺イオンの場合では濃度の上昇とともにピークは高波数シフトを示した。一方、Na⁺と K⁺イオンの場合では測定された濃度範囲で濃度に依存したピークシフトは見られなかった。測定されたピークシフトはカチオンの性質や酢酸塩濃度が水 - 酢酸イオン水素結合錯体中で、その水素結合に影響を及ぼしていることを反映していると考えられる。これまで、水溶液中のカチオンと水和水の相互作用に関しては様々な研究がされ、カチオンと水和水の数やカチオンとの相互作用による水素結合ネットワーク構造の変化が報告されている。[3] このようなカチオンにより変えられた水の構造がどのように水 - 酢酸イオン水素結合錯体に影響を及ぼすのか議論を行う。

【References】

- [1] J. E. Tackett, *Appl. Spectrosc.*, 1989, **43**, 483
- [2] M. Banno, K. Ohta and K. Tominaga *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 6359-6366
- [3] M. Tanaka and M. Aida *J. Solution Chem.*, 2004, **33**, 887-901

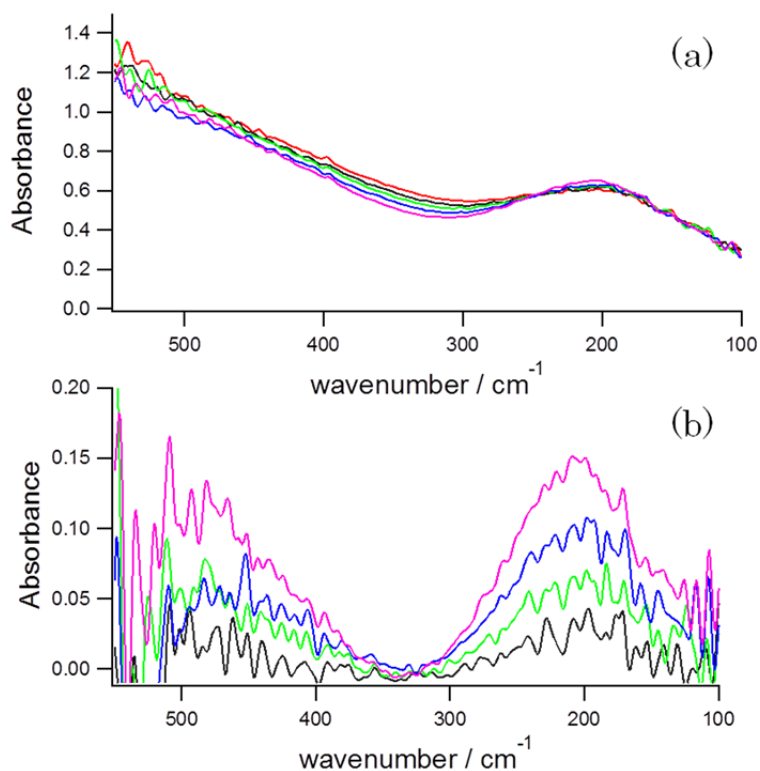


Fig. 2 酢酸ナトリウム水溶液中での(a)遠赤外吸収スペクトルと(b)差スペクトル。ここで、イオン濃度 0(red)、1(black)、2(green)、3(blue)、4(pink) mol dm⁻³として示される。

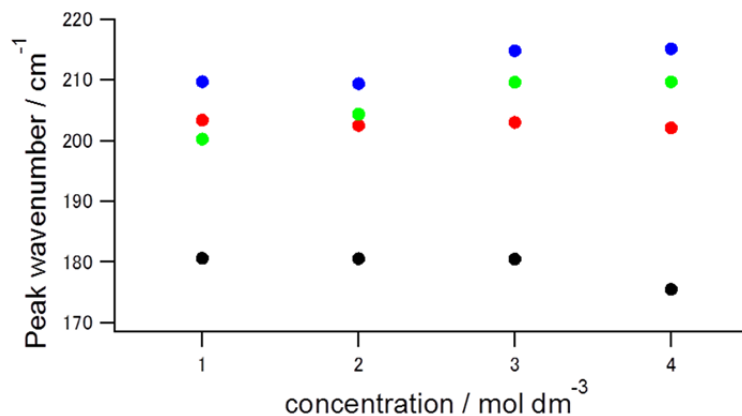


Fig. 3 ピーク波数の濃度依存性。それぞれのプロットは Li⁺(green)、Na⁺(red)、K⁺(black)そして NH₄⁺(blue)である。