

## 4P-025

### 水酸化物イオンによる水の近赤外吸収スペクトルの変化

(東農工大・農学部<sup>1</sup>, 農学府<sup>2</sup>, 連農<sup>3</sup>) ○勝さやか<sup>1</sup>, 内田考哉<sup>2</sup>, 吉村季織<sup>3</sup>, 高柳正夫<sup>3</sup>

### Variation of near-infrared spectra of water by hydroxide ion

(Tokyo Univ. Agricult. & Technol.)

Sayaka KATSU, Naruya UCHIDA, Norio YOSHIMURA, Masao TAKAYANAGI

【序】水の水素結合状態は、イオンを溶かすことにより変化する。イオンは、水の水素結合ネットワークを構造化（拡張強化）させるイオン種（コスモトロープ）と構造を破壊するイオン種（カオトロープ）に分類される<sup>1)</sup>。コスモトロープに分類される水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) は、水酸化ナトリウムなど  $\text{OH}^-$  を含む塩を水に溶かした場合ばかりではなく、種々の電解質を水に溶かした際に加水分解により発生し、電解質から直接生じるイオンと同様に水の水素結合ネットワークに影響を与えると考えられる。そこで本研究では、 $\text{OH}^-$  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について、近赤外分光法により検討した。

【実験】水酸化ナトリウム（和光特級，精製・乾燥させずに使用）の水溶液を様々な濃度（モル分率）で調整し、近赤外吸収スペクトルを FT-NIR 分光光度計 (Bruker, MPA, 分解能  $8\text{ cm}^{-1}$ , 積算 64 回) により、光路長  $1\text{ mm}$  と  $1\text{ cm}$  の石英セルを用いて測定した。溶液の温度は、外部温度調節器（タイテック，CTU-Mini を用いて作製）により種々に調整した。得られたスペクトルには、溶液調整時の重量測定および文献<sup>2)</sup>を参考にして密度補正を施した。

【結果・考察】Figure 1 に、2 つの異なる温度 ( $20\text{ }^\circ\text{C}$  と  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) で測定した純水と 4 つの異なる濃度 (10~40%) の水酸化ナトリウム水溶液の近赤外吸収スペクトル ( $\text{OH}^-$  伸縮振動の倍音の領域) を示す。どちらの温度でも、水酸化ナトリウムの濃度が高くなると、約  $7060\text{ cm}^{-1}$  を吸収極大とする比較的幅が狭いバンドが顕著に観測されるようになった。Heiman<sup>3)</sup>らはこのバンドを  $\text{OH}^-$  の倍音に帰属をしているが、彼らは帰属の根拠を明示していない。そこでまず、このバンドの帰属を検討した。純水の吸収バンドも、 $80\text{ }^\circ\text{C}$  ではおよそ  $7000\text{ cm}^{-1}$  に吸収極大を示すようになるが、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液で観測されるバンドは、高温の水に比べると吸収極大が少し高波数で、かつ幅が狭い。また、この幅の狭いバンドの位置は温度にほとんど依存しない。これらから考えて、このバンドは  $\text{OH}^-$  の伸縮振動の倍音によるものであり、偶然高温の水（水素結合をしていない、あるいは弱く水素結合した水）の吸収とほぼ同じ位置に観測されているものと考えられる。このことは、Gaussian09 を用いた振動数の計算 (B3LYP-6-31(d,p) により計算) により支持される。水溶液中の水素結合をしていない  $\text{OH}^-$  の振動数は、 $7093\text{ cm}^{-1}$  と計算される。この値は同様に計算で求めた水中の水素結合をしていない水の吸収、 $7164\text{ cm}^{-1}$  (倍音)、 $7171\text{ cm}^{-1}$  (結合音) と近い。

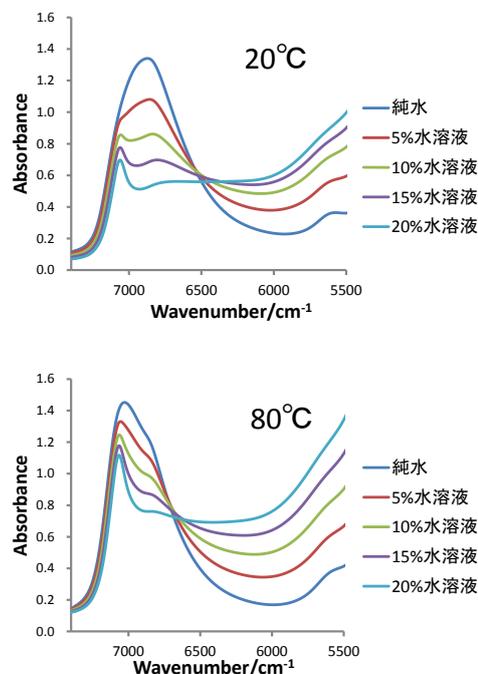


Figure 1 温度  $20\text{ }^\circ\text{C}$  (上) と  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (下) で測定した純水と 4 つの異なる濃度の水酸化ナトリウム水溶液の近赤外吸収スペクトル

水の伸縮振動の倍音と  $\text{OH}^-$  の倍音がほぼ同じ位置に観測されていることは、より高波数のスペクトルからも確かめることができる。Figure 2 は、Figure 1 の高波数側に隣あう領域のスペクトルである。約  $8600\text{ cm}^{-1}$  に観測される水の結合音のバンドは、水酸化ナトリウムの濃度を高くしても弱くなる一方であるのに対して、約  $10350\text{ cm}^{-1}$  に観測される水の第二倍音のバンドの強度は水酸化ナトリウムの濃度上昇と共に増大している。このことは後者に  $\text{OH}^-$  の第二倍音が重なって観測されていることを示唆している。

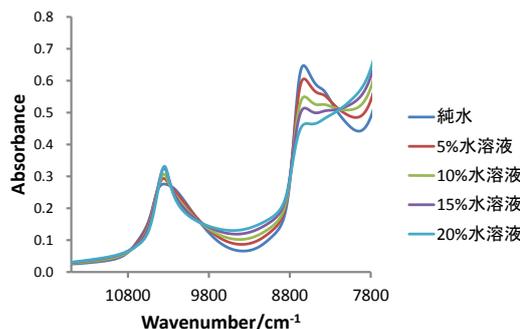


Figure 2 水酸化ナトリウム水溶液の近赤外吸収スペクトル (80°C)

水溶液中の  $\text{OH}^-$  は、周囲の水分子により水和されていると考えられる。その水和数は  $\text{OH}^-$  の濃度に依存して、 $\text{OH}^-$  が低濃度ときには  $3.9 \pm 0.3$ 、水分子と  $\text{OH}^-$  の粒子比が 1:6 では  $3.5 \pm 0.3$ 、1:3 では  $2.9 \pm 0.3$  であると報告されている<sup>4)</sup>。しかし本実験では、水酸化ナトリウムの濃度を 5% から 20% まで変化させても  $\text{OH}^-$  によると考えられるバンドのピーク位置はほとんど変化しなかった。水和の状態が変化すれば、バンドのピーク位置や幅が変化することが期待される。変化が観測されていないことから、 $\text{OH}^-$  の水和状態はこの濃度範囲では大きく変化してはいないと考えられる。

次に、Figure 1 のスペクトルの約  $6630\text{ cm}^{-1}$  に観測されている等吸収点の低波数側のスペクトル変化について考察する。 $\text{OH}^-$  の濃度が大きくなるにしたがって、この部分の吸収強度は増大する。この部分の吸収は、水の吸収であって  $\text{OH}^-$  の吸収ではないと考えられる。Figure 2 のスペクトルに観測される結合音 ( $7800\text{ cm}^{-1}$  付近) を見ると、ここでも等吸収点の低波数側の吸収が  $\text{OH}^-$  の濃度とともに強度を増している。上述のようにここには  $\text{OH}^-$  の吸収は観測されないから、この吸収強度の増大は水によるものである。同様に、 $6000\text{ cm}^{-1}$  付近、 $9300\text{ cm}^{-1}$  付近の幅広い吸収も、水によるものだと考えられる。

Figure 3 に、Figure 1 に示した 10 のスペクトルを主成分分析したときのローディングを示した。第一主成分 (p1) は平均スペクトルに対応する。第二主成分 (p2) と第三主成分 (p3) が変化の成分にあたる。これら 3 つの成分で Figure 1 のスペクトル変化の 99.996% を再現できる。p3 は、純水のスペクトルの温度変化を説明する主成分と良く似た主成分である。p3 は、この領域の低波数側 ( $6630\text{ cm}^{-1}$  以下) の吸収強度の変化を説明しない。p2 が水酸化ナトリウムを溶かすことにより生じるスペクトル変化を説明する主成分である。 $7060\text{ cm}^{-1}$  のバンド出現も、低波数側の吸収強度の増大もここに含まれていて、これらがともに  $\text{OH}^-$  に起因していることを示唆している。

低波数の吸収強度が増大していることから、水酸化ナトリウムを溶かすことにより水の水素結合が強くなり拡大していると考えられる。この変化は、 $\text{OH}^-$  がコスモトロップに分類されていることと矛盾しない。具体的に  $\text{OH}^-$  がどのように水素結合ネットワークに影響しているのかを検討することが今後の課題である。

1) Zhang, Y., Cremer, P.S., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **10**, 658 (2006).

2) 化学便覧, 第 5 版。

3) Heiman, A., Licht, S., *Anal. Chim. Acta* **394** 135 (1999).

4) Botti, A., Bruni, F. Imberti, S., Ricci, M.A., Soper, A.K., *J. Chem. Phys.* **120**, 10154 (2004).

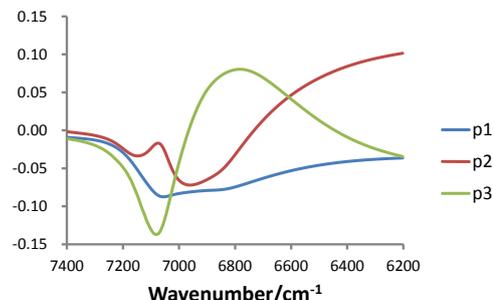


Figure 3 Figure 1 に示した純水および水酸化ナトリウム水溶液の近赤外吸収スペクトルの主成分分析で得られたローディング