

4P039 水の水素結合ネットワークの顕著な濃度依存性 有機溶媒中における水の振動結合音 ($\nu_2 + \nu_3$) の近赤外吸収スペクトル変化
(千葉大院自然*・千葉大理) 南孝将, 齋藤健一, 西川恵子*

【序】溶液中では水の濃度が増加すると、水分子間の水素結合のネットワーク形成が進む。その結果、系全体に与える水素結合の影響は増大し、溶液の巨視的な物性にも多大な変化をもたらす。溶液中における水の水素結合に関して今までにいくつもの研究が報告されている。例えば NMR を用いたプロトンの低磁場シフトの観測、計算機シミュレーションによる O-H 動径分布関数の導出、X 線回折による近接酸素原子距離及びその数の算出などにより、水素結合の局所構造が詳細に研究されている。

水分子の水素結合を解析する別の手法として、多くの研究者が近赤外吸収、ラマン散乱測定を使い、振動倍音、振動結合音から研究を行っている。例えば、1) 0~200 までの純水、2) 電解質を含んだ水溶液の濃度と温度依存性、3) 無極性、極性有機溶媒中の水では、 $\nu_1 + \nu_3$ 、 $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ など様々なバンドについて IR、Raman 測定がなされ、理論的解析が行われている。我々は最も構造が単純な結合音である水の $\nu_2 + \nu_3$ バンドを測定する分光装置を開発し、波長 2000nm 付近における近赤外吸収スペクトルの測定を行い、塩濃度依存性^{1,2)}、超臨界水での密度依存性³⁾の実験から水素結合の研究を行ってきた。本研究では、その研究を有機溶媒中での水に発展させ、水の濃度を連続的にかつ広範に変化させ、水の水素結合ネットワークの崩壊・構築過程を考察した。その結果、アセトン溶液中における水のモル分率 1.0 と 0.021 での水素結合ネットワークを比較すると、高次な水素結合を持つ水分子数は 85% 減少し、水素結合を持たない水分子数は 300% の増加を示した。

【実験法】研究室において開発された近赤外吸光度計は、波長 1000~2500nm の領域で吸光度 0.01~2.5 の範囲での測定が可能である。検出器は最大感度波長 2300nm の extended-InGaAs フォトダイオードをペルチェ素子で 33.5 K まで冷却して使用した。また光源には 50W ハロゲンランプを使用した。

開発された装置を用いて、水の変角振動(ν_2)と逆対称伸縮振動(ν_3)の結合音を、アセトン溶液中で水の濃度をモル分率 0.021~1.0 の 50 倍の範囲で変化させて測定した。測定は大気圧下、常温で行った。吸収スペクトルは、純粋なアセトンの透過光スペクトル(I_0)と溶液の透過光スペクトル(I)を測定し、それぞれを用いて Lambert-Beer の式から算出し得られた。

【結果・考察】図 1 は様々な濃度の溶液について測定した水の結合音 $\nu_2 + \nu_3$ の近赤外吸収スペクトルである。図中の矢印は、水の濃度に依存したスペクトルの変化の方向を示している。この結果から、結合音 $\nu_2 + \nu_3$ は 5200cm^{-1} 付近に現れ、そのスペクトル形状には顕著な濃度依存性があることが分かる。すなわち、水のモル分率 1.0 と 0.021 のバンド幅を比較すると 1/3 程度になる。解析は Choppin, Senior らによって提唱された手法にのっとり⁴⁾。すなわち、結合音のスペクトル形状を S_0 , S_1 , S_2 に分け、それぞれは水分子の H 側で水素結合をしていない分子、1 つしている分子、2 つしている分子に帰属されている (図 2)。図 3 (a)

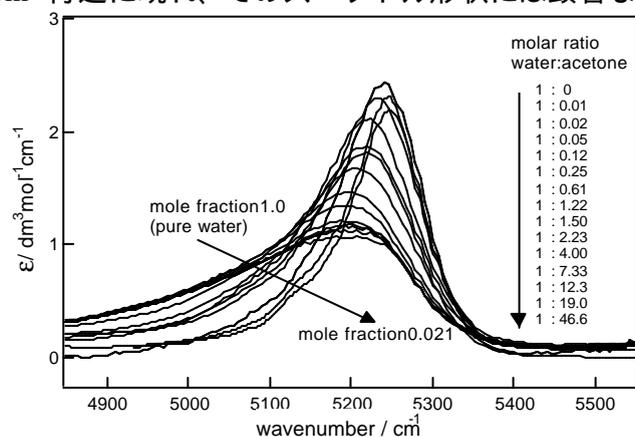


図1. $\nu_2 + \nu_3$ バンドの近赤外吸収スペクトルの濃度依存性

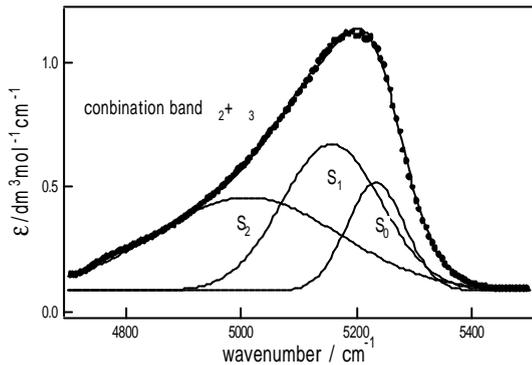


図2. 結合音スペクトルのガウス関数分解

は解析により得られた S_0 , S_1 , S_2 バンドの積分強度の相対比の濃度依存性である。水の濃度低下に伴い S_0 は増加し、 S_2 は減少し、 S_1 は大きな変化をしないことが分かる。また、 S_0 , S_1 , S_2 の各成分について、変化率(%) = $100 \times (\text{各濃度における値} - \text{純水における値}) \div (\text{純水における値})$ を計算し、純水から水分子 0 への極限までの変化分の考察を行った(図 3(b))。この結果から水の濃度を 1.0 から 0.021 まで希釈させると、 S_0 の分子

数は 300% 増加し、 S_2 の分子数は 85% 減少することが分かる。これらの傾向は以前に我々が報告した NaClO_4 の塩効果^{1),2)}及び超臨界水中³⁾での密度低下による水素結合ネットワークの崩壊にも観測されていた。すなわち、水に NaClO_4 を溶解させることで S_0 は増加し、 S_2 は減少した。同様に、超臨界水中において密度を低下させることで S_0 は増加し、 S_2 は減少した。これらの実験結果と解析結果より、水の濃度が低下すると結合フリーな水分子数が増加し、水素結合数が減少することが共通の実験事実として見出された。

気相やマトリックス中での水-アセトンの混合系の研究によると、アセトンのカルボニル基の O 原子と水の H 原子で水素結合を形成し、1:1 会合体をつくることが報告されている⁵⁾。従って、結合フリーな水分子はアセトンと会合体を形成していることも考えられる。ただし、会合体の形成は、水-水の水素結合体の形成よりもエネルギー的に不利と報告されている⁶⁾。

また、疎水的な有機溶媒を水に加えた系では、疎水性水和あるいは相分離を起こし、水素結合ネットワークの大きな崩壊には至らない。一方、アセトンは水に非常に溶解しやすく、分子レベルでも混合する。以上のことから、本研究ではアセトン分子が水のネットワーク中に侵入し、その結果、水のネットワークの崩壊過程がスペクトル変化の顕著な濃度依存性として現れる。そして、濃度の減少に伴い多くの水分子が結合フリーな状態へ変化していくことが観測された。

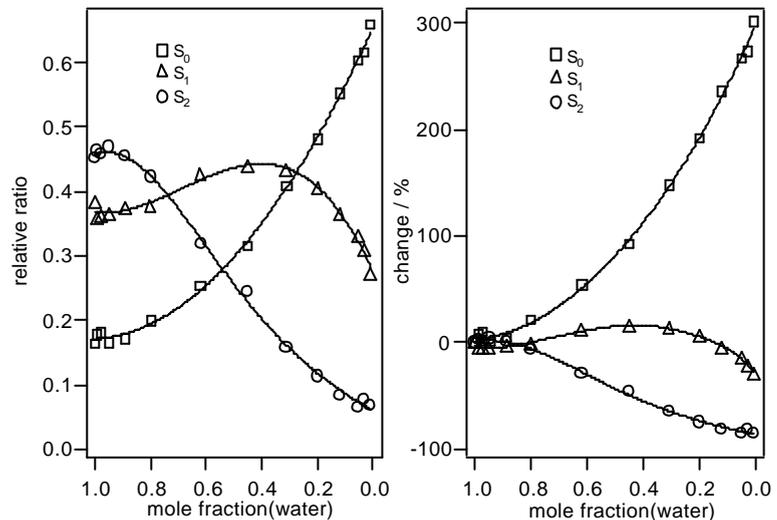


図3(a). S_0, S_1, S_2 バンドの積分強度の (b). 図3(a)における純水からの変化率相対比の濃度依存性

【参考文献】 1) K. Saitow, K. Kobayashi, K. Nishikawa, J. Sol. Chem., in press (2004)

2) 小林、齋藤、西川 分子構造総合討論会 1P108 (神戸) (2002)

3) 小林、齋藤、西川 分子構造総合討論会 4Pa104 (京都) (2003)

4) K. Buijs and G. R. Choppin, J. Chem. Phys., 39, 2035 (1963)

5) X. K. Zhang et al, J. Phys. Chem., 97, 4320 (1993) 6) Brooker, M. H. et al, J. Chem. Phys., 74, 2795 (1981)