

1P195

水素結合性液体の部分モル体積と CH 伸縮振動ポテンシャル - 非調和性からの考察

(関学大理工) 池羽田 晶文, 三上 由帆, 二見 能資, 橋本 千尋, 尾崎 幸洋

【緒言】溶液に圧力などの摂動を加えて振動スペクトルを測定すると, 各振動モードに対応する波数が連続的にシフトする. この波数シフトは溶液の密度や屈折率と相関を持つことが知られており, 各種モデルが提案されている[1] 特に水溶液中の有機分子の CH 伸縮振動は, 水の割合が増加するにつれて高波数側へ数 cm^{-1} もの波数シフトを示すことで度々注目を集めてきた. これには部分モル体積との相関などが指摘されているが[2], その起源は未だ十分解明されておらず, 疎水性相互作用説[3], CH...O 水素結合説[4]などが乱立している. 本研究では, まずアルコール分子の会合体形成に伴う OH 伸縮振動の非調和性の変化と, 分子濃度によって波数シフトする CH 伸縮振動の非調和性の比較を行い, 分子振動ポテンシャルに現れる直接的な相互作用の有無を検討した.

【実験】試料としてメタノール, エタノール, 1-プロパノール, 2-プロパノール, *t*-ブタノールの水溶液を様々な濃度で調製した. CH 伸縮振動の基本音測定として FT-IR 分光器 (Nicolet Magna760) を用いた. 測定時の分解能は 2 cm^{-1} , 積算回数 128 回とした. 一方, 倍音測定には FT-NIR 分光器 (Perkin-Elmer Spectrum One NTS) を用いた. 分解能は 4 cm^{-1} , 積算回数は 64 回とした. スペクトル測定はいずれも 25 °C で行った.

【結果と考察】測定したスペクトルから 3 次微分スペクトルを求め, 0 交差点を補間検出することで各アルコールの CH 伸縮振動バンドのピーク波数を算出した. こうして求めた CH_3 縮重伸縮振動に帰属されるバンドのピーク波数をアルコール濃度に対してプロットした (図 1). いずれのアルコールも水の割合が増すにつれて連続的な高波数シフトを示した. 図には示さないが, 倍音の場合も波数シフト量がほぼ倍になる以外, 全く同様な挙動が観測された.

振動の非調和性: OH...O 間に水素結合が形成されると, 結合フリーの OH 伸縮振動に比べ低波数側に新たな結合性の振動バンドが現れる. この際, OH...O 水素結合の有無によって振動のポテンシャルは大きく変化する. 前回の分子構造討論会で報告したように, モースポテンシャルを仮定して計算すると, 非調和定数で約 5×10^{-3} , OH 結合エネルギーにして約 100 kJ/mol の差が生じることが確認されている[5]. 今回, これまでと同様な方法で CH_3 逆対称伸縮振動の基本音と倍音の波数から振動の非調和性を計算した. 各アルコール濃度に対して計算された非調和定数 (χ_e) を図 2 にプロットした. その結果, 非調和定数は波数精度を考慮した誤差 (1×10^{-3} 程度) の範囲内で僅かに変動するだけであり, 溶液濃度の変化に対してほぼ一定値をとることが明

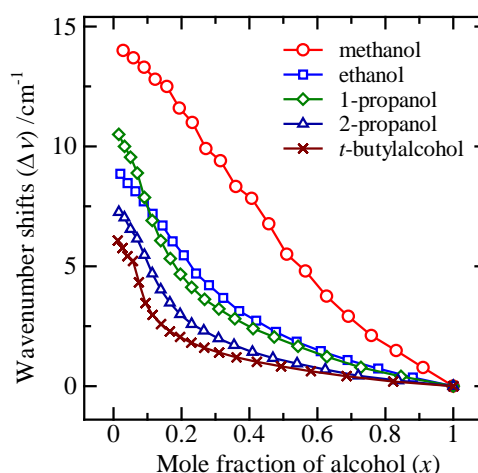


図 1: CH_3 縮重伸縮振動 (基本音) の波数シフト量とモル分率

らかとなった．このことは振動ポテンシャルがどの濃度でも不変であることを意味する．例として図3にメタノールのCH₃縮重伸縮振動ポテンシャルを示した．以上のことから，水溶液中の有機分子のCH伸縮振動波数シフトは分子振動には直接作用せず，主に平衡原子間隔（永久双極子モーメント）にのみ作用することが示唆された．

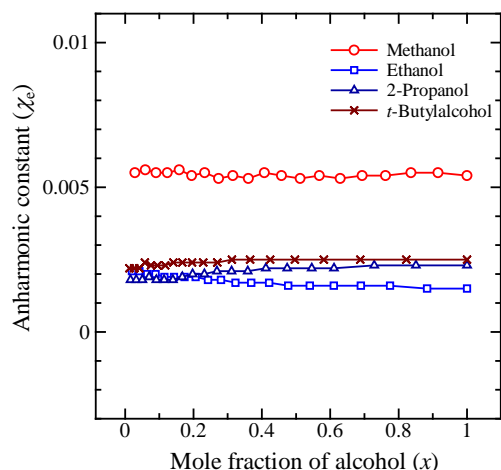


図2: 各種アルコールのCH₃逆対称伸縮振動の非調和定数と水溶液濃度の関係

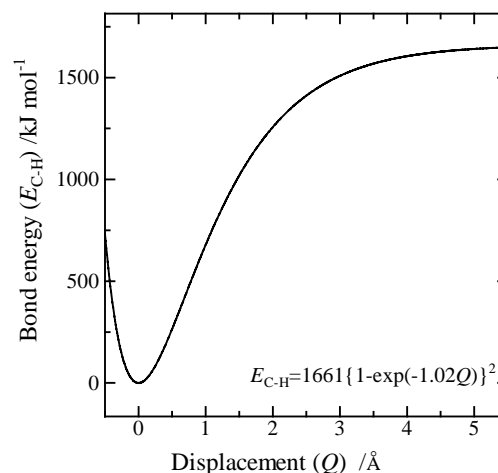


図3: メタノールのCH₃逆対称伸縮振動の振動ポテンシャル（モースポテンシャルを仮定）

部分モル体積との相関: 上記の結果を踏まえると，水溶液中でのCH伸縮振動波数のシフトは静的な原子間隔と関係するため，部分モル体積などの熱力学諸量の変化を反映することと矛盾しないと考えられる．そこで，どのような熱力学量とCH伸縮振動波数が最もよい相関を持つか検討したところ，CH伸縮振動波数の濃度微分 ($\partial \nu_{\text{CH}} / \partial n$: ν_{CH} の部分モル量) がアルコールの部分モル体積と極めて似た挙動を示すことが分かった(図4)．この濃度微分が極小となるアルコールのモル分率は，部分モル体積の場合に比べてやや大きいが，アルコールの種類によるプロファイルの傾向は部分モル体積のそれとほぼ一致する[6]．このことからCH伸縮振動波数のシフト量は，むしろ溶液全体の体積と直接的相関を持つことが示唆された．

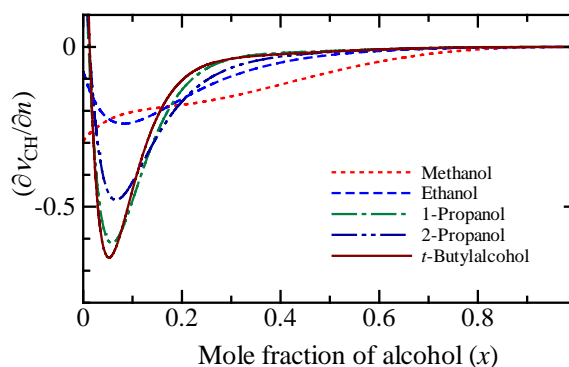


図4: CH₃縮重伸縮振動波数の分子数微分（部分モル波数シフト量）とモル分率

【参考文献】

- [1] P.E.Bauer, and M.Magat, *J.Phys.Radium*, **9**, 319 (1938).
- [2] K.Kamogawa, and T.Kitagawa, *J.Phys.Chem.* **90**, 1077 (1986).
- [3] G.Onori *et al.*, *J.Mol.Liq.* **69**, 161 (1996).
- [4] K.Mizuno *et al.*, *J.Phys.Chem.B*, **107**, 3972 (2003).
- [5] 三上由帆ら, 分子構造討論会 2004 広島, 2P010 (2004).
- [6] K.Nakanishi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **33**, 793 (1960).