

## 酢酸 - 酢酸カリウム二成分系水溶液の赤外スペクトルと 振動のカップリング

(富山大理) 小林 香織、金坂 績

### 【緒言】

赤外スペクトルのバンド定数は振動子間のカップリングにより変化する。特に液体ではその線形へも影響することが確認されている<sup>1)</sup>。二成分系水溶液では二つの振動子間のカップリングが予想され、本研究では酢酸 - 酢酸カリウム二成分系水溶液、重水溶液の赤外スペクトルについて検討した。とくに酸の C=O str. とアニオンの CO<sub>2</sub> asym.str. とのカップリングやこれらと水の ν<sub>2</sub> のカップリングを中心に検討した。

### 【実験】

酢酸カリウム水溶液、重水溶液は市販品の酢酸カリウムを用いた。それぞれのモル濃度は 1.0 5.6、0.2 8.3 mol/l として調整した。

酢酸 - 酢酸カリウム二成分系水溶液、重水溶液は酢酸カリウム水溶液、重水溶液にそれぞれ塩酸、重塩酸を加え濃度を変化させた。濃度は溶液の pH を測定し求めた。二成分系水溶液、重水溶液の全モル濃度はそれぞれ 0.9 3.1、2.6 3.5 mol/l とし、pH はそれぞれ 3.0 4.0、3.0 5.0 とした。

赤外スペクトルは JASCO IR-810 分光器を用いて室温で測定した。測定にはスペーサーとして薄いアルミニウムハクを用い、KRS-5 窓板に溶液をはさみ測定した。また、試料と窓板との反応を避けるため、薄いポリエチレン膜を使用した。

### 【結果と考察】

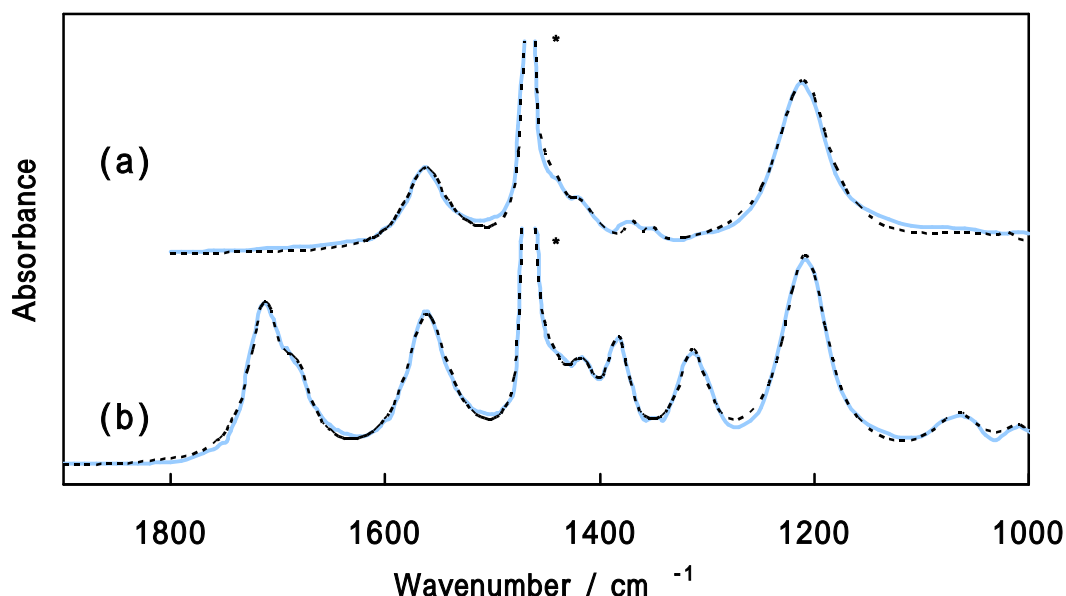


Fig.1. (a) 酢酸カリウム重水溶液 (b) 酢酸 - 酢酸カリウム二成分系重水溶液の赤外スペクトル. \* ポリエチレンバンド

Fig.1 (a)は 0.5 mol/l の酢酸カリウム重水溶液、(b)は  $\text{CH}_3\text{COOD}$  2.3 mol/l、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0.6 mol/l の酢酸 - 酢酸カリウム二成分系重水溶液の赤外スペクトルである。青の実線は実測スペクトル、破線は計算スペクトルを示している。1713  $\text{cm}^{-1}$  と 1563  $\text{cm}^{-1}$  のバンドはそれぞれ  $\text{CH}_3\text{COOD}$  の  $\text{C}=\text{O}$  str.と  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の  $\text{CO}_2$  asym. str.であり、1210  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは重水の  $\nu_2$ である。 $\text{C}=\text{O}$  str.はフェルミ共鳴により二本となっている。

赤外スペクトルのバンド形は Lorentzian として解析<sup>1)</sup>した。なお  $\text{CO}_2$  asym. str. はわずかに非対称であり、非対称性を考慮して解析した。Fig.2 に酢酸カリウム水溶液と重水溶液での  $\text{CO}_2$  asym. str. のバンド幅の濃度依存性を示す。バンド幅は濃度変化に対して低濃度側では減少しており、これは motional narrowing を示している。全濃度領域において重水溶液よりも水溶液で 8  $\text{cm}^{-1}$  以上ブロードとなった。また、H 系での  $\nu_2$ のバンド幅はD系の約 2倍になると予想されるが、さらにブロードであった。これらの変化は主にアニオンとH系の  $\nu_2$ との振動のカップリングによると考えられる。また、Fig.1 から明らかなように(a)、(b)での  $\text{CO}_2$  asym. str. と  $\nu_2$ の相対強度は異なっており、これは  $\text{CO}_2$  asym. str. の絶対強度が濃度によりほとんど変化しないことから<sup>2)</sup>、 $\nu_2$ の強度が(a)で増加しているためと考えられる。

Fig.3 に二成分系水溶液、重水溶液での  $\text{C}=\text{O}$  str. のバンド幅を示す。酢酸水溶液では酢酸の濃度が減少するにつれて  $\text{C}=\text{O}$  str. のバンド幅はシャープ化する。酢酸重水溶液でも同様の変化が予想されるが、二成分系重水溶液でのバンド幅は酢酸濃度の減少に対してブロード化している( Fig.3 青線 )。これは、酢酸濃度の減少とともに増加しているアニオンによる影響と考えられる。

上記系などについてカップリングを考慮した解析についても報告する。

## References

- 1) I. Kanetsaka, K. Kobayashi, J. Mol. Struct. **735** (2005) 343; in press.
- 2) J. de Bleijser, P. C. M. Van Woerkom, Chem. Phys. **13** (1976) 387.

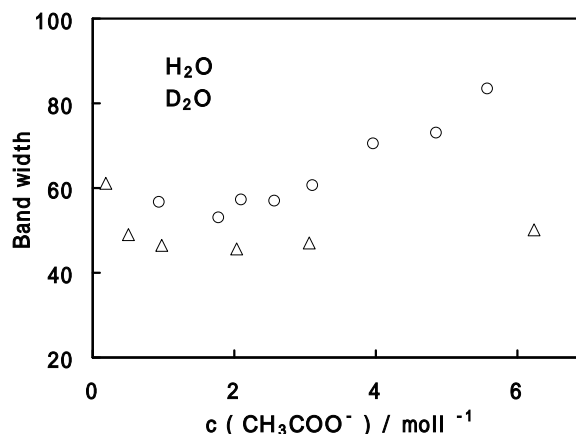


Fig.2. 酢酸カリウム水溶液と重水溶液での  $\text{CO}_2$  asym.str.のバンド幅

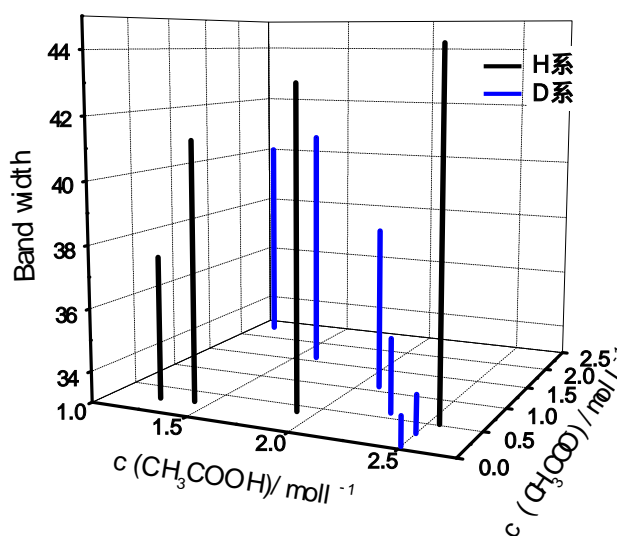


Fig.3. 酢酸カリウム二成分系水溶液と重水溶液での  $\text{C}=\text{O}$  str.のバンド幅