

## 近赤外分光法によるアセトニトリル水溶液中の 水の振動結合音( $\nu_2 + \nu_3$ )の濃度依存性

(千葉大院自然科学) 瀬部芙美絵, 大竹恵子, 東崎健一, 西川恵子

**【序】** 水の特異性の多くは水素結合に起因している。水の水素結合状態を解析する最も有効な手法の一つとして近赤外分光法があり、水素結合に敏感な水の倍音・結合音を観測することができる。水の基準振動モードは、対称伸縮振動(  $\nu_1$  )、変角振動(  $\nu_2$  )、逆対称伸縮振動(  $\nu_3$  )の3つであるが、本研究では、波長 1900 nm 付近に現れる、強度が強く単離しやすい振動結合音(  $\nu_2 + \nu_3$  )を測定した。試料には、アセトニトリル水溶液を用いた。アセトニトリル水溶液についてはすでに様々な研究がなされており、 $-1\text{ }^\circ\text{C}$ 、アセトニトリルのモル分率( $x_{\text{ACN}}$ )0.38での上部臨界点の存在と濃度ゆらぎのピークを重ねた尾根線の存在が報告されている。<sup>1)</sup> また、熱測定からは、 $x_{\text{ACN}} \approx 0$  でアセトニトリルの周りに iceberg 構造が形成されることが明らかになっている。<sup>2)</sup> 本研究では、これら2点に注目し、アセトニトリル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を調べるため、アセトニトリル水溶液の吸収スペクトルに濃度依存性があることを確認し、これについての解析を行った。解析は、スペクトルを水分子の水素結合の仕方に基づいて分離することにより行い、純粋な水を基準とした積分強度の変化率から水素結合ネットワークの構築・崩壊過程を観察した。

**【実験】** アセトニトリル水溶液を  $x_{\text{ACN}} = 0.0978$  で調製し、水の(  $\nu_2 + \nu_3$  )振動結合音の吸収スペクトルを観察した。測定は、我々が製作した装置を用いて、常温( $22\text{ }^\circ\text{C}$ )及び  $0\text{ }^\circ\text{C}$ 、大気圧下で行い、Lambert-Beer の式から吸光度を算出した。

**【結果・考察】** 図1は、常温において濃度を変化させて測定したアセトニトリル水溶液中の水の振動結合音(  $\nu_2 + \nu_3$  )の近赤外吸収スペクトルである。アセトニトリルの濃度は、図中の矢印に従い大きくなっており、スペクトルも同方向にシフトしていく様子が見られる。これより、スペクトル形状には濃度依存性があることが分かる。 $0\text{ }^\circ\text{C}$  においても同様の現象が見られた。得られたスペクトルは、Choppinらによって提唱された方法に従い、図2に示すように、高エネルギー側から、OH基が水素結合をしていないグループ(S0)、1つしているグループ(S1)、2つしているグループ(S2)の三つのガウス関数に分離した。<sup>3)</sup> 図3に、(a) 常温( $22\text{ }^\circ\text{C}$ )

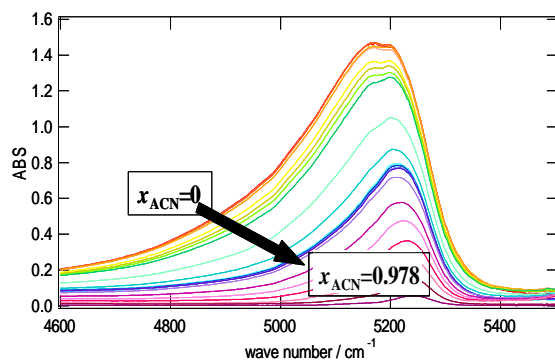


図1. 水の結合音(  $\nu_2 + \nu_3$  )の吸収スペクトルの濃度依存性

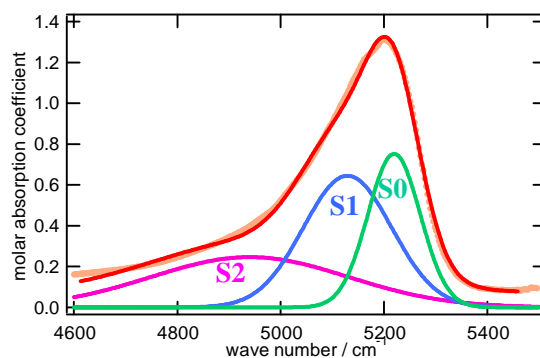


図2. 吸収スペクトルの分離

及び、(b) 0 °C における吸収スペクトルより分離した S0, S1, S2 バンドにおける積分強度の相対比の変化( $x_{ACN} = 0$  を基準とする)を示した。 $x_{ACN} = 0$  及び  $x_{ACN} = 0.978$  での積分強度の相対比を比較すると、S0 は常温で 3 倍、0 °C で 4.5 倍もの増加が見られたのに対し、S2 は共に 0 になった。このことから、アセトニトリルの濃度増加に伴って、水の水素結合ネットワークが崩壊していく様子が観測された。特に、相分離に近い 0 °C においては、アセトニトリル高濃度領域において水分子が孤立して存在する傾向が強くなることを示している。

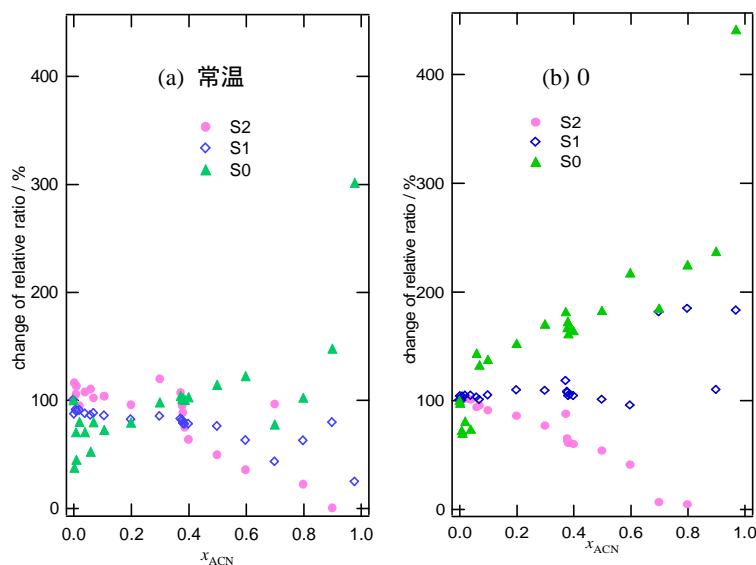


図 3. 積分強度の相対比の変化 (a) 常温(22 °C)、(b) 0 °C

また、 $x_{ACN} \approx 0$  では、いずれの温度においても S0 の減少が見られ、一時的な水素結合ネットワークの構築が観測された。これは、水分子がアセトニトリル分子の周りを強い水素結合で取り囲み iceberg 構造を形成する為と考えられ、熱測定の結果と一致する。

また、上部臨界点  $x_{ACN} = 0.38$  付近に注目すると、常温、0 °C 共に水素結合ネットワークの顕著な崩壊が見られた。常温の場合、S2, S1 の変化はあまり見られないが、S0 はゆるやかに減少している。これはアセトニトリル、水共に同分子同士でクラスターを形成するという性質から、溶液中の混合状態に偏りが生じて水素結合が崩壊したためと考えられる。これは、すでに報告されている濃度ゆらぎの尾根線の存在と一致する。一方、0 °C の場合、 $x_{ACN} = 0.38$  で S0, S1, S2 全てに急激な減少が見られた。これは、上部臨界点に極めて近い点であり、常温の場合とも異なる変化が見られるため、非常に興味深い結果であると考えられる。

さらに、アセトニトリルが非常に多い  $x_{ACN} > 0.8$  の領域では、両温度において、S0 の急激な増加と、S1, S2 の減少が見られる。これは、iceberg 構造とは逆に、水分子をアセトニトリル分子が取り囲む形をとって存在する為と考えられる。

このように、近赤外吸収スペクトルを解析することで、アセトニトリルによる水の水素結合ネットワークの構築・崩壊過程を考察することができた。

### 【参考文献】

- 1) K. Nishikawa, Y. Kasahara and T. Ichioka, *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106**, 693
- 2) P. V. Nikolova, S. J. B. Duff, P. Westh, C. A. Haynes, Y. Kasahara, K. Nishikawa and Y. Koga, *Can. J. Chem.*, 2000, **78**, 1553
- 3) K. Buijs and G. R. Choppin, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 2035