

ラマン分光法からみた超臨界水および超臨界アルコール中の
p-アミノベンゾニトリルの溶媒和
(京大院理*, 京大理**, 京大 IIC***)

○大澤浩二*, 濱本拓也**, 藤澤知績*, 寺嶋正秀*, 木村佳文***

【序】分子間に強い結合をもつ水やアルコールは、温度、圧力によって分子間の水素結合による構造が大きく変化する。特に超臨界条件下の高温高压では、溶媒の構造や物性に大きな変化が生じるとともに、さまざまな特徴的な反応が起こることが知られており、種々の応用が期待されている。このような流体中に溶解した分子がどのように溶媒和されているかは非常に興味深い問題であるが、超臨界水や超臨界アルコールの分光研究の多くは溶質分子の電子遷移を対象としたソルバトクロミズムを調べるものであり、分子の振動状態を観測した研究は、実験が困難なため非常に限られている。我々は、共鳴ラマン分光法を用いて、分子内に電子供与基と吸引基をもつプッシュプル型の分子である p-ニトロアニリンの振動スペクトルの検討を行い、超臨界水に特徴的なスペクトルの変化を明らかにしてきた [1]。今回、我々は別のプッシュプル型分子である p-アミノベンゾニトリル(ABN)を対象として、非共鳴ラマン分光法により超臨界水および超臨界メタノール中の振動スペクトルを測定することにより、溶媒効果の検討を行った。特に C≡Nバンドについて興味深い密度依存変化が見られたので、その結果を中心に報告する。

【実験】装置の概要を図1に示す。光源にはAr⁺レーザーの514.5nmの光を用いて、サンプルからの後方散乱光を64 cmの分光器を通して電子冷却式CCDカメラにより検出した。測定には、既報の高温高压システム [2] を用いて、換算密度(ρ_r)にして、超臨界水では3.15から0.20、超臨界メタノールでは2.98から0.10の密度領域で測定を行った。水、メタノールの臨界温度、密度はそれぞれ373 °C, 322 kg/m³と239 °C, 276 kg/m³である。

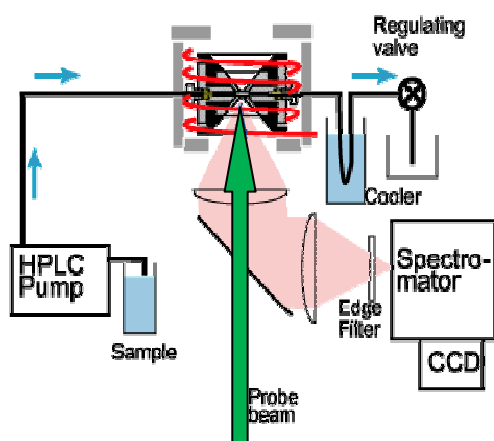


図1 高温高压下の非共鳴ラマン測定システムの概要

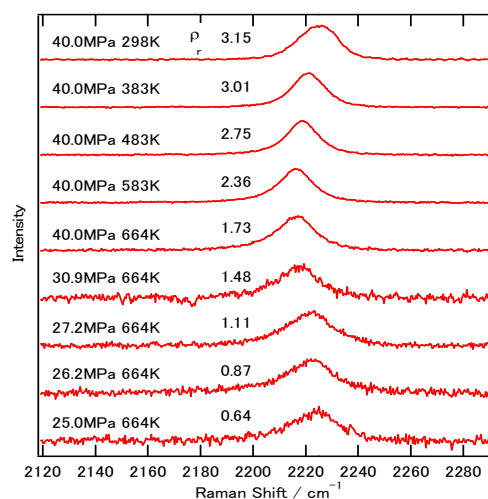


図2 ABNの非共鳴ラマンスペクトル

【結果と考察】水中で測定された ABN の $C\equiv N$ バンドについての非共鳴ラマン振動スペクトルを図 2 に示す。常温常圧から温度を上げていく(密度を下げていく)と、ピークが一旦低波数側に大きくシフトし、ある密度領域を境に再び高波数側へとシフトしていく様子が観測された。このピーク位置を溶媒の密度に対してプロットしたのが図 3 である。図からわかるように、水中ではピークが V 字型の特徴的なシフトを示すのに対して、メタノール中では同じような傾向はみられるものの、高密度領域での変化が水ほど顕著でなかった。一方で、低密度領域では、超臨界水と超臨界メタノール中ではほぼ同じ挙動を示していることが分かった。

図 4 に、同じ条件下で観測した ABN の $S_0 - S_1$ の吸収スペクトルに対して $C\equiv N$ のピークをプロットしたものを示す。常温常圧での溶媒効果の結果もあわせて示してある。図によると、水およびアルコール中の ABN の $C\equiv N$ バンドピークは、超臨界状態では吸収スペクトルとよい相関を示しているが、温度変化に対しては全く相関がないことがわかる。このことから、温度を変化させていく段階では、単に溶媒極性だけでは説明できない、例えば水素結合ネットワークからの影響といったような、局所的な効果の影響を強く受けていると考えられる。本発表では以上の結果に加え、同条件下で観測した指紋領域の非共鳴ラマンスペクトルと、古典分子動力学シミュレーションの結果から、溶媒効果を考察した結果を発表する予定である。

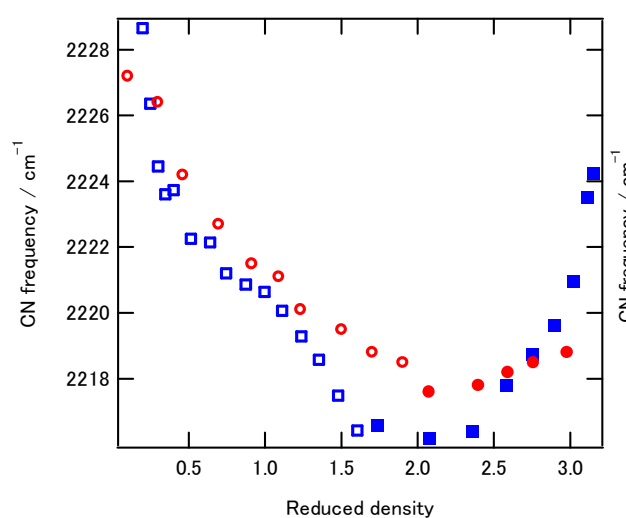


図 3 ラマンピークの密度依存性

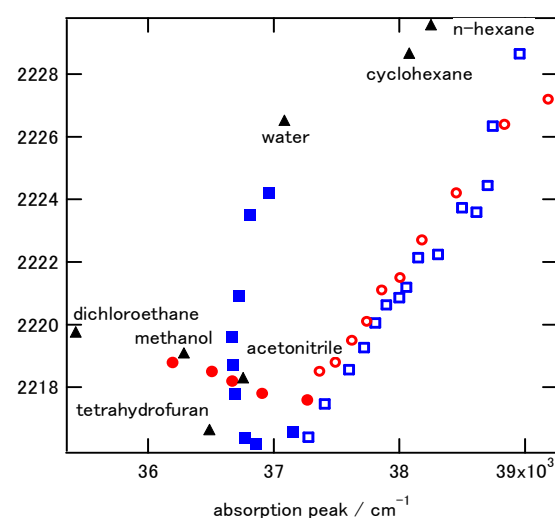


図 4 ラマンピークと吸収ピークの相関

- , ● はそれぞれ圧力一定で温度を変化させていったときの水とメタノール
- , ○ は超臨界状態で温度一定で圧力を変化させていったときの水とメタノール
- ▲ は常温常圧における溶媒効果

References

- [1] T. Fujisawa, M. Terazima, Y. Kimura, M. Maroncelli
Chemical Physics Letters **430**, 303 (2006)
- [2] T. Fujisawa, E. Maru, F. Amita, M. Harada, T. Uruga, Y. Kimura
In “*Water, Steam, and Aqueous Solutions for Electric Power*”, Kyoto, pp. 445 (2004)