

1C19 超臨界流体中における *cis*-スチルベンの溶質 - 溶媒間相互作用

～ 振動ラマンスペクトルの解析による引力・斥力エネルギーの密度依存性 ～

広大自然セ¹, 広大院理², JST さきがけ³

加治屋 大介¹, 齋藤 健一^{1,2,3}

【序】

溶液中において、溶媒の密度が変化した時、溶質 - 溶媒間の引力・斥力エネルギーはどのように変化するか。この疑問を動機とし、我々は超臨界流体を溶媒に用い、その密度を連続的に変化させ溶質分子の振動ラマンスペクトルを測定している。昨年の分子科学討論会では、ジクロロエチレンの *cis* 体 ($\mu = 1.9$ D) と *trans* 体 ($\mu = 0$ D) を溶質分子とし、双極子モーメントが大きく異なる条件で引力・斥力の密度依存性を報告した[1,2]。その結果、双極子モーメントを持たない *trans* 体の方が引力エネルギーは大きく、その理由は溶媒和構造の異方性で解釈できた。本研究では、*cis*-ジクロロエチレンのクロロ基をフェニル基に変えた *cis*-スチルベンを溶質分子に用いた。その結果、超臨界 CO₂ 中で *cis*-スチルベンの C=C 伸縮振動は大きく低波数シフトし、また密度に対する非線形性も確認された。これらは *cis*-スチルベン - CO₂ 間の大きい分散力によりフェニル基が選択的に溶媒和され、大きい引力エネルギーならびに局所的な CO₂ 溶媒の密度増加によると判断された。

【実験】

ラマンスペクトルは、光源に DPSS レーザー (波長 532 nm, 200 mW), 検出系に高効率集光光学系, 1800 g/mm グレーティング搭載のシングル型大型分光器 (HR640, Jovin Yvon-Spex), 光電子増倍管, フォトンカウンターで構成される自作装置[3]で測定した。試料セルは 4 面窓を持つ自作小型セル[4]を使用した。溶媒には超臨界 CO₂ を用いた。溶質と溶媒の混合は重量法で行い、耐圧容器内で溶質のモル分率 0.01 で仕込んだ。その後、溶液 (高圧状態) を試料セルへ移し、以降は少しずつリークさせ高密度 (換算密度 $\rho_r = \rho/\rho_c = 1.5$) から低密度 ($\rho_r = 0.08$) まで目的の密度に設定した。この密度範囲は、充填率で 2 ~ 33%, 数密度で 0.5 ~ 9.6 個/nm³ の範囲に相当する。温度は $T_r = T/T_c = 1.02$ (310.2 K) の等温条件にした。

【結果と考察】

図 1 の + 印は、*cis*-スチルベン C=C 伸縮振動のピーク位置の密度依存性である。ピーク位置は、溶媒の密度増加とともに低波数側にシフトしている。溶質 - 溶媒間の引力・斥力エネルギーを検討するため、溶質を擬似二原子分子として扱う perturbed hard-sphere 理論[5]でシフト量を解析し、*cis*-スチルベン - CO₂ 間の引力シフト() と斥力シフト() に分離した。その結果、引力・斥力シフトは密度増加とともに増加した。また、引力シフトが斥力シフトより全密度で大きく、特に中密度領域では 3 - 5 倍程度大きいことが明らかになった。図 2 に、*cis*-スチルベンの引力成分を示す。比較のため、既報の *cis*-ジクロロエチレンの引力成分[1,2]も示す。その結果、*cis*-スチルベンで顕著な密度依存性が観測された。すなわち、大きなシフト量と、その非線形的な変化である。

シフト量の密度依存性を考察するために、フェニル基ならびにクロロ基が CO₂ 分子の溶媒和によりどの程度重くなっているかを擬似二原子分子モデルで見積もった。その結果、*cis*-スチルベンは *cis*-ジクロロエチレンよりも溶媒和により約 2-3 倍重くなっていることが示された。一方、*cis*-スチルベン - CO₂、*cis*-ジクロロエチレン - CO₂ の両者で分散力による引力エネルギーを見積もったところ、前者が後者より 2 倍大きい数値を示した。以上より、*cis*-スチルベンの大きな引力シフトは、分散力によるフェニル基への溶媒和と判断される。

図 2 のもう一つの特徴として、引力シフトの非線形性が *cis*-スチルベンにおいて確認されている。直線からのずれを局所密度増加 (LDE) として算出し、図 3 に示す。ρ_r = 0.4 ~ 0.5 付近で極大値を取り、その値は約 2.1 個/nm³ である。フェニル基への溶媒和による LDE を考察するために、超臨界 CO₂ 中に溶解したベンゼンの LDE と比較した[6]。その結果、LDE は ρ_r = 0.6 付近で極大値 約 2.7 個/nm³ であった。従って、ベンゼンならびに *cis*-スチルベンを溶質とし、超臨界 CO₂ に溶解させると、両者で顕著な LDE が観測される。

以上より、*cis*-スチルベン - CO₂ 間の大きい分散力によりフェニル基が選択的に溶媒和され、その結果、大きい引力エネルギーならびに溶質周りの局所的な CO₂ 溶媒の密度増加が起こることが明らかとなった。

参考文献：

- [1] 毛利, 齋藤, 分子構造総合討論会, 2P190 (東京) 2005, 加治屋, 齋藤, 分子科学討論会, 2C19 (仙台) 2007
- [2] D. Kajiya, Y. Mouri, K. Saitow, *J. Phys. Chem. B (Letters)* **2008**, *112*, 7980.
- [3] K. Saitow, J. Sasaki, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104502.
- [4] K. Otake, M. Abe, K. Nishikawa, K. Saitow, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 2801.
- [5] M. R. Zakin, D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 2376.
- [6] M. Wada, M. Saito, D. Kitada, R. L. Smith, Jr., H. Inomata, K. Arai, S. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 10918.

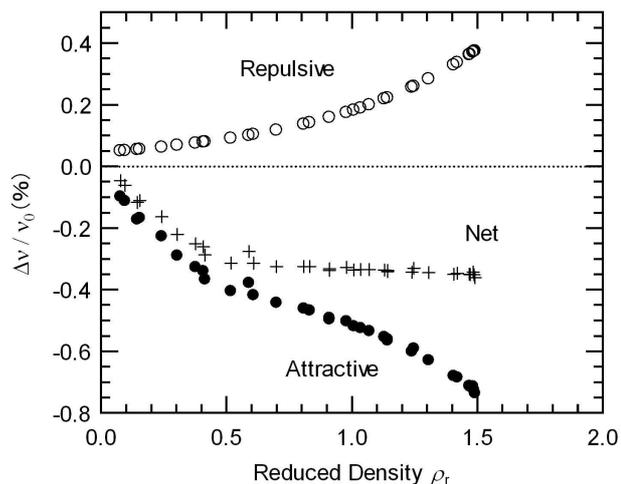


図 1. 斥力シフト, 実験結果, 引力シフトの密度依存性. v: 測定値, v₀: ρ_r=0 に外挿時のv, Δv=v-v₀.

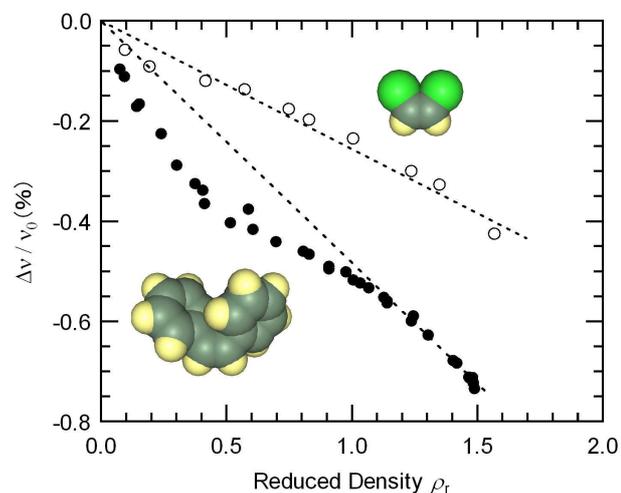


図 2. *cis*-スチルベンと *cis*-ジクロロエチレンの引力シフト

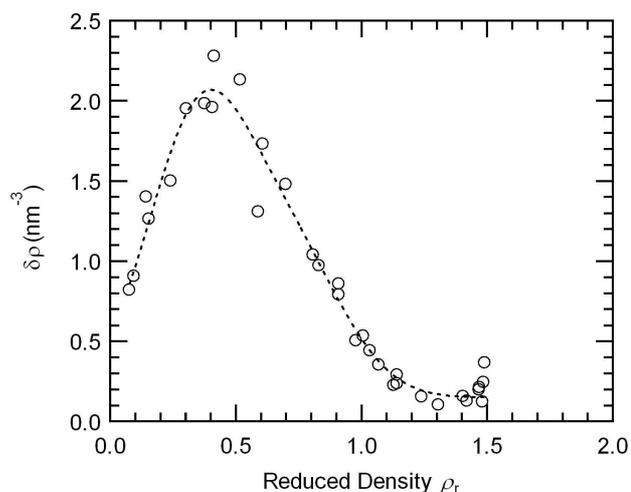


図 3. *cis*-スチルベン / 超臨界 CO₂ の局所密度増加