

2D07

超臨界水中における p-アミノベンゾニトリルの溶媒和 ：ラマン分光による分子間水素結合の検討

(京大院・理¹, 京大・理²) ○大澤 浩二¹, 濱本 拓也², 藤澤 知績¹, 寺嶋 正秀¹, 木村 佳文¹

【序】水やアルコールといった水素結合性溶媒は、温度や圧力によってその水素結合構造や物性が大きく変化する。特に高温高压下の超臨界状態では、特殊な反応を起こすことができる環境となり、多くの研究者に興味もたれてきた。しかしながら、このような高温高压条件下で溶質分子がどのように溶媒和されているのかに関しては、もっぱら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が多く、局所的な溶媒和構造を反映する分子の振動状態に関する研究は、実験の困難さから非常に限られてきた。我々はこれまでに共鳴および非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を対象に置換基ごとに特徴的なスペクトルの変化を明らかにしてきた[1,2]。昨年度の分子科学討論会で、p-アミノベンゾニトリル(ABN)のC≡N基の伸縮振動モードに着目し、超臨界水および超臨界メタノール中での振動スペクトルを測定した結果を報告した。いずれの溶媒中でも振動数は気相領域からいったん減少した後ふたたび増加に転じる特徴的な変化をしめした。今回、我々はこのスペクトルシフトのメカニズムを解明するために、非極性の溶媒である超臨界シクロヘキサンやアセトニトリル中でのラマンバンド、また気相領域でのラマンバンドの温度変化を測定し、局所的な溶媒和構造に関して考察をおこなった結果を報告する。

【実験】測定は、既報の高温高压システム[3]を用いておこなった。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。換算密度(ρ_r)にして、水では3.15から0.20、メタノールでは2.98から0.10、シクロヘキサンでは2.91から0.99、アセトニトリルでは3.40から2.99の密度領域で測定を行った。水、メタノール、シクロヘキサン、アセトニトリルの臨界温度、密度はそれぞれ373°C,22.12MPa、239°C,8.09MPa、280°C,4.07MPa、273°C,8.09MPaである。

【結果】図1にシクロヘキサン中での測定したラマンバンドの温度、密度変化を示す。ABNのシクロヘキサンに対する溶解度が低いために、S/Nがあまり良くないが、以前報告した水中およびメタノール中の場合と同様、密度の減少とともに

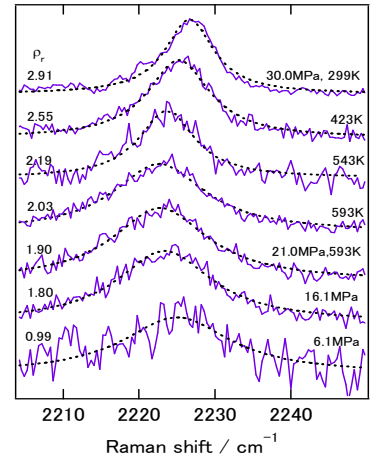


図1 シクロヘキサン中でのABNの非共鳴ラマンスペクトル

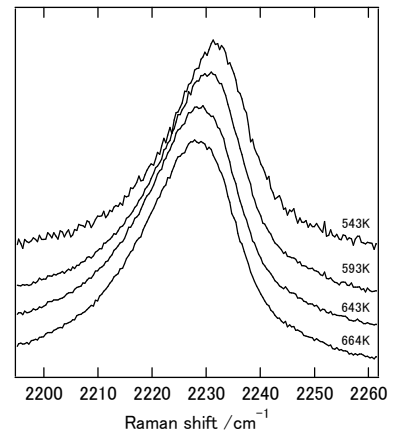


図2 気相中でのラマンスペクトルの温度変化

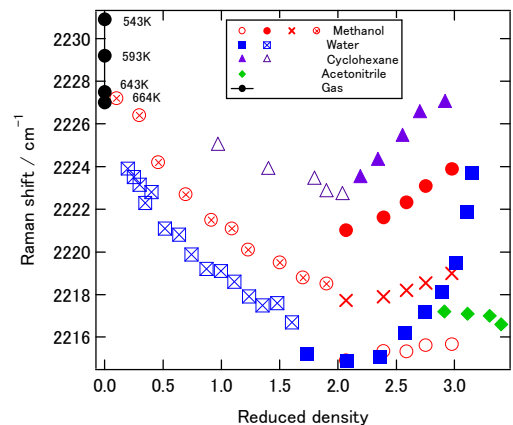
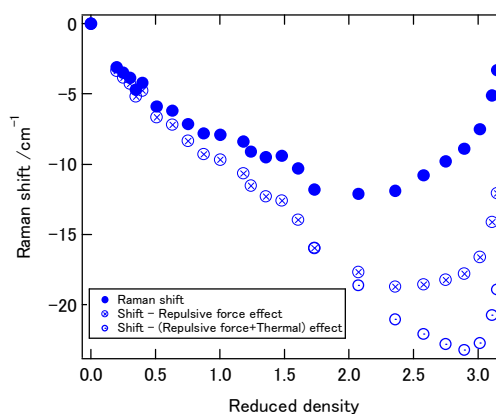
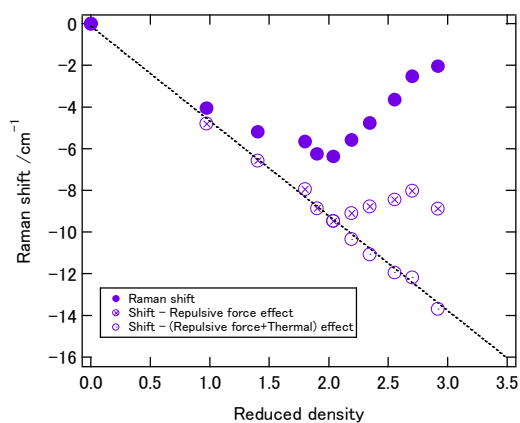


図3 ラマンピークシフトの密度依存性 ▲, ◆, ×, ■は圧力一定下での温度変化領域、□, ⊗, △は温度一定下での圧力変化領域メタノールの温度変化領域は二つのピークでフィットした (●, ○)。×はその平均。



シクロヘキサン中 (図 4, 左)、水中 (図 5, 右) のシフトから斥力・温度の寄与を引いた図

ラマンバンドは一旦、低振動側にシフトし、その後増加することがわかる。また図2に真空引きした石英セル中にABNを封緘して、蒸気圧下でのラマンスペクトルの温度変化を測定した結果をしめす。温度上昇とともにスペクトルが低振動シフトすることがわかった。これらの結果をまとめたものが図3である。水、メタノール、シクロヘキサンいずれの溶媒においても、常温高圧から温度を上げていく密度領域では、ピークが一旦低波数側に大きくシフトし、高温下で圧力を下げていく密度領域では再び高波数側へとシフトしていく。アセトニトリルでは、溶媒の安定性の関係上、超臨界状態での測定が行えなかったが、測定を行った領域でのシフトの方向は逆のシフトが観測された。

【考察】 今回の測定により、シクロヘキサンにおいても、低密度領域と高密度領域でスペクトルシフトの密度変化が異なることがわかった。また、高密度側では温度も同時に変化しているため、観測されたラマンピークシフトには、ホットバンドの寄与の変化も存在することが明らかとなった。したがって溶媒効果の議論のためには、このホットバンドの寄与を差し引くことが必要である。ただし、室温から 230°C までは ABN の蒸気圧が低いために測定ができず、この温度変化でのホットバンドの変化は実験的には見積もれなかった。そこで我々はシクロヘキサン中でのスペクトルシフトに対して、引力の平均場による低振動シフトと、分子間斥力による高振動シフトの寄与を計算し、そこからのずれとしてホットバンドの寄与を見積もることとした。斥力シフトについては、Hard-Sphere 理論[4]を用いて評価をおこなった。斥力シフトの寄与を差し引いたもの密度変化のうち、温度一定条件下での密度変化によるシフトは分子引力によるものと考えられるので、この変化を直線的と仮定して、高密度領域まで外挿したものととの差が、温度変化によるスペクトルシフトを表すものとして評価した。

図 5 に水の実測のピークシフトから、ここで評価したホットバンドの寄与と斥力シフトによる寄与を差し引いた結果を示す。図からわかるように、温度一定で圧力を変化させる低密度領域では密度に依存して単調に変化する引力の寄与が主に見られるが、温度変化領域（高密度領域）ではスペクトルは急激に変化する。これは温度変化による水素結合組み換えが主な原因と考えられる。発表では、ABN の $S_0 - S_1$ の吸収スペクトル測定や、ABN 分子と水分子のクラスターについての密度汎関数法による電子状態計算、分子動力学シミュレーションの結果と合わせて、溶媒効果を検討した結果を報告する。

References [1] T. Fujisawa, et al., *Chem. Phys.Lett.* **430**, 303 (2006)

[2] T. Fujisawa, et al., *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5515 (2008)

[3] T. Fujisawa, et al., in “*Water, Steam, and Aqueous Solutions for Electric Power*”, Kyoto, pp. 445 (2004)

[4] D. Ben-Amotz, et al., *J. Chem. Phys.* **96**, 8781 (1992)