

相互作用誘起 CO<sub>2</sub> ラマンバンドでみる超臨界 CO<sub>2</sub> の溶媒和—  $\pi$  電子系溶質と非  $\pi$  電子系溶質の比較 —

(学習院大理) ○進藤理沙・仲山英之・石井菊次郎

## 【序論】

超臨界流体は、液体と気体の両方の性質を併せ持ち、その特異的な性質により、抽出や分離、反応のための溶媒などとして、多方面で応用されている。この特性は、流体自身の性質と、それに由来する溶媒和構造に関係すると考えられている。超臨界流体中の溶媒和の研究として、溶質分子の状態に着目した分光学的研究が多くなされてきた。しかし、超臨界流体の溶媒としての性質を理解するには、溶質と溶媒との相互作用による、溶媒自身の変化も大きな手がかりとなる。そこで、私たちは、相互作用によって誘起される CO<sub>2</sub> の変角振動ラマンバンドに着目して、溶質と超臨界 CO<sub>2</sub> の相互作用について調べている。特に、溶質として、 $\pi$  電子を持つものと、持たないものを用いることで、 $\pi$  電子の溶媒和に対する効果を調べた。 $\pi$  電子溶質系についてはすでに報告したので[1]、ここでは主に非  $\pi$  電子溶質系について報告する。

## 【実験】

文献[2]に示した装置を用い、CO<sub>2</sub> と溶質の 2 成分系の試料を調整した。セル内の圧力は、8.2 MPa または 8.5 MPa と 15 MPa、温度は CO<sub>2</sub> 臨界温度の 1.02 倍である 310.3 K で一定に保った。溶質には、 $\pi$  電子系溶質として、ベンゼン(BZ)、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、非  $\pi$  電子系溶質として、シクロヘキサン(CH)、クロロシクロヘキサン(CCH)、フルオロシクロヘキサン(FCH)を用いた。Ar<sup>+</sup>レーザーの 514.5 nm、100 mW、S 偏向を入射光に用い、90 度散乱のラマンスペクトルを測定した。試料の濃度は、室温の液体 CO<sub>2</sub> を溶媒とする既知濃度溶液のスペクトルを参照し、CO<sub>2</sub> と溶質のバンド強度比から求めた。なお、CCH の場合は C-Cl 伸縮振動ラマンバンドの影響で、CO<sub>2</sub> 変角振動バンドの測定は CCH 濃度が極めて小さい領域においてのみ可能であった。

## 【結果と考察】

CH / CO<sub>2</sub> 系で得られたスペクトルの一例を Fig.1 に示す。1283 cm<sup>-1</sup> および 1386 cm<sup>-1</sup> に現れているバンドがフェルミ共鳴した CO<sub>2</sub> のバンド、800 cm<sup>-1</sup> に現れているバンドは、CH のものである。さらに 500 倍した挿入図を見ると、670 cm<sup>-1</sup> 付近に他のバンドと比べ弱く幅広な CO<sub>2</sub> の変角振動バンドが観測できる。このバンドの溶質濃度依存性を調べるため、これらのスペクトルから CH 由来のバンドをローレンツ関数として

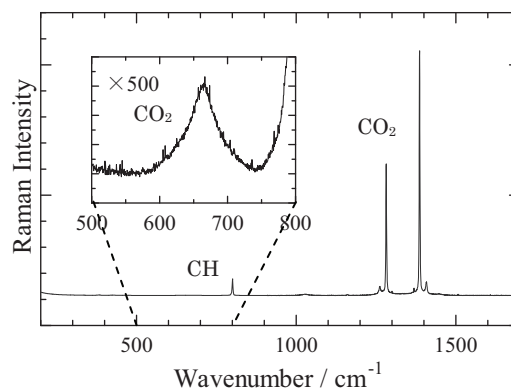


Fig.1 シクロヘキサン/CO<sub>2</sub> のラマンスペクトル  
 圧力  $p = 15$  MPa 相対温度  $T_r = T/T_c = 1.02$   
 シクロヘキサンモル分率  $x = 0.019$

差し引き、1次モーメント  $M_1$ 、2次モーメント  $M_2$ 、積分強度を計算した。15 MPa において非  $\pi$  電子溶質を用いた 3 種の系と  $\pi$  電子溶質系の代表として BZ とを比較したものを Fig.2 に示す。

Fig.2(a)は、CO<sub>2</sub> 変角振動バンド強度の濃度依存性を示している。強度は CO<sub>2</sub> の 1386 cm<sup>-1</sup> バンドの強度に対する相対的値として示した。溶質濃度の増加とともに、いずれの系でも直線的に増加した。(b)で示す  $M_1$  は、 $x < 0.03$  における依存性は何れの系もほぼ一致し、濃度の増加とともに低波数シフトした。しかし  $x > 0.03$  では、ベンゼンは低波数シフトする一方、非  $\pi$  電子溶質系ではシフトしない傾向を示した。(c)で示す  $M_2$  は、何れの系でも  $x < 0.03$  の領域において、濃度の増加とともにバンド幅が急激に減少し、高濃度領域では一定になった。ただし CH では、極めて低濃度からほぼ一定となる特徴が見られる。

以上のようなスペクトルの溶質濃度依存性の原因は、CO<sub>2</sub> 分子と溶質分子との会合体の形成にあると考えている。まず幅が生じる原因として均一幅と不均一幅が考えられるが、波数シフトがあまり大きくないことから、均一幅が主な原因と考えられ、幅が狭いほど寿命が長く安定な会合体を形成していると考えられる。つまり、溶質増加とともに幅が減少する実験結果は、より安定な会合体が増加することを示唆している。高濃度での幅の収束値は、それぞれの会合体の安定度に依存した値になると考えられるが、CH は BZ とほぼ同じ値になり、 $\pi$  電子のはっきりとした効果は見られなかった。しかし、FCH は、収束値が大きく、不安定な会合体を多く形成していることが示唆された。

なお、量子化学計算ソフト Gaussian03 を用いて、溶質分子と CO<sub>2</sub> 分子の会合体の安定構造および、そのときの安定化エネルギー、振動数、ラマン散乱効率を 6-311+G(d,p) レベルで MP2 法を用いて計算している。これらの計算により、上記の実験結果について討論を加えたい。

#### 【参考文献】

- [1] K. Ishii, R. Shindo, I. Saito, and H. Nakayama, *J. Mol. Liq.*, submitted.
- [2] H. Nakayama, M. Murai, M. Tono-oka, K. Masuda, and K. Ishii, *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 1410.

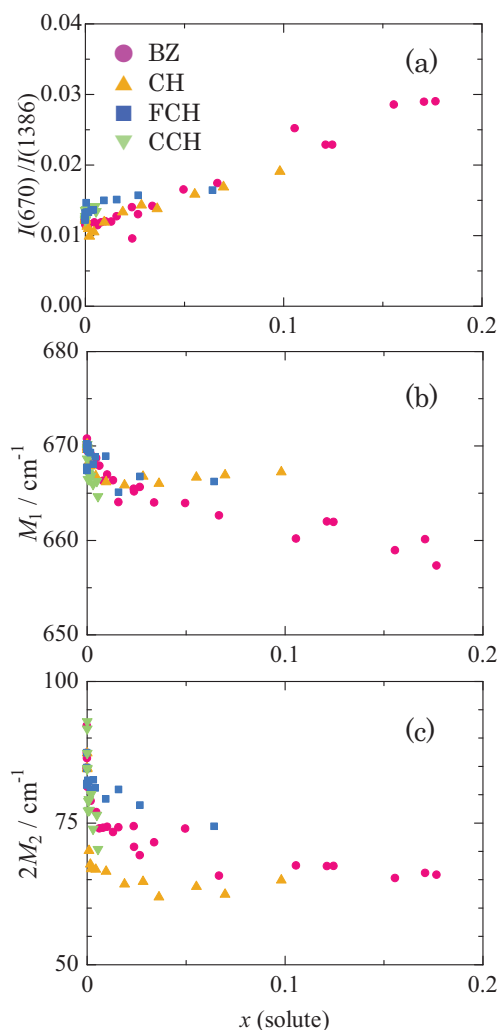


Fig.2 CO<sub>2</sub> バンドの(a)強度 (b)1次モーメント  $M_1$  (c)2次モーメント  $M_2$  の溶質濃度依存性