

## 超臨界エタノールの OH 伸縮ラマンバンドの圧力依存性

(学習院大・理) ○鈴木絵莉菜, 萩原明日菜, 仲山英之, 石井菊次郎

【序論】 水素結合は多くの物質の構造を支配する重要な結合であり、環境に優しい溶媒として期待されている水やアルコール類の超臨界状態においても水素結合の役割は大きいと考えられる。すでに先行研究により、超臨界状態のエタノールについて、OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルの圧力依存性とその解釈が報告されている<sup>1)</sup>が、 $3650\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークを理解が不十分である。そこで私たちは、相図上の広い範囲にわたって超臨界エタノールのラマンスペクトルをより良い分解能で測定することにした。そのために高温・高圧用ラマンセルとその保温容器を製作し、エタノールのスペクトルの圧力依存性を調べる実験を行った。さらに、室温近傍のエタノール蒸気のラマンスペクトルも測定した。その結果、圧力変化とともに  $3650\text{ cm}^{-1}$  近傍のバンドの形状が変化し、低圧領域で2つに分裂することがわかった。さらにこのバンドの分裂の原因を調べるために、エタノールの様々な会合体と配座異性体について分子軌道計算を行い、ラマンスペクトルの同定を試みた。

【実験】 **超臨界エタノール** エタノールの臨界温度 ( $T_c$ ) は  $513.9\text{ K}$ 、臨界圧力 ( $P_c$ ) は  $6.14\text{ MPa}$  である。これらよりも高温・高圧の条件でラマン測定を行うために、耐熱性・耐食性に優れた光学セルとその保温容器を製作した。光学セルの本体はハステロイ製であり、窓材にはサファイアを使用した。保温容器は箱状で、外装にアルミ合金を用い、箱の内側にはケイ酸カルシウムを主原料とした断熱材を設置した。これらを用いて  $T_r (= T/T_c) = 0.98, 1.00, 1.02, 1.04, 1.06$  の一定温度の条件下で圧力を  $15$

$\text{MPa}$  から段階的に下げ、CCO 伸縮振動と OH 伸縮振動に注目してラマンスペクトルの測定をした。

**エタノール蒸気** 一般に、気体の密度は液体の  $10^{-3}$  倍程度小さい。このような低密度の条件下で十分なラマンスペクトル強度を得るために、多重反射鏡を用いてレーザー光を試料に多数回通過させ、測定を行った。試料セルは、入射光の損失の少ない、プリュースター角を持つガラスセルを用いた。測定は  $25, 49, 71, 83\text{ }^\circ\text{C}$  (蒸気圧は  $7.9 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-1}\text{ MPa}$ ) の条件で行った。

**分子軌道計算** エタノール分子は CO 結合軸について *trans* 配座と *gauche* 配座の2つの回転異性体を持つ。各異性体の単量体と、考え得る組み合わせの2量体について Gaussian 03 を用いて MP2/6-31G(d)の計算レベルで分子振動数の計算を行った。

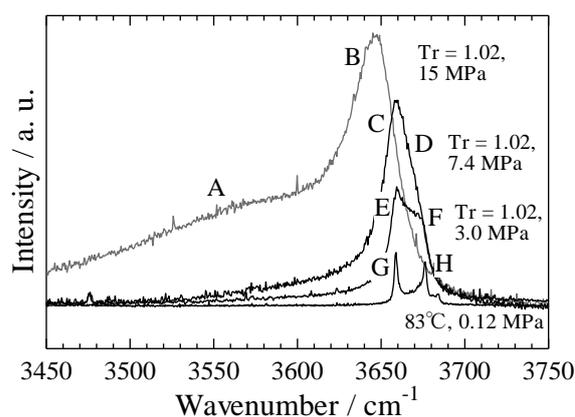


図1  $527\text{ K}$  ( $T_r = 1.02$ ) におけるエタノールの OH 伸縮振動ラマンバンドの圧力依存性と  $83\text{ }^\circ\text{C}$  ( $356\text{ K}$ ) におけるエタノール蒸気の対応するスペクトル

**【結果】ラマン測定** 図 1 に臨界温度近傍においてエタノールの OH 伸縮振動領域で観測される典型的なスペクトルと、低圧のエタノール蒸気の対応するスペクトルを示す。臨界温度近傍において 15 MPa から圧力を下げると、 $3550\text{ cm}^{-1}$  領域に見られる幅広のバンド (図 1 の A) の強度は減少し、 $3650\text{ cm}^{-1}$  のピーク (図 1 の B) は徐々に高波数側へとシフトした。さらに圧力を下げると、7.4 MPa あたりから  $3660\text{ cm}^{-1}$  のバンド (図 1 の C) のピーク位置はほとんど変化しなくなり、高波数側に肩 (図 1 の D) が見え始めた。さらに低圧の領域では、バンドの分裂 (図 1 の E, F) が観測された。また、低圧蒸気のスペクトルにおいて、 $3660\text{ cm}^{-1}$  と  $3678\text{ cm}^{-1}$  のピーク (図 1 の G, H) の位置は温度が変化しても変わらず、臨界温度近傍の低圧条件下にて観測された分裂したバンド (図 1 の E, F) のピーク位置とほぼ一致した。

**分子軌道計算** 表 1 に単量体と 2 量体の OH 伸縮モードの振動数の計算結果を示す。表中の (h) は水素結合している OH 基 (hydrogen bonded OH) を、(f) は水素結合していない OH 基 (free OH) を表している。OH 伸縮モードの振動数は trans 配座よりも gauche 配座の方が低く、また、水素結合することで低波数側に大きくシフトすることがわかった。この結果は先行研究<sup>[1]</sup>において得られている結果とほぼ対応する。

**【考察】** ラマン測定の結果と分子軌道計算の結果の比較から、 $3550\text{ cm}^{-1}$  領域の幅広のバンド (図 1 の A) は水素結合しているエタノール分子の OH 伸縮モード、 $3650\text{ cm}^{-1}$  近傍のバンド (図 1 の B~H) は単量体と、2 量体の水素結合していないエタノール分子の OH 伸縮モードであると考えられる。ここで低圧蒸気にて見られた 2 つのピーク (図 1 の G, H) に関して、 $3660\text{ cm}^{-1}$  のピークが gauche 配座、 $3678$

$\text{cm}^{-1}$  のピークが trans 配座の OH 伸縮モードであるという報告例<sup>[2], [3]</sup>がある。よってこの 2 つのピークとほぼ同じ波数に位置する、高波数側に肩を持つバンドと分裂したバンド (図 1 の C, D と E, F) は単量体の OH 伸縮モードであり、配座の違いによりバンドの分裂が生じたと考えられる。先行研究による報告には 7 MPa より低圧の領域におけるスペクトル変化について明確な説明がなく、漠然と、2 量体の水素結合していない分子と単量体の OH 伸縮モードであると記されていた。これは解釈が不十分であり、臨界温度近傍の 7 MPa 領域において、すでに、単量体の複数の配座による OH 伸縮モードがスペクトルを主に支配していることが今回新たにわかった。

上記の trans / gauche の分裂幅は、分子軌道計算によると  $6\sim 9\text{ cm}^{-1}$  であるのに対し、実験値では約  $18\text{ cm}^{-1}$  であった。この著しい相違は、分子軌道計算では固定された配座の OH 伸縮モードを考えるのに対し、実際はねじれ振動のトンネル効果の影響で配座異性体による OH 伸縮振動数の差が拡大するために生じると考えられる<sup>[2], [3]</sup>。

表 1 分子軌道計算によるエタノール分子の OH 伸縮モードの振動数 (計算値と観測値の差に関する補正は行っていない)

		振動数 / $\text{cm}^{-1}$
単量体	trans	3777
	gauche	3771
2 量体	trans (h), trans (f)	3648 (h), 3771 (f)
	gauche (h), gauche (f)	3655 (h), 3757 (f)
	trans (h), gauche (f)	3643 (h), 3761 (f)
	gauche (h), trans (f)	3663 (h), 3772 (f)

- [1] P. Lalanne *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3902.  
 [2] D. Schiel and W. Richter, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 6559.  
 [3] T. N. Wassermann and M. A. Suhm, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8223.