

## 超臨界溶液における溶媒和の置換基効果： エチレン誘導体の振動ラマン測定とその理論的解析

(広島大自然セ<sup>1</sup>, 広島大院理<sup>2</sup>) ○加治屋 大介<sup>1</sup>, 齋藤 健一<sup>1,2</sup>

**【序】**我々は、超臨界流体中における引力・斥力相互作用を、振動ラマン分光で研究している[1-6]。近年は、超臨界溶液系において、極性の異なる溶質分子での溶質-溶媒間引力・斥力エネルギー[2]、溶媒和の三次元構造[3]、Xe 溶媒中での大きな引力エネルギー[4]を報告してきた。本研究では、3種のエチレン誘導体(図1)を溶質とし、C=C伸縮振動のラマンスペクトルを超臨界CO<sub>2</sub>、CHF<sub>3</sub>中で測定した。また、溶質-溶媒間に作用する引力・斥力エネルギーの密度依存性を the perturbed hard-sphere 理論で解析した。その結果、溶質分子にフェニル基が置換すると、溶媒-溶質間に最大20倍にもおよぶ引力エネルギーが発生することが明らかとなった[5,6]。

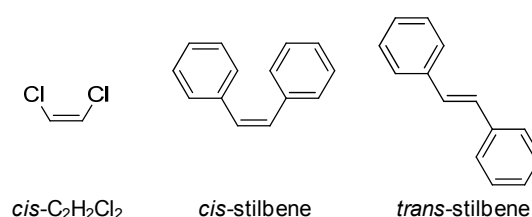


図1. 本研究で用いた溶質分子(エチレン誘導体)

**【実験】**振動ラマンスペクトルは、自作の高圧セル、DPSSレーザー(波長532nm)、フォトンカウンティング法を用いた自作装置[1]で測定した。溶液の濃度は、溶質のモル分率 $4 \times 10^{-3}$ とした。温度は、換算温度 $T_r = T/T_c = 1.02$ の等温条件とした。超臨界流体の密度は、換算密度 $\rho_r = \rho/\rho_c = 0.1 \sim 1.7$ の範囲で変化させた。

**【結果・考察】**図2に、3種のエチレン誘導体のC=C伸縮振動バンドのピーク位置を示す。この結果は、流体の密度増加とともに、ピーク位置が低波数にシフトすることを示している。また、シフト量には顕著な置換基効果が観測されている。すなわち、フェニル基を有すると最大で20倍シフト量が増加する。特にtrans-stilbeneのシフト量は、既報の50の系である超臨界流体中での振動スペクトルと比較しても極めて大きく、その値は水素結合系の振動ラマン・赤外分光で観測されたシフト量に匹敵する[6]。

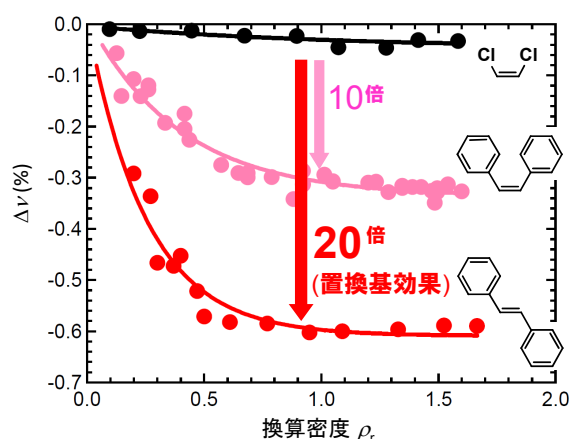


図2. 超臨界CHF<sub>3</sub>中における3種の溶質分子のC=C伸縮振動の振動数変化。横軸は、溶媒の超臨界流体の密度を示している( $\rho_r = \rho/\rho_c$ )。

置換基効果を the perturbed hard-sphere 理論[7]を用い、引力・斥力シフトに分離し、考察した。図3は、超臨界CO<sub>2</sub>を溶媒とした、各溶質の引力シフトの密度依存性である。3つの溶質全てにおいて、密度の増加とともに引力シフトが増加している。また、

*trans*-stilbene は 8 倍, *cis*-stilbene は 5 倍, *cis*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> は 1.5 倍程, 引カシフトが斥カシフトより大きいことも明らかとなった。

次に, *cis*-stilbene と *trans*-stilbene を比較し, 立体構造における引カ効果を検証した。図 3 より, *trans* 体は *cis* 体より 1.5 倍大きい引カシフト量をもつことがわかる。この結果は, 両溶質ともに 2 つのフェニル基を有するが, その立体構造により引カシフトが大きく異なることを示している。すなわち, *cis* 体では 2 つのフェニル基間に立体障害があるが,

*trans* 体にはその立体障害がない。従って, 立体障害がなく溶媒和サイトが豊富な *trans* 体で大きな引カシフトが観測され, 立体障害により溶媒和サイトが少ない *cis* 体では引カシフトが小さくなることが明らかとなった。また, ラマンシフトの解析より, 溶質分子の再近接における溶媒の局所密度を求めた。その結果, *trans* 体最近接の局所密度は, *cis* 体の局所密度より 1.5 倍高い値を示した。この結果は, 分子内に立体障害がなく, 溶媒和サイトが豊富な *trans* 体では, 溶媒和する分子数が増えたことを定量的に示している。

最後に, 極性の異なる流体中での引カシフトを考察する。図 4 で, 赤印は超臨界 CO<sub>2</sub> ( $\mu = 0\text{D}$ ), 青印は超臨界 CHF<sub>3</sub> ( $\mu = 1.7\text{D}$ ) 中での引カシフトである。溶媒の極性の

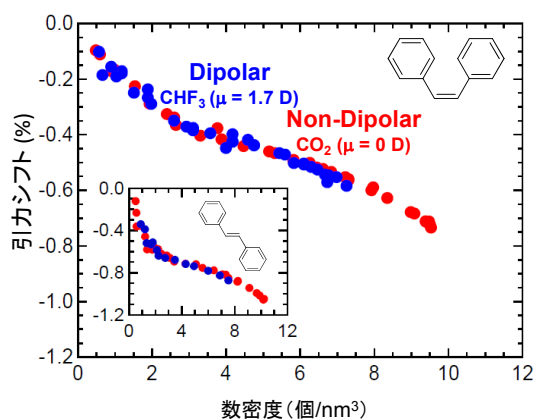


図 4. 超臨界 CO<sub>2</sub> 中(赤丸)と CHF<sub>3</sub> 中(青丸)における引カシフト量の密度依存性

大きな違いにもかかわらず, 結果が一致している。この現象を考察するために, 溶質-溶媒間における分散力, 誘起双極子, 双極子-双極子相互作用による引カエネルギーを計算した。その結果, 分散力が誘起双極子, 双極子-双極子相互作用より 10 倍大きかった。これは, フェニル基への引カエネルギーの主成分は分散力であることを示している。また, 分散力は CO<sub>2</sub> と CHF<sub>3</sub> 中において同程度と見積もられた。従って, 極性が大きく異なる両溶媒で, 同様に大きな引カシフトが観測されたと判断される。

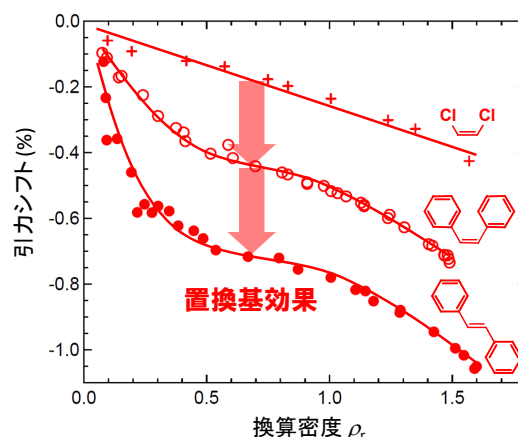


図 3. 3 種のエチレン誘導体の引カシフト量 (溶媒: 超臨界 CO<sub>2</sub>, 温度:  $T_r = 1.02$ )

#### 文献:

- [1] K. Saitow et al., *Chem. Phys. Lett.* **368**, 209 (2003).; *J. Phys. Chem. A* **108**, 5770 (2004).; *J. Chem. Phys.* **122**, 104502 (2005).; *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2801 (2006).
- [2] D. Kajiya, Y. Mouri, and K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **112**, 7980 (2008).
- [3] D. Kajiya and K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **113**, 13291 (2009).
- [4] D. Kajiya and K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **114**, 8659 (2010).
- [5] D. Kajiya and K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **114**, 16832 (2010).
- [6] D. Kajiya and K. Saitow, *J. Chem. Phys.* **134**, 234508 (2011).
- [7] M. R. Zakin and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **85**, 2376 (1986).