

振動ラマン分光による超臨界 CO₂ 中の溶質－溶媒間引力エネルギー：

ケトンより 2 倍強い引力エネルギーをもたらすエステル

(広島大・理¹, 広島大自然セ², 広島大院・理³)

○今西 正義¹, 加治屋 大介^{1,2}, 齋藤 健一^{1,2,3}

Ester gives larger attractive energy than ketone in supercritical CO₂:

Vibrational Raman spectroscopy and their theoretical analyses

(Faculty of Science,¹ N-BARD,² Graduate School of Science,³ Hiroshima University)

○Masayoshi Imanishi,¹ Daisuke Kajiya,^{1,2} and Ken-ichi Saitow^{1,2,3}

【序】我々は、超臨界流体中における分子間の引力・斥力エネルギーを、振動ラマン分光とその理論解析により研究している[1]。本研究では、カルボニル化合物を溶質とし、超臨界 CO₂ を溶媒とした系において、溶質－溶媒間の引力エネルギーが、溶質分子の置換基でどのように変わるか調べた。カルボニル化合物には、図 1 に示す 6 種

の分子を用いた。上段はケトン[2]，下段はエステルであり，左・中・右は，それぞれフェニル基の数が 0 個，1 個，2 個と異なる。これら 6 種の分子の C=O 伸縮振動スペクトルを超臨界 CO₂ 中で測定し，得られたスペクトルのピーク位置の密度依存性を the perturbed hard-sphere 理論を用いて解析した。その結果，エステルでは溶質－溶媒間の引力エネルギーが大きく，ケトンと比べ最大で 2 倍大きな引力エネルギーを示した。この大きな引力エネルギーは，エステル中の酸素原子が駆動力となった。

【実験】振動ラマンスペクトル測定では，自作の装置と高圧セル[3]を用いた。光源には DPSS レーザー (λ=532 nm) を用い，検出はフォトンカウンティング法で行った。温度は CO₂ の換算温度 1.02 で一定にし，超臨界 CO₂ の密度は 0.01～0.8 g/cm³ の範囲で変化させた。

【結果と考察】図 2 に，得られた酢酸メチルの C=O 伸縮振動のラマンスペクトルを示す。スペクトルのピーク位置は，超臨界 CO₂ の密度増加に伴い，低波数シフトしている。シフト量の密度依存性を the perturbed hard-sphere 理論[4]で解析し，各密度における引力シフトと斥力シフトをそれぞれ算出した (図 3)。その結果，1) 溶媒

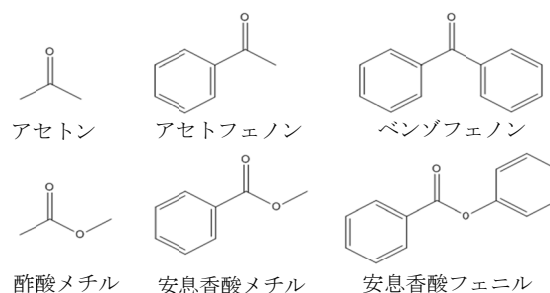


図 1. 本研究で用いた溶質分子 (上:ケトン, 下:エステル)

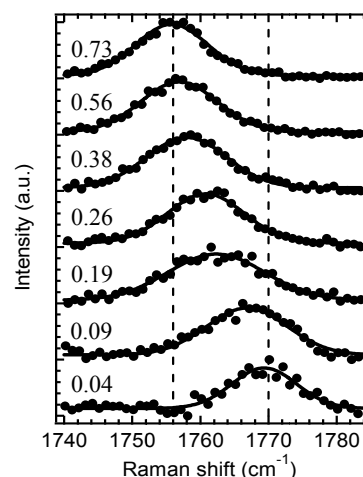


図 2. 超臨界 CO₂ 中における酢酸メチルの C=O 伸縮振動のラマンスペクトル。図中の数字：超臨界 CO₂ の密度 (g/cm³)

密度における引力シフトと斥力シフトをそれぞれ算出した (図 3)。その結果，1) 溶媒

である超臨界 CO₂ の密度増加に伴い引力・斥力ともに増大，2) 引力シフト量は斥力シフト量より 5 倍程大きい，3) 実験で観測された密度依存性は引力シフトによる，ことが明らかとなった。

図 4 に 3 種のケトンの引力シフト量の密度依存性を示す。アセトン<アセトフェノン<ベンゾフェノンの順で，引力シフト量が大きい。フェニル基の導入により引力シフト量が增大し，この現象はフェニル基による分散力の増大と帰属されている[2]。

図 5 に，アセトン（ケトン）と酢酸メチル（エステル）の引力シフト量を示す。酢酸メチルの引力シフト量は，アセトンより 2 倍大きい。両者の分子構造の違いは酸素原子数であるため（図 1），エステルである酢酸メチル中の酸素原子が引力シフトに顕著に影響していると判断される。別途行った量子化学計算より，エステルの酸素原子上の電荷の偏りが静電相互作用の駆動力となり，溶質-溶媒間の引力相互作用を作り出すことが示唆された。

図 5 で観測された酢酸メチルの大きなシフト量を考察するために，3 種のエステルで比較を行った（図 6）。その結果，エステルに嵩高いフェニル基がつくと立体障害により，溶質-溶媒間の引力を減少させることが明らかとなった。既報の論文（図 4）では，フェニル基の導入は分散力により溶質-溶媒間引力を増大させた[2]。従って，フェニル基は分散力により引力を増大させるが，エステルでは酸素原子への立体障害にもなり引力を減少させた。その結果，フェニル基のない酢酸メチルで，最も大きな引力シフト量が観測された。以上，エステル基はケトン基やフェニル基をもつ溶質より CO₂ に対して大きな溶質-溶媒間の引力エネルギーを示し，エステル中の酸素原子の静電相互作用が，そのドライビングフォースとなることが明らかとなった。

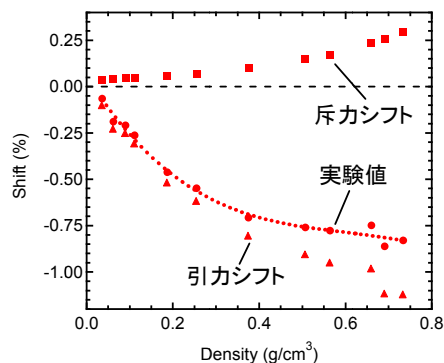


図 3. 超臨界 CO₂ 中における酢酸メチルの C=O 伸縮振動の引力シフト量 (▲)，斥力シフト量 (■)，実験値のシフト量 (●)

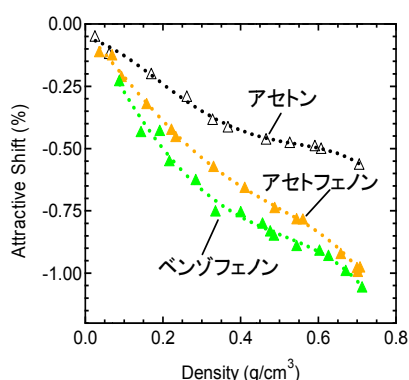


図 4. 超臨界 CO₂ 中における 3 種のケトンの引力シフト量の密度依存性

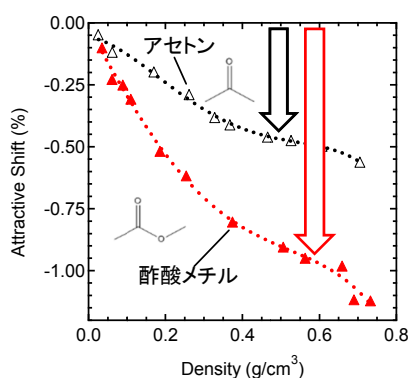


図 5. 超臨界 CO₂ 中におけるアセトンと酢酸メチルの引力シフト量の密度依存性

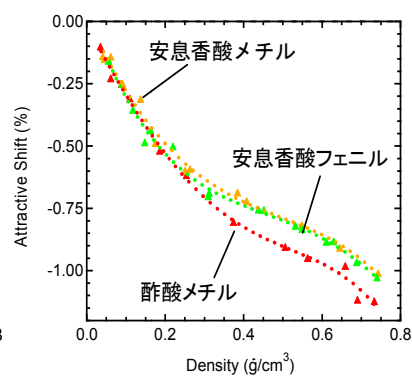


図 6. 超臨界 CO₂ 中における 3 種のエステルの引力シフト量の密度依存性

参考文献：

- [1] K. Saitow, K. Otake, H. Nakayama, K. Ishii, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 209 (2003).
- [2] D. Kajiya and K. Saitow, *J. Chem. Phys.* **139**, 054509 (2013).
- [3] K. Otake, M. Abe, K. Nishikawa, and K. Saitow, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2801 (2006).
- [4] M. R. Zakin and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **85**, 2376 (1986).