

## 超臨界エタノール/ベンゼン 2 成分系における溶媒和 — ラマン分光法と量子化学計算 —

(学習院大・理) ○上山志帆, 仲山英之, 石井菊次郎

### Solvation in Supercritical Ethanol/Benzene Binary Systems Studied by Raman Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations

(Gakushuin Univ.) ○Shiho Kamiyama, Hideyuki Nakayama, Kikujiro Ishii

【序論】超臨界流体の特異的な性質の一つに高い溶解性があり、その仕組みに興味もたれている。本研究では、超臨界流体中の溶媒和構造を理解する研究の一環として、水素結合を形成する超臨界流体中での溶媒和を分子レベルで理解するために、ラマン分光法を用いて超臨界エタノール (EtOH) 中での溶媒和の研究を行った。溶質としては、 $\pi$  電子を持つベンゼン (BZ) を用いた。さらに分子的レベルにおける溶媒和構造を調べるために、BZ/EtOH のクラスター形成に関する量子化学計算を行った。

【実験】本実験では、2つのポンプを用い、高圧用の光学セルに溶媒 (EtOH,  $T_c = 513.9 \text{ K}$ ,  $p_c = 6.39 \text{ MPa}$ ) と溶質 (BZ) を注入した (図 1)。溶液の濃度はベンゼンのモル分率  $x_{BZ} = 0.010$  とした。濃度の決定は濃度既知の溶液のラマンスペクトルにおける BZ バンド (約  $990 \text{ cm}^{-1}$ ) と EtOH バンド (約  $1270 \text{ cm}^{-1}$ ) の強度比の較正曲線を作成して行った。セル内を一定温度  $T_r (= T/T_c) = 1.02$  に保ったまま、圧力を  $14 \text{ MPa}$  から  $0.6 \text{ MPa}$  まで段階的に減少させて測定を行った。また BZ の蒸気のラマンスペクトル測定も温度を変化させて行った。励起光には  $\text{Ar}^+$  レーザー ( $514.5 \text{ nm}$ ,  $100 \text{ mW}$ ) を使用し、液体窒素で冷却した CCD を備えた分光器を用いてラマンスペクトルを観測した。また測定したラマンバンドの波数は、波数既知のネオン線のバンドにより補正し決定した。量子化学計算においては、Gaussian09 を用いて EtOH-BZ (2 量体) と EtOH<sub>2</sub>-BZ (3 量体) のクラスター形成による安定化エネルギー  $-\Delta E$  と振動シフト  $\Delta \nu$  を計算した。計算レベルは MP2/6-311++G(d,p) で、counterpoise 法により BSSE に対する補正を行った。

【結果と考察】測定したラマンスペクトルを図 2(a, b) に示した。圧力減少に伴いスペクトル強度は段々と減少した。図 2(b) に見える OH 伸縮モードは高密度領域で非常にブロードな形を示した。このうち  $3500\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  領域に広がるバンドは水素結合した OH 伸縮振動で、 $3600 \text{ cm}^{-1}$  領域に少し突出したバンドは主に水素結合した鎖の末端にある OH のバンドである。低密度領域では  $3660 \text{ cm}^{-1}$  領域のバンドの分裂が観測された。これらは単独の EtOH 分子のうちの *trans* 型と *gauche* 型分子の OH 伸縮モードである。図 2(a) のスペクトルの中において約  $990 \text{ cm}^{-1}$  のバンドはベンゼンの全対称骨格振動によるものである。もし BZ の  $\pi$  電子

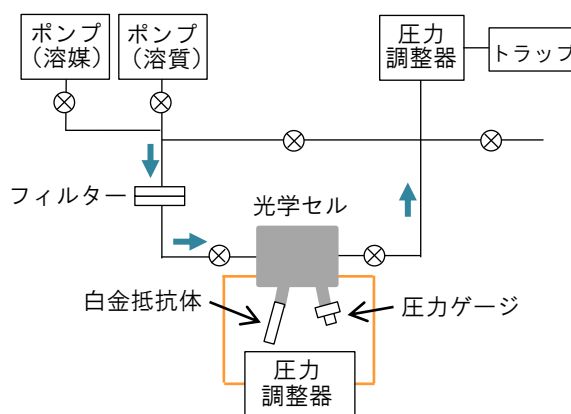


図 1. 超臨界 2 成分系の装置図

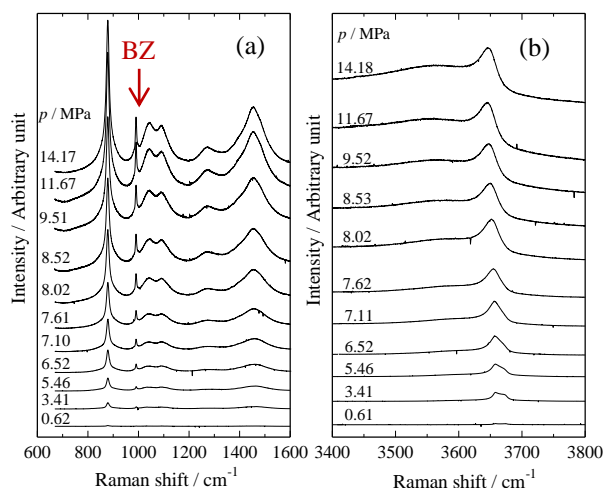


図 2.  $T_r = 1.02$  における EtOH/BZ 2 成分系のラマンスペクトル (a) 指紋領域, (b) EtOH の OH 伸縮振動バンド領域

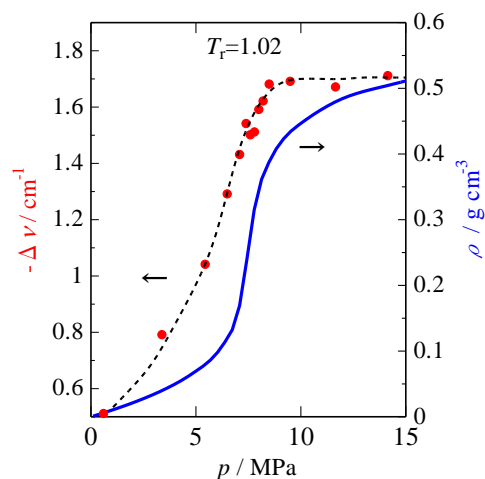


図 3. BZ 全対称骨格振動モードの波数シフト  $\Delta\nu$  と  $T_r = 1.02$  における EtOH 密度の圧力依存性

系が EtOH と水素結合を形成するならば、この振動の波数は低波数側にシフトすると期待される。図 3 に上記の BZ 振動モードの波数変化  $\Delta\nu$  と  $T_r = 1.02$  における EtOH 密度の圧力依存性を示した [1]。また  $\Delta\nu$  は多重反射セルを用いて測定した室温 300.64 K での BZ 蒸気のラマンスペクトルにおける波数を基準として求めた。

図 3 から、低密度領域の圧力増加に伴い、BZ の全対称骨格振動の波数  $\nu$  はエタノール密度の増加よりも急激に減少したことがわかる。これは BZ 分子周囲での局所的な EtOH 分子密度の増加によるものであると考えられる。また BZ バンドの  $\nu$  は EtOH/BZ 2 成分系の  $p = 0.62$  MPa での結果と室温での BZ 蒸気の測定の結果の間で  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  の差が生じた。これを考慮すると、低密度領域において BZ は EtOH 分子の存在により完全に free な状態では存在しないことが考えられる。

計算によって得られたクラスター形成による安定化エネルギー  $\Delta E$  と BZ の全対称骨格モードの振動シフト  $\Delta\nu$  を表 1 に、各クラスターの最適化構造を図 4 に示した。EtOH の OH 基が BZ の  $\pi$  電子系に向かうように水素結合を形成すると、BZ の振動数は減少した。このことから低圧領域での  $\nu$  の急激な減少 (図 3) は、低密度領域においてクラスター形成により局所密度が増加することを示唆し、0.62 MPa の実験で観測された BZ バンドの free な状態からの  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  の差は、低密度な状態においても BZ 分子が周囲の EtOH 分子による影響を受けていることを示唆している。また表 1(c)は、実験から観測された高密度領域における  $\Delta\nu$  ( $1.7 \text{ cm}^{-1}$ ) は 3 量体を形成した時の  $\Delta\nu$  よりも小さいことを示している。このことから高密度領域においても、BZ と EtOH 間で多数の分子から成るクラスターが定常的には形成されていないことが考えられる。

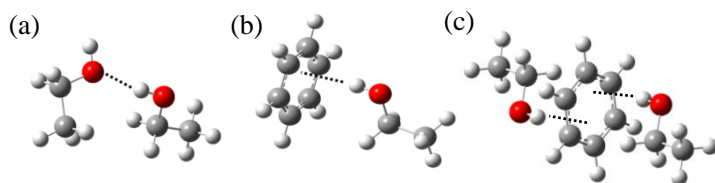


図 4. クラスターの最適化構造 (a) EtOH 2 量体, (b) BZ/EtOH 2 量体, (c) BZ/EtOH 3 量体 (MP2/6-311++G(d,p))

表 1. 各クラスターの安定化エネルギー  $\Delta E$  と振動シフト  $\Delta\nu$

	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$
(a)	-22	
(b)	-15	-0.55
(c)	-47	-2.14

$$\Delta E = E(\text{cluster}) - E(\text{free EtOH}) - E(\text{free BZ})$$

$$\Delta\nu = \nu(\text{cluster}) - \nu(\text{free BZ})$$

[1]N. B. Vargaftik, *Tables on the thermophysical properties of liquids and gases*; John Wiley, New York (1975).