

超臨界エタノール/ベンゼン 2 成分系における溶媒和

—低密度領域における溶質分子の挙動—

(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

—Behavior of solutes in the low density region.

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

【序論】超臨界流体の溶媒和に関する特性は、これまで実験的および理論的観点から様々な方法で研究されてきた。そして溶液中の基本的な問題の一つである水素結合が、超臨界流体中においても存在することが明らかになっている。^[1-3] その中でも超臨界流体としてアルコールを用いた報告では、低密度の混合状態においても溶質分子と溶媒分子間で水素結合が形成されることが示唆されているが、詳細な議論に至っていない。^[3]

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的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相図上の広範囲にわたる領域に対して行った。溶質として π 電子を持つベンゼン (BZ) を用いた。また BZ の試料一成分と EtOH/BZ 2 成分系における BZ 振動状態の比較を行うために、BZ 蒸気のラマンスペクトルを室温から EtOH 臨界温度の範囲で測定した。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、EtOH/BZ 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, $T_c = 513.9$ K, $p_c = 6.39$ MPa) と溶質 (BZ) を注入した。濃度決定は濃度既知の溶液のラマンスペクトルにおける BZ の全対称伸縮振動バンド (992.8 cm^{-1}) と EtOH バンド (約 1270 cm^{-1}) の強度比の較正曲線を作成して行った。セル内の温度と圧力はそれぞれ白金抵抗体とひずみゲージで測定し、カ

ートリッジヒーターでセルを加熱した。励起光には Ar⁺レーザー (514.5 nm, 100 mW) を使用し、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。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た。

量子化学計算は、Gaussian03 または 09 を用いて EtOH-BZ (2 量体) と EtOH₂-BZ (3 量体) のクラスター形成による安定化エネルギー ΔE 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 EtOH/BZ 2 成分系のラマンスペクトルの例を図 1(a, b) に示した。溶液の濃度はベンゼンのモル分率 $x_{BZ} = 0.01$ とした。セル内を一定温度 $T_r (= T/T_c) = 0.96, 0.98, 1.00, 1.02, 1.04$ に保ったまま、圧力を約 15 MPa ~ 約 0.5 MPa まで段階的に減少させて測定を行った。圧力減少に伴いスペクトル強度は段々と減少した。図 1(b) に見える OH 伸縮モードは高圧領

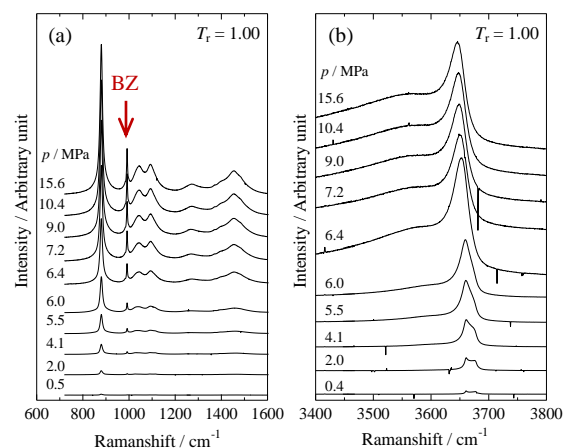


図 1. $T_r = 1.00$ の EtOH/BZ 2 成分系のラマンスペクトル (a) 指紋領域, (b) EtOH の OH 伸縮振動バンド領域

域で非常にブロードな形を示した。このうち 3500~3600 cm^{-1} 領域に広がるバンドは水素結合した OH 伸縮振動で、3650 cm^{-1} 領域のバンドは主に水素結合に関与しない OH のバンドである。低圧領域ではこ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。高圧領域では比較的少数の分子から成る会合体として水素結合が存在し、気液共存曲線よりも低圧領域で free な OH が増加する。1(a)のスペクトルの中で、矢印で示したバンドがベンゼンの全対称伸縮振動によるものである。

BZ 一成分における全対称伸縮振動の波数の温度依存性を図 2 に示した。低温側 4 点はその温度における蒸気圧下で測定したスペクトルでの波数であり、高温側 3 点は一定温度、圧力可変で測定した波数を 0 MPa に外挿した値である。BZ 振動モードの波数は室温付近では一定の値を示し、温度上昇に伴い低波数側にシフトすることが分かった。

EtOH/BZ 2 成分系における BZ 全対称骨格振動モードの波数変化を図 3 に示した。この BZ 振動モードの波数は圧力増加に伴い減少し、高圧領域では一定になる傾向が得られた。波数の圧力依存性の傾向が変化する点は、それぞれの温度における気液共存曲線またはその延長線上を通過する点であり、このバンドの波数の圧力依存性が BZ 分子周囲の EtOH 分子の密度に関係していることがわかる。また BZ 振動モードにおける波数変化の傾向は、密度増加に伴う BZ 分子周囲の誘電率の増加と水素結合形成による分子間の直接的な相互作用によって波数が減少し、高圧領域ではそれらを打ち消す斥力が存在していることを示唆している。

図 2 の結果は、単独の BZ 分子の全対称伸縮振動モードの波数が EtOH 臨界温度付近で約 992.5 cm^{-1} であることを示している。図 3 の低圧領域に着目すると、 $T < T_c$ における波数は圧力低下と共に上記の BZ 一成分の波数に近づいた。一方、 $T_r = 1.00$, $p = 0.5$ MPa における BZ 波

数は約 992.1 cm^{-1} で、周囲に EtOH 分子が存在する状態では BZ 一成分と波数に差が生じ、その差は $T_r = 1.02, 1.04$ に比べて大きい。これは、低密度な状態においても $T \geq T_c$ では BZ 分子が周囲の EtOH 分子による影響を受け、しかもその影響は T_c で特に大きいことを示唆している。

量子化学計算の結果によると、EtOH 分子と BZ 分子が O-H $\cdots\pi$ 相互作用によって二量体を形成すると、安定化エネルギーと上記の BZ 振動モードの波数シフトはそれぞれ -15 kJ mol^{-1} , -0.55 cm^{-1} であった。これらの結果から、実験で得られた低密度状態での BZ 振動モードにおける波数の差は、EtOH 分子と BZ 分子間での短時間の相互作用によるものであると考えられる。

なお、上記の BZ 振動モードの精密なラマン波数を、Ar⁺ 514.5 nm レーザー光の波数の値にも言及して解説する。

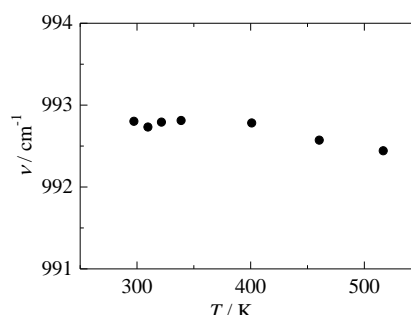


図 2. BZ 一成分における BZ 振動モードの波数の温度依存性

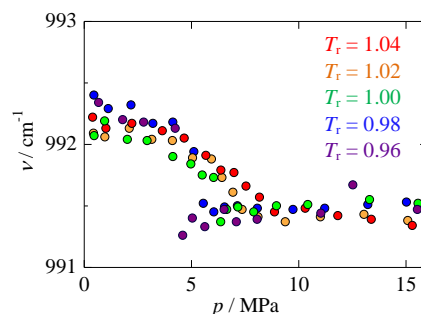


図 3. EtOH/BZ 2 成分系における BZ 振動モードの波数変化

- [1] P. Lalanne, J. M. Andanson, J.-C. Soetens, T. Tassaing, Y. Danten, and M. Besnard, *J. Phys. Chem. A* **108**, 3902 (2004).
 [2] D. Dellis, M. Chalaris, and J. Samios, *J. Phys. Chem. B* **109**, 18575 (2005).
 [3] T. Fujisawa, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Phys. Chem. A* **112**, 5515 (2008).