

超臨界アルコール中における溶質・溶媒間の水素結合の ラマン分光法による検討

(同志社大院理工・同志社大理工) 福良隆志・岡田真紀・八坂能郎
上野正勝・○木村佳文

Solute-solvent hydrogen-bonding in supercritical alcohols studied by Raman spectroscopy

(Doshisha Univ.) Takahshi Fukura, Masaki Okada, Yoshiro Yasaka,
Masakatsu Ueno, ○Yoshifumi Kimura

1. 緒言

超臨界水や超臨界アルコールは、常温の水やアルコールに見られない様々な反応特性を示す。その背景には、温度が高いことはもちろんあるが、分子間の水素結合の状態が密度や温度によって大きく異なることがある。溶媒分子間の水素結合状態については NMR やラマン分光法、分子シミュレーションの方法でその詳細が明らかにされているが、反応に関与する溶質分子と溶媒分子間の水素結合特性については、十分に明らかにされたとは言い難い状況にある。我々の研究グループでは、これまでにラマン分光法をもちいて、p-nitroaniline の NH₂ 伸縮振動[1]や p-aminobenzonitrile の CN 伸縮振動[2]、また benzophenone(BP)の C=O 伸縮振動[3]などの溶媒密度依存性から、溶質溶媒間の水素結合がどのようにするのか検討をおこなってきた。通常溶媒の測定から BP の C=O 伸縮振動の振動数が、溶媒のアクセプター数(AN)と非常によい相関をしめすことを明らかにしたが、超臨界域での BP の測定に関しては未だ不十分な状況にある。そこで、本研究では超臨界領域での BP の C=O 伸縮振動の密度変化について詳細に検討した結果を報告する。

2. 実験方法

超臨界条件下でのラマン測定は、既報の高温高压分光セルをもちいて、Nd:YAG レーザーの倍波(Spectra-Physics 製 EXLSR-532)を光源として、背面散乱で集光し、焦点距離 60 cm の分光器(Jobin-Yvon 製 T-64000)につないだ CCD カメラ (Princeton 製 SPEC-10) で検出した。図 1 に超臨界メタノールでの測定条件を示す。臨界密度で割り算した換算密度にすると、およそ 0.1 から 3.0 の範囲で測定した。また、シクロヘキサンを溶媒として、類似の温度圧力条件で測定をおこなった(常温から 100°C、150°C、220°C、270°C でそれぞれ 30MPa、320°C で 30MPa から 2.9MPa まで)。メタノール、シクロヘキサンの臨界温度は 239.4 °C、280.3 °C ならびに臨界密度はそれぞれ 0.272 g/cm³、0.273 g/cm³ である。

3 結果及び考察

図 2 に温度 297°C、圧力 30MPa のメタノールのみと濃度 0.05 mol dm⁻³ BP のメタノール溶液のラマンスペクトルを示す。両者の差のスペクトルを求めることで BP のスペクトルを決定した。

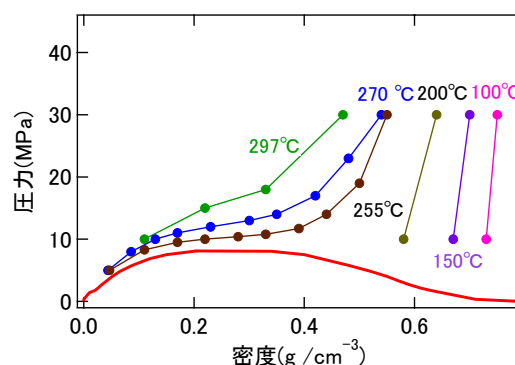


図 1 メタノールの等温線。図中の●は実験を行った点を表す。

1600 cm^{-1} 付近で見られるピークは BP の C=C 結合、1650 cm^{-1} 付近で見られるピークは BP の C=O 結合である。これらのバンドを Lorentz 関数でフィットして、そのピークを決定した。

図 3 にフィットしてピークを求めた結果を換算密度に対してプロットしたものを示した。シクロヘキサン、メタノールいずれの場合にも温度を上げ換算密度を小さくしていくほどラマンシフトが高波数側にシフトしていることが分かる。水素結合のない溶媒であるシクロヘキサン中でもスペクトルシフトが観察されることから、シフトが単に水素結合だけに由来するのではなく、分散力による引力を反映して変化していることがうかがえる。しかし、メタノール中でのシフトはシクロヘキサンに比べて顕著であり、その変化に水素結合の違いが大きく表れていることがわかる。

ラマンシフトの密度変化と水素結合との関連性を明らかにするために、分子シミュレーションを行った。ポテンシャルは OPLS-AA を用いて、Gromacs により MeOH500 個 BP1 個の系で NVT アンサンブルにより計算を行った。図 4 に BP の O 原子と MeOH の OH の H 原子との間の動径分布関数の温度、密度変化の一例を示す。未だ 5 ns 程度の計算なので十分な精度が出ていないが、高密度の温度変化では、動径分布のピークはほとんど変化せず、その幅が広がるのにとどまっていることがわかる。このような分布の広がりやラマンバンドの変化にも影響を与えているものと推測される。

講演では超臨界アセトニトリルの結果もふまえて、溶媒極性の効果を実験的に明らかにしたうえで、シミュレーションの解析結果も加えて議論をおこなう予定である。

謝辞

本研究は科研費の支援によって行われた。また計算は自然科学研究機構計算化学研究センターの利用により行ったものである。

参考文献

- [1] T. Fujisawa, et al., *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5515 (2008).
- [2] K. Osawa, et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 3143 (2009).
- [3] T. Fujisawa, et al., *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1914 (2008).

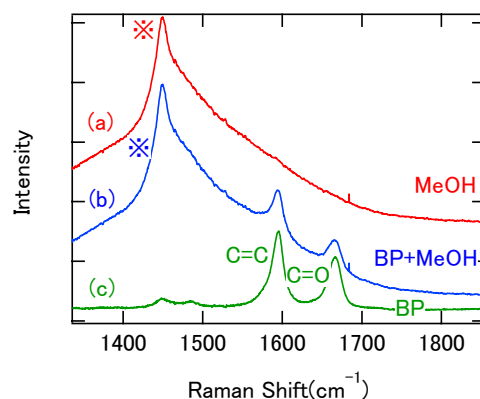


図 2 超臨界メタノール(297°C,30MPa)のラマンスペクトル。(a)メタノールのみ。(b)BP のメタノール溶液。(c)(b)と(a)の差スペクトルから評価した BP のラマンスペクトル

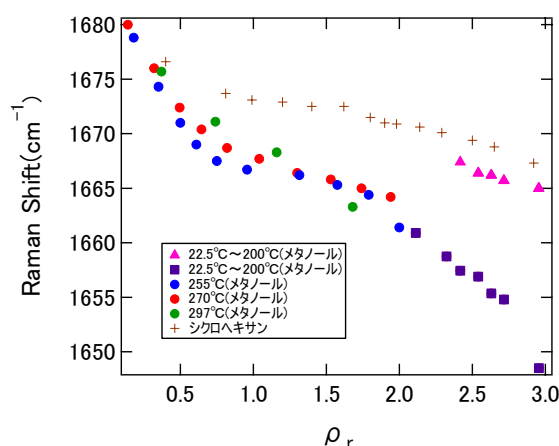


図 3 BP の C=O 伸縮振動の振動数の溶媒換算密度依存性。メタノールのデータは温度ごとに分類してある。シクロヘキサンは一つの記号でまとめた。

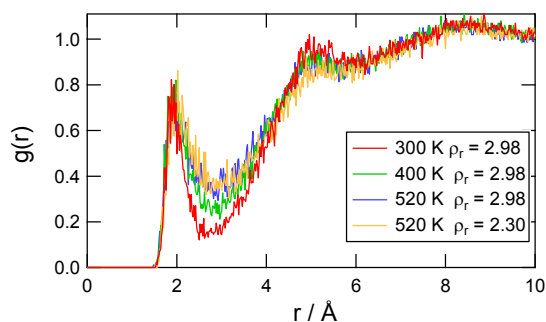


図 4 BP の O 原子と MeOH の OH の H 原子との間の動径分布関数の温度、密度変化。