

共鳴ラマン分光法による高温高压水の溶媒和に関する研究

(京大院理*, 京大iic**) ○藤澤知績*, 木村佳文**, 寺嶋正秀*

【序】亜臨界水および超臨界水（臨界温度:374°C, 臨界圧力:22.1MPa）のような高温高压水は常温常圧の水とは大きく性質を異にし、多くの有機物を溶かす魅力的かつグリーンな溶媒として酸化・分解などの化学反応が精力的に研究されている。しかしながら、実験的な困難さから分光手法を用いた溶質溶媒相互作用に関する物理化学的な基礎研究は少なく、吸収や蛍光測定による溶媒効果の研究が主なものであった。しかし、これらの分光法では溶媒和の局所構造に踏み込んで理解することは難しい。我々は共鳴ラマン分光法により超臨界水中で溶媒和の局所構造を広い密度領域で解明することを目的としている。今回、我々は亜臨界・超臨界水の分光実験に適用可能な多目的高温高压セルを開発し、現在のところ、予備的な結果として超臨界メタノール中（臨界温度:239度, 臨界圧力:8.1MPa）でdimethylamino-p-nitroaniline (DPNA)をプローブ分子として共鳴ラマンスペクトルを広い密度領域で得ることに成功した。

【実験】セルには一対の光学窓をもつ高温高压フローセル（光路長: 4mm）を用い、270°Cで測定を行った。窓材にはサファイヤ（厚み: 2mm, ϕ 3.5mm）を用い、サンプルの温度は直接熱電対により測定した。圧力はHPLCポンプとバックプレッシャーレギュレータにより制御した。

励起光にはNd:YAG三倍波:355nmを用い、サンプルからの後方への散乱光を分光器のスリットへと集光した。光学窓からの強い反射および散乱光を除去するためスリットの前には355nmカットのエッジフィルターを備え付け、共鳴ラマンスペクトルの測定にはCCDカメラを用いた。

DPNAはエタノールにより再結晶した。溶液の濃度は3~4mM、流速は1.0~1.3ml/minで測定を行った。

【結果と考察】図1に常温常圧および超臨界条件下（270°C）で得られたDPNAの共鳴ラマンスペクトルを示す。860 cm^{-1} および1630 cm^{-1} 付近に現れるラマンバンドは低密度領域でもはっきりと見ることができる。前者のラマンバンドの帰属は現在不明であるが、後者のラマンバンドはNO₂伸縮振動に帰属される。860 cm^{-1} 付近のラマンバンドは密度に対してほとんど変化しないのに対し、NO₂伸縮振動は密度の減少とともに高振動数側への大きなシフトを示した。このことは振動モードによるシフトに違いは、溶質と溶媒との相互作用の異方性、あるいは特異性を反映しているものと考えられる。

NO₂伸縮振動に帰属されるラマンバンドの振動数とバンド幅を溶媒密度に対してプロットしたものを図2および図3に示す。NO₂振動数およびバンド幅は密度に対してともに直線的な変化を示し、局所密度増加が起こるときに観測される臨界密度付近でおおきな曲率を持つような傾向は見られなかった。NO₂振動数の溶媒密度の減少に伴う直線的な増加については、NO₂基まわりの溶媒分子の減少による水素結合数の減少と双極子-双極子相互作用の弱体化が原因だと考えられる。

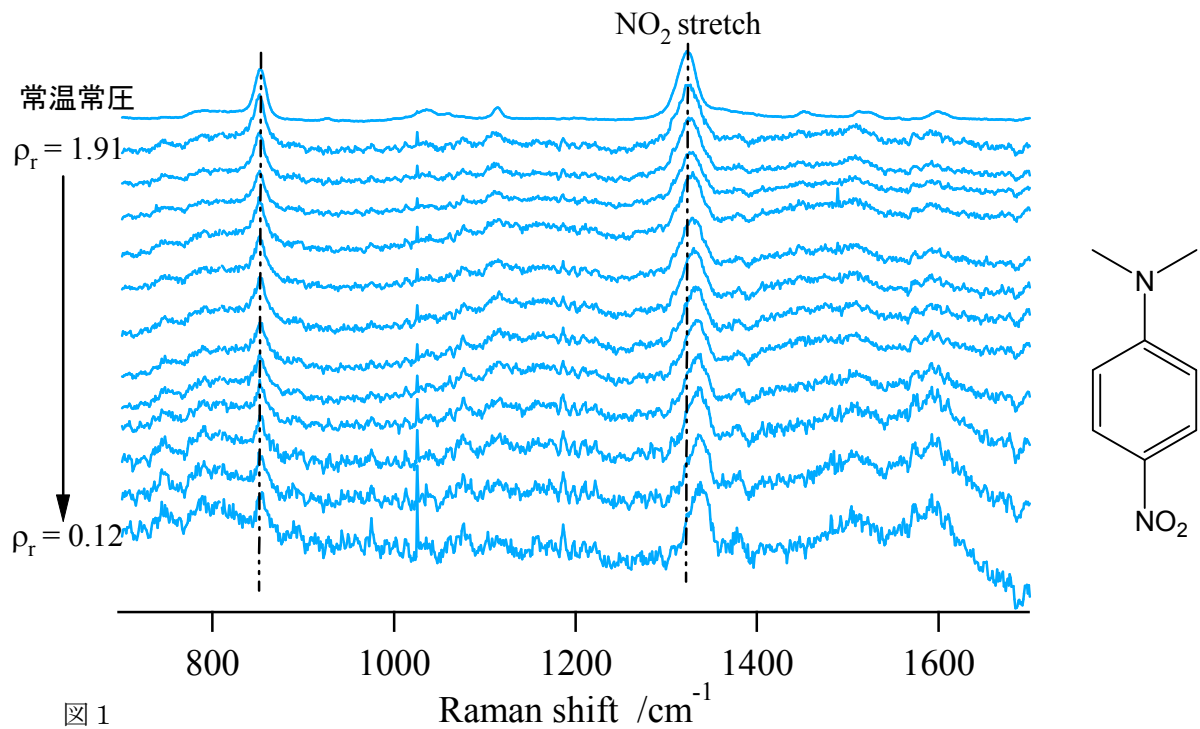


図 1

密度の減少に伴うラマンバンド幅の減少はliquid-likeな環境からgas-likeな環境へと変化するにしたがいNO₂基付近の環境の不均一性が失われていることと示している。ラマンバンド幅は溶媒のゆらぎによる振動数の変調であり、溶質と溶媒が強く相互作用するほど振動数の変調も大きくなる。NO₂振動数とバンド幅がともに密度に対し直線的な変化をするのはこれが原因だと考えられる。

発表当日は超臨界水中でのデータを加え、超臨界アルコール中での結果と比較検討した結果を報告する予定である。なお本研究は科学研究費 (No. 16350010) の支援により行った。

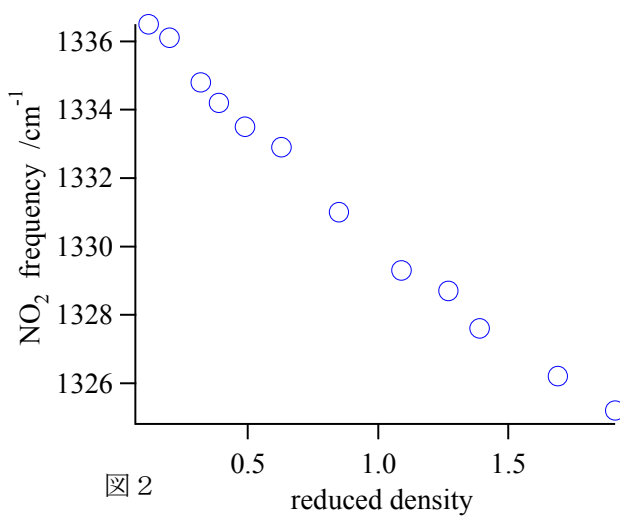


図 2

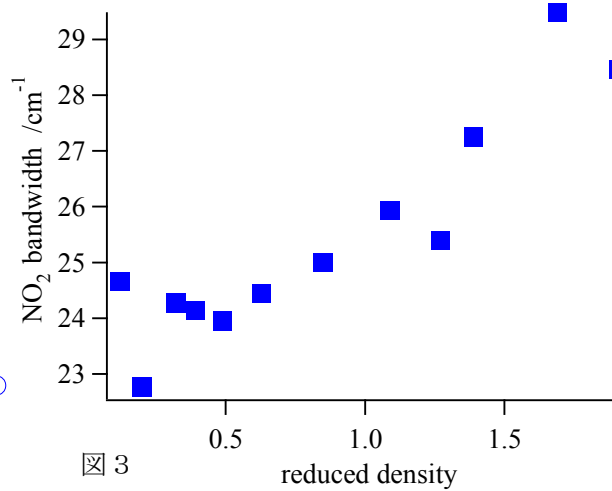


図 3