

3A09

超臨界水中での p-ニトロアニリンの溶媒和：共鳴ラマン分光法によるアプローチ

(京大院理*、京大 iic**) ○藤澤知績*・寺嶋正秀*・木村佳文**

【序】現在、超臨界水が熱い脚光を浴びている。通常の水とは異なり、超臨界条件下（臨界温度： $T_c=647\text{K}$ ）で水は多くの有機化合物を溶かし、温度圧力条件によっては強い腐食・分解性を有す。これらの性質から、超臨界水は合成および分解反応の新たな溶媒として数々の応用が期待されている。分子レベルでそのような超臨界水の特殊性を解明するため、X線分光、ラマン分光、NMRなどの手法を用いて、超臨界水の電子状態、振動状態の観測から主に水素結合とのかかわりが盛んに研究されてきた。しかしながら、溶媒和特性という観点で超臨界水中に溶解した分子の電子状態、振動状態を観測した研究は、実験的困難さから数えるほどしかなされてきていない。また、その研究の多くはソルバトクロミズムを示す分子をプローブとした吸収・蛍光測定であり、ピークシフトから溶質周りの極性を議論するものがほとんどである。超臨界水中において溶質分子が溶媒と如何なる相互作用をしているのかに対する具体的な知見が今必要とされているのである。我々は、すでに吸収スペクトルが測定されている p-ニトロアニリン（pNA）をプローブ分子として選択し[1]、超臨界水中での共鳴ラマンスペクトルの測定から、溶質構造に対する溶媒効果を詳細に検討した。

【実験】光源には Nd:YAG レーザー3 倍波 355nm (15Hz) を用い、サンプルからの後方散乱光を 64cm の分光器を通して電子冷却式 CCD カメラにより検出した。測定は、既報の高温高压システム[2]を用いて、668K の下、換算密度 (ρ_r) にして 0.26 から 1.69 の密度領域で行った。

【結果と考察】測定された pNA の共鳴ラマンスペクトルを図 1 に示す。常温常圧において観測される強い 2 つ NO_2 伸縮振動モードのうち高振動数側の 1 つのみが超臨界水中では主に観測されている。この密度領域において NO_2 伸縮振動モードのみが顕著な溶媒密度依存性を示し、他のベンゼン環振動に帰属されるバンドについては溶媒密度に対する変化は観測されなかった。

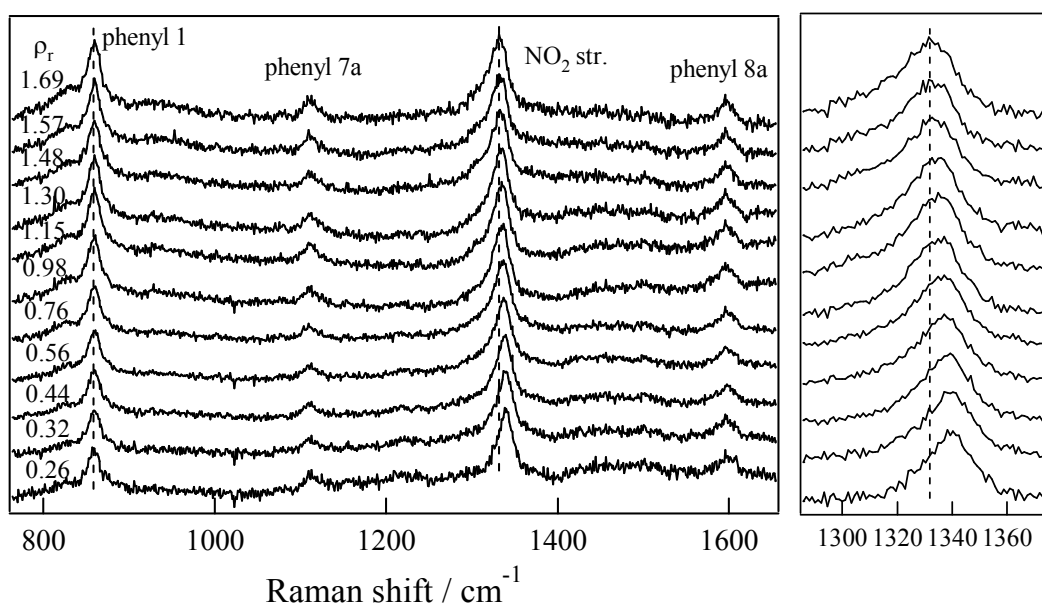


図 1 超臨界水中（668K）における p-ニトロアニリンの共鳴ラマンスペクトル
右： NO_2 伸縮振動領域の拡大図

NO₂ 振動モードは溶媒密度の増加にともない約 8cm⁻¹ の低波数シフトを示した。これは溶媒密度の増加が溶質分子の電荷分離を誘起したことが原因であると考えられる。図 2 に吸収バンドのピークに対して NO₂ 振動数をプロットした結果を示す。pNA はソルバトクロミズムを示し、その吸収ピークは溶媒極性の指標となる。図 2 より pNA の NO₂ 振動数が吸収ピークに対して V 字型の相関を示すこと、および超臨界水中における結果はベンゼン、シクロヘキサンなどの無極性溶媒中での結果を連続的になぞることが分かる。つまり超臨界水の溶媒効果は吸収ピーク（励起状態の安定化）および NO₂ 振動数（基底状態における電荷分離の寄与）で評価したとき、無極性溶媒と同様のものであるといえる。

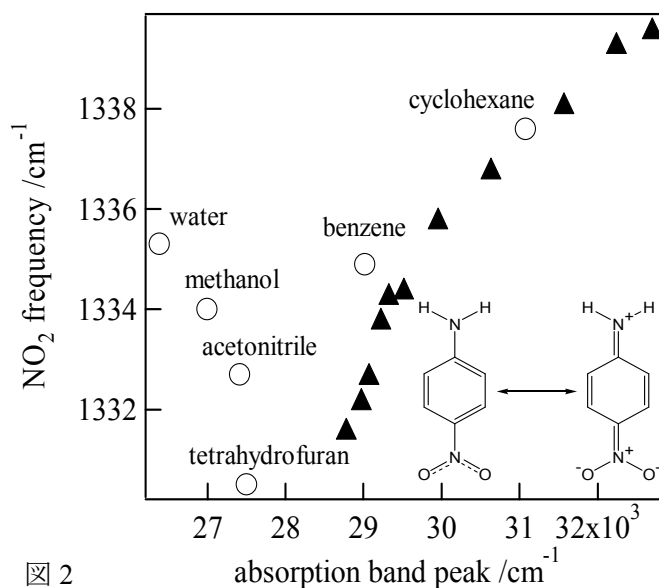


図 2

吸収ピーク vs. NO₂ 振動数 ▲ : 超臨界水中での結果

このような NO₂ 振動数に対する水の密度効果を考察するにあたって、まず水-pNA クラスターの振動解析を行った。図 3 は Gaussian03 による NO₂ 伸縮振動領域の計算結果である。クラスターサイズの増加にともない NH₂ 基の面外角 (θ_{NH_2}) は減少する。このことは、溶媒の付加によって pNA の電荷分離が誘起されることを示している。またクラスターサイズの小さな (c)、(d)、(e) については矢印で示す 2 つの NO₂ 伸縮振動モードのうち高振動数側のバンドが大きな強度を持ち、その振動数が溶媒の付加にともない低波数シフトする点において超臨界水中で得られた結果 (図 1) と類似している。

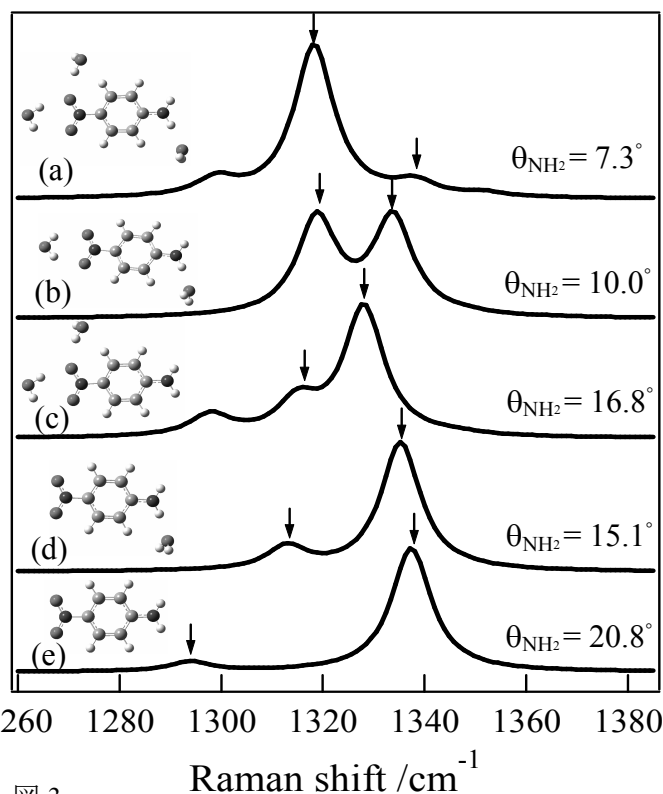


図 3

Gaussian03 によるクラスターのラマンスペクトル計算

講演では計算結果の詳細な議論および NH₂ 伸縮振動モードの観測から超臨界水中における pNA の振動状態に対する局所溶媒効果についても検討した結果を報告する予定である。

【参考文献】

1. H. Oka, O. Kajimoto, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 2535.
2. T Fujisawa, E. Maru, F. Amita, M. Harada, T. Uruga, Y. Kimura in "Water, Steam, and Aqueous Solutions for Electric Power", Kyoto, 2004, pp. 445-454.