

超臨界  $\text{CHF}_3$  中の 1,2-ジクロロエタンの配座異性とラマンスペクトル

(学習院大・理) ○殿岡 真梨子, 仲山 英之, 石井 菊次郎

## 【序論】

超臨界溶液の物理化学的特性を知るためには、溶媒和に関与する溶質・溶媒分子だけでなく、溶媒和に関与しない溶媒分子の状態やダイナミクスを調べることも、溶液の全体像を知る上で重要である。昨年は、少量の 1,2-ジクロロエタン(DCE)を  $\text{CO}_2$  に溶かした系について報告した [1]。DCE 分子には *gauche* 型と *trans* 型の 2 種類の配座異性体が存在し、これらは振動スペクトルにより明瞭に識別できる。そのため、*gauche* および *trans* それぞれの分子の環境に関する情報を得ることが可能である。今回は、 $\text{CO}_2$  を極性溶媒である  $\text{CHF}_3$  に変え、ラマン散乱を用いて超臨界  $\text{CHF}_3$  / DCE 系における溶媒および溶質の分子状態について調べた。

## 【実験】

ラマン測定は、約 0.2 % の 1,2-ジクロロエタンを含む  $\text{CHF}_3$  を高压セルに充填 (16 MPa) し、温度一定で、圧力を段階的に下げつつ行った。設定温度は  $\text{CHF}_3$  の臨界温度 (299.1 K) の 1.01, 1.02, 1.06, 1.08 倍とした。

## 【結果・考察】

得られたスペクトルの一例を Fig. 1 に示す。DCE は濃度が薄いため、そのラマンバンドは  $\text{CHF}_3$  に比べると非常に弱い。今回着目したバンドは、DCE については  $660 \text{ cm}^{-1}$  付近 (*gauche* 分子) と  $760 \text{ cm}^{-1}$  付近 (*trans* 分子) のバンドで、いずれも C-Cl 伸縮に関するものである。  $\text{CHF}_3$  については、 $700 \text{ cm}^{-1}$  付近の  $\text{CF}_3$  全対称変角振動によるバンドである。

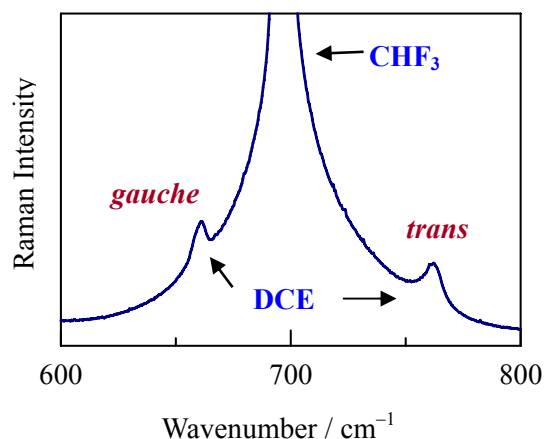


Fig. 1  $\text{CHF}_3$  / DCE 混合試料 ( $x_{\text{DCE}} = 0.002$ ) のラマンスペクトル

$$T_r = T / T_c = 1.02, \quad p = 16.29 \text{ MPa}$$

*gauche* 分子, *trans* 分子および  $\text{CHF}_3$  分子の存在環境に関する情報を得るため、それぞれのバンドのピーク波数およびバンド幅の密度依存性に着目した。ベースラインを差し引いて得られた *gauche* および *trans* 分子のラマンバンドは、無視できない非対称性があった。このため、これらのバンドの解析は作図によって行った。

ピーク波数は、*gauche* 分子, *trans* 分子および  $\text{CHF}_3$  分子のいずれも、高密度になるにつれて低波数シフトした。さらに、異なる温度で測定した結果を比較すると、*gauche* 分子および *trans* 分子では臨界点近傍の温度で局所密度増加の影響が若干観測された。  $\text{CHF}_3$  分子では温度による違いはなく、局所密度増加の影響は見られなかった。

バンド幅の密度依存性を Fig. 2 に示す。た

だし、スリット幅( $1.7\text{ cm}^{-1}$ )の寄与の補正は行っていない。*gauche* 分子のバンド幅は気体で広く、密度依存性が小さい。この結果は、*gauche* 分子の分子内緩和が早いことが原因と考えられる。*trans* 分子では高密度になるにつれてバンド幅は増加する。 $\text{CHF}_3$  分子では密度依存性が小さく、DCE に比べてバンド幅が狭い。*gauche* および *trans* 分子、 $\text{CHF}_3$  分子のいずれのバンド幅も、異なる温度での結果を比較すると、不均一幅によると考えられる盛り上がりが低密度領域で観測された。

DCE の *gauche* 分子および *trans* 分子のバンドの強度比より見積もった *gauche* モル分率の密度依存性を Fig. 3 に示す。高密度になるにつれて超臨界  $\text{CHF}_3$  中の *gauche* 分子の割合は増加した。この傾向は、 $\text{CO}_2$  中と同様であったが、 $\text{CHF}_3$  中の *gauche* モル分率の値は  $\text{CO}_2$  中よりも大きい。このことから、溶媒に極性が存在することにより *gauche* 分子が安定化されると考えられる。

さらに、Onsager モデルによる計算値と比較した。 $\text{CHF}_3$  中の *gauche* モル分率の高密度領域でのなだらかな変化は Onsager モデルの傾向と一致した。しかし、低密度領域での測定値の立ち上がりは急である。 $\text{CO}_2$  中の *gauche* モル分率についても、同様の結果がすでに得られている。ただし、 $\text{CO}_2$  中の方が  $\text{CHF}_3$  中よりもより低密度で急な *gauche* 分子の増加が起こっている。 $\text{CHF}_3$  中および  $\text{CO}_2$  中で観測されたこの低密度領域での *gauche* モル分率の急な増加は、低密度においてさえ、*gauche* 分子の顕著な溶媒和が起こっていることを示唆している。

[1] 殿岡真梨子, 仲山英之, 石井菊次郎, 分子構造総合討論会(東京, 2005), 2P194

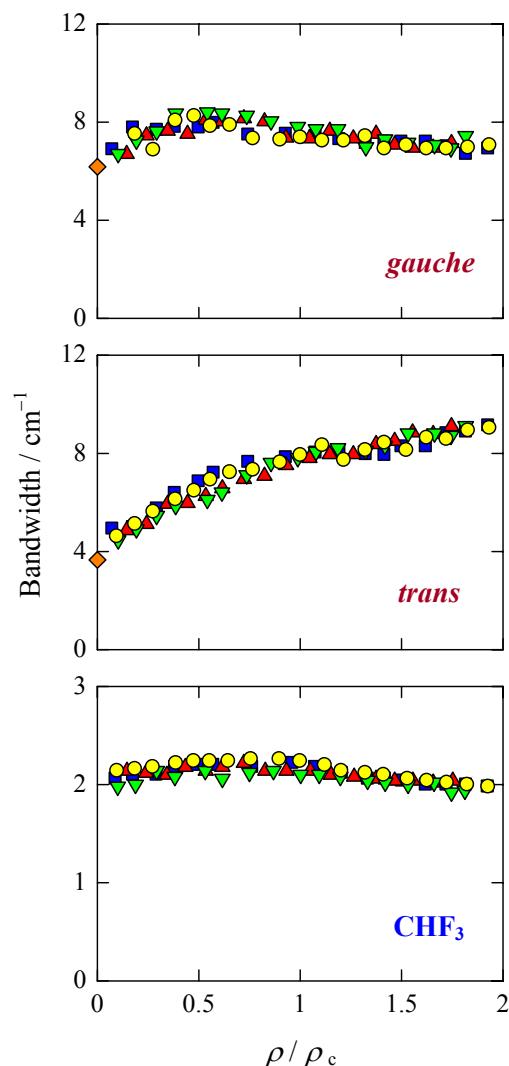


Fig. 2 *gauche* および *trans* 分子,  $\text{CHF}_3$  分子のバンド幅の密度依存性

■ :  $T_r = 1.01$ , ● : 1.02, ▼ : 1.06, ▲ : 1.08.  
◆ : 気体 DCE

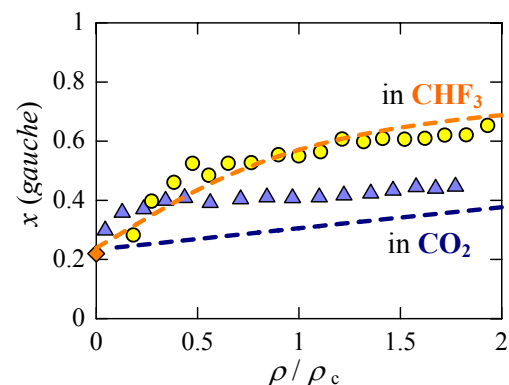


Fig. 3 *gauche* モル分率の密度依存性( $T_r = 1.02$ )

● :  $\text{CHF}_3$  中 (305.1 K), ▲ :  $\text{CO}_2$  中 (310.3 K)  
◆ : 室温における気体 DCE (296 K)  
..... : Onsager モデルによる計算値