

4A13 配座異性体の挙動で見た超臨界流体中の溶媒和 - 1,2-ジクロロエタンを溶質とした2成分系のラマンスペクトル -

(学習院大・理) ○仲山 英之, 殿岡 真梨子, 石井 菊次郎

【序】1,2-ジクロロエタン (DCE) は gauche と trans の2種類の配座異性体を持ち, 異性体比は分子環境に強く依存することが知られている。私たちはこの性質を利用して超臨界流体中の溶媒和について調べている。通常の液体中での DCE の異性体間の平衡に関しては, すでに多くの研究があるが, 超臨界流体中での研究例は見あたらない。私たちは昨年, 溶媒に超臨界 CO₂ を用い, ラマン散乱によって調べた結果を報告した[1]。今回, 極性溶媒 CHF₃ を用いた系について調べたので, 両者の結果を比較して, 超臨界流体中の配座異性体の振る舞いと溶媒和について考察する。なお, DCE/CHF₃ 系の実験や解析に関する詳しい報告は, 本討論会のポスター発表で (3P141) で行う。

【結果と考察】図1は, CO₂ および CHF₃ 中の DCE の gauche 分子と trans 分子のラマン強度比とラマン散乱断面積比から見積もった, gauche モル分率の密度依存性である。試料中の DCE のモル分率は 0.002 である。横軸は, それぞれの溶媒の臨界密度で規格化した密度 ρ_r で示した。また温度は, 溶媒の臨界温度で規格化した温度 T_r で 1.02 である。いずれの系においても, 高密度になるにつれ gauche 分子の割合が増加するが, 低密度領域を除いて CHF₃ 中の方が gauche 分子の割合が多い。

超臨界流体中での両異性体の安定性と静的誘電率 ϵ の関係を調べるために, gauche

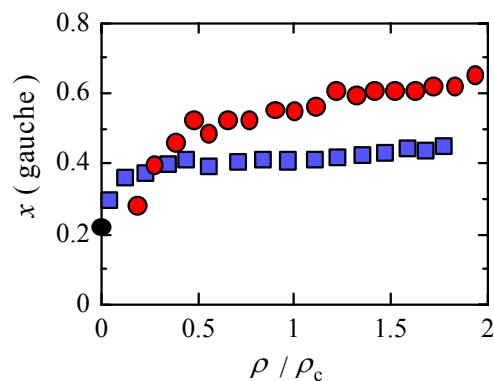


図1 gauche モル分率の密度依存性。
 $T_r=1.02$, ● : CHF₃ 中, ■ : CO₂ 中,
● : 純気体。

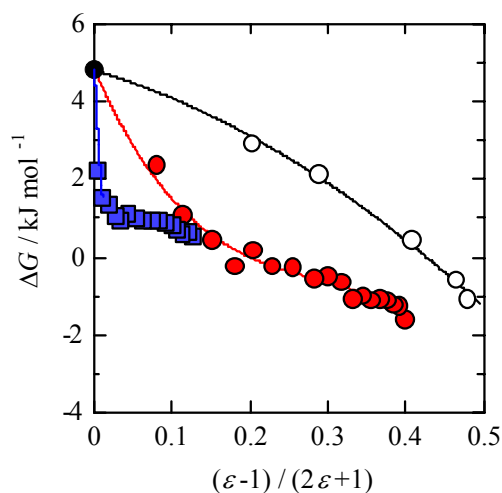


図2 異性体間の自由エネルギー差の Onsager 関数依存性。● : CHF₃ 中, ■ : CO₂ 中, ● : 純気体, ○ : 種々の有機液体中 (Ref. 2)。

分子と trans 分子の存在比から求めた異性体間の自由エネルギー差 $\Delta G (= G(\text{gauche}) - G(\text{trans}))$ の, Onsager 関数 $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ に対するプロットを図2に示した。また, 比較のた

め、純気体における値と、誘電率が異なるいくつかの通常の液体中で測られた値[2]も示した。通常の液体中の値は、溶媒分子の構造が異なるにもかかわらず、Onsager 関数に対してなめらかに変化する。このことは、異性体の安定性を支配している主な要因が、溶質周囲に一様に存在する溶媒の誘電率であることを示唆している。

一方、超臨界流体中の DCE について得られた ΔG は、同じ Onsager 関数の値において、通常の液体中での値より小さい。これは、*gauche* 分子周囲の局所密度増加により実効的な ϵ が高くなっていると考えれば理解できる。注目すべきことは、Onsager 関数の値が 0.1 より小さい領域では極性を持たない CO_2 中の方が、 CHF_3 中より ΔG が小さいことと、Onsager 関数の値が 0 に近い領域で ΔG が急激に変化することである。これらのことは CO_2 中においては誘電率以外にも ΔG を決めている要因があることを示唆している。

図 3 は、 CO_2 および CHF_3 中の *gauche* および *trans* 分子それぞれの C-Cl 伸縮振動について、超臨界流体中の波数 $\nu(\rho)$ と純気体（室温の蒸気圧）の波数 $\nu(\text{gas})$ の差を、 $\nu(\text{gas})$ で規格化し、密度に対してプロットしたものである。いずれの波数も密度増加に対して低波数シフトし、大局的には同程度のシフトを示す。注目すべき点は、静的誘電率の値に大きな差がある CO_2 と CHF_3 中で（それぞれ、 $\rho_r=2$ 近傍で $\epsilon=1.6$ と 7.5）、ほぼ同程度のシフトを示すことである。このことから、C-Cl 伸縮振動の密度変化に伴う波数変化には、DCE 分子周囲の電子分極が主に関係していると考えられる。

さらに注目すべき点は、 CHF_3 中の *gauche* 分子と *trans* 分子の波数変化の傾向に明瞭な

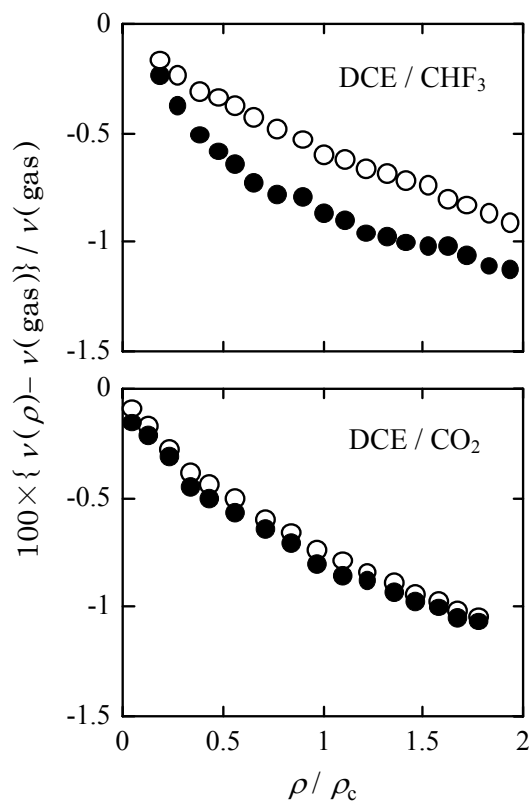


図 3 *gauche* (●) および *trans* (○) 分子の C-Cl 伸縮振動の相対波数の密度依存性。 $T_r=1.02$ 。

差があることである。これは、*gauche* 分子周囲の局所密度増加を示唆する結果であり、先に述べた ΔG の振る舞いから得られた結果と対応している。一方、 CO_2 中の波数変化の傾向は、*gauche* 分子と *trans* 分子で極めて類似しており、 CO_2 中において、両異性体が類似した環境に存在することを示唆している。この結果は、 ΔG の振る舞いと矛盾する。この理解には局所的な相互作用を考慮した考察が必要であると考えている。

[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

[2] K. B. Wiberg et al., *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 9072.