

3D15

時間分解共鳴ラマンで見る超臨界アルコール中の反応中間体の溶媒和

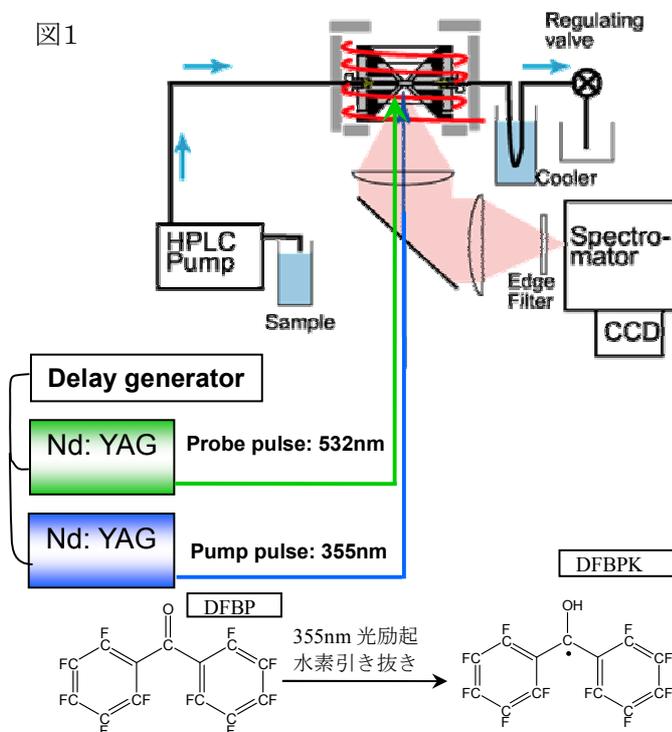
(京大院理^{*}, 京大IIC^{**}) ○藤澤知績^{*}, 伊藤貴紀^{*}, 寺嶋正秀^{*}, 木村佳文^{**}

【序】近年、超臨界アルコールの持つ特異な反応性と高い溶解力を利用し、超臨界アルコールを反応場として用いた新たな反応プロセスの研究開発が盛んに行われてきている。これら超臨界アルコール中で起こる化学反応の詳細を理解するには親分子および中間生成物に関する溶媒効果を *in situ* で見る事が重要である。また特に反応中間体ラジカルについては、溶媒との相互作用によりラマンバンド幅が大きいことが知られており[1]、温度圧力による溶質-溶媒相互作用の変化がそのラマンスペクトルにどのような効果を与えるかは興味深い課題である。今回、我々は反応系としてデカフルオロベンゾフェノン(DFBP)の光反応を選択し、時間分解共鳴ラマン分光法により超臨界アルコール中での親分子および反応中間体ラジカル(デカフルオロベンゾフェノンケチルラジカル(DFBPK))の構造に対する溶媒効果を観測した。

【実験】

実験装置の概要を図1に示す。流通型高温高压システムには既報の高温高压セル[2]、HPLCポンプおよびバックプレッシャーレギュレーターを用いた。DFBPは紫外光の励起により溶媒から水素引き抜き反応を起こし、DFBPKとなる。その光反応のポンプ光にはNd:YAGレーザーの3倍波355nm(10Hz)を用い、ディレイジェネレーターによりタイミングをとった倍波532nm(10Hz)をプローブ光に用いた。共鳴ラマン散乱光の検出にはサンプル室からの後方散乱光を分光器(30cm)に通し、インテンシファイヤ付き電子冷却型CCDカメラを用いて検出した。溶媒には水素引き抜き反応の効率がよい2-プロパノールを用い、濃度20~30mMの溶液を流速1.5ml/minで流し測定を行った。

図1



【結果と考察】

図2に高压セルを用いて室温、31MPaの条件下で測定された時間分解共鳴ラマンスペクトルを示す。ポンプ光を入れないときに現れるラマンバンドはすべて溶媒(2-プロパノール)によるものである。遅延時間が1 μ sおよび100 μ sにおいて反応中間体ラジカルDFBPKの共鳴ラマンバンドが2つ強く現れる。1274 cm^{-1} のバンドはC-O伸縮振動モードに、また1340 cm^{-1} のバンドはベンゼン環骨格振動モード(C=C伸縮振動モード)に帰属され[3]、これら反応中間体ラジカルの共鳴ラマンバンドは数十ミリ秒で減衰する。室温から超臨界温度250度まで温度を上昇させ、密度にして2.9 ρ_c から1.7 ρ_c まで変化させたときのDFBPKのC-OおよびC=C伸縮振動モードの変化を図3に示す。(a)C-Oおよび(b)C=C伸縮振動モードはともに温度上昇(密度減少)により低振動数側にシフトし、バンド幅は増大した。

C=C伸縮振動モードの低振動シフトは約4 cm^{-1} である。M.I.Cabacoらはヘキサフルオロベンゼンの環呼吸振動が室温から超臨界温度360度までの温度変化(密度変化にして2.8 ρ_c から1.7 ρ_c)により約3 cm^{-1} 低振動数側にシフトすることを観測したが[4]、彼らの結果とシフト方向およびシフト量ともによく一致している。こ

のことは DFBPK のベンゼン環骨格の構造変化がヘキサフルオロベンゼンのそれと近いと考えられ、不対電子と関連した特殊な構造変化がないことを意味する。また一般的に密度の減少によるベンゼン環骨格振動の低振動数シフトは溶質-溶媒間の斥力的な相互作用が弱くなったためだと考えられる。

C-O 伸縮振動モードの密度減少に伴う振動数シフトも C=C 伸縮振動モードと同様に約 4 cm^{-1} である。しかし、この振動モードの場合、OH 基と溶媒との水素結合の変化が C-O 結合の構造変化と関わっていると考えられる。同じ条件で測定したベンズヒドロールの C-O 伸縮振動モードの振動数変化が $1\sim 2\text{ cm}^{-1}$ であることを考慮すると、反応中間体ラジカル DFBPK の C-O 結合次数は溶媒との水素結合状態によって変化しやすいことを示唆する。

バンド幅は C-O, C=C 伸縮振動モードともに温度上昇(密度減少)による約 1.5~2 倍のブロードニングが観測された。このことは密度減少による不均一幅の減少よりも温度上昇による構造の熱揺らぎの増大がおこったことを示している。DFBPK のラマンバンド幅は一般的に見て広い(C-O, C=C 伸縮振動モードともに $15\sim 25\text{ cm}^{-1}$)。これは DFBPK の構造が溶媒との相互作用や熱によって揺らぎやすいといった短寿命ラジカルの特徴を反映するものであると考えられる。

講演においては DFBP、ベンゾフェノン、デカフルオロベンズヒドロールなどの安定分子の参照測定の結果を踏まえて、超臨界アルコール中における安定分子および短寿命反応中間体の溶媒和について総合的な議論を展開する。

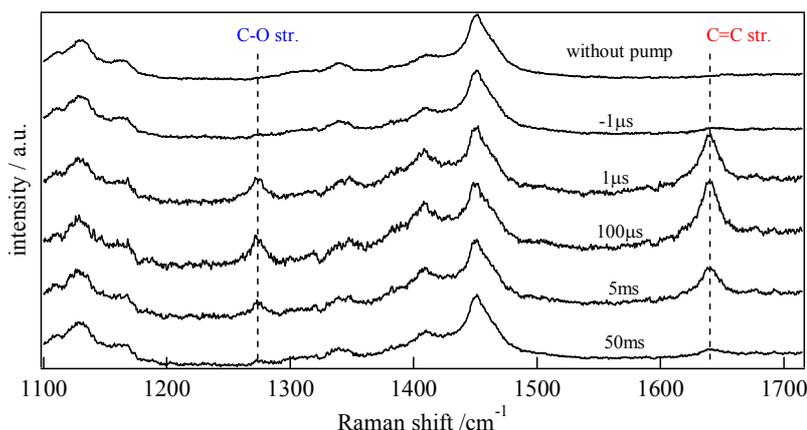


図 2: 時間分解共鳴ラマンスペクトル (31MPa、室温)

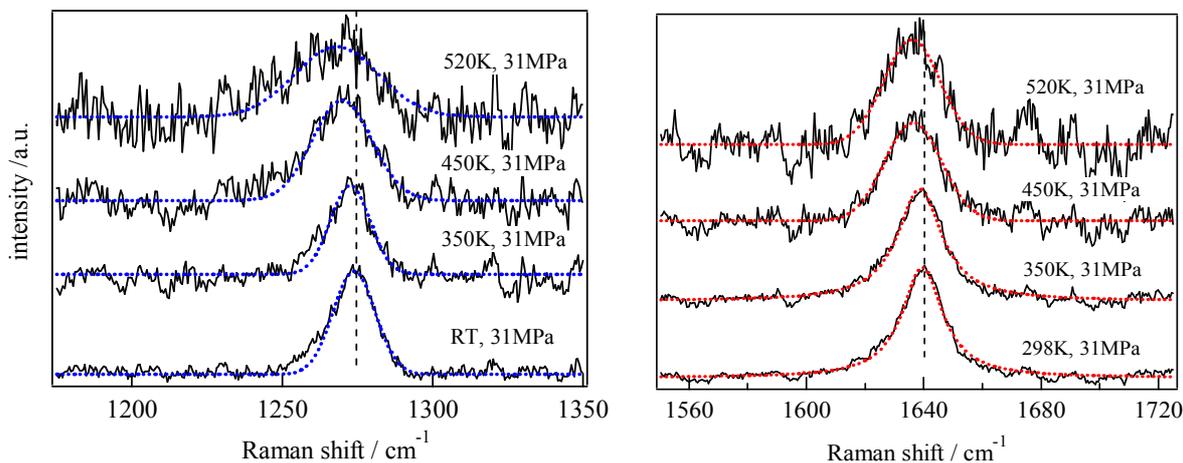


図 3: DFBPK の C-O および C=C 伸縮振動モードの高圧下における温度(密度)変化

参考文献

- [1] M. Terazima and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 7891.
- [2] Kimura, Y.; Amita, F.; Fujisawa, T. *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **2006**, *16*, 87.
- [3] Anandhi, R.; Umopathy, S.; *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 331.
- [4] M. I. Cabaco, M. Besnard, T. Tassaing, Y. Danten, *J. Mol. Liq.*, **2006**, *125*, 100.