

超臨界水中におけるシアノナフトール系のプロトン移動過程の研究

(京都大院・理) ○小林 一成, 寺嶋 正秀, 木村 佳文

【序】プロトン移動過程は様々な化学反応に関与する最も基本的な過程の一つであり、これまで実験的、理論的に多様な観点から研究が行われてきた[1]。このようなプロトン移動過程が、超臨界水や超臨界アルコールといった水素結合性を持つ超臨界流体中でどのように進行するかは非常に興味深い問題であるが、これまでにほとんど研究されていない。水素結合性の超臨界流体は新しい化学反応の発展を可能にする溶媒であり、さらなる応用のためにもより一層の研究が必要である。先駆的な研究として超臨界水中での2-ナフトールのプロトン移動の研究が存在するが[2]、プロトン移動のダイナミクスに関してはほとんど言及されていない。本研究では、光励起状態で強い酸性を示すシアノナフトール系の化合物を用い、時間分解蛍光測定によって超臨界水中でのプロトン移動過程の研究を行った。5-シアノ-2-ナフトール(5CN2、図1参照)の光励起後の反応スキームを図2に示す。5CN2は基底状態では、ROH型で存在するが、光励起状態では酸性度が高くなり、水中ではもっぱらRO⁻型に解離する[3] (図2参照)。ところがシクロヘキサンなどでの無極性溶媒では解離せずにROH型のまま励起状態から緩和する。我々は、常温常圧の水から超臨界状態の水へと温度・密度を変化させ、励起状態ダイナミクスの変化を観測した。

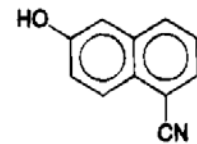


図1 5CN2の構造式

【実験】チタンサファイアの再生増幅器レーザー(Spectra Physics, Spitfire-Pro Xp)からの3倍波(267nm)で光励起した後の時間分解蛍光を、ストリークカメラを用いて測定した。各時間におけるゲートパルスの蛍光像は、光の群速度分散とカメラの感度を適切に補正して見積もり補正を行った。システムの応答関数はおおよそ22psであった。測定には既報の高温高压システムを用いた[4]。5CN2は文献に従って合成・精製を行った[3,5]。この5CN2を溶解させた水溶液の温度と圧力を変化させて時間分解蛍光測定を行った。温度変化は39MPaで室温から400°Cまで、圧力変化は400°Cで39MPaから23MPaまで測定した。

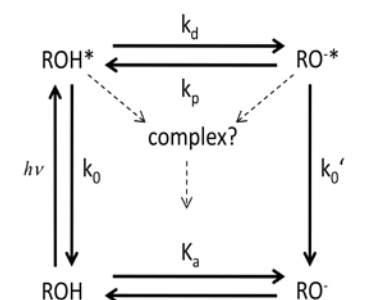


図2 5CN2の反応スキーム

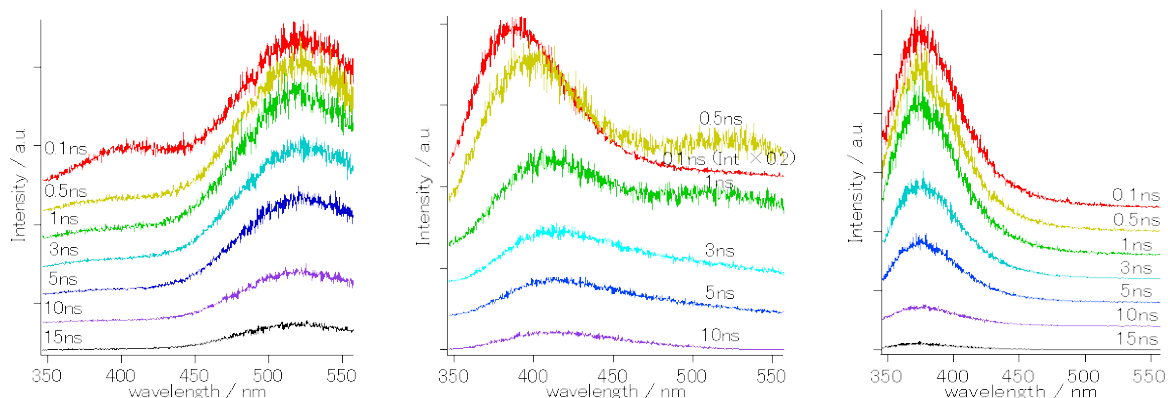


図3 ストリークカメラによって得られた蛍光スペクトルの時間変化

左から常温常圧、350°C・39MPa、400°C・23MPaでの蛍光スペクトルの時間変化を示す。

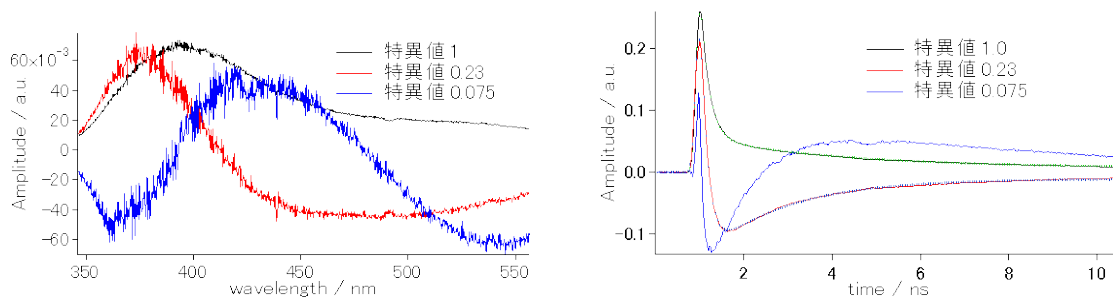


図4 350°C39MPaでのスペクトルをSVD解析した波長スペクトル(左)と時間スペクトル(右)

【結果と考察】異なる温度、圧力条件下での典型的な蛍光スペクトルの時間変化を図3に示す。常温常圧では400nm付近の蛍光が急速に減少し、530nm付近の蛍光の減衰速度は遅いことが分かる。400nm付近に蛍光を示すROH型が素早くプロトン移動を起こして530nm付近に蛍光を示すRO⁻型になり、その後寿命によって減衰していくことに対応する[3]。一方、400°C23MPaでは530nm付近にはほとんど蛍光は見られず、400nm付近にのみ蛍光が観測され、溶媒へのプロトン移動がほとんど起こっていないことがわかる。中間領域の密度、温度である350°C・39MPaでは、さらに複雑なダイナミクスが観測された。光励起直後はもっぱらROH型由来の蛍光が観測されるが、時間の経過とともにRO⁻型由来の蛍光が観測され、さらに430nm付近にピークをもつ第三の成分が観測された。

これらのスペクトルダイナミクスを定量的に解析するために、特異値分解(SVD)を行い、時間分解蛍光スペクトルを特徴的な波長スペクトルとその時間変化に分割した。その結果、常温常圧付近と高温低圧側では、特異値の大きなスペクトル成分は二つであり、ROH型とRO⁻型のダイナミクスで記述されることが明らかとなった。一方で、中間温度圧力領域では、図4に示すように少なくとも第3成分まで含めた解析が必要となることがわかった。この第三成分については現在帰属ができていないが、プロトンとRO⁻型のコンタクトイオンペアの可能性もある。

SVD分割で得られたスペクトルの時間変化から、その初期減衰速度をもとめ、そこからROH型のプロトン解離速度を見積もった結果が図5である。このグラフから密度の増加に従って時定数が短くなっていることが分かる。これは励起状態から基底状態への緩和や励起状態でのプロトン移動が溶媒の密度、つまりは水素結合の度合いに大きく依存しており、溶媒間の水素結合が強ければ強いほどプロトン移動が起りやすくなるということを示していると考えられる。解析の詳細は講演で述べる。

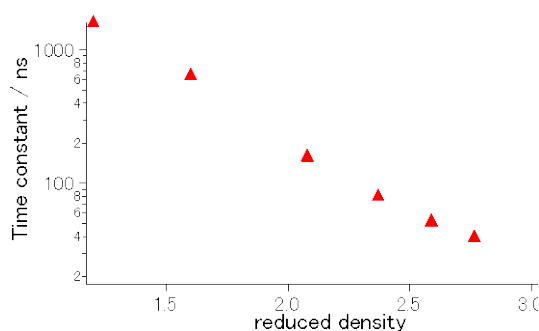


図5 換算密度に対する寿命のプロット
2指数関数で最適化したものは速い要素だけを載せた

【謝辞】5CN2の合成の際、京都大学工学研究科の俣野准教授、藤田氏、斉藤氏には大変お世話になりました。ここに謝意を表します。また本研究は島津財団研究助成の補助によりおこなった。

参考文献

- [1] “Hydrogen-Transfer Reactions” edited by J. T. Hynes, J. P. Klinman, H. -H. Limbach, and R. L. Schowen 2006
- [2] E. T. Ryan, T. Xiang, K. P. Johnston, and M. A. Fox 1996 *J. Phys. Chem.*, **100**, 9395
- [3] L. M. Tolbert and J. E. Haubrich 1994 *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10593
- [4] Fujisawa T, Terazima M, and Kimura Y 2008 *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5515.
- [5] E. T. Sabourin and A. Onopchenko 1983 *J. Org. Chem.*, **48**, 5135