

**超臨界アルコール中での
5,8-ジシアノ-2-ナフトールの励起状態プロトン移動反応**

¹同志社大院理工, ²同志社大理工

○木村佳文^{1,2}, 藤井香里¹, 柴山真沙希², 八坂能朗², 上野正勝²

**Excited State Proton Transfer Reaction of
5,8-Dicyano-2-naphthol in Supercritical Alcohols**

○Yoshifumi Kimura^{1,2}, Kaori Fujii,¹ Masaki Shibayama,² Yoshiro Yasaka², Masakatsu Ueno²
¹ Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University, Japan
² Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Japan

【Abstract】 Excited state proton transfer of 5,8-dicyano-2-naphthol (DCN2) has been measured in various alcohols and in methanol at high temperature and high pressure by time resolved fluorescence spectroscopy. Proton transfer rate was determined by the rise of the fluorescence from the anionic form or the decay of the fluorescence of the normal form. With increasing the temperature of methanol from RT at 30 MPa, PT was observed up to 240 °C, and PT did not occur above 250 °C. The PT rate was found to be correlated with the E_N^T value of alcohols and methanol under high temperature and high pressure.

【序】 水素結合性の超臨界流体中における溶質溶媒分子間の水素結合が、化学反応にどのような効果を与えるかは非常に興味深い。これらの溶質溶媒の水素結合がもっとも直接的に反応に影響を及ぼす系として、プロトン移動反応過程が挙げられる。残念ながらこれまで水素結合性の超臨界流体中で分子間のプロトン移動ダイナミクスを直接研究した例はそれほど多くない。1990年代に Johnston のグループが 2-ナフトールの測定を超臨界水中で行ったのが最初の研究である[1,2]。そこでは速度論の詳細はあまり議論されなかった。その後、我々の研究グループは 5CN2 を反応分子として時間分解蛍光測定により超臨界水中でのプロトン移動ダイナミクスを明らかにした[3]。その結果、超臨界状態ではこれまで見られなかった会合状態が観測され、また溶媒分子間の水素結合数が 0.6 以下では反応が進まないことが明らかとなった。しかしながら 5CN2 の励起状態における酸性度がそれほど高くないため、超臨界アルコールでの測定は困難であった。そこで本研究ではより酸性度の高い DCN2 をプローブ分子として用いることにより、超臨界メタノール中でのプロトン移動過程を明らかにすることを目指した。

【実験】 DCN2 は既報の方法にしたがって合成を行った[4]。超臨界流体中の結果と比較するために直鎖アルコールの炭素数を変えて測定を行った。また高温高压のメタノール中での測定には既報のセルを用いて、30MPa、250°C の条件まで測定を行った。時間分解蛍光測定は、チタンサファイアアンプ+OPA の組み合わせから 370 nm の励起光(ca. 120 fs FWHM)を発生し、ストリークカメラにより時間分解蛍光を測定した。メタノールの臨界温度ならびに臨界圧力はそれぞれ 240 °C, 8.1 MPa である。また Richardt 色素の吸収の測定から高温高压のメタノールの E_N^T 値を決定した。

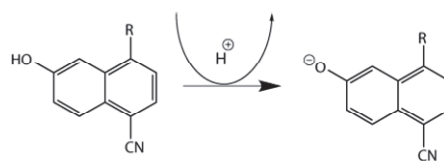


Fig. 1. Reaction Scheme of cyanonaphtols.
R=H, 5-cyano-2-naphthol (5CN2)
R=CH, 5,8-dicyano-2-naphthol (DCN2)

【結果・考察】 Fig.2 にメタノール中での DCN2 の時間分解蛍光スペクトルを示す。励起直後は高振動数側のプロトン移動を行っていない励起状態 ROH* に由来する蛍光バンドが強く観測されるが、時間の経過とともに励起状態におけるプロトン移動が進行し、RO⁻* に由来する蛍光バンドが観測されるようになる。これらのバンドをそれぞれ log-Normal 関数でフィットし、その積分強度の時間依存性をプロットしたのが Fig.3 である。Fig. 3 に示されるように、ROH* の初期の減衰と RO⁻* の増加がきれいに相関しており、これらの時間変化を共通の時定数をもった二指数関数で最適化をおこなって、励起状態におけるプロトン移動の速度定数を決定した。高温・高圧アルコール中でも同じような変化が観測されたが、励起光の散乱光が強く入ってしまい、RO⁻* の蛍光バンドがうまくフィットできなかったため、ROH* の速いほうの減衰成分で速度定数を決定した。

Fig. 4 にこのようにして決定した速度定数と E_T^N との相関を示す。 E_T^N はベタイン色素のソルバトクロミズムから決定した溶媒パラメーターであり、溶媒の極性と水素結合供与性の両方を合わせた指標であるといわれている。直鎖アルコール中での結果は、この E_T^N と直線的な相関を示しており、生成物の安定性が反応をコントロールしている可能性を示している。同じプロットにメタノールで温度を上昇させたときの結果も同様に示している。メタノール中では 250°C 以上ではアニオン体の蛍光が観測されず、ノーマル体の指数関数的な減衰が見られた。そこまでの温度依存性を直鎖アルコール中での結果と比較すると、温度変化が大きいにも関わらず、比較的よい相関を示していることがわかる。講演では他の水素結合性のパラメーターとの相関なども含めて議論を行う予定である。

【参考文献】

DCN2 の合成においては新潟大学の春日氏および俣野教授にお世話になりました。ここに謝意を表します。この研究は科研費 (No. 15K05399) のサポートによって行われました。

【参考文献】

- [1] S. Green, T. Xiang, K. P. Johnston, M. A. Fox, *J. Phys. Chem.* **99**, 13787 (1995).
- [2] E.T. Ryan, T. Xiang, K. P. Johnston, M. A. Fox, *J. Phys. Chem.* **100**, 9395 (1996).
- [3] I. Kobayashi, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 1043 (2012).
- [4] L. M. Tolbert, J. E. Haubrich, *J. Am. Chem. Soc.* **166**, 10593 (1994).

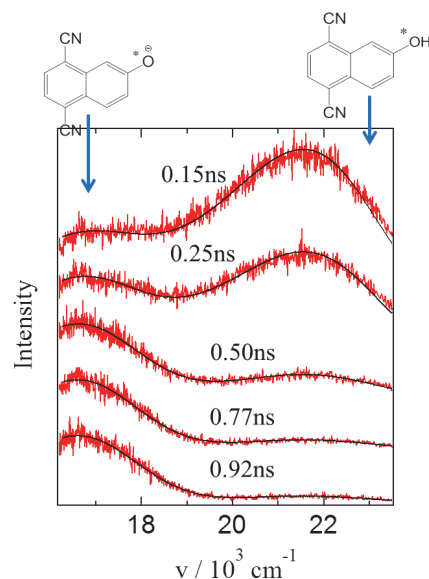


Fig. 2. Time resolved fluorescence spectra of DCN2 in methanol.

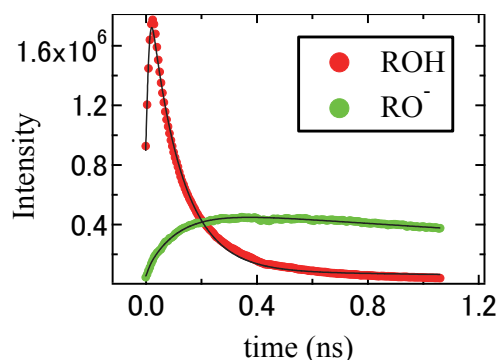


Fig. 3. Time profile of each component for DCN2 in methanol after the spectral decomposition.

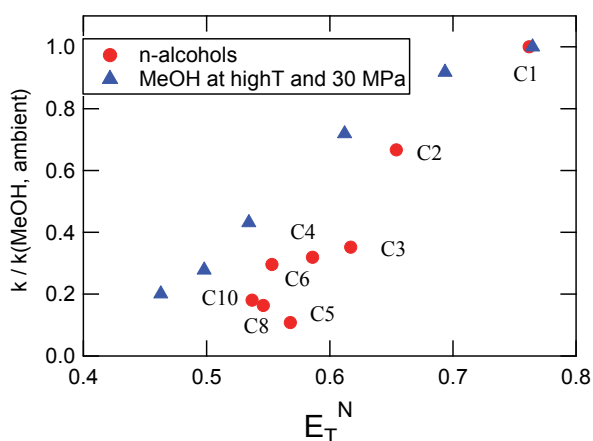


Fig. 4. Comparison between the PT rate and E_T^N value.