

超臨界アルコール中での励起状態プロトン移動の測定と 拡散反応モデルに基づく解析

¹同志社大院 理工, ²同志社大 理工

○藤井香里¹, 荒巻愛², 木村佳文^{1,2}

Excited state proton transfer in supercritical alcohol assessed by diffusional model analysis

○Kaori Fujii¹, Megumi Aramaki², Yoshifumi Kimura^{1,2}

¹ Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,
Doshisha Univ., Japan

² Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science and Engineering,
Doshisha Univ., Japan

【Abstract】

Excited state proton transfer (ESPT) dynamics of 5, 8-dicyano-2-naphthol (DCN2) is assessed by measuring the time-resolved fluorescence spectrum in high-temperature and high-pressure methanol including supercritical states. Spectrum measurements were conducted along 30 MPa isobar between 294 K and 543 K. Up to at 513 K and 30 MPa, fluorescence from ROH* and RO⁻* were observed, indicating DCN2 undergoes PT reaction. We analyzed the time-profile of fluorescence intensity by considering the association process to generate ROH* from RO⁻* \cdots H⁺ because of the fast diffusion process under high-temperatures. The PT rate constants of DCN2 under various thermal conditions have a linear correlation with the hydrogen bonding basicity (β) of alcohols; the PT rate decreases with increasing β value.

【序】

温度、圧力がともに臨界点以上の超臨界状態では、圧力の微小な変化によって流体の密度が大きく変化する。そのため特に水やアルコールなどの水素結合性の溶媒においては、臨界密度付近で特異な溶質・溶媒水素結合が観測されてきた。我々は分子間に形成される水素結合の影響が最もよく反映されると予想されるプロトン移動 (PT) 反応に着目し、超臨界流体中での溶質分子の PT 反応ダイナミクスに着目し研究を進めてきた。超臨界水中での 5-シアノ-2-ナフトール (5CN2) の時間分解蛍光スペクトルの測定から PT ダイナミクスを評価したところ、臨界点付近で溶質・溶媒間水素結合に由来する特異な PT 反応中間体が観測された[1]。このような分子種が他の水素結合性の超臨界流体においても観測されるのかということは興味深い。そこで今回溶質分子として、5CN2 よりも酸性度の高い 5,8-ジシアノ-2-ナフトール (DCN2、Figure 1 参照)を用い、超臨界状態をふくむ高温・高圧メタノール中での時間分解蛍光スペクトルの測定より、PT ダイナミクスを評価した。その結果、特異な中間体は観測されなかったものの、PT 反応速度を拡散による戻り反応 (RO⁻* \cdots H⁺ \rightarrow ROH*)を考慮した上で速度論的な解析を行ったところ酸解離定数や速度定数について溶媒の水素結合性と興味深い相関が得られたので報告する。

【実験方法】

時間分解蛍光スペクトルの測定には、Ti: Sapphire レーザーからの 800 nm の光を光パラメトリック増幅器、BBO 結晶を用いて 370 nm に変換し、DCN2 の励起光とした。高温・高圧下での測定には、温度、圧力を制御するための特殊なセルを用い、30 MPa で 294 K~543 K の間で測定を行った。試料からの蛍光はストリークカメラを用いて検

出した。常温・常圧の *n*-アルコールを用いて測定も行い、溶媒の極性、水素結合性の観点から結果を比較した。

【結果・考察】

Figure 1 に 373 K、30 MPa における DCN2 の時間分解蛍光スペクトルを示す。光励起直後、高周波数側 (短波長) の ROH* 体が出現し、時間の経過に伴って低周波数 (長波長) 側に現れる RO⁻* 体の蛍光強度が大きくなる。温度が上昇すると、RO⁻* 体の蛍光強度が小さくなることから温度上昇に伴って PT 反応の収率が小さくなることが予想される。これらの時間分解蛍光スペクトルを Log-Normal 関数でフィットし、スペクトルを分割することで各成分 (ROH* 体、RO⁻* 体) の時間変化を抽出した。

高温下では分子の拡散速度が大きくなることから、プロトン解離後に生じるイオン対 RO⁻*...H⁺ からの戻り反応も考慮する必要がある。そこで、*k_a* で表される戻り反応過程をふくめた反応スキーム (Figure 2 参照) をもとに以下の速度式(1)-(3)を考え、各成分 *i* の存在確率 *p(i, t)* が時間変化する様子、すなわち成分 *i* の濃度の経時変化を、プログラムを用いて計算した[2]。

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\text{ROH}^*, t) = -(k'_{\text{nr}} + k_{\text{d}})p(\text{ROH}^*, t) + 4\pi \int \frac{\delta(r-a)}{4\pi a^2} k_{\text{a}} p(\text{RO}^{-*}, t) r^2 dr \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\text{RO}^{-*}, t) = \angle p(\text{RO}^{-*}, t) - k_{\text{nr}} p(\text{RO}^{-*}, t) + \frac{\delta(r-a)}{4\pi a^2} \{k_{\text{d}} p(\text{ROH}^*, t) - k_{\text{a}} p(\text{RO}^{-*}, t)\} \quad (2)$$

$$\angle \equiv r^{-2} \frac{\partial}{\partial r} D r^2 e^{-V(r)} \frac{\partial}{\partial r} e^{-V(r)} \quad (3)$$

上式において、*a* は接触半径を表す。式(1)、(2)は反応分子種同士が拡散により分子間距離 *r* = *a* となると反応が進行し濃度が変化することを表している。RO⁻*...H⁺ から拡散により RO⁻* 体が生成する過程はイオン対に働くクーロン力の下での拡散方程式に従い、(2) 式の右辺第 1 項、(3) 式で表される (*D* はイオンの相互拡散係数)。速度式の計算に必要な拡散係数などの物理化学的パラメータは文献値を用いて内挿または数値的に計算して決定した。シミュレーションの結果得られた *p(i, t)* の時間変化の一例 (373 K、30 MPa) を Figure 2 に示す。

Figure 3 は得られた PT 反応速度定数と、溶媒の水素結合受容能 (β) との相関である。分子の拡散過程の異なる高温・高圧の C₁OH、常温・常圧の C_{*n*}OH とともに溶媒の水素結合受容能と PT 反応速度は良い相関を示し、高温・高圧条件における溶媒と環境の違いに関わらず、溶媒の静的なパラメータと PT 反応速度が良い相関を示すことがわかった。

【参考文献】

- [1] Fujisawa et. al., *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 5515-5526.
 [2] Solntsev et. al., *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 6984-6997

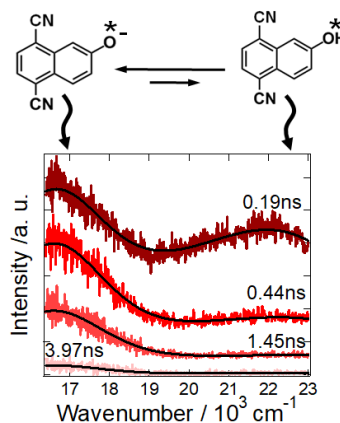


Figure 1 Time-resolved fluorescence spectrum of DCN2 in C₁OH at 373 K and 30 MPa.

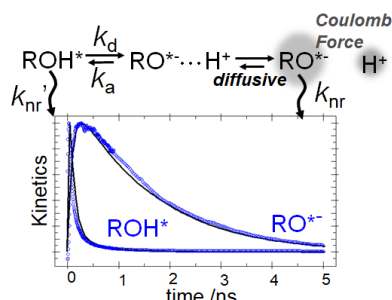


Figure 2 PT scheme considering the diffusion process in the coulomb potential fields. The blue markers represent the experimentally obtained time profile, and the black line shows the result of the simulation.

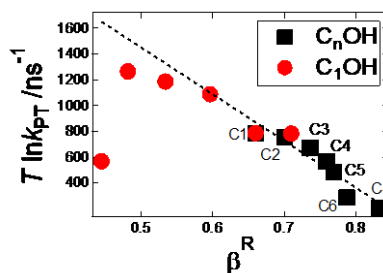


Figure 3 Correlation of PT rate constants of DCN2 in C₁OH under various thermal conditions (red circle) and C_{*n*}OH under ambient conditions (green cube) against β^R (β assessed by Raman spectroscopy)