

4P089 光音響分光法によるシアノフェノール類の励起状態プロトン移動反応の研究

(群馬大工) 金子 茂夫, 塩原 悟, 吉原 利忠, 飛田 成史

【序】水中におけるフェノール及びシアノフェノールの励起状態プロトン移動反応について研究してきた。時間分解けい光分光法に基づく実験からは、水中における *o*-シアノフェノールの励起状態プロトン解離反応が約 15ps で起こることがわかっている。今回、光熱分光法の一つである光音響分光法を用いてフェノール類の励起状態プロトン解離反応に伴う体積変化を測定し、けい光分光法では観測の困難な分子についてもプロトン解離反応を見出した。

【実験】光音響分光装置は、励起光源として、Nd³⁺:YAG レーザーの第四高調波(266nm, 6ns)を用いた。光音響信号は圧電素子(Panametrics V103; 1MHz)を用いて検出し、高速プリアンプ(Panametrics 5676; 40dB)で増幅後、デジタルオシロスコープに取りこみ、解析を行った。光熱変換標準試料は、重クロム酸ナトリウム(Na₂Cr₂O₇)を用いた。溶液は硫酸により pH の調整を行い、pH が約 4 になるように調整した。

【体積変化の解析法】光音響信号強度(H)は、試料溶液中を通過するレーザービームの幅によって決まる heat integration time 内に起こる 2 種類の体積変化過程からなる。

$$H = k'(\Delta V_{th} + \Delta V_r) \quad (1)$$

ここで、 k' は装置定数、 V_{th} は励起分子の無放射失活過程によって生じた溶媒への熱放出による溶媒の体積変化、 V_r は励起分子による反応前後の系の体積変化を示す。 V_{th} は熱力学的パラメータに依存し、次式で表される。

$$\Delta V_{th} = \alpha \left(\frac{\beta}{C_p \rho} \right) E_\lambda \quad (2)$$

ここで、 α , β , C_p , ρ , E_λ は、それぞれ、速い熱放出の割合、溶媒の熱膨張係数、溶媒の定圧比熱、溶媒の密度、励起光子エネルギーを示す。

293K における標準試料($\alpha = 1$, $\Delta V_r = 0$)の光音響信号(H^R)は、以下の式によって表すことができる。

$$H_{293}^R = k \Delta V_{th} = k \alpha \left(\frac{\beta}{C_p \rho} \right) E_\lambda \quad (3)$$

277K における試料の光音響信号(H_{277}^S)は、277K における水の熱膨張率 β が0になるため、次式で表すことができる。

$$H_{277}^S = k \Delta V_r \quad (4)$$

化学反応に伴う系の体積変化は、(3)式と(4)式により次式で表される。

$$\Delta V_r = \frac{H_{277}^S}{H_{293}^R} \left(\frac{\beta}{C_p \rho} \right) E_\lambda \quad (5)$$

(5)式より、体積変化 V_r (ml Einstein⁻¹)は室温における光熱標準試料の光音響信号(H_{293}^R)と 277K における試料の光音響信号(H_{277}^S)の強度比から求められる。

【結果】 Figure 1 に、水溶液中における *o*-, *m*-, *p*-シアノフェノール(*o*-CNOH, *m*-CNOH, *p*-CNOH)の吸収、けい光スペクトルを示す。*o*-CNOH のけい光スペクトルは 2 重けい光を示していることから、励起状態でプロトン解離反応していることが分かる。

Table 1 に、各シアノフェノールとそのメトキシ体 (*o*-CNOCH₃, *m*-CNOCH₃, *p*-CNOCH₃)のけい光寿命を示す。各シアノフェノールのけい光寿命は有機溶媒中に比べ、水中において著しく短い。対応するメトキシ体では、パラ体を除いて水中における著しいけい光寿命の減少は見られない。*o*-CNOH の励起状態プロトン解離反応は、けい光寿命の解析結果から約 15ps で起こることが分かった。一方、*m*-CNOH, *p*-CNOH については 2 重けい光が見られないが、各シアノフェノールの脱プロトン体 (*o*-CNO⁻, *m*-CNO⁻, *p*-CNO⁻)のけい光寿命が、それぞれ 34ps, 6ps, 6ps と非常に短いことから、二重けい光の有無で励起状態プロトン解離反応の存在を明確にすることはできない。そこで、光音響分光法を用い励起状態プロトン解離反応について検討を行った。

Figure 2 に水中における 293K, 277K における Na₂Cr₂O₇ および 277K におけるシアノフェノールの光音響信号を示す。光熱変換標準試料である Na₂Cr₂O₇ の 293K における光音響信号(実線)は、(2)式によって与えられる。277K における Na₂Cr₂O₇ の光音響信号(点線)は、水の熱膨張率βが 0 になるため観測されない。一方、277K における *o*-CNOH の光音響信号には、室温における標準試料と逆位相の信号が観測された。277K における試料の光音響信号は、(4)式で与えられる反応に伴う体積変化の項によって表される。このことから *o*-CNOH の励起状態プロトン解離反応は、反応の前後で系の体積を収縮させることを示している。277K における *m*-CNOH の光音響信号についても室温における標準試料と逆位相の信号が観測された。このことから *m*-CNOH においても励起状態プロトン解離反応が起きていることが分かった。

【結論】*m*-CNOH はプロトン解離体のけい光寿命が短いために、けい光スペクトルからは励起状態プロトン解離反応が観測されなかった。しかし、光音響分光法を用いることで *o*-CNOH と同様に、*m*-CNOH についても励起状態プロトン解離反応に伴う体積変化が観測された。

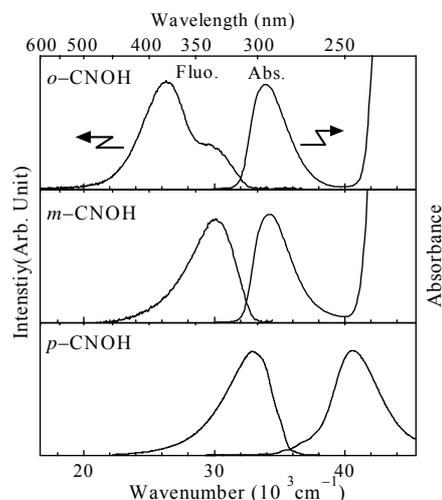


Figure 1 Absorption and fluorescence spectra of *o*-CNOH, *m*-CNOH and *p*-CNOH in aerated H₂O at 293K.

Table 1 Fluorescence lifetime of phenol and anisol derivatives in aqueous solutions at RT.

	τ_f / ns		
	H ₂ O	CH	CH ₃ CN
PhOH	3.1	2.4	6.4
PhOCH ₃	5.0	8.6	7.7
<i>o</i> -CNOH	0.015	3.6	2.1
<i>o</i> -CNOCH ₃	2.0	3.9	2.8
<i>m</i> -CNOH	0.037	4.3	2.7
<i>m</i> -CNOCH ₃	1.4	4.6	3.7
<i>p</i> -CNOH	0.32	5.7	2.7
<i>p</i> -CNOCH ₃	0.87	5.5	6.4

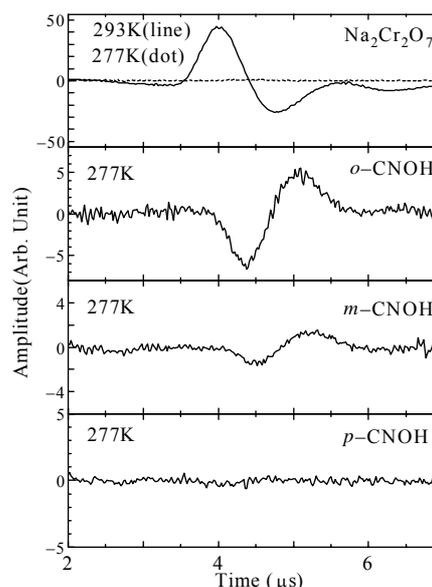


Figure 2 Photoacoustic signal for CNOHs in H₂O (pH 4) at 277K ($\lambda_{exc}=266\text{nm}$).