

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05399

研究課題名(和文) 超臨界水の水素結合受容能・供与能の指標化とプロトン移動反応への適用

研究課題名(英文) Parameterization of hydrogen-bonding donating and accepting abilities of supercritical water and its application to the proton transfer reaction

研究代表者

木村 佳文 (Kimura, Yoshifumi)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：60221925

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ラマン分光法をもちいて水素結合性の超臨界流体、特にメタノール、エタノールならびにこれらのアルコールと水との混合系におけるベンゾフェノン分子のラマンスペクトルを評価し、溶媒の水素結合供与能のパラメータ化をおこなった。また、超臨界状態を含むメタノール中でシアノナフトール分子のプロトン移動反応を時間分解蛍光測定により評価し、拡散律速反応に基づくモデル解析から励起状態におけるプロトン解離の速度ならびに酸解離定数を求め、溶媒の水素結合パラメータとの相関を得ることに成功した。その結果、水素結合性の超臨界流体の反応性に対する理解を進めた。

研究成果の概要(英文)：Raman spectroscopy has been applied to the study of benzophenone in supercritical fluids with hydrogen-bonding ability such as methanol, ethanol, and their mixture with water. Hydrogen bonding donating parameters of these solvent have been determined at various thermodynamic conditions. Proton transfer reaction of cyanonaphthol in methanol under various thermodynamic conditions including supercritical state has been measured by the time-resolved fluorescence measurement. The proton dissociation rate and the acid dissociation constant in the electronic excited state have been determined by the analysis based on the diffusion limited reaction model. Obtained parameters were well correlated with the hydrogen bond accepting parameters of the solvent. As a result we have succeeded in getting more deep insight into the reaction mechanism in supercritical fluids with hydrogen-bonding ability.

研究分野：物理化学

キーワード：超臨界流体 水素結合 超臨界水 超臨界アルコール プロトン移動 時間分解蛍光

### 1. 研究開始当初の背景

超臨界水や超臨界アルコールなどの高温高圧の水素結合性の溶媒が、難分解性物質の酸化や還元あるいは新規ナノ粒子創成など多様な分野へ実用化されることが期待されて久しい。反応容器の腐食などの種々の課題をクリアしつつ、実用化に向けた展開がはかられている一方で、その基礎を支える物理化学的な研究が停滞している。X線構造解析や1H-NMRの化学シフトの解析により超臨界水での水分子間の水素結合の詳細が明らかにされて以来20年ほど経過するが、超臨界水中に溶存している分子と、溶媒である水分子との間の水素結合に関して、我々がこれまでに実験的に得ている情報は、残念ながら超臨界水中での化学反応を理解するのに十分とは言えない状況にある。

研究代表者は超臨界水における溶質・溶媒分子間にかかわる問題を明らかにすべく、高度な分光学的手法を用いて研究を進めてきた。これまでに種々の分光法が適用可能な流通型分光セルの開発に成功し、(1)共鳴ラマン、(2)超高速時間分解蛍光、(3)超高速過渡吸収測定などの分光法を適用し、最も単純な反応である電荷移動反応やプロトン移動反応の詳細を明らかにしてきた。例えば5-シアノ-2-ナフトール(5CN2)のプロトン移動反応を時間分解蛍光により超臨界水中で測定し、超臨界水の密度の違いで反応ダイナミクスが劇的に変化することを明らかにした(Kobayashi et al., J. Phys. Chem. B 116, 1043 (2012))。その結果、プロトン移動のメカニズムが、溶媒の水分子間の水素結合数が0.5を切ったところで大きく変化することが分かった。しかしながら、水分子と溶質分子の水素結合性にかかわる情報が乏しく、その先の解析が十分に進んでいない。

水やアルコールは水素結合の供与体でもあり、受容体でもある。溶媒効果を議論するには両者個々の情報が必要となる。通常の液体では水素結合能のパラメータの代表としてKamletの $\alpha$ (水素結合供与性)と $\beta$ (水素結合受容性)がある。これらのパラメータはソルバトクロミズムを示す色素によって決定されるが、残念ながら色素の分解や難溶性の点から超臨界水でこれらのパラメータは信頼できる形で提供されていない。水素結合性の超臨界流体における水素結合性の指標を信頼できる形で提供することは危急の課題である。

### 2. 研究の目的

近年、研究代表者は溶質分子の振動スペクトルを評価することで、溶媒分子の水素結合能( $\alpha$ および $\beta$ )が決定できることを明らかにしてきた(Kobayashi et al. PCCP, 14, 13676 (2012)など)。例えばp-ニトロアニリン(pNA)のNH<sub>2</sub>伸縮振動の振動数は溶媒の $\beta$ に線形に相関しており、カルボニル化合物のC=O伸縮振動は溶媒の $\alpha$ に相関して変化する。

そこで、本研究では水素結合性の超臨界流体の水素結合供与能( $\alpha$ )と受容能( $\beta$ )を決定し、その有効性を検証することを目的として、以下の研究を進めることを企画した。

#### (A)ラマン分光による水素結合能の評価

pNAのNH<sub>2</sub>伸縮振動やカルボニル化合物のC=O伸縮振動を、超臨界水を含む水素結合性超臨界流体中で非共鳴ラマン分光法により測定し、溶質溶媒分子間の水素結合の温度・密度変化について一般的な尺度を明らかにする

#### (B)時間分解蛍光によるプロトン移動ダイナミクスの評価

水素結合の寄与が最も典型的に現れる反応系としてプロトン移動反応を選択し、既に超臨界水中で測定実績のあるシアノナフトール類のプロトン移動ダイナミクスを、超臨界アルコール中で超高速時間分解蛍光法により測定する。溶媒パラメータとの比較検討を行い、反応メカニズムの一般的な理解を目指す。

以上の2点を目的に実験を進めた。

### 3. 研究の方法

超臨界条件下でのラマン測定には既報(Fujisawa et al., J. Phys. Chem. A, 112, 5515 (2008))の高温高圧セルを一部改良して用いた。圧力シールにはオプティカルフラットと金箔シールを用いているが、オプティカルフラットの作成にあたっては、専用治具を用意し、容易に平面が作成できるように改良した。測定はHPLCポンプと背圧制御弁を用いて、サンプルフローの条件下で行った。ラマンプローブにはNd:YAGレーザーの二倍波を用いて背面散乱光を検出した。

測定対象としたのはベンゾフェノン(BP、図1参照)である。メタノール(MeOH)、エタノール(EtOH)およびそれらの水との混合溶液(水のモル分率 $x = 0.2$ および $0.5$ )を溶媒とした。BPが水に不溶なため、水アルコールの混合系においてBPのC=O伸縮振動を評価することで、水によるラマンシフトの寄与を評価することを考えた。実験にもちいた溶媒の臨界条件を表1に示す。測定は、超臨界

表1 実験にもちいた溶媒の臨界定数

Solvent	MeOH	EtOH
$T_c$ (K)	512.6	513.9
$\rho_c$ (g / cm <sup>3</sup> )	0.28	0.276

Solvent	H <sub>2</sub> O-MeOH	H <sub>2</sub> O-MeOH
	$x = 0.2$	$x = 0.5$
$T_c$ (K)	533.2	565.2
$\rho_c$ (g / cm <sup>3</sup> )	0.286	0.292

Solvent	H <sub>2</sub> O-EtOH	H <sub>2</sub> O-EtOH
	$x = 0.2$	$x = 0.5$
$T_c$ (K)	530.2	556.2
$\rho_c$ (g / cm <sup>3</sup> )	0.281	0.282

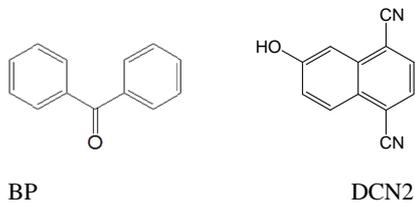


図1 測定対象とした分子の構造

条件を含む種々の温度圧力条件下での測定をおこなった。

プロトン移動反応の測定対象としては図1に示す5,8-ジシアノ-2-ナフトール(DNC2)を用いた。DNC2の水に対する溶解度が低く超臨界条件で時間分解蛍光測定ができなかったため、超臨界メタノールおよび超臨界エタノールでの測定をおこなった。チタンサファイアレーザーのアンプの出力を光パラメトリック増幅器および倍波結晶で波長変換して作成した370 nmのレーザーパルス(120 fs)を励起光源とし、蛍光の検出にはストリークカメラを用いた。測定にはラマン分光で用いたのと同じ形の高圧高温分光セルをもちいた。

#### 4. 研究成果

##### 4.1. ラマン分光法による溶媒の水素結合供与能の評価

図2に超臨界条件を含むメタノール中でBPのラマンスペクトルを測定した結果の一例を示す。1660  $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られるのがBPのC=O伸縮振動に由来するラマンバンドである。常温常圧ではこのバンドは二つに分裂しているが、溶媒の温度を上げ、密度を下げていくと、バンドが一つになり高振動数側にシフトしていく様子が見られる。エタノールや水との混合系においても基本的には同じようなシフトが観測された。このバンドをローレンツ関数の和でフィットし、そのピーク位置を評価した。

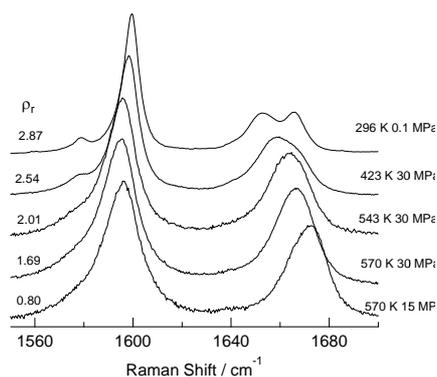


図2 高温高圧のメタノール中におけるBPのラマンスペクトル

図3にC=O伸縮バンドのピーク位置の溶媒の換算密度 $\rho_r(=\rho/\rho_c)$ を示す。ここではメタノールとシクロヘキサンの結果を示す。水素結合を全くしないと考えられるシクロヘ

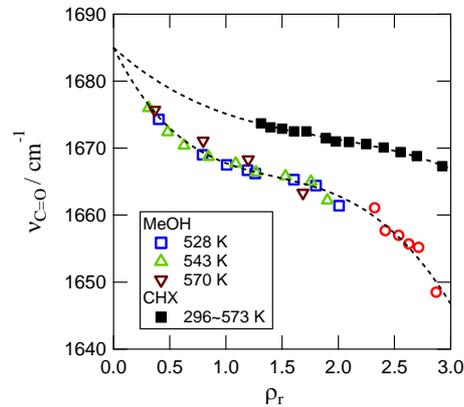


図3 BPのC=O伸縮振動のピーク位置の溶媒の密度依存性(メタノール(MeOH)とシクロヘキサン(CHX)の結果を示す)

キサンの密度の変化に伴って、ピーク位置がシフトしていることがわかる。これは、C=O伸縮振動が溶媒との水素結合だけではなく、溶媒分子のもつ分散力による引力や斥力によってピーク位置が変化しているものと考えられる。そこで純粋な水素結合の寄与を評価するために、同じ換算密度におけるシクロヘキサンのシフトを基準に、そこからの差が水素結合の寄与だと考えた。さらに常温常圧の液体で種々の溶媒中におけるC=O伸縮振動のピーク位置のシクロヘキサン中での値からの差が、溶媒のアクセプター数(AN)と良い線形の相関があるという結果(Fujisawa, et al., *J. Phys. Chem. A*, **112**,1914 (2008))を踏まえて、超臨界メタノール及び超臨界エタノールのANを決定した。

図4に本研究で決定した超臨界メタノールのANの密度依存性を示す。臨界密度付近でのANはおよそ18程度であり、高温高圧の条件下においてもかなりの水素結合供与能を持っていることがわかる。エタノールでもほぼ類似の結果が得られた。これらの結果は論文として報告した。

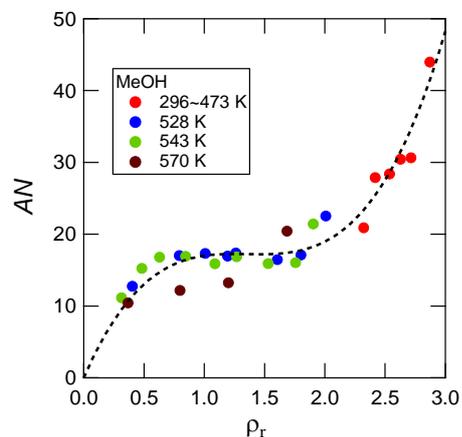


図4 超臨界メタノールのアクセプター数の換算密度依存性。

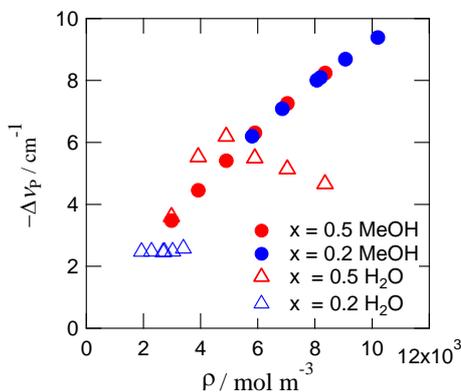


図5 598Kにおける水・メタノールの混合溶媒における、それぞれの溶媒分子のラマンシフトに対する寄与。

水・アルコールの混合溶媒の測定結果に対しては、次のような考察をおこなった。すなわち、混合系において水とアルコールがそれぞれ独立にシフトに寄与していると仮定し、またアルコールによる寄与は、同じモル密度の純粋なアルコール溶媒でみられるシフトと同じであると仮定した。そして、水による寄与は実際に観測されたシフトからアルコールによるシフトを差し引いたもので評価できるとした。このような仮定の下で得られた水およびアルコールによるそれぞれのシフト量をそれぞれのモル濃度に対してプロットした結果を図5に示す。図5の横軸は混合溶媒における水もしくはメタノールのモル濃度であり、縦軸は溶媒のない条件下でのC=O伸縮振動からのシフト量を示す。図中の塗りつぶした記号がメタノールに由来するシフト量であり、白抜き記号が水由来のシフト量である。図に示されるように、溶媒の密度の低い領域では水によるシフト量とアルコールによるシフト量がほぼ同じ程度の大きさを示しているのに対し、溶媒の密度が大きいところでは、水による寄与がメタノールによる寄与に比べて小さくなるのがわかる。すなわち高密度側ではアルコールによる選択的な溶媒和が生じているものと考えられる。同様の傾向がエタノール中でも観測された。現在その詳細を明らかにするために、コンピューターシミュレーションによる評価を進めているところである。

#### 4.2. DNC2のプロトン移動反応と溶媒和パラメータとの相関

図6は高温高压のメタノール中でのDNC2の時間分解蛍光スペクトルを示したものである。励起直後には高エネルギー側にノーマル体(ROH\*)に由来する蛍光スペクトルが観測され、時間の経過とともに低エネルギー側のアニオン体(RO<sup>-\*</sup>)に由来する蛍光スペクトルの強度が強くなり、それが時間とともに減衰していく様子が見られる。すなわち高温高压アルコール中で溶媒和への励起状態プロト

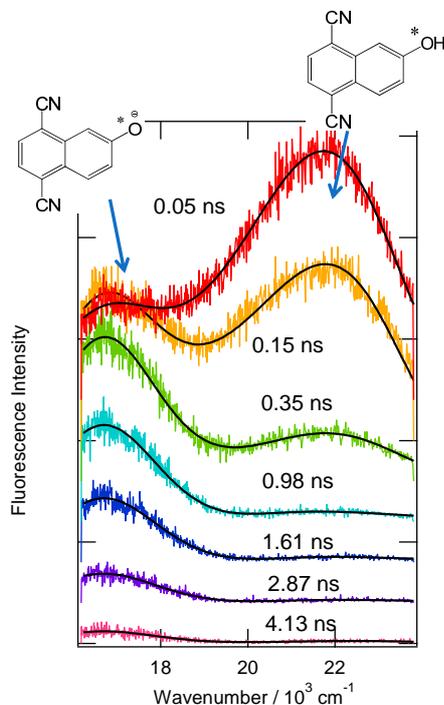
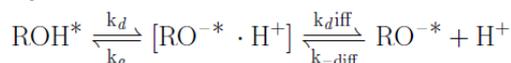


図6 373K,30MPaにおけるメタノール中のDNC2の蛍光スペクトルの時間変化

ン移動が観測された。実験の結果、プロトン移動は513 K, 30MPaまで観測され、それ以上の高温や低密度ではプロトン移動は観測されなかった。

時間分解蛍光スペクトルを成分分割し、それぞれの成分の時間変化を求めた結果を次の拡散律速反応のモデルで解析をおこなった。



この反応モデルでは、プロトン解離および会合がコンタクトコンプレックス内でおこり、コンタクトコンプレックスの解離および生成は拡散律速過程によって支配されている。溶質分子の拡散係数を溶媒の拡散係数の温度・圧力依存性から評価し、溶媒の誘電率の値は文献値を参照して、種々の温度・圧力条件下の各成分の時間変化をシミュレーションにより最適化した。その結果、高温・高压

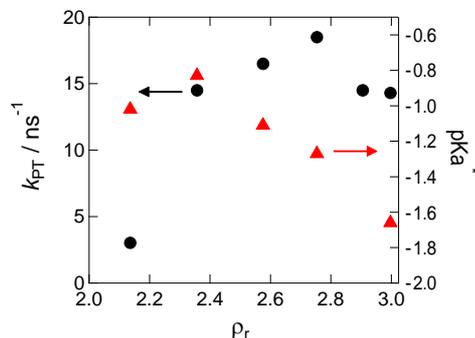


図7 プロトン解離速度ならびに励起状態の酸解離定数の密度変化

メタノール中でのDNC2の酸解離定数ならびにプロトン解離の速度定数  $k_{PT}$  を評価することに成功した。図7にえられた酸解離定数ならびにプロトン解離の速度定数の溶媒密度依存性を示す。図に示されるように密度が下がる(温度が上がる)につれて  $pK_a^*$  の値は上昇し、臨界点近傍まで達するとふたたび大きくなる傾向がみられた。解離の速度定数も同様のふるまいをすることが明らかとなった。

また、*n*-アルコールについて常温常圧で同様の測定をおこない、解離の速度定数を決定した。*n*-アルコールではノーマル体の蛍光スペクトルのピーク位置の時間変化から、溶媒和の緩和時間を評価することにも成功した。溶媒和緩和時間は溶媒の粘度におおむね比例することが明らかとなった。プロトン解離速度は低級アルコールでは溶媒和緩和時間に比べて倍程度おそく、解離プロセスは動的要因よりもむしろエネルギー的な要因によって支配されていることが明らかとなった。

図8に*n*-アルコール中での結果を含むプロトン解離速度定数と溶媒の水素結合供与能との相関を示す。*n*-アルコールの水素結合供与能 $\beta^R$ をここでは *p*-アミノベンゾニトリルの  $\text{HN}_2$  伸縮振動が溶媒の水素結合受容能を反映して変化すると仮定してそのシフト値から決定した(Kobayashi et al., *J. Phys. Chem. B* 116, 1043 (2012))。超臨界メタノールの $\beta^R$ の値は、*p*NAの $\text{NH}_2$ のラマンシフトの値の密度変化(Fujisawa et al., *J. Phys. Chem. A*, 112, 5515 (2008))から決定した。高温高压下のメタノール中での解離速度は異なる温度で測定した結果のため、縦軸には  $T \ln k_{PT}$  の値がプロットしてある。図に示されるように、プロトン移動速度が溶媒の $\beta^R$ 値と非常によい相関を示すことが分かった。すなわち、プロトン移動速度を溶媒和パラメータの関数として表現するという当初の目的を達成することができた。溶媒の水素結合供与能を表す $\alpha$ やAN、あるいは水素結合供与能と極性の指標となる  $E_T$  値などの溶媒パラメータでは高温高压条件下をふくむすべての測定結果の相関をとることが出来なかった。このことは解離プロセスにおいて、溶媒のプロトン受容性が

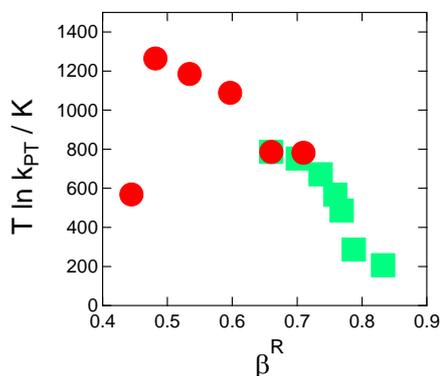


図8 プロトン移動速度と水素受容能との相関

大きな役割を果たしていることを示している。本研究成果については現在論文にまとめているところである。さらに、溶質分子の電子状態計算をすすめ、溶媒和構造との相関を明らかにする検討を進めている。

以上の研究をすすめることにより、水素結合性超臨界流体中での反応性について、その詳細を明らかにするツールの一つを手に入れることができた。残念ながら研究期間内に、超臨界水の水素結合供与能ならびに超臨界水中での反応との相関まで明らかにすることはできなかったが、今後も引き続き実験をすすめることにより、これらの課題も明らかにしていく予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

“Raman Spectroscopic Study on the Acceptor Number of Supercritical Methanol and Ethanol”

Y. Kimura, T. Fukura, Y. Asada, M. Ueno and Y. Yasaka, *J. Mol. Liq.* 査読有 245, 11-16 (2017).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.074>

〔学会発表〕(計 8 件)

「超臨界状態をふくむアルコール中での 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」藤井香里, 八坂能郎, 上野正勝, 木村佳文, 第 40 回溶液化学シンポジウム、姫路、2017.10

「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」木村佳文, 藤井香里, 柴山真沙希, 八坂能郎, 上野正勝, 第 11 回分子科学会、仙台、2017.9

“Excited State Proton Transfer of 5,8-dicyano-2-naphthol in supercritical alcohols”, Kari Fujii, Masaki Shibayama, Yoshiro Yasaka, Masakatsu Ueno, Yoshifumi Kimura, EMLG - JMLG annual meeting 2016, ウィーン、2017.9

「水素結合性の超臨界流体の溶質・溶媒相互作用とプロトン移動反応」木村佳文(招待講演), 分子研研究会「不均一なゆらぎとその周辺の科学: Nishikawa Line から第二臨界点まで」, 岡崎、2017.7

「水-アルコール混合系の超臨界状態における水素結合の検討」福良隆志, 八坂能郎, 上野正勝, 木村佳文, 第 39 回溶液化学シンポジウム, つくば、2016.11

“Raman spectroscopic study on the hydrogen-bonding donating ability of supercritical alcohols and their mixtures with water”, Y. Kimura<sup>1</sup>, T. Fukura, M. Okada, Y. Asada, Y. Yasaka, M. Ueno, EMLG - JMLG annual meeting 2016, ギリシア、2016.9

「ラマン分光法による超臨界流体の水素結合性の評価」, 福良隆志, 麻田有里, 八坂能郎, 上野正勝, 木村佳文, 第 56 回高压討論会, 2015.11.

「超臨界アルコール中における溶質・溶媒間の水素結合のラマン分光法による検討」福良隆志，岡田真紀，八坂能郎，上野正勝，木村佳文，第9回分子科学討論会，2015.9

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

木村 佳文 (KIMURA, Yoshifumi)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：60221925

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

佐藤 啓文 (SATO, hirofumi)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70290905

### (4)研究協力者

福良 隆志 (FUKURA, Takashi)

同志社大学・大学院理工学研究科・院生

麻田 有里 (ASADA, Yuri)

同志社大学・理工学部・学生

藤井 香里 (FUJII, Kaori)

同志社大学・大学院理工学研究科・院生

八坂 能郎 (YASAKA, Yoshiro)

同志社大学・理工学部・助教

上野 正勝 (UENO, Masakatsu)

同志社大学・理工学部・名誉教授