

Title	High pressure studies of dynamic solvent effect on rotational isomerization reaction and rotational reorientation dynamics(Abstract_要旨)
Author(s)	Ito, Naoki
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2002-07-23
URL	http://hdl.handle.net/2433/149558
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名	伊藤直樹
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2560号
学位授与の日付	平成14年7月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	High Pressure Studies of Dynamic Solvent Effect on Rotational Isomerization Reaction and Rotational Reorientation Dynamics. (回転異性化反応と回転再配向運動に対する動的溶媒効果の高圧法による研究)
論文調査委員	(主査) 教授 梶本興亜 教授 原公彦 助教授 百瀬孝昌

論文内容の要旨

溶液中での分子の運動を分子論的に理解することは、溶液物理化学における永年の研究課題となっている。最近のレーザー実験技術の発展に伴って、分子運動の実時間測定が可能になってきている。

溶媒の種類、圧力、温度等の条件により、化学反応や溶媒和といった様々な緩和過程がどのように影響を受けるかは、これまでの多くの研究において、連続流体力学モデルに基づいて溶媒のバルクの物性値を使って予測されてきた。ここでは溶媒分子は溶質分子に比べて十分小さく連続媒体とみなされ、溶質溶媒間の分子的相互作用の詳細は無視される。しかし、実際の分子系では、特に溶質と溶媒の大きさが近い場合、短い時間領域等では、その近似の破れが観測され、具体的な分子的性質に基づいて緩和過程を予測することが必要となっている。

本研究では、“分子内回転を伴う励起状態での異性化反応”と“溶質分子の回転再配向時間”に対する動的溶媒効果を高圧実験によって調べている。ここで、動的溶媒効果とは、溶媒分子との摩擦や衝突に起因するもので、自由エネルギーの変化を意味する静的効果と区別される。高圧実験は、一つの溶媒についてその摩擦(粘性)を連続かつ大幅に変化させることが可能となるので、理論の検証に適した手法である。また、常圧で溶媒の種類を変えて摩擦を変えた場合との比較を行った。

[回転異性化反応に対する動的溶媒効果]

回転異性化反応は、分子内回転とみなせるような大きな構造変化を伴う異性化反応で、溶媒の影響を強く受ける。動的溶媒効果の溶媒・摩擦依存性を調べるためには、静的溶媒効果による活性化エネルギーの変化が小さい系が適している。

2-アルケニルアントラセンは基底状態と S_1 電子励起状態で安定な異性体が入れ替わるため、光励起により異性化反応が開始し、定常蛍光と蛍光寿命の解析から反応速度定数が求められる。また、単結合周りの内部回転による異性化反応のため、従来調べられてきた *trans*-チルベン等と比べて、遷移状態は完全に非双極性で静的な効果は小さく、動的溶媒効果を調べるために適した系として研究が行われてきた。本研究では、2-(2-プロベニル)アントラセン(22PA)の励起状態の異性化反応速度定数を、液相の一連のアルカン溶媒中および超臨界流体中で測定し、溶媒摩擦依存性を調べた。また、高圧法による2-ビニルアントラセン(2VA)の研究や、常圧で溶媒を変えて粘性を変化させた研究との比較を行った。

液相中の反応速度定数 k_f の溶媒粘度依存性は $k_f \propto \eta^{-0.4}$ で表わされ。高圧法による2VAの結果 ($k_f \propto \eta^{-0.2}$) より大きい粘度依存性を示した。また、圧力を変化させて求めた反応速度定数の溶媒粘度依存性は、常圧で溶媒を変えて求められたものよりも大きかったが、クラマース理論の予測 ($k_f \propto \eta^{-1}$) よりも小さかった。この粘度依存性は、摩擦の時間依存性を取り入れた一次元のグローテ・ハインズ理論により、反応障壁の頂上のポテンシャルの曲率と関係付けられる周波数 $\omega_b = 9.6 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$ としたとき、再現された。

超臨界エタン中では溶媒の粘度(圧力)の増加と共に k_f は増加した。溶媒粘度が0.08-0.1 mPa s の付近で溶媒粘度の増加にともなう速度の反転(クラマース反転)が観測された。クラマース反転は22PAでは2VAより低粘度領域で起きていた。

これらの2VAと22PAの異なる挙動は、 w_b の違いによって説明することができた。そして、 w_b の違いは回転異性化に関するモーメントの違いに対応していた。また、クラマース反転が観測されている他の系との比較から、分子の内部自由度の大きくポテンシャル障壁がなだらかな系で、透過係数の極大値が小さく、極大をとる摩擦領域が低摩擦側になる、という傾向が見出された。

[回転再配向運動に対する動的溶媒効果]

溶質の回転再配向運動（又は回転緩和現象）は、溶質の周囲の微視的な溶媒環境における溶質・溶媒分子の相互作用を反映する。蛍光異方性は、 I_{\parallel} , I_{\perp} を励起光に対してそれぞれ平行、垂直に偏光した蛍光の成分、 θ を励起光の偏光方向と蛍光の遷移モーメント間の角度として、 $r(t) = \{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)\} / \{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)\} = \{3\langle \cos^2\theta \rangle - 1\} / 2$ によって定義される量で、励起状態における溶質の遷移モーメントの配向の時間変化についての情報を含む。その変化が溶質の回転運動のみによる場合、平均回転緩和時間 $\langle \tau_R \rangle$ は蛍光異方性緩和から決定される。

励起状態で比較的極性の大きい溶質クマリン153 (C153)と不活性な溶質

-ターフェニル (PTP)均について、一連の直鎖アルコール溶媒および直鎖アルカン溶媒中で時間分解偏光蛍光寿命測定を行い、回転緩和時間の溶媒・圧力依存性を求めた。C153/アルコール溶媒の系でのみ、蛍光異方性は速い緩和成分と遅い緩和成分の二成分が観測されたが、他の系では一成分だった。

$\langle \tau_R \rangle$ を流体力学に基づくストークス・アインシュタイン・デバイ (SED) 則の予測値で割った値 C_{obs} を、溶媒粘度/温度に対してプロットして考察している。アルコール中では溶質の違いと粘度を変える手段の違いが現れるのに対して、アルカン中ではその違いは見られなかった。また、等粘度でC153/アルコールとアルカンを比較すると、アルカンのほうが C_{obs} は小さい値を示し、理論との違いが大きかった。

これらの結果は、C153とアルコールの相互作用がPTPのそれより大きいこと、溶媒間と溶質溶媒間相互作用の大小とその圧力変化、等粘度ではアルカン溶媒分子のほうが大きいこと、という要素を考慮して説明された。また、C153/アルコール溶媒系での二つの緩和成分の割合の溶媒・圧力変化についても同様の解釈を行った。

論文審査の結果の要旨

本論文は、溶液中での溶質分子の回転運動に着目して、高圧実験を用いて広範囲に溶媒粘性を変化させて、“分子内回転を伴う異性化反応の速度”および“回転再配向時間”の測定を行ったものである。溶液中での溶質の分子運動のダイナミクスについて、連続流体モデルと比較することによって、分子論的な考察を行っている。

第一部では、2-(2-プロペニル)アントラセン (22PA)の励起状態での異性化反応の速度について、ピコ秒レーザーによる時間分解単一光子計数法を用いて、超臨界エタンから圧縮液相の *n*-デカンに至る一連の直鎖状アルカン溶媒中で異性化の速度定数を決定した。その動的な溶媒効果について考察している。液相での溶媒粘度依存性はスモルコウスキー拡散式からの予想に比べて非常に小さいことを見出し、この結果は摩擦の時間依存性を取り入れたグローテハインズの理論によって説明している。反応障壁の頂上でのポテンシャルと関連付けられる周波数が $9.6 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$ として実験結果を再現している。さらに、エネルギーの平衡化支配の領域から空間拡散の支配する領域への移行を意味する“クラマース反転”を確認している。その最大となる速度定数の値は遷移状態理論から予想される値よりかなり小さくなることを見出ししている。

第二部では、同程度の大きさを持つが、形状と双極子能率の異なる二種類の励起溶質分子 (*p*-ターフェニル (PTP) とクマリン153 (C153)) について、一連の直鎖アルコールおよび一連の直鎖アルカン溶媒中で、蛍光異方性の圧力依存性を測定している。ここではレーザー和周波発生法を用いて500fsの時間分解能で測定している。溶質分子の形状の効果、溶質・溶媒、溶媒・溶媒相互作用に付いて比較し、連続流体モデルからのずれを考察している。極性溶質分子について、アルコール溶媒では、C153溶質ではその大きな特殊相互作用と大きな双極子相互作用を反映して、回転再配向時間は、PTPに比べて著しく遅くなることを見出ししている。また、圧力を用いて溶媒粘度を変えた場合と、溶媒を変えることによって粘度を変えた場合で異なることを見出し、相互作用の性質を明らかにしている。

以上のように、申請者は、高圧実験を駆使したレーザー分光による研究を行って、溶液中での溶質分子の回転運動に付いて、溶媒分子との関わり合いを解明し、数々の新たな知見を加えたもので、本研究は当該研究分野に大きな貢献をしたと評

価される。よって本申請論文は理学（博士）の学位論文として十分な価値があるものと認める。

なお、本論文に記載されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口頭諮問した結果、化学専攻で合格と判定した。