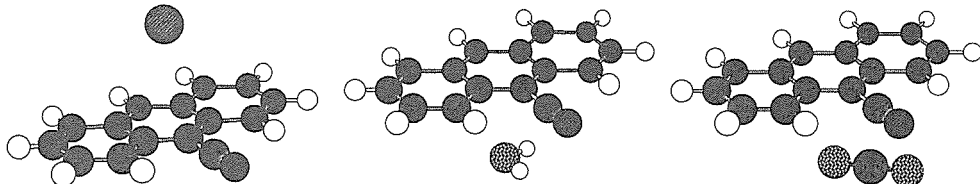


【目的】本研究は、芳香族分子に溶媒分子が分子間力で結合した気相クラスターを対象とし、その分子構造を実験的に決定することによって溶質-溶媒間相互作用に関する微視的情報を得ることを目的とする。具体的には、アントラセンの誘導体である9-シアノアントラセン(CNA)を溶質とし、溶媒としては希ガスや水、さらに二酸化炭素などを取り上げた。CNAのような比較的大きな分子のクラスターの構造決定は周波数領域の分光法では困難であるが、本研究ではピコ秒レーザーを用いた実時間領域の分光法である回転コヒーレンス分光(RCS)によって、様々な溶媒を含むクラスターの構造を明らかにした。

【実験】超音速ジェット中に生成したCNAの溶媒和クラスターに対して、チタンサファイアレーザーの倍波(波長 $\approx 380\text{--}390\text{ nm}$, 時間幅 $\approx 1\text{ ps}$, 出力 $\approx 0.2\text{ W}$)を光源としたポンプ-プローブ蛍光ディップ測定によってRCS信号を検出した。実測のスペクトルからクラスターの回転定数を求め、その値を再現するように溶媒の配置に関する構造パラメーターを決定した。

【結果】CNA-(Ar) $_n$ ($n = 1\text{--}3$), $-\text{H}_2\text{O}$, $-\text{D}_2\text{O}$, $-\text{CO}_2$, $-\text{CH}_3\text{CN}$, $-\text{CD}_3\text{CN}$, $-\text{HCF}_3$ の各クラスターについて測定を行い、それらの構造を決定した。結果の一部を下図に示す。アルゴンを含むクラスターではCNA分子面上に希ガスが存在し、 π 電子雲との分散力が構造を決定する要因となっている。 $n = 2$ のクラスターでは分子面の両側にアルゴンが結合した構造であり、片面に2個存在するアントラセンの場合とは異なる。つまり、極性のシアノ基が導入されたことにより最安定配置が大きく変化している。溶媒が水分子の場合はCNA分子面内に存在し、シアノ基に横方向から配位している。この結果から、O-Hの関与する水素結合のみでなく、アントラセン環の水素と水分子の酸素との静電相互作用も構造に大きく影響していることが解る。二酸化炭素・アセトニトリル・フルオロホルムも同様に平面内に配位し、シアノ基ならびにアントラセン環の水素との静電相互作用がその配置を決めている。

つまり、水素結合性であるか否かに関わらず極性分子の関与する溶媒和構造は、溶質分子内の部分的な電荷分布を鋭敏に反映していると言える。



【図】(左より)9-シアノアントラセンとアルゴン・水・二酸化炭素とのクラスターの構造

1. はじめに 超臨界水中で2-フェニルプロピオン酸メチルエステル(MPP)の分解を行った(Scheme 1)。超臨界水の高圧・高温条件下ではMPPは加水分解と熱分解との両方を起こすと予想される。これらの反応の選択性は超臨界水の条件の変化にもない変化することが予想される。そこでMPPの分解機構を調べるとともに超臨界水の密度をパラメータとしてそれがどのように変化するかを検討した。

2. 実験 実験はHPLCポンプを装備した管型流通式反応器を用いて行った。反応は温度 390°C 、密度 $0.254\text{--}0.567\text{ g cm}^{-3}$ そして時間0-6分で行った。MPP水溶液($c = 2.5\text{--}3.8 \times 10^{-3}\text{ M}$)中には酸素が存在しないようにした。反応温度は熱電対で測定し、圧力は背圧弁で制御した。反応後、生成物は酢酸エチルで抽出し、標準物質を加えた後、ガスクロマトグラフィーで分析した。

3. 結果と考察 MPPの分解はScheme 1のように2-フェニルプロピオン酸(PPA)を与える加水分解とエチルベンゼン、アセトフェノン、ベンズアルデヒドおよび低分子生成物を与える熱分解の並列反応で進むことが分かった。加水分解(k_1)と熱分解(k_2)の速度定数をPPAの分解速度(k_3)を考慮して求めた。それらの密度依存性のプロットをしたところ(Fig. 1)、 k_1 は密度の増加とともに大きく増加した。このとき、超臨界水のイオン積も増加するので、 k_1 をイオン積の平方根に対してプロットしたところ、きれいな直線を示した(Fig. 2)。これから加水分解は水から解離した H^+ または OH^- によって触媒されていることが分かった。一方、 k_2 は密度変化の影響をあまり受けず、熱分解はラジカル反応であることを示した。

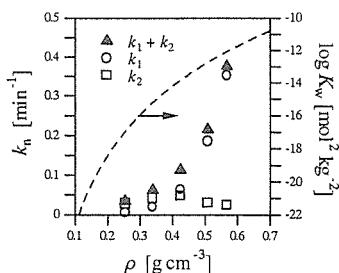
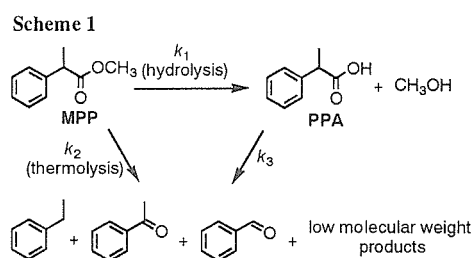


Fig. 1 Water density dependence of the rate constants and $\log K_w$.

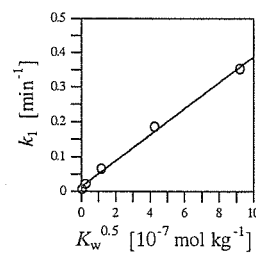


Fig. 2 Dependence of the rate constant k_1 against the square root of the ion product.