

論文の内容の要旨

論文題目 Spectroscopic Study of Double Proton Transfer Reaction Mechanism in the
2-Aminopyridine/Acetic Acid System
(2-アミノピリジン/酢酸系における二重プロトン移動反応機構の
分光学的研究)

氏名 石川 広典

1. 序

化学反応を理解するうえで、プロトン移動反応は、最も単純かつ基本的な反応の一つである。また、プロトン移動反応は生体系においてもプロトン輸送という重要な役割を演じている。一般に、生体系におけるプロトン輸送は、2つ以上の水素結合のネットワークを通じた多重プロトン移動により行われる。この、多重プロトン移動反応の最も単純な系として考えられるのが、二重プロトン移動反応である。二重プロトン移動反応機構の解明は、水素結合ネットワーク上での多重プロトン移動反応の理解への手がかりとなると考えられる。この反応は光化学の視点からも、励起状態プロトン移動反応として興味もたれている。また、光励起により反応を開始し観測が出来る点からもからも興味深い。

本論文では、このピコ秒時間分解蛍光分光を用いた溶液中の二重プロトン移動の研究結果について報告する。本研究では、対象とする分子系は、2-アミノピリジン(2AP)/酢酸系の二重プロトン移動を伴うアミノ-イミノ互変異性化反応で、二重プロトン移動反応機構の解明に挑んだ。本論文の目的は、特に2つのプロトンが同時に協奏的移動するのか段階的に移動するのかを明らかにすることを目指した。さらに、その反応における詳細な情報を得る為に、温度変化および溶媒変化についてもおこなった。

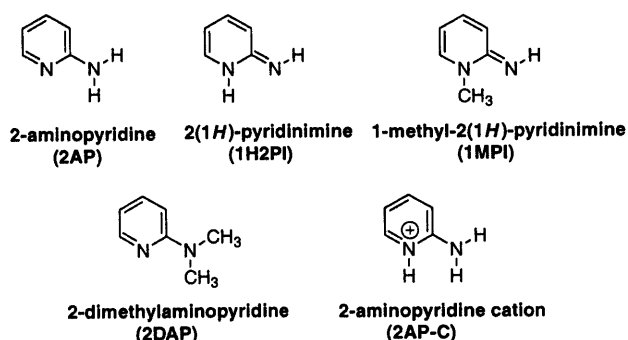
2. 定常吸収と蛍光

定常紫外可視吸収、蛍光スペクトルの測定及び蛍光寿命測定を詳細に行なった。これらのデータは、以下に述べるピコ秒時間分解蛍光スペクトルの測定結果を議論する為に必要であるので述べる。

2AP (1×10^{-3} mol dm⁻³, 以下一定)のみでは、吸収極大が 289 nm に観測された。酢酸の濃度を、順次増加させると吸収極大は、299 nm にレッドシフトした。等吸収点は 230 nm および 291 nm に観測された。2-ジメチルアミノピリジン(2DAP)は2APの

アミノ基水素原子をメチル基に置換し、アミノ-イミノ互変異性を阻止したアミノ形モデル合成物の吸収スペクトルである。2DAPは、酢酸を添加してもその吸収スペクトルには変化を示さない。このことから、2AP/酢酸系の吸収バンドのレッドシフトは、アミノ基を含む水素結合によることがわかる。1-methyl-2(1H)-pyridinimine (1MPI) はイミノ構造を2APの環窒素のメチル化により安定させたモデル合成物である。この吸収スペクトルを示す領域では吸収は無い。これらから、本実験条件では、2APのイミノ互変異性体が基底状態で形成しないと結論した。

次に、定常蛍光スペクトルにより励起状態の2AP/酢酸系を調べた。酢酸の添加量は、吸収スペクトルと同様である。最大波長 325 nm (F1)の蛍光は、酢酸の有無に関係無く観測された。このバンドは、酢酸の存在なしでも観測される。これは、酢酸と水素結合を形成しない2APモノマーからの発光である。一方、酢酸を順次添加すると 325 nm の F1 バンドに加えて、大きくストークシフト変更し振動構造をしめすバンドが 420 nm (F2) に観測された。また、等発光点を 387 nm に観測した。蛍光励起の実験から、F2 の蛍光は基底状態で形成された2AP-酢酸水素結合体が励起されて発光したものと同様であった。さらに、2APのアミノ形モデル化合物である2DAP/酢酸系、及びイミノモデル化合物である1MPIの蛍光測定から、F2は励起状態で形成されたイミノ互変異性体からの発光と帰属できる。



3. ピコ秒時間分解蛍光分光

励起状態二重プロトン反応のダイナミクスにたいして、より詳細な情報を得るためにピコ秒時間分解蛍光分光により得た事に対して述べる。

図1にピコ秒時間分解蛍光強度の時間変化を示す。図1(a)は2AP/酢酸系、図1(b)は2APのみ、図1(c)は同時に観測した励起光パルスである。実験値は、白抜き丸で示す。図1(a)及び(b)における実線は、装置応答関数の立ち上がりを示したものである。図1(a)-1より 325 nm では、2AP分子からの発光が観測される。この波長の蛍光は、装置関数での立ちあがりを示した。これは、図1(b)に示す2APだけの測定結果と同様である。図1(a)-2に示す 360 nm の時間変化は、装置応答関数で立ちあがった後、早い減衰成分を観測した。この信号には、バックグラウンドとして2APからの発光が乗っている。一方、図1(a)-3に示す 480 nm の発光は、励起状態で形成したイミノ

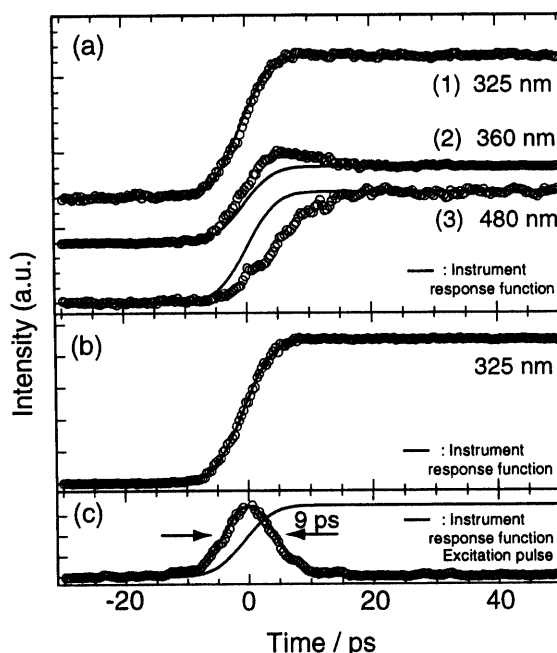


図1 ピコ秒蛍光強度時間変化

互変異性体からの蛍光である。これは、装置応答関数より遅れた立ち上がりを観測した。

図2に360 nmでの早い減衰と480 nmにおける立ち上がりに関して詳細に解析したデータを示す。360 nmでの蛍光強度時間変化は、反応に寄与しない2APモノマー分子からの発光バックグラウンドを引いたものである。フィッティング解析の結果から $\tau = 5 \pm 1$ psの減衰定数を得た。一方、480 nmでは、 $\tau = 5 \pm 1$ psの立ち上がりが観測された。このことは、360 nm付近に示す発光種の消滅とともに、480 nmの発光種であるイミノ互変異性体が生成する事を示す。また重水素置換により、これらの時定数は $\tau = 5 \pm 1$ psから $\tau = 7 \pm 1$ psと変化した。このことは、 5 ± 1 psの時定数がプロトン移動反応にするダイナミクスを反映していることを強く示唆する。

360 nmにおける早い減衰を示す発光種を同定するために、0 psの時間分解蛍光スペクトルの解析を行った(図3)。図4(a)-1は、0 psの2AP/酢酸系の蛍光スペクトル、図3(a)-2は、0 psの2APのみの蛍光スペクトル、図3(a)-3は、0 psのイミノ互変異性体の発光を仮定した蛍光スペクトルである。これらから、 $1 - (2 + 3)$ の差スペクトルを得た。その結果を、図3(b)に示す。この差スペクトルは、370 nmで極大を示し、図3(c)に示すプロトンが1つ移動したモデルである1N-硫酸水溶液中の2APカチオンの蛍光スペクトルと非常に良い一致を示した。以上の実験から、360 nmで観測した早い減衰の発光種は、2AP環窒素に酢酸OHからプロトンが1つ移動した反応中間体によるものであると分かった。以上により、反応中間体をスペクトルによって同定し、中間体を経由して段階的に進行することが明らかとなった。これは、段階的二重プロトン移動反応機構の確証を得た初めての研究である。結果をまとめた、2AP/酢酸系の励起状態二重プロトン移動反応のスキームは、図4に示した。

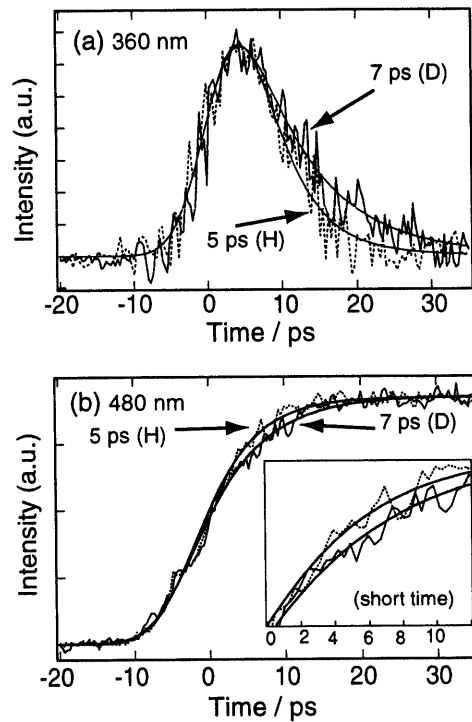


図2 通常化合物(H)と重水素化合物(D)の蛍光強度時間変化

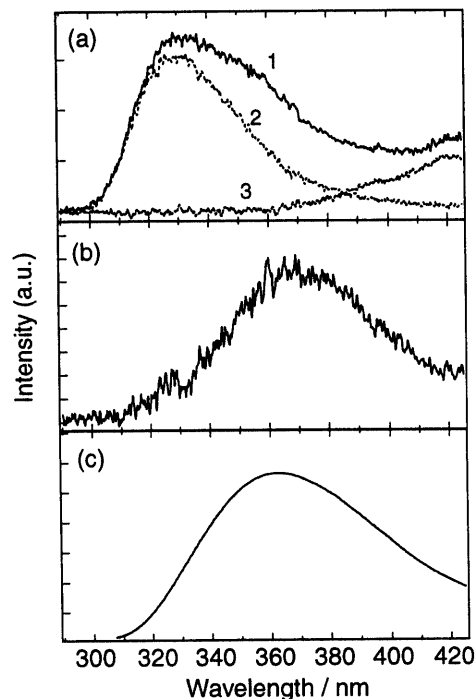


図3 0 ps 時間分解蛍光スペクトルの解析

4. 温度変化と溶媒変化

ここでは、2 つ目のプロトンの移動に対する反応障壁、および炭化水素溶媒の粘度を変化させ、反応におよぼす影響からプロトン移動反応のメカニズムについて述べる。

室温で観測される反応中間体は、非常に弱い発光で 5 ps の減衰を示す。一方、光励起により生成したイミノ互変異性体は、5 ps の立ち上がりを示した。これらの時定数は、低温下で大きくなり、反応中間体からの発光強度は、急激に増大することを示した。図 5 は、イミノ互変異性体生成の立ちあがりの温度依存性を、アレニウスプロットしたものである。反応速度の温度依存性は、 $1/T$ を 3.3×10^{-3} (303 K) \sim 4.4×10^{-3} (228 K) の範囲で、直線を引き、その傾きから活性化エネルギー - を 3.2 ± 0.6 Kcal/mol と見積った。重水素置換の実験からは、重水素効果を示した。そのアレニウスプロットは、同様な傾きを示し、ほぼ同様な値を得た。これは、二個目のプロトン移動反応がトンネル効果で進行するのではなく、熱的に進行していることを示す。一方、炭化水素溶媒を変えた実験からは、プロトンの反応速度に遅れが観測された。n-ヘキサン溶媒中では、イミノ互変異性体は、5 ps の立ち上がりを示したが、n-ヘキサデカン中では、7 ps に変化した。また、溶媒を変化させ、基底状態における 2-アミノピリジンと酢酸の水素結合会合体の IR スペクトルを測定した。水素結合に起因する振動バンドは、n-ヘキサンから n-ヘキサデカンに変える事で、その吸収位置と幅において変化が観測された。この変化と得られた反応速度には、相関がある事がわかった。これは、溶媒分子が作る場の揺動とプロトン移動反応に関わる溶質分子に与える影響がある事が示唆された。

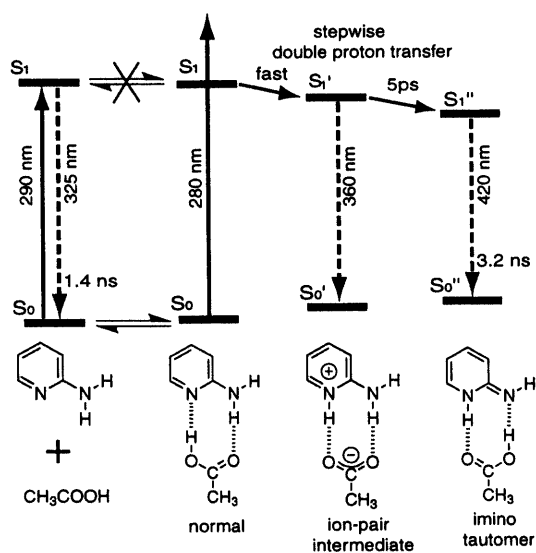


図 4 スキム

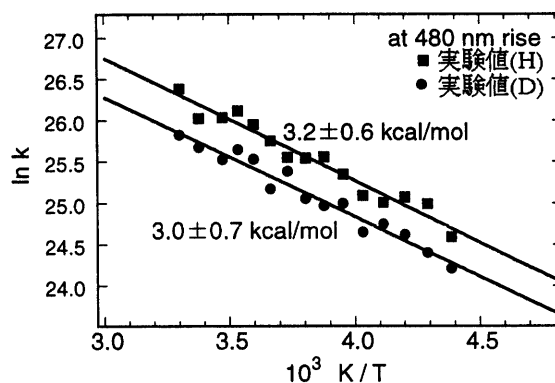


図 5 アレニウスプロット