

研究種目： 基盤研究（C）
 研究期間： 2007 ～ 2009
 課題番号： 19550012
 研究課題名（和文）
 分子内プロトン移動速度における溶媒効果の研究
 研究課題名（英文）
 Solvent Effect on Intramolecular Proton Transfer Rate
 研究代表者
 益田 祐一（MASUDA YUICHI）
 お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授
 研究者番号： 20181654

研究成果の概要（和文）：O···H···O 型 もしくは N···H···O 型分子内水素結合を有する化合物（benzoic acid (BA) dimer, dibenzoilmethane (DBM), 1-benzoyl-6-hydroxy-6-phenylfluvone (fulvene)) および3つの schiff base 誘導体について、分子内プロトン移動（PT）ダイナミックスの、 ^1H - ^{17}O もしくは ^1H - ^{15}N 間の磁気双極子-双極子相互作用の ^1H 磁気緩和に対する寄与を、種々の核の磁気緩和の測定を組み合わせることにより抽出した。その結果、四塩化炭素注での BA dimer, DBM, fulvene におけるプロトンの平均滞在時間 τ_{PT} は、それぞれ、 $\gg 10^{-11}$ s, 2×10^{-11} s, $\ll 10^{-11}$ s であることが判明した。また、その溶媒効果においては、溶媒分子の電子供与サイトもしくは電子受容サイトと酸素もしくは水素との直接的な相互作用がきわめて大きな要因となることが示された。Schiff 塩基におけるプロトン平均滞在時間は、 10^{-10} ~ 10^{-12} s の範囲で変化し、置換基の電子的効果、および立体的な効果が鋭敏に反映した。

研究成果の概要（英文）：Contributions of the ^{17}O - ^1H or ^{15}N - ^1H dipolar coupling fluctuation by the intramolecular proton transfer (PT) dynamics of benzoic acid dimer (BA dimer), dibenzoilmethane (DBM), 1-benzoyl-6-hydroxy-6-phenylfluvone (fulvene), and three Schiff bases, to the proton or ^{15}N magnetic relaxations were extracted by combinations of various magnetic relaxation measurements. The resultant PT times in CCl_4 were $\gg 10^{-11}$ s, 2×10^{-11} s, $\gg 10^{-11}$ s for BA dimer, fulvene, and DBM, respectively. The solvent dependences of the rates indicated importance of direct interaction of the solvent donor and the acceptor site to the oxygen or the hydrogen atoms of the reactants. The PT times of Schiff bases were ranged 10^{-10} ~ 10^{-12} s and the rates were sensitively affected by the electronic effect of the substituents and the steric effect.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野： 物理化学

科研費の分科・細目： 溶液化学

キーワード： 分子内プロトン移動, 水素結合, 溶媒効果, 核磁気緩和

1. 研究開始当初の背景

溶液中でのプロトン移動 (PT) は, 酸塩基反応の素過程として, 化学のみならず生命科学, 物理学の分野においても普遍的な化学課程であり, この方面での理論あるいは計算機シミュレーションによる研究が精力的に行われてきた。一方, 分子内PT速度については, そのタイムスケールがピコ秒のオーダーに達することが多く, 直接かつ定量的に観測した例は, パルスレーザーを用いた時間分解分光法による光励起状態を経由した系に関するもの[1]に限られており, 溶液内で, 電子的基底状態間のPT速度を, 反応系と生成系が平衡に保たれている状態で, 実験的に決定した例はみあたらない。

(1) なぜ溶液か

溶液中では, 誘電的緩和モードをはじめとして, ピコ秒前後のタイムスケールをもつ様々なモードのダイナミクスが存在し, これらにより反応ポテンシャルや tunnel coupling の揺らぎが生ずる。これに関しては, Hynes らによるものをはじめとして, 多くの理論, モデルが提出されている。[1]しかしながら, プロトン移動ダイナミクス (プロトン移動速度) に対して, 溶媒によるどのようなスケールあるいはモードの時間的・空間的な反応場の揺らぎが寄与しているか, あるいはそのメカニズムに関しては, 理論的あるいは計算機シミュレーションによるものに限られ, 直接的に得られた実験値に基づく検証はなされていない。

(2) なぜ電子的基底状態間での分子内プロトン移動なのか

パルスレーザーを用いた時間分解分光法による, 光励起状態を経由した系のほとんどは, 通常大きな driving force ($\cdot G$) を有し, 高振動励起状態の関与, あるいは系が平衡状態に達していない (one-way reaction) こと,

また, 電子的基底状態と光励起により生じた励起状態では, 大きな電荷分布の変化がある場合が多く, 溶媒の非線形応答の効果を考慮する必要が生じるなど, 等の点で, 電子的基底状態間の driving force がない (あるいは小さい) 反応系とは異なるゆえに, その溶媒の効果に関しても, 必ずしも, 後者の反応系の代替になるとは限らない。

(2) 方法論について

本研究では, PTによる磁氣的相互作用の揺らぎが及ぼす ^{15}N , ^{17}O あるいは ^1H 核の縦磁化緩和 (T_1 プロセス) への寄与を抽出し, PT速度を決定する手法を用いる。(詳しくは研究の方法の項参照) PTの縦磁化緩和時間 (T_1) への寄与についてはすでに指摘されているが, [2]この手法を用いて, 分子内PT速度を決定した例はない。

2. 研究の目的

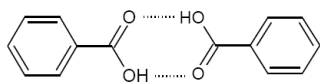
本研究は, 溶液内での電子的基底状態間での分子内プロトン移動 (PT) 速度を, 核磁気緩和の測定から実験的に決定する手段を確立するとともに, これらに対する溶媒効果, 特に, 溶媒のどのような運動モードがどのようにPTダイナミクスに関与するかについて, 得られた実験データに基づいて, 実証的に明らかにすることが目的である。さらに, PT反応における電荷移動の空間的大きさと媒体との揺らぎの関係を明らかにするための予備的研究にも着手する。

2. 研究の方法

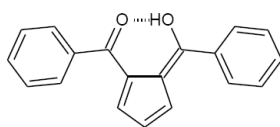
(1) 対象とする系

推定される水素結合ポテンシャルエネルギー表面 (PES) の多様性を考慮し, 0..H..0 型水素結合系として, benzoic acid (BA) dimer, dibenzoilmethane (DBM), 1-benzoyl-6-hydroxy-6-phenylfluorene (fulvene) を選んだ。また, N..H..0 型水素結合系として

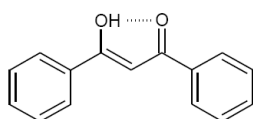
は、3種の schiff base 誘導体を選んだ。¹⁷O濃縮化合物は、¹⁷O濃縮水(40-50 atom%)を用いて、酸触媒による酸素交換反応により得た。¹⁵N濃縮 schiff base は¹⁵N濃縮メチルアミンと適当なアルデヒドとの反応により得た。



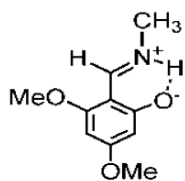
BA dimer



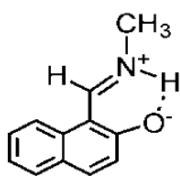
Fulvene



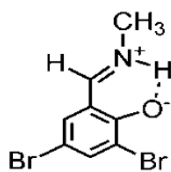
DBM



1



2



3

Scheme

(2) プロトン移動速度の実験的決定手法

手法については、PTに伴う¹⁵N-¹Hあるいは¹⁷O-¹H間の磁気双極子-双極子相互作用の揺動を、¹Hあるいは¹⁵N核のスピン-格子緩和時間(T_1)によりモニターする方法を用いた。上記の相互作用の揺動には、NHあるいはOHの回転の寄与が含まれる。この回転緩和時間は、適当な¹³C-Hの T_1 およびNOEの測定から求めた。

$-X-H\cdots X-$, $-X\cdots H-X-$ ($X=O, N$)および $-O-H\cdots N-$ ($-O^-\cdots H-N^+$)の各系について、種々の溶媒中でプロトン移動速度を求めた。なお、後者の系では反応の自由エネルギー、 ΔG が存在するが、これについては、 $^1J_{NH}$ の観測値と、schiff baseの各互変異性体の極限值[3]から求めた。なお、緩和時間の解析に必要な各化合物の構造データは、X線もしくは中性子線回折データおよび分子軌道法計算(MP2, 6-311++G(d, p))による結果を用いた。

(3) PTに伴う電荷移動の空間的大きさと、周囲の誘電場の緩和との相関を調べる予備的研究のため、¹⁷O, ¹³C, ¹H等のNMR測定によりステアリン酸誘導体の種々のタイプの集合体における水素結合ネットワークの構造及び広がりに関する情報を得るとともに、水素結合ネットワークに沿った長距離PTに関する予備的測定を行った。

4. 研究成果

(1) 磁気双極子-双極子相互作用による T_1 へのプロトン移動への寄与の定式化

分子内PT、において、¹⁷O, ¹⁵N核における局所磁場の揺動($H_{loc}(t)$)は、分子回転にくわえ、プロトンのジャンプによってももたらされる。このとき、分子回転による分子配向に依存する寄与を $h_R(t)$ 、プロトンジャンプによるdd-相互作用の強度のゆらぎの寄与を $h_{PT}(t)$ とすると、直線状の水素結合系において、 $h_{PT}(t)$ の自己相関関数は、分子回転と、PTとの相関を無視したとき、次のようにかける。

$$\begin{aligned} \langle H_{loc}(0) \cdot H_{loc}(t) \rangle &= \langle h_{PT}(0) h_{PT}(t) \rangle \langle h_{loc}(0) h_{loc}(t) \rangle \\ &= K_m (1/4) (r_1^{-3} - r_2^{-3})^2 \exp(-t/\tau_{PT}) / \exp(-t/\tau_R) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 τ_R , τ_{PT} は、それぞれ、NH結合方向の回転相関時間、PT速度の逆数($(1/2)k_{PT}^{-1}$)を示す。また、 r_1 , r_2 は、それぞれ、NH, N...H距離であり、 K_m は磁気回転比などを含む定数である。

(1)式のフーリエ変換が、¹⁵N, ¹H間のd-d相互作用によるスピン-格子緩和速度($T_{1dd}(N)^{-1}$)をあたえる。

$$\begin{aligned} T_{1dd}(N)^{-1} &= K_m^2 (1/2) \left[(r_1^{-3} - r_2^{-3})^2 \tau + (r_1^{-3} + r_2^{-3})^2 \tau_R \right] \\ \tau^{-1} &= \tau_{PT}^{-1} + \tau_R^{-1} \end{aligned} \quad (2)$$

(2) 式は、 $T_{\text{1dd(N)}}$ が分子回転やNH間距離とともに、PT速度に依存することを示している。

(2) 0..H..0 水素結合系におけるPT速度
表1に、 ^{17}O - ^1H 磁気双極子相互作用による ^1H - T_1 および、得られたPT速度についてまとめた。

BA dimer においては、観測された T_{1dd} が、分子回転に比した slow PT limit から予測される値に近い、すなわち $\tau_{\text{PT}} \gg 10^{-11} \text{ s}$ であることが示された。一方、DBMでは、逆に、fast limit の値に近く $\tau_{\text{PT}} \ll 10^{-11} \text{ s}$ となっていることがわかる。このような、BA dimer、DBM におけるPT挙動は、これらのH/D 同位体シフトや、D核の四極子結合定数が、BA dimer においてより高いPT障壁を持つことを示唆していることと一致する。

一方、fulvene における実験結果は、そのPT速度が、回転運動と同程度のタイムスケールであることを示し、その τ_{PT} は四塩化炭素中で $2 \times 10^{-11} \text{ s}$ であった。この値は、実験的に定められた、“溶液内での電子的基底状態間の分子内PT速度” として初めてのものである。

(3) PT速度に対する溶媒効果

表1の結果から、fulvene におけるPT速度について、四塩化炭素中に比べ、アセトニトリル中で、優位の加速が見られる。一般に、極性溶媒中では、溶媒による再配列エネルギーによって、反応を、adiabatic もしくは nonadiabatic のどちらを仮定したとしても、速度の減少をもたらす。[4]

一方 fulvene は、2.2 D の双極子モーメント (分子軌道法計算 (MP2, 6-311++G(d,p) による値) を持つが、この双極子の由来は芳香環上に広がった π 電子によるところが大きく、PTによる双極子モーメントの変化は、 40° 程度と比較的小さく、溶媒を誘電連続体と見なした場合、その再配列エネルギーは、 $1 - 2 \text{ kJ/mol}$ 程度と小さな値が見積もられる。他方、アセトニトリルは、典型的な電子供与タイプの溶媒で、溶質の電子受容サイトとの選択的相互作用が知られている。本研究で示された、アセトニトリル中でのPT速度の増加は、アセトニトリルとOHプロトンとの特異的相互作用による中間状態 (もしくは遷移状態) の安定化によるものと解釈できる。

Table 1 Summary of the results for O..H..O hydrogen-bond systems

	BA dimer		Fulvene		DBM	
	CCl ₄	CCl ₄	acetonitrile-d ₃	triacetone	CCl ₄	CCl ₄
$T_1(\text{CH}) / \text{s}$	(p-C)		(C _{3,5} , C ₄)		(p-C, o-C, m-C)	
$T_1(\text{OH})^a) / \text{s}$	1.08	0.81, 1.34	2.80, 4.49	0.203, 0.272	1.46, 2.42, 2.51	0.360
$T_{\text{1dd}}(\text{OH}) / \text{s}$	1.97	1.68, 1.79	1.69, 1.76	1.03, 1.38	1.65, 1.66, 1.60	3.5
χ^{NOE}	1.19	0.96, 1.48	2.37, 3.98	0.211, 0.253	1.76, 2.90, 3.12	<<3.54
$T_{\text{1dd}}(\text{CF})$						1.24
$T_1(\text{OH})^b) / \text{s}$	6.12	11.0	22.2	1.29	4.5	(1.20)
$T_{\text{1dd}}(\text{OH}) / \text{s}$	0.195	0.190	0.470	0.0264	0.360	(1.20)
$\tau_{\text{R}}(\text{OH}) / 10^{-11} \text{ s}$	4.3	5.3	2.17	44	3.5	(1.20)
$\tau_{\text{PT}} / 10^{-11} \text{ s}$	>>4.33	5-9 ^{b)}	2-3 ^{b)}	<<44	<<3.54	(1.20)
$\tau_{\text{OH}}^{\text{c,d,e})} (\tau_{\text{R}}(\text{OH}) \ll \tau_{\text{PT}}) / \text{Å}$	1.02	1.070	1.080	-	1.24	(1.20)
$\tau_{\text{OH}}^{\text{c,d,e})} (\tau_{\text{R}}(\text{OH}) \gg \tau_{\text{PT}}) / \text{Å}$	0.945	(0.99)	(1.04)	1.051	(1.20)	(1.20)
	(0.92)	0.970	1.050	(1.02)	(1.02)	(1.20)
		(0.94)	(1.02)	(1.02)	(1.02)	(1.20)

- a) ^{17}O T_1 values for samples with ^{17}O natural abundance. (0.037 atom %)
b) The τ_{OH} used for the determination of $\tau_{\text{R}}(\text{OH})$ and τ_{PT} is assumed to be 1.05 Å, which is obtained in triacetone under the condition, $\tau_{\text{R}}(\text{OH}) \gg \tau_{\text{PT}}$.
c) The values obtained from $T_{\text{1dd}}(\text{OH})$ assuming the conditions given in parenthesis.
d) The values in parenthesis indicate those after correction of vibrational averaging effect on magnetic dipolar coupling.
e) An empirical relation was used for estimating the $\tau_{\text{O..H}}$ values.

このことは、電子受容的性質の強いニトロメタン中で、fulvene の P T 速度が減少することからも支持される。

このような溶媒との微視的レベルでの相互作用が、反応系の電子状態に直接作用し、速度の溶媒効果をもたらす点は、分子内電子移動 (E T) 速度の溶媒効果に関して、静電的なモデルがある程度有効であることと [5] 対照的である。P T は E T に比べ、電荷の空間的移動が小さく、また、反応部位が溶媒に対して露出していることがこの差異をもたらしていると考えられる。この P T と E T の溶媒効果における振る舞いの違いは、P T 反応における溶媒効果が、しばしば E T のアナロジーとして取り扱われることを考えれば、大変重要な結果である。

Table 2 Summary of NMR data for schiff bases

Compound	1	2	3
$^1J_{\text{NH}}$ (Hz)	-15.3	-49.8	-60.6
P_{NH}	0.17	0.55	0.67
r_{NH}^a (Å)	1.085	1.048	1.046
$r_{\text{N...H}}^a$ (Å)	1.698	1.677	1.655
$\tau_{\text{R(NH)}}$ (s)	8.9E-12	1.44E-11	1.24E-11
$\tau_{\text{R(N...H)}}$ (s)	8.5E-12	1.46E-11	1.25E-11
$T_1^{\text{dd}}(\text{NH})_{\text{obs}}$ (s)	112	36	42
$T_1^{\text{dd}}(\text{NH})_{\text{cal}}^b$ (s) [$\tau_{\text{R}} \ll \tau_{\text{PT}}$]	140	27	25
$T_1^{\text{dd}}(\text{NH})_{\text{cal}}^b$ (s) [$\tau_{\text{PT}} \ll \tau_{\text{R}}$]	217	36	32

^a obtained by ab initio MO calculations: MP2(6-311++G(d,p))

^b calculated with r_{NH} and τ_{R} according to equation (3) or (4)

(4) Schiff base における分子内 P T

Schiff base における、分子内 P T (互変異性反応) 速度に関わる実験結果のうち、主要なものを Table 2 にまとめた。

$T_1^{\text{dd}}(\text{NH})$ の実験値と計算値の比較から、化合物 **2, 3** では P T 反応における小さなポテンシ

ヤル障壁、あるいは顕著なトンネル効果により、2つの互変異性体間で極めて速い P T が起こっていることが予想される。Vibrational averaging の効果を考慮すると、**2** では $\tau_{\text{PT}} \ll \tau_{\text{R}}$ 、**3** では $\tau_{\text{PT}} \ll \tau_{\text{R}}$ であると推測でき、これは、**3** の方が化合物の共役系が長いことから予測される結果とも一致する。

一方、**1** では $T_1^{\text{dd}}(\text{NH})$ の実験値は計算値よりも小さい。これは、NH-form においてプロトンが非局在化していることが、要因の1つであると考えられる。

以上のように、schiff base における P T 速度は、 ΔG が同等なものでも、置換基の効果や立体的な要因により、2桁以上の変化が見られ、わずかな電子的要因の変化が、その反応障壁の高さあるいは遷移状態近傍の P E S の形状に鋭敏に反映されることが示された。

一方、P T 速度に対する溶媒効果を調べるため、アセトニトリル中での実験を行ったが、アセトニトリルは、ジクロロメタンに比べ、1 - 2 kJ/mol 程度大きな再配列エネルギーが予測されるにもかかわらず、顕著な P T 速度の減少は観測されなかった。このことは、(3) で述べた O..H..O 系と同様に、P T 速度に対する溶媒効果アセトニトリルと移動プロトンとの電子的な相互作用を考慮せざるを得ないことを示している。

(5) ステアリン酸誘導体会合体における水素結合ネットワーク

前述のように、分子内水素結合系の P T 速度における溶媒効果については、溶媒分子との直接の相互作用が重要であることが本研究で示された。一方、水素結合ネットワークを経由した多重プロトン移動においては、溶媒のもう少し大きな空間的・時間的スケールに基づいた相互作用が P T 速度に関与することが予想される。この点の検証のため、ここでは、ステアリン酸及び 12-hydroxy-octadecanoic acid (12HOA) の溶液中での会合体の水素結合ネットワークに関わる ^{13}C , ^1H , ^{17}O NMR による前駆の実験を行った。これらの結果を総合すると、ステアリン酸ベンゼン溶液においては、2量体を中心とした会合体の形成が生ずるのに対し、12HOA では、水酸基間の水素結合形成により高次の会合体が生成していることが示された。さらに、この高次会合体成長の挙動は、12HOA の光学活性

体とラセミ体の溶液では異なり、ラセミ体溶液においてより高次のネットワークの形成が促進されていることが示された。

<参考文献>

- [1] See for example: (a) *Dynamics and Mechanisms of Photoinduced Electron Transfer and Related Phenomena*, Mataga, M.; Okada, T.; Masuhara, H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1992. (b) A Special issue on "Electron Transfer", *Chem. Rev.* **1992**, *92*. (c) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta*, **1985**, *81*, 1265. (d) Newton, M. D.; Sutin, N., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 437.
- [2] Bernatowicz, P.; Kowalewski, J.; Sandstrom, D. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 57. Wennerstrom, H.; *Mol. Phys.* **1972**, *24*, 69.
- [3] P.E.Hansen, J.Sitkowski, L.Stefaniak, Z.Rozwadowski, and T.Dziembowska, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 410-413
- [4] Ando, K.; Hynes, J. T. *Advanced in Chem. Phys.* **1999**, *110*, 381
- [5] Masuda, Y.; Shimizu, C. *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 7011. Masuda, A.; Masuda, Y.; Fukuda, Y. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* 2245. Masuda, A.; Masuda, Y. *J. Mol. Liq.*, **1996** *65*, 397.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Masuda, Y., Hori K. (他 3 名, 2 番目) "A Comparative Study on Chiral and Racemic 12-Hydroxyoctadecanoic Acids in Solution and Aggregation States" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2010**, *83*, 145-150 (査読有り)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 益田祐一, "1-benzoyl-6-hydroxy-6-phenylfulvene の分子内水素結合およびプロトン移動速度における溶媒効果" 第 30 回溶液化学シンポジウム, 山形大学, 2007 年 11 月 9 日
- ② 仲野朋子・益田祐一, "核磁気緩和によるシッフ塩基の溶液中における分子内水

素結合の構造" 第 2 回分子科学討論会・福岡国際会議場, 2008 年 9 月 21 日

- ③ 仲野朋子・益田祐一, "核磁気緩和によるシッフ塩基の溶液中における分子内水素結合の構造とプロトン移動ダイナミクス" 第 31 回溶液化学シンポジウム・近畿大学 E キャンパス, 2008 年 11 月 8 日
- ④ 益田祐一, 笠井彩, "DMAN のプロトン移動速度に対する対イオンの効果" 第 32 回溶液化学シンポジウム・新潟大学, 2009 年 11 月 9 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

益田 祐一 (MASUDA YUICHI)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授

研究者番号: 20181654