

1Pp083 アニリン誘導体の励起状態プロトン解離反応における アミノ基の構造変化の効果

(群馬大工) ○塩原 悟, 松本 啓孝, 飛田 成史

【序】水溶液中における励起有機分子のプロトン移動反応は、電子移動反応と同様に溶媒の構造とダイナミクスが重要な役割をもつ過程として興味を持たれている。我々は、基底状態においてプロトン付加したアニリン誘導体を光励起することによって起こる、プロトン解離反応の速度をピコ秒時間分解けい光測定により実測し、溶媒へのプロトン放出過程を支配する因子について検討してきた。すでに、アニリンの *N*-アルキル化は、プロトン解離反応の自由エネルギー変化を増大させるにもかかわらず、プロトン解離速度を遅くすることを報告している[1]。 *N*-アルキル化による、N 原子上の電荷の増大、アルキル基が水構造に及ぼす疎水性効果が、その要因と考えられる。

一方、アニリンは基底状態と励起状態でアミノ基の構造が sp^3 型から sp^2 型へ変化することが知られている。4-ジメチルアミノベンゾニトリルの励起状態での分子内電荷移動 (ICT) 状態の生成については、このアミノ基の構造変化が重要な役割を果たす[2]。またこの分子では、電荷が流れ込んだ後にアミノ基がねじれた TICT 状態を生成するかどうか議論的になっている。アミノ基をアルキル鎖で固定した誘導体の光物理的性質は、ICT 状態生成に対するねじれ抑制の効果として研究されている。

本研究では、水溶液中におけるアニリン誘導体の励起状態プロトン解離反応におけるアミノ基の構造変化の寄与を明らかにするため、インドリン、テトラヒドロキノリン、ユーロリジンのようなアミノ基をアルキル鎖で固定した誘導体についてのプロトン解離速度を決定した。さらに、*N*-アルキルアニリン誘導体の場合と比較し、プロトン解離ダイナミクスについて検討した。

【実験】2,3-Dihydro-indole (DHI; Acros), 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline (THQ; 東京化成)は減圧蒸留で、Julolidine (JL; Acros)は昇華で精製して用いた。この参考試料として *N*-Methylaniline (NMeA), *N,N*-Dimethylaniline (NDMA)を用いた。Fig.1 にこれらの分子構造を示す。

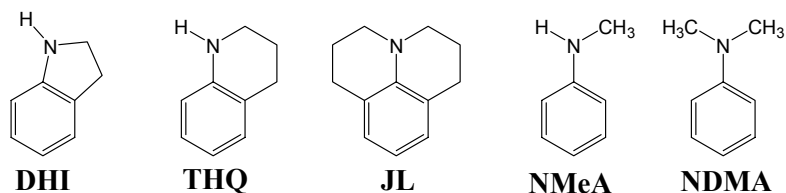


Fig. 1

溶媒には水（脱イオン水を Milli-Q-Labo(Millipore)で精製）および重水(Merck, 99%)を使用し、それぞれ硫酸(Wako, 98%)と重硫酸(Aldrich, 98%)を用いて酸濃度を調製した。プロトン解離速度の決定には、ピコ秒時間相関単一光子計数計を使用した。本装置は励起光源がダイオードレーザー励起モードロックチタンサファイアレーザーの第3高調波(266nm, 250 fs), けい光の検出器がマイクロチャンネル式光電子増倍管からなり、時間分解能は、Deconvolution 解析で約 3 ps である。用いた分子の基底状態の構造最適化は、B3LYP/6-31G(d) (Gaussian98)レベルで行った。

【結果】 Fig. 2 に pH 1 の酸性水溶液中における、DHI のプロトン付加体 (DHIH⁺) を 266nm

で光励起して得られたプロトン解離体のけい光の立ち上がり減衰曲線を示す。励起状態プロトン解離反応により生成する DHI のけい光の立ち上がり時間は 44ps であった。プロトン付加体の減衰寿命は、この立ち上がり時間に対応するため、この立ち上がり時間の逆数をプロトン解離速度と見なすことができる。ここでプロトン付加体自身を対応するトルエン誘導体として考えると、そのけい光寿命はプロトン解離速度に対して十分長く、無視できるとした。同様にして得られた各試料の励起状態プロトン解離速度定数を Table 1 に示す。

プロトン解離速度は DHI, THQ, JL の順に遅くなっている。しかし、DHI, THQ は NMeA に比べて、JL は NDMA に比べて、アミノ基の構造変化が抑制されているにもかかわらず 5 倍程度速いことが分かる。

Fig. 3 に示すように、NDMA のプロトン付加体 (NDMAH⁺) について基底状態の構造最適化を行ったところ、アミノ基は 2 つのメチル基が芳香環に対してねじれたように配置されることが分かった。これは、芳香環への超共役の効果のためと解釈される。これに対して、励起状態の NDMA のアミノ基は、ほぼ planar 構造をとる。従って NDMAH⁺ は励起状態プロトン解離反応に伴いアミノ基の回転が必要とされる。一方で JL などでは、2 つのアミノ基はアルキル鎖で固定されているため芳香環に対してねじれることはない。DHI, THQ, JL で NMeA, NDMA よりもプロトン解離速度が速いことから、アミノ基が固定された方が始状態においてプロトン解離しやすい構造をとっていると示唆される。これは、プロトン解離に伴い NDMAH⁺ で起こるアミノ基の回転による再配列エネルギーの分が減少したことで、プロトン解離速度が増大したと考えられる。

また、Table 1 に示すように重水中でプロトン解離速度を測定したところ、重水素同位体効果が 5 程度と非常に大きいことが分かった。同位体効果の要因としては、溶媒緩和時間、放出されたプロトンの水和エントロピーなどが考えられる。またプロトンの水分子への移動における、トンネリングの寄与も考えられる。DHI, THQ, JL において NMeA, NDMA 以上に同位体効果が大きいことから、アミノ基のねじれ以外の何らかの構造変化が、大きな同位体効果の要因であることが示唆される。

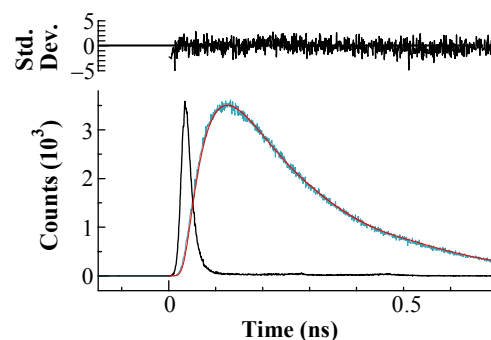


Fig. 2 励起状態プロトン解離反応により生成する DHI のけい光の立ち上がり減衰曲線

Table 1 プロトン解離速度定数 ($k_{\text{dis}}^{\text{H}}$: 水中、 $k_{\text{dis}}^{\text{D}}$: 重水中)

Compound	$k_{\text{dis}}^{\text{H}}$ 10^9s^{-1}	$k_{\text{dis}}^{\text{D}}$ 10^9s^{-1}	$\frac{k_{\text{dis}}^{\text{H}}}{k_{\text{dis}}^{\text{D}}}$
DHI	23	4.9	4.7
THQ	14	2.7	5.2
JL	5.5	0.86	6.4
NMeA	6.2	2.1	3.0
NDMA	2.8	1.4	2.0

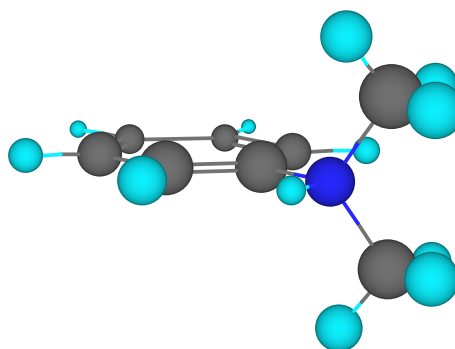


Fig.3 B3LYP/6-31G(d) level で計算された DMANH⁺ の基底状態の最適化分子構造

- [1] S. Tajima, S. Shiobara, H. Shizuka, and S. Tobita, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2002) 3376.
 [2] K.A. Zachariasse, M. Grobys, Th. von der Haar, A. Hebecker, Yu. V. Il'ichev, O. Morawski, I. Rückert, W. Kühnle, J. Photochem. Photobiol. A 105 (1997) 373.