

Title	電子移動反応の温度効果
Author(s)	野崎, 浩一; 吉村, 彰雄; 大野, 健
Citation	大阪大学低温センターだより. 1993, 82, p. 3-7
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/3515
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

電子移動反応速度の温度効果

教養部 野崎浩一・吉村彰雄・大野 健 (豊中5282)

1. はじめに

分子と分子の間で起こる電子の移動は化学反応の素反応の一つである。移動する電子の多くは結合に関わっているから、電子移動反応が起こると分子の中の化学結合が伸びたり縮んだりする。素反応と書いたが電子移動に伴う結合の伸縮が結合の生成・解裂まですすむこともある。光合成の場合には、二酸化炭素と水を原料にして電子移動と結合の解裂・生成が幾度も起こって最終的には糖と酸素分子を生じる。

電子移動の遷移状態では反応分子内の結合距離が伸びてギブズ関数 (G : 自由エネルギーともいう) が極大値になる。このエネルギー障壁の幅が狭い場合には原子核がトンネル効果で生成物の結合距離まで滲み出すことがある。生成物と反応物のエネルギー・ギャップ ($-\Delta G^\circ$) が大きいときに原子核のトンネルは無視できなくなる。

電子移動では電荷が変化するので反応分子の近くにある溶媒分子の配向も変化する。極性溶媒中の電子移動ではこの溶媒分子の再配列による核の変位が大きく、反応のギブズ関数のかなりの部分を占めるであろう。このような考えに基づき、電子移動の熱的障壁の高さを導いたのは先般ノーベル化学賞を受けた R. A. Marcus である。式 1 は非断熱的な電子移動の反応の速度を表す。核変位は調和振動と仮定している。

$$k = |H_{np}|^2 \sqrt{\frac{4\pi^3}{h^2 \lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (1)$$

λ は反応分子と溶媒分子の再配列に必要なエネルギーである。始状態のエネルギー曲面から終状態のエネルギー曲面へ移行するには反応する分子間の電子的カップリング (H_{np}) が必要である。生成物のエネルギー曲面に移る確率は H_{np} の 2 乗に比例して増える。

式 1 の自然対数をとった式 2 は化学反応速度のアーレニウス式によく似ている。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{k_B T} \quad (2a), \quad A = |H_{np}|^2 \sqrt{\frac{4\pi^3}{h^2 \lambda k_B T}} \quad (2b), \quad E_a = \frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (2c)$$

エネルギー・ギャップが再配列エネルギーよりも小さい場合には、速度の対数を T^{-1} に対してプロットすれば切片である頻度因子 (A) から電子的カップリングが、活性化エネルギー (E_a) から再配列エネルギーが求められる。再配列のエントロピー変化 (ΔS°) が無視できない場合には式 2 b と式 2 c に ΔS° による項が加わる (後述)。

一方、生成物のエネルギー曲面に移る確率が 1 である過程を断熱的といい、頻度因子は 2 つの曲面間を移行する振動モードの振動数になる。頻度因子の値から電子移動に結合する振動が反応分子の分子内振動モードか溶媒分子の溶媒和モードかを判定できる。

ここでは、エネルギー・ギャップが異なる幾つかの電子移動反応の速度の温度依存性とその解釈を示そう。電子移動速度を検討した系は電子ドナーとアクセプターとなる金属イオンを分子内に持つ化合物、 $[(bpy)_2Ru^{II}(L-A-L)M^{III}(bpy)_2]^{3+}$ である。bpyは2座配位子の2,2'-ビピリジン、MはRu、RhあるいはCo、L-A-Lは図1に示す2つの金属イオンを架橋する配位子、Aによって金属-金属間の距離と電子のカップリングが変化する。

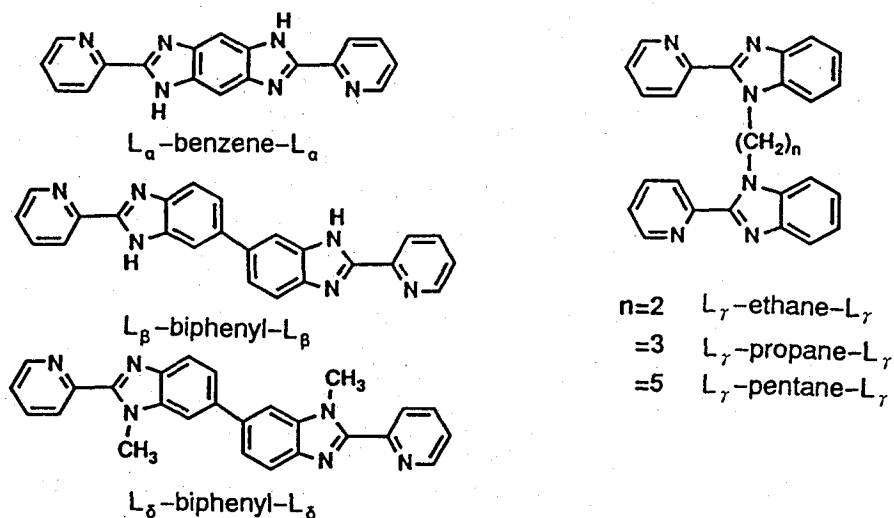


図1 架橋配位子とその省略記号

2. Ru(II)-Ru(III)における光学的電荷移動遷移

架橋配位子で2つのRu(II)部分を繋いで一方を酸化したRu(II)-Ru(III)ではRu(II)→Ru(III)の光学的電荷移動遷移が出現する。その遷移により電荷がシフトしたRu(III)-Ru(II)が生じる。分子の周りの溶媒分子が新しい電荷状態に再配列して安定状態に落ち着く。Ru(III)-Ru(II)状態のエネルギーは分子が左右対称なので光学遷移前と同じである。金属間距離が増加すると溶媒分子の変位が大きくなり再配列エネルギーが大きくなる(表1)。遷移強度から架橋配位子を介したRu(II)とRu(III)の間の電子のカップリングの大きさが求められる(表1)。

表1 光学的分子内電荷移動遷移から得た電子のカップリング(H_p)と再配列エネルギー(λ)。アセトニトリル中、298 K。(文献1)

架橋配位子	金属-金属間距離/nm	λ /eV	H_p /meV
L_a -benzene- L_a	0.8	0.76	58
L_β -biphenyl- L_β	1.2-1.5	0.91	7.5~10
L_δ -biphenyl- L_δ	1.3	0.96	22
L_γ -ethane- L_γ	1.1	0.96	8.7

3. Ru(II)-Rh(III)系での電子移動反応(文献2)

YAGレーザーの第二高調波でRu(II)-Rh(III)二核錯体のRu(II)部分を光励起して電子的な励起状態

をつくと電子移動が起きてRu(III)-Rh(II)が生成する。この電子移動のエネルギー・ギャップは0.1 eV以下である。140 K以上での消失速度のアレニウス・プロットは直線になる(図2)。Aがベンゼンである架橋配位子(電子的カップリングが最も大きい)の場合には測定された速度は最も大きい。活性化エネルギーは最も小さい。切片から得られる頻度因子は他の架橋配位子とほぼ同じ値($\sim 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$)になる。つまり頻度因子は架橋配位子を介した電子的カップリングの大きさに依存しない。

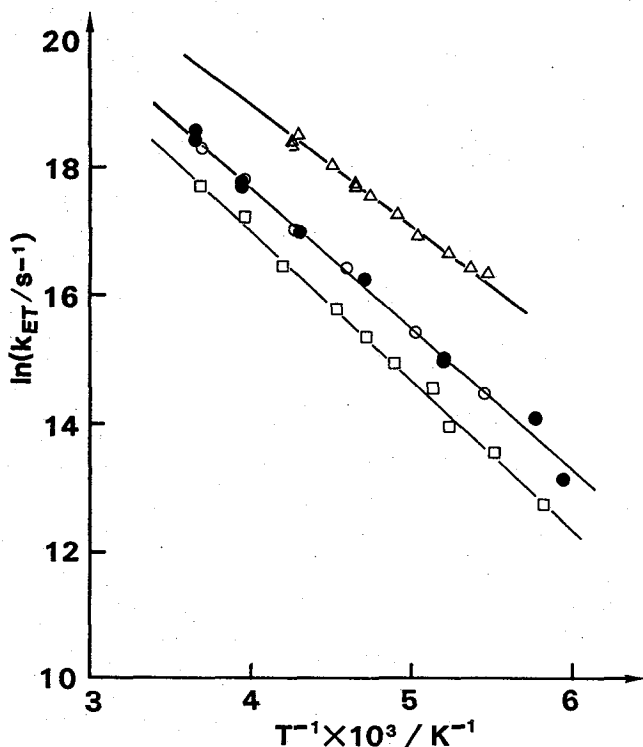


図2 [(bpy)₂Ru(L-A-L)Rh(bpy)₂]³⁺の光誘起電子移動速度のアレニウス・プロット

(Δ)L_α-benzene-L_α, (\square)L_β-biphenyl-L_β,
(●)L_β-biphenyl-L_α, (○)L_γ-ethane-L_γ.

これらの温度依存性を考慮し、Ru(II)からRu(III)への電荷移動遷移から求めた再配列エネルギーを用いれば実測の頻度因子と活性化エネルギーが殆ど完全に説明できる。架橋配位子によって活性化エネルギーが異なるのは金属-金属間距離に依存している溶媒の再配列エネルギーが活性化エネルギーの主な部分であることを示している。

光励起したRu(II)-Rh(III)から生じたRu(III)-Rh(II)は逆電子移動(エネルギー・ギャップは2 eV)を行って始原系に戻る。この速度はRu(III)-Rh(II)を生じる速度よりも大きいので、逆電子移動過程が見えない。そこで、Rh(III)部分を光励起してみる。生じたRh(III)の配位子の励起状態がRu(II)部分を励起した場合より一層速やかにRu(III)-Rh(II)を生成するので逆電子移動反応が観測されるようになる。エネルギー・ギャップが2 eVであるから式1によれば障壁が高くなって速度が減少すると予

比較的小さなこの頻度因子は分子内振動ではなく溶媒和振動の振動数の領域にあること、Ru(III)/Ru(II)とRh(III)/Rh(II)の酸化還元過程では金属-配位子結合距離の変化が小さいことから、溶媒分子の新しい電荷状態への再配列が頻度因子を決めていると考えられる。このことは、縦緩和時間の短い(0.5 ps、室温)ブチロニトリルから長い(5 ps、室温)ベンゾニトリルに溶媒を換えると頻度因子が1/5に減少することから確かめられる。

溶媒の誘電緩和過程そのものも熱活性化過程であるからその温度依存性がアレニウス型プロットの勾配に現れる。溶媒分子の再配列エネルギーの大きさは溶媒の屈折率(n)のマイナス2乗に比例するが、昇温によって屈折率は減少し再配列エネルギーは増加する。

想されるにも拘らずその速度はAがペンタンである最も遅い場合でも 10^9 s^{-1} にしなければならない。高くなった障壁を原子核がトンネルしているものと考えられる。金属イオン間の電子的カップリングを強く橋渡ししない架橋配位子では逆電子移動速度が遅くなり、非断熱性を示す。

4. Ru(II)-Co(III)系での電子移動反応 (文献3)

Marcusが電子移動速度式を提案して以来最も電子移動反応速度が研究された系はCo(III)/Co(II)である。移動した電子は反結合的軌道にはいるために分子内の再配列エネルギーが1 eV以上である上、反応相手の分子との間の電子的カップリングが小さいために速度が小さいのが特徴である。Ru(II)-Rh(III)と違って光励起状態からの電子移動でRu(III)-Co(II)を生成する過程はエネルギー・ギャップが1.3 eVで、逆電子移動は0.8 eVであるから速度の温度依存性が期待される。

Ru(II)部分の励起状態はCo(III)への速い電子移動を起こす。小さな活性化エネルギー (0.04 eV) は再配列エネルギーが溶媒による寄与 (1 eV程度) のみで分子内再配列の寄与がないとしないと説明できない。Co(II)の基底状態は配位結合が伸びているから分子内再配列がないのは結合が伸びていない励起状態が生成したことを意味する。この場合のエネルギー・ギャップは0.6 eVである。

緩和した基底状態のCo(II)からRu(III)への電子移動がベンゼンやビフェニルで2座配位子を繋いだ系でも観測された。この過程のエネルギー・ギャップは300 Kで0.75 eV、200 Kで0.88 eVと変わる。これはCo(II)がCo(III)に酸化されると配位結合が強くなって分子内振動モードへの分配によるエントロピーが減少する (表2) からである。この負のエントロピー変化は式3に示すようにアーレニウス型プロットの切片と勾配を小さくする。

$$A = |H_{rp}|^2 \sqrt{\frac{4\pi^3}{h^2 \lambda k_B T}} \exp\left(\frac{(\Delta G^\circ + \lambda) \Delta S^\circ}{4 \lambda k_B}\right) \quad (3a), \quad E_a = \frac{(\Delta H^\circ + \lambda)^2 - (T \Delta S^\circ)^2}{4 \lambda} \quad (3b)$$

エントロピー変化を考慮して得られた再配列エネルギー (表2) は分子内と溶媒分子併せて2 eV程度である。同じようにして得られた電子的カップリング (表2) の大きさは架橋配位子によって異なり、Ru(II)-Ru(III)系で観測された順に合致する。

表2. $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{L}-\text{A}-\text{L})\text{Co}(\text{bpy})_2]^{5+}$ の逆電子移動におけるエネルギー・ギャップ (ΔG°), エントロピー変化 (ΔS°), 頻度因子 (A), 活性化エネルギー (E_a), 再配列エネルギー (λ), 電子的カップリング (H_{rp}), プチロニトリル中, 298 K.

架橋配位子	$\Delta G^\circ / \text{eV}$	$\Delta S^\circ / \text{meVK}^{-1}$	$A / 10^7 \text{ s}^{-1}$	E_a / meV	λ / eV	H_{rp} / meV
L_a -benzene- L_a	-0.77	-1.3	300	77	1.95	5
L_β -biphenyl- L_β	-0.78	-1.3	50	87	2.10	2
L_r -pentane- L_r	-0.79	-1.3	5	120	2.35	0.8

5. おわりに

素反応過程である電子移動反応の速度を広い温度範囲で観測したデータから電子移動の機構が明らかになった例を挙げた。温度を変えれば状態の分布が変わり多くの動的な過程の速度が変わるから、温度とともに変化する物理量の種類をできるだけ少なくしなければならない。化学的に結合させたドナーとア

クセプター間の結合を通しての光励起電子移動とその逆電子移動を選んだのはそのためである。固体結晶中であればさらに状態がはっきりするはずだが、まだ反応速度を観測するのが容易でないので極性溶媒中の現象に限った。

文 献

1. Ohno, T.; Nozaki, K.; Haga, M. *Inorg. Chem.* 1992, 31, 548-555, 4256-4261.
2. Nozaki, K.; Ohno, T.; Haga, M. *J. Phys. Chem.* 1992, 87, 10880-10888.
3. Yoshimura, A.; Nozaki, K.; Ikeda, N.; Ohno, T. 投稿中.

お詫び

先日刊行しました大阪大学低温センター20周年記念誌「低温の歩跡」の低温関連の研究
成果リストにおきまして、理学部邑瀬研究室
の発表論文約150編がそっくり抜け落ちてお
りました。編集の過程で、未処理の段階で処
理済みの方にまわってしまったことが原因で
した。ここに深くお詫び申し上げます。

大阪大学低温センター20周年記念誌
編集委員長 榎 田 孝 司