総説と解説

希ガスマトリックス単離法によるトンネル反応の研究

中 田 宗 隆

東京農工大学大学院生物システム応用科学研究所 東京都府中市幸町 3-5-8 (〒183-8509)

(1998年 4 月 1 日 受理)

キーワード：トンネル反応，量子効果，水素原子移動，マトリックス単離法，赤外分光法

Study of Tunneling Reaction by Rare-Gas Matrix-Isolation Methods

Munetaka NAKATA

Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering (BASE),
Tokyo University of Agriculture and Technology, Fuchu, Tokyo 183-8509

(Received April 1, 1998)

Keywords: Tunneling Reaction, Quantum Effect, Hydrogen-Atom Transfer,
Matrix Isolation, Infrared Spectroscopy

1. はじめに

トンネル反応は量子効果の一つであり，粒子が障壁に衝突するときに，障壁を越えるエネルギーを持っていないくても障壁を通り抜けることのできる現象である（図1）．トンネル反応の起こりやすさは障壁の幅と高さ，粒子の質量などに依存する．質量が小さいほどトンネル反応は起こりやすいので，化学反応では分子内あるいは分子間で水素原子が移動するときに，トンネル反応の影響が現われる可能性が大きい．この総説では，はじめにトンネル反応の効果がスペクトルにどのように現われるかを簡単に説明し，その後で，希ガスマトリックス単離法^{注1)}を用いた様々なトンネル反応の研究例を紹介する．

2. トンネル反応の観測

2.1 エネルギー準位の分裂

トンネル反応を実験的に観測するためには，いくつかの方法がある．一つはトンネル反応によるエネルギー準位の分裂を観測することである．エネルギー分裂幅はマイクロ

図1 トンネル反応の概念図.

波から遠赤外線までの電磁波と共鳴するほどの小ささである．分裂したエネルギー準位間の遷移を直接に観測した例としては，アンモニアの反転運動などが有名である（図2）．

エネルギー準位の分裂は高分解能分光法で測定した振動スペクトルや電子スペクトルにも現われる．トンネル反応が起これば，当然，振動スペクトルも電子スペクトルも分裂する．とくに，水素原子の移動に関係した分子内振動モードでは，振動基底状態と振動励起状態のエネルギー準位の分裂幅が異なり，トンネル反応の影響が強く現われることが多い．電子吸収スペクトルやけい光励起スペクトルで

注1) マトリックス単離法は英語で Matrix Isolation Method という．1954年に Porter および Pimentel によって始められたと言われている．国内では最初，「マトリックス分離法」と訳されていたが，分離は Separation のイメージが強いので，1980年頃から「マトリックス単離法」と呼ばれるようになった．

図2 アンモニアの反転運動とエネルギー準位分裂.

は、電子励起状態のトンネル反応を調べることも可能となる。電子励起状態のポテンシャルの形は電子基底状態のポテンシャルの形とは異なり、障壁の高さが低くなり、トンネル反応が起こりやすくなることもある。

2.2 反応速度定数の同位体効果

トンネル反応を実験的に観測するもう一つの方法はスペクトル強度の時間変化などから反応速度定数を決定して、その同位体効果を調べることである。重水素原子を含む分子の振動エネルギー準位は軽水素原子を含む分子の振動エネルギー準位よりも低い。その結果、重水素原子が移動するときには軽水素原子が移動するときと比べて障壁の幅は広く、高さは高く感じる。すでに述べたように、トンネル反応は幅が狭いほど、また、高さが低いほど起こりやすいので、重水素原子で置換したときには、移動速度は桁違いに遅くなるはずである。したがって、反応速度定数の同位体効果を調べることによってトンネル反応の様子を調べることができる。

2.3 反応速度定数の温度依存性

一般に、分子はある温度 (T) でボルツマン分布をしている。そのときの反応速度定数 (k) はアレニウスの式に従って、

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

で表される。ここで、 R は気体定数、 A は頻度因子とよばれる定数、 E_a はエネルギー障壁の高さである。この式の両辺の自然対数をとると、

$$\ln(k) = \ln(A) - (E_a/R)(1/T)$$

となる。もし、様々な温度で反応速度定数を決定できるの

ならば、縦軸に $\ln(k)$ をとり、横軸に $1/T$ をとれば、直線になるはずである。しかしながら、このアレニウスの式が成り立つのはトンネル反応が起こらないときである。したがって、ある温度範囲で反応速度定数を決定して、アレニウスプロットが直線にならないければ、トンネル反応の可能性が高いということになる。

反応速度定数の温度依存性を正確に求めるためには、室温付近で温度を変えて測定するよりも、できる限り低温で温度を変えて実験する方が得策である。たとえば、50 K は20 K とわずかに30 K しか差はないけれども、2.5倍の温度の違いがある。一方、330 K と300 K ではその差は同じ30 K であるけれども、わずか1割しか温度は変わらない。

孤立した分子を低温にする実験方法には分子線法がある。高真空中に圧力のかかった気体を細いノズルから吹き出し、断熱膨張を利用して分子を冷やし、無衝突の状態をつくる。最近、分子線法を高出力、高分解能のパルスレーザーなどと組み合わせることによって、トンネル反応を含めて著しい研究成果があがっている。一方、希ガスマトリックス単離法も分子を孤立させ、かつ、20 K 以下の極低温状態にできるすぐれた実験方法の一つである。紫外・可視分光法、赤外分光法、ラマン分光法、核磁気共鳴法など、あらゆる分光法と組み合わせられて、様々な研究成果があがっている。これまでに行われた希ガスマトリックス単離法を用いたトンネル反応の研究例¹⁻²⁵⁾を表1にまとめた。

3. 希ガスマトリックス単離法とは

希ガスマトリックス単離法²⁶⁻²⁸⁾は、アルゴンなどの希ガスに希釈した分子を約20 K に冷却した基板に凍結する方法である (図3)。このような状態で、たとえば、赤外吸収スペクトルを測定すれば、希ガスマトリックス単離赤外分光法と呼ばれる。希ガスの中に埋めこまれた分子は、まわりを化学的に不活性な原子で囲まれているので、分子間相互作用がほとんどなく、分子は孤立した状態と考えることができる。したがって、溶液では溶媒との相互作用によって赤外吸収スペクトルのバンド幅が数 cm^{-1} から数十 cm^{-1} に広がるのに対して、マトリックス単離された状態では、バンド幅は非常に狭くなる。この利点はトンネル効果の研究では大きな長所となる。すでに述べたように、トンネル反応ではエネルギー準位が分裂し、その分裂幅は数 cm^{-1} 以下のことが多く、観測するためにはそれ以下のバンド幅のスペクトルを測定する必要があるからである。

気体のスペクトルを高分解能で測定すれば、バンド幅は回転線の幅にまで抑えることができるかもしれない。しかし、複雑な分子になると、振動回転スペクトルも複雑になり、その解析は容易ではない。一方、マトリックス単離状態では、分子は極低温の状態にある。したがって、ほとん

表1 希ガスマトリックス単離法を用いたトンネル反応の研究

発表年	分 子	目 的	方 法	マトリックス	文献
1975	酢酸	水素原子移動	理論	Ar	1
1979	トロポロン	水素原子移動	赤外	Ar	2
1980	9-ヒドロキシフェナレノン	水素原子移動	けい光	Ar, Ne	3
1980	トロポロン	水素原子移動	けい光	Ne	4
1981	NO-O ₃	重原子移動	赤外	Ar, Kr	5
1984	9-ヒドロキシフェナレノン	水素原子移動	けい光	Ne	6
1984	9-ヒドロキシフェナレノン	水素原子移動	けい光	Ne	7
1987	o-トリルメチレン	ビラジカル	赤外	Ar, Xe	8
1988	シクロブタジエン	互変異性	赤外, NMR	Ar	9
1989	マロンアルデヒド	水素原子移動	赤外	Ar	10
1989	ナフトール-アンモニア	分子間	紫外・可視	Ar	11
1989	2,5-ビス(2-ベンゾキサゾリル) ヒドロキノ	水素原子移動	けい光	Ar	12
1989	CH ₂ DCH ₂ D	回転異性	赤外	Ne	13
1989	アセチルアセトン	水素原子移動	赤外	Ar, Xe	14
1989	9-ヒドロキシフェナレノン	水素原子移動	けい光	Ne	15
1990	CH ₃ CN-HI, H ₂ O-HI など	分子間	赤外	Ar	16
1990	H ₂ -T, D ₂ -T	分子間	ラジオクロマト	Xe	17
1990	オキシランビラジカル	ビラジカル	赤外	Ar	18
1990	トロポロン	水素原子移動	赤外	Ne	19
1991	フルオロプロパン	内部回転	赤外	Ne, Ar, Kr, Xe	20
1991	シクロブタジエン	互変異性	ラマン	Ar, Ne	21
1992	シクロブタジエン	互変異性	理論	Ar	22
1992	H ₂ -T, D ₂ -T	分子間	ラジオクロマト	Xe	23
1992	o-メチルアセトフェノン	水素原子移動	赤外	Ar	24
1995	3-ヒドロキシプロバジエニリデン	ビラジカル	赤外	Ar	25

図3 希ガスマトリックス単離状態の概念図. ○は希ガス原子.

図4 トロポロンと空間座標.

どの分子は最もエネルギーの低い回転状態に分布しているので、余分な回転線は現われず、解析も容易となる。

分子が極低温の状態にあることはトンネル反応を調べるためのもう一つの利点である。すでに述べたように、軽水素原子を重水素原子で置換したときの反応速度定数の変化は、温度が低くなればなるほどはっきりと差が現われるはずである。また、アレニウスプロットが直線になるかどうかをはっきりさせることも容易となる。

4. 振動スペクトルに現われるトンネル分裂

分子内の水素原子移動に伴うトンネル反応が最も多く研

究されている分子の一つがトロポロンである(図4)。トロポロンは7員環分子でOH基の水素原子がカルボニル基との間で水素結合し、トンネル反応によって移動すると言われている。水素原子移動によってできる分子はもとの分子と同じ形なので、アンモニアの反転運動の場合と同じように、対称的な二極小ポテンシャルを与える。このような場合には、すでに述べたようにエネルギー準位は分裂する。

超音速ジェットを使った高分解能電子スペクトルによるトロポロンのトンネル反応の研究については、すでに、関

表 2 C_{2v} の指標表

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
a_1	+	+	+	+	z	x^2, y^2, z^2
a_2	+	+	-	-	R_z	xy
b_1	+	-	+	-	x, R_y	xz
b_2	+	-	-	+	y, R_x	yz

谷・西村等によるすぐれた総説²⁹⁾がある．ここでは，トンネル反応が電子基底状態の赤外吸収スペクトルにどのような影響を与えるかについての研究を紹介する．

Redington 等は赤外分光法を用いて，ネオンあるいはアルゴンマトリックス中のトロポロンおよび重水素化したトロポロンのトンネル反応を調べた^{2,19)}．トロポロンの振動基底状態のエネルギー分裂を最初に実験的に観測した研究である．以下に彼らの考え方を説明する．

トロポロンのエネルギー準位を C_{2v} の対称性で表現すると (表 2)，図 5 に示したように，振動基底状態の分裂したエネルギー準位は a_1 と b_2 と表現できる (分子面に対する鏡像操作に対して対称，すなわち， $\sigma'_v(yz)$ に関して + となるエネルギー準位)．また， z 軸方向に分極をもつ振動モードのエネルギー準位も a_1 と b_2 と表現できる．振動基底状態と振動励起状態の準位間の許容遷移は z 軸方向の分極の対称性が a_1 なので $a_1 \rightarrow a_1$ と $b_2 \rightarrow b_2$ となる． y 軸方向に分極をもつ振動モードのエネルギー準位も同様に a_1 と b_2 と表現される ($\sigma'_v(yz)$ 対称操作に対して対称)．しかし， y 軸方向の分極の対称性が b_2 なので許容遷移は $a_1 \rightarrow b_2$ と $b_2 \rightarrow a_1$ となる．一方，面外振動モードのように， x 軸方向に分極をもつ振動モードのエネルギー準位は b_1 と a_2 と表現される ($\sigma'_v(yz)$ 対称操作に対して反対称)．このときの振動基底状態と振動励起状態の準位間の許容遷移は $a_1 \rightarrow b_1$ と $b_2 \rightarrow a_2$ となる^{註2)}．

水素原子が移動する O-H 伸縮振動は面内振動の一つである．この振動と混ざりやすい面内振動は C=O 伸縮振動と環の反対側にある $C_4=C_5-C_6$ 骨格伸縮振動と考えられる．これらの伸縮振動はトンネル反応の影響を強く受けるので，振動基底状態のトンネル反応による分裂幅 (Δ_0) と振動励起状態のトンネル反応による分裂幅 (Δ_1) の大きさがかなり異なる可能性がある．結果的に，振動遷移の分裂幅が大きく，スペクトルの分裂がはっきりと観測でき，ポテンシャル障壁の情報を得ることも可能となる．

図 6(a) にトロポロンの C=C-C 伸縮振動の赤外吸収スペクトルを拡大して示す． 1317.8 cm^{-1} と 1305.6 cm^{-1} の 2 本に分裂していることがわかる．C=C-C 伸縮振動は y 軸方向に分極をもつと考えられるので， $a_1 \rightarrow b_2$ と $b_2 \rightarrow a_1$

図 5 トロポロンのエネルギー準位と許容遷移． Δ_0 と Δ_1 はそれぞれ振動基底状態と振動励起状態のエネルギー準位分裂幅．

図 6 トロポロンの赤外吸収スペクトル．(a) ノーマル種の C=C-C 伸縮振動，(b) 重水素化物の C=O 伸縮振動 (文献19より一部転載)．

の 2 種類の遷移が現われたと考えられる．それぞれの遷移のエネルギーは $v + \Delta_1$ と $v - \Delta_0$ であるから，スペクトルの分裂幅はそれらの差 ($\Delta_1 + \Delta_0$) に一致する．一方，C=O 伸縮振動は y 軸方向と z 軸方向の両方に分極をもつと考えられる．したがって， $a_1 \rightarrow a_1$ ， $b_2 \rightarrow b_2$ ， $a_1 \rightarrow b_2$ ， $b_2 \rightarrow a_1$ の 4 種類の遷移に伴うスペクトルが観測されると予想される．それぞれの遷移のエネルギーは v ， $v + \Delta_1 - \Delta_0$ ， $v + \Delta_1$ ， $v - \Delta_0$ である．実際にトロポロンの重水素化物について C=O 伸縮振動の赤外吸収スペクトルを測定してみると，図 6(b) に示すように，4 本のピークが観測された．外側の 2 本のピークの分裂 (14.3 cm^{-1}) が $\Delta_1 + \Delta_0$ に対応し，内側の 2 本のピークの分裂幅 (8.4 cm^{-1}) が $\Delta_1 - \Delta_0$ に対応する．したがって， Δ_0 は 2.95 cm^{-1} ， Δ_1 は 11.35 cm^{-1} となる．彼らはノーマル種についても同様の解析を行い， Δ_0 を約 2.2 cm^{-1} と求めている．また，彼らは分子

註2) たとえば， $b_2 \rightarrow a_2$ は指標表を使うと， $b_2 \times a_2 = b_1$ ，したがって， x 軸方向の分極の対称性が b_1 なので， $b_1 \times b_1 = a_1$ となって許容遷移となる．

線を用いて気体のトリポロンの Δ_0 も求めている．その結果は 0.3 cm^{-1} 以下であり，ほとんど分裂していないという結果を得ている．気体とマトリックス単離状態の違いについて，まわりにある希ガス原子のトンネル反応に対する影響がかなり大きいのではないかという考察をしている．

逆に，気体では大きなトンネル反応分裂が観測されているにもかかわらず，希ガスマトリックス中ではほとんど分裂が観測されなかった例もある．マロンアルデヒドはトリポロンと同様に水素原子移動のトンネル反応が詳しく研究されている分子である．

気体ではトンネル反応によるスペクトルの分裂が 21.575 cm^{-1} であると観測されている．しかしながら，Firth 等によると¹⁰⁾アルゴンマトリックス中に単離したマロンアルデヒドの赤外吸収スペクトルではトンネル反応による分裂が観測されなかったと報告されている．その理由として，マロンアルデヒドとまわりのアルゴン原子との相互作用によって，赤外光を吸収する時間スケールでは，水素原子がどちらかの酸素原子に片寄っている可能性を挙げている．

5. ビラジカルのトンネル反応

低温希ガスマトリックス単離法の初期の目的は不安定な分子種の研究である．不活性な希ガス原子に囲まれて，しかも，極低温に冷却されているので，通常では不安定で寿命の短い分子種でさえも，低温希ガスマトリックス中では安定に存在させることができる．マトリックス単離した分子に光を照射して生成するラジカルがトンネル反応を起こす例もいくつか知られている．

5.1 o-トリルメチレン

McMahon と Chapman は o-トリルジアゾメタンをアルゴンマトリックス単離して，470 nm よりも長波長の可視光を照射した．その結果，三重項の o-トリルメチレンと o-キシリレンが生成することを紫外・可視吸収スペクトル，赤外吸収スペクトルおよび ESR スペクトルの解析から見出した．

三重項のトリルメチレンのスペクトルはマトリックス単離試料を暗闇中に保存しておいても徐々に強度が減少し，逆に，o-キシリレンのスペクトル強度が増加し，トンネル反応の可能性が示唆された．そこで，彼らはトリルメチレ

図7 トリルメチレンの紫外・可視スペクトルに現われる 249 nm のピーク強度の減衰曲線 (文献 8 より転載)．

ンの紫外・可視スペクトルに現われる 249 nm のピーク強度について時間依存性を詳しく調べ，強度の減衰が時間の $1/2$ 乗に比例することを見出した (図 7)．また，4.6 K から 40 K の範囲で反応速度定数を求めてアレニウスプロットを行った．すでに述べたように，アレニウスの式，

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

が成り立っているとすると，アレニウスプロット (縦軸に $\ln(k)$ ，横軸に $1/T$) は直線になるはずである．しかし，実際には $\ln(k)$ と $1/T$ は直線の関係にはならなかった (図 8(a))．一方，衝突理論によれば反応速度定数は，

$$k = p d_{AB} [(8\pi\kappa T/m_A m_B)(m_A + m_B)]^{1/2} \times \exp(-E^*/RT)$$

となる．この式の詳しい導出については省略するが，反応速度定数が指数関数の他に $T^{1/2}$ に比例することがわかる．そこで，縦軸に $\ln(k/T^{1/2})$ をとれば，やはり，直線になるはずである．実際に，プロットしてみると，きれいに直線になることが見出された (図 8(b))．また，遷移状態理論によれば，反応速度定数は，

$$k = (\kappa T/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT)$$

となり，指数関数の他に温度 T に比例することがわかる．そこで，今度は縦軸に $\ln(k/T)$ をとると，衝突理論のときと同様に直線になることが見出された．衝突理論と遷移状態理論のいずれを使っても実験結果を解釈することができる．しかし，アレニウスの式で説明できないことは明らかであり，水素原子移動によって o-トリルメチレンが o-キシリレンになる反応はトンネル反応が関与している可能性が高いと考えられている．また，彼らは生成熱の計算から，o-キシリレンの T_1 状態は o-トリルメチレンの T_0 状態よりも 22–26 kcal/mol も低く，トンネル反応が三重項状態間で起こる可能性が高いことも指摘している．

図8 反応速度定数の温度依存性. (a)アレニウスの式との比較, (b)衝突理論との比較, (c)遷移状態理論との比較 (文献8より転載, 一部加筆).

反応速度定数の同位体効果についても検討が行われた. その結果, k_H/k_D が少なくとも100の同位体効果が見出されている. ただし, この同位体効果はトンネル反応を説明するためには, まだ, かなり小さいことも指摘されている. 彼らの4.6 K という温度条件では, 重水素置換したトリルメチレンが *o*-キシリレンになることはほとんど不可能という計算の見積もりもある.

(a) 5.2 オキシランビラジカル

アルゴンマトリックス中に単離されたビラジカルが水素移動速度に関して大きな同位体効果を示した研究例がある. 著者らはアルゴンマトリックス中に埋めこんだエチレンと二酸化窒素の会合体にアルゴンイオンレーザー励起の色素レーザー光を照射することによって, 分子間の酸素原子移動を誘起して, 一酸化窒素と反応中間体であるオキシランビラジカルを生成した¹⁸⁾.

生成したオキシランビラジカルの一部は NO と再結合してニトリトラジカルになり, また, 一部は水素原子移動してアルデヒドを生成した.

(b)

ニトリトラジカルはふたたび光を吸収して NO を解離し, 一部は環化してエポキシドになり, また, 一部は水素原子が移動してアセトアルデヒドを生成した.

(c)

オキシランビラジカルの水素原子が移動してできるアセトアルデヒドは1光子で生成する過程とニトリトラジカルを経由する2光子過程の両方が関与していて, その増加速度はかなり複雑である. しかし, ニトリトラジカル, アセトアルデヒドおよびオキシランの赤外吸収強度の時間依存性を詳しく調べることによって, 1光子過程と2光子過程の反応速度定数を独立に求めることができる. 図9は534 nm の可視光を照射したときの赤外吸収強度について照射時間依存性を示したものである. 1光子過程では光照射の開始と同時に, 生成物であるアセトアルデヒドの赤外吸収スペクトルのピーク強度が増加し始める. また, 2光子過程では, ある程度中間体であるニトリトラジカルが蓄積されるまでは増加しない(誘導期間, Induction period). 実験では, 両者の和になっている. 一方, エポキシドは誘導期間がはっきりしているの, 2光子過程のみによって生成していることがわかる.

出発物質として, 一つずつ重水素化した試料を用いて同様の実験を行うと, 最終生成物であるアセトアルデヒドは, 水素原子が移動するか, 重水素原子が移動するかによって, 2種類の同位体が生成すると期待できる.

CHD_2-CHO のアルデヒド基の C-H 伸縮振動は特徴的なバンドであり, 約2700 cm⁻¹ 付近に現われることがわかっており, 他のバンドと容易に区別することができる. また, 同様に $\text{CH}_2\text{D}-\text{CDO}$ のアルデヒド基の C-D 伸縮振動

図9 エチレンと二酸化窒素との光反応における赤外吸収強度の照射時間依存性。□：ニトリトラジカル (1664 cm^{-1})，△：アセトアルデヒド (1349 cm^{-1})，○：オキシラン (871 cm^{-1}) (文献18より一部転載)。

図10 重水素化物の赤外吸収強度の照射時間依存性。CHD₂CHO (2735 cm^{-1})，CH₂DCDO (2082 cm^{-1})，*trans*-オキシラン (884 cm^{-1})，*cis*-オキシラン (843 cm^{-1}) (文献18より転載)。

も2100 cm^{-1} 付近に現われ、容易に区別することができる。

それぞれのアセトアルデヒドの赤外吸収強度の照射時間依存性を図10に示す。出発物質にはシス型の重水素化物とトランス型の重水素化物があるが、いずれの場合にもほとんど同じ照射時間依存性が得られている。図10からCH₂DCDOは光照射の開始と同時に生成していることがわかるが、CHD₂CHOでは、約1時間の誘導期間があることがわかる。誘導期間があるということは、この同位体のほとんどがニトリトラジカルを経由する2光子過程によって生成していることを意味している。CHD₂CHOが生成するためには、オキシランビラジカルの重水素原子が移動することが必要である。したがって、1光子過程では重水素原子は移動しないという結論が得られる。一方、CH₂DCDOは1光子過程でも生成しているのであるから、軽水素原子は移動できる。したがって、1光子過程における水素原子移動にはトンネル反応が関与している可能性が高い。

5.3 3-ヒドロキシプロパジエニリデン

Szczepanski 等は C₃ と H₂O からなる会合体をアルゴンマトリックス単離して、405.4 nm の光照射を行った²⁵⁾。その結果、C₃ に H₂O が結合して、反応中間体である3-ヒドロキシプロパジエニリデン (HPD) が生成することを見出した。HPD には OH 基の向きによってシス型とトランス型の2種類の異性体が存在すると考えられる。シ

ス型は光照射によって C-O 軸回りの回転が誘起されてトランス型に異性化し、トランス型は暗闇中で自然にシス型に異性化することが見出された。

図11はシス型の赤外吸収スペクトル (1999.6 cm^{-1}) とトランス型の赤外吸収スペクトル (1992.5 cm^{-1}) の強度変化である。横軸の単位は分である。暗闇中でシス型が減少し、逆に、トランス型が増加していることがわかる。

非経験的分子軌道法計算によれば、シス型はトランス型よりも約23.4 kJ/mol 不安定であるという結果が得られている。この値は計算方法を変えてもほとんど変わらない。これに対して、赤外吸収強度の時間依存性から反応速度定数を2種類のマトリックスの温度 (11 K と 20 K) で求め、さらに、シス型とトランス型のエネルギー差を計算すると、0.4 kJ/mol となった。理論的には回転異性化が不可能と思われるほど高い障壁であるにもかかわらず、実際には容易に起こることから、Szczepanski 等はシス→トランス回転異性が水素原子移動のトンネル反応による可能性

図11 シス型およびトランス型の3-ヒドロキシプロパジエニリデン (HPD) の赤外吸収強度の時間依存性 (文献25より転載)。

が高いと説明している。

6. 電子励起状態における互変異性

電子励起状態での分子内水素移動反応にトンネル反応が関与している可能性について、低温希ガスマトリックス単離法を用いて調べた研究例もある。Dick はアルゴンマトリックス単離した2,5-ビス (2-ベンズオキサゾリル) ヒドロキノンの電子励起状態におけるケト-エノール互変異性について、けい光スペクトルの解析から研究した¹²⁾。

この種の分子は2種類のけい光を示す。一つはケト型の電子励起状態 (X^* と名付ける) からの発光, もう一つはエノール型の電子励起状態 (Y^*) からの発光である。もし, 電子励起状態においてケト型からエノール型への異性化 ($X^* \rightarrow Y^*$) の速度がエノール型からケト型への異性化 ($Y^* \rightarrow X^*$) の速度よりも大きいのであれば, エノール型のけい光量子収率 (Φ_Y) がケト型のけい光量子収率 (Φ_X) よりも大きくなるはずである (図12)。量子収率と反応速度定数との関係は,

$$\Phi_Y / \Phi_X = k_Y^f k_{XY} / k_X^f (k_Y + k_{YX})$$

となると考えられている。ここで, k_X^f および k_Y^f はケト型およびエノール型のけい光減衰速度定数, k_{XY} および k_{YX} は電子励起状態でのケト型からエノール型への互変異性反応速度定数とその逆反応速度定数である。 k_Y はエノール型のけい光減衰速度定数 (k_Y^f) と無放射過程 (k_Y^r) の反応速度定数を加えたものである。詳しいことは省略するが, アルゴンマトリックス中で15 K という極低温であ

図12 2,5-ビス (2-ベンズオキサゾリル) ヒドロキノンのエネルギー準位と反応速度定数。

るにもかかわらず, 電子励起状態でのケト型からエノール型への反応速度定数 (k_{XY}) は $8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 以上というかなり大きな値が求まっている。彼らはこの結果から2,5-ビス (2-ベンズオキサゾリル) ヒドロキノンの電子励起状態で無障壁かトンネル反応で互変異性が起こっている可能性が高いと結論している。なお, この研究ではまわりのアルゴン原子のトンネル反応に対する影響も議論されている。Dick はアルゴンマトリックス中に孤立した単量体が互変異性を起こすと考えているが, 分子線を用いた実験では³¹⁾, 完全に孤立した単量体では互変異性が起こらず, アルゴン原子がいくつか結合して会合体になったときにはじめて互変異性が起こると結論されている。アルゴン原子の存在がポテンシャルに大きな影響を及ぼすことが指摘され, 論争は現在も続いている。

2,5-ビス (2-ベンズオキサゾリル) ヒドロキノンの他にも電子励起状態での互変異性がトンネル反応で起こる可能性を調べた研究がある。Marcinek 等はアルゴンマトリックス中の2-メチルアセトフェノンにX線照射して生成するラジカルカチオンの互変異性について赤外吸収スペクトルおよび紫外・可視吸収スペクトルを調べている²¹⁾。

7. 分子間の水素原子移動

トンネル反応が分子間の水素原子移動に関与していることを報告した研究例もある。最近, Miyazaki 等は水素分子の交換反応におけるトンネル反応について様々な角度から検討し, 注目すべき研究成果を挙げている³²⁾。その中にキセノンマトリックス中でのトリチウム (T) と H_2 あ

るいは D_2 との交換反応を調べた結果がある。彼らはマトリックス中に埋めこんだ少量の 6Li に中性子を照射してトリチウムを生成した。トリチウムは H_2 あるいは D_2 と交換反応が起き、HT および DT が生成する。

ラジオガスクロマトグラフィーによって、HT と DT の生成比を求め、水素の濃度が 0.01 mol% のときに、77 K の温度でも 3.1 という大きな同位体効果が得られた。したがって、この交換反応にはトンネル反応が関与していると結論されている。

そのほかにも、Brucker 等の α -ナフトールとアンモニア会合体¹¹⁾ や、Schriver 等による HI と H_2O 会合体¹⁶⁾ などの分子間水素原子移動に伴うトンネル反応の研究がある。

8. その他の研究

トンネル反応が回転異性体の配座異性に関与しているという研究例もある。Roubin 等はエタンのそれぞれの炭素原子に結合している水素原子を 1 つずつ重水素原子で置換した同位体種が暗闇中でトランス型からゴーシュ型に異性化することを見出した³⁾。10 K という極低温でも異性化することから、トンネル反応の関与を示唆している。また、Nieminen 等は 3-フルオロプロペンが 15 K のクリプトンマトリックス中で、やはり、暗闇中であるにもかかわらず、シス型からゴーシュ型に異性化することを見出し、トンネル反応の可能性を示唆している²⁰⁾。この場合には、フッ素原子も関与しているので、重原子移動のトンネル反応である。

希ガスマトリックス単離法を用いた重原子移動のトンネル反応については、Frei と Pimentel による NO とオゾン会合体内の酸素原子移動反応がある⁵⁾。また、シクロブタジエンの互変異性も重原子移動のトンネル反応の例である。

赤外吸収スペクトル、NMR、Raman などによって、研究されている^{9,21,22)}。

スペースの関係でこの総説では省略したけれども、希ガスマトリックス単離法を用いたもう一つの重要な研究は分子回転のトンネル反応である³³⁻³⁹⁾。メタン型分子やアンモニア型分子について、トンネル反応の効果が詳しく調べられている。最近の研究では、Knight 等の ESR によるメタンカチオンの研究がある³⁹⁾。

9. おわりに

希ガスマトリックス単離法によるトンネル反応の研究では、まわりの希ガス原子によるトンネル反応のポテンシャルに対する影響が、まだ、十分には解明されているわけではない。しかし、この方法によって得られるトンネル反応の重要な情報が多いことも確かである。最近、希ガスマトリックス単離法を含めて、トンネル反応に関する研究がますます発展している。文部省の科学研究費補助金の重点領域研究「多自由度トンネル」では、物理系・化学系の両分野の研究者が実験と理論の両面から研究を進めている。また、第 3 回低温化学国際会議が 1999 年 7 月に名古屋大学で開催され、トンネル反応に関する活発な議論が行われる予定になっている。化学反応におけるトンネル反応の研究は複雑ではあるけれども着実に発展し続けている。

参考文献

- 1) R. Meyer, T. K. Ha, H. Frei, and H. H. Gunthard: Chem. Phys. **9**, 393 (1975).
- 2) R. L. Redington and T. E. Redington: J. Mol. Spectrosc. **78**, 229 (1979).
- 3) R. Rossetti, R. C. Haddon, and L. E. Brus: J. Am. Chem. Soc. **102**, 6913 (1980).
- 4) R. Rossetti and L. E. Brus: J. Chem. Phys. **73**, 1546 (1980).
- 5) H. Frei and G. C. Pimentel: J. Phys. Chem. **85**, 3355 (1981).
- 6) V. E. Bondybey, R. C. Haddon, and J. H. English: J. Chem. Phys. **80**, 5432 (1984).
- 7) V. E. Bondybey, R. C. Haddon, and P. M. Rentzepis: J. Am. Chem. Soc. **106**, 5969 (1984).
- 8) R. J. McMahon and O. L. Chapman: J. Am. Chem. Soc. **109**, 683 (1987).
- 9) A. M. Orendt, B. R. Arnold, J. G. Radziszewski, J. C. Facelli, K. D. Malsch, H. Strub, D. M. Grant, and J. Michl: J. Am. Chem. Soc. **110**, 2648 (1988).
- 10) D. W. Firth, P. F. Barbara, and H. P. Trommsdorf: Chem. Phys. **136**, 349 (1989).
- 11) G. A. Brucker and D. F. Kelley: Chem. Phys. **136**, 213 (1989).
- 12) B. Dick: Chem. Phys. Lett., **158**, 37 (1989).
- 13) P. Roubin, R. Kakou, P. Verlaque, M. Monnier, J. Pourcin, and H. Bodot: Chem. Phys. Lett. **160**, 345 (1989).
- 14) N. N. Shapet'ko and V. P. Bazov: Zh. Fiz. Khim. **63**, 2832 (1989).
- 15) P. F. Barbara, P. K. Walsh, and L. E. Brus: J. Phys. Chem. **93**, 29 (1989).
- 16) L. Schriver, A. Schriver, and J.-P. Perchard: J. Mol. Struct. **222**, 141 (1990).
- 17) Y. Fujitani, T. Miyazaki, K. Fueki, N. M. Masaki, Y. Aratono, M. Saeki, and E. Tachikawa: Bull. Chem. Soc. Jpn. **63**, 524 (1990).
- 18) M. Nakata and H. Frei: J. Phys. Chem. **94**, 8168 (1990).
- 19) R. L. Redington: J. Chem. Phys. **92**, 6447 (1990).
- 20) J. Nieminen, J. Murto, and M. Rasanen: Spectrochim Acta **47A**, 1495 (1991).
- 21) B. R. Arnold, J. G. Radziszewski, A. Campion, S. S. Perry,

- and J. Michl: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 692 (1991).
- 22) P. Carsky and J. Michl: *Theor. Chim. Acta* **84**, 125 (1992).
- 23) T. Miyazaki, Y. Fujitani, M. Shibata, K. Fueki, N. M. Masaki, Y. Aratono, M. Saeki, and E. Tachikawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65**, 735 (1992).
- 24) A. Marcinek, J. Michalak, J. Rogowski, W. Tang, T. Bally, and J. Gebicki: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1353 (1992).
- 25) J. Szczepanski, S. Ekern, and M. Vala: *J. Phys. Chem.* **99**, 8002 (1995).
- 26) 中田宗隆: 実験化学講座 **6**, 分光 I, 丸善 (1991).
- 27) E. Whittle, D. A. Dows, and G. C. Pimentel: *J. Chem. Phys.* **22**, 1913 (1954).
- 28) I. Norman and G. Porter: *Nature*, **174**, 508 (1954).
- 29) 関谷 博, 西村幸雄: 分光研究 **44**, 301 (1995).
- 30) R. L. Redington, Y. Chen, G. J. Scherer, and R. W. Field: *J. Chem. Phys.* **88**, 627 (1988).
- 31) A. Grabowska, A. Mordzinski, N. Tamai, and K. Yoshihara: *Chem. Phys. Lett.* **153**, 389 (1988).
- 32) T. Miyazaki: *Rad. Phys. Chem.* **37**, 635 (1991) およびその中の引用文献.
- 33) M. Prager and W. Langel: *Stud. Phys. Theor. Chem.* **466**, 43 (1987).
- 34) W. Langel, M. Prager, O. Schrems, and E. Knozinger: *Springer Proc. Phys.* **17**, 93 (1987).
- 35) M. Prager, B. Asmussen, W. Press, H. Blank, and C. J. Carlile: *J. Chem. Phys.* **95**, 569 (1991).
- 36) M. Havighorst, M. Prager, and W. Langel: *Physica B* **180**, 674 (1992).
- 37) M. Prager, B. Asmussen, W. Langel, C. J. Carlile, and H. Blank: *J. Chem. Phys.* **99**, 2052 (1993).
- 38) W. Langel, M. Prager, H.-W. Flegler, E. Knozinger, H.-J. Lauter, H. Blank, and C. J. Carlile: *J. Chem. Phys.* **98**, 4838 (1993).
- 39) L. B. Knight, Jr., G. M. King, J. T. Petty, M. Matsushita, T. Momose, and T. Shida: *J. Chem. Phys.* **103**, 3377 (1995).