

ハロゲン置換トロポロン類の分子内プロトン移動に関する研究

辻, 剛志

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

<https://doi.org/10.11501/3065547>

出版情報 : 九州大学, 1992, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

第 5 章

超音速ジェット中の 3, 7-ジクロロトロポロンおよび 3, 7-ジプロモトロポロンの電子スペクトル

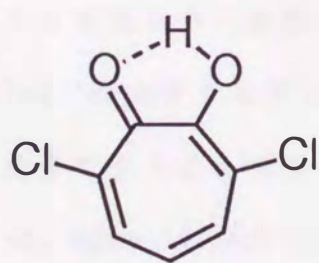
～対称的な置換がプロトントンネリングに与える影響Ⅱ～

5-1 序論

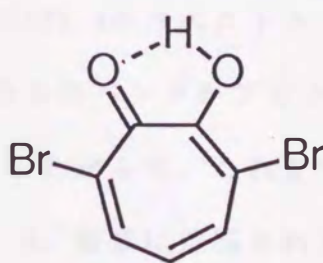
第 4 章の結果は、 S_1 状態において 5BTR-h では TRN-h よりもプロトン移動の速度が低下しており、5CTR-h では逆に速度が増加していることを示した。第 4 章では、これらの結果について Cl および Br 原子の電子吸引効果、および電子供与効果の二つの電子的効果を考慮して議論を行った。5BTR-h の S_1 状態においては、Br 原子の電子吸引性が電子供与性よりも効果的に作用していると考えられる。これに対して、5CTR-h においては Cl 原子の電子供与性が効果的に作用していると考えられる。このような違いは、電子吸引効果および電子供与効果がそれぞれ異なった機構で分子内水素結合に作用することにより生じると考えられる。すなわち、電子吸引効果は σ 結合を通して作用し、一方、電子供与効果は π 電子共役系を通して作用する。Rios と Rodriguez の 2-クロロマロンアルデヒド (2MA) についての計算¹⁾ では、電子吸引効果は置換基とカルボニル酸素原子との距離が増加するにしたがって減少するのに対し、電子供与効果は距離に依存しない。したがって、5CTR-h において、Cl 原子がその高い電気陰性度にもかかわらず電子供与性を示すのは、Cl 原子と水素結合との距離が長いことにより電子吸引効果が小さくなる為であると考えらる。一方、5BTR-h においては Br 原子の孤立電子が七員環の π 電子系と共役する効率が Cl 原子に比べて低く、最終的なバランスでは電子吸引性が示されたのではないかと考えることができる。

しかし、このような議論を正確に行うためには、電子的効果の距離依存性についての多くの情報が必要である。本章では水素結合に最も近い3位と7位にClおよびBr原子を置換した3,7-ジクロロトロポロン(37DCTR)および3,7-ジブロモトロポロン(37DBTR)について解析を行った結果を述べる。二カ所に置換基を導入したのはプロトン移動に関する二重極小ポテンシャル面の対称性を保つためであり、スペクトルに現れるトンネリング分裂幅はポテンシャル障壁の高さおよび幅の変化を直接反映する。さらに、二個の置換基が導入されることにより置換基の電子的影響はさらに増幅される。

前章における議論を用いた場合、ClおよびBr原子がカルボニル酸素原子に接近するために、これらの分子における電子吸引効果は5位の置換体に比べて増加すると考えられる。特に37DCTR-hにおいては電子供与効果と電子吸引効果の大小関係が逆転することが予想される。したがって、37DCTR-h、37DBTR-hの両方においてスペクトルに現れるトンネリング分裂幅は5CTR-hおよび5BTR-hに比べて減少することが予想される。



3,7 DCTR-h



3,7 DBTR-h

5 - 2 実験方法

測定法は第2章に示したものと同様の方法を用いた。ただし、今回より試料をノズル内部に設置することとした。ハウジング内部（ノズル外部）に設置するよりも試料の損失が少なく、少量の試料での測定が可能となった。試料の加熱は37DCTR-hで約150℃、37DBTR-hで約170℃である。37DCTR-hおよび37DBTR-hは既知の合成法にしたがって合成した²⁾。

5 - 3 結果と考察

A. 37DCTRの蛍光励起および蛍光発光スペクトル

図5-1に超音速ジェット中の37DCTR-hの蛍光励起スペクトルを示す。スペクトル中のバンドの波数は表5-1に37DCTR-dの蛍光励起スペクトルのバンドの波数とともに示した。0-0バンドの波数は 25916cm^{-1} と測定され、5CTR-h、4CTR-h、3CTR-hの0-0遷移の波数よりも、それぞれ、93、422、 487cm^{-1} 低エネルギー側に存在する。 $\Delta\tilde{\nu}=0\text{cm}^{-1}$ と 45cm^{-1} のバンド、および 74cm^{-1} と 81cm^{-1} のバンドの間隔はプロトンを重水素に置換した37DCTR-dのスペクトル（図5-2）では、それぞれ、8、 $<1\text{cm}^{-1}$ に大きく減少し、これらのバンドがプロトントンネリングにより分裂した成分であることを示した。したがって、これまでの分子との類似性から、 $\Delta\tilde{\nu}=0$ 、 45cm^{-1} のバンドは 0_{+}^{+} 、 0_{-}^{-} 遷移に帰属された。また、 74cm^{-1} と 81cm^{-1} のバンドは面外振動 ν'_{26} モードのバンドであると考えられるのでそれぞれ 26_{0}^{+2} 、 26_{0}^{-2} 遷移に帰属した。 0_{+}^{+} 、 0_{-}^{-} 遷移のバンドについてはSVLFスペクトルを測定し、非常に類似した振電構造を持つスペクトル（図5-4）が得られたことから帰属を確認することができた。図5-4中のバンドの波数は表5-2に示した。

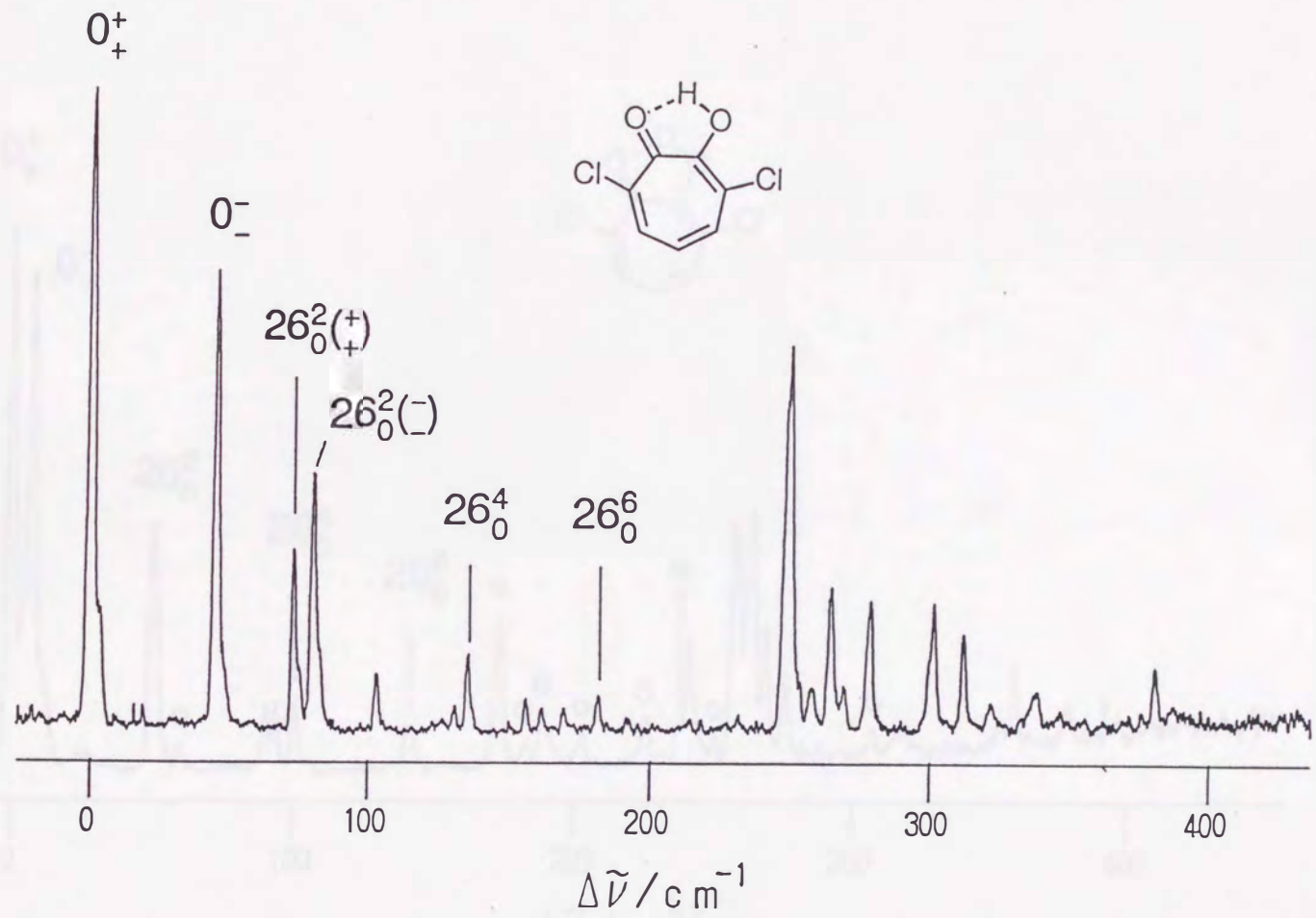


図5-1 超音速ジェット中の37DCTR-hの蛍光励起スペクトル.

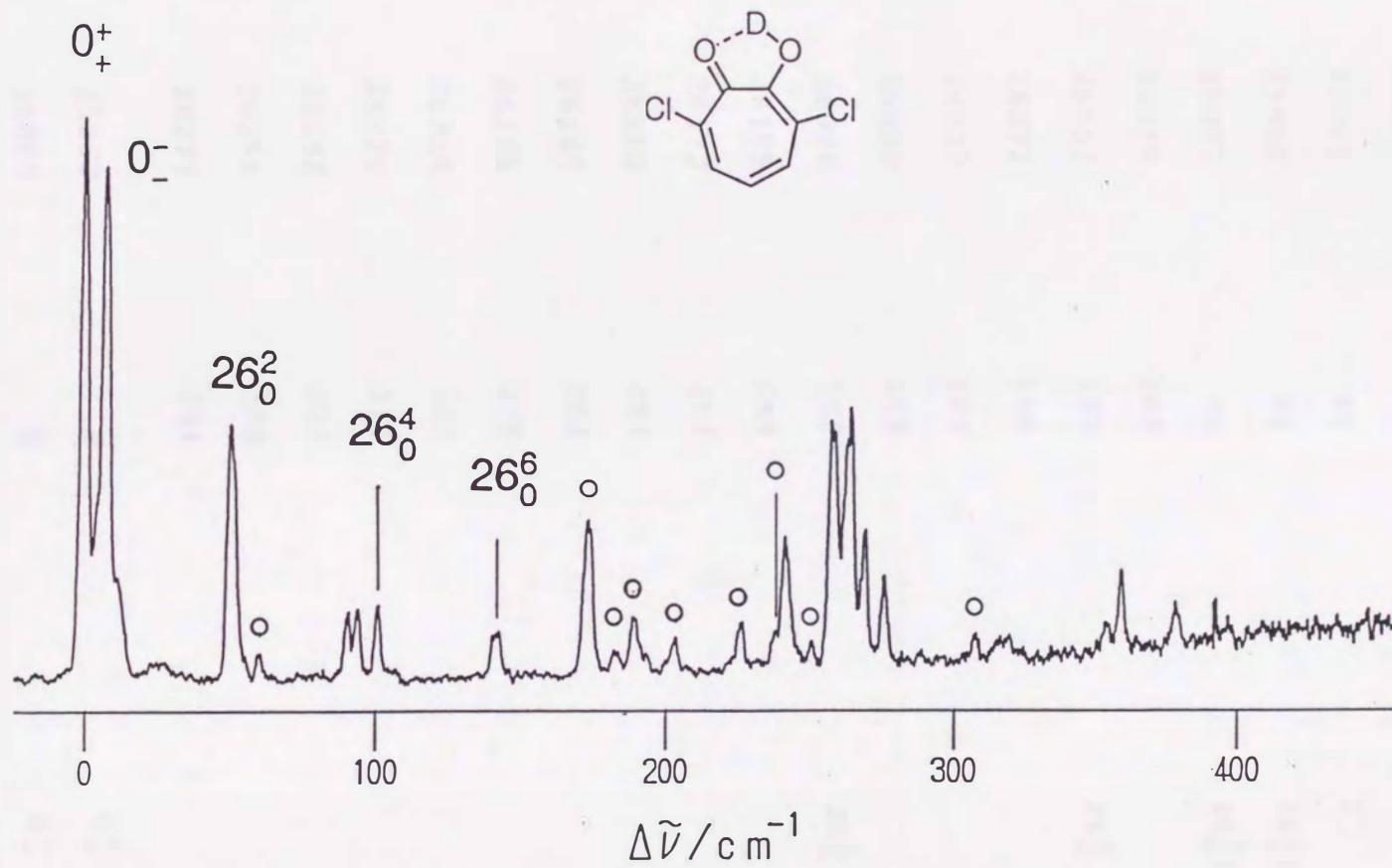


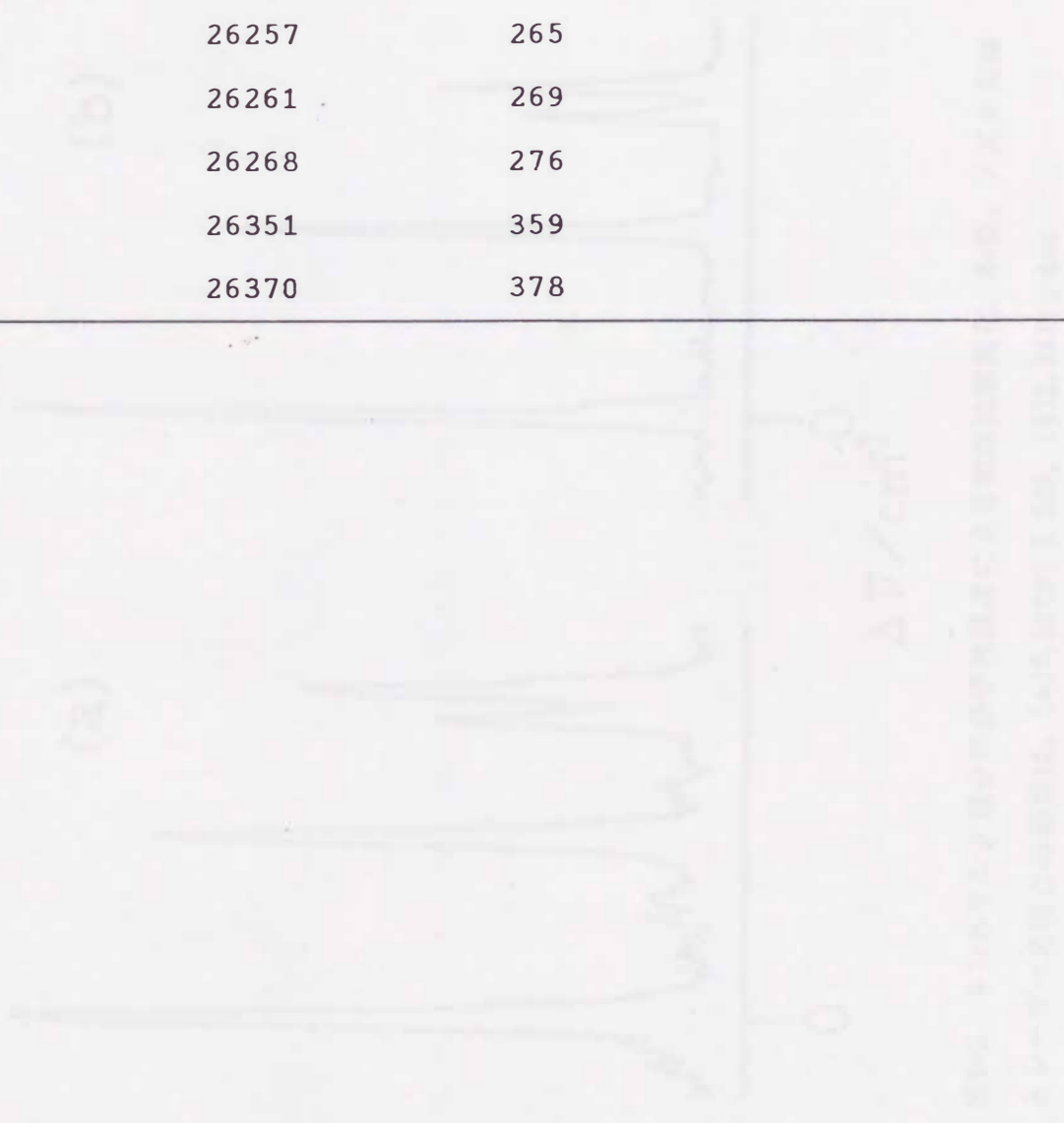
図5-2 超音速ジェット中の37DCTR-dの蛍光励起スペクトル。○は37DCTR-hのバンド。

表5-1 37DCTR-hおよび37DCTR-dの蛍光励起スペクトル中の振電バンドの波数
(cm^{-1}), および帰属.

Molecule	$\tilde{\nu}$	$\Delta \tilde{\nu}$	Assignments
37DCTR-h	25916	0	0^+
	25961	45	0^-
	25990	74	$26_0^2(+)$
	26997	81	$26_0^2(-)$
	26019	103	
	26052	136	26_0^4
	26072	156	
	26077	161	
	26085	169	
	26098	182	26_0^6
	26165	249	
	26173	257	
	26180	264	
	26185	269	
	26195	279	
	26218	302	
	26228	312	
	26238	322	
	26254	338	
	26297	381	
37DCTR-d	25992	0	0^+
	26000	8	0^-
	26043	51	26_0^2
	26083	91	

表5-1 続き

26086	94	
26093	101	26 ₀ ⁴
26134	142	26 ₀ ⁶
26234	242	
26251	259	
26257	265	
26261	269	
26268	276	
26351	359	
26370	378	



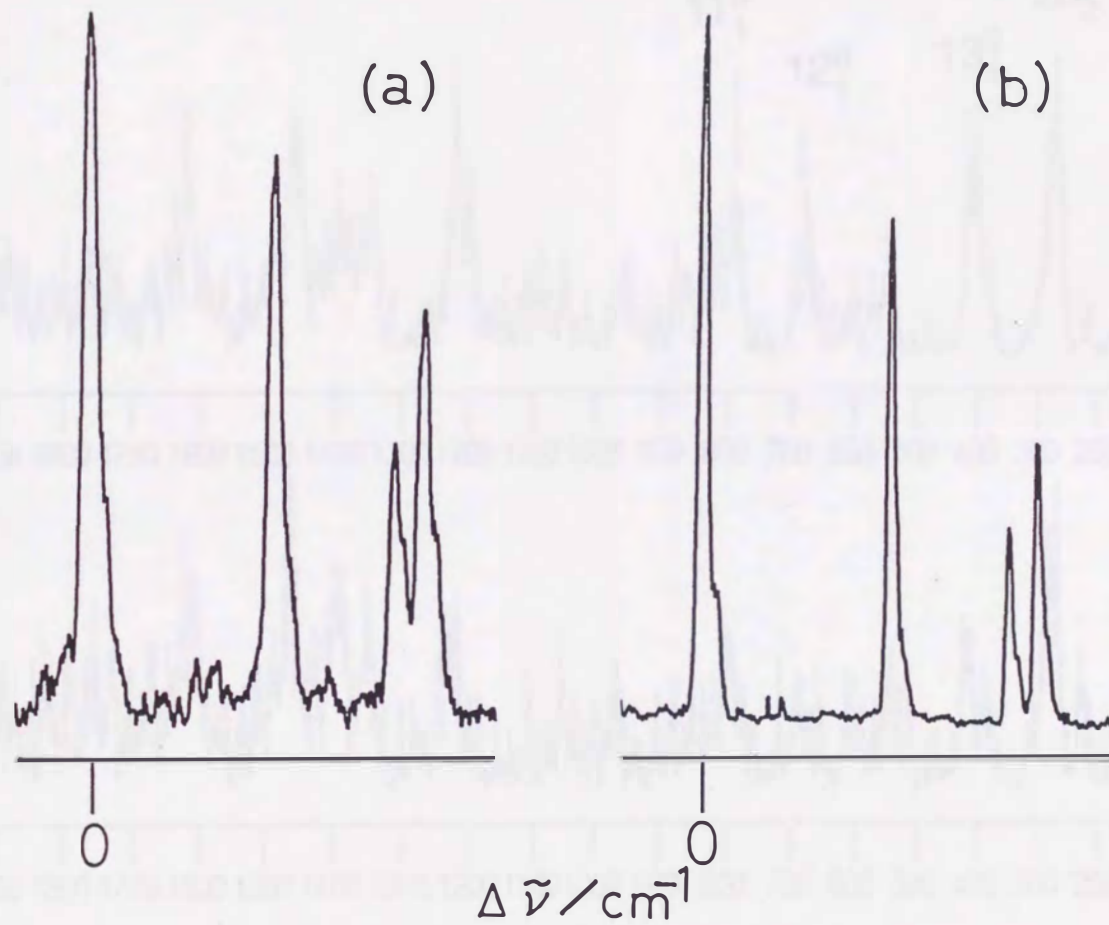


図5-3 トンネリング成分の分子流温度による相対強度変化. He圧, ノズル先端とレーザー光路との距離は, (a)0.2atm; 0.5cm, (b)2.5atm; 4cm.

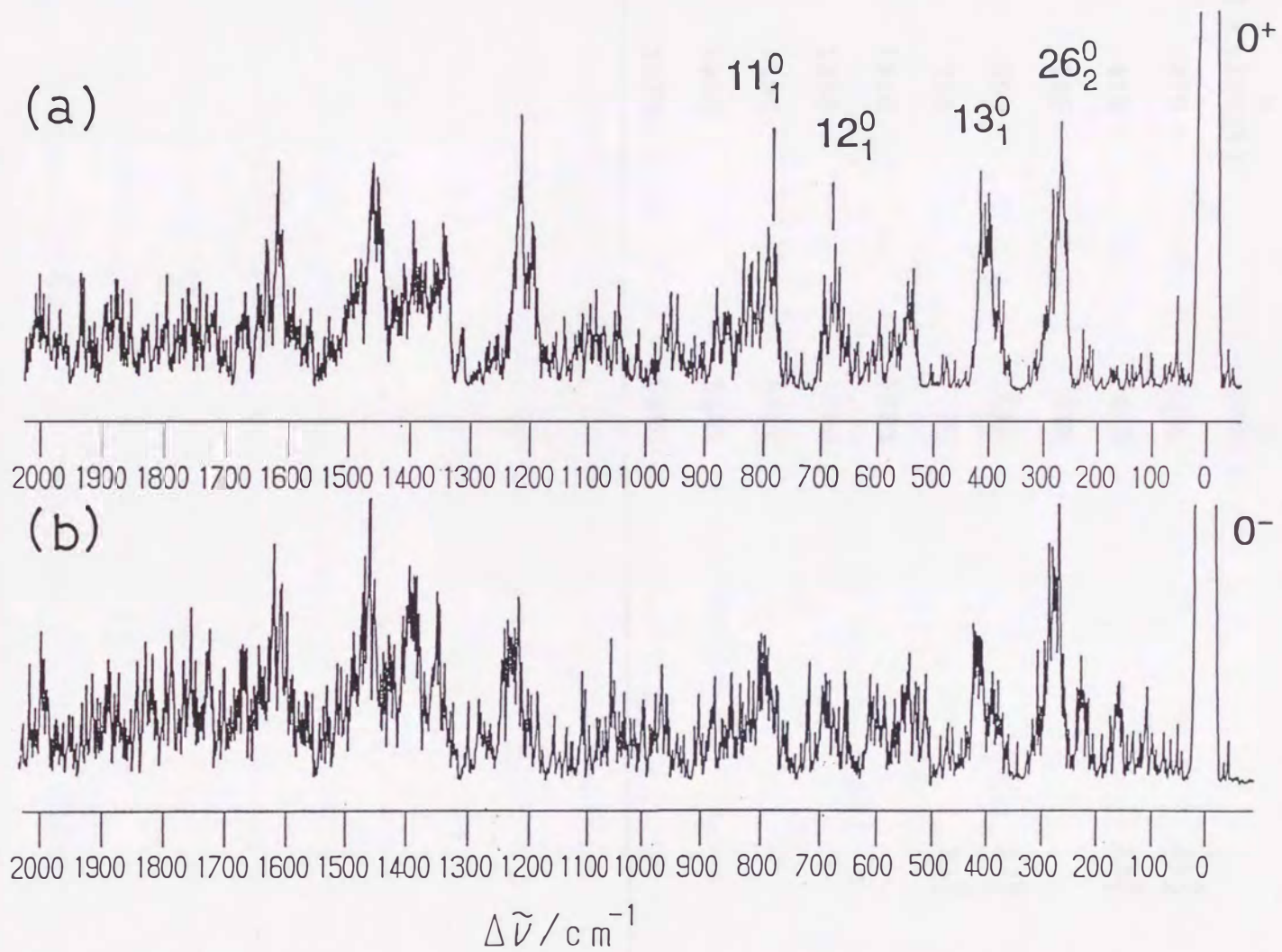


図5-4 37DCTR-hの(a)0⁺遷移, および(b)0⁻遷移のバンドを励起して得られたSVLFスペクトル.

表5-2 37DCTR-hの 0_+^+ 遷移, および 0_-^- 遷移のバンドを励起して得られたSVLFスペクトル中のバンドの相対波数(cm^{-1}), および帰属.

0_+^+	$\Delta \tilde{\nu}$	0_-^-	Assignments
0 ($\tilde{\nu} = 25916$)		0 ($\tilde{\nu} = 25961$)	
270		275	26_2^0
410		405	13_1^0
545		545	
680		680	12_1^0
790		790	11_1^0
1210		1220	
1350		1355	
1390		1390	
1455		1460	
1620		1615	

次に、 26_0^2 遷移の波数を第6章で定義するように

$$\tilde{\nu}' = \Delta \tilde{\nu} (26_0^2(+^+)) + (\Delta'_{26} - \Delta'_{02}) / 2$$

で表すと、 $\nu' = 55 \text{ cm}^{-1}$ であるので 26_0^4 、 26_0^6 遷移のバンドの波数は以下のよう
に予想される。

$$110 = \Delta \tilde{\nu} (26_0^4) - \Delta'_{02} / 2$$

$$\therefore \Delta \tilde{\nu} (26_0^4) = 110 + 22.5 = 132.5$$

$$165 = \Delta \tilde{\nu} (26_0^6) - \Delta'_{02} / 2$$

$$\therefore \Delta \tilde{\nu} (26_0^6) = 165 + 22.5 = 187.5$$

したがって、蛍光励起スペクトル中でこれらの波数に最も近い $\Delta \nu = 136$ 、 182
 cm^{-1} に観測されるバンドをそれぞれ 26_0^4 、 26_0^6 遷移に帰属した。 ν'_{26} 振動モー
ドに対する解析は第6章で行う。

0_+^+ 、 0_-^- 、 $26_0^2(+^+)$ 、 $26_0^2(-^-)$ 遷移を帰属する際、バンド強度比の分子線温
度による変化を観察した。図5-3(a)→(b)に示したように、分子線温度の低下に
よる高波数側成分の低波数側成分に対する相対強度の減少の度合いは、TRN-h、
5BTR-h、5CTR-hに比べて非常に小さい。図5-3(b)において回転線の幅は(a)に比
べて非常に小さくなっているので分子線の冷却は達成されている。したがって、
37DCTR-hの S_0 状態におけるトンネリング分裂幅はこれらの分子に比べて小さく、
 1 cm^{-1} 以下であると考えられる。したがって、37DCTR-hの S_1 状態におけるトンネ
リング分裂幅は 45 cm^{-1} から 46 cm^{-1} の間であると見積もることができる。表5-3に
37DCTR-hの0-0遷移に現れるトンネリング分裂幅をTRN-h、5CTR-h、5BTR-hの
0-0遷移における分裂幅とともに示した。

37DCTR-hの S_1 状態のトンネリング分裂幅はTRN-hの2倍以上の値である。この
ような大きなトンネリング分裂が観測されたことは、37DCTR-hの二重極小ポテ
ンシャル面のポテンシャル障壁の高さあるいは幅がTRN-hに比べて著しく減少し
ていることを示している。したがって、3位および7位のCl原子は水素結合に

表5-3 TRN-h, 5CTR-h, 5BTR-h, 37DCTR-hの零点振動準位におけるトンネリング分裂幅(cm^{-1}).

molecule	$ \Delta'_0 - \Delta''_0 $	Δ'_0	Δ''_0
TRN-h	18.93	19.92	0.99
5CTR-h	23	24	
5BTR-h	16	17	
37DCTR-h	45	46	

対して電子供与基として影響を与えていると考えられる。当初の予想では、電子吸引効果は置換基と水素結合との距離が減少することにより増加するのに対し、電子供与効果の距離依存性は小さいために37DCTR-hのトンネリング分裂幅は5CTR-hに比べて減少すると推定された。しかし、今回の結果は、トロポロンの分子内水素結合に対するC1原子の電子吸引効果は供与効果に比べて非常に小さいことを示している。C1原子と分子内水素結合の距離が減少した場合も、電子吸引効果よりも電子供与効果の増加の割合が大きいことが示された。

一般に、C1原子のような高い電気陰性度をもつ置換基は電子吸引基として振る舞うことが知られている。一方、今回の解析により、5CTR-h、37DCTR-hにおいてはC1原子は電子供与基として作用しているという結果が得られた。このようなC1原子の電子的影響の違いの原因として挙げられるのは、 S_0 状態と S_1 状態の違いである。5CTR-hおよび37DCTR-hの結果は、ほとんど S_1 状態における影響を反映していると考えられる。スペクトル強度の温度変化から推測される S_0 状態のトンネリング分裂幅は、5CTR-hにおいてはTRN-hと同程度の大きさ、37DCTR-hにおいてはやや減少していると考えられる。したがって、5CTRおよび37DCTRにおけるC1原子の水素結合に対する電子供与効果は S_1 状態において特に効果的であることが明らかになった。

TRN-hの二重極小ポテンシャル面の障壁の高さは、 S_1 状態では S_0 状態に比べて減少することが知られている。ポテンシャル障壁の高さは π 電子共役の効率が增加するにしがって減少すると考えられるので、 π 電子の共役の効率は S_0 状態に比べて S_1 状態において高くなると考えられる。したがって、置換されたC1原子の孤立電子の七員環の π 電子との共役の効率も S_1 状態において増加し、水素結合への電子の供給が増加すると考えられる。

B. 超音速ジェット中の3,7-DBTRの蛍光スペクトル

図5-5には37DBTR-hの蛍光励起スペクトルを示した。スペクトル中のバンドの波数は表5-4に示した。0-0遷移に帰属したバンドの波数は 25789cm^{-1} であり、37DCTR-hよりも 127cm^{-1} 低エネルギー側に存在する。Cl原子置換体に比べてBr原子置換体の遷移の波数が低エネルギー側に存在することは、3位および5位の置換体においても観測された。同一条件下で測定を行った場合、蛍光強度は37DCTR-hに比べて非常に弱い。これは重原子が付加したことによる蛍光収率の低下のためであると考えられる。0-0遷移より 7cm^{-1} 低波数側には、3BTR-hのスペクトルにおいても観測されたのと同様にかなり強度の大きいホットバンドが観測された。

37DBTR-dの蛍光がきわめて微弱なために、37DBTR-dのスペクトルの測定は行うことができなかったが、他のトロポロン誘導体のスペクトルとの比較から、37DBTR-hの蛍光励起スペクトル中にはトンネリング分裂は存在しないと思われる。したがって、37DBTR-hにおいては37DCTR-hとは異なり、プロトンは局在化していると考えられる。37DBTR-hはプロトン移動に関して対称な分子であるので、二重極小ポテンシャル面の形状は対称である。したがって、プロトントンネリングが起こらない理由はポテンシャル障壁の高さおよび幅の増加であると考えられる。ポテンシャル障壁の幅および高さを増加させる因子として考えられるのは、Br原子の電子吸引力である。第4章で示したように、5BTR-hにおいてはBr原子は電子吸引基として作用することが示唆された。したがって、37DBTR-hにおいてはさらにカルボニル酸素原子に近い位置に多くのBr原子が存在するために電子吸引効果は増加し、37DBTR-hの水素結合の距離が5BTR-hに比べて増加することが考えられる。

37DBTR-hのプロトンを局在化させるもう一つの可能性として考えられるのは、Br原子と酸素原子との立体障害である。Br原子の電子吸引効果のみを考慮した

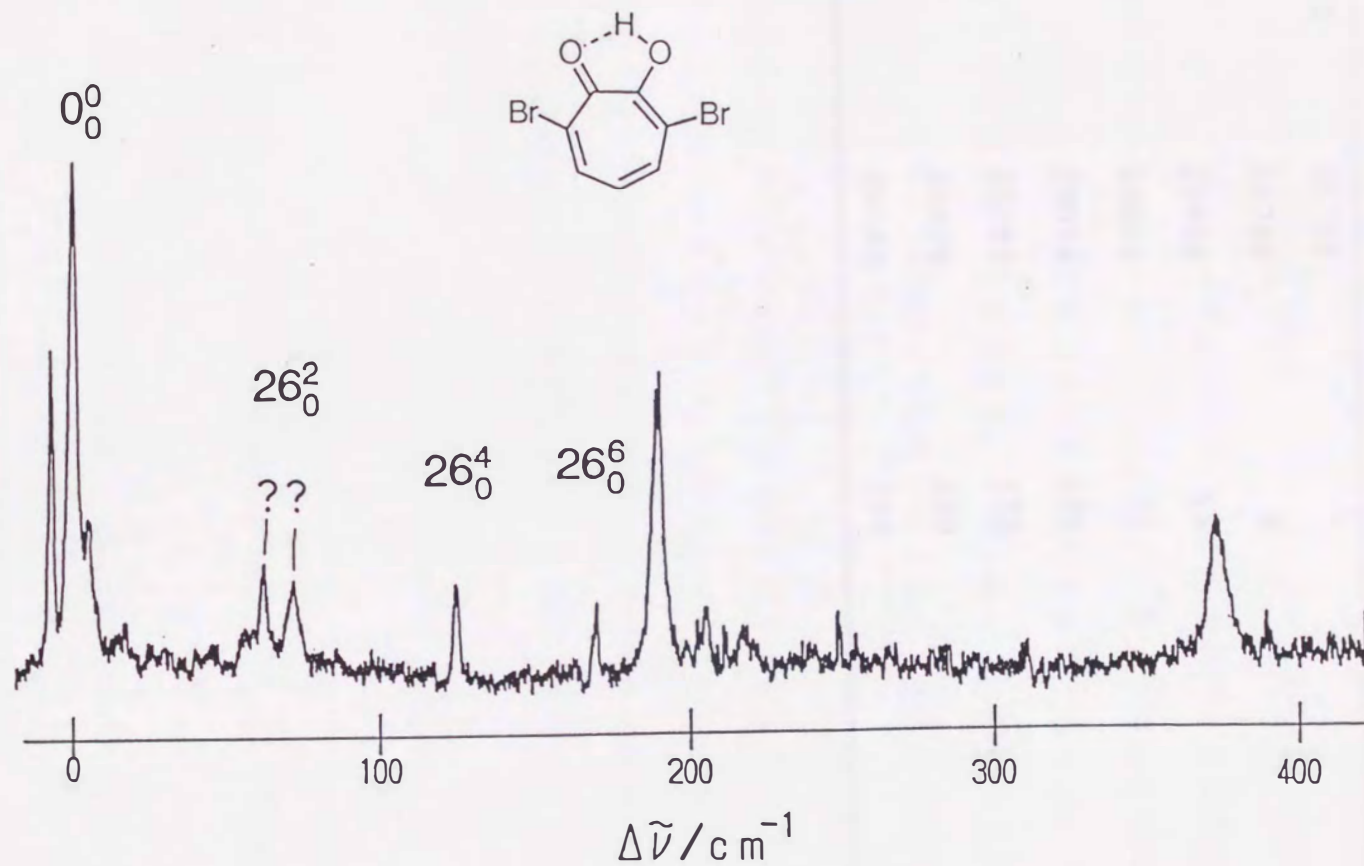


図5-5 超音速ジェット中の37DBTR-hの蛍光励起スペクトル.

表5-4 37DBTR-hの蛍光励起スペクトル中の振電バンドの波数(cm^{-1}), および帰属.

Molecule	$\tilde{\nu}$	$\Delta \tilde{\nu}$	Assignments
37DBTR-h	25782	-7	hot band
	25789	0	0_0^0
	25852	63	
	25862	72	
	25914	125	
	25959	170	
	25979	190	
	26163	374	

場合、それがトンネリング分裂幅を 1cm^{-1} 以下に減少させるほどの大きな影響を与え得るかどうかにについては疑問が存在する。Br原子においても電子供与性は存在しており、37DCTR-hの結果からは電子供与効果の方が距離の減少に敏感であることが示唆されるからである。一方、Br原子の原子半径はCl原子よりも大きいことから、37DBTR-hでは37DCTR-hに比べて隣接する酸素原子との間に大きな立体障害が存在することが考えられる。このような立体障害は分子の平面性を低下させ、 π 電子の共役の効率を低下させることにより、ポテンシャル障壁の高さを増加させると考えられる。このような立体障害の可能性を支持するデータのの一つとして、37DBTR-hの蛍光励起スペクトルの振電構造が5BTR-hや37DCTR-hとは大きく異なっていることが挙げられる。図5-5では37DCTR-hのスペクトルとの比較からバンドに対する帰属を行っているが、バンドの相対強度は5CTR-hや37DCTR-hのスペクトルとかなり異なっている。また0-0遷移に帰属したバンドの低波数側には3BTR-hにおいても観測されたホットバンドが観測されており、立体障害の可能性が存在する分子に共通していることは興味深い。

参考文献

- (1) M. A. Ríos and J. Rodríguez, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **228**, 149 (1991).
- (2) T. Nozoe, S. Seto, Y. Kitahara, M. Kunori, Y. Nakayama, *Proc. Jpn. Acad.*, **26**(7), (1950).

第 6 章

超音速ジェット中の 3-クロトロポロンおよび 4-クロトロポロンの電子
スペクトル

～非対称的な置換がプロトントンネリングに与える影響～

6-1 序論

第 4 章、第 5 章で述べた分子のプロトン移動に関する二重極小ポテンシャル面は対称である。解析の結果、37DBTR-h以外の分子のプロトンは非局在化していることが明らかになった。さらに、これらの分子の対称二重極小ポテンシャル面の形状を特徴づけるポテンシャル障壁の高さ及び幅については、5CTR-hおよび 37DCTR-hにおいては TRN-h に比べて減少しており、5BTR-h および 37DBTR-h においては逆に増加していることが示された。これらの情報は置換基のプロトン移動速度に与える影響を知るために重要である。しかし、トロポロンの分子記憶素子、プロトン移動レーザ色素などへの応用を考えるためには、プロトン移動に関する二重極小ポテンシャル面が非対称な分子について解析を行う必要がある。

TRN-h の七員環の非対称な位置に置換基を導入した場合、ポテンシャル面は非対称化し、プロトンの局在化が起こることが予測される。当研究室ではこれまでに非対称な置換を行ったトロポロンの誘導体 3-プロモトロポロン(3BTR)¹⁾、3-および 4-イソプロピルトロポロン(3IPT、4IPT)²⁾ の蛍光励起および蛍光発光スペクトルを超音速ジェット中で測定した。その結果、3BTR-h と 4IPT-h の蛍光励起スペクトルにはトンネリング分裂が観測されなかったことから、これらの分子においては、プロトンは非対称二重極小ポテンシャル面の一方の井戸に

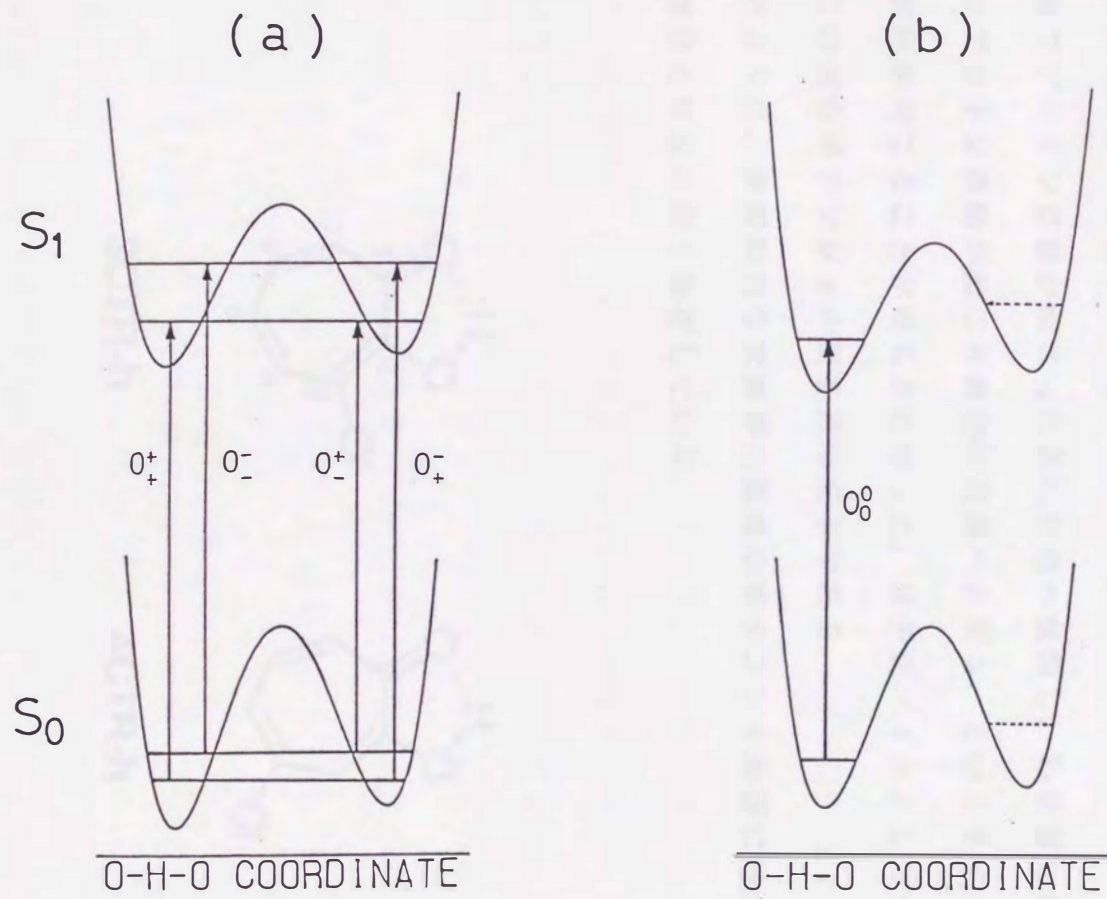
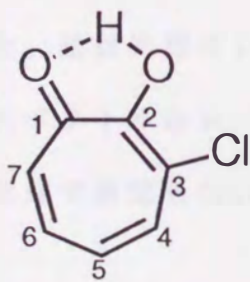


図6-1 非対称二重極小ポテンシャル曲線模式図。(a)非対称性が小さい場合、
(b)非対称性が大きい場合。

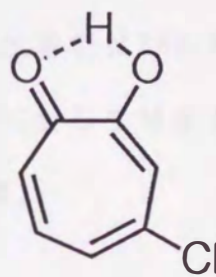
局在化していると結論した。一方、3IPT-hの蛍光励起スペクトルには図6-1(a)に示した 0_{+}^{+} と 0_{+}^{-} の遷移が観測され、プロトンの局在化の割合は3BTR-hや4IPT-hに比べて小さいと考えられる。

さらに、最近では4, 5-ベンゾトロポロン(45BETR)^{3, 4)}、3, 4-ベンゾトロポロン(34BETR)⁴⁾に対して希ガス低温マトリックス中や超音速ジェット中の解析が行われ、これらの分子の非対称二重極小ポテンシャル面は S_0 と S_1 状態で安定な井戸の位置が異なり、 S_0 状態の安定な井戸から励起された分子は、 S_1 状態でプロトン移動が起こった後 S_0 状態へ緩和し、 S_0 状態では S_1 状態とは逆方向のプロトン移動が起こり最初の状態へと戻る、というサイクリックなプロトン移動が起こることが明らかになった。分子デバイスとしての可能性が高いのはこの型のポテンシャル面を持つ分子である。

このように、非対称的な置換が二重極小ポテンシャル面に与える影響は置換基の種類と位置に強く依存している。



3CTR-h



4CTR-h

本章では非対称な位置に置換基を導入した3-および4-クロトロポロン(3CTR, 4CTR)について解析を行った結果について述べる。3CTRについては、Cl原子が電子供与性であることからポテンシャル障壁が低くなることが考えられ、3IPTと同様、プロトンがある程度非局在化していることが期待される。また、4CTRについては3CTRよりも分子構造の非対称度が小さいことからポテンシャル面の形状についても非対称度は3CTRに比べて小さく、プロトントンネリングの確率は高くなると期待される。

6-2 実験方法

測定方法は第2章に述べた方法と同様である。3CTR-h⁵⁾および4CTR-h⁶⁾は既知の合成法を用いて合成した。試料は再結晶および昇華により精製した。なお、蛍光励起スペクトルの測定の結果、これらの試料には合成過程で副産物として生成した5CTR-hが¹H NMRでは検出できないほど微量ではあるが混入していることが判明したが、精製によって完全に除くことはできなかった。試料は130℃に加熱して気化させた。励起光源のレーザーの色素にはBBQ/PBD=3/2の濃度比の混合溶液を用いた。スペクトルはレーザー強度に対して補正されている。ラマンスペクトルは固体状態で測定した(488nm 励起)。

6-3 結果

A. 3CTRの蛍光励起および蛍光発光スペクトル

図6-2(a)は超音速ジェット中の3CTR-hの蛍光励起スペクトルである。バンドの波数は表6-1に示した。S₀-S₁電子遷移の0-0バンドの位置は26404cm⁻¹である。これは5CTR-hの0-0バンドの位置よりも395cm⁻¹高波数側に位置する。3BTR-hの

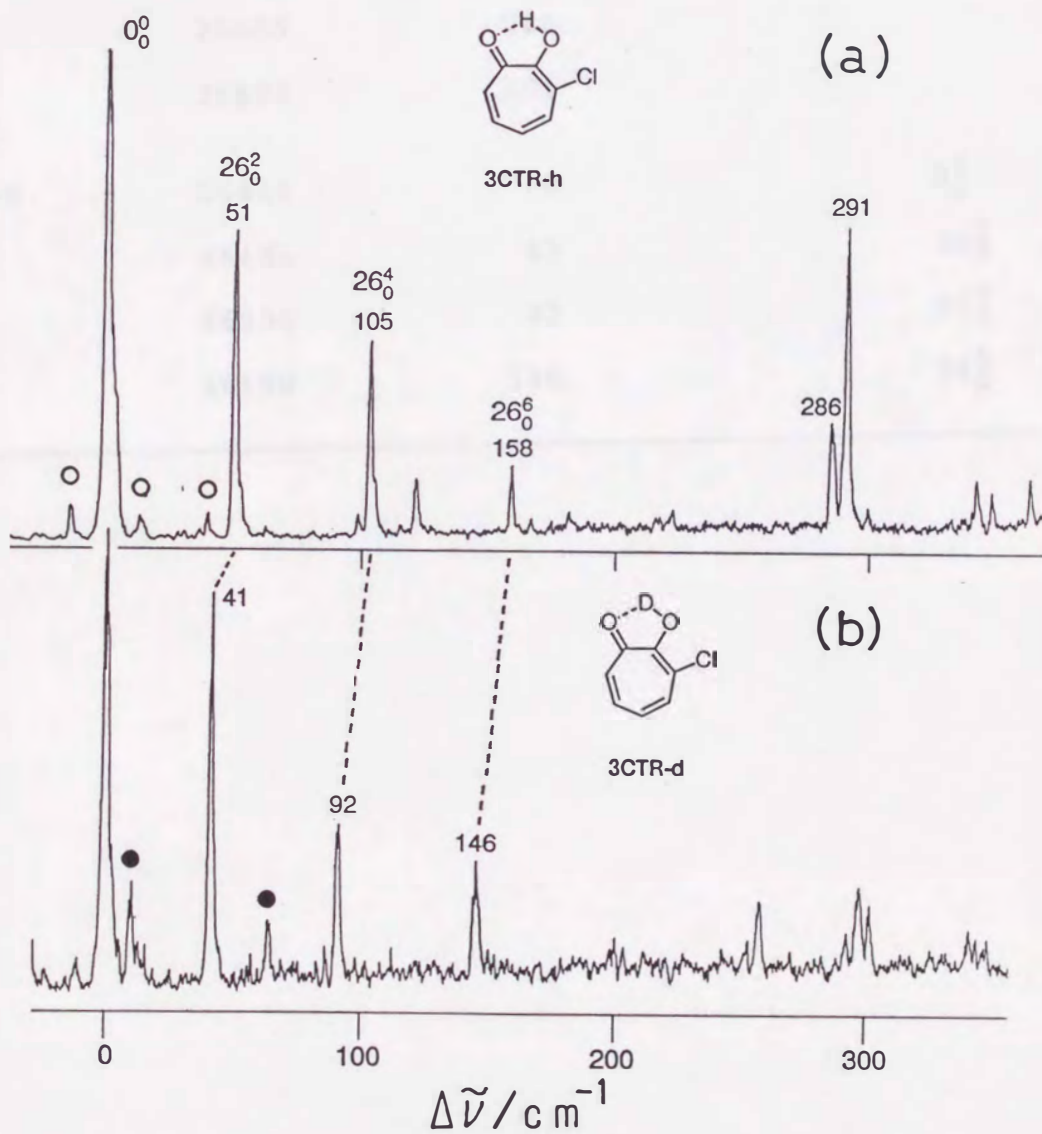


図6-2 超音速ジェット中の(a)3CTR-h, および(b)3CTR-dの蛍光励起スペクトル。
○, ●は, それぞれ, 5CTR-h, 3CTR-hのバンド.

表6-1 3CTR-hおよび3CTR-dの蛍光励起スペクトル中の振電バンドの波数(cm^{-1}),
および帰属.

Molecule	$\tilde{\nu}$	$\Delta \tilde{\nu}$	Assignments
3CTR-h	26403	0	0_0^0
	26454	51	26_0^2
	26508	105	26_0^4
	26561	158	26_0^6
	26689	286	
	26694	291	
3CTR-d	26444	0	0_0^0
	26485	41	26_0^2
	26536	92	26_0^4
	26590	146	26_0^6

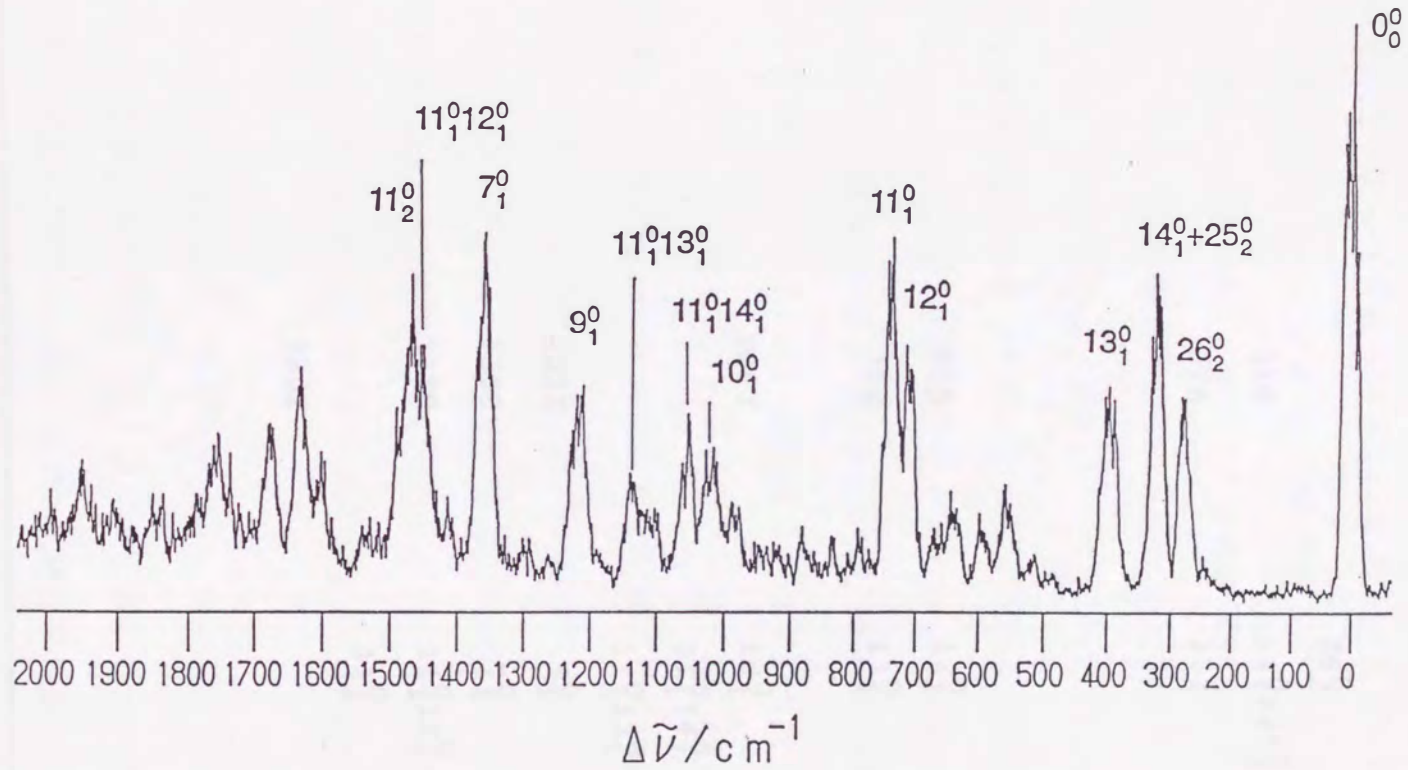


図6-3 3CTR-hの0-0遷移のバンドを励起して得られたSVLFスペクトル.

表6-2 3CTR-hの0-0遷移のバンドを励起して得られたSVLFスペクトル中のバンドの相対波数(cm^{-1}), および帰属.

$\Delta \tilde{\nu}$	Raman ^a	Assignments
0 ($\tilde{\nu} = 26403$)		
276		26_2^0
321	310	$14_1^0 + 25_2^0$
395	378	13_1^0
557		
596		
642		
708	715	12_1^0
737	750	11_1^0
987		
1018	1007	10_1^0
1050		$11_1^0 14_1^0$
1138		$11_1^0 13_1^0$
1213	1232	9_1^0
1359	1360	7_1^0
1453	1450	$11_1^0 12_1^0$
1468		11_2^0
1601	1602	
1631		
1677		
1756		
1951		

^aMeasured in the solid state.

S_0 - S_1 遷移エネルギーは、5BTR-hの遷移エネルギーより 344cm^{-1} 大きく、Cl原子、Br原子いずれが置換した場合においても、3位の置換体の遷移エネルギーが5位の置換体の遷移エネルギーよりも大きいことは興味深い。さらに、3位、5位いずれの置換体においても遷移エネルギーはCl原子が置換した置換体の方が大きい。 $\Delta\tilde{\nu}=0\sim 200\text{cm}^{-1}$ の領域には約 50cm^{-1} の間隔を有するバンドのプログレッションが観測される。 $\Delta\tilde{\nu}=286, 291\text{cm}^{-1}$ には比較的強いバンドが観測される。不確定ではあるが、5BTR、5CTRのスペクトルとの比較により 13_0^1 、 14_0^1 等、面内振動モードへの遷移であると推測される。

次に、低振動数領域に観測されたプログレッションに対して帰属を行うために、水酸基のプロトンを重水素に置換しスペクトルの変化を観察した。

図6-2(b)は3CTR-dの蛍光励起スペクトルである。図6-2(a)に対応するプログレッションの間隔は約 40cm^{-1} に減少した。隣接するバンドの間隔の減少の割合はほぼ一定であり、TRN-h、5BTR-h、5CTR-h、37DCTR-h、3IPT-hの蛍光励起スペクトル中のトンネリング分裂において観測されたような大きな同位体効果は観測されてはいない。したがって、図6-2(a)、(b)のプログレッション中のバンドにはトンネリング分裂による成分は存在していないと結論した。TRN-h、5BTR-h、5CTR-hの蛍光励起スペクトルとの類似性からプログレッション中のバンドは低波数面外振動モード ν_{20} に帰属することが妥当であると考えられる。帰属は表6-1に示した。

トンネリング分裂が観測されなかったことから、3CTR-hのプロトンは3BTR-hと同様、 S_0 、 S_1 状態で非対称二重極小ポテンシャル面の一方の井戸に局在していると考えられる。なお、3CTR-hにおける2つの異性体構造、すなわち、3-クロロ-2-ヒドロキシトロポンと2-クロロ-7-ヒドロキシトロポンのいずれの構造が安定かという点をこのスペクトルから明らかにすることはできない。一方、X線結晶解析の結果⁷⁾は結晶状態では二量体を形成し、

2-クロロ-7-ヒドロキシトロポンの構造をとることを示している。

図6-3は 0_0^0 遷移のバンドを励起したときに得られた蛍光発光スペクトルである。振電構造は、5CTR-h、TRN-hの 0_0^+ および 0_0^- バンドを励起して得られた発光スペクトルと類似している。バンドの帰属は、ラマンスペクトルの結果とともに表6-2に示した。

B. 4CTRの蛍光励起および蛍光発光スペクトル

図6-4(a)は4CTR-hの蛍光励起スペクトルである。興味深いことに 26338cm^{-1} のバンドから約 200cm^{-1} の領域には全くバンドが観測されていない。 26338cm^{-1} のバンドに対する蛍光発光スペクトル(図6-5)、およびラマンスペクトルを測定し、4CTR-hのスペクトルのバンドの振動数がTRN-h、5CTR-h、3CTR-hの 0_0^0 バンドを励起して得られた蛍光発光スペクトル、およびラマンスペクトルのバンドの振動数と良く一致することから、 26338cm^{-1} のバンドを4CTR-hの $0-0$ バンドに帰属した。蛍光発光スペクトル中のバンドの波数および帰属は表6-3に示した。

次に、4CTR-dの蛍光発光スペクトルを図6-4(b)に示す。バンドの波数は表6-4に示した。 26363cm^{-1} に存在するバンドに加えて、やや低波数側に2本のバンドが観測された。しかし、これら2本のバンドの 26363cm^{-1} のバンドに対する相対強度は図6-4(c)に示すように時間が経過するにつれ減少した。これらのバンドは、4CTR-d以外の分子種のスペクトルであると考えられる。これらのバンドは D_2O を加えたときにのみ観測されたことから、ハウジング内で4CTRの骨格部の水素が重水素に置換された分子などが考えられるが、正しい帰属を行うためには今後質量選別法を用いた解析が必要である。これらの結果から、 26363cm^{-1} のバンドを4CTR-dの $0-0$ 遷移に帰属した。 $\Delta\tilde{\nu}=200\sim 300\text{cm}^{-1}$ の領域には4CTR-hのスペクトルとは異なり多くのバンドが観測されている。振電構造の複雑さのためにはっきりとした帰属は与えられないが、他の分子種と同様面内

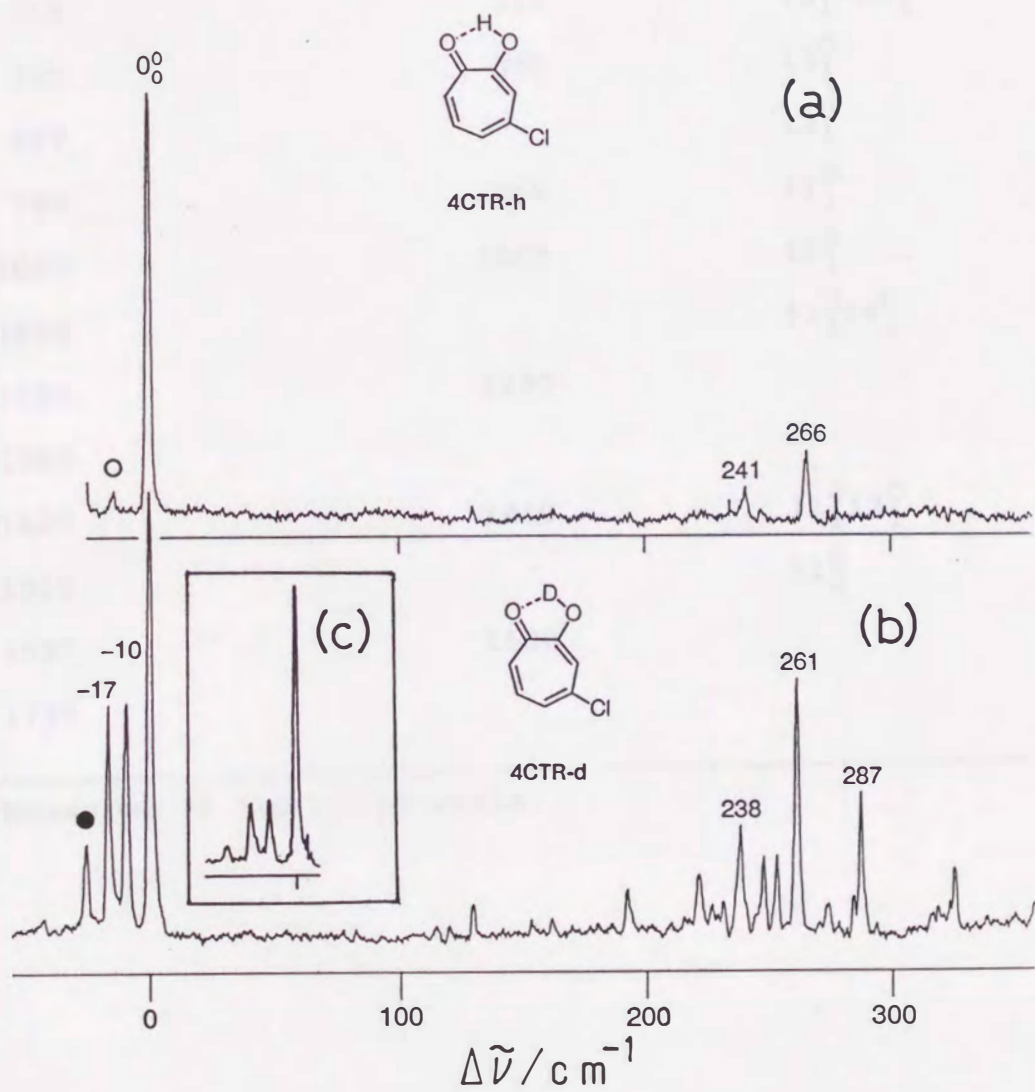


図6-4 超音速ジェット中の(a)4CTR-h, および(b), (c)4CTR-dの蛍光励起スペクトル. ○, ●は, それぞれ, 5CTR-h, 4CTR-hのバンド. (b), (c)は, それぞれ, D₂Oを加えてから30分経過後, 3時間経過後, に測定.

表6-3 4CTR-hの蛍光スペクトルの 26338cm^{-1} のバンドを励起して得られたSVLF
 スペクトル中のバンドの相対波数(cm^{-1}), および帰属.

$\Delta \tilde{\nu}$	Raman ^a	Assignments
0 ($\tilde{\nu}=26338$)		
255	255	26_2^0
315	315	$14_1^0+25_2^0$
375	365	13_1^0
687		12_1^0
760	760	11_1^0
1005	1005	10_1^0
1059		$11_1^0 14_1^0$
1285	1280	
1365		
1429	1440	$11_1^0 12_1^0$
1512		11_2^0
1597	1600	
1795		

^aMeasured in the solid state.

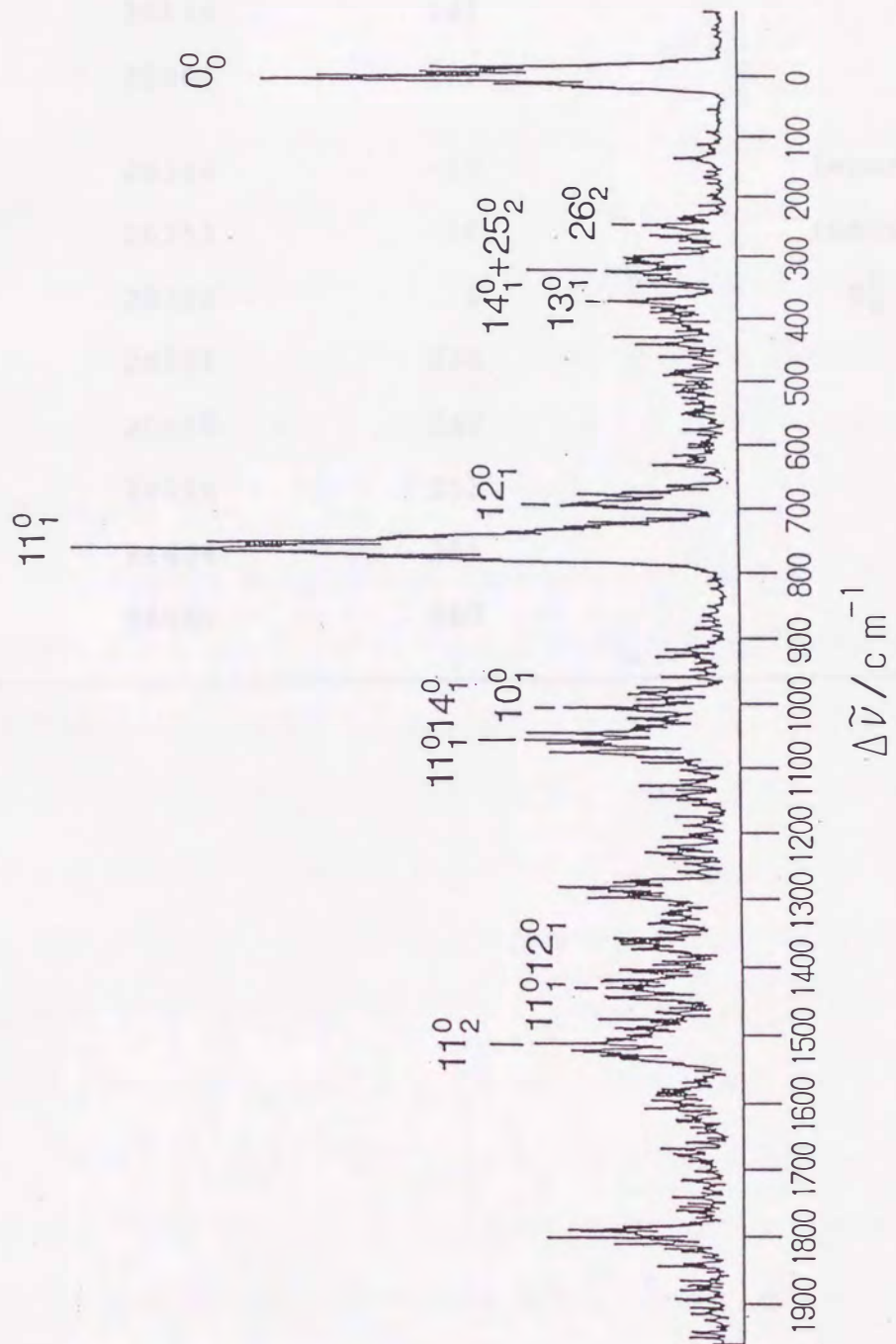


図6-5 4CTR-hの0-0遷移のバンドを励起して得られたSVLFスペクトル。

表6-4 4CTR-hおよび4CTR-dの蛍光励起スペクトル中の振電バンドの波数(cm^{-1}),
および帰属.

Molecule	$\tilde{\nu}$	$\Delta \tilde{\nu}$	Assignments
4CTR-h	26338	0	0_0^0
	26579	241	
	26604	266	
4CTR-d	26346	-17	impurity
	26353	-10	impurity
	26363	0	0_0^0
	26601	238	
	26610	247	
	26616	253	
	26624	261	
	26650	287	

振動モードによると考えられる。ただし、4CTR-d以外の分子種によるバンドも含まれる可能性も存在する。

6-4 考察

A. プロトンの局在化

図6-2(a)、(b)および図6-4(a)、(b)から明らかにトンネリング分裂は観測されておらず、3CTR-hおよび4CTR-hのプロトンは局在化していると考えられる。一方、3IPT-hおよび-dの励起スペクトル中には 0_+^- 遷移が観測されており(図6-6)¹⁾、少なくとも S_1 状態ではプロトントンネリングが起こることが明らかになっている。3IPT-hのプロトン移動に関するポテンシャル曲線は図6-1(a)で表すことができる。

プロトンが局在化する場合の非対称二重極小ポテンシャル面の形状には次の二つの場合が考えられる。一つはポテンシャル関数の非対称性が大きく、二つの井戸のエネルギー差が相互作用の大きさよりもかなり大きい場合であり、もう一つは障壁の高さおよび幅が大きい場合である。第4章で述べたように、電子吸引性および供与性が二重極小ポテンシャル面に与える影響は、ポテンシャル関数の対称性よりもむしろポテンシャル障壁の高さおよび幅に対してであり、非対称な置換を行った場合において、これらの性質がそれぞれどのくらいポテンシャル関数の非対称化に影響を与えるかについては定量的な議論を行うことができない。ただし、二重極小ポテンシャル面の二つの井戸のエネルギー差が一定である場合、障壁の高さおよび幅が大きい方がプロトンが障壁を透過する確率は小さく、電子吸引基の方がプロトンを局在化させる可能性は高い。したがって、3IPT-hでプロトンが非局在化し、3BTR-hで局在化するのはいソプロピル基が電子供与性でありBr原子が電子吸引性であるためであると考えられていた。第4章、第5章の解析の結果、Cl原子は S_1 状態で電子供与性であり、ポテ

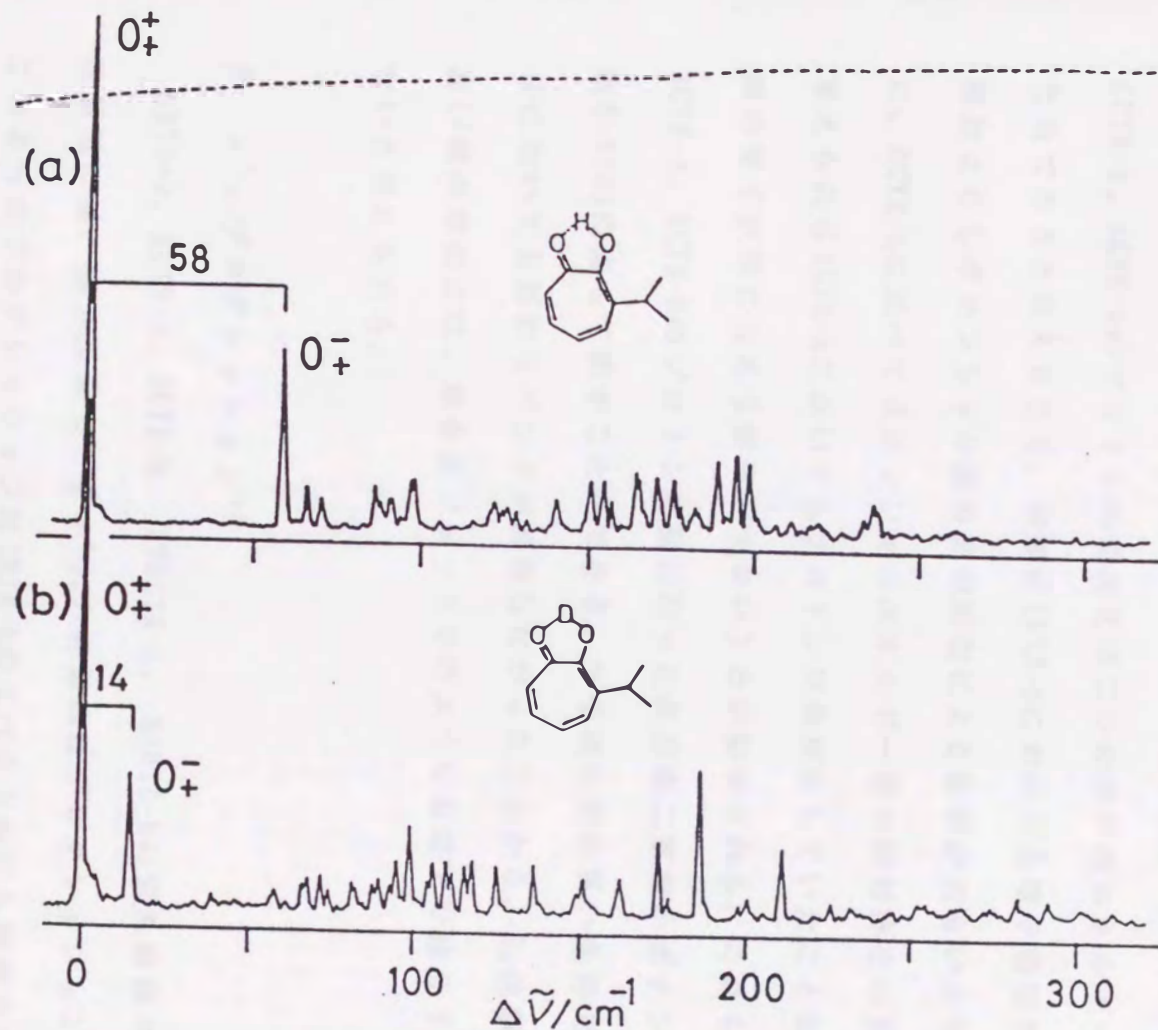


図6-6 (a)3IPT-h, および(b)3IPT-dの蛍光励起スペクトル. 点線はレーザー強度を示す. (J. Chem. Phys., 92, 2790 (1990).)

ンシャル障壁を減少させると考えられる。しかし、今回の実験の結果、3CTR-h、4CTR-hのプロトンは局在化していることが明らかになった。したがって、非対称的な置換を行った場合のプロトンの非局在化に対して、置換基の電子供与効果は決定的因子ではないことが示唆される。すなわち、3IPT-hのプロトンの非局在化は、177°位のπ基の七員環の電子状態に与える影響が小さく、二重極小ポテンシャル面の二つの井戸のエネルギー差を大きくしないためであり、3CTR-h、4CTR-hのプロトンの局在化は二つの井戸のエネルギー差が大きくなった為であると考えられる。同様に3BTR-hにおいても電子吸引効果による障壁の増加よりもポテンシャル面の非対称化による影響が大きいと考えられる。さらに、3CTR-hに比べてポテンシャルエネルギー面の非対称化の度合いが小さいと考えられる4CTR-hにおいてもプロトンが局在化していたことは、Cl原子が七員環の電子状態に与える影響が大きいことが示唆される。これらのことから、3CTR-h、4CTR-hのプロトン移動に沿った非対称二重極小ポテンシャル曲線は、図6-1(b)によって表すことができる。分子流温度の高い条件で測定を行った場合においても新たなバンドが出現しなかったことから、S₀状態でエネルギーの高い側の準位には、超音速ジェット中のような低温下では分子は熱的に分布しないと考えられる。

B. ν'_{26} プログレッション⁸⁾

5BTR-h、5CTR-h、3CTR-h、37DCTR-h、37BTR-hの蛍光励起スペクトルの低波数領域には、面外振動モード ν'_{26} の特徴的なプログレッションが観測される。このようなプログレッションは3BTR-hのスペクトルにも観測されている(図6-7)。しかし、前回までの解析では ν'_{26} モードの振動数に対する情報が不足していたことと、3BTR-hに見られたプログレッションの間隔がTRN-hの約半分であったことからこれらのバンドに対する完全な帰属は行われていなかった。本

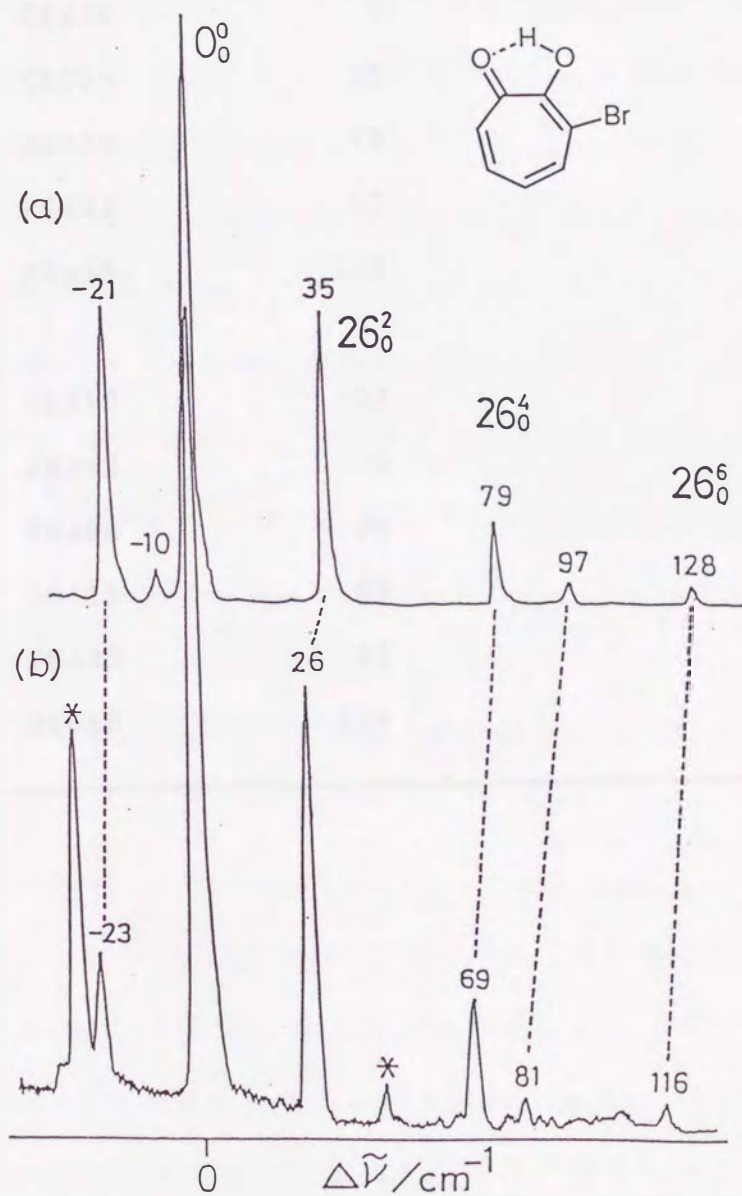


図6-7 (a)3BTR-h, および(b)3BTR-dの蛍光励起スペクトル. (Chem. Phys. Lett., 173, 133 (1991).)

表6-5 3BTR-hおよび3BTR-dの蛍光励起スペクトル中の振電バンドの波数(cm^{-1}),
および帰属.

Molecule	$\tilde{\nu}$	$\Delta \tilde{\nu}$	Assignments
3BTR-h	26289	-21	hot band
	26300	-10	hot band
	26310	0	0_0^0
	26345	35	26_0^2
	26389	79	26_0^4
	26407	97	
	26438	128	26_0^6
3BTR-d	26319	-23	hot band
	26342	0	0_0^0
	26368	26	26_0^2
	26411	69	26_0^4
	26423	81	
	26458	116	26_0^6

研究によって得られた5BTR-h、5CTR-h、3CTR-h、37DCTR-h、37DBTR-hの結果を用いて、3BTR-hおよび3BTR-dのプロGRESSION中のバンドについても ν'_{26} モードへの帰属を行うことができた。帰属は図6-8、および表6-5に示した。

TRN-hの $\nu'_{26}(b_1)$ モードは $0 \cdots H \cdots 0$ のキレート部位の運動を含む面外振動モードである。 S_0 状態における ν''_{26} モードの基準座標 Q''_{26} はRedingtonとBockによってab initio計算(6-31G)を用いて解析された⁹⁾。計算結果によると、 Q''_{26} では4、5、6位の水素原子の振幅が大きい。このことから、3、4、5位の水素原子を重い塩素原子や臭素原子で置換したときに ν'_{26} の振動数が大きく変化することが予想される。

表6-6に蛍光励起スペクトルから得られたTRN-h、5CTR-h、3CTR-h、5BTR-h、3BTR-h、37DCTR-h、37DBTR-hの ν'_{26} モードに対する振動定数を示した。これらの振動定数は、蛍光励起スペクトル中の 26_0^v 遷移($v=2, 4, \dots$)のバンドの振動数 $\tilde{\nu}'$ に対して

$$\tilde{\nu}' = \omega_{26^0} v + x_{26^0} v^2$$

で定義される。さらに、トンネリング分裂が観測されるバンドに対する振動数 $\tilde{\nu}'$ は

$$\tilde{\nu}' = \Delta \tilde{\nu}(26_0^v(+)) + (\Delta'_{v-} - \Delta'_{v0}) / 2$$

で定義される。ここで $\Delta \tilde{\nu}(26_0^v(+))$ は $26_0^v(+)$ 遷移のバンドの0-0バンドからの相対波数であり、 Δ'_{v-} は 26_0^v 遷移におけるトンネリング分裂幅である。

表6-6において、 ω の値を置換体のものとTRN-h(36.1 cm^{-1})のものを比較すると、37DBTR-h以外の分子ではすべて減少しており、さらにCl置換体(3CTR-h(25.5 cm^{-1}), 5CTR-h(33.6 cm^{-1}))よりもBr置換体(3BTR-h(16.9 cm^{-1}), 5BTR-h(18.4 cm^{-1}))において大きく減少している。これらの減少は振動の換算質量が増加したことによると考えられる。

3位の置換体と5位の置換体の ω の値を比較するとCl置換体、Br置換体いず

表6-6 ハロゲン置換トロポロン類の ν'_{26} モードの振動定数(cm^{-1}). s は標準偏差.

Molecule	$\omega_{26}^0 + x_{26}^0$	ω_{26}^0	x_{26}^0	s
TRN-h	35.4	36.1	-0.4	2.0
5CTR-h	33.7	33.6	0.1	—
5BTR-h	18.6	18.4	0.2	1.2
3CTR-h	25.6	25.5	0.1	0.5
3BTR-h	16.9	16.0	0.9	0.5
37DCTR-h	29.3	29.8	-0.5	2.1
37DBTR-h a)	33.8	34.9	-1.0	2.1
b)	36.9	38.6	-1.7	1.4

a) $\tilde{\nu}'(26_0^2) = 63 \text{ cm}^{-1}$

b) $\tilde{\nu}'(26_0^2) = 72 \text{ cm}^{-1}$

れの場合においても3位の置換体の方が小さい。このことは3位の置換基が5位の置換基に比べて ν'_{26} モードにおいて変位が大きいことを示している。Cl→Brによる ω の値の減少の割合は5位(0.54)よりも3位(0.62)の置換体が小さく、振動の換算質量に3位の置換基の質量が多く含まれていることを示している。ただし、5位→3位の変化の割合はCl置換体で0.75、Br置換体で0.87という異なった値を示し、Cl置換体とBr置換体で基準座標 Q'_{26} が異なっている可能性が示唆される。

二個の置換基が導入された37DCTR-hおよび37DBTR-hにおける基準座標 Q'_{26} は、3CTR-hおよび3BTR-hとかなり異なっていると考えられる。37DCTR-hおよび37DBTR-hの ω の値はTRN-hの値に近い値を示しており、3CTR-hおよび3BTR-hの値よりも大きい。前段落では、 Q'_{26} において3位の置換基の変位が大きいと述べたが、37DCTR-h、37DBTR-hにおいては3位または7位の置換基の変位は3CTR-h、3BTR-hに比べて小さいといえる。ただし、37DBTR-hにおいては 26_2 遷移のバンドを蛍光励起スペクトル中の $\Delta\tilde{\nu}=63, 72\text{cm}^{-1}$ のバンドのいずれに帰属した場合においても37DCTR-hよりも ω の値が増加しており、非調和項 x の値も大きく、これらのバンドがTRN-hの ν'_{26} モードに対応していると考えることが妥当であるかどうか疑問である。逆にこのことから、37DBTR-hにおいてBr原子と酸素原子との間に大きな立体障害が存在する可能性が示唆される。

これらの分子とは異なり、4CTR-hにおいては ν'_{26} のバンドはまったく観測されていない。これは4CTR-hの S_0-S_1 遷移における ν'_{26} モードに対するFranck-Condon因子が大きく異なっていることを示している。このような変化は換算質量の変化では説明できず、4位にCl原子を置換したことによる電子的影響により基準座標が変化したことによると考えられる。

一方、蛍光発光スペクトルから得られる S_0 状態の ν''_{26} モードの基準振動数(26_2 遷移の波数の1/2)は、TRN-h、5BTR-h、5CTR-h、3BTR-h、3CTR-h、

4CTR-h、37DCTR-hにおいてそれぞれ109、120、122、135、138、135、128 cm^{-1} である。 ν'_{26} モードにおける ω の値と比較すると分子間の振動数の大小関係は異なっており、5位の置換体、3位の置換体でそれぞれほぼ等しい値をとる。また、3CTR-hと37DCTR-hでほぼ等しい値をとる。4CTR-hについては発光スペクトル中では 26_2^0 遷移は弱いながらも観測されている。これらのことから S_0 状態においては基準座標 Q''_{26} の置換基の位置、種類による変化は S_1 状態よりも小さいと考えられる。ただし3位の置換体における振動数は5位の置換体の振動数よりも大きく、 S_1 状態とは逆転している。

したがって、これらのトロポロン誘導体の Q_{26} 基準振動座標の電子励起による変化の仕方は複雑であり、単純に各置換部位の質量の増加という因子を用いただけでは振動数の違いを説明することが困難であるといえる。置換基の電子的影響により、骨格部の力の定数も様々に変化すると考えられる。その変化がどのようなものであるかを定量的に理解するためには、計算による基準振動解析が必要であるが、励起状態に対する計算はかなり困難であり、今後の課題である。

次に、 ν'_{26} モードにおけるプロトトンネリングに関する二重極小ポテンシャル面について考察する。TRN-h、5BTR-h、5CTR-h、37DCTR-hの蛍光励起スペクトルには S_1 状態の零点振動準位だけでなく、いくつかの $26^*(v=2, 4, 6\dots)$ 準位においてもプロトトンネリングが起こっている。分裂幅はどの分子においても振動量子数が大きいほど減少している。Redington等はTRN-hの ν'_{26} モードにおいては量子数が増加する、すなわち面外振動の幅が増加するとポテンシャル障壁および幅は増加すると報告している⁸⁾。5BTR-h、5CTR-hのスペクトルにおいてもTRN-hのスペクトルと同様の傾向がみられることから、これらの分子の ν'_{26} モードにおけるO-H \cdots O部位の運動はかなり共通しているのではないかと考えられる。さらに、0-0遷移のバンドにおけるトンネリング分裂幅は5CTR-hの方

が5BTR-hに比べて大きいにもかかわらず、5BTR-hの ν'_{26} プログレッションの方が5CTR-hの ν'_{26} プログレッションよりも高い量子数のバンドまでトンネリング分裂が観測されている(5BTR-h: $v=4$, 5CTR-h: $v=2$)。これは、5CTR-hの方が振動定数 ω の値が大きく、同一量子数のバンドでは5CTR-hの方が5BTR-hに比べて振動数および振幅が大きいためであると考えられる。ここで、5BTR-hと5CTR-hのスペクトルにおいて近い相対振動数に存在するバンド、5BTR-hの $26_0^4(84, 87\text{cm}^{-1})$ と5CTR-hの $26_0^2(77, 81\text{cm}^{-1})$ 、のトンネリング分裂幅を比較したとき、それぞれ 3cm^{-1} 、 4cm^{-1} とほぼ等しい値をとることは、この2つの分子の S_1 状態の ν'_{26} モードにおけるプロトンプロトントンネリングに関するポテンシャル面が類似していることを示している。ただし、TRN-hのスペクトルに対して同様の比較を行った場合、TRN-hでは $\tilde{\nu}'=215\text{cm}^{-1}$ に出現する 26_0^6 遷移のバンドにおいてもトンネリング分裂が観測されており、TRN-hは5BTR-h、5CTR-h、37DCTR-hとはポテンシャル面の形状が異なることが示唆される。

参考文献

- (1)H. Sekiya, K. Sasaki, Y. Nishimura, A. Mori, H. Takeshita, Chem. Phys. Lett., 174, 133 (1990).
- (2)H. Sekiya, H. Takesue, Y. Nishimura, Z. H. Li, A. Mori, H. Takeshita, J. Chem. Phys., 92, 2790 (1990).
- (3)D. J. Jang, G. A. Brucker, D. F. Kelley, J. Phys. Chem., 90, 6808 (1986).
- (4)M. Habu, H. Sekiya, T. Tsuji, A. Mori, H. Takeshita, Y. Nishimura, 発表予定.

- (5) T. Nozoe, S. Seto, M. Ito, M. Sato, T. Ridley, *J. Mol. Spectrosc.*,
109, 99 (1985).
- (6) T. Sato, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 80, 1171 (1985).
- (7) T. Tsuji, H. Sekiya, Y. Nishimura, A. Mori, and H. Takeshita, *Acta.
Cryst. C47*, 2428 (1991).
- (8) R. L. Redington, Y. Chen, G. J. Scherer, R. W. Field, *J. Chem. Phys.*,
88, 627 (1988).
- (9) R. L. Redington, C. W. Bock, *J. Phys. Chem.*, 95, 10284 (1991).

第7章 半経験的分子軌道計算による二重極小ポテンシャル曲線の解析

7-1 序論

第4章、第5章、第6章では蛍光スペクトルを解析することによりトロポロン誘導体のポテンシャルの形状を定性的に議論した。第4章、第5章では5BTR-h、5CTR-h、37DCTR-hの蛍光励起スペクトルにはトンネリング分裂が観測され、 S_1 状態の分裂幅はそれぞれ24、17、 46cm^{-1} であった。第2章、(27)式を用いて見積もられるプロトンの移動頻度は、 $7.19 \times 10^{11}\text{s}^{-1}$ 、 $5.01 \times 10^{11}\text{s}^{-1}$ 、 $13.48 \times 10^{11}\text{s}^{-1}$ である。また、第6章では3CTR-h、4CTR-hのプロトンはほとんど局在していると結論した。これらの章の議論は2-クロロマロンアルデヒドに対する計算結果¹⁾を参考にして行った。

本章ではトロポロンの誘導体に対して半経験的分子軌道計算を行った結果を報告する。計算の目的はポテンシャル曲線の形状を定量的に見積もることであるが、本章では特に計算結果と実験結果とがつつまが合うか、第4章、第5章、第6章で行った考察がどの程度計算結果によって説明できるか、に注目した。ただし、37DCTR-hと37DBTR-hについては計算誤差が大きいと考えられるので一原子置換体に限った。

7-2 計算方法

分子のエネルギーおよび構造の最適化は汎用分子軌道計算プログラムパッケージ、MOPAC ver. 6.01を用いて行った。今回の計算に用いた半経験的ハミルトニアンはPM3である²⁾。PM3はMNDOを改良したハミルトニアンで、MNDOに比べて水素結合に対する再現性が良いとされていることから用いた。構造最適化には

最小勾配法が用いられている。また、 S_0 と S_1 状態の両方において2電子5単位の配置間相互作用を考慮した。なお、ハミルトニアンにAM1を用いた計算も行ったが、PM3によって最適化された構造の方がRedington等のTRN-hに対するab initio (6-31G**) 計算の結果⁹⁾に近い値を示した。

7-3 計算結果と考察

表7-1に計算を行った分子の S_0 、 S_1 状態の全エネルギーを示した。また、それらのエネルギーの差、すなわち S_0 - S_1 遷移エネルギーを実験結果と共に示した。ここで、3位と7位、4位と6位の誘導体はそれぞれプロトンの移動に関する互変異性体である。表7-1では簡単のために、二つの互変異性体を3位の置換体については3-クロロ(ブromo)-2-ヒドロキシトロポン、2-クロロ(ブromo)-7-ヒドロキシトロポンを3CTR-h(3BTR-h)、7CTR-h(7BTR-h)と表した。また、4位の置換体についても、4-クロロ(ブromo)-2-ヒドロキシトロポン、3-クロロ(ブromo)-7-ヒドロキシトロポンを4CTR-h(4BTR-h)、6CTR-h(6BTR-h)と表した。表7-1で S_0 、 S_1 状態のエネルギーを比較するといずれの位置に置換基が導入された場合においてもプロマトロポロン<クロロトロポロン<トロポロンの順にエネルギーは低くなる。これは π 電子の数が増加することによると考えられる。遷移エネルギーについては、零点振動エネルギーを考慮しても計算結果は実験結果を余り再現していない。

表7-2には対称的な分子のプロトン移動に関する二重極小ポテンシャル曲線の形状に比較的強く関係していると考えられるいくつかの値を示した。キレート部位の2つの酸素原子間の距離、およびO-H共有結合、O...H水素結合の結合距離はプロトンの移動距離、すなわち二重極小ポテンシャルのポテンシャル障壁の幅に関係していると推定される。TRN-h、5CTR-h、5BTR-hにおいて、 S_0 状態より

表7-1 PM3によって計算されたハロゲン置換トロポロン類の電子エネルギー.

molecule	total energy (eV)		transition energy (cm ⁻¹)	
	S ₀	S ₁	calculation	experiment
TRN-h	-1507.755	-1504.379	27230	27018
5CTR-h	-1809.117	-1805.680	27723	26009
5BTR-h	-1845.807	-1842.801	24246	25976
4CTR-h	-1809.169	-1805.644	28433	26338
6CTR-h	-1809.057	-1805.646	27513	
4BTR-h	-1845.831	-1842.407	27618	
6BTR-h	-1845.729	-1842.654	24803	
3CTR-h	-1808.885	-1805.354	28481	26403
7CTR-h	-1808.998	-1806.213	22464	
3BTR-h	-1845.793	-1842.553	26134	26289
7BTR-h	-1845.718	-1842.608	25085	

$$1 \text{ eV} = 8.066 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

3CTR-h(3BTR-h): 3-クロロ(プロモ)-2-ヒドロキシトロポロン

7CTR-h(7BTR-h): 2-クロロ(プロモ)-7-ヒドロキシトロポロン

4CTR-h(4BTR-h): 4-クロロ(プロモ)-2-ヒドロキシトロポロン

6CTR-h(6BTR-h): 3-クロロ(プロモ)-7-ヒドロキシトロポロン

表7-2 対称二重極小ポテンシャル面のポテンシャル障壁の形状を特徴づけると考えられる数値；キレート部位の原子間距離， C_{2v} 構造の C_s 構造からの相対エネルギー。

molecule		interatomic distance (Å)			relative energy (cm^{-1})
		O...O	O-H	H...O	
TRN-h	S_0	2.516	0.966	1.900	11134
	S_1	2.485	0.969	1.869	7984
5CTR-h	S_0	2.541	0.964	1.925	11421
	S_1	2.505	0.970	1.875	6251
5BTR-h	S_0	2.507	0.966	1.890	10970
	S_1	2.485	0.968	1.882	10486

も S_1 状態において酸素原子間距離、水素結合距離および C_{2v} 対称の相対エネルギーは減少している。計算値はこれらの分子における S_1 状態のトンネリング分裂幅が S_0 状態に比べて増加しているという実験結果を合理的に説明する。また、 S_1 状態における計算値は、いずれも5CTR-hの方が5BTR-hよりも小さく、5CTR-hの励起スペクトルにおけるトンネリング分裂幅が5BTR-hの分裂幅よりも大きいという結果と矛盾しない。

また、ポテンシャル障壁の高さを見積もるために、プロトンが2つの酸素原子の中間に存在する C_{2v} 対称の構造のエネルギーを計算し、 C_s 対称の構造のエネルギーからの相対値を示した。ポテンシャル障壁の高さについては、TRN-hにおけるトンネリング分裂幅の測定値から次元のモデルを用いて見積もられた値 (S_0 ; 5890cm^{-1} , S_1 ; 4690cm^{-1})⁴⁾ やTRN-hに対する6-31G**によって計算された値 (S_0 ; 5483cm^{-1})⁸⁾ よりもかなり大きい値が得られているので、全体として大きめに見積もられている可能性がある。

次に、表7-3には表7-2で示した値と置換基の電子的効果との関係を調べるために、カルボニル酸素の電荷と置換基および5位の炭素の電子密度を示した。カルボニル酸素の電荷は表に示したように負であり、この絶対値が増加すると水素結合強度は増加すると考えられる。水素結合強度が増加した場合、水素結合距離は減少すると考えられる。しかし、今回得られた計算結果では、酸素原子上の電荷と水素結合距離の間に予測した関係が見られなかった。すなわち、すべての分子において S_0 状態におけるよりも S_1 状態で電荷は減少しており、5CTR-hと5BTR-hの S_1 状態を比較しても距離の大きい5BTR-hの方が電荷は大きいという結果が得られた。すなわち、計算結果ではカルボニル酸素原子上の電荷と水素結合距離との間に予想された関係が見いだされなかった。

第4章、第5章においてハロゲン原子の電子吸引性と電子供与性とがどのようにして分子内水素結合に関係するかについて考察を行った。表7-3ではそのよ

表7-3 置換基の電子吸引性，電子供与性を反映する数値；カルボニル酸素原子上の電荷，5位の炭素原子，およびハロゲン原子の原子軌道の電子密度。

molecule		charge on the carbonyl oxygen (e.s.u)	C ₅		
			P _y	substituents	
			P _y	P _y	P _z
TRN-h	S ₀	-0.4221	0.9736	0.9154 ^a	
	S ₁	-0.3052	0.9728	0.9165 ^a	
5CTR-h	S ₀	-0.4083	0.8932	1.0302	1.9644
	S ₁	-0.3591	0.8950	1.0294	1.8634
5BTR-h	S ₀	-0.3647	0.8825	1.0633	1.9604
	S ₁	-0.3059	1.1126	1.5304	1.8779

a) H (s)

うな電子吸引性と電子供与性が計算にも現れるかどうかを確かめるためにハロゲン原子のPyおよびPz軌道、5位の炭素原子のPy軌道の電子密度をそれぞれ分離して示した。計算の際に座標軸はy軸を分子軸方向、z軸を分子面に垂直な方向に取ったのでPy軌道の電子密度は主として5位の炭素原子とハロゲン原子との間の σ 結合に関与する電子の密度を反映し、一方Pz軌道の電子密度は π 結合に関与する電子の密度を反映していると考えた。電子の流入および流出がない場合の電子密度は σ 結合で1、 π 結合で2である。表7-3でハロゲン置換体のPy軌道の電子密度を比較すると、5BTR-hの S_1 状態を除いて5位の炭素原子の電子密度はTRN-hに比べて減少しており、ハロゲン原子の電子密度は増加している。このことから、ハロゲン原子の電子吸引性が σ 結合を通して作用していることを示していると考えられる。ただし、電気陰性度はCl原子の方がBr原子に比べて高いにもかかわらず、電子吸引性はBr原子の方が高いという結果が得られた。一方、ハロゲン原子のPz軌道の電子密度の値は2よりも減少しており、電子の流出すなわち電子供与効果が π 結合を通して作用していることを示している。特に S_0 状態ではCl原子はBr原子に比べて電子供与性は低いが、 S_1 状態ではCl原子の方がBr原子に比べて電子供与性が高いことが示されている。このことは、Cl原子の電子供与効果は励起状態において有効であるという第5章の考察を支持する。また、表7-2のO...H距離と置換基のPz軌道の電子密度との間には、電子密度が低くなるほど、すなわち電子がより多く供与されているほど距離が短くなる、という関係が5BTR-h、5CTR-hの各状態で成り立っている。これは第4章における考察と一致する。

表7-4には非対称な分子の二つの異性体のエネルギー差を示した。3CTR-hでは S_0 、 S_1 状態いずれにおいても7CTR-hの構造の方が安定である。これはX線結晶解析の結果⁷⁾と一致する。一方、3BTR-hでは安定な構造が S_0 、 S_1 状態で逆転している。 S_0 状態では3BTR-hの構造が安定であるが、これは溶液中のNMR測定によ

表7-4 非対称的な置換体の異性体, および回転異性体間のエネルギー差.

molecule (3-, or 4-isomer)	7-, or 6-isomer	rotational isomer (3-, S ₀)
TRN-h S ₀		1807 (5.17)
3CTR-h	S ₀ -911 (-2.61)	815 (2.33)
	S ₁ -6928	—
3BTR-h	S ₀ 605 (1.73)	2105 (6.02)
	S ₁ -443	—
4CTR-h	S ₀ 903 (2.58)	—
	S ₁ -16	—
4BTR-h	S ₀ 823 (2.35)	—
	S ₁ -1992	—

る結果⁶⁾とは異なっている。4CTR-h、4BTR-hにおいても同様に S_0 、 S_1 状態で安定な構造が逆転している。このような逆非対称なポテンシャル面を持つ分子においては、4、5-ベンゾトロポロンと同様の励起状態プロトン移動が起こり、プロトン移動が起こった状態からの発光が励起波長よりも長波長側に観測されることが期待される。4CTR-hの蛍光発光スペクトル(図6-6)において $\Delta\tilde{\nu}=750\text{cm}^{-1}$ 付近に比較的強い遷移が観測されているが、現在のところスペクトルの分解能が低く、これを異性体からの発光に帰属するには不十分である。

表7-4においても一つ重要な点は、二つの互変異性体のエネルギー差がかなり大きいことである。第2章の(13)式において相互作用の大きさを5CTR-h、5BTR-hの S_1 状態のトンネリング分裂幅から $J\approx 20\text{cm}^{-1}$ とした場合、最も差が小さい4CTR-hにおいてもトンネリング分裂が観測されるような速いプロトン移動が起こる条件、(13)式は満たされていない。したがって、これらの分子においてトンネリング分裂が観測されないのは、二重極小ポテンシャル面の二つの井戸のエネルギー差が大きいことによると考えられる。また、表7-4の結果から超音速ジェット冷却された条件では基底状態の不安定な方の構造、さらに、3位のハロゲン原子と水酸基のプロトンが分子内水素結合を形成した構造をとる可能性はほとんどなく、蛍光スペクトル中にこれらの異性体のバンドが含まれる可能性は非常に小さいと思われる。

表7-2、3の結果から、少なくとも電子供与効果の大きさとO...H水素結合距離には相関関係が存在する可能性が高い。したがって、次に置換基の位置によってこの効果がどのように変化するかを調べるために、3、4、5位の置換体についてキレート部位の原子間距離を示した(表7-5)。表7-5において、Cl原子置換トロポロンの S_1 状態については、カルボニル酸素にハロゲン原子が近い(C_1 - C_2 結合を通らずに7員環をまわって)ほど水素結合距離は短くなる傾向が見られる。これは第5章で考察した距離依存性を支持する結果である。Cl原子

表7-5 Cl, およびBr原子置換トロポロン類のキレート部位の原子間距離.

molecule		interatomic distances (Å)		
		O...O	O-H	H...O
3CTR-h	S ₀	2.711	0.949	2.305
	S ₁	2.711	0.949	2.305
4CTR-h	S ₀	2.535	0.964	1.921
	S ₁	2.479	0.971	1.881
5CTR-h	S ₀	2.541	0.964	1.925
	S ₁	2.505	0.970	1.875
6CTR-h	S ₀	2.561	0.962	1.964
	S ₁	2.468	0.970	1.837
7CTR-h	S ₀	2.513	0.965	1.901
	S ₁	2.452	0.974	1.817
3BTR-h	S ₀	2.684	0.955	2.181
	S ₁	2.699	0.958	2.251
4BTR-h	S ₀	2.528	0.965	1.920
	S ₁	2.460	0.970	1.847
5BTR-h	S ₀	2.507	0.966	1.890
	S ₁	2.485	0.968	1.882
6BTR-h	S ₀	2.520	0.962	1.901
	S ₁	2.418	0.971	1.798
7BTR-h	S ₀	2.569	0.962	1.972
	S ₁	2.676	0.956	2.164

の電子供与効果はカルボニル酸素とCl原子の距離が減少するにしたがって増加する。一方、Br原子置換トロポロンにおいては置換基の位置と水素結合距離との関係はやや不規則である。特に、3BTR-hおよび7BTR-hにおいては S_0 状態に比べて S_1 状態の方が水素結合距離は増加している。これは、Br原子がカルボニル酸素原子に近づくことによりBr原子の電子吸引効果の影響が増加することによると考えられる。Br原子とカルボニル酸素原子との立体障害の存在については、計算結果からは原子の座標の分子面からのずれに関する有意差を見いだすことはできなかった。

以上、半経験的分子軌道計算によって求められたトロポロン誘導体のエネルギー及び構造について考察を行った。対称な分子に対する計算結果は、ポテンシャル障壁の幅に関しては、実験によって求められたトンネリング分裂の大小関係と対応がついた。しかし障壁の高さについては信頼性は低い。したがって、計算結果のみによって二重極小ポテンシャル面の形状を完全に決定することは困難であると考えられる。また、非対称な分子についても二つの井戸のエネルギー差をこれのみによって見積もることは困難である。ただし、置換基の分子内水素結合に対する電子的影響については、実験結果および考察を裏付ける結果がかなり得られた。

今後、非経験的計算法を用いた解析が行われれば、ポテンシャル面の形状をさらに正確に見積もることが可能であるだけでなく、 ν'_{26} モードに対する基準座標も求めることが可能であると考えられる。しかし、そのような計算を励起状態について行う場合、かなりの時間と費用を要するという困難も存在する。

参考文献

- (1) M. A. Ríos, J. Rodríguez, J. Mol. Struct. (Theochem), 228, 149 (1991).
- (2) J. J. P. Stewart, J. Comp. Chem., 10, 209 (1989).
- (3) R. L. Redington, C. W. Bock, J. Phys. Chem., 95, 10284 (1991).
- (4) Y. Tomioka, M. Ito, N. Mikami, J. Phy. Chem., 87, 4401 (1983). ただし、O-H伸縮振動モードに対する値。
- (5) T. Tsuji, H. Sekiya, Y. Nishimura, A. Mori, H. Takeshita, Acta. Cryst., C47, 2428 (1991).
- (6) A. Mori, S. Sugiyama, H. Mametsuka, K. Tomiyasu, H. Takeshita, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 4339 (1987).

第 8 章 総括

トロポロン誘導体の二重極小ポテンシャル面の形状とプロトンの動きとの関係を解析することは、プロトントンネリングの機構を解明するために重要であり、トロポロン誘導体は、化学反応のモデルとして興味深い対象である。さらに、置換基とポテンシャル面の形状の変化を解析することは、トロポロンをレーザー色素、分子記憶素子等の分子デバイスとして利用するための基礎研究となる。しかし、現在のところ、トロポロン誘導体の分子内プロトン移動に対する分光学的研究例は非常に少ない。

本研究では、ハロゲン原子、Cl、Brがどのようにポテンシャルの形状に影響を与えるかについて超音速ジェット分光法による解析を行った。その結果、以下の点が明らかにされた。

① 3-クロロトロポロン(3CTR-h)、4-クロロトロポロン(4CTR-h)、5-クロロトロポロン(5CTR-h)、3,7-ジクロロトロポロン(37DCTR-h)、5-ブロモトロポロン(5BTR-h)、3,7-ジブロモトロポロン(37DBTR-h)について超音速ジェット中の蛍光スペクトルを測定し、振電バンドの帰属を行った。5CTR-h、5BTR-h、37DCTR-hのスペクトルにおいてはトンネリング分裂を観測することができた。トロポロンとその誘導体以外の多原子分子で、プロトントンネリングによるトンネリング分裂が直接観測された例はわずかであり、本研究の結果はプロトントンネリングの機構の詳細な解明のための重要な情報を提供すると考えられる。

② 対称的な置換を行った5CTR-h、37CTR-h、5BTR-h、37DBTR-hのトンネリング分

裂幅をトロポロン(TRN-h)と比較することにより、 S_1 状態においてCl原子は、分子内水素結合に対して電子供与効果を及ぼし、ポテンシャル障壁の高さ、および幅を減少させることが示唆された。一方、Br原子は電子吸引効果を及ぼし、障壁の高さ、幅を増加させることが示唆された。

③非対称的な置換を行った、3CTR-h、4CTR-hの蛍光励起スペクトルにはトンネリング分裂は観測されず、プロトンは局在化していることが明らかになった。Cl原子が電子供与性であることが明らかになったので、プロトンの局在化には、従来考えられていた置換基の障壁の高さへの影響よりも、ポテンシャル面の非対称化に対する影響が重要であることが示唆された。

④ ν_{22} 振動モードの解析を行った。電子励起により、基準座標が置換基の位置、種類によって変化することが示唆された。

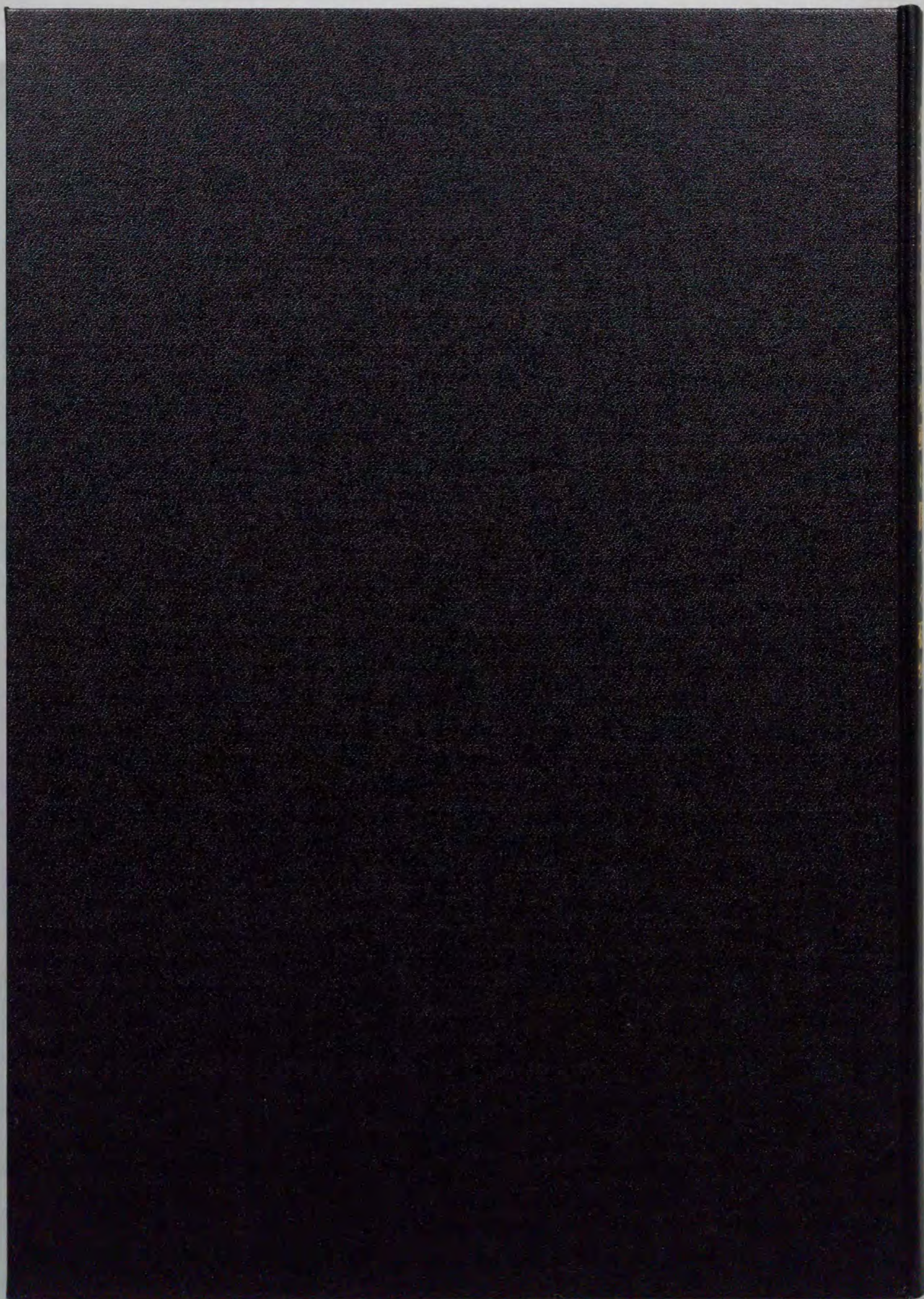
⑤ハロゲン置換トロポロン類の構造、エネルギーについて半経験的分子軌道計算による解析を行った。置換基の電子供与効果、電子吸引効果に関しては、実験結果を支持する数値が得られた。

本研究により、Cl原子およびBr原子がトロポロンのプロトントンネリングに対して与える影響については、従来の赤外・ラマン分光法よりも直接的に明らかにすることができた。しかし、非対称な置換を行った場合のポテンシャル面の形状の変化に関しては、解析を行った分子種が少なかったことから、七員環の電子状態に対するどのような影響がポテンシャル面の二つの井戸のエネルギー差を決定するか、という点については明らかにされていない。

今回解析した分子のポテンシャル面は、プロトンが完全に非局在化する対称

二重極小ポテンシャル面と、プロトンが完全に局在化する強い非対称二重極小ポテンシャル面の二種類のポテンシャル面であり、中間的な弱い非対称ポテンシャル面を持つ分子は存在しなかった。分子デバイスとしての応用を目的とする場合には、ClやBr原子よりもポテンシャル面の非対称化に対して摂動の小さい置換基について研究を行う必要がある。

現在のところ、計算等の手段によってポテンシャル面の形状を見積もることは困難であるから、さらに多くの分子について実験的に情報を集める必要がある。本研究で用いた超音速ジェット分光法には、試料が気化しにくい場合や、蛍光収率が低い場合には測定が困難であるという短所が存在した。さらに、非対称な置換を行った分子に対しては、超音速分子流の温度制御が困難であることにより、どのようにして二つの井戸のエネルギー差を求めるかという問題も存在する。今後、数多くの分子種について解析を行う場合、測定法についても改良を加えてゆく必要がある。



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

