

光誘起プロトン移動とその応用

西村, 幸雄
九州大学機能物質科学研究所素子開発部門機能制御研究分野

関谷, 博
九州大学機能物質科学研究所素子開発部門機能制御研究分野

<https://doi.org/10.15017/6578>

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告．4 (2), pp.97-105, 1991-03-30. 九州大学機能物質科学研
究所

バージョン：

権利関係：



光誘起プロトン移動とその応用

西村 幸雄・関谷 博

(九州大学機能物質科学研究所素子開発部門機能制御研究分野)

Photo-induced intramolecular proton transfer and its application

Yukio NISHIMURA and Hiroshi SEKIYA

Photo-induced proton transfer in tropolones has been undertaken to obtain information on the fundamentals and development of hydrogen-transfer laser and molecular memory. High resolution spectra in which rovibrational structure are resolved have been observed by using supersonic free-jet laser spectroscopy. The magnitude of tunneling splitting is discussed on the basis of vibrational-mode coupling to hydrogen-transfer coordinates and/or the symmetry of the doubleminimum potential of tropolones.

1. はじめに

水素結合は、化学、物理及び生物学における基本的な重要な現象である。水素結合に関する研究は、赤外・ラマン分光、可視・紫外スペクトル、核磁気共鳴吸収スペクトルを用いて行われ、分子の構造・物性、反応性への関与等が議論されている。光誘起によるプロトン移動は、プロトン移動レーザー¹⁾や分子レベルでの情報記憶素子²⁾開発の可能性と関連して活発な研究が行われている。そのような機能をもった分子を設計するためには、その機能発現の機構を明らかにし、実際の支配因子が何であるかを知らなければならない。振動・回転構造が分離された高分解能スペクトルは、プロトン移動の静的・動的挙動を分子レベルで解明する上で基礎的かつ有用な情報を与える。トロポロンは分子内プロトン移動を示す典型的な分子である。トロポロン骨格に置換基を導入するとプロトン移動により互変異性が起り、二つの異性体の相対的安定性に依存してトロポロンの対称二重井戸ポテンシャルの対称性が変化する。このようなポテンシャルの非対称化がトロポロンのプロトン移動に与える影響については知られていない。機能制御分野では、このような観点から、光誘起によるトロポロン類の分子内プロトン移動を研究している。

2. 高分解スペクトルの測定

高分解能スペクトルを測定するためには、(1)周りの分子との相互作用がない孤立分子状態にあること、(2)分子は振動基底状態にあり、かつ、回転状態はできるだけ低い準位のみがポピュレートされていることの二つの条件を満足することが必要である。本研究では、そのような条件を達成する方法として超音速ジェット法を用いている。トロポロン類をHe中にシードし、直径0.3~0.4mmのオリフィスを通して高真空室に導き、トロポロン類の超音速分子ジェット流を得た。レーザーによりトロポロン類のS₁状態の特定の準位に選択的に励起し、レーザー蛍光励起スペクトル及び単一振電準位からの蛍光(SVLF)スペクトルを高分解能で測定した。レーザーには窒素レーザー(Molelectron UV22)励起の色素レーザーを用いた。SVLFスペクトルの測定には75cm分光器(Spex 1702)を用いた。

3. トロポロンの分子内プロトン移動

3.1 振電バンドの帰属

トロポロンは典型的な分子内水素結合分子であり、プロトン移動座標上のポテンシャルエネルギー関数は対称二重井戸ポテンシャルを示す。このようなポテンシャル中での速いプロトン移動により振動準位は二重

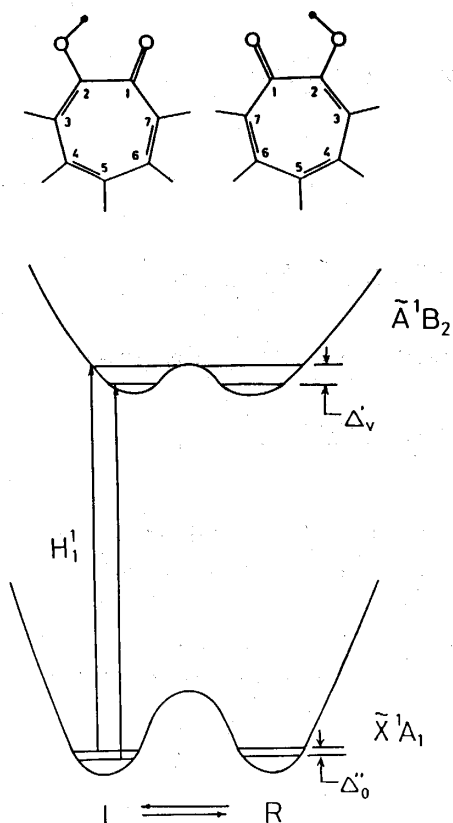


Fig 1 Schematic diagram of double minimum potential energy curves in the S_0 and S_1 states of tropolone.

に分裂する (Fig. 1)。Tomioka ら³⁾はトロポロン-OH (TRN-h)とトロポロン-OD (TRN-d)についてレーザー蛍光励起スペクトルを測定し、それぞれ、70~72 cm^{-1} と62~65 cm^{-1} の間隔を持ったプログレッションを観測している。Alves⁴⁾はこれらのバンドについてSVLFスペクトルを測定することによって、これらのバンドを $2 \times \nu_{26}^1$ (b_1) 面外変角モードに帰属している。

Redington ら⁵⁾は TRN-h について $\Delta\nu(\nu-\nu_0)=0 \sim 700cm^{-1}$ のレーザー励起スペクトルを測定し、 $\Delta\nu=0 \sim 450cm^{-1}$ 領域の30個のバンドの帰属を行っている。しかしながら、Redington らの帰属はSVLFスペクトルの測定に基づいたものではない。そこで、著者らはTRN-hとTRN-dについて、 $\Delta\nu=0 \sim 700cm^{-1}$ 領域のレーザー励起スペクトル及びSVLFスペクトルを測定し、振電バンドの帰属を行った。⁶⁻⁸⁾

Fig. 2はRedington ら⁵⁾がレーザー励起スペクトルにおいて39%と帰属しているバンド ($\Delta\nu=293cm^{-1}$)を励起した時に観測されたSVLFスペクトルである。Fig. 2から明らかなように、 $2\nu_{39}^1$ バンドは観測されず、 ν_{25}^1 と ν_{26}^1 の結合音のみが現れている。このことは相当する上の準位が ν_{25}^1 と ν_{26}^1 を含むことを示唆している。さらに、 $\nu_{25}^1+3\nu_{26}^1=289cm^{-1}$ が $293cm^{-1}$ に近いことから、我々は $\Delta\nu=293cm^{-1}$ のバンドは $25_2^126_3^3$ と改めて帰属した。Fig. 3a, 3bは同様にRedington ら⁵⁾が、それぞれ、 $39_2^1H_1$ ($\Delta\nu=295.82cm^{-1}$)、 26_1^{10} ($\Delta\nu=326.41cm^{-1}$)と帰属しているバンドを励起した時のSVLFスペクトルである。Fig. 3aでは 14_7^1 バンドに、Fig. 3bでは $14_8^1H_1$ バンドに帰属されるバンドのみが同定される。これらの結果よりRedington らが $39_2^1H_1$ 、 26_1^{10} と帰属しているバンドは、それぞれ、 14_6^1 、 $14_8^1H_1$ と帰属する方が妥当であるとの結論を得た。同様にして決定したいくつかのバンドの帰属をTable 1, 2に示した。最近SVLFの測定を基に帰属した450~700 cm^{-1} 領域に観測されるバンドの帰属も併せて示している。⁸⁾

Fig. 4と5はTRN-h及びTRN-dのレーザー励起スペクトルである。TRN-hの $\Delta\nu=290 \sim 450cm^{-1}$ 領域のスペクトルはTRN-dに比べて非常に複雑である。これは基準振動モードとOH基の水素の運動とのカッ

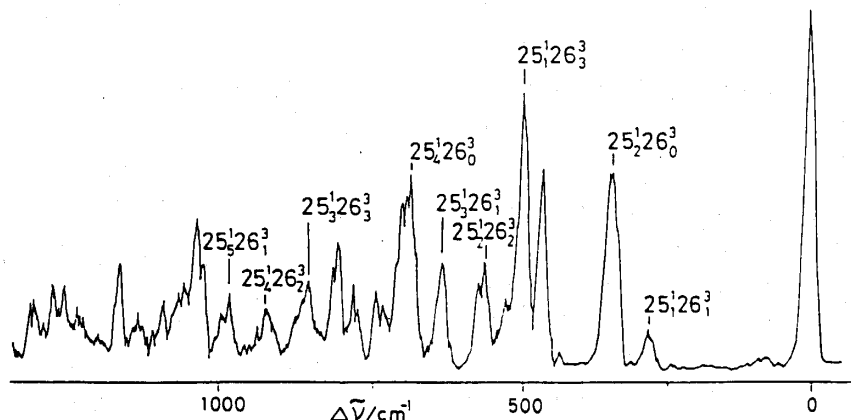


Fig 2 Part of the SVLF spectrum obtained by exciting the band at $\Delta\nu=293cm^{-1}$ of TRN-h.

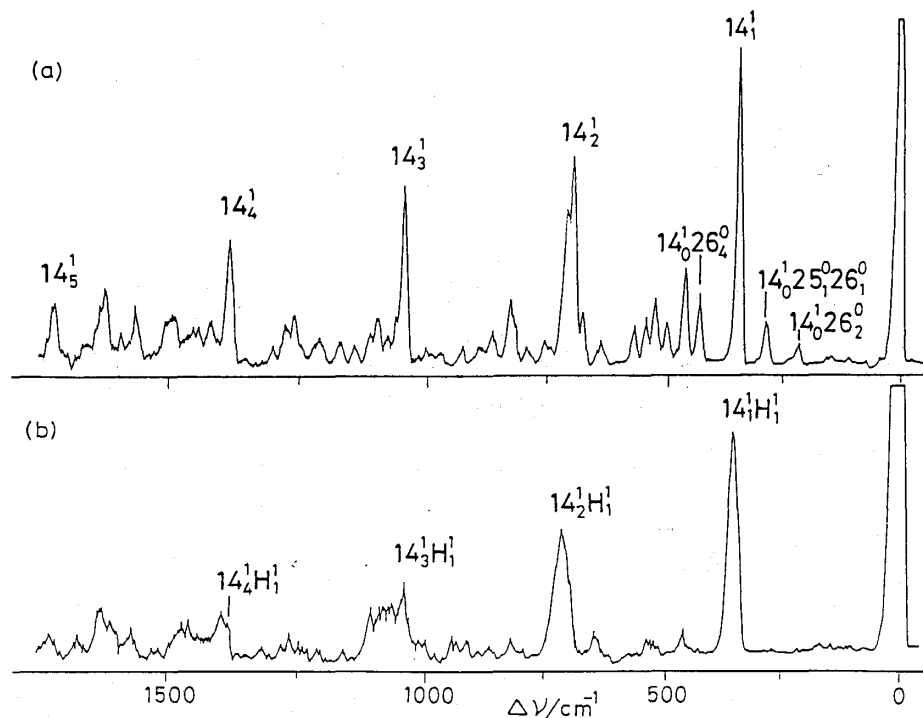


Fig 3 Part of the SVLF spectra obtained by exciting bands at (a) $\Delta\nu=296\text{cm}^{-1}$ and $\Delta\nu=326\text{cm}^{-1}$ of TRN-h.

Table 1 Vibrational assignment of the laser fluorescence excitation spectrum of tropolone(-OH)

| $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ | Assignment | |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | Sekiya et al. ^{a)} | Redington et al. ^{b)} |
| 272 | 26_0^8 | 26_0^8 |
| 293 | 25_0^1 | 39_0^2 |
| 296 | 14_0^1 | $39_{02}^2 H_1^1$ |
| 326 | $14_0^1 H_1^1$ | 26_0^{10} |
| 341 | 25_0^2 | 25_0^2 |
| 345 | $25_0^2 H_1^1$ | $25_0^2 H_1^1$ |
| 378 | $14_0^1 26_0^2$ | 14_0^1 |
| 382 | $14_0^1 26_0^2 H_1^1$ | 26_0^{12} |
| 414 | 13_0^1 | 13_0^1 |
| 446 | $13_0^1 H_1^1$ | $13_0^1 H_1^1$ |
| 511 | 11_0^1 | |
| 524 | $11_0^1 H_1^1$ | |
| 538 | 19_0^2 | |
| 547 | $19_0^2 H_1^1$ | |
| 606 | 14_0^2 | |
| 634 | $14_0^2 H_1^1$ | |
| 640 | 12_0^1 | |
| 657 | $12_0^1 H_1^1$ | |

a) Ref. 6 and 8. b) Ref. 5.

Table 2 Vibrational assignment of the laser fluorescence excitation Spectrum of tropolone-OD

| $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ | Assignment |
|-----------------------------|-----------------------|
| 2 | $0_0^0 H_1^1$ |
| 62 | 26_0^2 |
| 125 | 26_0^4 |
| 190 | 26_0^6 |
| 195 | $25_0^1 26_0^1$ |
| 250 | 26_0^8 |
| 299 | 14_0^1 |
| 310 | $14_0^1 H_1^1$ |
| 360 | $14_0^1 26_0^2$ |
| 362 | $14_0^1 26_0^2 H_1^1$ |
| 406 | $14_0^1 26_0^4$ |
| 423 | 13_0^1 |
| 426 | $13_0^1 H_1^1$ |
| 507 | 19_0^2 |
| 508 | $19_0^2 H_1^1$ |
| 533 | 11_0^1 |
| 598 | 14_0^2 |
| 611 | $14_0^2 H_1^1$ |
| 644 | 12_0^1 |
| 646 | $12_0^1 H_1^1$ |

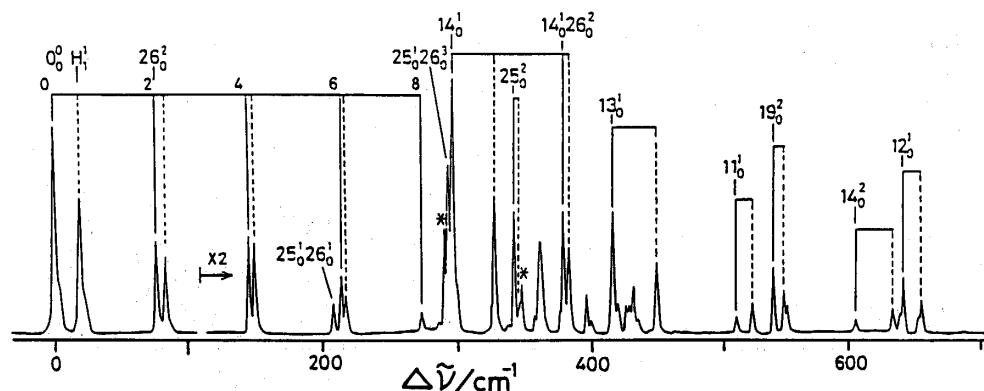


Fig 4 Laser fluorescence excitation spectrum of TRN-h in the region $\Delta \nu=0-700\text{cm}^{-1}$.

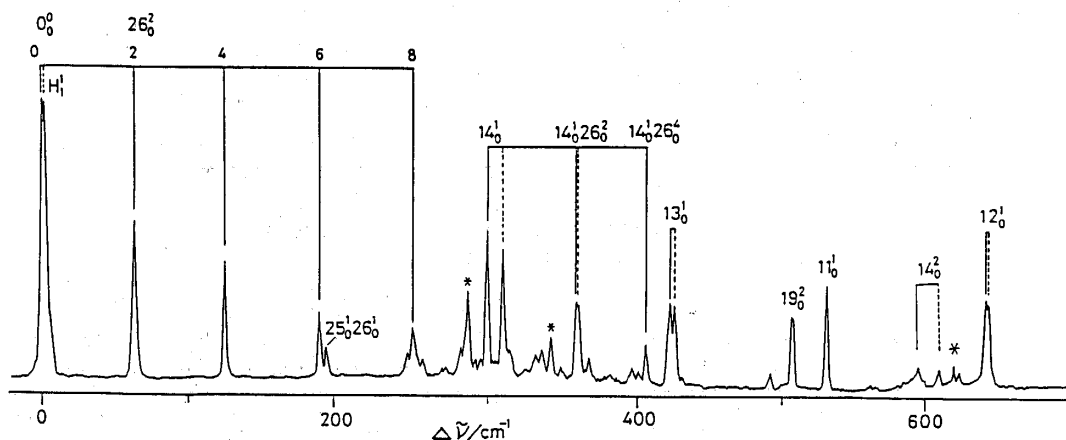


Fig 5 Laser fluorescence excitation spectrum of TRN-d in the region $\Delta \nu=0-700\text{cm}^{-1}$.

プリング及び ν_{25} , ν_{26} 間の Duschinsky 効果によるものである。⁹⁾ この領域の末帰属バンドは ν_{25} , ν_{26} 及びそれらの結合音であることは SVLF スペクトルから推察されるが、強度が弱く確定するまでには至っていない。

3.2 S_1 状態におけるプロトントンネリング

トポロンの水酸基プロトンは二つの等価な C_s 対称性の構造間で分子内水素結合を経由して移動する。 S_1 状態と S_0 状態のゼロ振動準位は 0^+ , 0^- の二つの準位に分裂し、 $0^+ \rightarrow 0^+ (0^+)$, $0^- \rightarrow 0^- (0^-)$ 遷移のみが許容遷移として観測される。このことは全ての振動準位を C_{2v} 対称性として取り扱ってもよいことを示唆している。^{4,10,12)} 各振動準位もプロトントンネリングの大きさに応じて分裂し、その分裂幅はレーザー蛍光励起スペクトルの解析から求めることができる。Redington ら⁵⁾ は低振動モード、 ν_{13} , ν_{14} , ν_{25} , ν_{26} , ν_{39} について $|\Delta'_v - \Delta''_v|$ (Δ'_v : S_1 状態における ν' 準位のトンネ

リング分裂幅, Δ''_v : S_0 状態における ν 準位のトンネリング分裂幅) を決定し、トンネリング障壁の大きさと関連づけて議論している。その際、TRN-h, TRN-d の Δ''_v は非常に小さいと見積られているので (Δ''_v (h) = 0.3cm^{-1} , Δ''_v (d) $\leq 0.17\text{cm}^{-1}$),^{5,13)} $|\Delta'_v - \Delta''_v|$ は近似的に Δ'_v を表しているとしている。彼らによれば、 ν_{13} モードはプロトントンネリングを促進し、 ν_{25} は小さくする。このようにトンネリング分裂幅の振動モード依存性を明らかにすることは、分子内プロトン移動のダイナミクスを解明する上で非常に興味深い。しかしながら、すべての振動モードについてトンネリング分裂幅の研究はなされていない。前述のように、Redington らの振動モードの帰属には誤った帰属が含まれている。そこで、我々はいくつかの振動準位についてトンネリング分裂幅の決定を行った。

Table 3 に TRN-h と TRN-d の S_1 状態のいくつかの振動準位についてトンネリング分裂幅を示した。

Table 3 Tunneling splittings in the S_1 states of tropolone-OH and -OD

| Band | Tropolone-OH ^{a)} | | Tropolone-OD ^{a)} | | Assignment |
|---|-----------------------------|--|-----------------------------|-------------------|----------------------|
| | Sekiya et al. ^{b)} | Others | Sekiya et al. ^{b)} | Others | |
| $0 \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$ | 19 | 18.90 ^{c)} 18.93 ^{d)} | 2 | 2.2 ^{d)} | origin |
| $11 \begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}$ | 13 | | unresolved | | C-C stretch |
| $12 \begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}$ | 17 | | 2 | | CCC bend |
| $13 \begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}$ | 32 | 32.0 ^{c)} | 3 | | CC-O/CCC deform |
| $14 \begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}$ | 30 | 30.39 ^{d)} | 11 | | in-plane ring deform |
| $14 \begin{smallmatrix} 2 \\ 0 \end{smallmatrix}$ | 28 | | 13 | | in-plane ring deform |
| $19 \begin{smallmatrix} 2 \\ 0 \end{smallmatrix}$ | 9 | | unresolved | | skeletal twist |
| $25 \begin{smallmatrix} 2 \\ 0 \end{smallmatrix}$ | 4 | 4.18 ^{c)} | | | out-of-plane bend |
| $26 \begin{smallmatrix} 2 \\ 0 \end{smallmatrix}$ | 7 | 7.23 ^{c)} | unresolved | | out-of plane bend |
| $14 \begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix} 26 \begin{smallmatrix} 2 \\ 0 \end{smallmatrix}$ | 4 | | 2 | | |

a) Values represent $|\Delta \nu'' - \Delta_0''|$ in cm^{-1} . b) Ref. 8. c) Ref. 5. d) Ref. 11.

e) Measured from the wave numbers in Ref. 5.

S_1 状態におけるトンネリング分裂幅は S_0 のゼロ振動準位に比べて大きな値を有している。各振動モードにおける Δ_0' はその大きさから次のように分類できる。すなわち、(1) $\Delta_0' > \Delta_0''$ の場合 $\nu'_{13}(a_1)$, $\nu'_{14}(a_1)$ モードの一量子励起、(3) $\Delta_0' = \Delta_0''$ の場合 $\nu'_{11}(a_1)$, $\nu'_{12}(a_1)$ モード、(2) $\Delta_0' < \Delta_0''$ の場合 $\nu'_{19}(a_2)$, $\nu'_{25}(b_1)$, $\nu'_{26}(b_1)$ モード、に大別される。分裂幅の大きさは振動モードとプロトン移動とのカップリングを反映している。 $\nu'_{13}(a_1)$ モードと $\nu'_{14}(a_1)$ モードが Δ_0' より大きな分裂幅を示すことは、これらの振動モードがO……HO振動に変調を与えることを示す。 $\nu'_{13}(a_1)$ モードと $\nu'_{14}(a_1)$ モードはトンネリング分裂幅がほぼ等しいにもかかわらず、分裂幅に対する同位体効果が二つのモード間で異なるのは興味深い。これらの結果はトロポロンにおけるO……O間距離とトンネリング障壁を考えることによって定性的に説明されている。^{8,14)} $\nu'_{13}(a_1)$ 振動における主な運動はC₃とC₇位でトロポロン環を広げる振動である。この運動に伴ってO……HOの間隔が減少する。そのためにトンネリング障壁が減少する。⁵⁾ $\nu'_{14}(a_1)$ 振動は、対称的なCCC変角振動に帰属されていた。^{5,15)} もし、そうであればプロトントンネリングに影響を与えないはずである。しかしながら、ゼロ振動準位より大きな分裂幅を示すことは、 $\nu'_{14}(a_1)$ 振動がO

……O間距離の変化を伴う振動であることを示している。著者らは、 $\nu'_{14}(a_1)$ 振動モードをトロポロン骨格のCCC変角と水素結合キレート部のCCO変角を伴う振動と改めて帰属した。 $\nu'_{13}(a_1)$ 振動におけるトンネリング分裂幅は $\nu'_{14}(a_1)$ 振動より著しく大きな同位体効果を示す。このことは、トンネリング障壁は $\nu'_{13}(a_1)$ 振動の方が $\nu'_{14}(a_1)$ 振動より大きいものに対して、トンネリング障壁の幅は逆に $\nu'_{14}(a_1)$ 振動の方が大きいことを示唆している。この相反する効果によってTRN-hの13¹準位と14¹準位はほぼ等しい分裂幅を示すと考えられる。 $\nu'_{13}(a_1)$ と $\nu'_{14}(a_1)$ 振動のトンネリング障壁の形状の相違は二つのモード間の基準座標の差異に起因している。 $\nu'_{13}(a_1)$ 振動においては水素原子は二つの酸素原子間を結ぶ直線にほぼ平行な経路を經由して移動する。これに対して $\nu'_{14}(a_1)$ 振動によるプロトントンネリングは酸素原子の方向に曲がった経路を通して起る。 $\nu'_{11}(a_1)$ と $\nu'_{12}(a_1)$ モードは、それぞれ、C-C伸縮振動及びCCC変角振動に帰属されている。¹⁵⁾ これらの振動モードはトンネリング分裂幅が Δ_0'' とほぼ同じ大きさであり、トンネリング座標とのカップリングはゼロ振動準位とほぼ等しい。これに対して、 $\nu'_{19}(a_2)$, $\nu'_{25}(b_1)$, $\nu'_{26}(b_1)$ モードの分裂幅は Δ_0'' の $\frac{1}{2}$ 以下である。骨格ひねり振動、 $\nu'_{19}(a_2)$ では、骨格のひねり振動に伴って

二つのO原子は7員環平面に対して互いに反対側に存在するように動く。⁵⁾このような運動はO……O間距離を増加させ、トンネリング分裂幅を減少させる。 $\nu'_{26}(b_1)$ 振動はC₃-C₆あるいはC₄-C₇を結ぶ軸での間の環のまがり振動,⁵⁾ $\nu'_{26}(b_1)$ 振動はC₂-C₇とC₃-C₆を結ぶ軸あるいはC₁-C₃とC₄-C₇を結ぶ軸での環の面外縦ゆれ振動である。¹⁶⁾これらの振動はいずれもプロトントンネリングを抑制することが分かる。

トンネリングの速度, τ は $2h / \Delta$ (h : Planckの定数)で与えられる。したがって、トンネリング分裂幅よりトンネリング速度を評価することができる。TRN-hのゼロ振動準位(S₁状態)における τ は3.6psecと計算でき、その速度は分子の回転周期に近いことが分かる。Table 4に二、三の化合物についてゼロ振動準位のトンネリング分裂幅を示した。S₁状態における9-ヒドロキシフェナレノン(9HPO)及びその置換体はトロポロンの分裂幅より一桁以上大きく、fsecのオーダーでプロトントンネリングが起こっていることになる。トロポロンが基底状態のゼロ振動準位でほとんどトンネリング分裂を示さないのに対して、9HPOやマロンアルデヒド(MA)は基底状態においても大きな分裂幅を有することは注目すべきである。MAや9HPOにおいては6員環の分子内結合が形成されるのに対して、トロポロンでは形成される分子内水素結合が5員環であることもその一つの理由としてあげることができる。

Table 4 Tunneling splittings in the zero vibrational state (in cm⁻¹)

| Molecule | S ₀ state | | S ₁ state | |
|-------------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| | H ^{a)} | D ^{b)} | H | D |
| Tropolone ^{c)} | ~0.3 ^{d)} | | 18.93 ^{e)} | 2.2 ^{e)} |
| | | | 18.90 ^{e)} | |
| | | | 19 ^{f)} | 2 ^{f)} |
| Malonaldehyde | ~21 ^{h)} | ~3 ^{h)} | | |
| 9-OH-phenalenone (9HPO) | 69 ^{g)} | 12 ^{g)} | 311 ^{g)} | 172 ^{g)} |
| 2-Me-9HPO | 199 ^{g)} | 180 ^{g)} | 577 ^{g)} | 197 ^{g)} |
| 5-Me-9HPO | 92 ^{g)} | | 431 ^{g)} | 189 ^{g)} |
| 6-OH-benzanthrone | | | 522 ^{g)} | 178 ^{g)} |

a) Normal isotopic species. b) Deuteriohydroxy species.

c) Values in the S₁ state represent $|\Delta\nu' - \Delta_0''|$.

d) Ref. 5. e) Ref. 11. f) Ref. 8. g) Ref. 7.

h) Ref. 17. i) (Ref. 9. j) (Ref. 18.

4. 置換トロポロン類の分子内プロトン移動

トロポロン骨格への置換基の導入は、O……HO座標上のポテンシャルを変化させる。プロトン移動により生ずる互変異性体の相対的安定性が異なる場合には二重井戸ポテンシャルは非対称化する。Table 5に3位、4位または5位に重水素を置換した時(それぞれ、3DTRN, 4DTRN, 5DTRNと略記する)のS₁状態のトンネリング分裂幅を示した。¹⁹⁾5DTRNでは ν'_{13} と ν'_{14} 振動モードの分裂幅が増加し、これらのモードがトンネリングを促進するように働くことは興味深い。しかし、他の振動モードでは分裂幅はTRN-hとほとんど同じである。4DTRNや3DTRNではもはやC_{2v}対称性の分子として取り扱うことはできないようになる。2-メチル-9-ヒドロキシフェナレノン(2-Me-9HPO)の二重井戸ポテンシャルを僅かではあるが非対称化していると報告されている。¹⁸⁾そのために対称二重井戸ポテンシャルでは禁制遷移であった0⁺-0⁻間の遷移が観測される。しかし、4DTRN, 3DTRNでは0⁺は検出されず、トロポロンの3位あるいは4位への重水素置換によるポテンシャルの非対称化は2-Me-9HPOほど大きくはないと考えられる。そのことを反映してトロポロンにおいてゼロ振動準位及びゼロ振動準位と近い分裂幅を示す ν'_{11} や ν'_{12} 振動モードでは、トンネリング分裂幅はトロポロンと同程

Table 5 Tunneling splittings in the S₁ state of deuteriosubstituted tropolones

| Band | $ \Delta\nu' - \Delta_0'' $ (cm ⁻¹) | | |
|---|---|-------|-------|
| | 3DTRN | 4DTRN | 5DTRN |
| 0 ₀ ⁰ | 21 | 19 | 19 |
| 11 ₀ ¹ | | 11 | 10 |
| 12 ₀ ¹ | 17 | 16 | 16 |
| 13 ₀ ¹ | ≤ 1 | 15 | 37 |
| 14 ₀ ¹ | 29 | 29 | 36 |
| 19 ₀ ² | 14 | 10 | |
| 26 ₀ ² | 10 | 7 | 7 |
| 26 ₀ ⁴ | 9 | 5 | 5 |
| 26 ₀ ⁶ | 7 | 4 | 4 |
| 14 ₀ ¹ 26 ₀ ² | 10 | 5 | |

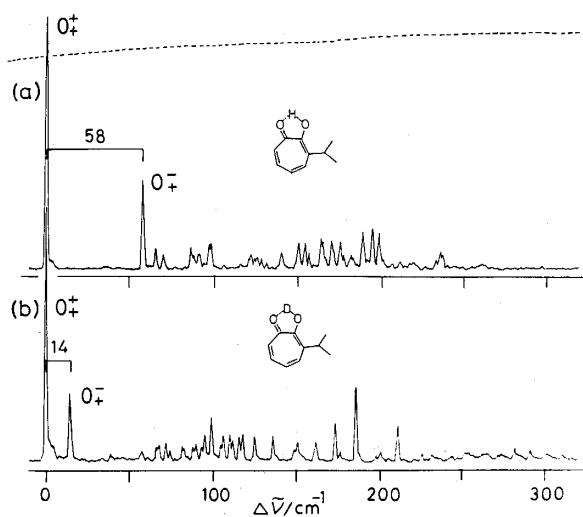


Fig 6 Laser fluorescence excitation spectra of (a) 3IPT-h and (b) 3IPT-d. The dashed line indicates laser intensity.

度である。また、4DTRN では ν'_{19} , ν'_{26} モードにおいても重水素置換による影響は小さい。ところが、 ν'_{13} (a_1) 振動モードを経由するトンネリングは4位への重水素置換により抑制されている。3DTRN では、 ν'_{13} モードの分裂幅はさらに小さくなり、この振動モードが3位の僅かな構造変化に対して大きな影響を受けることを示している。重水素置換の効果は3DTRN では ν'_{19} , ν'_{26} モードにおいても顕著に現れている。これらの振動が3位の重水素原子により抑制された結果、トンネリング障壁を減少させるように作用することによる。Fig. 6は3-イソプロピルトロポロンのOH体 (3IPT-h), OD体 (3IPT-d) のレーザー励起スペクトルである。²⁰⁾ 対称性の低下により C_{2v} 対称禁制バンドが許容遷移になるために、²¹⁾ TRN-h, TRN-dのスペクトルとは対照的に多くの振動モードが現れている。最も顕著なバンドは、 $\Delta\nu=58\text{cm}^{-1}$ (3IPT-h), 14cm^{-1} (3IPT-d) に見られるバンドである。 0_+^+ バンドに対する相対強度は、よどみ圧、スペクトルの観測位置に依存せず、これらのバンドの始状態が基底状態であることを示している。非対称二重井戸ポテンシャルでは、 0_+^+ , 0_+^- 遷移が許容になることと考えあわせて、これらのバンドを 0_+^- 遷移と帰属した。²⁰⁾ 帰属の正しさは 0_+^+ バンド及び $\Delta\nu=58\text{cm}^{-1}$ (3IPT-h), 14cm^{-1} (3IPT-d) を励起して観測される SVLF スペクトルからも支持された。Fig. 6より、3IPT-hのトンネリング分裂幅は 58cm^{-1} と決定され、3DTRN よりさらに大きな分裂幅を与える。このことはトロポロンの3位にイソプロピル基を導入することにより二重井戸ポテンシャルの非対称化がよ

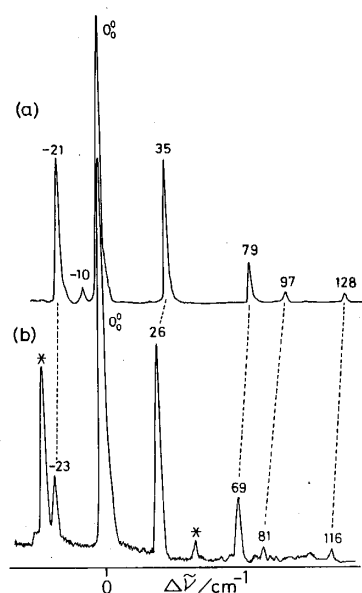
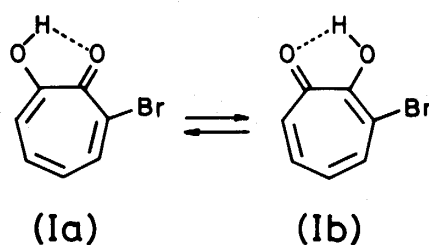


Fig 7 Laser fluorescence excitation spectra of (a) 3BTR-h and (b) 3BTR-d. The dashed lines connect bands of 3BTR-h with corresponding bands of 3BTR-d. The bands indicated by asterisk in (b) are due to 3BTR-h.



Scheme 1

り一層促進されることを意味している。

0_+^+ の強度は 0_+^+ , 0_+^- 波動関数の局在化の度合に依存する。3IPT-h, 3IPT-dにおいて、 0_+^+ に対する 0_+^- の相対強度は約 $1/3$ である。この値は2-Me-9HPOのOD置換体における 0_+^+ と 0_+^- の相対強度にほぼ等しい。 0_+^+ , 0_+^- 波動関数が基底状態でほとんど局在化している6-ヒドロキシアンスロンでは 0_+^+ と 0_+^- の相対強度は $4/5$ と大きな値を示す。⁹⁾ このことより3IPT-h, 3IPT-dともに 0_+^+ , 0_+^- 波動関数の局在化の度合は2-Me-9HPOと同程度であると考えられる。

4-イソプロピルトロポロン (4IPT) と5-イソプロピルトロポロン (5IPT) においては、トロポロンや3IPTの励起スペクトルとは異なり、 0_+^- 遷移あるいは 0_+^+ 遷移に相当するバンドは観測されない。²⁰⁾ 9HPOの5位へのメチル基の置換 (5-メチル-9-ヒドロキシアンスロン: 5-Me-9HPO) がむしろトンネリング

障壁を減少させ、プロトン移動を促進するのは対照的である。今後、トロポロンのメチル置換体についての研究が不可欠である。

Fig. 7は3-プロモトロポロン (3BTR) のレーザー励起スペクトルである。²²⁾ 3BTRの互変異性については相異なる結果が報告されている。Sugiyamaら²³⁾は¹HNMRスペクトルより (I b) が室温で安定な異性体と結論している。一方、Bagliら²⁴⁾は¹³CNMRから (I a)の方がより安定であると報告している。また、Moriら²⁵⁾は固体中では主に (I a)として存在しているとしている。Fig. 7に現れているバンドを帰属した結果、0%バンドより低エネルギー側のバンドはホットバンドであり、高エネルギー側のバンドはいずれも面外変角振動に帰属できる。0 $\bar{0}$ と0 $\bar{1}$ に帰属できるバンドは存在しない。このことは3BTRの二重井戸ポテンシャルは、基底状態、励起状態のいずれにおいても一方のポテンシャルがより安定化された非対称二重井戸ポテンシャルであることを意味している。その非対称化の度合は3IPTより大きいことになる。ところが、3-クロロトロポロンではレーザー励起スペクトル中にプロトン移動によると考えられるバンドの分裂が観測されるという結果を得ている。²⁶⁾ BrとClによりこのように異なる結果を与えることは分子内プロトン移動のダイナミックスを解明する上で非常に興味ある現象である。

5. おわりに

トロポロン置換体の分子内プロトン移動について、超音速ジェット-レーザー分光法を用いて検討し、現在までの成果について述べた。トロポロン、D-置換体 (3DTRN, 4DTRN, 5DTRN) 及び3IPTはプロトントンネリングによるスペクトルの分裂を示す。トロポロンのプロトントンネリングは9HPOと同様に、励起状態の方がより速い速度で起きる。トンネリング分裂は振動モード依存性を示し、特にO \cdots O振動に関与するモードでその影響が強く現れる。上述のように、トロポロン類のプロトン移動は、置換基、置換位置によって大きな影響を受ける。そのダイナミックスを明らかにするには、トロポロン類の分子構造との相関についてより広範な研究が必要である。超音速ジェット-レーザー分光法はプロトントンネリングを研究する有力な手段である。しかし、その適用は比較的蒸気圧の高い分子に限定される。そのような観点から、蒸気圧の低い分子でも可能な方法、例えば、低温マトリックス法の適用も考える必要がある。現段階では、分子内

プロトン移動の研究に重点をおいているが、分子機能を考える場合、分子間相互作用を考える必要があり、今後の重要な研究課題ある。

謝 辞

本研究は、物質合成部門電子機能分子研究分野の御協力のもとに行っている。竹下教授、森助教授並びに研究室の皆様へ深く感謝致します。

参考文献

1. P. Chou, D. McMonow, T. J. Aartsma, M. Kasha, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4596(1984); A.O. Acuna, A. Costella, J. M. Munoz, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2807(1986); D. A. Parthenopoulos, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.*, **146**, 77(1988); D. A. Parthenopoulos, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.*, **173**, 303(1990).
2. A. Aviram, P. E. Seiden, M. A. Ratner, in "Molecular Electronic Devices," ed. by F. L. Carter, Marcel Dekker, New York(1982), p.5.
3. Y. Tomioka, M. Ito, N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, **87**, 440(1983).
4. A. C. Alves, J. H. Hollas, H. Musa, T. Ridley, *J. Mol. Spectrosc.*, **109**, 99(1985).
5. R. L. Redington, Y. Chen, G. J. Scherer, R.W. Field, *J. Chem. Phys.*, **88**, 627(1988).
6. H. Sekiya, Y. Nagashima, Y. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3209(1989).
7. H. Sekiya, Y. Nagashima, Y. Nishimura, *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 581(1989).
8. H. Sekiya, Y. Nagashima, Y. Nishimura, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5761(1990).
9. G. D. Gillispie, M. H. Van Benthem, M. Vangness, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2596(1986).
10. A.C.P. Alves, J.M. Hollas, *Mol. Phys.*, **23**, 927(1972).
11. A. C. P. Alves, J. M. Hollas, *Mol. Phys.*, **25**, 1305(1973).
12. R. Rossetti, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **73**, 1546(1980).
13. L. M. Jackson, J. C. Trewella, R. C. Maddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2519(1980).
14. N. Shida, P. F. Barbala, J. E. Almlof, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4061(1989).
15. R. L. Redington, T. E. Redington, *J. Mol. Spectrosc.*, **78**, 229(1979).
16. R. L. Redington, T. E. Redington, M.A. Hunter, R.W. Field, *J. Chem. Phys.*, **92**, 6456(1990).
17. S. L. Baughcum, Z. Smith, E. B. Wilson, M. W. Duerst, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2260(1984); P.

- Turner, S. L. Baughcum, S. L. Coy, Z. Smith, *ibid.*, **106**, 2265(1984); S. L. Baughcum, R. W. Duerst, W. F. Rower, Z. Smith, E. B. Wilson, **103**, 1296(1981).
18. R. Rossetti, R. Rayford, R. C. Haddon, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4303(1981).
19. H. Sekiya, Y. Nagashima, Y. Nishimura, 未発表データ.
20. H. Sekiya, H. Takesue, Y. Nishimura, Z.-H. Li, A. Mori, H. Takeshita, *J. Chem. Phys.*, **92**, 2790 (1990).
21. R. Rossetti, R. C. Haddon, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6913(1980).
22. H. Sekiya, K. Sasaki, Y. Nishimura, A. Mori, H. Takeshita, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 133(1990).
23. H. Sugiyama, S. Ito, T. Nozoe, *Tetrahedron Lett.*, 179(1965).
24. J. F. Bagli, H. St-Jacques, *Can. J. Chem.*, **56**, 578 (1978); J. F. Bagli, T. Bagli, B. Palameta, M. St-Jacques, *Can. J. Phys.*, **57**, 1949(1979).
25. A. Mori, S. Sugiyama, H. Mametsuka, K. Tomiyasu, H. Takeshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 4339(1987).
26. T. Tsuji, H. Sekiya, Y. Nishimura, 未発表データ.