

蛍光ディップ法による5-フェニルトロポロンの分子 内プロトン移動の解析

辻, 剛志
九州大学機能物質科学研究所

林, 良之
日立超LSI株式会社

浜辺, 秀典
株式会社栗田工業

関谷, 博
九州大学理学研究院

他

<https://doi.org/10.15017/7934>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 15 (1), pp.37-42, 2001. Institute of Advanced
Material Study Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

蛍光ディップ法による 5-フェニルトロポロンの分子内プロトン移動の解析

辻 剛志・林 良之^{*1}・浜辺 秀典^{*2}
関谷 博^{*3}・森 章・西村 幸雄^{*4}・辻 正治

Fluorescence Dip Spectra of 5-Phenyltropolone: Investigation of the Potential Energy Surface for the Intramolecular Proton Transfer

Takeshi TSUJI, ^{*1}Yoshiyuki HAYASHI, ^{*2}Hidenori HAMABE,
^{*3}Hiroshi SEKIYA, Akira MORI, ^{*4}Yukio NISHIMURA, and Masaharu TSUJI

Fluorescence dip spectra of 5-phenyltropolone (5PTR) were measured to investigate intramolecular proton transfer. Some transitions, which have not been observed in the fluorescence excitation spectra, were newly assigned in the dip spectra. The observations of these transitions were explained on the basis of the presence of isotopomers and the asymmetry of the potential energy surfaces for the proton transfer.

1. 序

トロポロン (Chart 1a, 以下 TRN) の特徴の一つは分子内水素結合を有し、これに沿ったプロトン移動が起こっていることである。分子内プロトン移動によって2つの互変異性構造を取りうることは、トロポロンの分子メモリー素子としての応用の可能性を示唆する。このような応用を実現するためには、トロポロンの水素結合やプロトン移動の性質を明らかにし、プロトン移動に対するポテンシャル面の形状を制御する手法を構築する必要がある。また、プロトン移動は化学、生物の様々な系において最も重要な役割を果たしている素反応の一つであり、トロポロンを解析することによって得られるデータは、他の系に対しても有用な情報を提供すると考えられる。これまでに著者らは、トロポロンに様々な置換基を導入した数多くの誘導体の電子スペクトルを測定し、置換基の電子的

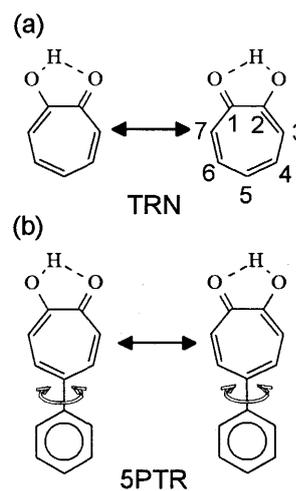


Chart 1

論文受理日 2001年5月8日

- *1 日立超 LSI 株式会社
- *2 株式会社栗田工業
- *3 九州大学理学研究院
- *4 九州大学名誉教授

性質や振動運動がプロトン移動に様々な影響を及ぼすことを明らかにしてきた^{(1)~(9)}。

本研究では、5-フェニルトロポロン (Chart 1b, 以下 5PTR) の分子内プロトン移動に対して解析を行った。5PTR では、フェニル基と7員環との π 電子間相互作用や、フェニル基の運動がプロトン移動にどのように影響するかが注目される。これ

動がプロトン移動にどのように影響するかが注目される。これまでに、5PTRの蛍光励起(Fluorescence Excitation, 以下FE)スペクトルを測定し、ポテンシャル面が対称であり、TRNと同程度の速度で可逆的な分子内プロトン移動が起こっていること、また、フェニル基のねじれ運動はプロトン移動と強くカップリングしていることなどの点を明らかにした^{(6),(7)}。今回はポテンシャル面の対称性を検証するために、蛍光ディップ法を用いて解析を行った。

蛍光ディップ(Fluorescence Dip, 以下Dip)法は、FEスペクトルでは帰属が困難な、異性体やエネルギー準位の分裂に関する情報を得るのに適した分光測定法である。トロポロン類においても、5-ヒドロキシトロポロン⁽¹⁰⁾、3-ヒドロキシトロポロン⁽⁷⁾における構造異性体の有無、5-アミノトロポロン⁽¹¹⁾、5-メチルトロポロン⁽⁹⁾における置換基の運動とプロトン移動とのカップリングなどがDip法を用いて解析されている。

今回の解析の結果、FEスペクトルでは観測できなかった電子遷移を見だし、5PTRのポテンシャルの対称性に関して新たな知見を得たので報告する。

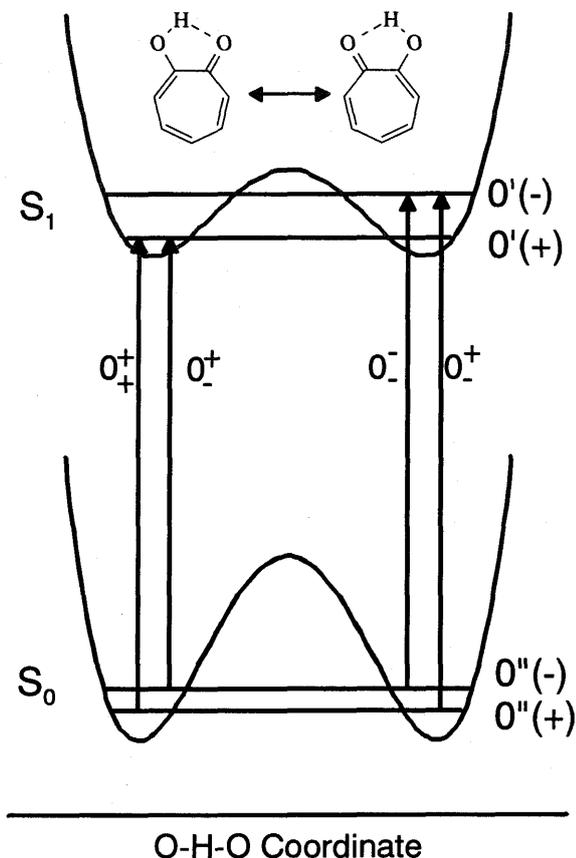


Fig. 1: Double-minimum potential curves for intramolecular proton transfer of tropolones in the S_0 and S_1 states. (+) and (-) indicate the symmetric and anti-symmetric levels of tunneling splittings. $0''$ and $0'$ indicate the zero-point vibrational levels in the S_0 and S_1 states.

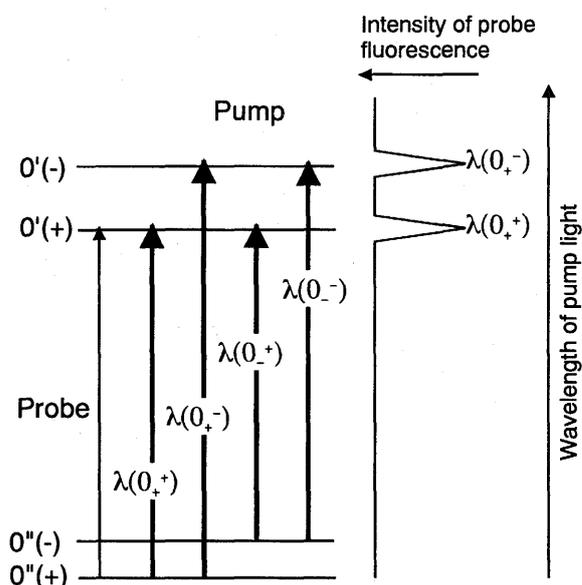


Fig. 2: Principal of fluorescence dip spectra. The case in which probe light is fixed at the 0_+^+ transition is depicted. The bold lines indicate excitations by pump light.

2. 解析原理

Fig. 1 に、互変異性体のポテンシャルエネルギーが等しいか、あるいは差が非常に小さい場合のトロポロン類の電子基底状態(S_0) および電子励起状態 (S_1) のプロトン移動に関するポテンシャル面と、零点振動準位間の $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移を示す。ポテンシャル面は二重井戸型であり、プロトンは極小間のエネルギー障壁を量子力学的なトンネリングによって透過するため、エネルギー準位に分裂が起こる(トンネリング分裂)。プロトントンネリングによって分裂した準位の波動関数は、2つの極小の交換に関してそれぞれ全対称、反対称の対称性を持つ。これらの準位を $0(+)$, $0(-)$ で表すと、ポテンシャル面が完全に対称であるならば、 $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移において対称性の等しい $0'(+)\leftarrow 0''(+)$, $0'(-)\leftarrow 0''(-)$ 遷移(以降 0_+^+ , 0_-^- のように表記する)のみが許容であり、ポテンシャル面の対称性が低下すると 0_+^+ , 0_+^- 遷移も許容になる。すなわち、後者の遷移が観測されるか否かによって、ポテンシャル面が対称か否かを知ることができる。

FE スペクトルは、励起光でこれらの遷移が存在する波長範囲を走引することによって得られるが、スペクトル中に観測されるバンドが、 $0''(+)$, $0''(-)$ いずれの準位からの遷移であるかを分類することは基本的に不可能である。測定に超音速分子流を用いている場合には、分子流の温度を変化させることにより、熱分布している $0''(-)$ 準位からの遷移のバンド強度の変化を調べる方法が多く用いられているが、 S_0 における分裂幅が小さい場合には精度が低く、より直接的な解析が望ましい。

Dip 法はこのように基底状態に複数のエネルギー準位が存在する系において、電子遷移の基底状態を分離するのに有

効である。Fig. 2 にトロボロン類のエネルギー準位を例に Dip スペクトルの測定原理を示す。Dip 法では低強度 (数 $\mu\text{J/pulse}$) の励起光(プローブ光)と、高強度(数 mJ/pulse) の励起光(ポンプ光)を分子に照射する。プローブ光は FE スペクトル中の一つの遷移の波長に固定し、得られる蛍光の強度をモニターする。Fig. 2 ではプローブ光を 0_+^+ 遷移に固定している。ポンプ光はプローブ光よりも数百 ns 早い時間に照射し、波長走引を行う。ポンプ光波長がある基底状態のエネルギー準位を励起すると、高効率で電子励起が起こるために、そのエネルギー準位に分布する分子の数が減少する。すなわちホールバーニングが起こる。したがって、Fig. 2 右に示したように、ポンプ光波長が 0_+^+ , 0_+^+ 遷移に一致するときは、 $0''(+)$ 準位に存在する分子数が減少するために、プローブ光でモニターしている蛍光強度の減少、すなわちディップ(dip)が観測される。一方、ポンプ光が $0''(-)$ 準位を励起している場合には $0''(+)$ 準位の分子数に変化はないので、プローブ光強度の変化は起こらない。同様に、 $0''(-)$ 準位からの遷移に関しては、 0_+ 遷移をモニターすることによってディップが観測できる。別の表現を用いると、同時にディップが観測されるかどうかによって、ポンプ光で励起している遷移がプローブ光の遷移と共通の基底状態の準位を持っているかどうかを判断することが可能になる。このように、Dip 法を用いることによって、FE スペクトル中のバンドの基底状態を $0''(+)$, $0''(-)$ 準位に分離し、基底状態にトンネリング分裂が存在するの、 0_+^+ , 0_+^+ 遷移が存在するかなど、ポテンシャルエネルギー面の形状に関する情報を得ることができる。

3. 実験

Fig. 3 に実験装置のブロック図を示す。スペクトルの測定は超音速分子流中で行った。超音速分子流分光装置は、以前に報告したものと同じであるので省略する⁽⁶⁾。Dip スペクトルを測定する際には、ポンプ光とプローブ光は逆方向から分子線に垂直に入射した。ポンプ光光源には XeCl エキシマーレーザー(Lamda Physik EMS)励起一色素レーザー(Lamda Physik DL5000)を使用した。強度は $1\sim 2 \text{ mJ/pulse}$ である。プ

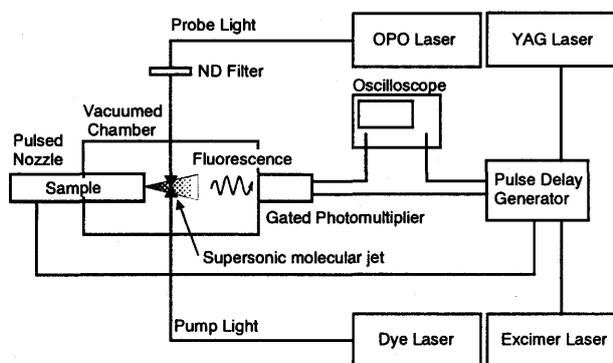


Fig.3: Schematic diagram of the fluorescence dip analysis system.

ローブ光光源には Nd:YAG レーザー(Spectra Physics)励起一OPO レーザー(Spectra Physics MOPO)を用いた。プローブ光の強度はニュートラルデンシティ(ND)フィルターを用いて数 $\mu\text{J/pulse}$ に調節した。2つのレーザーパルス(パルス幅 5-9 ns)はデジタルパルスディレイジェネレータ(Stanford Research DG535)を用いて同期し、ポンプ光パルスに対するプローブ光パルスの遅延時間を約 200 ns に設定した。プローブ光による蛍光発光のモニターには、ポンプ光による高強度の蛍光が検出系に入るのを防ぐために、ゲート機能付き光電子増倍管を用いた。

4. 結果

Fig. 4a に超音速分子流中の 5PTR の FE スペクトルの低波数部を示す。 S_0-S_1 電子遷移のオリジンは TRN よりも 878 cm^{-1} 長波長側の 26140 cm^{-1} に存在する。以前の解析⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾によって得られた低波数のバンドに対する帰属を図中に示した。ここで T_0^1 は S_1 状態におけるフェニル基のねじれ振動モード T が 1 量子励起された準位 T^1 への遷移を表す。0 と 18 cm^{-1} , 38 と 41 cm^{-1} のバンドの組は、それぞれ零点振動、 T^1 準位におけるトンネリング分裂である。さらに、 18 cm^{-1} および 41 cm^{-1} のバンドの 0 cm^{-1} および 38 cm^{-1} のバンドに対する相対強度が分子流温度の低下によって減少したことから⁽⁶⁾, 低波数側のバンド

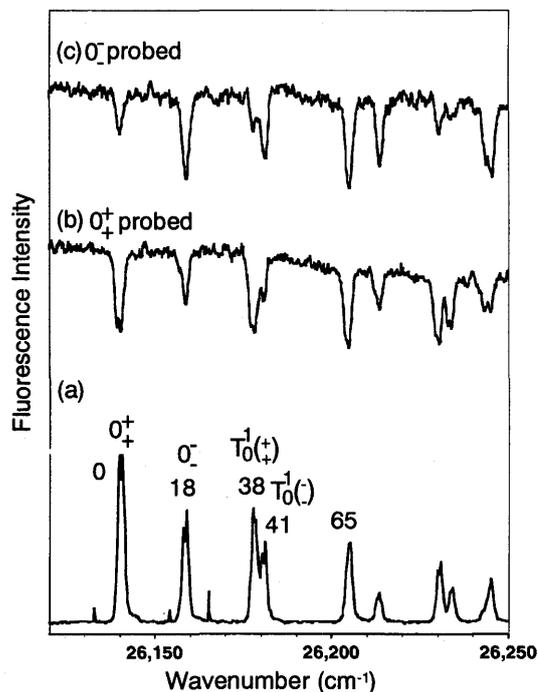


Fig.4: (a) A fluorescence excitation spectrum of 5PTR in a supersonic jet. T^1 indicates the phenyl torsional level in the S_1 state. (b) A fluorescence dip spectrum of 5PTR obtained by probing the 0_+^+ transition. (c) A fluorescence dip spectrum obtained by probing the 0_+^- transition.

は $0''(+)$ 準位 (Fig. 2), 高波数側のバンドは $0''(-)$ 準位からの遷移に帰属した。ここで, $T_0^1(+)$ は, $T^1(+)\leftarrow 0''(+)$ 遷移を表す。このように, FE スペクトルの結果は 5PTR において S_0, S_1 状態でプロトン移動が起こっており, ポテンシャル面が対称であることを示唆している。

次に, これらの帰属を確認するために, Dip スペクトルを測定した。Fig. 4b, 4c は, プロブ光の波長をそれぞれ 0_+^+ , 0_-^- 遷移のバンドに合わせ, ポンプ光で FE スペクトルと同一波長範囲を走引することによって得られた 5PTR の Dip スペクトルである。Fig. 4b では, $0''(+)$ 準位の分子数をモニターしていることになるが, 0_-^- , $T_0^1(-)$ 遷移の位置にもディップが観測されている。また, Fig. 4c では, $0''(-)$ 準位の分子数をモニターしていることになるが, 0_+^+ , $T_0^1(+)$ 遷移の位置にもディップが観測されている。第 2 章で述べたように, 一つの Dip スペクトル中で同時にディップが観測されるバンドは全て同一の基底状態のエネルギー準位からの遷移である。したがって, 0_+^+ と 0_-^- , $T_0^1(+)$ と $T_0^1(-)$ 遷移で同時にディップが観測されたことは, これらのバンドが同一のエネルギー準位からの遷移であることを示している。これは, FE スペクトルの解析から得られた帰属と矛盾した結果である。ただし, トンネリング分裂バンドにおけるディップの相対的な深さを比較すると, Fig. 6a では 0_+^+ , $T_0^1(+)$ 遷移でのディップが 0_-^- , $T_0^1(-)$ 遷移に比べて大きいものに対し, Fig. 6b では $(-)\leftarrow(-)$ 遷移側のディップが大きくなっており, ポンプ光が励起する遷移によって変化していることがわかる。このことは, これらのバンドが完全に同一の基底状態のエネルギー準位からの遷移ではないことを示している。

Dip スペクトルで観測された現象を説明するためには, トン

ネリング分裂バンドと (実験誤差: $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 以内の) 同じ波長に別の遷移のバンドが重なって存在しているのが最も適当である。すなわち, 0_+^+ , $T_0^1(+)$ 遷移の位置には $0''(-)$ 準位からの遷移のバンドが存在し, 0_-^- , $T_0^1(-)$ 遷移の位置には $0''(+)$ 準位からの遷移のバンドが存在すると推定される。また, FE スペクトルにおいて分子流温度による強度変化が観測されたことから, これらの重複するバンドの強度は 0_+^+ , $T_0^1(+)$, 0_-^- , および $T_0^1(-)$ 遷移に比べて低いと推定される。これらの遷移の帰属を行うために, TRN においてもこのような遷移が観測されるか, Dip スペクトルの測定を行った。

Figs. 5b, 5c は, プロブ光の波長をそれぞれ TRN の 0_+^+ , 0_-^- 遷移に合わせ, ポンプ光を Fig. 5a に示した FE スペクトルと同一波長範囲で走引することによって得られた Dip スペクトルである。5PTR と同様, 0_0^0 および 26_0^2 遷移において, Fig. 5b では $0''(-)$ 準位からの遷移, Fig. 5c では $0''(+)$ 準位からの遷移の位置にそれぞれディップが観測される。ただし, それらのディップの深さは 5PTR と比べると非常に小さい。TRN の Dip スペクトルに類似の遷移が観測されたことは, このような遷移が 5PTR に固有の振動モードによるものではないことを示している。このことから, これらは Fig. 2 における $(+)\leftarrow(-)$, $(-)\leftarrow(+)$ 遷移に帰属するのが最も適当であると考えられる。すなわち, 0_+^+ 遷移の位置には 0_+^+ 遷移, 0_-^- 遷移の位置には 0_+^+ 遷移が重複していると考えられる。また, 5PTR の T_0^1 遷移, TRN の 26_0^2 遷移においても同様である。Fig. 2 に示すように, 重複する遷移間には S_0 状態のトンネリング分裂幅分のエネルギー差が存在するが, 5PTR における分裂幅が 1 cm^{-1} 以下であるとすると, スペクトルの波長分解能内で重複することが考えられる。

5. 考察

Dip スペクトルの測定によって, 他のバンドに重複しているために FE スペクトルでは観測できなかった新たな遷移を観測することができた。今回, これらを $(+)\leftarrow(-)$, $(-)\leftarrow(+)$ 遷移 (以下非対称遷移と略す) に帰属したが, 非対称遷移はプロトン移動に関する二極小ポテンシャル面が非対称な場合に許容になる遷移である。以前の解析では, 5PTR のポテンシャル面は対称であると推定しており, 今回の結果はこれと矛盾する。したがって, これらの非対称遷移が観測された原因を明らかにすることが必要である。今回は以下の因子について考察を行った。

① 同位体の存在: 非対称遷移によるディップは TRN においても観測された。TRN については多くの研究により, 二極小ポテンシャル面が対称であることが示されてきた。したがって, TRN における非対称遷移のバンドは, 二極小ポテンシャル面の非対称性由来のものではないと考えられる。第一に考えられる因子は, 7 員環に C^{13} を含む同位体の存在である。7 員環の 5 位以外に C^{13} が含まれている同位体 (存在比は 6% 程度と見積もられる) の場合, 振動エネルギーの変化によって, わずかながら互変異性体のエネルギーに違いが生じ, ポテン

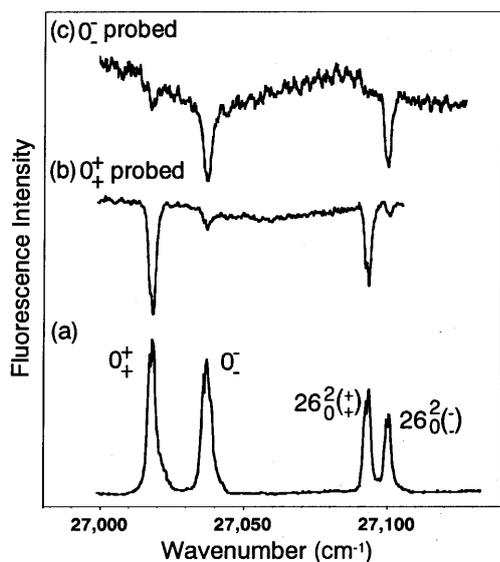


Fig.5: (a) A fluorescence excitation spectrum of TRN in a supersonic jet. (b) A fluorescence dip spectrum of TRN obtained by probing the 0_+^+ transition. (c) A fluorescence dip spectrum obtained by probing the 0_-^- transition.

シャル面が非対称化することが考えられる。したがって、 C^{13} 同位体では非対称遷移が許容である。 C^{13} 同位体のバンドが TRN のバンドと重なっている場合、Dip スペクトルでは C^{13} 同位体の非対称遷移によるディップが TRN のバンドと同じ位置に観測される。

SPTR における非対称遷移についても TRN と同様に C^{13} 同位体に帰属することが可能ではないだろうか。SPTR では、7 員環に加えてフェニル基にも C^{13} が含まれるため、非対称な同位体の存在確率は増加する。このことは TRN に比べて非対称遷移のディップが大きいことと一致する。

このような仮説における最大の問題点は、 C^{13} 同位体の電子遷移のエネルギーが完全に TRN や SPTR に一致するかどうかである。我々は TRN の 7 員環部の H を D 置換した同位体⁽¹²⁾、水素結合部の O^{16} を O^{18} に置換した同位体⁽¹³⁾ の FE スペクトルを報告しているが、これらの同位体の電子遷移エネルギーはいずれも TRN の値からシフトしている。ただし、TRN の場合は $C^{12} \leftarrow C^{13}$ 置換による質量変化が、H や O よりも分子の重心に近い位置で起こっていること、また、 $H \rightarrow D$ や $O^{16} \rightarrow O^{18}$ よりも質量変化の割合が小さいことから、遷移エネルギーの変化が 1 cm^{-1} 以下になると推定される。一方、SPTR の場合は、特にフェニル基部分への同位体置換は振動エネルギーに対する影響が無視できないと考えられる。この点に関しては、質量選別したスペクトルを測定するなど、実験的な確認を行う必要がある。

②フェニル基の配向: 上で述べたように、SPTR の非対称遷移に関しては同位体以外の可能性が存在する。TRN とは異なり、SPTR にはフェニル基が存在する。したがって、フェニル基により SPTR のポテンシャル面が非対称になる可能性を考察した。

Fig. 6 は SPTR のフェニル基の配向と 7 員環面との位置の関係、およびプロトン移動に伴う構造変化の模式図である。以

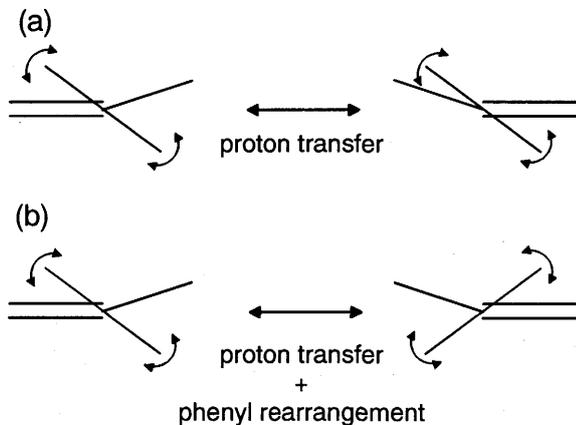


Fig.6: Schematic model of structure changes accompanied with proton transfer of SPTR. The bottom views of SPTR are illustrated. (a) Proton transfer occurs independently. Two isomers are different. (b) Proton transfer and phenyl rearrangement occur simultaneously. Two isomers are equivalent.

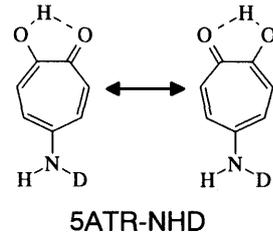


Chart 2

前の解析により⁽⁷⁾、SPTR のフェニル基の配向は 7 員環との共平面に対して 47° 傾いた位置が安定であり、7 員環面は平面ではなく、面外方向に曲がっていることが推定されている。すなわち、SPTR は C_{2v} 対称の分子ではない。したがって、SPTR の対称性を決定する因子は、プロトン移動とフェニル基の再配向の速度関係である。ここで、(b)に示したようにフェニル基の配向がプロトン移動に伴って再配置する場合には、2 つの互変異性体は等価になる。一方、(a)のように、フェニル基の配向がプロトン移動に追従できないと考えた場合には、2 つの互変異性体間にはフェニル基と 7 員環の H 原子どうしの反発等によるエネルギー差が生じる。すなわち、二極小ポテンシャル面は非対称である。

5 位置換のトロポロン類において非対称遷移が観測されている例として、5-アミノトロポロンのアミノ基の一方の水素を D 置換した分子 (Chart 2: 5ATR-NHD) が挙げられる⁽¹¹⁾。5ATR-NHD では、アミノ基の非対称性のために S_0 状態において互変異性体間に約 2 cm^{-1} のエネルギー差が存在し、ポテンシャル面は非対称になる。FE スペクトルおよび Dip スペクトルにおいて 0_+^+ 、 0_-^+ 、 0_+ 、 0_- の 4 本の遷移が分離して観測されている。一方 SPTR では、 0_+^+ と 0_-^+ 、 0_+ と 0_- が分離していないことから S_0 状態のエネルギー差は 1 cm^{-1} 以下でなければならない。立体反発によるエネルギー差は、それよりも大きいと予想されるから、SPTR では S_1 状態の互変異性体構造間のエネルギー差が大きいのではないかと考えられる。

現在、他の方法によるフェニル基の運動速度や互変異性体間のエネルギー差の見積もりは行われていない。また、今回、一つのモデルとして Fig. 6 のような配向変化を推定したが、フェニル基の別の配向の仕方による対称性の低下も考慮されるべきである。今後の研究、特に理論的な解析が重要である。

6. 結論

SPTR の蛍光ディップスペクトルを測定し、蛍光励起スペクトルとの比較を行った。蛍光ディップスペクトルには蛍光励起スペクトルでは観測できなかった遷移が検出された。これらの遷移に対して同位体元素およびフェニル基の配向によるポテンシャル面の非対称性を用いた説明を試みた。現在のところいずれの解釈が適当であるかを判断することはできないが、今後、実験的、理論的な検証が行われることが期待される。

文献

- (1) H. Sekiya, H. Takesue, Y. Nishimura, Z-H. Li, A. Mori, and H. Takeshita, *J. Chem. Phys.* **92**(1990), 2790.
- (2) H. Sekiya, K. Sasaki, Y. Nishimura, A. Mori, and H. Takeshita, *Chem. Phys. Lett.* **174**(1990), 133.
- (3) T. Tsuji, H. Sekiya, Y. Nishimura, R. Mori, A. Mori, and H. Takeshita, *J. Chem. Phys.* **97**(1992), 6032.
- (4) T. Tsuji, H. Sekiya, S. Ito, H. Ujita, M. Habu, A. Mori, H. Takeshita, and Y. Nishimura, *J. Chem. Phys.* **98**(1993), 6571.
- (5) H. Sekiya, T. Tsuji, S. Ito, A. Mori, H. Takeshita, and Y. Nishimura, *J. Chem. Phys.* **101**(1994), 3464.
- (6) T. Tsuji, Y. Hayashi, H. Sekiya, H. Hamabe, Y. Nishimura, H. Kawakami, and A. Mori, *Chem. Phys. Lett.* **278**(1997), 49.
- (7) T. Tsuji, Y. Hayashi, H. Hamabe, Y. Nishimura, H. Kawakami, A. Mori, and H. Sekiya, *J. Chem. Phys.* **110**(1999), 8485.
- (8) T. Tsuji, Y. Hayashi, H. Hamabe, H. Sekiya, A. Mori, and Y. Nishimura, *J. Chem. Phys.* **110**(1999), 966.
- (9) K. Nishi, H. Sekiya, H. Kawakami, A. Mori, and Y. Nishimura, *J. Chem. Phys.* **109**(1998), 1589.
- (10) (a) J. Nash, T. S. Zwier, and K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **102**(1995), 5260, (b) F. A. Ensminger, J. Plassard, T. S. Zwier, and S. Hardinger, *ibid.* **102**(1995), 5246, (c) R. K. Frost, F. C. Hagemester, D. Schleppenbach, G. Laurence, and T. S. Zwier, *ibid.* **100**(1996), 16835.
- (11) F. A. Ensminger, J. Plassard, and T. S. Zwier, *J. Phys. Chem.* **97**(1993), 4344.
- (12) H. Sekiya, K. Sasaki, Y. Nishimura, Z-H. Li, A. Mori, and H. Takeshita, *Chem. Phys. Lett.* **173**(1990), 285.
- (13) H. Sekiya, Y. Nagashima, T. Tsuji, Y. Nishimura, A. Mori, and H. Takeshita, *J. Phys. Chem.* **95**(1991), 10311.