九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

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 ーは,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

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

九州大学機能物質科学研究所報告



Chart 1

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-ビドロキシトロポロン⁽¹⁰⁾、3-ビドロキシトロポロン⁽¹⁰⁾、5-ビドロキシトロポロン⁽¹⁰⁾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 子遷移を見いだし, 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.



O-H-O Coordinate

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(S₀) および電子励起状態 (S₁) 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S1←S0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、S1←S0 電子遷移において対称性 の等しい 0'(+)←0"(+), 0'(-)←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, S₀ 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

九州大学機能物質科学研究所報告

第15巻 第1号(2001)

効である. Fig. 2 にトロポ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 μJ/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か、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⁽⁸⁾. 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 – 色素レーザー(Lamda Physik DL5000)を使用した.強度は 1~2 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– 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ー(ND)フィルターを用いて数 µJ/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. S₀-S₁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 T₀⁻¹は S₁ 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 T¹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, T¹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 S₁ 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.

九州大学機能物質科学研究所報告

第15巻第1号(2001)

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, プロー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., To1())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.*, T₀¹(+⁺)と T₀¹(-)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の に対し, Fig. 6b では(-)←(-)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



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.

ネリング分裂バンドと(実験誤差:±1 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と考えるのが最も 適当である. すなわち, 0,⁺, T₀¹(,⁺)遷移の位置には 0"(-)準位 からの遷移のバンドが存在し, 0.⁻, T₀¹(.⁻)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,⁺, T₀¹(,⁺), 0.⁻, および T₀¹(.⁻)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, プロー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, 00°および 2602 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(+)←(-), (-)←(+)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So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(+)←(-),(-)←(+)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 の非対称性に由来する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 C¹³を含む同位体の存在である.7 員環の5位以外にC¹³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

九州大学機能物質科学研究所報告

シャル面が非対称化することが考えられる. したがって, C¹³同 位体では非対称遷移が許容である. C¹³ 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 C¹³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.

5PTR における非対称遷移についても TRN と同様に C¹³ 同 位体に帰属することが可能ではないだろうか. 5PTR では, 7 員環に加えてフェニル基にも C¹³ 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 5PTR 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 や⁽¹²⁾,水素結合部のO¹⁶をO¹⁸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 C¹²←C¹³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→D や O¹⁶→ O¹⁸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、5PTR 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, 5PTR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, 5PTR 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 5PTR 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 5PTR 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 5PTR. The bottom views of 5PTR 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⁾, **5PTR** 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, **5PTR** は C_{2v} 対称の分子ではない.したがって, **5PTR** 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随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 S₀ 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⁻の 4 本の遷移が分離して観測さ れている. 一方 5PTR では、0₊⁺と 0⁻⁺, 0₊⁻と 0^{-が}分離して観測さ れている. 立体反発によるエネルギー差は 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、5PTR では S₁ 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

5PTR 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. Hagemeister, 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.