

# インダゾールの励起状態における分子間プロトン移動

## — 溶媒による機構の違い —

寺 嶋 昌 代

### 1. 序論

プロトン移動の関係する励起状態互変異性化は現代的興味のあるトピックであり、励起状態プロトン移動の動的機構はピコ秒分光法で精力的に研究されている。(1)~(14) インダゾールの安息香酸中における最低励起三重項の研究を行ううちに、著者は安息香酸中のインダゾールは三重項状態において1Hインダゾールと2Hインダゾールという2つの互変異性体(以下、1H、2Hと言う)として存在するのを見出した。(15)~(17) [図1] インダゾールは基底状態では1Hの形でのみ存在することが、吸収・NMR(18)~(21)の結果からわかっている。最低励起三重項状態(T<sub>1</sub>)で2Hが存在しているということは、T<sub>1</sub>が最低励起一重項状態(S<sub>1</sub>)からのintersystem crossingによってできていることを考えると、S<sub>1</sub>においてプロトン移動によって2Hが生成するためと考えられる。安息香酸中で1Hは安息香酸と水素結合によって結ばれており、この2つの水素結合に沿ってプロトンが交換すれば1Hは2Hに変わることができる。安息香酸以外のカルボン酸中でも同様なプロトン移動が起こると考え、酢酸中におけるインダゾールの励起状態について研究した。(22)~(23)そしてピコ秒分光法による1Hから2Hへのプロトン移動について前回報告した。(24) S<sub>1</sub>におけるインダゾールのプロトン移動は無極性溶媒中でも、アルコール中でも起こらない。インダゾールのプロトン移動はカルボン酸中でのみ見つけられた。このことは、インダゾールとカルボン酸の環状の水素結合が重要であり、プロトン移動がこれ

らの水素結合に沿って起こっていることを示している。[図2]著者は同様のプロトン移動が酢酸以外のカルボン酸中でも起こるかどうかに興

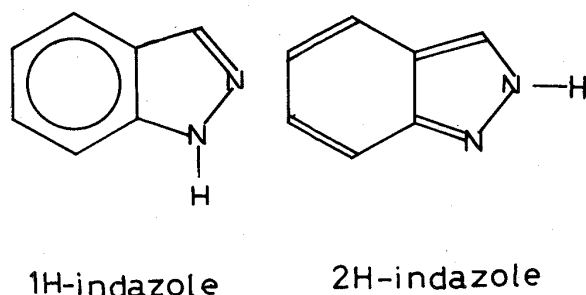


図1

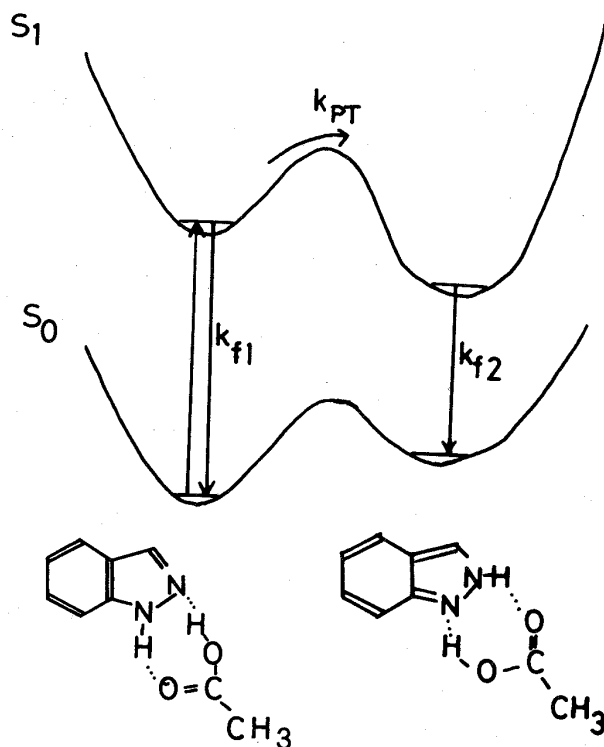


図2 インダゾールの酢酸中でのプロトン移動の機構

味をもち、他のカルボン酸中でのプロトン移動について調べた。またカルボン酸とエタノールとのmixed solventがプロトン移動に及ぼす影響についても調べた。今回は、色々なproticな溶媒（酢酸・イソ酪酸・イソ吉草酸・ギ酸・安息香酸・HClO<sub>4</sub>-エタノール・酢酸-エタノールの混合溶媒・ギ酸-エタノールの混合溶媒）中でのインダゾールの吸収、けい光、けい光励起スペクトル、けい光の時間変化等を調べた。

## 2. 実験

インダゾール (Aldrich) は水から再結晶し、真空昇華した。1メチルインダゾールと2メチルインダゾールはAuwers<sup>(25)</sup>と、Shad<sup>(26)</sup>の方法でそれぞれ合成した。エタノール・シクロヘキササン (Wako Spectrosole)・酢酸・イソ酪酸・イソ吉草酸・ギ酸・過塩基酸 (Wako Special Grade) は精製せずに使った。酢酸-d<sub>4</sub>はAldrichから購入した。溶液の濃度は2×10<sup>-4</sup>M/l、インダゾールを微量含む安息香酸単結晶はブリッジマン法で作った。安息香酸 (Wako) は、ゾーン法で精製した。吸収スペクトルは島津U-125M-Uスペクトロメーターを用いて測定し、けい光・けい光励起スペクトルは日立MPF-2Aスペクトロメーターを用いた。けい光の立ちあがり減衰は、モードロックNd:YAGレーザー(10ps)、266nm励起波長、Hamamatsu C979ストリークカメラ、マイクロコンピューター (Hamamatsu C1000) 等を用いて測定した。けい光の立ちあがり減衰の波長依存性を見るために、けい光をフィルターで分けて観測した。

## 3. 結果と考察

### 〔酢酸〕

酢酸中のインダゾールの吸収スペクトル、けい光、けい光励起スペクトル、けい光の時間変化については前回の紀要で報告した。インダゾールは酢酸中で水素結合体をつくり、S<sub>1</sub>で2つの水素結合をとおして、2つのプロトンが交換して、1Hが2Hに互変異性化していることが

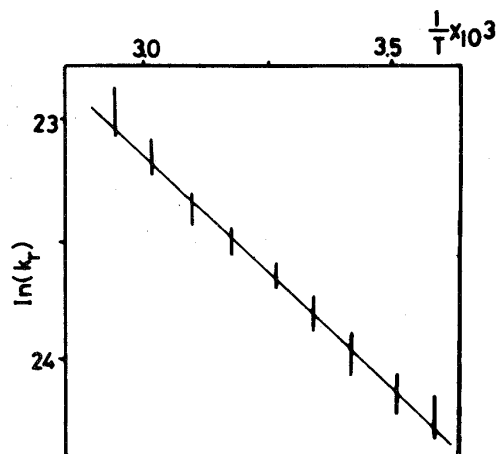
わかった。そのプロトン移動の速度は、 $k_p = 2.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ である。

著者はさらに進んで、インダゾールのS<sub>1</sub>におけるプロトン移動の活性化エネルギーを求めるために、プロトン移動の速度の温度変化を調べた。その温度変化は室温から低温への変化ではなく、室温から高温側への変化を測定した。それは、酢酸の融点が16.7°Cで、それ以上低温では測定できないからである。結果は図3に示してある。2Hのけい光の立ち上り時間は温度に依存し、高温ではより短くなる。つまり、高温ではプロトン移動がより速くなる。 $k_r$  (けい光の立ち上りの速度) は次の式のように変化すると考えた。

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

ここで、 $E_a$ は酢酸中での2つのプロトン移動の活性化エネルギーの値である。図3の直線の傾きから、活性化エネルギーは1390cm<sup>-1</sup>/molであることがわかった。この値は、7-Azaindoleのプロトン移動について得られた<sup>(27)</sup>、500cm<sup>-1</sup>という値よりもかなり大きい。

図3 2H-インダゾールの酢酸中でのけい光の立ち上がりの温度変化



このプロトン移動がトンネル効果によって起きているかどうかという可能性を探るために、重水素化効果を調べた。酢酸-d<sub>4</sub>中にインダゾールのN<sub>1</sub>-HをDに置き換えたものを溶かして実

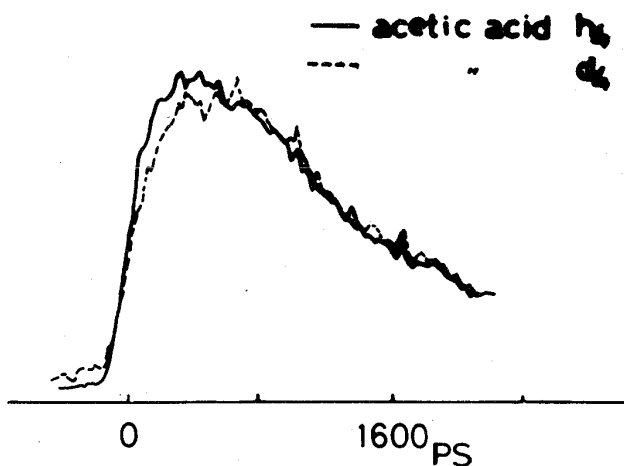


図4 インダゾールの酢酸中でのけい光の立ち上がりの同位体効果

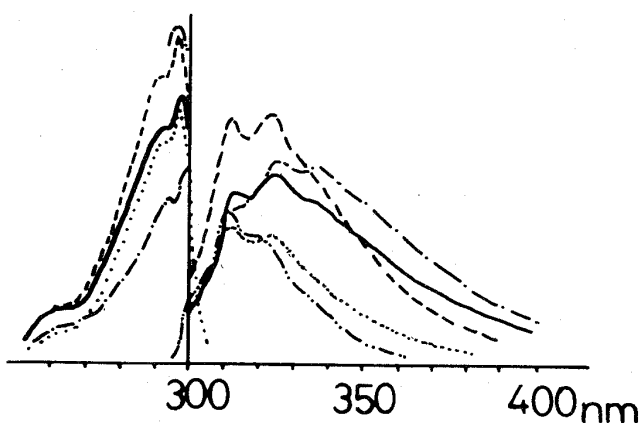


図5 酢酸—エタノール混合溶媒中でのインダゾールのけい光、けい光励起スペクトル  
 --- 酢酸、—— 酢酸：エタノール=2：1  
 ..... 1：1、- · - · 1：2、- · - エタノール

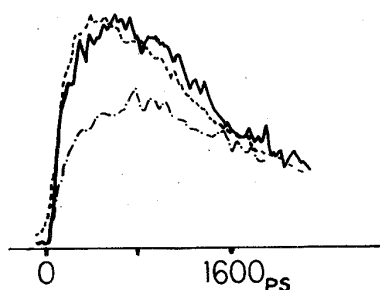


図6 酢酸—エタノール混合溶媒中のインダゾールの立ち上がりと減衰(常温) >390nm  
 ..... 酢酸、—— 酢酸：エタノール=1：1  
 - · - 1：2

験した。けい光の時間変化は図4に示すようである。けい光の同位体効果はかなり小さい。しかし、プロトン移動の速度は重水素化により、より遅くなっていることはわかる。得られた $k_r^{(d)}$ は、 $2.0 \times 10^9 \text{sec}^{-1}$ である。これから、けい光の立ち上がり速度の比、 $k_r^{(h)}/k_r^{(d)} = 1.5$ を得た。この値は7-Azaindoleについて得られた値より少し小さい<sup>(27)</sup>。この小さい同位体効果はこのプロトン移動の機構の中のトンネル効果による過程が小さいことを示唆している。つまり、この酢酸中のインダゾールのプロトン移動は活性化機構が支配的であると言えよう。

著者はプロトン移動に及ぼす酢酸とエタノールの混合溶媒の効果について研究した。けい光、けい光励起スペクトルは図5に示すようである。けい光励起スペクトルはエタノールの比を増すと少しblue shiftするが、それほど変らない。しかし、けい光は振動構造が変り、長波長成分が減る。過渡的けい光スペクトルについては、けい光の短波長側のけい光の減衰がエタノールの量がふえるにつれ、遅くなる。酢酸とエタノールの比が1：4になると、インダゾールのけい光の立ち上がりは見えなくなる。これは混合するエタノールが酢酸中のインダゾールのプロトン移動の速度を遅くするためと考えられる。エタノールはインダゾール—酢酸の水素結合体の環境を変える作用をする。

#### 〔イソ酪酸とイソ吉草酸〕

著者は、イソ酪酸・イソ吉草酸中でのインダゾールのプロトン移動について調べた。これらの酸は、酢酸と同じくらいのpKaを持っている。イソ酪酸はpKa=4.8、イソ吉草酸は4.78、酢酸は4.76(室温)である。それで、同じような互変異性化が、イソ酪酸・イソ吉草酸中でも起こることが予想される。イソ酪酸・イソ吉草酸中でのインダゾールのけい光、けい光励起スペクトルは図7に示すようである。このスペクトルは酢酸中で得られたものとよく類似している。けい光の立ち上がりと減衰は図8に示してある。短波長のけい光は早く減衰し、長波長側のけい光は立ち上がりが見える。立ち上がりの速度は

$k_r = 3.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ である。イソ酪酸とイソ吉草酸中の1 Hは $S_1$ で酢酸中と同じような水素結合に沿ったプロトン移動を起こしていることがわかった。

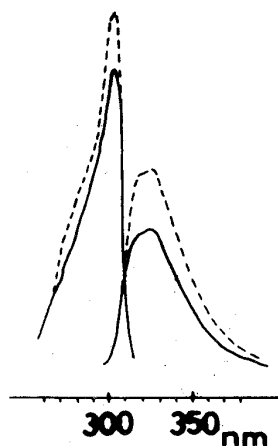


図7 イソ酪酸(—)、イソ吉草酸(---)中のインダゾールのけい光、けい光励起スペクトル

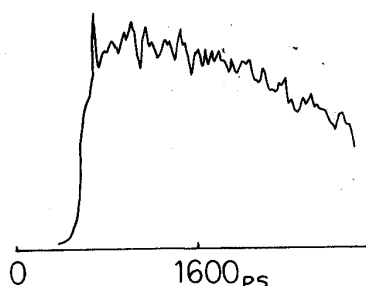


図8 イソ酪酸中のインダゾールのけい光の立ち上がりと減衰(常温)

### 〔ギ酸〕

著者は最も簡単なカルボン酸であるギ酸中のインダゾールの励起状態を調べた。ギ酸は酢酸よりも強酸である。だから、プロトン移動の機構がギ酸中では変化することが予想される。ギ酸中のインダゾールの吸収スペクトルは図9に示すようである。これは $\text{HClO}_4$ -エタノール中のインダゾールの吸収によく似ている。これらは、シクロヘキサンや酢酸中のインダゾールとかなり異なっている。ブロードであり、特徴的な振動構造が見えない。こうして、インダゾールはギ酸中では基底状態で1 Hでないことがわかる。また2 Hの形でもないことは、ギ酸中の

インダゾールの吸収スペクトルが2メチルインダゾールと異なっていることからわかる。ギ酸が強酸であることと、 $\text{HClO}_4$ -エタノール中の吸収スペクトルとの類似を考慮に入れると、インダゾールはギ酸中で基底状態ではプロトン付加していると考えられる。

ギ酸中のインダゾールのけい光はブロードで(図10A)、他の溶媒中のけい光と比べて異なる点がある。第1に、ギ酸中の1メチル2メチルインダゾールのけい光スペクトルは、ギ酸中のインダゾールのけい光スペクトルに類似している。吸収スペクトルもギ酸中では、インダゾールも1メチルインダゾール、2メチルインダゾールもみな同じようであった。このことは、プロトン付加したインダゾールの分子構造は1 Hや2 Hよりも、プロトン付加した1メチルインダゾールや2メチルインダゾールに似ていることがわかる。第2に、ギ酸とエタノールの混合溶媒中のインダゾールのけい光スペクトルとギ酸中の低温でのけい光スペクトルはブルーシフトし、常温でのギ酸中のけい光スペクトルとたいへん異なっている。(図10B・C・D) けい光励起スペクトルは低温でもあまり変化がないので、低温でのインダゾールの基底状態はインダゾールとプロトン付加体との間の平衡の移動によってかわるといえることはないと考えられる。ギ酸とエタノールの混合溶媒中のインダ

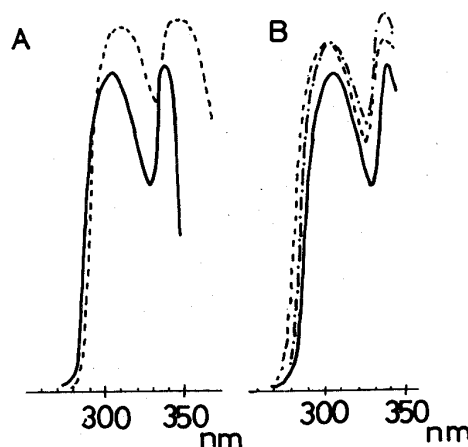


図9 インダゾールの吸収スペクトル  
A : ギ酸(—)、 $\text{HClO}_4$ -エタノール(---)  
B : 1メチルインダゾール(····)ギ酸  
2メチルインダゾール(-·-·)ギ酸

ゾールのけい光励起スペクトルは1 : 2の割合のとき少し変化する。

ギ酸やHClO<sub>4</sub>-エタノール中でのインダゾールのけい光の時間変化は図11に示すようである。

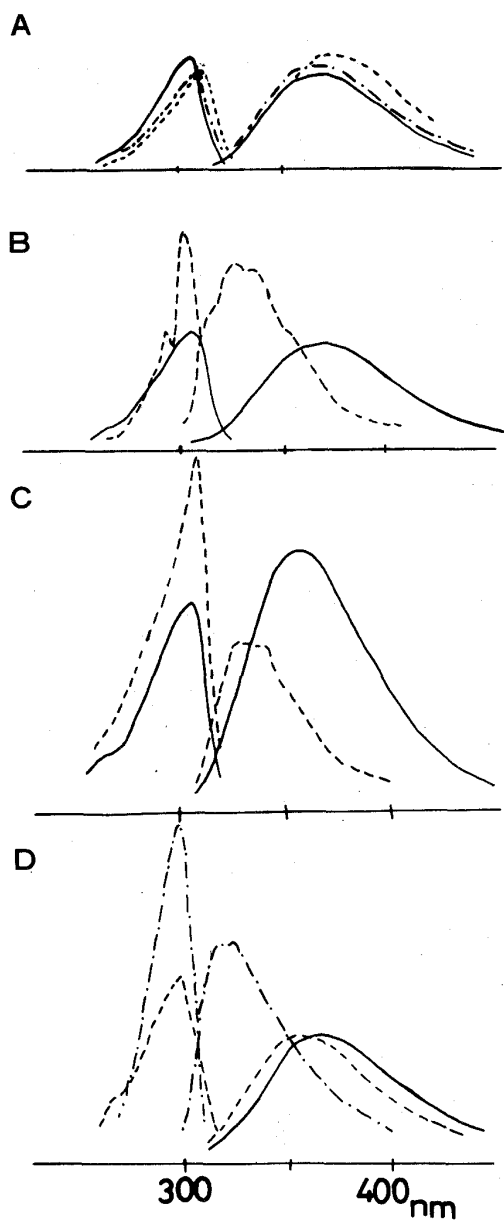


図10 インダゾールのけい光、けい光励起スペクトル

- A : インダゾール(—)、1メチルインダゾール(-----)、2メチルインダゾール(- · -)ギ酸中  
 B : ギ酸(—)常温、(-----)77K  
 C : HClO<sub>4</sub>-エタノール(—)常温、(-----)77K  
 D : ギ酸(—)、ギ酸:エタノール=1 : 1(-----)、1 : 2(- · -)

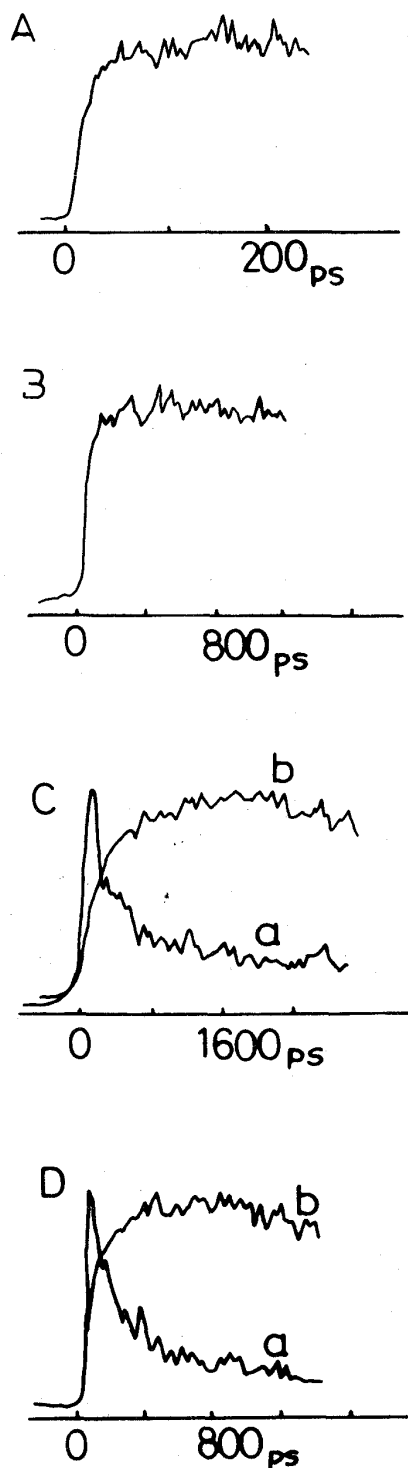


図11 インダゾールのけい光の立ち上がりと減衰

- A : ギ酸、5°C(立ち上がり20ps)  
 B : HClO<sub>4</sub>-エタノール、常温(60ps)  
 C : 1 : 1(ギ酸:エタノール)常温(400ps)  
 D : 1 : 2、常温(150ps)

POTENTIAL DIAGRAM OF  
INDAZOLE IN FORMIC ACID

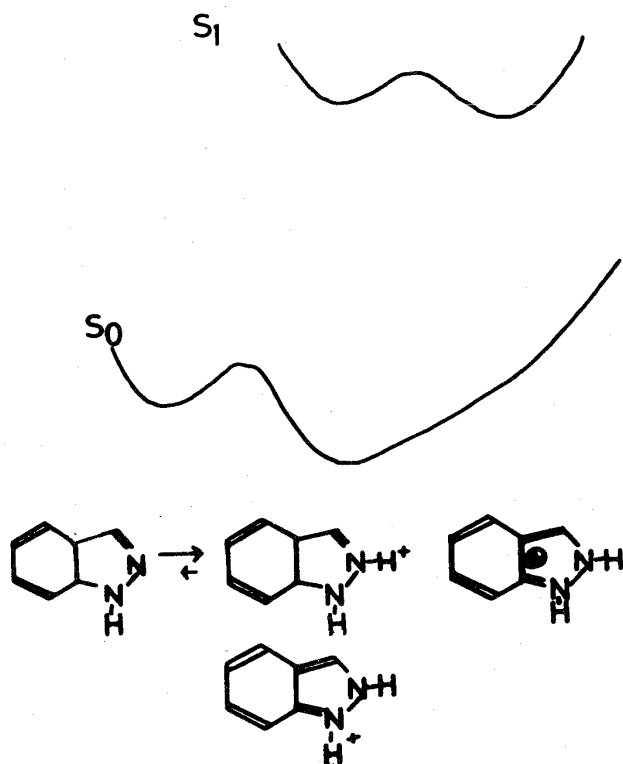


図12 ギ酸中のインダゾールのS<sub>1</sub>のポテンシャル図

けい光は早く立ち上がっている。立ち上がり時間はそれぞれ18ps(図11A)、60ps(図11B)である。吸収スペクトルのところでも述べたように、インダゾールは、ギ酸中やHClO<sub>4</sub>-エタノール中の基底状態でプロトン付加しているの、けい光に立ち上がりが見られたということはインダゾールはS<sub>1</sub>で分子構造を変え、そこからけい光を発しているといえる。けい光の立ち上がりの速度は分子構造の変化の速度に対応する。しかし、S<sub>1</sub>におけるプロトン付加したインダゾールの明確な構造はわからない。けい光スペクトルからは1Hや2Hでないことはわかる。けい光を発している状態は電荷が非局在化したプロトン付加した状態と考えることもできる。(図12)

ギ酸とエタノールの混合溶媒のけい光に与える効果は1:1の溶媒(図10D)では少ない。1:2の溶媒中では、けい光はブルーシフトする。すべての混合溶媒中で、けい光の時間変化は長波長側で立ち上がりを示す。立ち上がりの速度は必ずしも混合溶媒の比に比例しない。エ

タノールがギ酸に加えられると立ち上がりは遅くなるが、1:1の混合のときがいちばん立ち上がりが遅くなる。(図11C)このことは、インダゾールのプロトン付加体の構造変化の速さは、溶媒によって変わることを示している。そしてその速さは、酸の濃度ばかりでなく溶媒の構造にも関係している。

〔安息香酸〕

著者は先に、安息香酸中では、インダゾールの2つの互変異性体が三重項状態で存在することを報告した。1Hの三重項状態の減衰速度定数は2Hのものよりも小さいので、三重項状態で1H→2Hのプロトン移動は考えられない。そこで、三重項で2つの互変異性体が存在するのは、S<sub>1</sub>でのプロトン移動によって2Hができる結果であると考えられる。それで著者は、安息香酸中におけるインダゾールのS<sub>1</sub>の性質を調べた。安息香酸中のインダゾールの吸収スペクトルは単結晶ホストのために測定できない。けい光・けい光励起スペクトルは図13に示すようである。これらはギ酸やHClO<sub>4</sub>-エタノール中のインダゾールのけい光に類似している。それで、安息香酸中のインダゾールはS<sub>1</sub>でプロトン付加していると考えられる。けい光の時間変化は図14に示すようである。けい光の立ち上がりがあることは、安息香酸中でインダゾールは基底状態でギ酸中のようにプロトン付加し、S<sub>1</sub>で分子構造を変えてそこから発光することを示している。分子構造の変化の速さはけい光の立ち上がりに対応し、500psである。これは、ギ酸中と比べてかなり遅い。これは、安息香酸中では単結晶であるため、他の溶液の場合とは異なることと、低温であるということのために、分子の構造の変化が遅くなったためであると考えられる。安息香酸中でのインダゾールのけい光の時間変化の同位体効果は図14Aに示すようである。立ち上がりはあまりd化で変わらないが、減衰の方がかなり違う。同位体効果は構造変化の過程よりも、S<sub>1</sub>からの緩和過程に影響を与えることがわかる。けい光の時間変化の温度依存性は、図14Bに示すようである。温度が高くな

ると、けい光の立ち上がりが速くなり、けい光の減衰も速くなる。このけい光の減衰の温度変化があることは、安息香酸中におけるインダゾールの $S_1$ からの緩和過程に活性化の機構が存在することを示している。この活性化の機構はプロトン付加した $S_1$ から $2H$ への変化と関係があるかもしれない。

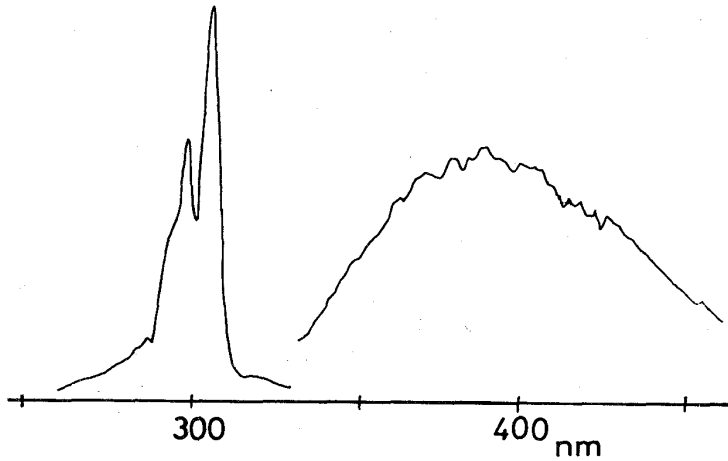


図13 安息香酸中のインダゾールのけい光、けい光励起スペクトル(77K)

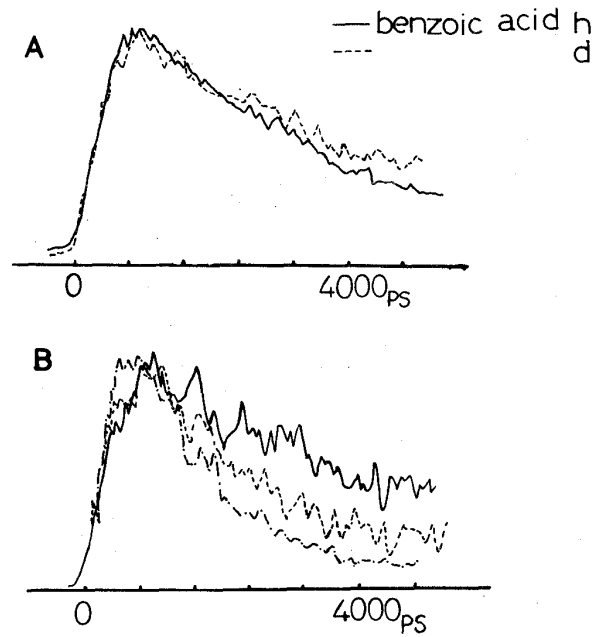


図14 安息香酸中のインダゾールのけい光の立ち上がりと減衰

A : (—)安息香酸-h(77K)、(-----)安息香酸-d(77K)

B : 安息香酸-d中のインダゾールのけい光の立ち上がりの温度変化  
—89K、-----134K、-·-198K

表1 種々の酸中でのインダゾールのけい光の立ち上がり速度と $pK_a$ との関係

ACIDS	$pK_a$	$S_1$	$1/k_f$ ps
ACETIC ACID	4.76	DOUBLE PROTON TRANSFER	320
ISOBUTYRIC ACID	4.85		260
ISOVALERIC ACID	4.78		260
BENZOIC ACID	4.21	PROTONATION & STRUCTURE CHANGE	500
FORMIC ACID	3.76		18

## 結果

1. いくつかのカルボン酸溶液中で、1 HはS<sub>1</sub>でプロトン移動する。その機構は、酸の種類や温度に依存する。
2. 酢酸・イソ酪酸・イソ吉草酸中で1 Hはインダゾール-酸水素結合体の水素結合に沿って2つのプロトンを移動する。2 Hはこのdoubleプロトン移動によってできる。
3. インダゾールはギ酸・HClO<sub>4</sub>-エタノール・安息香酸中で基底状態でプロトン付加している。このプロトン付加したインダゾールは、S<sub>1</sub>で分子構造を変える。
4. doubleプロトン移動はpKaが4.76 (酢酸)~4.86 (イソ酪酸) の間の酸中でおこる。pKa 4.2 (安息香酸) やpKa3.76 (ギ酸) 中ではプロトン付加体がもっと安定である。そのためプロトン移動はおこらない。
5. 2 Hは、酢酸中のS<sub>1</sub>と安息香酸中のT<sub>1</sub>でだけ存在する。2 Hの形成は溶媒が適当な酸性度の時、水素結合体の2つの水素結合をとおしてプロトンが移動することによっておこる。

## 謝辞

本研究は、京都大学理学部化学教室金属物性学研究室 広田襄教授、国立分子科学研究所 吉原経太郎教授、住谷実博士との共同研究である。広田教授には本研究の当初から議論・示唆・激励を頂き、深く感謝するとともに、吉原・住谷両博士には、実験面で甚大な協力を頂き、深甚な謝辞を表す。

(一般教育・自然)

## 参考文献

- 1) W.M.Hertherington, R.M.Micheels and K.B.Eisental, *Chemical Physics Letters*, 66(1979)230.
- 2) D.Ford, P.J.Thistlethwaite and G. J. Woolfe, *Chemical Physics Letters*, 69(1980)246.
- 3) M.Itoh, K.Tokumura, Y.Tanimoto, Y.Okada, H.Takeuchi, K.Obi and I.Tanaka, *Journal of American Chemical Society*, 104(1982)4146.
- 4) A.J.G.Strandjord, S.H.Courtney, D.M.Friedrich and P.F.Barbara, *Journal of Physical Chemistry*, 87(1983)1125.
- 5) M.A.El-Bayoumi, P.Avouris and W. R. Ware, *Journal of Chemical Physics*, 62(1975)2499.
- 6) A.J.G.Strandjord and P.F.Barbara, *Chemical Physics Letters*, 98(1983)21.
- 7) P.F.Barbara, L.E.Brus, P.M.Rentzepis, *Journal of American Chemical Society*, 102(1980)2786.
- 8) A.J.Campillo, J.H.Clark, S.L.Shapiro, K.R.Winn and P.K.Woodbridge, *Chemical Physics Letters*, 67(1979)218.
- 9) K.K.Smith and K.J.Kaufmann, *Journal of Physical Chemistry*, 82(1978)2286.
- 10) P.J.Thistlethwaite and G. J. Woolfe, *Chemical Physics Letters*, 63(1979)401.
- 11) G.J.Woolfe and P.J.Thistlethwaite, *Journal of American Chemical Society*, 103(1981)6916.
- 12) S.Nagaoka, N.Hirota, M.Sumitani and K.Yoshihara, *Journal of American Chemical Society*, 105(1983)4220.
- 13) K.K.Smith, K.J.Kaufmann, *Journal of Physical Chemistry*, 82(1978)2286.
- 14) H.Shizuka, S.Matsui, Y.Hirata, I.Tanaka, *Journal of Physical Chemistry*, 80(1976)2072.
- 15) 野田昌代、長岡伸一、広田襄：第20回E S R討論会要旨集(大阪)1981。P 53
- 16) 野田昌代、広田襄：分子構造総合討論会要旨集(仙台)1983。P 512
- 17) M.Noda and N.Hirota, *Journal of American Chemical Society*, 105(1983)6790.
- 18) V.Rousseau and G.H.Lindwall, *Journal of American Chemical Society*, 72(1950)3047.
- 19) N.P.Buu-Hoi, J.Foeffinger and P.Jacquignon, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, (1964)2019.
- 20) P.J.Black and M.L.Heffernan, *Australian Journal of Chemistry*, 16(1963)1051.
- 21) M.Witanowski, L.Stefaniak, H.Januczewski and Z.Gradowski, *Tetrahedron*, 28(1972)637.
- 22) 野田昌代、住谷実、広田襄、吉原経太郎：分子構造総合討論会要旨集(名古屋)1984, P 690
- 23) M.Noda, N.Hirota, M.Sumitani, and K.Yoshihara, *Journal of Physical Chemistry*, 89(1985)399.
- 24) 野田昌代、東海女子大学紀要第4号。P53.



- 25) V.Auwers and M. Duisberg, Berichte de Deutschen Chemischen Gesellschaft, 53(1920) 1179.
- 26) P.Schad, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 26(1893)218.
- 27) K.C.Ingham and M.A.El-Bayoumi, Journal of American Chemical Society, 96(1974)1674.