— 論 文 —

(日本化学会誌, 1978, (5), p. 649~653)

クマリンとその 4- および 7- ヒドロキシ誘導体の
電子スペクトルの帰属

(1977 年 11 月 4 日 受理)

峰岸 常之*・星 敏彦**・谷崎 義衛*

延伸 PVA 膜法による偏光吸収スペクトルの測定と PPP 法による MO 計算とから, クマリン, 4-ヒドロキシクマリンおよび 7-ヒドロキシクマリンの各吸収帯の分極方向を決定した。いずれの化合物においても, 第 I および第 II 吸収帯は分子長軸方向に分極し第 III 吸収帯は分子短軸方向に分極していることが明らかとなった。これらの結果は configuration analysis の方法によってよく説明することができた。

1 緒 言

クマリンは植物中に広く分布しているポリヒドロキシ誘導体の成分化合物として知られている。クマリンとそのヒドロキシ誘導体の電子スペクトルの測定は幾人かの研究者によって行なわれてきた^{1)~3)}。とくにクマリンとその 4-ヒドロキシ誘導体の吸収帯の帰属に関して, Song ら⁴⁾は偏光蛍光励起スペクトルと延伸ポリエチレン膜を用いた二色性スペクトルの測定から, 両化合物とも紫外領域における第 I および第 II 吸収帯がいずれも $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移であり, MO 計算との比較から分子長軸方向に分極していることを指摘している。しかしながら約 240 nm 以下の短波長領域を含めたクマリンおよびその他のヒドロキシ誘導体の電子スペクトルの帰属に関してはまだ十分な報告がなされていない。そこで本論文ではクマリンとその 4- および 7- ヒドロキシ誘導体の延伸 PVA (ポリビニルアルコール) 膜法による二色性解析と MO 計算を行ない各電子遷移の方向を決定するとともに, クマリンに対するヒドロキシル基の置換基効果を考察するために configuration analysis を行なった。

2 実 験

クマリン, 4-ヒドロキシクマリンおよび 7-ヒドロキシクマリンは市販品を再結晶法により精製した。融点はそれぞれ 67~68 °C (文献値⁵⁾ 68 °C), 208~209 °C (210 °C⁶⁾) および 226~227 °C (226 °C⁶⁾) であった。延伸 PVA 膜法による偏光吸収スペクトルの測定はすでに報告されている方法によって行なった⁷⁾⁸⁾。偏光吸収

スペクトルの図で用いた記号の意味はつぎのようである。 R_θ は膜の延伸率, $D_{//}$ および $D_\perp$ は膜の延伸方向に対して入射偏光の電気ベクトルがそれぞれ平行および直角な場合の吸光度, R_θ は二色性比 ($D_{//}/D_\perp$), θ は分子の配向軸と遷移モーメントのなす角度 (配向角) である。

3 計 算

MO 計算は西本-Forster⁹⁾による variable β 近似を含む PPP 法によって行なった。原子価状態におけるイオン化電圧 $I_P(r)$ および電子親和力 $E_A(r)$ の値は各原子についてつぎのものをを用いた。

$$\begin{aligned} I_P(C) &= 11.42 \text{ eV} & E_A(C) &= 0.58 \text{ eV} \\ I_P(-O-) &= 32.9 \text{ eV} & E_A(-O-) &= 13.37 \text{ eV} \\ I_P(O) &= 17.7 \text{ eV} & E_A(O) &= 2.47 \text{ eV} \end{aligned}$$

共鳴積分 (β_{rs}) は次式によって SCF 計算のたびごとに合わせた⁹⁾。

$$\begin{aligned} \beta_{CO} &= -0.51 P_{CO} - 1.90 \text{ eV} \\ \beta_{OO} &= -0.56 P_{OO} - 2.27 \text{ eV} \end{aligned}$$

ここで, P_{rs} は原子 r, s 間の結合次数である。

CI 計算には最高被占単位から下に五つ最低空単位から上に五つの MO 間のすべての一電子励起配置を取り入れた。

馬場ら¹⁰⁾による configuration analysis の方法によれば, ある電子状態の波動関数 (Ψ) は適当に選ばれた reference 波動関数 (Ψ^0) の項によって展開される。

$$\Psi = \Psi^0(M)$$

ここで, M は変換マトリックスである。 M のマトリックス要素

* 東京工業大学理学部, 152 東京都目黒区大岡山

** 青山学院大学理工学部, 157 東京都世田谷区千歳台

- 1) 中林利平, 野老山 喬, 宮崎秀甫, 磯野 哲, 薬誌, 72, 669(1953).
- 2) R. H. Goodwin, B. M. Pollock, *Arch. Biochem. Biophys.*, 49, 1(1954).
- 3) B. N. Matto, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1184(1956).
- 4) T. A. Moore, M. L. Harter, P.-S. Song, *J. Mol. Spectrosc.*, 40, 144(1971).
- 5) B. K. Gangly, P. Bagchi, *J. Org. Chem.*, 21, 1415(1956).
- 6) K. Sen, P. Bagchi, *ibid.*, 24, 316(1959).

7) Y. Tanizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 1798(1965).8) T. Hoshi, Y. Tanizaki, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 71, 230(1970).9) K. Nishimoto, L. S. Forster, *Theor. Chim. Acta*, 3, 407(1969).10) H. Baba, S. Suzuki, T. Takemura, *J. Chem. Phys.*, 50, 2078(1969).

(M_{ij}) の二乗は、考えている波動関数 Ψ_j への reference 波動関数 Ψ_i^0 の寄与の大きさを示している。いまの場合 Ψ_i^0 はクマリン骨格とヒドロキシル基が結合していない系の波動関数であり、 Ψ_j はクマリンのヒドロキシ誘導体の波動関数である。なお本論文では分子の座標軸および原子の番号は図1のようにとっている。

4 結果および考察

4.1 偏光吸収スペクトルと配向角

クマリン：図2はクマリンの延伸 PVA 膜中における偏光吸収スペクトルを示す。 R_d 曲線によれば 312 nm に極大をもつ吸収帯（第Ⅰ吸収帯）の分極と 280 nm に極大をもつ吸収帯（第Ⅱ吸収帯）の分極はわずかにその方向が異なっている。さらに 230 nm 付近の R_d 曲線に明瞭な谷がみられる。このことはこの付近に上の二つの吸収帯とは分極方向の異なる弱い吸収帯（第Ⅲ吸収帯）が隠されていることを示している。図2によれば第Ⅰ（312 nm）および第Ⅱ（280 nm）吸収帯は吸収に重なりがある。このことから第Ⅱ吸収帯の配向角は見かけの配向角 38.7° よりも実際には小さい角度になり、第Ⅰ吸収帯については 39.5° より大きい角度になるはずである。一方、第Ⅲの吸収（230 nm）はそれよりも短波長側の吸収帯と重なっている。もしも重なりがなければこの部分の吸収の R_d 値は実測された値より下がるはずであり、その配向角は 45.9° よりも大きい角度になるものと考えられる。以上の結果を表1に示す。

4-ヒドロキシクマリン：4-ヒドロキシクマリンは弱酸性からアルカリ性の溶液中ではそのヒドロキシル基が解離する。pH が約 2.5 以下の酸性状態ではほとんど未解離の状態で存在する。図3の(a)にはこのような酸性条件下での4-ヒドロキシクマリンの偏光吸収スペクトルが示してある。この吸収スペクトル ($D_{//}$ あるいは $D_{\perp}$ 曲線) の形は4-メトキシクマリンの場合と波長がわずかにずれていることをのぞけばよく類似している。図3(a)の R_d 曲線によればこの化合物は見かけ上 305, 283 および 218 nm に三つの吸収帯が存在し、それぞれの実測の配向角は 42.2° , 46.7° および 49.9° となっている。また 236 nm 付近には R_d 曲線に極大がみられることからこの付近には 218 nm にある強い吸収帯とは異なる電子遷移による弱い吸収帯（見かけ上の配向角 46.6° ）が隠されていることがわかる。305 nm の第Ⅰと 283 nm の第Ⅱ吸収帯は吸収に重なりがあるが、孤立した吸収帯を考えれば第Ⅰ吸収帯の配向角は 42.2° よりも小さくなり第Ⅱ吸収帯の配向角は 46.7° よりも大きくなるはずである。同様に 236 nm の第Ⅲおよび 218 nm の第Ⅳ吸収帯に関しては、重なりがなければそれぞれの配向角は 46.6° より小および 49.9° より大となるものと考えられる。これらの結果を表1にまとめて示す。

Table 1 Experimental orientation angles of the absorption bands of coumarin, 4-hydroxycoumarin, and 7-hydroxycoumarin

Orientation angle $\theta (N)$	Coumarin	4-Hydroxycoumarin	7-Hydroxycoumarin
$\theta (I)$	$>39.5^\circ$	$<42.2^\circ$	$<32.6^\circ$
$\theta (II)$	$<38.7^\circ$	$>46.7^\circ$	$>35.5^\circ$
$\theta (III)$	$>45.9^\circ$	$<46.6^\circ$	$>52.0^\circ$
$\theta (IV)$		$>49.9^\circ$	$<48.5^\circ$

Fig.1 Coordinates of the coumarin skeleton

Fig.2 The polarized absorption spectrum of coumarin in the stretched poly(vinyl alcohol) film

Fig.3 The polarized absorption spectra of 4-hydroxycoumarin (a) and 7-hydroxycoumarin (b) in the stretched poly(vinyl alcohol) films

7-ヒドロキシクマリン：図3の(b)に7-ヒドロキシ誘導体の酸性状態における偏光吸収スペクトルを示す。270~360 nm にかけての吸収には 328 nm に唯一つのピークがあるがその R_d 曲線は波長側へゆくにつれゆるやかに下がっている。一方、ジオキ

サン中での吸収スペクトルでは 275 nm 付近に明瞭な肩がみられる。以上の事実は 328 nm 帯 (第Ⅰ吸収帯) の短波長側にもう一つ別の吸収帯 (第Ⅱとする) が隠されていることを意味している。また 230~270 nm の波長領域にはその R_d 曲線の形から二つの吸収帯 (第Ⅲおよび第Ⅳ) が存在していることがわかる。第Ⅰおよび第Ⅱ吸収帯は吸収に重なりがなければそれぞれ 32.6° より小および 35.5° より大の配向角となり、第Ⅲおよび第Ⅳ吸収帯は同様に 52.0° より大および 48.5° より小となるものと考えられる (表1)。

4.2 分子の配向軸の決定と吸収帯の帰属

上に述べた吸収帯の帰属を行なうためには、遷移エネルギーの順序、相対的な強度、遷移モーメントの方向の3点について計算結果と比較対応させる必要がある。ここで取り扱っている化合物のように非対称な分子の吸収帯の分極方向を二色性解析により明らかにするためには、膜の延伸による各分子の配向軸を決定することが非常に重要である。ここでは表1の実験結果と計算による遷移モーメントの角度とから分子の配向軸の方向を決めることにする。

まず膜の延伸によって生じる分子の配向軸 (OA) は分子面内であると仮定する。いま OA の方向を X 軸に対して -90° から $+90^\circ$ まで動かしたときの X 軸と OA のなす角度を $\Theta_0(OA)$ とする。計算による n 番目の遷移の方向を $\Theta(S_n)$ で表わす。この値は各化合物について波長・強度とともに表2に載せてある。 n 番目の電子遷移の OA に対する配向角 $\theta(S_n)$ を次式によって定義すれば、

$$\theta(S_n) = |\Theta(S_n) - \Theta_0(OA)| \quad (1)$$

これは $0^\circ \leq \theta(S_n) \leq 90^\circ$ の範囲にある。得られた $\theta(S_n)$ は実験による配向角 $\theta(N)$ (表1) と比較することができる。

クマリン：図4に(1)式によって得られた $\theta(S_n)$ と $\Theta_0(OA)$ の関係を示す。この図には表1に定められた $\theta(I)$ および $\theta(III)$ のそれぞれの下限值 39.5° および 45.9° ならびに $\theta(II)$ の上限値 38.7° の線が記してある。表2によれば、相対的な強度や波長の順序は S_1 , S_2 および S_3 の遷移がそれぞれ第Ⅰ, 第Ⅱおよび第Ⅲ吸収帯に対応することを示している。このような対応のもとに図4によって OA の方向を求めることにする。まず $\theta(S_1)$ が $\theta(I) > 39.5^\circ$ を満足する範囲は図において太線で記したように $-90^\circ \sim -35^\circ$ および $+46^\circ \sim +90^\circ$ の間にある。同様に $\theta(S_2)$ は 0° をはさんで $-45^\circ \sim +33^\circ$ で $\theta(II) < 38.7^\circ$ の関係を満足し、 $\theta(S_3)$ は $-47^\circ \sim +40^\circ$ で $\theta(III) > 45.9^\circ$ を満足している。これら三つの条件を同時に満足する $\Theta_0(OA)$ の値は図に縦線を引いた範囲を同時に満足する角度、すなわち $-45^\circ \sim -35^\circ$ の間にある。したがって OA の方向は $\Theta_0(OA) = -40^\circ \pm 5^\circ$ となる。

4-ヒドロキシクマリン： $\theta(S_n)$ と $\Theta_0(OA)$ の関係は図4に示してある。この化合物の場合には $\theta(S_3)$ および $\theta(S_4)$ がそれぞれ $\theta(III)$ および $\theta(IV)$ に対応するものとする。クマリンの場合と同様の作図によって $\theta(I)$ から $\theta(N)$ までのすべての角度関係を満足する OA の方向を決めることはできない。このことと関連して、 S_3 と S_4 の相対強度 (表2) が実験による第Ⅲと第Ⅳ吸収帯の相対強度に対して入れ替わっていることを考慮して、実際に S_3 と S_4 が入れ替わっていると仮定すると、OA の方向の範囲は合理的に決定される。すなわち、図4で太線で記したように

Table 2 The results of PPP calculation for coumarin, 4-hydroxycoumarin, and 7-hydroxycoumarin

	Transition S_n	Wavelength (nm)	Oscillator strength (f)	Direction $\Theta(S_n)^a$
Coumarin	S_1	310	0.258	5.4°
	S_2	280	0.360	-5.9°
	S_3	232	0.136	87.0°
	S_4	229	0.352	-37.9°
4-Hydroxycoumarin	S_1	308	0.274	-0.3°
	S_2	283	0.283	-11.4°
	S_3	234	0.389	-50.0°
	S_4	231	0.114	87.0°
7-Hydroxycoumarin	S_1	316	0.393	-1.4°
	S_2	289	0.279	3.4°
	S_3	238	0.160	-87.8°
	S_4	230	0.175	-41.6°

a) The angle of the transition moment against X-axis. See Fig.1.

Fig.4 The relationships between $\theta(S_n)$ and $\Theta_0(OA)$ for coumarin and 4-hydroxycoumarin

$\theta(S_2)$ および $\theta(S_4)$ がそれぞれ $\theta(N)$ および $\theta(III)$ に対応するとすれば $\Theta_0(OA)$ が $+40^\circ \sim +43^\circ$ の間ですべての角度が満足され OA の方向が定まる ($\Theta_0(OA) = 41.5^\circ \pm 1.5^\circ$)。

7-ヒドロキシクマリン：表2から波長・強度とも第Ⅰから第Ⅳまでの吸収帯に対応する遷移がそれぞれ S_1 から S_4 であることがわかる。 $\theta(S_n)$ と $\Theta_0(OA)$ の関係を図示し図4と同様のやり方によって OA の方向を求めると、 $\theta(I)$ から $\theta(N)$ までの値を満足する $\Theta_0(OA)$ の範囲は $-33^\circ \sim -34^\circ$ の間にあり $\Theta_0(OA) = -33.5^\circ \pm 0.5^\circ$ が得られる (図省略)。

4.3 吸収帯の分極方向と configuration analysis による考察

前節において配向軸 (OA) の方向が定められたが、これによって各遷移の方向と OA の関係を図示すれば図5のようになる。

Fig. 5 The diagrammatic representations of the transition moments for coumarin, 4-hydroxycoumarin, and 7-hydroxycoumarin

クマリン: $\theta(S_1)=45.4^\circ$, $\theta(S_2)=34.1^\circ$ であるが吸収に重なりがあるために $\theta(I)=39.5^\circ$, $\theta(II)=38.7^\circ$ となっており, 図5に示すように両遷移モーメントは見かけ上たがいに近づいている。一方, S_3 は重なりの影響が小さいため $\theta(S_3)=47.0^\circ$ に対して $\theta(III)=45.9^\circ$ となっておりかなり近い。これらはまったく妥当な結果である。分極方向については S_1 , S_2 すなわち第I, 第II吸収帯がほぼ分子長軸(X軸)にあり, S_3 すなわち第III吸収帯がほぼ分子短軸(Y軸)にある。この化合物については前にも

述べたように Song らりが photoselection 法による偏光蛍光励起スペクトルの実験を行なっている。これによると吸収帯IとIIの分極方向の相対角度は $10^\circ \pm 5^\circ$ となっておりほぼ同方向に分極している。これは本実験の結果とほぼ一致している。吸収帯IとIIIの分極方向のなす角度は本研究による実測値では 85.4° であり, 計算値 92.4° とほぼ一致している。吸収帯IIIの分極方向については Song らは実験的に求めている。なお彼らの方法では各遷移モーメント間の相対角度についての情報はある程度得られるが, 各吸収帯の絶対的分極方向はある特殊な分子を除いて知ることができない。

4-ヒドロキシクマリン: クマリンの場合と同様に S_1 および S_2 に関しては吸収に重なりがあるために両遷移モーメントは見かけ上たがいに近づいている。一方, S_3 および S_4 もたがいの方向にずれているが, とくに S_3 のずれが大きく $\theta(S_3)=88.0^\circ$ に対してこれに対応する第IV吸収帯の配向角は $\theta(IV)=49.9^\circ$ となっており, 定性的にはともかく定量的には十分なものではない。 S_1 (第I) および S_2 (第II) がともにほぼ分子長軸方向に分極し S_4 (第III) がほぼ分子短軸方向に分極していることは, 4-ヒドロキシ誘導体の S_1 (第I), S_2 (第II) および S_4 (第III) がそれぞれクマリンの S_1 (第I), S_2 (第II) および S_3 (第III) のシフトしたものであることを予測させる。このことは表3に示した configuration analysis の結果から支持される。すなわちクマリンの4位にヒドロキシル基を導入した場合, その $S_1(\Psi_{1st})$, $S_2(\Psi_{2nd})$ および S_4 遷移の励起状態の波動関数 (Ψ_{4th}) にはそれぞれ主としてクマリンの $S_1(\Psi_{1st})$, $S_2(\Psi_{2nd})$ および S_3 遷移の波動関数 (Ψ_{3rd}) が寄与している。

7-ヒドロキシクマリン: この分子の場合も各遷移のずれは4-ヒドロキシ誘導体の場合と類似しており S_4 のずれはいちじるしく大きい。第Iおよび第II吸収帯が分子長軸に沿って分極し第III吸収帯が分子短軸に沿って分極していることはクマリンの場合と同様である。しかしクマリンの場合にくらべて配向軸に対する S_1 (第I) と S_2 (第II) の角度は入れ替わっており, クマリンでは $\theta(S_1) > \theta(S_2)$ となっているのに対して7-ヒドロキシ誘導体では $\theta(S_2) > \theta(S_1)$ となっている。このことに関連して表2に示したように相対的強度関係も入れ替わっているから, 7-ヒドロキシ誘導体の S_1 (第I) および S_2 (第II) がそれぞれクマリンの S_2 (第II) および S_1 (第I) によって生じたものであるという可能性がある。しかしながら, この可能性は configuration analysis

Table 3 Results of configuration analysis for 4-hydroxy- and 7-hydroxycoumarin (weight in per cent)

Coumarin	4-Hydroxycoumarin				7-Hydroxycoumarin			
	Ψ_{1st}	Ψ_{2nd}	Ψ_{3rd}	Ψ_{4th}	Ψ_{1st}	Ψ_{2nd}	Ψ_{3rd}	Ψ_{4th}
Ψ_{1st}^0	89.1	0.6	0.1	1.3	86.2	1.4	1.7	0.2
Ψ_{2nd}^0	0.3	83.4	3.2	0.4	1.1	84.6	0.0	0.5
Ψ_{3rd}^0	0.3	0.4	9.5	55.3	0.5	0.0	82.0	2.1
Ψ_{4th}^0	0.3	1.6	68.1	6.5	0.4	0.3	2.0	85.6
$\Sigma \Psi_i^{CT}$	0.7	2.9	5.6	5.3	3.6	4.4	3.9	2.2

Ψ_{4th} : The excited wavefunction of the resultant molecule.

Ψ_{1st}^0 : The locally excited wavefunction in the coumarin skeleton.

$\Sigma \Psi_i^{CT}$: The summation of the charge transfer contributions from the hydroxy group to the coumarin skeleton.

の結果(表3)からは否定される。すなわち7-ヒドロシクマリ
ンの $S_1(\Psi_{1st})$ および $S_2(\Psi_{2nd})$ はそれぞれ 80% 以上の寄与で
クマリンの $S_1(\Psi_{1st})$ および $S_2(\Psi_{2nd})$ に対応しており $S_2(\Psi_{2nd})$
および $S_1(\Psi_{1st})$ には対応していない。この結果は7-ヒドロキ
シクマリンの第I吸収帯がクマリンの第I吸収帯の濃色効果をと
もないながら長波長シフトしたものであるという Pavlopoulos¹¹⁾
の定性的な指摘により定量的な根拠を与えるものである。

- 11) T.G. Pavlopoulos, *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-9,
510(1973).

なお configuration analysis の結果で注目すべきことは、ク
マリンにはカルボニル基が存在するにもかかわらず4-ヒドロキ
シ誘導体においても7-ヒドロキシ誘導体においてもヒドロキシ
ル基からクマリン骨格への分子内電荷移動の寄与が非常に小さい
ことである。このことはクマリンのヒドロキシ誘導体においては
ヒドロキシル基の置換基効果を解釈するにさいして一般のフェノ
ール性ヒドロキシル基と同様振動による取り扱いが可能であるこ
とを示している。

Assignment of Electronic Spectra of Coumarin and Its 4- and 7-Hydroxy Derivatives

Tsuneyuki MINEGISHI*, Toshihiko HOSHI** and Yoshie TANIZAKI*

* Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology;
Meguro-ku, Tokyo 152 Japan

** Department of Chemistry, College of Science and Engineering,
Aoyama Gakuin University; Chitosedai, Setagaya-ku,
Tokyo 157 Japan

From the measurements of polarized absorption spectra using stretched PVA films and from the polarization of the electronic transitions of coumarin and its 4- and 7-hydroxy derivatives were determined. It has been clarified that in each compound the first and second bands are polarized along the longer molecular-axis and the third one is almost perpendicular to it. These results were well interpreted in terms of the configuration analysis.