

2P107

低温マトリクス中における7-ヒドロキシキノリンのフォトクロミズム

(九大院理) ○永井 裕子, 迫田 憲治, 関谷 博

【序論】

分子内にプロトン受容基とプロトン供与基を併せ持ち、2分子間あるいは極性溶媒との水素結合を形成する分子は、分子間プロトン移動による異性化反応に対して興味を持たれてきた。7-ヒドロキシキノリン(7HQ)もそのような分子のひとつであり、プロトン性の溶媒分子と環状の水素結合ネットワークを形成し、

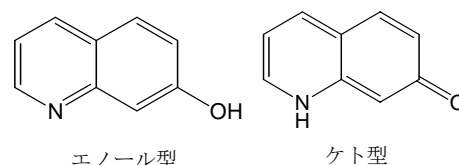


Fig. 1 7-ヒドロキシキノリン

光誘起分子間プロトン移動が生じる。基底状態で安定な7HQのエノール型分子が紫外光を吸収すると、励起状態分子間プロトン移動によってエネルギー的にエノール型分子より安定なケト型分子へと異性化する(Fig. 1)ので、励起波長から著しくレッドシフトした可視蛍光が観測される。気相や溶液中において、基底電子状態のケト型分子は安定に存在せず、速やかにエノール型分子へと戻ることが知られている。ところが、Ogawaらは2-メチルテトラヒドロフラン(MTHF)低温マトリクス中の7HQに紫外光を照射して生成した分子は、2時間以上安定に存在することを吸収分光を用いて示した [1]。しかしながら、長寿命生成物がどのような構造をもつ分子か、なぜこの分子が異常に安定であるかについては未解明である。本研究は、吸収分光の他に蛍光分光法を適用し、長寿命生成物の電子スペクトルと生成機構について調査することを目的として行った。

【実験】

7HQのMTHF溶液($7 \times 10^{-4} \text{M}$)を液体窒素で急冷し、低温マトリクスを生成させた。これに色ガラスフィルター(ATG UV-D33S)を用いてキセノンランプ(500W)光源から紫外光を取り出し、20分間低温マトリクスに照射した。紫外光照射によって低温マトリクスは無色透明の状態から黄色へと変化した。この光反応による生成種の吸収スペクトル、蛍光スペクトルおよび蛍光励起スペクトルの変化を測定した。

【結果・考察】

Fig. 2 に紫外光照射前後における7HQ/MTHF低温マトリクスの吸収スペクトルを示す。紫外光照射前に可視領域に吸収は見られないが、照射後にはブロードな吸収が現われている。そこで、この吸収の短波長側(420 nm)と長波長側(470 nm)をそれぞれ励起して蛍光スペクトルを測定した。

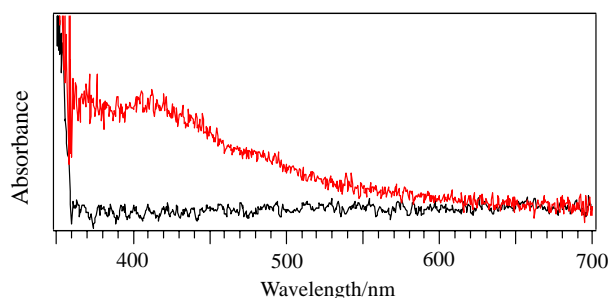


Fig. 2 吸収スペクトル

黒：紫外光照射前 赤：照射後

Fig. 3 に紫外光照射後の蛍光スペクトルを示す。420 nm 励起と 470 nm 励起では異なる波長領域に蛍光スペクトルが観測されている。470 nm 励起の蛍光スペクトルは、室温における 7HQ のエノール型分子の励起状態プロトン移動によって得られるケト型分子の蛍光スペクトルと極めて類似している[2]。また、MTHF 低温マトリクス中の 7HQ のエノール型分子を励起すると可視領域に良く似た蛍光スペクトルが得られたので、470 nm を励起光とする蛍光スペクトルは 7HQ のケト型分子によると結論した。したがって MTHF 低温マトリクス中では紫外光照射後に基底状態ケト型分子が安定に存在できることが明らかとなった。420 nm 励起の蛍光スペクトルの形状はケト型分子の蛍光スペクトルの形状と類似しているが、明らかに発光領域が異なる。また、室温における MTHF 中の 7HQ を紫外光で励起しても、420 nm 励起によって得られる蛍光スペクトルと同じ波長領域には発光が観測されない。

Fig. 4 に短波長側の蛍光(460 nm)を検出した場合の蛍光励起スペクトルと長波長側の蛍光(550 nm)を検出した場合の蛍光励起スペクトルを示す。550 nm の蛍光を検出した場合の吸収スペクトルは、紫外部にエノール型分子の吸収が現われている。したがって、7HQ のエノール型分子の励起に由来することを示している。一方、460 nm の蛍光を検出した場合の蛍光励起スペクトルには、エノール型分子の吸収はほとんど見られず、420 nm にピークをもつ吸収が見られる。この吸収スペクトルは、紫外光照射によって新たに現われたものである。蛍光励起スペクトルと Fig. 3 において 470 nm にピーク蛍光スペクトルの間には鏡像関係が見られるので、蛍光スペクトルは共鳴蛍光によることが分かった。

今回の研究から、Ogawa らによって報告された長寿命生成物の吸収スペクトルは、2 つの異なる分子種の吸収スペクトルの重ね合わせであることが明らかとなった。MTHF マトリクス中においてはプロトン性溶媒は存在しないので、ケト型分子の生成には、7HQ 二量体の励起状態プロトン移動が関与していると推察される。基底状態におけるケト型分子の安定化において、マトリクス中の溶媒分子がケト型分子の安定化にどのように影響を及ぼしているかについては未解明である。一方、未帰属の蛍光励起および蛍光スペクトルを与える長寿命生成物は、エノール型分子の紫外光励起による初期反応では生成しないことが示唆された。この分子は 2 次反応によって生成するラジカル種の可能性があり、現在検討している。

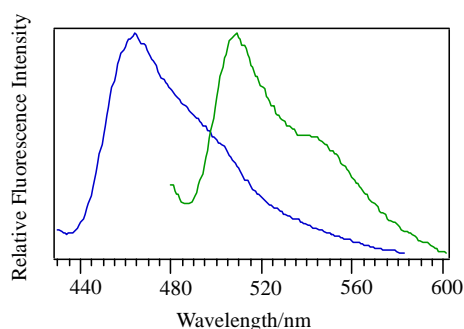


Fig. 3 蛍光スペクトル

励起波長 青 : 420 nm 緑 : 470 nm

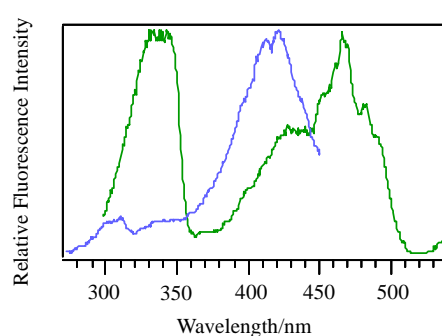


Fig. 4 蛍光励起スペクトル

蛍光検出波長 青 : 460nm 緑 : 550nm

参考文献 [1] K. Ogawa *et al.*, *Chem. Lett.*, **32**, 840 (2003),

[2] O.-H. Kwon *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 415 (2006)