

低温マトリックス単離赤外分光法による  
5-ヒドロキシキノリンおよび7-ヒドロキシキノリンの光反応機構

(東農工大院・BASE\*, 九大院・理\*\*) 関根正彦\*, ○中田宗隆\*, 永井裕子\*\*, 関谷博\*\*

【序】7-ヒドロキシキノリン (7-HQ) は、アルコールなどのプロトン性溶媒中で紫外光照射を受けると、水素結合ネットワークを介して、ケト-エノール互変異性化することが、蛍光スペクトルの解析から知られている (Fig. 1) [1]. また、永井らは、非プロトン性溶媒の低温マトリックス中における7-HQの光反応を蛍光分光法によって調べ、7-HQに紫外光を照射すると、ケト型異性体と共に、未知の分子種が生成することを見出した[2]. 一方、低温希ガスマトリックス中のフェノールの光反応では、フェノキシラジカルが生成することが確認されている[3]. このことから、フェノールと同じようにOH基をもつ7-HQからも、ラジカルが生成する可能性が高いと考えられる. 本研究では、5-HQ, 6-HQ, および7-HQの光反応機構を、低温希ガスマトリックス単離赤外分光法と量子化学計算の併用解析によって総合的に検討した.

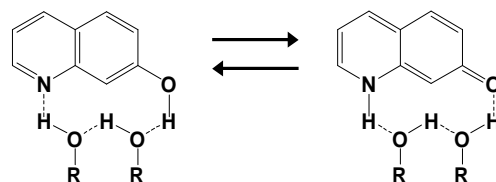


Fig. 1 Tautomerism of 7-HQ

【実験】真空中で加熱によって発生させたヒドロキシキノリンの蒸気をアルゴンで希釈して、約15 Kに冷却したヨウ化セシウム基板に吹付けることによって、マトリックス単離試料を作成した. 光反応を誘起するための光源には超高压水銀灯を使用し、照射光の波長を選択するために光学フィルターを用いた. 赤外吸収スペクトルはフーリエ変換型赤外分光光度計 (JEOL JIR-7000) を用いて、分解能は0.5 cm<sup>-1</sup>, 積算回数64回で測定した. また、Gaussian 03 を用いて、DFT/B3LYP/6-31++G\*\*レベルで赤外吸収スペクトルパターンを計算した.

【結果および考察】低波数領域の赤外吸収スペクトルの解析から、7-HQの試料に紫外光 ( $\lambda > 340$  nm) を照射すると、OH基の水素原子が脱離したキノリノキシラジカル (QO<sup>•</sup>) が生成することがわかった. この結果は6-HQの結果 (本討論会要旨 2D02) と一致している. また、6-HQの光反応と同様に、5-HQおよび7-HQに紫外光を照射すると、ケテン化合物に特有の吸収が2120 cm<sup>-1</sup>付近に現れた (Fig. 2). このケテン化合物は、ハロゲン化フェノール類の光反応によって確認されており、Fig. 3に示すように、ビラジカルの生成に続くWolff転移によって、ケテン化合物が生成することがわかっている. ヒドロキシキノリン類でも同様の反応が起こるならば、生

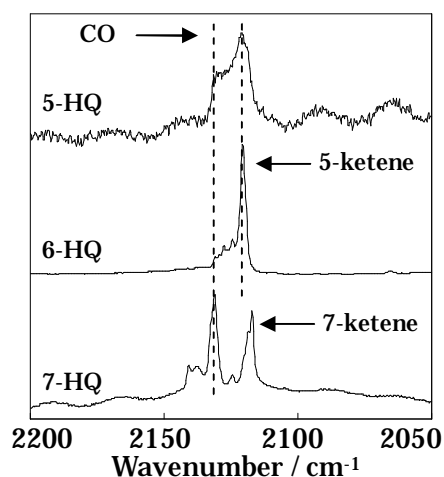


Fig. 2 IR spectra of ketenes and CO

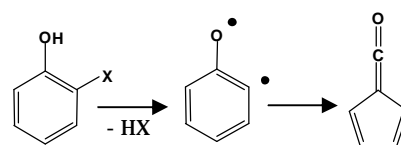
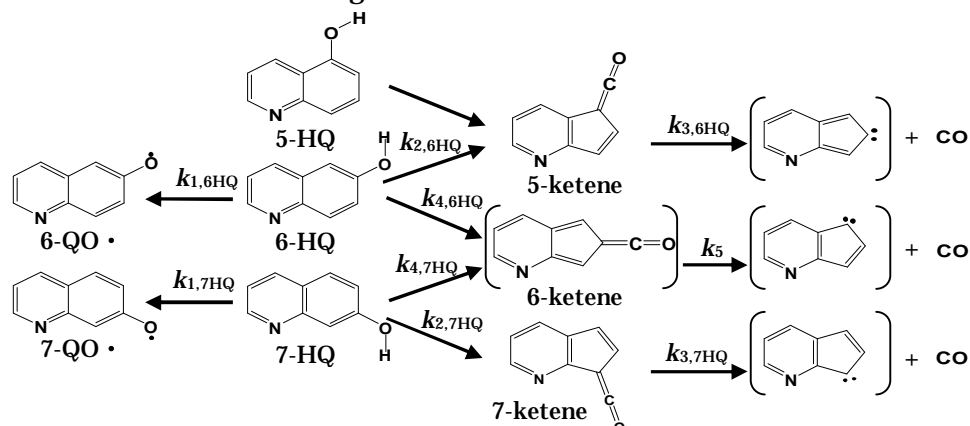


Fig. 3 Production of ketene

成するビラジカルの構造は、5-HQ では 1 種類、6-HQ および 7-HQ では、それぞれ 2 種類が考えられる。また、生成するケテン化合物の構造も同様に、5-HQ では 1 種類、6-HQ および 7-HQ では、それぞれ 2 種類が考えられる (Fig. 4)。



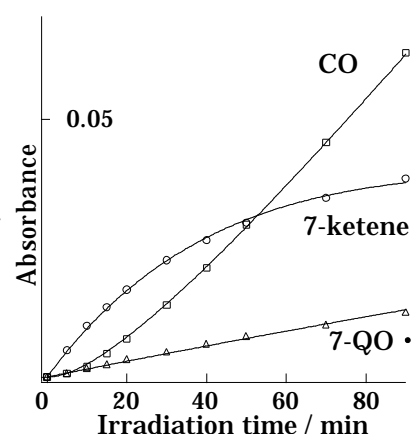
**Fig. 4 Photoreaction pathways of HQs in low-temperature argon matrix**

Fig. 2 に示したスペクトルの比較から、5-HQ と 6-HQ から生成するケテン化合物は、同一のものと考え、この吸収を 5-ketene に帰属した。7-HQ で強く観測されている  $2131\text{ cm}^{-1}$  の吸収は、紫外光照射時間に対する吸収強度の変化の測定から、ケテン化合物の分解によって生成する CO に帰属した。この CO の吸収は、5-HQ および 6-HQ のスペクトルにもショルダーとして観測されている。一方、7-HQ から生成したケテン化合物の吸収は、5-ketene よりも約  $4\text{ cm}^{-1}$  低波数側に現れている。また、本討論会要旨 2D02 で示したように、6-ketene は非常に不安定で分解しやすいことがわかっている。そこで、7-HQ のスペクトルの  $2117\text{ cm}^{-1}$  の吸収を、6-ketene ではなく、7-ketene に帰属した。7-HQ の光反応生成物に由来する赤外吸収強度の照射時間に対する変化を Fig. 5 に示す。実線は 7-HQ と 6-HQ の測定データを一緒に最小二乗法解析したときの計算値である。その際に、Fig. 4 で示した 9 個の反応速度定数をパラメーターとした。計算値は 6-HQ および 7-HQ の両方の実験値をよく再現することができた。得られた反応速度定数を比較すると、 $k_5$  は  $k_{3,6HQ}$  と  $k_{3,7HQ}$  に対して、それぞれ 100 倍と 6 倍の値を示し、6-ketene が 5-ketene および 7-ketene に比べて反応性が高いことがわかった。また、 $k_{2,6HQ}$  と  $k_{4,6HQ}$  の比と、 $k_{2,7HQ}$  と  $k_{4,7HQ}$  の比は、それぞれ 5 : 1 と 1.7 : 1 を示し、6-ketene は 5-ketene と 7-ketene よりも生成しにくいこともわかった。これらの結果は、マトリックス単離法を用いても 6-ketene の赤外吸収スペクトルを観測できていない実験結果と一致している。

本研究では、ヒドロキシキノリン類から QO・とケテン化合物が生成する二つの光反応経路が存在することがわかった。これらは異なる二つの電子励起状態を経由して、光反応が進行している可能性が高い。

【文献】 [1] J. Konijnenberg et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 85 (1989) 39. [2] 永井裕子 分子科学討論会 2007, 仙台, 要旨集, 2P107.

[3] J. Spanget-Larssen, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 11253.



**Fig. 5 Absorbance growing upon UV irradiation**