

2D02

低温マトリックス単離赤外分光法による 6-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】6-ヒドロキシキノリン (6-HQ) は、アルコールなどのプロトン性溶媒中で光照射を受けると、水素結合ネットワークを介して、ケト-エノール互変異性が起こることが、蛍光スペクトルの分析から知られている (Fig.1) . 本研究では、低温希ガスマトリックス単離赤外分光法と密度汎関数法の併用解析を行って、生成する未知のラジカル種や不安定分子種などを同定し、希ガス固体中での 6-HQ の光反応機構を詳細に検討した.

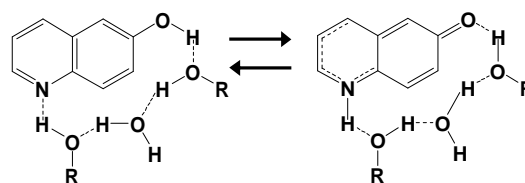


Fig. 1 Tautomerism of 6-HQ [1]

【実験】真空中で加熱によって発生させた 6-HQ 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て、マトリックス単離試料を作成した. 赤外吸収スペクトルは、分解能 0.5 cm⁻¹, 積算回数 64 回で測定した. 光反応を誘起する光源には超高压水銀灯を使用し、照射波長を選択するために光学フィルターを用いた. 出発物質および反応生成物の赤外吸収スペクトルパターンは、量子化学計算(DFT/B3LYP/6-31++G**) で予測した.

【結果および考察】1)生成物の同定: 紫外光照射時間に対するスペクトル変化の測定から、光反応によって少なくとも 2 種類の分子種が生成していることを確認した. そこで、生成する可能性のある分子種についてスペクトルパターンの量子化学計算を行い、生成物の同定を試みた. 紫外光 ($\lambda > 310$ nm) を照射したときの差スペクトルを Fig. 2(a) に示した. Fig. 2(b) には、6-HQ および OH 基の水素原子が脱離した 6-キノリノキシラジカル (6-QO \cdot) の計算スペクトルパターンを、それぞれ下向きと上向きに示した. Fig. 2(a) と 2(b) を比較すると、水素結合ネットワークの存在しないアルゴン固体中では、6-HQ に紫外光を照射するとケト-エノール互変異性化ではなく、6-QO \cdot が生成することを確認できた. また、実測の差スペクトルには、2121 cm⁻¹ にケテン化合物の存在を示す特徴的なピークが観測された.

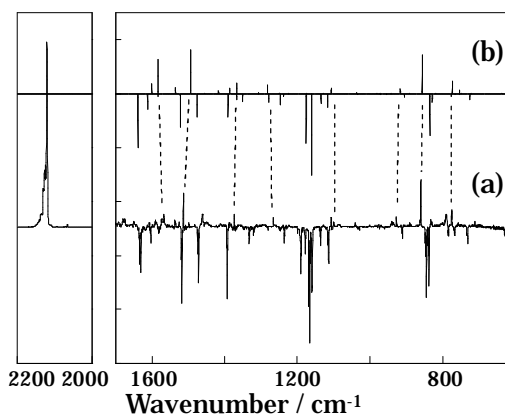


Fig. 2 Experimental and calculated spectra of 6-HQ and 6-QO \cdot

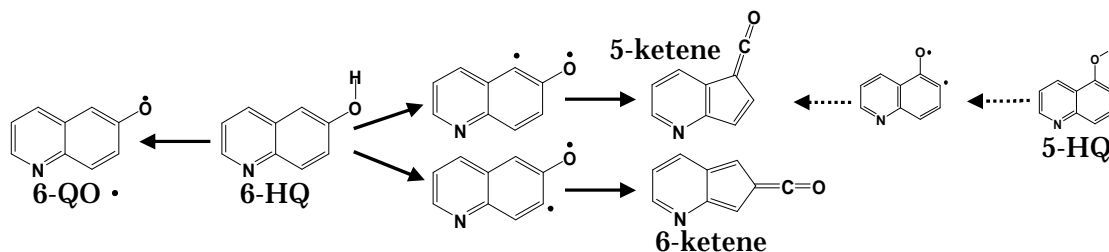


Fig. 3 6-QO \cdot and isomers of ketene produced from 6-HQ

6-HQ から生成するケテン化合物には、Fig. 3 に示す 2 種類の構造 (5-ketene と 6-ketene) が考えられるが、測定した赤外吸収スペクトルの解析だけからその構造を特定することは難しい。一方、5-HQ では、6-HQ と同様の光反応が起こるならば、生成するケテン化合物は 1 種類 (5-ketene) のみであると考えられる。そこで、5-HQ を用いて同様の実験を行い、生成したケテン化合物のスペクトルを 6-HQ のものと比較した (Fig. 4)。両分子から生成したケテン化合物の吸収は、同じ位置に観測されたので、6-HQ の光反応後に現れた 2121 cm^{-1} の吸収を、5-ketene に帰属した。なお、 2131 cm^{-1} のショルダーは、ケテン化合物の分解によって生成した CO の吸収である (本討論会要旨 1P094)。

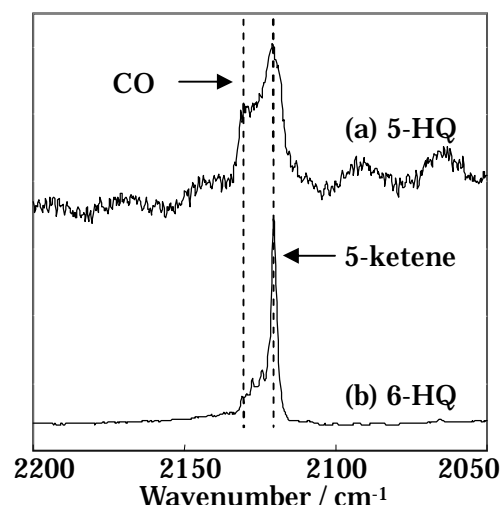


Fig. 4 Infrared spectra of 5-ketene and CO

2) 反応速度定数の決定: 出発物質 (6-HQ) と反応生成物 (6-OQ \cdot , 5-ketene, CO) について、紫外光照射時間に対する赤外吸収強度の変化を測定し、反応速度と反応経路を検討した。一酸化炭素の前駆体として、5-ketene のみを仮定した場合には、測定した赤外吸収強度の変化を再現できなかった。そこで、6-ketene の生成も考え、Fig. 5 に示した 5 つの反応速度定数をパラメーターとして最小二乗法計算を行ったところ、実験結果をよく再現することができた (Fig. 6)。

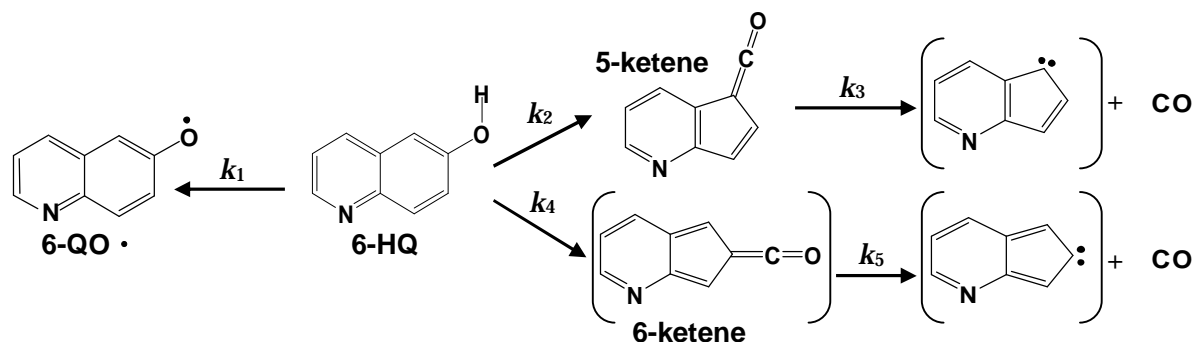


Fig. 5 Photoreaction pathway of 6-HQ in low-temperature argon matrix

得られた反応速度定数を比較すると、 k_2 は k_4 の約 5 倍、 k_5 は k_3 の約 100 倍の値を示した。この結果は、6-ketene が 5-ketene に比べて生成しにくく、分解しやすいことを示している。

本研究では、OH 基の水素原子が脱離して 6-QO \cdot が生成する反応経路と、2 個の水素原子が相互作用をして同時に脱離して、ケテン化合物が生成する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と考えられる。

【文献】 [1] M.S. Mehata, Chem. Phys. Lett., 359 (2002) 314-320.

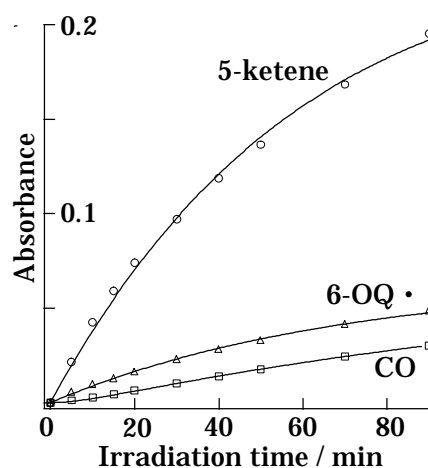


Fig. 6 Absorbance growing upon UV irradiation