

## 4P025

### 低温マトリックス中における 7-ヒドロキシキノリンのプロトン移動反応

(九大院理) ○永井 裕子, 迫田 憲治, 関谷 博

【序論・目的】プロトン移動は基礎的な化学反応のひとつで、水やアンモニアのような極性溶媒分子の素反応としてだけではなく、生体反応においても重要である。7-ヒドロキシキノリン(7HQ)は、複数の分子で形成する環状の水素結合を介した分子間プロトン移動によ

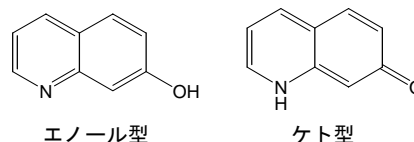


Fig. 1 7-ヒドロキシキノリン

って異性化反応が生じる分子である。Fig. 1 に示す 7HQ のエノール型分子は励起状態プロトン移動 (ESPT) 反応によってケト型へ異性化するが、過去に行われてきた溶液の研究によると ESPT によって生じたケト型分子は短寿命で、速やかにエノール型分子に戻ることが知られている。我々はこれまでに、低温マトリックス中において ESPT の後に生じた 7HQ のケト型分子は蛍光を放出した後に長時間エノール型分子に戻らないことを蛍光分光法によって明らかにした。低温下で生成したケト型分子は室温にするとたちまち消失することから、ケト型分子からエノール型分子への逆プロトン移動が生じていると予測される。本研究では、励起状態および基底状態のプロトン移動ポテンシャルに関する知見を得ることを目的として、液体窒素温度(77K)よりも高い温度で蛍光分光法を適用し、プロトン移動の温度変化について調査した。

【実験】7HQのメチルテトラヒドロフラン溶液 ( $7 \times 10^{-4} \text{M}$ ) を液体窒素用クライオスタット中で冷却し、低温マトリックスを生成させた。温度コントローラーを用いて試料温度を制御し、77Kから 276Kの範囲での蛍光測定を行った。ケト型分子の生成のために超高圧水銀灯(250W)の白色光を色ガラスフィルターを通して紫外光を取り出し、20分間クライオスタット中の試料に照射した。

#### 【結果・考察】

##### ①励起状態プロトン移動 (ESPT)

Fig. 3 は、7HQのエノール型分子を 320nmで励起したときの蛍光スペクトルである。350nmのバンドはエノール型分子の蛍光、510nmのバンドはケト型分子の $S_1$ 状態からの蛍光に帰属した。ケト型分子からの蛍光の観測は、Fig. 2 に示すエノール型分子の二量体からESPT反応(二重プロトン移動)が生じていることを示している。エノール蛍光とケト蛍光の強度比の温度変化を観測した。

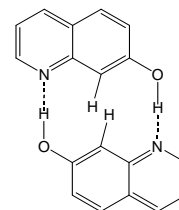


Fig. 2 エノール型二量体

77K から 100K に温度を上げるとケト蛍光の強度がエノール蛍光の強度に比べて強く観測される。この結果は、温度上昇に伴い ESPT 速度が増加していることを示唆している。したがって、ESPT 反応においてはポテンシャル障壁が存在する。さらに温度を上げると ESPT 由来のケト蛍光は次第に弱まり、エノール蛍光が強くなる。180K では、エノール型二量体の会合定数が小さくなるために ESPT が生じる二量体の濃度が著しく減少するためと推察される。また温度が高くなるにしたがってエノール蛍光極大の波長は少しずつ短波長にシフトする。これには ESPT を生じない分子種(例えば単量体)との平衡が関与していると予想される。

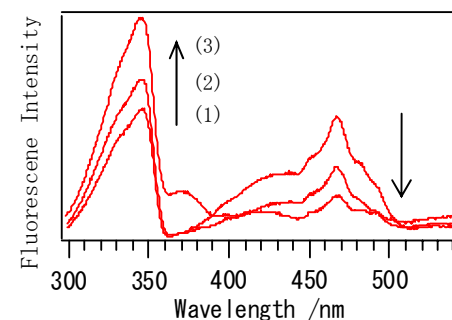
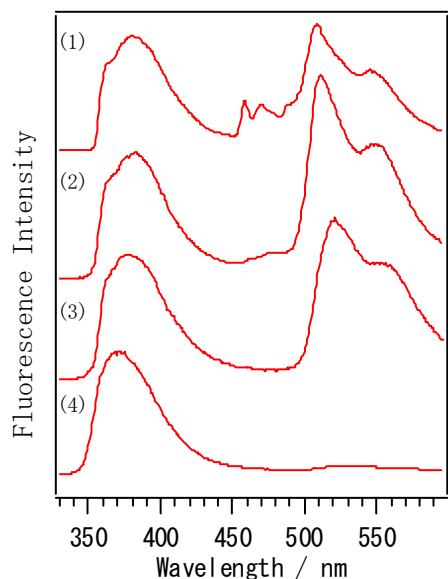


Fig. 3 (左) 励起光波長320nmの蛍光スペクトル

(1)77K, (2)100K, (3)140K, (4)180K

Fig. 4 (上) 検出光波長550nmの蛍光励起スペクトル

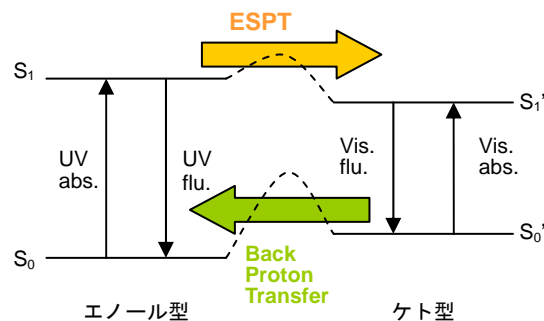
(1)77K, (2)90K, (3)100K

## ②基底状態逆プロトン移動

Fig. 4は77Kの試料に紫外光を照射して生じたケト型分子の蛍光波長(550nm)を検出したときの蛍光励起スペクトルである。図には77Kで光反応させた後の温度変化を示している。350nmのバンドはエノール型分子の吸収で、ESPTが生じていることを示している。470nmのブロードなバンドはケト型分子の吸収であり、ESPTによって生じたケト型分子が基底状態で安定に存在することにより観測される。

77Kから100Kに温度を上げると、ケト型分子の吸収強度が次第に弱まる。これに対してエノール型分子の吸収が強まる。ケト型分子の減少に伴いエノール型分子が増加することから、基底状態の逆プロトン移動にはポテンシャル障壁があり、温度の上昇に伴い、逆プロトン移動速度が増大する。Fig. 3より100K付近で最もESPTが生じやすいことが示唆されるにもかかわらず、ケト型分子は基底状態で安定には存在しないと考えられる。77Kの試料に紫外光を照射したときにケト型分子の可視吸収が強く現われるのに対し、100Kの試料に同じ時間だけ紫外光を照射したときに弱い可視吸収が得られることもこの結論を裏付けている。

以上の結果はScheme 1のように表せる。破線は反応障壁である。プロトン移動反応はしばしばトンネル効果によって障壁を越えずに生じるが、今回の結果からは、その寄与について議論することができない。Fig. 3はエノール型分子の $S_1$ から $S_0$ の紫外蛍光およびケト型分子の $S_1'$ から $S_0'$ の可視蛍光を検出しているのに対し、Fig. 4はエノール型分子の $S_0$ から $S_1$ の紫外吸収およびケト型分子の $S_0'$ から $S_1'$ の可視吸収を検出している。この研究結果は7HQの基底状態における逆プロトン移動反応の実験的な証拠であり、可逆的にプロトン移動が生じる環状二量体



Scheme 1 7HQのプロトン移動

による反応過程を裏付けている。