

# 4P049 孤立気相中における 2 - ヒドロキシキノリンダイマーの 励起状態 2 重プロトン移動反応の分光学的研究

(九大院理) 馬場園 誠, 迫田 憲治, 関谷 博

## 【序論】

励起状態 2 重プロトン移動(ESDPT)反応は、化学だけでなく生物学においても興味のもたれている反応であり、これまでに実験、理論の両面から多くの研究が報告されている。ESDPT 反応は紫外光による核酸塩基の損傷の一因として考えられる。このため、核酸塩基対のモデルとして、二重の水素結合を有するダイマーの ESDPT 反応の研究が行なわれてきた。ESDPT 反応の機構は、励起状態ポテンシャルの形状によって決定されるので、励起状態ポテンシャル曲線の形状の調査は重要である。

本研究では、これまでESDPT反応について調査されていない 2-ヒドロキシキノリン(2HQ)に着目した。2HQは孤立気相中において、keto型およびenol型の2種類の互変異性体が安定に存在することが報告されている。<sup>(1)</sup>このことから、ダイマー(2HQ)<sub>2</sub>では 3 種類の異性体の存在が予測される。これまでの研究から、S<sub>1</sub>状態ではS<sub>0</sub>状態に比べ、水素結合に關与するヘテロ環の窒素原子の求核性および水酸基の求電子性が増大することが知られている。<sup>(2)</sup>このような電子的変化は分子間相互作用を増大させるため、ESDPT反応が生じることが期待される。そこで、本研究では孤立状態における(2HQ)<sub>2</sub>の電子スペクトルを測定することによって、(2HQ)<sub>2</sub>においてESDPT反応が生じるかどうか、ESDPT反応が生じる場合には、どのようなポテンシャル曲面上においてESDPT反応が生じるかについて調査した。

## 【実験】

2HQ固体試料をノズルハウジングに設置し、170 に加熱して蒸発させた。気化した 2HQをヘリウムキャリアガスと混合し、パルスノズルを用いて、減圧された真空槽に噴出させた。超音速ジェット冷却された分子のS<sub>1</sub>-S<sub>0</sub>領域のレーザー誘起蛍光(LIF)励起スペクトルおよび分散蛍光(DF)スペクトルを測定した。

## 【結果および考察】

過去の研究によりketo型およびenol型 2HQのオリジン遷移波数は 29112cm<sup>-1</sup>、31349cm<sup>-1</sup>に観測されている。Fig.1 に 2HQのLIFスペクトルを示す。このスペクトルには、keto型 2HQのオリジンより低波数側に 3 本の強いバンド(A~C)が観測されている。バンドA~Cは過去に報告されている 2HQの共鳴 2 光子イオン化スペク

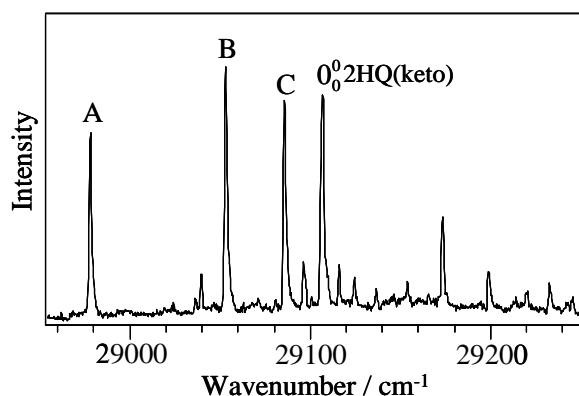


Fig.1 2HQ の LIF スペクトル

トル<sup>(1)</sup>では観測されていないことから、 $(2\text{HQ})_2$ の振電バンドに帰属される。

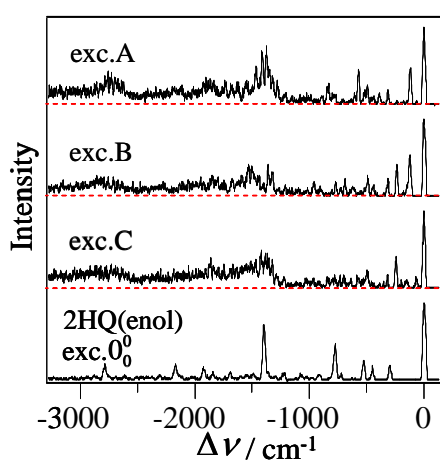


Fig.2  $(2\text{HQ})_2$ のDFスペクトル

Fig.3 には、バンドA、keto型 2HQのオリジンおよびenol型 2HQのオリジンを励起して得られたDFスペクトルを示す。これらのスペクトルのバンド構造を比較すると、シャープなバンド構造はenol部分構造、ブロードなバンド構造はketo部分構造に類似していることから、スペクトルからはenol部分構造が励起された後にESDPT反応を生じていることが示唆される。また、ESDPT反応前の $(2\text{HQ})_2$ にはenol部分構造が含まれていると考えられるので、LIFに観測された $(2\text{HQ})_2$ はketo-enol型、もしくはenol-enol型 $(2\text{HQ})_2$ であると予想される。

以上の結果から、keto-enol型もしくはenol-enol型 $(2\text{HQ})_2$ において、ESDPT反応が生じていることが明らかとなった。また、PT座標に沿ったポテンシャル曲線の形状については、観測された $(2\text{HQ})_2$ がketo-enol型 $(2\text{HQ})_2$ の場合、 $S_0$ 状態で対称二極小型、 $S_1$ 状態で非対称二極小型のポテンシャルとなることが予想されるのに対し、enol-enol型 $(2\text{HQ})_2$ の場合、 $S_0$ 、 $S_1$ 両状態で非対称二極小型ポテンシャルになることが予想される。2つの互変異性体間のオリジンの遷移波数の差は約  $1300\text{cm}^{-1}$ と見積もられる。

Fig.2 にenol型 2HQのオリジンおよびバンドA～Cを励起して得られたDFスペクトルを示す。 $(2\text{HQ})_2$ のスペクトルにおいては励起波数からの波数( $\Delta\nu$ )が $\Delta\nu < -1300\text{cm}^{-1}$ のブロードなバンド構造と $\Delta\nu > -1300\text{cm}^{-1}$ のシャープなバンド構造が観測された。シャープなバンド構造の解析から、バンドA～Cを同一構造のダイマーからの振電バンドに帰属した。ブロードなバンド構造はバンドA～Cいずれを励起して得られたDFスペクトルにおいても観測されるが、keto型及びenol型 2HQのDFスペクトルでは観測されない。よって、このバンドをESDPT反応によって生じた互変異性体からの蛍光に帰属した。

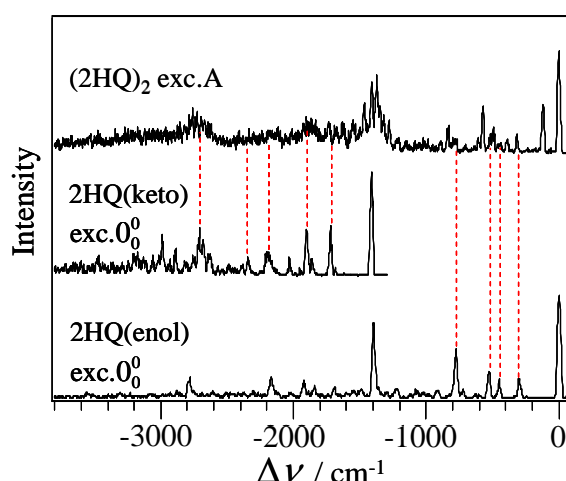


Fig.3  $(2\text{HQ})_2$ およびketo型、enol型 2HQのDFスペクトル ( $2\text{HQ}(\text{keto})$ は $-1300\text{cm}^{-1}$ シフトさせて表示)

(1) M. R. Nimlos, D. F. Kelley, E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6610 (1987).

(2) J. F. Ireland, P. A. H. Wyatt, "Advances in Physical Organic Chemistry Vol.12" ed by V. Gold, Academic Press, London, p131.