1-ヒドロキシ-2(1H)-ピリジンチオンの互変異性 ——りん光発光挙動におよぼす三重項消光剤と 重水素置換の影響——

(1990 年 9 月 19 日 受理)

櫻井 忠光*・菅原 清治・井上 廣保

1-ヒドロキシ-2(1H)-ピリジンチオン (HPT) は, 77 K の剛体ガラス溶媒中励起三重項状態において互変異性化を起こし三重項 2-ピリジンチオール=1-オキシドを生成することが以前の研究において示唆された。しかしながら, チオンとエンチオール両異性体のりん光挙動におよぼす三重項消光剤の影響とこれら二つの異性体の励起三重項状態における相対安定性に関する熱力学的考察は, 以前提案した“励起三重項状態における互変異性平衡”の機構が妥当でないことを示す。一方, 互変異性化の起こりやすさにおよぼす重水素同位体効果と 77 K における二つの異性体の相対りん光強度比におよぼす光照射の効果の解析から, 励起状態のチオン異性体から光化学的にエンチオール異性体が生成する機構の寄与は小さいことが示唆された。また, HPT の UV スペクトルにおよぼす温度効果と重水素同位体効果に加えて, HPT の UV および蛍光スペクトルとエンチオール異性体に対応する構造をもつ 2-エチルチオピリジン=1-オキシドのスペクトルとの比較から, エンチオール異性体のりん光量子収率はチオン異性体のそれと比較してかなり大きくなければならないことがわかった。さらに, このことが UV スペクトルでは検出できないほど少量のエンチオール異性体の基底状態における存在とその量の差が蛍光ではなくりん光発光挙動に顕著に反映する主な原因であると結論された。

1 緒 言

ナノ・ピコ秒時間分解吸収および発光分光光学の分野における最近の進歩は, 基底状態あるいは励起状態におけるプロトン移動をともなった互変異性に関する活発な実験的・理論的研究を可能にした¹⁾。励起一重項状態における互変異性の機構は, 精力的に研究され比較的よく理解されているが, 励起三重項状態における互変異性ならびに励起状態の互変異性において三重項状態の果たす役割に関する研究は, あまり行われていない^{2)~4)}。

著者らは, 最近 1-ヒドロキシ-2(1H)-ピリジンチオン(HPT)

が 77 K の剛体ガラス溶媒中においてそのエンチオール異性体である 2-ピリジンチオール=1-オキシドへ互変異性化を起こすことを報告した (図式 1)²⁾。室温では主にチオン異性体の単量体として存在する HPT⁵⁾ の室温と低温 (100 K) における UV スペクトルにほとんど違いが認められないこと, HPT の類縁体である 1-ヒドロキシ-2-ピリドン(HP) の室温と低温 (77 K) における蛍光スペクトルの解析から, これらの化合物の励起一重項状態における互変異性化の可能性は小さいこと, さらに HPT の二重りん光において短波長側のりん光とその励起スペクトルの挙動が,

Scheme 1

神奈川大学工学部応用化学科, 221 横浜市神奈川区六角橋

- 1) M. A. El-Bayoumi, P. Avouris, W. R. Ware, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2499(1975); H. Shizuka, K. Matsui, Y. Hirata, I. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2243 (1977); P. F. Barbara, P. M. Rentzepis, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2786(1980); P. J. Thistlethwaite, P. J. Corkill, *Chem. Phys. Lett.*, **85**, 317(1982); M. Itoh, T. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4320 (1984); H. Shizuka, M. Machii, Y. Higaki, M. Tanaka, I. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, **89**, 320(1985).
- 2) T. Sakurai, H. Inoue, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 2031.
- 3) C. Merritt, G. W. Scott, A. Gupta, A. Yavrouian, *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 169(1980); M. Noda, N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6790(1983).

- 4) M. Noda, N. Hirota, M. Sumitani, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.*, **89**, 399(1985); A. Mordzinski, K. H. Grellmann, *ibid.*, **90**, 5503(1986).
- 5) K. G. Cunningham, G. T. Newbold, F. S. Spring, J. Stark, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2091; J. N. Gardner, A. R. Katritzky, *ibid.*, **1957**, 4375; R. A. Jones, A. R. Katritzky, *ibid.*, **1960**, 2937; A. R. Katritzky, R. A. Jones, *ibid.*, **1960**, 2947.

エンチオール異性体に対応する構造をもつ 2-エチルチオピリジン=1-オキシド(ETPO) のものに一致することから, HPT の互変異性化はチオン異性体の励起三重項状態から優先して起こると結論した。

以前の研究で遭遇した問題は次の3点であった。(1) もし互変異性化が励起三重項状態から起こっているのであれば, チオン異性体の三重項状態の寿命の間に互変異性平衡は確立されているのか? (2) 以前にエンチオール異性体に対応するりん光励起スペクトルが得られたことから, 光定常状態で分光学的に検出される量のエンチオール異性体が生成すると推論した。しかしながら, エンチオールからチオン異性体への逆プロトン移動が剛体ガラス溶媒中でも速やかに起こることもあり得るので, エンチオール異性体の励起スペクトルの存在は基底状態における互変異性を支持するが, 上記推論が必ずしも妥当とはかぎらないことを示す。(3) HP の室温と低温における蛍光挙動から類推して, HPT の励起一重項状態における互変異性化の可能性は小さいと考え, 以前に議論しなかった。したがって, HPT の励起一重項状態における互変異性化の可能性は依然として残っている。HP と異なり, HPT は無極性と極性のいずれの剛体溶媒中においても互変異性化を起こすので²⁾, 著者らは HPT をモデル化合物として用いて上記三つの問題を解決し, 以前の研究で得られた結果を再検討する目的で, チオンとエンチオール両異性体由来するりん光の消光と互変異性化の起こりやすさにおよぼす重水素同位体効果を研究した。さらに, HPT の低温における全発光スペクトルを測定し, 励起一重項状態における互変異性化の可能性について調べた。その結果, 77 K の剛体ガラス溶媒中において観測された HPT の二重りん光は, 以前提案した“励起三重項状態における互変異性平衡”²⁾ではなく, “基底状態における互変異性平衡”の機構を用いて説明するのが妥当であることが示されたのでここに報告する。

2 実験

HPT と ETPO は以前用いた方法²⁾にしたがって合成し, 精製した。重水 (99.75 atom%), メタノール-*d* (99.5 atom%), およびエタノール-*d* (99.5 atom%) は, 市販品(和光純薬工業社製)をそのまま使用した。HPT の *N*-ヒドロキシ水素原子を重水素で置換した HPT-*d* は, HPT を重水-エタノール-*d* から再結晶(2回)し合成した。合成した HPT-*d* は真空乾燥した後, 五酸化リン上に保存した。¹H-NMR スペクトルの測定から, HPT-*d* の重水素含有率は 95% 以上であることがわかった。発光スペクトル測定に使用した溶媒および三重項消光剤として用いた *trans*-スチルベン, 2,4-ヘキサジエン-1-オール, そしてナフタレンは, 通常の方法にしたがって注意深く精製した。

UV スペクトルは, 島津製作所製 UV-210 A 型分光光度計を用い, りん光スペクトルはりん光測定用付属装置をとりつけた島津製作所製 RF-500 型分光蛍光光度計を用いて記録した。77 K の剛体ガラス溶媒中では溶存酸素は基質のりん光強度にはほとんど影響をおよぼさなかったため, 低温りん光スペクトル測定に使用した溶媒は脱酸素を行わずそのまま用いた。77 K での全発光スペクトルは, 回転セクターをとり外したことを除けばりん光スペクトルと同様にして測定した。低温発光スペクトルの測定には, 内径 3.5 mm の石英ガラス製チューブセルを使用した。

3 結果と考察

3.1 三重項消光剤による HPT のりん光消光

HPT は, 77 K, アルコール(メタノール:エタノール=1:1 v/v) およびブチロニトリル中励起波長に依存して 430 と 500 nm 付近に二重りん光を示すが, メチルシクロヘキサン中では励起波長に依存せず短波長側(427 nm)のりん光のみが観測される。以前の研究²⁾において, HPT は基底状態において主にチオン体として存在し, 短波長側と長波長側のりん光はそれぞれエンチオールとチオン体由来することが示された。これら二つのりん光の発光極大の位置から, エンチオールとチオン体の三重項励起エネルギー(E_T)はそれぞれほぼ 280 と 240 kJ·mol⁻¹ と見積もることができる。もし励起三重項状態において両異性体間に平衡が成立しているのであれば, 二つの異性体の E_T の間に位置する三重項状態をもつ消光剤によって短波長側と長波長側の二つのりん光はほぼ同程度消光されるであろうと予想される。このことを確かめる目的で, 2,4-ヘキサジエン-1-オール(一重項励起エネルギー, $E_S > 323$; $E_T = 251$ kJ·mol⁻¹)⁶⁾ とナフタレン($E_S = 406$; $E_T = 255$ kJ·mol⁻¹)⁶⁾ を消光剤として用いた。二つの異性体の E_T より下に位置する三重項状態をもつ *trans*-スチルベン($E_S = 394$; $E_T < 209$ kJ·mol⁻¹)⁶⁾ による消光実験も合わせて行った。図1に示したように, 2,4-ヘキサジエン-1-オールはチオン体由来するりん光を消光しないが, エンチオール体からのりん光はこの消光剤によって消光される。高濃度(0.1 mol·dm⁻³)の消光剤が存在してもチオンりん光強度は変わらないことから, エンチオール三重項からのエネルギー移動によって生成した三重項消光剤からチオン体への三重項-三重項エネルギー移動はほとんど無視できるものと考えられる。一方, ナフタレンは使用した濃度範囲で 320 nm より短波長の光を吸収するので, アルコール溶媒中においてエンチオールりん光の消光実験を行うことは不可能であった。幸運にもメチルシクロヘキサン中では短波長側のりん光のみ

Fig. 1 Stern-Volmer plots for the quenching of the thione (○)- and enethiol (●)-isomer phosphorescences by 2,4-hexadien-1-ol in MeOH-EtOH (1:1 v/v) at 77 K

I and I_0 refer to the phosphorescence intensity with and without the quencher, respectively

Excitation wavelength=(○) 350 nm, (●) 295 nm
HPT concentration = 4.0×10^{-4} M (1 M = 1 mol·dm⁻³)

6) S. L. Murov, "Handbook of Photochemistry", Marcel Dekker, New York, NY (1973), p. 3.

Fig. 2 Stern-Volmer plots for the quenching of the thione (○)- and enethiol (●)-isomer phosphorescences by naphthalene in MeOH-EtOH (1:1 v/v) (○) and in methylcyclohexane (●) at 77 K

Excitation wavelength=(○) 350 nm, (●) 340 nm
HPT concentration= 4.0×10^{-4} M in both solvents

が観測されるので、励起波長をナフタレンの吸収が無視できる波長域 (340 nm) に移すことによりこのりん光発光のナフタレンによる消光実験を行うことができた。得られた結果を図2に示す。2,4-ヘキサジエン-1-オールの場合と比較して幾分消光効率は悪いが、同様の結果が得られた。さらに、図3から明らかなように、チオン体の E_T より小さい E_T をもつ *trans*-スチルベンを消光剤として用いると、チオリん光は確かに消光される。77 K の剛体ガラス溶媒中において比較的低濃度の消光剤と HPT 間で三重項-三重項エネルギー移動が観測される事実は、両分子間に弱い会合性の相互作用が働いており、77 K までの冷却過程である程度会合体が生成し、その結果エネルギー移動が起こりやすくなっていることを示唆する。一方、電子移動による消光が優先して起こっているのであれば、消光剤の E_T の大きさに依存せずエンチオール、チオン両異性体のりん光はともに消光されると考えられるので、電子移動による消光の可能性は否定できないが小さいものと想像される。HPT, ETPO と用いた消光剤の UV スペクトルの比較から、チオン、エンチオール両異性体の E_S は消光剤のものより小さいことが示されたので、これら二つの異性体から消光剤への一重項-一重項エネルギー移動は無視できるものと推測される。したがって、チオンとエンチオール体の E_T の間に位置する E_T をもつ消光剤を使用するとエンチオールりん光は消光されるが、チオリん光は事実上影響を受けないという結果は、図式2に示した励起三重項状態におけるチオン、エンチオール両異性体間の平衡のみならず部分的な平衡さえも存在していないことを示す。このことは、三重項チオン ($E_T \approx 240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) から三重項エンチオール ($E_T \approx 280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) への互変異性化が吸熱過程であることから判断して妥当である。

3.2 HPT のりん光挙動におよぼす重水素同位体効果

第2の互変異性化の機構として、励起された HPT 分子の失活過程と競争して起こるプロトン移動反応を提案したい。もしこの機構にしたがって互変異性化が起こっており、両異性体の励起状態からの失活過程が HPT の *N*-ヒドロキシ水素原子の重水素置換による影響をほとんど受けないか、あるいはうけたとしても同程度であれば、この重水素置換によりプロトン移動は起こりにくくなるのでエンチオールのチオンりん光に対する相対強度比は小

Fig. 3 Stern-Volmer plot for the quenching of the thione isomer phosphorescence by *trans*-stilbene in MeOH-EtOH (1:1 v/v) at 77 K

Excitation wavelength=350 nm
HPT concentration= 4.0×10^{-4} M

Scheme 2

Fig. 4 Phosphorescence spectra of HPT (1) in MeOH-EtOH (1:1 v/v) and HPT-d (2) in MeOD-EtOD (1:1 v/v) at 77 K

Excitation wavelength=(1), (2) 295 nm
HPT and HPT-d concentrations= 4.0×10^{-4} M

さくなるであろうと予想される。図4に HPT のアルコール中と HPT-d の重水素化したアルコール中におけるりん光スペクトルを示す。明らかに重水素置換によってエンチオール体のりん光強度はいちじるしく減少し、それにとまってチオン体のりん光強

Fig. 5 Phosphorescence excitation spectra of HPT (1) in MeOH-EtOH (1:1 v/v) and HPT-d (2) in MeOD-EtOD (1:1 v/v) at 77 K

Emission wavelength monitored=(1) 430 nm ; (2) 500 nm

度は顕著に増大しているので、重水素置換はエンチオール体への互変異性化を抑えることが理解できる。一方、図4と図5から明らかにようにりん光スペクトルに加えてりん光励起スペクトルもその形状、ピークの位置ともに重水素置換の影響をほとんど受けていない。ブチロニトリル中においてもアルコール中ほど顕著ではないが、重水素置換によりエンチオールのチオンりん光に対する相対強度比は減少していることが図6と図7からわかる。有機溶媒中の水を完全に除去することは極めて困難であることを考慮すれば、ブチロニトリル中に微量存在する水が HPT-d の重水素含有率を低下させ、観測される同位体効果を弱めているものかもしれない。興味深いことに、メチルシクロヘキサン中において重水素置換によりエンチオール体由来するりん光強度は多少低下したが、チオンりん光は観測されなかった。この結果は、無極性溶媒中におけるエンチオールりん光の量子収率がチオンりん光のそれと比較してかなり大きいことを示唆する。HPT は、無極性溶媒中において単量体として分子内で強く水素結合していることが知られているので⁵⁾、この分子内水素結合がエンチオール体のりん光量子収率を大きくしているものと推測される。

チオンとエンチオール両異性体に対応するりん光励起スペクトルが得られたことに加えて HPT のりん光発光挙動によぼす重水素同位体効果の結果は、図式3に示した異性化の機構と矛盾しない。もしエンチオール体が 77 K の低温で光化学的に生成し、逆プロトン移動によるチオン体の生成速度が励起状態からのエンチオール体の生成速度にくらべてかなり遅ければ、 β -thioxo-ketones の場合⁷⁾と同様このエンチオール体を分光学的に検出することが可能になるばかりでなく、励起光の照射時間に比例してエンチオールのチオンりん光に対する相対強度比は増加しなければならない。後者の仮定は、エンチオール体に対応するりん光励起スペクトルが得られたことから判断して妥当と思われる。しかしながら、HPT と ETPO の UV スペクトルの比較からエンチ

Fig. 6 Phosphorescence spectra of HPT (1), (2) and HPT-d (3), (4) in butyronitrile at 77 K

Excitation wavelength=(1), (3) 294 nm ; (2), (4) 332 nm

HPT and HPT-d concentrations= 4.0×10^{-4} M

Fig. 7 Phosphorescence excitation spectra of HPT (1), (2) and HPT-d (3), (4) in butyronitrile at 77 K

Emission wavelength monitored=(1), (3) 425 nm ; (2), (4) 500 nm

Scheme 3

7) L. Carlsen, F. Duus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1979, 1532.

オール体はチオン体の吸収の影響を強くうけるであろうと予想されたので、エンチオール体の 77 K における分光学的検出は試みなかった。さらに、アルコール剛体溶媒中二つの異性体の相対りん光強度比が、励起光 (295 nm と 350 nm) の照射時間に関係なくほとんど一定であった。この結果は、図式 3 に示した励起された HPT 分子の失活過程と競争して起こる互変異性化の機構と一致しない。したがって、励起状態のチオン体からエンチオール体が光化学的に生成する機構は、二つの異性体の相対りん光強度比におよぼす重水素同位体効果を合理的に説明できるが、光照射の効果を説明するのが困難であることから、この機構が働いているとしてもその寄与は小さいものと考えられる。

3.3 HPT の全発光スペクトルと互変異性化の機構

最近、Herbich と Grabowski は⁸⁾ HP と HPT の互変異性平衡に対して Förster 型の熱力学的サイクルを適用することによって、著者らが以前提出したこれらの化合物の二重りん光の解釈²⁾に異議を唱えた。HPT のりん光挙動におよぼす三重項消光剤の影響は、最初に提案した“励起三重項状態における互変異性平衡”の機構が妥当でないことを示す。さらに、二つの互変異性体の相対りん光強度比におよぼす光照射の効果から、HPT の互変異性においてエンチオール体が励起状態のチオン体から光化学的に生成する機構が主たる役割を果たすとは考えられない。したがって、著者らは第 3 の互変異性化の機構として、図式 4 に示した基底状態における互変異性平衡について議論しなければならない。

HPT の IR および UV スペクトルの測定から、この化合物は基底状態において主としてチオン単量体として存在することが報告されている⁸⁾。エンチオール体の存在を支持する分光学的証拠は、これまでにまったく得られていない。HPT と ETPO の室温における UV スペクトルの比較と HPT の室温と低温 (100 K) における UV スペクトルの比較から²⁾、分光光度法で検出し得る量のエンチオール体は存在しないことがわかる。チオンとエンチオールの二つの異性体に対応するりん光励起スペクトルが観測される事実は、基底状態においてこれら二つの異性体が存在していることを強く示唆する。したがって、図式 4 に示した互変異性化反応の平衡定数は 1 よりかなり小さいと考えざるをえない。それにもかかわらず、エンチオール体のチオン体に対する相対りん光強度比が調べた溶媒中で 5~8 になること、さらにメチルシクロヘキサン中でエンチオールりん光のみが得られることは²⁾、明らかにエンチオール体のりん光量子収率がチオン体のそれと比較して、特にメチルシクロヘキサン中において、かなり大きいことを示す。このりん光量子収率の大きな差異が、短波長 (295 nm 付近) 励起ではエンチオールりん光のみが得られ、チオンりん光は強いエンチオールりん光に隠されてしまい事実上観測されない原因となっているのであろう。

励起一重項状態が励起三重項状態の前駆体であることを考慮すれば、基底状態における互変異性平衡は当然 HPT の蛍光挙動に反映しなければならない。このことを確かめる目的で、HPT の蛍光スペクトルを測定した。室温では HPT の二量体反応が励起一重項状態から高い量子収率 (0.6~0.8) で進行し、事実上蛍光は観測されない⁹⁾、この二量体反応を抑える目的で 77 K の剛体ガラス溶媒中で HPT の全発光 (図 8) とその励起スペクトル

Fig. 8 Total emission spectra of HPT (1), (2) in MeOH-EtOH (1 : 1 v/v) and (3) in methylcyclohexane and of ETPO (4) in MeOH-EtOH (1 : 1 v/v) at 77 K

Excitation wavelength=(1) 293 nm, (2) 350 nm, (3) 370 nm, and (4) 320 nm

HPT and ETPO concentrations= 4.0×10^{-4} M

Fig. 9 Total-emission excitation spectra of HPT (1), (2) in MeOH-EtOH (1 : 1 v/v) and (3) in methylcyclohexane and of ETPO (4) in MeOH-EtOH (1 : 1 v/v) at 77 K

Emission wavelength monitored=(1) 429 nm, (2) 501 nm, (3) 507 nm, and (4) 370 nm

ル (図 9) を測定した。HPT は、アルコール中 429 と 501 nm に二つの発光を与える。429 nm 帯は、その発光極大、スペクトルの形状、および励起スペクトルがエンチオール体のりん光のものに一致することから、エンチオール体由来するりん光に帰属できる。一方、501 nm 帯はその発光極大と励起スペクトル (HPT の第一吸収帯に一致、図 9) がチオン体のりん光のものに一致するが、スペクトルの形状は明らかに異なっている。メチルシクロヘキサン中においても 427 nm のりん光帯に加えて、この 501 nm 帯に酷似した帯が 507 nm に観測された。りん光測定条件下

8) J. Herbich, Z. R. Grabowski, *J. Mol. Struct.*, **142**, 163(1986).

9) 櫻井忠光, 足立信広, 井上廣保, 日化, 1988, 831.

ではどの励起波長でも 427 nm 帯のみが得られ、500 nm 付近に発光が認められない事実は、507 nm 帯のみならずアルコール溶媒中で得られた 501 nm 帯もチオン体の蛍光に帰属できることを支持する。アルコール溶媒中 77 K におけるチオンりん光の寿命を測定する実験において、全発光強度の約 15% がりん光成分で残り約 85% (シャッターを閉じると同時に減衰する) が蛍光成分であることがわかった。エンチオール体に対応する構造をもつ ETPO のりん光は、430 nm 付近に発光極大を示すので図 8 に示した 370 nm 帯は ETPO の蛍光に帰属するのが妥当と思われる。このことから、エンチオール体の蛍光は 370 nm 付近に観測されるであろうと予想されるが、図 8 から明らかなようにアルコールとメチルシクロヘキサンのいずれの溶媒中においてもそのような蛍光は認められなかった。エンチオール体のりん光量子収率とは対照的に、この異性体の蛍光量子収率がチオン体のそれと比較してそれほど大きくないため、エンチオール蛍光帯は強いエンチオールりん光帯に隠されているものと推測される。このように両異性体の発光量子収率の大きな違いは、基底状態において一方の異性体の方に平衡がかたよっている互変異性平衡が蛍光ではなくりん光挙動に顕著に反映する主な原因になっているものと考えられる。

一般に、ある原子と水素原子間の結合は、その水素を重水素で置換すると零点振動エネルギーが低下するため強くなるが、零点振動エネルギーが低下する割合は、O-H 結合の方が S-H 結合より大きくなることが知られている¹⁰⁾。したがって、図式 4 に示した互変異性平衡は HPT の *N*-ヒドロキシル水素原子の重水素置

Scheme 4

換によりチオン体側へ移動するであろうと予想される。得られた HPT-*d* のりん光挙動はこの予想と一致するので、HPT の二重りん光におよぼす重水素同位体効果は基底状態における互変異性平衡におよぼす同位体効果を用いて定性的に説明できる。用いたいずれの溶媒中においても室温で測定した HPT と HPT-*d* の UV スペクトルにほとんど差異が認められないことは、UV スペクトルに反映されないエンチオール体の存在量の差が、エンチオール体のチオン体に対する相対りん光強度比を決定する上で重要な役割を果たすことを示唆する。

- 10) R. P. Bell, "The Proton in Chemistry", 2nd ed, Cornell University Press, Ithaca, New York (1973), Chap. 11.

Tautomerism of 1-Hydroxy-2(1*H*)-pyridinethione—Effects of Triplet Quenchers and Deuterium Substitution on the Phosphorescence Behavior—

Tadamitsu SAKURAI*, Seizi SUGAWARA and Hiroyasu INOUE

Department of Applied Chemistry, Faculty of Technology, Kanagawa University; Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221 Japan

In order to clarify the mechanism of tautomerization of 1-hydroxy-2(1*H*)-pyridinethione (HPT) giving 1-pyridinethiol 1-oxide, we investigated the effects of triplet quenchers and deuterium substitution on the phosphorescence behavior of a tautomeric HPT molecule at 77 K. The finding that both 2,4-hexadien-1-ol and naphthalene quench the phosphorescence of enethiol isomer while the thione isomer phosphorescence is not affected by these quenchers (Figs. 1 and 2) demonstrates that the tautomeric equilibrium between the thione and enethiol isomers cannot be established during the triplet-state lifetime of the thione isomer. This finding coupled with a consideration of the relative triplet-state energy of both tautomers makes the tautomerization in the excited triplet state (Scheme 2), proposed in our previous study (Ref. 2), less likely. Deuterium substitution of the *N*-hydroxyl hydrogen in HPT suppresses the tautomerization to the enethiol isomer (Figs. 4 and 5), whereas this substitution affects the UV spectrum of HPT to a negligible extent. Although this observation is consistent with the mechanism in which the ground-state enethiol isomer is generated photochemically from the thione isomer in excited states (Scheme 3), it is difficult for this mechanism to explain the effect of photoirradiation on the phosphorescence intensity ratio of two tautomers. From both an analysis of temperature and deuterium isotope effects on the UV spectrum of HPT and a comparison of the UV and fluorescence spectra of HPT

with those of 2-ethylthiopyridine 1-oxide, it was found that the phosphorescence quantum yield of enethiol isomer should be much larger than that of thione isomer, and thus that the ground-state tautomeric equilibrium (Scheme 4), which lies practically completely in favor of the thione isomer, is reflected much more remarkably in the phosphorescence behavior than in the fluorescence behavior.