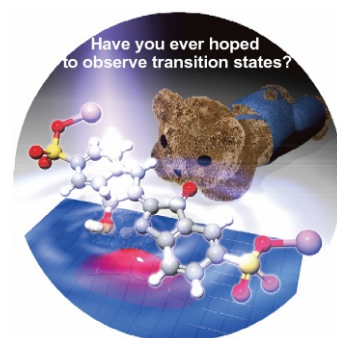


研究報告書

研究課題名：「超高速分光による熱反応過程の直接観測と機構解明」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研究者：岩倉 いずみ



1, 研究のねらい

遷移状態を“みたい”と思いませんか？

高速ストロボを用いた連続写真を低速再生するように、化学反応に伴い結合が解離したり生成したりする瞬間を“みる”ことは、化学者の夢であった。化学反応過程をみようとする“高速化学反応研究”の世界では、マイクロ秒(10^{-6} 秒)閃光パルスを用いたポンプ・プローブ測定研究が1949年に報告されてから、わずか40年あまりでフェムト秒(10^{-15} 秒)領域の高速計測にまで発展した。マイクロ秒領域の研究で1967年にPorterらが、フェムト秒領域の研究で1999年にZewailが、ノーベル賞を受賞した。その後、2002年には小林らが可視・極限的超短パルス光(5-fs パルス)を開発し、分子振動周期よりも十分に短いパルス光を用いることで、振動周波数の瞬時計測が可能になった。同時に、光反応に伴う分子構造変化も解析可能になったが、フェムト秒振動実時間光計測を熱反応過程の計測へ応用することは未開拓領域として残されていた。

熱反応過程の計測研究としては、既に、ピコ秒からマイクロ秒領域の時間分解分光測定が実現している。具体的には、「温度ジャンプ法」などを用いて、光エネルギーを熱エネルギーに変換することで、熱反応過程を計測している。しかしながら、熱反応過程の計測に振動実時間光計測法を応用するうえでは、数十～数百フェムト秒以内に光を用いて熱反応を誘起する必要がある。そこで、本研究においては、エネルギー変換を必要としない、極限的超短パルス光を用いる熱反応の直接誘起手法を開発し、熱反応過程を直接“みる”ことで反応機構を解明することを目的として、研究を行った。

2, 研究成果

極限的超短パルスを用いる熱反応の直接誘起手法

有機化合物の多くは紫外部に吸収を有しており、525-725 nm に広がった可視・極限的超短パルス光を照射しても電子状態の一光子励起は起こらない。そのため、誘導ラマン過程により電子基底状態において、分子振動が励起される可能性が高い。この可視光パルスは 5200 cm^{-1} のバンド幅を有しており、7500 K の熱励起と同程度の振動準位まで、ラマン活性である分子振動を励起することが可能である。励起された振動は熱励起程度の大きな振幅を有するが、その他の振動は室温中での振幅程度のままである。このような分子振動の直接的な励起や、数百フェムト秒での他の分子振動への移動等により、反応に関与する分子振動が励起される。その結果、光照射により電子状態が励起されることで誘起される光反応とは異なる、「電子基底状態における反応」が誘起されると期待できる。以下、その結果に関して、報告する。

(1) 熱クライゼン転位反応機構の解析～アリルビニルエーテル

アリルアリールエーテルの[3,3]-シグマトロピー転位が、1912年にClaisenにより報告されて以来、様々な反応が開発されてきた。1938年にはアリルビニルエーテルを加熱するとアリルアセトアルデヒドが生成することが報告された。[3,3]-シグマトロピー転位はフロンティア軌道論とWoodward-Hoffmann 則により、スプラ-スプラ型6員環遷移状態を経由して進行すると考えられ、熱に対しては対称許容であるが、光に対しては対称禁制な反応である。この反応機構は、理論計算や反応速度論的同位体効果に基づき、反応が協奏的 (Aromatic: 図2 黄点線) に進行する機構、段階的に進行し、C-C 結合が先に生成する機構 (1,4-Diyl: 図2 青点線)、C-O 結合が先に開裂する機構 (Bis-Allyl: 図2 緑点線)、3種類の仮説が提唱されてきたが、詳細は不明であった。そこで、可視 5-fs パルス光を用いてクライゼン転位反応に伴う分子振動の瞬時周波数を計測することで、転位に伴い変化する分子構造を直接観測し、反応機構を解明することを試みた。

反応開始直後、900 cm^{-1} に現れるエーテル部位の COC 対称伸縮振動 ($\nu_{\text{SC-O-C}}$) と、1500 cm^{-1} に現れるメチレン部位の変角振動 (δ_{CH_2}) が800 fs後に消滅することから、C-O 結合が開裂もしくは弱まったと考えられる。この C-O 結合の変化は、炭素炭素二重結合伸縮振動 ($\nu_{\text{C=C}}$) の変化からも示唆され、励起直後には1650 cm^{-1} に現れる $\nu_{\text{C=C}}$ は、500～800 fs 後にかけて、1690 cm^{-1} へ高波数シフトする成分と、1570 cm^{-1} へ低波数シフトする成分とに分かれる。これは、C-O 結合長が伸びることにより、アリル部位からビニル部位に電子が流れ込み、ビニル部位では電子密度が高くなり $\nu_{\text{C=C}}$ が高波数シフトするのに対し、アリル部位では逆に電子密度が低くなり $\nu_{\text{C=C}}$ が低波数シフトするためである。次に1200～1500 fs 後にかけて、ビニル部位からアリル部位に電子が流れ込み弱い C-C 結合が生成することで、ビニル部位では電子密度が低くなり $\nu_{\text{C=C}}$ が低波数シフトするのに対しアリル部位では電子密度が高くなり $\nu_{\text{C=C}}$ が高波数シフトする。反応開始1500 fs 後には、これらのC=C 結合は等価になり、1580 cm^{-1} に新たなピークを与える。この1580 cm^{-1} のピークは、ベンゼンに代表される芳香属性を有するC=C 結合の伸縮振動に相当することから、弱いC-C 結合の生成に伴い、芳香族性を有する6員環構造を形成していることが示唆される。その後、C-O 結合開裂とC-C 結合生成が同時に進行することでアリルアセトアルデヒドが生成する (図1)。

以上、可視・極限的超短パルス光を用いてクライゼン転位反応過程を“みた”結果、従来の仮説とは異なり、3段階反応 (図2 赤線) を経由することが明らかになった。

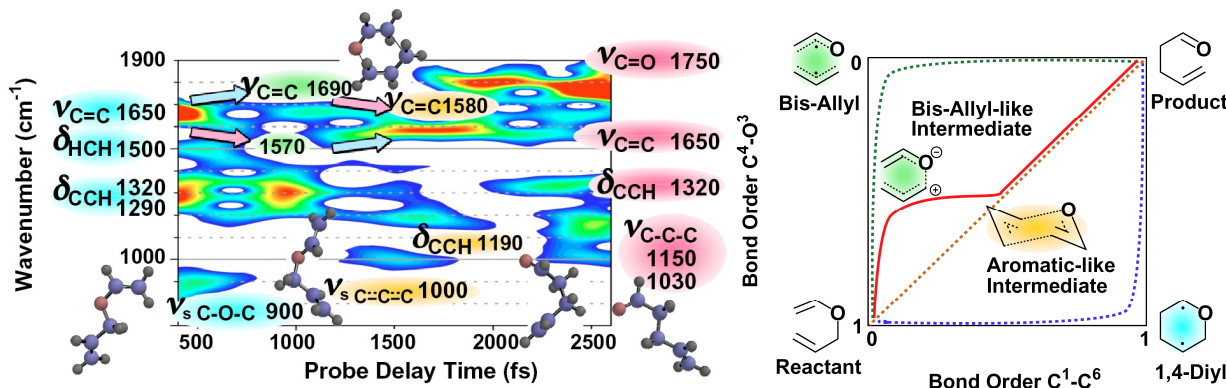


図1. 熱クライゼン転位過程(AVE)の直接観測 図2. クライゼン転位反応機構

(2) 光クライゼン転位反応と熱クライゼン転位反応の選択的な誘起

～アリルフェニルエーテル

次に、光クライゼン転位（電子励起状態におけるラジカル反応）と熱クライゼン転位反応（電子基底状態における[3,3]-シグマトロピー転位）が報告されている、アリルフェニルエーテルに着目した。アリルフェニルエーテルに紫外光を照射すると、ラジカル活性種を經由して、フェノール、オルト置換フェノール、パラ置換フェノールが生成する。一方、加熱するとケト体の生成に続くケトエノール互変異性により、オルト置換フェノールが生成する。そこで、紫外・極限的超短パルス光（360~440 nm）と可視・極限的超短パルス光（525~725 nm）を用いて、紫外部（400 nm 以下）に吸収を有するアリルフェニルエーテルの光クライゼン転位と熱クライゼン転位を選択的に誘起することを試みた（図3）。

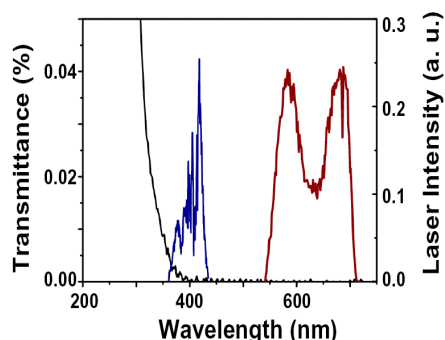


図3. レーザースペクトル

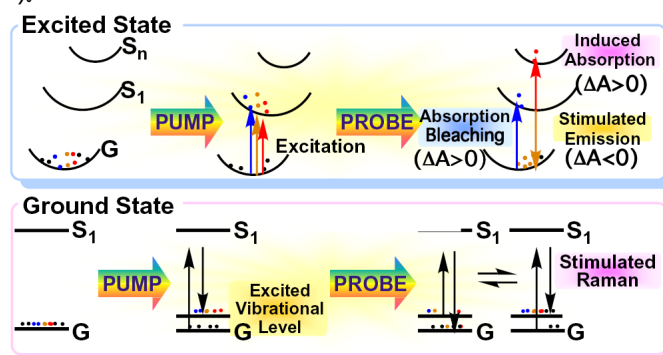


図4. ポンプ・プローブ測定の様式図

紫外パルスを用いた光計測結果を図5に示す。光照射直後に 1000 cm^{-1} に現れる、最も信号強度の強いフェニル部位の対称伸縮振動 (ν_{SPh}) は、フェノキシラジカル生成に伴い、 800 cm^{-1} に低波数シフトする成分と、 1000 cm^{-1} に保持される成分とに分かれる。また、 1080 cm^{-1} に現れるエーテル部位の COC 対称伸縮振動 ($\nu_{\text{SC-O-C}}$) は、C-O・基生成にともない徐々に高波数シフトし、 2000 fs 後には 1480 cm^{-1} に新たなピークを与える。一方、 1670 cm^{-1} に現れるアリル部位の炭素炭素二重結合伸縮振動 ($\nu_{\text{C=C}}$) は、アリルラジカルの生成にともない、 1500 fs 後には消滅し、あらたに 1510 cm^{-1} に C-C 伸縮振動が現れた。これらの結果は、紫外パルス照射後、約 $1.8\sim 2.0\text{ ps}$ でラジカル活性種が生成していることを示しており、極限的超短パルスを用いた場合にも、試料の電子遷移による吸収波長領域がレーザースペクトル領域と重なる場合には、従来通り、電子励起状態における光反応（光クライゼン転位）が進行することを確認することができた。

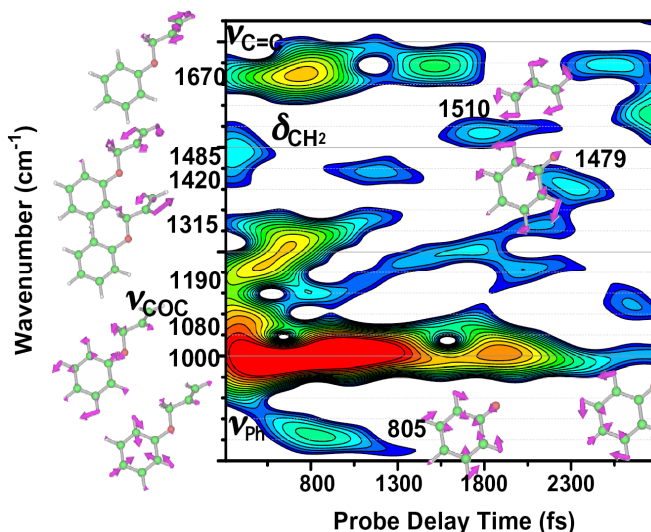


図5. 光クライゼン転位過程(APE)の直接観測

一方、可視光パルスを用いた光計測では、図6に示す結果が得られた。反応開始直後に計測されたアリルフェニルエーテルの分子振動のなかで、 1000 cm^{-1} に現れる ν_{SPh} 、 1030 cm^{-1} に現れる $\nu_{\text{C-O-C}}$ 、 1230 cm^{-1} と 1420 cm^{-1} に現れる δ_{CH_2} が700 fs後に消滅することから、最初にC-O結合が弱まったと考えられる。次に500～750 fs後にかけて、励起直後には 1595 cm^{-1} に現れるベンゼン環の $\nu_{\text{C=C}}$ が 1500 cm^{-1} へ低波数シフトすることと、 1650 cm^{-1} に現れるアリル部位の $\nu_{\text{C=C}}$ が 1580 cm^{-1} へ低波数シフトすることから、芳香族性を有する6員環構造の形成が示唆される。さらに、励起1000 fs後に、 1750 cm^{-1} に $\nu_{\text{C=O}}$ に対応する新たなピークが現れることからケト体の生成が示される。生成したケト体は不安定であり、ケト-エノール互変異性によりオルトフェニルフェノールに変換されるため、2000 fs後には $\nu_{\text{C=O}}$ は消滅する。これらの結果は、電子基底状態における[3,3]-シグマトロピー転位反応が進行していることを示している。このように、電子状態を励起する最低遷移エネルギーよりも低い光子エネルギーの極限的超短パルス光を用いれば、誘導ラマン過程により分子振動を励起することで、「電子基底状態における反応」(熱クライゼン転位)を誘起できることが確認できた。

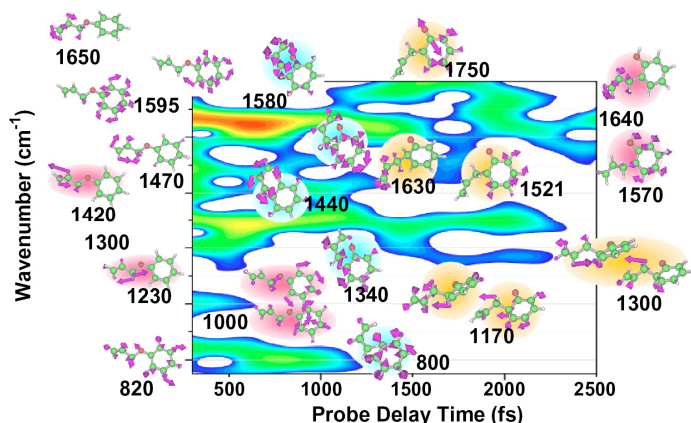


図6.熱クライゼン転位過程(APE)の直接観測

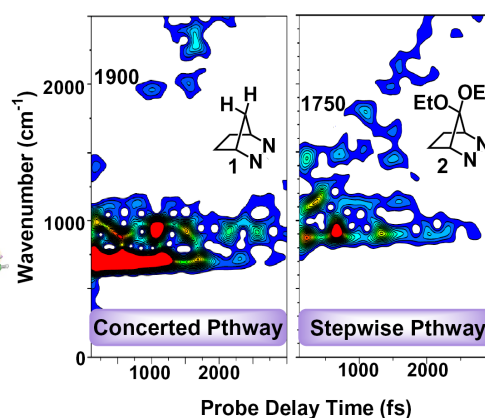


図7.脱窒素反応過程の直接観測

(4) 脱窒素反応の機構解析

さらに、この手法を用いて、アゾアルカンの脱窒素反応過程の光計測を試みた。今回測定に用いた2,3-ジアザピシクロ[2.2.1]ペプテン(DBH)1およびC⁷位にOEt基を置換したDBH誘導体2はアゾ基由来の吸収帯(350 nm)より短波長側に吸収を有しており、可視光パルスを用いても紫外光パルスを用いても電子状態を励起することは不可能であるため、電子基底状態の反応が誘起できると考えた。その結果、可視光パルスと紫外光パルスのどちらを用いても、DBH1では反応開始1000 fs後に 1950 cm^{-1} にNN伸縮振動が、DBH誘導体2では反応開始1000 fs後に 1750 cm^{-1} にNN伸縮振動が現われた(図7)。これらの結果はDBH1では脱窒素反応が協奏的に進行するのに対し、DBH誘導体2では脱窒素反応が段階的に進行していることを示しており、C⁷位の置換基により反応機構が異なることが確認できた。また、電子状態を励起する最低遷移エネルギーよりも低い光子エネルギーの極限的超短パルス光を用いれば、用いる極限的超短パルス光の波長によらず、「電子基底状態における反応」を誘起できることが確認できた。

3, 今後の展開

以上、電子状態を励起する最低遷移エネルギーよりも低い光子エネルギーの極限的超短パルスを用いれば、誘導ラマン過程により分子振動を励起することで、**従来の光反応とは異なる「電子基底状態における反応」**が分子振動のコヒーレンスを保持して進行することを見いだした。この反応を誘起するためのキーポイントは以下の二つの条件であると考えている。

- 1) 分子振動周期よりも十分に短いパルス幅を有し、かつ、光電場の振動周期で数周期のパルス光である。
- 2) 電子状態を励起する最低遷移エネルギーよりも低い光子エネルギーのパルス光である。

通常の熱反応では、反応系内の全ての分子の分子振動が励起されるのに対し、本手法では、光子エネルギーを吸収した分子のみが振動励起される。また、誘導ラマン過程により、いくつかの分子振動モードのみが高い振動励起状態に励起され、その他の分子振動モードは室温での振動状態にとどまる。そのため、いくつかの分子のみが、ホット分子「高振動励起状態」になり、反応が進行していると考えられる。通常溶液中では、ホット分子が生成しても、周囲の溶媒分子との衝突でエネルギーを失うが、本反応では、周りの分子と衝突するよりもはるかに早く、数百 fs 程度でホット分子の化学反応が進行する。従来、超短パルス照射により、位相を揃えた状態で励起された分子振動は、分子内の他の振動モードにエネルギーを再分配することで緩和すると考えられてきた。しかし、緩和した振動は振動コヒーレンスを失うため、フェムト秒振動実時間光計測においては観測できない。少なくとも振動コヒーレンスを保持することで観測された反応は、分子内で分子振動エネルギーが再分配されるよりも速く進行していると推定される。

以上の理由から、今回、観測された反応は、熱反応と等価である可能性と、光反応とも熱反応とも異なる、“第3の反応”である可能性が考えられる。今後は、この極限的超短パルスを用いる振動励起により誘起される、“第3の反応”開発へとつなげていきたい。

4, 自己評価

熱反応には、大きくわけて、ラジカル反応、中和反応、吸核反応、吸電子反応、ペリ環状反応がある。本研究で計測したペリ環状反応は、反応性がフロンティア軌道論と Woodward-Hoffmann 則により説明できる。したがって、極限的超短パルス光を用いる振動励起により誘起される**「電子基底状態における反応」**は、熱反応と同じフロンティア軌道を有するために、同じ反応経路をたどっていると考えられる。そのため、ペリ環状反応においては、フェムト秒振動実時間光計測を熱反応過程の計測にも応用できる可能性を示すことができた。しかしながら、ラジカル反応、中和反応、吸核反応、吸電子反応においては、熱反応過程の計測に応用できておらず、これらの反応過程の計測は今後の課題であると考えている。また、上述したように、ラジカル反応、中和反応、吸核反応、吸電子反応においては、光反応とも熱反応とも異なる反応を誘起できる可能性が高く、“第3の反応”開発へとつなげていきたい。

5, 研究総括の見解

時間分解可視紫外吸収分光法により化学反応を実時間領域で直接測定し、そのダイナミクスを明らかにする研究は、物理化学の研究領域で過去数十年間極めて重要とみなされ、非常に多くの研究報告がなされてきた。この分光法では、超短パルスレーザーを励起光に用いることにより、時間分解能の向上が図られてきたものの、研究対象として熱的反応を調べた例は殆ど無く、とくに 10 fs オーダーの時間領域で分子の振動励起反応を研究した例はない。岩

倉研究者は化学者の直感、素直な思考にもとづき歴史的なモデル熱反応を取り上げ、持ち前のバイタリティーで、基底電子状態の分子振動励起による遷移状態のダイナミクスを直接測定することに成功した。結果は光反応、熱反応でもない、凝縮系の分子振動励起反応として理解され、さきがけ研究らしい展開となった。今後は、対象を広げ、この反応チャンネルを一般的に実証し、新しいネーミングを付ける段階にまで進んで欲しいと考えている。

6, 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Izumi Iwakura, Atsushi Yabushita, Takayoshi Kobayashi, Direct Observation of the Molecular Structural Changes during the Claisen Rearrangement Including the Transition State, *Chemistry Letters*, **39**, 374-375 (2010). **Editor's Choice 選定論文**
2. Izumi Iwakura, The experimental visualization of molecular structural changes during both photochemical and thermal reactions by real-time vibrational spectroscopy, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **13**, 5546-5555 (2011).
3. Izumi Iwakura, Atsushi Yabushita, Takayoshi Kobayashi, Non-thermal reaction triggered by a stimulated Raman process using 5-fs laser pulses in the electronic ground state: Claisen rearrangement of allyl phenyl ether, *Chemical Physics Letters*, **501**, 567-571 (2011).
4. Izumi Iwakura, Atsushi Yabushita, Takayoshi Kobayashi, Transition State in a Prevented Proton-Transfer Observed in Real-Time, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **84**, 164-171 (2011). **Selected Paper**
5. Manabu Abe, Izumi Iwakura, Atsushi Yabushita, Shingo Yagi, Jun Liu, Kotaro Okamura, Takayoshi Kobayashi, Direct Observation of Denitrogenation Process of 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (DBH) Derivatives, Using a Visible 5-fs pulse laser, *Chemical Physics Letters*, **527**, 79-83 (2012).

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

受賞

1. PCCP Prize 2010 for Outstanding Achievement of Young Scientists in Physical Chemistry and Chemical Physics (イギリス王立化学会), Direct Observation of Molecular Structural Change during the Chemical Reaction Including the Transition State, 2010 年 3 月
2. 日本化学会第 24 回若い世代の特別講演会講演賞 (日本化学会), 超短パルスを用いた分子振動の瞬時周波数変化測定による反応遷移状態の直接観測, 2010 年 3 月
3. 日本化学会第 89 春季年会優秀講演賞, クライゼン転位反応の機構解明, 2009 年 3 月

招待講演

1. 岩倉いずみ 「遷移状態分光法による反応機構解析」第 5 回分子情報ダイナミクス研究会, 2010 年 3 月
2. Izumi Iwakura "The visualization of the instantaneous molecular structure change during the chemical reaction including the transition state", 12th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, 2009 年 12 月