

パルスレーザー光を利用した反応開発および機構解析

岩倉 いずみ* 赤井 昭二** 小林 孝嘉*** 簗下 篤史***

橋本 征奈**** 岡村 幸太郎**** 織作 恵子****

Development and Analysis of Chemical Reaction Triggered by Ultrashort Laser Pulse

Izumi IWAKURA* Shoji AKAI** Takayoshi KOBAYASHI*** Atsushi YABUSHITA****

Sena HASHIMOTO**** Kotarou OKAMURA**** Keiko ORISAKU****

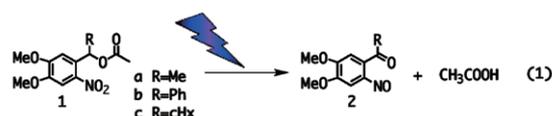
1. 緒言

従来、機能性材料開発は実験による試行錯誤の連続から改良を重ねることで行われてきた。その手法は現在でも有効であり、かつ、重要であるが、分光測定による中間体の同定・理論計算による遷移状態の推定など様々な手法を融合し、合理的な改良を重ねることが可能になりつつある。

我々は、閃光時間が 10 フェムト秒のパルスレーザー光を用いて反応過程を可視化することで、機構解析を試みている。本年度は、ケージド化合物として研究が多々なされている 2-ニトロベンジル誘導体の脱保護機構の解明を、紫外-紫色 10-fs パルスレーザー光⁽¹⁾を用いるポンプ・プローブ測定により試みた。

2. ケージド化合物の光脱保護過程の可視化⁽²⁾

ケージド化合物、2-ニトロベンジル化合物は光特性に関する様々な研究がなされてきた。しかし、 $\pi_{(\text{ring})}-\pi^*_{(\text{NO}_2)}$ 由来の吸収帯を 250 nm 付近に有しており、紫外光照射により脱保護反応を誘起すると、同時に様々な副反応が進行してしまうという欠点がある。そのため、可視光照射により脱保護可能なケージド化合物の開発が望まれている。これまでの研究において、例えば、4,5 位にメトキシ基を導入すると $\pi_{(\text{ring})}-\pi^*_{(\text{NO}_2)}$ 吸収帯が 350 nm 付近までレッドシフトすることが報告されているが、脱保護効率が低くなるという欠点がある。その原因の一つとして $n_{(\text{NO}_2)}-\pi^*_{(\text{NO}_2)}$ 吸収帯の消滅が示唆されているが、詳細は不明である。本研究では 4,5 位にメトキシ基を導入した 4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルアセテート誘導体 (1) を用いて、脱保護過程(反応式 1)を可視化した。



試料として用いた 3 種類の 2-ニトロベンジルアセテート誘導体 (1) の定常吸収スペクトル(図 1)は、 α 位の置換基に依存せず、 $\pi_{(\text{ring})}-\pi^*_{(\text{NO}_2)}$ 吸収帯が 350 nm 付近に現れた。測定に用いた紫外-紫色 10-fs パルスレーザー光は 350~450 nm に広がっており一光子で $\pi_{(\text{ring})}-\pi^*_{(\text{NO}_2)}$ 遷移を誘起可能である。

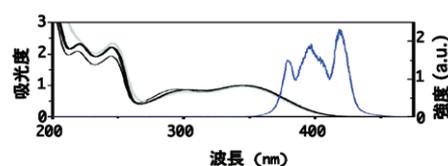


図1. 原料 4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルアセテート誘導体 (1) の定常吸収スペクトル (化合物 1a: 黒細線, 化合物 1b: 灰色線, 化合物 1c: 黒太線) と紫外-紫色 10 フェムト秒パルスレーザー光スペクトル (青線) (カラー版は web 参照)

測定の結果得られた差吸光度 (ΔA) の 2 次元マップを図 2 に示す。横軸が検出光波長、縦軸が励起光と検出光との遅延時間、色は差吸光度を示す。いずれの場合にも、短波長側では青色で示される負の ΔA の信号が、長波長側では赤色で示される正の ΔA の信号が現れた。アセトニトリル溶媒のみを測定しても信号は現れないことから、化合物由来の信号が現れていると考察できる。

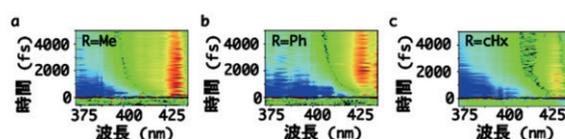


図2. ポンプ・プローブ測定結果の 2 次元マップ (カラー版は web 参照)

*准教授 化学教室

Associate Professor, Dept. of Chemistry

**准教授 物質生命化学科

Associate Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

***客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

****客員研究員 工学研究所

Guest Researcher, Research Institute for Engineering

これらの信号を帰属するために、実時間差吸光度変化を指数関数近似し、時定数を求めた。その結果、いずれの α 位置換基の場合にも全検出波長領域において約 75 fs の時定数が算出された。また、短波長側の負の ΔA が現れている領域では約 1000 fs、長波長側の正の ΔA が現れている領域では約 500 fs の時定数が得られた。各検出波長から算出された時定数の平均値を表 1 に示す。

表 1. 得られた時定数の平均値

R	時定数 (fs)		
	τ_1	τ_2	τ_3
Me	75 ± 20	535 ± 72	969 ± 81
Ph	62 ± 37	501 ± 33	1024 ± 115
CHx	53 ± 26	527 ± 80	1088 ± 100

次に得られた 75, 500, 1000 fs の時定数を用いて成分スペクトルを解析した。得られた A_{500} スペクトルは定常発光スペクトルと一致したため、一重項励起状態 ($S(\pi_{ring}-\pi^*_{NO_2})$) からの誘導放出に帰属できる。一方、 A_{1000} スペクトルは定常吸収スペクトルと一致したため、約 1000 fs で基底状態に戻る経路があることが示された。この様に、発光寿命と基底状態の回復寿命が異なることから、基底状態と $S(\pi_{ring}-\pi^*_{NO_2})$ との間に、基底状態からの光遷移が禁制過程である新たな準位の存在が示された。

三重項励起状態の寿命が約 300 ps の寿命であると報告されていること、 $S(\pi_{ring}-\pi^*_{NO_2})$ からの遷移時間が約 1000 fs であることなどから、この準位は $S_{(D_{NO_2}-\pi^*_{NO_2})}$ であると考察される。

3. 結論

以上、2-ニトロベンジル化合物の 4, 5 位にメトキシ基を導入すると吸収スペクトルから $n_{(NO_2)}-\pi^*_{(NO_2)}$ 吸収帯が消滅するが、脱保護反応は、 $S(\pi_{ring}-\pi^*_{NO_2})$ から $S_{(D_{NO_2}-\pi^*_{NO_2})}$ を経由して進行することが示された。この反応においては $S_{(D_{NO_2}-\pi^*_{NO_2})}$ を経由すると、ニトロ基の酸素の非共有電子対が電子不足になるため、カチオンラジカルとなる。その結果、酸性度の高い α 位の水素原子と反応しやすくなり、反応中間体を生成しやすくなることから、本測定に用いた 2-ニトロベンジルアセテート誘導体の脱保護効率の悪さは、六員環遷移状態の形成しにくさが原因であると考察される。

(1) S. Hashimoto, A. Yabushita, T. Kobayashi, K. Okamura and I. Iwakura, Direct observation of the change in transient molecular structure of 9,9'-bianthryl using a 10 fs pulse UV laser, *Chemical Physics*, **512**, 128-134, (2018).

(2) S. Hashimoto, K. Hamada, I. Iwakura, A. Yabushita, T. Kobayashi, H. Fujita, K. Takeda, Y. Ono, N. Chikaraishi Kasuga, K. Yamaguchi, Photochemical reaction mechanisms of 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl acetate analysed by a sub-10 fs near-ultraviolet pulse laser, *Chemical Physics*, **524**, 70-76, (2019). **Front cover 採用**