

# 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\*      岡本 専太郎\*\*      赤井 昭二\*\*\*      岡田 繁\*\*\*

小林 孝嘉\*\*\*\*      岡村 幸太郎\*\*\*\*      橋本 征奈\*\*\*\*      簗下 篤史\*\*\*\*

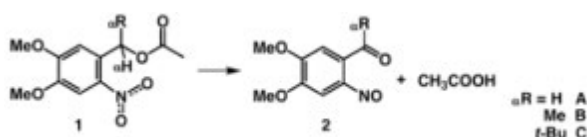
## Development and Analysis of Chemical Reaction Triggered by Ultrashort Laser Pulse

Izumi IWAKURA\*      Sentaro OKAMOTO\*\*      Shoji AKAI\*\*\*      Shigeru OKADA\*\*\*

Takayoshi KOBAYASHI\*\*\*\*      Kotaro OKAMURA\*\*\*\*      Sena HASHIMOTO\*\*\*\*      Atsushi YABUSHITA\*\*\*\*

### 1. 緒言

ケージド化合物の光分解性保護基として、*o*-ニトロベンジル基が広く用いられている。一般的な*o*-ニトロベンジルケージド化合物は、深紫外光照射により、脱保護反応が誘起される。可視光照射による脱保護を目的に開発された4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル化合物は250～450 nmに $\pi$ - $\pi^*$ 吸収帯を有しており、 $\pi$ - $\pi^*$ 励起後、 $\alpha$ 位水素の引抜反応を経て、*o*-キノイド中間体を生成し、その後脱保護反応が進行する。反応中間体として $S^*(n-\pi^*)$ で生成するビラジカル種と、基底状態で生成する*o*-キノイド中間体が共に可視領域（500～750 nm）に吸収帯を有するため、数百フェムト秒の時間分解能を有する紫色ポンプ可視プローブ分光装置を用い、脱保護反応における電子状態の動的過程を計測した。測定結果を理論計算結果と比較することで、反応機構を解析した。さらに水素（H）、メチル（Me）基、第三級ブチル（*t*-Bu）基という、体積の異なる3種類の $\alpha$ 置換基を用い、 $\alpha$ 置換基の効果を解析した<sup>1</sup>。



### 2. 反応速度解析

前述した3種類の4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジリアセテート（**1A-1C**）の重アセトニトリル溶液（20 mM）を調製し、石英製NMR管に、0.6 mLを入れた。波長400 nmのナノ秒パルスレーザー光を

照射し、脱保護反応を誘起した。生成物（**2A-2C**）以外の副生成物が生成していないことを、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから確認した。また、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから原料（**1A-1C**）と生成物（**2A-2C**）の存在比を算出した。照射した光子数と、生成した分子数が1次で線形比例したため、0次の反応速度定数、及び量子収率を求めた。その結果、 $\alpha$ 置換基が高くなる程、0次の反応速度定数は大きくなるが示された（表1）。

表1 速度定数と量子収率

| 化合物       | 速度定数<br>(mmol $\cdot$ L <sup>-1</sup> $\cdot$ min <sup>-1</sup> ) | 量子収率  |
|-----------|---|-------|
| <b>1A</b> | 0.02  | 0.003 |
| <b>2A</b> | 0.06  | 0.009 |
| <b>3A</b> | 0.30  | 0.043 |

### 3. ポンプ・プローブ測定

励起光（ポンプ光）に用いた紫色パルスレーザー光は中心波長が400 nmであり、一光子励起により化合物**1**の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移を誘起可能である。化合物**1A-1C**を用い、各々、3種類の濃度（400 nmの吸光度が1, 2, 3）のアセトニトリル溶液を調製し、これら合計9種類の溶液試料をポンプ・プローブ測定に用いた。ポンプ・プローブ測定の結果得られた差吸光度（ $\Delta A$ ）の2次元マップには、全検出波長域（500～750 nm）において、 $\Delta A$ が正の信号が現れた（図1）。また、溶媒であるアセトニトリルのみをポンプ・プローブ測定しても $\Delta A$ が正の信号は現れないことから（図2）、図1に現れた正の信号は、化合物**1**由来であると考察できる。

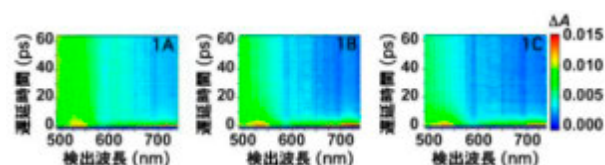


図1. 化合物**1A-1C**のポンプ・プローブ測定結果

\*教授 化学教室

Professor, Dept. of Chemistry

\*\*教授 物質生命化学科

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

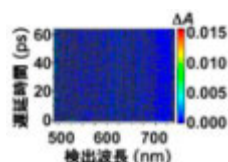


図2. アセトニトリルのポンプ・プローブ測定結果

ポンプ・プローブ測定の結果を複数応答の非線形回帰することで、時定数を解析した。解析結果を表2に示す。

表2 得られた時定数

| 化合物       | $\tau_1$ (ps) | $\tau_2$ (ps) | $\tau_{\text{int}}$ (ps) |
|-----------|---------------|---------------|--------------------------|
| <b>1A</b> | 0.2           | 1.4           | 15.5                     |
| <b>1B</b> | 0.2           | 2.1           | 10.1                     |
| <b>1C</b> | 0.2           | 1.9           | 9.7                      |

#### 4. 理論計算

化合物 **1B** の電子基底状態における最安定構造 ( $G_{1B}$ ) を計算した。この時、4,5 位のジメトキシ基は X 線結晶構造解析により示された配座のみを考慮した。エステル部位に関しては3通りの配座を考慮した。

次に、電子励起状態において水素引抜反応の遷移状態構造を解析した。しかし、 $S^*(\pi-\pi^*)$  においては、水素引抜反応の遷移状態構造を得ることができなかった。他方、 $S^*(n-\pi^*)$  においては、水素引抜反応の遷移状態構造 ( $TS_B$ ) を得ることができた。計算された遷移状態は、振動解析の結果から虚の振動を一つ有すること、及び虚の振動方向が、水素引抜反応の反応方向と一致することを確認した。計算された  $G_{1B}$  と  $TS_B$  とを比較すると、 $\alpha$  炭素と  $\alpha$  水素の結合方向、及びニトロ基平面の向きに大きな違いが示された。具体的には、 $G_{1B}$  ではニトロ基平面とベンゼン環平面とが成す角は約 30 度、 $\alpha$  炭素と  $\alpha$  水素の結合方向とベンゼン環平面とが成す角は約 -30 度であり、ニトロ基酸素の n 軌道と  $\alpha$  水素の軌道が重ならないため、水素引抜反応が進行しない。他方、 $TS_B$  においては、ニトロ基平面と  $\alpha$  炭素と  $\alpha$  水素の結合方向が、共にベンゼン環平面上に位置し、ニトロ基酸素の n 軌道と  $\alpha$  水素の軌道が重なるため、水素を引き抜くことが可能である。さらに、IRC 計算を実施し、 $S^*(n-\pi^*)$  の最安定構造 ( $1B_{S^*(n-\pi^*)}$ ) と、 $o$ -キノイド中間体 ( $o-Q_B$ ) とを結ぶ反応経路上に、 $TS_B$  が位置していることを確認した。求められた  $1B_{S^*(n-\pi^*)}$  は、最安定電子励起一重項状態 ( $S_1$ ) であり、ニトロ基平面がベンゼン環平面上に位置する構造である。ニトロ基平面とベンゼン環平面とが成す角が小さくなる（並行に近づく）につれ、 $S_1$  が  $S^*(\pi-\pi^*)$  から  $S^*(n-\pi^*)$  に変化することが示唆された。

#### 5. 反応機構

得られた測定結果と計算結果を比較することで、反応機構を推測した。推測した反応断面図の概略を、図3に示す。化合物 **1B** を光励起すると、 $\pi-\pi^*$  状態（フランクコンドン状態）に遷移し、その後  $S^*(\pi-\pi^*)$  の最安定構造へと緩和する。この緩和は、ニトロ基平面がベンゼン環平面上に位置する構造への（二面角が小さくなる）変化である。この構造変化の時定数が、約 0.2 ps である。また、 $S^*(\pi-\pi^*)$

のエネルギー曲線は、極小点において  $S^*(n-\pi^*)$  のエネルギー曲線と交差しており、光励起 0.2 ps 後に  $S^*(n-\pi^*)$  へと遷移する。

遷移後、 $S^*(n-\pi^*)$  の最安定構造へと緩和する。この緩和は  $\alpha$  炭素と  $\alpha$  水素の結合方向が、ベンゼン環平面上に位置する変化である。また  $S^*(n-\pi^*)$  では、ニトロ基酸素の n 軌道の電子が一つ、ベンゼン環の  $\pi^*$  軌道へと遷移するため、酸素がカチオン性を帯び、不安定になる。その結果、六員環遷移状態を形成可能な位置に存在する、 $\alpha$  水素の引抜反応が進行する。この水素引抜反応にかかる時定数が、約 2 ps である。

その後、電子基底状態において生成する  $o$ -キノイド中間体 ( $o-Q_B$ ) の寿命が、約 10 ps である。

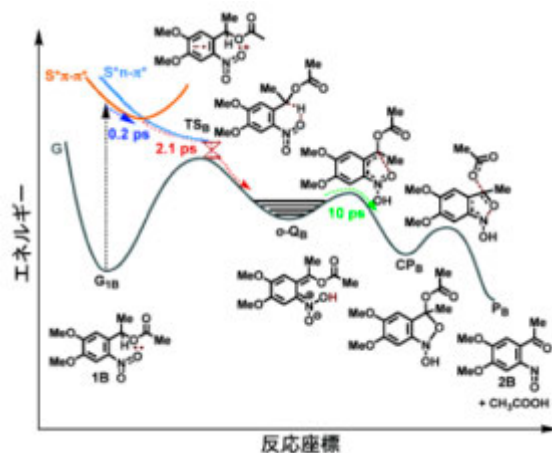


図3. 反応断面図

#### 6. 結論

紫色ポンプ可視プローブ分光装置を用いて、反応中間体の生成過程を計測した。測定結果から、 $S^*(\pi-\pi^*)$  の寿命 ( $\tau_1$ ) は、 $\alpha$  置換基の体積に関係なく 0.2 ps と推定された。また、 $S^*(\pi-\pi^*)$  では、ニトロ基平面がベンゼン環平面と平行になる構造変化が進行する。この構造変化には、 $\alpha$  置換基は寄与しないため、 $\alpha$  置換基の体積に依存せず、同じ寿命が示された。

一重項ビラジカル ( $S^*(n-\pi^*)$ ) の寿命 ( $\tau_2$ ) は、 $\alpha$  置換基が Me 基、及び *t*-Bu 基の場合は 2 ps、 $\alpha$  置換基が H の場合は 1.4 ps であった。計算結果から、 $S^*(\pi-\pi^*)$  から電子基底状態への遷移を伴う水素引抜反応の場合、後期遷移状態をとることにより、 $S^*(n-\pi^*)$  と電子基底状態とのエネルギー差が小さくなることが示された。その結果、**1A** は、**1B**、及び **1C** よりも速く、 $o$ -キノイド中間体を生成した。

また、 $o$ -キノイド中間体の寿命 ( $\tau_{\text{int}}$ ) は、 $\alpha$  置換基が Me 基、及び *t*-Bu 基の場合には 10 ps、 $\alpha$  置換基が H の場合には 16 ps と推定された。電子基底状態で進行する環化反応は、後期遷移状態をとることにより活性化エネルギーが増加し、反応速度が低下した。

#### 7. 参考文献

- (1) S. Hashimoto, I. Iwakura, Y. Aoki, A. Yabushita, N. Okamura, N. C. Kasuga, K. Yamaguchi, Alpha-substituent effect on the photodeprotection of 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl acetate. Chemical Physics, 580, 112237 (2024).