



極限的超短パルスレーザー光を利用する 遷移状態分光法

岩倉 いずみ*

Direct Observation of Transition State using Ultrafast Spectroscopy

Izumi IWAKURA*

1. 緒言

マイクロ秒のストロボ光源（閃光パルスレーザー）を用いるポンプ・プローブ測定が、1949年にNorishとPorterにより報告¹⁾されて以来、化学反応過程を光を用いて“みよう”とする研究は、急速に発達した。また、高速分光学の世界では、チタン・サファイヤレーザーの開発技術が最先端技術の発展につながり、1988年から立て続けに最短パルス幅が更新されてきた。2002年には、可視領域の光計測において利用できるほど安定なパルス光としては最も短い、極限的超短パルスレーザー光（3.9-fsパルス光）が報告された²⁾。電子状態の瞬時瞬時の光計測から化学反応過程を解析するマイクロ秒～サブ・ピコ秒領域の研究とは異なり、フェムト秒領域の研究では分子振動の瞬時瞬時の周波数計測から化学反応を解析できるようになった。

分子振動周期よりも十分に短い閃光時間をもつパルス光を照射すると、電子状態の一光子励起に伴う振電相互作用を通して分子振動も励起される。そのため、電子励起状態における分子振動の瞬時周波数計測が可能である。その結果、瞬時瞬時の分子構造が解析でき、光反応に伴い結合が生成・解離する瞬間が“みえる”ようになった。

2. 極限的超短パルスレーザー光照射による熱反応誘起

前述したように、フェムト秒領域のパルスレーザー光を用いれば、光反応に伴う分子構造の変化が“みえる”ようになった。一方、熱反応に伴う結合生成・解離の様子は、光を用いて瞬時に熱反応を誘起することはできないため不可能であると考えられてきた。しかし、以下に示す3条件を満たす可視極限的超短パルスレーザー光を

用いれば、誘導ラマン過程により電子基底状態において分子振動を励起することが可能であると考えた。

- (1) 分子振動周期よりも十分に閃光時間の短いパルス光
- (2) 光電場の振動周期で1-2周期のパルス光
- (3) 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

例えば、525 ~ 725 nmに広がった可視極限的超短パルスレーザー光の場合、約5200 cm⁻¹のバンド幅を有しており、分子振動を7500 Kの熱励起と同程度の準位にまで励起することができる。また、誘導ラマン過程の対称性選択則と相対断面積から、いくつかの振動モードのみが励起され、その他の振動モードは室温中での低い振動量子数に留まる。反応に関与する分子振動が励起されると、光照射により瞬時（数百フェムト秒以内）に電子基底状態における反応が誘起される。特に、ペリ環状反応にこの手法を適応すれば、フロンティア軌道により反応性が決まるため、電子励起状態において進行する光反応ではなく、電子基底状態において進行する熱反応が、光照射により誘起できると考えられる。

3. 熱クライゼン転位反応の光計測³⁾

1912年にClaisenによりアリルアリアルエーテルの[3,3]-シグマトロピー転位反応が報告⁴⁾されて以来、様々なクライゼン転位反応が開発されてきた。また、1938年にはPollackらにより、アリルビニルエーテルを255度に加熱すると、アリルアセトアルデヒドへと変換されることが報告された⁵⁾。クライゼン転位反応は、Woodward-Hoffmann則⁶⁾から、スプラースプラ型の六員環遷移状態を経由して進行すると考えられる。また、実験結果の立体選択性や理論計算からイス型遷移状態を経由すると考えられてきた。しかし、詳細な反応機構（協奏的または段階的）に関しては、用いる計算手法により

*准教授 化学教室
Associate Professor, Department of Chemistry

推定される経路が異なるため、詳細は不明であった。そこで、可視極限的超短パルスレーザー光を用いて、反応に伴う分子構造の変化を分子振動の瞬時瞬時の周波数変化として直接観測することで、反応機構を明らかにすることを試みた。

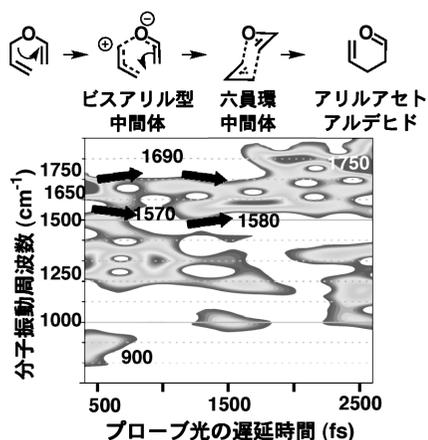


図1. アリルビニルエーテルのクライゼン転位反応に伴う分子振動周波数の実時間変化⁽³⁾

光計測により得られた実時間吸光度変化を、半値全幅 240 fs のブラックマン窓関数を用いて時間周波数解析した。その結果を図1に示す。横軸が可視極限的超短パルスレーザー光照射後の反応時間、縦軸がその瞬時瞬時の分子振動周波数を示す。光照射直後には、原料であるアリルビニルエーテルのラマン振動が現れた。光照射直後に 900 cm⁻¹ に現れるエーテル部位の対称伸縮振動 (ν_{C-O-C})、および、1500 cm⁻¹ に現れるメチレン部位の変角振動 (δ_{CH_2}) が光照射後 800 fs に消滅することから、まず炭素-酸素結合が、解離、もしくは、弱まると考えられる。これは、炭素-炭素二重結合伸縮振動 ($\nu_{C=C}$) の変化からも示唆される。光照射直後には、アリル位とビニル位の炭素-炭素二重結合は等価であり 1650 cm⁻¹ に現れる。まず、炭素-酸素結合が弱まるにつれ、アリル位からビニル位に電子が流れ込むため、アリル位側では電子密度が低下し $\nu_{C=C}$ は低波数 (1570 cm⁻¹) に、ビニル位側では電子密度が高まり $\nu_{C=C}$ は高波数 (1690 cm⁻¹) にシフトする。次に、光照射後 1000 ~ 1500 fs にかけては、逆にビニル位からアリル位に電子が流れ込むことにより、弱い炭素-炭素結合が生成する。その結果、アリル位側では電子密度が高まり $\nu_{C=C}$ は高波数にシフトし、ビニル位側では電子密度が低下し $\nu_{C=C}$ は低波数にシフトする。そして、光照射後 1500 fs には弱い炭素-炭素結合が生成

に伴い、再びこれらの炭素-炭素二重結合は等価となり、 $\nu_{C=C}$ の信号は 1 本になり、1580 cm⁻¹ に現れる。通常、ベンゼン環の $\nu_{C=C}$ が 1585 cm⁻¹ に現れることから、芳香族性をもつ六員環構造が形成されていると考えられる。その後、光照射後 2000 fs に 1750 cm⁻¹ に炭素-酸素二重結合伸縮振動 ($\nu_{C=O}$) が現れる。この結果は、炭素-酸素結合開裂、および、炭素-炭素結合生成が同時におこり、光照射後 2000 fs にアリルアセトアルデヒドの生成することを示している。

従来、熱クライゼン転位反応は、炭素-酸素結合開裂から反応が進行するビスアリル型遷移状態、炭素-炭素結合生成から反応が進行する 1,4-ジイル型遷移状態、炭素-酸素結合開裂と炭素-炭素結合生成が同時に進行する六員環遷移状態のいずれかを經由すると考えられてきた (図2-点線)。しかし、本測定により、最初に炭素-酸素結合が弱まってビスアリル型中間体が生成し、次に弱い炭素-炭素結合が生成することにより芳香族性を有する六員環構造が形成され、最後に炭素-酸素結合開裂および、炭素-炭素結合生成が同時におこりアリルアセトアルデヒドが生成する3段階反応であることが明らかになった (図2-直線)。

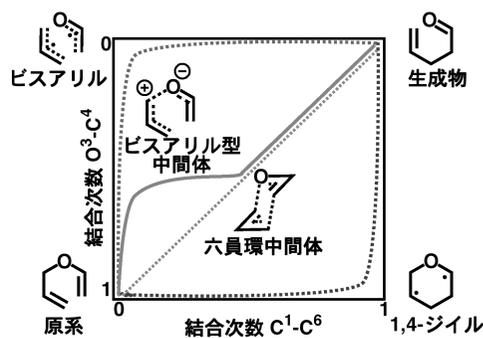


図2. クライゼン転位反応の反応機構 (点線: 従来の3種類の仮説. 実線: 本測定結果)

4. 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⁽⁷⁾

前述のように、クライゼン転位反応は Woodward-Hoffmann 則より、熱的には対称許容な反応であるが、光照射には対称禁制な反応である。光照射には対称禁制である反応であっても、可視極限的超短パルスレーザー光の照射により誘起可能であることを示すために、アリルフェニルエーテルのクライゼン転位反応に着目した。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光クライゼン転位反応が進行する⁽⁸⁾。

一方、アリルフェニルエーテルを加熱すると、[3,3]-シグマトロピー転位反応が進行してケト体が生成するが、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ノールが生成する。そこで、アリルフェニルエーテルを一光子励起することが可能な紫外極限の超短パルスレーザー光 (360 ~ 440 nm) とアリルフェニルエーテルを一光子励起することが不可能な可視極限の超短パルスレーザー光 (525 ~ 725 nm) とを用いて、光クライゼン転位反応と熱クライゼン転位反応とを、各々を選択的に誘起することを試みた (図 3)。

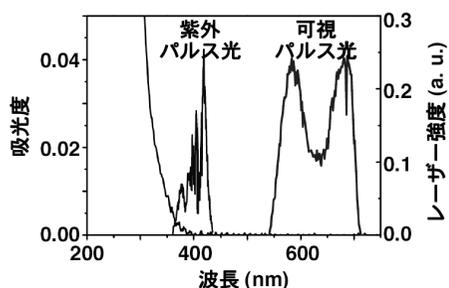


図 3. アリルフェニルエーテルの吸収スペクトルと紫外及び可視極限の超短パルスレーザー光スペクトル

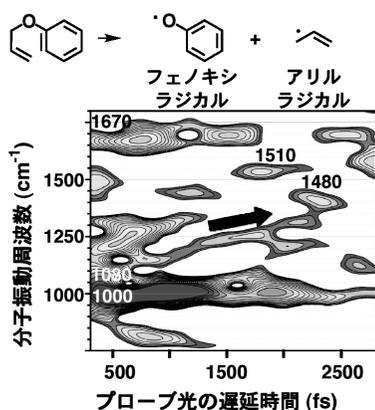


図 4. アリルフェニルエーテルの光クライゼン転位反応に伴う分子振動周波数の実時間変化⁽⁷⁾

紫外極限の超短パルスレーザー光を照射することで得られた実時間吸光度変化を、先と同様に半値全幅 240 fs のブラックマン窓関数を用いて時間周波数解析した。その結果を図 4 に示す。最も強度が強い 1000 cm^{-1} に現れるベンゼン環の対称伸縮振動 (ν_{ph}) は照射後 2000 fs まで変化しない。照射直後に 1670 cm^{-1} に現れる炭素-炭

素二重結合伸縮振動 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) が照射後 1800 fs に消滅するのと同時に、1510 cm^{-1} に新たなピークが現れる。この 1510 cm^{-1} の新たなピークは炭素-炭素ラジカル結合伸縮振動 ($\nu_{\text{C-C}\cdot}$) に帰属でき、アリルラジカルの生成が示唆される。また、照射直後に 1080 cm^{-1} に現れるエーテル部位の対称伸縮振動 ($\nu_{\text{C-O-C}}$) は、照射後 2000 fs まで徐々に高波数シフトする。新たに現れる 1480 cm^{-1} のピークは、炭素-酸素ラジカル結合伸縮振動 ($\nu_{\text{C-O}\cdot}$) に帰属できる。この結果は、フェノキシラジカルが照射後約 2000 fs で生成していることを示している。以上の結果より、紫外極限の超短パルスレーザーを用いた場合には、従来通りのラジカル反応、“光クライゼン転位反応”が進行していることが示された。

一方、可視極限の超短パルスレーザー光を照射した場合には、図 5 に示すように、照射直後 1000 cm^{-1} に現れるベンゼン環の対称伸縮振動 (ν_{ph}) は、照射後 700 fs には消滅する。これは、芳香族性を有する六員環構造が形成されるためである。また、照射直後に 1650 cm^{-1} に現れる炭素-炭素二重結合伸縮振動 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) が、照射後 700 fs に 1580 cm^{-1} に低波数シフトすることからも、芳香族性を有する六員環構造の生成が示唆される。また、照射後 1000 fs には新たに 1750 cm^{-1} に炭素-酸素二重結合伸縮振動 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) が現れることから、ケト体の生成が示されるが、ケト体は不安定であり、エノール体へと異性化し、照射後 2000 fs には炭素-酸素二重結合伸縮振動が消滅する。これらの結果は、可視極限の超短パルスレーザー照射により、[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。

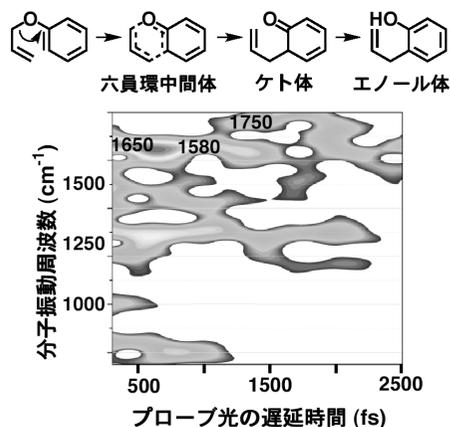


図 5. アリルフェニルエーテルの熱クライゼン転位反応に伴う分子振動周波数の実時間変化⁽⁹⁾

以上のように、2章に示した3条件を満たすパルスレーザー光を用いれば、光照射により、瞬時に電子基底状態の反応を誘起できることが示された。

5. まとめ

可視極限的超短パルスレーザー光照射により誘起される電子基底状態の反応には、以下のような特徴がある。

- (1) 通常の熱反応では全分子振動がインコヒーレントに励起されるが、この反応では特定の分子振動のみがコヒーレントに励起される。
- (2) 通常、超短パルスレーザー光によりコヒーレントに励起された分子振動は分子内で分子振動エネルギーを再分配することで速やかに緩和するが、本手法で誘起された電子基底状態の反応は、分子振動エネルギーが再分配されるよりもさらに速く進行している。

このように、可視極限的超短パルスレーザー光照射により誘起される電子基底状態の反応は、熱反応と同じである可能性と、熱反応とは異なる“第3の反応”である可能性がある。可視極限的超短パルスレーザー光照射により誘起される電子基底状態反応の駆動機構の解明は、今後の大きな課題である。しかし、可視極限的超短パルスレーザー光を利用する遷移状態分光法は、反応分子の瞬時瞬時の構造を直接観察できるため、反応機構解析の

ツールとして極めて優れており、今後幅広い分野に適用され、応用されていくことが期待される⁽¹⁰⁾。

謝辞

科学技術振興機構 さきがけ「光の利用と物質材料・生命機能」領域の皆様、台湾国立交通大学の藪下篤史 副教授、電気通信大学の小林孝嘉教授にこの場をかりて感謝申し上げます。

参考文献

- (1) R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature*, **164**, 658 (1949).
- (2) A. Baltuska, T. Fuji, T. Kobayashi, *Opt. Lett.*, **27**, 306 (2002).
- (3) I. Iwakura, A. Yabushita, T. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **39**, 374 (2010).
- (4) L. Claisen, *Chem. Ber.* **453**, 157 (1912).
- (5) C. D. Hurd, M. A. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1905 (1938).
- (6) R. Hoffmann, R.B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* **1** 17 (1968).
- (7) I. Iwakura, A. Yabushita, J. Liu, K. Okamura, T. Kobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9696 (2012).
- (8) M.S. Kharasch, G. Stampa, W. Nudenberg, *Science* **116** 309 (1952).
- (9) I. Iwakura, A. Yabushita, T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **501**, 567 (2011).
- (10) I. Iwakura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 5546 (2011). I. Iwakura, A. Yabushita, J. Liu, K. Okamura, S. Kezuka, T. Kobayashi, *Pure and appl. Chem.*, **85**, 1991-2004 (2013).