

ウッドワード・ホフマン則に従う反応の瞬間を世界初観測

～軟 X 線吸収分光という新たな視点で化学反応の基本法則を解明～

ポイント

- ・ 化学反応の基本法則（ウッドワード・ホフマン則）の検証に成功。
- ・ フェムト秒軟 X 線光（200～370 eV）による炭素原子の吸収スペクトルを観測。
- ・ 軟 X 線吸収とそれに対応する量子化学計算は、化学反応メカニズム解明に有効。

概要

北海道大学大学院工学研究院の関川太郎准教授、同大学院理学研究院の齊田謙一郎特任助教、武次徹也教授（同大学創成研究機構化学反応創成研究拠点（WPI-ICReDD））、東京大学物性研究所の板谷治郎准教授らの研究グループは、リング状分子 1, 3-シクロヘキサジエン（CHD）^{*1}が化学反応の基本法則の一つであるウッドワード・ホフマン則^{*2}に従い開環する過程を、フェムト秒^{*3}軟 X 線^{*4}吸収分光により解明しました。

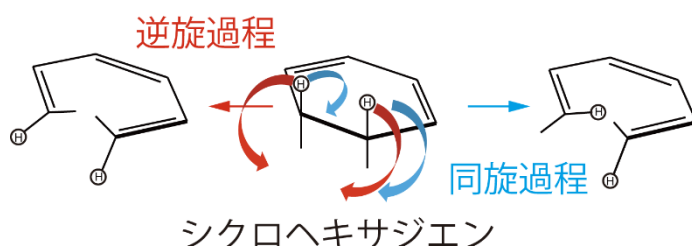
下図に示すように CHD 中の結合が切れる際、リング面外に飛び出ている C-H 結合の捻じれる方向は逆旋方向と同旋方向の二つあり、ウッドワード・ホフマン則はその方向を予言します。有機合成化学においては、捻じれ方向で異なる生成物が合成されるので、捻じれ方向の予言は実用上大変重要です。しかし、反応は超高速に進行するため、これまで反応経路の検証は行われていませんでした。

研究グループは、最先端のレーザー技術により発生したフェムト秒近赤外線^{*5}レーザーパルスを軟 X 線連続光（200～370 eV）に変換して、分子の結合状態に敏感な炭素原子の吸収スペクトルをフェムト秒の時間分解能で観測しました。その結果ポンプ光照射後 340～500 フェムト秒の間、吸収エネルギーが高エネルギー側へシフトすることが分かりました。

本研究で行った量子化学計算によると、逆旋過程の経路上において吸収は高エネルギー側へシフトする一方、同旋過程では低エネルギー側へシフトすることが示されています。実験結果との比較から逆旋過程を経由して開環していることがわかりました。これはウッドワード・ホフマン則の予言と一致し、予言通り反応が進行することを世界で初めて観測しました。

この結果は、炭素原子の軟 X 線吸収スペクトルは、有機化学反応のメカニズムの解明のための敏感のプローブになり得ることを意味しています。最先端のレーザー物理技術と量子化学計算の融合の成果と言えます。

なお、本研究成果は、2023 年 2 月 16 日（木）公開の Physical Chemistry Chemical Physics 誌に掲載されました。



リング状分子の開環の仕方には同旋過程と逆旋過程の 2 種類がある。旋回方向により生成物が異なるため、反応経路の予言は重要。

【背景】

1, 3-シクロヘキサジエン (CHD) のようなリング状分子の開環反応 (図 1a) やその逆過程である閉環反応は、有機合成化学や生体内反応など幅広い分野に現れます。例えば、日光浴によりビタミン D₃ が体内に生成される反応に含まれています。図 1b は、CHD の構造を含むプロビタミン D₃ が紫外線によりプレビタミン D₃ に変換されていることを示しています。体内では、さらに異性化することによりビタミン D₃ が生成されます。

反応中に立体的に原子が動く方向は二つあり、大きな分子では原子の動く方向により生成物が変わるため、実験条件下での反応過程を予言することは有機合成化学において重要です。原子が動く方向は、ウッドワード (1965 年ノーベル化学賞受賞) とホフマン (1981 年ノーベル化学賞受賞) が提唱した、ウッドワード・ホフマン則により予言されます。その重要性から大学レベルの化学の教科書には必ず紹介されています。

しかし、反応は高速に起きるため従来の観測法では反応経路を区別できず、ウッドワード・ホフマン則の予言通りに反応が進んでいるかどうかは観測できていませんでした。

【研究手法】

有機分子を構成する炭素原子の 1s 軌道に存在する電子による軟 X 線吸収は結合状態に敏感です。

そこで、開環の際の捻じれる方向に応じて吸収エネルギーが異なる可能性があることに着目し、共同利用・共同研究拠点である東京大学物性研究所の時間分解軟 X 線過渡吸収測定装置により研究しました (図 2)。

ポンプ光により化学反応を開始し、遅延時間をつけた軟 X 線プローブ光で変化を観測するポンプ・プローブ法により、CHD の熱的開環反応の進行をフェムト秒の時間分解能で捉えました。軟 X 線プローブ光はフェムト秒近赤外レーザーパルスを使って発生します。これらの実験手法は世界最先端のレーザー技術です。また、反応経路を区別するための吸収エネルギーは、高度な量子化学計算により固有反応座標を求め反応経路上の軟 X 線吸収スペクトルを計算し実験結果と比較しました。

【研究成果】

図 3a に同旋過程と逆旋過程でリングが開環する場合について量子化学計算から得られる分子のエネルギー変化を示します。CHD から開環反応の生成物である 1, 3, 5-ヘキサトリエン (HT) に変化するにはエネルギー障壁 (TS) を越える必要があり、二つの経路のうち逆旋過程の障壁 (TS1) のほうが低いため、反応は逆旋過程で進むと予測されます。また、TS1 と TS2 での軟 X 線吸収スペクトルの量子化学計算により図 3b のようなエネルギー準位図が得られました。

図 3c に 1, 3-シクロヘキサジエンの励起前の軟 X 線吸収スペクトルを示します。本研究では励起後のピーク X の変化に注目しました。図 3d には、各時間での吸収スペクトルの変化を示します。赤色は吸収が増えたことを示し、青色は吸収が減ったことを表します。光励起後、ピーク X の吸収が減少しますが、340~500 フェムト秒の間、矢印で示した高エネルギー側に新たな吸収の増加が現れました。図 3b のエネルギー準位図から、これが逆旋過程を進行する分子による吸収であることが分かりました。これは図 3a の量子化学計算で反応が逆旋過程で進むと予測されたことと矛盾ありません。

このように、200 フェムト秒程度という短時間に現れる吸収を捉え、反応経路を区別することができました。炭素原子の軟 X 線吸収スペクトルは、有機化学反応のメカニズムの解明のための敏感なプローブになることが分かります。

【今後への期待】

化学反応過程を解明するための研究はこれまでも盛んに行われてきましたが、軟X線吸収分光は新たな視点を与えることが分かりました。新しい観測技術と計算化学の進歩によりこれまで想像の域を出なかった反応過程を明らかにすることができます。

【謝辞】

本研究は、①JST 戦略的創造研究推進事業 CREST 研究領域「新たな光機能や光物性の発現・利用を基軸とする次世代フォトンクス基盤技術（研究総括：北山研一）」の研究課題「アト秒反応ダイナミクスコントローラーの創生（研究代表者：石川顕一）」、②文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム（Q-LEAP）JPMXS0118068681、③科学研究費補助金・基盤研究(S) 研究課題「次世代極短パルスレーザーによるアト秒科学の新展開」（研究代表者：板谷治郎）18H05250、及び④北海道大学機能強化促進事業「フォトエキサイトクス研究拠点～光励起状態制御の予測と高度利用～（拠点長：武次徹也）」からの助成を受けました。

論文情報

論文名	Real-time observation of the Woodward-Hoffmann rule for 1,3-cyclohexadiene by femtosecond soft X-ray transient absorption (フェムト秒軟X線過渡吸収分光による1,3-シクロヘキサジエンでのウッドワード・ホフマン則の実時間観測)
著者名	関川太郎 ¹ 、齋藤成之 ² 、栗本悠太郎 ¹ 、石井順久 ³ 、水野智也 ² 、金井輝人 ² 、板谷治郎 ² 、齊田謙一郎 ⁴ 、武次徹也 ^{4,5} (¹ 北海道大学大学院工学研究院、 ² 東京大学物性研究所、 ³ 国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所、 ⁴ 北海道大学大学院理学研究院、 ⁵ 北海道大学創成研究機構 化学反応創成研究拠点)
雑誌名	Physical Chemistry Chemical Physics (物理化学・化学物理の専門誌)
DOI	10.1039/D2CP05268G
公表日	2023年2月16日(木) (オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 准教授 関川太郎 (せきかわたろう)

T E L 011-706-6706 メール sekikawa@eng.hokudai.ac.jp

U R L <https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/sekikawa/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

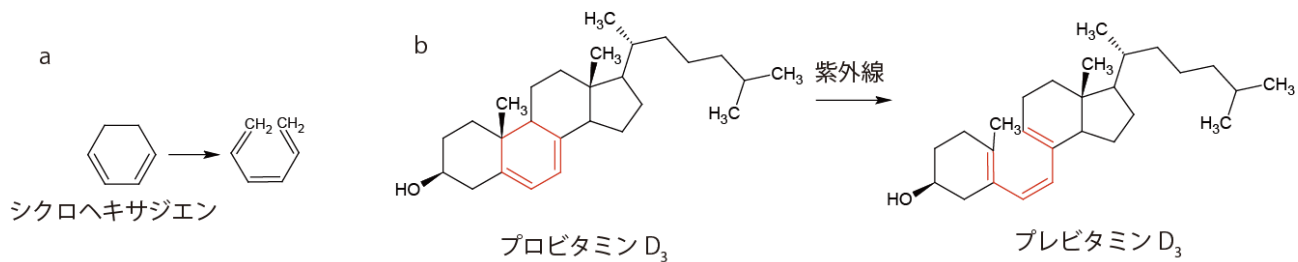


図 1. a)1, 3-シクロヘキサジエンの開環反応。b)紫外線によるビタミンD₃の生成過程の反応。

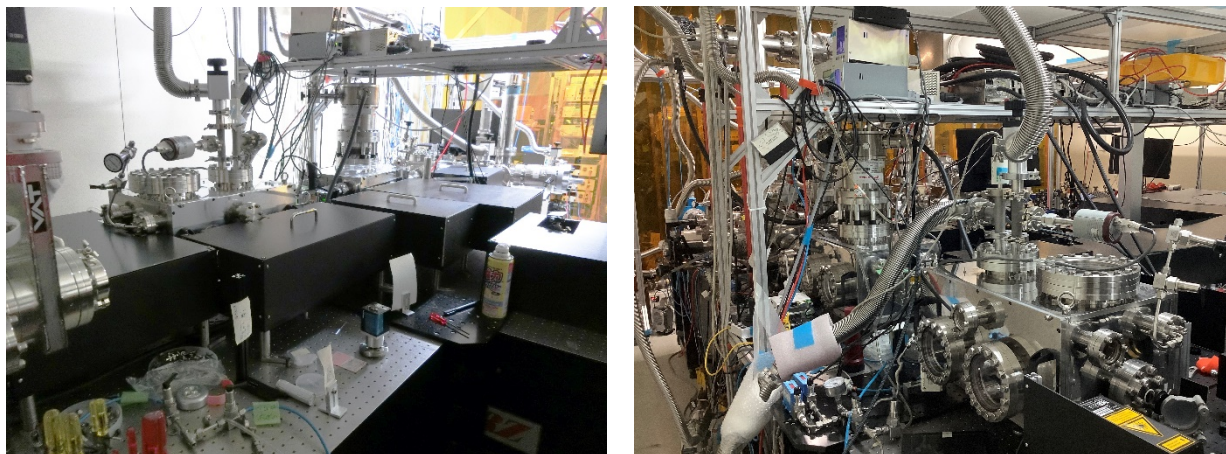


図 2. (左) 実験装置全景。(右) 軟X線発生装置及び吸収分光装置。

(提供：東京大学物性研究所 板谷研究室)

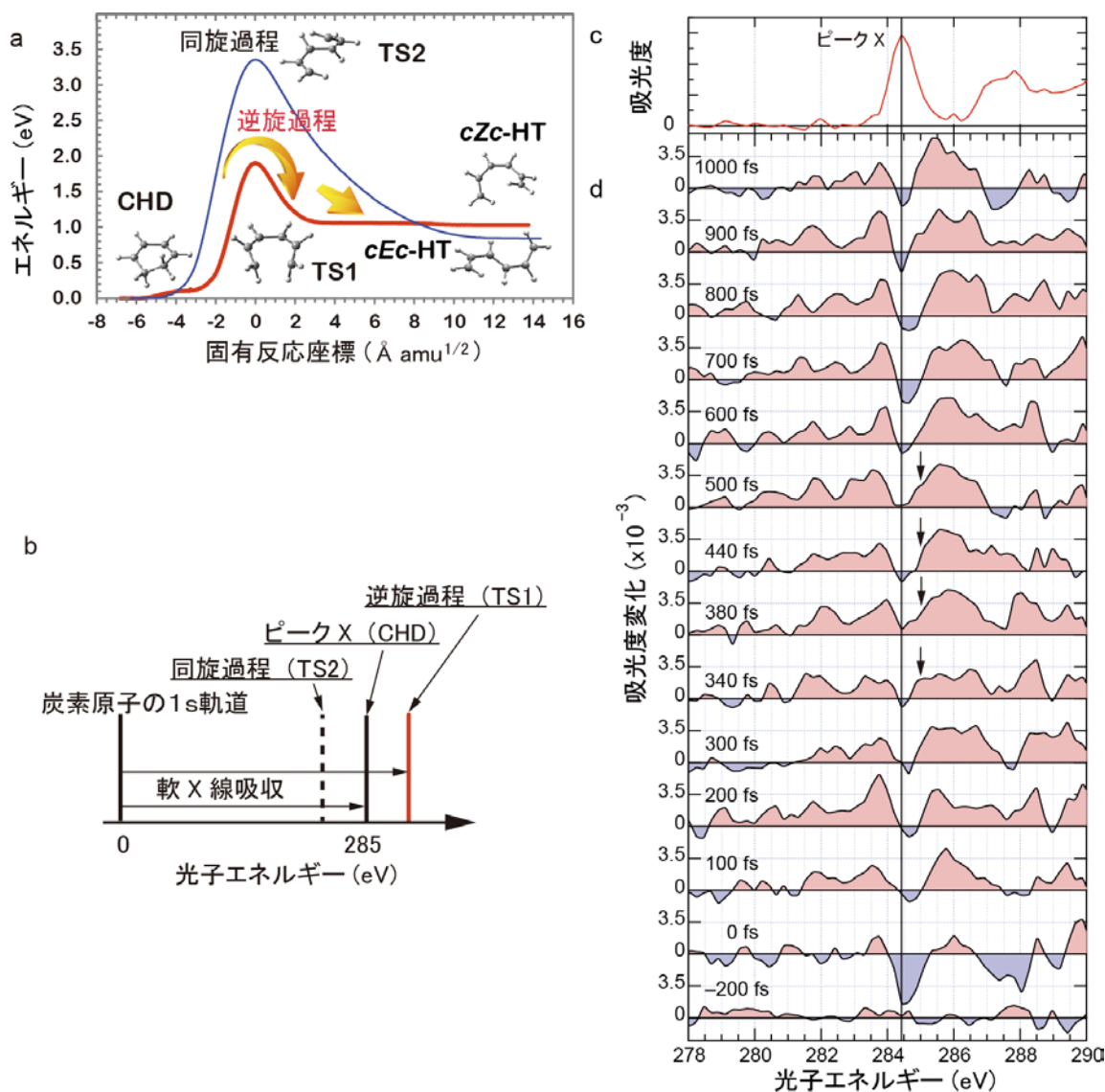


図 3. a) 量子化学計算により分かった二つの反応経路と経路上の分子構造。b) 観測した吸収スペクトルを説明する CHD のエネルギー準位。開環途中 (TS1) で吸収エネルギーが高エネルギー側にシフトする。シフトの方向で同旋過程 (TS2) と区別できる。c) CHD の軟 X 線吸収スペクトルと d) 時間分解吸収スペクトル。矢印は開環途中の構造 (TS1) による吸収をあらわす。

【用語解説】

- * 1 1,3-シクロヘキサジエン (CHD) … リング状の炭化水素分子で石油化学工業における重要な原料。生体系においてこの構造を持つ化合物が多くあり、生体内での反応に参与している。
- * 2 ウッドワード・ホフマン則 … 「反応の前後において反応に分子軌道対称性は保存される」という法則で、化学反応の立体選択性を説明する。
- * 3 フェムト秒 … 10 のマイナス 15 乗 (1000 兆分の 1) を意味し、1 フェムト秒は 1000 兆分の 1 秒となる。
- * 4 軟 X 線 … 波長が 0.1~10 nm の光で、炭素原子の吸収があることから医学・生物学の研究に用いられることが多い。
- * 5 近赤外線 … 波長が 800~2500 nm の光。