レーザー解説 4

ピコ秒分光法による光化学反応研究の進展

シス→トランス光異性化反応を例として

吉 原 經 太 郎*

(昭和54年11月8日 受理)

Progress in Mechanistic Studies of Photochemistry by
Picosecond Spectroscopy

Cis→trans Photoisomerization of Stilbene

Keitaro YOSHIHARA

(Received Nov. 8, 1979)

シス→トランス異性化反応とは、次のような
2重結合のまわりの回転を伴う反応である。

ここではスチルベン（上に見るようにエチレンの2つの炭素にベンゼンが結合した分子）を例としてとり上げた。シス体，トランス体共に化学的に安定な化合物である。熱的にシス→トランス又はトランス→シスの反応を行わせることができるが，その活性化エネルギーは高く通常の温度ではこの反応は起らない。所がこの分子に光を照射すると極めて容易にこれらの反応が進行する（光異性化反応）。この反応は化学反応機構論の立場から興味あることは勿論，他の科学の分野から見ても重要な反応である。たとえば動物の視覚の発生や植物の生長の光による制御において第1ステップをなしているし，ビタミンDの化学等においても重要な役割りを演じている。

ここでとり上げたスチルベンという化合物は i) 上記の反応で副反応が少くクリーンな反応で反応収率も高いこと， ii) 近紫外光を吸収し照射実験が行い易いこと， iii) 分子構造が比較的簡単で物理化学的，あるいは有機化体的に扱い易いことなどの理由から，光化学反応の研究が始って以来，永い間研究の対象とされ，それぞれの時代の有力な科学者が反応機構について研究を行って来た。しかしながらこの反応が本質的に超高速反応であるために，これまで反応の機構を疑点なく決定するには至っていなかった。

いくつかの反応機構について，数多くの議論を経た後，現在では次の2つの反応機構に集約されている。第1は1950年代に主として Th. Förster によって提案され，その後極めて多くの研究がなされた「三重項機構」と呼ばれるものである。Fig. 1 に見るように光を吸収した分子（分子の全電子スピンは一重項状態にある）は一旦スピン-軌道相互作用によって三重項状態に緩和し，この状態から反応が進行する。こ

* 分子科学研究所（〒444 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38番地）
Institute for Molecular Science (Myodaiji, Okazaki 444)

Fig. 1 スチルベンの反応ポテンシャル系路。分子の中央のC=C軸のまわりの回転角(θ)を横軸にとってある。(a)は「一重項機構」による反応系路、(b)は「三重項機構」による反応系路。Tは三重項状態、Sは一重項状態を表す。

の状態は励起状態としては寿命が長く、一般的には反応に都合な状態であると言える。

第2は1960年代から1970年代にかけて、実験面ではSaltielらによって、¹⁾ 又理論面では、OrlandiとSiebrand²⁾ によって提案された「一重項機構」である。この機構では光を吸収する励起状態、つまり一重項の励起状態で非常に高速度に反応がおこると考えられる。

さて一重項機構は実験的には主として次のような定常光を用いた測定結果に基いて提出された。一重項励起状態(S_1)の寿命をエネルギー移動効果によって短くするような化合物を溶液中に混ぜて実験すると S_1 から発光(蛍光)が著しく弱められると同時にトランス $\rightarrow$ シスの反応の量子収量も減少する。したがって S_1 状態が反応に直接関与しているものと考えられる。 S_1 からの反応の理論的な解釈は次のようなものとなる。 S_1 は中央のC=C結合の回転に伴って

不安定化し、高い励起状態(仮に S_2 と呼ぶ)と交差する。 S_1 と S_2 はそれぞれ平面構造とねじれた構造(perpendicular state)にポテンシャルの極小点をもっている。 S_2 状態は中央の2重結合の2つの π 電子が励起された場合の A_g 2電子励起状態に相当している。したがって反応はFig. 1に見るように i) S_1 から S_2 (perpendicular)に進行するのに小さなポテンシャルの山をこえ、ii) S_2 から S_0 (perpendicular)に無輻射遷移する、iii) 最後にこの状態からシス体又はトランス体に振動緩和する、ことによって反応は完了する。

さて、 S_1 状態の寿命はトランス体、シス体共に極めて短い。1977年我々はNd:YAGレーザーピコ秒パルスの第4高調光とストリークカメラを用いて室温流動性溶媒中での蛍光寿命を約100psと求めた。³⁾ 又その後1979年に蛍光寿命および $S_n \leftarrow S_1$ 吸収スペクトルの減衰時間を調べることによって、3つの研究室から上の実験を確かめる結果が得られた。⁴⁻⁶⁾ シス体は室温流動性溶媒中で蛍光を出さないで蛍光寿命を求めることはできないが、Techkeらは1977年にアルゴンイオンレーザーで励起したサブピコ秒の色素レーザー第2高調光を用いて、やはり $S_n \leftarrow S_1$ 吸収の減衰から、 S_1 の寿命を7psと求めている。⁷⁾ 何れも極めて短い寿命でありこの反応機構の研究はピコ秒領域の研究課題であることが分る。

トランス体の蛍光収量は低く約5%である。温度を低くしてゆくと寿命は徐々に長くなり、これと共に蛍光収量も上昇してゆき、反応の起らない77K剛体溶媒中では S_1 の自然放射寿命に等しい1700psの寿命をもつことが分った³⁾

(Fig. 2 参照)。一方トランス $\rightarrow$ シスの反応の量子収量は0.5から昇温と共に徐々に小さくなり77Kではほぼ0になる。この関係はFig. 2に見られるように“鏡像関係”にある。このことは S_1 の失活過程がトランス $\rightarrow$ シス光異性化反応そのものであることを示す1つの証拠であると考えられる。さらに蛍光寿命の温度変化から求めた S_1 の失活の活性化エネルギーはトランス

Fig. 2 トランス→シス光異性化反応の反応量子収量 (ϕ_{t-c}) トランススチルベンの蛍光量子 (ϕ_F) および77Kで標準化した蛍光寿命 ($\tau(T)/\tau(77K)$) の温度変化。

→シス光異性化反応の活性化エネルギーとよい一致を示すことも一重項機構を支持する実験事実と云える。⁸⁾

反応速度をさらに直接的に求めるため、可変遅延ピコ秒ダブルパルスとレーザー誘起蛍光法 (Laser Induced Fluorescence, LIF) を用いた実験を行った。⁸⁾ 前に述べたようにシス体は蛍光を發しない。まず第1のパルスでシス体を励起し反応を進行させる。次に第2のパルスで反応生成物の蛍光を誘起し、これをストリークカメラで観測する。実験の原理をFig. 3に示す。

Fig. 3 ピコ秒ダブルパルスとレーザー誘起蛍光法を用いた、光化学反応速度の直接測定法。

反応生成物のLIF強度を2つのパルスの相対的な遅延時間の関数としてプロットすれば反応速度が求められる。実験結果はFig. 4に示すように、反応生成物の立ち上がりが極めて速く、約10

Fig. 4 Fig. 3の方法で測定したシス→トランス光異性化反応速度の直接観測。

ps以下 (時定数にして $\geq 10^{11} \text{ s}^{-1}$) であることが分った。これは前述のようにシス体の S_1 の寿命が極めて短いこととよい一致を示す。さらにエキシマーレーザー (KrF, 248nm) を用いて、シス体を励起してもperpendicular triplet stateの吸収が見出されないこと (三重項状態の増感剤を用いた実験では容易に見出される⁹⁾) ことから、直接励起によるシス→トランス光異性化反応は一重項で進行するものと考えられる。

なお上記の研究に付随して、いくつかの興味ある現象が見出されている。トランススチルベンの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収スペクトルは580nmに観測されるが、この吸収の強度は極めて強く、又そのスペクトル幅は極めて狭い。特に低温では幅は約 500 cm^{-1} であり、通常自由な中性分子ではこれまで見られたことのないものである。⁸⁾ 強度の強い理由は分子内の電荷が大きく片よる性質 (分子内の電荷移動遷移) のためと考えられ、又幅の狭い理由は S_1 と S_n のポテンシャル極小点がよく一致するため、主として単一の振動状態間 (S_1 の $v=0$ と S_n の $v=0$) に全ての電子遷移が集中しているためと考えられる。

Greeneらはこの吸収の幅は励起直後広く、その後12, 28psと徐々に狭くなり53ps程度で一定となることを報告している。⁸⁾ この変化は約25 psの寿命で起こるが、彼らはこの現象を光励起に伴う過剰振動エネルギーの緩和、励起分子のまわりの溶媒分子の再配向、スチンベン分子のフェニル基の一重結合のまわりの回転効果、中央のC=C二重結合の回転効果が複雑にからみ

あってスペクトル幅に影響を与えているものと考えている。何れにしてもこの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収は特異な性質を持っており、今後詳しく研究を行うことによって、さらに興味深い研究に発展することが予想される。

光化学反応の研究を反応速度の追求の面からとらえると1940年代のNorrishとPorter、さらにHerzbergらの先駆的研究によって μs 領域への道が開かれたが、レーザー技術の発展によって1967年頃よりns, psの研究が行われるようになった。現在ではさらにサブピコ秒のレーザーも用いられている。スチルベンシストランス光異性化反応の研究に見られるように、ns, psのレーザー技術は今後光化学、光生物学などの分野に広く応用されるものと期待される。¹⁰⁾

参 考 文 献

- 1) J. Saltiel, J. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton, O. C. Zafiriou, *Org. Photochem.*, 3 (1973) 1.
- 2) G. Orlandi, W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.*, 38 (1975) 352.
- 3) M. Sumitani, N. Nakashima, K. Yoshihara, S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett.*, 51 (1977) 183.
- 4) F. Heisel, J. A. Miehe, B. Sipp, *Chem. Phys. Lett.*, 61 (1979) 115.
- 5) B. I. Greene, R. M. Hochstrasser, R. B. Weisman, *Chem. Phys. Lett.*, 62 (1979) 223.
- 6) K. Yoshihara, A. Namiki, M. Sumitani, N. Nakashima, *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 2839.
- 7) O. Techke, E. P. Ippen, G. R. Holtom, *Chem. Phys. Lett.*, 52 (1977) 233.
- 8) M. Sumitani, N. Nakashima, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- 9) M. Sumitani, K. Yoshihara, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51 (1978) 2503.
- 10) 中島信昭, 吉原経太郎, 化学総説 24 (1979) 「ナノ, ピコ秒の化学」83, およびこの本のいくつかの章に詳しい。