

研究報告書

「高強度レーザーによる超多価イオン生成と新規化学反応の開拓」

研究タイプ：通常型

研究期間：平成21年10月～平成25年3月

研究者：八ッ橋 知幸

1. 研究のねらい

ラジカル、そしてカチオンやアニオンなどのイオンは化学反応における重要な中間体および活性種である。また、分子から電子を2つ取り去って生じるジカチオンは、1930年代から質量分析によりその存在が確認されているが、さらに電子を取り去って生じる3価、4価イオンのような多価分子イオンは電子衝撃やシンクロトロン放射光を用いてもごくわずしか生成せず、これまで化学の世界に登場することは殆ど無かった。しかし、多価分子イオンは強い求電子性、大きな内部エネルギー、スピン多重度の異なる近接した多様な電子状態、価数依存反応などの点で魅力的な新奇中間体である。多価イオンは星間や惑星大気中に存在し、ナノ領域での表面改質剤、極端紫外光光源、X線レーザー媒質として有望であり、重粒子線がん治療、挿入反応、衝突電荷移行反応としての利用が期待できる新奇活性種である。近年、我々および英、米、加のグループは近赤外高強度フェムト秒レーザーを用いることで多価分子イオンを効率よく生成できることを見出した。さらに多価原子イオンとの衝突による多価分子イオン生成が仏、印から報告され始めた。しかしながら、いずれも化学反応の視点からの研究例は少なく、対象も芳香族炭化水素のような大型のごく限られた分子だけである。一方で構造自由度の多さ、スピン多重度の複雑さが理由で理論的な研究報告も数少ない。本研究では様々な生成戦略のもと、従来より遙かに効率よく、多様な多価分子イオンを作り出し、理論計算を含む物性研究をすすめ、さらに特有の化学反応を明らかにすることを目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

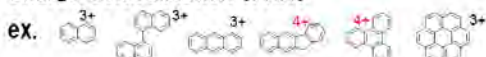
本研究では高強度レーザーを用い、様々な多価分子イオン生成戦略の元に(A)従来より遙かに効率よく、多様な多価分子イオンを作り出し、(B)多価分子イオン特有の反応を明らかにすることが出来た。これまで最小の4価分子イオンは24個の原子で構成されたものであった。しかし、重原子置換・多重結合による方法を用いることで、誰も夢想しなかった“4原子からなる世界最小の4価分子イオン”を作り出した。この大幅なダウンサイジングにより多価分子イオンの詳細な理論的研究が可能になり、多価分子イオンの安定性の原因を突き止めることが出来た。さらに従来のイオン化法に比べて劇的な収量の増大を達成し、多価分子イオンの物性や反応の研究が可能なレベルまで到達した。多価分子イオンの価数依存反応の発見、クーロン爆発におけるイオン放出制御の達成、そしてクーロン爆発を利用した位置および構造異性体区別に成功した。

(2) 詳細

研究テーマA 「多価分子イオン生成戦略」

多価状態は正電荷同士の強い反発により瞬時に分解する(クーロン爆発と呼ばれる)。これまでに電子衝撃イオン化で見いだされた最小の3価、および4価の有機化合物の分子イオンはそれぞれ9つの原子(フラン)、そして24の原子(アントラセン)から構成されるが、1価分子イオンに対する生成比率は極めて小さい。例えば電子衝撃イオン化によるアントラセンの4価イオンの生成量は1価のものに対して $5 \times 10^{-6}\%$ である。いずれの分子においても正電荷が非局在化するため多価分子イオンが安定であると説明されている。本研究では以下に述べる5つの生成戦略を元に、様々な分子のイオン化を試み(図1)、多様な多価イオンの生成、劇的な生成量比の増大を達成するとともに、原子たった4個で構成される世界最小の4価分子イオンを見出し、その安定性の理由を明らかにした。

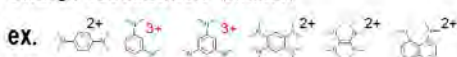
1. Charge delocalization (PAH)



2. Heavy atom substitution, multiple bonds



3. Charge localization (Amine)



4. Organometallics



5. Combinations

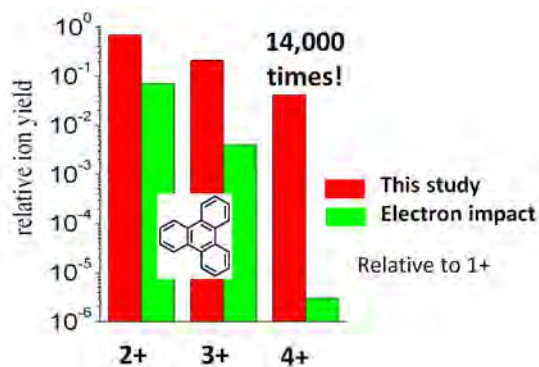
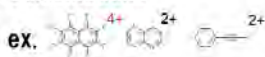


図2 トリフェニレンの生成収量比比較

図1 提案した多価分子イオン生成戦略と得られた多価分子イオンの例

1) 電荷非局在化、長波長レーザーイオン化による多価分子イオン生成 分子の選択としては従来の電荷非局在化の戦略を踏襲したものである。但し、生成したカチオンの光分解を避けるためイオン化波長に留意し、4価分子イオンを生成することに成功した。分子サイズは大きいですが、トリフェニレンの1価に対する4価イオンの生成収量比を比較すると、電子衝撃イオン化法に比べて14000倍と劇的な増加を達成した(図2)。本手法により多価分子イオンの物性や化学反応の研究が可能レベルの収量に初めて到達した。

2) 重原子置換、多重結合利用による多価分子イオン生成 有機化合物の多価分子イオンの解離で最も起こりやすいのはプロトンの放出である。水素原子に正電荷が局在化し、さらに隣接した原子が正に荷電すると瞬時に結合が解離する。そこで、水素を非共有電子対を有する重原子に置換し、さらに単結合を多重結合にすることにより解離を抑制することに成功した。ジヨードアセチレン(4つの原子で構成)では4価の分子イオンまでの生成に成功した。これは世界最小の4価分子イオンである。三重結合を2つ有

するジヨードジアセチレン（6つの原子で構成）では4価分子イオンの生成量は1価に対して19%と極めて大きいものになった。密度汎関数法により得られた電荷分布および分子軌道と比較し、ヨウ素原子に局在化した電荷および電子が放出される軌道の分布の違いが分子イオンの安定性の原因であることを明らかにした。

3) 電荷局在化による多価分子イオン生成 1)とは真逆に正電荷をアミノ基に局在化させることで正電荷同士の距離を離し、クーロン反発を抑えることを狙った。ジメチルアミノ基の3置換体(1,3,5位)では3価まで生じ、その収量も1価に比べて75%と非常に多かったが、4置換体(1,2,4,5位)では2価までしか生じなかった。一方、置換様式をメタ位にすることで芳香環が1つ、2置換体であっても3価イオン(1価に比べ5%)を創り出すことが出来た。限界構造式では安定性が説明できないことから、電荷分布の違い、構造変化による安定性の違いが価数や置換様式によって異なるためであると考えられた。

4) 有機金属による多価分子イオン生成[3] メタロセンの中心金属の価数変化を利用することで解離を抑制することを狙ったが、ニッケロセンで3価イオンが見られたのみで他は全て2価イオンまでであった。しかし、金属イオンに着目するとオスミウムでは8価までのイオンが得られ、金属多価イオンの生成法としては有望であると言える。オスミウム8価の生成に必要なエネルギー(427 eV)は、用いた波長0.8 μ mの光子276個分に相当する。多価金属イオンの生成は多光子イオン化過程ではなく、強光子場によるトンネルイオン化であり、多価金属イオンの生成はイオン化ポテンシャルのみならず電子の属する軌道に大きく依存した。

5) 複合戦略による多価分子イオン生成 上に述べた生成戦略を組み合わせ、オクタフルオロナフタレンで4価イオンを生成することに成功した。これは芳香族化合物の中では世界最小の4価イオンである(18原子)。この戦略の元でさらに環を拡大することで、収量の増大と有機化合物初の5価イオンの生成の可能性も見えてきた。

研究テーマB 「多価分子イオンの反応」

1) 多価分子イオンの価数依存反応の発見[1] 多価分子イオンの単分子反応について明確な価数依存性があることを見出した。図3には分子イオンと分子イオンから水素が脱離した一連のイオンの収量を価数別に比較した。C-H結合(sp³)がある場合は解離パターンが明確に異なる。4価イオンからのクーロン爆発によりプロトンが脱離し、価数を減ずる過程の寄与が大きいと結論した。

2) 多価分子イオンからの原子イオン放出制御に成功[2] 有機分子では4価イオンまでの観測に成功したが、さらに高次の分子多価分子イオンからはクーロン反発(クーロン爆発)により原子イオンが放出される。例えばアセチレンのクーロン爆発により生じた水素および炭素イオンはレーザーの偏光方向と平行方向に放出されるのに対して、アセチレンの水素をヨウ素で置き換えたジヨードアセチレンの炭素は直交方向に放出された。ジヨードアセチレンの特異的な炭素の放出は、分子骨格が多価分子イオンの状態でも保持されること、そして多価に荷電したヨウ素間において炭素骨格が変形するためであると結論した。

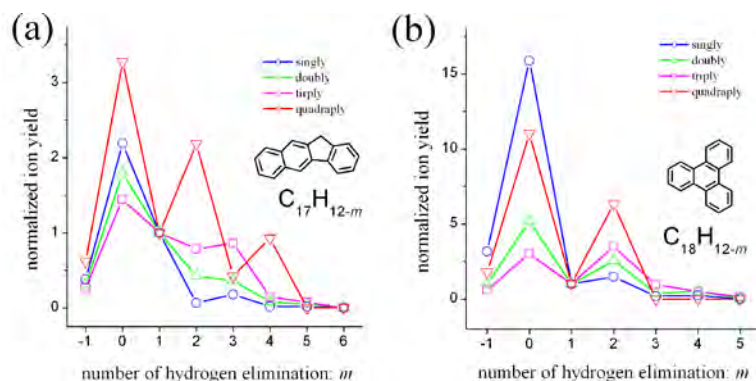


図3 1～4価分子イオンの水素脱離傾向

3) 多価分子イオンからの原子イオンの放出により構造異性体の区別に成功 [5] 電子衝撃イオン化法で測定した位置および構造異性体である 1, 1-, 1, 2-*cis*-、1, 2-*trans*-ジクロロエチレンの質量スペクトルは全く同一であり、スペクトルから3つの異性体を区別することは不可能である。しかし、2) で得た重原子置換によるイオンの放出制御を元に、クーロン爆発を利用した構造異性体の区別に成功した。塩素イオン、炭素イオン、そしてプロトンのレーザー偏光面に対する放出角度分布は*cis*および*trans*体で明らかかな違いが見られた (図4)。気相中における分子の配向はランダムであるが、トンネルイオン化の確率はHOMOの分布と対称性に依存する。そのため配列選択的にイオン化され、構造異性体によって分子内のクーロン反発が異なるためにイオンの放出方向に明確な違いが現れたと結論した。質量分析では構造異性体の区別は不可能であるとされてきたが、本手法を用いれば構造異性体が区別できることを示すことが出来た。

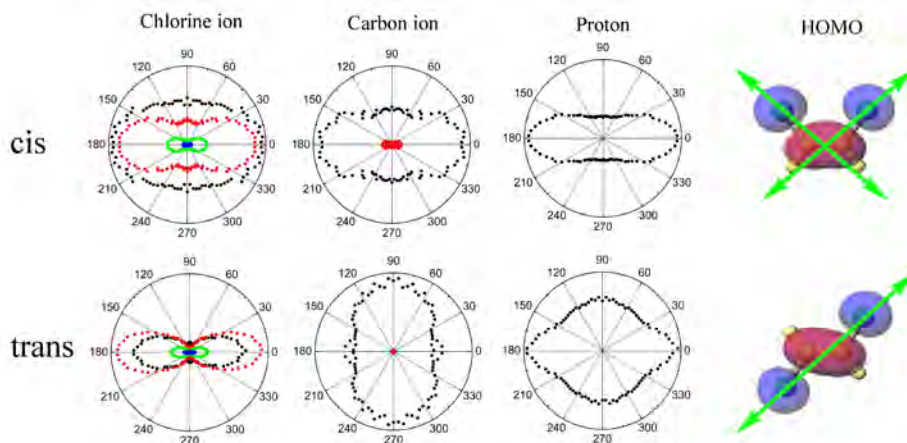


図4 原子イオンのレーザー偏光面に対する放出角度分布と HOMO

3. 今後の展開

従来法ではごくわずかしか生成しないことなどが理由で、これまでほとんど多価分子イオンの研究例はなかったが、本研究で提案した手法により物性や化学反応の研究が可能なレベルの収量に初めて到達した。長波長光でイオン化するなどの工夫によりさらに収量の増加が期待出来る。さらに複合戦略による多価分子イオン生成法を発展させることで、有

機化合物初の5価イオン生成の可能性も見えてきた。また解離過程を含めた“世界最小の多価分子イオン”のより詳細な理論計算をすすめることは、極端な電子不足という多価分子イオンの性質、言い換えると化学結合の起源に関する基礎的な議論を改めて提起することになる。しかし、ラジカルやイオンなどの“汎用活性種”に比べて多価分子イオンは認知度が圧倒的に低い。これまで化学の世界に殆ど登場することの無かった多価イオンの舞台は本研究で用意できた。また、本手法を用いれば容易に高価数の原子イオンを高効率に生成できる。5価イオンの生成、価数を選別した上での分子内および分子間反応、固体表面に衝突・融合させることにより有機化学的手法では作り出せない物質を創成するなど、“光(高強度レーザー)でしか創り出すことのできない”多価分子イオンの強い求電子性、大きな内部エネルギー、複数のスピン多重度など、汎用活性種”にはない特性を活かした新規化学反応の研究へと展開する。

4. 自己評価

本研究は気相、液相、固相における高強度レーザーによる新規化学反応の開拓という目的で研究を開始した。しかし、当初の想定にはなかった、収量が極めて多い、世界最小の4価分子イオンの発見により研究の方向は気相のものに傾斜した。結果として従来の電荷の非局在化による多価分子イオンの安定化とは真逆の、電荷の局在化による多価分子イオンの安定化という概念を分子軌道法の結果を元に提唱することが出来た。多価分子イオンの反応については価数依存反応、クーロン爆発におけるイオン放出制御、そしてクーロン爆発を利用した位置および構造異性体区別という成果を挙げた。今後ラジカルやカチオンに続く分野に発展させるべく、多価分子イオンの特性を活かした新規化学反応を示すことに努めたい。液相系については単一溶媒ではなく、有機/水の2相を形成し、水相にレーザーを照射することで効率よく10 nm以下の炭素ナノ粒子を生成する方法を見出した[4]。炭素粒子は凝集しやすく、分散した10 nm以下の炭素ナノ粒子生成の報告は極めてまれである。さらに、この手法以外に炭素ナノ粒子の親水性・疎水性、そして組成を簡単に制御出来る既存の方法がないため、ナノ粒子の合成法として極めて有望である。

5. 研究総括の見解

ハッ橋研究者は、価数の大きな超多価分子イオンを生成する試みを、照射レーザーの波長や、超多価イオン生成に有利と思われる分子の選択などを検討しながら行った。その結果、4原子分子の4価の多価イオンが安定して存在することを見だし、その安定性を理論的に説明する事にも成功した。その他にも、種々の多価イオンの生成に成功したが、当初の目的であった多価イオンによる新規化学反応の開拓については、これからと言うところで研究期間の終了を迎えた。多価イオンの気相、液相、固相における化学反応を研究する準備が整いつつある段階であり、研究を継続し、当初の目標を達成していただきたい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表 7件

1. Yatsushashi, T.; * Nakashima, N., “Formation and Fragmentation of Quadruply



Charged Molecular Ions by Intense Femtosecond Laser Pulses,” J. Phys. Chem. A 2010, 114(28), 7445–7452.
2. <u>Yatsuhashi, T.</u> ; * Mitsubayashi, N.; Itsukashi, M.; Kozaki, M.; Okada, K.; Nakashima, N., “Persistence of Iodines and Deformation of Molecular Structure in Highly Charged Diiodoacetylene: Anisotropic Carbon Ion Emission,” ChemPhysChem. 2011, 12(1), 122–126.
3. <u>Yatsuhashi, T.</u> ; * Murakami, E.; Nakashima, N., “Fe ^{z+} (z = 1 – 6) Generation from Ferrocene,” Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13(10), 4234–4238.
4. <u>Yatsuhashi, T.</u> ; * Uhida, N.; Nishikawa, K. “Novel Method of Producing Carbon Nanoparticles on Benzene/Water Interface with Femtosecond Laser Plasma Filament,” Chem. Lett. 2012, 41(7), 722–724.
5. <u>Yatsuhashi T.</u> ; * Nakashima, N.; Azuma, J., “Coulomb Explosion of Dichloroethene Geometric Isomers at 1 PWcm ⁻² ,” J. Phys. Chem. A 2013, 117(7), 1393–1399.

(2) 特許出願
該当なし。

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【受賞】

1. The APA Prize for Young Scientists 2010, “Chemical Reactions of Highly Charged Molecules “ Nov. 2010. (アジアオセアニア光化学協会)

【著書】

1. 中島信昭、ハッ橋知幸 著、化学の要点シリーズ 4 レーザーと化学、共立出版、2012年

【招待講演 (国外、国内)】 9件 (国外4件、国内5件 うち国外での受賞講演1件)

1. ハッ橋知幸、「高強度レーザーによる有機分子のイオン化と制御」、第56回イオン反応研究会、2009年10月(大阪)
2. 受賞講演 T. Yatsuhashi, N. Nakashima, “Formation and Fragmentation of Highly Charged Molecular Ion by Intense Femtosecond Laser Pulses,” 6th Asian Photochemistry Conferene 2010, Nov. 2011 (Wellington New Zealand)
3. T. Yatsuhashi, “Strategy to Create Highly Charged Molecular Ions,” The 15th Osaka City University International Conference on Spin Chemistry and Dynamic Molecular Science & Research Meeting of Dynamic Molecular Devices, Jan. 2011 (Osaka Japan)
4. T. Yatsuhashi, “Multiply Charged Ions and their Reactions Investigated by Nonresonant Intense Femtosecond Laser Pulses,” 15th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, May 2011 (Pohang Korea)
5. T. Yatsuhashi, “Generation and Fragmentation of Multiply Charged Molecular Ion



Investigated by Nonresonant Intense Femtosecond Laser Pulses,” The 2nd Asian & Oceanic Mass Spectrometry Conference, Aug. 2011 (Busan Korea)