

Cool it, baby

物理化学

クールに行こう

Markku Räsänen

長らく探し求められていた短命な分子が、このほど初めて合成され、その特性が明らかにされた。この化合物は、低温下でも「量子トンネリング」とよばれる変わった方法を使って、別の物質になってしまう。

Nature Vol.453 (862-863) / 12 June 2008

今日の化学者は高度な有機合成技術をもっているため、10 個未満の原子からなる小さな有機分子なら、全種類が合成され、調べられていると思われるかもしれない。実際、安定な分子についてはそうなかもしれないが、結合が弱い化合物や反応性の高い化合物は短命で、よくわからないままである。Nature 2008 年 6 月 12 日号 906 ページでは、Schreiner ら¹が、こうした恥ずかしがりやの分子の一種であるヒドロキシメチレン (HCOH) を合成し、検出することに成功したと報告している。この分子は、一重項カルベンという化合物ファミリーの中で最も単純なもの 1 つである。一重項カルベン分子は、有機合成に用いる触媒の構成成分として、近年、注目を集めている。Schreiner らの発見は、これらの魅力的な化合物の化学的性質に新しい方向から光を当て、ひいては新しい化学反応の発見につながる可能性がある。

これまで、HCOH を確実に同定しようとさまざまな試みがなされてきたが、そのすべてが失敗に終わっていた。理論研究²からは、HCOH は比較的安定な分子であると考えられていたため、これは奇妙なことだった。Schreiner らの今回の報告¹が発表されるまで、この分子の存在を裏づける最も有力な証拠は、同位体標識したホルムアルデヒド (HCOH の安定異性体) の光誘発反応の研究³に基づくものだった。ホルムアルデヒドから生成物への同位元素の取り込みは、HCOH がこの反応の中間生成物であることを示唆していたが、これは間接的な証拠にすぎなかった。

確実な証拠がなかったにもかかわらず、化学者は常に HCOH の存在を確信していた。極めて興

味深いことに、一部の化学者は、恒星間雲の中で HCOH が形成されて、より大きな有機分子の形成に参加しているかもしれないと推測していた⁴。確実にわかっているのは、HCOH の水素原子が化学基と置換された、より大きなある種のカルベンが、極めて安定だということである。実際、このようなカルベンは価値ある化学分野の基礎になっており、有機合成や有機金属合成の過程でさまざまに応用されている⁵。また、燃焼化学や大気化学においても中心的な役割を果たしている。

短命な分子の存在を確認するにはどうすればよいのだろうか？ すでに数種類の方法が開発されている。今日の分光測定技術の時間分解能はフェムト秒 (1 フェムト秒 = 10^{-15} 秒) のレベルに達しており、極めて短命な分子を検出できるようになっている。また、実験試料の温度を下げて分子の寿命を長くすれば、時間分解能がそれほど高くない分光測定法によっても測定できる。気相実験では、調べたい気体の体積を急激に膨脹させることで、これを冷却することができる。低温の不活性な媒体中に分子を捕捉して、固相で調べることもできる。第二の手法はマトリックス単離法⁶とよばれ、「クールに行こう」をモットーとする化学者 George Pimentel によって開発された。

Schreiner ら¹は、マトリックス単離法を用いて HCOH を同定した。彼らは、高真空中でグリオキシル酸 (HCOCO₂H) を加熱することにより、標的化合物を生成させた。この条件下では、出発材料から二酸化炭素が除去されて、直接 HCOH が生成する。著者らは、約 10K の温度下で生成物を固体アルゴン

中に捕捉し、分光測定技術を組み合わせてこれを調べて、量子化学計算からの予測により、自分たちの結果の解釈を裏づけた。彼らはこうして、HCOH の形成につき、最初の明白な証明を提出したのである。

短命な分子がわずかな時間しか存在できない理由は、容易に反応して別の物質になってしまうからであることがほとんどである。別のいい方をすると、分子が先の反応をするために必要とするエネルギー（反応障壁）が低いのである。短命な分子の寿命は、冷却によって長くすることができる。分子を冷却すると、反応障壁を乗り越えるために利用できる熱エネルギーの量が少なくなるからである。けれども例外的に、量子トンネリングという過程により、熱による励起を必要とせずに起こる反応がある。Schreiner ら¹は、HCOH では、まさにそのような反応が起きていると報告する。この実験が行われた温度では、計算された反応障壁は高すぎて乗り越えられないはずであるにもかかわらず、HCOH 分子が特定のコンフォメーションをとるときには、ほんの数分でホルムアルデヒドへと変わってしまう。これは、HCOH 分子のヒドロキシル基 (OH) 中の水素原子が、反応障壁を「トンネルしてしまう」からである。その原因は、原子の波動・粒子二重性にある (図 1)。この予想外の反応は、HCOH を検出しようとするこれまでの試みが失敗に終わった理由、すなわち、反応生成物が検出され、分析されないうちに失われてしまう理由を説明できるかもしれない。

著者ら¹は、ヒドロキシル基の水素原子を、水素の安定同位体である重水素と置換することにより、量子トンネリング過程を調べた。彼らは、同じ実験条件下でも、重水素化された HCOH は基本的に安定していることを発見した。重水素化された HCOH 分子が安定化するのとは異なり、重水素原子に関連した波は、反応障壁の出口に到達する前に減衰してしまうからである。ゆえに、重水素化による安定化は、量子トンネリングの直接的な証拠となる。この結果を確認するために再び理論的予測に目を向けた著者らは、コンピューター上でトンネリングのモデルを作った。0K に近い温度での HCOH の半減期は 122 分と予測されたのに対して、重水素化された HCOH の半減期は 1200 年以上と予測された。これは、彼らの実験での観察とよく一致している。

HCOH は、気相などのさまざまな条件下で、多くの反応に寄与していると考えられている。今回の研究¹から得られたデータは、こうした条件下で

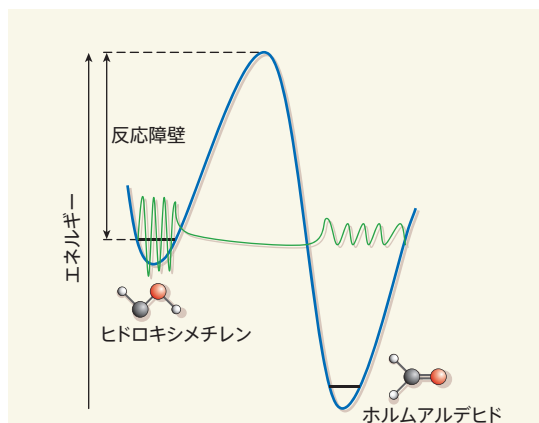


図 1 ヒドロキシメチレンの量子トンネリング。Schreiner ら¹は、このほど初めてヒドロキシメチレン (HCOH) という不安定な有機分子を合成し、その特性を明らかにした。彼らは、HCOH がホルムアルデヒドへと変化する過程を観察した。グラフ (青の線) は、この反応の進行に伴い、HCOH 分子を構成する原子の総エネルギーがどのように変わっていくかを計算したものを表している。エネルギーは、反応過程の中ほどでピークに達する。HCOH の基底状態のエネルギーとピークでのエネルギーの差が反応障壁である。Schreiner らの研究で用いられた低温では、HCOH 分子がもつ熱エネルギーは反応障壁を乗り越えるには不十分であるが、分子はこれを乗り越える代わりに通り抜けてしまう。このふるまいは、分子の波動・粒子二重性によって生じる。HCOH の波形 (緑) はホルムアルデヒドのエネルギー井戸まで伸びており、分子は反応障壁を避けて通ることができる。

HCOH を探す人々にとって欠かせないものになるだろう。そうした研究のためには、トンネリング過程が気体中でも固体中でも同様であるかどうかを明らかにする必要があるだろう。例えば、Schreiner らの実験で HCOH 分子の捕捉に用いたマトリックスは、この過程でなんらかの役割を担っているのだろうか？ 今回の知見は、固体中のトンネリング反応の仕組みを調べるのにつけてのモデルになる、明確に定義された小分子系も提供する。小分子の研究は、過去のものになってなどいない。我々が小分子から学ぶべきことは、まだまだたくさん残っている。 ■

Markku Räsänen, ヘルシンキ大学 (フィンランド)

- Schreiner, P. R. *et al. Nature* **453**, 906-909 (2008).
- Pau, C. F. & Hehre, W. J. *J. Phys. Chem.* **86**, 1252-1253 (1982).
- Sodeau, J. R. & Lee, E. K. C. *Chem. Phys. Lett.* **57**, 71-74 (1978).
- Baly, E. C. C., Heilbron, I. M. & Barker, W. F. C. *J. Chem. Soc. Trans.* **119**, 1025-1035 (1921).
- Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P. & Bertrand, G. *Chem. Rev.* **100**, 39-91 (2000).
- Whittle, E., Dows, D. A. & Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **22**, 1943 (1954).