

パルスレーザー光を利用した反応開発および機構解析

岩倉 いずみ* 赤井 昭二** 簗下 篤史*** 岡村 幸太郎**** 織作 恵子****

Development and Analysis of Chemical Reaction Triggered by Ultrashort Laser Pulse

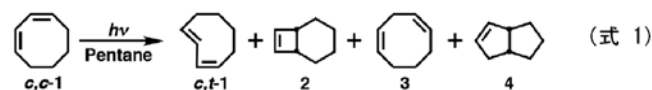
Izumi IWAKURA* Shoji AKAI** Atsushi Yabushita***
Kotarou Okamura**** Keiko Orisaku****

1. 緒言

レーザー光が発振されて以来、パルス幅の短縮化が試みられ、2003年にはパルス幅3.9 fsのレーザー光が報告され、パルス幅は分子振動周期よりも短くなった。また、1980年代後半からTi:サファイアレーザーの開発が進み、レーザー光は急速に高強度化されてきた。現在ではレーザー光の専門家以外でも日常的にフェムト秒レーザー光を扱えるようになりつつある。またレーザー光の誕生に伴い、『高単色性・高強度・位相制御が可能』という特色を活かした反応の開発が志向されてきた。本プロジェクト研究では、上記のレーザー光の特色を活かした反応開発、および、レーザー光を用いた遷移状態分光に基づく反応機構解析を目的に研究を行う。具体的には、単色性に優れているナノ秒パルスレーザー光を用いた選択的励起による新反応開発や、パルス幅が分子振動周期よりも十分に短いフェムト秒パルスレーザー光を用いる“振動単位”の選択励起による新反応開発を目指す。また、パルス幅が分子振動周期よりも十分に短く、パルス幅が光電場の振動周期で1–2周期の極限の超短パルスレーザー光（パルス幅：sub-10 fs）を発生させ、様々な光反応や熱反応の反応遷移状態を光計測することで、反応機構を明らかにする。

2. レーザー光の単色性を利用する反応開発⁽¹⁾

従来は水銀ランプやカドミウムランプなどの輝線を利用して光反応開発がなされてきた。しかし、輝線スペクトルに幅があるため、同時に多種の励起種を生成し、複数の化合物が生成してしまう。例えば、*cis,cis*-1,3-cyclooctadiene (**c, c-1**) のペンタン溶液を水銀ランプ (185–254 nm) で照射すると、*cis,trans*-1,3-cyclooctadiene (**c, t-1**)、*cis*-bicyclo[4.2.0]oct-7-ene (**2**)、*cis,cis*-1,4-cyclooctadiene (**3**)、*cis*-bicyclo[3.3.0]oct-2-ene (**4**)、4種類の化合物が生成することが報告されている (式1)。本研究では、光源に極めて線幅の狭い (数 nm) ナノ秒パルスレーザー光を用いることで、反応性を検討した。



電子状態の選択的な励起を目的とし、Nd:YAG レーザーから発振される1064 nm ナノ秒パルス光の第4高調波 (266 nm, 7 mJ/pulse) を光源として用いた。原料 **c, c-1** は200–270 nm ($\lambda_{\text{max}}=228$ nm) に幅広い吸収を有しており、266 nm のナノ秒パルス光を利用すると吸収端のみを励起できると考えた (図1)。

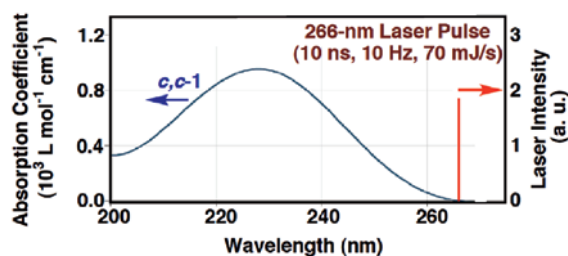


図1. 原料 **c, c-1** ペンタン溶液の吸収スペクトルとレーザー光スペクトル

二種類の異なる濃度の希薄ペンタン溶液 (37.5 mM および 150 mM) において生成物の経時変化を室温で観測した。その結果、150 mM の溶液では **c, t-1** の収率が2分で6%となり、以降はほぼ一定 (7%) になった。さらに低濃度の37.5 mM 溶液では **c, t-1** の収率は10分で7%となり、以降は徐々に減少し、60分で消失した。これに対し、環化体**2**の収率はいずれの濃度でも光照射時間 (光子量) の増加に伴って増え、150 mM 溶液では120分で約30%になった。一方37.5 mM 溶液では120分で収率95%に達し、選択率はほぼ100%となった。ナノパルスレーザーによる120分の照射時間を実際の光照射時間に換算すると総照射時間は約0.72 ms になり、この短時間の光照射により0.39 mg の環化体**2**が生成していることになる。

3. 結論

高単色性光源として Nd:YAG レーザーパルスを用いることで、*cis*-bicyclo[4.2.0]oct-7-ene を高収率、高選択的に合成することができた。本結果は、レーザー光を利用することで、従来とは異なる選択性や反応性を持つ有機合成が可能になることを示している。

参考文献

(1) K. K-Orisaku. et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 16, 146–150 (2017).

*准教授 化学教室

Associate Professor, Dept. of Chemistry

**准教授 物質生命化学科

Associate Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

***客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

****客員研究員 工学研究所

Guest Researcher, Research Institute for Engineering