

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* 岡本 専太郎** 赤井 昭二*** 岡田 繁***

小林 孝嘉**** 岡村 幸太郎**** 橋本 征奈**** 簗下 篤史****

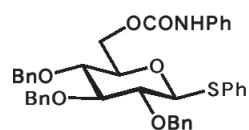
Development and Analysis of Chemical Reaction Triggered by Ultrashort Laser Pulse

Izumi IWAKURA* Sentaro OKAMOTO** Shoji AKAI*** Shigeru OKADA****

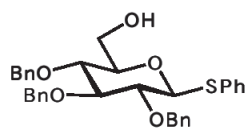
Takayoshi KOBAYASHI**** Kotaro OKAMURA**** Sena HASHIMOTO**** Atsushi YABUSHITA****

1. 緒言

近年、レーザー光を外部刺激として用いる結晶形成が注目されている。我々は、以前、置換グリコシド BCPTG (2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-(*N*-phenylcarbamoyl)-1-phenylthio-β-D-glucopyranoside) のメタノール溶液に可視 10-fs パルスレーザー光⁽¹⁾を照射すると溶液中ではなく、ガラスセル容器天井端に BCPTG 単結晶が析出することを報告した⁽²⁾。この結晶析出現象は、溶液中、もしくは空気と溶液の界面に結晶が析出する従来の非光化学的レーザー光誘起核生成 (NPLIN)⁽³⁾とは異なる現象であり、結晶生成機構も従来の NPLIN とは異なると考察される。今回、新たに、置換グリコシドとして、BHPTG (2,3,4-tri-*O*-benzyl-1-phenylthio-β-D-glucopyranoside) を用いても、BCPTG 同様、コヒーレント分子振動励起⁽⁴⁾により結晶が析出することを確認した⁽⁵⁾。さらに、これらの置換グリコシドの結晶化に対する溶媒効果を検討した。



BCPTG



BHPTG

2. 可視 10-fs パルスレーザー光照射による BHPTG の昇華結晶化

昇華結晶化に用いたパルス時間幅が 10 fs の可視パルスレーザー光 (パルス幅: 9.5 fs, 中心波長: 625 nm, 繰り返し率: 1 kHz) の

平均出力は 28 μW (28 nJ pulse⁻¹) であった。表面張力による液面上昇を避けるために、内壁をシリルコートした石英ガラスセルに BHPTG-メタノール溶液 500 μl (8 mM) を封入し、溶液表面から 2 mm の深さに焦点を合わせてパルスレーザー光 (焦点サイズ: 100 μm², 光出力密度: 28 mJ cm⁻²) を照射した (図 1)。パルスレーザー光を 12 時間照射したところ、溶液表面より上にあるガラスセル壁面に、針状結晶が析出した。析出した結晶は、X-線結晶構造解析に適した結晶であったため、単結晶構造解析を試みた。構造解析結果 (図 2)、および ¹H-NMR スペクトルの解析結果から、析出した結晶は BHPTG であることが示された。

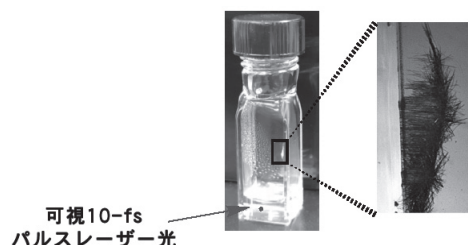


図1. 置換グリコシド BHPTG の昇華結晶化

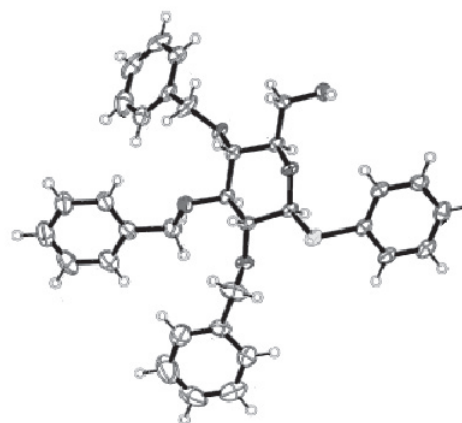


図2. 析出した針状結晶の X 線結晶構造解析結果

*教授 化学教室

Professor, Dept. of Chemistry

**教授 物質生命化学科

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

先に報告した BCPTG では、溶媒にメタノールを用いた場合には、飽和濃度（1.7 mM）の約 24%（0.4 mM）の低濃度溶液を用いた場合にも結晶析出を確認した。今回、新たに昇華結晶化することを見出した BHPTG は、メタノールに対する溶解度が高く、飽和濃度は 20 mM である。溶液濃度が飽和濃度の約 28%（5.5 mM）のメタノール溶液を用いても、結晶析出が確認された。さらに BHPTG では、飽和濃度の約 7.5%である 1.5 mM までメタノール溶液濃度を薄めても、結晶析出が確認された。他方、溶媒にアセトニトリルを用いた場合には、BCPTG は、1.5 mM の溶液からも結晶析出が確認された。ところが、BHPTG は、8 mM、39 mM のいずれのアセトニトリル溶液を用いても、結晶析出が確認できなかった(表 1)。

表 1. 昇華結晶化に対する濃度依存性

溶質	溶媒	飽和濃度 (mM)	溶液濃度 (mM)	結晶析出
BCPTG	メタノール	1.7	1.5	○
			0.4	○
			0.2	×
BHPTG	メタノール	20	1.5	○
			5.5	○
			1.5	○
	アセトニトリル	95	39	×
			8	×

これらの置換グリコシドの結晶化機構は、以下の様に説明できる。まず、スペクトル波長帯域が広い可視 10-fs パルスレーザー光 (図 3) を照射すると、溶質分子と溶媒分子の複数のラマン活性な分子振動が同時にコヒーレントに励起される。その結果、気化に必要なエネルギーが低下し、溶質分子と溶媒分子は、共に溶液相から気相へと移動する (気化)。これらの分子がガラスセル上部で冷却されると、溶質は昇華され結晶が析出する。すなわち、可視 10-fs パルスレーザー光照射による昇華結晶化には、溶質分子と溶媒分子が共にコヒーレント分子振動励起される必要がある。

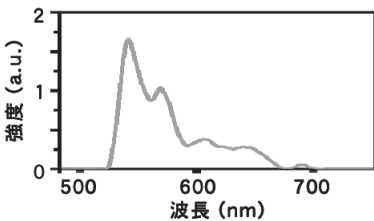


図3. 可視 10-fs パルスレーザー光

今回, BHPTG-メタノール溶液から昇華結晶析出が確認されたため, BHPTG は可視 10-fs パルスレーザー光照射によるコヒーレント励起が可能である。また、メタノール溶液を用いると、BCPTG と BHPTG が共に昇華結晶として析出したことから、*N*-フェニルカルバモイル基は、昇華結晶化に必須ではないことが示された。しかし、アセトニトリル溶液を用いると、BHPTG の昇華結晶析出を確認できなかった。そのため、結晶析出には「コヒーレント分子振動励起による気化を誘起可能」という条件以外にも、必要な条件があると考察される。

例えば、BCPTG-メタノール溶液（飽和濃度 1.7 mM）では、0.4 mM（飽和溶液の約 24%）以上の溶液を用いると結晶析出が確認された。しかし、溶液濃度が 0.2 mM（飽和溶液の約 12%）の溶液を用いると、結晶析出は確認されなかった。これらの結果から、結晶析出の有無に対する溶液濃度の影響は小さいと考えられる。しかし、気相中に存在する溶質分子の個数が一定量以下になると、結晶は析出しないと考察される。

また、BHPTG-メタノール溶液（飽和濃度 20 mM）では、濃度が 1.5 mM（飽和溶液の約 7.5%）以上の溶液を用いた場合に、結晶析出が確認された。他方、BHPTG-アセトニトリル溶液（飽和溶液 95 mM）では、39 mM（飽和溶液の約 40%）の溶液を用いた場合にも、結晶析出は確認できなかった。先に報告した BCPTG では、飽和濃度が低い（1.1 – 5.5 mM）溶媒を用いた場合には、結晶析出が確認されたのに対し、富溶媒（飽和濃度 45 mM 以上）を用いた場合には、結晶析出が確認されなかった。以上の結果から、高い飽和濃度を持つ溶媒を用いると、気化後にガラス表面で液化した溶媒が昇華結晶を溶解させると推測した。すなわち、高い溶解度が結晶析出を妨げていると推測される。

3. 結論

今回我々は、可視 10-fs パルスレーザー光を用いたコヒーレントな分子振動励起により溶質が気化し、昇華-結晶化するという非常にまれな現象の 2 つ目の例を見出し、この現象が BCPTG のみの特異的な現象ではないことを示した。さらに、2 種の溶質に対して溶媒を検討することにより、比誘電率が大きな溶媒ではコヒーレント分子振動励起により溶質の気化が促されるが、結晶生成には溶質の溶解度が大きく影響することを明らかにした。

4. 参考文献

(1) S. Hashimoto, A. Yabushita and I. Iwakura, Real-time observation of interfragment vibration and charge transfer within the TCNQF₄ dimer. *Chemical Physics*, 493, 56-60 (2017).

(2) I. Iwakura, K. K.-Orisaku, S. Hashimoto, S. Akai, K. Kimura and A. Yabushita, Formation of thioglucoside single crystals by coherent molecular vibrational excitation using a 10-fs laser pulse. *Communications Chemistry*, 3, 35 (2020).

(3) T. Sugiyama and S. Wang, Manipulation of nucleation and polymorphism by laser irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 52, 100530 (2022).

(4) I. Iwakura and A. Yabushita, Development of Novel Reactions Induced by Coherent Molecular Vibrational Excitation and Direct Observation of Molecular Structural Change during “Thermal” Reactions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 89, 296-307 (2016).

(5) I. Iwakura, S. Hashimoto, K. Okamura, K. K.-Orisaku, S. Akai and A. Yabushita, Crystallization of highly soluble thioglucopyranoside ejected by coherent molecular vibrational excitation using a visible 10 fs pulsed laser. *New Journal of Chemistry*, 45, 12346–12350 (2021).