



## 多光子イオン化過程を利用する新反応開発

岩倉 いずみ\*

赤井 昭二\*\*

## Development of Novel Reaction using Multiphoton Ionization

Izumi IWAKURA\*

Shoji AKAI\*\*

### 1. 緒言

1960年にレーザー光発振が報告されて以来<sup>1</sup>,『単色性が高く, 高強度であり, かつ位相制御が可能』というレーザー光の特色を活かした反応の開発が志向されてきた。これまでに, 電子励起に対する制御は多々報告されている<sup>2</sup>。また, 多光子イオン化過程に関する種々の研究も報告されている<sup>3</sup>。本研究では, 液体試料に可視-極限的超短パルスレーザー光を照射し, 試料を活性化させることで反応させる, 新反応開発を目的として研究を行った。本年度は, 主に可視-極限的超短パルスレーザー光発生装置を構築した。

### 2. 可視-極限的超短パルスレーザー光の発生装置の概略

パルスレーザー光が光として存在するためには, パルス時間幅内で光電場が一回以上波打つ必要がある。中心波長が 630 nm の可視光の場合, 光電場振動の一周期は, 2.1 fs (  $630 \text{ nm} / 3 \times 10^8 \text{ m/s} = 2.1 \text{ fs}$  ) である。パルス時間幅の圧縮においては, 実験的には光電場振動の二周期程度までにしか圧縮できない。そのため, パルス時間幅 約 5 fs の可視-パルスレーザー光は可視-極限的超短パルスレーザー光である。パルスレーザー光のパルス時間幅を極限的に圧縮するためには, フーリエ限界の式 (1) が示すように, パルスレーザー光スペクトルの波長幅を広帯域に広げる必要がある。

$$\Delta t \cdot \Delta \nu \geq k \quad (1)$$

$\Delta t$ : パルスレーザー光のパルス半値全幅 (s)

$\Delta \nu$ : パルスレーザー光スペクトルの半値全幅 (Hz)

$k$ : ビームの強度分布ごとに決まる定数

測定に用いるパルスレーザー光の強度分布はガウス型であるため,  $k = 0.441$  である。また, パルスレーザー光の周波数  $\nu$  は, 光速  $c$  と波長  $\lambda$  を用いて,  $\nu = c/\lambda$  と表せるため, 例えば中心波長が 630 nm の可視-パルスレーザー光のパルス時間幅を約 5 fs に圧縮するためには, パルスレーザー光のスペクトル波長幅を半値全幅で 100 nm 以上に広げる必要がある。

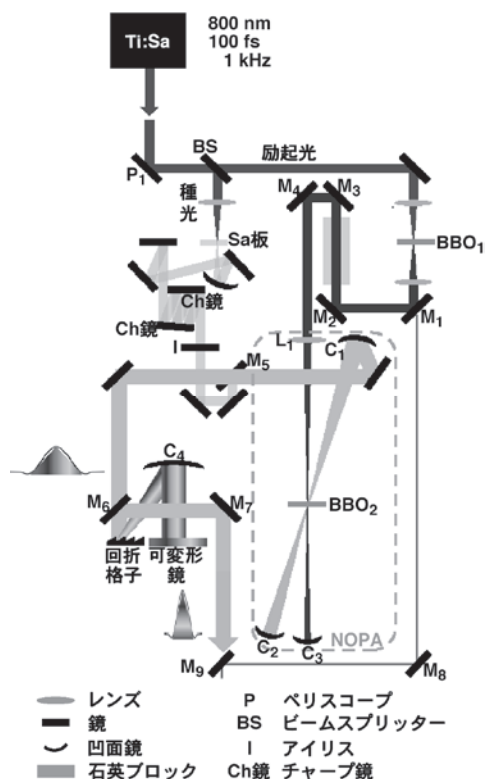


図1. 可視5-fs パルスレーザー光発生装置

\*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

Ti:サファイアレーザー光（中心波長：800 nm，パルス時間幅：100 fs，繰り返し周波数：1 kHz，パルスエネルギー：3 mW，偏光方向：縦）を光源として用いて，図 1 の装置を構築した<sup>4</sup>。可視・極限の超短パルスレーザー光は以下 4 つの過程を経て発生させる。①高強度紫外（400 nm）パルスレーザー光（NOPA-励起光）の発生。②広帯域・可視パルスレーザー光（NOPA-種光）の発生。③非共直線光パラメトリック増幅器（NOPA）を用いる種光の 2 段階増幅（増幅光の発生）。④増幅光のパルス幅圧縮。以下それぞれの過程について詳細を記す。

### 3. 高強度紫外パルスレーザー光（NOPA-励起光）の発生

非共直線光パラメトリック増幅<sup>4</sup>（NOPA：noncollinear optical parametric amplifier）の励起パルスレーザー光には 400-nm パルスレーザー光を用いた。光源から発振される 800-nm パルスレーザー光をビームスプリッター（図 1 BS）により 2 分し， $\beta$ -BBO 結晶（図 1 BBO<sub>1</sub>：Type1，カット角 29°，厚さ 0.4 mm）に集光することで，第二次高調波である 400-nm パルスレーザー光を発生させた。次に，光路長 100 mm の石英片を透過させることで，パルス時間幅を広げた。パルス時間幅を広げるにより，NOPA システムを用いて，長い時間領域において種光を増幅することが可能になる。また，パルス時間幅を広げ尖頭値を下げるにより，BBO 結晶（図 1 BBO<sub>2</sub>）にダメージを与えることなく集光可能になる。更に，400-nm 光のみを反射する誘電体多層膜ミラー（図 1 M<sub>1</sub>～M<sub>4</sub>）を用いてパルスレーザー光を反射することで，400-nm 光に変換されずに残った 800-nm パルスレーザー光を排除した。

### 4. 広帯域・可視パルスレーザー光（NOPA-種光）の発生

前述したように，パルス時間幅が約 5 fs の可視・パルスレーザー光を発生させるためには，スペクトルの半値全幅が 100 nm 以上の広帯域可視・パルスレーザー光を種光として利用する必要がある。すなわち，スペクトルの裾が 200 nm 以上広がったパルスレーザー光を種光として用いる必要がある。光源（中心波長 800 nm の単色光）のパルスレーザー光を厚さ 1 mm のサファイア板（図 1 Sa）に集光することで自己位相変調により発生させた白色光（波長領域：450 ～ 750 nm，パルス幅：約 100 fs）を種光として用いた。

自己位相変調は非線形な物理現象の一つである。自然光などの通常光とパルス光との違いの一つとして，単位時間当たりの光子密度がある。ガラス板や石英板などの媒質に通常光が入射すると，ガラスと空気の屈折率が異なるため光は屈折する。媒質が吸収できない波長域の通

常光を照射した場合には，透過した光のスペクトルは媒質を透過する前と同じである。一方，媒質が吸収できない波長域の高強度なパルス光を照射した場合には，パルス光の単位時間当たりの光子密度がある閾値を超えると，媒質入射前後でパルス光のスペクトルが大きく変化する。これは，入射した光子の光電場によって媒質を構成する分子中の電子が振動し，パルス光が透過するまでの間に媒質の屈折率が大きく乱されることによる。屈折率が大きく乱された媒質を透過すると入射光のスペクトル幅が広がる。この非線形な物理現象を用いて非常に線幅の狭いパルスレーザー光（中心波長：800 nm，スペクトルの半値全幅：10 nm）を，可視領域に広がったパルスレーザー光（波長領域：450 ～ 750 nm）に変換した（図 2）。

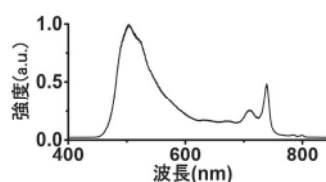


図 2. 広帯域・可視パルスレーザー光のスペクトル

本実験において使用したパルスレーザー光（中心波長：800 nm，パルス時間幅：100 fs）の場合，パルスレーザー光が 800 nm 進むと光電場が 1 回振動する。光速は， $3 \times 10^8$  m/s であるため，2.7 fs で 800 nm 進行する。すなわち，2.7 fs 間に 800-nm 光の光電場は 1 回振動するため，100 fs 間では，37 回振動する。一方，厚さ 1 mm のサファイア板を透過する間に 800-nm 光の光電場は 1250 回振動する。このように光がサファイア板を透過すると，非常に激しく媒質分子中の電子が揺さぶられるため，媒質の屈折率が大きく乱される。

自己位相変調により発生する白色光のスペクトル形や安定性はサファイア板に集光するパルスレーザー光の強度・パルス時間幅・スペクトル幅・周波数・断面積および集光面積・媒質の屈折率（一次の屈折率，三次の屈折率）・媒質の厚さなどによって変化する。光源の強度を強くすると，白色光の強度は向上し，スペクトル幅も広がる。しかし，光源の強度が閾値を超えるとアイドラー光が発生し，白色光のスペクトル形が振動する。種光のスペクトル形および強度が不安定であると，NOPA システムにより増幅したパルスレーザー光も同様に不安定になる。そのため，強度およびスペクトル形が安定する範囲内で，高強度な可視・パルスレーザー光が発生するように，光源の強度および集光面積を調整して白色光（種光）を発生させた。

発生させた白色光のような、広帯域パルスレーザー光が媒質を通過すると、短波長光は長波長光よりも屈折率が高いため、短波長光は媒質内を進む速度が長波長光よりも相対的に遅くなる。その結果、短波長光は遅れ、長波長光は先に進む正のチャープ(時間的なずれ)が生じる(図3)。

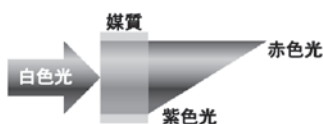


図3 広帯域-可視パルスレーザー光の媒質通過に伴う正のチャープ

本システムにおいても、サファイア板やBBO結晶を通過する際に、パルス内で波長ごとに時間的な遅れが生じ、パルス時間幅が伸びる。図1に示すNOPAシステムでは、種光と励起光が時間および空間的に重なったときにのみ、種光が増幅されるため、正のチャープにより種光のパルス幅が広がると、ポンプ光と時間的に重なる波長領域が狭くなり、増幅可能なスペクトルの半値全幅が狭くなる。また、本システムにおいてはNOPAシステムにより増幅した種光(一段階増幅パルスレーザー光)を、もう一度NOPAシステムにより増幅する(二段階増幅パルスレーザー光)。一段階増幅パルスレーザー光は一段階目の増幅の際にBBO結晶を透過し、種光よりもさらに正のチャープが生じたパルスレーザー光である。そのため、二段階目の増幅においては、より増幅できる波長領域が狭くなる。このような問題を回避するために、チャープ鏡対(図1Ch鏡)を3往復させることで負のチャープ(短波長光が先に進み、長波長光が遅れて進む)をつけた。

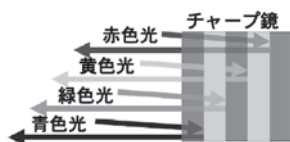


図4 チャープ鏡対による負のチャープ

このチャープ鏡対は浅い部分の層には短波長光を高効率に反射するコーティングが施されており、逆に深い層には長波長光を高効率に反射するコーティングが施されている誘電体多層膜鏡である。そのため、波長ごとに光路差が生じ、負のチャープをつけることが可能である(図4)。このように負のチャープがついた種光をNOPAによ

って二段階増幅し、広帯域に広がる高強度白色光を発生させた。

## 5. 非共直線光パラメトリック増幅器(NOPA)を用いる種光の2段階増幅(増幅光の発生)

前述したNOPA-励起光とNOPA-種光がBBO結晶中で焦点を結ぶように焦点距離を調整した。このとき、NOPA-励起光は焦点距離が長いレンズ(図1L<sub>1</sub>)を用いることで、焦点における集光面積を広げた。一方、NOPA-種光は焦点距離が短い凹面鏡(図1C<sub>1</sub>)を用いることで、焦点における集光面積を小さくした。これはNOPA-種光の焦点が、NOPA-励起光の焦点で覆われるように調整するためである。また、NOPAシステムを用いて種光を増幅するためには、NOPA-励起光とNOPA-種光のなす角を正確に6.5°にしてBBO結晶(図1BBO<sub>2</sub>: Type1, カット角31°, 厚さ1mm)に入射させる必要がある。そのため、図5に示すように角度を調整した。

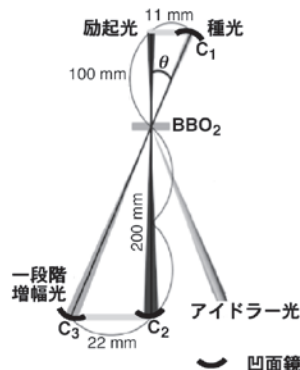


図5 NOPAシステムの模式図

このように、NOPA-励起光とNOPA-種光のなす角6.5°でBBO結晶に入射した2つの光は結晶に入射するとき各々異なった屈折率で屈折する。その結果、結晶中ではNOPA-励起光とNOPA-種光のなす角3.7°で空間的に重なる。この条件でのみ、スペクトル波長領域が広がった可視光であるNOPA-種光が広い波長領域において増幅され、一段階増幅パルスレーザー光が発生する。このとき、NOPA-励起光である400nmパルスレーザー光のエネルギーは保存されるため、増幅した波長と400nmのエネルギー差に相当する光(アイドラー光)も放出される。例えば、400nm(25000cm<sup>-1</sup>)のパルスレーザー光をNOPA-励起光に用いて500nm(20000cm<sup>-1</sup>)の光を増幅したとする。この場合、NOPA-励起光の残りのエネルギーである2000nm(5000cm<sup>-1</sup>)の光が放出される。各波長に対応

してこのアイドラー光が発生するため、500 ～ 700 nm の光が 400-nm 光で増幅された場合には、約 930 ～ 2000 nm の波長領域に広がった近赤外パルス光が放出される。このように発生したアイドラー光が凹面鏡（図 1 C<sub>2</sub>）に入らないように注意して、一段階増幅パルスレーザー光を凹面鏡で一段階目の増幅光路と重ならないように下方向にずらしてもう一度 BBO 結晶（図 1 BBO<sub>2</sub>）に集光した。一段階目の増幅後に BBO 結晶を透過した NOPA-励起光は凹面鏡（図 1 C<sub>3</sub>）で反射し、一段階増幅パルスレーザー光の焦点に重なるように BBO 結晶（図 1 BBO<sub>2</sub>）に集光した。このように NOPA システムにより二段階増幅することで 525 ～ 725 nm にブロードした可視広帯域パルスレーザー光（二段階増幅パルスレーザー光）を得た（図 6）。

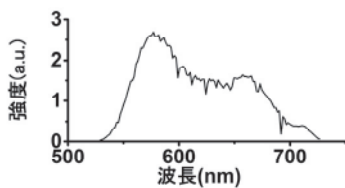


図 6 二段階増幅パルスレーザー光のスペクトル

## 6. 広帯域-可視パルスレーザー光のパルス時間幅圧縮

図 1 に示す NOPA システムにより発生させた二段階増幅パルスレーザー光のパルス時間幅を、回折格子および、可変形鏡を調整することにより、圧縮する。NOPA システムにより増幅された二段階増幅パルスレーザー光は鏡（図 1 M<sub>5</sub>）の上を通り、回折格子へと進む。広帯域光を回折格子で反射すると、波長ごとに異なった角度に反射される。この進行方向に対して横方向に広がったパルスレーザー光を凹面鏡（図 1 C<sub>4</sub>）で反射し、幅広い平行光にして、可変形鏡に照射する。可変形鏡は複数の鏡が横に並んだ長方形の鏡であり、パソコン制御によって各鏡の奥行きを調整できる鏡である（図 7）。そのため、鏡ごとに異なった波長の光を反射することで、パルス時間幅を圧縮できる。可変形鏡で反射されたパルスレーザー光は同じ光路軸上の下方向を進行する。さらに鏡（図 1 M<sub>6</sub>、M<sub>7</sub>）で反射し、ポンプ・プローブ測定システムへと入射する。このとき、回折格子の反射角度を変えることで、凹面鏡で反射されて可変形鏡へ入射される位置を調整し、可変形鏡の各チャンネルで反射するタイミングを調整した（図 7）。このように、回折格子の反射角と、可変形鏡の組み合わせによって波長ごとの光路長差、および、反射するタイミングを調整し、二段階増幅パルスレーザー光のパルス時間幅を圧縮した。

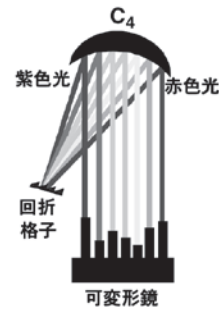


図 7 回折格子および、可変形鏡による各波長の光路長差調整

## 7. ポンプ・プローブ測定系の構築

二段階増幅パルスレーザー光のパルス時間幅を測定するために、ポンプ・プローブ測定系（図 8）を構築した。広帯域-可視パルスレーザー光をビームスプリッター（図 8 BS）によりポンプパルスレーザー光とプローブパルスレーザー光に 2 分した。ビームスプリッターから BBO 結晶（図 8 BBO<sub>3</sub>）までのポンプパルスレーザー光とプローブパルスレーザー光の光路長が等しくなるように、メジャーを用いて光路長を大まかにあわせた。ポンプパルスレーザー光の光路長に遅延ステージを挿入し、微調整可能にした。

図 8 に示す本測定システムにおける原点信号は、可視-ポンプパルスレーザー光と可視-プローブパルスレーザー光の焦点が BBO 結晶（図 8 BBO<sub>3</sub> : Type1, 厚さ 0.01 mm）上で空間的・時間的に重なるように 2 つのパルスレーザー光を集光し、和周波として得られる紫外領域の光であるパルスレーザー光を確認する必要がある。しかし、260 nm 付近の光は目視できないため、発生の有無の確認が困難である。そのため、二段階増幅パルスレーザー光と同じ光路に 800-nm パルスレーザー光を飛ばすことで、800-nm 光の和周波である 400-nm 光を目視で確認した後、二段階増幅パルスレーザー光を用いて再度調整することにした。

図 1 を用いて詳細を説明する。BBO 結晶で発生させた NOPA-励起光は、400-nm 光のみを反射する誘電体多層膜鏡（図 1 M<sub>1</sub>～M<sub>4</sub>）によって反射される。この誘電体多層膜鏡は 400-nm 光の反射率のみが高く、その他の波長の光は透過するため、変換漏れした 800-nm 光は鏡を透過する。この 800-nm パルス光を鏡（図 1 M<sub>5</sub>）で反射して、二段階増幅パルスレーザー光と同じ光路を進むようにフリップパーミラー（図 1 M<sub>6</sub>）の角度を調整した。フリップパーミラーとは取り外しが可能な鏡である。この時、800-nm パルスレーザー光は非常に高強度であり、BBO 結晶にダメー



ジを与えるので、アイリス（図8 I<sub>2</sub>）の径を最小に絞り減光した。減光した800-nmパルスレーザー光がアイリスの中心を通るように鏡の角度を調整した。次に、ビームスプリッター（図8 BS）でポンプパルスレーザー光とプローブパルスレーザー光に分け、それぞれの光路を進行した800-nmパルスレーザー光がBBO結晶中（図8 BBO<sub>3</sub>）において焦点を結び、空間的に重なるように調整した。焦点を重ねた状態で遅延ステージを前後させ、800-nmパルスレーザー光同士が時間的に重なる条件を探した。遅延ステージを動かしながらBBO結晶の角度を回転させ、800-nm光に適切な角度を探した。その結果、プローブパルスレーザー光の光路に対して結晶の角度を約45°にしたときに、和周波である400-nm光を確認することができた。この和周波を検出器に入射し、ポンプパルスレーザー光とプローブパルスレーザー光の透過光はアイリス（図8 I<sub>3</sub>）で遮断した。

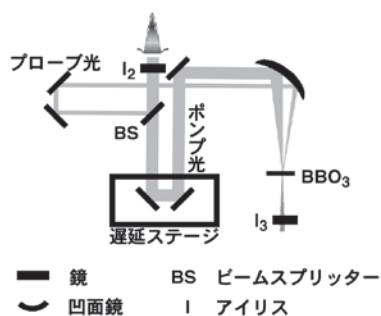


図8 ポンプ・プローブ測定系

この状態で図8のフリップパー鏡を取り外し、二段階増幅パルスレーザー光をBBO結晶（図8 BBO<sub>3</sub>）に集光した。800-nmパルスレーザー光により和周波を発生させる場合と、二段階増幅パルスレーザー光により和周波を発生させる場合とではBBO結晶への入射角度が異なる。そのため、BBO結晶を回転させて分光器のスペクトルを確認しつつ、和周波が発生する角度を探った。その結果、二段階増幅パルスレーザー光により和周波が発生するBBO結晶の角度は800-nmパルス光を用いた場合よりも37°垂直に近い8°であった。

二段階増幅パルスレーザー光の和周波が確認できたので、ポンプパルスレーザー光およびプローブパルスレーザー光は時間的・空間的に重なっていることが確認できた。和周波の強度は両パルスレーザー光の時間的・空間的重なり方に依存している。また、集光するパルスレーザー光の尖頭値の高さが高い程、和周波の強度は強くなる。

つまり、パルス幅が短くなると和周波は高強度になる。そこで、和周波の強度を確認しつつ、可変形鏡、回折格子を調整し、パルス時間幅を圧縮した。実際に構築した装置を図9に示す。

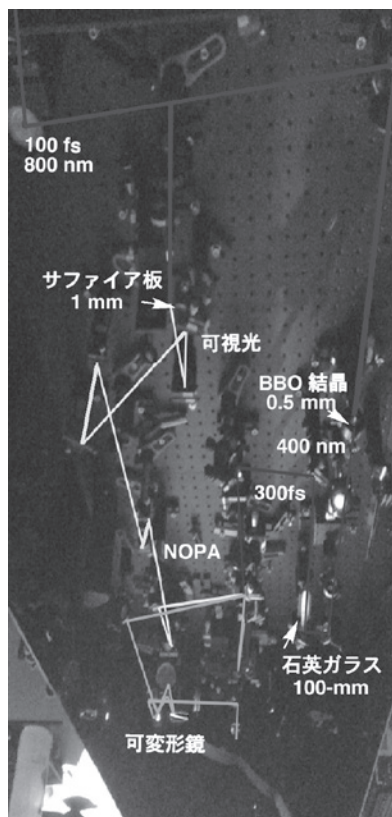


図9 構築したレーザー装置

和周波の強度が最大になるように調整し、遅延ステージをパソコン制御で動かし、原点の±50 fsの時間領域について和周波の強度を計測し、パルス時間幅を測定した。その結果、約10 fsであることが確認できた（図10）。

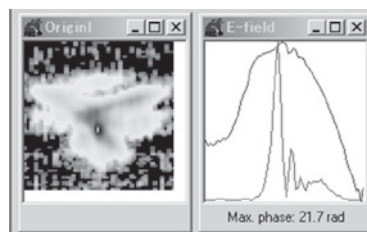


図10 パルス時間幅の測定

毎日の温度・湿度の変化により、チャープのしかたが変わるため、これらの調整は毎日必要である。今後、チャープの評価を行い、さらにパルス時間幅を圧縮するためのチャープ鏡を作成する予定である。

## 8. 様々な保護基を有する糖基質の合成

様々な保護基を有する糖基質として図 11 の化合物を選定し、合成することとした。この基質は、酸や光に耐性の高いエーテル型保護基(ベンジル基)と、異なる2つの反応性基、カルバメート基(*N*-フェニルカルバモイル基)とチオエーテル基(フェニルチオ基)が共存し、結合種が異なることで、選択的な結合のみを脱保護できるものと考えた。

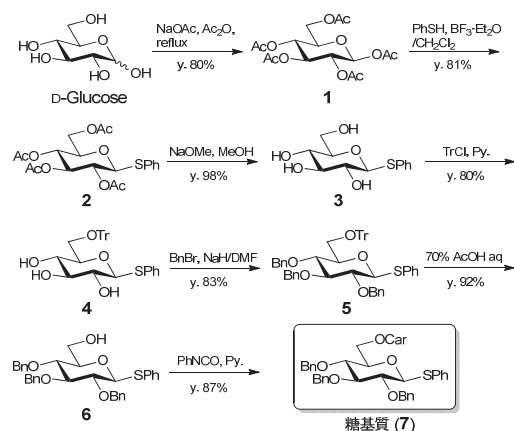


図 11 様々な保護基を有する糖基質の合成

まず、よく乾燥させたD-グルコースを無水酢酸と酢酸ナトリウムで完全アセチル(Ac)化して**1**を得た後、三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体を触媒にフェニルチオ(SPh)グリコシド**3**を選択的に得た。次いで、**3**のAc基をZemplénの条件で除去、6位を選択的にトリフェニルメチル(Tr)基で保護し**4**を得た。得られた**4**の水酸基をベンジル(Bn)基で保護した後、Tr基を60%酢酸水溶液で除去して**5**を得、最後にフェニルイソシアネートとピリジンで*N*-フェニルカルバモイル(Car)基を導入し、目的とする糖基質**7**を合成した。

### Penta-*O*-acetyl-β-D-glucopyranose (**1**).<sup>5</sup>

To a gently refluxed Ac<sub>2</sub>O (280 mL, 3.0 mol) containing anhydrous sodium acetate (12 g, 0.14 mol) was slowly added powdered D-glucose (50.0 g, 0.28 mmol) over a period of 15 min. After the mixture was heated to reflux for more 10 min,

the mixture was cooled to room temperature. The reaction was then quenched by addition of ice, and stirred at 0 °C for 1 h. During this treatment, **1** was precipitated as brownish white solid (crude pentaacetate). The precipitation was filtered and washed with water until the odor of the acetic acid disappeared. The crude product was purified by recrystallization with EtOH to afford **1** (86.6 g, 80% yield); mp 132-135 °C (colorless prisms); IR (KBr disk) 1755, 1740 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.71 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 5.24 (dd, *J* = 9.8, 9.4 Hz, 1H), 5.16-5.10 (m, 2H), 4.29 (dd, *J* = 12.6, 4.6 Hz, 1H), 4.11 (dd, *J* = 12.6, 2.3 Hz, 1H), 3.84 (ddd, *J* = 9.8, 4.6, 2.3 Hz, 1H), 2.11 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 2.03 (s, 6H), 2.01 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *J* = 170.7, 170.2, 169.5, 169.4, 169.1, 91.8, 72.9, 72.8, 70.3, 67.9, 61.6, 20.9, 20.8, 20.7.

### Phenyl 2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-thio-β-D-glucopyranoside (**2**).<sup>6</sup>

Under an argon atmosphere the pentaacetate **1** (50 g, 128 mmol) was dissolved in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (500 mL) and BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (21.0 mL, 166 mmol) was added at 0 °C. At -5 °C thiophenol (21.0 mL, 192 mmol) was added dropwise, and the reaction mixture was allowed to warm to room temperature. After consumption of starting pentaacetate **1** saturated sodium bicarbonate solution was added until all BF<sub>3</sub> was hydrolyzed. The organic layer was washed with water and saturated sodium bicarbonate solution three times. The combined organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, concentrated in vacuo. The resulting residue was purified on a column of silica gel with hexane-EtOAc (3:1-2:1 v/v) to give β-thio glycoside **2** (45.6 g, 81% yield); colorless needles (hexane-EtOAc), mp 115-117 °C; IR (KBr disk) 1748 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ 7.51-7.29 (m, 5 H, Ph/H), 5.17 (dd, *J* = 9.2, 9.2 Hz, 1H, H-3), 5.05 (dd, *J* = 9.7, 9.6 Hz, 1 H, H-2), 4.95 (dd, *J* = 9.2, 9.6 Hz, 1H, H-4), 4.70 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H, H-1), 4.21-4.18 (m, 2H, H-6a,b), 3.80-3.65 (ddd, 1H, H-5), 2.08, 2.07, 2.01, 1.98 (each s, 12H, COCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ 170.3, 170.1, 169.2, 169.0, 133.7, 128.7, 85.9, 76.2, 74.4, 70.3, 68.5, 62.3, 20.9, 20.8.

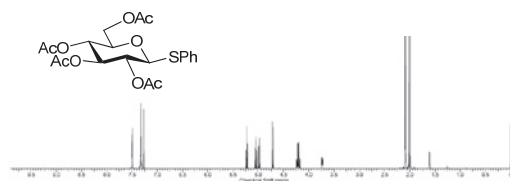


図 12 化合物 **2** の <sup>1</sup>H NMR スペクトルチャート

**Phenyl 1-thio- $\beta$ -D-glucopyranoside (3).<sup>7</sup>**

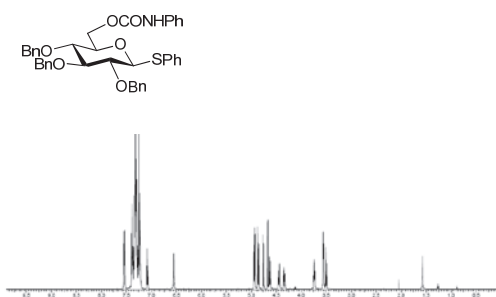
To a solution of tetra acetate **2** (10.0 g, 22.7 mmol) in methanol (200 mL) sodium methoxide-methanol solution (5 mL of 1 M solution) was added and stirred at room temperature for 1 h. After consumption of starting tetra acetate **2** on TLC with hexane-EtOAc (2:1 v/v), the mixture was neutralized by ion exchange resin (Dowex 50W-X8, H<sup>+</sup> form), filtered off, and concentrated in vacuo to give **3** (6.05g, 98% yield), which was used without further purification; mp 103-105 °C; IR (KBr disk) 3405, 1583, 1480 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  7.56 (m, 2H), 7.26 (m, 3H), 4.59 (d,  $J$  = 9.8, 1H), 3.86 (dd,  $J$  = 12.0, 1.8 Hz, 1H), 3.38 (dd,  $J$  = 8.6 Hz, 1H), 3.30 (m, 2H), 3.26 (dd,  $J$  = 12.0, 5.4 Hz, 1H), 3.21 (dd,  $J$  = 9.7, 8.7 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  135.3, 132.8, 129.7, 128.3, 89.4, 82.1, 79.7, 73.8, 71.4, 62.7.

**Phenyl 2,3,4-tri-O-benzyl-1-thio-6-O-triphenylmethyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (5).<sup>8</sup>**

A solution of **3** (1.0 g, 3.67 mmol) and triphenylmethyl chloride (1.33 g, 4.77 mmol) in pyridine-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL, 1:1 v/v) was stirred at room temperature for 24 h. After completion of starting compound on TLC with CHCl<sub>3</sub>-MeOH (8:1 v/v), the reaction mixture was poured into brine and extracted with CHCl<sub>3</sub>. The combined organic layer was washed with water, dried over MgSO<sub>4</sub>, and concentrated in vacuo. The resulting residue was purified on a column of silica gel with EtOAc to give phenyl 1-thio-6-O-triphenylmethyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (**4**)<sup>8</sup> (1.51 g, 80% yield). To a mixture of **4** (1.0 g, 1.94 mmol) and NaH (312 mg, 7.8 mmol dispersed in 60 % mineral oil) in dry DMF (30 mL) was added dropwise benzyl bromide (BnBr) (0.83 mL, 7.0 mmol) at 0 °C. The resulting mixture was stirred at room temperature for 5 h. Excess BnBr and NaH was quenched with Et<sub>3</sub>N (0.5 mL) and methanol (1 mL), poured into brine, extracted with EtOAc. The combined organic layer was washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, and concentrated in vacuo. The resulting residue was purified on a column of silica gel with hexane-EtOAc (3:1 v/v) to give **5** as a yellow syrup (1.27 g, 83% yield); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.16-7.52 (m, 35H, PhH), 4.56-4.93 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.31 (d, 1H,  $J$  = 10.2 Hz, H-1), 3.74 (dd, 1H,  $J$  = 9.5 Hz, H-3), 3.58-3.69 (m, 3H, H-6, H-6', H-4), 3.45 (dd, 1H,  $J$  = 9.5 Hz, H-2), 3.26 (m, 1H, H-5); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  138.3, 138.1, 137.6, 133.8, 131.9, 128.9, 128.8, 128.5, 128.4, 128.2, 128.1, 127.8, 127.6, 127.4, 126.9, 87.3, 86.8, 86.5, 80.8, 78.8, 76.7, 76.0, 75.4, 75.0, 72.1, 62.4.

**Phenyl 2,3,4-tri-O-benzyl-6-O-(N-phenylcarbamoyl)-1-thio- $\beta$ -D-glucopyranoside (7).**

A mixture of **5** (1.01 g, 1.29 mmol) in 70% acetic acid solution (50 mL) was stirred at room temperature for 12 h. After consumption of **5** on TLC with hexane-EtOAc (2:1 v/v), the mixture was concentrated in vacuo. The resulting residue was purified on a column of silica gel with hexane-EtOAc (2:1-1:1 v/v) to give **6**<sup>8</sup> (642 mg, 92 % yield). Next to a solution of **6** (501 mg, 0.923 mmol) in dry pyridine (20 mL) was added phenyl isocyanate (0.12 mL, 1.1 mmol) at 0 °C and stirred for 1 h. After completion of the starting compound on TLC with hexane-EtOAc (2:1 v/v), the mixture was evaporated in vacuo. The resulting crude crystal was purified by recrystallization with hexane-EtOH to give **7**<sup>9</sup> (532 mg, 87% yield); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> +8.9° (c 1.51, CHCl<sub>3</sub>); mp 131-132 °C (hexane-EtOH, colorless needles); IR (KBr disk)  $\nu$  3369 cm<sup>-1</sup> (NH), 1703 cm<sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.55-7.06 (m, 25H, PhH), 6.55 (br s, 1H, CONH), 4.94, 4.87 (each d, 2H,  $J$  = 10.8 Hz, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.93, 4.75 (each d, 2H,  $J$  = 10.2 Hz, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.85, 4.62 (each d, 2H,  $J$  = 10.2 Hz, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.67 (d, 1H,  $J$  = 10.2 Hz, H-1), 4.44 (br d, 1H,  $J$  = 12.0 Hz, H-6), 4.34 (m, 1H, H-6'), 3.74 (br dd, 1H,  $J$  = 9.0, 9.0 Hz, H-5), 3.57-3.53 (m, 2H, H-3, H-4), 3.50 (dd, 1H,  $J$  = 10.2, 9.0 Hz, H-2); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  138.2, 137.8, 137.5, 133.3, 132.4, 129.1, 128.8, 128.5, 128.5, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 127.8, 123.5, 118.5, 87.6, 86.7, 81.0, 77.2, 77.1, 75.8, 75.5, 75.0; Anal. Calcd for C<sub>40</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>6</sub>S (661.81) C, 72.59; H, 5.94; N, 2.12, found C, 72.21; H, 5.60; N, 1.99; HRMS (ESI-TOF) calcd for C<sub>40</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>6</sub>S  $m/z$  [M+Na]<sup>+</sup> 684.2396, found 684.2376.

図 13 糖基質 **7** の <sup>1</sup>H NMR スペクトルチャート**9. 可視-極限的超短パルスレーザー光照射による 新反応開発**

糖基質 **7** の弱酸性メタノール溶液を試料として、光励起による電子励起状態の反応、加熱による電子基底状態

の熱反応、および、可視-極限的超短パルスレーザー光照射による反応を比較検討した。まず、合成した糖基質 **7** の紫外-可視吸収スペクトルを測定した。図 14 に示すように、糖基質 **7** は 290 nm よりも短波長側に吸収を有している。そこで、糖基質 **7** を 1 光子励起可能な 266 nm の 10-ns パルスレーザー光 (Nd:YAG レーザー光の 4 倍波) を照射し、光反応を検討した。反応後の溶液の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを測定した結果、3 種類全ての保護基の脱保護反応と糖基質 **7** の 6 員環自体の開環-分解反応の進行が確認された。次に、糖基質 **7** の弱酸性メタノール溶液を 4 時間加熱還流することで、熱反応を検討した。予想に反し、いずれの基の脱保護反応も糖自身の開環反応も進行しなかった。

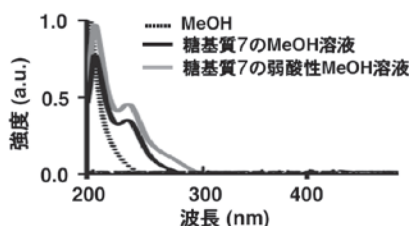


図 14 糖基質 **7** の紫外-可視吸収スペクトル

さらに、可視-極限的超短パルスレーザー光照射による反応を検討した。糖基質 **7** の弱酸性メタノール溶液を光路長 10 mm の石英セルに入れ、図 8 BBO<sub>3</sub> の位置に固定し、レーザー光強度  $4 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$  程度で照射した。反応前後の溶液をドライアップし、重クロロホルム中での  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを比較した結果、カルバメート基の脱保護反応が進行していることが示唆された。この結果は、可視-極限的超短パルスレーザー光を照射すると、光反応とも熱反応とも異なる反応が進行することを示している。

確認のため、糖基質 **7** の弱酸性メタノール溶液に 532 nm の 10-ns パルスレーザー光を照射したところ、266 nm の 10-ns パルスレーザー光を照射した場合と同様、3 種類全ての保護基の脱保護反応と糖基質 **7** の 6 員環自体の開環-分解反応が進行した。この結果は、532 nm の 10-ns パルスレーザー光を照射すると、2 光子励起反応が進行することを示している。これらの結果は、可視-極限的超短パルスレーザー光をレーザー光強度  $4 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$  程度で照射することにより、多光子励起を含む光反応とも熱反応とも異なる反応が進行していることを示しており、その結果、カルバメート基のみが脱保護されたと考えられる。

次に、可視-極限的超短パルスレーザー光をレーザー光強度  $3 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$  程度で照射した。その結果予想に反し、光路上に結晶が析出した (図 15a)。得られた結晶は細かいカビ状の針状結晶であった (図 15b)。この結晶の  $^1\text{H}$ -NMR および  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルと MASS スペクトルを測定し、解析したところ、この結晶は環状トリアセタール体であると推定された。また、推定される環状トリアセタール体は、新規化合物である。

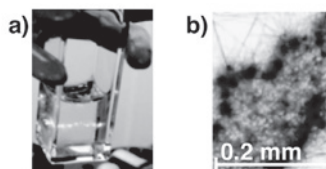


図 15. 光路上に析出した結晶

## 10. 今後の課題

上述したように、可視-極限的超短パルスレーザー光の強度により、生成物が異なることが見いだされた。また、いずれの場合にも、光反応とも熱反応とも異なる生成物が得られることが示された。今後は、各々の反応の誘起過程を解析していくと同時に、環状トリアセタール体の高効率な合成手法を開発していく予定である。

## 参考文献

- (1) T. H. Mayman, *Nature*, **187** 493 (1960).
- (2) I. Iwakura, S. Kato, R. Hino, A. Fukumoto, K. K.-Orisaku, Y. Koide, *RSC Advances* **3**, 5354 (2013).
- (3) T. Yatsushashi, N. Nakashima, J. Azuma, *J. Phys. Chem. A* **117** 1393 (2013).
- (4) A. Baltuska, T. Fuji, T. Kobayashi, *Opt. Lett.*, **27**, 306 (2002).
- (5) N. Michihata, Y. Kaneko, Y. Kasai, K. Tanigawa, T. Hirokane, S. Higasa, H. Yamada, *J. Org. Chem.* **2013**, 78(9), 4319-4328. (Compound 1)
- (6) A. P. Dieskau, B. Plietker, *Org. Lett.*, **2011**, 13(20), 5544-5547. (Compound 2)
- (7) F. P. Boulineau, A. Wei, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69(10), 3391-3399. (Compound 3)
- (8) A. Agarwal, Y. D. Vankar, *Carbohydr. Res.* **2005**, 340(9), 1661-1667. (Compound 4-6)
- (9) S. Akai, R. Tanaka, H. Hoshi, K.-I. Sato, *J. Org. Chem.* **2013**, 78(17), 8802-8808. (Compound 7)