

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18980

研究課題名（和文）レーザー衝撃波による分子合成空間の拡大

研究課題名（英文）Expanding molecular synthesis space with laser shock waves

研究代表者

佐藤 俊一（Sato, Shunichi）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：30162431

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：レーザー衝撃波により液体中の分子同士を機械的に結合する方法の対象原子を増やすことにより、新しい分子合成方法の適用空間の拡大を図ることを目指した。メタノールを試料とした場合、炭素と酸素との結合による新たな分子生成を確認した。その主成分であるメトキシメタノールを蒸留によって濃縮し、液体状態での赤外吸収スペクトルの取得に成功した。エタノールに対しても炭素-酸素結合による分子生成を確認した。メタノールとエタノールの混合液からは、4種類のヘミアセタールの生成を確認した。さらに、窒素を含むアミンに対する実験を進め、アミンとギ酸との混合液では、予測通りアミノ酸（グリシンとアラニン）の生成を確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、衝撃波の高い圧力によって分子間距離が縮まり、それらの原子同士が結合して新たな分子が生成される過程が、炭素だけでなく、酸素や窒素でも生じることを明らかにした。また、この過程では、出発分子のほとんどの部分が新たな分子に受け継がれるため、より大きな分子が生成される。従って、この高圧による分子生成過程は、隕石の衝突や惑星の形成過程でもアミノ酸を含む生体構成分子が生成され得ることを示唆しており、生命の起源の解明に新たな糸口を開くものと期待される。

研究成果の概要（英文）：The aim was to expand the scope of application of the new molecular synthesis method by increasing the number of target atoms for the method of mechanically bonding molecules in liquids using laser shock waves. When methanol was used as a sample, the generation of new molecules through the bonding of carbon and oxygen was confirmed. Its main component, methoxymethanol, was concentrated by distillation, and an infrared absorption spectrum was successfully obtained in the liquid state. The generation of molecules through carbon-oxygen bonds was also confirmed for ethanol. The generation of four types of hemiacetals was confirmed from a mixture of methanol and ethanol. Furthermore, experiments were carried out on amines containing nitrogen, and the generation of amino acids (glycine and alanine) was confirmed as predicted in a mixture of amines and formic acid.

研究分野：光工学

キーワード：レーザー衝撃波 原子間結合 アミノ酸

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景。

超短パルスレーザーのエネルギー増幅技術の開発によって、極めて短い時間内に十分な光エネルギーを持つ、高いピーク出力の光パルスが利用できるようになった。この光パルスを物質に照射すると、アブレーションに伴う物質の急激な膨張によって強い衝撃波が生じ、その圧力は1 TPa (1000 万気圧) にも達すると見積もられている。この値は、既存の方法では達成できない高い圧力である。レーザー衝撃波の特徴は、単に高い圧力だけにとどまらず、作用する時間がピコ秒オーダーと短く、一方向に伝搬する点であり、地球内部での等方的かつ熱平衡にある超高压状態とは、基本的に異なっている。

2. 研究の目的

本研究は、100 万気圧を超える超高压を生み出すレーザー衝撃波を利用して、地球上では起ることが稀な極限的な反応場を実験室内で実現し、既存の化学反応プロセスを遙かに凌駕する広大な分子探索空間を達成できる新しい分子合成プロセス開発を目的とする。レーザー衝撃波を用いた分子合成の探索空間の拡大によって、結合元素の種類やその位置が限定された従来型の選択的な化学反応では見逃されてきたような分子を合成し、その未開拓な特性の発掘と応用に繋げる。

3. 研究の方法

研究の第一段階としては、簡単な構造を持つ炭化水素化合物を出発点として、レーザー衝撃波の一方向高圧印加によって原子間の新しい結合を機械的に誘起し、新しい分子を生成する反応の機構とその特性を詳細に調べる。第二段階としては、安定同位体を使った同様の実験を進め、化学反応や生体内での代謝の追跡などに重要な安定同位体試薬として使用可能な分子の合成実験を進める。

4. 研究成果

(1) レーザー誘起衝撃波によりメタノール中で生成した分子の赤外吸収分光

レーザー照射したメタノール試料を濃縮し、その赤外吸収スペクトルから、主な生成物のひとつであるメソキシメタノールの同定を試みた。この実験条件での全照射光エネルギーは、これまでと比較して225倍大きい。さらに、得られた試料を蒸留し、比較的沸点の高い分子の濃度が高い試料を得た。その試料のFT-IRの透過スペクトルを図1の最上部に示す。GC-MSの結果は、試料がメタノールとエチレングリコールを多く含んでいることを示しており、図1にはそれらの透過スペクトルも示した。これらふたつの分子のGC-MSにおける濃度校正から、試料中のおおよその濃度を推定した。これらの濃度をFT-IRの結果に適用することによって得られた、メタノールとエチレングリコール以外の生成物の透過スペクトルを図1の最下部に示す。この透過スペクトルは、気体のメソキシメタノールに対して得られた吸収スペクトル(850~1650 cm^{-1})とほぼ同じ波数での吸収が確認されている。このことから、濃縮した試料には、体積比でおよそ20%のメソキシメタノールが含まれていると推定された。

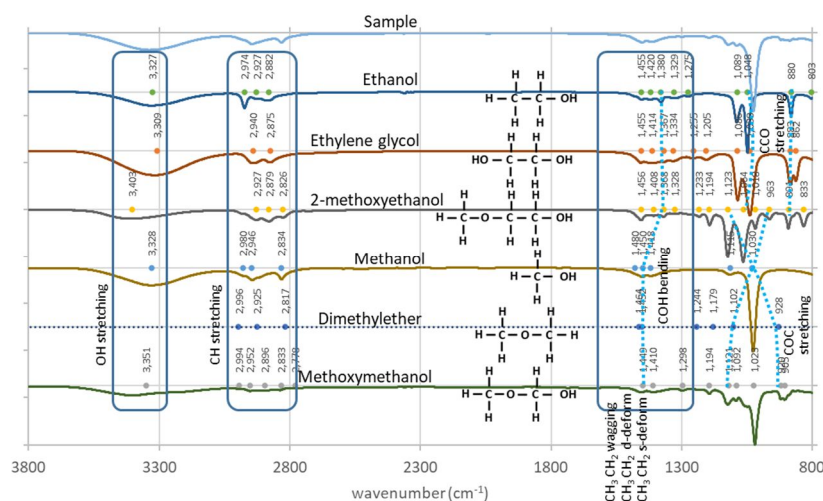


図1 高強度レーザー光を照射したメタノールのFT-IR透過スペクトル(最上部)。GC-MSで確認されたエチレングリコールに加え、構造が似ている分子の透過スペクトルも示した。最下部は推定されたメソキシメタノールの透過スペクトル。

(2) 高強度レーザー光照射によるエタノールの分子変換

図2において、下方のオレンジ色のふたつのグラフは、上側と下側がそれぞれレーザー照射直後および105.5時間後の二酸化炭素飽和エタノールから得られたクロマトグラムである。また、上の青色のグラフは、Arガスで脱気した試料からのクロマトグラムである。ピーク近傍には同定された分子種を記している。これらのうち2,3-butandiol、2-butanolおよび1-butanolはエタノール同士のC-C結合によって予測される分子である。また、1-ethoxyethanolと2-ethoxyethanol、ethyl etherはいずれもC-O結合に対応している。なお、O-O結合によると予測されるdiethyl peroxideは信号が極めて弱いため図中には示されていないが、2-butanediolのピークの近くに確認された。信号強度の時間変化に注目すると、特に、二酸化炭素飽和エタノール試料における1,1-diethoxyethaneの増加が顕著である反面、1-ethoxyethanolとacetaldehydeが大きく減少している。

これらの分子の時間変化はヘミアセタールおよびアセタール化反応によって1,1-diethoxyethaneが生成されたためと推定できる。また、Arガスで脱気した試料において1-ethoxyethanolの量はあまり変化していない結果は、アセタール化反応が二酸化炭素に大きく依存していることを示唆している。一方、2-ethoxyethanolには大きな時間変化は見られず、この分子がアセタール化反応を生じないことと矛盾しない結果である。

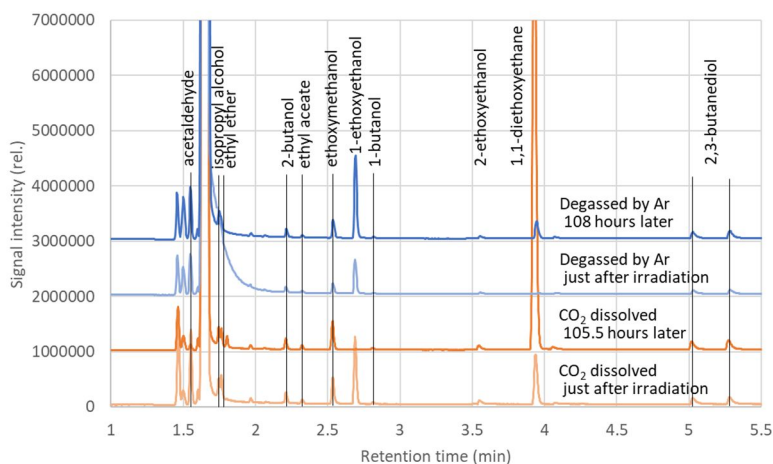


図2 高強度レーザー光を照射したエタノールのガスクロマトグラム。

(3) アミンへの高強度レーザー照射により生成した分子の同定

図3は、メチルアミンを溶解したメタノールにレーザー光を照射し、その試料から得られたクロマトグラムである。検出された分子のなかで、エタノールと1,2-エタンジオールは、ふたつのメタノール分子が結合して生成したと考えられ、メタノール単体にレーザー照射した際に得られた結果と同じである。しかし、メソキシメタノール、dimethyl etherとdimethyl peroxideは検出されなかった。特に、メタノール単体の実験ではメソキシメタノールは1,2-エタンジオールと同じ程度の量が観測されたのに対して、メチルアミンの溶解液では際立って異なる結果となった。このほかエタノールアミンも検出されたが、これはメタノールとメチルアミンとのC-C結合によって生成したと推測される。同様にC-NやN-N結合による他の分子の生成も期待されるが、今回の実験条件では生成が確認されなかった。さらに、メチルアミン同士の結合によって生成すると予測されるethylenediamineなどの分子も検出されなかった。

これに対して、メチルアミンあるいはエチルアミンを溶解した水と、ギ酸との混合液試料でのレーザー照射実験では、試料の誘導体化処理を施してGC-MS測定を行ったところ、アミノ酸の一種であるglycineおよびalanineと推定される分子が検出された。これらはアミンとギ酸とのC-C結合によって生成が予測される分子であり、レーザー衝撃波によるアミノ酸生成が実証された。

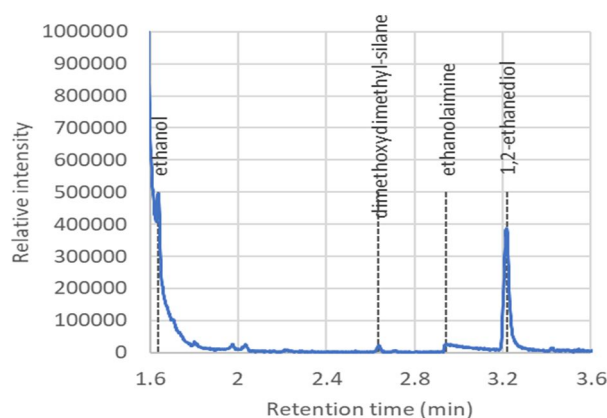


図3 レーザー照射したメチルアミンを含むメタノールのガスクロマトグラム。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ishikawa Wakako, Sato Shunichi	4. 巻 14
2. 論文標題 Mechanical C-C, C-O, and O-O bond formation between methanol molecules by laser-driven shock wave	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 25322
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0185586	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Ishikawa Wakako, Sato Shunichi	4. 巻 25
2. 論文標題 Mechanical Interatomic Bond Formation in Ethanol and Methanol/Ethanol Mixture by Laser Driven Shock Waves	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cphc.202400164	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石川 和香子, 佐藤 俊一
2. 発表標題 レーザー誘起衝撃波によりメタノール中で生成した分子の同定
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石川 和香子, 佐藤 俊一
2. 発表標題 アミンへの高強度レーザー照射により生成した分子の同定
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 石川 和香子、佐藤 俊一
2. 発表標題 高強度レーザー光照射によるエタノールの分子変換
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石川 和香子、佐藤 俊一
2. 発表標題 レーザー誘起衝撃波によりメタノール中で生成した分子の赤外吸収分光
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------