

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：32702

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685005

研究課題名(和文) 選択的な振動励起を利用した反応の開発～光反応とも熱反応とも異なる第3の反応～

研究課題名(英文) Development of reaction scheme using selective vibrational excitation ~ a third type reaction different from both of photo- and thermal- reactions ~

研究代表者

岩倉 いずみ (Iwakura, Izumi)

神奈川大学・工学部・准教授

研究者番号：40517083

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,100,000円

研究成果の概要(和文)：一般的な化学反応には、光によるエネルギー供与により電子が励起され電子励起状態で進行する光反応と、加熱によるエネルギー供与により分子振動が励起され電子基底状態で進行する熱反応とがある。本研究では、可視15-fsパルスレーザー光を用いることで、光反応とも熱反応とも異なる新反応開発を試みた。ベンゾキシ基・チオフェニル基・カルバモイル基の3つの異なる置換基を有する置換チオグリコピラノシドの弱酸性メタノール溶液に、可視15-fsパルスレーザー光を光強度400 GW/cm<sup>2</sup>程度で照射するとカルバモイル基の脱保護反応が進行し、光強度300 GW/cm<sup>2</sup>程度で照射すると新規環状トリアセタール体が生成した。

研究成果の概要(英文)：Generally, chemical reactions can be classified into two groups; a photoreaction, which proceeds by photo excitation of electrons, and a thermal reaction, which proceeds by thermal excitation of the molecular vibrations. Utilizing the 15-fs pulse laser, the present work has developed a new type of reaction triggered by neither of photo- nor thermal- reactions. Hydroxy protected D-glucopyranoside with three kinds of substituents were solved in methanol. The methanol solutions were irradiated by the visible 15-fs pulses with peak power of 400 GW/cm<sup>2</sup> to trigger deprotection of carbamoyl group. Meanwhile, irradiation of the methanol solutions under the peak power of 300 GW/cm<sup>2</sup> have generated novel tri-acetal product, which has never been obtained neither by photo- nor thermal- reaction

研究分野：レーザー化学

キーワード：フェムト秒レーザー光 極限的超短パルス光 振動励起

### 1. 研究開始当初の背景

有機化合物の特性吸収帯は  $2000 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  に現れ、これらは  $20 \sim 40 \text{ fs}$  周期で振動している。可視 5-fs パルスレーザー光は、これらの分子振動周期よりも十分に短いパルス幅を有し、かつ、光電場の振動周期で 1-2 周期のパルス光である。可視光照射による電子状態の 1 光子励起が不可能な有機化合物に、この可視 5-fs パルスレーザー光を照射すると、誘導ラマン過程を通して、電子基底状態において振動位相を揃えた状態で分子振動を励起することができる。その結果、光を照射しているにもかかわらず、光照射後、瞬時に「電子基底状態における反応」を誘起できる (*Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 5546 (2011))。また、興味深いことに、この電子基底状態における反応では、位相を揃えた状態で励起された振動モードから、分子内の他の振動モードにエネルギーが再分配されるよりも速く、コヒーレントな反応が誘起されるため、数ピコ秒間、分子振動のコヒーレンスが保たれる。この可視 5-fs パルスレーザー光照射により瞬時に (数 fs ~ 数百 fs) に駆動される電子基底状態における反応は、光照射により電子励起状態で進行する光反応とも、加熱により電子基底状態で進行する熱反応とも異なる、“第 3 の反応” であると考えられる (*Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 9696 (2012))。

### 2. 研究の目的

熱によるエネルギー供与は、全分子振動を励起する。一方、光エネルギーを利用すれば、任意の官能基でのみ分子振動を選択的に励起できる可能性が高い。すなわち、熱反応では副反応が進行し複雑化する反応を、光を利用すれば選択性良く制御できる可能性があり、半世紀近く、任意の分子振動励起に基づく反応の開発が試みられてきた。しかし、分子内での振動緩和がはやく、表面反応や気相反応において、数例の報告がなされただけである。そこで、上述した分子振動のコヒーレンスが光照射後数ピコ秒間保たれる、可視 5-fs パルスレーザー光照射により誘起される電子基底状態の反応を利用して、選択的な分子振動励起による反応開発を目指すことにした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 可視 5-fs パルスレーザー光発生装置の構築

既存のチタンサファイア再生増幅器 (Spectra Physics, model Spitfire) からの出力光 ( $100 \text{ fs}$ ,  $800 \text{ nm}$ ,  $1 \text{ kHz}$ ) を利用して、可視領域のパルス光を発生させた (図 1)。具体的には、チタンサファイア再生増幅器から出力される  $800 \text{ nm}$  のパルス光をビームスプリッターにより 2 分した。一方をサファイア板 (Sa 板、厚さ:  $2 \text{ mm}$ ) に入射し、3 次の非線型光学効果である自己位相変調により周波数帯域を広げ、白色光を発生させた。その後、チャープ鏡対 (Ch 鏡) によりチャープを補正し種光とした。他方は 2 次の非線形結晶であるベータ棚酸バリウム結晶 ( $\text{BBO}_1$ 、厚さ:  $0.4 \text{ mm}$ ) に入射し、得られる第 2 高調波 ( $400 \text{ nm}$ ) を励起光とした。これらの種光と励起光を非共直線角でベータ棚酸バリウム結晶 ( $\text{BBO}_2$ 、厚さ:  $1 \text{ mm}$ ) に入射し広い波長領域で

位相整合条件を満たすことにより (非共直線光パラメトリック増幅器: NOPA)、広波長領域において種光のエネルギーを増幅した。2 段増幅した後、回折格子と可変形鏡を用いて時間的な媒質分散を補償し、パルス幅を圧縮した。この時、試料によるパルス幅の広がりをおさえるために、試料の半分の厚さの石英ガラスを用いて、分散を補正した。

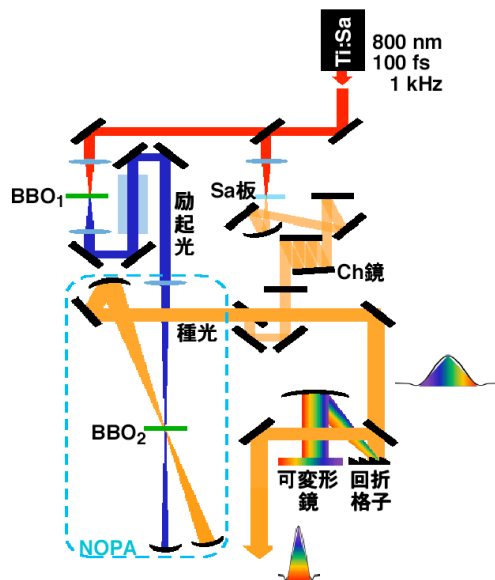


図 1 可視 5-fs パルスレーザー光発生装置

#### (2) 可視 5-fs パルスレーザー光の強度依存性

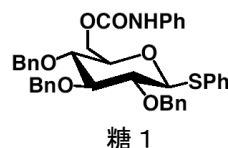
アリルビニルエーテルの熱クライゼン転位反応を利用して、照射する可視 5-fs パルスレーザー光の強度依存性を検討した。アリルビニルエーテルを光路長  $1 \text{ mm}$  の石英セルに入れ、試料とした。ポンプ・プローブ測定結果を短時間フーリエ変換することで解析した。

#### (3) フロー反応の検討

レーザー光照射による反応を開発するにあたり、光照射による生成物の分解を防ぐためフロー反応を検討した。反応としては、1,2-bis(4-pyridyl) ethylene の光 [2+2] 環化付加反応を用いた。種々のフローセルを用い、セルの形状やフロー速度等を検討した。

#### (4) 選択的な脱保護反応の開発

ベンゾキシ基・チオフェニル基・カルバモイル基、3 種類の保護基を有する置換チオグリコシド (糖 1) の弱酸性メーターノール溶液を試料とし、選択的な分子振動励起による選択的な脱保護反応を検討した。



### 4. 研究成果

#### (1) 可視 5-fs パルスレーザー光発生装置の構築

チタンサファイア再生増幅器からの出力光をサファイア板に集光することで、波長領域  $500 \sim$

725 nm に広がる白色光を発生させた。得られた白色光を NOPA システムで増幅し、回折格子と可変形鏡を用いて時間的な媒質分散を補正した。さらに、NOPA システムで増幅した白色光を用いてポンプ・プローブ測定装置(図2)を構築した。ポンプ光とプローブ光の和周波を発生させることで、パルス幅を測定した。得られた和周波の FROG 解析結果を図3に示す。解析の結果、約 15 fs のパルス幅に圧縮できていることが示された。

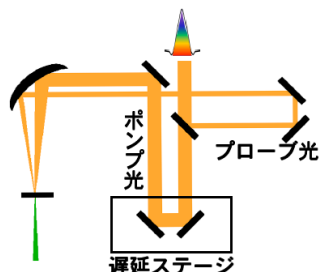


図2 ポンプ・プローブ測定装置

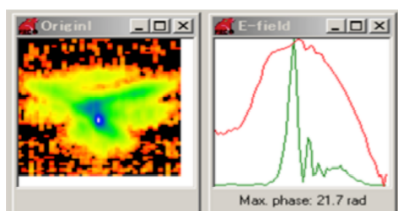


図3 FROG 測定結果

(2) 可視5-fsパルスレーザー光の強度依存性

可視 5-fs パルスレーザー光照射によるアリルビニルエーテルのポンプ・プローブ測定により得られた差吸光度変化を図4に示す。また、得られた差吸光度変化のフーリエ変換スペクトルを図5に示す。

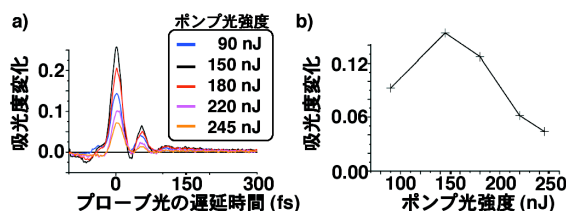


図4 a) 差吸光度のポンプ光強度依存性  
b) 20~20 fs における吸光度の平均

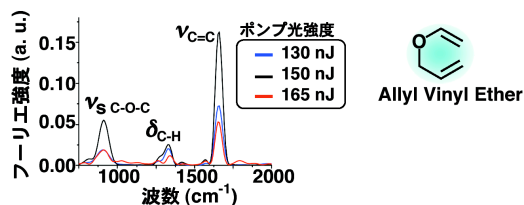


図5 フーリエ強度のポンプ光強度依存性

図4に示すように、ポンプ光強度が 150 nJ の場合に原点における差吸光度が最大になった。同様に、フーリエ変換スペクトルのフーリエ強度もポンプ光強度が 150 nJ の場合に最大になった。また、得られた差吸光度の短時間フーリエ変換を解析すると、ポンプ光

強度が 150 nJ よりも強くなると熱クライゼン転位反応が進行していないことが示された。さらに、ポンプ光強度が 150 nJ より強いとポンプ光強度に比例して、プローブ光遅延時間-20~20 fs の差吸光度が小さくなることから、非線形過程であるアリルビニルエーテルのイオン化が進行しているものと考えられる。

(3) フロー反応の検討

紫外光照射による 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene の[2+2]環化付加反応では、環化付加反応の進行と同時に、照射光により生成物である環化付加体の分解反応も進行する(図6)。そこで、355 nm の 10-ns パルスレーザー光を光源に用い、溶液をフローさせることで、生成した環化付加体への光照射を防ぎ、環化付加体の分解反応を制御することを試みた。

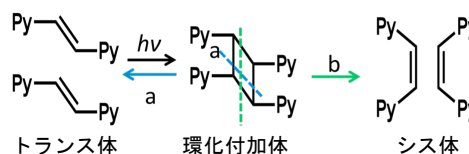


図6 環化付加体の分解反応

種々のフローセルを検討した結果、図7に示す石英チューブを用いた場合に、最も高収率に環化付加体を得ることができた。



図7 フローセル

(4) 選択的な脱保護反応の開発

置換チオグリコピラノシド(糖1)は 290 nm よりも短波長側に吸収を有している。まず、糖1を1光子励起吸収可能な 266 nm の 10-ns パルスレーザー光を糖1の弱酸性メタノール溶液に照射し、光反応を検討した。反応後の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを測定した結果、保護基の脱保護反応と糖の6員環自体の開環-分解反応の進行が確認された。次に、糖1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。さらに、可視 15-fs パルスレーザー光照射による第3の反応を検討した。糖1の弱酸性メタノール溶液にレーザー光強度  $4 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> 程度で照射した。反応前後の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを比較した結果、カルバモイル基の脱保護反応が示唆された。この結果は、可視 15-fs 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1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、2光子励起反応が進行し、266 nm

の 10-ns パルスレーザー光を照射した場合と同様、保護基の脱保護反応と糖の 6 員環自体の開環-分解反応の進行が確認された。以上の結果より、可視 15-fs パルスレーザー光をレーザー光強度  $4 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> 程度で照射することにより、選択的な分子振動励起が引き起こされ、カルバモイル基のみが脱保護されたと考察される。

さらに、可視 15-fs パルスレーザー光の強度依存性を検討した。レーザー光強度  $3 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> 程度で可視 15-fs パルスレーザー光を照射した結果、図 8 a に示すように、光路上に結晶が析出した。得られた結晶は図 8 b に示すような細かい針状結晶であった。この結晶の <sup>1</sup>H-および <sup>13</sup>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。

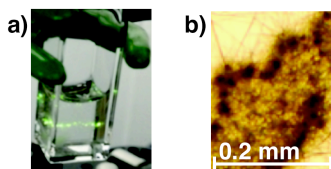


図 8 a) 光路上に析出する結晶 b) 針状結晶

そこで、詳細な条件検討を行った。光照射前後の反応溶液の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを比較した結果、可視 15-fs パルスレーザー光をレーザー光強度  $3 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> 程度で照射しても糖 1 は反応しないことが確認された。そこで、弱酸性メタノール溶液に可視 15-fs パルスレーザー光を照射したが、環状トリアセタール体は得られなかった。これらの結果から、糖 1 は触媒として働いていると考察した。そこで、種々の糖を用いて同様の実験を試みた結果、ベンゾキシ基が必須であることが示された。また、糖をメタノールに溶解するときの温度も重要であることが確認された。これらの結果から、以下のような反応機構を想定している。まず糖をメタノールに溶解すると、糖にメタノールが配位する。そこに、可視 15-fs パルスレーザー光を照射するとベンゾキシ基の分子振動が、コヒーレントに励起される。その後、エネルギーがメタノールに移動し、メタノールが重合することで環状トリアセタール体が生成する。現在、更なる同定を行っている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① I. Iwakura, A. Yabushita, J. Liu, K. Okamura, S. Kezuka, T. Kobayashi “A new reaction mechanism of Claisen rearrangement induced by few-optical-cycle pulses: demonstration of non-thermal chemistry by femtosecond vibrational spectroscopy” *Pure and applied Chemistry* **85**, 1991-2004 (2013). (査読有)

② I. Iwakura, S. Kato, R. Hino, A. Fukumoto, K. K.-Orisaku, Y. Koide “Pulsed Nd:YAG laser induced high throughput stereospecific [2+2] cycloaddition of highly organized 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene in a supramolecular scaffold” *RSC Advances* **3**, 5354-5356 (2013). (査読有)

[学会発表] (計 13 件)

① 岩倉いずみ “コヒーレント分子振動励起による新規反応の開発と熱反応に伴う分子構造変化の直接観測” 日本化学会第 95 春季年会、日本大学・理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)、2015 年 3 月 29 日 (受賞講演: 依頼講演)

② 黒澤拓也・橋本征奈・織作恵子・赤井昭二・岩倉いずみ “可視 5-fs パルスレーザー光照射による振動励起反応” 第 68 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、新潟大学・五十嵐キャンパス(新潟県新潟市)、2014 年 11 月 29 日 (口頭発表)

③ 岩倉いずみ・織作恵子・橋本征奈・赤井昭二・藪下篤史 “可視極限的超短パルスレーザー光の合成反応への応用” 2014 年光化学討論会、北海道大学・札幌キャンパス(北海道札幌市)、2014 年 10 月 13 日 (口頭発表)

④ 岩倉いずみ “Photo-induced reactions using few-optical-cycle visible laser pulses ~ Non-photo, non-thermal chemical reactions ~” 22st IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry, Ottawa, カナダ、2014 年 8 月 14 日 (口頭発表)

⑤ 岩倉いずみ・織作恵子・山室りさ・橋本征奈・小出芳弘・赤井昭二・佐藤憲一 “可視高強度レーザー光を利用した新反応開発” 日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学・東山キャンパス(愛知県名古屋市)、2014 年 3 月 27 日 (口頭発表)

⑥ 山室りさ・橋本征奈・織作恵子・赤井昭二・佐藤憲一・小出芳弘・岩倉いずみ “レーザー光照射による新規アセタールの合成” 第 66 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、東京工業大学・大岡山キャンパス(東京都目黒区)、2013 年 11 月 30 日 (口頭発表)

⑦ 岩倉いずみ・織作恵子・山室りさ・小出芳弘・赤井昭二 “分子振動励起により誘起される糖保護基の特異な開裂反応” 2013 年光化学討論会、愛媛大学・城北地区(愛媛県松山市)、2013 年 9 月 11 日 (口頭発表)

⑧ 岩倉いずみ・藪下篤史・織作恵子・小出芳弘 “Real-time vibrational spectroscopy of photo-impulsive reactions in the electronic ground state without electronic excitation using few-optical-cycle laser pulses” 26<sup>th</sup> International Conference on Photochemistry, Leuven, ベルギー、2013 年 7 月 22 日 (ポスター発表)

⑨ 織作恵子・赤井昭二・佐藤憲一・藪下篤史・橋本征奈・小出芳弘・岩倉いずみ “振動励起反



応の開発～熱反応？光反応？“第三の反応!!”～”第 65 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、新潟薬科大学(新潟県新潟市)、2013 年 5 月 18 日(口頭発表)

⑩岩倉いずみ “Visualization of the transition state using 5-fs laser pulses” Twelfth Latin-American Conference on Physical Organic Chemistry, Iguazu Falls, ブラジル, 2013 年 4 月 10 日(招待講演)

⑪岩倉いずみ “誘導ラマン励起により励起される熱反応とも光反応とも異なる第 3 の反応” 第 5 回 文部科学省「最先端の光の創成を目指したネットワーク研究拠点プログラム」シンポジウム, 日本科学未来館(東京都江東区), 2013 年 1 月 11 日(ポスター発表)

⑫岩倉いずみ・織作恵子・小出芳弘・小林孝嘉 “振動励起により誘起される電子基底状態の反応” 第 64 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、長岡技術科学大学講義棟(新潟県長岡市)、2012 年 12 月 2 日(口頭発表)

⑬加藤沙季・岩倉いずみ・織作恵子・小出芳弘 4,4'-bis(pyridyl)ethene の光[2+2]環化反応効率の励起波長依存性 第 64 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、長岡技術科学大学講義棟(新潟県長岡市)、2012 年 12 月 1 日(口頭発表)

[産業財産権]

○出願状況(計 1 件)

名称：化合物、化合物製造方法、並びに当該化合物を用いたポリマー架橋剤及び方法

発明者：赤井昭二、岩倉いずみ、織作恵子

権利者：学校法人 神奈川大学

種類：特許

番号：特願 2013-225420

出願年月日：2013 年 10 月 30 日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩倉 いずみ (IWAKURA, Izumi)

神奈川大学・工学部・准教授

研究者番号：40517083