レーザーによる有機光化学反応

真 嶋 哲 朗*・荒 井 重 義*

Organic Photochemical Reactions Induced by Lasers.

Tetsuro MAJIMA* and Shigeyoshi ARAI*

Recent studies on organic photochemical reactions induced by UV, visible, and IR lasers are briefly reviewed with regard to applications of laser chemistry to organic syntheses. This review describes (1) laser photochemical reactions from the synthetic point of view, (2) single- and multiple-photon processes induced by UV and visible lasers, (3) IR multiple-photon decomposition and selective IR photochemical reactions of organic compounds induced by CO₂ lasers, (4) laser photochemical reactions in solids and on surfaces of solids, and (5) laser photochemical reactions of organometallic compounds.

1. はじめに

レーザーが発明された当時、レーザーを用いると化学結合を自由に切断・形成でき、結合選択的反応が可能になり、合成化学の分野に革命的進歩をもたらすのではないかという期待があった。これはすぐに通常の実験条件下では不可能であることがわかり、有機化学・合成化学の研究者はレーザーの利用に強い関心を払わなかった。したがって、レーザー化学反応の研究は主に物理化学、特に分子動力学の分野で展開されてきた。その結果、レーザーにより分子を特定の電子・振動・回転準位にかなり選択的に励起することができ、さらに多光子励起などのレーザー固有の現象も起こることが明らかになってきた¹⁻⁹⁾。そこで最近再びレーザーの有機化学・合成化学への応用について研究され始めている¹⁰⁾。現時点では合成化学的に有用な反応は数少ないが、レーザーに特有の有機化学反応や、レーザー照射による高収率高選択的反応などの研究が報告されている。本稿ではレーザーによる有機光化学反応について、特にレーザーの合成化学への利用の可能性に着目して、最近の研究を中心にまとめる。

2. レーザー光化学反応

レーザー光化学反応では単色性・指向性が良く高強度

というレーザー光の特性に基づく特異性がしばしば認められる。レーザーには連続発振とパルス発振するものがあり、波長で言えば紫外・可視・赤外レーザーがある。これらのレーザーを使用すれば大部分の有機化合物のレーザー励起が可能である。紫外・可視レーザーは分子の電子状態を励起し、赤外レーザーは振動状態を励起する。

レーザー励起による分子間の選択的反応は本質的には、分子が独自の吸収スペクトルを持つからである。すなわち、組成の異なる分子間ではもとより、組成が同じ分子でも同位体、異性体間で吸収スペクトルに差異がある。そこでレーザー光の単色性の利用により分子間で選択的光化学反応が可能である⁴⁻⁶⁾。その応用には同位体分離^{11,12)}・不純物除去¹³⁾があり、実用化を目指した研究も行われているが、成書もあるのでここでは省略する。

レーザー光化学反応の初期過程は一光子励起と多光子励起の二つに大別される。紫外・可視レーザーによる一光子励起での光化学反応では波長領域さえ同じであれば、ほとんどの場合定常光による光化学反応と同じ結果となる。しかし、定常光では決して起こり得ない過程が高出力・短パルス紫外・可視レーザーによる多光子励起である。その詳細については成書¹⁹⁾を参照していただくが、多光子励起によって高電子励起状態の分子、さらには多光子イオン化を経て電子およびカチオンラジカルが生成し、これらから最終反応生成物となる場合がある。溶液中でも可能な多光子励起による有機化学反応は、これまでの光化学反応と全く異なった生成物を与えることも期待される。

* 理化学研究所 ()

* The Institute of Physical and Chemical Research ()

一方、赤外一光子のエネルギーは数 kcal mol^{-1} 程度であるため、赤外レーザーによる分解は多光子励起を経なければ起こらない。炭酸ガスパルスレーザーのような高出力赤外レーザーの照射により、分子はレーザー光と共鳴する振動モードを窓口として多光子吸収を行い、高振動励起状態に上がり、その内部エネルギーが分解に必要なエネルギーを越えると分解が起こる。この分解は赤外多光子解離 (IRMPD) と呼ばれ、その機構の解明に向けて特に物理化学的研究が展開されている¹⁴⁻¹⁶⁾。さて、多光子吸収の結果そのエネルギーが励起の窓口となった振動モードのみに蓄積されるならば、その振動モードの関係する結合が切断されるはずである。一時期 IRMPD では振動モード選択的結合解裂反応が期待されたが、実際は分子内振動緩和が速いため振動モード選択的分解が起こる前に振動エネルギーは各振動モードに再分配され、一般には最も弱い結合の切断が起る。したがって赤外レーザーによるこのような光化学反応は通常の熱分解と同じ反応様式・反応生成物を与える場合が多い^{17,18)}。しかしながら、一部の分子の IRMPD では励起振動モードによって、収率や反応の分岐比が異なることが報告されている¹⁹⁾。有機化合物の IRMPD の研究例はまだ数少ないが、通常の熱分解と違う結果を与える場合も多く、新しい反応が期待できる。特にラジカルによる高効率合成反応の可能性が指摘されている⁶⁾。

ところで指向性のよいレーザー光をレンズで集光すると焦点付近では数千 $^{\circ}\text{C}$ にも達する高温が得られる。これを利用したレーザー熱分解は、特に化石燃料のガス化²⁰⁻²²⁾やレーザーガスクロマトグラフ^{23,24)}の開発を目的として、1969-1973年にルビーレーザーを用いて研究された¹⁷⁾。またレーザー光を極端に集光すると、焦点付近ではついには誘電破壊を起こし発光を伴った激しい分解が起こる。この分解の有機化学への応用も試みられたが、あまり大きな成果は得られていない。

レーザーの工業的利用の際の経済性も検討されているが、レーザーを利用する場合、レーザー光が高価なことから高付加価値の物質の合成を目指すことが望ましい^{10,25)}。しかし、エネルギー変換効率の高い炭酸ガスレーザーや KrF レーザーを用い、量子収率の高い連鎖反応を見い出せば、安価な化学工業原料の合成もレーザー合成の対象となり得ることが指摘されている¹⁰⁾。

3. 紫外・可視レーザーによる有機光化学反応

3.1. 気相 レーザーを使用することによって反応の起こる条件を有利にし、生成物の選択性を高めることが可能である。たとえば、熱的なラジカル連鎖反応で進

行する 1,2-ジクロロエタンからの塩化ビニルの合成において KrF レーザー (248 nm) 照射で反応を開始させると、生成物中の塩化ビニルの相対比とその収率を向上させることができる²⁶⁾。在来法において 500 $^{\circ}\text{C}$ の操作温度では生成物中の塩化ビニルの相対比は 85%、収率は 70% である。KrF レーザー光を照射すると操作温度 300 $^{\circ}\text{C}$ でも塩化ビニルが生成するが、その場合の相対比は 99%、収率は 70% である。KrF レーザーに必要なエネルギーは操作温度を 300 $^{\circ}\text{C}$ から 500 $^{\circ}\text{C}$ に上昇させるために必要なエネルギーの 6% にすぎず、レーザーを利用する合成法として注目を集めている。また、クメンの自動酸化反応によるクメンヒドロペルオキシドの合成においても、レーザー光 (351 nm) の照射により収率が増大する¹⁰⁾。

炭化水素化合物の二酸化窒素による光ニトロ化反応は水銀灯の定常光 ($\leq 405\text{ nm}$) を用いた場合は二酸化窒素の光解離で生じる $\text{O}(^3\text{P})$ が開始剤となるが、アルゴンイオンレーザー (458-515 nm, 0.2-1.0 W) を用いると電子励起した二酸化窒素が開始剤となる²⁷⁾。単色性の優れたレーザー光では特定の電子励起状態を選択的に生成させることが可能である。酸素分子の最低電子励起状態 ($a^1\Delta_g$) の反応はすでに盛んに研究されている。酸素分子を色素レーザー (761 nm, 20 W) で励起すると $a^1\Delta_g$ よりエネルギーの高い $b^1\Sigma_g^+$ 状態を生成し、ある種のオレフィンでは両者の電子状態の反応で生成物分布に差が認められる²⁸⁾。水銀灯の 185 nm の光によるアセチレンの光分解では $\tilde{A}(^1A_u)$, $\tilde{B}(^1B_u)$ 状態が関与するが、ArF レーザー (193 nm) による励起では $\tilde{A}(^1A_u)$ 状態のみが関与し反応生成物に違いがある²⁹⁾。ベンゼンを KrF レーザーで励起すると $^1B_{2u}$ 状態が、ArF レーザーで励起すると $^1E_{1u}$ および $^1B_{1u}$ 状態が生成してそれぞれ生成物に至るがその生成物分布は異なる³⁰⁾。

硫化カルボニルとシス-2-ブテンを KrF レーザー (パルス幅 25 ns, パルスエネルギー 10 mJ) で照射すると、低圧水銀灯照射の場合と同様に 2-ブテンのシス $\rightarrow$ トランス異性化反応が起こり、その量子収率は 180 である。これはレーザー照射により硫化カルボニルが光分解して $\text{S}(^3\text{P})$ を経て $\text{S}_2(^3\Sigma_g^-)$ となり、これが触媒として作用して異性化を起こしたものと説明されている³¹⁾。

3.2. 液相

3.2.1. 合成反応への応用 7-ジヒドロコレステロール (C) を光照射すると 4 種の異性体 (プレビタミン D (P), T, L, C) の混合物となる (式 1)。キセノンランプや水銀灯を用いる現在のビタミン D の工業的合成法では多数回の再結晶が必要となるが、これら異性体の光吸

収の差を利用して単色性のよいレーザー照射を二段階で行うPの高収率合成法が開発された³²⁾。Cのジエチルエーテル溶液をKrFレーザーで照射すると異性体混合物(P, 26; T, 71; C, 3%)となり、さらに窒素レーザー(337nm)で照射するとT→Pの異性化が起こり、混合物の組成はP, 80; T, 1; C, 9; L, 10%となり、90%以上の転換率でかつ高選択的にCからPが得られる。

レーザー照射による直接および増感光重合反応は数少ないが研究されている。レーザー光重合では重合速度の増加や分子量分布の変化などが観測され^{33,34)}、また二光子励起重合³⁵⁾や誘電破壊で開始される重合³⁶⁾なども報告されている。重合が連鎖反応であることから、レーザー照射による高収率高選択的の重合反応が実現できれば実用化の可能性も高く、今後の研究が望まれる。

3.2.2. 円偏光レーザーの利用 円偏光による絶対不斉合成の明確な例として1,2-ジアリールエチレンからヘリセンへの光閉環反応がよく知られている。最近、円偏光レーザーによる光化学反応が報告された³⁷⁾。左円偏光アルゴンイオンレーザー(350+363nm, 0.4–1.5W)で(±)-1のメタノール溶液を照射すると、(+)-1が選択的に励起され橋頭位での反転を伴った光転位により(–)(1*S*, 5*S*)-2となり(光学純度1.6%, $\Delta\epsilon_{\max}$ (350)=–2.0), その結果原料には(–)-1が濃縮される(光学純度0.3%, $\Delta\epsilon_{\max}$ (365)=–2.4)(式2)。この実験は円

偏光レーザーによる不斉分子の選択的励起により、光学分割・絶対不斉合成が可能であることを示している。波長可変で高出力の円偏光レーザーが出現すれば、多くの化合物を対象とした光学分割や絶対不斉合成が可能となるだろう。

4. 紫外・可視レーザーによる多光子励起光化学反応

レーザー光化学反応に固有の多光子励起は単分子分解、イオン化および継続する反応過程により生成物を与える。多光子過程の分光学的研究は非常に多いが^{1–9)}、ここでは多光子過程を経た生成物についての研究を紹介する。

4.1. 気相 ルビーレーザーを強く集光してハロゲン化炭化水素化合物、メタノール、アセトンを始め³⁸⁾メタン³⁹⁾などに照射すると誘電破壊現象が起こり、分解物およびイオン化した分解物が生成する。少量のチアシクロブタン存在下で酸素の誘電破壊により主に二酸化炭素、二酸化硫黄、硫化水素、硫化カルボニル、水、硫化炭素、アセチレンなどが生成する⁴⁰⁾。誘電破壊が起こらない条件下でも多くの有機化合物は多光子分解して種々のフラグメントになり、それらから生成物に至ることが炭化水素⁴¹⁾、1,4-ジオキサン⁴²⁾、メタン-塩素混合系⁴³⁾などについて報告されている。気相における多光子過程を経た反応は複雑な分解生成物を与える場合が多く、有機合成化学反応として注目に値するものは報告されていない。

4.2. 液相 マレイン酸ジアンモニウム塩の水溶液をNd:YAGレーザー(266nm, 30ps, 2mJ)で照射すると高い量子収率(0.4)でアスパラギン酸が生成する⁴⁴⁾。フマル酸やクエン酸のジアンモニウム塩も対応するアミノ酸を生成するが(量子収率0.1–0.3)、ケイ皮酸アンモニウム塩では反応が複雑である。この反応は二光子励起による高励起一重項状態を経ていると推定されている。この結果は強力なピコ秒パルス紫外レーザー照射により、ジカルボン酸とアンモニアから直接アミノ酸の合成が可能であることを示している(式3)。

マレイン酸は低圧水銀灯(254nm)照射によりフマル

酸への異性化反応を起こすが、水溶液中で KrF レーザー (12 ns, 25 mJ) 照射によってはフマル酸とともにマレイン酸のシクロブタン二量体を生成する。また Nd:YAG レーザー (266 nm, 30 ps, 2 mJ) 照射では二量体とリンゴ酸が生成物であり、レーザー光強度の増加とともにリンゴ酸の生成が主となる。すなわちマレイン酸の光反応は光強度によって変化する⁴⁵⁾。環化二量体およびリンゴ酸はそれぞれ二光子励起による高励起三重項状態および高励起一重項状態からの反応生成物と推定されている。強力なレーザー照射により多光子励起を経た新しい反応の誘起およびレーザー光強度の変化による反応経路の制御の可能性が示唆されている。

強力なピコ秒紫外レーザーによる生体関連化合物の光化学反応について興味深い結果が報告されている⁶⁾。たとえば Nd:YAG レーザー (266 nm, 20 ps, 5 mJ) の照射によりチミンおよびアデニンは多光子励起を経て光分解反応を起こし (量子収率 ~ 0.01)、定常光照射とは異なる生成物が得られる⁴⁶⁾。また多光子励起分解速度が核酸塩基の種類、水溶液の酸性度によって変化することに着目して、ウラシルの選択的光分解を誘起することができる⁴⁷⁾。ウラシル/アデニン、ヌクレオシド-ウリジン/アデノシン、あるいはヌクレオシド-ウリジン-5'-ホスホン酸エステル/アデノシン-5'-ホスホン酸エステルの混合水溶液 (pH=2.2) をそれぞれレーザー照射すると、ウラシルあるいはウラシルを含むヌクレオシドのみが選択的に分解する。さらに一本鎖 RNA の一部であるジヌクレオチドアデニル-3'→5'-ウリジンにおいても同様なレーザー照射により、ウラシルの部分が選択的に光分解する。これらの結果は、短パルスレーザーにより DNA や RNA の特定の核酸塩基のみに選択的光化学反応を起こさせる可能性を示唆している。

また、クロロホルムやジオキサンなどの溶媒中でのプロトポルフィリン IX ジメチルエーテル (PPIX) のレーザー光分解において、Nd:YAG レーザー (532 nm, 30 ps, 10 mJ) を使用すると、アルゴンイオンレーザー (50 mW) を用いた場合よりも分解の量子収率は 10~100 倍も大きい。これは PPIX の多光子励起を経た高効率光分解によるものと説明されている⁴⁸⁾。PPIX の分解はプロトポルフィニアという血液病の治療法と深く関係しており、高出力・短パルスレーザーによる光治療法の有効性を示唆している。

レーザー照射により定常光照射とは異なる生成物が得られる例がある。ジフェニルジアゾメタンのイソオクタン溶液を定常光照射すると **3** を生成するが、KrF レーザー (15 ns, 180 mJ) を照射すると **4**~**7** を生成する

(式 4)⁴⁹⁾。**5** および **7** はそれぞれ一重項および三重項ジフェニルカルベンの二量化から、**6** は両者の結合から生成し、**4** は一重項カルベンを経る二光子励起による生成物であると推定されている。

ベンゼン飽和水溶液を酸素存在下で KrF レーザー (20 ns, 40 mJ) で照射すると低圧水銀灯 (254 nm) 照射と同様、1,3-シクロペンタジエン-1-カルボキシアルデヒドを生成するが、KrF レーザーをレンズで集光して (2 J cm^{-2}) 照射すると、フェノールを量子収率 ≤ 0.001 で生成する³⁰⁾。これは液相中でもベンゼンの多光子イオン化が起こり、ベンゼンカチオンラジカルが初期的に生成し、これが水と反応してフェノールを生成する結果と説明されている。同様にニトロベンゼン誘導体は一光子過程では光スマイル転位を起こすが、窒素レーザー (337 nm, 10 ns, 9 mJ) を集光して照射すると二光子励起により高励起一重項状態が生成し、主にニトロソ化反応を起こす⁵⁰⁾。

強力な短パルスレーザーを用いると、液相中でも多光子励起による高電子励起状態の生成やイオン化が起こることはレーザー閃光光分解や光伝導の実験でしばしば観測されている^{1-9,51)}。たとえば、Nd:YAG レーザー (266 nm, 30 ps, $3\text{--}300 \text{ mJ cm}^{-2}$) 照射による水のイオン化⁵²⁾、窒素レーザー励起色素レーザー (425–490 nm) 照射による 2,2,4-トリメチルペンタン中の *N,N,N',N'*-тетрамethyl-*α*-フェニレンジアミンのイオン化⁵³⁾、KrF レーザー (20 ns, 200 mJ) 照射による有機溶媒中の 4-ビニルピリジンのイオン化⁵⁴⁾、二つの Nd:YAG レーザー (266 および 532 nm) 照射による二段階励起を経たスチルベンの高励起一重項状態の生成⁵⁵⁾ などが報告されている。溶液中での多光子励起による反応は、レーザーを用いる新しい化学反応の可能性を示唆している。

5. 有機化合物の赤外多光子解離反応 (IRMPD)

赤外レーザーによる有機化合物の分解は多光子励起機構で進行し、そのため通常は低圧の気相で行われる。したがってその反応は単分子分解過程より出発する^{15,16)}。赤外レーザーとしては、操作が容易で大出力が得られる炭酸ガスレーザー ($900\text{--}1,100 \text{ cm}^{-1}$) が一般に使用されている。

5.3. 含酸素化合物 脂肪族アルコールの IRMPD では脱水, 脱水素, C-C および C-O 結合開裂が初期過程に関与し, アルキル基によってその分岐比が決まる(式9)⁶⁴⁾。エーテルでは C-O 結合開裂によって反応が

$$\text{R-O-R}' \xrightarrow{h\nu} \text{R}\cdot + \cdot\text{OR}' \longrightarrow \text{products}$$

(R, R' = alkyl)

(10)

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}' \xrightarrow{h\nu} \text{R}\cdot + \cdot\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}' \longrightarrow \text{products}$$

(R, R' = alkyl)

(11)

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{D} \quad \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{nh}\nu} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{D} \quad \text{H} \end{array} \quad 60\% \\
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{D} \quad \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{nh}\nu} \begin{array}{c} \text{H}_2 + \text{C}_2\text{D}_2 \\ \text{HD} + \text{C}_2\text{HD} \\ \text{D}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 1 \end{array} \quad 30\% \\
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{D} \quad \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{nh}\nu} \begin{array}{c} \text{CHD}=\text{CD} + \text{H} \\ \text{CHD}=\text{CH} + \text{D} \end{array} \quad 7\% \\
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{D} \quad \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{nh}\nu} \text{C}_2 + \text{hydrogen} \quad 3\%
 \end{array} \quad (8)$$

6. 1. 気相 熱反応や熱分解を炭酸ガスレーザーを照射して行くと高選択・高収率で生成物が得られる場合がある。その例をあげると、ハロゲン化アルキルの異種ハロゲンによる置換反応⁷⁰⁾、クロロジフルオロメタンからテフロン[®]の 99.999 % に達する高純度合成⁷¹⁾、ペンタフルオロベンゼンと臭素の反応によるブロモペンタフルオロベンゼンの合成⁷²⁾、ベンゼンおよびアセチレンの三塩化ホウ素による置換反応⁷³⁾、トリメチルホウ素の臭化

水素による段階的臭素化反応⁷⁴⁾、あるいは三塩化ホウ素を増感剤とする四塩化エチレンからのヘキサクロロベンゼンの合成⁷⁵⁾、四フッ化ケイ素を増感剤とする環状オレフィンの逆 Diels-Alder 反応などがある⁷⁶⁾。またオレフィン、ジエン、トリエンのそれぞれの異性体間で吸収が異なることを利用して異性体の選択的分解による異性体の分離ができる^{16,61,62)}。

ジボラン⁷⁷⁾、ジボラン-硫化水素⁷⁸⁾、三塩化ホウ素-水素⁷⁹⁾、十フッ化二硫黄-四フッ化ヒドラジン系³¹⁾ではそれぞれ熱反応では得られないイコサボラン(16)、二硫化ボラン、ジクロロボラン、二フッ化窒素化五フッ化硫黄(SF_5NF_3)が、またシラン、シラン-アンモニア、シラン-エチレン系ではそれぞれケイ素、四窒化三ケイ素、炭化ケイ素の膜および微粒子が生成し¹⁶⁾、これらは電子材料、高品位セラミックスの製造と関連して注目を集めている¹⁰⁾。

6.2. 液相 液相における炭酸ガスレーザー照射はほとんどの場合熱反応を起こすにすぎない。石墨を混入させたビスクロペンタジエンに炭酸ガスレーザーを照射すると、逆 Diels-Alder 反応によるシクロペンタジエンに伴ってアセチレン、エチレンなどの分解生成物が得られる。これはレーザー照射では通常の熱分解よりはるかに高温の状態が得られる結果と推論されている⁸⁰⁾。液相での炭酸ガスレーザーに特有の化学反応は報告されていない。研究例の少ない現時点では、特異性のある可能性についても判断できない。ただし、エナメルやラッカー硬化の際、共鳴吸収される炭酸ガスレーザーを照射すると、その重合度が増加し、乾燥時間を減少できるという報告がある⁸¹⁾。

7. 固相および固相表面上でのレーザー光化学反応

7.1. 固相 レーザーを固体表面上に集光すると熱分解が起こる¹⁷⁾。たとえば、石墨にルビーレーザーを集光して照射すると C_n ($n=1-5$) を発生し、水素あるいは低級炭化水素化合物が存在すると主にアセチレンを生成する²⁰⁾。石炭もレーザー熱分解により主にアセチレンを生成する²¹⁾。オイルシェルのレーザー熱分解でも主生成物はアセチレンであり、その生成量からオイルシェル中の炭化水素含有量が概算されている²²⁾。レーザー熱分解では通常の熱分解より高温のため、アセチレンの生成が著しい。多くの有機化合物の固相ルビーレーザー熱分解において、レーザー波長での化合物の吸収が大きい場合、分解生成物の再現性は非常に良い⁸²⁾。芳香族化合物では主にメタンとアセチレンを生成し、その生成比がベンゼン環の数によって変化する⁸³⁾。ポリエチレンやポリ

スチレンなどのポリマーでもモノマーや低級炭化水素が生成する^{23,24,82)}。硫黄と炭化水素のレーザー熱分解で生成する硫黄と炭素を含む生成物は二硫化炭素のみであると報告されている⁸⁴⁾。

ルビーレーザーと同様に炭酸ガスレーザーを石墨-水素系に集光して照射すると、主にアセチレンを生成する。石炭からのアセチレン生成に炭酸ガスレーザーが適用できるかどうか実用化の見地からも検討された¹⁷⁾。エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニルなどの重合体も、強力な炭酸ガスレーザー照射により分解して種々の生成物を与える⁸⁵⁾。大部分の有機化合物も同様に分解し、炭素化合物としては主にアセチレンとエチレンを生ずる⁸⁶⁾。ところで、ピロメリット酸と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルの共重合体を熱処理すると共重合体のイミド化は85%に止まるが、フィルム状にしてN-H伸縮振動に共鳴する赤外レーザーを照射しながら熱処理すると、イミド化は100%達成され、完全な二無水物型のイミド-エーテル共重合体が得られる⁸⁷⁾。またサッカロースの炭酸ガスレーザー分解で生成する一酸化炭素の比($\text{CO}/\text{CO}_2=8$)は熱分解の場合と比較して約20倍大きい⁸⁸⁾。

レーザーによる固相での反応は研究例が少なく、その機構も明らかでない。また固相でのレーザー特有の反応が実現できるかどうか今後に残された問題である。

7.2. 固相表面上 表面上での反応に及ぼすレーザー光の効果は、要約すれば、吸着分子の励起による反応速度の増加、反応分岐比の変化、レーザー励起分子と吸着分子との反応、および脱吸着の加速である⁸⁹⁾。

二酸化窒素とエチレンの白金上での触媒反応において、二酸化窒素をアルゴンイオンレーザー(488 nm, 1 W)で励起すると二酸化炭素の生成量が約4倍に増加する。これは二酸化窒素を励起することによって、吸着エチレンとの反応が促進された結果と推定されている⁹⁰⁾。

エチレン存在下硫黄の表面を KrF レーザーで照射すると、エチレンスルフィドが効率よく生成する。熱反応でも、ルビーレーザーや炭酸ガスレーザー照射でもエチレンスルフィドは生成しないことから、硫黄が KrF レーザー光(20 mJ)を多光子吸収して $\text{S}(^3\text{P})$ を生成し、これとエチレンが反応して生成物に至ると説明されている⁹¹⁾。

シリカゲルに吸着した水酸基を含む分子は炭酸ガスレーザーにより、熱よりもはるかに効率よく脱離する⁹²⁾。塩化ナトリウムに吸着したフルオロメタンは炭酸ガスレーザー照射による振動励起によって脱吸着・蒸発の割合が増大する⁹³⁾。一酸化二窒素レーザーにより ν_3 振動モ

ードが励起された一酸化窒素の銅表面上での反応では、窒素と酸化銅の生成反応の速度が増加する⁹⁴⁾。六フッ化硫黄によるケイ素表面のエッチングにおいて、炭酸ガスパルスレーザーをケイ素表面に垂直に照射した場合、エッチング収率が増加する⁹⁵⁾。セレン化亜鉛上に吸着した三塩化ホウ素の脱吸着において 950 cm^{-1} の炭酸ガスレーザー光照射により三塩化ホウ素-11の同位体分子が優先的に脱吸着する⁹⁶⁾。白金表面上でのギ酸の熱分解では脱水素と脱水により二酸化炭素と一酸化炭素を生成するが、炭酸ガスレーザーを照射すると一酸化炭素の生成量が減少する⁹⁷⁾。2-プロパノールの IRMPD の主過程は脱水によるプロピレンの生成であるが、脱水素によるアセトンも少量生成する (脱水/脱水素 ~ 43)。酸化銅表面上での分解反応を行うと、収率が向上し反応分岐比が変化する。特に、炭酸ガスレーザーを酸化銅表面に垂直に照射すると、収率は約2倍に増大し、脱水/脱水素 ~ 7.4 に変化する⁹⁸⁾。

8. 有機金属化合物のレーザー光化学反応

有機金属化合物を用いる光触媒反応に関しては数多く研究されている。有機金属化合物の触媒作用は基本的には熱あるいは光による配位不飽和種の生成によって開始される。この配位不飽和種の生成と性質について様々な分野で精力的な研究が行われているが、中でも金属カルボニルは最も光活性な化合物の一つで、その光触媒作用は詳細に研究されている。これまでは定常光による研究が主流であったが、近年紫外および可視レーザーを使用した研究も盛んになってきている。

液相においては、レーザー閃光光分解法を用いて、光触媒反応における不安定配位不飽和種の過渡吸収スペクトルの測定や^{99,100)}、定常光の代りにエキシマーレーザーなどを用いた鉄ペンタカルボニル ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) による1-ペンテンの光異性化反応の研究が行われている¹⁰¹⁾。その結果は定常光照射の場合とほぼ同じで、たとえば、単核金属カルボニル ($\text{M}(\text{CO})_n$) の液相光分解初期過程は、一つのカルボニル配位子の脱離による $\text{M}(\text{CO})_{n-1}$ の生成であり、これは配位能を持つ分子あるいは溶媒分子と錯体を形成することなどがより明確になった。

一方、気相 $\text{M}(\text{CO})_n$ のレーザー光分解反応においては、液相と異なり一つのカルボニル配位子の脱離にとどまらず、同時に多数のカルボニル配位子が脱離して高度に配位不飽和な状態 ($\text{M}(\text{CO})_{n-m}$ ($1 \leq m < n$)) や配位子がすべて脱離した裸の金属 (M) を生成する。たとえば $\text{Fe}(\text{CO})_5$ や $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ではそれぞれ高度に配位不飽和な状態を生成し、主分解生成物はそれぞれ $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ¹⁰²⁾

と $\text{Cr}(\text{CO})_4$ ¹⁰³⁾ である。これはレーザーに特有の多光子励起を経た分解過程に起因している。特にMの生成はマスペクトル、発光スペクトル、多光子イオン化スペクトルなどにより多くの金属カルボニル、フェロセン、メチル金属化合物などの場合に実証されている^{104,105)}。衝突の起こらない超音速分子線の実験でも多光子励起によりMが生成することから¹⁰⁶⁾、Mの生成は初期的過程であるといえる。

ところで $\text{M}(\text{CO})_n$ の IRMPD でも $\text{M}(\text{CO})_{n-m}$ ($1 \leq m < n$) およびMが初期的に生成すると推定されている。炭酸ガスレーザーの二倍波長 ($5\mu\text{m}$) による $\text{M}(\text{CO})_n$ のカルボニルの C-O 伸縮振動の励起¹⁰⁷⁾、パラ水素ラマンレーザー ($16\mu\text{m}$) による $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の ν_7 振動モード (620 cm^{-1}) の励起¹⁰⁸⁾ はいずれも多光子解離により、最終的に M と $n\text{CO}$ になる。また炭酸ガスレーザーによる六フッ化硫黄を増感剤とする $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分解や¹⁰⁹⁾、誘電破壊による分解過程でも、最終生成物は鉄原子と一酸化炭素であると報告されている¹¹⁰⁾。

定常光では配位子の脱離は段階的に進行するが、レーザー光分解では高度に配位不飽和な触媒活性種を一挙に生成できる可能性があり、光触媒速度の増加や選択性の向上などが期待される。

9. おわりに

レーザーによる有機光化学反応について、特に合成化学的応用の可能性に焦点を絞り概説した。通常の光源を用いる光化学合成反応が実用化されにくい原因は、量産が困難なことや経済性などにある。まして高価なレーザーを有機化学・合成化学へ応用することなど無意味だと、その途の研究者からご叱責されるかもしれない。しかしながら常法では困難な化合物の合成や、高効率高選択的化学反应の発見に対して、レーザー光化学は非常に魅力的である。レーザーの化学的利用としての同位体分離が実用化の段階にきた現在、レーザーによる高効率高選択的化学反应の実現は、レーザーの次の使命として多分野から関心を集め、種々の試みが開始されつつある。今後大きな成果を得るためには、多分野の、特に有機化学・合成化学の研究者がこの課題に積極的に取り組む必要があり、その結果レーザー光は再び、発明当時囁かれた“魔法の光”として新たに光り輝くだろう。拙稿がこれまでレーザーとは疎遠であった有機化学・合成化学の研究者の方々に、レーザーへの興味を喚起すれば望外の幸である。

(昭和59年5月15日受理)

文 献

- 1) A. H. Zewail ed., "Advances in Laser Chemistry" (1978) Springer-Verlag
- 2) K. L. Kompa, H. Walter eds., "High-Power Lasers and Applications" (1978) Springer-Verlag
- 3) K. L. Kompa, S. O. Smith eds., "Laser-Induced Processes in Molecules" (1979) Springer-Verlag
- 4) C. B. Moore ed., "Chemical and Biochemical Applications of Lasers" Vol. I-V, (1980) Academic Press
- 5) A. B. Y. Haas, K. L. Kompa, R. D. Levine, "Lasers and Chemical Change" (1981) Springer-Verlag
- 6) V. S. Letokhov, "Nonlinear Laser Chemistry" (1983) Springer-Verlag
- 7) Special issue, "Laser Chemistry" *Phys. Today*, Nov. 25 (1980)
- 8) 木村克美他編, 化学総説 No. 24, "ナノ, ピコ秒の化学" (1979) 学会出版センター
- 9) 土屋莊次他編, 化学総説 No. 26, "レーザーと化学反応" (1980) 学会出版センター
- 10) R. B. Hall, *Laser Focus*, Sep. 57 (1982)
- 11) C. D. Cantrell, S. M. Freund, J. L. Lyman, "Laser Handbook" (M. L. Stith ed.), p. 485 (1979) North-Holland
- 12) 大山俊之, 荒井重義, レーザー研究, **10**, 173 (1982)
- 13) A. Hartford, Jr., J. H. Clark, Vol. V, p. 217 in ref. 4.
- 14) P. A. Schulz, A. S. Sudbo, D. J. Krajnovich, H. S. Kwok, Y. R. Schen, Y. T. Lee, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **30**, 379 (1979)
- 15) N. Bloembergen, E. Yablonovitch, *Phys. Today*, May, 23 (1978)
- 16) J. I. Steinfeld ed., "Laser-Induced Chemical Processes" (1981) Plenum Press
- 17) W. W. Duley, "CO₂ Lasers-Effect and Applications" (1976) Academic Press
- 18) E. Grunwald, D. F. Dever, P. M. Keehn, "Megawatt Infrared Laser Chemistry" (1978) John Wiley & Sons
- 19) R. Hall, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **70**, 4027 (1979)
- 20) R. Schaeffer, P. K. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2153 (1969)
- 21) W. K. Joy, W. R. Ladner, E. Pritchard, *Fuel*, **49**, 26 (1970)
- 22) J. P. Biscar, *J. Chromatogr.* **56**, 348 (1971)
- 23) B. T. Guran, R. O'Brien, D. H. Anderson, *Anal. Chem.*, **42**, 115 (1970)
- 24) W. T. Ristau, N. E. Vanderborgh, *ibid.*, **42**, 1848 (1970)
- 25) K. L. Kompa, "Development in High-Power Laser and Their Applications" (C. Pellegrini ed.) p. 274 (1981) North-Holland
- 26) J. Wolfrum, Proceedings of the 1st SFB Kolloquium "Photochemie und Laser" Göttingen, Oct. (1979)
- 27) M. E. Umstead, J. W. Fleming, M. C. Lin, *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-16**, 1237 (1980)
- 28) K. V. Reddy, R. G. Bray, M. J. Berry, p. 48 in ref. 1
- 29) M. P. Irion, K. L. Kompa, *Appl. Phys.*, **B27**, 183 (1982)
- 30) M. P. Irion, W. Fuss, K. L. Kompa, *ibid.*, **B27**, 191 (1982)
- 31) J. H. Clark, K. M. Leary, T. R. Loree, L. B. Harding, p. 74 in ref. 1
- 32) V. Malatesta, C. Willis, P. A. Hackett, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6781 (1981)
- 33) A. P. Aleksandrov, V. N. Genkin, M. S. Kitai, I. M. Smirnova, V. V. Sokalov, *Sov. J. Quant. Electr.*, **7**, 547 (1977)
- 34) I. I. Bukin, V. S. Kosyakov, *Chem. Abstr.*, **67**, 117483j (1967)
- 35) Y. H. Pao, P. M. Rentzepis, *Appl. Phys. Lett.*, **6**, 93 (1965)
- 36) S. L. Chin, G. Bedard, *Phys. Lett.*, **36A**, 271 (1971)
- 37) M. Zandomenighi, M. Cavazza, C. Festa, F. Pietra, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1839 (1983)
- 38) A. H. Adelman, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3152 (1966)
- 39) L. M. Epstein, K. H. Sun, *Nature*, **1966**, 1173
- 40) F. P. Miknis, J. P. Biscar, *J. Phys. Chem.*, **75**, 725 (1971)
- 41) R. H. Wiley, E. Reich, *Ann. N. Y. Acad. Soc.*, **168**, 610 (1970)
- 42) E. Watson, Jr., C. F. Parrish, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1427 (1971)
- 43) J. F. Verdick, A. W. H. Mau, *Chem. Commun.*, **1969**, 226
- 44) V. S. Letokhov, Y. A. Matveetz, V. A. Semchishen, E. V. Koroshilova, *Appl. Phys.*, **B26**, 243 (1981)
- 45) E. V. Koroshilova, N. P. Kuzmina, V. S. Letokhov, Y. A. Matveetz, *ibid.*, **B31**, 145 (1983)
- 46) P. G. Kryukov, V. S. Letokhov, D. N. Nikogosyan, A. V. Borodavkin, E. I. Bdowsky, N. A. Simukova, *Chem. Phys. Lett.*, **61**, 375 (1979)
- 47) D. A. Angelov, P. G. Kryukov, V. S. Letokhov, D. N. Nikogosyan, A. A. Oraevsky, *Appl. Phys.*, **21**, 391 (1980)
- 48) T. I. Karu, P. G. Kryukov, V. S. Letokhov, Y. A. Matveetz, V. S. Semchishen, *ibid.*, **24**, 245 (1981)

- 49) N. J. Turro, M. Aikawa, J. A. Butcher, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5127 (1980)
- 50) K. Yokoyama, J. Nakamura, T. Kobayashi, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 3474 (1980)
- 51) T. R. Evans, "Applications of Lasers to Chemical Problems" (T. R. Evans ed.), p. 181 (1982)
- 52) D. N. Nikogosyan, D. A. Angelov, *Chem. Phys. Lett.*, **77**, 208 (1981)
- 53) C. L. Braun, T. W. Scott, A. C. Albrecht, *ibid.*, **84**, 248 (1981)
- 54) S. Matsunuma, T. Ishii, S. Arai, *Chem. Lett.*, 1121 (1984)
- 55) K. Yoshihara, A. Namiki, M. Sumitani, N. Nakashima, *J. Chem. Phys.*, **71**, 2892 (1979)
- 56) K. Sugita, Y. Ishikawa, S. Arai, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3469 (1983)
- 57) C. Reiser, F. M. Lussier, C. C. Jensen, J. I. Steinfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 350 (1979)
- 58) 中野 敦, 真嶋哲朗, 荒井重義, 佐藤 匡, 第48春季日化年会講演予稿集, p. 862 東京 (1984)
- 59) 真嶋哲朗, 石川洋一, 荒井重義, 廣上俊一, 光化学討論会講演要旨集, p. 373 筑波 (1983)
- 60) 鎌田俊英, 真嶋哲朗, 荒井重義, 高宮信夫, 第35有機反応機構討論会発表予定, 東京 (1984)
- 61) P. P. Teng, E. Weitz, F. D. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5518 (1982)
- 62) F. D. Lewis, P. A. Teng, E. Weitz, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1666 (1983)
- 63) 辻田浩志, 中野 敦, 真嶋哲朗, 荒井重義, 佐藤 匡, 第35有機反応機構討論会発表予定, 東京 (1984)
- 64) 山内孝裕, 石井忠浩, 真嶋哲朗, 荒井重義, 第48春季日化年会講演予稿集, p. 861 東京 (1984)
- 65) 真嶋哲朗, 荒井重義, 石井忠浩, 豊田真弘, 半田隆, 光化学討論会講演要旨集, p. 325 筑波 (1983)
- 66) 真嶋哲朗, 五十嵐孝司, 荒井重義, 日本化学会誌, 特集「化学における活性化の新展開」掲載予定 (1984)
- 67) 川口 淳, 中野 敦, 真嶋哲朗, 荒井重義, 佐藤 匡, 高宮信夫, 第35有機反応機構討論会発表予定, 東京 (1984)
- 68) R. G. Harrison, H. L. Hawkins, R. M. Leo, P. John, *Chem. Phys. Lett.*, **70**, 555 (1980)
- 69) W. C. Danen, V. C. Rio, D. W. Setser, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5431 (1982)
- 70) V. N. Bagratashvili, V. N. Bourimov, L. E. Deyev, V. S. Letokhov, A. P. Sviridov, V. S. Shaidurov, *Kvantovaya Elektron*, **9**, 423 (1982)
- 71) R. C. Slater, J. H. Parks, *Chem. Phys. Lett.*, **60**, 275 (1979)
- 72) A. K. Petrov, A. N. Mischev, V. N. Sidernikov, V. N. Molin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **212**, 915 (1973)
- 73) N. V. Karlov, *Appl. Opt.*, **13**, 301 (1974)
- 74) H. R. Bachmann, H. Noth, R. Rinck, K. L. Kompa, *Chem. Phys. Lett.*, **33**, 261 (1975)
- 75) H. R. Bachmann, R. Rinck, H. Noth, K. L. Kompa, *ibid.*, **45**, 169 (1977)
- 76) D. Garcia, P. M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6111 (1978)
- 77) H. R. Bachmann, H. Noth, R. Rinck, K. L. Kompa, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 627 (1974)
- 78) S. D. Rockwood, J. W. Hudson, *ibid.*, **34**, 542 (1975)
- 79) H. R. Bachmann, F. Bachmann, K. L. Kompa, H. Noth, R. Rinck, *Chem. Ber.*, **109**, 3331 (1976)
- 80) G. Hoffmann, R. Ahrens-Botzong, *Chem. Phys. Lett.*, **71**, 83 (1980)
- 81) I. N. Kalvina, V. F. Moskalenko, E. O. Ostapchenko, L. L. Pavovskii, T. V. Protchenko, V. I. Rychkov, *Sov. J. Quant. Electr.*, **4**, 1285 (1975)
- 82) O. F. Folmer, Jr., *Anal. Chem.*, **43**, 1057 (1971)
- 83) W. T. Ristaw, N. E. Vanderborgh, *ibid.*, **43**, 702 (1971)
- 84) F. P. Miknis, J. P. Biscar, *J. Phys. Chem.*, **75**, 725 (1971)
- 85) A. S. Vlastaras, *ibid.*, **74**, 2496 (1970)
- 86) 真嶋哲朗, 荒井重義, 未発表
- 87) S. G. Ilyasov, I. N. Kalvina, G. A. Kyulyan, V. F. Moskalenko, E. P. Ostapchenko, *Sov. J. Quant. Electr.*, **4**, 1287 (1975)
- 88) C. T. Lin, J. B. Valin, C. A. Bertran, "Lasers and Applications" (W. O. N. Guimaraes, C. T. Lin, A. Mooradian eds.), p. 173 (1981) Springer-Verlag
- 89) W. W. Duley, "Laser Procceeding and Analysis of Materials" p. 251 (1983) Plenum Press
- 90) M. E. Umstead, L. D. Talley, D. E. Tevault, M. C. Lin, *Opt. Eng.*, **19**, 94 (1980)
- 91) D. R. Betteridge, J. Y. Yardley, *Chem. Phys. Lett.*, **62**, 570 (1979)
- 92) M. S. Djidjoev, R. V. Khokhlov, A. V. Kielev, V. I. Lygin, V. A. Namiot, A. I. Osipov, V. I. Panchenko, B. I. Provotorov, "Tunable Lasers and Applications" (A. Mooradian, T. Jaeger, P. Stokseth, eds.), p. 100 (1976) Springer-Verlag
- 93) J. Heidberg, H. Stein, E. Riehl, A. Nestmann, *Z. Phys. Chem.*, **NF 121**, 145 (1980)
- 94) H. E. Bass, J. R. Fanchi, *J. Chem. Phys.*, **64**, 4417 (1976)
- 95) T. J. Chuang, *ibid.*, **72**, 6303 (1980)

- 96) N. V. Karlov, R. P. Petrov, Y. N. Petrov, A. M. Prokhorov, *JETP Lett.*, **24**, 258 (1976)
- 97) M. E. Umstead, M. C. Lin, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2047 (1978)
- 98) W. D. Farneth, P. G. Zimmerman, D. J. Hogenkamp, S. D. Kennedy, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1126 (1983)
- 99) J. A. Welch, K. S. Peters, V. Vaida, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1941 (1982)
- 100) H. Yesaka, T. Kobayashi, K. Yasufuku, S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6249 (1983)
- 101) K. J. Fu, R. L. Wetten, E. R. Grant, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rev.*, **23**, 33 (1984)
- 102) G. Nathanson, B. Gitlin, A. M. Rosan, J. T. Yardley, *J. Chem. Phys.*, **74**, 361 (1981)
- 103) W. Tumas, B. Gitlin, A. M. Rosan, J. T. Yardley, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 55 (1982)
- 104) Z. Karny, R. Naaman, R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.*, **59**, 33 (1978)
- 105) S. Leutwyler, U. Even, J. Jortner, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3026 (1981)
- 106) M. A. Duncan, T. G. Dietz, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 415 (1979)
- 107) M. K. Au, P. A. Hackett, M. Humphries, P. John, *Appl. Phys.*, **B 33**, 43 (1984)
- 108) T. Majima, H. Tashiro, K. Midorikawa, M. Takami, 10th IUPAC Symposium on Photochemistry, Interlaken (1984)
- 109) G. P. Smith, R. M. Laine, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1620 (1981)
- 110) Y. Langsam, A. M. Ronn, *Chem. Phys.*, **54**, 277 (1981)

協会誌バックナンバー在庫表

下記のバックナンバーが在庫致しておりますので、ご希望の方は代金（現金書留）を添えてお申し込み下さい。

(昭和59年10月現在)

巻 数	年 号	在 庫 月 号	定 価	送 料
第 37 卷	昭 54 年 '79	1 2 3 4 5 — 7 8 9 — — —	900 円/冊	(送料共)
38	55 '80	1 2 3 — 5 6 — — — — — 12	"	"
39	56 '81	1 — — — — 6 7 8 9 10 — —	1,200 "	"
40	57 '82	— — 3 — — — 7 — 9 10 — 12	"	"
41	58 '83	— 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	"	"
42	59 '84	1 — 3 — — 6 7 8 9 10	"	"

特	38 — 6 「新製品・新プロセス開発の背景」	2,000 円/冊	(送料共)
	39 — 6 「80年代有機合成化学工業における技術革新」	2,500 円/冊	"
集	41 — 6 「C ₁ 化学の現状」	"	"
	11 「生物を利用する有機合成と有用物質の生産」	"	"
号	42 — 6 「糖質—その反応, 合成, 機能および利用—」	"	"