有機合成用ツールとしてのレーザーの利用

大 内 秋比古*

Utilization of Lasers as a Synthetic Tool for Organic Syntheses

Akihiko OUCHI*

Utilization of lasers in organic syntheses is reviewed. Firstly, characteristics of laser light are summarized. Secondly, photochemical processes of laser reactions are outlined with some examples of reactions. Thirdly, experimental apparatus and techniques in laser reactions are introduced.

Key words : Laser utilization, Organic synthesis, Laser reaction, Laser reaction apparatus, Laser photolysis method.

1. はじめに

現在、非常に多くの有機合成に関する研究が進められているが、これらの多くは温度により反応の制御が行われている。つまり、振動励起による反応である。これに対し、電子励起による反応が水銀灯やキセノン灯などを用いて行われてきた。これらの光源からは色々な波長が混じった光が出ているので、この光をそのまま用いて反応を行うことは、熱反応で言うならば低温から高温まで全く温度制御せずに反応することに相当する。したがって、反応の制御性が低下する場合が多く、それに対し様々な工夫がされてきた。

レーザーは高強度の単色光を出すことができ、また、パルスレーザーを用いると反応エネルギーばかりではなく反応時間の制御もできるので、有機反応を行うためにレーザーは非常に優れた光源であるといえる。本総説ではレーザーを用いた有機反応に、①どのようなものがあり、②どのように行うか、ということについて述べたい。①については既にいくつかの総説があるが¹⁾、②については有機合成的観点から記されたものは皆無である。筆者がレーザー有機反応の研究を始めたとき、実際にどのように反応を行ったら良いのかわからず困った。原報にあたっても詳しく実験手法が書かれていない場合も多く、また、物理化学的手法は必ずしも合成を目的とした場合には向かないことも多い。ここでは、まずレーザー光の特徴について述べ、それがどのような新しい光化学

反応過程を引き起こし、それによりどのような反応が起こるかを概観する。次にできるだけ身近な器具を用いてどのように反応を行うかを実際的な面を中心に述べる。したがって、これまでに報告された個々のレーザー有機反応については詳しく述べないので、他の総説を参照されたい^{1,2)}。

2. レーザーについて³⁾

2.1. レーザー光の波長とレーザー装置

レーザー反応に用いられている波長領域は大別して赤外領域と可視・紫外領域とがあるが、それぞれの波長領域によりその反応機構が異なる。

赤外光を用いた反応は通常、振動励起により進行するので機能的に熱反応と類似している。赤外光の一光子当たりのエネルギーは低く、1つの化学結合の切断に数十個の光子を要するので反応は多光子過程で起こる。

一方、紫外・可視光を用いた反応は通常電子励起により進行するので、一般的に一光子の吸収でも反応を起こすのに十分なエネルギーを供給できる。このため光化学反応は、紫外光を用いて行われることが多い。

現在多くのレーザー装置が市販されている。反応に一般的に利用されているレーザーを表1に示す。いずれも現在では比較的容易に操作でき、その耐久性も向上している。

2.2. レーザー光の特徴

光化学反応は水銀灯、キセノン灯等の定常光を用いて行われていることが多いが、これらの定常光と比べたレーザー光の特徴について次に述べる。

2.2.1. 高強度性：レーザー光の強度は、現在市販の装置でもパルスレーザーの場合ピーク出力10~100 MW

* 物質工学工業技術研究所 ()

* National Institute of Materials and Chemical Research, AIST, MITI ()

Table 1 Some lasers used in organic reactions.

Pulse lasers	excimer laser (ArF : 193 nm ; KrCl : 222 nm ; KrF : 248 nm ; XeCl : 308 nm ; XeF : 351 nm) N ₂ laser (337 nm) Nd : YAG laser (FHG ; THG ; SHG) (266 ; 355 ; 532 nm) CO ₂ TEA laser (10.6 μm ; etc)
CW lasers	Ar ion laser (333 ; 351 ; 364 nm ; etc) Kr ion laser (356 ; 413 ; 476 nm ; etc) Nd : YAG laser (FHG ; THG) (266 ; 355 nm) He-Cd laser (325 ; 442 nm) He-Ne laser (633 nm ; etc) CO ₂ laser (10.6 μm ; etc)

程度であり、これは通常の高圧水銀灯の $10^5 \sim 10^6$ 倍程度になる。レンズ等の光学系により集光してさらに高い光強度を得ることができる。

光強度により反応を大きく3つの領域に分類できる。

①一光子反応領域、②多光子反応領域、③物理的反応領域である。①は一光子、②は複数の光子の吸収により反応が完結し、反応を光化学反応として理解できる領域である。③はプラズマ等の物理的現象が反応に関与する領域である。

物理的反応のうち広く研究されているのはアブレーションで、これは高強度レーザーを固体(まれに液体でも行われる)に照射すると光化学的に(最近では熱反応過程も関与していると考えられている)分解反応を起こし、それにより生じたフラグメントが表面から爆発的に飛び出してくる現象である。他には誘電破壊という現象がある。これは、集光した極端に強いレーザーを用いた場合に起こる現象で、光照射を行った瞬間に焦点の近傍で高輝度の発光と音の発生が起こり、プラズマの関与があると考えられているが十分に解明されているとは言えない。

2.2.2. 単色性：水銀灯等の定常光源はいくつかの輝線が在る連続的な発光スペクトルを示すが、レーザー装置からは単一ないしは複数の単色光が発振される。複数の単色光はプリズム等により分光できるので、容易に単色光を得ることができる。

現在市販のレーザー装置の発振波長は限られているので、それ以外の波長の光を得たい場合には色素レーザーを用いると $400 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の単色光が得られる。また、非線形光学素子によりレーザー光の波長を $1/2$, $1/3$, ……と変換することができる。これは一光子のエネルギーを2倍、3倍……にすることに相当する。

2.2.3. パルス性：レーザー装置には連続発振(CW)とパルス発振をする2種類があり、それぞれの特徴を利用した反応ができる。パルスレーザーを用いた場合には、非常な短時間で反応を行うことができる。さらに複数のパルスレーザーを用いれば、異なる波長のレーザー光を時間的に制御しながら照射することができる。

2.2.4. コヒーレント性：レーザー光は位相が揃っているので、定常光に比べ、ミラーやレンズ等の光学系を用いた光の制御が容易にできる。例えば、発振されたすべての光をほとんど無駄なく任意の場所に導いたり、微小領域に限定して光照射ができる。また、十分な強度の直線偏光も容易に発生できる。

3. 紫外・可視レーザー光反応

次にレーザー光反応の特徴について定常光を用いた光反応と比較して述べたい。そのために、まず定常光を用いた反応の機構について概観してみる。

3.1. 紫外・可視の定常光を用いた光反応過程⁴⁾

紫外・可視光を用いた反応は電子励起により開始するが、反応が起こる前の基質分子内のエネルギー移動を示したものがスキーム1である。矢印(→)は定常光の吸収(一光子過程)により起こる過程である。

まず、電子は光吸収によりそれぞれのスピンの向きが反対の一重項状態($S_1 \sim S_n$)に励起される。照射波長により最低励起状態(S_1 , Ab(1)), あるいはそれより上の励起状態(例えば S_2 , Ab(2))に励起される。 S_1 からは蛍光を発したり(FI), 無輻射過程(RT)により失活して基底状態(S_0)に戻る場合があるが、この過程では反応は起こらない。また、 S_1 からは系間交差により、電子のスピンの向きが同じ三重項状態(T_1)にエネルギーが移ることも多い(ISC(1))。 T_1 からはりん光を発したり(Ph), 無輻射過程(RT)により S_0 に戻る場合があるが、この場合にも反応は起こらない。高い一重項状態(S_2 等)からは、 S_1 への内部変換(IC(1))や T_2 への系間交差(ISC(2))が起こる。 T_2 からは T_1 への内部変換(IC(2))が起こる場合が多い。

基質が直接光を吸収して電子励起を起こす以外に光増感反応がある。これは、スキーム2に示したように、増感剤(Sens)が光を吸収して励起状態になり(Sens*), これが基質(Sub)にエネルギーを移して基質の電子励起状態(Sub*)を発生させる方法である。増感剤自身は反応せず光エネルギーのキャリアーとして働く。

3.2. レーザー光反応と光反応過程

レーザー光反応は定常光を用いた場合と同じ結果を与えることも多いが、異なる結果が見られる場合にはその

Scheme 1

Sens : sensitizer ; Sub : substrate ; * : excited state
 P : product(s) ; I : intermediate(s) .

Scheme 2

内容により, ①光反応の高効率化と, ②レーザー-特異的反応に区分できる。①は定常光でも起こる反応がレーザー光の利用によりその効率や選択性が向上する場合であり, 主に一光子反応が関与する。それに対し, ②はレーザー光ではなくては起こすことが不可能, あるいは非常に困難なもので, 主に多光子反応が関与する。

多光子過程の中にも, 光反応のどの段階で二光子目以降の光子の吸収があるかにより大きく2つに分類できる。(i) 光反応により生じた中間体が二光子目以降の光子を吸収する場合と, (ii) 基質自体が複数の光子を吸収する場合とである。

3.2.1. 光反応の高効率化

定常光でも起こる反応が, レーザーを用いることによりその効率や選択性が上がる場合がある。

高強度性を利用して一光子反応により生成したラジカル, カルベン, ナイトレン等の反応中間体同士のカップリング反応を促進することができる(式1)⁵⁾。これは高強度光を用いると高濃度の活性種を発生できるためであ

る。

単色性を利用して, ①混合物中の特定の化合物を選択励起したり, ②1つの化合物を特定の励起状態に選択励起したり, ③生成物に光が当たらないようにして副反応を抑えたりし, 反応を行うことも試みられた(式2, 3)⁶⁾。

オレフィンのシス・トランス異性化、ペリ環状反応等も単色性を利用して行われている⁷⁾。さらに、実用的強度の円偏光が容易に得られるので、円偏光を用いた不斉反応も試みられている(式4)⁸⁾。

3.2.2. レーザー特異的反応

光反応中間体の反応⁹⁻¹²⁾：これは光吸収により生成した基質(Sub)の励起状態($S_1 \sim S_n$, $T_1 \sim T_n$)から中間体(I)が生成し、これがさらに光を吸収して反応する多光子過程である(スキーム3)。有機化合物の関与した多光子過程ではこの種のものが最も多い(式5~8)。中間体(I)が1つではなく複数ある場合もある。

Sub : substrate ; P : product(s) ; I : intermediate(s) .

Scheme 3

高励起状態からの反応¹³⁾：多光子過程により基質を高励起状態にして、そこからの反応を行うことができる。これはスキーム1の矢印($\Rightarrow$)で示された過程である。第一光子により S_1 に励起したものがさらに第二光子によりさらに高い一重項状態に励起される過程がある(Ab(2) + Ab(3) または (4))。この高い励起状態(S_n)からは、 S_1 等に内部変換を起こす(IC(3))ことが多いが、低い励起状態とは異なる新たな反応経路(R(2))が開け、収率、生成物等が異なってくる場合がある(式9)。また、第一光子の吸収と系間交差、または三重項増感により T_1 に励起されたものが、第二光子の吸収によりさらに高い三重項状態に励起される過程がある(Ab(2) + ISC(1)/三重項増感 + Ab(5) または (6))。 T_n に励起されたものは内部変換により T_1 になる場合(IC(4))も多いが、新たな反応経路(R(5))が開ける場合もある(式10)。

非共鳴二光子吸収による反応¹⁴⁾：多光子過程として最近注目されているのは、光吸収(Ab(7))で示された非共鳴二光子吸収と言われるものである。これは高強度レーザーを用いて、 S_0 から S_1 への励起エネルギーの半分のエネルギーを持った光子を2つ吸収させることにより S_1 への電子励起を達成させるものである。このような吸収過程については分光学的には研究されていたが、有機化学反応に適用して生成物の分析を行った結果、一光子吸収による S_1 への励起とは反応の選択性に違いが見られたのは最近のことである(式11)。この選択性の違いは励起状態の対称性の違いにより説明されている。

4. 赤外レーザーを用いた光反応過程^{1,15)}

赤外光の反応は先に述べたように基本的には熱反応と同じ振動励起により反応が進行し、必ず多光子過程により反応が起こる(スキーム1, Ab(8))。反応には炭酸ガスレーザーが多く用いられており、通常、比較的低い圧力の気相反応が行われている。原料化合物がレーザーの波長領域に吸収を持たない場合には、 SF_6 、 SiF_4 、 BCl_3 等の増感剤を用いて反応を行う。これは、まずレーザー光を増感剤に吸収させ、増感剤から基質にエネルギーを移動させることにより反応を起こす方法である。

赤外レーザーを用いた反応には、ベリ環状反応¹⁶⁾、含ハロゲン化合物¹⁷⁾、含酸素化合物¹⁸⁾、その他¹⁹⁾についての反応がある。

炭酸ガスレーザーを集光すると焦点の近傍は物理的反応領域になり誘電破壊が起こる。この分野の研究はほとんどが物理現象の研究、あるいは無機反応についてで、生成物の分析を伴う有機反応についての研究はほとんどない³⁰⁾。

5. レーザー反応手法

物理化学の実験では大規模な反応容器を用いた実験が多く行われているが、通常の有機反応は簡単な器具、装

置を用いて容易に行うことができる。ここではこれらの実際のな面について紹介する。

5.1. 反応容器

レーザー光反応で特徴的なことは光を外部から反応容器内に導入する必要があることである。したがって、反応容器をレーザー透過性の材料で作るか、容器にレーザー光を透過する窓をつける必要がある。紫外・可視レーザー光を用いる場合にはこの部分には鏡面研磨した合成石英を用いると良い。通常の石英だと長時間の反応により着色する場合がある。赤外レーザーを用いる場合には窓材としてKBr、NaCl、 CaF_2 、 BaF_2 等を用いる。

レーザー光透過部以外の容器はバイレックスガラスで作製すれば十分である。反応容器のバイレックス部分と窓材との接合法には幾つかあるが、図1(c)(f)のようにバイトン製のo-リングとフランジで組み立てるとよい。反応を行うと窓材にかなり落ちにくい汚れが付着する人が多いので分解できると洗浄、あるいは窓材交換の際に便利である。

反応を気相、液相、固相のいずれで行うかによりそれに適した反応容器も異なる。

5.1.1. 液相用反応容器：図1中の(a)~(e)は液相用の反応容器である。(a)は通常の紫外吸光度分析用のセルである。ここにはテフロンキャップ型のものを示したが、色々な種類があるので目的に合ったものが購入できる。テフロンシール付のスクリューキャップのものではシリンジや針を用いて不活性気体下で反応を行うことができる。(b)は末端を鏡面研磨した合成石英製のストッパーで、通常の三口フラスコのスリの部分にセットし、ここからレーザー光を導入して反応を行う。(c)は少量の液体用のもので、レーザー光を上から照射する。容器の脇に短い側管があり先端にセプタムが装着されているので、反応中にサンプリングを行ったり、反応を窒素雰囲気下で行ったりすることができる。(d)は内径1 mm 程度のガラス管の一端を封じたものである。非常に高強度レーザー光照射を行うとレーザー光透過面の破損が起こるので、このような場合に適した反応容器である。このガラス管にマイクロシリンジで溶液を注入すると表面張力によりガラス管を横にしても溶液は内部に溜まったままで、レンズで集光したレーザー光をこの開口部から照射する。(e)もこのような場合に用いることができる。窓の外側にセットした凸レンズにより溶液部分で光強度が高くなるようにすれば、窓の部分では光強度が余り強くないので非常に高強度の光反応も行うことができる。

レーザー特異的反応を行う場合には高強度光を用いる

Fig.1 Laser reaction apparatus.

必要があるのでレーザー光の照射面積は小さくなる。この際に効率よく反応を起こすには、反応溶液全体に光が当たることが好ましい。パッチ型反応容器を用いて上記の条件を満たすには少量の原料しか用いることができないので、多量の原料を反応させるためにフロー型の反応が試みられている。(e)は分光分析用のフロー型セルで最も簡単にフロー型反応を行うことができ、パルスレーザー、連続発振レーザーのいずれをも用いることができる。

5.1.2. 気相用反応容器：図1(f)は気相反応用の容器である。コックのついた側管は真空ラインに接続し、試料の導入、生成物の分析を行うことができる。また、セプタム付きの短い側管からは試料のサンプリング等ができるようになっている。この反応容器は真空ポンプで引くことにより $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg 程度の真空に達することができる。両側の側管を用いてフローシステムで反応を行うこともできる。

5.1.3. その他の相の反応容器：現在行われているレーザー反応はほとんどが液相か気相であるが、固相、固液相、固気相、気液相の反応は、図1(a)～(f)のうち適当な反応容器を用いて行うことができる。

5.2. 反応手法

通常、上記反応容器を用いて照射条件を変えながら

レーザー光反応を行っている。しかしながらレーザー光の特徴をさらに効果的に利用するために幾つかの手法が開発されている。

5.2.1 レーザー ジェット法^{9,21)}：図2(a)はレーザージェット法と呼ばれ、1987年に開発された反応法である。試料溶液を送液ポンプにより内径 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ の毛細管より噴射させると溶液は非常に細い糸状の流体となって落下する。連続レーザー光を噴出口のわずかな下の流体上に集光して反応する。毛細管の内径や流速を変えることにより試料溶液への照射時間を数十 μs のオーダーで変えられる。連続レーザー光源としてアルゴンイオンレーザー装置がよく用いられている。この手法により多量の溶液の高強度全面照射を行うことができる。

5.2.2. レーザードロップ法¹⁰⁾：図2(b)はレーザードロップ法と名付けられている反応法で1993年に初めて報告された。これは、パルスレーザー光を集光した非常に高強度の光による反応に用いられている。送液ポンプによりシリンジの針の先端に液滴を形成させ、これに集光したパルスレーザー光を照射すると液滴がレーザー光の当たった衝撃で飛び散るので、これを集めて反応容器の底から回収するものである。送液速度とレーザーパルス光の発振速度を調節すると連続的に反応を行うことができる。

当研究室では針の先端に液滴を形成する代わりに内径 1 mm 程度のガラス管に連続的に溶液を供給し、パルスレーザー照射により反応して飛び散った生成物を回収するという試みも行っている。

5.2.3. 遅延時間型二波長照射法¹¹⁾：図 2 (c) は 2 台のパルスレーザーを用いた遅延時間型二波長照射装置の概略図である。これは、最初のレーザーパルスで中間体を発生させ、その濃度が最高になったところで中間体の吸収波長に合わせた第二のレーザーパルス照射して二光子反応生成物を効率良く得る手法である。生成させる中間体としては基質の励起状態であっても良い。例えば、第一のレーザーパルスで基質の三重項状態の濃度を高め、第二のパルスでより高い三重項励起状態に励起してそこからの反応を起こすこともできる。この手法は従来よりフラッシュフォトリシスの研究に用いられてきたが、有機合成には 1989 年に初めて適用された^{11a)}。この時には遅延時間は 2 μ s に固定して反応を行い目的化合

物の収率の増加が見られた。遅延時間を変えることにより生成物分布に違いが見られたり^{11b)}、収率が変動したりすることが報告された^{11c, d)}。

5.2.4. アブレーションを用いた反応：有機化合物を用いた研究はほとんどが高分子化合物に関するもので、低分子化合物を用いた研究は少なくその反応の制御も難しい²²⁾。

5.2.5. 特殊反応場を用いた反応：レーザー光反応を希ガスマトリックス²³⁾、液体クリプトン²⁴⁾、超臨界液体²⁵⁾等の特殊な環境下で行っている例がある。

6. 実験にあたっての注意点

6.1. レーザー光強度

レーザー光反応では光強度が重要な意味を持つのでその単位に注意する必要がある。連続光レーザーの光強度は、出力 (W) またはパワー密度 ($W \cdot m^{-2}$) で現される。それに対し、パルスレーザーの場合はパルス当たりのエネルギー ($J \cdot \text{パルス}^{-1}$)、フルエンス (エネルギー密度： $J \cdot m^{-2} \cdot \text{パルス}^{-1}$)、平均出力 (パルス当たりのエネルギーとパルス繰り返し数の積： W)、ピーク出力 (尖頭出力：パルス当たりのエネルギーをパルス幅で割った値： W)、パワー密度 ($W \cdot m^{-2}$) など多くの単位が用いられる。パルスレーザーの場合は出力の表示に関して特に注意を要する。それは、パルス当たりの出力や平均出力が小さくてもパルス幅が非常に小さければピーク出力は極端に大きくなることがあるからである。この他に、光子の数 ($\text{光子} \cdot s^{-1}$, $\text{光子} \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, $\text{光子} \cdot \text{パルス}^{-1}$, $\text{光子} \cdot m^{-2} \cdot \text{パルス}^{-1}$) も用いられる。

6.2. 全面照射—部分照射, 光路長

反応を行う際に、同じ反応容器で同じ強度レーザー光を用いても、その収率に大きな影響を与える要素が幾つかある。1 つは試料に対する全面照射か、部分照射かと言う点である。全面照射の方が通常良い結果を与える。多光子反応の場合には、光路長 (レーザー光が試料に入射してから出て行くまでの長さ) の違いによって生成物の収率に大きな違いがでてくる。通常は短い方が良い結果を与える。

6.3. 多光子反応の解析

生成物の生成に幾つの光子が関与しているかを知るためには、生成物の収率の光強度依存性について調べればよい。 n 光子反応の場合、生成物の収率 (Y) と光強度 (I) との間には次の関係式が成り立つ。

$$Y = aI^n \quad (a: \text{定数})$$

この数式の両辺の対数を取ると、

$$\log Y = \log a + n \log I$$

Fig. 2 Laser reaction techniques.
(a) laser jet method, (b) laser drop method, (c) time-delayed, two-color method.

となる。縦軸に収率の対数、横軸に光強度の対数を取り、プロットすると直線関係が得られ、その傾きから生成物の生成に関与した光子の数が求められる。

6.4. 安全

レーザー光は一般的に非常に強い光なので人体に当たると障害を起こすことが多いので十分注意する。手袋などを着用し皮膚の露出を少なくすることが好ましい。特に目には注意し、レーザーを発振する前に、使用するレーザー光専用の防護用眼鏡を必ず着用すべきである。眼鏡を着用してもレーザー光を直接見てはいけない。反射光もかなり強い場合が多いので、金属やガラス等レーザー光を反射する物は近くに置かないようにする。また、自分ばかりではなく回りの人にも注意する。

レンズ等で集光したレーザー光を用いて反応を行う場合には、ガラスの反応容器の表面に焦点が結ぶと瞬間的にガラスが破損することがある。毒性のある化合物を用いる場合には注意を要する。また、その際に細かいガラスが飛び散ることもあるので目に入らないように注意する。そのためにも防護用眼鏡は必要である。

7. おわりに

筆者がレーザー反応の研究を始めた12年前に比べ、レーザー装置の改善と普及には目を見張るものがある。また、研究も赤外線レーザーを用いたものからしだいに紫外線レーザーを用いたものへと移ってきている。それに伴い、紫外レーザーを用いて有機合成を指向した研究もしだいに行われるようになってきたが未だにその数は少なく、特に有機合成化学者による研究はほとんどない。

現在ではレーザーは特殊な装置ではなく身近にあるものになってきたので、これを従来の熱や定常光に比べ反応の制御性に優れた光源として利用することは容易になってきた。多くの有機合成化学者がレーザーを可能性を秘めた実験器具の1つとして気軽に使い、新たな反応を開発していかれることを希望する。本総説がその一助となれば幸いである。

最後にレーザーを用いた研究を進めるにあたり、色々なご助言や励ましをいただいた方々に深く感謝いたします。

(平成8年2月7日受理)

文 献

- 1) 1989年までの有機レーザー反応については次の総説、およびそれに引用されている文献を参照されたい：(a) 真嶋哲朗, 荒井重義, 有合化, 42, 912 (1984); (b) 大内秋比古, 矢部 明, レーザー研究,

- 13, 85 (1985); (c) 矢部 明, 森山廣思, 大内秋比古, 新納弘之, 化技研報告, 84, 401 (1989); (d) 真嶋哲朗, 有合化, 48, 536 (1990)
- 2) (a) R.M. Wilson, K.A. Schnapp, *Chem. Rev.*, 93, 223 (1993); (b) L.J. Johnston, *Chem. Rev.*, 93, 251 (1993)
- 3) 市販レーザー装置, 光学部品等の詳細については次の成書がある：大竹祐吉, レーザの使い方と留意点(増補改訂版), オプトロニクス社, 東京, 1995
- 4) 有機光化学の機構, 官能基ごとの反応について概観するには例えば次の成書が有る：(a) 杉森 彰, 有機光化学, 裳華房, 東京, 1991; (b) W. Horspool, D. Armesto, "*Organic Photochemistry*", Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1992
- 5) (a) Ref.1, 2; (b) G. Kaupp, O. Sauerland, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 56, 375 (1991); (c) Y. Shimizu, S. Sugimoto, S. Kawanishi, N. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1991, 35 (d) Y. Shimizu, S. Kawanishi, S. Sugimoto, N. Suzuki, *Chem. Express*, 6, 567 (1991)
- 6) (a) Ref.1, 2; (b) R.M. Wilson, K.A. Schnapp, R.K. Merwin, R. Ranganathan, D.L. Moats, T.T. Conrad, *J. Org. Chem.*, 51, 4028 (1986); (c) W. Adam, R. Finzel, *Tetrahedron Lett.*, 31, 863 (1990); (d) M.A. Cinfolini, M.A. Rivera-Fortin, N.E. Byrue, *ibid.*, 34, 3505 (1993); (e) C. Moulin, A. Petit, J.C. Baccou, *J. Photochem. Photobiol. A*, 85, 165 (1995)
- 7) (a) Ref.1; (b) 岡崎美穂, 真嶋哲朗, レーザー科学研究, 12, 20 (1990)
- 8) (a) Ref.1; (b) M. Zandomenighi, M. Cavazza, C. Feste, F. Pietra, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1839 (1983). (c) D.N. Nikogosyan, Yu. A. Repeyev, E.K. Khoroshilova, I.V. Kryukov, E.V. Khoroshilov, A.V. Sharkov, *Chem. Phys.*, 147, 437 (1990)
- 9) (a) Ref.1, 2; (b) W. Adam, R. Finzel, F. Kita, *Tetrahedron Lett.*, 32, 2211 (1991); (c) W. Adam, A. Ouchi, *ibid.*, 33, 1875 (1992); (d) A. Ouchi, W. Adam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 628 (e) W. Adam, R. Finzel, B. Walther, *Chem. Ber.*, 126, 2137 (1993); (f) J.T. Banks, J.C. Scaiano, W. Adam, R. Schulte Oestrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 2473 (1993); (g) W. Adam, R. Schulte Oestrich, *ibid.*, 115, 3455 (1993); (h) R.M. Wilson, T.N. Romanova, A. Azadnia, J.A.K. Bauer, R.P. Johnson, *Tetrahedron Lett.*, 35, 5401 (1994); (i) W. Adam, F. Kita, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3680 (1994); (j) W. Adam, F. Kita, R. Schulte Oestrich, *J. Photochem. Photobiol. A*, 80, 187 (1994); (K) W. Adam, W.S. Patterson, *J. Org. Chem.*, 60, 7769 (1995)

- (1) R.M. Wilson, W.S. Patterson, S.C. Austen, D.M. Ho, J.A.K. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7820 (1995)
- 10) (a) J.T. Banks, J.C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6409 (1993); (b) J.C. Scaiano, J.T. Banks, *J. Braz. Chem. Soc.*, **6**, 199 (1995) [*Chem. Abstr.*, **123**, 212693 m (1995)]; (c) J.T. Banks, J.C. Scaiano, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3527 (1995)
- 11) (a) J.C. Netto-Ferreira, V. Wintgens, J.C. Scaiano, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6851 (1989); (b) J. Bendig, R. Mitzner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **98**, 1004 (1994); (c) A. Ouchi, A. Yabe, *Chem. Lett.*, **1995**, 945; (d) A. Ouchi, Y. Koga, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8999 (1995)
- 12) (a) Ref.1, 2; (b) K. Hannemann, J. Wirz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 853 (1988); (c) K. Hannemann, J. Wirz, A. Riesen, *Helv. Chim. Acta*, **71**, 1841 (1988); (d) A. Ouchi, A. Yabe, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1727 (1990); (e) H. Bettermann, H.-J. Schroers, *Spectrochim. Acta, Part A*, **47 A**, 893 (1991); (f) A. Ouchi, A. Yabe, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 5359 (1992); (g) B. Alkenings, H. Betterman, I. Dasting, H.-J. Schroers, *Vib. Spectrosc.*, **5**, 43 (1993); (h) A. Ouchi, A. Yabe, W. Adam, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6309 (1994)
- 13) (a) Ref.1, 2; (b) S.W. North, D.A. Blank, J.D. Gezelter, C.A. Longfellow, Y.T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **102**, 4447 (1995); (c) J. Pola, R. Taylor, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2799 (1994); (d) N. Ichinose, S. Kawanishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2017; (e) K. Kawamata, K. Kikuchi, K. Okada, M. Oda, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3548 (1995)
- 14) (a) M. Kira, T. Miyazawa, S. Koshihara, Y. Segawa, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1995**, 3; (b) T. Miyazawa, S. Koshihara, Y. Segawa, M. Kira, *ibid.*, **1995**, 217; (c) M. Kira, S. Koshihara, T. Miyazawa, Y. Segawa, *Eur. Pat. Appl.*, 658, 373 (1995)
- 15) J. Pola, *Spectrochim. Acta, Part A*, **46 A**, 607 (1990)
- 16) (a) A. Kumar, P.K. Chowdhury, K.V.S. Rama Rao, J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 165 (1991); (b) K. Rogers, J. Milnes, J. Gormally, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **121**, 241 (1992); (c) P.K. Chowdhury, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 3455 (1992); (d) D.K. Lewis, B. Brandt, L. Crockford, D.A. Glenar, G. Rauscher, J. Rodriguez, J.E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11728 (1993); (e) M. Dohle, J. Manz, G.K. Paramonov, H. Quast, *Chem. Phys.*, **197**, 91 (1995)
- 17) (a) S. Simeonov, J. Pola, *Spectrochim. Acta, Part A*, **46 A**, 443 (1990); (b) J. Pola, J. Vcelak, Z. Chvatal, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **56**, 398 (1991); (c) J. Pola, S. Simeonov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1991**, 101 (d) 真嶋哲朗, 金田明宏, 杉田恭子, 石井忠浩, レーザー科学研究, **15**, 110 (1993); (e) G.A. Mcrae, M. Ivanco, J.W. Goodale, *Int. J. Chem. Kinet.*, **26**, 147 (1994); (f) C.L. Siguenza, P.F. Gonzalez-Diaz, *Spectrochim. Acta, Part A*, **50 A**, 813 (1994); (g) A. Yokoyama, K. Yokoyama, G. Fujisawa, *J. Chem. Phys.*, **100**, 6487 (1994); (h) B.L. Earl, R.L. Titus, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **60**, 104 (1995)
- 18) (a) T. Majima, T. Ishii, S. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 728 (1990); (b) M. Jakoubkova, J. Pola, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **55**, 2455 (1990); (c) P.K. Chowdhury, J.P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 421 (1995); (d) J.W. Goodale, D.K. Evans, M. Ivanco, R.D. McAlpine, *Can. J. Chem.*, **1990**, 1473; (e) P.K. Chowdhury, K.V.S. Rama Rao, J.P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, **218**, 60 (1994)
- 19) (a) R. Fajgar, J. Pola, *J. Org. Chem.*, **58**, 7709 (1993); (b) A.E. Stanley, S.E. Godbey, J.M. Bonicamp, L.M. Ludwick, *Spectrochim. Acta, Part A*, **49 A**, 1987 (1993); (c) A.M. Barriola, L.A. Valcarcel, *ibid.*, **46 A**, 449 (1990)
- 20) A. Ouchi, H. Niino, *Chem. Express*, **5**, 649 (1990)
- 21) (a) R.M. Wilson, K.A. Schnapp, K. Hannemann, D.M. Ho, H.R. Memarian, A. Azadnia, A.R. Pinhas, T.M. Figley, *Spectrochim. Acta, Part A*, **46**, 551 (1990); (b) R.M. Wilson, W. Adam, R. Schulte Oestrich, *Spectrum*, **4**, 8 (1991); (c) W. Adam, F. Kita, R. Schulte Oestrich, *J. Photochem. Photobiol. A*, **80**, 187 (1994)
- 22) (a) A. Ouchi, A. Yabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L 1295 (1992); (b) A. Ouchi, K. Saito, Y. Koga, *Chem. Lett.*, **1995**, 1083
- 23) M. Nakata, H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5240 (1989)
- 24) 真嶋哲朗, 矢吹雅之, J.H.M. Beijersbergen, 高見道生, 松永勝治, レーザー科学研究, **15**, 104 (1993)
- 25) (a) 井口加代子, 大島義人, 幸田清一郎, 化学工学, **57**, 612 (1993); (b) K. Iguchi, Y. Oshima, S. Koda, *J. Photochem. Photobiol. A*, **80**, 439 (1994)