



「みる」光から「つくる」光へ 5 フェムト秒光が拓く第三の有機反応

岩倉いずみ Izumi IWAKURA

学生時代の研究テーマは、有機合成化学であった。その後、レーザー物理学・超高速分光という異分野に飛び込んだ。受賞当時、5 フェムト秒 (5-fs) 光は、有機反応を“みる”ための光であった。分子が結合を組み替える瞬間を、分子振動の時間スケールで追跡する。5-fs 光は、そのための道具であった。しかし、あれから 10 年余り、その光は有機反応を“つくる”ための光として、新たな姿を見せ始めている。加熱によって進む熱反応でも、電子励起状態を介する通常の光反応でもない。5-fs 光で分子振動をコヒーレントに励起し、熱反応や光反応では到達できなかった反応経路を切り拓く「第三の有機反応」である。本稿では、異分野を行き来したからこそ見えてきた、新奇有機反応開発について紹介したい。

有機合成から、レーザー物理学へ

学生時代、山田徹先生の下でコバルト錯体を用いる不斉合成に取り組み、有機合成の面白さを学んだ¹⁾。当時東京大学物理工学専攻におられた小林孝嘉先生による「遷移状態分光法」の講義を聴き、「結合が切れ、新たな結合が生じる過程を直接見たい！」と一瞬で魅了された。無謀ともいえる挑戦を笑顔で受け入れて下さった小林先生・簗下篤史先生。そして、「熱反応遷移状態をみたい！」という突飛な提案を採択していただいた、さきがけ「光の利用と物質材料・生命機能」領域。この研究の出発点を支えて下さった先生方、さきがけ領域の皆様には、今でも感謝が尽きない。

反応に伴う結合切断・結合生成をみる

フェムト秒光源として市販されているのは 10-fs 光までである。一方、5-fs 光は有機分子の最も速い振動の周期 ($4000\text{ cm}^{-1} \div 8.3\text{ fs}$) よりも閃光時間が短い。つまり、全分子振動モードを時間分解できる初めての光源である。この短さと、それに伴う広帯域性により、複数の振動準位をコヒーレントに励起し、波束を生成できる。その結果、過渡吸収信号には分子振動周期に

いわくら・いずみ

神奈川大学化学学生命学部 教授

〔経歴〕2005 年慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程修了、博士 (理学)。日本学術振興会特別研究員 (DC2, PD) を経て、08 年 JST さきがけ研究員、10 年広島大学助教、12 年神奈川大学特別助手、14 年同准教授 (研究室を主宰)、20 年より現職。

E-mail: izumi@kanagawa-u.ac.jp



図 1 ブルーシートの上から始まった 5-fs 光源開発

対応した変調が現れる。この信号を、短時間フーリエ変換によって解析すると、分子振動周波数の時間変化が追跡できる。すなわち、反応に伴って結合が切れ、新たな結合が生じていく過程を、分子振動の変化として“動画”のように可視化できるのである。

さきがけ研究では、光で瞬時に駆動することは不可能と考えられてきた電子基底状態の反応、すなわち熱反応の可視化に取り組んだ。その結果、広帯域 5-fs 光が誘導ラマン過程を通じて電子基底状態の複数の振動モードをコヒーレントに励起し、反応を活性化障壁の先へと導くことを見いだした。これは、光によって擬似的に熱反応を駆動できるという、後の「第三の反応」の出発点となる発見であった。

熱反応の可視化研究により、研究室を主宰し始めた年に進歩賞を受賞した²⁾。以来、研究室の学生たちとともに、可視および紫外領域における 5-fs 光源の開発と安定化に、10 年という年月をかけて取り組んできた。レーザー室が整うまで学内倉庫を借り、ブルーシートの上に手作りの簡易クリーンルームを設けて実験した

(図1)。決して理想的とはいえない環境であったが、そこで光を出し、測り、安定化させる試行錯誤を重ねた日々こそが、現在の研究の土台となっている。

熱反応でも光反応でもない「第三の有機反応」をつくる

分光測定を重ねるうちに、予想外の事実気付いた。広帯域 5-fs 光のスペクトルを変えると、コヒーレントに励起される分子振動モードの組み合わせが変わり、反応性そのものも変化するのである。

通常の熱反応では与えられたエネルギーが分子全体に分配され、統計的に反応が進む。一方通常の光反応では、電子励起状態が関与し、熱反応とは異なる反応経路や選択性が現れる。これに対して 5-fs 光は、特定の分子振動モードをコヒーレントに励起し、その組み合わせを変えることで、熱反応とも光反応とも異なる反応性を引き出し得る。すなわち、5-fs 光は単なる分光の道具ではなく、有機反応を駆動する第三の方法論になり得るのではないかと。

最初の実証例は、糖誘導体の反応であった(図2)。糖 **1** のメタノール溶液を石英セルに入れ、ラマン活性な複数の分子振動を励起し得る白色 5-fs 光を集光した。糖は一般に、気化する前に分解・炭化してしまう。ところが 5-fs 光を照射すると、この糖は気化してセル上部へ移動し、空气中に単結晶として現れた³⁾。

さらに、長波長側を削った緑色 5-fs 光、すなわち一部のラマン活性モードのみを選択励起する光を同じ系に照射すると、今度は糖 **1** を触媒に溶媒メタノールが反応し、液相中に環状トリアセタール体 **2** が析出した。化合物 **2** は室温で容易に重合する不安定化合物であり、通常の熱反応や光反応では得ることが困難な新

奇化合物である⁴⁾。

スペクトル形状を変えるだけで、生成物が変わる。これは、励起する振動モードの組み合わせを変えることで⁵⁾、反応選択性を制御できる可能性を示している。軌道対称性に基づく光反応の選択性とは異なる、分子振動に基づく新しい選択性制御。まだ入口に立ったばかりではあるが、5-fs 光は、有機反応を“みる”ための光から、有機反応を“つくる”ための光へと姿を変え始めている。

おわりに

10 年前、再び有機反応開発を語るとは想像もしていなかった。しかし、異分野で身につけた視点を携えて元の分野へ戻ってみると、見える景色がまるで違うことを実感している。次の 10 年は、5-fs 光のスペクトル整形による反応選択性制御を、より一般的な有機合成へと展開していきたい。

興味深いことに、当研究室で 10 年近い年月を 5-fs 光の開発と安定化に取り組んだ学生は、博士号取得後、学振 PD として量子情報通信という新たな異分野へと飛び込んでいった。分野を越える経験は研究者の視野を広げ、新しい問いを生む。筆者自身もその面白さを次世代に伝えながら、5-fs 光を、有機反応を“つくる”ための光として育て、いつか有機合成の新しい選択肢の 1 つにしたい。

最後に、本研究は多くの方々からの温かいお力添えに支えられてきた。倉庫に設けた簡易クリーンルームから始まった 5-fs 光源開発とその有機化学への応用を、本格的な研究へと発展させることができたのは、神奈川大学の深い理解と惜しみない支援のおかげである。また、日々 5-fs 光と向き合い続けた橋本征奈さんをはじめ、歴代の研究室メンバーと共同研究者の皆様にも、心より感謝したい。学生たちとともに研究を楽しみながら、少しずつでも恩返しができればと思っている。

- 1) I. Iwakura et al., *Chem. Asian J.* **2006**, 1, 656.
- 2) I. Iwakura, A. Yabushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 296.
- 3) I. Iwakura et al., *Commun. Chem.* **2020**, 3, 35.
- 4) 赤井昭二, 岩倉いずみ, 織作恵子, 特許第 6201173 号.
- 5) S. Hashimoto et al., *AIP Advances* **2024**, 14, 065005.

© 2026 The Chemical Society of Japan

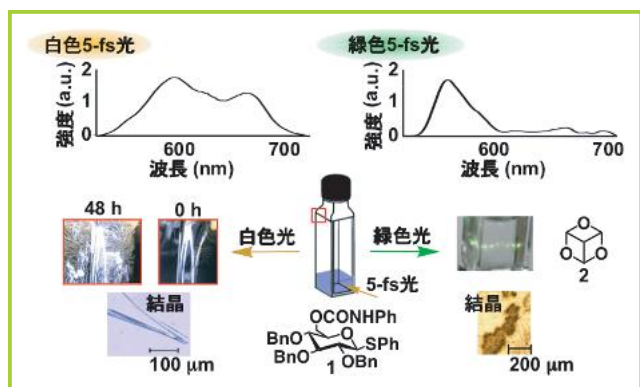


図2 第三の有機反応