

# ArF 光照射による固体パラ水素中のシクロヘプタトリエンの光化学反応

(東京電大工<sup>a</sup>, ブリティッシュコロンビア大化学<sup>b</sup>) ○宮崎 淳<sup>a, b</sup>・Linda Zeng<sup>b</sup>・

Brendan Moore<sup>b</sup>・Shin Yi Toh<sup>b</sup>・Pavle Djuricanin<sup>b</sup>・百瀬 孝昌<sup>b</sup>

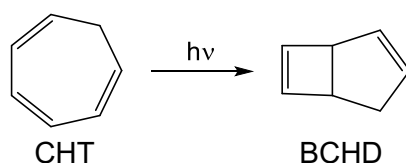
Photochemistry of Cycloheptatriene in Solid *Para*-hydrogen using ArF Excimer Laser

(Tokyo Denki Univ.<sup>a</sup>, The Univ. of British Columbia<sup>b</sup>) Jun Miyazaki<sup>a, b</sup>, Linda Zeng<sup>b</sup>,

Brendan Moore<sup>b</sup>, Shin Yi Toh<sup>b</sup>, Pavle Djuricanin<sup>b</sup>, Takamasa Momose<sup>b</sup>

Cycloheptatriene (CHT) is a seven-membered ring compounds of hydrocarbons. In this study, we investigate the photochemistry of CHT in solid *para*-hydrogen (*para*-H<sub>2</sub>) irradiated with ArF excimer laser (193 nm). Photochemical products are identified by Fourie-transform infrared spectroscopy and density functional theory calculations. From obtained difference IR spectra, bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene (BCHD) converted from CHT are identified as initial photoproducts. Upon prolonged irradiation, cyclopentadiene and acetylene are also confirmed. The photochemical products and process of CHT in solid *para*-H<sub>2</sub> will be discussed.

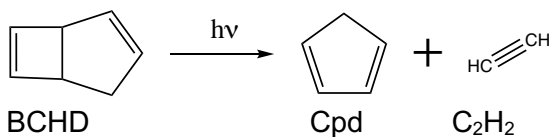
【緒言】環状骨格内に二重結合を有する炭化水素化合物は、その光吸収特性や二重結合位置の違いによる反応性の違いから、気相や液相中だけでなく、生体内や高分子材料中など多くの反応場で研究が進められている。これらの環状炭化水素化合物に、紫外～可視光領域の光を照射すると、デュワーベンゼンの様な分子骨格内に 2 つの環を形成する二環化反応、炭素—炭素結合が切れる開環反応、開環分子を経由した小サイズ環形成反応、などいくつかの反応機構が知られている。我々はこれまで、ベンゼンやシクロヘキサジエンなどの六員環化合物や、シクロペンタジエン (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, Cpd) などの五員環化合物を固体パラ水素中に捕捉し、紫外光照射により生成する化学種の同定と反応機構について検討を進めてきた。本研究で用いるシクロヘキサトリエン (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, CHT) は、溶液中やアルゴマトリックス中での紫外光照射により、分子内で環形成反応が進行し、ビスシクロ[3.2.0]ヘプタ-2,6-ジエン (BCHD) の生成が報告されているが<sup>1)</sup> (Scheme 1)、アルゴンマトリックス中でこれ以降の反応は報告されていない。本研究では、固体パラ水素中に CHT を捕捉し、ArF エキシマレーザー光照射により生成する光化学反応生成物の構造と安定性について、赤外分光法と密度汎関数法により検討した。



Scheme 1 Photochemical reaction of cycloheptatriene (CHT) converted to bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene(BCHD)

【実験】全ての実験は、UBC で実施した。パラ水素は、低温試料作成の直前に水素ガスを (FeOH)O 触媒 (14 K) を通してオルソーパラ変換し、CHT (Aldrich) は、使用前に脱気生成したものを使用した。CHT とパラ水素をガスライン中で任意の割合で混合し、閉サイクル型 GM 冷凍機で冷却した ZnSe 基板の表面に混合ガスを吹き付けて固体パラ水素試料を作成した。試料の分散状態は、フーリエ変換赤外吸収スペクトルで確認した (Bruker, IFS-125HR)。光化学反応は、真空チャンバーの外から ArF エキシマレーザー光 (193 nm, 3 Hz)照射によりおこない、150 秒ごとに赤外吸収スペクトルを測定してスペクトル変化から反応を追跡した。

【結果及び考察】 Fig.1a に固体パラ水素中に捕捉した CHT (CHT/*para*-H<sub>2</sub> = 10 ppm) の赤外吸収スペクトルを示す。観測されたピークのうち、710.1, 740.7 cm<sup>-1</sup> に観測される高強度の吸収は、Ar マトリックスを用いた実験<sup>1)</sup>との比較から、CHT の C-H 面外変角振動と帰属した。そのほかのピーク位置や強度比も文献値<sup>1)</sup>と良い一致を示したことから、CHT が固体パラ水素中に捕捉されたことを確認した。Fig. 1b, c には、ArF レーザー照射後のスペクトルから照射前のスペクトルを引いた差スペクトルを示す。固体パラ水素中の CHT に ArF レーザーの光を照射すると、740.7, 710.1 cm<sup>-1</sup> に高強度で観測された CHT の吸収が減少し、新たに 782.0, 727.0, 695.5 cm<sup>-1</sup> に吸収が観測された (Fig. 1b)。これらの吸収は、溶液中や Ar マトリックス中で生成が報告されている BCHD のスペクトルパターンと良い一致を示したことから<sup>1)</sup>、固体パラ水素中において、ArF 光照射により CHT から BCHD への二環化反応が進行したことが明らかとなった。さらに ArF 光の照射を続けると、生成した BCHD の吸収が減少し、新たに複数のピークが観測された (Fig. 1c)。このうち、732 cm<sup>-1</sup> は、アセチレンの C-H 変角振動と、1369.9, 961.1, 916.7, 893.8, 666.0 cm<sup>-1</sup> は五員環化合物であるシクロペンタジエン(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, Cpd)<sup>2)</sup>と帰属し、BCHD の分解により Cpd とアセチレンが生成したことが明らかとなった (Scheme 2)。



Scheme 2 Photochemical reaction of BCHD

CHT の濃度を 10 ppm より小さくした固体パラ水素試料に ArF 光を照射すると (Fig. 2)、照射時間が短い際には Fig. 1b, c で観測された BCHD から Cpd とアセチレンへの分解反応が進行したが (Fig. 2b)、150 分まで照射すると、生成した Cpd やアセチレンの吸収も減少し、新たに 948.5 と 1308.3 cm<sup>-1</sup> にバンドが観測された。948.5 cm<sup>-1</sup> はエチレンの ν<sub>7</sub> バンド<sup>3)</sup>、1308.3 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収はメタンの R(0) バンドとその回転線の位置と良く一致することから<sup>4)</sup>、Cpd やアセチレンが分解し、マトリックスの水素と反応してメタンやエチレンが生成したと考えられる。他の領域の吸収ピークの帰属と合わせて反応機構について検討した。

【参考文献】<sup>1)</sup> *JPCA*, **102**, 4728 (1998), <sup>2)</sup> *J Mol Struct*, **692**, 145 (2003) <sup>3)</sup> *Spectrochim Acta A* **35**, 199 (1979), <sup>4)</sup> *JCP*, **107**, 7707 (1997)

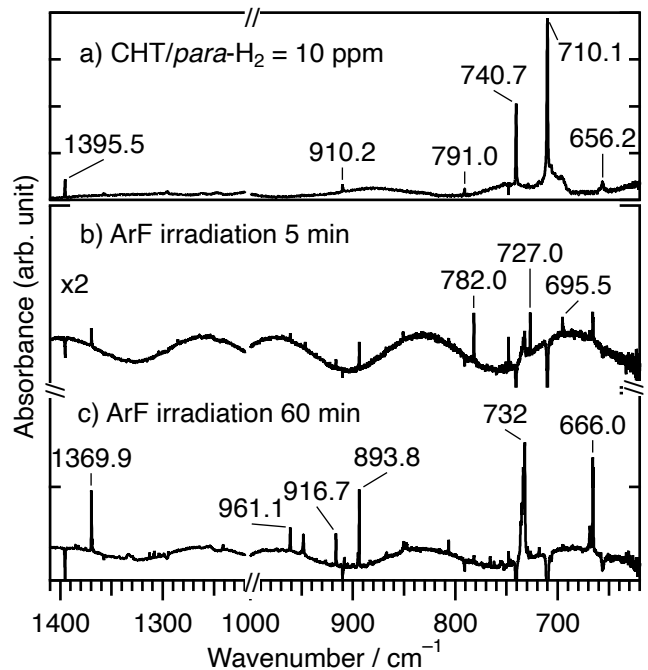


Fig. 1 Infrared spectra of CHT in solid *para*-hydrogen at 4K.

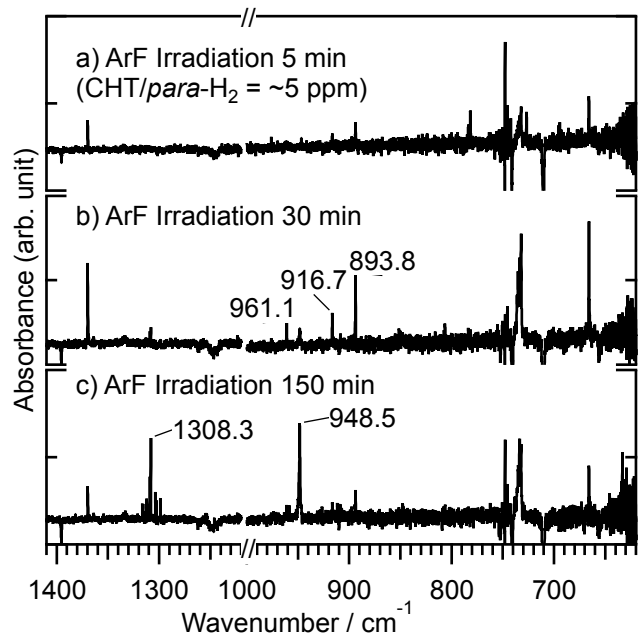


Fig. 2 Difference infrared spectra of CHT in solid *para*-hydrogen at 4K.