

赤外自由電子レーザーを用いた 2,3-ジヒドロフラン、シクロプロパンカルボキシアルデヒド及びクロトンアルデヒドの赤外多光子吸収反応

(¹東京理科大学・総合化学、²東京理科大・FEL 研)

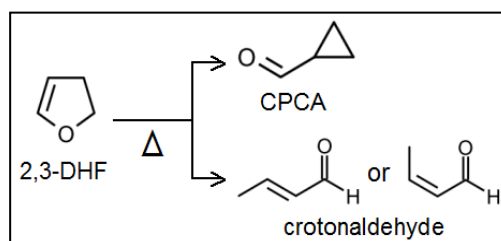
松原充俊¹、今井貴之²、古川博基¹、長田文康¹、築山光一^{1,2}

IRMPA of 2,3-dihydrofuran, cyclopropanecarboxaldehyde and crotonaldehyde using infrared free electron laser

(¹Tokyo Univ. of Sci., ²IR FEL Res. Center, RIST)

M. Matsubara¹, T. Imai², H. Furukawa¹, F. Osada¹ and K. Tsukiyama^{1,2}

【序】東京理科大学赤外自由電子レーザー(FEL-TUS)は、分子の指紋領域である 5 ~ 10 μm の範囲で波長可変であり、ピコ秒パルスを発振する高輝度なパルス光源であることから、分子の赤外多光子吸収反応(IRMPA)の研究に最適である。これまで β -プロピオラク톤の同位体濃縮反応^[1]や *tert*-ブチルイソニトリルとトリメチルアセトニトリルの転移異性化反応^[2]



Scheme 1. 2,3-DHF の異性化反応

など、IRMPA に基づく化学反応の研究において FEL-TUS の有用性が示されている。

今回我々は、約 1000°C の熱を加えることでシクロプロパンカルボキシアルデヒド(CPCA)とクロトンアルデヒドに異性化することが報告されている 2,3-ジヒドロフラン(2,3-DHF)^[3]を対象分子とし、FEL による IRMPA 誘起光異性化反応を観測することを目的とした。また 2,3-DHF の異なる振動モードである C=C stretching (約 1590 cm^{-1}) と Ring stretching (約 1040 cm^{-1}) において異性化反応の反応分岐比求め、励起する振動モードの違いが反応分岐比に与える影響についても検討した。

【実験】 2,3-DHF ガスをステンレス製のセル (長さ: 125 mm、内部直径: 25 mm、窓材: BaF₂) に封入し、BaF₂ レンズ (f = 300 mm) を用いて集光した中赤外 FEL 光 (5 Hz、3 – 12 mJ/pulse) を一定時間照射した。照射後にガスクロマトグラム質量分析計(GCMS)を用いて、出発物質及び反応生成物の定量分析を行った。また同様の実験を CPCA とクロトンアルデヒドを出発物質として行った。

【結果と考察】 図 1 に 2,3-DHF を 0.2 Torr 封入したセルに 1590 cm^{-1} の FEL 光を 1 時間照射した後に GCMS で分析したガスクロマトグラムの結果を示す。図中より FEL 照射後の試料には 2,3-DHF の他にその異性体である CPCA 及びクロトンアルデヒドが含まれていることがわかった。

2,3-DHF に 1530~1620 cm^{-1} の FEL を 1 時間照射し、異性化率の波長依存性を検証したところ、図 2 のように異性化率のピークが 2,3-DHF の赤外吸収スペクトルに対して低波数側へシフトしていた。これは振動の非調和性に起因する IRMPA に特徴的な現象であることから、FEL 照射によって 2,3-DHF が IRMPA を起こし、CPCA やクロトンアルデヒドへ異性化することを確認することが

できた。また同様のガスクロマトグラムと、異性化率の波長依存性は 2,3-DHF の別の振動モードである 1040 cm^{-1} 付近でも得られた。

図 3 は 1590 cm^{-1} に固定した FEL 光を 2,3-DHF に照射したときの 2,3-DHF の減少量、および CPCA、クロトンアルデヒドの生成量を照射時間に対してプロットしたものである。2,3-DHF の異性化反応を以下の反応速度式のように並列反応と仮定し、時間依存の結果を解析することで異性化反応の分岐比 $[CPCA]/[croton]=k_1/k_2$ を求めた。

$$\frac{d[2,3\text{-DHF}]}{dt} = -k[2,3\text{-DHF}] \quad , k = k_1 + k_2 + \dots$$

$$\frac{d[CPCA]}{dt} = k_1[2,3\text{-DHF}]$$

$$\frac{d[\text{crotonaldehyde}]}{dt} = k_2[2,3\text{-DHF}]$$

上記の解析方法を用いて、 1590 cm^{-1} における CPCA とクロトンアルデヒドの分岐比を求めたところ $k_1(\text{CPCA})/k_2(\text{croton}) = 3.3$ となった。同様の時間依存性の測定・解析を、FEL 光を 1040 cm^{-1} に固定し行ったところ、異性化の分岐比は $k_1(\text{CPCA})/k_2(\text{croton}) = 1.7$ と求められた。このことより、励起する振動モードが異なると異性化反応の分岐比が異なるという結果が得られた。

今回の実験で生成物であった CPCA とクロトンアルデヒドに FEL を照射した場合の結果も報告する予定である。

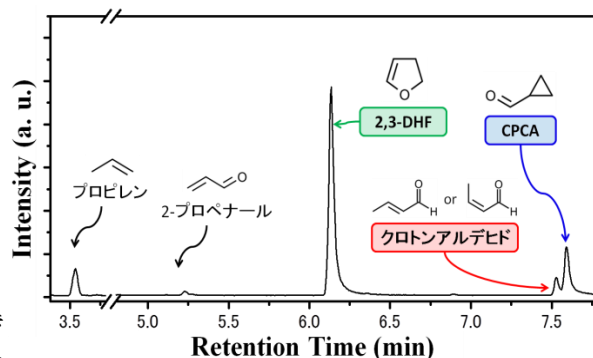


図 1: FEL 照射後のガスクロマトグラム

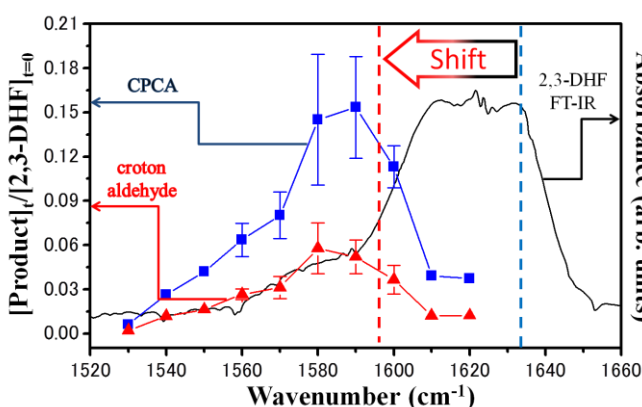


図 2: 生成物の FEL 波長依存性

左縦軸は 2,3-DHF の封入量に対する異性体の生成量の比を表す。
右縦軸は 2,3-DHF の吸光度を表す。

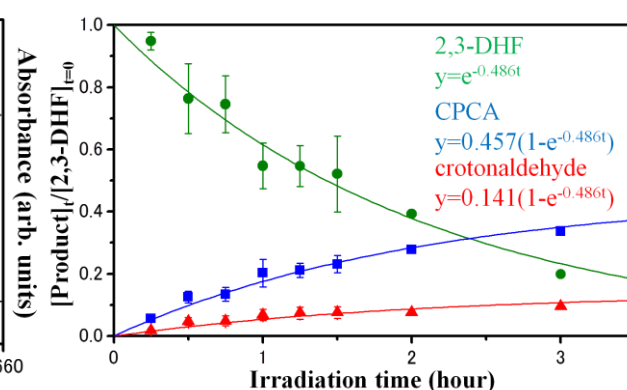


図 3: 出発物及び生成物の FEL 照射時間依存性

縦軸は 2,3-DHF の初期濃度に対して、FEL 照射後の 2,3-DHF、CPCA 及びクロトンアルデヒドの濃度比を表す。

References:

- [1] K. Tsukiyama *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B*, **269**, 180(2011)
- [2] T. Kanda *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B*, **269**, 1944(2011)
- [3] C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.* **69**, 3002(1947)