

3P166

## 1,2-ジクロロエチレンの赤外自由電子レーザー誘起 trans-cis 異性化反応

(東理大理<sup>1</sup>, 東理大理工<sup>2</sup>, 東理大総合研 FEL-SUT<sup>3</sup>)

深澤耕大<sup>1</sup>, 白鳥匡宏<sup>2</sup>, 能丸圭司<sup>3\*</sup>, 小城吉寛<sup>1,3</sup>, 築山光一<sup>1,3</sup>, 今井貴之<sup>3</sup>, 中井浩二<sup>2,3</sup>

**【序】**東京理科大学赤外自由電子レーザー (FEL-SUT) は, 4 ~ 15  $\mu\text{m}$  の範囲で連続的に波長可変, かつ高輝度な光源である. これまで FEL-SUT で行われた実験によって, Si 化合物の同位体分離など赤外多光子吸収により誘起される化学的挙動に関する研究における FEL-SUT の有用性が示されている. 今回我々は, 熱的に安定で単純な幾何異性体の存在する 1,2-ジクロロエチレン (DCE) を対象分子として選択した. DCE の trans 体, cis 体それぞれの C-H 面内変角振動 (それぞれ約 1200, 1300  $\text{cm}^{-1}$ ) を振動励起し, 赤外多光子吸収過程を経て誘起される光異性化反応を観測することが本研究の目的である. これまで DCE の多光子吸収-光異性化に関する研究は,  $\text{CO}_2$  レーザーによりごく限られた波長領域で行われてきたが, 異性化反応の波長依存性に関する実験は試みられていない. そこで, FEL 波長依存性についても調べ, 異性化反応が波長選択的に進行するか否かについて検討した.

**【実験】**実験系は, FEL 光源とその導入光学系, 反応セルからなる. 波長 9.1 ~ 7.1  $\mu\text{m}$  (1100 ~ 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) の FEL 光を, 焦点距離 7 m の凹面ミラーでゆるやかに集光し, セル直前で焦点を結ぶように導光した. セル中での FEL ビーム径は 2 mm である. 反応セル (内容積  $f$ 40 mm  $\times$  130 mm) はステンレス製の真空パイプの両端に  $\text{BaF}_2$  窓 (有効径  $f$ 14 mm) を取り付けただけのもので, ロータリーポンプで十分に真空引きした後, ジクロロエチレンガスを充填した (0.1 ~ 0.2 Torr). FEL 照射前後において, 反応セルを FT-IR に設置した.

**【結果と考察】**図 1a および c はそれぞれ trans-DCE および cis-DCE の赤外吸収スペクトルである. 1200  $\text{cm}^{-1}$  に C-H 面内変角振動に相当するピークがあり, この波長の FEL 光 (9.5 mJ / マクロパルス, 5 Hz) を trans 体 100 % を封入したセルに 15 分間照射した後のスペクトルが図 1b である. 1300  $\text{cm}^{-1}$  に新たなピークが現れているが, これは cis-DCE の C-H 面内変角振動に相当するものであり, trans  $\rightarrow$  cis 異性化反応が起きたことを示している. 吸収ピーク強度の変化から, trans 体の減少率は 50 %, cis 体への異性化率は 30 % と見積もられた. これらの値が異なるのは, 光照射により  $\text{HCl} + \text{HCCl}$  等への解離も起こるためである.

図 2a は, trans 体 100 % に FEL を照射した際の trans  $\rightarrow$  cis 異性化率を, 照射した FEL 波数に対してプロットしたものである. また b は, cis 体 100 % に照射した際の cis  $\rightarrow$  trans 異性化率である. 異性化反応を最も効率的に促進する FEL 波数は trans, cis 共に約 1240  $\text{cm}^{-1}$  であり, それぞれの赤外吸収波数と一致していない. 異性化効率は, 主に赤外多光子吸収効率と異性化反応を促進するポテンシャル曲面への励起効率との関数であると考えられるが, ここで得られた励起波長依存性の

\* 現 : (株) ディスコ

詳細の理解はまだ出来ていない。

図3は、両異性体を50%ずつ混入したセルに、cis-trans, trans-cis異性化効率の差が最大であった1100 cm<sup>-1</sup>のFELを照射したときの濃度時間変化である。縦軸は照射前の濃度を1としたときの濃度変化量である。trans体の濃度が徐々に減少する一方、cis体は増加しており、trans-cis異性化が支配的に起こっていることを示している。105分照射後には40%程度にまで減少しているものと考えられる。この結果は赤外FEL光による効率的な異性体分離が可能であることを示唆している。

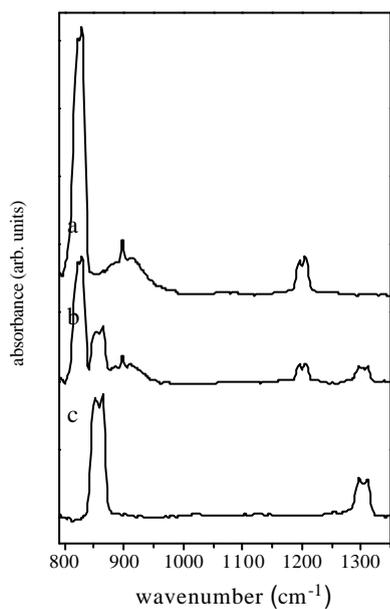


図1 1200 cm<sup>-1</sup>照射前後の吸収スペクトル

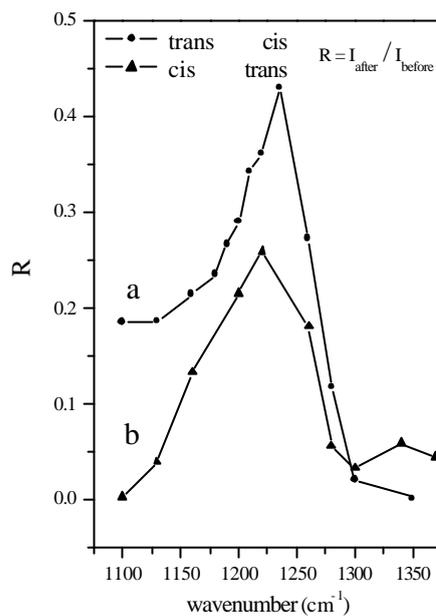


図2 異性化率のFEL波数依存

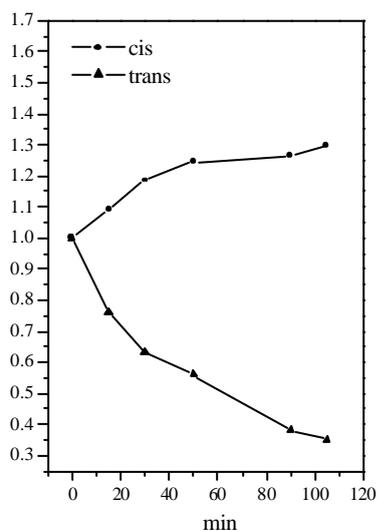


図3 混合物濃度の時間変化