遠紫外領域に観測されるシクロアルカンの電子遷移の研究

（近畿大理工[1]・関西学院大理工[2]）○森澤勇介[1]・檜垣 優悟[1]・立花慎[2]・尾崎幸洋[2]
Study of electronic transitions of cycloalkanes observed in far-ultraviolet region. ([1]*School of Science and Engineering, Kindai University, Japan*, [2]*School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, Japan*) ○Yusuke Morisawa[1], Yugo Higaki[1], Shin Tachibana[2], Yukihiro Ozaki[2]

FUV spectra of cycloalkanes (C_2H_{2n}; n=3-8) in the gas phase were reported together with n-alkanes in 1964 by Raymonda and Simpson [1]. Although they discussed about a longer wavelength shift with increase of carbon number for n-alkanes, as to cycloalkanes any systematic changes have not been found. Brown discussed about electronic transition of cyclopropane by a method similar to Pariser-Parr treatment of π-electronic states. But recently Neville et al. take place a reinterpretation of the lowest energy transition in VUV spectra [2]. We were investigated FUV spectra of n- and branched alkanes in the liquid and solid states by attenuated total reflectance (ATR-FUV) spectroscopy [3,4]. We have been studied cycloalkanes and fused cycloalkanes such as decalin and adamantan. As the first step of these spectroscopic investigation, we present assignment of FUV spectra of cycloalkanes (C_2H_{2n}; n=3-8) in the gas phase using results by time dependent density functional theory (TD-DFT) level. We have found systematic assignment among these cycloalkanes.

Keywords： σ electron, attenuated total reflectance spectroscopy

シクロアルカン（C_nH_{2n}; n = 3-8)は遠紫外領域に吸収を持つことが 1964 年代に Raymonda らによって報告されている[1]。この論文では直鎖アルカンにおける炭素数増加による系統的な長波長シフトが議論されたが、シクロアルカンではスペクトルの解釈に至らなかった。その後、シクロアルカンの光化学の観点から電子構造の計算がなされているが、遠紫外スペクトルの帰属は考察されていなかった。最近、シクロプロパンについて詳細なスペクトル帰属が行われ[2]、従来とは異なる帰属が提案されている。我々はこれまでに、凝縮相の直鎖アルカンや枝分かれアルカンについて減衰全反射遠紫外分光法を用いた分光研究を行った。液相においては気相と同様の系統性を示し、量子化学計算からいずれもσ-Rydberg3p 遷移であると帰属した[3]。また、直鎖アルカンの遠紫外吸収が、固体において 200 nm より長波長へ 3 eV にもおよぶシフトをしめすことなど興味深い現象を見出した[4]。よって、凝縮相では比較的不活性と思われていた飽和炭化水素のσ電子が、一定の条件では活性化する事が明らかになり、その有機化学的重要性に興味を持っている。最近、シクロアルカン誘導体や decalin などの縮合環式アルカンについても研究を進めている。これらの環状アルカンの基礎として、シクロアルカンの電子遷移を帰属することは不可欠である。本発表では時間依存密度汎関数法（TD-DFT 法）を用いて、既に報告[1]されている気相のシクロアルカンについてのスペクトル解析を行った。その結果、140-180 nm における低エネルギー領域において共通する分子軌道が関与する遷移に帰属しうることが分かった。

[1] Raymonda, J. W.; Simpson, W. T. *J. Chem. Phys.* **1967,** *47*, 430− 449. [2] Neville, S.P.; Stolow, A.; Schuurman, M. S., *J. Chem. Phys.*, **2018**, *149*, 144310, [3] Morisawa Y. *et al. J. Phys. Chem A*, **2012**, *116*, 11957−11964, [4] Morisawa Y. et al. *ACS Omega*, **2017**, *2*, 618-625.

© The Chemical Society of Japan