

4D16

固体パラ水素中の 1,4-シクロヘキサジエンの光化学反応

(農工大院工¹, ブリティッシュコロンビア大学化学²)

○宮崎 淳^{1,2}, Shin Yi Toh², Pavle Djuricanin², 百瀬 孝昌²

Photochemistry of 1,4-Cyclohexadiene in Solid *Para*-hydrogen

(Inst. of Eng., Tokyo Univ. of Agri. & Tech.¹, Dep. of Chem., UBC²)

○Jun Miyazaki^{1,2}, Shin Yi Toh², Pavle Djuricanin², Takamasa Momose²

【序】

1,4-シクロヘキサジエン (1,4-CHD, C₆H₈) は、ベンゼン(Bz, C₆H₆)と同様に六員環骨格を有する環状炭化水素化合物である。1,4-CHD の光化学反応は、気相や溶液中で水銀灯照射を行う事で、分子内水素移動反応により 1,3-シクロヘキサジエン (1,3-CHD) が生成する事や、H₂ が脱離して Bz が生成するなど複数の化学種生成反応が知られている。しかし、低温マトリックス単離した 1,4-CHD の光化学反応に関する報告例はほとんどない。我々はこれまで、固体パラ水素中に Bz を凍結・捕捉し、紫外光照射により生成する光化学反応生成物について研究を進めてきた。本研究では、固体パラ水素中に 1,4-CHD を単離し、ArF エキシマレーザー光照射により生成する化学種の構造と安定性を赤外分光法により検討する事を目的として実験を行った。

【実験】

すべての実験は UBC (カナダ) で実施した。パラ水素は、低温試料作成の数時間前に水素ガスを (FeOH)O 触媒 (14 K) を通してオルソーパラ変換し、SUS タンク (室温) で保存したものを使用した。脱気生成した 1,4-CHD (Aldrich) とパラ水素をガスライン中で任意の割合で混合し、試料とした。閉サイクル型 GM 冷凍機で 4.2 K に冷却した ZnSe 基板を試料生成面とし、混合試料を 50 sccm で 15 分間、低温基板上に吹き付ける事で固体パラ水素結晶試料を作成した。この試料に、ArF エキシマレーザー光 (193 nm, 5 ns, 75 Hz) を照射し、光化学反応生成物をフーリエ変換赤外分光器 (Bruker, IFS 125HR) により測定した。観測された化学種の帰属を行うため、密度汎関数法を用いて予測される化学種の構造最適化を行い、振動数解析の結果と観測された赤外スペクトルの比較から、光化学反応生成物を同定した。

【結果および考察】

Fig. 1 に固体パラ水素中の 1,4-CHD (1,4-CHD/*para*-H₂ = 100 ppm) の赤外吸収スペクトルを示す。この領域は、1,4-CHD の CH 面外変角の領域である。Fig. 1a は、固体パラ水素試料生成直後のスペクトルである。620.8 cm⁻¹ に CH 面外変角の高強度の吸収が観測された。676.1 cm⁻¹ に試料に不純物として含まれる Bz の吸収が観測されたが、1,4-CHD の観測された吸収は、既に報告されている気相の吸収位置¹⁾とほぼ一致した事から、1,4-CHD が固体パラ水素中に単離されたと考えられる。ArF 光を 10 分間照射すると、620.8 cm⁻¹ の

吸収が減少し 676.1 cm^{-1} の Bz ピークが増大した事から、気相中の反応と同様に H_2 の脱離反応が進行して Bz が生成した。また、ArF 光照射を続けると 659.5 と 746.1 cm^{-1} に新たな吸収が観測された。これらの吸収は、1,3-CHD を固体パラ水素中に単離したスペクトルの吸収と一致する事から、分子内水素移動反応により 1,3-CHD が生成したと考えられる。ArF 光照射により、Bz ではフルベンやベンズバレン²⁾、1,3-CHD では 1,3,5-ヘキサトリエンなどの反応生成物が得られるが、本研究でもこれらの光化学反応生成物の吸収が観測された (Fig. 1d)。従って、気相中で観測される反応が固体パラ水素中でも進行し、生成した化学種が固体パラ水素中で安定に存在する事が明らかとなった。

しかし、ArF エキシマレーザー光を 45 分照射したスペクトルでは、 665.9 と 715.7 cm^{-1} に上記の反応生成物では説明できない新たな吸収が観測された (Fig. 1d)。 665.9 cm^{-1} の吸収は、Ar マトリックス単離したシクロペンタジエン (C_5H_6) の吸収とよく一致し³⁾、非常に弱い吸収だが、 1308.3 と 1303.4 cm^{-1} にはメタンに帰属されるピークも観測された事から、マトリックスの水素と反応して分解反応が進行したと考えられる。光化学反応生成物の生成機構について、DFT 計算と合わせて検討を行った。

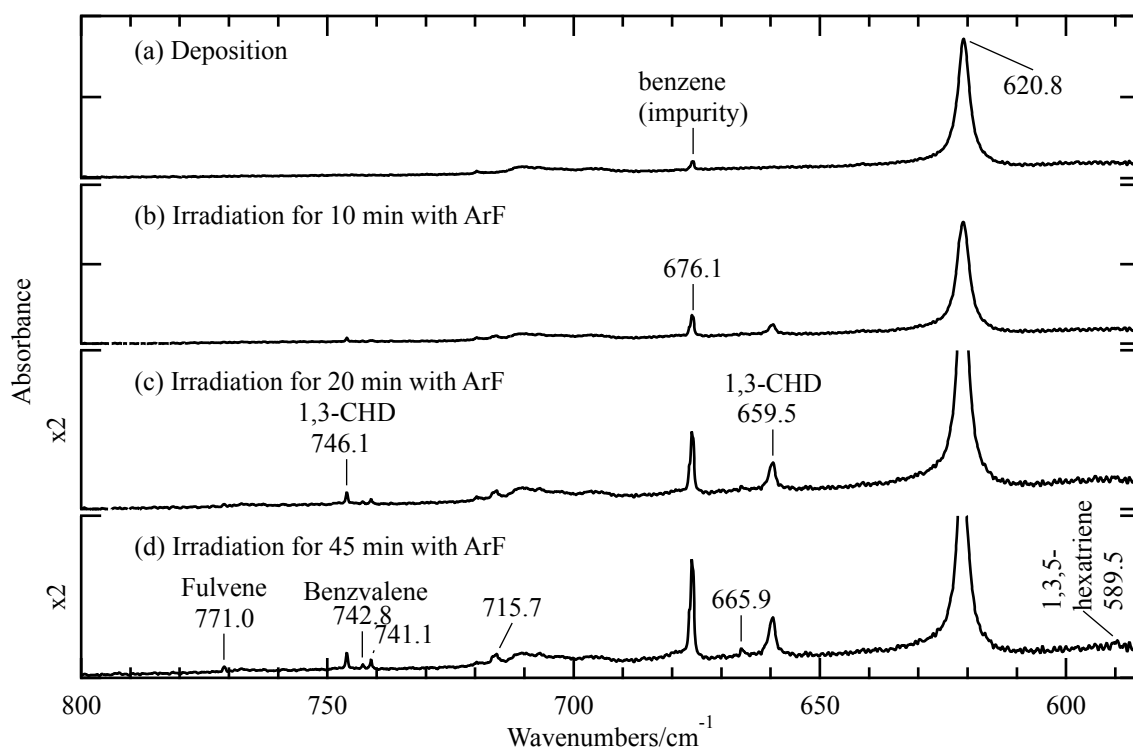


Fig. 1 Infrared spectra of 1,4-cyclohexadiene in solid *para*-hydrogen

【参考文献】

- 1) H. D. Stidham, *Spectrochimica Acta*, **21**, 23 (1965)
- 2) J. Miyazaki, S. Y. Toh, P. D. Djuricanin, T. Momose, 投稿準備中
- 3) J. Miyazaki, Y. Yamada, *J. Mol. Struct.*, **692**, 145 (2004)