

**低温アルカン固体で観測される
HOMO-LUMO ギャップの減少についての研究**
(近畿大・理工¹, 関西学院大・理工², 農研機構・食総研³, 分子研⁴)
○森澤勇介¹, 立花慎², 池羽田晶文³, 江原正博⁴, 尾崎 幸洋²

**Study of decrease in the HOMO-LUMO gap
observed in solid alkanes**

(School of Science and Engineering, Kinki Univ.¹,

School of Science and Technology, Kwansai Gakuin Univ.², NFRI, NARO³, IMS⁴)

○Yusuke Morisawa¹, Shin Tachibana², Akifumi Ikehata³, Masahiro Ehara⁴, Yukihiro Ozaki²

アルカンは比較的不活性な分子であり、このような飽和化合物の不活性な C-C, C-H 結合を活性化させる手法が盛んに研究されているが、多くは触媒を用いた方法である。不飽和結合の結合活性化においては、光によって結合に直接エネルギーを与えるという方法は、触媒を用いるよりも手軽で選択性の高い活性化法として使われておいるが、飽和炭化水素化合物においてこの手法は困難であった。その原因は非常に安定な電子状態によるものである。基底電子状態の安定性の指標として HOMO-LUMO ギャップを用いれば、観測される液体アルカンの第一電子遷移バンドピークは 8.2~8.4 eV であり、ショルダーとして低エネルギー側に観測される HOMO-LUMO 遷移においても、7.5 eV と高い。このように、飽和化合物の単結合に光照射などによって直接的にエネルギーを与えるためには遠紫外領域の光エネルギーが必要であり、活性化のコントロールは容易ではない。今回、我々はアルカンの電子状態が低温固体中で変化することを発見したので報告する。低温固体中において、アルカンの HOMO-LUMO ギャップが 5.4 eV まで低下することを発見した。このエネルギー差は紫外領域に相当し、容易に照射し結合にエネルギーを与えられる波長であり、新たな C-H 活性化のパスを誘導する変化であると期待される。

直鎖状アルカンは炭素数に沿って第一電子励起バンドを示す。気相において、炭素数 1~8 のアルカンが 10.5~8.0 eV の励起エネルギーを持つことが透過吸収法で観測されている。一方液体については、我々は減衰全反射遠紫外分光法を開発し観測することがに成功した。この結果炭素数 6~14 までのアルカンについて、8.5~8.2eV に観測されている。またこの遷移は、最近の量子化学計算により、アルカン HOMO-1 から Rydberg3p への遷移であることが示された。¹⁾固相における薄膜のアルカンの電子スペクトルが測定された例もあるが、薄膜の作製方式が異なると、異なる結果をしめし、コンセンサスは得られていない。

純度の高い固体の許容電子遷移による吸収 ($\epsilon=10^4\sim 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) を観測するためには、実効光路長を 100 nm 以下にする必要があり、限られた状況でしか観測されてこなかった。しかし、近年紫外・遠紫外における減衰全反射分光法 (ATR-FUV) の開発により、このような固体と内部反射部材の界面 100 nm 以下の吸収スペクトルが容易に観測可能となった。²⁾今回我々は、炭素数 14 の直鎖アルカン *n*-テトラデカンを室温から凝固点 5.86°C を超えて、-40°C まで冷却し、その後室温まで温度を上昇させながら 145-300 nm における減衰全反射遠紫外スペクトルを測定した。Fig1 に -38°C~15°C までの温度上昇によるスペクトル変化を示す。温度冷却過程においては過冷却

によるヒステリシスが観測されたが、それを除いては同様の結果を得た。

Fig1 に示すように、融点以上となる 15~6°C において、液体で報告されているスペクトルを示し、温度が下がると密度の上昇し、153 nm 付近のピークがわずかに上昇する。融点以下の 5°C~0°C において、153nm のピークは徐々に減少し、170-180 nm におけるショルダー、200 nm 付近のピークおよび 230 nm 付近のショルダーが温度が低いほど大きくなる。0 ~-38 °C においては温度が低いほど、170-180 nm のショルダーが減少し、200, 230nm のピーク及びショルダーはそれぞれ上昇する。短波長側の吸収が観測されている。Fig1 には温度による、ベースラインの変動が観測されるために、それを取り除くために二次微分を行った後、その 2 次微分係数を測定範囲の最小値で割り規格化したもの、153nm, 230nm のピークについて、プロットしたものを Fig 2 に示す。同様のプロットを冷却過程において行ったところ、温度の冷却・昇温過程において可逆的な変化であることがわかった。Fig1, Fig2 に示す通り、新たに現れる長波長側の吸収は液体の電子遷移を示す 153nm の吸収が凝固点以下の温度で急激に減少することによって現れることから、この変化は凝固点のけるアルカン分子の結晶化に伴って起こる電子励起の変化であると結論付けられる。

今回減衰全反射遠紫外分光法をもちいて、低温の n-テトラデカンの紫外・遠紫外における電子状態の温度依存性を観測した。融点下において、スペクトルは液体から変化し、液体の第一吸収バンドから 80nm 長波長に、つまり励起エネルギーとして 2.7eV も低いエネルギーに吸収が観測されることが明らかになった。このように励起エネルギーが大きく低下して、紫外域にアルカンの吸収が存在すれば、より利用しやすい光によってアルカンの結合に直接エネルギーを与えて、反応を誘起することができる。この状態がどのような構造の変化によるものなのかについて、観測されたスペクトルと量子化学計算によるスペクトルシミュレーションから、議論する。

- 1) Morisawa Y.; Tachibana S.; Ehara M.; Ozaki Y., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 11957-11964
- 2) Ozaki, Y.; Morisawa, Y.; Ikehata, A.; Higashi, N., *Appl. Spectrosc.*, **2012**, 66, 1-25

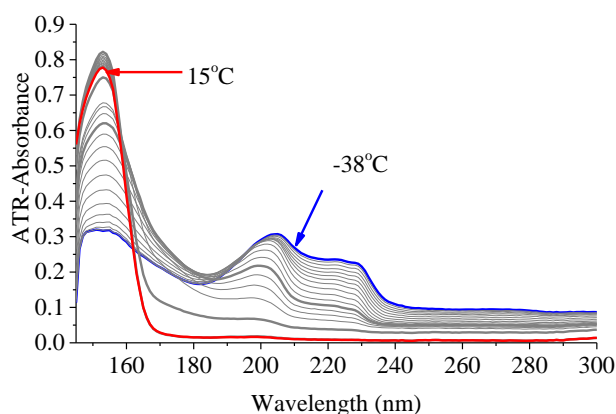


Fig.1 n-テトラデカン-38°C~15°Cまでの温度上昇による ATR-FUV スペクトル変化

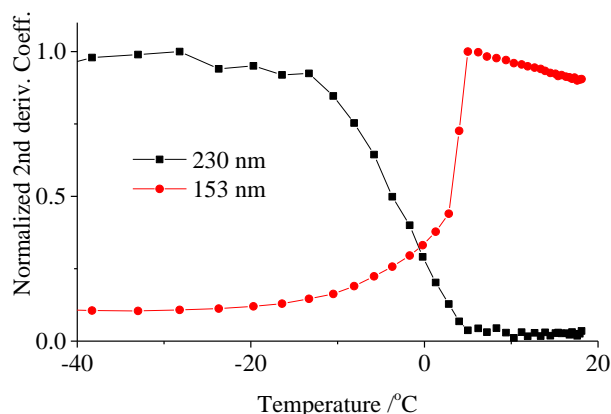


Fig.2 各波長における最大値で規格化した 2 次微分係数の温度依存性