

気相中における C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-H ラジカルの LIF 検出とその反応性

(国立環境研) ○ 中嶋 吉弘, シン ジャワ, 猪俣 敏, 今村 隆史

## 序論

芳香族分子と不安定分子種との反応は一般的に付加反応が主な反応チャンネルである。この種の反応で生成する最も基本的なラジカルはベンゼンと水素原子との反応によって生成するシクロヘキサジエニルラジカル (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>) である。我々は 1,4-シクロヘキサジエン (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>) と塩素原子との反応によって 500-560 nm 領域に LIF スペクトルが観測されることを見出し、そのスペクトルを C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ラジカルの  $\tilde{A}^2A_2 - \tilde{X}^2B_1$  電子遷移であると帰属した<sup>1</sup>。

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ラジカルの LIF 検出が可能となったことを利用して、本研究では C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ラジカルと O<sub>2</sub> および NO 分子との反応速度係数の測定を行った。想定される反応は C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ラジカルの  $\pi$ -電子系への付加反応またはメチレン水素の引き抜き反応であり、後者は H/D 同位体効果が期待される。そこで、今後の反応速度研究への応用も視野に C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ラジカルの重水素同位体の LIF 検出も試みた。

## 実験

シクロヘキサジエニルラジカルは次の 2 種類の方法によって生成した。

1) 1,4-シクロヘキサジエン (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>) と紫外光解離により生成した塩素原子との反応：



2) ベンゼンと水素原子との付加反応：



ここで X, Y = H または D である。塩素原子は (1) により生成した。

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ラジカルと O<sub>2</sub> および NO 分子との反応速度係数の測定では、反応 (1)-(2) から C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ラジカルを生成した。また C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ラジカルの重水素置換体は反応 (3)-(4) から生成した。

## 結果

反応 (1)-(2) から C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ラジカルを生成し、[X]=0 Torr (X=O<sub>2</sub> または NO) の条件下で C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ラジカルの LIF 強度の時間変化を測定したところ、単一指数関数的に減衰 (時定数 = 344 s<sup>-1</sup>) していることがわかった。[O<sub>2</sub>]=0.32 Torr 添加して同様に測定した結果、やはり単一指数関数的な減衰を示した。一方 [NO]=10 mTorr 添加した場合は LIF 強度の時間変化は単一指数関数では再現できず、むしろ二つの指数関数の和で表現できる結果であり、C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> + NO  $\leftrightarrow$  C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO の平衡反応の存在を示唆していた。

次に重水素置換されたベンゼン (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) を用いて反応 (3)-(4) から C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>H ラジカルを生成し、その LIF の検出に成功した。観測された C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>H ラジカルの LIF 励起スペクトルは、C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> ラジカルのスペクトルと比較して約 106 cm<sup>-1</sup> 高波数側にシフトしていることを見出した。現在残りの重水素置換されたシクロヘキサジエニルラジカル (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>D, C<sub>6</sub>D<sub>7</sub>) の LIF 検出を行っている。またこれら重水素置換シクロヘキサジエニルラジカルと O<sub>2</sub> および NO 分子との反応性を調べる予定である。

## 参考文献

- 1) T. Imamura, W. Zhang, H. Horiuchi, H. Hiratsuka, T. Kudo, and K. Obi, *J. Chem. Phys.*, **121**, 6861, (2004)