

室温でのナフタレンの圧力誘起アモルファス化と重合反応 Pressure-induced amorphization and oligomerization of naphthalene at room temperature.

篠崎 彩子^{1,*}, 鍵 裕之²

¹名古屋大学 環境学研究科, 〒464-8601 名古屋市千種区不老町

²東京大学 理学系研究科, 〒113-0033 文京区本郷 7-3-1

Ayako Shinozaki^{1,*} and Hiroyuki Kagi²

¹ Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8601, Japan

² Graduate School of Science, The University of Tokyo, Hongo, Tokyo 113-0033, Japan

1 はじめに

芳香族炭化水素はベンゼン環が平面状に縮合した分子構造を持ち、 π 電子が非局在化した特徴的な有機化合物である。また、隕石や地球深部起源物質から見つかり、高圧下での安定性や化学反応が注目されている。代表的な芳香族炭化水素のベンゼンの場合、粉末 X 線回折(XRD)実験等から約 20 GPa 以上でのアモルファス化が報告されている[1]。加えて回収試料の分析から、13 GPa 以上でナフタレンやビフェニルが、20GPa ではひも状の重合生成物が見つかり、圧力誘起の重合反応が起きた事が示された[2, 3]。X 線回折実験で観察されたアモルファス化は重合反応によるものと考えられる。高圧下でのその場 X 回折実験と回収試料の分析を組み合わせ、試料全体の平均的な情報と、微量な反応生成物を調べることで、圧力誘起反応を詳しく検証する事が可能となる。

ナフタレン($C_{10}H_8$)は二つのベンゼン環が縮合した代表的な芳香族炭化水素である。これまで、13 GPa までの粉末回折実験が行われている[4]が、圧力誘起の化学反応の詳細は明らかでない。そこで、本課題では室温高圧下におけるその場 X 線回折実験を用いてナフタレンのアモルファス化の有無を調べ、さらに回収試料の GC/MS 分析からナフタレンの反応生成物を評価し、圧力がナフタレンの重合反応に与える影響を検討した。

2 実験

出発物質にはナフタレン($C_{10}H_8$, Wako, 純度 98.0%)を用いた。圧力の発生にはキュレット径 450 μm ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、ガスケットには SUS を用いた。圧力は試料室に封入したルビー蛍光の圧力シフトにより求めた。KEK-PF BL18-C において室温下で加圧しながら、1-2 GPa 沖に XRD 測定を行った。入射 X 線を 100 μm ϕ のコリメーターで絞った。回折パターンを検出にはイメージングプレートを用い、標準試料には CeO_2 を用い

た。また、マルチアンビルプレスを用いて 10 GPa, 15 GPa, 20 GPa, 23 GPa まで加圧し、1 時間保持した後に常圧に回収した試料について、GC/MS 分析を行い圧力誘起の重合反応の生成物を評価した。

3 結果および考察

図 1 に加圧過程における代表的なナフタレンの XRD パターンを示す。19 GPa までナフタレンの回折線が観察された。回折線は単斜晶系 ($P2_1/a$) で指数付けされ、明らかな相変化や圧縮挙動の変化は観察されなかったが、加圧に伴う顕著なピーク強度の減少やピーク幅のブロード化が観察された。常圧まで減圧した後 DAC を開けて、試料を回収した。常圧に回収した際に揮発性の高いナフタレンは散逸したが、試料室中から固体の物質が見つかった。この固体物質のから回折線が観察されなかったことから、アモルファス化が起きたことが示された。マルチアンビルプレスによる高圧実験後の回収試料の GC/MS 分析からは 15 GPa 以上でベンゾアントラセンやビナフチル等のナフタレンの二量体、三量体が見つかった。加圧に伴って徐々にナフタレンの不可逆な重合反応が進み、ナフタレンのアモルファスが起きたと考えられる。ナフタレンもベンゼンと同様に室温下での圧力誘起の不可逆な化学反応が起きた事が示された。

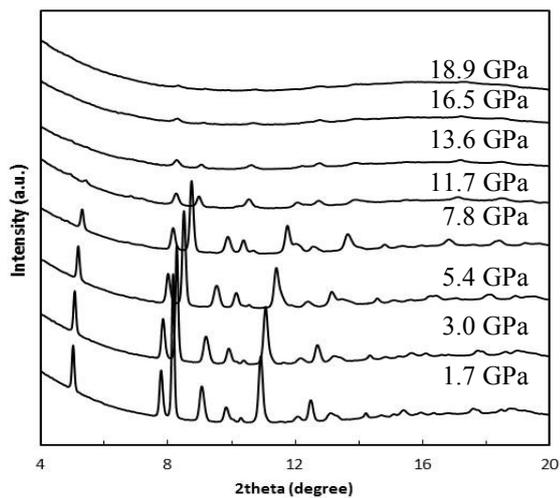


図 1 加圧過程の XRD パターン($\lambda=0.06112$ nm)

謝辞

マルチアンビルプレスによる高圧実験および回収試料の GC/MS 分析は愛媛大学の井上徹教授および名古屋大学の三村耕一准教授、西田民人助教との共同研究で行った。

参考文献

- [1] L. Chiabini *et al.*, *Phys. Rev.B* **72**, 094108 (2005).
- [2] A. Shinozaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **141**, 084306 (2014).
- [3] T. Fitzgibbons *et al.*, *Nature Mat.* **14**, 43 (2015)
- [4] A. Likhacheva *et al.* *J. Appl. Crystal.* **47**, 984 (2014)

成果

篠崎彩子, 三村耕一, 西田民人, 井上徹, 鍵裕之, 室温下におけるナフタレンの圧力誘起重合反応, 第 56 回高圧討論会

*shinozaki.ayako@f.mbox.nagoya-u.ac.jp