

ArF 照射による固体パラ水素中のベンゼンの光化学反応

(日大生産工^a, ブリティッシュコロンビア大化学^b)

○宮崎 淳^{a,b}・Shin Yi Toh^b・Pavle Djuricanin^b・百瀬孝昌^b

ArF Photochemistry of Benzene in Solid *Para*-hydrogen

(Nihon Univ.^a, The Univ. of British Columbia^b)

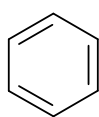
Jun Miyazaki^{a,b}, Shin Yi Toh^b, Pavle Djuricanin^b, Takamasa Momose^b

(miyazaki.jun@nihon-u.ac.jp)

We report UV photochemistry of benzene isolated in solid *para*-hydrogene irradiated by an ArF excimer laser (193 nm). Fourier transform infrared absorption spectroscopy and density functional theory calculations were used to identify photoproducts. Benzvalene, Dewar benzene and fulvene were identified as photoproducts. We discuss the structure, stability and production mechanism of these benzene photoproducts.

【序】

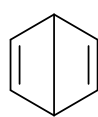
ベンゼンの光化学反応は、気相、液相、固相、溶液などの様々な環境での研究が盛んに行われている。気相のベンゼンに 248 nm の光を照射すると、ベンズバレン、Dewar ベンゼン、フルベンが生成する。また、193 nm の光を照射すると、フルベンと開環化合物 (1,3-ヘキサジエン-5-イン) の生成が報告されており、照射波長により反応生成物が異なる事が知られている。低温マトリックス中での光化学反応については、アルゴンマトリックス中に単離して水銀灯 (253.7 nm) の光照射により反応生成物を検討した例はあるが¹、固体パラ水素中でのベンゼンの光化学反応に関する報告例はない。本研究では、固体パラ水素中にベンゼンを捕捉し、ArF エキシマレーザー光照射による生成物の構造と安定性の検討を目的として実験を行った。



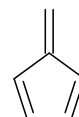
ベンゼン



ベンズバレン



Dewar ベンゼン



フルベン

【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。脱気生成したベンゼン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 基板をマトリックス生成面とし、混合試料を 50 sccm で 15 分間導入して固体パラ水素結晶を作成した。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 (分解能 0.2 cm⁻¹)。

【結果および考察】

固体パラ水素中のベンゼン（ベンゼン/パラ水素 = 25ppm）の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。この領域は、ベンゼンの C-H 面外変角領域である。Fig. 1a は、固体パラ水素試料生成直後のスペクトルである。676.1 cm^{-1} に C-H 面外変角の高強度の吸収が見られた。得られたピークの吸収位置は、既に報告されている Ar や N_2 マトリックス実験の結果²とほぼ一致する事から、ベンゼンが固体パラ水素中に単離されたと考えられる。この試料に ArF エキシマレーザーの光を 5 分間照射すると、676.1 cm^{-1} のピークは減少し、新たに 616.4, 741.1, 771.0, 792.3, 811.6 cm^{-1} に吸収が見られた。

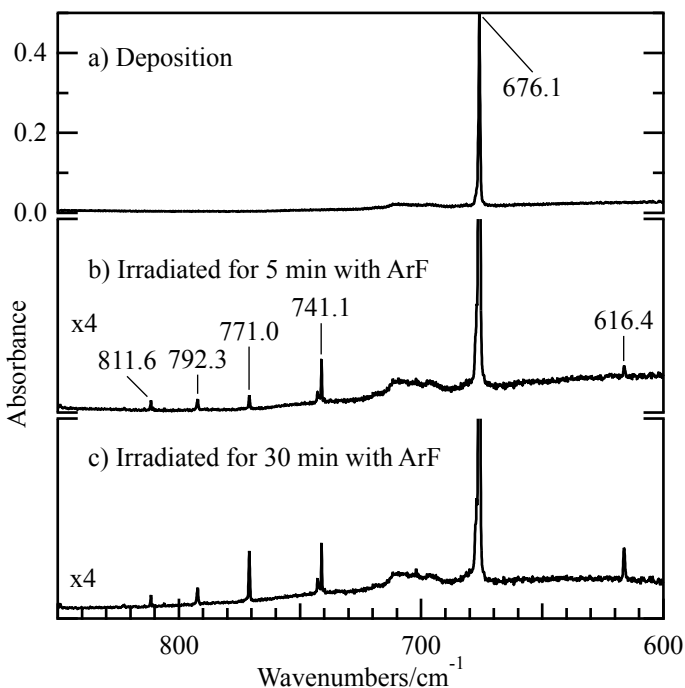


Fig.1 Infrared spectra of benzene in solid *para*-hydrogene

741.1 cm^{-1} と 811.6 cm^{-1} はベンズバレン、792.3 cm^{-1} は Dewar ベンゼン、616.4 cm^{-1} と 771.0 cm^{-1} はフルベンの吸収と帰属した。ArF エキシマレーザー光を 30 分間照射すると (Fig. 1c)、ベンゼンピークとともにベンズバレンのピークにも減少が見られた。光反応生成物の安定性を検討するため、ArF エキシマレーザー光照射後の固体パラ水素試料を約 18 時間保持した後、赤外吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルでは、生成した 3 種のピークがすべて観測された。ベンズバレン、Dewar ベンゼン、フルベンは、固体パラ水素中で安定に存在し、周りの水素分子とのトンネル反応が起こらない事が明らかとなった。光化学反応生成物の生成機構に付いて、DFT 計算と合わせて検討を行った。

【参考文献】

¹ D.E. Johnstone and J.R. Sodeau, J Phys Chem 95, 165 (1991).

² L. Fredin and B. Nelander, Mol Phys 27, 885 (1974).