

ジクロロメタン中の化学反応解析のための反応初期中間体の研究

Study of early stage transients in dichloromethane radiolysis for chemical reaction in in dichloromethane

*神戸 正雄¹, 近藤 孝文¹, 菅 晃一¹, 楊 金峰¹, 吉田 陽一¹

¹大阪大学 産業科学研究所

ジクロロメタン中の放射線誘起反応についてパルスラジオリシス法を用いて調べた。主にカチオン種の反応を調べるためにジクロロメタンの利用について例を示す。また、ジクロロメタン自身の反応について、十分な知見がなかったもので、これを調べた。実験とシミュレーションの両面から解析を行った。

キーワード： パルスラジオリシス, ジクロロメタン, 時間分解分光, 過渡吸収

1. 緒言

量子ビームを溶液に対し照射すると一般に溶媒等のイオン化が起こり、量子ビーム誘起化学反応が起こる。これまで放射線化学、特にパルスラジオリシスを用いた反応機構の解明において、カチオン種の反応を追跡するためにジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素が溶媒として用いられており、主に溶質のカチオンに注目して研究が行われてきた。この方法は新規な化合物についてもカチオン種スペクトルを得ることができる有用な方法である。対象となる化合物に類似なものがない場合、過渡吸収スペクトルの帰属は難しいが、反応機構に基づくシミュレーションにより、測定波長領域全体について過渡種の時間変化をシミュレートすることで、過渡種のスペクトルを得ることができ、より強力な方法となりえる。この方法を確率するためには、反応系全体の反応機構がわかっている必要があり、ハロゲン化炭化水素から量子ビームによって発生する様々な過渡種と、これらの過渡種と溶質の反応も含めて解析する必要がある。

2. 実験

阪大産研に設置された電子線加速器を用いてパルスラジオリシスをジクロロメタン及び、ジクロロメタンを溶媒としたサンプル溶液に対して行った。パルスラジオリシスにより、過渡吸収スペクトルと、各波長における過渡吸収の時間変化を観測した。反応解析例として含ホウ素化合物のカチオン種からの分解反応を紹介する。これまで報告されたジクロロメタンの放射線分解機構を参考に、本反応系についてイオン化から最終生成物までの反応速度方程式を微分方程式として立て、数値積分によりダイナミクスを検討した。また、ジクロロメタンの放射線分解生成物で、これまでは紫外～近赤外領域に吸収を持たないため、観測されてこなかった塩化物イオン等は、電荷移動錯体を形成させて可視化し、塩化物イオンについても過渡種のダイナミクスを検討する。

3. 考察

既報の反応速度では、全体の過渡種のダイナミクスは説明できず、一部の速度定数については改める必要があった。また、塩化物イオンはエネルギー的要請もあり、ジクロロメタン中で逆電子移動しない、というこれまでの報告は支持される。反応系全体の描像については当日議論する。

参考文献

- [1] S.S.Emmi, G.Beggiato, G.Casalbore-Miceli, *Radiat.Phys.Chem.*, 33 (1989) 29–37.
- [2] Z.B.Alfassi, S.Mosseri, P.Neta, *J. Chem. Phys.*, 93 (1989) 1380–1385.
- [3] K. Ushida, Y. Yoshida, T. Kozawa, S. Tagawa, A. Kira, *J. Phys. Chem. A* (1999) 103, 4680–4689.

*Masao Gohdo¹, Takafumi Kondoh, Koichi Kan, Jinfeng Yang, Yoichi Yoshida

¹The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University