

ハロメタン中の放射線化学反応の再検討

Re-investigation of ionizing radiation induced reactions in halomethanes

*神戸 正雄, 近藤 孝文, 荒木 一希, 菅 晃一, 楊 金峰, 吉田 陽一

阪大産研

四塩化炭素の放射線誘起反応について、最近の報告を踏まえてパルスラジオリシスにより再検討を行った。340 nm 付近の吸収帯は水素引抜き反応の観測から $\bullet\text{Cl}$ としての反応性を示した。また、480 nm 付近の吸収帯は水素引抜き反応とは関係がないことがわかった。

キーワード: 反応過程、パルスラジオリシス、ハロメタン、過渡吸収スペクトル、時間分解分光

1. 緒言

ハロメタンは放射線化学において、カチオンを観測するのに適した溶媒として広く用いられてきた。すでに十分議論され確立されたはずであった反応過程[1-3]が、最近、その過渡吸収スペクトルの帰属があらためられた[4]。改められた過渡種を考慮した上で、反応スキームとそのダイナミクスはどうなるかを再検討した。今回は、化学構造上では最も単純な四塩化炭素 (CCl_4) についての再検討結果を報告する。

2. 実験

ナノ秒およびフェムト秒パルスラジオリシス (ns/fs-PR) により、 CCl_4 の過渡吸収の時間変化を各波長について測定した。また、各過渡種の反応性を調べるため、クロロホルム (CHCl_3)、ジクロロメタン (CH_2Cl_2) とそれらの重水素化物を CCl_4 に添加し、捕捉実験を行った。測定試料は脱酸素し、測定はすべて 296 ± 2 K で行った。

3. 結果と考察

ns-PR による過渡吸収スペクトルは、既報同様、340 nm および 480 nm に極大を持ち、減衰速度定数はそれぞれ $(2.17 \pm 0.16) \times 10^6$ 、 $(6.29 \pm 0.54) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ であった。340、480 nm のいずれの吸収帯も CHCl_3 、 CH_2Cl_2 により減衰が速くなったが、重水素化による同位体効果は 340 nm の吸収帯にのみ観測された。従って、340 nm は水素引抜き反応による減衰速度の増大として理解できる。すなわち、340 nm の過渡吸収は $\bullet\text{Cl}$ としての反応性を持つ過渡種であると帰属できる。一方、480 nm の吸収帯は、新しい帰属では CCl_4 の異性体として帰属されており[4]、観測結果はこの帰属と矛盾しない結果である。また、減衰が速くなったのは異性体の安定性が減少したか、 CCl_4 の異性体から、例えば CHCl_3 の異性体に変換したか、のいずれかと予想される。また、480 nm の過渡種の収量は CHCl_3 、 CH_2Cl_2 の添加の量に関わらず一定であった。これは、340 nm に吸収を持つ過渡種が 480 nm の過渡種の前駆体であるという報告とは異なる結果であった。当日は fs-PR の結果も踏まえて、 CCl_4 の放射線誘起反応の初期過程について非議論する。

参考文献

- [1] R.E. Bühler, B. Humi, *Helv. Chim. Acta.* **61** (1978) 90–96.
- [2] T. Sumiyoshi, M. Katayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65** (1992) 1038–1040.
- [3] M. Washio, Y. Yoshida, N. Hayashi, H. Kobayashi, S. Tagawa, Y. Tabata, *Int. J. Radiat. Appl. Inst. C. Radiat. Phys. Chem.* **34** (1989) 115–120.
- [4] F. Abou-Chahine, T.J. Preston, G.T. Dunning, A.J. Orr-Ewing, G.M. Greetham, I.P. Clark, M. Towrie, S.A. Reid, *J. Phys. Chem. A.* **117** (2013) 13388–13398.

*Masao Gohdo¹, Takafumi Kondoh¹, Kazuki Araki¹, Koichi Kan¹, Jinfeng Yang¹, Yoichi Yoshida¹

¹The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University