

C₂H₄-SO₂ 錯体の低温マトリックス環境下での光化学反応

(産業技術総合研究所¹、東京電機大²) 高橋 泰斗²、○伊藤 文之¹、宮崎 淳²
 Photoreactions of the C₂H₄-SO₂ complex in a low-temperature matrix (AIST¹, TDU²) Taito Takahashi², ○Fumiyuki Ito¹, Jun Miyazaki²

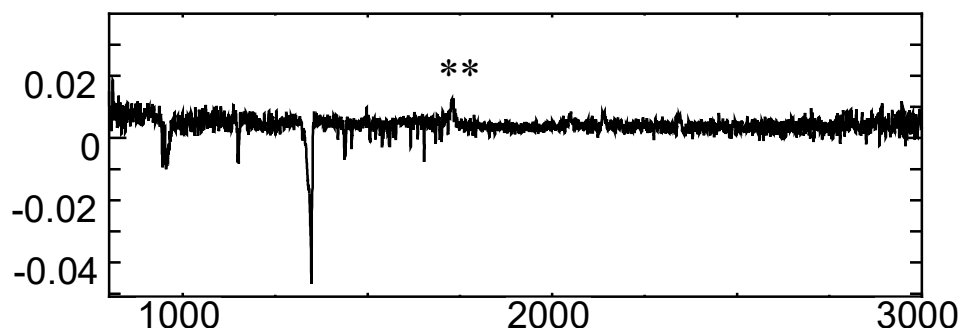
In analogy with the previous matrix isolation study on the olefin-ozone system, premixed samples of C₂H₄/Ar and SO₂/Ar were co-deposited onto a cold CsI plate, followed by UV-irradiation. Infrared absorption spectroscopy together with DFT calculations were carried out to elucidate the reaction mechanisms.

Keywords : *matrix isolation; infrared spectroscopy; density functional theory calculations*

【序】不飽和有機化合物と酸化剤の反応は大気中の2次エアロゾル生成機構を知るために重要であり、多くの研究がなされてきた。我々はオレフィンとオゾン(O₃)のマトリックス環境下での光反応を観測し、ジカルボニル(グリオキサール様分子)の生成を確認した¹⁾。二酸化硫黄(SO₂)はO₃と等電子的で同様な光化学反応を起こす事が期待されたため、低温マトリックス環境下での実験を行い検証することにした。

【実験】C₂H₄/Ar および SO₂/Ar の予混合サンプルを2つのパルスバルブを介して冷却 CsI 基板に吹付け、Ar マトリックス中に C₂H₄-SO₂ 錯体を生成した。Nd:YAG レーザー第四高調波および色素レーザー第二高調波を照射し、光反応前後の差スペクトルを算出した。

【結果】図に示すように、短波長での光反応では 1726cm⁻¹ 付近に強い吸収(**)が一本観測され、O₃ の場合と同様にグリオキサール(CHO-CHO)に帰属した。他方、長波長に於いてはこの吸収が減少し 900~1200cm⁻¹ 領域に新たな吸収が現れるようになった。このような顕著な波長依存性は O₃ の場合には見られず、経由する SO₂ の励起状態および緩和過程を反映したものと考えられる。現在、生成物として考えられる C_kH_lS_mO_n (k≤2, l≤4, m≤1, n≤2)型分子について、スペクトルデータベース検索による既存分子との比較を行うとともに、B3LYP/6-31+G(d)および B3LYP/aug-cc-pVTZ レベルの密度汎関数法(DFT)計算で80個近い候補分子の絞り込みを行っている。詳細は当日発表する。



1) Observation of light-induced reactions of olefin-ozone complexes in cryogenic matrices using Fourier-transform infrared spectroscopy, F. Ito, Photochem, 2(1), 150, 2022.