

[P8-12]

## RADIOLYTIC GENERATION AND PHOTOCHEMISTRY OF SHORT-LIVED SPECIES BY MEANS OF COMBINED PULSE RADIOLYSIS AND LASER FLASH PHOTOLYSIS

Takashi SUMIYOSHI, Feng WU, Toshihiko SHINDO, Shohei UETA, and Sadashi SAWAMURA

*Graduate School of Engineering, Hokkaido University,  
Kita-13, Nishi-8, Kita-Ku, Sapporo 060-8628, Japan*

### Abstract

Photochemical reactions of transient species such as diphenyl sulfide/halogen atom  $\pi$ -complexes, arene/chlorine atom  $\pi$ -complexes and 9-xanthenyl radicals have been studied by a time resolved spectrophotometric method using combined pulse radiolysis-laser flash photolysis techniques. A variety of reactions have been found depending on the reaction conditions. The quantum yields of intermolecular and intramolecular hydrogen abstraction and chlorine atom abstraction have been determined. The effects of substituents and solvents on the quantum yields have been examined and discussed in connection with the structure of  $\pi$ -complexes and bond dissociation energy.

### パルスラジオリシス・レーザーフラッシュフォトリスス複合装置による短寿命化学種の生成とその光化学

#### 1. はじめに

放射線照射により引き起こされる反応機構の研究はおもに LINAC を線源とするパルスラジオリシス法により進められてきており、利用可能な電子線のパルス幅の短縮に伴い、初期のマイクロ秒の時間分解能から始まりナノ、ピコ秒、さらに最近ではフェムト秒のシステムの開発が進められている。放射線照射による短寿命化学種の生成は光照射などの他の方法に比べ、温度、圧力、濃度、溶媒などより多様な実験条件下で行うことができるのが特徴である。

近年、強力なレーザー光やイオンビームを用いた照射により種々の材料の加工が行われている。これら的高密度励起過程を含むビームプロセスにおいては、初期に生成する活性種のイオンやフリーラジカルばかりでなく、イオンやフリーラジカルの励起状態が関与していると考えられ、その反応性が注目される。短寿命化学種の電子励起状態は親分子の励起状態とは異なる分子構造、エネ

ルギーレベル、反応性を有すると考えられるので、新規の反応が起こることが期待される。短寿命化学種の電子励起状態に関する研究は低温マトリックス中の光照射により行われてきたが、量子収量や速度論的情報を得るのは困難であった。そこで、パルスラジオリシスとレーザーフラッシュフォトリススを組み合わせた複合照射によるナノ秒領域の時間分解分光法により、これらの高活性種の反応機構を調べた。

#### 2. 実験装置の概要

電子線・レーザー多重照射装置の概要を図 1 に示す。放射線源は北大工学部の 45MeV S バンド LINAC (パルス幅: 10-30 ns)、光励起源として Nd:YAG レーザー(波長: 355, 532 nm; パルス幅: 6 ns; DCR-11, Quanta-Ray)および窒素レーザー(337 nm, 6 ns; YKN-900, USHO)、分析光源として 1kW キセノンショートアークランプ(和光電気)を用いた。レーザー光は電子線(直径 6mm)

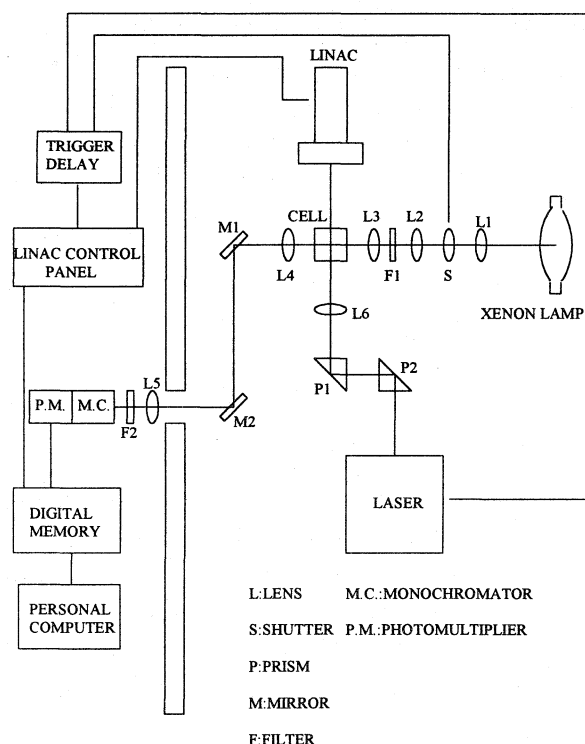


図1 パルスラジオリシス・レーザーフラッシュフォトリスス複合装置

に対し逆方向から共軸に直方体光学セル (1 x 1 x 4 cm) を照射し、キセノンランプからの分析光を電子線とレーザー光に直角に通し過渡的光吸収変化をモニターした。

試料は、照射直前にアルゴンガスでバブリングしてテフロンバルブで密封した。吸収線量はKSCN 線量計で、レーザー光量はベンゾフェノンとナフタレンを含む脱気したベンゼン溶液を用いて測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 励起ジフェニルスルフィド/ハロゲン原子π-コンプレックスの分子間水素引き抜き反応

室温のハロカーボン中でジフェニルスルフィド (DPS) を電子線照射すると、340 と 520 nm に極大を有するπ-コンプレックスに特徴的な吸収スペクトルが観測される。このπ-コンプレックスを 355 または 532 nm のレーザー光を照射する

と図2に示すように、溶媒に依存して非可逆的な光ブリーチが観測される。光ブリーチは四塩化炭素中では起こらないが、水素を含む媒質を添加した四塩化炭素中では観測される。さらに、Br コンプレックスでは溶媒に関係なく光ブリーチは観測されない。以上の結果は、励起 DPS/Cl π-コンプレックスが分子間水素引き抜き反応を行うことを示している。DPS の水素が引き抜かれないこと、および Br のπ-コンプレックスが水素引き抜き反応を行わないことは、反応に関与する原子の結合エネルギーに依存しており、発熱反応の場合に水素引き抜きが起こり、吸熱反応の場合には起こらない。以上の結果より、励起 DPS/Cl 原子π-コンプレックスは Scheme 1 で示される分子間水素引き抜き反応を行うことが明らかになった。

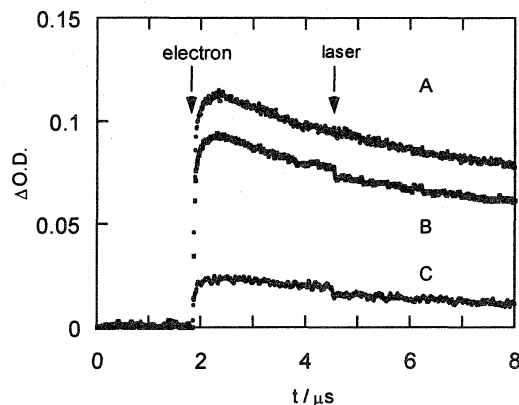
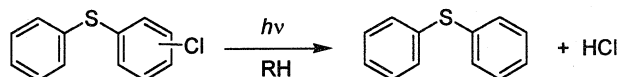


図2 ジフェニルスルフィド/Cl π-コンプレックスの光励起

$$\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}, \lambda_{\text{obsd}} = 340 \text{ nm}$$

$3 \times 10^{-2} \text{ M DPS}$  in (A)  $\text{CCl}_4$ , (B)  $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9:1), (C)  $\text{CCl}_4/t\text{-BuOH}$  (9:1)

#### Scheme 1

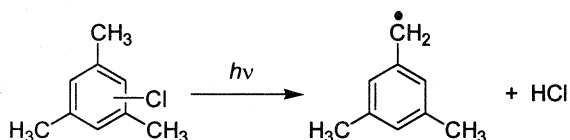


#### 3.2 励起アレーン/ハロゲン原子π-コンプレックスの分子内水素引き抜き反応

芳香族分子を四塩化炭素中で電子線照射する

と $\pi$ -コンプレックスが生成する。アルキル基を置換したベンゼンと Cl の $\pi$ -コンプレックスを窒素レーザーで励起すると、DPS/Cl と同様な非可逆的光ブリーチが観測された。この光ブリーチの量子収量は溶媒に依存しないので、分子内水素引き抜きであることがわかる (Scheme 2)。結合解離エネルギーからはベンゼン/Cl  $\pi$ -コンプレックスの場合は水素引き抜き反応は吸熱反応であり、光ブリーチは観測されなかった。量子収量の値は置換基の種類、数および位置により変化する。これらの結果から、引き抜かれる水素はベンゼン環に結合した炭素に結合したものであることや、 $\pi$ コンプレックス中の塩素原子がベンゼン環の中心に位置していることが明らかになった。

Scheme 2



### 3.3 励起 9-キサントニルラジカルの塩素原子引き抜き反応

キサントニンをハロカーボン中で照射すると、四塩化炭素中では $\pi$ -コンプレックスを経由して塩素原子による水素引き抜きにより、また 1,2-ジクロロエタン (1,2-DCE) 中ではカチオンの脱プロトンにより 9-キサントニルラジカル ( $\lambda_{\text{max}}=345$  nm) が生成する。9-キサントニルラジカルを窒素レーザーで励起すると DPS/Cl とは対照的に、1,2-DCE 中では極めて小さい光ブリーチ ( $\Phi = 0.04$ ) が観測されたのに対し、四塩化炭素中では大きな光ブリーチ ( $\Phi = 0.26$ ) が観測された (図 3)。溶媒の組成が量子収量に与える影響を図 4 に示す。四塩化炭素の割合の増加に伴い量子収量は増加し約 10%以上で一定値になる。これらの結果から、光ブリーチは励起 9-キサントニルラジカルの溶媒からの塩素原子引き抜き反応である

ことがわかる (Scheme 3)。溶媒による量子収量の変化は溶媒の結合解離エネルギーの違いによると考えられる。

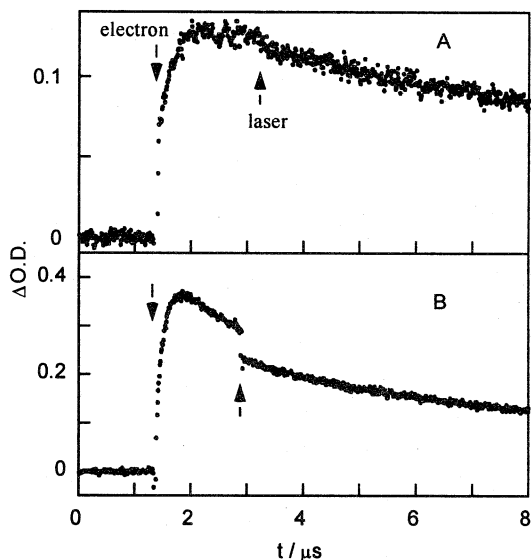


図 3 9-キサントニルラジカルの光励起

$\lambda_{\text{ex}} = 337$  nm,  $\lambda_{\text{obsd}} = 348$  nm

$1 \times 10^{-2}$  M xanthone in (A) 1,2-DCE, (B)  $\text{CCl}_4$

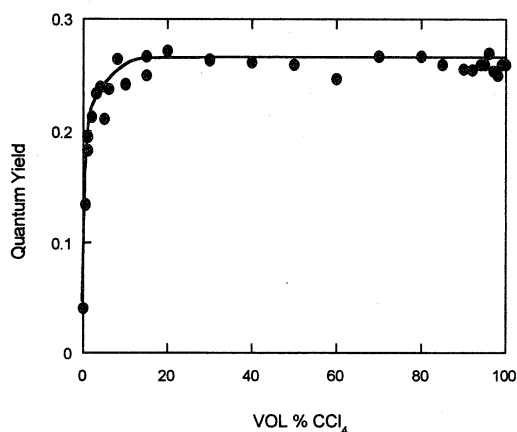


図 4 9-キサントニルラジカルの光ブリーチの量子収量に対する溶媒組成の影響

Scheme 3

