

Studies on Reaction Mechanisms in Condensed and Solid Phase Matrices using Low Temperature Pulse Radiolysis System

S. Seki, K. Nishida, Y. Kunimi, M. Naito, T. Yamamoto,
T. Kozawa, Y. Yoshida, Y. Yamamoto, and S. Tagawa

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, Japan 567.

Abstract

Nano second pulse radiolysis system was extended to observe phenomena in low temperature condensed and solid phase organic matrices. Reactive intermediates were detected and analyzed for phenylacetylene and silicon skeleton polymers in the matrices of methyltetrahydrofuran and s-butylchloride at down to 70 K. Several results are discussed in the present paper.

電子線低温パルスラジオリシス法による過渡吸収分光

1.はじめに

大阪大学産業科学研究所・放射線実験所の L-Band 電子線ライナックを用い、高温（400 K）～室温～低温（77 K）領域において連続的に温度可変の過渡吸収分光システムを構築した。特に、固体およびマトリクス中で有機分子の励起種の過渡分光について応用した例を中心に報告する。

2.実験

L-Band 電子線ライナックからのパルス（パルス

幅：5～8 nsec, Energy：2.8 MeV）をキセノンパルス光と同期させ、PIN 接合型半導体素子を観測装置として用いる従来のナノ秒パルスラジオリシスシステムをベースに、クライオスタットシステムを導入した。システム概念図を図1に示す。クライオスタットシステムはOxford Instrument製のOptistatDNを用い、最低冷却温度の70Kまでの領域で時間分解分光を行った。石英セル中に封入した有機凝縮系・固体試料として、フェニルアセチレン（以下PA）、及びシリコン骨格高分子ポリシランを用い、マトリクス材としてMethyltetrahydrofuran：MTHF及びs-Butylchloride：s-BuClを使用した。観測波長領域は300 nm～1600 nmであり、PIN-Photodiode素子として浜松フォトニクス製S1722及びG6117を使用した。

3.結果と考察

1) PAの重合反応における温度効果
図2にPAの異なる観測温度における重合初期過程の吸収スペクトルを示した。これにより液

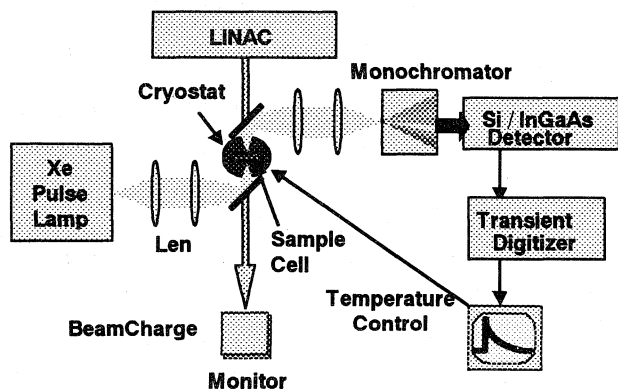


図1 低温パルスラジオリシスシステム概念図

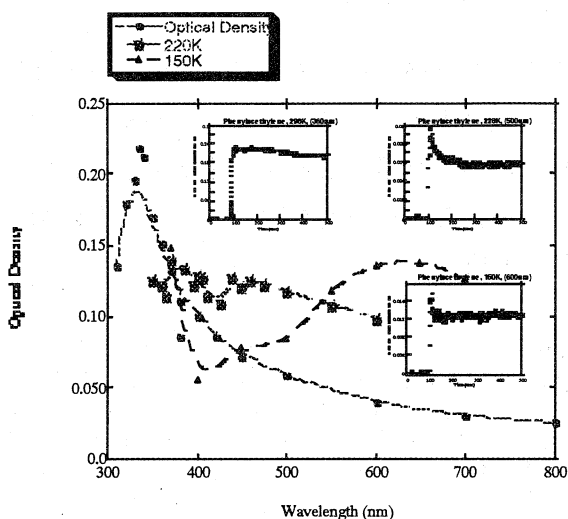


図2 PAの過渡吸収スペクトル

体である室温時と比べて、融点近傍である250K、さらに低温である150Kと観測温度の低下に伴いピーク位置が長波長側にシフトすることが確認された。このピークはモノマーであるPAのカチオンラジカルもしくはPAの生長反応に伴うオリゴマーに起因するものと思われる。また室温への再昇温時において可視領域における基礎吸収の増加が見られることから、150Kでは10量体以上のオリゴマー生成が起こっている可能性がある。室温ではこの反応は数量体化への生長に止まり、したがって従来のラジカル重合機構とは異なる経路から反応が進行していると考えられる。

2) PAの重合反応における捕捉剤効果

次に固相での吸収ピークの帰属を確認するために捕捉剤効果の検討を行った。図3はそれぞれ

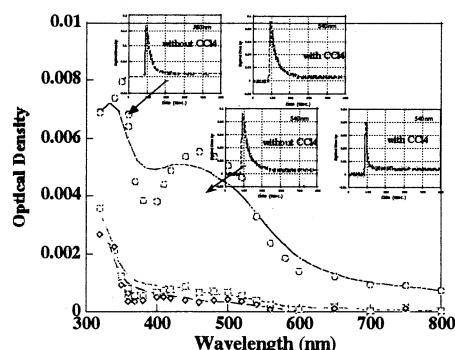
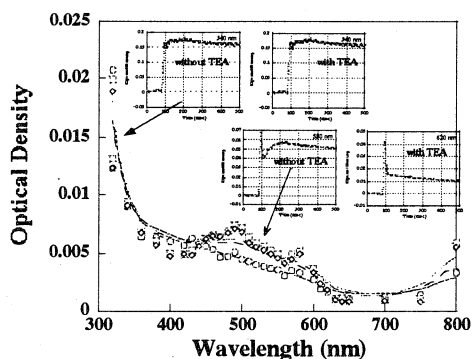


図3 PAのMTHF及びs-BuClマトリクス中の過渡吸収スペクトル

PAのTHF溶液、塩化メチレン溶液中にアニオン捕捉剤、カチオン捕捉剤を加え捕捉剤を添加しない場合と比較することでピークの同定を行った。この結果から150Kにおいて観測された吸収ピークはモノマーのアニオンラジカルおよびカチオンラジカルの吸収ピーク位置と近く、従って現時点では固相において得られた吸収ピークの帰属は、オリゴマー生長とモノマーカチオンの吸収双方の可能性がある。

3) シリコン骨格高分子の骨格構造変化に伴う過渡吸収スペクトル変化

シリコン骨格高分子ポリシランは、主鎖の σ 電子が非局在化し共役系を構成している事がすでに良く知られている。この共役系電子構造は骨格構造により大きく影響を受け、温度変化に伴う構造転移の効果が顕著に現れると予想される。本研究ではpoly(methyl-propylsilane) : PMPrSを主としてMTHFマトリクスに溶解させ、温度に伴う過渡吸収スペクトルの変化を追跡した。図4にPMPrSの近紫外領域吸収帯の温度変化を示す。MTHFマトリクス中では、マトリクス分子のイオン化に伴う放出電子が溶質分子により捕獲されることで、この場合溶質であるPMPrSのアニオンラジカルが生成しているものと考えられる。ここでこの吸収帯は主鎖骨格上の過剰電子が、共役系の最低非占軌道上で安

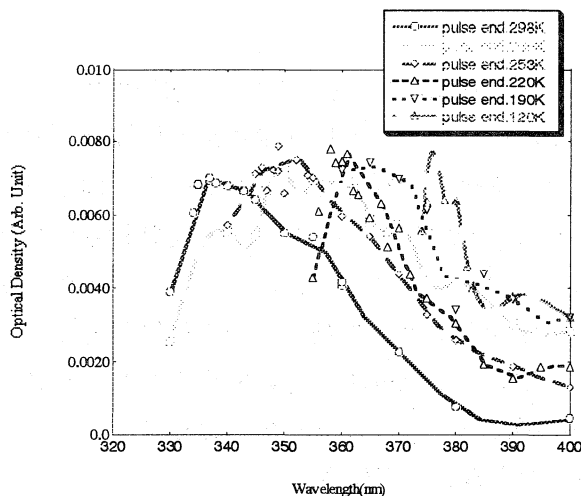


図4 温度変化に伴う PMPPrS の過渡吸収スペクトル変化定化する度合を示しているものと思われる。低温領域へ冷却するに伴い基礎吸収の変化とともに過渡吸収ピークは長波長側（低エネルギー側）へシフトしている。しかしながら、基礎吸

収の不連続な転移とは対照的に、過渡吸収帯は連続的に低エネルギー側へシフトする様子が観測されており、低温化とともに過剰電子の最低エネルギー状態への移動が阻害される傾向にあることが予想される。

References

1. Wight, C, A.; Misochko, E, Y.; Vetoshkin, E, V.; Goldanskii, V, I.; *Chem. Phys.* 1993, 170, 393
2. Hirata, Y.; Okada, T.; Nomoto, T.; *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 9677
3. Mathias, L, J.; Colletti, R, F.; *Macromolecules* 1991, 24, 5515
4. Matsunami, S.; Kakuchi, T.; Ishii, F.; *Macromolecules* 1997, 30, 1074
5. Schrock, R, R.; Luo, s.; Lee, J, C.; Zanetti, N, C.; Davis, W, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3883
6. Seki, S.; Tagawa, S.; Ishigure, K.; Cromack, K. R.; Trifunac, A. D.; *Radiat. Phys. Chem.* 1996, 46, 217
7. Seki, S.; Shibata, H.; Yoshida, Y.; Ishigure, K.; Tagawa, S.; *Radiat. Phys. Chem* 1997, 49, 389.