

炭酸ガスレーザーを用いた炭素および酸素同位体の分離濃縮

Separation and Enrichment of Carbon and Oxygen Isotope  
by use of CO<sub>2</sub> laser

宮本 佳樹<sup>1)</sup> 横山 淳<sup>2)</sup> 大場 弘則<sup>2)</sup> 赤木 浩<sup>2)</sup> 荒井 重義<sup>3)</sup> 真嶋 哲朗<sup>1)</sup>

Yoshiki MIYAMOTO Atsushi YOKOYAMA Hironori OHBA Hiroshi AKAGI Shigeyoshi ARAI Tetsuro MAJIMA

<sup>1)</sup>大阪大学産業科学研究所 <sup>2)</sup>原子力機構 <sup>3)</sup>ヒルリサーチ有限会社

炭酸ガスレーザーを用いたジケテン(DK)の赤外多光子分解(IRMPD)において分解経路(1)  $DK \rightarrow 2 C_2H_2O$  と(2)  $DK \rightarrow C_3H_4 + CO_2$  とが観察された。このうち経路(1)が優勢であるが、レーザーフルエンスの増加とともに経路(2)が増加した。下期においてはこれらの反応における同位体効果について検討する計画である。

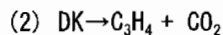
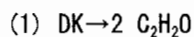
キーワード：レーザー同位体分離 赤外多光子分解 炭素同位体 酸素同位体 ジケテン

1. 目的 近年、酸素同位体 <sup>17</sup>O と <sup>18</sup>O (天然存在比はそれぞれ 0.037, 0.204%) に対する需要が増加している。酸素同位体を低コストで分離濃縮するプロセスとして、炭酸ガスレーザーを用いた IRMPD に基づくレーザー同位体分離(LIS)に関する研究を行っている。特に、本課題では、LISの原料としてDKを提案している。H19年度上期においてはDKのIRMPDの反応機構を解明し、同位体分離の基礎を確立することを目的とした。

2. 方法 光源はLumonics TEA-840炭酸ガスレーザーを用いた。レーザーパルスは約100 nsのスパイクと数μsのテイルから構成されている。パルス繰り返し数は1 Hzとした。反応容器は長さ10 cm、直径2 cmのステンレス製であり、両端にNaClの赤外光透過窓を取り付けたものを用いた。レーザー光は焦点距離60 cmのBaF<sub>2</sub>レンズを用い、反応容器中央に集光した。生成物の分析には日本分光製フーリエ変換赤外分光光度計と島津製作所製GCMS-QP2010ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた。

3. 研究成果 DKの赤外吸収スペクトルには1006 cm<sup>-1</sup>にCCC結合とOCO結合の振動に起因する吸収帯が存在する[1]。本実験では、この吸収帯の低波数側である10R34(984 cm<sup>-1</sup>)の炭酸ガスレーザー発振線を選択し、DKに照射した。また、DKの圧力は

1 Torrとした。ガスクロマトグラフ質量分析計による分析結果では、生成物はC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>であり、それ以外の化合物に由来するピークは検出されなかった。このことから、DKのIRMPDにおいては2つの経路、



が競争的に進行していることが分かる。2つの経路の分岐比(2)/(1)に及ぼすレーザーフルエンスの影響をFig. 1に示す。Fig. 1から、経路(1)が(2)よりも優位であるが、フルエンスとともに、経路(2)の割合が増加

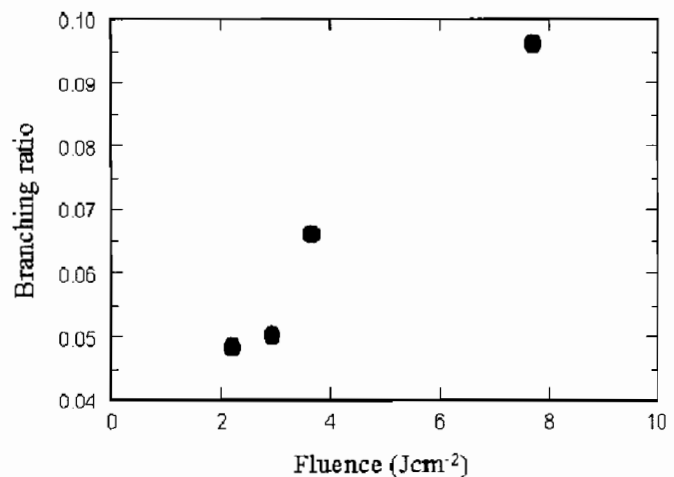
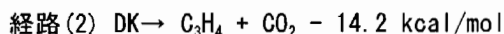
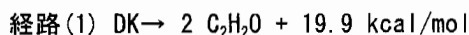


Fig. 1 分岐比(2)/(1)のフルエンス依存性

することが分かる。これは、経路(2)の方が(1)よりも高エネルギー過程であることを示している。

4. 結論・考察  $C_2H_2O$  の生成熱として Tidwell の報告している値 [2] を用いると、経路(1)と(2)に対する生成エネルギー変化は次式のように表される。



経路(1)が吸熱反応であるのに対し、経路(2)は発熱反応であるため、熱力学的には経路(2)が優先される。実験結果に示した通り、DK の IRMPD では優先されるのは経路(1)であった。また、DK の熱分解の生成物も  $C_2H_2O$  であることが知られている [3]。したがって、経路(1)の活性化エネルギーは経路(2)のそれより低いことが示唆される。すなわち、DK の熱分解および IRMPD は速度論的に支配されていることが分かる。

経路(1)の逆反応については Woodward-Hoffmann 則に関連する興味から、有機物理化学において理論的な興味を持たれている。Seidel らによれば、経路(1)およびその逆反応において、結合の切断と生成が完全には同時に進行しないが、中間体を経由しない協奏反応 (concerted reaction) である [4]。QCISD(T)/6-311++G(d, p)//MP2/6-31G(d, p) レベルで経路(1)と(2)の活性化エネルギー計算すると、それぞれ 43.91, 47.82 kcal/mol が得られた。また、この値と、遷移状態の振動数を用い、RRKM 計算を実施した。結果を Fig. 2 に示す。これらの計算結果は経路(2)の方が高エネルギー過程であり、フルエンスとともに経路(2)の相対的割合が増加するという実験結果と一致している。

DK の IRMPD において、生成物として  $C_2H_2O$ ,  $C_3H_4$ ,  $CO_2$  の他に 1,3-cyclobutanedion と dioxetane が生成する可能性も想定していたが、本実験ではそれに対するピークは観察されなかった。これらの化合物を生成する反応過程は活性化エネルギーが高く、容易には進行しない過程であると推定される。

以上のように、H19 年度上期においては、DK の IRMPD の反応機構について実験と計算の両面からの知見を得た。これを基礎とし、下期においては DK の IRMPD についてその同位体効果の検証を計画している。なお、DK の IRMPD 生成物のうち、経路(2)の生成物すなわち副生成物である  $C_3H_4$  と  $CO_2$  については既に  $^{13}C$  に対する同位体効果が実証されている [5]。H19 年度下期の実験では主生成物である  $C_2H_2O$  中の  $^{13}C$  と  $^{18}O$  に対する同位体効果に着目する予定である。

## 5. 引用(参照)文献等

- [1] Dobrowoski, J. C. et al. *Vibrational Spectroscopy* 2000, 22, 19-28.
- [2] Tidwell, T. T. *Ketenes Second Edition* Willey InterScience 2006, 22-23
- [3] Clements, R. J. *Chemistry Reviews* 1986, 86, 241-309
- [4] Seidel, E. T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5195-5200
- [5] Sugita, K. et al. *J. Phys. Chem.* 2000, 104, 2587-2590

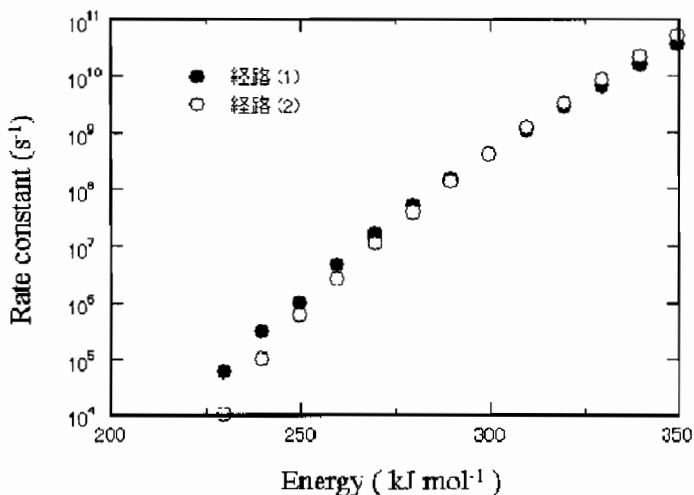


Fig. 2 ジケテンの分解に対するRRKM計算