

4P010

マトリックス単離赤外分光法によるリン化合物の気相反応機構

(東農工大院 BASE) ○市原 凜太郎、赤井 伸行、中田 宗隆

Gas phase reaction mechanisms of phosphorus compounds studied by matrix-isolation infrared spectroscopy

(Tokyo Univ. A & T, BASE), Rintaro Ichihara, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata

【序】リン化合物は、化学肥料など様々な分野で広く用いられており、多くのリン製品の出発物質及び製造中間体として三塩化リン(PCl_3)が使用されている。 PCl_3 は安価であることから多量に利用されているが、その反応機構はあまりわかっていない。例えば、 PCl_3 は水と激しく反応し、塩化水素とリン酸化物を生成することが知られているが($\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_3$)、反応性が非常に高く中間体などの反応素過程はわかっていない【1】。また、Schnockel らによる研究では PCl_3 が 700 K という高温条件で部分的に加水分解され、 POCl が生成すると報告されているものの【2】、 PCl_3 と H_2O との気相反応は未だ解明されていない点が多い。そこで本研究では、赤外分光法を用いて気体の PCl_3 と水蒸気との反応素過程に注目し、気相における反応機構の解明を試みた。また、 PCl_3 は本実験で用いられる中赤外領域に吸収をもたないことから、スペクトル解析が難しい。そのため塩素原子 1 つをフェニル基に置換した、二塩化フェニルホスフィン($\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$)を用いた実験を併せて行った。

【実験】気体の赤外吸収スペクトル測定は、光路長 10 cm の KBr 窓ガスセルに約 0.5 kPa の PCl_3 を封入し行った。測定にはフーリエ変換型赤外分光光度計(JEOL JIR-SPX200ST)を用いて分解能 0.5 cm^{-1} 、積算回数 5 回で行った。 PCl_3 は極めて反応性が高いので、中間体を検出するために低温貴ガスマトリックス単離赤外分光法を用いた。真空ラインを用いて気化させた PCl_3 と D_2O を個々に Ne で任意の濃度に希釈し、ガラス製サンプル球に封入した。それらを、循環式ヘリウム冷凍機で約 6 K に冷却したヨウ化セシウム基板上に、それぞれのサンプルが基板直前に混合するように 2 つのノズルを用いて吹き付け凍結させた。測定はガスセル測定と同じ機器を用い、分解能 0.5 cm^{-1} 、積算回数 100 回で行った。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ はサンプル球に封入するには蒸気圧が足りないため、ノズル手前に直接 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ が入ったガラス管を取り付け、氷水で $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ を冷却して Ne との混合比を調整した。その他の実験条件は PCl_3 と同様に行った。

生成物及び中間体の同定には量子化学計算を用いた。計算には振動解析で一般的に用いられている DFT 法の B3LYP 汎関数を用い、基底関数は 6-311++G(3df,3pd)とした。

【結果と考察】KBr 窓ガスセルを用いた PCl_3 の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。a)、b)、c)はそれぞれサンプリングから 4 分、310 分、1440 分経過したスペクトルである。2800 cm^{-1} 付近には HCl の振動回転線が現れている。また、a)の X に示した 1320 cm^{-1} のバンドは POCl_3 と帰属できた。このようにサンプリング直後に測定したにもかかわらず、 PCl_3 の反応生成物が検出された。また、時間の経過とともに POCl_3 のバンドは消滅し、低波数側のスペクトルの形状が変化し、800 ~ 1200 cm^{-1} に固体が析出したことを示すブロードなバンド

が出現した。このスペクトル変化は PCl_3 がセル表面に吸着した水(H_2O)と反応した結果であると考えられるが、反応は速く、複雑であるため、中間体を同定するためには実験的に工夫する必要があった。

マトリックス単離法を用いて測定した赤外スペクトルを Fig. 2 に示す。a) は PCl_3 のみを 80 分間吹き付けたスペクトル、b) は PCl_3 と D_2O を混合しながら吹き付けたスペクトルである。図中の * 印は H_2O 、 HDO 及び D_2O のバンドである。a) のスペクトルでは、 $2700\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 付近に HCl が生成しており、サンプル球のガラス壁面の水(H_2O)と反応していることがわかった。b) のスペクトルでは、新たに複数のバンドが形成された。注目したバンドをそれぞれ低波数側から R(961 cm^{-1})、P(1011 cm^{-1})、Q(1320 cm^{-1})、G(1948 cm^{-1})、J(2064 cm^{-1})と示した。バンド J は量子化学計算や過去の文献値【3】との比較から、 DCl に帰属できた。このことから、 PCl_3 は加熱なしでも気体の水(D_2O)と気相反応することを初めて示した。バンド G は塩化水素と水との錯体と帰属した。バンド Q と R は、a) のスペクトルにも少し現れているが、 D_2O と混合したことによって強度が増大している。バンド Q は POCl_3 と帰属できたことから、 PCl_3 の Cl 原子が加水分解によって脱離して HCl が生成する従来の反応経路とは別に、 Cl 原子の脱離なしに酸化されて POCl_3 が生成する新たな反応経路が存在すると考えられる。また、バンド P と R についてはマトリックス中に含まれている 4 種類の原子 H 、 P 、 Cl 、 O を組み合わせてできる既報の分子ではこの領域に吸収は現れないため、未知の反応中間体であると考えられる。現在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ との比較解析と共に質量分析法を用いた反応中間体の同定を行っており、当日報告する予定である。

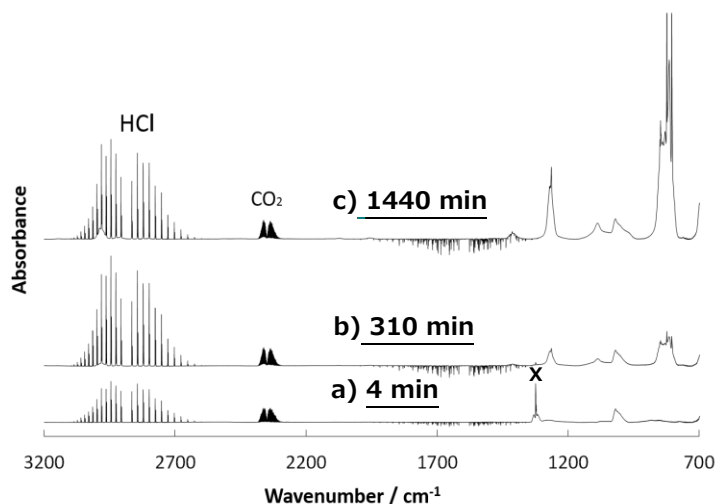


Fig.1 IR spectra of PCl_3 in the gas phase.

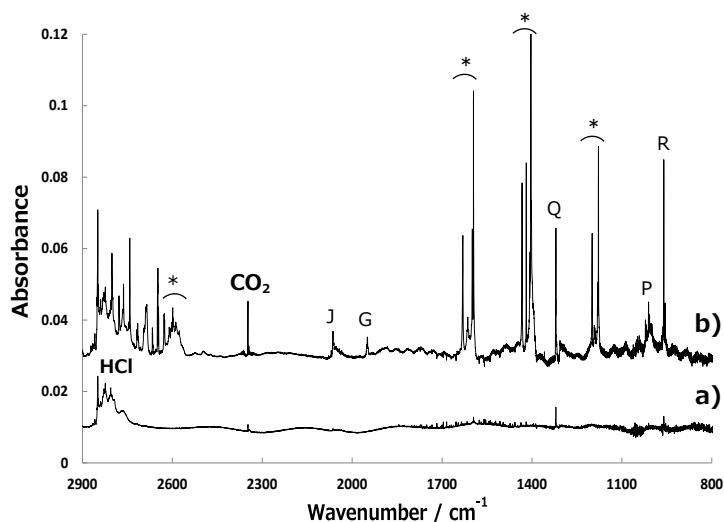


Fig.2 Neon-matrix IR spectra of gases evolved from a) PCl_3 , b) $\text{PCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ mixture.

【1】Atkins 他,無機化学(上)第4版(2008).【2】H. Schnockel, et al., *Z. anorg. Allg. Chem.*, 548:161(1987). 【3】M. Broquier, et al., *The Eur. Phys. J. D.*, 36:41(2005).