HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	濃厚アルカリ性メタノール溶液中における溶媒和電子の反応機構
Author(s)	沢村, 貞史; 紺谷, 修二; 中村, 克也 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 114, 57-67
Issue Date	1983-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41796
Type	departmental bulletin paper
File Information	114_57-68.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第114号（昭和58年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 114 (1983)

濃厚アルカリ性メタノール溶液中における溶媒和電子の反応機構

沢村貞史　紺谷修二*　中村克也**
千葉吉紀***　田中正子　片山明石

（昭和57年12月27日受理）

Reaction Mechanism of the Solvated Electron in the Concentrated Alkaline Methanolic Solutions

Sadashi SAWAMURA, Shuji KONYA, Katuya NAKAMURA
Yosinori CHIBA, Masako TANAKA, Meiseki KATAYAMA

(Received December 27, 1982)

Abstract

The pulse radiolysis of concentrated alkaline methanolic solutions was studied in the methoxide ion concentration range of 1.11 to 5.55M. The absorption decay of the solvated electron were found to obey the first-order rate law. However, the observed first-order rate constant showed a rather complicated dependence on methoxide ion concentration. In order to explain the dependence on methoxide ion concentration, a new reaction mechanism of the solvated electron in concentrated alkaline methanolic solutions was proposed. In the mechanism the sodium atom intermediate played an important role, although the possibility that this could be an ion pair was not excluded. The proposed mechanism adequately explained the kinetic data in the whole range of methoxide ion concentration studied.

1. まえがき

放射線照射された極性液体中における放射化学反応の主要な中間体の1つは溶媒和電子(e_s^-)である。水溶液はもちろんのこと，アルコール溶液類もまた，それらがe_s^-の構造のモデルを検証するうえで適切な種々の誘電率を有することと相まって，パルスラジオリシス法が開発された直後からe_s^-に関する研究対象として選ばれてきた[1)~3)]本研究が対象とするメタノールに関してみれば，研究者間で未だ不一致な点も存在しているが，e_s^-の光吸収スペクトル，分子吸光係数，G値(100 eVエネルギー吸収当りの収量)および種々の物質との反応速度定数等反応中間体としての特性を規定する重要な諸量が既に知られている[4)~7)]しかし，これらは多く中性メタノール溶液に関するも

原子工学科　放射体応用学講座
* 北海道電力㈱
** 三井情報サービス㈱
*** 日立エンジニアリング㈱

のであり，本研究で考察するような濃厚アルカリ性メタノール溶液中における e_s^- の反応過程に関する研究は少ない。

濃厚アルカリ性メタノール溶液中における e_s^- の吸収減衰は擬1次反応速度則に従い，その寿命はメトキシアニオン濃度の増大と共に長くなる。[8] 荒井等は0.15 M～2.65 M の水酸化カリウムを加えたメタノール溶液中における e_s^- の寿命の変化を測定し，この現象は H・の e_s^- への転換，或はアルカリ金属イオン（M^+）と e_s^- から生成されるイオン対（$M^+\cdots e_s^-$）の寄与によることを示唆した。[9] その後，Pikaev 等は0.1 M～5.5 M の N_a 金属を加えた実験を行い，[10),11)] e_s^- の吸収減衰から求められる1次速度定数のメトキシアニオン濃度依存性を測定した。彼等はこの濃度依存性を説明するための反応機構を提唱した。[11] 彼等の反応機構は実験された濃度範囲のうち，3 M以上の高濃度領域の結果をよく説明するが，それ以下の低濃度領域の結果を説明することができない。

本研究では，濃厚アルカリ性メタノール溶液のパルスラジオリスを行い，従来，測定結果の少ない2 M～3 Mの領域における実験を含めた1.11 M～5.55 Mのメトキシアニオン濃度範囲にわたる e_s^- の反応速度定数のメトキシアニオン濃度依存性を調べ，Pikaev 等の反応機構では充分説明しえなかった濃度依存性を，測定された濃度領域全体にわたってよく説明しうる反応機構を提出した。

2. 実　　験

金属 M_g（グリニャール試薬級：2.5 g）を加えて還流することにより乾燥されたメタノール(試薬特級：300 ml)は窒素気流中で50 cm ウイットマーコラムにより蒸留され，その中間留分（bp 64.5℃～65.2℃）が試料用として用いられた。アルカリ性メタノールは，空気との接触を防ぐため，窒素雰囲気のグローブボックス内で金属 N_a を加えることにより調製された。溶液中のメトキシアニオン濃度は滴定により決定された。高純度石英製セル（1 cm×1 cm×4 cm)中の試料は，溶存酸素を除くため，照射直前にグローブボックス内で約30分間 A_r ガスでバブリングされた。

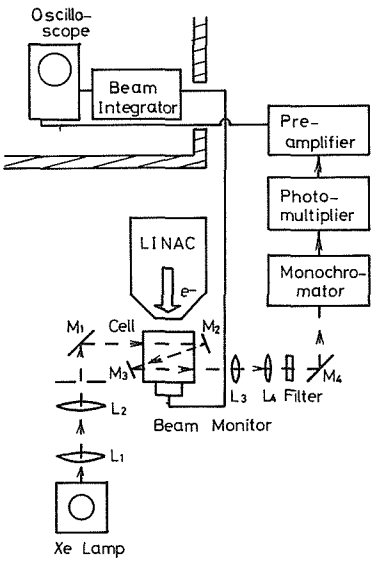

Fig. 1 Arrangement of apparatus for pulse radiolysis

パルスラジオシシス体系を Fig. 1 に示す。この体系は以前の装置と基本的には同じであるが，[12] 光学系，電気系に対し幾つかの改良・変化が加えられている。放射線源としては北大4 MeV ライナックからのパルス幅約1 μ 秒の電子線が用いられた。パルス当りの線量は KSCN 水溶液(0.01 M)を用いて測定された。セルホルダーに取付けられたアルミニウム上に集められる電荷量を測定することにより線量をモニターした。本実験は室温で行われ，パルス当りの線量は1.5～5.2 krad であった。

3. 結果と考察

メタノール中における e_s^- は可視部から紫外にかけて比較的ブロードな吸収バンドを有し，中性溶液中における極大波長は630 nm 近傍である。[4)~6)] アルカリ性メタノールに関する本実験においてもこれらは確認され，さらに溶液中のメトキシアニオン濃度に依存した変化も見られた。e_s^- の吸

収減衰曲線の動力学的解析に関するすべての実験は，Pikaev 等と結果と比較するために，彼等と同一の波長（600 nm）で行った。

3. 1　e_s^- の 1 次反応速度定数のメトキシアニオン濃度依存性

放射線照射された中性メタノール溶液中における e_s^- は以下の反応により消滅していくことが示されている。[13]

$$e_s^- + CH_3OH_2^+ \longrightarrow H\cdot + CH_3OH$$
$$e_s^- + CH_3O\cdot \longrightarrow CH_3O^-$$
$$e_s^- + \cdot CH_2OH \longrightarrow CH_3O^-$$
$$e_s^- + CH_3OH \longrightarrow H\cdot + CH_3O^-$$

アルカリ性メタノール中においては，これらのカチオンおよびラジカルはメトキシアニオンに捕捉される。[11),14)]

$$CH_3OH_2^+ + CH_3O^- \longrightarrow 2\,CH_3OH$$
$$CH_3O\cdot + CH_3O^- \longrightarrow \cdot CH_2O^- + CH_3OH$$
$$\cdot CH_2OH + CH_3O^- \rightleftharpoons \cdot CH_2O^- + CH_3OH$$

e_s^- と $\cdot CH_3O^-$ ラジカルアニオンとの反応は他の e_s^- の反応に較べて遅いことが知られている。したがって，充分メトキシアニオン濃度が高いときには，e_s^- は主としてメタノール分子との反応により擬 1 次反応速度則にしたがって消滅することになる。

Fig. 2 に $[CH_3O^-]=2.24$ M における e_s^- の吸収減衰曲線の 1 例を示す。減衰曲線上に加速器系からの誘導雑音がパルス照射から約 3 μ 秒間にわたって見られる。また，曲線の全域にわたって見られる小さい不規則な振動は分析光のみを点灯したときに既に観測され，光電子増倍管および前置増幅器からの雑音と考えられる。パルス照射時にはチェレンコフ光の影響も見られる。これらの雑音が存在しているが，減衰曲線全体としてはよく 1 次プロットに従った。その 1 例を Fig. 3 に示す。本実験で行ったいずれの濃度においてもよく 1 次プロットに従った。

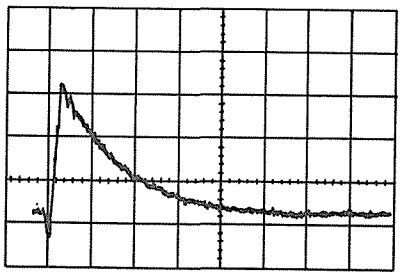

Fig. 2　Rate curve for the absorption decay of the solvated electron at 600 nm in a concentrated alkaline methanolic solution ($[CH_3O^-]=2.24$ M). Ordinate 21% absorption/div., abscissa 5 μs/div., dose/pulse = 4.2 krad, optical path length 3 cm.

水和電子（e_{aq}^-）の重要な反応の 1 つとして

$$e_{aq}^- + e_{aq}^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-$$

が知られている。この反応に対応するメタノール中の反応は

$$e_s^- + e_s^- \longrightarrow H_2 + 2\,CH_3O^-$$

である。[15)] 観測された減衰曲線は，本実験で使用された線量範囲において，1 次プロットに従った。それ故，この線量範囲内では Pikaev 等の実験と同様に e_s^- 同士の反応は無視しうると結論した。

吸収減衰曲線の動力学的解析は 1 次プロットに従っているが，Fig. 3 に見られるように，直線の勾配はメトキシアニオン濃度に依存している。各濃度における 1 次プロットの勾配から得られた 1 次速度定数 k′ (sec^{-1}) を Table 1 に示す。メトキシニオン濃度の増大と共に k′ は小さくなり，1.11 M に比して 5.55 M では約 1/4 程度にまで変化する。この実験結果は，メトキシアニオン濃度

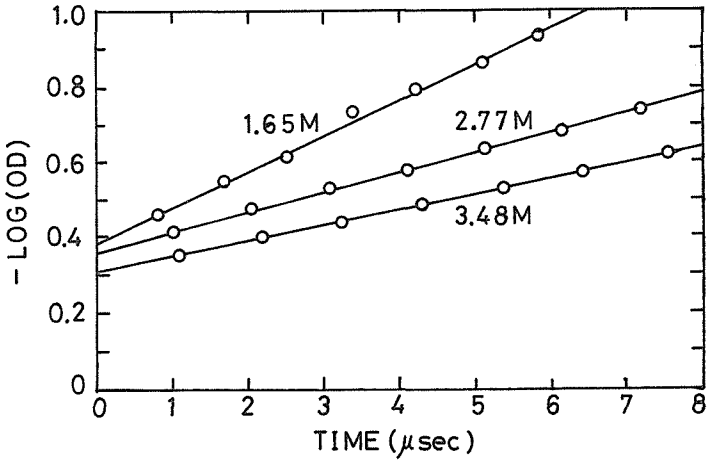

Fig. 3 Test of the first-order rate law for the decay of the solvated electron in concentrated alkaline methanolic solutions.

Table 1 Observed rate constants k′ of the solvated electron decay in concentrated alkaline methanolic solutions.

$[CH_3O^-]$	$k' \times 10^{-4}$ (sec^{-1})	$[CH_3O^-]$	$k' \times 10^{-4}$ (sec^{-1})
1.11 M	25.9	2.77 M	11.1
1.42 M	26.2	3.20 M	10.9
1.55 M	24.7	3.48 M	10.8
1.65 M	24.9	4.00 M	8.3
2.24 M	16.1	4.29 M	8.2
2.32 M	15.5	4.76 M	6.5
2.54 M	17.0	5.55 M	6.7
2.65 M	12.5		

が充分高く，放射線照射によって生成された$CH_3OH_2^+$, $CH_3O\cdot$, $\cdot CH_2OH$がメトキシアニオンに捕捉された後においても，e_s^-の消滅過程としてメタノール分子との反応のみを考慮するのでは不充分であることを示している。

3. 2 Pikaev 等の反応機構

3. 1節で示したように，濃厚アルカリ性メタノール溶液中におけるe_s^-の吸収減衰から求められたk′は溶液中のメトキシアニオン濃度に依存した。この現象を説明するためにPikaev 等は次のような反応機構を提唱した。[11]

$$e_s^- + CH_3OH \xrightarrow{k_1} H\cdot + CH_3O^- \quad (1)$$

$$H\cdot + CH_3OH \xrightarrow{k_2} H_2 + \cdot CH_2OH \quad (2)$$

$$H\cdot + CH_3O^- \xrightarrow{k_3} H_2 + \cdot CH_2O^- \qquad (3)$$

$$H\cdot + CH_3O^- \xrightarrow{k_4} e_s^- + CH_3OH \qquad (4)$$

反応(1)により生成された H• は反応(2), (3)と競合しながら，反応(4)により e_s^- へ転換していくことがこの反応機構の特色である。H• の e_s^- への転換反応はアルカリ性水溶液で既に確立された反応である。[16] メタノールに対しては，アルカリ性溶液中における $G(e_s^-)$ 値の増加を説明するために Dainton 等により最初に仮定された。[8] この反応機構と H• の濃度の時間変化に対して定常状態法を適用し，未だ速度定数の知られていない反応(3)に対して $k_2 \simeq k_3$ として，Pikaev 等は以下の式を導出した。

$$k' = \frac{k_1[CH_3OH]}{1+\frac{k_4}{k_2}\cdot\frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH]+[CH_3O^-]}} \qquad (3.2-1)$$

実験結果を整理しやすくするために（3.2−1）式を書き直すと

$$\frac{[CH_3OH]}{k'} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_4}{k_1 k_2}\cdot\frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH]+[CH_3O^-]} \qquad (3.2-2)$$

となる。（3.2−2）式より，$[CH_3OH]/k'$ は $[CH_3O^-]/\{[CH_3OH]+[CH_3O^-]\}$ の比の値に直線的に依存することがわかる。この式に従って結果を整理すれば，得られた直線とたて軸との切片から k_1 が求まり，k_2 が既知であれば k_4 の値を知ることができる。

3. 3　Pikaev 等の反応機構と実験結果との対比

Fig. 4 に本実験で得られた結果を(3.2−2)式に従ってプロットしたものを示す。比較のために Pikaev 等の実験結果も併せて示した。両者よく一致しているものに加え，2 M〜3 Mの領域における結果を新たに得た。Fig. 4 より，e_s^- の吸収減衰のメトキシアニオン濃度依存性には3つの領域が存在することがわかる。2 M以下の低濃度領域ではほぼ一定であり，2 M〜3 Mの遷移領域では急激に変化し，3 M以上の高濃度領域では直線的に増加している。高濃度領域における直線的な増加は Pikaev 等の反応機構から予測される依存性と一致する（Fig. 4 中の実線部分）。この直線の切片の値から e_s^- とメタノール分子との反応速度定数として $k_1 = 8.0\times10^3 M^{-1}sec^{-1}$ を得た。また，$k_2 = 1.6\times10^6 M^{-1}sec^{-1}$ として，[17] 直線の勾配より H• の e_s^- への転換の反応速度定数として $k_4 = 1.3\times$

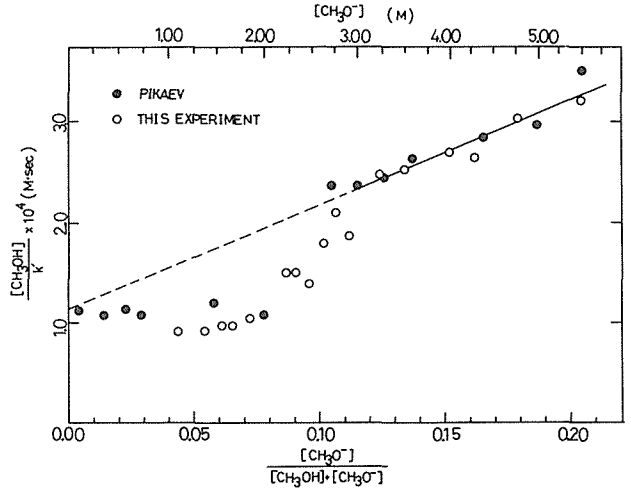

Fig. 4　Plot of the observed rate constants k′ according to the Pikaev's reaction mechanism.

$10^7 M^{-1}sec^{-1}$ を得た。これらの値はPikaev等の値とよく一致している。

メトキシアニオン濃度が2M以下のほぼ一定の値を示す領域に対しては（3.2−2）式の第2項目を無視した第1項目のみで説明しうるように見えるが，実験結果によれば，例えば，2Mにおける第1項目と第2項目の比はほぼ1：1であり，第2項目を無視することはできない。さらに，2M～3Mにかけての急激な増加は彼等の反応機構では説明できない。3M以下の領域における実験結果と（3.2−2）式から予測される値（Fig. 4中の破線部分）との差異は大きい。

3. 4 低濃度領域に対する反応機構（モデルⅠ）

低濃度領域に対する実験結果を説明するために以下の反応機構について検討した。

$$e_S^- + CH_3OH \xrightarrow{k_1} H\cdot + CH_3O^- \quad (1)$$

$$H\cdot + CH_3OH \xrightarrow{k_2} H_2 + \cdot CH_2OH \quad (2)$$

$$H\cdot + CH_3O^- \xrightarrow{k_3} H_2 + \cdot CH_2O^- \quad (3)$$

$$H\cdot + CH_3O^- \xrightarrow{k_4} e_S^- + CH_3OH \quad (4)$$

$$e_S^- + N_a^+ \xrightarrow{k_5} N_a^0 \quad (5)$$

$$N_a^0 + CH_3OH \xrightarrow{k_6} H\cdot + CH_3ON_a \quad (6)$$

この反応機構はPikaev等の反応(1)～(4)に反応(5), (6)を加えたものである。溶液中に多量に存在する N_a^+ イオンが反応に寄与していることが特色である。N_a^+ イオンは e_S^- と反応して N_a 原子（N_a^0）を生成し，N_a 原子はメタノール分子と反応して H・ を生成する。この反応機構に従えば，$[e_S^-]$, $[H\cdot]$, $[N_a^0]$ は以下の速度式により消滅する。

$$-\frac{d[e_S^-]}{dt} = k_1[e_S^-][CH_3OH] + k_5[e_S^-][N_a^+] - k_4[H\cdot][CH_3O^-] \quad (3.4-1)$$

$$-\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_2[H\cdot][CH_3OH] + k_3[H\cdot][CH_3O^-]$$

$$+ k_4[H\cdot][CH_3O^-] - k_1[e_S^-][CH_3OH] - k_6[N_a^0][CH_3OH] \quad (3.4-2)$$

$$\frac{d[N_a^0]}{dt} = k_5[e_S^-][N_a^+] - k_6[N_a^0][CH_3OH] \quad (3.4-3)$$

H・ および N_a 原子の濃度の時間変化に対して定常状態法を適用すると，$[H\cdot]$, $[N_a^0]$ は

$$[H\cdot] = \frac{k_1[e_S^-][CH_3OH] + k_6[N_a^0][CH_3OH]}{k_2[CH_3OH] + k_3[CH_3O^-] + k_4[CH_3O^-]} \quad (3.4-4)$$

$$[N_a^0] = \frac{k_5[e_S^-][N_a^+]}{k_6[CH_3OH]} \quad (3.4-5)$$

で与えられる。考察しているメトキシアニオン濃度領域においては$[N_a^+]/[CH_3OH] \simeq 0.1$ である。$k_5 < k_6$ とすれば $[N_a^0] << [e_S^-]$ と推測される。本実験で使用した線量範囲では $[e_S^-] \simeq 10^{-5} \sim 10^{-6}$ Mであり，N_a 原子の濃度はこの値以下と考えられる。Pikaev等と同様に $k_2 \simeq k_3$ として(3.4−1), (3.4−4), (3.4−5) 式より

$$-\frac{d[e_S^-]}{dt} = \frac{k_1[e_S^-][CH_3OH]}{1 + \frac{k_4}{k_2}\cdot\frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH]+[CH_3O^-]}} + \frac{k_5[e_S^-][N_a^+]}{1 + \frac{k_4}{k_2}\cdot\frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH]+[CH_3O^-]}}$$

$$= k'[e_S^-] \quad (3.4-6)$$

となる。これより，観測される1次速度定数 k′ は次式で与えられる。

$$k' = \frac{k_1[CH_3OH]}{1+\frac{k_4}{k_2}\cdot\frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH]+[CH_3O^-]}} + \frac{k_5[N_a^+]}{1+\frac{k_4}{k_2}\cdot\frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH]+[CH_3O^-]}} \qquad (3.4-7)$$

$$\frac{[CH_3OH]}{k'} = \frac{1}{k_1+k_5\frac{[N_a^+]}{[CH_3OH]}} + \frac{1}{k_1+k_5\frac{[N_a^+]}{[CH_3OH]}}\cdot\frac{k_4}{k_2}\cdot\frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH]+[CH_3O^-]} \qquad (3.4-8)$$

メタノール中における k_5 の値は未だ知られていないため，(3.4−7) 式，或は (3.4−8) 式を数値計算し実験結果と対比することはできない。それ故，本実験で得られた k' を用いて k_5 を計算し，その値からこの反応機構の妥当性を検討した。メトキシアニオン濃度が 2 M以下の実験から得られた k' と (3.4−7) 式から計算された k_5 の値を Table 2 に示す。k_1, k_4 の値としては 3 M以上の領域における実験結果から得られた値を用いた。平均として $k_5 \simeq 1.1\times10^5\ M^{-1}\ sec^{-1}$ を得た。Baxendale 等は水溶液中における e^-_{aq} と N_a^+ イオンとの反応速度定数を $10^6 M^{-1}sec^{-1}$ 以下と報告し

Table 2 Estimated values for k_5 using $[CH_3OH]$] $k' \simeq 10^1$ M.sec, $k_1 = 8\times10^3 M^{-1}sec^{-1}$, $k_2 = 1.6\times10^6 M^{-1}$ sec^{-1}, $k_4 = 1.3\times10^7\ M^{-1}sec^{-1}$, and $[Na^+]=[CH_3O^-]$.

$[CH_3O^-]$	1 M	1.5 M	2.0 M
$k_5 \times 10^5$ ($M^{-1}\cdot sec^{-1}$)	0.98	1.0	1.3

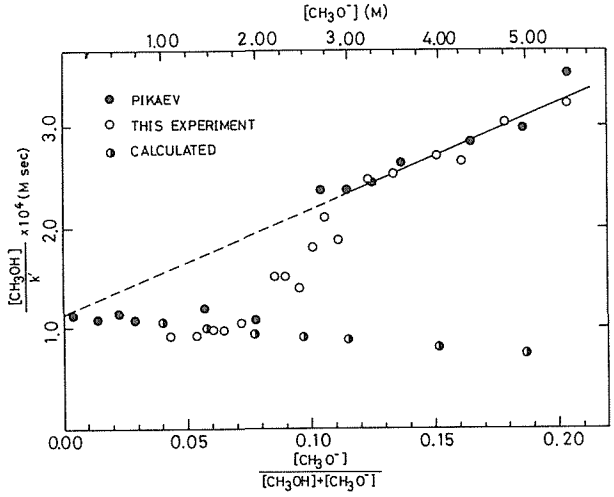

Fig. 5 Plot of the observed rate constants k' according to the reaction model I in the text.

ている。[18] この値と計算された k_5 の値はよく対比され，モデル I で示された反応機構の妥当性を示している。

得られた k_5 の値を用いて，より高濃度領域まで (3.4−8) 式を数値計算した結果を Fig. 5 に示す。モデル I で示された反応機構はメトキシアニオン濃度が 2 M以下の実験結果を説明しうるが，

2 M以上の結果を説明することができない。測定された全濃度領域にわたる実験結果を説明しうる他の反応機構が必要である。

3. 5　測定された全濃度領域に対する反応機構（モデルII）

メトキシアニオン濃度が3 M以上の高濃度領域における実験結果はPikaev等の反応機構により説明され，2 M以下の低濃度領域における実験結果はモデルIによる反応機構で説明される。2～3 Mの遷移領域および3 M以上の領域に対する（3.4－8）式の計算結果は測定されたk′よりも大きいk′を与えた。即ち，e_S^-は実際よりも早く消滅する結果を与えた。これは，モデルIで示された反応に加えて，新たなe_S^-を生成する反応が存在していることを示唆している。それ故，測定された濃度領域全体にわたって実験結果を説明しうる反応機構として以下の反応機構について検討した。[19]

$$e_S^- + CH_3OH \xrightarrow{k_1} H\cdot + CH_3O^- \qquad (1)$$

$$H\cdot + CH_3OH \xrightarrow{k_2} H_2 + CH_2OH \qquad (2)$$

$$H\cdot + CH_3O^- \xrightarrow{k_3} H_2 + CH_2O^- \qquad (3)$$

$$H\cdot + CH_3O^- \xrightarrow{k_4} e_S^- + CH_3OH \qquad (4)$$

$$e_S^- + N_a^+ \xrightarrow{k_5} N_a^0 \qquad (5)$$

$$N_a^0 \xrightarrow{k_{-5}} N_a^+ + e_S^- \qquad (5')$$

$$N_a^0 + CH_3OH \xrightarrow{k_6} H\cdot + CH_3ON_a \qquad (6)$$

この反応機構はモデルIに反応(5′)を加えたものであり，e_S^-とN_a^+イオンとから生成されたN_a原子は反応(6)と競合しながら反応(5′)により再びe_S^-を生成する。この反応機構に対してモデルIと同様な速度論的解析を行った。$[e_S^-]$，$[H\cdot]$，$[N_a^0]$の時間変化はそれぞれ次式で与えられる。

$$-\frac{d[e_S^-]}{dt} = k_1[e_S^-][CH_3OH] + k_5[e_S^-][N_a^+] - k_4[H\cdot][CH_3O^-] - k_{-5}[N_a^0] \qquad (3.5-1)$$

$$-\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_2[H\cdot][CH_3OH] + k_3[H\cdot][CH_3O^-] + k_4[H\cdot][CH_3O^-]$$

$$-k_1[e_S^-][CH_3OH] - k_6[N_a^0][CH_3OH] \qquad (3.5-2)$$

$$\frac{d[N_a^0]}{dt} = k_5[e_S^-][N_a^+] - k_{-5}[N_a^0] - k_6[N_a^0][CH_3OH] \qquad (3.5-3)$$

ここで

$$k_{-5}[N_a^0] = sk_5[e_S^-][N_a^+] \qquad (3.5-4)$$

なるs因子を導入する。sは反応(5)と反応(5′)の速度の比であり，$0 \leqq s \leqq 1$の値をとる。反応(5′)が無視しうるN_a原子の濃度領域ではs＝0となる。反応(5)と反応(5′)が平衡に近づくにつれて大きくなり，平衡に達したときs＝1となる。H・およびN_a原子の濃度の時間変化に対して定常状態法を適用すると，$[H\cdot]$，$[N_a^0]$は以下の式で与えられる。

$$[H\cdot] = \frac{k_1[e_S^-][CH_3OH] + (1-s)k_5[e_S^-][N_a^+]}{k_2[CH_3OH] + k_3[CH_3O^-] + k_4[CH_3O^-]} \qquad (3.5-5)$$

$$[N_a^0] = \frac{(1-s)k_5[e_S^-][N_a^+]}{k_6[CH_3OH]} \qquad (3.5-6)$$

$k_2 = k_3$として，（3.5－1），（3.5－5），（3.5－6）式より$[e_S^-]$の時間変化は

$$-\frac{d[e_S^-]}{dt} = \frac{k_1[e_S^-][CH_3OH]}{1+\frac{k_4}{k_2}\cdot\frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH]+[CH_3O^-]}} + \frac{(1-s)k_5[e_S^-][N_a^+]}{1+\frac{k_4}{k_2}\cdot\frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH]+[CH_3O^-]}} \qquad (3.5-7)$$

で与えられる。(3.5−7) 式より k′ は

$$k' = \frac{k_1[CH_3OH]}{1+\frac{k_4}{k_2}\cdot\frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH]+[CH_3O^-]}} + \frac{(1-s)k_5[N_a^+]}{1+\frac{k_4}{k_2}\cdot\frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH]+[CH_3O^-]}} \qquad (3.5-8)$$

で与えられる。Pikaev 等の反応機構から導びかれた (3.2−1) 式と比較すると，(3.5−8) 式の右辺第 2 項目が新たに加わっていることがわかる。また，モデル I で示された (3.4−7) 式と較べると (3.5−8) 式の右辺第 2 項目に (1−s) なる因子が付加されている。(3.5−8) 式より，

$$\frac{[CH_3OH]}{k'} = \frac{1}{k_1+(1-s)k_5\frac{[N_a^+]}{[CH_3OH]}} + \frac{1}{k_1+(1-s)k_5\frac{[N_a^+]}{[CH_3OH]}}\cdot \frac{k_4}{k_2}\cdot\frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH]+[CH_3O^-]} \qquad (3.5-9)$$

をうる。N_a^+ イオン濃度が低く，したがって反応(5′)が無視しうる領域においては s=0 となり，(3.5−9) 式はモデル I で導かれた (3.4−8) 式と一致する。また，N_a^+ イオンの濃度が充分高く，反応(5)と反応(5′)が平衡に達っしているときには s=1 となり，(3.5−9)式は Pikaev 等の機構から導びかれた(3.2−2)式と一致する。さらに，メトキシアニオン濃度が零の点における値は($[N_a^+]=[CH_3O^-]$として) $1/k_1$ となり，Pikaev 等により導びかれた直線の切片の値と一致する。

(3.5−9)式を測定された濃度領域全体にわたるメトキシアニオン濃度依存性に適用した結果を Fig. 6 に示す。3 M以上の高濃度領域に対しては s=1 として，Pikaev 等の式と同一の速度式を適用した。この領域の実験結果から k_1，k_4 に対して 3.3 節で示した値と用じ値を得た。2 M以下の低濃度領域に対しては s=0 として導びかれる速度式を適用した。この領域から k_5 に対して 3.4 節で示した値と同じ値を得た。2 M〜3 Mの領域においては s=0〜1 に変化していると考えられる。求められた速度定数の値と適切な s の値を用いて(3.5−9)式を実験結果に適合させることができ

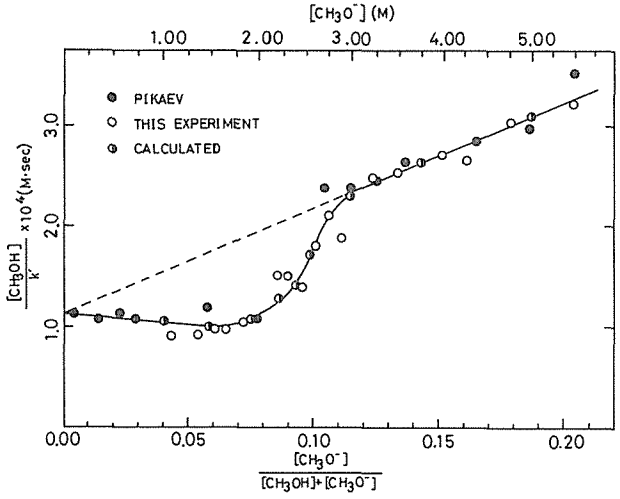

Fig. 6 Plot of the observed rate constants k′ according to the reaction model II in the text.

Table 3 Values of s-factor used for fitting the experimental data to the reaction model II in the text.

$[N_a^+]$	S	$[N_a^+]$	S
1.5 M	0.02	2.4 M	0.60
2.0 M	0.21	2.6 M	0.81
2.2 M	0.48	3.0 M	0.98

た。計算に用いられたsの値をTable 3に示す。これより，濃厚アルカリ性メタノール溶液中におけるe_s^-の1次速度定数k′のメトキシアニオン濃度依存性はモデルIIで示された反応機構により，測定された濃度領域全体にわたって，よく説明されることがわかる。

4. 結　　言

濃厚アルカリ性メタノール溶液中において観測されるe_s^-の1次速度定数k′のメトキシアニオン濃度依存性には，H・のe_s^-への転換反応のみならず，溶液中に多量に存在するN_a^+イオンとe_s^-とから生成されるN_a原子が重要な役割を果たしていると考えられる。THFのような極性の小さい溶媒中のみならず[20),21)]極性の大きい水溶液中においても[22)~24)]その存在が知られているアルカリ金属イオン（M^+）とe_s^-から生成されるイオン対（$M^+\cdots e_s^-$）の存在をモデルIIの反応機構は除外しない。もし，このイオン対が反応(6)と同様にメタノール分子と反応してH・を生成するなら，モデルIIで示した速度論的解析と同様な解析が可能である。著者等は既にメトキシアニオン濃度が4 M以上の溶液中において，e_s^-吸収スペクトル中に，e_s^-のピークの他に670 nm近傍にN_a^+イオンに関連した肩やサブピークの存在を見出している。N_a^+イオンに関連した中間体がN_a原子であるかイオン対であるかの検討はさらに必要ではあるが，少なくとも，モデルIIに示された反応機構はよく実験結果を説明する。

謝　　辞

4 MeVライナックの調整・運転に日夜，御尽力いただきました直線加速器研究室の北市雅敏技官に感謝いたします。

参 考 文 献

1) I. A. Taub, M. C. Sauer, and L. M. Dorfman, Discussions Faraday Soc., **36,** 206 (1963).
2) I. A. Taub, D. A. Harter, M. C. Sauer, and L. M. Dorman, J. chem. Phys., **41,** 979 (1964).
3) G. E. Adams, J. H. Baxendale, and J. W. Boag, Proc. Roy. Soc. (London), **A277,** 549 (1964).
4) M. C. Sauer, Jr., S. Arai, and L. M. Dorfman, J. Chem. Phys., **42,** 708 (1965).
5) K. N. Jha, and G. R. Freeman, J. Chem. Phys., **48,** 5480 (1968).
6) D. W. Johnson and G. A. Salmon, Can. J. Chem., **55,** 2030 (1977).
7) E. Watson, Jr., and S. Roy, NSRDS-NBS **42,** (1972).
8) F. S. Dainton, G. A. Salmon and P. Wardman, Proc. Roy. Soc. Lond. A, **313,** 1 (1969).
9) S. Arai, A. Kira, and I. Imamura, J. Phys. Chem., **74,** 2102 (1970).
10) A. K. Pikaev, G. K. Shibirskaya, E. M. Shirshov, P. Ya. Glazunov and V. I. Spitsyn, Dokl.

Akad. Nauk SSSR, **200,** 383 (1971).
11) A. K. Pikaev, T. P. Zhestkova, and G. K. Sibirskaya, J. Phys. Chem., **76,** 3765 (1972).
12) 片山明石, 山崎初男, 小澤保知, 畑田元義, 広田鋼蔵, 日本化学雑誌, **87,** 37 (1966).
13) D. W. Jhonson and G. A. Salmon, Radiat. Phys. Chem., **10,** 294 (1977).
14) D. W. Jhonson and G. A. Salmon, J. Chem. Soc. Faraday I, **71,** 583 (1975).
15) J. W. Fletcher and P. J. Richards, Can. J. Chem., **49,** 2279 (1971).
16) M. S. Matheson and J. Rabani, J. Phys. Chem., **69,** 1324 (1965). E. J. Hart, S. Gordon, and E. M. Fielden, J. Phys. Chem., **70,** 150 (1966).
17) D. W. Johnson and G. A. Salmon, J. Chem. Soc. Faraday I, **74,** 964 (1978).
18) J. H. Baxendale, E. M. Fielden, C. Capellos, et al., Nature, **201,** 468 (1964).
19) S. Sawamura, M. Tanaka and M. Katayama, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **28,** 389 (1980).
20) G. A. Salmon, W. A. Seddon and J. W. Fletcher, Can. J. Chem., **52,** 3259 (1974).
21) B. Bockrath and L. M. Dorfman, J. Phys. Chem., **79,** 3259 (1975).
22) V. N. Shubin, S. A. Kabakchi, L. P. Beruschashvili and P. I. Dolin, Int. J. Radiat. Phys. chem., **2,** 1 (1970).
23) J. Kroh and P. Polewoi, Radiat. Phys. Chem., **11,** 111 (1978).
24) Y. Kondo, M. Aikawa, T. Sumiyoshi, M. Katayama and J. Kroh, J. Phys. Chem., **84,** 2544 (1980).