

1P173

低温マトリックス中におけるジクロロ塩化アセチルの光反応 (信大工) 田中伸明 錦織広昌 藤井恒男

塩化アセチル類は含塩素揮発性有機化合物の酸化反応生成物の一つとして生成するが、光分解により Cl を放出するため光酸化反応中間体として重要な分子である。塩素の置換により塩化アセチルの励起状態エネルギー準位は変化し光分解過程が変化する。低温 Ar マトリックス中 CH_3COCl の光分解では S_1 励起後内部変換により生成する S_0 の振動励起状態から $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$ 錯体が主生成物として得られる[1]。一方、 CCl_3COCl の光分解では S_1 励起後 T_2 への項間交差、 T_1 への内部変換により C-C 結合解離が主反応となることを報告した[2]。今回、塩素置換による反応機構への影響についてさらに詳細に検討するためジクロロ塩化アセチルを用いた。 CHCl_2COCl には立体配座異性体 *trans* 体と *gauche* 体が存在するため、その反応性の違いにも注目した。

クライオスタットを用いて冷却した CsI 基板に混合気体 $\text{CHCl}_2\text{COCl}/\text{Ar} = 1/1000$ を凍結した。照射光に低圧水銀灯 ($\lambda > 253.7 \text{ nm}$)、生成物の同定に FTIR を用いた。反応物、遷移状態及び生成物の構造最適化、エネルギー計算、振動数計算に Gaussian 03W を用いた。

基底状態の CHCl_2COCl の安定構造には図 1 に示す *trans* 体と *gauche* 体があり、マトリックス中では明確にスペクトルの区別がつく。B3LYP/aug-cc-pVTZ、MP2/6-311++G(2d,2p) レベルで *trans* 体は *gauche* 体と比較し 96.4、 159 cm^{-1} 安定である。*trans* 体から *gauche* 体への HCCO torsion の障壁は B3LYP/aug-cc-pVTZ レベルで 1170 cm^{-1} であり、*gauche* 体から *gauche* 体へは 232 cm^{-1} と計算された。図 2 に Ar マトリックス中の CHCl_2COCl の水銀灯 1 時間照射前後の赤外吸収差スペクトルを示す。*trans* 体 (1784 cm^{-1})、*gauche* 体 (1816 cm^{-1})とも減少している。文献値との比較より CO (2137 cm^{-1})、CCO (1969 cm^{-1})、COCl (1878 cm^{-1})、 CHCl_2 (899 、 864 cm^{-1})、 CHCl_3 (1223 、 766 cm^{-1})が生成した。 2155 、 1293 、 934 cm^{-1} は $\text{CCl}_2=\text{C}=\text{O}$ 、 2150 、 1297 、 1113 cm^{-1} は $\text{CHCl}=\text{C}=\text{O}$ に同定した。

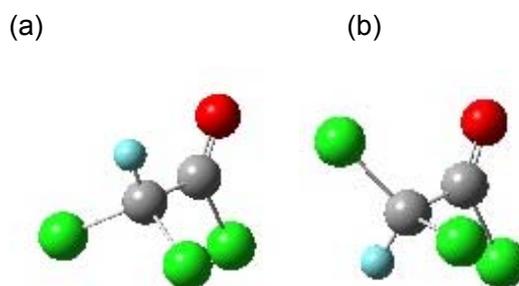


図 1 (a) *trans*-, (b) *gauche*- CHCl_2COCl

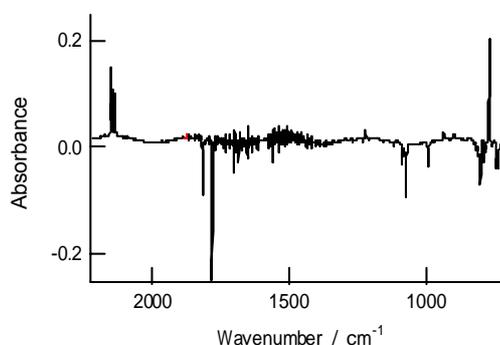


図 2 低圧水銀灯 ($\lambda > 253.7 \text{ nm}$) 1 時間照射後の赤外吸収差スペクトル

図 3 に生成物の吸光度の時間変化を示す。CCl₂=C=O は増加、減少を示した。CHCl₂、COCl も反応速度は異なるが同様の变化であった。CHCl=C=O、CO、CHCl₃ は増加した。CO、CHCl₃ の変化には誘導期が見られた。CCl₂=C=O と CHCl=C=O で変化が異なるのは 253.7 nm における光分解性に違いがあるものと考えられる。一次反応として反応速度定数を求めると減少速度の *trans* 体/*gauche* 体比は約 1.3 であった。CCl₂=C=O、CHCl=C=O の生成速度はそれぞれ *gauche* 体、*trans* 体の減少速度に対応し、振動数計算より赤外強度がほぼ同程度であることから *gauche* 体からのケテン生成は *trans* 体と比較し約 10 倍多いことがわかった。CHCl₃、CO の生成には CCl₃COCl の光分解過程の類推から、項間交差後三重項状態で CHCl₂ と COCl へ光分解し、マトリックス cage 内反応で Cl 引き抜きにより生成する過程が含まれると考えられる。

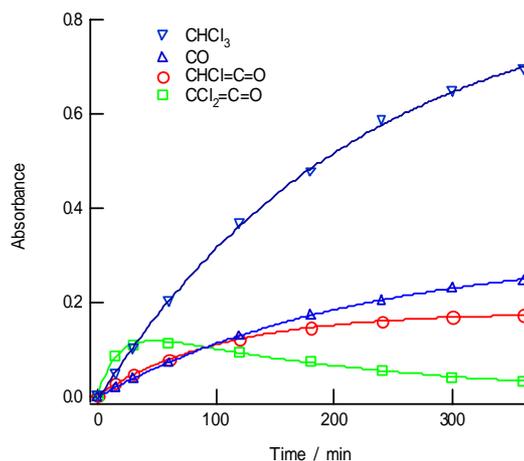


図 3 生成物の吸光度の時間変化

TD-B3LYP/aug-cc-pVTZ レベルで励起状態のエネルギーを計算した。*trans* 体と *gauche* 体から S₁ への遷移エネルギーは 4.71、4.77 eV、振動子強度は 0.0029、0.0021 と計算された。S₁、T₁ の電子状態は n_oπ*、T₂ は n_cπ* であった。図 4 に B3LYP/aug-cc-pVTZ レベルで得られた *trans*-CHCl₂COCl の基底状態を基準にした三重項状態と生成物のエネルギーを示す。

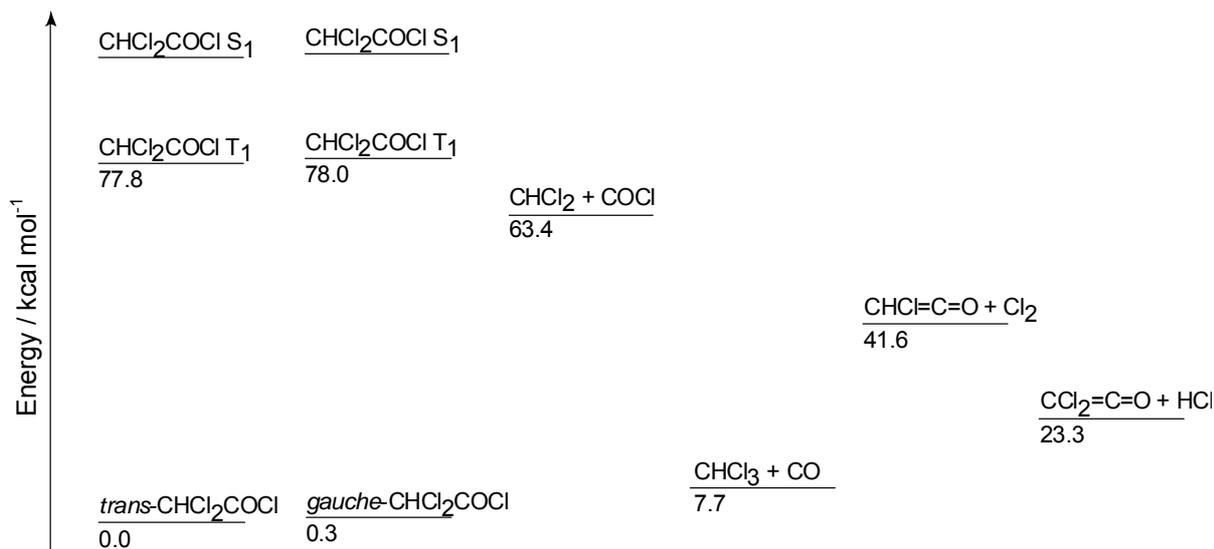


図 4 エネルギー図

[1] B. Rowland, W.P. Hess, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 8049.

[2] 田中申明、為実 匠、錦織広昌、藤井恒男 2005 年光化学討論会予稿集 1p013.