

気相におけるクロロアセトンの光反応

(信大工) 山岸 聡、錦織広昌、田中伸明、藤井恒男

【序】

気相でのクロロアセトン $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ は、UV 光照射によって C-C および C-Cl の解離を起す^{1,2}。その光解離により生成するラジカルフラグメントの、複雑な反応によって様々な生成物を形成する。本研究では特に反応の初期段階に注目し、反応速度論的にクロロアセトンの分解機構を推定した。また、類似分子のアセトン CH_3COCH_3 が UV 光照射による最低励起一重項状態 S_1 への励起に続く項間交差により、最低励起三重項状態 T_1 から C-C を解離する経路が優勢であることはよく知られている。このことから類推して、クロロアセトンの T_1 について分子軌道計算により、C-C および C-Cl の結合距離を反応座標としたポテンシャルエネルギー曲線を計算し、反応機構の検討を行った。

【実験・計算方法】

クロロアセトンのサンプルは freeze-pump-thaw-cycle により脱気した。真空下のガスセルにクロロアセトンを蒸気でサンプリングし、カットオフフィルター(UV-29、UV-31)で分光したキセノンランプ光(150 W)を照射し、FT-IR で親分子および生成物の経時変化を測定した。また GC/MS を用いて FT-IR では検出の難しい生成物を調べた。

計算は、Gaussian03W を用いて UB3LYP/6-31+G(d)レベルで、C-Cl および C-C 距離を反応座標とし、その他のパラメータを構造最適化したポテンシャルエネルギー曲線を計算した。遷移状態のエネルギーなど詳細な議論のときには UB3LYP/6-311++G(d,p) で構造最適化した。

【結果と考察】

気相のクロロアセトンの UV 吸収スペクトルは 292 nm にピークをもつ、ブロードな吸収を約 240 ~ 340 nm に示す。UV-29、UV-31 はそれぞれ約 270 nm、290 nm 以下の波長の光をカットする。従ってこの実験においてクロロアセトンは S_1 にのみ励起される。UV-29 または UV-31 によって分光した光照射により、気相の生成物として塩化水素 HCl、一酸化炭素 CO、塩化アセチル CH_3COCl 、メタン CH_4 、アセトン CH_3COCH_3 それに 1,1-ジクロ

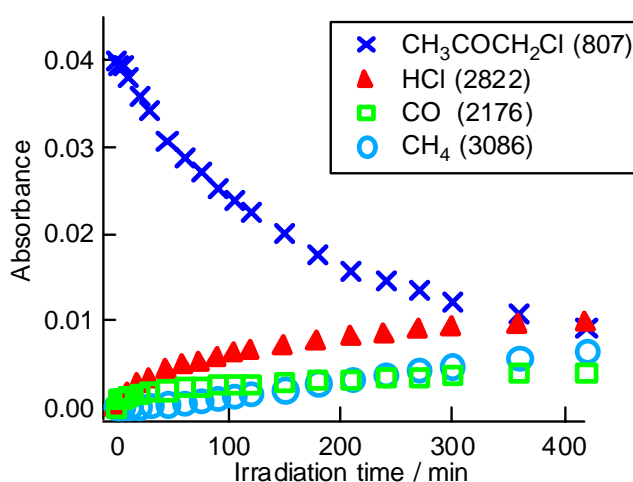


図 1. UV-29 により分光し光照射したときの親分子と、主な生成物の吸光度の経時変化。かっこ内は経時変化に用いた吸収バンドの波数(cm^{-1})を示している。

クロロアセトン $\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$ を同定した。UV-29 使用時の主な生成物の、IR スペクトルの吸光度の経時変化を図 1 に示す。光照射初期から観測できる CO の生成は、クロロアセトンの C-C の解離を示唆する。一方で C-Cl の解離も HCl や CH_3COCH_3 の生成から理解することができる。また、光照射初期の段階では見られない CH_4 は誘導期を経て 400 min 以降も生成し続ける。この CH_4 の生成は、中間体を経由する逐次一次反応のモデルに当てはまる。すなわち、 CH_4 はクロロアセトンが分解することによって生成する中間体分子を経由して生成することが考えられる。よって、 CH_4 の生成をもってクロロアセトンの C-C 結合が解離することを直接示すことはできない。けれども、 CH_3COCl が親分子の初期濃度に比べ少量ではあるが光照射初期から検出でき、これは $\text{CH}_3\text{CO-CH}_2\text{Cl}$ での解離の証拠である。また、 $\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$ の生成は、クロロアセトンが C-Cl 解離で生じた Cl ラジカルが親分子の $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基の H 原子を引き抜くことによって、HCl と CH_3COCHCl ラジカルを形成し、後者に Cl ラジカルが再結合することによって生じることが考えられる。UV-31 を用いた実験においては親分子の減少、HCl や CO の生成ともに反応速度が UV-29 の場合に比べ遅くなり、励起状態において解離の経路に違いが現れることが考えられる。

上記の実験結果からクロロアセトンは光吸収に続いて C-C および C-Cl で解離する初期過程が優勢であると推定される。分子軌道計算は C-C 解離経路に対するエネルギー障壁を、 T_1 での $\text{CH}_3\text{CO-CH}_2\text{Cl}$ での解離に対して $83.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 $\text{CH}_3\text{-COCH}_2\text{Cl}$ での解離に対して $84.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ と与えた。一方で、熱力学的には $\text{CH}_3\text{CO-CH}_2\text{Cl}$ での解離が $\text{CH}_3\text{-COCH}_2\text{Cl}$ での解離に比べより有利であることを示した(図 2)。このことから C-C 解離経路では前者が優先して解離し、 CH_2Cl と CH_3CO を形成し、 CH_3CO の光吸収により CH_3 と CO に解離することが考えられる。加えて、励起光の余剰エネルギーによって熱的に CH_3 と CO に解離することも考えられる。また、C-Cl での解離は C-C での解離に比べて、熱力学的により有利である。

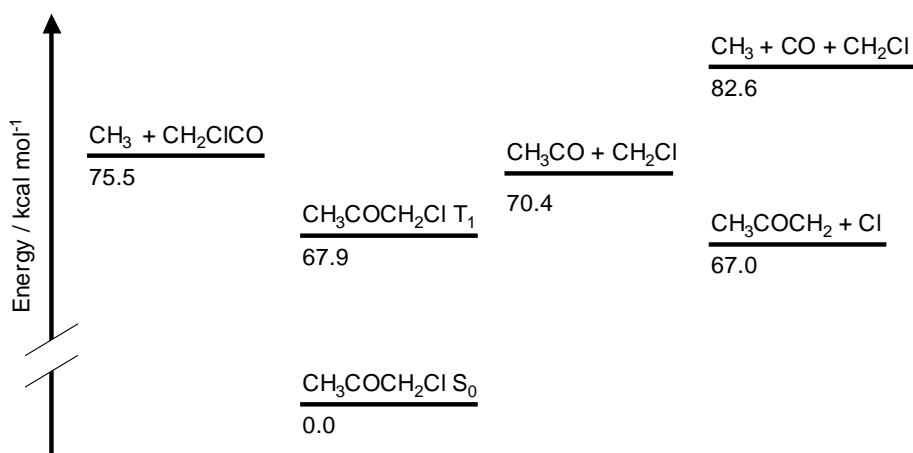


図 2. UB3LYP/6-311++G(d,p)によるクロロアセトンの分解に対するエネルギー図。

(1) A. N. Strachan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5254 (1955).

(2) G. C. G. Waschewsky *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**(12), 1581 (1994).