

1P121

低温マトリックス中における塩化クロロアセチルの光反応

(信州大学工学部) ○中田 真由子, 田中 伸明, 錦織 広昌, 藤井 恒男

研究目的

低温マトリックス中における紫外光照射により、塩化クロロアセチルがどのような反応を起こすかについて報告する。また、マトリックスの違いによる反応機構の違いについて考察する。

実験方法

CH₂ClCOCl と Ar を真空ラインにより 1 : 1000 (0.1 : 100 Torr) で採取し、このサンプルを CsI 基板上 (5.0 × 10⁻⁷ Torr, 6.5 K) に蒸着する。サンプルを低圧水銀ランプ (253.7nm) で光照射し、CH₂ClCOCl と生成物の時間変化を FT-IR で測定する。

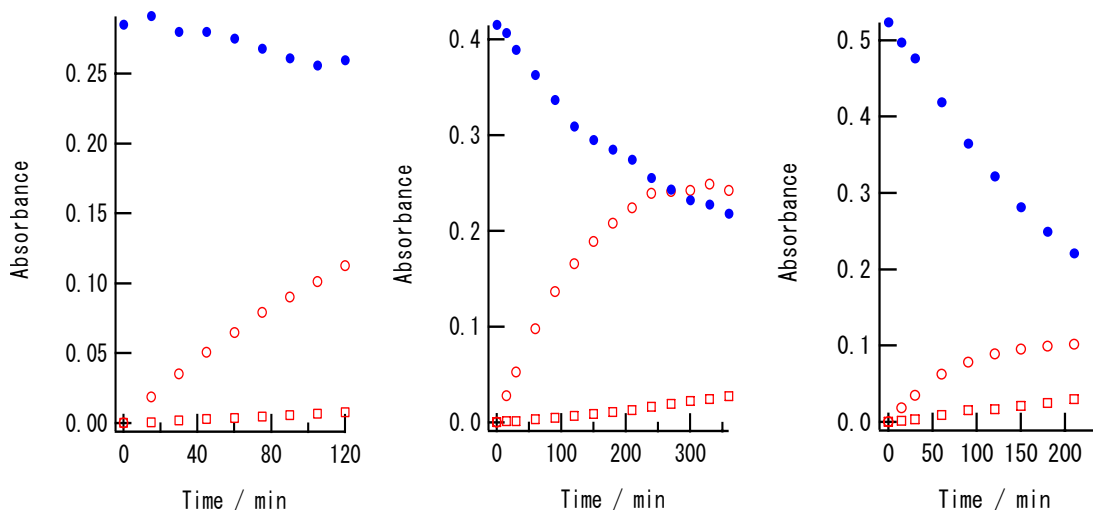
同様に、Ar を Kr、Xe に変えた場合について実験を行う。

実験結果と考察

光照射後 (Ar : 120 分間), (Kr : 360 分間), (Xe : 240 分間) の、生成物の IR スペクトルの波数とその同定を下の表にまとめた。

wavenumber / cm ⁻¹			species
Ar	Kr	Xe	
3134			CHCl=C=O
3115	3106		CHCl=C=O
2816			HCl
2809	2803	2807	HCl
	2760		HCl
2154	2149	2146	CHCl=C=O
	2145	2141.8	CHCl=C=O
2147	2140	2138	
2142			
	2135	2131	CO
1302		1293	CHCl=C=O
1268	1272	1263	CH ₂ Cl ₂
	1136		
	1108		CHCl=C=O
1060			<i>gauche</i> -CH ₂ ClCOCl
1054			<i>gauche</i> -CH ₂ ClCOCl
822			<i>gauche</i> -CH ₂ ClCOCl
749	747	746	CH ₂ Cl ₂

この表から、マトリックスの違いによりピーク波数が異なることが分かる。またピーク強度もマトリックスにより異なっている。下の図は、親分子 CH_2ClCOCl と、光照射後の生成物である $\text{CHCl}=\text{C}=\text{O}$ と CH_2Cl_2 の吸光度の経時変化である。それぞれ Ar マトリックス中のサンプルに 120 分(左図)、Kr マトリックス中で 360 分(中央図)、Xe マトリックス中で 240 分(右図)、光照射したものである。●は CH_2ClCOCl 、○は $\text{CHCl}=\text{C}=\text{O}$ 、□は CH_2Cl_2 を表す。

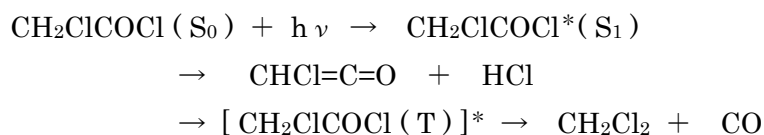


この図から、Ar では親分子の減少量が他のものに比べて小さいことが分かる。それに加えて、上の表より Ar の場合のみ *gauche*- CH_2ClCOCl のピークが見られたことから、Ar マトリックス中では一重項状態の反応が主に起こっていると考えられる。また、Xe では Ar や Kr に比べ親分子の減少が激しい。また $\text{CHCl}=\text{C}=\text{O}$ の生成量は少なく、 CH_2Cl_2 の生成割合が大きい。これは Xe で三重項状態への反応が起こっていると考えられ、Xe が Ar や Kr とは違った反応過程で分解が進んでいることを表している。Kr は、Ar と Xe の中間の反応を示していると考えられる。

Kr の経時変化の図に注目する。 $\text{CHCl}=\text{C}=\text{O}$ の吸光度は時間経過とともに、初め急上昇するが、その後上昇はとまり、300 分を過ぎたあたりから停滞している。このことから、 $\text{CHCl}=\text{C}=\text{O}$ は、この分解反応において反応中間体であると考えられる。 CH_2Cl_2 においては、初めはゆっくりと、そして少しずつ上昇割合が大きくなっていることから、 CH_2Cl_2 が他の反応物(中間体)を経由して生成していると考えられる。

まとめ

- 塩化クロロアセチル CH_2ClCOCl の光反応の可能性は、次に示す過程が考えられる。



- マトリックスを変えることで、反応過程は変化する。
- 発生した $\text{CHCl}=\text{C}=\text{O}$ は、光照射によりさらに分解される。