

## スチレンと四塩化炭素の光誘起二分子ラジカル反応の時間分解赤外解析

## - Kharash 反応との比較 -

東大院理

○延平 修一、岩田 耕一、濱口 宏夫

## 【序】

スチレンはラジカル反応を起こしやすく、工業的にはラジカル重合反応のモノマーとして広く利用されている。ラジカル反応によって進行する良く知られた有機化学反応としてはKharash反応があるが、スチレンはKharash反応の代表的な基質である。Kharash反応では、反応中に光を照射する事で収量が増加することが知られている[1]。しかし、光が触媒に作用して収量が増加するのかまたは光が基質に直接作用するのか定かではない。基質に直接作用するのであれば、光によりスチレンと $\text{CCl}_4$ が光化学反応する事になる。

これまでに我々は、種々の芳香族化合物が四塩化炭素中で光誘起による塩素引き抜き反応を起こすことを見出し、時間分解赤外分光により $\text{CCl}_3$ ラジカルが反応中間体として生成する事を明らかにした。本研究では、Kharash反応との関連をさらに調べるため、スチレンと四塩化炭素の光誘起反応を調べた。

## 【実験】

本研究に用いたナノ秒時間分解赤外分光計のブロック図を図1に示す。励起光にはQ-スイッチNd:YAGレーザー (Spectra Physics T40-X30s-532Q) の第四高調波 (266 nm, 10  $\mu\text{J}$ , 230 Hz) を用いた。赤外光検出器には光起電力型MCT半導体検出器 (Kolmer Technologies, KMPV11-1-J1 / DC 3247-1) を用いた。波数分解能は $16\text{ cm}^{-1}$ であった。試料部では、 $\text{BaF}_2$ の窓板と $100\ \mu\text{m}$ の鉛スペーサーから成るフローセルを用いた。また、測定前から測定中にわたりアルゴン雰囲気下に保った。試料中のスチレン

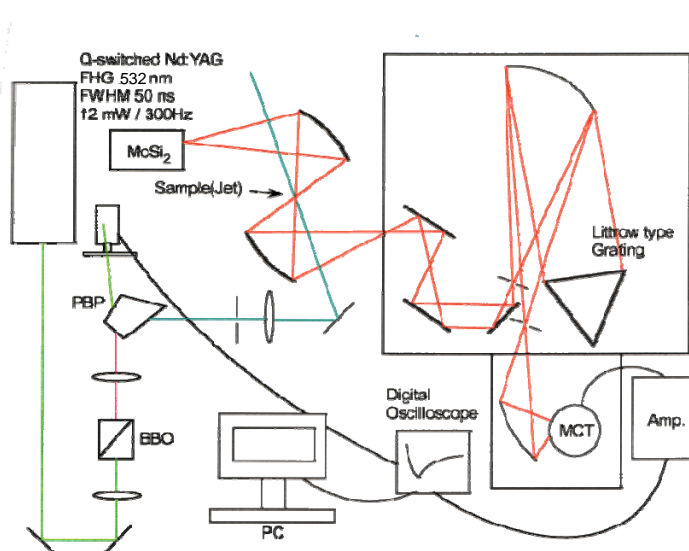


図1 ナノ秒時間分解赤外測定装置

ン濃度は $10\text{ mM}$ とした。スチレンに含まれる重合禁止剤は蒸留により取り除いた。また、四塩化炭素は和光純薬社製のHPLC用試薬をそのまま使用した。

## 【結果・考察】

溶媒を四塩化炭素とするスチレン溶液にキセノンフラッシュランプを用いて光を照射した

時のスチレンの紫外可視吸収スペクトルの変化を図2に示す。照射開始直後からスチレンによる吸収帯のピークの減少が見られ、スチレンと四塩化炭素が光によって化学反応を起こしてスチレンが減少することが明らかとなった。

次に、スチレン 10 mM CCl<sub>4</sub>溶液を光励起して時間分解赤外差スペクトルを測定した。結果を図3に示す。光励起直後から現れる負のピーク（退色）は励起及び化学反応により消滅した基底状態のスチレン及び四塩化炭素に由来するものである。スチレン、四塩化炭素の退色と同時に、896 cm<sup>-1</sup>付近に鋭いピークが立ち上がった。この吸収は四塩化炭素から塩素原子が除かれたCCl<sub>3</sub>ラジカルに帰属できる[2]。スチレンと四塩化炭素の二分子反応の反応中間体としてCCl<sub>3</sub>ラジカルの存在を確認した。

CCl<sub>3</sub>ラジカルは、896 cm<sup>-1</sup>よりも高波数に吸収帯を有しないことから、光照射によって現れるこれ以外の吸収帯はスチレンと塩素原子が結びついたスチレンラジカルによるものと考えられる。

特異値分解解析を行ったところ2つの時間成分が現れ、それを基に再構成したスペクトルが図3の160 ~ 180 μsとほぼ一致した。以上の結果より、この反応プロセスには、反応中間体としてCCl<sub>3</sub>ラジカル及びCCl<sub>3</sub>ラジカルと同じ寿命をもつスチレンラジカルが関与すると考えられる。今後、スチレンラジカル及び生成物の構造の同定をめざす。また、異なる時間領域で反応を追跡することにより反応過程についてより詳細な知見が得られると期待できる。

【参考】

[1] L. Quebatte, M. Haas, E. Solari, R. Scopelliti Q. T. Nguyen and K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 1084-1108.  
 [2] K. Iwata and H. Hamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, 70, 2677-2683.

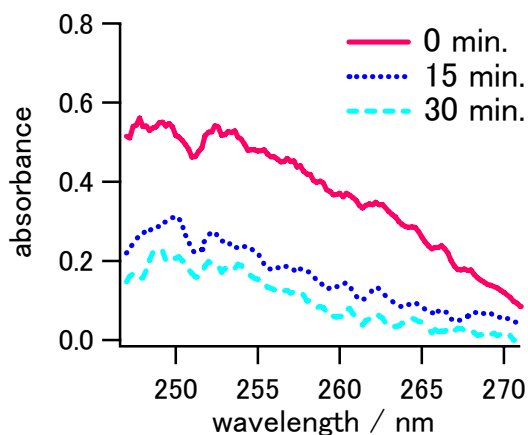


図2 光照射時のスチレンの吸収スペクトル

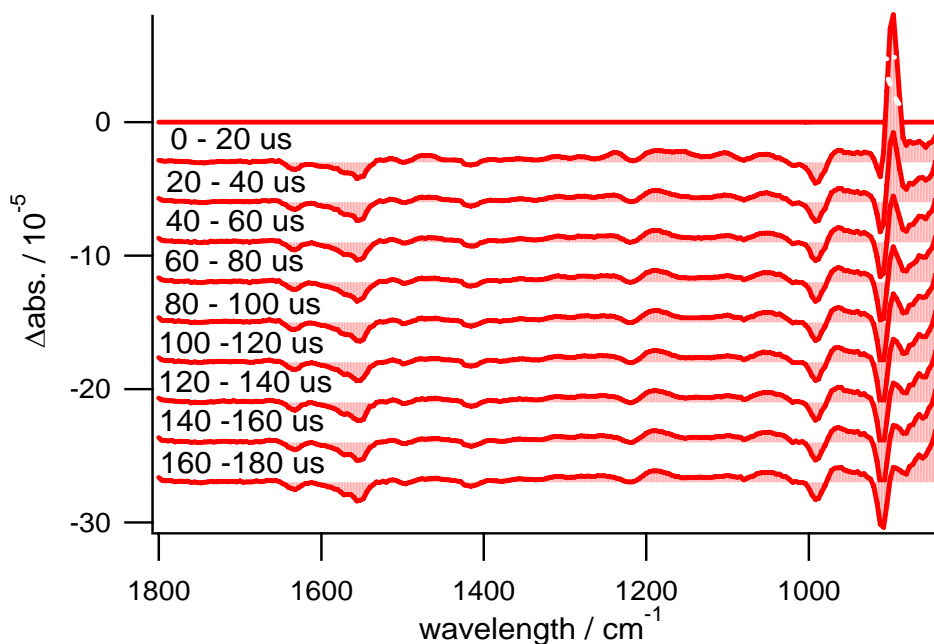


図3 四塩化炭素溶液中でスチレンを光励起した時の時間分解赤外差スペクトル