

氏 名	いの 猪 又 侯 さとし 敏
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	論 理 博 第 1413 号
学位授与の日付	平 成 15 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Spectroscopic Measurement of Halogenated Vinyloxy Radicals and Mechanism for the Reactions of Haloethylenes with Atomic Oxygen (ハロゲン化ビノキシラジカルの分光測定とハロゲン化エチレンと酸素原子の反応機構)
論文調査委員	(主 査) 教 授 鷲 田 伸 明 教 授 梶 本 興 亜 助 教 授 大 島 康 裕

論 文 内 容 の 要 旨

【序】オレフィン（アルケン）と酸素原子の反応の特徴は、酸素原子がオレフィンの二重結合に付加してできる3重項状態のピラジカルを経由して、様々な生成物を生成する点にある。最も基本的なエチレンと酸素原子の反応の場合、3重項状態ピラジカルである $^3(\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}\cdot)$ を生成した後、主として(1a), (1b)に示す生成物チャンネルへ反応が進行する。



交差型分子線を用いた実験から、反応経路(1a)は、3重項状態のピラジカルから水素原子が直接解離する事でビノキシラジカル(CH_2CHO)が生成する過程であると考えられている(今後、O原子付加体から原子を直接放出する過程を直接機構と呼ぶ)。一方、反応経路(1b)は、O原子が付加して生成した3重項状態ピラジカルから1重項状態への項間交差が起こり、更に水素原子の移動(アセトアルデヒドの生成)を経由した後、単分子的なC-C結合の解離が起こる(今後、H原子の移動を伴う過程を間接機構と呼ぶ)事で説明されている。しかしながら、(1a)のチャンネルに対する間接機構の寄与など、反応(1)の機構に関しても十分に理解されているとは言えない。また他の炭化水素アルケンやハロゲン化アルケンと酸素原子の反応機構に関する研究もほとんど行われていない。本研究ではアルケンと酸素原子の反応を理解するために、ハロゲン化エチレンと酸素原子の反応におけるハロゲン化ビノキシラジカルの生成について調べた。生成が予想されるハロゲン化ビノキシラジカルの検出に関してはこれまで報告例が全くない。一方 CH_2CHO は分光学的手法(吸収・発光法)で検出されている。そこでレーザー誘起蛍光(LIF)法を用いてハロゲン化ビノキシラジカルの検出とその同定を行った。LIF法によるラジカルの検出はその分光データを基に異性体の区別(CH_2CXO , CXHCHO , cis-およびtrans- CXHCYO)を可能とする点が特徴である。更に、どのタイプのハロゲン化ビノキシラジカルが生成しているかを調べることで、(1)O原子は $\text{X}_2\text{C}=\text{CY}_2$ のどちら側のC原子に付加するのか、(2)ハロゲン化ビノキシラジカルは直接機構で生成しているのか、あるいは間接機構で生成しているのか、という反応機構の考察が可能になる。

【ハロゲン化ビノキシラジカルの分光学的特徴】本研究では $30,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の波数領域において、重水素置換体および構造異性体も含め9種類のハロゲン化ビノキシラジカルの $\tilde{\text{B}}-\tilde{\text{X}}$ 遷移($\pi-\pi^*$ 遷移)に帰属されるレーザー誘起蛍光を見出した。いくつかのバンドで発光スペクトルを測定して、振電準位の帰属を行い、基底状態・励起状態でのいくつかの基準振動を決定した。以下に個々のラジカルの特徴をまとめる。

- (1) CH_2CFO ラジカル : $\text{O} + \text{CH}_2=\text{CFX}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) 反応系で測定されたLIFスペクトルは1位(O原子と結合していない側のC原子)にF原子が置換した CH_2CFO ラジカルであると同定した。 CH_2CFO ラジカルの0-0バンドは 29874 cm^{-1} に見られ、 CH_2CHO と比較すると約 1000 cm^{-1} blueシフトしている。C-O伸縮振動の基準振動数は 1724 cm^{-1} で、 CH_2CHO (1540 cm^{-1})と比較するとかなり大きくなっている。このことから CH_2CFO はかなりカルボニル構造が強まっていることがわかった。
- (2) CHClCHO ラジカル : フッ化エチレンの反応とは逆に、 $\text{O} +$ 塩素置換エチレンの反応系で観測されたLIFスペクトル

は2位(O原子が付いていないC原子側)にCl原子が置換したCHClCHOラジカルと同定した。LIF励起スペクトルのバンド構造が2つのタイプに分類できる事やそれぞれのタイプのバンドで測定した蛍光分散スペクトルから得られる基底状態の振動数が異なる事から、構造異性体である *cis*-および *trans*-CHClCHO ラジカルのいずれもの LIF が検出された事がわかった。0-0 バンドの位置はそれぞれ 28412 cm^{-1} (*cis* 体), 29040 cm^{-1} (*trans* 体) で CH_2CHO とほとんど変わらなかった。さらに、C-O 伸縮振動の基準振動数はそれぞれ 1567 cm^{-1} (*cis* 体), 1581 cm^{-1} (*trans* 体) で、 CH_2CHO とほとんど変わらなかった。C-C-O 骨格は CH_2CHO とほぼ同じであることがわかった。

- (3) CHXCFO (X=F, Cl) ラジカル: CHFCFO に関しては *cis* 体, *trans* 体の LIF が検出できた(それぞれの 0-0 バンドの位置は 31644 cm^{-1} , 31270 cm^{-1})。一方, CHClCFO に関しては *cis* 体の LIF (0-0 バンドの位置は 30715 cm^{-1}) のみが検出された。0-0 バンドの位置は CH_2CFO に比べ、さらにハロゲン基が2位に付くことによって blue シフトした。これらのラジカルの C-O 伸縮振動の基準振動数は $1740\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$ で CH_2CFO に近いことから、ハロゲン化ビノキシラジカルの C-O 伸縮振動の基準振動数は1位の置換に大きく影響されることがわかった。

【ハロゲン化エチレンと酸素原子の反応機構】LIF 法によって検出されたハロゲン化ビノキシラジカルの生成機構の考察を通して明らかとなったハロゲン化エチレンと酸素原子の反応の特徴は以下の通りである。

- (1) 酸素原子とフロロエチレンの反応: フッ化ビノキシラジカルの生成は O 原子がフロロエチレンの F 原子置換基が多く付いた C 原子のほうに付加して起こる。
- (2) 酸素原子とクロロエチレンの反応: O 原子のクロロエチレンへの付加は、Cl 原子置換基が付いていない C 原子のほうに起こりやすく、塩化ビノキシラジカルは直接機構・間接機構の両方で生成している。特に $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ の場合、CHClCHO の生成は間接機構を考えなければならない。
- (3) 酸素原子とクロロフロロエチレンの反応: O 原子のクロロフロロエチレンへの付加は、Cl 原子置換基が付いた C 原子よりも F 原子置換基が付いた C 原子のほうに起こりやすい。このことは、(1), (2)の結果と矛盾しない。

O 原子の C=C への付加をコントロールする要因として、(a)エチレンの HOMO の電荷密度の大きいほうへ付加が偏る (Cvetanovi_ の説) こと、(b)立体障害がある場合、置換基が付いている C 原子側に付加しにくいことが考えられている。クロロエチレンの場合は、(a), (b)の理由で Cl 基が付いていない C 原子に付加していると考えられるが、フロロエチレンの場合を説明できない。フロロエチレンの場合は他の理由(ビラジカルがハロゲン基が付いている C 原子に O 原子が付いたほうが安定、あるいは逆の場合ビラジカルの C-C 結合エネルギーが弱くなる)で、F 基が多く付いた C 原子に O 原子が付加したほうからのフッ化ビノキシラジカル生成が見られたのだと考えられる。また、間接機構によるビノキシ型ラジカル生成が見つかった。

論文審査の結果の要旨

本論文はレーザー誘起蛍光 (LIF) 法を用いて、ハロゲン置換エチレンと酸素原子との反応で生成するビノキシ型ラジカル (CX_2CYO) の検出とその発光種の同定、ラジカルの分光データ (電子遷移エネルギー T_0 , 基準振動数 ν) の決定、を行なったものである。更に、検出されたビノキシ型ラジカルの生成機構を通して、ハロゲン化エチレンと酸素原子の反応機構の考察も行なっている。

第一部では、 $\text{O}+\text{CH}_2=\text{CFX}$ (X=H, F, Cl) 反応で生成するビノキシ型ラジカルの LIF スペクトルの測定を行い、発光種を F 原子が1位(O原子と結合しているC原子)に置換した CH_2CFO と同定している。更にラジカルの D 置換体のスペクトルも測定しており、発光種の同定ならびに基準振動モードの同定を確実にしている。 CH_2CFO ラジカルの分光定数の特徴として、 CH_2CHO ラジカルと比較して、 T_0 が約 $1,000\text{ cm}^{-1}$ 高波数シフトしている事、C-O 伸縮振動の振動数、 ν (C=O) が約 200 cm^{-1} 大きくなっており F 置換が C=O 構造の増加をもたらしている事、を明らかにしている。更に CH_2CFO , CD_2CFO のいずれのラジカルについてもその基底状態および励起状態の基準振動として、C=O 伸縮振動を含め各々7つの面内振動の振動数を決定している。

第二部では、酸素原子と Cl 原子置換エチレンとの反応によって生成するビノキシ型ラジカルの LIF スペクトルを報告している。化学反応的考察から、LIF スペクトルは F 置換の場合とは異なり、2位に Cl 原子が置換した CHClCHO ラジカ

ルであると結論している。更に、LIF 励起スペクトルのバンド構造が2つのタイプに分類できる事、それぞれのタイプのバンドで測定した蛍光分散スペクトルから得られる基底状態の振動数が異なる事から、2種類の構造異性体である cis-および trans-CHClCHO の生成を確認し、cis-と trans-体の同定を行なっている。更に D 置換体に関しても LIF スペクトルの測定とその解析を行っている。LIF スペクトルの解析から、cis-および trans-CHClCHO ラジカルは T_0 および ν (C=O) はいずれも CH_2CHO ラジカルと大きな差が無い事を見出している。

第三部では、F/Cl 原子が2個置換したビノキシ型ラジカルとして、cis-および trans-CHFClFO ラジカルおよび cis-CHClCFO ラジカルは LIF スペクトルの同定とそのスペクトル解析を行なっている。その結果、検出された3種類のビノキシ型ラジカルは CH_2CFO ラジカルと比較して、2位へのハロゲン置換が遷移エネルギーを大きくする傾向がある一方で、 ν (C=O) は置換にあまり影響されない事を見出している。

第四部では、本研究で LIF 検出されたビノキシ型ラジカルをもとに、O+ハロゲン化エチレン反応に関する考察を加えている。そこでは、F 原子置換されたエチレンの場合、O 原子の F 原子が結合している側の C 原子への付加→直接解離でビノキシ型ラジカルが生成するとして説明が可能である事を見出している。一方、Cl 原子置換されたエチレンの場合、ビノキシ型ラジカル生成として O 原子が Cl 原子と結合していない側の C 原子に付加した後、直接解離ならびに H 原子の移動→単分子分解の2つの経路が可能である事を指摘している。

以上の様に本論文では、D 置換体も含め9種類のハロゲン化ビノキシラジカルを LIF 法によって初めて検出し、その分光定数を決定している。

更に、ビノキシラジカルの生成を通してハロゲン化エチレンと酸素原子との反応機構に対する考察を加えることで、O+Olefin 反応と言う基本的な反応の反応機構に関する新たな知見を得ており、ラジカル分光学ならびに化学反応論に大きな貢献をしたと評価される。よって本申請論文は理学（博士）の学位論文として十分な価値があるものと認める。

なお、本論文に記載されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野についての口頭試問および外国語（英語）に関する筆記試験の結果、化学専攻で合格と判定した。