

氏 名	岩 本 宗 いわもと むね
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 648 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Photolyses of Chlorinated Ethanes in Gas Phase

(気相における塩素化エタン類の光分解反応に関する研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 西 島 安 則	教 授 東 村 敏 延	教 授 今 西 幸 男
--------	----------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、気相での塩素化エタン類の光分解反応を系統的に研究し、その初期反応機構と分子構造との関係を考察したもので、8章よりなっている。

第1章は序論で塩素化パラフィン炭化水素の光化学反応についての研究の現状を概説し、本研究の位置づけとその目的とが述べられている。

第2章では、本研究で用いた測定系と実験方法について述べ、特にこの種の気相光化学反応の解析に再現性の良い結果を得るために考察した実験の手順について詳しく記している。

第3章は、1, 1-ジクロロエタン [CH_3CHCl_2] の光分解反応についての研究結果について述べたもので、気相 (1~20 torr) で波長 185 nm および 220 nm の紫外線を照射した場合の生成物の分析結果を解析している。ラジカル捕捉剤としてのヨウ素分子および励起中間体の振動励起失活剤としてのヘリウム等の添加効果をしらべ、初期過程として、Cl の原子脱離によるラジカル形成と、振動励起中間体を経る HCl の分子脱離による塩化ビニル分子の生成が主過程であり、このほか、アセチレンおよび塩化ビニリデンの生成過程を加えた4つの過程のあることを明らかにした。なお、長波長側の励起では、分子脱離機構がより重要な寄与を示すことを示した。

第4章では、1, 1, 1-トリクロロエタン [CH_3CCl_3] の光分解反応について述べている。この場合も、Cl の原子脱離と HCl の分子脱離の両反応機構が初期過程の主たるものであることを示している。 CH_3CHCl_2 の結果と合わせて解析し、この HCl の分子脱離反応は、それぞれ別々の炭素原子に結合している H と Cl について起ることを結論している。また、系中の Cl による水素引き抜き反応は、 CH_3CCl_3 の場合は著しく抑制されていることを示した。

第5章では、これらの塩素化エタン類の励起状態と反応特性について検討するため、若干の分子軌道法による計算の結果を示し考察を加えている。

第6章では、1, 2-ジクロロエタン [$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$] の光分解反応について述べている。この場合、短波

長励起では、両方の Cl の連続的原子脱離によるエチレンの生成が主たる初期過程であり、それと共に、HCl の分子脱離による塩化ビニルの生成が観察された。しかし、長波長励起では、この後者の分子脱離反応がより重要な初期過程となることを示している。

第7章では、1, 1, 2-トリクロロエタン [$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$] および 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン [$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$] についてしらべた光分解反応の結果を述べている。これらの分子は $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ と同様の初期反応過程を示すが、分子脱離機構によると考えられる HCl 脱離反応は置換塩素数の増加につれて著しく抑制される。この章では、これまでに述べた5種類の塩素化エタン類の構造と初期過程の特徴との関係について総合的な考察を加えている。

第8章では、ラジカル捕捉剤の存在しない系でのこれら塩素化エタン類の光反応生成物について、これまでに得られた初期過程に関する知見を基に解析している。

なお、本論文の末尾に総括が記されている。

論文審査の結果の要旨

ハロゲン化合物の光化学反応は光化学の分野での古典的な研究課題の一つであるが、特に塩素化物の直接光分解反応においては、その初期過程での反応生成物の高反応性のため複雑な二次過程を経て多様な反応生成物を形成する場合が多く、それらの初期過程の反応機構について明確な知見が得られていない場合が多い。

本論文は、5種類の塩素化エタン類 [CH_3CHCl_2 , CH_3CCl_3 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$, $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$] について、気相での紫外線照射（波長：185 nm および 220 nm）による光分解反応を系統的にしらべ、これらの光反応の初期過程を明らかにすると共に、分子構造と反応機構の関係について考察したもので、得られた主な成果は次の通りである。

1) これらの塩素化エタン類の光分解反応の初期過程は、一般に、C-Cl 結合の直接解離による Cl の原子脱離と、高い振動励起エネルギーを保有する中間体を経る HCl の分子脱離の両機構に大別して解析できることを示した。

2) 1, 1-ジクロロエタン [CH_3CHCl_2] の光分解反応では、Cl の原子脱離によるラジカル反応生成物と、HCl の分子脱離による塩化ビニルが主たる反応生成物である。1, 1, 1-トリクロロエタン [CH_3CCl_3] も CH_3CHCl_2 と同様の初期過程によって光分解するが、Cl による水素引き抜き反応は著しく抑制されているので、ラジカル反応生成物は比較的単純でかつ微量である。

3) 1, 2-ジクロロエタン [$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$] は、前項の化合物と異り、光分解反応の主たる初期過程は両 Cl の連続的原子脱離によるエチレンの生成と、HCl 分子脱離による塩化ビニルの生成である。1, 1, 2-トリクロロエタン [$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$] および、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン [$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$] の光分解初期過程も $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ の場合と同様であるが、分子脱離機構の寄与は置換塩素数の増加に従って低下する。

4) これらの塩素化エタン類の光分解反応における初期過程の中での分子脱離機構の寄与は、長波長側励起の場合により顕著になる。

5) この分子脱離反応は、10 ns 程度の励起寿命をもつ中間体を経て進行するが、この励起中間体は反応系中での分子衝突によって失活する。

これを要するに、この論文は塩素化エタン類の気相での光分解反応の初期過程を系統的に解析し、それが原子脱離によるラジカル反応と分子脱離の両機構によって進行することを明らかにし、これら初期過程における分子構造と励起エネルギーの関係について実験的な解明を進めたもので、分子脱離機構における励起中間体については振動励起エネルギーの寄与の重要性を実験的に検証するに止まり、その特性を明確にするには至らなかったものの、塩素化パラフィン炭化水素の光化学反応の解明に重要な指針を与えたもので、学術上、実際に貢献するところが大きい。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。