

5. 光の吸収で始まる光化学反応

単結合を切る紫外線

2つの原子が接近するときには、原子に属する電子の軌道が互いに相互作用をして、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の2つの状態が生じます。相互作用により生じる不安定な軌道は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な励起状態ですが、電子を含まないために2つの原子の間にはエネルギー的な不安定化は起こりません。軌道の相互作用と同時に、原子に属する電子はエネルギー的に安定な軌道に移動するために、エネルギーの安定な基底状態になり原子は互いに結合します。これらの結合が結ばれるときに生ずる安定化のエネルギーを結合エネルギーと呼んでいますが、この結合エネルギーの2倍に相当するエネルギーを外部から吸収するとき、共有結合を形成している電子の1個が不安定な軌道に移り励起状態になります。式2-8からも分かるように基底状態の1個の電子を励起させるために要するエネルギーは紫外線あるいは可視光線に相当しますので、種々の結合の平均的な結合エネルギーとその吸収波長が表4-1に掲げてあります。結合を持つ分子は光エネルギーを吸収して励起状態に変化しますが、励起状態は不安定で大部分の分子は吸収した光と同じ波長の光を放出して元の基底状態に戻ります。

しかし、励起状態は原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定で、励起した軌道の電子には互いに反発力が働きますから、分子のうちで少数の分子は不安定な状態から結合を切って原子の状態に戻ります。このようにして結合が切断された時に残る切り屑は原子の状態ですから近くにある原子や結合と相互作用をして、異なる結合を作ります。結果として光エネルギーを吸収して分子は構造変化をしたり、異なる分子に変化しますので、このような変化を光化学反応と呼んでいます。例えば、メタンやエタンなどの炭化水素と塩素を気体の状態で混合し330nmの波長の紫外線を照射しますと、図5-1に示すように、塩素の共有結合が切断されてラジカルと呼ばれる2個の反応性の高い原子状の塩素を生成する開始反応が始まります。ここで生じた塩素ラジカルは近くに存在するメタンやエタンなどの炭化水素の分子と即座に反応してアルキルラジカルと塩化水素になり、さらにアル

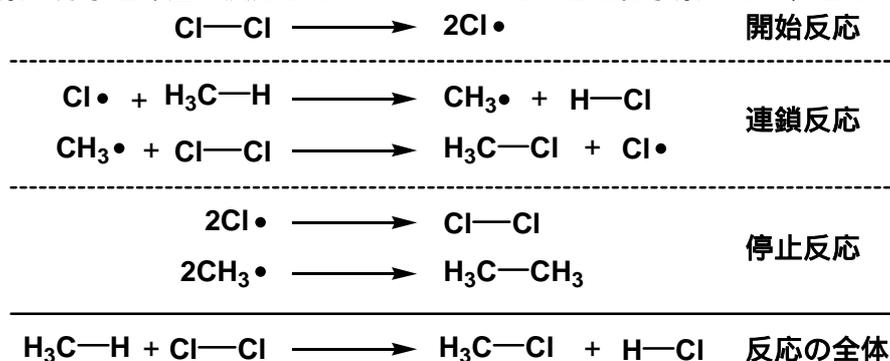


図5-1 ハロメタンの生成反応

キルラジカルが塩素分子と反応して塩素ラジカルとハロメタンあるいはハロエタンになる連鎖反応が進行します。この反応系はラジカル同士が衝突して反応する停止反応が起こるまで継続しますから、触媒的な開始反応により反応系全体ではハロメタンあるいはハロエタンと塩化水素を生成します。

このように合成されたハロメタンには塩素の数により塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素の4種類があり、ハロエタンには塩素の数およびその結合位置により9種類、2重結合を含むハロエチレンには塩化ビニルなど5種類があります。これらの塩素原子を含むハロメタンあるいはハロエタンに五フッ化アンチモンなどの触媒存在下でフッ化水素を作用させると、図5-2のように塩素原子がフッ素原子に置き換わるフッ素化反応が進行し、フロンと呼ばれる含フッ素ハロメタンあるいは含フッ素ハロエタンが生成します。

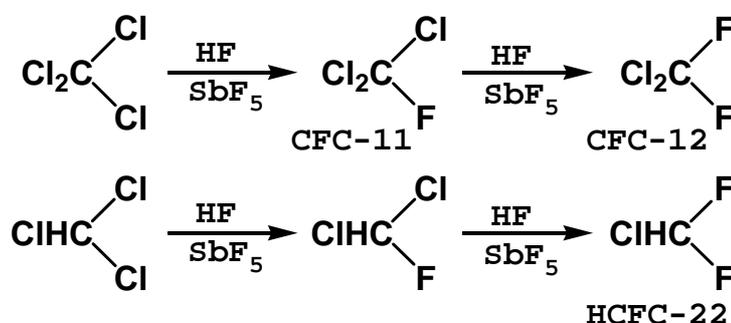


図5-2 フロンの生成反応

炭素 - フッ素結合は炭素 - 水素結合よりも大きな 110kcal/mol の結合エネルギーを持っており、炭素 - 塩素結合もかなり大きな 77kcal/mol の結合エネルギーを持っています。そのためハロメタンやハロエタンを構成する結合は簡単には開裂せず化学的に不活性で熱的にも安定な性質を示します。そのため、これらの有機ハロゲン化物は何れも比較的難燃性で、分子中のハロゲン原子の数が多くなるほど引火性はなくなります。特に四塩化炭素は古くは消火剤として用いられたこともありますが、消火後に残る四塩化炭素の蒸気が毒性を示すために近年では用いられなくなってしまいました。その上、ハロメタンもハロエタンも融点は極めて低く、沸点もあまり高くありませんから、液化し易い気体あるいは気化し易い液体の状態では地球上では存在しています。これらの性質により、冷蔵庫や冷房装置の冷媒として広く用いられるようになってきました。また、これらのハロメタンとハロエタンは水にあまり溶けない油性の物質を溶かす溶媒として衣料品のドライクリーニングや電子部品の洗浄などに極めて適しています。ハロメタンやハロエタンはこのように極めて優れた性質を示すために、大量に生産され、これに伴い単体塩素も大量に消費されるようになりました。

紫外線の光が密接に関係するオゾン

地球のはるか上空では可視光線をはじめ紫外線などあらゆる波長の光が太陽から降り注いでいますが、これらの太陽からの光の中で波長の短い紫外線を大気の約 1/5 を占める酸素分子が吸収すると図 5 - 3 に示すような反応が進行して、酸素の共有結合が切断されて 2 個の反応性の高い原子状の酸素ラジカルを生成します。ここで生じた酸素ラジカルは近くに存在する酸素分子と即座に反応してオゾンを生成します。また、酸素ラジカルはわずかに生成したオゾンとも反応して 2 分子の酸素分子に戻ります。このように一度光エネルギーを吸収した酸素分子は酸素ラジカルに分解しますが、極めて反応性が高いために複雑な反応が進行します。このようにして地球のはるか上空で酸素から生成し続けるオゾンは、長い年月の間に地球を包むようにオゾンを多く含む層を形成し、酸素分子を分解するような波長の短い紫外線は太陽から地表付近まではあまり到達しなくなりました。

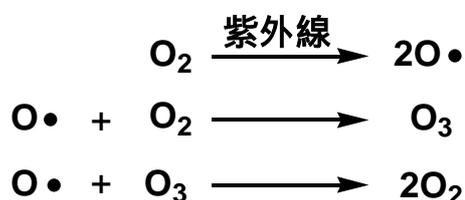


図 5 - 3 紫外線によりオゾンの生成する機構

このようにして生成するオゾンは分子式 O_3 、結合距離は 0.128nm、結合角は 127° を持つ酸素同素体であり、地上の大気中に約 0.05ppm 含まれ、空気（酸素）あるいは水の電気分解により製造することができます。オゾンは青色で特異臭を持つ有毒な気体で、 -111 で青色の液体に、 -193 で固体になります。オゾンは強い酸化性を示すために目に沁みたり咳や喉痛の原因になり、高濃度では不安定で爆発的に酸素に分解します。

自動車エンジン内などの高温の条件で窒素と酸素が反応し、一酸化窒素が排気ガス中に少量含まれます。この一酸化窒素は酸素により酸化されて二酸化窒素を生成します。ここで 2 次的に生成した二酸化窒素は 400nm 領域の光を吸収し分解して、一酸化窒素の再生とともに酸素ラジカルを発生します。さらに、この酸素ラジカルは周囲に存在する酸素分子と結合してオゾンが生成します。この一連の反応では図 5 - 4 に示すように、排気ガス中

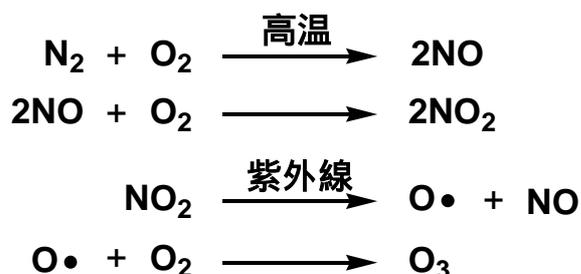
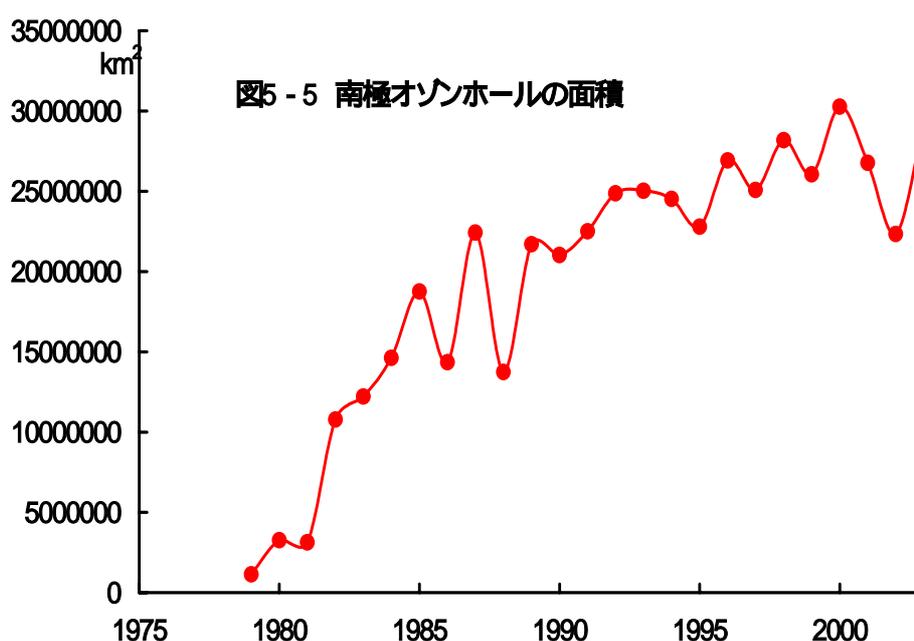


図 5 - 4 光化学スモッグの発生機構

に一度発生した一酸化窒素が波長の長い紫外線あるいは紫色の可視光線の中で酸素からオゾンへの変化を触媒します。太陽光の強い夏の日盛りには、地表付近でもこのように生成するオゾンが目に沁みたり咳や喉痛の原因になりますから光化学オキシダントの主成分と考えられています。

共有結合は生物などを構成するほとんど全ての物質で原子同士を結び付ける働きをしていますが、特に生物体を構成する原子は単結合で結び付けられています。第4章で見てきたように単結合は結合エネルギーが大きいため可視光線をあまり吸収しませんが、生物体が紫外線の光に晒されればその生物体を構成する結合が光エネルギーを吸収して一部で結合が切断されますから、当然生物体の組織は損傷を受けることになります。そのため、高いエネルギーを持つ紫外線の光は、オゾンの生成だけでなく生物にとっても有害な作用をします。人類は多少の紫外線に対しては、日焼けすることにより皮膚の中にメラニンという黒い色素を作り防御の体制を作りますが、太陽からの強い紫外線を直接浴びていると、ほとんど全ての生物は絶滅すると思われる。幸い、地球を包むオゾン層が紫外線を吸収して、地表を太陽の強い紫外線から遮蔽する働きをしています。

1970年代に南極上空でこのオゾンの多く含む層に穴の開いていることが発見されました。そのオゾン層の薄くなったところをオゾンホールと呼んでいます。図5-5に示すようにこのオゾンホールが年々成長し、地球の表面の約5%にまで大きくなってしまいました。このままの勢いで拡大成長してゆきますと、地球を包んでいるオゾン層がなくなり、太陽からの強い紫外線が地表に届いてしまうのではないかと危惧されました。多くの地球科学者がその原因について考えましたが、その中でオゾンホールの破壊は人類の使い捨てたハロメタンやハロエタンが引き起こしているという説が多くの研究者の支持を得ま



した。大気中に含まれる種々の気体の極大吸収を表 5 - 1 に掲げましたが、四塩化炭素や種々のフロンガスは非常に波長の短い紫外線領域の光を吸収します。大気中に拡散して上空のオゾン層に到達したハロメタンやハロエタンの炭素 - 塩素結合は太陽からの波長の短い紫外線を吸収し、開裂して塩素ラジカルを生成します。生成したこの塩素ラジカルが近くに存在するオゾンと反応して酸素と酸化塩素を生成しますが、酸化塩素は反応性が高くさらにオゾンと反応して塩素ラジカルを再生してしまいます。図 5 - 6 に示すように、この反応はラジカル同士が反応する停止反応が起こるまで続く連鎖反応ですから、1 つの塩素ラジカルが生成しますと多くのオゾンが酸素に分解してゆきます。フラスコの中にオゾンとハロメタンを入れて紫外線を照射して調べて見ますと、確かにオゾンが分解されることからこの一連の化学反応は検証されました。

表 5 - 1 各種気体の沸点と極大吸収

化合物名	分子式	沸点	極大吸収
窒素	N ₂	-195.8	97、102、112、168、199
酸素	O ₂	-183.0	133、201、283、303、758、1263
オゾン	O ₃	-112.0	303、352、602、1000
二酸化炭素	CO ₂	-78.5	217
一酸化炭素	CO	-191.6	109、115、119、155、164、179、205
一酸化窒素	NO	-151.8	166、188、192、218、227
二酸化窒素	NO ₂ (N ₂ O ₄)	21.3	249、611、578、1038
アンモニア	NH ₃	-33.5	194、152
水	H ₂ O	100.0	123、139、186、760、970、1190、1450、1940
硫化水素	H ₂ S	-60.2	189
二酸化硫黄	SO ₂	-10.1	235、313、358、370、388
フッ化水素	HF	19.5	161
塩化水素	HCl	-85.1	154
塩素	Cl ₂	-34.1	332
四フッ化炭素	CF ₄	-128.0	90、78、66
クロロトリフクロメタン	CClF ₃	-80.0	128
フロン (CFC-12)	CCl ₂ F ₂	-30.0	177、153、135、126
フロン (CFC-11)	CCl ₃ F	24.0	185、165
四塩化炭素	CCl ₄	76.7	175、142、130、127、112
プロモトリフクロメタン	CBrF ₃	61.0	205、142、130
四臭化炭素	CBr ₄	190.0	253

オゾン層が上空になくなってしまうと、人類も紫外線に直接曝されることになり非常に危険ですから、あわてた環境庁（現在の環境省）などの関係機関は急いでハロメタンやハロエタンの製造、使用、排出を規制するようにしました。しかし、 CCl_3F や CCl_2F_2 などのハロメタンやハロエタンは有機溶媒や冷媒として広く使われるようになっていましたから、簡単に製造禁止

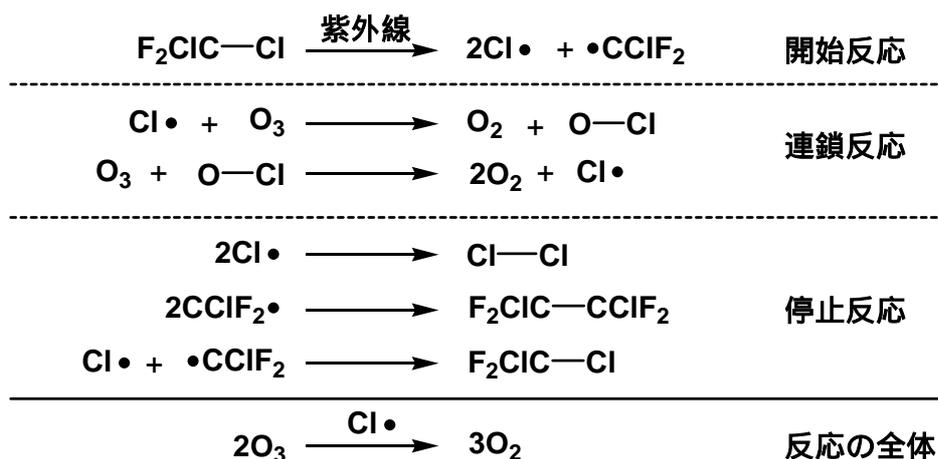


図 5 - 6 ハロメタンやハロエタンによりオゾンの分解する機構

や使用禁止にすることができません。やむを得ず、代替品としてオゾンの分解する速度が遅く、溶媒や冷媒としての用途に合った CHClF_2 や $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ などの水素原子を含むハロメタンやハロエタンを選び許可するようにしました。1990 年代に為されたそれらの製造や使用の規制と指導による効果がある程度顕れているかのように、図 5 - 4 で分かるようにオゾンホール拡大の速度は 1990 年代に入ると鈍ってきています。

日本国内には水道法という法律が施行されており、上水道に供給する水の水質基準が詳細に規定されています。これにより、供給される水は種々の毒性物質や病原生物、異常な味や臭いから汚染されていないことが義務付けられています。特に、衛生上の措置として給水の残留塩素を遊離残留塩素として 0.1mg/L 以上保持するよう規定しています。この規定により水道水を塩素あるいは塩素を発生する薬品で殺菌せねばならず、しかも、水道の各末端まで供給される水道水には塩素が過剰に残らなければならないと規定しています。当然供給元から近い水道の末端と遠い末端では水道管中で消費される塩素の量が異なりますから、必要量以上に塩素が注入され、残留することになります。このようにして残留した塩素は水道水の特異な悪臭の原因になるばかりでなく、大気中に拡散してゆきます。大気中に拡散した塩素は太陽からの紫外線で塩素ラジカルに分解されますから、ハロメタンやハロエタンが大気中に拡散する時と同じようにオゾン層の破壊に繋がります。

また、種々の物質が溶け込んでいる水を殺菌するときには、当然それらの不純物も塩素

で酸化されます。この不純物の酸化反応において塩素が塩素イオンに変化する場合には、あまり憂慮すべきことはないように思います。しかし、酢酸やアセトアルデヒドやエタノールなど限られた種類の物質は塩素と反応して、図 5-7 に示すようにクロロホルムを副生しながら酸化分解してゆきます。このようにクロロホルムを副生する物質は種類としては限られていますが、生命活動に密接に関係する物質が多く、広く地球上に分布しています。ここで発生するクロロホルムの大気中への拡散もオゾン層の破壊に繋がります。このように考えてくると、水道のための水、特に有機物質の多く含む水を塩素で殺菌することはオゾン層の破壊に繋がる問題を含んでいますから、必要以上に水道水の塩素殺菌はすべきでないように思います。

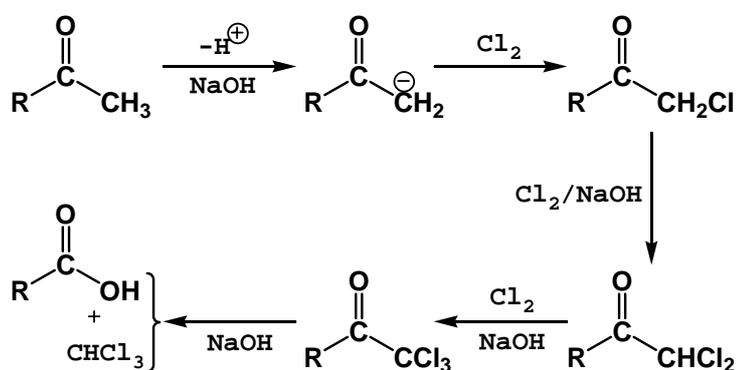


図 5-7 クロロホルムを副生する反応の機構