〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
31 (2) 107—112 (1985)

アセトンの塩素化によるトリクロロメタンの生成

猪子正憲, 大江詞子

横浜国立大学環境科学研究センター

Trichloromethane Formation through the Chlorination of Acetone

MASANORI INOKO and NORIKO OOE

*Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National
University, 156 Tokiwadai, Hodogayaku, Yokohama 240, Japan*

(Received November 15, 1984)

To examine the reaction process for trichloromethane formation through the chlorination of acetone in the neighbourhood of pH=7, acetone was allowed to react with chlorine aqueous solution at 25°C, pH=1—8.

The results obtained were as follows: (1) Monochloroacetone was formed at pH=1—5, but 1,1-dichloroacetone, 1,1,1-trichloroacetone and trichloromethane were not detected. (2) At pH=6—7, monochloroacetone, 1,1,1-trichloroacetone and trichloromethane were found. (3) At pH=7.8, monochloroacetone and trichloromethane were formed, but 1,1,1-trichloroacetone was not detected.

Therefore, it was concluded that the formation of monochloroacetone is a rate-limiting step in the reaction sequence at pH=7 and the amounts of trichloromethane depend on the concentration of OH⁻ in the following equation.

Keywords—haloform reaction; acetone; monochloroacetone; 1,1,1-trichloroacetone; trichloromethane; chlorination

緒 言

水道水中に含まれているトリクロロメタン (CHCl₃) を始めとするトリハロメタンは現在のところ、原水中に含まれているフミン質と滅菌に使用する塩素とが反応して生成するとされている。

一方、このフミン質のハロゲン化反応はハロホルム反応を経て生成すると Rook¹⁾ が提唱しているものの、フミン質の分子構造について不明な点が多く反応機構について明確な定説はない。また、ハロホルム反応は一般にケトン等の定性反応として著名な反応で、酸性あるいは塩基性下での反応については十分検討されている。一方、環境水のような中性付近の水溶液におけるハロホルム反応による CHCl₃ の生成の可能性については、pKa と塩素要求量の関係を明らかにした宮田ら²⁾ の貴重な研究があるが、速度論的には詳細に検討されているとはいえない。そこで、筆者等はアセトン (CH₃COCH₃) の塩素水による塩素化反応を 25°C, pH 1—8 で行い、CHCl₃

を始めとし、モノクロロアセトン (CH₃COCH₂Cl) 等の中間生成物の生成量を測定し、CH₃COCH₃ におけるハロホルム反応に対する若干の知見を得たのでここに報告する。

実 験 方 法

1. 試薬 CH₃COCH₃ は関東化学製 超特級試薬を用い、あらかじめ FID 型ガスクロマトグラフに 10 μl 直接注入することにより酢酸のピークが不検出であることを確認した。なお、その他の試薬についてはいずれも特級試薬を用いた。

2. 標準溶液の調製 CH₃COCH₃, CH₃COCH₂Cl 及び CHCl₃ を再蒸留水にそれぞれ溶解させ、順次希釈して 100—1000 μg/l の標準溶液を調製した。

3. 緩衝溶液の調製 クラーク・ラブスの緩衝溶液調製法³⁾ に従って pH 1 及び 2 については塩化カリウムと塩酸、pH 3 にはフタル酸水素カリウムと塩酸、pH 4 及び 5 にはフタル酸水素カリウムと水酸化ナト

リウム, pH 6—8 にはリン酸二水素カリウムと水酸化ナトリウムの組み合わせで調製した. なお, フタル酸水素カリウムと塩素の反応によって, 本研究の対象とした化合物が生成しないことをあらかじめ予備実験で確認した.

4. 塩素水の調製 加熱が出来るように改良したキップの装置を用いて, (1)式に示す反応により塩素ガスを発生させ, 3に記した種々の pH の緩衝溶液 3 l に通じ塩素水溶液を調製した.

なお, 緩衝溶液中の塩素濃度は, 5に記す自動ビューレットに緩衝溶液を移す際に, ヨードメトリーで算出した.

5. 実験操作 4に記した塩素 2 l を Fig. 1 に示す自動ビューレット中に移し, 25°C に設定した恒温槽中に浸漬した. 自動ビューレット内の液温が 25°C になった後, 適当量の CH_3COCH_3 を塩素水に添加し, 攪拌下で CH_3COCH_3 と塩素を反応させた. 一定時間毎に反応溶液 5 ml を, 高純度窒素ガスを入れたテフロン製の袋 (Fig. 1 の A) の外側を押すことにより 20 ml メスフラスコ中に採取した. 所要時間の経過後メスフラスコ中での CH_3COCH_3 と塩素の反応を停止させるためにアスコルビン酸を添加し, ついで蒸留水でメスアップした後 CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$, 1,1-ジクロロアセトン ($\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$), 1,3-ジクロロアセトン ($\text{CH}_2\text{ClCOCH}_2\text{Cl}$), 1,1,1-トリクロロアセトン ($\text{CH}_3\text{COCCL}_3$) 及び CHCl_3 の定性及び定量分析をガスクロマトグラフ質量分析器 (GC-MS) を用いて行った. なお各 pH における CH_3COCH_3 , 塩素の初濃度及び反応時間を一括して Table 1 に示す.

6. 分析操作 試料溶液及びそれぞれの標準溶液を正確に 1 μl 採取し, 以下に記す条件の GC-MS に直接注入し, シングルイオンモニタリング法で得られた各マス chromatogram 上のそれぞれのピーク面積の比較から各

溶液中の生成物の濃度を算出した.

用いた GC-MS は島津製 LKB-9000 型でその条件は次の通りである. カラム, ガラス製, 内径 3 mm, 長さ 2 m; 充填剤, 10% Polyethylenglycol 20 M, Chromosorb W 80—100 mesh; カラム恒温槽 70°C, 注入口 180°C, セパレーター 250°C, イオン源 270°C; キャリヤーガス He 20 ml/min; イオン化電圧 20/70 eV; イオン化電流 60 μA .

なお, シングルイオンモニタリング法に用いた各化合物に対する質量数は CH_3COCH_3 $m/z=58$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ $m/z=43, 92$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ $m/z=77, 126$, $\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$ $m/z=43, 83, 126$, $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ $m/z=83, 125, 127, 160$ 及び CHCl_3 $m/z=83$ である.

結果と考察

25°C, pH 1—5 におけるアセトンの塩素化反応では, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ のみが検出され, $\text{CH}_2\text{ClCOCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$, $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ 及び CHCl_3 については不検出

Fig. 1. Apparatus for Reaction

1. Constant-temperature water bath.
2. Reaction vessel.

TABLE I. Condition for Chlorination of Acetone

pH	Initial concentration of acetone (mmol/l)	Initial concentration of Cl_2 (N)	Reaction time
1.0	332.2	0.0690	60 min
2.0	332.2	0.0143	60 min
3.0	168.2	0.0785	60 min
3.9	332.2	0.0515	60 min
4.9	332.2	0.0313	6 h
6.0	648.6	0.0555	9 h
7.0	648.6	0.2632	20 min
7.8	648.6	0.2381	20 min

Fig. 2. The Formation of $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ at Various pH

a: —○— pH=1.0, —●— pH=2.0.

b: —○— pH=3.0, —●— pH=3.9, —□— pH=4.9.

であった。pH 1 及び 2 における $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ の生成量の経時変化を Fig. 2-a に、pH 3, 4 及び 5 における $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ の生成量の経時変化を Fig. 2-b に示す。Fig. 2 では pH の増加とともに $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ の生成量は減少し、酸性領域では既に定説⁴⁾ となっている (2) 式に示すプロトン触媒反応が起こっていることを示している。

また、 $\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ 及び CHCl_3 等の $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ が更に塩素化されて生成する化合物が検出されなかったことから、pH=1—5 の範囲では $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ に対する塩素化反応の速度は極めて遅いことあるいは、これらの条件下では $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ が極めて安定な化合物であると言えよう。

つぎに、pH 6 における実験結果を Fig. 3-a に示す。pH 6 におけるマスプロマトグラム上では、Fig. 3-a に示した $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ 及び CHCl_3 以外に $\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$ のピークが出現した。この場合 $\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$ のピーク面積は全反応時間を通じて極めて小さかったことから定量は出来なかった。また、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ 及び CHCl_3 のピーク面積は反応時間の経過とともに増加した。しかし、現時点では $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ の試薬の入手が不可能であったことから、

$\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ の標準液を調製出来ないため、生成した $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ の濃度の算出は出来なかった。そこで、分析操作 6 に記した Suffet ら⁵⁾ の報告している $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ の特性質量数 ($m/z=83, 125, 127, 160$) で $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ の生成を確認した後、 $m/z=83$ におけるマスプロマトグラム上のピーク面積は、 $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ の濃度に比例することから、測定して得た $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ のピーク面積を任意の尺度で縦軸に表示した。

また、本実験で $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ が検出された理由として、(3) 式に記した反応が水酸イオン濃度が低いためすみやかに CHCl_3 に移行しないことによると考えた。

pH 7 及び 8 における実験結果を Fig. 3-b 及び c に示す。Fig. 3-b 及び c から CHCl_3 の生成量は pH 6 に比較して増加し、また、pH 8 では $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ は不検出であった。このことは、pH 値が高くなると水酸イオン濃度が増加して (3) 式に示した反応が pH 6 の場合よりも、より速やかに進行すると考えた。また、pH 8 で $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ が不検出になった理由は、水酸イオン濃度が大きいため、 $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ の生成速度よりも $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ からの CHCl_3 生成速度が極めて大きくなったことに起因していると考えた。

つぎに、 CH_3COCH_3 の塩素化の速度について検討した結果、Fig. 2 に示したごとく、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ の生成速度は CH_3COCH_3 に対して一次であり、通常の一次

反応式を Taylor 展開した第 1 項を示す(4)式で表わせることが判った。

$$kt = x/a \quad (4)$$

ここに k は速度定数, x は生成した $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 濃度, a は CH_3COCH_3 の初濃度を表わす。

一方, pH 6 及び 7 では $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ 及び CHCl_3 の生成量を無視出来なくなり, (4)式の適用を試みるには, 各反応時間における $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ 及び CHCl_3 の各濃度の和を求める必要がある。しかし, 前述したように $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ は濃度表示が出来ないため以下の手法を用いて求めた。以下その手法を反応式(5)及び Fig. 4 に示す模式図を用いて簡単に述べる。

Fig. 4-a 中の曲線 A 及び C は同一単位で濃度表示された $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 及び CHCl_3 の生成曲線を示し, 曲線 B は前述した理由からピーク面積を任意の尺度で表示した $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ の生成曲線を示している。また, 曲線 D は曲線 A 及び B で表わした各反応時間における生成濃度の和をプロットしたものである。この曲線 D はいったん生成した $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ のうち, 中間生成物 $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ の生成に消費された分を除いた $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ の生成量を示す。つぎに, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 及び CHCl_3 の生成に消費された $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 濃度と残存している $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 濃度の和を求めるために, 曲線 D のう

ち反応時間初期, すなわち $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ の生成量を無視出来ると考えられる直線部分をそのまま延長した。こうして得られた直線 E は近似的に各反応時間において残存している $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 及び $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ から更に塩素化が進んで生成した $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ 及び CHCl_3 の和を示すと考えられる。このことを確認するためには, 生成した $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 濃度に相当する直線 E 及び D で表わした $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ の各反応時間における濃度の差 (Fig. 4-a 中の $\longleftrightarrow$) と任意の尺度で面積表示した $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ の生成曲線 B における濃度が比例の関係にあるか否かについて検討しておく必要がある。

そこで, Fig. 4-a に示した任意の尺度で面積表示した曲線 B と, 直線 E 及び曲線 D の各反応時間における濃度差をプロットした曲線 F を Fig. 4-b に併せて示した。

Fig. 4-b において反応時間 t_1 及び t_2 における曲線 F より求めた $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ の濃度を C_1 及び C_2 , 曲線 B より求めた $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ の面積を S_1 及び S_2 とする。この場合(6)式が成立すれば, 前述した直線 E は各反応時間で生成した $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ 及び CHCl_3 の濃度表示の和を示すことになり, ひいては(6)式を用いて生成した $\text{CH}_3\text{COCCl}_3$ の濃度表示の生成曲線を導出することができる。

$$\frac{C_1}{S_1} = \frac{C_2}{S_2} = \text{一定} \quad (6)$$

そこで, Fig. 3-a 及び b に示したデータに対して上述の手法を適用した結果, Fig. 3-a 及び b のデータは(6)式を十分に満足することが分かった。その結果より求めた pH 6 及び 7 における $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 生成の速度定

Fig. 7. Chlorination of Acetone

TABLE II. Rate Constant k for $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ Formation through the Reaction CH_3COCH_3 with Cl_2

pH	k (min^{-1})
1.0	2.81×10^{-4}
2.0	3.61×10^{-5}
3.0	7.83×10^{-6}
3.9	1.23×10^{-6}
4.9	1.25×10^{-6}
6.0 ^{a)}	5.01×10^{-6}
7.0 ^{a)}	1.00×10^{-4}
7.8	4.24×10^{-4}

a) These figures were obtained by a method shown in Fig. 4.

式で k は表わせる⁷⁾ はずである.

$$\log k = \log k_{\text{H}^+} - \text{pH} \quad (7)$$

$$\log k = \log k_{\text{OH}^-} - 14 + \text{pH} \quad (8)$$

ここに k_{H^+} 及び k_{OH^-} は酸及び塩基触媒定数を示す. そこで, Table II の k の値を pH に対して対数表示した. その結果を Fig. 6 に示す. Fig. 6 の勾配は(7)及び(8)式が示す ± 1 の勾配からたかだか10%のずれを示すことにすぎないことから, Table II に示した k の値は酸あるいは塩基触媒定数であることが分かった. また, Fig. 8 における $\text{pH}=0$ の点における k の値を外挿して求めたところ, R.P. Bell ら⁸⁾ が $\text{pH}=0$ において(2)式に定常状態法を適用して求めた値と非常に良い一致を示

したことから, 本実験で求めた $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 生成の速度定数は酸あるいは塩基触媒定数であることを裏付けている.

また, Fig. 6 から分かるように pH 4.5 以上では塩基触媒反応を示し, 環境水のような中性付近の水溶液では塩基触媒型反応であることが分かった.

結 言

本研究は, CH_3COCH_3 を出発物質として, 環境水で対象とする pH 6—8 付近でのハロホルム反応の様子を明らかにする意味で行ったものである. その結果, 以下の実験結果を得た.

1) pH 4.5 以下では酸触媒型の反応で $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ を生成し, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ を更に塩素化した生成物は検出されなかった.

2) pH 6 及び 7 では $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ 及び CHCl_3 が生成した. また, pH 8 では $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 及び CHCl_3 は検出されたが, $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ は不検出であった.

3) pH 4.5 以上では塩基触媒型の反応で CH_3COCH_3 の塩素化が進み, CHCl_3 生成の全体の反応経路は Fig. 7 に示すように書き表わせる.

4) CH_3COCH_3 の pH 7 付近のハロホルム反応では, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ の生成に律速があり, CHCl_3 の生成量には Fig. 7(A) に示す反応過程における水酸イオン濃度に依存することが分かった.

引 用 文 献

- 1) J.J. Rook, *J. AWWA.*, **68**, 168 (1975).
- 2) 丹保憲仁編著, “水道とトリハロメタン,” 技報堂, 東京, 1983, pp. 121—123.
- 3) 井上 敏, 小谷正雄, 王虫文一, 富山小太郎編著, “岩波理化学辞典,” 増訂版, 岩波書店, 東京, 1985, p. 1973.
- 4) A. Streitwieser, C.H. Heathcock, “Introduction to Organic Chemistry,” Macmillan, Inc., New York, 1973.
- 5) I.H. Suffet, L. Brenner, B. Silver, *Environ Sci, Technol.* **10**, 1273 (1976).
- 6) Fig. 3 において $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$ は定量下限以下であったことから, 本手法では考慮しなかった.
- 7) キース・J・レイドラー著, 高石哲男訳, “化学反応速度論Ⅱ—溶液相反応—,” 産業図書, 東京, 1966, pp. 55—65.
- 8) R.P. Bell, K. Yates, *Advances in Catalysis*, **4**, 151 (1952).