



|                  |                                                                                   |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | ヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルの光化学：1 メトキシ置換ベンゼン類                                             |
| Author(s)        | 住吉, 孝                                                                             |
| Citation         | 日本医療大学紀要, 3, 13-24                                                                |
| Issue Date       | 2017                                                                              |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/68287">https://hdl.handle.net/2115/68287</a> |
| Rights           | 本論文は、日本医療大学紀要編集委員会より許諾を頂いて転載するものです。                                               |
| Type             | journal article                                                                   |
| File Information | BJHCC03_sumiyoshi.pdf                                                             |



# ヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルの光化学：

## 1 メトキシ置換ベンゼン類

### Photochemistry of Hydroxycyclohexadienyl Radicals:

#### 1 Methoxylated Benzenes

住吉 孝

Takashi SUMIYOSHI

日本医療大学保健医療学部診療放射線学科

Department of Radiology, Faculty of Health Sciences, Japan Health Care College

## 原著論文

## ヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカル of 光化学：

## 1 メトキシ置換ベンゼン類

## Photochemistry of Hydroxycyclohexadienyl Radicals：

## 1 Methoxylated Benzenes

住吉 孝

Takashi SUMIYOSHI

日本医療大学保健医療学部診療放射線学科

Department of Radiology, Faculty of Health Sciences, Japan Health Care College

## 要旨

水溶液中における種々のメトキシ置換ベンゼンのOH付加体（シクロヘキサジエニルラジカル）の光化学反応をパルスラジオリシスとレーザーフラッシュフォトリシスを組み合わせた方法により調べた。OH付加体の光励起により不可逆的な光ブリーチが観測され、その量子収量はメトキシ置換基の数と位置に依存して0.12-0.25であった。光ブリーチはメトキシ置換ベンゼンのカチオンラジカル生成を誘起する。しかし、その量子収量は比較的小さく0-0.14であった。関連する分子の結合解離エネルギーから求めた反応のエンタルピー変化からは、OH付加体の光化学反応として、OHラジカルによるメトキシ基からの水素引き抜きとメチル基引き抜き反応が示唆されたが、分光学的観測結果からは前者が優勢に起こることが明らかになった。光ブリーチとカチオンラジカル生成の量子収量に与えるメトキシ基のオルトーパラ配向性の影響が、半経験的分子軌道法計算により得られた電荷分布を用いて議論された。

Photochemical reactions of OH-adducts (hydroxycyclohexadienyl radicals) of a variety of methoxy substituted benzenes were investigated in aqueous solutions using the combined pulse radiolysis-laser flash photolysis technique. Upon laser flash photolysis of the OH-adducts irreversible photobleaching has been observed with quantum yields of 0.12-0.25 depending on the number and positions of methoxy substituents. Photobleaching induces formation of radical cations of methoxylated benzenes, but with rather small quantum yields of 0-0.14. Hydrogen and methyl group abstractions from methoxy groups by OH radicals have been suggested for the photolysis of OH-adducts based on the favorable enthalpy changes estimated by using bond dissociation energies of related molecules, while the former is supposed to be predominant based on the spectral observations. The influence of the ortho-para directing nature of methoxy groups on the photobleaching and radical cation formation quantum yields has been discussed considering the charge distributions obtained by semi-empirical molecular orbital calculations.

キーワード：短寿命化学種の光化学，メトキシ置換ベンゼン類，OH付加体，カチオンラジカル，水素引き抜き

Photochemistry of short lived transients, Methoxylated benzenes, OH-adducts, Radical cation, Hydrogen abstraction

## I. 緒言

1895年のレントゲンによるX線の発見から始まった放射線の利用と、1938年のハーンによる原子核分裂の発見により開始された原子力エネルギーの開発にともない、人体を構成する主要な物質として、また軽水炉における減速材および冷却材として用いられる水の放射線化学は主要な研究テーマの一つとして注目されてきた (Draganić and Draganić, 1971 ; Spinks and Woods, 1990).

放射線照射直後は放射線の飛跡に沿って励起と電離による初期活性種が局在しスパーを形成する。照射後およそ $10^{-7}$ 秒後には、スパー内での反応を逃れ拡散した活性種が系内に均一に分布する。この時点における生成物の収量はプライマリー収量とよばれ、さまざまな実験条件下で測定されている。照射による化学変化は次式で表される (Buxton, 1987).



活性種のプライマリー収量は、照射条件 (LETおよび線量率) や試料の調製法 (pHおよび温度) によって変化する。主要な活性種である水和電子 ( $e_{\text{aq}}^-$ )、水素原子 (H)、水酸化ラジカル (OH) のプライマリー収量 (G値) は、pH3-11の脱気した純水をLETの低い電磁波や1 MeV以上の高エネルギー電子線で低線量率照射する場合、以下に示す値となる (Dorfman and Adams, 1973).

$$G(e_{\text{aq}}^-) = G(\text{OH}) = 0.29, G(\text{H}) = 0.057 \mu\text{mol J}^{-1}$$

これらの活性種と種々の溶質の反応は、主に生成物分析やパルスラジオリシス法により詳細に調べられ、データ集としてまとめられている (Anbar, et al., 1973 ; Anbar, et al., 1975 ; Farhataziz and Ross, 1977 ; Buxton, et al., 1988).

OHラジカルはほとんどの無機物や有機物と拡散律速に近い速度で反応を行い、その主な反応は、酸化還元反応、付加反応、水素引き抜き、の3種類に分類される。有機化合物との特徴的な反応は芳香族炭化水素への付加反応であり、ミリ秒程度の寿命を持つヒドキシシクロヘキサジエニルラジカルを中間体とする反応機構について、パルスラジオリシス、ESRおよび生成物分析などの手法を用いて多くの研究が行われてきており、OHラジカルの付加位置に関する詳細な研究が行われている (Albarrañ, et al., 2016)。ベンゼンおよび置換ベンゼン類の水溶液中での照射は、溶解度が低い、生成物が少量でかつ分離が困難、生成物の二次的な反応による複雑化などの理由と、pHや線量および線量率依存性などがあるために高精度の初期生成物収量が得られていなかったが、近年、高速液体クロマトグラフィーによる分析により精度の高い初期生成物分布が得られるようになり、反応機構の検討が詳細に行われている。このように、ヒドキシシクロヘキサジエニルラジカルの基底状態の反応に関しては多くの研究が行われてきた。しかし、その励起状態の反応についての研究例はない。照射技術の進歩により高LET放射線の利用や高線量率での照射が可能になれば、比較的寿命が長いヒドキシシクロヘキサジエニルラジカルの光化学反応を考慮した反応機構の解析が必要となると考えられる。また、芳香族分子は化学製品の原料として広く使用されており、環境中への放出への対策が必要であることから、OHラジカルによる酸化分解反応が調べられている (Getoff, N., 2002)。ヒドキシシクロヘキサジエニルラジカルの光化学反応による新規反応の研究は、高線量率および高LET照射下における反応機構を明らかにするとともに、環境汚染物質の除去における効率的な分解反応の開発にも役立つものと考えられる。本研究では、置換基の数や位置による光化学反応への効果を明らかにするために、種々の

メトキシ置換ベンゼン類水溶液の電子線とレーザー光の逐次多重照射を行い、メトキシ置換基を有するヒドキシシクロヘキサジエニルラジカルの光化学反応機構を調べた。

## II. 研究方法

### 1. 試料の調製

Anisole, 1,2-dimethoxybenzene (1,2-DMB), 1,3-dimethoxybenzene (1,3-DMB), 1,4-dimethoxybenzene (1,4-DMB), 1,2,3-trimethoxybenzene (1,2,3-TMB), 1,2,4-trimethoxybenzene (1,2,4-TMB), 1,3,5-trimethoxybenzene (1,3,5-TMB), benzene, benzophenone, naphthalene, KSCN,  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  は市販の特級品をそのまま用いた。高純度 (99.995%) アルゴンガスはエアウォーターから、高純度亜酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) は日産化学工業から入手した。メトキシ置換ベンゼンは三回蒸留水に溶かし、濃度 1 mM ( $M=\text{mol dm}^{-3}$ ) としたものを高純度石英セル (1x1x4 cm) に入れ、照射直前に  $\text{N}_2\text{O}$  ガスを飽和させたのちテフロン製グリースレスバルブで密封した。 $\text{N}_2\text{O}$  飽和水溶液 ( $[\text{N}_2\text{O}] \approx 26 \text{ mM}$ ) の照射では、(2) 式により水和電子が OH ラジカルに変換され ( $k=9.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , Janata and Schuler, 1982), OH ラジカルの G 値が 0.58 と 2 倍になる。



線量測定は 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  を含む 0.01 M KSCN 空気飽和水溶液を用いて行った (Fielden and Holm, 1970)。レーザー光量は  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  benzophenone と 0.1 M naphthalene を含む脱気した benzene 溶液 (Lamola and Hammond, 1965) を用いて測定した。

### 2. 実験装置と実験方法

短寿命化学種の光化学反応を観測するための電子線—レーザー多重照射装置は、パルス

ラジオリシス装置 (Sumiyoshi and Katayama, 1990a) とレーザーフラッシュフォトリシス装置 (Sumiyoshi et al., 1990b) を組み合わせたパルスラジオリシス—レーザーフラッシュフォトリシスシステムを作製し使用した。詳細については既報 (Sumiyoshi et al., 1993; Wu et al., 1997) に記述したので、ここでは概要のみを述べる。放射線源として北海道大学工学研究科の 45 MeV S バンド電子線形加速器 (パルス幅: 10–50 ns, 三菱電機), 光励起源として窒素レーザー (337 nm, パルス幅: 6 ns; YKN-900, 宇翔) を用いた。電子線は鉛スリットにより 6.0 mm 幅に調整し、試料に照射した。分析光源として 1 kW キセノンショートアークランプ (和光電気) を用い、電磁式シャッターによりパルス光として電子線照射時にのみ試料にあてた。レーザー光は電子線に対し逆方向から共軸に試料セルの電子線照射体積を照射するように調整した。キセノンランプからの分析光を電子線とレーザー光に直角に通し (光路長: 6.0 mm), 過渡的光吸収変化を分光器および光電子増倍管を用いてモニターし、デジタルメモリーに取り込みパーソナルコンピュータで吸光度への変換および平均化を行った。

電子線パルスの吸収線量とレーザーパルス光強度は実験日により異なり、それぞれ 110–130 Gy と 1.2–2.0 mJ の範囲であった。実験はすべて室温 (15 °C) で行った。

### 3. 分子軌道法計算

メトキシ置換基の数と位置の影響を調べるために環炭素上の電荷密度を半経験的分子軌道法により計算した。用いたプログラムは WinMOPAC ver. 3.5 (富士通) で、ハミルトニアンは MP5 を使用し、水溶液中での構造最適化後に電荷密度を算出した。

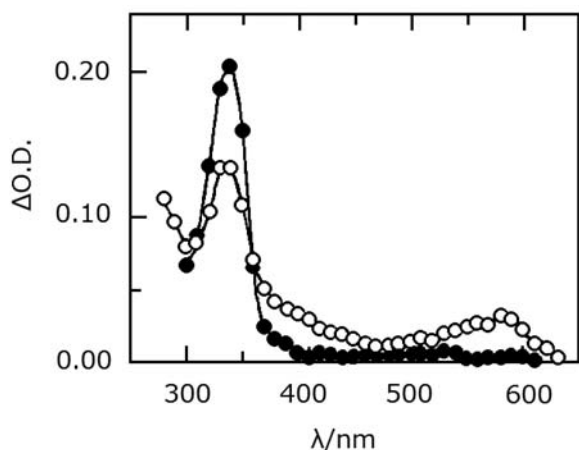


図1 電子線パルス照射1  $\mu$ 秒後の光吸収スペクトル.  
(●)  $\text{N}_2\text{O}$ 飽和 $10^{-3}$  M 1,3,5-TMB水溶液, (○)  
 $\text{N}_2\text{O}$ 飽和 $10^{-3}$  M 1,3,5-TMB +  $10^{-3}$  M  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ 水  
溶液.

### Ⅲ. 結果

#### 1. メトキシ置換ベンゼン OH付加体とカチオンラジカルの遷移光吸収スペクトル

図1は $\text{N}_2\text{O}$ 飽和した1,3,5-TMB水溶液の電子線照射で観測されたOH付加体（シクロヘキサジェニルラジカル）と、 $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ 添加水溶液中の照射で観測された1,3,5-TMBカチオンラジカル

の光吸収スペクトルを示している. 実験に用いたメトキシ置換ベンゼンのOH付加体の吸収極大は300-350nmの範囲にあり既報 (O'Neill et al., 1975) の結果と同じであった. 報告されている吸収極大波長における分子吸光係数(表1)と観測したスペクトルからレーザーフラッシュフォトリシスの結果の解析を行う波長の分子吸光係数を算出した. 芳香族のH付加体はOH付加体と極めてよく似た光吸収スペクトルを与えることが知られている (Shested et al., 1975). しかしながら, 本実験条件下においては光吸収スペクトルに対する寄与はOH付加体の十分の一程度であるので無視できる.

$\text{Ti}^+$ は酸化触媒として作用し, (3) および (4) 式の反応で400nm以上に吸収極大を有するメトキシ置換ベンゼンカチオンラジカルを生成することがESRの観測により明らかにされている (O'Neill et al., 1975). 同じスペクトルが得られたので, カチオンラジカルの分子吸光係数(表1)についても既報の値を用いて解析を行った.

表1 メトキシ置換ベンゼンのOH付加体とラジカルカチオンの極大吸収波長および分子吸光係数 (O'Neill et al, 1975)

| Substrate | OH adduct             |                                            | Radical cation        |                                            |
|-----------|-----------------------|--------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------|
|           | $\lambda_{\max}$ , nm | $\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ | $\lambda_{\max}$ , nm | $\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| Anisole   | 320                   | 4050                                       | 280                   | 7240                                       |
|           |                       |                                            | 430                   | 3800                                       |
| 1,2-DMB   | 310                   | 3870                                       | 290                   | 9300                                       |
|           |                       |                                            | 400                   | 2830                                       |
| 1,3-DMB   | 330                   | 6020                                       | <280                  |                                            |
|           |                       |                                            | 460                   | 4000                                       |
| 1,4-DMB   | 300                   | 7000                                       | 300                   | 13000                                      |
|           |                       |                                            | 430                   | 9040                                       |
|           |                       |                                            | 460                   | 9540                                       |
| 1,2,3-TMB | 325                   | 3390                                       | 290                   | 12591                                      |
|           | 350                   | 3420                                       | 410-420               | 2800                                       |
| 1,2,4-TMB | 310                   | 5730                                       | 300                   | 11000                                      |
|           |                       |                                            | 410                   | 6890                                       |
|           |                       |                                            | 450                   | 8860                                       |
| 1,3,5-TMB | 340                   | 7500                                       | <280                  |                                            |
|           |                       |                                            | 540                   | 4150                                       |
|           |                       |                                            | 580                   | 5710                                       |

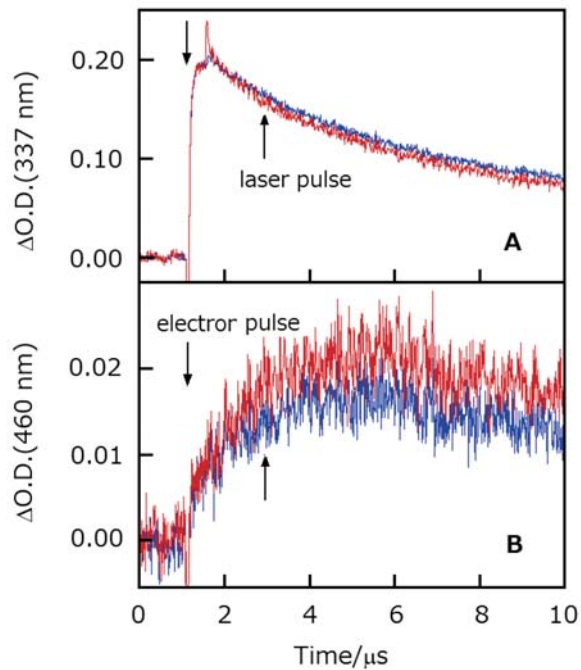


図2  $\text{N}_2\text{O}$ 飽和1,3-DMB水溶液の電子線照射および電子線+レーザー逐次照射における吸光度の時間変化。観測波長：(A) 337 nm, (B) 460 nm. (—) 電子線照射, (—) 電子線+レーザー照射.

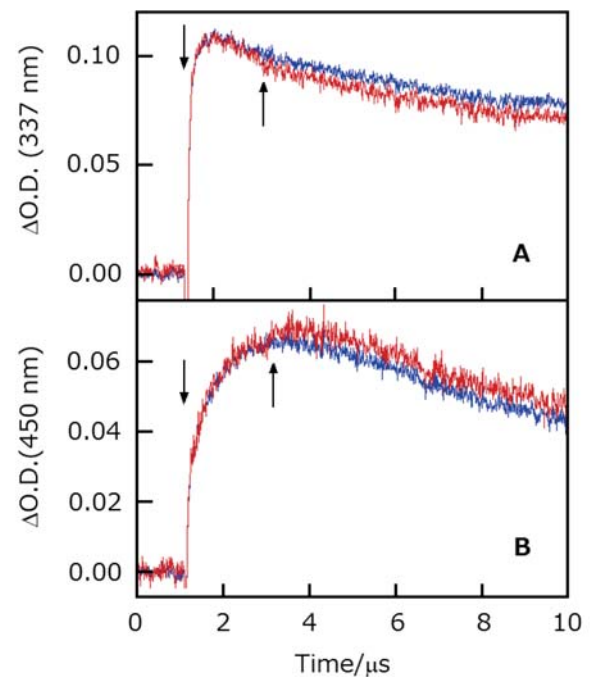


図4  $\text{N}_2\text{O}$ 飽和1,2,4-TMB水溶液の電子線照射および電子線+レーザー逐次照射における吸光度の時間変化。観測波長：(A) 337 nm, (B) 450 nm. (—) 電子線照射, (—) 電子線+レーザー照射.

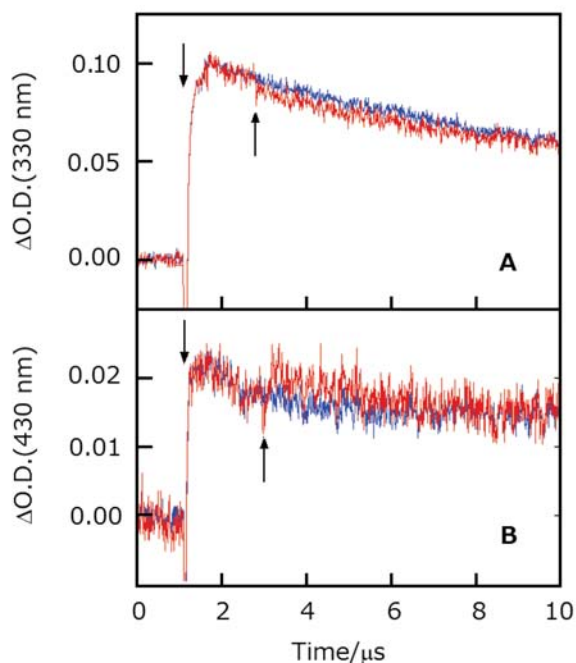


図3  $\text{N}_2\text{O}$ 飽和1,4-DMB水溶液の電子線照射および電子線+レーザー逐次照射における吸光度の時間変化。観測波長：(A) 330 nm, (B) 430 nm. (—) 電子線照射, (—) 電子線+レーザー照射.

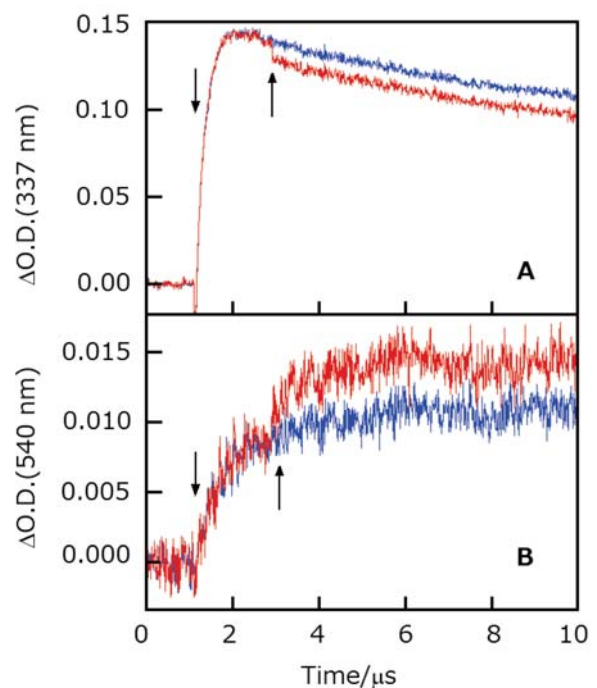
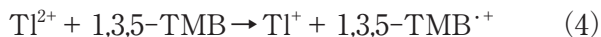


図5  $\text{N}_2\text{O}$ 飽和1,3,5-TMB水溶液の電子線照射および電子線+レーザー逐次照射における吸光度の時間変化。観測波長：(A) 337 nm, (B) 540 nm. (—) 電子線照射, (—) 電子線+レーザー照射.



## 2. メトキシ置換ベンゼンOH付加体のレーザーフラッシュフォトリス

1,3-DMB, 1,4-DMB, 1,2,4-TMB および1,3,5-TMBの $\text{N}_2\text{O}$ 飽和水溶液の電子線照射および電子線—レーザー逐次照射の結果を図2-5に示した。各図中AはOH付加体, Bはカチオンラジカルの吸収波長領域での吸光度の時間変化を表わしている。電子線照射1 $\mu$ 秒後にレーザーパルス照射すると, anisole, 1,2-DMB, および1,2,3-TMBをふくめたすべてのOH付加体で, レーザーパルス時間内において不逆的な光ブリーチが観測された。それに対し, Bはレーザー照射によりカチオンラジカルの吸収極大波長において, レーザーパルス内における吸光度の不可逆的な増加が起きたことを示している。図2, 4, 5のBからは, OH付加体の生成に比べ遅い生成過程によりできた過渡種の光吸収に重なって観測されていることがわかる。生成後の減衰過程が異なることや, それぞれのメトキシ置換ベンゼンのカチオンラジカルの吸収極大波長で観測されていることから, レーザー照射によりOH付加体から生成したカチオンラジカルと帰属できる。表1の分子吸光係数を用いて算出したOH付加体の光ブリーチとカチオンラジカル生成の量子収量を表2に示す。

表2 メトキシ置換ベンゼンのOH付加体の光ブリーチとラジカルカチオン生成の量子収量

| Substrate | $\Phi_{\text{bleach}}$ | $\Phi_{\text{cation}}$ |
|-----------|------------------------|------------------------|
| Anisole   | $0.12 \pm 0.01$        | $0.04 \pm 0.01$        |
| 1,2-DMB   | $0.15 \pm 0.02$        | 0                      |
| 1,3-DMB   | $0.15 \pm 0.01$        | $0.06 \pm 0.01$        |
| 1,4-DMB   | $0.18 \pm 0.02$        | $0.06 \pm 0.02$        |
| 1,2,3-TMB | $0.19 \pm 0.02$        | $0.05 \pm 0.01$        |
| 1,2,4-TMB | $0.25 \pm 0.02$        | $0.07 \pm 0.01$        |
| 1,3,5-TMB | $0.18 \pm 0.01$        | $0.14 \pm 0.01$        |

## IV. 考察

### 1. メトキシ置換ベンゼンOH付加体の光ブリーチとカチオンラジカル生成の量子収量

メトキシ置換ベンゼンOH付加体の光ブリーチの量子収量は0.12-0.25であるのに対し, カチ

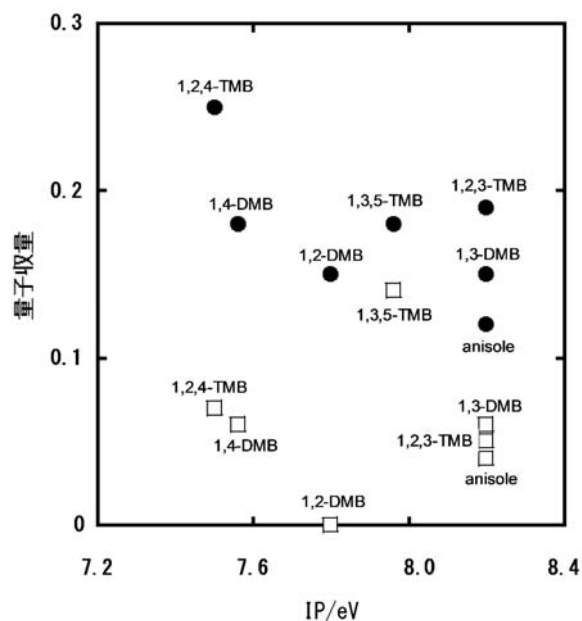


図6 メトキシ置換ベンゼンのイオン化ポテンシャルとOH付加体の光ブリーチ (●) およびカチオンラジカル生成 (□) の量子収量の関係。

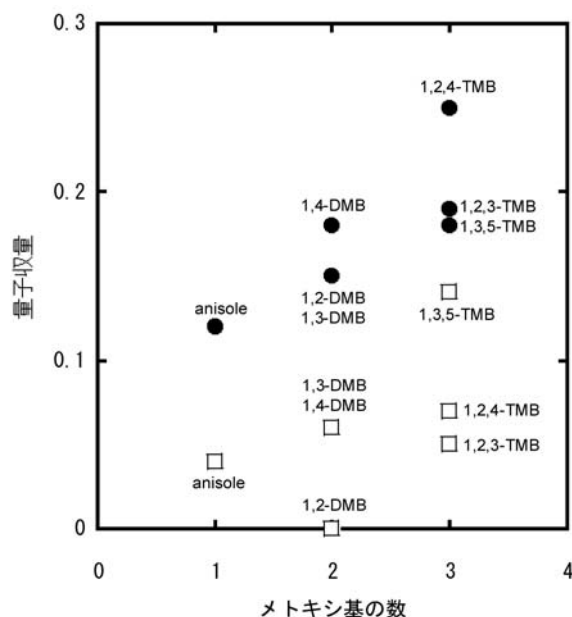
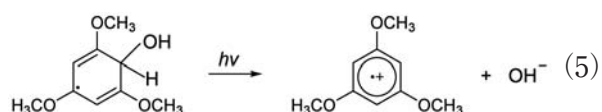


図7 メトキシ基の数とメトキシ置換ベンゼンOH付加体の光ブリーチ (●) およびカチオンラジカル生成 (□) の量子収量の関係。

オンラジカル生成の量子収量は0-0.14であり、励起されたOH付加体がすべてカチオンラジカルになるわけではなく、他の反応が関与していることを示している。光ブリーチに対するカチオン生成の量子収量の割合は0-0.78であり、メトキシ置換ベンゼンの種類による違いが大きい。メトキシ置換ベンゼンのイオン化ポテンシャル (Lias et al., 1996), IP, とOH付加体光ブリーチおよびカチオンラジカル生成の量子収量の関係を図6に示す。IPが小さくなると光ブリーチの量子収量が大きくなる傾向はみられるが、カチオンラジカル生成の量子収量はIPに依存していないことがわかる。図7はメトキシ基の数とそれぞれの量子収量の関係を示している。メトキシ基の数が増えるに従い光ブリーチとカチオンラジカル生成の量子収量が増加する傾向がみられる。加えて、それぞれの量子収量に対する置換基の位置の影響があることもわかる。これより、OH付加体の光ブリーチとカチオンラジカルの生成にはメトキシ置換基が関与していることが強く示唆される。

## 2. メトキシ置換ベンゼンOH付加体の光化学反応

メトキシ置換ベンゼンOH付加体の光ブリーチにより生成するカチオンラジカルの量子収量は、1,3,5-TMBではOH付加体の光ブリーチのその78%であり光励起における主な反応であることを示しているが(5式)、それ以外のメトキシ置換ベンゼンOH付加体の場合は40%以下であり(表2)、カチオンラジカル生成以外の反応が優先的に起きていることを示している。



前節の議論ではメトキシ基が関与する反応が示唆されていることから、分子内および分子

間引き抜き反応が主反応である塩素原子コンプレックス (Cl付加体) の光化学反応を参考にして反応機構の検討を行う。

塩素原子は四塩化炭素などのハロカーボンの照射で生成し、種々の化合物と $\pi$ -コンプレックスや $\sigma$ -コンプレックスを生成することから、それらの光化学反応が詳細に調べられている。その結果、 $\text{CS}_2\text{-Cl}$  (Sumiyoshi et al., 2006a), diphenyl sulfide-Cl (Sumiyoshi et al., 1992; Sumiyoshi et al., 1993) コンプレックスでは分子間水素引き抜き反応, dimethyl sulfoxide-Cl (Sumiyoshi et al., 2005; Sumiyoshi et al., 2006b), dimethyl sulfide-Cl, ethyl methyl sulfide-Cl, diethyl sulfide-Cl (Okubo et al., 2009), methyl-, ethyl-, methoxy-substituted benzene-Cl (Wu et al., 1997) コンプレックスでは分子内水素引き抜き反応が主要な反応であることが明らかにされている。さらに、関連分子の結合解離エネルギーから反応のエンタルピー変化を求めた結果、予想される反応の中ではこれらの反応が最も発熱的であることが示されている。

カチオンラジカルの生成以外にメトキシ置換ベンゼンOH付加体の励起状態の反応として考

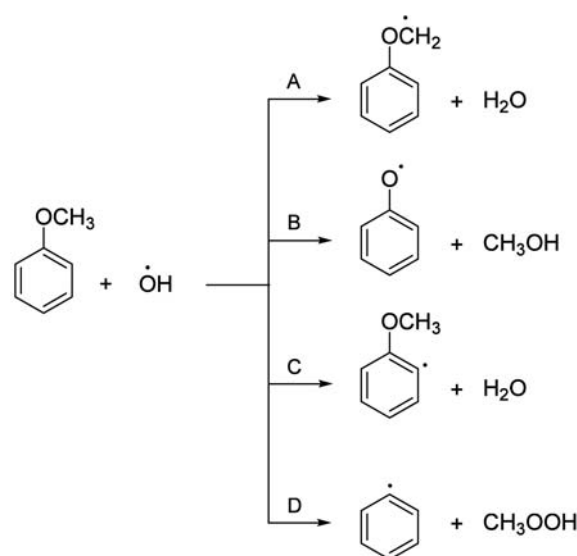


図8 AnisoleとOHラジカルの予想される反応スキーム。

えられるのは、OHによるメトキシ基水素，メチル基，ベンゼン環水素，メトキシ基の引き抜きである（図8）。これらの反応に関係する分子の結合解離エネルギーを表3に示す（Suryan et al., 1989；Luo, 2007；Haynes, 2016）。表3の値を用いて，例としてanisoleとOHラジカルの場合のそれぞれの反応のエンタルピー変化を求めると，図8 A，B，C，Dの反応について，それぞれ  $\Delta H$  (298K) = -112.3, -119.25, -31.42, 236.8 kJ mol<sup>-1</sup>と得られた。この結果は，AとBが同程度に発熱的で最も起こりうることを

表3 結合解離エネルギー (298.15 K)

| Bond                                             | BDE, kJ mol <sup>-1</sup> | Reference |
|--------------------------------------------------|---------------------------|-----------|
| H-OH                                             | 497.321 ± 0.02            | a)        |
| H-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                  | 465.9 ± 0.6               | a)        |
| H-CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 385.0                     | a)        |
| CH <sub>3</sub> -OH                              | 384.93 ± 0.71             | a)        |
| CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | 425.9                     | a)        |
| CH <sub>3</sub> -OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | 265.68                    | b)        |
| CH <sub>3</sub> O-OH                             | 189.1 ± 4.2               | c)        |

a) Haynes, 2016. b) Suryan et al, 1989. c) Luo, 2007.

表4 メトキシ置換フェノールから生成するフェノキシラジカルの極大吸収波長および分子吸光係数

| Substrate | Phenoxy radical       |                                               | Reference |
|-----------|-----------------------|-----------------------------------------------|-----------|
|           | $\lambda_{\max}$ , nm | $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> |           |
| Phenol    | 290                   | ~4000                                         | a)        |
|           | 385                   | 2100                                          |           |
|           | 402                   | 3000                                          |           |
| 2-MP      | 280                   | 8700                                          | b)        |
|           | 382.5                 | 2340                                          |           |
| 3-MP      | 270                   | 4760                                          | b)        |
|           | 430                   | 2580                                          |           |
| 4-MP      | 290                   | 13310                                         | b)        |
|           | 420                   | 6360                                          |           |
| 2,3-DMP   | <280                  |                                               | b)        |
|           | 390                   | 1520                                          |           |
| 2,6-DMP   | 280                   | 8230                                          | b)        |
|           | ~350                  | 640                                           |           |
| 3,5-DMP   | <250                  |                                               | b)        |
|           | 510                   | 3340                                          |           |

a) Steenken and Neta, 2003.

b) O'Neill and Steenken, 1977.

を示唆している。OH付加体の光ブリーチの量子収量がメトキシ基の数（ならびにメトキシ基水素の数）に比例して増加することはAとBの反応では期待できる。Cは逆に置換基が増えると減少する。Dも置換基が増えると増加することが期待できるが，吸熱反応であるので極めて起こりにくいと考えられるので除外できる。

メトキシ置換ベンゼンOH付加体の光ブリーチで生成する可能性の高いフェノキシラジカル（図8 B）については分光学的研究が行われており，極大吸収波長と分子吸光係数が報告されている（O'Neill and Steenken, 1977；Steenken and Neta, 2003）。表4にphenol, 2-methoxyphenol (2-MP), 3-methoxyphenol (3-MP), 4-methoxyphenol (4-MP), 2,3-dimethoxyphenol (2,3-DMP), 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP), 3,5-dimethoxyphenol (3,5-DMP)の文献値を示した。しかしながら，いずれのフェノキシラジカルも極大吸収波長がOH付加体とカチオンラジカルの間にあり，加えて，分子吸光係数が両者（表1）に比べ小さいことから，観測することは困難である。さらに，比較的分子吸光係数が大きい1,4-DMBの場合，カチオンラジカル生成の量子収量が大きくなる影響は認められなかったことから，Clコンプレックスの光化学反応機構と同様にメトキシ基からの水素引き抜き（図8 A）が優先的に起こっているものと考えられる。

### 3. 置換基の数と位置の影響

基底状態における置換ベンゼンOH付加体の酸化反応においては，OHラジカルの付加位置の選択性に対する置換基の電子吸引力や電子供与性の影響が研究されてきた（Raghavan and Steenken, 1980；Albaran and Schuler, 2003, 2005；Albarran and Munguia, 2014）。さらに，置換基の協奏効果による環炭素上の電荷密度の変化が生成物分析から明らかにされている

表5 メトキシ置換ベンゼンのベンゼン環炭素の電荷密度

|          | Anisole | 1,2-DMB | 1,3-DMB | 1,4-DMB | 1,2,3-TMB | 1,2,4-TMB | 1,3,5-TMB |
|----------|---------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|
| Position |         |         |         |         |           |           |           |
| 1        | 0.077   | 0.058   | 0.108   | 0.045   | 0.085     | -0.001    | 0.139     |
| 2        | -0.179  | 0.033   | -0.232  | -0.146  | 0.013     | 0.042     | -0.255    |
| 3        | -0.097  | -0.153  | 0.11    | -0.147  | 0.062     | -0.179    | 0.141     |
| 4        | -0.164  | -0.137  | -0.222  | 0.045   | -0.213    | 0.076     | -0.289    |
| 5        | -0.097  | -0.122  | -0.066  | -0.147  | -0.086    | -0.150    | 0.141     |
| 6        | -0.179  | -0.169  | -0.205  | -0.146  | -0.219    | -0.136    | -0.225    |

(Albarra, et al., 2016). 本研究で観測された OH 付加体の光ブリーチとカチオンラジカル生成の量子収量はメトキシ基の数の増加に伴い増大する傾向を示すと同時に、置換基の位置による影響も示している。置換基の数と位置が環炭素原子上の電荷密度に与える効果を検討するために MOPAC による半経験的分子軌道法計算を行った。表 5 に環炭素上の電荷密度の計算結果を示す。OH ラジカルが環外炭素に対して付加する可能性もあるが、求電子性の OH ラジカルはベンゼン環に優先的に付加することが知られており (O'Neill et al., 1987), さらに、環炭素に付加しなければ分光学的に観察することができないので、ここでは検討の対象にしない。表 5 に示すようにメトキシ基のオルトーパラ配向性により電荷の不均一化が誘起されていることが明らかである。1,3,5-TMB では 2,4,6-炭素上に高い負電荷密度があることから、求電子性の OH ラジカルはこれらの位置に優先的に付加し、光励起により 78% が OH<sup>-</sup> として離脱するものと考えられる。それに対して、1,2,3-, 1,2,4-TMB ではオルトーパラ配向性は見られるものの 1,3,5-TMB に比べると程度が低いので、カチオンラジカル生成よりはメトキシ基からの水素引き抜きが優先的に起きていると考えられる。1,4-DMB への OH 付加の場合はメトキシ基が結合した炭素の隣の炭素に限られるが、

1,2-, 1,3-DMB ではメトキシ基が結合した炭素に隣接しない炭素への付加が起こり、光ブリーチの量子収量を低下させる原因となっている。これらの結果から、メトキシ置換基のオルトーパラ配向性が環炭素の電荷密度の大きさや OH ラジカル付加位置選択性に影響を与えており、それが OH 付加体の光ブリーチやカチオンラジカル生成の量子収量に反映されていることが明らかになった。

## V. 結論

メトキシ置換ベンゼン OH 付加体の光化学反応では、不可逆的な光ブリーチが量子収量 0.12-0.25 で観測された。光ブリーチと同時にカチオンラジカルが生成したが、その量子収量は 0-0.14 と小さい。1,3,5-TMB の場合はカチオンラジカル生成が主反応 (78%) であるが、その他のメトキシ置換ベンゼン OH 付加体の励起状態の反応は、OH ラジカルによるメトキシ基からの水素引き抜きが主反応であることが、反応のエンタルピー変化とフェノキシルラジカル分光学的データから明らかになった。

## 謝辞

北海道大学大学院工学研究科修士課程における研究の一環として本研究の遂行に協力された松本達也氏 (現: パナソニック (株)) と河合

宏紀氏（現：（株）日立製作所）に感謝します。電子線形加速器の調整と運転，およびトリガー回路の制作にご協力いただいた北海道大学工学部瞬間強力パルス状放射線発生装置研究室の谷田弘明，佐藤孝一両技官に感謝します。本研究は平成28年度日本医療大学学術助成費の助成により実施された。

## 参考文献

- Albarran, G. and Schuler, R. H. (2003). Concerted effects in the reaction of  $\cdot\text{OH}$  radicals with aromatics : Radiolytic oxidation of salicylic acid. *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 279-285.
- Albarran, G. and Schuler, R. H. (2005). Concerted effects of substituents in the reaction of  $\cdot\text{OH}$  radicals with aromatics : the cresols. *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 9363-9370.
- Albarran, G. and Mingua, J. S. (2014). Radiolytic oxidation of xylenes by  $\cdot\text{OH}$  radicals. *Radiation Physics and Chemistry*, 97, 90-94.
- Albarran, G., Mendoza, E. and Schuler, R. H. (2016). Concerted effects of substituents in the reaction of  $\cdot\text{OH}$  radicals with aromatics : The hydroxybenzaldehydes. *Radiation Physics and Chemistry*, 124, 46-51, and references cited therein.
- Anbar, M., Bambenek, M. and Ross, A. B. (1973). Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. I. Hydrated Electron. *National Standard Reference Data Series No. 43*, National Bureau of Standard (U.S.A.).
- Anbar, M., Farhataziz, and Ross, A. B. (1975). Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. II. Hydrogen atom. *National Standard Reference Data Series No. 51*, National Bureau of Standard (U.S.A.).
- Buxton, G. V. (1987). *Radiation Chemistry of the Liquid State : (1) Water and Homogeneous solutions*. In Farhataziz and Rogers, M. A. (Eds.), *Radiation Chemistry. Principles and Applications*. Chapter 10. New York : VCH.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B. (1988). Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ( $\text{OH}/\text{O}^-$ ) in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (2), 513-886.
- Dorfman, L. M. and Adams, G. E. (1973). Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions. *National Standard Reference Data Series No. 46*, National Bureau of Standard (U.S.A.).
- Draganić, I. G. and Draganić, Z. D. (1971). *The Radiation Chemistry of Water*. New York : Academic Press.
- Farhataziz and Ross, A. B. (1977). Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. III. Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and their Radical Ions. *National Standard Reference Data Series No. 59*, National Bureau of Standard. (U.S.A.).
- Fielden, E. M. and Holm, N. W. (1970). Dosimetry in accelerator research and processing. In Holm, N. M. and Berry, R. J. (Eds.), *Manual on Radiation Dosimetry*, pp. 261-309. New York : Marcel Dekker.
- Getoff, N. (2002). Factors influencing the efficiency of radiation-induced degradation

- of water pollutants. *Radiation Physics and Chemistry*, 65, 437-446.
- Haynes, W. M. (Ed.), (2016). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition. Boca Raton : CRC Press.
- Janata, E. and Schuler, R. H. (1982). Rate Constant for Scavenging  $e_{aq}^-$  in  $N_2O$  saturated Solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 86, 2078-2084.
- Lamola, A. A. and Hammond, G. S. (1965). Mechanisms of photochemical reactions in solution. XXXIII. Intersystem crossing efficiencies. *Journal of Chemical Physics*, 43, 2129-2134.
- Lias, S. G., Levin, R. D. and Kafafi, S. A. (1996). "Ion Energetics Data" in *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, Linstrom, P. J. and Mallard, W. G. (Eds.), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved December 26, 2016).
- Luo, Y. R. (2007). *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. Boca Raton : CRC Press.
- Okubo, Y., Kido, Y., Fujiyoshi, R. and Sumiyoshi, T. (2009). Formation and photochemistry of organic sulfur compound-chlorine atom complexes. *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 1161-1163.
- O'Neill, P., Steenken, S. and Schulte-Frohlinde, D. (1975). Formation of Radical Cations of Methoxylated Benzenes by Reaction with OH Radicals,  $Tl^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ , and  $SO_4^-$  in Aqueous Solution. An Optical and Conductometric Pulse Radiolysis and in situ Radiolysis Electron Spin Resonance Study. *Journal of Physical Chemistry*, 79 (25), 2773-2779.
- O'Neill, P. and Steenken, S. (1977). Pulse Radiolysis and Electron Spin Resonance Studies on the Formation of Phenoxyls by Reaction of OH Radicals with Methoxylated Phenols and Hydroxybenzoic Acids. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 81 (6), 550-556.
- O'Neill, P., Steenken, S., Van Der Linde, H. and Schulte-Frohlinde, D. (1978). Reaction of OH radicals with nitrophenols in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, 12, 13-17.
- Raghavan, N. V. and Steenken, S. (1980). Electrophilic reaction of the OH radical with phenol. Determination of the distribution of isomeric dihydroxycyclohexadienyl radicals. *Journal of the American Chemical Society*, 102, 3495-3499.
- Sehested, K., Corfitzen, H., Christensen, H. C. and Hart, E. J. (1975). Rates of Reaction of  $O^-$ , OH, and H with methylated benzenes in Aqueous Solution. Optical Spectra of Radicals. *Journal of Physical Chemistry*, 79 (4), 310-315.
- Spinks, J. W. and Woods, R. J. (1990). *An Introduction to Radiation Chemistry*, Third edition. New York : John-Wiley & Sons, Inc.
- Steenken, S. and Neta, P. (2003). Transient phenoxyl radicals : formation and properties in aqueous solutions. In Rappoport, Z. (Ed.), *Chemistry of Phenols*, 2, 1107-1152.
- Sumiyoshi, T. and Katayama, M. (1990a). Formation Mechanism of the Complexes between DMSO and Halogen Atoms. I. Pulse Radiolysis Studies. *Bulletin of the*

- Chemical Society of Japan, 63 (5), 1293-1298.
- Sumiyoshi, T., Watanabe, K., Syogen, S., Kawasaki, M. and Katayama, M. (1990b). Formation Mechanism of the Complexes between DMSO and Halogen Atoms. II. Laser Flash Photolysis. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 63 (6), 1584-1586.
- Sumiyoshi, T., Sakai, H., Kawasaki, M. and Katayama, M. (1992). Pulse Radiolysis-Laser Flash Photolysis Studies of Diphenyl Sulfide in Liquid Halocarbons. Chemistry Letters, 617-620.
- Sumiyoshi, T., Kawasaki, M. and Katayama, M. (1993). Photochemistry of diphenyl sulfide/halogen and mesitylene/halogen complexes in liquid halocarbons. Bulletin of the Chemical Society Japan, 66 (9), 2510-2514.
- Sumiyoshi, T., Minegishi, H., Fujiyoshi, R. and Sawamura, S. (2005). Laser-flash Photolysis of DMSO-Cl Complexes in Dimethyl Sulfoxide/ $\text{CCl}_4$  Mixed Solvent. Chemistry Letters, 34 (6), 794-795.
- Sumiyoshi, T., Nakayama, M., Fujiyoshi, R. and Sawamura, S. (2006a). Photochemistry of  $\text{CS}_2/\text{Cl}$  complexes-combined pulse radiolysis-laser flash photolysis studies. Radiation Physics and Chemistry, 75, 20-25.
- Sumiyoshi, T., Minegishi, H., Fujiyoshi, R. and Sawamura, S. (2006b). Solvent effects on the photochemistry of dimethyl sulfoxide-Cl complexes studied by combined pulse radiolysis and laser flash photolysis. Radiation Physics and Chemistry, 75, 195-200.
- Suryan, M. M., Kafafi, S. A. and Stein, S. E. (1989). Dissociation of Substituted Anisoles : Substituent Effects on Bond Strengths. Journal of the American Chemical Society, 111, 4594-4600.
- Wu, F., Shindo, T., Sawamura, S. and Sumiyoshi, T. (1997). Quantum yields of intramolecular hydrogen abstraction induced by laser flash photolysis of arene/Cl  $\pi$ -complexes. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 70, 1839-1842.