



Title	ヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルの光化学：2 置換フェノール類
Author(s)	住吉, 孝
Citation	日本医療大学紀要, 4, 25-36
Issue Date	2018
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71068
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	BJHCC04_sumiyoshi.pdf



原著論文

ヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルの光化学：

2 置換フェノール類

Photochemistry of Hydroxycyclohexadienyl Radicals:

2 Substituted Phenols

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

水溶液中でメチル、メトキシ置換フェノール類のOH付加体（ヒドロキシ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観測し、環炭素上の電荷密度を半経験的分子軌道法（MOPAC）で求め、置換基の位置が光化学反応機構に与える効果を調べた。OH付加体の光励起により量子収量0.11–0.16の永続的な光ブリーチが観測された。置換基のオルト–パラ配向性により置換基を有しない環炭素が比較的大きな負電荷密度を持つフェノール類の場合にはフェノキシラジカルが優先的に生成する。一方、置換基の配置による電荷密度の変化が小さいフェノール類の場合は、メトキシ基からの水素引き抜き反応が競合的に起こることが、関連する反応のエンタルピー変化や分光学的考察から明らかになった。

Photochemical reactions of OH-adducts (hydroxycyclohexadienyl radicals) of a variety of methyl- and methoxy-substituted phenols in aqueous solutions have been studied using the combined pulse radiolysis-laser flash photolysis technique, and the effects of the position of substituents on the photochemical reaction mechanism have been investigated based on the charge distribution on ring carbons estimated by the semi-empirical molecular orbital method (MOPAC). Upon laser flash photolysis of the OH-adducts permanent photobleaching has been observed with quantum yields of 0.11–0.16. In the case of phenols which have higher electron density on the ring carbons due to the ortho–para directing nature, the photobleaching of OH-adducts leads exclusively to phenoxyl radicals formation. On the other hand, it is strongly suggested for phenols with relatively small charge localization changes on ring carbons, hydrogen abstraction from methoxy groups occurs competitively, based on the consideration of enthalpy changes of reactions concerned and the spectral characteristics of transient species.

キーワード：短寿命化学種の光化学，置換フェノール類，OH付加体，フェノキシラジカル，水素引き抜き

Photochemistry of short lived transients, Substituted phenols, OH-adducts, Phenoxyl radical, Hydrogen abstraction

I. 緒言

水の放射線照射の主要な活性種のひとつである水酸化ラジカル (OH) は強い酸化力を持つ求電子試薬であり、多数の無機物や有機物とは拡散律速に近い速度で反応することが知られている (Buxton, et al., 1988). ベンゼンなどの芳香族炭化水素との主反応はベンゼン環への付加反応であり、OHラジカルの付加位置や遷移化学種のOH付加体が関与する反応機構について、パルスラジオリシス、ESR、生成物分析などの手法を用いて多くの研究が行われている (Albarran, et al., 2016). このように、OH付加体の基底状態の反応に関しては詳細な情報が得られているが、その励起状態の反応についての研究例は極めて限られている (住吉, 2017). 前報では、メトキシ置換ベンゼン類とOHラジカルの反応で生成するOH付加体の光化学反応機構が調べられ、OH付加体の光ブリーチによりメトキシ置換ベンゼンカチオンラジカルが生成することが明らかにされた. 光ブリーチに比べカチオン生成の量子収量は小さく、メトキシ基からの水素引き抜き反応が競合的に起こることが分光学的観測で明らかにされた. 置換基のオルト-パラ配向性が光化学反応の選択性に影響を与えていることが半経験的分子軌道法によって得られた環炭素上の電荷密度の変化によって明らかにされた.

本研究では、フェノール類水溶液の照射で生成するOH付加体の光化学反応機構を調べるために、パルスラジオリシス-レーザーフラッシュフォトリシス複合装置で分光学的観測を行うとともに、半経験的分子軌道法を用いてベンゼン環炭素の電荷密度分布を計算し、置換基の数や位置が反応機構に与える影響を詳細に検討した. フェノール類は、消毒剤、防腐剤、抗酸化剤、分析用試薬、医薬品として広く用いられている他、合成樹脂や多数の化成品の原料として利用されている (Rappoport, 2003). しかし、多数のフェノール類の中にはビスフェノールの

ように内分泌攪乱物質として有害なものも含まれているので、環境中への放出に対する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の研究がプラントスケールでドイツ、韓国、ブラジル、米国などで進められている (小嶋拓治, 2003; Kurucz et al., 2002). 放射線による有機物の水中における分解処理は、発熱を伴わずに活性種の定量的な発生が可能であり、室温において添加物なしでの処理ができることから、クリーンなプロセスが期待できる. さらに、将来高線量の照射や光照射を組み合わせた処理法が用いられた場合においては、中性水溶液中では比較的寿命が長い芳香族のOH付加体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. したがって、芳香族化合物のOH付加体の光化学反応による反応機構の解明は、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寄与すると期待される.

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、メチル基やメトキシ基を有するフェノール類を含む水溶液の電子線・レーザー逐次多重照射を行い、フェノール基を有するOH付加体の光化学反応機構を検討した.

II. 研究方法

1. 試料の調製

m-Cresol, 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), benzene, benzophenone, naphthalene, KSCN, Ti_2SO_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 (N_2O) は日産化学工業から入手した. 置換フェノール類は三回蒸留水に溶かし、濃度1 mM ($\text{M}=\text{mol dm}^{-3}$) としたものの

を高純度石英セル (1x1x4 cm) に入れ, 照射直前にN₂Oガスを飽和 ([N₂O] ≒ 26 mM) させたのちテフロン製グリースレスバルブで密封した. N₂O飽和中性水溶液 ([N₂O] ≒ 26 mM) の照射では水和電子がOHラジカルに変換されるため, 脱気系に比べOHラジカルの収量 (G値) が0.58 μmol J⁻¹と2倍になる (Dorfman and Adams, 1973).

吸収線量およびレーザー光量の測定法の詳細は前報 (住吉, 2017) に記述した.

2. 実験装置と実験方法

OHラジカルの反応で生成する短寿命化学種の光化学反応を観測するために電子線-レーザー多重照射装置を用いた. パルスラジオリシス装置とレーザーフラッシュフォトリシス装置を組み合わせた逐次多重照射システムの詳細については既報 (Sumiyoshi et al., 1993; Wu et al., 1997) に記述した. 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.

電子線パルスの吸収線量とレーザーパルス光強度は実験日ごとに異なり, 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±1℃) で行った.

3. 分子軌道法計算

親電子性のOHラジカルのベンゼン環に対する付加位置に対して, 電子供与性のフェノール基およびメチル, メトキシ置換基の影響を明らかにす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. 分子計算支援ソフトウェアWinmostar ver.6.020 (クロスアビリティ) 用い, 半経験的分子軌道法プログラムMOPAC2016 ver. 17.068 (Stewart, 2017) を計算エンジンとして使用した. ハミルトニアンにはMP7 (Stewart, 2013) を使用し, COSMO法により水溶液中での構造最

適化後に電荷密度を算出した.

Ⅲ. 結果と考察

1. *m*-クレゾールOH付加体の光化学

フェノールおよび3種のクレゾール異性体 (*o*-, *m*-, *p*-) とOHラジカルの反応に関する過去の研究 (Land and Ebert, 1967; Feitelson and Hayon, 1973; Raghavan and Steenken, 1980; Terzian et al., 1995; Choure et al., 1997; Roder et al., 1999) から, 水溶液中におけるOHラジカルによるフェノール類の酸化反応機構は2段階で起こることが示唆されている. 第1段階はOHラジカルのベンゼン環付加によるシクロヘキサジエニル型ラジカルの生成で, 次にH₂O引き抜きによるフェノキシルラジカルの生成である. OHラジカルの付加は拡散律速で起こる (Land and Ebert, 1967; Feitelson and Hayon, 1973; Raghavan and Steenken, 1980; Terzian et al., 1995; Choure et al., 1997; Roder et al., 1999). 一方, H₂Oの引き抜きは中性溶液中では遅いが ($k=10^3 \text{ s}^{-1}$), 酸や塩基の触媒作用下では速く進むことが知られている (Land and Ebert, 1967; Raghavan and Steenken, 1980; Terzian et al., 1995; Roder et al., 1999). 表1は*m*-cresolのOH付加体と3-メチルフェノキシルラジカルの分光学的データの文献

表1 *m*-クレゾールのOH付加体とフェノキシルラジカルの極大吸収波長および分子吸光係数

OH adduct		Phenoxyl radical		Reference
$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	
325	4970			a)
330	4000			b)
		395	2100	c)
		414	2700	
		393	2260	d)
		410	2440	
		392	1680	e)
		412	2060	

a) Choure et al., 1997. b) Anderson et al., 1990.

c) Bansal and Fessenden, 1976.

d) Alfassi and Schuler, 1985. e) Roder et al., 1999.

値である (Bansal and Fessenden, 1976; Alfassi and Schuler, 1985; Anderson et al., 1990; Choure et al., 1997; Roder et al., 1999).

図1は N_2O 飽和した m -cresol水溶液の電子線照射で生成したOH付加体にレーザーパルス照射する前後のスペクトル変化を示している。電子線照射により330 nmに極大をもつOH付加体の光吸収スペクトルが観測され、レーザー照射により減少することがわかる。芳香族のH付加体はOH

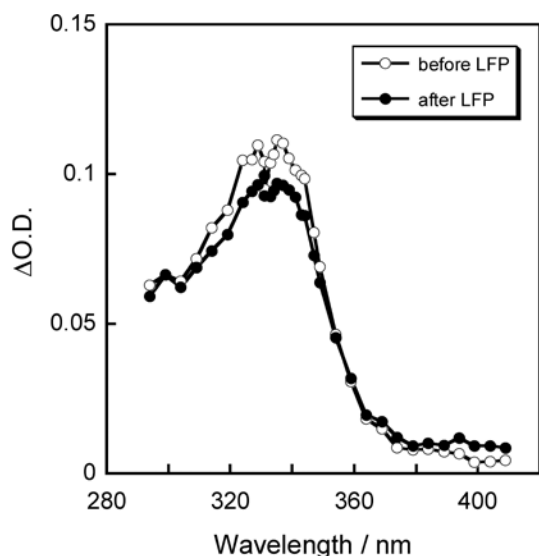


図1 レーザー照射による m -cresol-OH付加体のスペクトル変化。 N_2O 飽和 m -cresol水溶液。
(○) レーザー照射直前, (●) レーザー照射直後。

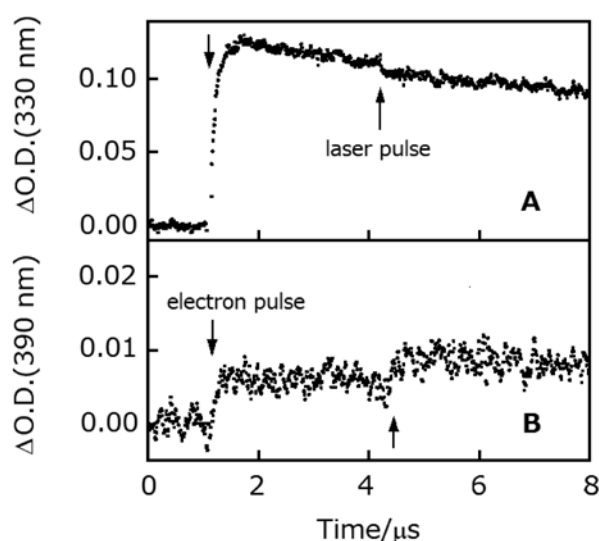


図2 N_2O 飽和 m -cresol水溶液の電子線-レーザー逐次照射における吸光度の時間変化。
観測波長: (A) 330 nm, (B) 390 nm。

付加体と類似の光吸収スペクトルを有することが知られているが (Sehested et al., 1975), 本研究の実験条件下では光吸収スペクトルにおける寄与はOH付加体の10%以下であり無視できる。一方, 400 nm付近ではレーザー照射により光吸収の増加が観測された。図2は330 nmと390 nmにおいて観測された吸光度の時間変化を示している。レーザー照射によりOH付加体の永続的なブリーチが起こると同時にフェノキシラジカルの光吸収領域で吸光度の増加が起きていることがわかる。表1から, OH付加体の330 nmにおける分子吸光係数を4970, フェノキシラジカルの395 nmについては $2100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ として算出した量子収量はどちらも 0.13 ± 0.01 であった。

分光学的な観測結果からは, 励起OH付加体の反応でフェノキシラジカルが生成する可能性が強く示唆された。しかし, これ以外にもメチル基水素, ベンゼン環水素, メチル基, 水酸基引き抜きなどの反応の可能性について検討する必要がある(図3)。これらの反応に関係する分子の結合解離エネルギー (Suryan et al., 1989; Haynes, 2016) から算出した各反応のエンタルピー変化は, A, B, C, D, Eの反応についてそれぞれ, $\Delta H (298\text{K}) = -134.5$,

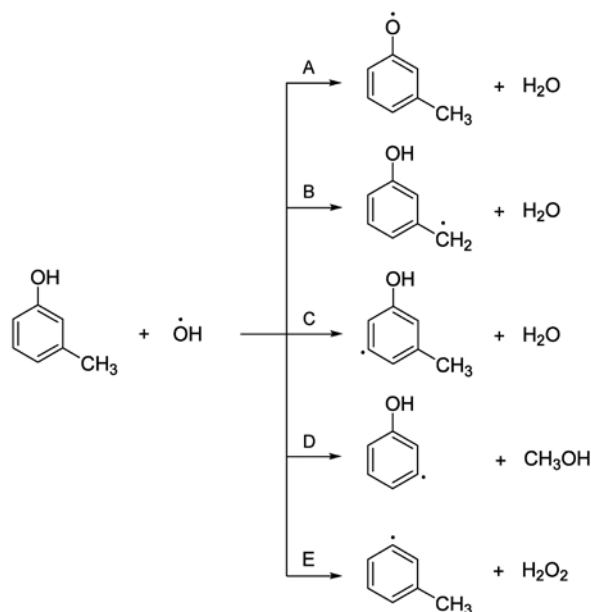
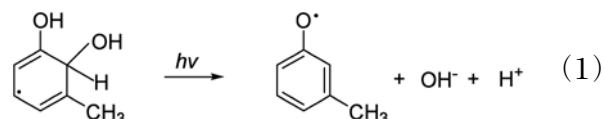


図3 m -CresolとOHラジカルの予想される反応スキーム。

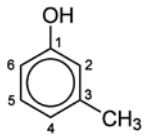
-121.8, -31.4, 48.97, 260.0 kJ mol⁻¹となる。ただし、計算には置換基が一つだけの分子における結合解離エネルギーを使用した。他の置換基の影響は小さいことは知られていて、例えば、O-Hの結合解離エネルギーはフェノールに比べ*m*-cresolでは3 ± 4 kJ mol⁻¹小さくなる程度であり、エンタルピー変化の評価においては特に考慮する必要はない (Borges dos Santos and Martinho Simoes, 1998)。可能性のある反応のエンタルピー変化からは、フェノキシラジカルの生成が最も発熱的であることが示された。しかし、メチル基からの水素引き抜きも同程度に発熱的であり、その場合ベンジルラジカルが生成する。77 Kにおけるエタノール固体中の*p*-Cresolの光照射で生成するベンジルラジカルの励起スペクトルについて報告した研究はあるが (Smirnov et al., 1983), *m*-cresolから生成するベンジルラジカルの分光学的な情報はない。メチル置換ベンゼン類から生成するベンジルラジカルの場合には3つの吸収バンドで特徴づけられることが報告されている (Terzian et al., 1995)。ひとつは260-270 nm ($\epsilon = 15000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) で他の2つは300-330 nm 領域 ($\epsilon \approx 3000\text{--}5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) の吸収バンドである。*m*-Cresolから生成するベンジルラジカルの分光学的特性がこれらと同じと仮定すると、330 nm付近の分子吸光係数はOH付加体とベンジルラジカルではほぼ等しいため、レーザー照射でベンジルラジカルが生成した場合、吸光度に変化を与えない。加えて、270 nm付近に吸光度の

大きな増加が期待されるが、図1からはレーザー照射後にOH付加体の分子吸光係数が約3000 M⁻¹ cm⁻¹である280 nmにおいて顕著な吸光度の増加は観測されていない。したがって、*m*-cresolのOH付加体の光化学反応はフェノキシラジカル生成が優先的に起きていると結論できる。(1)式にオルト位炭素にOHラジカルが付加した例を示す。



OHラジカルの芳香族化合物への付加により生成するヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルを、キノン類などの有機酸化剤 (Raghavan and Steenken, 1980) や種々の無機酸化剤 (Eberhardt and Martinez, 1975) により相当するフェノールに転換することで、OHラジカルの付加位置に関する情報が得られている。酸化剤としてK₃Fe(CN)₆を含むクレゾール類の水溶液のγ線照射実験における生成物分析の結果から、OHラジカルの41%がOH基のオルト位に付加することが報告されている (Choure et al., 1997)。Albarran and Schuler (2005) はより高濃度のK₃Fe(CN)₆を用いて生成物分析を行い、OH基のオルト位に56%、パラ位に38%が付加することを明らかにした。これらの結果をMOPACを用いた半経験的分子軌道法により計算した環炭素上の電荷密度とともに表2に示した。OH基とメチル

表2 *m*-クレゾールのベンゼン環炭素の電荷密度とOH付加体の収量

	Charge density by MOPAC	Yields ^{a,b)} of OH adducts	Yield ^{a,c)} of OH adducts
1	0.318		
2	-0.363	1.1	1.31
3	0.128		
4	-0.288	not formed	2.08
5	-0.065		0.28
6	-0.307	1.2	1.66

a) G値 (旧単位: molecules / 100 eV) . b) Choure et al., 1997. c) Albarran and Schuler, 2005.

基はどちらもオルト-パラ配向性であることから2, 4, 6の環炭素上の負電荷密度が高く, 親電子性のOHラジカルがこれらの炭素に優先的に付加し, 1, 3, 5の炭素にはほとんど付加しないため, 光励起により, B, C, D, Eの反応は起こらずA ((1) 式) の反応のみが起こると結論できる。

2. メトキシフェノール類OH付加体の光化学

6種類のメトキシ置換フェノールとOHラジカルの反応で生成するOH付加体の光化学反応を調べた。表3にはメトキシ置換フェノールのOH付加体と, Ti^+ による1電子酸化反応で生成したフェノキシラジカルのスペクトル特性の文献値を示した (O'Neill and Steenken, 1977)。実験によりこれらの値の再現性を確認した後, 表3の分子吸光係数を用いてOH付加体とフェノキシラジカルの量子収量の算出を行った。図4-7は N_2O 飽和した2-MP, 3-MP, 2,6-DMP, 3,5-DMP水溶液の電子線照射により生成したOH付加体に対し, $2\mu\text{s}$ 秒後にレーザー照射を行い, OH付加体 (A) および相当する

表3 メトキシ置換フェノールOH付加体と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 (O'Neill and Steenken, 1977)

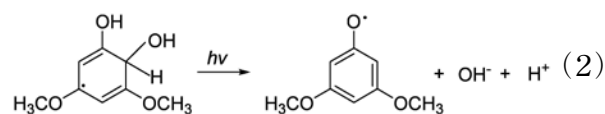
Substrate ^{a)}	OH adduct		Phenoxy radical	
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
2-MP	305	4090	280	8770
			382.5	2340
3-MP	330	4970	270	4760
			430	2580
4-MP	300	5670	290	13310
			400	
			420	6360
2,3-DMP	330	3860	< 280	
			390	1520
2,6-DMP	320	4800	280	8230
	360 ^{b)}	2920	~350	640
3,5-DMP	345	6730	< 250	
			510	3340

a) Substrateの略称と構造式の対応は表5を参照

b) Shoulder.

フェノキシラジカル (B) の吸収度の時間変化を観測した結果である。4-MPと2,3-DMPを含むすべてのOH付加体において, レーザー照射による永続的な光ブリーチが観測された。表4にOH付加体の光ブリーチとフェノキシラジカル生成の量子収量を示した。表3の吸収極大波長とその分子吸光係数のデータから, OH付加体の光化学反応でフェノキシラジカルのみが生成した場合, スペクトルの重なりにより2-MP, 4-MP, 2,6-DMPではOH付加体の光ブリーチの量子収量が見かけ上小さな値なることが予想される。また, 2,6-DMPではスペクトルの重なりとフェノキシラジカルの分子吸光係数が小さいことからフェノキシラジカルが生成しても吸光度の減少が観測されることになる。しかしながら, 3-MP, 2,3-DMP, 3,5-DMPのOH付加体の光ブリーチと2,6-DMP以外のフェノール類のフェノキシラジカル生成の量子収量の値はそのような影響が少ないものと考えられる。

3,5-DMPの結果は*m*-cresolと同様に光ブリーチとフェノキシラジカルの生成の量子収量が0.16と等しいことから, (2) 式のような光化学反応のみが起きていることを示唆している (2の炭素にOHラジカルが付加した場合を例として示した)。



しかし, その他のメトキシ置換フェノールOH付加体の光ブリーチの量子収量は0.11-0.15であるのに対し, フェノキシラジカル生成の量子収量は0-0.10であり, 励起されたOH付加体がすべてフェノキシ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。メトキシ置換フェノールOH付加体の光化学反応として考えられるのは, フェノキシラジカル生成以外に, OHによるメトキシ基水素, ベンゼン環水素, メチル基, メトキシ基およびOH基の引き抜きである (図8)。こ

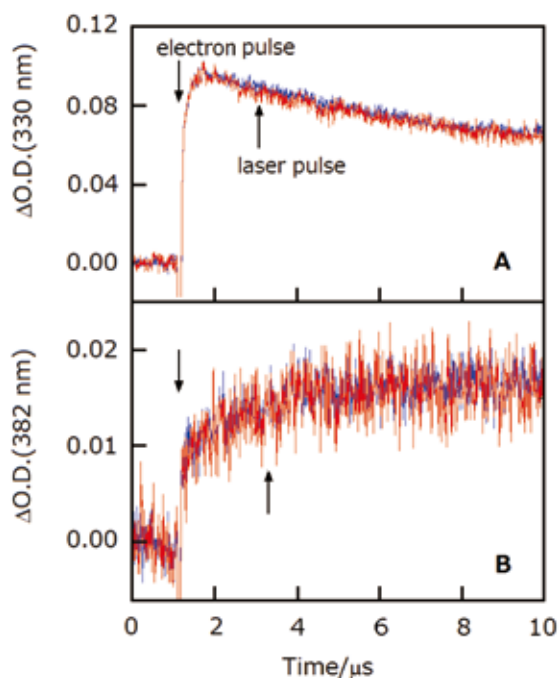


図4 N₂O飽和2-MP水溶液の電子線照射および電子線+レーザー逐次照射における吸光度の時間変化. 観測波長: (A) 330 nm, (B) 382 nm. (—) 電子線照射, (—) 電子線+レーザー照射.

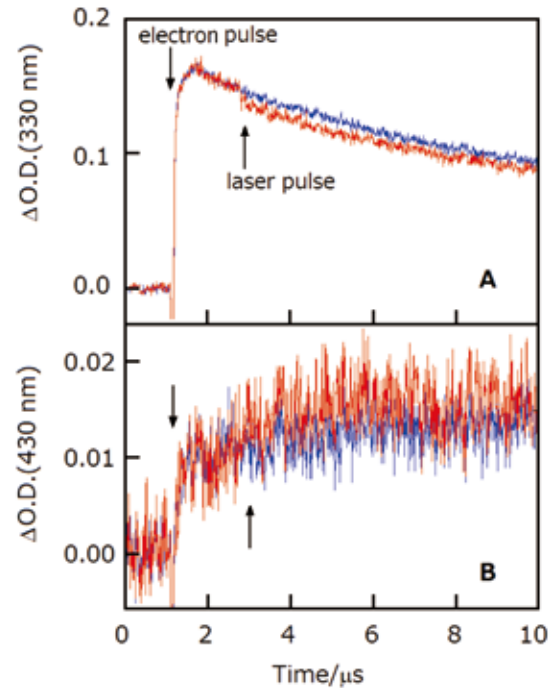


図5 N₂O飽和3-MP水溶液の電子線照射および電子線+レーザー逐次照射における吸光度の時間変化. 観測波長: (A) 330 nm, (B) 430 nm. (—) 電子線照射, (—) 電子線+レーザー照射.

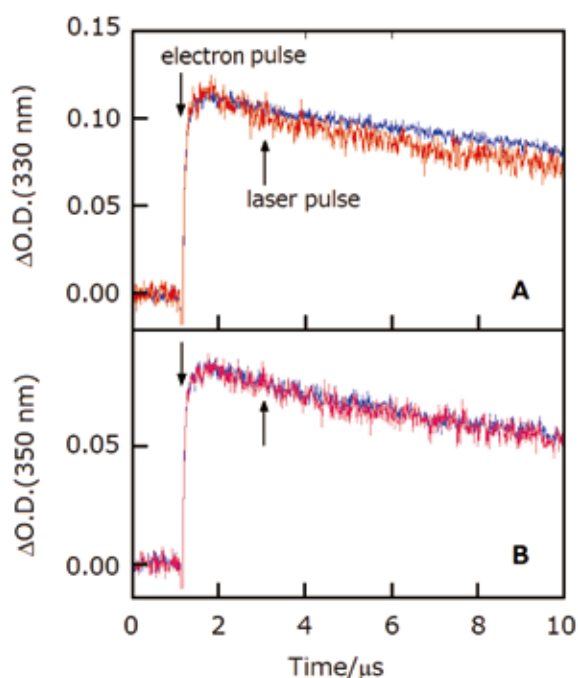


図6 N₂O飽和2,6-DMP水溶液の電子線照射および電子線+レーザー逐次照射における吸光度の時間変化. 観測波長: (A) 330 nm, (B) 350 nm. (—) 電子線照射, (—) 電子線+レーザー照射.

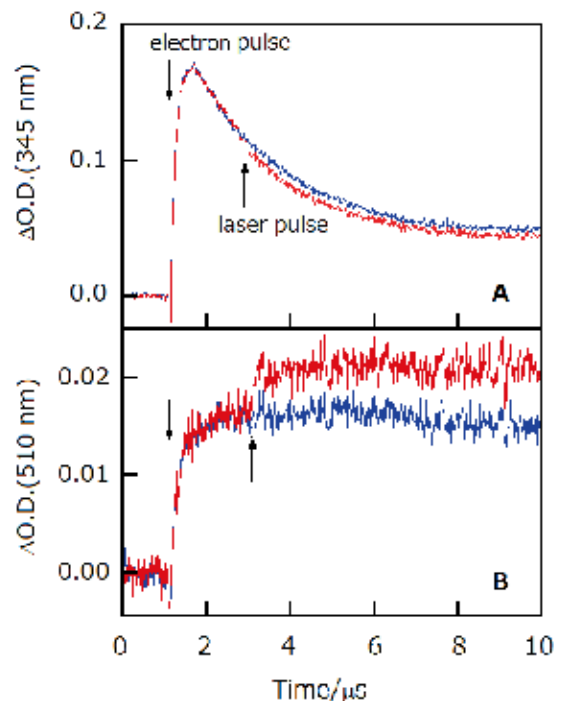


図7 N₂O飽和 3,5-DMP水溶液の電子線照射および電子線+レーザー逐次照射における吸光度の時間変化. 観測波長: (A) 345 nm, (B) 510 nm. (—) 電子線照射, (—) 電子線+レーザー照射.

これらの反応に関係する分子の結合解離エネルギーを文献値 (Suryan et al., 1989; Luo, 2007; Haynes, 2016) を用いて3-MPの場合について、図8 A, B, C, D, E, Fの各反応のエンタルピー変化を計算すると、それぞれ、 ΔH (298 K) = -134.5, -112.3, -31.42, -119.3, 236.8, 260.3 kJ mol⁻¹と得られた。この結果は、A, B, Dが同程度に発熱的であり可能性が高いことを示している。

表4からは、OH付加体の光ブリーチおよびフェノキシラジカル生成の量子収量はメトキシ基の数とは関連がなく、メトキシ基の位

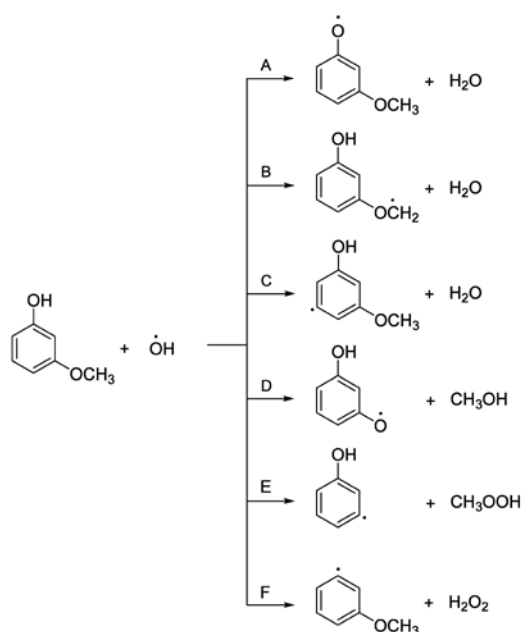


図8 3-DMPとOHラジカルの予想される反応スキーム。

置に強く関係していることがわかる。つまり、メトキシ基がOH基のメタ位にある場合に大きく、オルトやパラ位では小さい。置換基の位置の影響を明らかにするために半経験的分子軌道法で得られた環炭素上の電荷密度の結果を表5に示す。3-MPと3,5-DMPは電子供与性のOH基とメトキシ基のオルト-パラ配向性により2, 4, 6の炭素の電子密度が特に大きく増加している。2,3-DMPの場合にもオルト-パラ配向性により4, 6の炭素の電子密度が高い。これにより(2)式の反応が起きやすくなり、3-MP, 2,3-DMPおよび3,5-DMPのフェノキシラジカル生成の量子収量が0.08-0.16と高い結果になっていると考えられる。3-MPと3,5-DMPの場合はオルト-パラ配向性により電子密度が高くなる炭素には置換基がなく、それらの環炭素にOHラジカルが優先的に付加するた

表4 メトキシ置換フェノールOH付加体の光ブリーチとフェノキシラジカル生成の量子収量

Substrate	Φ_{bleach}	$\Phi_{\text{phenoxyl radical}}$
2-MP	0.11 ± 0.01	0
3-MP	0.15 ± 0.02	0.10 ± 0.01
4-MP	(0.11 ± 0.02) ^{b)}	0.04 ± 0.01
2,3-DMP	0.11 ± 0.02	0.08 ± 0.02
2,6-DMP	(0.13 ± 0.02) ^{b)}	(0) ^{b)}
3,5-DMP	0.16 ± 0.01	0.16 ± 0.01

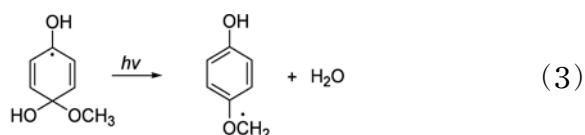
a) Substrateの略称と構造式の対応は表5を参照

b) カッコ内の値はスペクトルの重なりにより精度が低いと考えられる

表5 半経験的分子軌道法 (MOPAC) により得られたメトキシ置換フェノールのベンゼン環炭素の電荷密度

	2-MP	3-MP	4-MP	2,3-DMP	2,6-DMP	3,5-DMP
Position						
1	0.217	0.367	0.225	0.289	0.052	0.421
2	0.063	-0.458	-0.232	-0.076	0.175	-0.500
3	-0.167	0.327	-0.199	0.248	-0.301	0.382
4	-0.195	-0.358	0.180	-0.351	-0.080	-0.510
5	-0.118	-0.014	-0.199	-0.036	-0.309	0.376
6	-0.243	-0.357	-0.203	-0.321	0.203	-0.468

め、メトキシ基が結合した環炭素にOHラジカルが付加した場合に生成するメタノールの生成量がOHラジカルの8%以下であること、それに対して、2-MP, 4-MP, 2,3-DMP, 2,6-DMPでは16–24%であることが報告されている (Steenken and O'Neill, 1977). このような基底状態における生成物分析の結果と反応のエンタルピー変化からは、図8中のB (メトキシ基からの水素引き抜き) とD (メトキシ基からメチル基引き抜き) の反応が起きる可能性が高いと考えられる. 4-MPの脱メチル化反応ではセミキノンが生成する. セミキノンの水溶液中での吸収極大と分子吸光係数は310 nm ($15900\text{--}20000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), 431 nm ($6000\text{--}7800\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) と報告されている (Roginsky et al., 1998; Adams and Michael, 1967; Patel and Willson, 1973). これらの結果は、セミキノンが4-メチルフェノキシルラジカル (表3) とほぼ同じ分光学的特性を持っていることを示しており、したがって脱メチル化反応がフェノキシルラジカルの生成に対し競合的に起きれば、フェノキシルラジカルの見かけ上の量子収量はOH付加体の光ブリーチと同じになることを意味する. しかし、観測結果はフェノキシルラジカル生成とOH付加体の光ブリーチの量子収量 (スペクトルの重なりで小さな値になっている) の比は0.04/0.11であり脱メチル化反応の可能性はない. したがって、実験結果からは、フェノキシルラジカル生成以外の反応はメトキシ基からの水素引き抜き反応と考えられる.



この反応は前報のメトキシ置換ベンゼンOH付加体の光反応において、カチオンラジカル生成と競合する反応として示唆された反応でもある.

IV. 結論

m-Cresolおよびメトキシ置換フェノールOH付加体の光励起で不可逆的な光ブリーチ (量子

収量 = 0.11–0.16) が観測された. *m*-Cresolと3,5-DMPでは光ブリーチと同時にフェノキシルラジカルが同じ量子収量で生成した. その他のメトキシ置換フェノールでは、OHラジカルによるメトキシ基からの水素引き抜きが競合して起きていることが、反応のエンタルピー変化とセミキノンの分光学的データから示唆された. 置換基のオルト–パラ配向性がOHラジカルの付加位置の選択性および反応機構に影響を与えることが半経験的分子軌道法による電荷密度の計算結果から明らかになった. これらの結果から、フェノール類を含む廃水の放射線処理において、光照射を同時に行うことで中性水溶液では反応性が低いOH付加体の反応を速め、分解を促進することが可能であることが示唆された.

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)) に感謝します. 電子線形加速器の調整と運転にご協力いただいた北海道大学工学部瞬間強力パルス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. 本研究の一部は平成29年度日本医療大学学術助成費により実施された.

参考文献

- Adams, G. E. and Michael, B. D. (1967). Pulse Radiolysis of Benzoquinone and Hydroquinone. Transactions of the Faraday Society, 63, 1171–1180.
- 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., 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.
- Alfassi, Z. B. and Schuler, R. H. (1985). Reaction of Azide Radicals with Aromatic Compounds. Azide as a Selective Oxidant. *Journal of Physical Chemistry*, 89, 3359–3363.
- Anderson, R. F., Patel, K. B. and Stratford, R. L. (1990). Absorption Spectra of the Hydroxycyclohexadienyl Radicals of Substrates for Phenol Hydroxylase. *Journal of Biological Chemistry*, 265 (4), 1952–1957.
- Bansal, K. M., Fessenden, R. W. (1976). Pulse radiolysis studies of oxidation of phenols by SO_4^- and Br_2^- radicals in aqueous solution. *Radiation Research*, 67 (1), 1–8.
- Borges dos Santos, R. M. and Martinho Simoes, J. A. (1998). Energetics of the O–H Bond in Phenol and Substituted Phenols: A Critical Evaluation of Literature Data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 27 (3), 707–739.
- 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 (OH/O^-) in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (2), 513–886.
- Choure, S. C., Bamatraf, M. M. M., Rao, B. S. M., Das, R., Mohan, H. and Mittal, J. P. (1997). Hydroxylation of Chlorotoluenes and Cresols: A Pulse Radiolysis, Laser Flash Photolysis, and Product Analysis Study. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(51), 9837–9845.
- 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.).
- Eberhardt, M. and Martinez, M. I. (1975). Radiation-Induced Homolytic Aromatic Substitution. V. Effect of Metal Ions on the Hydroxylation of Toluene. *Journal of Physical Chemistry*, 79 (18), 1917–1920.
- Feitelson, J. and Hayon, E. (1973). Electron Ejection and Electron Capture by Phenolic Compounds. *Journal of Physical Chemistry*, 77 (1), 10–15.
- 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.
- 小嶋拓治 (2003). 電子ビームを用いた排煙廃水処理技術とその実例, *応用物理*, 72, 405–414.
- Kurucz, C. N., Waite, T. D., Otano, S. E., Cooper, W. J. and Nickelsen, M. G. (2002). A Comparison of large-scale electron beam and bench-scale ^{60}Co irradiation of simulated aqueous waste streams. *Radiation Physics and Chemistry*. 65, 367–378.
- Land, E. J. and Ebert, M. (1967). Pulse radiolysis studies of aqueous phenol. Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl. *Transactions of the Faraday Society*, 63, 1181–1190.
- Luo, Y. R. (2007). *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. Boca Raton: CRC Press.
- 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.
- Patel, K. B. and Willson, R. L. (1973). Semiquinone Free Radicals and Oxygen. Pulse Radiolysis Study of One Electron Transfer Equilibria. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 69, 814-825.
- 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.
- Rappoport, Z. (Ed.) (2003). *The Chemistry of Phenols*, Chichester: John Wiley.
- Roder, M., Wojnarovits, L., Foldiák, G., Emmi, S. S., Beggiato, G. and D' Angelantonio, M. (1999). Addition and elimination kinetics in OH radical induced oxidation of phenol and cresols in acidic and alkaline solutions. *Radiation Physics and Chemistry*, 54, 475-479.
- Roginsky, V. A., Pisarenko, L. M., Bors, W., Michel, C. and Saran, M. (1998). Comparative pulse radiolysis studies of alkyl- and methoxy-substituted semiquinones formed from quinones and hydroquinones. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94 (13), 1835-1840.
- 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.
- Smirnov, V. A., Brichkin, S. B. and Efimov, S. P. (1983). Fluorescence of hydroxyl- and amino-substituted benzyl radicals. *Optics and Spectroscopy*, 55 (4), 463-464.
- Steenken, S. and O'Neill, P. (1975). Oxidative Demethoxylation of Methoxylated Phenols and Hydroxybenzoic Acids by the OH Radical. An in Situ Electron Spin Resonance, Conductometric Pulse Radiolysis, and Product Analysis Study. *Journal of Physical Chemistry*, 81 (6), 505-508.
- Stewart, J. J. P. (2013). Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of Molecular Modeling*, 19, 1-32.
- Stewart, J. J. P. (2017) MOPAC2016. <http://openmopac.net/MOPAC2016.html>. [2017-12-1]
- 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.
- 住吉 孝 (2017). 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. *日本医療大学紀要*. 第3巻, 13-24.
- 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.
- Terzian, R., Serpone, N. and Fox, M. A. (1995). Primary radicals in the photo-oxidation

of aromatics - reactions of xylenols with $\cdot\text{OH}$, $\text{N}_3\cdot$ and $\text{H}\cdot$ radicals and formation and characterization of dimethylphenoxyl, dihydroxydimethylcyclohexadienyl and hydroxydimethylcyclohexadienyl radicals by pulse radiolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 90, 125-135.

Wu, F., Shindo, T., Sawamura, S. and Sumiyoshi, T. (1997). Quantum yields of intramolecular hydrogen abstraction induced by laser flash photolysis of arene/ Cl π -complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 70, 1839-1842.