



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                  |                                                                                                                                                                                                                              |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | ヒドロキシクロヘキサジエニルラジカルの光化学 : 3. 安息香酸類                                                                                                                                                                                            |
| Author(s)        | 住吉, 孝                                                                                                                                                                                                                        |
| Description      | 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。<br>This paper was published in Bulletin of Japan Health Care College, Vol. 5, pp. 29-39 and is made available as an electronic reprint with the permission of Japan Health Care College. |
| Citation         | 日本医療大学紀要, 5, 29-39                                                                                                                                                                                                           |
| Issue Date       | 2019                                                                                                                                                                                                                         |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/75548">https://hdl.handle.net/2115/75548</a>                                                                                                                                            |
| Type             | journal article                                                                                                                                                                                                              |
| File Information | BJHCC05_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：

## 3. 安息香酸類

### Photochemistry of Hydroxycyclohexadienyl Radicals:

#### 3. Benzoic Acids

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 Radiological Technology, Faculty of Health Sciences, Japan Health Care College

#### 要旨

水溶液中において安息香酸と9種類のメトキシ置換安息香酸およびそれらの陰イオンがOHラジカルと反応して生成した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が、パルスラジオリシス-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研究された。光励起による化学反応は、すべてのヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルにおいて観測されなかった。環炭素上の電荷密度分布の半経験的分子軌道法計算の結果より、電子吸引性の置換基(-COOH)がヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルからのカチオンラジカル生成を抑制していることが強く示唆された。

Photochemical reactions of hydroxycyclohexadienyl radicals of benzoic acid and 9 methoxylated benzoic acids and benzoates produced by the reaction with OH radicals have been studied in aqueous solutions using the combined pulse radiolysis-laser flash photolysis technique. Upon photolysis of hydroxycyclohexadienyl radicals under investigation any chemical reaction has not been observed. It is strongly suggested that the electron withdrawing substituent (-COOH) suppresses the photochemical cation radical production from the hydroxycyclohexadienyl radicals based on the results of semi-empirical molecular orbital calculations of the charge distribution on ring carbons.

キーワード：短寿命化学種の光化学，ヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカル，安息香酸，安息香酸イオン

Photochemistry of short lived transients, Hydroxycyclohexadienyl radical, Benzoic acid, Benzoate

## I. 緒言

水酸化ラジカル (OH) は強い酸化力を有する求電子試薬であり、水の放射線照射により生成する主要な活性種のひとつである。芳香族化合物に対しては電子移動や水素引き抜きではなく、ベンゼン環への求電子付加が主な反応であり、ほぼ拡散律速で進むことが知られている (Dorfman and Adams, 1973; Buxton et al., 1988)。OHラジカルの付加位置や遷移化学種のOH付加体 (ヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカル) が関与する反応機構については、分光法および電気伝導法パルスラジオリシス、電子スピン共鳴 (ESR)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) などを用いた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た (Albarran, et al., 2016)。酸化剤がない場合は、二量化 (Lindsay Smith and Norman, 1963; O'Neill et al., 1975; Walling and Johnson, 1975; Eberhardt, 1977) および不均化 (Lindsay Smith and Norman, 1963; Eberhardt, 1977) がヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルの主な反応である。また、 $\text{Fe}^{3+}$ などの酸化剤の存在下では、迅速に水酸化物誘導体へと酸化される (Lindsay Smith and Norman, 1963; Walling and Johnson, 1975; Eberhardt, 1975; Kunai et al., 1986)。一方、酸性水溶液中では酸触媒による脱水反応によりカチオンラジカルを生成する (Walling and Johnson, 1975; Kunai et al., 1986; Eberhardt, 1977; Steenken and Raghavan, 1979; Raghavan and Steenken, 1980)。

芳香族化合物は、医薬品・農薬・機能性高分子など他の化学物質を製造するための原料として広く利用されている。ベンゼンの主な誘導体のひとつである安息香酸は、食品の防腐剤、繊維の媒染剤、化粧品、香料などに使用されるほか、合成中間体としても有用である (大木道則他, 1994)。ヒドロキシ安息香酸は植物中に遍在することから、放射線照射による化学変化が研究されており、OHラジカルとの反応でフェノール性化合物の生成が主反応経路であることが示されている (Anderson

et al., 1987; Maskos et al., 1990; Swobada and Solar, 1999; Gaisberger and Solar, 2001)。メトキシ安息香酸は $\text{pH} \leq 3$ における放射線照射で、OHラジカルの環炭素への付加位置に依存してカチオンラジカルやフェノキシラジカルが生成することが報告されている (O'Neill et al., 1977a; Steenken and O'Neill, 1977)。

芳香族化合物を含む工場廃液の環境への放出に対する対策として放射線を利用した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)。廃液の放射線による分解処理は、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。

芳香族分子のOH付加体の基底状態の反応に関しては、すでに述べた通り詳細な情報が得られている。しかしながら、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おり、本シリーズの既報 (住吉, 2017; 住吉, 2018) のみである。これらの研究では、メトキシ置換ベンゼン類およびメトキシ置換フェノール類とOHラジカルの反応で生成するヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルの光化学の反応機構が調べられ、光ブリーチに伴いカチオンラジカルやフェノキシラジカルが生成することが明らかにされ、光照射による分解の促進効果が明らかになった。放射線照射に光照射を組み合わせた処理法を用いる場合においては、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。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、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ことが期待される。

本研究では、メトキシ置換安息香酸を用いて、電子吸引力および電子供与性の置換基を有する場合のOH付加体の光化学反応を、酸性および塩基性水溶液中において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を用いて調べた。さらに、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、置換基の種類や数および位置が反応機構に与える影響を検討した。

## II. 研究方法

### 1. 試料の調製

Benzoic acid (BA), 2-methoxybenzoic acid (2-MBA), 3-methoxybenzoic acid (3-MBA), 4-methoxybenzoic acid (4-MBA), 2,3-dimethoxybenzoic acid (2,3-DMBA), 2,4-dimethoxybenzoic acid (2,4-DMBA), 2,5-dimethoxybenzoic acid (2,5-DMBA), 2,6-dimethoxybenzoic acid (2,6-DMBA), 3,4-dimethoxybenzoic acid (3,4-DMBA), 3,5-dimethoxybenzoic acid (3,5-DMBA) は和光純薬から入手しそのまま使用した (純度97-99%)。Benzene, benzophenone, naphthalene, KSCNは市販の特級品をそのまま用いた。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。安息香酸およびメトキシ置換安息香酸類の1mM ( $\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$ ) を三回蒸留水に溶かしたものに過塩素酸を加えpH 3.1-3.5としたもの、およびpH 9.5 (ホウ酸ナトリウム緩衝溶液使用) としたものを高純度石英セル ( $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}$ ) に入れ、照射直前に $\text{N}_2\text{O}$ ガスを飽和 ( $[\text{N}_2\text{O}] \approx 26 \text{ mM}$ ) させたのち、テフロン製グリースレスバルブで密封した。安息香酸はpH 3.1-3.5ではほとんど解離していない状態、pH 9.5ではほとんど解離した状態である。吸収線量およびレーザー光量の測定法については既報(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。照射条件は実験日ごとに異なり、電子線パルスの吸収線量は70-90 Gy, レーザーパルス光強度は1.2-2.0 mJの範囲であった。実験はすべて室温 ( $15 \pm 1^\circ \text{C}$ ) で行った。

### 3. 分子軌道法計算

ベンゼン環炭素上の電荷分布に対する電子吸引性置換基 ( $-\text{COOH}$ ) の影響と電子供与性置換基 ( $-\text{OCH}_3$ ) の数と位置の影響を明らかにするため、安息香酸およびメトキシ置換安息香酸類の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。計算には、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PM7 (Stewart, 2013) を使用し、COSMO法 (Klamt and Schüürmann, 1993) により水溶液中での構造最適化後に電荷密度を求めた。

## III. 結果と考察

### 1. メトキシ置換安息香酸OH付加体の分光学的特性

安息香酸のOH付加体の分光学的特性はすでに詳しく調べられている。酸性溶液中では解離していない安息香酸にOHが付加したもの ( $\text{BA-OH}$ ), 中性水溶液では解離した安息香酸にOHが付加したもの ( $\text{BA}(-\text{H}^+)^-\text{OH}$ ) が主に生成する。pH 3.0の水溶液中で、 $\text{BA-OH}$ は、吸収極大波長 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) = 347 nm,  $\epsilon = 3,600 \pm 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Wander et al., 1968),  $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 3,800 (\pm 20\%) \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Simic and Hoffman, 1972), 中性水溶液中で、 $\text{BA}(-\text{H}^+)^-\text{OH}$ は、

$\lambda_{\max}=330\text{nm}$ ,  $\varepsilon=3,600\pm500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  (Wander et al., 1968), pH 9.0–13.0の水溶液中では,  $\lambda_{\max}=330\text{ nm}$ ,  $\varepsilon=3,800(\pm20\%)\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  (Simic and Hoffman, 1972) と報告されている.  $\text{N}_2\text{O}$ 飽和中性水溶液中でのHの $G$ 値は $0.057\text{ }\mu\text{mol J}^{-1}$ であり, OHラジカル ( $G$ 値 $0.58\mu\text{mol J}^{-1}$ ) の約10分の1生成し (Dorfman and Adams, 1973), H付加体を生成する. H付加体の光吸収スペクトルはpH 1において,  $\lambda_{\max}=352\text{ nm}$ ,  $\varepsilon=3,700\pm500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  (Wander et al., 1968),  $\lambda_{\max}=350\text{ nm}$ ,  $\varepsilon<4,200\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  (Simic and Hoffman, 1972) と報告されており, OH付加体とH付加体の光吸収スペクトルは極めて特性が類似していることがわかる. メトキシ置換安息香酸においてもOH付加体とH付加体の光吸収スペクトルの類似性が予想される. したがって, 観測された光吸収スペクトルの約90%がOH付加体のものと考えられる.

図1は $\text{N}_2\text{O}$ 飽和した $1\times10^{-3}\text{ M}$  3-MBA水溶液の電子線パルス照射 $1\mu\text{s}$ 後の光吸収スペクトルを示している. pH 3.3では $370\text{ nm}$ , pH 9.5では $325\text{ nm}$ に吸収極大がある. BAの結果からの類推で, それぞれ, 3-MBA-OHおよび3-MBA ( $-\text{H}^+$ ) $^-\text{OH}$ 付加体と帰属できる. 図2は3,5-DMBAのpH 3.3およびpH 9.5で観測したOH付加体のスペクトルを示している. 図1と同じく酸性水溶液中で観測された吸収バンドは塩基性溶液中のものに比べ50–60 nmレッドシフトしており, 同様に, それぞれ3,5-DMBAとその解離した陰イオンのOH付加体と帰属される.

表1には酸性溶液中で観測されたOH付加体, 表2にはpH 9.5で観測されたOH付加体のスペクトルの吸収極大波長と分子吸光係数を示した. 分子吸光係数は, 吸収極大波長における溶質濃度と吸光度のそれぞれの逆数の間に直線関係が得られたことから, OHラジカルに対する競合反応を仮定して, 溶質濃度無限大のときの吸光度を外挿で求め算出した. 表1にはラジカル両性イオンの分光学データの文献値 (Steenken et al., 1977) も示した. pH 3付近におけるラジカル両性イオンの生成

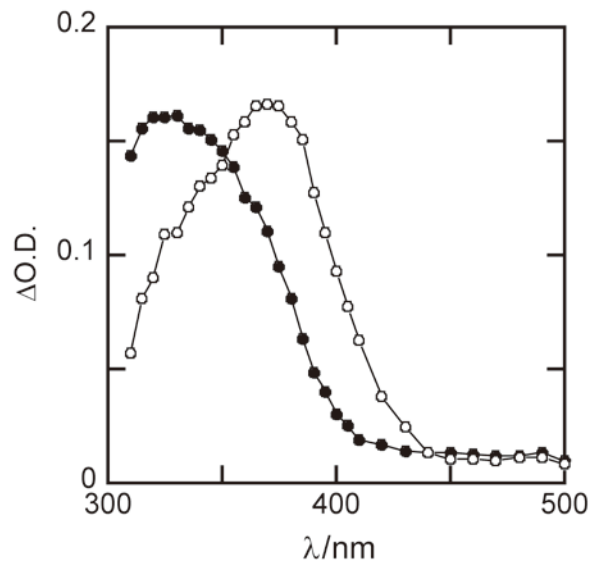


図1 電子線パルス照射 $1\mu\text{s}$ 後の光吸収スペクトル.  $\text{N}_2\text{O}$ 飽和 $1\text{ m M}$  3-MBA水溶液. (○) pH 3.3, (●) pH 9.5.

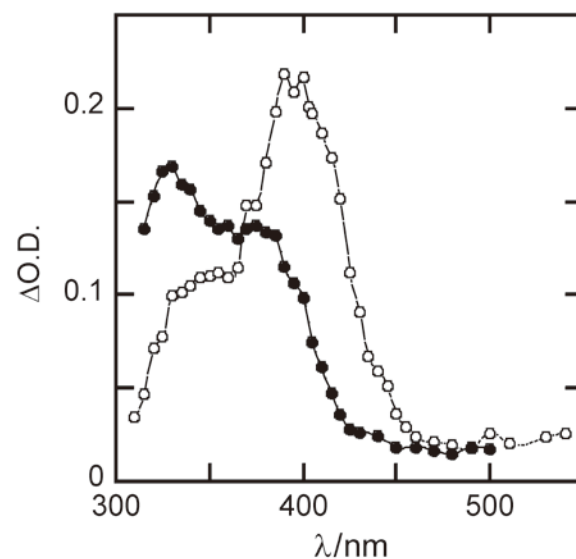


図2 電子線パルス照射 $2\mu\text{s}$ 後の光吸収スペクトル.  $\text{N}_2\text{O}$ 飽和 $1\text{ m M}$  3,5-DMBA水溶液. (○) pH 3.3, (●) pH 9.5.

の $G$ 値は2,6-DMBAを除いてかなり低いことが報告されており (O'Neill et al., 1977b), 本研究においても明瞭には観測されなかった. 表2のデータはpH 7–8で報告されている既報の値 (O'Neill et al., 1977b) と実験誤差 ( $\pm 10\%$ ) の範囲で合致している.

図3は2,6-DMBAのpH 3.4で観測された吸収スペクトルの時間変化を示している. 電子線パルス直後に観測された $345\text{ nm}$ バンドの減衰に伴い $490$

表1 酸性水溶液におけるメトキシ置換安息香酸OH付加体およびラジカル両性イオンの極大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) および分子吸光係数 ( $\epsilon$ )

| Substrate | OH adduct                  |                                        | Radical zwitterion <sup>a)</sup> |                                        |
|-----------|----------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|
|           | $\lambda_{\max}/\text{nm}$ | $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ | $\lambda_{\max}/\text{nm}$       | $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| 2-MBA     | 330                        | 2690                                   | < 300                            |                                        |
|           |                            |                                        | 420                              | 2970                                   |
| 3-MBA     | 370                        | 3550                                   | < 300                            |                                        |
|           |                            |                                        | 420                              | 2970                                   |
| 4-MBA     | < 320                      | 2340                                   | 290                              | 11500                                  |
|           | 380                        |                                        | 400-700                          | 1490 (440 nm)                          |
| 2,3-DMBA  | 350                        | 2550                                   | 290                              | 7750                                   |
|           |                            |                                        | 390                              | 1800                                   |
| 2,4-DMBA  | 340                        | 2580                                   | < 280                            |                                        |
|           |                            |                                        | 500                              | 3700                                   |
| 2,5-DMBA  | 350                        | 2360                                   |                                  |                                        |
| 2,6-DMBA  | 345                        | 3010                                   | < 260                            |                                        |
|           |                            |                                        | 480                              | 3000                                   |
| 3,4-DMBA  | 395                        | 2790                                   | 300                              | 7200                                   |
|           |                            |                                        | 400                              | 1900                                   |
| 3,5-DMBA  | 395                        | 5070                                   | 280                              | 9500                                   |
|           |                            |                                        | 480                              | 2600                                   |

a) Steenken et al., 1977.

表2 pH 9.5の水溶液におけるメトキシ置換安息香酸イオンOH付加体の極大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) および分子吸光係数 ( $\epsilon$ )

| Substrate | OH adduct                  |                                        | pH                |
|-----------|----------------------------|----------------------------------------|-------------------|
|           | $\lambda_{\max}/\text{nm}$ | $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |                   |
| 2-MBA     | 325                        | 3580                                   | 9.5               |
|           | 330                        | 2900                                   | 7-8 <sup>a)</sup> |
| 3-MBA     | 330                        | 4400                                   | 9.5               |
|           | 350                        | 4270                                   | 7-8 <sup>a)</sup> |
| 4-MBA     | 360                        | 2790                                   | 9.5               |
|           | 370                        | 3410                                   | 7-8 <sup>a)</sup> |
| 2,3-DMBA  | 320                        | 3740                                   | 9.5               |
|           | 320                        | 3400                                   | 7-8 <sup>a)</sup> |
| 2,4-DMBA  | 345                        | 3960                                   | 9.5               |
|           | 350                        | 4090                                   | 7-8 <sup>a)</sup> |
| 2,5-DMBA  | 325                        | 4400                                   | 9.5               |
| 2,6-DMBA  | 345                        | 4010                                   | 9.5               |
|           | 350                        | 4320                                   | 7-8 <sup>a)</sup> |
| 3,4-DMBA  | < 310                      | 4080                                   | 9.5               |
|           | 370 <sup>b)</sup>          | —                                      |                   |
|           | 310                        | 3390                                   | 7-8 <sup>a)</sup> |
|           | 370 <sup>b)</sup>          | 3100                                   |                   |
| 3,5-DMBA  | 325                        | 4230                                   | 9.5               |
|           | 370                        | 3530                                   |                   |
|           | 340 <sup>b)</sup>          | 4030                                   | 7-8 <sup>a)</sup> |
|           | 390                        | 5500                                   |                   |

a) pH 7-8のデータ (O' Neill et al., 1977b). b) Shoulder.

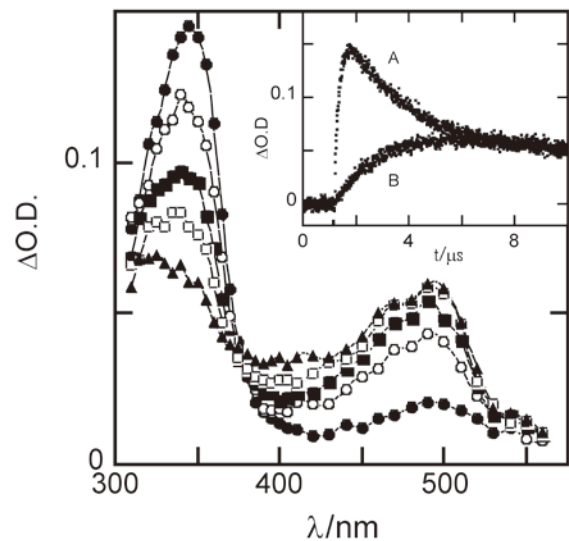
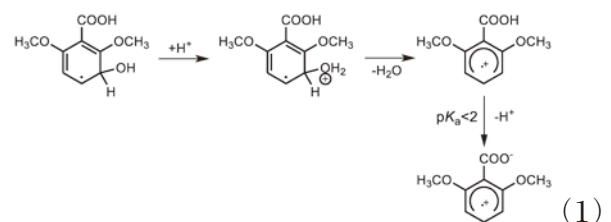
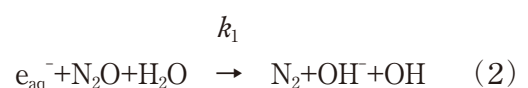


図3 電子線パルス照射後の光吸収スペクトル.  $\text{N}_2\text{O}$  飽和 1 mM 2,6-DMBA水溶液 (pH 3.4). 照射後: (●) 0.6 $\mu\text{s}$ , (○) 1.6 $\mu\text{s}$ , (■) 2.6 $\mu\text{s}$ , (□) 3.6 $\mu\text{s}$ , (▲) 5.6 $\mu\text{s}$ . 挿入図: (A) 345 nm および (B) 490 nm における吸光度の時間変化.

nmバンドが増大している. 370 nmには等吸収点が存在する. 挿入図は345 nm(非解離型2,6-DMBAのOH付加体)および490 nm(ラジカル両性イオン)における吸光度の時間変化を示している. ラジカル両性イオンは(1)式に示されるように, OH付加体へのプロトン付加とそれに続く脱水を経て生成すると報告されている (O'Neill et al., 1977b).



$\text{N}_2\text{O}$  飽和中性水溶液の照射では, (2) 式により水和電子が $\cdot\text{OH}$ ラジカルに変換され ( $k_1 = 9.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , Janata and Schuler, 1982),  $\text{OH}$ ラジカルが $G$ 値が $0.58 \mu\text{mol J}^{-1}$ と $\text{N}_2\text{O}$ を加えない場合の2倍になる (Dorfman and Adams, 1973).



しかし, 酸性溶液では(2)式と(3)式のプロト

ンとの反応が競合する結果, OHラジカルの $G$ 値が減少することが予想される.



ここで,  $k_1 = 9.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 2.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Buxton et al., 1988),  $[N_2O] = 2.6 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3$ とすると, (2) 式の反応が (3) 式の反応よりも約10倍速く進むことになる. その結果 $G(\text{OH})$ が $0.58 \text{ } \mu\text{mol J}^{-1}$ から $0.55 \text{ } \mu\text{mol J}^{-1}$ に減少し, さらにそれによる $H$ の増加分を考慮すると,  $\text{pH} \approx 3$ におけるOH付加体の光吸収スペクトルへの寄与が90 %から86 %に減少することを示している.

$\text{p}K_a$  (at  $25^\circ\text{C}$ ) の値は, BA, 2-MBA, 3-MBA, 4-MBAについてはそれぞれ, 4.204, 4.08, 4.10, 4.59 (Haynes, 2016) であり, また各試料の $\text{pH}$ の実測値は3.2, 3.4, 3.3, 3.5であることから (4) 式により解離度 ( $\alpha$ ) が求められる.

$$\alpha = 1 / (1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}) \quad (4)$$

解離度は, BA, 2-MBA, 3-MBA, 4-MBAについてそれぞれ, 0.09, 0.17, 0.13, 0.07と算出される. BA-OH付加体の $\text{p}K_a$ は4.4 (Simic and Hoffman, 1972) とBAに比べ0.2大きくなると報告されており, 同様の増加を仮定すると, 解離度はBA, 2-MBA, 3-MBA, 4-MBAについてそれぞれ, 0.06, 0.12, 0.09, 0.05とさらに低くなる. これらの結果より, メトキシ置換安息香酸の場合に得られるOH付加体は, 酸性溶液中 ( $\text{pH} \approx 3$ ) では90%以上は非解離のものと考えられる. 図1および図2の光吸収スペクトルの $\text{pH}$ による明瞭な違いはこれを支持している.

## 2. メトキシ置換安息香酸の光化学

図4は3-MBA-OH付加体の光励起の結果を示している. レーザーパルス照射時の吸光度の時間変化には散乱光によるスパイク信号が重なっている.  $\text{pH} 3.3$ における非解離型(A)および $\text{pH} 9.5$ (B)

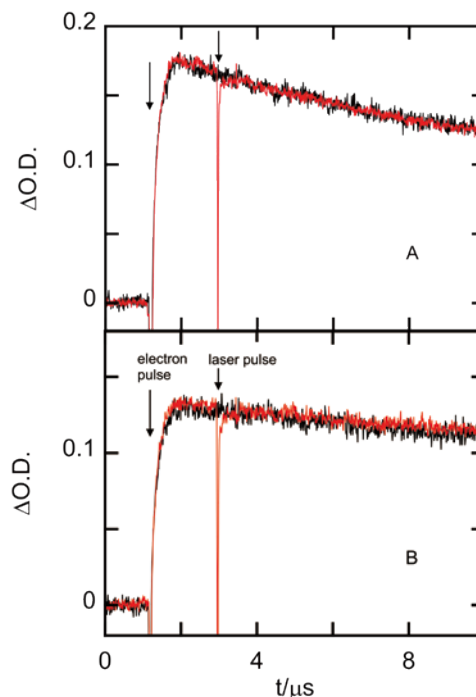


図4  $N_2O$ 飽和1 mM 3-MBA水溶液の電子線照射および電子線+レーザー逐次照射における吸光度の時間変化. (A)  $\text{pH} 3.3$ , 観測波長370 nm, (B)  $\text{pH} 9.5$ , 観測波長330 nm. (—) 電子線照射, (—) 電子線+レーザー照射.

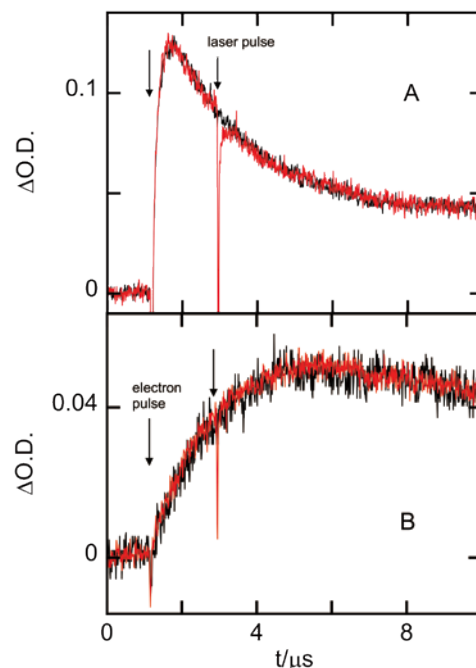
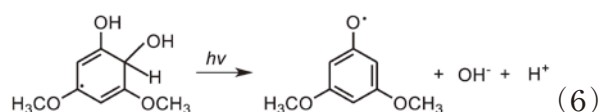
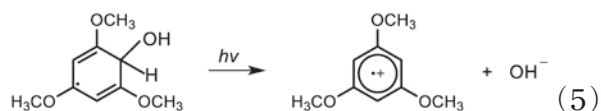


図5  $N_2O$ 飽和1 mM 2,6-DMBA水溶液 ( $\text{pH} 3.4$ ) の電子線照射および電子線+レーザー逐次照射における吸光度の時間変化. 観測波長: (A) 345 nm, (B) 500 nm. (—) 電子線照射, (—) 電子線+レーザー照射.

における解離型の結果は、どちらも電子線照射のみの場合と同じ吸光度の時間変化を示しており、光化学反応による遷移化学種のブリーチを観測することはできなかった。図5は2,6-DMBAのpH 3.4における光励起の結果である。光励起は非解離型のOH付加体（A）およびラジカル両性イオン（B）の動力学に影響を与えないことを示している。同様に、用いたすべての試料のOH付加体の光励起において、OH付加体のブリーチやラジカル両性イオンの生成は観測されなかった。

前報では、メトキシ置換ベンゼン類（住吉, 2017）とメトキシ置換フェノール類（住吉, 2018）のOH付加体の光励起反応が研究され、光ブリーチとそれに伴うカチオンラジカルの生成（5式）やフェノキシルラジカルの生成（6式）がそれぞれ観測された。



また、これらの光化学反応と競合する反応は、メトキシ基からの水素引き抜きであることが明らかにされた。上記の研究では、電子供与性の置換基（ $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ）のみを有するベンゼン誘導体のOH付加体が調べられており、中でも1,3,5-trimethoxybenzene (1,3,5-TMB) と3,5-dimethoxyphenol (3,5-DMP) の場合は、 $\Phi_{\text{cation}}/\Phi_{\text{bleach}}$  と  $\Phi_{\text{phenoxyl radical}}/\Phi_{\text{bleach}}$  がそれぞれ0.78と1.0でありOH<sup>-</sup>離脱の高い選択性がみられた。MOPAC計算の結果は、置換基のオルト-パラ配向性によって2, 4, 6位の環炭素上の負電荷密度が高くなることを示しており、これによりカチオンラジカルの生成が優勢になったと結論された。表3は同様の置換基配置の3,5-DMBA, 1,3,5-TMB および3,5-DMPの環炭素の電荷密度をMOPACで計算して比較した結果を示している。電子供与性の置換基のみを有するベンゼン誘導体に比べ、

3,5-DMBAの環炭素の負電荷密度は60-80%程度である。表4と5はメトキシ基が1個置換されたBAと2個置換されたBAの環炭素の電荷密度の計算結果である。2,4-DMBAと2,6-DMBAでは3,5-DMBAに比較して大きな負電荷密度が観測されているが1,3,5-TMBおよび3,5-DMPよりは小さい値となっている。これらの結果は、カルボキシル基がメトキシ基のオルト-パラ配向性による環炭素の負電荷密度の増加を抑制していることを示唆している。

表3 半経験的分子軌道法 (MOPAC) により得られた3,5-DMBA, 1,3,5-trimethoxybenzene (1,3,5-TMB) および3,5-dimethoxyphenol (3,5-DMP) の環炭素の電荷密度

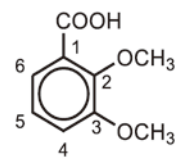
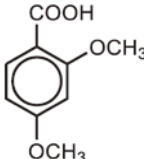
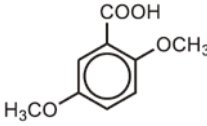
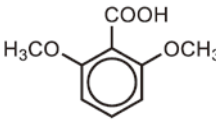
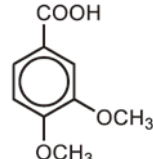
|                       | 3,5-DMBA | 1,3,5-TMB | 3,5-DMP |
|-----------------------|----------|-----------|---------|
| Position              |          |           |         |
| 1                     | -0.013   | 0.375     | 0.421   |
| 2                     | -0.286   | -0.489    | -0.500  |
| 3                     | 0.305    | 0.374     | 0.382   |
| 4                     | -0.404   | -0.490    | -0.510  |
| 5                     | 0.307    | 0.374     | 0.376   |
| 6                     | -0.295   | -0.490    | -0.468  |
| $\Phi(\text{bleach})$ | 0        | 0.18      | 0.16    |

表4 半経験的分子軌道法 (MOPAC) により得られた安息香酸およびメトキシ安息香酸の環炭素の電荷密度

|          | BA     | 2-MBA  | 3-MBA  | 4-MBA  |
|----------|--------|--------|--------|--------|
| Position |        |        |        |        |
| 1        | -0.173 | -0.295 | -0.095 | -0.262 |
| 2        | -0.074 | 0.317  | -0.196 | 0.013  |
| 3        | -0.185 | -0.325 | 0.226  | -0.338 |
| 4        | -0.094 | -0.023 | -0.244 | 0.316  |
| 5        | -0.182 | -0.257 | -0.103 | -0.305 |
| 6        | -0.081 | -0.017 | -0.162 | -0.001 |

2,6-DMBA および2,4,6-trimethoxybenzoic acid の場合、ラジカル両性イオンの生成量が多いのは、カルボキシル基が立体障害のためベンゼン環平面と同一平面上になく、そのためカルボキシル基の電子吸引力が弱くなっているからであると説明されている (Steenken et al., 1977)。安息香酸, アニソー

表5 半経験的分子軌道法 (MOPAC) により得られたジメトキシ安息香酸の環炭素の電荷密度

|          | 2,3-DMBA                                                                          | 2,4-DMBA                                                                          | 2,5-DMBA                                                                          | 2,6-DMBA                                                                           | 3,4-DMBA                                                                            |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Position |  |  |  |  |  |
| 1        | -0.233                                                                            | -0.374                                                                            | -0.226                                                                            | -0.405                                                                             | -0.188                                                                              |
| 2        | 0.218                                                                             | 0.389                                                                             | 0.256                                                                             | 0.371                                                                              | -0.161                                                                              |
| 3        | 0.101                                                                             | -0.480                                                                            | -0.255                                                                            | -0.394                                                                             | 0.111                                                                               |
| 4        | -0.194                                                                            | 0.374                                                                             | -0.155                                                                            | 0.038                                                                              | 0.218                                                                               |
| 5        | -0.172                                                                            | -0.365                                                                            | 0.150                                                                             | -0.393                                                                             | -0.285                                                                              |
| 6        | -0.103                                                                            | 0.051                                                                             | -0.137                                                                            | 0.369                                                                              | -0.052                                                                              |

ル、フェノールのイオン化ポテンシャルはそれぞれ、9.3 eV, 8.22 eV, 8.49 eV (Haynes, 2016) であり、電子吸引基が結合した場合、カチオン生成が起きにくいことが予想される。しかしながら、OH付加体の酸触媒反応によるラジカル両性イオンの生成(1式)が起きている条件下でも、OH付加体の光励起によるブリーチとラジカル両性イオンの生成が観測されなかったことから、光励起ではOHの脱離(カチオンラジカルの生成)が起こらないことが明らかになった。

OHラジカルがベンゼン環のどの炭素に付加するかを決定するために、 $K_3Fe(CN)_6$ などの酸化剤を用いてヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルから相当するフェノールを生成する方法 (Steenken and Raghavan, 1979; Raghavan and Steenken, 1980) を用いて、3-, および4-MBAの $\gamma$ 線照射による生成物分析がHPLCを用いて行われている (Gaisberger and Solar, 2001)。3-MBAの場合は、2, 4, 6位の炭素にそれぞれ全OHラジカルの29% (合計87%) が付加し、メトキシ基が置換したC3の*ipso*炭素には10%付加する。4-MBAの場合は、3-および5-位に合わせて68%, C4の*ipso*炭素には17%, そしてカルボキシル基が置換したC1の*ipso*炭素には15%付加していると報告している。これらの生成物分析の結果は表4の環炭素上の電荷密度分布を反映しているが、電荷密度が正の*ipso*位(メトキシ置換炭素)に10%以上のOHラジカルが付加していることは、OHラジカルがメトキ

シ基の酸素に付加している可能性を示唆している。

#### IV. まとめ

安息香酸および9種のメトキシ置換安息香酸とOHラジカルとの反応で生成するヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルを光励起したが、解離型および非解離型の全てのOH付加体において、光化学反応は観測されなかった。半経験的分子軌道法(MOPAC)により環炭素上の電荷密度を求め、光化学反応が報告されているメトキシ置換ベンゼンやメトキシ置換フェノールと比較した結果、安息香酸のイオン化ポテンシャルが高いことに加えて、カルボキシル基の求電子性によってメトキシ基のオルト-パラ配向性による環炭素の負電荷密度の増加が抑えられるため、光化学反応が誘起されることが強く示唆された。これらの結果は、安息香酸類のOHラジカルによる分解反応においては、光照射は反応の促進に寄与しないことを示している。

#### 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。電子線形加速器の運転と調整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。本研究の一部は平成30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

- 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.
- Anderson, R. F., Patel, K. B. and Stratford, R. L. (1987) . Radical Spectra and Product Distribution following Electrophilic Attack by the  $\text{OH}\cdot$  Radical on 4-Hydroxybenzoic Acid and Subsequent Oxidation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 83 (10) , 3177–3187.
- 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 ( $\text{OH}\cdot/\text{O}^-$ ) 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) .
- Eberhardt, M. K. (1975) . Radiation-Induced Homolytic Aromatic Substitution. IV. Effect of Metal Ions on the Hydroxylation of Nitrobenzene. *Journal of Physical Chemistry*, 79, 1913–1916.
- Eberhardt, M. K. (1977) . Radiation-Induced Homolytic Aromatic Substitution. 6. The Effect of Metal Ions on the Hydroxylation of Benzonitrile, Anisole, and Fluorobenzene. *Journal of Physical Chemistry*, 81, 1051–1057.
- Gaisberger, B. and Solar, S. (2001) . Demethoxylation and hydroxylation of methoxy- and hydroxybenzoic acids by  $\text{OH}\cdot$  radicals. Processes of potential importance for food irradiation. *Canadian Journal of Chemistry*, 79, 394–404.
- 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  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  in  $\text{N}_2\text{O}$  saturated Solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 86, 2078–2084.
- Klamt, A. and Schüürmann, G. (1993) . COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 799–805.
- 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.
- Kunai, A., Hata, S., Ito, S. and Sasaki, K. (1986) . The Role of Oxygen in the Hydroxylation Reaction of Benzene with Fenton's Reagent.  $^{18}\text{O}$  Tracer Study. *Journal of the American Chemical Society*, 108 (19) , 6012–6016.
- 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  $^{60}\text{Co}$  irradiation of simulated aqueous waste streams. *Radiation Physics and Chemistry*. 65, 367–378.
- Lindsay Smith, J. R. and Norman, R. O. C. (1963) . Hydroxylation. Part I. The Oxidation of Benzene and Toluene by Fenton's Reagent. *Journal of Chemical Society*. 2897–2905.
- Maskos, Z., Rush, J. D. and Koppenol, W. H. (1990). The Hydroxylation of the Salicylate Anion by a Fenton Reaction and  $r$ -Radiolysis: A Consideration of the Respective Mechanisms. *Free Radical Biology and Medicine*, 8, 153–162.

- 大木道則,大沢利明,田中元治,千原秀昭編(1994).  
化学辞典.東京:東京化学同人.86.
- 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  $SO_4^{\cdot-}$  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., Schulte-Frohlinde, D. and Steenken, S. (1977a). Formation of radical cations and zwitterions versus demethoxylation in the reaction of hydroxyl with a series of methoxylated benzenes and benzoic acids. An example of the electrophilic nature of the hydroxyl radical. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 63, 141-148.
- O'Neill, P., Steenken, S. and Schulte-Frohlinde, D. (1977b). Formation of Radical Zwitterions from Methoxylated Benzoic Acids. 2. *Journal of Physical Chemistry*, 81 (1), 31-34.
- 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.
- Simic, M. and Hoffman, M. Z. (1972). Acid-Base Properties of the Radicals reduced in the Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions of Benzoic Acid. *Journal of Physical Chemistry*, 76 (10), 1398-1404.
- Steenken, S., O'Neill, P. and Schulte-Frohlinde, D. (1977). Formation of Radical Zwitterions from Methoxylated Benzoic Acids. 1. One Electron Oxidation by  $Tl^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ , and  $SO_4^{\cdot-}$ . *Journal of Physical Chemistry*, 81 (1), 26-30.
- Steenken, S. and O'Neill, P. (1977). 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.
- Steenken, S. and Raghavan, N. V. (1979). Oxidation of Methoxyhydroxycyclohexadienyl Radicals by Quinones. The Influence of the Isomeric Structure of the Radical on the Rate Constant for Electron Transfer. *Journal of Physical Chemistry*, 83, 3101-3107.
- 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>. [2018-12-29]
- 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 メキシ置換ベンゼン類.日本医療大学紀要. 第3巻, 13-24.
- 住吉 孝(2018).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.日本医療大学紀要. 第4巻, 25-36.
- Swoboda, F. and Solar, S. (1999). Comparative study on the Radiolytic degradation of 4-hydroxybenzoate and 4-hydroxybenzoic ethyl ester. *Radiation Physics and Chemistry*, 56 (3), 291-301.
- Walling, C. and Johnson, R. A. (1975). Fenton's Reagent. V. Hydroxylation and Side-Chain

Cleavage of Aromatics. Journal of the American Chemical Society, 97 (2) , 363-367.

Wander, R., Neta, P. and Dorfman, L. M. (1968) . Pulse Radiolysis Studies. XII. Kinetics and Spectra of the Cyclohexadienyl Radicals in Aqueous Benzoic Acid Solution. Journal of Physical Chemistry, 72 (8) , 2946-2949.

Wu, F., Shindo, T., Sawamura, S. and Sumiyoshi, T. (1997) . Quantum yields of intramolecular hydrogen abstraction induced by laser flash photolysis of arene/ $\text{Cl}\pi$ -complexes. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 70 (8) , 1839-1842.