

・OH フリーラジカルの反応 (1)

—アリルアルコール希薄水溶液の紫外線照射—

中村 勝一, 坂井 英史

Reaction of $\cdot\text{OH}$ Free Radical (1)

(UV Irradiation of Dilute Allyl Alcohol Aqueous Solution)

Katsuichi NAKAMURA, Hideshi SAKAI

(1990年9月30日受理)

The authors already found that CN^- converts to amino acids by irradiation of radiations in aqueous solution state, and has revealed the important roles of $\cdot\text{OH}$ free radicals.

Since $\cdot\text{OH}$ free radicals can be produced by UV irradiation of water we attempted to find out the roles of $\cdot\text{OH}$ free radicals onto the chemical reaction by means of UV irradiation of dilute allyl alcohol aqueous solution and by searching what reactions appear in the solution.

$\cdot\text{OH}$ free radicals brought the reactions of addition itself to allyl alcohol and hydrogen extraction etc. and produced a white polymer-like substance whose melting point was upper than 300°C .

The reaction mechanisms and the structure of the product were clarified.

序 論

水が γ 線等の放射線エネルギーを受けて、水素原子と $\cdot\text{OH}$ フリーラジカルに解離されることはよく知られたところである。

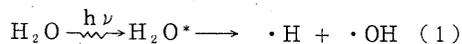
筆者らは、水中の CN^- イオンに放射線照射することによって、アミノ酸を生成することを見たが^{1) 2) 3)}、この際 $\cdot\text{OH}$ フリーラジカルが、連鎖反応の開始に重要な役割を演じていることを知った。

一方、同様の反応は紫外線照射によっても起こり得ることも、報告した⁴⁾。このことは、水の紫外線照射により $\cdot\text{OH}$ フリーラジカルが生成することを示しており、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの化学あるいは光化学の研究上、極めて有効な手段を提供するものと思われる。

本研究は、このような考えを確かめると共に、 $\cdot\text{OH}$ フリーラジカルの化学を進展させる一環として行ったものである。

1. 理 論

水が紫外線により解離すると、 $\cdot\text{H}$ と $\cdot\text{OH}$ を生じる。



これらは再結合して H_2O に戻るか、二量化して H_2 と H_2O_2 を生ずる。

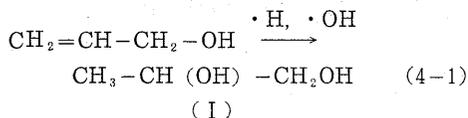


しかし、此処にラジカルを捕捉する物質が存在すると、 H_2 や H_2O_2 の生成は減少するか、無くなる。

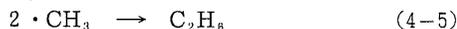
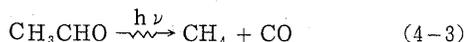
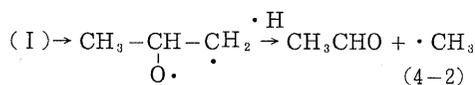
本研究では、このようなラジカル捕捉剤としてアリルアルコール($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$)を用いることにした。これは二重結合を持っており、ラジカルを

捕捉しやすいであろうこと、水に易溶であることのためである。

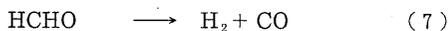
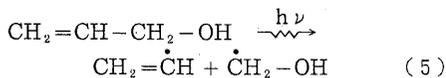
アリルアルコールが存在すると、(I)で生成したラジカルはマルコフニコフ則に従うとすると、



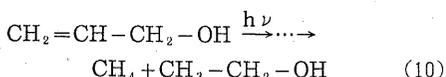
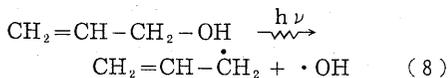
となり、1,2-プロピレングリコール (I) を生ずる。(I) は脱水されてプロパナール、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$ (II) を、さらに酸化されてプロパン酸 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (III) を生ずることも考えられる。また、アセトアルデヒドを経て CH_4 や CO を生ずることも考えられる。



また、アリルアルコールの濃度が大きい程、その紫外線との直接反応も起こり得る。その場合の反応としては、 $\alpha-\beta$ 開裂を通じて



などの反応により、 H_2 や CO の生成が考えられる。また、 $\beta-\gamma$ 開裂を通じ、あるいは・OHの離脱を通じて CH_4 の生成もあるであろう。



また、COの酸化による CO_2 の生成も容易に予想できるところである。さらに (II) や (III) の誘導体や重合物の生成も考えねばならないであろう。

II. 実 験

精製した水 (酸性 KMnO_4 から蒸留, アルカリ性 KMnO_4 で20時間還元後蒸留, 700°C の環状炉を通して蒸留したものを、使用前に蒸留) を用いて、アリルアルコールの 0.03M ($2\text{ml}/\ell$) を調製し、石英製照射用試験管に入れ、雰囲気を N_2 とし、シリコングラブル栓で密封して、照射用回転台にて、高圧水銀ランプを用いて紫外線 (波長 185nm) を照射した。

照射時間は数10分から288時間であった。

照射のいくつかの段階で試験管内のガスをシリンジに取り、ガスクロマトグラフィーを行った。

液体部分については、分光光度計での測定、エーテル抽出後ガスクロマトグラフィー、GS-MS測定、IR吸収測定などを行って検討した。

III. 結 果

試験管内のガスを Molecular sieve 5A を用いてガスクロマトグラフィーを行った結果を図-1に示す。この内162時間照射した時のクロマトグラムを図-2に示す。また、同じ162時間照射した試験管内ガスを Porapak Q を用いて行ったガスクロマトグラムを図-3に示す。

液体部分の分光光度計による検討では、未照射試料を対照として測定すると、 210nm 付近に新しいピークが現れるが、このピークは100分程度で最高となり、さらに照射すると減少する。その様子を図-4に示す。

170分紫外線照射した試料をジエチルエーテルで抽出し、Chromsorb 101 を用いてガスクロマトグラフィーを行った (column temp. 120°C ; carrier gas He, $100\text{ml}/\text{min}$)。保持時間1.67分にピークを持つ物質の存在することが判った。このガスクロマトグラムおよびマススペクトルを図-5、図-6に示す。

さらに照射を続けると、およそ70時間の照射で白色の沈澱を生じ始めた。163時間の照射で生成した沈澱物は、 300°C でも融解しない。この白色生成物を酸加水分解し、前と同様に GS-MS 解析を行った。図-7、図-8にこれらのデータを示す。

また、生成物の IR スペクトルを図-9に示す。

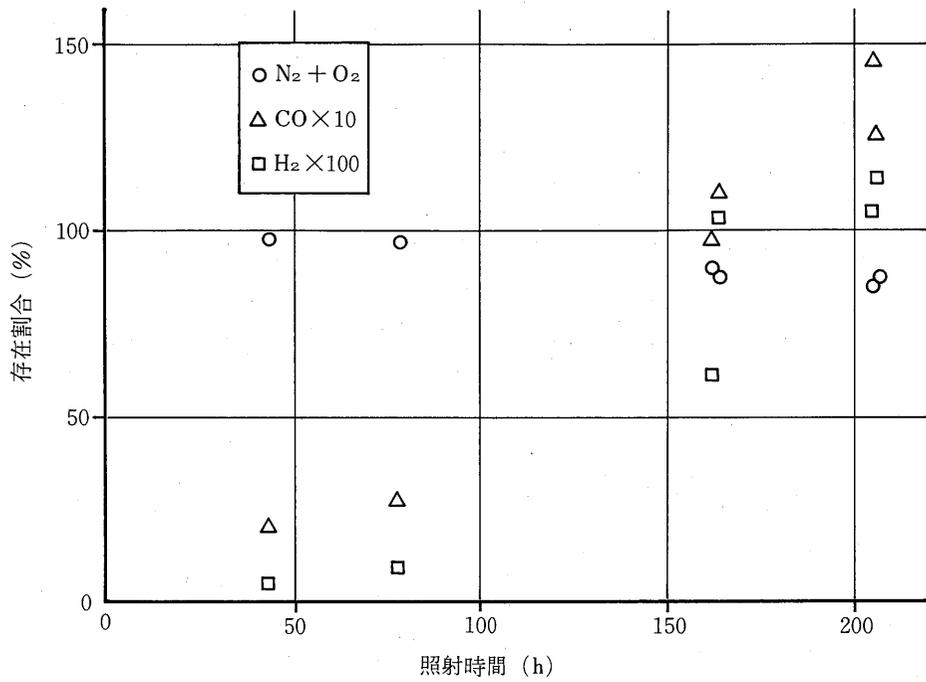


図-1 生成ガスの時間的变化

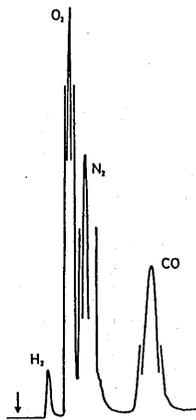


図-2 生成ガスのガスクロマトグラム
(162時間照射, カラム: Molecular sieve 5A)

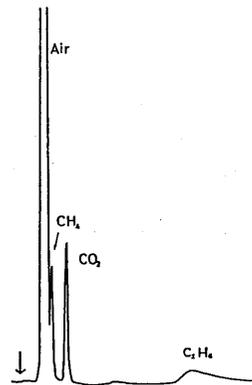


図-3 生成ガスのガスクロマトグラム
(162時間照射, カラム: Parapak Q)

中村他：・OHフリーラジカルの反応 (1)-アリルアルコール希薄水溶液の紫外線照射-

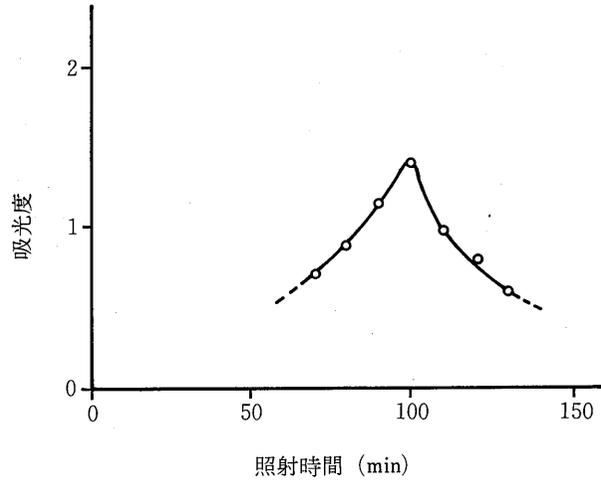


図-4 照射試料の210 nm 吸光度の時間的变化

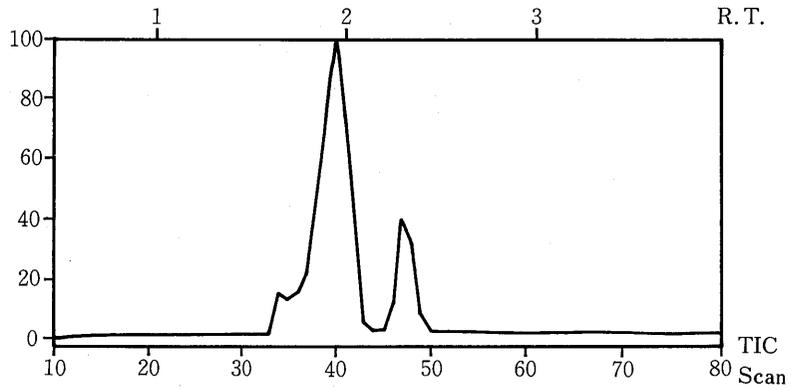


図-5 中間体のガスクロマトグラム

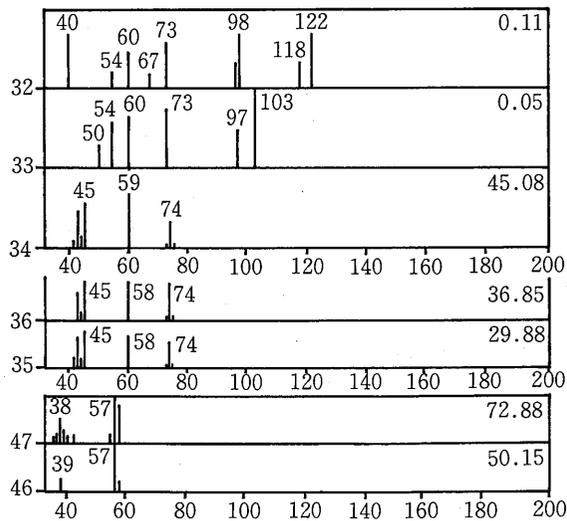


図-6 中間体のマススペクトル

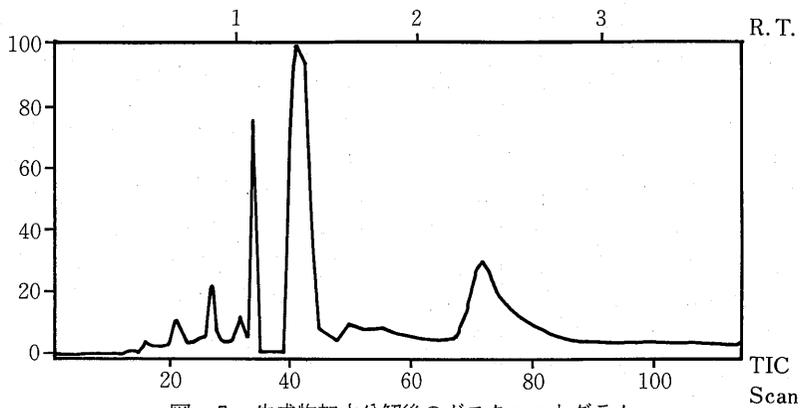


図-7 生成物加水分解後のガスクロマトグラム

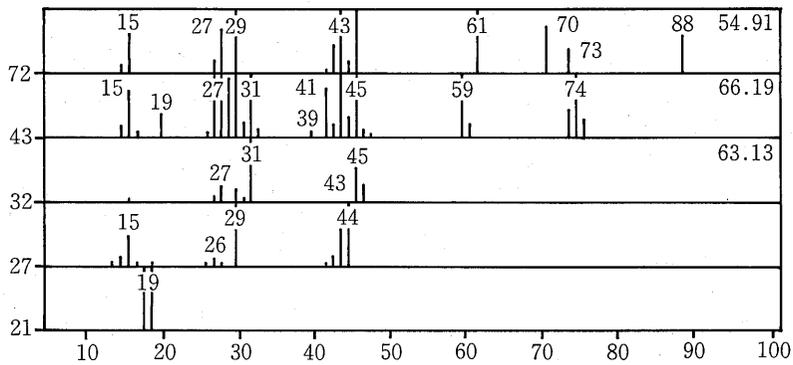


図-8 加水分解生成物のマススペクトル

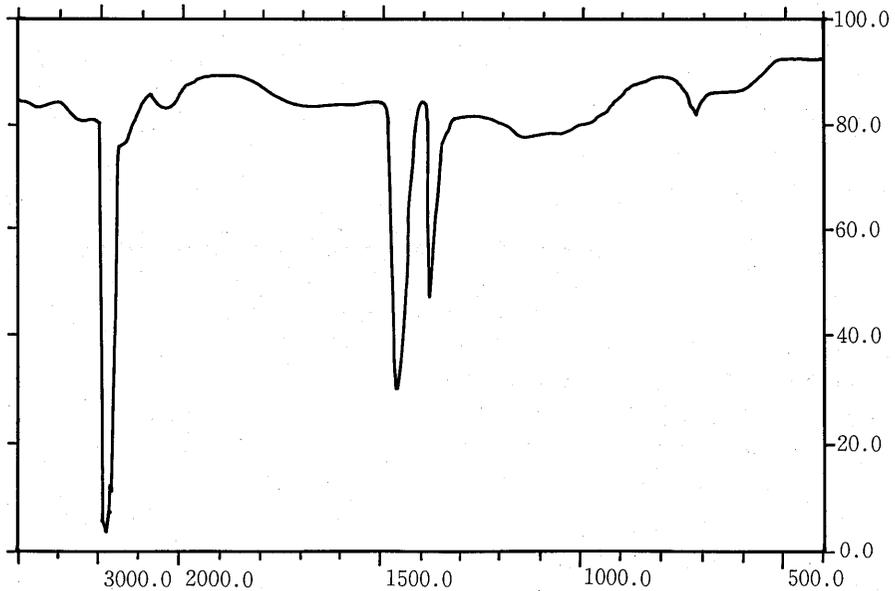
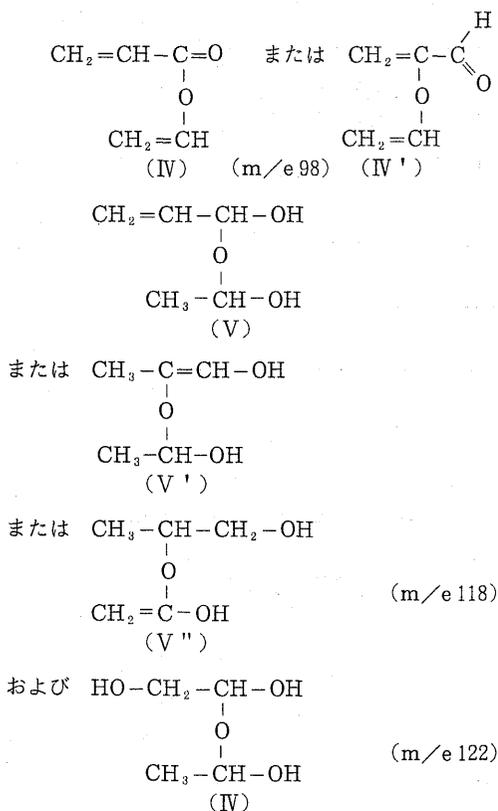


図-9 白色生成物の IR スペクトル (ヌジョール使用)

IV. 結果の検討

図-1~図-3から、 H_2 , CO , CH_4 , および C_2H_6 の生成は明らかであり、I. 理論で述べた各反応は、おおむね妥当なものであろう。また、 H_2 の生成は式2によるもの、および $\cdot H$ による分子からの水素引き抜き反応によるものが、大部分を占めると思われる。

図-4を見ると、照射により一たん生成した中間生成物がさらに他の物質に変化して行くことがわかる。この中間生成物は、図-5,6から、 $CH_3CH_2CH_2OH$ (m/e 60),



の混合物と思われる。これらはガスクロマトグラフィでの保持時間が近接しているため充分分離出来なかったものと思われる。生成したこれらの中間物質が、さらに重合を繰り返し白色沈澱 (VII) を生ずるのであろう。

(VII) の IR スペクトルからは $-OH$ ($3500cm^{-1}$) および $R-O-R'$ ($1150cm^{-1}$) の存在が見られる。また、弱いけれどもオレフィン型二重結合の吸収 ($1000cm^{-1}$) も見られる。

図-7, 8から、(VII) は分子量44, 46, 88の物質に分解されたことになる。 m/e 44 は $CH_2=CH-OH$ に m/e 46 は CH_3-CH_2-OH に相当する。 m/e 88 は $C_3H_4O_2$ に相当する。 $HO-CH=CH-C=O$ (VIII) であろう。



以上の諸結果から、アリルアルコールは、水の紫外線分解により生じた $\cdot OH$, $\cdot H$ の二重結合への付加、水素引き抜きその他の作用を受け、図-10に示し

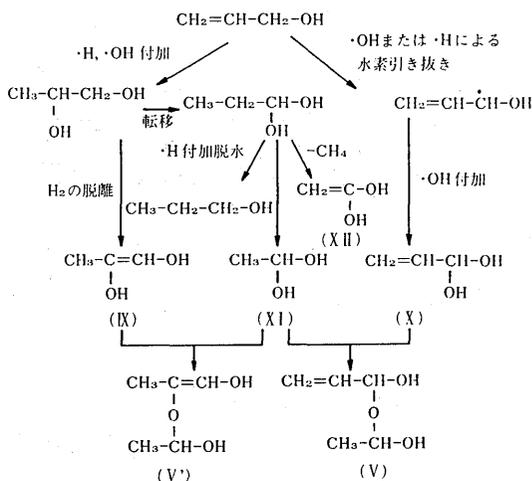
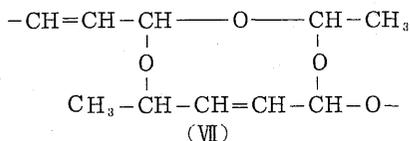


図-10 中間体の生成概構

たような機構により、(IX), (X), (XI), (XII) を経て、中間生成物 (V), (V'), (V'') を生ずる。これらが脱水酸化すれば、分子量98の (IV) または (IV') を生じ、 $\cdot H$, $\cdot OH$ を付加して $-CH_2$ が離脱すれば分子量122の (VI) を生ずる。

これらがさらに重合すれば、たとえば、



の如き網目状の構造を持つ、高融点の重合体となる。(VII) の加水分解により (VIII) および CH_3-CH_2-OH を生ずる。

以上により、185nm の紫外線照射により $\cdot OH$ フリーラジカルの生成は明らかであり、それは、化学反

応において二重結合への付加，水素引き抜き（したがって酸化）などの役割を演ずることが明らかになった。また共存させたアリルアルコールはその作用を受けて容易に酸化，重合を行うことが明らかとなった。

参考文献

- 1). J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 15, No. 8 p. 631
- 2). J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 19, No. 5 p. 422
- 3). J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 24, No. 1 p. 84
- 4). 日本太陽エネルギー学会第10回研究発表会講演
論文集 p. 121