ESR 法による多価アルコールガラス中の $\cdot\text{OH}$ ラジカルの反応

(昭和40年5月4日受理)

市川 隆久・桑田 敬治*

$\cdot\text{OH}$ ラジカルとエチレングリコール, 1,2 および 1,3-プロパンジオール, 2,3 および 1,3-ブタンジオール, グリセリンのガラス状固体中における反応を ESR 法を用いて研究した。D-ソルビトール粉末多結晶についても同様な研究を行った。

多価アルコールと過酸化水素のガラス状混合物に 77°K で低圧水銀燈を用いて紫外線照射した。

最初に幅の広い対称な一重項が観測され, これは OH ラジカルによってアルコールの α 位水素が引抜かれて生成したアルコールラジカルに帰属された。

紫外線照射により更に数種のラジカルが生成し, この中にはアルコールラジカルより脱水素により生成したカルボニル基を持つラジカルと, ホルミルラジカルが含まれる。

この他, グリコール類について g 値が自由電子の値に近い鋭い一重項が生成するのが認められた。

1 緒 言

ESR 法を利用して, $\cdot\text{OH}$ ラジカルの水素引き抜き反応により生成する遊離基 (以下略して FR) の同定を行ない, $\cdot\text{OH}$ ラジカルと有機化合物の反応を研究する試みは, Ingram らによってはじめて行われ以来多数の低温固相中の反応について行なわれてきた¹⁻³⁾。

Dixon と Norman^{4,5)}は, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ti}^{3+}$ 酸化還元系に生成する $\cdot\text{OH}$ ラジカルと各種有機化合物の常温水溶液中の反応に際して生成する短寿命の FR の観測に成功し, かれらの結果は従来の低温固相中の結果と, 多くの例について一致している。

低温固相中の反応は, 低い反応温度の効果, ガラス状固体中の特異な cage 効果が予想されると共に, 常温における反応の初期過程を観測すると考えられる点に特徴を有する。

高級多価アルコールを含む各種多価アルコールと $\cdot\text{OH}$ ラジカルの反応を ESR 法を利用して研究することは, 多価アルコール類の過酸化水素による酸化反応の機作を明らかにする上に重要である。生体の素材としても重要な高級多価アルコール類の水溶液中における放射線分解反応との関連が深いと考えられる。著者らは従来, 各種多価アルコール類と過酸化水素の系に低温で紫外線 (以下 UV と略す) を照射し, 生成した $\cdot\text{OH}$ ラジカルによる水素引き抜き反応を研究してきた^{6,7)}。本報ではこれらの結果をまとめると共に, さらに α , β ジオール類にカルボニル基を含む FR が二次的に生成する事実を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

液状多価アルコールは蒸留を繰返して精製し, 固体試料はそのまま使用した。過酸化水素は市販の 30 wt% 水溶液を真空蒸留を繰返して 95 mol% まで濃縮し, 安定剤を除いて使用した。

2.2 試料の調製と UV 照射

液体試料は多価アルコールに 0.1~10 mol% の割合で過酸化水素を混合してつくり, これを先端部の直径 3~5 mm の石英管に 0.05 ml 前後封入した後, 10^{-4} mmHg の真空中で脱気し, 溶封した。

固体試料は粉末状で直径 4~5 ミリの石英管の先端部に 50 mg 前後充填し, 排気した。この試料に, 常温に保たれた過酸化水素溜りよりその蒸気を導き, 蒸気と試料の間に吸着平衡が成立した後, 試料管を溶封し真空系より切り離れた。

2.3 UV 照射

試料の入った石英管は先端部の透明な石英製デュワー瓶の壁を通して, 液体窒素中で, 低圧水銀燈によって照射された。

2.4 ESR の測定

ESR 吸収の測定は当研究室作製の 450 kc 磁場変調の X band ESR 分光器を使用した。UV 照射した試料を手ばやく液体窒素で冷却した矩型空洞共振器に挿入し, 77~200°K で測定を行った。

試料中のスピン濃度の定量用に, 空洞共振器の入り口に一定量の DPPH とそれに近接して補助磁場変調コイルを固定し, DPPH の信号と試料の信号を比較してスピン濃度を決定した。試料の位置に保持された主変調コイルと補助変調コイルには交互に変調電流を切換えて流し, 標準 DPPH の信号と試料の信号とを交互に記録し, その面積を比較した。標準 DPPH の信号強度は, あらかじめ試料の位置に既知量の DPPH を置いて, その強度と比較された。

3 結果と考察

3.1 $\text{OH}\cdot$ ラジカルの反応

実験に用いた種々のアルコールについて, 混合する過酸化水素の濃度に比例して, 生成するラジカル量の増加が認められる^{※1}。

※1 ただし, 過酸化水素濃度の広範囲にわたって, このことは成立しない。例えば低濃度では, きれいなガラスを作りにくい, このようなガラス状態の変化によるラジカル生成量への影響や, 高濃度ではラジカルの再結合反応の増加を考慮する必要がある。また, 過酸化水素のないときにもラジカルが生成する。その信号強度は過酸化水素混合試料に比べ非常に弱い, その生成の原因は明確でない。

* Takahisa ICHIKAWA, Keiji KUWATA, 大阪大学理学部: 大阪市北区中之島。

- 1) D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 409 (1958).
- 2) M. Fujimoto, D. J. E. Ingram, *ibid.* 54, 1304 (1958).
- 3) R. S. Alger, T. H. Anderson, L. A. Webb, *J. Chem. Phys.*, 35, 49 (1961).
- 4) W. T. Dixon R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.*, 1963, 3119.
- 5) W. T. Dixon R. O. C. Norman, *Proc. 6th Internat. Symp. on Free Radicals*, Cambridge, Paper AA (1963).
- 6) 桑田, 市川, 広田, 日化 83, 652 (1962).
- 7) 市川, 日化, 85, 736 (1964).

これはガラス状アルコール中の過酸化水素が UV 照射によって、まず $\text{OH}\cdot$ ラジカルに分解し、次にアルコール分子から水素を引抜いてアルコールラジカルを作るものと解釈される。

加えた過酸化水素の量が多い場合は反応 (3) を考慮する必要がある^{※2}。

(2) の反応が速い場合は一般には $\text{OH}\cdot$ ラジカルは検出出来ないであろう。併し $\text{OH}\cdot$ ラジカルがガラス状アルコール中に捕捉される可能性もある^{※3}。

最初に $\text{OH}\cdot$ または $\text{HO}_2\cdot$ ラジカルのスペクトルを得る目的で $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ 系について実験を行なった。

可能な反応は、前出の (1) と (3) および (4) である。

図 1 は、水に 1 mol%, 10 mol%, 95 mol% の過酸化水素を加えた試料を 77°K に急冷して作った不透明な固体に 45 分間 UV 照射したときのスペクトル (断わらない限り一次微分形) である。スペクトルの形は、 g 値の異方性が軸対称なラジカルの無秩序に分布した場合の吸収線の形⁹⁾ に属している。吸収線の g 値を表 1

表 1 UV 照射 (45 分) した $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ 系 (77°K) に生成したラジカルの ESR スペクトルの g 値

H_2O_2 の濃度 (mol%)	g_1	g_2	g_3
1	2.028	2.011	1.999
10	2.031	2.012	2.000
95	2.037	2.022	1.999

図 1 UV 照射 (45 分) した $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ (77°K) のスペクトル (測定 77°K)

に示す。

g_1 (文献 8) によれば g_{11} の自由電子の g 値 (2.0023) からのずれは、 $\text{OH}\cdot$ または $\text{HO}_2\cdot$ のような不對電子が酸素に局在する場合のスピン-軌道相互作用により期待される。

過酸化水素の濃度を多くすると、ラジカルの生成量が増加すると共に g_1 の値が増加し、ピーク 1 の強度がピーク 2 に比べて強くなる (図 1 および表 1)。

このように過酸化水素濃度に吸収線の形が

依存する原因として (i) ラジカル生成量の増加に伴って、ラジカルとラジカルとの双極子相互作用が大きくなって線幅が増す、(ii) 2 種類以上のラジカルが生成し、それらの相対量に変化する^{※4}場合が考えられる。(i) については Wyard ら^{9,10)} の報告がある。著者らは (ii) の原因によると考えるが、このような系に生成する $\text{OH}\cdot$ および $\text{HO}_2\cdot$ ラジカルについていくつかの報告^{11,12,13,14)} があり、一致した同定が行なわれていない。

3-2 エチレングリコール- H_2O_2 に生成するラジカル

ガラス状エチレングリコール- H_2O_2 (1 mol%) の照射によるスペクトルの変化を図 2 に示す。照射 100 分では各ピークは明瞭になり非対称な構造のスペクトルに変わった。

図 2 エチレングリコール- H_2O_2 (1 mol%) の照射によるスペクトルの変化 (測定 77°K, ↑印は DPPH の g 値の位置, 1-1' の間隔は 125 gauss, 2-2' は 70 gauss, 3-3' 17 gauss)

試料の昇温 (10 分当り 10~20°K の割合) によって、スペクトルは最後にほぼ対称な等強度二重の二重項 (hf (超微細) 分離定数はそれぞれ 13.5 gauss と 5.5 gauss, $g \approx g_{\text{DPPH}}$) に変わった (図 3-d)。

先にエチレングリコールの種々の重水素置換体を用いて行なった研究を報告した⁷⁾。そのなかで、照射初期に現われる幅広い線を $\text{OH}\cdot$ ラジカルの水素原子引き抜き反応によって生成した $\cdot\text{CH}(\text{OH})$

※4 たとえば過酸化水素濃度の少い場合は反応 (1) または (4) により $\text{OH}\cdot$ が、多い場合は (3) により $\text{HO}_2\cdot$ が相対的に多く生成すると予想される。

- 9) J. W. Searl, R. C. Smith, S. J. Wyard, *Proc. Phys. Soc.*, 74, 1174 (1954).
- 10) R. C. Smith and S. J. Wyard, "Proc. 5th Internat. Symp. on Free Radicals, Uppsala", Paper 66 (1961).
- 11) S. Siegel, L. H. Baum, S. Skolnik, J. M. Fluornoy, *J. Chem. Phys.* 32, 1249 (1960).
- 12) J. A. McMillan, M. S. Matheson, B. Smaller, *J. Chem. Phys.* 33, 609 (1960).
- 13) S. J. Wyard, R. C. Smith, "Proc. 6th Internat. Symp. on Free Radicals", Cambridge, Paper AD (1963).
- 14) I. Safarik, B. C. Green, J. W. T. Spinks, *ibid.* Paper AG (1963).

※2 HOO-H の結合解離エネルギーは $88.4 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ (S. N. Foner, R. H. Hudson, *J. Chem. Phys.*, 36, 2681 (1962)) に比べて R-H の結合解離エネルギーは $100 \sim 80 \text{ kcal/mol}$ である。

※3 Fujimoto 等は (M. Fujimoto, D. J. E. Ingram, *Mol. Phys.*, 2, 341 (1960)) は UV 照射したイソプロパノール- H_2O_2 において、照射初期 (10~30 分) に観測した非対称一重項を $\text{OH}\cdot$ ラジカルによるものとした。

8) J. W. Searl, R. C. Smith, S. J. Wyard, *Proc. Phys. Soc.* 74, 491 (1954).

図3 UV照射(100分)したエチレングリコール-H₂O₂ (1 mol%) の昇温によるスペクトルの変化
昇温と ESR 測定は同時に行った。図中の温度は断わらない限り測定温度を現わす。

図4 1,2-プロパンジオール-H₂O₂ (1 mol%) の照射によるスペクトルの変化 (測定 77°K)

CH₂(OH) ラジカルに、間隔 125 gauss の二重項 (1-1') をホルミルラジカル $\dot{\text{HCO}}$ に、昇温後現われる二重の二重項を反応 (5) で生成した $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$

$$\xrightarrow{h\nu} \cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CHO} + \text{H}_2 \quad (5)$$

カルボニル基を持つラジカルに同定した。

本報では、さらに照射後期に現われ昇温によって 130°K では消失している間隔 70 gauss の線 (2-2') 及び照射により中央部で生じ、昇温にともない、145°K 付近から減衰の著しいピーク 3 の存在を指摘しておく。

2・3 1,2-プロパンジオール

図5 UV照射(240分)した1,2-プロパンジオール-H₂O₂ (1 mol%) のスペクトル (測定 77°K)

ル-H₂O₂系に生成するラジカル

ガラス状 1,2-プロパンジオール-H₂O₂ (1 mol%) の照射時間によるスペクトルの変化を図4に示す。

240 分照射した場合 (図5) の各々の線の間隔は 125 gauss (1-1'), 75 gauss (2-2'), 13 gauss (3-3') および 40 gauss (4-4') であった。

試料を昇温すると (図6) 間隔 75 gauss の2本の線とホルミルラジカルの二重項が消失し、引き続いて中央部の一重項が減衰し、ほぼ対称なスペクトル (図6-d, 測定 160°K) に変化した。但し昇温によるラジカルの減衰量は半分以下であった。

図7に昇温後 77°K で測定したスペクトルを示す。スペクトルは主として間隔 11 gauss の二重項 $g \approx 2.005$ からなり、その両側に

図6 UV照射(600分)した1,2-プロパンジオール-H₂O₂ (1 mol%) の昇温 (180°K 約3時間) によるスペクトルの変化

図7 UV照射(600分)した1,2-プロパンジオール-H₂O₂ (1 mol%) の昇温後のスペクトル。
積分形 (.....) 一次微分形 (—)。測定温度 77°K。

強度の弱い間隔 47 gauss の2本の線が重なっていると解釈した。

図8は昇温の途中で試料がガラス状態から多結晶状態に変化した場合のスペクトルである。スペクトルは分離の悪い二重項とガラス状態の試料においても認められる間隔 47 gauss の2本の線からなる。高温 (180°K) で測定すると、この分離の悪い二重項はガラス状態の二重項に比べて、やや分離が悪いが同じ特徴の二重項に変化する。この変化は低温 (77°K) と高温との測定で可逆的であった。

ガラス状態での二重項と多結晶状態での二重項は同一ラジカルの吸収線と考えられ、ガラス状態では低温でも多結晶状態より

図 8 UV 照射した 1,2-プロパンジオール- H_2O_2 (1 mol%) のスペクトル。
昇温の途中、結晶化した試料。77°K 測定。

motional narrowing が起り易いことを示している。

間隔 47 gauss の 2 本の線の形は然しながら結晶状態及び測定温度 (77~180°K) が変わっても変化はない。

以上、照射時間及び昇温によるスペクトルの変化の観察から数種の吸収線が区別された。これらの吸収線は 47 gauss の 2 本の線を除いて、エチレングリコールで観測された吸収線に夫々対応する。そこでエチレングリコールでの結論をプロピレングリコールに適用しながら考察する。

(i) $\cdot\text{OH}$ ラジカルの水素引き抜き反応 (6) 及び (7)^{※5} によって $\text{CH}_2(\text{OH})\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$ (R_1 と略す) 及び $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (R_2) ラジカルの生成が可能である。

Dixon ら^{4,5)} の溶液中のアルコールラジカルの hf 分離定数を参考にして total width を大まかに算定すると次のようになる。

R_1 ラジカルの場合、メチル基は自由回転しているとして 3 つの水素により $3 \times 20 \text{ gauss}$, $\text{CH}_2(\text{OH})$ 基は $a_\beta = B \cos^2 \theta$ の関係式¹⁵⁾ から $B = 40 \text{ gauss}$ として, $a_{\beta 1} + a_{\beta 2} = 40 \cos^2 \theta + 40 \cos^2 (\theta + 120^\circ)$ を種々の θ について計算すると 20~60 gauss, 従って合計 80~120 gauss となる。

R_2 ラジカルの場合, $a_\alpha = 16 \text{ gauss}$ ^{※6}, $a_\beta = 40 \cos^2 \theta$ として合計 16~56 gauss となる。

R_1 ラジカルは hf 相互作用の異方部分の少ない β 水素のみを持つので、一定の conformation をとるものとすれば、一般にはその hf 構造は分離して観測されるだろう。 R_2 ラジカルは α 水素と β 水素をおのおの一個ずつ持つので普通には二重項の hf 構造を示すだろう。 $\theta = 90^\circ$ の場合に、間隔 16 gauss の二重項となる。従って R_1 または R_2 ラジカルによって間隔 11 gauss の二重項を説明することは、むずかしい。むしろ、いくつかの可能な conformation に分布することが出来れば、個々の hf 構造が分離されずに幅広い単一の吸収線として観測される可能性がある。

(ii) エチレングリコールの場合と同様に反応 (8) によって

※5 低温における水素引き抜き位置の選択性について、このような化合物の実験例がないので両式によって生成するラジカルについて考察する。

※6 Dixon ら^{4,5)} の $a_\alpha = 17.2 \text{ gauss}$ ($\cdot\text{CH}_3\text{OH}$) と $a_\alpha = 15.0 \text{ gauss}$ ($\cdot\text{CHOHCH}_3$) の中間の値をとった。

カルボニル基を含むラジカル $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\text{COCH}_3$ (R_3) の生成^{※7}が考えられる。

参考までに、溶液中での 1,2-プロピレングリコールと過酸化ベンゾイルとの反応では、生成物としてラクトアルデヒド及びメチルグリオキザールが確認されていることを付記する。

R_3 ラジカルは二つの主な共鳴構造が考えられる。このような不対電子の非局在化によって α 炭素上の不対電子密度が減少す

ると考えれば間隔 11 gauss の二重項 ($g \approx 2.005$) の説明は可能である。従って R_3 ラジカルが生成したと考えるのが妥当である。

次に、図 9 にラジカルの生成量と照射時間との関係を示す。照射時間 240 分でラジカル生成量は飽和値に達する。曲線は二種類の反応からなる次のような一次の逐次反応において、 $k_1 = 0.09 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.03 \text{ min}^{-1}$ としたときのものである。大体の一致が見出されたことより、6, 7) と 8) 式の反応が逐次的に進むという機作が支持される。

$$\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}, \quad [\text{C}] = [\text{A}]_0 \left\{ 1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right\}$$

図 9 全ラジカルの生成量 (○印) と照射時間との関係 (R_{DPPH} は 10^{17} spin)

3.4 1,3-プロパンジオール- H_2O_2 系に生成するラジカル

図 10-a, b にガラス状 1,3-プロパンジオール- H_2O_2 (1 mol%) の照射時間によるスペクトルの変化を示す。照射 3 分では幅広い一重項 ($\Delta H_{\text{msl}} \approx 35 \text{ gauss}$, $g \approx g_{\text{DPPH}}$) に、幅の狭い一重項 ($\Delta H_{\text{msl}} \approx 16 \text{ gauss}$, $g \approx g_{\text{DPPH}}$) が重っているのが分る。27 分でのスペクトルの変化は幅の狭い一重項の相対強度が強くなったもの

※7 R_3 以外に $\text{CHO}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$ も生成可能であるが、二重項を説明できないので除いた。反応機構は逐次的な水素脱離反応を考えると、次のようになる。

※8 加藤, 増尾, 工化 59, 996 (1956) および類似の反応機構の含まれる例がある。例えばグリコールの光酸化に関する研究として井本英二ら (未発表), アミノ酸水溶液の放射線分解における $\text{OH}\cdot$ ラジカルの反応の研究として波多野博行 (Bull. Inst. Chem. Research (Kyoto Univ) 39, 20 (1961) などがある。

図 10 1,3-プロパンジオール- H_2O_2 (1 mol%) の照射及び昇温によるスペクトルの変化。

a, b) それぞれ 3 および 27 分照射したときのスペクトル。
c) 135 分照射した後昇温した試料のスペクトル

図 12 UV 照射 (135 分) した 2,3-ブタンジオール- H_2O_2 (2.5 mol%) の昇温によるスペクトルの変化

として理解される。

図 10-c に昇温したもののスペクトルを示す。中央の吸収線は $\Delta H_{msl} \approx 22$ gauss となり、その両側に構造が現われているが、分離のよい hf 構造のスペクトルは得られなかった。

3.5 2,3-ブタンジオール- H_2O_2 系に生成するラジカル

図 11 に 2,3-ブタンジオール- H_2O_2 (2.5 mol%) の照射によるスペクトルの変化を示す。照射 135 分で中央に一重項 ($\Delta H_{msl} \approx 16$ gauss) の出現が認められる。

図 11 2,3-ブタンジオール- H_2O_2 (2.5 mol%) の照射によるスペクトルの変化 (測定 77°K)
1-1' の間隔 76 gauss, 2-2' の間隔 34 gauss

図 12 に昇温によるスペクトルの変化を示す。中央部分の分離が良くなって、ほぼ 1:3:3:1 の強度比の四重項 (間隔 15 gauss $g \approx g_{\text{DPPH}}$) になった。図 13 に昇温後 77°K で測定したスペクトルを示す。 hf 結合定数は 15 gauss であった。

2,3-ブタンジオールについては反応 (9) によって $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3(\text{R}_a)$ ラジカルおよび、反応 (10) によって $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3(\text{R}_b)$ ラジカルの生成が考えられる。

R_a ラジカルの場合、 β 位の水素が不対電子の入った π 軌道の節面内にあれば、メチル基が自由回転している場合、Dixon ら^{4,5)}

図 13 UV 照射 (135 分) 2,3-ブタンジオール- H_2O_2 (2.5 mol%) のスペクトル (昇温後 77°K で測定)

が実験的に求めた hf 分離定数の値を参考にして⁹⁾ hf 構造は間隔 21 gauss の四重項になるだろう。これは実測された間隔 15 gauss よりかなり大きい。

他方、 R_b ラジカルの場合、次の共鳴構造を考慮すれば α 炭素上の不対電子密度は 1 より可成り小さくなり、 α 位のメチル基との hf 相互作用を仮定すれば実測の間隔 16 gauss の四重項の説明が可能である。エチレングリコール、1,2-プロピレングリコールと同様なカルボニル基を含むラジカルが (10) 式の反応によって生成すると結論された。

3.6 1,3-ブタンジオール- H_2O_2 系に生成するラジカル

図 14-a, b に 1,3-ブタンジオール- H_2O_2 (2.5 mol%) の照射によるスペクトルの変化を示す。

図 14-c に昇温したときのスペクトルを示す。

分離のよいスペクトルが得られなかったので生成したラジカル

※9 $a_\beta = 20$ gauss ($(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$), $a_\alpha = 22$ gauss ($(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{OH}$) の中間の値をとった。

図 14 1,3-ブタンジオール- H_2O_2 (2.5 mol%) の照射および昇温によるスペクトルの変化
c. 135 分照射後昇温した試料のスペクトル。
1-1' の間隔 75 gauss, 2-2' の間隔 40 gauss 中央の一重項は $\Delta H_{msl} \approx 17$ gauss

図 15 グリセリン- H_2O_2 (2.5 mol%) の照射時間によるスペクトルの変化 (a, b 測定 77°K) と 135 分照射後昇温したときのスペクトル

図 16 UV 照射 (300 分) したソルビット- H_2O_2 (吸着) のスペクトル (測定 77°K)

および

4 総 括

(i) ガラス状多価アルコールでは共通して、照射初期に幅広い対称な一重項 ($\Delta H_{msl} \approx 40 \sim 50$ gauss, $g \approx g_{\text{DPPH}}$) が出現する。これら幅広い一重項は、その中心が自由電子の g 値と一致し、形も対称である点より・OH または $\text{RO}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$ などとは考え難く、唯一の可能性のあるラジカルとして、これを・OH ラジカルによりアルコールからの α 位水素原子の引き抜き反応で

生成したアルコールラジカルまたはその置換体に帰属した。この際各種のラジカルのスペクトルが重複し、 hf 構造が塗りつぶされたと考えられる。

(ii) 照射を続けると、一般に複雑な hf 構造を持つ非対称なスペクトルに変化した。昇温によるスペクトルの変化を考慮して数種のラジカルが UV 照射によって新に生成することを見出した。その内で特に明確に判別されたものを次に示す。

(iii) エチレングリコール, 1,2-プロピレングリコール, 2,3-ブタンジオール, グリセリン等は昇温によって、ほぼ対称な hf 構造のスペクトルに変化した。これは hf 分離定数の比較から、OH ラジカルの水素引き抜き反応によって生成したラジカルより、むしろ、この一次ラジカルが UV 照射によって変化したカルボニル基を共役系に含む二次的に生成したラジカルに帰属した。

この種のラジカルが光に対し安定であることはエチレングリコールにおいて確かめられた。

(iv) ホルミルラジカルはエチレングリコール, 1,2-プロパンジオール, 1,3-プロパンジオール (微量), グリセリン (微量) などで見出され、UV 照射によって二次的に生成するラジカルの一つである。

(v) 光照射の後期において、エチレングリコール, 1,2 および 1,3-プロパンジオール, 2,3 及び 1,3-ブタンジオールの系でスペクトルの中央部に幅の狭い一重項 ($\Delta H_{msl} = 13 \sim 17$ gauss, $g \leq g_{\text{DPPH}}$) が現われた。これは昇温によって消失した。これ等の試料は UV 照射に伴って、紫色又は桃色に着色していた。吸収線の形が対称であり、その線幅が数ガウスと可成り狭く、 hf 構造の見出されない点が特徴である。成因については今後に報告する予定である。

終りに本研究の遂行に際し多大の便宜を賜った大阪大学理学部教授広田鋼蔵博士に厚く感謝いたします。本実験の一部の遂行に御援助いただいた稲田孝次学士に感謝いたします。

について、検討は困難であった。

2.7 グリセリン- H_2O_2 系に生成するラジカル

図 15-a, b にグリセリン- H_2O_2 (2.5 mol%) の照射によるスペクトルの変化を示す。照射 5 分で幅広い一重項 ($\Delta H_{msl} \approx 40$ gauss) が現われ、45 分でこの幅広い一重項の線幅が減少し ($\Delta H_{msl} \approx 34$ gauss), その中央が少し分離するのと、ホルミルラジカルのピークが低磁場側に現われるのが認められた。

図 15-c に昇温したときのスペクトルを示す。中央が分離して二重項 (間隔 15 gauss, $g \approx g_{\text{DPPH}}$) になった。77°K で測定してもスペクトルの特徴に著しい変化はなかった。

先の考察により、・OH ラジカルの水素引き抜き反応と、それに続く UV 照射により生成可能なラジカルのうち、二重項を説明出来るラジカルとして $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ と $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\text{COCH}_2(\text{OH})$ ラジカルの二つが考えられる。二重項の間隔が 15 gauss と小さく、さらにその出現が照射の後期に認められることを考慮して、この二重項に対応するラジカルとして二次的に生成する $\text{CH}(\text{OH})\text{COCH}_2(\text{OH})$ ラジカルを結論した。

3.8 D-ソルビット- H_2O_2 系に生成するラジカル

粉末多結晶の D-ソルビットに過酸化水素を吸着させてから UV 照射したときのスペクトルを図 16 に示す。

$\Delta H_{msl} \approx 27$ gauss, $g \approx g_{\text{DPPH}}$ の一重項に、低磁場側に幅広い吸収線が重なったものと解釈される。中央が少し分離しているが明瞭な hf 構造を持つスペクトルは得られなかった。・OH ラジカルの水素引き抜き反応によって次のようなラジカルが生成可能である。図 16 について、スペクトルの中央の肩の存在が確実であると見做せば (R_1) ラジカルの生成が推定される。恐らくは、他の (R_2), (R_3) ラジカルも共存しているのであろう。