

論文

線照射による有機塩素化合物の脱塩素反応におけるアルコール溶媒効果

中川清子*

Effect of solvent alcohol on degradation of chlorinated hydrocarbons by γ -irradiation

Seiko NAKAGAWA

Abstract 1,1,2-Trichloro-trifluoroethane(CFC113) was dissolved in alkaline 1-butanol, 2-butanol, iso-butyl alcohol, and phenyl ethyl alcohol and irradiated with ^{60}Co gamma rays after being purged with pure nitrogen gas. In all these solvents, the concentration of CFC113 and hydroxide ion decreased and that of chloride ion increased with a dose observed in 2-propanol solution. The reaction efficiency increases in the following order : 1-butanol < iso-butyl alcohol < phenyl ethyl alcohol < 2-butanol < 2-propanol. The solvent effect will depend on the binding energy of the C-H of the alcohol molecule and electron affinity and dipole moment of the ketones or aldehydes produced from the alcohols.

Keywords Degradation, DCFC113, Alkaline alcohol, Gamma irradiation, G-value, Solvent effect, Electron affinity, Binding energy

1. はじめに

有機塩素化合物の多くは、有機溶媒や化学肥料・殺虫剤・絶縁体等として広く使用されてきた。しかし、近年、これらの化合物は、オゾン層破壊物質や環境ホルモン類などの環境汚染物質であることがわかってきた。有機塩素化合物を分解除去する方法として、いくつかの手法が開発されており、アルカリ性2-プロパノール中で γ 線や電子線を照射する方法¹⁾は、その中の一つである。吸収線量の増加に伴い、水酸化物イオンと有機塩素化合物の濃度は減少し、塩化物イオンの濃度は増加する。沢井ら²⁾は、アルカリ性メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール中で五塩化ベンゼンの脱塩素反応を研究し、2-プロパノールで分解効率が最も高いことを明らかにした。メタノール、エタノール、2-プロパノール中での1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(CFC113)の脱塩素反応でも、2-プロパノール中での分解効率が高かった³⁾。溶媒として2級アルコール($\text{R}_1\text{R}_2\text{CHOH}$)を用いることが、分解効率を高くするための条件であると考えられるが、2-プロパノール以外の2級アルコールについての検討は行われていない。また、同様なシステムをレーザー照射に応用する場合、2-プロパノールでは光の吸収効率が低くなる、という問題があり、2-プロパノール同様に分解効率の高い溶媒を検討する必要がある。

そこで、2級アルコールである2-ブタノール、フェニルエチルアルコール(PEA)中でのCFC113の脱塩素反応効率を調べて、G値を求めた。また、1-ブタノールおよびイソブチルアルコール(IBA)も比較検討した。

2. 実験方法

使用したアルコール類の化学構造を図1に示す。

CFC113をアルカリ性のアルコール中に溶解した後、窒素を2~3分間通気したものを照射用試料とした。アルコールをアルカリ性にするために、水酸化カリウムを過剰にアルコールに添加し、数日放置後、上澄液を静かに取り、必要な場合は同種類のアルコールで適当な濃度に希釈して用いた。照射試料はガラス容器に入れ、185TBqコバルト-60(^{60}Co)線源を用いて γ 線を照射した。照射後、ECD(電子捕獲型検出器)を装着した島津製作所製ガスクロマトグラフGC-14Aを用いて試料および分解生成物を分析した。カラムは、径0.53mm、Halomatic624、膜厚5.0 μm のワイドボアカラムを使用した。生成した塩化物イオンは硝酸銀を用いたMohr法で、水酸化物イオンは硫酸溶液を用いた滴定法で測定した。

3. 結果および考察

図2-6に、 γ 線照射によるアルカリ性2-ブタノール、PEA、IBA、1-ブタノール中での塩化フッ化エタン、

*精密分析技術グループ

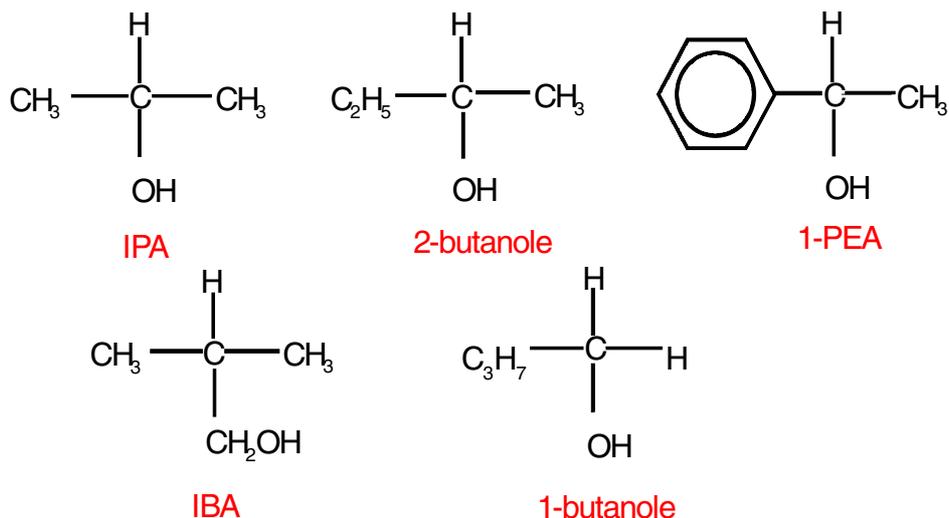


図1 アルコールの構造式

水酸化物イオン、塩化物イオンの濃度変化の結果を示す。なお、図2中で1,2-ジクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(CCl₂FCClF₂)は、標準試料が手に入らなかったため、ピーク面積でプロットした。すべての溶媒中で、2-プロパノールと同様に、吸収線量の増加とともに、CFC113と水酸化物イオンの濃度が減少し、塩化物イオンの濃度が増加した。CFC113の塩素原子の一つが水素原子に置換したHCFC123が反応中間体として生成した。2-ブタノール中では、

4 kGy以下でHCFC123が生成しそれ以上の線量では減少した。これより、HCFC123も分解していることがわかる。

吸収線量2 kGyでのCFC113の減少割合から、分解のG値を求めた。得られたG値を表1に示す。塩化物イオン生成のG値は、CFC113分解のG値よりも大きい。これは、HCFC123が分解するためと考えられる。水酸化物イオンの減少のG値は塩化物イオン生成のG値とほぼ一致する。

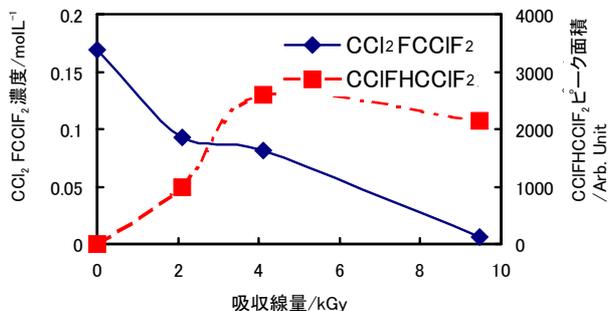


図2 アルカリ性 2-ブタノール中での線照射による塩化フッ化エタン濃度の変化

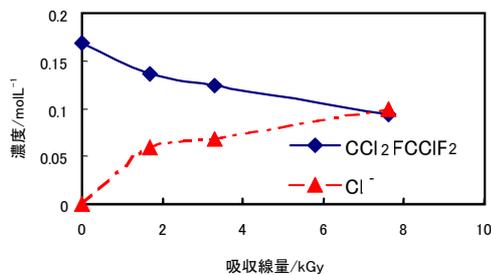


図4 アルカリ性 PEA 中での線照射によるCFC113及び塩化物イオン濃度の変化

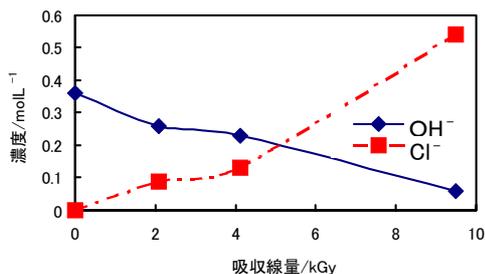


図3 アルカリ性 2-ブタノール中での線照射による水酸化物イオン及び塩化物イオン濃度の変化

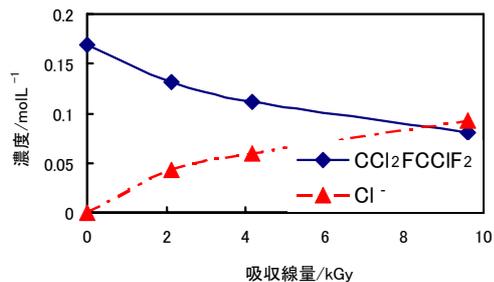


図5 アルカリ性 IBA 中での線照射によるCFC113及び塩化物イオン濃度の変化

抜き反応の速度は、メタノール<エタノール<2-プロパノールの順で大きくなることがわかっている⁴⁾。また、OHラジカルによるメタノール、エタノールからの水素原子引き抜き反応のエネルギー計算によれば、アルコールのC-H結合の強さが活性化エネルギーを決める重要な因子であることが報告されている⁵⁾。これらの結果より、2級アルコールの位のC-H結合は、1級アルコールのC-H結合より弱く、ラジカルの水素原子引き抜き反応が起こりやすく、反応2および6が進むことが推測される。

図6 アルカリ性1-ブタノール中での線照射によるCFC113及び塩化物イオン濃度の変化

表1 アルカリ性アルコール中での線照射によるCFC113と水酸化物イオン減少及び塩化物イオン増加のG値(CFC113の初期濃度:0.17 mol/L、吸収線量:2 kGy)

	G(-CFC113)	G(-OH ⁻)	G(Cl ⁻)
2-propanol ^{a)}	750	1300	1100
1-butanol	130	90	170
IBA	170	140	195
2-butanol	354	460	415
PEA	190	290	340

a) ref.3

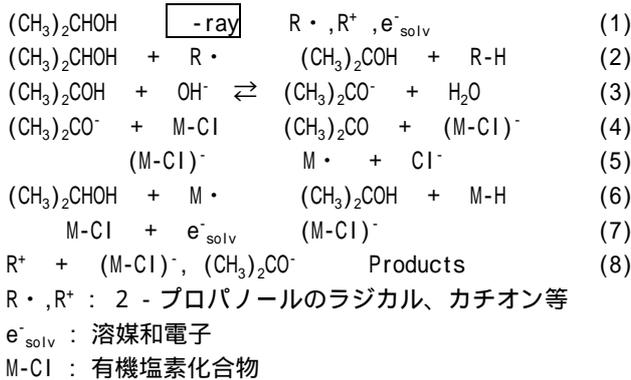


図7 反応機構

CFC113の脱塩素反応のG値は、1-ブタノール<IBA<PEA<2-ブタノール<2-プロパノールの順に増加する。2級アルコールが1級アルコールよりもCFC113の分解効率が高いことがわかる。2級アルコールの中でも、2-プロパノールの分解効率が一番高い。この結果は、今までの放射線照射による有機塩素化合物の分解におけるシステムおよび反応機構の妥当性を支持するものといえる。

図7に、放射線による脱塩素の反応機構を示す。図7の反応機構中で、分解効率を決定する因子は、ラジカルがアルコール溶媒分子から水素原子を引き抜き反応(反応2および6)とR₁R₂COHラジカルから水酸化物イオンへのプロトン移動反応(反応3)である。水素原子やOHラジカルによるメタノール、エタノール、2-プロパノールからの水素原子引き

反応3の速度は、ケトンやアルデヒドの電子親和力による。ブタナル(C₃H₇CHO)、2-ブタノン(C₂H₅COCH₃)、アセトン(CH₃COCH₃)の電子親和力は、それぞれ0.7、1.0、1.5meVである⁶⁾。2-ブタノンの電子親和力は、アセトンよりも小さく、2-ブタノール中では2-プロパノール中より反応3の速度が遅くなり、脱塩素反応の効率も小さくなると考えられる。アセトフェノン(C₆H₅COCH₃)およびイソブチルアルデヒド(CH₃CHCH₃COH)の電子親和力は知られていないが、双極子モーメントは電子親和力と相関があることがわかっている⁷⁾ので、分子軌道計算を行って、双極子モーメントを求めた。

分子軌道計算は、Moller-Plesset法で、基底関数は6-31G(d)を用いた。得られた双極子モーメントは、アセトン、2-ブタノン、アセトフェノン、イソブチルアルデヒド、ブタナルでそれぞれ、2.774、2.646、2.872、2.573、2.461デバイであった。アセトフェノン以外では、双極子モーメントの大きさと脱塩素反応効率が相関していることがわかる。アセトフェノンの双極子モーメントはアセトンよりも大きい。PEAの分解効率は2-プロパノールの1/4程度である。これは、6-31G(d)基底関数では、フェニル基のような軌道を持った分子の双極子モーメントを記述するのが十分でないこと、分解反応においてもう一つの因子である位のC-H結合がフェニル化合物では大きくなるためであると考えられる。

4. まとめ

CFC113の脱塩素反応効率について、数種類のアルコール溶媒で検討した。脱塩素反応のG値は、1-プロパノール < IBA < PE A < 2-ブタノール < 2-プロパノールの順で増加した。有機塩素化合物の分解は、2級アルコールを用いると効率が高く、2級アルコールの中でも、2-プロパノール中での分解効率が一番高い。脱塩素反応の効率は、C-H結合の強さと生成するケトンの電子親和力が支配している。2級アルコールでは、位のC-H結合が1級アルコールよりも小さく、ラジカルからの水素原子引き抜き反応が効率よくおきる。また、ケトンの電子親和力が大きいと、水酸化物イオンからの電子移動反応が起きやすい。2-プロパノールでは、両方の性質を持つため、有機塩素化合物を効率よく分解できることが、実験および分子軌道計算の結果からも確認できた。

このシステムをレーザーに応用するためには、レーザー光を吸収する物質と2-プロパノールを適当に組み合わせる反応を促進させる必要がある。

謝辞

研究を行うにあたり、前埼玉工業大学工学部渡辺大義氏、埼玉工業大学工学部教授清水治道氏、同助教授田中潤氏にご協力頂きました。感謝いたします。

参考文献

- 1) T.Sawai, T.Shimokawa, and Y.Shinozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1889 (1974).
T.Shimokawa and T.Sawai, *J. Nuc. Sci. Technol.*, 14, 731 (1977).
V.Mucka, R.Silber, M.Kropacek, M.Pospisil, and V.Klisky, *Radiat. Phys. Chem.*, 50, 283 (1997).
- 2) T.Sawai, T.Shimokawa, T.Sawai, I.Hosoda, and M.Kondo, *J. Nuc. Sci. Technol.*, 12, 502 (1975).
- 3) S.Nakagawa and T.Shimokawa, *Radiat. Phys. Chem.*, 63, 151 (2002).
- 4) W.P.Hess and F.P.Tully, *Chem. Phys. Lett.*, 152, 183 (1988).
W.P.Hess and F.P.Tully, *J. Phys. Chem.*, 93, 1944 (1989).
S.P.Mezyk and D.M.Bartels, *J. Phys. Chem.*, 98, 10578 (1994).
S.P.Mezyk and D.M.Bartels, *J. Phys. Chem. A*, 101, 1329 (1997).
J.Geimer, D.Beckert, and A.Jenichen, *Chem. Phys. Lett.*, 280, 353 (1997).
- 5) L.Pardo, J.R.Banfelder, and R.Osman, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 2382 (1992).
- 6) C.Desfrancois, H.Abdoul-Carime, N.Khelifa, and J.P.Schermann, *Phys. Rev. Lett.*, 73, 2436 (1994).
- 7) G.L.Gutsev and L.Adamowicz, *J. Phys. Chem.*, 99, 13412 (1995).

(原稿受付 平成14年7月22日)