

NO₃ ラジカルとフェノールの反応からの大気中のニトロフェノール生成過程の解明(東京学芸大学¹, 広島市立大学院・情報²) ○中野 幸夫¹, 松田 晶平¹, 八木 球美¹, 石渡 孝²Investigation of the formation mechanism of nitrophenols from the reaction of NO₃ radical with phenol(Tokyo Gakugei Univ.¹, Hiroshima City Univ.²) ○Y. Nakano¹, S. Matsuda¹, T. Yagi¹, T. Ishiwata²

【序論】

ニトロフェノールは発がん性物質として働くなど環境や人に影響を与える化学物質であり、このニトロフェノールの大気中の生成源としてはフェノール(C₆H₅OH)と硝酸ラジカル(NO₃)の反応が知られている。大気中のNO₃とC₆H₅OHの反応過程とその大気中の重要性を図1に示した。

NO₃とC₆H₅OHの反応速度定数については、これまでに何件か報告があり、それらの報告値を表1にまとめた。表1よりわかるように、反応速度定数の報告値にはばらつきがあり、 $(2.61 \pm 0.53) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1] や $(5.81 \pm 1.13) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [4] など大きいものでは反応速度定数の値に2倍近くの差がある。また、生成物の収率は各報告においても2-ニトロフェノールの収率が25% [3] から50% [4] とやはり2倍近く異なった値が報告されている。環境や人に対するニトロフェノールの影響を理解するためには生成源である反応の速度定数と収率を正確に決定し、反応機構を明らかにする必要がある。本研究では、NO₃とC₆H₅OHの気相反応の反応速度定数とその全圧依存性、生成物の収率を決定し、それらの結果より反応機構について考察したので報告する。

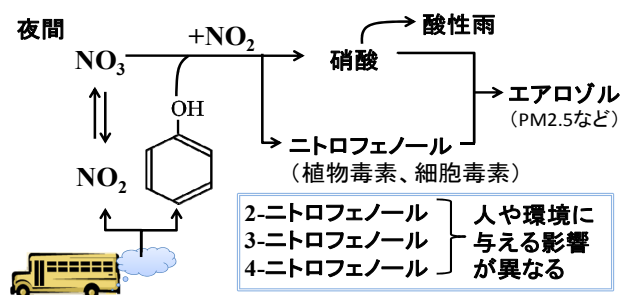


図1 大気中の硝酸ラジカルによるフェノールの反応とその大気中の重要性

表1 NO₃とC₆H₅OHの気相反応の反応速度定数と生成物の収率のこれまでの報告値

反応速度定数 ($10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	生成物収率 (%)		参考文献
	2-ニトロ フェノール	4-ニトロ フェノール	
2.6 ± 0.53	—	—	[1]
3.64 ± 0.14	—	—	[2]
3.92 ± 0.25	25.1 ± 0.53	—	[3]
5.81 ± 1.13	51 ± 10	28 ± 8	[4]

【実験】

本研究では長光路ガスセルを備えたフーリエ変換赤外分光計(FT-IR)を用い、合成空気希釈で全圧50、100、200、300 Torrの実験条件において、既知の反応速度定数を持つNO₃と硫化ジメチル(CH₃SCH₃)の反応を基準に相対速度法を用いてNO₃とC₆H₅OHの反応の反応速度定数の測定を行い、その全圧依存性についても調べた。



また、FT-IR により反応(1)が起こった際の IR スペクトルの経時変化の測定を行い、長光路ガスセル内のフェノール濃度の減少量と 2-ニトロフェノールの増加量の経時変化を得た。

【結果と考察】

実験により得られた合成空気希釈で全圧 100 Torr の条件における CH_3SCH_3 と $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ の消費量の自然対数プロットの結果を図 2 に示す。このプロットの傾き ($k_1 / k_2 = 4.5 \pm 0.1$) と、報告されている k_2 の値を用いて k_1 の値を $(5.7 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。同様の手順で各全圧下での k_1 の値を $(5.6 \pm 0.5) \times 10^{-12}$ (合成空気 50 Torr), $(5.8 \pm 0.8) \times 10^{-12}$ (合成空気 200 Torr), $(5.5 \pm 0.7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (合成空気 300 Torr) と決定した。

これらの結果より、 k_1 に全圧依存性はないことがわかった。また、本研究で得られた k_1 は、これまでの報告値の中で一番大きい報告値である Bolzacchini らの報告値とよく一致した。

反応混合気体の IR スペクトルを NO_3 と $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ の反応前後に測定した結果を図 3 に示した。この結果より、反応生成物として 2-ニトロフェノールが優位に生成していることがわかった。また、図 4 に示したように、 NO_3 と $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ の反応を起こした際のフェノール濃度の減少量と 2-ニトロフェノールの増加量の経時変化を測定することにより、2-ニトロフェノールの収率は $(54 \pm 1)\%$ であることがわかった。以上の結果より、反応機構としては、中間体としてフェノキシラジカル生成を経て反応が進むことが提案される。

【参考文献】

- [1] P.W.L. Carter et al., Environ. Sci. Technol. 1981, 15, 829.
- [2] R. Atkinson et al., Int. J. Chem. Kinet. 1984 16, 887.
- [3] R. Atkinson et al., Environ. Sci. Technol. 1992, 26, 1397.
- [4] E. Bolzacchini et al., Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 1791.

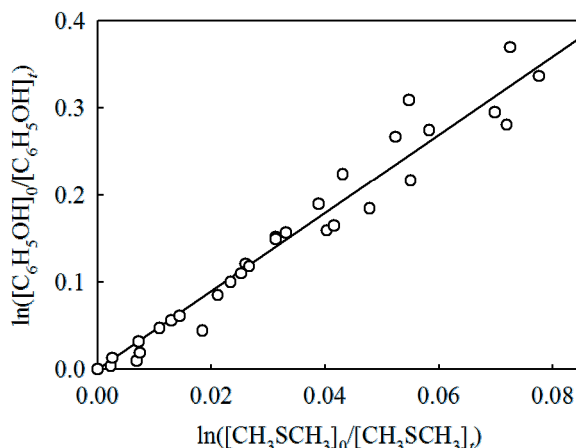


図 2 合成空気希釈で全圧 100 Torr の条件における CH_3SCH_3 と $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ の消費量の自然対数プロット

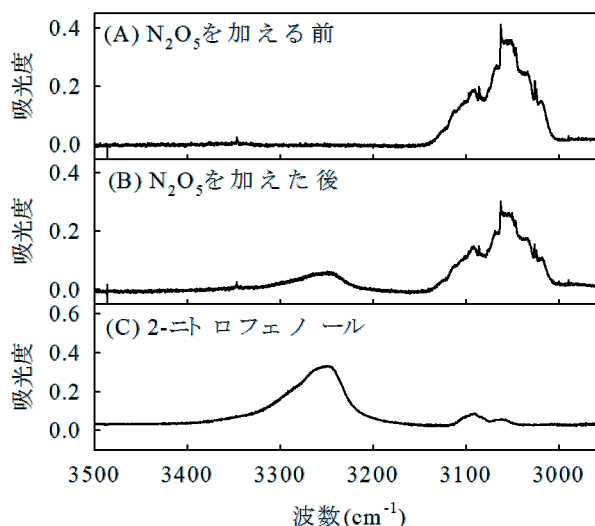


図 3 NO_3 と $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ の反応前後の反応混合気体の IR スペクトルと 2-ニトロフェノールの IR スペクトル

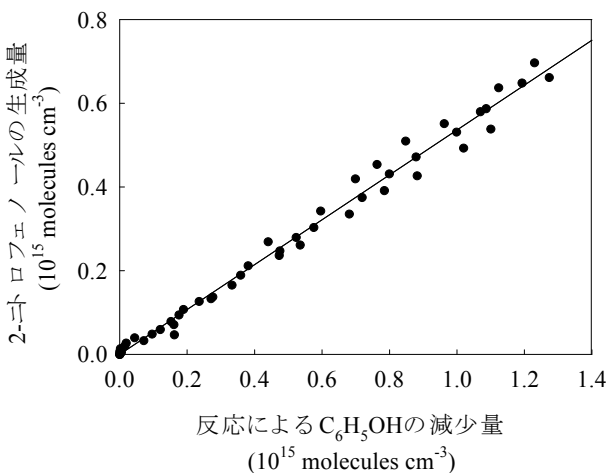


図 4 NO_3 と $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 反応でのフェノールの減少量と 2-ニトロフェノールの増加量の関係