

電離性放射線による亜硫酸水素ナトリウムの
オレフィンへの付加反応

1977年9月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI レポート

この報告書は、日本原子力研究所で行なわれた研究および技術の成果を研究成果編集委員会の審査を経て、不定期に刊行しているものです。

研究成果編集委員会

委員長 山本賢三(理事)

委員

赤石 準 (保健物理部)	佐々木吉方 (研究炉管理部)
朝岡 卓見 (原子炉工学部)	佐藤 一男 (安全解析部)
天野 恕 (環境安全研究部)	田川 博章 (原子炉化学部)
石塚 信 (動力試験炉部)	田中 正俊 (核融合研究部)
伊藤 太郎 (企画室)	長崎 隆吉 (燃料工学部)
大内 信平 (材料試験炉部)	能沢 正雄 (安全工学部)
大森 栄一 (技術情報部)	浜口 由和 (物理部)
岡下 宏 (原子炉化学部)	原田吉之助 (物理部)
小幡 行雄 (核融合研究部)	平田 実穂 (動力炉開発・安全性研究管理部)
栗山 将 (開発試験場)	武久 正昭 (研究部)

入手(資料交換による)、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部(〒319-11 茨城県那珂郡東海村)にて、お申し込みください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会情報サービス事業部(茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内)で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI Report

Published by the Japan Atomic Energy Research Institute

Board of Editors

Kenzo Yamamoto (Chief Editor)

Jun Akaishi	Mitsuho Hirata	Masao Nozawa	Yoshikata Sasaki
Hiroshi Amano	Makoto Ishizuka	Yukio Obata	Kazuo Sato
Takumi Asaoka	Taro Ito	Hiroshi Okashita	Hiroaki Tagawa
Yoshikazu Hamaguchi	Isamu Kuriyama	Eiichi Ohmori	Masaaki Takehisa
Kichinosuke Harada	Ryukichi Nagasaki	Shinpei Ouchi	Masatoshi Tanaka

Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to the Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 科学図書印刷株式会社

電離性放射線による亜硫酸水素ナトリウムの オレフィンへの付加反応

日本原子力研究所高崎研究所研究部
作 本 彰 久, 宮 田 定次郎

1977 年 4 月 28 日受理

亜硫酸水素ナトリウムがオレフィンにラジカル反応によって付加する場合の化学種および反応機構を明らかにするために、従来の反応開始剤の代わりに γ 線を、またオレフィンとしてアリルアルコールおよび1-ドデセンを用いて反応速度論的な研究を行った。

アリルアルコールおよび2-メチルアリルアルコールへの競争的付加反応から、亜硫酸ラジカル・イオンおよび亜硫酸水素ラジカルがともに付加反応に関与し、亜硫酸水素ラジカルの解離定数は $K=3\times 10^{-5}$ ($pK_a=4.5$) であることなどを明らかにした。

水溶性のアリルアルコールの場合、緩衝剤として亜硫酸ナトリウムを用い、付加反応を速度論的に解析した結果、付加反応の停止機構は $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ とアリルアルコールの反応であること、 $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ による亜硫酸水素イオンの水素引き抜きの同位体効果は約 4.4 であることなどを明らかにした。

水に不溶性の1-ドデセンへの付加反応の場合には1-ドデセンを可溶化するために界面活性剤を用いた。付加反応の停止機構は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ と亜硫酸水素ラジカル(または亜硫酸ラジカル・イオン)との反応であることを明らかにし、停止機構に対するミセルの作用を論じた。

Radiation-Induced Addition of Sodium Hydrogensulfite to Olefins

Akihisa Sakumoto and Teijiro Miyata

Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute

Received April 28, 1977

In order to elucidate the reaction mechanism in the radical addition of sodium hydrogensulfite to olefins, the γ -rays of ^{60}Co were used as the initiator starting the chain reaction, and allyl alcohol and 1-dodecene were employed as olefins.

The adding species in the reaction were found to be the hydrogensulfite radical and the sulfite radical ion from the study of competitive addition of sodium hydrogensulfite to allyl and 2-methylallyl alcohols. The dissociation constant of hydrogensulfite radical was evaluated to be 3×10^{-5} ($pK_a = 4.5$).

The addition reaction of sodium hydrogensulfite to allyl alcohol was studied kinetically by using sodium sulfite for pH adjustment. The termination reaction was found to be the reaction between the radical $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ and allyl alcohol.

Furthermore, the magnitude of the kinetic isotope effect for hydrogen abstraction from hydrogensulfite ion by $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ was estimated to be 4.4.

The surface active agent was used in the addition reaction of sodium hydrogensulfite to 1-dodecene which was almost insoluble in water. In this case, it was concluded that the termination reaction was the reaction of the hydrogensulfite radical (or the sulfite radical ion) with dodecanesulfonate radical $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$, and the effect of the micellar phase on the termination reaction was discussed.

Keywords: Radiation-Induced Radical Addition, Sodium Hydrogensulfite, Allyl Alcohol, 1-Dodecene, Adding Species, Reaction Kinetics, Hydrogen Isotope Effect, Termination Reaction, Micellar Effect, Gamma Radiation.

目 次

1. 序 論	1
2. 付加反応に関与する化学種	2
2.1 はじめに	2
2.2 実 験	2
2.2.1 試 薬	2
2.2.2 照射試料	2
2.2.3 pH の範囲	2
2.2.4 照 射	2
2.2.5 定量分析	2
2.2.6 オレフィンの変化率	3
2.3 結 果	3
2.3.1 pH とオレフィンの相対的反応性の関係	3
2.3.2 相対的反応性に対する中性塩の効果	3
2.3.3 ハイドロキノンの添加効果	4
2.4 考 察	4
2.4.1 オレフィンの反応量と付加過程の反応性	4
2.4.2 化 学 種	4
2.4.3 pH 効果の速度論的解析	5
2.4.4 $\text{HSO}_3\cdot$ の解離定数	7
2.4.5 作図的に得られた解離定数	7
2.4.6 $[\text{HSO}_3\cdot] = [\cdot\text{SO}_3^-]$ の時の pH 値	7
3. アリルアルコールへの付加反応	9
3.1 はじめに	9
3.2 実 験	9
3.2.1 試 薬	9
3.2.2 照射試料	9
3.2.3 定量分析	9
3.2.4 見掛けの HSO_3^- の濃度	9
3.3 結 果	10
3.3.1 3-ヒドロキシ-1-プロパン・スルホン酸ナトリウムの生成量	10
3.3.2 亜硫酸水素ナトリウムの反応量	10
3.3.3 アリルアルコールおよび亜硫酸水素ナトリウムの反応量	10
3.4 考 察	11
3.4.1 付加反応の開始過程	11
3.4.2 反 応 機 構	11
4. 付加反応の速度論的解析	13
4.1 はじめに	13
4.2 考 察	13
4.2.1 HSO_3^- の濃度	13
4.2.2 見掛けの反応速度定数	14
4.2.3 k と線量率	15
4.2.4 見掛けの活性化エネルギー	15
4.2.5 連鎖の長さ	15
5. 付加反応における水素同位体効果	17
5.1 はじめに	17
5.2 実 験	17
5.3 結 果	17

5. 4 考 察	18
5. 4. 1 付加反応の律速段階	18
5. 4. 2 D_2O-H_2O 混合溶媒系	18
5. 4. 3 反応速度水素同位体効果	20
5. 4. 4 HSO_3^- の化学構造	20
6. 1-ドデセンへの付加反応	22
6. 1 はじめに	22
6. 2 実 験	22
6. 2. 1 試 薬	22
6. 2. 2 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムの放射線合成	22
6. 2. 3 照射試料および照射	22
6. 2. 4 定 量 分 析	23
6. 3 結 果	23
6. 3. 1 付加反応の誘導期	23
6. 3. 2 界面活性剤の濃度と反応量との関係	23
6. 3. 3 吸収線量と反応量	23
6. 3. 4 1-ドデセンと亜硫酸水素ナトリウムの反応量	24
6. 3. 5 1-ドデセンの初濃度と反応量との関係	24
6. 3. 6 亜硫酸水素ナトリウムの初濃度と反応量との関係	25
6. 4 考 察	25
6. 4. 1 付加反応が誘起される場所	25
6. 4. 2 付加反応の開始過程	26
6. 4. 3 付加反応の反応機構	26
7. 1-ドデセンへの付加反応の速度論的解析	28
7. 1 はじめに	28
7. 2 考 察	28
7. 2. 1 t-ブチルアルコール水溶液中の pH 値	28
7. 2. 2 HSO_3^- の濃度	28
7. 2. 3 反応速度式	29
7. 2. 4 見掛けの反応速度定数	29
7. 2. 5 k の線量率依存性	29
7. 2. 6 反応速度水素同位体効果	30
8. 付加反応における停止機構の差異	32
8. 1 はじめに	32
8. 2 考 察	32
8. 2. 1 アリルアルコールにおける停止機構	32
8. 2. 2 1-ドデセンにおける停止機構	32
9. 結 論	36
文 献	37
Appendix: 亜硫酸水素塩の酸化剤による付加反応	
1. イオン機構による付加反応	39
2. ラジカル機構による付加反応	39

Contents

1. Introduction	1
2. Adding Species in Addition Reaction	2
2. 1 Introduction	2
2. 2 Experimental	2
2. 2. 1 Reagents	2
2. 2. 2 Preparation of Solution	2
2. 2. 3 pH Range	2
2. 2. 4 Irradiation	2
2. 2. 5 Identification	2
2. 2. 6 Conversion of Olefins	3
2. 3 Results	3
2. 3. 1 Relationship between pH and Relative Reactivity of Olefins	3
2. 3. 2 Effect of Salt	3
2. 3. 3 Effect of Hydroquinone	4
2. 4 Discussion	4
2. 4. 1 Relationship between Conversion of Olefins and Reactivity in Addition Process	4
2. 4. 2 Adding Species	4
2. 4. 3 Kinetic Analysis of pH Effect	5
2. 4. 4 Dissociation Constant of $\text{HSO}_3\cdot$	7
2. 4. 5 Apparent Dissociation Constant Obtained Graphically	7
2. 4. 6 pH Value in $[\text{HSO}_3\cdot] = [\cdot\text{SO}_3^-]$	7
3. Addition Reaction to Allyl Alcohol	9
3. 1 Introduction	9
3. 2 Experimental	9
3. 2. 1 Reagents	9
3. 2. 2 Preparation of Solution	9
3. 2. 3 Identification	9
3. 2. 4 Apparent Concentration of HSO_3^-	9
3. 3 Results	10
3. 3. 1 Yield of Sodium 3-Hydroxy-1-propanesulfonate	10
3. 3. 2 Conversion of Sodium Hydrogensulfite	10
3. 3. 3 Conversions of Allyl Alcohol and Sodium Hydrogensulfite	10
3. 4 Discussion	11
3. 4. 1 Initiation of Addition Reaction	11
3. 4. 2 Reaction Mechanism	11
4. Kinetic Study on Addition Reaction	13
4. 1 Introduction	13
4. 2 Discussion	13
4. 2. 1 Concentration of HSO_3^-	13
4. 2. 2 Apparent Rate Constant	14
4. 2. 3 Relationship between k and Dose Rate	15
4. 2. 4 Apparent Activation Energy	15
4. 2. 5 Kinetic Chain Length	15
5. Hydrogen Isotope Effect in Addition Reaction	17
5. 1 Introduction	17
5. 2 Experimental	17
5. 3 Results	17

5. 4 Discussion	18
5. 4. 1 Rate-determining Step in Addition Reaction	18
5. 4. 2 D ₂ O-H ₂ O Solvent	18
5. 4. 3 Kinetic Hydrogen Isotope Effect	20
5. 4. 4 Chemical Form of HSO ₃ ⁻	20
6. Addition Reaction to 1-Dodecene	22
6. 1 Introduction	22
6. 2 Experimental	22
6. 2. 1 Reagents	22
6. 2. 2 Radiation Chemical Synthesis of Sodium 1-Dodecanesulfonate	22
6. 2. 3 Preparation of Solution and Irradiation	22
6. 2. 4 Identification	23
6. 3 Results	23
6. 3. 1 Induction Period of Addition Reaction	23
6. 3. 2 Relationship between Concentration of Surface Active Agent and Conversion of 1-Dodecene	23
6. 3. 3 Relationship between Dose and Conversion of 1-Dodecene	23
6. 3. 4 Conversions of 1-Dodecene and Sodium Hydrogensulfite	24
6. 3. 5 Relationship between Initial Concentration and Conversion of 1-Dodecene	24
6. 3. 6 Relationship between Initial Concentration of Sodium Hydrogensulfite and Conversion of 1-Dodecene	25
6. 4 Discussion	25
6. 4. 1 Place where Addition Reaction is occurred	25
6. 4. 2 Initiation of Addition Reaction	26
6. 4. 3 Reaction Mechanism	26
7. Kinetic Study on Addition Reaction to 1-Dodecene	28
7. 1 Introduction	28
7. 2 Discussion	28
7. 2. 1 pH Value in Aqueous t-Butyl Alcohol Solution	28
7. 2. 2 Concentration of HSO ₃ ⁻	28
7. 2. 3 Rate Equation	29
7. 2. 4 Apparent Rate Constant	29
7. 2. 5 Dose Rate Dependence of <i>k</i>	29
7. 2. 6 Kinetic Hydrogen Isotope Effect	30
8. Difference of Termination Step in Addition Reaction	32
8. 1 Introduction	32
8. 2 Discussion	32
8. 2. 1 Termination Step in Addition to Allyl Alcohol	32
8. 2. 2 Termination Step in Addition to 1-Dodecene	32
9. Concluding Remarks	36
References	37
Appendix: Addition Reaction of Hydrogensulfite Ion Induced by Oxidizing Agents	
1. Addition Reaction by Ionic Mechanism	39
2. Addition Reaction by Radical Mechanism	39

1. 序 論

界面活性剤はその独特の界面活性のために古くから繊維処理剤、染色助剤、乳化剤あるいは洗剤などの実際的な応用と関連して発展し、多くの化学工業の製造行程中に、またその製品中に多種多様な形で使用されるなど現在ではファインケミカルの一つとして重要な位置を占めるようになって来た。このような実用的な有用性に加えて界面活性剤の特殊な触媒作用、すなわち有機相—水相の不均一系の反応を有効適切に進行させることの出来る触媒作用^{1,2)}および界面活性剤によって水溶液中に形成されるミセルの有する酵素類似の触媒作用³⁻⁷⁾が注目され始めて来た。

界面活性剤のうち炭素数 8~18 の直鎖型の 1-アルカン・スルホン酸塩^{8,9)}はソフト洗剤と呼ばれ、洗剤として優れているだけでなく、微生物による分解速度も速く、特に人体に対する安全性が高いと言われている¹⁰⁾。1-アルカン・スルホン酸塩は亜硫酸水素塩を α -オレフィンに付加することによって容易に合成することが出来る。

一般に、電離性放射線によって誘起される反応が連鎖を形成するかまたは生成物の利用価値が大きい場合には、有機化合物の合成手段として放射線を使用することは有利な方法であるといえる。

亜硫酸水素塩がラジカル反応によってオレフィンに付加する反応は比較的連鎖の長い反応である。そして生成物である界面活性剤はすでに述べたように実用的な価値の非常に高い化合物である。そこで、放射線を有効に利用しようとする観点から亜硫酸水素塩が α -オレフィンに付加する反応に着目した。

亜硫酸水素塩が α -オレフィンに付加する反応には、後述 (Appendix) のように連鎖を形成しないイオン機構^{11,12)} と連鎖を形成するラジカル機構^{10,13~15)} とがある

ことが明らかにされている。そして両機構における付加の過程、反応生成物、反応条件などについてはよく研究されている。しかしながら、連鎖を形成するラジカル反応の場合には、反応開始剤として反応性に富む酸化剤を用いるために複雑な副反応が誘起され^{16,17)}、そのために連鎖の停止機構は殆んど明らかでなく、反応の速度論的な解析も行われていない。

そこで亜硫酸水素塩がラジカル機構によって α -オレフィンに付加する反応の機構を明らかにする目的で、水の放射線分解によって生成する化学種¹⁸⁾を反応開始剤とした場合の付加反応について一連の研究を行った。そして今まで明らかでなかった付加反応に関与する化学種、連鎖の停止機構および付加反応の見掛けの反応速度定数などを明らかにした^{19~25)}。しかし、これらの論文は各々の主題に関するものであって断片的なきらいがある。そこで本報においてラジカル機構による付加反応の全体的な関係が明らかになるように体系的にまとめ直した。

本報は次のような内容によって構成されている。まず最初に反応機構の基礎になる所の直接不飽和結合に付加する化学種²⁶⁾について述べ、次いでオレフィンが水溶性のアリルアルコールの場合^{19,22)}および水に不溶性の1-デドセンの場合^{21,23)}の各々の反応機構、反応の速度論的解析および反応速度水素同位体効果^{20,24)}などを明らかにし、最後に両オレフィンにおける停止機構の差異について述べ、特に界面活性剤のミセルの作用について詳細に考察した。

このような電離性放射線によって誘起される付加反応およびオレフィンの選択などの意味を明確にするために、反応の開始剤として酸化剤を用いる従来の付加反応の問題点をまとめて Appendix に示した。

2. 付加反応に関する化学種

2.1 はじめに

亜硫酸水素塩がオレフィンに付加する反応において、実際にオレフィンの不飽和結合に付加する化学種は、従来イオン機構の場合には SO_3^{2-} 、ラジカル機構の場合には $\cdot\text{SO}_3^-$ であると考えられて来た (Appendix 参照).

亜硫酸水素イオン HSO_3^- および SO_3^{2-} の酸化反応は、水溶液中の連鎖反応の一つとしてよく知られた反応である。この反応では、 $\cdot\text{SO}_3^-$ と共に $\cdot\text{SO}_3\cdot$ の acidic form である $\text{HSO}_3\cdot$ もまた連鎖の担体であると考えられている^{26, 27)}。それ故に、ラジカル機構による亜硫酸水素塩の付加反応の場合、付加反応に関する化学種は水素イオン濃度によって異なると考えられる。

一般に、反応生成物を解析することによって、反応に関する化学種を推論することが出来る。しかしこの付加反応の場合、 $\text{HSO}_3\cdot$ も SO_3^{2-} もともに同じアルカン・スルホン酸を生成する。したがって、生成物から付加反応に関する化学種を推論することは出来ない。

亜硫酸水素ラジカル $\text{HSO}_3\cdot$ および $\cdot\text{SO}_3^-$ がオレフィンに付加する場合、これらの反応性は互いに異なると考えられる。そしてその反応性はまたオレフィンの種類によって異なると推論される。そこで付加反応に関する化学種を明らかにする目的で、オレフィンとしてのアリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールに対する競争的な付加反応を行い、それぞれに対する反応性と反応に及ぼす pH の影響とから付加反応に関する化学種を推論した。

2.2 実験

2.2.1. 試薬

ハイドロキノン、亜硫酸水素ナトリウムおよび塩化ナトリウムは市販の特級品を精製することなくそのまま使用した。

アリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールは、市販の特級品に 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンを加えて数時間還流後、常圧で 2 回蒸留して精製した。

溶媒の水は、硫酸酸性過マンガン酸カリウムの存在下で蒸留し、さらに通常の蒸留を 2 回くり返して精製した。

2.2.2. 照射試料

精製したアリルアルコール、2-メチルアリルアルコールおよび亜硫酸水素ナトリウムを 0.1 N クエン酸ナトリウムおよび 0.1 N 塩酸を含む Sørensen 緩衝溶液に溶解して照射試料とした。アリルアルコール、2-メチルアリルアルコールおよび亜硫酸水素ナトリウムの濃度はそれぞれ 0.439, 0.355 および 0.384-0.480 mol/l であった。

2.2.3. pH の範囲

この競争反応は、pH 3~5 で行った。Fig.1 は、亜硫酸が解離したときの生成物の割合を示している²⁸⁾。これから明らかなように、pH 3~5 においては HSO_3^- の濃度はほとんど等しいと考えることが出来る。pH 値は東亜電波製 MH-18 B デジタル pH メーターを用いて測定した。

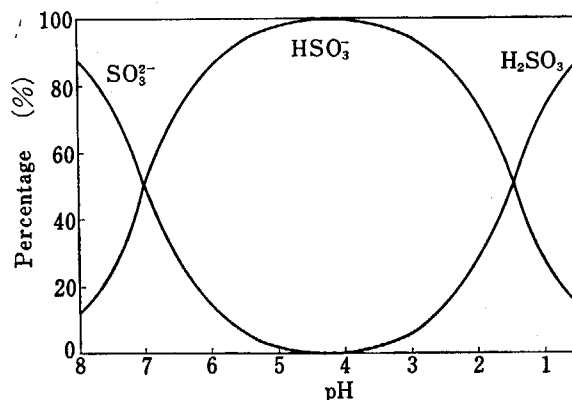


Fig. 1 The ion species distribution of sulfite-hydrogen-sulfite reagent at 18°C, which was calculated from the dissociation constants of sulfurous acid²⁸⁾

2.2.4. 照射

照射容器として約 50 ml の円筒状の石英製反応容器を用いた。この反応容器の中央部に 30 W 低圧水銀灯 (理工科学製 UVL-30 LQ) を付置し、さらに反応容器の底部から少量の酸素ガスを吹き込みながら 25°C の温度で 20 分間照射を行った。

2.2.5. 定量分析

アリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールへの付加反応を個別に行った場合、それぞれ 3-ヒドロキシ-1-プロパン・スルホン酸および 3-ヒドロキシ-2-

メチル-1-プロパン・スルホン酸が生成した。定量法は、3.2.3 に詳しく述べる。

未反応のアリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールは、ガスクロマトグラフィー(柳本製 G-80:FID および TCD; Celite 545, 60~80 mesh; 30% Silicone D. C. 550; 2m ガラスカラム)によって測定した。ガスクロマトグラフィーの感度は、内部標準試料として 2-クロロエタノールを用いて決定した。

2.2.6. オレフィンの変化率

照射試料 (pH 3.50) 中の 2-メチルアリルアルコールが 40% 反応するまで照射を行っても、アリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールの反応量の比は一定であった。そこで、アリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールの変化率が 9 および 34% 以下であるような照射条件で照射を行った。

2.3 結果

この付加反応は連鎖反応を形成している²²⁾。したがって、照射時間あるいは不純物の存在などは連鎖の長さに著しく影響する。TABLE 1 は、アリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールの反応量と pH との関係の一例を示している。これから明らかなように、反応量と pH との関係はあまり明確ではない。これは付加反応の再現性が悪いためである。これに対して、両者の反応量の比は常に再現性がよい。そこで、2-メチルアリルアルコールの反応量に対するアリルアルコールの反応量の比を相対的反応性とし、付加反応の尺度とした。相対的反応性は、次のように示すことができる。

TABLE 1 Conversions of allyl and 2-methylallyl alcohols

pH		Conversion (mol/l)		Conv. ratio
Initial	Final	Allyl alcohol	2-Methylallyl alcohol	Allyl alcohol / 2-Methylallyl alcohol
3.07	3.02	0.044	0.118	0.373
3.28		0.040	0.108	0.370
3.50		0.042	0.114	0.368
3.59		0.043	0.095	0.358
3.81		0.043	0.122	0.352
4.11		0.043	0.127	0.339
4.30		0.044	0.136	0.324
4.60		0.043	0.141	0.305
4.82		0.037	0.125	0.296
4.92	4.84	0.036	0.124	0.290

Initial concentrations of allyl and 2-methylallyl alcohols are 0.439 and 0.355 mol/l, respectively. Irradiation time is 20 min.

相対的反応性

$$= \frac{\text{アリルアルコールの反応量 (mol/l)}}{\text{アリルアルコールの初濃度 (mol/l)}} = \frac{2\text{-メチルアリルアルコールの反応量 (mol/l)}}{2\text{-メチルアリルアルコールの初濃度 (mol/l)}} \quad (1)$$

2.3.1. pH とオレフィンの相対的反応性の関係

Fig. 2 は、pH を 3.07 から 4.92 まで変化させた場合の相対的反応性の変化を示している。これから明らかなように、pH が増加するにしたがって相対的反応性は減少した。そしてこの pH 領域内における相対的反応性の変化から、pH が約 3 以下および 5 以上において相対的反応性はそれぞれ異なった一定値を示すようになることと推論される。

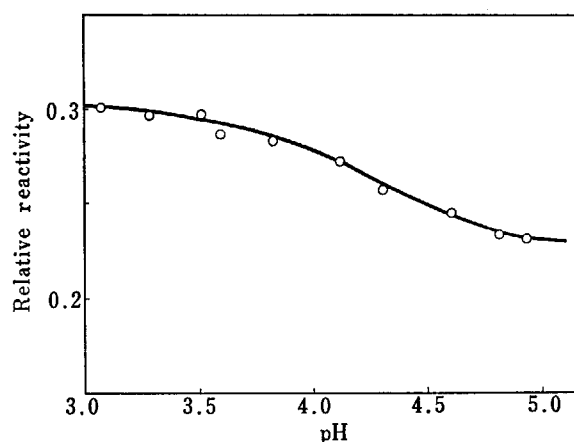


Fig. 2 Variation of relative reactivity as a function of initial pH.

また、pH 3.07 の場合のアリルアルコールと 2-メチルアリルアルコールの反応量の和は 0.162 mol/l、pH 4.92 の場合の反応量の和は 0.160 mol/l であることが数回の測定から明らかになった。TABLE 1 から明らかなように、pH 値は反応の前後においてほとんど変化がなかった。

2.3.2. 相対的反応性に対する中性塩の効果

付加反応に対する中性塩の添加効果を明らかにするために塩化ナトリウムを用いた。Fig. 3 は pH 2.90 の場合と pH 4.54 の場合の塩化ナトリウムの濃度と相対的反応性との関係を示している。これから明らかなように、pH 2.90 の場合には相対的反応性には変化が見られなかった。これに対して、pH 4.54 の場合には塩化ナトリウムの濃度が増加するとともに反応量の比は 0.269 から 0.193 に減少した。この場合、アリルアルコールの反応量はほとんど一定で変化が認められないのに対して、2-メチルアリルアルコールの反応量は塩化ナトリウムの濃度とともに増加した。

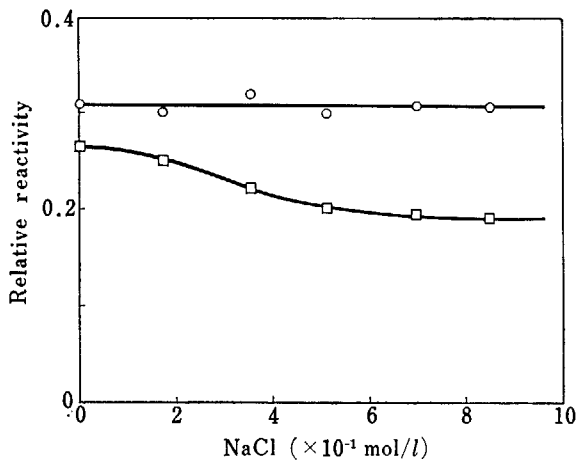


Fig. 3 Effect of sodium chloride on the relative reactivity. —○—: pH 2.9, —□—: pH 4.5

2.3.3. ハイドロキノンの添加効果

照射試料に 2.70×10^{-2} mol/l のハイドロキノンを添加し 120 分照射した。TABLE 2 に示すように、pH 2.90 および 4.41 のいずれの場合もアリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールへの付加反応は認められなかった。

TABLE 2 Effect of hydroquinone on conversions of allyl and 2-methylallyl alcohols

Run	Hydroquinone (mol/l)	NaCl (mol/l)	pH	Concentration, (mol/l)*	
				Allyl alcohol	2-Methylallyl alcohol
1	2.70×10^{-2}	0.835	4.41	0.434	0.350
2	"	0.835	2.90	0.436	0.351
3	"	0	2.95	0.435	0.351

Initial concentrations of allyl and 2-methylallyl alcohols are 0.439 and 0.355 mol/l, respectively.

Irradiation time is 120 min.

* After irradiation.

2.4 考 察

2.4.1. オレフィンの反応量と付加過程の反応性

この付加反応では酸化剤として溶存酸素を用いている。したがって、主たる生成物として3-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸が生成するとともに、それぞれのオレフィンに相当する 2-ヒドロキシアルカン・スルホン酸も副生すると考えられる。

副生成物の 2-ヒドロキシアルカン・スルホン酸は、後述の反応 (78) のように α -オレフィンに $\cdot\text{SO}_3^-$ が付加して生成する β -アルカンスルホン酸・ラジカル $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ に溶存酸素が付加することによって生成する。したがって、副生成物として 2-ヒドロキシアル

カン・スルホン酸が生成してもアリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールの反応量に変化することはない。

アリルアルコールへの付加反応を電離性放射線を用いて行う場合、連鎖の停止機構はアリルアルコールとラジカル $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ との反応であった²²⁾。したがって、この競争反応の停止機構としてはアリルアルコールと 2-メチルアリルアルコールから生成するラジカル $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ との反応、および 2-メチルアリルアルコールとアリルアルコールから生成するラジカル $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ との反応がともに含まれることが予想される。ところがアリルアルコールへの付加反応の場合、速度論的な連鎖の長さはかなり大きく 344 であった²²⁾。連鎖反応の停止速度はオレフィンの水素原子の引き抜かれ易さによって影響される。アリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールの α -位の水素原子の引き抜かれ易さは同程度と考えることが出来る。それ故に、この競争反応における付加反応の連鎖の長さは、アリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールが個別に付加反応を行う場合の連鎖の長さと同程度であると考えることが出来る。したがって、アリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールの反応量のうち、停止反応によって反応するアリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールの反応量の割合はかなり小さいと考えることが出来る。

以上のことから、この競争反応におけるアリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールの反応量を、それぞれアリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールの付加過程における反応性の尺度として用いることが出来ると推論した。

2.4.2. 化学種

(1) 反応の型

付加反応がラジカル機構による場合反応過程に対する最適の pH は 7²⁹⁾ あるいは 5~7³⁰⁾ であるといわれている。本競争反応は pH 3~5 の範囲で行った。この pH 領域の付加反応がラジカル機構で行われることを明らかにするために、ラジカルの良好な捕捉剤であるハイドロキノンを添加した。ハイドロキノンを添加した場合、pH 2.90 の場合も pH 4.41 の場合もともにアリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールの反応は認められなかった (TABLE 2)。これは、この pH 領域における付加反応がラジカル反応であることを示している。

(2) 溶媒効果

水溶液中において電荷を持たないけれども双極性を有する中性分子同士が反応する場合、あるいはそのような中性分子とイオンとが反応する場合、まず最初にこれらの分子の双極子の間あるいは双極子とイオンとの間に分子を励起し化学変化を誘起するような相互作用が働

く³⁰⁾. この相互作用の大きさは溶媒の誘電率あるいは極性によって異なる³⁰⁾.

遷移状態にある分子が溶媒和される場合には、反応に対する溶媒の効果は大きくなる. しかし、このような特別な溶媒和がおこる場合を除けば、中性分子間あるいは中性分子とイオン間の相互作用に対する溶媒効果の大きさはイオン-イオンの反応の場合に比してはるかに小さい³⁰⁾. このことはアゾ化合物のカップリング反応における溶媒効果が非常に小さいことから明らかである^{31, 32)}.

アリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールはともに中性分子であるので、水素イオン濃度由来する溶媒効果は小さいと考えることが出来る. そして更に、たとえ溶媒効果があるとしても、両オレフィンの反応速度の比を求めるとすればその溶媒効果の大きさはほとんど打ち消されてしまうはずである. したがって、反応に關与する化学種が一種類であるならば、両オレフィンの反応速度の比は常に一定の値を示さなければならないはずである.

ところが、Fig. 2 に示すように反応速度の比は pH が増加するにしたがって減少した. このように反応速度の比が変化することは、付加反応に關与する化学種 $\cdot\text{SO}_3^-$ が水素イオン濃度が増加するにしたがって反応性の異なる他の化学種に変化していることを示している.

(3) 中性塩効果

付加反応に關与する化学種として、 $\cdot\text{SO}_3^-$ 以外にも化学種が存在することは中性塩の添加効果からも明らかである.

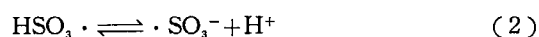
水溶液中において中性分子同士あるいは中性分子とイオンとが反応する場合、その反応速度に対するイオン強度の影響はイオン間の反応の反応速度に対するイオン強度の影響と比較すると非常に小さい³³⁾. したがって、付加反応に關与する化学種が一種類であるならば、反応速度の比と中性塩の濃度との関係は pH の変化に無関係に同じ傾向を示すはずである.

ところが Fig. 3 に示すように pH 4.54 の場合の相対的反應性は塩化ナトリウムの濃度が増加するとともに減少した. これに対して、pH 2.90 の場合には相対的反應性は塩化ナトリウムの濃度に無関係に一定値を示した. この結果もまた付加反応に關与する化学種は pH によって異なることを示している.

(4) 化学種の推論

亜硫酸イオン-亜硫酸水素イオン-二亜硫酸イオン水溶液を光分解したり、パルス放射線分解を行う場合、 $\cdot\text{SO}_2^-$ 、 $\cdot\text{SO}_3^-$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ あるいは $\cdot\text{SO}_3^-$ などの化学種が生成する³⁴⁾. これらの化学種はオレフィンの不飽和結合に付加することが出来る. しかし、 $\cdot\text{SO}_2^-$ を除く他の化学種は連鎖反応を維持することが出来ないと考えられる.

亜硫酸ラジカル・イオン $\cdot\text{SO}_3^-$ は、水溶液中で次のような平衡状態にあるものと考えられる.



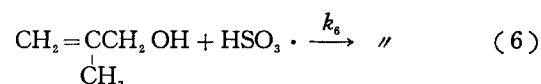
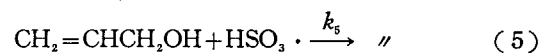
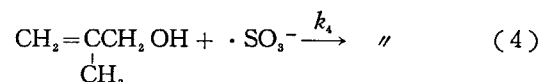
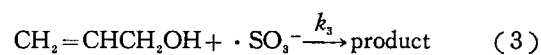
すなわち、水素イオン濃度が大きくなると、 $\cdot\text{SO}_3^-$ は $\text{HSO}_3 \cdot$ の形で存在するようになると考えられる. 亜硫酸水素ラジカル $\text{HSO}_3 \cdot$ は $\cdot\text{SO}_3^-$ と同様にオレフィンに付加することが出来、かつ同じ付加物を生成する. したがって、 $\text{HSO}_3 \cdot$ もまた $\cdot\text{SO}_3^-$ と同様に付加反応に關与する化学種であると考えることが出来る. 水溶液中での $\text{HSO}_3 \cdot$ と $\cdot\text{SO}_3^-$ の平衡を考慮すれば、pH 3 の場合には $\text{HSO}_3 \cdot$ が、また pH 5 の場合には $\cdot\text{SO}_3^-$ がそれぞれ付加反応に關与する主たる化学種であるとする事が出来る.

2.4.3. pH 効果の速度論的解析

(1) アリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールの反応性

付加反応に關与する化学種は $\text{HSO}_3 \cdot$ および $\cdot\text{SO}_3^-$ であると推論した. この推論をもとにして、相対的反應性に対する pH 効果を反応速度論的に解析した.

この競争反応において、アリルアルコールおよび 2-メチルアリルアルコールに $\cdot\text{SO}_3^-$ が付加する反応速度定数を k_3 , k_4 , さらに $\text{HSO}_3 \cdot$ が付加する反応速度定数を k_5 , k_6 とする.



任意の pH において競争反応を行う場合、アリルアルコールの反応量を x (mol/l) とすれば、反応初期において x は次のように表わされる.

$$x = k_3[\cdot\text{SO}_3^-]x_0 + k_5[\text{HSO}_3 \cdot]x_0$$

ここで $[\cdot\text{SO}_3^-]$ および $[\text{HSO}_3 \cdot]$ はそれぞれ $\cdot\text{SO}_3^-$ および $\text{HSO}_3 \cdot$ の濃度であり、 x_0 はアリルアルコールの初濃度である. 同様に、2-メチルアリルアルコールの初濃度を y_0 とすれば、2-メチルアリルアルコールの反応量 y (mol/l) は

$$y = k_4[\cdot\text{SO}_3^-]y_0 + k_6[\text{HSO}_3 \cdot]y_0$$

で表わされる.

したがって、アリルアルコールの反応量と 2-メチルアリルアルコールの反応量の比は次のように表わされる.

$$\frac{x}{y} = \frac{x_0}{y_0} \times \frac{k_3[\cdot\text{SO}_3^-] + k_5[\text{HSO}_3\cdot]}{k_4[\cdot\text{SO}_3^-] + k_6[\text{HSO}_3\cdot]} \quad (7)$$

他方, $\text{HSO}_3\cdot$ と $\cdot\text{SO}_3^-$ は水溶液中で平衡関係にある。そこで K を $\text{HSO}_3\cdot$ の解離定数とすれば, K は次のように表わされる。

$$K = \frac{[\cdot\text{SO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{HSO}_3\cdot]} \times \frac{f(\cdot\text{SO}_3^-)f(\text{H}^+)}{f(\text{HSO}_3\cdot)} \quad (8)$$

ここで $[\text{H}^+]$ は水素イオン濃度を, また $f(\cdot\text{SO}_3^-)$, $f(\text{H}^+)$, $f(\text{HSO}_3\cdot)$ はそれぞれ $\cdot\text{SO}_3^-$, H^+ , $\text{HSO}_3\cdot$ の活量係数を示す。

式(8)の $f(\cdot\text{SO}_3^-) \times f(\text{H}^+) / f(\text{HSO}_3\cdot)$ を f とし, さらに $(x/y) / (y_0/x_0)$ を α とすれば, α は式(7)および(8)から

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{k_3[\cdot\text{SO}_3^-] + k_5 \frac{[\text{H}^+][\cdot\text{SO}_3^-]f}{K}}{k_4[\cdot\text{SO}_3^-] + k_6 \frac{[\text{H}^+][\cdot\text{SO}_3^-]f}{K}} \\ &= \frac{k_3 + k_5 \frac{[\text{H}^+]f}{K}}{k_4 + k_6 \frac{[\text{H}^+]f}{K}} \end{aligned}$$

となる。したがってこの関係を整理すれば

$$\begin{aligned} \alpha k_4 + \alpha \left(\frac{[\text{H}^+]f}{K} \right) k_6 &= k_3 + \left(\frac{[\text{H}^+]f}{K} \right) k_5 \\ \alpha k_4 - k_3 &= \frac{[\text{H}^+]f}{K} (k_5 - \alpha k_6) \\ \frac{[\text{H}^+]f}{K} &= \frac{\alpha k_4 - k_3}{k_5 - \alpha k_6} \\ &= \frac{k_4}{k_6} \left(\frac{\alpha - \frac{k_3}{k_4}}{\frac{k_5}{k_6} - \alpha} \right) \end{aligned}$$

ここで $k_3/k_4 = a$, $k_5/k_6 = b$ とすれば

$$\frac{\alpha - a}{b - \alpha} = \frac{f(\cdot\text{SO}_3^-)}{f(\text{HSO}_3\cdot)} \times \frac{k_6}{k_4} \times \frac{1}{K} \times [\text{H}^+]f(\text{H}^+) \quad (9)$$

の関係が得られる。

式(9)の右辺の項 $f(\cdot\text{SO}_3^-) / f(\text{HSO}_3\cdot) \times k_6 / k_4 \times 1 / K$ は, 水溶液中のイオン強度が一定であるならば一定の値を示すはずである。したがって, 一定のイオン強度の場合左辺 $(\alpha - a) / (b - \alpha)$ は $[\text{H}^+] \cdot f(\text{H}^+)$ に比例することを示している。

Fig. 4 は種々の a および b の値の場合の $[\text{H}^+] \times f(\text{H}^+)$ と $(\alpha - a) / (b - \alpha)$ との関係を示している。これから明らかなように, 直線関係を満足する a および b の値は $a (= k_3/k_4) = 0.213$, $b (= k_5/k_6) = 0.305$ であった。

a は $\cdot\text{SO}_3^-$ に対するアリルアルコールと2-メチルアリルアルコールの反応性の比を, また b は $\text{HSO}_3\cdot$ に対する両オレフィンの反応性の比を示している。したがって a および b から, 化学種の種類に関係なく2-メチルアリルアルコールの反応性の方がアリルアルコールの

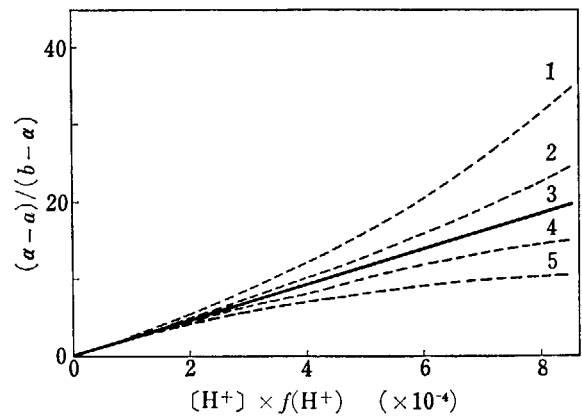


Fig. 4 Variation of $(\alpha - a) / (b - \alpha)$ as a function of $[\text{H}^+] \times f(\text{H}^+)$.

(1) for $a = 0.213$ and $b = 0.303$, (2) for $a = 0.214$ and $b = 0.303$, (3) for $a = 0.213$ and $b = 0.305$, (4) for $a = 0.217$ and $b = 0.306$, (5) for $a = 0.220$ and $b = 0.308$.

反応性よりも大きいということがいえる。

メチル基は電子供与性の置換基である。したがって, 2-メチルアリルアルコールの不飽和結合におけるメチレン基の電子密度はアリルアルコールのそれよりも大きいと考えられる。また化学種が両オレフィンのこのメチレン基に付加する場合, 付加反応を妨げるような立体的な障害はない⁹⁾。したがって, この反応性の差異はアリルアルコールと2-メチルアリルアルコールとにおけるこれらのメチレン基の電子密度の差異に起因するものと考えられる。

(2) $\text{HSO}_3\cdot$ および $\cdot\text{SO}_3^-$ の反応性

pH 3.07 の時の HSO_3^- 濃度は, Fig. 1 に示すように, pH 4.92 の時の HSO_3^- の濃度にほとんど等しい。また, 競争反応前後において pH は TABLE 1 に示すようにほとんど変化しない。したがって光分解によって生成する $\text{HSO}_3\cdot$ と $\cdot\text{SO}_3^-$ の生成速度の和は, pH 3.07 の場合と pH 4.92 の場合とで等しいと考えることが出来る。pH 3.07 の時のアリルアルコールの反応量と2-メチルアリルアルコールの反応量の和は, TABLE 1 から明らかなように pH 4.92 の時の反応量の和とほとんど等しい。したがって, 付加反応は pH 3.07 の時には $\text{HSO}_3\cdot$ によって, また pH 4.92 の場合には $\cdot\text{SO}_3^-$ によって行われるとみなすことが出来る。

pH 4.92 の時のアリルアルコールと2-メチルアリルアルコールの反応量の和を S_1 とすると, 競争反応の初期における S_1 は次のように表わされる。

$$S_1 = k_3[\cdot\text{SO}_3^-]x_0 + k_4[\cdot\text{SO}_3^-]y_0$$

同様に, pH 3.07 の時の反応量の和を S_2 とすれば, S_2 は

$$S_2 = k_5[\text{HSO}_3\cdot]x_0 + k_6[\text{HSO}_3\cdot]y_0$$

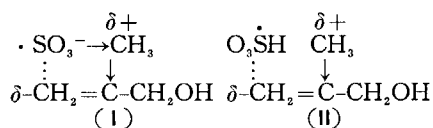
となる。したがって反応量の和の比は次のように表わされる。

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{k_4}{k_6} \times \frac{ax_0 + y_0}{bx_0 + y_0} \times \frac{[\cdot\text{SO}_3^-]}{[\text{HSO}_3\cdot]} \quad (10)$$

すでに述べたように、pH 3.07 の時の $\text{HSO}_3\cdot$ の生成速度と pH 4.92 の時の $\cdot\text{SO}_3^-$ の生成速度はともに等しいこと、および pH 3.07 の時のアリルアルコールの反応量と 2-メチルアリルアルコールの反応量の和と pH 4.92 における反応量の和とはともに等しいことを考慮すれば、式 (10) において $[\cdot\text{SO}_3^-]/[\text{HSO}_3\cdot]=1$ とすることが出来る。そこで $a=0.213$, $b=0.305$, $S_1=0.160$, $S_2=0.162$, $x_0=0.439$ および $y_0=0.355$ を用いると式 (10) から $k_6/k_4=0.927$ が得られた。したがって $k_5/k_3=1.32$ となった。

反応速度定数の比 k_5/k_3 はアリルアルコールに対する $\text{HSO}_3\cdot$ と $\cdot\text{SO}_3^-$ の反応性の比を示している。同様に、 k_6/k_4 は 2-メチルアリルアルコールに対する $\text{HSO}_3\cdot$ と $\cdot\text{SO}_3^-$ との反応性の比を示している。したがって、アリルアルコールに対しては $\text{HSO}_3\cdot$ の反応性の方が $\cdot\text{SO}_3^-$ の反応性よりも大きいけれども、2-メチルアリルアルコールに対しては $\cdot\text{SO}_3^-$ の反応性の方が $\text{HSO}_3\cdot$ の反応性よりも大きいといえる。

このように、オレフィンによって付加に關与する化学種の反応性の傾向が異なるのは次のような理由によると考えられる。すでに述べたように、メチル基は電子供与性の置換基であるので、2-メチルアリルアルコールのメチル基の電子密度は不足した状態にあると考えられる。他方、 $\cdot\text{SO}_3^-$ は $\text{HSO}_3\cdot$ とは異なり負電荷を有している。したがって、この $\cdot\text{SO}_3^-$ の負電荷と 2-メチルアリルアルコールのメチル基との間に (I) のような相互作用があり、このために $\cdot\text{SO}_3^-$ が不飽和結合に付加しやすくなると考えられる。



しかし、現在、何故イオン強度が増加するにしたがって反応量が増加するかは明らかでない。

以上から明らかのように、2-メチルアリルアルコールへの $\cdot\text{SO}_3^-$ の付加反応は $\cdot\text{SO}_3^-$ の静電的な相互作用によって促進されると考えられるので、一般的にはアリルアルコールに対する $\text{HSO}_3\cdot$ と $\cdot\text{SO}_3^-$ の反応性 (k_5/k_3) の比から $\text{HSO}_3\cdot$ の反応性の方が大きいと考えるべきであろう。しかし、この両化学種の間付加の反応性の差異はあまり大きいとは考えられない。

2.4.4. $\text{HSO}_3\cdot$ の解離定数

式 (9) において右辺の項 $f(\cdot\text{SO}_3^-)/f(\text{HSO}_3\cdot) \times$

$k_6/k_4 \times 1/K$ は式 (9) の勾配に相当する。この勾配は $a=0.213$, $b=0.305$ の時、Fig. 4 から 2.26×10^4 と得られた。したがって $\text{HSO}_3\cdot$ の解離定数 K は

$$K = \frac{f(\cdot\text{SO}_3^-)}{f(\text{HSO}_3\cdot)} \times \frac{k_6}{k_4} \times \frac{1}{2.26 \times 10^4} \quad (11)$$

と表わされる。

$\text{HSO}_3\cdot$ は電荷を有しない化学種である。したがって、 $\text{HSO}_3\cdot$ の活量係数は $f(\text{HSO}_3\cdot)=1$ とみなすことが出来る³⁵⁾。

活量係数 $f(\cdot\text{SO}_3^-)$ は次のように推論した。イオンの活量係数は水溶液のイオン濃度と水和されたイオンの有効半径によって異なる³⁶⁾。亜硫酸ラジカル・イオン $\cdot\text{SO}_3^-$ の化学構造は SO_3^{2-} と類似している。したがって、水和された $\cdot\text{SO}_3^-$ の有効半径は SO_3^{2-} の有効半径にほぼ等しいとみなすことが出来る。他方、 SO_3^{2-} の有効半径は HSO_3^- の有効半径に等しい³⁶⁾。したがって、 $f(\text{HSO}_3^-)$ は $f(\cdot\text{SO}_3^-)$ にほぼ等しいと考えてよい。水溶液のイオン強度が 1.2 の時、 $f(\text{HSO}_3^-)$ は 0.70 と求められるので³⁶⁾、 $f(\cdot\text{SO}_3^-)=0.70$ と推論した。

そこで $f(\text{HSO}_3\cdot)=1$, $f(\cdot\text{SO}_3^-)=0.70$ および前に得られた $k_6/k_4=0.927$ を用いると、 $\text{HSO}_3\cdot$ の解離定数は $K=3 \times 10^{-5}$ と得られた。これは $pK_a=4.5$ に相当する。この値は $\text{HO}_2\cdot$ の解離定数 ($pK_a=4.8$)³⁷⁾、あるいは化学構造の簡単な $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\text{CONH}_2$ ($pK_a=5.5$)³⁸⁾、 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{COOH}$ ($pK_a=5.3$)³⁹⁾ の解離定数に類似している。

2.4.5. 作図的に得られた解離定数

2-メチルアリルアルコールの反応性はアリルアルコールの反応性よりも大きいことは前に述べた。また、この反応性の大きな 2-メチルアリルアルコールに対する $\text{HSO}_3\cdot$ の反応性と $\cdot\text{SO}_3^-$ の反応性の間にはほとんど差がないと考えることが出来る ($k_6/k_4=0.927$)。したがって、これらの点を考慮すれば Fig. 2 における相対的反応性—pH 曲線を $\text{HSO}_3\cdot$ の解離曲線とみなすことが出来る。

この曲線の変曲点は pH 4.33 である。この pH 値から $\text{HSO}_3\cdot$ の解離定数を求めると 5×10^{-5} が得られた。この値は前に計算によって求めた値とよく一致している。したがって、 $\text{HSO}_3\cdot$ の解離定数は信頼性のある値であると考えられる。

2.4.6. $[\text{HSO}_3\cdot]=[\cdot\text{SO}_3^-]$ の時の pH 値

水溶液中における $\text{HSO}_3\cdot$ の濃度は水素イオン濃度によって異なる。

$\text{HSO}_3\cdot$ の解離定数を示す式 (8) から次の関係が得られる。

$$\log\left(\frac{[\cdot\text{SO}_3^-]}{[\text{HSO}_3\cdot]}\right) = \log\left(\frac{K \times f(\text{HSO}_3\cdot)}{[\text{H}^+] f(\text{H}^+) \times f(\cdot\text{SO}_3^-)}\right) \quad (12)$$

TABLE 3 Abundance ratio of $\text{HSO}_3\cdot$ and $\cdot\text{SO}_3^-$ under various pH values

pH	Abundance ratio	
	$\text{HSO}_3\cdot$, (%)	$\cdot\text{SO}_3^-$, (%)
2.00	99.6	0.4
3.00	95.9	4.1
3.25	92.9	7.1
3.50	88.1	11.9
3.75	80.6	19.4
4.00	70.0	30.0
4.25	56.8	43.3
4.50	42.5	57.5
4.75	29.3	70.7
5.00	18.9	81.1
5.25	11.6	88.4
5.50	6.9	93.1
6.00	2.3	97.7
6.50	0.7	99.3
7.00	0.2	99.8

These values were calculated from equation (8).

$[\text{H}^+]f(\text{H}^+)$ は水素イオン活量であり、定義により $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]f(\text{H}^+)$ である。そこで $K = 3 \times 10^{-5}$, $f(\text{HSO}_3\cdot) = 1$ および $f(\cdot\text{SO}_3^-) = 0.70$ を用いるならば、式 (12) から水溶液中の $\text{HSO}_3\cdot$ および $\cdot\text{SO}_3^-$ の濃度比を求めることが出来る。TABLE 3 は pH 値による $\text{HSO}_3\cdot$ および $\cdot\text{SO}_3^-$ の存在比の変化を示している。

また水溶液中の $\text{HSO}_3\cdot$ と $\cdot\text{SO}_3^-$ の濃度が等しくなる pH 値は、式 (8) において $[\text{HSO}_3\cdot] = [\cdot\text{SO}_3^-]$ とした時に得られる式

$$K = [\text{H}^+]f(\text{H}^+) \times f(\cdot\text{SO}_3^-)$$

から求めることが出来る。上式において両辺の対数を取れば式 (13) が得られる。

$$\text{pH} = -\log K + \log f(\cdot\text{SO}_3^-) \quad (13)$$

したがって pH 値は 4.39 となった。

3. アリルアルコールへの付加反応

3.1 はじめに

亜硫酸水素塩がオレフィンにラジカル機構によって付加する反応の詳細はあまり明らかでない。これは、付加反応の開始剤として反応性に富む酸化剤を使用するために多種類の生成物を副生すること、またオレフィンに置換する置換基の種類によっては容易にイオン機構による付加反応が誘起されることなどに起因する。

他方、付加反応が進行するにしたがって水溶液中の水素イオン濃度が変われば、Fig.1から明らかなように HSO_3^- 濃度が増加し、それにともなって2で明らかにしたように不飽和結合に付加する化学種の種類および濃度が増加することになる。

ラジカル機構による付加反応を定量的に取り扱うためには、イオン機構による付加反応を誘起しないようなオレフィンを選択するとともに反応の系を単純化し、水溶液中の水素イオン濃度を一定に維持しなければならない。

アリルアルコールは水に容易に溶解する。また化学構造が単純なために反応生成物の同定・定量を容易に行うことが出来る。

そこで、反応の系を単純化するために反応開始剤として従来の酸化剤の代りに ^{60}Co の γ 線をまた水溶液中の水素イオン濃度を一定に保持するために緩衝剤として亜硫酸ナトリウムを用いてアリルアルコールへの付加反応の研究を行い、ラジカル機構による付加反応の反応機構を明らかにした。ここでは付加反応の反応機構、特に反応の開始機構および連鎖の停止機構について述べる。

3.2 実験

3.2.1. 試薬

亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムは市販の特級品を精製することなくそのまま用いた。

アリルアルコールおよび水の精製は2.2.1.において述べた方法によって精製した。

3.2.2. 照射試料

照射容器として、H型のパイレックス・ガラス製アン

プルを用いた。このH型のアンプルの片側にアリルアルコール水溶液の一定量を、他方に亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウム水溶液をそれぞれ入れ、凍結-融解法を3回繰り返すことによって脱気した。脱気後両者を混合して照射試料とした。

照射は4350 Ciの ^{60}Co の γ 線を使用し、室温で照射した。線量率の測定はFricke線量計($G(\text{Fe}^{3+})=15.5$)⁴⁰⁾を用いて行った。

3.2.3. 定量分析

照射生成物をフェニルヒドラジンの誘導体とし、しかる後アルカリ滴定法⁴¹⁾によって分子量を測定した。その結果、生成物は3-ヒドロキシ-1-プロパン・スルホン酸ナトリウム⁴²⁾であることを確認した。

未反応の亜硫酸水素ナトリウムは重量法を用いて定量した。すなわち、一定濃度の塩化バリウムおよび水酸化ナトリウム水溶液に照射試料の一定量を加え、亜硫酸水素ナトリウムを亜硫酸バリウムの形に変えて沈殿させ、次いでこの沈殿を濾過し、温水で数回洗滌し、重量の変化が認められなくなるまで乾燥し、その重量から未反応の亜硫酸水素ナトリウムを定量した。この場合、pH調整用の亜硫酸ナトリウムからも亜硫酸バリウムが沈殿する。したがってその重量の補正を行った。

また、未反応のアリルアルコールは2.2.5.に述べたようにガス・クロマトグラフィー(柳本製G-80型: TCD; Celite 545, 60~80 mesh; 30% Silicone D.C. 550; 2mステンレスカラム)を用いて定量した。

3.2.4. 見掛けの HSO_3^- の濃度

亜硫酸水素ナトリウムは水溶液中では解離して HSO_3^-

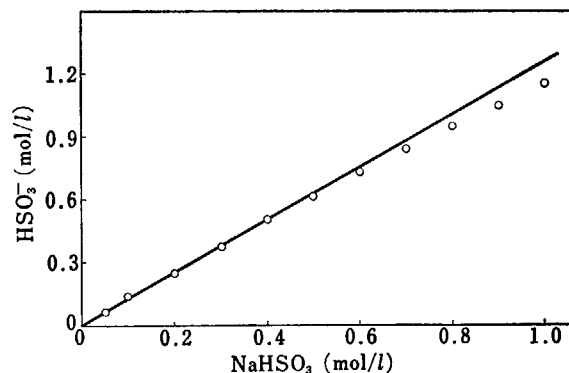


Fig. 5 Apparent concentration of hydrogen sulfite ion in the presence of 0.25 mol/l Na_2SO_3 and of 1.47 mol/l allyl alcohol.

を生成する。Fig. 5 は 0.250 mol/l の亜硫酸ナトリウムが存在する場合の亜硫酸水素ナトリウムの濃度と見掛けの HSO_3^- の濃度との関係を示している。これから明らかなように、亜硫酸水素ナトリウムの濃度が 0.5 mol/l 以下では見掛けの HSO_3^- の濃度は亜硫酸水素ナトリウムの濃度と直線関係にある。したがって、本付加反応では 0.5 mol/l 以下の濃度の亜硫酸水素ナトリウムを用いた。

3.3 結果

3.3.1. 3-ヒドロキシ-1-プロパン・スルホン酸ナトリウムの生成量

3-ヒドロキシ-1-プロパン・スルホン酸ナトリウムの生成量は亜硫酸水素ナトリウムの反応量に等しかった。これは他の生成物が副生していないことを示している。

3.3.2. 亜硫酸水素ナトリウムの反応量

(1) 吸収線量との関係

亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウムおよびアリルアルコールの濃度が各々 0.50, 0.25 および 1.47 mol/l である水溶液を照射した場合、吸収線量に対する亜硫酸水素ナトリウムの反応量は Fig. 6 に示すようになった。亜硫酸水素ナトリウムの反応量は吸収線量の増加とともに増加した。しかし、線量率の変化には無関係であった。

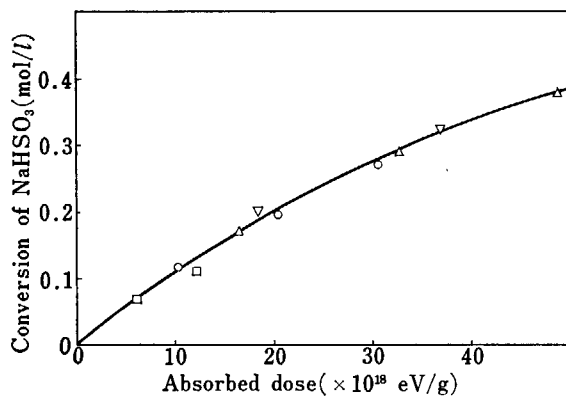


Fig. 6 The conversion of NaHSO_3 vs. absorbed dose at various dose rates. NaHSO_3 : 0.50 mol/l, Na_2SO_3 : 0.25 mol/l, allyl alcohol: 1.47 mol/l. Δ : 8.10×10^{17} eV/g·min, \circ : 5.07×10^{17} eV/g·min, ∇ : 3.04×10^{17} eV/g·min, \square : 1.01×10^{17} eV/g·min.

(2) HSO_3^- 濃度との関係

亜硫酸水素ナトリウムの反応量は HSO_3^- の初濃度に比例して増加した。Fig. 7 は線量率 4.06×10^{17} eV/g·min, 吸収線量 2.43×10^{18} eV/g の時の HSO_3^- 濃度と

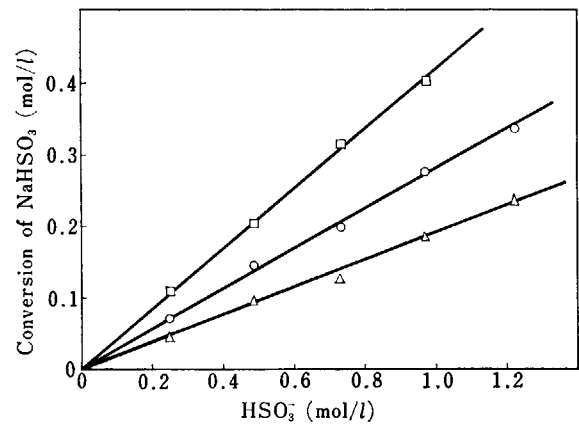


Fig. 7 The conversion of NaHSO_3 plotted against apparent concentration of HSO_3^- . The concentration of allyl alcohol are 1.11 (\square), 1.47 (\circ), and 2.58 (\triangle) in mol/l. Na_2SO_3 : 0.25 mol/l, dose rate: 4.06×10^{17} eV/g·min, irradiation time: 60 min.

亜硫酸水素ナトリウムの反応量との関係を示している。これから、 HSO_3^- の濃度が一定の場合アリルアルコールの濃度が増加するにしたがって亜硫酸水素ナトリウムの反応量は減少することが明らかである。

(3) アリルアルコールの初濃度との関係

亜硫酸水素ナトリウムの反応量とアリルアルコールの初濃度との関係は HSO_3^- 濃度の場合とは異なり、アリルアルコールの初濃度の逆数の一次に比例することが明らかになった。Fig. 8 は吸収線量が 1.52×10^{19} eV/g (線量率 5.07×10^{17} eV/g·min) および 2.44×10^{19} eV/g (線量率 4.06×10^{17} eV/g·min) の場合の関係を示す。

Fig. 8 の関係はアリルアルコールが停止反応に関与していることを示している。

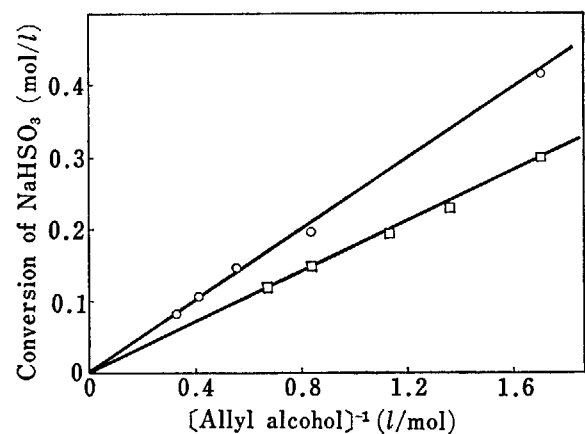


Fig. 8 The conversion of NaHSO_3 plotted against the reciprocal concentration of allyl alcohol. \circ : 2.44×10^{19} eV/g at 4.06×10^{17} eV/g·min, \square : 1.52×10^{19} eV/g at 5.07×10^{17} eV/g·min

3.3.3. アリルアルコールおよび亜硫酸水素ナトリウムの反応量

アリルアルコールの反応量と亜硫酸水素ナトリウムの

TABLE 4 Ratios between conversions of NaHSO₃ and allyl alcohol

[NaHSO ₃] ₀ (mol/l)	[C ₃ H ₅ OH] ₀ (mol/l)	Conversion (mol/l)		Dose (×10 ¹⁹ eV/g)	[NaHSO ₃]/[C ₃ H ₅ OH]
		[NaHSO ₃]	[C ₃ H ₅ OH]		
0.40	0.35	0.34	0.35	1.52	1.0
0.40	0.47	0.23	0.26	1.52	1.1
0.40	0.59	0.064	0.065	0.76	1.0
0.40	0.71	0.15	0.15	1.52	1.0
0.40	0.83	0.14	0.15	1.52	1.1
0.60	0.74	0.55	0.64	3.04	1.2
0.80	0.74	0.71	0.74	3.04	1.0
1.00	0.74	0.75	0.74	3.04	0.99

Dose rate : 5.07 × 10¹⁷ eV/g·min, Na₂SO₃ : 0.25 mol/l.

反応量との関係を明らかにするために、アリルアルコールおよび亜硫酸水素ナトリウムの初濃度をともに変化させて付加反応を行った。TABLE 4 は線量率 5.07 × 10¹⁷ eV/g·min の場合、吸収線量を 0.76 × 10¹⁹ から 3.04 × 10¹⁹ eV/g に変化させた時の結果を示す。これから明らかのように、アリルアルコールの反応量と亜硫酸水素ナトリウムの反応量の比は、アリルアルコールおよび亜硫酸水素ナトリウムの初濃度および吸収線量に無関係に 1 : 1 となった。

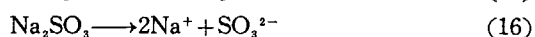
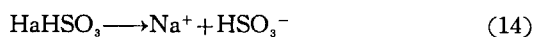
3.4 考 察

3.4.1. 付加反応の開始過程

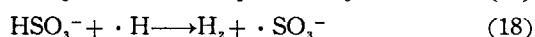
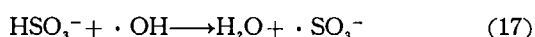
電離性放射線を用いて付加反応を開始させる場合、電離性放射線のエネルギーはまず溶媒の水に吸収される。この時非常に反応性に富む化学種 H·, ·OH および e_{aq}⁻ を生成する⁴³⁾。

アリルアルコールへの付加反応は pH 5~7 で行った。この pH 領域においては、TABLE 3 から明らかのように不飽和結合に付加する化学種は主として ·SO₃⁻ である。したがって、電離性放射線によって誘起される付加反応の場合、·SO₃⁻ は水の放射線分解によって生成した化学種の何れによって生成するかが問題となる。

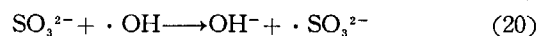
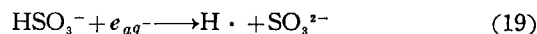
亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムは、それぞれ次のように解離している⁴⁴⁾。



生成した HSO₃⁻ は活性種、·OH および H· によって酸化されて ·SO₃⁻ を生成することが明らかにされている⁴⁵⁾。



他方、e_{aq}⁻ は HSO₃⁻ と反応すると SO₃²⁻ を生成する⁴⁴⁾。しかし生成した SO₃²⁻ は ·OH と反応することによって ·SO₃⁻ を生成する⁴⁵⁾。



したがって、水の放射線分解によって生成する活性種は HSO₃⁻ と反応する場合にはすべて ·SO₃⁻ を生成すると考えることが出来る。

水の放射線分解によって生成した活性種は HSO₃⁻ とだけ反応するとは限らない。たとえば ·OH は溶質のアリルアルコールに直接付加する場合もある⁴⁶⁾。このアリルアルコールとの反応については 5.4.1. において詳細に説明することにして、ここでは簡単に説明するならば ·OH がアリルアルコールに付加して生成したラジカルは再び HSO₃⁻ と反応することによって ·SO₃⁻ を生成すると考えてよい。したがって、·OH が直接 HSO₃⁻ と反応しなくても最終的には ·SO₃⁻ を生成することになる。同様のことが H· についても考えられる⁴⁶⁻⁴⁸⁾。

以上のことから明らかのように、水の放射線分解によって生成した活性種は直接あるいは間接にかかわらず ·SO₃⁻ を生成することが出来るので、これらはいずれも電離性放射線による付加反応の反応開始剤であると考えられる。

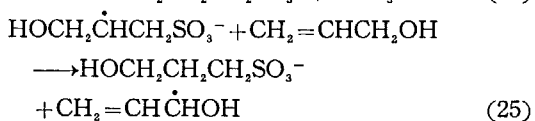
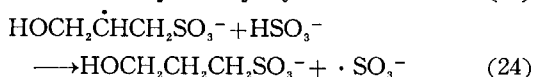
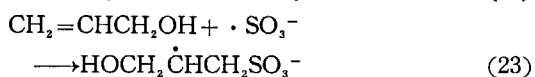
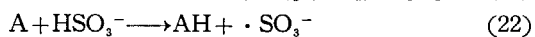
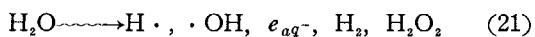
3.4.2. 反応機構

実験結果から次のようなことが考えられる。·SO₃⁻ がアリルアルコールに付加することによって反応が終了してしまうならば、亜硫酸水素ナトリウムの反応量は吸収線量に比例して増加するのみで、HSO₃⁻ の濃度には無関係に一定とならなければならない。ところが実際には、亜硫酸水素ナトリウムの反応量は HSO₃⁻ の濃度に比例して増加した (Fig. 7)。このことは ·SO₃⁻ が付加反応の連鎖の担体であることを示している。

亜硫酸水素ナトリウムの反応量はまたアリルアルコールの初濃度の逆数に比例して増加した (Fig. 8)。このこ

とは、連鎖反応の停止機構にアリルアルコールが関与していることを意味している。

以上のような実験事実とともに、常に亜硫酸水素ナトリウムとアリルアルコールの等モルが反応する (TABLE 4) ことを考慮するならば、付加反応の反応機構は次のように推論される。



ここで反応 (22) の A は 3.4.1. において述べたよう

に、水の放射線分解によって生成する活性種 $\text{H}\cdot, \cdot\text{OH}, e_{aq}^-$ およびその他 HSO_3^- を酸化して $\cdot\text{SO}_3^-$ を生成することができる化学種のすべてを意味している。

反応 (22) によって生成した $\cdot\text{SO}_3^-$ はアリルアルコールに anti-Markownikoff 型の付加をする (反応 (23)). そして生成したラジカルが反応 (24) のように HSO_3^- の水素原子を引き抜いて酸化すれば再び $\cdot\text{SO}_3^-$ を生成することになる。したがってこの付加反応の連鎖は反応 (23) および (24) によって構成されていることになる。

連鎖の停止機構は Fig. 8 から明らかのようにアリルアルコールの関与した反応、すなわち反応 (23) によって生成したラジカル $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ がアリルアルコールの α -位の水素原子を引き抜く反応 (25) によると考えられる。この反応 (25) はラジカル反応の一般的な停止機構とは異なる⁴⁹⁾。詳細は 8 において述べる。

4. 付加反応の速度論的解析

4.1 はじめに

3 においては、亜硫酸水素ナトリウムが放射線によってアリルアルコールに付加する反応の反応機構を定性的に推論した。

付加反応の反応機構を反応速度論的に解析するためには水溶液中の HSO_3^- の濃度を明らかにしなければならない。そこで 4 では、 HSO_3^- の解離定数および HSO_3^- と SO_3^{2-} の活量係数から理論的に推論した HSO_3^- の濃度を用いて、付加反応の反応機構を速度論的に解析した結果について述べる。

4.2 考 察

4.2.1. HSO_3^- の濃度

亜硫酸水素ナトリウムが解離した時に生成する HSO_3^- はさらに次のように解離する。



この付加反応は pH 5~7 の範囲で行った。この pH 領域においては Fig. 1 から明らかなように亜硫酸水素ナトリウムの大部分は解離して HSO_3^- および SO_3^{2-} の形で存在している。したがって、水溶液中の HSO_3^- の濃度を求めるためには反応 (15) における HSO_3^- の解離を考慮しなければならない。

亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムを溶解した水溶液中での HSO_3^- 濃度は、次のようにして求めた。

この水溶液のイオン強度はかなり大きいので、 HSO_3^- の解離定数 K_{15} は次のように表わされる。

$$K_{15} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HSO}_3^-]} \times \frac{f(\text{SO}_3^{2-})f(\text{H}^+)}{f(\text{HSO}_3^-)} \quad (26)$$

ここで $[\text{HSO}_3^-]$, $[\text{SO}_3^{2-}]$ および $[\text{H}^+]$ は HSO_3^- , SO_3^{2-} および H^+ の濃度、 $f(\text{HSO}_3^-)$, $f(\text{SO}_3^{2-})$ および $f(\text{H}^+)$ は HSO_3^- , SO_3^{2-} および H^+ の活量係数である。 $[\text{H}^+]f(\text{H}^+)$ は溶液の水素イオン活量であって a_{H^+} で表わされる。そこで式 (26) の両辺の対数をとると、 $-\log a_{\text{H}^+} = \text{pH}$ とおけば式 (27) の関係が得られる。

$$\log \left(\frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \right) = \text{pH} + \log K_{15} - \log \left(\frac{f(\text{SO}_3^{2-})}{f(\text{HSO}_3^-)} \right) \quad (27)$$

亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウムおよび HSO_3^- の濃度をそれぞれ a , b および x とし、 SO_3^{2-} の濃度を $[\text{SO}_3^{2-}]$ で表わせば、これらの濃度関係は $a + b = x + [\text{SO}_3^{2-}]$ と近似することができるので、式 (27) は式 (28) のようになる。

$$\log \left(\frac{a+b-x}{x} \right) = \text{pH} + \log K_{15} - \log \left(\frac{f(\text{SO}_3^{2-})}{f(\text{HSO}_3^-)} \right) \quad (28)$$

この式 (28) は比 $f(\text{SO}_3^{2-})/f(\text{HSO}_3^-)$ が一定であるならば pH と $\log[(a+b-x)/x]$ との間に勾配が 1 である直線関係が成立することを示している。

活量係数の比 $f(\text{SO}_3^{2-})/f(\text{HSO}_3^-)$ はイオン強度によって変化する。他方、イオン強度は亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムの濃度によって変化する。したがって、式 (28) における a および b の変化は比 $f(\text{SO}_3^{2-})/f(\text{HSO}_3^-)$ に変化をもたらさない範囲内でなければならない。このような a および b を用いることによって、pH と $\log[(a+b-x)/x]$ との関係から HSO_3^- の濃度 x を求めることが出来る。

そこで試料溶液に近い濃度範囲で a および b を変化させ、その時の溶液の pH と $\log[(a+b-x)/x]$ との関係において勾配が 1 になるように x を求めると、 HSO_3^- の濃度は TABLE 5 に示すようになった。

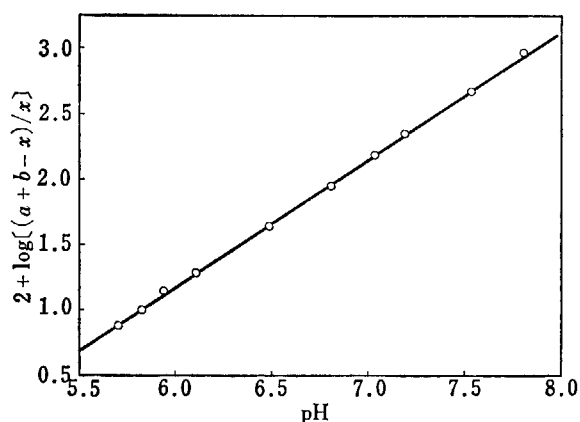
亜硫酸水素ナトリウムの濃度 (a) を 0.048 mol/l から 0.833 mol/l に、また亜硫酸ナトリウムの濃度 (b) を 0.476 mol/l から 0.084 mol/l に変化させた。これらの濃度の変化に対して、 x すなわち HSO_3^- の濃度は 0.050 mol/l から 0.852 mol/l と変化した。しかし、亜硫酸水素ナトリウムの濃度に対する HSO_3^- の濃度の比は、亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムの濃度の変化に無関係に 1.03 と得られた。このことは、 HSO_3^- の濃度は最初に溶解した亜硫酸水素ナトリウムの濃度の 1.03 倍であるとして取扱うことが出来ることを示している。

活量係数の比 $f(\text{SO}_3^{2-})/f(\text{HSO}_3^-)$ は次のようにして求めた。測定された pH の値と $\log[(a+b-x)/x]$ との関係を図で示すと Fig. 9 のようになる。得られた直線の切片すなわち pH=0 の時の値は式 (28) から $\log K_{15} - \log(f(\text{SO}_3^{2-})/f(\text{HSO}_3^-))$ に等しい。 HSO_3^- の解離定数は $K_{15} = 1.02 \times 10^{-7}$ (18°C, $\text{p}K_a = 6.99$)²⁸⁾ である。したがって活量係数の比 $f(\text{SO}_3^{2-})/f(\text{HSO}_3^-)$

TABLE 5 The concentration of HSO_3^- calculated from initial concentrations of NaHSO_3 and Na_2SO_3

$[\text{NaHSO}_3]_0$ (mol/l)	$[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0$ (mol/l)	pH	$[\text{HSO}_3^-]$ (mol/l)	$[\text{SO}_3^{2-}]$ (mol/l)	Ionic strength	$\frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{NaHSO}_3]_0}$
0.048	0.476	7.80	0.050	0.474	1.47	1.05
0.091	0.455	7.52	0.092	0.454	1.46	1.01
0.167	0.417	7.19	0.176	0.408	1.41	1.05
0.231	0.385	7.03	0.238	0.378	1.38	1.03
0.333	0.334	6.80	0.344	0.324	1.32	1.03
0.500	0.250	6.48	0.517	0.233	1.23	1.03
0.667	0.167	6.10	0.702	0.132	1.12	1.05
0.750	0.125	5.93	0.763	0.112	1.11	1.02
0.800	0.100	5.82	0.819	0.081	1.07	1.02
0.833	0.084	5.71	0.852	0.065	1.06	1.02

Allyl alcohol : 1.47 mol/l.

Fig. 9 Plot of $\log[(a+b-x)/x]$ vs. observed pH. These values in this figure are presented in Table 5.

は 0.681 と得られた。

TABLE 5 から明らかなように、亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムの濃度の変化に対して、溶液のイオン強度は 1.06 から 1.47 に変化した。しかし、Fig. 9 に示すように pH と $\log[(a+b-x)/x]$ の間に直線関係が成立する。したがって、溶液のイオン強度の変化が上述の範囲内であるならば、 HSO_3^- の濃度に対してほとんど影響がないことが明らかになった。

4.2.2. 見掛けの反応速度定数

亜硫酸水素ナトリウムがアリルアルコールに付加する反応の反応機構を、反応 (21)~(25) のように推論した。この反応機構において、付加反応の開始に関係する活性種 A、付加反応の chain carrier $\cdot\text{SO}_3^-$ およびラジカル $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ はともに反応性に富む化学種である。そこで、これらの化学種に対して定常状態法を適用すると、亜硫酸水素ナトリウムの反応速度式は次のようになる。

$$-\frac{d[\text{NaHSO}_3]}{dt} = \frac{G_A I_0}{100} \left(1 + \frac{k_{24}[\text{HSO}_3^-]}{k_{25}[\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}]} \right) \quad (29)$$

この式において G_A は化学種 A の G 値、 I_0 は線量

率、 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}]$ はアリルアルコールの濃度、 k_{24} および k_{25} は反応 (24) および反応 (25) の速度定数を表わす。

単位時間当りに生成する化学種 A の分子数は $G_A I_0$ である。この付加反応は連鎖反応であるので $k_{24} \gg k_{25}$ である。したがって、 $G_A I_0 k_{24} [\text{HSO}_3^-] / k_{25} [\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}]$ と比較すると $G_A I_0$ は非常に小さいと考えてよいので、式 (29) は次のようにおける。

$$-\frac{d[\text{NaHSO}_3]}{dt} = \frac{G_A I_0}{100} \cdot \frac{k_{24}}{k_{25}} \cdot \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}]} \quad (30)$$

水溶液中の HSO_3^- の濃度は、TABLE 5 から明らかなように溶解した亜硫酸水素ナトリウムの濃度の 1.03 倍である。そこで、溶解した亜硫酸水素ナトリウムの濃度およびアリルアルコールの初濃度をそれぞれ a および c とし、照射開始後 t 時間までに反応した亜硫酸水素ナトリウムの濃度を y とすれば、TABLE 4 から明らかなようにアリルアルコールの反応量は亜硫酸水素ナトリウムの反応量に等しいので、 t 時間後の亜硫酸水素ナトリウムおよびアリルアルコールの濃度はそれぞれ $(a-y)$ および $(c-y)$ である。したがって、式 (30) は次のように書き替えることが出来る。

$$\frac{dy}{dt} = 1.03 \times \frac{k(a-y)}{(c-y)} \quad (31)$$

ここで

$$k = \frac{G_A I_0}{100} \cdot \frac{k_{24}}{k_{25}} \quad (32)$$

式 (31) を $t=0, y=0$ の条件で積分すれば亜硫酸水素ナトリウムの見掛けの反応速度定数 k は

$$k = \frac{1}{1.03t} \times \left[(c-a) \ln \frac{a}{a-y} + y \right] \quad (33)$$

となる。

そこで照射時間 t に対する $(c-a) \ln(a/(a-y)) + y$ の関係を求めると、Fig. 10 に示すように各線量率にお

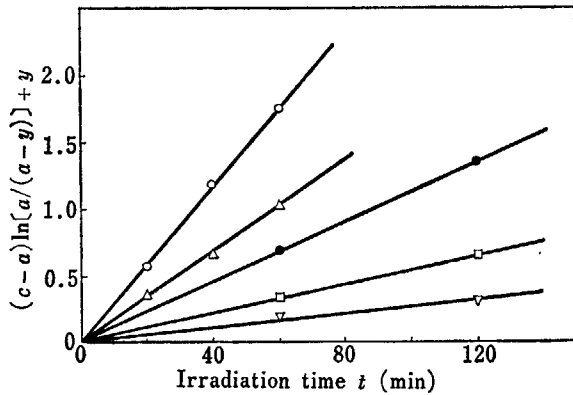


Fig. 10 Plots of $(c-a) \ln [a/(a-y)] + y$ vs. irradiation time t . The dose rates are 1.01×10^{17} (∇), 2.03×10^{17} (\square), 3.04×10^{17} (\bullet), 5.07×10^{17} (\triangle), and 8.10×10^{17} (\circ) in $\text{eV/g}\cdot\text{min}$.

いてそれぞれの直線関係が得られた。このことは、実験結果を式 (33) によって十分に説明することができることを示している。また、この直線関係から亜硫酸水素ナトリウムの反応速度定数 k が得られる。たとえば、線量率が $8.10 \times 10^{17} \text{ eV/g}\cdot\text{min}$ の時、Fig. 10 の直線の勾配から $k = 4.68 \times 10^{-4} \text{ mol/l}\cdot\text{sec}$ が得られた。

4.2.3. k と線量率

亜硫酸水素ナトリウムの反応速度定数 k は Fig. 10 から明らかなように線量率によって異なる。そこでこの k と線量率 I_0 との関係を求めると、Fig. 11 に示すような直線関係が得られた。そしてその勾配は 1.04 であった。

反応速度定数 k が線量率 I_0 の 1 次に比例することは、3.4.2. で述べたように $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ ラジカルによるアリルアルコールの α -位の水素原子の引き抜き反応がこの付加反応における連鎖の停止機構であることを示すものであって、a) ラジカル $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ の二量体化、b) $\cdot\text{SO}_3^-$ の二量体化、あるいは c) こ

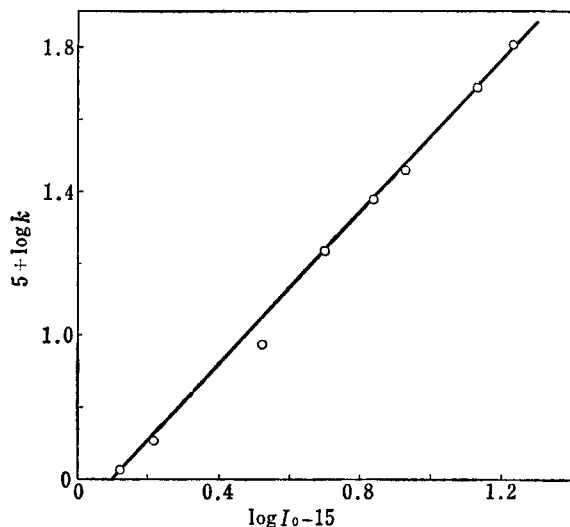


Fig. 11 First-order dependence of k on dose rate.

これらのラジカル間の反応はほとんど関与していないことを示している。この連鎖の停止機構 (反応(25)) は次の見掛けの活性化エネルギーからも支持される。

4.2.4. 見掛けの活性化エネルギー

HSO_3^- の解離定数 K_{15} は温度によって多少変化する⁴⁵⁾。しかし、亜硫酸ナトリウムの緩衝作用を考慮すれば、 HSO_3^- の濃度に対する反応速度の変化の効果を無視することが出来る。したがって、亜硫酸水素ナトリウムの見掛けの反応速度定数 k と反応温度の逆数の関係を求めることが出来る。Fig. 12 に k の Arrhenius プロットを示す。これから見掛けの活性化エネルギー、すなわち式 (32) から明らかなるように反応 (24) と (25) の活性化エネルギーの差として -1.66 kcal/mol が得られた。

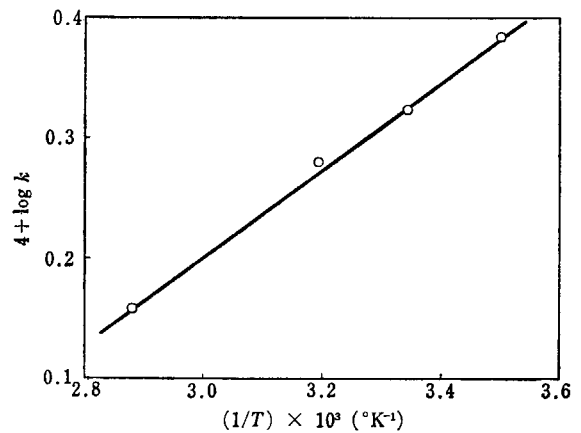


Fig. 12 Arrhenius plot of k .
Dose rate: $3.84 \times 10^{17} \text{ eV/g}\cdot\text{min}$.

見掛けの活性化エネルギーの値が負であることは、連鎖反応の停止機構が活性化エネルギーをほとんど必要としないラジカル-ラジカルの反応または不均化反応ではなく、活性化エネルギーを要する反応であることを意味している。したがって、亜硫酸水素ナトリウムがアリルアルコールに付加する反応の連鎖の停止機構は、3.4.2. において推論したように反応 (25) であるといえる。

4.2.5. 連鎖の長さ

連鎖反応における連鎖の長さは、速度論的には連鎖を開始する化学種 1 個当たりの連鎖の生長段階の数の平均であり⁴⁹⁾、連鎖の生長速度と停止反応の速度との比として与えられる。

亜硫酸水素ナトリウムがアリルアルコールにラジカル機構で付加する反応は、反応 (23) および (24) からなる連鎖反応であり、連鎖の停止反応は反応 (25) である。したがって、アリルアルコールへの付加反応における連鎖の長さ \bar{n} は次のようになる。

$$\nu = \frac{k_{24}[\text{HSO}_3^-]}{k_{25}[\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}]} \quad (34)$$

式 (34) における k_{24}/k_{25} に式 (32) を代入すれば連鎖の長さは

$$\nu = \frac{100k}{G_A I_0} \cdot \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}]} \quad (35)$$

となる。

G_A は化学種 A の G 値である。化学種 A は 3.4.1. において説明したように、 HSO_3^- を酸化して $\cdot\text{SO}_3^-$ を生成することが出来る化学種のすべてを意味するので、 G_A は水の放射線分解によって生成する活性種 $\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ および e_{aq}^- のそれぞれの G 値の和に等しいとすることが出来る。したがって $G_A = 6.05^{50}$ と仮定できる。

線量率 $I_0 = 3.84 \times 10^{17}$ eV/g·min の時の亜硫酸水素

ナトリウムの見掛けの反応速度定数 k を温度の関数として表わせば (Fig. 12), $k = 1.28 \times 10^{-5} \exp(1660/RT)$ mol/l·sec となる。したがってこの k と G_A とから、連鎖の生長速度と停止反応の速度の比すなわち連鎖の長さ ν は

$$\nu = 19.9 \exp \frac{1.66 \times 10^5}{RT} \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}]} \quad (36)$$

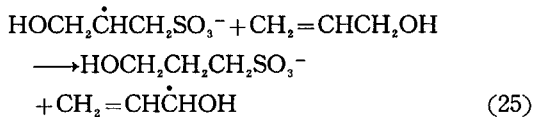
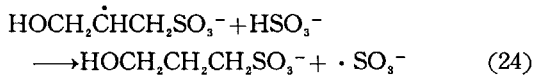
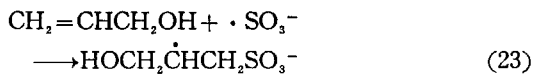
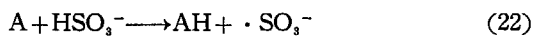
となる。これから、 HSO_3^- の濃度とアリルアルコールの濃度が等しい時、連鎖の長さとして 20°C で 344 が得られた。

このことは、アリルアルコールへの付加が 344 回起る間に付加の停止反応は 1 回しか起らないことを示すものであって、低分子量の有機化合物の反応としては連鎖のかなり長い反応であることを意味している。

5. 付加反応における水素同位体効果

5.1 はじめに

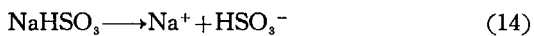
亜硫酸水素ナトリウムが γ 線によってアリルアルコールに付加する反応の反応機構は、すでに述べたように次のように考えられる。



これから明らかなように、付加反応の反応機構には HSO_3^- から水素原子が引き抜かれる過程（反応 (22) および (24)）が含まれている。

一般的に、反応に水素原子の引き抜き過程が含まれる場合、その過程は反応の律速段階となり、反応速度に水素同位体効果が認められる⁵¹⁾。したがって、この付加反応において HSO_3^- の水素を重水素で置換すれば付加反応の反応速度に水素同位体効果が認められるはずである。

亜硫酸水素ナトリウムは水溶液中で次のように解離している。解離によって生成した HSO_3^- は H^+ と平衡関係にある。



それ故に、軽水に亜硫酸重水素ナトリウムを溶解しても分子中の D は H で置換されてしまう。したがって、逆に重水に亜硫酸水素ナトリウムを溶解すれば DSO_3^- が生成するはずである。

亜硫酸水素ナトリウムの反応速度は、式 (30) から明らかなように、付加反応の開始に関与する活性種の G 値 (G_A) および HSO_3^- の濃度に比例する。重水の放射線分解によって生成する活性種の全 G 値は軽水の全 G 値よりもわずかではあるが大きく⁵²⁾、また重水中での DSO_3^- の濃度は軽水中の HSO_3^- の濃度よりも大きいと考えられる⁵³⁾。したがって、溶媒が重水である場合の亜硫酸水素ナトリウムの反応量を軽水の場合の反応量と

単純に比較しても、付加反応の同位体効果を求めることは出来ない。

そこでアリルアルコールへの付加反応における同位体効果を明らかにするために、重水の濃度を变化させた場合の亜硫酸水素ナトリウムの反応量を反応速度論的に解析した。

5.2 実験

亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、アリルアルコールおよび軽水などの精製、照射試料および生成物の分析は 3.2 の方法にしたがった。

重水は昭和電工製 (D_2O 99.75% 以上) のものを用いた。精製は窒素雰囲気下で硫酸酸性過マンガン酸カリ存在下で蒸留し、さらに通常の蒸留を行った。

照射溶液の濃度は亜硫酸水素ナトリウム 0.50 mol/l、亜硫酸ナトリウム 0.25 mol/l およびアリルアルコール 1.47 mol/l であった。

溶液の pH は東亜電波製 HM-5 A pH メーターを用いて測定した。

5.3 結果

試料溶液を ^{60}Co の γ 線を用い、吸収線量 3.04×10^{19} eV/g (線量率, 5.06×10^{17} eV/g·min, 照射時間 60 分) で照射した。Fig. 13 は溶液中の重水素の原子分率に対す

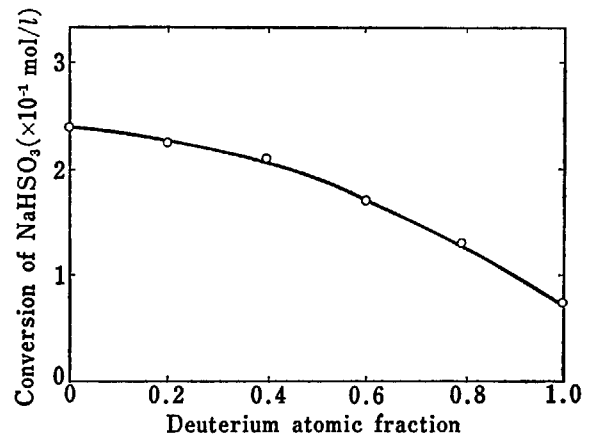


Fig. 13 The conversion of NaHSO_3 as a function of deuterium atomic fraction in the $\text{D}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ solvent.

Dose rate : 5.06×10^{17} eV/g·min,
dose : 3.04×10^{19} eV/g.

TABLE 6 The dissociation constant of HSO_3^- in D_2O - H_2O solvent.

n^*	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$K_n \times 10^8$	10.2	8.18	6.46	5.00	3.78	2.77

* The atomic fraction of deuterium in the solvent.

対する K_n を示している。

(2) HSO_3^- の濃度

亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムを含む水溶液において、 HSO_3^- の解離定数 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ と HSO_3^- の濃度との関係は次のように示される。

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \times \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \times \frac{f(\text{SO}_3^{2-})}{f(\text{HSO}_3^-)} \quad (40)$$

したがって、 D_2O - H_2O 混合溶媒中における HSO_3^- の濃度を亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムの濃度と K_n で示すならば次のようになる。

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{[\text{NaHSO}_3] + [\text{Na}_2\text{SO}_3]}{1 + \frac{K_n}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{f(\text{HSO}_3^-)}{f(\text{SO}_3^{2-})}} \quad (41)$$

重水の誘電率は軽水の誘電率に非常に近い⁵⁷⁾ので、比 $f(\text{SO}_3^{2-})/f(\text{DSO}_3^-)$ は比 $f(\text{SO}_3^{2-})/f(\text{HSO}_3^-)$ に等しいとみなすことが出来る。したがって、 $f(\text{SO}_3^{2-})/f(\text{HSO}_3^-) = 0.681$ であるので D_2O - H_2O の混合溶媒中での $f(\text{SO}_3^{2-})/f(\text{HSO}_3^-)$ も 0.681 とみなすことが出来る。

重水の場合、pH メーターの読みは真の値よりも 0.4 だけ小さい⁵⁸⁾。この差は D_2O - H_2O 混合溶媒中の重水素の原子分率に比例し、 $0.4 \times n$ であることが明らかにされている^{58, 59)}。

したがって D_2O - H_2O 混合溶媒の pH を測定し、重水素の原子分率にしたがって pH 値を補正し、さらに n にしたがった K_n の値を用いるならば、式 (41) から HSO_3^- の濃度が求められる。TABLE 7 は n と HSO_3^- の濃度との関係を示している。これから明らかのように、 HSO_3^- の濃度は重水素の原子分率が増加するとともに増加した。

(3) 見掛けの反応速度定数

アリルアルコールに HSO_3^- が付加する反応において、亜硫酸水素ナトリウムの反応速度式は式 (30) から次のように表わされる。

$$-\frac{d[\text{NaHSO}_3]}{dt} = \frac{G_A I_0}{100} \cdot \frac{k_{24}}{k_{25}} \cdot \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{NaHSO}_3]} \cdot \frac{[\text{NaHSO}_3]}{[\text{Allyl alcohol}]} \quad (42)$$

ここで再び G_A は付加反応に関与することが出来る化学種 A の G 値、 I_0 は線量率を示す。

溶媒が D_2O - H_2O の場合、反応 (24) は

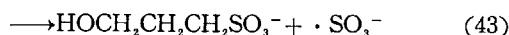


TABLE 7 The concentration of HSO_3^- in D_2O - H_2O solvent

n^*	pH _{obs}	pH _{corr}	$\frac{[\text{HSO}_3^-]}{(\text{mol/l})}$	$\frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{NaHSO}_3]_0}$
0	6.48	6.48	0.516	1.03
0.2	6.40	6.48	0.550	1.10
0.4	6.41	6.57	0.555	1.11
0.6	6.40	6.64	0.568	1.14
0.8	6.46	6.78	0.562	1.12
1.0	6.50	6.90	0.567	1.13

$[\text{NaHSO}_3]_0$: Initial concentration of NaHSO_3 .

* The deuterium atomic fraction in the solvent.



のように表わされる。そこで D_2O - H_2O 混合溶媒系に吸収される線量率を I_n 、 $[\text{HSO}_3^-]/[\text{NaHSO}_3] = \alpha$ 、亜硫酸水素ナトリウムおよびアリルアルコールの初濃度を d および e 、時間 t で反応した亜硫酸水素ナトリウムの濃度を z とすれば、TABLE 4 から明らかのようにアリルアルコールの反応量と亜硫酸水素ナトリウムの反応量は等しいので、亜硫酸水素ナトリウムの反応速度式は次のようになる。

$$\frac{dz}{dt} = \alpha k_n \frac{(d-z)}{(e-z)} \quad (44)$$

ここで

$$k_n = \frac{G_{A \cdot n} I_n k_{43}}{100 k_{25}} \quad (45)$$

$G_{A \cdot n}$ は重水素の原子分率が n の時に付加反応を開始することの出来る活性種の G 値である。式 (44) を $t=0, z=0$ の条件で積分すれば、亜硫酸水素ナトリウムの見掛けの反応速度定数 k_n は

$$k_n = \frac{1}{\alpha t} \left\{ (e-d) \ln \left(\frac{d}{d-z} \right) + z \right\} \quad (46)$$

となる。TABLE 8 はそれぞれ重水素の原子分率が n の場合の k_n を示している。

(4) k_n と $G_{A \cdot n}$ の関係

k_n と $G_{A \cdot n}$ の関係は式 (45) のように示される。軽水の場合、付加反応を開始することが出来る化学種はすでに述べたように $\text{H}\cdot, \cdot\text{OH}, e_{\text{aq}}^-$ などであって pH = 6 の時 $G_A = 5.20$ である⁵²⁾。同様に、重水の場合の化学種も $\text{D}\cdot, \cdot\text{OD}, e_{\text{aq}}^-$ などであると考えることが

TABLE 8 Apparent rate constants k_n for the addition of HSO_3^- to allyl alcohol in D_2O - H_2O solvent

n^*	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$k_n \times 10^{4**}$	2.30	1.99	1.88	1.38	1.05	0.554

* The deuterium atomic fraction in the solvent.

** mol/l·sec

出来る。これらの化学種のうち、それぞれ相当する活性種の反応性の間に大差があるとは考えられない。たとえば、 $k(\text{olefin} + \cdot\text{OH})/k(\text{olefin} + \cdot\text{OD})=1$ と考えてよい。したがって、重水の場合の活性種の G 値は $G_{A \cdot D}=5.48^{52}$ とすることが出来る。

$\text{D}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 混合溶媒系の場合、重水と軽水の濃度による吸収線量の違い⁶⁰⁾を考慮すれば、 $G_{A \cdot n}$ は $G_A + (G_{A \cdot D} - G_A)n$ に等しいとすることが出来る。したがって、 $k_n(G_A/G_{A \cdot n})$ を求めることが出来る。Fig. 15 は n に対する $k_n(G_A/G_{A \cdot n})$ の関係を示している。これから明らかなように、 n と $k_n(G_A/G_{A \cdot n})$ の間には直線関係が成立する。このことは、重水の場合および軽水の場合の亜硫酸水素ナトリウムの見掛けの反応速度定数の比から、付加反応の同位体効果の大きさを求めることが出来ることを意味している。

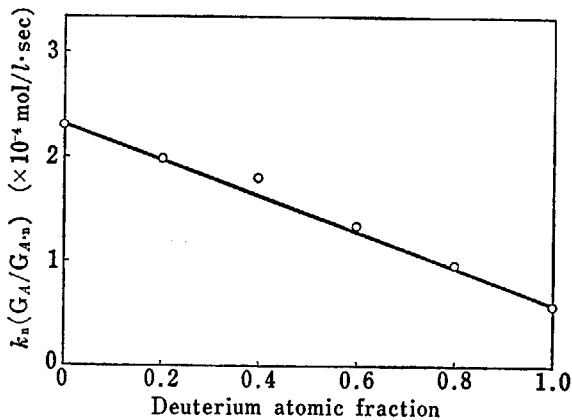


Fig. 15 $k_n(G_A/G_{A \cdot n})$ as a function of deuterium atomic fraction in the $\text{D}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ solvent.

5.4.3. 反応速度水素同位体効果

$\text{D}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 溶媒中での亜硫酸水素ナトリウムの見掛けの反応速度定数は式 (45) のように示される。したがって、重水中および軽水中の亜硫酸水素ナトリウムの見掛けの反応速度定数の比は式 (47) のように表わされる。

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{G_A \cdot I_0 \cdot k_{2 \cdot H}}{G_{A \cdot D} \cdot I_D \cdot k_{2 \cdot D}} \times \frac{k_{25 \cdot D}}{k_{25 \cdot H}} \quad (47)$$

ここで記号 H および D はそれぞれ軽水および重水を示している。

重水と軽水の単位体積当りの電子密度はほとんど等しいので、式 (47) における I_0/I_D は 1 と見なすことが出来る。また、反応 (25) に対して重水と軽水の違いによる溶媒効果は無いと考えられる。したがって式 (47) は式 (48) のように単純化することが出来る。

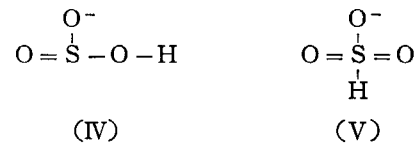
$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{G_A}{G_{A \cdot D}} \cdot \frac{k_{2 \cdot H}}{k_{2 \cdot D}} \quad (48)$$

そこで既知の値 $k_H=2.30 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$, $k_D=0.554 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$, $G_A=5.20$ および $G_{A \cdot D}=5.48$ を用い

て式 (48) からアリルアルコールへの付加反応における反応速度同位体効果を求めるならば、線量率 $5.07 \times 10^{17} \text{ eV/g} \cdot \text{min}$ の時、 $k_{2 \cdot H}/k_{2 \cdot D}=4.38$ が得られた。同様に、線量率が $8.10 \times 10^{17} \text{ eV/g} \cdot \text{min}$ の時、同位体効果は 4.46, $1.01 \times 10^{18} \text{ eV/g} \cdot \text{min}$ の時は 4.41 であった。これから明らかなように、付加反応における同位体効果は線量率の変化に無関係である。

5.4.4. HSO_3^- の化学構造

HSO_3^- には水素原子の結合の違いによる二つの異性体があると考えられている⁶¹⁾。



すなわち、水素原子が O 原子と結合している場合 (IV) と S 原子と結合している場合 (V) とである。

一般に、O—H 伸縮振動は S—H 伸縮振動よりも波数が大きい。したがって、水素同位体効果の大きさは (IV) と (V) とでは異なるはずである。そこで 5.4.3. において得られた反応速度水素同位体効果の大きさから HSO_3^- の化学構造、すなわち HSO_3^- 中の水素原子の結合についての推論を試みた。

軽水素および重水素の引き抜きの反応速度定数をそれぞれ $k_{\text{H}_2\text{O}}$ および $k_{\text{D}_2\text{O}}$ とすれば、反応速度水素同位体効果は次のように表わされる。

$$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}} = \exp\left(\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (49)$$

ここで ΔE_0 は軽水素と重水素の結合における零点エネルギーの差、 $1/2(h\nu_H - h\nu_D)$ である。

ピロ亜硫酸カリウム $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を水に溶解する場合 HS_2O_8^- を、また重水に溶解する場合には DS_2O_8^- を生成する。 HS_2O_8^- における S—H 伸縮振動は 2532 cm^{-1} , DS_2O_8^- における S—D 伸縮振動は 1843 cm^{-1} と与えられている⁶¹⁾。したがって式 (49) は

$$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}} = \exp\left(\frac{985}{RT}\right) \quad (50)$$

となる。それ故に、温度が 25°C の場合、水素原子が S 原子に結合している場合の反応速度同位体効果の大きさは $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}=5.3$ となった。この同位体効果の大きさは下のように実験的に得られた値とよく一致している。すなわち、水素原子が S—H 型の結合をしているチオ・フェノールから水素原子を DPPH (2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) を用いて引き抜く場合の同位体効果は 30°C で 5.4 であった⁶²⁾。

これに対して、水素原子が O—H 型の結合をしている場合、すなわち 2, 6-ジ-*t*-ブチル・フェノールあるいは 4-ブロム・フェノールから水素原子を引き抜く場合

の同位体効果は実験的に8と得られた⁶³⁾。明らかに S—H 結合と O—H 結合において同位体効果の大きさは異なる。

HSO_3^- からの水素引き抜きの反応速度同位体効果は 4.4 である。この値は水素原子が S—H 型の結合をしている場合の同位体効果の値に近いと言える。

以上に述べた同位体効果、すなわち水素原子が O—H 型の結合をしている場合および S—H 型の結合をしてい

る場合の同位体効果の大きさが、そのまま HSO_3^- の異性体 (IV) および (V) の同位体効果の大きさに相当するとすることは出来ない。しかしながら、化合物が異なるにもかかわらず上述のように速度論的に得られた同位体効果の値と実験的に得られた値とがよく一致することから、 HSO_3^- における水素原子の結合はより S—H 型をしていると推論することが出来るであろう。

6. 1-ドデセンへの付加反応

6.1 はじめに

水溶性のアリルアルコールに亜硫酸水素ナトリウムが付加する場合の連鎖反応の停止機構は、

$\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ とアリルアルコールの反応である。

界面活性剤として用いられる直鎖型の 1-アルカン・スルホン酸の炭素数は大体 8~18 程度である。このような炭素数の多い α -オレフィンに水にほとんど溶解しない。水に不溶性の α -オレフィンを亜硫酸水素ナトリウム水溶液に添加し、激しく攪拌しながら放射線を照射しても付加反応は誘起されない。

一般に、水に不溶性の α -オレフィンを溶解するためにピリジン水溶液⁶⁴⁾あるいはアルコール水溶液^{8, 16)}などが用いられる。アルコール類の中でも *t*-ブチルアルコールは無機化合物をよく溶解するとともに、ラジカルとはほとんど反応しないという性質を有している¹⁵⁾。

1-ドデセンを *t*-ブチルアルコール水溶液に溶解する場合、溶液は水と亜硫酸水素ナトリウムの濃度が比較的高い相と *t*-ブチルアルコールと 1-ドデセンの濃度が比較的高い相とに分離した。この溶液に界面活性剤を添加すると溶液は均一化した。そこで、*t*-ブチルアルコールと水の等容積混合溶媒に 1-ドデセンを添加し、界面活性剤として 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムを用いて溶液を均一化し、1-ドデセンへの付加反応を行った。ここでは、水に不溶性の 1-ドデセンへの付加反応における連鎖の停止機構が、水溶性のアリルアルコールの場合といかに異なるかについて述べる。

6.2 実験

6.2.1. 試薬

市販の 1-ドデセン (97.8%) は窒素雰囲気下で減圧蒸留を行って精製した。界面活性剤としての 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムは 6.2.2. に述べるように、あらかじめ放射線によって合成して用いた。*t*-ブチルアルコールは蒸留によって精製した。その他の試薬、亜硫酸水素ナトリウムおよび水の精製はすでに述べた通りである。

6.2.2. 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムの放射線合成

攪拌器を付置した内容積 1000 ml のフラスコに、精製した水 200 ml および *t*-ブチルアルコール 200 ml を入れ、この混合溶媒に亜硫酸水素ナトリウム 0.25 mol および 1-ドデセン 0.25 mol を添加し、激しく攪拌しながら ^{60}Co の γ 線 (線量率: 2.08×10^{17} eV/g·min) を 2 時間常温で照射した。しかる後希塩酸で中和し、再び γ 線を 1 時間照射した。照射後溶液を水浴上で濃縮し、減圧下で白い粉末が生じるまで残渣を放置した。白い粉末の赤外吸収スペクトル (Fig. 16) を測定した結果 (KBr 法, 日立 EPI-S₂)、生成物は 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウム^{8, 65)}であることが明らかになった。また白い粉末中には亜硫酸水素ナトリウムおよび 1-ドデセンは認められなかった。

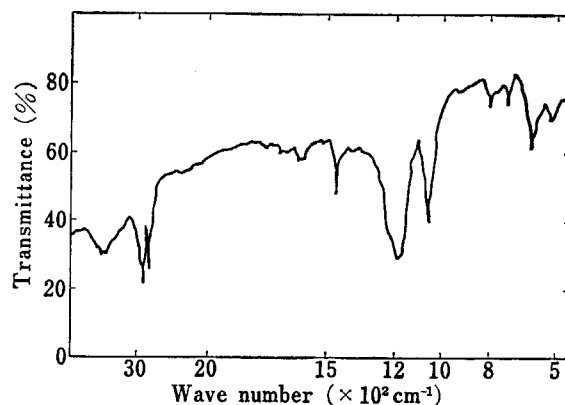


Fig. 16 IR spectrum of the product from the radical addition of sodium hydrogensulfite to 1-dodecene.

6.2.3. 照射試料および照射

水と *t*-ブチルアルコールの等容積混合液に 1-ドデセン、亜硫酸水素ナトリウムおよび 0.11 mol/l の 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムを添加して照射試料とした。照射試料が均一相を保つために、亜硫酸水素ナトリウムおよび 1-ドデセンの初濃度は各々 0.04~0.30 mol/l および 0.03~0.20 mol/l であることが必要であった。

照射試料の 20 ml を内容積 50 ml の硬質ガラス製アンブルに入れ、減圧下で凍結・脱気・融解を 3 回繰り返して脱気し、しかる後 ^{60}Co の γ 線を用いて照射した。

等容積混合溶媒に対する吸収線量を t -ブチルアルコールの電子密度で補正したところ、水に対して 0.9% 程度大きいことが明らかになった。これは測定誤差範囲内である。それ故に混合溶媒に対する吸収線量の補正を行わないことにした。照射の前後に東亜電波の pH メーターを用いて照射試料の pH を測定した。測定された pH 値は 4.1 であって照射前後ではほとんど変化がなかった。

6.2.4. 定量分析

未反応の 1-ドデセンはガスクロマトグラフィー（柳本製 G-80 型：FID；Celite 545, 60~80 mesh；30% Silicone DC 550；1.5 m ステンレスカラム）を用いて定量した。この場合、試料は前処理を行うことなく水溶液のままガスクロマトグラフに注入した。

未反応の亜硫酸水素ナトリウムは 3.2.3. の場合とは異なった定量法を用いて定量した。すなわち過酸化水素を用いて酸化して硫酸イオンとし、これを m , m' -ジメチルスルホナゾーⅢ (m , m' -Dimethylsulfonazo Ⅲ：4, 5-dihydroxy-3, 6-bis (p -methyl- o -sulphophenylazo)-2, 7-naphthalenedisulphonic acid, Na_2 salt)⁶⁶⁾ を指示薬として過塩素酸バリウムで滴定し定量した⁶⁷⁾。

6.3 結果

1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムの生成量は 1-ドデセンの反応量に等しかった。それ故に付加反応の尺度として 1-ドデセンの反応量を用いた。

6.3.1. 付加反応の誘導期

界面活性能を有する 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムが水溶液中に存在しない場合、1-ドデセンへの付加反応には誘導期が認められた。Fig. 17 は 0.11 mol/l の 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムが存在する場合と存在しない場合の 1-ドデセンの反応量と照射時間との関係を示している。これから明らかなように、1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムが溶存していると 1-ドデセンへの付加反応は最初から顕著に行われるが、溶存しない場合には付加反応の誘導期が存在した。

反応溶液は 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムが溶存している場合には均一相をなしている。これに対して、1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムが溶存しない場合には反応溶液は二相すなわち有機相と水相に分離している。そして水相中の 1-ドデセンの濃度は単に 0.014 mol/l にすぎない。それ故に、1-ドデセンへの付加反応がある程度進行し、生成物としての 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムがある程度蓄積され、それが界面活性剤として有効に作用し始めるまで誘導期が続くものと考えられる。

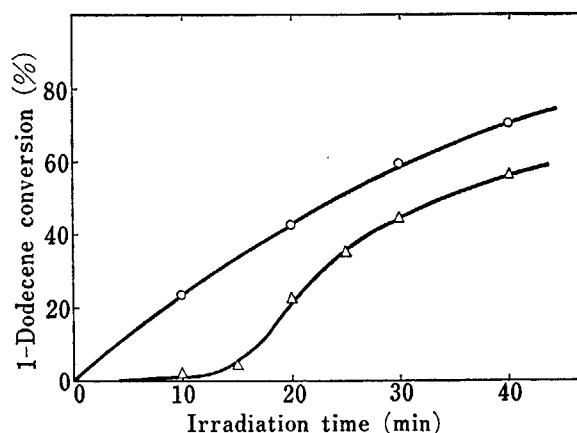


Fig. 17 The conversion of 1-dodecene as functions of irradiation time in the presence or absence of 1-dodecanesulfonate.

$NaHSO_3$: 0.260 mol/l, 1-dodecene: 0.0966 mol/l, $1-C_{12}H_{25}SO_3Na$: 0.11 mol/l, dose rate: 1.62×10^{17} eV/g·min for \circ -.
 $NaHSO_3$: 0.46 mol/l, 1-dodecene: 0.47 mol/l, dose rate: 6.66×10^{17} eV/g·min for \triangle -.

TABLE 9 Conversions of 1-dodecene under various reaction conditions

$[NaHSO_3]_0$ (mol/l)	[1-Dodecene] (mol/l)	$[1-C_{12}H_{25}SO_3Na]_0$ (mol/l)	1-Dodecene conversion (mol/l)
0.0961	0.0675	0.018	0.0201
0.0961	0.0765	0.037	0.0203
0.0961	0.0675	0.073	0.0208
0.0961	0.0675	0.110	0.0197
0.144	0.0675	0.018	0.0246
0.144	0.0675	0.037	0.0259
0.144	0.0675	0.073	0.0254
0.144	0.0450	0.110	0.0186
0.260	0.0966	0.110	0.0410

Dose: 3.24×10^{18} eV/g; Dose rate: 1.62×10^{17} eV/g·min

6.3.2. 界面活性剤の濃度と反応量との関係

TABLE 9 は 1-ドデセンの反応量と 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムおよび 1-ドデセンの各濃度との関係を示している。これから明らかなように、亜硫酸水素ナトリウムおよび 1-ドデセンの濃度の比が一定であるならば 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムの濃度が 1.8×10^{-2} mol/l から 11.0×10^{-2} mol/l に変化しても 1-ドデセンの反応量は一定である。しかし、亜硫酸水素ナトリウムおよび 1-ドデセンの各濃度が変化すると 1-ドデセンの反応量は変化した。

6.3.3. 吸収線量と反応量

Fig. 18 は 1-ドデセンの反応量と照射時間との関係を各線量率の場合について示している。Fig. 19 は吸収線量との関係を示している。これから明らかなように、1-ド

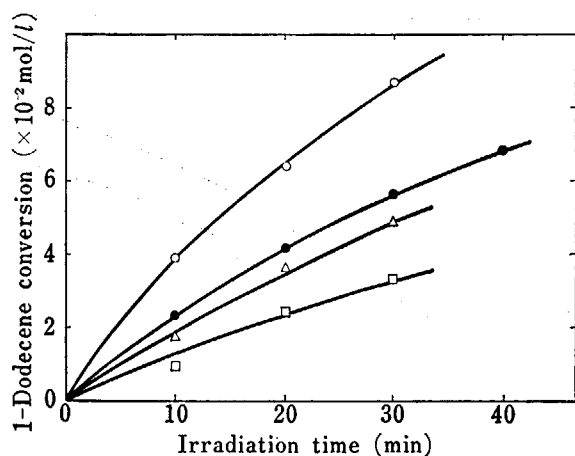


Fig. 18 The conversion of 1-dodecene as functions of irradiation time at various dose rates.

NaHSO₃ : 0.252 mol/l, 1-dodecene : 0.144 mol/l, 1-C₁₂H₂₅SO₃Na : 0.11 mol/l for -○-, -△-, -□-. NaHSO₃ : 0.260 mol/l, 1-dodecene : 0.0966 mol/l, 1-C₁₂H₂₅SO₃Na : 0.11 mol/l for -●-. Dose rate (eV/g·min) : 2.74 × 10¹⁷ for -○-, 1.62 × 10¹⁷ for -●-, 1.01 × 10¹⁷ for -△- and 4.90 × 10¹⁸ for -□-.

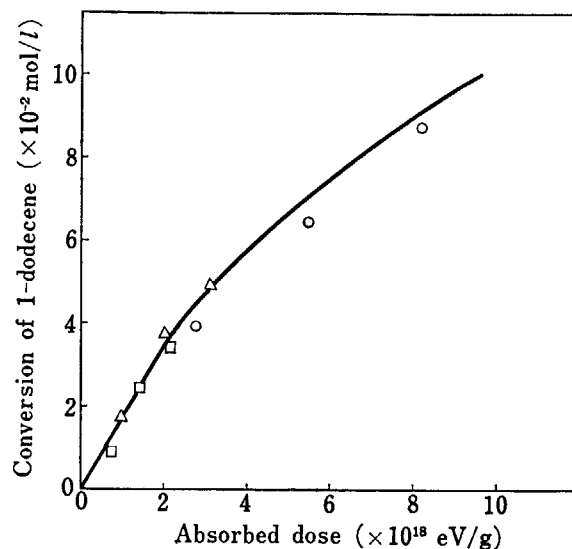


Fig. 19 The conversion of 1-dodecene as a function of absorbed dose.

-□- : 6.90 × 10¹⁶ eV/g·min, -△- : 1.01 × 10¹⁷ eV/g·min, -○- : 2.74 × 10¹⁷ eV/g·min. 1-Dodecene : 0.144 mol/l.

デセンの反応の G 値は約 1000 であった。また、吸収線量が約 2×10^{18} eV/g 以上になると 1-ドデセンの吸収線量に対する反応の割合は減少し始めた。これらは付加反応における連鎖長がかなり長いことを意味している。

また、この図から明らかなように、吸収線量が小さい時には 1-ドデセンの反応量は線量率の変化に無関係であった。

6.3.4. 1-ドデセンと亜硫酸水素ナトリウムの反応量

1-ドデセンおよび亜硫酸水素ナトリウムの初濃度が 0.180 および 0.288 mol/l の時、線量率および吸収線量を変化させて付加反応を行った。TABLE 10 はこの時の 1-ドデセンおよび亜硫酸水素ナトリウムの変化量を示して

いる。これから明らかなように、線量率を 0.49×10^{17} eV/g·min から 2.74×10^{17} eV/g·min に、また吸収線量を 2.43×10^{18} eV/g から 5.48×10^{18} eV/g に変化させても、1-ドデセンの反応量と亜硫酸水素ナトリウムの反応量の比は 1 であった。これは 1-ドデセンの反応速度と亜硫酸水素ナトリウムの反応速度はほぼ等しいことを示している。換言すれば、1-ドデセンと亜硫酸水素ナトリウムの等モル反応物が生成していることを意味する。

6.3.5. 1-ドデセンの初濃度と反応量との関係

1-ドデセンの反応量とその初濃度との関係を明らかにするために、亜硫酸水素ナトリウムの初濃度を 0.260 mol/l とし吸収線量にして 2.43×10^{18} eV/g (線量率 : 1.62×10^{17} eV/g·min, 照射時間 15 分) だけ照射した。

Fig. 20 はこの場合の 1-ドデセンの反応量とその初濃度との関係を示している。これから明らかなように、1-ド

TABLE 10 The ratio of conversions of 1-dodecene and NaHSO₃ in the addition of HSO₃⁻ to 1-dodecene

Dose rate (eV/g·min)	Irradiation time (min)	Dose (eV/g)	Conversion (mol/l)		Conv. ratio 1-Dodecene / NaHSO ₃
			1-Dodecene	NaHSO ₃	
0.49×10^{17}	50	2.43×10^{18}	0.048	0.044	1.09
1.01×10^{17}	20	2.02×10^{18}	0.040	0.043	0.93
1.01×10^{17}	24	2.43×10^{18}	0.035	0.032	1.09
1.62×10^{17}	20	3.24×10^{18}	0.053	0.053	1.00
1.62×10^{17}	22	3.53×10^{18}	0.058	0.057	1.02
1.62×10^{17}	30	4.86×10^{18}	0.069	0.070	0.99
2.74×10^{17}	20	5.48×10^{18}	0.061	0.063	0.97

Initial concentrations of 1-dodecene, NaHSO₃, and 1-C₁₂H₂₅SO₃Na are 0.180, 0.288, and 0.11 mol/l, respectively.

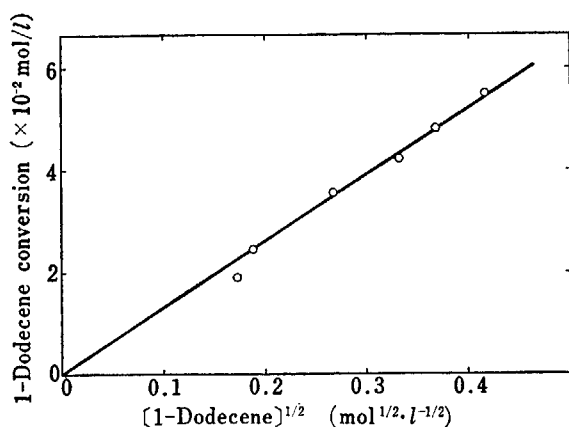


Fig. 20 The conversion of 1-dodecene as a function of the square root of the initial concentration of 1-dodecene.

NaHSO₃ : 0.260 mol/l, 1-C₁₂H₂₅SO₃Na : 0.11 mol/l, dose : 2.43 × 10¹⁸ eV/g at dose rate of 1.62 × 10¹⁷ eV/g·min.

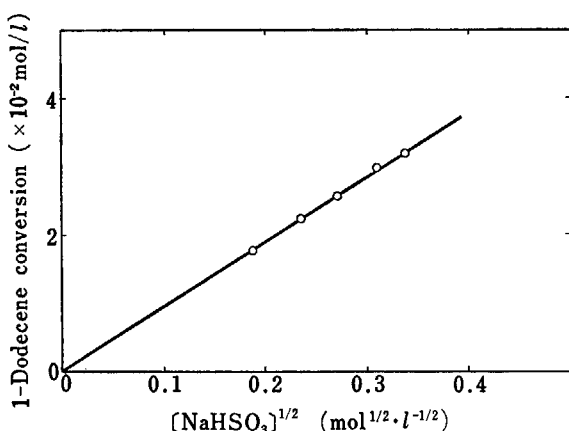


Fig. 21 The conversion of 1-dodecene as a function of the square root of the initial concentration of sodium hydrogensulfite.

1-Dodecene : 0.0902 mol/l, 1-C₁₂H₂₅SO₃Na : 0.11 mol/l, dose : 4.05 × 10¹⁸ eV/g at dose rate of 1.62 × 10¹⁷ eV/g·min.

デセンの反応量はその初濃度の1/2乗に比例した。

6.3.6. 亜硫酸水素ナトリウムの初濃度と反応量との関係

亜硫酸水素ナトリウムの初濃度と1-ドデセンの反応量との関係は1-ドデセンの初濃度とその反応量との関係と同様であることが明らかとなった。Fig. 21は1-ドデセンの初濃度が9.02 × 10⁻² mol/lの時、吸収線量にして4.05 × 10¹⁸ eV/g (線量率 : 1.62 × 10¹⁷ eV/g·min, 照射時間 25分) 照射した時の亜硫酸水素ナトリウムの初濃度と1-ドデセンの反応量との関係を示している。これから明らかなように、1-ドデセンの反応量はまた亜硫酸水素ナトリウムの初濃度の1/2乗に比例した。

6.4 考 察

6.4.1. 付加反応が誘起される場所

水に不溶性の1-ドデセンへの付加反応を容易に行うために、*t*-ブチルアルコールと水の混合溶媒に0.11 mol/lの界面活性剤を添加した。界面活性剤を添加しない場合には溶液は二相、すなわち水と亜硫酸水素ナトリウムの濃度が比較的高い水相と*t*-ブチルアルコールと1-ドデセンの濃度が比較的高い有機相とに分離した。

このような溶液を攪拌しながら放射線を照射しても1-ドデセンへの付加反応には誘導期が認められる (Fig. 17)。

界面活性剤としての1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムの臨界ミセル濃度 (cmc : critical micelle concentration) は25°Cで9.5 × 10⁻³ mol/lである⁶⁾。そこでcmc以上の濃度として0.055 mol/lの1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムを溶液に添加した。この場合溶液を完全に均一化することは出来なかったが溶液中の水相には1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムのミセルが形成されているものと考えられる⁴⁾。

二相に分離している溶液を放射線で照射し、*t*-ブチルアルコールの濃度に対して1-ドデセンの反応量および水相中の1-ドデセンの濃度の関係を図示するとFig. 22のようになる。これから明らかなように、*t*-ブチルアルコール-水の混合溶媒中で*t*-ブチルアルコールが50容量%の時、水相中の1-ドデセンの濃度が最大となり、さらにその時1-ドデセンの反応量も最大とな

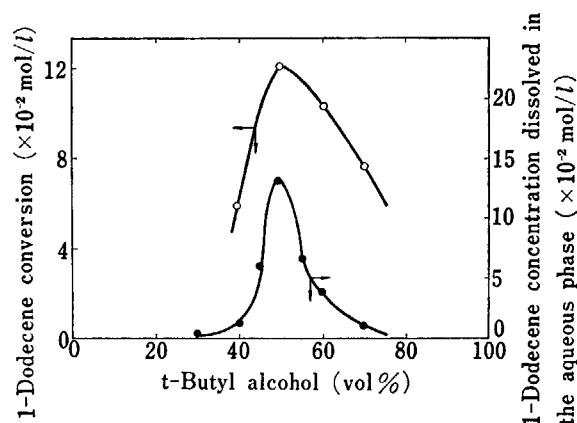


Fig. 22 The conversion of 1-dodecene and the concentration of 1-dodecene dissolved in the aqueous phase as a function of the concentration of *t*-butyl alcohol.

NaHSO₃ : 0.458 mol/l, 1-dodecene : 0.214 mol/l, dose : 8.46 × 10¹⁸ eV/g at the dose rate of 1.42 × 10¹⁷ eV/g·min for ○-○. NaHSO₃ : 0.229 mol/l, 1-dodecene : 0.225 mol/l, 1-C₁₂H₂₅SO₃Na : 0.055 mol/l for ●-●.

った。

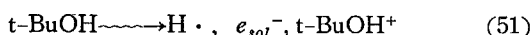
以上のことから、1-ドデセンへの付加反応は水相中で行われ、特に界面活性性を有する化合物が存在する時には、界面活性剤によって形成されるミセル中で行われるものと考えられる。

6.4.2. 付加反応の開始過程

アリルアルコールへの付加反応はすでに述べたように、溶媒としての水の放射線分解によって生成した化学種 $H\cdot$ 、 e_{aq}^- および $\cdot OH$ などによって開始される。

1-ドデセンは水に不溶性のオレフィンであるので、溶媒として *t*-ブチルアルコールと水の等容積混合溶媒を用いた。この等容積混合溶媒の場合、水と *t*-ブチルアルコールのモル比は 5.2:1 であった。放射線のエネルギーの吸収は電子密度に比例するので、この *t*-ブチルアルコールによる放射線のエネルギーの吸収を無視することは出来ない。エネルギーの吸収の割合は水 55.5%、*t*-ブチルアルコール 44.5% となるので、付加反応の開始のためには水の放射線分解生成物とともに *t*-ブチルアルコールの放射線分解生成物も考慮しなければならない。

t-ブチルアルコールの放射線分解についてはあまり明らかにされていない。しかし、放射線分解によって次のような化学種が生成すると考えられている⁶⁹⁾。



生成物はイオン-分子反応^{70,71)}、中和反応⁷²⁾などの反応過程を経て $t\text{-Bu}\cdot$ 、 $\cdot CH_2(CH_2)_2COH$ 、 $CH_3\cdot$ などを生成する。

t-ブチルアルコールの放射線分解生成物の中、 $H\cdot$ 、 e_{sol}^- などは水の放射線分解生成物と同様に HSO_3^- を酸化することが出来ると考えられる。他の放射線の分解生成物と HSO_3^- との反応は明らかではない。しかし、これらの生成物は反応性に富む活性種であると考えられる。したがって、*t*-ブチルアルコールと水の等容積混合溶媒を用いて付加反応を行う場合、付加反応の開始、すなわち HSO_3^- の酸化は溶媒としての両成分の放射線分解生成物によって行われるものと考えられる。

6.4.3. 付加反応の反応機構

t-ブチルアルコール水溶液の見掛けの pH 値は 4.1 であった。この pH においては、 HSO_3^- の酸化によって生成した $\cdot SO_3^-$ の約 65% は $HSO_3\cdot$ の形で存在していることが TABLE 3 から明らかである。したがって、この pH 領域における 1-ドデセンへの付加反応の場合には、付加に関与する化学種は主として $HSO_3\cdot$ であると考えられる。

1-ドデセンの反応量と亜硫酸水素ナトリウムの反応量の比は吸収線量および線量率に関係なく常に 1:1 であった (TABLE 10)。これは水溶性のアリルアルコールの場

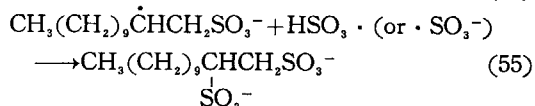
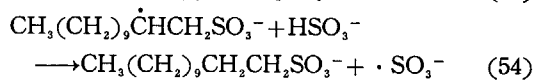
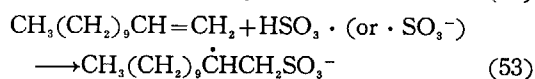
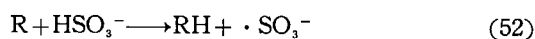
合同様であって、生成物は 1-ドデセンと亜硫酸水素ナトリウムの等モル反応物であることを示している。

水溶性のアリルアルコールの場合、アリルアルコールの反応量は亜硫酸水素ナトリウムの初濃度に比例し、アリルアルコールの初濃度の逆数に比例した。これに対して、1-ドデセンの反応量は 1-ドデセンの初濃度の 1/2 乗および亜硫酸水素ナトリウムの初濃度の 1/2 乗にそれぞれ比例した (Fig. 20 および 21)。このことは、水溶性のアリルアルコールの場合の停止機構が反応 (25) に示すようにラジカル $HOCH_2\dot{C}HCH_2SO_3^-$ とアリルアルコールの反応であるのに対して、水に不溶性の 1-ドデセンの場合の停止機構は、アリルアルコールの場合とは異なっていることを示している。

t-ブチルアルコール水溶液の放射線分解によって生成する活性種の G 値は明らかではない。しかし、水の放射線分解によって生成する活性種の G 値と比較してはるかに大きいと言うことは考えられない。したがって、混合溶媒の放射線分解によって生成した活性種の大部分は高濃度の 1-ドデセンまたは HSO_3^- と反応すると考えるのが妥当であって、低濃度の連鎖を形成するラジカルと反応する可能性は小さいと推論される。

一般的なラジカル反応の速度論的解析⁷³⁾から、 $CH_3(CH_2)_9\dot{C}HCH_2SO_3^-$ 同士が反応して連鎖が停止する場合には 1-ドデセンの反応速度は HSO_3^- の濃度に比例するはずであり、 $HSO_3\cdot$ (または $\cdot SO_3^-$) 同士の反応が連鎖の停止反応ならば 1-ドデセンの反応速度は 1-ドデセンの濃度に比例するはずである。したがって、実験結果のように 1-ドデセンの反応量が HSO_3^- すなわち亜硫酸水素ナトリウムおよび 1-ドデセンのそれぞれの初濃度の 1/2 乗に比例するのは連鎖の停止反応に $HSO_3\cdot$ (または $\cdot SO_3^-$) および $CH_3(CH_2)_9\dot{C}HCH_2SO_3^-$ がともに関与しているものと考えられる。

放射線による付加反応の開始過程は水溶性のアリルアルコールの場合と同様であると考えることが出来る。したがって、亜硫酸水素ナトリウムが 1-ドデセンに付加する反応の反応機構は次のように推論することができる。



付加の過程およびこの過程に関与する化学種については 8 で詳細に述べることにして、ここでは反応の過程に

ついて説明する。

反応 (52) における R は溶媒の各成分すなわち水および t-ブチルアルコールの放射線分解によって生成した化学種の中, HSO_3^- と反応して $\cdot\text{SO}_3^-$ を生成することが出来る活性種を示している。反応 (52) によって生成した $\cdot\text{SO}_3^-$ の大部分は直ちに $\text{HSO}_3\cdot$ となる。そして反応 (53) のように 1-ドデセンに付加するであろう。したがって、連鎖は反応 (2), (53) および (54) によって形成されることになる。

連鎖の停止機構は実験結果から反応 (55) で示すように $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ と $\text{HSO}_3\cdot$ (または $\cdot\text{SO}_3^-$) との反応によるものと考えられる。連鎖の停止機構が反応 (55) であるならば、生成物中に 1, 2-ドデカン・ジスルホン酸ナトリウムが生成するはずである。著者らはこのジスルホン酸塩の定量を行わなかった。しかし、硝酸塩を酸化剤とした同様の付加反応において、相当するジスルホン酸塩の生成が認められている²⁾。

7. 1-ドデセンへの付加反応の速度論的解析

7.1 はじめに

水に不溶性の 1-ドデセンを界面活性剤を用いて可溶化し、付加反応を行った結果、連鎖の停止機構は主として $\text{HSO}_3\cdot$ と $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ の反応であることが明らかになった。

ここでは溶液の pH 値から HSO_3^- の濃度を求め、得られた HSO_3^- の濃度を用いて付加反応の反応機構を速度論的に解析した。

7.2 考 察

7.2.1. t-ブチルアルコール水溶液中の pH 値

亜硫酸水素ナトリウムを水および t-ブチルアルコール水溶液に溶解する場合、亜硫酸水素ナトリウムの濃度が同じであっても両溶液における pH メーターの読みは同じ値を示さない。

TABLE 11 は亜硫酸水素ナトリウムの濃度を 0.048 mol/l から 0.288 mol/l に変化させた場合の水溶液および t-ブチルアルコール水溶液の pH メーターの読みを示している。これから明らかなように、t-ブチルアルコール水溶液の場合の pH メーターの読み 4.1 は水溶液の場合の pH メーターの読み 3.9 より 0.2 大きく、その上、両溶液の pH メーターの読みは亜硫酸水素ナトリウムの濃度に無関係に一定であった。このような pH メーターの

TABLE 11 pH Meter-readings of aqueous and aqueous t-butyl alcohol solutions of sodium hydrogensulfite

NaHSO ₃ (mol/l)	pH Meter-readings	
	H ₂ O	t-Butyl alcohol-H ₂ O*
0.048	3.90	4.10
0.096	3.89	3.95
0.144	3.83	4.06
0.192	3.87	4.06
0.240	3.89	4.07
0.288	3.87	4.14
0.288	3.87	4.06**

* 50 vol %

** In the presence of 0.11 mol/l of sodium 1-dodecanesulfonate.

読みの違いは n-プロピルアルコール水溶液の場合にも認められる¹⁾。

コハク酸塩を緩衝剤としたエチルアルコールと水の等容積混合溶媒の水素イオン濃度は pH メーターの読みから 0.2 を減じた pH 値から得られる値に相当することが明らかにされている¹⁴⁾。したがって、t-ブチルアルコール水溶液の pH 値も同じ濃度の亜硫酸水素ナトリウムを含む水溶液の pH 値に等しいと推論される。そこで pH 値を 3.9 とした。

7.2.2. HSO₃⁻ の濃度

t-ブチルアルコール水溶液の pH 値が 3.9 であると言うことは、Fig. 1 から明らかなように HSO_3^- の濃度を求める場合にはこれと平衡にある亜硫酸の濃度を考慮しなければならないことを意味している。これはアリルアルコールへの付加反応を速度論的に解析した場合とは異なっている。

亜硫酸水素ナトリウムを溶解した時に生成する HSO_3^- は次のような平衡状態にあると考えられる。



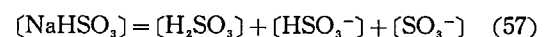
そこで亜硫酸、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} および H^+ の濃度および活量係数をそれぞれ $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ 、 $[\text{HSO}_3^-]$ 、 $[\text{SO}_3^{2-}]$ 、 $[\text{H}^+]$ および $f(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 、 $f(\text{HSO}_3^-)$ 、 $f(\text{SO}_3^{2-})$ 、 $f(\text{H}^+)$ とすれば反応 (37) の解離定数 K_{37} は次のように表わされる。

$$K_{37} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \times \frac{f(\text{H}^+)f(\text{HSO}_3^-)}{f(\text{H}_2\text{SO}_3)} \quad (56)$$

同様に反応 (15) の解離定数 K_{15} も次のように表わすことが出来る。

$$K_{15} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \times \frac{f(\text{H}^+)f(\text{SO}_3^{2-})}{f(\text{HSO}_3^-)} \quad (26)$$

t-ブチルアルコール水溶液には亜硫酸水素ナトリウムのみを溶解した。そこで亜硫酸水素ナトリウムの濃度を $[\text{NaHSO}_3]$ とすれば、その濃度は次のように表わすことが出来る。



式 (57) から得られる $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ を式 (56) に代入すれば K_{37} は

$$K_{37} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{([\text{NaHSO}_3] - [\text{HSO}_3^-] - [\text{SO}_3^{2-}])}$$

$$\times \frac{f(\text{H}^+)f(\text{HSO}_3^-)}{f(\text{H}_2\text{SO}_3)} \quad (58)$$

となる。[H⁺]・f(H⁺) は水素イオン活量であって a_{H⁺} で表わすことが出来る。

式 (58) の [SO₃²⁻] に式 (26) を代入して整理すれば、[HSO₃⁻] は次のようになる。

$$[\text{HSO}_3^-] = \left\{ 1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_{37}} \cdot \frac{f(\text{HSO}_3^-)}{f(\text{H}_2\text{SO}_3)} + \frac{K_{15}}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{f(\text{HSO}_3^-)}{f(\text{SO}_3^{2-})} \right\}^{-1} \times [\text{NaHSO}_3] \quad (59)$$

t-ブチルアルコール水溶液の pH 値は 3.9 であるので a_{H⁺} は 1.3×10⁻⁴ mol/l となる。反応 (37) および (15) の解離定数はそれぞれ K₃₇=1.54×10⁻² および K₁₅=1.02×10⁻⁷ と与えられている²⁸⁾。またそれぞれの活量係数は Kielland の表³⁶⁾ から 2.4.4. において述べたようにして推論することが出来る。また、式 (59) の a_{H⁺}/K₃₇ および K₁₅/a_{H⁺} の値はそれぞれ 1 よりもはるかに小さいので、活量係数の比、f(HSO₃⁻)/f(H₂SO₃) および f(HSO₃⁻)/f(SO₃²⁻) をそれぞれ 1 と見なすことも可能である。

式 (59) にそれぞれの値を代入すれば HSO₃⁻ の濃度は

$$[\text{HSO}_3^-] \approx [\text{NaHSO}_3]$$

となった。これは t-ブチルアルコール水溶液中の HSO₃⁻ の濃度は亜硫酸水素ナトリウムの濃度に等しいと見なすことが出来ることを示している。

7.2.3. 反応速度式

亜硫酸水素ナトリウムが 1-ドデセンに付加する反応の反応機構を反応 (52) から (55) のように推論した。この反応機構において反応の開始に関与する化学種 R, HSO₃・(または・SO₃⁻) および CH₃(CH₂)₉CHCH₂SO₃⁻ などとはともに反応性に富む化学種である。そこでこれらの化学種に対して定常状態法を適用すれば、1-ドデセンの反応速度式を次のように表わすことが出来る。

$$-\frac{d[\text{RCH}=\text{CH}_2]}{dt} = \frac{C_R \cdot I_0}{4} \left\{ 1 + \left(1 + \frac{8 \cdot k_{53} \cdot k_{54}}{C_R \cdot I_0 \cdot k_{55}} \right)^{1/2} \right\} \times [\text{RCH}=\text{CH}_2] [\text{HSO}_3^-] \quad (60)$$

式 (60) において、[RCH=CH₂] は 1-ドデセンの濃度、I₀ は線量率、k₅₃、k₅₄ および k₅₅ は反応 (53)、(54) および (55) の速度定数、そして C_R は単位吸収線量 (eV) 当りに生成する化学種 R の数を表わしている。R は 6.4.3. において述べたように t-ブチルアルコール水溶液の放射線分解によって生成する化学種の中、HSO₃⁻ を酸化して・SO₃⁻ を生成することの出来る化学種の全てを意味している。

1-ドデセンの濃度が 0.0966 mol/l、亜硫酸水素ナトリ

ウムの濃度が 0.260 mol/l であり、吸収線量が 1.62×10¹⁸ eV/g の時、1-ドデセンの反応の G 値は約 1000 であった (Fig. 19)。この 1-ドデセンの反応の G 値は、水および種々の有機化合物^{75,76)}の放射線分解によって生成する活性種の初期 G 値よりもはるかに大きな値である。したがって式 (60) の右辺の項、8・k₅₃・k₅₄・[RCH=CH₂][HSO₃⁻]/C_R・I₀・k₅₅ は 1 よりもはるかに大きいと考えられるので、式 (60) は次のように簡単化される。

$$-\frac{d[\text{RCH}=\text{CH}_2]}{dt} = k[\text{RCH}=\text{CH}_2]^{1/2} \cdot [\text{HSO}_3^-]^{1/2} \quad (61)$$

式 (61) における k は

$$k = \left(\frac{C_R \cdot I_0 \cdot k_{53} \cdot k_{54}}{2k_{55}} \right)^{1/2} \quad (62)$$

である。

式 (61) によれば 1-ドデセンの反応量は 1-ドデセンの初濃度の 1/2 乗および亜硫酸水素ナトリウムの初濃度の 1/2 乗に比例する。Fig. 20 および 21 は 1-ドデセンの反応量と 1-ドデセンおよび亜硫酸水素ナトリウムの初濃度との関係を示している。これから明らかのように、式 (61) は実験結果とよく一致している。

1-ドデセンの反応量は亜硫酸水素ナトリウムの反応量に等しいことは TABLE 10 から明らかである。そこで 1-ドデセンの反応量を x、HSO₃⁻ および 1-ドデセンの初濃度を a および b とすれば、式 (61) は次のようになる。

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2} \cdot (b-x)^{1/2} \quad (63)$$

式 (63) を t=0, x=0 の条件で積分すれば 1-ドデセンの見掛けの反応速度定数 k は

$$k = \frac{2}{t} \ln \left\{ \frac{(a-x)^{1/2} - (b-x)^{1/2}}{a^{1/2} - b^{1/2}} \right\} \quad (64)$$

となった。

7.2.4. 見掛けの反応速度定数

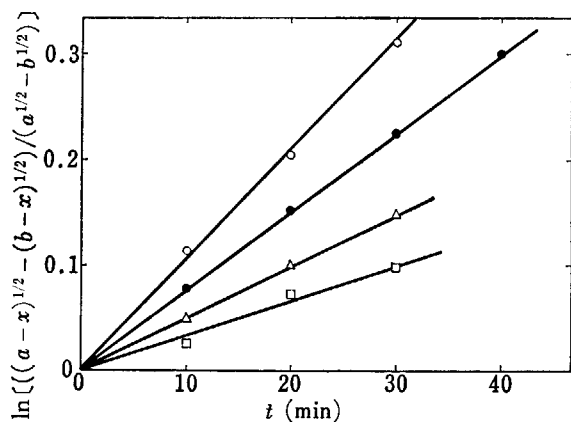
1-ドデセンの見掛けの反応速度定数 k は式 (64) のように表わすことが出来る。式 (64) において、時間 t に対して ln[((a-x)^{1/2} - (b-x)^{1/2}]/(a^{1/2} - b^{1/2}) を目盛るならば原点を通る直線が得られるはずである。Fig. 23 は時間 t に対するこの関係を種々の線量率の場合について示している。1-ドデセンの見掛けの反応速度定数 k は Fig. 23 の直線の勾配から求めることが出来る。得られた見掛けの反応速度定数 k は TABLE 12 に示した。

7.2.5. k の線量率依存性

1-ドデセンの見掛けの反応速度定数 k と線量率 I₀ と

TABLE 12 The apparent rate constants for the addition of HSO_3^- to 1-dodecene in micellar solutions at room temperature

Run	NaHSO_3 (mol/l)	1-Dodecene (mol/l)	$1\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ (mol/l)	Dose rate (eV/g·min)	k (sec ⁻¹)
1	9.61×10^{-2}	6.75×10^{-2}	1.8×10^{-2}	1.62×10^{17}	2.4×10^{-4}
2	"	"	3.7×10^{-2}	"	2.4×10^{-4}
3	"	"	7.3×10^{-2}	"	2.5×10^{-4}
4	"	"	1.1×10^{-1}	"	2.4×10^{-4}
5	1.44×10^{-1}	"	1.8×10^{-2}	"	2.4×10^{-4}
6	"	"	3.7×10^{-2}	"	2.6×10^{-4}
7	"	"	7.3×10^{-2}	"	2.5×10^{-4}
8	"	4.50×10^{-2}	3.7×10^{-2}	"	2.6×10^{-4}
9	"	"	1.1×10^{-1}	"	2.3×10^{-4}
10	2.60×10^{-1}	9.66×10^{-2}	"	"	2.6×10^{-4}
11	2.52×10^{-1}	1.44×10^{-1}	"	2.74×10^{17}	3.6×10^{-4}
12	"	"	"	1.01×10^{17}	1.7×10^{-4}
13	"	"	"	4.91×10^{16}	1.0×10^{-4}

Fig. 23 Plots of $\ln \{[(a-x)^{1/2} - (b-x)^{1/2}] / (a^{1/2} - b^{1/2})\}$ against time t .

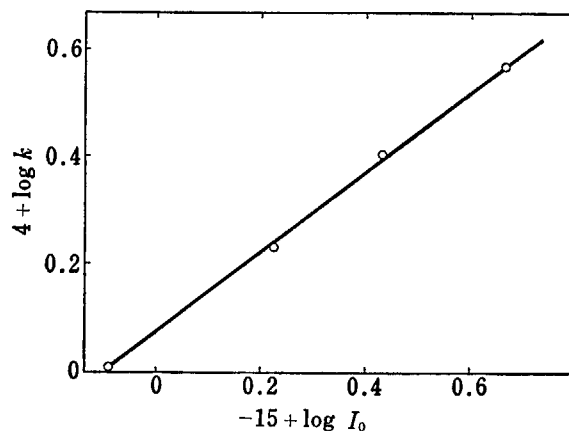
NaHSO_3 : 0.252 mol/l, 1-dodecene: 0.144 mol/l, $1\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$: 0.11 mol/l for \circ -, Δ -, \square -. NaHSO_3 : 0.260 mol/l, 1-dodecene: 0.0966 mol/l, $1\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$: 0.11 mol/l for \bullet -. Dose rate (eV/g·min): 2.74×10^{17} for \circ -, 1.62×10^{17} for \bullet -, 1.01×10^{17} for Δ - and 4.90×10^{16} for \square -.

の間には式 (62) に示すような関係がある。そこでこの関係から線量率 I_0 の対数に対して k の対数を目盛るならば、勾配が 0.5 の直線が得られるはずである。

Fig. 24 は線量率 I_0 の対数と k の対数との関係を示している。これから明らかなように、直線の勾配は 0.5 とは異なり 0.73 であった。この違いは連鎖の停止機構が反応 (55) に示した $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ と HSO_3^- (または $\cdot\text{SO}_3^-$) の反応のみによるとは限らないことを示している。他の連鎖の停止機構としては、溶媒の放射線分解によって生成した反応性の高いラジカルと $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ との反応などが考えられる。

7.2.6. 反応速度水素同位体効果

亜硫酸水素ナトリウムが 1-ドデセンに付加する反応

Fig. 24 Plot of $\log k$ against $\log I_0$.

の開始機構および連鎖反応は、アリルアルコールへの付加反応の場合と全く同様であると考えることが出来ることについてはすでに述べた。したがって付加反応の律速段階は、アリルアルコールの場合と同様に HSO_3^- からの水素原子の引き抜き過程にあると考えられる。1-ドデセンへの付加反応の場合には反応 (54) の過程がこれに相当する。

t-ブチルアルコールを重水に溶解すると t-ブチルアルコールの OH 基の水素は重水素で置換される。t-ブチルアルコールと重水の等容積混合溶媒中での HSO_3^- と DSO_3^- の濃度比は t-ブチルアルコールと重水のモル比にはほぼ等しいと考えられる。したがって HSO_3^- は 16%、 DSO_3^- は 84% となる。

TABLE 13 には亜硫酸水素ナトリウムの濃度を 3.84×10^{-2} mol/l から 2.65×10^{-1} mol/l に、また 1-ドデセンの濃度を 6.76×10^{-2} mol/l から 1.33×10^{-1} mol/l に変化させた場合の、t-ブチルアルコールの水溶液および重水溶液中での 1-ドデセンの反応量を示している。

1-ドデセンの見掛けの反応速度定数は式 (64) のように表わされる。そこで軽水中での反応速度定数を k_H ,

TABLE 13 Conversions of 1-dodecene in t-butyl alcohol-H₂O and in t-butyl alcohol-D₂O

Run	NaHSO ₃ (mol/l)	1-Dodecene (mol/l)	1-C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (mol/l)	Conv. of 1-dodecene (mol/l)	
				in H ₂ O	in D ₂ O
1	3.84×10 ⁻²	6.76×10 ⁻²	0.037	2.00×10 ⁻²	1.03×10 ⁻²
2	3.84×10 ⁻²	9.01×10 ⁻²	0.11	2.27×10 ⁻²	1.13×10 ⁻²
3	7.21×10 ⁻²	9.01×10 ⁻²	0.11	2.90×10 ⁻²	1.52×10 ⁻²
4*	7.21×10 ⁻²	9.01×10 ⁻²	0.11	5.40×10 ⁻²	4.06×10 ⁻²
5**	3.84×10 ⁻²	9.01×10 ⁻²	0.11	3.13×10 ⁻²	1.90×10 ⁻²
6	9.61×10 ⁻²	9.01×10 ⁻²	0.11	3.26×10 ⁻²	1.87×10 ⁻²
7***	2.65×10 ⁻¹	1.33×10 ⁻¹	0.11	6.45×10 ⁻²	4.45×10 ⁻²

Dose : 3.24×10¹⁸ eV/g; Dose rate : 1.62×10¹⁷ eV/g·min* Na₂SO₃ : 0.0317 mol/l** H₂SO₄ : 0.001 mol/l*** Dose rate : 8.10×10¹⁶ eV/g·min

重水中での反応速度定数を k_D とすれば、反応速度定数の比 k_H/k_D は式 (62) から次のようになる。

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)^2 = \frac{C_{R\cdot H} \cdot I_0}{C_{R\cdot D} \cdot I_D} \times \frac{k_{53\cdot H}}{k_{53\cdot D}} \times \frac{k_{54\cdot H}}{k_{54\cdot D}} \times \frac{k_{55\cdot D}}{k_{55\cdot H}} \quad (65)$$

反応 (53) は 1-ドデセンへの付加過程であり、反応 (55) は停止過程である。これらの反応はラジカル反応であるので、これらの反応に対する溶媒効果を無視することが出来る^{30, 33)}。また軽水と重水の単位体積当りの電子密度はほぼ等しいとすれば、線量率の比 I_0/I_D は 1 とすることが出来る。さらに t-ブチルアルコール-軽水中で生成する活性種 R の数 $C_{R\cdot H}$ と t-ブチルアルコール-重水中で生成する活性種の数 $C_{R\cdot D}$ との比は、軽水および重水の放射線分解によって生成した活性種の G 値の和⁵²⁾の比に等しいとすることが可能である。したがってこれらをもとにすれば、1-ドデセンへの付加反応における反応 (54) の反応速度水素同位体効果を次のように近似することが出来る。

$$\frac{k_{54\cdot H}}{k_{54\cdot D}} = 1.05 \left(\frac{k_H}{k_D}\right)^2 \quad (66)$$

見掛けの反応速度定数の比 k_H/k_D は TABLE 13 の 1-ドデセンの反応量から求めることが出来る。したがって、1-ドデセンへの付加反応における反応速度水素同位体効果は TABLE 14 に示すようになった。

TABLE 14 The kinetic hydrogen isotope effect of the hydrogen atom abstraction from HSO₃⁻ by the radical CH₃(CH₂)₉CHCH₂SO₃⁻

Run*	k_H (sec ⁻¹)	k_D (sec ⁻¹)	k_H/k_D	$k_{54\cdot H}/k_{54\cdot D}$
1	4.23×10 ⁻⁴	1.89×10 ⁻⁴	2.24	5.3
2	4.26×10 ⁻⁴	1.73×10 ⁻⁴	2.46	6.4
3	3.72×10 ⁻⁴	1.89×10 ⁻⁴	1.97	4.1
4	9.33×10 ⁻⁴	5.84×10 ⁻⁴	1.60	2.7
5	6.98×10 ⁻⁴	3.32×10 ⁻⁴	2.10	4.6
6	3.59×10 ⁻⁴	1.89×10 ⁻⁴	1.90	3.8
7	1.80×10 ⁻⁴	1.09×10 ⁻⁴	1.65	2.9

* Experimental conditions are the same to those in TABLE 13

TABLE 13 における No. 2 と No. 5 とから明らかのように、水素イオン濃度が増加すると溶媒が軽水の場合も重水の場合もともに 1-ドデセンの反応量は増加した。この 1-ドデセンの反応量の増加の割合は重水中の方がいちじるしく大であった。このために反応速度水素同位体効果の大きさは 6.4 から 4.6 に減少することになった。また、溶媒中のイオン強度が増加する場合も同様に同位体効果は減少した (No. 3 および 4)。このように同位体効果の大きさが減少することは、両溶媒中での反応速度の差が減少することを意味している。

8. 付加反応における停止機構の差異

8.1 はじめに

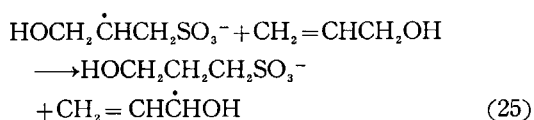
亜硫酸水素ナトリウムが放射線によってアリルアルコールおよび1-ドデセンに付加する場合、付加反応の開始過程および連鎖の過程はともに同じであると考えることが出来た。しかし、連鎖の停止機構は水溶性のアリルアルコールの場合と水に不溶性の1-ドデセンの場合とは大きく異った。そしてこれら両停止機構はラジカル反応における一般的な停止機構とも異なっている。

水に不溶性の1-ドデセンを可溶化するために界面活性剤として1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムを用いた。界面活性剤によって形成されるミセルは微視的に見た場合、新しい反応の場^{77,78)}を提供していると思えることが出来る。ここではアリルアルコールと1-ドデセンにおける連鎖の停止機構が相互に、また予想される反応と異なることについての考察を行った。

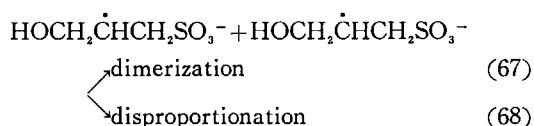
8.2 考 察

8.2.1. アリルアルコールにおける停止機構

亜硫酸水素ナトリウムがアリルアルコールに付加する場合、連鎖の停止機構はすでに述べたようにアリルアルコールに $\cdot\text{SO}_3^-$ が付加することによって生成したラジカル $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ とアリルアルコールの反応であった。



一般的には、ラジカル反応における連鎖の停止機構はほとんど活性化エネルギーを必要としないラジカル-ラジカル反応によるものと考えられている⁴⁹⁾。したがってアリルアルコールへの付加反応の場合にはラジカル $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ 同士の反応であると予想された。

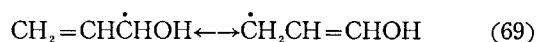


しかし、実際の停止機構が反応(25)のようにアリルアルコールとの反応であるのは次のような理由によるもの

と考えられる。

アリルアルコールは水に非常によく溶解する。これは分子中に親水性のOH基が存在するためである。このOH基は電子を供与する性質を有している。そのためにアリルアルコールの α -位の水素の反応性は大きくなっていると考えられる。

水溶液中のアリルアルコールの濃度はラジカル $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ の濃度よりもはるかに大きい。他方反応(25)によって生成したアリルアルコール・ラジカル $\text{CH}_2=\text{CH}\dot{\text{C}}\text{HOH}$ は次のように共鳴によって安定化する。



それ故にこのラジカルは連鎖を維持する事が出来ず⁷⁹⁾、最後には二量体化またはラジカル $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ との反応によって安定化するものと考えられる。したがって以上のような理由によってアリルアルコールへの付加反応の場合には反応(25)が連鎖の停止機構を形成したものと推論される。

8.2.2. 1-ドデセンにおける停止機構

(1) 反応場としてのミセル

1-ドデセンへの付加反応において、水に不溶性の1-ドデセンを可溶化するために界面活性剤として1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムを用いた。

一般に界面活性剤は、その濃度が十分小さい時は単独に溶解しているが、ある定まった濃度以上になると互いに集合してミセルを形成する。たとえばラウリル硫酸ナトリウムあるいはセチル・トリメチルアンモニウム・ブロミドのような界面活性剤の場合、水溶液中で20~100分子が集合してミセルを形成している⁸⁾。

ミセルは大体12~30Å程度の大きさで球状ないしは楕円球状をなしている。そして界面活性剤の親水基が電荷を有している場合には、その親水基は対イオンの一部とともにミセル-水界面のいわゆるStern層に存在し、多数の水分子で水和されている。Stern層の内部がミセルの核である。核は界面活性剤分子の疎水基から成り、液体炭化水素の性質を示す。核とStern層を含めたkinetic micelleの電荷はその外側をとりまくGouy-Chapman二重層にある対イオンによって中和されている⁸⁾。

Fig. 25はこのようなミセルを模型的に示したものである。

こうしたミセル系の溶液に反応に参与する溶質を添加すると、ミセルと溶質の間に静電的相互作用および疎水性相互作用が働き、溶質はミセル内部にあるいはその近

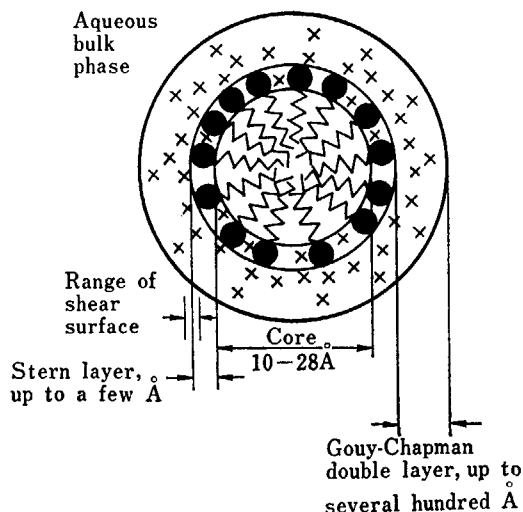


Fig. 25 A two-dimensional schematic representation of the regions of a spherical ionic micelle. The counterions (x), the head groups (●), and the hydrocarbon chains (^^) are schematically indicated to denote their relative locations but not their number, distribution, or configuration⁹⁾.

傍に拡散律速に近い速度定数でもって Michaelis-Menten 型で取り込まれる。溶質がミセル内部あるいはその近傍に取り込まれる場合、溶質は局部的に濃縮されて高濃度で存在するようになる。このような場合、一般に反応は促進されることになる。しかしミセルと溶質の電荷が同符号であり反発の静電的相互作用が働く時には、溶質の反応は減速あるいは禁止されることになる。

水溶液中のミセルは固定的なものではなく、常に生成消滅をくり返している。したがって溶質もミセルに吸着したり脱着したりする。たとえばベンゼンをラウリル硫酸ナトリウムで可溶化する時、ミセル内のベンゼンの平均寿命、すなわち取り込み状態での平均滞在時間は 10^{-4} 秒程度である⁸⁰⁾。したがってミセルの表面(界面)は均一ではなく^{81,82)}、溶質の疎水鎖が長い場合には疎水鎖の一部が水溶液中に露出していることが NMR の測定によって認められている^{83,84)}。

(2) 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムの作用

界面活性剤はある一定の濃度以上になると互いに集合してミセルを形成する。このミセルを形成する濃度の限界値を cmc とする。界面活性剤の cmc は温度、溶媒あるいは添加塩などによって変化する⁹⁾。たとえば界面活性剤溶液にメチルアルコール以外のアルコール類を添加する場合には界面活性剤の cmc は減少する⁸⁵⁻⁸⁸⁾。

界面活性剤として用いた1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムの cmc は 25°C で 9.5×10^{-3} mol/l である⁸⁹⁾。水に不溶性の1-ドデセンを可溶化するために 0.11 mol/l の1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムを用いた。したがってこの濃度では t-ブチルアルコール水溶液中であってもミセルが生成していると推論される。

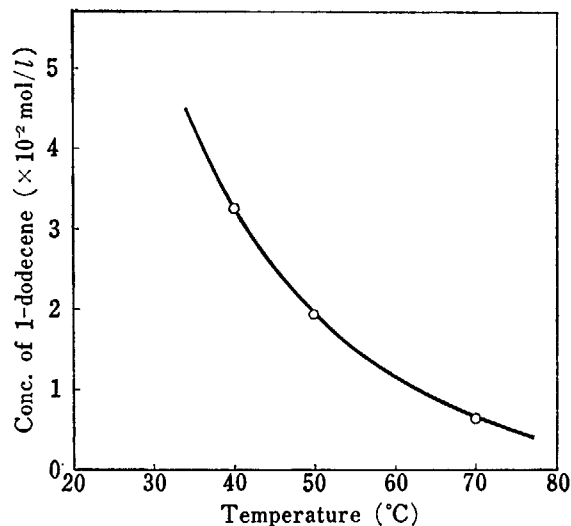


Fig. 26 The concentration of 1-dodecene in aqueous phase as a function of temperature. The 50 vol % of t-butyl alcohol is included in aqueous t-butyl alcohol as solvent. NaHSO_3 : 0.183 mol/l, 1-dodecene : 0.107 mol/l, $1\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$: 0.055 mol/l.

t-ブチルアルコール水溶液に1-ドデセンを添加する場合、溶液は二相に分離し、大部分の1-ドデセンは t-ブチルアルコール相に溶存した。しかし、この不均一な溶液に1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムを添加すると溶液は巨視的に見て均一化した(6.3.1)。これは1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムの疎水基と1-ドデセンとの間の疎水基相互作用によってミセル内に1-ドデセンの大部分を取り込むためであると考えられる。このようなミセルの存在は、Fig. 17 に示すように界面活性剤が存在しない場合には1-ドデセンへの付加反応に誘導期が存在することからも推論される。

一般に、溶液の温度が高くなるとミセルは不安定になる⁸⁹⁾。Fig. 26 は1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムの濃度が低いために溶液を完全に均一化することが出来ない場合の、水相における1-ドデセンの濃度と温度との関係を示している。これから明らかのように、水相における1-ドデセンの濃度は温度の上昇とともに減少した。これは水相中のミセルが温度の上昇とともに不安定化し、それに伴ってミセル内に取り込まれていた1-ドデセンが t-ブチルアルコール相に移行したことを示している。

(3) ミセル系での反応

Fig. 27 は1-ドデカン・スルホン酸塩の疎水基の疎水性相互作用によってミセル内部に取り込まれた1-ドデセンを模式的に示している。ミセルの界面には親水性の SO_3^- 基が並んで Stern 層を形成し、その外側の Gouy-Chapman 二重層には SO_3^- 基の対イオンとして Na^+ , H^+ などが存在し、全体として電荷は中和していると考えられる。これに対して電荷を有する HSO_3^- , $\cdot\text{SO}_3^-$

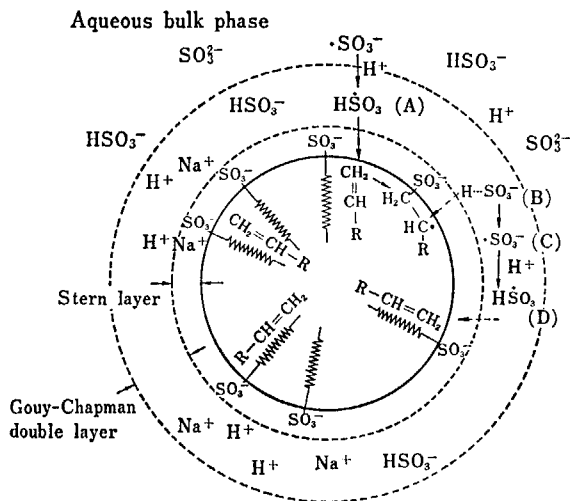


Fig. 27 Schematic representation of the solubilization of 1-dodecene by 1-dodecanesulfonate and of the micelle-catalyzed reaction. The hydrophobic part (Λ) of 1-dodecanesulfonate forms the core of the micelle which is liquid-paraffinlike in character. 1-Dodecene (R-CH=CH₂) is assumed to be solubilized in the core. The head groups (-SO₃⁻) and the small counterions (Na⁺) of 1-dodecanesulfonate are located in the Stern layer. Most of the counterions (Na⁺ and H⁺) are located outside the shear surface in the Gouy-Chapman electric double layer. The micelle-catalyzed radical chain addition is assumed as shown in figure. (A) is the addition reaction of HSO₃[·] to 1-dodecene solubilized in the micelle, (B) is the abstraction of hydrogen atom of HSO₃⁻ by the radical produced by (A), (C) is the reaction of H⁺ with ·SO₃⁻ produced by (B), and (D) is the addition reaction of HSO₃[·], produced by (C), to other 1-dodecene.

あるいは SO₃²⁻ などの無機イオンはミセル外の水相中に存在する⁴⁾.

亜硫酸水素ナトリウムの溶存する t-ブチルアルコール水溶液の pH は 7.2.1. で述べたように 3.9 である。このことは、化学種 R との反応 (反応 (52)) によって生成した ·SO₃⁻ の約 75% は電荷を有しない HSO₃[·] の形で存在していることを意味している (TABLE 3)。

すでに述べたように、ミセルは平均寿命を持って生成・消滅をくり返している。それに伴って 1-ドデセンはミセルへの吸着・脱着をくり返し、そのためにミセルは均一な界面をしていない。また H⁺ は局部的に Gouy-Chapman 二重層に濃縮されていると考えられる。このようなミセルに ·SO₃⁻ が接近した場合、·SO₃⁻ はより HSO₃[·] の化学形を取り易くなるものと推論される。その結果、界面活性剤の親水基、SO₃⁻ 基の静電的反発力は軽減され、ミセル内の 1-ドデセンにより容易に接近することが出来るようになると思われる。

付加は anti-Markownikoff 型であるので、生成ラジ

カルは界面活性剤としての 1-ドデカン・スルホン酸ナトリウムの β-位の水素原子が引き抜かれた化合物に相当する。したがって、この化合物は界面活性能を有するので、付加反応がミセル内部で行われても親水基の SO₃⁻ 基はミセルの界面に移行するであろう。これに伴って β-位のラジカルは常に界面近傍に存在することになると考えられる。

溶液中の HSO₃⁻ の濃度は ·SO₃⁻ および HSO₃[·] の濃度よりも圧倒的に大きい。したがってドデカン・スルホネート・ラジカル CH₃(CH₂)₉CHCH₂SO₃⁻ は、ミセルが生成・消滅をくり返す間に、あるいはミセルの界面近傍に局在している間に、HSO₃[·] (または ·SO₃⁻) あるいは他のラジカルと反応するよりも、HSO₃⁻ との反応 (反応 (54)) をより容易に行うものと考えられる。

反応 (54) によって生成した ·SO₃⁻ はミセル界面の SO₃⁻ 基の静電的反発力を受けミセルから遠ざかるはずである。ところがすでに述べたように、Gouy-Chapman 二重層における H⁺ の濃度は局部的に濃縮されて非常に高いはずである。したがって、この ·SO₃⁻ は直ちに H⁺ と反応して HSO₃[·] となり、SO₃⁻ 基の静電的反発力を受けることなく再び 1-ドデセンに付加する (反応 (53)) ようになる と推論される。

TABLE 14 の No. 5 は No. 2 より水素イオン濃度が大きいだけである。これから明らかなように、水素イオン濃度が大きくなると t-ブチルアルコールの水溶液の場合も重水溶液の場合もともに反応速度定数は増加した。これは上述のように Gouy-Chapman 二重層における H⁺ の局部的濃縮効果によって反応 (53) および (54) の連鎖反応が促進されるようになるためであると考えられる。

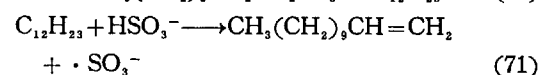
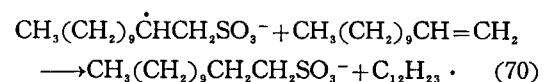
ミセル内の反応として次のような反応も考えられる。

(1) ドデカン・スルホネート・ラジカルと 1-ドデセンとの反応

(2) ラジカルとラジカルとの反応

t-ブチルアルコール水溶液中のミセルの数は放射線によって生成する化学種 R の単位時間当りの数よりも圧倒的に大きいと考えられる。したがって、1 個のミセル内に 2 個あるいはそれ以上のラジカルが同時に生成する可能性はほとんど無いと考えることが出来る。

ミセル内でドデカン・スルホネート・ラジカルが 1-ドデセンの水素を引き抜いた場合に生成するドデカン・ラジカル C₁₂H₂₃[·] も、上述の理由によって同一ミセル内で他のラジカルと反応するよりも高濃度で溶存している HSO₃⁻ と反応するようになると思われる。この HSO₃⁻ との反応は反応 (54) に相当している。



反応 (71) によって生成した $\cdot\text{SO}_3^-$ は再び連鎖を形成することが出来る。したがって、1-ドデセンとの反応 (70) は単にラジカル移行と見なすことが出来る。

以上のことから、ミセル内で生成したラジカルが二量

体化して、あるいは 1-ドデセンと反応して連鎖が停止する可能性は殆んどなく、そのために、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ と $\text{HSO}_3\cdot$ との反応が連鎖の主たる停止機構になるものと推論される。

9. 結 論

従来、亜硫酸水素塩がラジカル機構によってオレフィンに付加するためには、反応開始剤として HSO_3^- および $\text{SO}_3^{\cdot-}$ を酸化することの出来る酸化剤を必要とした。これらの酸化剤は反応性に富むため、種々の副反応が誘起された。そのために付加反応の反応機構、特に連鎖の停止機構を明らかにすることが出来なかった。

著者らは、従来の酸化剤の代わりに ^{60}Co の γ 線を反応開始剤として用い、亜硫酸水素ナトリウムが水溶性のアリルアルコールおよび水に不溶性の 1-ドデセンに付加する反応を研究し、その結果、ラジカル機構による付加反応の詳細を明らかにすることが出来た。すなわち、

(1) 付加反応に関与する化学種

オレフィンの二重結合に直接付加する化学種は従来 $\cdot\text{SO}_3^-$ であると推論されていた。しかし、 $\text{HSO}_3\cdot$ もまた付加反応に関与することを明らかにした。

$\text{HSO}_3\cdot$ は $\cdot\text{SO}_3^-$ の acidic form に相当し、その解離定数は $K=3\times 10^{-5}$ ($pK_a=4.5$) であった。したがって pH 3 では付加反応の約 96% は $\text{HSO}_3\cdot$ によって行われることになる。付加反応の反応性は $\text{HSO}_3\cdot$ の方が $\cdot\text{SO}_3^-$ よりも僅かながら大きい。

(2) 付加反応の律速段階

付加反応の律速段階は反応 (24) および (54) で示すようにアルカン・スルホネート・ラジカルによる HSO_3^- の水素原子の引き抜き過程であった。したがってアリルアルコールの場合の反応速度水素同位体効果の大きさは約 4.4 となった。

(3) 連鎖の停止機構

連鎖の停止機構はアリルアルコールの場合にはラジカル $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ とアリルアルコールとの反応、1-ドデセンの場合には主としてラジカル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SO}_3^-$ と連鎖反応の担体である $\text{HSO}_3\cdot$ (または $\cdot\text{SO}_3^-$) との反応であった。これはアリルアルコールの場合には α -位の水素の大きな反応性および β -アリルアルコール・ラジカルの共鳴安定化のためであり、また 1-ドデセンの場合には界面活性剤のミセル効果のためであると考えられた。したがってオレフィンが活性水素を有し、かつ生成ラジカルが安定化するような場合、および可溶化のために界面活性剤を用いるような場合の連鎖の停止機構は、それぞれ上述したような反応形式になるものと推論される。

(4) 付加反応の反応速度式

付加反応の反応速度式はアリルアルコールのような活性の水素を有する場合には

$dy/dt=1.03\times k(a-y)/(c-y)$ の式で、また 1-ドデセンの場合のように可溶化のために界面活性剤を用いる時には $dx/dt=k(a-x)^{1/2}(b-x)^{1/2}$ の式でそれぞれ表わされるであろう。

(5) 見掛けの反応速度定数

見掛けの反応速度定数はアリルアルコール型の停止機構の場合には $k=\{(c-a)\ln(a/(a-y))+y\}/1.03t$ の式で、また 1-ドデセン型の停止機構の場合には $k=2\ln\{[(a-x)^{1/2}-(b-x)^{1/2}]/(a^{1/2}-b^{1/2})\}/t$ の式で表わされるであろう。

著者らは、水に不溶性の 1-ドデセンを可溶化するために界面活性剤を用いた。最近、水溶液系において不均一相のまま反応を行わせることの出来る触媒が注目され始めて来た⁹⁰⁻⁹³⁾。

たとえば、水に不溶性の n -オクチル・ブロミド $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ の臭素を水溶液系において CN 基で置換する場合、 100°C で 14 日間加熱攪拌しても $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{CN}$ は生成しないのに対して、4 級アンモニウム塩またはホスホニウム塩、たとえば $(n\text{-C}_7\text{H}_{15})_3\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Cl}^-$ または $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}^-$ などを少量水溶液に添加すれば好収率で $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{CN}$ が得られた⁹⁴⁾。このような触媒は相間移動触媒^{94,95)}とよばれるものであって、水相から有機相へ、また有機相から水相へとくり返し移動して触媒効果を発揮するものである。

4 級アンモニウム塩あるいはホスホニウム塩の中には界面活性能を有するものもある。界面活性剤によって形成されるミセルは、すでに述べたように溶媒に不溶性の溶質を単に可溶化するのではなく、溶質を局部的に濃縮する効果を有している。これは一種の触媒作用であって、新しい反応の場として放射線化学的に特異な反応を誘起する可能性がある。それ故に、合成化学の新しい手段として放射線と相間移動触媒あるいは放射線とミセルの関係は注目に値するであろう。

本報をまとめるにあたって、いろいろと有益な助言をくださった 高崎研究所研究部鷺野正光氏に感謝いたします。

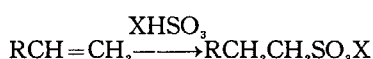
References

- 1) Dockx J. : *Synthesis*, **1973**, 441.
- 2) Dehmlow E.V. : *Angew. Chem.*, **86**, 187 (1974).
- 3) Morawetz H. : *Advances in Catalysis*, **20**, 341 (1969).
- 4) Cordes E.H. and Dunlap R.B. : *Accounts Chem. Res.*, **2**, 329 (1969).
- 5) Fendler E.J. and Fendler J.H. : "*Advances in Physical Organic Chemistry*", **8**, 271 (1970).
- 6) Cordes E.H. and Gitler C. : "*Progress in Bioorganic Chemistry*", **2**, 1 (1973).
- 7) Muller N. : "Reaction Kinetics in Micelles", ed. by Cordes E.H., Plenum Press, New York, 1 (1973).
- 8) Norton C.J., Seppi N.F., and Reuter M. J. : *J. Org. Chem.*, **33**, 4158 (1968).
- 9) Norton C.J. and Pravey D.E. : *Hydrocarbon Processing*, 140 May (1970).
- 10) Rubinfeld J. and Cross H.D. : *Soap Chem. Spec.*, **43**, 41 (1967).
- 11) Schenck R. T. E. and Danishefsky I. : *J. Org. Chem.*, **16**, 1683 (1951).
- 12) Morton M. and Landfields H. : *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3523 (1952).
- 13) For instance, Helberger H. : *Angew. Chem.*, **73**, 69 (1961).
- 14) For instance, Koshar R.J., Trott P. W., and LaZerte J.D. : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4595 (1953).
- 15) Furrow C.L. and Stoops C.E. : *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **7**, 26 (1968).
- 16) Kharasch M.S., May E. M., and Mayo F. R. : a) *J. Org. Chem.*, **3**, 175 (1938); b) *Chem. Ind.*, **57**, 774 (1938); c) *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3092 (1939).
- 17) Stacey F.W. and Harris J. H., Jr. : "Organic Reactions", John Wiley and Sons, New York, Vol. 13, 196 (1964).
- 18) Spinks J.W.T. and Wood R. J. : "An Introduction to Radiation Chemistry", John Wiley and Sons, New York, (1964).
- 19) Miyata T., Sakumoto A., Washino M., and Abe T. : *Chem. Lett.*, **1975**, 181.
- 20) Miyata T., Sakumoto A., Washino M., and Abe T. : *ibid.*, **1975**, 367.
- 21) Sakumoto A., Miyata T., and Washino M. : *ibid.*, **1975**, 563.
- 22) Miyata T., Sakumoto A., and Washino M., and Abe T. : *Nippon Kagaku Kaishi*, **1976**, 15.
- 23) Sakumoto A., Miyata T., and Washino M. : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 3584 (1976).
- 24) Miyata T., Sakumoto A., and Washino M. : *ibid.*, **50**, 2134 (1977).
- 25) Miyata T., Sakumoto A., and Washino M. : *ibid.*, **50** (11), (1977).
- 26) Backström H. : *Z. Phys. Chem.*, B **25**, 122 (1934).
- 27) Waters W.A. : "The Chemistry of Free Radicals", Oxford University Press, London, 187 (1948).
- 28) Landolt-Börnstein : "Zahlenwerte und Funktionen", Springer, II B, 7 teil, 842 (1960).
- 29) Adams R. T., Johnson E. E., and Salmela J. M. : U. S. Patent 3306931 (1967).
- 30) Amis E. S. : Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms", Academic Press, New York, 31, 59 (1966).
- 31) Penton J.R. and Zollinger H. : *Helv. Chim. Acta*, **54**, 573 (1971).
- 32) Hashida Y., Ishida H., Sekiguchi S., and Matsui K. : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 1224 (1974).
- 33) Frost A. A. and Pearson R. G. : "Kinetics and Mechanism", John Wiley and Sons, New York, 123 (1961).
- 34) Hayon E., Treinin A., and Wilf J. : *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 47 (1972).
- 35) Guenther W.B. : "Quantitative Chemistry, Measurement and Equilibrium", Addison-Wesley, (1968).
- 36) Kielland J. : *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937).
- 37) Rabani J. and Nielsen S. O. : *J. Phys. Chem.*, **73**, 3736 (1969).
- 38) Rao P.S. and Hayon E. : *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1287 (1974).
- 39) Simic M., Neta P., and Hayon E. : *J. Phys. Chem.*, **73**, 4214 (1969).
- 40) Hochnadel C.J. and Ghormley J. A. : *J. Chem. Phys.*, **21**, 880 (1953).
- 41) Latimer P.H. and Bost R. W. : *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2500 (1937).
- 42) See a) in ref. (16).
- 43) Allen A.O. : *Rad. Res. Supplement*, **4**, 54 (1964).
- 44) Tarter H. V. and Garretson H.H. : *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 808 (1941).
- 45) Eriksen T.E. : *J. Chem. Soc. Faraday Transactions I*, **70**, 208 (1974).
- 46) Simic M., Neta P., and Hayon E. : *J. Phys. Chem.*, **77**, 2662 (1973).
- 47) Dixon W. T. and Norman R.O.C. : *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3119.
- 48) Anber M. and Neta P. N. : *Int. Appl. J. Radia. Isotopes*, **18**, 493 (1967).
- 49) Walling C. : "Free Radicals in Solution", John Wil-

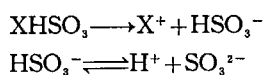
- ley and Sons, New York, (1957).
- 50) Bielski B.H. and Allen A.O. : *Int. J. Phys. Chem.*, **1**, 153 (1969).
- 51) Melander L. : "Isotope Effects on Reaction Rates", Ronald Press, New York, 20 (1960).
- 52) Draganić Z.D., Mičić O.I., and Nenadović M.T. : *J. Phys. Chem.*, **72**, 511 (1968).
- 53) Rule C.K. and LaMer V.R. : *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1974 (1938).
- 54) Nelsen W.E. and Buttler J.A.W. : *J. Chem. Soc.*, **1938**, 958.
- 55) Brescia F. and LaMer V.R. : *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1963 (1938).
- 56) Purlee E.L. : *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 263 (1959).
- 57) See p.615 in ref. (28).
- 58) Glasse P.K. and Long F.A. : *J. Phys. Chem.*, **64**, 188 (1960).
- 59) Yoshimura H., Matsushita H., and Morimoto T. : "pH no Riron to Sokuteihō", Maruzen Co., Tokyo, 431 (1968) [in Japanese].
- 60) Hardwick T.J. : *J. Chem. Phys.*, **31**, 226 (1959).
- 61) Simon A. and Waldmann K. : *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **281**, 113 (1955).
- 62) Pryor W.A. and Kneipp K.G. : *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5584 (1971).
- 63) Bird R.A., Harpell G.A. and Russel K.E. : *Can. J. Chem.*, **40**, 701 (1962).
- 64) Mayo F.R. and Walling C. : *Chem. Rev.*, **27**, 394 (1940).
- 65) Fujimoto K. : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 850 (1959).
- 66) Budesinsky B., Vrazalova D., and Bezdekova A. : *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **52**, 37 (1967).
- 67) Budesinsky B. and Krumlova L. : *Anal. Chem. Acta*, **39**, 375 (1967).
- 68) Haffner F.D., Piccione G.A., and Rosenblum C. : *J. Phys. Chem.*, **46**, 662 (1942).
- 69) Verdin D. : *Int. J. Radia. Phys. Chem.*, **2**, 201 (1970).
- 70) Basson R.A. : *J. Chem. Soc.*, **C 1968**, 1989.
- 71) Taub I.A., Harter D.A., Sauer M.C., and Dorfman L.M. : *J. Chem. Phys.*, **41**, 979 (1964).
- 72) Těplý J., Habersbergerová A., and Vacek K. : *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 793 (1965).
- 73) Laidler K.J. : "Chemical Kinetics", McGraw Hill, New York, 233 (1950).
- 74) Gelsema W.J., De Lingny C.L., Remijnse A.G., and Blijleven H.A. : *Rec. Trav. Chim.*, **85**, 647 (1966).
- 75) Bielsky B.H.J. and Allen A.O. : *Int. J. Radia. Phys. Chem.*, **1**, 153 (1969).
- 76) Swallow A.J. : "Radiation Chemistry of Organic Compounds", Pergamon Press, (1960).
- 77) Tabushi I. : "Bioorganic Chemistry II". (Kagaku Zōkan 62), Kagakudojin, Tokyo, 33 (1974) [in Japanese].
- 78) Tabushi I. : *J. Synthetic Org. Chem. Japan*, **33**, 37 (1975) [in Japanese].
- 79) Bartlett P.D. and Altschul R. : *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 816 (1945).
- 80) Nakagawa T. and Tori K. : *Kolloid Z.*, **194**, 143 (1964).
- 81) Stigter D. and Mysels K.L. : *J. Phys. Chem.*, **59**, 45 (1955).
- 82) Stigter D. : *Colloid Interface Sci.*, **23**, 379 (1967).
- 83) Mukerjee P. and Ray A. : *J. Phys. Chem.*, **70**, 2144 (1966).
- 84) Doddrell D. and Allerhand A. : *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1558 (1971).
- 85) Raison A.W. and Eggenbergen D.N. : *ibid.*, **70**, 983 (1948).
- 86) Flockhart B.D. : *J. Colloid Sci.*, **12**, 557 (1957).
- 87) Anbar M. : "Fundamental Processes in Radiation Chemistry" ed. by Ausloos P., Interscience, New York, 677 (1968).
- 88) Allen A.O. : *Radia. Res., Supplement*, **4**, 54 (1964).
- 89) Elworthy P.H., Florence A.T., and Macfarlane C.B. : "Solubilization by Surface Active Agents and its Application in Chemistry and the Biological Science", Chapman and Hall, London, (1968).
- 90) Soloder J. : *Tetrahedron Letter*, **1971**, 287.
- 91) Joshi G.C. : *ibid.*, **1972**, 1461.
- 92) Makosza M. : *ibid.*, **1972**, 2395.
- 93) Weber W.P. : *ibid.*, **1972**, 4907.
- 94) Starks C.M. : *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 195 (1971).
- 95) Harriott A.W. : *Tetrahedron Letter*, **1972**, 4521.

Appendix : 酸化剤による亜硫酸水素塩の付加反応

亜硫酸水素塩がオレフィンあるいはアセチレン系の不飽和結合に付加する場合、生成物としてアルカン・スルホン酸塩を生成する。たとえば α -オレフィンの場合には 1-アルカン・スルホン酸塩を生成する。



この付加反応におけるスルホン化剤としては亜硫酸水素のナトリウム、カリウムあるいはアンモニウム塩などが一般に用いられる^{*1}。これらの塩は水溶液中で次のように 2 段階に解離し⁴²、常に亜硫酸水素イオン HSO_3^- および亜硫酸イオン SO_3^{2-} を生成している。

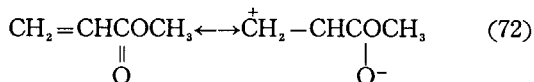


亜硫酸水素塩が付加する反応の反応機構はオレフィンに置換している置換基の電子論的な性質および位置によって大きく異なる。

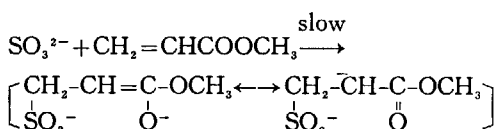
1. イオン機構による付加反応

オレフィン分子中の不飽和結合が、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ などの電子吸引型の官能基と共役している場合、付加反応は求核的なイオン機構によって行われる^{11, 12, *2}。

たとえば、アクリル酸メチルの場合¹²アクリル酸メチルのカルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$) の Aufrichtung によってメチレン基の電子密度は減少する。



したがってこのメチレン基には、亜硫酸水素塩の解離によって生成した化学種の中の SO_3^{2-} が求核的にイオンの付加すると考えられている¹²。



*1 See c) in ref. (16).

*2 Finch H. D. : J. Org. Chem., 27, 649 (1962).

*3 Mayo F. R. and Walling C. : Chem. Rev., 27, 35 (1940).

*4 Bergmann E. D., Ginsburg D., and Pappo R. : "Organic Reactions", John Wiley and Sons, New York, Vol. 10, 178 (1959).

*5 Harman D. : U. S. Patent 2504411 (1950).



亜硫酸水素塩の付加反応がイオン機構による場合、付加の反応速度は、水素イオン濃度、置換基などによって影響を受ける、しかし溶存酸素の影響は受けない^{*3}、また生成物は Michael 型の付加生成物^{*4}である、などその反応の詳細は明らかにされている。

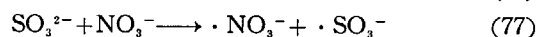
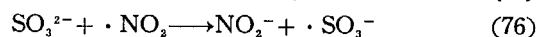
2. ラジカル機構による付加反応

オレフィン分子中の不飽和結合が電子吸引型の官能基と共役していない場合、付加反応はラジカル機構で進行する。

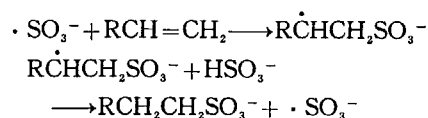
この型の付加反応は反応開始剤が必要である。反応開始剤としては、 O_2 、 $\cdot\text{NO}_2$ 、 NO_3^- ⁴²、あるいは過酸化物質^{*5}などの酸化剤が、又、光化学反応の場合には光増感剤⁶などが用いられる。酸化剤は、 HSO_3^- を直接酸化して $\cdot\text{SO}_3^-$ を生成するか⁴²、



または、 HSO_3^- の解離によって生成した SO_3^{2-} を酸化して $\cdot\text{SO}_3^-$ を生成する。

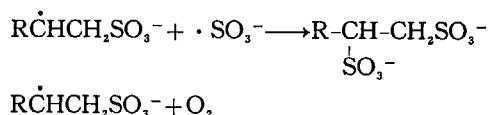


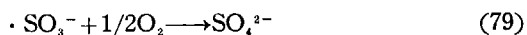
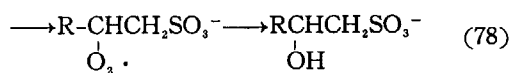
このようにして生成した $\cdot\text{SO}_3^-$ がラジカル機構による付加反応の場合のオレフィンに付加する化学種であると考えられている。付加反応がラジカル機構によって行われる場合、連鎖反応を形成する。



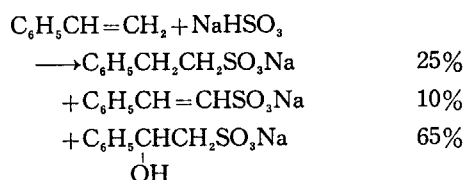
一般にラジカル機構による付加反応の主生成物は、anti-Markownikoff 型のアルカン・スルホン酸である。

しかし、反応開始剤として用いられる酸化剤は反応性に富むので、種々の生成物を副生する^{8, 64}。





付加生成物の種類および生成量の割合は、オレフィンの種類によって大きく異なる。たとえば、スチレンへの付加反応において溶存酸素を反応開始剤として用いる場合、次のようなヒドロキシ化合物が主生成物となる*1。



オレフィンの水溶性は、オレフィンの炭素数が大きくなるにしたがって減少する。この場合、複合溶媒を用いて可溶化すれば、付加反応を行うことが出来る。たとえば、1-オクテンへの亜硫酸水素アンモニウムの付加反応の場合、溶媒としてメチルアルコール水溶液を用いるならば、n-オクチル・スルホン酸アンモニウムが収率96.8%で得られる。

水に難溶性または不溶性のオレフィンのための溶媒と

してはメチルアルコール水溶液以外にエチルアルコール、ピリジンあるいはヘキサノールアミン水溶液などを用いることが出来る*5。またこのような複合溶媒の場合の反応開始剤としては2,2-bis-(t-butyl peroxy)-butane, benzoyl peroxide あるいは t-butyl perbenzoate などの過酸化物を用いることが出来る*5。

付加反応がラジカル機構によって行われる場合の一般的な実験条件は次のようである*7。酸化剤として酸素を用いる場合には一般に反応温度は常温でもよいが、酸素は常に通気しておかなければならない。過酸化物を酸化剤として用いる場合には反応温度は過酸化物の熱分解のしやすさによって異なる。溶液のpH値は大体5~7が最適であるとされている。しかし付加反応が進行するにしたがってpH値は酸性側に移行し、最適領域からはずれるようになる。

以上のように付加反応がラジカル機構による場合、複雑な反応条件、多種類の副生成物のために、反応機構特に連鎖の停止機構を明らかにすることが出来ず、それに伴って反応の速度論的な解析も殆んど行われていなかった。