

## 2.4 ジクロロフェノキシ酢酸の活性酸素種との反応による構造変換

○吉永 哲士、齋藤 潔 (桐蔭横浜大工)

【緒言】ダイオキシン類等の有機塩素化合物は難分解性であるため、環境中に放出されるとその影響が危惧される化学物質である。近年、これら有機塩素化合物を温和な条件で分解して無害化する化学処理法の確立が望まれている。

当研究室ではこれまでにポリアニリン(PAn)が酸素を還元し、スーパーオキシドを発生することを見出し、PAnを電気化学的に還元しながら水系での活性酸素種の連続発生とその有機反応への応用について検討してきた。

そこで本研究ではダイオキシン類縁体として知られている2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(1)を基質とした反応について検討することを目的とした<sup>1,2)</sup>。

【実験】活性酸素の発生はPAn電極を作用極とし、対極にチタン板を用いて生理食塩水中に-0.38V vs SCEの定電位を印加することにより行った。酸化分解反応は、塩化鉄存在下、基質として1を用いて25°Cで行った。反応の追跡はUVスペクトルの測定によっておこない、反応後、溶液を酸性にしエーテル抽出をした後、生成物のIR測定した。

【結果と考察】反応前後におけるUV及びIRスペクトルの変化をFig.1とFig.2に示す。図より明らかなように283nmにおける吸光度は減少しており、芳香環の開裂が進行していることがわかる。IRスペクトルでは2,4-ジクロロフェノキシ酢酸の-C-Cl結合に由来する720cm<sup>-1</sup>の吸収が反応後減少し、新たに-OH基の存在を示す3421cm<sup>-1</sup>の吸収が現れた。このことは、スーパーオキシドの関与によって塩素イオンの引き抜きも進行していることが明らかとなった。

1) S.Otsuka, K.Saito and K.Morita, *Chem.Lett.*, 1996, 615.

2) K.Saito, et al., *Environ. Sci.*, 8, 304 (2001).

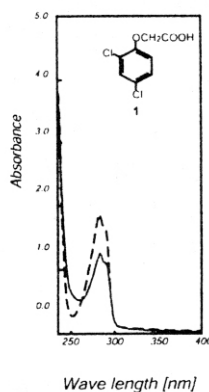


Fig. 1. UV spectra of 1 (---) after oxidation reaction (24h:—)

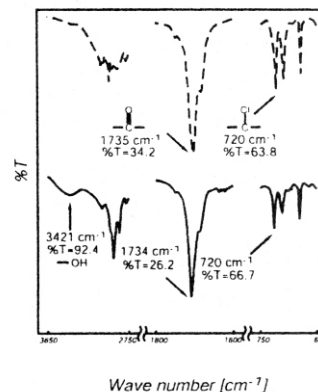


Fig. 2. IR spectra of 1 (---) after oxidation reaction (24h:—)

### Structural Conversion of 2,4-Dichlorophenoxy Acetic Acid Using Polyaniline/O<sub>2</sub> System

Satoshi Yoshinaga, Kiyoshi Saito

Department of Functional Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Toin University of Yokohama, Japan

Organic chloride compounds, such as dioxin are non-degradable in nature. After they are released into the environment, their effects last for substantial period of time. In recent years, there has been an increasing need to establish chemical treatment method that can degrade and detoxify these organic chloride compounds under mild conditions. Previous study in our laboratory, we have examined the continuous generation of active oxygen species by reducing polyaniline (PAn) electrochemically in solution and applying this process to organic reaction. In the present study, 2,4-dichlorophenoxy acetic acid was used as a substrate. From the change of the UV spectra of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid before and after using the PAn/O<sub>2</sub> system, thus suggesting cleavage of aromatic rings. On IR spectra, the absorbance at 720 cm<sup>-1</sup>, originating from the -C-Cl bond of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid, decreased, while a new absorbance peak, indicating an -OH group, appeared at 3421 cm<sup>-1</sup>. These findings clarify that superoxide also removed chlorine group.