

## 原 著

(8) T-for-H 交換反応における脂環式アルコール及び  
カルボン酸の速度論的反応解析

田村 潔, 今泉 洋\*, 狩野直樹\*

新潟大学大学院自然科学研究科

\*新潟大学自然科学系 (工学部)

950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐二の町 8050

2007 年 4 月 25 日 受理

トリチウム ( $^3\text{H}$  又は  $\text{T}$ ) が環境中の種々の物質の官能基に及ぼす影響を定量評価するために、 $\text{T}$  標識ポリ(ビニルアルコール) と各種脂環式アルコール (又はカルボン酸) との間の水素同位体交換反応 ( $\text{T-for-H}$  交換反応) を、 $50 \sim 90^\circ\text{C}$  の温度範囲で固液反応の形で観測した。得られた観測データに  $A''$ -McKay プロット法を適用することで、この反応の速度定数 ( $k$ ) を得た。この  $k$  を用いることで、各試料物質の環中の炭素数とその物質の反応性との関係を定量比較することができた。更に、各試料物質の  $\text{OH}$  基 (又は  $\text{COOH}$  基) の  $\text{H}$  原子に直結する  $\text{O}$  原子上の相対電荷が反応性に及ぼす影響を明らかにするため、MOPAC 法を用いた。以上の結果と以前得られた結果とから、 $\text{T-for-H}$  交換反応における脂環式アルコール (及びカルボン酸) に関して、次のことがわかった。(1) 脂環式アルコール (及びカルボン酸) の反応性は、温度に依存する。(2) その物質中の官能基が直結している母体の炭素数が増加するにつれ、反応性は低下する。(3) 脂環式カルボン酸の反応性は脂環式アルコールよりも低く、脂環式アミンより高い傾向にある。(4) MOPAC 法により求められた  $\text{O}$  原子の相対電荷と  $k$  との間には、アルコールについては相関性があるが、カルボン酸については顕著な関係は認められない。(5) 側鎖を持つ脂環式カルボン酸は、これを持たないものよりも反応性が低い。(6) 脂環式カルボン酸は脂肪族直鎖状カルボン酸よりも反応性が高いと推測される。(7) 目的物質の溶媒として 1,4-ジオキサンを用いると  $p$ -キシレンを用いたときよりも反応性が低くなる傾向がある。(8) MOPAC 法と  $A''$ -McKay プロット法とを用いると、各種脂環式化合物の実態的分析が一層可能となる。(9) 本研究で行った種々の手法は、環境に及ぼす  $\text{T}$  の影響評価を行うための手法として有用である。

Key Words : aliphatic cyclic alcohol, carboxylic acid, T-for-H exchange reaction, functional group,  $A''$ -McKay plot method, liquid-solid reaction

## 1. 緒 言

水素の放射性同位体であるトリチウム ( $^3\text{H}$  又は  $\text{T}$ ) は、半減期 12.33 y で  $\beta^-$  線 (最大エネルギー 18.6 keV) を放出して壊変し、 $^3\text{He}$  となる物質である。また、 $\text{T}$  は宇宙線による核反応などによって作られたものが地球上に約 10 kg 存在し、一般の雨水中での存在比は約  $^1\text{H}:\text{T}=1:10^{-16}$  である<sup>1)</sup>。現在の  $\text{T}$  濃度は、大気中での核実験の中止などによりここ数十年

では最低レベルにある。しかし、近年の石油資源の急激な消費による環境破壊により、新しい無公害型エネルギーへの転換が求められる現状においては、その手段の一つに核融合炉の実用化のための研究開発が挙げられる。この核融合研究で最も可能性の高い反応は  $\text{d-t}$  反応であるとされており、この研究に伴い環境中の  $\text{T}$  濃度の増加が懸念されている。しかし、 $\text{T}$  が出す放射線はごく弱い  $\beta^-$  線であるため、放射線障害防止上あまり関心がもたれていない。一方、

T原子自身やTで標識された化合物中のT原子は、<sup>1</sup>H原子を含む化合物中の<sup>1</sup>H原子との間でのT-for-H型の水素同位体交換反応(T-for-H交換反応)により、その<sup>1</sup>H原子と入れ替わる傾向がある。この反応は、生体形成する化合物中の官能基(-NH<sub>2</sub>, -OH, -COOH, -CHO, -SHなど)のHとの間で容易に起こることが、著者らの今までの研究などでわかっている。<sup>1</sup>H原子がT原子と入れ替わったこのような化合物(HTOを含む蒸気など)が体内に取り込まれた場合、Tの半減期は人間の寿命に対して比較的長いと考えられるので、体内被ばくが問題になる。体内に取り込まれたTははじめ全身に均等に分布した後、体内でT-for-H交換反応を起こしやすい部位に集まる可能性が強いと考えられている<sup>2)</sup>。したがってTの挙動を追究することは重要であり、Tと交換可能なHを持った化合物が起こすT-for-H交換反応を追究することは、T汚染防止に対する基礎データとして大変重要であると思われる。

そこで著者らはこれまでに、不均一系(固気系<sup>3,4)</sup>及び固液系<sup>5,6)</sup>でのT-for-H交換反応を観測し、得られたデータにA<sup>2</sup>-McKayプロット法<sup>3,4)</sup>を適用し、これらの反応における対象物質の速度定数(k)を得ることで、H原子を含む物質の反応性を速度論的に追究してきた。その結果から、Tがそれぞれの物質に与える影響の度合いを定量的に明らかにしてきた。この方法の特徴としては、速度論的・非破壊的・実態分析的にTの影響を追究できる点にある。更に、一分子中に複数の異なる種類の官能基を持つ物質について、各官能基の反応性を実態的に同時に定量比較できることも報告した<sup>7-9)</sup>。

以上の研究の一環として、本研究では種々の脂環式化合物について、(1)反応性に及ぼす環中の炭素数の影響、(2)反応性に及ぼす温度の影響、(3)官能基による反応性の違い、(4)官能基中のH原子に直結したO原子の相対電荷とその物質の反応性との相関性、(5)側鎖を持つ脂環式カルボン酸と持たないものとの反応性の

違い、(6)脂環式カルボン酸と脂肪族直鎖状カルボン酸の反応性の違い、(7)溶媒による反応性の違い、について明らかにすることを目的とした。

その手段として、T-for-H交換反応の手法を使って、(1)真空ライン<sup>10)</sup>を用いて重合度2000のポリ(ビニルアルコール)のOH基をOT基にT標識(PVA<sub>2000</sub>(T))し、(2)PVA<sub>2000</sub>(T)と各種脂環式アルコール(及びカルボン酸)の1,4-ジオキサン(又は*p*-キシレン)溶液との間で起こるT-for-H交換反応を固液系で観測し、(3)その物質の反応性を速度論的に解析することで各試料物質のkを算出し、(4)そのkを相互比較し、更に、(5)MOPAC法を適用してO原子の相対電荷を求めることにした。

## 2. 実 験

### 2.1 PVA<sub>2000</sub>(T)の合成

以前の方法<sup>3)</sup>に基づいて、OH基の一部がOT基に置き換わったPVA<sub>2000</sub>(T)を合成した。実験に用いたHTO水は、日本アイソトープ協会から購入したもの(比放射能 $1.9 \times 10^8 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ )を蒸留水で希釈(同 $6.0 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ )して使用した。希釈したHTO水の比放射能は、液体シンチレーションカウンタ(Aloka社LSC-5100)で正確に測定した。

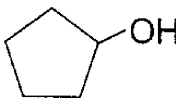
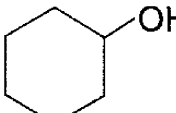
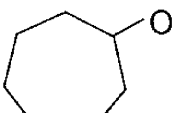
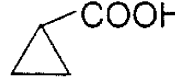
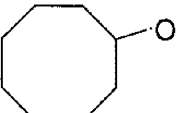
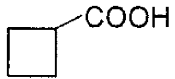
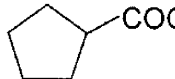
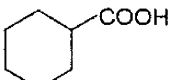
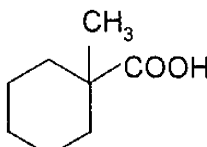
### 2.2 液体試料物質

本研究で用いた試料とその構造をTable 1に示す。以前の報告<sup>11)</sup>に基づいて、各試料を非極性溶媒である1,4-ジオキサンに溶かし、それぞれ0.1, 0.2, 0.5 mol·dm<sup>-3</sup>(シクロオクタノールにおいては、0.1, 0.2, 0.3 mol·dm<sup>-3</sup>)の1,4-ジオキサン溶液を作った。そして、各試料において一次反応近似として取り扱ってよいかどうかの実験(大過剰実験<sup>9,12)</sup>)を行った。

### 2.3 T-for-H交換反応の観測

実験方法には以前の報告<sup>11)</sup>を用いたが、概略は以下に示す通りである。

Table 1 Sample materials used in this work

OH group		COOH group	
Material	Structural formula	Material	Structural formula
Cyclopentanol		Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH
Cyclohexanol		Propionic acid	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH
Cycloheptanol		Cyclopropanecarboxylic acid	
Cyclooctanol		Cyclobutanecarboxylic acid	
		Cyclopentane-carboxylic acid	
		Cyclohexane-carboxylic acid	
		1-Methyl-1-cyclohexane-carboxylic acid	

(1) PVA<sub>2000</sub>(T) 17.6 mg が入ったバイアルに各試料の 1,4-ジオキサン溶液 5.00 cm<sup>3</sup> を入れ密栓し, 反応温度に設定した振とう器付恒温層に入れる。(2) 所定時間経過後, バイアルを取り出しすぐに冷水 (5℃ 以下) に浸けることで T-for-H 交換反応を停止させる。(3) 停止後, 速やかにろ過することによりバイアル内の液体試料と PVA<sub>2000</sub>(T) とを相互分離させる。(4) 分離した液体試料 2.00 cm<sup>3</sup> をバックグラウンド既知の液体シンチレータ 10 cm<sup>3</sup> に入れ, その放射能を液体シンチレーションカウンタで測定する。(5) この一連の実験を反応時間を変えて行う。(6) 更に, 反応温度を変えて同様に繰り返す。なお, 本実験における反応温度は 50, 70, 90℃ である。

次に, 得られたデータに A<sup>n</sup>-McKay プロット法を適用して, 各試料物質の *k* を算出した。

2.4 A<sup>n</sup>-McKay プロット法の適用条件の確認  
得られたデータに A<sup>n</sup>-McKay プロット法を適用するためには, 固液反応の場合「表面付近に存在する PVA<sub>2000</sub>(T) の OH 基の <sup>1</sup>H 原子の数と OT 基の T 原子の数との総和」よりも, 「この周りに存在する液体試料中の <sup>1</sup>H 原子の数」の方が, 圧倒的に多いという大過剰の条件を満たしていることを確認しなければならない。そこで, 大過剰の条件を満足していることを, 液体試料の濃度を変えて確認した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 T-for-H 交換反応に関与する試料物質中の水素原子

各試料物質にはその環中の炭素に直結した H と官能基中の H とがあるが, 以前の報告<sup>3), 13)</sup> から, アルキル基や炭素直鎖に直結した H の反

応性は無視してよいほど小さいことが確かめられている。したがって、本実験の反応に関与できるHは、PVA<sub>2000</sub>(T)中及び脂環式アルコール中のOH基のH(又は、カルボン酸中のCOOH基のH)のみであるということが出来る。

### 3.2 A"-McKay プロット法の適用

2.4に示された大過剰の条件を満足していることを確かめるための実験を行った。その実験とは、各試料について2.2に示す濃度のものを用いて、2.3に示した実験を50℃で行ったものである。その結果、各試料とも各濃度で得られたkがほぼ同じであったため、0.1 mol·dm<sup>-3</sup>以上の濃度ではA"-McKayプロット法の適用条件を満たしていることが確認できた。したがって、作業性などを考慮して本研究で用いるのは各試料物質の0.2 mol·dm<sup>-3</sup>の1,4-ジオキサン溶液とした。

### 3.3 シクロヘキサンカルボン酸の反応性

2.3の方法に基づき、0.2 mol·dm<sup>-3</sup>シクロヘキサンカルボン酸1,4-ジオキサン溶液とPVA<sub>2000</sub>(T)との間のT-for-H交換反応を、各温度で観測した(Fig.1)。この図から、(1)時間の経過とともに液体試料の放射能が大きくなる、(2)温度が高いと放射能(反応量)が増加する、(3)各曲線に変曲点が見られる、ことがわかる。以前の報告<sup>3)-5)</sup>から、この変曲点は試料表面付近でのT-for-H交換反応が平衡に達したことを示すものと判断できる。そこで、この観測値にA"-McKayプロット法を適用することで、この反応のA"-McKayプロットを作った(Fig.2)。この図の直線の傾きが、この反応におけるシクロヘキサンカルボン酸のkとなる。この図から、50℃ではk=1.5 h<sup>-1</sup>を得た。

### 3.4 温度の影響による反応性の比較

3.3と同様の方法で得られたその他の試料物

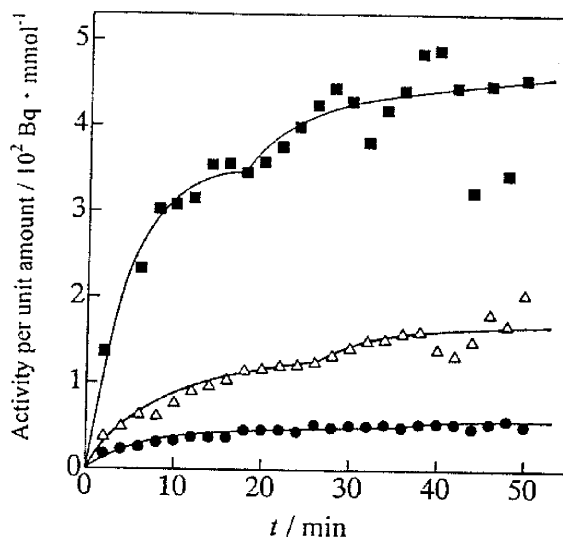


Fig. 1 Activity per unit amount of cyclohexanecarboxylic acid vs. time for the reaction between cyclohexanecarboxylic acid and PVA<sub>2000</sub>(T).  
■ : 90 °C, △ : 70 °C, ● : 50 °C

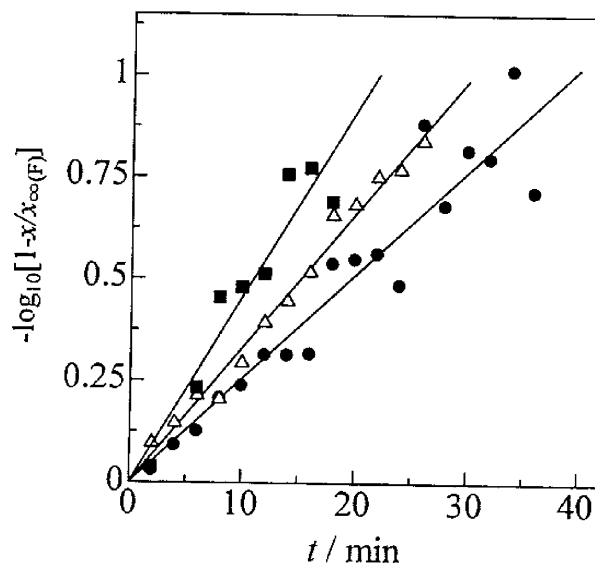


Fig. 2 A"-McKay plots for cyclohexanecarboxylic acid in the reaction.  
■ : 90 °C, △ : 70 °C, ● : 50 °C

質のkとArrheniusプロット(図の簡略化のため4つの物質のみFig.3に示す)より求められた活性化エネルギー( $E_a$ )とをまとめてTable 2に示す。

この表から、各試料物質のkには温度依存性が見られ、温度の上昇とともに反応性も上昇していることがわかる。更に、各官能基において温度によるkの増加の程度はほぼ同じで、

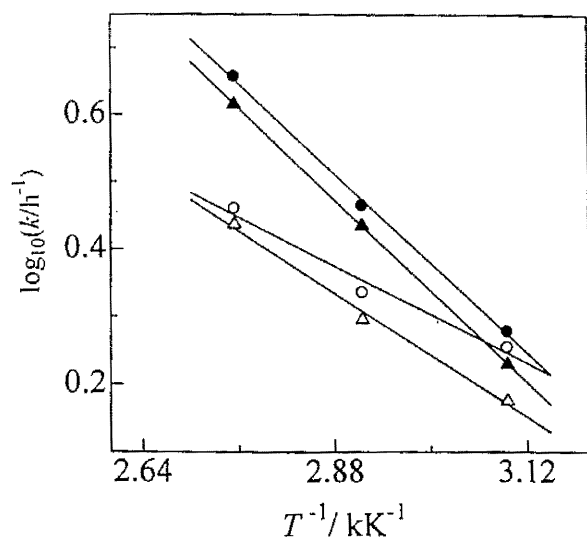


Fig. 3 Arrhenius plots for several materials used in this work.

● : Cyclopentanol. ▲ : Cyclohexanol,  
○ : Cyclopentanecarboxylic acid,  
△ : Cyclohexanecarboxylic acid

50 °C における  $k$  を 1.0 として官能基別に比をとると, それぞれ(1), (2)式のようになる。

脂環式アルコールにおいて

$$k(90\text{ °C}) : k(70\text{ °C}) : k(50\text{ °C}) \\ \approx 2.4 : 1.6 : 1.0 \quad (1)$$

脂環式カルボン酸において

$$k(90\text{ °C}) : k(70\text{ °C}) : k(50\text{ °C}) \\ \approx 1.7 : 1.3 : 1.0 \quad (2)$$

(1), (2)式から, OH 基の方が COOH 基より温度依存性が高いことがわかる。更に, 各試料物質の Arrhenius プロットが良い直線性を示したことから, 本実験の温度範囲において反応形態には変化がなく, 主として T-for-H 交換反応が起こっているものと考えることができる。

### 3.5 環中の炭素数による反応性の比較

Table 2 から, 環中の炭素数が増加するにつれて  $k$  が減少する傾向があることがわかる。

Table 2 Rate constants ( $k$ ) and activation energies ( $E_a$ ) for the materials in the reaction

Material	$k/h^{-1}$			$E_a$ kJ · mol <sup>-1</sup>
	50 °C	70 °C	90 °C	
Cyclopentanol	1.9	2.9	4.5	21
Cyclohexanol	1.7	2.7	4.1	22
Cycloheptanol	1.6	2.5	3.9	22
Cyclooctanol	1.7	2.5	3.8	20
-----				
Cyclopropanecarboxylic acid	2.1	2.6	3.4	12
Cyclobutanecarboxylic acid	1.9	2.4	3.1	12
Cyclopentanecarboxylic acid	1.8	2.2	2.9	12
Cyclohexanecarboxylic acid	1.5	2.0	2.7	15
-----				
I-Methyl-1-cyclohexane- carboxylic acid	1.3	1.8	2.5	16
-----				
Acetic acid	1.5	2.2	3.2	19
Propionic acid	1.2	1.6	2.2	14

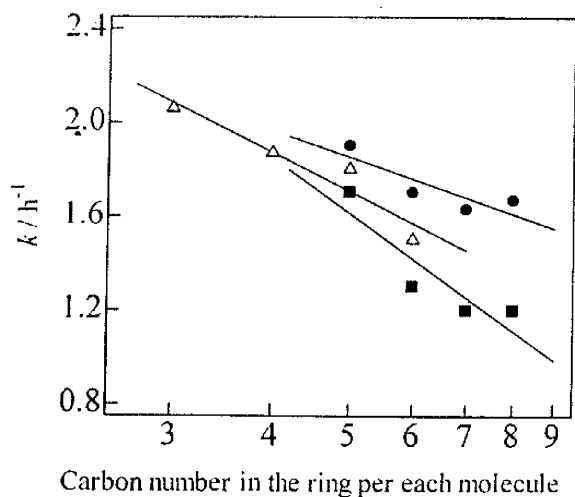


Fig. 4 The relation between  $k$  for each material and the number of carbon atoms in the ring at 50 °C.

- :  $k$  for each alcohol.
- △ :  $k$  for each carboxylic acid.
- :  $k$  for each amine (see Ref.14)

また、その度合いは各官能基で反応温度に関係なくほぼ一定で、最も炭素数の多い試料物質の  $k$  を 1.0 として比をとると、(3)、(4)式のようなになる（環中の炭素数を以下のように略記する：炭素数 5=C5、など）。

脂環式アルコールにおいて

$$k(\text{C5}) : k(\text{C6}) : k(\text{C7}) : k(\text{C8}) \approx 1.2 : 1.1 : 1.0 : 1.0 \quad (3)$$

脂環式カルボン酸において

$$k(\text{C5}) : k(\text{C6}) : k(\text{C7}) : k(\text{C8}) \approx 1.3 : 1.2 : 1.1 : 1.0 \quad (4)$$

この関係は、誘起効果によって次の通り説明される：脂環式アルキル基は電子供与性基であり、炭素数が多いと供与性も大きくなる；それによって官能基の塩基性が増大し H が放出され難くなるので、炭素数の大きい物質は反応性が小さくなる。本実験で得られた結果は、この定性的説明を定量化できたと考えられる。

### 3.6 官能基による反応性の比較

脂環式アルコール、脂環式カルボン酸及び脂

環式アミン<sup>14)</sup>の 50 °C における  $k$  を環中の炭素数に対してプロットしたものを Fig. 4 に示す。この図から、この炭素数の範囲において  $k$  は (アルコール) > (カルボン酸) > (アミン) となっていることがわかる。これは、脂肪族化合物の場合、OH 基、COOH 基が電子供与性基であるのに対し、NH<sub>2</sub> 基が電子求引性基<sup>15)</sup>であるため、アミンの NH<sub>2</sub> 基の H は他の二つの置換基の H に比べて離れ難くなっているためと思われる。また、OH 基と COOH 基については、前者は比較的単純な構造をしているが、後者は C=O の二重結合と非共有電子対を持つ O 原子とにより電子の非局在化が起こり易く、そのためアルコールの方が反応性が高くなると考えられる。更に、Fig. 4 は 3.6 で述べた「炭素数による誘起効果の度合い」を定量化しているともみることができる。

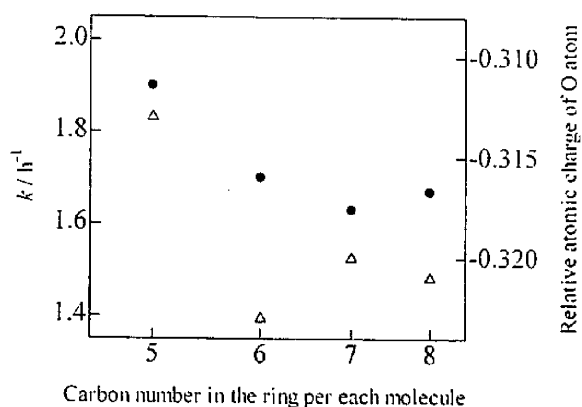
### 3.7 MOPAC 法による実態的な解析

3.5 で述べた誘起効果による相対電荷の変化を定量的に追究するため、MOPAC 法<sup>16)</sup>を用いた分子軌道計算ソフトを使って O 原子の相対電荷を計算した。各物質の O 原子と以前に得られた脂環式アミンの N 原子の相対電荷<sup>14)</sup>とを Table 3 に、それを図にしたものを Fig. 5 ~ 9 に示す。

また、脂環式アルコールにおいては、 $k$  と相対電荷との間で似た傾向を示すが、炭素数 6 で差が大きいことがわかる (Fig. 5)。そこで、シクロヘキサノールの OH 基をエクソトリアル位からアキシアル位に置き換えて計算すると、相対電荷は -0.318 となり、各物質でよい相関性を得た (Fig. 6)。よって、ここでは環反転が起きている可能性が強い。更に、炭素数 8 についても両者の間で多少挙動が異なるので、同様に立体構造を変えて計算しなおすと、相対電荷は -0.320 となった。よって、シクロオクタノールについても溶媒などの影響を受けて、通常では不安定となる構造になっている可能性が考えられる。

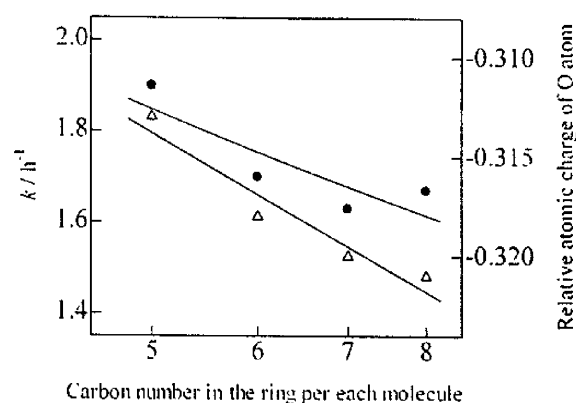
Table 3 The rate constants ( $k$ ) and the relative atomic charge on the O (or N) atom in the several materials obtained by applying the MOPAC method

Carbon number in the ring	OH group		COOH group		NH <sub>2</sub> group <sup>14)</sup>	
	$k/h^{-1}$	Relative atomic charge of O atom	$k/h^{-1}$	Relative atomic charge of O atom	$k/h^{-1}$	Relative atomic charge of N atom
3	—	—	2.1	-0.302	—	—
4	—	—	1.9	-0.305	—	—
5	1.9	-0.313	1.8	-0.304	1.7	-0.262
6	1.7	-0.323	1.5	-0.305	1.3	-0.264
7	1.6	-0.320	—	—	1.2	-0.267
8	1.7	-0.321	—	—	1.2	-0.266

Fig. 5 The relation between  $k$  for each alcohol having an aliphatic ring at 50 °C and relative atomic charge of O atom in the hydroxy group (in the case of each OH group bonded in equatorial position).

● :  $k$  for each alcohol,  
 △ : relative atomic charge of O atom

一方、脂環式カルボン酸は両者の間で多少異なる挙動を示している (Fig. 7)。ここで、脂環式アルコールと同様に、各試料物質において通常では不安定となる構造を想定して、その相対電荷を計算し直した (Fig. 8)。その結果、両者の相関性はあまり良くないことがわかる。これは、脂環式カルボン酸の反応性が COOH 基上の O 原子の電荷に大きく起因するものではなく、その他の要因 (例えば、立体的な障害や溶媒との相互作用など) に大きく影響される

Fig. 6 The relation between  $k$  for each alcohol having an aliphatic ring at 50 °C and relative atomic charge of O atom in the hydroxy group (in the case of cyclohexanol having unstable structure).

● :  $k$  for each alcohol,  
 △ : relative atomic charge of O atom

ためであると考えられる。NH<sub>2</sub> 基や OH 基の N 原子や O 原子には、脂環式アルキル基からの誘起効果が直接的に伝わるが、COOH 基は比較的複雑な構造をしていることと MOPAC 法が簡単な化合物に対する半経験的手法であることを考え合わせると、この計算では現れない電荷の偏りの存在が影響していることも考えられる。

最後に、脂環式アミンについては  $k$  と相対電荷との間により相関性が見られる (Fig. 9)。

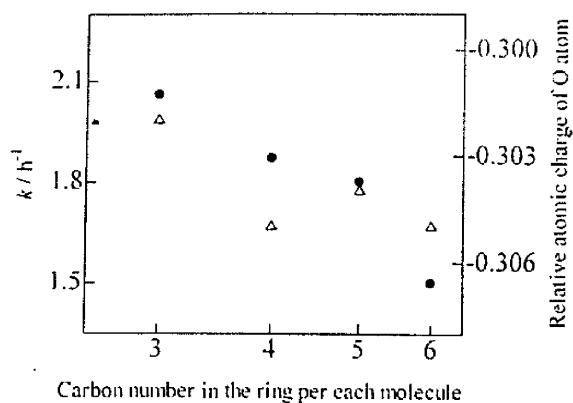


Fig. 7 The relation between  $k$  for each carboxylic acid having an aliphatic ring at 50 °C and relative atomic charge of O atom in the carboxyl group.

● :  $k$  for each carboxylic acid,  
 △ : relative atomic charge of O atom

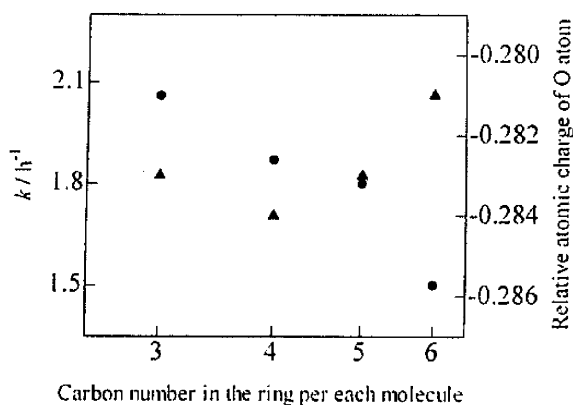


Fig. 8 The relation between  $k$  for each carboxylic acid having an aliphatic ring at 50 °C and relative atomic charge of O atom in the carboxyl group (in the case of each material having unstable structure).

● :  $k$  for each carboxylic acid,  
 ▲ : relative atomic charge of O atom

よって、「炭素数の増加による  $k$  の減少の原因は誘起効果による」という説を、定量的に示しているといえることができる。

以上から、本研究での反応解析に MOPAC 法を併用することで、非破壊的な実態分析が可能であり、その結果、物質の立体構造をある程度推測することができると思われる。更に、誘起効果の定量比較の可能性もあることもわかった。

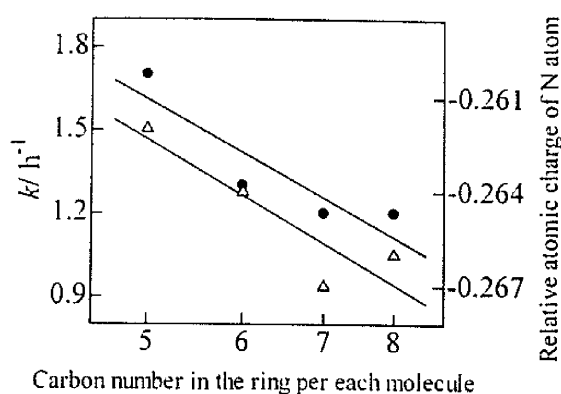


Fig. 9 The relation between  $k$  for each material having an aliphatic ring at 50 °C and relative atomic charge of N atom in the amino group.

● :  $k$  for each amine,  
 △ : relative atomic charge of N atom

### 3.8 側鎖を持つ試料物質との反応性の比較

シクロヘキサンカルボン酸とそれにメチル基の付いた 1-メチル-1-シクロヘキサンカルボン酸の  $k$  とを比較すると、前者の方が大きいことがわかる (Table 2)。これは、メチル基が電子供与性なので COOH 基の相対電荷が大きくなるためと考えられる。

3.7 における「物質の反応性と MOPAC 法を用いた相対電荷との比較」では、COOH 基における両者の相関性はあまり良くないことがわかった。一方、電子供与性基を側鎖に持つ試料物質を用いた実験で、この側鎖があると物質の反応性が低下することを証明できた。このように、本実験で得られた値は、計算が困難で複雑な構造の物質の電荷の偏りの半定量的評価にも応用できる可能性を示していると思われる。

### 3.9 脂肪族直鎖状カルボン酸と脂環式カルボン酸との反応性の比較

脂肪族直鎖状カルボン酸と脂環式カルボン酸との反応性を比較するため、COOH 基が直接結合するアルキル基の炭素数に対して各  $k$  をプロットした (Fig. 10)。この図から、炭素数が増加すると  $k$  は減少傾向にあり、また、脂環式化合物の方が脂肪族直鎖状化合物より反応性が大きいと予想できる。これは以前の報告<sup>17)</sup>と



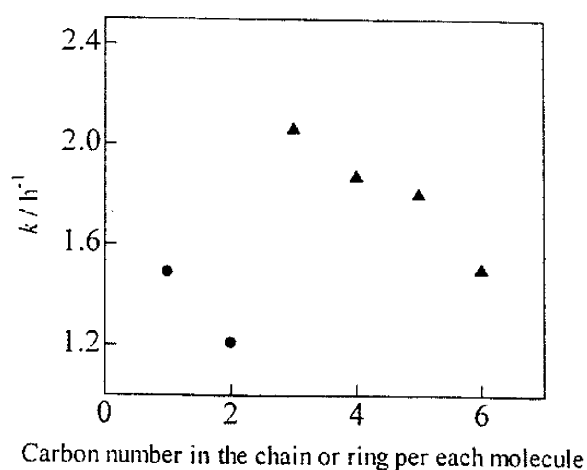


Fig. 10 The relation between  $k$  for each material and the number of carbon atoms in the ring (or chain) at 50 °C.

- ▲ :  $k$  for each carboxylic acid (ring structure),  
 ● :  $k$  for each carboxylic acid (chain structure)

も一致しており、脂肪族直鎖における誘起効果の方が脂環式のものよりも大きく働くと考えられる。

### 3・10 溶媒による反応性の比較

本実験では溶媒に1,4-ジオキサンを用いたが、*p*-キシレン溶媒を用いた以前の実験で得られた $k$ の方が大きいことがわかる (Table 4)。*p*-キシレンはT-for-H交換反応に関与するH原子を持たないのに対し、1,4-ジオキサンはエーテル結合の両端の炭素を持っており、この炭素に直結したHが若干の活性を示す<sup>18)</sup>ため、この交換反応を低く抑えた可能性が指摘される。

言い換えると、1,4-ジオキサンはエーテルの一種であり、一分子中に二つのO原子を持っているため、これが水素結合を形成しやすいと考えられ、試料分子中のHを安定化<sup>11)</sup>させた可能性がある。

また、1,4-ジオキサンとPVA<sub>2000</sub>(T)の間で行った以前の実験<sup>7)</sup>から、交換反応の反応量の大部分は溶質の反応量が占めていることがわかっている。更に、全ての試料を同一の溶媒下で反応させたために、相互比較は可能と思われる。

## 4. 結 論

脂環式アルコール及びカルボン酸について、T-for-H交換反応におけるこれら物質の反応性を速度論的に解析した結果、以下のことが明らかとなった。(1)各試料物質の反応性は温度に依存する。(2)各官能基において、その物質の分子中の炭素数が増加するにつれ、反応性は低下する。(3)脂環式カルボン酸は脂環式アルコールよりも反応性が低く、脂環式アミンよりも高い。(4)MOPAC法により求められたO原子の相対電荷とその物質の $k$ の間には、アルコールでは良い相関性が得られたが、カルボン酸では明確な相関性は認められない。(5)電子供与性の側鎖を持つ脂環式カルボン酸は、持たないものよりも反応性が低い。(6)脂環式カルボン酸は直鎖状カルボン酸より反応性が高い。(7)溶媒として1,4-ジオキサンを用いると*p*-キシレンの時よりもその反応性が低くなる傾向が

Table 4 Rate constants ( $k$ ) for the materials in the reaction in different solvents

Material	$k / h^{-1}$				$E_a$ kJ · mol <sup>-1</sup>
	30 °C	50 °C	70 °C	90 °C	
Acetic acid (in dioxane)	—	1.5	2.2	3.2	19
Propionic acid (in dioxane)	—	1.2	1.6	2.2	14
Acetic acid (in <i>p</i> -xylene)	2.9	5.4	11	—	25
Propionic acid (in <i>p</i> -xylene)	2.0	3.5	7.9	—	30

ある。(8)本実験に MOPAC 法を適用することで、より実態的な分析が可能となる。(9)本研究で行った種々の手法は、環境に及ぼす T の影響評価を行うための手法として有用である。

本研究の一部は、「第 43 回アイソトープ・放射線研究発表会」において発表された。

本研究を行うにあたり、株式会社フジクラ及び東北放射線科学センターから工学研究のための助成を受けた。

## 文 献

- 1) 久保亮五ら, 理化学辞典 第4版, p.905, 岩波書店, 東京(1987)
- 2) 石川友清, 放射線概論, p.267, 通商産業研究社, 東京(1996)
- 3) Okada, M., Imaizumi, H., Satoh, H. and Kobayashi, K., *Radiochim. Acta*, **38**, 49-52(1985)
- 4) 岡田 實, 今泉 洋, 小林一治, 佐藤浩之, *RADIOISOTOPES*, **35**, 9-14(1986)
- 5) 今泉 洋, 内田和仁, 岡田 實, 日化, **1988**, 853-857(1988)
- 6) Imaizumi, H., Sasaki, T. and Okada, M., *Radiochim. Acta*, **49**, 53-55(1988)
- 7) Imaizumi, H., Sakai, H. and Kano, N., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **241**, 451-455(1999)
- 8) Imaizumi, H., Koyanagi, T. and Zhao, D., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **252**, 467-472(2002)
- 9) 今泉 洋, 長澤智史, 狩野直樹, *RADIOISOTOPES*, **55**, 709-718(2006)
- 10) Okada, M. and Imaizumi, H., *Radiochim. Acta*, **37**, 161-164(1984)
- 11) 今泉 洋, 狩野直樹, 平松 城, *RADIOISOTOPES*, **47**, 897-903(1998)
- 12) 今泉 洋, 村松 暁, 岡田 實, 日化, **1988**, 1753-1755(1988)
- 13) Imaizumi, H., Kobayashi, K. and Okada, M., *Radiochim. Acta*, **42**, 151-154(1987)
- 14) 今泉 洋, 長澤智史, 篠原雪彦, 狩野直樹, *RADIOISOTOPES*, **54**, 139-143(2005)
- 15) H. ハート, 基礎有機化学, p.304, 培風館, 東京(1996)
- 16) Stewart, J. J. P., *Int. J. Quantum Chem.*, **58**, 133-146(1996)
- 17) 今泉 洋, 松田秀和, 日化, **1993**, 1024-1028(1993)
- 18) 今泉 洋, 石川 聡, 斎藤正明, *RADIOISOTOPES*, **50**, 73-79(2001)

**Abstract****Kinetic Analysis of the Reactivity of Aliphatic Cyclic Alcohols and Carboxylic Acids in the T-for-H Exchange Reaction**

Kiyoshi TAMURA, Hiroshi IMAIZUMI\* and Naoki KANO\*

Graduate School of Science and Technology, Niigata University

\*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University  
8050 Ikarashi 2-Nocho, Niigata-shi, Niigata Pref. 950-2181, Japan

*In order to quantitatively evaluate the influence of tritium ( $^3\text{H}$  or T) on various functional groups in environment, the hydrogen isotope exchange reaction (T-for-H exchange reaction) between tritium-labeled poly(vinyl alcohol) and each aliphatic cyclic alcohol (or carboxylic acid) has been dynamically observed in the range of 50 to 90°C. Consequently, the activities of the aliphatic cyclic alcohol and carboxylic acid increased with increasing reaction time. Applying the A"-McKay plot method to the observed data, the rate constants ( $k$ ) for these materials were obtained. Using the  $k$ , the relation between the number of carbon atoms in the ring in each alcohol and the reactivity of the alcohol was quantitatively compared. Then, to clarify the effect of relative atomic charge of O atom (connected with the H atom in the hydroxy (or carboxy) group in the material) on the reactivity of the material, the MOPAC method was used.*

*From both the above-mentioned and the obtained previously, the following nine items were found as to aliphatic cyclic alcohols (and carboxylic acids) in the T-for-H exchange reaction. (1) The reactivity of aliphatic cyclic alcohols (and carboxylic acids) depends on the temperature. (2) The reactivity of the cyclic materials decreases with increasing number of carbon atoms in the ring. (3) The reactivity of the aliphatic cyclic carboxylic acid seems to be smaller than that of aliphatic cyclic alcohol, and be larger than that of aliphatic cyclic amine. (4) For aliphatic cyclic alcohols, correlation exists between  $k$  and relative atomic charges of O atom obtained by the MOPAC method, but the tendency for aliphatic cyclic carboxylic acid is not clear. (5) As to having the same number of carbon atoms in each ring, the reactivity of the aliphatic cyclic carboxylic acid including the side chain is smaller than of the aliphatic cyclic carboxylic acid including no side chain. (6) The reactivity of aliphatic cyclic carboxylic acid is larger than that of aliphatic normal carboxylic acid. (7) The reactivity of these materials dissolved in 1,4-dioxane is smaller than that in *p*-xylene. (8) Using both the MOPAC and the A"-McKay plot methods, the actual analysis of aliphatic cyclic alcohols can be more possible. (9) The method used in this work is useful for evaluating influence of T on environment.*

(Received April 25, 2007)