

## (6) T-for-H 交換反応における種々の直鎖状ジアミンの反応性

今泉 洋, 斎藤博美\*, 狩野直樹

新潟大学工学部化学システム工学科

\*新潟大学大学院自然科学研究科

950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050

2005年11月10日 受理

トリチウム標識ポリ(ビニルアルコール)と各種脂肪族ジアミンとの間で、水素同位体交換反応(T-for-H 交換反応)が、50～90℃の温度範囲で観測された。その結果、反応時間の増加とともに、ジアミンの放射能の増加が認められた。このようにして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。このようにして得た $k$ を用いて、ジアミン中のメチレンの数とその反応性との関係を定量比較できた。更に、ジアミンのアミノ基のN原子上の相対電荷がそのジアミンの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、T-for-H 交換反応における脂肪族ジアミンに関して、次の五つの事柄がわかった。(1) 各ジアミンの反応性は、そのジアミン中のメチレンの数が増加するにつれ、減少する。(2) ジアミン中のメチレンの数が1, 3, 5と増えた場合の反応性の低下率は、2, 4, 6と増えた場合の低下率よりも大きい。(3) 幾つかの化合物の反応性に及ぼす温度の影響は、(ジカルボン酸)<(ジアミン)<(ジオール)<(芳香族化合物)の順である。(4) ジアミン中のメチレンの数が奇数の場合、ジアミンのN原子の相対電荷は、メチレンの数の増加とともに減少する。偶数の場合は、ジアミンのN原子の相対電荷は、メチレンの数の増加とともに増加する。(5) 本研究の手法とMOPAC法とを用いることで、ある溶媒中のジアミンの立体配置を見積もれる可能性が高い。

Key Words : reactivity of normal chain diamine, MOPAC method, T-for-H exchange reaction, liquid-solid reaction,  $A''$ -McKay plot, rate constant

## 1. 緒 言

近年の大気中トリチウム( $^3\text{H}$ 又はT)濃度は、環境水中では、1～0.5 Bq/dm<sup>3</sup>程度まで減少してきている。しかしながら、自然界にわずかに存在するTは、同位体交換反応などにより生態系に取り込まれ、生体内に広く分布し、交換反応を起こしやすい官能基などに取り込まれる<sup>1)</sup>危険が依然として残っている。また、核融合研究で最も可能性の高い反応は、d-t反応であるとされており、この研究が進むと、Tの消費が著しく多くなることが予想され、その結果、環境中のT濃度が、核融合炉1基あたりで数十倍になるとの試算もある<sup>2)</sup>。大気中のT

は、容易に水蒸気(H<sub>2</sub>O)中のHと交換して、HTOを形成し、水蒸気と一緒に大気中を移動することになる。

このように形成されたHTOが生態中に取り込まれた場合、Tは主として、自由水型T(FWT)や組織結合同型T(OBT)として存在する<sup>3)</sup>。特に前者は、生態を形成する化合物中の官能基(-NH<sub>2</sub>, -OH, -COOH, -CHO, -SHなど)の<sup>1</sup>Hと容易に交換する性質があることが示されている<sup>4)</sup>。

一方、Tが放出する $\beta^-$ 線の最大エネルギーは18.6 keVと小さいが、一度、化合物中の分子構造に組み込まれると、内部被曝の原因になるなどの危険がある。したがって、Tの挙動を

Table 1 Sample materials used in this work and in previous works

Material	n
$H_2N-(CH_2)_n-NH_2$	n
Ethylenediamine	2
1,3-Diaminopropane	3
1,4-Diaminobutane	4
1,5-Diaminopentane	5
1,6-Diaminohexane	6
1,7-Diaminoheptane	7
Ethylene glycol	$HO-(CH_2)_2-OH$
Butanedioic acid	$HOOC-(CH_2)_2-COOH$
Aniline	$C_6H_5-NH_2$

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交換反応(T-for-H交換反応)を追究することは、Tが生態に与える影響を定量評価する上で重要と思われる。

そこでこれまでに、不均一系(固気系<sup>5,6)</sup>及び固液系<sup>7,8)</sup>でのT-for-H交換反応を実験的に、真空ライン<sup>9)</sup>を使って観測し、得られたデータにA"-McKayプロット法<sup>5,6)</sup>を適用し、これらの反応の速度定数(k)を得てきた。それらの速度論的解析法に基づいて算出したkを相互比較することで、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も、その官能基ごとの反応性を、実態的に定量比較する手法についても報告した<sup>10,11)</sup>。

以上の報告の一環として、本研究では種々の物質について、(1)この反応性に及ぼすジアミンが持つメチレンの数の影響、(2)この反応性に及ぼす温度の影響、(3)ジアミン、ジカルボン酸、ジオール、一置換芳香族化合物などの互いに種類の異なる化合物の反応性の違い、(4)ジアミンのN原子の相対電荷に及ぼすメチレンの影響、を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)「各種ジアミン(及びエチレングリコール)」と「重合度2000のポリ(ビニルアルコール)のOH基をOT基にT標識したもの(以下、PVA<sub>2000</sub>(T)と略記)」との間で起こるT-for-H交換反応を固液系で観測し、(2)その反応を速度論的に解析することで、用いたジアミンのkを算出し、(3)そのkを相互比較し、更に、(4)MOPAC法を適用してN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>5)</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(185 MBq/cm<sup>3</sup>)を希釈し、0.74 MBq/cm<sup>3</sup>にして使用した。なお、希釈後のT濃度は、液体シンチレーション計数器で正確に求めた。

### 2.2 液体試料物質

液体試料として用いたジアミンはメチレンの数が2~7の6種類とエチレングリコールである(Table 1)。なお、この表には、比較のために以前実験に用いたコハク酸<sup>12)</sup>、アニリン<sup>8)</sup>の構造についても示してある。

以前の報告<sup>10)</sup>に基づいて、各ジアミン(及びエチレングリコール)を、非極性溶媒である1,4-ジオキサンに溶かし、それぞれ0.01 M, 0.05 M, 0.1 Mの1,4-ジオキサン溶液を作り、それぞれにおいて、一次反応近似として取り扱って良いかどうかの実験(大過剰実験<sup>11)</sup>)を行った。ここで、「M = mol·dm<sup>-3</sup>」である。

### 2.3 T-for-H交換反応の観測

実験方法には以前の報告<sup>10)</sup>を用いたが、その概略は以下の通りである。

(1) PVA<sub>2000</sub>(T) 17.6 mgの入ったバイアルに各ジアミン(又は、エチレングリコール)の

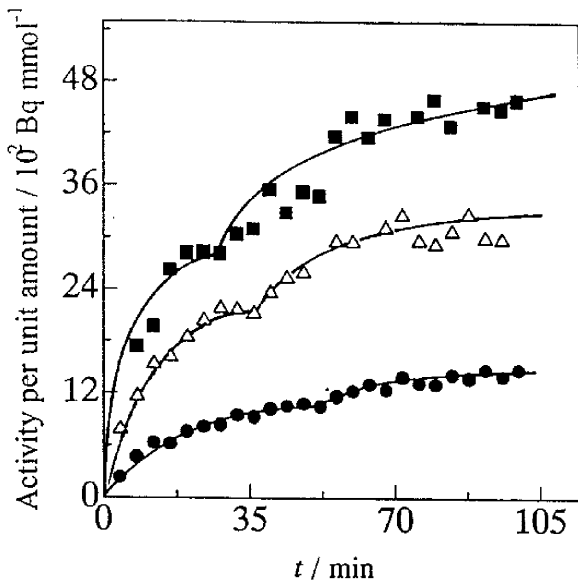


Fig. 1 Activity per unit amount of ethylenediamine in 1,4-dioxane vs. time for the reaction between ethylenediamine and PVA<sub>2000</sub>(T).  
 ■ : 90 °C, △ : 70 °C, ● : 50 °C

1,4-ジオキサン溶液 5.00 cm<sup>3</sup> を入れ密封後, 反応温度に設定した振とう器付恒温槽に入れる。ここで, T-for-H 交換反応が開始される。(2) 所定時間経過後, バイアルを取り出し, すぐに冷水に浸けることで, T-for-H 交換反応を停止させる。(3) 停止後, 速やかにバイアル内の物質 (未反応の PVA<sub>2000</sub>(T) を含む) をろ過し, 固液分離させる。(4) 分離させた液体の 2.00 cm<sup>3</sup> の放射能を, 液体シンチレータと一緒に測定する。(5) この一連の実験を, 反応時間を変えて繰り返す。(6) つぎに, 反応温度を変え, 同様に繰り返す。なお, 実験に用いた反応温度は, ジアミンでは 50, 70, 90 °C であり, エチレングリコールでは 30, 50, 70 °C である。

#### 2・4 A"-McKay プロット法の適用条件の確認

A"-McKay プロット法を適用するためには, この場合, 「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<sup>7,11)</sup>を満たしていることを実験 (又は計算) で確認しなければならない。そこで, この反応が一次反応近似として解析できるための条件 (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かめることにした。

### 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

各種ジアミンには, メチレンの炭素に直結した H とアミノ基中の H とがあるが, 以前の報告<sup>5), 13)</sup>から, アルキル基や炭素直鎖に直結した H はこの反応に関与しないことがわかっている。したがって, 本実験の反応に関与できる H は, PVA<sub>2000</sub>(T) 中の OH 基の H と OT 基の T 及びジアミン中のアミノ基の H とエチレングリコール中の OH 基の H だけであるといえることができる。

#### 3・2 A"-McKay プロット法の適用

2・4 に記載された大過剰の条件を満足しているかどうかを確かめるため, 2・4 に示す実験を, 六つのジアミンとエチレングリコールそれぞれについて, 2・2 に示す濃度のものを用いて, 2・3 に示した実験を 50 °C で行った。その結果, 各物質ともに, 0.01 M と 0.05 M 及び 0.1 M のもので得られた *k* が同じであったため, 0.01 M 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, 観測に用いる各ジアミンは, 0.01 M 1,4-ジオキサン溶液のものを実験に用いることにした。

#### 3・3 エチレンジアミンの反応性

2・3 の方法に基づき, 0.01 M エチレンジアミンの 1,4-ジオキサン溶液と PVA<sub>2000</sub>(T) との 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多くなる, (2) 温度が高

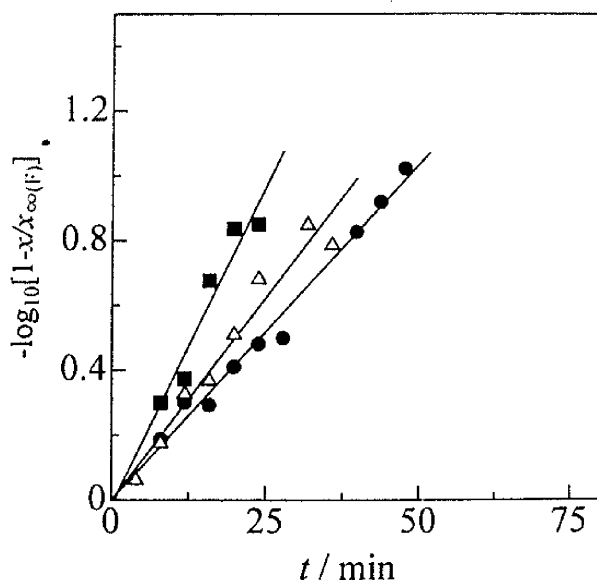


Fig. 2  $A^-$ -McKay plots for ethylenediamine in the reaction.

■ : 90°C, △ : 70°C, ● : 50°C

いと放射能（反応量）が増す，(3) 各曲線の中程に屈曲点が見られる，ことがわかる。以前の報告<sup>4)~7)</sup>から，この屈曲点は，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エチレンジアミンの  $k$  となる。この図から 50°C では，エチレンジアミンの  $k=1.2 \text{ h}^{-1}$  を得た。

### 3.4 メチレンの数によるジアミンの反応性

3.3 と同様にして，残りの五つのジアミンとエチレングリコールの  $k$  も求め，一括して Table 2 に示す。この表には，Table 1 に示した他の二つの物質の  $k$  も比較のため，示されている。この表から，ジアミン中のメチレンの数が多いとその反応性は小さいことがわかる。

つぎに，Table 2 に基づいて，メチレンの数が偶数 ( $n=2, 4, 6$ ) のジアミンの Arrhenius プロットを黒塗りの記号で，奇数 ( $n=1, 3, 5$ ) のものを白抜き記号で，それぞれ示す (Fig. 3)。またこの図には，エチレングリコール (▽) とアニリン (▼) のものも載せてある。この図から，各物質の反応における温度依存性が認められ，特に，ジアミンの場合，その物質中のメチレンの数が奇数と偶数のそれぞれの場合のグループ間では，反応性と反応に対する温度依存性の両方とも，奇数のグループの方が高いことがわかる。

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

Materials	$k/\text{h}^{-1}$				$E_a$
	30°C	50°C	70°C	90°C	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ethylenediamine	—	1.2	1.6	2.0	13
1,3-Diaminopropane	—	1.4	2.2	2.6	15
1,4-Diaminobutane	—	1.1	1.5	1.8	12
1,5-Diaminopentane	—	1.3	2.0	2.5	16
1,6-Diaminohexane	—	1.0	1.4	1.8	14
1,7-Diaminoheptane	—	1.0	1.5	2.0	17
Ethylene glycol	1.9	2.9	3.9	—	16
Butanedioic acid <sup>12)</sup>	—	1.7	2.0	2.4	7.4
Aniline <sup>8)</sup>	—	0.44	1.5	4.9	59

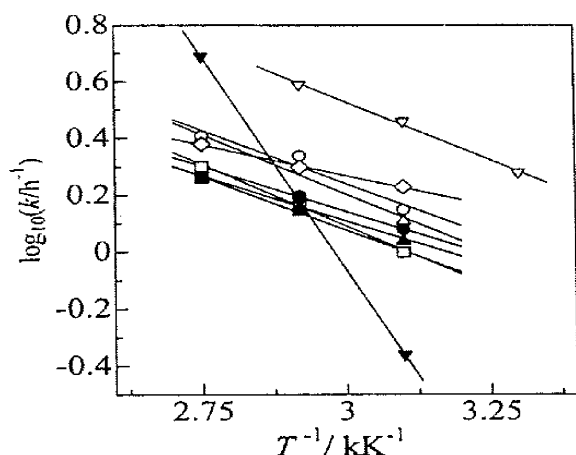


Fig. 3 Arrhenius plots for several materials.

- : Ethylenediamine. ▲ : Diaminobutane.
- : Diaminohexane. ○ : Diaminopropane.
- △ : Diaminopentane. □ : Diaminoheptane.
- ▽ : Ethylene glycol. ▼ : Aniline.
- ◇ : Butanedioic acid

ここで, Table 2 を用いて, 各グループ (メチレンの数が偶数と奇数とのグループ) で比較を行うと, メチレンの数が中位の 1,4-ジアミノブタンと 1,5-ジアミノペンタンとの温度依存性は, それぞれ (1), (2) 式で示すことができる。

1,4-ジアミノブタンについて

$$k(90^\circ\text{C}) : k(70^\circ\text{C}) : k(50^\circ\text{C}) = 1.6 : 1.4 : 1.0 \quad (1)$$

1,5-ジアミノペンタンについて

$$k(90^\circ\text{C}) : k(70^\circ\text{C}) : k(50^\circ\text{C}) = 1.9 : 1.5 : 1.0 \quad (2)$$

(1), (2) 式から, 50 ~ 90 °C の範囲における温度依存性は, 奇数のものの方が偶数のものの約 1.2 倍であることがわかる。

更に, メチレンの数の偶数と奇数とを比較すると, 70 °C において次の通りである。

$$(\text{CH}_2 \text{ の数 } 2) : (\text{CH}_2 \text{ の数 } 4) : (\text{CH}_2 \text{ の数 } 6) = 1.1 : 1.1 : 1.0 \quad (3)$$

$$(\text{CH}_2 \text{ の数 } 3) : (\text{CH}_2 \text{ の数 } 5) : (\text{CH}_2 \text{ の数 } 7) = 1.5 : 1.3 : 1.0 \quad (4)$$

(3), (4) 式から, 偶数と奇数とでは, 反応性に対するメチレンの数への依存度に差があり,

前者の方が影響が少ないことがわかる。

また, エチレングリコール, 以前得られたアニリン, コハク酸のものも加えて, それぞれの物質の反応性に及ぼす温度の影響を官能基で比較すると大別して, (カルボキシ基) < (アミノ基) < (ヒドロキシ基) の順になることがわかる。このことについては: (1) カルボキシ基は電子求引性でありこの基の C 原子の電子密度は大きく, 更に, C=O の二重結合と不對電子を持つ O があるため, 電子の非局在化も起こりやすく, そのため最も温度変化が少なく; (2) アミノ基は電子供与性であるため, この基の H 側に電子が引き寄せられており, その結果, H は相対的に離れにくく, N 原子と直結している H は温度にあまり関係なく比較的不活発である; (3) ヒドロキシ基は電子求引性であるため, この基の O 原子に直結している H は, 上とは逆に動きやすい; などが考えられる<sup>10,15</sup>。なお, 本実験で得られた結果は, 定性的に示された上記の説明を, ある程度定量化していると考えられる。

また, 芳香族のもの温度依存性は, 脂肪族のものよりもかなり大きいことがわかり, いままでの報告<sup>16,17</sup>と一致している。

### 3.5 ジアミンの N 原子の相対電荷とジアミンの反応性との関係

ジアミンの反応性は, その官能基であるアミノ基の反応性に大きく依存していると考えられる。このアミノ基の反応性に及ぼす電子的影響は, メチレンから受けると考えられる。即ち, メチレンの数に起因した I 効果<sup>18</sup>に基づき, その影響が違ってくることになる。言い換えると, アミノ基の N 原子の電子密度の違いが, アミノ基に直結している H 原子の離れやすさや離れにくさに大きな影響を及ぼすと考えられる。

以前, この影響を定量的に検証するため, MOPAC 法<sup>19</sup>を適用してシクロアミン中のアミノ基の N 原子の相対電荷を算出し, シクロア

ミンの反応性を定量化した結果を報告した<sup>19)</sup>。

そこで、本研究で扱った各ジアミンの反応性に与えるメチレンの数の影響を定量的に検証するため、MOPAC法を使って、ジアミンのN原子上の相対電荷を算出した(Table 3)。Fig. 4に、ジアミンの「メチレンの数と $k$ 」(●, ○)及び「メチレンの数とMOPAC法で算出したN原子の相対電荷」(▲, △)との関係を示す。この図において、黒塗りの記号は偶数を、白抜き記号は奇数を、それぞれ示す。また、この図の横軸は対数目盛であり、この目盛りの取り方は、メチレンからのI効果の影響を加味したものである。

Fig. 4から、(1)メチレンの数が奇数のものについては、ジアミンの $k$ とMOPAC法で算出したNの相対電荷との間に、正の相関が認められる(即ち、両者ともメチレンの数が増えると値は小さくなる)が、(2)偶数のものについては逆の相関(即ち、 $k$ はメチレンの数が増えると小さくなるが、相対電荷はその逆)が見られる、ことがわかる。

シクロアミンの環の大きさとその反応性についての以前の報告<sup>19)</sup>では、シクロアミンは環を

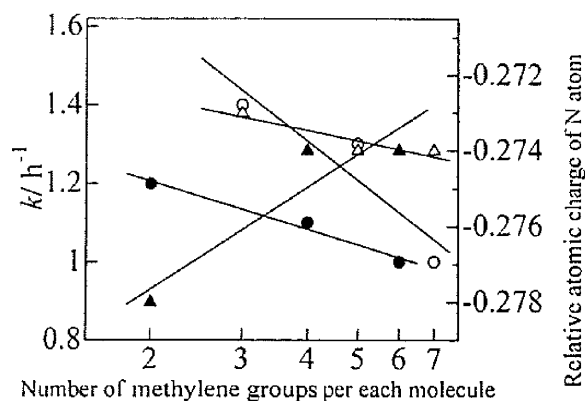


Fig. 4 The relation between  $k$  for each number of methylene groups at 50 °C and relative atomic charge of N in  $-NH_2$  of the amine.  
● :  $k$  (even number), ○ :  $k$  (odd number),  
▲ : electric charge (even number),  
△ : electric charge (odd number)

形成する影響を受けるため、分子の立体配置がある程度制約を受けることが予想できたことから、MOPAC法を用いたNの相対電荷と反応性との間に正の相関が見られたものと考えられる。しかし、脂肪族直鎖のジアミンでは、直鎖のメチレンの数により、偶数ではシス配置を、奇数ではトランス配置を、それぞれとるため、特に偶数の場合は、分子内結合の影響(シス構

Table 3 The relation between the rate constants ( $k$ ) and the relative atomic charges of the N atoms in the diamines estimated by applying MOPAC method<sup>18)</sup>

Materials	( $k / h^{-1}$ ) at 50 °C	Value of charge on N atom
Ethylenediamine	1.2	-0.278
1,3-Diaminopropane	1.4	-0.273
1,4-Diaminobutane	1.1	-0.274
1,5-Diaminopentane	1.3	-0.274
1,6-Diaminohexane	1.0	-0.274
1,7-Diaminoheptane	1.0	-0.274

造のため、互いのアミノ基が相互作用を起こしやす(こと)があげられる。

したがって、Fig. 4 の偶数の場合、MOPAC 法で算出されたような計算上でのエネルギー的に最小の状態をとるような構造ではなく、偶数の場合に見られるシス構造などの影響を受けている可能性を示唆している。そこで、MOPAC 法において、このような構造の変化を予測した他の条件を見積もった解析を行うことで、ジアミンなどの立体配置を考えることができそうである。例えば、MOPAC 法を使って、Fig. 4 の●の直線に近似できるような分子の立体構造を推測した値を算出し、その結果とそのジアミンの  $k$  とに良い相関が見られれば、この場合の立体配置と見なすことができると思われる。以上から、本研究の手法を用いることで、溶媒中での各脂肪族ジアミンなどの立体構造を実験的に予測できる可能性が高いと思われる。

#### 4. 結 論

各種脂肪族ジアミンを用いて、アミノ基中の H 原子の反応性を、水素同位体交換反応を適用することで求めた。その結果、以下のことがわかった。1. ジアミン中のメチレンの数が増すと、その反応性は減少し、その割合は、メチレンの数が奇数のものの減少の方が、偶数のものよりも大きい。2. ジアミンの反応性に及ぼす温度の影響は、奇数のメチレン数のものの方が、偶数のものよりも大きい。3. 反応性に及ぼす温度の影響は、(ジカルボン酸) < (ジアミン) < (ジオール) の順であり、芳香族のものよりも影響はかなり小さい。4. ジアミンの N 原子の相対電荷について、メチレンの数が奇数の場合は、反応性の減少と相対電荷の減少との間に正の相関があるが、偶数の場合はその逆で、反応性が減少しても相対電荷は増大する傾向にある。5. 本手法と MOPAC 法とを用いることで、ある種の溶媒中の脂肪族化合物などの立体配置を実験的に予測できる可能性が高い。

本報告の一部は、「第 41 回理工学における同位元素・放射線研究発表会」において、発表された。

#### 文 献

- 1) Imaizumi, H., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.*, 177, 229-241 (1994)
- 2) 高島良正, 第 28 回理工学における同位元素研究発表会要旨集, pp.159-160 (1991)
- 3) Hisamatsu, S. and Takizawa, Y., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.*, 197, 271-280 (1995)
- 4) Okada, M., Imaizumi, H. and Sugawara, J., *Anal. Sci.*, 7, Suppl., 677-678 (1991)
- 5) Okada, M., Imaizumi, H., Satoh, H. and Kobayashi, K., *Radiochim. Acta*, 38, 49-52 (1985)
- 6) 岡田 實, 今泉 洋, 小林一治, 佐藤浩之, *RADIOISOTOPES*, 35, 9-14 (1986)
- 7) 今泉 洋, 内田和仁, 岡田 實, *日化*, 1988, 853-857 (1988)
- 8) Imaizumi, H., Sasaki, T. and Okada, M., *Radiochim. Acta*, 49, 53-55 (1990)
- 9) Okada, M. and Imaizumi, H., *Radiochim. Acta*, 37, 161-164 (1984)
- 10) Sakai, H., Imaizumi, H., Murata, T. and Kano, N., *RADIOISOTOPES*, 53, 73-75 (2004)
- 11) 今泉 洋, 村松 暁, 岡田 實, *日化*, 1988, 1753-1755 (1988)
- 12) Zhao, D., Imaizumi, H., Kato, T., Sakai, H. and Kano, N., *RADIOISOTOPES*, 52, 215-223 (2003)
- 13) Imaizumi, H., Kobayashi, K. and Okada, M., *Radiochim. Acta*, 42, 151-154 (1987)
- 14) 稲本直樹, ハメット則, pp.3-7, 丸善, 東京 (1983)
- 15) 吉田善一, 北条 卓, オルト効果, pp.9-13, 培風館, 東京 (1968)
- 16) Imaizumi, H. and Watanabe, E., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, 188, 33-41 (1994)
- 17) Okada, M., Imaizumi, H., Shiraishi, N. and Ohtake, T., *Radiochim. Acta*, 57, 137-140 (1992)
- 18) Stewart, J. J. P., *Int. J. Quantum Chem.*, 58, 133-146 (1996)
- 19) 今泉 洋, 長澤智史, 篠原雪彦, 狩野直樹, *RADIOISOTOPES*, 54, 139-143 (2005)

**Abstract****Reactivity of Normal Chain Diamines in the T-for-H Exchange Reaction**

Hiroshi IMAIZUMI, Hiroyoshi SAITO\* and Naoki KANO

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University

\*Graduate School of Science and Technology, Niigata University

8050 Ikarashi 2-Nocho, Niigata-shi, Niigata Pref. 950-2181, Japan

*The hydrogen-isotope exchange reaction (T-for-H exchange reaction) between tritium-labeled poly(vinyl alcohol) and each normal chain diamine has been observed in the range of 50 to 90 °C. Consequently, the activity of the diamine increased with increasing reaction time. Applying the A"-McKay plot method to the observed data thus obtained, the rate constants (k) for the diamines were also obtained. Using each k thus obtained, the relation between the number of methylene groups in the diamine and the reactivity of the diamine was quantitatively compared.*

*Then, in order to clarify the effect of relative atomic charge of N atom in the amino group on the reactivity of the diamine, the MOPAC method was used. From both the above-mentioned and the obtained previously, the following five items were found as to normal chain amines in the T-for-H exchange reaction. (1) Increasing the number of methylene groups in each diamine leads to decreasing k for the diamine. (2) The decreasing ratio of the reactivity of the diamine, where the number of methylene groups in each diamine increases from one to three (and to five), is larger than the decreasing ratio of the reactivity of the diamine, where the number of the methylene groups in the diamine increases from two to four (and to six). (3) The effect of temperature on the reactivity of several compounds is in the following order: (dicarboxylic acids) < (diamines) < (diols) < (aromatic compounds). (4) When the number of methylene groups is odd, the relative atomic charge of the N atom in the amino group decreases with increasing number of methylene groups in the diamine. When the number of methylene groups is even, the relative atomic charge of the N atom has a tendency to increase with increasing number. (5) We have a high possibility that the structure of normal chain diamine in a certain solvent may be stereo-chemically estimated by applying both the MOPAC method and the method used in this work.*

(Received November 10, 2005)