

原 著

(7)

異なる3種の官能基を持つ
L-システイン酸とL-システインの反応性の同時解析

今泉 洋, 長澤智史*, 狩野直樹

新潟大学自然科学系 (工学部)

*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

2006年7月18日 受理

生態系に及ぼすトリチウム (^3H 又は T) の影響と H を含む物質の反応性を明らかにするため、同一分子内に異なる3種の官能基を持つL-システイン酸とL-システインの反応性を追究した。これらの物質とHTO蒸気との間の水素同位体交換反応 (T-for-H 交換反応) を $50 \sim 70^\circ\text{C}$ の温度範囲で観測し、得られたデータと A'' -McKay プロット法とを用いて各々の反応を解析した結果、次のことが明らかになった。(1)異なる3種の官能基を持つこれらの化合物中の各官能基の反応性は温度の上昇に伴い増加する。(2)L-システイン酸中の SO_3H 基の反応性は、 COOH 基の反応性のおよそ2.6倍であり、 NH_2 基の反応性のおよそ5.8倍である。(3)L-システイン中の SH 基の反応性は、 COOH 基の反応性のおよそ1.4倍であり、 NH_2 基の反応性のおよそ3.5倍である。(4) NH_2 基は電子求引性の大きい置換基が置換すると反応が促進されるが、 COOH 基ではあまり影響がない。(5)異なる3種の官能基を持つ脂肪族化合物について、 A'' -McKay プロット法を使うと、その物質の反応性を、マスク剤等を使わないで非破壊的・同時分析的に明らかにできる。(6)ある種の物質への T 取込みの程度を、非破壊的・定量的に明らかにできる。(7)本研究で得られた結果は、環境中の T 汚染防止のために役立つ、また今後、複数の官能基を持つある種の物質の反応性を追究するための解析手法として役立つ。

Key Words : simultaneous analysis of reactivity, gas-solid reaction, L-cysteic acid, L-cysteine, functional group, A'' -McKay plot

1. 緒 言

一般に、トリチウム (^3H 又は T) は自然界にわずかに存在する ($^1\text{H} : \text{T} = 1 : 10^{-18}$) 程度で、その崩壊によって放出される β^- 線の最大エネルギーは 18.6 keV と非常に低いため、 T の外部被曝による危険性は極めて低い。しかし、一度生態系に取り込まれると、生態中の物質との間で T-for-H 型の水素同位体交換反応を起こし、生体中に取り込まれる¹⁾ため、内部被曝の危険が指摘されている。また、将来予測されている核融合反応 (d-t 反応) にも T が使われると予想できる。したがって、 T の挙動を追究す

ることは重要である。

T 標識化合物中の T は、他の化合物中の ^1H と容易に交換する (T-for-H 交換反応²⁾) ことが知られており、主に、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{SH}$ などの官能基中の H と交換する場合が多い。このような 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 の挙動を追究する上で、また、 H 原子を持つ物質の反応性を追究する上で、重要と思われる。

そこで、 T の挙動や H 原子を含む物質の反応性を明らかにする目的で、これまでに、不均一系 (固気系^{3),4)} 及び固液系^{5),6)} での T-for-H 交換反応を数多く観測し、得られたデータに

Table 1 Solid materials used in this work

Solid material (Abbreviation)	Purity	Supplier
L-Cysteic Acid $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ (Cya)	>98%	Tokyo Kasei Kogyo Co., LTD.
L-Cysteine $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$ (Cys)	>98%	Tokyo Kasei Kogyo Co., LTD.

A'' -McKay プロット法^{3),4)}を適用し、これらの反応の速度定数 (k) を得ることで、上記の目的を速度論的解析法を用いて追究してきた。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表すことができた。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、非破壊的にその官能基の反応性を互いに定量比較できることも報告した⁷⁾⁻⁹⁾。

以上の研究の一環として、本研究では、同一分子内に3種の異なる官能基 (COOH 基, NH₂ 基, SO₃H 基 (又は SH 基)) を持つ脂肪族化合物 (L-システイン酸 (又は L-システイン)) と HTO 蒸気との間の T-for-H 交換反応を固気系で観測し、得られたデータと A'' -McKay プロット法を用いてこれらの反応を解析し、その物質が持つ官能基の反応性をそれぞれの官能基ごとに非破壊的に k として定量化することで、T がその物質に与える影響を実態に則した形で定量的に明らかにすることにした。

2. 実験

2.1 気体試料物質とその調製

気体試料物質には、日本アイソトープ協会から購入したトリチウム水 (HTO 水, 比放射能 = $1.9 \times 10^8 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$) を蒸留水で希釈 (比放射能 $6.0 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$) したものをを用い、この HTO 水を真空ラインで水蒸気とし、気体試料として用いた。HTO 水の比放射能は、液体シンチレーションカウンタ (液シン) (Aloka LSC-5100) で正確に測定した。T の半減期は 12.3 y であるため、この比放射能の補正を計算によって約 3 か月ごとに行った。

2.2 固体試料物質とその調製

実験で使用した固体試料物質とその購入先を Table 1 に示す。これらは、3種の異なる官能基を持つ脂肪族化合物 (L-システイン酸と L-システイン, 以下, Cya と Cys と略記) である。

これらの固体試料をめのう乳鉢を使って粉碎し、分析ふるいを用いて粒径を 53 ~ 75 μm に揃え、恒量になるまで 80 °C で真空乾燥した後、

褐色の保管用バイアルに入れ, シリカゲルデシケーター中で保存した。

2.3 T-for-H 交換反応の観測

実験方法や使用した真空ラインについては, 以前の報告^{4), 10)}の通りであり, HTO 蒸気と Cya (又は Cys) との間で起こる T-for-H 交換反応を固気反応の形で観測した。反応後, それぞれの固体試料の溶液 (Cya については, 2.00 cm³ のイオン交換水に, Cys は 3.00 cm³ の 0.5 mol·dm⁻³ HCl 水溶液に, それぞれ溶解したもの) の 1.00 cm³ をバックグラウンド既知の液シンに入れ, この放射能を液シンで測定した。なお, 観測温度は 50, 60, 70 °C の三つである。

次に, 得られた観測データに A"-McKay プロット法を適用して, その試料物質の速度定数 (*k*) を算出した。

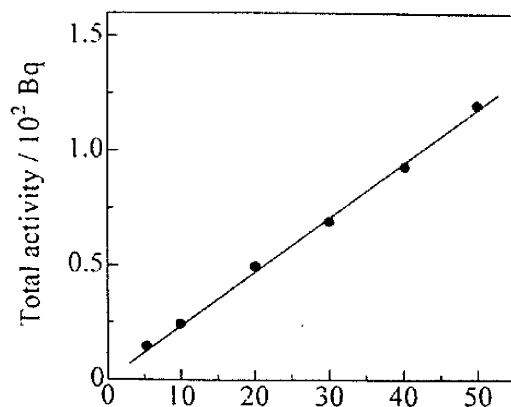
2.4 A"-McKay プロット法の適用条件の確認

観測により得られたデータに A"-McKay プロット法を適用するためには, 例えば固気反応においては, 「固体試料表面付近に存在する反応に関与する¹H 原子と T 原子との総和」よりも, 「この周りに存在する HTO 蒸気の¹H 原子と T 原子の総和」の方が, 圧倒的に多いという大過剰の条件^{5), 11)}を満たしていることの確認実験を行った (言い換えると, 一次反応近似として反応を解析できるための条件を満足していることを, 1 回の観測に使用する固体試料の質量を変えて実験した)。

3. 結果と考察

3.1 T-for-H 交換反応に関与する水素原子

Cya と Cys には, 炭素原子に直接結合している H 原子と 3 種の異なる官能基中にある H 原子とがあるが, 以前の報告^{5), 12)}から, アルキル基や炭素直鎖に直結した H は今回の場合, 反応に関与しないと考えてよいことがわかっている。したがって, ここで反応に関与できる H



Mass of L-Cysteine used per run/mg

Fig. 1 Total activity of solid sample material vs. mass of the material for the reaction.

Gas sample material: HTO vapor

Reaction temp.: 70 °C

Reaction time: 1.0 h

は, -COOH, -NH₂, -SO₃H, -OH 中の H 及び HTO 中の H と T だけ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 に基づき, 大過剰であることを確かめる実験を行った。概略は以下の通りである。この大過剰の条件が満たされているとき, ある反応時間での固体試料の全放射能は, その質量に対し比例すると考えることができる (言い換えると, 固体試料物質の比放射能は一定となる)。なお, 1 回の観測に用いる HTO 蒸気量は全ての観測において 7.22 mg である。そこで, 反応量が半分程度となる反応時間を実験で見積もった結果, Cya=0.8 h, Cys=1 h であった。次に, 1 回の観測に用いる固体試料の質量を変えて, この反応時間内に試料が持つようになる放射能 (言い換えると, この時間までに反応した量) を測定する。70 °C で行った Cys の結果について Fig. 1 に示す。Cya についても同様の結果が得られた。この図から, 観測範囲において固体試料量と反応量との間により直線性があることがわかる。また, 「1 回の観測に用いる固体試料の質量と反応でこの試料が得た放射

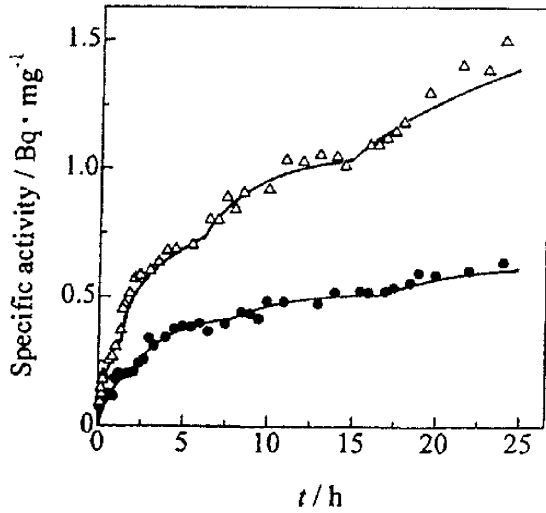


Fig. 2 T specific activity vs. time for the reaction between L-Cysteic Acid and HTO vapor.
 Δ : 70 °C, \bullet : 50 °C

能とが比例する部分」を「条件を満たす範囲」とすることができる。即ち、この図で示される直線の範囲内であれば、1回に使う試料の量に関係なく、単位量あたりの反応量は一定であるということであり、HTO蒸気量が固体試料量に比べて大過剰であることがわかる。したがって、有効数字や実験の容易さなどを考慮に入れ、1回の反応に使う固体試料量はCyaとCysの両方とも15.0 mgとした。

3.3 L-システイン酸の反応性

2.2の方法で調製したCyaを使って、2.3で示す観測を行った。その観測結果について、50と70 °CのものをFig. 2に示す。この図から、次のことがわかる：(1) 時間と共に反応量が増大していることから、T-for-H交換反応が起こった、(2) 温度が高いと反応量は大きい、(3) 両方の温度のプロットとも、屈曲点が三つ存在する、(4) 温度が高いと、各屈曲点までの時間が短い。次に、60 °Cのものをを用いて、それぞれの屈曲点に、時間の小さいものから(A)、(B)、(C)と記号をつける(Fig. 3)。ここで、Table 1に示す通り、Cyaには三つの官能基(SO₃H基、COOH基、NH₂基)が存在する。

したがって、これらの官能基とHTO蒸気と

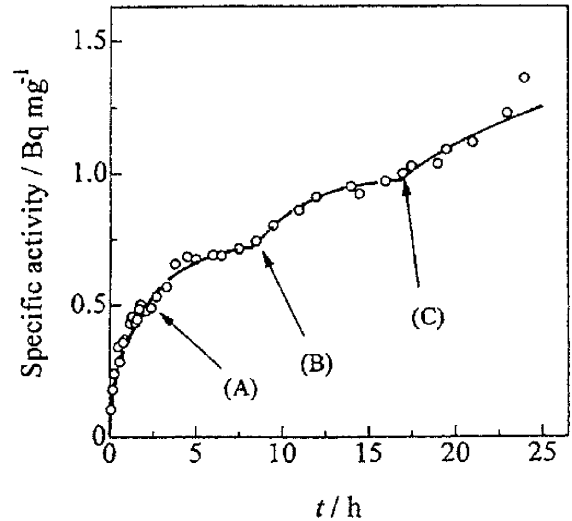
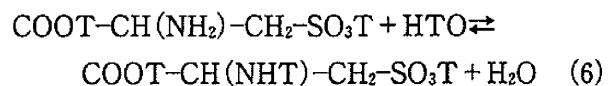
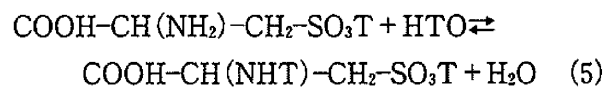
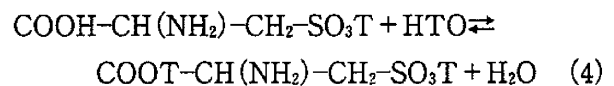
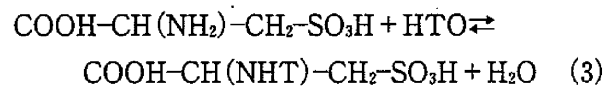
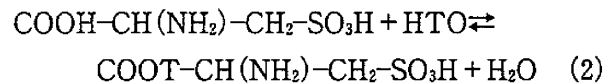
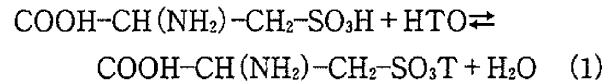


Fig. 3 T specific activity vs. time for the reaction between L-Cysteic Acid and HTO vapor.
 Reaction temp. : 60 °C

で起こる T-for-H 交換反応は以下のようなになる。



以前の報告¹³⁾⁻¹⁶⁾から、COOH基及びNH₂基の反応性については、COOH基の方が2~3倍程度NH₂基よりも大きいこと、また、SO₃H基の反応性はCOOH基よりも大きいことがわかっている。したがってFigs. 2, 3では次のように反応が進行したと考えることができる。

(1) 反応開始から(A)までの部分

反応開始直後、物質表面におけるSO₃H基とCOOH基とNH₂基が共に反応し((1)-(3)式が同時に進行)、(A)でSO₃H基の表面での

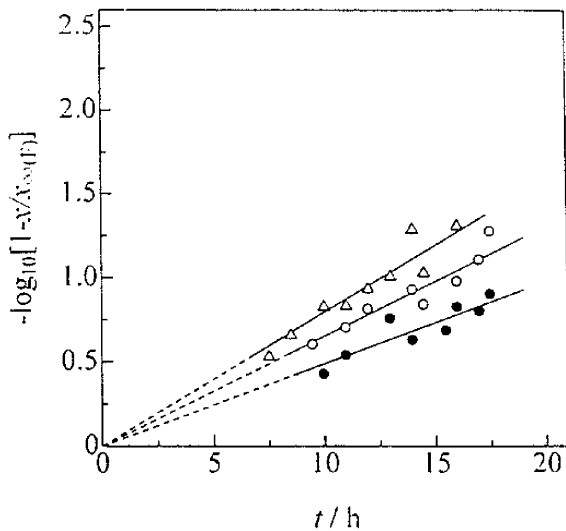


Fig. 4 A''-McKay plots for the NH_2 group in L-Cysteic Acid in the reaction.
 \triangle : 70 °C, \circ : 60 °C, \bullet : 50 °C

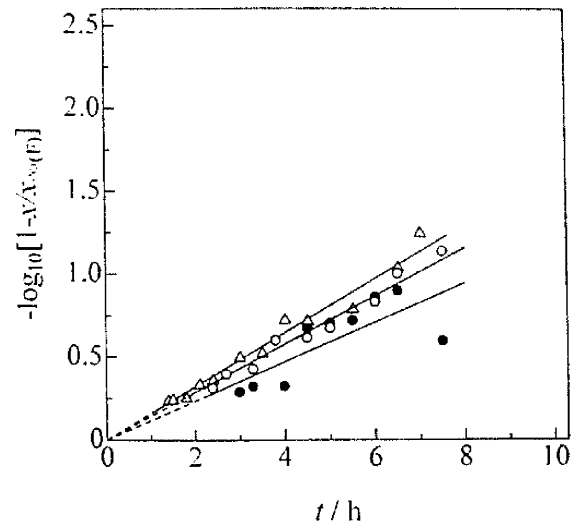


Fig. 5 A''-McKay plots for the COOH group in L-Cysteic Acid in the reaction.
 \triangle : 70 °C, \circ : 60 °C, \bullet : 50 °C

反応((1)式)が平衡に達する。

(2) (A)から(B)までの部分

COOH 基と NH_2 基が共に反応し((4),(5)式), (B)で COOH 基の表面での反応((4)式)が平衡に達する。

(3) (B)から(C)までの部分

(C)で NH_2 基の表面での反応((3)式)が平衡に達し, その結果, (6)式で示す平衡となる。

(4) (C)以降

固体試料表面から内部への拡散が進行する。

3.4 各官能基の反応性

Fig. 3において, NH_2 基のみが交換反応に関与する部分((B)から(C)までの部分)に, A''-McKayプロット法を適用することで, NH_2 基の速度定数(k_{NH_2})を求めた。ここで, NH_2 基のA''-McKayプロットをFig. 4に示す。この図において, x は(B)~(C)間のある時点での試料の放射能, $x_{\infty(F)}$ は(C)において試料が持つ放射能^{3),4)}である。また, この図における直線の相関係数はすべて1%有意の条件を満たしている¹¹⁾。なお, 図中の破線は原点への外挿を示す。以上を基に, この図の直線の傾きから k_{NH_2} を得た。

次に, (A)~(B)までの部分において, (上で求めた) k_{NH_2} をもとに計算によって反応量を求め, これを(A)~(B)の反応量から差し引いた。その差し引いた反応量をもとに, 今度は COOH 基のみが反応に関与する部分(即ち, (A)~(B)間)にA''-McKayプロット法を適用して, COOH 基の k_{COOH} を求めることにした。ここで, COOH 基のA''-McKayプロットをFig. 5に示す。この図において, x は(A)~(B)間の放射能値から NH_2 基の放射能値を差し引いたもので, $x_{\infty(F)}$ は(B)において試料が持つ放射能値から NH_2 基のものを差し引いた値である。なお, 破線は原点への外挿を示す。ここで, 前述のようにA''-McKayプロット法では, この直線の傾きがそれぞれの試料物質におけるその温度での k を示すので, この図の直線の傾きはその温度における COOH 基の k_{COOH} となる。

最後に反応開始から(A)までの部分において, 計算によって求めた「 NH_2 基と COOH 基」の反応量を全体の反応量から差し引いたものから SO_3H 基の反応量を求めた。これを基に, Cya中の SO_3H 基のA''-McKayプロットを作った(Fig. 6)。この図の直線の傾きから SO_3H 基の $k_{\text{SO}_3\text{H}}$ を得た。

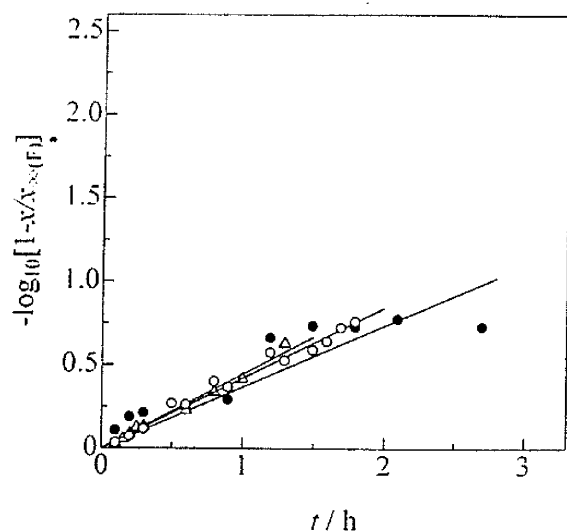


Fig. 6 A^- -McKay plots for the SO_3H group in L-Cysteic Acid in the reaction.
 \triangle : 70 °C, \circ : 60 °C, \bullet : 50 °C

このようにして得た各官能基の k を Table 2 に示す。この表から、各官能基に温度依存性があることがわかったので、これらの値を使って Cya の Arrhenius プロットを作成した (Fig. 7)。この図から、各プロットには良い直線性が認められた。即ち、この温度範囲では、T-for-H 交換反応が主体であることがわかる。また、それらの傾きから活性化エネルギー (E_a) を求め、

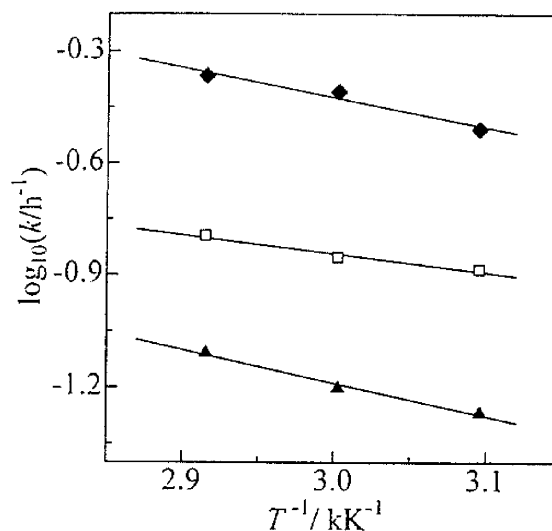


Fig. 7 Arrhenius plots for the SO_3H , COOH , and NH_2 groups in L-Cysteic Acid.
 \blacklozenge : SO_3H group, \square : COOH group, \blacktriangle : NH_2 group

Table 2 に一緒に示す。

次に、Cya と同様の解析手法を用いて、Cys 中の各温度における各官能基 (SH 基, COOH 基, NH_2 基) の k (Table 3) を求め、その値を使って、Cys の Arrhenius プロットを作成した結果、Cya と同様に良い直線性が認められたので、その傾きから Cys の E_a を求め、Table 3 に一緒に記す。

Table 2 Rate constants (k) and activation energies (E_a) for the SO_3H , COOH and NH_2 groups in L-Cysteic Acid

Functional group	$k / 10^{-2} \text{ h}^{-1}$			E_a kJ · mol ⁻¹
	50 °C	60 °C	70 °C	
SO_3H	31	39	43	15
COOH	13	14	16	9.5
NH_2	5.4	6.3	7.8	17

Table 3 Rate constants (k) and activation energies (E_a) for the SH, COOH and NH_2 groups in L-Cysteine

Functional group	$k / 10^{-2} \text{ h}^{-1}$			E_a kJ · mol ⁻¹
	50 °C	60 °C	70 °C	
SH	18	20	23	11
COOH	13	15	17	12
NH_2	4.5	5.8	7.2	22

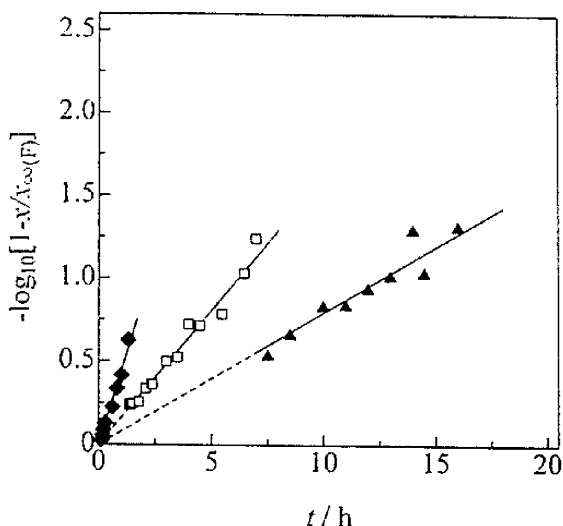


Fig. 8 A'' -McKay plots for the functional groups in L-Cysteic Acid in the reaction.

Reaction temp.: 70 °C

◆ : SO_3H group, □ : COOH group, ▲ : NH_2 group

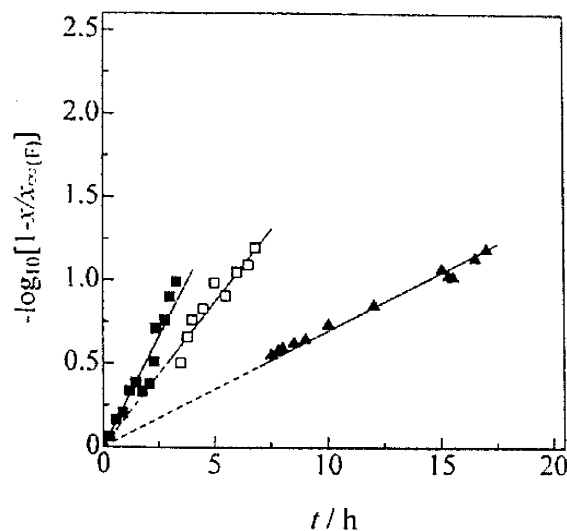


Fig. 9 A'' -McKay plots for the functional groups in L-Cysteine in the reaction.

Reaction temp.: 70 °C

■ : SH group, □ : COOH group, ▲ : NH_2 group

3.5 各物質中の官能基の反応性

Tables 2, 3 は, 各物質の反応性を官能基ごとに表している。そこで, これらの表を使うと, 各官能基同士の反応性や温度依存性を実態的に相互比較することができる。

また, 70 °C における Cya と Cys の各官能基についての A'' -McKay プロットを, それぞれ Figs. 8, 9 に示す。これらの図から, Cya と Cys の各官能基の反応性の違いを非破壊的・実態的に求めることができる。

3.6 システイン酸とシステインの反応性

Table 2 に基づいて Cya の各官能基の反応性を相互比較すると以下の通りとなる。ここで, NH_2 基の k を 1.0 として比をとる。

$$50\text{ °C } k_{\text{SO}_3\text{H}} : k_{\text{COOH}} : k_{\text{NH}_2} = 5.7 : 2.4 : 1.0 \quad (7)$$

$$60\text{ °C } k_{\text{SO}_3\text{H}} : k_{\text{COOH}} : k_{\text{NH}_2} = 6.2 : 2.2 : 1.0 \quad (8)$$

$$70\text{ °C } k_{\text{SO}_3\text{H}} : k_{\text{COOH}} : k_{\text{NH}_2} = 5.5 : 2.1 : 1.0 \quad (9)$$

更に, SO_3H 基と COOH 基を比較する為に COOH 基の k を 1.0 として比をとると以下のようなになる。

$$50\text{ °C } k_{\text{SO}_3\text{H}} : k_{\text{COOH}} = 2.4 : 1.0 \quad (10)$$

$$60\text{ °C } k_{\text{SO}_3\text{H}} : k_{\text{COOH}} = 2.8 : 1.0 \quad (11)$$

$$70\text{ °C } k_{\text{SO}_3\text{H}} : k_{\text{COOH}} = 2.7 : 1.0 \quad (12)$$

以上から, T-for-H 交換反応において 50 ~ 70 °C の温度範囲において, 次のことが定量的に明らかになった。1) Cya 中の各官能基の反応性は温度の上昇と共に増加する。2) Cya 中の SO_3H 基の反応性は, COOH 基のその約 2.6 倍であり, NH_2 基のその約 5.8 倍である。3) Cya 中の COOH 基の反応性は NH_2 基のその約 2.2 倍である。4) E_n では, COOH 基のものが一番小さく, 他のものよりも反応性に及ぼす温度の影響を受けにくい。

Cya と同様の解析により, Cys の T-for-H 交換反応について, 50 ~ 70 °C の温度範囲で, 以下のことが明らかになった。(1) 各官能基の反応性は温度の上昇と共に増加する。(2) SH 基の反応性は, COOH 基のその 2.5 倍であり, NH_2 基のその 3.5 倍である。(3) COOH 基の反応性は, NH_2 基の反応性の 1.4 倍である。(4) E_n では Cya と同様, NH_2 基のものが一番大きく, 他のものよりも反応性に及ぼす温度の影響を受けやすい。

Table 4 The values of the rate constants (k) and of the relative atomic charge of the N (or O) atom in each sample material obtained by MOPAC method

Functional group	(k / h^{-1}) at 50 °C	Relative atomic charge of N (or O) atom
NH ₂ in Cya	5.4	-0.261
NH ₂ in Cys	4.5	-0.264
COOH in Cya	13	-0.295
COOH in Cys	13	-0.309

3・7 MOPAC 法を使った反応性の相互比較

Cya と Cys とは構造式 $\text{COOH-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-X}$ で表すことができる (Cya: $\text{X}=\text{SO}_3\text{H}$, Cys: $\text{X}=\text{SH}$)。即ち、この 2 物質の違いは置換基 X だけである。したがって、Cya と Cys の COOH 基と NH₂ 基の反応性は置換基 X の影響を受けるものと考えられる。Tables 2, 3 から、以下のことがわかる。(a) Cya と Cys の NH₂ 基の反応性を比較すると Cya の方が大きい。(b) Cya と Cys の COOH 基の反応性を比較すると、両者とも同程度である。(c) COOH 基と NH₂ 基の E_a を比較すると、どちらの試料物質においても NH₂ 基のほうが大きい。

ここで、(a) について以下の考察を行う。置換基 X が持つ誘起効果 (I 効果) について考える: SO_3H 基と SH 基はどちらも電子求引基であるが、 SO_3H 基は SH 基と比べると電子求引性が大きいので、前者は NH₂ 基の電子をより強く求引すると考えられ、そのため Cya 中の NH₂ 基は Cys 中のものに比べ、H が脱離しやすく、反応性が増大することになる。このことを半経験的分子軌道法プログラムである MOPAC 法¹⁷⁾を用いて定量的に評価することが可能¹⁸⁾である。

そこで、各物質中の NH₂ 基において、交換可能な H 原子が結合している N 原子の相対電荷を MOPAC 法を使った分子軌道計算ソフトによって求め、各物質中の NH₂ 基の k と共に

Table 4 に示す。更に、同様の方法で各物質の COOH 基中の交換可能な H 原子が結合している O 原子の相対電荷も求め、各物質中の COOH 基の k と一緒に Table 4 に示す。Table 4 より、NH₂ 基の N 原子の負電荷が大きいと k が小さいことがわかる。このことから NH₂ 基に対する置換基 X による I 効果の影響は MOPAC 法を用いることで、相対的に明らかにできる可能性が高い。

(b) については、COOH 基中の O 原子の電荷は、Cys の負が大きいのに対して、反応性は両者とも同程度である。これは COOH 基が π 電子を持つため、立体的な影響を受け、I 効果による影響が抑制されたと考えることができる。

また、(c) については、COOH 基が π 電子を持つことから、NH₂ 基に比べ H 原子の自由度が大きいため、温度による影響が小さくなったものと考えられる。

以上から、T-for-H 交換反応の反応性は I 効果や立体的な影響など様々な影響を受けていると考えられる。NH₂ 基のように π 電子を持たない官能基については I 効果による影響が大きいと考えられ、N 原子の電荷を計算することで反応性をある程度推定できることがわかったが、COOH 基のように π 電子を持つ官能基については、電荷を計算することだけでは、その反応性を推定することは難しく、反応性を推定するためには立体的な影響なども考慮しなければな

らないことも予想できた。

以上, 本研究で得られた結果は, 物質の反応性に及ぼす種々の効果や影響を総合的に数値で表しており, これを用いることで, 反応性を相互比較できること, 今後予想されるT汚染防止の基礎データとして利用できること, がわかった。

なお, 本研究の非破壊的手法は, 各官能基の電子状態等を変化させないで, その反応性を求めることができる。即ち, 実態分析が可能であることがわかる。

本研究を行うにあたり, 株式会社フジクラより, 工学研究のための助成を受けた。

文 献

- 1) Hisamatsu, S. and Takizawa, Y., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.*, **197**, 271-280 (1995)
- 2) 今泉 洋, 高分子加工, **42**, 382-386 (1993)
- 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
- 6) Imaizumi, H., Sasaki, T. and Okada, M., *Radiochim. Acta*, **49**, 53-55 (1990)
- 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, 斎藤博美, 狩野直樹, *RADIOISOTOPES*, **55**, 183-190 (2006)
- 10) Okada, M. and Imaizumi, H., *Radiochim. Acta*, **37**, 161-164 (1984)
- 11) 今泉 洋, 村松 暁, 岡田 實: 日化, **1988**, 1753-1755
- 12) Imaizumi, H., Kobayashi, K. and Okada, M., *Radiochim. Acta*, **42**, 151-154 (1987)
- 13) 岡田 實, 今泉 洋, 佐々木達也, 日化, **1989**, 150-152
- 14) 岡田 實, 今泉 洋, 伊藤智子, 日化, **1991**, 1143-1145
- 15) Imaizumi, H., Muramatsu, K. and Endo, T., *Radiochim. Acta*, **61**, 53-56 (1993)
- 16) 今泉 洋, 松田秀和, 日化, **1993**, 1024-1028
- 17) Stewart, J.J.P., *Int. J. Quantum Chem.*, **58**, 133-146 (1996)
- 18) 今泉 洋, 長澤智史, 篠原雪彦, 狩野直樹, *RADIOISOTOPES*, **54**, 139-143 (2005)

Abstract**Simultaneous Analysis of Reactivity of L-Cysteic Acid or L-Cysteine Having Three Different Kinds of Functional Groups**

Hiroshi IMAIZUMI, Satoshi NAGASAWA* 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

In order to clarify both the effect of tritium (^3H or T) on the ecosystem and the reactivity of materials having H atoms, the reactivity of L-cysteic acid (or L-cysteine) having three different kinds of functional groups was studied. The hydrogen-isotope exchange reaction between each compound and HTO vapor (T -for- H exchange reaction) was observed at 50–70°C, and the reaction was analyzed with both the A'' -McKay plot method and the data obtained from the exchange reaction. The following seven matters have been consequently found in the T -for- H exchange reaction. (1) The reactivity of the functional groups in each compound increases with increasing temperature. (2) As to L-cysteic acid, the reactivity of SO_3H group is 2.6 times greater than that of COOH one, and is 5.6 times greater than that of NH_2 one. (3) As to L-cysteine, the reactivity of SH group is 1.4 times greater than that of COOH one, and 3.5 times greater than that of NH_2 one. (4) The reactivity of NH_2 group progressed by the substituent having large electron-attractive effect, however, the reactivity of COOH group does not so progress by such a substituent. (5) Applying the A'' -McKay plot method, the reactivity of the three functional groups in each aliphatic compound can be nondestructively and simultaneously clarified under the condition of non-masking reagent. (6) Degree of T -incorporation in a certain material can be nondestructively and quantitatively clarified. (7) The results obtained in this work is useful to prevent T contamination in the environment and to clarify the reactivity of the materials having plural functional groups, and the method used in this work can be also useful as a analytical method to obtain the reactivity of multi-functional groups in a certain compound.

(Received July 18, 2006)