

ノ ー ト



T-for-H 交換反応におけるシクロアミンの反応性の速度論的解析

今泉 洋, 長澤智史*, 篠原雪彦, 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

2004年12月1日 受理

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

1. 緒 言

核実験などの減少により, 近年の大気中トリチウム (^3H 又は T) 濃度は減少傾向にあり, 環境水中の T 濃度は, $1 \sim 0.5 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度まで減少してきている。その結果, T の検出が困難になる場合があり, 最近では, 電解濃縮^{1),2)}などの手法を用いる傾向にある。一方, T は放射性水素であるため, 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, 体内を形成する元素 (H の代わり) として体内に取り込まれる³⁾危険がある。したがって, T の挙動を追究することは重要である。また, T 標識化合物中の T は他の化合物中の ^1H と容易に交換する場合があります (T-for-H 交換反応⁴⁾), 主として, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{SH}$ などの官能基中の H 原子と交換する機会が多い。このような H 原子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も重要と思われる。

そこでこれまでに, 不均一系 (固気系^{5),6)}及び固液系^{7),8)}での T-for-H 交換反応を数多く観測し, 得られたデータに A'' -McKay プロット法^{5),6)}を適用し, これらの反応の速度定数 (k) を得るという手法の速度論的解析法を用いてきた。その結果を基に, T がそれぞれの物質に与

える影響の度合いを定量的に求めてきた。更に, 最近は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, そのままの形で (一方の基をマスクすることなしに) 互いに定量比較できることも報告した^{9),10)}。

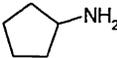
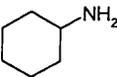
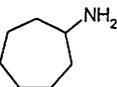
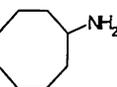
以上の報告の一環として, 本研究では種々のシクロアミンの反応性を T-for-H 交換反応の手法を使って, 明らかにすることにした。その手段として, (1) 平均重合度 2000 の T 標識ポリ(ビニルアルコール) (以後, $\text{PVA}_{2000}(\text{T})$ と略記) とシクロアミンの 1,4-ジオキサン溶液との間で起こる T-for-H 交換反応を固液系で観測し, (2) 得られたデータに A'' -McKay プロット法を適用して, その反応の速度定数 (k) を求め, (3) これらの k を用いて, シクロアミンの反応性を相互比較することで, (4) アミンに対する T の影響とシクロアミンの反応性とを定量評価することにした。

2. 実 験

2-1 $\text{PVA}_{2000}(\text{T})$ の合成

以前の方法⁷⁾に基づいて, OH 基の一部が OT 基に置き換わった $\text{PVA}_{2000}(\text{T})$ 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 ($1.85 \times 10^2 \text{ MBq} \cdot \text{cm}^{-3}$) を

Table 1 Structural formulas for sample materials used in this work

Material	Carbon number in the ring	Structural formula
Cyclopentylamine	5	
Cyclohexylamine	6	
Cycloheptylamine	7	
Cyclooctylamine	8	

希釈し、 $0.74 \text{ MBq} \cdot \text{cm}^{-3}$ 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を使って正確に求めた。

2.2 液体試料物質

液体試料として用いたシクロアミンは、環を形成する炭素数が 5, 6, 7, 8 の 4 種である (Table 1)。以前の報告¹¹⁾に基づいて、各シクロアミンを、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 M, 0.2 M, 0.3 M の 1,4-ジオキサン溶液を作った。

2.3 T-for-H 交換反応の観測

実験方法は以前報告¹¹⁾した通りであるが、概略を以下に示す。

PVA₂₀₀₀(T) 17.6 mg の入ったバイアルに各シクロアミンの 1,4-ジオキサン溶液 5.00 cm^3 を入れ、密封して、反応温度に設定され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。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⁷⁾させる。停止後、速やかにバイアル内の物質を濾過により、固液分離させる。分離させた液体の 2.00 cm^3 を、液体シンチレータ 10 cm^3 に入れ、放射能測定を行う。

次に、所定時間 (反応時間) を変えて、同様の実験を行う。このようにして、反応時間とそのときの液体試料の放射能との関係を求める。なお、反応温度は 50, 70, 90 °C である。

2.4 A^m-McKay プロット法の適用条件の確認

A^m-McKay プロット法を適用するためには、例えば固液反応においては、固体試料 (ここでは、PVA₂₀₀₀(T)) 表面付近に存在する反応に関与する ¹H 原子と T 原子の総和よりも、この周りに存在する液体試料中の ¹H 原子の数の方が、圧倒的に多いという大過剰の条件^{7), 12)}を満たしていることの確認実験を行った (すなわち、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、液体試料の濃度を変えて実験した)。

3. 結果と考察

3.1 T-for-H 交換反応に関与する水素原子

シクロアミンは、環状のアミンで、脂肪族に分類される化合物である。このアミンには、環を形成する C 原子に直結した H 原子とアミンの N 原子に付いた H 原子とがある。以前の報告^{5), 13)}から、アルキル基や炭素直鎖に直結した H は反応に関与しないことがわかっている。し

たがって, 本実験で反応に関与できる H (及び T) は, PVA₂₀₀₀(T) 中の OH 基の H (及び OT 基の T) と NH₂ 基の H 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 に記載されたことを確かめるため, Table 1 に示す 4 物質それぞれについて, 2.2 に示す濃度のものを使って, 2.3 に示す実験を 50 °C で行った。その結果, 4 物質ともに, 0.2 M と 0.3 M のもので得られた k がそれぞれ同じであったため, 0.2 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, 観測に用いる各シクロアミンは, 0.2 M の 1,4-ジオキサン溶液とした。

3.3 シクロヘプチルアミンの反応性

2.3 の方法に基づき, 0.2 M シクロヘプチルアミンの 1,4-ジオキサン溶液と PVA₂₀₀₀(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大きくなる, (2) 温度が高いと放射能 (反応量) が増す, (3) 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⁴⁻⁷⁾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 プロット法を適用して, 各温度におけるこの反応の 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プチルアミンの k となる。この図から, 例えば, シクロヘプチルアミンの 50 °C における $k=1.2 \text{ h}^{-1}$ を得た。

3.4 その他のシクロアミンの反応性

3.3 と同様にして, 残りの 3 試料の k も求め, 一括して Table 2 に示す。この表から, シクロアミンの環を形成する炭素数が多いとその反応性は小さいことがわかる。

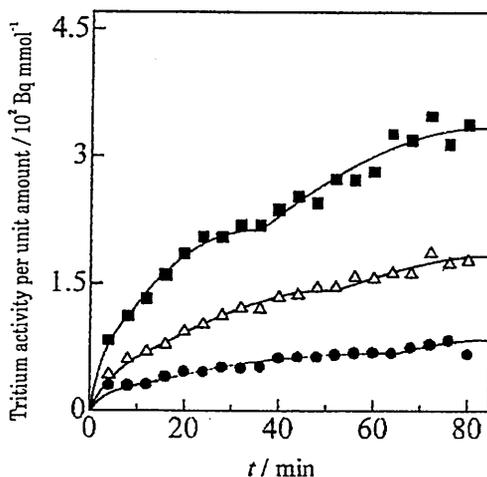


Fig. 1 Tritium activity per unit amount of cycloheptylamine in 1,4-dioxane vs. time for the reaction between cycloheptylamine and PVA₂₀₀₀(T).
■ : 90 °C, △ : 70 °C, ● : 50 °C

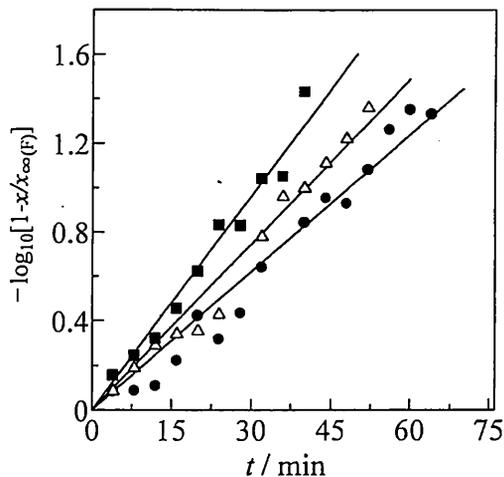


Fig. 2 A[∞]-McKay plots for cycloheptylamine in the reaction.
■ : 90 °C, △ : 70 °C, ● : 50 °C

つぎに, Table 2 に基づいて, 各シクロアミンの Arrhenius プロットを作成した (Fig. 3)。この図中の各線は高い直線性を示すことがわかり, その傾きから活性化エネルギー (E_a) を求めることができた (Table 2)。言い換えると, 直線性が高いことから, 各シクロアミンの温度依存性を定量的に示すことができた。このこと

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

Material	k/h^{-1}			E_a
	50 °C	70 °C	90 °C	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Cyclopentylamine	1.7	2.0	2.4	8.4
Cyclohexylamine	1.3	1.6	1.9	9.6
Cycloheptylamine	1.2	1.5	1.8	9.9
Cyclooctylamine	1.2	1.5	1.7	8.5

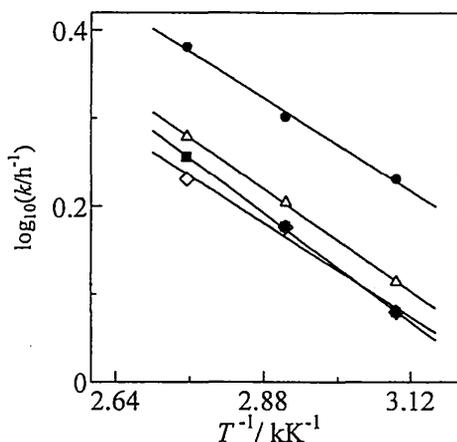


Fig. 3 Arrhenius plots for the four materials used.

- : cyclopentylamine, △ : cyclohexylamine
- : cycloheptylamine, ◇ : cyclooctylamine

は、「直線性が強いことから、少なくとも 50 ~ 90 °C の範囲では、反応形態が変化していない (すなわち、T-for-H 交換反応が主体である)」ことを示している。更に、Table 2 の E_a を相互比較すると、各物質の T-for-H 交換反応における温度依存性は同程度であることもわかる。

3.5 N 原子の電荷と反応性との関係

一般に、シクロアミンの反応性は、アミノ基の反応性に起因する。このアミノ基に与える環

の大きさの影響については、「環が大きくなるに従い、アミノ基への誘起効果^{15), 16)}が増大するため、アミノ基の N 原子上の電子密度が増し、H 原子が離れにくくなり、その結果、アミノ基の反応性が低下する」と定性的に考えることができる。

そこで、各シクロアミンの反応性に与えるその環の大きさの影響を定量的に検証するため、MOPAC 法¹⁰⁾を使って、アミンの N 原子の相対電荷を算出した。MOPAC 法は、比較的簡単な構造を持つ低分子化合物中のある原子の相対電荷を算出するのに便利である。Fig. 4 に、シクロアミンの環を形成する「炭素数と k 」及び「炭素数と MOPAC 法で算出した N 原子の相対電荷」との関係を示す。

この図から、各シクロアミンの k と MOPAC 法で算出した N 原子の相対電荷との間に、良い相関が見られることがわかる。

以上のことから、MOPAC 法を用いて「ある物質中の対象とした原子の相対電荷」を求めると、その物質の反応性をある程度推定できる可能性が高いことがわかった。したがって、本報で述べた手法を用いることで、T-for-H 交換反応を観測をすることなく、物質の反応性を実態分析の形で明らかにできる場合がありうるこ

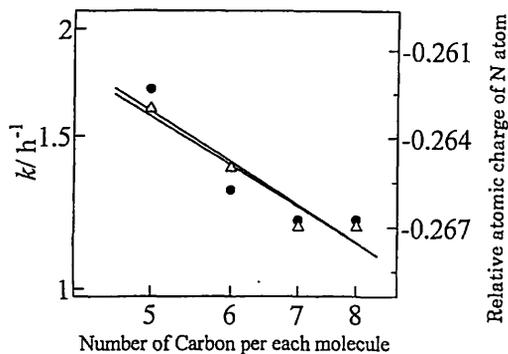


Fig. 4 The relation between k for each number of carbon at 50 °C and relative atomic charge of N in $-NH_2$ of the amine.

- : k of each amine
- △ : relative atomic charge of N atom

とが明らかになった。

更に、「シクロアミン中のアミノ基のH原子は容易にT原子と交換すること」も定量的に明らかになった。

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」で発表された。

文 献

- 1) 高田 茂, *Isotope News*, 1994(12), 12-13
- 2) 斎藤正明, *原子力工業*, 43, 53-57(1997)
- 3) Hisamatsu, S. and Takizawa, Y., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 197, 271-280(1995)
- 4) 今泉 洋, *高分子加工*, 42, 382-386(1993)
- 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
- 8) Imaizumi, H., Sasaki, T. and Okada, M., *Radiochim. Acta*, 49, 53-55(1990)
- 9) Imaizumi, H., Sakai, H. and Kano, N., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 241, 451-455(1999)
- 10) Imaizumi, H., Koyanagi, T. and Zhao, D., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 252, 467-472(2002)
- 11) Sakai, H., Imaizumi, H., Murata, T. and Kano, N.,

RADIOISOTOPES, 53, 73-75(2004)

- 12) 今泉 洋, 村松 暁, 岡田 實, *日化*, 1988, 1753-1755
- 13) Imaizumi, H., Kobayashi, K. and Okada, M., *Radiochim. Acta*, 42, 151-154(1987)
- 14) Stewart, J.J.P., *Int. J. Quantum Chem.*, 58, 133-146(1996)
- 15) 稲本直樹, ハメット則, pp. 3-7, 丸善, 東京(1983)
- 16) 吉田善一, 北条 卓, オルト効果, pp.9-13, 培風館, 東京(1968)

Abstract

Kinetic Analysis of the Reactivity of Cycloamines in the T-for-H Exchange Reaction

Hiroshi IMAIZUMI, Satoshi NAGASAWA*, Yukihiro SHINOHARA 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 cycloamine dissolved in 1,4-dioxane has been observed at 50 – 90 °C. Consequently, the quantitative relation was obtained between the reaction time and the increase in the tritium activity of the cycloamine. The reaction was dynamically analyzed with both the A'' -McKay plot method and data observed. Moreover, in order to clarify the effect of the relative atomic charge of the N atom (in the amino group) on the reactivity of the cycloamine, the MOPAC method was introduced. As to cycloamine, the following three matters have been consequently found in the T-for-H exchange reaction: (1) the reactivity of each cycloamine decreases with increasing the number of carbon atoms in the ring of cycloamine, (2) the rate constant (k) for each cycloamine depends on the reaction temperature, (3) the correlation is found between the relative atomic charge of the N atom in the NH_2 group and k for the cycloamine.

(Received December 1, 2004)