

ノ ー ト



脂肪族ジカルボン酸中のメチレン数とその反応性に及ぼす影響 (T-for-H 交換反応の利用)

今泉 洋, 加藤岳久*, 趙 東宇*, 狩野直樹

新潟大学工学部化学システム工学科, *同大学大学院自然科学研究科
950-2181 新潟市五十嵐二の町8050

2002年3月4日 受理

Key Words : reactivity of aliphatic dicarboxylic acid, number of methylene groups,
T-for-H exchange reaction, gas-solid reaction, A^{\sim} -McKay plot, rate constant

1. 緒 言

トリチウム (^3H または T) は, 放射性水素であり, その半減期 12.3 y で β^- 線 (最大エネルギー = 18.6 keV) を放出し, 自身は ^3He になる。T は自然界にわずかに存在 (一般の雨水中で $^1\text{H}:\text{T} = 1:10^{-18}$)¹⁾ し, 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危険がある²⁾。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 と交換する傾向がある (T-for-H 交換反応³⁾) ので, このような ^1H 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である。

そこでこれまでに, 不均一系 (固気系^{4),5)} および固液系^{6),7)} での T-for-H 交換反応を観測し, 得られたデータに A^{\sim} -McKay プロット法^{4),5)} を適用し, これらの反応の速度定数 (k) を得て, 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。

以上の一環として, 本研究では T-for-H 交換反応における種々のジカルボン酸の反応性に与える T の影響を明らかにすることにした。その手段として, HTO 分子を含んだ H_2O 蒸気 (HTO 蒸気) と固体のジカルボン酸との間で

起こる T-for-H 交換反応を固気系の形で観測し, 得られたデータに A^{\sim} -McKay プロット法を適用して, その反応の k を求め, 物質の反応性を相互比較することで, T の影響を定量評価することにした。

用いたジカルボン酸は, 直鎖状分子で分子の両端にカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) を持ち, この二つの $-\text{COOH}$ の間にそれぞれ異なる数のメチレン (CH_2) を持っている。この CH_2 の数の違いにより, 反応性 (T が及ぼす影響) がどのように変化するかを調べた。

2. 実 験

2-1 気体試料物質

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 (5 mCi/ml) を希釈し, 20 $\mu\text{Ci/ml}$ にして使用した。1 回の実験には, HTO 水 7.22 mg を用い, これを真空ライン⁸⁾ 中の反応器に導き, 反応器内で HTO 蒸気にした。

2-2 固体試料物質

固体試料であるジカルボン酸の名称や化学式を Table 1 に示す。ここでは簡略化のため, それぞれコハク酸, アジピン酸, スベリン酸, セバシン酸と呼ぶことにし, 各物質はそれぞれ

Table 1 Common name and structural formula of each sample material used in this work

| Material | Common name | Structural formula |
|-----------------------------|---------------|---|
| Butanedioic acid | Succinic acid | $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ |
| Hexanedioic acid | Adipic acid | $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ |
| Octanedioic acid | Suberic acid | $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ |
| 1,8-Octanedicarboxylic acid | Sebacic acid | $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ |

CH_2 を2, 4, 6, 8の偶数個持っている。奇数個のものは、融点が低く固気反応に適さないため除外した。

各試料はめのう乳鉢を使って粉碎し、ふるいにかけて粒径をそろえ(53-75 μm), 80℃で恒量になるまで真空乾燥し付着水を取り除き、デシケータ中で保存した後、実験に供した。

2.3 T-for-H 交換反応の観測

実験方法は以前報告したとおり⁹⁾であるが、概略を以下に示す。

真空ラインを使って、反応器中の固体試料(Table 1に示される各試料物質のどれか一つ)とHTO蒸気とを接触させる方法でT-for-H交換反応を起こさせる。所定時間経過後、反応器中のHTO蒸気を取り除き、固体試料の放射能を液シンで測定する。つぎに、反応時間を変え、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固体試料の放射能との関係を求める。なお、反応温度は50℃である。

2.4 A^{\sim} -McKay プロット法の適用条件の確認

A^{\sim} -McKay プロット法を適用するためには、たとえば固気反応においては、固体試料表面付近の反応に関与する ^1H 原子の数よりも、気体試料中の ^1H 原子とTとの総和の方が、圧倒的に多いという大過剰の条件^{6), 10)}を満たしていなければならない。(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設定しなければならない。) よって、この条件が満たされ

ていることを確認する実験を次のように行った。

気体試料を一定にして、1回に使用する固体試料の量を変え、2・3で示された実験を行う。なお反応温度は50℃、反応時間は表面付近での反応が平衡になる前の時間を定め、4試料とも同じ時間で行った。

3. 結果と考察

3.1 T-for-H 交換反応に関与する水素原子

本実験では、HTO蒸気と4種の固体試料との中のT-for-H交換反応を観測した。使用した固体試料物質中には、 $-\text{COOH}$ の水素と CH_2 の水素との互いに異なる結合をした水素がある。以前の研究^{4), 11)}から、アルキル基や炭素直鎖に直結した水素は反応に関与しな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水素は $-\text{COOH}$ の水素だけであるということが出来る。結局、本実験で観測される放射能は、HTO蒸気と固体試料中の $-\text{COOH}$ とがT-for-H交換反応を起こした結果、 $-\text{COOH}$ の一部が $-\text{COOT}$ になったものであることを意味すると考えられる。

3.2 A^{\sim} -McKay プロット法の適用

2.4に示す実験を、4試料のうち、たとえばスベリン酸を例にとって行くと、Fig. 1のようになる。この図から、20 mgまでは水平線が引けるため、20 mg以下では使用した試料の質量に関係なく、T-for-H交換反応でできた $-\text{COOT}$ 量は変わらないことがわかる。したがって、20

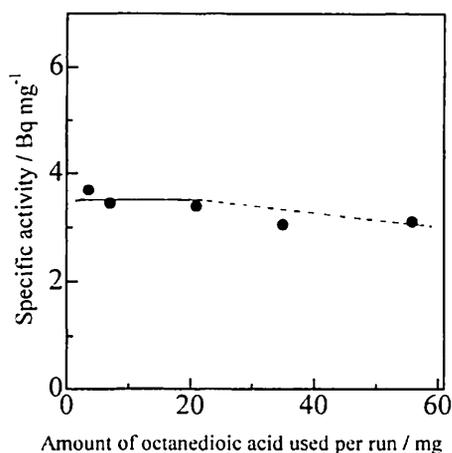


Fig. 1 Specific activity of octanedioic acid vs. the mass of the sample used per run.

mg 以下では2・4に示した大過剰の条件を満たすことがわかる。以上のことから、1回に使う試料量は、この場合、20.0 mgとした。その他の固体試料についても同様の実験を行い、それぞれ1回の交換反応に使用する量を以下の通り決定した。コハク酸=14.2 mg, アジピン酸=14.7 mg, セバシン酸=20.0 mg。

3・3 スベリン酸の反応性

2・3の方法に基づき、スベリン酸とHTO蒸気との間のT-for-H交換反応を観測した(Fig. 2)。この図から、①反応時間が長いと反応量は多くなる、②曲線の中ほどに屈曲点が見られる、ことがわかる。以前の報告から^{4), 5), 11)}、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。すなわち、この点より左側では、表面付近の-COOHとHTO蒸気との間でのT-for-H交換反応が支配的であり、屈曲点ではこの反応が平衡に達する。さらに、右側では試料内部へのT原子の拡散によるT-for-H交換反応が起こっている、と考えることができる。この観測値に A^{\sim} -McKayプロット法を適用し、この反応の A^{\sim} -McKayプロットを作った(Fig. 3)。この

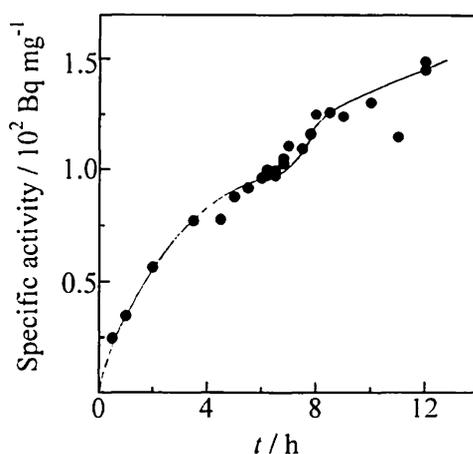


Fig. 2 Specific activity vs. time for the reaction between octanedioic acid and HTO vapor at 50 °C.

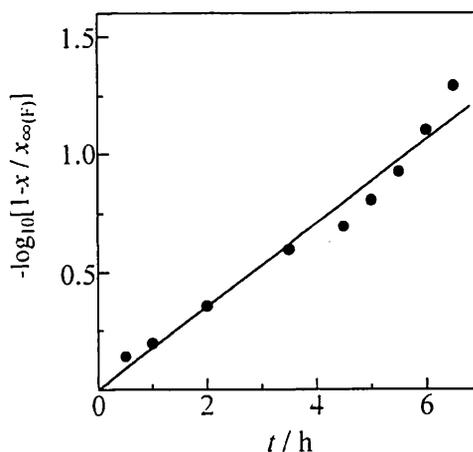


Fig. 3 A^{\sim} -McKay plot for octanedioic acid in the reaction.

図の直線の傾きがこの反応におけるスベリン酸の k となる。この図から、スベリン酸の $k=0.18 \text{ h}^{-1}$ を得た。

3・4 各固体試料物質の反応性

3・3と同様にして、残りの三つの試料の k も求め、一括してTable 2に示す。この表から、

Table 2 The rate constant (k) for each aliphatic dicarboxylic acid in the gas-solid reaction at 50 °C

| Material | k / h^{-1} |
|-----------------------------|--------------|
| Butanedioic acid | 0.23 |
| Hexanedioic acid | 0.21 |
| Octanedioic acid | 0.18 |
| 1,8-Octanedicarboxylic acid | 0.15 |

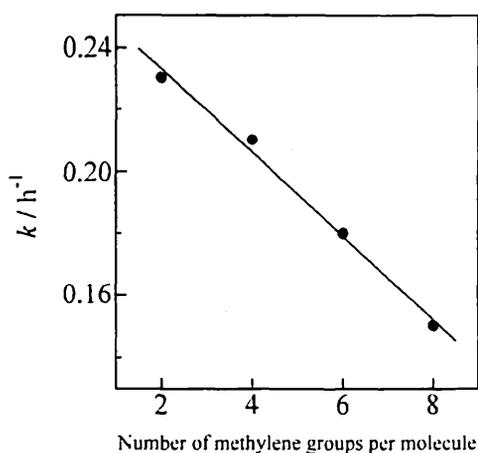


Fig. 4 The relation between the rate constant (k) and the number of methylene groups per molecule.

固体試料物質中の CH_2 の数が多いとその反応性は小さいことがわかる。

次に, Table 2 を基に, CH_2 の数と反応性との関係を示す図を作った (Fig. 4)。この図から, CH_2 の数と反応性とは直線関係があることがわかる。一般に, アルキル基やメチレンは周りの原子や原子団に対し, 電子押し出しの効果 (-I 効果¹²⁾) を持つことが知られている。

すなわち, この図から, CH_2 の数の増加に伴う -I 効果の増大が定量的に認められることがわかる。

以上から, ①本実験で使用した方法を使うと, 物質の電子的効果¹³⁾ (I 効果, R 効果, オルト効果など) を非破壊的に定量比較できる場合があること, ②官能基 (本研究では, $-\text{COOH}$) の種類が同じであってもそれが取り込まれている物質が異なると, その物質の分子内での環境によっては反応性がかなり異なること, ③T が $-\text{COOH}$ とよく反応することから, T がこれらジカルボン酸に与える影響はかなり大きいこと, が定量的に明らかになった。

文 献

- 1) 玉虫文一, 他: "岩波理化学事典 第3版", p. 613, 岩波書店, 東京(1975)
- 2) Hisamatsu, S. and Takizawa, Y.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.*, 197, 271-280(1995)
- 3) 今泉 洋: 高分子加工, 42, 382-386(1993)
- 4) Okada, M., Imaizumi, H., Satoh, H. and Kobayashi, K.: *Radiochim. Acta*, 38, 49-52(1985)
- 5) 岡田 實, 今泉 洋, 小林一治, 佐藤浩之: *Radioisotopes*, 35, 9-14(1986)
- 6) 今泉 洋, 内田和仁, 岡田 實: 日化, 1988, 853-857
- 7) Imaizumi, H., Sasaki, T. and Okada, M.: *Radiochim. Acta*, 49, 53-55(1990)
- 8) Okada, M. and Imaizumi, H.: *Radiochim. Acta*, 37, 161-164(1984)
- 9) 岡田 實, 今泉 洋, 菱木 薫: *Radioisotopes*, 41, 241-246(1992)
- 10) 今泉 洋, 村松 暁, 岡田 實: 日化, 1988, 1753-1755
- 11) Imaizumi, H., Kobayashi, K. and Okada, M.: *Radiochim. Acta*, 42, 151-154(1987)
- 12) 稲本直樹: "ハメット則", pp. 3-7, 丸善, 東京(1983)
- 13) 吉田善一, 北条 卓: "オルト効果", pp. 9-13, 培風館, 東京(1968)

Abstract

Effect of the Number of Methylene Groups in Aliphatic Dicarboxylic Acid on the Reactivity of the Material (Use of T-for-H Exchange Reaction)

Hiroshi IMAIZUMI, Takehisa KATO *, Dongyu ZHAO* 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 950-2181, Japan.

Hydrogen-isotope exchange reaction (T-for-H exchange reaction) between HTO vapor and aliphatic dicarboxylic acid having different number

of methylene groups with each other has been observed at 50°C. Consequently, the quantitative relation was obtained between the reaction time and the increase of the activity of aliphatic dicarboxylic acid. The reaction was dynamically analyzed with both the A³-McKay plot method and data obtained.

As to aliphatic dicarboxylic acids, the following two matters have been consequently found: (1) as the reactivity of each material decreases with increasing the number of methylene groups in the material, the effect of the number of methylene groups per molecule on the reactivity of the material can be quantitatively evaluated, (2) using the A³-McKay plot method, the reactivity of solid organic compounds can be evaluated, nondestructively.

(Received March 4, 2002)