

平衡下における脂肪族エーテルの α 炭素上水素の反応解析 (T-for-H 交換の利用)

今泉 洋*¹, 石川 聡*², 斎藤正明*³

*¹新潟大学工学部化学システム工学科

*²新潟大学大学院自然科学研究科

950-2181 新潟市五十嵐二の町 8050

*³東京都立産業技術研究所

158-0081 東京都世田谷区深沢 2-11-1

2000年11月9日 受理

脂肪族エーテルの α 炭素に直結した H 原子が T-for-H 交換反応に関与できるかどうかを明らかにするため、直鎖構造を持つエーテルと T 標識化合物との間の T-for-H 交換反応を平衡下で、20 °C において観測した。この反応は固液系で行われた。用いたエーテルはローンペアを持つ一つの原子を有しており、それらは、ジエチルエーテル、2,2'-ジクロロジエチルエーテル、そして1,2-ジクロロエチルエチルエーテルであった。この交換反応において、固体試料物質として T 標識 OH 基 (すなわち OT 基) を持つポリ(ビニルアルコール) を、液体試料物質として *p*-キシレンに溶かしたおのおのエーテルが用いられた。比較のため、ジフェニルエーテルもまた本研究で使われた (50-80 °C)。溶液の濃度は、それぞれ 0.5 mol·dm⁻³ であった。本研究から得られた結果から、次の四つが明らかとなった。① ジエチルエーテルの反応量は 2,2'-ジクロロジエチルエーテルのそれと同様であり、1,2-ジクロロエチルエチルエーテルの反応量は前者二つの 3/4 倍であった。② T 標識化合物と接触すると、それぞれのエーテルの α -炭素に結合している H 原子は、T-for-H 交換反応に関与することができる。③ ジフェニルエーテルの速度定数と以前の研究で (*A*^{*}-McKay プロット法を使って) 得られた速度定数 (アニリンとベンズアルデヒドのもの) とを比較すると、ジフェニルエーテルはこの交換反応を起こすための後者と同様な能力を持つ。言い換えると、ある種のエーテルの α 炭素に結合した H 原子は、アニリンの -NH₂ やベンズアルデヒドの -CHO と似たような反応性を持つ。④ エーテルの α -炭素に結合した H 原子は、T-for-H 交換反応だけでなく他の化学反応も起こすと思われる。

Key Words: aliphatic ether, hydrogen atom bonded to α -carbon, reactivity of hydrogen atom, exchange reaction, liquid-solid system, *A*^{*}-McKay plot, tritium

1. 緒 言

自然環境中のトリチウム (³H または T) 濃度は現在、かなり低い状態にあるといわれている。しかし、将来のエネルギーとして考えられている核融合研究が進むと、そこで使われる T の大気中への放出により、環境濃度のかなりの上昇が危惧されている。環境中に放出された T は水蒸気中の H と入れ替わって、HTO となって大気中を移動するものと考えられる。

また、T の出す放射線 (最大 18.6 keV) は低

エネルギーであるため、外部被曝は問題にならないと考えられるが、半減期が 12.3 y とやや長いことなどから、生態系に取り込まれた場合の危惧がある。このような T について、環境中の T 動態を明らかにする目的で、重水を使った野外実験報告¹⁾、環境中の T 挙動評価モデルの開発に関する報告²⁾、研究炉からの HTO 蒸気の挙動モデルに関する報告³⁾ などがある。また、生態系へ取り込まれた T が、組織結合型 T や自由水型 T となって体内に沈積 (または移動) することに関する報告もある⁴⁾。

最近では、環境レベルの T 計測のための T 濃縮技術の改良に関する報告⁵⁾もある。

以上のことを考慮に入れ、十数年前から著者らは、生態中に取り込まれる T を分子レベルで定量的に明らかにするため、各種官能基を持つ種々の有機化合物（または無機化合物や高分子化合物）と T 標識化合物との間で起こる水素同位体交換反応 (T-for-H 交換反応) を固気系^{6),7)} や固液系^{8),9)} といった異相間において観測してきた。さらに、各種官能基の反応性を定量的に明らかにするため、得られた観測値を速度論的に解析する手法として、 A^r -McKay プロット法^{10),11)} を提出し、それを適用することでこれら化合物の反応性を明らかにしてきた。その結果、次のことが明らかになった。① 官能基はその母体構造の影響を強く受ける¹²⁾。② 官能基の反応性は、温度の影響を強く受ける¹³⁾。③ 固液反応での反応性は固気反応のものよりも 30-40 倍大きい¹⁴⁾。④ 炭素鎖の炭素に直結した水素は、T-for-H 交換反応には関与しない^{10),15)}。

以上の結果に加え著者らは以前、① ピロールと HTO 水との間で T-for-H 交換反応が起こる¹⁶⁾、② ピロール環の窒素原子に直結した T とピロール環の炭素原子に直結した水素 (¹H) との間で T-for-H 交換反応が起こる¹⁷⁾、ことなどの報告をした。これに関し、最近著者らは、エーテルの α 炭素上の水素が T-for-H 交換反応に関与した結果を、その定性的反応のメカニズムを含め、提出した¹⁸⁾。

そこで、エーテルの α 炭素上の水素がどの程度この反応に関与するかを定量的に明らかにするため、ジエチルエーテル（およびその誘導体）と T 標識ポリ(ビニルアルコール)（重合度 = 2000）（以後、PVA(T) と略す）との間の T-for-H 交換反応を固液系の形で観測した。さらに、エーテルの α 炭素上の水素の反応性がどの程度かを明らかにするため、ジフェニルエーテルを使った固液反応を温度を変えて観測し、 A^r -McKay プロット法を適用することで、各

温度におけるジフェニルエーテルの速度定数 (k) を算出し、種々の化合物の k と比較することにした。

2. 実験

2.1 T 標識固体試料の合成

T 標識固体試料の合成には、重合度 2000 のポリ(ビニルアルコール)（以下、PVA）を使用した。合成の詳細（PVA の量や HTO 水の比放射能など）については他所^{18),19)} に記してあるが、概略について以下に述べる。乾燥し、粒径を揃えた PVA 試料の所定量と HTO 蒸気との間で T-for-H 交換反応を起こさせ、PVA 中の OH 基の一部を OT 基にすることで、PVA(T) を合成する。この交換反応は真空ライン¹⁹⁾ 中で行う。用いた PVA 試料と HTO 水とは、それぞれ和光純薬工業(株)と日本アイソトープ協会とから購入した。なお、HTO 水や合成した PVA(T) などの比放射能は液体シンチレーション計数器（液シン）で正確に求めた。

2.2 液体試料の調製

実験に用いる液体試料物質は次の 4 種である：ジエチルエーテル (DEE)、2,2'-ジクロロジエチルエーテル (2,2'-ClDEE)、1,2-ジクロロエチルエチルエーテル (1,2-ClDEE)、ジフェニルエーテル (DPE)。これらの液体試料物質の $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ p -キシレン溶液を作り、液体試料とした。

ここで、DEE については、使用前に蒸留し、使用直前に乾燥用硫酸カルシウム (235 °C で 4 h 乾燥させたもの) を使って、十分乾燥（水分除去）させた。2,2'-ClDEE と 1,2-ClDEE については、窒素置換したグローブボックス内で、試料溶液調製を行った。DPE と p -キシレンについては、使用前に乾燥用硫酸カルシウム（上述）を使って、十分乾燥（水分除去）させた。

なお、このように準備された p -キシレンは、本研究における T-for-H 交換反応には関与しないことがわかっている¹⁸⁾。

2.3 T-for-H 交換反応

2.1 で合成した PVA(T) と 2.2 で調製した各種エーテルの *p*-キシレン溶液との間で起こる固液反応^{8),9)}を観測する¹⁸⁾。その概略を以下に示す: ① PVA(T) の所定量を 15 本程度のバイアルに分取する; ② おおのこのバイアルに各種エーテルの *p*-キシレン溶液の所定量を入れ密封する; ③ ただちに, このバイアルを所定温度に設定された恒温水槽中に入れ, 振とうし, 固液反応を開始させる。④ 所定時間経過後, バイアル中の溶液を分離し, その 2.00 cm³ の放射能を液シンで測定する。

さらに, 得られた観測値を A'' -McKay プロット法を使って解析し, この T-for-H 交換反応における各種エーテルの k を算出する。反応温度は, DPE を除き 20 °C であり, DPE については 50-80 °C である。

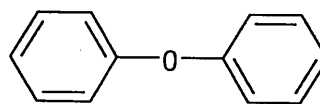
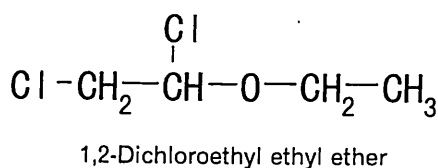
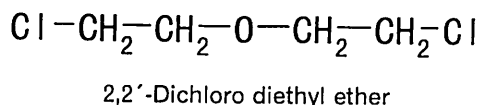
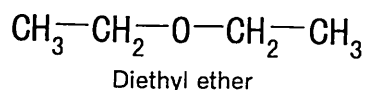
また, データ解析用に使用した A'' -McKay プロット法は, その適用条件²⁰⁾を満たすことを予備実験および計算で確かめた。

3. 結果と考察

3.1 各種エーテルの構造

実験で使用する各種エーテルの構造を Fig. 1 に示す。この図から, DEE と 2,2'-CIDEE の二つはエーテルの α 炭素上の水素はすべて存在しているが, 1,2-CIDEE のものは, α 炭素上の水素のうち, 一つが Cl で置換されており, 前 2 者と比べ, 一つ少ないことがわかる。

今まで得られた結果¹⁸⁾を基に推論すると, これら三つの物質を使って T-for-H 交換反応を行い, その反応が平衡状態になった場合, 前 2 者は交換可能な H 原子が四つに対し, 後者は三つであることから, 後者の比放射能は前者のもの 3/4 倍になることが予想される。すなわち, α 炭素上の H の数の比が, (後者):(前 2 者)=3:4 である。ただし, この反応の観測においては, 反応が平衡になったときの観測値(総観測量)を求めるものであり, 速度論的に求める観測値とは異なっている。言い換える



Diphenyl ether

Fig. 1 Structures of ethers used in this work.

と, この方法は, 各エーテルの反応性を求めるためのものではない。

3.2 T-for-H 交換反応に関与する H 原子

2.3 に従い, 上記 3 試料物質と PVA(T) との間で起こる T-for-H 交換反応を観測した (Fig. 2)。この図から次のことがわかる: ① 用いた脂肪族エーテルは, T-for-H 交換反応を起こす。② DEE と 2,2'-CIDEE の二つは, ほぼ同様の比放射能を示す。③ 1,2-CIDEE の比放射能は前 2 者よりも小さく, 若干の誤差が認められるが, 前 2 者の平衡時の比放射能が約 0.9×10^2 Bq mmol⁻¹, 後者のそれは 0.7×10^2 Bq mmol⁻¹ 弱であり, 後者は前 2 者の 3/4 倍程度となり, 3.1 での推論とほぼ一致することがわかる (若干の誤差が生じたことについては, PVA(T) 合成のとき, 毎回まったく同じ比放射能のものを合成することが難しいこと, 各試料による色クエンチングや化学クエンチングが起こることなどがある。しかし, 今回のように, 十分有意と思われる差が認められたこと

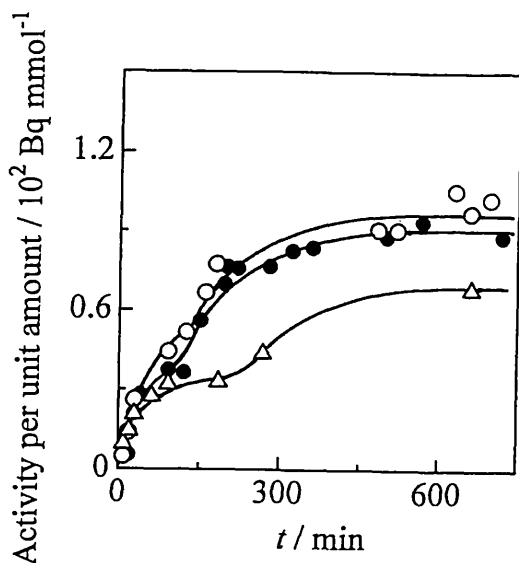


Fig. 2 Activity per unit amount of each ether vs. time for the reaction between PVA(T) and each ether in *p*-xylene solution at 20°C.

● : Diethyl ether, ○ : 2,2'-Dichlorodiethyl ether,
△ : 1,2-Dichloroethyl ethyl ether

で、前二者と後者との反応量の違いが定量的に明らかになったと思われる)。

以上から、次のことが推論できる。① 各種エーテルは、T-for-H 交換反応を起こす。② その反応に関与する H 原子は、エーテルの α 炭素に直結した H 原子である。③ α 炭素以外の炭素に直結した H 原子は、この反応に関与しない。

以前提出した反応機構¹⁸⁾に従えば、[エーテルの O]-[α 炭素]-[α 炭素上の H]-[PVA(T) の OT 基の O]-[PVA(T) の OT 基の T] (次は、また [エーテルの O] となる) が水素結合を介した 5 員環を形成し、その結合が切れるときに、 α 炭素上の H がより電子密度の大きい (OT 基の) O と結合し、OH 基となり、T が α 炭素上に残ることになる。その結果として、エーテルの α 炭素上の H が T-for-H 交換反応に関与したことになる。本実験の結果は、前回提出した反応機構を定量的に追認したものと考

えることができる。

3.3 脂肪族エーテルの反応性

3.2 で得られた測定値に、 A'' -McKay プロット法を適用して、各エーテルの A'' -McKay プロットを作った (Fig. 3)。この図に示される各直線の相関係数は、1% 有意の条件²¹⁾を満たす。したがって、各直線の傾きがそのエーテルの k であると考えられる。このようにして得られた k を Table 1 に示す。

Table 1 から、20°C における各エーテルの反応性は、(DEE) > (1,2-CIDE) > (2,2'-CIDE) となることがわかる。したがって、反応量は 1,2-CIDE が一番少ないが、反応性は 2,2'-CIDE が一番小さいことがわかる。このことは、反応量と反応性とはまったく別のものであることを示している。すなわち、 A'' -

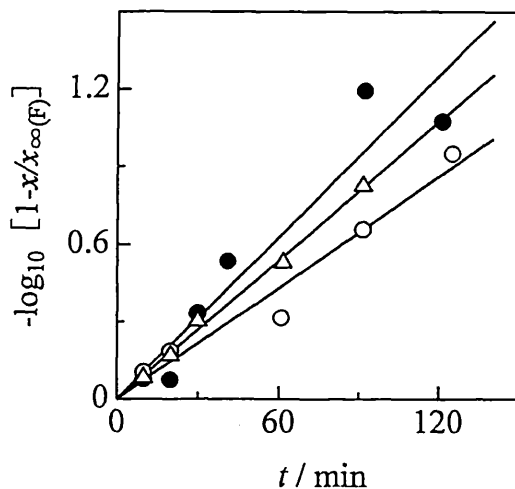


Fig. 3 A'' -McKay plots for each ether in the reaction.

For symbols, see Fig. 2.

Table 1 Rate constants (k) for ethers used in this work at 20°C

| Material | $k/10^{-2} \text{h}^{-1}$ |
|-------------------------------|---------------------------|
| Diethyl ether | 63 |
| 2,2'-Dichlorodiethyl ether | 43 |
| 1,2-Dichloroethyl ethyl ether | 54 |

McKay プロット法から得られた k は, その物質の反応性を表していることになる。

3.4 エーテルと官能基を持つ物質との反応性の比較

エーテルの反応性と官能基を持つ物質の反応性とを比較するため, DPE と PVA(T) との間の T-for-H 交換反応を観測した。ここで, DPE を用いた理由は, DPE は前3者のエーテルよりも沸点が高く, これまでの一連の報告において, 物質の反応性を求めるために行ってきた温度(40–90 °C 程度)で十分 T-for-H 交換反応の観測ができるためである。その観測結果を Fig. 4 に示す。この図では, 簡略化のため, 70 °C と 60 °C のものを除いた。

この図から, T-for-H 交換反応が起こったことがわかる。また, 2.2 で述べたように, *p*-キシレンと PVA(T) との間では, この種の交換反応は起こらないことなどから考えると, この場合, 反応に関与した H は, α 位(オルト位)の炭素に直結している H と考えることができ

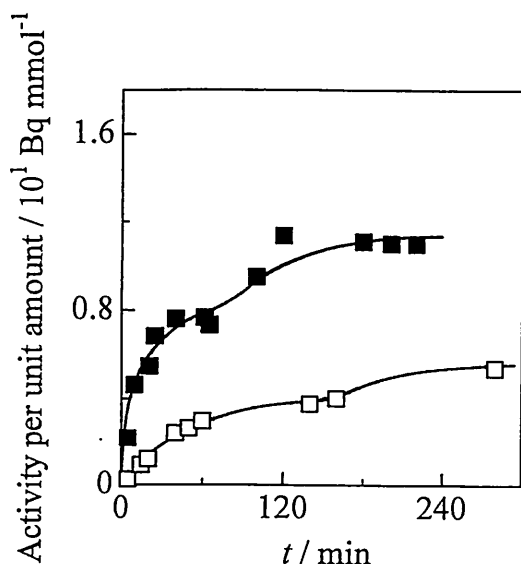


Fig. 4 Activity per unit amount vs. time for the reaction between PVA(T) and diphenyl ether at 80 °C and 50 °C.
■ : 80 °C, □ : 50 °C

る。ここでも 3.2 で論じた推論が適用可能である。また, オルト位の水素が活性であるとの報告^{16),17),22)}もこの考えを支持していると思われる。

Fig. 4 を基に, DPE の A^* -McKay プロットを作った (Fig. 5)。3.3 と同様に, この図の傾きが各温度での DPE の k となる。70 °C と 60 °C の k も加え, 得られた k を Table 2 に示す。この表の値を使って, この反応での DPE の Arrhenius プロットを作った (Fig. 6)。Fig. 6 において直線が得られたことから, 今回観測した温度範囲(50–80 °C)では, T-for-H 交換反応が主として起こっていることがわかる。なお, この直線の傾きから, この反応での活性化エネルギー (E_a) も得た (Table 2)。

ここで, 芳香族化合物について, 以前得られた各物質の 50 °C での k は, 次のとおりである: ベンズアルデヒド²⁰⁾の $k=0.15\text{h}^{-1}$, アニリン²³⁾の $k=0.44\text{h}^{-1}$, 吉草酸²⁴⁾の $k=2.0\text{h}^{-1}$, フェ

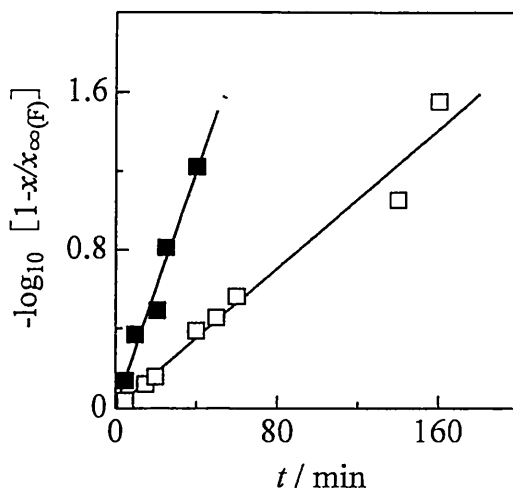


Fig. 5 A^* -McKay plots for diphenyl ether in the reaction.
For symbols, see Fig. 4.

Table 2 Rate constants (k) and activation energy (E_a) for diphenyl ether

| Temperature/°C | 50 | 60 | 70 | 80 | $E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|--------------------------|----|----|-----|-----|-------------------------------------|
| $k/10^{-2}\text{h}^{-1}$ | 52 | 65 | 110 | 180 | 40 |

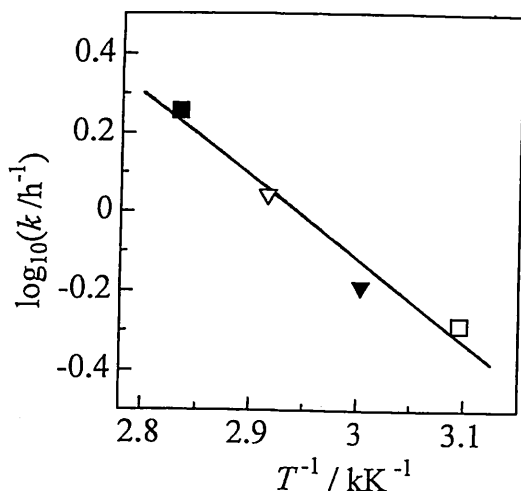


Fig. 6 Arrhenius plot for diphenyl ether.

■: 80°C, ▽: 70°C, ▼: 60°C, □: 50°C

ノール²⁵⁾の $k=1.3 \text{ h}^{-1}$ 。これらと比べると、DPE の反応性は、ベンズアルデヒドやアニリンの反応性に近く、ベンズアルデヒドのものよりもむしろ反応性が大きいことも明らかになった。したがって、種類によっては、エーテルの反応性は、官能基を持つ物質よりも大きいことがあることもわかった。

4. 結 論

4種のエーテルを使った T-for-H 交換反応を固液系で観測した結果、以下のことが明らかになった。① 各種エーテルは、T 標識化合物との接触により、T-for-H 交換反応を起こすことがある。② T-for-H 交換反応に関与する H 原子は、エーテルの O 原子に直結した炭素 (α 炭素) 上の H 原子であると結論付けられる。③ ジフェニルエーテルの反応性は、アニリンに近く、ベンズアルデヒドのものよりも大きい。したがって、エーテル類の反応性は、一般の官能基を有する物質のものよりも大きい場合がある。④ ローソベアを有した原子との間で水素結合が起こると、T-for-H 交換反応の可能性が予想できる。⑤ 生態系への T の取込みについても、新たな要因が指摘できる。⑥ 本研究で用いた手法は、T 汚染防止のための基礎データ

獲得に有用である。

この研究の一部は、「第 36, 37 回理工学における同位元素研究発表会」で口頭発表されたものである。

文 献

- 1) Yokoyama, S., Noguchi, H. et al.: Proc. of Fourth Int. Symp. on Fusion Nucl. Technol., 383 (1997)
- 2) Noguchi, H., Yokoyama, S. et al.: *Fusion Technol.*, 28, 924-929 (1995)
- 3) Fukui, M.: *Health Phys.*, 62, 144-154 (1992)
- 4) Hisamatsu, S. and Takizawa, Y.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 197, 227-280 (1995)
- 5) 斎藤正明, 磯貝啓介, 佐藤兼章, 今泉 洋: *Radioisotopes*, 49, 333-338 (2000)
- 6) 岡田 實, 今泉 洋, 菱木 薫: 同上, 41, 241-246 (1992)
- 7) Imaizumi, H., Kano, N. and Nishiwaki, K.: *Radiochim. Acta*, 76, 201-204 (1997)
- 8) 今泉 洋, 佐藤英和, 岡田 實: 日化, 1990, 225-227
- 9) Imaizumi, H., Yamauchi, K. and Kano, N.: *Radiochim. Acta*, 79, 57-61 (1997)
- 10) Okada, M., Imaizumi, H., Satoh, H. and Kobayashi, K.: *ibid.*, 39, 211-213 (1986)
- 11) 岡田 實, 今泉 洋, 小林一治, 佐藤浩之: *Radioisotopes*, 35, 9-14 (1986)
- 12) Imaizumi, H.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 177, 229-241 (1994)
- 13) 今泉 洋, 石井達哉: *Radioisotopes*, 45, 8-13 (1996)
- 14) Okada, M., Imaizumi, H. and Sugawara, J.: *Anal. Sci.*, 7, Suppl., 677-678 (1991)
- 15) Imaizumi, H., Kobayashi, K. and Okada, M.: *Radiochim. Acta*, 42, 151-154 (1987)
- 16) Murano, Y., Akimoto, J. and Yoshihara, K.: *ibid.*, 36, 145-148 (1984)
- 17) Murano, Y. and Yoshihara, K.: *ibid.*, 37, 37-40 (1984)
- 18) 今泉 洋, 狩野直樹, 平松 城: *Radioisotopes*, 47, 897-903 (1998)
- 19) Okada, M. and Imaizumi, H.: *Radiochim. Acta*, 37, 161-164 (1984)
- 20) 今泉 洋, 内田和仁, 岡田 實: 日化, 1988, 853-857
- 21) 安川三郎, 加藤皓一, 安田守弘, 今泉 洋: 防食

- 技術, 29, 609-614 (1980)
- 22) Oohashi, K. and Seki, T. : *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 187, 303-311 (1994)
- 23) Imaizumi, H., Sasaki, T. and Okada, M. : *Radiochim. Acta*, 49, 53-55 (1990)
- 24) Imaizumi, H., Muramatsu, K. and Endo, T. : *ibid.*, 60, 199-202 (1993)
- 25) Imaizumi, H., Sugawara, J. and Okada, M. : *ibid.*, 55, 215-218 (1991)

Abstract

Analysis of the Reactivity of Hydrogen Atoms Bonded to α -Carbon in Aliphatic Ethers under the Equilibrium Conditions (Use of T-for-H Exchange)

Hiroshi IMAIZUMI*¹, Satoshi ISHIKAWA*² and Masaaki SAITO*³

*¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Niigata University,

*²Graduate School of Science and Technology, Niigata University,
8050, Ikarashi 2-Nocho, Niigata-shi 950-2181, Japan

*³Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute,
Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo 158-0081, Japan

*In order to reveal whether the H atom(s) directly bonded to α -carbon in each aliphatic ether can participate in T-for-H exchange reaction, the T-for-H exchange reaction between the ether having normal chain structure and the T-labeled compound was observed at 20 °C under the equilibrium conditions. The reaction was carried out in the liquid-solid system. Each ether used includes an atom having lone pairs, and the ethers are diethyl ether, 2,2'-dichlorodiethyl ether, and 1,2-dichloroethyl ethyl ether. In the exchange reaction, poly(vinyl alcohol) having T-labeled OH groups (i.e., OT group) was used as a solid sample material, and each ether dissolved in *p*-xylene was used as a liquid sample material. For comparison, diphenyl ether was also used in this work (50-80 °C). The concentration of the solution was set at 0.5 mol·dm⁻³, respectively. Based on the results obtained in this work, the following four have been clarified. (1) The reaction mass of diethyl ether is the same as that of 2,2'-dichloro diethyl ether, and the mass of 1,2-dichloroethyl ethyl ether is about 3/4 times that of the former two materials. (2) The H atoms bonded to α -carbon in each ether can participate in the T-for-H exchange reaction when they contact with T-labeled compound. (3) Comparing the rate constant for diphenyl ether with that for other materials previously obtained (by using the A''-McKay plot method), diphenyl ether has a similar ability to aniline and benzaldehyde for causing this exchange reaction. In other words, H atoms bonded to α -carbon in certain ethers have a similar reactivity to those of both -NH₂ in aniline and -CHO in benzaldehyde. (4) H atoms bonded to α -carbon in ethers seem to cause not only T-for-H exchange reaction, but also other chemical reaction (s).*

(Received November 9, 2000)