

三置換芳香族化合物の反応性の同時解析

—固気系での T-for-H 交換の利用—

今泉 洋, 坂井秀行*, 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 新潟市五十嵐二の町 8050

2000年1月18日 受理

一つの分子中に三つの官能基を有する芳香族化合物の反応性を、官能基別に明らかにすることを目的とし、二置換フェノールとトリチウム水蒸気 (HTO 蒸気) との間で起こる水素同位体交換反応 (T-for-H exchange reaction) を、固気系において速度論的に観測した (50, 60, 70°C)。その結果得られた観測値は時間の増加とともに増加し、T-for-H 交換反応が起こったことがわかった。これらのデータに A^r -McKay プロット法を適用して速度論的にこの反応を解析した結果、この反応における各官能基の速度定数 (k) が得られた。これらの k と以前得られた k とを相互比較した。また、本研究で得られた k に Hammett 則の加成性を適用し、新たな値を算出した。その値を、以前得られた Hammett プロット上に載せた。以上の結果から、次のことが明らかになった。①本研究での手法を使うと、互いに異なる官能基の反応性を相互比較できる。②これらの官能基の反応性を速度論的に解析することができ、その解析には A^r -McKay プロット法が有効である。③これらの官能基の反応性の定量比較には、有機化学の分野で物質の化学反応性を比べるのに用いられている Hammett 則の加成性が適用できる。④これらの官能基の反応性を T-for-H 交換反応を使って、同時に (変化させないで) 解析することができる。⑤本研究で使った手法は、多種の官能基を有する化合物の反応性を官能基別に解析するのに有効である。

Key Words: trisubstituted aromatic compound, gas-solid system, T-for-H exchange, the A^r -McKay plot method, rate constant, 3,5-dihydroxybenzoic acid

1. 緒 言

以前、芳香族化合物中の官能基の反応性を明らかにするため、トリチウム (T) を含む水 (HTO 水) 蒸気と一つの置換基を持つ芳香族化合物 (固体) との間で起こる水素同位体交換反応 (T-for-H 交換反応) (固気反応) を観測し、その官能基の反応性は、同じ種類のものであっても、その置換基の種類や付いている位置に、大きく左右されることが定量的に明らかになった¹⁾⁻³⁾。また、このことは、官能基を持つ液体の未標識芳香族化合物と固体の T 標識化合物との T-for-H 交換反応 (固液反応) でも同様であることが明らかとなった⁴⁾⁻⁶⁾。さらに、一置換芳香族化合物であっても、その置換基が T-for-H 交換反応に関与する (すなわち、離れや

すい H 原子を有する) 場合も、その官能基の反応性は置換基と独立させて考えることができ、上記の場合と同様の解析が可能であることも明らかになった⁷⁾⁻⁹⁾。

これらの反応は固気系や固液系といった異相間で起こるため、一般に均一系で行われている反応解析法は適用できない。そこで、異相間における表面付近での反応解析用として以前提出された A^r -McKay プロット法^{10), 11)}を適用し、その反応における目的物質中の各官能基の速度定数 (k) を算出し、それらの k を相互比較することで各官能基の反応性を定量的に評価するといった手段をとった結果、上記のことが明らかになったものである。

また、T は原子力発電や核燃料の再処理などによっても生じることや環境中にも僅かに存在

($H:T=1:10^{-18}$) することなどが知られており、今後の核融合に有望と考えられている D-T 反応の研究の進展などを考えると、T が環境に与える影響を明らかにする必要がある。その手段としては、T 標識化合物が未標識化合物とどのような条件で同位体交換反応を起こし、この化合物に取り込まれていくかを定量的に明らかにすることなどが挙げられ、これらの追究は大変重要であると思われる。また、このように環境中にわずかに存在する T 量を計測して今後の T 量の推移に役立てる技術の進歩¹²⁾や T の影響を評価する手法¹³⁾も提案されており、環境に及ぼす T の影響評価に対する関心が高くなっているように思われる。

そこで本研究では以上のことを踏まえ、三つの官能基を有する芳香族化合物の反応性を、そのままの状態で別々に求め相互比較することで、「環境中に存在する HTO 分子が目的物質に対し、どのような挙動をとるか」を分子レベルで明らかにすることを目的とした。その手段として、HTO 蒸気と 3,5-二ヒドロキシ安息香酸 (以後、DHBA と略記) との間で起こる T-for-H 交換反応を固気反応の形で温度を変えて観測し、この反応の解析として、得られたデータに A'' -McKay プロット法^{10),11)}を適用することにした。

2. 実 験

2.1 試料物質

DHBA (東京化成製) を、真空乾燥し、ふるいを使って 53 - 75 μm のものを集め、さらに真空乾燥後、固体試料として実験に供した。また、HTO 水については日本アイソトープ協会から購入した比放射能 185 MBq $\cdot\text{g}^{-1}$ のものを希釈して用いた。希釈した HTO 水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 T-for-H 交換反応の観測と速度定数の算出

T-for-H 交換反応の観測については、以前^{9),14)}述べたとおりであるが、その概略を以下に示す。

(1) 2:1 に従って前処理した DHBA の所定量 (10.0 mg) を、反応器 (約 310 cm³) に入れて真空ラインに接続し、減圧する (10⁻¹ Pa)。

(2) 比放射能 6.0 $\times 10^5$ Bq $\cdot\text{g}^{-1}$ の HTO 水の一定量 (7.22 mg) を、この反応器に導入した後、所定温度 (50, 60, 70 $^{\circ}\text{C}$ のいずれか) に設定された恒温槽に入れる (この操作で、T-for-H 交換反応が起こる)。

(3) 所定時間経過後、恒温槽から反応器を取り出し、再び真空ラインに接続し、減圧することで余分な HTO 蒸気や分子を取り除く。

(4) 反応器内の DHBA を取り出し、その放射能を液シンで測定する。

(5) 上記観測で得られたデータに A'' -McKay プロット法を適用し、この反応における DHBA の k を求める。

また、本実験に A'' -McKay プロット法を適用できるかどうかを確認するため、実験に先立ち、この方法を適用するための三つの条件⁴⁾が、本実験において満足されている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 DHBA の T-for-H 交換反応性

DHBA と HTO 蒸気との間で起こる T-for-H 交換反応を 50, 60 および 70 $^{\circ}\text{C}$ で観測した。その結果、すべての温度で DHBA の比放射能の経時変化が認められた。例として、60 $^{\circ}\text{C}$ のものを Fig. 1 に示す。その他の温度については、図の簡略化のため省略した。この図から、時間とともに比放射能が増加しており、DHBA と HTO 蒸気との間で T-for-H 交換反応が起こったことがわかる。また、この図の曲線に二か所の変曲点 (1.5h 付近と 4h 付近) が見られる。

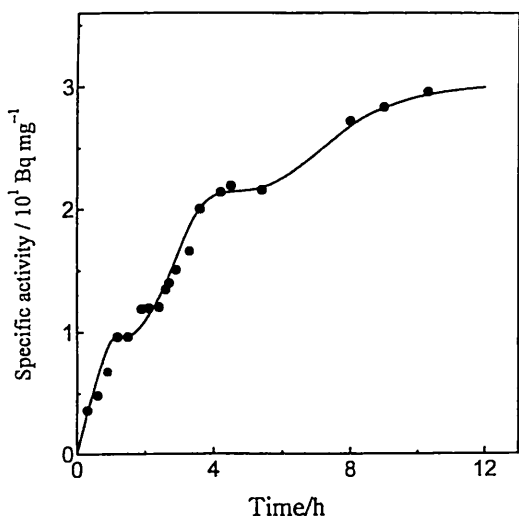
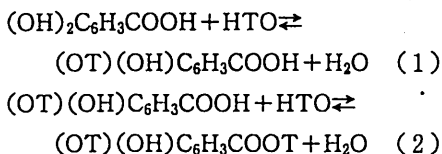


Fig. 1 Specific activity vs. time for the reaction between 3,5-dihydroxybenzoic acid (DHBA) and HTO vapor.

DHBA には二つの OH 基と一つの COOH 基とが存在するが, 前者は同種の官能基のため, それらの反応性は一つの値として得られるものと考えられる。したがって, これら二つの変曲点は, 以前得られた結果から⁹⁾ (OH 基の反応性は COOH 基のそれよりも大きい), DHBA の試料表面において, 前者は HTO 蒸気と OH 基との間で平衡になった点 (式(1)), 後者は HTO 蒸気と COOH 基との間で平衡になった点 (式(2)), にそれぞれ相当すると考えることができる。



なお, 4h 以降では, 試料表面から内部への T の拡散が主に起こっていると考えられる。

3・2 DHBA の速度定数の算出および反応性

Fig. 1 を基に, 60 °C での DHBA の A^m-McKay プロットを作成した (Fig. 2)。●点の線は, 反応開始から式(1)までの A^m-McKay プロット (すなわち, OH 基の A^m-McKay プロット) であり, ○点のものは, 式(1)から式

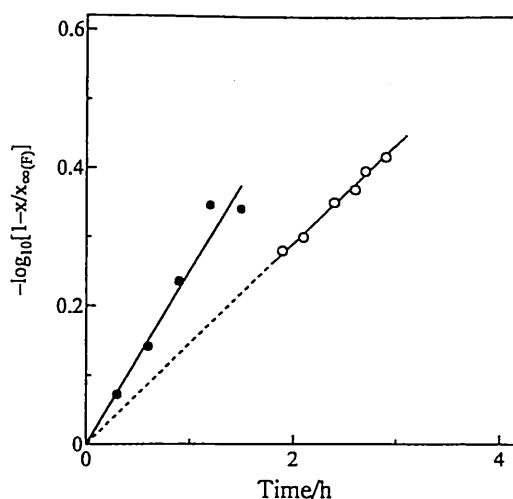


Fig. 2 A^m-McKay plots for the -OH and -COOH in DHBA in the reaction.
●: -OH, ○: -COOH

(2)までのもの (すなわち, COOH 基の A^m-McKay プロット) である。破線は, 反応開始からの COOH 基の T-for-H 交換反応の A^m-McKay プロットを表し, この破線の値を Fig. 1 での相当点の値から差し引くことで, OH 基の正味の反応量を出し, その値を使って OH 基の A^m-McKay プロットを作成した^{6),7)}。

この図において, x_{∞(F)} とは, DHBA 表面付近において, DHBA の OH 基 (または, COOH 基) と HTO 蒸気との間の交換反応が平衡に達したときに DHBA が持つ比放射能であり, x とは x_{∞(F)} に達するまでのある時刻 t において, DHBA が (T-for-H 交換反応によって) 持つようになった比放射能である^{4),11)}。また, Fig. 2 における直線の相関係数は 1% 有意の条件を満たす。したがって, この直線の傾きがその温度における DHBA の k と考えることができる。このようにして得られた k と他の温度での k とを一緒にして Table 1 に示す。なお, これらの k を基に Arrhenius プロットを作成し, そのプロットの傾きから得られた活性化エネルギー (E_a), および以前得られた 3 種の化合物⁹⁾ (m-ヒドロキシ安息香酸 (m-HBA), p-ヒドロキシ安息香酸 (p-HBA), ヒドロキノン (HQ))

Table 1 Rate constants (k) and activation energies (E_a) for each functional group in 3,5-dihydroxybenzoic acid (DHBA) and other materials

Functional group	$k/10^{-1} \text{ h}^{-1}$			E_a kJ·mol ⁻¹
	50°C	60°C	70°C	
OH in DHBA	23	25	28	11
COOH in DHBA	13	16	18	18
OH in <i>m</i> -HBA	19	21	23	8.8
COOH in <i>m</i> -HBA	12	15	17	16
OH in <i>p</i> -HBA	23	25	27	7.0
COOH in <i>p</i> -HBA	7.8	9.2	11	17

の k と E_a も、Table 1 に載せてある。

この表において DHBA について考えると、①各官能基とも、温度の上昇とともに反応性が上がる、②各官能基の反応性を相互比較すると、OH 基の方がほぼ 1.6 倍大きい、③ E_a は COOH 基の方が大きい、ことがわかる。また、全体として、OH 基と COOH 基との反応性は OH 基の方が大きく、 E_a は COOH 基の方が大きいこともわかる。

ここで、DHBA の OH 基の反応性と *m*-HBA の OH 基の反応性とを相互比較すると、50°C において、次のとおりになる。

$$\begin{aligned} (\text{OH in DHBA}) : (\text{OH in } m\text{-HBA}) \\ = 1.2 : 1 \quad (3) \end{aligned}$$

さらに、COOH 基の反応性を相互比較すると、同様の温度で、次のとおりになる。

$$\begin{aligned} (\text{COOH in DHBA}) : (\text{COOH in } m\text{-HBA}) \\ = 1.1 : 1 \quad (4) \end{aligned}$$

次に、DHBA の COOH 基と *p*-HBA の COOH 基との反応性を相互比較すると次のとおりになる。

$$\begin{aligned} (\text{COOH in DHBA}) : (\text{COOH in } p\text{-HBA}) \\ = 1.7 : 1 \quad (5) \end{aligned}$$

式(3)において、DHBA の OH 基の反応性は、*m*-HBA のものと比べ、メタ位に付いたもう一つの OH 基の影響(電子求引効果)を受けるため、*m*-HBA のものよりも反応性が大きくなったと考えることができる。また、式(4)の結果は、DHBA の COOH 基は二つのメタ位の

OH 基の影響を受けるが、*m*-HBA のものは一つのメタ位の OH 基の影響しか受けないためと考えることができ、さらに、COOH 基は二重結合を含むため、OH 基よりも反応性が変化しにくく(言い換えると、二重結合が緩衝作用を示し)、式(3)と式(4)との結果に差が出た(1.2倍と1.1倍)ものと考えられる。次に、式(5)から、互いにメタ位に付いた OH 基が官能基(ここでは、COOH 基)に与える総合効果は、パラ位に付いた一つの OH 基よりもずっと大きい(1.7倍)ことがわかる。これらの影響は、3・4節である程度定量化される。

以上から、本研究での手法を使うと、「それ自身交換可能な H 原子を持つ置換基が一つ付いている一置換化合物に、さらにもう一つの(交換可能な H 原子を含む)置換基が付いた場合、目的とする官能基の反応性がどの程度影響を受けるか」を定量的かつ非破壊的に求められることがわかった。

3・3 DHBA への Hammett 則の適用

DHBA は二つのメタ位のそれぞれに OH 基が付いた安息香酸の誘導体と見ることができ。また、フェノールの二つのメタ位のそれぞれに OH 基と COOH 基が付いたフェノール誘導体と見することもできる。

この物質にはオルト位に置換基(ここでは、OH 基や COOH 基)がないので、Hammett 則¹⁵⁾⁻¹⁷⁾の適用を考えることができる。そこで、Hammett 則における加成性を適用することにした。加成性が成立する場合、式(6)が成り立つことが知られている¹⁸⁾。

$$\log_{10}(k/k_0) = \rho \Sigma \sigma \quad (6)$$

ここで、 k_0 は基準となる物質の速度定数、 ρ は反応定数(Hammett プロットの傾き)、 σ は置換基定数(置換基の種類とそれが付く場所(メタ位かパラ位か)とによって決まる定数)である。

まず、DHBA をフェノール誘導体と見た場合、その置換基定数(σ_1)は、式(7)のとおり

算出することができる。

$$\sigma_1 = \sigma_m(-\text{OH}) + \sigma_m(-\text{COOH}) = 0.49 \quad (7)$$

ここで, $\sigma_m(-\text{OH})$ は, メタ位に付いた OH 基の置換基定数を表し, $\sigma_m(-\text{COOH})$ はメタ位に付いた COOH 基のそれを表し, それぞれ 0.12 と 0.37 である¹⁶⁾。

次に, DHBA を安息香酸誘導体と見た場合, その置換基定数 (σ_2) は, 式(8)のとおり算出することができる。

$$\sigma_2 = 2 \times \sigma_m(-\text{OH}) = 0.24 \quad (8)$$

以上のようにして, 加成性を適用することで, それぞれの場合において, 二つの置換基定数を一つの置換基定数として表すことができた。

3-4 DHBA の Hammett プロット

まず, DHBA をフェノール誘導体と考え, 各置換基の σ と式(7)で得られた σ_1 , および

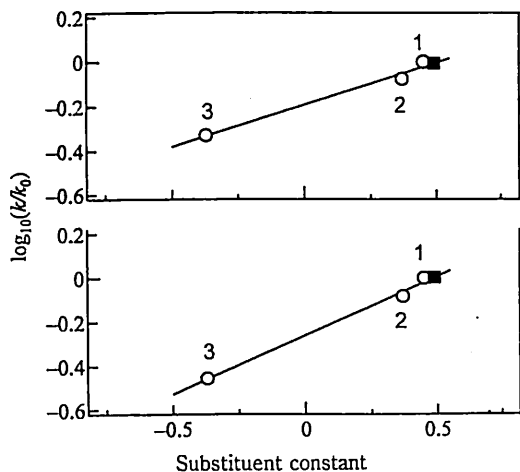


Fig. 3 Each plot of the logarithm of relative rate constant for monosubstituted phenol vs. substituent constant (σ). Symbol k is a rate constant for each monosubstituted phenol, and k_0 is the rate constant for *p*-hydroxybenzoic acid.

Upper plot is in 60°C, and lower one is in 50°C. The mark (■) means the sum of each substituent constant for *m*-COOH and *m*-OH in DHBA.

1: *p*-COOH, 2: *m*-COOH, 3: *p*-OH.

Table 1 の値を使って, 各温度 (50, 60 °C) における Hammett プロットを作った (Fig. 3)。ここで, k は各物質の k , k_0 は *p*-HBA の k (ここでの基準値) である。また, メタ位の OH 基の σ は 0.12, パラ位のものは -0.37, メタ位の COOH 基の σ は 0.37, パラ位のものは 0.45 である¹⁶⁾。Fig. 3 の図中の数字はそれぞれの置換基を表している。たとえば, 上の図中の 2 は置換基が *m*-COOH の場合を示し, Table 1 中の「OH in *m*-HBA」に相当する (すなわち, 置換基が *m*-COOH の場合の官能基 OH の $\log_{10}(k/k_0)$ 値 ($=\log_{10}(21/25) = -0.076$) と $\sigma (=0.37)$ との関係を表す)。この図のプロットにおいて, 式(7)で得られた値を使った点 (■) は他の 3 点とよい直線関係にあることがわかる。また, 各プロットを直線と見た場合の傾き (すなわち, ρ) は 0.54 (50 °C), 0.38 (60 °C) である。

以上から, この反応において, 置換基定数の加成性が成り立ち, 二つの置換基 (*m*-COOH と *m*-OH) から得られた σ_1 は, これら置換基が官能基 (ここでは OH 基) に与える σ の総効果を表していることがわかる。

次に, DHBA を安息香酸の誘導体と考え, 以前得られた Hammett プロット²⁾に, 式(8)で得られた σ_2 を使って得られた値 (□) と Table 1 に示された *p*-HBA の OH 基のもの (Fig. 4 中の 8) を載せ, 新たな Hammett プロットを作った (Fig. 4)。なお, 以前得られた Hammett プロットとは, 一置換安息香酸における固気系での T-for-H 交換反応を示したものであり, 各置換基には T-for-H 交換反応に関与できる H 原子が存在しないものであった。この図において, 基準物質は, 4-ピフェニルカルボン酸 ($k_0 = 10, 12, 15 \text{ h}^{-1}$ (各 50, 60, 70 °C)) である²⁾。また, この図の ρ は 0.34 (50 °C), 0.39 (60 °C), 0.37 (70 °C) である。この図においても, Fig. 3 のときと同様, よい直線性が見られる。したがって, この場合も σ の加成性が成り立つことがわかる。また, ρ の温度依存性

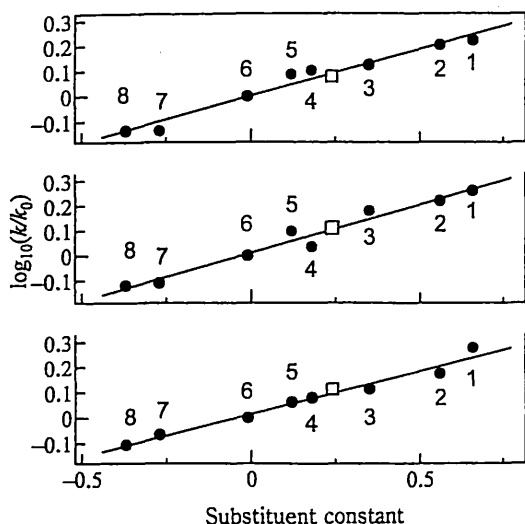


Fig. 4 Each plot of the logarithm of relative rate constant for monosubstituted benzoic acid vs. substituent constant (σ).

Symbol k is a rate constant for each monosubstituted benzoic acid, and k_0 is the rate constant for 4-biphenyl carboxylic acid.

The constant (i.e., k_0) was obtained previously (see Ref. 2).

Upper plot is in 70°C, middle one is in 60°C, and the lower is in 50°C.

The mark (□) means the sum of each substituent constant for two m -OH in DHBA.

1: p -CN, 2: m -CN, 3: m -I, 4: p -I, 5: m -OH, 6: p -C₆H₅, 7: p -OCH₃, 8: p -OH.

は、OH基のものに比べCOOH基のものの方がかなり小さいと予想される。

以上から、置換基自体が(反応に関与する)H原子を含んでいて、その置換基が複数あった場合でも、本研究における反応には、 σ の加性が成り立つことから、ここで取り上げなかった芳香族化合物についても、これまでに得られた一置換芳香族化合物のHammettプロット(たとえば、一置換ベンズアルデヒド⁴⁾、一置換アニリン¹⁹⁾、一置換チオフェノール⁶⁾、など)を適用することで、その物質の官能基の反応性を推定できる可能性が大きいことがわかった。

4. 結 論

一つの分子中に三つの官能基を有する芳香族化合物とHTO蒸気との間で起こるT-for-H交換反応を、固気系において温度を変えて、速度論的に観測した。 A'' -McKayプロット法を用いて、得られたデータを解析した結果、以下のことが明らかになった。①互いにT-for-H交換反応に関与するH原子を持つ三つの官能基の反応性を、別々に、かつ非破壊的に求めることができる。② A'' -McKayプロット法はこれらの官能基の反応性を求めるのに有効である。③芳香族化合物を用いたT-for-H交換反応の定量解析には、Hammett則における σ の加性に関する手法が適用できる。④本研究で使った手法は、Tがある物質に与える影響の違いを、官能基別に同時解析するための手法として有用である。

文 献

- 1) Imaizumi, H., Kobayashi, K. and Okada, M.: *Radiochim. Acta*, 42, 151-154 (1987)
- 2) 岡田 實, 今泉 洋, 菱木 薫: *Radioisotopes*, 41, 241-246 (1992)
- 3) 岡田 實, 今泉 洋, 伊藤智子: 日化, 1991, 1143-1145
- 4) 今泉 洋, 内田和仁, 岡田 實: 同上, 1988, 853-857
- 5) Imaizumi, H., Sugawara, J. and Okada, M.: *Radiochim. Acta*, 55, 215-218 (1991)
- 6) Imaizumi, H. and Yamauchi, K.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, 209, 65-73 (1996)
- 7) Imaizumi, H. and Yumoto, Y.: *Radiochim. Acta*, 68, 141-144 (1995)
- 8) Imaizumi, H., Nishiwaki, K., Kano, N.: *ibid.*, 76, 201-204 (1997)
- 9) Imaizumi, H., Sakai, H. and Kano, N.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 241, 451-455 (1999)
- 10) Okada, M., Imaizumi, H., Satoh, H. and Kobayashi, K.: *Radiochim. Acta*, 38, 49-52 (1985)
- 11) 岡田 實, 今泉 洋, 小林一治, 佐藤浩之: *Radioisotopes*, 35, 9-14 (1986)
- 12) 斎藤正明, 高田 茂: 同上, 45, 483-490 (1996)

- 13) 齊藤眞弘: 同上, 48, 429-430 (1986)
- 14) Okada, M. and Imaizumi, H.: *Radiochim. Acta*, 37, 161-164 (1984)
- 15) Hammett, L. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 96-103 (1937)
- 16) McDaniel, D. H. and Brown, H. C.: *J. Org. Chem.*, 23, 420-427 (1958)
- 17) Imaizumi, H. and Yamauchi, K.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, 209, 65-73 (1996)
- 18) 稲本直樹: “ハメット則”, pp. 22-26, 丸善, 東京 (1983)
- 19) Imaizumi, H., Sasaki, T. and Okada, M.: *Radiochim. Acta*, 46, 53-55 (1990)

Abstract

Simultaneous Analysis of the Reactivity of Trisubstituted Aromatic Compounds —Use of Hydrogen-Isotope Exchange in a Gas-Solid System—

Hiroshi IMAIZUMI, Hideyuki SAKAI* and Naoki KANO

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering,

*Graduate School of Science and Technology, Niigata University

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

In order to reveal the reactivity of each functional group in the compound having three functional groups per molecule, the hydrogen-isotope exchange reaction (T-for-H exchange reaction) between disubstituted phenol and tritiated water vapor (HTO vapor) was dynamically observed at 50, 60, and 70°C in a gas-solid system. The data obtained in the observation increased with increasing observed time, and it was found that T-for-H exchange reaction occurred. Applying the Aⁿ-McKay plot method to the data obtained, the reaction was dynamically analyzed. The rate constant (k) of each functional group for the reaction was consequently obtained. These k's obtained and k's obtained previously were compared with each other. When the additive property of the Hammett rule was applied to the k's obtained in this work, the new substituent constants were obtained. The new constants were fitted on the Hammett plot obtained previously. From the above-mentioned, the following five matters have been clarified. (1) The reactivity of different functional groups can be compared with each other by applying the method used in this work. (2) The reactivity of the functional groups can be dynamically analyzed, and the Aⁿ-McKay plot method is useful to analyze the reactivity. (3) The additive property of the Hammett rule, which is generally used in the field of organic chemistry in order to compare the chemical reactivity of organic materials, is applicable to quantitative comparison of the reactivity of the functional groups. (4) The reactivity of the functional groups can be simultaneously (and unchangeably) analyzed by using the T-for-H exchange reaction. (5) The method used in this work is useful to analyze the reactivity of a material having many kinds of functional groups.

(Received January 18, 2000)