(日本化学会誌, 1990, (2), p. 225~227)

© 1990 The Chemical Society of Japan

水素同位体交換反応を用いた固体酸 (Amberlite IRC-50) の酸性度の測定

(1989 年 9 月 1 日 受理)

今泉 洋*・佐藤 英和**・岡田 實

1 緒 言

異種化合物相互間で ^1H と ^3H ($\equiv\text{T}$) とが入れ換わる様式の水素同位体交換反応の観測値を, 以前提出した A'' -McKay プロット法¹⁾²⁾を使って解析し, これまでに脂肪族化合物¹⁾²⁾, 無機化合物³⁾⁴⁾, および芳香族化合物⁵⁾⁶⁾の酸性度を速度論的酸性度¹⁾として求めることができた。その酸性度を使って, 各物質が「化学反応をどの程度起こしやすいか」(以後, 「反応性」と略記する)を相互に比較した。観測対象物質には, 一般に pK を使っては酸性度を表すことが困難な物質 (難溶性の物質⁴⁾または難解離性の物質^{7)~9)})も含まれている (速度論的酸性度に対して, pK を使って表す酸性度を平衡論的酸性度と呼ぶことができる¹⁾)。

また, 物質の反応性を相互にくらべるだけでなく, 物質が持つ電気的効果 (I 効果および R 効果) についても定量的に論ずることができた⁵⁾⁷⁾⁸⁾。さらに, 速度論的酸性度と平衡論的酸性度との間に定量的関係の存在する可能性が強いことも種々の物質を使った実験から明らかになった⁵⁾⁷⁾⁸⁾。

本研究では, 1. 速度論的酸性度の適用範囲を固体酸にまで広げること, 2. 固体酸と他の物質との反応性同士の違いを明らかにすること, を目的とした。その手段として, 固体酸の中で Brønsted 酸に属する物質である弱酸性のイオン交換樹脂 (Amberlite IRC-50)¹⁰⁾ (以後, IRC-50 と略記する) の速度論的酸性度を求めることにした。

2 実験方法

80°C で真空乾燥した H 型の IRC-50 を粉碎し, 53~75 μm の粒径のものを試料に供した。まず, 真空ライン²⁾³⁾を使って, HTO を含む水蒸気 (以後, HTO 蒸気と略記する) と IRC-50 との間で水素同位体交換反応 (固気反応²⁾³⁾)を起こさせた。実験には, 一回あたり, HTO (比放射能は $6 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$) 30 mg と IRC-50 120 mg とを使用した。反応温度は 70°C に設定した。この反応で IRC-50 の COOH 基と HTO 蒸気との間で水素同位体交換反応が起こり, 一部の COOH 基が COOT 基になる。本実験の条件下では, IRC-50 中に存在する他の H 原子は T 原子と入れ換わらないことが以前の報告¹⁾⁵⁾⁸⁾ですでに明らかになっている。なお, 別の実験から, この反応は 48 時間以上継続していれば平衡になっていることがわかった。

上記の固気反応が平衡に達したら, トリチウムで標識された IRC-50 (以後, IRC-50(T) と略記する) を使って固液反応²⁾⁸⁾を起こさせる。このとき, 固体試料には IRC-50(T) 6.0 mg を使い, 液体試料にはエタノール 4.00 ml を使う。反応温度は 30, 40, 50, 60, 70 および 80°C にする。その他の条件は既報²⁾⁸⁾に準じた。なお, この固液反応において, 反応に関与する水素原子はエタノール中の OH 基の ^1H 原子と IRC-50(T) 中の COOT 基の T 原子 (および COOH 基の ^1H 原子) とであることは以前の研究¹⁾⁵⁾¹¹⁾でわかっている。

さらに, エタノール 4.00 ml 中にある反応に関与できる ^1H 原子の数 (言い換えると, OH 基の数) は IRC-50(T) 6.0 mg 中にある反応に関与できる ^1H 原子の数と T 原子の数との和 (言い換えると, COOH 基の数と COOT 基の数との和) に対して大過剰⁸⁾であることを別の実験で確認した。

3 結果と考察

3.1 IRC-50 の酸性度と活性化エネルギー

IRC-50(T) とエタノールとの間で起こった水素同位体交換反応の様子を図 1 に示す。図を簡略にするため, 図 1 には 30, 50 および 70°C での結果を示す。図の縦軸は, 交換反応の結果, エタノールに移った T 原子の放射能を IRC-50(T) 1 mg あたりに直したものである。この図から, 反応温度が高いと交換反応が進みやすいことがわかる。

IRC-50 の酸性度を求めるため, 図 1 を基に A'' -McKay プロ

11) M. Okada, H. Imaizumi, H. Satoh, *Radiochim. Acta*, 39, 211(1986).

新潟大学工学部応用化学科, 950-21 新潟市五十嵐二の町

** 現在 TDK 株式会社, 103 東京都中央区日本橋

- 1) M. Okada, H. Imaizumi, H. Satoh, K. Kobayashi, *Radiochim. Acta*, 38, 49(1985).
- 2) 岡田 實, 今泉 洋, 小林一治, 佐藤浩之, *Radioisotopes*, 35, 9(1986).
- 3) M. Okada, H. Imaizumi, *Radiochim. Acta*, 37, 161(1984).
- 4) 今泉 洋, 村松 暁, 岡田 實, 日化, 1988, 1753.
- 5) H. Imaizumi, K. Kobayashi, M. Okada, *Radiochim. Acta*, 42, 151(1987).
- 6) M. Okada, H. Imaizumi, S. Oguma, *ibid.*, 48, 115(1989).
- 7) H. Imaizumi, T. Sasaki, M. Okada, *ibid.*, in press.
- 8) 今泉 洋, 内田和仁, 岡田 實, 日化, 1988, 853.
- 9) 岡田 實, 今泉 洋, 佐々木達也, 日化, 1989, 150.
- 10) 清山哲郎, 山辺武郎, “イオン交換樹脂”, 日刊工業新聞社 (1963) pp. 3~15.

Fig. 1 Specific activity vs. time for liquid-solid reaction between tritium-labeled Amberlite IRC-50 and ethanol

■ : 70°C, ▲ : 50°C, ● : 30°C

Fig. 2 A'' -McKay plots for reaction between tritium-labeled Amberlite IRC-50 and ethanol

For symbols, see Fig. 1

ットをつくった (図2)。ここで、 x は交換反応によって IRC-50 (T) からエタノールに移ったT原子の放射能であり、 $x_{\infty(F)}$ は IRC-50(T) の表面での交換反応が終了したときにエタノールが有していた放射能である。 A'' -McKay プロットから速度定数を求めるための三つの条件⁹⁾のうちの一つ (大過剰の条件) は、実験方法のところで述べた通り満たされている。残りの二つの条件⁹⁾ (1. IRC-50(T) において、(COOH 基の数) $\gg$ (COOT 基の数) であること、2. (固体試料の表面での反応性) $\gg$ (固体試料の内部での反応性) であること) は、実験条件が既報^{9)~11)}と同様なので満たされている。したがって、図2の直線の傾きが速度定数(k) (速度論的酸性度) になる¹¹⁾ことは明らかである。なお、図1の直線の相関係数は 1% 有意¹²⁾の条件を満たしている。

図2から得られた速度定数と他の温度 (40, 60 および 80°C)

Table 1 Rate constant (k) and activation energy (E_a) for Amberlite IRC-50

k/h^{-1}						$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$
30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	
2.1	2.7	3.2	3.2	4.4	4.7	14

Fig. 3 Arrhenius plot for Amberlite IRC-50 used

での結果から得られた速度定数と一緒にして表1に示す。この表から、温度が高いと速度論的酸性度は大きいことがわかる。言い換えると、温度が高いと化学反応が起こりやすい、すなわち、反応性が大きいことがわかる。表1の速度定数を基にして、Arrhenius プロットをつくった (図3)。この図の直線の相関係数は 1% 有意の条件を満たしている。さらに、この直線の傾きから、この反応の活性化エネルギー (14 $kJ \cdot mol^{-1}$) が得られた (表1)。

3.2 IRC-50 と他の物質との反応性の相互比較

以前¹¹⁾、液体アルコール (または液体カルボン酸) と PVA(T) (OH 基をトリチウムで標識されたポリ(ビニルアルコール)) とを使った固液反応を観測した。その結果を基に、 A'' -McKay プロットを作成して速度定数を求めたところ、70°C において、12.7 h^{-1} (エタノール)、7.9 h^{-1} (プロピオン酸) であった。これらの速度定数とアニリンの速度定数 (1.5 h^{-1})⁷⁾ とベンズアルデヒドの速度定数 (0.45 h^{-1})⁸⁾ を使って、IRC-50 の反応性与其他の物質の反応性とを相互に比較すると 70°C において次の関係が得られる。ただし、エタノールの速度定数を $k(C_2H_5OH : PVA)$ 、プロピオン酸のものを $k(C_2H_5COOH : PVA)$ 、アニリンのものを $k(C_6H_5NH_2 : PVA)$ 、ベンズアルデヒドのものを $k(C_6H_5CHO : PVA)$ 、IRC-50 のものを $k(C_2H_5OH : IRC)$ とする。

$$k(C_2H_5OH : PVA) : k(C_2H_5COOH : PVA) : k(C_6H_5NH_2 : PVA) : k(C_6H_5CHO : PVA) = 3 : 2 : 0.3 : 0.1 \quad (1)$$

$$k(C_2H_5OH : PVA) : k(C_2H_5OH : IRC) = 3 : 1 \quad (2)$$

(1), (2) 式から (3) 式が得られる。

$$k(C_2H_5OH : PVA) : k(C_2H_5COOH : PVA) : k(C_2H_5OH : IRC) : k(C_6H_5NH_2 : PVA) : k(C_6H_5CHO : PVA) = 3 : 2 : 1 : 0.3 : 0.1 \quad (3)$$

12) 外島 忍, “要説品質管理”, 日本規格協会 (1978) pp. 33 ~ 35, 103 ~ 105.

また, (1) 式から, 70°C における各物質の反応性の比は (4) 式で表されることがわかる。

$$\begin{aligned} &(\text{エタノール}) : (\text{プロピオン酸}) : (\text{アニリン}) : \\ &(\text{ベンズアルデヒド}) = 3 : 2 : 0.3 : 0.1 \quad (4) \end{aligned}$$

さらに, (2) 式から (5) 式が得られる。

$$(\text{PVA}) : (\text{IRC-50}) = 3 : 1 \quad (5)$$

(4), (5) 式から (6) 式が得られる。

$$\frac{(\text{PVA})}{(\text{IRC-50})} : \frac{(\text{エタノール})}{(\text{プロピオン酸})} = 2 : 1 \quad (6)$$

PVA とエタノールとはそれぞれ官能基として OH 基だけを持っており, IRC-50 とプロピオン酸とはそれぞれ官能基として

COOH 基だけを持っている。したがって, (6) 式から, 単量体についていた OH 基 (または COOH 基) がポリマー鎖の中に取り込まれると, 「その基の反応性が変化する」可能性が強いことが推定できる。このことは, pH 滴定曲線を作成することにより平衡論的な取り扱いで, 種々の陽イオン交換樹脂の酸性度を研究した結果¹³⁾ (IRC-50 の見かけの pK は, 酢酸, プロピオン酸および酪酸のいずれの pK よりも小さい) と考え合えると非常に興味深い。

本研究を行うにあたり, 新潟大学工学部放射性同位元素研究室の使用に便宜を図って下さった同研究室室長の坂口雅一教授に感謝する。

13) 今泉 洋, 日化, 1983, 1075.

Measurement of the Acidity of Solid Acid (Amberlite IRC-50) Using Hydrogen-Isotope Exchange Reaction

Hiroshi IMAIZUMI*, Hidekazu SATO** and Minoru OKADA

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Niigata University;
Ikarashi-Nincho, Niigata-shi 950-21 Japan*

*** Present address: TDK Corporation; Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103 Japan*

The hydrogen-isotope exchange reaction between ethanol and a solid acid (Amberlite IRC-50) labeled with tritium has been observed at 30~80°C. The acidity (acidity based on kinetic logic) at each temperature has been obtained with the A'' -McKay plot based on the respective data obtained. The following result has been clarified on the basis of both the acidities obtained in the present work and the acidities (of several materials) obtained previously: it seems that the reactivity of OH group (or COOH group) included in a monomer differs from the reactivity of that bonded to a polymer chain.