— ノ — ト —

(日本化学会誌, 1991, (8), p. 1143~1145)

© 1991 The Chemical Society of Japan

HTO 蒸気と *o*-, *m*-, *p*-アミノ安息香酸ナトリウムとの間の 水素同位体交換反応の相互比較

(1991 年 3 月 6 日 受 理)

岡 田 實・今 泉 洋*・伊 藤 智 子

1 緒 言

核融合の研究が盛んに行われるようになると、そのとき作られるトリチウム (^3H または T) が環境 (特に、生態系) におよぼす影響が懸念される。 ^3H は大気の中の水蒸気の ^1H と容易に入れ換わり (水素同位体交換反応の一種)、トリチウム置換水分子 (HTO) の形で H_2O 蒸気と混じり合って (以後、HTO 蒸気と略記する) 大気中を移動すると考えられる。したがって、HTO 中の ^3H が化合物中の ^1H と入れ換わる型の水素同位体交換反応を研究することは重要である。

均一系において、 ^1H と ^3H とが入れ換わる反応はこれまでに有機化合物を使って数多く研究されており、近年においては、芳香族化合物と HTO 水との間の水素同位体交換反応の解析に関する報告がある^{1)~3)}。しかし、HTO 蒸気と固体物質との間の水素同位体交換反応については少ない。そこで、著者らは数年前から異相間 (固気系および固液系) における水素同位体交換反応を数多く観測し、その観測値と A'' -McKay プロット法⁴⁾⁵⁾ を使ってそれらの反応を解析した結果、これまでに脂肪族化合物⁴⁾⁵⁾、無機化合物⁶⁾⁷⁾、および芳香族化合物⁸⁾ のそれぞれの反応性 (HTO 蒸気との間の交換反応の起こしやすさ) を速度論的酸性度⁴⁾ として定量的に明らかにしてきた。

以前⁹⁾、脂肪族アミンの中のアミノ基の ^1H 原子と HTO 蒸気の ^3H 原子とが入れ換わる反応を観測し、脂肪族アミンの反応性を明らかにした。そこで、本研究では、1) 芳香族アミンの反応性を同様の方法で明らかにすること、2) 芳香族アミンの反応性と

脂肪族アミンの反応性から HTO 蒸気が生態系に影響をおよぼすかどうかを明らかにすること、の二つを目的とした。その手段として、アミノ安息香酸ナトリウム (3 種) と HTO 蒸気との間の水素同位体交換反応を観測することにした。

2 実験 方 法

真空ライン⁵⁾⁶⁾ を使って、非放射性の固体試料と HTO 蒸気との間で起こる水素同位体交換反応を観測した。実験に使った固体試料物質は、*o*-アミノ安息香酸ナトリウム (以後、*o*- NH_2BANa と略記する)、*m*-アミノ安息香酸ナトリウム (*m*- NH_2BANa)、*p*-アミノ安息香酸ナトリウム (*p*- NH_2BANa) の 3 種である。実験には、1 回当たり、HTO 蒸気 (比放射能 $6 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$) 7.22 mg と固体試料 12.7 mg とを使った。反応温度は 50, 60, 70 および 80 °C である。その他の条件は前報⁵⁾⁶⁾ に準じた。

なお、3 種のアミノ安息香酸ナトリウムにはベンゼン環に直接結合した ^1H 原子とアミノ基の ^1H 原子とがあるが、本実験の条件下では、前者は ^3H 原子と入れ換わらないことが以前の報告⁸⁾¹⁰⁾ で既に明らかになっている。したがって、本実験の条件下で、水素同位体交換反応に関与する (固体試料物質の中の) ^1H 原子はアミノ基のものだけである。

3 結 果 と 考 察

3.1 速度論的酸性度の適用

3 種のアミノ安息香酸ナトリウムと HTO 蒸気との間の水素同位体交換反応を観測した。ここで起こる反応は次式の通りである。

一例として、*m*- NH_2BANa と HTO 蒸気との間の反応を図 1 に示す。この図を見ると、時間と共に *m*- NH_2BANa の比放射能が増大しており、水素同位体交換反応が起こったことがわかる。図 1 を基に A'' -McKay プロットを作った (図 2)。図 2 における直線の相関係数は 60 °C が 2% 有意の条件¹¹⁾ を満たすほかは、すべて 1% 有意の条件を満たす。^{*} したがって、この直線の傾きがこの反応の速度定数⁴⁾ となる。この図から、温度が高いと速度定数 (すなわち、速度論的酸性度) が大きいということがわかる。言い換えると、「温度が高いと *m*- NH_2BANa の反応性は大きい」ということになる。なお、図 1 から得られた速度定数を表 1 に示

10) 今泉 洋, 内田和仁, 岡田 實, 日化, 1989, 150.

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

新潟大学工学部化学システム工学科, 950-21 新潟市五十嵐二の町

- 1) Y. Murano, K. Yoshihara, *Radiochim. Acta*, **33**, 159 (1983).
- 2) Y. Murano, J. Akimoto, K. Yoshihara, *ibid.*, **36**, 145 (1984).
- 3) S. Nakayama, G. Izawa, K. Yoshihara, *ibid.*, **41**, 41 (1987).
- 4) M. Okada, H. Imaizumi, H. Satoh, K. Kobayashi, *ibid.*, **38**, 49 (1985).
- 5) 岡田 實, 今泉 洋, 小林一治, 佐藤浩之, *Radioisotopes*, **35**, 9 (1986).
- 6) M. Okada, H. Imaizumi, *Radiochim. Acta*, **37**, 161 (1984).
- 7) 今泉 洋, 村松 暁, 岡田 實, 日化, 1988, 1753.
- 8) H. Imaizumi, K. Kobayashi, M. Okada, *Radiochim. Acta*, **42**, 151 (1987).
- 9) 岡田 實, 今泉 洋, 佐々木達也, 日化, 1988, 853.

Table 1 Rate constant (k) and activation energy (E_a) for o -, m -, and p -NH₂C₆H₄CO₂Na, and for two materials obtained previously⁹⁾

Material	$k/10^{-2} \text{ h}^{-1}$				$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	
o -NH ₂ C ₆ H ₄ COONa	11	16	29	62	55
m -NH ₂ C ₆ H ₄ COONa	9.3	12	23	35	42
p -NH ₂ C ₆ H ₄ COONa	11	15	27	56	52
HN(CH ₂ CO ₂ Na) ₂	2.2	2.6	3.3	3.5	16
H ₂ NCH ₂ CO ₂ Na	3.6	4.3	5.2	6.0	16

Fig. 1 Specific activity vs. time for gas-solid reaction between m -NH₂C₆H₄CO₂Na and HTO vapor

■ : 80 °C, ▲ : 70 °C, ● : 60 °C, ○ : 50 °C

Fig. 2 A'' -McKay plots for reaction between m -NH₂C₆H₄CO₂Na and HTO vapor. For symbols, see Fig. 1

す。

3.2 o -, m -, p -NH₂BANa の反応性の相互比較

o - および p -置換体に関する速度定数を同様の解析法によって求めた (表 1)。NH₂BANa において, COONa 基を置換基とすると NH₂BANa (3 種) の反応性について, 次の定性的説明が可能である: 1. COONa 基が m -位に付くと (即ち, m -NH₂BANa の場合), COONa 基による誘起効果 (I 効果) が働く; 2. COONa 基が p -位に付くと (p -NH₂BANa の場合), I 効果と共鳴効果 (R 効果) の両方が働く (この場合, R 効果は電子求引性を示すと考えられる¹²⁾ので, COONa 基が m -位に付いたときよりも NH₂ 基の電子密度は小さく, したがって, NH₂ 基の H 原子は m -NH₂BANa のものよりも離れやすい); 3. COONa 基が o -位に付くと (o -NH₂BANa の場合), p -NH₂BANa の場合に加えて, 新たにオルト効果¹³⁾が働く。

ここで, 70 °C における 3 種の NH₂BANa の反応性を相互にくらべると次の通りである。

$$(o\text{-NH}_2\text{BANa}) : (p\text{-NH}_2\text{BANa}) : (m\text{-NH}_2\text{BANa}) \\ = 1.3 : 1.2 : 1.0$$

したがって, この場合のオルト効果は NH₂ 基の H 原子が離れやすくなるように働くことがわかる。他の温度においても同様の比較が可能であり, 表 1 は上述した定性的説明を定量的に示しているといえる。

3.3 芳香族アミンと脂肪族アミンとの反応性の相互比較

以前得られた 2 種の脂肪族アミン⁹⁾ (イミノ二酢酸二ナトリウム, グリシンナトリウム) (それぞれ, Na₂ida, Nagly) の速度論的酸性度を表 1 に示す。表 1 から, HTO 蒸気とアミンとの間で水素同位体交換反応が起こることが定量的にわかる。

ここで, 芳香族アミンと脂肪アミンとの反応性を相互にくらべると, 70 °C では次の通りである (ここで, 芳香族アミンには m -NH₂BANa を選んだ)。

$$(m\text{-NH}_2\text{BANa}) : (\text{Nagly}) : (\text{Na}_2\text{ida}) = 7.0 : 1.6 : 1.0$$

以上から, 次の二つのことが明らかとなった。1. 芳香族アミンの反応性の方が脂肪族アミンの反応性よりも大きいと推定できる (芳香族アミンも脂肪族アミンも, ここで取上げたものの他に多くの種類がある)。2. HTO 蒸気が生態系に与える影響は無視できない。

3.4 活性化エネルギーの相互比較

表 1 を基に Arrhenius プロットを作った (図 3)。この図の直線の相関係数はすべて 2% 有意の条件を満たす。これらの直線の

12) D. H. McDaniel, H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958).

13) 吉田善一, 北条 卓, “オルト効果”, 培風館 (1968) pp. 9~13.

Fig. 3 Arrhenius plots for *o*-, *m*-, and *p*-NH₂C₆H₄·CO₂Na

○ : *o*-NH₂C₆H₄CO₂Na, □ : *m*-NH₂C₆H₄CO₂Na,
△ : *p*-NH₂C₆H₄CO₂Na

—Note—

Comparison of Hydrogen Isotope Exchange Reactions between HTO Vapor and the Sodium Salts of *o*-, *m*-, and *p*-Aminobenzoic Acid

Minoru OKADA, Hiroshi IMAIZUMI* and Tomoko ITOH

Department of Material and Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Niigata University; Ikarashi-Nincho, Niigata-shi 950-21 Japan

Hydrogen isotope exchange reaction between HTO vapor and one of the sodium salts of *o*-, *m*-, and *p*-aminobenzoic acid (solid) was observed at 50~80°C. The acidity (acidity based on kinetic logic) for the materials at each temperature has been obtained with the *A*'-McKay plots based on the respective data obtained. The followings have been clarified by comparing these acidities (and the acidities obtained previously). 1) The acidity of aromatic amines can be expressed in terms of the acidity based on kinetic logic. 2) The reactivity of aromatic amine is strongly affected by both I-effect and R-effect. 3) It can be deduced that aromatic amines are more reactive than aliphatic amines.

傾きからそれぞれの活性化エネルギーを求めた(表1)。(脂肪族アミンの値は以前得られたものである。)なお、3種の NH₂BANa の活性化エネルギーの値は、これらの物質が作る水素結合の結合エネルギー¹⁴⁾の5倍程度である。それぞれの活性化エネルギーの値を相互に比較すると、次の通りである。

$$(o\text{-NH}_2\text{BANa}) : (p\text{-NH}_2\text{BANa}) : (m\text{-NH}_2\text{BANa}) \\ = 1.3 : 1.2 : 1.0$$

$$(m\text{-NH}_2\text{BANa}) : (\text{Na}_2\text{ida}) : (\text{Nagly}) = 2.6 : 1.0 : 1.0$$

したがって次の二つのことが明らかである。1. 3種の NH₂·BANa の中では、*o*-NH₂BANa の反応の温度依存性が一番大きい。2. 芳香族アミンの反応の温度依存性は脂肪族アミンのものよりも大きいと推定できる。

本研究を行うに当たり、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。

14) 片山将道, “高分子概論”, 日刊工業新聞社 (1978) pp. 201 ~ 203.