二、三のアニライドと反跳トリチウムの反応

岡本次郎，土橋源一

(日本原子力研究所放射線応用部)

(昭和 36 年 9 月 16 日 受理)

序 言

${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ 反応で生成するトリチウムは最初非常に大きなエネルギーを持っているが、まわりの媒体と衝突をくり返し大部分のエネルギーを失い有機化合物中の水素と種々の反応を起こして置換し、有機化合物自体はトリチウムで標識されることになる¹⁾。しかし原子炉中での照射の場合、熱中性子、速中性子、 α 線、 γ 線、あるいは断続照射、または長時間照射などの条件が変わるため反跳現象による標識化の機構はほとんど解決されておらず、さらに多くのデータを集積して解決の糸口を見い出さなければならない。その基礎的なデータを得る目的でわれわれはアニリンの誘導体であるアニライド (アセトアニリド $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}-\text{CH}_3$ 、プロピオンアニリド $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{CH}_3$ 、ブチルアニリド $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、イソブチルアニリド $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}(\text{CH}_3)_2$) について固相反応における核中のトリチウム分布および核と側鎖のトリチウムの割合について同条件で照射し、同条件で適当な有機化学的な合成、分解反応などを組み合わせて各誘導体についてトリチウム量を測定し検討したのでその結果について報告する。

実 験 方 法

i) 照射化合物の合成ならびに精製

各アニライドは精密分留塔で精製したアニリン

に相当する酸を加え湯浴上で 1 時間還流することにより合成し、活性アルミナを充填剤とするカラム ($1.5\text{ cm}\phi \times 20\text{ cm}$) でエチルエーテルを溶離剤として精製した。mp はそれぞれ 114°C , 104°C , 92°C , 102°C でそれぞれ文献値と一致した。

トリチウム源として用いる炭酸リチウムは市販特級をそのまま使用した。

ii) 照射方法

各アニライド 0.5 g に炭酸リチウム 0.5 g を乳鉢でよく混合しアルミニウム箔で二重につつま JRR-1, No. 6 の実験孔 (熱中性子束 $= 2 \times 10^{11}\text{ n/cm}^2\cdot\text{sec}$) で 6 時間照射を行なった。

iii) 照射試料の処理

原子炉運転停止 1 時間後試料を取り出し、ただちにエーテルにとかし不溶の炭酸リチウムをロ別、エーテル層にアニリンをそれぞれ加え、シュウ酸 3 g を含む水でおのおのをよくふり、分解生成物と考えられるアニリンをシュウ酸塩として水層に抽出したのちエーテルを減圧下に留去し、アルコール (水 3~5 ml を含む) 20 ml を加え活性炭で数回 (得られる結晶が無色になるまで) 脱色を行ない、精製後相当する無標識アニライド 2.5 g (イソブチルアニリドのみ 1.5 g) を加え、再結晶をそれぞれ 3 回くりかえし、活性アルミナ ($1.5\text{ cm}\phi \times 30\text{ cm}$) を充填剤とし、エーテルを溶離剤として精製、各誘導体合成試料とした。

iv) 各誘導体の合成

a) 各アニライドの加水分解

各アニリド 1.8 g に NaOH 10 g を含む水 50 ml を加えアセトアニリド, プロピオンアニリド, ブチルアニリドは 7 時間, イソブチルアニリドは 15 時間 (加水分解不完全のため) 沸とう状態で加水分解後, 水蒸気蒸留でおのおのからアニリンを蒸留しエーテル抽出を行ない, 脱水ぼう硝で乾そう後減圧下にエーテルを留去しアニリンを得る。

b) アセトアニリドの合成

各アニリドの加水分解で得られたアニリン 0.5 g に無水酢酸 3 g を加え湯浴上 15 分還流したのち氷水中に投入し粗アセトアニリドを得る。各アセトアニリドは活性炭脱色, カラムクロマト法および再結晶で精製した (mp 114°C)。

c) *p*-ブromアセトアニリド

前に得た各アセトアニリド 0.1 g を水数 ml に浮遊させ臭素を含む酢酸溶液を微黄色になるまで加えると *p*-ブromアセトアニリドが得られる。各 *p*-ブromアセトアニリドは数回再結晶をくり返したのち 5% 石油エーテルを含むエーテルを溶離剤とし前同様カラム (1.5 cmφ×12 cm) で精製した (mp 168°C)。

d) トリブromアニリンの合成

アニリン 0.1 g に 3 ml の水を加え前同様臭素を含む酢酸溶液を加えトリブromアニリンとなる。活性炭脱色, 再結晶であらかじめ精製し前同様活性アルミナ柱で精製した (mp 121°C)。

合成過程を簡単に図示したのが Fig. 1 である。

Fig. 1 Synthesis of derivatives

測定方法

トリチウムで標識された各試料を径 2.7 cm, 高さ 6 cm の測定用試料びん (Packard 社製のもので ^{40}K の含量が非常に少ない) に一定量秤量し, これに特級アルコール 5 ml を加え試料を完全に溶解し調製したシンチレーター溶液 (DPO: diphenyl oxazole 4g, POPOP: phenyl oxazole phenyl 15 mg を 1-l-トルエンに溶解したもの) をそれぞれ 10 ml ずつ加え Packard 社製液体シンチレーションスペクトロメーターで測定した。測定条件はそれぞれ温度 $-8 \sim -5^\circ\text{C}$, バイアス電圧 100 V, 高圧 1160 V であった。

結果

測定にさいしてのクエンチング効果²⁾

液体シンチレーションスペクトロメーターを用いて有機化合物の放射能強度を測定する場合試料の化学形, 溶媒の組成などによりみかけの放射能強度は一般に実際の強さより低くなって測定される。

Table 1 クエンチング効果について

i) アセトアニリド					
試料の重さ (mg)	5.30	10.02	18.34	20.85	43.48
放射能 (cpm)	6963	10244	21564	19481	29685
ii) プロピオンアニリド					
試料の重さ (mg)	2.21	5.47	9.15	9.40	15.79
放射能 (cpm)	3061	7878	11968	14457	17835
iii) <i>n</i> -ブチルアニリド					
試料の重さ (mg)	9.79	10.55	12.03	13.98	22.11
放射能 (cpm)	3995	12426	11083	14491	22596
iv) iso-ブチルアニリド					
試料の重さ (mg)	0.48	1.42	2.85	3.10	5.55
放射能 (cpm)	1667	3790	7859	8197	12509
v) <i>p</i> -ブromアセトアニリド					
試料の重さ (mg)	8.16	10.57	14.83	45.43	
放射能 (cpm)	3685	4662	5318	14435	
vi) トリブromアニリン					
試料の重さ (mg)	4.07	5.18	16.10	16.35	32.34
放射能 (cpm)	571	710	1950	1932	3022

アルコールが 25% 程度含まれると強度は 1/3 程度に減少し、また各化合物のクエンチング効果は化学形に左右され、各試料についてそれを補正しておかなければならない。とくにニトロ基が試料中にあると、そのクエンチング効果は非常に大きくなるということが報告されている。われわれが取り扱った試料について得た結果を表にしたのが Table 1 である。

Table 1 をもとにして各化合物のクエンチング効果をグラフで表わしたのが Fig. 2~Fig. 7 である。

上のグラフから明らかなようにいずれも試料の量が増すにつれてみかけの測定値は低くなる傾向にある。すなわちアセトアニリド 20 mg/15 ml/

Fig. 4 Quenching effect of butylanilide

Fig. 2 Quenching effect of acetanilide

Fig. 5 Quenching effect of iso-butyranilide

Fig. 3 Quenching effect of propionanilide

Fig. 6 Quenching effect of *p*-bromacetanilide

Fig. 7 Quenching effect of tribromoaniline

scintillator solution, プロピオンアニリド 10 mg/15 ml, イソブチルアニリド 4~5 mg/15 ml, トリブロムアニリン 25 mg/15 ml 以上になるとクエンチング効果が現われる。それゆえ, われわれの取り扱った試料はいずれも上の値以下の状態で測定を行なった。この結果をもとにして各試料の比放射能を測定して得たのが Table 2 である。

以上の各誘導体の比放射能をもとにして各アニライドの核内および側鎖のトリチウム含有率を計算で求めた結果が Fig. 8 である。

考 察

a) 放射線分解による種々の生成物については今回の研究では取り扱わなかったが, もし分解が

起こっているとすればおそらく $\phi\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{N-C-R}$ (R =アルキル基) の N-C 結合が切断され, 主としてアニリンが生成するものと考えられる。一例を示

Fig. 8 Distribution of tritium in each anilide (irradiated for 6 hrs)

すと照射したアセトアニリドに担体としてアニリンを加え分離精製後ふたたびアセトアニリドとなし, その放射能を測定してみるとかなり多いのである (約 50000 cpm/m mol)。また照射後の試料がはなはだしく着色し, しかもアニリン臭を呈することからもおそらくアニリンが生成しているものと考えられる。

b) 反跳トリチウムの分子内分布

各アニライド中にトラップされるトリチウムは各試料の状態によりかなりの影響を与えられるものと考えられるが今回の実験ではあまりその差は認められなかった。また各アニライド中にとりこまれた全トリチウム比および側鎖中のトリチウム比を Table 3 に示してある。

Table 2 各誘導体の比放射能

	親分子 cpm/m mol	CH ₃ 無標識アセト アニリド cpm/m mol	パラブロムアセト アニリド cpm/m mol	トリブロムアニリン cpm/m mol
アセトアニリド	148,500±10400	128,900±1620	109,800±430	46,860±660
プロピオンアニリド	210,800±3870	143,900±2300	116,200±3850	47,200±330
n-ブチルアニリド	190,500±1500	131,200±1500	100,100±400	45,900±330
iso-ブチルアニリド	433,400±2100	236,550±8100	152,400±5800	95,000±990

Table 3

親 分 子	全トリチウム比	側鎖中のトリチウム比
アセトアニリド	1	1
	⋮	⋮
プロピオンアニリド	1.4	3.4
	⋮	⋮
ブチルアニリド	1.3	3.0
	⋮	⋮
イソブチルアニリド	1.8	5.5

全トリチウム比に比して側鎖中のトリチウム比が大きくなってきているのはおそらく反跳トリチウムが核内にとりこまれる量は側鎖に無関係で同条件下における照射ではほぼ一定とみなしてよい。このことは各アニリドから得たアセトアニリドの値を比較してみれば明らかなごとくいずれも 13×10^4 cpm/m mol でほぼ一定である (Table 2 参照)。また生成するトリチウムが有機化合物中にトラップされ nonlabile なトリチウムとして検出されるトリチウムの生成トリチウムに対する割合は 3.5%~5.7% で、いままでに種々の文献に表わされている値より低い値を示している。

各アニリドで側鎖が大きくなるにつれ、放射能に対する側鎖の放射能の割合は $-\text{COCH}_3$: 13.7%, $-\text{COCH}_2\text{CH}_3$: 31.7%, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: 31.1%, $-\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$: 45.4% と大きくなる。しかも $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ と $-\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ とを比較してみると両者とも水素の数は一定であるにもかかわらずトリチウム含量比が上のように差があるのは第 1 級炭素についている水素と第 2 級炭素についている水素あるいは第 3 級炭素についている水素と反跳トリチウムとの反応性が異なるように考えられる。

核内のトリチウム分布についてみると *m*, *p* 位のトリチウム含量比はそれぞれのアニリドについて大きな変化はみられないが、*o*-位のトリチウム含量比は、アセトアニリド 21.2%, プロピオンアニリド 16.3%, ブチルアニリド 14.3%, イソブチルアニリド 9.7% と側鎖が大きくなり、またイソブチルアニリドのように枝分れした側鎖が結合すると減少する傾向にある。これは有機分子が原子炉内で照射中に励起され、トリチウムが反応す

るとき側鎖が何んらかの立体的な障害となり、トリチウムのオルソ水素との置換に大きな影響を示すものと考えられる。これは Rowland³⁾ らが *cis*-cinnamic acid について行なった結論と一致している。

c) 断続照射および運転停止時には色々の因子が分子内分布およびトラップされるトリチウム量に大きな影響をおよぼすものと考えられる。実際 15 時間照射の実験からみると (さらに検討したのち記載する) 側鎖中と核内のトリチウム比はアセトアニリドとプロピオンアニリドについては数%しか変わらないが *n*-ブチルアニリドになると側鎖中に大部分のトリチウムが取り込まれるようになる。またそれに応じて *o*, *p*-位は大きく変化するが *m*-位にとり込まれるトリチウムはアセトアニリド 29%, プロピオンアニリド 24%, ブチルアニリド 23% と割合に平均した一定値に近づくようになる。

これはおそらく運転停止時に残留する γ -線などにより有機分子が励起され、結晶中で反応せずトラップされていたトリチウムが温度によるアニーリングと同じような影響を γ -線により受け、安定な有機分子になる場合にある規制を受け *m*-位にはいり定常化するものと考えられる。

d) 測定にさいしこのクエンチング効果については結果の項で説明したとおりであるが、測定誤差が 7% 程度のものもあるが、これはむしろ測定試料の不純物含有のためでなく、試料の秤量による誤差および液体シンチレーションスペクトロメーターの測定誤差などが大きな原因になると考えている。

結 言

本報では反跳トリチウムで有機化合物を標識する場合側鎖の立体的な影響について検討した結果、かなり顕著な影響をおよぼしていることがわかった。照射条件および照射後の時間的な変化については次回に報告する予定である。

終りにのぞみご指導たまわった日本原子力研究

所理事木村健二郎博士および団野皓文博士に厚く
お礼申し上げます。

文 献

1) F. S. Rowland and Richard Wolfgang: *Nucleo-*

nics, 14, 58 (1956)

2) H. J. Ache, W. Herr and A. Thiemann: Symposium on the Detection and Use of Tritium in the Physical and Biological Sciences. TTS/10

3) Milford White and F. S. Rowland: *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5345 (1960)

The Reactions of Recoil Tritium with Anilides

By

Jiro OKAMOTO and Gen-ichi TSUCHIHASHI

(Div. of Radiation Applications, Japan Atomic Energy Research Institute)

(Received September 16, 1961)

The distribution of tritium in some tritiated anilides (acetanilide, propionanilide, *n*-butylanilide, iso-butylianilide) which were produced by irradiation of mixed powder of anilides and lithium carbonate, were investigated.

The tritium contents of the ortho-, meta-, and para-positions in the anilides were obtained by the activity measurement of some derivatives.

The reactivities of ortho-position for tritium decreases in the order acetanilide, propionanilide, *n*-butylanilide, iso-butylianilide, perhaps because of steric interference of alkyl groups.

The contents of incorporated tritium in alkyl groups were 13.2%, 31.7%, 31.1%, 45.4 %, for acetanilide, propionanilide, *n*-butylanilide, iso-butylianilide, respectively.