ミニレビュー

RI 同位体交換反応

今泉 洋

ある分子（またはイオン）中の原子 X が、他の分子（またはイオン）中の同種原子の同位体 X^* と入れ換わる反応を考える。ここで、 AX , BX^* , AX^* および BX は交換に関与する分子（またはイオン）とすると、同位体交換反応は一般に次式で示される¹⁾。

上式の同位体交換反応を解析できれば、その反応で使われた物質の化学的な安定性を定量的に明らかにできる。特に、 X^* として放射性同位元素 (RI) を使うと、この同位体交換反応における反応量を容易に、しかも感度良く追究できそうである。このように RI をトレーサとして利用し、各種化学反応を解析する場合、 ^3H （または T）や ^{14}C などが良く使われている。

大気中での T はほとんど HT や HTO の形で存在し²⁾、これらが動植物に取り込まれ、内部被ばくなどの原因になると考えられる。また、核融合の研究の進展に伴う T 製造量が増すと、環境中の T 濃度の増加という問題が生じる。T の出す放射線は 18.6 keV のごく弱い β 線であるが、その半減期が 12.3 y とやや長く、T は水蒸気中の ^1H と容易に入れ換わる性質があるため、T の挙動を追究することは重要である。

T に関する研究には、大気中における T の移動と気象との関係³⁾、河川中における T 濃度分布について調べた報告⁴⁾および液液系での水素同位体交換反応における T の位置選択性に関する報告⁵⁾などがあり、いずれも将来予想される T 濃度の増加に伴う T 汚染防止のためのデータとして有用である。しかし、T の持つ化学的性質を基礎的に追究した報告は少ないように思われる。

そこで、われわれは T が物質中の ^1H と入れ換わる様子を定量的に明らかにするため、固気系^{6)・8)}や固液系^{9)・11)}で起こる水素同位体交換反応を観測し、得られた観測値と A'' -McKay プロット法⁷⁾とを使って、その反応における種々の物質の速度定数 (k) を算出し、それらの物質の反応性を相互に比較し、水素同位体交換反応の起こり易さを定量的に明らかにしてきた。この解析法は、物質の表面積補正が要らないなどの利点を持つ⁹⁾。以下、いままでにわかったいくつかの基礎的事柄について紹介する。

われわれの行った研究は、(1) 固気反応と (2) 固液反応とに分類される。

(1) HTO 蒸気と固体物質との間の反応 (固気反応)⁶⁾ の概略について述べる。水素原子を含む固体試料物質 (20 mg 程度) 表面と比放射能 $6 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ 程度の HTO 蒸気 (7.22 mg) との間で水素同位体交換反応を起こさせ、所定時間経過後の固体試料物質の放射能を液体シンチレーション計数器で測定する。得られたデータと A'' -McKay プロット法とを使ってこの反応を解析し、その固体試料物質の k を求める。次に、種々の固体試料物質についても同様の測定を行う。以上の操作で得られた物質の k のいくつかを表 1 に示す。

(2) OH 基を T で標識されたポリ (ビニルアルコール) (以後、PVA(T) と液体物質との間の反応 (固液反応)¹⁰⁾ の概略について述べる。反応に使う試料物質の 0.500 mol l^{-1} p -キシレン溶液 (5.00 ml) と PVA (T) (7.22 mg) 表面との間で水素同位体交換反応を起こさせ、所定時間経過後の溶液中の試料物質の放射能を (1) と同様に測定し、同様の解析を行う。種々の試料物質についても同様の測定を行う。以上の操作で得られた物質の k のいくつかを表 2 に示す。

表 1, 2 から、次のことがわかる。①この k を使うと、可溶性や解離性化合物の反応性だけでなく、難溶性や難解離性化合物の反応性をも相互比較できる。②金属元素の電気陰性度がその物質の反応性に及ぼす影響を定量表示できる。③水素同位体交換反応における一置換芳香

表 1 固気反応 (70°C) における種々の物質の速度定数 (k) と活性化エネルギー (E_a)

物 質	k/h^{-1}	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$
PVA ₃₀₀	5.7	5.9
PVA ₅₀₀	1.3	—
PVA ₂₀₀₀	1.0	—
MnHPO ₄	0.12	23
CaHPO ₄	0.062	12
SrHPO ₄	0.054	4.3
<i>p</i> -シアノ安息香酸	0.25	29
<i>m</i> -シアノ安息香酸	0.24	27
<i>m</i> -ヨード安息香酸	0.20	20
<i>p</i> -ヨード安息香酸	0.19	24
<i>p</i> -フェニル安息香酸	0.15	21
アニス酸	0.11	10
H ₂ NCH ₂ CO ₂ Na	0.052	16
HN(CH ₂ CO ₂ Na) ₂	0.033	16

表 2 固液反応 (70°C) における種々の物質の速度定数 (k) と活性化エネルギー (E_a)

物 質	k/h^{-1}	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$
エタノール	13	9.0
プロピオン酸	7.9	30
吉草酸	5.3	46
イソ吉草酸	4.7	48
2-メチル酪酸	4.6	50
ビバル酸	3.7	51
<i>o</i> -クロロフェノール	42	38
<i>m</i> -クロロフェノール	17	43
<i>p</i> -クロロフェノール	7.0	74
<i>m</i> -メトキシフェノール	5.1	50
<i>p</i> -メトキシフェノール	0.78	46
ベンジルアミン	3.0	—
ブチルアミン	2.2	47
ペンチルアミン	1.9	15

族化合物の反応性は Hammett 則¹²⁾に従うと言える (言い換えると, この k と pK との間に定量関係が認められる)。④水素同位体交換反応における脂肪族アミンや吉草酸 (およびその異性体) の反応性は Taft 式¹³⁾に従うと言える (すなわち, ③と同様のことが言える)。⑤物質の反応性および活性化エネルギーは, 固液系の方が固気系よりも大きい。⑥得られた結果は, T 汚染に関する基礎データとして役立つ。

以上, T を使った水素同位体交換反応の観測データを解析して得られた最近の結果について述べたが, ここで用いた A'' -McKay プロット法という解析法は, 異相間における水素同位体交換反応の解析だけでなく, 他の同位体交換反応の解析にも適用可能である。さらに, 異相間における一般の反応 (たとえば, ある種の触媒反応や吸着・脱離反応など) についても, その反応を速度論的に解析するための方法として利用できる場合があると思われ, 他分野におけるこの解析法の応用に関しても充分期待できそうである。

Key Words: hydrogen-tritium-isotope exchange reaction, gas-solid reaction, liquid-solid reaction, the A'' -McKay plot-method

文 献

- 1) 日本化学会編: “化学総説 No. 23 同位体の化学”, p. 92, 学会出版センター, 東京 (1979)
- 2) 高島良正: 第28回理工学における同位元素研究発表会要旨集, pp. 159-160 (1991)
- 3) 岡井富男, 高島良正: 第34回放射化学討論会要旨集, pp. 194-195 (1990)
- 4) Momoshima, N., Kaji, T. et al.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **150**, 163-169 (1991)
- 5) Oohashi, K., Nakamura, T. et al.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **145**, 29-37 (1990)
- 6) Okada, M. and Imaizumi, H.: *Radiochim. Acta*, **37**, 161-164 (1984)
- 7) Okada, M., Imaizumi, H. et al.: *ibid.*, **38**, 49-52 (1985)
- 8) 今泉 洋, 村松 暁, 岡田 實: 日化, **1988**, 1753-1755
- 9) 今泉 洋, 内田和仁, 岡田 實: 同上, **1988**, 853-857
- 10) Okada, M., Imaizumi, H. et al.: *Radiochim. Acta*, **48**, 115-120 (1989)
- 11) Imaizumi, H., Sugawara, J. et al.: *ibid.*, **55**, 215-218 (1991)
- 12) Hammett, L. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 96-103 (1937)
- 13) Taft, R. W.: *ibid.*, **74**, 3120-3128 (1952)

(新潟大学工学部化学システム工学科)