



Title	D3P04-BF3による炭化水素化合物の重水素交換反応に関する研究
Author(s)	真壁, 正孝; Makabe, Masataka; 横山, 晋 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 62, 77-90
Issue Date	1971-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41061
Type	departmental bulletin paper
File Information	62_77-90.pdf



D₃PO₄-BF₃ による炭化水素化合物の 重水素交換反応に関する研究

真壁正孝* 横山 晋* 伊藤光臣** 武谷 愿*

(昭和46年4月30日受理)

Study on the Deuteration of Authentic Hydrocarbons with D₃PO₄-BF₃ Complex

Masataka MAKABE Susumu YOKOYAMA Mitsuomi ITOH Gen TAKEYA

(Received April 30, 1971)

Abstract

The present work on the deuteration of pure hydrocarbons was attempted to gain additional information concerning the deuterium exchanging reaction of coal and coal derivatives.

In this study, deuterophosphoric acid-boron trifluoride complex was used as the deuteration reagent for the authentic substances. As a pure sample, the following hydrocarbons were used; aromatic ring substances, alkyl benzenes, and other saturated hydrocarbons.

The analyses of deuterated products were carried out by various methods. Infra-red spectroscopy, especially in the region of C-H and C-D stretching vibration, gave both qualitative and quantitative information. By mass spectroscopy the distribution of substituted deuteriums were measured. A high resolution nuclear magnetic resonance study yielded highly important information on the quantitative substitution of each type of hydrogen.

It was found that the deuteration of aromatic hydrocarbons occurred readily at 65°C in two hours, and aromatic hydrogens were deuterated up to 80% or more. The deuteration in the alkyl parts of the alkyl aryl hydrocarbons was observed only in the case of cumene and tetralin, and all aliphatic hydrocarbons were not substituted under the above conditions. In the case of cumene, disproportionation occurred after fifteen minutes from the onset of the reaction. It seems that the deuteration of the side chain of cumene occurred when its propyl carbonium ion was separated from the aromatic nucleus to cause disproportionation or transalkylation.

1. 緒 言

炭化水素化合物に対する水素同位体の標識法としては、これ迄幾つかの方法が見出されている^{1,2)}。重水素あるいは三重水素交換反応は比較的簡便な水素同位体標識法であるが、目的とする結合形態の水素をその同位体と選択的に交換させるという点で未だ問題があり、しかも交換反応と並行して起こる副反応等のために、しばしば得られた同位体交換生成物の精製が必要になってくる。

Yavorsky, Gorin³⁾ は、トリチウムを含む T·H₂PO₄-BF₃ がこれ迄の同位体交換試薬と比べて

* 応用化学科 第二講座

** 合成化学工学科 有機合成化学講座

優れた特徴のある事を見出している。即ち、炭化水素化合物は比較的温和な交換反応条件によって、芳香族水素と選択的にしかも容易にトリチウム交換し、且つ殆んど副反応を伴わない。その後、農薬に対してこの交換試薬によるトリチウム標識の研究が報告⁴⁾されている。しかし、これらはいずれも主として水素同位体の交換量のみを検討したものであり、同位体の結合形態およびその交換量等の詳細な検討には触れていない。また放射性の同位体交換試薬である $T \cdot H_2PO_4 - BF_3$ に対して、安定型同位元素の $D_3PO_4 - BF_3$ による重水素交換反応の研究は、未だ報告されていない様である。

著者らはこれ迄、石炭および石炭関連物質の化学構造に関する一連の研究を進めて来たなかで、構成水素の結合形態についての知見から、石炭の化学構造に関する極めて有効な情報が得られる事に注目して来た。そして、高分解能 NMR スペクトル^{5,6,7)}、赤外線吸収スペクトル分析⁸⁾によるこの種の研究については、既に発表した。

石炭に重水素交換反応を適用する事によって、石炭中の構成水素に関する興味ある知見が期待出来る。石炭の極性基水素についての重水素交換の研究は既に報告⁹⁾した。そこで、更に石炭の骨格構造の炭素に結合する各種結合形態水素に対する重水素交換の研究から、石炭の化学構造を明らかにしようとした。そして同位体交換試薬として $D_3PO_4 - BF_3$ を用いて、石炭への重水素交換反応の適用を検討し、その一部については既に報告¹⁰⁾してある。本研究は、上述の石炭に対する重水素交換反応の研究と並行して、純物質の炭化水素化合物を用いて、 $D_3PO_4 - BF_3$ による交換反応の基礎的知見を得る目的で行なったものである。

2. 実 験

2.1 炭化水素試料

用いた炭化水素化合物は、(1) 芳香族環物質、(2) アルキルベンゼン類、(3) 飽和炭化水素の各系列について表 1 に記載した合計 14 種であり、いずれも市販の特級あるいは一級試薬をそのまま実験に供した。

2.2 重水素化試薬の調製

重水素化正リン酸 (D_3PO_4) は次の様にして合成した。三角フラスコに五酸化リン (関東化学社製、特級試薬) の一定重量を手早く秤取し、これを氷水浴で冷却しながら、五酸化リン 1 モルに対して 3 モルの割合の重水 (E. Merk 社製、スペクトル分析用、同位体純度 99.8%) を少量ずつ注意しながら滴下する。この操作は吸湿を防ぐため、防湿管を界して密閉容器で行なった。無色粘稠性の D_3PO_4 を得る。冷所に放置すると固化する。



次いで、 D_3PO_4 の入った容器を氷水で冷却し、テフロン攪拌子で攪拌しながら、 BF_3 ガスの導入を行なう。熱の発生が収まると氷水浴を取除き、更に BF_3 ガスを飽和する迄吸収させる。



この間、 D_3PO_4 は次第に粘性を失ない、且つ容積の増加を伴なう。飽和する迄の BF_3 ガスの吸収量は D_3PO_4 1 モルに対して略 1.2 モルであり、また容積は吸収前の約 1.6 倍容に増加した。得られた $D_3PO_4 - BF_3$ 錯合体は、やや粘稠性を帯びた発煙性の液体であり、ポリエチレン容器に貯蔵し、反応時毎にこれを用いた。

2.3 重水素交換反応

反応に用いた装置を図 1 に示す。試料の炭化水素化合物 0.5 g と、重水素化試薬中の重水素原子数 (D) が、試料中の水素の原子数 (H) の 10 倍 ($D/H=10$) に相当する所定量の $D_3PO_4 -$

BF₃ とを、共に内容積 25 cc の平底フラスコ (5) に秤取する。防湿管 (3) 付きの冷却管 (4) を付け、所定の反応温度に設定して、テフロン攪拌子で激しく攪拌を行なう。所定の反応時間終了後、炭化水素化合物を遠心分離によって反応内容物から分け、次いで繰り返しこの水洗を行ない、芒硝で脱水する。なお結晶性試料のナフタレン、フェナントレンについては、シクロヘキサン溶液として重水素化反応を行なった。

2.4 重水素化生成物の分析

2.4.1 重水素交換率

セミマイクロ炭水素元素分析装置を用いて重水素化生成物を燃焼させ、得られた燃焼生成水を氷寒剤で冷却した U 字管に捕集採取する。この生成水の密度を自製のマイクロピクノメーター (内容積 約 0.02 ml) によって測定した (密度法)。この操作は恒温恒湿室 (室温 21°C±0.1, 湿度 45%) で行なった。

2.4.2 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収 (IR) スペクトルの測定は、固体試料については KBr 錠剤法により、また液体試料については固定セルを用いて行なった。赤外線分光光度計には、日立製格子回折型 EPI-G2 型を用いた。

2.4.3 高分解能 NMR スペクトル

高分解能 NMR スペクトル測定のための試料は、四塩化炭素の 10 w/v% 溶液に調製した。内部標準物質には 0.4 v/v% のテトラメチルシランを用いた。高分解能核磁気共鳴装置には、日本電子製 JNM-3H-60 型を用いた。

2.4.4 質量スペクトル

日立製 RMU-7 型質量分析計を用い、イオン化電圧をいずれも 80 eV に選定して測定した。

2.4.5 ガスクロマトグラフィー

重水素交換反応に伴って生成した副生成物の分析には、ガスクロマトグラフィーを用いた。装置としては柳本製 GCG-2 型を用い、2 m のカラムにシリコン DC 550 を充填し、水素をキャリアーガスとして、カラム温度 175°C の定温で測定した。

3. 結果および考察

3.1 炭化水素の系列による重水素交換率

重水素 (D) 交換生成物の D 交換率を、燃焼生成水の密度法から求め、その結果を表 1 の 6 欄に示した。ここでは、試料量に比べて D 化試薬の量を大過剰 (D/H=10 以上) 用いているので、この条件における最大交換量の略 91% が D 交換されている事になる。反応温度 30 と 65°C における D 交換率は、クメン、デカリンを例外

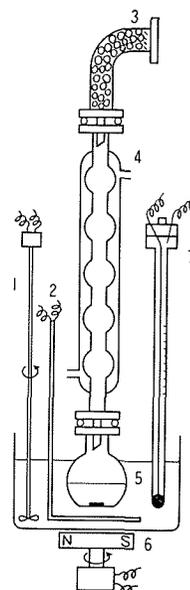


図 1 反応装置

- 1: かきまぜ機 2: ヒーター 3: 防湿管 4: コンデンサー 5: フラスコ 6: マグネットスターラー 7: 温度調節器

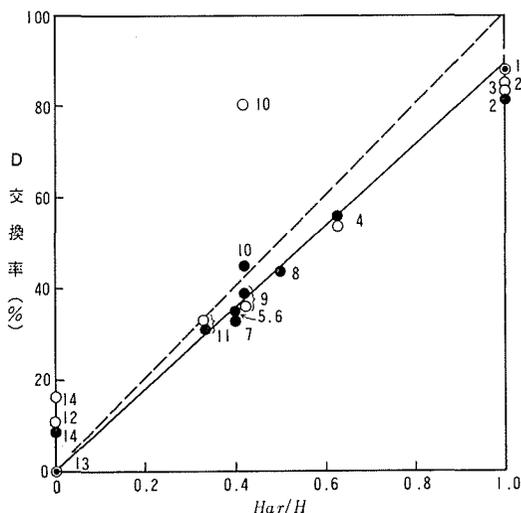


図 2 炭化水素化合物の Har/H と重水素交換率

●: 30°C, ○: 65°C

- 1 ベンゼン; 2 ナフタレン; 3 フェナントレン; 4 トルエン; 5, 6, 7 o-, m-, p-キシレン; 8 エチルベンゼン; 9 n-プロピルベンゼン; 10 クメン; 11 テトラリン; 12 n-ヘキサン; 13 シクロヘキサン; 14 デカリン.

表1 炭化水素化合物の重水素交換反応と D 交換率 (%)

試料炭化水素		D 交換反応条件			D 化生成物の分析					
		D/H ^{*1}	温度 °C	時間 hr	D 交換率 ^{*2}		Nd ^{*3}	芳香族, 脂肪族各水素の D 交換率 ^{*4}		
					密度法	質量分析法		dar	dal	
芳香族環化合物	ベンゼン	7.5	30	2		84	5.0			
		15	30	2	88.0	78	5.3	88	-	
		15	65	2	87.7	86	5.3	87	-	
	ナフタレン	20	30	2	82.5	83	6.6	83	-	
		20	65	2	85.0	90	6.8	91	-	
	フェナントレン	10	65	0.5		83	8.3	85	-	
アルキルベンゼン類	トルエン	6	30	2	56.2	55	4.4	88	0	
		10	30	2		59	4.7	94	0	
		7	65	2	54.3	45	4.3	87	0	
		10	65	1		54	4.3	86	0	
		10	65	2	53.4	58	4.6	93	0	
	o-キシレン	10	30	2		35	3.5	87	0	
		10	30	2		35	3.5	88	0	
	m-キシレン	10	30	2		33	3.3	83	0	
		10	30	2		44	4.4	89	0	
	p-キシレン	10	30	2		38.8	38	4.7	93	0
		10	65	2	35.6	29	4.3	91	0	
	エチルベンゼン	10	30	2		44.9	43	5.4	92	
		10	65	2	81.1	63	9.7	90		
	n-プロピルベンゼン	10	30	2		31.5	27	3.8	93	0
		10	65	2	33.0	32	4.0	93	1.8	
飽和炭化水素	n-ヘキサン	10	65	2				-	10.9	
		10	30	2	0		0	-	0	
	シクロヘキサン	10	65	2	0		0	-	0	
		10	30	2	9.2	12	1.7	-	6.3	
	デカリン	10	30	2	16.6	17	3.0			
		10	65	2						

*1 D: 反応に用いた重水素化試薬中の重水素原子数 H: 同じく試料中の水素の原子数

*2 $D \text{ 交換率} (\%) = \frac{D}{H+D} \times 100$

*3 1分子中の平均置換重水素個数

*4 IR スペクトル分析により測定。Kar c-D/Kar c-H, Kal c-D/Kal c-H=1 と仮定。

$dar = \frac{NDar}{NHar+NDar} \times 100$ $dal = \frac{NDal}{NHal+NDal} \times 100$

*5 アルキルベンゼン類として分類した。

として、両者間には大差はない。即ち、この反応条件 (30°C, 2時間; 65°C, 2時間) では、いずれも略平衡交換に近い D 交換率を与えているものと考えられる。

炭化水素化合物の系列により、D 交換率には特徴のある差異が認められる。芳香族環物質であるベンゼン、ナフタレン等の D 交換率は 82% 以上と極めて高い値であるのに対して、飽和炭化水素のシクロヘキサン、n-ヘキサン等では、全く D 交換されないか、あるいはその D 交換率は極めて僅少である。これに対して、トルエン、o-, m-, p-キシレン、エチルベンゼン等のアルキルベンゼン類では、D 交換率は 31~56% であり、中程度の交換率を示す。

各炭化水素化合物について、芳香族水素の含有率 (Hydrogen aromaticity: Har/H) と D 交換率との関係を図 2 に示した。n-ヘキサン、デカリン、クメンの例外を除いて、各炭化水素の D 交換率は Har/H の増加と共に略直線的に増大し、且つ無限大の D 化試薬を使用したと仮定した場合の理論 D 交換率は、破線の直線に略一致する。即ち炭化水素化合物の D 交換率は芳香

族水素の含有率 Har/H に比例する。図 2 の関係から、炭化水素化合物の D₃PO₄-BF₃ による D 交換反応では、極めて選択性を持って芳香族水素と D 交換するものと推測する事が出来る。

D₃PO₄-BF₃ は石油化学における酸触媒として特に興味を持たれている¹¹⁾。D₃PO₄-BF₃ を D 交換試薬として用いると、主反応の D 交換反応以外に、各種の副反応（異性化、不均化、重合反応等）の併発が予測される。そこで、ベンゼンについて、H₃PO₄-BF₃ を用いて D 交換反応と同じ条件で空実験を行ない、この処理生成物の IR, UV スペクトル分析から副生成の有無を確かめた。その結果、いずれも元のベンゼンと変りのない事を確認した。またクメン以外の他の炭化水素化合物では、その D 化生成物の質量スペクトルには、親イオンピークより高質量の範囲に特にスペクトルは認められなかった。

極性基 (OH, NH₂ 等) の水素は比較的容易に D 交換されるのに対して、炭化水素化合物の炭素につく水素 (芳香族および脂肪族水素) の D 交換には、可成り過酷な反応条件を必要とする。そのためしばしば副反応の併発を伴ない、得られた D 交換生成物について、適当な精製操作が必要になってくる。これに対して D₃PO₄-BF₃ による D 交換反応では、上述の難点がなく、必要とする芳香族炭化水素の D 置換体を純度良く得ることが出来る。

クメンの反応条件 65°C, 2 時間における D 交換率は図 2 の直線関係からはずれており、芳香族環の側鎖脂肪族構造においても D 交換が起きている事が推測される。即ちクメンについては、上述の炭化水素化合物において見られる様な D 交換の規則性が成立たない事から、交換反応の機構が異なるものと考えられる。そこで D 交換反応の外に副反応を伴う可能性が推定されるので、更にガスクロマトグラフィーによって生成物の分析を行なった。この詳細については 3.5 で説明する。

n-ヘキサン, デカリンは僅かに D 交換されている。Yavorsky, Gorin¹⁰⁾ は飽和炭化水素化合物のうち、第 3 級炭素に結合する水素は同位体交換されるという事実を指摘している。デカリンにおける D 交換の結果が、これに相当するものと考えられるが、詳細については検討していない。

3.2 重水素交換の選択性

D 交換は、反応条件を適当に選ぶ事によって、水素の結合形態により可成り選択性のある事が認められている¹²⁾。3.1 では、各系列の炭化水素化合物における D 交換率

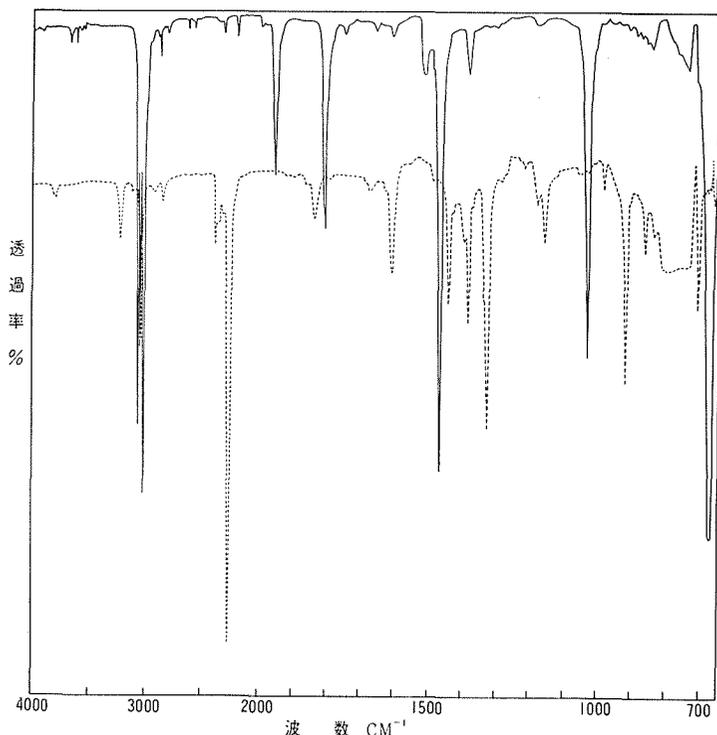


図 3.1 ベンゼンおよびその重水素化生成物の IR スペクトル
—: ベンゼン;: ベンゼン重水素化生成物 (65°C, 2 時間)

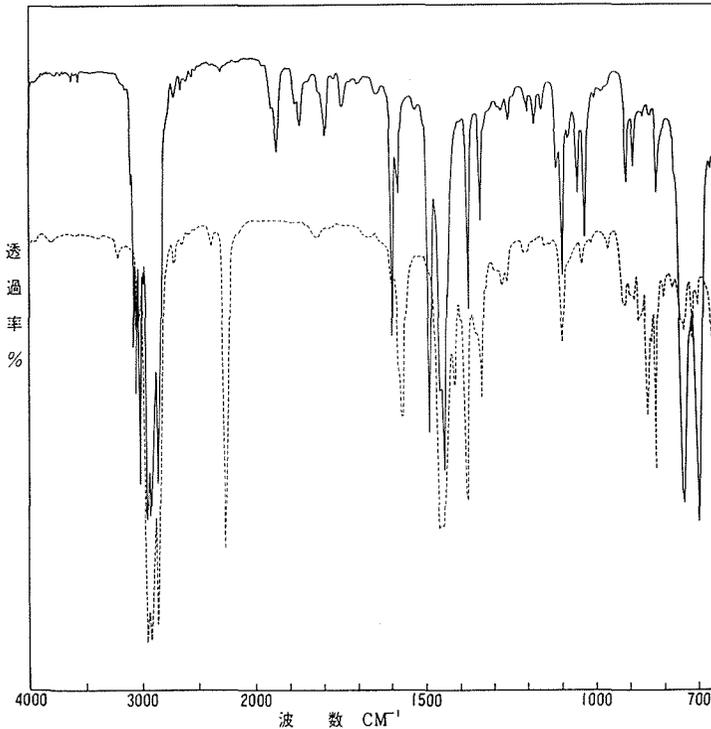


図 3.2 n-プロピルベンゼンおよびその重水素化生成物の IR スペクトル
 —: n-プロピルベンゼン;: n-プロピルベンゼン重水素化生成物 (65°C, 2時間)

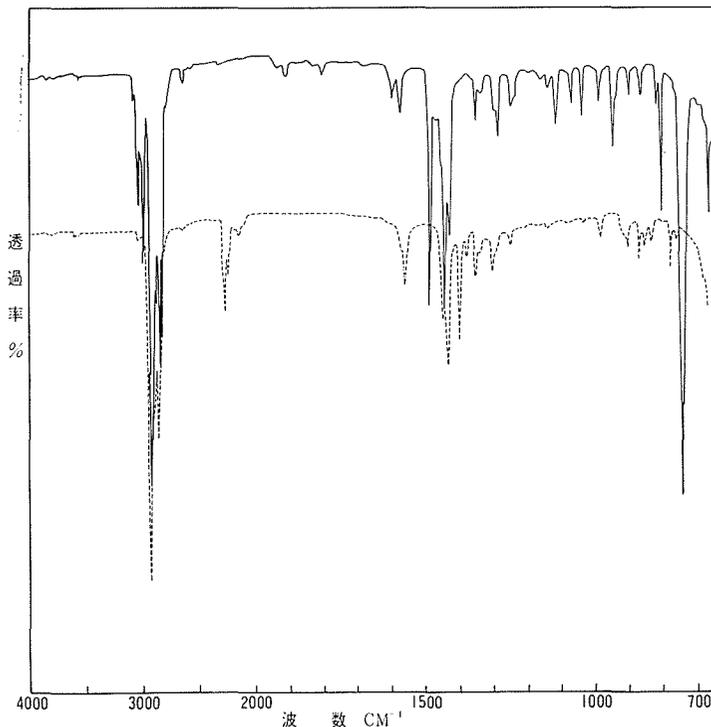


図 3.3 テトラリンおよびその重水素化生成物の IR スペクトル
 —: テトラリン;: テトラリン重水素化生成物 (65°C, 2時間)

の結果から、D 交換は主として芳香族水素において優先的に起きている事が推測出来た。そこで、D 交換の関与する水素の結合形態について、IR スペクトル分析から検討した。

C (O, N) 原子と結合する水素が重水素により置換されると、C-H (O-H, N-H) 間の振動数は質量数の増加に伴って略 $1/\sqrt{2}$ 倍の低波数にシフトする。従って IR スペクトルの芳香族および脂肪族各 C-H および C-D の振動スペクトルに注目すれば、D 交換に関与する水素および重水素の結合形態についての情報が極めて的確に得られる。更に、この吸収強度を定量的に取扱うことによって、結合形態別の D 交換量の測定も可能である。

図 3 に、炭化水素化合物の代表例として、ベンゼン、n-プロピルベンゼン、テトラリンおよびこれらの D 化生成物の IR スペクトルを示した。3,030 cm^{-1} 附近の芳香族 C-H 伸縮振動および 600-900 cm^{-1} の芳香族環 C-H 面外振動の各吸収バンドは、いずれも強度の著しい減少がみとめられ、これに替わって 2,260 cm^{-1} 近辺に顕著な

吸収バンドが新たに観測された。この吸収バンドは、芳香族 C-D 伸縮振動と考えた場合の計算した波数値と略近似している。またベンゼンの D 化生成物はベンゼン-d₆ (E. Merck 社製, スペクトル分析用, D 同位体純度 99% 以上) の IR スペクトルとも略一致した。これより, 2,260 cm⁻¹ 近辺の吸収バンドは芳香族 C-D 伸縮振動に帰属する事が出来る。

一方, n-プロピルベンゼンについては, 2,920 cm⁻¹ 近辺の脂肪族 C-H 伸縮振動の吸収は特に異状は認められなく, 且つ脂肪族 C-D 伸縮振動の予測される吸収位置にも, 新たな吸収バンドは観測されなかった (図3.2)。他のアルキルベンゼン類 (但シクメンの 65°C, 2時間における D 交換は例外) の IR スペクトルについても, 同様な結果が得られた。テトラリンでは, 2,150 cm⁻¹ に脂肪族 C-D 伸縮振動に帰属出来る弱い吸収バンドが認められた (図3.3)。

以上の D 化生成物の IR スペクトルから, D₃PO₄-BF₃ による 65°C, 2時間の D 交換反応では, 一般的に芳香族水素と選択的に D 交換するといえる。これに対して, 芳香族環の側鎖脂肪族基および飽和炭化水素化合物とは全く D 交換が起こらないか, あるいは殆んど起こらない。D 化生成物の IR スペクトルにおいて, 芳香族あるいは脂肪族各 C-H および C-D 伸縮振動の各吸光度 (Dar_{C-H}, Dar_{C-D}; Dal_{C-H}, Dal_{C-D}) と, 芳香族, 脂肪族各水素および重水素の含有量 (NHar, NDar; NHal, NDal) との間には次式の関係が成り立つ¹³⁾。

$$\text{Dar}_{C-D}/\text{Dar}_{C-H} = \text{Kar}_{C-D}/\text{Kar}_{C-H} \cdot \text{NDar} / \text{NHar} \quad (1)$$

$$\text{Dal}_{C-D}/\text{Dal}_{C-H} = \text{Kal}_{C-D}/\text{Kal}_{C-H} \cdot \text{NDal} / \text{NHal} \quad (2)$$

ここで, Kar_{C-D}/Kar_{C-H}, Kal_{C-D}/Kal_{C-H} はそれぞれ芳香族および脂肪族各 C-D, C-H 伸縮振動における吸光係数の比であり, また NHar(al) + NDar(al) = 1 の関係がある。従って Kar(al)_{C-D}/Kar(al)_{C-H} の値がわかれば, D 化生成物の吸光度の比 Dar(al)_{C-D}/Dar(al)_{C-H} を実測する事により, 芳香族水素および脂肪族水素の各 D 交換率を求める事が出来る。

D 化生成物の IR スペクトル分析から, 芳香族, 脂肪族各水素の D 交換率を求め, その結果を表 1 の最後の 2 欄に示した。この結果は, 密度法から求めた D 交換率を, 芳香族水素のみに D 交換が起きていると仮定し, これから算出した芳香族 D 交換率と良く一致している。また, 飽和炭化水素 (デカリン) については, 密度法から求めた D 交換率と略一致している。

3.3 アルキルベンゼン類の各種結合形態水素および重水素の分布

重水素核の共鳴磁場はプロトンと比べて著るしく異なる (14,092 G; 9.2104 MHz) ので, D 交換生成物におけるプロトンの高分解能 NMR スペクトルは, 未交換水素の結合形態に関する知見が得られる。いま D 交換反応において副反応が起らないと仮定するならば, D 化生成物の D 交換率 (D) が判かると, 各種結合形態別の未交換水素 (Har, α, β, γ …) および交換した重水素 (Dar, α, β, γ …) の含量分布 (%) は次式から求められる。

$$\text{Dar}(\alpha, \beta, \gamma \dots) = \text{Har}(\alpha, \beta, \gamma \dots) - (100 - \text{D}) \text{har}(\alpha, \beta, \gamma \dots) / 100 \quad (3)$$

$$\text{Har}(\alpha, \beta, \gamma \dots) = (100 - \text{D}) \text{har}(\alpha, \beta, \gamma \dots) / 100 \quad (4)$$

なお, Har, α, β, γ … は原試料の各種結合形態別水素の含量百分率であり, har, α, β, γ, … は D 化生成物の高分解能 NMR スペクトルから求めた各種結合形態水素の含量百分率である。

図 4 は, n-プロピルベンゼンにおける D 交換反応前後の高分解能 NMR スペクトルである。芳香族水素のシグナル (Ha: τ = 2.9 ppm) が著るしく弱くなっていることから, この水素における D 交換が可成り進行している事が明らかである。これに対して, 芳香族環の側鎖プロピル基における水素のシグナル (Hα, Hβ, Hγ) は, 交換反応前の各シグナルの化学シフトおよびその分裂線と変りなく, またこのシグナルの強度比は Hα: Hβ: Hγ = 1: 1: 1.4 である。(3), (4)

式を用いて、各種結合形態の水素および重水素の含量を算出した結果、芳香族水素の92%がD交換されているのに対して、側鎖プロピル基の水素は、殆んどD交換されていない(表2)。

炭化水素化合物のうちアルキルベンゼン類について、各種結合形態の水素および重水素の含量分布を見たのが表2である。これから明らかな如く $D_3PO_4-BF_3$ によるD交換反応では、芳香族水素においてD交換が略定量的に進行しているのに対して、芳香族環の側鎖アルキル基においては、殆んど進行しない。

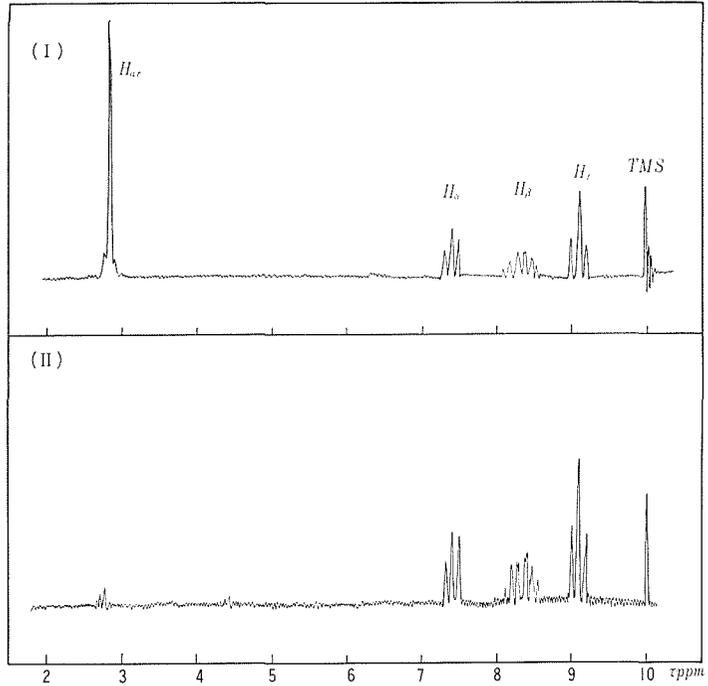


図4 n-プロピルベンゼンおよびその重水素化生成物の高分解能 NMR スペクトル
(I): n-プロピルベンゼン; (II): n-プロピルベンゼン重水素化生成物(65°C, 2時間)

表2 高分解能 NMR スペクトルによる D 化アルキルベンゼン類の各種結合形態水素および重水素の含量分布 (%)

試料	アルキルベンゼン (理論値)				D 化アルキルベンゼン							
	Har	H α	H β	H γ	未交換水素				交換重水素			
					Har	H α	H β	H γ	Dar	D α	D β	D γ
トルエン	62.5	37.5	-	-	5.4	40.9	-	-	57.1	-3.4	-	-
o-キシレン*	40.0	60.0	-	-	5	60	-	-	35	0	-	-
m-キシレン*	40.0	60.0	-	-	5	60	-	-	33	0	-	-
p-キシレン*	40.0	60.0	-	-	7	60	-	-	35	0	-	-
エチルベンゼン*	50.0	20.0	30.0	-	6	20	30	-	44	0	0	-
n-プロピルベンゼン	41.7	16.7	16.7	25.0	2.2	18.5	18.3	25.5	39.4	-1.8	-1.6	-0.5
クメン	41.7	8.3	50.0	-	1.9	4.9	12.1	-	39.8	3.4	37.9	-
テトラリン	33.3	33.3	33.3	-	1.5	34.7	30.6	-	31.9	-1.4	2.7	-

* D 交換反応条件: 30°C, 2時間

D 化生成物の IR スペクトル分析では、重水素との結合(芳香族 C-D, 脂肪族 C-D, OD 等)による振動数の変化を直接に観測出来るという点で、より直接的な研究手段といえるが、これから重水素の詳細な結合形態に関する知見を期待するのは難しい。これに対して高分解能 NMR スペクトル分析では、未交換水素における各種結合形態に関する詳細な知見が得られるので、これから逆に交換した重水素の結合形態およびその含量が求められる。しかしプロトン NMR は間接的な解析法をまぬがれないので、将来は D 核 NMR スペクトル分析を適用して、重水素を

直接に対象にした研究を進展させて行くのが望ましい。

3.4 重水素交換生成物の質量分析

D 化生成物について、D 置換個数の異なる炭化水素の同位体分布を質量スペクトル分析によって調べた。図5には、一例としてナフタレンの D 交換生成物について親イオンピーク附近の質量スペクトルを示した。重水素の置換個数 ($d_1 \sim d_8$) に相当する各ナフタレン同位体の親イオンピークが観測されている。この各同位体スペクトルの相対強度について、¹³C, ¹⁴C 同位体の自然存在比を補正し、D 置換個数の異なる各ナフタレン同位体の含量分布を求めた。各炭化水素化合物について、同位体分布の結果を表3に示した。

同位体分布の最大は、芳香族環物質（ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン）では全重水素置換体 ($d_{n(\max)}$) の近傍にあり、飽和炭化水素のデカリンでは d_0 近辺にある。これに対して、アルキルベン類では、同位体分布の最大は芳香族水素の個数に相当する D 置換同位体 ($d_{n(ar)}$) に存在する。3.2 および 3.3 では、IR スペクトルおよび高分解能 NMR スペクトル分析から、D 交換は主として芳香族水素に

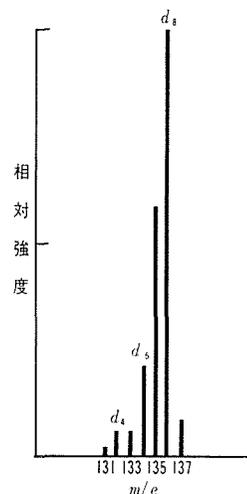


図5 ナフタレン重水素化合物 (30°C, 2時間) の質量スペクトル

表3 重水素化生成物の重水素同位体分布 (%)

重水素化生成物	ベンゼン		ナフタレン		フェナントレン	トルエン		n-プロピルベンゼン		クメン		テトラリン	
反応温度 (°C)	30	65	30	65	65	30	65	30	65	30	65	30	65
反応時間 (hr)	2	2	2	2	0.5	2	2	2	2	2	2	2	2
重水素化同位体													
d_0	0.8	1.0	0	0.4	0	1.3	1.3	2.0	2.0	1.6	1.0	7.0	6.8
d_1	0.8	0.5	0	0.7	0.3	2.6	3.0	2.6	2.0	1.6	1.6	4.1	4.9
d_2	3.3	2.6	0	0.7	0.7	10.0	11.2	2.0	5.4	1.6	0.8	8.8	6.8
d_3	5.8	3.6	1.1	2.5	1.0	30.9	30.6	5.3	25.9	4.0	1.0	22.2	15.0
d_4	18.3	14.0	3.2	4.4	2.3	29.9	30.3	19.2	64.8	13.2	1.0	55.5	47.1
d_5	31.5	28.5	3.2	9.8	4.7	24.6	23.7	64.3	0	38.6	3.9	1.8	9.7
d_6	39.5	49.7	11.8	22.5	7.0	0	0	0.7	0	25.8	6.8	0.6	6.8
d_7			30.4	33.8	7.3	0.7	0	1.3	0	10.4	13.3	0	2.4
d_8			50.3	25.1	17.7	0	0	1.3	0	2.4	20.1	0	0.5
d_9					30.7			1.3	0	0.8	24.0	0	0
d_{10}					28.3			0	0	0	18.8	0	0
d_{11}								0	0	0	7.6	0	0
d_{12}								0	0	0	0	0	0

おいて起きるものと結論したが、上述の質量スペクトルの結果は、この結論とも矛盾しない。

質量分析から、D 化生成物の D 交換率を算出し、その結果を表1の7欄に示した。この結果は密度法から求めた D 交換率と比較して、略満足出来る一致である。但しクメンの 65°C, 2時間における D 交換率については、質量分析法から求めた結果の方が密度法より可成り過少である。この現象については次の様に説明出来る。即ち、クメンは後述する如く、65°C, 2時間の反応条件において不均化反応を起こして m-, p-ジイソプロピルベンゼンを副生している。しかるに質量分析からは、クメン同位体の親イオンピークのみに注目して D 交換率を求めたためと考えられる。

3.5 クメンの重水素 交換反応

種々の反応条件におけるクメンの D 交換率を表 4 に一括して示した。反応条件の違いによって D 交換率には大幅な差異が認められる。即ち、反応条件 30°C, 10 時間以内、および 65°C, 10 分間では、他のアルキルベンゼン類と同様な D 交換性を示すが、65°C, 2 時間における D 交換率は 81.1% と極めて高い。これは芳香族水素のみが重水素化された場合の D 交換率 41.7% より大幅に超過しており、脂肪族基水素においても D 交換が行なわれている事を示す。以上、クメンは他の炭化水素化合物について認められる D 交換の規則性と異なり、特異な反応挙動を示す。

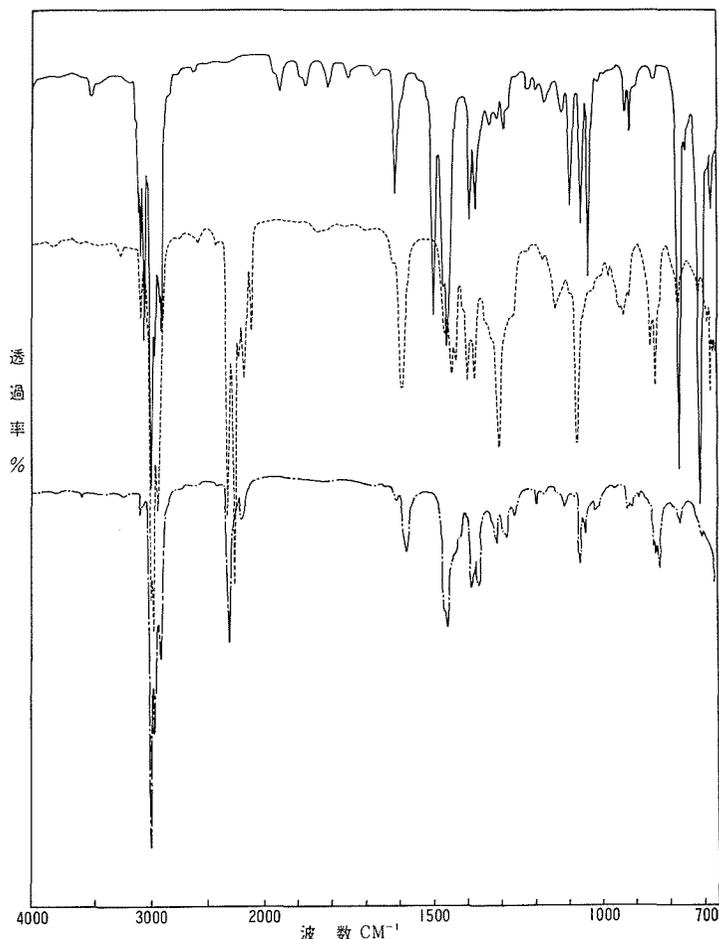


図 6 クメンおよびその重水素化生成物の IR スペクトル
—: クメン;: クメン重水素化生成物 (65°C, 2 時間);
---: クメン重水素化生成物 (30°C, 2 時間)

表 4 クメンの重水素交換反応と D 交換率 (%)

D 交換反応条件			D 交換率 (質量分析法)	Nd	芳香族, 脂肪族各水素の D 交換率	
D/H	温度 °C	時間 hr			dar	dal
1.5	30	2	33.1	4.0		
3.5	30	4	36.1	4.3		
6.0	30	6	36.6	4.4		
8.0	30	8	38.3	4.6		
10.0	30	0.5	39.2	4.7	89.6	3.1
10.0	30	2	43	5.2		
10.0	30	8	41.7	5.0	94.7	3.9
10.0	30	10	38.7	4.6		
10.0	65	5(min)	40.0	4.8	96.1	0
10.0	65	10(min)	40.5	4.9	97.2	0
10.0	65	15(min)	52.6	6.3		
10.0	65	20(min)	62.1	7.5		
10.0	65	25(min)	64.6	7.8		
10.0	65	30(min)	65.9	7.9		
10.0	65	2	81.1*	9.7	95	71

* 密度法により測定

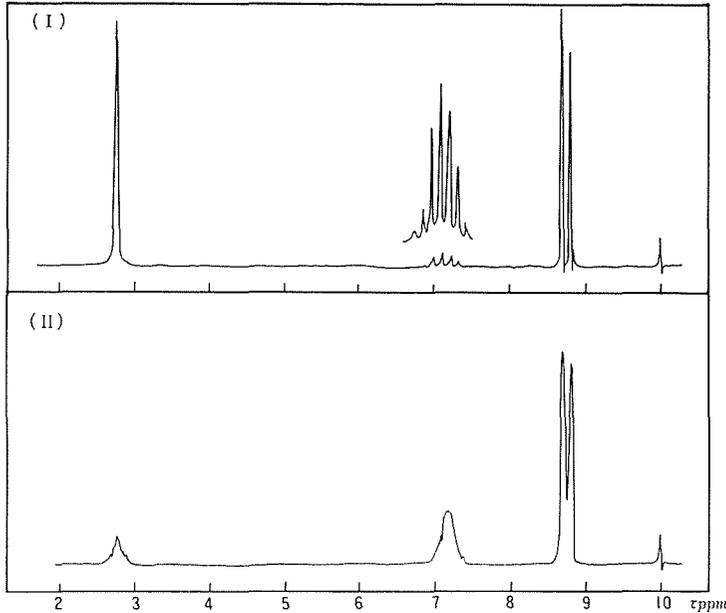


図7 クメンおよびその重水素化生成物の高分解能 NMR スペクトル
(I): クメン (II): 重水素化生成物 (65°C, 2時間)

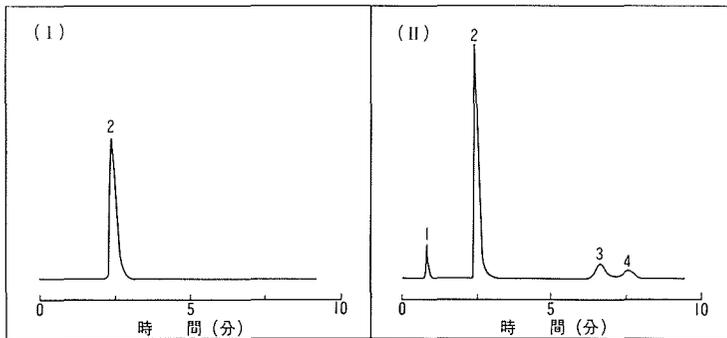


図8 クメンの H₃PO₄-BF₃ 処理生成物のガスクロマトグラム
処理条件 (I): 30°C, 2時間; (II): 65°C, 2時間

シグナル (Ha: $\tau = 2.75$ ppm) は極端に減少している。メチン基水素のシグナル (H α : $\tau = 7.10$ ppm) は、反応前では多重線として観測されたのに対して、D 化生成物では幅広いシグナルとして認められた。これは、隣接メチル基水素における重水素の置換数に分布があり、このためスピン-スピン結合の分裂線に多様性を生じてシグナルの重複をきたしたものと考えられる。表 2 および表 4 の後欄に、クメンの各種結合形態別水素の D 交換率を示した。

クメンは反応条件によって 2 通りの D 交換挙動を示し、これより D 交換の反応機構が他の炭化水素と異なる可能性のある事については既に示唆した。そこで、クメンを D 交換反応と同一の条件によって、H₃PO₄-BF₃ を用いて空実験を行ない、副反応による副生成物の有無をガスクロマトグラフィーで検べた。図 8 にこのガスクロマトグラムを示した。H₃PO₄-BF₃ との処理条件 30°C, 2 時間では、クメン以外の副生成物は認められなかったが (図 8, I), 65°C, 2 時間ではクメンの主ピークの他に 3 成分のピークが認められた (図 8, II)。各成分をガスクロマトグラフィーにより分別採取し、UV, IR スペクトル分析によって同定した。その結果、標準物質の保

図 6 はクメンの D 交換前後の IR スペクトルである。IR スペクトル分析から、30°C, 2 時間の反応条件では、D 交換は芳香族水素のみに、しかも殆んど行なわれている事が明らかである。これに対して 65°C, 2 時間では、3,030 cm⁻¹ の芳香族 C-H 吸収が著るしく減少し、これに相当した芳香族 C-D 伸縮振動の顕著な吸収が 2,200, 2,260 cm⁻¹ に認められ、更に 2,920 cm⁻¹ の脂肪族 C-H 吸収の減少と同時に脂肪族 C-D 伸縮振動に帰属出来る吸収バンドが 2,060, 2,120 cm⁻¹ に観測された。即ち、65°C, 2 時間におけるこの事実は、脂肪族水素においても D 交換が起こる事を示す。

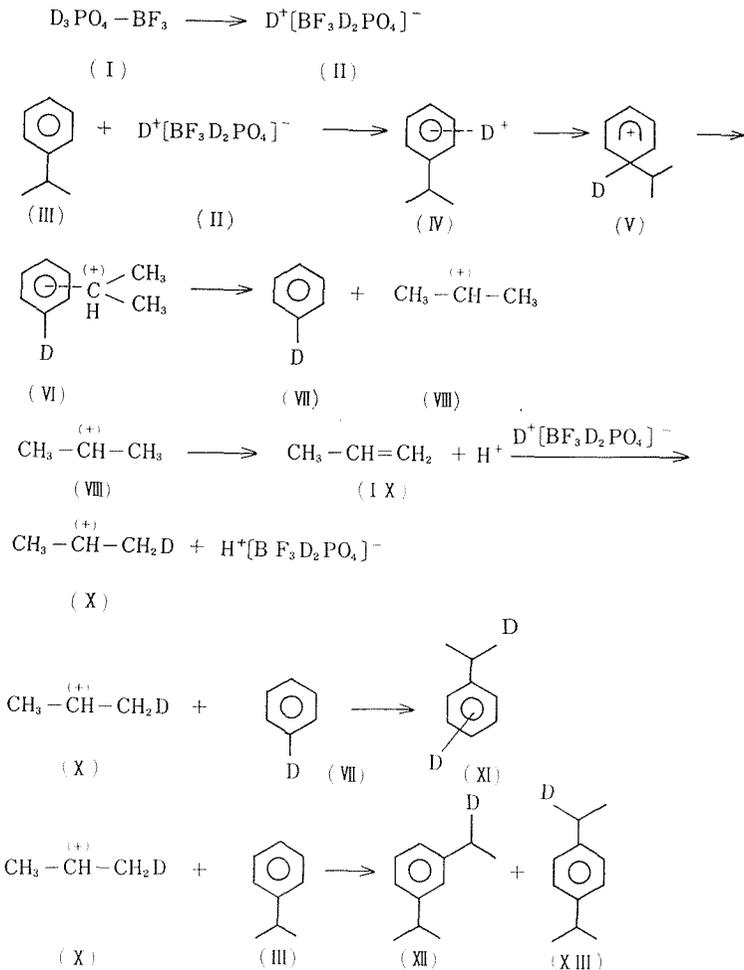
次に、クメンの D 交換反応前後の高分解能 NMR スペクトルを図 7 に掲げた。芳香族水素の

持時間とも比較して、1) ベンゼン、2) クメン、3) m-ジイソプロピルベンゼン、4) p-ジイソプロピルベンゼンにそれぞれ確認出来た。即ち、クメンの 65°C、15 分以上の反応条件では、D 交換の外に副反応として不均化を伴う事が判った。

3.6 $D_3PO_4-BF_3$ による重水素交換反応

$D_3PO_4-BF_3$ による D 交換反応において、芳香族環水素との間で選択的に D 交換が行なわれ易いのは、次の様に説明出来る。 $D_3PO_4-BF_3$ 錯合体 (I) は強力なジューテリウムカチオンの供与体 (II) としての働きを持っている。これが芳香族炭化水素の芳香環と π -錯化合物を形成し、次いで δ -錯合体を経て、芳香族プロトンをかチオンとして放出し、D 交換が完了する。

これに対して、クメンの反応条件 65°C、15 分以上の D 交換反応では、 $D^+[D_2PO_4-BF_3]^-$ (II) のジューテリウムカチオンによってクメンの側鎖のイソプロピル基がカルボニウムカチオン (VIII) としてベンゼン核から遊離し、D 置換ベンゼン (VII) になる。一方、カルボニウムカチオン (VIII) はプロピレン (IX) との共鳴構造をとり、その結果ジューテリウムカチオンの附加 (X) が行なわれる。



D 置換したイソプロピルカチオン (X) はベンゼン (VII) およびクメン (III) と分子間転位を起こして、側鎖イソプロピル基が D 置換されたクメン (XI) および m-, p-ジイソプロピルベン

ゼン (XII), (XIII) を生成する。即ち、クメンの不均化反応を伴う D 交換反応条件では、芳香族環水素のみでなく、側鎖のイソプロピル基においても D 交換が起こる。

これ迄、石炭および石炭誘導体の化学構造の研究に対して、各種結合形態の水素およびその含量に基づく構造解析法が提案されている。石炭および石炭溶剤抽出残渣等の水素に関する知見は、IR スペクトル分析¹⁴⁾、広巾法 NMR スペクトル分析¹⁵⁾等から得られているが、未だ不明確な点が多い。

以上の炭化水素化合物における D₃PO₄-BF₃ による D 交換反応の研究から、芳香族水素が容易に且つ選択的に D 交換されるのに対して、芳香族環の側鎖脂肪族基および飽和炭化水素とは殆んど D 交換されない事が明らかになった。よって、石炭類等の高分子固体物質に対して、D₃PO₄-BF₃ による D 交換反応の適用は、芳香族水素の含量測定法としてその成果が期待出来る。石炭ピリジン抽出物に対する D₃PO₄-BF₃ による D 交換反応の研究は、本研究と平行して実施しており、その成果の一部は既に報告¹⁰⁾してある。

4. 結 論

著者らはこれ迄、石炭の化学構造の解明を目的として、石炭中の各種結合形態水素に関する一連の研究を進めて来た。本研究は、石炭に D 交換反応を適用して水素の結合形態に関する知見を得ようとする意図のもとに、炭化水素の標準物質を用いて D 交換反応の基礎的資料の集積を目的とした。

1) 各系列の炭化水素化合物について、反応条件 30, 65°C, 2 時間で D 交換反応を行なった。その結果、芳香族環化合物では全水素の略 82% 以上、アルキルベンゼン類では 31-56% が重水素と交換した。これに対して、飽和炭化水素はこの条件で殆んど D 交換されなかった。

2) D 交換生成物の IR スペクトル分析の結果、3,030 cm⁻¹ の芳香族 C-H 伸縮振動の吸収強度は著るしく減少し、新たに 2,260 cm⁻¹ 近辺に芳香族 C-D 伸縮振動の顕著な吸収バンドを認めた。一方、芳香族環の側鎖脂肪族基および飽和炭化水素における 2,920 cm⁻¹ 近辺の C-H 伸縮振動の吸収バンドは殆んど変化しなかった。デカリン、n-ヘキサンでは 2,150 cm⁻¹ 近辺に脂肪族 C-D 伸縮振動による弱い吸収バンドを観測した。

3) 高分解能 NMR スペクトル分析によって、アルキルベンゼン類の芳香族および脂肪族各水素の D 交換率を検べた結果、芳香族水素では略 85% 以上が重水素で置換されているが、側鎖アルキル基の水素は殆んど D 交換されない。

4) 質量スペクトル分析から、D 置換数の異なる同位体の分布を求めた。芳香族水素の個数に相当した d_n(ar) に分布の最大が認められた。また質量分析から求めた D 交換率は、別の密度法から求めた結果と略良い一致が得られた (但し、クメンの 65°C, 2 時間における D 化生成物の場合を除く)。

5) 以上の (1)~(4) より、D₃PO₄-BF₃ による D 交換反応では、芳香族水素と比較的容易に且つ選択的に D 交換するが、芳香族環の側鎖脂肪族基および飽和炭化水素とは殆んど D 交換されない。また、副反応による不純物の生成は認められなかった (但し、クメンを例外とする)。

6) 反応条件 65°C, 2 時間におけるクメンの D 交換反応では、芳香族水素の外に側鎖のイソプロピル基においても D 交換が起り、上述の炭化水素と異なる D 交換の挙動を示した。これは不均化反応により側鎖のイソプロピル基が芳香族環から遊離し、その結果二次的に D 交換が起こるためである。

以上の本研究によって、 $D_3PO_4-BF_3$ による D 交換反応は、今後石炭および石炭関連物質に対する芳香族水素の研究に適用される可能性を示すものである。炭化水素の標準物質を用いたこの基礎研究は、石炭類に対するこの種の研究に著しく貢献するものと思う。

本研究において、実験に多大の協力を得た高殿和彦君に感謝の意を表わす。

文 献

- 1) 小泉正夫：`有機化学の進歩、第2輯, p, 27-61 (1936).
- 2) 千谷, 小泉, 森田：`化学実験学, 無機化学 II、第1部第8巻, p. 243-384 (昭和16年).
- 3) Yavorsky, P. M., E. Gorin: J. Am. Chem. Soc., 84, 1071 (1962).
- 4) Hilton, B. D., R. D. O'Brien: Agricultural and Food Chemistry, 12, 236 (1964).
- 5) 横山 晋, 岡本毅彦, 石井忠雄, 武谷 愿: 工化誌, 72, 353 (1969).
- 6) 武谷 愿, 伊藤光臣, 鈴木 章, 横山 晋: 燃協誌, 43, 837 (1964).
- 7) 横山 晋, 山本芳彦, 武谷 愿: 燃協誌, 49, No 524, 932 (1970).
- 8) 横山 晋, 伊藤光臣, 武谷 愿: 日化第24年会講演発表, 1971, 4 (大阪).
- 9) 横山 晋, 伊藤光臣, 武谷 愿: 工化誌, 70, 1185 (1967).
- 10) 横山 晋, 真壁正孝, 伊藤光臣, 武谷 愿: 燃協誌, 48, 884 (1969).
- 11) 大塚 博: 化学工学, 1966, 9月, 868.
- 12) Coal Research in CSIRO, No. 22, 7 (1964).
- 13) Mann, J., Marrinan: H. J. Trans. Faraday Soc., 52, 492 (1956).
- 14) Brown, J. K.: J. Chem. Soc., 744 (1955).
- 15) 真田雄三: 燃協誌, 41, 172 (1962).