

トリチウム水から生体有機分子 へのトリチウムの転移について

2021年7月31日

三好 永作

福岡核問題研究会

Udagawa & Tachikawa論文の紹介

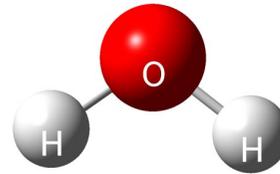
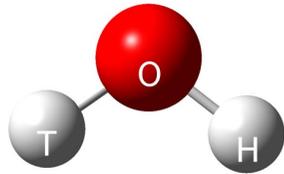
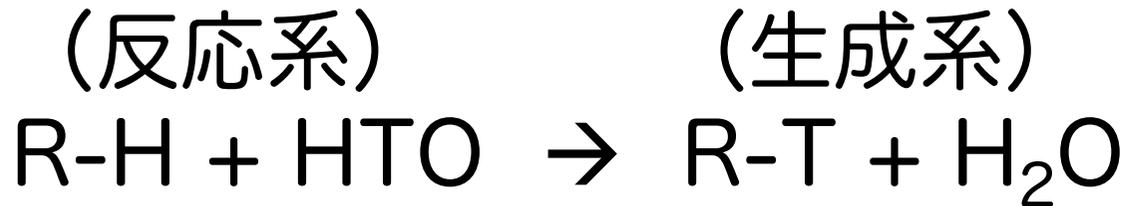
T.Udagawa and M. Tachikawa, "Reaction mechanism of hydrogen-tritium exchange reactions between several organic and HTO molecules", RSC Adv. 8, 3878 (2018).

(抄録) 幾つかの小さな有機分子とトリチウム水分子 (HTO) の間のH-T交換反応のメカニズムを量子化学計算 (M06-2X/6-311++G(d,p)) を使い調べた. 第2のHTO分子を考慮した. H-T交換反応に対する有機分子の反応性は以下であった.



直接交換反応と付加・脱離反応の両方を調べているが, ここでは前者のみの結果を紹介する.

水素・トリチウム交換反応

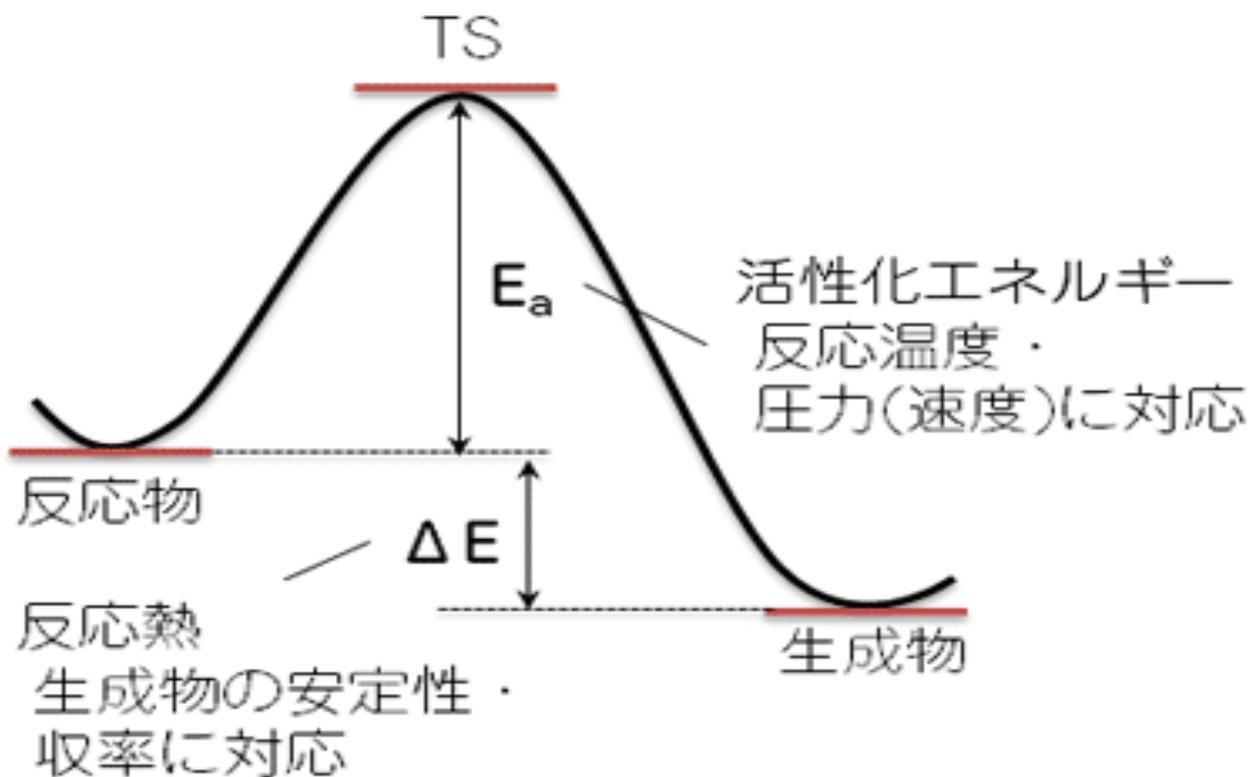


上の化学反応が進行すれば生体内の有機分子 (R-H) の中にトリチウムが取り込まれR-Tができる。

このような化学反応はどのように進行するか

化学反応の進み方

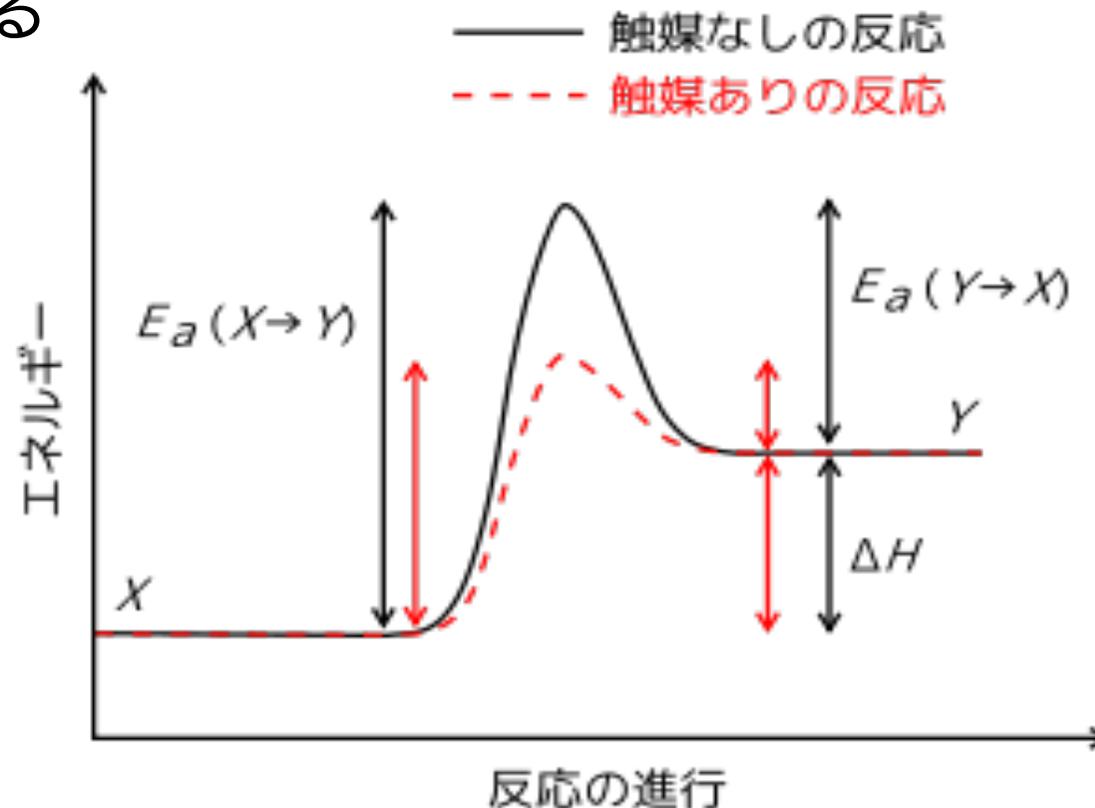
化学反応が進むには、途中の峠を越えなければならない。
この峠のことを化学では、遷移状態 (TS) という。出発点
からの峠の高さを活性化エネルギーという。この高さが高
ければ反応は中々進まないが、低ければ進み易い。



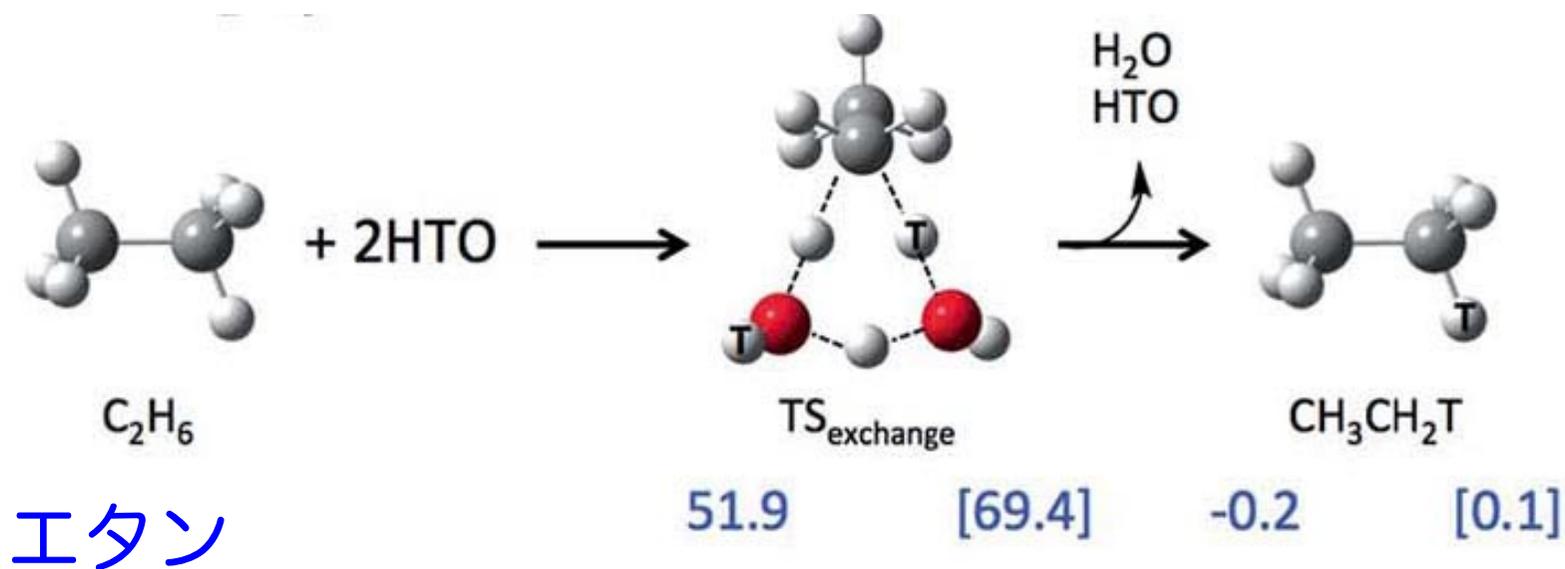
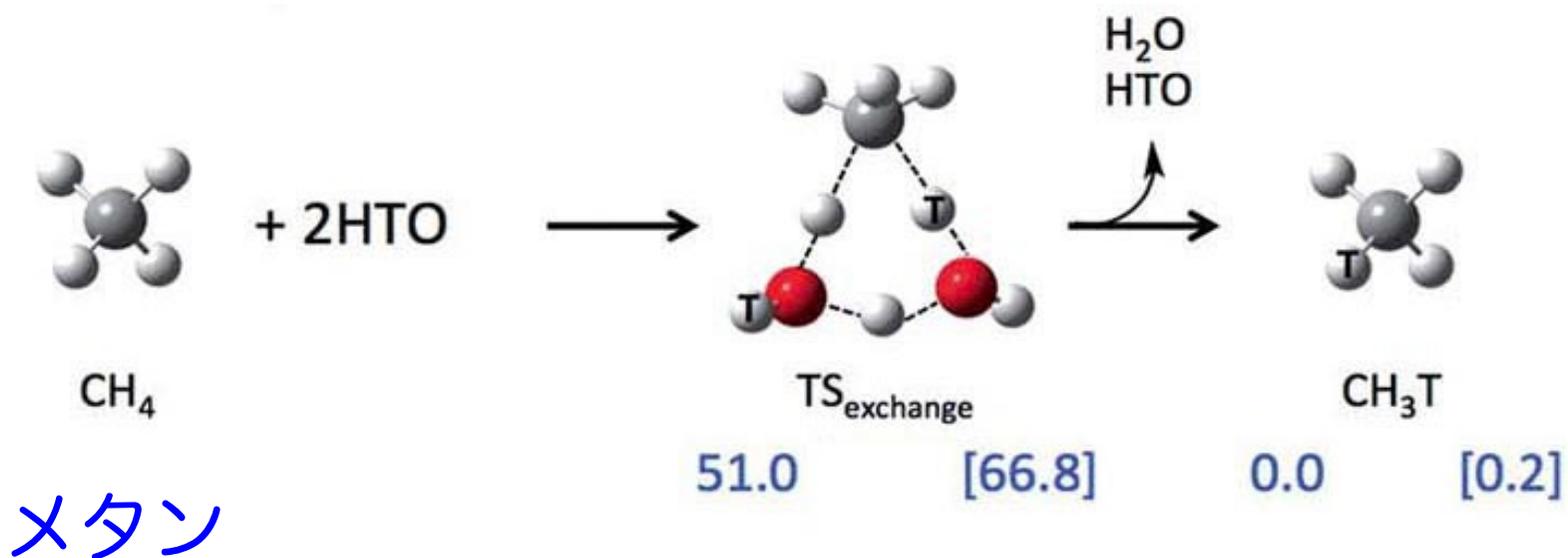
化学反応の進み方 (2)

遷移状態を超えて生成系の側へ反応が進むためには、次のことを行えばよい

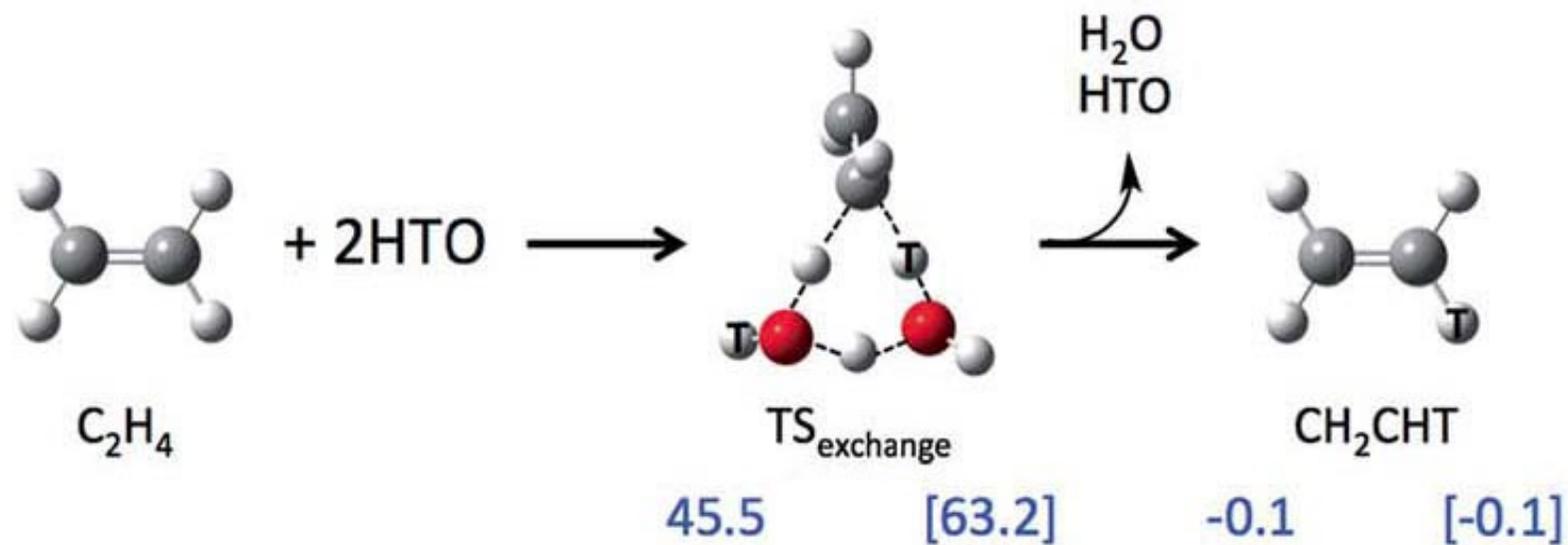
- (1) 熱を加える ($E_a < 20 \text{ kcal/mol}$ では、常温で反応が進む)
- (2) 触媒を使い活性化エネルギー E_a を下げる
- (3) 光をあてる



遷移状態TSおよび中間体IMのエネルギー (kcal/mol)

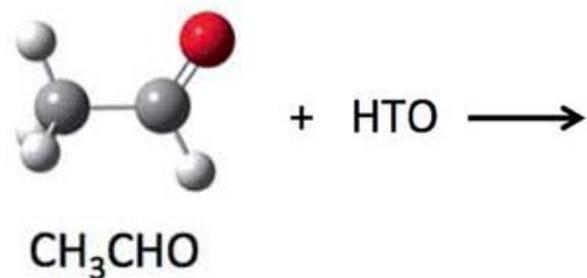


遷移状態TSおよび中間体IMのエネルギー (kcal/mol)

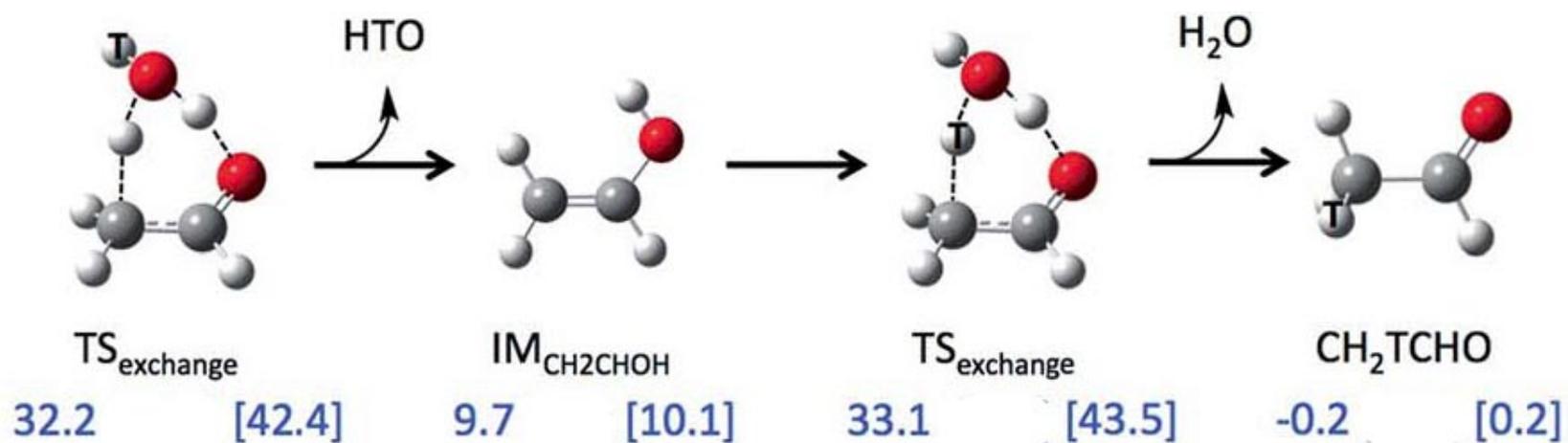


エチレン

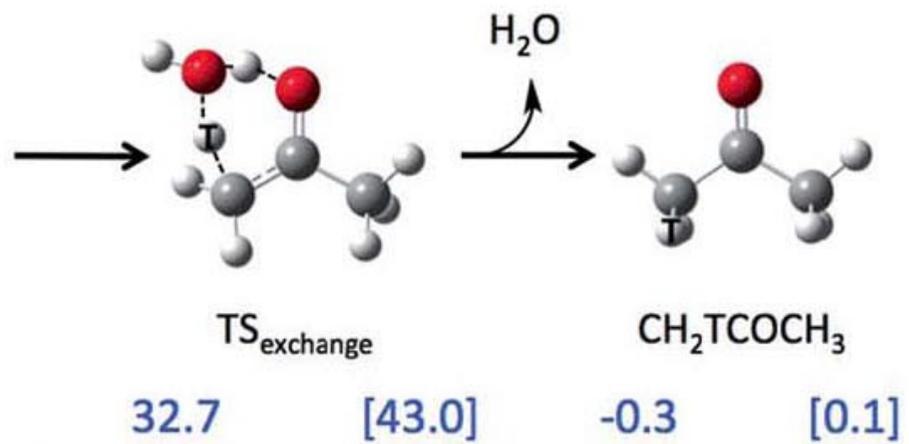
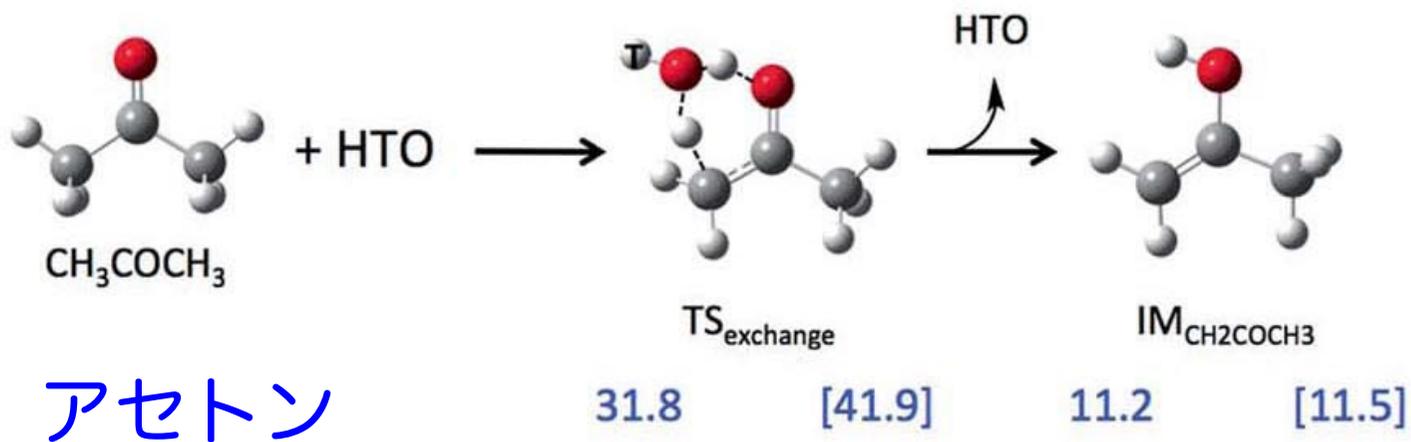
遷移状態TSおよび中間体IMのエネルギー (kcal/mol)



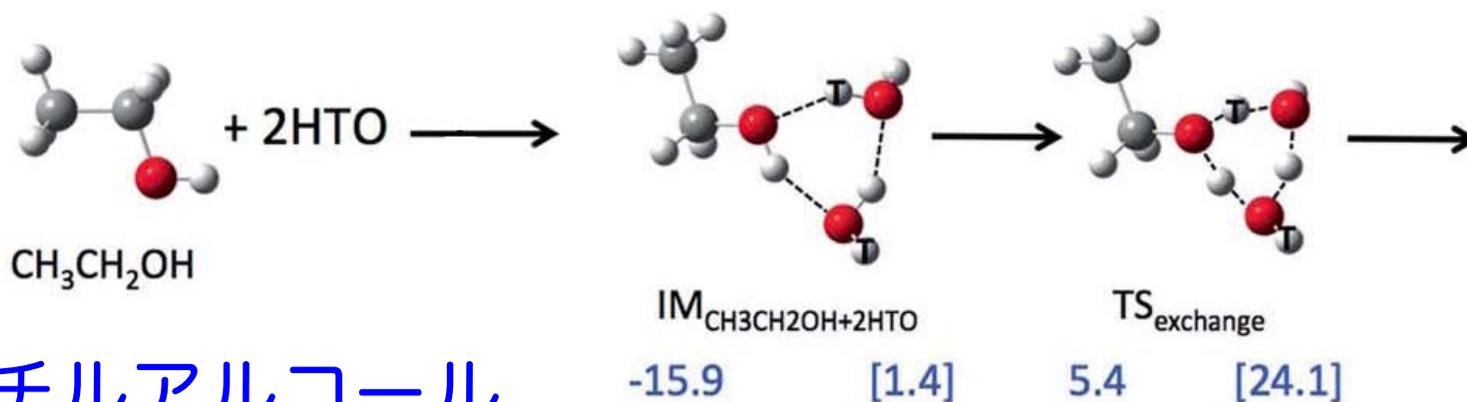
アセトアルデヒド



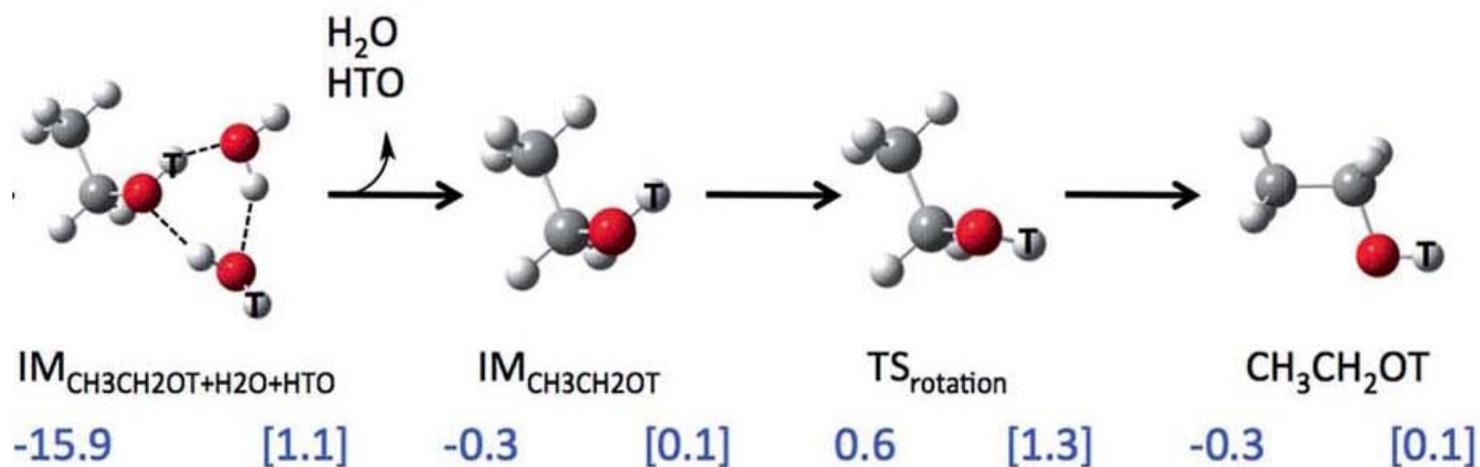
遷移状態TSおよび中間体IMのエネルギー (kcal/mol)



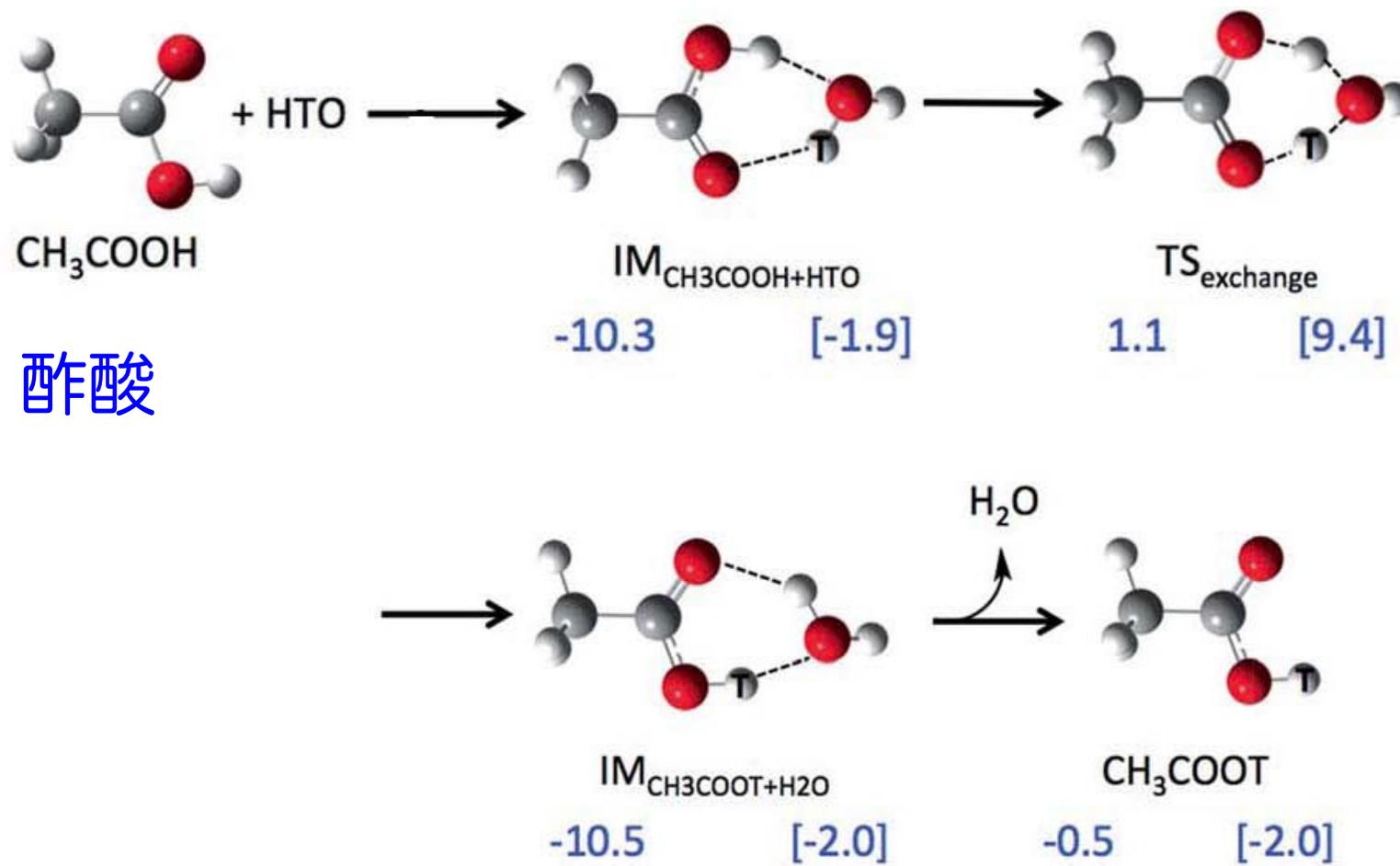
遷移状態TSおよび中間体IMのエネルギー (kcal/mol)



エチルアルコール



遷移状態TSおよび中間体IMのエネルギー (kcal/mol)



まとめ

使用した量子化学計算 (M06-2X/6-311 ++G(d,p)) の結果がそれほど大きな誤差を含まないのであれば, この計算から有機分子とトリチウム水の間でのH-T交換反応について以下ことが言える (括弧内の数値はkcal/mol単位の活性化エネルギー) .

- (1) メタン(51), エタン(52), エチレン(46), アセトアルデヒド(33), アセトン(32)については, H-T交換反応は常温では起きない.
- (2) エチルアルコール(5.4)と酢酸(1.1)については, H-T交換反応は常温で起きる.