HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	1.3.5 Trinitroso-triazo cyclohexaneの酸による分解反應
Author(s)	多田, 彦二; 黒沼, 春雄
Citation	觸媒, 12, 99-105
Issue Date	1955-12
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22484
Type	bulletin (article)
Note	講演要旨; Contributed Papers
File Information	12_P99-105.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

1. 3. 5 Trinitroso-triazo cyclohexane の酸による分解反應

多田彦二・黒沼春雄
(東京工業大學)

I. 緒　　論

1. 3. 5 Trinitroso-triazo cyclohexane (B) の酸による分解反応は [B] と塩酸 (A) 濃度に関する 2 次反応で，反応中 [A] は不変であるから [B] に関する 1 次式を使用し速度恒数 k を求めた。緩衝溶液中に於ける実験結果は k は $[H^+]$ に対してほぼ直線的に増加しており，これより接触恒数を得，この際水反応はともなわない等のことに就いて報告した[1]。

今回は本反応の中性塩効果並びに溶媒効果に就いて行つた実験結果を報告する。なお B に対する速度論的報告は従来皆無であつた。

試料及び実験法は既述の如く[1] B はヘキサミンに $NaNO_2$ と塩酸とより合成せる融点 106 °C[2] の純品を使用した。溶媒は化学用純品を脱水後精溜し，溶媒のみの場合は乾燥 HCl ガスを溶媒に吸収せしめたものを，又塩類は化学用純品を乾燥使用した。

定量法は B が水に不溶なので，メタノール等の溶液とし，各点ごとに小型三角フラスコを使用して酸液と混合反応せしめ，一定時間後中和量の苛性ソーダ溶液を加えて反応を止めて，B が (i) 式に従い分解する際

$$(CH_2)_3N_3(NO)_3 = 3H\cdot CHO + 3N_2 \qquad (i)$$

発生するホルムアルデヒドを亜硫酸ソーダ法[3] を使用して次の反応で生成せる NaOH の量よりホルムアルデヒドを定量した。

$$H\cdot CHO + Na_2SO_3 + H_2O = H_2C(OH)\cdot SO_3Na + NaOH \qquad (ii)$$

即ち反応液に 25% Na_2SO_3 溶液を加え，フェノールフタレインを指示薬として (ii) 式に従がい，生成せる NaOH を N/10 HCl 溶液にて定量した。但し $BaCl_2$ 等の如きアルカリ土類イオン M^{++} 添加の場合に限り中和液に適量の Na_2SO_4 を加え M^{++} を沈澱せしめ MSO_3 の生成による定量の阻害を防いだ。

II. 中性鹽効果

(a) 実　　験

中性分子に対する接触反応の中性塩効果は，イオン強度 μ の増加に対して k はほぼ直線的に増加し

$$k = k_0(1 + b\mu) \qquad (iii)$$

なる関係にある。[4]

種々なる塩を添加して同一 μ にて実験せる結果を第 1 表に示す。

第 1 表 同一イオン強度にて添加鹽類を變化させた場合の中性鹽効果

[B] = 8.57×10^{-3} M/ℓ [A] = 3.59×10^{-2} M/ℓ [メタノール] = 10.7% Vol. T = 25°C

鹽 數	1.32 μ $k\times10^4$	2.61 μ $k\times10^4$	$k\times10^4$	(μ)
——			0.274	(0.00857)
Na J	5.06	10.8		
Na Br	3.00	6.46	15.3	(4.32)
Li Cl	2.14	5.40		
Na Cl	1.79	2.73	3.58	(3.25)
K Cl	1.23	1.93		
$CaCl_2$	0.845	1.34		
$SrCl_2$	0.801	1.15		
$BaCl_2$	0.998	1.38		

即ち添加塩類が強電解質であれば，その種類に関係なく μ の増加により k は著しく増大し，k と μ とはほぼ (iii) 式の如き直線関係を満足する。

μ が大となると NaBr に見られる如く k は急激に増加する。又 k に及ぼす μ の影響は同一イオン強度にて，陽イオンに於ては塩化物に見られる如く，$Li^+>Na^+>K^+>M^{++}$ の順序にあり，アルカリ金属イオンに関しては小型イオンほどより大きい影響を及ぼす。アルカリ土類イオンは，アルカリ金属イオンより k に及ぼす影響は小さいが，そのイオンの大きさに余り関係なく，ほぼ同一の影響を与えることを知つた。又陰イオンに関しては $J^->Br^->Cl^-$ の関係にあり，陽イオンの場合と逆に，大型イオンの方がより大なる影響を与える。

いずれにせよ陰イオンの影響の方が陽イオンの影響よりはるかに大で，k を著しく増加せしめることを明らにしたが，これは既に著者がヘキサミンの酸による分解反応の中性塩効果に於て初めて見出した関係で[5] 本実験の結果はこれを更に裏付けておる。

次に二三の塩類添加の場合に就いて，温度を変化させて k を求め $\log k\sim1/T$ を点綴して活性化エネルギー E, 頻度係数 C を求め，これより活性化遊離エネルギー $\Delta F^{\ddagger}$ 及び 活性化エントロピー $\Delta S^{\ddagger}$ を求めた結果を第 2 表に示す。なほ比速度 v も併記した。

第 2 表

[B] = 8.57×10^{-3} M/ℓ, [A] = $3.59\times^{-2}$ M/ℓ, [メタノール] = 10.7% Vol.

鹽 類	μ	v	E (Kcal/M)	log C	$\Delta F^{\ddagger}$ (Kcal/M25°C)	$\Delta S^{\ddagger}$ (cal/deg 25°C)
——	0.0359	1.00	23.6	12.73	23.67	− 2.37
K Cl	1.32	4.49	22.9	12.88	22.78	− 1.53
K Cl	2.61	7.04	22.4	12.67	22.52	− 2.44
Na Cl	2.61	10.1	22.1	12.65	22.30	− 2.53
Na Cl	3.25	13.1	21.9	12.60	22.15	− 2.75
Na Br	2.61	23.6	19.1	10.76	21.80	− 11.2
Na Br	4.32	55.8	18.8	10.96	21.29	− 10.3

即ち，k の増加は E の低下に基ずくことが明らかにされた。

而して E の低下の割合は，同一イオン張度にて，陽イオンに関しては $Na^+ > K^+$ で，小型イオンの方がより大きな影響を与え，又陰イオンに関しては $Br^- > Cl^-$ で，大型イオンの方がより大なる影響を与える。

又第2表より明らかな如く，E の低下の割合は陽イオンに比して陰イオンの方が著しい。

中性塩効果に関する (iii) 式と，反応速度式

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^*/RT} e^{\Delta S^*/R} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} \qquad \text{(iv)}$$

より

$$\Delta F^*/2.303\,RT = \log kT/k_0 h - \log(1+b\mu) \qquad \text{(v)}$$

よつて b を各中性塩に就いての個有の係数とすれば

$\Delta F^* \sim \log(1+b\mu)$ は直線関係となる。

又各イオンに関して ΔS^* の変動を比較的小なるものとすれば (iv) と (v) より

$E \sim \log(1+b\mu)$ はほぼ直線関係となる。

(b) 考　　察

中性塩効果に関する (iii) 式　$k = k_0(1+b\mu)$ は，次の関係より誘導される。a_A, a_B, a_{++} をそれぞれイオン中性分子，活性化複化合物の活動係数とすれば，

$$k = k_0 \frac{a_A\, a_B}{a_*} \qquad \text{(vi)}$$

となり，Debye-Hückel 理論によるとイオン活動係数は次式で表わされる。

$$\ln a = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DkT} \cdot \frac{x}{1+xa_i} \qquad \text{(vii)}$$

ここに ε は電子電量，z_i はイオンの電荷，a_i はイオン直径，$1/x$ はイオン雰囲気の厚さで $x = \sqrt{\frac{4\pi F^2}{DRT \cdot 1000} I}$ で表わされ，D は透電恒数，F は電量，I は溶液のイオン的濃度で稀薄溶液ではほぼ 2μ に等しい。

強電解質の濃厚溶液に関しては，特に簡単な 1—1塩の溶液にては，a は D に対する補正項とし b を恒数とすれば

$$\ln a = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DkT} \cdot \frac{x}{1+xa_i} + b\mu \qquad \text{(viii)}$$

となる。即ち (vi) の a_A, a_* は (viii) の形で表わされる。中性分子の a_B は D に関係し，これは μ の函数となる。

これらより得たる a_A, a_B, a_* の関係と，(vi) より得られる $\ln k$ の値に於いて Debye-Hückel 項が消去され

$$\ln k = \ln k_0 + b\mu$$

$$\therefore \quad k = k_0 e^{b\mu}$$

即ち $b\mu$ が小さいならば $k = k_0(1+b\mu)$ となる。[4] 但し b はイオンに関する b_A, 活性化複化

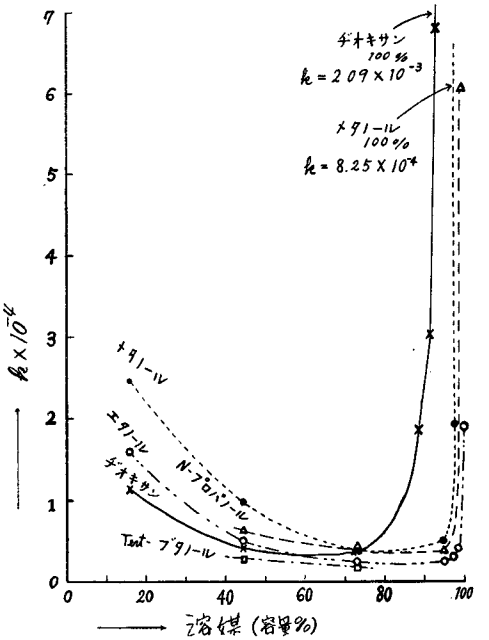
合物に関する b_+，及び中性分子に関する b_M, に関して当然 $b=b_A+b_M-b_+$ なる関係にある。

b の値に関しては中性分子の b_M 及び大型の有機物との活性化複化合物による b_+ は小さく，小型イオン殊に H^+に基ずく b_A が支配的となる。(viii) 式を書きかえて

$$\ln a = -az_i^2\sqrt{\mu} \times \frac{1}{1+Ba_i\sqrt{\mu}} + b\mu \qquad \text{(ix)}$$

今第 2 項の $b\mu$ 項を一応無視して，先ず稀薄溶液に就いて考えるときは，Debye-Hückel の第1次近似として右項は1となり，イオンの種類に関係なく a は μ の函数となる。やや濃厚溶液にては右項の影響が表われ，第2次近似としてイオン直径が関与する。更に濃厚溶液となると第3次近似とし $b\mu$ 項が加はる。しかるに b は又イオンの大さが関係する。[6] よつて濃厚塩となれば a にはイオンの個性が表われ，実測の結果によれば塩化物にて $Li^+>Na^+>K^+>Rb^+>Cs^+$ の順にあり，又 Li 塩にて $J^->Br^->Cl^-$ の関係にある。[7] 即ち $k=k_0(1+b\mu)$ の b は，濃厚塩に於て感知される $b\mu$ 等の補正項に関するもので，イオンの大きさが関与する。よつてこの種の中性塩効果にてはイオンの個性が表われることとなり，その値は，陽イオンに関しては，小型イオンが大きく又，陰イオンにては大型イオンが大きく影響されねばならないが，著者の実験結果は全くこの事実と一致し，$k=k_0(1+b\mu)$ の b の意義及び其の誘導を更に裏付けていると思われる。

なお k に及ぼす影響は，陰イオンの方が陽イオンよりはるかに大であつたが，このことは正の電荷を持つた活性化複化合物 BH^+ を，イオン雰囲気の中心イオンとして考えて見ると，イオンは絶えず熱運動を続けているが，陽イオンの附近にては，陰イオンの飛び交う機会が陽イオンのそれよりも多い。即ち BH^+ のみに着目すれば陰イオンの及ぼす影響は，当然陽イオンの及ぼす影響より大となり，従つて BH^+ の安定化即ち E の低下も，陰イオンの方が陽イオンより大となる。



第 1 圖 溶媒濃度の速度恒数に及ぼす影響
[B] = 0.0133 M/ℓ [HCl] = 0.128 M/ℓ
T = 30°C

III. 溶 媒 効 果

a) 実 験

(B) の分解反応は，(i) 式によれば方程式上は水分子が関与しない反応であるが，反応が N—N 結合に起り，HNO_2 と第2級アミンへの開裂が先ず起る場合，又は C—N 結合に先ず分裂が起り，メチロール化段階を必要とするときには水分子の影響が考えられる。本反応にメタノール，エタノール等の溶媒の添加量を変化せしめて実験せる結果を第1図に示す。

即ち本反応の溶媒効果は，アルコール類にては，例外なく水濃度の減少と共に速度は減少

し，水濃度極微量又は零となれば k は急激に増大することを見出した。

これに反してヂオキサン濃度の増加は k を減少せしめるが，ヂオキサン濃度 80% を過ぎれば k は急激に増加することを知つた。よつて溶媒効果に基ずく k の増減の因子を知るため，メタノール 17% を基準とし，最も k の大なる 100% ヂオキサン及び最も k の低下した 72% メタノール，エタノールに就いて温度を変化させて k を求め，$\log k \sim 1/T$ を点綴して，E, $\log C$ $\Delta F^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ を求めた結果を第3表に示す。

第 3 表

$[B] = 1.33\times10^{-2}$ M/ℓ, $[A] = 1.28\times10^{-2}$ M/ℓ

溶　媒	Vol %	v	E (Kcal/M)	$\log C$	$\Delta F^{\ddagger}$ (Kcal/M 25°C)	$\Delta S^{\ddagger}$ (cal/deg 25°C)
メタノール	16.7	1.00	22.9	12.90	22.74	− 1.50
メタノール	72.2	0.130	23.9	12.73	23.95	− 2.28
エタノール	72.2	0.0735	24.6	13.00	24.29	− 1.06
ヂオキサン	100.0	9.47	14.4	7.66	21.41	− 25.6

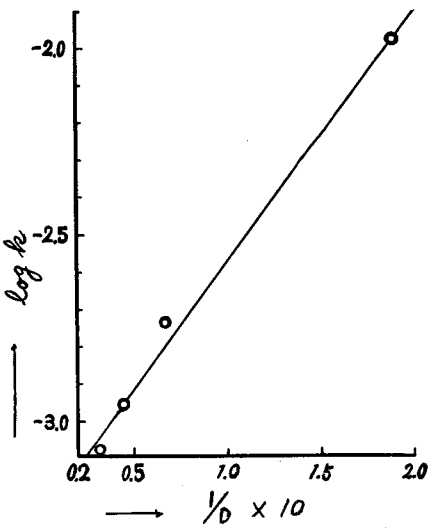
即ち溶媒の増加に基ずく k の減少は E の増加に基ずくことが明らかとなつた。この際 $\Delta S^{\ddagger}$ はほとんど変化がない。又溶媒 100% の場合に見られる k の急激なる増加は E の低下に基ずくことが明らかとなつた。この際は $\Delta S^{\ddagger}$ の非常なる変化が見られる。

次にメタノール反応液にベンゾール濃度を増加せしめて行つた実験結果，ベンゾール濃度の増加により k は急激に増加する。よつて $\log k \sim 1/D$ を点綴すると[8] 第2図の如くほぼ直線関係を示す。

第 2 圖

メタノール・ベンゾール系の分解反應に於ける k に及ぼす D の影響

$\log k \sim 1/D$
$[B] = 0.0133$ M/ℓ
$[HCl] = 0.128$ M/ℓ
$T = 30$ °C



なお酸濃度の増加による k の増加の因子を知るために第4表にその比較を示す。
即ち酸濃度の増加による k の増加は E の低下に基ずくことを知る。

第 4 表

溶 媒	Vol %	[B] M/ℓ ×10³	[HCl] M/ℓ ×10²	v	E (Kcal/M)	log C
メタノール	10.7	8.57	3.59	1.00	23.6	12.73
メタノール	16.7	13.3	12.8	4.82	22.9	12.90

(b) 考 察

先ずアルコール類のみに就いて考察するに，溶媒濃度の増加による k の減少の因子として次の三点を考えることが出来る。

溶液の物理的性質の変化，例えば D の変化に基ずくもので中性分子とイオン間反応では，r_A をイオンの半径，r_* を活性化複化合物の半径とすれば

$$\frac{d\ln k}{d(1/D)}=\frac{\varepsilon^2 z_A^2}{2kT}\left(\frac{1}{r_A}-\frac{1}{r_*}\right)$$

が成立し，一般に r_* は r_A より大きいから $\log k \sim 1/D$ の点綴の勾配は正となり，k は溶媒の D の増加に従がい減少する[8]こととなり本実験の結果と逆になる。又溶媒帯同に基ずく E の変化の問題もあるが，水濃度が充分ある点より溶媒帯同が著しい変化を受けているとは思われない。よつて k の減少は，H_3^+O が溶媒濃度の増加により，有機溶媒に囲繞され反応性が制約されることに基ずくものと思われる。(なお電導度 Λ に関して，水中にて H_3^+O は異常に大きな Λ を示すが，これはプロトンの手渡しによる。しかるにアルコール中少量の水を含む場合，H_3^+O は固定化して電導するため Λ は小となるが水濃度の増加により再び増加し又，アルコール中に於ける異常電導性も ROH_2^+ によるプロトンの手渡しによる。[9] このことは H_3^+O のアルコール添加による液体構造の変化に基ずく H_3^+O の制約の程度を示していると思われる)。しかるに $[H_2O]$ が極微量又は零となれば，HCl はアルコールの共軛酸 ROH_2^+ として存在し，それ等の接触作用により反応は急激に速かとなる。即ち

$$B+H_3^+O \longrightarrow BH^+ + H_2O \qquad (x)$$

$$B+ROH_2^+ \longrightarrow BH^+ + ROH \qquad (xi)$$

(x) と (xi) の競争反応があるが，水が少量存在しても $[ROH_2^+]$ は極めて小なるため，反応は (x) を経由して進行することとなる。

次にジオキサン (O:R:O) 添加の場合，k は一旦減少するがアルコール類の場合と異なり [O:R:O] 80% 附近にてすでに k は急激に上昇しはじめる。この水濃度がかなり存在する場合にてもすでに k が増大することは次の如く考えることが出来る。

$$B+H_3^+O \longrightarrow BH^+ + H_2O \qquad (x)$$

$$B+H^+O:R:O \longrightarrow BH^+ + O:R:O \qquad (xii)$$

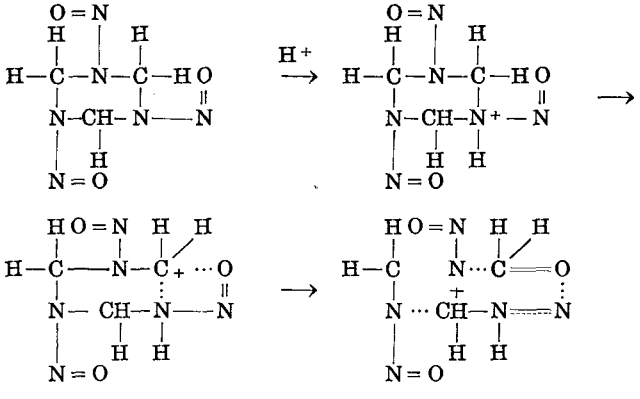
即ち (x)(xii) の競争反応に於て，反応 (xii) は実測の結果 E の極めて低い反応である。しかしながら $[H_2O]$ の大なる中は $[H^+O:R:O]$ はほとんど無視出来るので反応は (x) を経由する。しかるに $[H_2O]$ が次第に減少して来た場合は

$$H_3^+O + O:R:O \rightleftarrows H^+O:R:O + H_2O \qquad (xiii)$$

なる平衡状態に於ける $[H^+O:R:O]$ は増大することとなる。しかるに一般にアルコールは，その共軛酸即ち，$(ROH_2)^+X^-$ なるオクソニウム塩は極めて作りにくい。これに反して，エーテルは容易にオクソニウム塩を作り，ことに環状エーテルにて著しい。(例えばペラゴニジン等は極めて安定なオクソニウム塩を作る)。[10] 即ち，$H^+O:R:O$ は ROH_2^+ と異なり，すでに水が或る程度存在しても (xiii) 式の平衡状態に於ける $[H^+O:R:O]$ は無視出来ない。しかるに反応 (xii) は極めて速かであるから，ヂオキサン濃度の増加により (xiii) より明らかな如く $[H^+O:R:O]$ の増加を来すために，ある程度の水の存在下にてもすでに k は急激なる上昇を来すこととなる。

次に本反応が分子状の HCl にて接触されるか否かの問題を追求するため，メタノール反応液にベンゾール量を次第に増加せしめた結果は，急激なる k の増加を示した。しかるにベンゾール 100% 溶液の場合にては，(i) 式による分解反応は進行せず褐色ゲル状物質が析出し，これが N_2 ガス発生下に褐色に溶解して行く。即ち本反応は分子状 HCl では接触されず，ベンゾール濃度の増加により k が増加するのは $\log k \sim 1/D$ の点綴が直線関係を満足することより明らかな如く D の変化に基ずく $CH_3OH_2^+$ 接触反応を促進することに基ずく。

以上の実験結果より，水分子が関与しなくても進行することより，B 分子の分解の第1段階が N—N 結合の開裂により起るのではなく，B へのプロトンの附加は下図の如く起り，次いで N—C 結合の切断が起り，生成せるカルボニウムイオンは，—NO 基と反応してホルムアルデヒドを生成し，次に N_2 が発生して分解が進行して行くと考えられる。



文　献

1) 多田彦二，工化. **57**, 279 (1954).
2) H. H. Richmond, G. S. Meyers and George Wright, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3659 (1948); Friedrich Mayer, Ber. **21**, 2883 (1888).
3) Lemme, Chem. Zeitg. **27**, 896 (1903).
4) Eyring, The Theory of Rate Processes. 440～441.
5) 多田彦二，工化. **58**, 10 (1955).
6) 龜山直人，電氣化學の理論及び應用. 上卷 273～286.
7) 龜山直人，電氣化學の理論及び應用. 上卷 259～272.
8) Eyring, The Theory of Rate Processes. 430, 439.
9) 戸田盛和，液体構造論. 388～390.
10) George. W. Wheland, (永井芳男等共譯) 共鳴理論. その有機化學への應用. 215.