

第II報 ニトロクロルベンゼン類とアジ化ソーダ

との反応の速度論的検討

I. 緒 言

ニトロクロルベンゼン類とアジ化ソーダとの反応に於て、前者のニトロ基の数が反応性に影響する事を第I報で見出したので更に速度論的な検討を試みた。最近主としてジニトロクロルベンゼンを用い、 OH^{-1} 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^2$ 、 OCH_3^{-1} 、 $\text{OC}_2\text{H}_5^{-1}$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5^{-1}$ 等の試薬との求核置換反応の速度論的な研究が多く発表されており、反応を追跡する方法として、遊離ハロゲンを定量する硝酸銀法及び紫外又は赤外吸収スペクトルによる分光学的方法が用いられているが、当反応に於ては、前者は塩化銀と同じ難溶性のアジ化銀の生成が伴うために不適当であり又後者の分光学的方法も定量分析には厄介であるので簡単には用いる事が出来ない。それ故 N_3^- イオンの定量法として比較的簡単なヨード滴定法について検討した。

II. ヨード滴定法による N_3^- イオンの定量法

ヨードとアジ化ソーダの反応は次式の如くで、



過剰ヨードで N_3^- を酸化しチオ硫酸ソーダで逆滴定する事により定量出来る。一方共存する生成物の共有結合性の N_3 基は酸化されない事が判つたので当反応の追跡法として用いる事にした。

III. 速度決定法

均一反応にする為に溶媒は90% (vol.) メタノール水溶液を用い、モル比は化学量論比にとり、反応熱、稀釈熱等の反応温度への影響を小にするために、稀薄濃度の同一溶媒溶液の両者を同時に混合する事にした。

実験方法は恒温槽中の反応器にニトロクロルベンゼンの90%メタノール水溶液をとり温度平衡に達する迄攪拌しこれと同じく恒温槽に浸しておいたアジ化ソーダの同一溶媒溶液を加える。一定時間毎に反応溶液の一定量を採取して、過剰のヨード規定液中に投入し酸化分解させ過剰分をチオ硫酸ソーダ規定液で逆滴定して残存 N_3^- の濃度を求め、この時間と濃度の data を適当な速度式に入れて速度恒数を計算する。

IV. 一置換反応 ($m=1$ の時)1. $n=1$: $o\text{-N.Cl.B.}$ と NaN_3 との反応

反応温度 70° 、初濃度 10^{-1} mole/l で20時間攪拌したが N_3^- は未変化であつた。

2. $n=2$: $D.N.Cl.B.$ と NaN_3 との反応

初濃度 10^{-1} mole/l、温度 25.0° 、 33.2° 、 44.2° 及び 52.7° の場合につき夫々 N_3^- の濃度の逆数を時間に対し plot すると直線になり (図1) 二次の速度式 $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$ (但し反応物を等モル用いた時) に従う。ここで c_0 及び c は時間0及び t に於ける N_3^- の濃度 (mole/l)、 k は速度恒数 ($l.\text{mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}$) である。

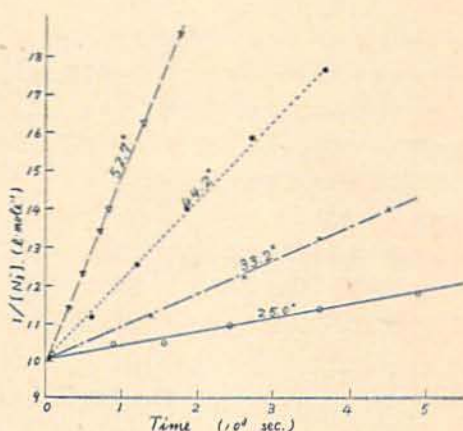


図1 2,4-ジニトロ-1-クロルベンゼンとアジ化ソーダとの反応

各温度に於ける速度恒数 k 及びこれから計算した活性化エネルギー ΔF^\ddagger の値を表1に示した。

表1 $D.N.Cl.B.$ と NaN_3 との反応の速度恒数

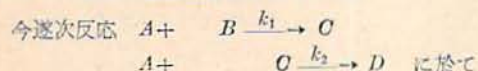
温度 ($^\circ\text{C}$)	k ($l.\text{mole}^{-1}.\text{sec}^{-1} \times 10^4$)	ΔF^\ddagger (kcal/mole)
25.0	3.60	16.7
33.2	8.59	
44.2	20.6	
52.7	47.0	

3. $n=3$: T.N.Cl.B. と NaN_3 との反応

T.N.Cl.B. の場合には、初濃度及び温度を低くしても尚反応速度が速すぎてこの沃度滴定法では正確な速度決定は困難であつた。初濃度 1×10^{-2} mole/l: 温度 0.5° で $k=57$ l. mole $^{-1}$. sec $^{-1}$.

V. 二置換反応 ($m=2$ の時)

$m=2$ 即ち置換される基が2コあるので二次二段の逐次反応が考えられる。しかも各段の速度に余り差がない時の解析は困難であるので、両反応体が化学量論的に当量濃度の時の Schwemer and Frost²⁾ の方法を用いて各段の速度恒数を求めてみた。



時間0の時の濃度: a b 0
 時間 t の時の濃度: x y $x-2y-(a-2b)$

速度式は

$$\frac{dx}{dt} = -k_1xy - k_2x[x-2y-(a-2b)] \dots (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = -k_1xy \dots (2)$$

新しい二変数 $\theta_t = \int_0^t xdt$ 及び $\Phi_t = \left(\frac{d \ln x}{dt}\right)_{t=\theta_t}$ を導入して (2) 式を解くと、

$$y_t = be^{-k_1\theta_t} \dots (3)$$

(3) を (1) に代入する、

$$\Phi_t = -k_1be^{-k_1\theta_t} - k_2[x_t - 2be^{-k_1\theta_t} - (a-2b)] \dots (4)$$

k_2 について解くと、

$$k_2 = -\frac{\Phi_t + k_1be^{-k_1\theta_t}}{x_t - 2be^{-k_1\theta_t} - (a-2b)} \dots (5)$$

(5) 式は x_t , θ_t 及び Φ_t の夫々2コの値が知ればこれらを代入して k_2 を消去して k_1 について解く事が出来る。実際には k_1 , k_2 の平均値を求めるために3コ以上の θ_t 及び Φ_t を求める。 k_1 の近似値は次式から求められる。

$$k_1 = -\left(\frac{d \ln x}{dt}\right)_{t=0}/b \dots (6)$$

θ_t 及び Φ_t を求めるには Lagrange の式を用いて $x=f(t)$ の一般式を作りこれを積分及び微分する。今 $t=t_0, t_1, \dots, t_n$ の値に対し $f(t)$ が $f(t_0), f(t_1), \dots, f(t_n)$ の値をもつ時

$$f(t) = \frac{(t-t_1)(t-t_2)\dots(t-t_n)}{(t_0-t_1)(t_0-t_2)\dots(t_0-t_n)}f(t_0) + \dots + \frac{(t-t_0)(t-t_2)\dots(t-t_{n-1})}{(t_n-t_0)(t_n-t_1)\dots(t_n-t_{n-1})}f(t_n) \dots (7)$$

t の値は最小限3点与えられればよいから (7) 式は、

$$f(t) = \frac{(t-t_1)(t-t_2)}{(t_0-t_1)(t_0-t_2)}f(t_0) + \frac{(t-t_0)(t-t_2)}{(t_1-t_0)(t_1-t_2)}f(t_1) + \frac{(t-t_0)(t-t_1)}{(t_2-t_0)(t_2-t_1)}f(t_2) \dots (8)$$

ここで t を時間 (sec), $x=f(t)$ を時間 t に於ける N_3^- イオン濃度 (mole/l) とすると (8) 式を微分及び積分して容易に θ_t 及び Φ_t が計算できる。即ち一置換の時と同様に時間と濃度の data から各段の速度恒数が計算できるので T.N.D.Cl.B と D.N.D.Cl.B の場合に適用した。

1. $n=3$: T.N.D.Cl.B と NaN_3 との反応

初濃度 [T.N.D.Cl.B] = 5.0×10^{-2} mole/l, [NaN_3] = 1.0×10^{-2} mole/l. 25.1° , 13.5° 及び 0.5° の各温度に於て時間 t_t による N_3^- イオン濃度 x_t を測定し (図2)

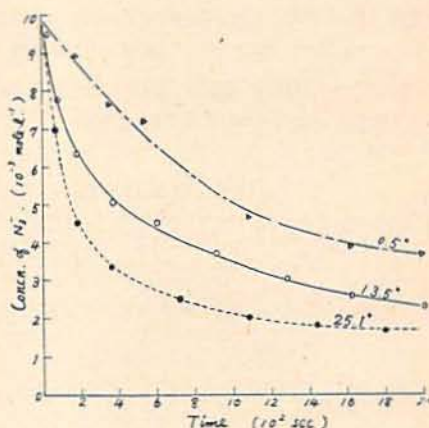


図2 2,4,6-トリニトロ-1,3-ジクロロベンゼンとアジ化ソーダとの反応

これより計算した θ_t 及び Φ_t の値を表2に示した。更にこれらの x_t , θ_t 及び Φ_t の各2つの値を (5) 式に代入して計算した k_1 , k_2 の平均値を表3に示した。

表2 T.N.D.Cl.B と NaN_3 との反応に於ける t_i , x_i , Φ_i 及び θ_i の値

温度 (°C)	25.1°			13.5°			0.5°			
	t_i (sec.)	x_i (mole.l ⁻¹ × 10 ⁻²)	Φ_i (sec ⁻¹ × 10 ⁻⁴)	θ_i (l ⁻¹ . mole. sec)	x_i (mole.l ⁻¹ × 10 ⁻²)	Φ_i (sec ⁻¹ × 10 ⁻⁴)	θ_i (l ⁻¹ . mole. sec)	x_i (mole.l ⁻¹ × 10 ⁻²)	Φ_i (sec ⁻¹ × 10 ⁻⁴)	θ_i (l ⁻¹ . mole. sec)
0	1.00	—	—	0.00	1.000	—25.0	0.00	1.000	—7.70	0.00
200	0.437	—	—	—	0.625	—	—	0.863	—	—
400	0.325	—12.4	—	2.18	0.500	—9.40	2.63	0.760	—6.01	3.50
600	0.274	—	—	—	0.437	—	—	0.680	—	—
800	0.237	— 6.75	—	3.24	0.385	—5.90	4.46	0.614	—5.21	6.43
1,000	0.210	—	—	—	0.346	—	—	0.552	—	—
1,200	0.192	— 3.12	—	4.11	0.312	—5.29	5.80	0.495	—5.36	8.74
1,400	0.186	—	—	—	0.280	—	—	0.446	—	—
1,600	0.175	— 2.28	—	4.83	0.253	—3.96	6.89	—	—	—
1,900	0.170	—	—	—	0.240	—	—	—	—	—

表3 T.N.D.Cl.B と NaN_3 との反応の速度定数

温度 (°C)	k_1 (l. mole ⁻¹ . sec ⁻¹)	k_2 (l. mole ⁻¹ . sec ⁻¹)	ΔE_1^+ (kcal/mole)
25.1	0.80	0.23	12
13.5	0.51	0.12	
0.6	0.15	0.09	

2. $n=2$: D.N.D.Cl.B と NaN_3 との反応

初濃度 [D.N.D.Cl.B] = 2.25×10^{-2} mole/l, [NaN_3] = 4.5×10^{-2} mole/l. 温度 31.0° 及び 41.1° に於て時間と N_3^- イオン濃度を測定し (図3), これから Φ_i 及び θ_i を計算し (表4), 更に k_1 , k_2 を求めた (表5).

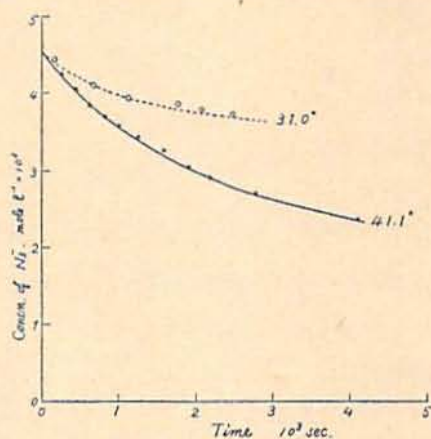


図3 4,6-ジニトロ-1,3-ジシクロロベンゼンとアジ化ソーダとの反応

表4 D.N.D.Cl.B と NaN_3 との反応の t_i , x_i , Φ_i 及び θ_i の値

t_i (sec)	31.0°			41.1°		
	x_i (mole.l ⁻¹ × 10 ⁻²)	Φ_i (sec ⁻¹ × 10 ⁻³)	θ_i (l ⁻¹ . mole. sec)	x_i (mole.l ⁻¹ × 10 ⁻²)	Φ_i (sec ⁻¹ × 10 ⁻⁴)	θ_i (l ⁻¹ . mole. sec)
0	4.50	—16.7	0.00	4.5	—2.86	0.00
500	4.18	—	—	3.95	—	—
1,000	3.97	—8.82	41.95	3.53	—2.04	40.07
1,500	3.83	—	—	3.23	—	—
2,000	3.75	—4.00	80.24	2.97	—1.53	76.56
2,500	3.68	—	—	2.78	—	—
3,000	—	—	—	2.62	—1.15	104.38
3,500	—	—	—	2.48	—	—
4,000	—	—	—	2.36	—0.85	129.13
4,500	—	—	—	2.28	—	—

表5 D.N.D.Cl.B と NaN_3 との反応の速度恒数

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	k_1 ($l. \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)	k_2 ($l. \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
31.0	6.0×10^{-2}	3.3×10^{-2}
41.1	1.2×10^{-2}	—

VI. 三置換反応 ($m=3$ の時)T.N.T.Cl.B と NaN_3 との反応

速度に余り差のない場合の三段の逐次反応に於ては、試剤濃度の時間による変化の data から各段の速度恒数を求める方法はないが比較のために、 25° に於いて N_3^- イオン濃度の時間による変化を測定した(図4)。

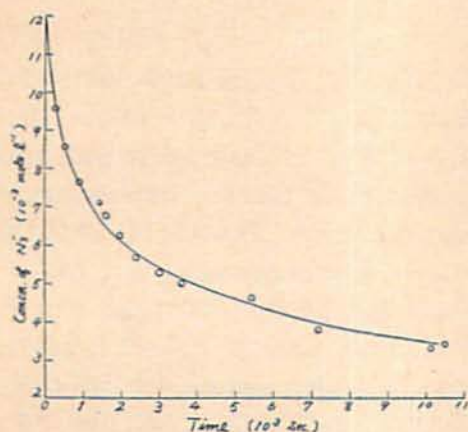


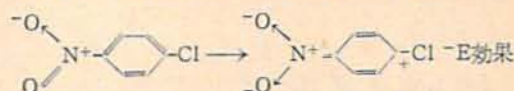
図4 T.N.T.Cl.B と NaN_3 との反応に於ける $[\text{N}_3^-]$ の時間による変化。反応温度 25°
初濃度 $[\text{T.N.T.Cl.B}] = 4.0 \times 10^{-3}$ mole,
 $[\text{NaN}_3] = 1.2 \times 10^{-2}$ mole.

VII. 考 察

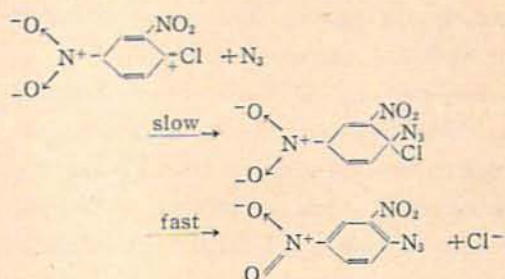
第I報に於て、ニトロクロルベンゼン類とアジ化ソーダとの反応は、前者のニトロ基の数が増すにつれて

容易になる事を定性的に見出したので第II報でこれらの反応のいくつかのものについてヨード滴定法を用い N_3^- イオン濃度を追跡する事により速度恒数を測定した。一置換即ちモノクロル化合物の場合には反応次数は2次で、ニトロ基の数が2から3に増加するにつれ速度は約100万倍になる。逆にニトロ基が2から1に減る場合にこれを適用すると、モノニトロ化合物では置換が非常に困難である事が推定出来る。二置換即ちジクロル化合物の場合にもニトロ基の数が2から3に増加するにつれ反応速度は約100倍に増加した。

これらの反応は飽和炭化水素の場合の Sn_2 (二分子求核置換) 類似の二分子求核的置換の一種で、次式の如く *o*-及び *p*-位のニトロ基の $-E$ 効果(電子異性効果)により Cl の結合せる炭素上に正電荷の分極化が起り Cl の置換が容易になると考えられる。



反応機構は2,4-ジニトロ-1-クロルベンゼンを例にすると次の如く中間複合物生成が律速段階である機構と推定される。



VIII. ニトロアジドベンゼン類の合成条件

以上の速度 data を第I報の実験に考慮して、ニトロアジドベンゼン類合成の適当条件を次の如く決定した。

表6 ニトロアジドベンゼン類の合成条件 但し NaN_3 の反応率 50% の場合

N.Cl.B	溶 媒	モル 比 [NaN_3]/[N.Cl.B]	N.Cl.B の初濃度 (mole/l)	反 応 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	時 間 (分)
<i>o</i> -, <i>p</i> -N.Cl.B	—	—	—	—	—
D.N.Cl.B	80~90% (vol.) MeOH	1	0.1	45~50	40
T.N.Cl.B	80~90% (vol.) MeOH	1	0.0001	室 温	5
D.N.D.Cl.B	90% (vol.) MeOH	2	0.025	50	15
T.N.T.Cl.B	90% (vol.) MeOH	2	0.005	25	5
D.N.T.Cl.B	90% (vol.) MeOH	3	—	—	—
T.N.T.Cl.B	90% (vol.) MeOH	3	0.004	25	40

本研究は昭和32年4月5日日本化学会第10年會に於て發表した。

文 献

- 1) J. F. Bunnett and G. T. Davis: J. Am. Chem. Soc., **76**, 3011 (1954).
- 2) G. S. Hammond and L. R. Parks: *ibid.*, **77**,

340 (1955).

- 3) C. W. L. Bevan: J. Chem. Soc. 1951, 2340.
- 4) C. W. L. Bevan and G. C. Bye: *ibid.*, 1954, 3091.
- 5) W. C. Schwemer and A. A. Frost: J. Am. Chem. Soc., **73**, 4541 (1951).

The Studies of Nitroazidobenzenes.

Part II. Kinetics of the Reactions of Nitrochlorobenzenes with Sodium Azide.

by Keiho Namba and Tadataka Yamashita

By means of the iodometrical determination of azide ion, the rates of the reactions of $C_6H_{4-m-n}(NO_2)_nCl_m$ with sodium azide has been measured in 90% methanol. In the case of consecutive reactions of $n=2$, the numerical method by W. C. Schwemer and A. A. Frost was adapted to determine the rate of each step. 1) $m=1$; i) $n=1$, *o*- and *p*-Nitrochlorobenzene donot react with azide even at boiling states. ii) $n=2$, 2,4-Dinitro-1-chlorobenzene; the rate constants are 3.6×10^{-4}

(25°), 8.6×10^{-4} (33°) and 2.06×10^{-3} (44.2°). $l.mole^{-1}. sec^{-1}$, and $\Delta E^\ddagger = 16.7 kcal/mole$.
iii) $n=3$, Picrylchloride reacts with azide ion so rapidly that the measurement of rate is difficult. 2) $m=2$; i) $n=2$, 4,6-Dinitro-1,3-dichlorobenzene. k_1 : 1.3×10^{-2} (41.1°) and 8.0×10^{-3} (31°). k_2 : 3.3×10^{-3} (41.1°) $mole^{-1}. l.sec^{-1}$. ii) $n=3$, 2,4,6-Trinitro-1,3-dichlorobenzene. k_1 : 0.15 (0.5°), 0.51 (13.5°) and 0.8 (25°). k_2 : 0.09 (0.5°), 0.12 (13.5°) and 0.23 (25°).

(Faculty of Engineering, University of Tokyo)