

四塩化炭素中での二酸化窒素とトリフェニルメタンとの反応

佐伯和男*・吉田忠雄*・難波桂芳*

四塩化炭素中、20°C~40°Cの範囲での二酸化窒素とトリフェニルメタンとの反応速度を求めた。

トリフェニルメタンの減少をガスクロマトグラフィーで追ひ、擬一次速度定数 (k_1) を求めた。主反応生成物はトリフェニルカルビノールであり、反応はトリフェニルメタンおよび二酸化窒素濃度に関しそれぞれ1次であった。log k_1 対 1/T をプロットすると (1) 式の関係が得られた。

$$\log k_1 (\text{min}^{-1}) = -(17.0 \pm 1.1) \times 10^3 / 2.303 RT + (10.5 \pm 0.8) \quad (1)$$

(1) 式と若林らによる (2) 式を組合せて、反応 (3) の速度定数 (4) を得た。

1. はじめに

溶液中での四二酸化窒素と活性水素を持った有機基質との反応の律速段階は遊離二酸化窒素 ($\cdot\text{NO}_2$) による活性水素の引抜き反応 (2) であると考えられている¹⁾。



筆者らもこれらの仮定の下に実験および解析を行ってきた²⁻⁵⁾。ここではモデル的な基質としてトリフェニルメタンを選び、反応次数を測定して、上の機構を支持する結果を得たので報告する。

トリフェニルメタンと四二酸化窒素との溶液中での反応は Monti ら⁶⁾ によって行なわれ、反応条件によって異なる取率でトリフェニルカルビノールが得られることが示されている。小方ら⁶⁾ はトリフェニルメタンの60%ジオキサン水溶液中での硝酸酸化を速度論的に研究し、生成物はトリフェニルカルビノールであり、 $\cdot\text{NO}_2$ および HNO_2 が活性種であることを示している。

トリフェニルメタンは四塩化炭素中の四二酸化窒素と室温で反応する。したがって、反応次数の測定に当っては二酸化窒素の気相への分配を考慮する必要がないので好都合である。また、ベンゼンおよびトルエンは当実験条件下ではほとんど反応しない。したがって

ベンゼン環の反応が起っていることは考え難い。トリフェニルメタンのメチン基の C-H 結合は結合解離後のラジカルの3個のフェニル基による共鳴安定化によってトルエン、エチルベンゼンのそれより弱いことが期待される。したがって、(2) 式の反応はトルエン、エチルベンゼンより容易に起り、観測された反応速度は反応 (2) による可能性が大きい。

2. 実験

2-1 試薬

トリフェニルメタン、四塩化炭素は市販特級試薬をガスクロマトグラフィーで調べて用いた。トリフェニルカルビノールは市販1級試薬 (m. p. 160.5°C) をそのまま用いた。二酸化窒素は製鉄化学(株)製のものをトラップ間で蒸留して用いた。

2-2 反応生成物の定量

1.166g のトリフェニルメタンを秤量し、シリコンゴム栓つきの内容積約 80 ml のフラスコ中の 50 ml の四塩化炭素に溶解した。四二酸化窒素 4.0 ml を加え、35°C で3時間反応させ、さらに室温で1昼夜放置した。1/10N の NaOH 水溶液で洗い、四二酸化窒素を除いた。さらに無水硫酸ナトリウムで水分を除いてから、減圧デシケータ中で溶媒を蒸発除去した。生成物重量は 1.216g で、その IR スペクトルは純トリフェニルカルビノールのそれと一致した。メタノールにより再結晶したものの融点は 161.0°C であった。

2-3 フラスコ中での単独反応

トリフェニルメタンを四塩化炭素に溶解して 0.1M

昭和48年8月20日受理

* 東京大学工学部反応化学科 113 東京都文京区本郷 7-3-1

程度の溶液とした。約 80 ml 内容積の特製細口フラスコにトリフェニルメタン溶液 20 ml を採り、これに冷却した精密注射器を用いて液体四酸化窒素を所定量加えた。そしてシリコンゴムの蓋をした。

このフラスコを恒温水槽に浸漬し、一定温度に保ちながら、適当な時間間隔で反応混合物のサンプリングを行った。サンプリングした反応混合物はただちに 1/10N NaOH 水溶液で洗い、二酸化窒素を除いて反応を停止させた。

2-4 分析

ガスクロマトグラフを用いて基質濃度の変化を追った。用いたガスクロマトグラフは柳本 Model GC 800-T である。カラム, 3mmφ×1m ステンレス; 固定液相, PEG 20 M 20%; 担体, Chromosorb W, 60~80 メッチ; キャリヤーガス, H₂; 0.8 kg/cm² (入口); カラム温度, 190°C。

試料は 10 μl 容量のマイクロシリンジを用いて, 4 μl を正確に注入し, 同一試料を 2 回分析した。なおガスクロマトグラフの感度の時間的変動の影響を消すために, 反応時間と同じ順序で第 1 回の分析を行ない, 次に逆の順序で第 2 回の分析を行った。得られたピーク高さのデータは最小二乗法を用いて解析された。系列内の誤差は擬一次速度定数について数%であった。この外に, 二酸化窒素濃度の誤差が数パーセント程度入る。結果に示した誤差は最小二乗法によって得られた系列内の標準偏差である。

3. 結果と考察

3-1 擬一次速度定数と反応次数

基質の濃度は四酸化窒素濃度に比べて著しく小さいので, 四酸化窒素およびそれと平衡関係にある二酸化窒素濃度は反応中ほとんど一定に保たれると考えられる。基質のガスクロマトグラフ・ピークの高さの対数を反応時間に対してプロットするとき当実験条件の範囲内ではいずれも直線が得られた。Fig. 1 に四酸化窒素の注入量を変化させた場合の log (ピーク高さ) 対反応時間のプロットを示した。これから基質に関する反応次数は 1 であることがわかる。系中の全四酸化窒素濃度を [N₂O₄]_{tot} とし, それに対応する擬一次速度定数, および見かけの [N₂O₄]_{tot} に関する反応次数を Table 1 に示した。30°C での四塩化炭素中での四酸化窒素の解離平衡は Redmond ら⁷⁾ によって磁化率の測定によって調べられている。彼らの得た 30°C における K_c = 268 × 10⁻⁴ M を用いると [・NO₂] が計算でき, この [・NO₂] に関する反応次数として n = 0.97 ± 0.07 が得られた。若林ら⁸⁾ は四酸化窒素と平衡状態にある二酸化窒素の濃度を可視スペクトルおよび ESR を用いて検討した。上記 3 つの方法によ

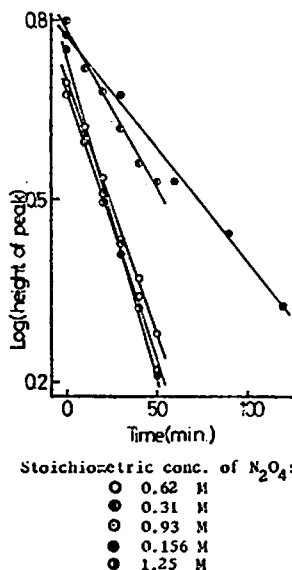


Fig. 1 Log for peak height (relative concentration) v. s. time

Table 1 Effect of N₂O₄ on the pseudo-first-order rate constant and the apparent reaction order for the reaction of nitrogen dioxide and triphenylmethane in CCl₄ at 30°C

N ₂ O ₄ tot (M)	Rate constant (min ⁻¹)	Reaction order
0.62	0.0193	0.494 ± 0.035
0.31	0.0124	
1.25	0.0242	
0.93	0.0207	
0.158	0.0088	

る [・NO₂] 濃度推定値は僅かに異なるが, 反応次数に関する結論には影響を与えない。

以上から, 本実験条件下でのトリフェニルメタンと四酸化窒素との反応は [Ph₃CH] および [・NO₂] についてそれぞれ一次反応であり, 反応の律速段階はメチン水素の引抜き反応であるとする説を支持する。

3-2 速度パラメーター

温度を変化させた実験から, 各温度に対応する擬一次速度定数 k₁ は Table 2 のように得られた。1/T に対して log k₁ をプロットすると Fig. 2 が得られた。この相関は (4) 式で表わされた。

$$\log k_1 (\text{min}^{-1}) = -\{(17.00 \pm 1.08) \times 10^3 / 2.308 RT\} + 10.45 \pm 0.78 \quad (4)$$

[N₂O₄]_{tot} = 0.623 M の場合の二酸化窒素濃度は若林ら⁸⁾ によって (5) 式で与えられている。

Table 2 Effect of the reaction temperature on the pseudo-first-order rate constant for the reaction of nitrogen dioxide and triphenylmethane in CCl_4 ($[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.62 \text{ M}$)

Run	$T(^{\circ}\text{K})$	$k_1(\text{min}^{-1})$
1)	308.16	0.0226
2)	303.16	0.0158
3)	298.16	0.0093
4)	313.16	0.0426
5)	293.16	0.0065

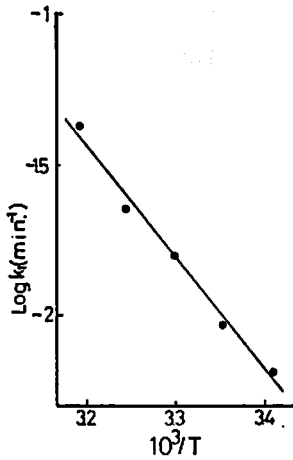
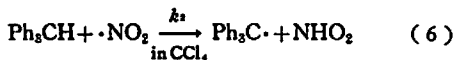


Fig. 2 $\text{Log } k_1$ v. s. $1/T$

$$\log [\cdot\text{NO}_2] = (-1.26 \times 10^3/T) + 2.18 \quad (5)$$

(4), (5) から反応 (6) の速度定数はつぎのように示される。



$$\log k_2 (\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}) = \{(-11.26 \pm 1.08) \times 10^3 / 2.303RT\} + (6.49 \pm 0.78)$$

二酸化窒素によるトリフェニルメタンのメチン水素引抜きの活性化エネルギー 11.26 kcal/mole は若林ら⁹⁾によるジフェニルメタンおよびトルエンについてのデータと対比させることができる (Table 3)。

Table 3 Activation energy of hydrogen atom abstraction from phenyl-substituted methanes by $\cdot\text{NO}_2$ in CCl_4

	PhCH_3	Ph_2CH_2	Ph_3CH
$E(\text{kcal/mole})$	18.3 ± 0.6	13.9 ± 0.1	11.3 ± 1.1
$\Delta(\text{kcal/mole})$		4.4	2.6

フェニル基の数が増すとフェニル基による遷移状態の安定化が起り活性化エネルギーは小さくなる。しかしフェニル基の数が2個, 3個と増すと, 遷移状態における立体障害によってフェニル基は同一平面上に並び得ず, 共役安定化の度合は減少するものと思われる。

文 献

- 1) A. I. Titov, *Tetrahedron*, **19**, 557 (1963)
- 2) 吉田忠雄, 難波桂芳, *工火協*, **29**, 358 (1968)
- 3) 吉田忠雄, 山本富士男, 難波桂芳, *工化*, **73**, 519 (1970)
- 4) 吉田忠雄, 山下和郎, 難波桂芳, *工化*, **73**, 449 (1970)
- 5) 若林孟茂, 吉田忠雄, 難波桂芳, *工火協*, (投稿中)
- 6) L. Monti, V. Martello and F. Valente, *Gazz. Chim. ital.*, **66**, 31 (1936)
- 7) T. F. Redmond and B. B. Wayland, *J. phys. chem.*, **72**, 1626 (1968)
- 8) Y. Ogata, H. Tezuka and T. Kamei, *Tetrahedron*, **26**, 4313 (1970)
- 9) 若林ら, *工火協*, 投稿中

Reaction of Triphenylmethane with Nitrogen Dioxide in Carbon Tetrachloride

by Kazuo Saeki, Tadao Yoshida and Keiho Nanba

The reaction rate of triphenylmethane with nitrogen dioxide has been determined in carbon tetrachloride in the temperature range of $20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$.

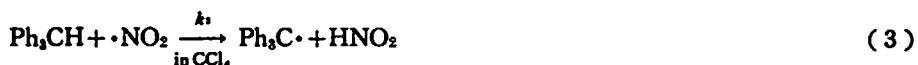
The pseudo-first-order rate coefficient (k_1) was calculated from the disappearance

of triphenylmethane which was followed by gas-chromatography. The main reaction product was triphenyl carbinol, and the reaction was first order with respect to both triphenylmethane and nitrogen dioxide concentrations. The plot of logarithm of k_1 against $1/T$ gave the relationship (1).

$$\log k_1(\text{min}^{-1}) = -(17.0 \pm 1.1) \times 10^3 / 2.303RT + (10.5 \pm 0.8) \quad (1)$$

Combining (1) and the relationship (2) by Wakabayashi et al., the rate constant of reaction (3) was obtained as (4).

$$\log [\cdot\text{NO}_2] = (-1.26 \times 10^3 / T) + 2.18 \quad (2)$$



$$\log k_2(\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}) = -(11.3 \pm 1.1) \times 10^3 / 2.303RT + (6.5 \pm 0.8) \quad (4)$$

(Department of Reactic Chemistry, Faculty of Engineering, the
University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)
