

氷酢酸中での過塩素酸銀の存在下における 芳香族水銀化の反応速度

久保田 利秋・鈴木 令子

The reaction rate of aromatic mercuration in the presence
of silver perchlorate in glacial acetic acid.

TOSHIAKI KUBOTA and YOSHIKO SUZUKI

I 緒 論

芳香族炭化水素の水銀化の研究は極めて多いが水銀化の速度を調べた報告はあまり多くない¹⁾²⁾。然し、F. H. Westheimer 等によればこの水銀化の触媒として過塩素酸が優秀であることが報告されている¹⁾。

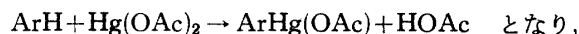
筆者はさきにエチレンの定量分析において酢酸水銀と硝酸銀の混合水溶液がすぐれていることを知ったので、この氷酢酸中の酢酸水銀による水銀化の反応において触媒として過塩素酸銀の使用を考え、これが予期の通りの良好な触媒となることを知ったのでその結果を報告する。

II 実験方法

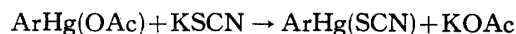
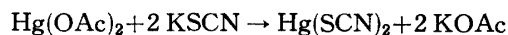
酢酸水銀の酢酸溶液を 1 cc, 1.5 cc, 2 cc 取り出し酢酸を加えて全量を 8 cc として恒温槽の中で一定温度(40°C, 60°C, 80°C)にして後、その上にトルエン又は m-キシレンを 1 cc 加えよくかきまぜる。一定時間毎に反応液を 0.5 cc 取り出し鉄明パン 0.5 cc を加え 0.1 N

のロダンカリで滴定し、水銀イオンの減量を調べ水銀化の速度定数を求めた。

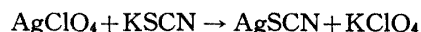
芳香族炭化水素を ArH で表わすと反応式は



ロダンカリとの反応は



となるから、反応による酢酸水銀塩の 1 モルの減量はロダンカリの 1 モルの減量に相当する。過塩素酸銀を加えたときはロダンカリと次の如く反応するから



ロダンカリの全滴定 cc から銀塩の滴定 cc を差し引いて後に速度定数を求めることが出来た。尚この際過塩素酸銀のみの存在の場合にトルエン、m-キシレン夫々についてロダンカリの滴定 cc の時間的变化は無視出来る位であった。

III 実験結果

m-キシレンの水銀化の一例を Table 1 に示す。

Table 1

m-キシレン 0.904 mol/l 反応温度 80°C
酢酸水銀初濃度 0.0267 mol/l 氷酢酸溶媒

時 間 min.	ロダンカリ cc	酢酸水銀の反応量 x mol/l	$\frac{a}{a-x}$	k_1 min ⁻¹ .
0	0.269	0		
10	0.240	0.0058	1.28	0.0248
20	0.218	0.0102	1.62	0.0263
30	0.200	0.0137	2.06	0.0242
40	0.182	0.0173	2.84	0.0262
60	0.169	0.0199	3.93	0.0228
90	0.150	0.0237	8.90	0.0243
110	0.144	0.0244	11.60	0.0224

平均 0.0244

$k_2 = 4.54 \times 10^{-4} \text{ l/mol. sec}$

水銀イオンに関しては 1 次であることが分る。この 1 次速度定数を m-キシレンの濃度で割ることにより (m-キ

シレンに対しても R. M. Schramn 等の研究と同じく 1 次とする)。2 次速度定数を得た。過塩素酸銀を使用し

たときは芳香族炭化水素との間に錯化合物を作るという報告³⁾⁴⁾はあるが、ロダンカリの滴定によっては反応しないことが知られたからその滴定 cc だけ差引いて上述の取扱をした。

1. 酢酸水銀のみ存在する場合
トルエン, m-キシレン夫々について反応温度 60°C, 80°C にて水銀化の速度を調べた結果を Table 2 に示す。同表には同一条件ではないが文献の値を参考のために附

Table 2 水酢酸溶媒

炭化水素の種類	温 度 °C	炭化水素の濃度 mol/l	酢酸水銀の濃度 mol/l	$k_2 \times 10^4$ l/mol·sec
トルエン	* 70.2	0.93	0.095	0.247
	80	1.04	0.0267	0.79
	* 90.5	0.93	0.095	1.27
m キシレン	* 50	0.50	0.095	0.27
	60	0.904	0.0267	0.764
	60	0.904	0.0406	1.08
	80	0.904	0.0267	4.54
	80	0.904	0.0406	5.24

* 文献 2) の値

記してある。60°C と 80°C の速度定数より求めた m-キシレンの活性化エネルギーと頻度因子の値はベンゼン, トルエンの夫々の文献値²⁾を合せて以下に示すが妥当な値と思われる。

	E(Kcal/mol)	A(l/mol·sec)
ベンゼン	22.2	1.01×10^8
トルエン	20.3	2.06×10^8
m-キシレン	20.8	3.41×10^9

2. 酢酸水銀に過塩素酸銀を加えた場合
過塩素酸銀の存在の場合の結果を Table 3 に示すが、Table 2 と比較すれば明かな様に反応速度は早くなっている。また反応温度 40°C, 60°C, 80°C に変化して速度定数を求めたが、これより計算される活性化エネルギーと頻度因子はトルエン, m-キシレン夫々について下に示す値となった。

Table 3

炭化水素の種類	温 度 °C	炭化水素の濃度 mol/l	酢酸水銀の濃度 mol/l	過塩素酸銀の濃度 mol/l	$k_2 \times 10^4$ l/mol·sec
トルエン	40	1.04	0.0328	0.0648	2.21
	60	〃	0.0341	0.0648	5.38
	80	〃	0.0300	0.0648	9.61
	〃	〃	0.0285	0.0589	8.22
	〃	〃	0.0256	0.0437	5.70
	〃	〃	0.0296	0.0334	3.18
m キシレン	40	0.904	0.0210	0.0334	1.99
	60	〃	0.0212	0.0334	4.73
	80	〃	0.0208	0.0334	8.43
	〃	〃	0.0266	0.0334	11.4
	〃	〃	0.0377	0.0364	20.3

	E (Kcal/mol.)	A (l/mol·sec)
トルエン	8.10	1.12×10^2
m キシレン	7.93	0.75×10^2

IV 総 括

過塩素酸銀の存在によって水酢酸中のトルエン, m-キシレンの水銀化の速度は加速され、活性化エネルギーは著しく減少することを知った。

文 献

- 1) R. M. Schramm, W. J. Klapproth, F. H. Westheimer, J. Phys. & Colloid Chem. **55**, 843 (1951)
- 2) H. C. Brown, C. M. McGary Jr., J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2300, 2306, 2310 (1955)
- 3) R. E. Rundle, J. H. Goring, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5337 (1950)
- 4) B. D. Tildesley, A. G. Sharp, Chem. Abst. 3080 (1954)