

Keywords
Chemiluminescence
Cortisol

Enzyme immunoassay
Luminol
Peroxidase

有機過酸化物の構造によるヨウ素滴定法の選択

——過酸化物の隣接ヘテロ原子の効果——

大久保正夫, 齊藤 寛, 富吉俊昭, 小松琢朋,
鶴田京子, 園田泰代, 大石和樹, 飯盛喜代春*

(1976 年 10 月 1 日受理)

14 種類の代表的な構造をもつ有機過酸化物について, テトラヒドロフラン中での臭化フェニルマグネシウムとの反応及び酢酸中でのヨウ化アルカリによるヨウ素遊離反応における反応性を比較検討した. 過酸化物は O-O 結合の隣の炭素に酸素, 窒素などのヘテロ原子が結合した構造を持つときに二つの試薬に対する反応性が大きく, ヘテロ原子の非共有電子対がマグネシウム, カリウム, ナトリウムなどの対カチオンに配位する効果が大きいことが推論された. このことから, 過酸化物の構造を基礎にしてヨウ素滴定法の代表的な 3 方法又はそれぞれを基本とする改良法の中から最適の 1 方法を容易に選択する基準が提出できた.

1 緒 言

有機過酸化物の定量¹⁾にはヨウ素滴定法が最も広く用いられているが, 過酸化物とヨウ素イオン (I⁻) との反応は過酸化物の構造に強く影響される. 最もよく知られているのは, 暗所-二酸化炭素ふんい気下-室温で酢酸とヨウ化カリウムの濃水溶液との混合液に過酸化物を加えヨウ素を遊離させる方法 {後述 (A) 法} であるが, この方法は極めて限られた構造の過酸化物にしか適用されない. 多種多様な構造をもつ有機過酸化物が新しく合成され, その反応を有機化学的あるいは物理化学的に研究するために, “ヨウ素遊離反応” を適当な速さで進行させる反応条件の検討に基づいて多数の改良法が提案されており, 各方法の適用範囲についての総説²⁾もある.

著者らは, 有機過酸化物と炭素陰イオン性試薬の一種であるグリニャール試薬との反応を検討してきた過程において, 有機過酸化物の $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-}$ 基の炭素原子に隣接して酸素, 窒素などの非共有電子対を持つヘテロ原子がある場合に高い反応性が見いだされることに注目した. この“隣接ヘテロ原子を持つ過酸化物”とグリニャ

ール試薬との反応性は, 同じ過酸化物のヨウ素滴定におけるヨウ素遊離反応の難易と密接に関連する³⁾. すなわち, 安定に単離・精製できる 14 種類の構造の異なる過酸化物に既知の代表的な 3 種類のヨウ素滴定法を適用した結果, 過酸化物の構造と適用できる滴定法との間に明白な関係を認めた⁴⁾ので報告する.

2 実 験

2.1 過酸化物の合成と精製

用いた過酸化物は 14 種類であって, Table 1 にまとめて記した. I, II, III 及び VI は市販品を再結晶又は減圧蒸留により精製して用いた. IV は塩化トリフェニルメチルからトリフェニルメチルラジカル溶液を調製し, 乾燥空気中の酸素との反応により合成した. V 及び VII は, それぞれ塩化トリフェニルメチル及びジフェニルアセトニトリルに *t*-ブチルヒドロペルオキシドを作用させて合成した⁵⁾. VIII 及び IX は, それぞれジメチルアニリン及びベンズアルデヒドジエチルアセタールに *t*-ブチルヒドロペルオキシドを作用させて調製した⁶⁾. X 及び XI は, 臭化 *N*-アリル-テトラヒドロイソキノリニウムに過酸化水素及び *t*-ブチルヒドロペルオキシ

* 佐賀大学理工学部化学科: 佐賀県佐賀市本庄町

ヨウ素遊離を完結させる。水 50 ml を加えた後チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。

(B) 法=Swern らの方法¹⁴⁾ 過安息香酸 *t*-ブチルエステル(II) をひょう量して 10 ml のクロロホルムに溶かし、窒素ガスを 20 秒間流してフラスコ内の空気を置換した後、飽和ヨウ化ナトリウム水溶液 2 ml を加え、0.002% 塩化第二鉄を含む酢酸 15 ml を加え、暗所で (10~20) 分間かき混ぜてヨウ素を完全に遊離させる。水 50 ml を加えた後チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。

(C) 法=Mair-Graupner の方法¹⁵⁾ 50 ml の酢酸を短時間窒素気流下で加熱還流させて溶存酸素を追い出し、冷却後 6 g の固体ヨウ化ナトリウムを加え、酢酸又はキシレンに溶かした過酸化ジ-*t*-ブチル(III) を加える。2.0 ml の濃塩酸を加えた後 50 分間加熱還流してヨウ素を遊離させ、冷却後 100 ml の水を加えて滴定する。

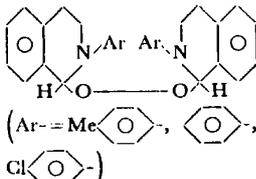
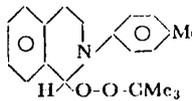
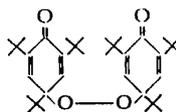
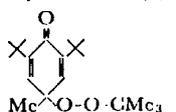
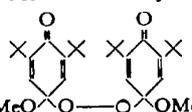
(A) 法は過カルボン酸 ($R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-O-H$), アルキルヒドロ過酸化物 ($R-O-O-H$) 及び過酸化ジアシル ($R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R$) に適用されてきた。しかし過酸化物(II) に (A) 法を適用してもヨウ素遊離反応が極めて遅く II の完全分解に数時間を要するため実用に供しえない。(B) 法は Fe^{III} を酸化還元触媒として用いることによって比較的安定な過カルボン酸エステル類のヨウ素滴定法として確立された。I⁻ と Fe^{III} との反応により生成する Fe^{II} が過カルボン酸エステルを還元して Fe^{III} を再生する Redox 系を併用する方法であるが、後述のように過酸化物 II 及び IX は A 法でもかなりヨウ素遊離反応を行うので、A 法及び C 法の間接的な反応条件として採用できる。非常に安定な過酸化物(III) は (C) 法のように高温で熱分解させて、生成するラジカルによってヨウ素イオンを酸化する方法を用いることによってヨウ素遊離が可能である。以下の 14 種類の有機過酸化物の検討結果に示すように、これら 3 方法は多くのヨウ素滴定法のうち代表的なものとして採用できる。以下の 14 種類以外の過酸化物の実際の滴定に際しては、これら 3 方法又はそれぞれを基本とする改良法を多数の方法の中から選択すればよいであろう。

上に記した過酸化物 I, II 及び III の間の反応性の差異の原因は、マグネシウムやカリウム、ナトリウムのような金属陽イオンに配位しやすいカルボニル酸素原子の数及び有無に求めることができる。そこで、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-O-$

基の隣接カルボニル酸素の代わりにエーテル酸素を持つ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-O-$ 型, 第 3 級窒素を持つ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-O-$ 型, 隣接シアノ基を持つ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-O-$ 型, カルボニル基と $O-O$ 結合とが $C=C$ 結合で隔てられた $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-O-$ 型, 及びこれにエーテル酸素が加わった $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-O-$ 型などの過酸化物をモデル化合物として用い、これらのグリニャール試薬及びヨウ化アルカリとの反応性の関連を調べた。結果をまとめて Table 1 に示す。

Table 1 の Mg-試薬との反応性の欄に  + $Mg-Br_2$ とあるのは、シクロヘキセンと無水臭化マグネシウムとが過酸化物 (I) と各々等モルでテトラヒドロフ

Table 1 Correlation of reactivity

No.	Peroxides structure	Reactivity towards Mg-reagents		I ₂ -liberation methods		
		PhMgBr	 + MgBr ₂	(A)	(B)	(C)
I	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{Ph}$	+	+	○
II	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-O-\text{CMe}_3$	+	-	×	○	...
III	$\text{Me}_3\text{C}-O-O-\text{CMe}_3$	-	-	×	×	○
IV	$\text{Ph}_3\text{C}-O-O-\text{CPh}_3$	-	-	×	×	○
V	$\text{Ph}_3\text{C}-O-O-\text{CMe}_3$	-	-	×	×	○
VI	$\text{PhMe}_2\text{C}-O-O-\text{CPhMe}_2$	-	-	×	×	○
VII	$\text{Ph}_2\text{C}-O-O-\text{CMe}_3$	-	-	×	×	○
VIII	$\text{Me}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{N}(\text{Ph})-\text{CH}_2-O-O-\text{CMe}_3$	+	+	○
IX	$\text{Ph}-\text{CH}-O-O-\text{CMe}_3$ Et- $\overset{\text{O}}{\parallel}{C}$	+	-	×	○	...
X	 (Ar =  ,  , )	+	—	○
XI		+	—	○
XII		-	—	×	×	○
XIII		-	—	×	×	○
XIV		+	—	○

ラン中室温で穏やかに反応して安息香酸マグネシウム $(\text{PhCOO})_2\text{Mg}$ と 1,2-ジブロモシクロヘキサンとを好収率で与える反応¹⁶⁾を見いだしたので、この“シクロヘキセンと MgBr_2 との組み合わせ”を 1 種の Mg-試薬とみなして合わせて検討したものである。

反応性の欄の“+”は 0°C においても速やかに過酸化物が消費されること、“+”は室温で数時間かかって過酸化物が消費される (Mg-試薬が 2 倍モル以上必要な場合もある) こと、“-”は室温で 10 倍モル以上の Mg-試薬と数日間放置しても全く反応せず、(50~60)°C で 100 時間以上の長時間 Mg-アマルガムとともに処理してようやく消費されることを示す。

ヨウ素遊離反応の欄において、“○”は滴定法として適用可能、“×”は適用不可能、“…”はより激しい反応条件の (B) 又は (C) 法を検討する必要がなく、(A) 又は (B) 法で滴定できることを示す。

(A) 又は (B) 法によって滴定できる過酸化物 (I, II, VIII, IX, X, XI 及び XIV) の滴定による純度はすべて 98% 以上であった。(C) 法によって滴定できる過酸化物 (III, IV, V, VI, VII, XII 及び XIII) のうち過酸化ジクミル (IV) の場合は熱による O-O 結合の切断によって生成するアルコールの二次的分解によってもヨウ素イオンが酸化され 3 モル当量に相当する滴定値が得られる¹⁶⁾が、III, IV 及び V は 1 モル当量に相当する滴定値を与えた。VII は 2 モル以上のヨウ素を遊離したが、滴定値のばらつきが大きかった。しかし $\text{C}\equiv\text{N}$ 基も O-O 基も極めて安定であって熱的分解しないとヨウ素遊離を行わないという意味で仮に (C) 法の分類に加えた。ばらつきの原因などについての考察は後に述べる。XII 及び XIII の場合にはそれぞれ 2 モル、1.85 モルのヨウ素を遊離した。

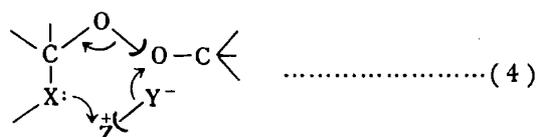
Table 1 から明らかなように、(1) 二つの Mg-試薬とも反応する過酸化物 I, VIII, X, XI, XIV は (A) 法によって滴定できる。(2) グリニャール試薬とは反応するが、“ $\text{Cyclohexane} + \text{MgBr}_2$ ”と反応しない過酸化物 II と IX は (B) 法によって滴定できる。(3) いずれの Mg-試薬とも反応しない過酸化物 III, IV, V, VI, VII, XII, XIII の滴定には (C) 法が必要である。なお、(1) 及び (2) の場合のグリニャール試薬との反応における生成物及び機構については既に報告した³⁾¹¹⁾ のここでは省略する。

3.2 グリニャール試薬との反応及びヨウ化アルカリとの反応の機構的類似点

上述のように、乾燥テトラヒドロフラン (THF) 中で

のグリニャール反応と、含水酢酸などプロトン性溶媒中でのヨウ化アルカリとの反応との間に、明らかに関連性がある。二つの一見全く異なる反応の間の関連性は、以下のように隣接ヘテロ原子の有無を根拠にして理解することができる。

すなわち、ヘテロ原子の非共有電子対がアニオン性フェニル基の対カチオンであるマグネシウム、及びヨウ素イオンの対カチオンであるカリウム又はナトリウムに配位することが、O-O 結合の最低空軌道へのアニオンからの電子の受容¹⁷⁾を促進すると考えればよい。式 (2) 及び (3) を一般化して式 (4) のように表現できる。



X: 隣接ヘテロ原子

Y-Z+: $\text{Ph}^- + \text{MgBr}$, $\text{I}^- + \text{K}^+$, $\text{I}^- + \text{Na}^+$

プロトン性であるが誘電率の低い ($\epsilon_r = 6.2$ at 20°C) 溶媒である酢酸中でのヨウ化ナトリウムやヨウ化カリウムは、(A) 及び (B) 法では誘電率の高い水を含んではいるが溶解度を増すための最小必要限度だけ加えた量であるので、大部分はイオン対として存在していると考えられる¹⁸⁾。(C) 法でも加えられた水は極めて少量である。Tsuchihashi らが無水アルコール中での過酸化ベンゾイル類とヨウ化アルカリとの速度論的研究において少量の水の添加が反応速度を著しく低下させる事実を指摘しているが¹⁹⁾、これは水の添加によるイオン対の解離の結果、式 (4) に示すようなカルボニル酸素の対カチオンへの配位の効果が弱められることによると考えられる。

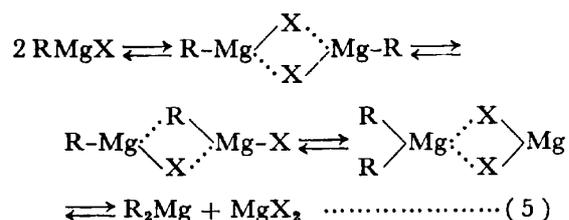
試みに (A) 法を過安息香酸 t-ブチルエステルに適用して、誘電率の比較的高いアセトン ($\epsilon_r = 20.7$ at 25°C) を加え、室温・暗所に 4 時間放置した後遊離したヨウ素を滴定した結果を Table 2 に示した²⁰⁾。明らかにアセトンの添加によって反応は抑制されており、イオン対の解離が促進されているように見える。この事実は、誘電

Table 2 Effect of added Me_2CO upon the titer when method (A) is applied to peroxide II

Alkali iodide	Me_2CO added (ml)			
	0	10	20	40
NaI	—	80%	55%	7%
KI	49%	19%	3%	—

率の比較的高いアセトンの添加が K^+I^- イオン対の解離をあまり抑制せず, ヨウ化カリウム(又はヨウ化ナトリウム)濃厚水溶液中の $(K^+I^-)_n$ 会合体を分散させて, 見掛け上は解離を促進した結果であると考えられる。

一方, グリニャール試薬の溶液中の存在状態に関しては Ashby らによる詳細な研究があり, ジエチルエーテルや THF の溶媒の塩基性によって主として二量体型及び単量体型として存在していることが明らかにされた²¹⁾。又, 酸素化合物共存下においてはグリニャール試薬の会合度が上昇することも報告されている²²⁾。いわゆる Schlenk の平衡は式 (5) のように示され²¹⁾, R とマ



グネシウムとの結合の解離・再結合が NMR によって確認されている²³⁾。又, THF 中ではジエチルエーテル中よりも解離・再結合の速度が小さい²⁴⁾。従って, グリニャール試薬との反応を THF 中で行う場合に RMgX は単量体型で $\text{R} \cdots + \text{MgX}$ のようにイオン対を形成しており, この点でヨウ化アルカリとの反応との共通点がある。有機化学反応におけるイオン対の役割については主として Szwarc らによって広範に研究されているが²⁵⁾, 以上に指摘した二つの反応の関連性もその 1 例をなすものであろう。

4 ヨウ素滴定法の選択

以上の考察によって, 有機過酸化物のヨウ素滴定に際して, 提案されている多数のヨウ素遊離の反応条件の中から, (A), (B) 及び (C) の三方法を代表的なものとして採用しうることが明らかである。実際の分析に際しては過酸化物の構造に基づいて, A, B 又は C 3 方法を基本とし(それぞれの改良法を含め)て滴定法を選択することが有効であろう。各方法と過酸化物の分類は次のようになる。

(A) 法:

i) 過カルボン酸 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$) 及びアルキル

ヒドロ過酸化物 ($\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$)

ii) シアシル過酸化物 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$)

iii) 隣接窒素原子を持つ過酸化物

(B) 法:

i) 過カルボン酸エステル

ii) 隣接エーテル酸素を持つ過酸化物

(C) 法:

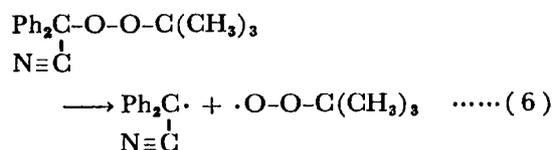
i) 過酸化ジ-*t*-アルキル

ii) 隣接 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基を持つ過酸化物

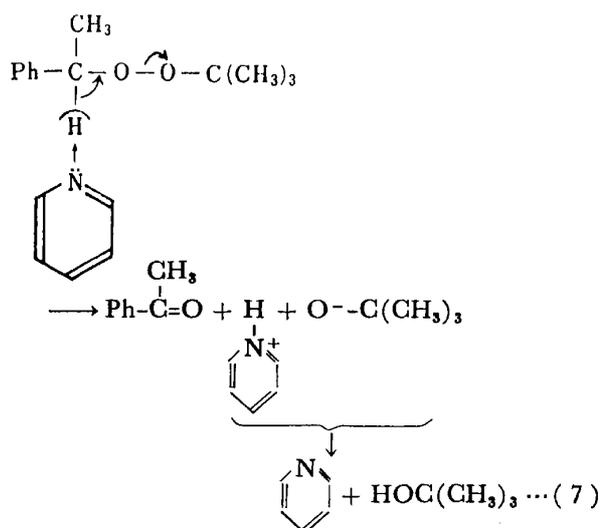
この分類について追加説明すべき事項を以下に述べる。(A) 法の i) は $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 基を持つので活性水素原子の反応が介入してくるためグリニャール試薬による反応性の検討には適せず本報の検討範囲外であるが, 過安息香酸類や *t*-ブチル(又はクミル)ヒドロペルオキシドなど純粋かつ利用度の極めて高いものが含まれ, A 法による滴定も確立されているので分類に加えた。

Table 1 中の過酸化物 XII 及び XIII はシクロヘキサジエノン基を持つので (A) 法が適用できる可能性があるが, 2,6-位の *t*-ブチル基の立体障害のために, カルボニル酸素が対カチオンに配位できない(グリニャール試薬も THF の強い溶媒和のため実際は極めてかさ高い)ので (C) 法が必要となる。XIV は 4-位のエーテル酸素の効果により (A) 法が適用できる²⁶⁾。

窒素原子を持つ過酸化物 VIII, X, XI が酸素原子を持つ IX よりも大きな反応性を示す原因は, 窒素の非共有電子対による配位能力が酸素原子のそれより大きいことによると考えられる。過酸化物 VII の安定性は前に述べたが, 熱分解反応の様式が式 (6) に示すような $\text{C}-\text{O}$ 結合の開裂を主とする特異な 1 例であることが判明した²⁷⁾。このことと, 共存する分解生成物の I^- との加熱下での反応とが滴定値のばらつきの原因であると考えられ, VII の精確な滴定法は現在のところ見いだされていない。過酸化物 VI についても 3 モル当量の滴定値が得られるが共存する分解生成物との反応によることが知られている²⁾。これらの問題点を解決するためには熱的には穏やかな条件下でイオンの強い強力な新還元法の開発が必要であろう。



本報で過酸化ジアルキル類に関しては二つのアルキル基がともに第 3 級であって安定に取り扱えるもののみを検討した。 $\text{O}-\text{O}$ 結合の隣にベンジル位水素原子を持つもの場合に塩基によって H^+ が奪われる式 (7) のような例が報告されている²⁸⁾。第 2 級, 第 1 級のアルキル基を持つ過酸化ジアルキル類のヨウ素滴定法として Hercules II 法²⁾ が知られているが, これらの過酸化物



が一般に不安定で高純度試料の調製が困難であって利用ひん度も極めて少ないこと、及び式(7)のような機構の介入によって分解様式が複雑になる可能性があることを考慮して本報の検討からは除いた。これらの過酸化物については、 α 位水素原子を持つ過酸化シアルキル類のイオンの試薬との反応の立場から反応機構的に詳細な検討が必要である。

有機過酸化物は一般に不安定であって取り扱いに注意を要するものが多いが、本報で検討した I~XIV はすべて比較的安定に単離・精製できるので、構造的に限られてはいるが利用度も高いものである。又、代表的な構造を持つ過酸化物が網らされているので、これらに対するヨウ素滴定法の選択基準とその理由とが明確にされたことは今後の研究に有用であろうと考える。

文 献

- 1-a) D. Swern Ed. : "Organic Peroxides", Vol. I, Chap. 7 (1970); Vol. II, Chap. 6 (1971); Vol. III, Chap. 5 (1972), (Wiley-Interscience, New York).
- b) R. M. Johnson, I. W. Siddigi : "The Determination of Organic Peroxides", (1970), (Pergamon Press, London).
- 2) 吉田政幸 : 有機合成協誌, **27**, 257 (1969).
- 3) M. Okubo, H. Saitō, T. Tomiyoshi : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **47**, 1289 (1974).
- 4) 本報の一部は Japan-U. S. Peroxide Conference, Colorado, 1976 に報告した。
- 5) M. S. Kharasch, G. Sosnovsky : *Tetrahedron*, **3**, 105 (1958).
- 6) A. Rieche : *Chem. Ber.*, **97**, 195 (1964).
- 7) E. Hoefst, H. Schultze : *Z. Chem.*, **7**, 149 (1967).
- 8) C. D. Cook, N. D. Gilmour : *J. Org. Chem.*, **25**, 1429 (1960).
- C. D. Cook, D. A. Kuhn, P. Finau : *J. Amer.*

- Chem. Soc.*, **78**, 2002 (1956).
- 9) W. H. Starnes, Jr. : *J. Org. Chem.*, **31**, 3164 (1958).
- 10) H. S. Mosher, E. L. Combe : *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2735 (1950).
- 11) M. Okubo, K. Maruyama, J. Osugi : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 125 (1971).
- 12) N. C. Yang, S. O. Lawesson : *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4230 (1959).
- 13) J. P. Wibaut, H. B. van Leewen, B. van der Wal : *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **73**, 1033 (1954).
- 14) L. S. Silbert, D. Swern : *Anal. Chem.*, **30**, 385 (1958).
- 15) R. D. Mair, J. Graupner : *ibid.*, **36**, 194 (1964).
- 16) M. Okubo, H. Kusakabe, T. Hiwatashi, K. Kishida : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **47**, 860 (1974).
- 17) K. Tokumaru, O. Simamura : *ibid.*, **36**, 333 (1963).
- 18) R. A. Robinson, R. H. Stokes : "Electrolytic Solution", p. 401 (1959), (Butterworth, London).
- 19) G. Tsuchihashi, S. Miyajima, Y. Otsu, O. Simamura : *Tetrahedron*, **21**, 1039 (1965).
- 20) M. Okubo, 未発表.
- 21) E. C. Ashby : *Quart. Revs.*, **21**, 259 (1967).
- F. W. Walker, E. C. Ashby : *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3845 (1969).
- 22) H. O. House, D. D. Traficante : *J. Org. Chem.*, **28**, 355 (1963).
- H. O. House, W. L. Respes : *ibid.*, **30**, 301 (1965).
- H. O. House, R. A. Latham, G. M. Whitesides : *ibid.*, **32**, 2481 (1967).
- 23) G. M. Whitesides, J. D. Roberts : *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4878 (1965).
- 24) G. Fraenkel, D. T. Dixon : *ibid.*, **88**, 979 (1966).
- 25) M. Szwarc Ed. : "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions", (1972), (Wiley-Interscience, New York).
- 26) M. Okubo, K. Oishi, 未発表.
- 27) M. Okubo, E. Iba-Imai, H. Mizuta, T. Kawamoto : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **49**, 1717 (1976).
- 28) N. Kornblum, H. E. de la Mare : *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3079 (1952).

☆

A criterion for the selection of the appropriate iodometric method on the basis of the structure of organic peroxides; Effect of the neighboring heteroatoms of peroxides. Masao OKUBO, Hiroshi SAITŌ, Toshiaki TOMIYOSHI, Takutomo KOMATSU, Kyōko TSURUTA, Yasuyo SONODA, Kazuki ŌISHI and Kiyoharu ISAGAI (Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University, 1, Honjo-machi, Saga-shi, Saga)

Fourteen organic peroxides, which have different structures, were examined regarding their reactivities towards phenylmagnesium bromide in tetrahydrofuran and towards alkali iodides in acetic acid. The per-

oxides examined are structurally classified as follows :

i) diacyl peroxides, $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array}$; ii) peresters,

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array}$; iii) di-*t*-alkyl peroxides, $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array}$;

iv) a peroxide having neighboring ethereal oxygen atom, $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array}$; v) peroxides having neighboring

amino nitrogen atom, $\begin{array}{c} \text{Et}-\text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array}$; and peroxides

having cyclohexadienone groups; vi) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{O}- \\ | \quad | \end{array}$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}- \\ | \quad | \quad | \end{array}$. The peroxides

i), v), and vii) react smoothly with the Grignard reagent; they also react easily with KI in acetic acid at room temperature (the simplest iodometric method).

The peroxide ii) reacts smoothly with the Grignard reagent and the peroxide iv) reacts slowly; the addition of a catalytic amount of ferric ion is needed

to achieve the iodine-liberation at satisfactory rates. Any of the peroxides iii) and vi) does not react with the Grignard reagent; these peroxides have to be decomposed thermally in refluxing acetic acid for the iodine-liberation. Thus, it is evident that the higher reactivities towards both of the two apparently different types of reagents are realized when the peroxide has neighboring oxygen or nitrogen atom. This result can be understood if the effect of the coordination of the lone-pair electrons of these heteroatoms to the counter-cations (Mg, K, and Na) of reagents is taken into account. On the basis of this result, a criterion for the selection of the most appropriate iodometric method from the three representative ones was proposed.

(Received Oct. 1, 1976)

Keywords

Iodometric methods

Neighboring heteroatoms

Organic peroxides

一酸化炭素キャリアガス法による水酸化リチウム中の水素の定量

星 野 昭*

(1976年12月4日受理)

アルカリ金属の水酸化物が一酸化炭素と反応して炭酸塩になる際、水酸基として存在している水素が水素ガスとして放出される。この反応に着目し、一酸化炭素をキャリアガスにする水素定量法をつくった。分析装置を試作し、水酸化リチウムについて検討した結果、反応によって生成するガス成分は水素だけであることが分かったので熱伝導度セルを用いて水素ガスを測定した。

水素の抽出曲線は反応管の形状、加熱温度、試料量によって影響されるが、試料 100mg の場合、加熱温度 390°C、抽出時間 15 分で定量的に水素を抽出できた。試料 (20~120)mg の範囲内で試料量と水素定量値の間に直線関係が得られ、又水酸化リチウム 100mg に対して酸化リチウムが 50mg 共存しても妨害にならなかった。

本法によって水酸化リチウム試料中の水素を定量した結果は (3.50±0.06)wt%, 相対標準偏差 1.7% (n=5) であった。なお、中和滴定法で同じ試料の水酸化リチウム含量を求め、その値から算出した水素含量は 3.62wt% であった。

1 緒 言

一般に金属中の酸素、水素の抽出にはアルゴンやヘリウムをキャリアガスにした不活性ガス抽出法が用いられている¹⁾。この場合、キャリアガスは抽出されたガ

ス成分を抽出系から測定系へ移動させるだけで、抽出過程において試料もしくは試料中のガス成分とキャリアガスとの間に化学的相互作用はない。一方、酸化性あるいは還元性のあるキャリアガスを用いて試料との間で化学反応を起こさせ、ガス成分を抽出する方法もある。酸素キャリア中で試料を燃焼させる炭素定量法や水素キ

* 日本原子力研究所東海研究所：茨城県那珂郡東海村