

均一な熱的環境の下で、フラスコ内の気体の上下(Z方向)の温度差を測定し、平衡状態で上下に $dT/dz = -Mg(\gamma-1)/R\gamma$ で示される温度勾配があるとして予想される温度差が測定された。ここで Mg と R はそれぞれ分子質量、重力加速度、定容定圧比熱比および気体定数である。この定常状態はフラスコ内の気体を孤立系としたときのエントロピー極大の状態に相当する。

真空中で金属ドラムを回転して、ドラムの外部の温度の不均一がドラム内部で均一化されることを用い、上下の温度差が $2 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}$ 以下であることが確実な熱的環境をつくり、その中に横むきにおいた4ℓフラスコ(直径20 cm)にガスを充填し、フラスコ内の気体の上下の温度差を測定した。フラスコの上下の壁面と気体の上下の温度差をそれぞれフラスコの上下の壁面に密着したものと、約10 mm壁面からはなして固定した2對のサーミスタの抵抗の差を測定して求めた。測定は3分おきにパルス電流で測定し10回の測定値の平均値と標準偏差を図1にプロットしてある。温度計の上下の位置を交換するため、数時間放置後フラスコを180度回転し、測定値の変化からフラスコの壁およびガスの上下の温度差を求めた。図1の縦線の時刻にフラスコを180度回転している。フラスコの回転にともなう温度差の変化は、フラスコの壁面についても気体についても同様に測定され、またフラスコを入れたドラムの回転方向を逆にしても同様に測定され、フラスコ内の気体によってつくられた温度差であることを示している。上下の温度差の大きさは、気体の種類に依存し圧力にはほとんど無関係の気体固有の値を示す。重力の下での気体の定常状態をエントロピー極大の状態として求める通常の方法では、熱的に閉じた容器を一定の位置においてその中の気体のエントロピー極大の状態として等温状態が導かれている。しかし重力の下で、外部から全く孤立した系は気体の重心の位置が一定に保たれたものであるとして計算を行うと、気体の上下に温度差のある状態が定常状態であることになる。このときの上下の(Z方向)温度勾配は、 $dT/dz = -Mg(\gamma-1)/R\gamma$ となり、通常の大気で見られるものと同様のものとなる。本実験で得られたネオン、アルゴン等のガスについての測定値は、上式の温度勾配があるとき熱の移動がなくなるとして、フラスコの壁の輻射と伝導による温度の平均化を考慮して計算した予測値と誤差はほんの内で一致し、フラスコ内の気体に温度勾配が定常的にあることを示している。これは重力場のある中で第二法則の成立しない例と考えられる。

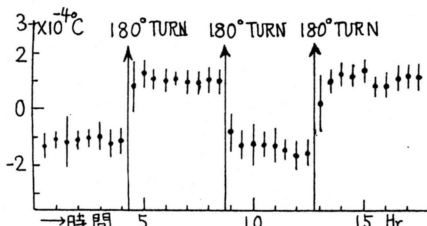


図1. Ne 5 Torrを封入したフラスコについての測定例

熱力学第二法則・気体の熱平衡状態・熱の逆流・重力場での熱平衡

きごくにかこ

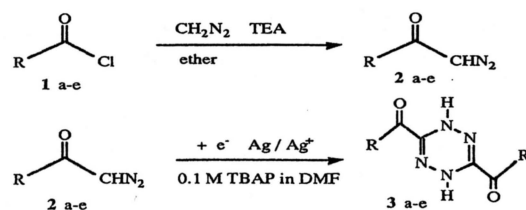
3 D3 01

ジアゾケトンを用いる1,4-ジヒドロテトラジン類の合成
(岡山大理) 川本平山 ○小川貴志 花谷 正 山本啓司

1,4-ジヒドロテトラジン類の合成に関しては、これまでに Neugebauer らによりアミド化合物に五塩化リンを作用させて次いで、ヒドラジンに反応させて合成する方法が報告されている。しかしこの反応条件は相当に過激でありしかも低収率であった。我々は金属触媒による付加環化反応などが研究されているジアゾケトンに着目し、種々のジアゾケトンを合成しこれを電気化学的還元条件で処理することにより、1,4-ジヒドロテトラジン類の新しい合成法を見出した。

ジアゾケトンの合成と電解反応。種々の酸塩化物、すなわち、塩化3-フェニルプロピオン(1a)、塩化ベンゾイル(1b)、塩化 n-ノナノイル(1c)、塩化2-フロイル(1d)、およびアジボイルクロリド(1e)を出発原料として氷冷下でトリエチルアミン(0~1等量)の存在下でジアゾメタン(10~3等量)と反応させることによりジアゾケトン(2a-e)をほぼ定量的に合成した。次いで、これらのジアゾケトンの電気化学的性質を知るためにサイクリックボルタンメトリー(CV)の測定を行った。作用極にグラッシーカーボン電極、対極に白金そして参照電極として非水系のAg/Ag⁺電極を用いた。支持電解質として0.1Mの過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)のジメチルホルムアミド(DMF)溶液を使用し、溶存酸素を除くために測定前にアルゴンを約10分間吹き込んで内部を置換し25℃で測定を行った。そして得られた還元電位を用いて氷冷下で定電位電解還元反応を行った。この反応はH型分離電解槽を用いて、CV測定と同じ条件でクーロンカウンターにより反応の消費電量をモニターしながら行った。反応終了後、得られた生成物(3a-e)をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって単離精製した。¹H-NMRより、 δ 7.50付近に1,4-ジヒ

ドロテトラジン類に特有のNHプロトンシグナルが見られまた、GC-MSからもその生成が支持された。このように電解反応によって従来の方法より温和な条件で容易に1,4-ジヒドロテトラジン類を合成できた。



R	E _{red} (Ag/Ag ⁺)	F/mol	mp °C	M ⁺
a PhCH ₂ CH ₂ -	-1.88	0.49	162-163	348
b Ph-	-1.73	0.46	166-168	292
c CH ₃ (CH ₂) ₇ -	-1.96	0.37	103-105	
d 2-Furyl-	-2.38	0.43	170-173	
e -(CH ₂) ₄ -	-1.85	0.73		

ジアゾケトン・電解還元・テトラジン・複素環化合物

かわもとへいざん・おがわたかし・はなやただし・やまもとひろし