

脂肪族ジカルボン酸エステルのケン化分解反応の速度論的解析

笹 村 泰 昭*
森 田 修 吾**

The Kinetic Study on the Saponification Reactions
of the Aliphatic Dicarboxylic diesters

Yasuaki SASAMURA
Shūgo MORITA

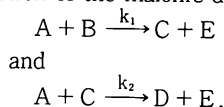
要 旨

$A + B \xrightarrow{k_1} C + E$, $A + C \xrightarrow{k_2} D + E$ で示される脂肪族ジカルボン酸エステルのケン化分解反応の Frost らの方法を $k_1 \gg k_2$ であるマロン酸エステルにも適用できるように k_1/k_2 が 10 以上の場合について検討した。

Frost らはアルカリの消費を 10% 間隙で取り扱っているが、その間隙を 5% にし、アルカリ消費が 55% になる時間を基準に考えて計算することによって $k_1/k_2 \approx 10^2$ の場合にも Frost らの方法が適用できることがわかった。

Synopsis

We studied the Frost's method to calculate the rate constants k_1 and k_2 of the saponification reaction of the malonic diesters, for the case of $k_1 \gg k_2$, as shown by the equations



1. 緒 言

$A + B \xrightarrow{k_1} C + E$, $A + C \xrightarrow{k_2} D + E$ で表わされる併発反応を含む二次逐次反応の解析については Frost ら¹⁾の脂肪族ジカルボン酸エステルのケン化分解反応におけるアルカリ濃度の時間的変化のみを追跡して速度定数 k_1 , k_2 を求める巧妙な方法がある。

彼らの方法は、反応の速度式

$$d[A]/dt = -k_1[A][B] - k_2[A][C]$$

$$d[B]/dt = -k_1[A][B]$$

$$d[C]/dt = k_1[A][B] - k_2[A][C]$$

より

$$\alpha = \frac{1-2\kappa}{2(1-\kappa)}\beta + \frac{1}{2(1-\kappa)}\beta^\kappa \quad \dots(1)$$

$$\tau = \frac{1-\kappa}{1-2\kappa} \int_\beta^1 \frac{d\beta}{\beta^2 \left(1 + \frac{1}{1-2\kappa} \beta^{\kappa-1}\right)} \quad \dots(2)$$

ただし A…アルカリ, B…エステル, C…ハーフエステル, t…反応時間, [] は濃度を示すものとし, $[A_0]$, $[B_0]$ はそれぞれアルカリおよびエステルの初濃度で $[A_0] = 2[B_0]$ である。

又 $\alpha = [A]/[A_0]$, $\beta = [B]/[B_0]$, $\tau = [B_0] k_1 t$, $\kappa = k_2/k_1$ である。

を導き、この二式よりあらかじめ

1) アルカリ消費に要する時間の比 T と κ との関係 (ただし T 6050 とはアルカリ消費が 60% に

* 助手 工業化学科

** 教授 工業化学科

達する時間を同じく 50%に達するまでの時間で割った値を示すものとする)

2) κ , α と τ との関係

を計算した表を作成しておく。

実験では適当な時間ごとのアルカリの濃度を求め補間法でアルカリが 20, 30, 40, 50, 60%消費されるに要する時間を求めそれらの比 T を計算する。次いでこの比が求められたならば先に 1) で計算してある T と κ との関係より κ を決定し、その κ の値より 2) で計算してある τ を α ごとに求め $k_1 = \tau / [B_0] t$ より k_1 を $k_2 = k_1 \kappa$ より k_2 を順次求めてゆくものである。

彼らの報文には $1/\kappa = 2 \sim 10$ の範囲について漸化式による近似計算の結果が表として載っている。渡辺ら²⁾はこの方法によってカルボキシル基間のメチレン基の数 n が 2, 4, 6, 8 であるコハク酸ジエチル, アジピン酸ジエチル, コルク酸ジエチル, セバチン酸ジエチルのケン化反応を水—ジオキサン中で行い $1/\kappa = 2 \sim 5$ を得ている。又この解析方法については大岩氏の「反応速度計算法」にもくわしく解説がなされている。

しかし $k_1 \gg k_2$ である場合については触れられておらず $n = 1$ であるマロン酸エステルにそのまま適用することができなかった。

従って本報では種々のマロン酸エステルのケン化分解反応に Frost らのこの巧妙な方法を適用する目的で, k_1/k_2 が 10 以上の場合に (1), (2) 式がどのようになるかを計算し, その適用性について検討してみた。その結果知見を得たので報告する。

2. 計算方法と結果

(1), (2) 式をそれぞれ Newton-Raphson 法および Simpson 法にて計算した。

計算は本校電子計算機「HITAC8250」を使用した。

Frost らと同様にアルカリ消費を 10% 間隔にとって $1/\kappa$ を延長し $1/\kappa$ と T との関係を図示したのが Fig. 1 である。アルカリ消費が 60% 消費される時間を基準とした場合 $1/\kappa = 30$ 付近から急速に T が大きくなっている。このことは $k_1/k_2 > 30$ ではアルカリ消費が 60% に達するまでの時間が非常に長くなり実際上実験不可能であることを示す。又 50, 40% を基準にした場合 $1/\kappa$ が大きくなっても T に変化がなく滴定誤差の k_1, k_2 に及ぼす影響が大きいことがわかる。

従って本報ではアルカリ消費を 5% 間隔で考えアルカリが 55% 消費されるに要する時間を基準

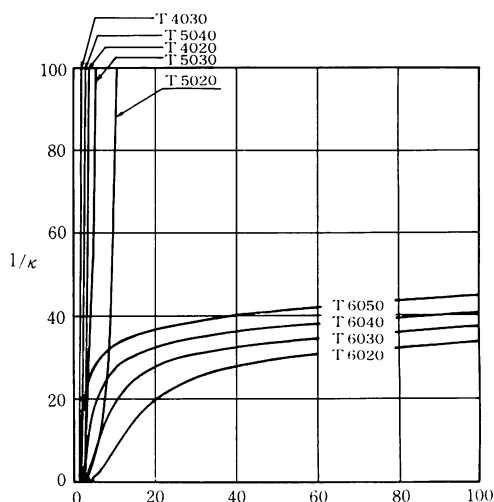


Fig. 1. Plot of $1/\kappa$ vs T

に考えて (1)(2) を計算してみた。その結果を Fig. 2, 3 に示した。

Fig. 2 から $1/\kappa$ が 10^2 付近まで Frost らの式を使えることがわかる。ただし Fig. 3 からわかる様に $\alpha = 0.80 \sim 0.60$ では $1/\kappa$ の変化に共なう τ の変化が小さく実用的でないが, $\alpha = 0.55, \alpha = 0.50$ の場合については充分適用できるものと思われる。

以上の結果, マロン酸エステルのケン化分解反応における速度定数 k_1, k_2 を求める方法について

- ① (1) 式より $1/\kappa$ と T との関係をアルカリ消費 55% を基準に計算した表 (あるいは図) を作成する。
- ② (2) 式より $1/\kappa, \alpha$ と τ との関係をアルカリ消費 5% 間隔で計算した表 (あるいは図) を作成する。

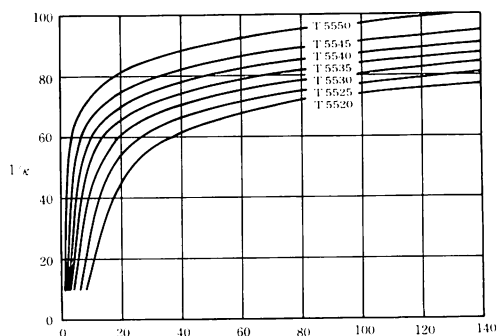


Fig. 2. Plot of $1/\kappa$ vs T

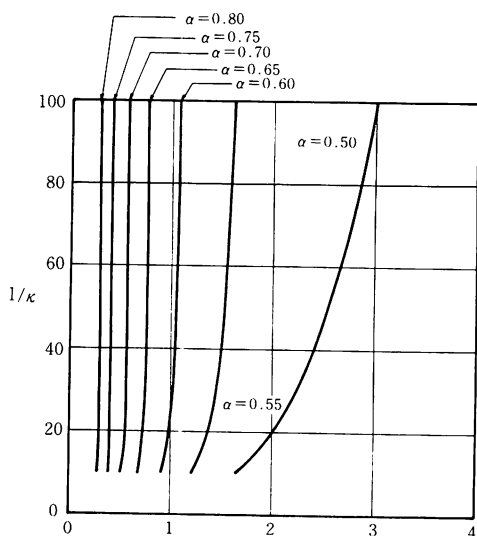


Fig. 3. Plot of $1/\kappa$ vs τ for various α

- ③ 実験はエステル 1 モルに対しアルカリ 2 モルを反応させ適当な時間ごとのアルカリ濃度を追跡する。補間法（あるいはグラフ）でアルカリが 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55% 消費されるに要する時間を求め、アルカリが 55%消費されるに要する時間をその他の時間で割った T_{5550} , T_{5545} , T_{5540} , T_{5535} , T_{5530} , T_{5525} , T_{5520} を求める。

④ それぞれの T より $1/x$ を①の表（あるいは図）より求める。

⑤ $1/x$ が求まったならば②の表（あるいは図）より τ を求める。

⑥ $k_1 = \tau/[B_0] t$ より k_1 を求める。

⑦ $k_2 = k_1 x$ より k_2 を求める。

の順序で実行すると良いことがわかった。

3. ま と め

併発反応を含む二次逐次反応の解析における Frost らの方法を $k_1/k_2 \geq 10$ について検討しアルカリ A の消費を 5% 間隔で考えることによって $k_1/k_2 \approx 10^2$ 付近まで適用できることがわかった。今後はこの計算結果を実際の実験、マロン酸エステルのケン化反応、に適用したいと考えている。

本研究にあたり計算機の使用について御指導いただいた本校工業化学科平沼充安教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) A. A. Frost, W. C. Schwemer, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1268~1273 ('52)
- 2) 渡辺憲一, 高橋武重, 品川望, 日化, **1973**, (10) 1831~1834.

(昭和 52 年 11 月 30 日受理)

附記

Time Ratios as a Function of κ

$1/\kappa$	T5550	T5545	T5540	T5535	T5530	T5525	T5520
10	1.392	1.887	2.513	3.324	4.407	5.924	8.202
11	1.412	1.931	2.588	3.436	4.568	6.153	8.530
12	1.432	1.976	2.662	3.547	4.726	6.376	8.850
13	1.451	2.020	2.735	3.656	4.881	6.595	9.164
14	1.471	2.064	2.808	3.764	5.035	6.811	9.472
15	1.491	2.108	2.881	3.871	5.187	7.025	9.777
16	1.511	2.125	2.953	3.977	5.338	7.236	10.08
17	1.532	2.197	3.025	4.084	5.488	7.446	10.38
18	1.552	2.242	3.098	4.190	5.637	7.655	10.68
19	1.573	2.286	3.170	4.296	5.786	7.864	10.97
20	1.594	2.332	3.243	4.402	5.936	8.072	11.27
21	1.615	2.377	3.316	4.509	6.085	8.281	11.56
22	1.637	2.423	3.390	4.616	6.235	8.489	11.86
23	1.658	2.470	3.464	4.723	6.386	8.699	12.16
24	1.681	2.517	3.539	4.832	6.537	8.910	12.45
25	1.703	2.565	3.615	4.941	6.690	9.122	12.75
26	1.726	2.613	3.691	5.051	6.843	9.335	13.06

27	1.749	2.662	3.768	5.162	6.998	9.551	13.36
28	1.773	2.712	3.847	5.275	7.155	9.768	13.67
29	1.797	2.762	3.926	5.389	7.314	9.989	13.98
30	1.822	2.814	4.007	5.505	7.475	10.21	14.30
31	1.847	2.867	4.089	5.623	7.639	10.44	14.62
32	1.873	2.920	4.173	5.743	7.806	10.67	14.94
33	1.900	2.975	4.259	5.865	7.976	10.90	15.28
34	1.928	3.032	4.347	5.991	8.150	11.15	15.62
35	1.957	3.090	4.437	6.120	8.328	11.39	15.96
36	1.986	3.150	4.530	6.252	8.511	11.65	16.32
37	2.017	3.213	4.626	6.389	8.700	11.91	16.69
38	2.050	3.277	4.725	6.530	8.896	12.18	17.07
39	2.084	3.345	4.829	6.677	9.100	12.46	17.47
40	2.120	3.416	4.937	6.831	9.312	12.75	17.88
41	2.158	3.490	5.051	6.992	9.534	13.06	18.31
42	2.198	3.569	5.171	7.162	9.768	13.38	18.77
43	2.241	3.652	5.298	7.341	10.02	13.72	19.25
44	2.287	3.741	5.432	7.531	10.28	14.08	19.76
45	2.337	3.836	5.576	7.734	10.56	14.47	20.30
46	2.391	3.938	5.730	7.951	10.86	14.88	20.88
47	2.450	4.047	5.896	8.185	11.18	15.32	21.50
48	2.513	4.166	6.075	8.436	11.52	15.80	22.17
49	2.582	4.295	6.268	8.709	11.90	16.32	22.90
50	2.658	4.436	6.479	9.005	13.31	16.88	23.69
52	2.832	4.756	6.960	9.680	12.23	18.15	25.48
54	3.043	5.142	7.536	10.49	14.34	19.68	27.63
56	3.300	5.608	8.233	11.47	15.69	21.53	30.23
58	3.614	6.177	9.080	12.65	17.32	23.77	33.38
60	3.997	6.871	10.11	14.10	19.31	26.50	37.23
62	4.468	7.722	11.38	15.88	21.74	29.85	41.94
64	5.046	8.766	12.94	18.06	24.73	33.96	47.72
66	5.755	10.05	14.85	20.74	28.41	39.02	54.82
68	6.626	11.63	17.20	24.04	32.94	45.24	63.57
70	7.697	13.57	20.10	28.10	38.51	52.91	74.35
72	9.012	15.97	23.68	33.11	45.38	62.36	87.63
74	10.63	18.92	28.08	39.28	53.86	74.01	104.0
76	12.61	22.56	33.51	46.89	64.31	88.38	124.2
78	15.05	27.04	40.21	56.29	77.20	106.1	149.2
80	18.05	32.57	48.47	67.87	93.11	128.0	179.9
82	21.74	39.39	58.66	82.16	112.7	155.0	217.9
84	26.27	47.79	71.22	99.80	137.0	188.3	264.7
86	31.83	58.15	86.73	121.6	166.8	229.4	322.5
88	38.67	70.92	105.9	148.4	203.7	280.1	393.9
90	47.07	86.67	129.5	181.6	249.3	342.8	482.0
92	57.40	106.1	158.6	222.4	305.4	420.1	590.7
94	70.09	130.0	194.5	272.9	374.8	515.5	724.9
96	85.69	159.6	238.8	335.2	460.4	633.2	890.5
98	104.9	196.0	293.5	412.1	566.0	778.6	1095
100	128.5	240.9	361.0	506.9	696.4	958.0	1347

τ as a Function of κ and α

$1/\kappa$	$\alpha = 0.80$	$\alpha = 0.75$	$\alpha = 0.70$	$\alpha = 0.65$	$\alpha = 0.60$	$\alpha = 0.55$	$\alpha = 0.50$
10	0.2778	0.3845	0.5170	0.6854	0.9064	207	1.637
11	0.2886	0.3862	0.5202	0.6916	0.9181	1.230	1.683
12	0.2793	0.3877	0.5230	0.6969	0.9285	1.251	1.727
13	0.2799	0.3889	0.5255	0.7016	0.9377	1.270	1.767
14	0.2804	0.3900	0.5276	0.7058	0.9459	1.287	1.805
15	0.2809	0.3909	0.5294	0.7094	0.9533	1.303	1.841
16	0.2813	0.3918	0.5311	0.7127	0.9600	1.317	1.876
17	0.2816	0.3925	0.5326	0.7157	0.9661	1.330	1.908
18	0.2820	0.3932	0.5339	0.7184	0.9716	1.343	1.939
19	0.2822	0.3938	0.5351	0.7208	0.9767	1.354	1.969
20	0.2825	0.3943	0.5362	0.7231	0.9814	1.265	1.997
21	0.2827	0.3948	0.5373	0.7251	0.9858	1.375	2.024
22	0.2830	0.3953	0.5382	0.7270	0.9898	1.385	2.050
23	0.2831	0.3957	0.5390	0.7287	0.9936	1.394	2.076
24	0.2833	0.3961	0.5398	0.7304	0.9971	1.402	2.100
25	0.2835	0.3964	0.5405	0.7319	1.000	1.410	2.123
26	0.2837	0.3968	0.5412	0.7333	1.003	1.417	2.146
27	0.2838	0.3971	0.5419	0.7346	1.066	1.425	2.168
28	0.2839	0.3973	0.5424	0.7358	1.009	1.431	2.189
29	0.2841	0.3976	0.5430	0.7370	1.012	1.438	2.210
30	0.2842	0.3979	0.5435	0.7380	1.014	1.444	2.230
31	0.2843	0.3981	0.5440	0.7391	1.016	1.450	2.249
32	0.2844	0.3983	0.5444	0.7400	1.018	1.455	2.268
33	0.2845	0.3985	0.5449	0.7409	1.020	1.461	2.287
34	0.2846	0.3987	0.5453	0.7418	1.022	1.466	2.305
35	0.2847	0.3989	0.5457	0.7426	1.024	1.471	2.323
36	0.2847	0.3991	0.5460	0.7434	1.026	1.475	2.340
37	0.2848	0.3992	0.5464	0.7441	1.028	1.480	2.356
38	0.2849	0.3994	0.5467	0.7448	1.029	1.484	2.373
39	0.2850	0.3996	0.5470	0.7455	1.031	1.488	2.389
40	0.2850	0.3997	0.5473	0.7461	1.032	1.492	2.404
41	0.2851	0.3998	0.5476	0.7467	1.034	1.496	2.420
42	0.2852	0.4000	0.5479	0.7473	1.035	1.500	2.435
43	0.2852	0.4001	0.5481	0.7478	1.036	1.503	2.450
44	0.2853	0.4002	0.5484	0.7484	1.038	1.507	2.464
45	0.2853	0.4003	0.5486	0.7489	1.039	1.510	2.478
46	0.2854	0.4004	0.5489	0.7494	1.040	1.513	2.492
47	0.2854	0.4005	0.5491	0.7499	1.041	1.516	2.505
48	0.2855	0.4006	0.5493	0.7503	1.042	1.519	2.519
49	0.2855	0.4007	0.5495	0.7507	1.043	1.522	2.532
50	0.2856	0.4008	0.5497	0.7512	1.044	1.525	2.545
52	0.2856	0.4010	0.5500	0.7519	1.046	1.530	2.570
54	0.2857	0.4012	0.5504	0.7527	1.048	1.535	2.594
56	0.2858	0.4013	0.5507	0.7534	1.049	1.540	2.618
58	0.2858	0.4014	0.5510	0.7540	1.051	1.545	2.640
60	0.2859	0.4016	0.5513	0.7546	1.052	1.549	2.663
62	0.2860	0.4017	0.5515	0.7552	1.054	1.553	2.684
64	0.2860	0.4018	0.5518	0.7557	1.055	1.557	2.705
66	0.2861	0.4019	0.5520	0.7562	1.056	1.561	2.725
68	0.2861	0.4020	0.5522	0.7567	1.057	1.564	2.745
70	0.2862	0.4021	0.5524	0.7571	1.058	1.567	2.764
72	0.2862	0.4022	0.5526	0.7576	1.059	1.570	2.783

74	0.2862	0.4023	0.5528	1.7580	1.060	1.573	2.801
76	0.2863	0.4024	0.5530	0.7583	1.061	1.576	2.819
78	0.2863	0.4025	0.5531	0.7587	1.062	1.579	2.837
80	0.2863	0.4025	0.5533	0.7591	1.063	1.582	2.854
82	0.2864	0.4026	0.5534	0.7594	1.064	1.584	2.870
84	0.2864	0.4027	0.5536	0.7597	1.065	1.587	2.887
86	0.2864	0.4027	0.5537	0.7600	1.065	1.589	2.903
88	0.2865	0.4028	0.5539	0.7603	1.066	1.591	2.918
90	0.2865	0.4028	0.5540	0.7606	1.067	1.593	2.934
92	0.2865	0.4029	0.5541	0.7608	1.067	1.595	2.949
94	0.2865	0.4030	0.5542	0.7611	1.068	1.597	2.964
96	0.2866	0.4030	0.5543	0.7613	1.069	1.599	2.978
98	0.2866	0.4031	0.5544	0.7616	1.069	1.601	2.992
100	0.2866	0.4031	0.5545	0.7618	1.070	1.603	3.006