溶媒効果のある反応の最大反応速度

吉岡 敏明・樺田 栄一

大阪大学基礎工学部 化学工学科*

第1の溶媒中で進行している反応に極性非プロトン溶媒のような反応促進効果のある第2の溶媒を添加することによって、反応速度を制御することが可能である。このとき反応促進効果のある溶媒の添加は反応速度定数を増加させるが、他方反応物質濃度の低下を招くことになり、必ずしも反応速度を増加させることにはならない。

溶媒の組成と反応速度および溶媒の比容積との関係から、第2の溶媒の最適溶媒添加比率を決定するための図解法を提案した。

溶媒効果のある反応の例として、安息香酸エチルのケン化反応、ブロムベンズアミドの Hofmann 反応および塩化ベンゾイルの加水分解反応を取り上げ、ここで提案した図解法を用いて、それぞれの最適溶媒添加比率を決定した。

緒 言

均一液相反応において、溶媒の種類ならびにその組成が著しく反応速度に影響を及ぼすことがある。これを溶媒効果と呼び、極性非プロトン溶媒の求核置換反応を促進する効果は特に大きいことが知られている¹⁾。溶媒効果の機構は多種多様であり、有機化学および物理化学の分野において関心がもたれ、多くの研究が行われてきた。しかし、これまでの研究はほとんど溶媒の種類あるいは組成の化学反応速度および反応経路に及ぼす影響に関するものである。

溶媒効果は化学反応操作の最適化制御に利用することができる。すなわち、第1の溶媒中で進行している反応に、反応を促進する効果をもつ第2の溶媒を添加することによって、反応速度を制御することが可能である。このとき第2の溶媒の添加は反応速度定数を増加させる効果をもつが、他方反応物質濃度の低下を招くことになり、必ずしも反応速度を増加させることにはならない。

本研究では、第2の溶媒を添加することによる反応速度の変化を解析し、反応速度を最大にする第2の溶媒の添加比率について検討した。特に、溶媒組成と反応速度定数および容積変化との関係は著しく非線型の関係となることが多く、数式で表示することが困難であるので、これらの関係が図的に表示されている場合の図解法を提案した。そして、溶媒効果のある反応の三例について、それぞれ反応速度定数と溶媒組成との関係ならびに溶媒混合による密度変化を測定し、ここに提案された方法によって反応速度の極大点の存在範囲およびその最大点を決定した。

1. 溶媒の添加による反応速度の変化

1.1 回分反応操作

第1の溶媒(成分 M で表す)に反応原系成分(成分 A で表す)を溶かした液を原料とする。これに反応開始時あるいは反応進行中に、反応促進効果をもつ第2の溶媒(成分 N で表す)を添加する。反応速度 r_A は A の濃度 C_A ならびに M と N のモル比 $\zeta (=C_N/C_M)$ の関数である。したがって、 ζ の微小変化による r_A の変化は

$$\frac{dr_A}{d\zeta} = \frac{\partial r_A}{\partial C_A} \frac{dC_A}{d\zeta} + \frac{\partial r_A}{\partial \zeta} \quad (1)$$

いま、反応はその速度が次式の型で表される n 次反応であるとすると、

$$r_A = k_0 f(\zeta) C_A^n \quad (2)$$

ここで、 k_0 は基準の溶媒モル比 ζ_0 における反応速度定数であり、 $f(\zeta)$ は任意の溶媒モル比 ζ における反応速度定数 k と k_0 の比であり、これは ζ のみの関数となる。 M と N のモル比が ζ_0 のときの溶媒体積を v_0 、これに第2の溶媒を添加して、その溶媒モル比が ζ となったときの溶媒体積を v とすると、溶媒添加による A の濃度変化は v_0/v 倍となる。この関係および Eq. (2) を Eq. (1) に代入すると、

$$\frac{dr_A}{d\zeta} = r_A \left\{ \frac{d \ln f(\zeta)}{d\zeta} - \frac{d \ln g(\zeta)}{d\zeta} \right\} \quad (3)$$

ここで、 $g(\zeta) = (v/v_0)^n$ である。 (v/v_0) は溶媒の組み合わせによって決まり、 ζ のみの関数であるので、 $g(\zeta)$ は ζ の関数となる。Eq. (3) 右辺の r_A 、 $d \ln f(\zeta)/d\zeta$ および $d \ln g(\zeta)/d\zeta$ がいずれも正であるので、 ζ の増加にともなって、

$$\frac{d \ln f(\zeta)}{d\zeta} > \frac{d \ln g(\zeta)}{d\zeta} \quad (4-a)$$

の範囲においては r_A は増加し、

* 〒560 豊中市待兼山町 1-1

$$\frac{d \ln f(\zeta)}{d\zeta} < \frac{d \ln g(\zeta)}{d\zeta} \quad (4-b)$$

の範囲においては r_A は減少する。そして、 ζ の増加にともなって Eq. (4-a) の関係から Eq. (4-b) の関係へ変化する点、 $\zeta_{\max}$ において、 r_A は極大値となる。

$$\frac{d \ln f(\zeta)}{d\zeta} = \frac{d \ln g(\zeta)}{d\zeta} \quad (4-c)$$

この $\zeta_{\max}$ において r_A が最大値となるためには、この点において r_A は $\zeta = \zeta_0$ における r_A の値、 r_{A0} より大きくなければならない。すなわち

$$\ln f(\zeta_{\max}) > \ln g(\zeta_{\max}) \quad (5)$$

これらの関係を図的に表現すると次のようになる。半対数方眼紙上に、 $f(\zeta)$ および $g(\zeta)$ を縦軸に、 ζ を横軸に点綴する。この図上では、両曲線の接線の勾配はそれぞれ $d \ln f(\zeta)/d\zeta$ および $d \ln g(\zeta)/d\zeta$ を表している。したがって Eqs. (4-a, b, c) の関係から、 ζ の増加につれて、 $g(\zeta)$ 対 ζ 曲線の接線の勾配が $f(\zeta)$ 対 ζ 曲線の接線の勾配より小から大へと変化し、ちょうど両者が一致する点において r_A が極大となることがわかる。この点において Eq. (5) に示されるような関係があれば r_A は最大となる。もしすべての ζ の範囲にわたって、 $f(\zeta)$ 対 ζ 曲線の接線の勾配が $g(\zeta)$ 対 ζ 曲線のそれより大きいときには、つねに $dr_A/d\zeta > 0$ で ζ の取り得る最も大きい点において r_A が最大となる。

1・2 連続式反応操作

完全混合型反応器における連続式反応操作を考える。第1の溶媒(成分 M の濃度 C_{M0})中に反応原系成分 A を濃度 C_{A0} 含む原料を流量 F_1 で反応器へ供給している。これと共に第2の溶媒(成分 N の濃度 C_{N0})を流量 F_2 で供給する。そしてこの反応器における反応器単位容積あたりの収量を最大にしたい。なお反応速度式は Eq. (2) で表されるものとする。このとき目的関数は

$$I = \frac{F_1 C_{A0} - F C_A}{V} \quad (6)$$

ここで、 V は反応器容積であり、 F は2種の溶媒の混合したときの流量で、 F_1 および混合比 $\xi (=F_2/F_1)$ の関数である。定常状態における物質収支は

$$0 = F_1 C_{A0} - F C_A - k_0 f(\xi) C_A^n V \quad (7-a)$$

$$0 = F_1 C_{M0} - F C_M \quad (7-b)$$

$$0 = F_2 C_{N0} - F C_N \quad (7-c)$$

ここで、 $f(\xi)$ は混合比 ξ における反応速度定数 k と k_0 の比であり、前に定義した $f(\zeta)$ と同様のものである。Eq. (7-a) の制約条件のもとで、目的関数を極値とする条件を求めると次のようになる。

$$\frac{d \ln f(\xi)}{d\xi} = n \frac{d \ln F(\xi)}{d\xi} \quad (8)$$

2種の溶媒流量比 ξ と反応器内での溶媒モル比 ζ との間には Eqs. (7-b, c) より Eq. (9) の関係がある。

$$\zeta = \frac{C_N}{C_M} = \frac{C_{N0}}{C_{M0}} \xi \quad (9)$$

さらに $F(\xi)$ と前に定義した $g(\zeta)$ との間には $g(\zeta) = (F(\xi)/F_1)^n$ なる関係が成立するから、これと Eq. (9) を Eq. (8) に代入すると、Eq. (4-c) と同様な条件式となる。

次に連続式押し流れ型反応器について、完全混合型反応器の場合と同様な操作を考え、反応器単位容積あたりの収量を最大にする条件を導く。このとき物質収支式は

$$\frac{F}{S} \frac{dC_A}{dZ} - k_0 f(\xi) C_A^n = 0 \quad (10)$$

反応器入口において2種の溶媒が混合された直後には A の濃度は

$$C_A = \frac{F_1 C_{A0}}{F} \quad (11)$$

目的関数は

$$J = \frac{F_1 C_{A0} - F C_{AL}}{SL} \quad (12)$$

ここで、 C_{AL} は反応器出口 ($Z=L$) における A の濃度である。Eq. (10) を $Z=0$ から $Z=L$ まで積分した式を制約条件とし、目的関数を極値とする条件を導くと、Eq. (8) と同一の関係が得られる。

これらのことは、連続式反応器において単一反応を行う場合に、反応器単位容積あたりの収量を最大にするためには、反応器内でつねに反応速度を最大にしておく必要がある、そのためには2種類の溶媒の混合比が Eq. (8) の関係となっていることが必要であることを示している。また Eq. (8) は反応原系成分 A の濃度に関係があるので、流れ方向に溶媒モル比を変化させる必要はなく、反応器入口において最適な混合比としておけば反応器内ではつねに最大反応速度に達しているといえる。

2. 溶媒効果のある反応の速度

2・1 水-DMSO 混合溶媒中での安息香酸エチルのケン化反応

反応式は次のように表される。

溶媒としての DMSO (ジメチルスルホキシド) は NaOH で脱水蒸留後、モレキュラーシーブを加えて保存し、使用前に窒素気流中で減圧蒸留したものを使用した。安息香酸エチルおよび NaOH を等モル溶解させた DMSO 水溶液をよく振りまぜた後、 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽に浸した反応器に注入し回分式で反応させた。一定時間ごとに反応液を採取し、ただちに過剰の塩酸で反応を停止さ

Fig. 1 Functions $f(\zeta)$ and $g(\zeta)$ for saponification of ethyl benzoate

Fig. 2 Functions $f(\zeta)$ and $g(\zeta)$ for Hofmann reaction of bromobenzamide

Fig. 3 Functions $f(\zeta)$ and $g(\zeta)$ for hydrolysis of benzoyl chloride

Table 1 Rates of saponification of ethyl benzoate in aqueous DMSO and densities of aqueous DMSO at 25°C

DMSO [vol %]	ζ [-]	k [mol·min ⁻¹]	density [g/cm ³]	DMSO [vol %]	ζ [-]	k [mol·min ⁻¹]	density [g/cm ³]
0	0.00	1.46	0.998	60	0.38	2.10	1.088
10	0.03	1.42	1.012	70	0.59	2.95	1.095
20	0.06	1.40	1.027	80	1.01	5.83	1.099
30	0.11	1.42	1.041	85	1.44	10.3	
40	0.17	1.39	1.057	90	2.28	21.2	1.100
50	0.25	1.58	1.073	95	4.82	69.0	
				100	∞		1.096

Table 2 Rates of Hofmann reaction of bromobenzamide in aqueous DMSO at 25°C

DMSO [vol %]	ζ [-]	$k \times 10^3$ [min ⁻¹]	DMSO [vol %]	ζ [-]	$k \times 10^3$ [min ⁻¹]
0	0.00	3.93	40	0.17	10.4
10	0.03	4.11	45	0.21	14.8
20	0.06	5.78	50	0.25	19.6
30	0.11	7.68	60	0.38	28.7
33	0.13	8.90			

Table 3 Rates of hydrolysis of benzoyl chloride in aqueous acetone and densities of aqueous acetone at 25°C

H ₂ O [vol %]	ζ [-]	$k \times 10^2$ [min ⁻¹]	density [g/cm ³]	H ₂ O [vol %]	ζ [-]	$k \times 10^2$ [min ⁻¹]	density [g/cm ³]
5	0.22	0.999		60	6.15		0.942
10	0.46	1.41	0.820	61.5	6.54	64.3	
20	1.02	3.36	0.849	66.7	8.21	68.2	
30	1.76	6.48	0.877	70	9.56		0.954
40	2.73	15.6	0.902	71.4	10.23	68.1	
46.2	3.52	29.5		80	16.39		0.970
50	4.10	43.1	0.923	90	36.87		0.983
55.6	5.13	55.5		100	∞		0.997

せた後、NaOH 標準溶液でブロムチモールブルーを指示薬として逆滴定し、存在していた NaOH の濃度を測定した。

この反応は 2 次反応であることが知られているので、2 次反応速度定数を算出した。また、水-DMSO 混合溶媒の 25°C における密度を比重瓶を用いて各組成について測定した。これらの結果を Table 1 に示す。Table 1

の結果から、この反応の反応速度定数は DMSO 容量パーセント 50% 以下では溶媒組成の影響をほとんど受けないが、50% 以上では溶媒組成の著しい影響を受けることがわかる。DMSO 容量パーセントが 50% から 90% までの範囲については Roberts による研究^{2,3)} があるが、ここで得られた結果はそれらとよい一致を示している。

2・2 水-DMSO 混合溶媒中でのブロムベンズアミドの Hofmann 反応

反応式は次のように表される。

混合溶媒中にまず NaOH を溶解させておき、これにブロムベンズアミドを加え、ブロムベンズアミドが完全に溶解した時刻を反応開始時とした。反応は所定温度の恒温槽に浸した回分反応器で行った。所定の時間毎に反応液を採取し、NaOH 水溶液に注入し、エオシンを指示薬として、AgNO₃ 水溶液によって滴定し、臭素イオン濃度を決定した。半対数方眼紙上に、反応時間を横軸に、反応率を縦軸に点綴すると直線が得られたので、その勾配から 1 次反応速度定数を決定した。得られた結果を Table 2 に示す。

2・3 アセトン-水混合溶媒中での塩化ベンゾイルの加水分解反応

反応式は次のように表される。

反応速度の測定は電気伝導法によった。あらかじめ、アセトン-水混合溶媒中においては純水中と同じく電導度と HCl 濃度は比例関係にあることを確かめた。所定の割合に水とアセトンを混合し、25.0±0.1°C に調整された恒温槽中に浸した反応器に注入し、電磁攪拌子で攪拌しながら塩化ベンゾイルを加え、回分式で反応させた。反応の進行は反応液の電導度の変化から求めた。電導度の変化のなくなった時を反応の完了時とみなした。また、

アセトン-水混合溶媒の各組成での密度を $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ において測定した。この反応は塩化ベンゾイルに対して水が大過剰の場合には擬 1 次反応とみなされ、かつ生成物 HCl の濃度と電導度とが比例関係にあるので、各時間における電導度の変化割合と反応時間とを半対数方眼紙上に点綴して得られた直線の勾配から反応速度定数を算出した。その結果を Table 3 に示す。Archer と Hudson はこの反応の速度を測定しているが⁴⁾、混合溶媒の組成範囲は $0 < \zeta < 2.75$ であるのに対し、本研究では $\zeta = 10.23$ までの範囲にわたって測定を行った。両者の測定結果はよく一致していた。さらにアセトン-水混合液の組成と密度との関係を測定した結果をあわせて Table 3 に示す。

3. 考 察

本研究で取り上げた 3 つの反応のうち、安息香酸エチルのケン化反応とブロムベンズアミドの Hofmann 反応はともに水-DMSO 混合液を溶媒としているが、前者が 2 次反応であるのに対し、後者は 1 次反応である。また塩化ベンゾイルの加水分解反応はアセトン-水混合溶媒中での 1 次反応である。これらの 3 例についての $\ln f(\zeta)$ および $\ln g(\zeta)$ 曲線を Figs. 1, 2, 3 に示した。Fig. 1 においては、 k/k_0 が $\zeta < 0.25$ の範囲においてほぼ 1.0 のため、 $\ln f(\zeta)$ 曲線の立ち上がり方が右にずれるのに対し、 $\ln g(\zeta)$ 曲線は原点から急に立ち上がっている。特に $n=2$ であるため、その勾配が急である。そのため、 $\ln g(\zeta)$ はつねに $\ln f(\zeta)$ より大であり、Eq. (4-c) のような条件を満たす点は見当たらず、DMSO の添加は反応速度を減少させる結果となる。次に Fig. 2 においては、 $\zeta = 0.04$ 付近で $\ln g(\zeta)$ 曲線と $\ln f(\zeta)$ 曲線に交点が見られ、 $\ln f(\zeta)$ が $\ln g(\zeta)$ より小である $\zeta = 0.02$ 付近で両曲線の勾配が等しくなっている。このことはこの点で反応速度が極小となることを意味している。そして $\zeta > 0.04$ ではつねに $\ln f(\zeta)$ が $\ln g(\zeta)$ より大となっているが、それらの接線の勾配が等しくなる点は見いだせない。したがって反応速度の極大となる点は存在せず、 ζ が大きいほど反応速度は大きくなる。しかし、 ζ が 0.38 以上では反応物質が混合溶媒に完全には溶解せず、異なった状態となるので $\zeta = 0.38$ が上限となる。Fig. 3 では、 $\zeta = 0.46$ が基準点となっている。これは第 2 溶媒である水がこの反応の反応物質であり、 $\zeta = 0$ では反応が起こらないためである。そして、 $\zeta > 0.46$ ではつねに $\ln f(\zeta)$ が $\ln g(\zeta)$ より大きく、かつ $\zeta = 5.50$ 付近で両曲線の接線の勾配が等しくなる点、すなわち反応速度が極大となる点が見いだされる。以上のように k/k_0 および v/v_0 はともに ζ (あるいは ζ に相当する溶媒の混合割合を表わす変数) に対して著しく非線型な変化をし、さらにこれらの関係は反応系と溶媒系の組み合わせによって複雑に変化するにもか

かわらず、 $\ln(k/k_0)$ および $\ln(v/v_0)$ 対 ζ の曲線を描くことによって、反応速度が極大となる点の存在を容易に予知することができる。

結 言

第 1 の溶媒中で進行している反応に、反応促進効果のある第 2 の溶媒を添加することによって反応速度を制御する反応操作において、第 2 の溶媒の添加比率が反応速度に及ぼす影響について検討した。そして $\ln(v/v_0)$ 対 ζ および $\ln(k/k_0)$ 対 ζ 曲線の接線の勾配によって最適溶媒添加比率が決定できることを示した。

溶媒効果のある反応 3 例について、ここで提案された図解法を適用したところ、水-DMSO 溶媒中における安息香酸エチルのケン化反応については溶媒が水のみの場合、水-DMSO 溶媒中におけるブロムベンズアミドの Hofmann 反応については溶媒中での DMSO の比率ができるだけ多いとき、またアセトン-水溶媒中における塩化ベンゾイルの加水分解反応については $\zeta = 5.50$ のときにそれぞれ反応速度が最大となることがわかった。

Nomenclature

C	= concentration	[mol/l]
F	= flow rate	[m ³ /min]
$f(\zeta)$	= k/k_0	[-]
$g(\zeta)$	= $(v/v_0)^n$	[-]
I, J	= objective function	[mol/l·min]
k	= rate constant	[min ⁻¹] or [l/mol·min]
L	= reactor length	[m]
n	= reaction order	[-]
r	= reaction rate	[mol/l·min]
S	= cross section of reactor	[m ²]
V	= volume of reactor	[m ³]
v	= volume of solvent	[l]
z	= axial coordinate	[m]
ζ	= C_N/C_M	[-]
θ	= V/F	[min]
ξ	= F_2/F_1	[-]

<Subscripts>

A	= reactant A
M	= component of solvent 1
N	= component of solvent 2
1	= first solvent (A and M)
2	= second solvent (N)
0	= criterion

Literature cited

- 1) Parker, A. J.: *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1962)
- 2) Roberts, D. D.: *J. Org. Chem.*, **29**, 2039 (1964)
- 3) Roberts, D. D.: *ibid.*, **30**, 3516 (1965)
- 4) Archer, B. L. and Hudson, R. F.: *J. Chem. Soc.*, **3259** (1950)

(1976 年 9 月 13 日受理; 化学工学協会第 39 年会 (神戸, 1974 年 4 月) および 同第 8 回秋季大会 (東京, 1974 年 10 月) にて発表)

Maximum Rate of Reactions with Solvent Effect

Toshiaki Yoshioka and Eiichi Kunugita

Dept. of Chem. Eng., Osaka Univ., Osaka 560

It is possible to control a reaction rate in solution by adding rate enhancing solvent (solvent 2) such as a dipolar aprotic solvent to the feed which consists of reactant and solvent 1.

The addition of rate enhancing solvent increases reaction rate constant and it decreases inevitably the concentration of reactant in the reaction system. There may be, therefore, the optimum addition ratio of solvent 2 to the feed.

A graphical method to determine the optimum addition ratio of the solvent 2 was presented and was applied to saponification of ethyl benzoate and Hofmann reaction of bromobenzamide in aqueous dimethyl sulfoxide and to hydrolysis of benzoyl chloride in aqueous acetone.