

無水醋酸とアルコールのエステル化

反応に関する研究, II.

塩酸の存在下における反応速度

久保田利秋

Study on the Esterification between Acetic Anhydride
and Alcohol, II,

The Reaction Rate in the Presence of Hydrogen Chloride

TOSHIAKI KUBOTA.

I 緒 論

無水醋酸の加水分解反応に酸が触媒作用をすることは既に知られているが¹⁾, 無水醋酸とアルコールの反応では塩酸を加えると, 反応生成物である醋酸とアルコールの二次的な反応が塩酸のために促進される許りでなく, 更にこの二次反応の生成物である水が無水醋酸と反応し非常に複雑な反応となるので, 今日迄この反応速度の測定は行われていない. 吾々は通常の方法で酸の定量を行う外, Karl Fischer 試薬を用いて生成する水の量の測定を行って掲題の反応速度を求めることが出来たのでその結果を報告する.

II 実験方法

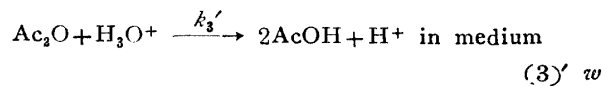
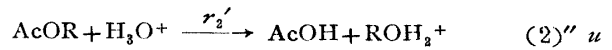
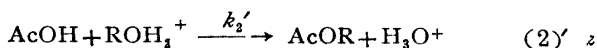
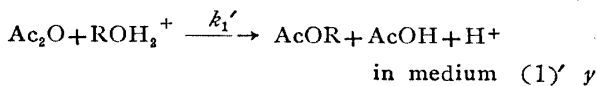
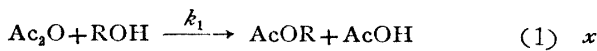
1. 試料及び実験操作

無水醋酸, エチルアルコール, 等いずれも前報²⁾所載の通りのものを使用した. 塩酸は塩酸ガスを濃硫酸, 五酸化磷により乾燥後エチルアルコールに吸収させた.

実験操作は前報と殆んど同じであるが, 反応開始後一定時間毎に同時に2回宛試料を取り出し, 一方については Karl Fischer 試薬によって水分量を定量し, 他方は先ず取り出した試料中に存在する塩酸を正確にバリタ水で中和した後, 前報と同様な方法で酸の濃度を滴定した.

2. 反応速度定数の決定法

本実験を行つた条件の下で起ると考えられる反応過程は次の6過程である.



ここに Ac_2O = 無水醋酸, AcOH = 醋酸, ROH = アルコール, ROH_2^+ = アルコキシニウムイオン, AcOR = エステル, 等を夫々表わすものとする. 即ち無水醋酸はアルコールと無触媒でも(1)の如く反応する外 ROH_2^+ + H_2O , H_3O^+ 等と夫々(1)', (3), (3)'の過程で反応する. この内(1)'の反応過程の速度を求めるのが本実験の目的である. 生成する醋酸は更にアルコールと反応するが, この反応は触媒が存在しないと非常におそくその速度は無視出来る. 併し(2)'の ROH_2^+ との反応過程は無視出来ない. 又この逆反応(2)''も起り得る. 今各成分の初濃度(mole/l)を

$$[\text{Ac}_2\text{O}]_0 = a, [\text{ROH}]_0 = b, [\text{ROH}_2^+]_0 = b',$$
$$[\text{H}_2\text{O}]_0 = c, [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = c', [\text{AcOH}]_0 = d, [\text{AcOR}]_0 = 0$$

とし, 各過程で t 秒間に反応する量を同じ濃度単位で夫々 x, y, z, u, v, w とすれば t 秒後の夫々の濃度は次の如くなる.

$$[\text{Ac}_2\text{O}] = a - x - y - v - w$$

$$[\text{AcOH}] = d + x + y - z + u + 2v + 2w$$

$$[\text{AcOR}] = x + y + z - u$$

アルコールが充分過剰で, $[\text{HCl}]$ の小なる条件では

$$[\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{全H}_2\text{O}] \doteq c + c' + z - u - v - w$$

さて分析によつて求めた反応系中の酸の濃度は(塩酸の量を減じた値) $[\text{酸}] = 2[\text{Ac}_2\text{O}] + [\text{AcOH}]$ であるから上の値を代入すれば

$$[t \text{ 秒後の酸}] = 2a + d - (x + y + z - u)$$

従つて

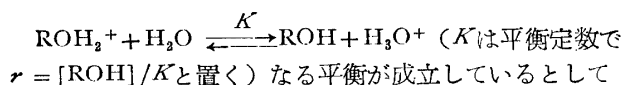
$[AcOR] = x + y + z - u = [\text{最初の酸}] - [t \text{ 秒後の酸}]$
 で求められ更に

$$[Ac_2O] = a - [AcOR] + \{ [t \text{ 秒後の全 } H_2O] - [\text{最初の全 } H_2O] \}$$

$$[AcOH] = [t \text{ 秒後の酸}] - 2[Ac_2O]$$

で夫々算出し得る。

又反応系の水素イオン濃度は常に最初に加えた塩酸の量に等しいとしてよいから(塩酸の減少は無視出来る条件で実験を行った。) $[ROH_2^+] + [H_3O^+] = [HCl]_0$ なる関係があると同時に ROH_2^+ と H_3O^+ との間には GOLDSCHMIDT の考えた如く 4) 5)



$$[ROH_2^+] = [HCl]_0 \cdot r / (r + [H_2O])$$

$$[H_3O^+] = [HCl]_0 \cdot [H_2O] / (r + [H_2O])$$

と表わされるが、 $[HCl]_0$ の値の小なる範囲で実験を行ったので $[H_2O] : [\text{全 } H_2O] = c + c' + z - u - v - w$ としてよく、この値は滴定で定められる。この様にして任意の時刻の各生成の濃度が求められる。次に上の諸反応の2

次速度定数 ($l/\text{mole} \cdot \text{sec}$) を夫々 $k_1, k_1', k_2', r_2', k_3, k_3'$ とすれば無水醋酸の減少速度は

$$-d[Ac_2O]/dt = \{ k_1[ROH] + k_1'[ROH_2^+] + k_3[H_2O] + k_3'[H_3O^+] \} [Ac_2O] \quad (A)$$

エステルの生成速度は

$$d[AcOR]/dt = k_1[Ac_2O][ROH] + k_1'[Ac_2O][ROH_2^+] + k_2'[AcOH][ROH_2^+] - r_2'[AcOR][H_3O^+] \quad (B)$$

又醋酸の生成速度は

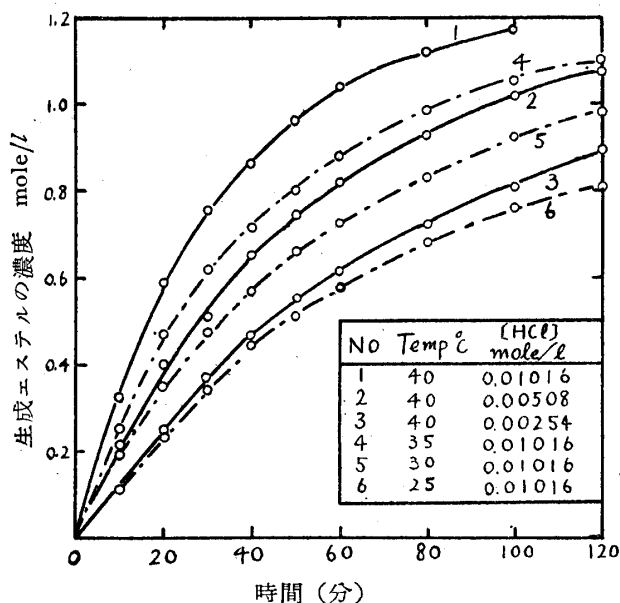
$$d[AcOH]/dt = k_1[Ac_2O][ROH] + k_1'[Ac_2O][ROH_2^+] - k_2'[AcOH][ROH_2^+] + r_2'[AcOR][H_3O^+] + 2k_3[Ac_2O][H_2O] + 2k_3'[Ac_2O][H_3O^+] \quad (C)$$

で夫々表わされる。さて上式に既に知られている $k_1, k_2, r_2', k_3, k_3'$ 等の値を代入し、一方 $-d[Ac_2O]/dt, d[AcOR]/dt$ を夫々実験的に 図式微分法によつて求め、(A), (B), 両式より夫々独立に k_1' の値を算出した。又この様にして得た k_1' の値の妥当性を (C) 式によつて再検討した。各速度定数の値としてはいづれも吾々の実験条件に近い条件で測定された最も信頼に足る Table. 1

TABLE 1.

| 式 | 速度定数 | 25°C | 30°C | 35°C | 40°C | 文 | 献 |
|--------|--|------|------|------|------|-------------------------------------|---|
| (1) | $k_1[ROH] \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ | 0.77 | 1.27 | 2.03 | 3.23 | WILLIAMS, PERRIN & GIBSON 6) | |
| (2') | $k_2' \cdot 10^2 l/\text{mole} \cdot \text{sec}$ | 1.48 | 1.95 | 2.55 | 3.30 | WILLIAMSON, HINSHELWOOD 7) | |
| (2'') | $r \text{ mole/l}$ | 0.15 | 0.19 | 0.24 | 0.31 | GOLDSCHMIDT, 5) HINSHELWOOD 8) | |
| (2''') | $r_2' \cdot 10^4 l/\text{mole} \cdot \text{sec}$ | 1.10 | 1.73 | 2.68 | 4.10 | W. DRUSHEL 9) | |
| (3) | $k_3 \cdot 10^5 l/\text{mole} \cdot \text{sec}$ | 0.51 | 0.68 | 0.90 | 1.18 | F. M. CAUDRI, 10) cf. V. GOLD 11) | |
| (3') | $k_3' \cdot 10^2 l/\text{mole} \cdot \text{sec}$ | 0.75 | 1.22 | 1.94 | 3.04 | MOELWYN-HUGHES 12) M. KILPATRICK 2) | |

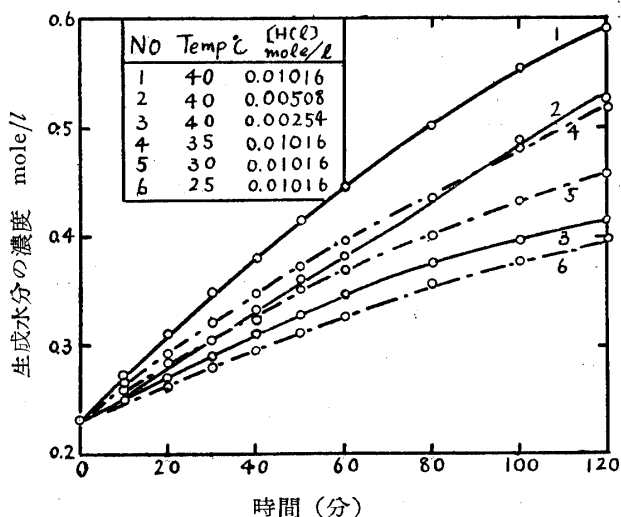
Fig. 1.



に示したものを選んだ。

この表の値のうち k_1 の値は吾々が前報 3) において実

Fig. 2.



験的に求めたものとよく一致しているので充分信頼出来る。GOLDSCHMIDT の k_3 の値は相当する温度範囲のものが一部不明なのでメタノールの場合の値を参照して求めた。 k_3 の値は F. M. CAUDRI¹⁰⁾ の95%アルコール中の25°Cにおける測定値から求め、他の温度の値は V. GOLD¹¹⁾ の活性化エネルギーを用いて算出した。

GOLD によれば水の濃度によつてこの活性化エネルギーは殆んど変わらないから、この処置は妥当であると思わ

れる。 k_3' のこの表の値は0°Cに外挿し計算すると KILPATRICK²⁾ の実験値と全く一致するので信頼出来る。

III 実験結果

測定されたエステル及び水の量の時間的変化の様態を示すと夫々 Fig. 1, Fig. 2. の如くであつた。この結果から上述の方法で k_1' を算出した結果を Table 2 に示

TABLE 2.

$$[\text{Ac}_2\text{O}]_0 = 0.87 \text{ mole/l}, [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 = 15.86 \text{ mole/l}.$$

1. $[\text{HCl}]_0 = 0.01016 \text{ mole/l}, 40^\circ\text{C}$

| 時間 min. | [AcOR] mole/l | [H ₂ O] mole/l | $-d[\text{Ac}_2\text{O}]/dt$ mole/l·sec | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ (A) 式 | $d[\text{AcOR}]/dt$ mole/l·sec | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ (B) 式 | [AcOH] mole/l 実測値 | [AcOH] (C) 式 |
|------------|------------------|------------------------------|--|--|-----------------------------------|--|----------------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0.234 | $67.0 \cdot 10^{-5}$ | 0.110 | $58.7 \cdot 10^{-5}$ | 0.110 | 0.004 | 0 |
| 10 | 0.328 | 0.274 | 45.8 | 0.119 | 40.0 | 0.113 | 0.285 | 0.325 |
| 20 | 0.598 | 0.310 | 25.2 | 0.105 | 28.7 | 0.114 | 0.446 | 0.475 |
| 30 | 0.759 | 0.350 | 16.7 | 0.112 | 21.7 | 0.117 | 0.527 | 0.555 |
| 40 | 0.864 | 0.380 | 11.0 | 0.114 | 16.7 | 0.110 | 0.572 | 0.595 |
| 50 | 0.954 | 0.416 | 6.7 | 0.107 | 12.8 | 0.118 | 0.588 | 0.610 |
| 60 | 1.051 | 0.445 | 4.0 | 0.105 | 11.6 | 0.118 | 0.599 | 0.595 |
| 80 | 1.100 | 0.500 | 1.5 | 0.113 | 8.5 | 0.113 | 0.569 | 0.560 |
| 100 | 1.172 | 0.551 | 1.0 | 0.118 | 4.2 | — | 0.538 | 0.525 |
| 120 | 1.200 | 0.589 | 0.3 | 0.102 | 3.0 | — | 0.510 | 0.500 |
| | | | | 平均 0.110 | | 平均 0.114 | | |

2. $[\text{HCl}]_0 = 0.00508 \text{ mole/l}, 40^\circ\text{C}$

| 時間 min. | [AcOR] mole/l | [H ₂ O] mole/l | $-d[\text{Ac}_2\text{O}]/dt$ mole/l·sec | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ (A) 式 | $d[\text{AcOR}]/dt$ mole/l·sec | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ (B) 式 |
|------------|------------------|------------------------------|--|--|-----------------------------------|--|
| 0 | 0 | 0.230 | $34.2 \cdot 10^{-5}$ | 0.101 | $30.4 \cdot 10^{-5}$ | 0.110 |
| 10 | 0.203 | 0.252 | 28.3 | 0.110 | 26.3 | 0.118 |
| 20 | 0.409 | 0.280 | 20.0 | 0.111 | 20.3 | 0.116 |
| 30 | 0.555 | 0.305 | 15.0 | 0.109 | 16.0 | 0.116 |
| 40 | 0.658 | 0.330 | 12.2 | 0.115 | 13.1 | 0.111 |
| 50 | 0.749 | 0.360 | 9.2 | 0.106 | 10.8 | 0.101 |
| 60 | 0.825 | 0.380 | 7.0 | 0.105 | 9.3 | 0.101 |
| 80 | 0.929 | 0.435 | 5.0 | 0.109 | 7.5 | 0.119 |
| 100 | 1.024 | 0.490 | 3.3 | 0.100 | 5.5 | 0.111 |
| 120 | 1.079 | 0.525 | 2.8 | 0.114 | — | — |
| | | | | 平均 0.108 | | 平均 0.111 |

3. $[\text{HCl}]_0 = 0.00254 \text{ mole/l}$, 40°C

| 時間 min. | $[\text{AcOR}]$ mole/l | $[\text{H}_2\text{O}]$ mole/l | $-d[\text{Ac}_2\text{O}]/dt$ mole/l·sec | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ (A) 式 | $d[\text{AcOR}]/dt$ mole/l·sec | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ (B) 式 |
|------------|---------------------------|----------------------------------|--|--|-----------------------------------|--|
| 0 | 0 | 0.230 | $20.0 \cdot 10^{-5}$ | 0.108 | $17.5 \cdot 10^{-5}$ | 0.113 |
| 10 | 0.116 | 0.250 | 16.7 | 0.104 | 16.0 | 0.118 |
| 20 | 0.259 | 0.270 | 14.6 | 0.116 | 13.5 | 0.117 |
| 30 | 0.371 | 0.290 | 12.8 | 0.113 | 11.5 | 0.113 |
| 40 | 0.462 | 0.310 | 11.2 | 0.115 | 10.3 | 0.115 |
| 50 | 0.552 | 0.325 | 9.5 | 0.113 | 8.8 | 0.113 |
| 60 | 0.620 | 0.345 | 8.3 | 0.111 | 7.8 | 0.106 |
| 80 | 0.727 | 0.375 | 6.0 | 0.102 | 7.0 | 0.113 |
| 100 | 0.810 | 0.395 | 4.5 | 0.103 | 5.8 | 0.109 |
| 120 | 0.892 | 0.415 | 3.4 | 0.100 | 5.5 | 0.105 |
| | | | | 平均 0.109 | | 平均 0.112 |

4. $[\text{HCl}]_0 = 0.01016 \text{ mole/l}$, 35°C

| 時間 min. | $[\text{AcOR}]$ mole/l | $[\text{H}_2\text{O}]$ mole/l | $-d[\text{Ac}_2\text{O}]/dt$ mole/l·sec | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ (A) 式 | $d[\text{AcOR}]/dt$ mole/l·sec | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ (B) 式 |
|------------|---------------------------|----------------------------------|--|--|-----------------------------------|--|
| 0 | 0 | 0.238 | $50.0 \cdot 10^{-5}$ | 0.0890 | $40.0 \cdot 10^{-5}$ | 0.0882 |
| 10 | 0.257 | 0.268 | 36.6 | 0.0924 | 33.6 | 0.0904 |
| 20 | 0.470 | 0.290 | 25.0 | 0.0923 | 24.3 | 0.0912 |
| 30 | 0.620 | 0.320 | 17.3 | 0.0882 | 18.6 | 0.0886 |
| 40 | 0.716 | 0.346 | 12.5 | 0.0810 | 15.0 | 0.0843 |
| 50 | 0.806 | 0.372 | 9.2 | 0.0806 | 12.4 | 0.0829 |
| 60 | 0.884 | 0.395 | 6.7 | 0.0835 | 10.3 | 0.0824 |
| 80 | 0.986 | 0.437 | 3.7 | 0.0809 | 8.0 | 0.0810 |
| 100 | 1.050 | 0.485 | 3.0 | 0.0883 | — | — |
| 120 | 1.100 | 0.519 | 2.2 | 0.0847 | — | — |
| | | | | 平均 0.0861 | | 平均 0.0861 |

5. $[\text{HCl}]_0 = 0.01016 \text{ mole/l}$, 30°C

| 時間 min. | $[\text{AcOR}]$ mole/l | $[\text{H}_2\text{O}]$ mole/l | $-d[\text{Ac}_2\text{O}]/dt$ mole/l·sec | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ (A) 式 | $d[\text{AcOR}]/dt$ mole/l·sec | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ (B) 式 |
|------------|---------------------------|----------------------------------|--|--|-----------------------------------|--|
| 0 | 0 | 0.238 | $33.0 \cdot 10^{-5}$ | 0.0662 | $25.4 \cdot 10^{-5}$ | 0.0618 |
| 10 | 0.200 | 0.260 | 25.5 | 0.0641 | 21.0 | 0.0634 |
| 20 | 0.350 | 0.282 | 20.0 | 0.0652 | 17.7 | 0.0645 |
| 30 | 0.480 | 0.303 | 15.3 | 2.0654 | 14.7 | 0.0645 |
| 40 | 0.575 | 0.322 | 12.3 | 0.0611 | 12.2 | 0.0610 |
| 50 | 0.662 | 0.346 | 10.0 | 0.0610 | 10.8 | 0.0639 |
| 60 | 0.728 | 0.364 | 8.3 | 0.0606 | 9.3 | 0.0613 |
| 80 | 0.835 | 0.400 | 5.9 | 0.0611 | 7.5 | 0.0624 |
| 100 | 0.925 | 0.433 | 4.1 | 0.0608 | — | — |
| 120 | 0.980 | 0.458 | 3.3 | 0.0660 | — | — |
| | | | | 平均 0.0632 | | 平均 0.0629 |

6. $[\text{HCl}]_0 = 0.01016 \text{ mole/l}$, 25°C

| 時間 min. | $[\text{AcOR}]$ mole/l | $[\text{H}_2\text{O}]$ mole/l | $-d[\text{Ac}_2\text{O}]/dt$ mole/l·sec | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ (A) 式 | $d[\text{AcOR}]/dt$ mole/l·sec | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ (B) 式 |
|------------|---------------------------|----------------------------------|--|--|-----------------------------------|--|
| 0 | 0 | 0.235 | $20.0 \cdot 10^{-5}$ | 0.0441 | $16.0 \cdot 10^{-5}$ | 0.0446 |
| 10 | 0.125 | 0.250 | 17.3 | 0.0452 | 14.0 | 0.0448 |
| 20 | 0.235 | 0.260 | 14.5 | 0.0437 | 12.8 | 0.0460 |
| 30 | 0.345 | 0.280 | 12.1 | 0.0439 | 11.0 | 0.0457 |
| 40 | 0.451 | 0.296 | 10.0 | 0.0437 | 9.5 | 0.0455 |
| 50 | 0.515 | 0.310 | 9.2 | 0.0460 | 8.8 | 0.0468 |
| 60 | 0.582 | 0.324 | 7.5 | 0.0425 | 6.8 | 0.0461 |
| 80 | 0.682 | 0.350 | 5.9 | 0.0436 | 5.3 | 0.0439 |
| 100 | 0.762 | 0.375 | 4.7 | 0.0437 | 4.2 | 0.0422 |
| 120 | 0.806 | 0.398 | 4.45 | 0.0436 | — | — |
| | | | | 平均 0.0440 | | 平均 0.0455 |

したが、いずれの場合も(A)式, (B)式夫々より得られた k_1' の値はいずれもよく一致している。

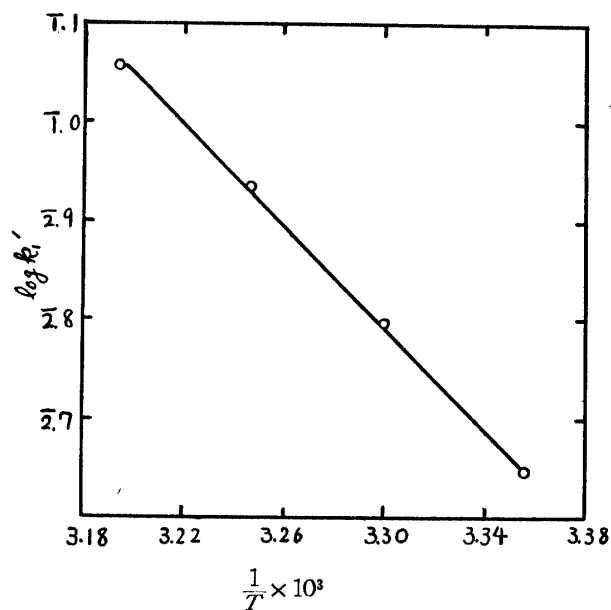
又この k_1' の値を前述の(C)式に代入し $d[\text{AcOH}]/dt$ を求め図式積分して求めた $[\text{AcOH}]$ の値と分析値よりの値が Table. 2. の 1 の右端に示した如き程度に一致を示した。これら k_1' の値を一括して示すと Table. 3. の如くで、同じ温度 40°C で得られた k_1' の値は塩酸の濃度が変化してもいずれも 0.108~0.114 の範囲にあり、上述の反応機構が本実験結果を満足しているが示される。

TABLE 3.

| 実験番号 No. | 温度 $^\circ\text{C}$ | $[\text{HCl}]$ mole/l | $k_1'/\text{mole}\cdot\text{sec}$ | | |
|-------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------|--------|
| | | | (A) 式 | (B) 式 | 平均 |
| 14 | 40 | 0.00254 | 0.109 | 0.112 | 0.111 |
| 12 | 40 | 0.00508 | 0.108 | 0.111 | 0.109 |
| 11 | 40 | 0.01016 | 0.110 | 0.114 | 0.113 |
| 18 | 35 | 0.01016 | 0.0861 | 0.0861 | 0.0861 |
| 17 | 30 | 0.01016 | 0.0632 | 0.0629 | 0.0630 |
| 16 | 25 | 0.01016 | 0.0440 | 0.0445 | 0.0443 |

塩酸濃度を 0.01016 mole/l に一定して反応温度を $25 \sim 40^\circ\text{C}$ に変化した場合の k_1' の値も Table. 3. に並記したが、この値から $\log k_1'$ と $1/T$ の関係を求めると Fig. 3. の如くなり、これより Arrhenius の活性化エネルギー E , 頻度因子 A として $E = 11.6 \pm 0.2 \text{ kcal/mole}$, $A = 1.44 \times 10^7 \text{ l/mole}\cdot\text{sec}$ を得た。この E は前報³⁾ の無触媒の場合の活性化エネルギー 16.95 kcal/mole に比し小であり、一方頻度因子 A の方は逆に無触媒の場合の (アルコールの多い条件) $1.89 \times 10^6 \text{ l/mole}\cdot\text{sec}$ よりも大である。これは前報³⁾ にも述べた如く無水醋酸とアルコールの反応が中性分子同志の反応であるに対し、本反応がイオン触媒反応であるので、かかる速度定数の変化は妥当なものと考えられる。

Fig. 3.



IV 総 括

無水醋酸とエチルアルコールの塩酸存在下における反応速度を温度 $25 \sim 40^\circ\text{C}$ で塩酸の濃度を $0.00254 \sim 0.01016 \text{ mole/l}$ に変化して測定し、無水醋酸とアルコキシウムイオンの反応の二次速度定数 k として次の如き値を得た。

$$k = 1.44 \times 10^7 e^{-11600/RT} \text{ (l/mole}\cdot\text{sec)}$$

終りに臨み本研究に際し京大工学部多羅間教授に御指導を賜つたことを厚く御礼申上げる。尚又矢野豊彦氏に実験の御援助をして戴いたことに厚く御礼申上げる。

文 献

- 1) ORTON, JONES, *J. Chem. Soc.*, **101**, 1708 (1912),

- 2) KILPATRICK, M., *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2891 (1928).
- 3) 久保田, 西京大学報, 第1卷第1号 p. 12(1952).
- 4) GOLDSCHMIDT, UDLY, *Z. Physik. Chem.* **60**, 728 (1907).
- 5) GOLDSCHMIDT, *Z. Elektrochem.* **15**, 4 (1909).
- 6) WILLIAMS, PERRIN, GIBSON, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 154**, 684 (1936).
- 7) WILLIAMSON, HINSHWOOD, "*Handbuch der Katalyse*" **I**, p. 186 (1940).
- 8) HINSHWOOD, *Trans Faraday. Soc.* **30**, 1145 (1934).
- 9) DRUSHEL, W., *Am. J. Sci.* **IV 33**, 29 (1912).
- 10) CAUDRI, F. M., *Rec. Trav. Chim.* **49**, 1(1930).
- 11) GOLD, V., *Trans. Faraday. Soc.* **44**, 506(1948).
- 12) MOELWYN-HUGHES, "*Kinetics of Reaction in Solution*" p. 80 (1947).

(1952年12月23日受理)