

エステル化反応における平衡と速度(その3)

—ブタノールとハロゲン化水素酸の反応—

白鳥 寛

濃硫酸を触媒にしたブタノールとハロゲン化水素酸の反応速度は、スクリーン効果の小さいブタノールほど大きく、モル比 3 : 5 : 1 ($\text{BuOH} : \text{HBr} : \text{H}_2\text{SO}_4$) の反応では、メチル基 1 個の増加につき、活性化エネルギーが約 13 kcal/mol ずつ低下すると述べている。

また、ハロゲン化水素酸の種類によって反応次数が変化し、求核性溶媒によって速度が低下することも明らかにしている。

1 はじめに

先に、ブタノールとハロゲン化水素酸の反応について、その速度定数と平衡定数の測定法¹⁾、さらに反応機構および物質構造や溶媒和に伴う平衡の変化について報告した²⁾。本研究もそれらと一環をなすものであり、反応物質の構造や溶媒和が速度に与える影響について検討したものである。

濃硫酸を触媒にして、水および水-N・N'ジメチルホルムアミド溶媒における反応次数、速度定数を測定し、活性化エネルギーを算出しているが、溶媒効果については、H. L. Cooley³⁾等の方法で実験可能な *tert*-ブタノールと塩酸の反応についてのみ考察をおこなった。

なお、これらの研究内容は、いずれも高校化学における化学平衡と反応速度の指導の基礎資料を得ることを目的としておこなったものである。

2 実験の原理と方法

(1) 反応次数 (n) の測定

反応機構が $\text{S}_\text{N}1$ であり、律則段階が①式になることから²⁾、この反応の速度式は、②式のように表わすことができる。



$$v = k [\text{BuOH}]^n \cdots \cdots \text{②}$$

②式の対数をとると、

$$\log v = n \log [\text{BuOH}] + \log k \cdots \cdots \text{③}$$

したがって、反応次数 n は、③式による $\log v$ と $\log [\text{BuOH}]$ の関係図の勾配から求められる。また、反応速度 v は、 $[\text{BuOH}]$ と測定時間 (min) との関係図を描き、その接線の勾配から求めた。

なお、各測定時間における $[\text{BuOH}]$ は、反応液の上層に分離してくるブチルハライドの体積を測定

し、その反応温度におけるブチルハライドの密度から生成したブチルハライドの濃度を求め、ブタノールの濃度に換算した。

(2) 速度定数 (k) の測定

反応次数が一次の場合には、 $H. L. Cooley$ ^{1), 3)}等の方法を用いた。すなわち、一次反応であるならば、反応物質の初濃度 C_0 と t 時間後の濃度 C のあいだには、④式の関係がある。

$$\log C_0/C = -kt/2.303 \quad \text{.....④}$$

④式によれば、 k の値は濃度の単位に関係しないので、反応が平衡に達したときと、反応開始から t 時間後のブチルハライド層の長さをそれぞれ l , l_t とすると、残存するブタノールの相対的な濃度は、 $[1 - l_t]$ であらわすことができる。したがって、 k は $\log [1 - l_t]$ と t の関係図の勾配から求めることができる。

また、一次反応以外の反応では、③式の $\log [\text{BuOH}] = 0$ とおくと、 $\log v = \log k$ が得られることから、 $\log v$ と $\log [\text{BuOH}]$ の関係図の切片から算出した。

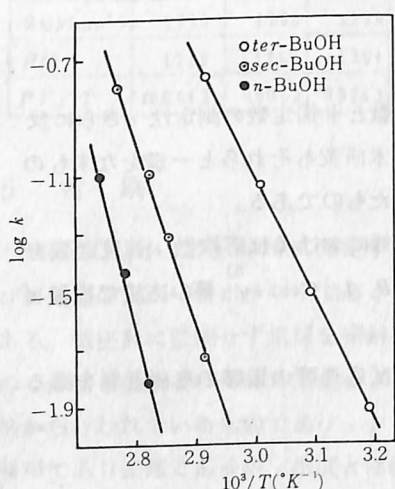


図1 ブタノール異性体と臭化水素酸の反応のアレニウスプロット

表1 ブタノール異性体の反応の k (min) と E_a (kcal/mol)

ブタノール	k	E_a
n-ブタノール	6.56×10^{-3}	43.9
sec- "	1.84×10^{-2}	30.7
ter- "	1.80×10^{-1}	17.8

3 結果と考察

(1) 物質の構造と速度

(a) ブタノール異性体について

表1は、温度70℃における濃硫酸(95%) 10ml, n-, sec-, ter-ブタノール(1級)各10ml, 臭化水素酸(46%) 20mlの反応の速度定数 k と濃硫酸 2.5ml における図1のアレニウスプロットの勾配、 $-E_a/2.303R$ ¹⁾から算出した活性化エネルギー E_a の値を示したものである。

速度定数の大きさは、

$$n\text{-ブタノール} < \text{sec-ブタノール} < \text{ter-ブタノール}$$

の順序になっている。

この原因は、スクリーン効果の小さいブタノール異性体ほど分子内の静電的な電荷のかたよりが大きく、解離しやすくなり①式の反応が右へ進みやすくなるためと考えられる。

この傾向は、ブタノール異性体のもつメチル基が1個ずつ増加するのにもなって、活性化エネルギーが約13 kcal/molずつ減少していることから推定できる。

(b) ハロゲン化水素酸について

図2は、反応次数を調べるため、濃硫酸 2.5ml, ter-ブタノール 10ml, 臭化水素酸と同濃度の塩酸(35%濃塩酸を水で希釈して8.6 mol/lにしたもの) 20mlの反応の $\log v$ と $\log [\text{BuOH}]$ の関係を示したものである。

その直線の勾配は、約1.9から2.1であり、二次反応と考えられる。

この結果は、臭化水素酸の反応次数(一次反応)と異っており、塩酸の反応では、反応機構が臭化水素酸の場合と異なることを示すものである。

今後、さらに他のブタノール異性体を使用し、塩酸との反応について詳細に検討したい。

表2 ter-ブタノールと臭化水素酸による反応(水溶媒)
の k (min^{-1}) と v ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

温度	59.5°C	50.8°C	45.0°C	40.5°C
k	7.40×10^{-2}	3.30×10^{-2}	1.85×10^{-2}	1.21×10^{-2}
v	1.11×10^{-1}	4.55×10^{-2}	2.77×10^{-2}	1.82×10^{-2}

表3 ter-ブタノールと塩酸による反応(水溶媒)
の k ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) と v ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

温度	50.6°C	45.0°C	40.5°C	34.0°C
k	2.75×10^{-2}	2.06×10^{-2}	1.47×10^{-2}	9.33×10^{-3}
v	6.19×10^{-2}	4.63×10^{-2}	3.31×10^{-2}	2.10×10^{-2}

表2, 表3は、濃硫酸量2.5mlのとき、残存するter-ブタノールの濃度が 1.5 mol/l における臭化水素酸と塩酸の反応速度および速度定数をそれぞれ示したものである。

また、図3は、表2, 表3のアレニウスプロットである。

各温度における反応速度は、臭化水素酸よりも塩酸を反応させたときの方が大きく、平衡定数の大きさと逆の傾向を示している。

この原因は、エントロピー減少の比率が塩酸の反応で大きく²⁾なっていることから推定して、塩素原子が臭素原子よりも電気陰性度が大きく、イオン半径が小さいので、生成してくるter-ブチルプロマイドよりもter-ブチルクロライドが強く溶媒和されるためと考えられる。

また、各温度における反応速度の差は、臭化水素酸の反応のほうが大きく、温度差10°Cごとに臭化水素酸で約2.5倍、塩酸で約2倍になっている。

したがって活性化エネルギーは、臭化水素酸の反応のほうが大きく、その値は臭化水素酸で 17.8 kcal/mol 、塩酸で 10.3 kcal/mol であった。

(2) 溶媒効果

ここでは、水および水-N・Nジメチルホルムアミド溶媒におけるter-ブタノールと塩酸の反応について検討した。

表4 ter-ブタノールと塩酸による反応(N・Nジメチルホルムアミド)の k ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) と v ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

温度	49.5°C	45.0°C	40.5°C	36.0°C
k	5.89×10^{-3}	3.51×10^{-3}	2.79×10^{-3}	1.74×10^{-3}
v	1.33×10^{-2}	7.90×10^{-3}	6.25×10^{-3}	3.92×10^{-3}

反応次数は、両溶媒ともに二次反応であり、溶媒による反応機構の変化はないものと考えられる。

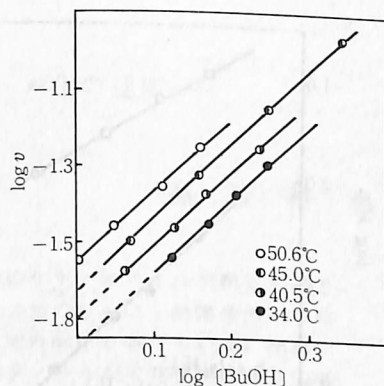


図2 ter-ブタノールと塩酸の反応の $\log v$ と $\log [\text{BuOH}]$ の関係

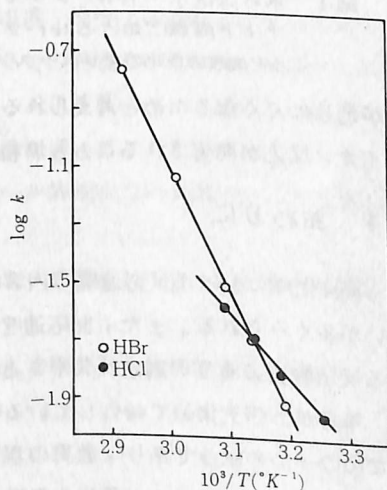


図3 ter-ブタノールと塩酸、臭化水素酸の反応(水溶媒)のアレニウスプロット

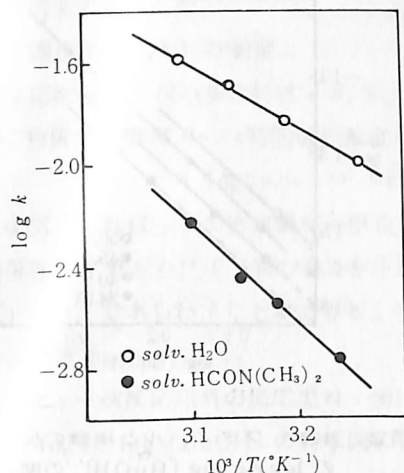


図4 水および水-N,N'-ジメチルホルムアミド溶媒におけるter-ブタノールと塩酸の反応のアレニウスプロット

が進みにくくなるためと考えられる。また、この溶媒のブチルカルボニウムイオンへの溶媒和により、イオン反応が妨害されることも無視できないものと思われる。

4 おわりに

高校化学における反応速度の内容には、反応速度論が導入され、実験よりも理論にかたよったあつかいが多くみられる。また、反応速度の実験では、複雑なモル計算やかなり高度な技術的操作を必要とする反応物質の濃度の測定は欠くことのできないものである。

筆者が当研究集録で報告しているいちれんの実験法は、このような高校化学における現状を打開するための一つの試みであり、教育の現場でも十分に活用できるものと考えている。

とくに、ブタノールと臭化水素酸の反応は、生成してくるブチルプロマイド層が反応液から明瞭に分離され、反応次数が一次になることから反応速度の素材として有効なものと思われる。

なお、本報告では、ブタノール異性体の反応だけについて述べたきたが、他のアルコールでもこの実験法が適用できるので、今後、メタノール、エタノール、プロパノールなどの高校化学で使用頻度の大きいアルコールの反応について検討していきたい。

文献

- 1) 白鳥 寛：新潟県高教研理科研究集録，12 (1973) 1～5
- 2) 白鳥 寛：新潟県立教育センター研究集録，第7集，理科研究編(2) (1974) 35～40
- 3) J. H. Cooley, J. D. McCown, R. M. Shill, J. Am. Chem. Educ., Vol. 44 (1967) 280～281
- 4) 戸倉仁一郎：溶媒和，化学モノグラフ24，化学同人(1972) 43～44

表4は、表3と同じ条件で実験したときの水-N,N'-ジメチルホルムアミド溶媒(N,N'-ジメチルホルムアミドの混合比，30 v/v%)における速度定数と残存ter-ブタノール濃度1.5mol/lのときの反応速度を示したものである。

また、図4は、表3，4のアレニウスプロットである。

表4を表3と比較すると、各温度における反応速度の増減の割合は、両溶媒とも等しいが、反応速度の大きさは水-N,N'-ジメチルホルム溶媒のほうが小さくなっている。

さらに、Winsteinの式から算出した水溶媒に対する水-N,N'-ジメチルホルムアミド溶媒のイオン化能力(両溶媒における速度定数の比の対数)は、 -0.77 であった。

また、図4から算出した活性化エネルギーは、 19.2 kcal/mol であり、水溶媒による反応の約2倍の値を示した。

これらの原因は、触媒であるプロトンが求核性のN,N'-ジメチルホルムアミドによって溶媒和されるため、ブタノールの酸素原子へのプロトン配位が妨害され、①式の反応