

研究論文

混合溶媒中のイソプレンと無水マレイン酸の反応速度定数の相関

加藤 治雄*, 伊藤 優*, 米澤 節子**,
本田 克美**, 荒井 康彦**

Correlation of Reaction Rate Constants for Isoprene and Maleic Anhydride in Mixed Solvents

Haruo KATO†, Yu ITO†, Setsuko YONEZAWA††, Katsumi HONDA†† and Yasuhiko ARAI††

A correlative method for determination of reaction rate constants in mixed solvents system previously proposed was applied for Diels-Alder reaction of isoprene-maleic anhydride. In this study, several binary mixed solvents such as hexane, toluene, ethyl acetate and monochlorobenzene with nitrobenzene were examined. By adjusting the model parameters for the excess activation energy, the relationship between rate constants and compositions of mixed solvents used were well explained. The excess activation energy was compared with the excess Gibbs energy predicted by an activity-coefficient equation.

Key Words: Diels-Alder reaction, reaction rate constant, mixed solvent, excess activation energy, correlation

1. 緒言

前報¹⁾で混合溶媒中の反応速度定数の簡便な相関法を提案した。一例としてヘキサン+ニトロベンゼン混合溶媒中のイソプレンと無水マレイン酸の Diels-Alder 反応を取り上げ、すでに報告されている反応速度定数データに適用し、満足な相関結果が得られることを示した。この混合溶媒の臨界共溶温度は室温に近く、臨界共溶温度近傍での反応速度定数の研究に適している。また、無極性溶媒と極性の強い溶媒の組み合わせとしても興味深い。ここでは、これまでに著者らが測定した種々の混合溶媒中の同反応系の反応速度定数データに本相関法を適用し、その有用性について検討する。対象とした混合溶媒系はヘキサン+ニトロベンゼン系、トルエン+ニトロベンゼン系、酢酸エチル+ニトロベンゼン系およびモノクロロベンゼン+ニトロベンゼン系である。前者2系の反応速度定数データはすでに報告してあるが²⁾、後者の2系は本研究で測定したものである。

2. 反応速度定数の測定

酢酸エチル+ニトロベンゼンおよびモノクロロベンゼン+ニトロベンゼン混合溶媒中でのイソプレンと無水マレイン酸の Diels-Alder 反応速度定数を測定した。測定法の詳細はすでに前報²⁾で述べたとおりである。今回用いた酢酸エチルおよびモノクロロベンゼンの純度は、それぞれ99.5%および99.0%であ

Table 1 Rate constants for isoprene-maleic anhydride reaction in the ethyl acetate (1) + nitrobenzene (2) mixture

20.8 °C		30.0 °C	
x_2 [—]	$k_m \times 10^4$ [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	x_2 [—]	$k_m \times 10^4$ [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
1.0	2.66	1.0	4.79
0.8	2.08	0.9	4.21
0.6	1.53	0.8	3.88
0.4	1.06	0.7	3.14
0.2	0.79	0.6	2.89
0.0	0.44	0.5	2.36
		0.4	1.98
		0.2	1.46
		0.1	1.05
		0.0	0.81

Table 2 Rate constants for isoprene-maleic anhydride reaction in the monochlorobenzene (1) + nitrobenzene (2) mixture

30.0 °C	
x_2 [—]	$k_m \times 10^4$ [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
1.0	4.79
0.9	4.69
0.8	4.52
0.7	4.20
0.6	3.91
0.5	3.81
0.4	3.37
0.3	3.20
0.2	2.96
0.1	2.74
0.0	2.30

平成16年11月17日受付; 平成17年2月1日受理

* 一関工業高等専門学校 物質化学工学科

〒021-8511 一関市秋庄字高梨

** 九州大学大学院工学研究院 化学工学部門

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

† Department of Chemical Engineering, Ichinoseki National College of Technology, Aza-Takanashi, Hagisho, Ichinoseki, 021-8511, JAPAN

E-mail: kato-h@ichinoseki.ac.jp

†† Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, 6-10-1 Hakozaiki, Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581, JAPAN

E-mail: arai@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

る。他の試薬の純度については、すでに報告したとおりである²⁾。得られた反応速度定数データを Table 1 および Table 2 に示す。測定温度 20.8℃ は、前報²⁾ で述べたようにヘキサン+ニトロベンゼン混合溶媒の臨界共溶温度近傍である。参考までに、酢酸エチル+ニトロベンゼン系では同一の温度 (20.8℃) でも測定した。なお、30℃での測定も行い、上述の 4 系共通の測定温度とした。

3. 相関式

すでに報告した混合溶媒中 (2 成分系) の反応速度定数 k_m の相関式¹⁾ は、次のとおりである。

$$\ln k_m = -\frac{\Delta E_{12}}{RT} + \ln k_m^\circ \quad (1)$$

ここで、過剰活性化エネルギーおよび理想系反応速度定数は、それぞれ次式で与えられる。

$$\Delta E_{12}/RT = \{E_m - (x_1 E_1 + x_2 E_2)\}/RT = x_1 x_2 \{a_{12} + b_{12}(x_1 - x_2)\} \quad (2)$$

$$\ln k_m^\circ = x_1 \ln k_1 + x_2 \ln k_2 \quad (3)$$

ただし、 E は Arrhenius 式の活性化エネルギーであり、 x はモル分率である。式 (2) に示されるように、Redlich-Kister 型過剰関数のパラメータ a_{12} および b_{12} が与えられると $\Delta E_{12}/RT$ が求まり、各純溶媒中での反応速度定数の値 k_1 および k_2 を用いて式 (1) より混合溶媒中の反応速度定数 k_m が計算できる。なお、パラメータ a_{12} および b_{12} を予測することは現在のところ困難であり、実測データにフィッティングすることで決定する。

4. 適用結果と考察

4. 1 相関結果

本研究で得られた種々の混合溶媒中でのイソプレンと無水マレイン酸の反応速度定数データに本相関法を適用し、得られた a_{12} および b_{12} の値と計算誤差をまとめて Table 3 に示す。反応

Table 3 Correlation performance for rate constants of isoprene-maleic anhydride reaction in mixed solvents containing nitrobenzene (2)

Component (1)	Temp. [°C]	a_{12}	b_{12}	N	Error [%]
Hexane	20.8	-1.2	-1.6	9	6.5
	30.0			9	4.5
Ethyl Acetate	20.8	-0.82	-0.40	4	3.6
	30.0			8	3.1
Toluene	20.8	-0.72	0	9	10.5
	30.0			9	6.0
Monochlorobenzene	30.0	-0.45	0	9	2.3

$$\text{Error} [\%] = \sum_{i=1}^N \frac{100}{N} \times \left| \frac{k_{m,i}^{\text{calc}} - k_{m,i}^{\text{exp}}}{k_{m,i}^{\text{exp}}} \right|$$

N =number of data points

生成物の増加量と時間の関係 (勾配) より決定されるため、わずかな測定誤差で得られる反応速度定数データに大きな誤差が含まれることがある。そのため、いくつかのバラツキの大きなデータが含まれ、平均誤差がやや大きくなった混合溶媒系があるが、全体的にみてほぼ良好な相関結果が得られている。ここで検討した温度範囲では、 a_{12} および b_{12} は温度に依存しなかった。適用結果の例を Figure 1 および Figure 2 に示す。これらの結果より、本相関法は有用であることがわかる。またせまい温度範囲であれば a_{12} および b_{12} が温度によらないので、ある温度の反応速度定数データより、他の温度での値を推定することも可能と思われる。

4. 2 過剰活性化エネルギーと過剰 Gibbs エネルギー

過剰活性化エネルギーの大きさは、混合溶媒の非理想性の強さと関係があると考えられる。そこで、 ΔE_{12} と過剰 Gibbs エネルギー G^E の関係を調べた。ここでは、正則溶液論³⁾ に基づ

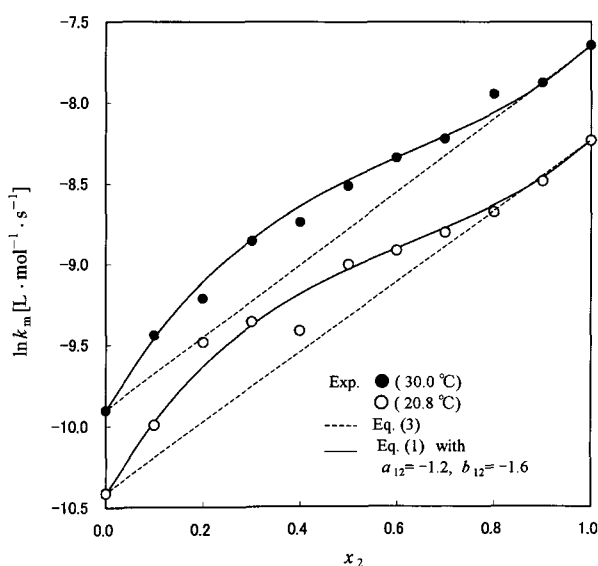


Figure 1 Rate constants for isoprene-maleic anhydride reaction at 20.8℃ and 30.0℃ in the hexane (1) + nitrobenzene (2) mixture

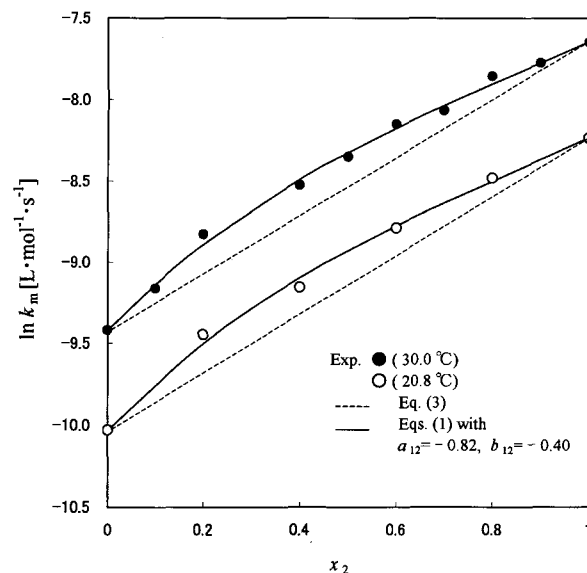


Figure 2 Rate constants for isoprene-maleic anhydride reaction at 20.8℃ and 30.0℃ in the ethyl acetate (1) + nitrobenzene (2) mixture

Table 4 Excess activation and Gibbs energies

Mixed Solvent (1) + (2)	Max. Point		Max. Point	
	x_2	$-\Delta E_{12}/RT$	x_2	G^E/RT
Hexane + Nitrobenzene	0.31	0.39	0.52	0.51
Ethyl Acetate + Nitrobenzene	0.38	0.22	0.50	0.13
Toluene + Nitrobenzene	0.50	0.18	0.50	0.08
Monochlorobenzene + Nitrobenzene	0.50	0.11	0.50	0.01

き式(4)で活量係数 γ (25°C) を求め、式(5)の熱力学関係式³⁾より過剰 Gibbs エネルギーを算出した。

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_2^2 \quad (4a)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1^2 \quad (4b)$$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (5)$$

ここで計算に必要な溶解度パラメータ δ およびモル体積 v は Fedors⁴⁾ の原子団寄与法により求めた。なお、 ϕ は体積分率であり $\phi_1 = x_1 v_1 / (x_1 v_1 + x_2 v_2)$, $\phi_2 = 1 - \phi_1$ より算出される。両者の比較を Table 4 に示す。表に見られるように最大値を与える組成が異なり、またその値も同一ではないが、定性的な傾向は一致している。すなわち、 G^E/RT が大きくなると（非理想性が強くなると）、 $-\Delta E_{12}/RT$ の値も大きくなることが示される。

5. 結言

前報¹⁾ で提案した過剰活性化エネルギーを用いた混合溶媒中での反応速度定数の相関法をイソプレンと無水マレイン酸の Diels-Alder 反応へ適用した。対象とした混合溶媒は、ニトロベンゼンを一成分とするヘキサン+ニトロベンゼン、酢酸エチル+ニトロベンゼン、トルエン+ニトロベンゼン、およびモノクロロベンゼン+ニトロベンゼン系である。過剰活性化エネルギーを表現するために導入されたパラメータの値を調節することで、混合溶媒中の反応速度定数の組成依存性を表現することができた。さらに活量係数式（正則溶液論）より過剰 Gibbs エネルギー G^E/RT を推算し、過剰活性化エネルギー $-\Delta E_{12}/RT$

と比較したところ、 G^E/RT が大きくなるにつれ $-\Delta E_{12}/RT$ も大きくなる傾向が示された。すなわち、溶液の非理想性が強くなると反応における過剰活性化エネルギーも大きくなることが、定性的に示された。3 成分系以上の多成分系混合溶媒への適用性の検討が、今後の課題となる。

記 号

E	= 活性化エネルギー	[J·mol ⁻¹]
G	= Gibbs エネルギー	[J·mol ⁻¹]
k	= 反応速度定数 (2 次反応)	[L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
R	= 気体定数	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
T	= 温度	[K]
v	= モル体積	[cm ³ ·mol ⁻¹]
x	= モル分率	[-]
γ	= 液相活量係数	[-]
ϕ	= 体積分率	[-]

下添字

- 1 = 溶媒 1
- 2 = 溶媒 2
- m = 混合溶媒

上添字

- ° = 理想系
- E = 過剰量

文 献

- 1) 加藤治雄, 米澤節子, 荒井康彦 (2004): 液体混合溶媒中の反応速度定数の相関, 素材物性学雑誌, 17(1), 20-22
- 2) 加藤治雄, 伊藤 優, 米澤節子, 本田克美, 荒井康彦 (2004): 混合溶媒中のイソプレンと無水マレイン酸の反応速度定数, 一関高専研究紀要, 第39号, 13-17
- 3) 荒井康彦, 岩井芳夫, 迫口明浩, 長谷昌紀, 東内秀機, 福地賢治, 三島健司 (1991): “工学のための物理化学”, 3 章および 8 章, 朝倉書店
- 4) R. F. Fedors (1974): A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids, Polym. Eng. Sci., 14(2), 147-154