

論	文
---	---

比誘電率の連続測定による化学反応の研究 酸無水物の加水分解について

小倉 勲, 伴 祥隆, 松原 弘
田中 浩史, 中村 勝一, 山口 正雄*

Examination of Chemical Reaction through Continuous Measurement of Specific Dielectric Constant On Hydrolysis of Acid Anhydride

Isao OGURA, Yoshitaka BAN, Hiroshi MATSUBARA,
Hiroshi TANAKA, Katsuichi NAKAMURA and Masao YAMAGUCHI*

(Received October 12, 1985)

In the measurement of specific dielectric constants the apparatus offered the unsuitable values in part, then the apparatus and the reckoning expression put into the computer were improved and these were used in this experiment. The mixture consist of 1, 1.5, 2 and 2.5 mole of water and 1 mole of acid anhydride were heated at 60, 70, 80, 90 and 100°C, then the conditions of these hydrolysis were examined by the curves of specific dielectric constant. The curves indicated that the hydrolysis progressed rapidly by use of a high temperature and a large quantity of water, but it didn't progressed for 20 to 40 minutes in propionic and butyric anhydride on absence of solvent.

KEYWORDS

specific dielectric constant, hydrolysis, acetic anhydride, propionic anhydride, butyric anhydride

比誘電率の連続測定で反応速度などの測定を試みてきたが、反応中の測定値が零以下を示したこともあり¹⁾、測定機各部の検討を繰返し試みたが不調部分は見当らなかつた。検出部をコンデンサに変えて反応を試みたところ、そのような欠点は解除された。検出部はコイルとコンデンサの共振作用による発振器で、コイルの場合のみ比誘電率に浮遊容量変化以外になんらかの物理量が反応中に生じたものと考えられた。装置とともに一部計算式も改良し、詳細については別に報告するが²⁾、本実験より改良装置を使用して加水分

解の実験を試みた。

酸無水物の加水分解について、Shriner らが citraconic anhydride³⁾ を水あるいは希硫酸⁴⁾ と加熱、また itaconic anhydride を水と環流させる⁵⁾ などの方法で実施し、さらに Rondestvedt⁶⁾ は γ -phenylallylsuccinic anhydride を炭酸ナトリウム溶液と、Raekes⁷⁾ は 1, 8-naphthalic anhydride を水酸化カリウム溶液と加熱して、また Staunton⁸⁾ は分子間無水物の 3 β -Acetoxythienylacetyl anhydride を水と煮沸して加水分解を行っているが、これらの加水分解においては、最低24%、最高は94%の収率でカルボン

* 和歌山県立医科大学

酸を得ている。

著者ら誘電率の連続測定で不飽和炭化水素などの過マンガン酸カリによる酸化反応速度を観察し⁹⁾、また酸無水物とアルコールとのエステル化反応の難易の度合の検討も行った¹⁰⁾。今回は酸無水物の加水分解の状況を誘電率の連続測定により検討した。上述のように、水あるいは種々のアルカリなどを使用しての加水分解では、いずれの場合も100%の収率を得ていないが、一定量の分解に至るまでの加水分解速度の比較は、得られた誘電率曲線によって判定が可能であると考えられた。

実験の部

1 装置 温度計、分液漏斗、かきませ機および誘電率測定装置へ試料を循環させるためのガラス管をとりつけた 200ml 4口フラスコに酸無水物および水、一部には溶媒を入れ、シリコンオイルバスで所定の温度に保って加水分解を行った。反応容器から誘電率測定用の U 字管までは内径 2mm のシリコンチューブを 55cm 使ってつなぎ、さらに 33cm のシリコンチューブで反応容器に接続させ、マイクロチューブポンプで反応液を毎分 15ml の割合で循環させた。1分間に 6 回横往復運動するコイル中に U 字管（長さ 10cm）が入り、その時反応液の誘電率が測定されるように設

計された装置およびそれに接続してその値を計算するコンピュータによって誘電率が測定された。前報までの測定装置は低位の値が一部 0 以下に示されたので、装置を改良するとともに計算式も変更した本装置を今回の実験より使用した。

2 反応 酸無水物に等モル量、その 1.5、2 および 2.5 倍量の水、さらに一部には溶媒としてメタノール、酢酸、プロピオン酸または酪酸を加えて定温槽中に反応容器を浸し、60、70、80、90 および 100°C に加熱して加水分解を行った。

結果と考察

1 無水酢酸の加水分解 0.3 モル量の無水酢酸と水を混合し、60、70、80 および 90°C の定温槽中で加熱した場合の測定で得られた誘電率曲線を Fig. 1 に示した。誘電率の大きい水が消費されていくので曲線は次第に降下するが、その割合、すなわち加水分解速度は温度の高い程速い結果を示した。加水分解が一定量まで進むに要する時間と温度の関係を図示すると Fig. 2 のような曲線、すなわち 90、80、70 および 60°C ではそれぞれ約 15、26、34 および 58 分を要することが示された。

無水酢酸と水との混合物に溶媒として酢酸を加えた場合 (Fig. 3) は、加水分解がスムーズに進行するこ

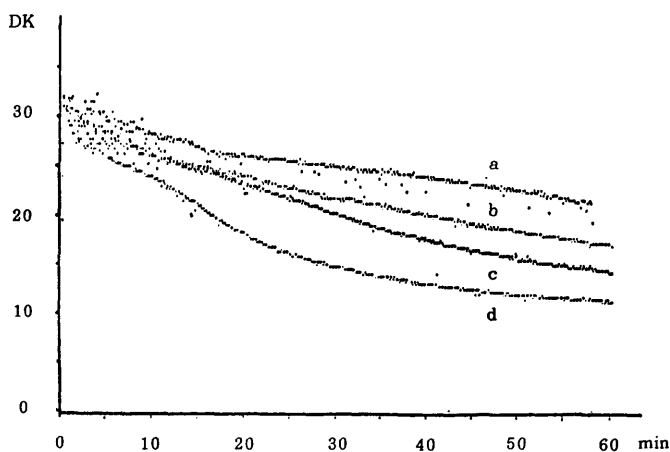


Fig. 1 Progressive State of Hydrolysis of Acetic anhydride by Different Temperature

	(CH ₃ CO) ₂ O	H ₂ O	Temp.
a	30.6g	5.4g	60°C
b	"	"	70
c	"	"	80
d	"	"	90

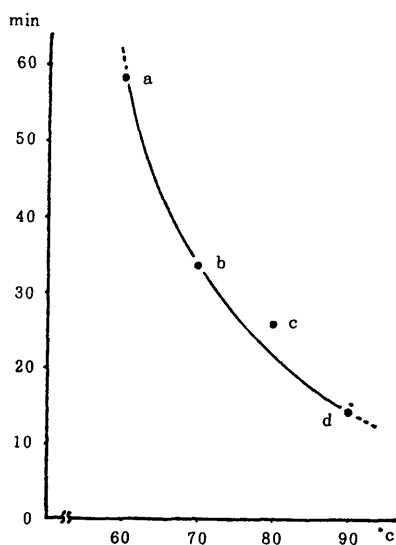


Fig. 2 Relation of Temperature and Time on Hydrolysis of Acetic anhydride

	(CH ₃ CO) ₂ O	H ₂ O	Temp	Time
a	30.6g	5.4g	60°C	58.13 min
b	"	"	70	33.59
c	"	"	80	25.94
d	"	"	90	14.38

とが Fig. 1 と比較しても明瞭であり、また酢酸の量を10, 20および30mlと増加したが、均一な溶液になった場合においてはその量にはほとんど影響のないことが知られた (Fig. 4)。加熱温度が異なる場合、Fig. 5 に示したように温度の高い方が早く加水分解する常

識的な曲線を得た。溶媒の酢酸を等量用い、水の量を当量およびその1.5倍量を混合して加熱した場合、一定の加水分解量に到達するまでの時間は温度の高いほど、また水の量の多い程短時間で反応が進行することを示した (Fig. 5)。

水の使用量を変化させた場合 (Fig. 6 参照)、酸無水物の一定量が加水分解される速度は、水の多い程大きい結果が示された。

2 無水プロピオン酸および無水酪酸の加水分解

無水プロピオン酸、無水酪酸に当量の水を加えて90および100°Cに加熱した時の誘電率曲線を、Fig. 7 および Fig. 8 に示した。いずれも温度の高い方が早く加水分解を始めたが、前者で約20分、後者では約40分の間曲線は変化せず、すなわち加水分解は起こらず、時間のみ経過したとみられる曲線が得られた。無水プロピオン酸に水1.5当量を加えたものに、さらに溶媒として酢酸を加えた場合は、Fig. 10 に示したように加水分解はスムーズにしかも比較的速やかに進行することが認められた。無水酪酸に酪酸を加えて行った反応にも、ほぼ同様にみられる結果が得られた (Fig. 11)。無水酪酸に当量の水を加えての加熱では温度の高い方が (Fig. 8 参照)、また当量およびその1.5倍量の水を加えて100°Cに加熱した場合は、添加量の多い方がやや早くに加水分解することが認められた (Fig. 12)。

本実験で得られた結果は常識的な線に添うものであるが、水や溶媒の使用量の変化による差や時間的な状況の変化が、より明確に示された。

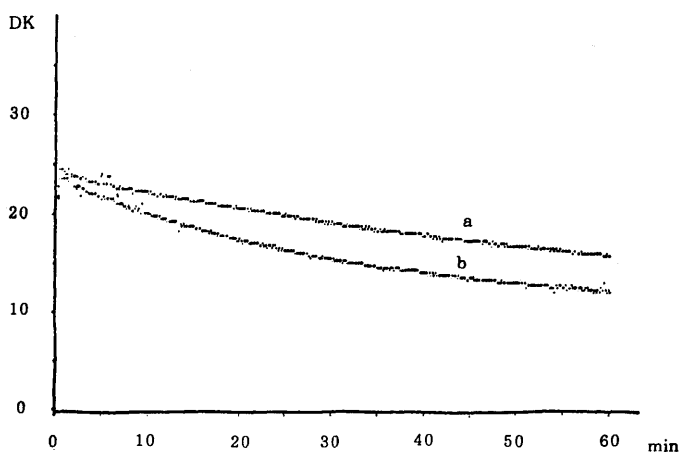


Fig. 3 Progressive State of Hydrolysis of Acetic anhydride by Temperature on Use of Solvent (Acetic acid)

	(CH ₃ CO) ₂ O	H ₂ O	CH ₃ COOH	Temp.
a	30.6g	5.4g	10g	60°C
b	"	"	"	80°C

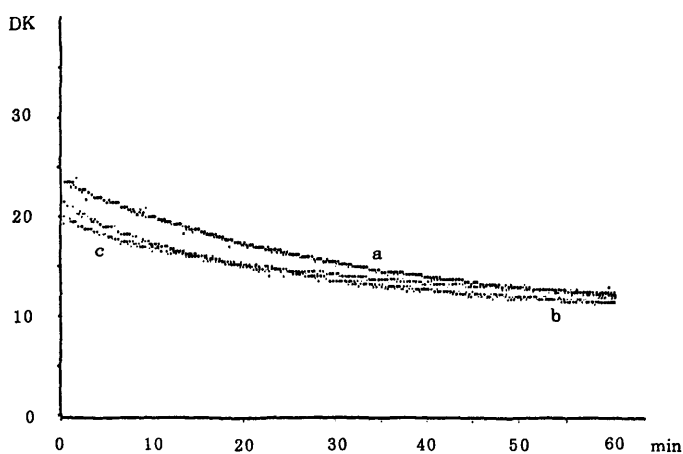


Fig. 4 Progressive State of Hydrolysis of Acetic anhydride by Use of Various Amount of Solvent (Acetic acid)

	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	H_2O	CH_3COOH	Temp.
a	30.6g	5.4g	10g	80°C
b	"	"	20	"
c	"	"	30	"

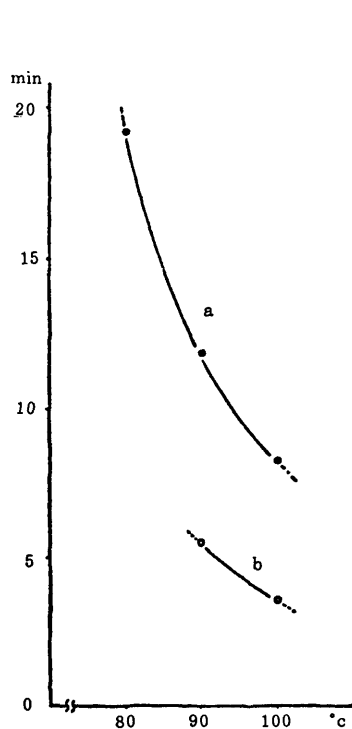


Fig. 5 Progressive State of Hydrolysis of Acetic anhydride depend on Different Temperature

a	Water	5.4g	1 Mole
b	"	8.1g	1.5 "

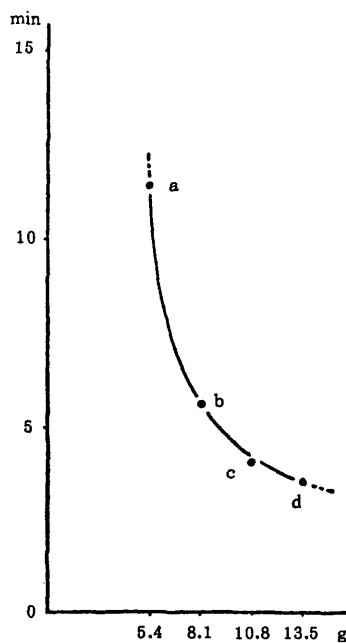


Fig. 6 Progressive State of Hydrolysis of Acetic anhydride by Various Amount of Water

	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	H_2O	CH_3COOH	Temp.	Time
a	30.6g	5.4g	20g	90°C	11.41min
b	"	8.1	"	"	5.63
c	"	10.8	"	"	4.06
d	"	13.5	"	"	3.59

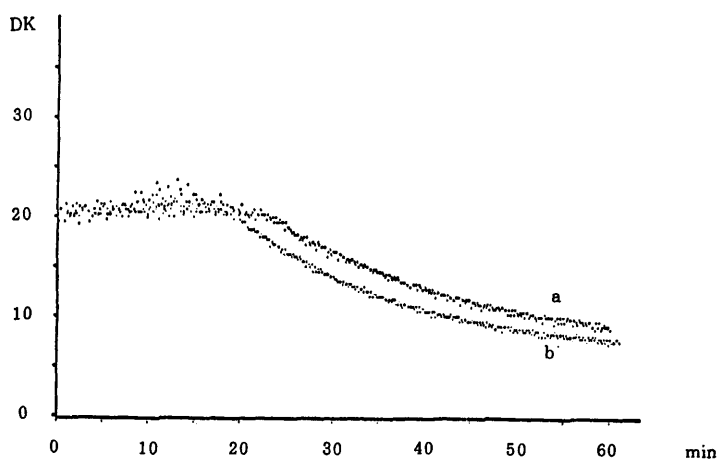


Fig. 7 Progressive State of Hydrolysis of Propionic anhydride by Different Temperature

	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$	H_2O	Temp.
a	43.4g	6.0g	90°C
b	"	"	100

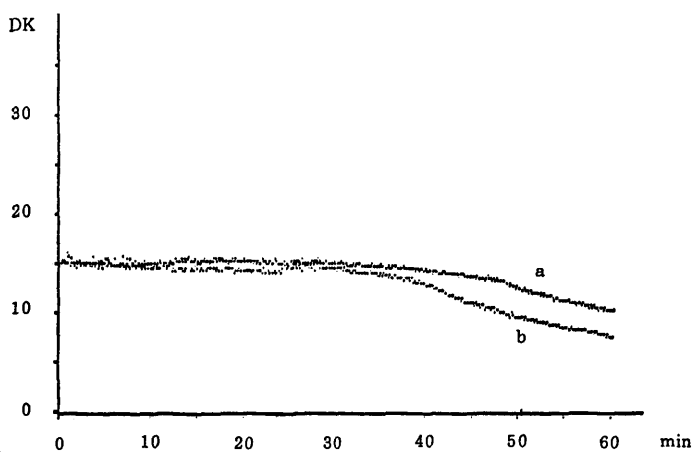


Fig. 8 Progressive State of Hydrolysis of Butyric anhydride by Different Temperature

	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$	H_2O	Temp.
a	52.7g	6.0g	90°C
b	"	"	100

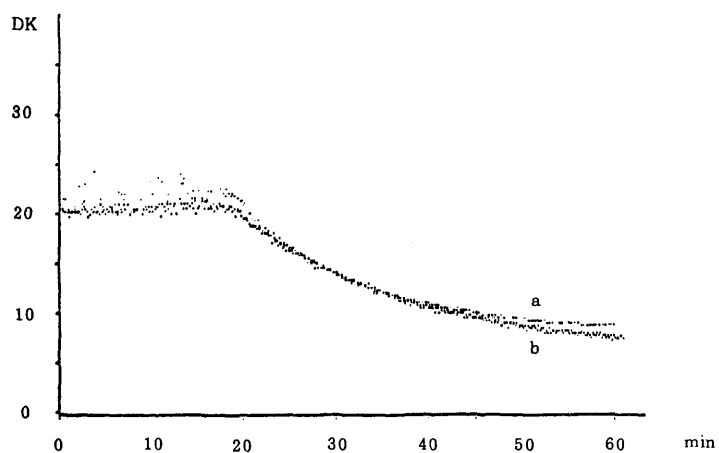


Fig. 9 Progressive State of Hydrolysis of Propionic anhydride by Various Amount of Water

	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$	H_2O	Temp.
a	43.4g	6.0g	100°C
b	"	9.0	"

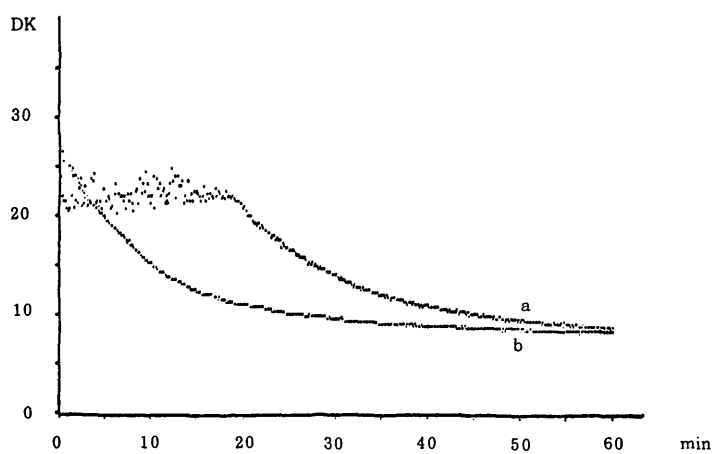


Fig. 10 Progressive State of Hydrolysis of Propionic anhydride on Existence of Solvent (Acetic acid)

	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$	CH_3COOH	H_2O	Temp.
a	43.4g	—	9.0g	100°C
b	"	10g	"	"

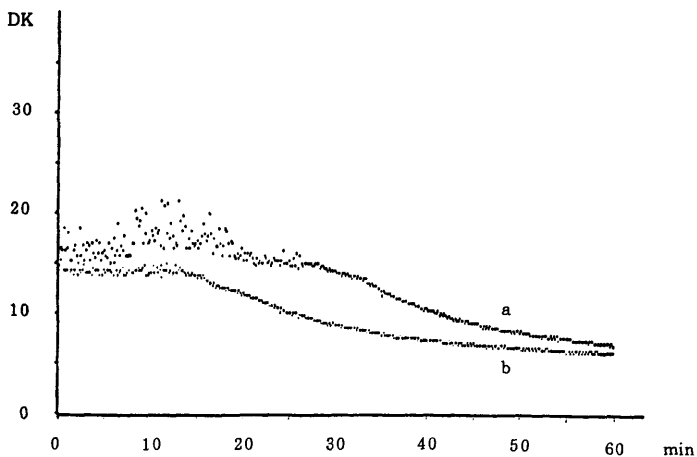


Fig. 11 Progressive State of Hydrolysis of Butyric anhydride on Existence of Solvent (Butyric acid)

	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$	H_2O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Temp.
a	52.7g	9.0g	—	100°C
b	"	"	10g	"

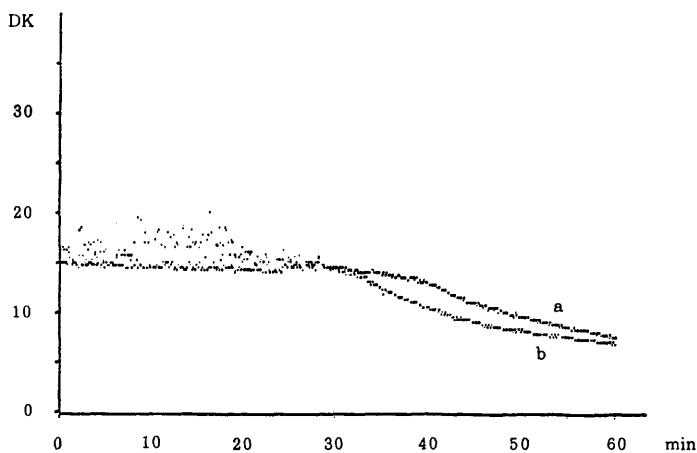


Fig. 12 Progressive State of Hydrolysis of Butyric anhydride by Various Amount of Water

	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$	H_2O	Temp.
a	52.7g	6.0g	100°C
b	"	9.0	"

Reference

- 1) I. Ogura, Y. Sekizaki, H. Tanaka, M. Yamaguchi, M. Takebayashi: Ann. Rept. Kinki Univ. Atomic Energy Res. Inst., **20**, 24 (1983).
- 2) H. Tanaka: Ann. Rept. Kinki Univ. Atomic Energy Res. Inst., **22**, **23** (1985).
- 3), 4), 5) R. L. Shriner, S. G. Ford, L. J. Roll: Org. Synth., **II**, 140, 382, 368, .
- 6) C. S. Rondestvedt: *ibid.*, **IV**, 766.
- 7) B. Raecke, H. Schirr: *ibid.*, **V**, 813.
- 8) J. Staunton, E. J. Eisenbraun, *ibid.*, **V**, 9.
- 9) 小倉 勲, 田中浩史, 藪下昌良, 島木高平, 平井朗, 小崎 誠, 山口正雄: 近畿大学原子力研究所年報, **19**, 9 (1982).
- 10) I. Ogura, Y. Torii, T. Miyamura, M. Yamaguchi: Ann. Rept. Kinki Univ. Atomic Energy Res. Inst. **20**, 37 (1983).