

# 反応速度の分光光学的考察

——洗浄速度式の決定——

山 田 泉

## 1. 緒 言

反応過程の速度論的取扱いは、反応機構などを知るうえで重要な手段である。反応速度の測定法はその反応によって種々考えられているが、反応に分光光学的な変化を伴うような場合は分光光度計による測定が可能となる。例えば、Young<sup>1)</sup>らは、アニオン重合による高分子合成の開始反応速度を分光光度計で測定している。Greenacre<sup>2)</sup>らは、イオンペアのプロトン化の速度を分光光学的に研究している。筆者らは、洗浄過程の速度をモデル汚れに色素を混入することによって、汚れの脱落状態を分光光学的に時間追跡するという方法を提出している。

本報告では、種々の反応系の中でも、分光光学的に測定が可能な系の速度式を理論的に求め、ハイドロベンズアミドの環化重合の開始反応速度の測定、さらに洗浄速度の測定結果から、この理論式の妥当性を考察する。

## 2. 理 論

### 1) 分光光学的速度式

分光光学的に反応速度を測定するということは、反応に伴って出現あるいは消失する色の増大あるいは減少の速度を測定することである。この方法で測定される反応系は次の式で総括される。



ただし,  $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}$  はそれぞれの反応速度定数とする。一次反応, 逐次反応, 可逆反応など, 分光光学的に測定が可能な反応系は(1)式で総括される。(1)式で示される反応系の速度式は,

$$\begin{aligned} d(A)/dt &= -k_1(A) + k_{-1}(B) \\ d(B)/dt &= -k_1(B) - k_2(B) + k_{-1}(A) + k_{-2}(C) \quad \dots\dots\dots(2) \\ d(C)/dt &= -k_{-2}(C) + k_2(B) \end{aligned}$$

と表せる。ただし, (A), (B), (C) はそれぞれ時間  $t$  における A, B, C の濃度を表している A, B, C の濃度の時間変化は特解を仮定して<sup>4)</sup> 次式のようになる。

$$\begin{aligned} (A) &= a e^{-mt} \\ (B) &= b e^{-mt} \quad \dots\dots\dots(3) \\ (C) &= c e^{-mt} \end{aligned}$$

ただし,  $a, b, c$  は定数であり,  $m$  が求めるべきパラメーターである。(3)式の微分により,

$$\begin{aligned} d(A)/dt &= -m a e^{-mt} \\ d(B)/dt &= -m b e^{-mt} \quad \dots\dots\dots(4) \\ d(C)/dt &= -m c e^{-mt} \end{aligned}$$

(4)式を得る。(2)式に(3), (4)式を代入し, 整理してマトリックスで表せば次の式を得る。

$$\begin{pmatrix} k_1 - m & -k_{-1} & 0 \\ -k_1 & k_{-1} + k_2 - m & -k_{-2} \\ 0 & -k_2 & k_{-2} - m \end{pmatrix} = 0 \quad \dots\dots\dots(5)$$

$m$  の3つの解をそれぞれ  $m_0, m_1, m_2$  とすれば, (5)式を解いて次式の関係を得る。<sup>5)6)</sup>

$$\begin{aligned} m_0 &= 0 \\ m_1 + m_2 &= k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} \quad \dots\dots\dots(6) \\ m_1 \cdot m_2 &= k_{-1}k_{-2} + k_1k_2 + k_1k_{-2} \end{aligned}$$

(1)式で示される反応系で, 変化する吸光度  $at$  を分光光度計で時間追跡す

とした場合  $at$  の時間依存は次のようになる。<sup>7)8)</sup>

$$at = a_0 e^{-m_0 t} + a_1 e^{-m_1 t} + a_2 e^{-m_2 t} \quad \dots\dots\dots(7)$$

ただし,  $a_0, a_1, a_2$  は定数とする。ここで(6)式より  $m_0 = 0$  であるから  $e^{-m_0 t} = 1$  となり,  $\lim_{t \rightarrow \infty} at = a_0$  であるから,  $At = at - a_0$  とすると(7)式は,

$$At = at - a_0 = a_1 e^{-m_1 t} + a_2 e^{-m_2 t} \quad \dots\dots\dots(8)$$

と表せる。従って, (1)式で示される反応系の分光光学的な速度式は(8)式で示される。ただし,  $m_1, m_2$  は(6)式に示す解である。

## 2) 実際の反応系の速度式

### i) 一次反応



この反応の場合は(6)式中の  $k_2, k_{-2}, k_{-1} = 0$  とすれば,  $m_1 = k_1, m_2 = 0$  となり(8)式は,

$$At = a_1 e^{-k_1 t} \quad \dots\dots\dots(10)$$

となる。

### ii) 逐次反応



この反応の場合は(6)式中の  $k_{-1}, k_{-2} = 0$  とすれば,  $m_1 = k_1, m_2 = k_2$  であるから(8)式は次のように表せる。

$$At = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} \quad \dots\dots\dots(12)$$

### iii) 可逆反応



この場合は(6)式中の  $k_{-2}, k_2 = 0$  とすれば,  $m_1 = k_1 + k_{-1}, m_2 = 0$  となり(8)式は,

$$At = a_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t} \quad \dots\dots\dots(14)$$

となる。

iv) 並列反応



この場合、(6)式中の  $k_2, k_{-1}=0$  とすれば、 $m_1=k_1, m_2=k_{-2}$  となり(8)式は、

$$At = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_{-2} t} \quad \dots\dots(16)$$

となる。

v)

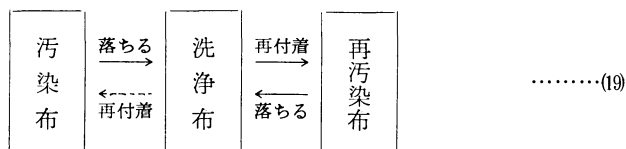


このような反応の場合、(6)式中の  $k_{-2}=0$  とすれば、 $m_1=k_1+k_{-1}, m_2=k_2$  となるから(8)式は次のようになる。

$$At = a_1 e^{-(k_1+k_{-1})t} + a_2 e^{-k_2 t} \quad \dots\dots(18)$$

## 3) 洗浄速度式

洗浄過程も(1)式で示される反応系と考えられ、洗浄過程を次のように仮定する。



この(19)式を(1)式と同様に表せば、



となる。この系での吸光度の増加は、洗浄液中への汚れの脱落によるものである。また、(20)式中の A, B, C は同一の試験布であることから、布における汚れ濃度の増加を正として、速度式をたてると、

$$d(A)/dt = -k_1(A) + k_{-1}(B)$$

$$d(B)/dt = -k_1(A) - k_2(C) + k_{-1}(B) + k_{-2}(B) \quad \dots\dots\dots(21)$$

$$d(C)/dt = -k_2(C) + k_{-2}(B)$$

を得る。(21)式に(3), (4)を代入して次式を得る。

$$\begin{pmatrix} k_1 - m & k_{-1} & 0 \\ k_1 & m + k_{-1} + k_{-2} & -k_2 \\ 0 & k_{-2} & m - k_2 \end{pmatrix} = 0 \quad \dots\dots\dots(22)$$

m の3つの解を  $m_0, m_1, m_2$  とすれば,

$$m_0 = 0$$

$$m_1 + m_2 = k_1 + k_2 + k_{-1} + k_{-2} \quad \dots\dots\dots(23)$$

$$m_1 \cdot m_2 = k_1 k_2 + k_{-1} k_2 + k_1 k_{-2}$$

となる。ここで、(19)式を見ると、この洗浄系では洗浄布に再付着が起これば、これは再汚染布ということになるから、 $k_{-1}$  で示される再付着反応は考えなくてもよい。従って、(23)式において、 $k_{-1} = 0$  とすると、

$$m_1 = k_1, \quad m_2 = k_2 - k_{-2} \quad \dots\dots\dots(24)$$

となり、分光光学的な洗浄速度式は、

$$At = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-(k_2 - k_{-2}) t} \quad \dots\dots\dots(25)$$

となる。

### 3. 実 験

#### 1) ハイドロベンズアミドの環化重合開始速度の測定

化学反応速度を分光光学的に測定する例として、ハイドロベンズアミド(Hb)の環化重合の速度を測定した。ハイドロベンズアミドは、ベンズアルデヒドと液体アンモニアを3:2(モル比)の割合で縮合した。<sup>9)</sup>精製はアルミナカラムによる液体クロマト法で行ない、直鎖のハイドロベンズアミドを得た。反応速度測定装置の概略を Fig. 1 に示す。

反応容器には、測定用のセルを付けたサイドアームをとり付け、さらに、開始剤を封入した封管をとり付けた。この容器に、ハイドロベンズアミド

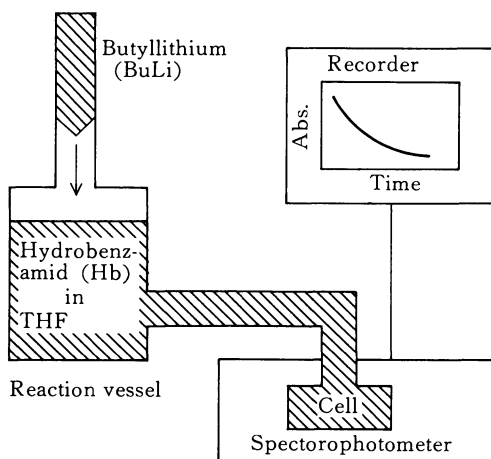


Fig. 1 Diagram of apparatus to measure the rate of reaction

の THF 溶液を入れ、バキュームラインを用いて真空で封をした<sup>10)</sup>。測定の手順は、セルの部分分光光度計の測定部にセットした後、測定波長を 600 nm (最大吸収波長) に合せ、レコーダーをタイムドライブさせた。反応の開始は、開始剤 (ブチルリチウム, BuLi) の封管を破り、溶液中へ開始剤を投入することで行なった。反応開始と同時に発生した色は、サイクル化したハイドロベンズアミドの生成とともに薄れてゆく。これによって、吸光度～時間曲線を得ることが出来た。

## 2) 洗浄速度の測定

この実験で用いたモデル汚れは、洗浄過程を分光光学的に追跡するために、脂肪酸に 1-4 ジアミノアントラキノン (1-4 NH<sub>2</sub>) を 1% (モル%) 加えたものとした。このモデル汚れを試験布へ、布に対して 1wt. % 程度となるように塗布し、これを汚染布とした。測定装置の概略を Fig. 4 に示す。

洗浄容器は、洗浄中の発泡を防ぐため、また、機械的な条件の均一な洗浄を得るため、試験布を巻き付けたカゴが回転するようにした。洗浄液のセル中への循環にはマイクロロータリーポンプを用いた。測定の手順は、分光光

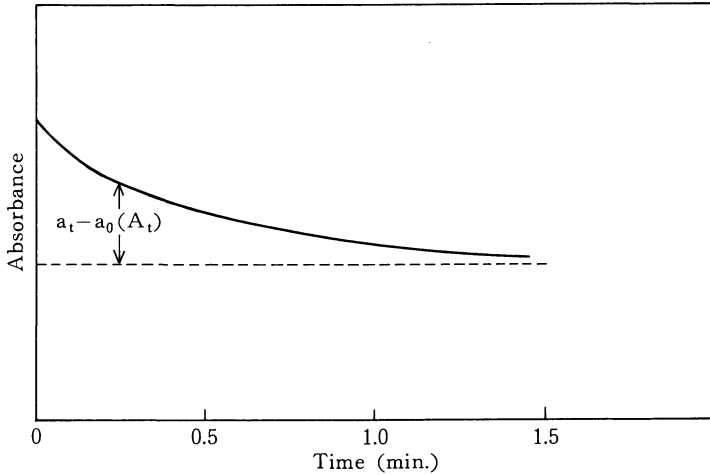


Fig. 2 Change of absorbance of hydrobenzamide with time

度計の測定波長を 550 nm (1-4 NH<sub>2</sub> の最大吸収波長) に合せ、洗液の循環を開始すると同時にレコーダーをタイムドライブさせた後、洗浄 (回転) を開始した。洗浄が進むに従い、脱落したモデル汚れ中の 1-4 NH<sub>2</sub> による吸光度がしだいに増大し、吸光度～時間曲線を得ることができた。

#### 4. 結果および考察

##### 1) 反応系の速度論的考察

Fig. 2 にハイドロベンズアミドの環化重合の速度測定によって得られた吸光度～時間曲線の一例を示した。

これは、反応開始と同時に出現した色が、反応の進行に従って薄れて行くことを示している。Fig. 2 に示すように、時間無限大における平衡吸光度を  $a_0$  とすれば、 $A_t$  は  $a_t - a_0$  である。Fig. 3 には、Fig. 2 から計算した  $A_t$  を、その対数をとって時間でプロットしたものである。

Fig. 3 に示す片対数曲線は明らかに直線になっている。この直線の傾きを  $m$  とすれば、観察された反応の速度式は、

$$\ln(A_t) = \ln(a_1) - mt \quad \dots\dots\dots(26)$$

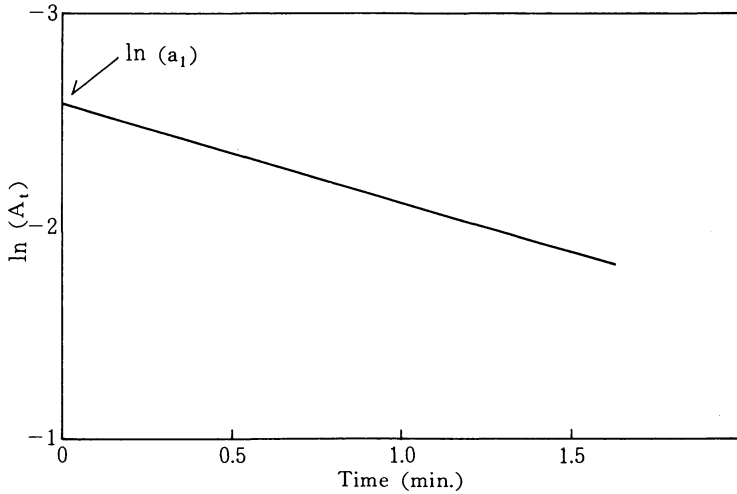


Fig. 3 Plots of  $\ln(A_t)$  vs. time from Fig. 2

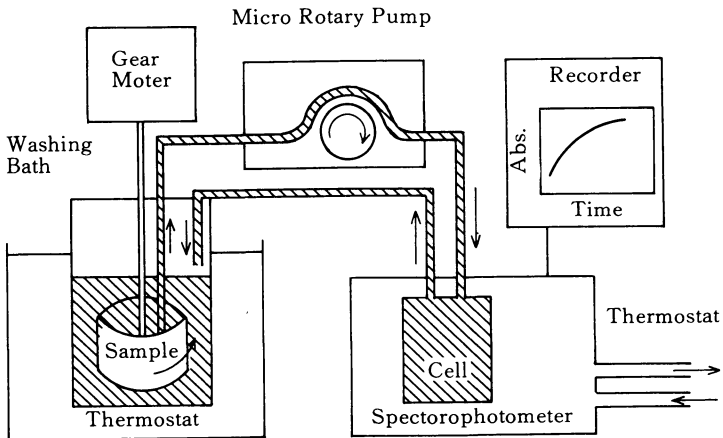


Fig. 4 Diagram of apparatus to measure the rate of cleaning

あるいは,

$$A_t = a_1 e^{-mt}$$

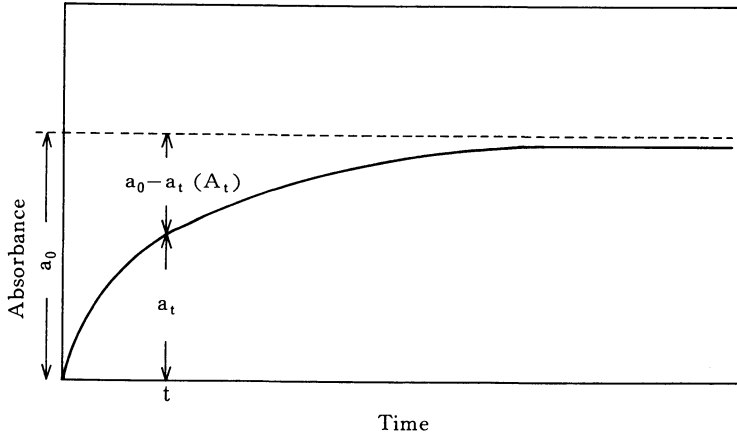
で表せる。従って、この反応系は、(9)式あるいは、(14)式で示されるものと考えられる。



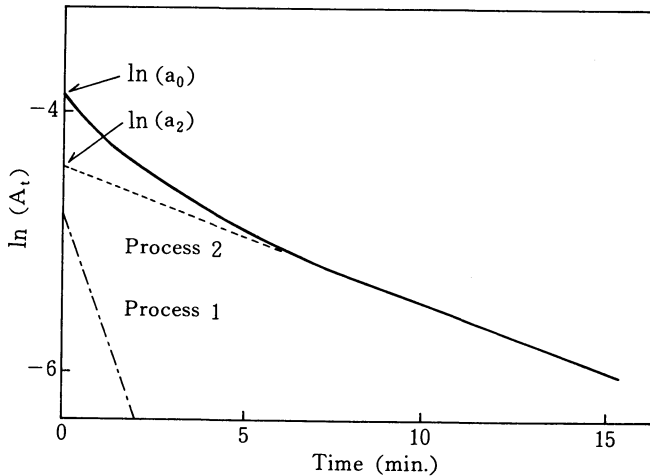
## 2) 洗浄系の速度論的考察

Fig. 5 に 3-2) の方法で得られた吸光度～時間曲線の一例を示した。

この曲線は、洗浴中の汚れ濃度の時間変化を示すものであり、洗浄が進むに従ってしだいに平衡値に近づく。この値は、洗浄時間無限大における洗浴



**Fig. 5** Change of absorbance of cleaning solution (SDS 0.5g/100ml) with washing time (20°C)



**Fig. 6** Plots of  $\ln(A_t)$  vs. washing time from Fig. 3

の汚れ量に相当する吸光度と考えられる。この平衡値を  $a_0$  とし、洗浄時間  $t$  における吸光度を  $at$  とすれば、試験布に残留する汚れ量に対応する吸光度  $At$  は、 $a_0 - at$  となる。Fig. 6 には、Fig. 5 より求めた  $At$  の対数をとって時間に対してプロットしたものである。

Bourn-Jennings<sup>11)12)</sup>の方法に従ってこの洗浄片対数曲線を解析すると、Fig. 6 に示すように、明らかに2つの直線、すなわち過程1と過程2に分けられる。この2つの直線の傾きを、それぞれ  $m_1$ ,  $m_2$  とすれば、

$$\ln(At) = \ln(a_1 e^{-m_1 t} + a_2 e^{-m_2 t}) \quad \dots\dots\dots(27)$$

あるいは、

$$At = a_1 e^{-m_1 t} + a_2 e^{-m_2 t}$$

となり、(8)式とまったく同様の式を得る。

洗浄系の平衡論的な取り扱いから、洗浄率と速度定数の関係は次のようになる。<sup>3)</sup>

$$k_2/k_{-2} = w_2/w_a = R_2/(1-R) \quad \dots\dots\dots(28)$$

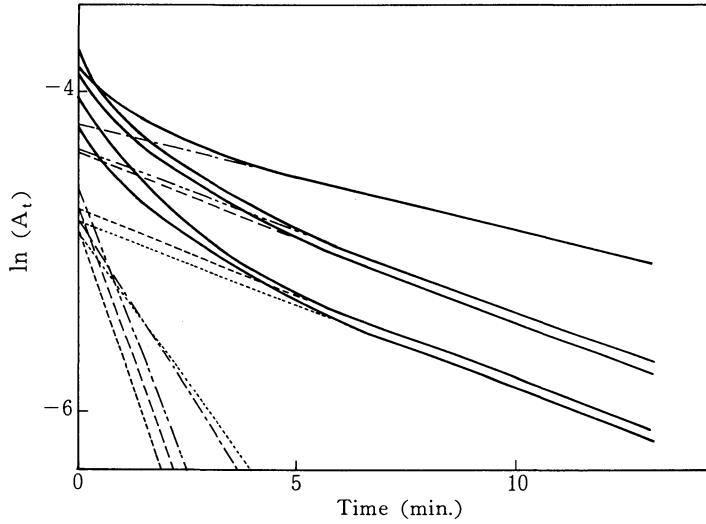
ただし、 $w_a$  は洗浄後に試験布に残留する汚れ量、 $w_2$  は過程2のみによる洗浄での脱落する汚れ量である。又、 $R$  は全体の洗浄率であり、 $R_2$  は過程2のみによる洗浄率とする。今、洗浄系が(19)式で示すとおり系であるとすると、(27)式中の  $m_1$  は  $k_1$  であり、 $m_2$  は  $k_2 - k_{-2}$  となる。このことから、(28)式は、過程2の傾き  $m_2$  を用いて、

$$\begin{aligned} k_2 &= m_2 R_2 / (R_2 - R - 1) \\ k_{-2} &= m_2 (1 - R) / (R_2 + R - 1) \quad \dots\dots\dots(29) \end{aligned}$$

となる。Fig. 7 に洗剤の濃度を変えて洗浄実験を行なった結果の、洗浄片対数曲線をまとめて示す。

また、Fig. 7 から求めた  $m_1$ ,  $m_2$  の値を Table 1 に示した。

Table 1 を見ると、洗浄片対数曲線から求めた過程1の傾き  $m_1$  と過程2の傾き  $m_2$  の差が、(29)式を用いて計算した  $k_{-2}$  の値によく一致している。又、傾き  $m_1$  が  $k_2$  によく一致していることから、 $m_1 = k_1 = k_2$  であり、さらに  $m_2 = k_2 - k_{-2} = k_1 - k_{-2}$  と考えることができる。これは、(25)式で仮定し



**Fig. 7** Plots of  $\ln(A_t)$  vs. washing time at various detergent concentrations (20°C)  
 Concentration of SDS (g/100ml);  
 ———: 0.3, ———: 0.4, ———: 0.5, ———: 0.6, .....: 0.8

**Table 1** Observed and calculated values of removal rates and rate constants

Sample SDS (g/100ml)	Removal Rate			Rate Constant ( $\text{min.}^{-1}$ )				
	R	$R_1$	$R_2$	Observed		Calculated		
				$m_1$	$m_2$	$m_1 - m_2$	$k_2$	$k_{-2}$
0.3	0.58	0.13	0.45	0.73	0.05	0.68	0.48	0.43
0.4	0.64	0.23	0.41	0.87	0.11	0.76	0.86	0.78
0.5	0.67	0.28	0.39	0.93	0.12	0.81	0.87	0.74
0.6	0.62	0.18	0.44	0.87	0.13	0.74	0.89	0.76
0.8	0.63	0.23	0.43	0.64	0.12	0.52	0.63	0.53

た洗浄系は妥当なものであり、さらに、“落ちる”反応は、この実験においては区別のつかない、同じ反応と考えるべきである。従って、洗浄速度式は次のように決めることができる。

$$At = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-(k_1 - k_2) t} \quad \dots\dots\dots(30)$$

### 引用文献

- 1) M. M. Al-Jarrah, R. N. Young and L. J. Fetters: Polymer Preprints, **20**, 739 (1979)
- 2) G. C. Greenacre and R. N. Young: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, **1976**, 1636 (1976)
- 3) 山田泉, 黒岩茂隆: 家政誌, **35**, 184 (1984)
- 4) for example, A. Frost: Kinetics and Mechanism, John Wiley & sons, London (1961)
- 5) T. M. Lcowry and W. T. John: J. Chem. Soc., **97**, 2634 (1910)
- 6) E. S. Lewis and M. D. Johnson: J. Am. Chem. Soc., **82**, 5406 (1960)
- 7) I. Yamada: Annual Report of Research Workers, Seffield University, England (1981)
- 8) I. Yamada: Bulletin of Kagoshma Women's Junior College, **17**, 137 (1982)
- 9) H. M. Perker and R. N. Young: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, **1978**, 249 (1978)
- 10) M. Morton and L. J. Fetters: Rubber Revs., **48**, 359 (1975)
- 11) M. Bourn and W. G. Jennings: J. Am. Oil Soc., **40**, 517 (1963)
- 12) M. Bourn and W. G. Jennings: J. Am. Oil Soc., **40**, 523 (1963)