

反応速度

課題 1 反応速度

化学反応速度の測定は、化学反応に対する理解を進めるうえで最も基本的な情報を与えるものといえよう。本課題では液相での均一相反応に注目する形で、光吸収・電気伝導度などの時間変化を測定し、系に応じた反応機構モデルの検証および反応速度定数の決定を行う。取り扱う課題は次の2つである：

A. 光センサータンパク質フォトトロピンの光反応（略）

B. 塩化 *t*-ブチルの加水分解反応

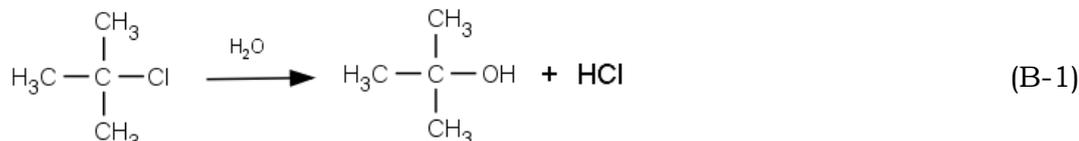
得られた結果は用意してあるシートに記入、関連するファイルとともに提出する。書式の整ったレポートは、いずれか1つについて提出すれば十分である。興味のあるものは

C. 酸性条件下でのアセトンとヨウ素の反応

にも取り組んでみよ。レポート提出は義務として課さないが、教育的内容であるので実験に取り組んで結果をシートに記入、関連するファイルとともに提出することを推奨する。

B. 塩化 *t*-ブチルの加水分解反応

塩化 *t*-ブチルの加水分解反応は求核置換反応のプロトタイプ (S_N1) として古くから知られた反応である：



加水分解の進行とともに塩化水素濃度が増加し、酸塩基滴定や溶液の電気伝導度測定で反応の進行を追うことができる。ここではこの反応の反応速度を電気伝導度の変化でモニターして速度定数を決定するとともに、その温度変化から活性化エネルギーを定める。

B-1. 実験操作

- (1) メタノールと水を混合して、メタノール 50 mass%の溶液を2グループで合わせて 250 mL 程度調製し各グループで試薬瓶に保存する。
- (2) ビーカーに調製したメタノール溶液約 40 mL を入れてホットプレートスターラーの上に置き、スターラーで攪拌しながら天板温度を調節して 30~50 °C 程度に保つ（2グループで 5 °C 程度刻みに 4 種類の温度(たとえば 30, 35, 40, 45 °C)でのデータがそろうようにする)。

反応速度

- (3) ビーカーに電極を浸し、用意された交流電源（約 15 V）に適当な抵抗（20 kΩ程度）を直列につないで、下図のような回路を構成し、マルチメーターで電極間の電圧を測る。

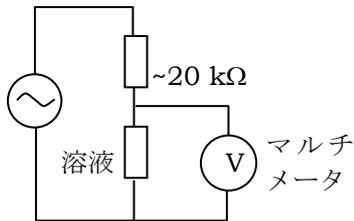


図 5. 溶液の電気伝導度の測定系の概念図。交流電源に溶液が固定抵抗と直列に結ばれ、溶液の抵抗変化は溶液にかかる電圧の変化として検知される。

- (4) パーソナルコンピュータ（PC）のデータロガープログラムを起動し、マルチメーターの示度の取り込みを開始する（反応速度に応じておおむね 5～15 s 程度おきに 1000 回程度まで取り込む設定にしておけばよい）。
- (5) 小さいスポイトで塩化 *t*-ブチル 0.05 mL 程度を取ってメタノール溶液に加え、電圧の変化の様子を PC に取り込んでいく。
- (6) 温度を変え同様に電気伝導度変化を測定する。
- (7) 【余裕があれば】溶液に水を加え、メタノール濃度下げて加溶媒分解速度を測定せよ。

B-2. 結果の解析

電解質溶液の電気伝導度 G (S cm^{-1} 単位で表されることが多い) は、概ね、溶存しているイオン種の濃度と比例関係にあるとみなせる。したがって塩化 *t*-ブチルの加水分解反応



において、溶液の電気伝導度 G は関係する分子種の中で唯一電解質である塩化水素濃度 $[\text{HCl}]$ に比例すると考えられる：

$$G = a[\text{HCl}] \quad (\text{B-2})$$

時刻 $t = 0$ での塩化 *t*-ブチル濃度を $[\text{BuCl}]_0$ 、塩化水素濃度を $[\text{HCl}]_0$ としよう。加水分解の反応速度が塩化 *t*-ブチル濃度に対し 1 次の速度則に従うものとするとき次の微分方程式が成り立つ：

$$-\frac{d[\text{BuCl}]}{dt} = \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k[\text{BuCl}] \quad (\text{B-3})$$

この微分方程式から塩化水素濃度について次式が得られる：

$$[\text{HCl}] = [\text{HCl}]_0 + [\text{BuCl}]_0 [1 - \exp(-kt)] \quad (\text{B-4})$$

溶液の電気伝導度は塩化水素濃度に比例するとみなせる ((B-2)式) ので、電気伝導度の時間変化は次式のような指数関数で表されることになる：

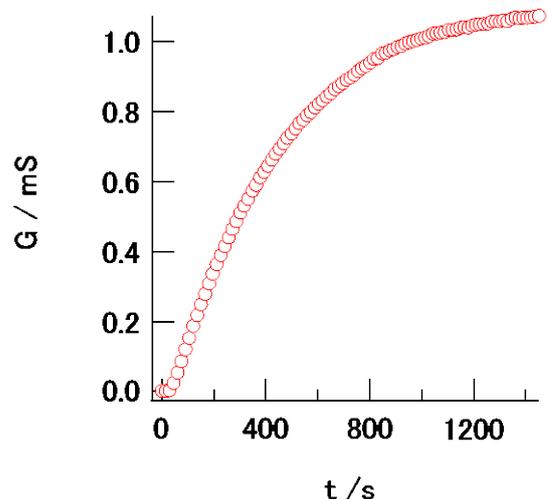


図 6. 塩化 *t*-ブチル添加後の 50%メタノール水溶液の電気伝導度の時間変化の実験例 (31 °C)。

反応速度

$$G = (G_0 + C) - C \exp(-kt) \quad (\text{B-5})$$

ここで G_0 は時刻 $t = 0$ での電気伝導度であり、 C は $\alpha[\text{BuCl}]_0$ である。こうして課題 A で吸光度変化を取り扱ったのと同様にして、電気伝導度変化から速度定数を得ることができる。

一般に反応速度定数 k は熱力学温度 T を高くすると大きくなり、その温度依存性は次のアレニウス Arrhenius の式でおおむね表現することができることが知られている：

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (\text{B-6})$$

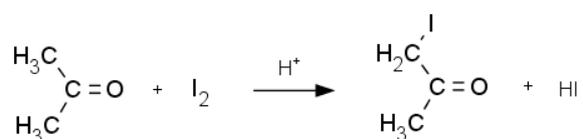
ここで R は気体定数であり、 E_a は活性化エネルギー、 A は前指数因子と呼ばれる反応を特徴づけるパラメータである。速度定数 k の対数を温度の逆数 $1/T$ に対してプロットすると（このプロットをアレニウスプロットと呼ぶ）直線関係が得られ、直線の勾配から活性化エネルギーが、切片から前指数因子が得られることになる。

B-3. 検討課題

- (1) IGOR Pro を用いて電気伝導度の時間変化が $\exp_X\text{Offset}$ 関数 ($y_0 + A \exp(x/\tau)$ 。 x のオフセットを 0 に固定) に当てはめることができることを確認し、加水分解速度定数を決定せよ。
- (2) 異なる温度における 2 グループの速度定数のデータを用いて、速度定数 k の対数を温度の逆数 $1/T$ に対してプロットし、活性化エネルギーを求めよ。
- (3) 求核置換反応 S_N1 の反応機構から、水を加え溶媒の極性を大きくしたときの反応速度についてどのような解釈ができるか。
- (4) 最初に 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を 0.5 mL 程度加えてから、塩化 *t*-ブチルを同様に添加して電気伝導度変化を測定するとどのような結果が得られると予想されるか？また実際に確かめてみよ。

C. 酸性条件下でのアセトンとヨウ素の反応

酸性条件下においてアセトンはヨウ素と反応して、ヨードアセトンとなる。



アセトンが大過剰の条件下でこの反応を行わせると、ヨウ素濃度がほぼ一定速度で減少する、ヨウ素濃度について 0 次の速度則が現われる。このことを実験的に確認し、反応機構について考察する。

C-1 実験操作

C-1-1. 試料溶液の準備

塩酸は用意してあるものをそのまま使用すればよい。アセトン溶液、ヨウ素溶液はいずれも 15 mL の遠沈管を用い、濃度は数%の精度で調製すればよい。

- (1) 1.0 mol/L 塩酸
- (2) 1.0 mol/L アセトン溶液：アセトン 0.58 g を水に溶かして 10 mL にする。

反応速度

(3) 3 mmol/L ヨウ素溶液：ヨウ化カリウム 0.08 g を取り、1 mL 程度の水を加えて溶解させる。ここに用意してある 0.10 mol/L ヨウ素酸カリウム溶液 0.10 mL と 1 mol/L 塩酸 0.1 mL を加えて混合し、水を加えて 10 mL にする。

C-1-2. 反応速度の測定

光学セルにアセトン溶液 1.0 mL と塩酸 1.0 mL を入れてふり混ぜる。ここにヨウ素溶液 0.5 mL を加えて手早く混合し、ただちに吸収スペクトルの時間変化を測定する（変化が収まるまで、おおむね 5~10 秒おきに記録すればよい）。ついで溶液をメスピペットでそれぞれ次の表のイ~ハに示す量ずつ取って混合し、吸光度の時間変化をストリップチャートモードで測定する。350 nm、400 nm、450 nm 付近の吸収に注目し、およそ 2 秒程度の間隔で吸収の減少が収まるまで測定する。

	アセトン溶液 /mL	塩酸 /mL	ヨウ素溶液 / mL	水 /mL
ア	1.0	1.0	0.5	0.0
イ	0.5	1.0	0.5	0.5
ウ	1.0	0.5	0.5	0.5
エ	0.5	0.5	0.5	1.0

C-2 実験結果の解析と課題

C-2-1. 速度則の決定

記録した吸光度の時間変化から、反応開始からヨウ素の減少量 90%以上に到るまで、ヨウ素の吸光度の減少速度がほぼ一定であることを確認し（吸光度が 1.5 以下の領域に注目する）、ア~エの混合比の場合について、注目したそれぞれの波長における吸光度の時間変化を表にまとめよ。溶液の混合比を変えた時のヨウ素の減少速度から、ヨウ素の減少速度が次の速度則に従うことを確認し、速度定数 k を定めよ。

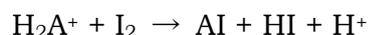
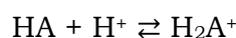
$$\frac{d[I_2]}{dt} = -k[H^+][A] \quad (C-1)$$

C-2-2. 低ヨウ素濃度領域の挙動

完全にヨウ素濃度について 0 次の反応であれば、ヨウ素の吸光度変化はヨウ素濃度が 0 になる時点で折れ曲がり、反応速度が不連続に変化するはずである。しかし特に 350 nm 付近など、吸光係数の大きい波長域での吸光度変化には反応が収束する時間の近傍で、非線形の挙動が認められる。ヨウ素濃度がどの程度以下になったら 0 次の反応速度の挙動が消失するかを評価せよ。

C-2-3. 反応機構の推定

実験結果を説明するために、次のような反応機構を考え、



それぞれの速度則が次の反応速度則に従うものとする（HA はアセトン、 H_2A^+ はアセトンに水素イオンが付加した中間体、AI はヨードアセトン）：

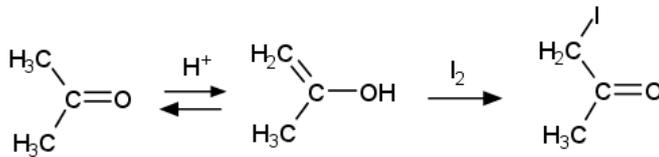
反応速度

$$\frac{d[\text{HA}]}{dt} = -k_{+1}[\text{H}^+][\text{HA}] + k_{-1}[\text{H}_2\text{A}^+] \quad (\text{C-2})$$

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -k_2[\text{H}_2\text{A}^+][\text{I}_2] \quad (\text{C-3})$$

アセトン濃度[HA]が十分大きいとして、ヨウ素濃度[I₂]、速度定数 k₊₁、k₋₁、k₂がどのような要件を満たしておれば、ヨウ素濃度の減少が一定になる（0次になる）とみなせるだろうか？またヨウ素濃度が、どの程度まで減少すると0次でなくなるだろうか？

なお通常、有機化学ではエノール型の中間体を経由する次のような反応機構で、α炭素へのハロゲンの付加が説明されている：



この反応機構に基づくと、今回の実験結果はどのように説明されるだろうか？

実験例

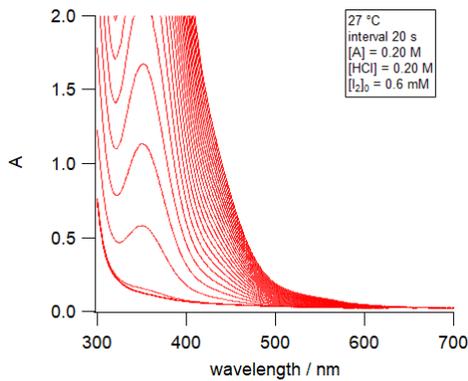


図 7. アセトン-ヨウ素の反応にともなうスペクトル変化の実験例（27 °C）。[HA] = 0.20 M、[HCl] = 0.20 M、[I₂]₀ = 0.6 mM

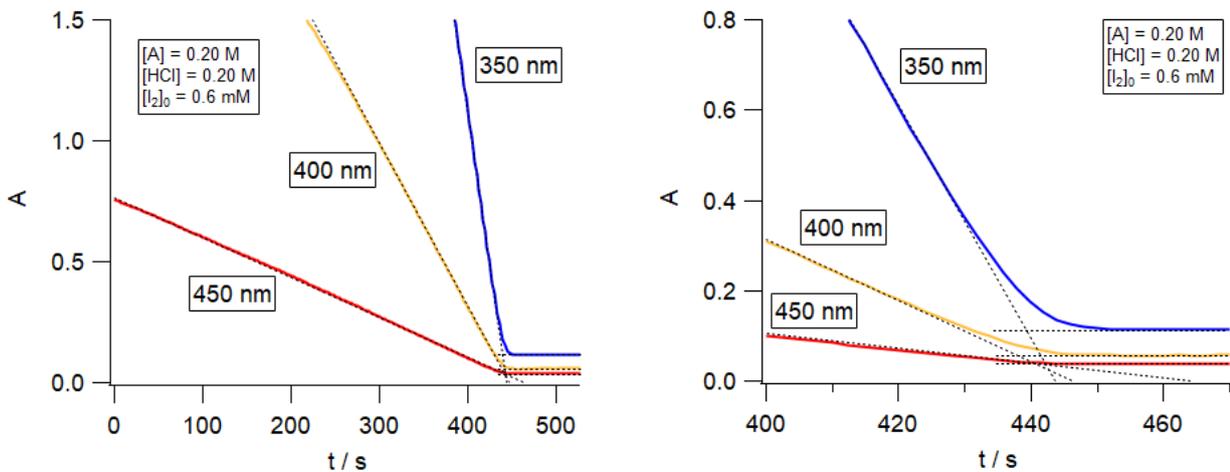


図 8. アセトン-ヨウ素の反応にともなういくつかの波長での吸光度変化の実験例（27 °C）。右は反応終了前後の拡大図。[HA] = 0.20 M、[HCl] = 0.20 M、[I₂]₀ = 0.6 mM