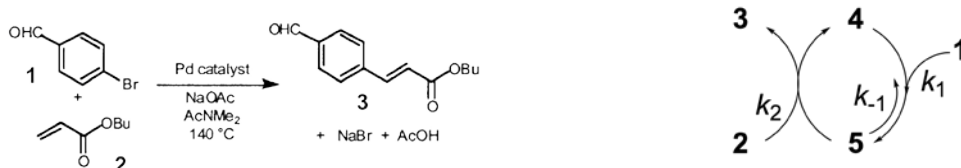


## 問題 12 反応進行速度論

多段階な有機反応を速度論的アプローチにより探究することは、基礎的な反応機構の研究に重要であり、また有機合成の実用的な応用にも不可欠である。解析手法の一つである反応進行速度論解析は、反応を継続的にモニタリングすることで容易に得られる膨大なデータを用いる手法である。下記の図は Heck 反応のメカニズムを表している。Heck 反応はパラジウム錯体を用いた、典型的な触媒サイクルを経る多段階な反応である。まず、反応物 **1** が触媒 **4** と反応速度定数  $k_1$  で反応し、中間体 **5** を形成する。逆反応は反応速度定数  $k_{-1}$  で進行する。中間体 **5** はその後、反応物 **2** と反応速度定数  $k_2$  で反応して生成物 **3** を生じ、触媒 **4** を再生する。パラジウム錯体 **4** 及び **5** の性質は正確には明らかになっていない。



- この反応の反応速度  $r$  を、速度定数  $k_2$  及び **2** と **5** のその時点での濃度(それぞれ,  $[2]$ ,  $[5]$ とする)により表せ。
- 触媒の全濃度  $[4]_{\text{tot}}$  を  $[4]$  と  $[5]$  の関数として表せ。
- 中間体 **5** が定常状態にあると仮定して、反応速度  $r$  が下記のように表されることを示せ。

$$r = \frac{k_1 k_2 [1] [2] [4]_{\text{tot}}}{k_{-1} + k_1 [1] + k_2 [2]}$$

ここで、2つの反応物の初期濃度差と等しい [“過剰”] というパラメータを下記のように定めよう。

$$[\text{“過剰”}] = [2]_0 - [1]_0$$

すなわち、次の式が成り立つ:

$$[2] = [2]_0 - [1]_0 + [1] = [\text{“過剰”}] + [1]$$

- 反応速度が次のように表されることを示せ。

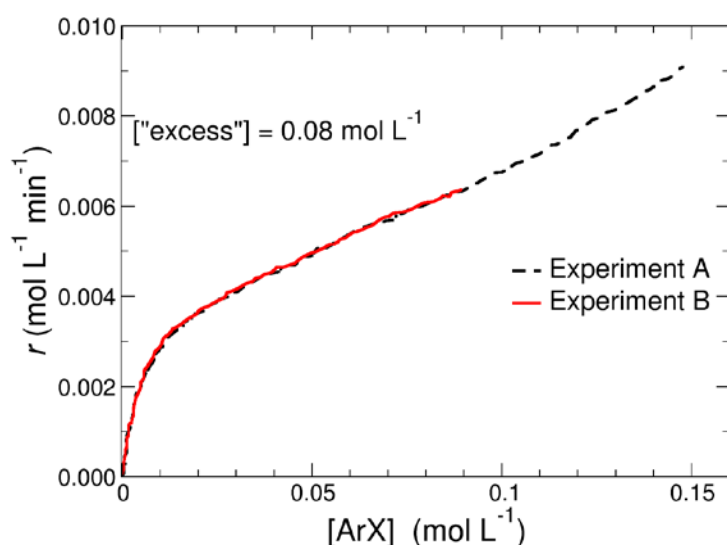
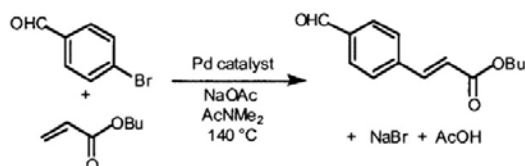
$$r = a \frac{[\text{“過剰”}][1] + [1]^2}{1 + b[1]} [4]_{\text{tot}}$$

ただし、 $a = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{“過剰”}]}$  また、 $b = \frac{k_1 + k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{“過剰”}]}$

$[4]_{\text{tot}}$  及び [“過剰”] は条件により決まる定数であるので、 $[1]$  のみを変数である。それゆえ、この反応の反応速度  $r$  と、反応物の一つのその時点での濃度  $[1]$  とは直接的な関係があり、またこの濃度は吸光度の測定などで容易に調べることができる。また、反応熱量測定という手法も使用することができる。温度を制御し一定に保ちながら、反応器に出入りする熱流量をある時間にわたって測定する方法である。ここでは、 $1 + 2 \rightarrow 3$  という反応のみが反応器の中で起きていると仮定しよう。

5. ある時刻  $t$  での微小時間  $dt$  間に発生した熱流量  $dq(t)$  と、反応器の容量  $V$ , 反応エンタルピー  $\Delta_r H$ , 及び反応速度  $r$  が満たす関係式を答えよ. **ただし熱流量は、反応器に流れ込む向きを正とし、反応器から流れ出す向きを負とする.**

これらの異なる実験から得られた結果を統合することで、反応速度  $r$  を反応物 **1** の濃度の関数として表したグラフとして反応進行の解析を行うことができる. 下図は、Heck 反応の速度  $r$  を、基質  $\text{ArX}$  の濃度の関数として表した実験結果である. ["過剰"] の値と触媒の全濃度は同じだが、基質の初期濃度が異なる 2 種類の初期条件を考えている.



実験 A:  $[\text{ArX}]_0 = 0.16 \text{ mol L}^{-1}$  及び  $[\text{アルケン}]_0 = 0.24 \text{ mol L}^{-1}$

実験 B:  $[\text{ArX}]_0 = 0.12 \text{ mol L}^{-1}$  及び  $[\text{アルケン}]_0 = 0.20 \text{ mol L}^{-1}$

6. プロット上のある濃度  $[\text{ArX}]$  において、どちらの実験が生成物をより多く生成しているか?  
(実験 A / 実験 B)
7. プロット上のある濃度  $[\text{ArX}]$  において、その時点までに完了した触媒サイクルの回数がより多いのはどちらの反応か?  
(実験 A / 実験 B)

以下の問題では、次のうち正しい方を選べ. (正しい / 正しくない)

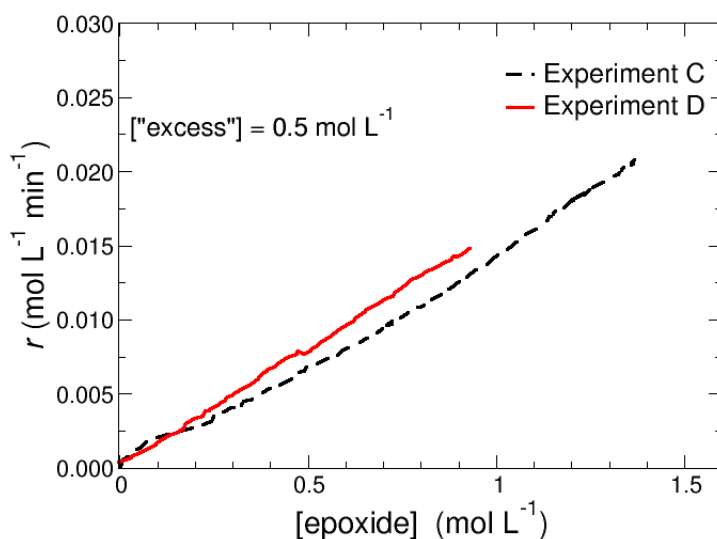
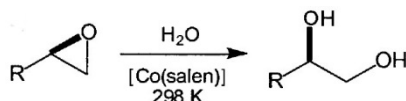
8. 生成物がより多く生成している反応の方が、生成物による阻害効果による反応速度の減少が大きいと考えられる. (正しい / 正しくない)

<sup>1</sup> Excess : 過剰

Experiment : 実験

9. 完了した触媒サイクル回数が増していくことで、触媒が不活性化し、それにより反応速度が低下すると考えられる。(正しい / 正しくない)
10. 上記に示された Heck 反応では、触媒の不活性化も生成物による阻害も影響因子ではない。(正しい / 正しくない)

コバルトを触媒としたエポキシドの開環反応における、反応進行速度論解析の実験結果を下に示す。この反応では基質の初期濃度が異なるとき、異なる挙動を示す。エポキシドの初期濃度がより低い実験 D では、初期濃度がより高い実験 C に比べ、少し高い反応速度が観察された。この結果は、生成物による阻害、もしくは触媒の不活性化が反応に影響を及ぼしていることを示唆している。



実験 C: [エポキシド]<sub>0</sub> = 1.5 mol L<sup>-1</sup> and [H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> = 2.0 mol L<sup>-1</sup>

実験 D: [エポキシド]<sub>0</sub> = 1.0 mol L<sup>-1</sup> and [H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> = 1.5 mol L<sup>-1</sup>

そこで、実験 E を新たに仮定してみよう。実験 E では、初期条件は実験 D と等しいが、生成物が反応前に適量加えられている点が異なる。

11. 実験 E において反応進行速度論解析により得られた曲線が、実験 D から得られた曲線と一致したならば、上記の図で示された実験 C,D の挙動の違いの要因は触媒の不活性化であったと言える。(正しい / 正しくない)