

問題 P5 メンシュトキン反応

三級アミンとハロゲン化アルキルの間の求核置換反応はメンシュトキン反応として知られている。この実験では、DABCO (1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン) というアミンと臭化ベンジルの間の反応速度式を調べる。



DABCO 分子に含まれるもう片方の窒素も、さらに他の臭化ベンジルと反応する可能性がある。しかし、この実験では、DABCO は常に過剰に存在するので、そのようなさらなる反応は起こらないと考えられる。この反応は S_N1、S_N2 のどちらの反応機構でも起こりうる。この実験では、臭化ベンジルに対する反応次数が 1 であることを確認すると共に、DABCO に対する反応次数を決める。それによって、どちらの機構で反応しているかを見極めることができるはずである。

反応が進むにつれ、中性種である DABCO と臭化ベンジルは、荷電種である 4 級アンモニウムイオンと Br⁻へ変化する。その結果、反応混合物の電気伝導度は反応が進むにつれ増加する。したがって、電気伝導度の時間変化を測定することによって、反応の進行を追うことができる。

臭化ベンジルは催涙物質である。実験は、必ずドラフトチャンバー（実験用の換気設備）内で行うこと。

原理・方法

上記の反応速度式は、

$$\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = k[\text{RBr}][\text{DABCO}]^\alpha \quad [1]$$

と書くことができる。ここでは、臭化ベンジル (RBr) に対する反応次数を 1、DABCO に対する反応次数を α と仮定した。

この実験では、DABCO は過剰に存在するため、反応過程において DABCO の濃度は実質的には変化しない。したがって、式[1]の右辺の $k[\text{DABCO}]^\alpha$ は一定と見なすことができ、反応速度式は

$$\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{RBr}] \quad \text{ただし } k_{\text{app}} = k[\text{DABCO}]^\alpha \quad [2]$$

と書くことができる。 k_{app} は、これらの条件下における見かけの一次反応速度定数である。(実際には DABCO の濃度に依存するわけであるから、本当の意味での速度「定数」ではない。)

DABCO に対する反応次数を求めるために、いくつかの異なる過剰濃度の DABCO を用いて反応混合物の k_{app} を測定する。式[2]の対数をとると、

$$\ln k_{\text{app}} = \ln k + \alpha \ln[\text{DABCO}] \quad [3]$$

となる。したがって、 $\ln[\text{DABCO}]$ に対する $\ln k_{\text{app}}$ のグラフを描くと、傾き α の直線になるはずである。

k_{app} は、時刻 t における電気伝導度 $G(t)$ および無限時間後の電気伝導度 G_{∞} を測定することによって得られる。補足資料 (訳注: この問題の最後に記載) で示されるように、 t に対する $\ln[G_{\infty} - G(t)]$ のグラフは傾き k_{app} の直線になるはずである。

実際問題として、無限時間後の電気伝導度を測るというのは都合が悪い。しかし、その問題は、グッゲンハイムの方法を用いてデータを解析することによって回避できる。その方法では、時間 t における電気伝導度の測定値は時間 $t + \Delta$ の測定値 $G(t + \Delta)$ と一組にして扱う。ここで、 Δ はある一定の時間間隔で、その間隔としては反応の半減期以上の時間が必要である。補足資料に示されているように、時間に対する $\ln[G(t + \Delta) - G(t)]$ のグラフは傾き $-k_{\text{app}}$ の直線になるはずである。ここで、次のような実例を考えてみよう。まず、一定の時間間隔 (30 秒毎としよう) で $G(t)$ を測定したとする。そして、 Δ として適切な値 (3 分 (180 秒) としよう) を選んだとする。その場合、 $\{x, y\} = \{0, \ln[G(180) - G(0)]\}$, $\{30, \ln[G(210) - G(30)]\}$, $\{60, \ln[G(240) - G(60)]\}$, ... といった点をグラフにすればよい。

装置

安価な電気伝導度測定器が市販されている。例えば、Hanna instruments から販売されているスティックタイプの電気伝導度測定器 Primo5 はこの実験に使うことができる。このタイプの測定器は、溶液に浸けるだけでその溶液の電気伝導度がデジタルディスプレイに表示されるようになっている。

www.hannainst.co.uk/product/PRIMO5-Conductivity-stick-meter/PRIMO5/

手順

0.15, 0.20, 0.25 mol dm⁻³ の DABCO と約 0.6 mol dm⁻³ の臭化ベンジル (これは調製されてすぐのものでなければならぬ) の溶液 (すべてエタノール溶液) が用意されている。それぞれの溶液について、まず、時間に沿って電気伝導度を測定し、その後、グッゲンハイムの方法を用いてデータを解析することによって、各溶液に対する k_{app} を求める。式[3]に示されている通りに、3 つの k_{app} の値を使い $\ln[\text{DABCO}]$ に対する $\ln k_{\text{app}}$ のグラフを描くことによって、DABCO に対する反応次数を求めることができる。

本来は、試薬や反応混合物は恒温槽に浸けておくことが望ましい。しかし、ここで発生する熱はかなり小さいので、この実験に必要な精度内では、温度は十分一定に保たれる。

実験操作

1. 電気伝導度測定器の浸漬電極を洗浄瓶に入ったエタノールで洗い流す。このとき、廃液はビーカー内に流すこと。電極に付着したエタノールが流れ落ちるまで放置した後、電極をティッシュでそっとふく。
2. DABCO 溶液 10 cm³ を洗浄済みの乾いた試験管に移す。
3. 臭化ベンジル溶液 100 μl を加える。
4. 溶液を混合するため、電気伝導度測定器の浸漬電極を数回抜き差しする。その後、所定の位置に電極をセットした状態で、ストップウォッチをスタートさせる。
5. 30 秒毎に電気伝導度を記録する（等間隔に測定することが重要である）。このとき、スタートして 30 秒後に最初の測定を行い、その後、電気伝導度に顕著な変化が見られなくなるまで測定を続ける。ただし、10 分経過した場合は、そこで測定を終了する。
6. 溶液を攪拌するため、時々、そっと電極を上下に動かす。
7. 一旦、測定が終了したら、電極を抜き取り、溶液を捨てる。そして、操作 1 と同様に電極を洗浄する。
8. まず、0.15 mol dm⁻³ の溶液で測定を行い、その後、0.20 mol dm⁻³ と 0.25 mol dm⁻³ の溶液で測定を行う。

データ解析

各測定について、グッゲンハイムの方法を用いて k_{app} を決定すること。時間間隔 Δ としては、3 分が適当である。そして、 $\ln [DABCO]$ に対する $\ln k_{app}$ のグラフを作成し、そのグラフから DABCO の反応次数を決定すること。

物質		リスク警句	安全勧告文
DABCO	0.15, 0.20, 0.25 M エタノール溶液	11-22-36/37/38	26-37
臭化ベンジル	0.6 M エタノール溶液	36/37/38	26-39

補足資料

この実験のポイントは、測定した反応混合物の電気伝導度を使って、どのように一次反応速度定数 k_{app} を決めるかにある。最初の段階は、反応速度式を積分するだけである。積分を実行するためには、1分子の臭化ベンジルの反応に伴い1分子の臭化物イオンが生成し、その結果、任意の時間で $[Br^-] = [RBr]_{init} - [RBr]$ となることに注目する。ここで、 $[RBr]_{init}$ は臭化ベンジルの初期濃度である。この $[RBr] = [RBr]_{init} - [Br^-]$ を式[2]に代入すると、反応速度式は $[Br^-]$ を用いて

$$\frac{d[Br^-]}{dt} = k_{app} ([RBr]_{init} - [Br^-])$$

と書くことができる。すると、積分は次のように簡単に実行できる。

$$\int \frac{d[Br^-]}{([RBr]_{init} - [Br^-])} = \int k_{app} dt$$
$$-\ln([RBr]_{init} - [Br^-]) = k_{app} t + \text{const.}$$

(訳注：const.は積分定数のことである。)

積分定数は、時間 $t = 0$ において $[Br^-] = 0$ とすることによって決定できる。

$$-\ln([RBr]_{init}) = \text{const.}$$

よって、

$$-\ln([RBr]_{init} - [Br^-]) = k_{app} t - \ln([RBr]_{init})$$

となり、これは、次のように書ける。

$$[Br^-] = [RBr]_{init} (1 - \exp[-k_{app} t]) \quad [4]$$

無限時間後に反応が完了したとき、臭化物イオンの濃度は RBr の初期濃度と等しくなる。したがって、式[4]は

$$[Br^-] = [Br^-]_{\infty} (1 - \exp[-k_{app} t]) \quad [5]$$

と書ける。ここで、 $[Br^-]_{\infty}$ は無限時間後における Br^- の濃度である。式[5]は、 Br^- の濃度は指数法則に従いながら極限值 $[Br^-]_{\infty}$ に近づいていくことを意味している。もう一つの生成物である4級アンモニウムイオン（その濃度を $[R_4Br^+]$ とする）についても同様の関係式を書くことができる。

$$[R_4Br^+] = [R_4Br^+]_{\infty} (1 - \exp[-k_{app} t]) \quad [6]$$

反応混合物の電気伝導度 G は、存在する荷電種の濃度に比例すると仮定する。

$$G = \lambda_{\text{Br}^-} [\text{Br}^-] + \lambda_{\text{R}_4\text{N}^+} [\text{R}_4\text{N}^+]$$

ここで、 λ は単なる比例係数である。

Br^- と R_4N^+ の濃度に式[5]と[6]を代入すると、

$$\begin{aligned} G &= \lambda_{\text{Br}^-} \left\{ [\text{Br}^-]_{\infty} (1 - \exp[-k_{\text{app}} t]) \right\} + \lambda_{\text{R}_4\text{N}^+} \left\{ [\text{R}_4\text{Br}^+]_{\infty} (1 - \exp[-k_{\text{app}} t]) \right\} \\ &= \left(\lambda_{\text{Br}^-} [\text{Br}^-]_{\infty} + \lambda_{\text{R}_4\text{N}^+} [\text{R}_4\text{Br}^+]_{\infty} \right) (1 - \exp[-k_{\text{app}} t]) \end{aligned}$$

が得られる。ここで、 $\left(\lambda_{\text{Br}^-} [\text{Br}^-]_{\infty} + \lambda_{\text{R}_4\text{N}^+} [\text{R}_4\text{Br}^+]_{\infty} \right)$ は無限時間における電気伝導度 G_{∞} のことであるので、

$$G = G_{\infty} (1 - \exp[-k_{\text{app}} t]) \quad [7]$$

と書ける。

式[7]は、直線のグラフになるように書き換えることができる。

$$1 - \frac{G}{G_{\infty}} = \exp[-k_{\text{app}} t]$$

$$\ln \left(1 - \frac{G}{G_{\infty}} \right) = -k_{\text{app}} t$$

$$\ln \left(\frac{G_{\infty} - G}{G_{\infty}} \right) = -k_{\text{app}} t$$

$$\ln(G_{\infty} - G) = -k_{\text{app}} t + \ln G_{\infty}$$

よって、時間 t に対して $\ln(G_{\infty} - G)$ のグラフを描くと、傾き k_{app} の直線になるはずである。

グッゲンハイムの方法

式[7]から、時間 t での電気伝導度 $G(t)$ は次のように書ける。

$$G(t) = G_{\infty} (1 - \exp[-k_{\text{app}} t])$$

ある時間経った後 ($t + \Delta$) の電気伝導度 $G(t + \Delta)$ は、

$$G(t + \Delta) = G_{\infty} (1 - \exp[-k_{app}(t + \Delta)])$$

である。その差 $G(t + \Delta) - G(t)$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} G(t + \Delta) - G(t) &= G_{\infty} (1 - \exp[-k_{app}(t + \Delta)] - 1 + \exp[-k_{app}t]) \\ &= G_{\infty} (\exp[-k_{app}t] - \exp[-k_{app}(t + \Delta)]) \\ &= G_{\infty} \exp[-k_{app}t] (1 - \exp[-k_{app}\Delta]) \end{aligned}$$

最後の式の両辺について対数をとると、

$$\ln(G(t + \Delta) - G(t)) = \ln G_{\infty} - k_{app}t + \ln(1 - \exp[-k_{app}\Delta])$$

となる。この式は、時間に対して $\ln(G(t + \Delta) - G(t))$ のグラフを描くと、傾き $-k_{app}$ の直線になることを示している。このグラフを書くためには、無限時間における電気伝導度 G_{∞} の値を知る必要がない。これがグッゲンハイムの方法の一番の利点である。