

実験 1 B 固体表面の触媒反応とその解析

本実験では、酸塩基指標反応のひとつである α -ピネン（樹液成分の一種）の異性化反応を、固体酸塩基触媒（本実験では強い酸性を持つ触媒）を用いて行い、その反応活性の結果から反応速度定数および活性化エネルギーを求める。

〔解説： α -ピネンの異性化〕

α -ピネンは図 1B-1 中に示した構造式で示され、樹液などの成分の一つであるとともに工業原料としても（主に医薬品等の原料に）用いられている室温で無色の液体である。この α -ピネンを固体酸塩基触媒により異性化させると、用いる固体の酸・塩基性によって異性化生成物が異なる。すなわち、酸点ではオレフィンの炭素のカルボカチオン (C^+) を中間体とした異性化が進行し、逆に塩基点ではカルボアニオン (C^-) を中間体とした異性化が進行することである。

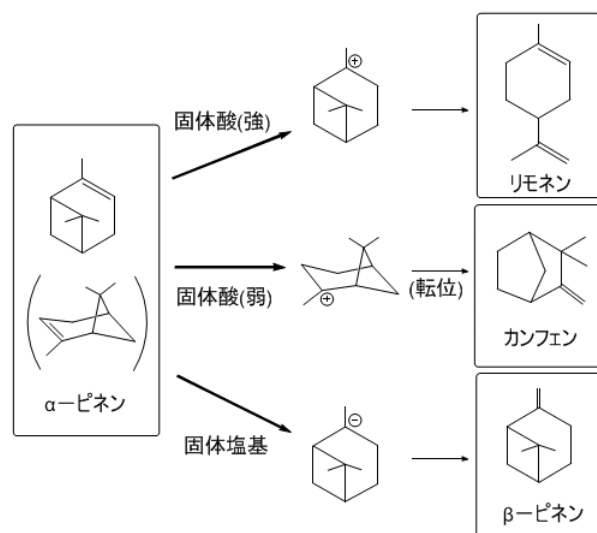


図 1B-1 ピネンの異性化。

従って、図 1B-1 のように強い固体酸を触媒にする

とリモネンが生成し、弱い固体酸を触媒にするとカンフェンが生成する。一方、固体塩基を触媒にすると、ピネン自体の骨格構造を保ったまま β -ピネンへの異性化が選択的に進行する。その中間体は、固体酸ではカルボカチオン、固体塩基ではカルボアニオンである。このことから、本反応は固体の酸塩基性を評価する指標反応にも用いられており、1-ブテンの異性化（*cis*- / *trans*-2-ブテンを生成）と並んで α -オレフィンを異性化する酸塩基触媒反応として多方面に利用されている。

本実験では、固体酸性を有するシリカアルミナを触媒とした α -ピネンの異性化を行う。この反応は 100℃までの比較的低温でも反応が進行しやすい。主生成物はリモネンまたはカンフェンであることが予想される。（さらに酸化されると、カンファーが生成する。）

- α -ピネン：松などの針葉樹の樹液成分で強い香味はない。医薬品や香料の原料として広く用いられている。抗炎症作用があることでも知られている。
- β -ピネン：香料原料のひとつで、ローズマリーやバジルなどの香味成分。
- リモネン：レモンなど柑橘類全般の果皮に含まれる成分で、香料原料のひとつ。プラスチック溶剤や防虫剤などの成分としても用いられる。抗感染作用、組織再生作用などがあり薬品成分としても多用。
- カンフェン：香料原料のひとつ。ローズマリーの香り成分としても有名。抗ウィルス作用、抗菌作用等があり薬品としても用いられる。

※ 上記の各化合物には光学異性体が存在するが、本実験では無視して考えてよい（GC 分析でも同一扱いとする）。

[実験操作：固体表面の触媒反応]

本実験では、ヘプタンを溶媒とした 0.200 % (体積%) α -ピネン溶液 (25.0 mL) を反応溶液とし、シリカアルミナ 0.250 g を触媒として種々の温度における異性化反応を行う。その経時変化から、本反応の速度定数および活性化エネルギーを求める。

この実験では、各班ごとに反応温度の異なる条件で反応を行う。

実験を行う班が 2 つの班の場合：(班番号の若い順に) ①・②

① 反応温度 50℃： 反応時間：10・20・30 分 (全 10 分おき、計 3 点)

② 反応温度 60℃： 反応時間：10・20・30 分 (全 10 分おき、計 3 点)

《注意》

- すべての班の実験が終了後、全班の結果 (分析データ) をこの実験を行った全員でまとめよ。従って、全班が終了するまで実験は終了ではない (1 班のみ途中で終了してはならない)。
- 「反応温度」とは、下記の 2 の図中にある温度計 (3 つ口フラスコ内) の温度を意味する。従って、水浴の温度ではない。反応中は適宜チェックし、温度調整を怠らないこと。

1. 湯浴の準備

ウォーターバスに温度計をセットし (付属しているときはそのまま)、中に湯浴用の水を水道水で、底面から約 6 cm 程度まで入れる。このウォーターバスをマグネチックスターラーの上に置き、電源を入れて温度を指定の反応温度にセットする。

2. 触媒反応装置の準備

シリカアルミナ 0.250 g を正確に量り取り (このときの秤量値を正確に記録すること)、200 mL 三つ口フラスコに入れる。これに攪拌子を入れ、以下の手順で図 1B-2 のように触媒反応装置を組み立てる。

- ・フラスコの中管には球入り冷却器を取付け、その先端部には乾燥用塩化カルシウムを充填した乾燥管を取付ける。
- ・フラスコの側管の一つには温度計を (温度計の先がフラスコ底面から 2~3 cm 程度上になるように) アダプターを用いて取り付ける。
- ・フラスコの残る一つの側管は空けたまとする。

(図 1B-2 は、側管に溶液取出し用シリンジを取付けた状態である。この取付けは後で行う。)

この時点で、フラスコをウォーターバスに入れてはいけない。

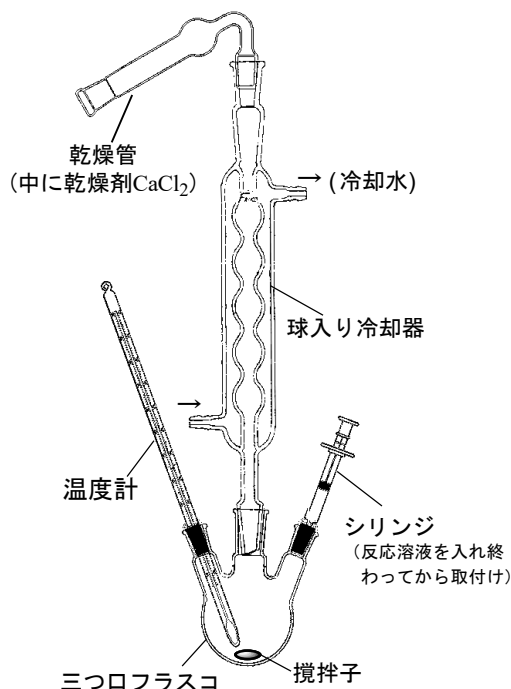


図 1B-2 反応装置図。
(取付け用スタンド等は省略。これをウォーターバスに入れ反応を開始する。)

なお、球入冷却器の冷却水が水道に繋がっていることを確認せよ。また、共通摺合わせの各ジョイントには全てクリップをつけて固定すること。

反応装置の組み立てが完了したら、三つ口フラスコに反応溶液である 0.200 % (体積%) α -ピネンのヘプタン溶液 25.0 mL 《これらの条件は、実験により変えることがあるので、当日の変更等の注意があった場合にはそれに従うこと》を、ホールピペットを用いて空いているフラスコ側管から正確に入れる（この操作で、触媒の固体が反応溶液に浸った状態となる）。

反応溶液を入れ終わったら、すばやく側管に注射針（針先には延長用ビニール管をつける）のついた溶液取出し部を取付けて封じる。注射針の根元部分にはシリンジ本体を取り付ける。この状態で、図 1B-2 のような反応装置が完成し、フラスコ内に外部の空気が入り込まない状態となる。

3. 反応準備と開始

実験操作 1. で準備したウォーターバスの水温が反応温度に達したことを確認し、以下に進む。

《以下の操作を手早く行うこと》

スタンドを動かして三つ口フラスコをウォーターバスにつけ（反応装置全体の高さ調節などを適切に行うこと）、ウォーターバスの中央にフラスコの中央がくるように位置を調節する。水道水をゆっくりと流し、球入冷却器に冷却水を流通させる。このとき、水の出口を確認し水流をチェックすること（音がしない程度にゆっくりと流れている状態でよい）。

反応装置の位置を固定し、スターラーで攪拌子を回して反応液を攪拌する。この時点を反応開始とし、必ず計時を始める（各自の時計等でよい）。

4-1. 1 回目：10 分後反応液の分取

反応開始 10 分後、スターラーを止めて一旦攪拌を中断し、フラスコの液体に分散したシリカアルミナ固体を完全に沈降させる（白い懸濁が残っているうちは、次の操作に進めない。）。

溶液とシリカアルミナ粉末が分離したら、シリンジを用いて上澄み液約 1.0 mL を（シリカアルミナの白色粉末が入らないよう）吸い取り、別の小さなスクリュ管小ビンに移す。これにより、反応後 [] 分の反応液の分取が完了する。分取後、再び攪拌を開始し、反応を続行する（必ず計時せよ）。

4-2. 2 回目：20 分後反応液の分取

反応開始 20 分後、実験操作 4-1. と同様の操作を行い反応後 [] 分の反応液を分取する。分取後、再び攪拌を開始し、反応を続行する。

4-3. 3 回目：30 分後反応液の分取

反応開始 30 分後、実験操作 4-1. と同様の操作を行い [] 分の反応液を分取する。

以上の 4-1～4-3 の操作により、各反応後の 3 つの分取液を得る。

5. ガスクロマトグラフ (GC) による分析

4-1～4-3 で取り出した 3 つの分取液を、順にガスクロマトグラフ (GC) により分析する。1 本につき約 20 分の保持時間（テキストの付録 5 を参照）を要する。

GC は実験開始時にセットされているので、指導員の指示に従うこと。分析は、マイクロシリンジを用いて

反応液から 10 μL （この容積は適宜変更することがある）を分取してインジェクション(INJ)から注入する。
この際、1 および 2 の 2 つの INJ があるので、どちらを使うか（分離カラムの対応する側）を確認すること。
詳しくは、指導員の指示に従うこと。

なお、GC の仕組みや分析原理については、本テキストの「付録 5」を参照せよ。

分析結果は、チャート紙で出力される。このうち、解析に用いるのは、 α -ピネンおよび反応生成物（リモネン、カンフェン、 β -ピネン等）のみであり、ヘプタン溶媒のピーク、あるいは不純物のピークは無視してよい。

6. GC 結果のまとめ

各温度における GC 分析結果を次のような表にまとめよ。これを後の解析処理に用いる。

表 1 シリカアルミナ触媒による α -ピネン異性化反応の GC 分析結果.

反応時間 /分	GC 分析による面積値				
	α -ピネン	β -ピネン	リモネン	カンフェン	その他

【注】

- 本実験では、GC 面積値は GC 付属のクロマトパック（波形自動計算装置）から出力される。そのため、上記の表の「面積値」には出力結果からの GC ピークの各面積値を記入せよ。
- GC の面積値には単位がない。よって、得られた面積値は各成分の相対的な値（モル感度 $\times$ 成分量）を意味する。

[解析処理：反応速度および活性化エネルギーの算出]

1. 実験で得られた反応結果（GC 分析結果）から、 α -ピネンの転化率を求めよ。

転化率とは、反応物（反応前の化合物）が生成物（化学反応により変化した化合物）に変化した割合のことをいう。例えば、反応後に α -ピネンの一部がリモネン、カンフェンおよび β -ピネンに変化したとすると、転化率は全体の物質質量(mol)に対する、生成物（リモネン、カンフェンおよび β -ピネン）の物質質量(mol)の割合のことである。従って、反応後の各生成物の分子比がわかれば、反応物である α -ピネンの分子比を M_1 、全生成物（リモネン+カンフェン+ β -ピネン）の分子比を M_2 として、次の式で計算できる。

$$\text{転化率 } C(\%) = \{ M_2 / (M_1 + M_2) \} \times 100(\%) = [1 - \{ M_1 / (M_1 + M_2) \}] \times 100(\%) \quad [1]$$

分子比を求めるには、まず GC の結果から各成分の分子比を求めねばならない。そのためには、各成分の GC ピーク面積をそれぞれのモル感度比で割って分子比にする必要がある。そのモル感度比は以下の値を用いよ。

<GC 分析におけるモル感度比（内部標準法）>

$$\{\alpha\text{-ピネン} : \beta\text{-ピネン} : \text{リモネン} : \text{カンフェン}\} = \{1.00 : 1.07 : 0.92 : 0.90\}$$

例えば、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、カンフェンの各 GC ピーク面積が A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 であったとすると、各成分の分子比は、モル感度比を用いて

$$\begin{aligned} \{\alpha\text{-ピネン} : \beta\text{-ピネン} : \text{リモネン} : \text{カンフェン}\} \\ = \{A_1/1.00 : A_2/1.07 : A_3/0.92 : A_4/0.90\} \end{aligned}$$

となる。先の[1]式において

$$M_1 = A_1/1.00 \quad M_2 = A_2/1.07 + A_3/0.92 + A_4/0.90$$

に相当するので、転化率はこれを用いて[1]式により算出できる。

2. 反応に用いた 0.200 % (体積%) α -ピネン溶液中に含まれる α -ピネンは何 mol か。計算で求めよ。なお、 α -ピネンの分子量は 136.24、比重は 0.858 である。

また、ここで求めた物質質量(mol)から、反応前の α -ピネン濃度、すなわち α -ピネンの初濃度 ($[A]_0$) を計算せよ。

3. 解析処理 1. で求めた転化率を $C(\%)$ とする。

グラフ用紙に、横軸に反応時間 $t(\text{min})$ 、縦軸に $\ln(1 - \frac{C}{100})$ の値をとり、プロットしたグラフを、各温度について作成せよ。

《この図の意味は、後の【参考】に示すように一次反応の反応速度定数を求めるためである。》

このプロットの傾きから、反応速度定数 $k(\text{min}^{-1})$ を求めよ。なお、傾きを求めるには、最小二乗法による計算（実験 5 でも用いるが、実験室内のパソコンで計算できる）を用いよ。

最小二乗法による直線近似の方法の詳細は、テキストの付録 1 を参照せよ。

【参考】 1

※“ln”とは自然対数を意味し、 $\ln x = \log_e x$ である。

本実験の反応は1次反応であるので、反応物 (α -ピネン) をA、生成物 (リモネン+カンフェン+ β -ピネン) をBとすると、A $\rightarrow$ Bへの反応の速度式は、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

で示されるので、これを積分すると、Aの初濃度を $[A]_0$ として、

$$-\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = kt$$

となる。 $([A]/[A]_0)$ は、この場合は反応後に残った α -ピネンの割合 (全体から α -ピネンの転化率を引いた値、すなわち $(1 - C/100)$) に相当する。よって、 t に対し $\ln([A]/[A]_0)$ をプロットしたときの負の傾きから、反応速度定数 k が求められる。

4. 各温度で得られた反応速度定数 $k(\text{min}^{-1})$ をシリカアルミナ触媒の質量(g)で割り、触媒 1 g 当たりの比活性 $k_0(\text{min}^{-1}\text{g}^{-1})$ を求めよ。

【参考】 2

詳しくは「アトキンス物理化学要論」「アトキンス物理化学(下)」などを参照せよ。

Arrhenius (アレニウス) の式を用いることにより、反応の活性化エネルギー(E_a)を求めることができる。

Arrhenius の式は、反応における **定数 A (Arrhenius 定数)** を用いて、

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

であり、これを積分し変形すると、

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

となる。この式において、 A 、 R 、 E_a のいずれも定数である。よって変数は k と T となる。

この式に、反応温度 $T(\text{K})$ における反応速度定数 k (この k には求めた比活性(k_0)が入る) の値を入れ、 R に気体定数を代入すると、 A と E_a で表された1次の方程式が得られる。

今回の実験では二通り以上の温度(T)で比活性(k_0)を求めたので、二つ以上の方程式が得られる。よって、二つの方程式を解くと、 A と E_a が求められる。(これがレポート課題である。)

・ 温度 $T_1(\text{K})$ のときの反応速度定数 (－傾き) が $k_1 \cdot (\text{min}^{-1})$

・ 温度 $T_2(\text{K})$ のときの反応速度定数 (－傾き) が $k_2 \cdot (\text{min}^{-1})$

とすると、

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_1} \quad \dots \textcircled{1} \quad \text{および} \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_2} \quad \dots \textcircled{2}$$

が成立するので、 $\textcircled{1}-\textcircled{2}$ より ($\ln A$ が消える)、

$$\ln k_1 - \ln k_2 = - \left(\frac{E_a}{R \cdot T_1} - \frac{E_a}{R \cdot T_2} \right) \quad \therefore \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} (1/T_2 - 1/T_1)$$

よって活性化エネルギー(E_a)は、 $E_a = \frac{R \cdot \ln(k_1/k_2)}{1/T_2 - 1/T_1}$ で求めることができる。【単位に注意】

当日課題・レポート課題

【レポート課題】(* は実験当日の課題)

- 1)* 実験操作6で行った、反応結果(GC分析結果)を種々の反応温度についてそれぞれ表にまとめよ。
- 2)* 解析処理1の結果(各反応温度における α -ピネンの転化率)を一つの表にまとめよ。
- 3)* 解析処理2(α -ピネンの物質質量(mol)および濃度(mol/L))の結果を記せ。
- 4) 解析処理3に従い、横軸に反応時間 t (min)、縦軸に $\ln(1 - \frac{C}{100})$ の値《単位なし》をとり、各反応温度における実験結果をすべて一枚のグラフ用紙上に(1つの図として)プロットせよ。
また、得られた結果から、各温度における速度定数 k 、および比活性 k_0 (解析処理の4) を求めよ。なお、グラフも含め、単位を必ず明記せよ。
《注意》 速度定数 k ・比活性 k_0 ともに、正しい値が得られていれば負の値にはならない。
- 5) 課題4)で得た比活性 k_0 を用い、今回の実験で行った触媒反応の活性化エネルギー (E_a) を求めよ。

【以下は選択課題(必修ではない。ただし正しく解答されたレポートには高評価を与える。)]

- 6) 本実験結果より、各反応温度における α -ピネンの各異性化反応生成物の選択率(%)を求め、反応温度ごとに一つの表にまとめよ(以下の<参考>も参照せよ)。
また、この結果をもとに、各生成物の選択率の反応温度および反応時間に対する依存性とその原因について考察せよ。

<参考> 各生成物の「選択率」は、以下の計算により求められる。

[解析処理1のつづき]

生成物の選択性を考える場合、反応物の変化(α -ピネンの転化率)は考慮せず、生成物全体中の各成分の割合を求め、これを選択率(%)とする。従って、すべての生成物について、各生成物の物質質量(mol)を全生成物の物質質量(mol)で割った値が選択率に相当する。

β -ピネン、リモネン、カンフェンの各GCピーク面積がA2、A3、A4であった場合、

- ・全生成物の分子比(M_2): $M_2 = A2/1.07 + A3/0.92 + A4/0.90$
- ・ α -ピネンの分子比: $A2/1.07$
- ・リモネンの分子比: $A3/0.92$
- ・カンフェンの分子比: $A4/0.90$

よって、

- ・ α -ピネンの選択率(%): $(A2/1.07)/M_2 \times 100$
- ・リモネンの選択率(%): $(A3/0.92)/M_2 \times 100$
- ・カンフェンの選択率(%): $(A4/0.90)/M_2 \times 100$

によって求められる。