有機量子化学特論

山本 典史　著

Version 0.4.0（2026 年 11 月 3 日）

はじめに

フラスコの中のブタンは、anti と gauche のどちらの形をどれだけとっているでしょうか。同じフェノールが、溶媒を替えると酸として強くなったり弱くなったりするのはなぜでしょうか。水素を重水素に替えただけで反応が遅くなるのは、どの結合が切れるときでしょうか。光をよく吸収する分子が、よく光るとは限らないのはなぜでしょうか。

どれも、構造式を描くだけでは答えられない問いです。構造式は分子の骨組みを教えてくれますが、分子がどの形をどれだけとり、どれだけ速く変わり、光をどれだけ出すかは、構造式の背後にある分子のエネルギーで決まります。そして答えはたいてい、「この状態が安定化される」ではなく、「比べる二つの状態の自由エネルギーの差がどう変わるか」という形になります。酸性度なら酸と共役塩基、反応の速さなら反応物と遷移状態、という二つの状態です。この「二つの状態を比べる」見方で、有機分子の性質と反応を考える練習をするのが、本書と授業「有機量子化学特論」の目的です。

本書のねらい

本書のねらいは、次の三つができるようになることです。

1. 分子の電子状態・構造・運動・まわりの環境から、性質や反応性を **説明** できる。
2. 構造や条件を変えたときの変化を、図と簡単な式で **予測** できる。
3. 理論モデルの前提と限界を判断し、分子や反応の改変案と、それを確かめる実験を **選べる**（本書ではこれを **設計** と呼びます）。

そのために、どの章でも同じ順に考えます。説明・予測したい観測量を決め、比べる分子・状態・経路を決め、モデルを選んで予測し、データと比べて直し、最後に設計案と確かめ方を選ぶ、という順です（序章で詳しく述べます）。

本書の考え方は、量子化学・統計熱力学・反応速度論・分子科学から来ています。

三つの部の流れ

序章では、この授業で「理論的に考える」とはどういうことかを、説明・予測・設計の違い、観測結果とモデルの区別、比べる状態の決め方としてまとめます。本論は三つの部からなります。

第 I 部「分子の構造・集団・環境を考える」では、一つの分子のポテンシャルエネルギー曲面（第 1 章）から出発し、分子の集団と温度（第 2 章）、溶媒に囲まれた分子（第 3 章）へと視野を広げます。存在比と平衡定数を、二つの状態の自由エネルギーの差として読めるようにします。

第 II 部「原子核と電子の移動から反応を考える」では、反応の速さと選択性を扱います。遷移状態の自由エネルギー（第 4 章）、同位体効果に現れる原子核の量子効果（第 5 章）、電子移動とマーカス理論（第 6 章）を、反応物と遷移状態を比べる見方で考えます。第 6 章のマーカス理論は、自由エネルギー、熱の揺らぎ、溶媒、電子と原子核の運動を一つの図でつなぐ題材として、第 II 部の終わりに置きました。

第 III 部「光・触媒・分子設計へ展開する」では、励起状態の緩和（第 7 章）と触媒反応（第 8 章）を、いくつもの過程が競い合う仕組みとして考えます。最後の第 9 章では、それまでの章のモデルを選んで組み合わせ、データから次に作る分子と次に行う測定を決めます。（章と授業の回の対応は、序章の 図 0-8 に一枚にまとめました。）

対象とする読者

化学を専攻する大学院生を読者として想定しています。学部で学ぶ有機化学と物理化学（熱力学、反応速度、量子化学の初歩）を前提にしますが、量子化学・統計熱力学・反応速度論に慣れていなくても読めるように書きました。式は最小限にとどめ、分子の絵とエネルギー図と具体例を先に置き、式を使うときは仮定を省かずに書きます。学部の内容のうち本書でとくに使う所は、「基礎の確認」の箱と付録 A で短く補います。各章には、NMR・UV-vis と蛍光・サイクリックボルタンメトリー・反応速度の測定など、実験で得たデータをどう読むかの例を置きました。

本書で扱わないこと

軌道相互作用と配置間相互作用、HOMO–LUMO による反応性の説明、Diels–Alder 反応・電子環状反応・シグマトロピー反応などのペリ環状反応、ウッドワード・ホフマン則は、この科目の、本書の 9 回とは別の回で扱うので、本書では扱いません。光を扱う第 7 章でも、光化学的なペリ環状反応には触れません。電子的カップリングや非局在化のように本書の説明に要る概念は、意味が分かる程度に扱います。

また、量子化学計算や計算ソフトの操作は、本書の目的にしません。計算の結果を読むときに要る見方（何と何を比べた値か、どの前提の上の値か）は、各章で扱います。

本書の使い方

本書の 1 章は授業の 1 回に対応し、授業と同じ問いで始まり、その問いの答えで終わります。授業のスライドの図は、本書でも同じ図を使っています。授業の前に章の初めの問いを読み、授業の後に本文と例題で確かめる、という使い方を想定しています。

章の組み方、図・数式・箱・演習の読み方と、授業の小テストとの関係は、序章の「本書と授業の使い方」にまとめました。一度目を通してから第 1 章に進んでください。

本書の例題・図・章末問題の数値の多くは、考え方を練習するための教材用の仮想データで、実在の分子の測定値ではありません。実測値との区別と出典の付け方は、序章の「仮想データと実測データの区別」で述べます。

記号に迷ったら、前付けの「主要記号の約束」に戻ってください。巻末には、計算に必要な基礎事項（付録 A）、エネルギー図と反応速度式の読み方（付録 B）、本文の式の導き方（付録 C）、章末問題の解答と解説（付録 D）を置きます。章末問題は、まず自分で解いてから付録 D で考え方を確かめてください。

主要記号の約束

読み始めで記号に迷わないよう、主要な記号の約束をまとめます。表は三つに分けました。表 1 はどの章でも使うエネルギーと平衡・速さの記号、表 2 は溶媒・振動・同位体・電子移動（第 3〜6 章）の記号、表 3 は光・触媒・設計（第 7〜9 章）の記号です。

表 1　エネルギーと平衡・速さの記号です（全章）

記号	意味
E	ポテンシャルエネルギー（核の配置の関数）
G, ΔG	ギブズ自由エネルギーとその差
ΔG°	標準反応自由エネルギー（配座・異性体どうしの差もこれ。第 1・2 章では、断ったうえで ΔG と書く）
$\Delta G^\ddagger$	活性化自由エネルギー（出発する状態から遷移状態まで）
$\Delta\Delta G^\ddagger$	二つの経路の活性化自由エネルギーの差（引く向きは式ごとに添える。比の式では分子の経路 − 分母の経路。エンタルピー・エントロピーに分けた差は $\Delta\Delta H^\ddagger$・$\Delta\Delta S^\ddagger$）
R, T	気体定数、絶対温度（298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol）
k_B, h	ボルツマン定数、プランク定数
S	エントロピー（第 6 章の発展の箱の $S = \lambda_\mathrm{v}/h\nu$ だけは振動の結びつきの強さ）
q	分配関数（反応の座標には x を使う。第 3 章のボルンの式の発展の箱だけは球の電荷）
g	縮重度（同じ自由エネルギーをもつ状態（等価な極小）の数。第 2 章）
p_i	状態（配座）i の存在割合
K	平衡定数（結合の平衡定数は M^{-1} の次元をもつ。第 2 章の基礎の確認・付録 B、第 8 章では基質の結合平衡定数）
k	速度定数（第 4 章の k_P・k_Q は、生成物 P・Q ができる速度定数）
E_a, A	アレニウスの活性化エネルギーと前因子（第 4 章）

表 2　溶媒・振動・同位体・電子移動の記号です（第 3〜6 章）

記号	意味
ΔG_{solv}, ΔG_{tr}	溶媒和自由エネルギー、溶媒から溶媒への移行自由エネルギー（第 3 章）
ε_{r}, ε_0	比誘電率、真空の誘電率
γ_i	化学種 i の活動度係数（活動度 $a_i = \gamma_i c_i / c^\circ$。標準の濃度 c° は 1 mol/L。第 3 章）
ν, $\tilde{\nu}$	振動数、波数（遷移状態理論の発展の箱では、遷移状態を越える頻度にも ν を使う）
n	振動の量子数（第 6 章の外圏の再組織化エネルギーの $1/n^2 - 1/\varepsilon_{\mathrm{r}}$ と第 7 章のストリックラー・バーグの式では屈折率）
μ	換算質量
κ	力の定数（速度定数の k と区別する）
$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$	速度論的同位体効果
$K_{\mathrm{H}}/K_{\mathrm{D}}$	平衡同位体効果（第 5 章）
ΔZPE	零点エネルギーの差（第 5 章）
λ	再組織化エネルギー（内圏 λ_{in}・外圏 λ_{out} の和）
H_{DA}	供与体と受容体の電子的カップリング
β	カップリングの二乗が距離とともに減る割合（nm^{-1}）
$E^\circ(\mathrm{D}^+/\,\mathrm{D})$	酸化還元電位（対を添える。図の軸は「電位（V）」と書く）

表 3　光・触媒・設計の記号です（第 7〜9 章）

記号	意味
Φ_{F}	蛍光量子収率
τ	励起状態の寿命
k_{r}, k_{nr}	放射速度定数、無放射速度定数
k_{q}	消光の速度定数（$\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$。消光の擬一次の速度定数は $k_{\mathrm{q}}\times$（消光剤の濃度）で、k_{nr} に入る。第 7 章・付録 C）
k_{IC}, k_{ISC}	内部転換・項間交差の速度定数（k_{nr} の中身。第 7 章）
k_{ET}, k_{bg}	電子移動の速度定数、F 自身の無放射過程（電子移動以外の無放射過程）の速度定数（第 9 章）
Φ_{T}, η	三重項の収率、励起状態の形成効率（第 7 章。第 3 章の拡散の速度定数 $8RT/(3\eta)$ だけは粘度）
ε	モル吸光係数（比誘電率 ε_{r} と区別する。第 7 章）
E_{00}	$\mathrm{S_0}$ と $\mathrm{S_1}$ の振動の基底準位どうしの差（0–0 のエネルギー）
$\mathrm{S_0}$, $\mathrm{S_1}$, $\mathrm{T_1}$	基底状態、最低励起一重項、最低励起三重項（状態の名前は立体）
v	反応の速度（第 8 章）
θ	占有率（受容体のうちゲストと、触媒のうち基質と結合している割合。第 2・8 章）
f	柔軟な受容体のうち、ゲストを挟める形の割合（第 2 章）
K_{C}	挟める形とゲストの結合定数（第 2 章）
K_{obs}	見かけの結合定数（受容体全体で測る値。$K_{\mathrm{obs}}=fK_{\mathrm{C}}$。第 2 章）
K_{M}	ミカエリス定数（速さが上限の半分になる基質濃度。第 8 章）
$[\mathrm{S}]$, $[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$	遊離の基質の濃度、触媒の総濃度（基質の総濃度は $[\mathrm{S}]_{\mathrm{total}}$。第 8 章）
k_{on}, k_{off}	結合・解離の速度定数（第 8 章）
k（第 8 章）	結合した状態 CS から生成物へ進む変換の速度定数（酵素では k_{cat} と書くことが多い）
K_{D}	解離定数（$1/K$。研究の実例の原論文の表し方）

目次

はじめに i
本書のねらい i
三つの部の流れ ii
対象とする読者 ii
本書で扱わないこと iii
本書の使い方 iii
主要記号の約束 v
序章　この授業で「理論的に考える」とは 1
構造式からは分からないこと 1
説明・予測・設計の違い 2
観測結果・推測・未確定 4
比べる二つの状態と、結論が依存する前提 6
仮想データと実測データの区別 8
本書と授業の使い方 10

第 I 部　分子の構造・集団・環境を考える 15
1 分子の構造とポテンシャルエネルギー曲面 17
1.1　構造式の背後にある原子の運動 19
1.2　二面角に沿ったポテンシャルエネルギー曲線 21
1.3　電子と原子核の運動の時間尺度 23
1.4　励起状態のポテンシャルエネルギー曲面と安定構造 24
1.5　極小のエネルギー・ポテンシャルの幅・遷移状態の高さ 25
1.6　ポテンシャルエネルギーから自由エネルギーへ 26
1.7　ポテンシャルの幅とエントロピー 29
1.8　存在比と速さを決めるもの 34
1.9　障壁の差と速さの比：アイリングの式と前因子 37
1.10 配座を動かす改変と、遷移状態を動かす改変 42

1.11 安定であることと、変化しにくいこと 48
2 分子集団とエントロピー 57
2.1 観測される量は配座の集団の平均 59
2.2 ボルツマン分布と配座の存在比 61
2.3 等価な極小と縮重度 63
2.4 分配関数：割合を出す重みの和 64
2.5 配座のエントロピー：極小の数・幅と単結合の固定 69
2.6 温度による存在比の変化：ファントホッフの式 73
2.7 分子認識と事前組織化 79
2.8 事前組織化の設計：環化・架橋・剛直化 86
2.9 最安定構造と、配座の分布 91
3 溶媒和と酸・塩基平衡 99
3.1 分子を取り囲む溶媒の役割 101
3.2 電荷のまわりの溶媒の並び方と溶媒和 102
3.3 熱力学サイクルと移行自由エネルギー 104
3.4 両側の下がり方の差と、平衡のずれ 107
3.5 誘電応答（ボルンの式）と水素結合 112
3.6 pKa と標準状態・活動度・参照規約 123
3.7 分子内水素結合による pKa の調節 127
3.8 環境と、比べる両側の自由エネルギー 132

第 II 部　原子核と電子の移動から反応を考える 140

4 遷移状態から考える反応速度と選択性 141
4.1 速度支配と平衡支配 143
4.2 遷移状態理論とアイリングの式 146
4.3 障壁の差と速度比、温度による選択性の変化 149
4.4 配座が二つあるときの生成物比：カーティン・ハメットの原理 152
4.5 カーティン・ハメットの計算が使える条件 156
4.6 配座変換と反応の時間尺度 159
4.7 生成物比を変える設計：配座の安定さと遷移状態 165
4.8 安定な生成物と、多くできる生成物 168
5 振動・零点エネルギー・同位体効果 177

5.1 振動の量子化と零点エネルギー 179
5.2 調和振動子：振動数と、零点エネルギーが残る理由 180
5.3 同位体置換で変わるもの、変わらないもの 182
5.4 速度論的同位体効果：遷移状態で消える零点エネルギーの差 185
5.5 トンネル効果：障壁の高さ・幅・質量 188
5.6 遷移状態の形と同位体効果 193
5.7 平衡同位体効果：比べる両状態の違い 195
5.8 同位体効果と律速段階：一次と二次 197
5.9 D を置く位置と測り方：判別実験の設計 202
5.10 核の質量と、反応の速さ 205
6 電子移動とマーカス理論 213
6.1 有機分子の酸化還元とサイクリックボルタンメトリー 215
6.2 電子移動の駆動力 217
6.3 電子が移る瞬間の核と溶媒 218
6.4 再組織化エネルギーと、その内圏・外圏 220
6.5 二つの放物線の交点 223
6.6 マーカスの式：通常領域と逆転領域 225
6.7 逆転領域がゆるやかな理由：生成物の振動 231
6.8 電子的カップリング、距離、配置 235
6.9 電子移動を速く・遅くする分子設計 237
6.10 有利な電子移動と、速い電子移動 239

第 III 部　光・触媒・分子設計へ展開する 246
7 励起状態の緩和と発光分子 247
7.1 光の吸収と励起状態 249
7.2 フランク・コンドン原理と垂直励起 250
7.3 励起状態の構造緩和とカシャの規則 252
7.4 ストークスシフトとスペクトルの形 253
7.5 励起状態の失活：放射過程と無放射過程 256
7.6 蛍光量子収率・寿命・速度定数 258
7.7 吸収の強さと放射速度 261
7.8 放射過程と無放射過程の競争 263

7.9 エネルギーギャップ則 266
7.10 励起状態のねじれと剛直化 268
7.11 明るさと量子収率：明るくする設計 272
7.12 光を吸収することと、光ること 275
8 触媒の状態と反応の速さ 283
8.1 触媒が変えるもの、変えないもの 285
8.2 触媒の一回りと回転頻度 286
8.3 触媒の状態の分布と結合した割合 287
8.4 基質の濃度と飽和 288
8.5 見かけの反応次数 291
8.6 触媒がいる状態から遷移状態まで：エネルギースパン 295
8.7 迅速平衡と定常状態 303
8.8 速さの曲線と、機構の区別 307
8.9 触媒の改善案と機構を区別する実験 308
8.10 強く結合することと、よい触媒であること 310
9 理論を統合して分子・反応を設計する 317
9.1 設計目標を観測量で表す 319
9.2 発光のデータ：量子収率と寿命から分かること 320
9.3 電位のデータ：電子移動の候補と、使うモデル 323
9.4 設計の向きと、電子移動の領域 328
9.5 プロトン化のデータ：戻った明るさと、決まらない機構 332
9.6 競合する説明と設計上のトレードオフ 337
9.7 次の一手の候補を、未確定ごとに比べる 340
9.8 予測が外れたときの設計案の直し方 341
9.9 事例 II：配座と競合経路による反応選択性 342
9.10 作る分子と、測るもの 344
おわりに 353
本書から持って帰ってほしいこと 354
この先へ 354
付録 A 計算に必要な基礎事項 357
A.1 指数関数と対数（全章） 357
A.2 気体定数 R・ボルツマン定数 k_{B} と RT（第 1〜5 章） 360

A.3　エネルギーの単位：kJ/mol・eV・cm^{-1}・nm（第 5〜7・9 章） 362
A.4　時間の桁と速度定数（第 1・4・7〜9 章） 365
付録 B　エネルギー図と反応速度式の読み方 367
B.1　共通の基準と、遷移状態の高さ（第 1・4・8 章） 367
B.2　障壁は、どこから測るか（第 1・4・8 章） 369
B.3　濃度と活動度：1 M 基準（第 2・3・8 章） 372
B.4　一次反応と擬一次反応：半減期と寿命（第 1・4・7・9 章） 374
B.5　アレニウスの式とアイリングの式の読み方（第 1・4 章） 377
付録 C　本文の式の導き方 381
C.1　ボルツマン分布を導く（第 1・2・8 章） 381
C.2　可逆な一次反応の濃度の時間変化（第 1・4 章） 385
C.3　二段階の反応：前駆平衡と定常状態（第 4・8 章） 388
C.4　マーカスの放物線と障壁の式（第 6・9 章） 391
C.5　蛍光の速度式（第 7・9 章） 395
付録 D　演習の解答と解説 399
第 1 章 399
第 2 章 403
第 3 章 409
第 4 章 414
第 5 章 419
第 6 章 425
第 7 章 430
第 8 章 435
第 9 章 440
参考文献 447
索引 449

序章　この授業で「理論的に考える」とは

有機化学では、構造式を描いて考えます。けれども、その分子がフラスコの中でどの形をどれだけとるか、どれだけ速く反応するか、光をよく出すかは、構造式には書いてありません。本書と授業では、構造式の背後にある分子のエネルギーから、こうした性質と反応を考える練習をします。

この序章は、第 1 回の授業の初めに話す科目のガイダンスを文にしたものです。全章に共通する考え方と、本書の図・数式・演習の読み方をまとめます。

構造式からは分からないこと

ブタン $CH_3CH_2CH_2CH_3$ の構造式は一つですが、その背後には anti と gauche という形があり、どちらがどれだけあるかは構造式からは分かりません。同じフェノールでも、溶媒を替えると酸としての強さが変わります。光を吸収する分子が、よく光るとも限りません。

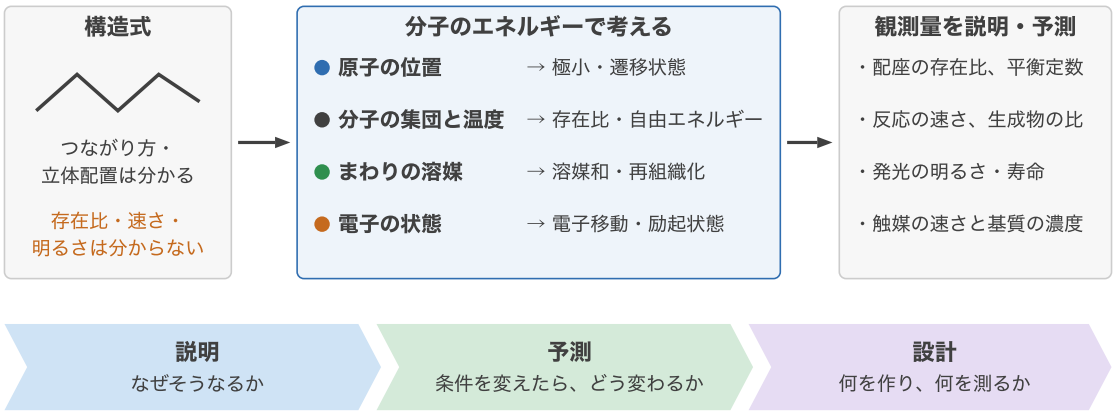


図 0-1　本書と授業の目的を一枚にした図です（第 1 回のスライドのガイダンスの図）。左の構造式から、中央の「分子のエネルギーで考える」四つの見方を通って、右の観測量へ進みます。左の枠の橙の行が、構造式からは分からないことです。下の帯は、毎回の問いで進む説明 → 予測 → 設計の順です。

図 0-1 を左から右へ読みます。構造式から分からない存在比・速さ・明るさを、中央の四つの見方で考えます。原子の位置（ポテンシャルエネルギー曲面と遷移状態。第 1 章・第 4 章・第 5 章）、分子の集団と温度（第 2 章）、まわりの溶媒（第 3 章・第 6 章）、電子の状態（第 6 章・第 7 章）です。右の枠が、説明・予測したい観測量です。第 8 章の触媒反応と第 9 章の設計では、四つを組み合わせて使います。

四つの見方は、量子化学・統計熱力学・反応速度論・分子科学から来ています。量子化学計算や計算ソフトの操作は、この授業の目的にしません。本書では、それぞれの考え方を計算の手順としてではなく、分子の絵とエネルギー図と最小限の式で使います。そして、ほとんどの観測量は、二つの状態の自由エネルギーの差か、競い合う二つの過程の速さの比に行き着きます。存在比は二つの状態の G の差で、速さは出発する状態と遷移状態の G の差で決まります（1.8 節）。

説明・予測・設計の違い

この節は小テストの範囲外です。

図 0-1 の下の帯の三つは、何から出発して何を答えるかが違います。図 0-2 に、同じブタンのモデルで並べました。



図 0-2　同じブタンの配座のモデル（自由エネルギー G で anti 0、gauche 3、二つを結ぶ遷移状態 15 kJ/mol。教材用の数値）で、説明・予測・設計を並べた図です。各列の上の箱が出発点、下の箱が答えるものです。三つの列で、出発点（観測した結果・変える条件・ほしい性質）が違うことを見てください。

- **説明**：観測した結果から出発し、モデルでその理由を言います。

- **予測**：変える条件から出発し、まだ測っていない観測量を言います（遷移状態だけを 10 kJ/mol 上げると、存在比は変わらず、anti と gauche の行き来がどちらの向きも約 1/57 に遅くなる、という予測です。第 1 章の例題）。
- **設計**：ほしい性質から出発し、何を作り、何を測るかを決めます（1.10 節）。

三つを分けるのは、モデルへの要求が違うからです。説明は、結果を見た後からでも作れます。同じ結果をいくつものモデルで説明できることもあるので、説明できたことはモデルが正しいことの証明になりません。予測は測る前に言うので、外れることがあり、外れたらモデルか前提を直します。だから予測は、モデルを試す手段になります。設計は、いくつかの改変案の予測を比べて一つを選び、予測どおりかを確かめる測定まで決めることです。

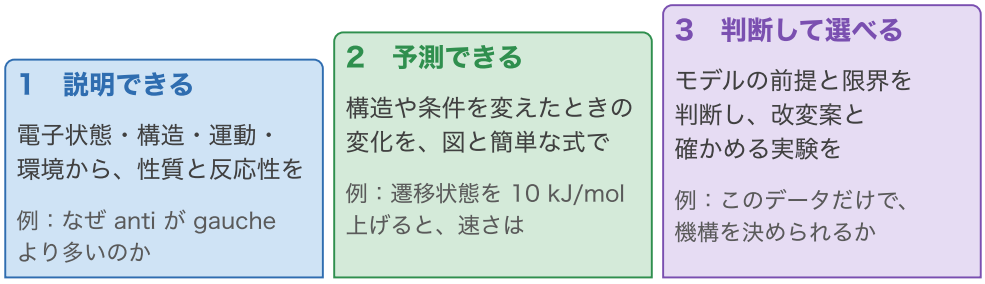


図 0-3　この授業の到達目標です（第 1 回のスライドのガイダンスの図の左の階段）。1 段目から順に、説明できる → 予測できる → 判断して選べる、で、灰色の行がこの授業で扱う問いの例です。

この授業の到達目標は、図 0-3 の 3 段です。3 段は 図 0-2 の説明・予測・設計と同じ並びで、1 段目が説明、2 段目が予測、3 段目の「判断して選べる」が設計です。設計には、モデルが何を言えて何を言えないかを判断することも含みます。どの章の問いにも、次の五つの考え方を順に使います（第 1 回のスライドでは輪で描きました）。

1. **観測量を決める**：説明・予測したいのは、どの測定値か。
2. **比べる状態を決める**：どの分子・状態・配座・反応経路を比べるか。
3. **モデルを選び、予測する**：条件を変えたら何が変わると予想するか。
4. **データと比べ、直す**：合わなければ、モデルか前提を直す。
5. **設計し、確かめ方を選ぶ**：改変案と、それが成り立つ条件と、確かめる測定を決める。

次の節（観測結果・推測・未確定）で 1 と 4 を、その次の節（比べる二つの状態と、結論が依存する前提）で 2 と 3 を見ます。5 は各章の終わり近くの、条件を一つ変えて設計と確かめ方を考える節（1.10 節・2.8 節・3.7 節・4.7 節・5.9 節・6.9 節・7.11 節・8.9 節）で練習し、第 9 章でまとめて扱います。各章の問いの答えの節の終わりでも、五つを順にたどり直します。

観測結果・推測・未確定

この節は小テストの範囲外です。

観測量は、測って得られる数です。存在比、平衡定数、速度定数、生成物の比、蛍光量子収率 Φ_F（吸収した光子のうち蛍光として出てくる割合）、蛍光寿命 τ などです。「明るい蛍光分子を作りたい」も、「Φ_F を大きくしたい」と観測量で言い直すと、何を測れば確かめられるかが決まります。

> **定義：モデル**
>
> 観測量を、分子のエネルギーや速度定数と結びつける考え方です。かならず前提を伴います。たとえば、ボルツマン分布は「集団が平衡にある」ことを、遷移状態理論は「遷移状態に達した分子は反応物の側へ戻らない」ことを前提にします。

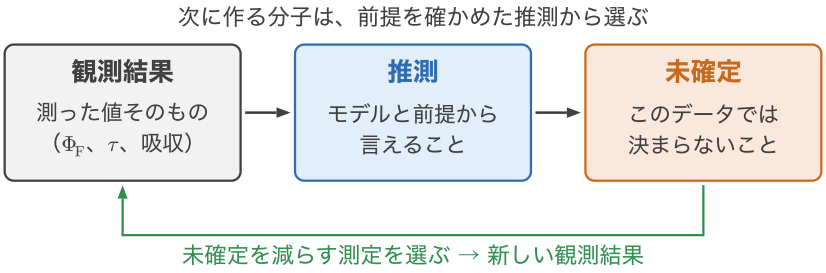


図 0-4　データを読むときの三つの箱です（第 9 回のスライドの図）。観測結果（測った値そのもの）から、モデルと前提を使って推測を出し、このデータでは決まらないことを未確定に分けます。下の緑の矢印のように、未確定を減らす測定を選ぶと、新しい観測結果が得られます。図の上の一行は、推測のうち前提が成り立つと確かめた所だけを、次に作る分子を選ぶ根拠にする、という意味です（第 9 章）。

第 7 章の例題で、図 0-4 の三つの箱を使ってみます。式の意味は第 7 章で学ぶので、ここでは数を三つの箱にどう分けるかだけを見てください。蛍光分子の一部を架橋

して分子内の回転を抑えると、Φ_{F} が 0.20 から 0.50 に、τ が 2 ns から 5 ns に増えました（教材用の数値）。この四つの数が観測結果です。

ここでいう推測は、測った値からモデルを通して言えることです。まだ測っていない値を言う予測（図 0-2）とは、出発点が違います。推測には、モデルを使います。発光する状態 S_1 から、光を出して戻る放射（速度定数 k_{r}）と、光を出さずに戻る無放射（k_{nr}）が競合するとします。前提は、発光する状態が一つで、減衰が一つの指数関数で表せ、吸収した光子がすべて S_1 をつくることです。このとき

$$\Phi_{\mathrm{F}} = \frac{k_{\mathrm{r}}}{k_{\mathrm{r}} + k_{\mathrm{nr}}}, \quad \tau = \frac{1}{k_{\mathrm{r}} + k_{\mathrm{nr}}} \tag{0.1}$$

なので $k_{\mathrm{r}} = \Phi_{\mathrm{F}}/\tau$ です。架橋の前後とも $k_{\mathrm{r}} = 1.0 \times 10^{8}\ \mathrm{s}^{-1}$ で変わらず、$k_{\mathrm{nr}} = (1 - \Phi_{\mathrm{F}})/\tau$ は 4.0×10^{8} から $1.0 \times 10^{8}\ \mathrm{s}^{-1}$ に下がりました。架橋の前後で k_{r} は変わらず、k_{nr} が下がった、という二つが推測です。量子収率が上がったのは、光を出さずに戻る速さが減ったからです。

未確定は、減ったのが無放射のどの過程かです。このデータでは決まらず、別の測定が要ります。一つのデータを二つ以上のモデルが説明できるときも同じで、予測が分かれる条件を探して測ります。たとえば、C–H を C–D に替えて速さが変わるかを見れば、その結合が切れる段が速さを決めているかを確かめる手がかりが得られます（第 5 章）。触媒なら、基質の結合の強さだけを別に測ると、結合と変換のどちらが速さに効いているかを分けられます（第 8 章）。

よくある誤解

「モデルで説明できた」ことを、「機構が決まった」と読む誤りがよくあります。データがある仮説と矛盾しないことと、その仮説が確かめられたことは別です。ほかの仮説でも説明できないかを考え、予測が分かれる測定を選びます（第 9 章）。

発展　量子化学計算の値は、観測結果か　小テストの範囲外

量子化学計算で得られるのは、ふつう一つの核の配置での分子のエネルギー E で、観測結果ではなくモデルの出力です。観測量と比べるには、零点エネルギー（第 5 章）、ポテンシャルの幅などの熱の寄与（第 1 章・第 2 章）、溶媒和（第 3 章）を足

して G にし、G の差を平衡定数や速度定数に直します（第 4 章）。どの段にも前提（調和振動子、連続誘電体、遷移状態理論など）があります。計算と実験が合わないときは、どの段の前提が崩れたかも考えます。

比べる二つの状態と、結論が依存する前提

「共役塩基が共鳴で安定化されるので、この酸は強い」という説明をよく見かけます。けれども、酸の強さは、酸 HA と共役塩基の側（$A^- + H^+$）の自由エネルギーの差で決まります。酸も同じだけ安定化されていれば、差は変わらず、酸の強さも変わりません。問題は、どちらがどれだけ安定化されるかです。

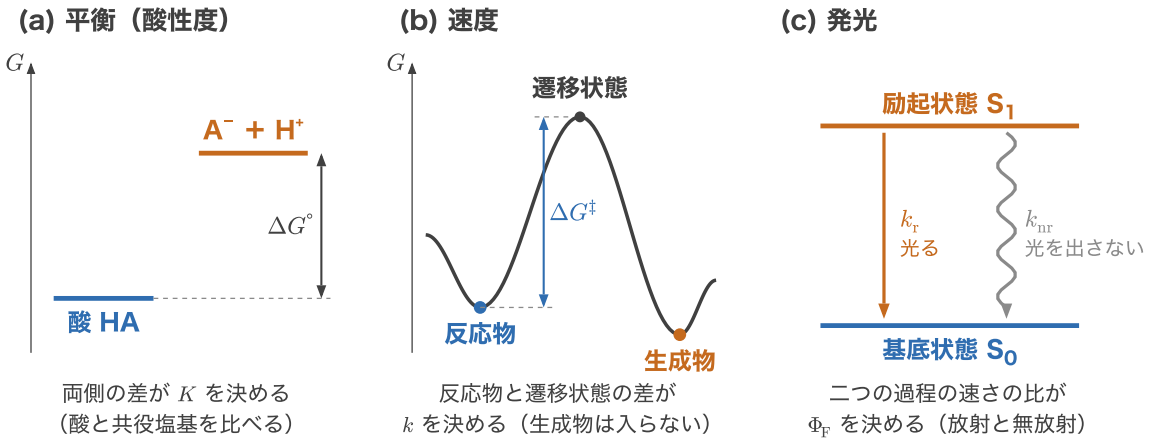
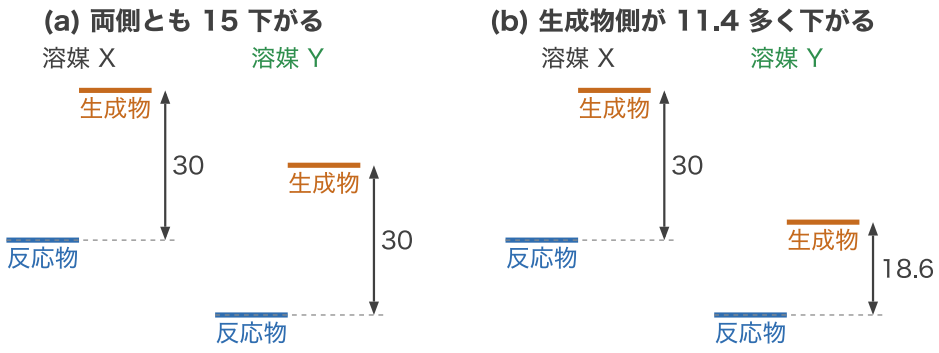


図 0-5　平衡・速度・発光の議論で、何と何を比べるかを並べた模式図です（数値なし）。(a) 酸（青）と共役塩基（橙）、(b) 反応物（青）と遷移状態（墨）、(c) 励起状態から出る二つの過程（光を出す直線と、出さない波線）を比べます。どの図でも比べるものが二つあることを見てください。

図 0-5 のように、議論の種類で比べる二つが決まります。平衡なら両側の差 ΔG° が平衡定数 K を、速度なら反応物と遷移状態の差 $\Delta G^\ddagger$ が速度定数 k を決めます。生成物の安定さは $\Delta G^\ddagger$ に入りません。発光なら、放射と無放射の速度定数の比が Φ_F を決めます。



$\Delta\Delta G^\circ = 0 \rightarrow K_\mathrm{Y}/K_\mathrm{X} = 1$　　$\Delta\Delta G^\circ = -11.4 \rightarrow K_\mathrm{Y}/K_\mathrm{X} \approx 100$

G（kJ/mol、298 K）。X の反応物側を 0、ΔG°(X) を 30 とした。横は状態の並び（反応の道筋ではない）

図 0-6　溶媒 X から Y へ移したときの、反応物側（青）と生成物側（橙）の自由エネルギーです（模式。溶媒 X の反応物側を 0 とした教材用の数値）。縦の矢印（両側の差）が、(a) 両側が同じだけ下がると変わらず、(b) 生成物側が多く下がると縮むことを見てください。溶媒 X の段から Y の段へ下がった量は、(a) では両側とも 15、(b) では反応物側が 15、生成物側が 26.4 kJ/mol です。

溶媒を替えたときの平衡で確かめます（図 0-6）。(a) のように両側が同じだけ安定になれば、平衡定数は同じです。(b) のように生成物側が多く下がると差が縮み、298 K では 5.7 kJ/mol 多く下がるごとに平衡定数が 10 倍になります。図の (b) は 11.4 kJ/mol（5.7 の 2 倍）なので、約 100 倍です。

第 3 章の例題では、フェノールからピリジンへのプロトン移動で、溶媒を替えると生成物側が 20 kJ/mol 多く安定になり、平衡定数は約 3200 倍になります（教材用の数値）。それでも、このデータだけでは「生成物が主成分になる」とは言えません。もとの溶媒での平衡定数が 10^{-8} なら、替えた後も約 3×10^{-5} です。「情報が足りないので決められない」も一つの結論で、そのときは何が足りないか（もとの溶媒での平衡定数）まで書きます。

要点

比べる二つの状態を名指しします。平衡なら両側（酸と共役塩基、反応物側と生成物側）、速度なら出発する状態と遷移状態、競合する過程なら両方の速さです。「安定化される」と書くときは、何が、何に比べて、どれだけかを添えます。

よくある誤解

「遷移状態が安定化されるので速くなる」と言い切る誤りがよくあります。反応物も同じだけ安定化されれば、障壁 $\Delta G^{\ddagger}$ は変わりません。

結論は前提に依存する

比べる状態を決めても、結論はモデルの前提に依存します。第 4 章の例題では、配座 A（90 %）と B（10 %）があり、B は A より 100 倍速く反応して、A は生成物 P に、B は Q になります（教材用の数値）。配座変換が反応より十分速ければ、B は A からすぐ補われ、生成物の約 92 % が Q になります（カーティン・ハメットの考え方）。変換がずっと遅ければ、Q は初めの配座の割合と同じ約 10 % です。前提一つで、主な生成物が入れ替わります。

本書では、結論を書いた段落の中で、どの前提に依存するかを一言書きます。前提が崩れたら何が変わるかは、各章の終わりの箱にまとめます。上の二つの例で書くと、次のようになります。

モデルの前提と適用条件（見本：第 4 章・第 7 章の例題から）　小テストの範囲外

- **前提**：配座変換が、反応より十分速い。**崩れると**：生成物の比は、遷移状態の G の差ではなく、初めの配座の割合に近づく。**確かめる方法**：配座変換の速さ（動的 NMR など）と反応の速さを比べる。
- **前提**：発光する状態は一つで、減衰は一つの指数関数で表せる。**崩れると**：$k_{\mathrm{r}} = \Phi_{\mathrm{F}}/\tau$ が使えない。**確かめる方法**：蛍光の減衰曲線が一つの指数関数で表せるかを見る。

仮想データと実測データの区別

この節は小テストの範囲外です。

本書の例題・章末問題・図に出てくる数値の多くは、教材用の仮想データで、実在の分子の測定値ではありません。本書の図と数値は、図 0-7 の三つに分けられます。

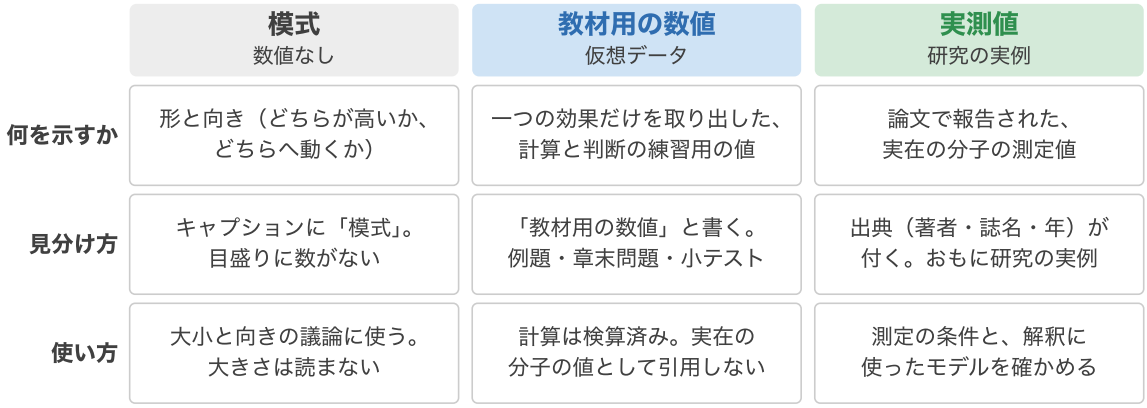


図 0-7　本書の図と数値の三つの種類です。左から、数値のない模式、教材用の数値（仮想データ）、論文で報告された実測値です。中段の「見分け方」の行で、キャプションと箱のどこを見れば区別できるかを確かめてください。

教材用の数値を使うのは、一つの効果だけを取り出して考えられるからです。実在の分子では、置換基を一つ替えると安定状態と遷移状態の G が同時に動くことがよくあります（1.10 節）。教材用の数値なら「遷移状態だけを上げる」「生成物側だけを下げる」ことができ、何が変わり、何が変わらないかをはっきり見られます。

教材用の数値の計算（式・単位・符号・数値と、モデルの中での整合性）は検算してあります。けれども、その数値が実在の分子の挙動を再現することは確かめていません。第 1 章の例題のブタンの遷移状態の 15 kJ/mol も、測定値から引いた値ではなく、モデルの数として決めた値です。ブタン・フェノール・ピリジンなどの名前は、考える題材として使っています。

実在の分子の測定値は、おもに「研究の実例」の箱に書きます。本文やキャプションで実測値を使う所（図 3-18 の溶媒の比誘電率など）でも、出典を付けます。たとえば第 1 章の研究の実例では、抗がん剤の開発である結合の回転の障壁を測った研究を、論文の値で紹介します。実測値を読むときは、測った条件と、値を引き出すのに使ったモデルも確かめます。

よくある誤解

例題や図の教材用の数値を、実在の分子の値として引用してしまう誤りに注意してください。本書で練習した考え方は実在の分子にも使えますが、数値はその分子の原著論文で確かめてから使います。

本書と授業の使い方

本書と授業の対応

本書の 1 章は、授業の 1 回に対応します（図 0-8）。序章は独立した回ではなく、第 1 回の導入です。



図 0-8　授業の 9 回と本書の章の対応です（第 1 回のスライドのスケジュールの図を、章との対応に書き換えた図）。3 行が本書の三つの部で、各カードの下の行がその回の中心となる問いです。各章は、この問いで始まり、章の終わりでこの問いに答えます。

各章は授業の 90 分の流れ（図 0-9 の上の帯）に沿って組んであります。章の初めに授業と同じ問いと予想を置き、本論の各節は「問い → 図 → 図の読み方 → 最小限の式と前提 → 結果の意味」の順に進みます。そのあと例題と、条件を一つ変えて設計を考える節が続き（研究の実例の箱はそのどちらかの近くに置きます）、問いの答え（五つの考え方でたどり直します）、まとめ、モデルの前提と適用条件、章末問題で終わります。各章の初めの問いを、授業と同じく「問い 1」と呼び、章の初めに小見出しで置きました。まとめの図の上の行にも同じ問いが書いてあります。

図は授業のスライドと同じものです。授業で動く図は、その一場面を載せ、条件を変えると何が変わるかを文で書きます。授業と共通の図の中の「第 N 回」は、本書の第 N 章に当たります。

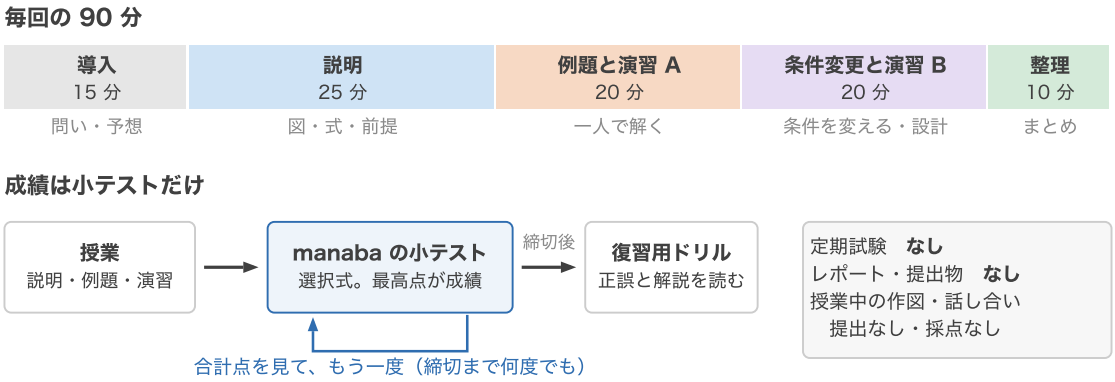


図 0-9　授業の進め方と成績評価です（第 1 回のスライドのガイダンスの図）。上の帯が毎回の 90 分の流れ、下の段が小テストの流れです。締切までは合計点を見て何度でも挑戦でき（青い矢印）、最高点が成績になること、問ごとの正誤と解説は締切のあとの復習用ドリルで読むことを見てください。

図の読み方

本文はまず図を示し、図の読み方を書いてから式に進みます。キャプションにも、どこを見て、何と何を比べるかを書きます。エネルギー図は 図 0-10 の約束で描きます。

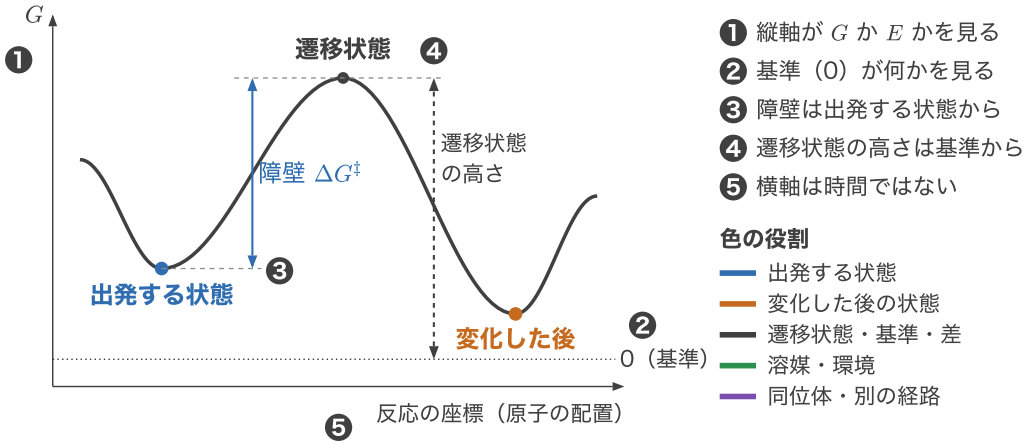


図 0-10　本書のエネルギー図の約束を、一枚の自由エネルギー G の図に書き込んだ模式図です。番号は右の 1〜5 の読み方に対応します。青の矢印（障壁）と墨の破線の矢印（遷移状態の高さ）は同じ遷移状態に向かいますが、始点が違うので長さが違うことを見てください。この模式図では、基準 0 を描いた二つの状態のどちらでもない所に置いて、二つが別の量であることを見せています。右下は色の役割です。

縦軸が G か E か（存在比と速さを決めるのは G。1.6 節）、0 の線がどの状態か、を最初に見ます。障壁 $\Delta G^{\ddagger}$ は出発する状態から、遷移状態の高さは共通の基準から測り、二つを区別します。横軸は原子の配置をまとめた座標で、時間ではありません。色は、青が出発する状態（障壁の矢印も出発する状態の色で描きます）、橙が変化し

た後、墨が遷移状態・基準・差、緑が溶媒・環境、紫が同位体・別の経路で、ラベルや線の種類でも区別してあります。

数式の読み方

式は最小限です。「何を求めたいか → どんな仮定を置くか → 式 → 式が何を言っているか」の順に書き、仮定を省きません。式の後には数値を一つ入れて桁の感覚を示します。長い導き方は発展の箱か付録 C に、指数・対数・単位の換算は付録 A に回します。最もよく使うのは次の二つの式です。

> **基礎の確認　自由エネルギーの差を、比に直す**
>
> $$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right), \quad k \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \tag{0.2}$$
>
> ΔG° は生成物側 − 反応物側、$\Delta G^\ddagger$ は遷移状態 − 出発する状態の差です。298 K では $RT = 2.48$ kJ/mol で、差が $RT\ln 10 = 5.7$ kJ/mol 違うごとに K や k は 10 倍違います（k では、比べる過程の前因子が同じときに限ります）。詳しくは 1.8 節で扱います。

箱の読み方

本文の中には、役割の決まった箱があります（表 0-1）。この序章にも、定義・よくある誤解・発展・要点・モデルの前提と適用条件・基礎の確認の箱を置きました。

表 0-1　本書の箱の種類です。右の列は、授業の小テストの範囲に入るかどうかです。発展の箱は、飛ばしても本文の筋が切れないように書いてあります。

箱	何が書いてあるか	小テスト
この章のねらい	章で学ぶことと、対応する章末問題	—
基礎の確認	学部の内容のうち、その章で使う所	範囲
定義・要点	用語の正式な定義、覚えておく式と結論	範囲
よくある誤解	典型的な誤りと、なぜ誤りか	範囲
例題	途中式つきの解き方（スライドと同じ数値）	範囲
まとめ	章の要点と、まとめの図	範囲
モデルの前提と適用条件	前提・崩れると・確かめる方法	範囲外
発展	導き方、別の見方、一歩先の話	範囲外
研究の実例	実際の研究でモデルがどう使われたか（実測値と出典）	範囲外

演習と小テスト

成績は、manaba の選択式の小テストだけで決まります（図 0-9 の下の段）。締切まで何度でも挑戦でき、最高点が成績になります。提出すると合計点が出るので、点が足りなければ、スライドと本書を読み直してもう一度挑戦してください。問ごとの正誤と解説は、締切のあとに開く復習用ドリル（成績外）で確かめられます。定期試験とレポートはなく、授業の中の作図や話し合いは提出も採点もしません。授業の演習は一人で解くので、紙と鉛筆と関数電卓を用意してください。問題の数や締切などの運用は授業で伝えます。

小テストの範囲は、授業のスライドの本編と、本書の基礎の確認の箱です。本書の本文と、表 0-1 で「範囲」とした箱（定義・要点・よくある誤解・例題・まとめ）は、スライドの本編と同じ内容をくわしく書いたもので、小テストの準備に読む所です。範囲外は、各回のスライドの「教科書で読む範囲」に挙げた節・小見出し（中の箱も、種類によらず）と、発展・研究の実例・モデルの前提と適用条件の箱、付録 A〜C です。本書では、範囲外の所に「小テストの範囲外」の札を付けました（箱は見出しの右端、小見出しは右端、節の全体なら節の初めの一行）。モデルの前提と適用条件の箱そのものは範囲外ですが、そこに並べた前提は本文とスライドの本編でも扱います。暗記は問いません。問題文に、モデルの前提、必要な情報、比べる条件、使う式と定数が書いてあり、難しさは学んだモデルを新しい条件に当てはめることにあります。

章末問題は小テストと同じ考え方を練習するもので、**概念確認**（用語と図の意味、比べる状態と基準）、**応用：条件を変えたときの予測**、**適用条件と限界**（前提が成り立つか、このデータで何が決められないか）、**設計と検証**（改変案と、仮説を区別する実験の選択）の 4 つに分けてあります。解答は付録 D にあり、ほかの選択肢がなぜ誤りかも一行ずつ書きました。発展の箱を使う問には「（発展）」と添えてあります。

本文の例題は授業のスライドの例題と同じ数値で、「① 比べる状態 → ② 使う式と前提 → ③ 代入 → ④ 結果の意味」の順に解きます。授業で解く演習 A・B は本書に載せず、章末問題と小テストは例題とも演習とも違う数値で作ってあります。

まとめ

構造式からは存在比・速さ・明るさは分かりません。本書では、原子の位置・分子の集団と温度・まわりの溶媒・電子の状態の四つの見方で分子のエネルギーを考えます（図 0-1）。説明は観測結果から、予測は変える条件から、設計はほしい性質か

ら出発します（図 0-2）。データは観測結果・推測・未確定に分け、推測には使ったモデルと前提を添えます（図 0-4）。

「安定化される」で終わらず、比べる二つの状態（平衡なら両側、速度なら出発する状態と遷移状態、競合する過程なら両方の速さ）を名指しし、両方がどう変わるかを見ます（図 0-5）。結論が依存する前提は同じ段落に書き、章末の箱にまとめます。例題や図の数値の多くは教材用の仮想データで、実測値はおもに研究の実例の箱に書き、どこでも出典を付けます（図 0-7）。

次の第 1 章では、この考え方の最初の例として、ブタンの配座から「安定であることと、変化しにくいことは同じか」を考えます。

第 I 部

分子の構造・集団・環境を考える

第 I 部では、一つの分子のポテンシャルエネルギー曲面から出発し、分子の集団、溶媒に囲まれた分子へと視野を広げます。安定な構造、存在比、平衡定数を、比べる二つの状態の自由エネルギーの差として考えます。

1

第 1 章

分子の構造とポテンシャルエネルギー曲面

ブタンの中央の C–C 結合を回すと、anti と gauche という二つの配座が現れます。有機化学では「anti は gauche より安定」と習います。では、「安定である」ことと「変化しにくい」ことは同じでしょうか。安定な形ほど、ほかの形に変わりにくいのでしょうか。

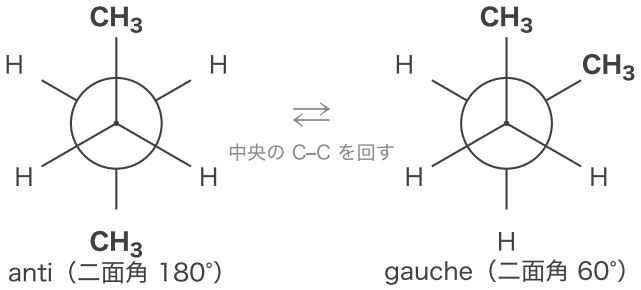


図 1-1　ブタンの二つの配座をニューマン投影で描いた図です。左が anti（二面角 180°）、右が gauche（二面角 60°）で、中央の C–C を回すと行き来します。手前と奥の CH_3 の向きを見比べてください。

問い 1　安定であることと、変化しにくいことは同じか

この問いを、一つの思考実験で考えます。図 1-1 の anti と gauche の G（ギブズ自由エネルギー。1.6 節 で定義します）は変えずに、二つを行き来するときに通るエネルギーのいちばん高い形（遷移状態）だけを高くします（図 1-2）。割合と行き来の速さは、どう変わるでしょうか。次の三つから予想を選んでください。

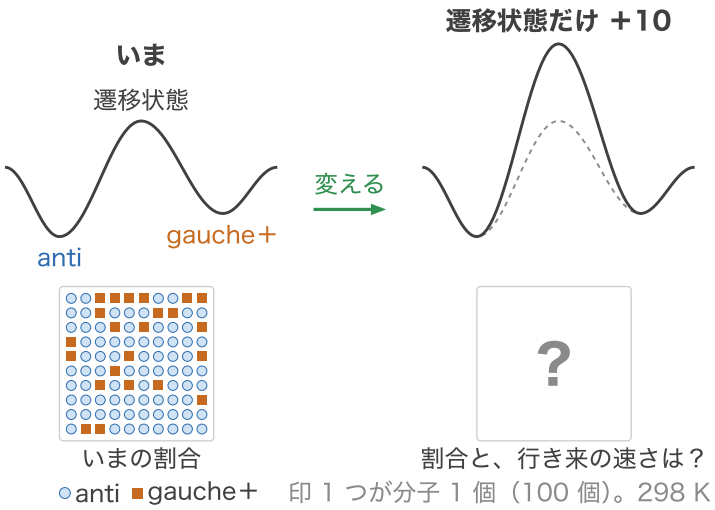


図 1-2　問い 1 の思考実験です（教材用の数値、298 K）。上の左がいまの G の曲線、右が遷移状態だけを 10 kJ/mol 上げた曲線で、灰の破線が元の曲線です。下の印は分子 100 個の内訳で、G の差を 3 kJ/mol とし、gauche− を除いて anti と gauche+ だけを比べました。右の「?」に何が入るかを予想してください。

1. anti の割合が増える
2. gauche の割合が増える
3. 割合は同じで、行き来が遅くなる

日常の言葉では「安定」と「変化しにくい」をほぼ同じ意味で使いますが、分子では別の量で決まります。この章の終わり（1.11 節）で答えます。

序章で述べた「説明 → 予測 → 設計」の最初の例として、この章では一つの分子のエネルギーを原子の配置の関数（ポテンシャルエネルギー曲面）として描き、その読み方を学びます。この読み方は、第 2 章の存在比、第 4 章の反応速度と選択性、第 6 章・第 7 章の電子移動と光の過程で、くり返し使います。

この章のねらい

分子のエネルギーを原子の配置の関数（ポテンシャルエネルギー曲面）として描き、極小のエネルギー・ポテンシャルの幅（極小のまわりで原子が取りうる配置の広がり）・遷移状態の高さが、それぞれ何を決めるかを読み分けます。存在比と速さを自由エネルギー G の図で考え、「安定であること」と「変化しにくいこと」を区別します。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **エネルギー曲面を読む**：二つの極小のエネルギー差・ポテンシャルの幅・遷移状態の高さが何を表すかを言い、障壁を出発する状態から測れる（章末問題 概念確認 1、応用 2）
- **時間尺度と電子状態**：原子の配置ごとにエネルギーが一つ決まる理由と、電子状態が変わるとポテンシャルエネルギー曲面も変わることを説明できる（章末問題 概念確認 3、適用条件と限界 3）
- ***E* と *G***：ポテンシャルエネルギーの図と自由エネルギーの図を区別し、ポテンシャルの幅がエントロピーとして G に入ることを説明できる（章末問題 概念確認 2、応用 3、設計と検証 2）
- **存在比と速さ**：存在比は二つの配座の G の差、速さは出発する配座から遷移状態までの G の差（障壁）で決まることを使い、障壁の差から速度の比を見積もれる（章末問題 応用 1、適用条件と限界 1・2、設計と検証 3）
- **改変の設計**：特定の配座を増やす改変（配座の G を動かす）と、変換を遅くする改変（遷移状態を動かす）を選び分けられる（章末問題 設計と検証 1）

1.1　構造式の背後にある原子の運動

この節は小テストの範囲外です。

構造式は、どの原子がどの原子とつながっているかを表します。ブタンなら CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 と書けば、それで一つの化合物が決まります。けれども、構造式は分子の形を一つに決めてはいません。

実際の分子では、原子は止まっていません。結合は伸び縮みし（C–H 結合なら 1 往復およそ 11 fs）、単結合のまわりのねじれも、ある形のまわりで揺れています。そして、ときどき大きく回って、別の形に移ります。ブタンの中央の C–C 結合なら、anti と二つの gauche のあいだを行き来します（図 1-3）。

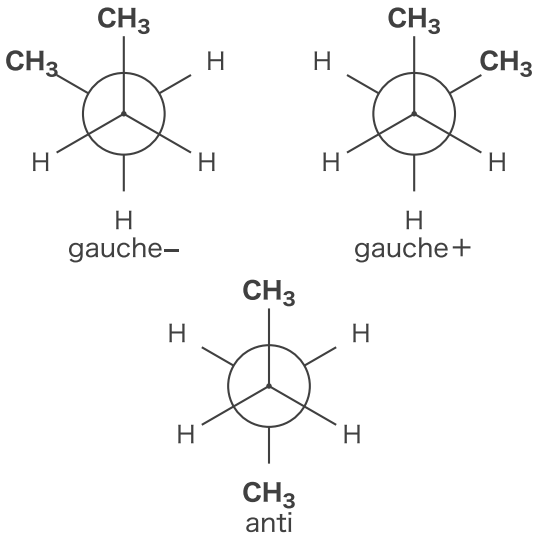


図 1-3　図 1-1 の二つに、gauche の鏡像（gauche−）を足した三つの配座です。上の二つが gauche−・gauche＋、下が anti です。一つの構造式 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ の背後に、二面角の違う三つの形があり、gauche は鏡に映した関係の二つがあることを見てください。

教材用の障壁（15 kJ/mol）で見積もると、室温のブタンでは、この行き来が 1 秒に 10^{10} 回ほど起こります（見積もりは 1.8 節。実在のブタンの障壁でも桁は同じです）。フラスコの中ではどの瞬間にも anti と gauche が混じり、一つひとつの分子も行き来し続けています。だから、ブタンの一つの配座だけを取り出すことはできません。室温の ^{1}H NMR でブタンの anti と gauche のシグナルが分かれず一本になるのも、この行き来が NMR で見分けられる速さよりずっと速いからです（1.10 節 で、変換を遅くして分ける方法を見ます）。

構造式から分からないことを並べると、次の三つです。

- **どの形が、どれだけあるか**：anti と gauche は何対何で存在するか
- **どれだけ速く入れ替わるか**：一つの形は、どのくらいの時間で別の形に変わるか
- **光や電子の授受で、形がどう変わるか**：光を吸った分子は、どの形に落ち着くか

この三つは、どれも「原子がどこにあるときに、分子のエネルギーがいくらか」で決まります。原子の配置を変数に、エネルギーを値として描いたものを、**ポテンシャルエネルギー曲面** と呼びます。安定な形は、エネルギーの **極小** に当たります。原子はふだん極小のまわりで振動していて、熱の揺らぎでたまたま、二つの極小のあいだでエネルギーが最も高くなる点（**遷移状態**）まで上がったときにだけ、隣の極小へ移り

ます。次の節から、ポテンシャルエネルギー曲面の描き方と読み方を順に見ていきます。存在比を数える方法は第 2 章、反応の速さと選択性は第 4 章で詳しく扱います。

1.2　二面角に沿ったポテンシャルエネルギー曲線

分子のエネルギーは、原子の何で決まるのでしょうか。学部の物理化学では、二原子分子の結合の長さとエネルギーの関係を、図 1-4 (a) のような曲線で習ったと思います。結合を縮めると原子どうしが反発してエネルギーが上がり、伸ばすと結合が切れて（解離して）一定の値に近づきます。曲線のいちばん低い点（極小）が、安定な結合距離です。

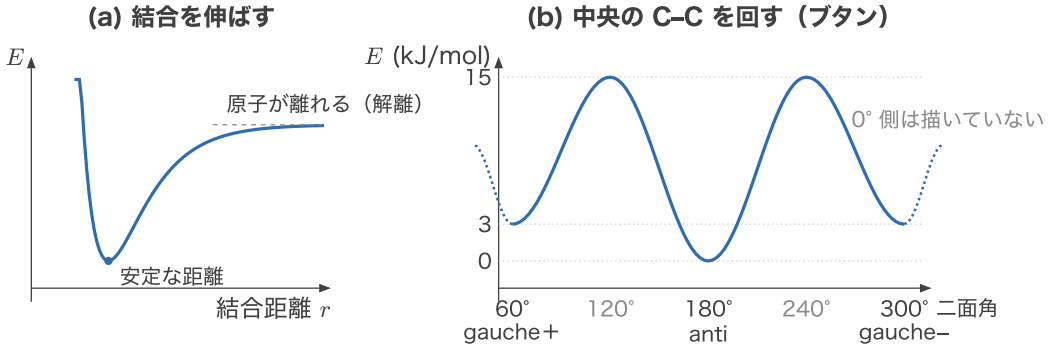


図 1-4　原子の位置とエネルギーの関係です。(a) 結合を伸ばしたとき（模式）。(b) ブタンの中央の C–C を回したとき（教材用の数値）。(b) の両端の点線は 0° の側で、CH_3 どうしが重なる形の極大には数値を与えていないので描いていません。60° の gauche＋ と 300° の gauche− は、ねじれの向きが逆の二つの gauche です。(b) では、極小（60°・180°・300°）と極大（120°・240°。遷移状態）が交互に来ることと、極小のエネルギーが anti（0）と gauche（3 kJ/mol）で違うことを見てください。

この章では一段先へ進み、二面角を横軸にとります（図 1-4 (b)）。横軸はブタンの中央の C–C のまわりの二面角 φ、縦軸は分子のポテンシャルエネルギー E です。数値は教材用で、anti を 0 とし、gauche を 3 kJ/mol、二つを結ぶ遷移状態を 15 kJ/mol としました。

二面角を 180° から回しながら読みましょう。180°（anti）は二つの CH_3 がいちばん離れた形で、エネルギーが最も低い極小です。120° では奥の CH_3 が手前の H と重なり（重なり形）、極大（遷移状態、15 kJ/mol）に来ます。60°（gauche＋）は、エネルギーの高いほうの極小（3 kJ/mol）です。300°（gauche−）も同じ高さの極小で、

gauche＋ とはねじれの向きが逆です。60° から 300° まで回すと、極小と極大が交互に現れます。

定義：ポテンシャルエネルギー曲面

分子のポテンシャルエネルギー E を、原子の配置（結合距離・結合角・二面角など）の関数として描いたものです。英語では potential energy surface と呼びます。極小が安定な構造に当たります。二つの極小を結ぶ経路のうち、エネルギーがいちばん低い経路を **最小エネルギー経路**（反応経路）と呼びます。その経路の上でエネルギーが最も高い点が **遷移状態** で、経路の方向には極大、それと直交するほかの方向にはすべて極小になっている点（**鞍点**）です。行き来するときに通る構造に当たります。一つの座標に沿って切った断面を、**ポテンシャルエネルギー曲線** と呼びます。

N 個の原子からなる分子では、配置を決める座標が $3N - 6$ 個あります（分子全体の並進 3 と回転 3 を除く。ブタンは 14 原子なので 36 個）。図 1-4 (b) は、そのポテンシャルエネルギー曲面を二面角の方向に切った断面（ポテンシャルエネルギー曲線）です。ほかの座標は、各二面角でエネルギーが最も低くなるように選びます（図 1-5 の左の太線）。この線に沿ってエネルギーを読むと、右の 1 次元の図になります。本書では、注目する変化に沿った座標を選んで断面を描きます。

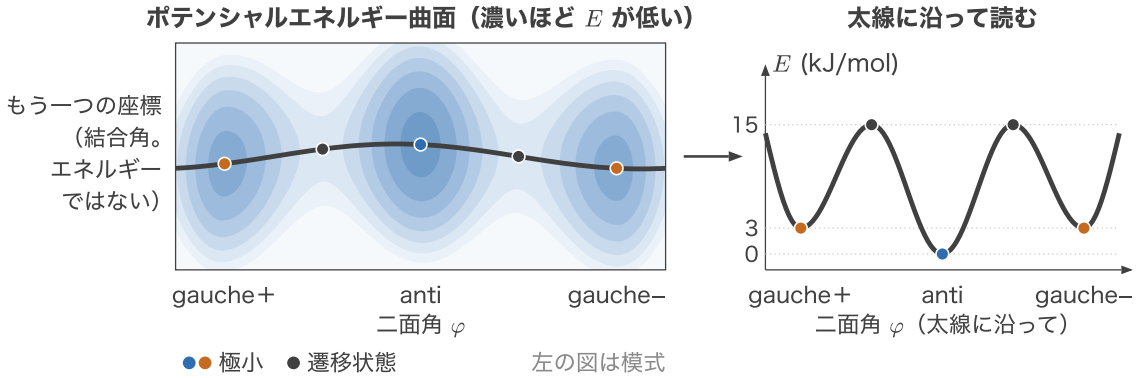


図 1-5　二面角と、もう一つの座標の二つで描いたポテンシャルエネルギー曲面の図です。左の図は模式で、横が二面角、縦がもう一つの座標（結合角。エネルギーではありません）、色が濃いほど E が低い所です。極小（青・橙の点）と遷移状態（墨の点）を結ぶ最小エネルギー経路（太線）に沿ってエネルギーを読むと、右の 1 次元の図（図 1-4 (b) と同じ 0・3・15 kJ/mol の曲線）になります。左右で gauche＋・anti・gauche− の位置が対応することを見てください。

1.3　電子と原子核の運動の時間尺度

なぜ原子の位置だけで、分子のエネルギーが決まるのでしょうか。分子は原子核と電子からできていて、電子も動いています。それでも原子の配置ごとにエネルギーが一つ決まるのは、電子と原子核の動く速さが大きく違うからです。



図 1-6　電子と原子核の運動の時間尺度です。横軸は時間の対数目盛りで、1 目盛りが 1000 倍です。電子の運動（約 150 as）、結合の振動（C–H 伸縮の 1 周期 約 11 fs）、配座の変換（障壁 15 kJ/mol の 1 回あたりの時間 $1/k$ の見積もり 約 70 ps、教材用の数値）、多くの有機反応（秒〜時間）の位置を見比べてください。色は四つの現象を区別するためだけのもので、状態の色の約束（図 0-10）とは別です。

図 1-6 を左から読みます。水素原子の電子が核のまわりを 1 周する時間は、古典的な見積もりでおよそ 150 as（1.5×10^{-16} s）です。最も速い部類の振動である C–H 伸縮でも 1 周期は約 11 fs なので、電子の運動は約 70 倍速いことになります。核が少し動くあいだに、電子は新しい核の配置に合わせて落ち着きます。だから、核の配置を一つ決めると、電子の状態とエネルギーが一つ決まります。このエネルギーを核の配置の関数として描いたものが、前の節のポテンシャルエネルギー曲面です。この考え方を **ボルン・オッペンハイマー近似**（Born–Oppenheimer approximation）と呼びます。名前よりも、「電子は速く、核は遅い」という速さの比を覚えておいてください。

図の右側では、障壁 15 kJ/mol の配座の変換が 1 回あたり約 70 ps です（見積もり方は 1.8 節）。ねじれの振動の 1 周期は 0.1〜0.3 ps なので、分子は極小のまわりで数百回振動して、そのうち 1 回だけ障壁を越えます。多くの有機反応は秒から時間の尺度で、障壁が高いほど桁違いに遅くなります。

ポテンシャルエネルギー曲線は、電子状態ごとに 1 本あります（1.4 節、第 7 章）。電子が移る瞬間に核はほとんど動かない、という見方は、第 6 章の電子移動の核配置と、第 7 章のフランク・コンドン原理の基礎になります。

1.4　励起状態のポテンシャルエネルギー曲面と安定構造

この節は小テストの範囲外です。

ここまでのポテンシャルエネルギー曲面は、電子が最もエネルギーの低い状態（基底状態）にあるときのものでした。分子が光を吸収して電子が別の状態（励起状態）に移ると、ポテンシャルエネルギー曲面そのものが変わります。

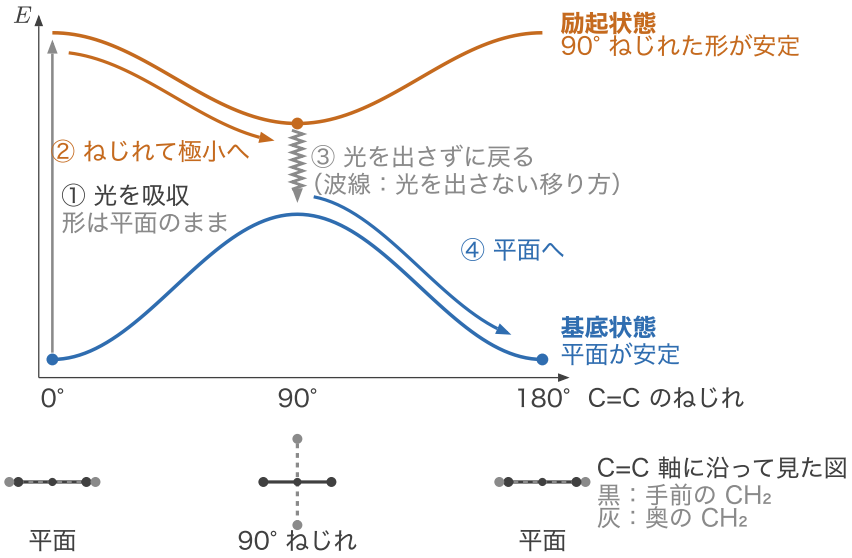


図 1-7　エチレンの C=C のねじれと、基底状態（青）・励起状態（橙）のエネルギーです（曲線は模式で、数値はありません）。下の構造は C=C の軸に沿って見た図で、黒が手前の CH_2、灰の破線が奥の CH_2 です。① 光を吸収した瞬間は平面のまま縦に上がり、② そのあと励起状態の曲線に沿って 90° の極小へ向かい、③ ねじれた所で光を出さずに基底状態へ戻り（波線は光を出さない移り方）、④ 基底状態の曲線に沿ってエネルギーの低い平面の形へ緩和することを、矢印でたどってください。

図 1-7 の横軸は、エチレンの二つの CH_2 の面がなす角です。基底状態（青）は平面の形が極小で、90° にねじると π 結合が切れてエネルギーが上がります。励起状態（橙）では π 結合が弱まり、極小は 90° にねじれた形にあります。光を吸った分子は、① 吸収の瞬間には核が動かないので（1.3 節）平面のまま縦に上がり、② そのあと励起状態の曲線に沿って 90° の極小へ向かいます。90° では二つの曲線が近いので、③ 光を出さずに基底状態へ戻ることができます（無放射過程。第 7 章）。戻った所は基底状態の曲線の極大なので、④ エネルギーの低い向きへ構造が緩和して、平面に戻ります（0° の側にも 180° の側にも緩和できます）。

この章のポテンシャルエネルギー曲面は、ほとんどが基底状態のものです。「分子は一つの電子状態のポテンシャルエネルギー曲面の上で動く」という前提は、光を当

てたときや電子を受け渡すときには成り立ちません。励起状態の曲面の上で何が起こるかは、第 7 章で扱います。

1.5　極小のエネルギー・ポテンシャルの幅・遷移状態の高さ

基底状態のポテンシャルエネルギー曲線に戻ります。曲線には、極小のエネルギー・ポテンシャルの幅・遷移状態の高さの三つの読みどころがあります。この三つは、それぞれ別のことを表します。

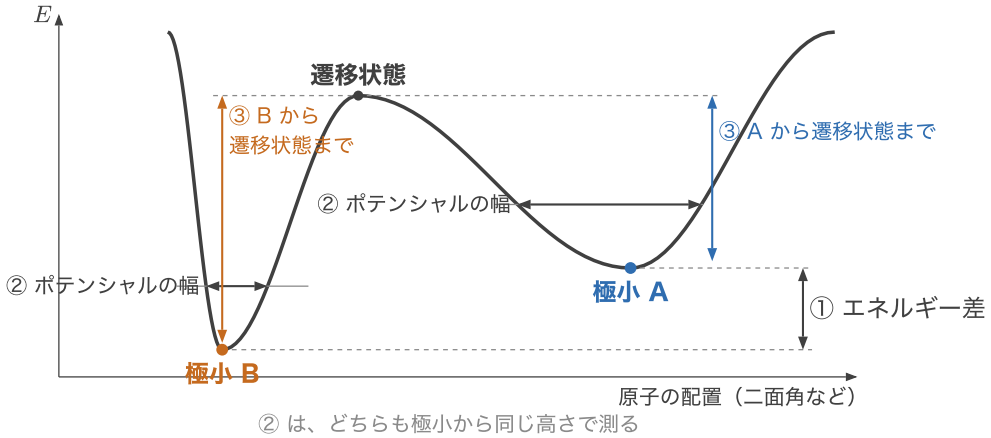


図 1-8　二つの極小 A・B と、それを結ぶ遷移状態の模式図です。B はエネルギーが低く幅の狭い極小、A はエネルギーが高く幅の広い極小です（ブタンなら B が anti、A が gauche に当たります）。① 二つの極小のエネルギー差、② ポテンシャルの幅、③ 遷移状態までの高さの三つを示しています。② の 2 本の矢印は、どちらも極小から同じ高さで測っています。③ の 2 本の矢印の始点が、極小 A と極小 B で違うことに注目してください。2 本の矢印の長さの差が、ちょうど ① のエネルギー差です。

図 1-8 を番号の順に読みます。

- **① 極小のエネルギー差**：どちらの極小の E が低いかを表します。存在比は、これにポテンシャルの幅の分を加えた G の差で決まります（1.6 節・1.8 節）。
- **② ポテンシャルの幅**：極小のまわりで原子が取りうる配置の広がりを表し、自由エネルギー G で使います（1.7 節）。
- **③ 遷移状態の高さ**：行き来の速さにつながります。A から B へは極小 A から遷移状態まで、B から A へは極小 B から遷移状態までのエネルギー差（障壁）を越えます。同じ遷移状態でも、出発する極小が違えば障壁が違います。

定義：ポテンシャルの幅

極小のまわりで、エネルギーが極小の値から一定の値（例：2 kJ/mol）以内に収まる座標の範囲です。極小での曲率（エネルギーを座標で 2 回微分した値。その方向の振動の力の定数に当たります）が小さいほど、幅は広くなります。極小のまわりのエネルギーを放物線で近似すると、幅は曲率の平方根に反比例します。曲率が 1/4 になれば、幅は 2 倍です。

定義：障壁と遷移状態の高さ

障壁 は、出発する状態（極小）から、最小エネルギー経路の最も高い点（遷移状態）までのエネルギー差です。一つの遷移状態に対して、出発する極小の数だけ障壁があります。**遷移状態の高さ** は、共通の基準（図の 0 の線）から測った遷移状態のエネルギーです。本書では二つを区別して使います（読み方の練習は付録 B.1・B.2）。

よくある誤解

障壁を共通の基準（0 の線）から測ってしまう誤りがよくあります。図 1-4 (b) の数値では、gauche から anti へ移るときの障壁は 15 kJ/mol ではありません。gauche の極小（3）から遷移状態（15）までの 12 kJ/mol です。障壁は、いつも出発する極小から測ります。

1.6　ポテンシャルエネルギーから自由エネルギーへ

ここまでの図の縦軸は、ポテンシャルエネルギー E でした。けれども、存在比や速さを決めるのは E ではなく、ギブズ自由エネルギー G です。E の図と G の図は、何が違うのでしょうか。

定義：ギブズ自由エネルギー

一定の温度と圧力のもとで、状態の起こりやすさを比べる量です。

$$G = H - TS \tag{1.1}$$

> H はエンタルピーで、分子の配座どうしを比べるときは、極小のエネルギー E がおもな中身です。S はエントロピーで、その状態で取りうる配置の広がりを表します。T は絶対温度です。

二つの状態を比べるときは、差をとって

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{1.2}$$

と書きます（以下、二つの状態の差 ΔG は標準ギブズエネルギー変化 ΔG° を指します）。G の差は、極小のエネルギーの差（ΔH）と、取りうる配置の広がりの差（ΔS）からなり、$-T\Delta S$ の項は温度が高いほど大きく効きます。

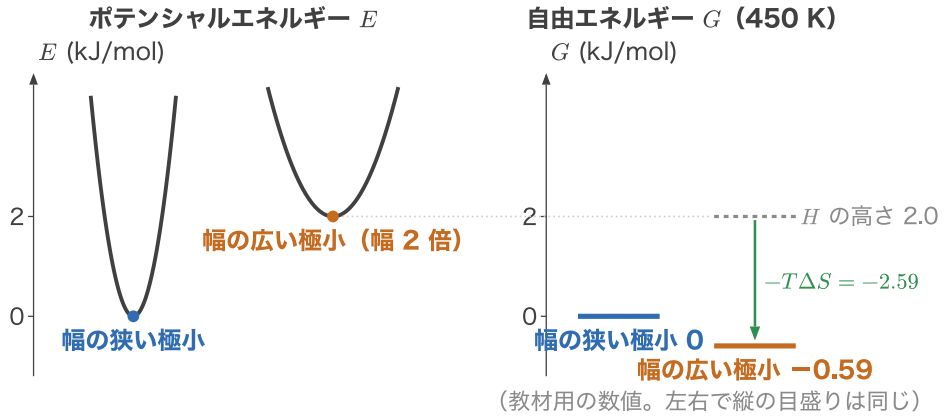


図 1-9　同じ二つの極小を、ポテンシャルエネルギー E の図（左）と、450 K の自由エネルギー G の段（右）で描いた図です（教材用の数値。左右で縦の目盛りは同じ）。左では幅の狭い極小が 2.0 kJ/mol 低いのに、右ではポテンシャルの幅の分 $-T\Delta S = -2.59$ kJ/mol が幅の広い極小に足され、幅の広い極小のほうが 0.59 kJ/mol 低くなって、順位が入れ替わることを見てください。

図 1-9 の左の E の図では、ポテンシャルの幅は高さに入っていません。幅の狭い極小のほうが低いので、その形が多いように見えます。G の図では、各極小の高さは、そのまわりの配置（ポテンシャルの幅）全体を一つの状態とみた G です（遷移状態も同じです）。右の 450 K の G の図では幅が高さに入り、幅の広い極小が 0.59 kJ/mol 低くなって、順位が入れ替わります。どれだけ下がるかは、次の節でポテンシャルの幅から計算します。

よくある誤解

E の図の極小のエネルギーだけで存在比を言ってしまう誤りがよくあります。エネルギーが同じ極小でも、幅の広い極小の形のほうが多く存在しえます。存在比と速さを決めるのは G の差で、E の差ではありません。

同じ分子の配座どうしなら、ΔH はおよそ二つの極小のエネルギー差 ΔE です。ΔS には、ポテンシャルの幅のほかに、等価な極小がいくつあるか（gauche は二つ。第 2 章）、溶媒がどう並ぶか（第 3 章）が入ります。

遷移状態についても同じで、$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$ です（第 4 章）。この章の残りでは、G の図で考えます。

発展　ギブズ自由エネルギーとヘルムホルツ自由エネルギー　小テストの範囲外

自由エネルギーには二つあります。本書の G は **ギブズ自由エネルギー**（Gibbs free energy）$G = H - TS$ で、温度と圧力を一定に保つとき、平衡ではこれが最小になります。もう一つの **ヘルムホルツ自由エネルギー**（Helmholtz free energy）は $A = U - TS$ で（U は内部エネルギー。F と書く本もあります）、温度と体積を一定に保つときに最小になります。溶液の実験はふつう大気圧のもとで行うので、本書ではギブズ自由エネルギーで比べます。体積を決めた箱の中で分子を動かす計算（分子動力学など）では、ヘルムホルツ自由エネルギーが出てきます。

二つの差は $G - A = H - U = pV$ です。配座どうしや溶液の中の反応では、二つの状態の体積の差 ΔV が小さいので、$p\Delta V$ は無視できます。たとえば $\Delta V = 5\,\mathrm{cm^3/mol}$ なら、1 気圧（1.013×10^5 Pa）で

$$p\Delta V = 1.013 \times 10^5\ \mathrm{Pa} \times 5 \times 10^{-6}\,\mathrm{m^3/mol} = 0.5\ \mathrm{J/mol} \tag{1.3}$$

で、298 K の RT（2.48 kJ/mol）の約 1/5000 です。だから、配座の比較では $\Delta G \approx \Delta A$ とみなせます。気体の分子の数が変わる反応では、理想気体として $\Delta(pV) = \Delta nRT$ だけ差が出ます（298 K で 1 mol あたり 2.48 kJ/mol）。

量子化学計算のプログラムが出力する「Gibbs free energy」は、分子を理想気体（たとえば 1 気圧）として求めた G です。溶液の中の値として使うには、溶媒の効果と標準状態のそろえ方を考えます（第 3 章）。

1.7　ポテンシャルの幅とエントロピー

ポテンシャルの幅が広いと、なぜ G が下がるのでしょうか。「分子がその配置にいる確率」をエネルギー曲線の下に描くと、答えが見えてきます。

ある温度で、分子がエネルギー E の配置にいる確率は、ボルツマン因子 $\exp(-E/RT)$ に比例します（ボルツマン分布。詳しくは第 2 章）。エネルギーの低い配置ほど確率が高く、温度が高いほど高い配置にも広がります。この確率をエネルギー曲線の下に描いたのが 図 1-10 です。

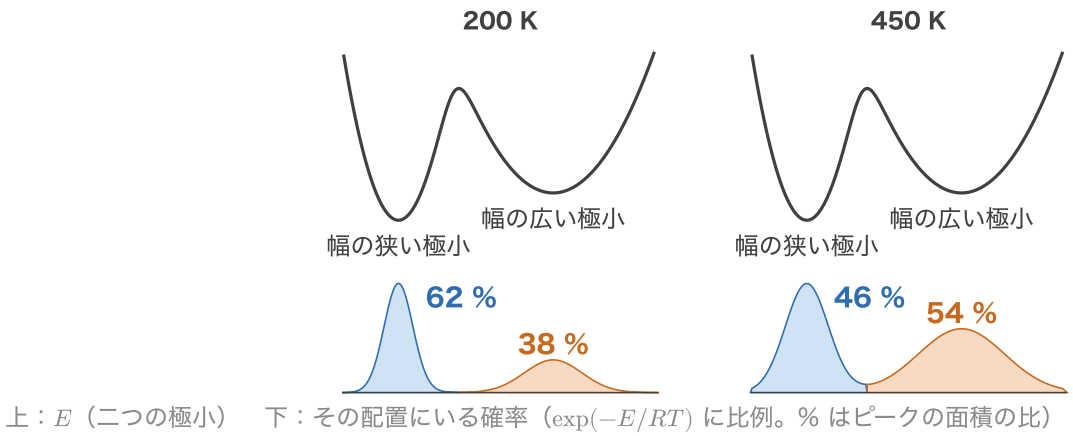


図 1-10　エネルギーが低く幅の狭い極小と、2.0 kJ/mol 高く幅が 2 倍の極小です（教材用の数値）。上が E の二つの極小、下がその配置にいる確率（$\exp(-E/RT)$ に比例）で、各極小の下のピークの面積が、その極小のまわりにある分子の割合（存在比）です（図の % はピークの面積の比）。左の 200 K では幅の狭い極小が 62 %、右の 450 K では幅の広い極小が 54 % と、温度で多いほうが入れ替わることを見てください。

図 1-10 の下の曲線を読みます。幅の広い極小（橙）はエネルギーが 2.0 kJ/mol 高いので、ピークは幅の狭い極小（青）より低くなります。けれども幅が 2 倍なので、ピークの幅も 2 倍です。存在比はピークの面積で決まるので、エネルギーの不利を幅で取り返せます。

幅が 2 倍の極小は、取りうる配置の数も 2 倍です。エントロピーは配置の数 W と $S = R\ln W$ で結ばれるので、二つの極小のエントロピーの差は

$$\Delta S = R\ln 2 = 5.8\ \mathrm{J/(K\cdot mol)} \tag{1.4}$$

になります。これを (1.2) に入れると、温度による変化が読めます。

- **298 K**：$T\Delta S = 298 \times 5.76 \times 10^{-3} = 1.72$ kJ/mol なので、$\Delta G = 2.0 - 1.72 = +0.28$ kJ/mol です。幅の狭い極小がわずかに多く、幅の狭い極小 53：幅の広い極小 47 です。
- **347 K**：$\Delta G = 0$ になる温度は $T = \Delta H/\Delta S = 2.0/(5.76 \times 10^{-3}) = 347$ K です。ここで多いほうが入れ替わります。
- **200 K**：幅の狭い極小が 62 % です（図 1-10 の左）。
- **450 K**：$\Delta G = 2.0 - 450 \times (8.314 \times 10^{-3}) \times \ln 2 = 2.0 - 2.59 = -0.59$ kJ/mol で、幅の広い極小のほうが低くなり、54 % になります（図 1-10 の右、図 1-9 の右）。

図 1-11 は、この割合を分子 100 個の内訳で描いたものです。E が低いほうの配座がいつも多いわけではありません。

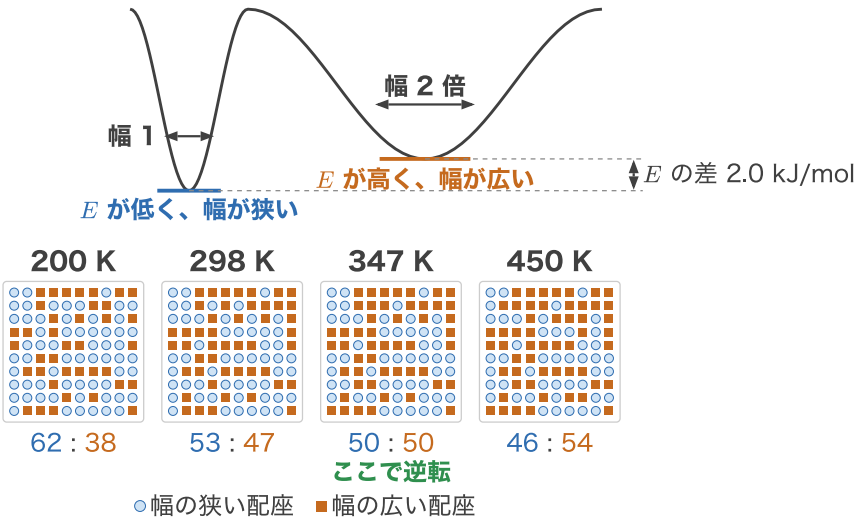


図 1-11　上は E が低く幅の狭い極小と、E が 2.0 kJ/mol 高く幅が 2 倍の極小です（教材用の数値）。下の印は 200・298・347・450 K での分子 100 個の内訳です（放物線で近似した面積の比）。347 K を境に、E の高いほうの配座が多くなることを見てください。

低温ではエネルギーの低い極小が、高温では幅の広い極小が有利です。図 1-12 で、三つの温度の ΔH・$-T\Delta S$・ΔG を並べました。ΔH は温度によらず、$-T\Delta S$ の棒だけが温度に比例して伸びるので、ΔG の符号が 347 K を境に変わります。右の図のように ΔG を温度に対して描くと、傾き $-\Delta S$ の直線になります。幅の比を 1 にすれば $\Delta S = 0$ で直線は水平になり、存在比は二つの極小のエネルギー差だけで決まります。

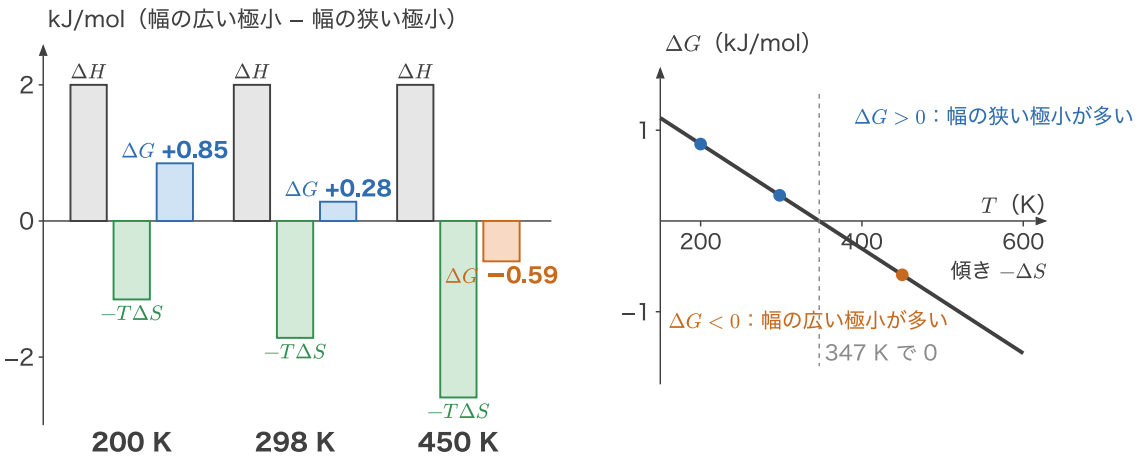


図 1-12　図 1-10 の二つの極小（幅の広い極小 − 幅の狭い極小）について、200・298・450 K での ΔH（灰）・$-T\Delta S$（緑）・ΔG（左）と、ΔG の温度変化（右）です（教材用の数値）。左では緑の棒だけが温度とともに伸び、ΔG の棒が青（幅の狭い極小が多い）から橙（幅の広い極小が多い）に変わることを見てください。右の直線は 347 K で 0 を横切ります。

この議論は、極小のまわりのエネルギーを放物線で近似し、そこでの振動数 ν が低い（$h\nu \ll k_{\mathrm{B}}T$）という前提に依存します。配座のねじれ（およそ 100〜250 $\mathrm{cm^{-1}}$）では、$h\nu$ は 298 K の $k_{\mathrm{B}}T$（約 200 $\mathrm{cm^{-1}}$）と同じくらいですが、それでもエントロピーの差は古典的な値から数 % しかずれません。C–H 伸縮のような振動数の高い動きでは、振動の量子化と零点エネルギーが効きます。幅の狭い極小は極小での曲率が大きく振動数が高いので、零点エネルギーも大きくなります（第 5 章）。

実例：氷と水

エネルギーが低く取りうる配置の少ない状態と、エネルギーが高く取りうる配置の多い状態が、温度によって入れ替わる例は身近にあります。氷が融けることです（図 1-13）。氷は結晶で、水分子の並び方は液体の水よりずっと少なくなっています（エンタルピーが低く、配置が少ない）。液体の水では、分子の並び方がとても多くあります（エンタルピーは高いが、配置が多い）。比べる二つの状態は、1 気圧の氷と水です。

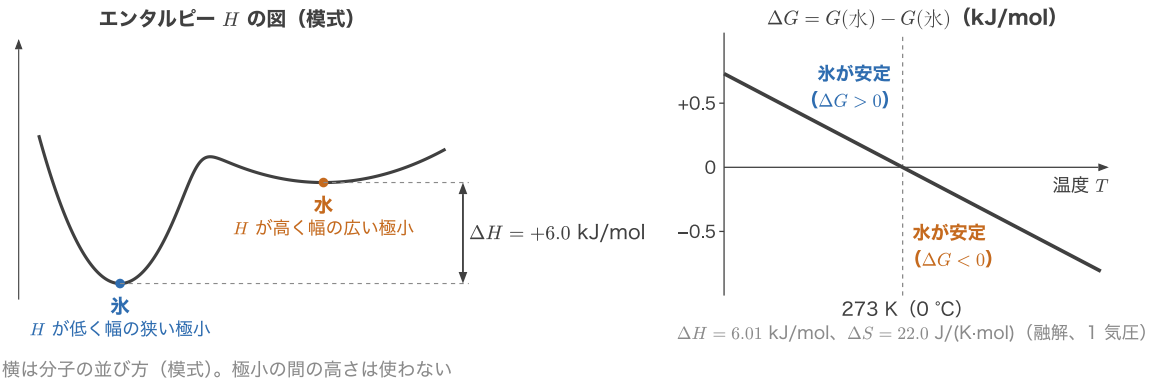


図 1-13　氷と水を比べた図です。左は模式の H の図で、氷を H が低く幅の狭い極小、水を H が高く幅の広い極小として描いています。左の横は分子の並び方を表す模式の軸で、二つの極小のあいだの極大の高さは使いません。右は $\Delta G = G(\text{水}) - G(\text{氷})$ の温度変化で、融解の実測値（1 気圧）を使い、ΔH・ΔS は 0 °C 付近で一定とみました。H では氷が低いのに、273 K を境に ΔG の符号が変わり、それより高い温度では水の G が低くなることを見てください。

融解のエンタルピーの差は $\Delta H = H(\text{水}) - H(\text{氷}) = +6.01\ \text{kJ/mol}$、エントロピーの差は $\Delta S = S(\text{水}) - S(\text{氷}) = +22.0\ \text{J/(K·mol)}$ です（0 °C・1 気圧の実測値）。H だけを見れば、氷のほうが低くなります。けれども、$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ が 0 になる温度は

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{6010}{22.0} = 273\ \text{K} \tag{1.5}$$

で、これより高い温度では $-T\Delta S$ が ΔH に勝ち、水の G のほうが低くなります。これが、0 °C で氷が融けるということです。

これは一つの分子の配座ではなく、たくさんの分子の集まりの状態の比較です。それでも、エンタルピーの低い状態と取りうる配置の多い状態のどちらが多いかを G で決めるという考え方は、図 1-10 の二つの極小と同じです。同じ形の例に、タンパク質の熱変性（折りたたまれた形はエンタルピーが低く配置が少なく、ほどけた形はエンタルピーが高く配置が多い）があります。

発展　ポテンシャルの幅からエントロピーを導く　小テストの範囲外

ポテンシャルの幅と $\Delta S = R\ln 2$ の関係を、極小のまわりのエネルギーの形から導きます。前提は本文と同じで、極小のまわりを放物線とみなし、振動を古典的に扱います（$h\nu \ll k_{\text{B}}T$）。

その配置にいる確率の面積を数える

幅の狭い極小のエネルギーを $E = 0$ とし、極小のまわりを放物線 $E = \kappa x^2/2$ で近似します。x は極小からのずれ、κ は極小での曲率（力の定数）です。その配置にいる確率に比例する $\exp(-E/RT)$ を極小のまわり全体で足し合わせると（正しくは積分すると）、

$$\int \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2RT}\right) \mathrm{d}x = \sqrt{\frac{2\pi RT}{\kappa}} \tag{1.6}$$

です。この値は、ポテンシャルの幅に比例します。κ が $1/4$ になれば（曲率が小さくなれば）、幅も面積も 2 倍です。

幅の広い極小は、エネルギーが ΔH だけ高く、κ が幅の狭い極小の $1/r^2$ だとします（幅が r 倍）。二つの面積の比、つまり存在比は

$$\frac{[\text{幅の広い極小}]}{[\text{幅の狭い極小}]} = r \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \tag{1.7}$$

です。これを $\exp(-\Delta G/RT)$ と書き直すと、$\Delta G = \Delta H - TR\ln r$ となります。$\Delta S = R\ln r$ と読めば、(1.2) と同じ形です。$r = 2$ で $R\ln 2$ になります。

分配関数で書く

同じことを、振動の分配関数で言い直します。分配関数 q は、分子が取りうる状態を、ボルツマン因子の重みで数えた数です（第 2 章の 2.4 節 で定義します）。古典的な調和振動子の分配関数は $q = k_{\mathrm{B}}T/(h\nu)$ で、極小のまわりの振動数 ν が低いほど（ポテンシャルの幅が広いほど）大きくなります。分配関数から、1 mol あたりのエントロピーは

$$S = R\left[1 + \ln \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h\nu}\right] \tag{1.8}$$

と求まります。二つの極小の差をとると、

$$\Delta S = R\ln \frac{\nu_{\text{幅の狭い極小}}}{\nu_{\text{幅の広い極小}}} \tag{1.9}$$

です。振動数は $\sqrt{\kappa}$ に比例するので、κ が $1/r^2$ なら $\Delta S = R\ln r$ で、温度によりません。古典的な振動の平均の熱エネルギーはどちらの極小も RT なので、$\Delta H = \Delta E$ です。

$h\nu \ll k_{\mathrm{B}}T$ が成り立たないときは量子力学の分配関数を使い、エントロピーの差は $R\ln r$ より小さくなります。

1.8　存在比と速さを決めるもの

存在比と速さは、G の図のどこで決まるのでしょうか。ここからは教材用の数値として、ブタンの G を anti 0、gauche＋ 3、遷移状態 15 kJ/mol とします（ポテンシャルの幅の差を無視すれば、図 1-4 (b) の E と同じ数です）。gauche− を除いて、anti と gauche＋ だけを比べます。

分子は、平衡でも入れ替わり続ける

一つひとつの分子は極小のまわりで振動し、ときどき遷移状態を越えて隣の極小へ移ります。分子がたくさんあると、数の比が一定になった後も、この入れ替わりは止まりません（図 1-14）。

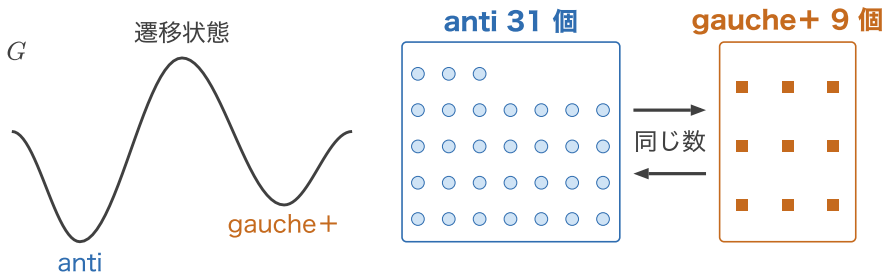


図 1-14　平衡にある分子の入れ替わりの模式図です（教材用の数値、298 K）。左が G の曲線、右が 40 個の分子の内訳（anti 31 個、gauche＋ 9 個）です。数は違っても、両向きの矢印で入れ替わる回数が同じであることを見てください。

次の小見出しの式で見積もると、anti の分子が gauche＋ へ移るまでの平均の待ち時間（速度定数の逆数 $1/k$）は約 70 ps、gauche＋ の分子が anti へ移るまでは約 20 ps です。40 個の中では、anti は数が多く待ち時間が長く、gauche＋ は数が少なく待ち時間が短いので、どちらの向きも 1 ps あたり約 0.45 回でつり合います。平衡は、動きが止まった状態ではありません。数の比と入れ替わりの速さは、別の量です。

速さ：出発する配座から遷移状態まで

anti から gauche＋ へ移る速さは、速度定数 $k_{\text{anti}\to\text{gauche}}$ で表します。速度定数は、出発する配座から遷移状態までの G の差、つまり障壁 $\Delta G^{\ddagger}$ で決まります（図 1-15）。同じ遷移状態でも、anti からは 15、gauche＋ からは 12 kJ/mol です。

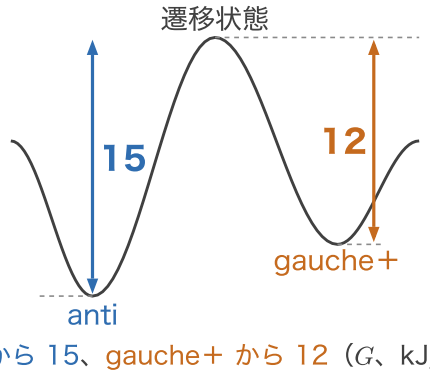


図 1-15　ブタンの G の曲線と二つの障壁です（教材用の数値）。青の矢印が anti から、橙の矢印が gauche＋ から遷移状態までの G の差です。矢印の始点が、出発する配座で違うことを見てください。

$$k \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) \tag{1.10}$$

障壁が高いほど、速度定数は指数関数で小さくなります。比例の係数（前因子。exp の前の係数）まで書くと $k = (k_{\mathrm{B}}T/h)\exp\!\left(-\Delta G^{\ddagger}/RT\right)$ で、$k_{\mathrm{B}}T/h$ は 298 K で $6.2\times10^{12}\ \mathrm{s^{-1}}$ です（遷移状態に来た分子は必ず越える、つまり透過係数 1 としました。1.9 節）。比べる二つの過程で前因子が同じだと仮定すると、速度定数の比は障壁の差 $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ だけで決まります。

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{\Delta\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right), \quad \Delta\Delta G^{\ddagger} = \Delta G_1^{\ddagger} - \Delta G_2^{\ddagger} \tag{1.11}$$

過程 1 の障壁のほうが低ければ $\Delta\Delta G^{\ddagger} < 0$ で、$k_1 > k_2$ です。298 K では $RT = 2.48$ kJ/mol です。速度定数の比が 10 倍になる障壁の差は、$RT\ln 10 = 2.48\times2.303 = 5.7$ kJ/mol です（付録 A.1）。

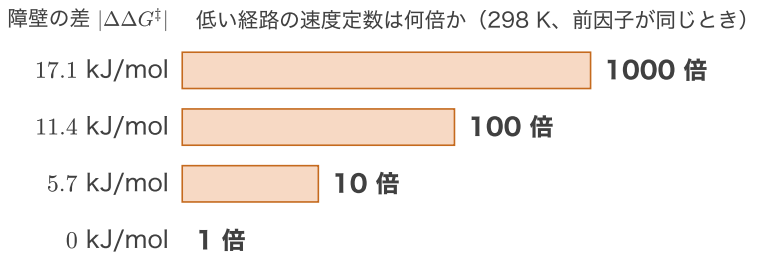


図 1-16　障壁の差 $|\Delta\Delta G^{\ddagger}|$ と、障壁の低い経路の速度定数が何倍になるかの目安です（298 K、前因子が同じとき）。棒が 5.7 kJ/mol 伸びるごとに、倍率の桁が一つ上がることを見てください。

298 K では障壁が 5.7 kJ/mol（約 1.4 kcal/mol）違うごとに、速度定数が 1 桁違います（図 1-16）。指数の計算の見当をつけるのに使えます。ここで比べているのは G の障壁です。遷移状態の E が高くなると分かっただけでは、ポテンシャルの幅で S も変わりうるので、E の差と $\Delta G^{\ddagger}$ の差はずれることがあります（1.9 節）。

存在比：二つの配座の G の差

anti と gauche＋ の G の差を、ここからは標準ギブズエネルギー変化であることをはっきりさせて $\Delta G^{\circ} = G(\text{gauche}+) - G(\text{anti})$ と書きます（1.6 節 の ΔG と同じものです）。平衡に達すると、anti から gauche＋ へ移る分子の数と、gauche＋ から anti へ戻る分子の数がつり合います（詳細つり合い）。このとき、存在比 $K = [\text{gauche}+]/[\text{anti}]$ は二つの速度定数の比になります。

$$K = \frac{k_{\text{anti}\,\to\,\text{gauche}}}{k_{\text{gauche}\,\to\,\text{anti}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right) \tag{1.12}$$

二つの障壁の差は $15 - 12 = 3$ kJ/mol で、ちょうど ΔG° です。遷移状態の G は、比をとると消えます。だから存在比は遷移状態の高さを含まず、二つの配座の G の差だけで決まります。この式はブタンに限らず、どの二つの状態にも使えます。ここでは $K = \exp(-3/2.48) = 0.30$ で、anti : gauche＋ ＝ 77 : 23 です（図 1-17）。

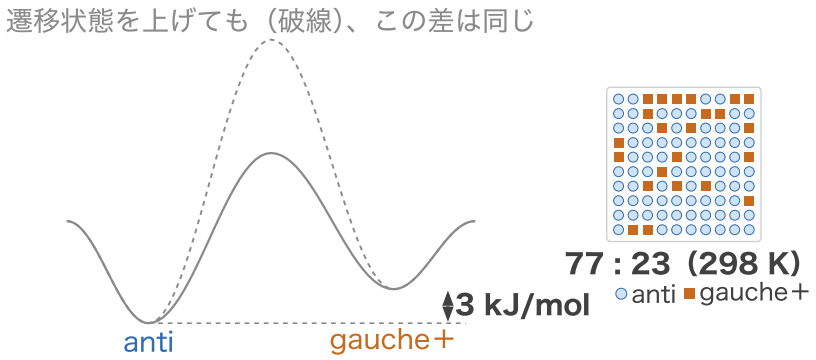


図 1-17　anti と gauche+ の G の差 3 kJ/mol（教材用の数値、298 K）と、分子 100 個で描いた割合 77 : 23 です。破線のように遷移状態を上げても、この差は同じであることを見てください。

要点

存在比 は二つの配座の G の差で決まり、遷移状態の高さを含みません：$K = \exp(-\Delta G^\circ / RT)$。

速さ は出発する配座から遷移状態までの G の差（障壁）で決まります：$k \propto \exp(-\Delta G^\ddagger / RT)$。比べる過程の前因子が同じなら、298 K で障壁が 5.7 kJ/mol 違うごとに速度定数が 10 倍違います。

1.9　障壁の差と速さの比：アイリングの式と前因子

この節は小テストの範囲外です。

前の節で、298 K では障壁が 5.7 kJ/mol 高いと、速さが 1/10 になると述べました。このルールを、ポテンシャルエネルギー曲線の上で二面角を動かすシミュレーションで確かめてみます。

遷移状態を 5.7 kJ/mol 上げて、障壁を越える回数を数える

ブタンの二面角の E の曲線を二つ用意します。どちらも anti 0、gauche 3 kJ/mol で、遷移状態だけが 9.3 と 15 kJ/mol と違います（差 5.7 kJ/mol、教材用の数値）。この曲線の上で、298 K の熱運動をまねて二面角を変えていきます。1 ステップごとに二面角を $\pm 8^\circ$ 以内でランダムに変えようとし、エネルギーが下がれば変え、上がるなら確率 $\exp(-\Delta E/RT)$ で変えます（メトロポリス法のモンテカルロ・シミュレー

ション。1 ステップは実際の時間に対応しません)。同じステップ数だけ続けて、障壁を越えた回数を比べます。

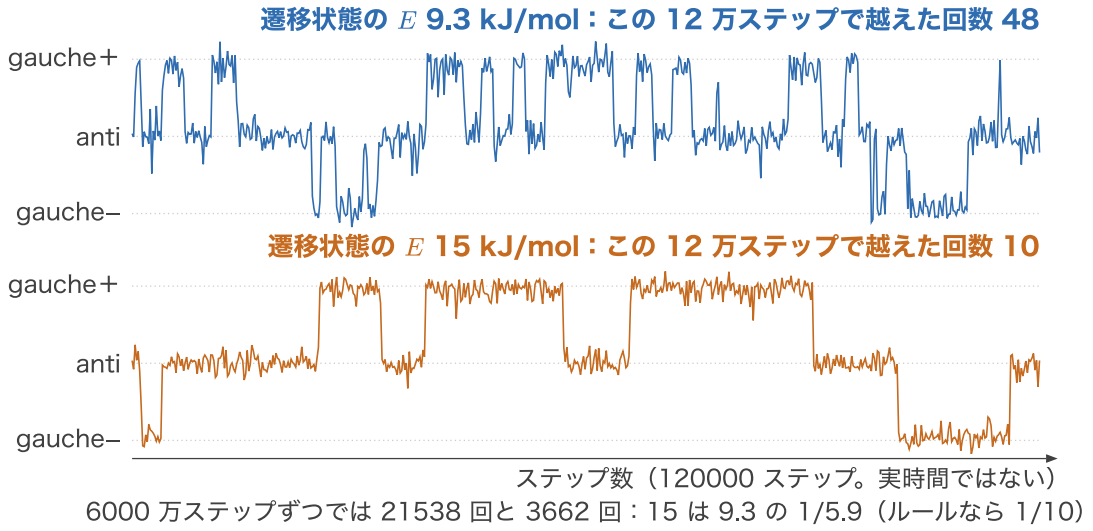


図 1-18　遷移状態 9.3 kJ/mol（上）と 15 kJ/mol（下）の E の曲線の上で、298 K のメトロポリス法のシミュレーションを 12 万ステップずつ行ったときの二面角の変化です（教材用の数値)。上はたびたび gauche と anti のあいだを移り、下はまれにしか移らないことを見てください。図の上の 48 回と 10 回は、この 12 万ステップで障壁を越えた回数です。越える回数が少ないので、この比は揺れます。6000 万ステップずつ行うと、障壁を越えた回数は 21538 回と 3662 回でした（図の下の行)。12 万ステップでは、各配座にいるステップの割合も平衡の値（anti が約 65 %）からずれています。

遷移状態 15 のほうがまれにしか移らないのはルールどおりです。ところが、回数の比は 3662/21538、約 1/5.9（約 1/6）でした。ルールの 1/10 になりません。何が違うのでしょうか。

なぜ 1/10 にならないのか

前の節のルールは、G の障壁が 5.7 kJ/mol 違い、前因子が同じときのものでした。いま上げたのは E の遷移状態です。前因子まで含めた速度定数の式を書きます。

アイリングの式

$$k = \frac{k_\mathrm{B}T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_\mathrm{B}T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \qquad (1.13)$$

> k_B はボルツマン定数、h はプランク定数で、前因子 k_BT/h は 298 K で 6.2×10^{12} s^{-1} です。$\Delta H^{\ddagger}$・$\Delta S^{\ddagger}$ は、遷移状態と出発する状態のエンタルピーとエントロピーの差です。遷移状態に来た分子は必ず越える（戻らない）と仮定しています。

まず数値を入れて、式の大きさを確かめます。この節の後の例題と同じく G の障壁を 15 kJ/mol とすると、298 K で

$$k = 6.2 \times 10^{12} \times \exp\left(-\frac{15}{2.48}\right) = 1.5 \times 10^{10}\mathrm{s}^{-1} \tag{1.14}$$

で、1 回の変換にかかる時間は約 70 ps です（1.3 節 の値。定数と RT の値は 付録 A.2）。

速さを決めるのは $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$ です。E の遷移状態を上げると $\Delta H^{\ddagger}$ が上がりますが、同時に $\Delta S^{\ddagger}$ が変われば、$\Delta G^{\ddagger}$ の上がり方は違ってきます。

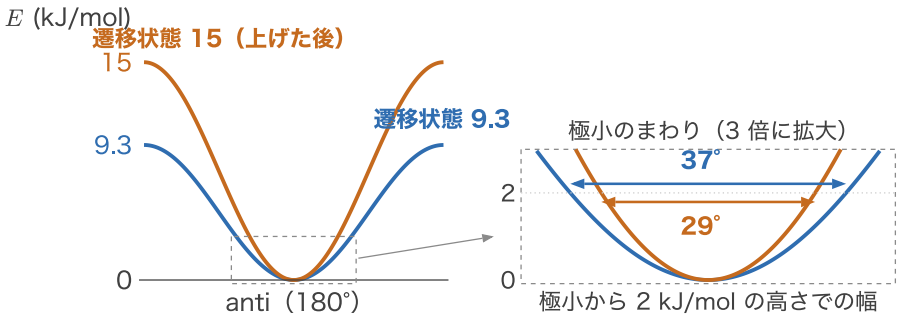


図 1-19　図 1-18 と同じ曲線の、anti の極小のまわりです（教材用の数値）。遷移状態 9.3 kJ/mol（青）と 15 kJ/mol（橙、遷移状態を上げた後）を重ねました。この曲線では、遷移状態を高くすると極小での曲率も大きくなり、極小から 2 kJ/mol の高さでのポテンシャルの幅が 37° から 29° に狭くなることを見てください。右の枠は、極小のまわり（左の破線の四角）を縦横 3 倍に拡大したものです。

この曲線では極小と遷移状態を滑らかな曲線（余弦）でつないでいるので、遷移状態を高くすると極小での曲率も大きくなり、ポテンシャルの幅が狭くなります（図 1-19）。一般の分子では、遷移状態の高さと極小の幅は別々に変わりえます。幅が狭いと anti の極小のエントロピーが下がり（1.7 節）、その分だけ $\Delta S^{\ddagger}$（遷移状態のエントロピー − anti のエントロピー）が大きくなります。引くほうの anti のエントロピーが下がるので、差が大きくなるのです。

極小のまわりを放物線とみなして見積もります。このモデルでは極小と遷移状態を余弦の半周期でつないでいるので、極小での曲率は（遷移状態 − 極小）のエネルギー差に比例します。そのため、ポテンシャルの幅は $\sqrt{15/9.3} = 1.27$ 分の 1 です。anti のエントロピーは $R\ln 1.27 = 2.0\ \mathrm{J/(K\cdot mol)}$ 下がり、298 K で $T\Delta S = 0.59\ \mathrm{kJ/mol}$ です。G の障壁の上がり方は $5.7 - 0.59 = 5.11\ \mathrm{kJ/mol}$ で、

$$\exp\left(\frac{5.11}{RT}\right) \approx 7.9 \tag{1.15}$$

となります。ポテンシャルの幅の分だけで、1/10 が約 1/8 になります。幅が狭いと、極小のまわりの分子が遷移状態の近くに来る頻度がその分（約 1.3 倍）増える、と言っても同じことです。

残り（1/8 から約 1/6 まで）は、アイリングの式の外の効果です。図 1-18 のシミュレーションは 1 ステップの変化幅が小さく、揺らぎながら進むので、遷移状態に来た分子の一部は越えずに元の極小へ戻ります（溶液の中の分子なら、溶媒に押されて同じことが起こります）。戻る割合が変わると前因子そのものが変わり、「前因子が同じ」という前提が崩れます（節の終わりの発展の箱）。

よくある誤解

「E の遷移状態が 5.7 kJ/mol 上がれば、速さは 1/10」とは言えません。速さを決めるのは G の障壁と前因子です。遷移状態を上げると、極小や遷移状態のまわりの曲率（$\Delta S^{\ddagger}$）も変わりえます。$\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta S^{\ddagger}$ は、温度を変えて速度定数を測ると分けられます（アイリングプロット。第 4 章）。

発展　遷移状態のまわりの曲率と動き方の効果：透過係数とクラマースの理論小テストの範囲外

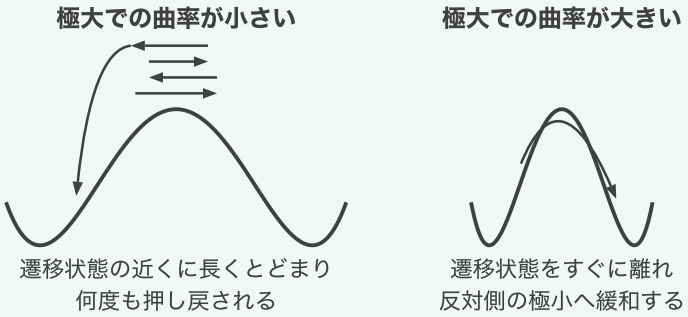
アイリングの式は、遷移状態理論（transition state theory）から導かれます。この理論は、遷移状態に来た分子は必ず向こう側へ進み、戻ってこないと仮定します。実際の速度定数は、遷移状態に来た分子のうち戻らずに越える割合を掛けて

$$k = (\text{透過係数}) \times \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) \tag{1.16}$$

と書きます。この割合を **透過係数**（transmission coefficient）と呼びます。遷移状態理論では透過係数は 1 です。

摩擦があると、遷移状態の近くで行ったり来たりする

溶液の中の分子は、周りの溶媒分子にたえず押されます（図 1-20）。障壁の極大での曲率が小さい（極大のまわりが平らで広い）と、分子は遷移状態の近くに長くとどまり、そのあいだに何度も元の極小の側へ押し戻されます。曲率が大きいと、分子はすぐに遷移状態の近くを離れ、どちらかの極小へ緩和します。クラマース（H. A. Kramers）はこの様子を、摩擦を受けながらポテンシャルエネルギー曲線の上を動く粒子として計算しました（クラマースの理論）。摩擦が強いとき、透過係数はおよそ（障壁の極大での曲率の平方根）÷（摩擦の強さ。粘度とともに大きくなる）に比例します。



障壁の高さは同じ（模式）。墨の矢印：溶媒に押されて揺らぎながら動く分子の行き来

図 1-20　同じ高さの障壁で、極大での曲率が小さい場合（左）と大きい場合（右）の模式図です。墨の矢印は、溶媒に押されて揺らぎながら動く分子の行き来です。左では遷移状態の近くで何度も行き来したあと元の極小へ戻り、右では一度で反対側の極小へ緩和することを見てください。

図 1-18 の残りの差

図 1-18 のメトロポリス法のシミュレーションは、1 ステップの変化幅が小さく揺らぎながら進むので、摩擦の強い溶液中の分子に近いものです。遷移状態を 9.3 から 15 kJ/mol に上げると、障壁の極大での曲率の平方根も（anti の側で）$\sqrt{15/9.3} = 1.27$ 倍になり、その分だけ透過係数が大きくなります。ポテンシャルの幅の効果（1/7.9）に掛けると $1.27/7.9 \approx 1/6$ と見積もれ、シミュレーションの結果（約 1/5.9）とよく合います。

この効果は、$\Delta G^{\ddagger}$ を変えずに摩擦だけを変えると見えます。溶媒の粘度を変えて速度定数を測り、粘度が高いほど遅くなるなら、障壁の越え方（透過係数）が速さに効いています。粘度によらなければ、透過係数はほぼ一定で、遷移状態理論の範囲で比べてよいと考えられます（ただし、溶媒を替えると $\Delta G^{\ddagger}$ も変わりうるので、粘度だけが違う溶媒の組で比べます）。

1.10　配座を動かす改変と、遷移状態を動かす改変

ここで、1.8 節 の考え方を、ブタンの配座の数で使ってみます。

例題：ブタンの配座の変換

ブタンの配座の G を、anti 0、gauche 3、両者を結ぶ遷移状態 15 kJ/mol とします（教材用の数値。図 1-4 (b) の E の図と同じ数ですが、ここでは G として与えます）。298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol、前因子はどの過程も同じとします。(1) anti → gauche と gauche → anti の障壁は、それぞれ何 kJ/mol ですか。(2) 遷移状態の G だけを 10 kJ/mol 上げると、存在比と速度定数は元の何倍ですか。

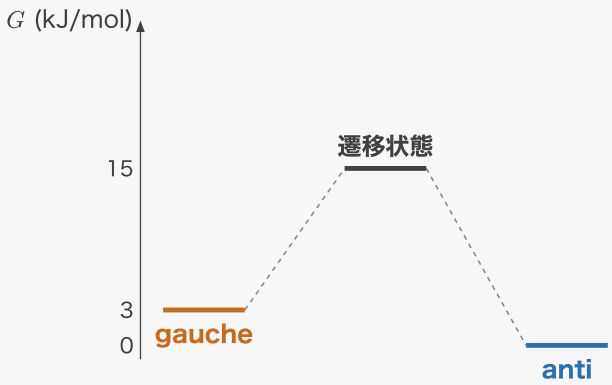


図 1-21　例題のブタンの配座の自由エネルギー図です（教材用の数値。図 1-4 (b) の曲線の極小と遷移状態を、高さだけにした図）。三つの高さを読み、(1) の二つの障壁を自分で引いてみてください。

解き方

まず、比べる状態を決めます。(1) では、出発する配座と遷移状態を比べます。(2) では、anti・gauche・遷移状態の三つを比べます。

次に、使う式と前提を確かめます。障壁は「遷移状態 − 出発する状態」です。速さは $k \propto \exp\!\left(-\Delta G^{\ddagger}/RT\right)$ で、前因子は同じと仮定します。
数値を代入します。(1) は、kJ/mol を単位として

$$\text{anti} \to \text{gauche} : 15 - 0 = 15, \quad \text{gauche} \to \text{anti} : 15 - 3 = 12 \tag{1.17}$$

です。(2) では、二つの障壁がどちらも 10 kJ/mol 上がり、25 と 22 kJ/mol になります。速度定数は両方向とも

$$\exp\!\left(-\frac{10}{2.48}\right) = \exp(-4.03) \approx 0.018 \tag{1.18}$$

倍です（10 kJ/mol は 5.7 と 11.4 のあいだなので、1/10 と 1/100 のあいだという見当とも合います）。

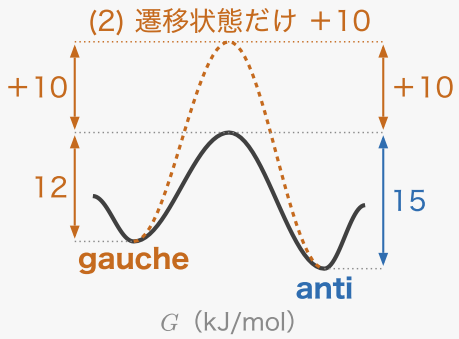


図 1-22　例題の解き方を図でたどったものです（教材用の数値）。(1) 障壁は出発する状態から測るので、gauche からは 12、anti からは 15 です。(2) 遷移状態だけを 10 上げると（橙の破線）、両方向の矢印がどちらも +10 伸び、anti と gauche の差 3 は変わらないことを見てください。左の 12 は gauche から測った障壁、その上の +10 が遷移状態を上げた分です。

最後に、結果の意味を考えます。存在比 $K = k_{\text{anti}\to\text{gauche}}/k_{\text{gauche}\to\text{anti}}$ は、同じ倍率になった二つの速度定数の比なので、変わりません。
答え：(1) anti → gauche は 15 kJ/mol、gauche → anti は 12 kJ/mol。(2) 存在比は変わらず、両方向の行き来がどちらも約 0.018 倍（約 1/57）に遅くなります。障壁を 0 の線から測る誤りと、遷移状態が上がると「不安定になる」と考えて存在比を動かす誤りに注意してください。なお、この数値は教材用に決めた値で、測定値から引いたものではありません。

例題の (2) では、遷移状態だけを上げました。ここでは、同じモデル（G：anti 0、gauche 3、遷移状態 15 kJ/mol）で、配座の G だけを動かす場合と並べます。

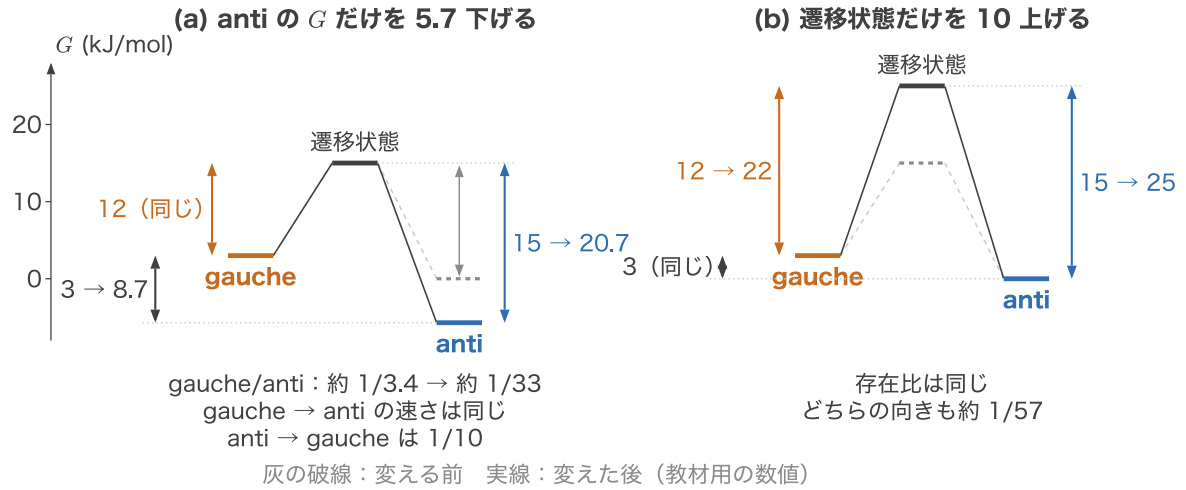


図 1-23　例題のモデル（G：anti 0、gauche 3、遷移状態 15 kJ/mol。教材用の数値）で、(a) anti の G だけを 5.7 kJ/mol 下げた場合と、(b) 遷移状態だけを 10 kJ/mol 高くした場合です。灰の破線が変える前、実線が変えた後で、障壁の矢印は gauche から出るものが橙、anti から出るものが青です。(a) では gauche から遷移状態までの矢印（12）が変わらず、anti から遷移状態まで（15 → 20.7）と anti と gauche の差（3 → 8.7）だけが伸びること、(b) では anti と gauche の差 3 が変わらず、両方の矢印が 10 ずつ伸びることを見比べてください。

- **(a) anti の G を下げる**：anti の G だけを下げると、anti と gauche の G の差が大きくなり、存在比が anti に偏ります。障壁は、anti から出るほうだけが大きくなります。gauche から出る障壁（遷移状態 − gauche）は変わりません（図 1-23 の (a) では、差が 3 から 8.7 kJ/mol に広がり、gauche（一つの極小）と anti の比は約 1/3.4 から約 1/33 へ、10 分の 1 になります）。
- **(b) 遷移状態を高くする**：遷移状態だけを上げると、両方向の障壁が同じだけ大きくなり、両方向の速度定数が同じ倍率で小さくなります。anti と gauche の G の差は変わらないので、存在比も変わりません。

遷移状態を 15 から 21 kJ/mol（＋6）に上げると、両方向の速度定数はどちらも約 1/11、26.5 kJ/mol（＋11.5）では約 1/100 になります（図 1-16 の目安どおり）。存在比は、遷移状態をいくら動かしても同じです。

濃度の時間変化で見る

存在比と速さの違いは、濃度の時間変化に表れます。はじめにすべて anti の集団を用意できたとして（思考実験です）、anti と gauche の割合が時間とともにどう変わるかを追います（図 1-24）。gauche は一つの極小として数え（二つの gauche をそろえて数える方法は第 2 章で扱います。ここでは遷移状態の効果だけを見ます）、速度定数は 1.8 節 の式（透過係数 1）で見積もります。

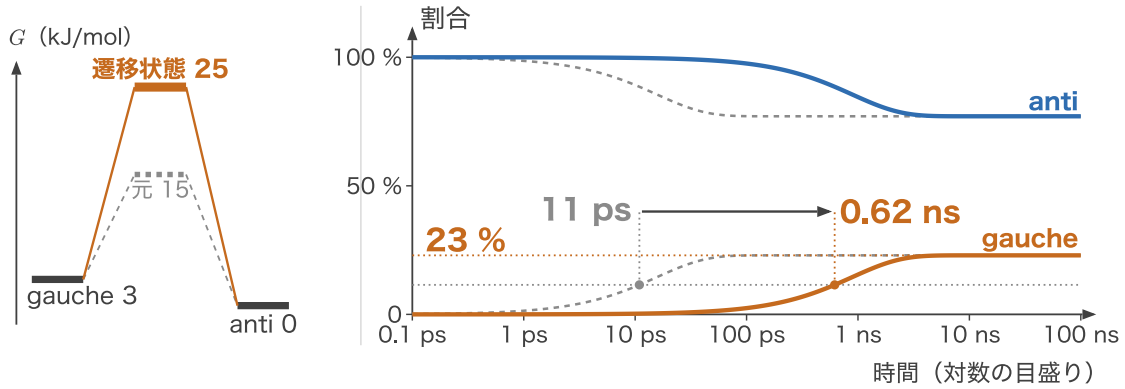


図 1-24　はじめすべて anti の集団で、anti（青）と gauche（橙）の割合が時間とともにどう変わるかを描いた図です（教材用の数値、298 K）。左の図の段は墨で、anti 0・gauche 3 kJ/mol です（右のグラフの青と橙に当たります）。左の自由エネルギー図の灰の破線が元の遷移状態（15 kJ/mol）、橙が遷移状態だけを 10 kJ/mol 上げた場合です。右のグラフも、灰の破線が元、色の線が遷移状態を上げた場合で、横軸は対数の目盛りです。平衡での割合（23 %）は同じで、曲線が同じ形のまま右へずれることを見てください。灰の点線はその半分（約 11 %）の高さで、そこに届く時間が 11 ps から 0.62 ns へ約 57 倍に延びます。

- **平衡での割合**：時間がたつと、gauche の割合は 23 % に近づきます。この割合は anti と gauche の差 ΔG° だけで決まり（$K = \exp(-\Delta G^\circ / RT)$ として $K/(1+K)$）、遷移状態を上げても変わりません。
- **近づく速さ**：平衡での割合の半分に届く時間は、元の遷移状態では 11 ps、遷移状態だけを 10 kJ/mol 上げると 0.62 ns で、約 57 倍に延びます。近づく速さは、anti → gauche と gauche → anti の二つの速度定数の和で決まり、遷移状態だけを上げると両方が同じ倍率で小さくなるからです。
- **平衡に達したあと**：割合が一定になっても、分子の行き来は止まりません。anti → gauche と gauche → anti の流れがつり合い、数だけが一定になります。これが平衡です。

1.3 節 の約 70 ps と、ここでの 11 ps が違うのは、測っているものが違うからです。70 ps は、anti → gauche の 1 回分の平均の時間（速度定数 $k_{\text{anti}\to\text{gauche}}$ の逆数）です。平衡への近づき方は、行きと戻りの両方の速度定数の和で決まり、半分に届く時間は $\ln 2/\left(k_{\text{anti}\to\text{gauche}}+k_{\text{gauche}\to\text{anti}}\right)$ です。より速い gauche → anti の速度定数が足され、さらに $\ln 2 = 0.69$ が掛かるので、約 11 ps と短くなります（導き方は 付録 C.2）。

設計への接続

特定の配座を多くしたいなら、二つの配座の G の差を変えます（その配座の G を下げるか、ほかの配座の G を上げる）。配座の変換を遅くしたいなら、遷移状態を高くします。ある配座の G を下げると、その配座から出る障壁も上がるので、その配座は安定で、しかも変化しにくくもなります（入ってくる側の速さは同じです）。

実際の分子では、置換基を替えると配座と遷移状態の G が同時に動くことが多いので、改変の結果は存在比と速さを別々に測って確かめます。存在比は、低温にして変換を遅くし、配座ごとの NMR のシグナルが分かれた所で、その強度比から求められます。変換の速度定数は、温度を変えたときの NMR のシグナルの形の変わり方（分かれていたシグナルが広がって一つにまとまる様子）から求められます（動的 NMR。図 1-25）。温度を変えて測れば、ΔH・ΔS（$\Delta H^{\ddagger}$・$\Delta S^{\ddagger}$）も分けられます（第 4 章）。

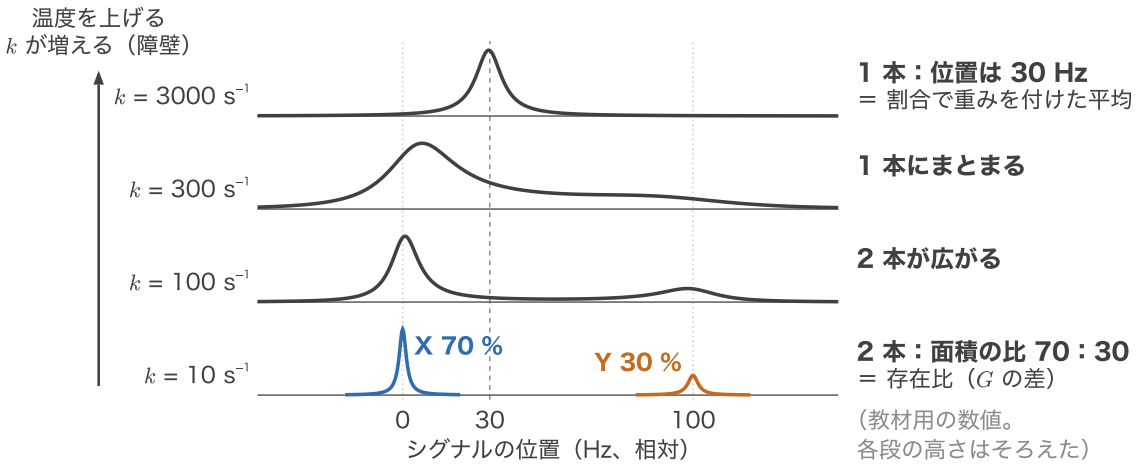


図 1-25 温度を上げて変換が速くなると、二つの配座 X・Y のシグナルが広がって、1 本にまとまります（教材用の数値。割合 70：30、位置の差 100 Hz。k は両向きの速度定数の和で、各段の高さはそろえて描きました）。いちばん下の段の面積の比が存在比（X と Y の G の差）を、形が変わるときの k が変換の速さ（障壁）を表すことを見てください。いちばん上の段の位置（約 30 Hz）は、割合で重みを付けた平均です（第 2 章）。

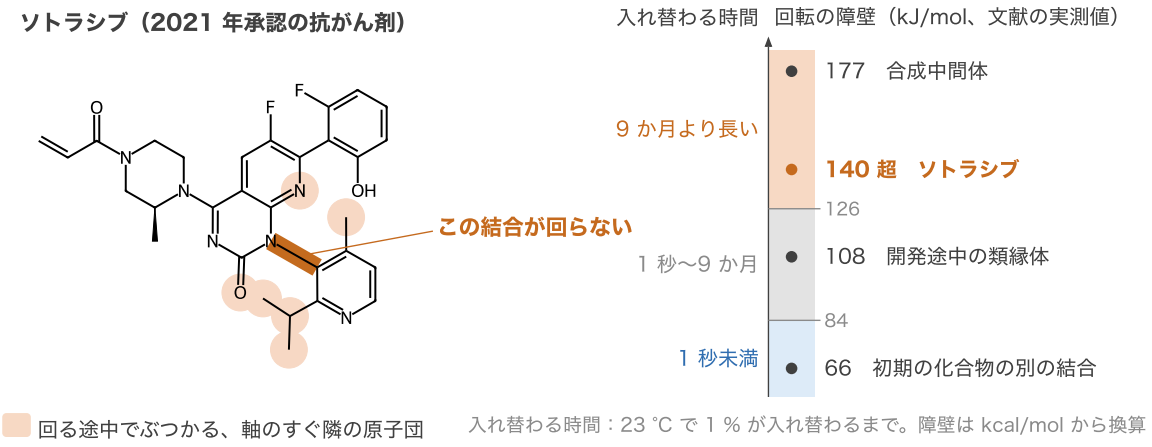


図 1-26　研究の実例の図です（実測値）。抗がん剤ソトラシブの構造（左）と、回転の障壁の目盛り（右）です。左の濃い橙の結合（回らない結合）を回すと、薄い橙の原子団どうしがぶつかります。右の目盛りでは、帯の境目 84・126 kJ/mol と、ソトラシブ（140 超）の位置を見てください（帯の時間は 23 °C で 1 % が入れ替わるまでの時間）。

研究の実例　抗がん剤の開発で、なぜ回転の障壁を測ったか　小テストの範囲外

ソトラシブは、2021 年に承認された抗がん剤（KRAS G12C の共有結合阻害剤）です。図 1-26 の左の構造で、濃い橙の結合（ピリドピリミジノンの N1 とピリジンの C3 を結ぶ結合）を回そうとすると、軸のすぐ隣の原子団どうしがぶつかります。そのため、この結合はほとんど回らず、ねじれの向きが逆の二つの形（アトロプ異性体）に分かれます。

二つの形は、薬としての効き目が違います。開発の初期の類縁体では、一方の形がもう一方より 10 倍強く効きました。だから、二つの形が入れ替わってしまうと困ります。開発チームは障壁を測り、84〜126 kJ/mol（20〜30 kcal/mol）の帯を避けて、結果として障壁が 126 kJ/mol を超える骨格を選びました。ソトラシブの障壁は 140 kJ/mol を超えます。図 1-26 の右の目盛りには、ほかに、初期の化合物の回りやすい結合（66 kJ/mol）、類縁体（108 kJ/mol）、合成の中間体（177 kJ/mol）の値が並んでいます。

図の帯の時間（23 °C で 1 % が入れ替わるまで）とは尺度が違いますが、アイリングの式で体温（37 °C）での半減期を見積もると、障壁 84 kJ/mol なら約 15 秒、126 kJ/mol なら約 6 年です。障壁が 42 kJ/mol 違うだけで、入れ替わる時間は約 10^7 倍違います。障壁が 126 kJ/mol を超えれば、薬を作って飲むまでのあいだに形は入れ替わらず、一つの形を一つの薬として扱えます。

問い 1 とのつながりも見ておきます。合成の中間体（177 kJ/mol）の二つの形は鏡像体の対で、G はまったく同じです。それでも障壁が高いので、25 °C で入れ替わるには 100 億年を超えると見積もられています（論文の値で、280 °C で測った $\Delta G^{\ddagger}$ を 25 °C にもそのまま使っています。本書の読みでは、$\Delta S^{\ddagger}$ による温度変化を無視したことになります）。安定さが同じでも、変化しにくさは障壁で決まります。

出典：B. A. Lanman, A. T. Parsons, S. G. Zech, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 2892–2903（DOI: 10.1021/acs.accounts.2c00479）。障壁は本文の kcal/mol を 4.184 倍して kJ/mol にした値。

1.11　安定であることと、変化しにくいこと

問い 1 に戻ります。安定であることと、変化しにくいことは同じでしょうか。答えは「同じではない」です。安定さは存在比を、変化しにくさは速さを決めます。

図 1-23 で、二つの量を読み分けます。(a) は配座（anti）の G を、(b) は遷移状態の G を動かした場合です。

- **安定さ**：二つの配座の G の差（gauche − anti ＝ 3 kJ/mol）で決まり、存在比を決めます。
- **変化しにくさ**：出発する配座から遷移状態までの高さ（障壁。anti から 15、gauche から 12 kJ/mol）で決まり、速さを決めます。
- **遷移状態だけを ＋10 kJ/mol**：例題と 図 1-23 の (b) で見たとおり、anti と gauche の差は 3 kJ/mol のままなので存在比は同じで、行き来はどちらの向きも約 1/57 に遅くなります（図 1-27）。

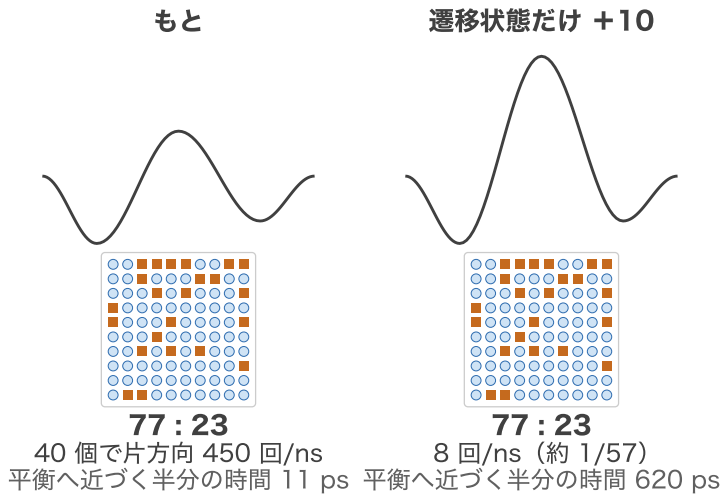


図 1-27　問い 1 の答えを、分子 100 個の割合で描いた図です（教材用の数値、298 K）。左が元、右が遷移状態だけを 10 kJ/mol 上げた場合です。割合は 77 : 23 のままで、分子 40 個あたりの片方向の入れ替わりが 450 回/ns から 8 回/ns に（約 1/57）減り、平衡での割合の半分に届く時間が 11 ps から 620 ps に延びることを見てください。

予想の答えは 3「割合は同じで、行き来が遅くなる」です。1「anti の割合が増える」と 2「gauche の割合が増える」は、遷移状態が上がると、どちらかの配座が不安定（あるいは安定）になると考えた答えです。けれども、式 (1.12) のとおり、遷移状態の高さは比 $k_{\mathrm{anti}\to\mathrm{gauche}}/k_{\mathrm{gauche}\to\mathrm{anti}}$ の中で消え、存在比には入りません。この答えは、G の図で考え、前因子が変わらないという前提のもとでのものです。E の遷移状態を上げただけなら、速さは 1/57 にならないかもしれません（1.9 節）。

安定さと変化しにくさは、ある配座の G を下げれば一緒に動きます（1.10 節）。一緒に動くこともあるが、配座と遷移状態の G を別々に動かせば別々に変えられる、というのが正確な言い方です。存在比の小さい配座から主な生成物ができる例（カーティン・ハメットの原理）で、第 4 章は再びこの見方を使います。

この章の問いを、序章（説明・予測・設計の違い）で見た五つの考え方でたどり直します。

1. **観測量を決める**：anti と gauche の存在比と、行き来の速さです（1.1 節）。
2. **比べる状態を決める**：存在比は二つの配座、速さは出発する配座と遷移状態を比べます（1.5 節）。
3. **モデルを選び、予測する**：G の図と式 (1.12)・アイリングの式で、遷移状態だけを上げれば存在比は同じで行き来が遅くなる、と予測しました（1.8 節）。

4. **データと比べ、直す**：E の曲線で遷移状態を 5.7 kJ/mol 上げてシミュレーションを行うと、越える回数は 1/10 にならず（約 1/6）、前因子が同じという前提を見直しました（1.9 節）。
5. **設計し、確かめ方を選ぶ**：配座の割合を変えるなら配座の G を、変換を遅くするなら遷移状態を動かし、存在比と速さを別々に測って確かめます（1.10 節）。

まとめ

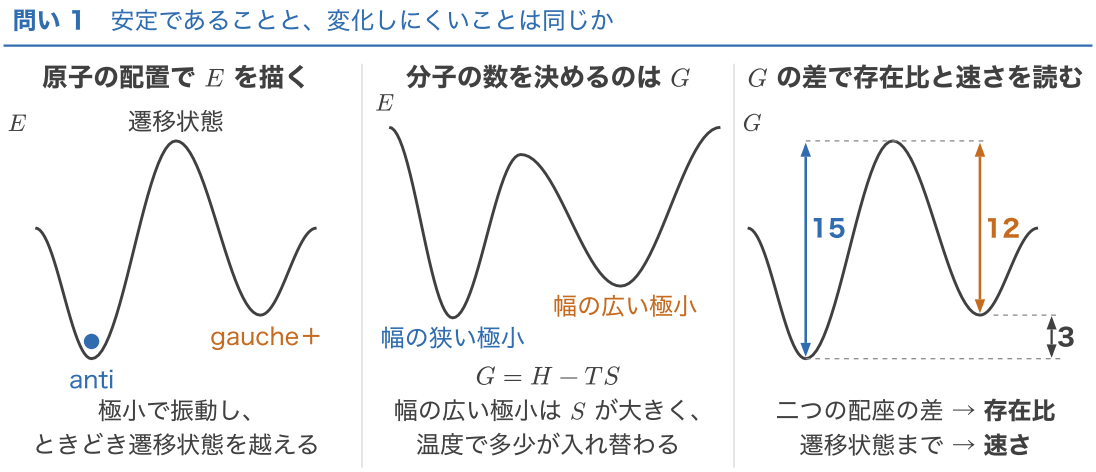


図 1-28　第 1 章のまとめの図です。左が原子の配置で描く E の曲線、中が分子の数を決める G、右が G の差で読む存在比と速さ（教材用の数値）、下が問い 1 への答えです。

図 1-28 の左の欄は、E の曲線の読み方です。分子のエネルギーは原子の配置の関数で、ポテンシャルエネルギー曲面として描けます（電子は速く、核は遅い）。分子は極小で振動し、ときどき遷移状態を越えます。

中の欄は G です。分子の数を決めるのは E ではなく $G = H - TS$ で、ポテンシャルの幅の広い極小は温度が高いほど有利です。

右の欄は存在比と速さです。二つの配座の G の差が存在比を（$K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$）、出発する配座から遷移状態までの G の差（障壁）が速さを決めます（$k \propto \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$）。配座（ここでは anti）の G を下げると、存在比と、その配座から出る障壁が変わります。遷移状態を高くすると、存在比は同じで行き来が遅くなります。濃度の時間変化では、平衡での割合は二つの配座の G の差で決まり、そこへ近づく速さは両向きの障壁（二つの速度定数の和）で決まります（図 1-24）。

下の欄が問い 1 への答えで、安定さは存在比を、変化しにくさは速さを決めます。298 K で 5.7 kJ/mol ごとに 10 倍という目安は、G の障壁で、前因子が同じときに限って使えます。

次の第 2 章では、この章の続きとして、anti と gauche が何対何で存在するかを数えます。そこでは、gauche が二つあること（図 1-3）が効いてきます。

モデルの前提と適用条件　小テストの範囲外

- **前提**：存在比と速さを G の図で考える（E の図ではない）。**崩れると**：E の図だけで考えると、極小や遷移状態のまわりのポテンシャルの幅の分だけ、E の差と G の差（ΔG°・$\Delta G^\ddagger$）が食い違う（1.6 節・1.9 節）。**確かめる方法**：温度を変えて存在比・速度定数を測り、ΔH・ΔS（$\Delta H^\ddagger$・$\Delta S^\ddagger$）を分ける（第 4 章）。
- **前提**：極小のまわりのエネルギーを放物線で近似し、そこでの振動は $h\nu \ll k_{\mathrm{B}}T$ を満たす（ポテンシャルの幅から $\Delta S = R\ln r$ を出すとき）。**崩れると**：振動数の高い動きでは振動の量子化が効き、ΔS は $R\ln r$ より小さくなる。零点エネルギーの差で ΔH も ΔE からずれる（第 5 章）。**確かめる方法**：振動数を見積もり、$h\nu$ と $k_{\mathrm{B}}T$（298 K で約 200 $\mathrm{cm^{-1}}$ に当たる）を比べる。
- **前提**：比べる過程の前因子（$k_{\mathrm{B}}T/h$ と透過係数）が同じ。**崩れると**：遷移状態のまわりの曲率や周りの摩擦で越え方が変わると、$\Delta G^\ddagger$ の差だけでは速度の比が決まらない（図 1-18 の残りの差）。**確かめる方法**：溶媒の粘度を変えて速度定数を測る（クラマースの理論）。
- **前提**：分子は一つの電子状態のポテンシャルエネルギー曲面の上で動く。**崩れると**：光の吸収や電子の授受で、別の電子状態の曲面へ移る（1.4 節）。**確かめる方法**：吸収・発光や酸化還元を測る（第 6 章・第 7 章）。
- **前提**：二つの配座を結ぶ遷移状態は一つ。**崩れると**：別の経路があれば、速度定数は経路ごとの和になり、おもに遷移状態の低いほうの経路が効く。**確かめる方法**：考えられる経路の遷移状態をすべて比べる。

章末問題

問題の数値はすべて教材用の仮想データです。断りのない限り 298 K、$RT = 2.48$ kJ/mol、$R = 8.314$ J/(K · mol) とし、G の図で考えます。

概念確認

1. 二つの配座 P と Q の自由エネルギーを P 0、Q 6、両者を結ぶ遷移状態 22 kJ/mol とします。Q から P へ移るときの障壁はどれですか。
   (a) 6 kJ/mol
   (b) 16 kJ/mol
   (c) 22 kJ/mol
   (d) 28 kJ/mol
2. ポテンシャルの幅について、正しい記述を一つ選んでください。
   (a) ポテンシャルエネルギー E の図でポテンシャルの幅が広いほど、その極小の E は低い。
   (b) ポテンシャルの幅は遷移状態の高さだけを決め、存在比には関係しない。
   (c) ポテンシャルの幅の効果は温度によらないので、どの温度でも存在比は二つの極小のエネルギー差だけで決まる。
   (d) ポテンシャルの幅が広いほど取りうる配置が多くエントロピーが大きいので、温度が高いほど G の図でその状態は相対的に下がる。
3. エチレンが光を吸収した直後と、その少し後の形について、正しい記述を一つ選んでください。
   (a) 光を吸収した瞬間に、分子は 90° にねじれた形に変わる。
   (b) 励起状態でも平面が極小なので、分子は平面のまま変わらない。
   (c) 光を吸収した瞬間は平面のままで、そのあと励起状態のポテンシャルエネルギー曲線に沿って 90° にねじれた極小へ向かう。
   (d) 光の吸収では、電子と原子核が同じ速さで同時に動くので、形と電子状態が一緒に変わる。

応用：条件を変えたときの予測

1. 概念確認 1 のモデル（P 0、Q 6、遷移状態 22 kJ/mol）で、配座の自由エネルギーは変えずに、遷移状態だけを 4.0 kJ/mol 下げました。前因子は同じとし、$k \propto \exp\!\left(-\Delta G^{\ddagger}/RT\right)$ を使います。正しいものはどれですか。
   (a) 両方向の速度定数がどちらも約 5 倍になり、存在比は変わらない。
   (b) P → Q の速度定数だけが約 5 倍になり、存在比は変わらない。

(c) 両方向の速度定数がどちらも約 1.6 倍になり、存在比は変わらない。

(d) 両方向の速度定数がどちらも約 5 倍になり、Q の割合が増える。

2. 同じモデル（P 0、Q 6、遷移状態 22 kJ/mol）で、遷移状態は変えずに、Q の G だけを 2.0 kJ/mol 高くしました（Q 8）。$K = [\mathrm{Q}]/[\mathrm{P}] = \exp(-\Delta G^\circ / RT)$ を使います。正しいものはどれですか。

(a) P → Q の障壁は 22 kJ/mol のまま、Q → P の障壁は 14 kJ/mol に下がり、Q → P の速度定数は約 2.2 倍になる。存在比 [Q]/[P] は約 0.45 倍になる。

(b) 両方向の障壁がどちらも 2.0 kJ/mol 下がり、両方向の速度定数が約 2.2 倍になる。存在比は変わらない。

(c) 遷移状態が変わらないので、両方向の障壁も存在比も変わらない。

(d) P → Q の障壁が 20 kJ/mol に下がり、存在比 [Q]/[P] が約 2.2 倍になる。

3. 配座 U と V で、V のポテンシャルの幅は U の 2.5 倍です（$\Delta S = S_\mathrm{V} - S_\mathrm{U} = R\ln 2.5 = 7.6$ J/(K · mol)）。$\Delta H = H_\mathrm{V} - H_\mathrm{U} = +1.5$ kJ/mol とし、ΔH・ΔS は温度によらないとします。298 K で多いのはどちらで、$\Delta G = G_\mathrm{V} - G_\mathrm{U}$ はおよそいくらですか。

(a) U が多い。$\Delta G = +1.5$ kJ/mol

(b) U が多い。$\Delta G = +0.77$ kJ/mol

(c) V が多い。$\Delta G = -0.77$ kJ/mol

(d) U と V は同じだけある。$\Delta G = 0$

適用条件と限界

1. 二つの配座の存在比 K を、298 K で正確に測りました。このデータだけから、二つの配座を結ぶ遷移状態の高さ（変換の速さ）を決められますか。

(a) 決められない：K は遷移状態の高さを含まないので、変換の速度定数を別に測る必要があるから。

(b) 決められる：K から ΔG° が分かり、遷移状態の高さも ΔG° で決まるから。

(c) 決められる：G の低い配座ほど遷移状態も高いので、K が大きいほど遷移状態も高いから。

(d) 決められない：存在比は電子状態で決まるので、吸収スペクトルが必要だから。

2. ある配座の変換で、$\Delta G^\ddagger$ は溶媒によらずほぼ同じと見積もられました。ところが、粘度の大きく違う二つの溶媒で速度定数を測ると、粘度の高い溶媒のほうが

2 倍遅くなりました。このずれの原因として最も考えやすいものはどれですか。

(a) 粘度の高い溶媒では、二つの配座の存在比が変わったから。

(b) 周りの摩擦で障壁の越え方が変わり、前因子（透過係数）が変わったから。

(c) 粘度の高い溶媒では、電子の運動が原子核より遅くなったから。

(d) 粘度の高い溶媒では、遷移状態が二つに分かれたから。

3. 暗所では入れ替わりの遅い（障壁の高い）二つの配座 X・Y があります。試料の温度を一定に保ったまま、強い光を当てながら測った存在比は、暗所で測った存在比と違いました。この章のポテンシャルエネルギー曲面のモデルで考えると、最も考えやすい説明はどれですか。

   (a) 光の熱で温度が上がっただけなので、基底状態の一つの G の図で説明できる。

   (b) 光を当てると遷移状態の高さだけが変わり、存在比が変わった。

   (c) 光を当てると原子の配置ごとにエネルギーが決まらなくなり、ポテンシャルエネルギー曲面が描けなくなった。

   (d) 光を吸った分子が励起状態のポテンシャルエネルギー曲面に移り、そこで形を変えて、別の配座として基底状態に戻った。一つの電子状態の曲面の上で動くという前提が崩れている。

設計と検証

1. 概念確認 1 のモデル（P 0、Q 6、遷移状態 22 kJ/mol）の分子を改変して、平衡で Q の割合を増やしたい。ただし、Q から P へ移る速度定数は変えたくありません。どの改変を選べばよいですか。

   (a) Q の G だけを低くする。

   (b) 遷移状態だけを低くする。

   (c) Q の G と遷移状態を、同じだけ低くする。

   (d) P の G だけを低くする。

2. 量子化学計算では配座 U の E が V より低いのに、室温で測ると V のほうが多くありました。このずれがエントロピーの差（ポテンシャルの幅など、ΔS）によるものかを確かめたい。まず何を測るのがよいですか。

   (a) 室温で存在比を何度も測り、平均をとる。

   (b) いくつかの温度で存在比を測り、ΔH と ΔS を分ける。

(c) 室温で U と V の変換の速度定数を測る。

(d) 吸収スペクトルを測り、電子状態を確かめる。

3. 室温 (298 K) で二つの配座を別々の化合物として取り出したい。そのためには、どちらの向きの変換も半減期が 1 時間以上であってほしい。アイリングの式 $k = (k_{\mathrm{B}}T/h)\exp\!\left(-\Delta G^{\ddagger}/RT\right)$ ($k_{\mathrm{B}}T/h = 6.2 \times 10^{12}\ \mathrm{s^{-1}}$、透過係数 1) と、半減期 $t_{1/2} = \ln 2/k$ を使うと、障壁はおよそ何 kJ/mol 以上あればよいですか。

(a) 約 21 kJ/mol

(b) 約 38 kJ/mol

(c) 約 41 kJ/mol

(d) 約 94 kJ/mol

2

第 2 章

分子集団とエントロピー

前の章では、ブタンの anti と gauche をポテンシャルエネルギー曲線の二つの極小として描き、存在比は二つの配座の G の差で決まることを学びました。有機化学では「anti が最安定」と習い、反応や物性を、最安定の形だけで考えがちです。では、最安定構造だけを見ればよいのでしょうか。

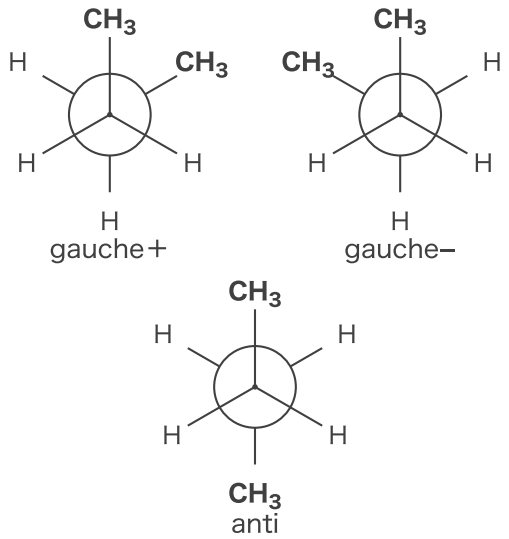


図 2-1　ブタンの三つの配座です。上の二つが gauche＋・gauche−、下が anti です。gauche は鏡に映した関係の二つがあり、どちらも anti とは別の形として数えることに注目してください。

問い 1　最安定構造だけを見ればよいか

具体的に問います。ブタンの anti の G は、gauche 1 つより 3 kJ/mol 低いとします(教材用の数値)。298 K で分子 100 個のうち、gauche は 2 つ合わせていくつあるでしょうか。図 2-2 の三つから予想を選んでください。

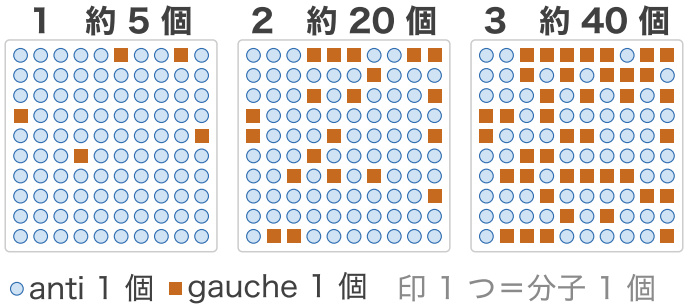


図 2-2　予想の選択肢です。印 1 つが分子 1 個で、丸が anti、四角が gauche です。1 は約 5 個、2 は約 20 個、3 は約 40 個の絵で、印の並びに意味はありません。

最安定の anti が圧倒的に多い、と考える人が多いかもしれません。この章の終わり（2.9 節）で答えます。

前の章から、二つのことを使います。一つは、存在比は二つの配座の G の差 ΔG° で決まり、遷移状態の高さは入らないこと（式 (1.12)）。もう一つは、ポテンシャルの幅が広い極小はエントロピーが大きく、温度を上げると多くなること（1.7 節）です。前の章の二つの状態は、347 K で多いほうが入れ替わりました。この章では、存在比の数え方を三つ以上の配座と温度に広げ、「ポテンシャルの幅」に「極小の数」を加えます。さらに、分子が形を選んでほかの分子と結合するとき、形をそろえることが結合をどれだけ弱めるかを考えます。章は三つの段で進みます。1 段目（2.2 節〜2.4 節）で配座の割合を数え、2 段目（2.5 節）で形を一つに決めるときのエントロピーを数え、3 段目（2.7 節・2.8 節）でその数え方を結合に使います。

この章のねらい

分子を、いくつもの配座の集団として考えます。配座ごとの自由エネルギーと、等価な極小の数から存在割合を数えます。配座のエントロピーを極小の数とポテンシャルの幅で数え、温度で割合がどう動くかを ΔH と ΔS に分けて読みます。柔軟な受容体が結合するとき、形をそろえる分だけ結合が弱くなることを見積もります。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **分布で数える**：ボルツマン分布と分配関数で、等価な極小の数も入れて配座の存在割合を求められる（章末問題 概念確認 1・2、応用 1）

- **観測量と集団**：観測される量が配座の集団の平均であることを説明し、平均から割合を読むのに何が要るかを言える（章末問題 概念確認 3、適用条件と限界 3）
- **配座のエントロピー**：極小の数とポテンシャルの幅でエントロピーを数え、単結合を固定したときに下がる分を見積もれる（章末問題 適用条件と限界 2、設計と検証 2）
- **温度での変化**：どちらが多いかは ΔG、温度で増えるか減るかは ΔH で決まることを使い分けられる（章末問題 応用 2、設計と検証 2・3）
- **結合と事前組織化**：結合の強さを $K_{\mathrm{obs}} = fK_{\mathrm{C}}$ で考え、形を固定する改変が強めるか弱めるかを判断できる（章末問題 応用 3、適用条件と限界 1、設計と検証 1）

2.1　観測される量は配座の集団の平均

この節は小テストの範囲外です。

フラスコの中のブタンは、一つの形をした分子の集まりではありません。前の章で見たように、教材用の障壁（15 kJ/mol）で見積もると、室温のブタンは anti と gauche のあいだを 1 秒に 10^{10} 回ほど行き来しています（1.1 節）。どの瞬間を切り取っても、anti の分子と gauche の分子が混じっています。このように、同じ分子がいくつもの形に分かれて存在するものを、本書では **分子集団** と呼びます。

一つの分子を長い時間見ても、同じことが言えます。図 1-18 では、一つの分子が配座から配座へ移りながら、それぞれの配座に一定の割合の時間だけとどまっていました。平衡にある集団では、一つの分子がある配座で過ごす時間の割合と、ある瞬間にその配座にいる分子の割合が同じです。

観測される量は、集団の平均

私たちが測る量は、この集団の量です。NMR のシグナルの位置、旋光度、反応の速さは、どれも配座ごとに違う値をもちます。観測されるのは、それに配座の割合 p_i を掛けて足した平均です。

$$X_{\mathrm{obs}} = \sum_i p_i X_i \tag{2.1}$$

X_i は配座 i だけがあるときの値です。この式は、配座どうしが平衡にあり、行き来が測定より速いこと、そして X_i が割合によらないことを前提にしています。

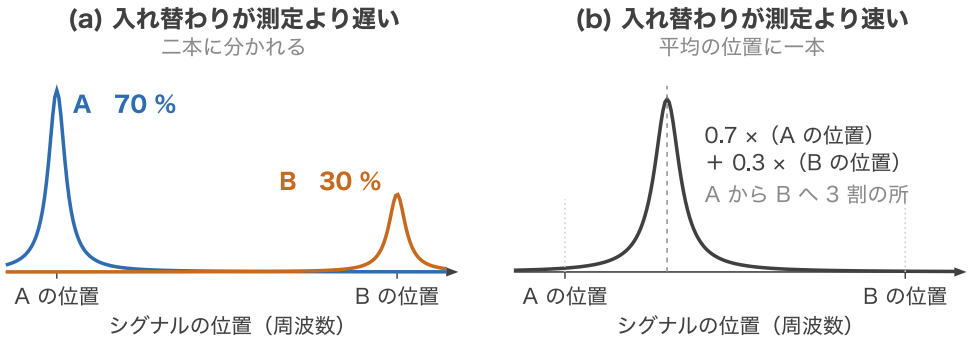


図 2-3　二つの配座 A・B（割合 70 %・30 %、教材用の数値）がある分子の NMR のシグナルの模式図です。(a) 入れ替わりが測定より遅いと、A と B のシグナルが別々に出て、面積の比が割合の比（7：3）になります。(b) 入れ替わりが速いと、シグナルは一本だけになり、A の位置から B の位置へ 3 割進んだ所に出ます。二つの図で、割合は同じとしました。第 1 章の図 1-25 のいちばん下と上の段と、同じ割合・位置です。

図 2-3 で、二つの場合を比べます。(a) の入れ替わりが遅い場合、NMR は配座ごとのシグナルを別々に見ます。前の章で述べた、低温にして配座ごとのシグナルを分け、強度比から存在比を求める方法は、この場合です（1.10 節）。(b) の入れ替わりが速い場合、核はシグナルの位置の差（ここでは 100 Hz）を感じ分けるより速く A と B のあいだを移るので、平均の位置に一本のシグナルが出ます。位置は (2.1) のとおり、$0.7 \times$ (A の位置) $+ 0.3 \times$ (B の位置) です。

室温のブタンの NMR は、いつも (b) の平均です。吸収スペクトルのように入れ替わりよりずっと速く終わる測定では、配座ごとのスペクトルを割合で重ねたものが見えます。どちらでも、割合 p_i が要ります。

> **よくある誤解**
>
> NMR に一本のシグナルしか見えないことから、「この分子は一つの形しかとらない」と考える誤りがよくあります。入れ替わりが速いと、いくつもの配座のシグナルが平均の位置に一本にまとまります。

観測される量を読むには、どの形がどれだけの割合であるか、つまり分布が要ります。次の節から、この割合を数えます。

2.2　ボルツマン分布と配座の存在比

ここから例題（2.4 節 の終わり）までが 1 段目で、問い 1 に答えます。求めたいのは、ブタンの三つの配座の割合 p_i です。p_i は、分子全体のうち配座 i をとっている分子の割合で、三つを足すと 1 になります（前の節の平均の式 (2.1) の p_i と同じです）。まず二つの配座の数の比を G の差から出し（この節）、次に gauche が二つあることを数えに入れ（2.3 節）、最後に割合に直します（2.4 節）。例題で問い 1 に答えます。

存在比は、エネルギー差を何と比べて決まるのでしょうか。学部の物理化学で習ったボルツマン分布を、配座の存在比の形で書き直します。

定義：ボルツマン分布

温度 T で平衡にある集団で、自由エネルギー G_A と G_B の二つの状態の割合 p_A・p_B の比は

$$\frac{p_\mathrm{B}}{p_\mathrm{A}} = \exp\left(-\frac{G_\mathrm{B} - G_\mathrm{A}}{RT}\right) \tag{2.2}$$

で決まります（導き方は 付録 C.1）。この分布をボルツマン分布（Boltzmann distribution）、因子 $\exp(-G/RT)$ をボルツマン因子と呼びます。RT は熱エネルギーの目安で、298 K で 2.48 kJ/mol です。前提は、A と B が行き来できて、平衡にあることです。

1.7 節 では、ポテンシャルエネルギー曲面の一点（一つの配置）を見つける確率を $\exp(-E/RT)$ と E で書きました。一つの配座の割合を比べるときは、その極小のまわりの配置をすべて足し合わせるので、ポテンシャルの幅の効果が入った G を使います（1.7 節 の発展の箱で、極小のまわりの $\exp(-E/RT)$ の面積の比が $\exp(-\Delta G/RT)$ の形になったのと同じことです）。

前の章の存在比 $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$（式 (1.12)）は、この式を二つの配座に使ったものです。比べる量は G の差と RT です。

図 2-4 で、分子 100 個を二つの配座に分けます。差が RT（2.48 kJ/mol）なら 73 : 27、差が 3 kJ/mol なら 77 : 23、差が 5.7 kJ/mol なら 91 : 9 です。分かれ方は、差が RT の何倍かで決まります。

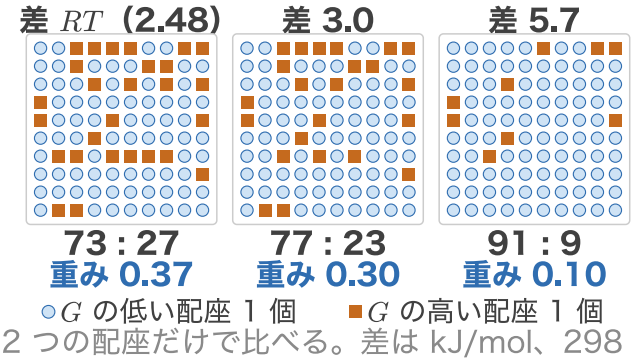


図 2-4　分子 100 個を、G の差の違う二つの配座に分けた図です（298 K、教材用の数値。二つの配座だけで比べました）。丸が G の低い配座、四角が G の高い配座です。差が大きいほど四角が減ることを見てください。下の「重み」は低い配座を 1 としたときの高い配座の数で、1 : 0.37 を合わせて 100 個に直すと 73 : 27 です。

ブタンで書くと $p_i/p_{\mathrm{anti}} = e^{-\Delta G/RT}$（$\Delta G = G_i - G_{\mathrm{anti}}$）です。この右辺をボルツマン因子（以下、**重み**）と呼びます。その配座が anti の何倍あるかを表す数です。この章の前半では、配座 1 つずつの差は温度によらないとします（$\Delta S = 0$、$\Delta G = \Delta H$）。

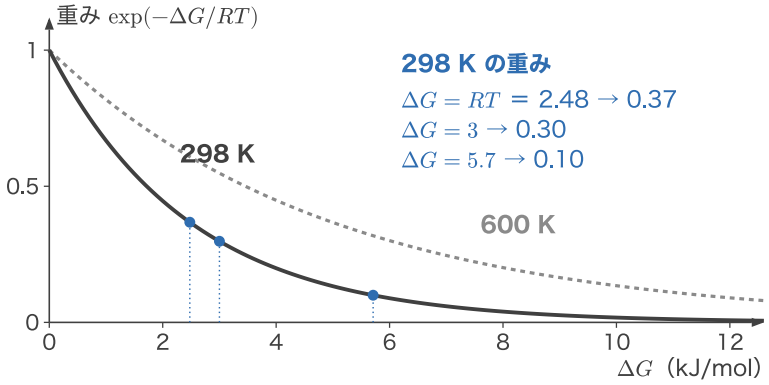


図 2-5　重み $\exp(-\Delta G/RT)$ を、自由エネルギーの差 ΔG に対して描いた図です。墨の実線が 298 K、灰の破線が 600 K です。298 K の曲線の上の三つの点（$\Delta G = RT$、3、5.7 kJ/mol）で、重みが 0.37・0.30・0.10 と下がっていくことと、600 K の曲線のほうが下がり方がゆるやかなことを見てください。

図 2-5 の 298 K の曲線を、左から読みます。差が RT（2.48 kJ/mol）なら重みは $e^{-1} = 0.37$ で、約 1/3 です。高いほうの状態も、同じ桁だけ存在します。差が 3 kJ/mol なら 0.30、5.7 kJ/mol なら 0.10 です。差が RT の数倍になると、高いほうの状態は桁違いに少なくなります。

5.7 kJ/mol で 1/10 という数は、前の章の「障壁が 5.7 kJ/mol 違うごとに速さが 10 倍違う」と同じ $RT\ln 10$ です。前の章は速さの目安、こちらは存在比の目安です。

600 K の破線では RT が 2 倍になり、同じ ΔG でも重みが大きくなります（ΔG を温度によらないとしたとき。ΔG も温度で変わる場合は 2.6 節、小テストの範囲外）。

よくある誤解

R を 8.314 J/(K·mol) のまま、kJ/mol の ΔG と組み合わせる誤りがよくあります。$\exp(-3/2478)$ は 1 に近い値になり、「どの配座も同じだけある」という誤った結論になります。ΔG と RT の単位をそろえてから割ります。

2.3　等価な極小と縮重度

次に、三つの配座で数えます。ブタンの三つの配座の重みは、それぞれいくつでしょうか。同じ G の配座は、2 つとも数えます。図 2-1 の三つの形を、ねじれ角に対する自由エネルギーの図に並べます。

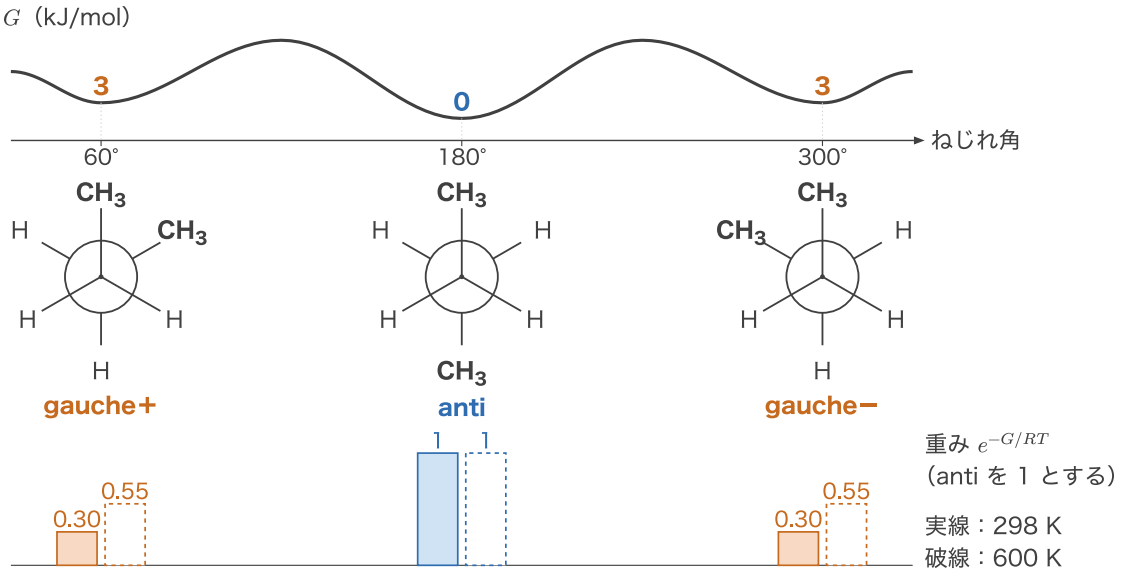


図 2-6　ブタンの三つの配座の自由エネルギー（上。教材用の数値：gauche+ 3、anti 0、gauche− 3 kJ/mol）と、各極小の真下のニューマン投影、配座ごとの重み $e^{-G/RT}$（下。anti を 1 とする）です。実線の棒が 298 K、破線の棒が 600 K です。gauche+ と gauche− は鏡に映した関係で、重みが同じ（298 K で 0.30）であることを見てください。曲線の極大（配座どうしを結ぶ遷移状態）の高さは模式で、重みには使いません。

図 2-6 の上の曲線には、極小が三つあります。gauche+ と gauche− は鏡に映した関係にあり、自由エネルギーが同じです。ボルツマン因子は、極小ごと、つまり配座ご

とに一つずつ数えます。anti の重みは $e^{0}=1$、gauche＋ の重みは 298 K で $e^{-3/RT}=0.30$ です。gauche− は gauche＋ と G の等しい極小なので、0.30 をもう一つ足します。

298 K の棒を読むと、gauche の重みは一つずつ anti の 0.30 倍です。一つずつは小さくても、二つ合わせると 0.60 になります。重みは「anti の何倍あるか」で、まだ割合ではありません。これを割合に直すのが、次の節です。

配座ごとの G を温度によらないとすると、温度を変えたとき、gauche の重みは 100 K でほぼ 0（0.03）、600 K（図 2-6 の破線の棒）で 0.55、1500 K で 0.79 と、1 に近づきます。温度が上がるほど、G の差 3 kJ/mol が熱エネルギーに比べて小さくなるからです。

> **定義：縮重度**
>
> 同じ自由エネルギーをもつ状態（極小）の数を、縮重度（degeneracy）g と呼びます。鏡像の関係にあるなどで G の等しい極小を、等価な極小と呼びます。ブタンの gauche は $g=2$、anti は $g=1$ です。縮重した状態の重みは、配座一つ（極小一つ）の重みの g 倍です。

この数え方は、自由エネルギーが「配座ごとの値」（極小一つずつの値）で与えられていることを前提にしています。本書の例題の anti 0・gauche＋ 3・gauche− 3 kJ/mol も配座ごとの値で、縮重度を掛けるのは 1 回だけです。

2.4　分配関数：割合を出す重みの和

前の節では、配座ごとに重み（anti の何倍あるか）を数えました。割合にするには、その重みを、全部の重みの和で割ります。割った割合は、足すと 1 になります。

> **定義：分配関数**
>
> 配座 i の存在割合は、その配座の重み（ボルツマン因子）を、すべての配座の重みの和で割ったものです。
>
> $$p_i=\frac{e^{-G_i/RT}}{q} \tag{2.3}$$

分母の重みの和

$$q = \sum_i e^{-G_i/RT} \tag{2.4}$$

を分配関数（partition function）と呼びます。G_i は配座ごとの自由エネルギーで、最も低い配座（ブタンでは anti）を 0 として測ります。最も低い配座の重みは $e^0 = 1$ です。等価な極小が g 個あれば、重みをまとめて $ge^{-G/RT}$ と書けます。前提は、配座どうしが平衡にあることです。

ブタンなら、重み 1・0.30・0.30 を、和 $q = 1.60$ で割ったものが割合です（次の例題）。温度を上げると gauche の重みが 1 に近づき、gauche の割合は増えます。後の 2.7 節 で、受容体のうち結合できる形の割合 f を出すときも、同じく「その形の重み ÷ q」で数えます。

発展　分配関数 q が表すもの

小テストの範囲外

q は割合の分母になるだけでなく、それ自体が分子の集団の性質を表します。ここでは配座ごとの G_i を温度によらないとします（anti との差で $\Delta S = 0$、$\Delta G = \Delta H$ とみる）。

使われている配座の数の目安

最も低い配座の重みを 1 と数えるので、ほかの配座がほとんど使われていなければ $q \approx 1$、どの配座も同じだけ使われていれば、q は配座の数に近づきます。



図 2-7　ブタンの三つの配座のモデル（anti 0、gauche 2 つ 3 kJ/mol、教材用の数値）の分配関数 $q = 1 + 2e^{-3/RT}$ を、温度に対して描いた図です。低温で 1（anti だけ）、298 K で 1.60、高温で 3（三つが同じだけ）に近づくことを見てください。

図 2-7 の曲線を、左から読みます。0 K の極限では $q = 1$ で、使われている配座は anti だけです。298 K では $q = 1.60$ で、anti のほかに gauche も使われています。高温では 3 に近づき、三つの配座が同じだけ使われます。

集団全体の自由エネルギー

anti を 0 として、配座の集団全体の自由エネルギーは

$$G_{\text{集団}} = -RT \ln q \tag{2.5}$$

です。ブタンでは 298 K で $-RT \ln 1.596 = -1.16$ kJ/mol で、anti だけのときより低くなります。gauche も使えることで、集団全体としては G が下がるということです。この節の後半の小見出し「二つの数え方と、二重に数える誤り」の「まとめた G'」（二つの gauche だけをまとめた自由エネルギー）は、同じ考え方を gauche の二つだけに使ったものです。

エントロピーも q から出る

ここでは配座ごとの G_i を温度によらないとしたので、$G_i = H_i$ です。集団全体の平均のエンタルピーを $\langle H \rangle = \sum_i p_i H_i$（anti を 0 とする）と書き、$G_{\text{集団}} = \langle H \rangle - TS$ に (2.5) を入れると、配座のエントロピーは

$$S = R \ln q + \frac{\langle H \rangle}{T} \tag{2.6}$$

です。ブタンの 298 K では、$R \ln q = 3.89$ J/(K · mol)、$\langle H \rangle = 2 \times 0.187 \times 3 = 1.12$ kJ/mol で $\langle H \rangle / T = 3.76$ J/(K · mol)、合わせて 7.6 J/(K · mol) です。2.5 節 の発展の箱で、割合から数える S_{conf} と同じ値になります。

統計力学の分配関数

統計力学の分子の分配関数は、並進・回転・振動を含むすべての状態についての和です。この章の q は、そのうち配座の分だけを取り出したものです。各配座の極小のまわりの振動は、配座ごとの G_i に含めてあります。

ここまでの数え方（等価な極小と分配関数）を、ブタンの三つの配座で確かめます。

例題：anti と二つの gauche の存在比

ブタンの配座の G は、anti を 0 として、gauche＋ と gauche− がどちらも 3 kJ/mol 高いとします（教材用の数値）。この差は温度によらないとします。298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol です。

(1) 298 K で、gauche 二つを合わせた割合は何 % ですか。13・23・37・60 % から選んでください。
(2) 温度を上げると、この割合は増えますか、減りますか。

解き方

まず、求めるものを決めます。gauche 二つを合わせた割合です。比べる状態は anti・gauche＋・gauche− の三つで、gauche は等価な極小が二つです。
次に、使う式を確かめます。割合は (2.3) の $p_i = e^{-G_i/RT}/q$ で、q は三つの配座の重みの和です。gauche は重みを一つずつ足します。計算の前に、見当をつけておきます。$e^{-3/2.48}$ は、$e^{-1} = 0.37$ より少し小さいはずです。
重みを一つずつ出します。anti は $G = 0$ なので、重みは $e^{0} = 1$ です。これが「anti を 1 として数える」ということです。gauche＋ と gauche− の重みは、どちらも

$$e^{-3/2.48} = e^{-1.21} = 0.30 \tag{2.7}$$

で、見当どおり 0.37 より少し小さい値です。
三つの重みを足して、分配関数を出します。

$$q = 0.30 + 1 + 0.30 = 1.60 \tag{2.8}$$

gauche 二つを合わせた割合は

$$\frac{0.30 + 0.30}{1.60} = \frac{0.60}{1.60} \approx 0.37 \tag{2.9}$$

で（丸めずに計算すると $0.596/1.596 = 0.373$）、4 割弱です。anti は $1/1.60 = 0.63$ です。
(2) では、温度を上げると RT が大きくなり、gauche の重み $e^{-3/RT}$ が 1 に近づきます。350 K では重みが 0.36 になり、gauche の合計は 42 % に増えます。
答え：(1) 37 %（最安定の anti は 63 % だけ）。(2) 増える（350 K で 42 %）。

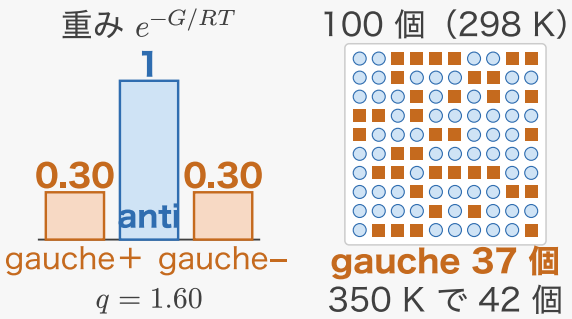


図 2-8　例題の解き方を図でたどったものです（教材用の数値）。左は配座ごとの重み $e^{-G_i/RT}$ で、anti は $G = 0$ なので 1、gauche＋・gauche− は 0.30 です。三つを足すと分配関数 $q = 0.30 + 1 + 0.30 = 1.60$ です。右は 298 K の分子 100 個（丸が anti、四角が gauche）で、gauche は二つ合わせて 37 個（350 K で 42 個）、最安定の anti は 63 個だけであることを見てください。

gauche を一つだけ数える（$0.30/1.30 = 23\ \%$）、割合にせず重みの和 0.60 を答える（60 %）、gauche 一つの重み 0.30 を二つで分けてしまう（$0.15/1.15 = 13\ \%$）、の誤りに注意してください。なお、(2) は配座ごとの G を温度によらないとしたモデルの結果で、実在のブタンを高温で測ったときの予測ではありません。

二つの数え方と、二重に数える誤り

小テストの範囲外

gauche の割合を数える方法は、もう一つあります（図 2-9 の左と中）。

- **配座ごとに数える**：配座ごとの G (3 と 3) のボルツマン因子を、二つ足します。$2e^{-3/RT}$ です。例題はこの数え方です。
- **まとめて数える**：二つの gauche を一つの「gauche 状態」とみなします。重み $2e^{-3/RT}$ を $e^{-G'/RT}$ と書き直すと、まとめた状態の自由エネルギーは

$$G' = 3 - RT\ln 2 = 3 - 1.72 = 1.28\ \text{kJ/mol} \quad (298\ \text{K}) \tag{2.10}$$

です。等価な極小が 2 つあることで、$RT\ln 2$ だけ G が下がって見えます。

$G = H - TS$ と比べると、$-RT\ln 2 = -T(R\ln 2)$ は、エントロピーが $R\ln 2 = 5.8$ J/(K · mol) 大きいことに当たります。これを **極小の数のエントロピー** と呼びます（2.5 節 の (a)）。

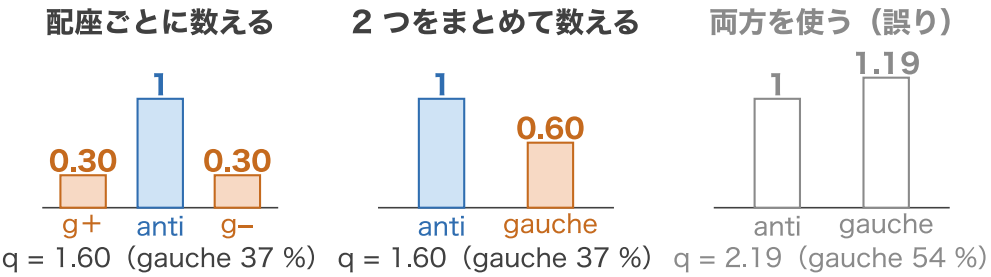


図 2-9　298 K のブタンの三つの配座（anti 0、gauche 2 つ各 3 kJ/mol、教材用の数値）の重みの数え方です。左は配座ごとに数える方法で、gauche＋・gauche− の重み 0.30 を一つずつ足します。中は二つの gauche をまとめる方法で、まとめた $G' = 1.28$ kJ/mol の重み 0.60 を一つ数えます。どちらも $q = 1.60$、gauche 37 % で一致することを見てください。右（灰）は、まとめた重みにさらに縮重度 2 を掛けた誤りで、$q = 2.19$、gauche 54 % と多すぎます。

よくある誤解

まとめた G'（1.28 kJ/mol）を使ったうえで、さらに縮重度 2 を掛ける誤りがよくあります。G' にはすでに極小の数が入っているので、二重に数えたことになります。文献や計算の値が配座ごとの値か、まとめた値かを、まず確かめます。両方の数え方を一緒に使って、2 を二重に掛けないでください（図 2-9 の右）。

2.5　配座のエントロピー：極小の数・幅と単結合の固定

ここから 2 段目です。とれる向きの数が減ると、その形は少なくなります。その分をエントロピーで数えます。例題では、gauche の等価な極小が二つあると、重みも二つ足しました（極小の数）。この「極小の数」は、エントロピーで言い直せます。前の章の「ポテンシャルの幅」と合わせて、形の数とエントロピーの関係をまとめます。形を一つに決めると、S はどれだけ下がり、その形はどれだけ少なくなるのでしょうか。

前の章で、エントロピーは取りうる配置の広がり W と $S = R \ln W$ で結ばれると述べました（1.7 節。ボルツマンの $S = k_{\mathrm{B}} \ln W$ を 1 mol あたりにした式で、k_{B} にアボガドロ数を掛けると R です）。配座については、W を「いくつの極小に、どれだけの幅でいられるか」、つまり **極小の数 × ポテンシャルの幅** と数えます。

二つの状態の差は、次の式で数えます。

$$\Delta S = R \ln \frac{W_{\text{後}}}{W_{\text{前}}} \tag{2.11}$$

前提は、極小のまわりの振動の振動数が低い（$h\nu \ll k_{\mathrm{B}}T$。前の章）ことです。図 2-10 の (c) のように、固定する前の極小を数えるときは、三つの極小を同じエネルギー・同じ幅とみます。

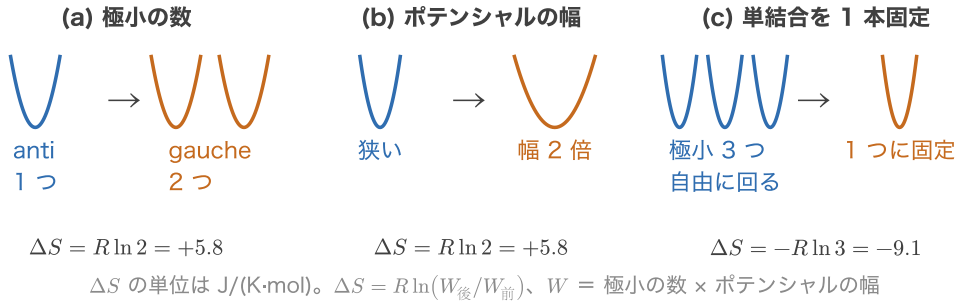


図 2-10　配座のエントロピーの三つの数え方です。(a) 極小の数：anti 1 つから gauche 2 つへ、$\Delta S = R\ln 2 = +5.8$ J/(K · mol)。(b) ポテンシャルの幅：幅 2 倍で +5.8（前の章）。(c) 固定する：単結合 1 本の三つの極小（同じエネルギー・幅とする）から一つへ、$\Delta S = -R\ln 3 = -9.1$ J/(K · mol)。どれも W の比の対数であることを見てください。

図 2-10 の三つを、左から読みます。

- **(a) 極小の数**：anti の極小 1 つに対して gauche の極小は 2 つで、W が 2 倍です。gauche 二つを一つの状態とみると、anti より S が $R\ln 2$ 大きくなります。重みを二つ足すことと同じです（配座一つずつの差では、S の差は 0 のままです）。
- **(b) ポテンシャルの幅**：幅が 2 倍の極小も W が 2 倍で、(a) と同じ $R\ln 2$ です（1.7 節）。2.7 節 の受容体が「挟める形」にそろえるときに下がるのは、この型のエントロピーです。
- **(c) 固定する**：自由に回れば三つの極小をとる単結合 1 本を、一つの極小に固定すると W が 1/3 になり、S が $R\ln 3 = 9.1$ J/(K · mol) 下がります。三つの向きが同じ数なら、一つの向きの分子は 100 個のうち 33 個です。次の分子内水素結合で閉じた形で使います。

分子内で水素結合して閉じた形は、なぜ少ないか

(c) の固定を、分子内で水素結合して環になる分子に使います。水素結合で H は有利になるのに、閉じた形が少ない側になることがあります。それはなぜでしょうか。ある分子が、開いた形と、分子内で水素結合して閉じた形をとるとします（図 2-11

の左。立体構造は計算で組んだ模型で、数値は教材用です。実在の分子の値ではありません）。閉じた形では、O–H の H と C=O の O が水素結合して 5 員環になり、緑の単結合 2 本（O–C と C–C）の向きが一つに決まります。開いた形では 2 本とも自由に回り、向きの組は $3 \times 3 = 9$ 通りです（どの組も同じ G とします）。

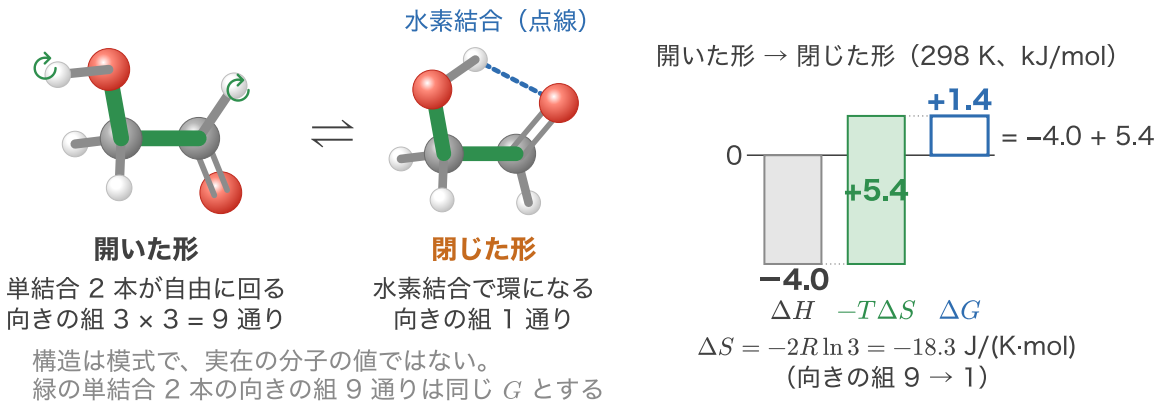


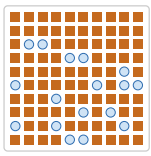
図 2-11　分子内で水素結合して閉じた形と開いた形（左。計算で組んだ立体構造の模型で、実在の分子の値ではありません。赤が O、灰が C、白が H、点線が水素結合）と、298 K での差（右、開いた形 → 閉じた形、kJ/mol、教材用の数値）です。閉じると緑の単結合 2 本の向きが決まり、向きの組が 9 通りから 1 通りになります。右の棒は、$\Delta H = -4.0$（灰）に $-T\Delta S = +5.4$（緑）を足して $\Delta G = +1.4$ になる様子を積み上げたものです。水素結合で H は下がるのに、$-T\Delta S$ の増加のほうが大きく、ΔG が正になることを見てください。

閉じた形の W は開いた形の 1/9 なので（図 2-13）、

$$\Delta S = R \ln \frac{1}{9} = -2R \ln 3 = -18.3 \text{ J/(K·mol)} \tag{2.12}$$

です（(c) を 2 本分）。298 K で $-T\Delta S = 298 \times 0.0183 = +5.4$ kJ/mol になり、水素結合による $\Delta H = -4.0$ kJ/mol（教材用の数値）を上回ります。差し引き $\Delta G = -4.0 + 5.4 = +1.4$ kJ/mol（丸めずに $+1.44$）で、比 [閉じた形]/[開いた形] は $e^{-1.44/2.48} = 0.56$、閉じた形の割合は $0.56/(1 + 0.56) = 0.36$ です。

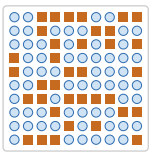
図 2-12 は、同じ結果を分子 100 個で見たものです。H だけで比べると、閉じた形 : 開いた形 $= e^{4.0/2.48} : 1 = 5.0 : 1$ で、閉じた形は 83 個です。開いた形には向きの組が 9 通りあるので、それを数えると 5.0 : 9（比 0.56）になり、閉じた形は 36 個に減ります。閉じた形は H の低い側なのに、少ない側になります。



H だけで比べると
閉じた形 : 開いた形 ＝ 5.0 : 1
閉じた形 83 個

○開いた形 1 個 ■閉じた形 1 個

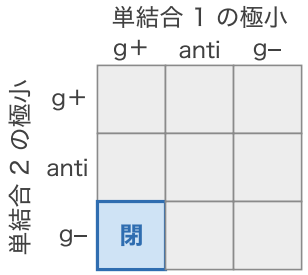
⟶



向きの組 9 通りを数えると
閉じた形 : 開いた形 ＝ 5.0 : 9
閉じた形 36 個

印 1 つ＝分子 1 個、298 K　$e^{4.0/2.48} = 5.0$

図 2-12　図 2-11 の二つの形を、分子 100 個（298 K、教材用の数値）で見た図です。丸が開いた形、四角が閉じた形です。左は H の差だけで比べたときで、閉じた形は 83 個です。右は開いた形の向きの組 9 通りを数えたときで、閉じた形は 36 個に減ることを見てください。



□ 開いた形：**9 通り**（全部のます）
□ 閉じた形：**1 通り**（水素結合で閉じる）

$W_{閉}/W_{開} = 1/9$
$\Delta S = R\ln(1/9) = -18.3$ J/(K·mol)
298 K で $-T\Delta S = +5.4$ kJ/mol

極小はどれも同じエネルギー・同じ幅とみる（教材用の数値）

図 2-13　開いた形の単結合 2 本の向きの組は 9 通りで、水素結合で閉じた形の向きの組は 1 通りです（極小はどれも同じエネルギー・幅とみた、教材用の数値。数の比を見るために、閉じた形をますの一つとして描きました）。W が $1/9$ になるので $\Delta S = R\ln(1/9)$ です。同じ数え方は、2.7 節 の挟める形の割合 f にも使えます（結合に単結合 2 本の向きを決める必要があれば $f = 1/9$）。

一般に、単結合 n 本を固定すると W は $1/3^n$ になり、$\Delta S = -nR\ln 3$ です。この数え方は、2.7 節 の分子認識でもう一度使います。単結合が n 本ある鎖は、ねじれだけでおよそ 3^n の形をとれます。高分子の鎖を引き伸ばすと、とれる形が減ってエントロピーが下がり、元に戻ろうとします（ゴムの弾性）。

この数え方には前提の範囲があります。$R\ln 3$ は、単結合が三つの極小を均等に使っているときに下がる分です。ブタンのように極小のエネルギーが違うと、もともとエネルギーの低い極小に偏っているので、固定して下がる分は $R\ln 3$ より小さくなります（節の終わりの発展の箱）。実際の分子では、水素結合でポテンシャルの幅が狭くなる効果や溶媒の並び方の変化も ΔS に入り（第 3 章）、$h\nu \ll k_{\mathrm{B}}T$ を満たさない硬い振動では、ポテンシャルの幅の違いが S の差にほとんど表れません（第 5 章）。

発展　分布から、エントロピーを数える　小テストの範囲外

この節の数え方は、極小が同じエネルギーのときに W を数えるものでした。エネルギーの違う極小に分布しているときは、割合 p_i を使って

$$S_{\mathrm{conf}} = -R\sum_i p_i \ln p_i \tag{2.13}$$

と数えます。これを配座のエントロピー（conformational entropy）と呼びます（conf は conformation の略）。前提は、配座どうしが平衡にあることです。

式の意味

N 個の分子を、割合 p_i で配座に分ける並べ方の数は $W = N!/\prod_i (Np_i)!$ です。N が大きいときにスターリングの近似（$\ln N! \approx N\ln N - N$）を使うと $\ln W = -N\sum_i p_i \ln p_i$ となり、1 mol あたり（$k_{\mathrm{B}}N_{\mathrm{A}} = R$）に直すと (2.13) になります。一つの配座だけなら（$p = 1$）0、n 個の配座が同じだけなら $R\ln n$ で、本文の数え方に戻ります。

ブタンで数える

例題の 298 K の割合（anti 0.627、gauche 各 0.187）を入れると

$$S_{\mathrm{conf}} = -R(0.627\ln 0.627 + 2\times 0.187\ln 0.187) = 0.920R = 7.6\ \mathrm{J/(K\cdot mol)} \tag{2.14}$$

です。三つが同じだけなら $R\ln 3 = 9.1\ \mathrm{J/(K\cdot mol)}$ なので、それより小さくなります。中央の C–C を anti に固定すると、配座のエントロピーはこの 7.6 $\mathrm{J/(K\cdot mol)}$ だけ下がります。本文の「単結合 1 本の固定で $R\ln 3$」は、三つの極小が同じエネルギーのときの上限です。

なお、S_{conf} は、配座の分布の広がりの分だけのエントロピーです。各配座の極小のまわりでの振動のエントロピーは、配座ごとの G_i にすでに含めてあります。

2.6　温度による存在比の変化：ファントホッフの式

この節は小テストの範囲外です（授業では発展で扱います）。

2.4 節 と例題の (2) で、温度を上げると gauche の重みが 1 に近づき、少ない gauche が増えることを見ました。では、温度を上げると、少ない配座は必ず増えるのでしょうか。

水素結合で閉じた形の、温度による変化

前の節の、分子内で水素結合して閉じた形で確かめます。開いた形との差は $\Delta H = -4.0$ kJ/mol、$\Delta S = -18.3$ J/(K · mol) で（教材用の数値）、298 K で閉じた形は 36 % です。gauche（37 %）と同じく、少ない側です。

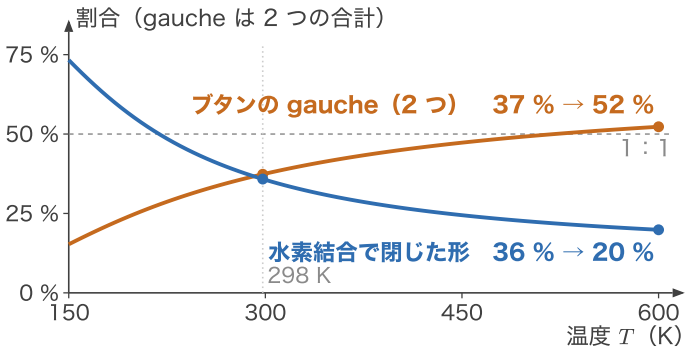


図 2-14　ブタンの gauche（2 つの合計、橙）と、水素結合で閉じた形（青）の割合を、温度に対して描いた図です（教材用の数値）。298 K ではどちらも 4 割弱の少ない側なのに、温度を上げると gauche は増え（600 K で 52 %）、閉じた形は減る（600 K で 20 %）ことを見てください。

図 2-14 の 298 K から右へ読みます。gauche（橙）は増えて、600 K で 52 % です。閉じた形（青）は逆に減って、600 K で 20 % です。左へ読むと、閉じた形は温度を下げるほど増え、$\Delta G = 0$ となる $T = \Delta H/\Delta S = (-4.0)/(-0.0183) = 219$ K で開いた形と同じ量になり、150 K では 73 % で多数派です。同じ少ない側なのに、温度で逆向きに動きます。「温度を上げると、少ない配座が増える」というルールは、閉じた形では成り立ちません。

図 2-15 に、150・298・600 K での ΔH・$-T\Delta S$・ΔG を並べました。左のブタンでは、$-T\Delta S$（緑）が下向きで、温度を上げるほど ΔG を下げます。ΔG は +2.1 から −0.5 kJ/mol まで下がり、gauche が増えます。右の閉じた形では $-T\Delta S$ が上向きで、ΔG は −1.3 から +7.0 kJ/mol まで上がり、閉じた形が減ります。違いは緑の棒の向き（ΔS の符号）で、ΔS と ΔH は閉じた形ではどちらも負、ブタンではどちらも正です。

ブタンの ΔH・ΔS は、gauche 二つの合計と anti の差です。配座ごとの G を温度によらないとしたので、配座一つずつの差では $\Delta S = 0$、$\Delta H = +3$ kJ/mol です。gauche 二つを合わせると、極小が二つある分だけ $\Delta S = R\ln 2 = +5.8$ J/(K·mol) になります（2.5 節 の (a)）。

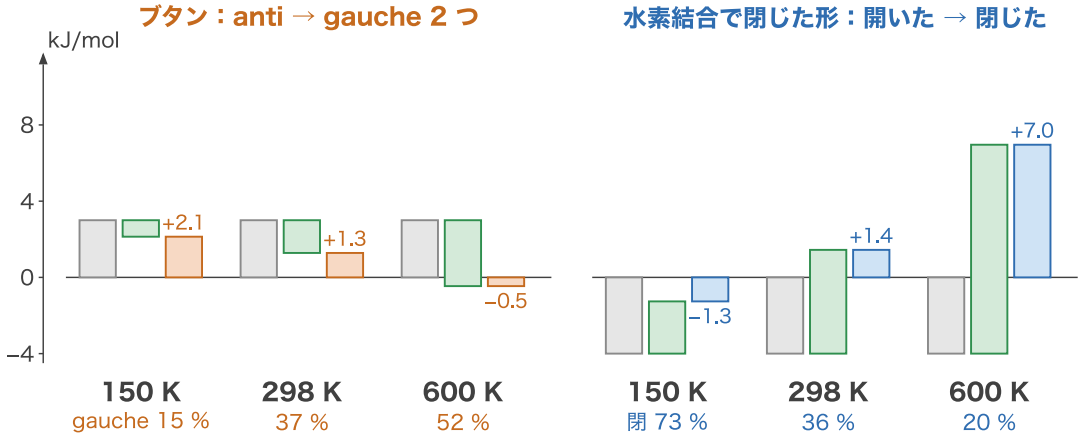


図 2-15　図 2-14 の二つの系について、150・298・600 K での ΔH（灰）・$-T\Delta S$（緑）・ΔG を並べた図です（kJ/mol、教材用の数値）。左はブタン（anti → gauche 2 つ。$\Delta S = R\ln 2$ は極小が二つある分）、右は水素結合で閉じた形（開いた形 → 閉じた形）です。どちらも灰の棒は温度によらず、緑の棒だけが温度に比例して伸びることと、緑の棒の向きが左右で逆なことを見てください。緑の棒は灰の棒の先から始まり、緑の棒の先の高さが ΔG です（ΔH に $-T\Delta S$ を足して ΔG になる様子を積み上げて描きました。図 1-12 では三つとも 0 から描いています）。

温度で増えるか減るかは、何で決まるか

求めたいのは、平衡定数 K（ここでは二つの形の濃度の比 [閉じた形]/[開いた形] のような、単位のない比）が温度でどう変わるかです。$K = \exp(-\Delta G/RT)$ に $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ を入れると、二つの因子に分かれます。

$$K = e^{-\Delta H/RT} \cdot e^{\Delta S/R} \tag{2.15}$$

ΔH・ΔS が温度によらないなら、$e^{\Delta S/R}$ は温度で変わりません。温度で K を動かすのは $e^{-\Delta H/RT}$ の因子だけです。両辺の対数をとると

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \tag{2.16}$$

になります。これをファントホッフの式（van ‘t Hoff equation）と呼びます。前提は、ΔH・ΔS が温度によらないことです。$\ln K$ を $1/T$ に対して描くと直線になり、傾きが $-\Delta H/R$、$1/T = 0$（温度を限りなく上げた極限）に外挿した切片が $\Delta S/R$ です。温度を変えて K を測れば、傾きから ΔH、切片から ΔS を分けて求められます。この使い方は、2.8 節 で環にした受容体を確かめるときにも出てきます。

二つの温度 T_1・T_2 で K を測れば、(2.16) の差をとった

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{2.17}$$

から ΔH が、どちらかの温度の式に戻して ΔS が出ます。

図 2-16 の横軸は $1/T$ なので、右へ行くほど低温です。ブタン（橙）は $\Delta H = +3$ kJ/mol で傾きが負、つまり温度を上げる（左へ行く）と K が増えます。切片 $\ln 2$ は、gauche の極小が二つあることのエントロピー $R\ln 2$ です。閉じた形（青）は $\Delta H = -4.0$ kJ/mol で傾きが正、温度を上げると K が減ります。切片 $-2\ln 3$ は、単結合 2 本を固定したエントロピーです（2.5 節）。

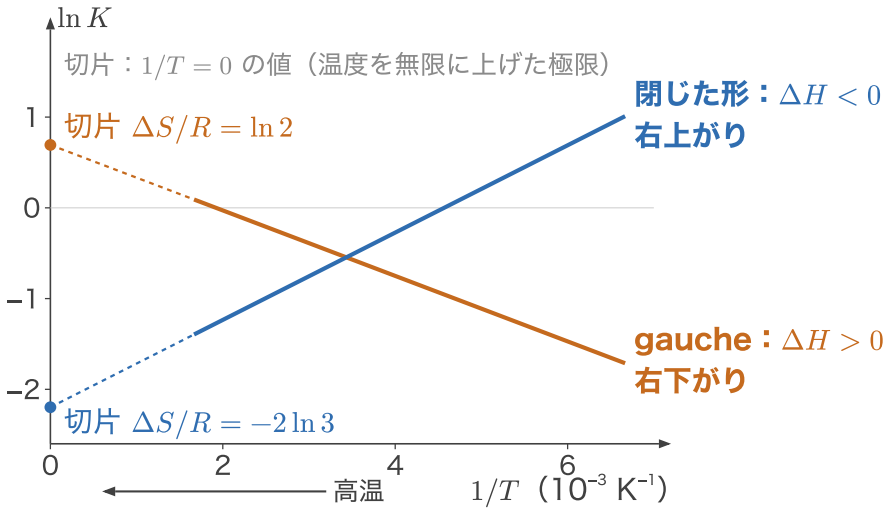


図 2-16　ファントホッフの図です。$\ln K$ を $1/T$ に対して描きました（教材用の数値）。橙はブタン（K = [gauche 2 つ]/[anti]）、青は閉じた形（K = [閉じた形]/[開いた形]）です。実線は 150〜600 K、破線は $1/T = 0$ までの外挿です。橙は右下がり（$\Delta H > 0$）、青は右上がり（$\Delta H < 0$）であることと、二本の切片 $\ln 2$・$-2\ln 3$ を見てください。横軸の 1.67 が 600 K、3.36 が 298 K、6.67 が 150 K で、左の矢印の向きが高温です。

要点

どちらが多いか は $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の符号で決まります。
温度を上げると増えるか減るか は ΔH の符号で決まります（ファントホッフの式の傾き）。温度を上げると、平衡は H の高い側へ移ります。
「温度を上げると、少ない配座が増える」が成り立つのは、少ない側が H の高い側のとき（配座ごとの G が温度によらないモデルなど）です。

閉じた形では、H の低い側（閉じた形）が、S も低いために少ない側になっていました。温度を上げると $-T\Delta S$ の不利が大きくなり、H の高い側の開いた形へ移ります。

なお、高温の極限では、開いた形の 9 通りと閉じた形の 1 通りが同じだけ使われる分布に近づきます（$K \to e^{\Delta S/R} = 1/9$、閉じた形は 1/10 で 10 %）。高温で、とれる形が同じだけ使われる分布に近づくことは、閉じた形でも成り立ちます。成り立たなかったのは「少ない側が増える」のほうです。

この節の結論は、ΔH・ΔS が温度によらないという前提に依存します。逆に、いくつかの温度で K を測って (2.16) の直線に合わせれば、ΔH と ΔS を分けられます（第 4 章のアイリングプロットは、同じことを速度定数で行います）。実在の分子内水素結合では、溶媒の並び方も ΔH・ΔS に入ります（第 3 章）。

よくある誤解

「298 K で $\Delta G > 0$ の少ない側は、温度を上げれば増える」と考える誤りがよくあります。温度での動きは ΔG の符号ではなく ΔH の符号で決まります。閉じた形は $\Delta G > 0$ の少ない側ですが、$\Delta H < 0$ なので温度を上げると減ります。

発展　ΔH・ΔS が温度で変わる場合：熱容量の差　小テストの範囲外

ファントホッフの式は、ΔH・ΔS が温度によらないと仮定しました。広い温度範囲では、この仮定が崩れることがあります。温度を 1 K 上げたときにエンタルピーが増える量が、定圧熱容量 C_p です（$\mathrm{d}H/\mathrm{d}T = C_p$）。エントロピーは $\mathrm{d}S/\mathrm{d}T = C_p/T$ で増えます。二つの状態の熱容量が違う（差 ΔC_p がある）と、ΔH と ΔS は温度で変わります。ΔC_p を一定とみなせる範囲では、基準の温度 T_0 からの変化は

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \Delta C_p (T - T_0), \quad \Delta S(T) = \Delta S(T_0) + \Delta C_p \ln \frac{T}{T_0} \tag{2.18}$$

です。ΔC_p は、二つの状態で、温度を上げたときに新しく使えるようになる動き（柔らかい振動、まわりの溶媒の並び方）の数が違うと生じます。

図 2-17 の左で、$\Delta C_p \neq 0$ の曲線は、各温度での傾きがその温度の $-\Delta H(T)/R$ です。250 K では $\Delta H = +0.8$、350 K では -9.2 kJ/mol と、100 K のあいだに 10 kJ/mol 変わります。狭い温度範囲の測定を直線に合わせて求めた ΔH は、その範囲の中ほどの温度での値です。測った範囲の外へ外挿すると、存在比の予測を誤ります。

右では、ΔH が 10 kJ/mol 変わるあいだに、$-T\Delta S$ も逆向きに約 12 kJ/mol 変わり、ΔG の変化は 1.8 kJ/mol にとどまります。ΔH と ΔS の両方に同じ ΔC_p が入るので、二つの変化は打ち消し合う向きに出ます。ΔH と $T\Delta S$ が大きく動いても ΔG が動きにくい、というこの性質は、結合のエンタルピーとエントロピーの補償（2.7 節）でも現れます。

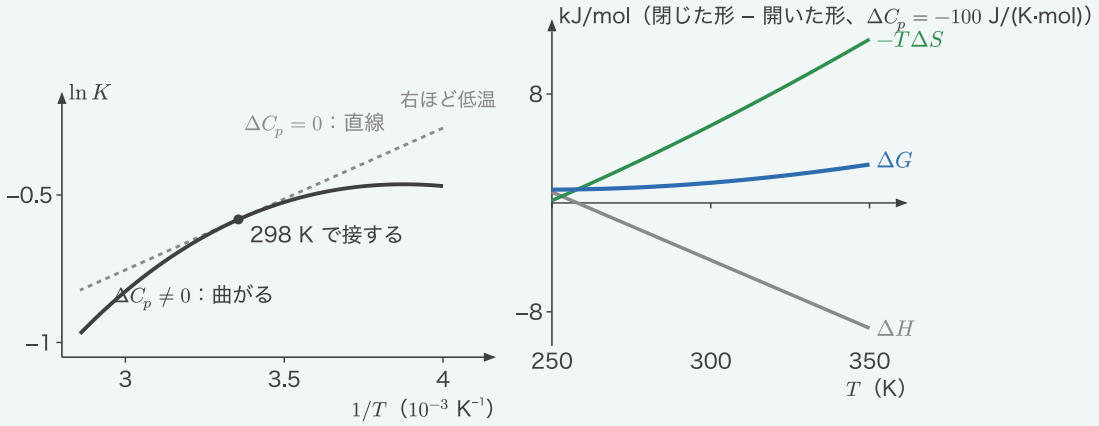


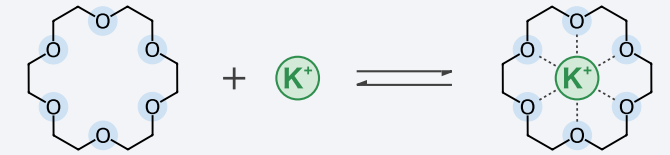
図 2-17　本文の閉じた形と開いた形（298 K で $\Delta H = -4.0$ kJ/mol、$\Delta S = -18.3$ J/(K · mol)）に、熱容量の差 $\Delta C_p = -100$ J/(K · mol) があったとした図です（教材用の数値）。左はファントホッフの図で、灰の破線（$\Delta C_p = 0$）が直線なのに対し、墨（$\Delta C_p \neq 0$）は曲がり、298 K で破線に接します。右は $\Delta C_p \neq 0$ のときの ΔH（灰）・$-T\Delta S$（緑）・ΔG（青）の温度変化です。ΔH と $-T\Delta S$ は大きく変わるのに、ΔG はあまり変わらないことを見てください。

2.7　分子認識と事前組織化

ここから 3 段目です。前半の数え方（極小の数、単結合の固定）を、分子がほかの分子と結合する場合に使います。まず、結合の強さを表す結合定数を確かめます。

基礎の確認　受容体とゲスト：結合定数 K は、何を表すか

分子が、ほかの小さな分子やイオン（ゲスト）を、共有結合を作らずに取り込むことがあります。取り込む側の分子を受容体と呼び、この取り込みを本書では「結合」と呼びます（共有結合とは区別します）。結合していない受容体やゲストを「空いた」と呼びます。決まった相手を選んで結合することを、分子認識と呼びます。図 2-18 は具体的な例で、18-クラウン-6（受容体）の環の 6 つの O が、非共有電子対で K^+（ゲスト）の正電荷を囲んで引き合います。



$$K = \frac{[\text{結合した受容体}]}{[\text{空いた受容体}]\,[\text{空いたゲスト}]} \quad (\text{単位 M}^{-1})$$

図 2-18　具体的な例：18-クラウン-6（空いた受容体）と K^+（空いたゲスト）が結合して、結合した受容体になる様子です。青が O で、点線は O と K^+ の引き合い（共有結合ではありません）を表します。下の式が結合定数で、「空いた」は結合していないものを指します。

受容体とゲストが 1 対 1 で結合するとき、結合定数は

$$K = \frac{[\text{結合した受容体}]}{[\text{空いた受容体}][\text{空いたゲスト}]} \quad (\text{単位 M}^{-1}) \tag{2.19}$$

です。結合定数も平衡定数の一つで、標準ギブズエネルギー変化とは $\Delta G^\circ = -RT\ln(K \times 1\ \text{M})$ で結ばれます（K に 1 M を掛けて単位を消してから対数をとる、つまり 1 M を基準にした値。濃度と活動度は 付録 B.3）。前提は、1 対 1 の結合で、ゲストが受容体より十分多い（加えた濃度 ≈ 空いた濃度）ことです。

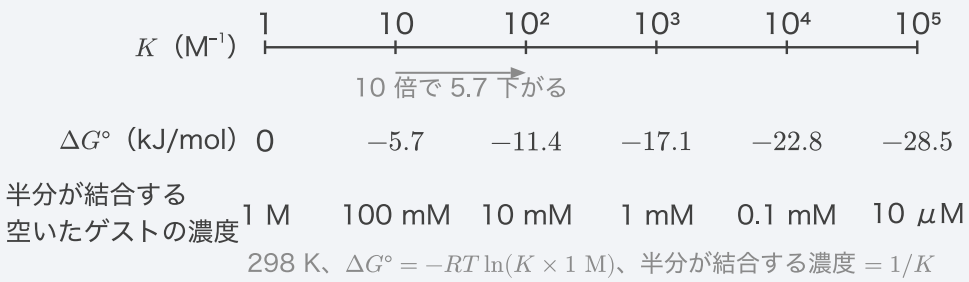


図 2-19　結合定数 K（上）、結合の標準ギブズエネルギー変化 ΔG°（中、1 M 基準、298 K）、受容体の半分が結合する空いたゲストの濃度 $1/K$（下）を、1 本の目盛りにそろえた図です。K が 10 倍になるごとに、ΔG° は 5.7 kJ/mol 下がり、半分が結合する濃度は 1/10 になることを見てください。

図 2-19 のように、K が大きいほど、結合した受容体が多くなります。K が 10 倍になるごとに、ΔG° は $RT\ln 10 = 5.7$ kJ/mol 下がります。K は濃度と比べて読むこともできます。空いたゲストの濃度が $1/K$ のとき、受容体の半分が結合します（[結合した受容体] ＝ [空いた受容体] を K の式に入れると、[空いたゲスト] ＝ $1/K$）。320 M^{-1} なら 1/320 M、つまり 3 mM ほどのゲストで半分が結合し、$\Delta G^\circ = -14.3$ kJ/mol です。

結合した割合の曲線

小テストの範囲外

受容体のうち結合した割合 θ は、K の式を整理して

$$\theta = \frac{K[\text{空いたゲスト}]}{1 + K[\text{空いたゲスト}]} \tag{2.20}$$

となります。表面への吸着を表すラングミュアの吸着等温式と同じ形で、第 8 章でも、触媒が基質と結合した割合として使います。図 2-20 に、この θ を空いたゲストの濃度に対して描きました。

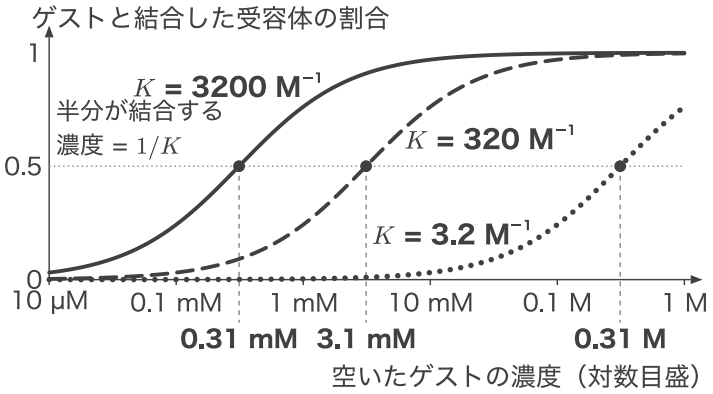


図 2-20 受容体のうちゲストと結合した割合 θ を、空いたゲストの濃度（対数目盛り）に対して描いた図です。三本の曲線は $K = 3200 \cdot 320 \cdot 3.2\ \mathrm{M}^{-1}$ の受容体で（教材用の数値。2.8 節の三つの受容体の値と同じ）、破線の下が、受容体の半分が結合する濃度 $1/K$ です。K が 10 倍になると、曲線がそのまま 1 桁左へずれることを見てください。

実験では、受容体の濃度を一定にしてゲストを加えながら、NMR の化学シフトや UV-vis の吸光度の変化を測り（滴定）、θ と空いたゲストの濃度の関係（図 2-20 の曲線）に合わせて K を求めます。

柔軟な受容体の例：環を切った鎖

18-クラウン-6（図 2-18）の環を 1 か所で切ると、同じ 6 つの O をもつ鎖 $CH_3O(CH_2CH_2O)_5CH_3$（ペンタエチレングリコールジメチルエーテル）になります。クラウンエーテルのような環状の受容体に対して、環をもたない鎖状の受容体をポダンド（podand）と呼びます（研究の実例のポダンドも、環を切った鎖です）。図 2-21 に、この鎖の立体構造の模型を二つ並べました。

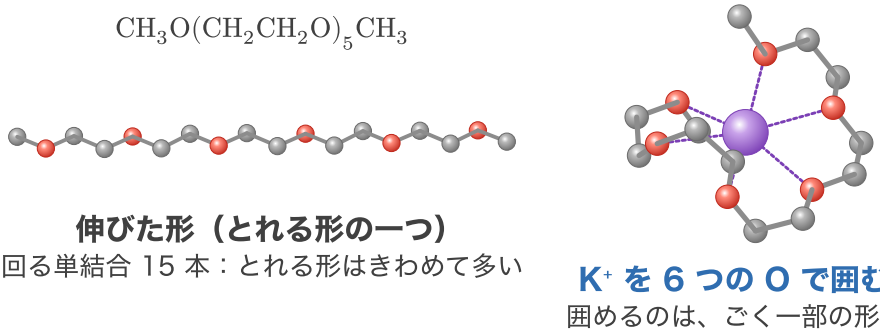


図 2-21　18-クラウン-6 の環を 1 か所で切った鎖 $CH_3O(CH_2CH_2O)_5CH_3$ の、二つの形です。左は伸びた形（とれる形の一つ）、右は 6 つの O が内側を向いて K^+ を囲む形です。どちらも計算で組んだ立体構造の模型で（結晶構造ではありません）、赤が O、灰が C、紫が K^+、点線が O と K^+ の引き合いです（H は省きました）。鎖は単結合 15 本のまわりに回れるのに、K^+ を囲めるのはごく一部の形だけであることを見てください。

この鎖は、C–O と C–C の単結合 15 本のまわりに回り、いろいろな形のあいだをすばやく行き来します。前半のブタンと同じく、配座の集団です。単結合 1 本に極小が三つあるとすると、形の数の目安は $3^{15} \approx 10^7$ です（実際には、原子どうしが重なってとれない組や、エネルギーの違う組があります）。K^+ を取り込めるのは、6 つの O が内側を向いて K^+ を囲む形だけで、それはとれる形のごく一部です。このように、とれる形が多く、そのうち一部の形だけがゲストと結合する受容体を、本書では **柔軟な受容体** と呼びます。形の数が結合の強さにどう入るかを、次に形の割合で数えます（環のままの 18-クラウン-6 は鎖よりとれる形がずっと少なく、K^+ を囲む形に近い受容体です。この違いは 2.8 節 の事前組織化）。

柔軟な受容体：ゲストを挟める形は、どれだけあるか

鎖の形は多すぎて数えにくいので、模式の受容体で数えます。ピンセットのように 2 本の腕をもつ受容体を考えます（図 2-22。模式）。腕の開き方はいろいろで、この受容体も配座の集団、つまり柔軟な受容体です（受容体の「形」は、配座と同じ意味で使います）。ゲストを挟めるのは、腕が平行な形だけです。この形を **挟める形** と呼びます。

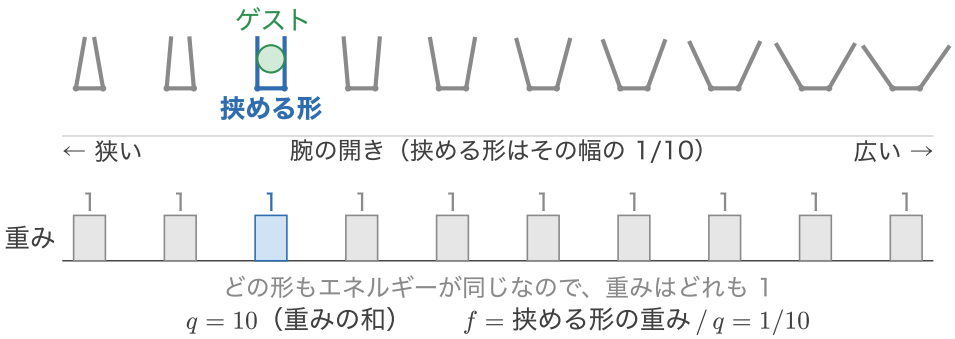


図 2-22　柔軟な受容体の腕の開きを 10 通りの形に分けて並べた図です（模式）。ゲスト（緑の丸）を挟めるのは、腕が平行な形（青、挟める形）だけです。どの形も G が同じなら重みはどれも 1 で、分配関数は $q = 10$、挟める形の割合は $f = 1/10$ です（教材用の数値）。

挟める形の割合 f は、2.4 節 と同じ数え方で、挟める形の重みを q で割って求めます。腕の開きの範囲を 10 等分して数え、形どうしの G が同じなら、重みは 1 ずつで $q = 10$、$f = 1/10$ です。挟める形にそろえると、腕が動ける幅が 1/10 になります。2.5 節 の (b) の型で、配座のエントロピーが下がります。

柔軟な受容体は、なぜ結合が弱くなるか

挟める形が 1/10 しかないことは、結合の強さにどう入るのでしょうか。図 2-23 で考えます。

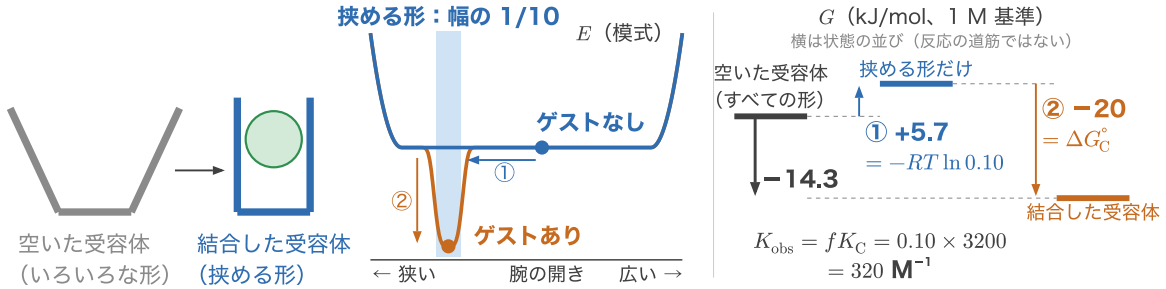


図 2-23　柔軟な受容体がゲストと結合する様子を、形（左）、腕の開きに沿ったポテンシャルエネルギー曲線（中、E の模式）、自由エネルギーの段（右、kJ/mol、1 M 基準、298 K、教材用の数値）で並べた図です。ゲストを挟めるのは腕が平行な挟める形（青）だけで、ゲストがないとき、その幅は腕の開きの範囲の 1/10 です（$f = 0.10$）。右の段の横は反応の道筋ではなく、比べる三つの状態（空いた受容体（すべての形）、挟める形だけ、結合した受容体）の並びです。① $-RT \ln f = +5.7$ 上がり、② $\Delta G^\circ_C = -20$ 下がって、差し引き −14.3 になることを、矢印でたどってください。

求めたいのは、実験で受容体全体について測る結合定数 K_{obs}（見かけの結合定数）です。仮定は二つです。形どうしも、結合も平衡にあること（形の入れ替わりが測定よ

り速い)。そして、結合できるのは挟める形だけで、挟める形とゲストの結合定数が K_{C}（C は挟める形の印）であることです。空いた受容体のすべての形の濃度の和を [空いた受容体] とすると、挟める形の濃度は f [空いた受容体] です。結合した受容体の濃度は $K_{\mathrm{C}} \times f$ [空いた受容体] × [空いたゲスト] なので、

$$K_{\mathrm{obs}} = \frac{[\text{結合した受容体}]}{[\text{空いた受容体}][\text{空いたゲスト}]} = fK_{\mathrm{C}} \tag{2.21}$$

となります。自由エネルギーで書くと $\Delta G^{\circ}_{\mathrm{obs}} = \Delta G^{\circ}_{\mathrm{C}} - RT\ln f$ です。図の数値では、$\Delta G^{\circ}_{\mathrm{C}} = -20$ kJ/mol は $K_{\mathrm{C}} = 3200\ \mathrm{M}^{-1}$ に当たり、$K_{\mathrm{obs}} = 0.10 \times 3200 = 320\ \mathrm{M}^{-1}$ です。

図 2-23 の右の段で、この式を読みます。段はどれも、ゲスト 1 M を含めた状態の G です。真ん中の「挟める形だけ」は考えるために置いた仮の状態で、実際の受容体がいったんそこを経るわけではありません。G は状態で決まる量なので、考えやすい 2 つの変化に分けて足してかまいません。比べる両側は、空いた受容体（すべての形）とゲストの状態と、結合した受容体の状態です。挟める形だけがあるなら、両側の G の差は $\Delta G^{\circ}_{\mathrm{C}}$ です。実際の空いた受容体はすべての形に分かれているので、挟める形だけの状態より G が $-RT\ln f$ 低くなっています（2.4 節 の発展の箱の $G_{\text{集団}} = -RT\ln q$ と同じ考え方です）。そのため、$\Delta G^{\circ}_{\mathrm{obs}}$ は $\Delta G^{\circ}_{\mathrm{C}}$ より $-RT\ln f$（$f = 0.10$ なら +5.7 kJ/mol）高く、つまり不利になり、結合の ΔG° の大きさは 20 から 14.3 kJ/mol に縮みます。$f < 1$ なので $-RT\ln f$ は正で、結合は挟める形だけのときより弱く見えます。

図 2-23 の中の E の図では、① で高さは変わらず、動ける幅が 1/10 になるだけです。形 1 つずつの G はどれも同じなのに、なぜ ① で G が上がるのでしょうか。比べているのが形 1 つどうしではなく、10 通りをとれる集団と、1 通りだけの状態だからです。とれる形が 10 通りから 1 通りに減ると S が下がり（式 (2.11)）、その分だけ G が上がります。形どうしのエネルギーが同じなら、① で上がる分はすべて配座のエントロピーの減少によるものです。分子内で水素結合して閉じた形の $-T\Delta S$ も配座のエントロピーの減少によるものですが、型が違います。こちらは 2.5 節 の (b)（幅が狭くなる）、分子内で水素結合して閉じた形は (c)（単結合の固定）に当たります。

単結合 n 本の向きを決めるなら $f = 1/3^n$（2 本なら 図 2-13 の 9 通りのうち 1 通り）で、$-RT\ln f = nRT\ln 3$、298 K で 1 本あたり 2.7 kJ/mol です。

結合の強さに入るのは、最安定の形でも、いちばん多い形でもなく、結合できる形がどれだけあるかです。最安定の形だけでは足りない、という章の初めの問いの答えは、結合の強さにもそのまま当てはまります。

> **定義：事前組織化**
>
> 受容体を、結合する前から結合に使う形（挟める形）にそろえておくことを、事前組織化（preorganization）と呼びます。$K_{\mathrm{obs}} = fK_{\mathrm{C}}$ では、f を 1 に近づけることに当たります。空いた受容体がはじめから挟める形だけをとる（$f = 1$）ので、空いた受容体（すべての形）と挟める形だけの状態の G が等しく、結合のときに $-RT\ln f$ だけ G が上がる段がありません。

エンタルピーとエントロピーの補償

小テストの範囲外

結合を強くしたいとき、「水素結合をもう 1 本作る部位を足せば、ΔH が有利になり、強く結合する」と考えたくなります。けれども、K を決めるのは $\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$ です。図 2-24 で、三つの受容体を比べます。

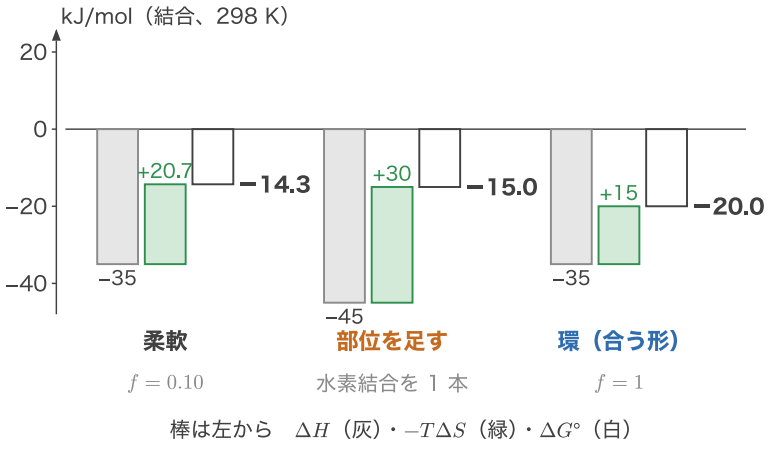


図 2-24　三つの受容体の結合の ΔH（灰）・$-T\Delta S$（緑）・ΔG°（白、1 M 基準、298 K）です（教材用の数値）。左は柔軟な受容体（$f = 0.10$）、中はそれに水素結合の部位を足した受容体、右は挟める形のまま環にした受容体（環（合う形）、$f = 1$）です。部位を足した受容体では ΔH が 10 kJ/mol 有利になったのに $-T\Delta S$ もほぼ同じだけ不利になり、ΔG° がほとんど変わらないことと、環（合う形）では ΔH が柔軟な受容体と同じまま $-T\Delta S$ だけが小さくなったことを見てください。

図 2-24 を左から読みます。柔軟な受容体は $\Delta H = -35$、$-T\Delta S = +20.7$、$\Delta G^\circ = -14.3$ kJ/mol です（$-T\Delta S$ には、挟める形にそろえる分 $+5.7$ が入っています）。

部位を足した受容体は ΔH が 10 kJ/mol 有利で、ΔH だけなら結合定数は $\exp(10/2.48) \approx 56$ 倍になるはずです。けれども、結合したあとは新しい水素結合で形がさらに締まり（ポテンシャルの幅が狭くなり）、$-T\Delta S$ の不利も +30.0 に増えました。ΔG° は −15.0 で、柔軟な受容体より 0.7 kJ/mol しか下がらず、結合定数は 1.3 倍です。

このように、ΔH が有利になると $T\Delta S$ が不利になり、ΔG があまり変わらないことを、エンタルピーとエントロピーの補償（enthalpy–entropy compensation）と呼びます。理由としては、強く結びつくほど動きが制限されることと、溶媒の並び方の変化（第 3 章）が挙げられます。

一方、挟める形のまま環にした受容体（環（合う形））は ΔH が柔軟な受容体と同じで、$-T\Delta S$ だけが 5.7 kJ/mol 小さくなりました。空いた受容体がはじめから挟める形だけをとり、結合しても配座のエントロピーを失わないからです。$\Delta G^\circ = -20.0$ kJ/mol で、結合定数は柔軟な受容体の 10 倍です。

結合の強さは、ΔH（量子化学計算の ΔE）だけでは予測できません。改変の効果は K か ΔG° で判断し、理由を知りたいときは、温度を変えて K を測るか（式 (2.16)）、結合の熱を直接測って（等温滴定熱量測定、ITC）、ΔH と ΔS を分けます。ただし、ΔH と ΔS を同じデータの傾きと切片から求めると、二つの誤差が連動して、見かけの補償が現れることもあります。

2.8　事前組織化の設計：環化・架橋・剛直化

条件を一つ変えます。結合のときに G が $-RT\ln f$ 上がる段は、結合の前から形をそろえておけば無くなるはずです。18-クラウン-6 は、前の節の鎖を環にした例です。受容体を環にして、結合の前から形をそろえておくと（事前組織化）、結合はどう変わるのでしょうか。

前の節の柔軟な受容体（$f = 0.10$）と、ゲストと接する部分は同じまま、腕の先どうしをつないで環にした二つの受容体を比べます（模式）。一つは挟める形のまま環にしたもの（環（合う形）。$f = 1$）、もう一つはずれた形で環にしたもの（環（ずれた形）。$f = 0.001$）です。環にしても形は完全には固まらず、環の中の単結合も少しは回ります。0.001 は、まれに挟める形まで曲がれる分です。挟める形とゲストの結合は、三つとも $\Delta G^\circ_{\mathrm{C}} = -20$ kJ/mol（$K_{\mathrm{C}} = 3.2 \times 10^3$ M^{-1}）で同じと仮定します（教材用の数値）。変えるのは f だけです。図 2-25 に、三つを並べました。

図 2-25 を左から読みます。

- **柔軟な受容体**（$f = 0.10$）：挟める形だけに限ると G が $-RT\ln 0.10 = +5.7$ kJ/mol 上がります。$\Delta G^\circ = -20 + 5.7 = -14.3$ kJ/mol、$K_{\mathrm{obs}} = 320$ M^{-1} です。
- **環（合う形）**（$f = 1$）：G が上がる段がなくなり、$\Delta G^\circ = -20.0$ kJ/mol、$K_{\mathrm{obs}} = 3200$ M^{-1}（柔軟な受容体の 10 倍）です。
- **環（ずれた形）**（$f = 0.001$）挟める形がほとんどありません。G が $-RT\ln 0.001 = +17.1$ kJ/mol 上がり、$\Delta G^\circ = +17.1 - 20 = -2.9$ kJ/mol、$K_{\mathrm{obs}} = 3.2$ M^{-1}（柔軟な受容体の 1/100）です。

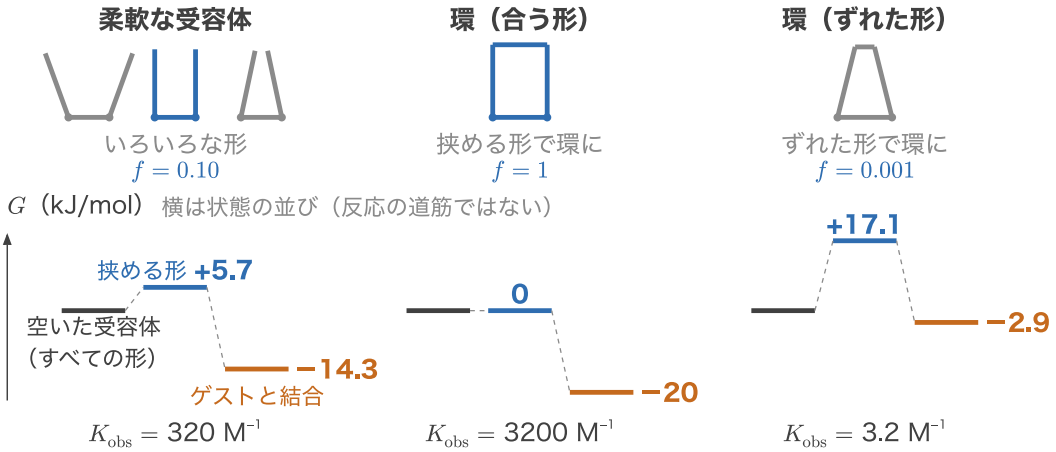


図 2-25　柔軟な受容体と、環にした二つの受容体の比較です（教材用の数値）。上は受容体の模式（青が挟める形、環は腕の先どうしをつないだもの）、下は自由エネルギーの図で、横は反応の道筋ではなく、比べる状態の並び（空いた受容体（すべての形）→ 挟める形 → ゲストと結合）です。挟める形とゲストの結合 $\Delta G^\circ_{\mathrm{C}} = -20$ kJ/mol（$K_{\mathrm{C}} = 3.2 \times 10^3$ M^{-1}）は三つで同じとしました。三つで違うのは挟める形の割合 f（柔軟 0.10、環（合う形）1、環（ずれた形）0.001）だけで、下の K_{obs} が 320・3200・3.2 M^{-1} と変わることを見てください。下の段は G（kJ/mol、1 M 基準）で、すべての形から挟める形へ +5.7・0・+17.1 上がり、そこからゲストとの結合で −20 下がります。

この違いを、結合している受容体の数で見ます（図 2-26）。空いたゲストが 1 mM のとき、受容体 100 個のうち結合しているのは、柔軟な受容体で 24 個、環（合う形）で 76 個、環（ずれた形）で 0.3 個です。結合した割合は $K_{\mathrm{obs}}c/(1 + K_{\mathrm{obs}}c)$（$c$ は空いたゲストの濃度。2.7 節 の小見出し「結合した割合の曲線」と同じ式）で、$K_{\mathrm{obs}}c =$ 0.32・3.2・0.0032 を入れました。



図 2-26　受容体 100 個のうち、空いたゲスト 1 mM で結合している数です（教材用の数値）。丸が空いた受容体、四角が結合した受容体で、左から柔軟な受容体（$K_{\mathrm{obs}} = 320\ \mathrm{M^{-1}}$）、環（合う形）（3200 $\mathrm{M^{-1}}$）、環（ずれた形）（3.2 $\mathrm{M^{-1}}$）です。同じゲストの濃度でも、f の違いで 24・76・0.3 個と大きく変わることを見てください。

柔軟な受容体の f だけを変えてみます。f を 1 に近づけると、環（合う形）に追いつきます。0.001 まで下げると、環（ずれた形）と同じになります。f が 1/10 になるごとに、観測される ΔG° は 5.7 kJ/mol ずつ高く（不利に）なります。

K_{C} が同じという前提のもとでも、環にすれば必ず強く結合するとは言えません。強くなるのは、挟める形のまま環にしたときだけです。ずれた形で環にすると、柔軟なままより弱くなります。腕が平行になれない向きに固定して環にした受容体（環（挟めない形））は、挟める形に一度もなれないので $f = 0$ で、$K_{\mathrm{obs}} = 0$、つまり結合しません。

設計への接続

形を固定する方法は、環化のほかに、架橋（離れた部位を結ぶ）や、剛直な骨格（芳香環や多重結合）を使う方法があります。どれも、$K_{\mathrm{obs}} = fK_{\mathrm{C}}$ の f を変える改変です。設計のときは、次の二つを確かめます。

- **固定した形が、挟める形と合っているか**：結晶構造解析や NMR（核どうしの距離が分かる測定）で、空いた受容体の形を確かめます。
- **K_{C} が変わっていないか**：実際の環では、ひずみや動きにくさで K_{C} も変わります。温度を変えて結合を測り（ファントホッフの式、2.6 節）、ΔH と ΔS を分けます。ΔH が柔軟な受容体とほぼ同じで、$-T\Delta S$ だけが有利になっていれば、変わったのは f です。

剛直にする設計は、第 7 章の発光分子でも、別の理由（無放射の過程を遅くする）で出てきます。

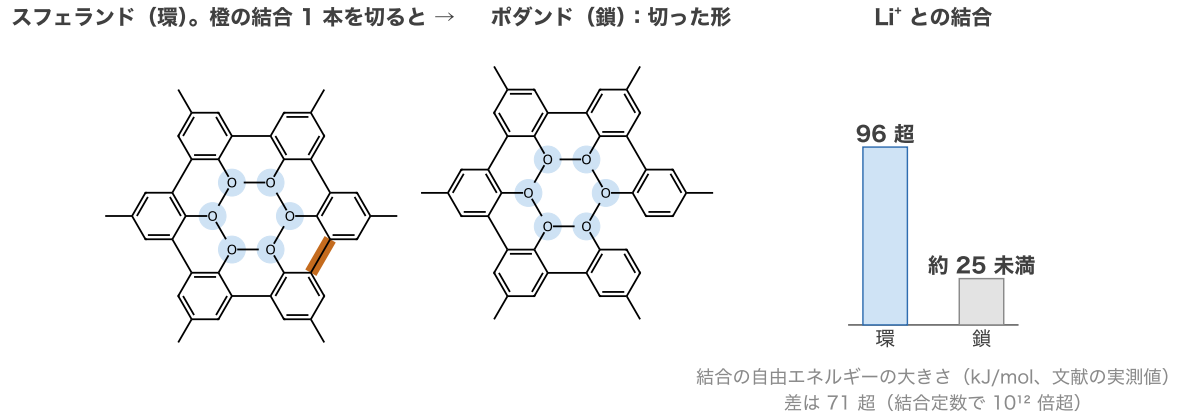


図 2-27　研究の実例の図です（実測値）。スフェランド（左、環状の受容体）と、その橙の結合 1 本を切ったポダンド（中、鎖状の受容体）の構造と、Li^+ との結合の自由エネルギーの大きさ（右、kJ/mol）です。青が酸素原子です。鎖は環と比べやすいように同じ置き方で描いた模式で、実際の形ではありません（環と環をつなぐ結合も長めに描きました）。二つの違いは環をつくるアリール基どうしの共有結合 1 本だけなのに、結合の自由エネルギーが「96 超」と「約 25 未満」と大きく違うことを見てください。棒の上端は、環では下限、鎖では上限です。

研究の実例　環を切ると、Li^+ を取り込む強さはどれだけ変わるか　小テストの範囲外

結合の前から形がそろっていれば、強く結合するはずです（事前組織化）。クラム（D. J. Cram）はこれを確かめるため、O が初めから内側を向いた環状の受容体（スフェランド）を合成し、同じ部品を鎖にした受容体（ポダンド）と、Li^+ への結合の強さを比べました。クラムは、形を初めから固定したホスト分子の設計で、ペダーセン（C. J. Pedersen）・レーン（J.-M. Lehn）とともに 1987 年のノーベル化学賞を受けました。図 2-27 の左のスフェランドは 4-メチルアニソールの単位 6 つの環、中央のポダンドは、そのアリール基どうしの共有結合 1 本（橙）を H 2 つに置き換えた鎖です。Li^+ との結合（ピクラート塩、$CDCl_3$（D_2O で飽和）中、25 °C）の自由エネルギーの大きさは、スフェランドで 96 kJ/mol（23 kcal/mol）を超え、ポダンドで 25 kJ/mol（6 kcal/mol）に満たないと報告されています。差は 71 kJ/mol を超え、結合定数で 10^{12} 倍以上です。

スフェランドの 6 つの酸素原子は、初めから環の内側を向いて八面体に並び、溶媒も近づけません。Li^+ との錯体の結晶構造では、6 つの Li–O の距離はどれも 2.14 Å です（図 2-28 の (b)）。ポダンドは 1000 を超える形をとれますが、金属イオンを八

面体に包めるのはそのうち 2 つだけだ、とクラムは述べています。この章の数え方で見積もると、形がほぼ同じエネルギーなら $f \approx 2/1000$ で、形をそろえると G が

$$-RT\ln\left(\frac{2}{1000}\right) = RT\ln 500 = 2.48 \times 6.2 \approx 15\ \mathrm{kJ/mol} \tag{2.22}$$

上がります。図 2-28 に、Li^+ の囲まれ方を示しました。点線は共有結合ではなく、O の非共有電子対と Li^+ の正電荷の引き合いです。クラムは、ポダンドが結合するときには、結合できる形にそろえることと、6 つの酸素原子のまわりの溶媒を外すこと（受容体の脱溶媒和）が不利に働き、その中にはエンタルピーとエントロピーの両方が入る、と述べています。上の形の数による見積もりで説明できるのは、71 kJ/mol を超える差のうちの一部です（この分け方は本書の見積もりです）。この例では、環にすることで f だけでなく K_C に当たる部分も大きく変わり、「K_C は同じ」という前提は成り立っていません。

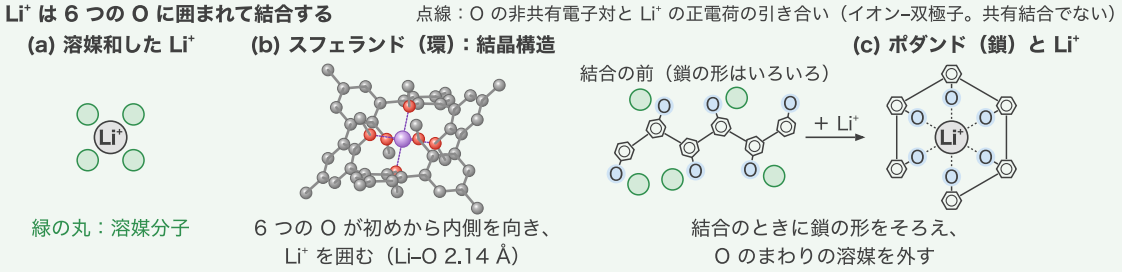


図 2-28　Li^+ の囲まれ方です。(a) 溶媒の中の Li^+ は溶媒分子（緑の丸）に囲まれています（模式）。(b) スフェランドと Li^+ の錯体の結晶構造です（Trueblood ほか 1991、CSD CAXWUT10。赤が O、灰が C、紫が Li^+ で、H は省きました）。6 つの O が内側を向き、Li^+ を囲みます。(c) ポダンドは、結合のときに鎖の形をそろえ、6 つの O のまわりの溶媒を外します（Li^+ の溶媒を外すのは環でも同じです。模式で、距離・角度は原典の値ではありません）。

結論として、Li^+ を取り込む強さは、環のスフェランドのほうがはるかに大きくなります。スフェランドの O は空いた状態ではじめから内側にそろい、まわりに溶媒もないので、ポダンドで結合を不利にしていた二つ（O を内側にそろえること、O の溶媒を外すこと）が、環ではもともとないからです。

出典：D. J. Cram, “The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes (Nobel Lecture)”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009–1020 (DOI: 10.1002/anie.198810093)。値は本文の kcal/mol を 4.184 倍して kJ/mol にした値で、不等号つきの下限・上限。結晶構造は K. N. Trueblood,

E. F. Maverick, C. B. Knobler, *Acta Cryst.* **1991**, *B47*, 389–398（DOI: 10.1107/S0108768190012927）の座標（Cambridge Structural Database、CAXWUT10、CCDC 1121105）から描いた。

2.9　最安定構造と、配座の分布

問い 1 に戻ります。最安定構造だけを見ればよいのでしょうか。答えは「最安定構造だけでは足りない。分布で考える」です。

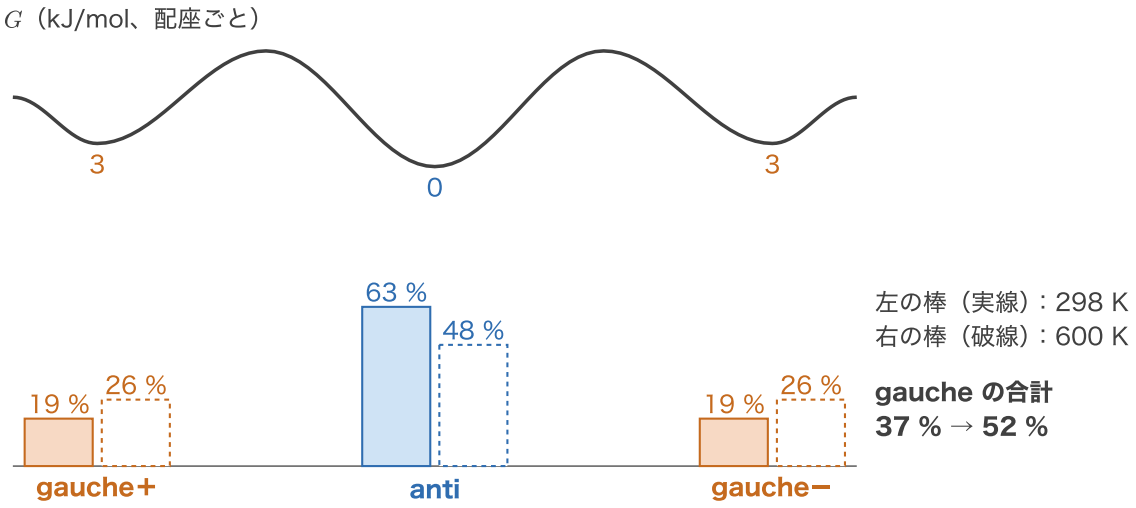


図 2-29　ブタンの三つの配座の自由エネルギー（教材用の数値：gauche＋ 3、anti 0、gauche− 3 kJ/mol）と、存在割合の棒です。実線の棒が 298 K、破線の棒が 600 K です。298 K では gauche の一つずつは 19 % で anti（63 %）より少ないのに、二つを合わせると 37 % になることを見てください。曲線の極大（配座どうしを結ぶ遷移状態）の高さは模式で、割合には使いません。

図 2-29 の実線の棒（298 K）で、問いの答えを読みます。298 K で anti は 63 %、gauche は二つを合わせて 37 % で、分子 100 個なら anti 63 個、gauche 37 個です。予想の答えは 3「約 40 個」です。1「約 5 個」は、最安定構造だけを見た答えです。2「約 20 個」は、gauche を一つだけ数えた答えです（$0.30/1.30 = 23$ %）。等価な極小が二つあれば、重みも二つ足します。これは、gauche 二つを一つの状態とみるとエントロピーが $R\ln 2$ 大きいことと同じです。

分布で考えると、形を 1 つに決める（閉じる・結合する）と、とれる極小が減り、エントロピーが下がります。結合のように特定の形だけが働くときは、その形（挟める形）の割合 f で K_{obs} が決まる、ということも言えます。この答えは、配座どうし

が平衡にあり、配座ごとの G が分かっているという前提のもとでのものです。少ない配座から主な生成物ができる例は、第 4 章のカーティン・ハメットの原理で再び出てきます。

この章の問いを、序章（説明・予測・設計の違い）で見た五つの考え方でたどり直します。

1. **観測量を決める**：配座の存在割合と、NMR のシグナルの位置のような集団の平均（2.1 節）。
2. **比べる状態を決める**：anti と二つの gauche。等価な極小は二つとも数えます（2.3 節）。
3. **モデルを選び、予測する**：ボルツマン分布と分配関数で、298 K の gauche は合わせて 37 % と予測しました（2.4 節）。
4. **データと比べ、直す**：水素結合で閉じた形は H が低いのに少ない側でした。ΔH だけで読まず、ΔH と $-T\Delta S$ に分けて読み直しました（2.5 節）。温度での動きも、同じく分けて読みます（2.6 節）。
5. **設計し、確かめ方を選ぶ**：結合に使う形（挟める形）に固定して、その割合 f を上げます。固定した形と、結合の ΔH・ΔS を分けて測って確かめます（2.8 節）。

まとめ

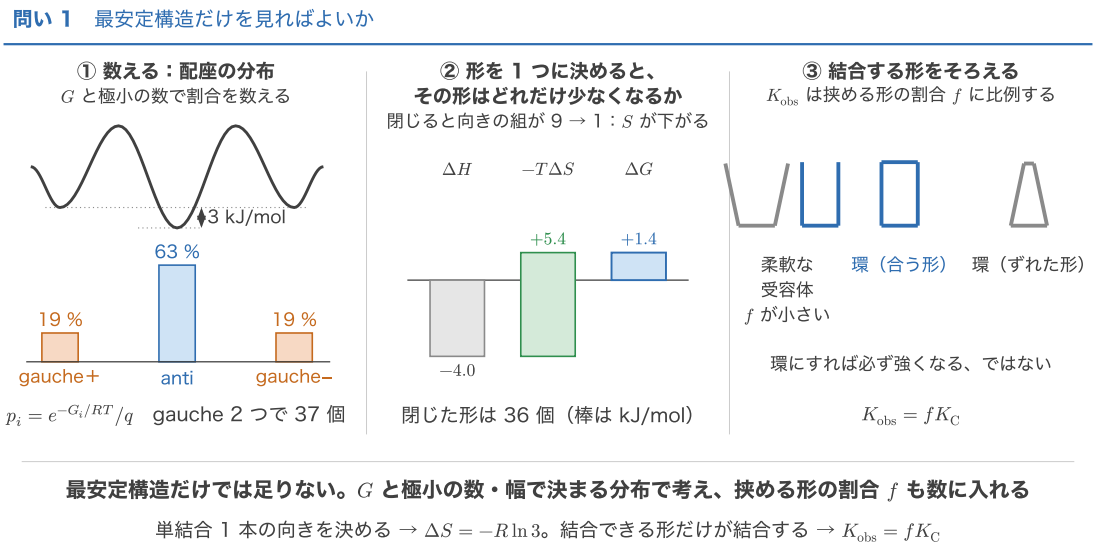


図 2-30　第 2 章のまとめの図です。左が「数える」（配座ごとの G と極小の数で存在割合を数える）、中が「形を 1 つに決めると、その形はどれだけ少なくなるか」（水素結合で閉じた形の ΔH・$-T\Delta S$・ΔG）、右が「結合する形をそろえる」（挟める形の割合 f）、下が問い 1 への答えです。

図 2-30 の左の欄は数え方です。分子は配座の集団で、観測される量はその平均です。割合は $p_i = e^{-G_i/RT}/q$ で、最も低い配座の重みを 1 として、等価な極小が 2 つあれば重みも 2 つ足します。

中の欄は形を 1 つに決めたときのエントロピーです。配座のエントロピーは極小の数 × ポテンシャルの幅で数え、単結合 1 本の固定で S が $R\ln 3$ 下がります。水素結合で閉じた形は、H は低いのに、向きの組が 9 通りから 1 通りになる不利のほうが大きく、298 K で 36 % の少ない側です。どちらが多いかは ΔG、温度で増えるか減るかは ΔH で決まります（2.6 節）。

右の欄は形を選ぶ結合で、$K_{obs} = fK_C$ です。環にして強くなるのは、挟める形のまま固定したときだけです。

下の欄が問い 1 への答えで、最安定構造だけでは足りず、分布で考えます。

次の第 3 章では、分子のまわりの溶媒に目を向けます。溶媒の並び方でも H と S が変わり、比べる両側の G の差が変わります。

モデルの前提と適用条件　　小テストの範囲外

- **前提**：配座どうしが平衡にある（実験の時間より速く入れ替わる）。**崩れると**：存在比が作り方や時間で決まり、ボルツマン分布にならない。$K_{\mathrm{obs}} = fK_{\mathrm{C}}$ も成り立たない。**確かめる方法**：時間をおいて、また温度を変えて測り直す。
- **前提**：観測量を平均 $X_{\mathrm{obs}} = \sum_i p_i X_i$ で読む（行き来が測定より速い。NMR ならシグナルの位置の差より速い）。**崩れると**：配座ごとのシグナルが別々に見える（図 2-3）。このときは面積の比から割合を読む。**確かめる方法**：温度を下げてシグナルが分かれるかを見る。
- **前提**：ΔH・ΔS が温度によらない。**崩れると**：熱容量の差があると、ファントホッフの図が曲がり、測った範囲の外への外挿を誤る（2.6 節 の発展）。**確かめる方法**：広い温度範囲で測る。
- **前提**：配座のエントロピーを極小の数・ポテンシャルの幅で数える（振動数が低く、固定する前の極小が同じエネルギー・幅）。**崩れると**：硬い振動では幅の違いが S の差にほとんど表れず、零点エネルギーの差も G の差に入る（第 5 章）。極小のエネルギーが違えば、固定して下がる分は $R\ln 3$ より小さい。溶媒の並び方も S に入る（第 3 章）。**確かめる方法**：溶媒を替えて、ΔH と ΔS を分けて測る。
- **前提**：結合できるのは挟める形だけ。**崩れると**：ほかの形も弱く結合すると、$K_{\mathrm{obs}} = fK_{\mathrm{C}}$ より強く見え、f を小さく見積もる。**確かめる方法**：形を固定した受容体（環（合う形）・環（ずれた形））で、それぞれの結合を測る。
- **前提**：環にしても、挟める形とゲストの結合（K_{C}）は同じ。**崩れると**：環のひずみや動きにくさ、溶媒の外れ方の違いで K_{C} も変わる（研究の実例のスフェランドでは、K_{C} に当たる部分も大きく変わった）。**確かめる方法**：形を構造解析で確かめ、ΔH と ΔS を分けて測る。

章末問題

問題の数値はすべて教材用の仮想データです。断りのない限り 298 K、$RT = 2.48$ kJ/mol、$R = 8.314$ J/(K · mol) とし、配座どうしは平衡にあるとします。

概念確認

1. 二つの配座 A と B（どちらも極小は 1 つ）で、$\Delta G = G_{\mathrm{B}} - G_{\mathrm{A}} = +3.5\ \mathrm{kJ/mol}$ です。ボルツマン分布 $p_{\mathrm{B}}/p_{\mathrm{A}} = \exp(-\Delta G/RT)$ から求めた比 $p_{\mathrm{B}}/p_{\mathrm{A}}$ に最も近いのはどれですか。

   (a) 0.20

   (b) 0.24

   (c) 1.0

   (d) 4.1

2. 配座 N は、自由エネルギーの等しい、互いに区別できる等価な極小を 3 つもちます。極小一つの自由エネルギーを G_{N} とします。三つの極小をまとめて一つの「N 状態」とみなしたときの、N 状態の自由エネルギー G'_{N} はどれですか。

   (a) $G'_{\mathrm{N}} = G_{\mathrm{N}} - RT\ln 3$

   (b) $G'_{\mathrm{N}} = G_{\mathrm{N}} + RT\ln 3$

   (c) $G'_{\mathrm{N}} = 3G_{\mathrm{N}}$

   (d) $G'_{\mathrm{N}} = G_{\mathrm{N}} - 2RT\ln 3$

3. 二つの配座をとることが計算から分かっている分子の ^{1}H NMR を室温で測ると、注目した水素のシグナルが 1 本だけ見えました。最も適切な解釈はどれですか。

   (a) 室温では、最安定の配座の一つだけが存在する。

   (b) 二つの配座では、この水素の化学シフトが必ず同じである。

   (c) 二つの配座の入れ替わりが測定より速く、配座ごとの位置を割合で重みづけした平均の位置に、1 本のシグナルが出ている。

   (d) 少ないほうの配座のシグナルは、弱すぎて見えないだけで、最安定の配座の位置に 1 本出ている。

応用：条件を変えたときの予測

1. ある分子に、配座 E が 1 つと、自由エネルギーの等しい配座 F が 3 つあります。F 一つの自由エネルギー（配座ごとの値）は、E より 2.5 kJ/mol 高いとします。F 三つを合わせた割合に最も近いのはどれですか（$e^{-2.5/2.48} = 0.365$）。

   (a) 17 %

   (b) 27 %

(c) 52 %

(d) 77 %

2. 二つの形 U と V が平衡にあり（U $\rightleftharpoons$ V）、$\Delta H = H_{\mathrm{V}} - H_{\mathrm{U}} = +6.0$ kJ/mol、$\Delta S = S_{\mathrm{V}} - S_{\mathrm{U}} = +15.0$ J/(K · mol) で、どちらも温度によらないとします。298 K で多いのはどちらで、温度を上げると V の割合はどうなりますか。

(a) 298 K では U が多く、温度を上げると V は減る。

(b) 298 K では V が多く、温度を上げると V はさらに増える。

(c) 298 K では U が多く、V の割合は温度によらない。

(d) 298 K では U が多く、温度を上げると V が増える。400 K で U と V が同じ量になる。

3. ある柔軟な受容体は、ゲストを挟める形を、単結合 2 本の向きの組 9 通りのうち 1 通りでとります（$f = 1/9$。どの組も配座ごとの G は同じとします）。挟める形とゲストの結合定数を $K_{\mathrm{C}} = 9.0 \times 10^{3}$ M^{-1} とします。ゲストと接する部分は同じまま、挟める形のまま環にした受容体（$f = 1$）を作りましたが、環のひずみで K_{C} が 1/4 になりました。$K_{\mathrm{obs}} = fK_{\mathrm{C}}$ を使うと、環にした受容体の見かけの結合定数は、柔軟な受容体の何倍ですか。

(a) 1/4 倍

(b) 2.25 倍

(c) 9 倍

(d) 36 倍

適用条件と限界

1. 柔軟な受容体に、ゲストともう 1 本の水素結合を作る部位を足しました。量子化学計算では、結合のエネルギー（$\approx \Delta H$）が 8 kJ/mol 有利になりました。「結合定数は $\exp(8/2.48) \approx 25$ 倍になる」と予測してよいですか。

(a) よい：ΔH が 8 kJ/mol 有利なら、ΔG° も同じだけ有利になるから。

(b) よいとは言えない：ΔH が有利になると、結合定数は必ず小さくなるから。

(c) よい：エントロピーは温度だけで決まり、部位を足しても変わらないから。

(d) よいとは言えない :結合した形がさらに締まるなどで ΔS も不利になりうるので、K を予測するには $-T\Delta S$ の変化（あるいは ΔG°）も要るから。

2.「単結合 1 本を一つの極小に固定すると、配座のエントロピーを $R\ln 3 = 9.1$ J/(K · mol) 失う」という見積もりがあります。ある単結合では、三つの極小のポ

テンシャルの幅は同じですが、二つの極小が残りの一つより 4 kJ/mol 高い（配座ごとの G）とします。最も低い極小に固定したときに失う配座のエントロピーについて、正しいものはどれですか。

(a) もともと最も低い極小に偏っていて分布が狭いので、9.1 J/(K · mol) より小さい。

(b) 極小の数は 3 つなので、9.1 J/(K · mol) と同じ。

(c) 高い極小から移る分のエネルギーが加わるので、9.1 J/(K · mol) より大きい。

(d) 最も低い極小に固定するので、エントロピーは失わない。

3. 速く入れ替わる二つの配座 A・B をもつ分子の NMR のシグナルの位置 X_{obs} を室温で測りました。$X_{\mathrm{obs}} = p_{\mathrm{A}}X_{\mathrm{A}} + p_{\mathrm{B}}X_{\mathrm{B}}$ から p_{A} を求めるには、X_{obs} のほかに何が要りますか。

(a) 配座ごとの位置 X_{A}・X_{B}（低温で分かれたシグナルの位置などから）

(b) A と B のあいだの遷移状態の高さ

(c) 何も要らない：X_{obs} の値だけで p_{A} が決まる

(d) 室温での入れ替わりの速度定数

設計と検証

1. ある柔軟な受容体は、挟める形（極小 1 つ）とほかの形（極小 8 つ）をとり、配座ごとの G はどれも同じです（$f = 1/9$。9 通りは単結合 2 本の向きの組）。K_{C} は変えずに f を大きくしたい。f が最も大きくなる改変はどれですか（$e^{2.8/2.48} = 3.09$）。

(a) 置換基で、挟める形の G だけを 2.8 kJ/mol 下げる。

(b) 単結合 2 本のうち 1 本を、挟める形の向きで固定する（残り 1 本は自由）。

(c) 形どうしの入れ替わりの障壁を下げて、入れ替わりを速くする。

(d) 単結合 2 本のうち 1 本を、挟める形とは別の向きで固定する。

2. ある分子の開いた形と、分子内で水素結合して閉じた形の $K =$ [閉じた形]/[開いた形] は、250 K で 3.5、350 K で 0.50 でした。ΔH・ΔS は温度によらず、ΔS は単結合の固定の分（1 本あたり $-R\ln 3 = -9.13$ J/(K · mol)）だけとします。ファントホッフの式 $\ln K = -\Delta H/(RT) + \Delta S/R$ から、閉じた形で固定される単結合はおよそ何本ですか。

(a) 固定されていない（$\Delta S > 0$）

(b) 約 2 本

(c) 約 5 本

(d) 約 9 本

3. ブタンに似た分子 Z で $K = [\text{gauche 2 つ}]/[\text{anti}]$ を 200〜350 K で測ると、$\ln K$ 対 $1/T$ は直線で、$1/T = 0$ への外挿の切片は 0.69 でした。仮説 X「gauche の極小は anti の極小よりポテンシャルの幅が広い」と仮説 Y「エントロピーの差は極小の数（gauche が 2 つ）だけ」のどちらを支持しますか（$\ln 2 = 0.69$）。

(a) X を支持する：切片が 0 でないので、ポテンシャルの幅が違う。

(b) どちらとも言えない：切片は ΔH を表す。

(c) どちらとも言えない：ΔS は 298 K の 1 点でしか決まらない。

(d) Y を支持する：$\Delta S = 0.69R \approx R\ln 2$ で、幅の差を足さなくても説明できる。

3

第 3 章

溶媒和と酸・塩基平衡

同じ分子でも、置かれた環境で性質が変わります。フェノールは、水の中とジメチルスルホキシドの中では、酸としての強さがまったく違います。アミンの塩基性の強さの順序も、気相と水の中で入れ替わります（この章の研究の実例）。溶媒は、分子のまわりを満たしているだけのものではないようです。では、同じ分子でも、なぜ環境で性質が変わるのでしょうか。

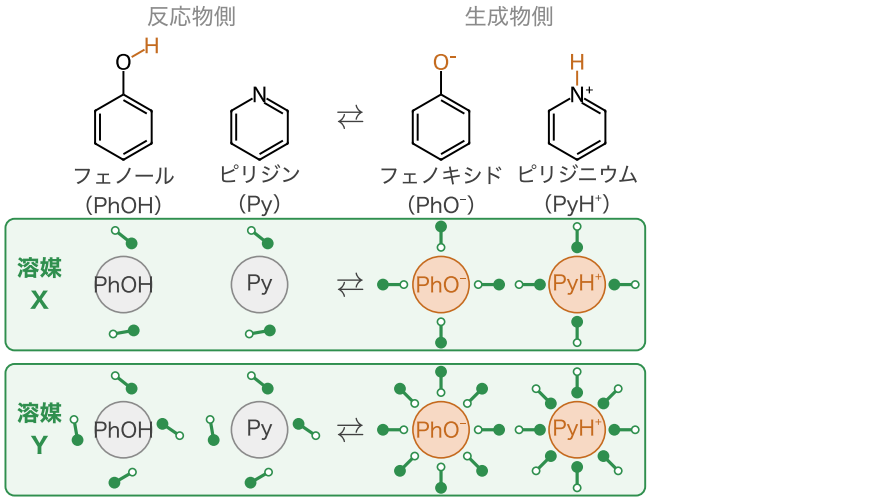


図 3-1　フェノール（PhOH）からピリジン（Py）へのプロトン移動 $\mathrm{PhOH + Py \rightleftharpoons PhO^- + PyH^+}$ を、溶媒 X（中）と溶媒 Y（下）で比べた模式図です。上の段は 4 つの化学種の骨格式と名前で、O から N へ移る H を橙で示しました。緑の棒は溶媒分子（双極子。● が δ− の端、○ が δ+ の端）です。イオンのまわりでは溶媒が向きをそろえて並び、中性の分子のまわりではばらばらであることと、Y ではどの化学種のまわりにも溶媒が多く並ぶことを見てください。どちらの側の G が多く下がるかは、この図からは決めません。

問い 1　同じ分子でも、なぜ環境で性質が変わるか

具体的に問います。図 3-1 の反応で、溶媒を X から Y に替えると、4 つの化学種 $\mathrm{PhOH \cdot Py \cdot PhO^- \cdot PyH^+}$ は、どれも G が X より低くなるとします（X・Y は特定

しない二つの溶媒で、教材用の設定)。Y で、生成物の割合はどうなるでしょうか。次の三つから予想を選んでください。

1. 変わらない（4 つとも G が下がるから）
2. 増える（イオンができるから）
3. 増えることも、減ることもある

「どれも G が下がるのだから、差し引きで変わらない」とも、「イオンは極性の溶媒で G が大きく下がるのだから、生成物が増える」とも考えられそうです。この章の終わり（3.8 節）で答えます。

前の章までから、二つのことを使います。存在比（平衡定数）は比べる二つの状態の G の差で決まること（式 (1.12)）と、G を ΔH と ΔS に分けて読むこと（形を固定すると S を失う。2.5 節・2.6 節）です。この章では、分子のまわりの溶媒の並び方も H と S に入ること、そして溶媒が比べる両側の G を別々に変えることを見ます。章は三つの段で進みます。1 段目（3.1 節〜3.4 節と例題）で溶媒を替えたときの平衡定数の変化を式にし、2 段目（3.5 節）で溶媒がイオンの G をどれだけ下げるかを見積もり、3 段目（3.6 節・3.7 節）で分子の中に水素結合を足して pKa を動かします。

この章のねらい

溶媒の中の平衡を、比べる両側（反応物側と生成物側、酸と共役塩基）の自由エネルギーで考えます。溶媒を替えたときの平衡定数の変化を熱力学サイクルで求め、溶媒の効き方を、誘電体としての応答と、隣の溶媒分子との水素結合に分けて読みます。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **両側の差**：溶媒を替えたときの平衡定数の変化を、両側の移行自由エネルギーの差から求められる（章末問題 概念確認 2、応用 1、適用条件と限界 2、設計と検証 1）
- **ΔG° と組成**：ΔG° と平衡定数と平衡での組成を区別し、「K が何倍になるか」と「生成物が主になるか」を分けて判断できる（章末問題 概念確認 1、設計と検証 3）

- **誘電応答と水素結合**：ボルンの式でイオンの溶媒和を見積もり、式が合わない所（誘電率の高い溶媒どうしでの、小さな陰イオン）を水素結合で説明できる（章末問題 応用 2、適用条件と限界 3、設計と検証 2）
- **pKa の比べ方**：pKa を酸と共役塩基の G の差として読み、同じ溶媒の pKa は比べてよいが、溶媒の違う pKa はそのまま比べられない理由を言える（章末問題 概念確認 3、適用条件と限界 1）
- **分子内の水素結合**：どちらの側の G を下げるかで pKa の動く向きが決まることを使い、酸性度・塩基性を調節する改変を選べる（章末問題 応用 3、適用条件と限界 3）

3.1 分子を取り囲む溶媒の役割

この節は小テストの範囲外です。

有機反応の多くは溶液の中で起こります。水は 1 L に約 55.5 mol あるので、0.1 M の溶質を溶かすと、溶質の分子 1 つに水の分子は約 550 個です。溶質の分子は、いつも溶媒にぎっしりと囲まれています。

溶媒の三つの役割

溶媒は、反応に三つの形でかかわります。

- **出会いの場**：分子どうしは溶媒の中を拡散して出会い、出会うたびに反応する速い反応は拡散の速さで頭打ちになります。その速度定数は、同じ大きさの球が出会うとみて $8RT/(3\eta)$（η は粘度）と見積もられ、25 °C の水（0.89 mPa·s。*CRC Handbook of Chemistry and Physics* の値）で約 7×10^9 $\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$ です。粘度の高い溶媒ほど遅くなります。
- **摩擦**：障壁を越える動きも溶媒に押し戻されます（第 1 章の発展の箱の透過係数。1.9 節）。
- **自由エネルギーを変える**：溶媒の分子は溶質の電荷や双極子のまわりに並び、溶質の G を化学種ごとに違うだけ下げます。だから、平衡の両側の G を別々に変えます。

一つ目と二つ目は速さにかかわり、第 4 章・第 6 章・第 7 章で使います。この章で扱うのは三つ目で、次の節から見ていきます。

3.2　電荷のまわりの溶媒の並び方と溶媒和

溶媒は、電荷のまわりにどう並ぶのでしょうか。

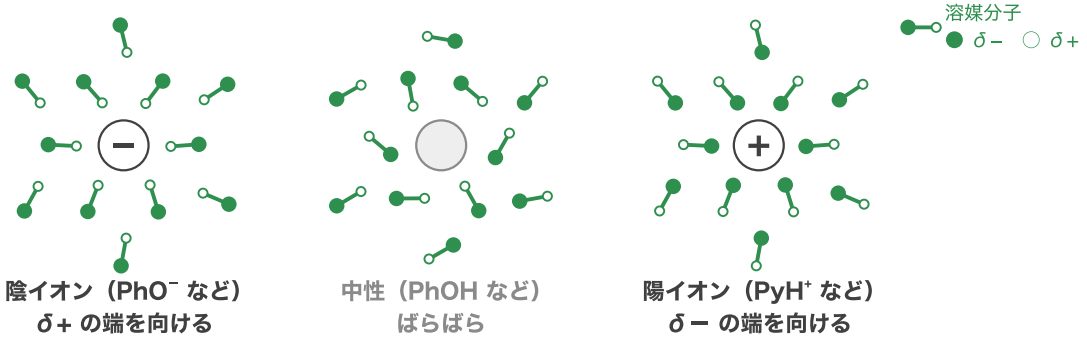


図 3-2　陰イオン（左）・中性の分子（中）・陽イオン（右）のまわりの溶媒分子の模式図です。溶媒分子は双極子（緑。● が δ− の端、○ が δ+ の端）で描きました。陰イオンには ○（δ+ の端、水なら H）を、陽イオンには ●（δ− の端、水なら O）を向けて並び、中性の分子のまわりでは向きがばらばらであることを見てください。

図 3-2 を、左・右・中の順に読みます。

1. **陰イオン**：溶媒分子は δ+ の端（水やアルコールなら H）を電荷に向けて並びます。
2. **陽イオン**：δ− の端（水なら O の非共有電子対）を向けます。向きが陰イオンと逆です。
3. **中性の分子**：そろえる力が弱く、向きはばらばらです（双極子や水素結合をつくる部分があれば、その分だけそろいます）。

図 3-2 は一瞬の並び方です。実際の溶媒分子は止まって並ぶのではなく、熱で揺れながら、平均として電荷のほうを向いています。イオンのまわりでは向きがそろい、中性の分子のまわりではそろいません。

定義：溶媒和

溶質の分子やイオンのまわりに溶媒分子が集まり、向きをそろえて相互作用することを、溶媒和（solvation）と呼びます。溶媒が水のときは水和（hydration）です。溶質を真空（気相）から溶媒の中へ移すときの標準自由エネルギー変化を、溶媒和自由エネルギー ΔG_{solv} と呼びます。ΔG_{solv} が負なほど、その溶媒の中で G が下がります。

溶媒が並ぶと、G のどこが変わるのでしょうか。イオンと溶媒の引き合い（電荷と双極子、水素結合）で H が下がり、向きをそろえた溶媒分子は自由に回れなくなるので S も下がります（前の章の、形を固定すると S を失うのと同じ。2.5 節）。それでも溶媒が並ぶのは、並ぶとイオンの G が下がるからです。

真空と比べた G の下がり方は化学種ごとに違い、イオンは大きく、中性の分子は小さく下がります。図 3-1 の反応では、反応物側は中性の二つ、生成物側はイオンの二つなので、溶媒を替えたときに両側の G が同じだけ下がるとは限りません。これを 3.3 節 と 3.4 節 で式にします。溶媒分子の並び方は、第 6 章の電子移動で、溶媒の再組織化エネルギーとして再び出てきます。

発展　溶媒和の、エンタルピーとエントロピー　小テストの範囲外

$\Delta G_{\mathrm{solv}} = \Delta H_{\mathrm{solv}} - T\Delta S_{\mathrm{solv}}$ のうち、イオンではふつう両方が負です（本文の H と S の下がり方）。そして、ふつう H の下がり方が勝ち、G が大きく下がります。数の例は 3.5 節 の発展の箱にあり、ボルンの式で見積もると $-T\Delta S_{\mathrm{solv}}$ は ΔH_{solv} の大きさの 2 % ほどです。ボルンの式は、隣の溶媒分子が向きをそろえて動けなくなる分を含まないので、実在のイオンではエントロピーの損はこれより大きくなります（それでも H の下がり方が勝ちます）。形は前の章の、水素結合で閉じた形と同じです（2.6 節）。ΔH_{solv} と ΔS_{solv} を温度によらないとみると、ΔS_{solv} が負なので、温度を上げると $-T\Delta S_{\mathrm{solv}}$ の損が大きくなり、ΔG_{solv} は 0 に近づきます（溶媒和が弱まります）。

溶媒和の ΔH と ΔS は、移行自由エネルギー（3.3 節）をいくつかの温度で測れば、ファントホッフの式（式 (2.16)）と同じ考え方で分けられます（溶解の熱を直接測る方法もあります）。分けると、ΔH と ΔS は溶媒で大きく違うのに ΔG の違いは小

さい、ということがよく起こります。強く引き合うほど溶媒分子の動きが強く制限される、エンタルピーとエントロピーの補償（2.7 節）です。
連続誘電体モデル（ボルンの式）でも、ε_{r} が温度で下がる分だけ ΔS_{solv} が出てきます（3.5 節 の発展の箱）。

3.3　熱力学サイクルと移行自由エネルギー

溶媒を替えると、平衡は何と何の差で決まるのでしょうか。その前に、ΔG° が平衡の何を決めるのか（平衡定数の大きさと、平衡での組成）を確かめておきます。本題は箱の後です。

基礎の確認　ΔG° は、平衡の何を決めるか

反応物 1 つが生成物 1 つに変わる反応（反応物 ⇌ 生成物。異性化など）を考えます。標準反応自由エネルギー ΔG° と平衡定数 K は

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K \tag{3.1}$$

で結ばれます（式 (1.12) と同じ式）。前の二つの章で配座どうしを比べた ΔG は、極小 1 つどうしのこの ΔG° です（ブタンの anti と gauche 1 つなら 3 kJ/mol）。gauche 2 つをまとめた側と比べるなら、$3 - RT\ln 2 = 1.28$ kJ/mol です（298 K。2.4 節 の G'）。K は平衡での比で、正確には活動度の比です（ほぼ「濃度 / 1 mol/L」。前提は理想的なふるまいです。3.6 節）。

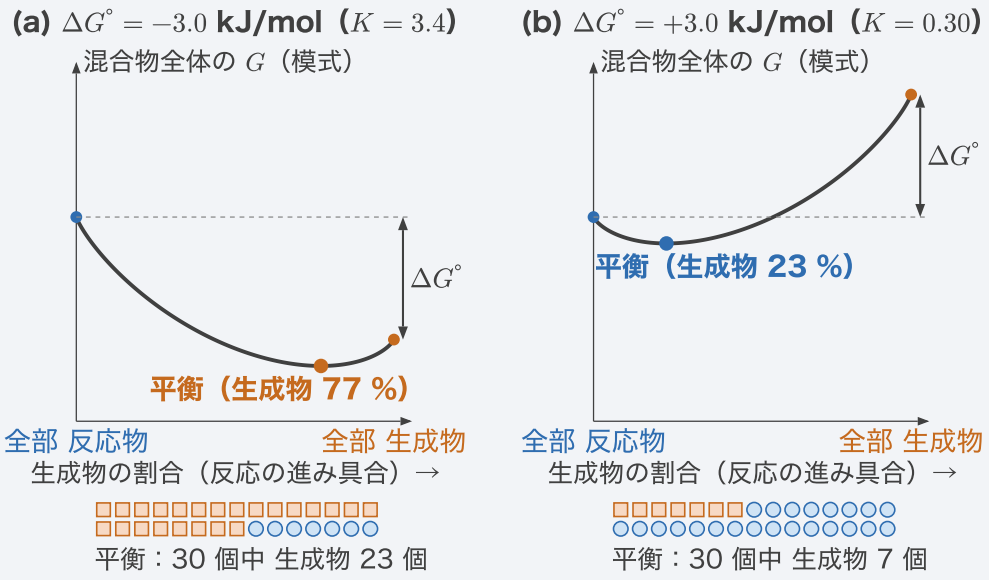
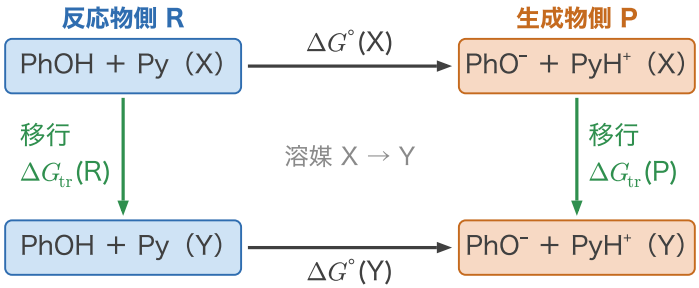


図 3-3　反応物 ⇌ 生成物の混合物全体の自由エネルギー G を、反応の進み具合（横軸は生成物の割合。左端が全部 反応物、右端が全部 生成物）に対して描いた図です（模式。理想的なふるまい、298 K、教材用の数値）。(a) $\Delta G^\circ = -3.0$ kJ/mol（$K = 3.4$）、(b) $+3.0$ kJ/mol（$K = 0.30$）です。両端の点の高さの差が ΔG° で、曲線の極小（G がいちばん低い点）が平衡であることと、(a) でも (b) でも平衡が両端の途中（生成物 77 % と 23 %）にあることを見てください。下の 30 個の印は、平衡での生成物（橙の四角）と反応物（青の丸）の数です。曲線が両端より下がるのは、混ざるとエントロピーが増えるからです。

図 3-3 の両端の点は「全部が反応物」と「全部が生成物」（どちらも標準状態）で、その G の差が ΔG° です。曲線が両端を結ぶ直線より下がるのは、反応物と生成物が混ざると S が増えるからです。平衡は、その途中の G の極小にあります。(a) の $\Delta G^\circ = -3.0$ kJ/mol では $K = 3.4$ で生成物が 77 %（30 個中 23 個）、(b) の $+3.0$ kJ/mol では $K = 0.30$ で生成物が 23 %（30 個中 7 個）です。ΔG° が負でも全部が生成物にはならず、正でも生成物は残ります。平衡での組成を決めるのは K の大きさです。

いまの混合物がどちらへ進むかは、その点での曲線の傾きで決まります。傾きは $\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q$（$Q$ はいまの比）で、$Q = K$ で 0 になります。この ΔG は組成とともに変わる傾きで、前の二つの章の ΔG（両端の差 ΔG° のこと）とは別の量です。ΔG° は両端の差で、反応が進んでも変わらない定数です。

では本題です。溶媒 X と溶媒 Y で、同じ反応の ΔG° を比べます。



横・縦は状態の並び（反応の道筋ではない）。G は状態で決まるので、一周すると変化は 0

図 3-4　溶媒の移行を含む熱力学サイクルです。上の段が溶媒 X の中の反応、下の段が溶媒 Y の中の反応で、縦の緑の矢印が、反応物側 R（青）と生成物側 P（橙）をそれぞれ X から Y へ移すこと（移行 $\Delta G_{\mathrm{tr}}(\mathrm{R})$・$\Delta G_{\mathrm{tr}}(\mathrm{P})$）を表します。図の R・P は、式 (3.2) の反応物側・生成物側です。横と縦は状態の並びで、反応の道筋ではありません。上の段を右へ進んでから右の縦を下りても、左の縦を下りてから下の段を右へ進んでも、同じ終点に着くこと（一周すると G の変化は 0）を確かめてください。

図 3-4 の四隅は、反応物側と生成物側を X と Y の中に置いた四つの状態です。G は状態だけで決まる量なので、左上から右下へ行く二つの経路で G の変化は同じです。

定義：移行自由エネルギー

化学種を、溶媒 X の中の標準状態から溶媒 Y の中の標準状態へ移すときの標準自由エネルギー変化を、移行自由エネルギー（transfer free energy）ΔG_{tr} と呼びます。負の値は、その化学種が Y の中でより低い G をもつことを表します。$\Delta G_{\mathrm{tr}} = \Delta G_{\mathrm{solv}}(\mathrm{Y}) - \Delta G_{\mathrm{solv}}(\mathrm{X})$ です。

求めたいのは、溶媒を替えたときの ΔG° の変化です。二つの経路の G の変化を等しいとおくと、$\Delta G^\circ(\mathrm{X}) + \Delta G_{\mathrm{tr}}(\text{生成物側}) = \Delta G_{\mathrm{tr}}(\text{反応物側}) + \Delta G^\circ(\mathrm{Y})$ なので

$$\Delta\Delta G^\circ \equiv \Delta G^\circ(\mathrm{Y}) - \Delta G^\circ(\mathrm{X}) = \Delta G_{\mathrm{tr}}(\text{生成物側}) - \Delta G_{\mathrm{tr}}(\text{反応物側}) \tag{3.2}$$

です。各側の ΔG_{tr} は、その側の化学種の値の和です。$\Delta G^\circ = -RT\ln K$ を使うと、平衡定数の比は

$$\frac{K_{\mathrm{Y}}}{K_{\mathrm{X}}} = \exp\left(-\frac{\Delta\Delta G^\circ}{RT}\right) \tag{3.3}$$

です。前提は三つあります。温度が同じで、標準状態（1 mol/L など）と、イオン一つずつの値を決める参照規約（3.6 節）を X と Y でそろえてあること。そして、イオンが自由イオンとして存在し、イオン対をつくらないことです。

この式は、溶媒が変えるのは比べる両側の G で、平衡定数の変化は両側の変化の差で決まることを表します。第 1 章の「存在比は二つの状態の G の差で決まる」を、溶媒を替えた場合に広げただけです。298 K では、生成物側が反応物側より 5.7 kJ/mol 多く下がるごとに、K は 10 倍になります。

$K_\mathrm{Y}/K_\mathrm{X}$ が 1 を超えれば、Y で生成物が増えます。ただし、2 つずつの反応では、K は生成物と反応物の比そのものではありません。図 3-1 の反応で PhOH と Py を 1 : 1 で混ぜ、平衡での生成物の割合を x とします（イオンは対をつくらないとします)。すると

$$K = \frac{[\mathrm{PhO^-}][\mathrm{PyH^+}]}{[\mathrm{PhOH}][\mathrm{Py}]} = \left(\frac{x}{1-x}\right)^2 \tag{3.4}$$

で、K は比 $x/(1-x)$ の 2 乗です。比は $\sqrt{K}$ で変わります。K が 100 倍なら、比は 10 倍です。

3.4　両側の下がり方の差と、平衡のずれ

前の節の式から、すぐに一つの疑問が出ます。溶媒を替えて、全部の化学種の G が下がれば、平衡は変わらないのでしょうか。

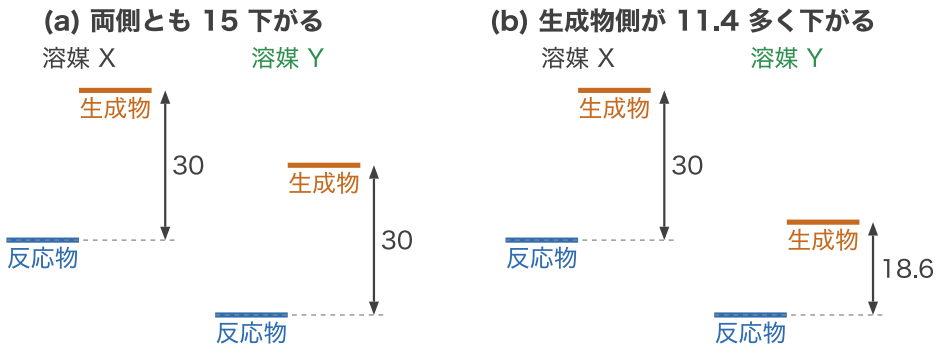


図 3-5　溶媒 X と Y での、反応物側（青）と生成物側（橙）の自由エネルギーです（模式。溶媒 X の反応物側を 0 とし、ΔG°(X) を 30 kJ/mol とした教材用の数値、298 K）。(a) 両側とも 15 kJ/mol 下がる場合、(b) 反応物側が 15、生成物側が 26.4 kJ/mol 下がる場合です。縦の矢印（両側の差）が、(a) では 30 のまま（$\Delta\Delta G^\circ = 0$ で $K_Y/K_X = 1$）、(b) では 18.6 に縮む（$\Delta\Delta G^\circ = -11.4$ kJ/mol で $K_Y/K_X \approx 100$）ことを見てください。横は状態の並びで、反応の道筋ではありません。（序章の 図 0-6 と同じ図です。）

序章で一度見た図を、式 (3.3) で読み直します。図 3-5 の (a) では、X から Y へ移すと、反応物側も生成物側も 15 kJ/mol ずつ下がります。全部の G が下がりましたが、両側の差は 30 kJ/mol のままで、K は変わりません。「全部の G が下がるから、平衡は変わらない」が成り立つのは、両側が同じだけ下がる、この場合だけです。

(b) では、生成物側が 11.4 kJ/mol 多く下がり、差が 18.6 kJ/mol に縮みます。式 (3.3) から、K は $\exp(11.4/2.48) \approx 100$ 倍です。11.4 は 5.7 の 2 倍なので、10 倍の 2 回分と見積もることもできます（図 1-16 の目安）。

同じ (a) と (b) を、生成物と反応物の比で見ます。

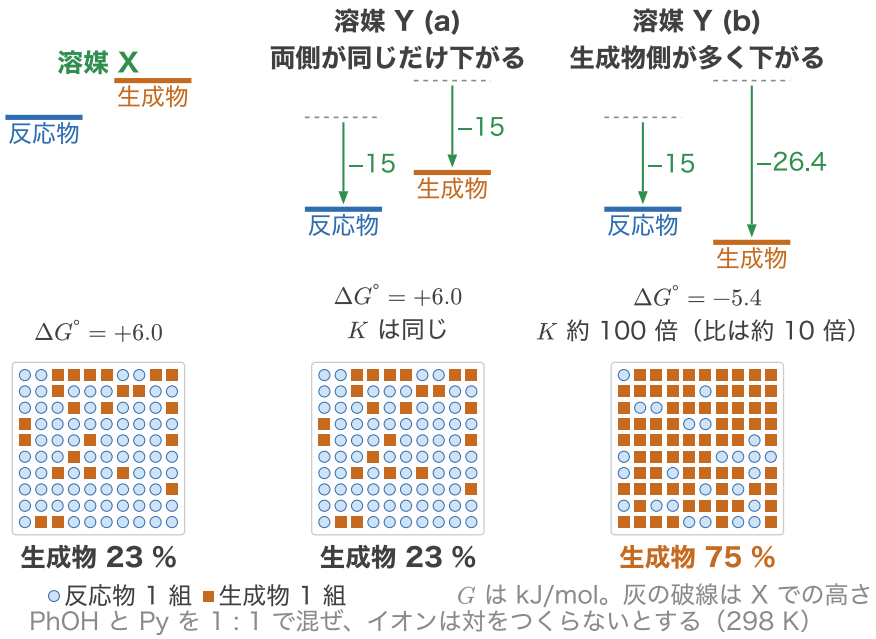


図 3-6　溶媒 X（左）から Y へ移したときの、反応物側（青）と生成物側（橙）の G（上の段）と、平衡での割合（下の 100 個の印。青の丸が反応物、橙の四角が生成物）を、上下で対応させた図です（教材の値。$\Delta G^\circ(\mathrm{X}) = +6.0$ kJ/mol、298 K。PhOH と Py を 1 : 1 で混ぜ、イオンは対をつくらないとします）。灰の破線は X での高さです。(a) では両側が 15 kJ/mol ずつ下がり、差は +6.0 のままで、生成物は 23 % のままです。(b) では生成物側が 11.4 kJ/mol 多く下がり、差が −5.4 kJ/mol になって、生成物が 75 % に増えることを見てください。横は状態の並びで、反応の道筋ではありません。

図 3-6 は、差の変わり方を 図 3-5 と同じにして、$\Delta G^\circ(\mathrm{X})$ を説明のために +6.0 kJ/mol とした図です。X では $K = \exp(-6.0/2.48) = 0.089$ で、式 (3.4) から比は $\sqrt{0.089} = 0.30$、生成物は 23 % です。(a) は K が同じなので、比も割合も同じです。(b) は $\Delta G^\circ(\mathrm{Y}) = -5.4$ kJ/mol で K が約 100 倍の 8.8 になり、比は約 10 倍の 3.0、生成物は 75 % です。

図 3-3 の (b) でも生成物は 23 % でしたが、あの図は 1 つが 1 つに変わる反応で、ΔG° は +3.0 kJ/mol でした。2 つずつの反応では、ΔG° と割合の対応が変わります。

両側の移行自由エネルギーを別々に変えてみます。両側を同じ値にそろえると $K_\mathrm{Y}/K_\mathrm{X}$ は 1 のまま、生成物側だけを下げると K が増え（右へ）、反応物側だけを下げると K が減ります（左へ）。どの場合も、両側とも X より Y で G が低くなっています。それでも平衡は、右へも左へもずれます。

よくある誤解

「すべての化学種の G が溶媒で下がるので、平衡は変わらない」と考える誤りがよくあります。平衡定数を変えるのは、両側の下がり方の差です。また、「イオンは極性の溶媒で安定になる」から「生成物側にイオンがあれば必ず右へずれる」と考えるのも誤りです。反応物側がより多く下がれば、左へずれます。「安定化される」と言うときは、どちらの側が、どれだけ、何と比べて下がるのかまで言います。

この節の結論は、前の節の三つの前提（温度、標準状態と参照規約、自由イオン）のもとでのものです。誘電率の低い溶媒では、陽イオンと陰イオンが離れずに対（イオン対）をつくり、平衡に「自由イオン ⇌ イオン対」を足して考える必要があります。自由イオンだけを仮定して求めた平衡定数は、全体の濃度を変えると値が変わってしまいます。

ここまでの二つの節の式（式 (3.2) と式 (3.3)）を、問い 1 の反応に数値で使ってみます。

例題：フェノールからピリジンへのプロトン移動

$\mathrm{PhOH} + \mathrm{Py} \rightleftharpoons \mathrm{PhO^-} + \mathrm{PyH^+}$（Py はピリジン）を考えます。溶媒 X から Y への移行自由エネルギーを、PhOH -10、Py -5、$\mathrm{PhO^-}$ -25、$\mathrm{PyH^+}$ -10 kJ/mol とします（298 K、教材用の数値。標準状態と参照規約はそろえてあり、自由イオンで考えます）。(1) Y での平衡定数は、X での何倍ですか。平衡はどちらへずれますか。(2) Y で、生成物が反応物より多いと言えますか。

解き方

まず、比べる状態を決めます。反応物側（PhOH ＋ Py）と生成物側（$\mathrm{PhO^-}$ ＋ $\mathrm{PyH^+}$）です。4 つの化学種を一つずつではなく、側ごとにまとめて比べます。次に、使う式と前提を確かめます。式 (3.2) の $\Delta\Delta G^\circ = \Delta G_{\mathrm{tr}}(\text{生成物側}) - \Delta G_{\mathrm{tr}}(\text{反応物側})$ と、式 (3.3) の $K_{\mathrm{Y}}/K_{\mathrm{X}} = \exp(-\Delta\Delta G^\circ/RT)$ を使います。前提は、問題文の三つ（温度、標準状態と参照規約、自由イオン）です。

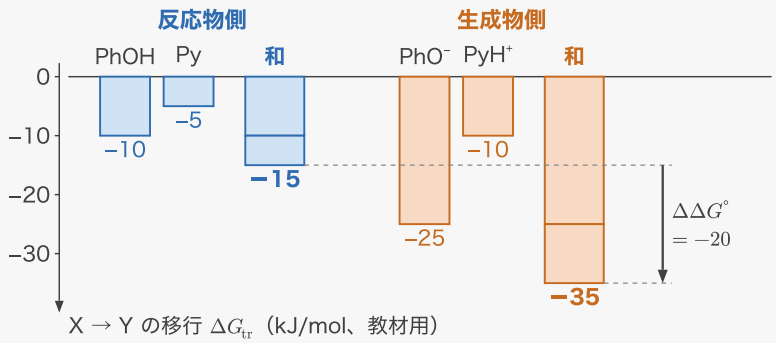


図 3-7　例題の移行自由エネルギー（溶媒 X → Y、教材用の数値）を、化学種ごとと、両側の和で並べた図です。青が反応物側、橙が生成物側で、「和」の棒は二つの化学種の値を積み上げたものです。いちばん大きく下がるのは $\mathrm{PhO^-}$ ですが、比べるのは右端の二本の和の棒（-15 と -35）の差であることを見てください。

数値を代入します。図 3-7 のように、側ごとの和は

$$\Delta G_{\mathrm{tr}}(\text{反応物側}) = (-10) + (-5) = -15\ \mathrm{kJ/mol} \tag{3.5}$$

$$\Delta G_{\mathrm{tr}}(\text{生成物側}) = (-25) + (-10) = -35\ \mathrm{kJ/mol} \tag{3.6}$$

なので

$$\Delta\Delta G^{\circ} = -35 - (-15) = -20\ \mathrm{kJ/mol} \tag{3.7}$$

です。平衡定数の比は

$$\frac{K_{\mathrm{Y}}}{K_{\mathrm{X}}} = \exp\!\left(\frac{20}{2.48}\right) = \exp(8.06) \approx 3200 \tag{3.8}$$

です（目安：5.7 kJ/mol で 10 倍なので、20 kJ/mol は約 3.5 桁）。

最後に、結果の意味を考えます。生成物側が反応物側より 20 kJ/mol 多く下がるので、平衡は右へずれ、K は約 3200 倍になります。PhOH と Py を 1 : 1 で混ぜたときの生成物と反応物の比は、式 (3.4) から $\sqrt{3200} \approx 57$ 倍です。けれども、Y での K の値そのものは、X での K_{X} が分からないと決まりません。たとえば $K_{\mathrm{X}} = 10^{-8}$ なら $K_{\mathrm{Y}} = 3.2 \times 10^{-5}$ で、1 よりずっと小さいままです。PhOH と Py を 1 : 1 で混ぜても、生成物は 0.6 % ほどしかできず（式 (3.4) から $x = \sqrt{K_{\mathrm{Y}}}/\left(1+\sqrt{K_{\mathrm{Y}}}\right)$ です。$K_{\mathrm{Y}} = 3.2 \times 10^{-5}$ で $x \approx 0.006$、$K = 1$ でちょうど半分

です)、まだ反応物側が主です。一方、$K_{\mathrm{X}} = 10^{-3}$ なら $K_{\mathrm{Y}} = 3.2$ で、生成物は 3 % から 64 % に増えます。同じ 3200 倍でも、生成物が主になるかは K_{X} で違います。

答え：(1) 約 3200 倍で、右へずれます。(2) 言えません（K_{X} が分からないので、3200 倍でも $K_{\mathrm{Y}} < 1$ なら反応物が多いままです)。

4 つとも負なので「変わらない」、$\mathrm{PhO^-}$ の -25 だけを見て両側の和を取らない、K が 3200 倍なので「生成物が主」（K の比と K の値の取り違え)、の誤りに注意してください。この数値は実在のフェノールとピリジンの値ではありません。

3.5　誘電応答（ボルンの式）と水素結合

ここから章の 2 段目です。ここまでは、溶媒が各化学種の G をどれだけ下げるか（移行自由エネルギー）を、与えられた値として使いました。溶媒がイオンの G を下げる大きさは、何で決まるのでしょうか。まず、溶媒を一様な誘電体とみるモデルで考えます。

基礎の確認　比誘電率とは何か

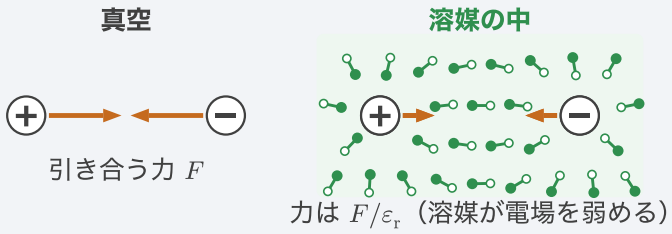
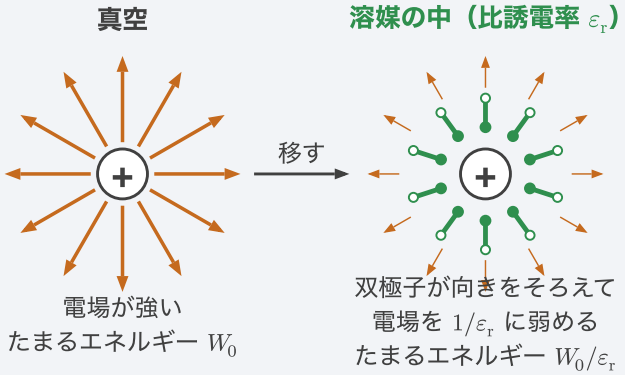


図 3-8　真空の中（左）と溶媒の中（右）の、＋と − の 2 つの電荷のあいだの力の模式図です。緑は溶媒の双極子（● が δ− の端、○ が δ+ の端）です。溶媒の中では双極子が電場の向きにそろって電場を弱め、橙の矢印（引き合う力）が真空の F から $F/\varepsilon_{\mathrm{r}}$ に短くなることを見てください。

学部で習うクーロンの力は、真空の中の電荷どうしの力です。図 3-8 のように電荷のあいだに溶媒があると、力は弱まります。溶媒を一様とみると、電荷どうしの力は真空の $1/\varepsilon_{\mathrm{r}}$ になります。この ε_{r} を比誘電率（relative permittivity。英語では dielectric constant とも）と呼びます。本書で「誘電率が高い・低い」と言うときは、この ε_{r}

のことです。20 °C 付近の文献値を丸めると、ヘキサンで約 2、アセトンで約 21、水で約 80 で、水の中の力は真空の約 1/80 です。
電場を弱めるのは、溶媒の電子の偏りと、極性分子の向きの並びです（ヘキサンは無極性ですが、電子の偏りで約 2 になります）。イオン 1 個のまわりの電場も同じように弱まり、そのぶん、溶媒の中のイオンの G は真空より低くなります。次の箱で、これを式にします。

基礎の確認　イオンを溶媒に入れると、なぜ G が下がるか



橙：電場（模式）。緑：溶媒の双極子（● $\delta-$ の端、○ $\delta+$ の端）

図 3-9　真空の中のイオン（左）と、比誘電率 ε_r の溶媒の中のイオン（右）の模式図です。橙の矢印は電場（ここでの橙は状態の色ではありません）、緑は溶媒の双極子です。右では双極子が電荷に向きをそろえ、外の電場が弱まる（矢印が短い）ことを見てください。

半径 a、電荷 ze の球のイオンをつくるには、電荷を集める仕事が要ります。その仕事は、まわりの電場がもつエネルギーになります。1 mol あたり、真空では

$$W_0 = \frac{N_A z^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 a} \tag{3.9}$$

です（N_A はアボガドロ定数、ε_0 は真空の誘電率）。図 3-9 の右のように、溶媒の中では双極子が向きをそろえて電場を $1/\varepsilon_r$ に弱めるので、電場がもつエネルギーも W_0/ε_r になります。真空から溶媒へ移すときの G の変化は、その差です。

$$\Delta G_{solv} = \frac{W_0}{\varepsilon_r} - W_0 = -W_0\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \tag{3.10}$$

これをボルンの式（Born equation）と呼びます。前提は、イオンを電荷を帯びた球とみて、溶媒を一様な誘電体（どこでも同じ ε_r をもつ連続誘電体）とみることです。小さく、電荷の大きいイオンほど W_0 が大きく、溶媒に入れたときに大きく下がります。溶媒の中の電場は真空の $1/\varepsilon_r$ なので、ε_r が大きいほど $1-1/\varepsilon_r$ は 1 に近づきます（$\varepsilon_r = 2$ で 0.5、20 で 0.95、80 で 0.99）。

誘電率が高いほど、イオンはよく溶媒和されるか

学部では「極性の溶媒ほど、イオンを安定にする」と言葉で習います。式 (3.10) にすると、何が言えるでしょうか。

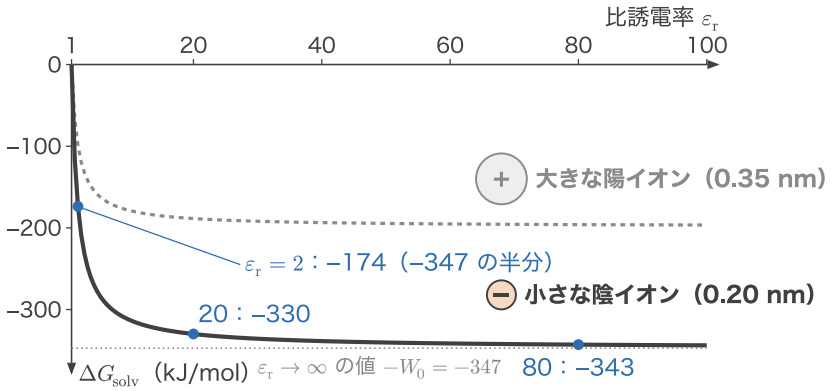


図 3-10　ボルンの式による 1 価のイオンの溶媒和自由エネルギーを、溶媒の比誘電率 ε_r に対して描いた図です。墨の実線が小さな陰イオン（半径 0.20 nm、$W_0 = 347$ kJ/mol）、灰の破線が大きな陽イオン（0.35 nm、198 kJ/mol）です（ボルンの式は z^2 を含むので、電荷の符号によりません）。下の点線は $\varepsilon_r \to \infty$ の値 $-W_0 = -347$ kJ/mol です。0.20 nm の曲線の三つの点（$\varepsilon_r = 2$ で −174（−347 の半分）、20 で −330、80 で −343 kJ/mol）で、ε_r が 20 を超えると曲線がほとんど平らになることを見てください。

図 3-10 の墨の曲線を、左から読みます。$N_A e^2/(8\pi\varepsilon_0)$ は 69.5 kJ · nm/mol なので、半径 0.20 nm の 1 価のイオンでは $W_0 = 347$ kJ/mol です。無極性の溶媒（$\varepsilon_r = 2$）でも $\Delta G_{solv} = -347 \times 0.5 = -174$ kJ/mol で、$\varepsilon_r \to \infty$ の値の半分に届いています。$\varepsilon_r = 20$ で −330（95 %）、80 で −343 kJ/mol（99 %）です。20 から 80 へ 4 倍にしても、変化は全体の 5 % 以下です。ただし、全体に比べて小さいだけで、20 → 80 の差 −13 kJ/mol は、K にすると約 190 倍にあたります（$\exp(13/2.48)$）。無視できるわけではありません。

半径を大きくすると、曲線全体が $1/a$ に比例して浅くなり（図 3-10 の灰の破線。0.35 nm で $W_0 = 198$ kJ/mol）、大きなイオンほど溶媒和が弱くなります。ボルンの

式の言うルールは、「電荷が同じイオンなら、溶媒和は ε_r と半径だけで決まり、ε_r が 20 を超えると、ε_r を上げても全体の 5 % 以下しか変わらない」です。

ボルンの式は、溶媒をどう見ているか

ボルンの式に溶媒の性質として入るのは、ε_r だけです。溶媒を、どう見ているのでしょうか。

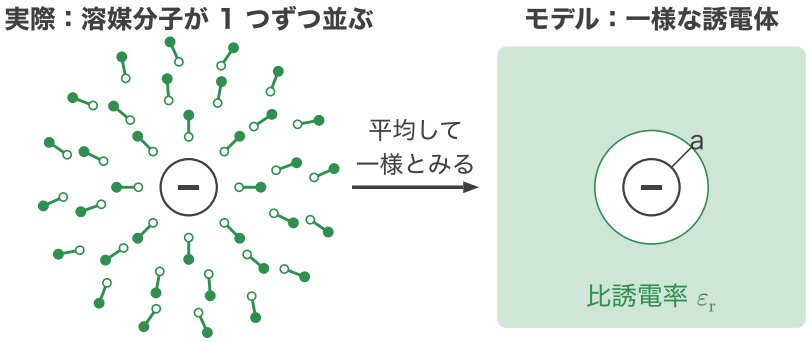


図 3-11　ボルンの式の見方の模式図です。左は実際の様子で、溶媒分子（緑の双極子）が 1 つずつイオンのまわりに並びます。右はモデルで、それを平均して、半径 a のイオンのまわりを比誘電率 ε_r の一様な誘電体（緑の面）とみます。左の分子の向きや形が、右では消えていることを見てください。

図 3-11 の左のように、実際には溶媒分子が 1 つずつ、熱で揺れながらイオンのまわりに並びます。ボルンの式は、それを平均して、溶媒を一様な誘電体（連続誘電体）とみます。このようなモデルを連続誘電体モデルと呼びます。式に入るのは、イオンの電荷と半径、ε_r だけです。計算が簡単で、ε_r と半径だけで傾向を出せる代わりに、溶媒分子の形や向き、隣の溶媒との水素結合は入りません。

プロトン性溶媒と非プロトン性溶媒

モデルに入らないもののうち、この章で大事なのは水素結合です。そこで、水素結合の H があるかどうかで溶媒を分けます。

> **定義：プロトン性溶媒と非プロトン性溶媒**
>
> O–H や N–H をもち、その H で溶質に水素結合できる溶媒を、プロトン性溶媒（protic solvent）と呼びます。水・メタノールなどです。O–H も N–H ももたない溶媒を、非プロトン性溶媒（aprotic solvent）と呼びます。DMSO（ジメチルスルホキシド）・アセトニトリルなどです。

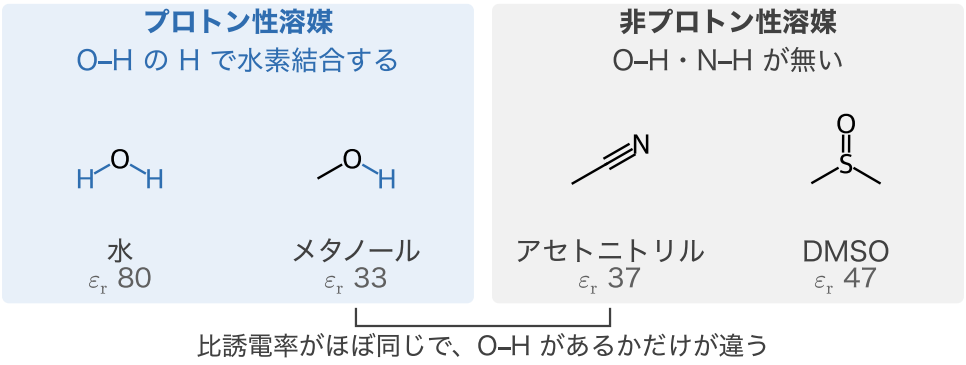


図 3-12　プロトン性溶媒（左）と非プロトン性溶媒（右）の構造です。ε_r は 20 °C 付近の文献値を丸めたものです。メタノール（33）とアセトニトリル（37）は ε_r がほぼ同じで、O–H があるかだけが違うことを見てください。

DMSO やアセトニトリルにも C–H はありますが、その水素結合はごく弱いものです。また、非プロトン性溶媒も、O や N の非共有電子対で水素結合を受けることはできます。分けているのは、H を向けて陰イオンに水素結合できるかどうかです。

誘電率の高い二つの溶媒のあいだの移行

小テストの範囲外

誘電率がどちらも高い二つの溶媒（例題の X・Y とは別）で確かめます。非プロトン性溶媒（ε_r 45）から、プロトン性溶媒（ε_r 80）へ、小さな陰イオン（半径 0.20 nm）と大きな陽イオン（0.35 nm）を移します。

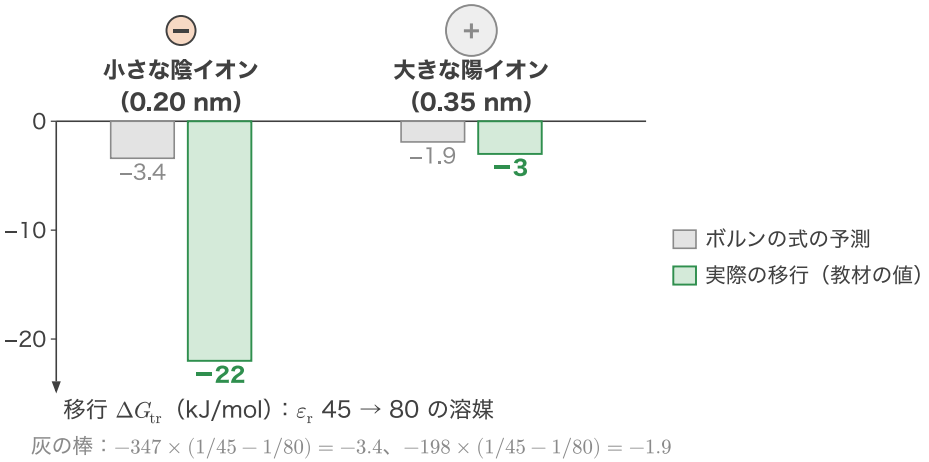
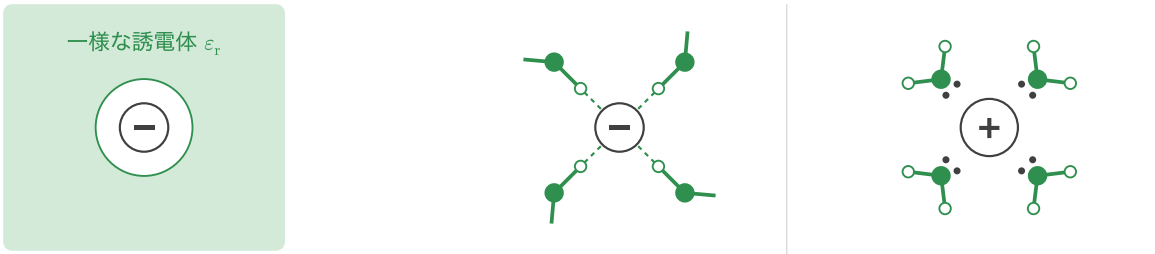


図 3-13　非プロトン性溶媒（ε_r 45）からプロトン性溶媒（ε_r 80）への移行自由エネルギー ΔG_{tr} です。灰の棒がボルンの式の予測（図の下の式）、緑の棒が実際の移行（教材の値で、実在の溶媒・イオンの値ではありません）です。棒の上の丸は、二つのイオンの大きさです。大きな陽イオンでは灰と緑がほぼ同じなのに、小さな陰イオンでは緑が灰の 6 倍以上あることを見てください。

ボルンの式の予測は、小さな陰イオンで $-347 \times (1/45 - 1/80) = -3.4$ kJ/mol、大きな陽イオンで -1.9 kJ/mol で、どちらも少しだけ下がります。図 3-13 の実際の移行（教材の値）では、大きな陽イオンは -3 kJ/mol で予測に近いのに、小さな陰イオンは -22 kJ/mol で、予測の 6 倍以上も下がりました。この二つは、大きさも電荷の符号も違います。どちらが効いたのかは、次の小見出しで溶媒の H の向きから考えます。

陰イオンだけ大きくずれるのは、なぜか

二つの溶媒の違いは、ε_r のほかにもう一つあります。移した先の溶媒（80）だけが、プロトン性溶媒であることです。



(a) 一様な誘電体（ボルンの式）
電荷・半径と ε_r だけで決まる
向き・形はない

(b) 隣の溶媒との水素結合
プロトン性溶媒だけ
陰イオンの隣の 1 層

(c) H を持たない陽イオン
O の非共有電子対（●●）が向く
H は外向き（水素結合はない）

図 3-14　溶媒がイオンの G を下げる二つの仕組みの模式図です。(a) ボルンの式では、イオンのまわりを一様な誘電体（緑）とみて、効き方はイオンの電荷・半径と ε_r だけで決まります。(b) 隣の溶媒との水素結合では、プロトン性溶媒だけが、陰イオンの隣の 1 層で H（○）を陰イオンに向け、水素結合（破線）をつくります。(c) H を持たない陽イオンには、溶媒の O の非共有電子対（●●）が向き、H は外を向きます（水素結合はありません）。(a) には向きも形もなく、(b) では隣の 1 層の分子が向きと相手を選んでいること、(c) ではプロトン性かどうかの効果が小さいことを見比べてください。

図 3-14 の (a) と (b) は、この章で扱う溶媒の効き方の二つの種類です。(c) は、(b) が陽イオンには効かないことを示します。

- **(a) 誘電応答**：遠くの溶媒まで含めて、平均として効きます。大きさは ε_r で決まり、ε_r が 20 を超えるとほぼ飽和します。
- **(b) 特異的な相互作用**：隣の 1 層の溶媒分子だけが、向きと相手を選んで効きます。プロトン性溶媒は、陰イオンの電荷の集まった原子（O^- など）に水素結合をつくり、小さく電荷の集中した陰イオンほど強く効きます。H を持たない陽イオンには溶媒の非共有電子対が向くので、プロトン性かどうかの効果は小さく

なります（図 3-14 の (c)。陽イオンが N–H をもつなら、その H が溶媒に水素結合をつくります。研究の実例）。

ボルンの式は、溶媒を一様な誘電体とみるので、(b) を含みません。非プロトン性溶媒からプロトン性溶媒への移行で、小さな陰イオンが大きく下がったのは (b) の分、大きな陽イオンが式に近かったのは (b) がほとんど効かなかったからです。

要点

溶媒の効き方は、**誘電応答**（ε_r で決まる平均の効き方）と、**特異的な相互作用**（隣の溶媒分子との水素結合など、溶媒の種類で決まる効き方）に分けて考えます。ε_r の大きく違う溶媒で電荷の大まかな効き方を見るならボルンの式で足ります。ε_r がどちらも高い溶媒どうしでの、小さな陰イオンの違いは、水素結合を入れて考えます。

水素結合の効果を確かめるには、ε_r がほぼ同じで、プロトン性かどうかだけが違う溶媒の組（図 3-12 のメタノールとアセトニトリルのような組）で比べます。

実在のイオンで確かめる

小テストの範囲外

ここまでの溶媒とイオンの値は教材の値でした。実在のイオンの実測値で、ボルンの式を確かめます。

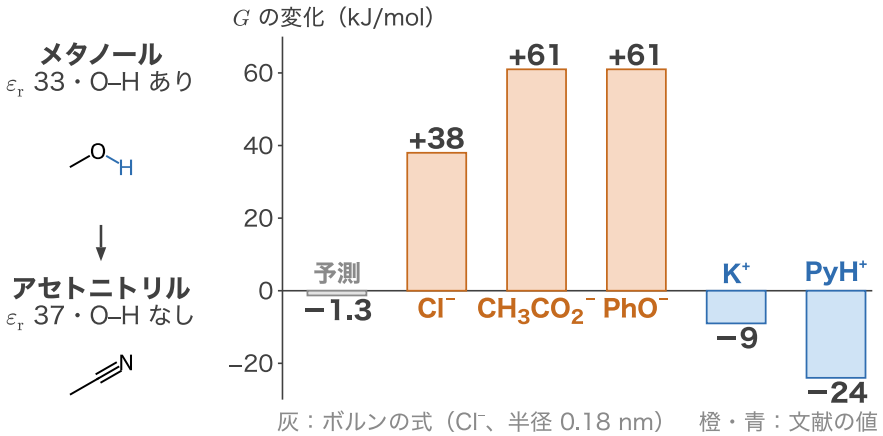


図 3-15　メタノール（ε_r 33）からアセトニトリル（37）へ移すときの G の変化です（文献の値を kJ/mol に換算）。灰がボルンの式（Cl^-、半径 0.18 nm）で、橙が陰イオン、青が陽イオンです。PyH^+ はピリジニウムイオンです。比誘電率がほぼ同じなのに、陰イオンが大きく不利になることを見てください。

図 3-15 の組は、比誘電率がほぼ同じで、O–H があるかが違います。ボルンの式の予測は Cl^- で −1.3 kJ/mol ですが、実測の陰イオンは +38〜+61 kJ/mol です。プロトン性溶媒の水素結合を失う分と読めます。単一イオンの値は H^+ の基準に依存し、原典の不確かさは 8〜17 kJ/mol です。基準を替えると陰イオンと陽イオンは逆向きにずれるので、陽イオンの向きは強く言えません。

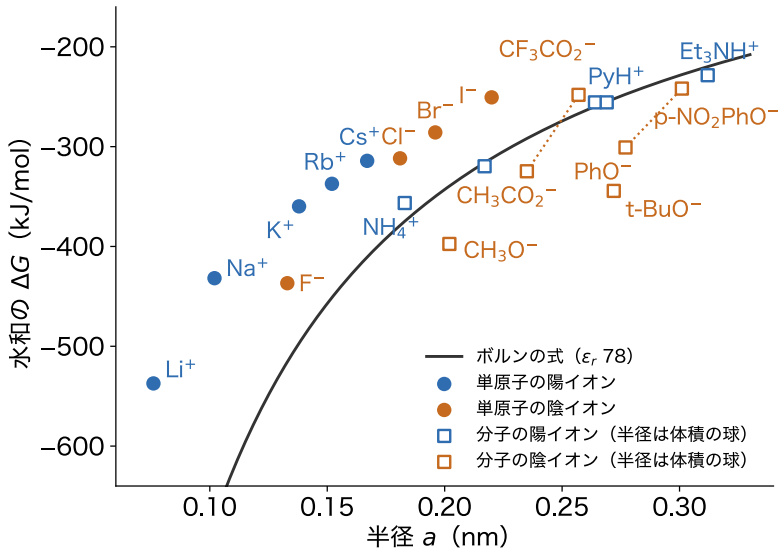


図 3-16　ボルンの式（ε_r 78）と、実在のイオンの水和の ΔG です。丸は単原子イオンで半径は結晶の有効イオン半径、四角は分子イオンで半径は同じ体積の球（本書の計算で、配座と定義で動きます）です。点線の 2 組は、大きさが近いのに差の大きい例です。

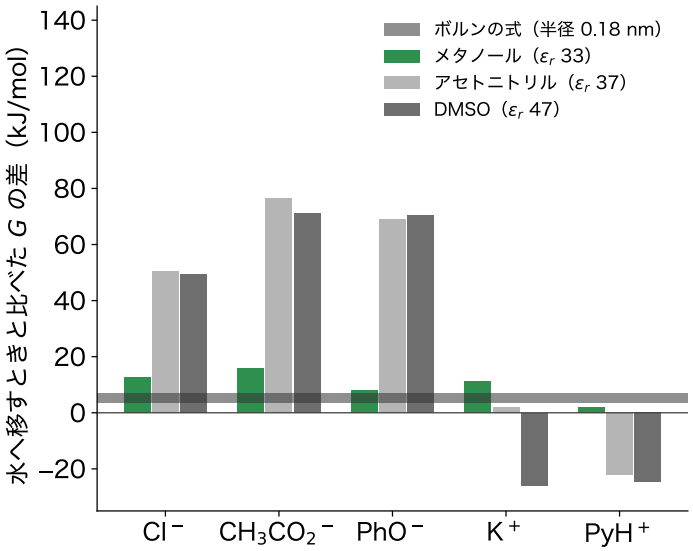


図 3-17　水からほかの溶媒へ移すときの G の差です。帯はボルンの式（半径 0.18 nm）の幅です。比誘電率の順にならないことを見てください。

図 3-16 のとおり、大きいイオンほど水和が弱いという傾向は合います。単原子イオンの絶対値は予測の 6〜8 割台で、結晶の半径が溶媒の中の大きさとは違うことも効きます。半径が近くても、酢酸イオンとトリフルオロ酢酸イオンでは約 80 kJ/mol 違います。半径だけではなく、電荷の広がりも効くと読めます（本書の解釈）。図 3-17 のとおり、溶媒の違いは比誘電率の順になりません。ボルンの式は、水素結合の入らない、大まかな傾向の式です。

出典：C. P. Kelly, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16066（DOI: 10.1021/jp063552y）；**2007**, *111*, 408（DOI: 10.1021/jp065403l）。半径：R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751。

よくある誤解

「ε_r が高い溶媒ほどイオンをよく溶媒和するので、溶媒は ε_r の表で選べば足りる」と考える誤りがよくあります。ε_r が 20 を超える溶媒どうしでは、誘電応答の差は全体に比べて小さく、小さな陰イオンの違いの多くは水素結合などの特異的な相互作用から来ます。

比誘電率の一覧の読み方

小テストの範囲外

溶媒の性質の表には、必ず比誘電率 ε_r が載っています。その読み方を確かめます。

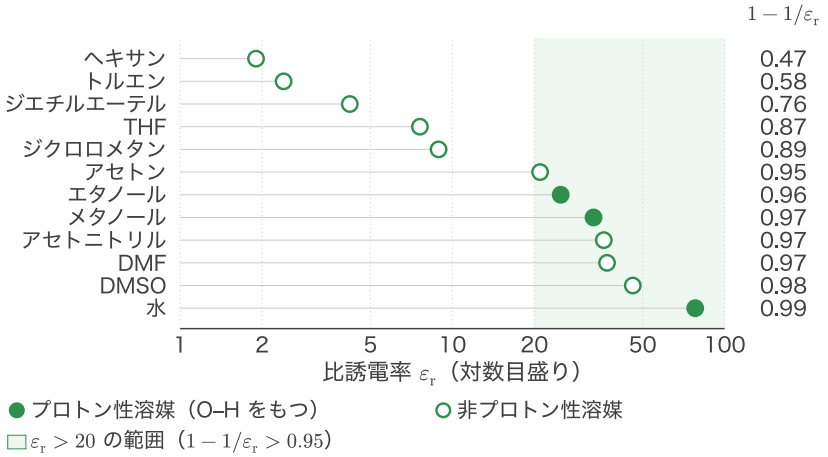


図 3-18　よく使う溶媒の比誘電率 ε_r（25 °C 付近の実測値を 2 桁に丸めた値。C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley-VCH, 2011 の表から）です。横軸は対数目盛りで、塗りの丸がプロトン性溶媒、白抜きが非プロトン性溶媒です。右の列 $1-1/\varepsilon_r$ は、溶媒が打ち消す電場の割合です。緑の帯（$\varepsilon_r > 20$）の中では右の列がほとんど変わらないことと、帯の中に塗りの丸と白抜きの丸が混じっていることを見てください。

図 3-18 を、三つの順に読みます。

- **目盛りは対数で読む**：ヘキサンの 1.9 から水の 78 まで 40 倍の幅があります。この本では、ε_r が 20 を超えるもの（アセトンから右）を「極性の溶媒」と呼びます（境目の決め方は本によって違います）。
- **右の列を見る**：ε_r が 1.9（ヘキサン）から 20 に上がると $1-1/\varepsilon_r$ は 0.47 から 0.95 に上がりますが、20 から 78 では 0.99 までしか上がりません。誘電体としての効き方は、20 を超えるとほぼ飽和します（図 3-10 で見たとおりです）。
- **プロトン性かを見る**：メタノール（33）とアセトニトリル（36）は ε_r がほぼ同じですが、メタノールだけがプロトン性溶媒で、陰イオンに水素結合をつくれます。ε_r の一覧だけでは、この違いが見えません。

ε_r は溶媒全体をならした性質で、溶質のすぐ隣の溶媒分子がどの原子を向けるかは入っていません。

発展　ボルンの式を導く：電荷を帯電させる仕事

小テストの範囲外

ボルンの式（式 (3.10)）を、球に電荷を少しずつ運ぶ仕事から導きます。前提は、イオンを半径 a の導体の球とみて、まわりを一様な誘電体（比誘電率 ε_{r}）とみることです。

電荷を運ぶ仕事

球がすでに電荷 q を帯びているとき、球の表面の電位は $\varphi = q/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}a)$ です。そこへ無限遠から電荷 $\mathrm{d}q$ を運ぶ仕事は $\varphi\,\mathrm{d}q$ です。電荷 0 から ze まで足し合わせると

$$w = \int_0^{ze} \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}a}\,\mathrm{d}q = \frac{(ze)^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}a} \tag{3.11}$$

です。1 mol あたりにすると $N_{\mathrm{A}}w = W_0/\varepsilon_{\mathrm{r}}$ で、真空（$\varepsilon_{\mathrm{r}} = 1$）では W_0 です（分母が 4π でなく 8π なのは、平均すると最後の電位の半分で運んだことになるためです）。

真空から溶媒へ移す

真空の中で電荷を取り去る（$-W_0$）、電荷のない球を溶媒へ移す（0 とみなす）、溶媒の中で電荷を戻す（$+W_0/\varepsilon_{\mathrm{r}}$）の三段を足すと、$\Delta G_{\mathrm{solv}} = -W_0(1 - 1/\varepsilon_{\mathrm{r}})$ です。二段目を 0 とみなすのは、溶媒に穴をつくる分（空孔をつくる自由エネルギー）と分散力などを無視する近似です。

実在のイオンとは、半径 a の決め方（$W_0 \propto 1/a$ なので、実験と合わせるには結晶のイオン半径より少し大きい「実効半径」を使うことが多い）と、隣の溶媒（強い電場で向きがそろいきり、水素結合もつくる）の二点で違います。後者が本文の (b) です。

溶媒和のエントロピー

ε_{r} が温度で変わると、ボルンの式からも溶媒和のエントロピーが出てきます。$\Delta S = -\,\mathrm{d}\Delta G/\,\mathrm{d}T$ に式 (3.10) を入れると（W_0 は温度によらないとします）

$$\Delta S_{\mathrm{solv}} = \left(\frac{W_0}{\varepsilon_{\mathrm{r}}}\right)\frac{\mathrm{d}\ln\varepsilon_{\mathrm{r}}}{\mathrm{d}T} \tag{3.12}$$

です。極性の溶媒の ε_{r} は、温度を上げると下がります。熱で溶媒分子の向きがそろいにくくなるからです。$\mathrm{d}\ln\varepsilon_{\mathrm{r}}/\,\mathrm{d}T < 0$ なので、$\Delta S_{\mathrm{solv}} < 0$ になります。たとえば、$W_0 = 347$ kJ/mol (0.20 nm)、$\varepsilon_{\mathrm{r}} = 80$、$\mathrm{d}\ln\varepsilon_{\mathrm{r}}/\,\mathrm{d}T = -0.0046\ \mathrm{K^{-1}}$（教材用の値）なら、$\Delta S_{\mathrm{solv}} = (347/80) \times (-0.0046) = -0.020\ \mathrm{kJ/(K\cdot mol)} = -20\ \mathrm{J/(K\cdot mol)}$ です。298

> K で $-T\Delta S_{\mathrm{solv}} = +6.0$ kJ/mol なので、$\Delta H_{\mathrm{solv}} = \Delta G_{\mathrm{solv}} + T\Delta S_{\mathrm{solv}} = -343 - 6.0 = -349$ kJ/mol です。H の得の一部を、溶媒の向きがそろう分の S の損が打ち消しています（3.2 節 の発展の箱）。

3.6　pKa と標準状態・活動度・参照規約

ここから章の 3 段目です。溶媒ではなく分子の側を変えて、酸の強さを調べます（3.7 節）。その前に、pKa が何と何の差かを、両側の G の差で表しておきます。

酸の解離 $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{A^-} + \mathrm{H^+}$ の平衡定数を K_{a}、$\mathrm{p}K_{\mathrm{a}} = -\log_{10} K_{\mathrm{a}}$ とすると、$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\mathrm{a}}$ から、298 K で

$$\Delta G^\circ = RT \ln 10 \cdot \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} = 5.7 \text{ kJ/mol} \times \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} \tag{3.13}$$

です（前提：その溶媒の標準状態 1 mol/L、理想的なふるまい。1 mol/L の基準の意味は付録 B.3）。pKa が 1 違うと ΔG° は 5.7 kJ/mol 違い、第 1 章の「5.7 kJ/mol で 10 倍」と同じ数です。

pKa は、pH を変えながら HA と $\mathrm{A^-}$ で違う量（フェノールなら $\mathrm{A^-}$ の吸収帯の強さ、NMR なら化学シフト）を測り、その量が半分変わる pH として求めます。プロトンのやりとりが NMR の時間の尺度より速いとき、化学シフトは HA と $\mathrm{A^-}$ の値の重み付き平均になります。第 2 章で、観測量が集団の平均であったのと同じです（2.1 節）。

pKa が比べている両側は、酸 HA と、共役塩基 $\mathrm{A^-}$ ＋ その溶媒に溶けた $\mathrm{H^+}$ です。pKa が小さい（強い酸）とは、この差 ΔG° が小さいことです。

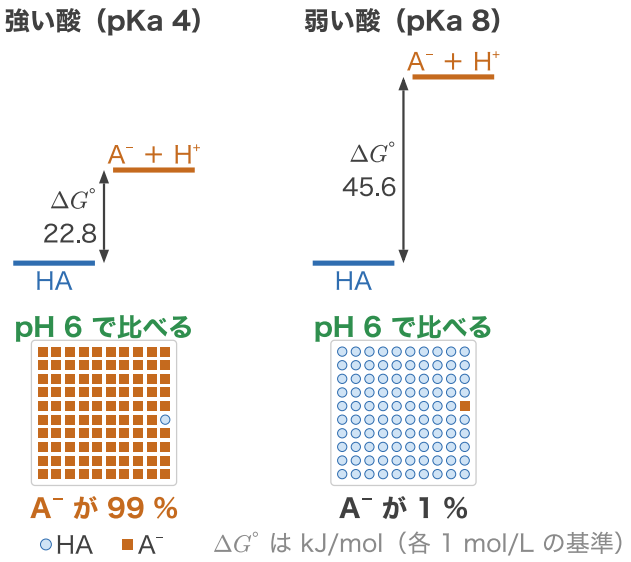


図 3-19　強い酸（左、pKa 4）と弱い酸（右、pKa 8）の比較です（教材の値、298 K）。上の段は HA（青）と $A^- + H^+$（橙）の差 ΔG° で、22.8 と 45.6 kJ/mol です（各 1 mol/L の基準）。下の 100 個の印は、pH 6 に保った水溶液での割合です（青の丸が HA、橙の四角が A^-）。ΔG° はどちらも正なのに、pH 6 では強い酸で A^- が 99 %、弱い酸で 1 % になることを見てください。

図 3-19 の左の酸は、ΔG° が +22.8 kJ/mol と正なのに、pH 6 では A^- が 99 % です。矛盾はありません。ΔG° の基準は、HA・A^-・H^+ がどれも 1 mol/L（H^+ は pH 0）の状態です。pH 6 に保った水溶液では H^+ が 10^{-6} mol/L と薄いので、$A^- + H^+$ の側の G は、基準より $5.7 \times 6 = 34.2$ kJ/mol 低くなります。差は、pKa 4 の酸で $22.8 - 34.2 = -11.4$ kJ/mol、pKa 8 の酸で $45.6 - 34.2 = +11.4$ kJ/mol です。比では $[A^-]/[HA] = 10^{\mathrm{pH} - \mathrm{p}K_a}$ が 100 と 0.01 で、A^- は 99 % と 1 % です。同じ pH で比べると、強い酸ほど A^- が多くなります。

実在の酸では、水中（25 °C）の pKa は酢酸が約 4.8、フェノールが約 10 です（文献の値）。

同じ溶媒の中で二つの酸の pKa を比べるのはかまいません。H^+ の基準が共通なので、pKa の差は二つの酸の ΔG° の差をそのまま表します。

溶媒の違う pKa

小テストの範囲外

溶媒の違う pKa は、そのまま比べられません。H^+ の G も溶媒で大きく変わり、基準が違うからです。

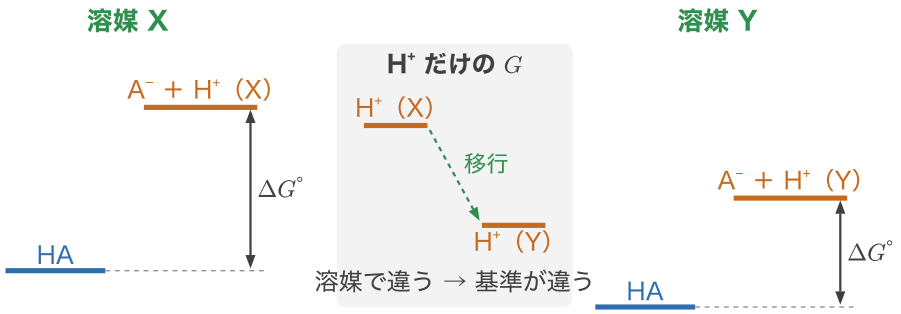


図 3-20　酸の解離 HA → A^- + H^+ の自由エネルギーの図を、溶媒 X（左）と溶媒 Y（右）で並べた模式図です。pKa は、HA（青）と A^- + H^+（橙）の差 ΔG° を $RT\ln 10$ で割ったものです。橙の線の H^+ が、左では X に溶けた H^+、右では Y に溶けた H^+ であることに注目してください。中央の灰の枠は H^+ だけの G で、緑の点線の矢印（移行）のとおり溶媒で違うので、基準が違います。HA・A^-・H^+ のどれも溶媒で G が違い、左右の ΔG° はそのままでは比べられません。

比べるには、3.3 節 と同じ熱力学サイクルを、HA と A^- + H^+ に使います。

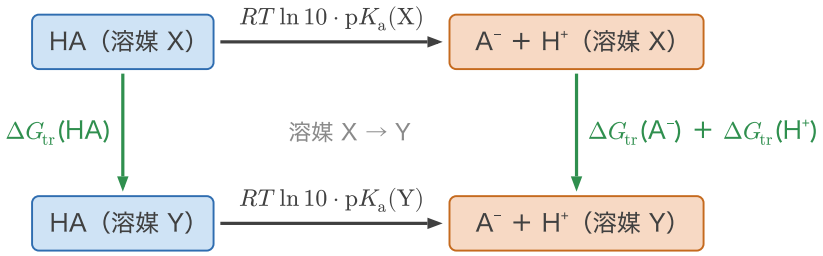


図 3-21　同じ酸 HA の pKa を、溶媒 X と溶媒 Y で比べる熱力学サイクルです。横の矢印が各溶媒の中の解離（$\Delta G^\circ = RT\ln 10\cdot \mathrm{p}K_\mathrm{a}$）、縦の緑の矢印が溶媒 X から Y への移行です。右の縦の矢印には、A^- だけでなく H^+ の移行も入っていることを見てください。右の縦の矢印に入る $\Delta G_\mathrm{tr}(H^+)$ が、図 3-20 の中央の H^+ の移行に当たります。

図 3-21 を一周すると

$$RT\ln 10\cdot[\mathrm{p}K_\mathrm{a}(\mathrm{Y})-\mathrm{p}K_\mathrm{a}(\mathrm{X})]=\Delta G_\mathrm{tr}(\mathrm{A}^-)+\Delta G_\mathrm{tr}(\mathrm{H}^+)-\Delta G_\mathrm{tr}(\mathrm{HA}) \tag{3.14}$$

です。pKa の差には、HA と A^- の溶媒和の違いだけでなく、H^+ の溶媒和の違いも入っています。

よくある誤解

溶媒 X の pKa と溶媒 Y の pKa の差を、そのまま「酸の強さの差」や「共役塩基の溶媒和の差」と読む誤りがよくあります。pKa の基準は、その溶媒に溶けた H^+ です。溶媒の違う pKa を比べるには、HA・A^-・H^+ の移行自由エネルギー（あるいは (3.14) の右辺）が要ります。

章の初めに挙げたフェノールの、水と DMSO での酸の強さの違いも、この式で読みます。比べるには、PhOH・PhO^-・H^+ の三つの移行が要ります。そのうち PhO^- には、水の中では O^- に水の H が水素結合します（前の節の 図 3-14 の (b)）が、DMSO は非プロトン性溶媒なので、この分がありません。

標準状態と活動度

小テストの範囲外

ここまで、平衡定数を濃度の比のように扱ってきました。正確には、平衡定数は活動度 $a_i = \gamma_i c_i / c^\circ$ の比です。c° は標準の濃度（ふつう 1 mol/L）、γ_i は理想的なふるまいからのずれを表す活動度係数です。希薄な溶液では $\gamma_i \approx 1$ で、活動度はほぼ「濃度 / 1 mol/L」です。本書の例題は、すべてこの前提で考えます。イオンを含む溶液では γ_i が 1 より小さくなり、水中、25 °C で 1 価のイオンの塩が 0.01 M あると約 0.9 です（デバイ・ヒュッケルの極限則で見積もった値）。誘電率の低い溶媒では、ずれはもっと大きくなります。

標準状態の選び方も、数値を変えます。溶媒和自由エネルギーを、気相 1 bar から溶液 1 mol/L へ移す値として書くか、気相も 1 mol/L として書くかで、298 K で $RT \ln 24.8 = 8.0$ kJ/mol 違います（24.8 L は 1 bar、298 K の理想気体 1 mol の体積）。文献の値を組み合わせるときは、どの標準状態の値かを確かめます。反応の両側で化学種の数が同じとき（例題の $2 \rightleftharpoons 2$）は c° が打ち消し合い、平衡定数は標準の濃度の選び方によりません。酸の解離（$1 \rightleftharpoons 2$）では打ち消し合わないので、pKa は「1 mol/L を基準にした値」です。

イオン一つずつの値と、参照規約

小テストの範囲外

式 (3.2) では、PhO^- や PyH^+ のような、イオン一つずつの移行自由エネルギーを使いました。けれども、イオン一つずつの値は実験で直接は測れません。溶液は電気的に中性で、陽イオンだけを移すことはできないからです。測れるのは塩（陽イオンと陰イオンの組）の値で、それを割り振るには取り決め（参照規約）が要ります。よく

使われる規約の一つは、大きさと形のよく似た陽イオンと陰イオンの組（テトラフェニルアルソニウムとテトラフェニルホウ酸）の値を等しいとおくものです。規約を替えると、1 価の陽イオンの値にはすべて $+c$ が、1 価の陰イオンの値にはすべて $-c$ が加わります。

電荷の釣り合った組では、c は打ち消し合います。例題の生成物側（$PhO^- + PyH^+$）なら、$c = 5$ kJ/mol の規約に替えても $-25 \to -30$、$-10 \to -5$ で、和の -35 は変わりません。規約の違いが問題になるのは、別々の文献から陽イオンと陰イオンの値を一つずつ取って組み合わせるときです。

3.7 分子内水素結合による pKa の調節

条件を一つ変えます。溶媒は変えずに、フェノールに分子内水素結合する置換基を入れると、酸性度はどう変わるでしょうか。

図 3-22 の二つの改変を、同じ置換基で水素結合しない形と比べます。ここでは、水素結合が片側だけに効くと仮定します。

- **(a) 共役塩基の側に水素結合**：O^- に置換基のアミドの N–H が水素結合し、A^- の側だけが下がるとします。アミドの N は、電子対がカルボニルと共役しているので、HA の O–H を受けにくいからです。ΔG° が小さくなり、pKa が下がります（強い酸）。
- **(b) 酸の側に水素結合**：酸の O–H が置換基のアミンの N（非共有電子対をもつ原子）に水素結合し、HA の側だけが下がるとします。ΔG° が大きくなり、pKa が上がります（弱い酸）。

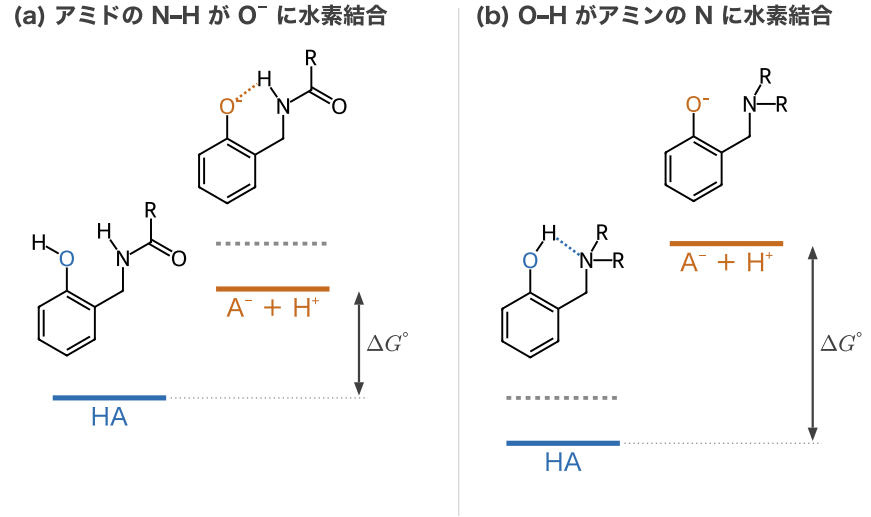


図 3-22　酸の解離 HA ⇌ A^- + H^+（同じ溶媒）の自由エネルギーの図に、分子内の水素結合を足した場合です（模式）。灰の破線が足す前です。(a) 置換基のアミドの N–H が共役塩基 A^- の O^- に水素結合する場合、(b) 酸 HA の O–H が置換基のアミンの N に水素結合する場合で、(a) と (b) は別の分子です。(a) では橙の線（A^- の側）だけが、(b) では青の線（HA の側）だけが下がり、縦の矢印 ΔG° が (a) で縮み、(b) で伸びることを見てください。各線の上の構造は、その状態の分子を示す模式で、オルト位の置換基と O の間の点線が水素結合です。特定の化合物ではありません（R はアルキル基など）。横は状態の並びで、反応の道筋ではありません。

片側だけに効くとしたのは、説明のための仮定です。実際には、(a) でも O–H がカルボニルの O に水素結合すれば HA の側が下がりうるし、(b) では H が N へ移った形も考える必要があります。

同じ「水素結合を足す」改変でも、どちらの側の G を多く下げるかで、pKa の動く向きが逆になります。両方の側が下がる場合は向きも量も差で決まります。式 (3.13) を改変の前と後で書いて引くと、ΔG° の変化 $= RT\ln 10 \cdot \Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}$ です。ΔG° は A^- + H^+ の G と HA の G の差で、同じ溶媒の中なら H^+ の G は改変で変わらないので打ち消します。したがって

$$\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a} = \frac{\Delta G_{\mathrm{A}^-} - \Delta G_{\mathrm{HA}}}{RT\ln 10} \tag{3.15}$$

です。ΔG_{A^-} と ΔG_{HA} は、改変で A^- の側と HA の側の G がそれぞれどれだけ変わったか（下がれば負）です。前提は、同じ溶媒・同じ温度で比べ、改変がほかの効き方（共鳴や誘起効果）を変えないことです。

塩基でも同じで、共役酸 BH^+ の側を下げる改変（N–H が分子内の受容基に水素結合する、など）は、共役酸の pKa を上げ、より強い塩基にします。

溶媒の水素結合と取り合う

溶媒も O^- や O–H と水素結合するので、分子内の水素結合は溶媒の水素結合と取り合いになります。

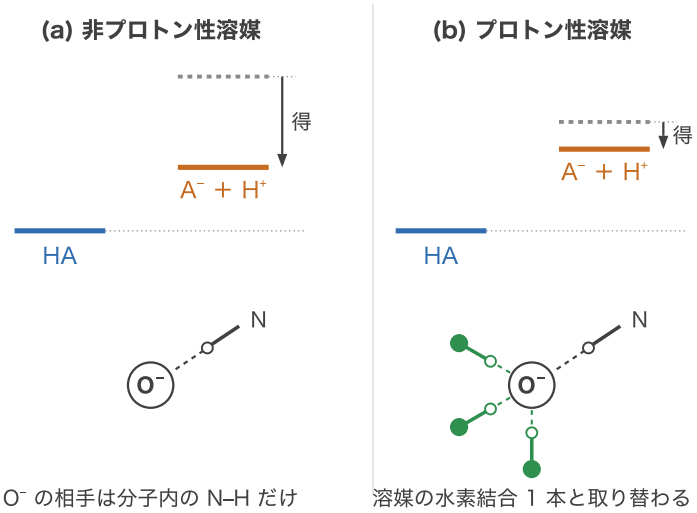


図 3-23　図 3-22 の (a) の改変（O^- に置換基の N–H が水素結合する）の得を、非プロトン性溶媒（左）とプロトン性溶媒（右）で比べた模式図です。上は各溶媒の中の自由エネルギーの図（灰の破線が改変の前）、下は O^- のまわりの模式です。左では A^- の側が大きく下がり、右では少ししか下がらないことと、右の O^- がもともと溶媒（緑）と水素結合していることを見てください。上の図の高さは溶媒ごとの図で、左右では比べません。

図 3-23 の左の、非プロトン性溶媒では、O^- に水素結合の相手がいないので、分子内の水素結合の得がそのまま A^- の側を下げます。右の、プロトン性溶媒では、O^- はもともと溶媒と水素結合していて、分子内の水素結合をつくると溶媒の水素結合を 1 本失うので、差し引きの得は小さくなります。ある溶媒で測った改変の効果は、別の溶媒にはそのまま当てはまりません。

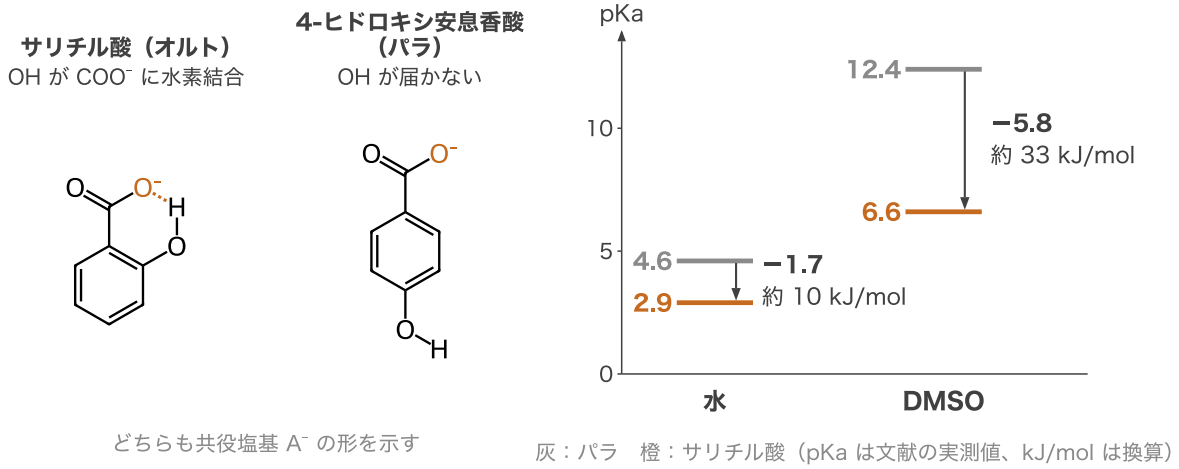


図 3-24　研究の実例の図です。左は共役塩基の構造で、サリチル酸では OH が COO^- に水素結合し（点線）、4-ヒドロキシ安息香酸では OH が届きません。右は COOH の pKa で、灰がパラ、橙がサリチル酸です（文献の実測値。kJ/mol は pKa の差 × 5.7 で換算）。水より DMSO で、差が大きいことを見てください。

研究の実例　溶媒で、分子内水素結合の効きはどれだけ違うか　小テストの範囲外

この取り合いは、実際の分子で測られています。Shan と Herschlag は、サリチル酸（オルト）の COOH の pKa を、OH が COO^- に届かない 4-ヒドロキシ安息香酸（パラ）と比べ、パラを水素結合がないときの基準にしました。

図 3-24 のとおり、水では 4.6 が 2.9 に、DMSO では 12.4 が 6.6 になります。式 (3.15) で読むと、A^- の側が下がった分は、水で約 10、DMSO で約 33 kJ/mol です（kJ/mol への換算は本書の計算）。水の中の COO^- は水からも水素結合を受けますが、DMSO は水素結合を与える H をもたないので、差が大きくなります。

ここでは HA の側の水素結合を弱いものとして無視しています（原典の注）。オルト位に特有の効果を、原典は pKa で 1 未満と見積もっています。原典の主題は酵素で、DMSO を活性部位の粗いモデルとして使っています。

出典：S.-O. Shan, D. Herschlag, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 14474–14479（DOI: 10.1073/pnas.93.25.14474）。

設計への接続

酸性度や塩基性を水素結合で調節するときは、次の三つを確かめます。

- **どちらの側を下げるか**：酸を強くしたいなら A^- の側を、弱くしたいなら HA の側を多く下げます。計算で見積もるときも、両側の変化の差（式 (3.15)）で判断します。
- **水素結合ができているか**：IR の O–H 伸縮（水素結合すると低い波数へずれる）や NMR の H のシグナル（低磁場へずれる）で確かめます。
- **どの溶媒で使うか**：プロトン性溶媒では得が小さくなるので、使う溶媒で pKa を測ります。

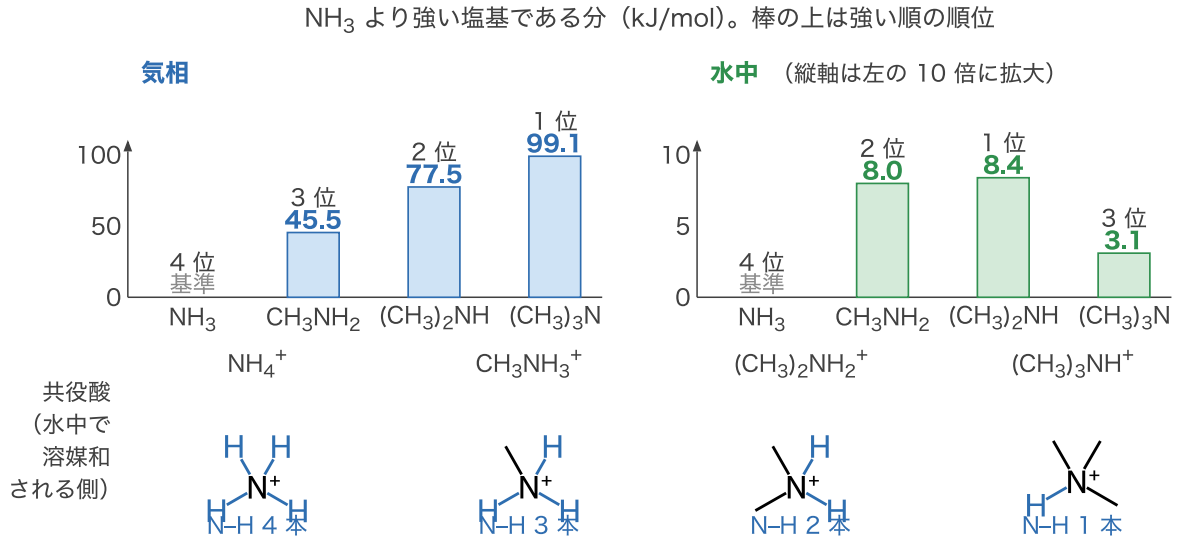


図 3-25　研究の実例の図です（実測値から計算）。アミンの塩基性の、気相（左）と水中（右）の比較で、棒は NH_3 より強い塩基である分（kJ/mol）です。左右で縦軸の目盛りが 10 倍違います。気相では CH_3 が増えるほど強くなるのに、水中では $(CH_3)_3N$ の順位が 3 位に下がることを、棒の上の順位で見てください。下は共役酸の構造で、N–H を青で示しました。

研究の実例　アミンの塩基性は、水中でなぜ順序が変わるか　小テストの範囲外

水中のアミンの塩基性は $(CH_3)_2NH$ ＞ CH_3NH_2 ＞ $(CH_3)_3N$ ＞ NH_3 の順で、メチル基の数の順にならない「異常な順序」として習います。気相では、メチル基が増えるほど強い塩基になります。この違いを、熱力学サイクルで読みます。

図 3-25 の値は、気相塩基性度（$B + H^+ \rightarrow BH^+$ の $-\Delta G$）が NH_3 819.0、CH_3NH_2 864.5、$(CH_3)_2NH$ 896.5、$(CH_3)_3N$ 918.1 kJ/mol、水中の共役酸の pKa が 9.25・10.66・10.73・9.80 です。比べる反応は、NH_3 とのプロトンのやりとり $B + NH_4^+ \rightleftharpoons BH^+ + NH_3$ です。NH_3 より強い塩基である分（H^+ を受け取るときの ΔG が NH_3 より

負である分）は、気相で 45.5・77.5・99.1 kJ/mol、水中で（pKa の差 × $RT\ln 10$）8.0・8.4・3.1 kJ/mol です。
気相と水中の差（37・69・96 kJ/mol）が、溶媒和で失った分です。式 (3.2) でいえば、生成物側（$BH^+ + NH_3$）が、反応物側（$B + NH_4^+$）ほど水に溶媒和されないということです。差を生むのは、主に陽イオンの側です。アンモニウムイオンは N–H で水に水素結合を与えて溶媒和されます（3.5 節 の (b)）。CH_3 に替わるたびに N–H が 1 本減り、イオンも大きくなるので、溶媒和が弱まります。N–H が 1 本減るごとに、平均でおよそ 30 kJ/mol です（イオンが大きくなる分も含みます）。
ボルンの式の「大きなイオンほど溶媒和が弱い」と、水素結合の「N–H の数」が、同じ向きに効いた例です。メチル基は気相の塩基性を強め、水中の溶媒和を弱めます。二つの打ち消し合いの割合の違いが、「異常な順序」をつくっています。

出典：順序を溶媒和で解析した原典：E. M. Arnett ら, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4724–4726 (DOI: 10.1021/ja00768a048)；D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 318–329 (DOI: 10.1021/ja00418a002)。数値は評価済みの値：気相塩基性度は NIST Chemistry WebBook (E. P. L. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 413)、水中の pKa は CRC ハンドブックと Perrin の表。差は本書で計算した値。

3.8　環境と、比べる両側の自由エネルギー

問い 1 に戻ります。同じ分子でも、なぜ環境で性質が変わるのでしょうか。答えは「環境（溶媒）は、比べる両側の G を別々に変えるから」です。

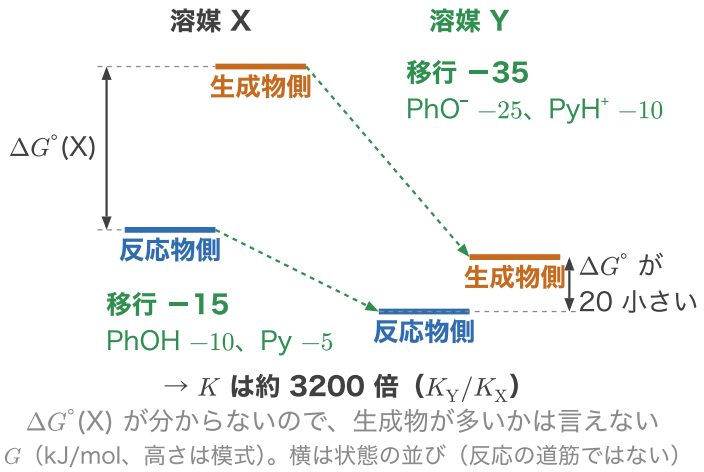


図 3-26　例題の値で描いた、溶媒 X と Y での反応物側（青）と生成物側（橙）の自由エネルギーです（教材用の数値。ΔG°(X) は分からないので、高さは模式で数値を付けていません）。緑の点線が移行で、反応物側は −15、生成物側は −35 kJ/mol 下がります。Y での ΔG° が X より 20 kJ/mol 小さく、K が約 3200 倍（K_Y/K_X）になることと、ΔG°(X) が分からないので生成物が多いかは言えないことを読んでください。横は状態の並びで、反応の道筋ではありません。（図 3-7 の右端の二本の和の棒を、段の高さにした図です。）

図 3-26 で、問いの答えを読みます。Y では 4 つの化学種がどれも下がりますが、生成物側が 20 kJ/mol 多く下がり、平衡は右へずれて K は約 3200 倍になります。予想の答えは 3「増えることも、減ることもある」です。どちらになるかは両側の下がり方の差で決まり、例題では増えます。

1「変わらない」は、両側が同じだけ下がる場合（図 3-5 の (a)）にしか成り立ちません。2「増える」は、イオンの溶媒和だけを見た答えです。反応物側のほうが多く下がる溶媒では生成物が減り、イオンの溶媒和が弱い溶媒（ε_r が低い非プロトン性溶媒）へ移せば、生成物側の G が X より上がって生成物が減ることもあります。

溶媒がどちらの側をどれだけ下げるかは、主に誘電応答（ε_r）と、隣の溶媒との水素結合（溶媒の種類）で決まります。この答えは、標準状態と参照規約をそろえ、自由イオンで考えるという前提のもとでのものです。また、K が何倍になるかと、生成物が主になるかは別の問いで、後者には K_X が要ります。

この章の問いを、序章（説明・予測・設計の違い）で見た五つの考え方でたどり直します。

1. **観測量を決める**：溶媒を替えたときの平衡定数（pKa）の変わり方です。
2. **比べる状態を決める**：反応物側と生成物側です。4 つの化学種を、側ごとにまとめて比べます（3.4 節）。

3. **モデルを選び、予測する**：熱力学サイクルとボルンの式で、両側の移行自由エネルギーの差から K の変化を予測しました（例題では約 3200 倍。3.3 節）。
4. **データと比べ、直す**：誘電率がどちらも高い溶媒どうしでも、プロトン性溶媒では、小さな陰イオンがボルンの式の予測より大きく下がりました。そこで、溶媒との水素結合を足しました（3.5 節）。
5. **設計し、確かめ方を選ぶ**：分子内水素結合でどちらの側を下げるかを選び、使う溶媒で pKa を測って確かめます（3.7 節）。

まとめ

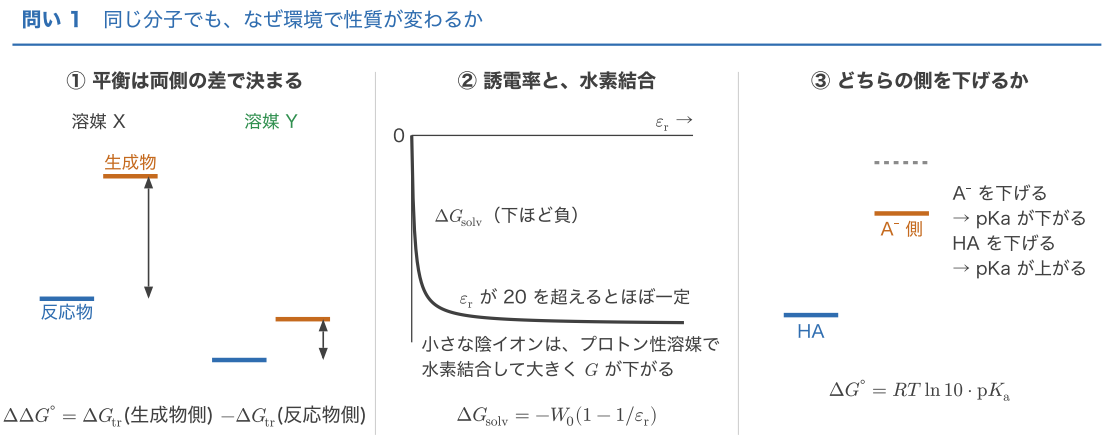


図 3-27　第 3 章のまとめの図です。左が平衡は両側の差で決まること（熱力学サイクル）、中が誘電応答と水素結合（ボルンの式の飽和）、右がどちらの側を下げるかで pKa が動く向き、下が問い 1 への答えです。

図 3-27 の左の欄は平衡の考え方です。平衡定数の変化は両側の移行自由エネルギーの差 $\Delta\Delta G^\circ$ で決まり（$K_Y/K_X = \exp(-\Delta\Delta G^\circ/RT)$）、全部の G が下がっても差が同じなら K は同じです。K が何倍になるかと、生成物が主になるかは別の問いです。中の欄は溶媒の効き方です。ボルンの式では溶媒和は ε_r と半径で決まり、ε_r が 20 を超えるとほぼ一定です。ε_r が 20 を超える溶媒どうしでの小さな陰イオンの違いは、主に隣の溶媒との水素結合から来ます。小さな陰イオンは、非プロトン性溶媒よりプロトン性溶媒で大きく G が下がります。

右の欄は酸性度で、pKa は酸と共役塩基の G の差です。基準は、その溶媒に溶けた H^+ です。分子内の水素結合は、どちらの側を下げるかで pKa の向きが逆になります。溶媒の違う pKa は、熱力学サイクルで両側をそろえてから比べます。
下の欄が問い 1 への答えです。「4 つとも G が下がるから変わらない」のではなく、平衡は両側の変化の差で決まります。
第 I 部では、ポテンシャルエネルギー曲面・集団・溶媒を通して、平衡を比べる二つの状態の G の差で考えてきました。次の第 4 章からの第 II 部では、遷移状態に目を移し、速さと選択性を考えます。

モデルの前提と適用条件

小テストの範囲外

- **前提**：イオンは自由イオンとして存在する（イオン対を含めない）。**崩れると**：誘電率の低い溶媒ではイオン対ができ、別の化学種と平衡を足して考える必要がある（3.4 節）。**確かめる方法**：全体の濃度を変えて、求めた平衡定数が変わらないかを測る。
- **前提**：標準状態と、イオン一つずつの値の参照規約をそろえ、活動度を濃度で置き換える（$\gamma \approx 1$）。**崩れると**：文献ごとの値を混ぜると移行自由エネルギーの基準がずれ（陽イオンと陰イオンで逆向きに c だけ）、濃い溶液では γ が 1 から外れる。**確かめる方法**：電荷の釣り合った組（塩、反応全体）の値で比べ、濃度を下げて測る。
- **前提**：溶媒を一様な誘電体とみる（ボルンの式）。**崩れると**：隣の溶媒との水素結合が入らず、小さな陰イオンをプロトン性溶媒で考えると大きくずれる（図 3-13）。**確かめる方法**：誘電率がほぼ同じで、プロトン性かどうかだけが違う溶媒どうしで比べる。
- **前提**：溶媒の違う pKa を比べるときは、熱力学サイクルで両側をそろえる。**崩れると**：基準（その溶媒に溶けた H^+）が違うので、酸の強さや共役塩基の溶媒和を取り違える。分子内の水素結合の効き方も溶媒で変わる（図 3-23）。**確かめる方法**：HA・A^-・H^+ の移行自由エネルギーを測るか、比べたい溶媒で pKa を測る。

章末問題

数値はすべて教材用の仮想データです。断りのない限り 298 K、$RT = 2.48$ kJ/mol、$RT\ln 10 = 5.7$ kJ/mol、標準状態と参照規約はそろえ、自由イオンで考えます。

概念確認

1. 1 対 1 の異性化 A $\rightleftharpoons$ B（理想的なふるまい）で、$\Delta G^\circ = -4.5$ kJ/mol です。平衡での B の割合に最も近いのはどれですか（$e^{4.5/2.48} = 6.1$）。
   (a) 100 %
   (b) 86 %
   (c) 64 %
   (d) 14 %
2. イオン一つずつの移行自由エネルギーの参照規約を替えると、1 価の陽イオンの値にはすべて $+c$ が、1 価の陰イオンの値にはすべて $-c$ が加わります。HA + B $\rightleftharpoons$ A^- + BH^+ の $\Delta\Delta G^\circ$（式 (3.2)）はどうなりますか。
   (a) 変わらない
   (b) $+c$ だけ変わる
   (c) $-c$ だけ変わる
   (d) $+2c$ だけ変わる
3. 同じ溶媒で測った二つの酸の pKa が、HA1 で 6.5、HA2 で 9.0 でした（298 K）。正しいものはどれですか。
   (a) HA2 のほうが強い酸で、解離の ΔG° は HA1 より約 14 kJ/mol 小さい。
   (b) HA1 のほうが強い酸で、解離の ΔG° は HA2 より 2.5 kJ/mol 小さい。
   (c) HA1 のほうが強い酸で、解離の ΔG° は HA2 より約 14 kJ/mol 小さい。
   (d) pKa の基準の H^+ が二つの酸で違うので、強さは比べられない。

応用：条件を変えたときの予測

1. カルボン酸 RCOOH からアミン R'_3N へのプロトン移動 $RCOOH + R'_3N \rightleftharpoons RCOO^- + R'_3NH^+$ を考えます。溶媒 X から Y への移行自由エネルギーは、RCOOH −7、R'_3N −9、$RCOO^-$ −28、R'_3NH^+ −3 kJ/mol です。Y での平衡定数は、X でのおよそ何倍ですか（$e^{6.05} = 420$）。
   (a) 約 4800 倍

(b) 約 420 倍

(c) 約 6 倍

(d) 約 1/420 倍

2. 小さな陰イオン $\mathrm{A^-}$（半径 0.30 nm、$W_0 = 232$ kJ/mol）と、電荷の広がった陰イオン $\mathrm{B^-}$（0.45 nm、$W_0 = 154$ kJ/mol）のあいだのプロトンのやりとり $\mathrm{A^- + HB \rightleftharpoons HA + B^-}$ を、比誘電率 3 の溶媒から 36 の溶媒（どちらも非プロトン性溶媒）へ移して比べます。イオンの移行はボルンの式 $\Delta G_{\mathrm{solv}} = -W_0(1 - 1/\varepsilon_{\mathrm{r}})$ で見積もり、中性の HA と HB の移行は同じとみなします。比誘電率 36 の溶媒での平衡定数は、3 の溶媒でのおよそ何倍ですか（$1/3 - 1/36 = 0.306$、$e^{9.6} = 1.5 \times 10^4$）。

(a) 約 1.5×10^4 倍（右へずれる）

(b) 1 倍（両側に 1 価の陰イオンが一つずつあるので変わらない）

(c) 約 0.67 倍（W_0 の比）

(d) 約 7×10^{-5} 倍（左へずれる）

3. ピリジン型の塩基 B の共役酸 $\mathrm{BH^+}$ の pKa は 5.2 です（同じ溶媒）。置換基を足すと、$\mathrm{BH^+}$ の N–H が分子内の受容基に水素結合し、$\mathrm{BH^+}$ の側の G が 4.0 kJ/mol 下がりました。同じ置換基で、中性の B の側の G も 1.0 kJ/mol 下がりました。改変後の $\mathrm{BH^+}$ の pKa に最も近いのはどれですか。

(a) 約 4.5

(b) 約 4.7

(c) 約 5.7

(d) 約 5.9

適用条件と限界

1. 酸 HA1 の pKa を溶媒 1 で測ると 6.0、別の酸 HA2 の pKa を溶媒 2 で測ると 7.5 でした（どちらもその溶媒の標準状態、298 K）。どちらが強い酸かについて、最も適切な判断はどれですか。

(a) HA1 のほうが強い：pKa が 1.5 小さいから。

(b) HA2 のほうが強い：溶媒 2 は $\mathrm{H^+}$ をよく溶媒和するはずだから。

(c) HA1 のほうが強い：pKa の差 1.5（8.6 kJ/mol）は、$\mathrm{A^-}$ の溶媒和の差そのものだから。

(d) 決められない：どちらかの酸について、HA・$\mathrm{A^-}$・$\mathrm{H^+}$ の溶媒 1 と 2 のあいだの移行自由エネルギー（を合わせた量）が要るから。

2. 比誘電率 4 の溶媒で、HA ＋ B ⇌ A^- ＋ BH^+ の平衡定数を、自由イオンを仮定して吸収スペクトルから求めました。全体の濃度を 1 mM から 10 mM に上げると、求めた値が変わりました（温度は同じ）。最も適切な解釈はどれですか。
   (a) 平衡定数は濃度で変わるのがふつうなので、問題はない。
   (b) イオン対 $A^- \cdot BH^+$ ができ、自由イオンの前提が成り立っていない。
   (c) ボルンの式が成り立たないため。イオンの半径をとり直せば一定になる。
   (d) 濃度を上げると誘電率が上がり、両側の移行自由エネルギーの差が変わった。
3. フェノール型の酸に、O^- へ N–H が水素結合する置換基（図 3-22 の (a)）を足すと、非プロトン性溶媒 V では pKa が 1.6、プロトン性溶媒 W では 0.4 だけ下がりました。最も妥当な解釈はどれですか。
   (a) W のほうが誘電率が高く、ボルンの式で O^- の溶媒和がほぼ飽和しているから。
   (b) W では分子内の水素結合が、HA の側だけを下げる (b) の型に変わったから。
   (c) H^+ の基準が溶媒で違うので、pKa の下がり方を比べることに意味がない。
   (d) W では O^- がもともと溶媒と水素結合していて、分子内の水素結合をつくると溶媒の水素結合を失うので、差し引きの得が小さい。

設計と検証

1. HA ＋ B ⇌ A^- ＋ BH^+ を溶媒 X より右へ寄せたい。候補の溶媒 P・Q・R への、X からの移行自由エネルギー（kJ/mol）は次のとおりです。平衡定数が最も大きくなるのはどれですか。
   P：HA −3、B −1、A^- −14、BH^+ −2
   Q：HA −12、B −10、A^- −22、BH^+ −7
   R：HA −1、B −1、A^- −4、BH^+ −6
   (a) P
   (b) Q
   (c) R
   (d) どれも同じ
2. （発展）溶媒を X から Y に替えると、HA ＋ B ⇌ A^- ＋ BH^+ の平衡定数が大きくなりました。原因がエントロピーの寄与（イオンのまわりの溶媒の並び方）

か、エンタルピーの寄与（強い水素結合）かを知りたい。最初に行う測定はどれですか。

(a) X と Y で温度を変えて平衡定数を測り、ΔH° と ΔS° を分けて比べる。

(b) Y で 298 K の平衡定数を何度も測り直し、誤差を小さくする。

(c) X と Y の比誘電率を測り、ボルンの式で移行自由エネルギーを計算する。

(d) Y で HA と B の濃度を変えて、平衡定数が変わらないかを確かめる。

3. HA + B $\rightleftharpoons$ A^- + BH^+ の平衡定数は、溶媒 X で $K_\mathrm{X} = 4.0 \times 10^{-4}$ です。HA と B を等量で混ぜ、生成物が主成分（$K > 1$）になる溶媒を選びたい。予測した $\Delta\Delta G^\circ$ が次の三つの候補のうち、目的を満たすのはどれですか（$e^{10/2.48} = 56$、$e^{17/2.48} = 950$、$e^{23/2.48} = 1.07 \times 10^{4}$）。

(a) 候補 1（-10 kJ/mol）

(b) 候補 2（-17 kJ/mol）

(c) 候補 3（-23 kJ/mol）

(d) どれでも満たす

第 II 部

原子核と電子の移動から反応を考える

第 II 部では、反応の速さと選択性を扱います。遷移状態の自由エネルギー、原子核の量子効果、電子移動の再組織化を、反応物と遷移状態を比べる見方で考えます。

4

第 4 章

遷移状態から考える反応速度と選択性

有機化学では「多い配座から反応する」「安定な生成物が主になる」と考えがちです。ところが、立体選択的な反応では、溶液中にはわずかしかない配座や中間体から、主生成物ができることがよくあります（この章の研究の実例）。では、安定な生成物が最も多くできるとは限らないのは、なぜでしょうか。

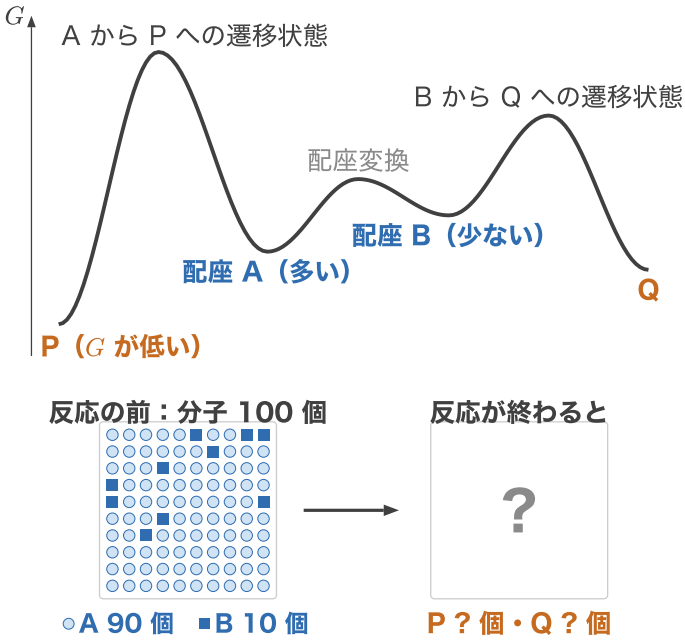


図 4-1　問い 1 のモデルです（教材用の設定。高さは模式）。上は、二つの配座 A・B と、それぞれから出る生成物の自由エネルギー G の図です。配座 A の G は B より低く（A が多い）、P の G は Q より低くなっています。A と B のあいだの障壁が低いこと、P と Q へはそれぞれ別の遷移状態を通ることを見てください。下の絵は印 1 つが分子 1 個で、丸が配座 A（90 個）、四角が配座 B（10 個）です。

問い 1　安定な生成物が最も多くできるとは限らないのはなぜか

具体的に問います。図 4-1 で、配座 A が 90 %、B が 10 % あり、A と B は速く行き来します（以下、この行き来を**配座変換**と呼びます）。A からは P だけ、B から

は Q だけが不可逆にできます。P のほうが G が低く、できたら戻りません。B から Q ができる反応の速度定数は、A から P ができる反応の 100 倍とします（教材用の設定）。反応が終わったとき、主生成物はどれでしょうか。次の三つから予想を選んでください。

1. P
2. P と Q が半々
3. Q

1 は「安定で、多い配座 A から出る」、2 は「存在比と速さが打ち消す」、3 は「少ない B から速く出る」という考え方です。この章の終わり（4.8 節）で答えます。

前の章までから、三つのことを使います。

- **障壁と遷移状態の高さ**：障壁は出発する状態から測り、遷移状態の高さは共通の基準から測ります（1.5 節 の定義）。
- **10 倍の目安**：298 K で障壁が 5.7 kJ/mol 違うと、速度定数が 10 倍違います（図 1-16）。
- **存在比**：二つの安定状態の存在比は、その G の差で決まります（式 (1.12)、2.2 節）。

第 I 部では、比べる両側を二つの安定状態（配座や化学種）にとってきました。この章から始まる第 II 部では、比べる相手を遷移状態どうしにします。

この章のねらい

反応の速さと選択性を、反応物と遷移状態の自由エネルギーで考えます。二つの経路の速度定数の比を障壁の差から見積もり、配座が二つあるときの生成物比を、共通の基準から測った遷移状態の G の差で求めます。その計算が使える条件（配座変換が反応より速いこと）を、時間尺度で判断します。
この章を終えると、次のことができるようになります。

- **速度支配と平衡支配**：生成物が不可逆にできるか、行き来するかで、生成物比を遷移状態で読むか生成物の G で読むかを選べる（章末問題 概念確認 2、設計と検証 2）

- **障壁の差と温度**：二つの経路の速度定数の比を $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ から見積もり、温度で選択性がどう変わるかを $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ に分けて判断できる（温度の話は小テストの範囲外。章末問題 概念確認 3、応用 2、適用条件と限界 3）
- **障壁と遷移状態の高さ**：各配座から測る障壁と、共通の基準から測る遷移状態の高さを区別し、配座が二つあるときの生成物比を求められる（章末問題 概念確認 1、応用 1、適用条件と限界 1）
- **適用条件**：配座変換の時間と反応の時間を比べ、カーティン・ハメットの計算が使えるかを判断できる（章末問題 適用条件と限界 2、設計と検証 3）
- **改変の設計**：生成物比を変える改変（遷移状態を下げる）と、変えない改変（配座の割合を増やすだけ）を選び分けられる（章末問題 応用 3、設計と検証 1）

4.1　速度支配と平衡支配

安定な生成物と、速くできる生成物は同じでしょうか。学部で習う速度支配と平衡支配を、G の図で確かめておきます。

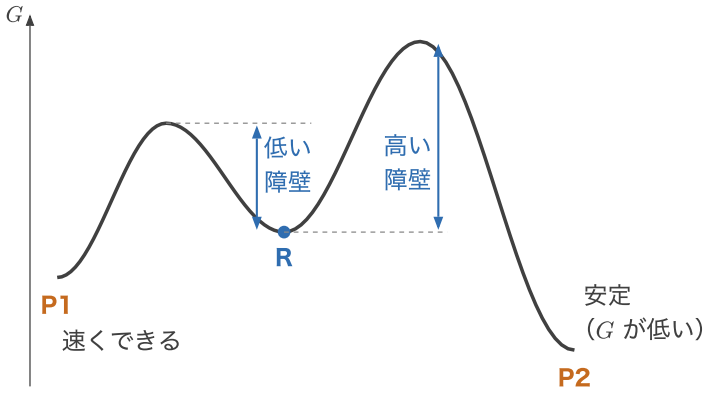


図 4-2　一つの出発物 R から二つの生成物 P1・P2 ができる場合の自由エネルギー G の模式図です。P1 へは低い障壁を越えますが P1 の G はあまり低くなく、P2 へは高い障壁を越えますが P2 の G は低くなっています。R から二つの遷移状態までの矢印（障壁）と、P1・P2 の G の低さを見比べてください。速くできるのは P1、安定なのは P2 です。

図 4-2 の R は、左右どちらの遷移状態も越えられます。R から出る二つの障壁を比べると P1 のほうが低いので、R は P1 のほうへ速く移ります。一方、生成物の G

を比べると P2 のほうが低く、P2 のほうが安定です。どちらが多くできるかは、生成物ができたあとに R へ戻れるかどうかで決まります。

- **生成物が不可逆にできる**：P1 と P2 は、いったんできたら戻りません。二つの生成物は、R から出る二つの経路の速さの比でできていきます。障壁の低い P1 が多く、生成物の G は比に効きません。
- **生成物どうしが行き来できる**：P1 も P2 も R に戻れて、十分に長く待てば、三つの状態は平衡の存在比に落ち着きます。存在比は各状態の G の差で決まるので（式 (1.12)）、G の低い P2 が多くなります。遷移状態の高さは比に効きません。

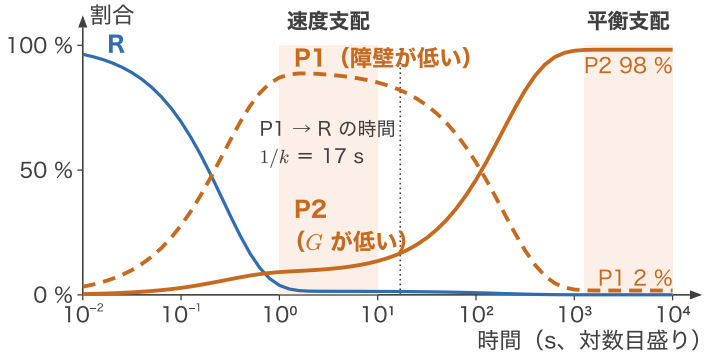
> **定義：速度支配と平衡支配**
>
> 生成物の比が、生成物ができる経路の速さの比で決まることを **速度支配**（kinetic control）、生成物どうしの平衡の存在比で決まることを **平衡支配**（thermodynamic control。熱力学支配とも呼ぶ）と呼びます。速度支配では比べるのは二つの遷移状態、平衡支配では比べるのは二つの生成物の G です。

反応が「有利」であること（生成物の G が低い、ΔG° が負に大きい）と、反応が「速い」こと（障壁が低い、$\Delta G^\ddagger$ が小さい）は、別の量で決まります（第 1 章の「安定であることと、変化しにくいこと」と同じ区別です）。

平衡支配に切り替わる条件

小テストの範囲外

同じ反応でも、条件によって速度支配から平衡支配へ移ります。何が切り替えるのかを、一つのモデルで見ます。



G：R 0、P1 −10、P2 −20、遷移状態 70（R → P1）・75.7（R → P2）kJ/mol。298 K、教材用

図 4-3　図 4-2 と同じ形のモデルで、R・P1・P2 の割合が時間とともにどう変わるかを、連立速度式を解いて描いた図です（298 K、教材用の数値。G は R 0、P1 −10、P2 −20、遷移状態は R → P1 が 70、R → P2 が 75.7 kJ/mol）。横軸は対数目盛りです。1〜10 秒では障壁の低い P1（破線）が 85〜87 % を占め（1 秒では P1：P2 がほぼ 10：1）、100 秒をこえると P1 が減って G の低い P2（実線）に移り、最後は P2 が 98 % になることを見てください。縦の点線は、P1 が R に戻る時間 $1/k$ です。

図 4-3 を、左から読みます。

- **1 秒まで**：R が P1 と P2 に分かれていきます。二つの遷移状態の G の差は 5.7 kJ/mol なので、R → P1 は R → P2 の 10 倍速く、1 秒では P1：P2 がほぼ 10：1 です（速度支配）。
- **10〜100 秒**：P1 から R に戻る障壁は $70-(-10)=80$ kJ/mol で、第 1 章のアイリングの式（1.9 節。次の節で改めて書きます）から戻る時間は約 17 秒です。戻った R の一部は P2 へ進み、P2 から R に戻る障壁は 95.7 kJ/mol で戻る時間は約 3 時間なので、P2 はたまっていきます。
- **1000 秒から先**：P1 と P2 は R を通して平衡に達し、比は P1 と P2 の G の差 10 kJ/mol で決まる P2：P1 ＝ 57：1（P2 98 %）になります（平衡支配）。

切り替わりを決めるのは、生成物が出発物に戻る速さと、反応させる時間の比べ方です。反応の時間が、速くできる P1 が R に戻る時間（ここでは約 17 秒）より十分短ければ速度支配です。それより十分長く、P1 が何度も R に戻って P2 へ移れるなら平衡支配です。

温度を上げると、逆反応の速度定数も指数関数で大きくなるので、高温・長時間ほど平衡支配に近づきます。低温で短時間に止めた反応と、高温で長く加熱した反応で主生成物が入れ替わるのは、このためです。学部の有機化学で習う例では、2-メチル

シクロヘキサノンを LDA で −78 °C で短時間に脱プロトン化すると置換の少ない側のエノラートが、平衡に達する条件では置換の多い側のエノラートが主になります。

実験で確かめるには、反応の時間を変えて生成物比を測ります。時間とともに比が変わるなら、生成物どうしが行き来しています。単離した一方の生成物を同じ条件に置き、もう一方に変わるかを見れば、より直接に分かります。

切り替わりの条件が分かったので、次の節からは、生成物が不可逆にできる場合（速度支配）だけを考えます。そのときの生成物比は、二つの遷移状態の比べ方で決まります。

4.2　遷移状態理論とアイリングの式

反応の速度定数は、G の図のどこで決まるのでしょうか。一つの段階 R → P で確かめます。

図 4-4 の青の矢印は、出発する R から遷移状態までの G の差で、これを活性化自由エネルギー $\Delta G^{\ddagger}$ と呼びます（第 1 章の障壁と同じものです。1.5 節）。墨の矢印 ΔG° は、R と P の G の差です。

速度定数を $\Delta G^{\ddagger}$ で書く式が、第 1 章で見たアイリングの式です（1.9 節）。

$$k = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) \tag{4.1}$$

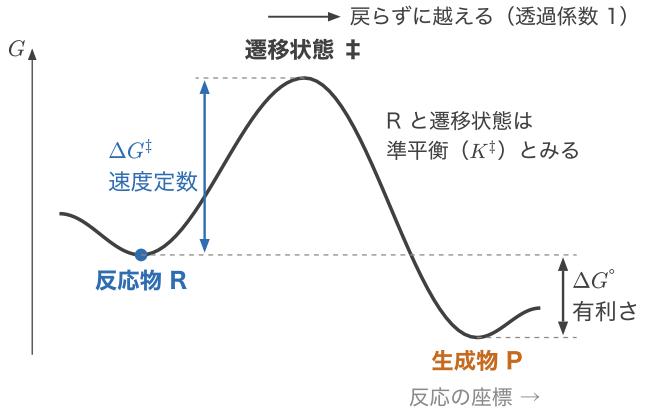


図 4-4　一つの段階 R → P の自由エネルギー G の模式図です。青の矢印が R から遷移状態（‡）までの活性化自由エネルギー $\Delta G^{\ddagger}$、墨の矢印が R と P の差 ΔG° です。速度定数を決めるのは青の矢印、どちらへ進むのが有利かを決めるのは墨の矢印であることを見比べてください。右上は、遷移状態理論の二つの仮定（R と遷移状態の準平衡、遷移状態に達した分子は戻らずに生成物側へ進むこと）です。

ここでは一次の速度定数で書きます（二分子反応の扱いは、この節の発展の箱）。前提は、遷移状態理論（transition state theory）の二つの仮定です。一つは、反応物と遷移状態の分子が平衡の存在比にある（準平衡）とみることです。もう一つは、遷移状態に達して生成物側へ進み始めた分子は、反応物側へ戻らないことです（透過係数 1）。前因子 $k_{\mathrm{B}}T/h$ は 298 K で 6.2×10^{12} s^{-1} で、反応の種類によりません。速度定数を決めるのは青の矢印 $\Delta G^{\ddagger}$ で、式 (4.1) に墨の矢印 ΔG° は入りません。

この式で、障壁から反応の時間 $1/k$ の見当がつきます。298 K では、障壁が 20 kJ/mol 上がるごとに時間は約 3000 倍に延び、80 kJ/mol なら約 17 秒です（時間の数直線は 図 4-11）。ΔG° が負に大きい（生成物がずっと安定な）反応でも、$\Delta G^{\ddagger}$ が 100 kJ/mol あれば、室温では何時間もかかります。

よくある誤解

「有利な反応ほど速い」と考える誤りがよくあります。ΔG° は反応物と生成物の G の差で、遷移状態の高さを含みません。似た反応を並べると、有利になるほど障壁も下がる傾向が見えることはありますが（電子移動では第 6 章で扱います）、それは反応の系列についての経験や別のモデルで、ΔG° から $\Delta G^{\ddagger}$ が決まるわけではありません。

発展　遷移状態理論を導く：準平衡と、遷移状態を越える頻度　小テストの範囲外

式 (4.1) を、遷移状態理論の二つの仮定から導きます。

準平衡の仮定

反応物 R と、遷移状態の近くにある分子（活性錯合体。記号 ‡）が平衡にあるとみて、その比を $K^{\ddagger} = [\ddagger]/[\mathrm{R}]$ と書きます。遷移状態を生成物側へ越える向きに動く分子は、単位時間あたり頻度 ν で越えていくとすると、反応の速さは

$$v = \nu[\ddagger] = \nu K^{\ddagger}[\mathrm{R}] \tag{4.2}$$

です。速度定数は $k = \nu K^{\ddagger}$ です。

反応の座標に沿った動きを取り出す

活性錯合体の動きのうち、反応の座標に沿った動き（遷移状態を越える動き）だけは、極小のまわりの振動とは違って復元力がありません。これを、振動数 ν がとても小さい振動とみなすと、その動きの分配関数は高温の極限で $k_{\mathrm{B}}T/(h\nu)$ です（第 1 章の 1.7 節 の発展の箱にある、振動の分配関数）。$K^{\ddagger}$ からこの分を取り出して、残りを $K^{\ddagger\prime}$ と書くと

$$K^{\ddagger} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h\nu} K^{\ddagger\prime} \tag{4.3}$$

です。これを $k = \nu K^{\ddagger}$ に入れると ν が打ち消し合い、

$$k = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} K^{\ddagger\prime} \tag{4.4}$$

が残ります。$K^{\ddagger\prime}$ を、反応物から遷移状態への平衡定数とみて $\Delta G^{\ddagger} = -RT\ln K^{\ddagger\prime}$ とおけば、式 (4.1) になります。前因子 $k_{\mathrm{B}}T/h$ が反応の種類によらないのは、遷移状態を越える動きの頻度 ν が、その動きの分配関数と打ち消し合うからです。

二分子反応と標準状態

二分子反応 A ＋ B → P では、$K^{\ddagger\prime}$ は濃度の単位（M^{-1}）をもち、$\Delta G^{\ddagger}$ は標準状態（ふつう 1 mol/L）に依存します（第 3 章の標準状態の議論。3.6 節）。二つの分子が一つの活性錯合体にまとまると並進と回転の自由度が減るので、二分子反応の $\Delta S^{\ddagger}$ はふつう大きな負の値になります。

透過係数

遷移状態に達した分子が溶媒との衝突で反応物側へ戻される（再交差する）と、生成物側へ進む割合（透過係数）は 1 より小さくなります。その見積もり方は、第 1 章の発展の箱（クラマースの理論、図 1-20）で見ました。軽い原子（H）が動く反応では、トンネル効果で障壁を透過する分が加わり、速さが遷移状態理論より大きくなることがあります（第 5 章）。同じ出発物から出る二つの経路を比べるときは、透過係数がほぼ同じとみなせれば打ち消し合います。

4.3　障壁の差と速度比、温度による選択性の変化

同じ出発物から二つの経路があるとき、二つの速度定数の比は何で決まるのでしょうか。

求めたいのは、経路 P と経路 Q の速度定数の比 $k_{\mathrm{Q}}/k_{\mathrm{P}}$ です。仮定は、二つの経路の前因子（$k_{\mathrm{B}}T/h$ と透過係数）が同じことです。ここではまず、二つの経路が同じ出発物の一つの形（一つの配座）から出る場合を考えます。式 (4.1) を二つの経路について書いて比をとると、前因子が打ち消し合い、

$$\frac{k_{\mathrm{Q}}}{k_{\mathrm{P}}} = \exp\left(-\frac{\Delta\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right), \quad \Delta\Delta G^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger}_{\mathrm{Q}} - \Delta G^{\ddagger}_{\mathrm{P}} \tag{4.5}$$

が残ります。$\Delta\Delta G^{\ddagger}$ は二つの経路の障壁の差（Q の経路 − P の経路）です。出発する状態が共通なので、障壁の差は二つの遷移状態の高さの差でもあります。出発する状態が別々でも、障壁をそれぞれの状態から測れば、式 (4.5) はそのまま成り立ちます（4.4 節 で使います）。図 4-2 の二つの遷移状態の G の差が、この $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ です。

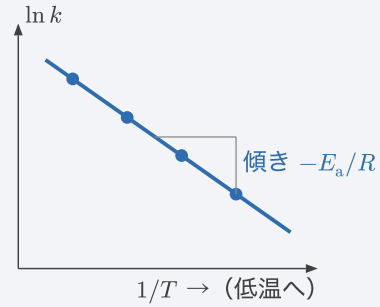
この式は、速度定数の比が障壁の差だけで、しかも指数関数で決まることを表します。298 K では $RT\ln 10 = 5.7$ kJ/mol なので、障壁が 5.7 kJ/mol 低いと 10 倍、11.4 kJ/mol で 100 倍、17.1 kJ/mol で 1000 倍速くなります（図 1-16 の目安）。生成物が不可逆にでき、同じ出発物の一つの形（一つの配座）から出る（速度支配）なら、生成物比 Q/P はこの速度定数の比 $k_{\mathrm{Q}}/k_{\mathrm{P}}$ そのものです。

生成物が一方にどれだけ偏るかを**選択性**と呼びます。Q/P が 1 から離れるほど（Q に偏っても P に偏っても）選択性は高く、Q/P ＝ 1 なら選択性はありません。

不斉合成で選択性を ee（鏡像体過剰率）で言うときも同じです。ee 98 % は生成物比 99：1 で、二つの鏡像体が別々の遷移状態から不可逆にできるなら（速度支配）、298 K で $\Delta\Delta G^{\ddagger} = RT\ln 99 = 11.4$ kJ/mol に当たります（付録 A.1）。同じ選択性を −78 °C（195 K）で出すのに要る差は 7.5 kJ/mol で、低温ほど小さな差で済みます。

$\Delta\Delta G^{\ddagger}$ は自由エネルギーの差なので、$\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ の両方を含みます。この区別が、温度を変えたときに効いてきます。その前に、速度論で使う三つの量の違いを確かめます。

基礎の確認　E_a・$\Delta H^{\ddagger}$・$\Delta G^{\ddagger}$ は、何が違うか



	どこから出すか	S を含むか
E_a	アレニウスの図の傾き	含まない
$\Delta H^{\ddagger}$	$E_a - RT$（溶液、一段階）	含まない
$\Delta G^{\ddagger}$	k から（アイリングの式）	**含む**（$-T\Delta S^{\ddagger}$）

図 4-5　左はアレニウスの図の模式で、温度を変えて測った速度定数の $\ln k$ を $1/T$ に対して描くと、傾きが $-E_a/R$ になります。右は三つの量の比較の表で、どこから求めるかと、遷移状態のエントロピー S を含むかを並べました。S を含むのは $\Delta G^{\ddagger}$ だけであることを見てください。

学部の速度論では、アレニウスの式 $k = A\exp(-E_a/RT)$ の活性化エネルギー E_a で「障壁」を習います。E_a は、図 4-5 の左のように温度を変えて k を測った傾きから求めます。アイリングの式を $\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta S^{\ddagger}$ に分けて書くと

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} \tag{4.6}$$

で、$\ln k$ を温度で微分すると、溶液中の一段階の反応では $E_a = \Delta H^{\ddagger} + RT$ です（298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol）。E_a と $\Delta H^{\ddagger}$ は RT しか違わず、どちらも遷移状態の S（$\Delta S^{\ddagger}$）を含みません。$\Delta S^{\ddagger}$ はアレニウスの前因子 A のほうに入っています。速度定数とその比を決めるのは $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$ で、E_a の差だけで比べると、$\Delta S^{\ddagger}$ の差の分を落とします。読み方の詳しいことは 付録 B.5 で扱います。

温度を下げると、選択性は必ず上がるか　小テストの範囲外

学部では「低温ほど選択性が上がる」と習います。式 (4.5) の $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ を、$\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ に分けて確かめます。

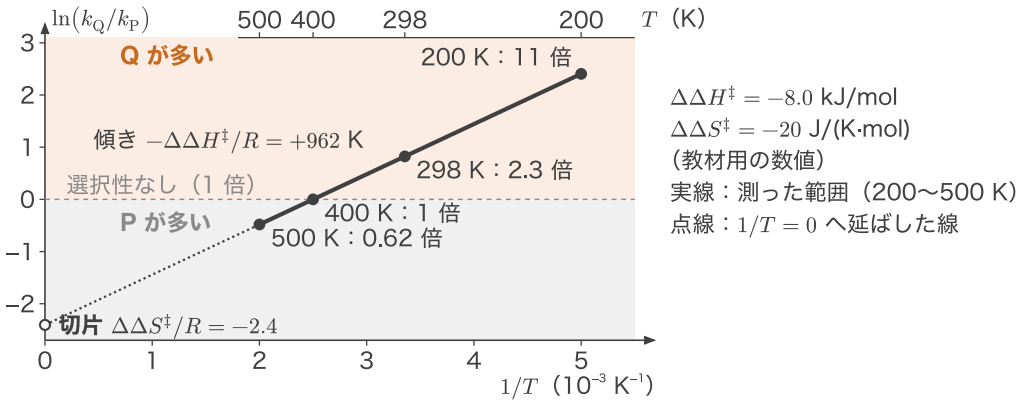


図 4-6　二つの経路の速度定数の比 $\ln(k_{\mathrm{Q}}/k_{\mathrm{P}})$ を $1/T$ に対して描いた図です（教材用の数値：$\Delta\Delta H^{\ddagger} = -8.0$ kJ/mol、$\Delta\Delta S^{\ddagger} = -20$ J/(K · mol))。右へ行くほど低温で、上の辺に温度を添えました。傾きが $-\Delta\Delta H^{\ddagger}/R$、点線で延ばした先の切片が $\Delta\Delta S^{\ddagger}/R$ です。直線が 0 の線を 400 K で横切り、それより高温（左）では P が多い側に入ることを見てください。

$\Delta\Delta G^{\ddagger} = \Delta\Delta H^{\ddagger} - T\Delta\Delta S^{\ddagger}$ を式 (4.5) に入れると

$$\ln\left(\frac{k_{\mathrm{Q}}}{k_{\mathrm{P}}}\right) = -\frac{\Delta\Delta H^{\ddagger}}{RT} + \frac{\Delta\Delta S^{\ddagger}}{R} \tag{4.7}$$

です。第 2 章のファントホッフの式（式 (2.16)）と同じ形で、$\ln(k_{\mathrm{Q}}/k_{\mathrm{P}})$ を $1/T$ に対して描くと、傾きが $-\Delta\Delta H^{\ddagger}/R$、切片が $\Delta\Delta S^{\ddagger}/R$ の直線になります（アイリングプロット）。前提は、$\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ が測る温度の範囲で一定であることです。

図 4-6 の例（教材用）では、$\Delta\Delta H^{\ddagger} = -8.0$ kJ/mol で Q の経路が H では有利、$\Delta\Delta S^{\ddagger} = -20$ J/(K · mol) で S では不利です（Q の遷移状態のほうが、形がそろって自由度が少ない場合です）。$\Delta\Delta H^{\ddagger}$ は Q を、$-T\Delta\Delta S^{\ddagger}$ は P を有利にし、その釣り合いが温度で変わります。$k_{\mathrm{Q}}/k_{\mathrm{P}}$ は 200 K で 11 倍、298 K で 2.3 倍、400 K で 1 倍（選択性なし）、500 K で 0.62 倍（P が多い）です。選択性が消える温度は $T = \Delta\Delta H^{\ddagger}/\Delta\Delta S^{\ddagger} = 8000/20 = 400$ K です。

式 (4.7) の傾きは $-\Delta\Delta H^{\ddagger}/R$ なので、冷やすと（$1/T$ が大きくなると）、比はいつも $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ で有利な経路の側へ動きます。いま多い生成物がその側にあれば、冷や

すほど選択性は上がります。反対側にあれば、冷やすと差が縮み、選択性が消える温度 $\Delta\Delta H^{\ddagger}/\Delta\Delta S^{\ddagger}$ より下では多いほうが入れ替わります。

$\Delta\Delta S^{\ddagger} = 0$ とみてよいときと、$\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $-T\Delta\Delta S^{\ddagger}$ が同じ経路を有利にするとき（$\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ の符号が逆のとき）は、多い生成物がいつも $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ で有利な側にあるので、「低温ほど選択性が上がる」が言え、逆転は起こりません。この例では、400 K より上で多い P は $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ で不利な側なので、冷やすと差が縮んで 400 K で 1：1 になり、さらに冷やすと Q が多くなります。

よくある誤解

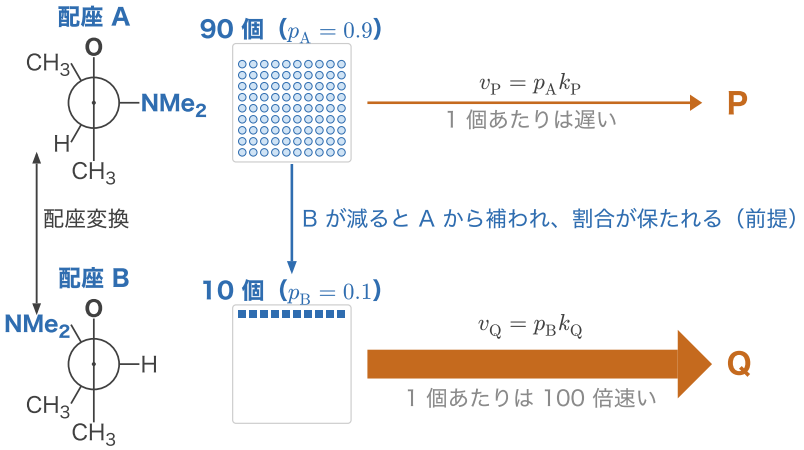
「温度を下げれば選択性は必ず上がる」と考える誤りがよくあります。冷やすと、比は $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ で有利な経路の側へ動きます。選択性が上がるのは、いま多い生成物がその側にあるときだけです（図 4-6 では 400 K より下）。$\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ が分からないうちは、どちらの向きに効くかは決められません。分けるには、いくつかの温度で生成物比を測り、図 4-6 のように描きます。

温度も、生成物比を変える「条件の一つ」です。ただし、温度を下げて選択性が下がる理由は、$\Delta\Delta S^{\ddagger}$ のほかにもう一つあります。配座や中間体の入れ替わりが遅くなり、この後の節の前提が崩れる場合です（4.5 節、研究の実例）。

4.4　配座が二つあるときの生成物比 :カーティン・ハメットの原理

出発物が一つの形ではなく、二つの配座 A・B が配座変換で行き来していて、A からは P、B からは Q ができるとします。生成物の比は何で決まるのでしょうか。ここからも、P ができる速度定数を k_{P}（A → P）、Q ができる速度定数を k_{Q}（B → Q）と書きます。

出発する状態が二つあるので、速度定数の比だけでは足りません。それぞれの生成物ができる速さは、出発する配座の割合と速度定数の積です（生成の速さ ＝ 割合 × 速度定数）。少ない配座 B からの経路でも、速度定数が十分に大きければ、多い配座 A からの経路を上回ります。



手前 C=O、奥 CH(NMe_2)。A から P、B から Q はモデルの仮定。矢印の太さは生成の速さ（k_P を 1 とした相対値）

図 4-7　問い 1 のモデルの、生成の速さの比べ方です（教材用の設定）。左は例題で使う分子のニューマン投影で、奥の炭素を回すと配座 A と B が入れ替わります。A から P、B から Q という対応はモデルの仮定で、構造から導いたものではありません。右の矢印の太さが生成の速さ $v_P = p_A k_P$・$v_Q = p_B k_Q$ です。1 個あたり 100 倍速い B からの矢印が、数の多い A からの矢印より太いことを見てください。真ん中の青の矢印は、B が反応で減っても A から補われ、割合が保たれるという前提です。

問い 1 の値は例題（4.6 節）で代入します。ここでは別の組の値で、この積を G の図に結びます。

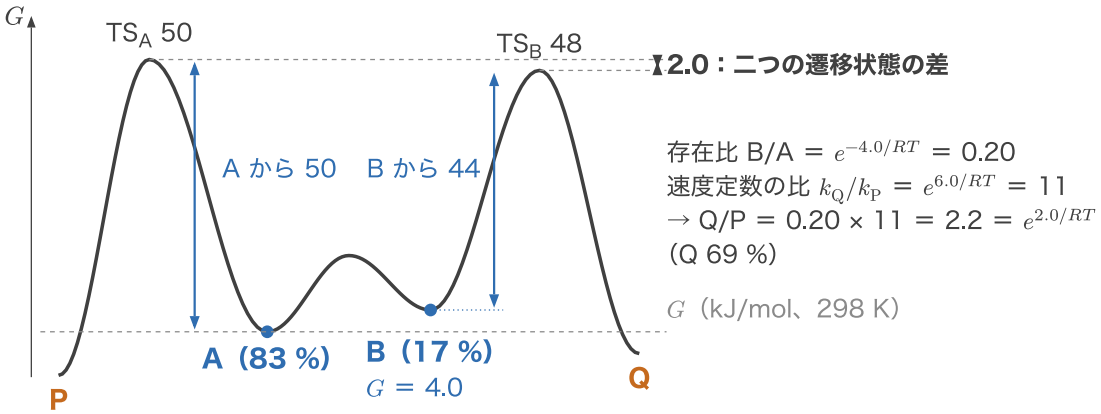


図 4-8　配座 A・B と、それぞれから出る遷移状態 TS_A・TS_B の自由エネルギーの図です（298 K、教材用の数値。A を 0 とし、B 4.0、TS_A 50、TS_B 48 kJ/mol）。青の矢印は各配座から測った障壁（A から 50、B から 44）、右上の墨の矢印は共通の基準から測った二つの遷移状態の G の差（2.0）です。右の欄は、存在比 B/A と速度定数の比 k_Q/k_P を掛けて生成物比 Q/P を出す計算です。二種類の矢印の始点の違いを見てください。

図 4-8 を、三つの順に読みます。

1. **存在比**：B は A より 4.0 kJ/mol 高いので、B/A ＝ $\exp(-4.0/2.48) = 0.20$（A 83 %・B 17 %）です。
2. **速度定数の比**：障壁は各配座から測ります（青の矢印。付録 B.1・B.2）。A からは 50、B からは $48 - 4.0 = 44$ kJ/mol です。障壁の差は 6.0 kJ/mol なので、$k_\mathrm{Q}/k_\mathrm{P} = \exp(6.0/2.48) = 11$ です。
3. **生成物比**：配座変換が反応より速ければ、Q と P の生成の速さの比は（B の割合 × k_Q）：（A の割合 × k_P）です。Q/P ＝ $0.20 \times 11 = 2.2$（Q 69 %）です。

ここで、右上の墨の矢印を見ます。共通の基準から測った二つの遷移状態の G の差は $50 - 48 = 2.0$ kJ/mol で、$\exp(2.0/2.48) = 2.2$ です。存在比と速度定数の比を掛けた値と、ちょうど一致します。

偶然ではありません。式で確かめます。求めたいのは生成物比 Q/P です。仮定は、配座変換が反応より十分速く、反応のあいだも存在比が平衡の値に保たれること、各配座から一つの生成物だけが不可逆にできること、二つの経路の前因子が同じことです。A と B の割合を p_A・p_B とすると

$$\frac{Q}{P} = \frac{p_\mathrm{B} k_\mathrm{Q}}{p_\mathrm{A} k_\mathrm{P}} = \exp\left(-\frac{G_\mathrm{B} - G_\mathrm{A}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\left[\left(G_{\mathrm{TS_B}} - G_\mathrm{B}\right) - \left(G_{\mathrm{TS_A}} - G_\mathrm{A}\right)\right]}{RT}\right) \tag{4.8}$$

です。一つ目の因子が存在比（式 (1.12)）、二つ目が速度定数の比（式 (4.5)。障壁は各配座から）です。指数の中を足し合わせると、配座の G（G_A と G_B）は打ち消し合い、

$$\frac{Q}{P} = \exp\left(-\frac{G_{\mathrm{TS_B}} - G_{\mathrm{TS_A}}}{RT}\right) \tag{4.9}$$

が残ります。配座の G は、存在比には「B が少ない」向きに、障壁には「B から出ると低い」向きに、同じだけ入るからです。生成物比は、共通の基準から測った二つの遷移状態の G の差だけで決まります。

定義：カーティン・ハメットの原理

速く行き来する二つの配座（または中間体）が、それぞれ別の生成物を不可逆にあたえるとき、生成物比は配座の存在比では決まらず、共通の基準から測った二

つの遷移状態の G の差で決まる（式 (4.9)）。これをカーティン・ハメットの原理（Curtin–Hammett principle）と呼びます。前提は、配座変換が生成物のできる反応より十分速いことと、生成物どうしが行き来しないことです。

本書の定義は、IUPAC の用語集（Gold Book）の定義を G の図の言葉で言い直し、配座異性体だけでなく、速く入れ替わる中間体にも広げたものです（定義と名前の由来は、この節の発展の箱）。

図 4-17 (a) のように、配座 B の G だけを 4.0 から 1.0 kJ/mol に下げ、TS_B は 48 のままとします。B は 17 % から 40 % に増えますが、B からの障壁が 44 から 47 kJ/mol に同じだけ高くなって k_Q/k_P が 11 から 3.4 に下がり、Q は 69 % のままです。TS_B が動かなければ、生成物比は変わりません。生成物比を動かすのは、TS_B と TS_A の差だけです（改変の三つの型は 4.7 節）。

よくある誤解

生成物比の求め方には、二つの誤りがよくあります。一つは、配座の存在比をそのまま生成物比にすることです（図 4-8 なら Q 17 %）。もう一つは、各配座から測った障壁の差だけで比を出すことです（障壁の差 6.0 から 11 倍で、Q 92 %）。前者は速さを、後者は存在比を落としています。共通の基準から測った遷移状態の G の差（2.0）を使えば、両方が自動的に入ります（Q 69 %）。

発展　カーティン・ハメットの原理：IUPAC の定義と名前の由来　小テストの範囲外

IUPAC の用語集（Gold Book）は、カーティン・ハメットの原理を、速い平衡で入れ替わる二つの反応性の配座異性体が、それぞれ別の生成物を不可逆にあたえる場合について述べています。生成物の組成は、二つの配座異性体の存在比には比例せず、それぞれの遷移状態の自由エネルギーの差で決まる、という内容で、相互変換が生成物のできる反応より速いことを条件にしています。

原理を最初に定式化したのは D. Y. Curtin で、1950 年ごろ、コロンビア大学にいたころとされます。Curtin が同僚の L. P. Hammett の考えに負うところを大きく書いたことから、二人の名前で呼ばれるようになった、と Curtin の追悼記事や Seeman の総説は伝えています。同じころ（1955 年）、S. Winstein と N. J. Holness は、配座が速く行き来するときの見かけの速度定数を、各配座の速度定数を存在比で重み

づけた和として書きました（ウィンスタイン・ホルネスの式）。式 (4.8) の分子と分母が、それぞれ $p_{\mathrm{B}}k_{\mathrm{Q}}$・$p_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{P}}$ になっているのと同じ考え方です（*J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5562–5578）。原理の歩みと多くの応用は、J. I. Seeman の総説にまとめられています（*Chem. Rev.* **1983**, *83*, 83–134）。

4.5　カーティン・ハメットの計算が使える条件

前の節のルールは、「配座が速く行き来するなら、生成物比は遷移状態の G の差で決まる」でした。では、配座変換が遅くなっても、比は遷移状態の G の差で決まるのでしょうか。

配座変換の速さだけを変える

小テストの範囲外

問い 1 のモデル（A 90 %・B 10 %、$k_{\mathrm{P}} = 1\ \mathrm{s^{-1}}$、$k_{\mathrm{Q}} = 100\ \mathrm{s^{-1}}$）で、配座変換の速さだけを変えてみます。A → B の速度定数を a、B → A を $b = 9a$ とします（比 a/b は平衡の存在比 1/9 のまま）。反応の始めは平衡の分布（A 90 %・B 10 %）です。

図 4-9 の曲線は、右から読みます。$a = 10^4\ \mathrm{s^{-1}}$ では P が 8.26 % で、遷移状態の G の差から出した値 8.3 %（式 (4.9)。計算の手順は 4.6 節 の例題で追います）と一致します。a を下げていくと、k_{Q} と同じくらいの $10^2\ \mathrm{s^{-1}}$ で 9.0 %、$10\ \mathrm{s^{-1}}$ で 15 %、k_{P} と同じ $1\ \mathrm{s^{-1}}$ で 47 % と増えていき、$10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}$ では 89.9 % になります。同じ分子、同じ二つの遷移状態なのに、配座変換を遅くすると、遷移状態の G の差からの値から離れ、初めの配座比 90 % に近づきます。何が違うのでしょうか。

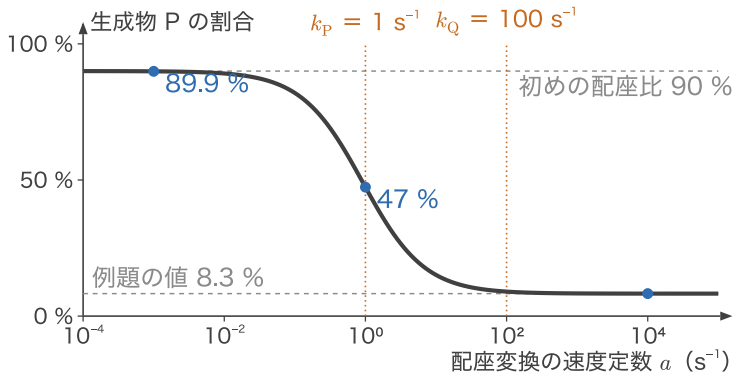


図 4-9　問い 1 のモデルで、配座変換の速度定数 a（A → B。B → A はその 9 倍）だけを変えたときの、最終の生成物 P の割合です（連立速度式の厳密解、教材用の数値）。横軸は対数目盛りで、橙の点線は k_P と k_Q の位置です。右（変換が速い）では P が 8.3 %（灰の破線「例題の値」。遷移状態の G の差から出した値で、4.6 節 の例題で求めます）、左（遅い）では 90 %（初めの配座比）に近づき、そのあいだは k_P と k_Q の付近で移り変わることを見てください。

配座変換の時間と反応の時間

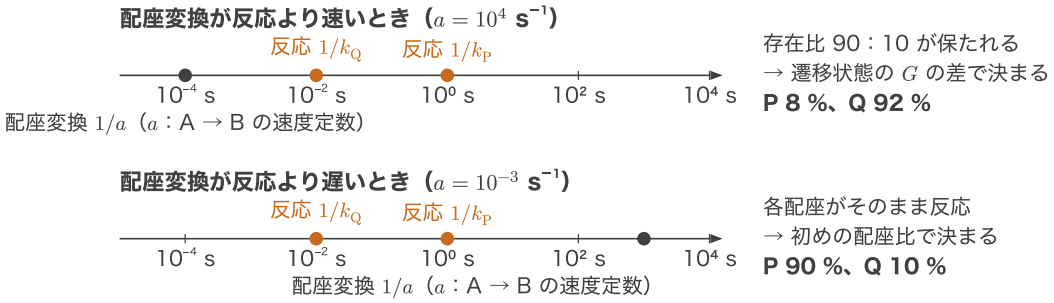


図 4-10　配座変換の時間 $1/a$（墨の点）と、反応の時間 $1/k_P$・$1/k_Q$（橙の点）を、時間の数直線（対数）に置いた図です（問い 1 のモデル。図の注の「例題のモデル」も同じもの）。上の段は配座変換が反応より速いとき（$a = 10^4$ s^{-1}）で墨の点が二つの橙の点より左に、下の段は遅いとき（$a = 10^{-3}$ s^{-1}）で右にあることを見てください。右の文は、それぞれの結果です。

前の節の式 (4.9) の導き方には、「反応のあいだも存在比が平衡の値に保たれる」という前提がありました。B は A より 100 倍速く反応するので、B は反応で先に減っていきます。図 4-10 の上の段のように配座変換（$1/a = 0.1$ ms）が反応（$1/k_Q = 10$ ms、$1/k_P = 1$ s）よりずっと速ければ、B が減ってもすぐに A から補われ、A：B は反応のあいだ 90：10 のままです（存在比 90：10 が保たれる）。このときだけ、生成物比は遷移状態の G の差で決まります。

下の段のように配座変換（$1/a$ は約 17 分）が反応より遅いと、B は A から補われる前に Q になって尽き、A は B になる前に P になります。それぞれの配座が、初めの割合のまま反応するので、生成物比は初めの配座比 90：10 に近づきます。

要点

カーティン・ハメットの計算（式 (4.9)）を使ってよいのは、配座変換の時間 $1/a$ が、反応の二つの時間のどちらよりも（速いほうの経路の $1/k_{\mathrm{Q}}$ よりも）ずっと短いときです。そのとき反応のあいだも配座の分布が平衡に保たれ、生成物比は遷移状態の G の差で決まります。配座変換の時間が反応の二つの時間のどちらよりもずっと長ければ、生成物比は初めの配座比に近づきます。そのあいだでは、遷移状態の G の差でも初めの配座比でも決まらず、連立速度式を解きます。

この前提は、IUPAC の定義（4.4 節 の発展の箱）にある「相互変換が生成物のできる反応より速い」に当たります。比べるのは配座の存在比の大きさではなく、反応のあいだに分布が保たれるかどうかで、それを決めるのは二つの時間の比べ方です。

発展　配座変換が遅いときの、連立速度式　小テストの範囲外

A ⇌ B（A → B が a、B → A が b）、A → P（k_{P}）、B → Q（k_{Q}）の速度式は

$$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -(a + k_{\mathrm{P}})[\mathrm{A}] + b[\mathrm{B}], \quad \frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = a[\mathrm{A}] - \left(b + k_{\mathrm{Q}}\right)[\mathrm{B}] \tag{4.10}$$

です。最終の生成物の量は $P = k_{\mathrm{P}} \int_0^\infty [\mathrm{A}]\,\mathrm{d}t$、$Q = k_{\mathrm{Q}} \int_0^\infty [\mathrm{B}]\,\mathrm{d}t$ なので、A と B の量の時間積分 $I_{\mathrm{A}} = \int_0^\infty [\mathrm{A}]\,\mathrm{d}t$・$I_{\mathrm{B}}$ が分かれば足ります。
二つの速度式を $t = 0$ から ∞ まで積分すると、左辺は $[\mathrm{A}](\infty) - [\mathrm{A}](0) = -p_{\mathrm{A}}^0$ などになります（p^0 は初めの割合。最後には A も B も残りません）。すると、微分方程式を解かずに、二本の一次方程式

$$(a + k_{\mathrm{P}})I_{\mathrm{A}} - bI_{\mathrm{B}} = p_{\mathrm{A}}^0, \quad -aI_{\mathrm{A}} + \left(b + k_{\mathrm{Q}}\right)I_{\mathrm{B}} = p_{\mathrm{B}}^0 \tag{4.11}$$

が得られます。これを解いて $P = k_{\mathrm{P}} I_{\mathrm{A}}$、$Q = k_{\mathrm{Q}} I_{\mathrm{B}}$（$P + Q = 1$）です。問い 1 のモデル（$a/b = 1/9$、$p_{\mathrm{A}}^0 = 0.9$）では、$a = 10^4\ \mathrm{s^{-1}}$ で P 8.26 %、$10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}$ で 89.9 % です（図 4-9 の曲線は、この式で描きました）。

二つの極限

a・b が k_P・k_Q よりずっと大きいとき、二本目の式から $I_\mathrm{B}/I_\mathrm{A} \to a/b$（平衡の存在比）となり、$P:Q = p_\mathrm{A}k_\mathrm{P} : p_\mathrm{B}k_\mathrm{Q}$、つまり式 (4.9) に戻ります。このとき、初めの割合 p^0 は答えに入りません。逆に $a, b \to 0$ では $I_\mathrm{A} = p^0_\mathrm{A}/k_\mathrm{P}$ で $P = p^0_\mathrm{A}$、生成物比は初めの割合そのものです。初めの配座の割合を変えて反応させ（たとえば低温で一方の配座を多くしてから反応させ）、生成物比が変わるかどうかを見れば、どちらの極限にいるかを実験で確かめられます。

A ⇌ B → Q の部分だけを取り出した二段階の反応を、前駆平衡と定常状態の近似で解く式は、付録 C.3 で導きます。

4.6　配座変換と反応の時間尺度

カーティン・ハメットの前提を判断するには、配座変換が反応よりどれくらい速いかを見積もります。

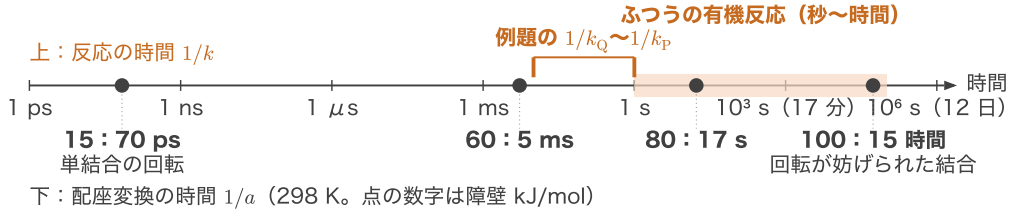


図 4-11　アイリングの式（298 K、透過係数 1）で、障壁 $\Delta G^\ddagger$（出発する状態から測った高さ）から求めた時間を、時間の数直線（対数）に置いた図です。軸の上は反応の時間 $1/k$ で、橙の帯がふつうの有機反応の時間（秒〜時間）、橙の印が例題（問い 1 のモデル）の反応の時間 $1/k_\mathrm{Q}$〜$1/k_\mathrm{P}$（10 ms〜1 s）です。軸の下は配座変換の時間 $1/a$ で、墨の点の札は「障壁（kJ/mol）：時間」です。障壁 15 の点が帯からはるか左にあり、障壁 80〜100 の点は帯の中に入ることを見てください。目盛りは 1000 倍ごとです（17 分 = 10^3 s、12 日 = 10^6 s）。

時間を見積もるには、式 (4.1) を逆さにした

$$\frac{1}{k} = \frac{h}{k_\mathrm{B}T}\exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \tag{4.12}$$

を使います。前提は、配座変換も反応も一段階で、遷移状態に達した分子はすべて生成物側へ進む（透過係数 1）ことです。図 4-11 の点は、298 K で障壁 15 kJ/mol な

ら約 70 ps、60 で 5 ms、80 で 17 秒、100 kJ/mol で 15 時間です（数値は目安で、特定の分子の値ではありません。時間の桁と速度定数の換算は 付録 A.4）。

- **単結合の回転**：ブタンの C–C 結合のような回転の障壁は 15 kJ/mol 前後で（第 1 章のモデル）、配座は ps〜ns で入れ替わります。ふつうの反応（秒〜時間）より桁違いに速いので、カーティン・ハメットの前提がよく成り立ちます。
- **回転が妨げられた結合**：かさ高い置換基をもつ結合や、部分的な二重結合性をもつ結合では、回転の障壁が 80〜100 kJ/mol に達することがあり、配座変換の時間が反応の時間と同じくらいになりえます。そのときは使えません。第 1 章の研究の実例（回らない結合をもつ薬）は、この極端な例です。

配座変換の速さは、温度を変えた NMR のシグナルの形から求められます（動的 NMR。第 1 章の 1.10 節）。反応の速度定数と並べて、二つの時間を比べます。

どこまでのずれを許すか

小テストの範囲外

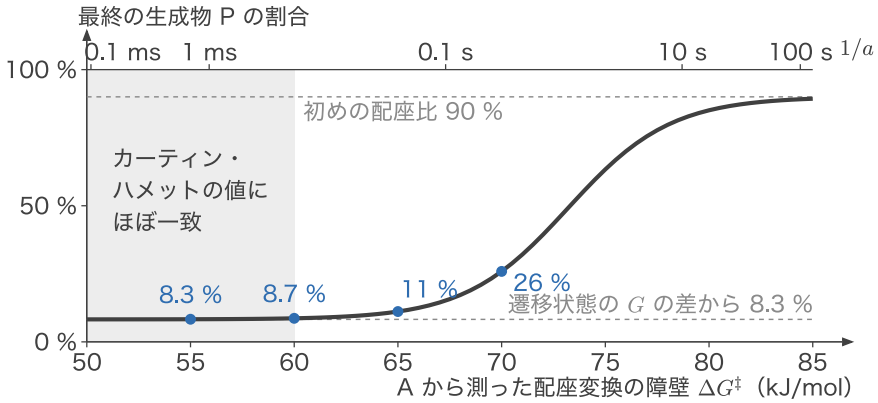


図 4-12　問い 1 のモデルで、A から測った配座変換の障壁だけを変えたときの、最終の生成物 P の割合です（298 K、連立速度式の厳密解、教材用の数値）。上の辺は、障壁から求めた配座変換の時間 $1/a$ です。障壁がおよそ 60 kJ/mol より低いと遷移状態の G の差から出した 8.3 % にほぼ一致し、それより高いと初めの配座比 90 % へ向かうことを見てください。動的 NMR で回転の障壁を測れば、この図でどちらの側にいるかが分かります。

問い 1 のモデルで、どこまで許されるかを見ます。比べる相手は、速いほうの反応の時間 $1/k_Q = 0.01$ s です。A から測った配座変換の障壁を変えて、連立速度式（4.5 節 の発展の箱）で最終の P を求めたのが 図 4-12 です。障壁 55 kJ/mol（$1/a$ 約 0.7 ms）で 8.3 %、60（約 5 ms）で 8.7 %、65（約 40 ms）で 11 %、70 kJ/mol（約 0.3 s）で 26 % です。障壁がおよそ 60 kJ/mol より低く、$1/a$ が $1/k_Q$ の半分ほどより

短ければ、カーティン・ハメットの値（8.3 %）にほぼ一致します。それより高いと、大きくずれていきます。

どこまでのずれを許すかは、ほしい精度で決まります。障壁 60 kJ/mol ではずれが 0.4 ポイントで、$1/a$ を $1/k_{\mathrm{Q}}$ の 1/100（障壁 50 kJ/mol ほど）まで短くすれば、ずれは見えなくなります。章末問題では、余裕をみて 1/100 を目安にします。

問い 1 と同じ数で解く

ここで、4.4 節 の考え方と 4.5 節 の前提を、問い 1 と同じ数で使ってみます。

例題：少数の配座から主生成物ができる

問い 1 のモデルを、実在の分子に置き直して解きます。キラルな α-アミノケトン $\mathrm{CH_3}$–$\mathrm{CH(NMe_2)}$–$\mathrm{C(=O)}$–$\mathrm{CH_3}$ を還元すると、新しい不斉中心ができて、ジアステレオマー P と Q が生じます。出発物質は一方の絶対配置にそろっていて、反応中にラセミ化しないとします。単純化したモデルとして、配座 A（90 %）から P だけが、配座 B（10 %）から Q だけが不可逆にでき、B からの速度定数は A からの 100 倍です。配座変換は還元より十分速く、P と Q は行き来しません。還元剤の濃度の効果は両経路で同じとし、擬一次速度定数として比べます（付録 B.4。298 K、教材用の数値）。P：Q に最も近いのはどれですか。

1. 90：10
2. 50：50
3. 8：92
4. 1：99

解き方

計算の前に見当をつけます。B は A の 1/9 ですが、速度定数は 100 倍なので、Q のほうが多そうです。

まず、比べる状態を決めます。A → P と B → Q の二つの経路で、それぞれについて配座の割合と速度定数を比べます。

次に、使う式と前提を確かめます。配座が速く行き来し、反応のあいだも分布が保たれるので、二つの生成物のできる速さの比は

$$v_{\mathrm{P}} : v_{\mathrm{Q}} = p_{\mathrm{A}} k_{\mathrm{P}} : p_{\mathrm{B}} k_{\mathrm{Q}} \tag{4.13}$$

です（p は各配座の割合）。P と Q が不可逆にでき、行き来しないので、最終の生成物比もこの比に等しくなります。
数値を代入します。k_{P} を 1 とすると

$$v_{\mathrm{P}} : v_{\mathrm{Q}} = 0.90 \times 1 : 0.10 \times 100 = 0.9 : 10 \tag{4.14}$$

で（図 4-13）、Q の割合は

$$\frac{10}{0.9 + 10} = 0.917 \tag{4.15}$$

です。P は 8.3 %、Q は 91.7 % です。

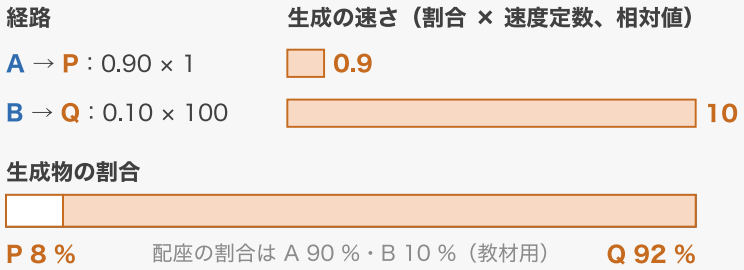


図 4-13　例題の二つの経路の、生成の速さ（配座の割合 × 速度定数、相対値）と、生成物の割合です（教材用の数値）。上の 2 本の棒の長さ 0.9 と 10 の比が、そのまま下の棒の P：Q になることを見てください。少ない B からの経路の棒のほうが、10 倍以上長くなっています。

最後に、結果の意味を考えます。G の差に直すと、配座 B は A より $RT\ln 9 = 5.4$ kJ/mol 高く、B からの障壁は A からより $RT\ln 100 = 11.4$ kJ/mol 低いので、共通の基準で $\mathrm{TS_B}$ は $\mathrm{TS_A}$ より $11.4 - 5.4 = 6.0$ kJ/mol 低くなります。$\exp(6.0/2.48) = 11 = 10/0.9$ で、式 (4.9) と一致します。少ない配座 B から主生成物ができるのは、B を通る遷移状態のほうが低いからです。
答え：8：92（P 8.3 %、Q 91.7 %）です。P が 1 個できるあいだに、Q が 11 個できます。配座変換が還元より遅ければ、この計算は使えません（初めの配座比 90：10 に近づきます）。

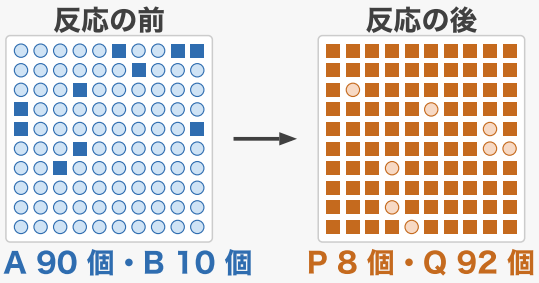


図 4-14　例題の答えを分子 100 個で見た図です（教材用の数値）。印 1 つが分子 1 個で、色は状態（青が配座、橙が生成物）、形は経路（丸が A → P、四角が B → Q）を表します。反応の前に 10 個しかない四角が、反応の後には 92 個になることを見てください。

90：10（配座の存在比をそのまま生成物比にする）、1：99（速度定数の比 100 倍だけを見る）、50：50（存在比と速さが打ち消すと考える）の誤りに注意してください。実在の α-アミノケトンは、各配座から複数の向きで還元剤が近づきうるので、この構造式だけから、配座と生成物の対応や実際の選択性を決めることはできません。数値は教材用のモデルです。

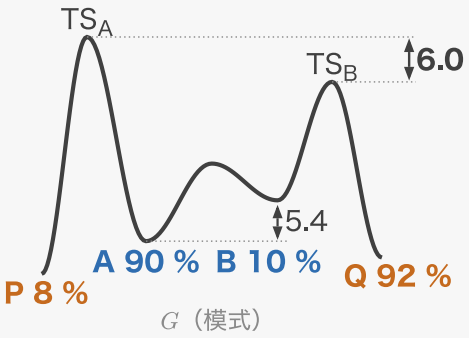


図 4-15　例題の答えを G の図に戻したものです（教材用の数値。縦は差が読めるように誇張した模式）。配座 B は A より 5.4 kJ/mol 高く（A 90 %・B 10 %）、共通の基準で測ると TS_B は TS_A より 6.0 kJ/mol 低いので、生成物は Q が 92 % になります。生成物比を決めるのが二つの遷移状態の G の差であることを見てください。

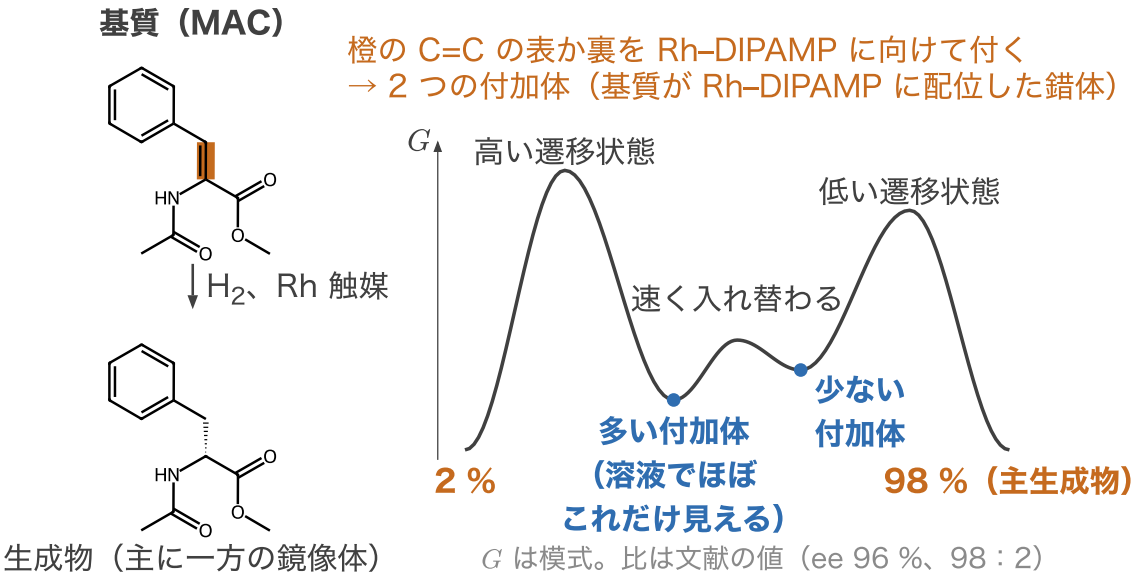


図 4-16　研究の実例の図です（生成物比 98：2（ee 96 %）は文献の値で、G は模式）。不斉水素化の例です。左は基質 MAC（(Z)-α-アセトアミドケイ皮酸メチル）と生成物（N-アセチルフェニルアラニンメチル。主に一方の鏡像体）の構造で、橙の C=C のどちらの面を Rh–DIPAMP 触媒に向けて付くかで、2 種類の付加体（基質が Rh–DIPAMP に配位した錯体）ができます。右はその二つの付加体と、そこから出る遷移状態の G の図（模式。数値は図に入れていません）です。多い付加体（G が低い）より、少ない付加体（G が高い）から出る遷移状態のほうが低く、主生成物（98 %）がそこから出ることを見てください。

研究の実例　不斉水素化の主生成物は、どちらの付加体から出るか　小テストの範囲外

ロジウムにキラルなホスフィン配位子 DIPAMP をもつ錯体は、MAC のような基質の C=C を水素化し、一方の鏡像体の生成物を高い選択性で与えます（ee 96 %、生成物比 98：2）。基質は C=C の二つの面のどちらでも触媒に付けるので、触媒と基質の付加体は 2 種類あります（図 4-16）。

Halpern らは、溶液の中では一方の付加体が大部分を占めるのに、主生成物はもう一方の、少ないほうの付加体から出ることを示しました。二つの付加体は速く入れ替わり、少ないほうが水素と速く反応します。生成物比を決めるのは付加体の存在比ではなく、二つの付加体から水素が付加する段階の遷移状態の G の差です。少数の配座から主生成物ができるこの章の例題と、同じ構図です。

前提が崩れる場面も観測されています。水素の圧力を上げると、多いほうの付加体も入れ替わる前に水素と反応するようになり、温度を下げると入れ替わりそのものが遅くなります。どちらでも選択性（ee）は下がります。配座変換が反応より十分速い

という前提が崩れる例で、「温度を下げると選択性が下がる」理由が $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ でない場合にあたります（4.3 節）。
この「少ないほうの付加体から出る」描像は、この配位子と基質の系についてのものです。配位子によっては別の経路をとることも報告されていて（Gridnev・Imamoto, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2911）、どの不斉水素化にも当てはまる一般則ではありません。付加体の比や速度定数の値は、本書では原典の表で確かめていないので載せていません。

出典：J. Halpern, *Science* **1982**, *217*, 401–407（DOI: 10.1126/science.217.4558.401）；C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746–1754（DOI: 10.1021/ja00240a025）；ee 96 % と、圧力・温度による ee の低下は T. Imamoto, “Asymmetric Hydrogenation”, IntechOpen **2012**（DOI: 10.5772/48584）。

4.7　生成物比を変える設計：配座の安定さと遷移状態

条件を一つ変えます。4.4 節 の配座 A・B のモデル（A 0、B 4.0、$\mathrm{TS_A}$ 50、$\mathrm{TS_B}$ 48 kJ/mol、Q 69 %）で Q をさらに増やしたいとき、配座 B の割合を増やすのがよいでしょうか、B から出る遷移状態 $\mathrm{TS_B}$ を下げるのがよいでしょうか。

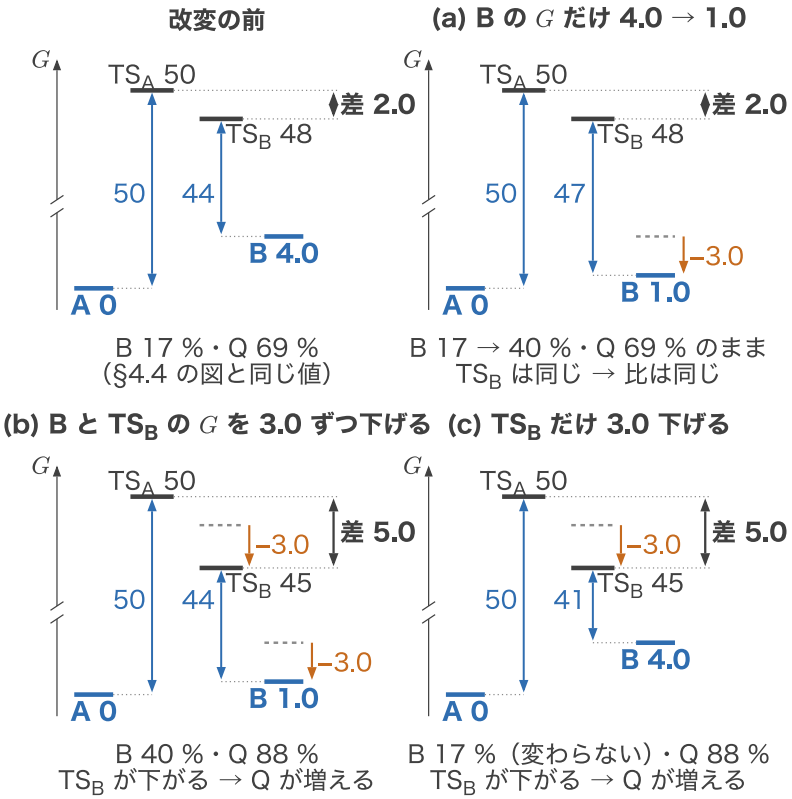


図 4-17　配座 A・B と遷移状態 TS_A・TS_B の G で、三つの改変を比べた図です（298 K、教材用の数値。縦は差が読めるように誇張した模式。灰の破線が改変の前）。A から P、B から Q ができ、配座は速く行き来します。(a) 配座 B の G だけを下げると B は 40 % に増えますが、B からの障壁が同じだけ高くなり、Q は 69 % のままです。(b)・(c) TS_B が TS_A に対して下がると、墨の矢印（遷移状態の G の差）が 2.0 から 5.0 kJ/mol に延び、Q が 88 % になります。動いたのが配座の G か遷移状態かを見比べてください。

図 4-17 の三つの改変を、式 (4.9) で読みます。

- **(a) 配座 B の G だけを下げる**：置換基などで配座 B の G だけを下げ、その相互作用が遷移状態 TS_B では失われる場合です。B の割合は増えますが、B からの障壁が同じだけ高くなり、k_Q が下がります。存在比 × 速度定数の比は変わらず、TS_B が同じなので生成物比は同じです（図 4-17 の値で、B は 17 % から 40 % に増え、Q は 69 % のまま）。
- **(b) 配座 B も TS_B も下げる**：相互作用が遷移状態にも残る場合です。TS_B が TS_A に対して下がるので、Q が増えます（配座 B と TS_B の G を 3.0 kJ/mol ずつ下げると、遷移状態の G の差は 2.0 から 5.0 kJ/mol になり、$Q/P = \exp(5.0/2.48) = 7.5$、Q 88 %）。

- **(c) TS_B だけを下げる**：遷移状態だけで働く相互作用（溶媒や置換基が遷移状態で生じる電荷と相互作用して TS_B の G を下げる、触媒が遷移状態に結合する、など）です。Q が増えます（TS_B だけを 3.0 下げても遷移状態の G の差は 5.0 で、Q 88 %。B は 17 % のまま）。

カーティン・ハメットの条件のもとでは、配座 B の割合を増やすこと自体では、生成物比は変わりません。効くのは、TS_B を TS_A に対して下げること（または TS_A を上げること）だけです。第 3 章で「どちらの側の G を下げるか」で平衡の動く向きが決まったのと同じ考え方を、二つの遷移状態に当てはめたものです。

> **要点**
>
> 配座が速く行き来するとき、生成物比を変えるのは、二つの遷移状態の G の差を変える改変だけです。配座の G だけを動かす改変は、その相互作用が遷移状態に残らなければ、生成物比を変えません。

設計の確かめ方

改変がどこに効いたかは、配座の存在比と遷移状態の G の差を別々に測って確かめます。

- **配座の存在比**：低温で配座変換を遅くし、NMR のシグナルが分かれた所で強度比を測ります（低温で測った比は、その温度の値です。反応の温度の比は、いくつかの温度で測って外挿します）。存在比が増えても生成物比が変わらなければ、(a) の型です。
- **生成物比と温度**：いくつかの温度で生成物比を測り、図 4-6 のように描くと、改変で $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ のどちらが変わったかが分かります。
- **前提**：改変で配座変換が遅くならなかったかを確かめます（4.6 節）。かさ高い置換基を足すと、遷移状態と同時に回転の障壁も上がることがあります。

温度・溶媒・触媒も、遷移状態の G の差を変える条件です。

4.8　安定な生成物と、多くできる生成物

問い 1 に戻ります。安定な生成物が最も多くできるとは限らないのは、なぜでしょうか。答えは「生成物の量は、生成物や配座の安定さではなく、遷移状態の G の差で決まるから」です。生成物ができたら戻らず、配座変換が反応より十分速いときの答えです。

図 4-18 で、問いの答えを読みます。生成物は不可逆にできるので、P と Q の G は比に効きません（4.1 節、速度支配）。配座は速く行き来するので、配座の多さも比を直接は決めません（4.4 節）。比を決めるのは、共通の基準から測った TS_B と TS_A の差 6.0 kJ/mol で、B が 10 % しかなくても Q が 92 % になります。予想の答えは 3「Q」です。

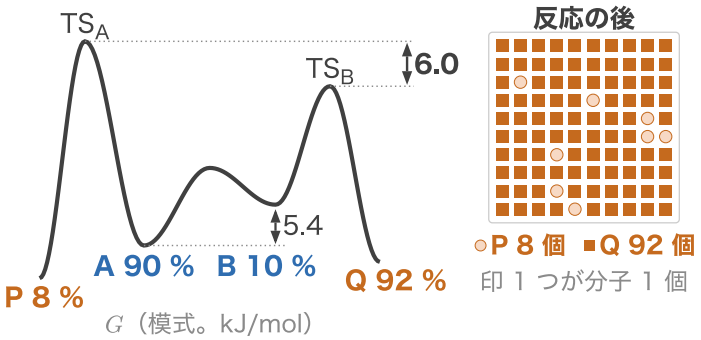


図 4-18　問い 1 の答えです（教材用の数値。G は模式）。左の G の図で、配座 B は A より 5.4 kJ/mol 高いのに、共通の基準で測ると TS_B は TS_A より 6.0 kJ/mol 低くなっています。右の絵は反応の後の分子 100 個で、P が 8 個、Q が 92 個です。A が 90 % でも、G の低い P が主生成物にならないことを見てください。

1「P」は、生成物の安定さと配座の多さで決まると考えた答えです。不可逆な反応で生成物の安定さを使うこと（平衡支配との取り違え）と、配座の存在比をそのまま生成物比にすることの、二つの誤りが重なっています。2「P と Q が半々」は、多さと速さが打ち消すと考えた答えです。存在比の 1/9 と速度定数の比の 100 倍は打ち消さず、積は 11 です。

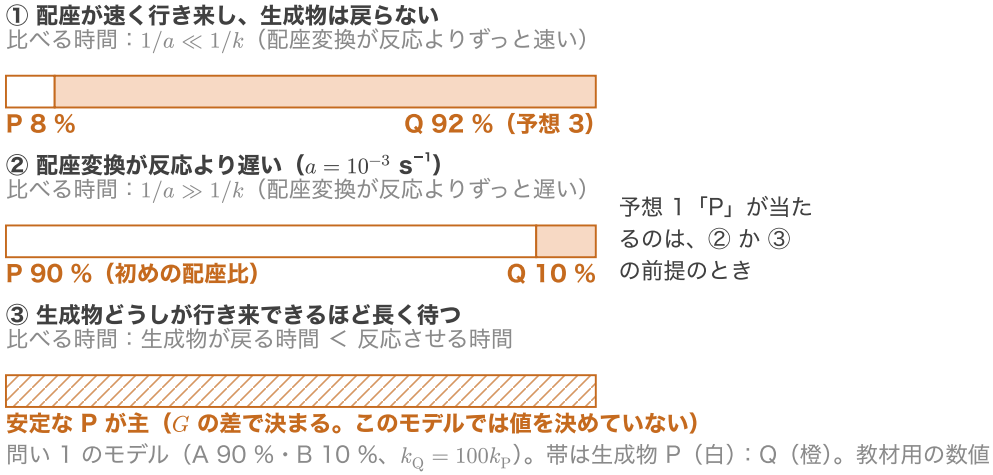


図 4-19　問い 1 の答えが、どの前提のもとでのものかを並べた図です（教材用の数値）。① 二つの前提（配座が速く行き来し、生成物は戻らない）がそろうと Q が 92 % になります。② 配座変換が反応より遅いと初めの配座比 90：10 に、③ 生成物どうしが行き来できるほど長く待つと安定な P が主になります。どの前提も、帯の上に書いた二つの時間の比べ方で判断することを見てください。

図 4-19 は、前提ごとにどの答えになるかを並べたものです。この答えは、生成物が不可逆にできて行き来しないこと、そして配座変換が反応より十分速いことの、二つの前提のもとでのものです。配座変換が反応より遅ければ、生成物比は初めの配座比に近づき、P が主になります（4.5 節）。生成物どうしが行き来できるほど長く待てば、安定な P が主になります（4.1 節）。どちらの前提も、二つの時間（配座変換と反応、生成物の逆反応と反応させる時間）の比べ方で判断します。

この章の問いを、序章（説明・予測・設計の違い）で見た五つの考え方でたどり直します。

1. **観測量を決める**：生成物比 P：Q です（4.1 節）。
2. **比べる状態を決める**：共通の基準から測った TS_A と TS_B です（4.4 節）。
3. **モデルを選び、予測する**：カーティン・ハメットの考え方で、Q が約 92 % と予測しました（4.6 節 の例題）。
4. **データと比べ、直す**：配座変換が反応より遅いと、生成物比は初めの配座比に近づきます。二つの時間を比べて、前提を確かめました（4.5 節）。
5. **設計し、確かめ方を選ぶ**：配座 B の割合を増やすのではなく TS_B を下げる改変を選び、配座変換の速さも確かめます（4.7 節）。

まとめ

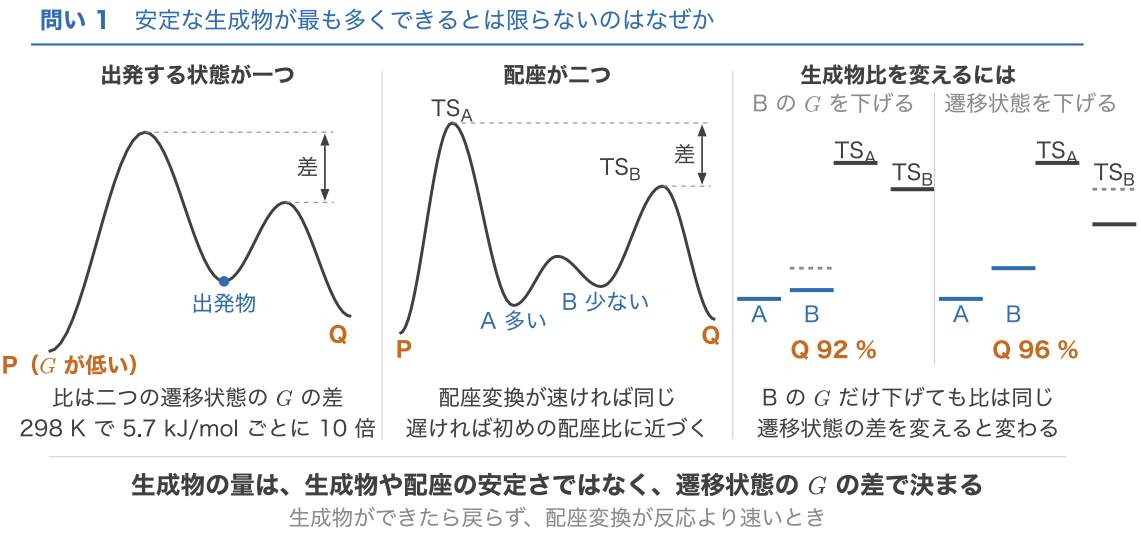


図 4-20　第 4 章のまとめの図です。左が出発する状態が一つのとき、中が配座が二つのとき、右が生成物比を変える改変（Q 96 % は、例題の $\mathrm{TS_B}$ を 1.7 kJ/mol 下げた教材の値）、下が問い 1 への答えです。

図 4-20 の左の欄は、出発する状態が一つのときです。生成物ができたら戻らないなら（速度支配）、比は二つの遷移状態の G の差で決まり、生成物の G は効きません。速度定数の比は $\exp\left(-\Delta\Delta G^{\ddagger}/RT\right)$ で、298 K で 5.7 kJ/mol ごとに 10 倍です。生成物どうしが行き来できるほど待つと、平衡支配に移ります。$\Delta\Delta G^{\ddagger}$ には $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ が入るので、温度を下げても選択性が上がるとは限りません。

中の欄は、配座が二つあるときです。障壁は各配座から、遷移状態の高さは共通の基準から測ります。配座変換が速いなら、生成物比 ＝ 存在比 × 速度定数の比 ＝ 遷移状態の G の差で、左の欄と同じ形になります。配座変換の時間 $1/a$ が反応の時間 $1/k$ より長いと、初めの配座比に近づきます。

右の欄は、生成物比を変える改変です。配座 B の G だけを下げても比は同じで、Q を増やすのは $\mathrm{TS_B}$ を $\mathrm{TS_A}$ に対して下げる改変です。下の文が問い 1 への答えです。

次の第 5 章では、H を D に替えると速さが変わる理由を考えます。この章の「反応物と遷移状態の G の差」に、振動の零点エネルギーが入ってきます。

モデルの前提と適用条件 小テストの範囲外

- **前提**：配座変換が反応より速く、反応のあいだも分布が平衡に保たれる。**崩れると**：生成物比は遷移状態の G の差から離れ、初めの配座比に近づく。中間では連立速度式を解く（4.5 節）。**確かめる方法**：配座変換の速さを測り（温度を変えた NMR など）、反応の速さと比べる。初めの配座の割合を変えて、生成物比が変わるかを見る。
- **前提**：生成物は不可逆にでき、行き来しない（速度支配）。**崩れると**：平衡支配に移り、生成物の安定さ（G の差）で比が決まる（図 4-3）。**確かめる方法**：反応の時間を変えて生成物比を測る。単離した生成物を反応条件に戻す。
- **前提**：各配座から一つの生成物だけができる（単純化したモデル）。二つの経路の前因子（透過係数）が同じ。**崩れると**：一つの配座から複数の経路があると比が混ざり、配座と生成物の対応が決まらない。前因子が違えば $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ だけでは速度定数の比が決まらない。**確かめる方法**：経路ごとの遷移状態を比べ、生成物ごとの速度定数を測る。
- **前提**：$\Delta\Delta G^{\ddagger}$ を温度によらないとみる（$\Delta\Delta S^{\ddagger} = 0$）。**崩れると**：冷やしても選択性が上がるとは限らず、逆転もある（図 4-6 の例で 400 K）。**確かめる方法**：いくつかの温度で生成物比を測り、$\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ を分ける。

章末問題

数値はすべて教材用の仮想データです。断りのない限り 298 K、$RT = 2.48$ kJ/mol、二つの経路の前因子は同じとし、G で考えます。

概念確認

1. 配座 A・B と、A から出る遷移状態 $\mathrm{TS_A}$、B から出る遷移状態 $\mathrm{TS_B}$ の G が、共通の基準から測って A 0、B 2.5、$\mathrm{TS_A}$ 62、$\mathrm{TS_B}$ 57.5 kJ/mol です。B から $\mathrm{TS_B}$ までの障壁はいくつですか。

   (a) 2.5 kJ/mol

   (b) 55 kJ/mol

   (c) 57.5 kJ/mol

   (d) 62 kJ/mol

2. 出発物 R から二つの生成物 P1・P2 ができます。G は R を 0 として P1 −6.0、P2 −12.0 kJ/mol で、R → P1 の障壁は R → P2 の障壁より 3.0 kJ/mol 低い値です。生成物は R に戻ることができ、反応を十分長く続けました。生成物の比について正しいものはどれですか（$e^{3.0/2.48} = 3.4$、$e^{6.0/2.48} = 11$）。
   (a) 障壁の低い P1 が多く、P1：P2 ＝ 77：23 になる。
   (b) 障壁の差と生成物の G の差の両方が効き、P2 が約 77 % になる。
   (c) 障壁の低さと生成物の G の低さが打ち消し合い、P1∶P2 ＝ 1∶1 に近づく。
   (d) G の低い P2 が多く、P2 は約 92 % になる。
3. 同じ出発物から出る経路 1 と経路 2 について、温度を変えて速度定数を測り、アレニウスの図（$\ln k$ を $1/T$ に対して）を描きました。二本の直線は傾きが同じで、経路 2 の直線が経路 1 より $\ln 10$ だけ上にありました（溶液中の一段階の反応）。正しいものはどれですか。
   (a) E_a が同じなので、二つの経路の速さは同じである。
   (b) 経路 2 のほうが E_a が 5.7 kJ/mol 小さく、298 K で 10 倍速い。
   (c) 経路 2 のほうが $\Delta S^\ddagger$ が大きく、測った温度の範囲では、温度によらず 10 倍速い。
   (d) 経路 2 は 10 倍速く、温度を下げるほどその比は大きくなる。

応用：条件を変えたときの予測

1. 配座 A（80 %）と B（20 %）が反応より十分速く行き来し、A から P だけ、B から Q だけが不可逆にできます。B からの速度定数は A からの 30 倍です。P：Q に最も近いのはどれですか。
   (a) 80∶20
   (b) 50∶50
   (c) 12∶88
   (d) 3∶97
2. 同じ出発物から出る二つの経路で、$\Delta\Delta H^\ddagger = \Delta H^\ddagger_\mathrm{Q} - \Delta H^\ddagger_\mathrm{P} = +5.0$ kJ/mol、$\Delta\Delta S^\ddagger = \Delta S^\ddagger_\mathrm{Q} - \Delta S^\ddagger_\mathrm{P} = +18$ J/(K·mol) です（どちらも温度によらない）。反応の温度を 210 K から 360 K に上げると、$k_\mathrm{Q}/k_\mathrm{P}$ はどうなりますか。$k_\mathrm{Q}/k_\mathrm{P} = \exp\bigl(-\Delta\Delta G^\ddagger/RT\bigr)$、$\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta\Delta H^\ddagger - T\Delta\Delta S^\ddagger$、$RT$ は 210 K で 1.75、360 K で 2.99 kJ/mol、$e^{0.70} = 2.01$、$e^{0.495} = 1.64$ を使います。
   (a) 約 2.0 から約 0.61 に下がり、多いほうが Q から P に入れ替わる。

(b) 約 0.06 から約 0.19 に上がり、どちらの温度でも P が多い。

(c) $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ も $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ も温度によらないので、変わらない。

(d) 約 0.50 から約 1.6 に上がり、多いほうが P から Q に入れ替わる。

3. 配座 A・B が反応より十分速く行き来し、A から P、B から Q が不可逆にできます。置換基を足すと、配座 B の G が 3.0 kJ/mol 下がり、その相互作用のうち遷移状態 $\mathrm{TS_B}$ にも残る分は 1.0 kJ/mol でした（$\mathrm{TS_B}$ は 1.0 kJ/mol 下がる）。A と $\mathrm{TS_A}$ は変わりません。Q/P は何倍になりますか（$e^{1.0/2.48} = 1.5$、$e^{2.0/2.48} = 2.2$、$e^{3.0/2.48} = 3.4$）。

(a) 約 3.4 倍（B の割合が 3.4 倍になるから）

(b) 約 1.5 倍

(c) 変わらない（配座の G を動かしても、生成物比は変わらないから）

(d) 約 0.45 倍（B からの障壁が 2.0 kJ/mol 上がるから）

適用条件と限界

1. 配座 A・B から生成物 P・Q ができる反応で、配座の比 A：B ＝ 78：22（反応の温度で NMR から）と、生成物比 P：Q ＝ 35：65 が測られました。P と Q は反応条件で行き来しません。この二つのデータから、共通の基準から測った二つの遷移状態の G の差を $RT\ln(65/35) = 1.5$ kJ/mol と求めるには、さらに何が分かっている必要がありますか。

(a) 配座変換が、生成物のできる反応より十分速いこと。

(b) 生成物 P と Q の G の差。

(c) 各配座から測った障壁の値そのもの（差ではなく）。

(d) 何も要らない。配座の比と生成物比があれば、遷移状態の G の差はいつでも決まる。

2. 配座 A・B から別々の生成物ができる反応で、速いほうの経路の速度定数は 1 $\mathrm{s^{-1}}$ です。カーティン・ハメットの計算を使うために、配座が入れ替わる時間 $1/a$ を反応の時間の 1/100 以下にしたい（$a \geq 100\ \mathrm{s^{-1}}$）。アイリングの式 $1/a = (h/k_{\mathrm{B}}T)\exp\bigl(\Delta G^{\ddagger}/RT\bigr)$（$k_{\mathrm{B}}T/h = 6.21 \times 10^{12}\ \mathrm{s^{-1}}$、透過係数 1）で見積もると、配座変換の障壁はおよそ何 kJ/mol 以下ならよいですか（$\ln\bigl(6.21 \times 10^{10}\bigr) = 24.9$、$\ln\bigl(6.21 \times 10^{12}\bigr) = 29.5$、$\ln 100 = 4.6$）。

(a) 約 11 kJ/mol

(b) 約 25 kJ/mol

(c) 約 62 kJ/mol

(d) 約 73 kJ/mol

3. ある立体選択的な反応で、0 °C から −78 °C に冷やすと、選択性がかえって下がりました。生成物どうしは行き来しないことを確かめてあります。この結果の解釈として、最も適切なものはどれですか。

(a) 冷やすと選択性は必ず上がるので、測定の誤りである。

(b) $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ の符号が $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と同じで、選択性が消える温度に近づいたと決まる。

(c) 低温で生成物どうしが平衡に達し、平衡支配に移った。

(d) $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ による効果と、配座（中間体）の入れ替わりが反応より遅くなった効果の二つが考えられ、このデータだけでは区別できない。

設計と検証

1. 配座 A・B が反応より十分速く行き来し、A から P、B から Q が不可逆にできます。今は P：Q ＝ 50：50 です。P を 85 % 以上にしたい。改変の後も配座は速く行き来し、ほかの G は変わらないとします。どの改変を選べばよいですか（$e^{4.0/2.48} = 5.0$、$e^{5.0/2.48} = 7.5$、$e^{7.0/2.48} = 17$）。

(a) 置換基で配座 A の G だけを 7.0 kJ/mol 下げる（その相互作用は $\mathrm{TS_A}$ では失われる）。

(b) $\mathrm{TS_B}$ だけを 5.0 kJ/mol 上げる（Q へ向かう遷移状態だけで生じる立体反発を入れる）。

(c) $\mathrm{TS_A}$ だけを 4.0 kJ/mol 下げる。

(d) 生成物 P の G だけを 12 kJ/mol 下げる。

2. ある反応の生成物比 P：Q が、反応 10 分で 85：15、24 時間で 40：60 でした（温度は同じ）。出発物は 10 分の時点ですべて消費されていました。この変化の理由を確かめるため、まず行う実験として最も適切なものはどれですか。

(a) 単離した P を同じ反応条件に置き、Q に変わるかを時間を追って調べる。

(b) 温度を変えた NMR で、出発物の配座変換の速さを測る。

(c) 二つの遷移状態の G を計算し、85：15 が再現されるかを確かめる。

(d) 反応を 10 分で止めた試料を何度も測り直し、85：15 の誤差を小さくする。

3. 配座 A（平衡で 90 %）と B（10 %）から P と Q が不可逆にでき、P と Q が行き来しないことは確かめてあります。低温で B を多くした試料（A 50 %・B 50 %）をつくり、反応の温度に移してすぐ反応させたところ、生成物比は、平衡の

試料から反応させたときと同じでした。この結果から言えることとして、最も適切なものはどれですか。

(a) 配座変換が反応より十分速く、カーティン・ハメットの計算を使ってよい。

(b) 配座変換が反応より遅く、生成物比は初めの配座比で決まっている。

(c) 二つの遷移状態の G が等しい。

(d) 生成物比は配座の割合によらないので、配座の比を測る意味はない。

5

第 5 章

振動・零点エネルギー・同位体効果

有機化学では、水素を重水素（D）に替えた化合物で反応の速さを比べ、何倍も遅くなれば「この C–H が切れる段が律速段階（反応全体の速さを決める段）だ」と推論します。けれども、D は H と同じ元素で、電子の数も核の電荷も同じです。では、H を D に替えると、なぜ速度が変わるのでしょうか。

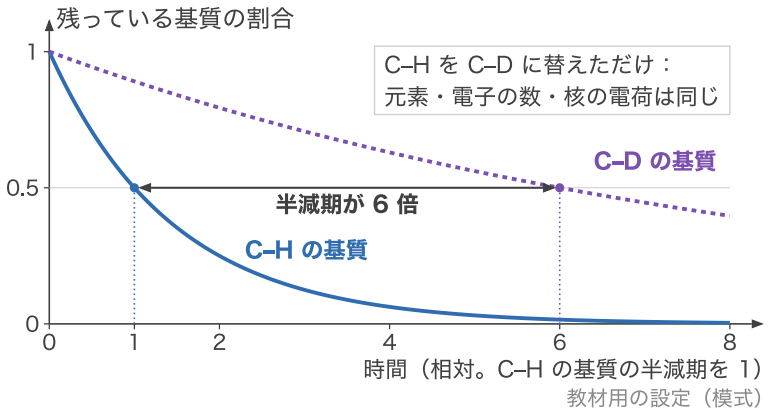


図 5-1　C–H の基質（青）と C–D の基質（紫の破線）を、別々に同じ条件で反応させたときの、残っている基質の割合の模式図です（一次の反応、教材用の設定）。H を D に替えただけで半減期が 6 倍に延び、反応が 6 倍遅くなっていることを見てください。何が変わったのかを、この章で考えます。

問い 1　H を D に替えるとなぜ速度が変わるか

具体的に問います。ある反応で、C–H を C–D に替えると、反応が 6 倍遅くなりました（教材用の設定）。H を D に替えたことで、何が変わったのでしょうか。次の三つから予想を選んでください。

1. 電子の状態（ポテンシャルの形）
2. 核の質量（H と D の重さの違い）
3. 原子の大きさ（近づきにくさ）

「重水素の結合は強い」とも、「重い原子は近づきにくい」とも聞いたことがあるかもしれません。この章の終わり（5.10 節）で答えます。

前の章までから、三つのことを使います。

- **一つのポテンシャルエネルギー曲面**：核は電子よりずっと遅く動くので、核の配置ごとに電子のエネルギーが一つ決まり、一つの電子状態について一つのポテンシャルエネルギー曲面（極小と遷移状態）が描けます（1.3 節）。
- **ポテンシャルの幅と振動数**：幅の狭い極小ほど（極小での曲率、つまり力の定数が大きいほど）、振動数が高くなります（1.7 節）。
- **障壁の差と速さの比**：同じ出発物から出る二つの経路の速さの比は障壁の差で決まり、298 K で 5.7 kJ/mol ごとに 10 倍になります（式 (4.5)）。

この章では、ポテンシャルエネルギー曲面（極小も遷移状態も）が同じで、核の質量だけが違うとき、障壁の差がどこから生じるかを考えます。

この章のねらい

分子の振動が量子化されていて、最も低い状態にも零点エネルギーが残ることから、同位体効果を説明します。H を D に替えて変わるのは核の質量だけで、それが振動数と零点エネルギーを変えること、反応物と遷移状態で零点エネルギーの差が違うことから速度比が生じることを、エネルギー図で示します。その見積もり（298 K で約 7）からずれる理由（トンネル効果、遷移状態の形、律速段階の位置）を判断し、同位体効果から機構について何が言えて何が言えないかを区別します。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **変わるものと変わらないもの**：同位体置換で、ポテンシャルエネルギー曲面の形（電子状態が決める）は変わらず、換算質量・振動数・零点エネルギーが変わることを説明できる（章末問題 概念確認 1、応用 1）
- **速度比の見積もり**：反応物と遷移状態の零点エネルギーの差から、$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ の目安を見積もれる（章末問題 応用 1、適用条件と限界 3）
- **ずれの理由**：$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ が目安より大きいとき（トンネル効果）と小さいとき（遷移状態の形、速い段で切れる）の理由を、前提と結びつけて判断できる（章末問題 応用 2・3、適用条件と限界 3、設計と検証 2）

- **比べる両状態**：速度論的同位体効果（反応物と遷移状態）と平衡同位体効果（二つの安定な状態。5.7 節 は小テストの範囲外）を区別できる（章末問題 概念確認 2、適用条件と限界 1）
- **機構の判断と実験の設計**：一次・二次の同位体効果を区別し、どの位置を D にし、どの測り方をすれば仮説を区別できるかを選べる（章末問題 概念確認 3、適用条件と限界 2、設計と検証 1・3）

5.1　振動の量子化と零点エネルギー

まず、分子の振動を量子力学で見ます。古典力学では、結合の伸び縮みのエネルギーはどんな値でもとれ、冷やせばポテンシャルの極小に止まります。量子力学では、そうはなりません。

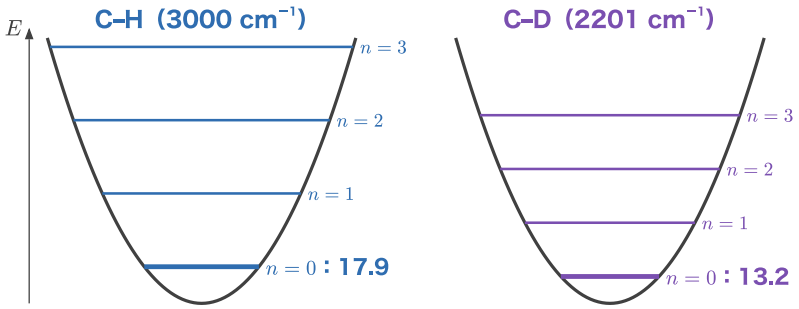


図 5-2　同じ放物線のポテンシャル（力の定数が同じ）に、C–H 伸縮（3000 $\mathrm{cm^{-1}}$、左）と C–D 伸縮（2201 $\mathrm{cm^{-1}}$、右）の振動の準位 $n = 0$〜3 を描いた図です（数字は kJ/mol、教材用の数値）。準位が等間隔に並ぶこと、最も低い $n = 0$ の準位もポテンシャルの極小より上にあること、C–D のほうが間隔が狭く、$n = 0$ も低いことを見てください。C–D が 3000 の $1/\sqrt{2}$ 倍（2121）ではなく 2201 $\mathrm{cm^{-1}}$ になる理由は、5.3 節 の基礎の確認で計算します。

図 5-2 の横線が、振動のとりうるエネルギーです。とびとびの値しかとれず（振動の量子化）、間隔はどれも $h\nu$ です（ν は振動数、h はプランク定数）。最も低い準位 $n = 0$ でも、エネルギーはポテンシャルの極小から $\frac{1}{2}h\nu$ だけ上にあります。これを**零点エネルギー**（zero-point energy, ZPE）と呼びます。

C–H 伸縮の波数を 3000 $\mathrm{cm^{-1}}$ とします（教材用の代表値）。実際の飽和炭化水素の C–H 伸縮は、赤外スペクトルでおよそ 2850〜2960 $\mathrm{cm^{-1}}$ に現れます（R. M. Silverstein ら，*Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed., Wiley, 2005, 第 2

章)。3000 $\mathrm{cm^{-1}}$ のとき、準位の間隔 $h\nu$ は 35.9 kJ/mol、零点エネルギーは 17.9 kJ/mol です (換算は 5.3 節 の基礎の確認、単位の換算の表は 付録 A.3)。298 K の $RT = 2.48$ kJ/mol と比べると、$h\nu$ は約 15 倍です。ボルツマン分布 (第 2 章) で $n = 1$ にいる分子の割合を見積もると $e^{-14.5} \approx 5 \times 10^{-7}$ で、ほとんどすべての分子は $n = 0$ にいます。

ここが、第 1 章のポテンシャルの幅の議論 (1.7 節) との違いです。そこでは振動数の低いねじれ ($h\nu \ll k_{\mathrm{B}}T$。298 K の $k_{\mathrm{B}}T$ は波数で約 207 $\mathrm{cm^{-1}}$) を古典的に数え、ポテンシャルの幅をエントロピーとして G に入れました。C–H 伸縮のような振動数の高い振動では逆に $h\nu \gg k_{\mathrm{B}}T$ で、分子は一番下の準位にとどまり、ポテンシャルの幅は熱としてはほとんど効きません。そのかわり、零点エネルギーが温度によらない一定の分として、その状態の E にも G にも上乗せされます。この章の同位体効果は、この差から生じます。

5.2　調和振動子：振動数と、零点エネルギーが残る理由

零点エネルギーは、何で決まるのでしょうか。ポテンシャルの極小のまわりを放物線 $E = \kappa x^2/2$ で近似します (調和振動子。x は極小からの結合の伸び縮み、κ は力の定数で、極小での曲率を表します)。量子力学で解くと、振動のエネルギーは

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{5.1}$$

で、振動数は

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{5.2}$$

です (μ は二つの原子の換算質量)。前提は、極小のまわりのポテンシャルを放物線とみなすこと (調和近似) と、一つの結合の伸縮を、ほかの動きから切り離して二つの原子の振動とみなすことです。式 (5.2) は、極小での曲率が大きいほど (κ が大きいほど)、原子が軽いほど (μ が小さいほど) 振動数が高いことを表します。第 1 章で、ポテンシャルの幅が狭い極小ほど振動数が高く、零点エネルギーも大きいと述べたのは、この式のことです。

3000 $\mathrm{cm^{-1}}$（$\tilde{\nu}$ は波数）の振動数は $\nu = c\tilde{\nu} = 9.0 \times 10^{13}$ $\mathrm{s^{-1}}$ で、1 周期は約 11 fs（図 1-6）、これに合う力の定数は約 490 N/m です。

零点エネルギーが残る理由を、図 5-3 で見ます。$n = 0$ の状態では、原子の位置は極小のまわりに広がっていて、C–H では ±11 pm（結合の長さの 1 割ほど）です。位置を狭く閉じ込めるほど運動量の広がりが増え、運動エネルギーが増えます（不確定性関係）。極小に止まることはできず、二つのエネルギーの釣り合う所が $\frac{1}{2}h\nu$ です。

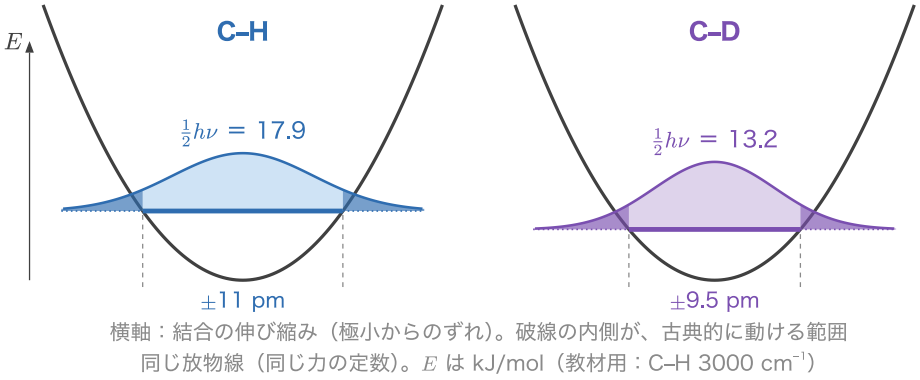


図 5-3　図 5-2 と同じ放物線に、$n = 0$ の状態で原子を見つける確率の分布（極大を一つもつ形、縦の大きさは任意）を、C–H（左）と C–D（右）について重ねた図です（教材用の数値：C–H 3000 $\mathrm{cm^{-1}}$）。準位の線の両端（破線）が、そのエネルギーで古典的に折り返す点です。C–D の分布のほうが細いこと、分布のすそが破線の外（濃く塗った所）にもはみ出していることを見てください。

C–D の広がりは ±9.5 pm で、C–H の 0.86 倍です。重い原子ほど広がりが小さく、零点エネルギーも低くなります。もう一つ、分布のすそが、古典的には入れない所（破線の外）に 16 % ほどはみ出しています。この「古典的に入れない所にしみ出す」性質が、5.5 節 のトンネル効果につながります。

発展　調和振動子のエネルギー準位を導く　小テストの範囲外

式 (5.1) の $n = 0$ を、シュレーディンガー方程式から確かめます（ポテンシャルは放物線 $\kappa x^2/2$、質量 μ の一つの粒子）。エネルギー E の状態の波動関数 $\psi(x)$ は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\kappa x^2\psi = E\psi \tag{5.3}$$

を満たします（$\hbar = h/2\pi$）。最も低い状態として $\psi_0 = \exp(-x^2/2b^2)$ を試します（b は広がりを表す長さ）。微分すると $(\mathrm{d}^2\psi_0)/(\mathrm{d}x^2) = (x^2/b^4 - 1/b^2)\psi_0$ なので、方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{x^2}{b^4} - \frac{1}{b^2}\right) + \frac{1}{2}\kappa x^2 = E \tag{5.4}$$

になります。

左辺の x^2 の項が打ち消し合わなければ、x によらない E は得られません。$\hbar^2/(2\mu b^4) = \kappa/2$ から $b^2 = \hbar/\sqrt{\mu\kappa}$、残った定数項から

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2\mu b^2} = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} = \frac{1}{2}h\nu \tag{5.5}$$

です（$\nu = \sqrt{\kappa/\mu}/2\pi$）。$x = \pm b$ で $\kappa b^2/2 = E_0$ になるので、b はちょうど古典的に折り返す点です（図 5-3 の破線）。確率 $\psi_0^2 \propto \exp(-x^2/b^2)$ のうち $|x| > b$ にある割合は $1 - \mathrm{erf}(1) = 0.157$ です。

ψ_0 にエルミート多項式を掛けた関数が上の準位で、同じように代入すると $E_n = \left(n + \tfrac{1}{2}\right)h\nu$ が得られます。広がり $b = \left(\hbar^2/\mu\kappa\right)^{1/4}$ は $\mu^{-1/4}$ に比例するので、C–D の広がりは C–H の $(7/13)^{1/4} = 0.86$ 倍です。実際のポテンシャルは伸びる側でゆるやかになり（非調和性）、上の準位ほど間隔が狭まりますが、零点エネルギーへの影響は小さいので、本書では調和近似で考えます。

5.3　同位体置換で変わるもの、変わらないもの

H を D に替えると、何が変わり、何が変わらないのでしょうか。

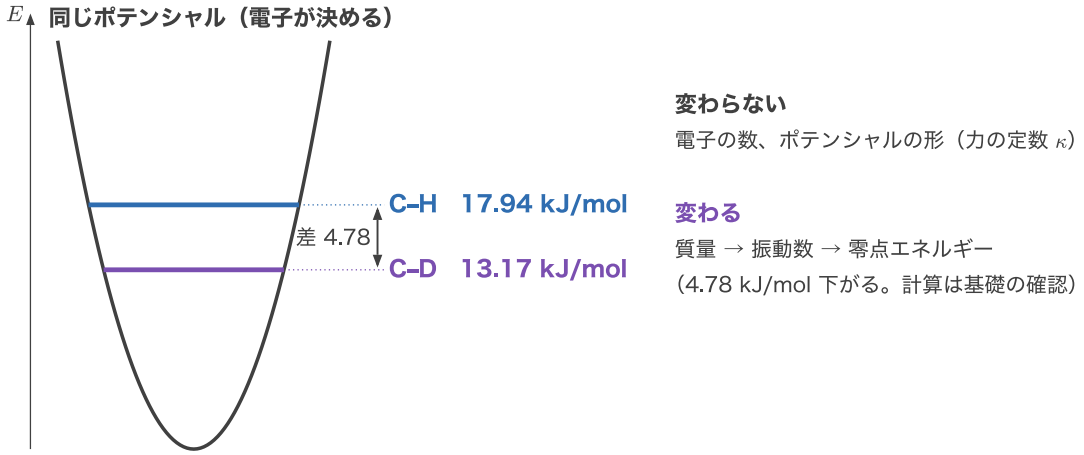


図 5-4　一つの C–H 結合のポテンシャルエネルギー曲線（電子が決める E）に、C–H と C–D の零点エネルギーを重ねた図です（教材用の数値）。曲線は一本だけで、H でも D でも同じです。右の欄で、変わらないもの（電子の数、ポテンシャルの形）と、変わるもの（質量 → 振動数 → 零点エネルギーの順）を見比べてください。

図 5-4 のポテンシャルエネルギー曲線は一本です。D の原子核は陽子 1 個に中性子 1 個が加わったもので、電荷は H と同じ +1、まわりの電子も 1 個です。電子は核よりずっと速く動くので、核の配置を決めると電子のエネルギーが一つ決まり（1.3 節）、それは核の電荷と配置で決まって、質量にはよりません。だから、ポテンシャルエネルギー曲面の形（極小のエネルギー、ポテンシャルの幅、力の定数 κ）も、遷移状態のエネルギーも、H と D で同じです。電子雲の広がり、つまり原子の大きさも変わりません。

変わるのは核の質量だけです。質量が変わると、式 (5.2) で振動数が変わり、式 (5.1) で零点エネルギーが変わります。C–H 伸縮 3000 $\mathrm{cm^{-1}}$ のとき、C–D 伸縮は 2201 $\mathrm{cm^{-1}}$、零点エネルギーは 17.9 から 13.2 kJ/mol に下がり、差は 4.78 kJ/mol です（教材用の数値）。同じポテンシャルの極小にあっても、D の最も低い準位は H より 4.78 kJ/mol 低い所にあります。

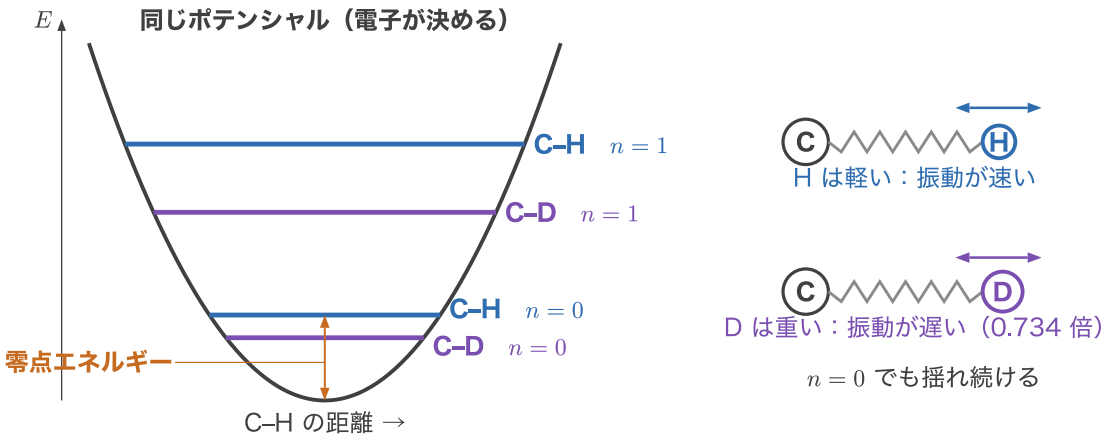


図 5-5　左は、同じポテンシャル（電子が決める放物線）に、C–H（青）と C–D（紫）の振動の準位 $n = 0, 1$ を描いた図です（教材用の数値：C–H 3000 $\mathrm{cm^{-1}}$）。右は、ばねでつないだ C–H と C–D の模式です。H は軽いので振動が速く、D は重いので振動が遅く（0.734 倍）、そのぶん準位が低いことを見てください。$n = 0$ でも振動は止まりません。

なぜ 2201 $\mathrm{cm^{-1}}$ なのか、つまり振動数が 0.734 倍になる理由を、次の基礎の確認で計算します。

基礎の確認　D に替えると、振動数はなぜ 0.734 倍か

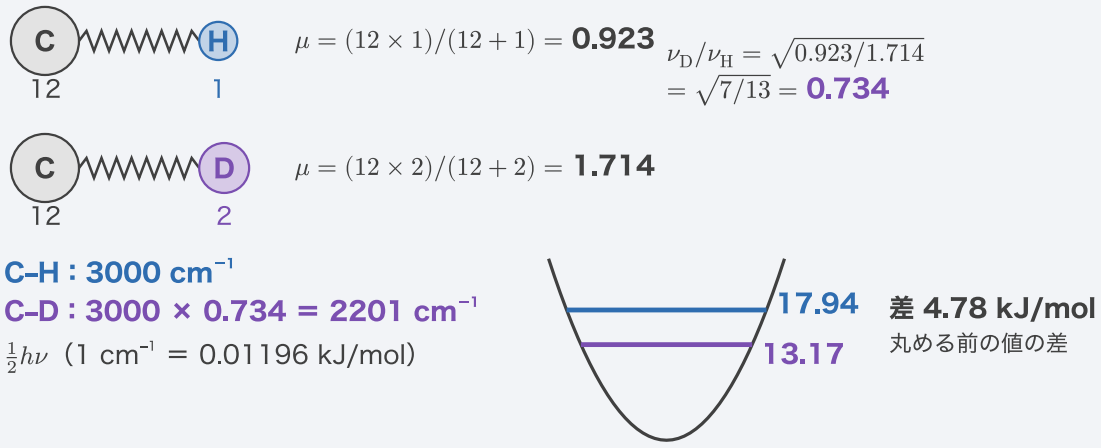


図 5-6　ばねでつないだ C–H と C–D の模式図です（質量は原子質量単位、整数で近似。教材用の数値）。上は換算質量 μ の計算と振動数の比、下は波数と、放物線に描いた C–H と C–D の零点エネルギー（17.94 と 13.17 kJ/mol、丸める前の値の差 4.78 kJ/mol）です。比が $1/\sqrt{2} = 0.707$ ではなく 0.734 になることを見てください。

式 (5.2) で、力の定数 κ（極小での曲率）は H と D で同じなので、振動数は換算質量だけで決まり、$\nu \propto 1/\sqrt{\mu}$ です。C–H の $\mu = 12 \times 1/13 = 0.923$、C–D の $\mu = 12 \times 2/14 = 1.714$ で、D は 2 倍重くても、C も動くので μ は 1.86 倍にとどまります。振

動数の比は $\sqrt{0.923/1.714} = \sqrt{7/13} = 0.734$ で、3000 $\mathrm{cm^{-1}}$ は 2201 $\mathrm{cm^{-1}}$ になります（波数も同じ比）。波数をエネルギーに直すには $1\mathrm{cm^{-1}} = hcN_\mathrm{A} = 0.01196$ kJ/mol を掛けます。3000 $\mathrm{cm^{-1}}$ の $h\nu$ は 35.9 kJ/mol、零点エネルギー $\frac{1}{2}h\nu$ は 17.9 kJ/mol です。単位の換算は 付録 A.3 で扱います。

よくある誤解

「D に替えると電子の状態が変わり、結合が強くなる」と考える誤りがよくあります。極小のエネルギー（電子が決める）は H と D で同じです。「C–D 結合のほうが強い」と言うときの「強い」は、零点エネルギーが低い分だけ、D の最も低い準位が極小に近い（低い）ので、結合を切るのに要るエネルギー（零点の準位から測った解離エネルギー）が 4.78 kJ/mol ほど大きい、という意味です。電子の状態が変わったのではありません。

5.4　速度論的同位体効果：遷移状態で消える零点エネルギーの差

ポテンシャルエネルギー曲面（極小も遷移状態も）が H と D で同じなら、なぜ速さが違うのでしょうか。反応物と遷移状態で、C–H の振動を比べます。

図 5-7 の反応物の極小では、C–D の準位は C–H より 4.78 kJ/mol 低い所にあります。遷移状態ではどうでしょうか。C–H が切れる反応では、遷移状態で C–H 伸縮の動きが、遷移状態を越える動き（反応座標に沿った動き）そのものになります。遷移状態は反応座標の向きにエネルギーの極大で（極小ではないので）、その向きに戻す力がなく、この動きは振動ではなく、零点エネルギーももちません。遷移状態では、反応物にあった C–H と C–D の零点エネルギーの差が消えます。

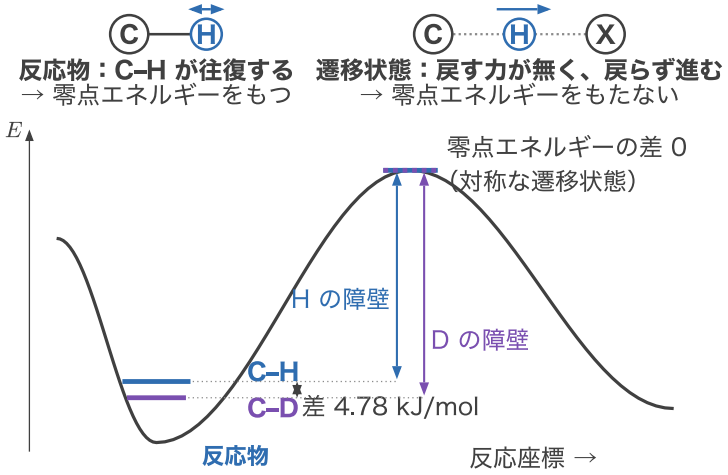


図 5-7　上は、反応物の C–H が往復する動きと、遷移状態で H が C から受け手の原子 X へ戻らず進む動きの模式です。下は、C–H が切れる一段階の反応の、ポテンシャルエネルギー E の模式図です（反応物の極小と遷移状態のエネルギーは H でも D でも同じ。教材用の数値）。左の極小に反応物の C–H（青）と C–D（紫）の零点エネルギーの準位があります。H の障壁（青の矢印）と D の障壁（紫の矢印）の始点の違いと、対称な遷移状態では H と D の準位が一つに重なっていることを見てください。

すると、障壁は出発する準位から測るので (1.5 節)、D の障壁は H の障壁より 4.78 kJ/mol 高くなります。D は反応物の極小で低い準位から出発し、同じ遷移状態を越えるからです。速さの比は、式 (4.5) から

$$\frac{k_{\mathrm{H}}}{k_{\mathrm{D}}} = \exp\left(\frac{\Delta \mathrm{ZPE}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{4.78}{2.48}\right) \approx 6.9 \tag{5.6}$$

です（ΔZPE は、反応物での C–H と C–D の零点エネルギーの差）。前提は四つです。遷移状態でこの伸縮の零点エネルギーの差がすべて消えること（対称な遷移状態。5.6 節）、ほかの振動の零点エネルギーは H と D で差し引き打ち消すこと、前因子が同じこと（式 (4.5) の前提）、熱で遷移状態を越えて進む（トンネル効果が無い）ことです。零点エネルギーは温度によらない分なので、C–H 伸縮がほぼ $n = 0$ にいるかぎり（5.1 節）、E の差 4.78 kJ/mol がそのまま G の障壁の差になります。

定義：速度論的同位体効果

ある原子を同位体に替えたときの、反応の速度定数の比を **速度論的同位体効果**（kinetic isotope effect, KIE）と呼びます。水素では $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ と書き、1 より大き

ければ H のほうが速いことを表します。比べるのは、H をもつ分子と D をもつ分子のそれぞれについて、反応物から遷移状態までの障壁です。

式 (5.6) は、298 K で k_H/k_D が約 7 になることを表します。遷移状態で消えうる零点エネルギーの差は反応物にあった分までなので、この伸縮の差だけを考えるかぎり、約 7 が目安の上限です。この 6.9 は一つの振動の差から出した目安で、例題 (5.8 節) の 6.0 のような観測値を、この計算から導けるわけではありません。

同じ 4.78 kJ/mol の差でも、温度を下げると比は大きくなります（図 5-8）。200 K で 17.7、250 K で 10.0、350 K で 5.2、400 K で 4.2 です。$\ln(k_H/k_D)$ は $1/T$ に比例し、高温ほど 1 に近づきます。この温度の変わり方からのずれが、トンネル効果を見分ける手がかりになります（5.5 節）。遷移状態の形が対称からずれて、反応物か生成物に近い形になると、遷移状態にも差が残って比が小さくなります（5.6 節）。

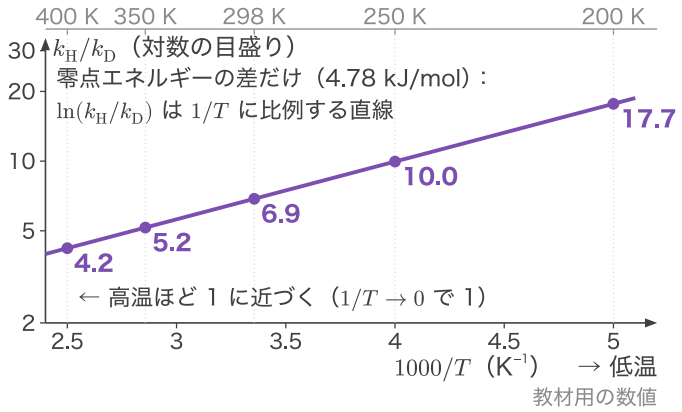


図 5-8　k_H/k_D（対数の目盛り）を $1000/T$ に対して描いた図です（教材用の数値：零点エネルギーの差 4.78 kJ/mol）。右へ行くほど低温です（上の目盛りが温度）。零点エネルギーの差だけで考えると、$\ln(k_H/k_D)$ は $1/T$ に比例し、点は一本の直線に乗ります。低温ほど比が大きく、高温ほど 1 に近づくことを見てください。

要点

H と D で、ポテンシャルエネルギー曲面（反応物の極小と遷移状態）は同じです。反応物では D の零点エネルギーが低く、遷移状態で C–H 伸縮が反応座標に沿った動き（振動でない動き）になって差が消えるので、D の障壁が高くなります。298 K では、一つの C–H 伸縮（3000 cm^{-1}）の差だけで $k_H/k_D \approx 7$ が目安の上限です。

5.5　トンネル効果：障壁の高さ・幅・質量

前の節の見積もりは「C–H 伸縮の零点エネルギーの差が遷移状態で消えるなら、298 K で k_H/k_D は約 7」でした。では、観測される比は、この見積もり（約 7）に収まるのでしょうか。

約 7 を大きく超える観測値

図 5-9 の反応 2（6.5）は、前の節の見積もりにほぼ合います。反応 3（2.5）は小さく、その理由は 5.6 節 で考えます。問題は反応 1 の 25 です。約 7 を大きく超えるには、二つの可能性が考えられます。一つ目は、D の障壁が H より 4.78 kJ/mol よりもっと高いこと、二つ目は、H のほうが遷移状態を越えるのとは別の過程でずっと速く進むことです。

一つ目の候補は、C–H の曲げの振動です。伸縮の差 4.78 kJ/mol に加えて、曲げ 2 つ（1350 cm^{-1} とします、教材用）の零点エネルギーの差（一つ 2.15 kJ/mol）まで遷移状態ですべて消える極端な場合なら、差は $4.78 + 2 \times 2.15 = 9.1$ kJ/mol で、$k_H/k_D = \exp(9.1/2.48) \approx 39$ です（曲げの振動数も、伸縮と同じく D で $\sqrt{7/13}$ 倍になるとした見積もり）。けれども曲げはふつう遷移状態にも残る（H は二つの原子のあいだでも横には揺れる）ので、25 には届きにくいと考えられます。

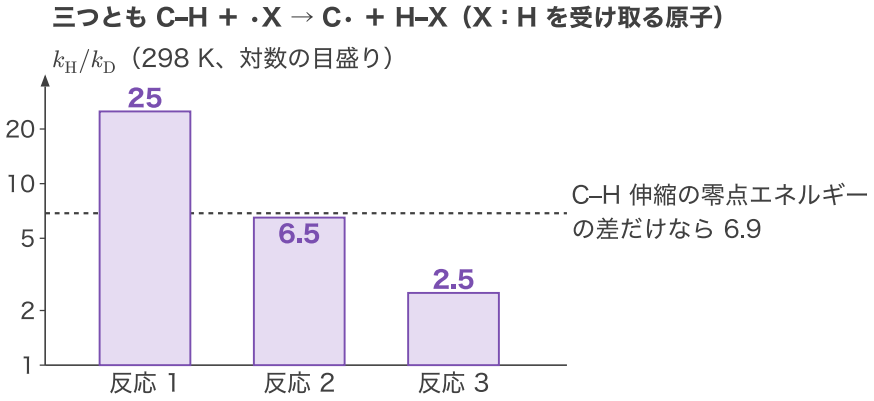


図 5-9　三つの水素移動反応の k_H/k_D（298 K、対数の目盛り、教材用の仮想データ）と、C–H 伸縮の零点エネルギーの差だけで見積もった値 6.9（破線）です。三つとも、C–H の H が受け手の原子 X へ移る反応（上の 1 行、C–H ＋ •X → C• ＋ H–X）です。反応 2 は見積もりに近く、反応 3 は小さく、反応 1 は見積もりの 3 倍以上あることを見てください。

障壁を透過する

答えは二つ目の、H がトンネル効果で障壁を透過することです。図 5-3 で、$n = 0$ の分布のすそが、古典的に入れない所へしみ出していたことを思い出してください。障

壁でも同じことが起こり、粒子は、遷移状態のエネルギーまで上がらなくても、ある割合で障壁の向こう側に現れます（トンネル効果、下の定義）。

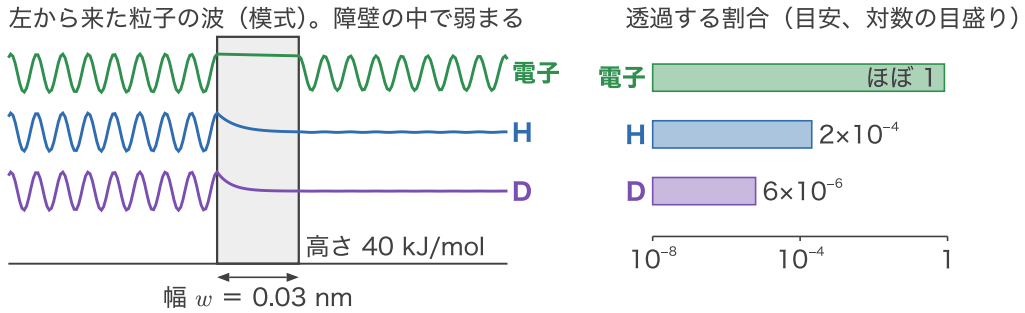


図 5-10　左は、左から来た粒子の波の模式で、高さ 40 kJ/mol・幅 0.03 nm の四角い障壁の中で弱まります（教材用の設定）。右は、透過する割合の目安です（対数の目盛り）。電子はほぼ 1 で、H は 2×10^{-4}、D は 6×10^{-6} です。軽いほど障壁の中で弱まりにくいことを見てください。透過の比は同じエネルギーでの比で、$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ そのものではありません。

粒子が軽いほど、障壁の幅が狭いほど、透過しやすくなります。H は D より透過しやすいので、H のほうが多くトンネル効果で反応する分を足すと、比は零点エネルギーの見積もり（約 7）より大きくなりえます。実際の障壁の形と高さは、量子化学計算で確かめます。

定義：トンネル効果

粒子が、そのエネルギーより高い障壁を、ある割合で透過して向こう側に現れる量子力学的な現象を **トンネル効果** と呼びます。透過する割合は、粒子が軽いほど、障壁が低く幅が狭いほど大きくなります。水素の移動では、H が D より大きく透過するので、$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ が C–H 伸縮の零点エネルギーの差だけの見積もりより大きくなります。

トンネル効果の目安の式

小テストの範囲外

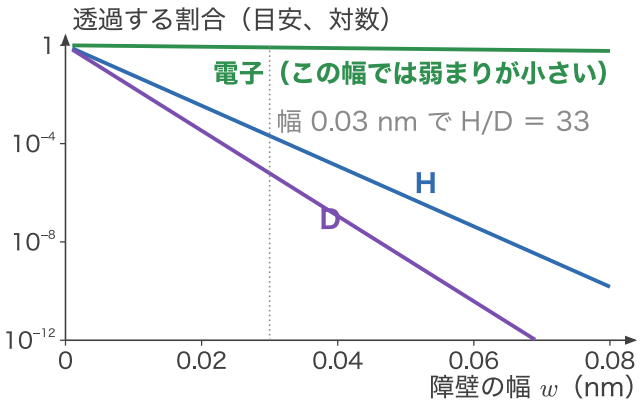


図 5-11　四角い障壁（高さ 40 kJ/mol）をトンネル効果で透過する割合の目安を、障壁の幅に対して描いた図です（模式、縦は対数の目盛り、教材用の設定）。電子（緑）・H（青）・D（紫）の三本の直線の傾きを比べてください。電子はこの幅では弱まりが小さく（第 6 章で扱います）、H と D の差は幅が広いほど開きます。H/D は同じエネルギーで透過する割合の比で、$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ そのものではありません。

トンネル効果で透過する割合の目安は、四角い障壁について

$$P \approx \exp\left(-\frac{2w\sqrt{2mV}}{\hbar}\right) \tag{5.7}$$

です（w は障壁の幅、V は粒子のエネルギーから測った障壁の高さ、m は粒子の質量、$\hbar = h/2\pi$）。前提は、障壁を高さ V・幅 w の四角とみなし、透過する割合が小さいときの近似式を使うことです。この式は、軽いほど、障壁の幅が狭く低いほど透過しやすいことを表します。幅と $\sqrt{m}$ は指数の中に入っています。

図 5-11 で、高さ 40 kJ/mol、幅 0.03 nm（結合の長さの 1/4 ほど）では、透過する割合は H 2×10^{-4}、D 6×10^{-6} で、H/D は 33 です。同じ高さで幅を 0.05 nm に広げると H/D は 350、0.02 nm に狭めると 10 です。幅 0.03 nm のまま高さを 20 kJ/mol に下げると 12、60 kJ/mol に上げると 73 です。指数の中で w と $\sqrt{V}$ が掛け合わされているので、幅か高さが大きいほど、H と D の差は指数的に開きます。

電子は H の約 1/1800 の質量で、同じ障壁でもほとんど弱まりません（第 6 章の電子移動）。この近似式で計算すると 0.82 ですが、割合が大きいので、割合が小さいという式の前提の外です。四角い障壁の厳密な式で、粒子のエネルギーを RT とすると 0.96 になります。

この割合は「同じエネルギーで透過する割合」の目安で、$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ そのものではありません。実際の速さには、熱で遷移状態を越える分と、いろいろなエネルギーの分子の分布が入ります。H も透過しにくくなると障壁を越える分が主になり、比は零点エネルギーの差からの見積もり（約 7）に近づきます。遷移状態理論（4.2 節 の発展の箱）には、トンネル効果の分の補正が要ります（この節の発展の箱）。

温度を変えて見分ける

反応 1 の 25 が本当にトンネル効果によるのかは、一つの温度の値だけでは決まりません。手がかりは二つあります。一つは $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ が 7 を大きく超えること、もう一つは比の温度による変わり方です。

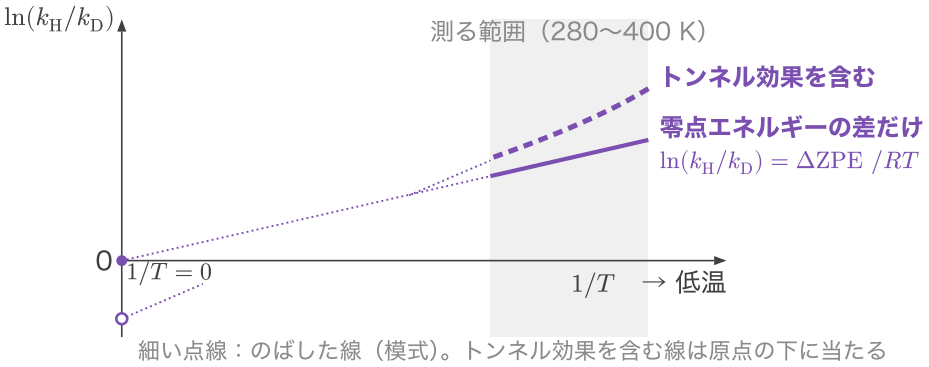


図 5-12　$\ln(k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}})$ を $1/T$ に対して描いた模式図です（右へ行くほど低温）。灰の帯が実際に測れる温度の範囲（280〜400 K）、細い点線は測る範囲の外へのばした線です。零点エネルギーだけの場合（実線）は、のばすと原点（●）を通ります。トンネル効果を含む場合（太い破線。図 5-13 と同じモデルの模式で、反応 1 の測定値ではありません）は実線より上にあって低温ほど離れ、のばすと原点ではなく 0 より下（○）に当たることを見てください。

零点エネルギーの差だけなら、式 (5.6) から $\ln(k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}) = \Delta\mathrm{ZPE}\ /RT$ で、$1/T$ に比例します。前因子が H と D で同じなら、測った範囲の点を $1/T$ に対して描くと一本の直線に乗り、のばすと原点（$1/T = 0$ で $\ln(k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}) = 0$）を通ります（図 5-12 の実線）。

トンネル効果が加わると、H のほうがずっと多くトンネル効果で反応する分だけ比が大きくなり、点は実線より上にずれます。ずれは低温ほど大きく、のばした線は原点から大きく外れます（図 5-12 の破線）。判定は次の二つです。

- **原点を通る直線になる**：零点エネルギーの差だけで説明できます。

- **直線より上に曲がる、またはのばした線が原点から大きく外れる**：トンネル効果が加わっていると考えます。

判定には、いくつかの温度で k_{H} と k_{D} を別々に測ったデータが要ります。切片や見かけの活性化エネルギーの差を数値で読む定量的な判定と、トンネル効果の補正の式は、次の発展の箱で扱います。

発展　トンネル効果の補正と、温度による定量的な判定

小テストの範囲外

遷移状態理論の速度定数に、トンネル効果の分を掛ける補正因子 Q_{t} を考えます（$k = Q_{\mathrm{t}} k_{\mathrm{TST}}$。$Q_{\mathrm{t}} > 1$）。

遷移状態の近くの障壁を、反応座標に沿って逆さの放物線で近似します。遷移状態での曲率を、極小のまわりの振動数と同じように波数 $\tilde{\nu}^{\ddagger}$ で表すと（遷移状態の計算では「虚の振動数」として出てくる量の大きさ）、R. P. Bell は、熱で分布したエネルギーについて透過する割合を足し合わせて

$$Q_{\mathrm{t}} = \frac{u/2}{\sin(u/2)}, \quad u = \frac{hc\tilde{\nu}^{\ddagger}}{k_{\mathrm{B}} T} \tag{5.8}$$

を導きました（障壁を放物線のまま下へ延ばした近似で、$u < 2\pi$ でだけ使えます。u が小さいときの $1 + u^2/24$ はウィグナーの補正）。遷移状態での曲率が大きいほど、低温ほど、補正は大きくなります。この曲率の波数も、伸縮と同じく換算質量の平方根に反比例するとみなすと（D で $\sqrt{7/13}$ 倍）、H の補正は D より大きく、

$$\frac{k_{\mathrm{H}}}{k_{\mathrm{D}}} = \frac{Q_{\mathrm{t,H}}}{Q_{\mathrm{t,D}}} \exp\!\left(\frac{\Delta \mathrm{ZPE}}{RT}\right) \tag{5.9}$$

になります。

$\tilde{\nu}^{\ddagger}$ を H で 1000、D で 734 $\mathrm{cm^{-1}}$ とすると（教材用）、298 K で $Q_{\mathrm{t,H}} = 3.6$、$Q_{\mathrm{t,D}} = 1.8$ で、$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ は 6.9 から 13.8 に上がります（ウィグナーの式では比が 1.3 にとどまり、u が大きいと近似が悪くなります）。

切片と傾きによる判定

図 5-12 の判定を、数値で読みます。H と D のアレニウスの図（図 4-5）を描くと、零点エネルギーだけのモデルでは切片が同じ（$A_{\mathrm{H}}/A_{\mathrm{D}} = 1$）で、傾きの差は $E_{\mathrm{a}}(\mathrm{D}) - E_{\mathrm{a}}(\mathrm{H}) = \Delta \mathrm{ZPE}$ です。図 5-13 の破線を 280〜400 K で直線とみなすと、見かけの活

性化エネルギーの差は約 9 kJ/mol と ΔZPE（4.78）より大きく、A_H/A_D は約 0.37 です。この二つのずれが、トンネル効果の目安として使われます。ただし、零点エネルギーだけのモデルでも、曲げの振動などで A_H/A_D は 1 から少しずれうるので、目安になるのは 1 を大きく外れる場合です。ずれの向きも一つではありません。トンネル効果が中くらいならこの例のように 1 より小さくなり、ほとんどがトンネル効果で進んで比が温度にあまりよらないとき（次の段落）は、1 より大きくなります。

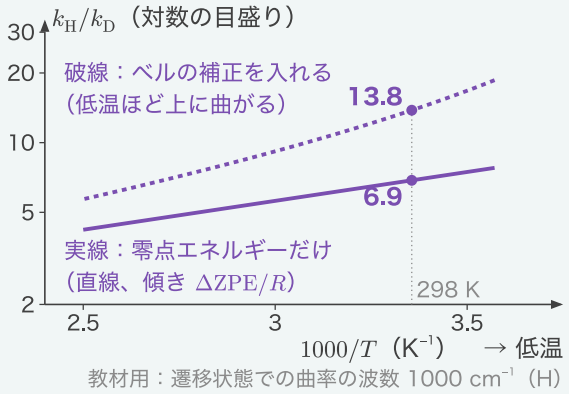


図 5-13　図 5-8 の直線（零点エネルギーだけ）に、ベルの補正を足した図です（範囲は 280〜400 K）。縦軸は k_H/k_D（対数の目盛り）、横軸は $1000/T$ です（教材用の数値：ΔZPE = 4.78 kJ/mol、遷移状態での曲率の波数 1000 cm^{-1}）。右へ行くほど低温です。零点エネルギーだけ（実線）は直線で、ベルの補正を入れた場合（紫の破線）は低温ほど上に曲がり、298 K で比が 2 倍になることを見てください。

トンネル効果がもっと大きく、反応のほとんどがトンネル効果で進むと、k_H/k_D は大きいまま温度にあまりよらなくなります（研究の実例のリポキシゲナーゼ）。そのときは、H が受け手との距離の揺らぎの中でトンネル効果で移る、という別のモデルで解析されます。どのモデルでも、判定の材料は、いくつかの温度で k_H と k_D を別々に測ったデータです。詳しくは R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*（Chapman and Hall, 1980）を参照してください。

5.6　遷移状態の形と同位体効果

図 5-9 の反応 3 は 2.5 で、見積もりの約 7 よりずっと小さい値でした。C–H が切れる反応なのに、7 より小さくなるのは、なぜでしょうか。答えは、遷移状態の形にあります。

遷移状態 C···H···X（X は H を受け取る原子）には、二つの動きがあります。一つは H が C から離れて X に近づく動きで、遷移状態を越える動き（反応座標に沿った動き）です。これは振動ではありません。もう一つは C と X が同時に H から離れたり近づいたりする **対称伸縮** で（図 5-14 の矢印）、遷移状態でも戻す力のある振動です。5.4 節 で消えると言ったのは反応座標に沿った動きの零点エネルギーで、対称伸縮の零点エネルギーは遷移状態に残ります。

- **(a) 対称な遷移状態**：C–H と H–X の部分的な結合の力の定数（結びつきの強さ）が同じ場合です（図で H を真ん中に描くのは模式です）。対称伸縮では C と X が逆向きに動き、H は止まったままなので、その振動数は H の質量によりません。反応物の差 4.78 kJ/mol がすべて消え、同位体効果は最大になります。
- **(b) 非対称な遷移状態**：遷移状態が反応物に近い形（H が C 寄り）か、生成物に近い形（H が X 寄り）の場合です（それぞれ早い遷移状態・遅い遷移状態とも呼びます）。対称伸縮でも H が動き、D は重いのでその振動数が低くなります。そのため、零点エネルギーの差の一部が遷移状態に残り、同位体効果は小さくなります。

図 5-14 の右は、この関係を模式の式で描いたものです。遷移状態の形を x（反応物に近い -1 〜 対称 0 〜 生成物に近い $+1$）とし、遷移状態に残る差を $4.78x^2$ kJ/mol とおきました（関数の形は説明のための仮定です）。298 K で、反応 2 の 6.5 は $x = \pm 0.17$、反応 3 の 2.5 は $x = \pm 0.72$ に当たります。この曲線が左右対称なので、一つの $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ からは、遷移状態が反応物と生成物のどちらに近い形なのかは決まりません。同位体効果が遷移状態の対称性で最大になるという議論は、F. H. Westheimer によるものです（*Chem. Rev.* **1961**, *61*, 265）。

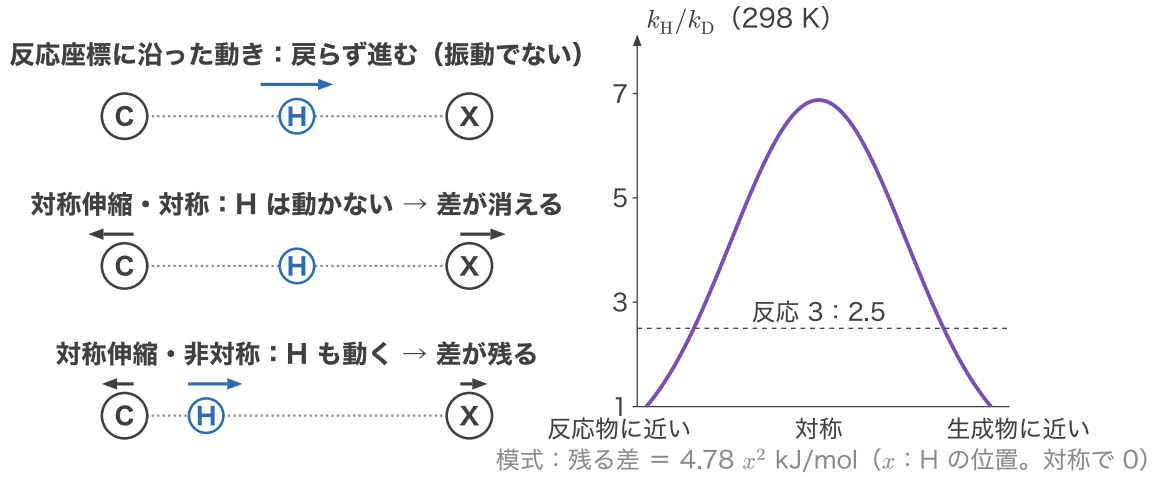


図 5-14　遷移状態 C ··· H ··· X の動きの模式です（矢印）。左の上は反応座標に沿った動きで、振動ではありません。左の中は対称な遷移状態の対称伸縮で H は動かず、左の下は非対称な遷移状態（図は反応物に近い形）の対称伸縮で H も動きます。右は k_H/k_D を遷移状態の形（H の位置：反応物に近い・対称・生成物に近い）に対して描いた模式で（教材用の仮定）、対称で極大の約 7 になり、どちらに寄っても下がることを見てください。破線は 図 5-9 の反応 3（2.5）です。

ほかにも、曲げの振動数が反応物と遷移状態で違えば比は上にも下にもずれ、C–H が速い段で切れるとき（5.8 節）や、前駆平衡（律速段階より前にある速い平衡）で H が出入りし、律速段階では H の結合が切れないとき（5.7 節）も、比は 1 に近くなります。「7 より小さいので、この C–H は律速段階で切れていない」とは言えません。

5.7　平衡同位体効果：比べる両状態の違い

この節は小テストの範囲外です（授業では発展で扱います）。

ここまでは速さを比べてきました。平衡でも、同位体によって存在比は変わるのでしょうか。

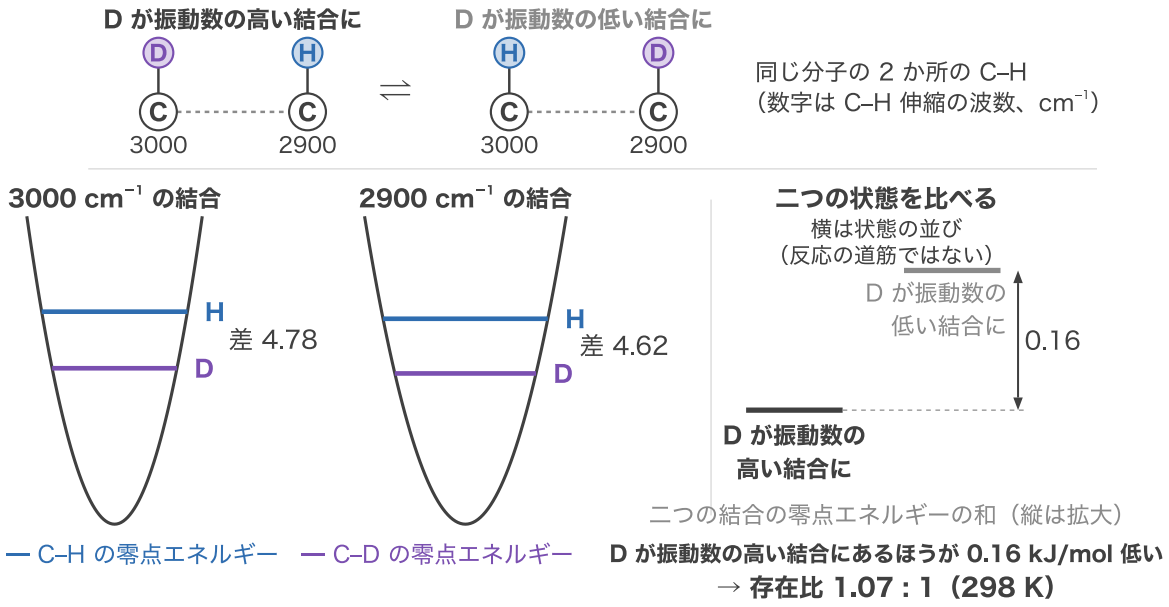


図 5-15　上は比べる二つの状態の模式で、同じ分子の 2 か所の C–H（数字は C–H 伸縮の波数）に H と D が一つずつ入った状態の平衡です。下の左は、振動数の高い結合（3000 cm^{-1}）と低い結合（2900 cm^{-1}）のポテンシャルに、C–H と C–D の零点エネルギーを描いた図です（教材用の数値）。左の二つで、D に替えて下がる分（差 4.78 と 4.62）を比べてください。下の右は、D が振動数の高い結合に入った状態と低い結合に入った状態の、二つの結合の零点エネルギーの和を並べたものです（縦は拡大。横は状態の並びで、反応の道筋ではありません）。差 0.16 kJ/mol は、左の二つの下がり方の差 4.78 − 4.62 です。下がり方の大きい、振動数の高い結合に D が入るほうが、和が低くなります。

D に替えて下がる零点エネルギーは $\frac{1}{2}h\nu(1-0.734)$ で、振動数に比例します。図 5-15 の左の二つでは、振動数の高い結合（3000 cm^{-1}）で 4.78、低い結合（2900 cm^{-1}）で 4.62 kJ/mol です。同じ分子に振動数の高い C–H と低い C–H が 1 か所ずつあり、そこに H と D が一つずつ入るとき（図 5-15 の上）、比べる二つの状態は、D が振動数の高い結合に入った分子と、D が低い結合に入った分子です。電子の状態も極小のエネルギーも同じなので、差は零点エネルギーの和の差だけです。D が振動数の高い結合に入った分子のほうが 0.16 kJ/mol 低く、298 K で存在比は $\exp(0.16/2.48) = 1.07$ ：1 です。

H/D 交換を平衡に達するまで行うと、D は振動数の高い結合の位置に、わずかに多く集まります。この偏りが、次に定義する平衡同位体効果です。

定義：平衡同位体効果

同位体の置換によって平衡定数が変わることを **平衡同位体効果**（equilibrium isotope effect, EIE）と呼びます。比べるのは、二つの安定な状態（平衡の両側）です。D は、振動数の高い結合に入るほうが、零点エネルギーの下がり方が大きいので、G が低くなります。

速度論的同位体効果と平衡同位体効果は、比べる両状態が違います。

- **速度論的同位体効果**：反応物と遷移状態です。遷移状態で C–H 伸縮が振動でなくなるので、差がまるごと消えることがあり、効果は大きくなりえます（298 K で約 7 まで）。
- **平衡同位体効果**：二つの安定な状態です。どちらの状態でも H は結合に入っていて振動しているので、効くのは振動数の違いの分だけで、効果は 1 に近い（この例で 1.07）ことが多くなります。

同位体効果の数字を読むときは、まず比べる二つの状態を決めます（第 3 章の「両側の G」と同じ考え方です）。律速段階の前に H が出入りする速い平衡（前駆平衡）があると、観測される比にはその平衡同位体効果が掛かります（次の節）。

5.8　同位体効果と律速段階：一次と二次

同位体効果は、機構を調べる実験としてよく使われます。$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ の値から、機構について何が言えるのでしょうか。

図 5-16 の三つを読みます。

- **(a) 律速段階で切れる**：一番高い遷移状態で C–H が切れるので、5.4 節 の議論がそのまま当てはまり、効果は大きくなります。
- **(b) 速い段で切れる**：速さは一番高い遷移状態（C–H が切れない段）で決まり、そのあとの低い遷移状態は、D にすると少し上がっても（図 5-16 の破線）、一番高い遷移状態より低いままです。観測される速さはほとんど変わらず、比は 1 に近くなります。C–H は反応の中で切れているのに、です。

- **(c) 切れない位置を D にする**：たとえば切れる C–H の隣の炭素の H を D にします。その C–D 伸縮は遷移状態でも振動のままなので、差は消えず、比は 1 に近くなります（曲げの振動などの小さな変化だけが効きます）。

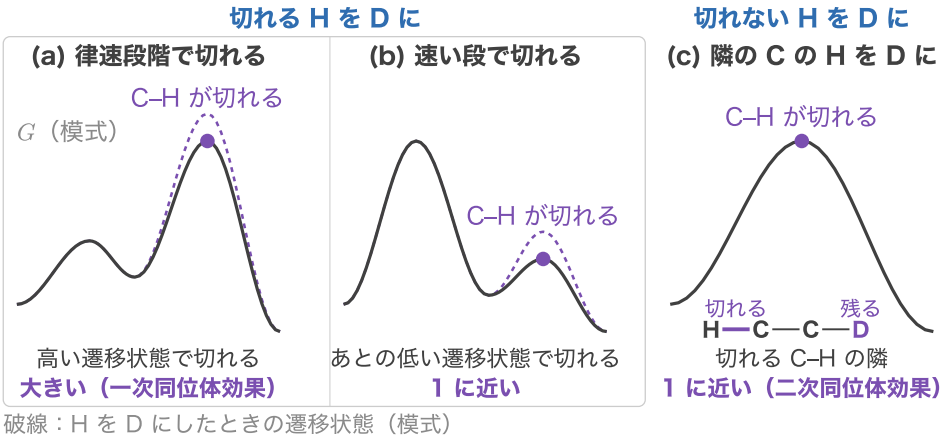


図 5-16　三つの場合の G の模式図です。(a) 律速段階（いちばん高い遷移状態の段）で C–H が切れる、(b) C–H が切れるのは、律速段階のあとの低い遷移状態、(c) 切れる C–H の隣の炭素の H を D にする（H–C–C–D の模式。切れるのは H の側で、D は残ります）、です。(a)(b) は切れる H を D にした場合で、破線が D にしたときの遷移状態です。紫の点が C–H が切れる所で、それが一番高い遷移状態にあるのは (a) だけであることと、破線の上がりが全体の障壁に効くのも (a) だけであることを見てください。

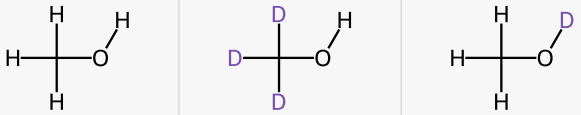
定義：一次同位体効果と二次同位体効果

同位体に替えた原子への結合が、律速段階（または前駆平衡）で切れる・生じるときの速度論的同位体効果を **一次同位体効果**（primary isotope effect）、その原子への結合が、律速段階でも前駆平衡でも切れも生じもしないときの効果を **二次同位体効果**（secondary isotope effect）と呼びます（IUPAC の用語集の定義による）。一次同位体効果には、律速段階だけでなく、前駆平衡で結合が切れる場合の寄与も含まれることに注意します。

大きい一次同位体効果は、その H が律速段階で切れることの手がかりです。逆に、比が 1 に近いことは「その C–H は切れない」ことを意味しません（図 5-16 (b)）。同位体効果は律速段階についての手がかりで、切れるかどうかを直接に示すものではありません。律速段階の前に H が出入りする平衡（前駆平衡）があれば、観測される比は、前駆平衡の平衡同位体効果と、律速段階の速度論的同位体効果の積になり、H の結合が律速段階で切れなくても 1 から少しずれます。

ここで、5.4 節 の速度比と障壁の差の関係と、この節の一次同位体効果の考え方を、メタノールの水素の引き抜きで使ってみます。

例題：メタノールのどの水素が引き抜かれるか



CH_3OH 基準　　CD_3OH 比 6.0　　CH_3OD 比 1.1

図 5-17　例題の三つの分子です。D を紫で示しました。比は CH_3OH を基準にした速度の比（教材用の数値）です。C 上を D にすると大きく遅くなり、O 上を D にしてもほとんど変わらないことを見てください。

ラジカルが CH_3OH から水素を一つ引き抜く反応に、二つの経路の候補があります。C 上の H を引き抜く経路（$\bullet CH_2OH$ ができる）と、O 上の H を引き抜く経路（$CH_3O\bullet$ ができる）です。同じ温度（298 K）、同じ乾いた非プロトン性の溶媒で速度を比べると、CH_3OH と CD_3OH の速度比は 6.0、CH_3OH と CH_3OD の速度比は 1.1 でした（教材用の数値。ラジカルの種類は決めておらず、実験値や分子計算から得た値ではありません）。OH と OD の交換は無視でき、連鎖反応などの寄与を除いた単純な一段階のモデルで考えます。(1) どちらの経路を強く支持しますか。(2) H を D に替えた影響は、電子の状態（ポテンシャルエネルギー曲面の形）と、核の質量・振動・零点エネルギーのどちらで説明すべきですか。

解き方

まず、比べる状態を決めます。CD_3OH と CH_3OD を、それぞれ CH_3OH と比べます。どちらも、H をもつ分子と D をもつ分子の、反応物から遷移状態までの障壁の比較です。

次に、使う式と前提を確かめます。律速段階で切れる結合の H を D にすると、大きく遅くなります（一次同位体効果）。前因子が H と D で同じと仮定すると、速度比は有効な障壁の差に換算でき、

$$\Delta G^{\ddagger}_{\mathrm{D}} - \Delta G^{\ddagger}_{\mathrm{H}} = RT \ln\left(\frac{k_{\mathrm{H}}}{k_{\mathrm{D}}}\right) \tag{5.10}$$

です（式 (4.5) を逆に使ったもの）。
数値を代入します。

$$\begin{aligned} \text{C 上:}\ & 2.48 \times \ln 6.0 = 4.4\ \mathrm{kJ/mol} \\ \text{O 上:}\ & 2.48 \times \ln 1.1 = 0.24\ \mathrm{kJ/mol} \end{aligned} \tag{5.11}$$

です（図 5-18）。

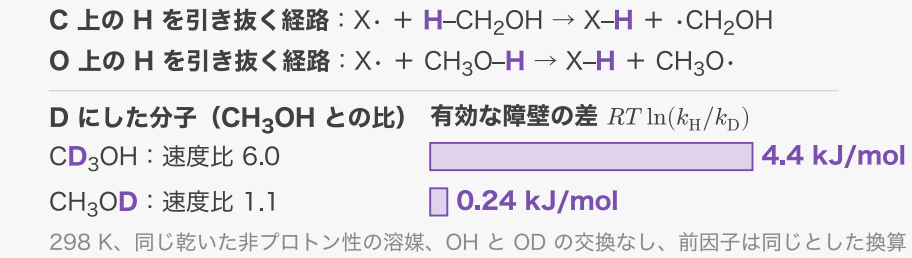


図 5-18　例題の二つの経路と、D にした分子の速度比、前因子が同じとして換算した有効な障壁の差です（298 K、教材用の数値）。式の X• は、種類を決めていないラジカルです。C 上を D にした分子の棒（4.4 kJ/mol）が、O 上を D にした分子の棒（0.24 kJ/mol）よりずっと長いことを見てください。

最後に、結果の意味を考えます。C 上の D で障壁が 4.4 kJ/mol 高くなり、O 上の D ではほとんど変わりません。律速段階で動くのは、C 上の H と考えられます。ただし、各経路で D にしたときの比（経路ごとの固有の同位体効果）は与えられていないので、O 上の H を引き抜く経路が一部で進むことは否定できません。この 4.4 kJ/mol は観測された比を換算した値で、零点エネルギーの差 4.78 kJ/mol から 6.0 を導いたのではありません。CD_3OH では、引き抜かれずに残る二つの D の二次同位体効果（5.8 節。引き抜かれる炭素がラジカルの平面の形に近づくので、1 を少し超える）も 6.0 に含まれますが、大部分は一次の効果で、結論は変わりません。

答え：(1) C 上の H を引き抜く経路を強く支持します（この経路だけが起こるとは言えません）。(2) 核の質量・振動・零点エネルギーで説明します。

> 「6.0 は 7 に近いので C–H が切れ、1.1 は 1 なので O–H は切れない」と言い切る誤りに注意してください。複数の素反応や前駆平衡があれば、この測定だけで機構は確定できません。

二次同位体効果

小テストの範囲外

二次同位体効果は、切れない C–H の曲げの振動数が、反応物と遷移状態で変わることから生じる小さな効果です。D をもつ炭素が sp^3 から sp^2 に変わる（四面体から平面に近づく）反応では、面から外れる向きの曲げの振動数が遷移状態で下がり、零点エネルギーの差が一部消えるので、k_H/k_D は 1 より大きくなります（正常な効果、D 一つあたりおよそ 1.1〜1.2）。sp^2 から sp^3 では逆に曲げの振動数が上がり、1 より小さくなります（逆の効果、およそ 0.8〜0.9）。目安の範囲は Anslyn・Dougherty の教科書（*Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, 2006, 第 8 章）により、値は反応によって違います。どちらに出るかは、遷移状態でその炭素の形が変わるかの手がかりになりますが、一つの値だけで機構は決まりません。

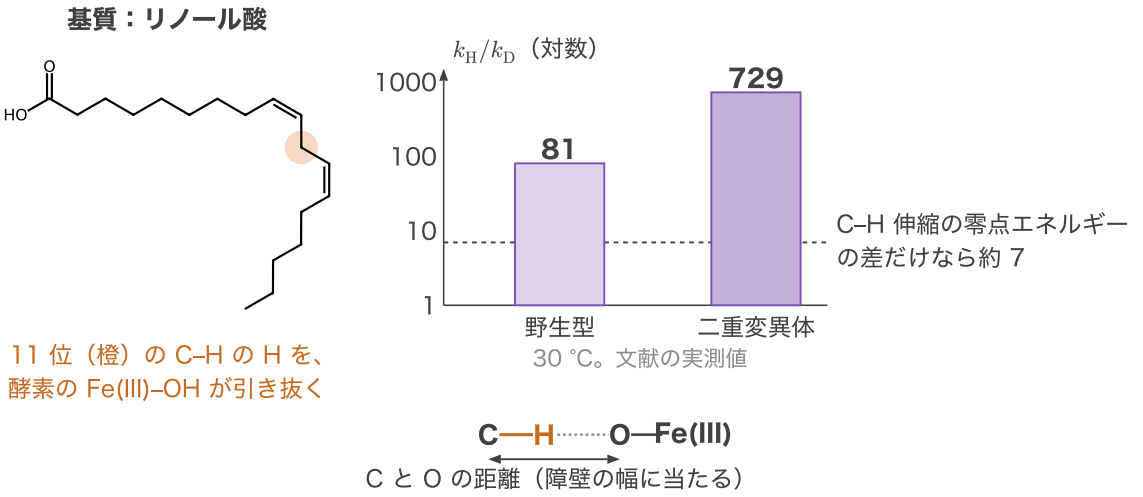


図 5-19　研究の実例の図です（棒は文献の実測値）。左はリポキシゲナーゼの基質リノール酸の構造で、酵素の Fe(III)–OH が H を引き抜く 11 位の炭素を橙で示しました。右は、野生型と二重変異体の k_H/k_D（30 °C の文献の実測値、対数の目盛り）と、C–H 伸縮の零点エネルギーの差だけで考えたときの目安（約 7、破線）です。下は H を渡す C と受け手の O の模式で、この距離が障壁の幅に当たります。二つの棒がどちらも破線を 1 桁以上こえることを見てください。

研究の実例　酵素の C–H 引き抜きで、k_H/k_D はいくつになるか　小テストの範囲外

ダイズのリポキシゲナーゼは、リノール酸の 11 位の C–H から H を引き抜く酵素です（図 5-19）。11 位を D にした基質（11,11-$^2H_2$-リノール酸）との k_H/k_D は、30 °C で 81 でした。活性部位の二つのロイシンをアラニンに替えた変異体（L546A/L754A）では 729 です。C–H 伸縮の零点エネルギーの差だけなら約 7 までなので（5.4 節）、野生型で 1 桁、変異体で 2 桁上回ります。

熱で遷移状態を越えるという前提が外れ、H がトンネル効果で障壁を透過しているのです。変異体では、H を渡す炭素と受け手（Fe(III)–OH の酸素）の距離が、野生型より 0.01〜0.02 nm（0.1〜0.2 Å）長いと見積もられています。障壁の幅が広がると H も D も透過しにくくなりますが、D のほうがもっと透過しにくくなり、差が開きます（図 5-11 で幅を広げたときと同じ）。実際、変異体の k_{cat} は野生型の 297 s^{-1} から 0.021 s^{-1} に下がりました。野生型の H の活性化エネルギーが 2.1 kcal/mol（8.8 kJ/mol）と小さく、k_H/k_D が温度にあまりよらないことも、熱で遷移状態を越えていないことと合います（5.5 節 の発展の箱）。

「タンパク質の動きがトンネル効果を助ける」という解釈には異論があり、本書では踏み込みません。

出典：S. Hu ら, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8157–8160（DOI: 10.1021/ja502726s。野生型の KIE・k_{cat}・E_a は Table 1、変異体の 729（30 °C、定常状態）は Table 1 の脚注 d と本文、距離は本文）；M. J. Knapp, K. Rickert, J. P. Klinman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3865–3874（DOI: 10.1021/ja012205t。温度による変わり方）。

5.9　D を置く位置と測り方：判別実験の設計

条件を一つ変えます。例題のメタノールで、どの位置を D にすれば、二つの経路を区別できるでしょうか。

図 5-20 の表は、観測の前に、経路ごとの予想を書いておくための表です。

- **C 上の D（CD_3OH）**：C–H の切断が律速段階にあるかを調べます。C 上の H を引き抜く経路なら大きく、O 上の H を引き抜く経路なら 1 に近くなります。
- **O 上の D（CH_3OD）**：O–H の切断が律速段階にあるかを調べます。C 上の H を引き抜く経路なら 1 に近く、O 上の H を引き抜く経路なら大きくなります。

- **両方の D（CD_3OD）**：どちらの経路でも、切れる H が D なので大きくなります。この分子だけでは区別できません。

	CD_3OH C 上を D	CH_3OD O 上を D	CD_3OD 両方を D
C 上の H を 引き抜く経路	**大きい**	**1 に近い**	大きい
O 上の H を 引き抜く経路	1 に近い	大きい	大きい
観測（例題）	**6.0**	**1.1**	測っても 区別できない

各欄：その経路なら予想される k_H/k_D（CH_3OH との比、同じ条件）
青：観測と合う欄。O 上の D は、溶媒の H と入れ替わらない条件で比べる

図 5-20　判別の表です。行は C 上の H を引き抜く経路と O 上の H を引き抜く経路、列は D にした三つの分子で、各欄はその経路なら予想される k_H/k_D（CH_3OH との比、同じ条件）です。最下行が例題の観測（6.0、1.1）で、観測と合う欄（C 上の H を引き抜く経路の行）を青で塗りました。CD_3OD の列は、どちらの経路でも「大きい」になることを見てください。

例題の観測 6.0・1.1 は C 上の H を引き抜く経路の行と合いますが、経路ごとの固有の効果と分岐の割合（二つの経路にどれだけずつ進むか）はこの表から分からないので、「この経路だけ」とは言えません。D を置く位置は一つずつ替え、それぞれを D のない分子と比べます。O 上の D は溶媒などの O–H・N–H と入れ替わりやすいので、乾いた非プロトン性の溶媒など、入れ替わらない条件で比べます。どの結合が実際に切れたか、二つの経路がどれだけの割合で起きたかは、生成物とその D の位置を NMR や質量分析で調べて確かめます。

D の位置を替える実験の実例　小テストの範囲外

同位体効果を機構の判定に使った早い例は、F. H. Westheimer と N. Nicolaides による、2-プロパノールのクロム酸酸化です（*J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 25）。炭素上の H を D にした 2-デューテリオ-2-プロパノールの酸化が大きく遅くなり、その C–H の切断が律速段階にあることが示されました。

三つの測り方：別々・分子間競争・分子内競争　小テストの範囲外

同じ「H と D の比」でも、測り方によって分かることが違います。E. M. Simmons と J. F. Hartwig は、遷移金属錯体による C–H 結合の変換について、同位体効果の測り方を次の三つに分けて整理しました（*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3066–3072）。

- **別々に測る**：H 体と D 体の速度定数を別々に測って比べます。比が大きければ、律速段階で C–H が切れていることの手がかりです（この章でこれまで考えてきた比）。
- **分子間競争**：H 体と D 体を同じ容器に入れて競わせ、生成物の H 体と D 体の比を測ります。この比は、H 体と D 体を選び分ける最初の不可逆な段までの情報で、その段が律速段階とは限りません。
- **分子内競争**：一つの分子の等価な二つの位置に H と D を一つずつもたせ、どちらが切れたかを生成物で測ります。この比は、H と D のどちらを切るかを決める段の情報で、その段が律速段階より後にあっても、大きな値が出ます。

たとえば、律速段階が不可逆な基質の結合（C–H は切れない）で、そのあとで C–H が切れるなら、別々に測った比と分子間競争の比は 1 に近く、分子内競争の比だけが大きくなります（図 5-21）。分子内競争の大きな値だけを見て「C–H の切断が速さを決める」と言うのは誤りです。律速段階について知りたいときは、H 体と D 体を別々に反応させて、速度定数を比べます。

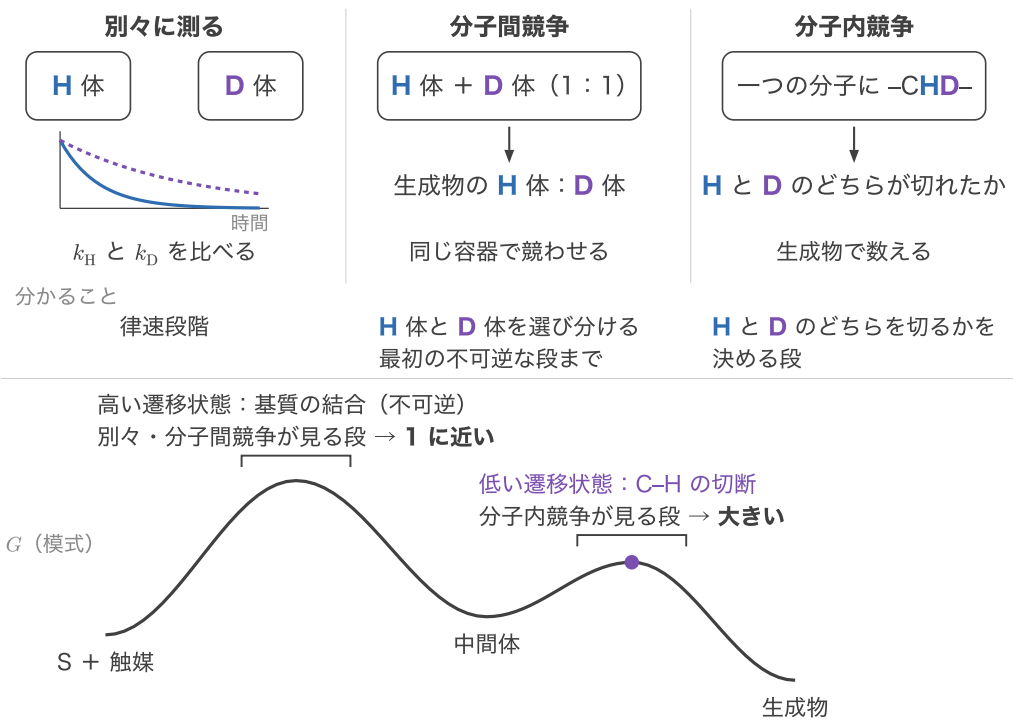


図 5-21　同位体効果の三つの測り方（上）と、それぞれがどの段の情報を見るか（下、G の模式）です。律速段階が不可逆な基質の結合で、C–H がそのあとの低い遷移状態で切れる例では、別々に測った比と分子間競争の比は 1 に近く、分子内競争の比だけが大きくなります。どの測り方がどの遷移状態を見ているかを、下の括弧でたどってください。

重水素で代謝を遅くする設計　小テストの範囲外

同位体効果は分子の設計にも使われます。体内の酵素が薬の特定の C–H を酸化することが分解（代謝）の始まりになるとき、その C–H を C–D にすると、一次同位体効果で代謝が遅くなり、効き目が長く続いたり、望まない代謝物が減ったりします。重水素化した薬として、deutetrabenazine（2017 年）と deucravacitinib（2022 年）が米国で承認されています（R. M. C. Di Martino ら, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2023**, *22*, 562–584、DOI: 10.1038/s41573-023-00703-8。PMC で無料公開）。一つの代謝が遅くなると別の位置の代謝が増えることもあり、体内での半減期の伸びは同位体効果の値そのものではありません。

5.10　核の質量と、反応の速さ

問い 1 に戻ります。H を D に替えると、なぜ速度が変わるのでしょうか。答えは「核の質量が、振動数と零点エネルギーを変えるから」です。

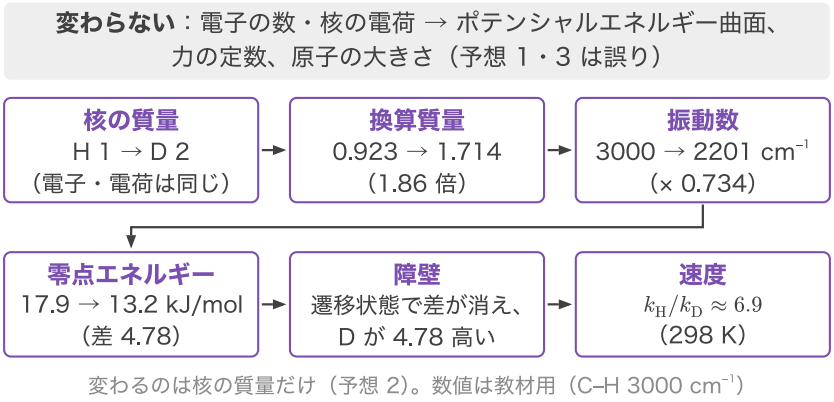


図 5-22　問いの答えを、変わらないもの（上の帯）と、変わるものの連鎖（下の六つの箱）にまとめた図です（教材用の数値：C–H 3000 $\mathrm{cm^{-1}}$、298 K）。核の質量から始まって、換算質量、振動数、零点エネルギー、障壁、速度の順に変わっていくことを、矢印でたどってください。

図 5-22 の上の帯が変わらないもので、D は H と電子の数も核の電荷も同じなので、ポテンシャルエネルギー曲面の形も原子の大きさも同じです。下の六つの箱が変わるものの連鎖で、核の質量が 2 倍、換算質量が 1.86 倍、振動数が 0.734 倍になり、零点エネルギーが 4.78 kJ/mol 下がります。遷移状態ではその差が消えるので、D の障壁が 4.78 kJ/mol 高くなり、298 K で $k_H/k_D \approx 7$ になります。予想の答えは 2「核の質量（H と D の重さの違い）」です。

1「電子の状態（ポテンシャルの形）」は、同位体でポテンシャルエネルギー曲面が変わると考えた答えです。極小のエネルギーは同じで、「C–D が強い」のは零点エネルギーが低い分だけです（5.3 節）。3「原子の大きさ（近づきにくさ）」は、重い D のほうが近づきにくいと考えた答えです。電子雲の広がりは H と D で同じで、振動の広がりはむしろ D のほうが小さいので（図 5-3）、D が近づきにくくなるわけではありません。

問いの 6 倍は、この目安（約 7）の範囲にあります。この答えは、零点エネルギーの差が遷移状態で消える、C–H が律速段階で切れる、という前提のもとでのものです。ただし、この一つの値からは、遷移状態の形（5.6 節）やトンネル効果の寄与（5.5 節）は決まりません。温度を変える（5.5 節）、D を置く位置や測り方を替える（5.9 節）、という別の実験が要ります。

この章の問いを、序章（説明・予測・設計の違い）で見た五つの考え方でたどり直します。

1. **観測量を決める**：$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ です（問い 1 では 6。5.4 節）。
2. **比べる状態を決める**：H をもつ分子と D をもつ分子の、それぞれの反応物と遷移状態です（5.4 節）。
3. **モデルを選び、予測する**：零点エネルギーの差が遷移状態で消えるとして、298 K で約 7 と予測しました（5.4 節）。
4. **データと比べ、直す**：7 を大きく超える値（図 5-9 の反応 1）が出て、トンネル効果を足しました（5.5 節）。問い 1 の 6 倍という一つの値で分かるのは、観測結果（比の値）と推測（C–H が律速段階で切れる）までで、遷移状態の形とトンネルの寄与は未確定です。
5. **設計し、確かめ方を選ぶ**：D にする位置と測り方を選び、温度も変えて確かめます（5.9 節）。

まとめ

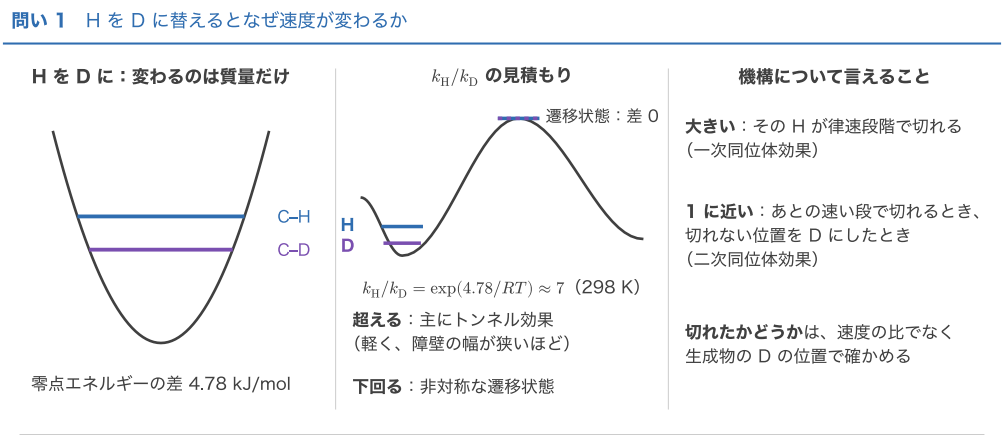


図 5-23　第 5 章のまとめの図です。左が H を D に替えて変わるのは質量だけであること（零点エネルギーの差 4.78 kJ/mol）、中が遷移状態で差が消えて $k_H/k_D \approx 7$（298 K）になることと、それを超える・下回る理由、右が同位体効果から機構について言えること、下が問い 1 への答えです。

図 5-23 の左の欄は同位体で変わるものです。振動のエネルギーは $\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$ で、最も低い状態にも零点エネルギー $\frac{1}{2}h\nu$ が残ります。H を D に替えてもポテンシャルエネルギー曲面は同じで、変わるのは核の質量だけです。振動数は $1/\sqrt{\mu}$ に比例し、C–D は C–H の 0.734 倍、零点エネルギーの差は 4.78 kJ/mol（3000 $\mathrm{cm^{-1}}$）です。
中の欄は k_H/k_D の見積もりです。遷移状態で C–H 伸縮が反応座標に沿った動き（振動でない動き）になって差が消え、D の障壁が高くなり、298 K で $k_H/k_D \approx 7$ が目安の上限です。7 を大きく超えるのは主にトンネル効果（軽く、障壁の幅が狭いほど。温度を変えて見分けます）、下回るのは非対称な遷移状態のときです。
右の欄は機構について言えることです。比が大きければ、その H が律速段階で切れる手がかりです（一次同位体効果）。1 に近いのは、C–H が律速段階のあとの速い段で切れるときと、切れない位置を D にしたとき（二次同位体効果）です。切れたかどうかは、速度の比でなく、生成物の D の位置で確かめます。図にはありませんが、平衡でも、D は振動数の高い結合に入りやすく（平衡同位体効果。比べる両状態は二つの安定な状態で、効果は小さいことが多い。5.7 節）、前駆平衡があると観測される比に混ざります。

下の欄が問い 1 への答えで、大きな同位体効果はその H が律速段階で切れる手がかりですが、一つのデータで機構は決まりません。

次の第 6 章では、H よりずっと軽い電子が分子のあいだを移る反応を考えます。電子は、同じ障壁なら H よりはるかにトンネル効果で透過しやすいので、速さを大きく左右するのは、電子が移る瞬間の核と溶媒の配置です（電子のトンネル効果も、供与体と受容体が離れると弱まります。これも次の章で見ます）。

モデルの前提と適用条件

小テストの範囲外

- **前提**：調和振動子で、H と D で力の定数が同じ（ポテンシャルエネルギー曲面は同じ）。**崩れると**：非調和性で、振動数の比が $\sqrt{7/13}$ から少しずれ、零点エネルギーの差の見積もりも少し変わる。**確かめる方法**：赤外スペクトルで C–H と C–D の伸縮の波数を測る。
- **前提**：遷移状態で、切れる C–H の伸縮の零点エネルギーの差がすべて消え、ほかの振動の零点エネルギーは H と D で同じだけ変わる。**崩れると**：非対称な遷移状態では差が残って比が小さくなり、曲げの振動の変化で比は上にも下にもずれる（5.6 節）。**確かめる方法**：遷移状態の振動を計算する。
- **前提**：熱で遷移状態を越えて進む（トンネル効果が無い）。前因子が H と D で同じ。**崩れると**：トンネル効果で比が 7 を超え、温度の変わり方が $\exp(\Delta\mathrm{ZPE}\,/RT)$ からずれる（5.5 節）。**確かめる方法**：いくつかの温度で k_H と k_D を別々に測り、$\ln(k_\mathrm{H}/k_\mathrm{D})$ を $1/T$ に対して描いて原点を通る直線になるかを見る（図 5-12）。定量的には、活性化エネルギーの差と前因子の比を見る。
- **前提**：律速段階は一つ、経路も一つで、H の移動を含む前駆平衡がない。**崩れると**：速い段で切れれば比は 1 に近く、前駆平衡があれば平衡同位体効果が掛かり、複数の経路があれば比が混ざる（5.8 節）。**確かめる方法**：D を置く位置を一つずつ替える。測り方（別々・分子間競争・分子内競争）を替える。生成物の D の行方を調べる。

章末問題

数値はすべて教材用の仮想データです。断りのない限り 298 K、$RT = 2.48$ kJ/mol、$1\text{cm}^{-1} = 0.01196$ kJ/mol とし、振動を調和振動子とみなし、H と D で力の定数は同じ、前因子も同じとします。

概念確認

1. C–H の H を D に替えたとき、変わらないものの組はどれですか。
   (a) 振動数と、力の定数
   (b) 零点エネルギーと、極小のエネルギー
   (c) 換算質量と、ポテンシャルの形（力の定数）
   (d) 電子の数と、ポテンシャルの形（力の定数）
2. 速度論的同位体効果と平衡同位体効果で、比べる二つの状態の組として正しいものはどれですか。
   (a) 速度論的は反応物と遷移状態、平衡は平衡の両側の二つの安定な状態を比べる。
   (b) 速度論的は反応物と生成物、平衡は反応物と遷移状態を比べる。
   (c) どちらも、H をもつ分子と D をもつ分子の、極小のエネルギーの差を比べる。
   (d) どちらも遷移状態どうしを比べ、違うのは温度だけである。
3. 2-ブロモプロパン $(CH_3)_2CHBr$ が強い塩基で一段階の脱離（E2）をし、プロペンができます。塩基は CH_3 の炭素から H を引き抜き、同時に Br^- が抜けます。一次同位体効果が予想されるのは、どの位置を D にしたときですか。
   (a) $(CH_3)_2CDBr$（Br の付いた炭素の H を D にする）
   (b) $(CD_3)_2CHBr$（CH_3 の H をすべて D にする）
   (c) (a) と (b) のどちらでも、同じ大きさの一次同位体効果が出る。
   (d) 同位体効果は C–Br の切断で決まるので、どちらでも出ない。

応用：条件を変えたときの予測

1. アミンの N–H 伸縮を 3300 cm^{-1}（教材用）とし、質量は N 14・H 1・D 2 とします。換算質量は $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$、振動数は $1/\sqrt{\mu}$ に比例し、$\sqrt{0.933/1.75} = 0.730$ です。N–D 伸縮の波数と、N–H と N–D の零点エネルギー（$\frac{1}{2}h\nu$）の差が遷移状態ですべて消えるときの k_H/k_D（$= \exp(\Delta\text{ZPE}\ /RT)$）の組として、最も

近いものはどれですか（$e^{2.15} = 8.6$、$e^{4.29} = 73$）。

(a) 2410 $\mathrm{cm^{-1}}$、約 8.6

(b) 2410 $\mathrm{cm^{-1}}$、約 2.1

(c) 2410 $\mathrm{cm^{-1}}$、約 73

(d) 2333 $\mathrm{cm^{-1}}$（$3300/\sqrt{2}$）、約 8.6

2. 四角い障壁の目安の式 $P \approx \exp\!\left(-2w\sqrt{2mV}/\hbar\right)$ で、ある障壁の $P_\mathrm{H}/P_\mathrm{D}$ が 12 でした（V と w は H と D で同じ）。高さ V を変えずに幅 w を 2 倍にすると、$P_\mathrm{H}/P_\mathrm{D}$ はおよそいくつですか。

(a) 約 3.5（$\sqrt{12}$）

(b) 約 12（幅によらない）

(c) 約 24（幅に比例する）

(d) 約 144（12^2）

3. 水素移動反応（ア）と（イ）は、どちらも律速段階で C–H が切れ、トンネル効果は無視できます。（ア）の遷移状態は対称で（C–H と H–X の力の定数が同じ）、（イ）では H がまだ出発する C の近くにあります（反応物に近い形の遷移状態）。$k_\mathrm{H}/k_\mathrm{D}$ について最も適切な予想はどれですか。

(a) （ア）のほうが大きく 7 に近い。（イ）では遷移状態の対称伸縮でも H が動き、差の一部が残るので小さい。

(b) （イ）のほうが大きい。反応物に近い形の遷移状態では C–H がほとんど伸びておらず、反応物の差がそのまま効くから。

(c) （ア）と（イ）で同じ。どちらも同じ C–H が切れるので、反応物の零点エネルギーの差が同じだから。

(d) （ア）のほうが小さい。対称な遷移状態では H が二つの原子に挟まれて、振動数が高くなるから。

適用条件と限界

1. ある反応は、基質 S の O–H の H が動く速い前駆平衡 S ⇌ I のあと、どの H も動かない遅い段で生成物ができます。O–H を O–D にすると、$k_\mathrm{H}/k_\mathrm{D}$ は 0.85 でした（教材用）。最も適切な解釈はどれですか。

(a) 遅い段で O–H が切れていて、その一次同位体効果が 1 より小さく出た。

(b) 1 より小さいのはトンネル効果が逆向きに働いたためで、遅い段で H がトンネル効果で障壁を透過している。

(c) 前駆平衡 S ⇌ I の平衡同位体効果が、観測される比に掛かっている。

(d) 1 に近いので、この反応では H の同位体は何の効果ももたない。

2. 等価な二つの位置に H と D を一つずつもつ基質を反応させると、H が切れた生成物と D が切れた生成物の比は 4.0 でした（分子内競争、教材用）。「この C–H の切断が、律速段階である」と言えますか。

(a) 言える。比が 1 より十分大きいので、律速段階で C–H が切れている。

(b) 言えない。分子内競争では、H と D の電子の状態が違うので、比が意味をもたないから。

(c) 言えない。この比は H と D のどちらを切るかを決める段の比で、その段が律速段階より後でも大きく出るから。

(d) 言える。ただし、比が 7 より小さいので、トンネル効果は無いと決まる。

3. ある水素移動反応で、$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ が 280 K で 60、320 K で 58 でした（教材用）。零点エネルギーの差だけのモデル（$\exp(\Delta\mathrm{ZPE}\,/RT)$、前因子は同じ）なら、298 K で約 7、280 K で約 7.8、320 K で約 6.0 で、280 K から 320 K で約 1.3 分の 1 に下がるはずです。崩れている前提として最も適切なのはどれですか。

(a) ポテンシャルが放物線であるという前提（非調和性）

(b) H と D で電子の状態が同じという前提

(c) 反応が一段階であるという前提

(d) 熱で遷移状態を越えて進む（トンネル効果が無い）という前提

設計と検証

1. ある薬は、体内の酵素がメトキシ基 $\mathrm{CH_3O}$– の C–H から H を引き抜く段で分解が始まり、その段が分解の律速段階です（教材用の設定）。分解を遅くするために重水素化するなら、どれを選びますか。

(a) 芳香環の H を一つ D にする。

(b) メトキシ基を $\mathrm{CD_3O}$– にする。

(c) 分子中で溶媒と入れ替わりやすい N–H を N–D にする。

(d) どこを D にしても電子の状態は同じなので、分解の速さは変わらない。

2. 25 °C で $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}} = 50$ で、温度を変えても比がほとんど変わらない水素移動反応があります（教材用）。この反応について、「H も D も、熱で遷移状態の近くのエネルギーまで上がらずに、反応物の極小に近いエネルギーのまま、トンネル効果で障壁を透過して反応している」という仮説を立てました。確かめるため、H

を渡す原子と受け手の原子の距離を少し広げる改変をします（ほかの条件は同じで、障壁の高さは変わらず、改変の後も仮説のとおりにトンネル効果で進むとします）。仮説から予想される結果はどれですか。

(a) 反応は遅くなり、$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ は 7 に近づく。

(b) 反応は速くなり、$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ は変わらない。

(c) 反応は遅くなり、$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ はさらに大きくなる。

(d) 距離は電子の状態に関係しないので、速さも比も変わらない。

3. C–H の切断が律速段階にあるかを確かめるために、最初に行う実験として最も適切なものはどれですか。

(a) H 体と D 体の基質を同じ容器で競わせ、生成物の H 体と D 体の比を測る。

(b) H 体と D 体の基質を別々の容器で同じ条件で反応させ、速度定数を比べる。

(c) 一つの分子の等価な位置に H と D を一つずつもつ基質を反応させ、生成物でどちらが切れたかを測る。

(d) 生成物の D の位置を NMR で調べ、C–H が反応のどこかで切れたかを確かめる。

6

第 6 章

電子移動とマーカス理論

有機化学では、電子を出しやすい分子（供与体）と受け取りやすい分子（受容体）を組み合わせて、電子を移します。光触媒の反応、有機太陽電池や有機 EL の材料、光合成の電荷分離は、どれもこの電子移動を使っています。分子を設計するときにまず考えるのは、電子移動をどれだけ有利にするか、つまり駆動力の大きさです。では、有利な電子移動ほど速いのでしょうか。

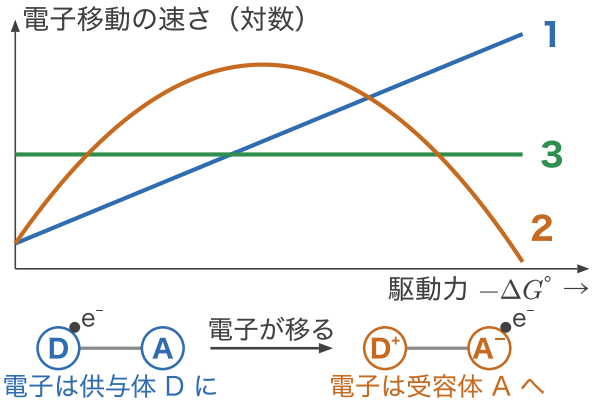


図 6-1　電子移動の速さ（対数）を駆動力 $-\Delta G^\circ$ に対して描いた、三つの予想の線です（形だけの模式で、目盛りの値はありません）。下の絵は、電子が供与体 D から受容体 A へ移り、D–A が D^+–A^- になることを表します。駆動力は、D–A から D^+–A^- へ G がどれだけ下がるかです。線 1・2・3 が、次の三つの予想に当たることを見てください。

問い 1　有利な電子移動ほど速いか

具体的に問います。供与体と受容体の距離は変えずに、受容体を替えて駆動力を大きくしていきます。電子移動の速さは、図 6-1 のどの線をたどるでしょうか。次の三つから予想を選んでください。

1. どこまでも速くなる
2. ある所から遅くなる
3. 駆動力によらない

第 4 章で、遷移状態の高さは生成物の G の低さとは別の量だと学びました。それでも、似た反応を並べると、有利な反応ほど障壁も低いことがよくあります。一方で、電子は軽いので、すぐに移ってしまうとも考えられます。この章の終わり（6.10 節）で答えます。

前の章までから、四つのことを使います。

- **時間の尺度**：電子は核よりずっと速く動きます（1.3 節）。
- **溶媒和**：溶媒の分子は電荷に向きをそろえて G を下げ、その効き方は比誘電率で決まります（ボルンの式 (3.10)）。
- **速さと障壁**：速さは出発する状態から遷移状態までの G の差で決まり、298 K で 5.7 kJ/mol ごとに 10 倍変わります（式 (4.5)）。
- **トンネル効果**：電子は H よりはるかに軽く、同じ障壁なら、トンネル効果で障壁を透過する割合が H よりずっと大きくなります（5.5 節）。

この章では、電子が分子のあいだを移る反応で、何が速さを決めるかを考えます。

この章のねらい

電子移動の速さを、D–A と D^{+}–A^{-} の二つの G の放物線とその交点で説明します。電子が移る瞬間には核と溶媒が止まっていること、そのため熱の揺らぎで交点の配置に来るのを待つことから、障壁が駆動力 $-\Delta G^{\circ}$ と再組織化エネルギー λ の組で決まることを示します。そこから、有利な電子移動ほど速いのは $-\Delta G^{\circ} = \lambda$ までで、その先は遅くなる（逆転領域）ことを導き、速さを変える分子設計を、駆動力・λ・電子的カップリングを一緒に見て判断します。
この章を終えると、次のことができるようになります。

- **駆動力**：酸化還元電位から ΔG° を求め、どの前提で使えるかを言える（章末問題 応用 2、適用条件と限界 3）
- **交点と障壁**：二つの放物線の図とマーカスの式から障壁を求め、$-\Delta G^{\circ}$ と λ の大小で通常領域・障壁なし・逆転領域を判定できる（章末問題 概念確認 1・2、応用 1）
- **再組織化エネルギーの中身**：λ を結合（内圏）と溶媒（外圏）に分け、溶媒の効き方を $1/n^2 - 1/\varepsilon_{\mathrm{r}}$ で説明できる（章末問題 概念確認 3）

- **障壁以外の要因**：電子的カップリング（距離・配置）や拡散が速さに効くとき、障壁だけで順位を決められない理由を言える（章末問題 応用 3、適用条件と限界 2・3）
- **設計と検証**：λ や駆動力を変える改変案が速さをどう変えるかを、領域を確かめてから判断し、仮説を確かめる実験を選べる（章末問題 適用条件と限界 1、設計と検証 1〜3）

6.1　有機分子の酸化還元とサイクリックボルタンメトリー

まず、学部で習う酸化還元を、有機分子の言葉で確かめます。

電子を一つ失う変化 $\mathrm{D} \rightarrow \mathrm{D^+} + \mathrm{e^-}$ が酸化、受け取る変化 $\mathrm{A} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{A^-}$ が還元です。電子を出しやすい分子を **供与体**（donor, D）、受け取りやすい分子を **受容体**（acceptor, A）と呼びます。有機分子では、アミンや電子の多い芳香族化合物が供与体に、キノンやシアノ基をもつ芳香族化合物が受容体によく使われます。供与体から受容体へ電子が一つ移る $\mathrm{D} + \mathrm{A} \rightarrow \mathrm{D^+} + \mathrm{A^-}$ が、この章の **電子移動**（electron transfer）です。結合が切れたり生じたりせず、電子が一つ移るだけの、最も簡単な反応の一つです。

それぞれの電子の出しやすさ・受け取りやすさは、酸化還元電位で表します。どちらも還元の向きの半反応の電位として書くのが約束で、供与体は $E^\circ(\mathrm{D^+/\,D})$（$\mathrm{D^+} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{D}$ の電位）、受容体は $E^\circ(\mathrm{A\,/A^-})$ です。$E^\circ(\mathrm{D^+/\,D})$ が低いほど D は電子を出しやすく、$E^\circ(\mathrm{A\,/A^-})$ が高いほど A は電子を受け取りやすい分子です。

酸化還元電位の測り方

小テストの範囲外

有機分子の電位は、ふつうサイクリックボルタンメトリー（cyclic voltammetry, CV）で測ります。分子を溶かした溶液（電気を通すための塩、支持電解質を加える）に電極を入れ、電極の電位を一定の速さで上げてから下げ、流れる電流を記録します。

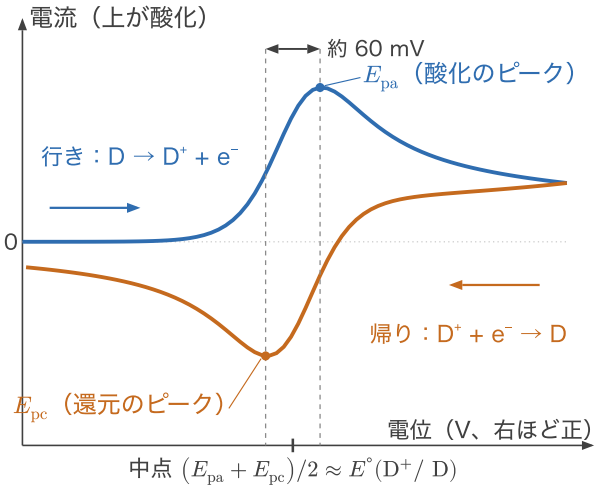


図 6-2　供与体 D の可逆な一電子の酸化を、サイクリックボルタンメトリーで測ったときの電流の模式図です（拡散とネルンストの式から計算した形。目盛りの数値はなし）。青が電位を上げる行き、橙が下げる帰りです。行きの酸化のピーク E_{pa} と、帰りの還元のピーク E_{pc} の中点が、$E^{\circ}(D^{+}/\,D)$ の目安になることを見てください。

図 6-2 の青の曲線を左から読みます。電位が $E^{\circ}(D^{+}/\,D)$ に近づくと、電極の表面で D が D^{+} に酸化され、電流が流れ始めます。表面の D が使い尽くされると、溶液の奥から拡散してくる分しか反応できず、電流はピークを過ぎて下がります。帰り（橙）では、表面にたまった D^{+} が D に戻り、逆向きの電流が流れます。D^{+} が安定で、電子の授受が十分速い（可逆な）とき、二つのピークは約 60 mV 離れ（25 °C、一電子）、その中点が $E^{\circ}(D^{+}/\,D)$ のよい目安になります（A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, 2001, 第 6 章）。

測った値を比べるときは、三つのことに気をつけます。

- **基準**：電位は基準の電極に対する値です。有機溶媒では、フェロセンの酸化還元対 Fc^{+}/Fc を溶液に加え、その電位を基準にして書くことが IUPAC により勧められています（G. Gritzner, J. Kůta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461–466。勧告はビス(ビフェニル)クロムの対も挙げていますが、ふつうは Fc^{+}/Fc を使います）。基準の違う値（飽和カロメル電極、Ag/AgCl など）を、そのまま並べてはいけません。
- **溶媒**：電位は溶媒と支持電解質ごとの値です。D^{+} や A^{-} の溶媒和が溶媒で変わるからです（第 3 章の、両側の G が溶媒で別々に変わる話と同じ）。
- **可逆性**：D^{+} がすぐ壊れると帰りのピークが出ず、行きのピークの電位は E° からずれます。その値は目安にとどめます。

6.2　電子移動の駆動力

電子移動は、どれだけ有利なのでしょうか。二つの電位から、電子移動の標準反応自由エネルギーが求まります。

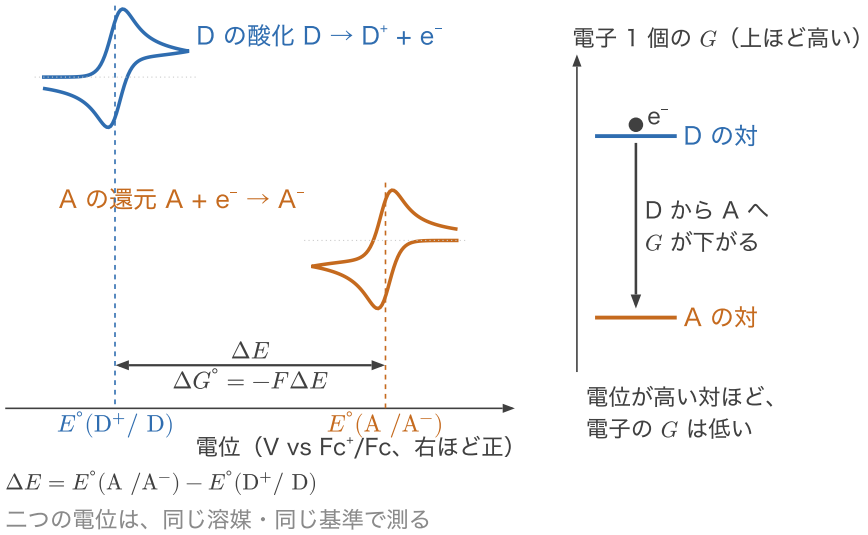


図 6-3　供与体 D と受容体 A の電位を CV で測り（左、模式）、電子移動の駆動力に読み替える図です。左は D の酸化の波（青）と A の還元の波（橙）で、それぞれの中点が $E^\circ(\mathrm{D}^+/\,\mathrm{D})$・$E^\circ(\mathrm{A}\,/\mathrm{A}^-)$ の目安です。A の電位が D より正の側にあるほど、電子は D から A へ移るときに G が大きく下がります（右）。電位が正の側（左の図で右）にある対ほど、電子の G は低い（右の図で下）ことを見てください。

電子移動 $\mathrm{D} + \mathrm{A} \rightarrow \mathrm{D}^+ + \mathrm{A}^-$ は、二つの半反応の差し引きです。図 6-3 の右のように、電位が高い対ほど、そこに入った電子の G は低くなります。電子は電位の低い D から電位の高い A へ移るときに G が下がり、

$$\Delta G^\circ = -F\left[E^\circ(\mathrm{A}\,/\mathrm{A}^-) - E^\circ(\mathrm{D}^+/\,\mathrm{D})\right] \tag{6.1}$$

です（F はファラデー定数で、$F \times 1\ \mathrm{V} = 96.5\ \mathrm{kJ/mol}$）。前提は二つです。二つの電位を同じ溶媒・同じ基準で測ったこと、そして、できた D^+ と A^- の間の引き合いが小さいとみなせることです。この式は、受容体の電位が供与体の電位より高いほど電子移動が有利になることを表します。たとえば、受容体の電位が供与体より 1 V 高いと、$\Delta G^\circ = -96.5\ \mathrm{kJ/mol}$ です。電子 1 個あたりでいえば 1 eV で、$1\ \mathrm{eV} = 96.5\ \mathrm{kJ/mol}$ です。

この章では、駆動力を $-\Delta G^\circ$ で表します。ΔG° が負に大きいほど、駆動力は大きくなります。

イオンの間の引き合いの補正　小テストの範囲外

式 (6.1) の電位は、D^+ と A^- を別々に、遠く離れた所で測った値です。電子移動の直後には、D^+ と A^- が近くにいて、たがいに引き合います。その分だけ G が下がるので、距離 r にいるイオン対では

$$\Delta G^\circ = -F\left[E^\circ(\mathrm{A}\ /\mathrm{A}^-) - E^\circ(\mathrm{D}^+/\ \mathrm{D})\right] - \frac{N_\mathrm{A} e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r} r} \tag{6.2}$$

と補正します（クーロンの引き合いの式。$N_\mathrm{A}e^2/4\pi\varepsilon_0 = 138.9\ \mathrm{kJ\cdot nm/mol}$）。$r = 0.70$ nm で、極性の溶媒（$\varepsilon_\mathrm{r} = 36$）なら 5.5 kJ/mol と小さく、無極性の溶媒（$\varepsilon_\mathrm{r} = 2.2$）なら 90 kJ/mol にもなります（教材用の値で計算）。

ただし無極性の溶媒では、イオン D^+・A^- の溶媒和も弱いので、電位を測った極性の溶媒より、D^+–A^- の G が高くなります（第 3 章のボルンの式）。引き合いは G を下げ、溶媒和の弱さは G を上げるので、二つの補正は打ち消し合う向きです。無極性の溶媒では、電位の差だけで ΔG° を決めないようにします。

光で励起した分子から電子が移るときは、励起のエネルギーの分だけさらに有利になります（D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271。励起状態は第 7 章）。この章の例題と問題では、補正は小さいとして式 (6.1) を使います。

6.3　電子が移る瞬間の核と溶媒

電子が移るとき、分子とまわりの溶媒には何が起こっているのでしょうか。

電子が移ると、分子の形とまわりの溶媒の向きが変わります。D が電子を失って D^+ になると、結合の長さや角度が少し変わります（たとえばキノンが電子を受け取ると、C=O 結合が伸びます）。溶媒は、中性の D–A のまわりではばらばらな向きですが、D^+ と A^- のまわりでは、それぞれの電荷に向きをそろえるほうが G が低くなります（3.5 節）。D–A と D^+–A^- で、G が最も低い核と溶媒の配置（G の極小）が違うのです。

D–A と D^+–A^- の G を、核と溶媒の配置に対して描いてみましょう。そこで、配置をまとめた一つの座標 x を考えます。$x = 0$ を D–A の G が極小になる配置、$x = 1$ を D^+–A^- の G が極小になる配置とし、そのあいだを結ぶ変化（結合の長さと溶媒の向きの変化をまとめたもの）を表すとします。x は時間でも、D と A の距離でも

ありません（1.6 節 の G の図の横軸と同じ考え方です）。極小からずれると G はずれの二乗で上がり、その曲がり方は D–A と D^+–A^- で同じとします（式は 6.5 節）。

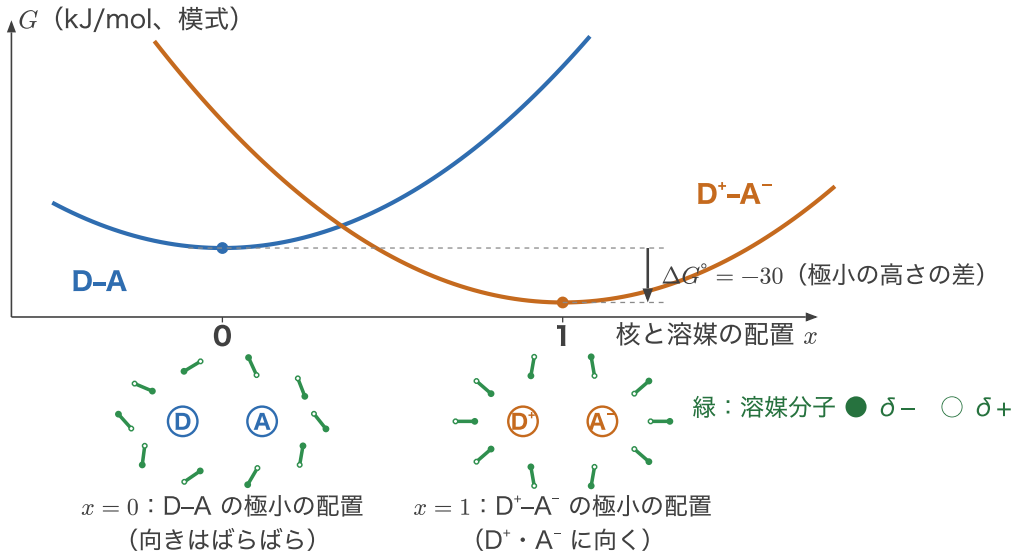


図 6-4　D–A（青）と D^+–A^-（橙）の G を、核と溶媒の配置 x に対して描いた模式図です（教材の値で、$\Delta G^\circ = -30$ kJ/mol）。下の絵は溶媒分子（緑。● が δ− の端、○ が δ+ の端）の向きで、$x = 0$（D–A の極小の配置）ではばらばら、$x = 1$（D^+–A^- の極小の配置）では ● を D^+ に、○ を A^- に向けてそろいます。ΔG° が二つの極小の高さの差であることと、横軸は配置で時間ではないことを見てください。

ここで、時間の尺度を比べます（図 1-6）。電子が移るのは 1 fs より短い時間で、そのあいだ核と溶媒はほとんど動けません。溶媒の分子が向きを変えるには ps 以上かかります。核と溶媒が止まったまま電子だけが移るので、D–A と D^+–A^- の G は、同じ配置 x で比べなければなりません。ここで比べる G は、配置 x を決めて、それ以外の速い動きをならした自由エネルギーです（第 1 章の G の図と同じ考え方。1.6 節）。光を出したり吸ったりしないかぎりエネルギーは保存されるので、x を止めたまま電子が移れるのは、その配置で D–A と D^+–A^- の G が等しいときだけです。

ふだんの D–A は、D–A の極小の近くの配置にあります。熱の揺らぎで溶媒の向きと結合の長さがたまたま変わり、二つの G が等しい配置（図 6-5 の交点）に来たとき、その瞬間に電子が移ります。電子移動の速さを決めるのは、この配置に来る頻度です。それは、その配置の G が D–A の極小からどれだけ高いかで決まります。核と溶媒が熱の揺らぎで、D–A の極小から交点の配置まで動くこと（電子はその瞬間に移ります）を、この章では **再組織化** と呼びます。

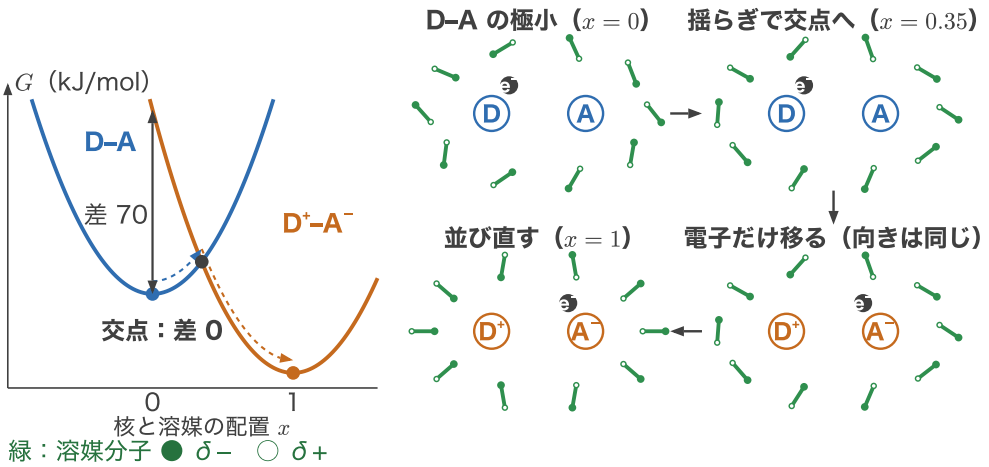


図 6-5　電子が移るまでの四つの場面を、溶媒の向き（右）と、D–A（青）と D⁺–A⁻（橙）の G の放物線の上の位置（左）で対応させた模式図です（図 6-4 と同じ対）。右の絵は左上から時計回りに読みます。D–A の極小（$x = 0$）では溶媒の向きはばらばらで、この配置で電子だけを移すと、二つの G は 70 kJ/mol 違います（札「差 70」）。熱の揺らぎで、溶媒の向きと結合の長さが二つの G の等しい配置（交点、$x = 0.35$、差 0）に来ると、その瞬間に電子だけが移ります（1 fs 未満）。溶媒の向きは同じままです。そのあとで溶媒が D⁺–A⁻ に合わせて並び直し、D⁺–A⁻ の極小（$x = 1$）へ緩和します（ps 以上）。電子が移る前とあとの二つの絵で、核と溶媒の配置が同じであることを見てください。

よくある誤解

「核と溶媒が先に D⁺–A⁻ の配置へ並び直し、安定な中間体（準備のできた状態）になってから、電子が移る」と考える誤りがよくあります。二つの G が等しい配置は、極小ではなく、D–A の極小から離れて G の高い、ふつうはとどまらない配置です。熱の揺らぎでたまたまそこに来た瞬間に電子が移り、来なければ D–A の極小の近くへ戻ります。再組織化は、中間体をつくる段階ではありません。

6.4　再組織化エネルギーと、その内圏・外圏

D–A と D⁺–A⁻ で極小の配置が違うことを、エネルギーで表すとどうなるでしょうか。

図 6-6 の青の破線の矢印のように、電子は D のまま、核と溶媒の配置だけを D⁺–A⁻ の極小の配置 $x = 1$ へ動かします。すると、D–A の放物線の上で G は λ だけ上がります。図 6-4 の対では、$\lambda = 100$ kJ/mol です。

定義：再組織化エネルギー

電子を移さずに、核（結合の長さ・角度）と溶媒の配置だけを、D^+–A^- の極小の配置へ変えたときの、D–A の G の上がり分を **再組織化エネルギー**（reorganization energy）と呼び、λ で表します。D–A と D^+–A^- の極小の配置がどれだけ違うかを、エネルギーで表した量です。放物線の曲がり具合が同じなら、D^+–A^- の放物線の上で $x = 1$ から $x = 0$ へ動かしたときの上がり分も同じ値です。

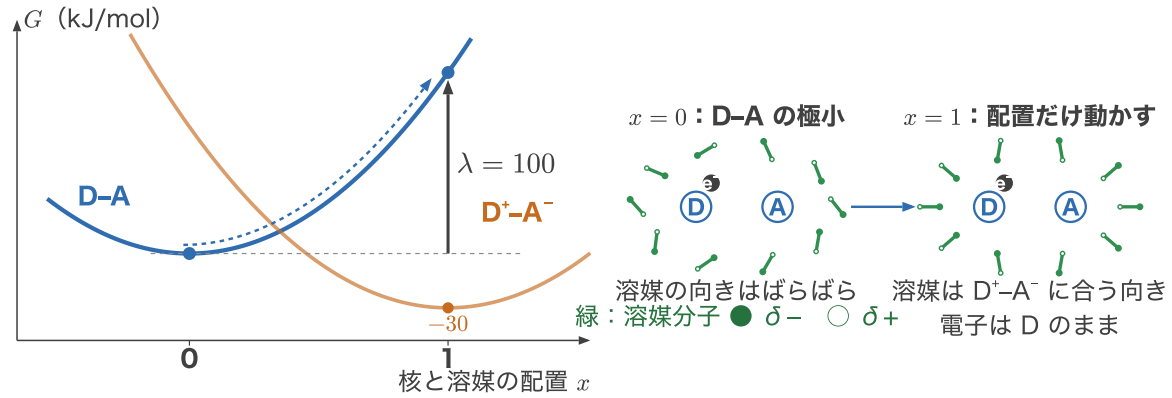


図 6-6　再組織化エネルギー λ の定義の図です（図 6-4 と同じ対、教材の値で $\lambda = 100$ kJ/mol）。青の破線の矢印が、D–A の放物線の上を $x = 0$ から $x = 1$ へ動かす変化です。右の絵では、溶媒は D^+–A^- に合う向きになりましたが、電子は D のままです（丸は青のまま）。$x = 1$ での二つの G は D–A が +100、D^+–A^- が −30 で、その差 130 は λ ではありません。λ は D–A の放物線の上だけで測ることを見てください。

では、λ は何でできているのでしょうか。λ は、変わる配置の種類によって二つに分けられます。

$$\lambda = \lambda_{\text{in}} + \lambda_{\text{out}} \tag{6.3}$$

- **内圏の再組織化エネルギー** λ_{in}：供与体と受容体そのものの、結合の長さと角度の変化の分です。D と D^+、A と A^- で結合の長さが大きく違うほど大きくなります。電子が大きな π 系に広がる硬い芳香族の分子では小さく、小さな分子や、電子移動で形が大きく変わる分子では大きくなります。
- **外圏の再組織化エネルギー** λ_{out}：まわりの溶媒の向きの並び直しの分です。

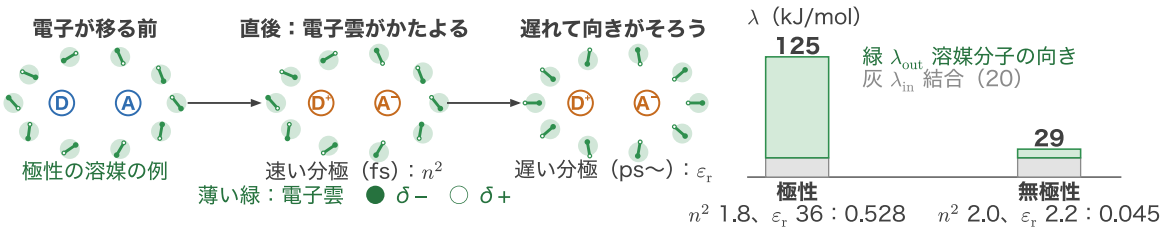


図 6-7　電子が移ったあとの溶媒の応答（左の三つの絵）と、再組織化エネルギー λ の中身（右の棒）です（図 6-4 の対とは別の、溶媒だけが違う二つの例。n^2・ε_r は教材の値で、実在の溶媒の値ではありません）。左の絵は極性の溶媒の例で、電子が移ると、溶媒の電子雲（薄い緑）はすぐかたより（速い分極、fs）、分子の向きは遅れてそろいます（遅い分極、ps 以上）。右の棒は、灰が結合の分 λ_{in}（20 kJ/mol）、緑が溶媒の向きの分 λ_{out} です。極性の溶媒（n^2 1.8、ε_r 36）では λ_{out} が 105 で合計 125、無極性の溶媒（n^2 2.0、ε_r 2.2）では 9 で合計 29 kJ/mol です。棒の下の 0.528 と 0.045 は $1/n^2 - 1/\varepsilon_r$ です。灰の部分は同じで、緑の部分だけが溶媒で大きく変わることを見てください。

λ_{out} の見積もりには、マーカスの二つの球のモデルを使います。供与体と受容体を、半径 a_D・a_A の球とし、距離 r だけ離れて一様な溶媒（誘電体）の中にあるとすると、電子 1 個が移るとき

$$\lambda_{out} = \frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{2a_D} + \frac{1}{2a_A} - \frac{1}{r}\right)\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \tag{6.4}$$

です（n は溶媒の屈折率）。前提は、ボルンの式（(3.10)）と同じく、分子を球とみて、溶媒を一様な誘電体とみることです。図 6-7 の値は、$a_D = a_A = 0.35$ nm、$r = 0.70$ nm（二つの球の中心と中心の距離。接したとき）として、$138.9 \times 1.43 \times (1/n^2 - 1/\varepsilon_r)$ から求めました（教材用）。

速い分極と遅い分極

式 (6.4) の最後の因子は、第 3 章のボルンの式の $1 - 1/\varepsilon_r$ に似ていますが、1 の代わりに $1/n^2$ が入っています。

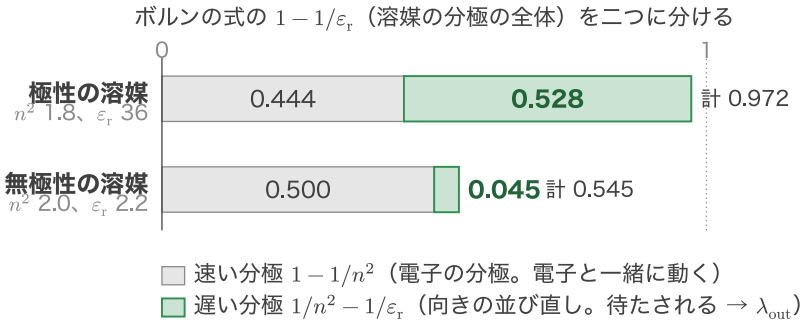


図 6-8　ボルンの式の $1-1/\varepsilon_r$（溶媒の分極の全体）を、速い分極 $1-1/n^2$（灰）と遅い分極 $1/n^2-1/\varepsilon_r$（緑）に分けた図です（図 6-7 と同じ極性の溶媒と無極性の溶媒。教材用の数値）。全体の長さは二つの溶媒で 2 倍ほどしか違わないのに、緑の部分は 12 倍ほど違うことを見てください。

溶媒の分極には、速さの違う二つがあります。一つは溶媒分子の中の電子の雲のずれ（電子の分極）で、fs で応答し、移ってくる電子についていきます。その強さは、光の振動数での誘電率、つまり屈折率の二乗 n^2 で表されます。もう一つは溶媒分子の向きの並び直しで、ps 以上かかり、電子についていけません（1.3 節）。ε_r は両方を含めた、ゆっくり測ったときの誘電率です。

電子移動の瞬間に待たされるのは、遅い分極だけです。図 6-8 のように、全体 $1-1/\varepsilon_r$ から速い分極 $1-1/n^2$ を引いた残り $1/n^2-1/\varepsilon_r$ が、待たされる向きの並び直しの割合です。屈折率は溶媒によってあまり変わらず（水と多くの有機溶媒で、n^2 はおよそ 1.8〜2.3。水 1.78、ベンゼン 2.25）、ε_r は大きく変わるので、λ_{out} は溶媒の極性でほぼ決まります。極性の溶媒では 0.528、無極性の溶媒では 0.045 です。無極性の溶媒では、分子に永久双極子がほとんどなく、向きをそろえても D^+–A^- の G を下げる分極がほとんど生じない（ε_r が n^2 に近い）ので、λ_{out} は小さくなります。

式 (6.4) のもう一つの因子 $1/(2a_D)+1/(2a_A)-1/r$ は、分子が小さいほど（電荷が狭い所に集まる）、また二つの分子が離れているほど（D^+ と A^- のまわりの溶媒が別々に並び直す）大きくなります。たとえば極性の溶媒で r を 0.70 から 1.4 nm に広げると、λ_{out} は 105 から 157 kJ/mol に増えます（教材用）。距離を変えると、6.8 節 のカップリングだけでなく λ も変わります。

6.5　二つの放物線の交点

駆動力を大きくすると、電子が移れる配置（交点）はどこへ行くのでしょうか。

図 6-9 は、D–A と D^+–A^- の G を放物線で描いたものです。

$$G_\mathrm{i}(x) = \lambda x^2, \quad G_\mathrm{f}(x) = \lambda(x-1)^2 + \Delta G^\circ \tag{6.5}$$

(G_i は D–A、G_f は D^+–A^- の G)。前提は、極小のまわりで G が配置のずれの二乗で上がること（溶媒の向きや結合の長さに、ずれに比例した復元力がはたらく。線形応答）と、二つの放物線の曲がり具合（曲率）が同じことです。D^+–A^- の放物線の極小は $x = 1$ にあり、その高さが ΔG° です。

二つの放物線を結ぶ量が、6.4 節 で定義した再組織化エネルギー λ です。式 (6.5) では、$x = 1$ での G_i の値がちょうど λ です（図 6-6 の矢印)。

6.3 節 で見たとおり、電子が移れるのは D–A と D^+–A^- の G が等しい配置、つまり二つの放物線の **交点** です。交点が、電子移動の遷移状態に当たります。図 6-9 を (a) から読みます。

- **(a) 通常領域**：$-\Delta G^\circ = 30$ は $\lambda = 100$ より小さく、交点は D–A の極小より右（D^+–A^- の極小の側）にあります。障壁は 12.25 kJ/mol です。
- **(b) 障壁なし**：D^+–A^- の放物線を下げて $-\Delta G^\circ = \lambda = 100$ にすると、D^+–A^- の放物線が D–A の極小を通り、交点が極小に来ます。障壁は 0 です。
- **(c) 逆転領域**：さらに下げて $-\Delta G^\circ = 170$ にすると、交点は D–A の極小より左（$x < 0$）に移って上がっていき、障壁がまた 12.25 kJ/mol になります。

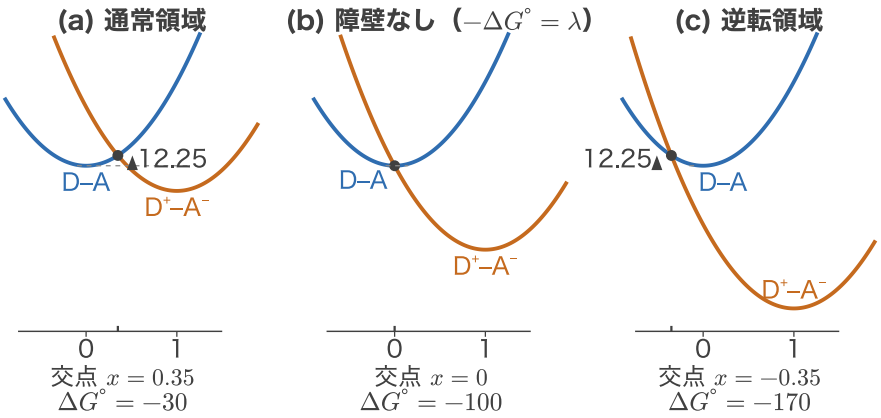


図 6-9　D–A（青）と D^+–A^-（橙）の G の放物線です（模式、$\lambda = 100$ kJ/mol の教材の値)。横軸は核と溶媒の配置をまとめた座標 x です。(a) $\Delta G^\circ = -30$、(b) −100、(c) −170 と D^+–A^- の放物線を下げていくと、二つの放物線の交点（黒い点）が (a) では D–A の極小より右（$x = 0.35$)、(b) では極小（$x = 0$)、(c) では極小より左（$x = -0.35$）に移ることを見てください。(a) と (c) の小さな矢印が障壁で、どちらも 12.25 kJ/mol です。

図 6-9 を (a) → (b) → (c) とたどると、ΔG° を下げるにつれて、交点は D–A の極小より右の側を下がり、$-\Delta G^\circ = \lambda$ で極小に来て、そこから極小より左の側を上がります。交点の高さ（障壁）を速さに直したのが、次の節の 図 6-10 です。λ を大きくすると、速さが最大になる駆動力も大きくなります（6.9 節）。

学部で学ぶ「有利な反応ほど速い」という傾向は、ここでは $-\Delta G^\circ < \lambda$ の範囲でだけ成り立ちます。

6.6　マーカスの式：通常領域と逆転領域

$-\Delta G^\circ$ が λ を超えると、なぜ遅くなるのでしょうか。交点の高さを式にして確かめます。

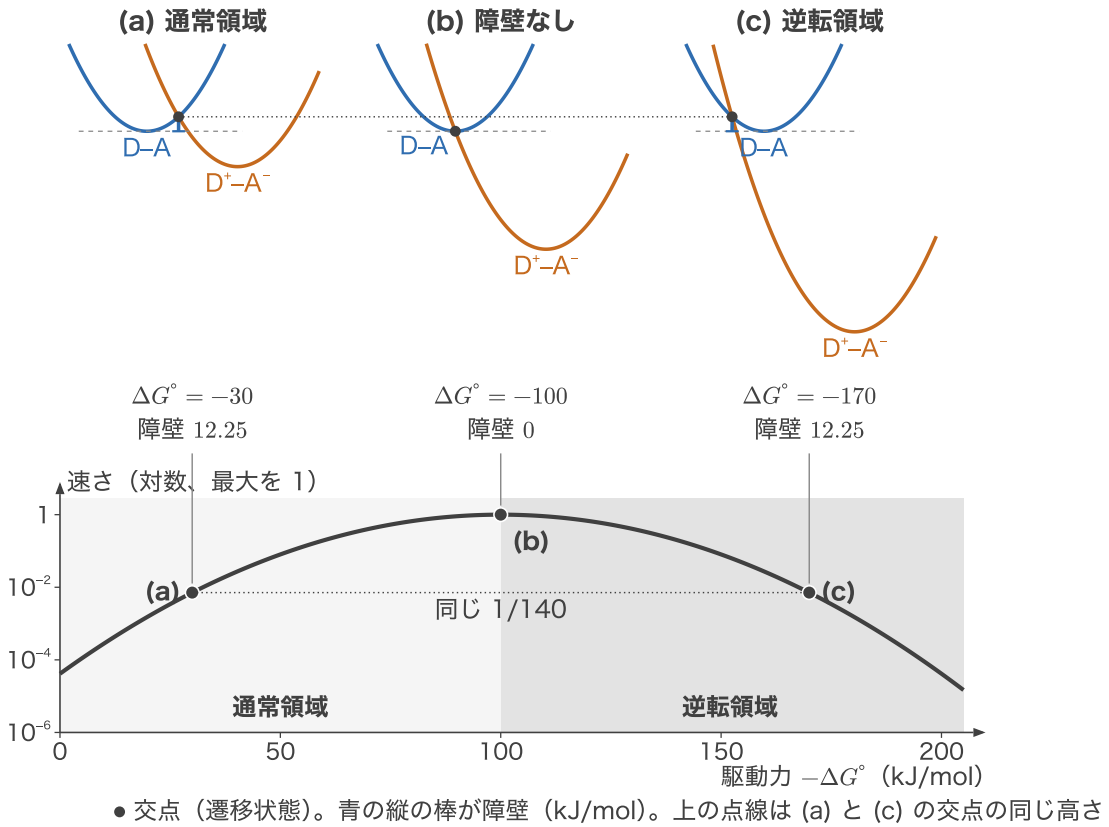


図 6-10　駆動力 $-\Delta G^\circ$ を変えたときの、交点の高さ（上の段）と速さの目安 $\exp\left(-\Delta G^\ddagger / RT\right)$（下の段、最大を 1 とした対数の目盛り）です（$\lambda = 100$ kJ/mol、298 K、教材用の数値）。上の段は 図 6-9 と同じ三つの場合で、(a) と (c) の交点は、D–A の極小の右と左の、同じ高さ 12.25 kJ/mol にあります。下の段の速さは $-\Delta G^\circ = \lambda$ で最大になり、(a) と (c) は同じ 1/140 になることを、縦の線でたどって見てください。

求めたいのは、D–A の極小 ($G = 0$) から交点までの G の差、つまり障壁 $\Delta G^{\ddagger}$ です。式 (6.5) の二つの放物線が交わる点の高さを求めると（導き方は節末の発展の箱）、

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{\left(\lambda + \Delta G^{\circ}\right)^{2}}{4\lambda} \tag{6.6}$$

です。これを **マーカスの式** と呼びます。前提は、6.5 節 の二つ（放物線、同じ曲がり具合）に加えて、核と溶媒の配置が古典的に（熱の揺らぎとして。振動を量子化しない）分布していること、そして電子が交点で移る（交点の近くで二つの状態が混ざり合わない、弱いカップリング。6.8 節）ことです。

この式は、障壁が $-\Delta G^{\circ}$ と λ の差の二乗で決まることを表します。$-\Delta G^{\circ} = \lambda$ で障壁は 0 になり、そこから $-\Delta G^{\circ}$ がどちら向きに離れても、同じだけ高くなります。図 6-10 の下の段の曲線が、極大の左右で対称なのはこのためです。$\lambda = 100$ kJ/mol で $-\Delta G^{\circ} = 30$ なら $70^{2}/400 = 12.25$ kJ/mol で、障壁なしの場合より速さは $e^{12.25/2.48} \approx 140$ 分の 1 です（下の段の (a) の点）。

速さは、前因子（指数の前の係数）と $e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$ の積です（第 4 章）。前因子が同じ対どうしなら、速さの比は障壁の差だけで決まります。前因子の中身は 6.8 節 で見ます。

> **定義：通常領域と逆転領域**
>
> 駆動力が再組織化エネルギーより小さい範囲 ($-\Delta G^{\circ} < \lambda$) を **通常領域** (normal region)、大きい範囲（$-\Delta G^{\circ} > \lambda$）を **逆転領域**（inverted region）と呼びます。通常領域では有利になるほど速く、逆転領域では有利になるほど遅くなります。$-\Delta G^{\circ} = \lambda$ で障壁がなくなり、速さが最大になります。

逆転領域で遅くなるのは、交点が D–A の極小より、D^{+}–A^{-} の極小と反対の側に来るからです（図 6-9 (c)）。D^{+}–A^{-} の極小が低すぎて、D–A の極小より左で D–A の放物線と交わります。核と溶媒は、D^{+}–A^{-} の極小の配置（$x = 1$）とは逆の向き（$x < 0$）へ大きくずれた配置まで揺らがないと、電子を移せません。そのような配置に来る頻度は低いので、遅くなります。

要点

電子移動の障壁は、D–A と D^+–A^- の放物線の交点の高さ $\Delta G^\ddagger = (\lambda + \Delta G^\circ)^2/4\lambda$ です。有利なほど速いのは、駆動力 $-\Delta G^\circ$ が再組織化エネルギー λ に等しくなるまでで、それを超えると交点が上がって遅くなります（逆転領域）。障壁は ΔG° だけでは決まらず、ΔG° と λ の組で決まります。

よくある誤解

「有利な電子移動ほど速い」と考える誤りがよくあります（第 4 章の「有利な反応ほど速い」の誤解。4.2 節）。マーカスの式は、似た反応の系列で有利になるほど障壁が下がる傾向を説明しますが、それは $-\Delta G^\circ < \lambda$ の範囲だけです。$-\Delta G^\circ$ が λ を超えると、有利になるほど遅くなります。

この理論は R. A. Marcus が 1956 年から展開したもので、逆転領域は理論から予言され、のちに分子内の電子移動の実験で確かめられました（この節の終わりの研究の実例）。Marcus は 1992 年にノーベル化学賞を受けています（受賞講演 R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111–1121）。

発展　二つの放物線から、障壁の式を導く　小テストの範囲外

式 (6.5) の交点 x^* では $G_\mathrm{i}(x^*) = G_\mathrm{f}(x^*)$ なので

$$\lambda x^{*2} = \lambda (x^* - 1)^2 + \Delta G^\circ \tag{6.7}$$

です。右辺を展開すると $\lambda x^{*2} - 2\lambda x^* + \lambda + \Delta G^\circ$ で、両辺の λx^{*2} が消えて

$$x^* = \frac{\lambda + \Delta G^\circ}{2\lambda} \tag{6.8}$$

になります。障壁は、D–A の極小（$G = 0$）から交点までの高さなので

$$\Delta G^\ddagger = G_\mathrm{i}(x^*) = \lambda \left(\frac{\lambda + \Delta G^\circ}{2\lambda} \right)^2 = \frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda} \tag{6.9}$$

です（式 (6.6)。付録 C.4）。

x^* の符号を見ると、領域が分かります。通常領域で電子移動が有利なとき（$0 < -\Delta G^\circ < \lambda$）は $0 < x^* < \tfrac{1}{2}$ で、交点は D–A の極小と、二つの極小の中点のあいだにあります（不利なとき、$\Delta G^\circ > 0$ では $x^* > \tfrac{1}{2}$ です）。障壁なし（$-\Delta G^\circ = \lambda$）では $x^* = 0$、逆転領域では $x^* < 0$ で、交点は D–A の極小より、$\mathrm{D^+}$–$\mathrm{A^-}$ の極小と反対の側にあります。逆向きの電子移動（$\mathrm{D^+}$–$\mathrm{A^-}$ → D–A）の障壁は G_f の極小から測って $(\lambda - \Delta G^\circ)^2/4\lambda$ で、二つの差はちょうど $-\Delta G^\circ$ です（詳細釣り合いと矛盾しません）。

D–A の極小の配置のまま電子だけを移したときの縦の差 $G_\mathrm{f}(0) - G_\mathrm{i}(0) = \lambda + \Delta G^\circ$ は、光を吸って電子を移すときのエネルギーに当たり（第 7 章のフランク・コンドン原理）、障壁とは別の量です。

例題：駆動力を大きくしすぎるとどうなるか

同じ距離にある有機供与体・受容体の三つの対で、298 K の電子移動の速さを比べます（教材の値）。標準反応自由エネルギー ΔG° は -20、-80、-140 kJ/mol で、再組織化エネルギー λ はどれも 80 kJ/mol です。距離と前因子はどれも同じとし、電子は交点で移る、核と溶媒の動きは古典で扱う、二つの放物線は同じ曲がり具合、と仮定します。拡散や後続の反応は比べる対象に含めません。$RT = 2.48$ kJ/mol です。古典的なマーカスのモデルでは、速さはどうなりますか。

(a) $\Delta G^\circ = -140$ の対が最速
(b) -80 の対が最速で、-20 の対と -140 の対は同じ
(c) -80 の対と -140 の対が同じで最速

解き方

まず、比べる状態を決めます。三つの対それぞれの、D–A の極小と、二つの放物線の交点（遷移状態）です。λ は同じで、$\mathrm{D^+}$–$\mathrm{A^-}$ の極小の高さ ΔG° だけが違います。

次に、使う式と前提を確かめます。障壁はマーカスの式 (6.6)、$\Delta G^\ddagger = (\lambda + \Delta G^\circ)^2/4\lambda$ で求めます。前因子が同じなので、速さの比は障壁の差だけで決まります。

数値を代入します（$4\lambda = 320$ kJ/mol）。

$$-20\ \text{の対}:\ \frac{(80-20)^2}{320}=\frac{3600}{320}=11.25\ \text{kJ/mol} \tag{6.10}$$

$$-80\ \text{の対}:\ \frac{(80-80)^2}{320}=0 \tag{6.11}$$

$$-140\ \text{の対}:\ \frac{(80-140)^2}{320}=\frac{(-60)^2}{320}=11.25\ \text{kJ/mol} \tag{6.12}$$

です。交点の位置は $x^*=(\lambda+\Delta G^\circ)/2\lambda$ で 0.375、0、−0.375 です（図 6-11）。

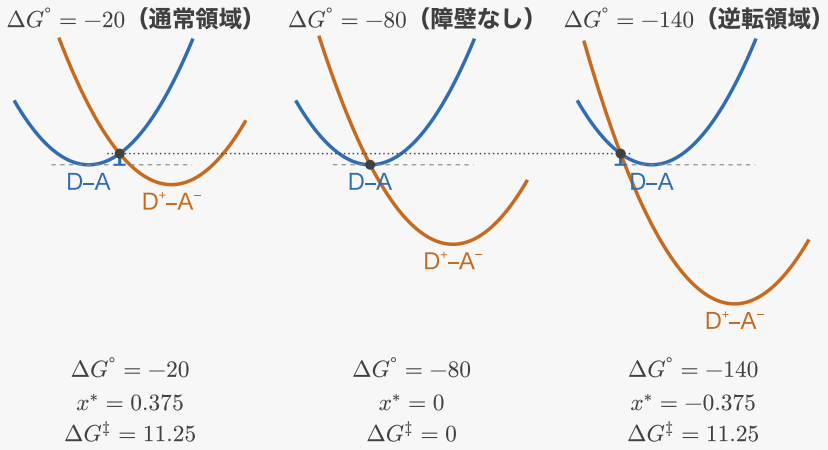


図 6-11　図 6-9 と同じ読み方で、$\lambda=80$ kJ/mol にした図です。例題の三つの対の、D–A（青）と D^+–A^-（橙）の G の放物線です（教材の値）。各図の下に、交点の位置 x^* と障壁 $\Delta G^\ddagger$ を添えました。−20 の対と −140 の対で、交点が D–A の極小の右と左の、同じ高さにあることを見てください。

最後に、結果の意味を考えます。−140 の対は $-\Delta G^\circ=140>\lambda=80$ で逆転領域にあり、交点は D–A の極小より左（$x^*<0$）にあります。−20 の対（通常領域）と −140 の対は、λ からの離れ方が同じ 60 kJ/mol なので、障壁も同じです。−80 の対は障壁なしで、ほかの二つの対より

$$e^{11.25/2.48}\approx 93 \tag{6.13}$$

倍速くなります（$RT=2.4777$ kJ/mol で計算すると 93.7 倍）。

答え：(b) です。−80 の対が最速で、−20 の対と −140 の対は同じ速さです。生成物の振動の準位を入れると（6.7 節）、逆転領域の −140 の対は古典の値より速くなります。
障壁が 0 でも、速さは無限大になりません。速さの絶対値は、前因子（さらに分子どうしが出会う速さ）で決まり、この問題ではそれが与えられていないので、比だけを求めました。−140 の対で $\lambda + \Delta G^\circ = -60$ の二乗をとり忘れて負の障壁にする誤りと、「いちばん有利な −140 の対がいちばん速い」とする誤り（(a)）に注意してください。

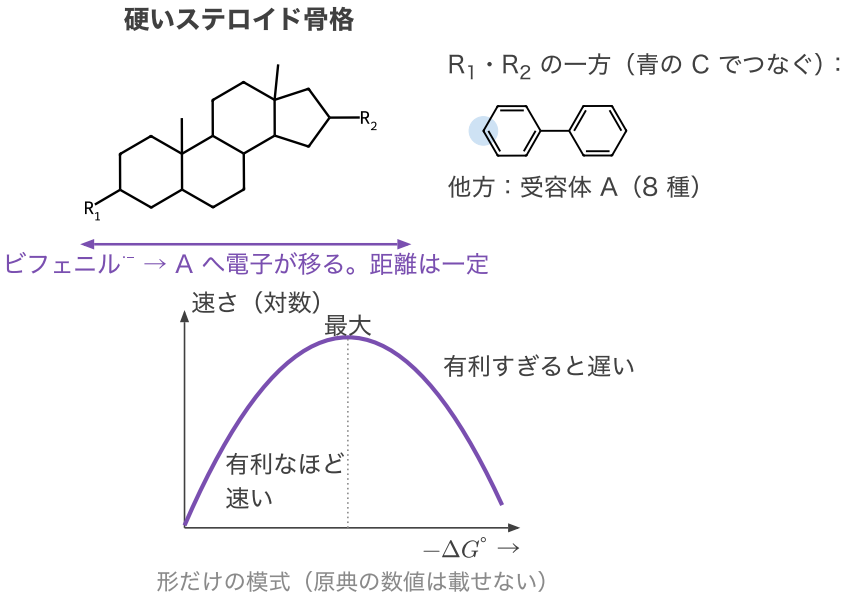


図 6-12　研究の実例です。上は、硬いステロイド骨格（5α-アンドロスタン）の両端の R_1・R_2 の一方にビフェニル、他方に受容体 A（8 種）をつないだ分子の構造です。ビフェニルのラジカルアニオンから A へ電子が移り、その距離はほぼ一定です。下は、速さ（対数）を駆動力 $-\Delta G^\circ$ に対して描いた、形だけの模式です（原典の数値は載せていません）。速さが最大を過ぎて下がる右側が、逆転領域です。

研究の実例　逆転領域は、実験で見えたか　小テストの範囲外

マーカスの理論が逆転領域を予言してからも、長いあいだ、実験ではそれがはっきり見えませんでした。溶液の中で供与体と受容体の 2 分子がぶつかって電子を移す反応（光で励起した分子の消光など）では、駆動力を大きくしていくと速さが頭打ちになり、下がりませんでした（D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271）。

主な理由の一つは、電子移動そのものが速くなると、観測される速さが 2 分子の出会う速さ（拡散）で頭打ちになることです（駆動力がとても大きい所では、離れた距離で電子が移る過程や、生成物が振動の励起準位や電子励起状態にできる過程が加わることも効くと考えられています）。

J. R. Miller・L. T. Calcaterra・G. L. Closs は、この問題を分子の形で解きました（図 6-12）。硬いステロイド骨格の両端に、電子を渡す側のビフェニルと、受容体 A をつないだ分子を合成しました。両者の距離は骨格で固定され、拡散に左右されません。パルス放射線分解でビフェニルに電子を 1 個与えてラジカルアニオンをつくり、分子の中で A へ電子が移る速さを測りました。受容体を 8 種に替えて駆動力を変えると、速さは駆動力とともに増え、最大を過ぎると、駆動力が大きすぎる受容体では遅くなりました。溶液の中で逆転領域を説得力をもって示した、最初の実験として知られています。

速さが最大になるのは、$-\Delta G^\circ \approx \lambda$ の所です（6.6 節）。著者らは溶媒も替えて測っています。無極性の溶媒では λ_{out} が小さくなるので（6.4 節）、最大はより小さい駆動力の側へ動くと予想されます。

出典：J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047–3049（DOI: 10.1021/ja00322a058）。系の詳細は G. L. Closs ら, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3673–3683（DOI: 10.1021/j100407a039）。

6.7　逆転領域がゆるやかな理由：生成物の振動

6.6 節 のマーカスの式では、$-\Delta G^\circ = \lambda$ を超えると、通常領域と左右対称に遅くなるはずでした。逆転領域では、本当に式どおりに遅くなるのでしょうか。

駆動力の大きい逆転領域のデータ

ここからは、例題と同じ $\lambda = 80\ \mathrm{kJ/mol}$ の系列（溶媒の分 50、結合の分 30）で見ます。図 6-9 の $\lambda = 100$ の対とは別の、同じ骨格・同じ距離で受容体だけを替えた教材の対の系列です。

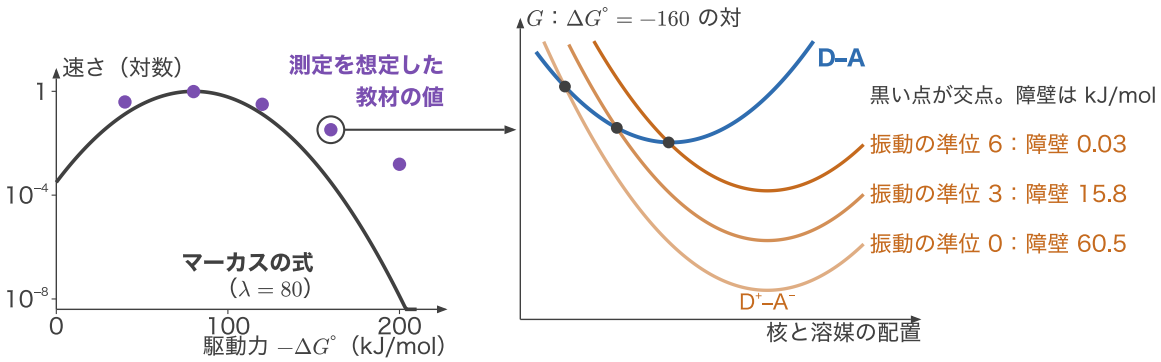


図 6-13　例題と同じ $\lambda = 80$ kJ/mol の系列です。左は速さ（対数）を駆動力に対して描いた図で、墨の線が古典的なマーカスの式（298 K）、紫の点が測定を想定した教材の値（実測値ではありません）です。右は左の丸の対（$\Delta G^\circ = -160$ kJ/mol）で、結合の分 30 を生成物の振動の準位（1500 $\mathrm{cm^{-1}} = 17.9$ kJ/mol の間隔）で表し、溶媒の分 50 を放物線にした図です。準位が 1 つ上がるごとに、D^+–A^- の放物線が 17.9 kJ/mol 上にずれます。左で点が線より上にあるのは駆動力の大きい側であることと、右で準位 6 との交点が D–A の極小の近くに来ることを見てください。

図 6-13 の左を読みます。通常領域では、点と線のずれは 3 倍以内です。逆転領域では、点の下がり方がずっとゆるやかで、$-\Delta G^\circ = 200$ kJ/mol では、式の予測 $10^{-7.9}$ に対して $10^{-2.8}$（最大を 1 とした値）と、10 万倍も速くなっています。この点は教材の値ですが、逆転領域の速さが古典的な式の予測より大きいことは、実際の電子移動でも一般に見られます。

生成物の振動の準位

何が違うのでしょうか。答えは、電子が移った後の分子の振動にあります。

電子が移ったとき、生成物の分子の硬い振動（C=C 伸縮など）は、最も低い準位（準位 0）のままでなくてもかまいません。準位 1, 2, … に励起されてもよく、そのときは振動のエネルギーの分だけ、D^+–A^- の G が高くなります。図 6-13 の右では、D^+–A^- の放物線を振動の準位の間隔 $h\nu = 17.9$ kJ/mol（1500 $\mathrm{cm^{-1}}$）ずつ上にずらし、生成物ができる準位ごとに別々の放物線として描いています（第 5 章の C–H 伸縮 3000 $\mathrm{cm^{-1}}$ の零点エネルギー $\frac{1}{2}h\nu$ と同じ値ですが、ここでは振動の準位の間隔です）。

$\Delta G^\circ = -160$ kJ/mol では、生成物が準位 0 にできるときの交点の障壁は 60.5 kJ/mol と高いのですが、準位 3 では 15.8、準位 6 では 0.03 kJ/mol で、ほぼ D–A の極小で交わります（60.5 は溶媒の分 50 だけを放物線にしたときの値で、$\lambda = 80$ 全体を放物線にした式 (6.6) の障壁 20 kJ/mol とは別の量です）。逆転領域でも、どれ

かの準位との交点は低いのです。電子が移るときに、余ったエネルギーを生成物の振動が受け取れるので、交点まで大きく揺らがなくても移れます。通常領域（−40）では、準位 0 との交点がいちばん低く、補正の効きは小さく（3 倍ほど）なります。逆転領域だけが、この振動の効果で式よりゆるやかに遅くなるのです。

ただし、逆転領域で遅くならなくなるわけではありません。高い準位ほど、生成物がその準位にできる重みは小さいので、速さはなお下がります。式ほどには下がらない、ということです（重みの式は次の発展の箱）。

この補正が要るのは、1500 $\mathrm{cm^{-1}}$ の振動の間隔（17.9 kJ/mol）が 298 K の RT（2.48 kJ/mol）よりずっと大きく、熱の揺らぎとして古典的に扱えないからです（第 5 章の零点エネルギーと同じ事情。5.1 節）。溶媒の向きの並び直しのような柔らかい動きは、古典的な放物線のままで扱えます。

発展　生成物の振動の準位を入れた速さの式

小テストの範囲外

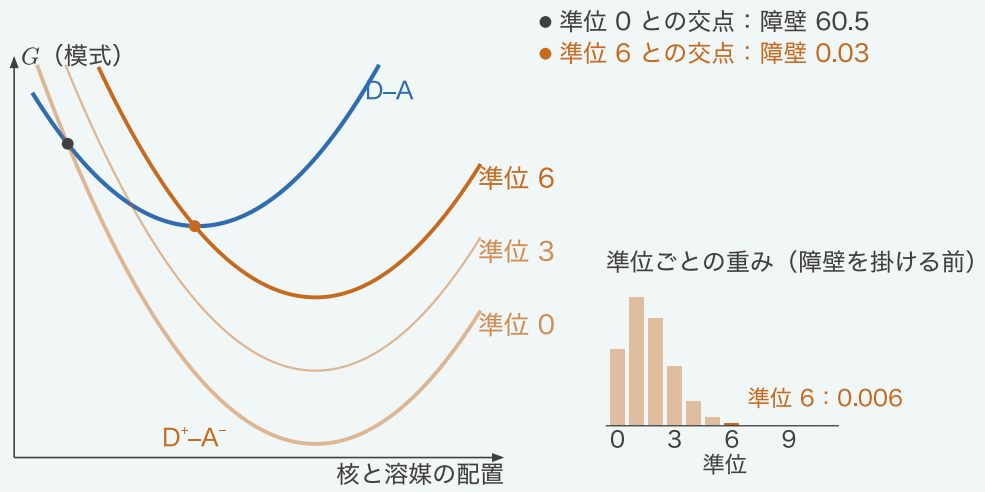


図 6-14　$\lambda = 80$ kJ/mol のうち、溶媒の分（$\lambda_{\mathrm{out}} = 50$）を放物線で表し、結合の分（30）を生成物の振動の準位（17.9 kJ/mol ずつ）として数えた図です（模式、$\Delta G^\circ = -160$ kJ/mol の教材の値）。準位 0 との交点（黒、障壁 60.5）は高い所にあるのに、準位 6 との交点（橙、障壁 0.03）は D–A の極小の近くにあること、ただし準位 6 の重み（右の棒）は 0.006 と小さいことを見てください。

生成物がどの準位にどれだけできるかには、交点の低さのほかに、その準位への移りやすさの重み（図 6-14 の右の棒）も効きます。重みは、結合の分（30 kJ/mol）が振動の間隔 17.9 kJ/mol の何倍かで決まり、この系列では準位 2 より上で急に小さくなります。駆動力を大きくするほど、交点の低い準位は重みの小さい高い準位へ移

ります（$\Delta G^\circ = -220$ kJ/mol では、別の準位との交点が D–A の極小の近くに来ます）。重みと交点の低さを合わせて数えると、$\Delta G^\circ = -160$ では準位 5（障壁 2.1）が約 5 割、準位 6 が約 3 割です。すべての準位について足し合わせた速さが 図 6-13 の紫の点です。準位の番号は振動の量子数で、次の式では n と書きます（6.4 節 の屈折率 n とは別です）。 弱いカップリングの電子移動の速度定数は、古典的なマーカスの理論では

$$k = \frac{2\pi}{\hbar}\,|H_{\mathrm{DA}}|^2\,\frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_{\mathrm{B}}T}}\exp\!\left(-\frac{\left(\lambda + \Delta G^\circ\right)^2}{4\lambda k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{6.14}$$

と書けます（エネルギーは 1 分子あたりです。指数の中だけは、1 mol あたりの λ・ΔG° を使い、$k_{\mathrm{B}}T$ を RT に読み替えてもかまいません）。指数の部分が式 (6.6) の $\exp\!\left(-\Delta G^{\ddagger}/RT\right)$ で、前の因子にカップリング H_{DA} が入ります（6.8 節）。
再組織化を、古典的に扱う溶媒の分 λ_{s} と、振動数 ν の一つの硬い振動の分 λ_{v} に分け、振動だけを量子化すると

$$k = \frac{2\pi}{\hbar}\,|H_{\mathrm{DA}}|^2\,\frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{\mathrm{s}}k_{\mathrm{B}}T}}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-S}\frac{S^n}{n!}\exp\!\left(-\frac{\left(\lambda_{\mathrm{s}} + \Delta G^\circ + n h\nu\right)^2}{4\lambda_{\mathrm{s}}k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{6.15}$$

になります（$S = \lambda_{\mathrm{v}}/h\nu$）。各項が 図 6-14 の一つの準位 n に当たり、指数の中は、$\mathrm{D^+}$–$\mathrm{A^-}$ の放物線を $nh\nu$ だけ上げたときの交点の高さです。$e^{-S}S^n/n!$ は準位 n への移りやすさの重み（ポアソン分布。図 6-14 の右の棒）で、和をとると 1 になります。実際に生成物が準位 n にできる割合は、この重みに指数の項を掛けた値の割合です。この形を、マーカス・レヴィッチ・ジョートナーの式と呼びます（J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4860–4867 など）。
図 6-13 の紫の点は、$\lambda_{\mathrm{s}} = 50$、$\lambda_{\mathrm{v}} = 30$ kJ/mol、$h\nu = 17.9$ kJ/mol（$S = 1.67$）、298 K でこの式から計算し、最大を 1 にそろえたものです（最大は $-\Delta G^\circ \approx 74$ kJ/mol）。$h\nu \ll k_{\mathrm{B}}T$ の極限では、和が古典の式（$\lambda = \lambda_{\mathrm{s}} + \lambda_{\mathrm{v}}$）に戻ります。実験の曲線から λ を読むときは、どのモデルで解析したかを確かめます。

6.8 電子的カップリング、距離、配置

ここから、速くする設計を考えます。まず、前因子の中身と距離です。電子は、供与体と受容体がどれだけ離れていても移れるのでしょうか。

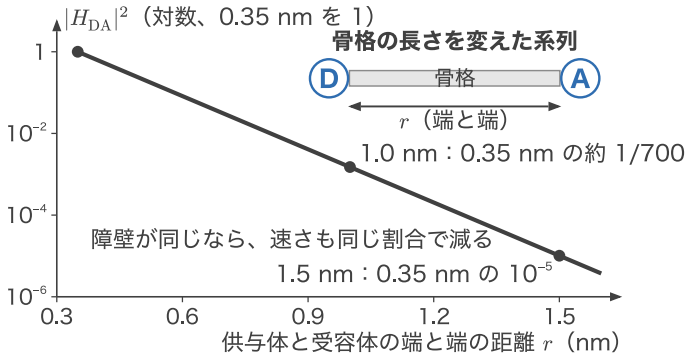


図 6-15 電子的カップリングの二乗 $|H_{DA}|^2$（対数の目盛り、距離 0.35 nm の値を 1）を、供与体と受容体の端と端の距離 r に対して描いた図です（教材の値）。右上の模式のように、D と A をつなぐ骨格の長さを変えた系列を考えます。対数の目盛りで直線になること（同じ距離離れるごとに同じ割合で減る）と、$r = 1.0$ nm で $r = 0.35$ nm の約 1/700 になることを見てください。障壁が同じなら、速さも同じ割合で減ります。

ここまでは、核と溶媒が交点の配置に来る頻度を考えてきました（前因子は同じとしました）。交点に来たとき、実際に電子が移るかどうかは、別の量で決まります。供与体と受容体の電子がどれだけ強く結びついているか、です。これを **電子的カップリング**（electronic coupling）と呼び、H_{DA} で表します。カップリングが弱いとき、交点に来るたびに電子が移る確率は $|H_{DA}|^2$ に比例し、速度定数は

$$k \propto |H_{DA}|^2 \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) \tag{6.16}$$

になります。前提は、カップリングが弱く（二つの放物線の形を変えない程度）、電子が交点でだけ移ることです。$|H_{DA}|^2$ が前因子の中身です。この式は、速さが「交点に来る頻度」（指数の部分）と「来たときに電子が移る確率」（$|H_{DA}|^2$）の積で決まることを表します。

カップリングは、距離とともに指数関数的に弱まります。電子は軽いので、供与体と受容体の間の空間を、トンネル効果で透過して移ります（第 5 章。(5.7)）。この障壁は、核と溶媒の配置に沿った障壁（交点の高さ）とは別の、電子にとっての障壁で、トンネル効果で透過する割合は障壁の幅とともに指数関数的に減ります。図 6-15 で

は、端と端の距離が 0.23 nm 増えるごとに $|H_{\mathrm{DA}}|^2$ が 1/10 になります（骨格で変わる目安）。$r = 0.35$ nm を基準にすると、$r = 1.0$ nm で約 1/700 です。障壁が同じなら、速さも同じ割合で減ります。

距離の式と、配置による違い

小テストの範囲外

距離による減り方は、目安として

$$|H_{\mathrm{DA}}|^2 \propto \exp(-\beta(r - r_0)) \tag{6.17}$$

と書きます（r は供与体と受容体の端と端の距離、r_0 は接したときの値）。6.4 節の r は中心と中心の距離ですが、硬い骨格で端と端を広げれば、中心と中心も同じだけ広がります。図 6-15 は $\beta = 10\ \mathrm{nm}^{-1}$（教材用）として描いたもので、0.23 nm は $\ln 10/\beta$、$r = 1.0$ nm の値は 1.5×10^{-3}、1.5 nm では 10^{-5} です。実際の β は、供与体と受容体の間に何があるか（結合でつながった骨格、溶媒、何もない空間）で変わります。たとえば、タンパク質の中の電子移動では約 14 nm^{-1}（1.4 $\mathrm{Å}^{-1}$）と見積もられています（C. C. Moser ら, *Nature* **1992**, *355*, 796–802）。

カップリングは、距離だけでなく配置でも変わります。供与体と受容体の向き、間にある結合のつながり方によって、同じ距離でも H_{DA} が違います。本書では、H_{DA} を「供与体と受容体の電子の結びつきの強さ」として扱い、それが何で決まるかの詳しい議論（分子の電子の状態からの説明）には入りません。

障壁だけでは順位が決まらない

式 (6.16) から、大事なことが言えます。酸化還元電位が同じでも、供与体と受容体の距離が違う二つの分子は、障壁だけで速さの順位を決められません。距離が違えばカップリングが違い、しかも 6.4 節で見たとおり λ_{out} も違うので、障壁そのものも変わります。速さを比べるには、障壁とカップリングの両方を見積もります。

カップリングが強いと、交点の近くで二つの状態が混ざって遷移状態の G が下がり、さらに強いと二つの極小が一つになります（章末の前提の表）。この章では、弱いカップリングを前提にします。

出会う速さで頭打ちになるとき

小テストの範囲外

溶液の中で、別々の分子の供与体と受容体が出会って電子を移すときは、もう一つ、二つの分子が出会う速さが効きます。電子移動そのものが出会う速さより速くなると、観測される二次の速度定数は、二つの分子が拡散して出会う速さで頭打ちにな

り、駆動力を変えても動かなくなります。この出会う速さは溶媒の粘度 η に反比例し、25 °C の水で約 7×10^{9} $\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$ です（詳しくは第 3 章の 3.1 節）。分子の中で距離を固定した電子移動（6.6 節 の終わりの研究の実例）には、この頭打ちがありません。

6.9　電子移動を速く・遅くする分子設計

条件を一つ変えます。例題で同じ速さだった $\Delta G^{\circ} = -20$ kJ/mol の対と -140 kJ/mol の対で、溶媒や分子の骨格を替えて λ を下げると、電子移動は必ず速くなるでしょうか。

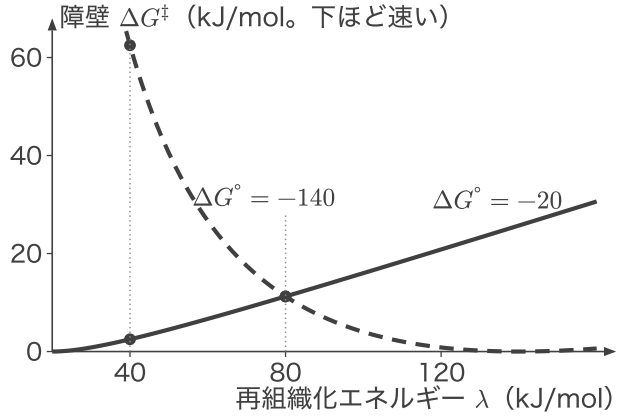


図 6-16　障壁 $\Delta G^{\ddagger}$ を再組織化エネルギー λ に対して描いた図です（教材の値。下ほど速い）。実線が例題の $\Delta G^{\circ} = -20$ kJ/mol の対、破線が -140 kJ/mol の対です。二本は $\lambda = 80$ で交わり、障壁はどちらも 11.25 kJ/mol です。λ を 80 から 40 に下げると、実線は下がり（11.25 → 2.5）、破線は上がる（11.25 → 62.5）ことを見てください。

図 6-16 の二本の線を、$\lambda = 80$ から左へたどります。-20 の対（実線）は、$-\Delta G^{\circ} = 20 < \lambda$ で通常領域です。λ を下げると λ が $-\Delta G^{\circ}$ に近づき、障壁は 11.25 から 2.5 kJ/mol に下がって速くなります。-140 の対（破線）は、$\lambda < 140$ なので逆転領域です。λ を下げると λ が $-\Delta G^{\circ}$ から離れ、障壁は 11.25 から 62.5 kJ/mol に上がって遅くなります。

$\lambda = 80$ では二つの対は同じ速さなのに（例題の答え）、$\lambda = 40$ では -20 の対のほうが 3×10^{10} 倍速くなります（298 K、前因子は同じ）。逆に λ を 120 に上げると、-140 の対の障壁は 0.83、-20 の対は 20.8 kJ/mol で、-140 の対のほうが 3×10^{3}

倍速くなります。λ を 140 まで上げると、-140 の対の障壁が 0 になります。同じ λ の変化が、二つの対の速さを逆向きに変えるのです。

> **よくある誤解**
>
> 「λ を下げれば、電子移動は必ず速くなる」と考える誤りがよくあります。λ を下げて速くなるのは通常領域（$-\Delta G^\circ < \lambda$）だけです。逆転領域では、$\lambda$ を上げるほうが速くなります。改変案を比べる前に、まず $-\Delta G^\circ$ と λ の大小で、どちらの領域にあるかを確かめます。

速さを変える設計の手段は、マーカスの式とカップリングの式に現れる量ごとに整理できます。

- **溶媒（λ_{out}）**：極性の低い溶媒にすると λ_{out} が下がります（6.4 節）。ただし、電荷の分かれた $\mathrm{D^+}$–$\mathrm{A^-}$ の溶媒和も弱くなるので、ΔG° も正の側へ動きます（6.2 節、第 3 章の両側の G）。λ と ΔG° を一緒に見積もります。
- **分子の硬さ（λ_{in}）**：電子移動で結合の長さが変わりにくい骨格（大きな π 系、架橋した構造）にすると λ_{in} が下がります。
- **電位（駆動力）**：供与体か受容体を替えて、電位の差（ΔG°）を変えます。目標は、$-\Delta G^\circ$ を λ に近づけることです。
- **距離と配置（カップリング）**：供与体と受容体をつなぐ骨格の長さや向きを変えて、H_{DA} を変えます（6.8 節）。距離を広げると λ_{out} も上がります。

遅くしたい電子移動もあります。光合成の電荷分離では、光で生じた $\mathrm{D^+}$–$\mathrm{A^-}$ が元の DA に戻る逆向きの電子移動（電荷再結合）を遅くしたい一方で、電荷を分ける電子移動は速くしたいのです。電荷再結合はふつう駆動力がずっと大きいので、λ を電荷分離の駆動力に近く選ぶと、電荷分離は障壁なしに近く、電荷再結合は $-\Delta G^\circ$ が λ を大きく超える逆転領域に入って遅くなります。逆転領域は、電荷再結合を遅くする設計に使えます（図 6-17）。

改変の効果を確かめるには、ほかの量をそろえた系列をつくって測ります。距離と骨格を固定して受容体だけを替えれば、駆動力に対する速さの曲線と、その最大の位置（$-\Delta G^\circ \approx \lambda$）が分かります（研究の実例）。溶媒を替えるときは、その溶媒で電位も測り直します。速い電子移動の速さは、レーザーパルスで反応を始め、$\mathrm{D^+}$ や $\mathrm{A^-}$ の吸収の時間変化を追う方法（過渡吸収）で測ります。

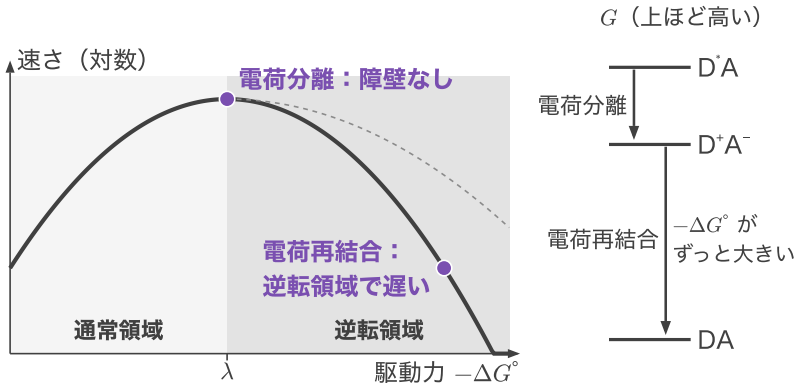


図 6-17　電荷を分ける電子移動を速く、元に戻る電荷再結合を遅くする設計の考え方です（模式、目盛りの数値はなし）。左は速さ（対数）を駆動力に対して描いた古典的なマーカスの曲線で、右は三つの状態の G です。λ を電荷分離の駆動力に近く選ぶと、電荷分離は速さの極大（障壁なし）に、駆動力のずっと大きい電荷再結合は逆転領域の、極大から大きく離れた所に来ます。灰の破線は、生成物の振動のために、実際の逆転領域では遅くなり方がゆるやかになること（6.7 節）を表した模式です。同じ λ の曲線の上で、二つの電子移動が、極大と、極大から右へ大きく離れた所に分かれることを見てください。

6.10　有利な電子移動と、速い電子移動

問い 1 に戻ります。有利な電子移動ほど速いのでしょうか。答えは「有利なほど速いのは、駆動力が再組織化エネルギーに等しくなるまで」です。

図 6-18 の墨の線を左から読みます。駆動力が小さいうちは、交点が D–A の極小より右にあり、D^+–A^- の放物線を下げるほど交点が下がって速くなります（通常領域、−20 の対）。$-\Delta G^\circ = \lambda = 80$ kJ/mol で交点が D–A の極小に来て障壁がなくなり（−80 の対）、そこを超えると交点が極小より左の側を上がって遅くなります（逆転領域、−140 の対）。距離を変えずに駆動力だけを大きくしていけば、速さはある所から遅くなります。予想の答えは 2「ある所から遅くなる」です。

1「どこまでも速くなる」は、遷移状態が D^+–A^- の極小と一緒にどこまでも下がると考えた答えです。実際には、交点は D–A の極小より下には行けず、そこを過ぎると上がります。3「駆動力によらない」は、電子が一瞬で移ることと、速さを混同した答えです。電子が移るのは 1 fs 未満でも、速さを決めるのは、核と溶媒が交点の配置に来る頻度です（6.3 節）。

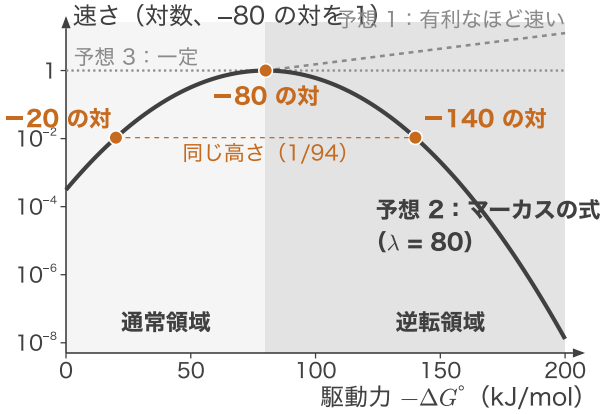


図 6-18　図 6-10 の下の段と同じ形で、$\lambda = 80$ kJ/mol にした図です。例題の三つの対を、速さ（−80 の対を 1 とした対数の目盛り）と駆動力 $-\Delta G^\circ$ の図に置いたものです（298 K、教材の値）。墨の線がマーカスの式（予想 2）で、点線（予想 3：駆動力によらない）と破線（予想 1：有利なほど速い）は、ほかの予想の形を模式で描いたものです。−20 の対と −140 の対が、極大の左右の同じ高さにあることを見てください。

この答えは、弱いカップリング、古典的な核と溶媒の分布、同じ曲がり具合の二つの放物線という前提のもとでのものです。ただし、逆転領域の遅くなり方は生成物の振動で式よりゆるやかになり（6.7 節）、距離や配置が違えばカップリングも違うので（6.8 節）、実際の速さの順は障壁だけでは決まりません。

この章の問いを、序章（説明・予測・設計の違い）で見た五つの考え方でたどり直します。

1. **観測量を決める**：電子移動の速度定数です（6.8 節）。
2. **比べる状態を決める**：D–A の極小と、二つの放物線の交点（遷移状態）です（6.5 節）。
3. **モデルを選び、予測する**：マーカスの式で、$-\Delta G^\circ = \lambda$ を超えると遅くなる（逆転領域）と予測しました（6.6 節）。
4. **データと比べ、直す**：駆動力の大きい逆転領域では速さが式より大きく、生成物の振動を足しました（6.7 節）。
5. **設計し、確かめ方を選ぶ**：駆動力と λ から、どちらの領域にいるかで改変の向きを選びます（6.9 節）。

まとめ

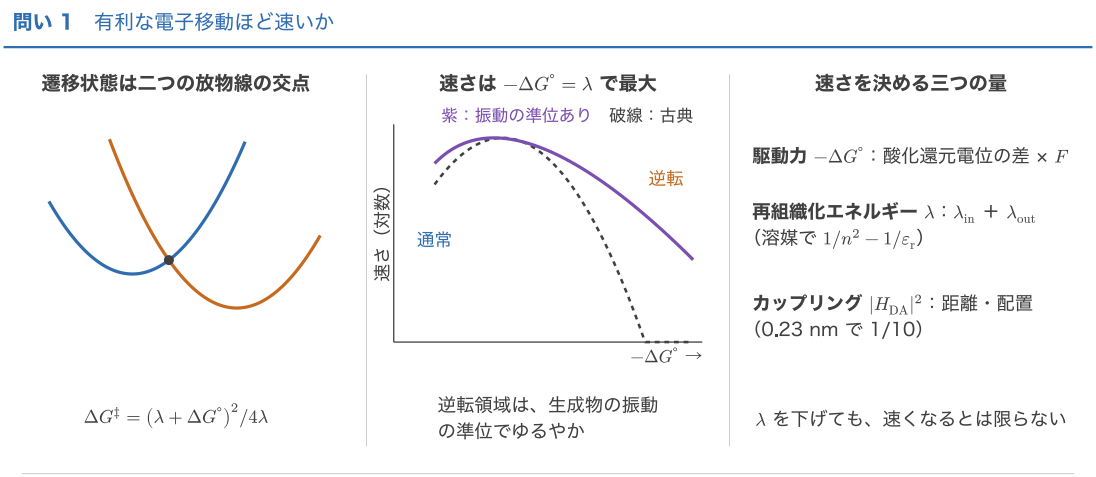


図 6-19　第 6 章のまとめの図です。左が、遷移状態は二つの放物線の交点で、障壁は $(\lambda + \Delta G^{\circ})^2/4\lambda$ であること、中が、速さは $-\Delta G^{\circ} = \lambda$ で最大（通常領域と逆転領域。破線は古典の式、紫は生成物の振動の準位を入れたモデルで、逆転領域の側だけゆるやか）、右が速さを決める三つの量（駆動力、再組織化エネルギー、カップリング）、下が問い 1 への答えです。

図 6-19 の左の欄は、電子移動の遷移状態です。駆動力は酸化還元電位の差から $\Delta G^{\circ} = -F[E^{\circ}(\mathrm{A}/\mathrm{A}^{-}) - E^{\circ}(\mathrm{D}^{+}/\mathrm{D})]$ で求まります（同じ溶媒・同じ基準で測った電位で）。電子は 1 fs 未満で移り、そのあいだ核と溶媒は動けないので、二つの G が等しい配置（二つの放物線の交点）に熱の揺らぎで来たときに移ります。交点の高さが障壁 $\Delta G^{\ddagger} = (\lambda + \Delta G^{\circ})^2/4\lambda$ です。

中の欄は速さと駆動力で、$-\Delta G^{\circ} = \lambda$ で障壁が 0 になり、それを超えると逆転領域で遅くなります。逆転領域の遅くなり方は、生成物の振動の量子効果でゆるやかです。

右の欄は速さを決める三つで、駆動力 ΔG°、再組織化エネルギー $\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out}$（溶媒の分は $1/n^2 - 1/\varepsilon_r$ に比例）、電子的カップリング $|H_{DA}|^2$（距離で指数関数的に減る）です。λ を下げても速くなるとは限らず、改変案は三つを一緒に見積もって比べます。

下の欄が問い 1 への答えで、有利なほど速いのは $-\Delta G^{\circ} = \lambda$ までです。

第 II 部では、反応物と遷移状態を比べて、速さと選択性を考えてきました。次の第 7 章では、光を吸収した分子が、放射過程と無放射過程のどちらで基底状態に戻るかを考え、光を吸う瞬間にも核は止まっているという、この章の見方を使います（フラ

ンク・コンドン原理)。電子移動は、励起状態を失活させる過程の一つとして第 9 章で再び出てきます。

モデルの前提と適用条件 小テストの範囲外

- **前提**：D–A と $\mathrm{D^{+}–A^{-}}$ の G が、核と溶媒の配置の同じ曲がり具合の放物線で表せる（線形応答)。**崩れると**：障壁の式が変わり、速さの曲線が $-\Delta G^{\circ} = \lambda$ の左右で非対称になる。**確かめる方法**：D–A と $\mathrm{D^{+}–A^{-}}$ の構造（結合の長さ、振動数）を比べる。
- **前提**：核と溶媒の配置は古典的に分布する（振動数の低い動きだけが効く)。**崩れると**：硬い振動の量子効果で、逆転領域の遅くなり方がゆるやかになる（6.7 節)。**確かめる方法**：重水素化や温度による速さの変化を測る。
- **前提**：カップリングが弱く、電子は交点で移る。**崩れると**：強いと遷移状態の G が約 $|H_{\mathrm{DA}}|$ 下がり、前因子が変わる。さらに強いと二つの極小が一つになり、マーカスの式が使えない（6.8 節)。**確かめる方法**：吸収スペクトルに電荷移動の帯が出るかを見る。
- **前提**：拡散や後続の反応は速さを決めない。**崩れると**：速い電子移動では、2 分子が出会う速さで観測される速さが頭打ちになり、逆転領域が見えなくなる（研究の実例)。**確かめる方法**：溶媒の粘度を変えて測る。分子内の電子移動で確かめる。
- **前提**：酸化還元電位から求めた ΔG° が、電子移動を起こす条件（同じ溶媒、イオン対の引き合い）での値である。**崩れると**：溶媒を替えると λ_{out} だけでなく ΔG° も変わる（6.2 節)。**確かめる方法**：その溶媒で電位を測り、イオン対の補正を見積もる。

章末問題

数値はすべて教材用の仮想データです。断りのない限り 298 K、$RT = 2.48\ \mathrm{kJ/mol}$、$F \times 1\ \mathrm{V} = 96.5\ \mathrm{kJ/mol}$、弱いカップリング、古典的な核と溶媒の分布、同じ曲がり具合の放物線とし、$\Delta G^{\ddagger} = \left(\lambda + \Delta G^{\circ}\right)^{2}/4\lambda$、$k \propto |H_{\mathrm{DA}}|^{2} \exp\!\left(-\Delta G^{\ddagger}/RT\right)$（ほかの前因子は同じ）を使います。

概念確認

1. 再組織化エネルギー λ の説明として正しいものはどれですか。
   (a) 電子移動の D–A の極小と、D^+–A^- の極小の G の差
   (b) D–A の極小から、二つの放物線の交点までの G の差
   (c) 核と溶媒が D^+–A^- の配置に並び直してできる、安定な中間体の G
   (d) 電子を移さず、核と溶媒だけを D^+–A^- の極小の配置にしたときの G の上がり分
2. D–A と D^+–A^- の G の放物線の図で、障壁 $\Delta G^{\ddagger}$ に当たる長さはどれですか。
   (a) D^+–A^- の極小から、二つの放物線の交点までの高さ
   (b) D–A の極小の配置での、D–A の放物線から D^+–A^- の放物線までの縦の差
   (c) D–A の極小と、D^+–A^- の極小の高さの差
   (d) D–A の極小から、二つの放物線の交点までの高さ
3. λ_{out} がボルンの式の $1-1/\varepsilon_{\text{r}}$ ではなく $1/n^2-1/\varepsilon_{\text{r}}$ に比例する（n は屈折率）理由として、最も適切なものはどれですか。
   (a) 屈折率は、溶媒分子の向きが並び直す速さを表す量だから
   (b) 溶媒の電子の分極は電子についていき、待たされるのは向きの並び直しだけだから
   (c) 電子移動の瞬間は溶媒の電子も向きも動けず、溶媒が誘電体として働かないから
   (d) 極性の高い溶媒ほど n^2 が大きく、そのぶん λ_{out} が小さくなるから

応用：条件を変えたときの予測

1. 同じ距離に固定した対 7・8・9 の ΔG° は -30、-120、-200 kJ/mol、λ はどれも 120 kJ/mol です。速さの順と、対 9 が対 7 の何倍速いかの組として、最も近いものはどれですか（$e^{1.43}=4.2$）。
   (a) 対 8 ＞ 対 9 ＞ 対 7、約 4.2 倍
   (b) 対 9 ＞ 対 8 ＞ 対 7、約 4.2 倍
   (c) 対 8 ＞ 対 7 ＝ 対 9、1 倍（同じ）
   (d) 対 8 ＞ 対 7 ＞ 対 9、約 1/4.2 倍
2. 供与体 D の $E^{\circ}(D^+/\,D)$ は -0.60 V、受容体 A の $E^{\circ}(A\,/A^-)$ は $+0.10$ V（同じ溶媒・同じ基準、イオンの間の引き合いは小さい）、λ は 40 kJ/mol です。受

容体を $E^\circ(\mathrm{A}/\mathrm{A}^-) = -0.20$ V の A′ に替えると（λ とカップリングは同じ）、速さはどう変わりますか（$e^{1.9} = 6.7$）。

(a) 速くなる。約 6.7 倍

(b) 遅くなる。駆動力が小さくなり、約 1/6.7 になる

(c) 変わらない。どちらも $-\Delta G^\circ > \lambda$ で、障壁がない

(d) 遅くなる。ΔG° が正になり、電子が移らなくなる

3. 骨格を替えて障壁を 9.9 kJ/mol 下げられることが分かりました。そのぶん供与体と受容体の距離を広げても、もとと同じ速さを保ちたい。$|H_{\mathrm{DA}}|^2 \propto \exp(-\beta(r - r_0))$、$\beta = 8\ \mathrm{nm}^{-1}$ で、距離を変えても障壁は変わらないとします。距離はおよそ何 nm 広げられますか（$9.9/2.48 = 4.0$）。

(a) 約 0.25 nm

(b) 約 0.50 nm

(c) 約 1.2 nm

(d) 約 4.0 nm

適用条件と限界

1. 同じ骨格・同じ距離で駆動力を変えた系列で、通常領域の速さは古典的なマーカスの式によく合いましたが、逆転領域では、式の予測よりずっとゆるやかにしか遅くなりませんでした。最も考えやすい原因はどれですか。

(a) 放物線の曲がり具合が同じ、という前提が逆転領域でだけ崩れた

(b) 逆転領域では、2 分子が出会う速さで頭打ちになった

(c) 生成物の硬い振動について、核を古典的に扱う前提が成り立たない

(d) 逆転領域では電子の移る時間が長く、そのあいだに核と溶媒が動いた

2. 溶液の中で別々の分子の供与体と受容体を混ぜ、受容体を替えて駆動力を大きくしていくと、二次の速度定数は増えたあと約 $10^{10}\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$ で一定になり、下がりませんでした（教材用）。最も適切な解釈はどれですか。

(a) この系には逆転領域がなく、マーカスの式は使えない

(b) 駆動力が大きいと λ も同じだけ大きくなり、いつも $-\Delta G^\circ = \lambda$ である

(c) 観測される速さが拡散で出会う速さで決まり、逆転領域があっても見えない

(d) 駆動力が大きいとカップリングが強くなり、障壁が消えたまま一定になる

3. 酸化還元電位から求めた ΔG° が同じ二つの分子で、電子移動の速さが 100 倍違いました（教材用）。理由として最も考えにくいものはどれですか。

(a) 供与体と受容体の距離や向きが違い、電子的カップリングが違う
(b) 電子が移るのにかかる時間（1 fs 未満）が二つで違う
(c) 骨格の硬さや分子の大きさが違い、λ が違う
(d) 片方の電位を別の溶媒で測っていて、実際の ΔG° が違う

設計と検証

1. 光で励起した供与体から受容体への電荷分離（$\Delta G^\circ = -70$ kJ/mol）を速く、そのあと D^+–A^- が元に戻る電荷再結合（$\Delta G^\circ = -190$ kJ/mol）を遅くしたい。二つの電子移動の λ は同じで、骨格と溶媒で変えられるとします。最も適切な選び方はどれですか。
   (a) $\lambda = 190$：電荷再結合を障壁なしにすれば、電荷分離も速くなる
   (b) $\lambda = 130$：二つの障壁がどちらも 6.9 kJ/mol でそろう
   (c) $\lambda = 70$：電荷分離は障壁なし、電荷再結合は逆転領域で障壁が大きい（51）
   (d) $\lambda = 35$：λ は小さいほど、どちらも速くなる
2. 溶液の中の二分子の電子移動で、速度定数が 10^{10} $M^{-1}\,s^{-1}$ に近く、拡散で頭打ちになっているかもしれません。それを確かめる実験として最も適切なものはどれですか。
   (a) 受容体をさらに有利なものに替え、速度定数が上がるかを見る
   (b) 供与体の C–H を C–D にし、速度定数が変わるかを見る
   (c) 同じ溶媒で温度だけを変え、速度定数が上がるかを見る
   (d) 極性がほぼ同じで粘度の違う溶媒で測り、速度定数が粘度に反比例するかを見る
3. 分子の中で望まない電子移動（$\Delta G^\circ = -35$ kJ/mol、$\lambda = 110$ kJ/mol）が起きています。次の改変のうち、この電子移動を **遅くしない** ものはどれですか（案に書いた量だけが変わるとする）。
   (a) 受容体を替えて、ΔG° を -105 kJ/mol にする
   (b) 骨格を柔らかくして、λ を 150 kJ/mol に上げる
   (c) 受容体を替えて、ΔG° を -15 kJ/mol にする
   (d) 距離を広げて、$|H_{\mathrm{DA}}|^2$ を 1/10 にする

第 III 部

光・触媒・分子設計へ展開する

第 III 部では、励起状態の緩和と触媒反応を、競合する過程の組み合わせとして考えます。最後に、これまでのモデルを選んで組み合わせ、次に作る分子と次に行う測定を決めます。

7

第 7 章
励起状態の緩和と発光分子

色素や蛍光分子を設計するとき、まず目を引くのは、どれだけ強く光を吸収するかです。強く吸収する分子ほど、たくさんの光を受け取れます。けれども、蛍光プローブや有機 EL の材料、細胞を染める蛍光標識を探していると、よく吸収するのにほとんど光らない分子にたびたび出会います。光を吸収する分子が、必ずしもよく光らないのはなぜでしょうか。

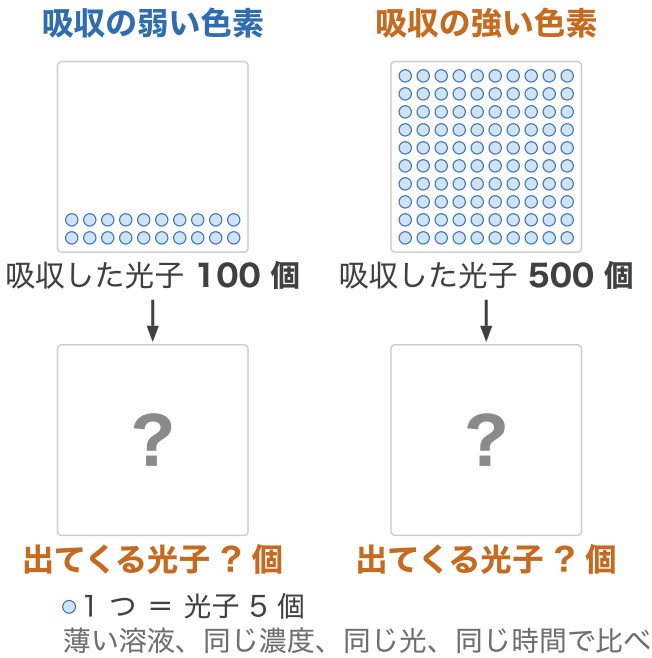


図 7-1　この章の問いの二つの色素が吸収する光子と、出てくる光子です（模式、教材用の数値。丸の印 1 つが光子 5 個）。薄い溶液で、同じ濃度、同じ光、同じ時間で比べます。吸収の強い色素は、吸収の弱い色素の 5 倍の光子を吸収します（100 個と 500 個）。この章で知りたいのは、下の枠の、出てくる光子の数です。

問い 1　光を吸収する分子が必ずしもよく光らないのはなぜか

具体的に問います。二つの色素があり、吸収の位置と形は同じで、吸収の強い色素のモル吸光係数 ε は、どの波長でも吸収の弱い色素の 5 倍です（教材用の数値）。薄い

溶液では、吸収の強い色素は弱い色素の 5 倍の光子を吸収します（図 7-1）。知りたいのは、出てくる蛍光の光子の数です。この章では、これを **明るさ** と呼びます（同じ濃度の溶液を同じ光で同じ時間照らして比べます）。吸収の強い色素は、弱い色素より明るいでしょうか。次の三つから予想を選んでください。

1. 必ず明るい
2. 必ず暗い
3. 吸収の強さだけでは決まらない

この章の終わり（7.12 節）で答えます。

前の章までから、四つのことを使います。

- **時間尺度**：電子は核よりずっと速く動き、電子の状態が変わるとポテンシャルエネルギー曲面も変わります（1.3 節・1.4 節）。
- **競合する過程の分岐**：一つの出発する状態から出る二つの過程の割合は、二つの速度定数の比で決まります（4.1 節）。
- **同位体**：C–H を C–D に替えると、振動数が 0.734 倍になります（図 5-6）。
- **再組織化エネルギーと逆転領域**：電子移動の前と後で極小の位置がずれていることから生じる再組織化エネルギー λ と、逆転領域で余ったエネルギーを生成物の振動が受け取ることです（6.4 節・6.7 節）。

この章から始まる第 III 部では、一つの状態から出るいくつもの過程の競争を考えます。この章では、光を吸収した分子がどう緩和し、光を出して戻るか出さずに戻るかを、励起状態のポテンシャルエネルギー曲面と、S_1 から出る過程の競争で考えます。

この章のねらい

光を吸収した分子の行方を、二つの電子状態のポテンシャルエネルギー曲線と、S_1 から出る過程の競争で説明します。吸収と発光は核を止めたまま縦に移るので、発光が吸収より長い波長に出ること（ストークスシフト）を、二つの曲線の極小の位置のずれで示します。蛍光量子収率と寿命から放射と無放射の速度定数を分け、よく吸収する分子は k_r も大きいのに、光るかどうかは無放射過程との競争で決まることを導きます。そのうえで、無放射過程を速くするもの（エネ

ルギーの差、ねじれ、項間交差、消光）を知り、明るくする改変案とそれを確かめる測定を選びます。
この章を終えると、次のことができるようになります。

- **吸収と発光**：フランク・コンドン原理から、吸収と発光のエネルギーの差（2λ）とスペクトルの形を説明できる（章末問題 概念確認 3、応用 2）
- **速度定数の分け方**：Φ_{F} と τ から k_{r} と k_{nr} を求め、Φ_{F} の変化が k_{r} と k_{nr} のどちらの変化かを判定できる（章末問題 概念確認 1・2、応用 1）
- **吸収の強さと明るさ**：吸収の強さ、k_{r}、Φ_{F}、明るさ（出てくる蛍光の光子の数）を区別できる（章末問題 応用 3、設計と検証 2）
- **無放射過程**：エネルギーギャップ則、ねじれ、項間交差、消光が k_{nr} をどう変えるかを言え、改変案と確かめる測定を選べる（章末問題 設計と検証 1・3）
- **前提**：一つの発光種、単一指数の寿命、形成効率 1 の前提が崩れたとき、$k_{\mathrm{r}} = \Phi_{\mathrm{F}}/\tau$ がどうずれるかを判断できる（章末問題 適用条件と限界 1〜3）

7.1　光の吸収と励起状態

まず、学部で習う光の吸収を確かめます。

分子が光を吸収すると、光子のエネルギーを受け取って、電子の状態が別の状態に変わります。光子 1 個のエネルギーは振動数に比例し、波長に反比例します。この章ではエネルギーを eV で書き、波長は「吸収波長 466 nm」のように言葉で書きます（記号 λ は再組織化エネルギーに使います）。換算は

$$\text{波長（nm）} \approx \frac{1240}{\text{光子のエネルギー（eV）}}, \quad 1\ \mathrm{eV} = 96.5\ \mathrm{kJ/mol} \tag{7.1}$$

です（1 eV は光子 1 個あたり、96.5 kJ/mol は 1 mol あたり。単位の換算は 付録 A.3）。

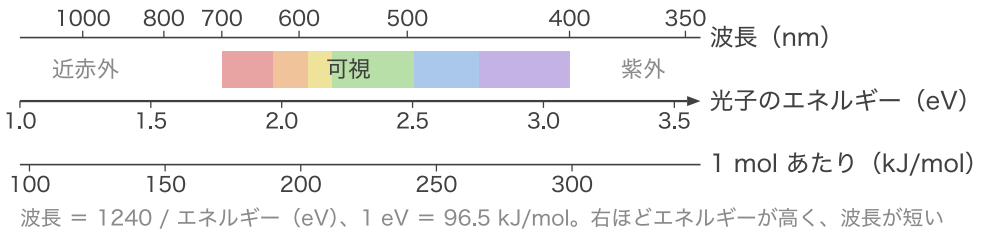


図 7-2　光子のエネルギー（eV、中段）と、波長（nm、上段）・1 mol あたりのエネルギー（kJ/mol、下段）の対応です。横軸はエネルギーに比例しているので、波長の目盛りは等間隔ではありません。可視の光（400〜700 nm）が 1.8〜3.1 eV、170〜300 kJ/mol に当たることを見てください。帯の色は見た目の目安です。

図 7-2 から、可視の光子は 1 mol あたり 170〜300 kJ/mol のエネルギーをもつことが分かります。298 K の $RT = 2.48$ kJ/mol や、第 4 章で見た数十 kJ/mol の障壁よりずっと大きく、熱の揺らぎではまず届かない高さです。光を吸った分子は、基底状態とは別の、エネルギーの高い電子状態のポテンシャルエネルギー曲面へ移ります。

> **定義：励起状態と S_0・S_1・T_1**
>
> 光を吸収して電子の状態が変わった状態を **励起状態**（excited state）と呼びます。電子のスピンの向きの組み合わせで、全体としてスピンが打ち消し合う **一重項** と、二つの向きがそろった **三重項** に分けます。ふつうの有機分子の基底状態は一重項で、S_0 と書きます。最も低い一重項の励起状態が S_1、最も低い三重項の状態が T_1 です。T_1 はふつう S_1 より低い所にあります。

電子の状態が変われば、極小の位置（安定構造）も変わります。第 1 章のエチレンでは、基底状態の極小は平面の形、励起状態の極小は 90° にねじれた形にありました（図 1-7）。光を吸収した瞬間は平面のままで、S_1 で 90° にねじれ、光を出さずに S_0 へ戻ります。このように、光を吸収すると、分子は励起状態のポテンシャルエネルギー曲面に移り、その曲面の上で構造が変わり始めます。次の節から、その動きを順に追います。

7.2　フランク・コンドン原理と垂直励起

光を吸収した瞬間、核はどこにいるのでしょうか。

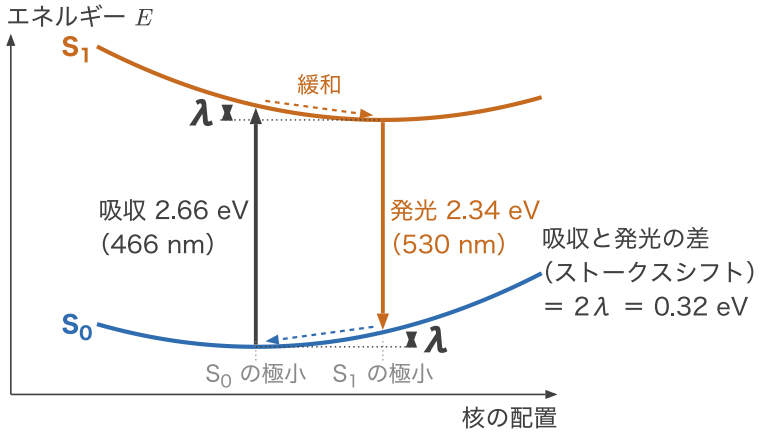


図 7-3　縦軸はポテンシャルエネルギー E、横軸は核の配置です（模式の蛍光分子で、特定の分子ではありません。教材用の数値）。基底状態 S_0（青）と励起状態 S_1（橙）は同じ曲がり具合で、S_1 の極小は S_0 の極小から右にずれています。吸収（墨）は S_0 の極小の位置のまま縦に上がり、S_1 の極小より λ 上に着きます。そこから S_1 の極小へ構造が緩和し（橙の破線）、発光（橙）は S_1 の極小の位置のまま縦に下りて、S_0 の極小より λ 上に着き、S_0 の極小へ緩和します（青の破線）。短い両矢印の幅が λ です。

図 7-3 の縦軸はポテンシャルエネルギー E で、横軸 x は、結合の長さなど、S_0 と S_1 で違う核の配置をまとめた座標です（第 6 章の放物線の横軸と同じ考え方）。この図は、二つのポテンシャルエネルギー曲線を

$$E_{S_0}(x) = x^2, \quad E_{S_1}(x) = 2.5 + (x - d)^2 \quad (\mathrm{eV}) \tag{7.2}$$

と描いた模式で、$d = 0.4$ が二つの極小の位置のずれです。前提は、極小のまわりでエネルギーが極小からのずれの二乗で上がり、二つの曲線の曲がり具合（曲率）が同じことです。

光の吸収で電子の状態が変わるのにかかる時間は、核の振動 1 周期（C–H 伸縮で約 11 fs。図 1-6）よりずっと短く、そのあいだ核はほとんど動けません。したがって、吸収は、S_0 の極小の核の配置 $x = 0$ のまま、エネルギーだけが縦に上がる遷移になります。これを **垂直励起** と呼びます。

> **定義：フランク・コンドン原理**
>
> 光の吸収や発光で電子の状態が変わるあいだ、核は止まったままとみなせる、という考え方を **フランク・コンドン原理**（Franck–Condon principle）と呼びます。電子の遷移は、エネルギー図の上で縦の矢印（垂直遷移）として描けます。

垂直に上がった分子は、S_1 の極小ではなく、極小から外れた点に着きます。核の配置は S_0 の極小のままなのに、S_1 の極小は $x = d$ にあるからです。着いた点は S_1 の極小より $d^2 = 0.16$ eV 高く、この高さが第 6 章の再組織化エネルギー λ に当たります。前の状態の核の配置のまま後の状態にしたときの、エネルギーの上がり分です（6.4 節。第 6 章は溶媒まで含めた G の図でしたが、ここでは E の図として読みます）。電子移動では前と後のエネルギーが等しい配置（交点）に来るのを待ちましたが、光の吸収では足りないエネルギーを光子が与えるので、今いる配置のまま縦に移れます。

7.3　励起状態の構造緩和とカシャの規則

S_1 の極小から外れた点に着いた分子は、そのあとどうなるのでしょうか。

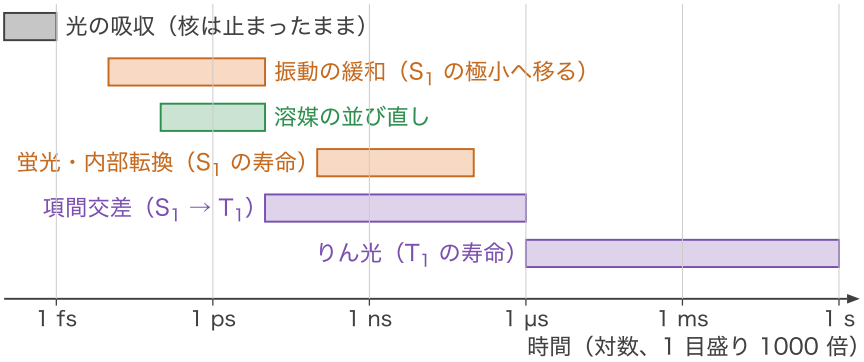


図 7-4　光を吸収したあとに起こることの時間尺度の目安です（対数の目盛り、1 目盛りが 1000 倍。帯の範囲は多くの有機分子の典型的な桁で、特定の分子の値ではありません）。吸収（墨）と振動の緩和・溶媒の並び直し（橙・緑）が ps までに終わり、蛍光や内部転換（S_1 の寿命）が ns、りん光（紫、T_1 の寿命）が μs から s であることを、左から見比べてください。

図 7-3 の橙の破線のように、核は S_1 の曲線に沿って、エネルギーの低い向き、極小のほうへ動き出します。これを励起状態の **構造緩和** と呼びます。動き出すのは振動の尺度（数十〜数百 fs）で、極小のまわりで振動しながら、余った振動のエネルギーを溶媒に渡します。極性の溶媒では、励起状態の電荷の偏りに合わせて溶媒分子が向きを並び直し、エネルギーがさらに下がります（第 3 章の溶媒の応答）。図 7-4 のように、ここまでが ps 程度で終わります（時間の目安は N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, 2010 などによる）。

蛍光は ns の尺度で起こるので、光を出すまでに、分子はほぼ必ず S_1 の極小で落ち着いています。もっと高い励起状態に上がった場合でも、S_1 の極小まで速く緩和してから光ります。発光がふつう S_1 の最も低い振動の準位から起こるというこの経験則を、**カシャの規則**（Kasha's rule）と呼びます（M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19。もとは「発光は、その多重度で最も低い励起状態から起こる」という形で、りん光なら T_1 から）。この章で「発光する状態は S_1 の極小の一つ」とみなす根拠です。

構造緩和は、小さなずれだけではありません。エチレンのように、励起状態で 90° にねじれた形がエネルギー極小になる分子では、緩和そのものが大きな形の変化になります（図 1-7）。この場合に何が起こるかは、7.10 節 で見ます。

7.4　ストークスシフトとスペクトルの形

発光は、吸収と同じエネルギーで出るのでしょうか。図 7-3 をもう一度、左から右へ読みます。

極小で落ち着いた分子が光を出すときも、核は止まったままです。発光は、S_1 の極小の位置 $x = d$ のまま縦に下りて、S_0 の極小ではなく、極小から外れた点に着きます。高さは S_0 の極小から $d^2 = \lambda$ です。二つの極小のエネルギー差を E_{00}（図 7-3 では 2.5 eV）とすると、

$$\text{吸収} = E_{00} + \lambda, \quad \text{発光} = E_{00} - \lambda, \quad \text{吸収} - \text{発光} = 2\lambda \tag{7.3}$$

です。前提は、二つの曲線の曲がり具合が同じことです。この式は、吸収で λ、発光でもう一度 λ、合わせて 2λ だけ、発光のエネルギーが吸収より低くなることを表します。

$d = 0.4$ では $\lambda = 0.16$ eV（約 15 kJ/mol）で、吸収は 2.66 eV（466 nm）、発光は 2.34 eV（530 nm）、差は 0.32 eV です。発光は吸収より長い波長に出ます。

> **定義：ストークスシフト**
>
> 吸収の極大と発光の極大のエネルギー（または波長）の差を **ストークスシフト**（Stokes shift）と呼びます。二つの曲線の曲がり具合が同じなら、ストークスシフトは再組織化エネルギーの 2 倍、2λ です。

励起で形が大きく変わる分子ほど、二つの極小のずれが大きく、ストークスシフトも大きくなります。

極小のずれを変えたときの数値

小テストの範囲外

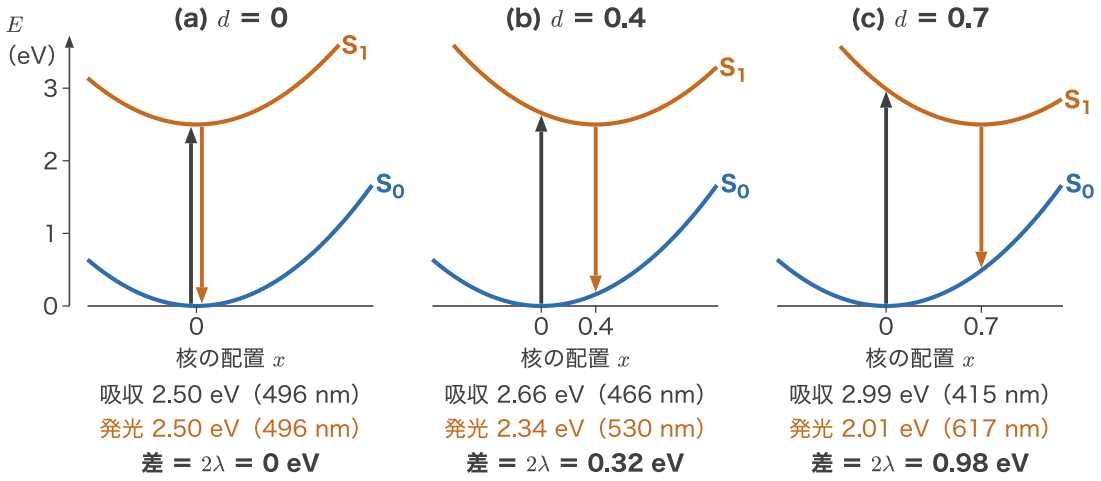


図 7-5　極小の位置のずれ d を 0・0.4・0.7 と大きくしたときの、吸収（墨）と発光（橙）です（図 7-3 と同じ形の曲線の模式、教材用の数値）。ずれが大きいほど吸収は高く、発光は低くなり、差 2λ が広がることを、左から見比べてください。

図 7-5 は、極小の位置のずれ d だけを 0・0.4・0.7 と変えた三つの場合です。$d = 0$ では吸収と発光が同じ 2.50 eV に重なります（光を吸っても形が変わらない分子）。$d = 0.7$ まで大きくすると、$\lambda = 0.49$ eV、吸収は 2.99 eV（415 nm）、発光は 2.01 eV（617 nm）で、差は 0.98 eV に広がります。

スペクトルの形：振動の構造と鏡像の関係

小テストの範囲外

実際の吸収と発光のスペクトルは、一本の線ではなく、幅のある帯です。その形にも、極小の位置のずれが現れます。

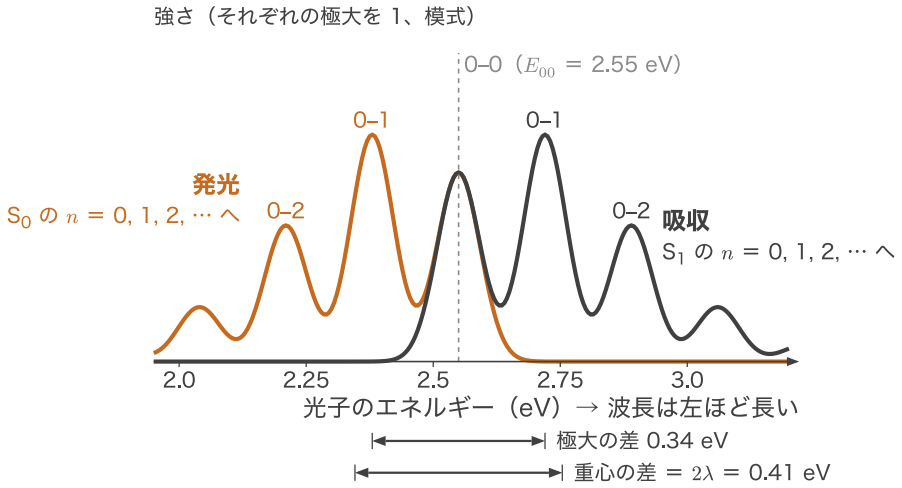


図 7-6 吸収（墨）と発光（橙）のスペクトルの模式です（教材用の数値。横軸は光子のエネルギーで、左ほど波長が長い）。振動数の高い振動一つ（間隔 0.17 eV）の座標に沿って、二つの状態の極小の位置がずれているとして描きました。吸収は S_1 の振動の量子数 $n = 0, 1, 2, \ldots$ の準位へ、発光は S_0 の $n = 0, 1, 2, \ldots$ の準位へ移る線の集まりで、二つの帯が 0–0 の位置（破線）を挟んで鏡に映した形になることを見てください。この模式の λ は 0.204 eV（2λ = 0.41 eV）で、図 7-3 の 0.16 eV とは別の数値です。図の下の二本の寸法は、極大どうしの差と、帯の重心どうしの差です。

分子の振動のエネルギーは量子化されています（5.1 節）。S_0 の最も低い準位（$n = 0$）から吸収するとき、行き先は S_1 の $n = 0$ だけでなく、$n = 1, 2, \ldots$ の準位でもかまいません。行き先ごとに少しずつ違うエネルギーの吸収になり、図 7-6 の墨の帯のように、振動の間隔ごとにピークが並びます（0–0、0–1、0–2 と呼びます）。発光も同じで、S_1 の $n = 0$ から S_0 の $n = 0, 1, 2, \ldots$ へ下ります（橙の帯）。

どの準位へ移りやすいかは、二つの極小の位置のずれで決まります。ずれがなければ 0–0 だけが強く、ずれが大きいほど n の大きい準位への遷移が強くなり、帯の極大が 0–0 から離れます（第 6 章の発展の箱の、振動の準位への重みと同じ考え方です）。

図 7-6 では、極大が吸収で 2.72 eV（456 nm）、発光で 2.38 eV（521 nm）にあり、その差 0.34 eV がこの模式でのストークスシフトです。振動のピークが分かれて見えるこの模式では、極大がピークの一つ（ここでは 0–1）に重なるので、極大どうしの差は $2\lambda = 0.41$ eV から少しずれます（帯の重心どうしの差が 2λ に一致します。図の下の二本の寸法）。幅の広い溶液の帯では、極大どうしの差がほぼ 2λ です。

二つの曲線の曲がり具合（振動数）が同じなら、吸収と発光のピークの間隔と強さの並びがそろい、二つの帯は 0–0 を挟んで鏡に映した形（**鏡像の関係**）になります。

鏡像からずれていれば、S_1 のポテンシャルエネルギー曲線の形が S_0 と違う（振動数が違う、大きくねじれる、別の状態から光っている）手がかりになります。溶液の中では、溶媒の揺らぎで振動のピークが重なり合い、一つの帯に見えることも多くあります。

7.5　励起状態の失活：放射過程と無放射過程

S_1 の極小で落ち着いた分子は、どの過程で S_0 に戻るのでしょうか。

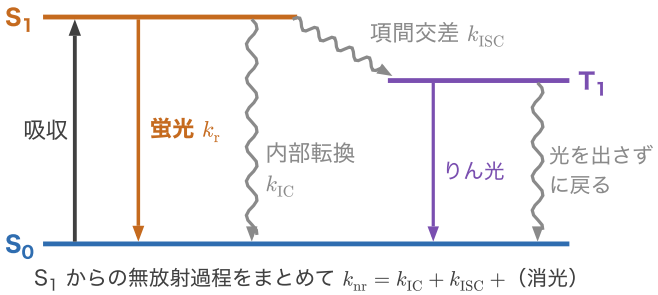


図 7-7　ヤブロンスキー図（模式）です。横の線が電子の状態（S_0・S_1・T_1）、矢印が状態のあいだの移り変わりです。光を出す遷移を直線（吸収、蛍光、りん光）、光を出さない遷移を波線（内部転換、項間交差、T_1 から S_0 へ光を出さずに戻る項間交差）で描きます。S_1 から出る蛍光 k_r と、無放射過程 k_{nr} が、同じ S_1 から競うことを見てください。

図 7-7 のように、状態を縦に並べ、そのあいだの移り変わりを矢印で描いた図を **ヤブロンスキー図**（Jablonski diagram）と呼びます。横の位置には意味がありません（図 7-3 の横軸を省いた図です）。本書では、光を出す遷移を直線、光を出さない遷移を波線で描きます。S_1 が S_0 などに戻って励起のエネルギーを失うことを **失活** と呼びます。失活の過程は、光を出すかどうかで二つに分けられます。

> **定義：放射過程と無放射過程**
>
> 光を出して状態が移る過程を **放射過程**、光を出さずに移る過程を **無放射過程** と呼びます。S_1 から S_0 への放射過程が **蛍光**（fluorescence）で、その速度定数を k_r と書きます。S_1 からの無放射過程をまとめた速度定数を k_{nr} と書きます。

無放射過程には、おもに三つがあります。

- **内部転換**（internal conversion, IC）：スピンの向きを変えずに S_1 から S_0 へ移り、電子のエネルギーを振動のエネルギー（最後は熱）に変える過程です。速度定数は k_{IC} です。
- **項間交差**（intersystem crossing, ISC）：スピンの向きを変えて S_1 から T_1 へ移る過程です。速度定数は k_{ISC} です。
- **消光**（quenching）：ほかの分子や分子内の別の部位との相互作用で、励起状態が光を出さずに失われる過程です。第 6 章の電子移動がその代表で、ほかにエネルギーを相手に渡す過程（エネルギー移動）もあります。行き先は S_0 とは限りません（電子移動なら電荷分離の状態です）。

これらはどれも一次の過程、つまり S_1 の数に比例して起こる過程です。ほかの分子（消光剤）による消光では、消光剤が励起状態の分子よりずっと多く濃度が変わらなければ、k_q[消光剤] を擬一次の速度定数として足せます。まとめると $k_{nr} = k_{IC} + k_{ISC} + k_q$[消光剤] です（分子内の電子移動のような分子内の消光があれば、その一次の速度定数も足します）。消光剤の濃度を変えた解析（シュテルン・フォルマーの式）は 付録 C.5 にあります。

同じ S_1 から一次の過程がいくつも出ているとき、それぞれの過程で失活する分子の割合は、速度定数の比で決まります。第 4 章で、一つの出発物から不可逆にできる二つの生成物の比が、二つの速度定数の比で決まったのと同じです（4.1 節）。

項間交差と重い原子の効果、りん光

小テストの範囲外

項間交差では電子のスピンの向きが変わります。スピンの向きを変える遷移は起こりにくく、重い原子のない分子では、項間交差は蛍光と同じ程度か、それより遅いことが多い過程です（図 7-4）。ただし、ベンゾフェノンのような芳香族のケトンでは、重い原子がなくても項間交差がずっと速く、S_1 のほとんどが T_1 へ移ります。また、臭素やヨウ素のような重い原子が分子の中や溶媒にあると、スピンの向きが変わりやすくなり、項間交差が速くなります（**重原子効果**、heavy-atom effect）。項間交差が速くなれば k_{nr} が増え、Φ_F は下がります。

T_1 から S_0 へ光を出して戻るのが **りん光**（phosphorescence）です。これもスピンの向きを変える遷移なので遅く、T_1 の寿命は μs から s にもなります。そのあいだに溶液の中の酸素分子（基底状態が三重項）などとぶつかって失われることが多く、室温の溶液ではりん光が見えないこともよくあります。調べるときは、酸素を除いたり、低温の固い媒体に閉じ込めたりします。

S_1 から T_1 へ移る割合（三重項の収率）は、次の節の量子収率と同じ考え方で $\Phi_T = k_{ISC}/(k_r + k_{nr})$ です。光を当てた直後の吸収の時間変化（過渡吸収。6.9 節）で T_1 の吸収を探せば、項間交差がどれだけ起きているかを直接確かめられます。

7.6　蛍光量子収率・寿命・速度定数

放射過程と無放射過程の割合と、励起状態の寿命は、何で決まるのでしょうか。



図 7-8　S_1 になった分子 100 個の行方です（模式、教材用の数値。k_r 1.0、k_{nr} 2.0 × 10^8 s^{-1}）。丸 1 つが分子 1 個で、橙が蛍光を出して S_0 に戻る分子、灰が光を出さずに失活する分子です。どの分子がどちらになるかは確率で、数えると割合が決まります。橙の割合が Φ_F であることを見てください。

求めたいのは、吸収した光子のうち蛍光として出てくる割合と、励起状態の寿命です。仮定は三つです。発光する状態は S_1 の一つで、そこから出る過程はすべて一次であること、そして、吸収した光子はすべて S_1 をつくることです。このとき、S_1 の数 N は

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -(k_r + k_{nr})N, \quad N(t) = N_0 \exp(-t/\tau) \tag{7.4}$$

に従って、一つの指数関数で減ります。τ が励起状態の **寿命**（蛍光寿命）で、S_1 の数が $1/e$（0.37）に減る時間です。蛍光の強さの減り方を測って求めます（寿命と半減期の違いは 付録 B.4）。減った分のうち光になる割合が **蛍光量子収率**（fluorescence quantum yield）Φ_F です。

$$\Phi_{\mathrm{F}} = \frac{k_{\mathrm{r}}}{k_{\mathrm{r}} + k_{\mathrm{nr}}}, \quad \tau = \frac{1}{k_{\mathrm{r}} + k_{\mathrm{nr}}} \tag{7.5}$$

です。Φ_{F} の式は、時間 $\mathrm{d}t$ のあいだに光になる数 $k_{\mathrm{r}} N\,\mathrm{d}t$ を全時間で足し、初めの数 N_0 で割った $k_{\mathrm{r}} \int_0^{\infty} N\,\mathrm{d}t / N_0 = k_{\mathrm{r}}\tau$ から出ます。Φ_{F} は、k_{r} の大きさではなく、速度定数の和に占める k_{r} の割合です。τ は、放射過程と無放射過程の速度定数の和の逆数です。たとえば $k_{\mathrm{r}} = 1.0 \times 10^8\ \mathrm{s}^{-1}$ でも、$k_{\mathrm{nr}} = 2.0 \times 10^8\ \mathrm{s}^{-1}$ なら、$\Phi_{\mathrm{F}} = 1/3 = 0.33$、$\tau = 1/(3.0 \times 10^8 \mathrm{s}^{-1}) = 3.3$ ns です（100 個のうち 33 個が光ります。図 7-8）。

二つの式を逆に解くと、測った Φ_{F} と τ から二つの速度定数が求まります。

$$k_{\mathrm{r}} = \frac{\Phi_{\mathrm{F}}}{\tau}, \quad k_{\mathrm{nr}} = \frac{1 - \Phi_{\mathrm{F}}}{\tau} \tag{7.6}$$

前提は、式 (7.5) と同じ三つです。単位に注意して、ns は 10^{-9} s に直して割ります。

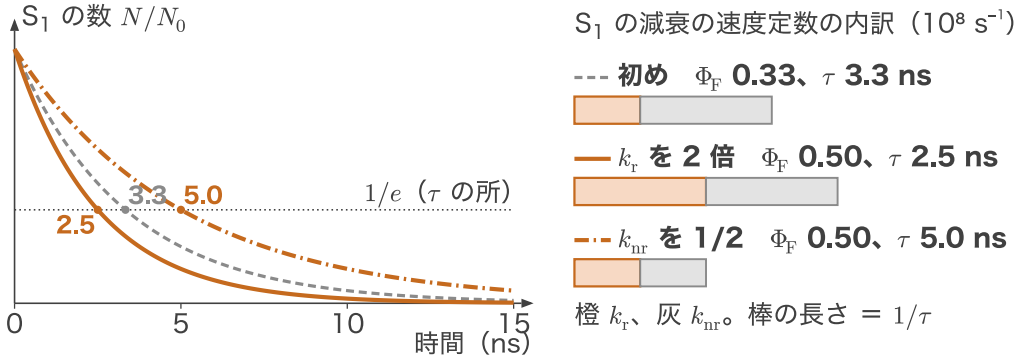


図 7-9　左は S_1 の数 N/N_0 の減り方、右は S_1 の減衰の速度定数の内訳です（教材用の数値、単位 $10^8\ \mathrm{s}^{-1}$）。灰の破線が初め（k_{r} 1.0、k_{nr} 2.0）、橙の実線が k_{r} を 2 倍にしたとき、橙の一点鎖線が k_{nr} を 1/2 にしたときです。右の棒の長さが $1/\tau$、橙の割合が Φ_{F} です。$1/e$ の点線と曲線の交わる所が τ です。二つの橙は Φ_{F} がどちらも 0.50 なのに、τ は 2.5 ns と 5.0 ns に分かれることを見てください。

図 7-9 は、初め（破線）から k_{r} と k_{nr} を一つずつ変えた二つの場合です。初めから k_{r} を 2 倍にすると（橙の実線）、Φ_{F} は 0.50 に上がり、$k_{\mathrm{r}} + k_{\mathrm{nr}}$ が増えるので τ は 2.5 ns に短くなります。k_{nr} を 1/2 にすると（橙の一点鎖線）、Φ_{F} は同じ 0.50 に上がり、τ は 5.0 ns に長くなります。Φ_{F} だけでは二つを見分けられず、τ を一緒に測れば分かれます。

要点

蛍光量子収率と寿命は、$\Phi_F = k_r/(k_r + k_{nr})$、$\tau = 1/(k_r + k_{nr})$ で決まります。両方を測れば、$k_r = \Phi_F/\tau$、$k_{nr} = (1 - \Phi_F)/\tau$ と二つの速度定数を分けられます。Φ_F だけでは、k_r と k_{nr} のどちらが変わったかは決まりません。

よくある誤解

「Φ_F が上がったので、k_r が増えた」と読む誤りがよくあります。Φ_F は k_r と k_{nr} の比で決まるので、k_{nr} を 1/2 にしても、k_r を 2 倍にしたときと同じ 0.50 まで上がります（図 7-9）。Φ_F が上がって τ も長くなっていれば、$k_{nr} = (1 - \Phi_F)/\tau$ は下がっています。k_r が変わったかは、Φ_F/τ を計算して確かめます。

多成分の寿命と平均

小テストの範囲外

式 (7.6) は、試料の中の発光する分子がすべて同じで、減衰が一つの指数関数で表せるときの式です。試料に性質の違う二つの種（たとえば、二つの配座や、水素結合した分子としていない分子）が混ざっていると、どうなるでしょうか。

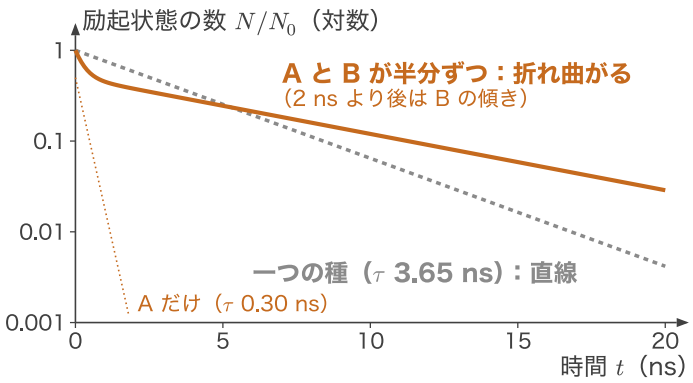


図 7-10　励起状態の数の減り方を、対数の目盛りで描いた図です（教材用の数値）。橙は、寿命 0.30 ns の種 A と 7.0 ns の種 B が半分ずつ励起された試料、灰の破線は、同じ平均の寿命 3.65 ns をもつ一つの種です。一つの種なら対数の目盛りで直線になるのに、二つの種が混ざると、初めに速く落ちてから傾きがゆるやかになって折れ曲がることを見てください。測るのは蛍光の強さの減り方で、種ごとの k_r で重みが変わりますが、折れ曲がりは同じように現れます。

一つの指数関数なら、対数の目盛りで減り方は直線になります（図 7-10 の破線）。二つの種が混ざると、初めは短い寿命の A が速く減り、そのあとは B だけが残るので、線は折れ曲がります。減り方の形で、一つの種かどうかを確かめられます。

折れ曲がった減り方から一つの「平均の寿命」を出し、試料全体の Φ_F と式 (7.6) に入れると、何が出てくるでしょうか。図 7-10 の試料で、A を Φ_F 0.06・τ 0.30 ns（$k_r = 2.0 \times 10^8$、$k_{nr} = 3.1 \times 10^9$ s^{-1}）、B を 0.70・7.0 ns（1.0×10^8、4.3×10^7 s^{-1}）とします（教材用）。試料全体の Φ_F は $0.5 \times 0.06 + 0.5 \times 0.70 = 0.38$、励起した直後の数の割合（ここでは半分ずつ）で重みをつけた平均の寿命は $0.5 \times 0.30 + 0.5 \times 7.0 = 3.65$ ns です。式に入れると $k_r = 1.0 \times 10^8$、$k_{nr} = 1.7 \times 10^8$ s^{-1} になります。この k_{nr} は、A の値（3.1×10^9）の約 1/18、B の値（4.3×10^7）の約 4 倍で、どちらの種の値でもありません。平均の寿命と全体の Φ_F を、同じ式に無条件で入れてはいけません。種ごとの寿命と寄与を分けて解析するか、種を分けて測ります。

形成効率が 1 でない場合

小テストの範囲外

もう一つの前提は、吸収した光子がすべて S_1 をつくることでした。試料の一部の分子が、光を吸う前から暗い錯体（光を吸っても光らない組）をつくっていると、この前提が崩れます（**静的な消光**）。吸収した光子のうち、光る S_1 をつくる割合を **形成効率** η とすると、

$$\Phi_F = \eta \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}, \quad \frac{\Phi_F}{\tau} = \eta k_r \tag{7.7}$$

です。光る分子の寿命 τ は変わらないのに、Φ_F だけが η 倍に下がります。たとえば $k_r = 7.5 \times 10^7$、$k_{nr} = 5.0 \times 10^7$ s^{-1}（τ 8.0 ns、Φ_F 0.60）の分子で $\eta = 0.40$ なら、測った Φ_F は 0.24 で、$\Phi_F/\tau = 3.0 \times 10^7$ s^{-1} と k_r を小さく、$(1 - \Phi_F)/\tau = 9.5 \times 10^7$ s^{-1} と k_{nr} を大きく見積もってしまいます（教材用）。「Φ_F は下がったのに τ は変わらない」ことが、静的な消光の手がかりです（消光剤の濃度を変えて動的な消光と見分ける方法は 付録 C.5）。

逆向きのずれもあります。T_1 に移った分子の一部が S_1 に戻って遅れて光ると（**遅延蛍光**）、全時間で測った Φ_F が大きくなり、ns の τ と組み合わせると k_r を大きく見積もります。減衰を μs まで追うか、酸素を除いて長い成分が増えるかで確かめます。

7.7　吸収の強さと放射速度

よく吸収する分子は、k_r も大きいのでしょうか。

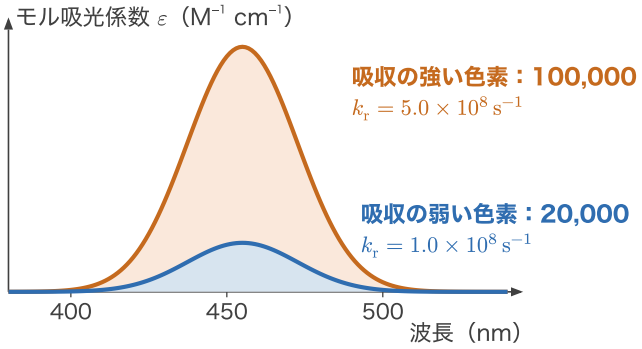


図 7-11　この章の問いの二つの色素の吸収帯と k_r です。吸収の弱い色素（青）と吸収の強い色素（橙）の吸収帯です（模式、教材用の数値）。位置と形は同じで、モル吸光係数 ε の極大は、吸収の弱い色素が 20,000、吸収の強い色素が 100,000 $M^{-1}\ cm^{-1}$ です。帯の面積が 5 倍なら、k_r も 5 倍（1.0 と 5.0 × $10^8\ s^{-1}$）になることを見てください。

光を吸収しやすい遷移は、光を出しやすい遷移でもあります。吸収と蛍光は、同じ二つの状態 S_0 と S_1 を、逆向きに結ぶ遷移だからです。吸収の強さは **モル吸光係数** ε（$M^{-1}\ cm^{-1}$。第 3 章の比誘電率 ε_r とは別の量）で表し、それを帯全体で積分した面積が、遷移の強さの目安になります。帯の面積が大きいほど k_r が大きくなります。吸収帯の面積と k_r を結ぶのが、**ストリックラー・バーグの関係**（Strickler–Berg relation）です。

$$k_r \propto n^2 \tilde{\nu}^2 \int \varepsilon \, d\tilde{\nu} \tag{7.8}$$

ここで n は溶媒の屈折率（第 6 章と同じく、振動の量子数の n とは別）、$\tilde{\nu}$ は遷移の波数（cm^{-1}）です。前提は、吸収と発光が同じ二つの状態の間で起こり、励起で形がほとんど変わらないことです（S. J. Strickler, R. A. Berg, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814–822）。この前提が崩れると、吸収から出した k_r と Φ_F/τ が合わなくなります。合わなければ、光る状態が吸収した状態と違う可能性があります。

この式は、同じ溶媒で、同じ位置に吸収と発光をもつ分子どうしなら、吸収帯の面積に比例して k_r が大きくなることを表します。図 7-11 の吸収の強い色素は、吸収の弱い色素と位置も形も同じで、面積が 5 倍なので、k_r も 5 倍です。吸収の弱い色素の $k_r = 1.0 \times 10^8\ s^{-1}$ に対して、吸収の強い色素は $5.0 \times 10^8\ s^{-1}$ です。

ここから、一つの「ルール」が考えられます。よく吸収する分子は k_r が大きい。だから、よく光るはずだ、というものです。次の節で、このルールを確かめます。

発展　ストリックラー・バーグの式で、k_r を見積もる　小テストの範囲外

式 (7.8) の比例定数まで書いた近似式は

$$k_\mathrm{r} \approx 2.88 \times 10^{-9} n^2 \tilde{\nu}^2 \int \varepsilon \, \mathrm{d}\tilde{\nu} \tag{7.9}$$

です（k_r は $\mathrm{s^{-1}}$、$\tilde{\nu}$ は $\mathrm{cm^{-1}}$、ε は $\mathrm{M^{-1}\,cm^{-1}}$）。$\tilde{\nu}$ には吸収と発光の位置が近いときの波数を使います。

吸収の弱い色素（教材用）で計算してみます。吸収帯を極大 20,000 $\mathrm{M^{-1}\,cm^{-1}}$、半値幅 2000 $\mathrm{cm^{-1}}$ のガウス形とすると、面積は $1.064 \times 20000 \times 2000 = 4.3 \times 10^7$ $\mathrm{M^{-1}\,cm^{-2}}$ です。$n^2 = 1.96$、$\tilde{\nu} = 22000$ $\mathrm{cm^{-1}}$（455 nm）とすると

$$k_\mathrm{r} \approx 2.88 \times 10^{-9} \times 1.96 \times \left(2.2 \times 10^4\right)^2 \times 4.3 \times 10^7 = 1.2 \times 10^8 \mathrm{s^{-1}} \tag{7.10}$$

で、量子収率と寿命から出した 1.0×10^8 $\mathrm{s^{-1}}$ と 2 割以内で合います。吸収の強い色素では 5.8×10^8 $\mathrm{s^{-1}}$ です。

正確な式では、$\tilde{\nu}^2 \int \varepsilon \, \mathrm{d}\tilde{\nu}$ の代わりに、発光スペクトルで平均した $\tilde{\nu}^{-3}$ の逆数と $\int \varepsilon \, \mathrm{d}\tilde{\nu}/\tilde{\nu}$ の積を使い、二つの状態の縮重度の比も入ります。吸収と発光の位置が離れているときは、この違いが効きます。

この関係が成り立たないのは、吸収した状態と光る状態が違うときです。大きくねじれてから光る分子、電荷の偏った別の状態から光る分子、$\mathrm{T_1}$ から光るりん光では、吸収から出した k_r と Φ_F/τ が大きく食い違います。大きなストークスシフトや、鏡像にならないスペクトル（図 7-6）が、その手がかりです。

7.8　放射過程と無放射過程の競争

前の節のルールが正しければ、5 倍吸収する吸収の強い色素は、吸収の弱い色素よりずっとよく光るはずです。k_r が 5 倍なら、5 倍明るいのでしょうか。

二つの色素の吸収・量子収率・寿命

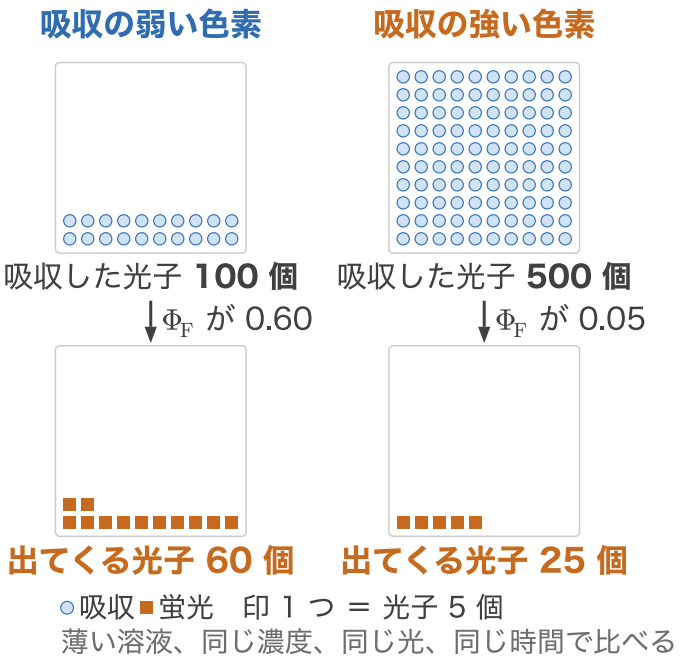


図 7-12　図 7-1 の下の枠に、出てくる光子を入れた図です（模式、教材用の数値。印 1 つが光子 5 個で、丸が吸収、四角が蛍光）。吸収の弱い色素は 100 個吸収して 60 個、吸収の強い色素は 500 個吸収して 25 個を出すことを見てください。

図 7-12 が答えです。吸収の強い色素は 5 倍吸収するのに、出てくる光子は弱い色素の約 0.4 倍です。二つの色素の中身を、図 7-13 で見ます。

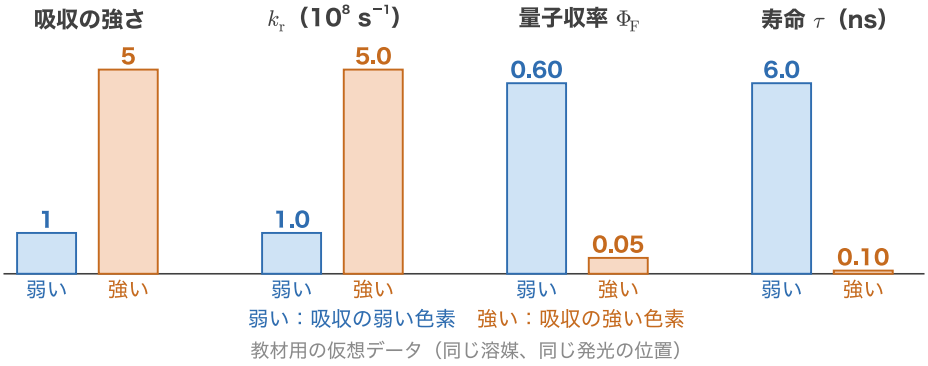


図 7-13　吸収の弱い色素（青）と吸収の強い色素（橙）の、吸収の強さ（弱い色素を 1）、k_r、蛍光量子収率 Φ_F、寿命 τ です（教材用の仮想データ。同じ溶媒、同じ発光の位置）。左の二組では強い色素が弱い色素の 5 倍なのに、三組目の Φ_F では 1/12 しかないことを見てください。右端の τ では、1/60 しかないことも見てください。

図 7-13 を左から読みます。吸収の強さは吸収の強い色素が 5 倍、k_r も 5 倍です（どちらも前の節のとおり）。ところが、量子収率は吸収の弱い色素が 0.60、吸収の強い色素が 0.05 で、1/12 しかありません。寿命は弱い色素が 6.0 ns、強い色素が 0.10 ns です（図の右端）。よく吸収し、k_r も大きいのに、吸収の強い色素の Φ_F は小さいままです。何が違うのでしょうか。

暗いのは、なぜか



図 7-14　S_1 になった分子 100 個の行方を、二つの色素で比べた図です（教材用の数値。丸 1 つが分子 1 個で、橙が光る分子、灰が光らない分子）。橙の数が Φ_F を表します。k の単位は 10^8 s^{-1} で、1 ns^{-1} = 10 × 10^8 s^{-1} です。吸収の強い色素は k_r が 5 倍なのに、k_{nr} が約 140 倍なので、光る分子が 100 個のうち 5 個しかないことを見てください。

式 (7.6) で、二つの色素の k_{nr} を求めます。吸収の弱い色素は $(1-0.60)/(6.0\times10^{-9}\ \mathrm{s}) = 6.7\times10^{7}\ \mathrm{s}^{-1}$、吸収の強い色素は $(1-0.05)/(0.10\times10^{-9}\ \mathrm{s}) = 9.5\times10^{9}\ \mathrm{s}^{-1}$ です。吸収の強い色素の k_{nr} は弱い色素の約 140 倍です。図 7-14 のように、吸収の強い色素では k_r が 5 倍になっても、無放射過程がそれ以上に速いので、S_1 の分子の 95 % が光を出さずに失活します。

ルールの前半「よく吸収する分子は k_r が大きい」は正しいのです。崩れたのは後半「だから、よく光る」です。Φ_F は k_r の大きさではなく、k_r と k_{nr} の比で決まります。比べる二つは、同じ S_1 から出る放射過程と無放射過程で、吸収の強い色素では無放射過程が速すぎました。

明るさ（出てくる蛍光の光子の数）は、吸収した光の量と Φ_F の積です（7.11 節で式にします）。同じ濃度の薄い溶液を同じ光で照らすと、吸収する光は吸収の強い色素が 5 倍、そのうち光になる割合が 0.05/0.60 なので、吸収の強い色素の明るさは弱い色素の $5\times0.05/0.60 \approx 0.42$ 倍です。

要点

よく吸収する分子は、k_r も大きくなります（ストリックラー・バーグの関係）。しかし、光るかどうかは、同じ S_1 から出る無放射過程（k_{nr}）との競争、$\Phi_F = k_r/(k_r + k_{nr})$ で決まります。

このデータで分かるのは、吸収の強い色素の k_{nr} の合計が大きいことまでです。内部転換・項間交差・消光のどの過程が速いのかは、決まりません。では、無放射過程は何で速くなるのでしょうか。次の二つの節で、その代表を二つ見ます。形がほとんど変わらないまま差を振動に渡す過程（エネルギーギャップ則）と、形が大きく変わって差が縮む所で S_0 に戻る過程（ねじれ）です。

7.9　エネルギーギャップ則

形がほとんど変わらない分子でも、無放射過程が速くなることがあります。何で決まるのでしょうか。前の節の二つの色素は発光の位置が同じなので、ここでは別の分子で、S_1 と S_0 のエネルギーの差の効き方を見ます。

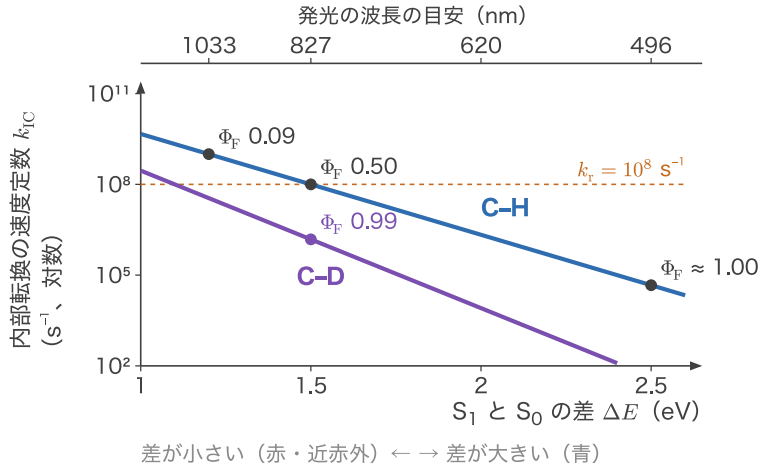


図 7-15　内部転換の速度定数 k_{IC} の目安（対数の目盛り）を、S_1 と S_0 のエネルギーの差 ΔE に対して描いた図です（教材用の形）。青が C–H、紫が C–D の分子で、橙の破線が $k_r = 10^8\ s^{-1}$ で、線が破線より上にあれば、内部転換が蛍光より速いことを表します。差が小さい（赤・近赤外で光る）ほど k_{IC} が速く、C–D の線が C–H の線より下にあることを見てください。点の札は、$k_r = 10^8\ s^{-1}$ としたときの Φ_F です。上の目盛りは発光の波長の目安です。

内部転換では、S_1 と S_0 のエネルギーの差 ΔE を、分子の振動のエネルギーに変えて戻ります。受け取るのはおもに振動数の高い振動（C–H 伸縮など、1 量子あたり約 0.37 eV）です。$\Delta E = 1.5$ eV なら、その 4 量子分ほどを、一度に受け渡さなければなりません。差が大きいほど、たくさんの量子に一度に渡す必要があり、起こりにくくなります。そのため、内部転換は差が小さいほど速く、差が大きいほど指数関数的に遅くなります。これを **エネルギーギャップ則**（energy gap law）と呼びます（R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145–164）。

ΔE は、理論では二つの状態の極小どうしの差です。実験では発光のエネルギーで整理することが多いので、ここでは目安として発光のエネルギーで見ます（図 7-3 の模式では、二つは λ だけ違いますが、結論は変わりません）。

図 7-15 は、その形を

$$\log_{10}(k_{\mathrm{IC}}/\mathrm{s}^{-1}) = 13 - \frac{\Delta E}{0.30\ \mathrm{eV}} \quad \text{(C–H)} \tag{7.11}$$

と置いた目安です（教材用の形。実際の傾きと切片は分子の骨格で違います）。この式は、差が 0.30 eV 小さくなるごとに内部転換が 10 倍速くなることを表します。0.30 eV は k_{IC} が 10 倍変わるのに要る差の目安で、振動の 1 量子（約 0.37 eV）そのものではありません。$\Delta E = 1.5$ eV（発光は約 827 nm）では $k_{\mathrm{IC}} = 1.0 \times 10^{8}\ \mathrm{s}^{-1}$ で、$k_{\mathrm{r}} = 10^{8}\ \mathrm{s}^{-1}$ の色素なら $\Phi_{\mathrm{F}} = 0.50$ です。図 7-15 の点のように、ΔE を 2.5 eV（約 496 nm、青緑）まで上げると、内部転換は $5 \times 10^{4}\ \mathrm{s}^{-1}$ で無視でき、1.2 eV（約 1030 nm）まで下げると $10^{9}\ \mathrm{s}^{-1}$ になって、Φ_{F} は 0.09 に落ちます（k_{r} を $10^{8}\ \mathrm{s}^{-1}$ のままとしたとき）。

近赤外で光る色素の量子収率が小さくなりやすいのは、おもにこのためです。式 (7.8) の $\tilde{\nu}^2$ のため、吸収帯の面積が同じなら発光の位置が低いほど k_{r} も小さくなり、Φ_{F} をさらに下げる向きに働きます。近赤外の色素では、この則が設計の指針として調べられています（H. C. Friedman ら, *Chem* **2021**, *7*, 3359–3376。DOI: 10.1016/j.chempr.2021.09.001）。

H を D に替えると、C–D 伸縮の振動数は C–H の 0.734 倍になります（図 5-6）。1 量子が小さくなるので、同じ ΔE を渡すのにより多くの量子が要り、内部転換はさらに遅くなります。図 7-15 の C–D の線は、式 (7.11) の 0.30 eV を $0.30 \times 0.734 = 0.22$ eV に替えたものです。$\Delta E = 1.5$ eV では k_{IC} が $1.5 \times 10^{6}\ \mathrm{s}^{-1}$ に下がり、Φ_{F} は 0.50 から 0.99 に上がります。

この考え方は第 6 章の逆転領域と同じです。そこでは、大きな駆動力を生成物の振動が受け取れるかが k_{ET} を決めました（6.7 節）。内部転換は、駆動力 ΔE が非常に大きく、二つの状態の極小の位置のずれが小さい、逆転領域の中でも、駆動力が λ よりはるかに大きい移り変わりとみなせるので、差が大きいほど遅いのです。

7.10　励起状態のねじれと剛直化

分子が励起状態でねじれると、なぜ光らないのでしょうか。

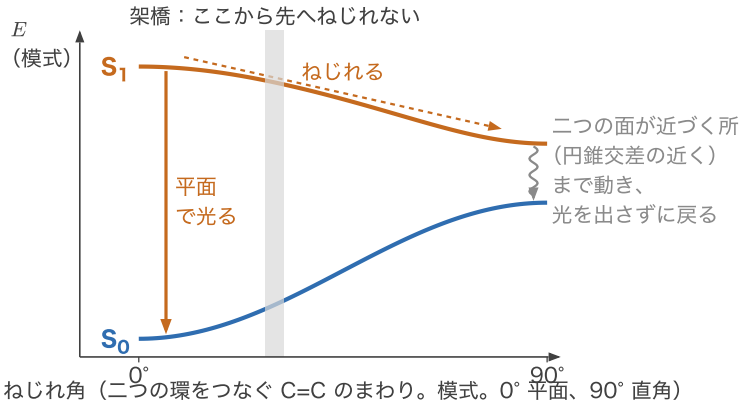


図 7-16　ねじれ角（二つの環をつなぐ C=C のまわり）に対する S_0（青）と S_1（橙）のエネルギー E の模式図です（数値なし、第 1 章のエチレンの図と同じ形）。平面の形（左）の S_1 から光る一方、S_1 の線に沿ってねじれると（橙の破線）、右で S_1 と S_0 が近づき、そこで光を出さずに戻ります。灰の帯は架橋で止まるねじれ角の目安で、そこから先へはねじれられないことを見てください。

第 1 章のエチレンでは、励起状態の極小は 90° にねじれた形にありました（図 1-7）。図 7-16 のように、励起状態でねじれる分子では、ねじれていくにつれて S_1 と S_0 のエネルギーの差が縮みます。差が小さくなれば、エネルギーギャップ則で内部転換が速くなり、二つの面が交わるほど近づく所（円錐交差と呼ばれます）まで行けば、分子はそこから一気に S_0 へ戻ります。前の節との違いは、形の変化です。前の節は、形がほとんど変わらないまま差を振動に渡す過程、この節は、形が大きく変わって差が小さくなる所で S_0 に戻る過程です。どちらも k_{nr} に入ります。

ねじれが無放射過程を速くするなら、ねじれを止めればよいはずです。離れた部位を架橋したり、回転できる結合を環に組み込んだり、剛直な骨格にしたりすると（**剛直化**）、分子は平面に近い形にとどまり、S_0 に近づけないので、放射過程が主な過程になります。図 7-16 の灰の帯が、架橋で止まるねじれ角です。第 2 章では、形を固

定する設計を、結合のときに失うエントロピーを減らすために使いました（2.8 節）。ここでは同じ改変を、無放射過程を遅くするために使います。図 7-16 には平面の極小を描いていませんが、実際の分子では平面の近くに浅い極小と小さな障壁があることも多くあります。

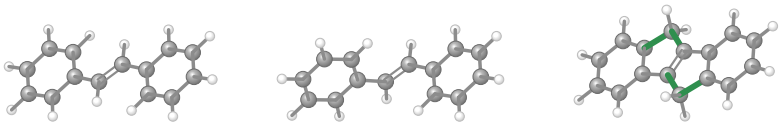


図 7-17　スチルベン（二つの環を C=C でつないだ分子）の、平面の形（0°）と C=C のまわりで 90° にねじれた形、架橋した形（緑が架橋）の模型です（計算で組んだ模型で、測定値ではありません）。架橋すると C=C のまわりで回れなくなることを見てください。

ねじれは核の大きな動きなので、粘度の高い溶媒や固い媒体の中では遅くなり、量子収率が上がる分子もあります。ねじれに障壁があれば、温度を下げても遅くなります。架橋してねじれを止めたとき、k_{r} と k_{nr} のどちらが変わるのでしょうか。次の例題で確かめます。

例題：架橋した蛍光分子の量子収率が上がった理由

この例題は、序章の「観測結果・推測・未確定」の節で、三つの箱の例として先に見たものです。

二つの環を C=C でつないだ蛍光分子を架橋して、C=C のまわりの回転を抑えました（教材用の数値）。架橋前は $\Phi_{\mathrm{F}} = 0.20$、$\tau = 2$ ns、架橋後は $\Phi_{\mathrm{F}} = 0.50$、$\tau = 5$ ns でした。どちらの試料も一つの発光種からなり、寿命は単一指数の減衰の寿命で、吸収した光子が S_1 をつくる効率は $\eta = 1$ とします（静的な消光で光らない成分、遅延蛍光、状態の再生成は含めません）。$k_{\mathrm{r}} = \Phi_{\mathrm{F}}/\tau$、$k_{\mathrm{nr}} = (1 - \Phi_{\mathrm{F}})/\tau$ を使います。架橋で k_{r} と k_{nr} はどう変わりましたか。

1. k_{r} が増え、k_{nr} は同じ
2. k_{r} は同じで、k_{nr} が減った
3. k_{r} も k_{nr} も増えた

解き方

まず、比べる状態を決めます。架橋前と架橋後の、それぞれの S_1 から出る、放射過程と無放射過程です。

次に、使う式と前提を確かめます。一つの発光種、単一指数の寿命、$\eta = 1$ なので、式 (7.6) の $k_r = \Phi_F/\tau$、$k_{nr} = (1 - \Phi_F)/\tau$ が使えます。

数値を代入します（ns は 10^{-9} s に直し、速度定数の単位は s^{-1}）。架橋前は

$$k_r = \frac{0.20}{2 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}} = 1.0 \times 10^8, \quad k_{nr} = \frac{0.80}{2 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}} = 4.0 \times 10^8 \tag{7.12}$$

架橋後は

$$k_r = \frac{0.50}{5 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}} = 1.0 \times 10^8, \quad k_{nr} = \frac{0.50}{5 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}} = 1.0 \times 10^8 \tag{7.13}$$

です。架橋後の値から戻すと、$\tau = 1/(2.0 \times 10^8 \mathrm{s}^{-1}) = 5$ ns、$\Phi_F = 0.50$ で、測った値に一致します。

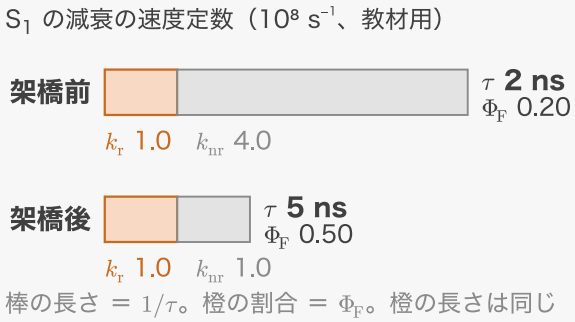


図 7-18　例題の架橋前と架橋後の、S_1 の減衰の速度定数の内訳です（単位 10^8 s^{-1}、教材用の数値）。橙の k_r の長さは同じで、灰の k_{nr} だけが 4.0 から 1.0 に縮み、棒の長さ（$1/\tau$）が短く、橙の割合（Φ_F）が大きくなったことを見てください。

最後に、結果の意味を考えます。図 7-18 のように、k_r は架橋の前後で同じ 1.0×10^8 s^{-1} で、k_{nr} が 4.0×10^8 から 1.0×10^8 s^{-1}、1/4 に下がりました。Φ_F が 2.5 倍になったのは、放射過程が速くなったからではなく、無放射過程が遅くなったからです。τ が 2 ns から 5 ns に長くなったことが、その手がかりです。

答え：2 です（k_r は同じで、k_{nr} が減った）。

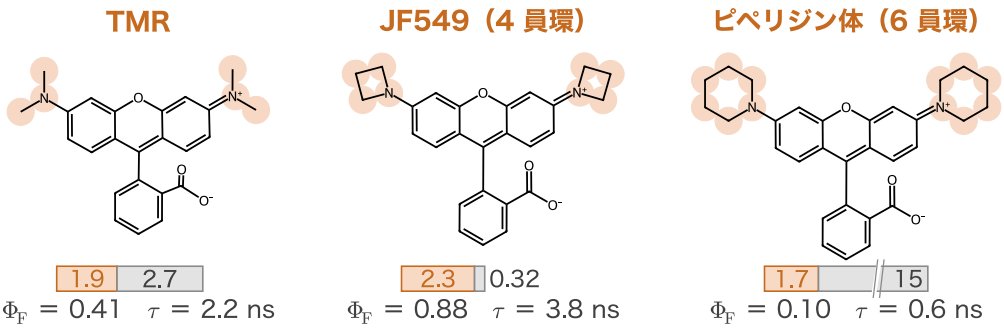


図 7-19　研究の実例の図です（実測値）。ローダミン色素の左右のアミノ基を替えた三つの分子の構造（橙が替えた部分）と、文献の実測値（水溶液）の Φ_F と τ、そこからこちらで計算した S_1 の減衰の速度定数の内訳（棒。橙 k_r、灰 k_{nr}、$10^8\ s^{-1}$。論文に書かれた値ではありません）です。4 員環（JF549）では k_r がほぼ同じまま k_{nr} が約 1/8 に縮み、6 員環（ピペリジン体）では k_{nr} が大きくなることを見てください。

「Φ_F が上がったので k_r が増えた」とする誤り（答え 1）と、ns を s に直し忘れる誤りに注意してください。

追加の問いです。このデータだけで、遅くなった無放射過程が、ねじれ（による内部転換）なのか、項間交差なのか、まで決められるでしょうか。決められません。分かるのは k_{nr} の合計が下がったことまでで、どの過程が遅くなったかは、別の測定（粘度や温度を変える、三重項を探すなど。7.11 節）で確かめます。

研究の実例　アミノ基を 4 員環に替えると

小テストの範囲外

テトラメチルローダミン（TMR）は、細胞の中のタンパク質を光らせる標識に広く使われてきた色素です。強く光を吸収し（モル吸光係数 $7.8 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$、吸収と発光の極大は 548 nm と 572 nm）、量子収率は水溶液中で 0.41 です。J. B. Grimm らは、TMR の二つのジメチルアミノ基を 4 員環のアゼチジンに替えました（図 7-19）。吸収と発光の位置はほとんど変わらず、量子収率は 0.88 と 2 倍以上になりました。この色素は吸収の極大 549 nm にちなんで JF549（Janelia Fluor 549）と名づけられ、生きた細胞や 1 分子の観察に使われています。

論文には、アミノ基の環の大きさを替えた一連の色素の Φ_F と τ が並んでいます。そのうち三つを挙げると、TMR は 0.41・2.2 ns、JF549 は 0.88・3.8 ns、6 員環のピペリジン体は 0.10・0.6 ns です。例題と同じように式 (7.6) で速度定数を分けると（本書で計算した値で、論文には書かれていません）、k_r は TMR 1.9×10^8、JF549 $2.3 \times$

10^8、ピペリジン体 1.7×10^8 s^{-1} とほぼ同じで、k_{nr} は TMR 2.7×10^8、JF549 3.2×10^7、ピペリジン体 1.5×10^9 s^{-1} と大きく違います。JF549 で量子収率が上がったのは、k_r が少し（約 1.25 倍）増えたことより、無放射過程が約 1/8 に遅くなったことによります。ピペリジン体の量子収率が小さいのは、k_{nr} が大きいからです。

その無放射過程の機構について、著者らは、励起のあと窒素から色素の骨格へ電子が移り、同時に C–N 結合がねじれた状態（TICT と呼ばれる状態）から光らずに戻る、という解釈を挙げています。7.10 節 のねじれと、第 6 章の電子移動を合わせた考え方です。ただし、これは提案された解釈の一つです。k_r と k_{nr} の分け方は、機構によらずデータから言えます。よく吸収する TMR でも、k_{nr} しだいで量子収率は半分以下にとどまるのです。

出典：J. B. Grimm ら, *Nat. Methods* **2015**, *12*, 244–250（DOI: 10.1038/nmeth.3256）。値は 10 mM HEPES 緩衝液（pH 7.3）中。

7.11　明るさと量子収率：明るくする設計

条件を一つ変えます。試料が明るく見えるようになったとき、量子収率も上がったと言えるでしょうか。

試料から出てくる蛍光の光子の数、つまり明るさは、吸収した光の量と、そのうち光になる割合の積です。

$$\text{明るさ} \propto \text{吸収した光の量} \times \Phi_F \tag{7.14}$$

薄い溶液では、吸収した光の量は、モル吸光係数 ε と濃度にほぼ比例します。この式は、明るさが Φ_F だけでなく、濃度や吸収の強さでも変わることを表します。

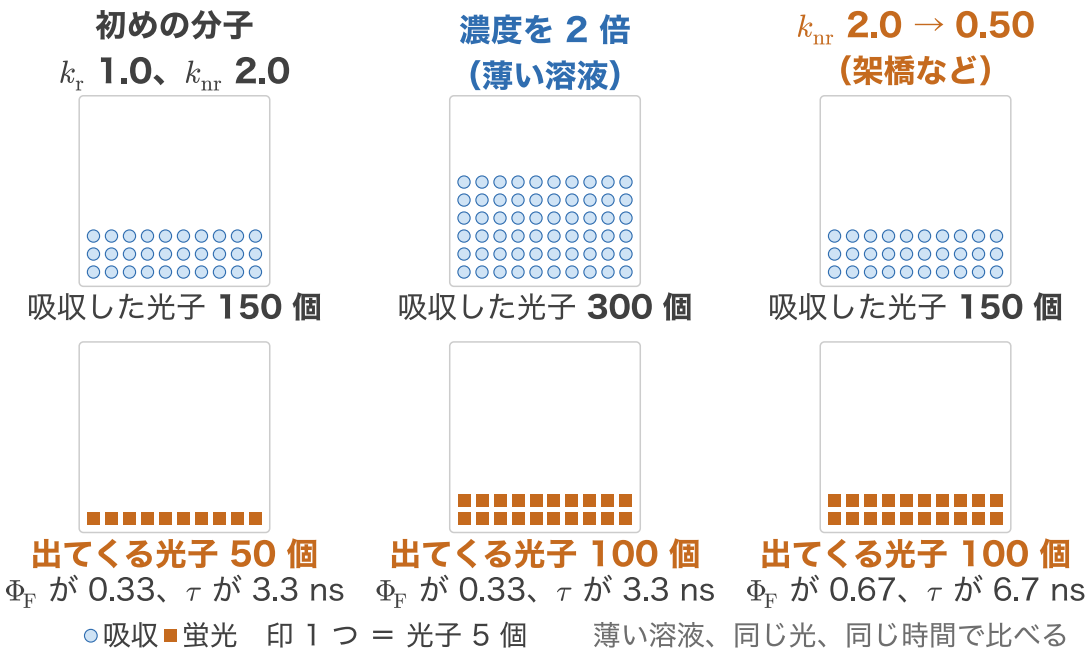


図 7-20　明るさが 2 倍になった二つの場合です（模式、教材用の数値。印 1 つが光子 5 個）。左が初めの分子（k_r 1.0、k_{nr} 2.0 × 10^8 s^{-1}）で、150 個吸収して 50 個を出します。中は濃度を 2 倍にした場合で、300 個吸収して 100 個です。右は k_{nr} を 1/4（2.0 → 0.50）にした場合で、150 個吸収して 100 個です。どちらも出てくる光子は 100 個なのに、Φ_F と τ が違うことを見てください。

図 7-20 を左から読みます。初めの分子は $k_r : k_{nr} = 1 : 2$ で、Φ_F は 1/3 です。濃度を 2 倍にすると、吸収した光が 2 倍になり、Φ_F も τ も変わりません。剛直化などで k_{nr} を 1/4 にすると、Φ_F は 1/3 から 2/3 に 2 倍になり、$k_r + k_{nr}$ が減るので τ も 2 倍になります。

二つとも「明るさ 2 倍」ですが、分子に起きたことは違います。明るさだけを測っても、どちらの場合かは分かりません。Φ_F と τ を測れば分かれます。なお、濃すぎると光が奥まで届かず、出た蛍光を別の分子が吸うので、量子収率は薄い溶液で、吸収した光の量をそろえて比べます。

k_r を増やしたときの明るさ

小テストの範囲外

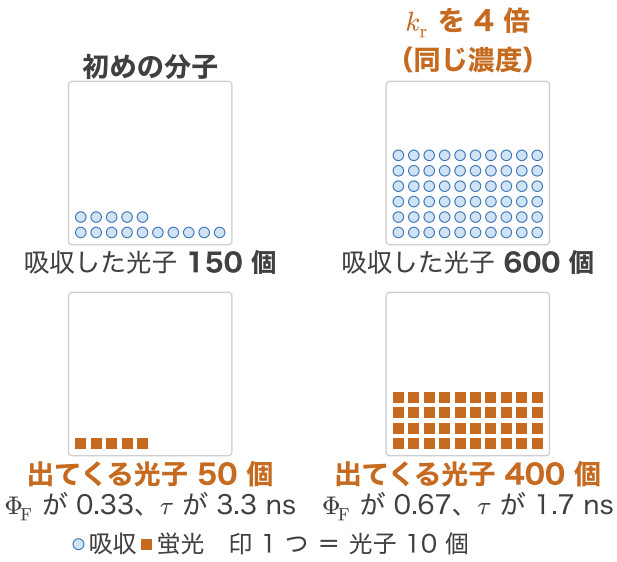


図 7-21　k_r を 4 倍にしたときの明るさです（模式、教材用の数値。この図だけ印 1 つが光子 10 個）。同じ濃度なら、吸収した光子は 150 個から 600 個に、出てくる光子は 50 個から 400 個になることを見てください。

k_r を 4 倍にすると、Φ_F はやはり 1/3 から 2/3 に 2 倍になりますが、$k_r + k_{nr}$ が増えるので τ は 1/2 に短くなります。ストリックラー・バーグの関係で吸収も約 4 倍強くなるので、同じ濃度なら、明るさは $4 \times 2 = 8$ 倍です（図 7-21）。濃度を 1/4 にして吸収した光をそろえれば、明るさは 2 倍になり、k_{nr} を 1/4 にした場合と吸収も Φ_F も同じで、τ だけで分かれます（2 倍と 1/2）。

明るくする設計と確かめ方

明るくする改変は、どの速度定数を変えるかで整理できます。どの改変でも、明るさの変化をまず吸収した光の量と Φ_F に、Φ_F の変化を k_r と k_{nr} に分け、仮説を確かめる測定を組み合わせます。

- **剛直化・架橋**（ねじれを止める。7.10 節）：Φ_F と τ がともに上がり、k_r が変わらないかを確かめます。もとの分子の Φ_F と τ が粘度の高い溶媒や低温で上がれば、ねじれの寄与を支持します。
- **重水素化**（エネルギーギャップ則。7.9 節）：近赤外で光る分子で、H と D の分子の k_{nr} を比べます。

- **重い原子を避ける**（項間交差。7.5 節）：過渡吸収で T_1 を探す、酸素を除いて変化を見る、などで確かめます。
- **消光する相手を離す・弱める**（電子移動。第 6 章）：供与体の電位や距離を変えて k_{nr} が変わるかを見ます（第 9 章の事例 I）。
- **吸収を強くする**（k_r を上げる。7.7 節）：吸収帯の面積と Φ_F/τ が一緒に増えるかを確かめます。
- **溶媒を替える**：発光の位置（E_{00} と再組織化エネルギー λ で決まる）と k_{nr} が同時に変わることがあるので、Φ_F・τ・吸収と発光の位置を一緒に測ります。

7.12　光を吸収することと、光ること

問い 1 に戻ります。5 倍強く吸収する色素は、吸収の弱い色素より明るいのでしょうか。答えは「吸収の強さだけでは決まらない」です。

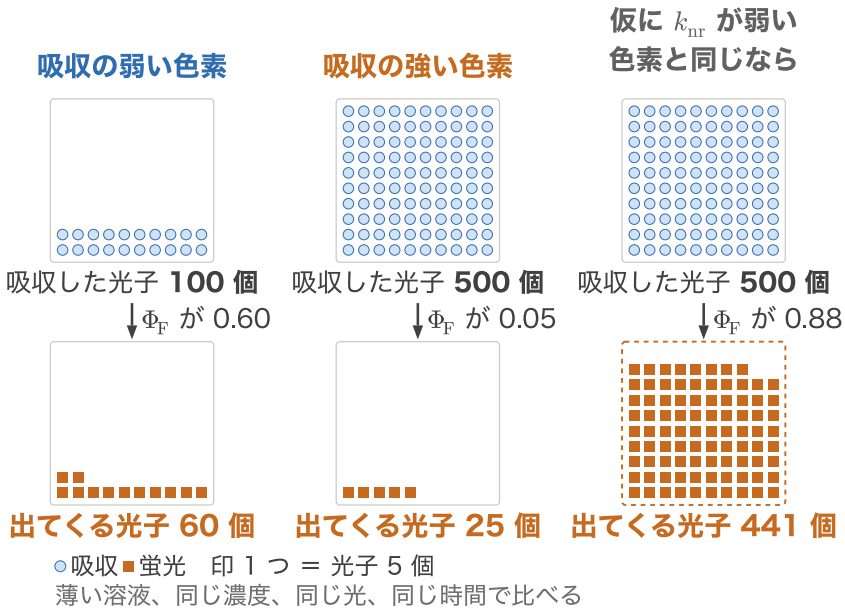


図 7-22　図 7-12 の右に、仮の場合を足した図です（模式、教材用の数値。印 1 つが光子 5 個）。吸収の弱い色素は 100 個吸収して 60 個、吸収の強い色素は 500 個吸収して 25 個です。破線の枠は、吸収の強い色素の k_{nr} が仮に弱い色素と同じ $0.67 \times 10^8\ s^{-1}$ なら、$\Phi_F = 5.0/5.67 = 0.88$ で 441 個になることを表します。同じ吸収でも、k_{nr} で出てくる光子の数が大きく変わることを見てください。

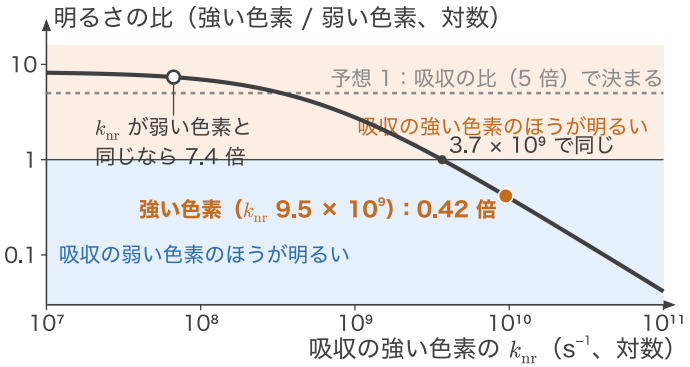


図 7-23　同じ濃度の薄い溶液・同じ光での明るさの比（吸収の強い色素 / 吸収の弱い色素）を、吸収の強い色素の k_{nr} に対して描いた図です（対数の目盛り、教材用の数値）。墨の線が k_{nr} 3.7×10^9 s^{-1} で 1 を下回り、実際の値（橙の点）では 0.42 倍になることを見てください。白抜きの点は、吸収の強い色素の k_{nr} が弱い色素と同じだとしたときです。灰の破線は予想 1 の模式です。

同じ濃度の薄い溶液・同じ光では、式 (7.14) から、明るさの比（吸収の強い色素 / 吸収の弱い色素）は $5 \times \Phi_F/0.60$ です（Φ_F は吸収の強い色素の値）。図 7-23 は、それを吸収の強い色素の k_{nr} に対して描いたものです。吸収の強い色素の k_{nr} が弱い色素と同じ 6.7×10^7 s^{-1} なら、Φ_F は 0.88 で、弱い色素の約 7.4 倍明るくなります（白抜きの点）。k_{nr} が小さいと 5 倍を超えて明るくなるのは、比べる弱い色素の Φ_F が 0.60 で 1 より小さいからです（上限は $5/0.60 \approx 8.3$ 倍）。k_{nr} が 3.7×10^9 s^{-1} で弱い色素と同じ明るさに、実際の 9.5×10^9 s^{-1} では約 0.42 倍になります。図 7-22 は、同じことを光子の数で描いたものです。予想の答えは 3「吸収の強さだけでは決まらない」です。

1「必ず明るい」は、吸収の強さがそのまま明るさになると考えた答えです（破線）。よく吸収すれば k_r は大きくなりますが、Φ_F は k_r と k_{nr} の比で決まる別の量です。2「必ず暗い」には根拠がなく、k_{nr} が小さければ吸収の強い色素のほうが明るくなります。光を吸収する分子が必ずしもよく光らないのは、放射過程と無放射過程が同じ S_1 から競うからです。吸収の強い色素の k_{nr} は約 140 倍です。二つの色素は発光の位置が同じなので、これは ΔE のせいではありません。どの過程かは、粘度や温度を変える測定などで確かめます。無放射過程が速ければ、吸収したエネルギーの大部分は光にならずに失われます（内部転換なら熱に、項間交差なら T_1 に、消光なら相手の分子に渡ります）。この答えは、一つの発光種、単一指数の寿命、$\eta = 1$ という前提のもとでのものです。

この章の問いを、序章（説明・予測・設計の違い）で見た五つの考え方でたどり直します。

1. **観測量を決める**：明るさをそのまま比べず、吸収の強さ、Φ_F、寿命 τ に分けて測ります（7.6 節、7.11 節）。
2. **比べる状態を決める**：同じ S_1 から出る、放射過程と無放射過程です（7.5 節）。
3. **モデルを選び、予測する**：吸収の強さから k_r を見積もり、5 倍吸収する色素は明るいと予測しました（7.7 節）。
4. **データと比べ、直す**：吸収の強い色素の Φ_F は弱い色素の 1/12 で、無放射過程の速度定数 k_{nr} を分けて求めました（7.8 節）。観測結果は Φ_F と τ、推測は k_r と k_{nr} で、無放射過程のうちどれが速いかは未確定です。
5. **設計し、確かめ方を選ぶ**：剛直化などで k_{nr} を下げる改変を選び、Φ_F と τ をそろえて測って確かめます（7.11 節）。

まとめ

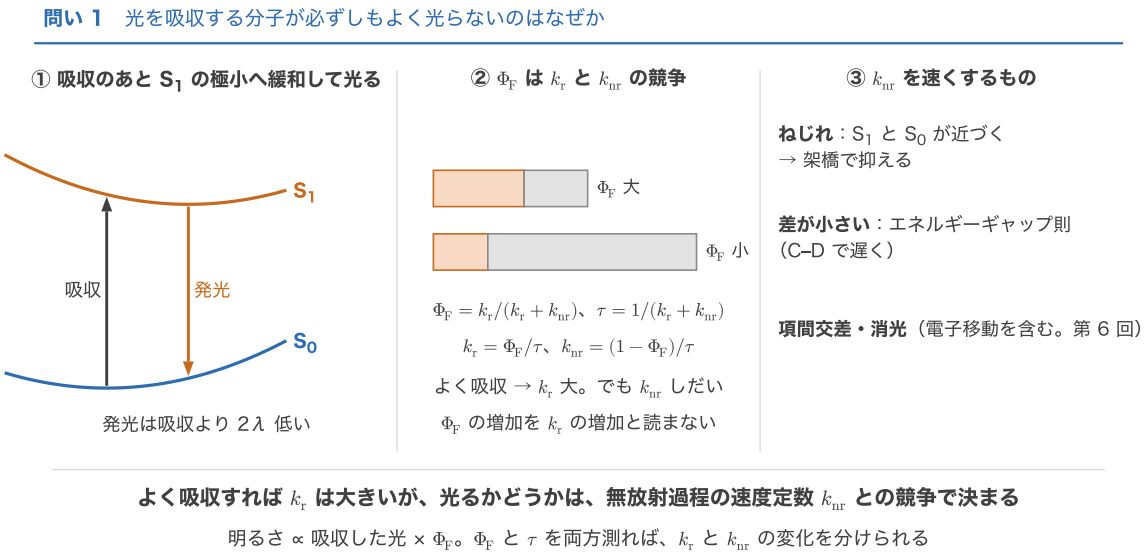


図 7-24　第 7 章のまとめの図です。① 吸収のあと S_1 の極小へ緩和して光る（発光は吸収より 2λ 低い）、② Φ_F は k_r と k_{nr} の競争（Φ_F の増加を k_r の増加と読まない）、③ k_{nr} を速くするもの（図の「第 6 回」は第 6 章の電子移動）です。下の 2 行が問い 1 への答えと、明るさの式です。

図 7-24 の ① の欄は、吸収と発光です。吸収のあと、分子は S_1 の極小へ緩和してから光ります。吸収も発光も核は止まったまま縦に移り（フランク・コンドン原理）、

着いた状態の極小より λ 上に着くので、発光は吸収より 2λ 低くなります（ストークスシフト）。
② の欄は k_{r} と k_{nr} の競争で、Φ_{F} と τ の両方を測れば $k_{\mathrm{r}} = \Phi_{\mathrm{F}}/\tau$、$k_{\mathrm{nr}} = (1-\Phi_{\mathrm{F}})/\tau$ と分けられます。よく吸収すれば k_{r} は大きくなります（ストリックラー・バーグの関係）が、光るかどうかは k_{nr} しだいです。Φ_{F} の増加を k_{r} の増加と読まず、τ と合わせて分けます。
③ の欄は k_{nr} を速くするもので、ねじれ（架橋で抑える）、小さなエネルギーの差（エネルギーギャップ則。C–D で遅くなる）、項間交差（重い原子）と消光（電子移動など）です。
下の 2 行は、問い 1 への答えと明るさの式です。明るさ（出てくる蛍光の光子の数）は、吸収した光の量と Φ_{F} の積に比例します。どの無放射過程が速いか、遅くなったかは、別の測定で確かめます。
次の第 8 章では、一つの状態から出る過程の競争という見方を、触媒の状態の分布に広げます。第 9 章では、k_{r} と k_{nr} の分け方を、量子収率の小さい蛍光分子の改変に使います。

モデルの前提と適用条件

小テストの範囲外

- **前提**：発光する種は一つで、減衰は一つの指数関数で表せる。**崩れると**：平均の寿命と全体の Φ_{F} から出した k_{r}・k_{nr} が、どの種の値でもなくなる。**確かめる方法**：減衰の形を対数の目盛りで調べる。
- **前提**：吸収した光子はすべて光る S_1 をつくる（$\eta = 1$）。**崩れると**：Φ_{F}/τ が ηk_{r} になり、k_{r} を小さく、k_{nr} を大きく見積もる。**確かめる方法**：Φ_{F} が下がっても τ が変わらないか（静的な消光）を見る。
- **前提**：遅延蛍光や状態の再生成がない。**崩れると**：T_1 から戻る分で Φ_{F} が大きく見え、k_{r} を大きく見積もる。**確かめる方法**：酸素の有無で比べる、長い時間の減衰を見る。
- **前提**：無放射過程はどれも（擬）一次。**崩れると**：減衰が一つの指数関数にならず、寿命が励起光の強さ（励起状態の濃度）で変わる。**確かめる方法**：励起光の強さを変えて、減衰の形と τ が変わらないかを見る。消光剤を加えるときは、$1/\tau$ が消光剤の濃度に対して直線（切片は消光剤がないときの $1/\tau$）になるかを見る。

- **前提**：吸収と発光は同じ二つの状態の間で、励起状態の形の変化が小さい（ストリックラー・バーグの関係、ストークスシフト $= 2\lambda$）。**崩れると**：吸収から出した k_r と Φ_F/τ が合わず、スペクトルも鏡像にならない。**確かめる方法**：二つの k_r、吸収と発光の形を比べる。

章末問題

数値はすべて教材用の仮想データです。断りのない限り、一つの発光種、単一指数の減衰、$\eta = 1$ とし、$\Phi_\mathrm{F} = k_\mathrm{r}/(k_\mathrm{r} + k_\mathrm{nr})$、$\tau = 1/(k_\mathrm{r} + k_\mathrm{nr})$、$k_\mathrm{r} = \Phi_\mathrm{F}/\tau$ を使います。

概念確認

1. 蛍光量子収率 Φ_F の意味として正しいものはどれですか。
   (a) 照らした光子のうち、分子に吸収される光子の割合
   (b) 励起状態の分子が 1 秒あたりに出す光子の数
   (c) 吸収した光子のうち、蛍光として出てくる光子の割合
   (d) 励起状態の分子が、光を出すまでにかかる平均の時間
2. 励起状態の寿命 τ について、正しいものはどれですか。
   (a) 放射過程と無放射過程の速度定数の和の逆数で、無放射過程が速くなっても短くなる
   (b) 光を出すまでの時間なので、k_r だけで決まり、k_nr によらない
   (c) 吸収の強さで決まり、よく吸収する分子ほど長い
   (d) 量子収率に比例するので、Φ_F が上がれば必ず長くなる
3. 吸収と発光のスペクトルが、0–0 の位置を挟んで鏡に映した形（鏡像の関係）になるための条件として、最も適切なものはどれですか。
   (a) 吸収の強さと、発光の強さが同じである
   (b) 量子収率が 1 で、無放射過程がない
   (c) 発光が S_1 ではなく T_1 から起こる
   (d) S_0 と S_1 のポテンシャルエネルギー曲線の曲がり具合（振動数）が同じで、発光が吸収した状態と同じ状態から起こる

応用：条件を変えたときの予測

1. ある蛍光分子に置換基を加えると、Φ_{F} が 0.25 から 0.50 に上がり、τ は 2.5 ns から 2.0 ns に短くなりました。k_{r} と k_{nr} の変化の組として正しいものはどれですか。
   (a) k_{r} は約 2.5 倍、k_{nr} は少し（約 0.8 倍に）下がった
   (b) k_{r} は変わらず、k_{nr} は 1/3 になった
   (c) k_{r} は 2 倍になり、k_{nr} は変わらない
   (d) k_{r} は変わらず、k_{nr} は増えた
2. ある色素の吸収の極大は 3.10 eV（400 nm）、発光の極大は 2.70 eV（約 459 nm）です（二つのポテンシャルエネルギー曲線は同じ曲がり具合）。溶媒を替えて、E_{00} は変わらず、再組織化エネルギー λ だけが 0.10 eV 大きくなると、発光の極大はどこになりますか。
   (a) 2.50 eV（約 496 nm）
   (b) 2.60 eV（約 477 nm）
   (c) 2.70 eV のまま（約 459 nm）
   (d) 2.80 eV（約 443 nm）
3. Φ_{F} 0.30・τ 2.0 ns の色素に置換基を加え、吸収帯の位置と幅を変えずに、高さを 1.5 倍に（面積も 1.5 倍に）しました。同じ溶媒で、ストリックラー・バーグの関係 $k_{\mathrm{r}} \propto n^2 \tilde{\nu}^2 \int \varepsilon \, \mathrm{d}\tilde{\nu}$ が成り立ち、k_{nr} は変わらないとします。改変後の Φ_{F} と τ の組として最も近いものはどれですか。
   (a) Φ_{F} 約 0.39、τ 約 1.7 ns
   (b) Φ_{F} 約 0.45、τ 2.0 ns のまま
   (c) Φ_{F} 約 0.39、τ 約 2.6 ns
   (d) Φ_{F} 0.30 のまま、τ 約 1.7 ns

適用条件と限界

1. ある試料の蛍光の減衰は、寿命 0.30 ns と 7.0 ns の二つの指数関数の和で、二つの成分の励起した直後の数は同じでした（図 7-10 と同じ形）。試料全体の Φ_{F} と、二つの寿命の単純な平均 3.65 ns から、$k_{\mathrm{r}} = \Phi_{\mathrm{F}}/\tau$、$k_{\mathrm{nr}} = (1-\Phi_{\mathrm{F}})/\tau$ で一組の速度定数を出しました。この値の扱いとして最も適切なものはどれですか。
   (a) 平均の寿命を使ったので、試料の正しい k_{r} と k_{nr} になっている

(b) 長いほうの寿命 7.0 ns を使えば、試料全体の正しい値になる

(c) 短いほうの寿命 0.30 ns を使えば、試料全体の正しい値になる

(d) 発光する種が一つという前提が崩れ、出した値はどちらの種の値とも限らない

2. 蛍光分子の溶液に添加物を加えると、Φ_F は 0.50 から 0.30 に下がりましたが、寿命は 3.5 ns のまま、減衰も単一指数のままでした。最も適切な解釈はどれですか。

(a) Φ_F/τ が下がったので、光る分子の k_r が 0.6 倍に下がった

(b) 添加物が励起状態とぶつかって消光し、k_{nr} が増えた

(c) 寿命が変わらないので、Φ_F の測定が誤っている

(d) 一部の分子が光を吸う前から光らない組をつくり（静的な消光）、光る分子の速度定数は同じ

3. 酸素を除いた溶液で、ns の減衰（寿命 3.5 ns）のあとに、スペクトルが蛍光と同じで µs まで続く弱い発光が見えました。全時間で測った $\Phi_F = 0.42$ と 3.5 ns から $k_r = 1.2 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ としました。この k_r について最も適切なものはどれですか。

(a) 長い成分はりん光なので Φ_F には関係がなく、k_r は正しい

(b) 長い成分があると τ が長く見えるので、k_r を小さく見積もっている

(c) T_1 から S_1 に戻って光る遅延蛍光が Φ_F に入っていて、k_r を大きく見積もっている

(d) 酸素を除くと k_r そのものが大きくなるので、この値は正しい

設計と検証

1. $k_r = 1.0 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ の色素 X・Y・Z の S_1 と S_0 の差 ΔE は、X 2.30 eV、Y 1.75 eV、Z 1.30 eV です。無放射過程は内部転換だけとし、その目安を $\log_{10}(k_{IC}/\mathrm{s^{-1}}) = 13 - \Delta E/(0.30\ \mathrm{eV})$（C–H）、$13 - \Delta E/(0.22\ \mathrm{eV})$（C–D）とします。骨格の C–H を C–D に替えたとき、Φ_F がいちばん大きく上がるのはどれですか。

(a) X：差が大きいほど C–D の効果が大きい

(b) Z：Φ_F が約 0.18 から約 0.89 に上がる

(c) Y：Φ_F が約 0.87 から約 1.0 に上がる

(d) どれも同じだけ上がる。C–D に替えると k_r が同じ割合で変わるから

2. 蛍光色素（$k_{\mathrm{r}} = 2.0 \times 10^{8}$、$k_{\mathrm{nr}} = 6.0 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$）を、同じ濃度の薄い溶液・同じ光でより明るく見せたい。明るさがいちばん大きくなる案はどれですか（ストリックラー・バーグの関係が成り立ち、案に書いた量だけが変わる）。

   (a) 剛直化で k_{nr} を 1/3 にする

   (b) 吸収帯の位置と幅を変えずに高さ（面積）を 2 倍にし、k_{r} を $4.0 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ にする

   (c) 重水素化で k_{nr} を 1/2 にする

   (d) 重い原子を入れて、項間交差を $2.0 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ だけ増やす

3. 臭素を二つもつ、Φ_{F} の小さい色素で、k_{nr} が k_{r} よりずっと大きいと分かりました。主な無放射過程が項間交差だという仮説を、最も直接に確かめる測定はどれですか。

   (a) 吸収帯の面積から出した k_{r} と Φ_{F}/τ を比べる

   (b) 濃度を 2 倍にして、明るさが 2 倍になるかを見る

   (c) 酸素を除いた溶液で過渡吸収を測り、$\mathrm{T_1}$ の収率が $1 - \Phi_{\mathrm{F}}$ に近いかを見る

   (d) 発光の極大の波長を測り、吸収の極大との差を求める

8

第 8 章

触媒の状態と反応の速さ

酵素を改変するとき、配位子を替えて金属触媒をよくするとき、また超分子の触媒を設計するとき、まず考えたくなるのは、基質をしっかりつかまえることです。基質を強く結合する触媒は、基質を逃さず、いつも働いているように見えます。けれども、結合を強くしたのに反応が速くならない例、かえって遅くなる例は、触媒の研究でたびたび報告されています。基質を強く結合する触媒ほど、よい触媒なのでしょうか。

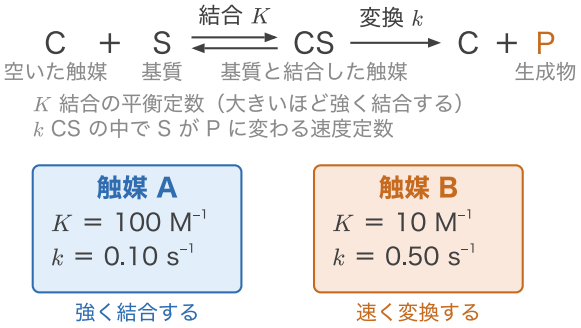


図 8-1　この章で考える反応のモデルと、同じ反応の二つの触媒です（教材用の数値）。反応式の記号の下に、それぞれが何かを書きました。空いた触媒 C は基質 S と結合して、基質と結合した触媒 CS になり（結合の平衡定数 K。大きいほど強く結合する）、CS の中で S が生成物 P に変わって（変換の速度定数 k）、C が元に戻ります。A は B の 10 倍強く基質と結合し、B は A の 5 倍速く変換することを見比べてください。

問い 1　基質を強く結合する触媒ほどよいか

具体的に問います。触媒 A は基質を強く結合し（$K = 100\ \mathrm{M^{-1}}$）、変換はゆっくりです（$k = 0.10\ \mathrm{s^{-1}}$）。触媒 B は結合が 10 倍弱く（$K = 10\ \mathrm{M^{-1}}$）、変換は 5 倍速い（$k = 0.50\ \mathrm{s^{-1}}$）のです（図 8-1、教材用の数値）。同じ量の触媒で、生成物を速く作れるのはどちらでしょうか。次の三つから予想を選んでください。

1. A（強く結合するから）
2. B（速く変換するから）
3. 基質の濃度によって入れ替わる

この章の終わり（8.10 節）で答えます。

前の章までから、三つのことを使います。

- **障壁は出発する状態から測る**：一つの状態から出る速さは、その状態から遷移状態までの G の差（障壁）で決まり、298 K では 5.7 kJ/mol の差で 10 倍違います（第 4 章の 4.4 節、図 4-8。図の配座 A・B は、この章の触媒 A・B とは別です）。
- **結合した割合**：結合定数 K と、結合した割合 $\theta = K[\text{空いたゲスト}]/(1 + K[\text{空いたゲスト}])$ です（第 2 章、図 2-20。この章では、ゲストが基質 S に当たります）。
- **過程の競争**：一つの状態から進む二つの過程の割合は、速度定数の比で決まります（第 7 章の 7.6 節）。この章では、CS から先へ進む変換と、基質を放して戻る解離が競います。

この章の触媒は、基質と結合していない空いた C と、基質と結合した CS の二つに分かれます。そのとき障壁をどこから測ればよいかが、この章の中心の問題です。

この章のねらい

触媒反応を、基質の結合・化学変換・生成物の解離という過程に分け、触媒が空いた状態と基質と結合した状態に分かれていることから、観測される速さを「CS の数 $\times$ 1 個の速さ」として導きます。基質の濃度を上げると速さが上限に近づくこと（飽和）と、見かけの反応次数が 1 から 0 へ変わることを示します。そのうえで、速さは休止状態（触媒が多くいる状態）から遷移状態までの G の差で決まることを G の図で示し、基質を強く結合することと、遷移状態を下げることを区別します。最後に、速さの曲線から何が言えるかを、解離と変換の速度定数の比で判断し、触媒の改善案と、それを確かめる実験を選びます。

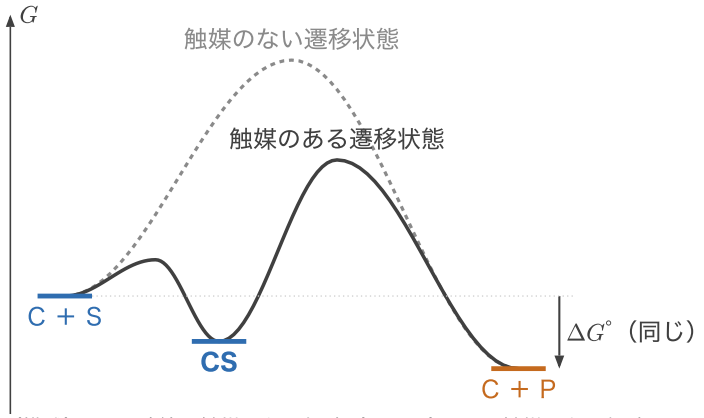
この章を終えると、次のことができるようになります。

- **状態の分布と飽和**：結合した割合 θ から $v/[\mathrm{C}]_{\text{total}} = k\theta$ を求め、低い濃度では kK、高い濃度では k が速さを決めることと、見かけの次数を説明できる（章末問題 概念確認 1・2、応用 1）

- **エネルギースパン**：休止状態から遷移状態までの G の差で速さを見積もり、中間体の安定化と遷移状態の低下を区別できる（章末問題 応用 3、設計と検証 1・3）
- **迅速平衡と定常状態**：速さが半分になる濃度 K_{M} が結合の $1/K$ と一致する条件を、解離と変換の速度定数の比で判断できる（章末問題 概念確認 3、設計と検証 2）
- **前提**：生成物の解離が遅いとき、基質が触媒より十分多くないとき、生成物が阻害するとき、触媒が失活するときに、モデルの予測がどうずれるかを判断できる（章末問題 応用 2、適用条件と限界 1〜3）

8.1　触媒が変えるもの、変えないもの

まず、学部で習う触媒の働きを確かめます。触媒は、反応の何を変えるのでしょうか。



G の図（模式）。灰の破線：触媒のない経路（S → P）。墨：触媒のある経路

図 8-2　触媒のない経路（灰の破線）と、触媒のある経路（墨）の自由エネルギー G の模式図です。触媒のある経路は、基質が触媒に結合した CS を通り、触媒のない経路より低い遷移状態を越えます。左端（C ＋ S）と右端（C ＋ P）の差 ΔG° は、どちらの経路でも同じであることを見てください。

学部で習うとおり、触媒は反応の途中で別の経路を開き、反応の後には元に戻る物質です。図 8-2 の墨の経路は、触媒のない経路（灰の破線）より低い遷移状態を越えるので、同じ温度で速く進みます。一方、出発する状態（C ＋ S）と最後の状態（C ＋ P）は、触媒が元に戻るので、触媒のない反応の S と P と同じ差 ΔG° をもちま

す。したがって、触媒は平衡定数を変えません。正反応も逆反応も、同じ遷移状態を越えるので同じ割合で速くなります（第 4 章の式 (4.1)）。

この章では一段先へ進みます。図 8-2 の墨の経路には、遷移状態の手前に中間体 CS（G の極小）があります。触媒は空いた C と CS の両方に分かれて存在するので、障壁を C ＋ S と CS のどちらから測ればよいかが、一つに決まりません。これを考えるために、まず触媒の一回りを過程に分けます。

8.2　触媒の一回りと回転頻度

触媒は、一回りのあいだに、どんな過程を通るのでしょうか。

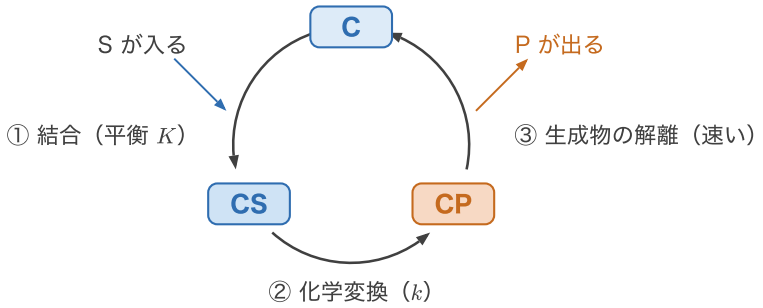


図 8-3　触媒の一回りの模式図です。空いた触媒 C に基質 S が結合して CS になり（① 結合、平衡定数 K）、CS の中で S が P に変わって CP になり（② 化学変換、速度定数 k）、P が離れて C に戻ります（③ 生成物の解離）。この章のモデルでは ③ が速いとして、CS → C ＋ P とまとめることを見てください。

図 8-3 のように、触媒の一回りは三つの過程に分けられます。① 空いた触媒 C に基質 S が結合して CS になる過程、② CS の中で S が生成物 P に変わる化学変換、③ 生成物の結合した触媒 CP から P が離れて C に戻る過程です。C は一回りごとに元に戻るので、少ない触媒で多くの基質を処理できます。

この章のモデルは、反応式で書くと

$$\mathrm{C} + \mathrm{S} \overset{K}{\rightleftarrows} \mathrm{CS} \overset{k}{\rightarrow} \mathrm{C} + \mathrm{P} \tag{8.1}$$

です。③ の生成物の解離は速く、律速段階（反応全体の速さを決める段）にならないとして、② とまとめて CS → C ＋ P と書きました。生成物が触媒に結合して阻害することと、触媒が失活することも考えません。

生成物ができるのは、② の化学変換が起こるときだけです。変換は CS の数に比例する一次の過程なので、観測される反応の速さ v は

$$v = k[\mathrm{CS}] \tag{8.2}$$

です。この式は、生成物のできる速さが「CS の濃度 × 変換の速度定数 k」であることを表します。k は、CS にいる触媒 1 個が 1 秒あたりに変換する確率（頻度）です。v は触媒の量に比例するので、触媒どうしを比べるときは、全体の触媒の濃度 $[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ で割った $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$（単位 s^{-1}）を使います。これは、触媒 1 個が 1 秒に何回回るかを表す量で、**回転頻度**（turnover frequency, TOF）とも呼ばれます。

反応が進むと、生成物が触媒に結合して遅くなることがあります（8.4 節 の終わり）。この章では、生成物がほとんどない反応のはじめの速さ（**初速度**）で比べます。

8.3　触媒の状態の分布と結合した割合

反応しているあいだ、触媒はどの状態にいるのでしょうか。

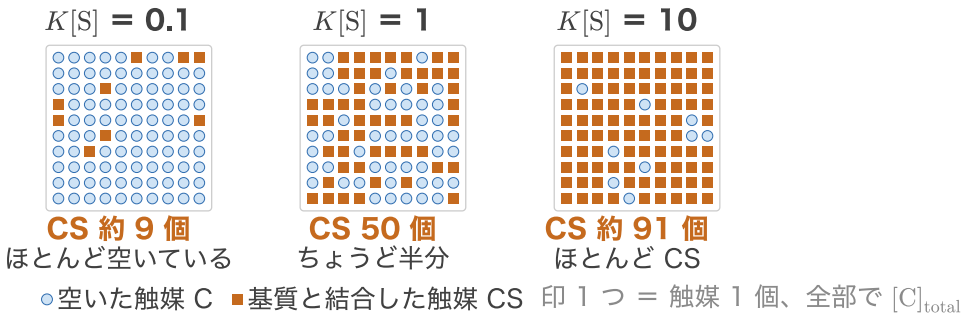


図 8-4　触媒の状態の分布です。触媒 100 個を印で描きました。丸が空いた触媒 C、四角が基質と結合した触媒 CS で、全部で $[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ です（印の置き方に意味はありません）。$K[\mathrm{S}]$ が 0.1、1、10 のとき、CS は約 9 個、50 個、約 91 個で、$K[\mathrm{S}] = 1$（$[\mathrm{S}] = 1/K$）でちょうど半分になることを見てください。

求めたいのは、触媒のうち基質と結合している割合 $\theta = [\mathrm{CS}]/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ です。仮定は二つです。一つは、CS が C + S に戻る解離が、CS が先へ進む変換より十分速く、結合がいつも平衡にあること（**迅速平衡**。前駆平衡とも呼びます）です。もう一つは、基質が触媒より十分多く、結合しても基質の濃度 $[\mathrm{S}]$ がほとんど変わらないことです。

結合の平衡から $[\mathrm{CS}] = K[\mathrm{C}][\mathrm{S}]$、触媒の収支から $[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} = [\mathrm{C}] + [\mathrm{CS}]$ です。二つを合わせると

$$\theta = \frac{[\mathrm{CS}]}{[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}} = \frac{K[\mathrm{S}]}{1 + K[\mathrm{S}]} \tag{8.3}$$

となります。これは第 2 章の結合した割合の式と同じ形です（図 2-20）。$[\mathrm{S}] = 1/K$ のとき、触媒の半分が基質と結合します。K は M^{-1}、[S] は M にそろえて入れます（mM のまま入れると $K[\mathrm{S}]$ が 1000 倍になります）。

この式は、二つの状態の比で読むこともできます。$[\mathrm{CS}]/[\mathrm{C}] = K[\mathrm{S}]$ は、CS と C という二つの状態の存在比です。第 2 章の配座の存在比（式 (2.2)）と同じ考え方ですが、ここでは基質の濃度で比が動きます。図 8-4 のように、$K[\mathrm{S}]$ が 0.1 なら触媒はほとんど空いていて（$\theta = 9$ %）、10 ならほとんど CS（91 %）です。

変換は CS からしか起こらないので、$v = k[\mathrm{CS}]$ を $[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ で割ると

$$\frac{v}{[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}} = k\theta = \frac{kK[\mathrm{S}]}{1 + K[\mathrm{S}]} \tag{8.4}$$

です。この式は、触媒 1 個の回る速さが「CS にいる割合 × CS から進む速さ」であることを表します。触媒全体で言い直すと、速さは「CS の数 × 1 個の速さ」です。前提は、迅速平衡、基質が触媒より十分多いこと、初速度で生成物の阻害がないこと、触媒が失活しないことです。

8.4　基質の濃度と飽和

基質を増やすと、速さはどこまで上がるのでしょうか。

図 8-5 を左から読みます。この図と、8.5 節 の 図 8-7 の灰の破線は、章の初めの A・B とは別の、$K = 50\ \mathrm{M}^{-1}$、$k = 0.20\ \mathrm{s}^{-1}$ の触媒で形を見ています。基質の濃度が低く $K[\mathrm{S}] \ll 1$ のときは、式 (8.4) の分母がほぼ 1 で、

$$\frac{v}{[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}} \approx kK[\mathrm{S}] \quad (K[\mathrm{S}] \ll 1) \tag{8.5}$$

です。速さは基質の濃度に比例し、結合の強さ K と変換の速さ k の積で決まります。触媒の多くは空いていて、基質が来るたびに一部が CS になり、そこから進むからです。図 8-5 の 0.1 mM では $0.20 \times 50 \times 10^{-4} = 0.0010\ \mathrm{s}^{-1}$ です。

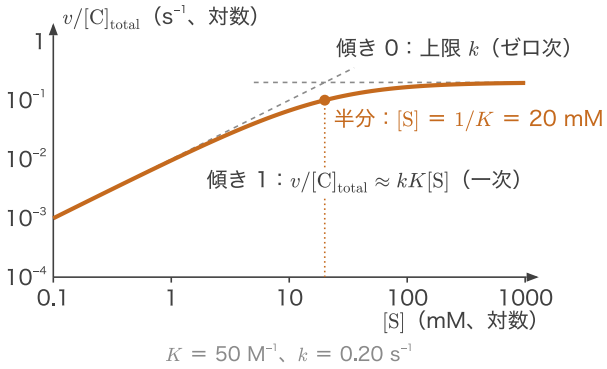


図 8-5　式 (8.4) の速さ $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ を、基質の濃度 [S] に対して両対数で描いた図です（K = 50 M^{-1}、k = 0.20 s^{-1}、教材用の数値）。低い濃度では傾き 1 の直線（$kK[\mathrm{S}]$）に、高い濃度では水平の線（上限 k）に近づき、点線の $[\mathrm{S}] = 1/K$ = 20 mM で上限の半分になることを見てください。

濃度が高く $K[\mathrm{S}] \gg 1$ のときは、分母と分子の $K[\mathrm{S}]$ が打ち消し合って

$$\frac{v}{[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}} \to k \quad (K[\mathrm{S}] \gg 1) \tag{8.6}$$

です。触媒のほとんどが CS にいるので、速さは変換の速度定数 k で頭打ちになります。上限は k で決まり、k が同じなら結合の強さ K によりません。これを**飽和**と呼びます。図 8-5 の 1000 mM では 0.196 s^{-1} で、上限 0.20 s^{-1} にほぼ達しています。速さが上限の半分になるのは $[\mathrm{S}] = 1/K$ = 20 mM で、ちょうど触媒の半分が CS にいる濃度です。実験でよく描く線形の目盛りでは、同じ形の式は 図 8-17（別の触媒の値）のように、初めは直線で上がり、上限に向かって寝ていく曲線になります。式 (8.4) の形の式を、**ミカエリス・メンテン型の式**と呼びます（名前の由来と、結合の平衡を仮定しない式は 8.7 節）。

要点

迅速平衡では、触媒の速さは $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} = kK[\mathrm{S}]/(1 + K[\mathrm{S}])$ です。低い濃度では $kK[\mathrm{S}]$ で、結合と変換の両方が効き、高い濃度では上限 k に近づき、k が同じなら結合の強さによらなくなります。速さが上限の半分になる濃度は $1/K$ です。

遊離の基質濃度と全体の基質濃度　小テストの範囲外

式 (8.3) の [S] は、触媒に結合していない遊離の基質の濃度です。実験で決めるのは、加えた基質の全体の濃度 $[\mathrm{S}]_{\mathrm{total}}$ です。基質が触媒より十分多ければ、結合で減る分

は無視でき、$[\mathrm{S}] \approx [\mathrm{S}]_{\mathrm{total}}$ とおけます。触媒の濃度が基質と同じくらいになると、どうなるでしょうか。

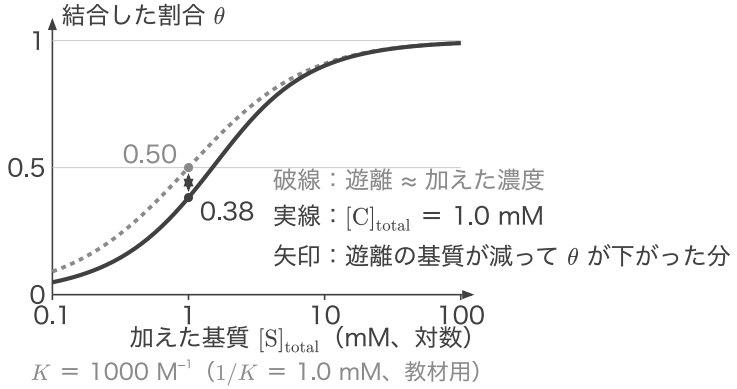


図 8-6　結合した割合 θ を、加えた基質の濃度 $[\mathrm{S}]_{\mathrm{total}}$ に対して描いた図です（$K = 1000\ \mathrm{M}^{-1}$、教材用の数値）。灰の破線は遊離の濃度を加えた濃度とみなした式 (8.3)、墨の実線は触媒が 1.0 mM あるときの厳密な値で、1.0 mM の 2 点の間の矢印は、結合で遊離の基質が減ったために θ が下がった分です。$[\mathrm{S}]_{\mathrm{total}}$ が触媒と同じ 1.0 mM のところで、実線が 0.50 ではなく 0.38 にとどまり、基質が触媒の 10 倍をこえると二本が重なることを見てください。

遊離の基質は $[\mathrm{S}] = [\mathrm{S}]_{\mathrm{total}} - [\mathrm{CS}]$、空いた触媒は $[\mathrm{C}] = [\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} - [\mathrm{CS}]$ です。これらを結合の平衡 $K = [\mathrm{CS}]/([\mathrm{C}][\mathrm{S}])$ に入れると、$x = [\mathrm{CS}]$ についての二次方程式

$$K([\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} - x)([\mathrm{S}]_{\mathrm{total}} - x) = x \tag{8.7}$$

になります。図 8-6 の実線は、それを解いた値です。$K = 1000\ \mathrm{M}^{-1}$、$[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} = 1.0$ mM、$[\mathrm{S}]_{\mathrm{total}} = 1.0$ mM では、触媒が基質の一部を結合して遊離の基質が 0.62 mM に減り、θ は 0.38 です。遊離 ≈ 加えた濃度とした式では 0.50 で、結合を大きく見積もります（教材用）。$[\mathrm{S}]_{\mathrm{total}}$ が 10 mM（触媒の 10 倍）なら、厳密な値 0.901 と式の値 0.909 の差は 1 % ほどです。

$1/K$ が触媒の濃度より小さい、強く結合する触媒ほど、この差が出やすくなります。触媒の濃度を変えて測り、曲線がずれるかで確かめます。

生成物の解離が遅い場合と生成物阻害　小テストの範囲外

式 (8.4) は、生成物の解離が速いとした式です。図 8-3 の ③ の解離が遅いと、何が変わるでしょうか。CP から P が離れる速度定数を k_{d} とし、CP も触媒の状態の一つとして数えます（このモデルの中だけの記号です）。CS は結合の平衡にあり、CP の

数が一定（つくられる速さ $k[\mathrm{CS}]$ と離れる速さ $k_\mathrm{d}[\mathrm{CP}]$ が等しい）とすると、$[\mathrm{CP}] = (k/k_\mathrm{d})[\mathrm{CS}]$ です。触媒の収支 $[\mathrm{C}]_\mathrm{total} = [\mathrm{C}] + [\mathrm{CS}] + [\mathrm{CP}]$ と合わせると、

$$\frac{v}{[\mathrm{C}]_\mathrm{total}} = \frac{kK[\mathrm{S}]}{1 + K[\mathrm{S}](1 + k/k_\mathrm{d})} \tag{8.8}$$

になります。基質の濃度が低いときの速さ $kK[\mathrm{S}]$ は変わりません。高い濃度での上限は k から $kk_\mathrm{d}/(k + k_\mathrm{d})$ に下がり、速さが上限の半分になる濃度も $(1/K) \cdot k_\mathrm{d}/(k + k_\mathrm{d})$ に下がります。触媒が CP にもたまり、そこで待つ分だけ回るのが遅くなるのです。たとえば触媒 A（$K = 100\ \mathrm{M^{-1}}$、$k = 0.10\ \mathrm{s^{-1}}$）で k_d も $0.10\ \mathrm{s^{-1}}$ なら、上限は $0.050\ \mathrm{s^{-1}}$、半分になる濃度は 10 mM から 5.0 mM に下がります（教材用）。

生成物が、基質と同じ場所で空いた触媒に結合する場合（**生成物阻害**）は、空いた C の一部が CP として使えなくなります。生成物の結合定数を K_P とすると、$v/[\mathrm{C}]_\mathrm{total} = kK[\mathrm{S}]/(1 + K[\mathrm{S}] + K_\mathrm{P}[\mathrm{P}])$ です。$K_\mathrm{P} = 100\ \mathrm{M^{-1}}$ の生成物が 10 mM たまれば $K_\mathrm{P}[\mathrm{P}] = 1$ で、低い濃度の速さは半分になります（教材用）。反応が進むと生成物が増えて遅くなるので、初速度で比べます。

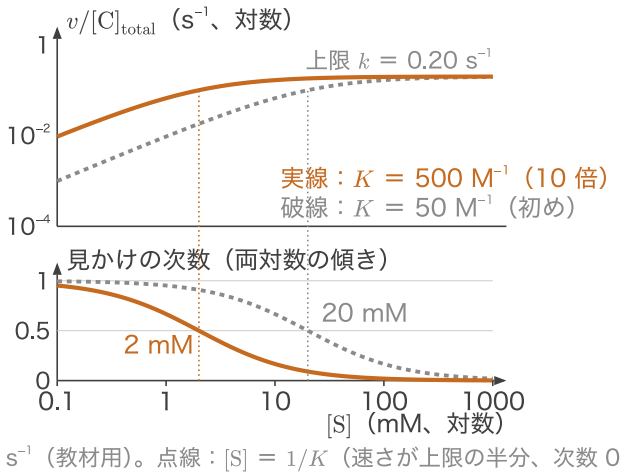
8.5 見かけの反応次数

反応の次数は、反応式の係数で決まるのでしょうか。

速さが濃度にどう比例するかを表すのが反応次数です。ここでは、両対数の図での曲線の傾き

$$\text{見かけの次数} = \frac{\mathrm{d}\ln v}{\mathrm{d}\ln[\mathrm{S}]} = \frac{1}{1 + K[\mathrm{S}]} = 1 - \theta \tag{8.9}$$

を**見かけの反応次数**と呼びます。式 (8.4) の対数をとって $\ln[\mathrm{S}]$ で微分すると、この形になります。低い濃度では 1（一次）、高い濃度では 0（ゼロ次）で、そのあいだは連続に変わります。次数は空いた触媒の割合 $1 - \theta$ に等しく、触媒が空いているほど、基質を増やした分だけ速くなるのです。



k = 0.20 s^{-1}（教材用）。点線：[S] = $1/K$（速さが上限の半分、次数 0.5）

図 8-7　上は速さ $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$（両対数）、下は見かけの反応次数（上の曲線の傾き）を、基質の濃度に対して描いた図です（k = 0.20 s^{-1}、教材用の数値）。灰の破線が K = 50 M^{-1}（図 8-5 と同じ曲線）、橙の実線が K を 10 倍の 500 M^{-1} にしたときです。低い濃度では実線が破線のほぼ 10 倍上にあるのに、高い濃度では二本が重なること、次数が 1 から 0 へ下がり、点線の [S] = $1/K$ で 0.5 になることを見てください。

この次数は、反応式の係数から決まる数ではなく、濃度を変えたときの速さの変わり方です。同じ反応でも、測る濃度の範囲で一次にもゼロ次にも見えます（図 8-7 の灰の破線では、1 mM で 0.95、20 mM で 0.50、100 mM で 0.17）。

図 8-7 の橙の実線は、k を同じ 0.20 s^{-1} のまま、K だけを 50 から 500 M^{-1} にしたときです。0.1 mM では速さが 0.0010 から 0.0095 s^{-1}（9.6 倍）に上がりますが、1 mM ではもう 7 倍、1000 mM では二本が重なり、上限は k のままです。半分になる濃度は 20 mM から 2 mM に下がります。k を変えずに結合を強くすると（G の図では CS と遷移状態が同じだけ下がる。8.9 節 の (c)）、低い濃度では速くなり、高い濃度では何も変わりません。遷移状態の高さを変えずに CS の G だけを下げたときは、結果が違います（8.6 節）。

ここまでの式で、章の初めの触媒 A・B を比べます。

例題：強く結合する触媒と、速く変換する触媒

触媒 A（K = 100 M^{-1}、k = 0.10 s^{-1}）と B（K = 10 M^{-1}、k = 0.50 s^{-1}）があります（教材用の数値）。基質 1 mM と 100 mM で、$v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ はどちらが大きいでしょうか。また、二つの速さが等しくなる基質の濃度はいくつでしょうか。結合は迅速平衡、基質は触媒より十分多く、初速度で比べ、生成物の阻害はないとします。

解き方

まず、比べる状態を決めます。同じ基質濃度での A と B の、触媒 1 個あたりの速さ $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ です。

次に、使う式と前提を確かめます。迅速平衡なので、式 (8.4) の $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} = kK[\mathrm{S}]/(1+K[\mathrm{S}])$ が使えます（A・B は $k \ll k_{\mathrm{off}}$ とみなせます。確かめ方は 8.7 節）。[S] は M で入れます。

数値を代入します（単位は s^{-1}）。1 mM（0.001 M）では

$$\mathrm{A}:\ \frac{0.10\times 0.10}{1.10} = 0.0091, \quad \mathrm{B}:\ \frac{0.50\times 0.010}{1.01} = 0.0050 \tag{8.10}$$

100 mM（0.10 M）では

$$\mathrm{A}:\ \frac{0.10\times 10}{11} = 0.091, \quad \mathrm{B}:\ \frac{0.50\times 1.0}{2.0} = 0.25 \tag{8.11}$$

です。

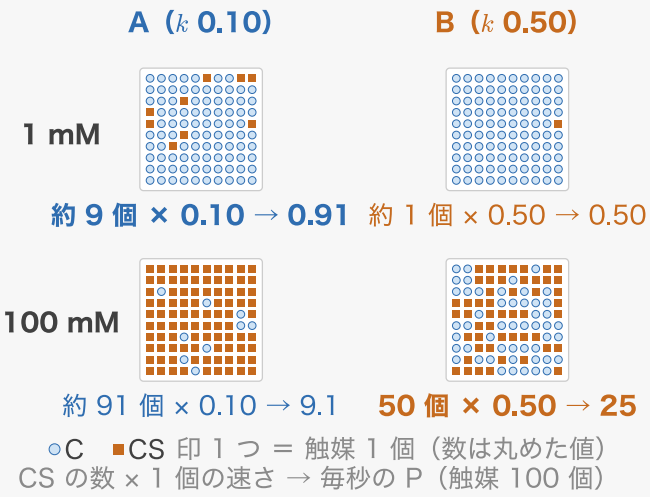


図 8-8　例題の 2 種の触媒を、100 個ずつ印で描いた図です（教材用の数値。丸が空いた C、四角が CS で、個数は丸めた値）。「CS の数 × 1 個の速さ k」が、触媒 100 個が毎秒つくる P の数です。1 mM ではどちらもほとんど空いていて A が多く、100 mM では CS の少ない B のほうが、1 個が 5 倍速いので多いことを見てください。

最後に、結果の意味を考えます。図 8-8 のように、1 mM ではどちらの触媒もほとんど空いていて（θ は A 9.1 %、B 1.0 %）、速さはほぼ $kK[\mathrm{S}]$ です。kK は A が 10、B が 5.0 $\mathrm{M}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$ なので、A が約 1.8 倍速くなります（触媒 100 個あたり

毎秒の P は、A が 0.91 個、B が 0.50 個）。100 mM では、A は 91 % が結合してほぼ上限 0.10 s^{-1} に達していますが、B は半分しか結合していません。それでも B の k が A の 5 倍あるので、半分の結合を補って B が速くなります（毎秒の P は、A が 9.1 個、B が 25 個）。速さが入れ替わる濃度は、$k_A K_A/(1+K_A[S]) = k_B K_B/(1+K_B[S])$ を解いて

$$[S] = \frac{(kK)_A - (kK)_B}{(kK)_B K_A - (kK)_A K_B} = \frac{10 - 5.0}{5.0 \times 100 - 10 \times 10}\ \mathrm{M} = 0.0125\ \mathrm{M} \quad (8.12)$$

の 12.5 mM です（教材用の数値）。

答え：1 mM では A（0.0091 s^{-1}）、100 mM では B（0.25 s^{-1}）が速い。入れ替わるのは 12.5 mM です。



図 8-9　例題の二つの触媒の速さ $v/[C]_{total}$（対数の目盛り、教材用の数値）を、1 mM と 100 mM で比べた図です。破線はそれぞれの上限 k（A 0.10、B 0.50 s^{-1}）です。1 mM では A が速く、100 mM では B が速くなり、100 mM の B が上限のちょうど半分（結合した割合 50 %）にあることを見てください。

図 8-9 は、同じ四つの速さを、それぞれの上限 k と並べた図です。[S] を mM のまま入れる誤り（K[S] が 1000 倍になる）に注意してください。十分大きい濃度の極限では、速さは A 0.10、B 0.50 s^{-1} に近づきますが、これは例題の 100 mM とは別の、モデルの極限です。

よくある誤解

「強く結合する触媒ほど速い」と考える誤りがよくあります。強く結合する A が速いのは、kK が効く低い濃度のときだけで、それも A の kK（10 $M^{-1}\,s^{-1}$）が B（5.0）より大きいからです。高い濃度では変換の速さ k が決めます。もう一つ、

例題の 100 mM で「両方が飽和したから B が速い」と説明するのも誤りです。B は 50 % しか結合していません。B の大きな k が、不完全な結合を補っているのです。

8.6　触媒がいる状態から遷移状態まで：エネルギースパン

例題の答えを、G の図で見直します。A と B は、なぜ基質の濃度で入れ替わるのでしょうか。まず A だけで、基質の濃度を変えると G の図の何が動くかを見ます。

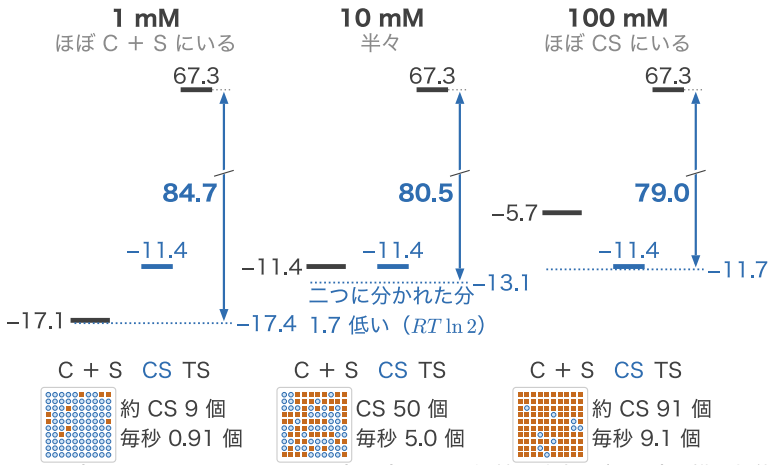
基質を薄めると、どの状態の G が下がるか

各段の高さは、C ＋ S（1 M）を 0 として決めます。CS は $G_{\mathrm{CS}} = -RT\ln(K \times 1\ \mathrm{M})$ で A −11.4、B −5.7 kJ/mol、遷移状態（TS）は CS から k に当たる障壁だけ上（式 (4.1) から $G_{\mathrm{CS}} + RT\ln(k_{\mathrm{B}}T/(hk))$）で、A 67.3、B 69.0 kJ/mol です。CS から遷移状態までは、A が 78.7、B が 74.7 kJ/mol です。

基質の濃度を変えると、C ＋ S の段だけが動きます。基質が薄くなると、遊離の基質の G が $RT\ln([\mathrm{S}]/1\ \mathrm{M})$ だけ下がるからです（薄めると基質 1 分子あたりの体積が増え、並進のエントロピーが増える分です。濃度と活動度は 付録 B.3）。10 倍薄めるごとに 5.7 kJ/mol 下がり、1 mM では $2.48\ln 0.001 = -17.1$、100 mM では −5.7 kJ/mol です。CS と遷移状態は S を含んだ状態なので、濃度では動きません。

速さは、触媒がいる状態から測る

第 4 章では、速さは出発する状態から遷移状態までの G の差で決まりました（図 4-8。298 K では 5.7 kJ/mol で 10 倍）。触媒では、どの状態から測ればよいでしょうか。



触媒 A の G（kJ/mol、298 K、C ＋ S（1 M）を 0。縦軸の途中を省いた）。横は状態の並び
点線：休止状態の G　矢印：エネルギースパン（kJ/mol）。印は触媒 100 個、毎秒の数は P。矢印は丸める前の値で計算

図 8-10　触媒 A の G の図を、基質 1 mM、10 mM、100 mM で並べた図です（298 K、C ＋ S（1 M）を 0 とした kJ/mol、教材用の数値。縦軸の途中を省いた。横は状態の並びで、反応座標ではありません）。動くのは C ＋ S の段だけです。点線は休止状態の G、矢印はそこから遷移状態までの差（エネルギースパン）で、下の印は触媒 100 個のうちの CS の数と、毎秒つくる P の数です。矢印が 84.7 から 79.0 に縮むにつれて、毎秒の P が 0.91 個から 9.1 個に増えることを見てください。

図 8-10 の 1 mM では、触媒の約 91 % が C ＋ S にいるので、C ＋ S から測ります。100 mM では、触媒の約 91 % が CS にいるので、CS から測ります。10 mM では C ＋ S と CS が同じ高さ（−11.4）で、触媒は半々に分かれています。このときは両方を合わせた状態から測ります。半々なら、どちらの段よりも $RT\ln 2 \approx 1.7$ kJ/mol 低い −13.1 になります（求め方は節の終わりの発展の箱）。矢印は 84.7、80.5、79.0 kJ/mol で、速さ $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ は 0.0091、0.050、0.091 s^{-1} です。これは式 (8.4) の値と同じです。

> **定義：休止状態とエネルギースパン**
>
> 触媒が多くいる状態を **休止状態**（resting state）と呼びます。同じくらい二つの状態に分かれているときは、両方を合わせた状態を休止状態とみなします。触媒の速さを決めるのは、休止状態から遷移状態までの G の差です。この差を **エネルギースパン**（energetic span）と呼びます（S. Kozuch, S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 101–110）。

A と B は、なぜ濃度で入れ替わるか

同じ見方で、例題の A と B を比べます。

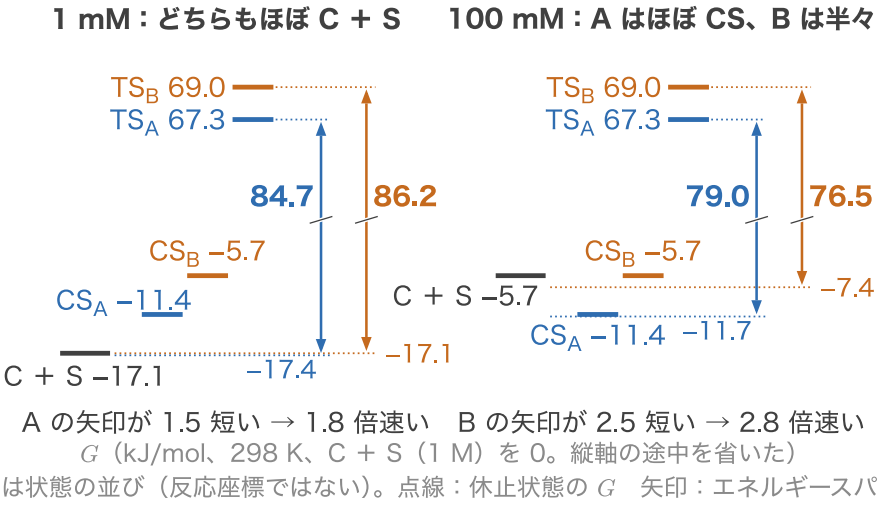


図 8-11　例題の触媒 A（青）と B（橙）の G の図です（298 K、C + S（1 M）を 0 とした kJ/mol、教材用の数値。縦軸の途中を省いた）。左が 1 mM、右が 100 mM で、C + S の段だけが濃度で動きます。横は状態の並びで、反応座標ではありません。点線は休止状態の G、縦の矢印はそこから遷移状態（TS）までの差（エネルギースパン）です。1 mM ではどちらもほぼ C + S から測るので A の矢印が 1.5 短く、100 mM では A はほぼ CS から、B は半々の状態から測るので B の矢印が 2.5 短いことを見比べてください。

1 mM では、どちらの触媒もほとんど空いているので、休止状態の G は C + S とほぼ同じです（表 8-1）。A のほうが遷移状態まで 1.5 低く、約 1.8 倍速くなります。共通の基準から測った遷移状態どうしの差は 1.7 ですが、A の 9 % が CS にいる分、点線が少し下がり、差は 1.5 になります。100 mM では、A は 91 % が CS にいて、休止状態の G は CS に近づきます。B は空いた C と CS が半々で、点線はどちらの段より $RT\ln 2 \approx 1.7$ 低い −7.4 です。今度は B が 2.5 低く、約 2.8 倍速くなります。

つまり、低い濃度の速さ kK[S] は C + S から遷移状態まで、高い濃度の速さ k は CS から遷移状態までの G の差で決まります。A が低い濃度で速いのは C + S

表 8-1　図 8-11 の点線（休止状態の G）と、そこから遷移状態までの差（エネルギースパン）です（298 K、C + S（1 M）を 0 とした kJ/mol、教材用の数値）。値は丸めたもので、引き算が 0.1 合わない所があります。

基質の濃度	触媒	休止状態の G	遷移状態	エネルギースパン
1 mM	A	−17.4	67.3	84.7
1 mM	B	−17.1	69.0	86.2
100 mM	A	−11.7	67.3	79.0
100 mM	B	−7.4	69.0	76.5

から遷移状態までが低い（kK が大きい）からで、高い濃度で遅いのは、CS から遷移状態までが B より 4.0 kJ/mol 高いからです（CS の G は B より 5.7 低いのに、遷移状態は 1.7 しか低くありません）。

A の CS だけを下げると、速くなるか

条件を一つ変えます。例題の触媒 A の CS の G だけを、5.7 kJ/mol 下げます（基質をさらに強く結合させる）。遷移状態の高さは変えません。速さはどうなるでしょうか。

図 8-12 の左は、例題の A の 100 mM です（表 8-1）。右では CS を −11.4 から −17.1 kJ/mol に下げたので、K は 10 倍の 1000 M^{-1} になります。遷移状態は 67.3 のままなので、CS から遷移状態までは 5.7 高くなり、k は 1/10 の 0.010 s^{-1} です。K が増えた分だけ k が減り、kK は 10 M^{-1} s^{-1} のまま変わりません。

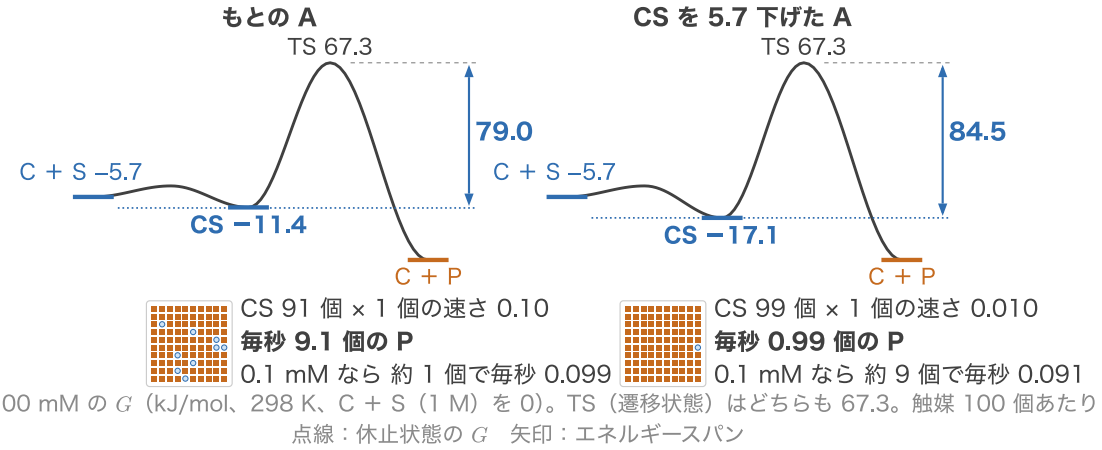


図 8-12　例題の触媒 A（左）と、A の CS の G だけを 5.7 kJ/mol 下げた触媒（右）の、基質 100 mM での G の図です（298 K、C + S（1 M）を 0 とした kJ/mol、教材用の数値）。遷移状態はどちらも 67.3 です。点線は休止状態の G、矢印はそこから遷移状態までの差（エネルギースパン）で、下の札は触媒 100 個あたりの値です。右では CS が 91 個から 99 個に増えますが、1 個の速さが 1/10 になるので、矢印が 79.0 から 84.5 に伸び、毎秒の P が 9.1 個から 0.99 個（約 1/9）に減ることを見てください。左の点線（−11.7）は、触媒が C + S と CS の二つに分かれている分だけ、CS（−11.4）より少し下になります（節の終わりの発展の箱）。

100 mM では、触媒の 99 % が CS にたまり、休止状態の G は −11.7 からほぼ CS の −17.1 に下がります。エネルギースパンは 79.0 から 84.5 kJ/mol に 5.5 増え、速さは 0.091 から 0.0099 s^{-1}、約 1/9 になります。基質を強く結合させたのに、遅くなりました。増え方が CS の下げ幅 5.7 より少し小さいのは、もとの A の休止状態の G が、C + S にいる 9 % の分だけ CS より少し下にあったからです。

濃度を下げて 0.1 mM で比べると、速さは 0.00099 から 0.00091 s^{-1}（0.92 倍）で、ほとんど変わりません（1 mM では 0.55 倍で、その中間です）。触媒の多くが空いているあいだは、休止状態の G は C ＋ S の高さのままで、CS の G を下げても、そこから遷移状態までの差はほとんど変わらないからです。低い濃度の速さ kK[S] は C ＋ S から遷移状態までで決まり、CS の G によりません。

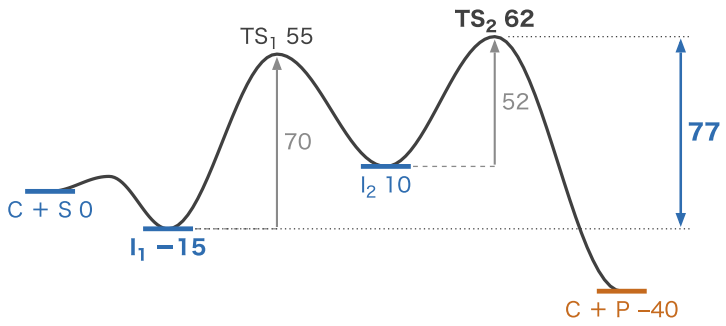
これは第 4 章の「障壁は出発する状態から測る」（図 4-8）と同じ約束です。触媒がどこにいるかで、出発する状態が変わります。中間体 CS を安定にすること（CS の G を下げること）は、それだけでは遷移状態を下げません。触媒が CS にたまれば、出発する状態の G が下がり、そこから遷移状態までの障壁はかえって高くなります。

要点

触媒の速さは、休止状態から遷移状態までの G の差（エネルギースパン）で決まります。低い濃度では C ＋ S から、高い濃度では CS から測ります。中間体を安定にすること（CS の G を下げる）と、遷移状態を下げることは別で、遷移状態を変えずに CS の G だけを下げると、高い濃度では遅くなります。

中間体と遷移状態がいくつもあるとき　小テストの範囲外

実際の触媒の一回りには、中間体と遷移状態がいくつもあります（配位子の解離、酸化的付加、転位など）。そのときは、どこから、どこまでを測るのでしょうか。中間体が一つの反応での同じ読み方は 付録 B.2 に、式の導き方は 付録 C.3 にあります。



G（kJ/mol、298 K、教材用。ある基質濃度での C + S を 0）
灰：一段ずつの障壁。青：触媒がいる状態 I_1 から最も高い遷移状態 TS_2 まで

図 8-13　二つの中間体 I_1・I_2 と二つの遷移状態 TS_1・TS_2 をもつ触媒の一回りの G の図です（298 K、ある基質濃度での C + S を 0 とした kJ/mol、教材用の数値）。灰の矢印は一段ずつの障壁（I_1 から 70、I_2 から 52）、青の矢印は触媒がいる I_1 から最も高い遷移状態 TS_2 までの 77 です。一段の障壁がいちばん大きい TS_1 ではなく、青の矢印が速さを決めることを見てください。

図 8-13 の一回りで、触媒はどこにいるでしょうか。最も安定な中間体は I_1（−15）で、C + S（0）や I_2（10）より十分低いので、触媒の 99.8 % が I_1 にいます。ここから先へ進むには、TS_1 と TS_2 の両方を越えなければなりません。I_2 は I_1 より 25 kJ/mol 高く、I_1 とすぐ行き来するので、触媒から見ると、I_1 から一回りの最も高い遷移状態 TS_2 までの 77 kJ/mol が速さを決めます。$v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} \approx (k_{\mathrm{B}}T/h)\exp(-77/RT) = 0.20\ \mathrm{s}^{-1}$ です（三つの状態の定常状態を解いた値は $0.19\ \mathrm{s}^{-1}$）。

一段ずつの障壁では I_1 から TS_1 までの 70 kJ/mol がいちばん大きく、この段が律速段階（反応全体の速さを決める段）に見えますが、70 から見積もると $3.4\ \mathrm{s}^{-1}$ で、17 倍も速すぎます。I_2 から TS_2 までは 52 しかありませんが、I_2 にはほとんど触媒がいないので、助けになりません。実際、TS_1 を 5 kJ/mol 下げても速さはほとんど変わらず（$0.196\ \mathrm{s}^{-1}$）、TS_2 を 5 kJ/mol 下げると約 5.5 倍速くなります（教材用。見積もりの 7.5 倍より小さいのは、TS_1 との差が 2 kJ/mol に縮み、TS_1 も効きはじめるからです）。

速さを決めるのは、隣り合う中間体と遷移状態の組ではなく、触媒がいる中間体と、そこから一回りのあいだに越える最も高い遷移状態の組です。その中間体と遷移状態のあいだに、ほかの中間体や遷移状態がいくつあってもかまいません。ただし、遷移状態が触媒がいる中間体より一回りの手前にあるときは、一回り分の反応の $|\Delta G^\circ|$ だけ遷移状態を下げて数えます（理由は節の終わりの発展の箱）。そのため、この組の遷移状態と中間体は、図の中で G が最も高い遷移状態と最も低い中間体と

は限りません。Kozuch・Shaik は、この組の中間体と遷移状態を、回転頻度（TOF）を決める中間体（TDI、TOF-determining intermediate）と遷移状態（TDTS、TOF-determining transition state）と呼んでいます。速さを上げるには、その組の差を縮めること、つまり TDTS を下げるか、触媒がたまる TDI の G を上げる（不安定にする）ことが効きます。

発展　休止状態の G と、エネルギースパン

小テストの範囲外

触媒が C ＋ S と CS の二つの状態に分かれているとき、休止状態の G（G_{rest}）は、二つの状態のボルツマンの重みを足して

$$G_{\mathrm{rest}} = -RT\ln\left(e^{-G_{\mathrm{C+S}}/RT} + e^{-G_{\mathrm{CS}}/RT}\right) \tag{8.13}$$

と求めます。第 2 章の分配関数（式 (2.4)）と同じ形で、重みの和の対数が、二つを合わせた状態の G になります。ここで $G_{\mathrm{C+S}} = RT\ln([\mathrm{S}]/1\ \mathrm{M})$、$G_{\mathrm{CS}} = -RT\ln(K \times 1\ \mathrm{M})$ です。前提は、迅速平衡と、遷移状態が一つであることです。速さは、そこから遷移状態までの高さ（エネルギースパン）を使って

$$\frac{v}{[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\exp\left(-\frac{G_{\mathrm{TS}} - G_{\mathrm{rest}}}{RT}\right) \tag{8.14}$$

です。

この式が式 (8.4) と同じになることを確かめます。$e^{-G_{\mathrm{C+S}}/RT} = 1/[\mathrm{S}]$、$e^{-G_{\mathrm{CS}}/RT} = K$（濃度は M）で、遷移状態は CS から k に当たる高さなので $(k_{\mathrm{B}}T/h)e^{-G_{\mathrm{TS}}/RT} = ke^{-G_{\mathrm{CS}}/RT} = kK$ です。したがって

$$\frac{v}{[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}} = \frac{kK}{1/[\mathrm{S}] + K} = \frac{kK[\mathrm{S}]}{1 + K[\mathrm{S}]} \tag{8.15}$$

となり、ミカエリス・メンテン型の式 (8.4) と一致します。

二つの段が同じ高さ（$G_{\mathrm{C+S}} = G_{\mathrm{CS}}$）なら、$G_{\mathrm{rest}}$ はそれより $RT\ln 2$（1.7 kJ/mol）低くなります。二つの状態に分かれられる分で、第 2 章の等価な gauche 配座と同じです。

例題の A の 100 mM で計算します。CS は −11.4、C ＋ S は −5.7 kJ/mol なので、$G_{\mathrm{rest}} = -2.48\ln\left(e^{5.7/2.48} + e^{11.4/2.48}\right) = -11.7$ kJ/mol です。遷移状態は 67.3 なので

エネルギースパンは 79.0 kJ/mol、速さは $6.21 \times 10^{12} \times \exp(-79.0/2.48) = 0.091\ \mathrm{s}^{-1}$ で、例題の値と一致します。中間体がいくつもあるときは、式 (8.13) の和に、最も高い遷移状態より前の中間体をすべて入れます（図 8-13）。

遷移状態が、触媒がいる中間体より一回りの手前にあるときは、一回り分の反応の ΔG°（負の値）を遷移状態の高さに加えて、つまり $|\Delta G^\circ|$ だけ遷移状態を下げて数えます。触媒は一回りごとに $|\Delta G^\circ|$ だけ下の段へ移るので、手前の遷移状態を次に越えるのは一回り後で、そのときには $|\Delta G^\circ|$ だけ低い所にあるからです（Kozuch・Shaik の総説）。

研究の実例　強く結合する酵素は、結合を弱めると速くなるか　小テストの範囲外

ペットボトルの素材のポリエステル PET（ポリエチレンテレフタラート）を分解する酵素は、固体の表面に結合し、エステルを加水分解します（図 8-14 の左、橙のエステル）。J. Arnling Bååth らは、二つの PET 分解酵素 TfC と LCC を、50 °C で比べました。



図 8-14　研究の実例です。左は基質 PET の繰り返し単位の構造（橙のエステルを加水分解する）、中は二つの酵素の PET への結合の解離定数 K_D（本書の $1/K$。小さいほど強く結合する。LCC は比べる酵素で、基質との結合が約 12 倍弱い）、右は TfC の変換の速さ k_cat（本書の k）がそのままと、結合を弱めたときです（文献の実測値、50 °C）。強く結合する TfC は、結合を弱めると k_cat が最大で約 20 倍になることを見てください。

PET の粒子への結合の強さを測ると、解離定数は TfC が 22 nM、LCC が 260 nM で、TfC のほうが約 12 倍強く結合しました。ところが、TfC の変換の速さはそのままで約 0.04 s^{-1} と遅く、陽イオン性の界面活性剤（CTAB）を数十 μM 加えて結合を弱めると、最大で約 0.8 s^{-1}、約 20 倍に上がりました。もともと結合が弱めの LCC は、同じように結合の強さを調整したとき、最大で 1.6 s^{-1}（約 5 倍）でした。著者

らは、速さは中ほどの結合の強さで最大になると述べ、これを触媒化学の **サバティエ原理**（強すぎず弱すぎない結合がよい）にあてはめています。
8.6 節 の言葉で読むと、TfC は強く結合しすぎていて、触媒（酵素）の多くが結合した状態 CS にいます。そこから遷移状態までが高いので遅いのです。結合を弱めると CS の G が上がり、休止状態から遷移状態までの差が小さくなります（エネルギースパンが小さくなる）。基質の PET の表面は十分にあるので、結合を弱めても結合した割合はあまり減りません（図 8-12 を右から左へ見る向きの変化で、触媒がまだ CS に多くいる範囲で CS の G を上げていくことに当たります）。ただし、不溶性の基質の表面で働く酵素なので、結合の強さは見かけの値です。結合を弱める手段が界面活性剤だけなので、ほかの効果が混じっている可能性も残ります。また、遷移状態の G を固定したこの章のモデルからは「弱すぎると遅い」ことは出てこず、それは論文の主張です。

出典：J. Arnling Bååth, K. Jensen, K. Borch, P. Westh, J. Kari, *JACS Au* **2022**, *2*, 1223–1231（DOI: 10.1021/jacsau.2c00204）。値は 50 °C。

8.7　迅速平衡と定常状態

高い濃度の速さから k が分かることは、8.4 節 で見ました。では、速さが半分になる濃度から、結合の強さ K も分かるのでしょうか。8.4 節 のルールでは、半分になる濃度は $1/K$ でした。

変換の速い触媒 X

触媒 X では、反応しない条件で結合と解離の速さを別に測りました。結合の速度定数（2 分子の衝突による）$k_{\mathrm{on}} = 1.0 \times 10^{4}\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$、CS が C + S に戻る解離の速度定数 $k_{\mathrm{off}} = 10\ \mathrm{s^{-1}}$ です（教材用）。結合の平衡定数は $K = k_{\mathrm{on}}/k_{\mathrm{off}} = 1000\ \mathrm{M^{-1}}$ で、ルールどおりなら、速さが上限の半分になるのは $1/K = 1.0\ \mathrm{mM}$ のはずです。

ところが、変換の速度定数が $k = 40\ \mathrm{s^{-1}}$ の X では、速さが半分になる濃度は 5.0 mM で、ルールの 5 倍です。1 mM での速さも、式 (8.4) の予想 $20\ \mathrm{s^{-1}}$ に対して $6.7\ \mathrm{s^{-1}}$ しかありません。結合の強さは同じなのに、何が違うのでしょうか。

CS は、C ＋ S に戻る前に P へ進むか

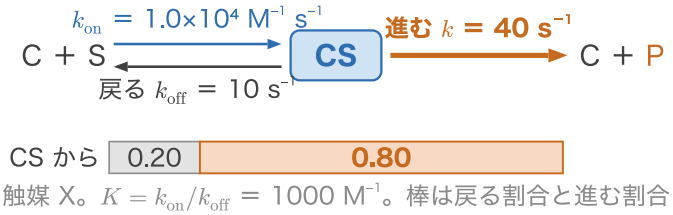


図 8-15　触媒 X の CS から進む二つの過程です（教材用の数値）。基質を放して C ＋ S に戻る解離（$k_{\mathrm{off}} = 10\ \mathrm{s}^{-1}$）と、変換して先へ進む過程（$k = 40\ \mathrm{s}^{-1}$）が競い、下の棒のように CS の 80 % が戻らずに進むことを見てください。第 7 章の、S_1 からの放射過程と無放射過程の競争と同じ形です。

図 8-15 のように、CS から進む過程は二つあります。基質を放して戻る解離（k_{off}）と、変換して先へ進む過程（k）です。二つの過程に分かれる割合は、第 7 章の量子収率と同じく速度定数の比で決まり、先へ進む割合は $k/(k_{\mathrm{off}} + k)$ です（7.6 節）。X で $k = 40\ \mathrm{s}^{-1}$ なら $40/50 = 0.80$ で、CS の 8 割は C ＋ S に戻る前に先へ進みます。CS は次々に抜けていくので、結合の平衡の量まではたまりません。式 (8.4) は、その分だけ CS を多く見積もっていました。

求めたいのは、平衡を仮定しないときの速さです。仮定は、反応のあいだ CS の量が一定に保たれること（**定常状態**）と、基質が触媒より十分多いことです。CS がつくられる速さ $k_{\mathrm{on}}[\mathrm{C}][\mathrm{S}]$ と、なくなる速さ $(k_{\mathrm{off}} + k)[\mathrm{CS}]$ が等しいとおくと（導き方は下の発展の箱）、

$$\frac{v}{[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}} = \frac{k[\mathrm{S}]}{K_{\mathrm{M}} + [\mathrm{S}]}, \quad K_{\mathrm{M}} = \frac{k_{\mathrm{off}} + k}{k_{\mathrm{on}}} \tag{8.16}$$

となります。

定義：ミカエリス・メンテンの式とミカエリス定数

式 (8.16) の形の速さの式を **ミカエリス・メンテンの式**（Michaelis–Menten equation）、速さが上限の半分になる濃度 K_{M} を **ミカエリス定数**（Michaelis constant）と呼びます。式 (8.4) は、K_{M} を $1/K$ に置いた同じ形の式です。上限の速さは k です（酵素では k_{cat} と書くことが多い）。$K_{\mathrm{M}} = (k_{\mathrm{off}} + k)/k_{\mathrm{on}}$ は、結合の $1/K = k_{\mathrm{off}}/k_{\mathrm{on}}$ に、先へ進む変換の分 k/k_{on} を足したものです。

式 (8.16) は、半分になる濃度が結合の強さだけでなく、CS から先へ進む速さにもよることを表します。X では $K_M = (10 + 40)/(1.0 \times 10^4)$ M $= 5.0 \times 10^{-3}$ M $=$ 5.0 mM で、$1/K$ $=$ 1.0 mM より大きくなります。$K_M = (1/K)(1 + k/k_{off})$ と書き直すと、ずれの倍率 $1 + k/k_{off} = 5$ が見えます。

変換が解離より十分遅い（$k \ll k_{off}$）なら、CS はほぼ毎回 C ＋ S に戻ってから、たまに先へ進むので、結合は平衡とみなせます。このとき $K_M \to k_{off}/k_{on} = 1/K$ で、式 (8.16) は式 (8.4) に戻ります。迅速平衡は、定常状態の式の、この極限です。

要点

結合が平衡にあるとみなせるかは、K の大きさではなく、CS から進む二つの過程の速度定数の比 k/k_{off} で決まります。$k \ll k_{off}$ なら迅速平衡で、半分になる濃度は $1/K$ です。そうでなければ、半分になる濃度は $K_M = (k_{off} + k)/k_{on}$ で、$1/K$ より大きくなります。

第 4 章では、配座変換が反応より十分速いときにカーティン・ハメットの式が使え、遅いと初めの配座比に近づきました（4.5 節）。ここでも同じです。平衡の前提が成り立つかは、比べる二つの過程の速度定数の比で決まります。

例題の触媒 A・B（図 8-1）では、たとえば k_{on} $=$ 10^7 M^{-1} s^{-1}、k_{off} $=$ 10^5・10^6 s^{-1} とすれば K は 100・10 M^{-1} で、変換の k（0.10・0.50 s^{-1}）は k_{off} よりはるかに小さく、迅速平衡が成り立ちます（この速度定数も教材用の値です）。

k を変えると、半分になる濃度がずれる　小テストの範囲外

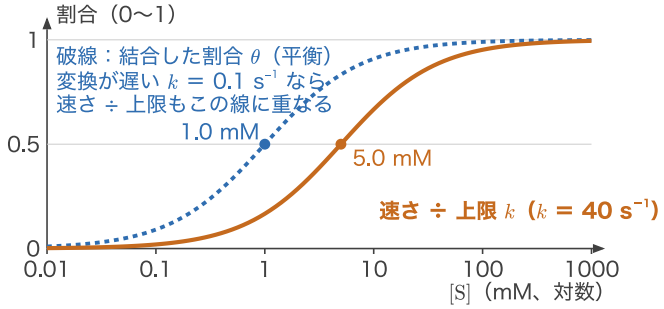


図 8-16　触媒 X（教材用の数値。k_{on} $=$ 1.0×10^4 M^{-1} s^{-1}、k_{off} $=$ 10 s^{-1}、K $=$ 1000 M^{-1}）の、結合した割合 θ（平衡、青の破線）と、反応しているときの速さを上限 k で割った値（橙の実線、k $=$ 40 s^{-1}）です。縦軸はどちらも 0〜1 の割合です。変換が遅い（k $=$ 0.1 s^{-1}）なら、速さを上限で割った値も破線に重なります。変換が速いと実線が右にずれて、半分になる濃度が 1.0 mM から 5.0 mM になることを見てください。

触媒 X の k だけを変えてみます。$k = 0.1\ \mathrm{s^{-1}}$ なら、図 8-16 の曲線は重なり、半分になる濃度はルールどおりです。k を上げるほど実線は右へずれ、$k = 40\ \mathrm{s^{-1}}$ で 5.0 mM に達します。結合の強さ K は変えていないので、このずれは結合ではなく、CS が戻る前に先へ進む分から来ています。

発展　定常状態の式を導く

小テストの範囲外

反応式 $\mathrm{C + S \underset{k_{off}}{\overset{k_{on}}{\rightleftarrows}} CS \xrightarrow{k} C + P}$ で、CS の増え方は

$$\frac{\mathrm{d[CS]}}{\mathrm{d}t} = k_{on}[\mathrm{C}][\mathrm{S}] - (k_{off} + k)[\mathrm{CS}] \tag{8.17}$$

です。前提は二つです。基質が触媒より十分多く、[S] が反応のはじめのあいだ一定とみなせること、そして、反応が始まってすぐに CS の量が一定になり（$\mathrm{d[CS]}/\mathrm{d}t = 0$）、その後は生成物がまだ少ないことです。右辺を 0 とおくと

$$[\mathrm{CS}] = \frac{[\mathrm{C}][\mathrm{S}]}{K_M}, \quad K_M = \frac{k_{off} + k}{k_{on}} \tag{8.18}$$

です。触媒の収支 $[\mathrm{C}]_{total} = [\mathrm{C}] + [\mathrm{CS}]$ に入れると $[\mathrm{CS}]/[\mathrm{C}]_{total} = [\mathrm{S}]/(K_M + [\mathrm{S}])$ で、$v = k[\mathrm{CS}]$ から式 (8.16) が出ます。迅速平衡の式 (8.4) との違いは、$1/K$ が K_M に替わったことだけです。

図 8-1 の A・B で $k_{on} = 10^7\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$、$k_{off} = 10^5$・$10^6\ \mathrm{s^{-1}}$ とすると、0.001〜1 M の範囲で二つの式の相対差は最大 9.1×10^{-7}（A）で、10^{-5} 未満です。

歴史をひとこと添えます。酵素と基質の複合体から速さの式を最初に導いたのは V. Henri（1903 年）で、L. Michaelis と M. L. Menten（*Biochem. Z.* **1913**, *49*, 333–369）は、結合が平衡にあるとして（迅速平衡で）この形の式を導き、測定で確かめました。定常状態で導いたのは G. E. Briggs と J. B. S. Haldane（*Biochem. J.* **1925**, *19*, 338–339）です。原論文の英訳と解説は K. A. Johnson, R. S. Goody, *Biochemistry* **2011**, *50*, 8264–8269 にあります。

最も簡単な二段階の反応 $\mathrm{A \rightleftharpoons I \to P}$ で、同じ二つの近似（前駆平衡と定常状態）を比べた導き方は、付録 C.3 にあります。

8.8　速さの曲線と、機構の区別

基質の濃度を変えて測った速さの曲線が、モデルの式にぴったり合ったとします。それで機構は決まるのでしょうか。8.7 節 の触媒 X の速さの曲線を、迅速平衡で読むとどうなるかを見ます。

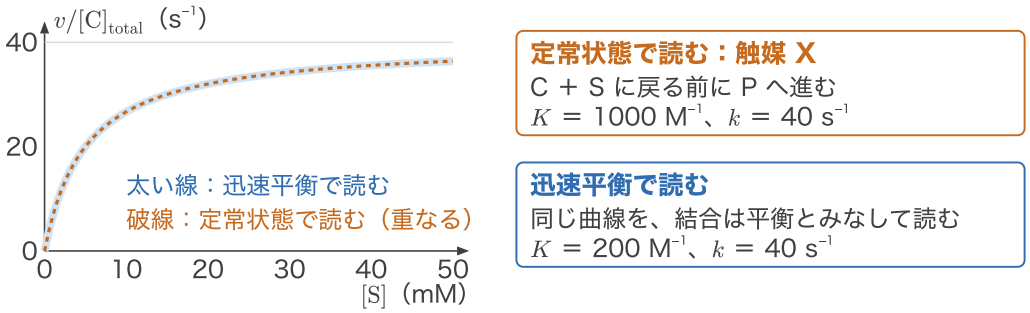


図 8-17　同じ速さの曲線の、二つの読み方です（教材用の数値）。破線の「定常状態で読む」は、CS が C + S に戻る前に P へ進む触媒 X（K = 1000 M^{-1}、k = 40 s^{-1}）です。太い線の「迅速平衡で読む」は、同じ曲線を、結合は平衡とみなして読んだものです（K = 200 M^{-1}、k = 40 s^{-1}）。どちらも半分になる濃度は 5.0 mM、上限は 40 s^{-1} で、結合の強さが 5 倍違うのに、二本がどの濃度でも重なることを見てください。

図 8-17 の二つの読み方は、どちらも $v/[C]_{total} = 40[S]/(5.0\ mM + [S])$ を与えます。定常状態で読むと、触媒 X の結合は 5 倍強い（$1/K$ = 1.0 mM）のですが、CS の 8 割が戻る前に先へ進むので、K_M = 5.0 mM です（8.7 節）。迅速平衡で読むと、半分になる濃度 5.0 mM を $1/K$ とみなすので K = 200 M^{-1} です。1 mM で 6.7、5 mM で 20、20 mM で 32 s^{-1} と、二つは測った範囲のどこでも同じ値になります。

速さの曲線から決まるのは、上限の速さ k と、半分になる濃度 K_M の二つだけです。結合の強さ K は、迅速平衡が成り立つと分かっているときにしか、$1/K_M$ と言えません。曲線が合うことは、モデルがデータに整合することを示しますが、どちらの読み方が正しいかは決めません。

これは、第 5 章で同位体効果の値一つから遷移状態の形や機構を決めなかったこと（5.6 節・5.8 節）、第 7 章で明るさだけから k_r と k_{nr} のどちらが変わったかを決めなかったこと（7.6 節）と同じです。一つの種類のデータで、機構を確定しません。二つの読み方を見分けるには、予測が分かれる量を測ります。

- **結合だけを測る**：反応しない基質の類似体などで K（または k_{on} と k_{off}）を別に測ります。$1/K$ と K_{M} が一致すれば迅速平衡の読み方、K_{M} のほうが大きければ定常状態の読み方です。
- **定常状態になる前を測る**：混ぜた直後のミリ秒の範囲を速い分光法で追い、CS ができる速さを見ます。
- **k だけを変える**：基質の H を D に替えるなどで変換の速度定数 k だけを下げ（第 5 章）、K_{M} が動くかを見ます。迅速平衡なら K_{M} は $1/K$ のまま動かず、そうでなければ k とともに小さくなります。

8.9　触媒の改善案と機構を区別する実験

触媒をよくするには、G の図のどこを動かせばよいでしょうか。

図 8-18 の三つの改変で、何が変わるかを整理します。K は C ＋ S から CS までの G の下がり幅、k は CS から遷移状態までの高さ、低い濃度の速さを決める kK は C ＋ S から遷移状態までの高さで決まります。

- **(a) CS の G だけを下げる**：基質を強く結合させますが、遷移状態は同じです。K が増え、k が同じ割合で減り、kK は変わりません。低い濃度ではほとんど変わらず、高い濃度では遅くなります（図 8-12）。第 2 章の事前組織化（2.8 節）で結合を強くしても、それが基質の結合だけを強くし、遷移状態には効かないなら、この (a) に当たります。
- **(b) 遷移状態だけを下げる**：遷移状態だけを安定にします（遷移状態で生じる電荷を近くの基で安定にする、など。第 4 章の 4.7 節 の (c) と同じ）。k と kK が増え、どの濃度でも速くなります。
- **(c) CS と遷移状態を同じだけ下げる**：基質の結合にも遷移状態にも同じだけ効く相互作用です。K と kK が増え、k は変わりません。低い濃度では速くなり、高い濃度では変わりません。

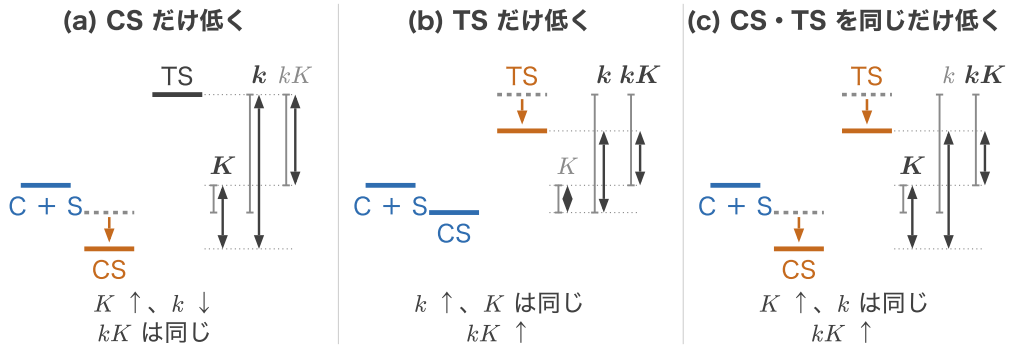


図 8-18　三つの改変を、C ＋ S・CS・遷移状態（TS）の G の線で比べた模式図です（灰の破線が改変の前）。(a) CS の G だけを下げる、(b) 遷移状態だけを下げる、(c) CS と遷移状態を同じだけ下げる、です。橙の段が動かした段です。右の 3 本の矢印（K、k、kK）は改変の後の長さで、灰の細線が改変の前の長さです。どれの長さが変わったか（札が太字の矢印）を見てください。

どの改変がよいかは、使う濃度で決まります。低い濃度の基質を処理したいなら、C ＋ S から遷移状態までを下げる (b) か (c) が効き、(a) は効きません。高い濃度で使うなら、CS から遷移状態までを下げる (b) が効き、触媒がたまる CS の G が低すぎるなら、CS の G を上げる（結合を弱める）ことも効きます（研究の実例）。どの濃度でも、触媒がいる状態から遷移状態までを縮めることが目標です。

改変した触媒でどの量が変わったかは、濃度を変えて測ると分かります。飽和に近い高い濃度の速さから k（CS から遷移状態まで）が、低い濃度の直線の傾きから k/K_M が出ます（迅速平衡なら $k/K_\mathrm{M} = kK$ で、C ＋ S から遷移状態まで）。二つの比が K_M で、それが $1/K$ かどうかは、結合を別に測って確かめます（8.8 節）。あわせて、速さが触媒の量に比例するか（失活や、二量体のような別の休止状態がないか）、生成物を加えて遅くならないか（8.4 節 の終わり）も確かめます。触媒のスクリーニングで、一定時間のあとの収率を比べるときは、収率がまだ低く、それが初速度の比に近い範囲かを確かめます。収率が高い所では、基質が減り、生成物の阻害や失活も混ざるので、収率の比は初速度の比（低い濃度なら kK の比、飽和に近ければ k の比）になりません。

8.10　強く結合することと、よい触媒であること

問い 1 に戻ります。基質を強く結合する触媒ほど、よい触媒なのでしょうか。答えは「基質の濃度によって入れ替わる」です。結合の強さだけでは決まらないので、使う濃度で選びます。

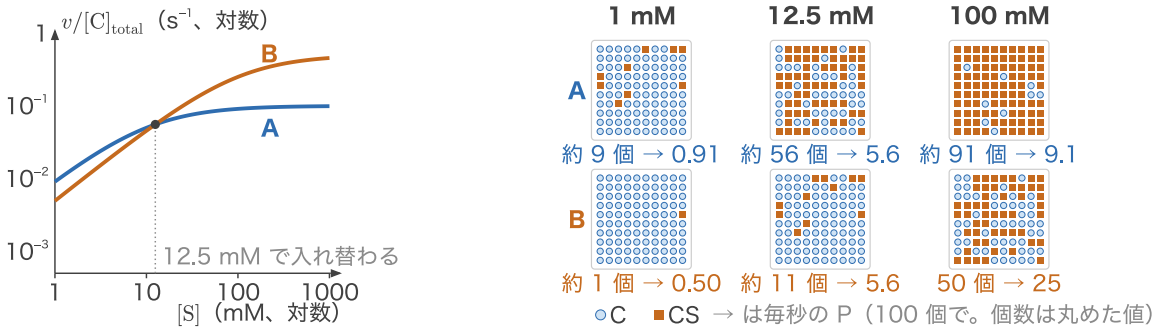


図 8-19　例題の触媒 A（青）と B（橙）です（教材用の数値）。左は速さ $v/[C]_{total}$ を基質の濃度に対して両対数で描いた図で、二本の曲線が 12.5 mM で交わります。右は触媒 100 個を印で描いた図で、CS の数と、毎秒つくる P の数（→ の右。個数は丸めた値）を濃度ごとに並べました。1 mM では A、100 mM では B の P が多く、12.5 mM では CS の数が大きく違うのに毎秒の P がどちらも 5.6 個であることを見てください。100 mM での B の結合は 50 % です。

図 8-19 のように、二つの触媒の速さは 12.5 mM で入れ替わります。低い濃度では $v/[C]_{total} \approx kK[S]$ で、kK の大きい A（10 M^{-1} s^{-1}、B は 5.0）が有利です。1 mM では A が約 1.8 倍速くなります。高い濃度では $v/[C]_{total} \to k$ に近づき、速く変換する B が有利です。100 mM では、B は半分しか結合していないのに、A の約 2.8 倍速くなります。予想の答えは 3「基質の濃度によって入れ替わる」です。

1「A」は、結合の強さだけで決めた答えです。A が速いのは、触媒の多くが空いていて、C ＋ S から遷移状態までが速さを決める低い濃度のときだけで、それも A のほうが C ＋ S から遷移状態までが低い（kK が大きい）からです。高い濃度では、A は CS の G が低い分、CS から遷移状態までが B より高くなります。2「B」は、変換の速さだけで決めた答えです。低い濃度では、B の大きな k より、A の大きな kK が効きます。

基質を強く結合する触媒が必ずしもよくないのは、速さが結合の強さそのものではなく、休止状態から遷移状態までの G の差（エネルギースパン）で決まるからです。遷移状態を変えずに A の結合をさらに強くすると、100 mM では触媒が CS にたまり、速さは約 1/9 になりました（8.6 節）。触媒は、使う濃度で選びます。この

答えは、結合が迅速平衡にあり、基質が触媒より十分多く、初速度で生成物の阻害がない、という前提のもとでのものです。

この章の問いを、序章（説明・予測・設計の違い）で見た五つの考え方でたどり直します。

1. **観測量を決める**：触媒 1 個あたりの初速度 $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ です（8.2 節）。
2. **比べる状態を決める**：触媒がいる状態（空いた C か、基質と結合した CS か）と遷移状態です（8.6 節）。
3. **モデルを選び、予測する**：迅速平衡のミカエリス・メンテン型の式で、低い濃度では kK、高い濃度では k が速さを決めると予測しました（8.4 節）。
4. **データと比べ、直す**：変換が速い触媒 X では、速さが半分になる濃度が $1/K$ からずれ、定常状態の式に直しました（8.7 節）。速さの曲線（観測結果）から K_{M} と上限（推測）は出ますが、迅速平衡か定常状態かは未確定です（8.8 節）。
5. **設計し、確かめ方を選ぶ**：使う濃度で、触媒がいる状態から遷移状態までを下げる改変を選び、濃度を変えた初速度と、結合の速さを別に測って確かめます（8.9 節）。

まとめ

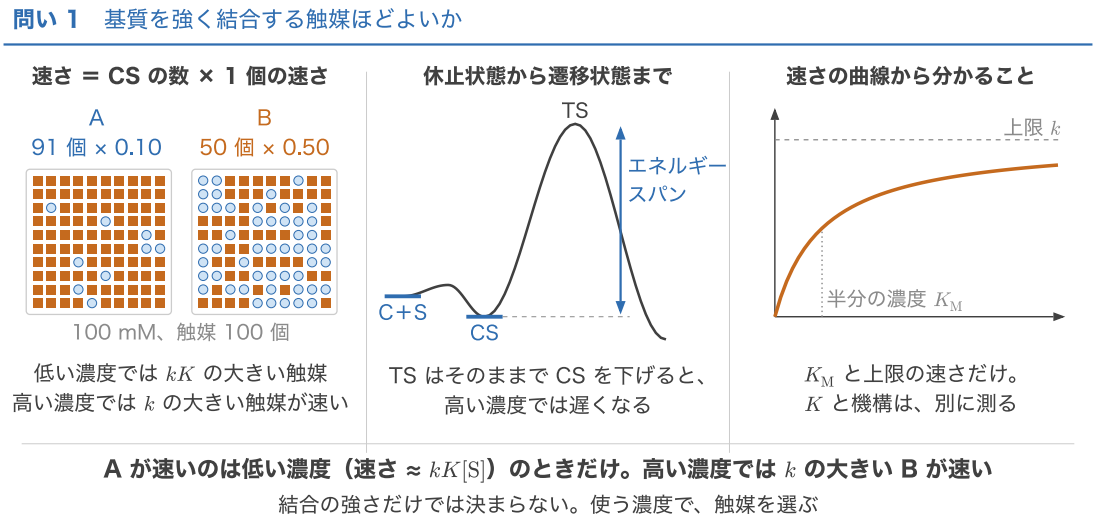


図 8-20　第 8 章のまとめの図です。左は速さ ＝ CS の数 × 1 個の速さ、中は休止状態から遷移状態まで（エネルギースパン）、右は速さの曲線から分かることの三つの欄で、下が問い 1 への答えです。

図 8-20 の左の欄は、触媒の状態の分布と飽和です。触媒は空いた C と基質と結合した CS に分かれ、速さは「CS の数 $\times$ 1 個の速さ」です。迅速平衡では結合した割合 $\theta = K[\mathrm{S}]/(1+K[\mathrm{S}])$ から $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} = k\theta$（ミカエリス・メンテン型の式）で、低い濃度では $kK[\mathrm{S}]$（一次）、高い濃度では上限 k（ゼロ次）です。見かけの次数は $1-\theta$ です。

中の欄は G の図での見方で、速さは休止状態から遷移状態までの G の差（エネルギースパン）で決まります。遷移状態を変えずに結合だけを強くしすぎると、触媒が G の低い CS にたまり、そこから遷移状態までの差が大きくなります。

右の欄は、速さの曲線から分かることです。CS が戻る前に先へ進むと、半分になる濃度は $1/K$ ではなく $K_{\mathrm{M}} = (k_{\mathrm{off}}+k)/k_{\mathrm{on}}$ になります。曲線から分かるのは K_{M} と上限の速さだけで、K と機構は別に測ります。

中間体を安定にすることと、遷移状態を下げることを区別し、使う濃度で触媒と改変を選びます。

次の第 9 章では、新しいモデルを足さずに、ここまでの章のモデルから使うものを選び、データに合うモデルと、決まったモデルを分けながら、次にどの分子を作り、何を測るかを考えます。

モデルの前提と適用条件

小テストの範囲外

- **前提**：CS の解離は変換より十分速い（迅速平衡、$k \ll k_{\mathrm{off}}$）。**崩れると**：半分になる濃度が $1/K$ ではなく $K_{\mathrm{M}} = (k_{\mathrm{off}}+k)/k_{\mathrm{on}}$ になり、速さの曲線から出した $1/K_{\mathrm{M}}$ は結合の強さを小さく見積もる。**確かめる方法**：結合と解離の速さを別に測り、$1/K$ と K_{M} を比べる。
- **前提**：基質は触媒より十分多い（遊離の基質 $\approx$ 加えた基質）。**崩れると**：結合で遊離の基質が減り、結合した割合と速さを大きく見積もる（図 8-6）。**確かめる方法**：触媒の濃度を変えて測る。
- **前提**：初速度で、生成物の阻害がなく、生成物の解離は速い。**崩れると**：時間とともに遅くなり、上限を小さく見積もる。解離が遅ければ、上限と半分になる濃度がどちらも下がる。**確かめる方法**：生成物を加えて測る、時間を追う。
- **前提**：触媒の失活や、ほかの休止状態がない。**崩れると**：上限が下がり、時間とともに遅くなる。触媒どうしが会合する（二量体など）なら、速さが触

媒の量に比例しない。**確かめる方法**：触媒の量を変える、時間を追う、反応の後の触媒を調べる。

- **前提**：越える遷移状態は一つ（エネルギースパンの見積もり）。**崩れると**：中間体と遷移状態がいくつもあれば、触媒がいる中間体と最も高い遷移状態の組を選び直す必要がある（図 8-13）。**確かめる方法**：触媒が主にどの状態にいるかを分光法で調べる。

章末問題

数値はすべて教材用の仮想データです。断りのない限り 298 K（$RT = 2.48\ \mathrm{kJ/mol}$）、反応は C ＋ S ⇌ CS → C ＋ P、結合は迅速平衡、基質は触媒より十分多く、初速度で比べ、生成物の阻害と触媒の失活はないとします。$v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} = kK[\mathrm{S}]/(1 + K[\mathrm{S}])$ を使い、[S] は M で入れます。

概念確認

1. $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} = k\theta$ の θ の意味として正しいものはどれですか。
   (a) 基質のうち、触媒に結合している割合
   (b) 基質のうち、生成物に変わった割合
   (c) 触媒のうち、基質と結合した CS の状態にいる割合
   (d) CS のうち、C ＋ S に戻らずに先へ進む割合
2. 迅速平衡の触媒で、基質の濃度が $K[\mathrm{S}] = 3$ のところでは、速さの見かけの反応次数（$\ln v$ を $\ln[\mathrm{S}]$ に対して描いた傾き、$1/(1 + K[\mathrm{S}])$）はいくつですか。
   (a) 0.25
   (b) 0.75
   (c) 1（反応式の S の係数が 1 だから）
   (d) 3
3. 速さが上限の半分になる濃度 $K_{\mathrm{M}} = (k_{\mathrm{off}} + k)/k_{\mathrm{on}}$ が、結合の $1/K = k_{\mathrm{off}}/k_{\mathrm{on}}$ にほぼ等しくなる条件として、正しいものはどれですか。
   (a) 結合の平衡定数 K が十分大きい
   (b) 変換の速度定数 k が、解離の速度定数 k_{off} より十分小さい
   (c) 結合の速度定数 k_{on} が、変換の速度定数 k より大きい
   (d) 基質の濃度が K_{M} より十分大きい

応用：条件を変えたときの予測

1. 触媒 U（$K = 1000\ \mathrm{M^{-1}}$、$k = 0.050\ \mathrm{s^{-1}}$）と V（$K = 40\ \mathrm{M^{-1}}$、$k = 0.75\ \mathrm{s^{-1}}$）の $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ が等しくなる基質の濃度はどれですか。
   (a) 25 mM（V の $1/K$）
   (b) 5.0 mM（二つの $1/K$ の幾何平均）
   (c) 1.0 mM（U の $1/K$）
   (d) 約 0.71 mM
2. 触媒（$K = 250\ \mathrm{M^{-1}}$、$k = 3.0\ \mathrm{s^{-1}}$）で、生成物の解離が速いとしていたモデルを見直すと、CP から P が離れる速度定数は $k_{\mathrm{d}} = 1.0\ \mathrm{s^{-1}}$ でした。CS は結合の平衡にあり、CP の数は一定とします（$v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} = kK[\mathrm{S}]/(1 + K[\mathrm{S}](1 + k/k_{\mathrm{d}}))$）。高い濃度での上限の速さと、速さがその半分になる濃度の組として正しいものはどれですか。
   (a) $3.0\ \mathrm{s^{-1}}$、4.0 mM
   (b) $0.75\ \mathrm{s^{-1}}$、4.0 mM
   (c) $1.0\ \mathrm{s^{-1}}$、1.0 mM
   (d) $0.75\ \mathrm{s^{-1}}$、1.0 mM
3. 触媒（$K = 20\ \mathrm{M^{-1}}$、$k = 1.0\ \mathrm{s^{-1}}$）を改変し、G の図で CS と遷移状態をどちらも $RT\ln 4 = 3.4\ \mathrm{kJ/mol}$ だけ下げました（C + S は動かない）。基質 2.0 mM と 500 mM での速さは、それぞれ元の何倍になりますか。
   (a) 2.0 mM で約 3.6 倍、500 mM で約 1.1 倍
   (b) どちらの濃度でも 4 倍
   (c) どちらの濃度でも変わらない（CS から遷移状態までが同じだから）
   (d) 2.0 mM では変わらず、500 mM で 4 倍

適用条件と限界

1. 触媒（$K = 4000\ \mathrm{M^{-1}}$）を 1.0 mM、基質を 1.0 mM 加え、式 (8.3) に加えた濃度をそのまま入れて、結合した割合を $\theta = 4.0/5.0 = 0.80$ と見積もりました。この見積もりについて、最も適切なものはどれですか。
   (a) $K[\mathrm{S}]$ が 1 より大きいので、見積もりは正しい
   (b) 触媒が多いほど基質を取り合わないので、実際の θ は 0.80 より大きい
   (c) 触媒の濃度は θ に関係しないので、見積もりは正しい

(d) 触媒が基質の一部を結合して遊離の基質が減るので、実際の θ は 0.80 より小さい（約 0.61）

2. ある触媒の速さを、反応を始めてから基質の 30 % が生成物に変わるまでの平均の速さで求め、濃度に対する曲線を描きました。生成物は、基質と同じ場所で空いた触媒に結合することが分かっています。この曲線について、最も適切なものはどれですか。

   (a) 生成物は CS をつくらないので、曲線は初速度の曲線と同じになる

   (b) 生成物が空いた触媒の一部を占めるので、どの濃度でも初速度より遅く、上限 k を小さく見積もる

   (c) 生成物が触媒を占めると基質が余るので、初速度より速く見える

   (d) 生成物の阻害は低い濃度でだけ起こるので、上限 k は正しく求まる

3. 触媒の濃度を 2 倍にしたところ、同じ基質の濃度で v が 1.4 倍にしかなりませんでした。基質は触媒より十分多いとします。最も適切な解釈はどれですか。

   (a) 迅速平衡が崩れ、K_{M} が $1/K$ より大きくなった

   (b) 触媒が多いほど k が小さくなるのは、どの触媒でも成り立つ一般則である

   (c) 触媒が濃いほど二量体のような働かない状態に入る割合が増え、v が触媒の量に比例するという前提が崩れている

   (d) $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ が下がったので、触媒の結合が強くなった

設計と検証

1. 触媒（$K = 400\ \mathrm{M^{-1}}$、$k = 0.50\ \mathrm{s^{-1}}$）を、基質 5.0 mM の溶液で使います。$G$ の図で一か所（または二か所を同じだけ）を $RT\ln 3 = 2.7\ \mathrm{kJ/mol}$ 動かす改変を考えました（C + S は動かない）。案 1：遷移状態だけを下げる。案 2：CS だけを下げる。案 3：CS と遷移状態を同じだけ下げる。案 4：CS だけを上げる。5.0 mM での速さが大きい順に並べたものはどれですか。

   (a) 案 1 > 案 4 > 案 3 > 案 2

   (b) 案 2 > 案 3 > 案 1 > 案 4

   (c) 案 1 > 案 3 > 案 2 > 案 4

   (d) 案 3 > 案 1 > 案 4 > 案 2

2. 触媒 N は $k_{\mathrm{on}} = 1.0 \times 10^{5}\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$、$k_{\mathrm{off}} = 20\ \mathrm{s^{-1}}$ と測られていますが、変換の k は分かっていません。速さの曲線から、上限 $80\ \mathrm{s^{-1}}$、$K_{\mathrm{M}} = 1.0$ mM を得ました。基質の H を D に替えると、結合は変わらずに上限が $16\ \mathrm{s^{-1}}$ に下がり、K_{M} は

0.36 mM になりました。この結果の解釈として、最も適切なものはどれですか。

(a) 迅速平衡が成り立っており、D に替えたことで結合が約 3 倍強くなった

(b) H の基質では CS の多くが戻る前に先へ進んでおり（迅速平衡ではない）、K_{M} は k とともに $1/K = 0.20$ mM に近づいた

(c) K_{M} は上限の速さと無関係なので、測定の誤りである

(d) 迅速平衡が成り立っており、結合の $1/K$ は 1.0 mM である

3. ある触媒の一回りの G が、ある基質濃度での C + S を 0 として、中間体 $\mathrm{I_1}$ −20、遷移状態 $\mathrm{TS_1}$ 50、中間体 $\mathrm{I_2}$ 5、遷移状態 $\mathrm{TS_2}$ 58 kJ/mol です（$\mathrm{I_1} \to \mathrm{TS_1} \to \mathrm{I_2} \to \mathrm{TS_2} \to \mathrm{C} + \mathrm{P}$）。速さをいちばん大きくする改変はどれですか。

(a) $\mathrm{TS_1}$ を 5 kJ/mol 下げる（一段の障壁がいちばん大きいから）

(b) $\mathrm{I_1}$ を 3 kJ/mol 上げる

(c) $\mathrm{TS_2}$ を 5 kJ/mol 下げる

(d) $\mathrm{I_2}$ を 5 kJ/mol 下げる

9

第 9 章

理論を統合して分子・反応を設計する

蛍光で細胞の中の pH や金属イオンを見る分子（蛍光プローブ）の多くは、蛍光を出す部分に、電子供与性の高いアミンなどの部分をつないだ形をしています。つなぐと暗くなり、H^+ や金属イオンが付くと光るようになります（研究の実例）。この章では、その形の分子を新しく作ったら暗かった、という場面から始めます。データを一つずつ受け取りながら、暗い理由をどこまで言えるかを確かめ、次にどの分子を作り、何を測るかを決めます。

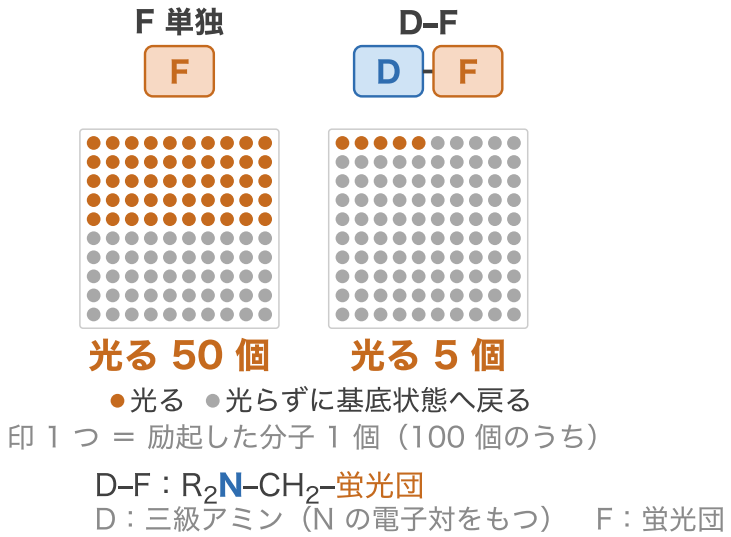


図 9-1　この章で考える事例 I の分子です（教材用の仮想データ）。左は蛍光団 F だけ、右は F に三級アミンをもつ電子供与部位 D をつないだ D–F です。下の構造の模式（R_2N–CH_2–蛍光団）は、D の N の電子対と、D と F を CH_2 でつないだことを表します。印 1 つが励起した分子 1 個で、100 個のうち光る（橙）のが 50 個から 5 個に減ったことを見てください。蛍光量子収率 Φ_F は、この割合（0.50 と 0.05）です。

問い 1　次にどの分子を作り、何を測るか

具体的に問います。蛍光団 F に電子供与部位 D をつなぐと、励起した 100 個のうち光るのが 50 個から 5 個に減りました（図 9-1、教材用の数値）。D をつないで、主に変わったのはどれでしょうか。次の三つから予想を選んでください。

1. 光を吸収しにくくなった
2. 光を出す速さ k_r が下がった
3. 無放射過程が速くなった

予想を選んだうえで、問い 1「次にどの分子を作り、何を測るか」を考えます。章の終わり（9.10 節）で、予想とあわせて答えます。

この章では、新しいモデルを足しません。前の章までから、次の四つを使います。

- **一つの量で決めない**：触媒 A と B の速さは、基質の濃度で入れ替わりました（図 8-19）。一つの性質の強さだけで、改変の良し悪しを決めません。
- **合う説明と、決まった機構を分ける**：二つのモデルが同じ速さの曲線を与えました（図 8-17、8.8 節）。データに合う説明と、一つに決まった機構は別です。
- **速度定数を分ける式**：Φ_F と寿命 τ から、放射の速度定数 k_r と無放射の速度定数 k_{nr} を出します（第 7 章の 7.6 節）。
- **電子移動の二つの領域**：通常領域と逆転領域です（第 6 章の 6.6 節）。

この章では、この四つを、一つの分子の改善に順に当てはめます。

この章のねらい

暗い蛍光分子 D–F の改善を例に、データを観測結果・推測・未確定に分けながら、前の章までのモデルを選んで使います。Φ_F と τ から放射過程と無放射過程の速さを分け、電子移動が候補になったら、マーカスの式で改変の向きを予測します。その向きが通常領域という前提に依存することを示し、領域を確かめる方法を選びます。プロトン化で明るさが戻ったデータが仮説に合っても機構は決まらないことを確かめ、未確定を減らす測定と、次に作る分子を選びます。最後に、同じ進め方を反応の選択性（第 4 章の例題）にも当てはめます。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **観測と推測を分ける**：測った値そのものと、モデルと前提から言えることと、このデータでは決まらないことを書き分けられる（章末問題 概念確認 1・2）
- **モデルを選ぶ**：観測量に合わせて前の章のモデルを選び、Φ_F・τ から k_r・k_{nr}・電子移動の速さを求められる（章末問題 概念確認 3、応用 1・3）

- **前提で向きが変わる**：電子移動を遅くする改変の向きが、通常領域か逆転領域かで逆になることを判断できる（章末問題 応用 2、設計と検証 3）
- **決まらないことと、次の一手**：一つのデータで機構を確定せず、予測が分かれる測定と、次に作る分子を選べる（章末問題 適用条件と限界 1〜3、設計と検証 1・2）

9.1　設計目標を観測量で表す

「この分子を明るくしたい」という目標は、何を測れば確かめられる形に言い直せるでしょうか。

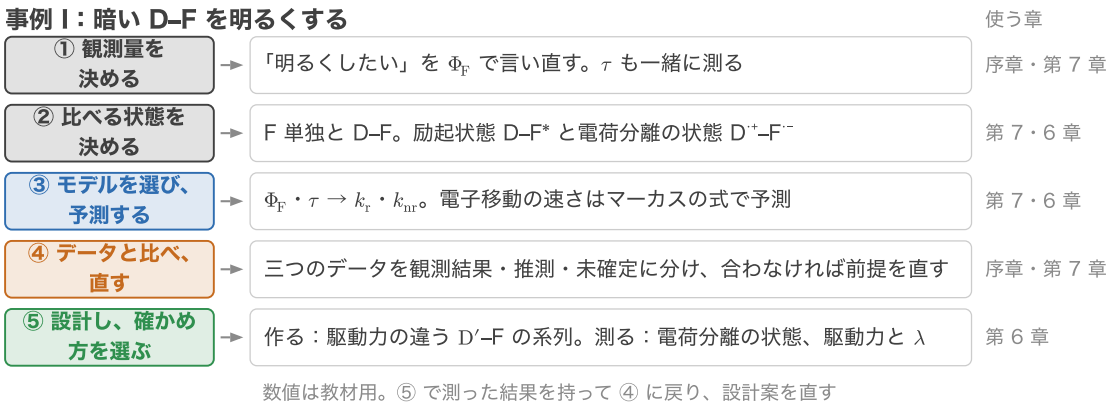


図 9-2　この章の進め方を、事例 I に当てはめた表です。左の五つの段は、序章の五つの考え方（① 観測量を決める → ② 比べる状態を決める → ③ モデルを選び、予測する → ④ データと比べ、直す → ⑤ 設計し、確かめ方を選ぶ）です。上から順に進み、⑤ で測った結果を持って ④ に戻ります。右の列は、その段で使うモデルの章です。

図 9-2 は、序章で見た五つの考え方（説明・予測・設計の違いの箇条）を、そのまま事例 I に当てはめたものです。① の観測量は、「明るくしたい」を「蛍光量子収率 Φ_F を大きくしたい」と言い直します。明るさ（出てくる蛍光の光子の数）は、濃度や吸収の強さでも変わるからです（7.11 節）。Φ_F と一緒に寿命 τ も測ります。二つがそろうと、放射過程と無放射過程の速さを分けられます。

② で比べるのは、F 単独と D–F です。④ では、データが出るたびに、序章の三つの箱（図 0-4）に分けて書きます。

- **観測結果**：測った値そのものです。Φ_F、τ、吸収スペクトル、電位などです。

- **推測**：モデルと前提から言えることです。前提が崩れれば変わるので、使ったモデルと前提を必ず添えます。
- **未確定**：このデータでは決まらないことです。

この三つは、⑤ の「次の一手」の選び方につながります。次に何を作るかは前提を確かめた推測から、次に何を測るかは未確定を減らすものから選びます。なお、学部で言葉で説明していた D の電子供与性は、この章では酸化電位 $E^{\circ}(\mathrm{D}^{+}/\,\mathrm{D})$ という測れる量で表します（6.1 節。電位が低いほど電子供与性が高い）。

9.2　発光のデータ：量子収率と寿命から分かること

D をつなぐと、何が変わったのでしょうか。最初のデータは、吸収、Φ_{F}、τ の三つです。

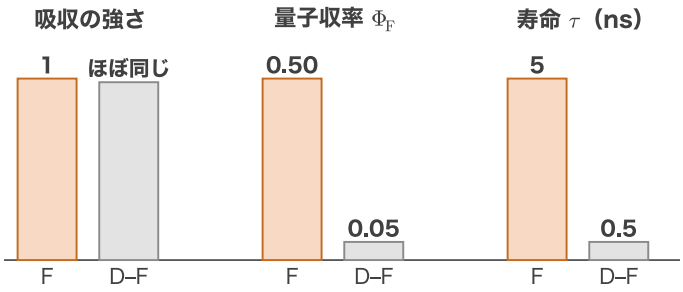


図 9-3　事例 I の発光のデータです（教材用の仮想データ）。左から吸収の強さ、蛍光量子収率 Φ_{F}、寿命 τ を、F 単独（橙）と D–F（灰）で並べました。吸収はほぼ同じなのに、Φ_{F} も τ も 1/10 になったことを見てください。ここでの灰は D–F（暗い試料）の色で、図 9-5 の灰（F 自身の無放射過程）とは別です。

図 9-3 で、F 単独は Φ_{F} 0.50・τ 5 ns、D–F は 0.05・0.5 ns です（教材用の数値）。吸収はほぼ同じです。Φ_{F} と τ がそろって 1/10 になったことから、何が言えるでしょうか。数字にして確かめます。

使う式は、第 7 章の式 (7.6)、$k_{\mathrm{r}} = \Phi_{\mathrm{F}}/\tau$、$k_{\mathrm{nr}} = (1-\Phi_{\mathrm{F}})/\tau$ です。前提は三つでした。発光する種が一つであること、減衰が一つの指数関数で表せること、吸収した光子がすべて S_1 をつくること（形成効率 $\eta = 1$。7.6 節）です。

例題：D–F の発光の低下は、どちらの速さに現れているか

F 単独は Φ_{F} 0.50・τ 5 ns、D–F は 0.05・0.5 ns です（教材用の数値。一つの発光種、単一指数の寿命、$\eta = 1$）。発光の低下は、主に k_{r} と k_{nr} のどちらに現れているでしょうか。

解き方

まず、比べる状態を決めます。F 単独と D–F の、励起した F です。同じ状態から起こる二つの過程、放射過程と無放射過程の速さを比べます。

次に、使う式と前提を確かめます。式 (7.6) の $k_{\mathrm{r}} = \Phi_{\mathrm{F}}/\tau$、$k_{\mathrm{nr}} = (1 - \Phi_{\mathrm{F}})/\tau$ を使います。前提は、一つの発光種、単一指数の寿命、$\eta = 1$ です。ns は 10^{-9} s に直して割ります。

数値を代入します。F 単独では

$$k_{\mathrm{r}} = \frac{0.50}{5 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}} = 1.0 \times 10^{8}\mathrm{s}^{-1}, \quad k_{\mathrm{nr}} = \frac{0.50}{5 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}} = 1.0 \times 10^{8}\mathrm{s}^{-1} \tag{9.1}$$

D–F では

$$k_{\mathrm{r}} = \frac{0.05}{0.5 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}} = 1.0 \times 10^{8}\mathrm{s}^{-1}, \quad k_{\mathrm{nr}} = \frac{0.95}{0.5 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}} = 1.9 \times 10^{9}\mathrm{s}^{-1} \tag{9.2}$$

です。

最後に、結果の意味を考えます。k_{r} は同じ 1.0×10^{8} s^{-1} で、k_{nr} が 19 倍になりました。全体の速さ $1/\tau$ は 10 倍ですが、その増え分はすべて無放射過程の分です。無放射過程のうち、どの過程が速くなったかは、このデータでは決まりません。

答え：k_{nr} です（無放射過程が 19 倍速くなった）。ns を s に直し忘れる誤りと、「k_{nr} が増えたから電子移動だ」とすぐに決める誤りに注意してください。電子移動は、次のデータで初めて候補になります。

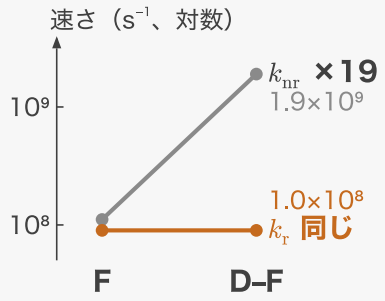


図 9-4　例題の解き方を図でたどったものです（対数の目盛り、教材用の数値）。F と D–F で、放射の速度定数 k_r（橙）は $1.0 \times 10^8\ s^{-1}$ のまま水平で、無放射の速度定数 k_{nr}（灰）だけが $1.9 \times 10^9\ s^{-1}$ へ約 19 倍に上がることを見てください。

Φ_F と τ がそろって同じ割合で下がるのは、k_r が同じまま k_{nr} だけが増えたときの形です（7.6 節）。第 7 章の 図 7-9 で k_{nr} を 1/2 にすると（③）、Φ_F も τ もそろって上がりました。ここでは逆に、そろって下がっています。

発光のデータの整理

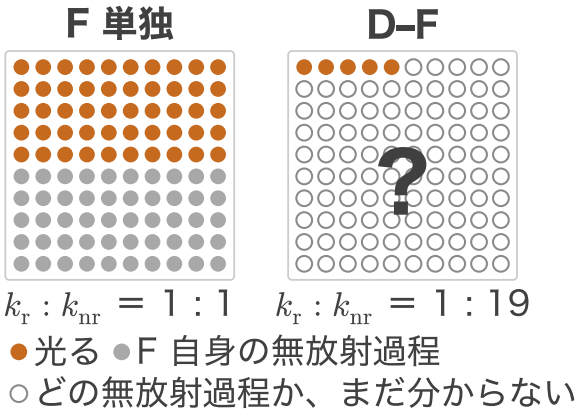


図 9-5　励起した 100 個の行き先の内訳です（教材用の仮想データから計算）。橙が光るもの、灰が F 自身の無放射過程、白が、どの無放射過程かまだ分からないものです。行き先の数の比は速度定数の比そのもので、F 単独は $k_r : k_{nr}$ ＝ 1 : 1 で 50 個と 50 個、D–F は 1 : 19 で 5 個と 95 個です。D–F の 95 個の中身が「?」のままであることを見てください。

発光のデータを三つの箱に分けます。

- **観測結果**：Φ_F が 0.50 から 0.05 に、τ が 5 ns から 0.5 ns に下がった。吸収はほぼ同じ。

- **推測**：一つの発光種として、k_{r} は同じ $1.0 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$、$k_{\mathrm{nr}}$ が 1.0×10^{8} から $1.9 \times 10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}$ に増えた。吸収がほぼ同じことは、k_{r} が同じことと合う（吸収の強さと k_{r} は比例する。第 7 章の 7.7 節）。
- **未確定**：どの無放射過程が速くなったか。F 単独にもある無放射過程（図 9-5 の F の灰の部分）が、D–F でも同じか。

k_{r} と k_{nr} は、Φ_{F} と τ から一つの発光種というモデルを通して出した値なので、観測結果ではなく推測の箱に入れます。

> **定義：F 自身の無放射過程**
>
> ねじれや項間交差のように、D が無くても起こる無放射過程の速さの合計を、この章では **F 自身の無放射過程** と呼び、k_{bg} で表します。k_{bg} は分子ごとの量です。F 単独には電子移動の過程がないので $k_{\mathrm{nr}} = k_{\mathrm{bg}}$、D–F では $k_{\mathrm{nr}} = k_{\mathrm{bg}} + k_{\mathrm{ET}}$ です。D–F の k_{bg} は直接には測れないので、F 単独の値と同じとみなすことが多く、それは確かめるべき仮定です。

「吸収はほぼ同じ」は、F 自身の無放射過程や、励起状態のすべての性質が同じことを保証しません。吸収で分かるのは、光を吸う強さと位置、つまり k_{r} がほぼ同じであることまでです。速くなった無放射過程の候補は、第 7 章の励起状態のねじれ（7.10 節）、項間交差（7.5 節）、電子移動による消光です。

> **よくある誤解**
>
> 「Φ_{F} が 1/10 になったので、放射の速度定数 k_{r} が 1/10 になった」と読む誤りがよくあります（第 7 章の 7.6 節）。τ も一緒に 1/10 になったので、$k_{\mathrm{r}} = \Phi_{\mathrm{F}}/\tau$ は変わりません。暗くなったのは、無放射過程が速くなったからです。

9.3　電位のデータ：電子移動の候補と、使うモデル

D の酸化電位、F の還元電位、励起エネルギーを測りました。D から励起した F へ、電子は移れるでしょうか。そこから何が言え、どのモデルを使えばよいでしょうか。

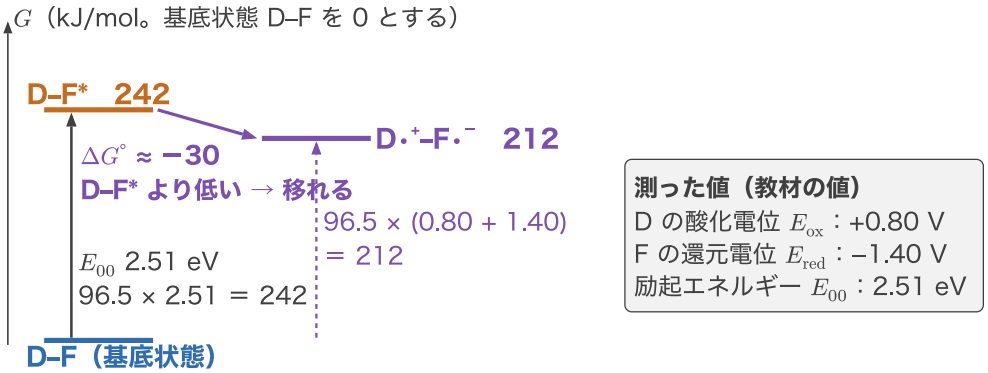


図 9-6　事例 I の三つの状態の自由エネルギー G です（基底状態 D–F を 0 とした kJ/mol。教材の値で、実在の分子の値ではありません）。右の枠が測った値です。二つの電位は同じ溶媒・同じ基準で測ったとし、イオンどうしの引き合いは無視しました。緩和した励起状態 D–F* は 242、電荷分離の状態 D·+–F·− は 212 で、D–F* と比べて 30 kJ/mol 低いことを見てください。横は状態の並びで、反応の道筋ではありません。

図 9-6 を下から読みます。測った値は、D の酸化電位 +0.80 V、F の還元電位 −1.40 V、励起エネルギー E_{00} 2.51 eV です（教材の値）。基底状態を 0 とすると、D–F が光を吸収して緩和した D–F* は 242 kJ/mol です（1 eV ＝ 96.5 kJ/mol）。

D から F へ電子が移ると、D が D·+（ラジカルカチオン）、F が F·−（ラジカルアニオン）になります。この状態を **電荷分離の状態**（charge-separated state）と呼びます。その高さは、電位の差 2.20 V に 96.5 を掛けた 212 kJ/mol です。基底状態からでは 212 kJ/mol 上がるので、電子は移れません。D–F* からなら 30 kJ/mol 下がるので、移れます。励起エネルギーの分だけ、電子が移りやすくなるのです。

電荷分離の状態は、光を出さずに元の D–F に戻ります（電荷再結合。6.9 節）。光を吸収した分子から起こる電子移動を **光誘起電子移動**（photoinduced electron transfer）と呼びます。ここから、一つの仮説を立てます。**増えた k_{nr} は電子移動である**（電荷分離の状態を経て基底状態へ戻る）という仮説で、以後「電子移動の仮説」と呼びます。

無放射過程が一つ増えるので、電子移動は第 7 章の消光の一つです（7.5 節）。分子の中の電子移動は一次の過程なので、速度定数 k_{ET} をそのまま k_{nr} に足せます。

電子移動の駆動力は、この高さの差 $\Delta G^\circ \approx -30$ kJ/mol です（式は節の終わりの発展の箱）。駆動力があるので、電子移動は候補になります。

再組織化エネルギー λ は測っていません。ここでは $\lambda = 80$ kJ/mol と仮定します（第 6 章の 6.4 節 の λ。電子を移さずに、核と溶媒の配置だけを D·+–F·− の平衡の

配置へ変えたときの G の上がり分）。$-\Delta G^\circ = 30 < \lambda$ なので、この仮定では通常領域です。

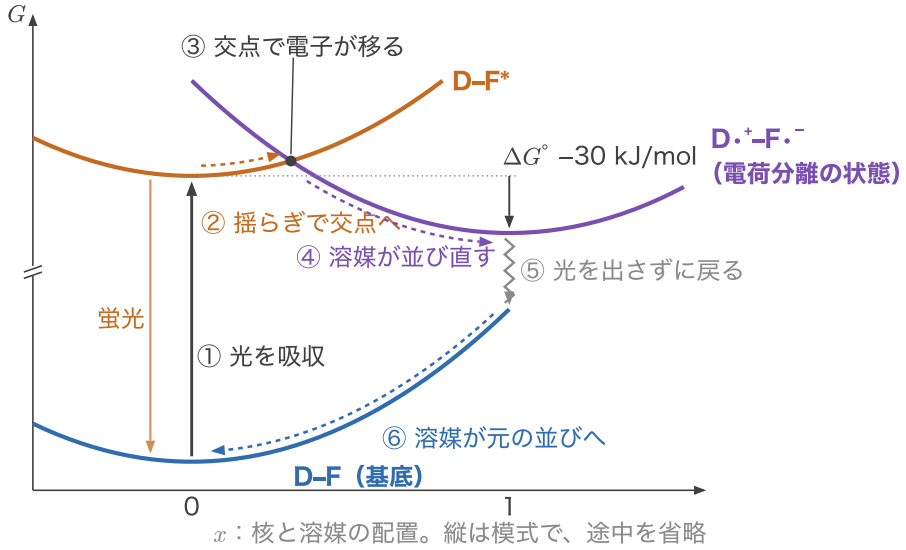


図 9-7　電子が移ると何が起こるかを、第 6 章の G の放物線でたどった模式図です。横軸 x は核と溶媒の配置（0 が電子移動の前、1 が後）で、D–F*（橙）は λx^2、D$^{\cdot+}$–F$^{\cdot-}$（紫）は $\lambda(x-1)^2 + \Delta G^\circ$ です（$\lambda = 80$ は仮定、$\Delta G^\circ = -30$ kJ/mol は教材の値）。基底状態 D–F（青）は縦の途中を省いて描いています。① 光を吸収しても x はそのまま、② 揺らぎで x が交点へ、③ 交点で電子が D から F へ移り、④ 溶媒が並び直して電荷分離の状態の極小へ、⑤ 光を出さずに基底状態へ戻り（波線）、⑥ 溶媒が元の並びへ戻ることを、番号の順にたどってください。蛍光（橙の矢印）は、電子が移る前に、D–F* の放物線の極小から光を出して基底状態に戻る過程です。

図 9-7 で、交点は D–F* の放物線の極小の右側（$x = 0.31$）にあり、その極小より上にあります。これが通常領域の形です（6.6 節）。

電子移動の速さを、どう取り出すか

D–F の k_{nr} を、F 自身の無放射過程と電子移動の和と考えます。前提は、第 7 章の三つに加えて、二つです。電子移動の速さ k_{ET} は一次の過程であること、そして D–F の F 自身の無放射過程が F 単独と同じであることです。このとき

$$\Phi_{\mathrm{F}} = \frac{k_{\mathrm{r}}}{k_{\mathrm{r}} + k_{\mathrm{bg}} + k_{\mathrm{ET}}}, \quad \tau = \frac{1}{k_{\mathrm{r}} + k_{\mathrm{bg}} + k_{\mathrm{ET}}} \tag{9.3}$$

で、$k_{\mathrm{nr}} = k_{\mathrm{bg}} + k_{\mathrm{ET}}$ です。この式は、励起した F が失活する過程が三つあり、Φ_{F} は放射過程で失活する割合、τ は三つを合わせた速さの逆数であることを表します。電

子移動で失活する割合も同じ考え方で $k_{\mathrm{ET}}/\left(k_{\mathrm{r}}+k_{\mathrm{bg}}+k_{\mathrm{ET}}\right)=k_{\mathrm{ET}}\tau$ で、分母は k_{nr} ではなく全体の速さ $1/\tau$ です（7.5 節）。事例 I では

$$k_{\mathrm{ET}}=k_{\mathrm{nr}}(\mathrm{D\text{–}F})-k_{\mathrm{bg}}=1.9\times10^{9}-1.0\times10^{8}=1.8\times10^{9}\mathrm{s}^{-1} \tag{9.4}$$

です。

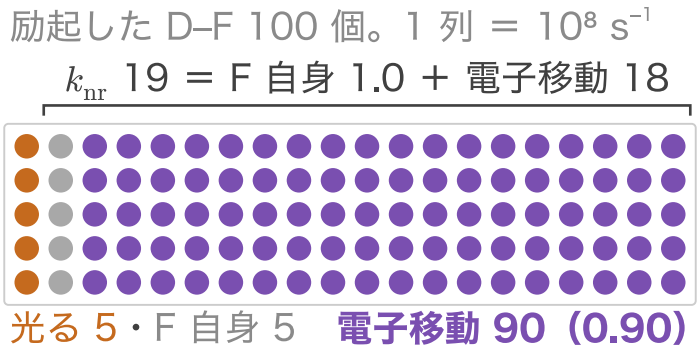


図 9-8　励起した D–F 100 個の内訳です（教材用の仮想データから計算）。図 9-5 の D–F の「?」を、F 自身の無放射過程（灰。F 単独と同じ 1.0×10^{8} s^{-1} なら）と電子移動（紫。1.8×10^{9} s^{-1}）に分けました。帯の 1 列が 10^{8} s^{-1} です。100 個のうち 90 個が電子移動を経て基底状態へ戻ることを見てください。

図 9-8 の紫の部分は、「F 自身の無放射過程が F 単独と同じ」という仮定の上に立った見積もりです。仮定が崩れれば、灰と紫の境目が動きます。

電位のデータの整理と、使うモデル

電位のデータを三つの箱に分けます。

- **観測結果**：D の酸化電位 +0.80 V、F の還元電位 −1.40 V、励起エネルギー E_{00} 2.51 eV。λ は測っていない。
- **推測**：$\Delta G^{\circ}\approx-30$ kJ/mol と見積もれ、駆動力がある。F 自身の無放射過程が F 単独と同じなら、増えた k_{nr} は 1.8×10^{9} s^{-1}。電子移動なら、その速さ。λ を 80 kJ/mol と仮定し、通常領域（$-\Delta G^{\circ}<\lambda$）なら、電子供与性の低い D で電子移動は遅くなる。
- **未確定**：F 自身の無放射過程は F 単独と同じか。増えた k_{nr} は電子移動か。本当に通常領域か（λ はいくつか）。

推測の三つ目には、第 6 章のモデルを選びました。D を替えて電子移動を遅くしたい、つまり k_{ET} が D の性質でどう変わるかを予測したいからです。マーカスの式（式 (6.6)）

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{\left(\lambda + \Delta G^{\circ}\right)^{2}}{4\lambda} \tag{9.5}$$

で、通常領域では $-\Delta G^{\circ}$ を小さくするほど障壁が高くなります（図 6-10 の極大の左側）。電子供与性の低い D は、酸化電位 $E^{\circ}(\mathrm{D}^{+}/\,\mathrm{D})$ が高く、D–F* と比べた電荷分離の状態の G が上がって $-\Delta G^{\circ}$ が小さくなるので、電子移動は遅くなります。前提は、通常領域であること、そして電子的カップリング H_{DA}、λ、励起状態のエネルギー、F 自身の無放射過程が D を替えても変わらないことです（式 (6.16) の比で H_{DA} が消えるため）。この予測は、電子移動の仮説の上に立っています。

発展　光誘起電子移動の駆動力を、電位から求める　小テストの範囲外

第 6 章の式 (6.1) は、基底状態どうしの電子移動の駆動力でした。光を吸収した F は、励起のエネルギーの分だけ電子を受け取りやすくなります。D から励起した F への電子移動の標準反応自由エネルギーは

$$\Delta G^{\circ} \approx F\left[E^{\circ}(\mathrm{D}^{+}/\,\mathrm{D}) - E^{\circ}(\mathrm{F}\,/\mathrm{F}^{-})\right] - E_{00} + w \tag{9.6}$$

と見積もります（D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271。IUPAC の用語集 Gold Book の光誘起電子移動の自由エネルギーの項）。F はファラデー定数（第 6 章の式 (6.1) と同じ。立体の F は蛍光団）、$E^{\circ}(\mathrm{D}^{+}/\,\mathrm{D})$ は基底状態の D の酸化電位、$E^{\circ}(\mathrm{F}\,/\mathrm{F}^{-})$ は基底状態の F の還元電位、E_{00} は励起状態のエネルギー（第 7 章の 7.4 節。1 eV ＝ 96.5 kJ/mol）、w は生じた $\mathrm{D}^{\bullet+}$ と $\mathrm{F}^{\bullet-}$ の静電的な引き合いの項（負）です。

前提は、二つの電位を同じ溶媒・同じ基準で測ったこと、E_{00} を吸収と発光のスペクトルから正しく決めたこと、そして w が見積もれることです。w は第 6 章のイオンの間の引き合いの補正（6.2 節）と同じで、極性の溶媒では小さく（0.70 nm 離れたイオン対で、比誘電率 36 なら約 −5.5 kJ/mol）、無極性の溶媒では大きくなります（第 3 章のボルンの式と同じ考え方。3.5 節）。電位を測った溶媒と違う溶媒（とくに無極性の溶媒）で使うときは、w のほかに、イオンの溶媒和が弱くなる分の補正も

要ります。二つは逆向きなので、w だけを足して駆動力を大きく見積もってはいけません（6.2 節）。
事例 I の値を入れ、w を無視すると、$\Delta G^\circ \approx 96.5 \times (0.80 + 1.40) - 242 \approx -30$ kJ/mol です（図 9-6）。
この式は、基底状態の電位の差だけなら電子移動が不利でも、励起のエネルギー E_{00} の分だけ有利になることを表します。電子供与性の低い D は $E^\circ(\mathrm{D}^+/\,\mathrm{D})$ が高い D で、0.10 V 高いごとに $-\Delta G^\circ$ が 9.65 kJ/mol 小さくなります。事例 I で $-\Delta G^\circ$ を 30 から 15 kJ/mol にするには、D の電位を約 0.16 V 高く、約 +0.96 V にすればよいことになります（ほかの項が変わらないとして）。

9.4　設計の向きと、電子移動の領域

電位のデータの推測では、通常領域なら、電子供与性の低い D で電子移動が遅くなりました。では、電子供与性の低い D にすれば、必ず明るくなるのでしょうか。

λ を 80 と 20 としたときの予測

D–F の k_{ET}（1.8×10^9 s^{-1}）は、測った Φ_{F} と τ から、F 自身の無放射過程が F 単独と同じとして出した推測です（電位のデータ）。電子供与性の低い D′ をつないだ D′–F（$-\Delta G^\circ$ が 30 から 15 kJ/mol に下がるとします。教材用の数値）の k_{ET} を、マーカスの式で予測します。

予測の手順は次のとおりです。$k_{\mathrm{ET}} = k_{\max} \exp\!\left(-(\lambda + \Delta G^\circ)^2/(4\lambda RT)\right)$ とし、前因子 $k_{\max}$（H_{DA} を含む。D と D′ で同じとする）を、D–F の点が 1.8×10^9 s^{-1} になるように λ ごとに決めます。そのうえで D′ の点を読みます。

図 9-9 の左（$\lambda = 80$）では、D–F も D′–F も極大の左側（通常領域）にあります。D′–F の k_{ET} は 2.0×10^8 s^{-1}（D–F の約 1/9）に下がり、式 (9.3) で Φ_{F} は 0.25、τ は 2.5 ns です。光る数は 100 個のうち 5 個から 25 個に増え、D–F の 5 倍明るくなります。ルールどおりです。

右（$\lambda = 20$）では、同じ D–F の点が極大の右側（逆転領域）にあります。駆動力を下げた D′–F は極大（$-\Delta G^\circ = \lambda$）に近づくので、$k_{\mathrm{ET}}$ は 2.6×10^9 s^{-1} に上がり、Φ_{F} は 0.035、τ は 0.35 ns です。光る数は約 4 個に減ります。電子供与性の低い D

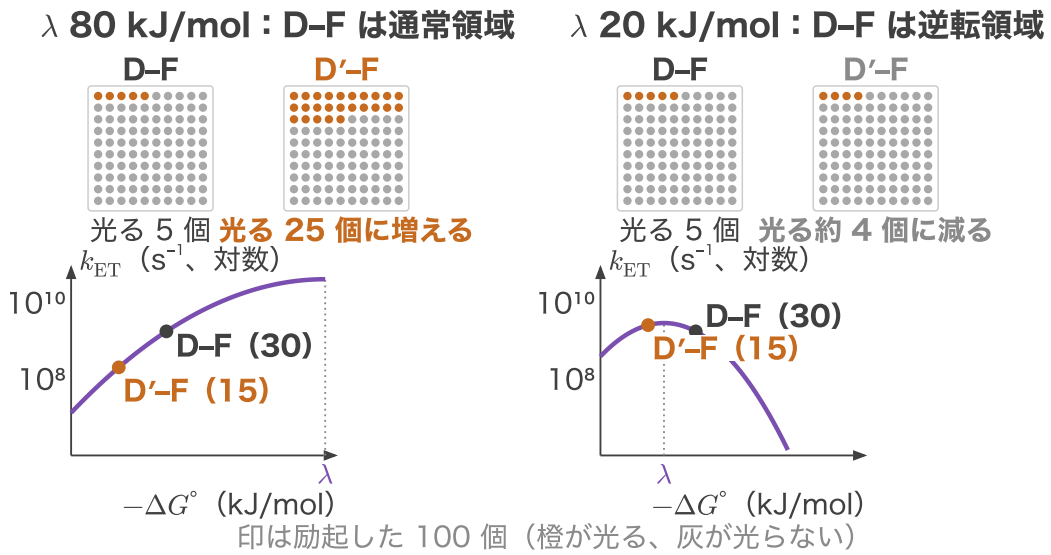


図 9-9　D′–F の予測です（教材用の数値）。下の紫の曲線は、マーカスの式の k_{ET}（対数）を駆動力 $-\Delta G^{\circ}$ に対して描いたもので、D–F の点（$-\Delta G^{\circ}$ 30）を電位のデータの推測値 1.8×10^{9} s^{-1} に合わせました。左は $\lambda = 80$、右は $\lambda = 20$ kJ/mol で、λ の印が k_{ET} の極大の位置（$-\Delta G^{\circ} = \lambda$）です。上の印は励起した 100 個で、橙が光る分です（$k_r = k_{bg} = 1.0 \times 10^{8}$ s^{-1} として計算）。同じ D–F の 5 個から、左では D′–F の光る数が 25 個に増え、右では約 4 個に減ることを見てください。

にしたのに、さらに暗くなります。D–F が通常領域（$\lambda > 30$）にあれば、駆動力の小さい D′–F も通常領域にあるので、D′ は必ず遅くなります。

まず、どちらの領域かを確かめる

ルールが崩れたのは、電位のデータの「通常領域なら」という前提が、測っていない λ に頼っていたからです。設計の向きを決めるには、どちらの領域にいるかを確かめなければなりません。第 6 章の 図 6-10（λ = 100 kJ/mol の例。事例 I で仮定した λ は 80 kJ/mol）のように、比べるのは $-\Delta G^{\circ}$ と λ の大小です（6.6 節）。

- **駆動力を見積もる**：電位と励起状態のエネルギーから、式 (9.6) で見積もります。
- **λ を見積もる**：外圏の分は溶媒の極性（$1/n^2 - 1/\varepsilon_r$。6.4 節）から、内圏の分は電子が移るときの構造の変化から見積もります。どちらも見積もりで、幅があります。
- **駆動力の違う D を並べる**：駆動力が少しずつ違う D を何種類か作り、それぞれの k_{ET} を測って、駆動力に対する並び方を見ます。駆動力を下げるほど k_{ET} が小さくなれば通常領域、大きくなれば逆転領域の側です。途中で向きが変われば、その近くが $-\Delta G^{\circ} \approx \lambda$ です。

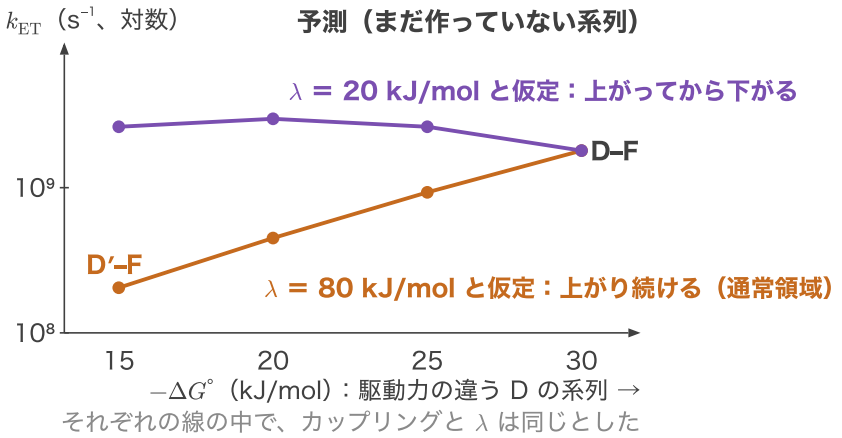


図 9-10　駆動力の違う D の系列で予測される k_{ET} です（教材用の数値。まだ作っていない系列の予測で、測った値ではありません）。右端が D–F（$-\Delta G^\circ$ 30）、左端が D′–F（15）です。それぞれの線の中で、カップリングと λ は同じとしました。λ を 80 と仮定すると $-\Delta G^\circ$ とともに上がり続け（橙）、20 と仮定すると上がってから下がる（紫）ことを見てください。

図 9-10 のように、並びの形で領域が分かります。二つの D が同じ領域にあれば、電子移動が遅くなるのは、通常領域では電子供与性の低い D、逆転領域では電子供与性の高い D です。λ が二つの駆動力（30 と 15）より大きければ、二つの D はどちらも通常領域です。三つ目は、一つの改変に賭けない方法でもあります。系列そのものが、次に作る分子の候補になります（9.7 節）。

要点

電子供与性の低い D にすると電子移動が遅くなるのは、通常領域（$-\Delta G^\circ < \lambda$）のときです。λ が小さく逆転領域にあると、同じ改変で電子移動が速くなり、かえって暗くなります。設計の向きを決める前に、駆動力と λ の見積もり、あるいは駆動力の違う D の系列で、どちらの領域かを確かめます。

発展　向きが入れ替わる λ を求める　小テストの範囲外

D と D′ の駆動力を $-\Delta G^\circ_{D}$・$-\Delta G^\circ_{D'}$ とし、カップリング・前因子・λ は同じとします。マーカスの式で、二つの速さの比は

$$\frac{k_{D'}}{k_D} = \exp\left(\frac{(\lambda + \Delta G^\circ_D)^2 - (\lambda + \Delta G^\circ_{D'})^2}{4\lambda RT}\right) \tag{9.7}$$

です。分子の二乗の差を因数に分けると $(\Delta G^\circ_{\mathrm{D}} - \Delta G^\circ_{\mathrm{D'}})(2\lambda + \Delta G^\circ_{\mathrm{D}} + \Delta G^\circ_{\mathrm{D'}})$ になります。D′ は電子供与性が低いので第 1 因子は負です。したがって $k_{\mathrm{D'}} < k_{\mathrm{D}}$ になるのは第 2 因子が正のとき、つまり

$$\lambda > \frac{-\Delta G^\circ_{\mathrm{D}} - \Delta G^\circ_{\mathrm{D'}}}{2} \tag{9.8}$$

のときです。事例 I では $(30 + 15)/2 = 22.5$ kJ/mol です。$\lambda = 80$ なら指数は $(-15)(160 - 45)/(320 \times 2.48) = -2.17$ で比は 0.11（k_{ET} は 2.0×10^8 s^{-1}）、$\lambda = 20$ なら $(-15)(40 - 45)/(80 \times 2.48) = 0.38$ で比は 1.46（2.6×10^9 s^{-1}）です。
この式は、向きを決めるのが「D–F が通常領域か」ではなく、「λ が二つの駆動力の中点より大きいか」であることを表します。D–F が通常領域なら中点より λ が大きいので、D′ は必ず遅くなります。

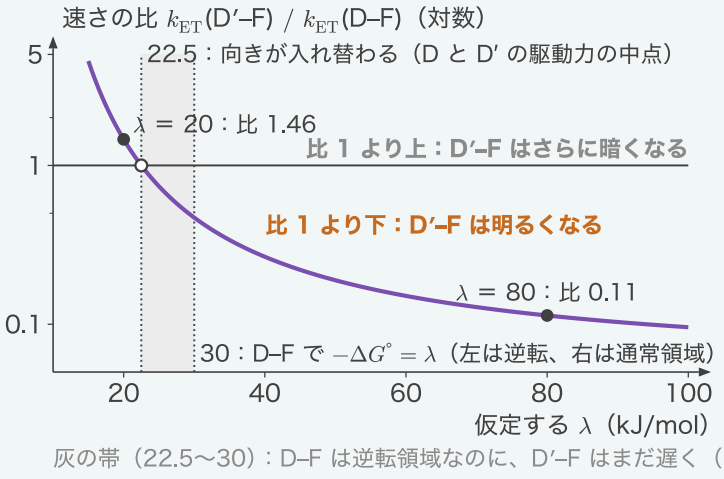


図 9-11　D′–F と D–F の電子移動の速さの比を、仮定する λ に対して描いた図です（教材用の数値。カップリング・前因子・λ は D と D′ で同じとし、298 K で計算した）。黒い点は 図 9-9 の左（$\lambda = 80$）と右（$\lambda = 20$）に当たります。比が 1 を切るのは λ が 22.5 kJ/mol より大きいときで、D–F が極大の位置（$-\Delta G^\circ = \lambda$）に来る 30（これより小さい λ で D–F は逆転領域）とはずれていることを見てください。

図 9-11 で λ を 80 から下げていくと比は大きくなり、λ が 22.5 kJ/mol を下回ると 1 を超えて、向きが逆になります。λ が 22.5〜30 kJ/mol のあいだ（両端を除く。図の灰の帯）では、D–F は逆転領域にあるのに、D′ ではまだ明るくなります。D–F が通常領域なら D′ は必ず遅くなる、という側が確かな条件です。

9.5　プロトン化のデータ：戻った明るさと、決まらない機構

D の三級アミンにプロトンを付けると、明るさが戻りました。電子移動の仮説は、これで確かめられたのでしょうか。

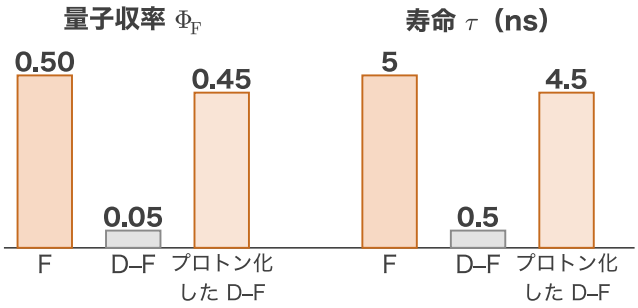


図 9-12　事例 I のプロトン化のデータです（教材用の仮想データ）。蛍光量子収率 Φ_F と寿命 τ を、F 単独、D–F、D をプロトン化した D–F で並べました。プロトン化で 0.45・4.5 ns に戻ったものの、F 単独の 0.50・5 ns には届いていないことを見てください。プロトン化した D–F は、すべてプロトン化した状態で測りました。

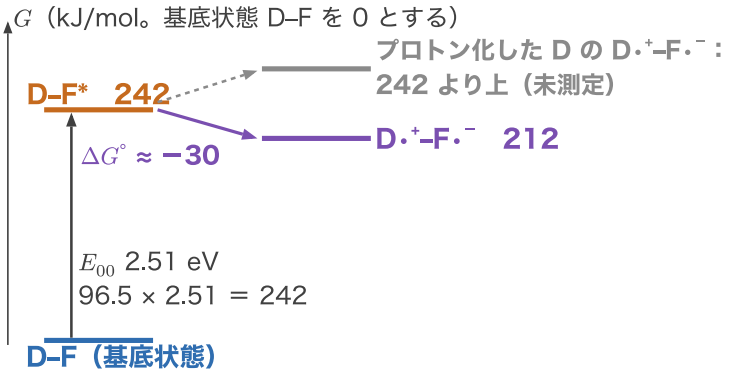


図 9-13　電子移動の仮説の予測です（G、kJ/mol。図 9-6 に、D をプロトン化したときの電荷分離の状態を灰で足しました）。プロトン化した D（アンモニウム）は電子供与性が低く、電荷分離の状態が D–F* の 242 より上に来るので、電子移動はほとんど起こらないと予測されることを見てください。灰の段の高さは測っていません。プロトン化した D–F の基底状態も 0 とし、F の励起エネルギーは同じとしました。

図 9-13 のように、電子移動の仮説は「プロトン化した D は電子供与性が低く、明るさが戻る」と予測します。アミンの窒素にプロトンが付くと、窒素の電子対がふさがって電子を出しにくくなり、D の酸化電位が大きく上がるからです。図 9-12 のデータは、この予測と合います。

速さに分けます。プロトン化した D–F は、すべてプロトン化した状態で測ったので、一つの発光種として $k_r = 0.45/(4.5 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}) = 1.0 \times 10^{8}\ \mathrm{s}^{-1}$、$k_{nr} = 0.55/(4.5 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}) = 1.22 \times 10^{8}\ \mathrm{s}^{-1}$ です。k_{nr} は F 単独より $2.2 \times 10^{7}\ \mathrm{s}^{-1}$ 大きく、完全には戻っていません。

残った無放射過程は、電子移動か

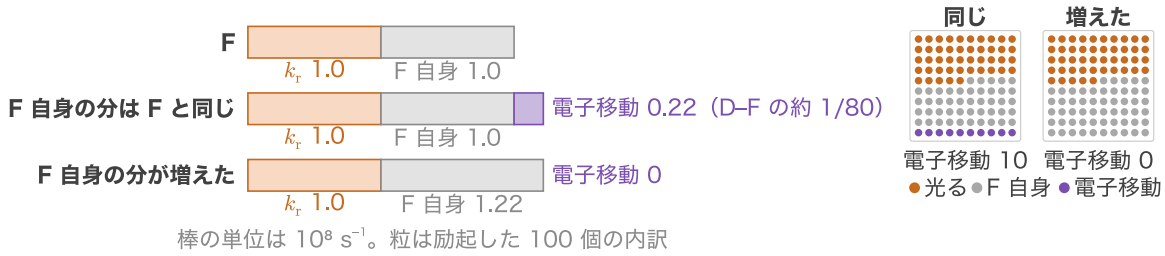


図 9-14　プロトン化した D–F の、無放射過程の内訳の二つの仮定です（棒の単位は $10^8\ \mathrm{s}^{-1}$、粒は励起した 100 個の内訳。教材用の仮想データから計算）。F 自身の分が F 単独と同じ 1.0 なら、電子移動が 0.22（D–F の 18 の約 1/80）残り、粒では 10 個です。F 自身の分がプロトン化で 1.22 に増えたなら、電子移動は 0 です。どちらでも 45 個が光り、Φ_F 0.45・τ 4.5 ns は同じであることを見てください。

増えた $2.2 \times 10^{7}\ \mathrm{s}^{-1}$ は、何でしょうか。図 9-14 の 2 行目のように、F 自身の無放射過程が F 単独と同じなら、電子移動が $2.2 \times 10^{7}\ \mathrm{s}^{-1}$ 残っていて、D–F の $1.8 \times 10^{9}\ \mathrm{s}^{-1}$ の約 1/80 に遅くなったことになります。3 行目のように、プロトン化で D–F の形やまわりが変わり、F 自身の無放射過程が増えたのなら、電子移動は 0 になったのかもしれません。

Φ_F と τ は、どちらの場合でも、そのあいだのどんな分け方でも、同じ 0.45 と 4.5 ns です。Φ_F と τ が決めるのは、k_r と、無放射過程を合わせた k_{nr} までで、k_{nr} の内訳は決めないからです。このデータから言えるのは、k_{nr} が F 単独より $2.2 \times 10^{7}\ \mathrm{s}^{-1}$ 大きい（増えた無放射過程は 0 に戻っていない）ことまでで、「電子移動が 0 になった」とも「電子移動が約 1/80 残った」とも言えません。0.45 が 0.50 に完全には戻っていないことを、「電子移動が残っている」と言い切らないでください。

これはプロトン化した D–F の内訳の話で、D–F の機構とは別の話です。電子移動が 0 になった場合でも、D–F の暗さが電子移動である可能性は残ります。プロトン化で電子移動が止まり、F 自身の無放射過程が少し増えれば、そうなるからです。D–F の暗さが電子移動かどうかは、電荷分離の状態を見ないと決まりません。

データに合う説明と、決まった機構

プロトン化で明るさが戻ったことは、電子移動の仮説の予測と合います。けれども、機構が確定したわけではありません。プロトン化は、電子供与性だけでなく、D–F の形やほかの無放射過程も変えうるからです（9.6 節）。そして、電荷分離の状態そのものは、まだ一度も観測していません。第 8 章で速さの曲線が合っても機構を決めなかったこと（8.8 節）、第 5 章で同位体効果の値一つから遷移状態の形や機構を決めなかったこと（5.6 節・5.8 節）と同じです。データに合う説明と、一つに決まった機構は別です。

何を測れば、電子移動を確かめられるか

電子移動を直接確かめるには、仮説だけが予測するものを測ります。電子移動が起きているなら、励起したあと $\mathrm{D}^{\bullet+}$ と $\mathrm{F}^{\bullet-}$ ができて、光を出さずに消えるはずです。ラジカルイオンは、元の分子にない吸収をもつので、パルスの光で励起した直後から吸収の変化を時間を追って測れば（時間分解の吸収、過渡吸収）、その生成と消滅の時間が分かります。ただし、電荷が戻る速さが、励起した F の減る速さ $1/\tau$（電荷分離の状態ができてくる速さ）より大きいと、電荷分離の状態はほとんどたまらず、見えにくくなります（下の発展の箱）。

吸収スペクトルの強さ（k_{r} の確かめ。7.7 節）や、濃度を変えた量子収率（会合や分子どうしの消光の確かめ）は、この判別に向きません。駆動力の違う D の系列や、溶媒の極性を変えた k_{ET} の変わり方は、仮説を別の向きから支えます。

発展　電荷分離の状態は、時間分解の吸収でどう現れるか　小テストの範囲外

電荷分離の状態 CS（第 8 章の CS（触媒と基質が結合した状態）とは別の略号）の量が、時間とともにどう変わるかを式で追います。前提は、CS が励起した F からの電子移動だけでてき、一次の過程（速度定数 k_{back}）で元の D–F に戻ることです。光を当てた直後の励起した F の数を 1 とすると、励起した F は $e^{-t/\tau}$ で減り、CS の量は

$$[\mathrm{CS}](t) = \frac{k_{\mathrm{ET}}}{k_{\mathrm{back}} - 1/\tau}\left(e^{-t/\tau} - e^{-k_{\mathrm{back}}t}\right) \tag{9.9}$$

です。CS は、$1/\tau$ と k_{back} のうち速いほうの速さで現れ、遅いほうの速さで消えます。

図 9-15 は、D–F の $k_{ET} = 1.8 \times 10^9$ s^{-1}、$1/\tau = 2.0 \times 10^9$ s^{-1} で描いたものです。戻る速さが 2×10^8 s^{-1} なら、CS は 1.3 ns で 0.70 まで上がり、大きく見えます。2×10^{10} s^{-1} なら、0.13 ns で 0.07 にしかならず、ほとんど見えません。見えないことだけでは電子移動を除けないのは、このためです。

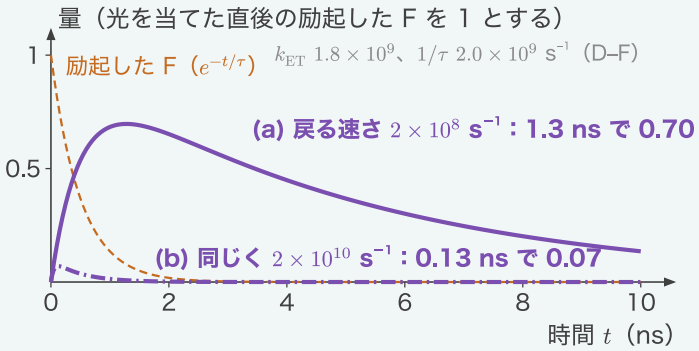


図 9-15　電子移動が起きているときに、電荷分離の状態（ラジカルイオンの吸収で見える）がどう現れて消えるかの模式です（教材用の数値）。縦軸は、光を当てた直後の励起した F を 1 とした量です。戻る速さが励起した F の減る速さより遅い (a) では大きく現れ、速い (b) ではほとんどたまらないことを見てください。

プロトン化のデータの整理

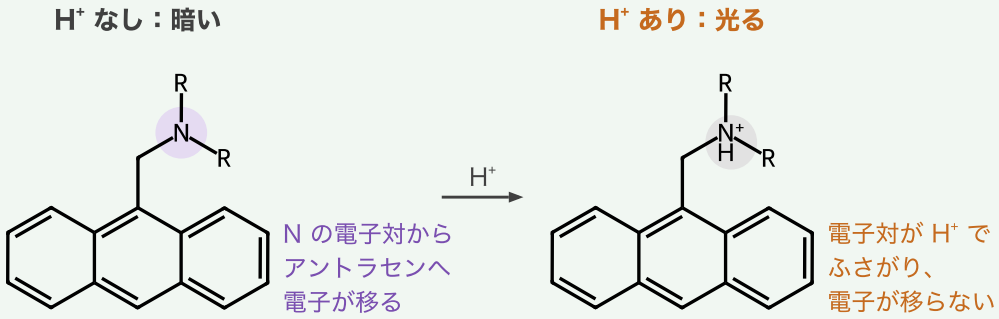
- **観測結果**：プロトン化した D–F は Φ_F 0.45、τ 4.5 ns（すべてプロトン化した状態で測った）。
- **推測**：電子移動の仮説と合う。F 自身の無放射過程が F 単独と同じなら、電子移動は 2.2×10^7 s^{-1}（D–F の約 1/80）になった。
- **未確定**：電子移動が 0 になったのか、F 自身の無放射過程が変わったのか。そもそも D–F の暗さが電子移動によるのか。

よくある誤解

「プロトン化で明るさが戻ったので、D–F が暗いのは電子移動によると確定した」と考える誤りがよくあります。データは仮説を支持しますが、プロトン化はほかの性質も変えうるので、確定ではありません。一つのデータで機構を確定せず、仮説だけが予測するもの（ここでは電荷分離の状態）を測ります。

研究の実例　蛍光プローブで、電子移動をどう確かめたか　　小テストの範囲外

アミンをつないだ蛍光団が暗く、H^+ が付くと光る、という事例 I の形の分子は、実際に pH を測る蛍光指示薬として報告されています。A. P. de Silva と R. A. D. D. Rupasinghe は 1985 年に、アミノメチル基をもつアントラセンの誘導体が、アミンにプロトンが付くと強く光ることを示しました（図 9-16）。プロトンが付いていないアミンは、光を吸収したアントラセンへ電子を渡せるので、蛍光が消えます。プロトンが付くと電子を渡せず、蛍光が戻ります。この形の分子は光誘起電子移動型（PET 型。第 8 章のポリエステル PET とは別の略号）のセンサーと呼ばれ、pH や金属イオンの検出に広がりました。



R：アルキル基など（1985 年の化合物の置換基は省略）

図 9-16　研究の実例です。9-(アミノメチル)アントラセンの構造で、左がアミンに H^+ が付いていない形（暗い）、右が付いた形（光る）です。左ではアミンの N からアントラセンへ電子が移り、右では H^+ が付いて電子が移らないことを見てください。1985 年の化合物のアミンの置換基は R と書きました。

けれども、明るさや寿命だけでは、無放射過程が速いことしか言えません。プロトン化のデータと同じ問題です。T. Miura らは 2003 年に、フルオレセインを蛍光団とする別の型のプローブで、電子が移った状態を直接観測しました。レーザーの短いパルスで励起したあとの吸収の変化を追い（レーザーフラッシュ光分解）、電子供与部位のラジカルカチオンと、蛍光団（キサンテン部分）のラジカルアニオンを見たのです。さらに、駆動力の違う一連のプローブで、電子移動（と、戻る電子移動）の速さがマーカスの式の放物線に従うことを示し、それを明るさの設計の根拠にしました。9.5 節の「何を測れば、電子移動を確かめられるか」（電荷分離の状態を時間分解で測る）を実際に行い、第 6 章のモデルを設計に使った研究です。本書では原典の数値

（しきい値の電位、速度定数）を確かめていないので、載せていません。9 位の置換は続報（R. A. Bissell, A. P. de Silva ら, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1559）によります。

出典：A. P. de Silva, R. A. D. D. Rupasinghe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1669–1670（DOI: 10.1039/c39850001669）。機構の解説は C.-Y. Yao, S. Uchiyama, A. P. de Silva, *Polymers* **2019**, *11*, 1351（DOI: 10.3390/polym11081351）。T. Miura, Y. Urano, K. Tanaka, T. Nagano, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8666–8671（DOI: 10.1021/ja035282s）。

9.6　競合する説明と設計上のトレードオフ

この節から 9.9 節 までの四つの節は、小テストの範囲外です。事例 I を深く読み、同じ進め方を別の事例に当てはめます。問い 1 の答え（9.10 節）は、9.5 節 までで読めます。

D–F の k_{nr} が増えた理由を説明できるのは、電子移動だけでしょうか。そして、D を替えると、ねらった量のほかに何が変わるでしょうか。

図 9-17 の行は、第 7 章で学んだ無放射過程の三つの候補です。電子移動、励起状態でのねじれ（7.10 節）、項間交差（7.5 節）です。D をつなぐと、つながりのまわりで回りやすくなることも、項間交差が速くなることもありえます。発光のデータと電位のデータは、三つのどれとも矛盾しません。



図 9-17　D–F の無放射過程が速くなった理由の三つの候補（行）と、五つの測定でそれぞれが予測する結果（列）を並べた表です（模式、数値なし）。○ は変わる・見えると予測、ー は変わらない・見えないと予測、△ はこのモデルだけでは決まらない（変わりうる）ことを表します。プロトン化の列（灰）と駆動力の違う D の列は ○ と △ で分けにくく、下線の 2 列（電荷分離の状態の吸収、粘度の高い溶媒）は ○ が一つで、ほかが ー だけなので、一つの説明を選び出せることを見てください。粘度の列は、極性を変えずに粘度だけを上げた場合です。

列ごとに、予測が分かれるかを見ます。

- **プロトン化のデータ**：電子移動は ○（明るさが戻る）です。ねじれと項間交差も、プロトン化で形や電子の状態が変われば明るさは変わりうるので △ です。
- **駆動力の違う D**：D を替えれば形や電子の状態が変わりうるので、ねじれと項間交差が △ です。
- **電荷分離の状態の吸収**：電子移動だけが ○ で、ほかは ー です（ねじれは 7.10 節 の電荷の移らないねじれとします。ねじれと一緒に電子が移るなら、電荷分離の状態に似た吸収が出ます）。
- **粘度の高い溶媒**：ねじれだけが ○ です（ねじれが遅くなる）。電子移動を ー としたのは、極性が同じなら駆動力と λ_{out} がほぼ同じで、電子移動の速さが溶媒の動きの速さに左右されないとした場合です。
- **T_1 の吸収**：項間交差が ○ です。電子移動でも、電荷分離の状態が元に戻るときに T_1 ができることがある（T_1 が電荷分離の状態より低いとき）ので △ です。T_1 が見えても電子移動は除けませんが、見えなければ項間交差は主な無放射過程ではないと言えます。

○ と △ が並ぶ列は、仮説を支持しても、ほかを除けません。

予測が分かれる測定、つまり ○ が一つで、ほかが − だけの列を選ぶと、説明を一つに絞れます。第 5 章の判別実験（5.9 節）と同じ考え方です。

一つの改変が、いくつもの量を変える

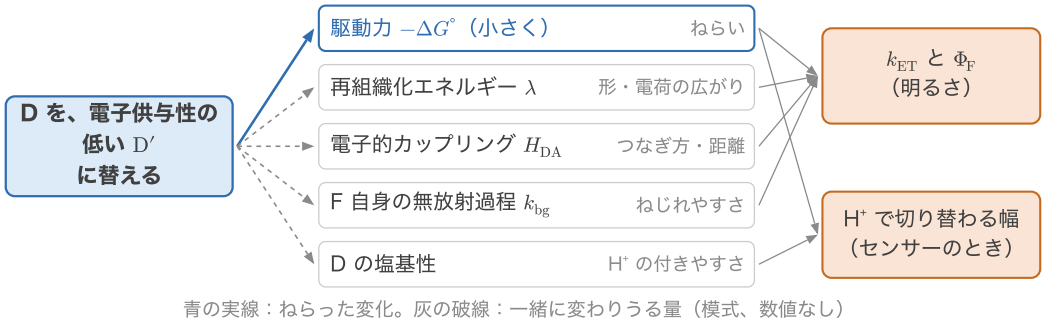


図 9-18　D を電子供与性の低い D′ に替える改変が、変えうる量の模式図です（数値なし）。青の実線がねらった変化（駆動力を小さくする）、灰の破線が一緒に変わりうる量です。右の二つの結果（明るさと、センサーとしての切り替えの幅）は、どちらも複数の量で決まることを見てください。

電位のデータの推測は、「カップリング・λ・励起状態のエネルギー・F 自身の無放射過程は D を替えても変わらない」という前提に立っていました。実際には、図 9-18 のように、D を替えると一緒に変わる量がいくつもあります。D′ の形や電荷の広がりが違えば λ が、つなぎ方や距離が変われば H_{DA} が（6.8 節）、回りやすさが変われば F 自身の無放射過程が変わります。どれかが大きく動けば、駆動力だけでは k_{ET} を予測できません。

もう一つのトレードオフは、分子を何に使うかで生まれます。明るい色素として使うなら、電子移動はできるだけ遅いほうがよく、目標は Φ_{F} を F 単独の 0.50 に近づけることです。H^+ で光るセンサーとして使うなら、H^+ がないときに暗いことも要ります。電子移動を遅くしすぎると、切り替わる幅が小さくなります。D の電位を変える改変は D の塩基性も変えうるので、センサーが働く pH の範囲も動きます。何を測ってよしとするかを最初に決めておくのは（9.1 節）、このためです。

要点

一つのデータに合う説明は、ふつう一つではありません。候補の説明を並べ、予測が分かれる測定を選びます。また、一つの改変は、ねらった量のほかにいくつ

もの量を同時に変えうるので、予測にはそれらが変わらないという前提がつきます。何をよしとするか（明るさか、切り替えの幅か）も、改変の向きを変えます。

9.7　次の一手の候補を、未確定ごとに比べる

候補の分子と測定がいくつもあるとき、どれから作り、どれから測ればよいでしょうか。

	次の一手の候補	三つのデータの整理で残った未確定 (i) 増えた k_{nr} は電子移動か	(ii) k_{bg} は F 単独と同じか	(iii) 通常領域か（λ はいくつか）
作る	駆動力の違う D′–F の系列	○		●
作る	電子を渡せない類似体（D の N をアミドに）	○	●	
測る	電荷分離の状態の時間分解（過渡吸収）	●	○	
測る	電位と E_{00} から駆動力を見積もる			○
測る	溶媒を替えて k_{ET} を比べる	○		○

● その未確定を直接減らす　○ 手がかりになる（ほかの前提が要る）　空欄 減らさない（模式）

図 9-19　次の一手の候補（行。作る二つと測る三つ）が、三つのデータの整理で残った三つの未確定（列）のどれを減らすかを並べた表です（模式、数値なし）。● はその未確定を直接減らす、○ は手がかりになる（ほかの前提が要る）ことを表します。どの列にも ● が一つずつあり、一つの候補ではすべての未確定を減らせないことを見てください。

図 9-19 の列は、三つの箱の整理で残った未確定です。(i) 増えた k_{nr} は電子移動か、(ii) F 自身の無放射過程 k_{bg} は F 単独と同じか、(iii) 通常領域か（λ はいくつか）。行を一つずつ読みます。

- **駆動力の違う D′–F の系列**（作る）：k_{ET} の並び方から (iii) の領域が分かり（9.4 節）、並びがマーカスの式に合えば (i) も支えます。通常領域なら、系列の中に明るい分子があるはずです。
- **電子を渡せない類似体**（作る）：D の三級アミンをアミドにするなど、形はほぼ同じで電子を渡せない分子の k_{nr} を、F 自身の無放射過程の見積もりにします（(ii)）。

- **電荷分離の状態の時間分解**（測る）：(i) を直接確かめます。電子移動なら、ラジカルイオンの吸収が、励起した F の減る速さ（$1/\tau$）と電荷が戻る速さで現れて消えます。k_{ET} は現れる速さからではなく、電荷分離の状態にたどり着いた割合（$k_{\mathrm{ET}}\tau$）から出ます（ラジカルイオンのモル吸光係数が要ります）。その k_{ET} を k_{nr} から引けば、(ii) の手がかりにもなります。
- **電位と E_{00} から駆動力を見積もる**（測る）：式 (9.6) の $-\Delta G^{\circ}$ は、(iii) の判断に要る量の一方です。
- **溶媒を替えて k_{ET} を比べる**（測る）：極性で ΔG° と λ_{out} が変わるので、k_{ET} の変わり方が (i) と (iii) の手がかりになります。

選ぶときの考え方は三つです。一つ目に、未確定を減らす測定を先に選びます。予測が分かれる測定（図 9-17 の ○ が一つで、ほかが − だけの列）なら、結果がどちらに出ても情報になります。二つ目に、作る分子は前提を確かめた推測から選びます。通常領域の前提はまだ確かめていないので、一つの D′ に賭けず、系列にします。三つ目に、どの候補にもつく前提（類似体が D–F の k_{bg} を表す、系列で H_{DA} と λ が同じ）を書いておきます。

9.8　予測が外れたときの設計案の直し方

次の一手の結果が予測と違ったら、設計案をどう直せばよいでしょうか。

序章で見たように、予測は測る前に言うので外れることがあり、外れたらモデルか前提を直します。図 9-20 は、事例 I の設計案の三つの前提（電子移動、通常領域、F 自身の無放射過程が同じ）が、それぞれ崩れたときの直し方です。

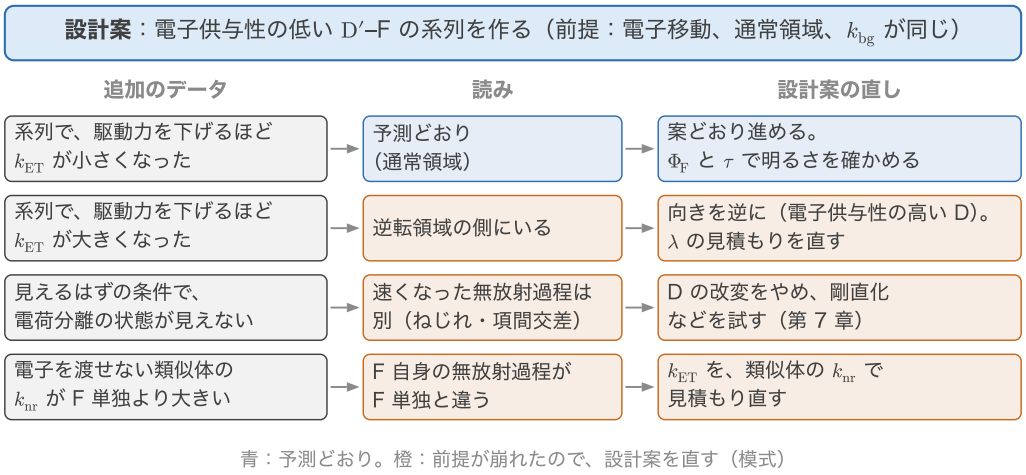


図 9-20　設計案「電子供与性の低い D′–F の系列を作る」に、追加のデータが来たときの読み方と直し方です（模式、数値なし）。1 行目（青）は予測どおりの場合、2〜4 行目（橙）は前提の一つが崩れた場合です。崩れた前提ごとに、直す場所が違うことを見てください。

図 9-20 の 1 行目のように、駆動力を下げるほど k_{ET} が小さくなれば通常領域です。案どおり進め、Φ_F と τ で明るさを確かめます。2〜4 行目は前提が一つ崩れた場合で、崩れた前提ごとに直す場所が違います（逆転領域なら向きを逆に（図 9-9 の右）、電子移動でなければ剛直化（7.10 節）などへ）。

図に書ききれない注意が二つあります。電荷分離の状態が見えるはずなのは、電荷が戻る速さが、励起した F の減る速さ $1/\tau$ より遅いときです。戻るのが速すぎると、電子移動が起きていても電荷分離の状態はたまらないので、見えないことだけでは電子移動を除けません（9.5 節 の発展の箱）。また、類似体の k_{nr} が F 単独より大きければ、k_{ET} を類似体の k_{nr} で見積もり直し、その分だけ明るさの上限も下がります。

どの行でも、直すのは崩れた前提に依存していた推測だけで、観測結果は変わりません。推測に前提を添えておけば（9.1 節）、どこを直せばよいかがすぐに分かります。直した設計案から、また次の一手を選びます。

9.9　事例 II：配座と競合経路による反応選択性

同じ進め方は、発光だけでなく、反応の選択性の改善にも使えます。ここでは短く、第 4 章の例題（少数の配座から主生成物ができる）を、同じ五つの考え方で読み直します。数値は第 4 章の例題と同じ教材用の値です。

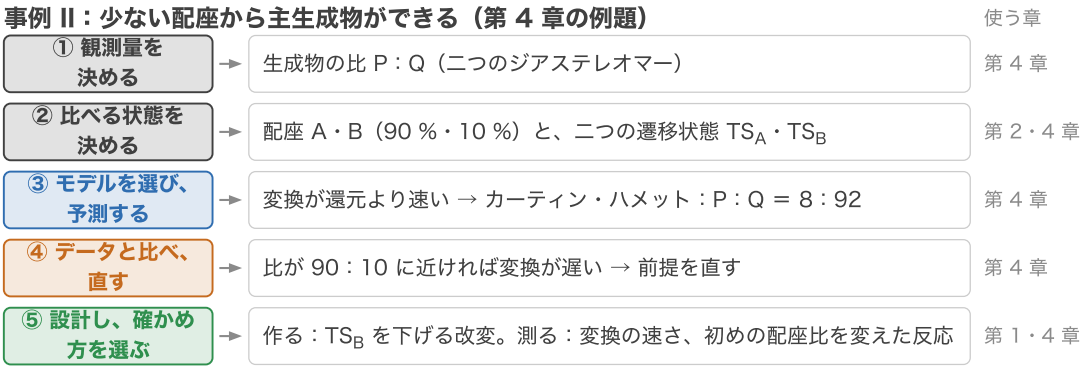


図 9-21　図 9-2 と同じ五つの考え方を、第 4 章の例題に当てはめた表です（数値は第 4 章の例題と同じ教材用）。③ の予測と ④ の直し方が、配座変換が速いか遅いかという一つの前提で分かれることを見てください。

図 9-21 を上から読みます。

- **① 観測量を決める**：生成物の比 P：Q です。
- **② 比べる状態を決める**：配座 A・B と、そこから出る二つの遷移状態 TS_A・TS_B です。配座の比 A 90 %・B 10 % は NMR などで測れます。一方、A から P だけ、B から Q だけという対応は単純化の仮定で、実在の α-アミノケトンでは構造式だけからは決まりません。
- **③ モデルを選び、予測する**：配座変換が還元より十分速いなら、カーティン・ハメットの考え方（式 (4.9)）で、生成物比は二つの遷移状態の G の差で決まり、P：Q ＝ 8：92 です（図 4-13）。
- **④ データと比べ、直す**：変換が還元より遅いなら、生成物比は初めの配座比 90：10 に近づきます（図 4-9）。同じ分子、同じ二つの遷移状態でも、一つの前提で答えが入れ替わります。測った生成物比が 8：92 に近くても、それは ③ に合うというだけで、配座と生成物の対応の仮定まで確かめたことにはなりません。
- **⑤ 設計し、確かめ方を選ぶ**：作るのは、TS_B を TS_A に対して下げる改変です（図 4-17 の (b)・(c)）。配座 B の G だけを下げる改変 (a) は、変換が速いかぎり生成物比を変えません。測るのは、配座変換の速さ（温度を変えた NMR。4.6 節）と、同じ温度で初めの配座の割合を変えて反応させたときに生成物比が変わるか（4.5 節 の発展の箱）です。変わらなければ、変換が速いという前提を支えます。

事例 I と同じく、設計の向きは、モデルの前提（変換が速い）が成り立つときにだけ決まります。前提を確かめる測定と、改変を組にして選びます。

9.10　作る分子と、測るもの

問い 1 に戻ります。先に、予想の答えを確かめます。

予想の答えは 3「無放射過程が速くなった」です。発光のデータの例題で、k_r は同じ $1.0 \times 10^8\ \mathrm{s^{-1}}$ で、k_nr が 19 倍になりました。1「光を吸収しにくくなった」は、暗さを吸収の弱さと結びつけた答えです。けれども、Φ_F は吸収した光子あたりの割合なので、吸収する光子が減るだけでは下がりません（第 7 章の 7.11 節）。しかも吸収スペクトルはほぼ同じです。吸収帯が弱くなったのなら、k_r が下がって τ は長くなるはずですが、τ は 1/10 になっています（ストリックラー・バーグの関係）。2「光を出す速さ k_r が下がった」は、Φ_F が下がったことを k_r の低下と読む答えで、τ も一緒に 1/10 になったことを見落としています（第 7 章の 7.6 節）。

では、次にどの分子を作り、何を測ればよいのでしょうか。作るのは、電子供与性の低い D′ をつないだ D′–F を、駆動力を少しずつ変えて数種類です。通常領域で、F 自身の無放射過程が同じなら、その中に D–F より明るい分子があります（図 9-9 の左）。同時に、k_ET の並び方から、どちらの領域にいるかが分かります。並行して測るのは、電荷分離の状態（時間分解の吸収）です。駆動力は電位と E_{00} から、λ は直接には測りにくいので、系列の k_ET の並びから見積もります。電子移動の仮説と、通常領域の前提を確かめるためです（図 9-19）。設計の向きは、通常領域と F 自身の無放射過程が同じという前提のもとでの予測なので、その前提を確かめる測定と組にして選びます。

この授業のふり返り：問いとモデルと前提

図 9-22 の 9 枚のカードは、それぞれ一つの問いから始まりました。どの章でも、比べる二つの状態と基準を決め、モデルを選び、その前提を添えて推測を書きました。この章も同じです。どのモデルにも前提があり、前提が崩れる所が、次の測定と設計の手がかりになります。



図 9-22　全 9 章の問いと、使ったモデルと、その前提を並べた図です。青の行が第 I 部（構造・集団・環境）、橙の行が第 II 部（核と電子の移動から反応へ）、緑の行が第 III 部（光・触媒・設計）です。どのカードにも前提の行があることを見てください。

まとめ

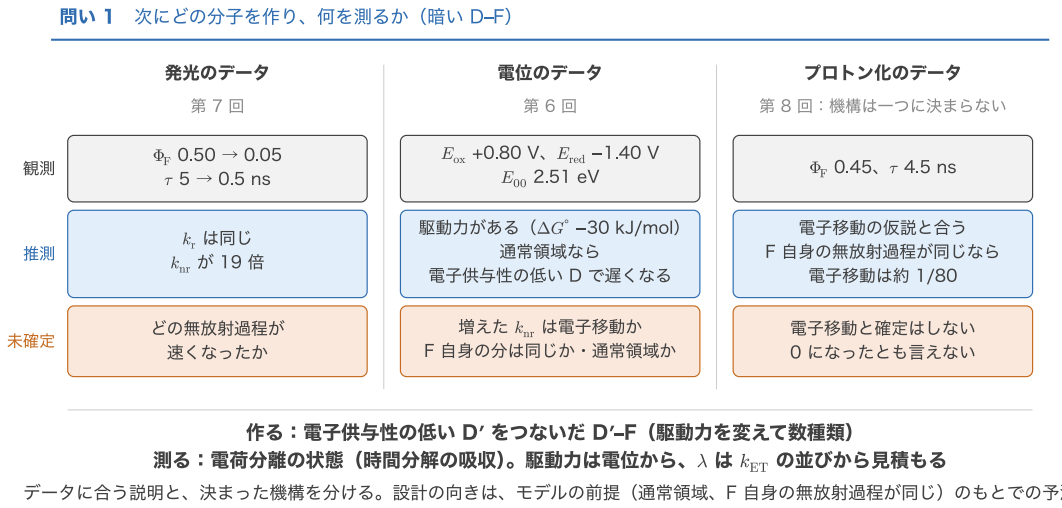


図 9-23　第 9 章のまとめの図です。左から、発光のデータ（Φ_F と τ。第 7 章）、電位のデータ（電子移動が候補。第 6 章）、プロトン化のデータ（機構は一つに決まらない、第 8 章の考え方）の観測・推測・未確定です。下の 3 行のうち、「作る」「測る」の 2 行が問い 1 への答えで、最後の 1 行は、その答えがどの前提のもとでの予測かを表します（図の「第 N 回」は本書の第 N 章です）。

図 9-23 の発光のデータの列は、Φ_F と τ から $k_r = \Phi_F/\tau$、$k_{nr} = (1 - \Phi_F)/\tau$ を出した推測です。k_r は同じで k_{nr} が 19 倍になり、どの無放射過程が速くなったかは未確定でした。

電位のデータの列では、電位と励起エネルギーから電子移動が候補になりました。F 自身の無放射過程が F 単独と同じなら、電子移動の速さは $1.8 \times 10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}$ です。通常領域なら、電子供与性の低い D で電子移動は遅くなりますが、λ が小さく逆転領域にあると向きが逆になるので、まず領域を確かめます。
プロトン化のデータの列では、明るさが戻りました。仮説に合いますが、確定ではなく、電子移動が 0 になったかどうかも決まりません。
下の「作る」「測る」の 2 行が答えです。作るのは駆動力の違う D′–F の系列、測るのは電荷分離の状態（時間分解の吸収）です。駆動力は電位から、λ は k_{ET} の並びから見積もります。設計の向きは、通常領域と F 自身の無放射過程が同じという前提のもとでの予測です。候補の説明を並べて予測が分かれる測定を選ぶこと、同じ進め方が反応の選択性（事例 II）にも使えることも、この章で見ました。

モデルの前提と適用条件　　小テストの範囲外

- **前提**：どの試料も一つの発光種で、減衰は単一指数（プロトン化した D–F は、すべてプロトン化した状態）。**崩れると**：平均の寿命と全体の Φ_{F} から出した速さが、どの種の値でもない（図 7-10）。**確かめる方法**：減衰の形を調べる。プロトン化の割合を確かめる。
- **前提**：F 自身の無放射過程は F 単独と同じ。**崩れると**：k_{nr} の差を電子移動の速さと読めない（図 9-14）。**確かめる方法**：構造が近く電子を渡せない類似体（D の N をアミドにする、など）と比べる。プロトン化した試料では F 自身の分も変わりうる。
- **前提**：電子移動は通常領域。**崩れると**：電子供与性の低い D で、逆に速くなることがある（図 9-9）。**確かめる方法**：駆動力の違う D を並べて k_{ET} を比べる。
- **前提**：カップリング・λ・励起状態のエネルギーは、改変で変わらない。**崩れると**：駆動力だけで k_{ET} を予測できない（図 9-18）。**確かめる方法**：吸収と発光の位置、溶媒、構造を確かめる。
- **前提**：古典的なマーカスの式。**崩れると**：逆転領域の側では、生成物の振動のために遅くなり方が緩み、古典的な式は速さを小さく見積もる（6.7 節）。**確かめる方法**：駆動力の大きい側まで系列を広げて、並び方を見る。

章末問題

数値はすべて教材用の仮想データです。断りのない限り 298 K（$RT = 2.48\ \mathrm{kJ/mol}$）で、どの試料も一つの発光種、減衰は単一指数、形成効率は $\eta = 1$ とします。$k_\mathrm{r} = \Phi_\mathrm{F}/\tau$、$k_\mathrm{nr} = (1-\Phi_\mathrm{F})/\tau$、$\Phi_\mathrm{F} = k_\mathrm{r}/\big(k_\mathrm{r}+k_\mathrm{bg}+k_\mathrm{ET}\big)$、$\tau = 1/\big(k_\mathrm{r}+k_\mathrm{bg}+k_\mathrm{ET}\big)$ を使い、$1\ \mathrm{ns} = 10^{-9}\ \mathrm{s}$ です。

概念確認

1. $k_\mathrm{r} = \Phi_\mathrm{F}/\tau$ と $k_\mathrm{nr} = (1-\Phi_\mathrm{F})/\tau$ で D–F の二つの速度定数を求めるとき、要らない前提はどれですか。

   (a) 発光する種が一つである

   (b) 減衰が一つの指数関数で表せる

   (c) 吸収した光子がすべて $\mathrm{S_1}$ をつくる

   (d) D–F の F 自身の無放射過程が F 単独と同じである

2. データを観測結果・推測・未確定の三つの箱に分けるとき、「次に何を作るか」と「次に何を測るか」は、それぞれどこから選びますか。

   (a) 作る：前提を確かめた推測から。測る：未確定を減らすものを

   (b) 作る：未確定を減らすものを。測る：前提を確かめた推測から

   (c) どちらも観測結果から（測った値だけが確かだから）

   (d) 作る：観測結果から直接。測る：推測の前提を省いたものを

3. 観測量と、それを読むのに使うモデル（と前提）の組で、正しいものはどれですか。

   (a) 蛍光量子収率 ↔ 吸収の強さ（同じ溶媒なら、よく吸収する分子ほど Φ_F が大きい。第 7 章）

   (b) 触媒の速さの上限 ↔ 基質の結合の平衡定数 K（迅速平衡なら、強く結合するほど上限が高い。第 8 章）

   (c) 二つの生成物の比 ↔ 共通の基準から測った二つの遷移状態の G の差（配座変換が反応より十分速いとき。第 4 章）

   (d) 電子移動の速さ ↔ 駆動力 $-\Delta G^\circ$ だけ（有利なほど速い。第 6 章）

応用：条件を変えたときの予測

1. 蛍光団 F2 単独は Φ_F 0.75・τ 6.25 ns、F2 に電子供与部位 D をつないだ D–F2 は 0.075・0.625 ns でした。D を電子供与性の低い部位に替えた D′–F2 は、τ が 4.0 ns でした。k_r と F2 自身の無放射過程 k_{bg} は三つの分子で同じとします。D′–F2 の電子移動の速さ k_{ET} は D–F2 の何分の 1 で、Φ_F はいくつですか。
   (a) 約 1/6.4、0.48
   (b) 1/16、0.48
   (c) 約 1/11、0.48
   (d) 1/16、0.57
2. D–F 型の分子で、電子移動の駆動力 $-\Delta G^\circ$ は 40 kJ/mol、再組織化エネルギー λ は 50 kJ/mol と分かっています。D を替えて、駆動力 60 kJ/mol の D_a–F と、30 kJ/mol の D_b–F を作ります。カップリングと前因子は同じとし、$\Delta G^\ddagger = (\lambda + \Delta G^\circ)^2/(4\lambda)$、$k_{ET} \propto \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$ を使います。もとの D–F と比べた k_{ET} として、正しいものはどれですか。
   (a) D_a は同じ、D_b は約 0.45 倍
   (b) D_a は速くなり、D_b は約 0.55 倍
   (c) D_a は遅くなり、D_b は速くなる
   (d) D_a は同じ、D_b は約 0.55 倍
3. 配座 A（85 %）と B（15 %）が反応より十分速く行き来し、A から P だけ、B から Q だけが不可逆にできます。B からの速度定数は A からの 40 倍です（第 4 章と同じ前提）。置換基を替えて、配座 B の G だけを 2.0 kJ/mol 下げました。その相互作用は遷移状態 TS_B では失われ、TS_A・TS_B の G は変わりません。改変の後の Q の割合に最も近いものはどれですか。
   (a) 98 %
   (b) 94 %
   (c) 88 %
   (d) 28 %

適用条件と限界

1. D をプロトン化した D–F の試料の蛍光の減衰が、短い成分と長い成分の二つの指数関数の和で表されました。試料全体の Φ_F と、二つの成分を平均した寿命

を、$k_{\mathrm{r}} = \Phi_{\mathrm{F}}/\tau$、$k_{\mathrm{nr}} = (1-\Phi_{\mathrm{F}})/\tau$ に入れて速度定数を出しました。この扱いについて、最も適切なものはどれですか。

(a) 出した値はどの種の値でもないので、成分ごとに分けて解析するか、プロトン化の割合を確かめる

(b) 平均の寿命を使えば、プロトン化した種の k_{nr} が正しく求まる

(c) 短い成分は測定の揺らぎなので、全体の Φ_{F} と長い成分の寿命を組み合わせればよい

(d) k_{r} は種によらず同じなので、平均しても k_{nr} は正しく求まる

2. 蛍光団 F3 単独は Φ_{F} 0.50・τ 2.0 ns、F3 に三級アミンの D をつないだ分子の D をプロトン化したものは 0.40・1.6 ns でした。F3 自身の無放射過程を見積もるため、D の N をアミドにした電子を渡せない類似体 Am–F3 を測ると、0.25・1.0 ns でした。この三つのデータについて、最も適切なものはどれですか。

(a) Am–F3 の k_{nr} を使うと負になるので、プロトン化で電子移動は 0 になったと確定した

(b) Am–F3 の k_{nr} を k_{bg} とすると、プロトン化した分子に残る電子移動の速さが負（約 $-3.8\times10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$）になるので、Am–F3 の k_{nr} がプロトン化した分子の k_{bg} を表すという前提が成り立っていない

(c) F3 単独の k_{bg} を使えば $1.3\times10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ なので、これがプロトン化した分子に残る電子移動の速さと確定した

(d) 三つの分子で k_{r} が違うので、k_{bg} を比べることはできない

3. 第 4 章の例題のモデル（配座 A・B から P・Q が別々にできる）で、同じ温度で、初めの配座の割合だけが違う二つの溶液から還元を始めたところ、最終の生成物比が違いました。最も適切な解釈はどれですか。

(a) 初めの配座の割合を変えると $\mathrm{TS_B}$ が下がるので、カーティン・ハメットの考え方どおりである

(b) 生成物比は二つの遷移状態の G の差で決まるので、測定の誤りである

(c) 配座の割合が違うと平衡定数が変わるので、配座の G の差が変わった

(d) 配座変換が還元より十分速いという前提が崩れていて、生成物比を二つの遷移状態の G の差だけでは読めない

設計と検証

1. D–F 型の分子 Y の無放射過程が速いことに、二つの説明があります。(i) D から励起した F への電子移動、(ii) 励起状態での、D と F のつながりのまわりのねじれ。比誘電率がほぼ同じで、粘度だけが高い溶媒に替えて Φ_{F} と τ を測ります。電子移動の駆動力・λ・速さは粘度で変わらないとします。予測として正しいものはどれですか。

   (a) どちらの説明でも Φ_{F} と τ が上がるので、見分けられない

   (b) (ii) なら Φ_{F} と τ がともに上がり、(i) ならほぼ変わらないので、二つを見分けられる

   (c) (i) なら Φ_{F} と τ が上がり、(ii) ならほぼ変わらない

   (d) どちらの説明でも k_{r} が変わるので、τ からは何も言えない

2. D–F2 を、センサーではなく明るい色素として使いたいので、電子移動による失活を減らします。駆動力は電位と E_{00} から見積もりましたが、λ はまだ分かりません。カップリング・k_{r}・k_{bg} は D によらないとします。次に作る分子の計画として、最も適切なものはどれですか。

   (a) いちばん電子供与性の低い D′ を一つだけ作る（電子供与性が低いほど、電子移動は遅くなるから）

   (b) 電子供与性の高い D に替える（駆動力が大きいほど、電子移動は遅くなるから）

   (c) 駆動力を少しずつ下げた D′ を数種類つなぎ、k_{ET} の並びで領域を確かめながら選ぶ（λ が分からず、どちらの領域かがまだ決まらないから）

   (d) D はそのままにして、λ を下げる溶媒に替える（λ を下げれば、電子移動は遅くなるから）

3. ある D–F 型の分子（$\mathrm{D_2}$–F、駆動力 45 kJ/mol）を改善するため、駆動力 60 kJ/mol の $\mathrm{D_1}$–F と 35 kJ/mol の $\mathrm{D_3}$–F を作り、k_{bg} が同じとして k_{ET} を求めました。$\mathrm{D_1}$–F は 7.1×10^{7}、$\mathrm{D_2}$–F は 2.0×10^{9}、$\mathrm{D_3}$–F は $6.7\times10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}$ でした。カップリング・前因子・λ は三つで同じとします。設計案の直し方として、最も適切なものはどれですか。

   (a) 駆動力を下げるほど速いので、逆転領域の側にいる。電子供与性の高い $\mathrm{D_1}$ の側へ向きを替える

   (b) 予定どおり、$\mathrm{D_3}$ よりさらに電子供与性の低い D を作る

(c) 駆動力と k_{ET} は関係がないので、D の改変をやめる

(d) λ を大きくする溶媒に替える（λ を上げれば障壁が上がるから）

おわりに

「はじめに」で、四つの問いを挙げました。本書を読み終えた今なら、どれにも同じ形で答えられます。

- **ブタンの割合と速さ**：ブタンの anti と gauche の割合は、二つの形の自由エネルギーの差と、gauche が二つあることと、温度で決まります。形が入れ替わる速さは、それとは別に、出発する形から遷移状態までの障壁で決まります。安定であることと変化しにくいことは、ポテンシャルエネルギー曲線の別の点（極小と遷移状態）が決めているのでした（第 1・2 章）。
- **フェノールの酸の強さ**：フェノールの酸としての強さが溶媒で変わるのは、溶媒が解離の両側、つまり酸 PhOH の側と $PhO^- + H^+$ の側の自由エネルギーを別々に動かし、その動き方が両側で違うからです（第 3 章）。
- **重水素で遅くなる理由**：重水素に替えると遅くなるのは、律速の段階で切れる C–H 結合の零点エネルギーの差が、反応物にはあって、いちばん簡単なモデルでは遷移状態で消えるからです（第 5 章）。
- **よく吸収しても光らない理由**：よく吸収する分子がよく光るとは限らないのは、放射過程と無放射過程が競い合い、蛍光量子収率はその割合で決まるからです（第 7 章）。

四つの答えに共通しているのは、「この状態が安定化される」とは言わずに、比べる二つの状態を名指しし、その自由エネルギーの差がどう変わるかを言っていることです。平衡なら両側の状態、速さなら出発する状態と遷移状態、競い合う過程なら過程どうしの速度定数を比べます。本書のどの章も、この見方の練習でした。全 9 章の問いとモデルと前提は、第 9 章の 図 9-22 に一枚にまとめてあります。

本書から持って帰ってほしいこと

本書で扱ったモデルの式は、いずれ細部を忘れてもかまいません。必要になったら本を開けば済みます。それよりも、序章の五つの考え方を自分に向ける問いにした次の五つを、新しい分子や反応に出会うたびに問いかけてほしいと思います。

1. 説明・予測したいのは、どの測定値か。
2. 比べているのは、どの二つの状態か。縦軸は E か G か、障壁はどこから測ったか。
3. 使っているモデルは、どんな前提の上に立っているか。その前提は、いまの分子と条件で成り立っているか。
4. 予測とデータは合ったか。合わなければ、直すのはモデルか、前提か。
5. 次に何を作り、何を測れば、説明を一つに絞れるか。

最後の二つの問いは、第 9 章で練習したことです。一つのデータは、いくつもの説明と合うことがあります。説明が一つに決まらないときに、決まらないと認め、決めるための測定を選ぶことは、理論を使う人のいちばん大切な仕事の一つです。

この先へ

論文を読むとき、本書の「研究の実例」の箱と同じ読み方ができます。著者が何と何を比べ、どのモデルを使い、そのモデルのどの前提を確かめたかを探してください。前提が書いていなければ、それ自体が一つの情報です。

量子化学計算の結果を読むときも、同じです。計算が出す一つのエネルギーは、それだけでは何も言いません。何と比べた差か、E か G か、溶媒やほかの配座をどう扱ったかを確かめてから、本書のモデルの上で、その差が存在比や速さや明るさにどう効くかを考えてください。

この科目では、本書の 9 回のほかに、分子の軌道の見方から反応性を考える回があります。軌道の見方は、二つの状態のエネルギーの差がどこから来るかを教えてくれます。本書で練習したのは、その差が存在比・速さ・明るさをどう決めるかでした。二つの見方を合わせると、構造式から分子のふるまいまでを、一続きに考えられるようになります。

有機分子の性質と反応の多くは、「二つの状態の差」から読めます。本書が、その読み方を身につける助けになれば幸いです。

付録 A　計算に必要な基礎事項

本書の計算のほとんどは、自由エネルギーの差を指数関数で比に直す計算と、単位をそろえる換算でできています。この付録では、その二つを本書で使う数値とともにまとめます。本文の式で桁が合わないと感じたとき、eV・$\mathrm{cm^{-1}}$・nm で書かれた値を kJ/mol に直したいときに開いてください。付録の内容は小テストの範囲外です（小テストに要る式と定数は問題文で与えます）。

A.1　指数関数と対数（全章）

指数関数：差が足されると、比は掛けられる

本書でいちばんよく使うのは、自由エネルギーの差を比に直す次の二つの式です（序章の基礎の確認と 1.8 節）。

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right), \quad \frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{\Delta\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

$\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger$ は、前因子が同じ二つの過程の障壁の差です（過程 1 の障壁が低ければ負で、$k_1 > k_2$）。

$\exp(x)$ は e^x と同じ意味で、$e = 2.718...$ はネイピア数です。指数関数には次の性質があります。

$$e^{a+b} = e^a \times e^b, \quad e^{-a} = \frac{1}{e^a}, \quad e^0 = 1$$

一つ目の性質が、本書の計算の要です。自由エネルギーの差が二つの寄与の和なら、比はそれぞれの寄与が生む倍率の積になります。たとえば、障壁の差のうち 5.7 kJ/mol が置換基の効果、もう 5.7 kJ/mol が溶媒の効果なら、速さの比は 10 倍と 10 倍を掛けた 100 倍です。足した 20 倍ではありません。

対数：比を差に直す

対数は指数関数の逆です。$y = e^{x}$ のとき $x = \ln y$ と書き、ln を自然対数と呼びます。指数関数の性質を逆から読むと、

$$\ln(ab) = \ln a + \ln b, \quad \ln\!\left(\frac{a}{b}\right) = \ln a - \ln b, \quad \ln(a^{n}) = n \ln a, \quad \ln 1 = 0$$

です。よく使う値は $\ln 2 = 0.693$、$\ln 3 = 1.099$、$\ln 10 = 2.303$ の三つで、ほかの数の対数もここから組み立てられます（$\ln 4 = 2\ln 2$、$\ln 100 = 2\ln 10$）。

比から自由エネルギーの差を求めるときは、$K = \exp(-\Delta G^{\circ}/RT)$ の両辺の対数をとります。

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

K が 1 より大きければ ΔG° は負、1 より小さければ正です。pKa のように、10 を底とする常用対数 $\log_{10}$ で書く量もあります。二つの対数は $\ln x = 2.303 \log_{10} x$ で換算します。pKa が 1 違うと K_{a} は 10 倍違い、ΔG° は $RT \ln 10$ だけ違います（3.6 節）。

298 K の換算尺

298 K では $RT = 2.48$ kJ/mol です。次の三つの値を覚えておくと、指数の計算の見当がすぐにつきます。

- $\boldsymbol{RT \ln 2 = 1.72}$ **kJ/mol**：比が 2 倍
- $\boldsymbol{RT = 2.48}$ **kJ/mol**：比が e 倍（2.72 倍）
- $\boldsymbol{RT \ln 10 = 5.71}$ **kJ/mol**：比が 10 倍（本文の「5.7 kJ/mol ごとに 10 倍」）

図 A-1 は、自由エネルギーの差（下）と倍率（上）を並べた換算尺です。下の目盛りは等間隔で、上の目盛りは対数です。

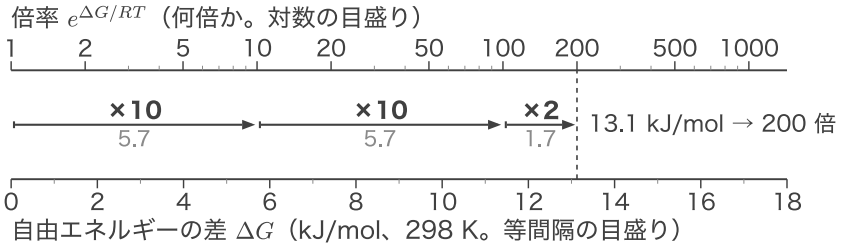


図 A-1　298 K で、自由エネルギーの差 ΔG（下の目盛り）と倍率 $e^{\Delta G/RT}$（上の目盛り）を並べた換算尺です。下で同じ長さだけ進むと、上では同じ倍率が掛かります。中ほどの矢印は 13.1 kJ/mol を 5.7 ＋ 5.7 ＋ 1.7 に分けた読み方で、破線の位置で上の目盛りが 200 を指すことを見てください（教材用の数値）。

まず、13.1 kJ/mol の差が何倍に当たるかを読みます。13.1 は 5.7 ＋ 5.7 ＋ 1.7 なので、倍率は $10 \times 10 \times 2 = 200$ 倍です。電卓で $\exp(13.1/2.48)$ を計算すると 197 で、見当と合います。

逆向きにも読めます。生成物比 99：1 を出すには、二つの経路の障壁の差がいくら要るでしょうか。比は 99 でほぼ 100 なので、差は $2 \times 5.71 = 11.4$ kJ/mol です（$RT \ln 99$ も 11.4 kJ/mol）。前提は、前因子が同じ二つの経路が同じ出発物から出て、生成物が不可逆にできることです（4.3 節）。

指数の中の丸めと誤差

指数の中の数は、小さな違いが比の大きな違いになります。ΔG が 1 kJ/mol 違うと、比は $e^{1/2.48} = 1.5$ 倍違います。20 kJ/mol の差を $RT = 2.48$ で割ると $e^{20/2.48} = 3180$、もう 2 桁とった 2.4777 で割ると 3200、2.5 で割ると 2980 です。本書の数値は、298 K の RT を 2.4777 kJ/mol として計算し、式の中では RT を 2.48 と書きます。比は 2〜3 桁に丸めます。書いた式で電卓を押すと最後の桁が 1 ほど違うことがありますが、誤りではありません。

同じ理由で、見積もった自由エネルギーの差に数 kJ/mol の不確かさがあると、予測する比は数倍ずれます。そのとき言えるのは、どちらが多いか、比がどの桁か、までです。比の値を 2 桁目まで信じてよいとは限りません。

対数の目盛りのグラフ

速度定数や時間のように何桁にもわたる量は、対数の目盛りで描きます（図 4-11 など）。対数の目盛りでは、同じ長さが同じ倍率に当たります。1 から 10 までと、10 から 100 までが同じ長さです。縦軸が $\log_{10} k$ のグラフで 1 目盛り（1 桁）上がることは、前因子が同じなら、298 K で障壁が 5.7 kJ/mol 下がることに当たります。

$\ln K$ を $1/T$ に対して描くファントホッフの図は 2.6 節で扱いました。$\ln k$ を $1/T$ に対して描くアレニウスの図と、$\ln(k/T)$ を描くアイリングの図の読み方は、付録 B.5 で扱います（二つの経路の比 $\ln\!\left(k_{\mathrm{Q}}/k_{\mathrm{P}}\right)$ を描く図は 4.3 節）。

A.2　気体定数 R・ボルツマン定数 k_{B} と RT（第 1〜5 章）

1 mol あたりと 1 分子あたり

本書はエネルギーを 1 mol あたり（kJ/mol）で書き、ボルツマン因子を $\exp(-\Delta G/RT)$ と書きます。1 分子あたりのエネルギー（J や eV）で書くなら、分母は RT の代わりに $k_{\mathrm{B}}T$ になります。二つの定数は、アボガドロ定数 N_{A} でつながっています。

$$R = N_{\mathrm{A}} k_{\mathrm{B}} = (6.022 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}) \times (1.3806 \times 10^{-23}\ \mathrm{J/K}) = 8.314\ \mathrm{J/(K\cdot mol)}$$

分子のエネルギーと分母の両方を N_{A} 倍しただけなので、二つの書き方は同じ比を与えます。気をつけるのは、指数の中の分子と分母を同じ単位にそろえることです。

298 K では

$$RT = 8.314\ \mathrm{J/(K\cdot mol)} \times 298\ \mathrm{K} = 2478\ \mathrm{J/mol} = 2.48\ \mathrm{kJ/mol}$$

で、1 分子あたりでは $k_{\mathrm{B}}T = 4.11 \times 10^{-21}\ \mathrm{J} = 0.0257\ \mathrm{eV}$ です。RT は、熱の揺らぎが分子に与えるエネルギーの目安です。エネルギーの差が RT より大きいか小さいかで、高いほうの状態がどれくらい使われるかが決まります（図 A-2）。

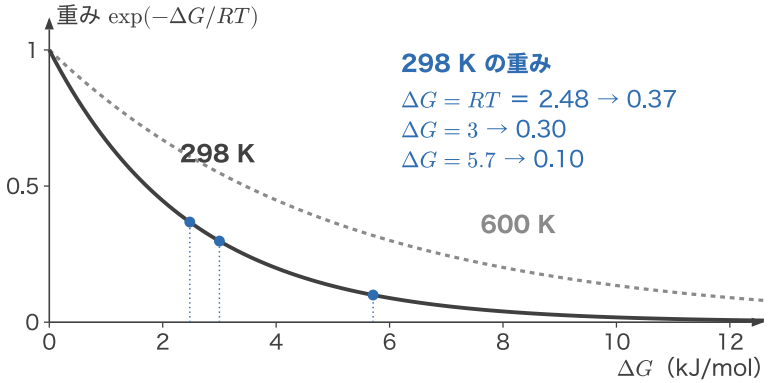


図 A-2　ボルツマンの重み $\exp(-\Delta G/RT)$ を、自由エネルギーの差 ΔG に対して描いた図です（第 2 章の 図 2-5 と同じ図）。重みを決めるのは ΔG そのものではなく、ΔG と RT の比です。298 K の実線では、$\Delta G = RT$（2.48 kJ/mol）で重みが $1/e = 0.37$、5.7 kJ/mol で 0.10 です。600 K の破線では RT が 4.99 kJ/mol に大きくなるので、同じ ΔG でも重みが大きいことを見てください。

温度を変えたら、RT を計算し直す

「5.7 kJ/mol で 10 倍」は 298 K の値です。温度が変わると RT が変わり、10 倍に当たる差 $RT\ln 10$ も変わります。

- **298 K（25 °C）**：$RT = 2.48$ kJ/mol、$RT\ln 10 = 5.71$ kJ/mol
- **310 K（37 °C）**：$RT = 2.58$ kJ/mol、$RT\ln 10 = 5.93$ kJ/mol
- **600 K**：$RT = 4.99$ kJ/mol、$RT\ln 10 = 11.5$ kJ/mol

600 K では、10 倍の差を生むのに 11.5 kJ/mol 要ります。同じ 3 kJ/mol の差でも、重みは 298 K の 0.30 から 600 K の 0.55 に上がります（図 A-2 の破線）。温度は必ず絶対温度（K）で入れます。25 °C は 298.15 K で、本書は 298 K で計算します。

J と kJ：エントロピーの単位

エントロピーは J/(K · mol)、エンタルピーと自由エネルギーは kJ/mol で書くのがふつうです。$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ を計算するときは、$T\Delta S$ を kJ/mol に直してから引きます。たとえば、等価な極小の数が一つから二つになるときの $\Delta S = R\ln 2 = 5.76$ J/(K · mol)（2.5 節）は、298 K で

$$T\Delta S = 298\ \mathrm{K} \times 5.76\ \mathrm{J/(K{\cdot}mol)} = 1716\ \mathrm{J/mol} = 1.72\ \mathrm{kJ/mol}$$

です。これは $RT\ln 2$ と同じ値です。1000 で割るのを忘れると、$T\Delta S$ を 1000 倍に見積もってしまいます。

論文や古い教科書では kcal/mol もよく使われます。1 kcal = 4.184 kJ です。298 K の RT は 0.592 kcal/mol、10 倍に当たる $RT\ln 10$ は 1.36 kcal/mol（約 1.4 kcal/mol）です。

アイリングの式の前因子

アイリングの式（式 (4.1)）の前因子 $k_{\mathrm{B}}T/h$ は、298 K で

$$\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} = \frac{1.381\times10^{-23}\ \mathrm{J/K}\times 298\ \mathrm{K}}{6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\ s}} = 6.21\times10^{12}\mathrm{s}^{-1}$$

です。J が打ち消し合って s^{-1} が残るので、速度定数の単位になります。前因子は 1 分子あたりの $k_{\mathrm{B}}T$、指数の中は 1 mol あたりの $\Delta G^{\ddagger}/RT$ で書いてありますが、それぞれの中で単位がそろっているので、このままでかまいません。

本書で使う定数

本書で使う定数と、その丸め方を 表 A-1 にまとめました。

表 A-1　本書で使う物理定数と、298 K での値です。定数は 4 桁に丸めて示しました。本文の計算は、丸める前の値（$RT = 2.4777$ kJ/mol、$k_{\mathrm{B}}T/h = 6.209\times10^{12}\ \mathrm{s}^{-1}$）で行っています。

記号	値	本書での使い方
N_{A}	$6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$	アボガドロ定数。1 分子あたりを 1 mol あたりに直す
k_{B}	1.381×10^{-23} J/K	ボルツマン定数
R	8.314 J/(K · mol)	気体定数（$= N_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{B}}$）
h	6.626×10^{-34} J s	プランク定数
c	2.998×10^{8} m/s	光速（波数の換算では 2.998×10^{10} cm/s）
F	96 485 C/mol	ファラデー定数。$F\times 1$ V = 96.5 kJ/mol
RT	2.48 kJ/mol	298 K。$k_{\mathrm{B}}T$ は 0.0257 eV
$RT\ln 10$	5.71 kJ/mol	298 K で、比が 10 倍になる差（本文では 5.7）
$k_{\mathrm{B}}T/h$	$6.21\times10^{12}\ \mathrm{s}^{-1}$	298 K のアイリングの式の前因子

A.3　エネルギーの単位：kJ/mol・eV・cm^{-1}・nm（第 5〜7・9 章）

同じエネルギーでも、分野によって使う単位が違います。反応の自由エネルギーは kJ/mol、電子移動の駆動力や光子のエネルギーは eV、分子の振動は波数 cm^{-1}、光は波長 nm で書くのがふつうです。本書は kJ/mol を主にし、ほかの単位で書いた

値には kJ/mol を添えます。三つのエネルギーの単位の関係を 図 A-3 と 表 A-2 にまとめました。

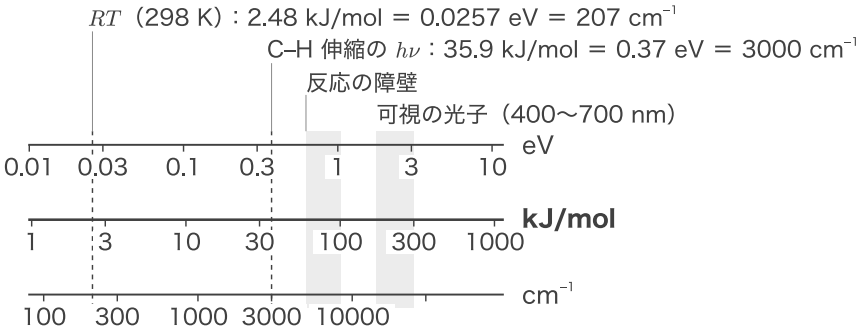


図 A-3 同じエネルギーを、eV（上）・kJ/mol（中）・cm^{-1}（下）の三つの目盛りで並べた図です。横軸は対数です。縦に並んだ目盛りが同じエネルギーを指します。298 K の RT（2.48 kJ/mol）、C–H 伸縮の $h\nu$（35.9 kJ/mol、教材用の数値）、多くの反応の障壁（60〜100 kJ/mol）、可視の光子（170〜300 kJ/mol）が、RT のおよそ 15 倍、30 倍、100 倍の所にあることを見てください。縦の破線の札の三つの値は、表 A-2 と同じ換算です。

eV と kJ/mol

1 eV は、電子 1 個が 1 V の電位差を移るときのエネルギーで、1.602×10^{-19} J です。1 mol あたりにすると

$$1.602 \times 10^{-19}\ \mathrm{J} \times 6.022 \times 10^{23}\mathrm{mol}^{-1} = 9.65 \times 10^{4}\ \mathrm{J/mol} = 96.5\ \mathrm{kJ/mol}$$

です。電子 1 個の電荷に N_A を掛けたものがファラデー定数 F なので、これは 第 6 章の $F \times 1\ \mathrm{V} = 96.5\ \mathrm{kJ/mol}$（式 (6.1)）と同じ換算です。たとえば、電位の差が 0.60 V なら、電子 1 個あたり 0.60 eV、1 mol あたり $0.60 \times 96.5 = 57.9$ kJ/mol です。298 K の RT は 0.0257 eV で、1 eV の約 1/40 です。

波数 cm^{-1} と kJ/mol

振動のエネルギーは、波数 $\tilde{\nu}$（1 cm に入る波の数、単位 cm^{-1}）で書くのがふつうです。振動数とは $\nu = c\tilde{\nu}$ の関係にあり、1 分子あたりのエネルギーは $h\nu = hc\tilde{\nu}$ です。これに N_A を掛けると 1 mol あたりになります。波数が cm^{-1} なので、光速は cm/s で入れます。

$$hc = \left(6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}\right) \times \left(2.998 \times 10^{10}\ \mathrm{cm/s}\right) = 1.986 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ cm}$$

$$hcN_\mathrm{A} = 1.986 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ cm} \times 6.022 \times 10^{23}\mathrm{mol}^{-1} = 11.96\ \mathrm{J\ cm/mol}$$

これに 1 cm^{-1} を掛けると、1 cm^{-1} は 11.96 J/mol、つまり 0.01196 kJ/mol です。第 5 章の基礎の確認で使った換算がこれです。C–H 伸縮の 3000 cm^{-1} は $3000 \times 0.01196 = 35.9$ kJ/mol で、零点エネルギーはその半分の 17.9 kJ/mol です（5.3 節）。

逆に、298 K の RT を波数で書くと 207 cm^{-1} です。振動の波数がこれよりずっと大きい（C–H 伸縮は約 15 倍）と、室温でもほとんどの分子は振動のいちばん下の準位にいます（5.1 節）。

波長 nm と eV

光子 1 個のエネルギーは、波長に反比例します。本書では記号 λ を再組織化エネルギーに使うので、波長は言葉で書きます。

$$\text{光子のエネルギー} = \frac{hc}{\text{波長}},\quad \text{光子のエネルギー（eV）} \approx \frac{1240}{\text{波長（nm）}}$$

1240 は、hc を eV と nm の単位で書いた値です。$hc = (6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s}) \times (2.998 \times 10^{8}\ \text{m/s}) = 1.986 \times 10^{-25}$ J m を、1 eV $= 1.602 \times 10^{-19}$ J で割ると 1.240×10^{-6} eV m、つまり 1240 eV nm です。たとえば、450 nm の光子は $1240/450 = 2.76$ eV で、1 mol あたり 266 kJ/mol です。波数では、1 nm $= 10^{-7}$ cm なので $10^{7}/450 = 22200$ cm^{-1} です。

波長はエネルギーの逆数に比例するので、nm の差はエネルギーの差に比例しません。400 nm と 450 nm の差は 0.34 eV ですが、600 nm と 650 nm の差は、同じ 50 nm でも 0.16 eV です。吸収と発光のずれ（ストークスシフト）を比べるときは、nm ではなく eV か cm^{-1} で比べます（7.4 節）。

表 A-2 エネルギーの単位の換算表です。左の列の量を、各列の単位で書いた値を読みます（例：1 eV は 96.5 kJ/mol、8066 cm^{-1}）。eV と cm^{-1} は 1 分子あたり、kJ/mol と kcal/mol は 1 mol あたりの値です。光子の波長は、エネルギー（eV）≈ 1240 / 波長（nm）で換算します。

	kJ/mol	eV	cm^{-1}
1 kJ/mol	1	0.01036	83.6
1 eV	96.5	1	8066
1 cm^{-1}	0.01196	1.240×10^{-4}	1
1 kcal/mol	4.184	0.0434	350
RT（298 K）	2.48	0.0257	207

A.4　時間の桁と速度定数（第 1・4・7〜9 章）

時間の接頭語

本書に出てくる時間は、結合の振動の 1 周期（fs）から、ふつうの有機反応（秒から時間）まで、20 桁ほどにわたります（図 1-6）。接頭語は 1000 倍ごとに変わります。

$$1\ \mathrm{ms} = 10^{-3}\ \mathrm{s},\quad 1\ \mu\mathrm{s} = 10^{-6}\ \mathrm{s},\quad 1\ \mathrm{ns} = 10^{-9}\ \mathrm{s},\quad 1\ \mathrm{ps} = 10^{-12}\ \mathrm{s},\quad 1\ \mathrm{fs} = 10^{-15}\ \mathrm{s}$$

励起状態の寿命は ns で書くことが多いので、計算に入れる前に秒に直します。1.2 ns は 1.2×10^{-9} s です。

速度定数と時間：k と $1/k$

一次の過程の速度定数 k の単位は $\mathrm{s^{-1}}$ で、その逆数 $1/k$ は時間の単位をもちます。$1/k$ は、その過程がおよそどれくらいの時間で進むかの目安です。たとえば $k = 5.0 \times 10^{7}\ \mathrm{s^{-1}}$ なら、$1/k = 2.0 \times 10^{-8}$ s $=$ 20 ns です。励起状態の寿命 τ は、その状態から出る過程の速度定数の和の逆数です（7.6 節）。半減期との関係は 付録 B.4 で扱います。

ns と s が混ざる計算では、先に秒にそろえます。$k_\mathrm{r} = \Phi_\mathrm{F}/\tau$（式 (7.6)）で、$\Phi_\mathrm{F} = 0.36$、$\tau = 1.2$ ns なら

$$k_\mathrm{r} = \frac{0.36}{1.2 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}} = 3.0 \times 10^{8}\mathrm{s^{-1}}$$

です（教材用の数値）。Φ_F は単位のない割合なので、k_r の単位は τ の逆数の $\mathrm{s^{-1}}$ になります。

一つの状態から競い合って出る過程では、速度定数は足せますが、時間はそのままでは足せません。二つの過程の速度定数が 3.0×10^{8} と $1.0 \times 10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}$ なら、全体の速度定数は和の $1.3 \times 10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}$ で、寿命は 0.77 ns です。二つの $1/k$（3.3 ns と 1.0 ns）を足した 4.3 ns ではありません。速いほうの過程が、寿命をほぼ決めます。

二次反応の速度定数（$\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$）に相手の濃度（M）を掛けると、一次の速度定数（$\mathrm{s^{-1}}$）になります。$1.0 \times 10^{9}\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$ に 1.0 mM（1.0×10^{-3} M）を掛けると $1.0 \times 10^{6}\ \mathrm{s^{-1}}$ です。この扱い（擬一次）の前提は 付録 B.4 で扱います。

障壁から時間の桁を読む

アイリングの式（式 (4.1)）の両辺の常用対数をとると、298 K、透過係数 1 のとき

$$\log_{10} k = \log_{10}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\right) - \frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT\ln 10} = 12.79 - \frac{\Delta G^{\ddagger}}{5.71\ \mathrm{kJ/mol}}$$

になります（$\log_{10}(6.21\times10^{12}) = 12.79$）。指数関数の掛け算が、対数では引き算になります。障壁が 5.71 kJ/mol 上がるごとに k は 1 桁下がり、17.1 kJ/mol 上がると 3 桁、つまり時間の接頭語一つ分だけ遅くなります（図 A-4）。

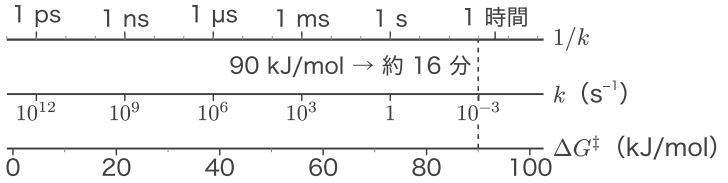


図 A-4　時間 $1/k$（上）、速度定数 k（中）、298 K のアイリングの式で k を与える障壁 $\Delta G^{\ddagger}$（下、透過係数 1）の三つの目盛りです。縦に並んだ目盛りが同じ反応を指します。障壁 0 でも $1/k$ は 0.16 ps（前因子の逆数）より短くならないことと、破線の 90 kJ/mol が約 16 分に当たることを見てください（教材用の数値）。

まず、障壁 90 kJ/mol の反応の時間を見積もります。$90/5.71 = 15.8$ なので $\log_{10} k = 12.79 - 15.8 = -3.0$ で、k は約 $1\times10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}$、$1/k$ は約 10^{3} 秒です（丸めずに計算すると 960 秒、16 分ほど。図 A-4 の破線）。前提は、一段階の反応で、遷移状態に達した分子がすべて生成物の側へ進むことです。透過係数が 1 より小さければ、そのぶん遅くなります（1.9 節 の発展の箱）。

付録 B　エネルギー図と反応速度式の読み方

本文のエネルギー図と速度式を、一つずつ読む手順と練習の例をまとめます。序章の図 0-10（エネルギー図の約束を一枚にまとめた図）が約束の一覧なら、この付録はその使い方です。図の数字から障壁や比を出すとき、濃度や温度を変えたときの結果を読むとき、本文の式がどんな前提に立っているかを確かめたいときに開いてください。この付録の数値は、すべて付録だけの教材用の数値です。付録の内容は小テストの範囲外です（小テストに要る式と定数は問題文で与えます）。

B.1　共通の基準と、遷移状態の高さ（第 1・4・8 章）

エネルギー図の数字は、何から測った値でしょうか。

分子の G には、決まった 0 がありません。測れるのも、観測量と結びつくのも、二つの状態の G の差だけです。そこで図では、一つの状態を 0 と決め、ほかの状態をそこからの差で書きます。この 0 に選んだ状態が **共通の基準** です。本書では、出発物（第 1 章の anti）、基質が 1 M の C ＋ S（第 8 章）、溶媒 X の中の反応物側（第 3 章）などを基準にしました。

エネルギー図は、次の順に読みます。

1. **縦軸**：G の図か E の図か。存在比と速さを決めるのは G です（1.6 節）。
2. **基準**：0 はどの状態か。キャプションか軸に書いてあります。
3. **同じ原子の組か**：図の各段が、同じ原子の組を表しているか。C ＋ S と CS は、どちらも C 一つと S 一つを含むので、同じ縦軸に並べられます。離れた二つの分子を表す段（C ＋ S）は、濃度を決めないと高さが決まりません（B.3 節）。
4. **知りたい量の始点と終点**：存在比なら二つの安定状態、速さなら出発する状態と遷移状態です（B.2 節）。

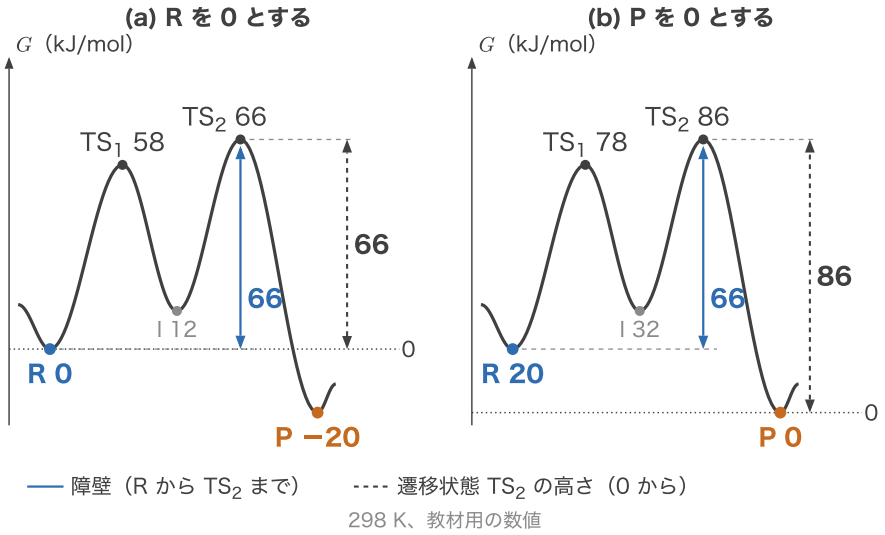


図 B-1　中間体 I を通る二段階の反応 R → I → P の自由エネルギー G の図を、(a) R を 0、(b) P を 0 として描いた図です（298 K、付録だけの教材用の数値）。曲線は左右でまったく同じ高さにあり、0 の線と数字だけが違います。青の矢印（R から TS_2 までの障壁）は左右とも 66、墨の破線の矢印（0 から測った TS_2 の高さ）は 66 と 86 であることを見比べてください。

図 B-1 の (a) と (b) では、すべての数字が 20 ずつずれています。けれども、曲線そのものは同じです。差をとった量は、どれも基準によりません。R から TS_2 までの障壁は、(a) で 66 − 0、(b) で 86 − 20 で、どちらも 66 kJ/mol です。R と P の差 ΔG° も、どちらも −20 kJ/mol です。二つの遷移状態の G の差も、(a) で 66 − 58、(b) で 86 − 78 の 8 kJ/mol です。

変わるのは、遷移状態の高さ（基準 0 から測った TS の値）です。TS_2 の高さは (a) で 66、(b) で 86 です。(a) のように出発する状態を 0 にとると、遷移状態の高さと障壁が同じ数になります。障壁と遷移状態の高さを取り違えやすいのは、このためです。(b) のように基準が出発する状態でなければ、二つは違う数になります。

要点

図の数字は、共通の基準からの差です。基準を替えると、すべての数字が同じだけずれますが、差（障壁、ΔG°、二つの遷移状態の G の差）は変わりません。存在比・速さ・生成物の比は差だけで決まるので、基準の選び方によりません。遷移状態の高さは、基準を替えると変わります。

基準はどこにとってもかまいませんが、一つの図の中では一つです。二つの図や二つの論文の数字を並べるときは、基準がそろっているかを先に確かめます。たとえば、

溶媒の違う pKa をそのまま比べられないのは、$\mathrm{H^+}$ の基準が溶媒ごとに違うからでした（3.6 節）。

B.2　障壁は、どこから測るか（第 1・4・8 章）

障壁は、出発する状態から、経路の最も高い点（遷移状態）までの G の差です（1.5 節）。段が一つの反応なら、迷うことはありません。段がいくつもある反応では、「出発する状態」と「最も高い点」の二つを、図から決める必要があります。

まず、出発する状態を決めます。分子が実際にいる状態です。図 B-1 の I は R より 12 kJ/mol 高く、I と R の存在比は $\exp(-12/RT) = 0.008$ で、分子のほとんど（99 % 以上）は R にいます。出発する状態は R です。

次に、R から P までの経路の最も高い点を探します。$\mathrm{TS_1}$ は 58、$\mathrm{TS_2}$ は 66 なので、最も高いのは $\mathrm{TS_2}$ です。障壁は R から $\mathrm{TS_2}$ までの 66 kJ/mol で、アイリングの式（4.2 節）から

$$k = \frac{k_\mathrm{B}T}{h}\exp\!\left(-\frac{66\ \mathrm{kJ/mol}}{RT}\right) = 6.2\times10^{12}\times\exp\!\left(-\frac{66}{2.48}\right) = 17\mathrm{s^{-1}} \qquad \text{(B.1)}$$

です（298 K）。1 回の反応にかかる時間 $1/k$ は約 0.06 秒です。

一段ずつの障壁を見ると、R から $\mathrm{TS_1}$ までの 58 kJ/mol がいちばん大きく見えます。けれども、58 から速さを出すと 420 $\mathrm{s^{-1}}$ で、25 倍も速すぎます。$\mathrm{TS_1}$ を越えて I に来た分子の多くは、$\mathrm{TS_2}$ を越える前に R へ戻るからです。I から $\mathrm{TS_1}$ へ戻る障壁は 46、$\mathrm{TS_2}$ へ進む障壁は 54 kJ/mol で、差 8 kJ/mol のぶん、戻るほうが $\exp(8/2.48) = 25$ 倍速いのです。このとき R と I は平衡にあるとみなせ（前駆平衡）、速さは「I にいる割合 × I から進む速さ」です。

$$k = \exp\!\left(-\frac{12}{RT}\right)\times\frac{k_\mathrm{B}T}{h}\exp\!\left(-\frac{54}{RT}\right) = \frac{k_\mathrm{B}T}{h}\exp\!\left(-\frac{66}{RT}\right) \qquad \text{(B.2)}$$

指数の中の 12 と 54 が足されて、R から $\mathrm{TS_2}$ までの 66 になります。前提は、I から戻るほうが進むより十分速いこと、R が I よりずっと多いこと、それぞれの段で遷移状態理論が使えることです。三つの状態の連立速度式を解くと（定常状態の式 (C.13) で $k_1k_2/(k_{-1}+k_2)$ を計算すると）16 $\mathrm{s^{-1}}$ で、前駆平衡の見積もり 17 $\mathrm{s^{-1}}$ とほぼ一致します（前駆平衡と定常状態の導き方は 付録 C.3）。

よくある誤解

「一段ずつの障壁のうち、いちばん大きいものの段が律速で、その障壁が速さを決める」と読む誤りがよくあります。速さを決めるのは、分子がいる状態から、そこから先の経路の最も高い遷移状態までの差です。図 B-1 では、いちばん大きな一段の障壁（R から TS_1 の 58）ではなく、R から TS_2 の 66 が速さを決めます。触媒の一回りでも同じです（8.6 節）。

本文で使った「どの差を読むか」を、表 B-1 にまとめます。

表 B-1　知りたいことと、エネルギー図で読む差です。速さを比に直すときは、298 K で 5.7 kJ/mol の差が 10 倍に当たります（前因子が同じとき。図 1-16）。障壁を時間に直す目安は図 A-4（本文では 図 4-11）にあります。

知りたいこと	読む差	本文
存在比・平衡定数	二つの安定状態の差 ΔG°（遷移状態は入らない）	1.8 節
一つの状態から出る速さ	出発する状態から、経路の最も高い遷移状態まで（障壁 $\Delta G^\ddagger$）	4.2 節
逆向きの速さ	生成物から同じ遷移状態まで（障壁 $-\Delta G^\circ$）	1.8 節
一つの状態から出る二つの経路の生成物比	二つの障壁の差（＝ 二つの遷移状態の G の差）	4.3 節
速く行き来する二つの状態から出る生成物比	共通の基準から測った二つの遷移状態の G の差	4.4 節
触媒の回る速さ	触媒がいる状態から、一回りの最も高い遷移状態まで	8.6 節

練習：中間体を安定にすると、速くなるか

図 B-1 (a) の反応で、TS_1・TS_2・R・P の高さを変えずに、中間体 I だけを (1) 12 から 6 kJ/mol に、(2) 12 から −10 kJ/mol に下げます。298 K で、R から P への速さはそれぞれ何倍になるでしょうか（教材用の数値）。

解き方

まず、出発する状態を決めます。(1) の I は 6 で、まだ R（0）より高く、I にいる分子は $\exp(-6/2.48) = 0.089$、全体の 8 % です。分子はほぼ R にいます。(2)

の I は −10 で R より低く、R と I の比は $1 : \exp(10/RT) = 1 : 57$ です。分子のほとんどが I にたまります。

次に、最も高い遷移状態を確かめます。どちらでも TS_2（66）です。I から R へ戻る障壁（(2) では $58 - (-10) = 68$）は、I から TS_2 へ進む障壁（76）より低いので、R と I は前駆平衡にあるとみなせます。

数値を入れます。(1) では、出発する状態がほぼ R のままなので、障壁は 66 のままで、速さはほとんど変わりません（I にいる 8 % の分を数に入れると、I に 0.8 % いた元の 図 B-1 と比べて 0.93 倍）。(2) では、出発する状態が I になり、障壁は I から TS_2 までの $66 - (-10) = 76$ kJ/mol です。速さは $\exp(-10/RT) = 1/57$ に下がります（R にいる 2 % を数に入れても 1/57）。

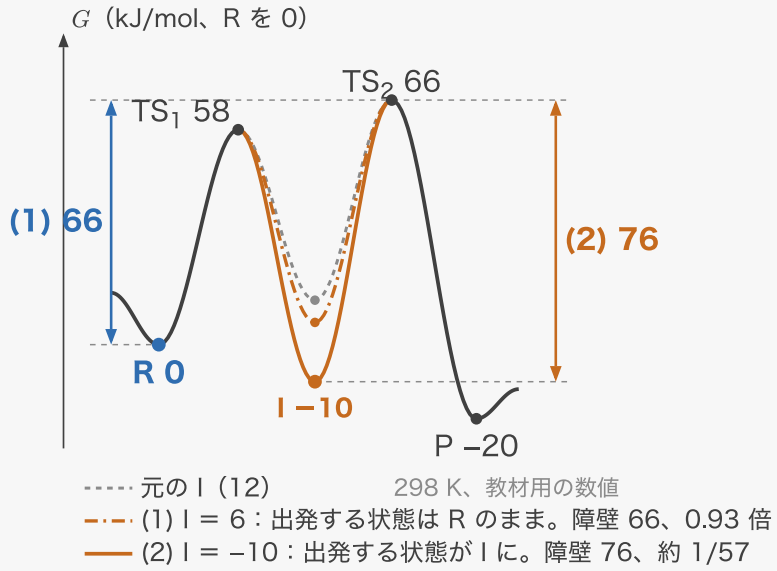


図 B-2　中間体 I の G だけを変えた三つの場合です（付録だけの教材用の数値）。I が R より低くなると、出発する状態が I に移り、そこから TS_2 までの障壁が伸びることを見てください。

最後に、結果の意味を考えます。図 B-2 のように、中間体を安定にしても、それだけでは遷移状態は下がりません。中間体が出発物より低くなると、分子がそこにたまり、そこから遷移状態までの障壁がかえって高くなります。触媒が中間体 CS にたまって遅くなるのと、同じ読み方です（8.6 節、式 (8.13)）。

B.3　濃度と活動度：1 M 基準（第 2・3・8 章）

第 2 章では $\Delta G^\circ = -RT\ln(K \times 1\ \mathrm{M})$ と書き、第 8 章では C ＋ S の段を、基質の濃度に応じて $RT\ln([\mathrm{S}]/1\ \mathrm{M})$ だけ動かしました。どちらにも「1 M」が出てきます。何のための 1 M なのでしょうか。

溶けている分子の G は、濃度によります。同じ数の分子でも、薄い溶液ではそれぞれの分子が動ける場所が広く、エントロピーが大きいので、1 mol あたりの G は低くなります。だから、離れた二つの分子 C ＋ S の段は、S の濃度を決めないと高さが決まりません。図では、溶けている化学種をすべて 1 M にそろえた状態（**標準状態**）を基準にします。ΔG° の「$^\circ$」は、標準状態どうしの差という意味です。

濃度による G のずれ

求めたいのは、濃度 c_i の溶液に溶けた化学種 i の、1 mol あたりの G です。仮定は、溶液が理想的な希薄溶液として振る舞う（活動度係数 $\gamma_i = 1$）ことです。このとき

$$G_i = G_i^\circ + RT\ln\!\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right), \quad c^\circ = 1\ \mathrm{M} \tag{B.3}$$

です。G_i° は 1 M のときの値です。濃度を 10 倍薄めるごとに、G_i は $RT\ln 10 = 5.7$ kJ/mol 下がります（298 K）。1 mM なら $2.48 \times \ln 0.001 = -17.1$ kJ/mol です。

正確には、c_i/c° の代わりに活動度 $a_i = \gamma_i c_i/c^\circ$ を使います（3.6 節）。$\gamma_i = 0.9$ でも $RT\ln 0.9 = -0.26$ kJ/mol のずれで、濃度 1 桁の 5.7 kJ/mol より小さいので、本書は $\gamma_i = 1$ で考えます。

K に「× 1 M」が付く理由

結合 C ＋ S ⇌ CS の平衡では、両側の G がつり合います：$G_{\mathrm{CS}} = G_{\mathrm{C}} + G_{\mathrm{S}}$。それぞれに式 (B.3) を入れて整理すると

$$\Delta G^\circ = G_{\mathrm{CS}}^\circ - G_{\mathrm{C}}^\circ - G_{\mathrm{S}}^\circ = -RT\ln\!\left(\frac{[\mathrm{CS}]c^\circ}{[\mathrm{C}][\mathrm{S}]}\right) = -RT\ln\!\left(Kc^\circ\right) \tag{B.4}$$

になります。$K = [\mathrm{CS}]/([\mathrm{C}][\mathrm{S}])$ は M^{-1} の単位をもちますが、$c^\circ = 1$ M を掛けた Kc° は単位のない数で、対数をとれます。これが「$K \times 1$ M」の意味です。たとえば $K = 2000\ \mathrm{M}^{-1}$ なら、$\Delta G^\circ = -RT\ln 2000 = -18.8$ kJ/mol です。

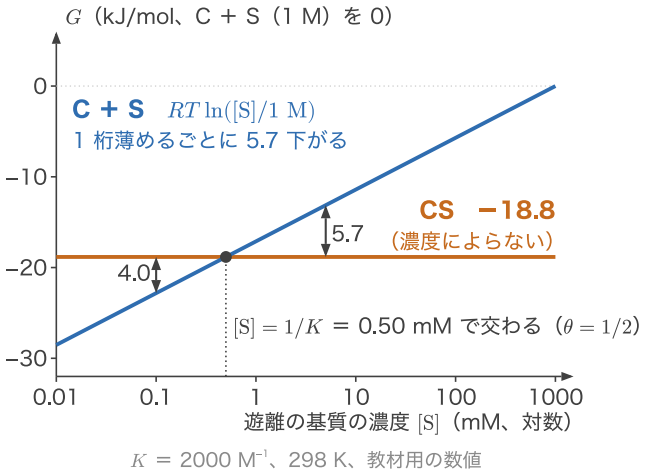


図 B-3　結合 C + S ⇌ CS（K = 2000 M^{-1}、298 K、教材用の数値）で、C + S の段（青）と CS の段（橙）の G を、遊離の基質の濃度に対して描いた図です。C + S は 1 桁薄めるごとに 5.7 kJ/mol 下がり、CS は濃度によりません。二本は 0.50 mM（$1/K$）で交わり、そこで受容体の半分が結合します。0.1 mM では C + S が 4.0 低く（結合した割合 θ 0.17）、5 mM では CS が 5.7 低い（θ 0.91）ことを見てください。

図 B-3 は、第 8 章で C + S の段だけが濃度で動いたこと（図 8-11）を、濃度を横軸にして描いた図です（数値は付録だけのもので、第 8 章の例題の値とは違います）。C + S の段と CS の段は、ある濃度での二つの状態として読めます。二つの段の差から、存在比が

$$\frac{[\mathrm{CS}]}{[\mathrm{C}]} = K[\mathrm{S}] = \exp\left(\frac{G_{\mathrm{C+S}} - G_{\mathrm{CS}}}{RT}\right) \tag{B.5}$$

と決まります（$G_{\mathrm{C+S}}$ はその濃度での C + S の段の高さ、$G_{\mathrm{CS}} = \Delta G^\circ$）。5 mM では CS が 5.7 kJ/mol 低いので $[\mathrm{CS}]/[\mathrm{C}] = 10$、$\theta = 10/11 = 0.91$ です。二本が交わる濃度では差が 0 で、$[\mathrm{CS}] = [\mathrm{C}]$、つまり $\theta = 1/2$ です。交わる濃度は $RT\ln([\mathrm{S}]/1\ \mathrm{M}) = -RT\ln(K \times 1\ \mathrm{M})$ から $[\mathrm{S}] = 1/K$ で、第 2 章の「$1/K$ の濃度で半分が結合する」（図 2-20）と同じことです。

基準の濃度を替えると

標準状態を 1 M でなく 1 mM にとると、C + S の段は $RT\ln 1000 = 17.1$ kJ/mol 下がり、ΔG° は −18.8 から −1.7 kJ/mol になります。けれども、同じ濃度での C と CS の比は変わりません。B.1 節 で基準を替えたのと同じで、変わるのは段の数字だけです。

このずれが出るのは、両側で溶けている粒子の数が違うとき（C ＋ S の 2 個 → CS の 1 個）だけで、配座の変換 A ⇌ B では c° が打ち消し合います（3.6 節）。結合の強さを基準によらずに言うには、半分が結合する濃度 $1/K$ を使います。

> **要点**
>
> 溶けた化学種の G は、濃度が 1 桁下がるごとに $RT\ln 10 = 5.7\ \mathrm{kJ/mol}$ 下がります（298 K、理想的な希薄溶液）。$\Delta G^\circ = -RT\ln(K \times 1\ \mathrm{M})$ は、すべて 1 M の標準状態どうしの差です。実際の濃度での C ＋ S の段は、そこから $RT\ln([\mathrm{S}]/1\ \mathrm{M})$ だけずれます。

二分子反応 A ＋ B → P の $\Delta G^\ddagger$ も、ふつう A と B が 1 M の段から測った値です（第 4 章の発展の箱）。B の濃度による障壁の変わり方は、次の節で擬一次反応として読みます。

B.4　一次反応と擬一次反応：半減期と寿命（第 1・4・7・9 章）

反応にどれくらいの時間がかかるかは、本文では $1/k$、半減期、寿命と、いくつかの言い方で書きました。三つはどう違うのでしょうか。

一次反応

求めたいのは、反応物 A の濃度の時間変化 $[\mathrm{A}](t)$ です。仮定は、A が減る速さが A の濃度だけに比例すること（一次反応）、速度定数 k が一定（温度が一定）であること、逆反応がないことです。このとき

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -k[\mathrm{A}], \quad [\mathrm{A}](t) = [\mathrm{A}]_0 e^{-kt} \tag{B.6}$$

です。$[\mathrm{A}]_0$ は初めの濃度です。

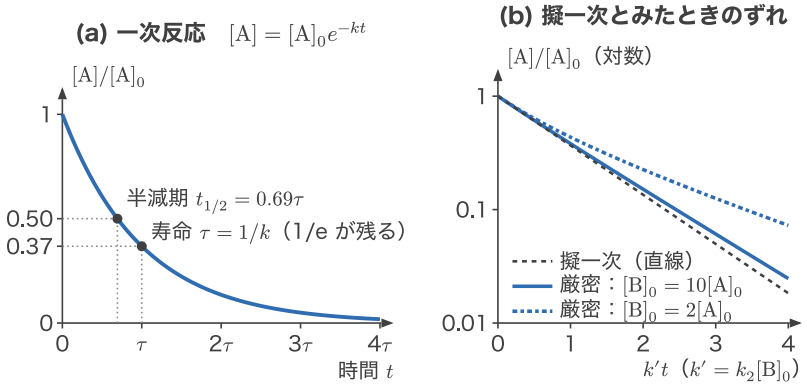


図 B-4　(a) 一次反応の濃度の減り方です。半減期 $t_{1/2} = 0.69\tau$ で半分に、寿命 $\tau = 1/k$ で $1/e = 0.37$ に減ります。(b) 二分子反応 A ＋ B → P を、B が過剰だとして擬一次とみたときのずれです（模式）。縦軸は対数の目盛りで、擬一次の近似（破線）は直線です。B が A の 10 倍あれば厳密な減り方（実線）は直線にほぼ重なり、2 倍しかないと（一点鎖線）大きく離れることを見てください。

式 (B.6) から、二つの時間が決まります（図 B-4 の (a)）。

- **寿命** $\tau = 1/k$：A が $1/e = 0.37$ に減る時間です。分子一つが反応するまでの平均の時間でもあります。第 7 章の蛍光寿命 τ はこれで、本文の「1 回の変換にかかる時間 $1/k$」も同じものです。
- **半減期** $t_{1/2} = \ln 2/k = 0.69\tau$：A が半分に減る時間です。

たとえば $k = 1.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}$ なら、$\tau = 1000$ s（約 17 分）、$t_{1/2} = 693$ s（約 12 分）です。二つは 0.69 倍しか違わないので、桁を比べるだけならどちらで言っても同じですが、数値を書くときはどちらかを明示します。一次反応では、半減期は初めの濃度によりません。半減期ごとに半分になるので、半減期の 10 倍の時間がたつと $2^{-10} = 1/1024$、約 0.1 % が残ります。

$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$ なので、$\ln[A]$ を時間に対して描くと傾き $-k$ の直線です。直線にならなければ、二つの種の混在（図 7-10）や、平衡に近づく可逆な反応（近づく速さは、行きと帰りの二つの速度定数の和。図 1-24、導き方は 付録 C.2）を疑います。一次の過程がいくつも並ぶときは、速度定数の和の逆数が寿命です（7.6 節）。

擬一次反応

二分子反応 A ＋ B → P の速さは $v = k_2[A][B]$ で、k_2 の単位は $\mathrm{M^{-1}\ s^{-1}}$ です。求めたいのは、このときの A の減り方です。仮定は、B が A よりずっと多く（$[B]_0 \gg [A]_0$）、反応のあいだ B の濃度がほとんど変わらないことです。$[B] \approx [B]_0$ とおくと

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -k'[\mathrm{A}], \quad k' = k_2[\mathrm{B}]_0 \tag{B.7}$$

となり、式 (B.6) と同じ形になります。k' を **擬一次速度定数** と呼び、単位は $\mathrm{s^{-1}}$ です。たとえば $k_2 = 0.050\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$、$[\mathrm{B}]_0 = 0.20\ \mathrm{M}$ なら $k' = 0.010\ \mathrm{s^{-1}}$ で、A の半減期は 69 秒です。B を 10 倍薄めれば、k' も 10 分の 1 になります。

B はどれだけ多ければよいでしょうか。図 B-4 の (b) は、B が過剰でないときの厳密な減り方を、擬一次の近似と比べたものです。B が A の 10 倍あれば、半減期は近似より 3 % 長いだけです。2 倍では 17 % 長く、減り方も直線から離れていきます。10 倍以上の過剰が、擬一次とみなす目安です。

本文の擬一次

- ***G* の図で**：B.3 節 のとおり、A ＋ B の段は B の濃度で動きます。$k_2 = 0.050\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$ は A ＋ B（1 M）からの障壁 $RT\ln(k_\mathrm{B}T/(hk_2 \times 1\ \mathrm{M})) = 80.4\ \mathrm{kJ/mol}$ に当たり、B が 0.20 M なら段が $RT\ln 0.20 = -4.0\ \mathrm{kJ/mol}$ 下がって障壁は 84.4 kJ/mol、アイリングの式で $k' = 0.010\ \mathrm{s^{-1}}$ です。
- **反応剤が過剰な選択性**（第 4 章の例題）：二つの経路が同じ還元剤と反応するなら、どちらの擬一次速度定数にも同じ $[\mathrm{B}]_0$ が掛かるので、比をとると打ち消し合います。生成物比は、還元剤の濃度によりません。
- **消光**（第 7 章・第 9 章）：消光剤 Q による消光の擬一次の速度定数は $k_\mathrm{q}[\mathrm{Q}]$ で、励起状態の分子は Q よりずっと少ないので、この項は k_nr に足せます（7.5 節）。たとえば消光剤がないときの寿命が 10 ns（$k_\mathrm{r} + k_\mathrm{nr} = 1.0 \times 10^8\ \mathrm{s^{-1}}$）の分子に、$k_\mathrm{q} = 5.0 \times 10^9\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$ の消光剤を 20 mM 加えると、$k_\mathrm{q}[\mathrm{Q}] = 1.0 \times 10^8\ \mathrm{s^{-1}}$ が加わって寿命は 5.0 ns になります。

> **よくある誤解**
>
> 二次の速度定数 k_2（$\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$）と一次の速度定数 k（$\mathrm{s^{-1}}$）を、数のまま比べる誤りに注意してください。単位が違うので比べられません。k_2 に相手の濃度を掛けて擬一次速度定数 k' に直してから、比べます。k' は濃度で変わるので、どの濃度での値かも添えます。

B.5 アレニウスの式とアイリングの式の読み方（第 1・4 章）

第 4 章の基礎の確認（図 4-5）の $E_\mathrm{a} = \Delta H^\ddagger + RT$ はどこから来て、測った速度定数から $\Delta H^\ddagger$ と $\Delta S^\ddagger$ をどう読むのでしょうか。

二つの式

アレニウスの式は、温度を変えて測った速度定数を表す経験式です。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}\right) \tag{B.8}$$

E_a（活性化エネルギー）と A（前因子）は、測った k から決める量で、E_a は $\ln k$ を $1/T$ に対して描いた傾きから

$$E_\mathrm{a} = -R\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}(1/T)} = RT^2\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} \tag{B.9}$$

と定義されます。

アイリングの式は、遷移状態理論から導かれた式です（4.2 節）。

$$k = \frac{k_\mathrm{B}T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \tag{B.10}$$

前提は、遷移状態理論の二つの仮定（準平衡と、遷移状態に達した分子は反応物の側へ戻らないこと）と、測る温度の範囲で $\Delta H^\ddagger$ と $\Delta S^\ddagger$ が一定であることです。

$E_\mathrm{a} = \Delta H^\ddagger + RT$ の導き方

式 (B.10) の対数をとると

$$\ln k = \ln\left(\frac{k_\mathrm{B}}{h}\right) + \ln T + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \tag{B.11}$$

です。$\Delta H^\ddagger$・$\Delta S^\ddagger$ を一定として T で微分すると、$\ln T$ の項から $1/T$、最後の項から $\Delta H^\ddagger/(RT^2)$ が出て、$\mathrm{d}\ln k/\mathrm{d}T = 1/T + \Delta H^\ddagger/(RT^2)$ です。これに RT^2 を掛けて、式 (B.9) と比べると

$$E_\mathrm{a} = \Delta H^\ddagger + RT \tag{B.12}$$

です。余分の RT は、アイリングの前因子 $k_{\mathrm{B}}T/h$ が温度に比例することから来ています。298 K で $RT = 2.48\ \mathrm{kJ/mol}$ なので、E_{a} と $\Delta H^{\ddagger}$ の違いは数 kJ/mol です。この式は溶液中の一段階の反応のものです（気相の二分子反応では、遷移状態ができるときに気体の分子の数が 2 から 1 に減り、$\Delta H^{\ddagger}$ が内部エネルギーの差より RT だけ小さくなるので、$E_{\mathrm{a}} = \Delta H^{\ddagger} + 2RT$ になります）。

式 (B.12) を式 (B.10) に戻すと、$\exp\!\left(-\Delta H^{\ddagger}/RT\right) = e \times \exp(-E_{\mathrm{a}}/RT)$ なので、アレニウスの前因子は

$$A = e\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\exp\!\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \tag{B.13}$$

です（$e = 2.718$ は自然対数の底）。298 K で $ek_{\mathrm{B}}T/h = 1.7 \times 10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}$ で、$\Delta S^{\ddagger}$ が $R\ln 10 = 19.1\ \mathrm{J/(K\cdot mol)}$ 負になるごとに、A は 10 分の 1 になります。活性化エントロピー $\Delta S^{\ddagger}$ は A に入り、E_{a} には入りません。同じ温度で二つの経路を比べると、E_{a} の差は $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ に、A の比は $\exp\!\left(\Delta\Delta S^{\ddagger}/R\right)$ になるので、E_{a} の差だけで速さの比を見積もると $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ を落とします（温度による選択性の変化は式 (4.7)）。

練習：二つの温度の速度定数から、四つの量を読む

ある一段階の反応の速度定数が、298 K で $0.16\ \mathrm{s^{-1}}$、318 K で $1.0\ \mathrm{s^{-1}}$ でした（溶液中、教材用の数値）。E_{a}・$\Delta H^{\ddagger}$・298 K の $\Delta G^{\ddagger}$・$\Delta S^{\ddagger}$ を求めます。

解き方

まず、E_{a} を求めます。二つの温度でアレニウスの式を書いて比をとると、A が打ち消し合い、

$$E_{\mathrm{a}} = \frac{R\ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{8.314 \times 10^{-3} \times \ln 6.25}{1/298 - 1/318} = 72.2\ \mathrm{kJ/mol} \tag{B.14}$$

です（$\ln 6.25 = 1.833$、分母は $2.11 \times 10^{-4}\ \mathrm{K^{-1}}$）。前提は、この温度の範囲で E_{a} が一定であることです。

次に、式 (B.12) で $\Delta H^{\ddagger}$ に直します。298 K の RT を使って $\Delta H^{\ddagger} = 72.2 - 2.5 = 69.7\ \mathrm{kJ/mol}$ です。

続いて、298 K の速度定数からアイリングの式で $\Delta G^{\ddagger}$ を求めます。次の段で近い数どうしを引くので、RT をもう 1 桁とって 2.478 kJ/mol とします。

$$\Delta G^{\ddagger} = RT\ln\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{hk}\right) = 2.478 \times \ln(3.88\times10^{13}) = 77.5\ \mathrm{kJ/mol} \quad \text{(B.15)}$$

最後に、$\Delta S^{\ddagger} = \left(\Delta H^{\ddagger} - \Delta G^{\ddagger}\right)/T = (69.7 - 77.5)/298 = -0.026\ \mathrm{kJ/(K\cdot mol)}$、つまり $-26\ \mathrm{J/(K\cdot mol)}$ です。

結果の意味を考えます。$\Delta S^{\ddagger}$ が負なので、遷移状態のほうが反応物より自由度が少なく、$-T\Delta S^{\ddagger} = 7.8\ \mathrm{kJ/mol}$ が障壁に上乗せされています。A は、$\Delta S^{\ddagger} = 0$ のときの $\exp(-26/8.314) = 0.044$ 倍（約 $7\times10^{11}\ \mathrm{s^{-1}}$）です。

318 K の速度定数が 10 % 大きい $1.1\ \mathrm{s^{-1}}$ だったら、E_{a} は 76.0、$\Delta H^{\ddagger}$ は 73.5 kJ/mol、$\Delta S^{\ddagger}$ は $-14\ \mathrm{J/(K\cdot mol)}$ になります。$\Delta G^{\ddagger}$（298 K）は変わらないのに、$\Delta S^{\ddagger}$ は約 $13\ \mathrm{J/(K\cdot mol)}$ も動きます。$\Delta S^{\ddagger}$ を論じるには、広い温度の範囲で多くの点を測ります（図 B-5）。

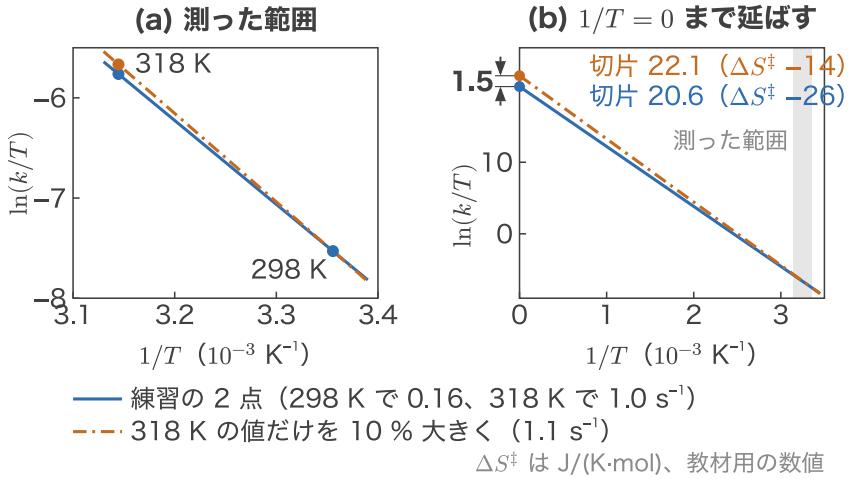


図 B-5　練習の速度定数のアイリングの図です（教材用の数値）。測った範囲で見分けにくい二本の直線が、$1/T = 0$ まで延ばすと切片が 1.5 ずれ、$\Delta S^{\ddagger}$ が約 $13\ \mathrm{J/(K\cdot mol)}$ 動くことを見てください。

二つの図の読み方

二つの図は、どちらも横軸が $1/T$ の直線ですが、縦軸と、傾き・切片の意味が違います（表 B-2）。

表 B-2　アレニウスの図とアイリングの図の読み方です（k は $\mathrm{s^{-1}}$、T は K）。アイリングの図は式 (B.10) を T で割って対数をとった形です。傾きに $-R$ を掛けて読む E_a と $\Delta H^\ddagger$ の差は RT です（式 (B.12)）。切片は $1/T = 0$ まで直線を延ばした値なので誤差が大きく、$\Delta S^\ddagger$ と A は傾きから出す量より不確かです（練習の終わりと 図 B-5）。

	アレニウスの図	アイリングの図
縦軸	$\ln k$	$\ln(k/T)$
傾き	$-E_\mathrm{a}/R$	$-\Delta H^\ddagger/R$
切片（$1/T \to 0$）	$\ln A$	$\ln(k_\mathrm{B}/h) + \Delta S^\ddagger/R$（$\ln(k_\mathrm{B}/h) = 23.76$）

付録 C　本文の式の導き方

この付録には、本文と発展の箱で途中を省いた式の導き方を集めました。どの節も、本文で使った式が、どんな仮定からどう出てくるかを一段ずつたどります。本文の式の前提が気になったとき、また前提が崩れたら式のどこが変わるかを確かめたいときに開いてください。内容は小テストの範囲外です。

C.1　ボルツマン分布を導く（第 1・2・8 章）

第 2 章では、二つの状態の存在比を決めるボルツマン分布（式 (2.2)）を、定義の箱で与えました。この節では、この分布が「集団全体の G がいちばん低くなる分け方」として出てくることを確かめます。使うのは、第 2 章の発展の箱の配座のエントロピー（式 (2.13)。分子の並べ方の数を数えて出した式で、ボルツマン分布を前提にしていません）と、第 3 章の基礎の確認の図（図 3-3）です。

二つの状態の場合

求めたいのは、A と B の二つの状態がある集団で、B にいる割合 p です。仮定は三つです。A と B が行き来でき、集団が平衡に向かうこと。1 mol あたりの G_{A}・G_{B} が極小ごとの値で、割合によらないこと（A どうし、B どうしが特別に引き合ったりしない、理想的なふるまい)。温度と圧力が一定であることです。

集団 1 mol の G は、二つの状態の G を割合で足したものに、混ざることによるエントロピーの分 $-TS_{\mathrm{conf}}$ を加えたものです。$S_{\mathrm{conf}} = -R[p\ln p + (1-p)\ln(1-p)]$ なので、

$$G(p) = (1-p)G_{\mathrm{A}} + pG_{\mathrm{B}} + RT[p\ln p + (1-p)\ln(1-p)] \tag{C.1}$$

です。$0 < p < 1$ では $p\ln p$ も $(1-p)\ln(1-p)$ も負なので、最後の項は G を下げます。図 C-1 の曲線が両端を結ぶ直線より下にふくらむのは、この項のためです。

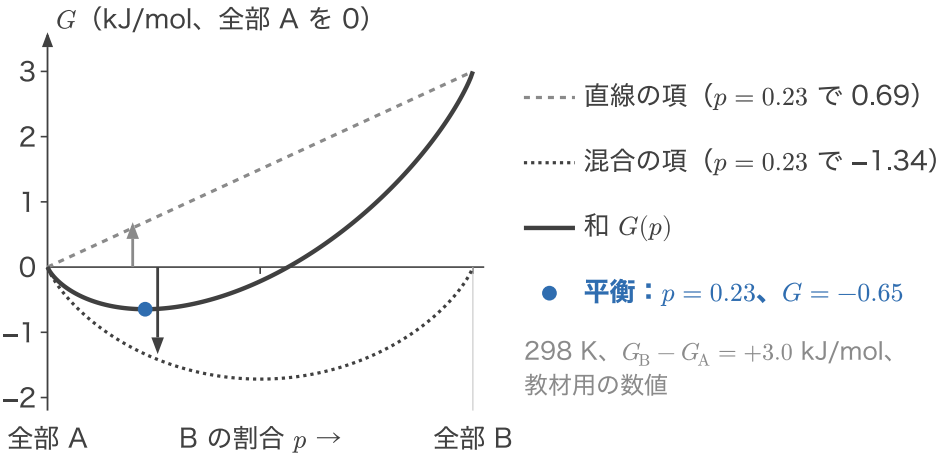


図 C-1　A ⇌ B の集団全体の G を、B の割合に対して描いた図です（理想的なふるまい、298 K、$G_{\mathrm{B}} - G_{\mathrm{A}} = +3.0$ kJ/mol、教材用の数値）。灰の破線（直線の項）は B を減らす向き、点線（混合の項）は半々に寄せる向きに引き、その和（実線）がいちばん低い所が平衡であることを見てください。

平衡は、$G(p)$ がいちばん低い点です。そこでは p を少し動かしても G が変わらないので、p で微分して 0 とおきます。$\mathrm{d}(p\ln p)/\,\mathrm{d}p = \ln p + 1$、$\mathrm{d}[(1-p)\ln(1-p)]/\,\mathrm{d}p = -\ln(1-p) - 1$ を使うと、

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}p} = (G_{\mathrm{B}} - G_{\mathrm{A}}) + RT\ln\frac{p}{1-p} = 0 \tag{C.2}$$

で、これを p について解くと

$$\frac{p}{1-p} = \exp\left(-\frac{G_{\mathrm{B}} - G_{\mathrm{A}}}{RT}\right) \tag{C.3}$$

となります。$p_{\mathrm{B}} = p$、$p_{\mathrm{A}} = 1 - p$ なので、式 (2.2) そのものです。

式 (C.2) の二つの項は、逆向きに引っぱり合っています。第 1 項 $G_{\mathrm{B}} - G_{\mathrm{A}}$ は、G の低い状態へ集団を寄せる向きです。第 2 項は、割合を半々に近づける向きです（混ざるほどエントロピーが増えるから）。二つがつり合う所が、ボルツマン分布です。式 (C.2) の左辺は、第 3 章の基礎の確認の「その点での曲線の傾き」$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q$ と同じもので、$Q = p/(1-p)$ です。

数値を入れてみます。$G_{\mathrm{B}} - G_{\mathrm{A}} = +3.0$ kJ/mol（図 C-1）なら、298 K で $p/(1-p) = \exp(-3.0/2.48) = 0.30$、$p = 0.23$ です。そのときの G は、全部 A の状態より

$RT\ln(1+0.30) = 0.65$ kJ/mol 低くなります。B は A より 3.0 kJ/mol 高いのに、少し混ざったほうが集団全体の G は下がるのです。

状態がいくつもある場合

状態が $i = 1, 2, \ldots$ と多くても、考え方は同じです。集団の G は

$$G = \sum_i p_i G_i + RT \sum_i p_i \ln p_i, \quad \sum_i p_i = 1 \tag{C.4}$$

です。割合の和が 1 に決まっているので、ある状態の割合を増やせば、ほかのどれかが減ります。そこで、状態 j から状態 i へ、ごく少しの割合 δ を移すことを考えます。G の変わり方は

$$\delta\big[(G_i + RT\ln p_i + RT) - \big(G_j + RT\ln p_j + RT\big)\big] \tag{C.5}$$

です。G がいちばん低い所では、どちら向きに移しても G が下がってはいけないので、かっこの中は 0 です。したがって、どの二つの状態についても

$$G_i + RT\ln p_i = G_j + RT\ln p_j \tag{C.6}$$

が成り立ちます。これを書き直すと $p_i/p_j = \exp\big(-(G_i - G_j)/RT\big)$ で、割合の和を 1 にそろえると、第 2 章の式 (2.3) の $p_i = e^{-G_i/RT}/q$ になります。

式 (C.6) の $G_i + RT\ln p_i$ は、集団の中にいる状態 i の 1 mol あたりの G です（化学ポテンシャル、chemical potential）。G_i が高い状態でも、割合 p_i が小さければ $RT\ln p_i$ が大きな負の値になり、釣り合います。平衡では、どの状態のこの値も同じです。どれかが高ければ、そこから分子が出ていって G が下がるからです。

集団全体の G は $-RT\ln q$

平衡の割合を式 (C.4) に戻すと、何が残るでしょうか。$p_i = e^{-G_i/RT}/q$ から $RT\ln p_i = -G_i - RT\ln q$ なので、どの状態でも $G_i + RT\ln p_i = -RT\ln q$ です。したがって

$$G_{\text{集団}} = \sum_i p_i(G_i + RT\ln p_i) = -RT\ln q \tag{C.7}$$

です。この式は、いくつもの状態をまとめた集団の G が、ボルツマンの重みの和の対数で書けることを表します。298 K のブタン（anti 0、gauche 2 つ 各 3 kJ/mol）で

は $q = 1.60$ なので、集団の G は $-RT\ln q = -1.16$ kJ/mol です。全部を anti に固定した場合より、1.16 kJ/mol 低いということです。

本文には、式 (C.7) と同じ形の式が、別々の場所に出てきました。

- **二つの gauche をまとめる**：第 2 章の 図 2-9 で、まとめた gauche の $G' = -RT\ln\bigl(2e^{-3/RT}\bigr) = 3 - RT\ln 2 = 1.28$ kJ/mol としたのは、gauche の二つだけを集団とみた式 (C.7) です。まとめた G' には、二つに分かれていることのエントロピー $R\ln 2$ がすでに入っているので、縮重度をもう一度掛けてはいけません。
- **触媒がいる状態**：第 8 章の発展の箱の G_{rest}（式 (8.13)）は、C ＋ S と CS の二つを集団とみた式 (C.7) です。
- **一つの極小の G**：第 1 章の発展の箱（ポテンシャルの幅からエントロピーを導く）で、極小のまわりの配置の重み $\exp(-E/RT)$ を足し合わせ（積分し）たのは、極小のまわりの多数の配置をまとめて、その極小の G_i を出す操作でした。和が積分に替わっただけで、式 (C.7) と同じ考え方です。

速さのつり合いから見ても同じ

同じ分布は、速さからも出てきます。第 1 章の 1.8 節 では、A → B と B → A の流れがつり合う（詳細つり合い）として、$K = k_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}/k_{\mathrm{B}\to\mathrm{A}}$ を求めました。アイリングの式（第 4 章の式 (4.1)）で、二つの速度定数は、同じ遷移状態をそれぞれ出発する状態から測った高さ（障壁）で決まるので、比をとると遷移状態の高さが消え、$K = \exp(-(G_{\mathrm{B}} - G_{\mathrm{A}})/RT)$ が残ります。「集団の G がいちばん低い」と「行きと帰りの流れがつり合う」という二つの見方が、同じボルツマン分布を与えるのです。

ここでは各状態の G_i を、与えられた値として扱いました。分子 1 個のエネルギー準位からボルツマン因子そのものを導くには、全体のエネルギーを一定にして、分子の並べ方の数 W がいちばん多くなる分け方を求めます（統計力学の教科書で扱われます）。結果は同じ指数関数の形で、1 mol あたりの RT の代わりに、1 分子あたりの $k_{\mathrm{B}}T$ が入ります。

> **要点**
>
> 集団の G は、各状態の G を割合で足した分と、混ざることのエントロピーの分 $RT\sum_i p_i \ln p_i$ の和です。これをいちばん低くする割合が、ボルツマン分布 $p_i =$

$e^{-G_i/RT}/q$ です。そのときの集団の G は $-RT\ln q$ で、いくつかの状態をまとめた G はいつもこの形で求めます。

C.2　可逆な一次反応の濃度の時間変化（第 1・4 章）

第 1 章の 図 1-24 では、はじめにすべて anti の集団が、平衡の割合に近づく様子を描きました。そこで「近づく速さは、anti → gauche と gauche → anti の二つの速度定数の和で決まる」と述べました。この節では、その式を導きます。

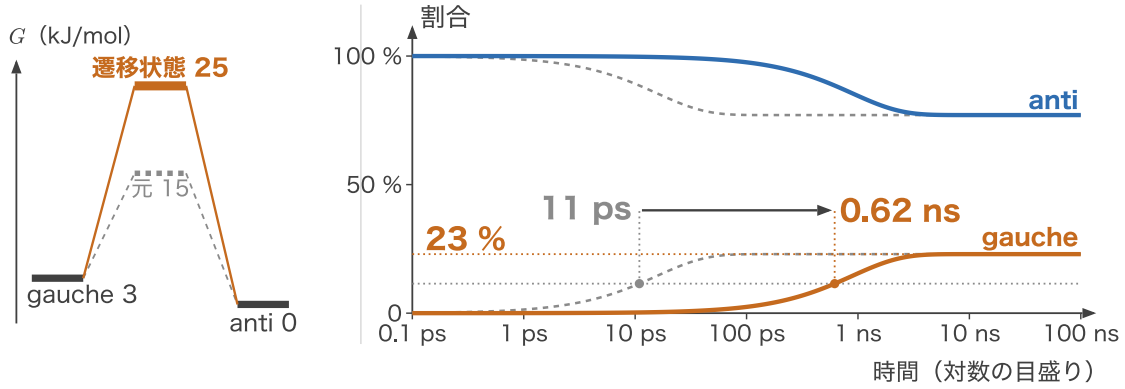


図 C-2　第 1 章の 図 1-24 と同じ図です（教材用の数値、298 K）。はじめすべて anti の集団で、anti（青）と gauche（橙）の割合が時間とともに変わる様子を、元の遷移状態（灰の破線）と、遷移状態だけを 10 kJ/mol 上げた場合（色の線）で描きました。平衡での割合は式 (C.10) の $[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}$ で、曲線の形は式 (C.11) の指数関数です。遷移状態を上げると、$k_1 + k_{-1}$ が小さくなるぶん曲線が右へずれることを見てください。灰の点線は、平衡での割合の半分（約 11 %）の高さです。

速度式を立てて解く

A ⇌ B で、A → B の速度定数を k_1、B → A を k_{-1} と書きます（この記号は、この節と次の節だけのものです）。求めたいのは、B の濃度 [B] の時間変化です。仮定は四つです。どちらの向きも一次の過程であること（分子は一つずつ独立に変わり、速さは自分の濃度に比例する）。A と B のほかの物質に変わらないこと。速度定数が時間によらないこと（温度一定）。そして、はじめは A だけ（$[\mathrm{A}] = c_0$、$[\mathrm{B}] = 0$）であることです。

B は A から生じ、A へ戻るので、

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}] - k_{-1}[\mathrm{B}] \tag{C.8}$$

です。A と B のほかに行き先がないので、$[\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] = c_0$ がいつも成り立ちます。$[\mathrm{A}] = c_0 - [\mathrm{B}]$ を入れると、

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = k_1 c_0 - (k_1 + k_{-1})[\mathrm{B}] \tag{C.9}$$

です。

時間がたって [B] が変わらなくなったときが平衡です。式 (C.9) の右辺を 0 とおくと

$$[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} c_0, \quad K = \frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \tag{C.10}$$

で、平衡の存在比は二つの速度定数の比です（第 1 章の式 (1.12)）。

次に、平衡からのずれ $y = [\mathrm{B}] - [\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}$ を考えます。式 (C.9) は、$k_1 c_0 = (k_1 + k_{-1})[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}$ を使うと $\mathrm{d}y/\mathrm{d}t = -(k_1 + k_{-1})y$ と書けます。これは、ずれが自分の大きさに比例して減るという式で、一つの向きだけの一次反応と同じ形です（解き方は 付録 B.4 の一次反応と同じ）。解は $y(t) = y(0)e^{-(k_1+k_{-1})t}$ で、はじめのずれは $y(0) = -[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}$ なので、

$$[\mathrm{B}](t) = [\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}\left[1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}\right] \tag{C.11}$$

です。

この式は、平衡への近づき方が一つの指数関数で、その速度定数が k_1 ではなく和 $k_1 + k_{-1}$ であることを表します。平衡の割合の半分まで届く時間は $t_{1/2} = \ln 2/(k_1 + k_{-1})$ です。

図 C-2 の元の遷移状態で確かめます。A を anti、B を二つある gauche の片方とします（第 1 章の 図 1-24 と同じく、片方の gauche との行き来だけを考えます。G は anti 0、gauche 3、遷移状態 15 kJ/mol です。二つの gauche を合わせて数えると、gauche の割合は C.1 節 の $q = 1.60$ から $1 - 1/q = 0.37$ になります）。透過係数を 1 としたアイリングの式で、$k_1 = (k_{\mathrm{B}}T/h)e^{-15/RT} = 1.46 \times 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1}$（$1/k_1$ は約 70 ps）、$k_{-1} = (k_{\mathrm{B}}T/h)e^{-12/RT} = 4.89 \times 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1}$ です。和は $6.35 \times 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1}$ で、$t_{1/2} =$

$0.693/(6.35\times10^{10}\mathrm{s}^{-1}) = 11$ ps、平衡での割合は $1.46/6.35 = 0.23$ です。遷移状態だけを 10 kJ/mol 上げると、k_1 も k_{-1} も $e^{10/RT}\approx 57$ 分の 1 になり、$t_{1/2}$ は 0.62 ns に延びます。$K = k_1/k_{-1}$ は変わらないので、平衡での割合は 0.23 のままです。

和で決まることの意味

和 $k_1 + k_{-1}$ で決まることから、三つのことが言えます。

- **平衡が A に偏るとき**（$K \ll 1$、$k_{-1} \gg k_1$）：近づく速さはほぼ k_{-1}、つまり逆向きの速さで決まります。B は少ししかできませんが、できた B がすぐ A に戻るので、少ない B の量はすぐに一定になります。ブタンの例では k_{-1} が k_1 の約 3.4 倍で、11 ps は主に gauche → anti の速さで決まっています。
- **平衡が B に偏るとき**（$K \gg 1$）：近づく速さはほぼ k_1 で、一つの向きだけの一次反応と見分けがつきません。
- **測るとき**：近づく速さからは和 $k_{\mathrm{obs}} = k_1 + k_{-1}$ が、平衡での割合からは K が求まります。二つを合わせると、$k_1 = k_{\mathrm{obs}}K/(1+K)$、$k_{-1} = k_{\mathrm{obs}}/(1+K)$ と分けられます。ブタンの例なら $6.35\times10^{10}\times0.298/1.298 = 1.46\times10^{10}$ s^{-1} で、k_1 に戻ります。温度を急に変えて、新しい平衡に近づく速さを測る方法（温度ジャンプ法など）で測っているのも、この和です。

反応による消費が加わるとき

第 4 章の 4.5 節 では、A ⇌ B に、A → P（k_{P}）と B → Q（k_{Q}）の反応が加わったモデルを考えました。このときの濃度の時間変化は、二つの指数関数の和になります。生成物の比だけなら、第 4 章の発展の箱のように、速度式を積分して微分方程式を解かずに求められます。

配座変換が A → P・B → Q の反応より十分速ければ（$k_1, k_{-1} \gg k_{\mathrm{P}}, k_{\mathrm{Q}}$）、二つの指数関数のうち一つは、A と B が平衡の割合に近づく速い変化（速さはほぼ $k_1 + k_{-1}$）で、すぐに終わります。そのあとは A と B が平衡の割合 p_{A}・p_{B} を保ったまま、一緒に減っていきます。その減り方の速度定数は $p_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{P}} + p_{\mathrm{B}}k_{\mathrm{Q}}$ で、生成物の比は $p_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{P}} : p_{\mathrm{B}}k_{\mathrm{Q}}$ です。これがカーティン・ハメットの式（第 4 章の式 (4.8)）が成り立つ範囲です。

要点

A ⇌ B が平衡に近づくときの速度定数は、二つの向きの速度定数の和 $k_1 + k_{-1}$ です。平衡が A に偏っていれば、近づく速さは逆向きの k_{-1} でほぼ決まります。平衡での割合は比 k_1/k_{-1} で決まり、遷移状態の高さを含みません。

C.3　二段階の反応：前駆平衡と定常状態（第 4・8 章）

第 8 章では、触媒と基質の反応 C + S ⇌ CS → C + P について、迅速平衡（前駆平衡）の式と定常状態の式を比べました（8.7 節）。この節では、最も簡単な二段階の反応 A ⇌ I → P で同じことを書き、二つの近似の関係と、自由エネルギー図での読み方をまとめます。

定常状態の式

A から中間体 I ができる速度定数を k_1、I が A に戻る速度定数を k_{-1}、I が P に進む速度定数を k_2 とします。求めたいのは、P のできる速さ $v = k_2[\mathrm{I}]$ を、[A] で表した式です。I の量の変わり方は

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}] - (k_{-1} + k_2)[\mathrm{I}] \tag{C.12}$$

です。

ここで、**定常状態** の仮定を置きます。I はできてもすぐに A に戻るか P に進むので、いつも A よりずっと少なく、反応が始まってすぐに（時間 $1/(k_{-1}+k_2)$ ほどで）[A] に見合った量に落ち着く、という仮定です。I が A より G の高い中間体で、$k_{-1} + k_2 \gg k_1$ のときに成り立ちます。このとき式 (C.12) の左辺を 0 とおけて、

$$[\mathrm{I}] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[\mathrm{A}], \quad v = k_2[\mathrm{I}] = k_{\mathrm{obs}}[\mathrm{A}], \quad k_{\mathrm{obs}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \tag{C.13}$$

となります。

式 (C.13) は、二つの極限を含んでいます。

- **I が A に戻るほうが速いとき**（$k_2 \ll k_{-1}$）：$k_{\mathrm{obs}} = (k_1/k_{-1})k_2 = K_1 k_2$ です。$K_1 = k_1/k_{-1} = [\mathrm{I}]/[\mathrm{A}]$ は A と I の平衡定数で、I は A と平衡にあり、そのうちの一部がたまに P へ進みます。これが前駆平衡（迅速平衡）です。
- **I が先へ進むほうが速いとき**（$k_2 \gg k_{-1}$）：$k_{\mathrm{obs}} = k_1$ です。できた I はほぼすべて P へ進むので、速さは最初の段だけで決まります。

第 8 章の式 (8.16) は、A を空いた触媒 C、k_1 を $k_{\mathrm{on}}[\mathrm{S}]$ と読み替えた同じ形です。ただし触媒の場合は、CS が C より少ないとは限りません。そのかわり触媒の総量が一定なので、その収支 $[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} = [\mathrm{C}] + [\mathrm{CS}]$ を加えて解きます（第 8 章の発展の箱）。K_{M} が $1/K$ に戻る条件 $k \ll k_{\mathrm{off}}$ は、上の一つ目の極限に当たります。

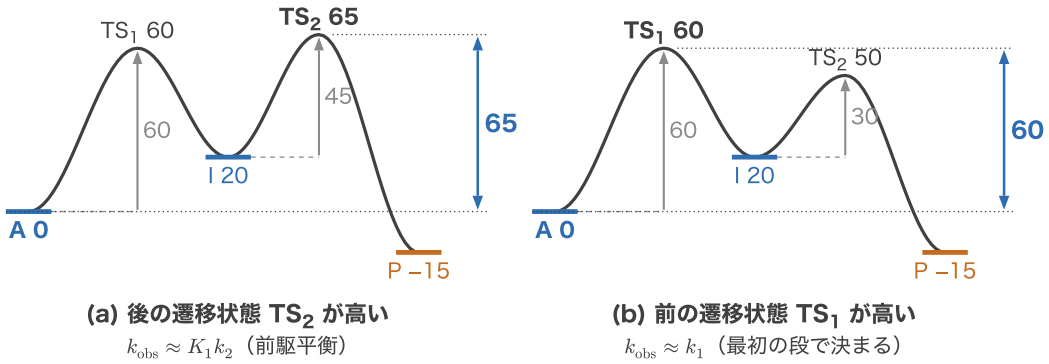


図 C-3　A ⇌ I → P の自由エネルギー図です（kJ/mol、298 K、教材用の数値）。(a) は後の遷移状態 TS_2（65）が高い場合、(b) は前の遷移状態 TS_1（60）が高い場合です。灰の矢印は一段ずつの障壁（各段の出発する状態から遷移状態まで）、青の矢印は共通の基準 A から高いほうの遷移状態までの高さです。(a) では一段ずつの障壁は TS_1 の 60 のほうが大きいのに、速さを決めるのは A から 65 の TS_2 であることを見てください。

自由エネルギー図で読む

式 (C.13) の逆数をとると、

$$\frac{1}{k_{\mathrm{obs}}} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{K_1 k_2} \tag{C.14}$$

です。ここにアイリングの式（第 4 章の式 (4.1)）を入れます。二つの遷移状態の透過係数はどちらも 1 とし、A の G を 0 とします。$1/k_1 = (h/k_{\mathrm{B}}T)e^{G_{\mathrm{TS}_1}/RT}$ です。$K_1 k_2$ は、A から I までの平衡定数 $e^{-G_{\mathrm{I}}/RT}$ と、I から TS_2 までの $(k_{\mathrm{B}}T/h)e^{-(G_{\mathrm{TS}_2}-G_{\mathrm{I}})/RT}$ の積なので、I の G が打ち消し合って $(k_{\mathrm{B}}T/h)e^{-G_{\mathrm{TS}_2}/RT}$ になります。したがって

$$k_{\mathrm{obs}} = \frac{k_{\mathrm{B}}T/h}{e^{G_{\mathrm{TS}_1}/RT} + e^{G_{\mathrm{TS}_2}/RT}} \tag{C.15}$$

です。

この式は、速さを決めるのが、二つの遷移状態をどちらも出発する状態 A から測った高さであることを表します。I の G は式から消えます。分母の二つの項のうち大きいほう、つまり A から見て高いほうの遷移状態が、速さをほぼ決めます。分母を一つの指数関数とみると、実効の障壁は $RT\ln\bigl(e^{G_{\mathrm{TS}_1}/RT} + e^{G_{\mathrm{TS}_2}/RT}\bigr)$ で、高いほうの遷移状態よりわずかに高くなります。

図 C-3 で数値を入れます。(a) は A 0、TS_1 60、I 20、TS_2 65 kJ/mol です。一段ずつの障壁は、A → TS_1 が 60、I → TS_2 が 45 です。「障壁がいちばん大きい段が律速」と考えて 60 から見積もると、$k = (k_{\mathrm{B}}T/h)e^{-60/RT} = 189\ \mathrm{s^{-1}}$ です。式 (C.15) では、実効の障壁が $65 + 2.48\ln\bigl(1 + e^{-5/2.48}\bigr) = 65.3$ kJ/mol で、$k_{\mathrm{obs}} = 22\ \mathrm{s^{-1}}$ です。一段ずつの障壁から選ぶと、8.5 倍速すぎます。

前駆平衡の式では、どこまで近づくでしょうか。(a) では $k_2/k_{-1} = e^{-5/2.48} = 0.13$ で、I は P へ進むより 7.5 倍多く A に戻るので、前駆平衡に近い側です。前駆平衡の式 $K_1k_2 = 25\ \mathrm{s^{-1}}$ は、正しい値を 13 % 上回ります。

(b) は TS_2 を 50 に下げた場合です。今度は A から見て TS_1 が高く、実効の障壁は 60.04 kJ/mol、$k_{\mathrm{obs}} = 186\ \mathrm{s^{-1}}$ で、k_1（$189\ \mathrm{s^{-1}}$）とほとんど同じです。I は P へ進むほうが 57 倍速く、一つ目の段で決まる極限にいます。

中間体が出発する状態より低いとき

式 (C.13) と式 (C.15) は、I が A よりずっと少ない（定常状態）ことを仮定しました。I が A より G の低い中間体なら、この仮定は崩れます。I から見て TS_1 が TS_2 より低い（I から A へ戻るほうが P へ進むより速い）ときは、反応が始まるとまず A と I が平衡の割合に近づき（C.2 節）、集団の多くは I にたまります。そのあとの速さは、集団がいる状態（集団の G は、C.1 節 の式 (C.7) の $-RT\ln q$）から、その先のいちばん高い遷移状態までの高さで決まります。これが、第 8 章の 8.6 節 の「触媒がいる状態から遷移状態まで」の考え方です。I から見て TS_2 のほうが低ければ、I に来た分子はほぼすべて P へ進むので I はたまらず、速さは A から TS_1 までの障壁で決まります（式 (C.13) の二つ目の極限）。

出発する側の状態は重みの和 $-RT\ln\sum e^{-G/RT}$ でまとめ、遷移状態の側は式 (C.15) のように $RT\ln\sum e^{G/RT}$ でまとめる、と覚えておくと、どちらの場合も同じ

形で読めます。前者は低い状態ほど、後者は高い遷移状態ほど強く効きます。第 4 章のカーティン・ハメットの式（式 (4.9)）で、生成物の比が二つの遷移状態の高さの差だけで決まったのも、二つの遷移状態を共通の基準から測ったからです。

要点

A $\rightleftharpoons$ I $\rightarrow$ P の定常状態の速度定数は $k_{\mathrm{obs}} = k_1 k_2/(k_{-1} + k_2)$ です。$k_2 \ll k_{-1}$ なら前駆平衡の $K_1 k_2$、$k_2 \gg k_{-1}$ なら最初の段の k_1 に近づきます。自由エネルギー図では、速さは出発する状態から測った遷移状態の高さで決まり、一段ずつの障壁の大きさでは決まりません。

C.4　マーカスの放物線と障壁の式（第 6・9 章）

第 6 章では、D–A と $\mathrm{D^+}$–$\mathrm{A^-}$ の G を二つの放物線（式 (6.5)）で表し、その交点の高さからマーカスの式（式 (6.6)）を得ました。交点の高さを求める計算は、第 6 章の発展の箱（二つの放物線から、障壁の式を導く）にあります。この節では、その前と後を補います。放物線と λ がどこから来るのか、そして、マーカスの式を展開すると何が読めるのかです。

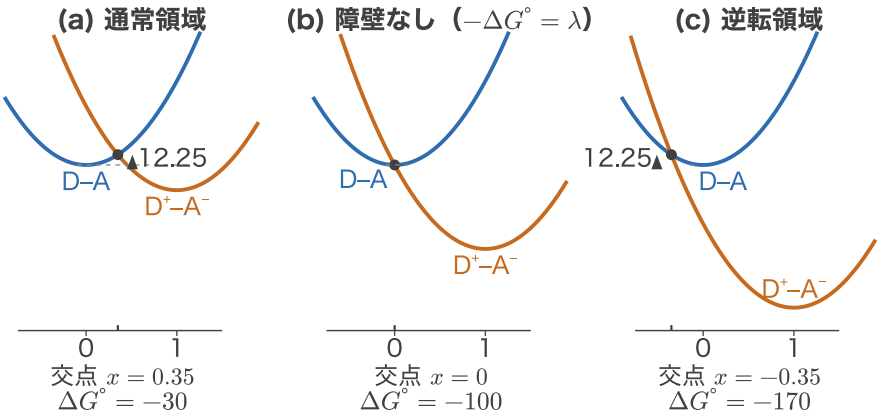


図 C-4　第 6 章の 図 6-9 と同じ図です（kJ/mol、模式、$\lambda = 100$ kJ/mol の教材用の数値）。D–A（青）と $\mathrm{D^+}$–$\mathrm{A^-}$（橙）の G の放物線で、(a) $\Delta G^\circ = -30$、(b) -100、(c) -170 です。交点（黒い点）の横の位置 x^* は、(a) 0.35、(b) 0、(c) -0.35 で、式 (C.19) の傾きに等しくなります（図 C-5）。

放物線と λ：力の定数とずれから

核と溶媒の配置を、実際のずれ u（結合の長さの変化や、溶媒の向きの偏り）で表します。仮定は二つです。D–A と $\mathrm{D^+}$–$\mathrm{A^-}$ のどちらの状態でも、極小の配置からずれると、ずれに比例して戻そうとする力が働くこと（線形応答）。そして、その力の定数 κ が二つの状態で同じことです。力がずれに比例すると、G はずれの二乗で上がります（第 5 章の調和振動子と同じ形です）。D–A の放物線の極小を $u=0$、$\mathrm{D^+}$–$\mathrm{A^-}$ の放物線の極小を $u=d$ とすると、

$$G_{\mathrm{i}} = \frac{1}{2}\kappa u^2, \quad G_{\mathrm{f}} = \frac{1}{2}\kappa (u-d)^2 + \Delta G^{\circ} \tag{C.16}$$

です。ここで $x = u/d$ とおくと（D–A の放物線の極小で 0、$\mathrm{D^+}$–$\mathrm{A^-}$ の放物線の極小で 1）、$G_{\mathrm{i}} = (\kappa d^2/2)x^2$ となり、式 (6.5) と見比べて

$$\lambda = \frac{1}{2}\kappa d^2 \tag{C.17}$$

です。

この式は、λ が極小での曲率（力の定数）κ と、二つの放物線の極小の位置のずれ d の二乗で決まることを表します。ずれが 2 倍になれば、λ は 4 倍です。たとえば、力の定数 400 N/m の結合 1 本が、電子移動の前後で 0.010 nm 伸び縮みするとします（教材用の数値）。$\frac{1}{2}\kappa d^2 = 0.5 \times 400 \times \left(1.0\times10^{-11}\right)^2 = 2.0\times10^{-20}$ J で、1 mol あたり（N_{A} を掛けて）12 kJ/mol です。ずれが 0.020 nm なら 48 kJ/mol になります。

動く座標がいくつもあるときは、座標ごとの $\frac{1}{2}\kappa_j d_j^2$ を足し合わせたものが λ です。分子の中の結合の分を足したものが内圏の λ_{in}、溶媒の向きの分が外圏の λ_{out} で、全体はその和です（6.4 節）。二つの状態で κ が違うときは、交点の式が二次方程式になり、速さを $-\Delta G^{\circ}$ に対して描いた山（図 6-10）は左右対称でなくなります（第 6 章の章末のモデルの前提と適用条件）。

式を展開して読む

マーカスの式の二乗を展開すると、

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{\left(\lambda + \Delta G^{\circ}\right)^2}{4\lambda} = \frac{\lambda}{4} + \frac{\Delta G^{\circ}}{2} + \frac{\left(\Delta G^{\circ}\right)^2}{4\lambda} \tag{C.18}$$

です。三つの項は、それぞれ別のことを言っています。第 1 項 $\lambda/4$ は、駆動力がない（$\Delta G^\circ = 0$）ときの障壁です。D–A と D^+–A^- の放物線の極小の G がちょうど等しいときにも、核と溶媒が中間の配置（$x = 1/2$）まで揺らがないと電子は移れず、その分の高さが $\lambda/4$ です。第 2 項は、駆動力の変化の半分が障壁の変化に移ることを、第 3 項は、駆動力が大きくなるとその移り方が弱まることを表します。

ΔG° を少し変えたときの障壁の変わり方（傾き）は、式 (C.18) を微分して

$$\frac{\mathrm{d}\Delta G^\ddagger}{\mathrm{d}\Delta G^\circ} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G^\circ}{2\lambda} = x^* \tag{C.19}$$

です。右辺は、第 6 章の発展の箱で求めた交点の位置 $x^* = (\lambda + \Delta G^\circ)/(2\lambda)$ と同じです。駆動力を変えたとき、障壁がどれだけ動くかは、交点が D–A の放物線の極小からどれだけ離れているかで決まるのです。図 C-5 は、この傾きを障壁の曲線の上で見たものです。

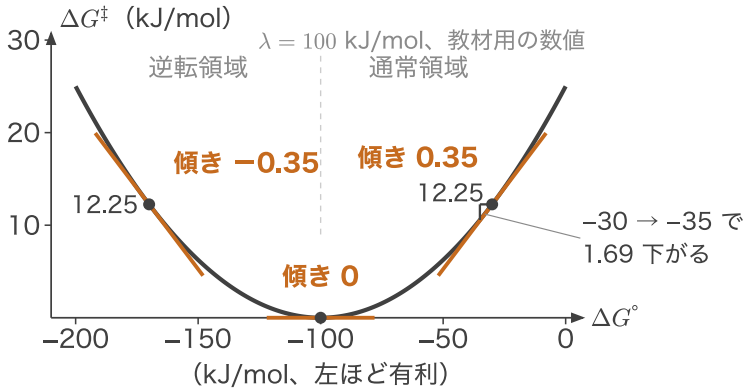


図 C-5　障壁 $\Delta G^\ddagger$ を、駆動力 ΔG° に対して描いた図です（λ = 100 kJ/mol、教材用の数値）。各点の接線の傾き（0.35、0、−0.35）が、図 C-4 の交点の位置 x^* に等しいことを見てください。

- **$\Delta G^\circ = 0$ のとき**：傾きは 1/2 で、交点は二つの放物線の極小の真ん中です。駆動力を 1 kJ/mol 増やすと、障壁は 0.5 kJ/mol 下がります。
- **通常領域で有利になるほど**：交点は D–A の放物線の極小に近づき（x^* が小さくなり）、傾きも小さくなります。遷移状態が出発する状態に似てくるほど、駆動力を増やしても障壁が下がりにくくなるのです（第 5 章の言い方では、早い遷移状態に近づく）。
- **$-\Delta G^\circ = \lambda$ で**：$x^* = 0$、傾き 0 で、障壁は最小（0）です。
- **逆転領域では**：$x^* < 0$ で傾きが負になり、有利になるほど障壁が上がります。

第 4 章の 4.2 節 で、似た反応の系列では有利になるほど障壁も下がる傾向が見えることがあると述べました。電子移動の系列では、マーカスの式がその傾向の大きさを傾き x^{*} として与え、傾きがどこで 0 になるかまで示します。

$\lambda = 100$ kJ/mol（図 C-4）で確かめます。$\Delta G^{\circ} = 0$ では $\Delta G^{\ddagger} = 25$ kJ/mol です。-30 では $25 - 15 + 2.25 = 12.25$ kJ/mol（第 6 章の本文と同じ値）で、傾きは $1/2 - 30/200 = 0.35$ です。ここから駆動力を 5 kJ/mol 増やして -35 にすると、障壁は $65^{2}/400 = 10.56$ kJ/mol で、1.69 kJ/mol 下がります。傾きからの見積もり $0.35 \times 5 = 1.75$ とほぼ同じです。速さは $e^{1.69/2.48} \approx 2.0$ 倍になります。

速さの放物線の幅

前の因子（電子的カップリング H_{DA} を含む）が同じとき（式 (6.16)）、速さの対数は

$$\ln\!\left(\frac{k}{k_{\max}}\right) = -\frac{\left(\lambda + \Delta G^{\circ}\right)^{2}}{4\lambda RT} \tag{C.20}$$

で、$-\Delta G^{\circ}$ に対して下に開いた放物線です（図 6-10）。$k_{\max}$ は $-\Delta G^{\circ} = \lambda$ のときの速さです。速さが最大の 1/10 になるのは、$\left(\lambda + \Delta G^{\circ}\right)^{2} = 4\lambda RT \ln 10$、つまり $-\Delta G^{\circ}$ が λ から $\sqrt{4\lambda RT \ln 10}$ だけ離れた所です。298 K、$\lambda = 100$ kJ/mol では $\sqrt{4 \times 100 \times 5.71} = 48$ kJ/mol で、$-\Delta G^{\circ}$ が約 52 と約 148 kJ/mol の所です。

この式は、λ が大きいほど放物線が横に広いことを表します。幅は $\sqrt{\lambda}$ に比例するので、λ を 1/4 にすると幅は半分になります。第 9 章の 9.4 節 で、設計の向きを決める前に「どちらの領域か」を確かめたのは、λ によって速さが極大になる位置と放物線の幅の両方が変わるからです。

> **要点**
>
> $\lambda = \frac{1}{2}\kappa d^{2}$ は、極小での曲率（力の定数）と、D–A と $\mathrm{D^{+}}$–$\mathrm{A^{-}}$ の放物線の極小の位置のずれの二乗で決まります。マーカスの式を展開すると、駆動力を変えたときの障壁の傾きは交点の位置 $x^{*} = 1/2 + \Delta G^{\circ}/2\lambda$ に等しく、$\Delta G^{\circ} = 0$ で 1/2、$-\Delta G^{\circ} = \lambda$ で 0、逆転領域で負になります。

C.5　蛍光の速度式（第 7・9 章）

第 7 章では、励起状態 S_1 の数の減り方から、蛍光量子収率 Φ_F と寿命 τ の式（式 (7.5)）と、二つの速度定数を分ける式（式 (7.6)）を導きました。この節では、その途中の式変形を補い、同じ式から、消光剤があるときの式と、第 9 章の電子移動の速さの取り出し方を導きます。前提は第 7 章と同じ三つ（発光する状態は S_1 の一つ、S_1 からの失活過程はすべて一次、吸収した光子はすべて S_1 をつくる）です。

減り方の式を解く

S_1 の数 N は、放射過程（k_r）と無放射過程（k_{nr}）の両方で減るので、

$$\frac{dN}{dt} = -(k_r + k_{nr})N \tag{C.21}$$

です。両辺を N で割って時間で積分すると、$\ln(N/N_0) = -(k_r + k_{nr})t$ となり、

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau}, \quad \tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \tag{C.22}$$

です。τ には二つの読み方があります。一つは、数がはじめの $1/e$（37 %）に減るまでの時間です。もう一つは、1 個の分子が S_1 にとどまる平均の時間です。時刻 t から $t + dt$ のあいだに S_1 を出る分子の割合は $(1/\tau)e^{-t/\tau}\,dt$ なので、平均は $\int_0^\infty t(1/\tau)e^{-t/\tau}\,dt = \tau$ になります。

測っている蛍光の強さ（単位時間に出てくる光子の数）は、放射過程の速さ $k_r N(t)$ です。光を出すのは k_r の過程だけなのに、強さは $1/k_r$ ではなく τ で減ります。N そのものが、二つの過程の合計の速さで減るからです。全時間で出てくる光子の数は $k_r \int_0^\infty N\,dt = k_r N_0 \tau$ で、N_0 で割ると $\Phi_F = k_r \tau$ です（第 7 章の本文の式）。

$1/k_r = \tau/\Phi_F$ は、無放射過程がまったくなかったときの寿命です（放射寿命、radiative lifetime）。第 7 章の 図 7-9 の初め（$k_r = 1.0 \times 10^8$ s^{-1}、$\Phi_F = 0.33$、$\tau = 3.3$ ns）では 10 ns です。測った寿命 3.3 ns との差が、無放射過程の分です。

過程ごとの収率

S_1 からの失活過程がいくつあっても、どれも一次の過程なら、過程 i（速度定数 k_i）で失活する割合（収率）は同じ考え方で

$$\Phi_i = k_i \tau = \frac{k_i}{\sum_j k_j}, \quad \sum_i \Phi_i = 1 \tag{C.23}$$

です。すべての過程で寿命 τ は共通で、収率は全体の速さに占めるその過程の速さの割合です。蛍光の $\Phi_\mathrm{F} = k_\mathrm{r}\tau$ と、第 7 章の三重項の収率 $\Phi_\mathrm{T} = k_\mathrm{ISC}\tau$ は、この式の二つの例です。

消光剤があるとき：シュテルン・フォルマーの式

第 7 章では、消光剤 Q による消光を、擬一次の速度定数 $k_\mathrm{q}[\mathrm{Q}]$ として k_nr に足しました。求めたいのは、[Q] を増やしたときの Φ_F と τ の変わり方です。仮定は四つです。消光剤が励起状態の分子よりずっと多く、[Q] が変わらないこと。消光は、S_1 の寿命のあいだに Q とぶつかって起こり、その速度定数 k_q が一定であること（**動的な消光**）。Q は光を吸わず、光を吸う前の分子と錯体をつくらないこと。k_r とほかの k_nr は Q によらないことです。

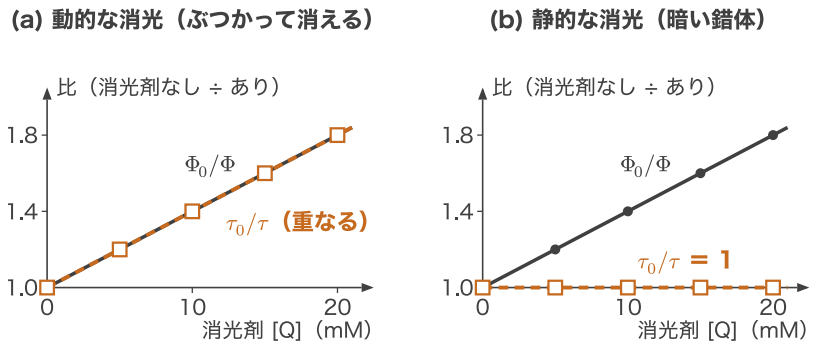
消光剤のないときの値に添字 0 を付けると、$\tau_0 = 1/(k_\mathrm{r} + k_\mathrm{nr})$、$\Phi_0 = k_\mathrm{r}\tau_0$ です。消光剤があると $\tau = 1/\bigl(k_\mathrm{r} + k_\mathrm{nr} + k_\mathrm{q}[\mathrm{Q}]\bigr)$、$\Phi = k_\mathrm{r}\tau$ なので、比をとると k_r が消えて

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_\mathrm{q}\tau_0[\mathrm{Q}] \tag{C.24}$$

となります。これをシュテルン・フォルマーの式（Stern–Volmer equation）と呼びます。Φ_0/Φ を [Q] に対して描くと、傾き $k_\mathrm{q}\tau_0$ の直線になります。

この式は、消光の効き方が k_q と τ_0 の積で決まることを表します。同じ消光剤でも、寿命の長い分子ほど、そのあいだに Q とぶつかる機会が多く、よく消光されます。第 7 章の 7.6 節 の分子（$k_\mathrm{r} = 7.5 \times 10^7$、$k_\mathrm{nr} = 5.0 \times 10^7\ \mathrm{s^{-1}}$、$\tau_0 = 8.0\ \mathrm{ns}$、$\Phi_0 = 0.60$）で、$k_\mathrm{q} = 5.0 \times 10^9\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$ の消光剤を考えます（教材用の数値）。$k_\mathrm{q}\tau_0 = 5.0 \times 10^9 \times 8.0 \times 10^{-9} = 40\ \mathrm{M^{-1}}$ で、10 mM では $1 + 40 \times 0.010 = 1.40$ です。τ は $8.0/1.40 = 5.7$ ns、Φ は $0.60/1.40 = 0.43$ に下がります。

k_q には上限があります。二つの分子が溶媒の中を拡散して出会う速さで、25 °C の水で約 $7 \times 10^9\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$ でした（3.1 節）。傾きを τ_0 で割って出した k_q がこの上限を大きく超えるなら、ぶつかって起こる消光だけでは説明できません。



消光剤のないときの Φ_0 0.60、τ_0 8.0 ns の分子（教材用）。(a) $k_q\tau_0$ = 40 M^{-1}、(b) 錯体の結合定数 40 M^{-1}

図 C-6　シュテルン・フォルマーの図です（教材用の数値）。消光剤のないときに Φ_0 0.60、τ_0 8.0 ns の分子で、消光剤の濃度 [Q] に対して、Φ_0/Φ（墨の実線と黒丸）と τ_0/τ（橙の破線と白い四角）を描きました。(a) は動的な消光（$k_q\tau_0 = 40\ M^{-1}$）、(b) は静的な消光（錯体の結合定数 40 M^{-1}）です。Φ_0/Φ の直線は (a) と (b) で同じなのに、τ_0/τ は (a) では同じ直線に重なり、(b) では 1 のまま水平であることを見てください。

静的な消光と見分ける

Q が、光を吸う前の分子 F と、光らない錯体 FQ をつくる場合（**静的な消光**。第 7 章の形成効率 η の例）を考えます。錯体の結合定数を $K_S = [FQ]/([F][Q])$ とし、光を吸う前に結合が平衡にあり、F と FQ が同じだけ光を吸うとします。光る S_1 をつくれるのは錯体になっていない F だけなので、$\eta = [F]/([F] + [FQ]) = 1/(1 + K_S[Q])$ です。$\Phi = \eta\Phi_0$ で、光る分子の寿命は変わらないので、

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + K_S[Q], \quad \frac{\tau_0}{\tau} = 1 \tag{C.25}$$

です。

図 C-6 では、K_S を 40 M^{-1} にして、Φ_0/Φ の直線を動的な消光とちょうど同じにしました。Φ だけを測っていると、二つは区別できません。τ を一緒に測れば、動的な消光では τ_0/τ が同じ直線に乗り、静的な消光では 1 のまま動かないので分かれます。第 7 章の 7.6 節 の「Φ_F は下がったのに τ は変わらない」という手がかりを、濃度を変えて確かめる方法です。二つの消光が両方起きているときは、$\Phi_0/\Phi = (1 + k_q\tau_0[Q])(1 + K_S[Q])$ で、Φ_0/Φ は上に曲がり（20 mM で $1.8 \times 1.8 = 3.24$）、τ_0/τ は動的な分だけの直線になります。

分子の中の消光：電子移動の速さを取り出す

第 9 章の D–F では、D から励起した F への電子移動が、分子の中の一次の過程として k_{nr} に加わりました（式 (9.3)）。$k_{\mathrm{q}}[\mathrm{Q}]$ を k_{ET} に置き換えると、式 (C.24) と同じ形

$$\frac{\Phi_{\mathrm{F}}(\mathrm{F})}{\Phi_{\mathrm{F}}(\mathrm{D\text{–}F})} = \frac{\tau(\mathrm{F})}{\tau(\mathrm{D\text{–}F})} = 1 + k_{\mathrm{ET}}\tau(\mathrm{F}) \tag{C.26}$$

になります。前提は、k_{r} と F 自身の無放射過程 k_{bg} が F 単独と D–F で同じことです。寿命の比から $k_{\mathrm{ET}} = 1/\tau(\mathrm{D\text{–}F}) - 1/\tau(\mathrm{F})$ と求まります。

第 9 章の例題の値（F：Φ_{F} 0.50、τ 5 ns。D–F：0.05、0.5 ns）では、収率の比も寿命の比も 10 で、$k_{\mathrm{ET}} = 1/(0.5\ \mathrm{ns}) - 1/(5\ \mathrm{ns}) = 2.0\times10^{9} - 2.0\times10^{8} = 1.8\times10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}$ です（9.3 節 の値）。二つの比が一致することは、D–F の分子がみな光る $\mathrm{S_1}$ をつくっている（$\eta = 1$）ことと合います。収率の比が寿命の比より大きければ、光を吸う前から光らない分子が混ざっている（静的な消光と同じ形）ことを疑います。

> **要点**
>
> $\mathrm{S_1}$ からの失活過程がすべて一次なら、どの過程の収率も $\Phi_i = k_i\tau$ で、寿命 τ は全部の過程に共通です。消光剤による動的な消光では $\Phi_0/\Phi = \tau_0/\tau = 1 + k_{\mathrm{q}}\tau_0[\mathrm{Q}]$（シュテルン・フォルマーの式）、静的な消光では Φ だけが下がり τ は変わりません。Φ と τ を両方測れば、二つを見分けられます。

付録 D　演習の解答と解説

第 1 章

概念確認.

1. **正解 (b)**。障壁は出発する状態から遷移状態までなので、Q → P は $22-6=16$ kJ/mol です。
   (a) 6 は二つの配座の G の差で、存在比を決める量です。
   (c) 22 は遷移状態を共通の基準（P、0 の線）から測った値で、P → Q の障壁です。
   (d) 28 は遷移状態と Q の値を足した値で、意味のある量ではありません。
2. **正解 (d)**。幅の広い極小は取りうる配置が多く、エントロピーが大きくなります（ポテンシャルの幅が r 倍なら $\Delta S = R\ln r$）。$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の $-T\Delta S$ は温度に比例するので、温度が高いほどその配座の G が相対的に下がります。
   (a) E の図では、ポテンシャルの幅と極小のエネルギーは別の量です。幅の広い極小が、エネルギーの高い極小のことも低い極小のこともあります。
   (b) ポテンシャルの幅はエントロピーとして G に入るので、存在比に効きます（第 1 章の 図 1-10）。
   (c) ΔS は温度によらなくても、$T\Delta S$ は温度に比例するので、幅の効果は温度とともに大きくなります。
3. **正解 (c)**。電子の運動は原子核よりずっと速いので、吸収の瞬間に核は動かず、分子は平面のまま励起状態へ上がります。平面は励起状態のポテンシャルエネルギー曲線では極大に当たるので、わずかな揺らぎでねじれ始め、エネルギーの低い向きへ構造が緩和して、90° にねじれた極小へ向かいます。
   (a) 吸収は核が動くより速く終わるので、吸収の瞬間に形は変わりません。
   (b) エチレンの励起状態の極小は、90° にねじれた形にあります。
   (d) 電子と原子核の速さは大きく違います。その差があるから、核の配置ごとに

エネルギーが決まり、一つの電子状態のポテンシャルエネルギー曲面が描けます。

応用：条件を変えたときの予測.

1. **正解 (a)**。遷移状態だけが下がるので、P → Q（22 → 18）も Q → P（16 → 12）も、障壁が 4.0 kJ/mol 下がります。前因子が同じなら、速度定数はどちらも

$$\exp\left(\frac{4.0}{2.48}\right) = \exp(1.61) \approx 5.0$$

倍です。存在比 $K = k_{\mathrm{P}\to\mathrm{Q}}/k_{\mathrm{Q}\to\mathrm{P}}$ は、同じ倍率どうしの比なので変わりません。
(b) Q から遷移状態までの障壁も同じだけ下がるので、Q → P も速くなります。
(c) 1.6 は 4.0/2.48 で、指数をとり忘れた値です。
(d) 遷移状態の高さは K に入らないので、遷移状態だけを動かしても存在比は変わりません。

目安で確かめると、4.0 kJ/mol は 5.7 kJ/mol（10 倍）より小さいので、10 倍より小さい倍率になるはずです。この結論は、配座の自由エネルギーと前因子が変わらないという前提に依存します。

2. **正解 (a)**。障壁は出発する状態から測ります。P → Q は $22-0=22$ kJ/mol のまま、Q → P は $22-6=16$ から $22-8=14$ kJ/mol に下がります。Q → P の速度定数は $\exp(2.0/2.48)=2.24$ 倍です。存在比は

$$\frac{[\mathrm{Q}]}{[\mathrm{P}]} = \exp\left(-\frac{6}{2.48}\right) = 0.089 \quad\to\quad \exp\left(-\frac{8}{2.48}\right) = 0.040$$

で、約 0.45 倍になります（$\exp(-2.0/2.48)=0.45$ とも計算できます）。
(b) 遷移状態は変わらないので、P から出る障壁は変わりません。G を動かした Q から出る障壁だけが変わります。
(c) 障壁を共通の基準から測る誤りです。Q の G を動かせば、Q から出る障壁と存在比が変わります。
(d) P も遷移状態も動いていないので、P → Q の障壁は 22 kJ/mol のままです。また、Q を高くすると Q の割合は減ります。

P → Q の速さは変わらず、Q → P だけが速くなった結果として、存在比が Q の少ない側へ動いた、と読むこともできます。

3. **正解 (c)**。$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ に、単位をそろえて代入します。$T\Delta S = 298 \times 7.62 \times 10^{-3} = 2.27$ kJ/mol（$R\ln 2.5 = 7.62$ J/(K · mol)）なので、

$$\Delta G = 1.5 - 2.27 = -0.77 \text{ kJ/mol}$$

です。$\Delta G < 0$ なので V のほうが多くなります。

(a) ΔH だけで判断し、$-T\Delta S$ の項を忘れた誤りです。E（H）の低いほうが、どの温度でも多いとは限りません。

(b) 符号の取り違えです。$-T\Delta S$ は ΔG を下げる向きに働きます。

(d) $\Delta G = 0$ になるのは $T = \Delta H/\Delta S = 1500/7.6 \approx 197$ K のときで、298 K ではありません。

ΔS の単位は J/(K·mol)、ΔH は kJ/mol なので、どちらかにそろえてから計算します。そろえ忘れると $T\Delta S$ が 1000 倍ずれます。この結論は、極小のまわりを放物線で近似し、ΔH・ΔS が温度によらないという前提に依存します。

適用条件と限界.

1. **正解 (a)**。平衡の存在比は $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$ で、二つの配座の G の差だけで決まります。遷移状態の高さは比 $k_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}/k_{\mathrm{B}\to\mathrm{A}}$ の中で消えるので、K からは決まりません。遷移状態の高さを知るには、変換の速度定数（たとえば温度を変えた NMR のシグナルの形）を測る必要があります。

   (b) ΔG° は二つの配座の差で、遷移状態の高さは含みません。

   (c) 配座の G と遷移状態の高さは別々に変えられます（第 1 章の 図 1-23）。G の低い配座ほど遷移状態も高い、という決まりはありません。

   (d) 基底状態の配座の存在比は、基底状態の G の図で決まります。足りないのは電子状態の情報ではなく、速さの情報です。
2. **正解 (b)**。アイリングの式は、遷移状態に達した分子が必ず生成物の側へ進む（透過係数 1）と仮定しています。周りの摩擦が強いと、遷移状態に達した分子の一部が反応物の側へ押し戻され、透過係数が 1 より小さくなります。$\Delta G^\ddagger$ が同じでも、前因子が変われば速度定数は変わります。粘度を変えて速度定数を測るのは、この効果を確かめる方法です。

   (a) 存在比が変わっても、それだけでは変換の速度定数は変わりません（速度定数は出発する状態から遷移状態までで決まります）。

   (c) 電子の運動が原子核より速いことは、溶媒の粘度では変わりません。

(d) 遷移状態の数が溶媒の粘度で変わる理由はありません。経路が増えたのなら、速くなる向きに働きます。

3. **正解 (d)**。光を吸った分子は、基底状態とは違う励起状態のポテンシャルエネルギー曲面に移り、そこで安定な形へ動きます（エチレンなら 90° のねじれ）。暗所と存在比が違うのは、「一つの電子状態のポテンシャルエネルギー曲面の上で動く」という前提が崩れているためと考えるのが自然です。基底状態での入れ替わりは遅いので、戻った形がしばらく残り、存在比が暗所と違って見えます。吸収・発光を測れば確かめられます。
(a) 温度は一定に保っているので、温度の効果ではありません。光を吸った分子は励起状態の曲面の上にいます。
(b) 光を吸うと、遷移状態だけでなくポテンシャルエネルギー曲面全体が変わります。また、遷移状態だけが変わっても存在比は変わりません。
(c) 励起状態でも、原子の配置ごとにエネルギーは決まり、ポテンシャルエネルギー曲面は描けます。変わるのは曲面の形です。

設計と検証.

1. **正解 (c)**。Q の割合を増やすには、Q の G を P に対して低くします。そのとき Q から出る障壁（遷移状態 − Q）は、Q を下げた分だけ上がってしまいます。遷移状態も同じだけ下げれば、Q → P の障壁は変わらず、速度定数も変わりません（P → Q は速くなります）。
(a) Q の割合は増えますが、Q から出る障壁が上がり、Q → P が遅くなります。
(b) 遷移状態だけを動かしても、存在比は変わりません。
(d) P の G を低くすると、P の割合が増え、Q の割合は減ります。
　実際の分子で配座と遷移状態の G を同じだけ動かせるとは限りません。改変の後に、存在比と両方向の速度定数を別々に測って確かめます。
2. **正解 (b)**。存在比は $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ で決まります。いくつかの温度で K を測り、各温度の $\Delta G = -RT\ln K$ を T に対して描くと直線になり（図 1-12 の右）、傾きが $-\Delta S$、$T = 0$ への外挿が ΔH です（$\ln K$ を $1/T$ に対して描くファントホッフの式でも同じです。第 2 章 2.6 節）。ΔH が計算の ΔE と同じ向き（U が低い）で、ΔS が V の側に大きければ、ずれはエントロピーの差で説明できます。それがポテンシャルの幅によるかは、計算の振動数から見積もった ΔS と比べて確かめます。

(a) 一つの温度の測定をくり返しても、ΔH と ΔS は分けられません。

(c) 速度定数は遷移状態の情報で、二つの配座の ΔS は分かりません。

(d) 基底状態の配座の存在比の問題なので、電子状態を確かめても答えになりません。

3. **正解 (d)**。半減期 1 時間に当たる速度定数は $k = \ln 2 / 3600 = 1.93 \times 10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}}$ です。アイリングの式を $\Delta G^{\ddagger}$ について解くと

$$\Delta G^{\ddagger} = RT \ln\!\left(\frac{k_{\mathrm{B}} T / h}{k}\right) = 2.48 \times \ln\!\left(\frac{6.2 \times 10^{12}}{1.93 \times 10^{-4}}\right) = 2.48 \times 38.0 \approx 94\ \mathrm{kJ/mol}$$

です。障壁がこれより高ければ、半減期は 1 時間より長くなります。

(a) 21 は前因子を $1\ \mathrm{s^{-1}}$ とした値（$-RT\ln k$）で、$k_{\mathrm{B}}T/h$ を忘れています。

(b) 38 は対数の値そのもので、RT を掛け忘れています。

(c) 41 は自然対数 ln の代わりに常用対数 $\log_{10}$ を使った値です。

目安で確かめると、障壁が 5.7 kJ/mol 上がるごとに半減期は 10 倍長くなります。この結論は、透過係数を 1 とし、二つの配座の両方向の障壁がどちらも 94 kJ/mol 以上あるという前提に依存します。研究の実例のソトラシブ（障壁 140 kJ/mol 超）は、この条件を大きく上回っています。

第 2 章

概念確認.

1. **正解 (b)**。単位をそろえて代入すると

$$\frac{p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{A}}} = \exp\!\left(-\frac{3.5}{2.48}\right) = \exp(-1.41) = 0.24$$

です。差 3.5 kJ/mol は RT（2.48 kJ/mol）の 1.4 倍なので、同じ桁の 1/4 ほどになります。

(a) 0.20 は比ではなく、B の割合 $p_{\mathrm{B}}/(p_{\mathrm{A}}+p_{\mathrm{B}}) = 0.24/1.24$ です。

(c) 1.0 は R を J/(K · mol) のまま kJ/mol の ΔG と組み合わせた値（$\exp(-3.5/2478)$）です。

(d) 4.1 は指数の符号を逆にした値で、高いほうの B が多くなってしまいます。

2. **正解 (a)**。三つの等価な極小の重みを足すと $3e^{-G_\mathrm{N}/RT}$ です。これを $e^{-G'_\mathrm{N}/RT}$ と書き直すと、$G'_\mathrm{N} = G_\mathrm{N} - RT\ln 3$ になります。等価な極小が 3 つあることで、まとめた状態は $RT\ln 3$（298 K で 2.7 kJ/mol）だけ低く見えます。エントロピーでいえば $R\ln 3$ 大きいことに当たります。
   (b) 符号が逆です。等価な極小が多いほど、まとめた状態は有利になります。
   (c) 極小の数（縮重度）は、G に掛けるのではなく、重み（ボルツマン因子）に掛けます。
   (d) 縮重度の分 $RT\ln 3$ を二度引いています。まとめた G'_N から求めた重みに、さらに縮重度 3 を掛けたのと同じ二重計数です。
3. **正解 (c)**。入れ替わりがシグナルの位置の差（周波数の差）より速いと、核は二つの位置を感じ分けられず、割合で重みづけした平均の位置（$X_\mathrm{obs} = \sum_i p_i X_i$）に 1 本のシグナルが出ます。
   (a) 1 本しか見えなくても、配座が一つとは限りません。この分子は二つの配座をとることが分かっています。
   (b) 二つの配座で化学シフトが同じなら 1 本になりますが、「必ず」同じとは言えません。ふつうは違い、平均の位置に出ます。
   (d) 速い入れ替わりでは、少ない配座も平均の位置に寄与します。シグナルは最安定の配座の位置ではなく、平均の位置に出ます。
   入れ替わりが遅い（低温など）と、配座ごとのシグナルが分かれて見え、面積の比が割合の比になります（第 2 章の 図 2-3）。

応用：条件を変えたときの予測.

1. **正解 (c)**。重みは極小ごとに数え、F は 3 つ足します。

$$q = 1 + 3\times 0.365 = 2.095, \quad p_{\mathrm{F\,(合計)}} = \frac{3\times 0.365}{2.095} = \frac{1.095}{2.095} = 0.52$$

   です。F の一つずつは E より 2.5 kJ/mol 高いのに、3 つ合わせると E（48 %）より多くなります。差 2.5 kJ/mol が $RT\ln 3 = 2.7$ kJ/mol より小さいからです。
   (a) 17 % は F 一つ分の割合（0.365/2.095）です。
   (b) 27 % は F を一つだけ数えた値（0.365/1.365）です。
   (d) 77 % は二重に数えた値です。まとめた $G' = 2.5 - RT\ln 3 = -0.22$ kJ/mol

を使ったうえで、さらに 3 を掛けると、重みが $3 \times e^{0.22/2.48} = 3.28$、割合が $3.28/4.28 = 0.77$ になります。

2. **正解 (d)**。298 K での差は

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 6.0 - 298 \times \left(15.0 \times 10^{-3}\right) = 6.0 - 4.47 = +1.53 \text{ kJ/mol}$$

で正なので、U が多く、V は 35 % です。$\Delta H > 0$ なので、ファントホッフの式から、温度を上げると $K = [\text{V}]/[\text{U}]$ は増えます（350 K で V は 44 %）。$\Delta G = 0$ になるのは $T = \Delta H/\Delta S = 6.0/\left(15.0 \times 10^{-3}\right) = 400$ K です。

(a) 温度での動きは ΔH の符号で決まります。$\Delta H > 0$ なので、V は減りません。

(b) 298 K では $\Delta G > 0$ なので、V は少ない側です。$\Delta S > 0$ だけを見ると誤ります。

(c) $\Delta H \neq 0$ なら、割合は温度で変わります。

この結論は、ΔH・ΔS が温度によらないという前提に依存します。V は H の高い側なので、この系では「温度を上げると、少ない側が増える」が成り立ちます。

3. **正解 (b)**。$K_{\text{obs}} = fK_{\text{C}}$ で、柔軟な受容体と環にした受容体を比べます。

$$K_{\text{柔軟}} = \frac{1}{9} \times 9.0 \times 10^3 = 1.0 \times 10^3 \text{M}^{-1}, \quad K_{\text{環}} = 1 \times \frac{9.0 \times 10^3}{4} = 2.25 \times 10^3 \text{M}^{-1}$$

なので、環にした受容体は柔軟な受容体の 2.25 倍です（$K_{\text{柔軟}}$・$K_{\text{環}}$ はどちらも K_{obs}）。自由エネルギーでは $RT\ln 2.25 = 2.0$ kJ/mol 有利です。柔軟な受容体で挟める形だけに限るときに G が上がっていた $RT\ln 9 = 5.4$ kJ/mol がなくなる一方、ひずみで $\Delta G^\circ_{\text{C}}$ が $RT\ln 4 = 3.4$ kJ/mol 高く（不利に）なった、と読めます。

(a) 1/4 倍は、f が 1/9 から 1 になる効果を忘れた値です。

(c) 9 倍は、ひずみによる K_{C} の低下を忘れた値です。

(d) 36 倍は、9 と 4 を掛けた値で、ひずみの効果の向きを逆にしています。

環にして強くなるかどうかは、f の得と K_{C} の損の大小で決まります。ひずみで K_{C} が 1/9 より小さくなれば、環にした受容体は柔軟な受容体より弱くなります。

適用条件と限界.

1. **正解 (d)**。結合定数を決めるのは $\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$ です。水素結合を増やすと、結合した形がさらに締まってポテンシャルの幅が狭くなる、まわりの溶媒の並び方が変わるなどで、ΔS も不利になりえます（エンタルピーとエントロピーの補償）。第 2 章の 図 2-24 の、水素結合の部位を足した受容体では、ΔH が 10 kJ/mol 有利になっても、ΔG° は 0.7 kJ/mol しか下がらず、結合定数は 1.3 倍でした。予測には、$-T\Delta S$ の変化か、ΔG° そのものの見積もりが要ります。
   (a) ΔG° には $-T\Delta S$ の項も入ります。ΔH の変化がそのまま ΔG° の変化になるのは、ΔS が変わらないときだけです。
   (b) 補償があっても、ΔG° の向きまで逆になるとは限りません。「必ず小さくなる」とは言えません。
   (c) エントロピーは、分子の形や動きやすさ、溶媒の並び方で変わります。部位を足せば変わりえます。

   確かめるには、改変の前後で K を測り、温度を変えた測定か等温滴定熱量測定（ITC）で ΔH と ΔS を分けます。
2. **正解 (a)**。$R\ln 3$ は、三つの配座を均等にとっている（$p = 1/3$ ずつ）単結合を一つの配座に固定したときに失う分です。二つの配座が 4 kJ/mol 高いと、298 K の割合は

$$e^{-4/2.48} = 0.20, \quad p = \frac{1}{1.40}, \frac{0.20}{1.40}, \frac{0.20}{1.40} = 0.715, 0.143, 0.143$$

   で、もともと G の最も低い配座に偏っています。第 2 章の発展の式 $S_{\mathrm{conf}} = -R\sum_i p_i \ln p_i$ で数えると 6.6 J/(K · mol) で、固定して失う分は 9.1 J/(K · mol) より小さくなります。
   (b) 極小の数が同じでも、G が違えば分布の広がりが違います。$R\ln 3$ は三つの G が等しいときの上限です。
   (c) G の高い配座から移るときのエネルギーの変化は ΔH に入り、エントロピーを大きくはしません。
   (d) 固定する前は 29 % が G の高い二つの配座にあったので、固定すれば分布が狭くなり、エントロピーを失います。

3. **正解 (a)**。未知の量は p_{A} と p_{B} で、$p_{\mathrm{A}}+p_{\mathrm{B}}=1$ と $X_{\mathrm{obs}}=p_{\mathrm{A}}X_{\mathrm{A}}+p_{\mathrm{B}}X_{\mathrm{B}}$ の二つの式があります。配座ごとの値 X_{A}・X_{B} が分かれば

$$p_{\mathrm{A}}=\frac{X_{\mathrm{obs}}-X_{\mathrm{B}}}{X_{\mathrm{A}}-X_{\mathrm{B}}}$$

と求まります。X_{A}・X_{B} は、低温で入れ替わりを遅くして分かれたシグナルの位置や、計算から見積もります。ただし、低温で測った X_i が室温でも同じだという前提が要ります。
(b) 遷移状態の高さは入れ替わりの速さを決めますが、割合（存在比）には入りません。
(c) X_{obs} が一つ分かっても、X_{A}・X_{B} が分からなければ、平均の位置から割合は決まりません。
(d) 速度定数からは、平均が成り立つ（入れ替わりが速い）ことは確かめられますが、割合は分かりません。

設計と検証.

1. **正解 (b)**。それぞれの f を求めます。
   - (a)：挟める形の重みが $e^{2.8/2.48}=3.09$ になり、$f=3.09/(3.09+8)=0.28$ です。
   - (b)：1 本を挟める形の向きで固定すると、残りの組は 3 通りで、そのうち 1 通りが挟める形なので $f=1/3=0.33$ です。
   - (c)：入れ替わりの障壁を下げても配座ごとの G は変わらないので、$f=1/9=0.11$ のままです。入れ替わりが速くなるだけです。
   - (d)：挟める形の向きをとれなくなるので、$f=0$ です。

   挟める形の G を 2.8 kJ/mol 下げるより、単結合を 1 本固定して形の数を 9 から 3 に減らすほうが、f を大きくします。$-RT\ln f$ で言えば、(b) は G が上がる分を $RT\ln 9=5.4$ から $RT\ln 3=2.7$ kJ/mol に減らします。この結論は、固定しても K_{C} が変わらないという前提に依存します。
2. **正解 (c)**。二つの温度のファントホッフの式の差をとると

$$\ln\frac{K_2}{K_1}=-\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

です。$\ln(0.50/3.5) = -1.946$、$1/350 - 1/250 = -1.143 \times 10^{-3}$ K^{-1} なので

$$\Delta H = -8.314 \times \frac{-1.946}{-1.143 \times 10^{-3}} = -1.416 \times 10^{4}\ \text{J/mol} = -14.2\ \text{kJ/mol}$$

です。250 K の式に戻すと

$$\Delta S = R \ln K_1 + \frac{\Delta H}{T_1} = 8.314 \times \ln 3.5 + \frac{-14160}{250} = 10.4 - 56.6 = -46.2\ \text{J/(K·mol)}$$

で、$46.2/9.13 = 5.1$ なので、約 5 本です。

(a) $\Delta S = R \ln K_1 = +10.4$ J/(K · mol) と、$\Delta H/T$ の項を落とした誤りです。

(b) 約 2 本は、自然対数 ln の代わりに常用対数 $\log_{10}$ を使った値です（ΔH が −6.1 kJ/mol、ΔS が −20 J/(K · mol) と出ます）。

(d) 約 9 本に当たる $\Delta S = -82$ J/(K · mol) は、このデータからは出てきません（9 は単結合 2 本の向きの組の数で、本数ではありません）。

この見積もりは、ΔH・ΔS が温度によらず、ΔS が単結合の固定の分だけだという前提に依存します。水素結合でポテンシャルの幅が狭くなる分（負）や溶媒の並び方の変化（正にも負にもなる）も ΔS に入るので、「5 本」はこのモデルの中での目安です。

3. **正解 (d)**。ファントホッフの式の切片は $\Delta S/R$ なので、$\Delta S = 0.69R = 5.7$ J/(K · mol) です。等価な極小の数（gauche が 2 つ）による分は $R \ln 2 = 5.8$ J/(K · mol) で、ほぼ等しくなります。gauche のポテンシャルの幅が anti の r 倍なら、さらに $R \ln r$ が加わるはずですが、その余地はほとんどありません。

(a) 切片が 0 でないのは、gauche の等価な極小が 2 つあるからです。これだけでは幅の違いの証拠になりません。

(b) ΔH を表すのは傾き（$-\Delta H/R$）で、切片はエントロピーを表します。

(c) いくつかの温度で測ってファントホッフの式に合わせれば、ΔS が求まります。1 点の測定では ΔG しか分かりません。

外挿の切片を使うので、ΔH・ΔS が温度によらない（熱容量の差がない）という前提に依存します。直線であることは、この前提を支持する材料です。

第 3 章

概念確認.

1. **正解 (b)**。$K = \exp(-\Delta G^\circ / RT) = \exp(4.5/2.48) = 6.1$ です。1 対 1 の異性化なので、B の割合は

$$\frac{K}{1+K} = \frac{6.1}{7.1} = 0.86$$

です。ΔG° が負でも、平衡では A が 14 % 残ります。

(a) ΔG° は「全部 A」と「全部 B」の G の差で、負でも全部が B になるわけではありません（第 3 章の 図 3-3。図では A が反応物、B が生成物です）。

(c) 64 % は、指数をとらずに $4.5/2.48 = 1.81$ を K とした値（1.81/2.81）です。

(d) 14 % は符号を逆にした値で、A の割合です。

2. **正解 (a)**。反応物側（HA + B）は中性なので、規約によりません。生成物側（A^- + BH^+）は陽イオン 1 つと陰イオン 1 つで、$(+c) + (-c) = 0$ です。電荷の釣り合った組なので、$\Delta\Delta G^\circ$ は変わりません。

(b) 陽イオンの $+c$ だけを数え、陰イオンの $-c$ を忘れています。

(c) 陰イオンの $-c$ だけを数えています。

(d) 陽イオンと陰イオンで c の符号が逆であることを忘れ、同じ向きに足しています。

　規約の違いが効くのは、別々の文献から陽イオンと陰イオンの値を一つずつ取って組み合わせるときです。

3. **正解 (c)**。同じ溶媒の中なら H^+ の基準が共通なので、pKa の差はそのまま解離の ΔG° の差です。

$$\Delta\Delta G^\circ = 5.7 \times (9.0 - 6.5) = 5.7 \times 2.5 = 14 \text{ kJ/mol}$$

で、pKa の小さい HA1 のほうが ΔG° が小さく、強い酸です。

(a) 向きが逆です。pKa が大きいほど、解離の ΔG° は大きくなります。

(b) pKa の差 2.5 に $RT \ln 10 = 5.7$ kJ/mol を掛け忘れています。

(d) 同じ溶媒で測った pKa は、どちらもその溶媒に溶けた H^+ を基準にしているので、比べられます。比べられないのは、溶媒の違う pKa です。

応用：条件を変えたときの予測.

1. **正解 (b)**。両側の和を先に求めます。

$$\Delta G_{\mathrm{tr}}(\text{反応物側}) = -7 + (-9) = -16, \quad \Delta G_{\mathrm{tr}}(\text{生成物側}) = -28 + (-3) = -31 \ \mathrm{kJ/mol}$$

なので $\Delta\Delta G^{\circ} = -31 - (-16) = -15$ kJ/mol、

$$\frac{K_{\mathrm{Y}}}{K_{\mathrm{X}}} = \exp\!\left(\frac{15}{2.48}\right) = \exp(6.05) \approx 420$$

です。平衡は右へずれます。

(a) 約 4800 倍は、酸の組（RCOOH と $\mathrm{RCOO^-}$）だけを見て $-28-(-7) = -21$ kJ/mol とした値です。両側とも二つの化学種の和をとります。

(c) 約 6 倍は、指数をとらずに $15/2.48 = 6.0$ を答えた値です。

(d) $\Delta\Delta G^{\circ}$ の符号を逆にした値です。

目安で確かめると、15 kJ/mol は 5.7 kJ/mol の約 2.6 倍なので、10 倍の 2.6 回分（約 400 倍）です。X から Y へ移すときに $\mathrm{RCOO^-}$ が大きく下がる（-28）ことが効いていますが、$\mathrm{R'_3NH^+}$ の下がり方（-3）は反応物のアミン（-9）より小さいので、その分だけ差が縮んでいます。

2. **正解 (d)**。ボルンの式で、比誘電率 $3 \to 36$ へ移すときの陰イオンの移行自由エネルギーは $-W_0(1/3 - 1/36) = -0.306 W_0$ です。

$$\Delta G_{\mathrm{tr}}(\mathrm{A^-}) = -232 \times 0.306 = -71.0, \quad \Delta G_{\mathrm{tr}}(\mathrm{B^-}) = -154 \times 0.306 = -47.1 \ \mathrm{kJ/mol}$$

反応物側は $\mathrm{A^-}$ + HB、生成物側は HA + $\mathrm{B^-}$ で、HA と HB の移行は同じとみなすので

$$\Delta\Delta G^{\circ} = -47.1 - (-71.0) = +23.9 \ \mathrm{kJ/mol}$$

$$\frac{K_{36}}{K_{3}} = \exp\!\left(-\frac{23.9}{2.48}\right) = e^{-9.6} \approx 7 \times 10^{-5}$$

です。極性の溶媒では、小さく電荷の集中した $\mathrm{A^-}$ のほうが大きく下がるので、$\mathrm{A^-}$ のある反応物側へ（左へ）ずれます。

(a) 符号を逆にした値です。小さな陰イオンのほうが溶媒和で多く下がります。

(b) 電荷が同じでも半径が違えば $W_0 \propto 1/a$ が違い、移行自由エネルギーは同じ

になりません。

(c) 0.67 は W_0 の比で、平衡定数の比ではありません。平衡定数の比は、差を RT で割った指数で決まります。

この結論はボルンの式（一様な誘電体）に依存します。36 の溶媒がプロトン性溶媒なら、小さな A^- はさらに大きく下がり、左へのずれはもっと大きくなると考えられます。また、比誘電率 3 の溶媒では、実際にはイオンは対イオンとイオン対をつくりやすく（適用条件と限界 2)、ここでの値は自由イオンとみなしたモデルの見積もりです。

3. **正解 (c)**。塩基の強さは共役酸 BH^+ の pKa で表し、比べる両側は BH^+ と B + H^+ です。改変で BH^+ の側が 4.0、B の側が 1.0 kJ/mol 下がるので、解離 $BH^+ \rightarrow$ B + H^+ の ΔG° の変化は

$$(-1.0) - (-4.0) = +3.0 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a} = \frac{3.0}{5.7} = +0.53$$

で、pKa は $5.2 + 0.53 = 5.7$ になります。共役酸の pKa が上がるので、より強い塩基になります。

(a) 約 4.5 は、B の側を忘れたうえに、向きも逆にした値（$5.2 - 4.0/5.7$）です。

(b) 約 4.7 は、向きを逆にした値です。BH^+ の側（解離する前の側）が多く下がると、解離の ΔG° は大きくなります。

(d) 約 5.9 は、BH^+ の側だけを見て、B の側も下がったことを忘れた値（$5.2 + 4.0/5.7$）です。

式 (3.15) と同じく、両側の変化の差で決まります。同じ溶媒の中の比較なので、H^+ の基準は共通です。

適用条件と限界.

1. **正解 (d)**。pKa の基準は、その溶媒に溶けた H^+ です。溶媒 1 の 6.0 と溶媒 2 の 7.5 では基準が違うので、差の 1.5 から酸の強さは決まりません。同じ溶媒の値にそろえるには、たとえば HA2 について、熱力学サイクル（式 (3.14)）の右辺 $\Delta G_\mathrm{tr}(\mathrm{A_2^-}) + \Delta G_\mathrm{tr}(\mathrm{H^+}) - \Delta G_\mathrm{tr}(\mathrm{HA_2})$ が要ります。

(a) 溶媒の違う pKa を、そのまま比べています。

(b) H^+ の溶媒和がどちらで強いかは、このデータからは分かりません。分かったとしても、HA と A^- の分が要ります。

(c) pKa の差には H^+ の溶媒和の違いも入っているので、A^- の溶媒和の差そのものではありません。

いちばん確実なのは、二つの酸を同じ溶媒で測り直すことです。

2. **正解 (b)**。誘電率の低い溶媒では、A^- と BH^+ が離れずにイオン対をつくります。イオン対ができると、自由イオンだけを仮定して濃度から求めた値は、全体の濃度によって変わります（自由イオンとイオン対の割合が濃度で変わるため）。平衡に「自由イオン ⇌ イオン対」を足して解析し直します。

(a) 温度が同じなら、平衡定数は濃度によりません。値が変わったことは、仮定したモデルが合っていないしるしです。

(c) ボルンの式は、この平衡定数の求め方には使っていません。半径を変えても、濃度による変化は説明できません。

(d) 1〜10 mM の溶質で、溶媒の比誘電率が平衡を変えるほど変わるとは考えにくく、変わるとしてもイオン対の形成のほうが先に効きます。

確かめるには、もっと広い濃度範囲で測り、イオン対の平衡を入れたモデルで濃度によらない定数が得られるかを見ます。

3. **正解 (d)**。溶媒 W はプロトン性溶媒なので、O^- はもともと溶媒分子と水素結合しています。置換基の N–H が O^- に水素結合すると、その場所にいた溶媒の水素結合を 1 本失うので、A^- の側が下がる分（差し引きの得）が小さくなります（第 3 章の 図 3-23）。V では $1.6 \times 5.7 = 9.1$ kJ/mol、W では $0.4 \times 5.7 = 2.3$ kJ/mol です。

(a) 分子内の水素結合は、隣の原子どうしの特異的な相互作用で、誘電応答の飽和では説明できません。誘電率の大小だけでは、得が 1/4 になる理由になりません。

(b) 置換基は同じなので、水素結合の型（どちらの側を下げるか）が溶媒で入れ替わる理由はありません。HA の側だけが下がるなら、pKa は上がるはずです。

(c) それぞれの溶媒の中で、改変の前後の pKa を比べています。同じ溶媒の中の差なので H^+ の基準は打ち消し合い、下がり方どうしを比べることには意味があります（何 kJ/mol 得をしたかの比較）。

改変の効果は、使う溶媒で測る必要があります。IR の O–H 伸縮や NMR で、どちらの溶媒でも分子内の水素結合ができているかも確かめます。

設計と検証.

1. **正解 (a)**。候補ごとに両側の和の差 $\Delta\Delta G^\circ$ を求めます。
   - P：反応物側 $-3-1=-4$、生成物側 $-14-2=-16$、$\Delta\Delta G^\circ=-12$ kJ/mol、K は $\exp(12/2.48)\approx 130$ 倍です。
   - Q：反応物側 -22、生成物側 -29、$\Delta\Delta G^\circ=-7$ kJ/mol、約 17 倍です。
   - R：反応物側 -2、生成物側 -10、$\Delta\Delta G^\circ=-8$ kJ/mol、約 25 倍です。

   (b) Q は A^- がいちばん大きく下がりますが、反応物側も大きく下がるので、差は小さくなります。
   (c) R は反応物側がほとんど変わりませんが、生成物側の下がり方も小さく、差は P より小さくなります。
   (d) 4 つとも下がることは、平衡定数が同じことを意味しません。比べるのは両側の差です。

   この判断は、移行自由エネルギーの予測が正しく、自由イオンで考えてよいという前提に依存します。選んだ溶媒で平衡定数を測って確かめます。
2. **正解 (a)**。ファントホッフの式（式 (2.16)）で、平衡定数の温度変化の傾きから ΔH°、切片から ΔS° が分かります。X と Y で比べれば、溶媒を替えた効果 $\Delta\Delta H^\circ$ と $\Delta\Delta S^\circ$ が分かり、平衡定数の増加がどちらの寄与によるかが言えます（第 3 章 3.2 節 の発展の箱）。
   (b) 一つの温度の測定をくり返しても、ΔG° しか分かりません。
   (c) ボルンの式は溶媒を一様な誘電体とみるので、水素結合（エンタルピーの寄与の候補）を含みません。測定の代わりにもなりません。
   (d) 濃度を変える測定は、自由イオンの前提（イオン対）を確かめるもので、ΔH と ΔS は分けられません。

   溶媒和では ΔH と ΔS が打ち消し合う向きに動くことが多い（補償）ので、ΔG の差が小さくても、内訳は大きく違いうることに注意します。
3. **正解 (c)**。$K_{\mathrm{Y}}=K_{\mathrm{X}}\times\exp(-\Delta\Delta G^\circ/RT)$ を候補ごとに求めます。

$$4.0\times10^{-4}\times56=0.022,\quad 4.0\times10^{-4}\times950=0.38,\quad 4.0\times10^{-4}\times1.07\times10^{4}=4.3$$

   $K>1$ になるのは候補 3 だけです。必要な倍率は $1/(4.0\times10^{-4})=2500$ 倍で、$\Delta\Delta G^\circ<-RT\ln 2500=-19.4$ kJ/mol に当たります。HA と B を等量で混ぜる

と、生成物の割合は $\sqrt{K}/\left(1+\sqrt{K}\right)$ で、候補 3 で 67 %、候補 2 で 38 % です。
(a) 平衡定数は 56 倍になりますが、0.022 で反応物側が主のままです。
(b) 約 950 倍になっても 0.38 で、まだ 1 に届きません。
(d) 平衡定数が増えることと、生成物が主になること（K の値が 1 を超えること）は別の問いです（第 3 章の例題）。

この判断は、K_{X} と $\Delta\Delta G^{\circ}$ の予測が正しく、自由イオンで考えてよいという前提に依存します。予測の不確かさが数 kJ/mol あれば、候補 3 でも K は 1 の前後に来るので、Y で平衡定数を測って確かめます。

第 4 章

概念確認.

1. **正解 (b)**。障壁は出発する状態から測るので、B から $\mathrm{TS_B}$ までは $57.5-2.5=55$ kJ/mol です。
(a) 2.5 は二つの配座の G の差で、存在比を決める量です。
(c) 57.5 は $\mathrm{TS_B}$ を共通の基準（A）から測った高さで、遷移状態の高さです。B から出る障壁ではありません。
(d) 62 は $\mathrm{TS_A}$ の高さで、A から出る障壁です。
配座が速く行き来するなら、生成物比は二つの遷移状態の G の差 $62-57.5=4.5$ kJ/mol で決まり、$\mathrm{Q/P}=\exp(4.5/2.48)\approx 6.1$ です（第 4 章 式 (4.9)）。障壁の差（$62-55=7.0$）で出すと 17 倍になり、存在比の分を落とします。
2. **正解 (d)**。生成物が R に戻れて十分長く待つと、R・P1・P2 は平衡の存在比に落ち着き、比は R・P1・P2 の G の差で決まります（平衡支配）。P2 は P1 より 6.0 kJ/mol 低いので、$\mathrm{P2/P1}=\exp(6.0/2.48)\approx 11$、生成物のうち P2 が約 92 % です（R も平衡で 0.7 % ほど残ります）。
(a) 障壁の差 3.0 kJ/mol から出した 77∶23 は、生成物が戻れない、あるいは反応の初めの比（速度支配）です。十分長く待てば、この比から離れます。
(b) 平衡の比に障壁の高さは入りません。障壁の差を生成物の G の差から引くのは、二つの支配を混ぜた誤りです。
(c) 障壁の低さと生成物の G の低さは、別の時間で効きます（初めは障壁、十分待てば生成物の G）。打ち消し合うのではありません。

初めは P1 が多く、時間とともに P2 に移っていきます（第 4 章 図 4-3）。どの時点で止めるかで、主生成物が入れ替わります。

3. **正解 (c)**。アレニウスの図の傾きは $-E_{\mathrm{a}}/R$ なので、傾きが同じなら E_{a}（したがって $\Delta H^{\ddagger}$）は同じで、$\Delta\Delta H^{\ddagger} = 0$ です。切片 $\ln A$ の差は前因子の比で、アイリングの式では $\Delta S^{\ddagger}/R$ の差に当たります。$\Delta\Delta S^{\ddagger} = R\ln 10 = 19\ \mathrm{J/(K\cdot mol)}$ で、速さの比は $\exp\!\left(\Delta\Delta S^{\ddagger}/R\right) = 10$ 倍です。$\Delta\Delta H^{\ddagger} = 0$ なので、比は温度によりません。

   (a) E_{a} が同じでも、前因子 A（活性化エントロピー $\Delta S^{\ddagger}$）が違えば速さは違います。E_{a} だけでは速さは比べられません。

   (b) E_{a} の差は傾きの差に現れます。傾きが同じなので E_{a} は同じです。

   (d) 比が温度で変わるのは $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ が 0 でないときです（傾きが違うとき）。

   この判断は、測った温度の範囲で $\Delta H^{\ddagger}$・$\Delta S^{\ddagger}$ が一定で、二つの経路の透過係数が同じという前提に依存します。

応用：条件を変えたときの予測.

1. **正解 (c)**。配座変換が速いので、$v_{\mathrm{P}} : v_{\mathrm{Q}} = p_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{P}} : p_{\mathrm{B}}k_{\mathrm{Q}}$ です。k_{P} を 1 とすると

$$v_{\mathrm{P}} : v_{\mathrm{Q}} = 0.80 \times 1 : 0.20 \times 30 = 0.8 : 6$$

   で、Q の割合は $6/6.8 = 0.88$ です。

   (a) 配座の存在比をそのまま生成物比にした誤りです。

   (b) 存在比（1/4）と速度定数の比（30 倍）が打ち消すと考えた誤りです。積は 7.5 です。

   (d) 速度定数の比 1：30 だけを見た値（Q 97 %）で、B が 20 % しかない分を落としています。

   共通の基準で見ると、$\mathrm{TS_B}$ は $\mathrm{TS_A}$ より $2.48 \times \ln 7.5 = 5.0\ \mathrm{kJ/mol}$ 低くなっています。この結論は、配座変換が反応より十分速く、生成物が行き来しないという前提に依存します。

2. **正解 (d)**。温度ごとに $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ を出してから比にします。

$$210\ \mathrm{K}\colon\ \Delta\Delta G^{\ddagger} = 5.0 - 210 \times 0.018 = +1.22\ \mathrm{kJ/mol},\quad \frac{k_{\mathrm{Q}}}{k_{\mathrm{P}}} = \exp\!\left(-\frac{1.22}{1.75}\right) = 0.50$$

   （問題の $e^{0.70} = 2.01$ を使えば $e^{-0.70} = 1/2.01 = 0.50$）

$$360\ \mathrm{K}\colon\ \Delta\Delta G^{\ddagger} = 5.0 - 360 \times 0.018 = -1.48\ \mathrm{kJ/mol},\quad \frac{k_{\mathrm{Q}}}{k_{\mathrm{P}}} = \exp\!\left(\frac{1.48}{2.99}\right) = 1.64$$

です。選択性が消える温度は $\Delta\Delta H^{\ddagger}/\Delta\Delta S^{\ddagger} = 5000/18 = 278$ K で、それより低温では P が、高温では Q が多くなります。

(a) 比の向き（$k_{\mathrm{P}}/k_{\mathrm{Q}}$）を取り違えた値です。

(b) $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ を落とし、$\Delta\Delta G^{\ddagger} = \Delta\Delta H^{\ddagger} = +5.0$ として計算した値です。

(c) $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ が一定でも、$-T\Delta\Delta S^{\ddagger}$ は温度に比例するので、$\Delta\Delta G^{\ddagger}$ は温度で変わります。

この例では、温めるほど $k_{\mathrm{Q}}/k_{\mathrm{P}}$ が大きくなります。278 K より上では、温めるほど Q の選択性が上がり、冷やすと下がります（「冷やせば選択性が上がる」とは逆）。278 K より下では、冷やすほど P の選択性が上がります。J と kJ をそろえて $T\Delta\Delta S^{\ddagger}$ を計算することにも注意します。

3. **正解 (b)**。存在比と速度定数の比に分けて考えます。B の G が 3.0 kJ/mol 下がるので、存在比 B/A は $\exp(3.0/2.48) = 3.4$ 倍です。B からの障壁は、$\mathrm{TS_B}$ が 1.0 下がり B が 3.0 下がるので $-1.0 - (-3.0) = +2.0$ kJ/mol 上がり、k_{Q} は $\exp(-2.0/2.48) = 1/2.2$ 倍です。積は $3.4/2.2 = 1.5$ 倍で、$\mathrm{TS_B}$ が 1.0 kJ/mol 下がった分 $\exp(1.0/2.48) = 1.5$ と一致します（第 4 章 式 (4.9)）。

(a) 存在比が増えた分だけを見ています。B からの障壁が上がった分を落としています。

(c) $\mathrm{TS_B}$ が動かない場合（相互作用が遷移状態に残らない、第 4 章 図 4-17 の (a)）なら変わりませんが、ここでは $\mathrm{TS_B}$ も 1.0 下がっています。

(d) 障壁が上がった分だけを見ています。存在比が増えた分を落としています。

遷移状態の G の差だけを見れば、計算は一段で済みます。この結論は、改変の後も配座が反応より十分速く行き来するという前提に依存します。

適用条件と限界.

1. **正解 (a)**。カーティン・ハメットの計算（式 (4.9)）では、生成物比だけから遷移状態の G の差が出ます。Q/P $=$ 65/35 $=$ 1.9 なので $RT\ln(65/35) = 1.5$ kJ/mol です。ただし、それが言えるのは、配座変換が生成物のできる反応より十分速く、反応のあいだも分布が保たれるときだけです（P と Q が行き来しないことは問題文で与えられています）。

(b) 生成物が行き来しない（速度支配）ので、生成物の G の差は比に効きません。

(c) 生成物比を決めるのは遷移状態の G の差で、障壁の値そのものは要りません。

(d) 配座変換が遅ければ、生成物比は遷移状態の G の差ではなく、初めの配座比と各配座の反応の速さで決まります（第 4 章 4.5 節）。

配座の比 78：22 は、遷移状態の G の差には要りませんが、A から P だけ、B から Q だけができるとすれば、障壁の差を出すのに使えます。$k_{\mathrm{Q}}/k_{\mathrm{P}} = (65/35)/(22/78) = 6.6$ で、B からの障壁は A からより 4.7 kJ/mol 低いことになります。配座変換の速さは、温度を変えた NMR で確かめます。

2. **正解 (c)**。$a \geq 100\ \mathrm{s^{-1}}$ にするには

$$\Delta G^{\ddagger} \leq RT \ln \frac{6.21 \times 10^{12}}{100} = 2.48 \times 24.9 = 62\ \mathrm{kJ/mol}$$

です。

(a) 11 は $RT \ln 100$ で、時間の比 100 を自由エネルギーに直した値です。障壁そのものではありません。

(b) 25 は $\ln(6.21 \times 10^{10})$ で、RT を掛け忘れています。

(d) 73 は $a \geq 1\ \mathrm{s^{-1}}$、つまり配座変換が反応と同じ時間になる障壁で、「十分速い」条件を満たしません。

第 4 章の例題のモデル（速いほうの反応が $100\ \mathrm{s^{-1}}$）では、障壁およそ 60 kJ/mol（$1/a$ が $1/k_{\mathrm{Q}}$ の半分ほど）まで、カーティン・ハメットの値にほぼ一致しました（4.6 節）。1/100 は余裕をみた目安で、許される障壁の高さは反応の速さによって変わります。実際には配座変換の速度定数を測って比べます。

3. **正解 (d)**。冷やすと選択性が下がる理由は二つ考えられます。一つは、$\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ が同じ符号で、冷やすと選択性が消える温度 $\Delta\Delta H^{\ddagger}/\Delta\Delta S^{\ddagger}$ に近づく場合です（第 4 章 図 4-6）。もう一つは、配座や中間体の入れ替わりが低温で遅くなり、カーティン・ハメットの前提が崩れて、生成物比が初めの配座比に近づく場合です（研究の実例）。二つの温度の結果だけでは区別できません。

(a) 「低温ほど選択性が上がる」がいつも言えるのは、$\Delta\Delta S^{\ddagger} = 0$ とみなせるときか、$\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $-T\Delta\Delta S^{\ddagger}$ が同じ経路を有利にするときです。

(b) 一つの説明ではありますが、入れ替わりが遅くなった可能性を除けないので「決まる」とは言えません。

(c) 生成物どうしが行き来しないことは確かめてあります。また、低温では逆反応も遅くなるので、平衡支配には移りにくくなります。

区別するには、いくつかの温度で生成物比を測ってアイリングプロットが直線になるかを見ること、−78 °C で配座（中間体）の入れ替わりの速さを NMR で測って反応の速さと比べることが役に立ちます。

設計と検証.

1. **正解 (b)**。P を 85 % 以上にするには $\mathrm{P/Q} \geq 85/15 = 5.7$、つまり今の 1 から 5.7 倍以上が要ります。$\mathrm{TS_B}$ が $\mathrm{TS_A}$ より $RT\ln 5.7 = 4.3$ kJ/mol 以上高くなる改変です。(b) は $\mathrm{TS_B}$ を 5.0 上げて差を 5.0 にするので、$\mathrm{P/Q} = 1 \times 7.5 = 7.5$（P 88 %）です。

   (a) A の G だけを下げても $\mathrm{TS_A}$ が同じなので、P/Q は 1 のままです（存在比 A/B は 17 倍に増えますが、A からの速さは 1/17 倍に下がり、積は変わりません）。

   (c) 向きは正しいのですが、$\mathrm{P/Q} = 1 \times 5.0 = 5.0$（P 83 %）で足りません。

   (d) 生成物が不可逆にできる（速度支配）ので、P の G は比に効きません。

   比を決めるのは $\mathrm{TS_B}$ と $\mathrm{TS_A}$ の差なので、$\mathrm{TS_A}$ を下げても $\mathrm{TS_B}$ を上げても同じように効きます。ただし $\mathrm{TS_B}$ を上げる改変は、反応全体を速くはしません。改変で配座変換が遅くならないこと（4.6 節）も確かめます。
2. **正解 (a)**。出発物がなくなった後で比が変わったので、生成物どうしが（出発物などを通して）行き来していると考えられます。速度支配から平衡支配へ移っている可能性を、単離した P を同じ条件に置いて直接確かめます。Q に変われば、24 時間後の比は平衡に近づいた比です。

   (b) 配座変換の速さは、出発物が反応するあいだの比を決めますが、出発物がなくなった後の変化は説明しません。

   (c) 遷移状態の計算は 10 分の比（速度支配の比）を説明するもので、比が時間で変わる理由を確かめる実験ではありません。

   (d) 測り直しても、10 分と 24 時間で比が変わることは説明できません。

   速度支配の比がほしいなら、反応を短く止めるか温度を下げて逆反応を遅くします。平衡支配の比がほしいなら、長く反応させます（第 4 章 図 4-3）。
3. **正解 (a)**。配座変換が反応より十分速ければ、どんな初めの割合から始めても、反応が進む前に平衡の分布（A 90 %・B 10 %）に戻るので、生成物比は初めの割

合によりません（第 4 章 4.5 節 の要点。反応のあいだ分布が平衡に保たれるので、初めの割合は効きません。式で確かめるなら同じ節の発展の箱の二つの極限）。生成物比が同じだったことは、カーティン・ハメットの条件にあることを示します。

(b) 変換が遅ければ、生成物比は初めの割合を反映するので、B を多くした試料では Q が増えるはずです。

(c) 二つの遷移状態の G が等しいなら P：Q ＝ 1：1 ですが、この実験は比の値ではなく、比が初めの割合によるかどうかを調べたものです。

(d) 生成物比が初めの割合によらないのは、カーティン・ハメットの条件のもとでだけです。配座の比は、障壁の差を出したり、改変がどこに効いたかを調べたりするのに使います。

この実験は、反応の温度に移してから配座の分布が平衡に戻るより前に、反応がどれだけ進むかを比べています。「生成物どうしが行き来しない」ことを先に確かめておくのは、平衡支配でも生成物比が初めの割合によらなくなるからです。

第 5 章

概念確認.

1. **正解 (d)**。D は H と電子の数も核の電荷も同じなので、電子が決めるポテンシャルエネルギー曲線の形（極小のエネルギー・ポテンシャルの幅・力の定数 κ）は変わりません。変わるのは核の質量と、それに続く換算質量・振動数・零点エネルギーです。

   (a) 力の定数は同じですが、振動数は $1/\sqrt{\mu}$ に比例して下がります（C–H で 0.734 倍）。

   (b) 極小のエネルギー（極小から測った解離エネルギー）は同じですが、零点エネルギーは $\frac{1}{2}h\nu$ で、振動数とともに下がります。

   (c) ポテンシャルエネルギー曲線の形は同じですが、換算質量は C–H の 0.923 から C–D の 1.714 に変わります。

   「C–D が強い」というときに変わっているのは、零点の準位から測った解離エネルギーで、極小から測った解離エネルギーではありません（第 5 章 5.3 節）。

2. **正解 (a)**。速度論的同位体効果は速さの比なので、H をもつ分子と D をもつ分子のそれぞれについて、反応物から遷移状態までの障壁を比べます。平衡同位体効果は平衡定数の比なので、平衡の両側の二つの安定な状態を比べます。
   (b) 速さを決めるのは反応物と遷移状態の G の差で、生成物の G は入りません。平衡では遷移状態は比に入りません。
   (c) ポテンシャルエネルギー曲線は H と D で同じで、極小のエネルギーの差はありません。差は零点エネルギーから生じます。
   (d) 平衡同位体効果は遷移状態を比べません。
   比べる両状態が違うので、効果の大きさも違います。遷移状態では C–H 伸縮が振動でなくなるので差がまるごと消えうるのに対し、二つの安定な状態ではどちらでも H が振動しているので、振動数の違いの分しか効かず、1 に近いことが多くなります（第 5 章 5.7 節）。
3. **正解 (b)**。一段階の E2 では、CH_3 の炭素の C–H の切断が、律速段階（ただ一つの段）で起こります。その H を D にすると一次同位体効果が出ます。
   (a) Br の付いた炭素の C–H は切れないので、効果は二次同位体効果（小さい）です。その炭素は sp^3 から sp^2 に近づくので、1 よりわずかに大きい値が予想されます。
   (c) 一次と二次では大きさが違います。
   (d) 一段階の E2 では、C–Br の切断と C–H の切断が同じ遷移状態で同時に進むので、C–H の同位体効果も出ます。
   この判断は、反応が一段階の E2 で進むという前提に依存します。段階的な機構なら、C–H が律速段階で切れるかどうかを別に確かめます。

応用：条件を変えたときの予測.

1. **正解 (a)**。換算質量は N–H で $14/15 = 0.933$、N–D で $28/16 = 1.75$、振動数の比は $\sqrt{0.933/1.75} = 0.730$ です。N–D 伸縮は $3300 \times 0.730 = 2410\ \mathrm{cm^{-1}}$ です。零点エネルギーの差は

$$\Delta \mathrm{ZPE} = \frac{1}{2} \times (3300 - 2410) \times 0.01196 = 5.32\ \mathrm{kJ/mol}$$

   で、$k_\mathrm{H}/k_\mathrm{D} = \exp(5.32/2.48) = e^{2.15} = 8.6$ です。
   (b) 2.1 は $5.32/2.48$ で、指数をとり忘れた値です。

(c) 73 は $\frac{1}{2}$ を忘れ、$h\nu$ の差 10.6 kJ/mol を使った値です。

(d) 2333 $\mathrm{cm^{-1}}$ は換算質量を使わず $1/\sqrt{2}$ とした値です。N も動くので、比は 0.707 ではなく 0.730 です。

N–H 伸縮は C–H 伸縮（3000 $\mathrm{cm^{-1}}$ で 6.9）より振動数が高いので、零点エネルギーの差も目安の上限も少し大きくなります。この上限は、遷移状態で N–H 伸縮の零点エネルギーの差がすべて消え、トンネル効果がないという前提でのものです。

2. **正解 (d)**。目安の式で H と D の比をとると

$$\ln \frac{P_\mathrm{H}}{P_\mathrm{D}} = \frac{2w\sqrt{2V}}{\hbar}(\sqrt{m_\mathrm{D}} - \sqrt{m_\mathrm{H}})$$

で、V が同じなら $\ln(P_\mathrm{H}/P_\mathrm{D})$ は w に比例します。w を 2 倍にすると ln が 2 倍になり、比は $12^2 = 144$ です。

(a) ln を半分にした値（幅を半分にしたとき）です。

(b) 比は指数の中の w を通して幅に強く依存します。

(c) 比そのものではなく、比の対数が幅に比例します。

幅や高さが少し変わるだけで H と D の差が指数的に開くことが、トンネル効果で大きな同位体効果が出る理由です（第 5 章 図 5-11）。この比は同じエネルギーでトンネル効果により障壁を透過する割合の比で、$k_\mathrm{H}/k_\mathrm{D}$ そのものではありません。

3. **正解 (a)**。対称な遷移状態の（ア）では、対称伸縮（C と X が同時に H から離れる動き）で H が動かないので、その振動は同位体によらず、反応物の零点エネルギーの差がすべて消えます。反応物に近い形の遷移状態の（イ）では、対称伸縮でも H が動くので、差の一部が遷移状態に残り、比は小さくなります（第 5 章 図 5-14）。

(b) 反応物に近い形の遷移状態ほど、差が遷移状態にも残るので、比は小さくなります。

(c) 反応物の差は同じでも、遷移状態に残る差が違います。比を決めるのは、反応物と遷移状態の G の差の違いです。

(d) 対称な遷移状態では、対称伸縮の振動数は H の質量によらず、比は最大になります。

生成物に近い形の遷移状態（H が X の近く）でも同じように小さくなるので、比が小さいことだけからは、反応物と生成物のどちらに近い形かは決まりません。

適用条件と限界.

1. **正解 (c)**。速い前駆平衡のあとに遅い段があるとき、観測される速度定数は（前駆平衡の平衡定数）×（遅い段の速度定数）です。遅い段でどの H も動かないなら、遅い段の比はほぼ 1 で、観測される比は前駆平衡の平衡同位体効果 $K_{\mathrm{H}}/K_{\mathrm{D}}$ になります。0.85 は、D が S より I のほうに入りやすい（I の O–H のほうが硬い）ことを表すと考えられます。
   (a) 遅い段では H が動かないので、遅い段の一次同位体効果は出ません（観測された 0.85 は、前駆平衡に由来するものです）。
   (b) トンネル効果は H を D より速くするので、比を大きくする向きに働きます。
   (d) 0.85 は 1 からはっきりずれていて、前駆平衡の平衡同位体効果を表しています。1 に近いことと、効果がないことは同じではありません。
   一次同位体効果の IUPAC の定義も、前駆平衡で結合が切れる場合を含めています（第 5 章 5.8 節）。小さなずれを、すぐに律速段階の一次同位体効果と読まないことが大切です。
2. **正解 (c)**。分子内競争では、一つの分子の中で H と D のどちらを切るかが、その選択を決める段（C–H を切る段）で決まります。その段が律速段階より後にあっても、そこで H を D より選べば、大きな比が出ます。律速段階について知るには、H 体と D 体を別々に反応させて速度定数を比べます（第 5 章 5.9 節）。
   (a) 比が大きいことは、C–H を切る段で H と D が選び分けられることを示すだけです。
   (b) H と D で電子の状態は同じです。分子内競争の比は、零点エネルギーの差などによる、意味のある量です。
   (d) 律速段階かどうかは言えず、7 より小さいことからトンネル効果がないとも決まりません。
   たとえば基質が触媒に不可逆に結合する段が遅く、そのあとで C–H が切れるなら、別々に測った比と分子間競争の比は 1 に近く、分子内競争の比だけが大きくなります（Simmons・Hartwig 2012 の整理）。

3. **正解 (d)**。零点エネルギーの差だけのモデルでは、比の大きさは 298 K で約 7 までで、280 K から 320 K に温めると $\exp(\Delta\mathrm{ZPE}\ /R \times (1/280 - 1/320)) = 1.29$ 分の 1 に下がるはずです（約 7.8 から 6.0）。観測は 60 から 58 で、大きさも温度の変わり方も合いません。H が障壁を越えるのではなく、トンネル効果で障壁を透過していると考えるのが最も適切です。
   (a) 非調和性は振動数の比を少し変えるだけで、比を 1 桁大きくしたり、温度によらなくしたりはしません。
   (b) H と D で電子の状態は同じです。
   (c) 前駆平衡や速い段があると、比はふつう小さくなるか 1 に近づき、7 を大きく超える理由にはなりません。
   トンネル効果の寄与が大きいと、比は大きいまま温度にあまりよらなくなります（第 5 章 5.5 節 の発展の箱、研究の実例）。結論を確かめるには、k_H と k_D を別々にいくつかの温度で測り、$\ln(k_\mathrm{H}/k_\mathrm{D})$ を $1/T$ に対して描いて原点を通る直線になるかを見ます（第 5 章 図 5-12）。定量的には、活性化エネルギーの差と前因子の比を見ます。

設計と検証.

1. **正解 (b)**。分解の律速段階で切れるのはメトキシ基の C–H なので、そこを D にすると一次同位体効果でその段が遅くなります。
   (a) 芳香環の C–H はこの段で切れないので、効果は小さな二次同位体効果にとどまります。
   (c) N–H は分解の段で切れず、しかも体内の水と速く入れ替わるので、D が残りません。
   (d) 電子の状態は同じでも、零点エネルギーが違うので、切れる C–H を D にすれば障壁が高くなります。
   ただし、一つの代謝が遅くなると、別の位置の代謝が増えることがあります（第 5 章 5.9 節 の「重水素で代謝を遅くする設計」）。設計の効果は、体内での分解の速さと生成物を測って確かめます。
2. **正解 (c)**。仮説のとおり H も D も反応物の極小に近いエネルギーでトンネル効果により透過しているなら、速さは障壁を透過する割合で決まり、目安の式（第 5 章 式 (5.7)）が H と D の両方に当てはまります。割合は障壁の幅とともに指数的に減り、指数の中で幅と $\sqrt{m}$ が掛け合わされているので、その減り方は重

い D のほうが大きくなります。距離が広がって障壁の幅が広がると、H も D も透過しにくくなって反応は遅くなり、H と D の差は開いて $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ は大きくなります。比が温度にほとんどよらないことは、この仮説と合います（第 5 章 5.5 節の発展の箱）。

(a) 比が 7 に近づくのは、トンネル効果で透過する分が減って、障壁を越える分が主になる場合です。障壁の極大の近くのエネルギーで一部がトンネル効果により透過している反応（比が温度で大きく変わる反応）では、幅を広げるとそうなることがあります（第 5 章の発展の箱のベルの補正で、障壁の極大での曲率を小さくした場合）。この問の仮説では、改変の後も反応物の極小に近いエネルギーで透過するので、H と D の差は開きます。

(b) 障壁の幅が広がれば、トンネル効果による透過は減るので速くはなりません。

(d) 電子の状態が同じでも、距離（障壁の幅）はトンネル効果による透過のしやすさを大きく変えます。

研究の実例のリポキシゲナーゼの変異体では、距離が 0.1〜0.2 Å 長くなり、k_{cat} が下がって $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ が 81 から 729 に大きくなりました。予想と観測が合えば、仮説を支持する証拠になります。

3. **正解 (b)**。H 体と D 体を別々に反応させて比べた速度定数の比だけが、律速段階で C–H が切れるかの手がかりになります。

(a) 分子間競争の比は、H 体と D 体を選び分ける最初の不可逆な段までの情報で、律速段階とは限りません。

(c) 分子内競争の比は、C–H を切る段が律速段階より後にあっても大きく出ます。

(d) 生成物の D の位置からは、C–H が反応のどこかで切れたかどうかは分かりますが、それが律速段階かどうかは分かりません。

三つの測り方を組み合わせると、C–H を切る段が律速段階の前か後かも判断できます（第 5 章 5.9 節）。

第 6 章

概念確認.

1. **正解 (d)**。再組織化エネルギーは、電子を D に置いたまま、核と溶媒の配置だけを D^+–A^- の極小の配置 $x = 1$ に動かしたときの G の上がり分です（第 6 章図 6-6 の矢印）。

   (a) 二つの放物線の極小の差は ΔG° で、駆動力 $-\Delta G^\circ$ を表す量です。

   (b) 交点までの高さは障壁 $\Delta G^\ddagger$ です。λ と ΔG° の組で決まり、λ そのものではありません。

   (c) 再組織化は、熱の揺らぎでたまたま交点の配置に来ることです。安定な中間体をつくる段階はありません（第 6 章 6.3 節 の「よくある誤解」）。

   λ は配置の違いの大きさを表すので、結合の長さが大きく変わる分子や、極性の溶媒で大きくなります（第 6 章 6.4 節）。

2. **正解 (d)**。電子が移るのは D–A と D^+–A^- の G が等しい配置（交点）で、障壁は、出発する D–A の放物線の極小から交点までの G の差です（第 6 章 式 (6.6)）。

   (a) D^+–A^- の放物線の極小からの高さは、逆向きの電子移動（D^+–A^- → D–A）の障壁です。

   (b) D–A の放物線の極小の配置での縦の差 $\lambda + \Delta G^\circ$ は、核と溶媒を止めたまま電子だけを移すとき（光の吸収）のエネルギーで、障壁ではありません（第 6 章 6.6 節 の発展の箱）。

   (c) 二つの放物線の極小どうしの差は ΔG° です。交点の高さを含みません。

   障壁は出発する状態から測る、という約束は、第 1 章・第 4 章と同じです。

3. **正解 (b)**。溶媒の分極のうち、電子の雲のずれ（n^2 で表される速い分極）は fs で電子移動についていくので、待たされません。待たされるのは溶媒分子の向きの並び直しで、その割合が全体 $1 - 1/\varepsilon_\mathrm{r}$ から速い分 $1 - 1/n^2$ を引いた $1/n^2 - 1/\varepsilon_\mathrm{r}$ です（第 6 章 図 6-8）。

   (a) 屈折率は光の振動数での誘電率（電子の分極）を表し、向きの並び直しの速さを表す量ではありません。

   (c) 溶媒の電子は電子移動についていけるので、速い分極として働きます。動けないのは向きだけです。

   (d) n^2 は溶媒によってあまり変わらず（およそ 1.8〜2.3）、極性の目安は ε_r です。極性の高い溶媒ほど λ_out は大きくなります。

無極性の溶媒では ε_{r} が n^2 に近く、向きを並び直す分がほとんど残らないので、λ_{out} が小さくなります。

応用：条件を変えたときの予測.

1. **正解 (a)**。$4\lambda = 480$ kJ/mol として、

$$\text{対 } 7\colon \frac{(120-30)^2}{480} = 16.9, \quad \text{対 } 8\colon 0, \quad \text{対 } 9\colon \frac{(120-200)^2}{480} = 13.3 \text{ kJ/mol}$$

です。対 8 は障壁なし、対 9 は逆転領域（$200 > 120$）ですが、λ からの離れ方（80）が対 7（90）より小さいので、障壁は対 7 より低くなります。対 9 は対 7 の $\exp((16.9-13.3)/2.48) = e^{1.43} = 4.2$ 倍速くなります。

(b)「有利なほど速い」とした順です。対 9 は逆転領域で、障壁なしの対 8 より遅くなります。

(c) 例題の「1＝3」をそのまま当てはめた誤りです。λ からの離れ方が 90 と 80 で違うので、障壁は同じになりません。

(d) 対 9 で $\lambda + \Delta G^\circ$ の符号を取り違えたり、逆転領域を「いちばん遅い」と決めつけたりした誤りです。

逆転領域にあっても、λ からの離れ方が小さければ、通常領域の対より速いことがあります。順位は、$-\Delta G^\circ$ と λ の差で決まります。

2. **正解 (a)**。もとの対は $\Delta G^\circ = -96.5 \times [0.10 - (-0.60)] = -96.5 \times 0.70 = -67.55$ kJ/mol で、$-\Delta G^\circ = 67.6 > \lambda = 40$ の逆転領域です。障壁は $(40 - 67.55)^2/160 = 4.74$ kJ/mol です。A′ では $\Delta G^\circ = -96.5 \times 0.40 = -38.6$ kJ/mol で、障壁は $(40 - 38.6)^2/160 = 0.01$ kJ/mol とほぼ 0 になります。速さは $\exp((4.74 - 0.01)/2.48) = e^{1.9} \approx 6.7$ 倍です。

(b) 逆転領域では、駆動力を下げて $-\Delta G^\circ$ を λ に近づけると速くなります。

(c) もとの対は $-\Delta G^\circ$ が λ を超えているので、障壁は 0 ではありません。障壁が 0 になるのは $-\Delta G^\circ = \lambda$ のときだけです。

(d) A′ の電位（−0.20 V）は D の電位（−0.60 V）より高いので、ΔG° は負のままです。

受容体の電位が低い（電子を受け取りにくい）ほうが速くなるのは、もとの対が逆転領域にあったからです。まず $-\Delta G^\circ$ と λ を比べて、領域を確かめます。

3. **正解 (b)**。障壁が 9.9 kJ/mol 下がると、指数の部分は $\exp(9.9/2.48) = e^{4.0}$ 倍になります。同じ速さを保つには、$|H_{\mathrm{DA}}|^2$ を $e^{-4.0}$ 倍にしてよく、$\exp(-\beta\Delta r) = e^{-4.0}$ から $\Delta r = 4.0/8 = 0.50$ nm です。
(a) 0.25 nm は、$|H_{\mathrm{DA}}|$（二乗しない）が $\exp(-\beta\Delta r)$ で減ると取り違えた値です。問題の式は二乗の $|H_{\mathrm{DA}}|^2$ についてのものです。
(c) 1.2 nm は 9.9/8 で、RT で割らずにエネルギーと β を直接比べた値です。
(d) 4.0 nm は β で割るのを忘れた値です。
実際には、距離を広げると λ_{out} も大きくなり（第 6 章 6.4 節）、障壁が変わります。距離の設計では、カップリングと障壁の両方の変化を見積もります。

適用条件と限界.

1. **正解 (c)**。逆転領域では、生成物が硬い振動（C=C 伸縮など）の励起した準位にできるときの交点（遷移状態）は、準位 0 のときの交点より低くなります。その振動の間隔は RT よりずっと大きいので、古典的な放物線では扱えません。この量子効果で、逆転領域の遅くなり方は式よりゆるやかになります（第 6 章 6.7 節）。通常領域では生成物が準位 0 にできるときの交点が最も低いので、補正の効きは小さく（3 倍ほど）、式によく合います。
(a) 二つの放物線の曲がり具合の違いは、速さの曲線を極大の両側で非対称にしますが、通常領域ではよく合い逆転領域でだけ大きくずれる、という特徴は振動の量子効果で説明されます。
(b) 同じ骨格でつないだ分子の中の電子移動なので、2 分子が出会う過程はありません。
(d) 電子が移る時間はどの領域でも 1 fs より短く、核と溶媒はそのあいだ動けません。
確かめるには、生成物の硬い振動を重水素化で変えたり、温度による変化を調べたりします。小テストでは、生成物の振動の準位があるので遅くなり方がゆるやかになる、という定性的な理解だけを問います（式と数値は発展の箱）。
2. **正解 (c)**。二分子の電子移動では、供与体と受容体が溶液の中で出会ってから電子が移ります。電子移動そのものが出会う速さより速くなると、観測される速さは出会う速さ（拡散）で頭打ちになります。そのあと駆動力を大きくして電子移動そのものが遅くなっても、出会う速さより十分速いうちは、観測される速さは変わりません。逆転領域があっても見えないのです（第 6 章 6.8 節、研究の実例）。

(a) 逆転領域が見えないことは、逆転領域がないことを意味しません。分子内の電子移動のように、拡散のない系で確かめる必要があります。
(b) λ は配置の違いで決まり、駆動力に合わせて変わるわけではありません。
(d) カップリングは距離と配置で決まり、駆動力とは別の量です。

この一定の値が拡散で決まることは、溶媒の粘度を変えて確かめられます（設計と検証 2）。

3. **正解 (b)**。電子が移るのにかかる時間はどちらも 1 fs 未満で、速さを決めるのは、核と溶媒が交点の配置に来る頻度と、来たときに電子が移る確率です（第 6 章 6.3 節・6.8 節）。電子の移る時間の違いでは、速さの違いは説明できません。
(a) カップリングは距離とともに指数関数的に減り、向きでも変わるので、100 倍の違いは十分に生じます。
(c) λ が違えば、同じ ΔG° でも障壁が違います。たとえば $\Delta G^\circ = -40$ kJ/mol で λ が 60 と 100 なら、障壁は 1.7 と 9.0 kJ/mol で、約 20 倍違います。
(d) 電位は溶媒ごとの値なので、別の溶媒で測った電位から出した ΔG° は、実際の値と違うことがあります。

酸化還元電位（ΔG°）だけで電子移動の速さを決められないのは、λ とカップリングが別に必要だからです。

設計と検証.

1. **正解 (c)**。四つの λ で障壁（kJ/mol）を求めると、電荷分離（−70）と電荷再結合（−190）はそれぞれ

$$\lambda = 35：8.8 \text{ と } 172,\quad \lambda = 70：0 \text{ と } 51,\quad \lambda = 130：6.9 \text{ と } 6.9,\quad \lambda = 190：19 \text{ と } 0$$

です。$\lambda = 70$ なら電荷分離は障壁なしで最も速く、電荷再結合は $-\Delta G^\circ = 190$ が λ を大きく超える逆転領域にあり、障壁 51 kJ/mol で大きく遅くなります。
(a) 電荷再結合を障壁なしにすると、元に戻る電子移動が最も速くなってしまいます。電荷分離の障壁も 19 kJ/mol に上がります。
(b) 二つの障壁が同じでは、分けた電荷がすぐ戻ってしまいます。
(d) $\lambda = 35$ では、どちらの障壁も上がります（8.8 と 172）。λ を下げて速くなるのは通常領域だけです。電荷再結合は遅くなりますが、電荷分離も約 $e^{8.75/2.48} \approx 34$ 分の 1 に遅くなります。

逆転領域は、電荷再結合のように遅くしたい電子移動を抑える設計に使えます（第 6 章 6.9 節）。実際の設計では、溶媒を替えると ΔG° も変わることを一緒に見積もります。

2. **正解 (d)**。拡散で出会う速さは、溶媒の粘度に反比例します（温度が同じなら。第 3 章 3.1 節、第 6 章 6.8 節）。極性がほぼ同じで粘度の違う溶媒で測れば、λ や ΔG° をあまり変えずに、出会う速さだけを変えられます。速度定数が粘度に反比例して変われば、拡散で頭打ちになっていると判断できます。

   (a) 頭打ちのときは、受容体を替えても速度定数はほとんど変わりません。変わらないことは、頭打ちの一つの手がかりにはなりますが、逆転領域で遅くなる分と打ち消し合う場合と区別できません。

   (b) 重水素化は振動の量子効果や同位体効果を調べる実験で、拡散の寄与は分かりません。

   (c) 温度を変えると、拡散（粘度）と電子移動そのものの両方が変わるので、どちらの効果かを区別できません。

   分子内の電子移動（研究の実例のように、骨格で距離を固定した分子）にすれば、拡散の影響をなくして電子移動そのものの速さを測れます。

3. **正解 (a)**。今の障壁は $(110-35)^2/440 = 12.8$ kJ/mol で、通常領域（$35 < 110$）です。(a) では $(110-105)^2/440 = 0.06$ kJ/mol に下がり、$-\Delta G^\circ$ が λ に近づくので、かえって約 $e^{12.7/2.48} \approx 170$ 倍速くなります。

   (b) 通常領域では、λ を上げると λ が $-\Delta G^\circ$ から離れ、障壁は $(150-35)^2/600 = 22.0$ kJ/mol に上がって遅くなります。

   (c) 駆動力を下げると、障壁は $(110-15)^2/440 = 20.5$ kJ/mol に上がって遅くなります。

   (d) カップリングが 1/10 になれば、障壁が同じなら速さも 1/10 になります（距離を広げると λ_{out} も上がり、通常領域ではさらに遅くなる向きです）。

   通常領域で電子移動を遅くするには、$-\Delta G^\circ$ と λ を離すか、カップリングを弱めます。改変の前に、まず領域を確かめます。

第 7 章

概念確認.

1. **正解 (c)**。Φ_F は、吸収した光子のうち蛍光として出てくる光子の割合で、$k_r/(k_r + k_{nr})$ です（第 7 章 式 (7.5)）。
   (a) 照らした光子のうち吸収される割合は、吸収の強さ（モル吸光係数と濃度）で決まる別の量です。明るさ（出てくる蛍光の光子の数）には効きますが、Φ_F には入りません（第 7 章 7.11 節）。
   (b) 1 秒あたりに出す光子の数は $k_r N$ で、励起状態の数 N によって変わります。割合ではありません。
   (d) 平均の時間は寿命 τ で、Φ_F とは別の量です。
   Φ_F は割合なので、放射過程が速くても、無放射過程がそれ以上に速ければ小さくなります。
2. **正解 (a)**。$\tau = 1/(k_r + k_{nr})$ は、S_1 からのすべての失活過程の速度定数の和の逆数です。k_{nr} が増えれば、k_r が同じでも τ は短くなります。
   (b) τ は「光を出すまでの時間」ではなく、S_1 が（どの過程でも）失われるまでの平均の時間です。k_{nr} も入ります。
   (c) 吸収の強さは k_r と結びつきます（ストリックラー・バーグの関係）が、強く吸収して k_r が大きいほど、τ はむしろ短くなる向きです。
   (d) $\Phi_F = k_r\tau$ なので、k_r が増えて Φ_F が上がるときは、τ は短くなります（第 7 章 図 7-9 の橙の実線）。
   Φ_F が上がったとき、τ が長くなったか短くなったかで、k_{nr} の低下と k_r の増加を見分けます。
3. **正解 (d)**。吸収の振動構造のピークの間隔は S_1 のポテンシャルエネルギー曲線の形（振動数）で、発光のピークの間隔は S_0 の曲線の形で決まり、ピークの強さの並びは二つの曲線の極小の位置のずれで決まります。二つの曲線の曲がり具合（振動数）が同じで、発光が吸収した状態と同じ状態から起これば、二つの帯は 0–0 を挟んで鏡像になります（第 7 章 図 7-6）。
   (a) 強さの大きさは、帯の形（ピークの並び）を決めません。各帯を極大で割って比べても鏡像になるかどうかは同じです。
   (b) Φ_F は発光の量を決めますが、スペクトルの形は変えません。

(c) T_1 からの発光は、吸収した S_1 とは別の状態からの発光なので、鏡像にはなりません。

鏡像からのずれは、励起状態で形が大きく変わる、別の状態から光る、などの手がかりになります（第 7 章 7.7 節 の発展の箱）。

応用：条件を変えたときの予測.

1. **正解 (a)**。式 (7.6) で、

$$\text{前: } k_{\mathrm{r}} = \frac{0.25}{2.5\times10^{-9}\ \mathrm{s}} = 1.0\times10^{8},\quad k_{\mathrm{nr}} = \frac{0.75}{2.5\times10^{-9}\ \mathrm{s}} = 3.0\times10^{8}$$

$$\text{後: } k_{\mathrm{r}} = \frac{0.50}{2.0\times10^{-9}\ \mathrm{s}} = 2.5\times10^{8},\quad k_{\mathrm{nr}} = \frac{0.50}{2.0\times10^{-9}\ \mathrm{s}} = 2.5\times10^{8}$$

です（単位は s^{-1}）。k_{r} は 2.5 倍、k_{nr} は $2.5/3.0 = 0.83$ 倍です。

(b) k_{r} が変わらず k_{nr} だけが下がれば、τ は長くなるはずです。τ が短くなったので、この組は合いません。

(c) Φ_{F} の比 2 を、そのまま k_{r} の比とした誤りです。τ の変化も使って計算します。

(d) k_{r} が同じで k_{nr} が増えれば、Φ_{F} は下がるはずです。

Φ_{F} が上がったのに τ が短くなったことが、k_{r} が増えた手がかりです。k_{r} が 2.5 倍なら、ストリックラー・バーグの関係から、吸収帯も強くなっていると予想できます（吸収スペクトルで確かめます）。

2. **正解 (b)**。S_1 と S_0 のポテンシャルエネルギー曲線の曲がり具合が同じなら、吸収 $= E_{00} + \lambda$、発光 $= E_{00} - \lambda$ です（第 7 章 式 (7.3)）。差 0.40 eV $= 2\lambda$ から $\lambda = 0.20$ eV（約 19 kJ/mol）、E_{00} は二つの平均の 2.90 eV です。λ が 0.30 eV になると、発光は $2.90 - 0.30 = 2.60$ eV（約 477 nm）、吸収は 3.20 eV（約 387 nm）になります。

(a) ストークスシフトの増え方 0.20 eV（2×0.10）を、すべて発光の側に割り当てた誤りです。吸収と発光が 0.10 eV ずつ離れます。

(c) λ が変われば、吸収だけでなく発光の位置も変わります。発光でも、S_0 の極小より λ だけ高い所に着くからです。

(d) 向きの誤りです。λ が大きくなると発光は低いエネルギー（長い波長）へ動きます。

溶媒の極性で λ（溶媒の並び直しの分）が変わると、発光の色が変わります。ただし実際には E_{00} も溶媒で変わることがあるので、吸収と発光の両方の位置を測って確かめます。

3. **正解　(a)**。初めは　$k_{\mathrm{r}} = 0.30/(2.0\times10^{-9}\ \mathrm{s}) = 1.5\times10^{8}$、$k_{\mathrm{nr}} = 0.70/(2.0\times10^{-9}\ \mathrm{s}) = 3.5\times10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ です。吸収帯の位置と幅を変えずに高さを 1.5 倍にすると、面積も 1.5 倍になり、k_{r} も 1.5 倍の $2.25\times10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ になります。k_{nr} は同じなので、

$$\tau = \frac{1}{(2.25+3.5)\times10^{8}\mathrm{s^{-1}}} = 1.74\ \mathrm{ns},\quad \Phi_{\mathrm{F}} = \frac{2.25}{5.75} = 0.39$$

です。

(b) Φ_{F} を 1.5 倍にし、τ を変えなかった誤りです。k_{r} が増えると $k_{\mathrm{r}}+k_{\mathrm{nr}}$ も増え、τ は短くなります。

(c) τ が長くなるのは、$k_{\mathrm{r}}+k_{\mathrm{nr}}$ が減ったとき（k_{nr} が下がったとき）です。

(d) k_{r} が増えれば、k_{nr} が同じでも Φ_{F} は上がります。

k_{r} を 1.5 倍にしても Φ_{F} は 1.3 倍にとどまります。k_{nr} が k_{r} より大きいので、$\Phi_{\mathrm{F}} = k_{\mathrm{r}}/(k_{\mathrm{r}}+k_{\mathrm{nr}})$ の分母も一緒に増えるからです。

適用条件と限界.

1. **正解 (d)**。減衰が二つの指数関数の和なら、性質の違う二つの種（または状態）がある可能性が高く、一つの発光種という前提が崩れています。全体の Φ_{F} と平均の寿命から出した値は、どちらの種の k_{r}・k_{nr} とも一致しない一般の値です。たとえば第 7 章 図 7-10 の例では、$k_{\mathrm{nr}} = 1.7\times10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ と出て、二つの種の 3.1×10^{9}・$4.3\times10^{7}\ \mathrm{s^{-1}}$ のどちらとも大きく違いました。

(a) 平均の寿命は、二つの種の寿命の重みつきの平均にすぎず、それを使っても正しい値にはなりません。

(b) 長い寿命だけを使うと、短い寿命の種の分を無視し、試料全体の Φ_{F}（両方の種の和）と組み合わせる根拠がありません。

(c) 短い寿命だけを使う場合も同じです。

種ごとの寿命と寄与（減衰の振幅）を分けて解析するか、種を分離して（たとえば温度や溶媒を変えて一方を減らして）測ります。

2. **正解 (d)**。光る分子の寿命が変わらないのに Φ_F だけが下がるのは、一部の分子が光を吸っても光らない組をつくり、光る S_1 をつくる割合（形成効率 η）が下がった場合です（静的な消光。第 7 章 7.6 節）。$\eta = 0.30/0.50 = 0.60$ で、光る分子の $k_r = 0.50/3.5\ \text{ns} = 1.4 \times 10^8\ \text{s}^{-1}$ は変わっていません。

   (a) $\Phi_F/\tau = 0.30/3.5\ \text{ns} = 8.6 \times 10^7\ \text{s}^{-1}$ は ηk_r で、$\eta = 1$ の前提が崩れているので k_r ではありません。

   (b) 励起状態とぶつかって消光するなら（動的な消光）、k_{nr} が増えて τ も短くなるはずです。

   (c) τ が変わらないことは、静的な消光の特徴で、測定の誤りの証拠ではありません。

   確かめるには、添加物の濃度を変えて、Φ_F は下がるのに τ が変わらないか、吸収スペクトルに錯体の変化が出るかを見ます。

3. **正解 (c)**。スペクトルが蛍光と同じで μs まで続く成分は、T_1 に移った分子の一部が S_1 に戻って光る遅延蛍光と考えられます。全時間で測った Φ_F にはこの分が入っているので、ns の寿命と組み合わせた Φ_F/τ は、本当の k_r より大きくなります。k_r を出すには、ns の成分だけの Φ_F を使います。

   (a) りん光は T_1 からの発光で、ふつう蛍光より低いエネルギー（長い波長）に出ます。スペクトルが蛍光と同じなので、りん光ではありません。

   (b) 寿命は ns の主成分から求めているので、長い成分で τ が長く見えることはありません。ずれは Φ_F の側で、向きは大きく見積もる側です。

   (d) 酸素を除くと、T_1 が酸素に消されにくくなり、遅延蛍光が増えます。k_r そのものは変わりません。

   酸素の有無で長い成分が変わるかを見れば、三重項を経る発光かどうかを確かめられます。

設計と検証.

1. **正解 (b)**。三つの色素の k_{IC}（C–H → C–D）と Φ_F は

$$\text{X}\colon\ 2.2 \times 10^5 \to 3.5 \times 10^2, \quad \Phi_F 0.998 \to 1.000$$

$$\text{Y}\colon\ 1.5 \times 10^7 \to 1.1 \times 10^5, \quad \Phi_F 0.872 \to 0.999$$

$$\text{Z}\colon\ 4.6 \times 10^8 \to 1.2 \times 10^7, \quad \Phi_F 0.177 \to 0.890$$

です（k_{IC} の単位は s^{-1}）。差の小さい Z では、C–H の内部転換が k_{r} の約 5 倍で放射過程に勝っていたので、C–D にして遅くすると Φ_{F} が大きく上がります。

(a) k_{IC} が遅くなる倍率は差の大きい X でいちばん大きい（約 600 倍。Z は約 38 倍）のですが、X ではもともと k_{IC} が k_{r} よりずっと小さく、Φ_{F} はほぼ 1 なので、ほとんど上がりません。

(c) Y でも上がりますが、0.87 から 1.0 で、Z の上がり方より小さくなります。

(d) C–D に替えて変わるのはおもに振動の段の大きさで、k_{IC} が遅くなります。上がり方は ΔE によって大きく違います。

重水素化が効くのは、内部転換が放射過程と競っている、差の小さい（近赤外で光る）分子です。倍率と Φ_{F} の変化を混同しないことが大切です。

2. **正解 (b)**。薄い溶液では、同じ濃度・同じ光での明るさは、吸収の強さ $\times\ \Phi_{\mathrm{F}}$ に比例します（第 7 章 式 (7.14)）。初めは $\Phi_{\mathrm{F}} = 2.0/8.0 = 0.25$ です。

(a) 吸収は同じ、$\Phi_{\mathrm{F}} = 2.0/(2.0 + 2.0) = 0.50$ で 2.0 倍です。

(b) 吸収 2 倍、$\Phi_{\mathrm{F}} = 4.0/(4.0 + 6.0) = 0.40$ で、明るさは $2 \times 0.40/0.25 = 3.2$ 倍です。

(c) 吸収は同じ、$\Phi_{\mathrm{F}} = 2.0/(2.0 + 3.0) = 0.40$ で 1.6 倍です。

(d) 項間交差が増えて $k_{\mathrm{nr}} = 8.0 \times 10^{8}\ \mathrm{s}^{-1}$、$\Phi_{\mathrm{F}} = 0.20$ で、0.8 倍に暗くなります。

k_{nr} を下げる改変がいつも最善とは限りません。吸収を強くすると、吸収した光の量と k_{r} の両方が増えるので、明るさには二重に効きます。ただし、吸収帯の位置と幅を変えずに高さ（面積）だけを増やせるかは、別に確かめる必要があります。

3. **正解 (c)**。無放射過程の主な寄与が項間交差なら、吸収した光子の多くが T_1 になるはずです。光を当てた直後の吸収の時間変化（過渡吸収）で T_1 の吸収を探し、三重項の収率 $\Phi_{\mathrm{T}} = k_{\mathrm{ISC}}/(k_{\mathrm{r}} + k_{\mathrm{nr}})$ が $1 - \Phi_{\mathrm{F}}$ に近ければ、仮説を強く支持します。酸素は T_1 を消すので、酸素を除いて測ります。

(a) 吸収と Φ_{F}/τ の比較は k_{r} の確かめで、k_{nr} の中身は分かりません。

(b) 濃度を変えた明るさは、吸収した光の量の変化を見るだけで、k_{nr} がどの過程かは分かりません。

(d) 吸収と発光の位置の差（ストークスシフト）は、S_1 と S_0 の極小の位置のずれによる λ の目安で、k_{ISC} とは別の量です。

ほかに、臭素を水素に替えた類縁体で k_{nr} が大きく下がるか（重原子効果）、低温でりん光が見えるかを調べると、仮説を別の向きから確かめられます。

第 8 章

概念確認.

1. **正解 (c)**。$\theta = [\mathrm{CS}]/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ は、触媒のうち基質と結合した CS の状態にいる割合です（第 8 章 式 (8.3)）。変換は CS からしか起こらないので、触媒 1 個の速さは $k\theta$ です。

   (a) 基質は触媒より十分多いとしているので、触媒に結合している基質はごく一部で、θ とは別の量です。

   (b) 生成物に変わった割合は反応の進み具合で、初速度で比べるこの章のモデルでは使いません。

   (d) CS から先へ進む割合は $k/(k_{\mathrm{off}} + k)$ で、迅速平衡か定常状態かを判断するときの量です（第 8 章 8.7 節）。

   θ は触媒の側から見た割合です。基質の側から見た割合と取り違えないようにします。

2. **正解 (a)**。見かけの次数は $1/(1 + K[\mathrm{S}]) = 1/(1 + 3) = 0.25$ です（第 8 章 8.5 節）。触媒の 4 分の 1 が空いていて、基質を増やした分だけ速くなるのはその空きの分だけです。

   (b) 0.75 は結合した割合 $\theta = 3/4$ です。次数は $1 - \theta$ です。

   (c) 見かけの次数は反応式の係数ではなく、濃度を変えたときの速さの変わり方です。$K[\mathrm{S}] \ll 1$ のときだけ 1 に近づきます。

   (d) $K[\mathrm{S}]$ そのものを次数とした誤りです。

   同じ反応でも、測る濃度の範囲で次数は 1 から 0 まで変わります。次数だけを見て反応式を決めないようにします。

3. **正解 (b)**。$K_{\mathrm{M}} = (k_{\mathrm{off}} + k)/k_{\mathrm{on}} = (1/K)(1 + k/k_{\mathrm{off}})$ なので、$k \ll k_{\mathrm{off}}$ なら $K_{\mathrm{M}} \approx 1/K$ です（第 8 章 式 (8.16)）。CS はほぼ毎回 C + S に戻ってから、たまに先へ進むので、結合は平衡とみなせます（迅速平衡）。

   (a) K が大きくても、k_{off} が小さければ CS は平衡に戻る前に先へ進みます。迅速平衡は K の大きさでは決まりません。

   (c) k_{on}（$\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$）と k（$\mathrm{s^{-1}}$）は単位が違い、そのまま比べられません。比べるのは CS から進む二つの過程 k と k_{off} です。

   (d) 基質の濃度は K_{M} そのものを変えません。$[\mathrm{S}] \gg K_{\mathrm{M}}$ は飽和の条件です。

平衡の前提が成り立つかは、比べる二つの過程の速度定数の比で決まります（第 4 章 4.5 節 と同じ考え方）。

応用：条件を変えたときの予測.

1. **正解 (d)**。二つの速さ $kK[\mathrm{S}]/(1+K[\mathrm{S}])$ が等しくなる濃度は

$$[\mathrm{S}] = \frac{k_\mathrm{U}K_\mathrm{U} - k_\mathrm{V}K_\mathrm{V}}{k_\mathrm{V}K_\mathrm{V}K_\mathrm{U} - k_\mathrm{U}K_\mathrm{U}K_\mathrm{V}} = \frac{50-30}{30\times 1000 - 50\times 40}\ \mathrm{M} = 7.1\times 10^{-4}\ \mathrm{M}$$

で、約 0.71 mM です（kK は U が 50、V が 30 $\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$）。このとき、どちらも 0.021 $\mathrm{s^{-1}}$ です。これより低い濃度では kK の大きい U が、高い濃度では k の大きい V が速くなります。

(a) 25 mM は V の半分が結合する濃度です。25 mM では V が U の約 7.8 倍速くなっています（U は $0.050\times 25/26 = 0.048$、V は $0.75\times 1/2 = 0.375$ $\mathrm{s^{-1}}$）。

(b) 二つの $1/K$ の幾何平均には根拠がありません。

(c) 1.0 mM は U の半分が結合する濃度で、速さが等しくなる濃度ではありません。

入れ替わる濃度は、U がまだ飽和しきっていない 0.71 mM にあります。「強く結合する触媒が飽和してから入れ替わる」とは限りません。

2. **正解 (d)**。CP の数が一定なら $[\mathrm{CP}] = (k/k_\mathrm{d})[\mathrm{CS}]$ で、上限は $kk_\mathrm{d}/(k+k_\mathrm{d}) = 3.0\times 1.0/4.0 = 0.75$ $\mathrm{s^{-1}}$、半分になる濃度は $(1/K)\cdot k_\mathrm{d}/(k+k_\mathrm{d}) = 4.0\ \mathrm{mM}\times 1/4 = 1.0$ mM です（第 8 章 8.4 節 の終わり）。

(a) 生成物の解離が速いとしたときの値（上限 k、半分 $1/K$）のままです。

(b) 上限は合っていますが、触媒が CP にもたまる分、半分になる濃度も下がります。

(c) 上限を k_d とした誤りです。上限は k と k_d の両方より小さく、遅い二つの段を順に越える速さになります。

低い濃度の速さ $kK[\mathrm{S}]$ は変わりません。生成物の解離が遅いかどうかは、高い濃度の速さと、生成物を加えたときの変化で確かめます。

3. **正解 (a)**。CS と遷移状態を同じだけ下げると、CS の G が C ＋ S に対して 3.4 kJ/mol 低くなり K は 4 倍の 80 $\mathrm{M^{-1}}$、CS から遷移状態までは同じで k は 1.0 $\mathrm{s^{-1}}$ のままです。

$$2.0\ \text{mM}\colon\ \frac{1.0\times 0.040}{1.040}=0.038 \rightarrow \frac{1.0\times 0.16}{1.16}=0.14 \quad (3.6\ \text{倍})$$

$$500\ \text{mM}\colon\ \frac{1.0\times 10}{11}=0.91 \rightarrow \frac{1.0\times 40}{41}=0.98 \quad (1.07\ \text{倍})$$

です（単位は s^{-1}）。

(b) kK だけで速さが決まると考えた誤りです。kK は 4 倍ですが、それが効くのは低い濃度だけです。

(c) CS から遷移状態までが同じなので上限 k は変わりませんが、低い濃度では C + S から遷移状態までが下がるので速くなります。

(d) 二つの濃度の役割の取り違えです。

遷移状態も一緒に下がる改変（基質の結合にも遷移状態にも同じだけ効く相互作用）は、低い濃度でだけ効きます（第 8 章 図 8-18 の (c)）。

適用条件と限界.

1. **正解 (d)**。遊離の基質は $[\text{S}]_{\text{total}}-[\text{CS}]$ です。$[\text{CS}]=x\,(\text{mM})$ とおくと、$K=4\ \text{mM}^{-1}$ から $4(1.0-x)^2=x$、つまり $4x^2-9x+4=0$ で、$x=\left(9-\sqrt{17}\right)/8=0.61$ mM です。θ は約 0.61 で、遊離の基質は 0.39 mM しか残りません（第 8 章 図 8-6）。

   (a) $K[\text{S}]$ の大きさは、基質が触媒より十分多いという前提とは別です。ここでは基質と触媒が同じ濃度です。

   (b) 向きが逆です。触媒が多いほど基質を取り合い、遊離の基質が減ります。

   (c) 基質が触媒より十分多いときは関係しませんが、同じくらいの濃度では大きく効きます。

   $1/K$（0.25 mM）が触媒の濃度（1.0 mM）より小さい、強く結合する触媒ほど、このずれが大きくなります。触媒の濃度を下げるか変えて測り、曲線が動くかで確かめます。
2. **正解 (b)**。生成物が空いた触媒に結合すると、$v/[\text{C}]_{\text{total}}=kK[\text{S}]/(1+K[\text{S}]+K_{\text{P}}[\text{P}])$ で、どの濃度でも初速度より遅くなります（第 8 章 8.4 節 の終わり）。基質の 30 % が変わるまでの平均では、高い濃度でも生成物が基質の濃度に比例して増えるので、[S] を上げても分母の $K_{\text{P}}[\text{P}]$ の分が残り、上限を小さく見積もります。

   (a) 生成物は CS をつくりませんが、空いた C を CP として占めるので、CS を

つくれる触媒が減ります。

(c) 向きが逆です。触媒が占められると、反応は遅くなります。

(d) この平均の速さでは、高い濃度で生成物も多くなるので、上限 k も正しく求まりません。

　初速度（生成物がほとんどない反応のはじめ）で測るか、生成物を加えて速さが変わるかを見ます。

3. **正解 (c)**。このモデルでは $v = k[\mathrm{CS}]$ で、[CS] は触媒の量に比例するので、触媒を 2 倍にすれば v も 2 倍になるはずです。1.4 倍にしかならないのは、触媒が濃いほど二量体のような働かない状態（別の休止状態）に入る割合が増える（触媒どうしの反応で失活する場合も同じ）ので、働く触媒が 2 倍には増えていないからです。一定の割合で失活するだけなら、v は 2 倍のままです。

(a) K_{M} と $1/K$ のずれは、半分になる濃度を変えますが、v が触媒の量に比例することは変えません。

(b) k は触媒 1 個あたりの変換の速さで、触媒の量によらないとするのがこのモデルの前提です。そうならないこと自体が、前提が崩れた手がかりです。

(d) 結合が強くなっても、v は触媒の量に比例します。

　触媒の濃度を何点か変えて v を測り、比例からのずれ方（濃いほど遅れるなら二量体など）を調べます。反応の後の触媒の状態も確かめます。

設計と検証.

1. **正解 (a)**。$RT\ln 3$ 動かすと、K か k が 3 倍か $1/3$ になります。元は $K[\mathrm{S}] = 400 \times 0.0050 = 2.0$ で、$0.50 \times 2.0/3.0 = 0.33\ \mathrm{s^{-1}}$ です。

$$\text{案 1（}k = 1.5\text{）：}\ 1.5 \times 2.0/3.0 = 1.00 \quad (3.0\ \text{倍})$$

$$\text{案 4（}K = 133\text{、}k = 1.5\text{）：}\ 1.5 \times 0.67/1.67 = 0.60 \quad (1.8\ \text{倍})$$

$$\text{案 3（}K = 1200\text{、}k = 0.50\text{）：}\ 0.50 \times 6.0/7.0 = 0.43 \quad (1.3\ \text{倍})$$

$$\text{案 2（}K = 1200\text{、}k = 0.167\text{）：}\ 0.167 \times 6.0/7.0 = 0.14 \quad (0.43\ \text{倍})$$

です（単位は $\mathrm{s^{-1}}$）。

(b) 強く結合するほど速いと考えた並びです。5.0 mM では触媒の 3 分の 2 が CS にいるので、CS の G だけを下げると遅くなります。

(c) 案 4（結合を弱める）を最も遅いとした誤りです。遷移状態を変えずに CS の G を上げると、CS から遷移状態までが下がり、5.0 mM では速くなります。
(d) 案 3 では k が変わらないので、5.0 mM（$K[\mathrm{S}] = 2$）での伸びは 1.3 倍にとどまります。

遷移状態を下げる改変（案 1）は、どの濃度でも効きます。結合を弱める改変（案 4）が効くのは、触媒が CS にたまっている濃度のときで、低い濃度では効きません（研究の実例の PET 分解酵素は、基質が十分ある場合です）。

2. **正解 (b)**。$K_\mathrm{M} = (k_\mathrm{off} + k)/k_\mathrm{on}$ で、H の基質では $(20 + 80)/(1.0 \times 10^5)$ M $= 1.0$ mM、D の基質では $(20 + 16)/(1.0 \times 10^5)$ M $= 0.36$ mM です。結合の $1/K = k_\mathrm{off}/k_\mathrm{on} = 0.20$ mM です。H の基質では CS の 80 %（$k/(k_\mathrm{off} + k)$）が戻る前に先へ進むので、K_M は $1/K$ の 5 倍です。D に替えて k が 1/5 になると、進む割合が 44 % に下がり、K_M は $1/K$ に近づきます。
(a) 迅速平衡なら K_M は $1/K$ のまま、k を変えても動かないはずです。また、問題文で結合は変わらないとしています。
(c) 迅速平衡でないとき、K_M には k が入るので、上限の速さと一緒に動きます。
(d) 1.0 mM は H の基質の K_M で、結合の $1/K$（0.20 mM）ではありません。

k だけを変える操作で K_M が動くかを見ることは、迅速平衡かどうかを確かめる方法の一つです（第 8 章 8.8 節）。ただし、D への置換で結合も変わらないこと（平衡同位体効果が小さいこと。第 5 章）を別に確かめておきます。

3. **正解 (c)**。G が最も低い状態は I_1（−20）で、触媒はほとんど I_1 にいます。一回りで越える最も高い遷移状態は TS_2（58）なので、速さは I_1 から TS_2 までの 78 kJ/mol で決まります（第 8 章 図 8-13）。TS_2 を 5 kJ/mol 下げると、この差が 73 kJ/mol になり、見積もりで $\exp(5/2.48) \approx 7.5$ 倍速くなります（三つの状態の定常状態を解くと約 6 倍。TS_1 との差が 3 kJ/mol に縮み、TS_1 も効きはじめるため）。
(a) 一段の障壁は I_1 から TS_1 までの 70 がいちばん大きいのですが、TS_1 は TS_2 より低いので、下げても速さはほとんど変わりません（1.03 倍）。
(b) I_1 を 3 kJ/mol 上げると差が 75 kJ/mol になり、約 3.4 倍です。効きますが (c) より小さくなります。
(d) I_2 にはほとんど触媒がいないので、下げても速さは変わりません。

速さを決めるのは、隣り合う中間体と遷移状態の組ではなく、触媒がいる中間体と、一回りで越える最も高い遷移状態の組です。I_1 を大きく上げすぎると、触媒がいる状態が C ＋ S に替わることにも注意します。

第 9 章

概念確認.

1. **正解 (d)**。$k_r = \Phi_F/\tau$ と $k_{nr} = (1-\Phi_F)/\tau$ の前提は、発光する種が一つ、減衰が単一指数、形成効率 $\eta = 1$ の三つです（第 7 章 式 (7.6)）。F 自身の無放射過程 k_{bg} が F 単独と同じという前提は、k_{nr} から電子移動の速度定数 k_{ET} を引き出すときに初めて要るもので、k_{nr} そのものを出すのには要りません（第 9 章 9.3 節）。
   (a) 種が二つ以上あると、出した値はどの種の値でもなくなります。
   (b) 減衰が単一指数でなければ、一つの τ で速さの合計を表せません。
   (c) 形成効率 η が 1 でないと、Φ_F/τ は ηk_r になり、k_r を小さく見積もります。
   どの式に、どの前提がつくかを分けておくと、前提が崩れたときに直す所がすぐに分かります（第 9 章 9.8 節）。
2. **正解 (a)**。次に作る分子は、前提を確かめた推測から選びます（前提が確かでなければ、予測した向きが逆になりえます）。次に測るものは、未確定を減らすものを選びます（第 9 章 9.1 節、序章の 図 0-4）。
   (b) 役割が逆です。未確定のまま作ると、作った分子の結果を読めません。
   (c) 観測結果だけでは、何が変わるかを予測できません。予測にはモデルと前提が要ります。
   (d) 推測の前提を省くと、どの前提を確かめる測定なのかが分からなくなります。
   作ることと測ることは、組にして選びます。駆動力の違う D′–F の系列は、作る分子であり、領域を確かめる測定でもあります（第 9 章 9.7 節）。
3. **正解 (c)**。配座が反応より十分速く行き来し、各配座から一つの生成物が不可逆にできるとき、生成物比は共通の基準から測った二つの遷移状態の G の差で決まります（第 4 章 式 (4.9)）。
   (a) 同じ溶媒でも、Φ_F は k_r と k_{nr} の比で決まり、よく吸収しても k_{nr} が大きければ暗くなります（第 7 章 7.8 節、図 7-13）。

(b) 迅速平衡でも、上限は変換の速さ k で、結合の強さによりません。強く結合しすぎると、触媒がいる状態から遷移状態までが高くなります（第 8 章 8.6 節）。
(d) 有利なほど速いのは通常領域だけで、逆転領域では有利なほど遅くなります（第 6 章 6.6 節）。

どの組も、観測量と、それを決める「比べる二つのもの」とモデルの前提の組です。誤答の三つは、どれも一つの量だけで観測量を決めています。

応用：条件を変えたときの予測.

1. **正解 (b)**。F2 単独から $k_\mathrm{r} = 0.75/(6.25\times10^{-9}\ \mathrm{s}) = 1.2\times10^{8}$、$k_\mathrm{bg} = 0.25/(6.25\times10^{-9}\ \mathrm{s}) = 4.0\times10^{7}\ \mathrm{s^{-1}}$ です。D–F2 は $k_\mathrm{nr} = 0.925/(0.625\times10^{-9}\ \mathrm{s}) = 1.48\times10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}$ で、$k_\mathrm{ET} = 1.48\times10^{9} - 4.0\times10^{7} = 1.44\times10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}$ です。D′–F2 は $1/\tau = 2.5\times10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ なので

$$k_\mathrm{ET} = 2.5\times10^{8} - 1.2\times10^{8} - 0.40\times10^{8} = 9.0\times10^{7}\mathrm{s^{-1}}$$

で、D–F2 の 1/16 です。$\Phi_\mathrm{F} = k_\mathrm{r}\tau = 1.2\times10^{8}\times4.0\times10^{-9} = 0.48$ です。
(a) 約 1/6.4 は τ の比（0.625 → 4.0 ns）で、全体の速度定数の比です。k_r と k_bg の分を引いていません。
(c) k_bg を引かずに k_nr どうし（1.48×10^{9} と 1.3×10^{8}）を比べた値です。
(d) 0.57 は $k_\mathrm{r}/(k_\mathrm{r}+k_\mathrm{ET})$ で、k_bg を和に入れ忘れた値です。

k_ET は 1/16 になっても、明るさは F2 単独の 0.75 に届きません。残った電子移動（$9.0\times10^{7}\ \mathrm{s^{-1}}$）が、$k_\mathrm{r}$ と k_bg の和（$1.6\times10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$）の半分を超え、励起した F2 の 36 %（$k_\mathrm{ET}\tau$）がまだ電子移動を通るからです。

2. **正解 (d)**。障壁は $\left(\lambda+\Delta G^{\circ}\right)^{2}/4\lambda$ で、$4\lambda = 200$ kJ/mol です。

$$\mathrm{D\text{–}F}\colon\ \frac{(50-40)^{2}}{200} = 0.50,\quad \mathrm{D_a}\colon\ \frac{(50-60)^{2}}{200} = 0.50,\quad \mathrm{D_b}\colon\ \frac{(50-30)^{2}}{200} = 2.0\ \mathrm{kJ/mol}$$

なので、$\mathrm{D_a}$ の速さは同じ、$\mathrm{D_b}$ は $\exp(-(2.0-0.50)/2.48) = 0.55$ 倍です。
(a) 0.45 は $\exp(-2.0/2.48)$ で、障壁の差ではなく $\mathrm{D_b}$ の障壁そのものを使った値です。
(b) 「有利なほど速い」を $\mathrm{D_a}$ にも当てはめた答えです。$\mathrm{D_a}$ は $-\Delta G^{\circ} = 60 > \lambda$ で逆転領域に入り、速さが最大になる $-\Delta G^{\circ} = \lambda$ を越えた分だけ、障壁が再び

上がります。

(c) 向きが逆です。D_b は通常領域の中で駆動力を下げたので、遅くなります。

D と D_a の駆動力の中点 $(40+60)/2 = 50$ がちょうど λ に等しいので、二つの速さが同じになります（第 9 章 9.4 節 の発展の箱）。カップリングと前因子が同じという前提のもとでの結論です。

3. **正解 (c)**。改変の前は $Q/P = 0.15 \times 40/0.85 = 7.06$ で、Q は 87.6 % です。B の G だけを 2.0 kJ/mol 下げると、B/A は $\exp(2.0/2.48) = 2.24$ 倍の 0.395（B 28 %）に増えますが、B から TS_B までの障壁が 2.0 kJ/mol 高くなり、速度定数の比 k_Q/k_P（A → P、B → Q）は $40/2.24 = 17.9$ に下がります。Q/P は 0.395×17.9 ですが、2.24 倍と 1/2.24 倍が打ち消し合うので、丸めずに掛ければ改変前と同じ $0.15 \times 40/0.85 = 7.06$ で、Q は 88 % のままです。

(a) 98 % は、存在比を見ずに速度定数の比 40 だけで決めた値（40/41）です。

(b) 94 % は、B の割合だけを増やし、速度定数の比を 40 のままにした値です。

(d) 28 % は、配座 B の割合をそのまま生成物の割合にした値です。

TS_A と TS_B の G が変わらないので、式 (4.9) から、計算しなくても比は変わらないと分かります（第 4 章 図 4-17 の (a)）。配座変換が速いという前提に依存する結論です。

適用条件と限界.

1. **正解 (a)**。減衰が二つの指数関数の和なら、試料には性質の違う種が二つあります（たとえば、プロトン化した D–F と、していない D–F）。全体の Φ_F と平均の寿命を式に入れて出した値は、どちらの種の値とも桁から違うことがあります（第 7 章 図 7-10）。

(b) 平均の寿命は二つの種の寿命の重みつきの平均で、一つの種の値ではありません。

(c) 短い成分は、プロトン化していない暗い種かもしれません。長い成分の寿命を全体の Φ_F と組み合わせると、二つの種の量を取り違えます。

(d) k_r がほぼ同じでも、k_{nr} は種ごとに大きく違うので、平均すると正しく求まりません。

プロトン化の割合（pH と D の塩基性）を確かめ、一つの種だけになる条件で測り直すか、成分ごとに寿命と寄与を分けて解析します。

2. **正解 (b)**。三つとも $k_{\mathrm{r}} = 2.5 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ で、k_{nr} は F3 単独 $0.50/(2.0 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}) = 2.5 \times 10^{8}$、Am–F3 $0.75/(1.0 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}) = 7.5 \times 10^{8}$、プロトン化した分子 $0.60/(1.6 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}) = 3.75 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ です。Am–F3 の k_{nr} を引くと $3.75 \times 10^{8} - 7.5 \times 10^{8} = -3.8 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ と負になり、速度定数としてありえません。Am–F3 の k_{nr} が、プロトン化した分子の k_{bg} を表すという前提が成り立っていないのです。
(a) 負になったのは前提の崩れの印で、電子移動が 0 になった証拠ではありません。
(c) F3 単独の k_{bg} を使えば $1.25 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ ですが、これは k_{bg} が F3 単独と同じという仮定のもとでの値で、確定ではありません。
(d) k_{r} は三つとも $2.5 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ で同じです。
類似体は、F 自身の無放射過程を見積もるよい手段ですが、それ自体が「形がほぼ同じなら k_{bg} も同じ」という仮定です。アミドにすると D の形や電子の分布も変わるので、k_{bg} が変わることがあります。どの類似体を使ったかを添えて、推測を書きます。
3. **正解 (d)**。配座変換が反応より十分速ければ、反応のあいだも配座の分布が平衡に保たれ、生成物比は初めの配座の割合によりません（第 4 章 4.5 節 の発展の箱）。初めの割合で生成物比が変わったのは、変換が反応と同じくらいか、それより遅いからです。
(a) 同じ温度で初めの割合を変えても、遷移状態の G は変わりません。
(b) 測定の誤りと決める前に、前提が崩れていないかを考えます。この結果は、前提を確かめる測定そのものです。
(c) 同じ温度なら、配座の平衡定数（配座の G の差）は変わりません。変わったのは、平衡に達しているかどうかです。
このときは、配座変換と反応の連立速度式を解いて生成物比を求め、配座変換の速さを温度を変えた NMR で確かめます（第 4 章 4.6 節）。

設計と検証.

1. **正解 (b)**。ねじれは分子の一部が回る動きなので、粘度の高い溶媒では遅くなり、k_{nr} が下がって Φ_{F} と τ がともに上がります（第 7 章 7.10 節）。電子移動は、問題文の前提（駆動力・λ・速さが粘度で変わらない）のもとでは、ほとんど変わりません。予測が分かれるので、見分けられます（第 9 章 図 9-17 の粘度の列）。
(a) 電子移動では、極性が同じなら Φ_{F} と τ はほぼ変わりません。

(c) 向きが逆です。

(d) 粘度は k_{r} をほとんど変えません。Φ_{F} と τ の両方を測れば、k_{r} と k_{nr} を分けられます。

電子移動の速さが溶媒の動き（並び直しの速さ）に左右される系では、粘度でも電子移動が遅くなることがあります。そのときは、電荷分離の状態を時間分解で見る測定を組み合わせます。

2. **正解 (c)**。λ が分からないので、どちらの領域にいるかが分からず、駆動力を下げると遅くなるか速くなるかが決まりません（第 9 章 図 9-9）。駆動力を少しずつ変えた系列を作れば、k_{ET} の並び方で領域が分かり、通常領域なら系列の中に明るい分子が見つかります。

(a) 一つの改変に賭ける計画で、逆転領域にいれば、かえって暗くなります。

(b) 「駆動力が大きいほど遅い」は逆転領域でだけ成り立ちます。領域が分からないまま決めることはできません。

(d) λ を下げて遅くなるのは逆転領域だけで、通常領域では速くなります（第 6 章 図 6-16）。

センサーではなく色素として使うので、目標は Φ_{F} をできるだけ高くすることです。センサーなら、H^{+} で切り替わる幅も目標に入ります（第 9 章 9.6 節）。

3. **正解 (a)**。駆動力が 60、45、35 kJ/mol と下がるにつれて、k_{ET} が 7.1×10^{7}、2.0×10^{9}、$6.7 \times 10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}$ と大きくなりました。駆動力を下げるほど速いのは、逆転領域の側にいる（$-\Delta G^{\circ} > \lambda$）からです（第 9 章 図 9-20 の 2 行目）。電子移動を遅くするには、向きを替えて電子供与性の高い $\mathrm{D_1}$ の側を選びます。$k_{\mathrm{r}} = k_{\mathrm{bg}} = 1.0 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$ なら、$\mathrm{D_1}$–F の Φ_{F} は約 0.37 で、$\mathrm{D_2}$–F の約 0.045 より 8 倍明るくなります。

(b) 通常領域のルールをそのまま使った答えです。$\mathrm{D_3}$ はさらに速く、暗くなっています。

(c) k_{ET} は駆動力とともにはっきり変わっています。関係がないのではなく、向きが逆なのです。

(d) 逆転領域では、λ を大きくして $-\Delta G^{\circ}$ に近づけると障壁が下がり、電子移動は速くなります。

三つの点をマーカスの放物線に合わせると、λ はおよそ 25 kJ/mol と見積もれます。ただし、これはカップリング・前因子・λ が三つで同じで、k_{bg} も同じという前提のもとでの読みです。電荷分離の状態を時間分解で確かめ、駆動力を

さらに大きくした D でも並びが続くかを見ます（逆転領域の遅くなり方は、古典的な式より緩むことがあります。第 6 章 6.7 節）。

参考文献

索引

索引は本文の確定後に作成します。

有機量子化学特論

発行日　2026 年 11 月 3 日　第 0.4.0 版発行
著　者　山本 典史

© 2026　山本 典史

本書の著作権は著者が保有します。本書は、学習と教育のために、無償で閲覧・ダウンロード・印刷できます。著者の許可なく、本書の全部または一部を再配布・転載・改変・販売することはできません（著作権法が認める引用を除きます）。授業や勉強会で紹介するときは、ファイルを配らずに、下の公開ページを案内してください。

本書は、講義に合わせて改訂を続けています。引用するときは版番号を添えてください。

最新版と改訂履歴　https://yamlab.jp/books/oqc/

誤りの報告　https://yamlab.jp/access