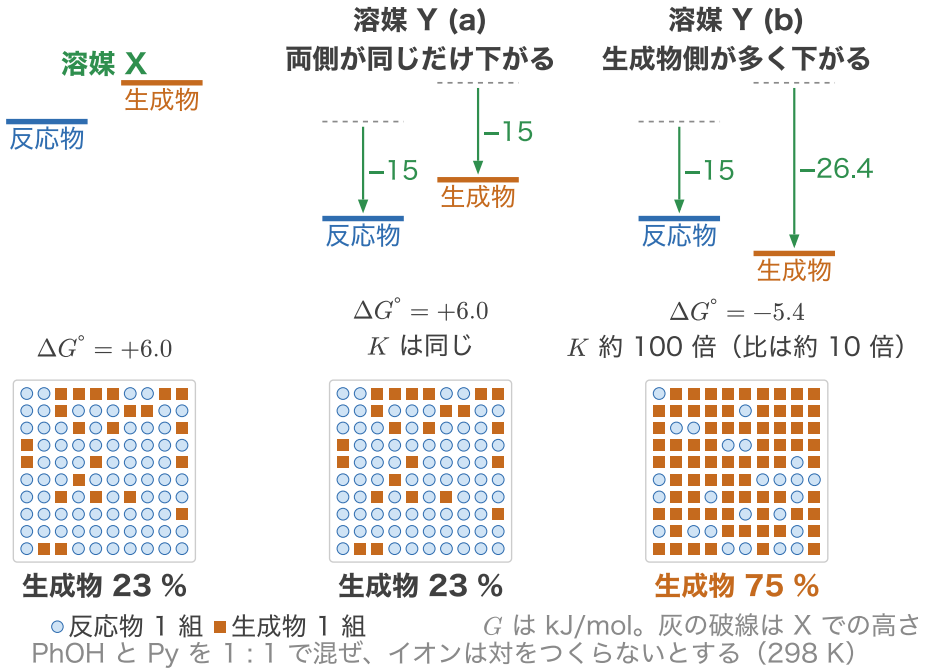
遷移状態から考える反応速度と選択性

有機量子化学特論 第 04 回 ｜ 教科書 第 4 章

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

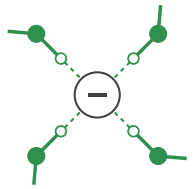
前回の復習



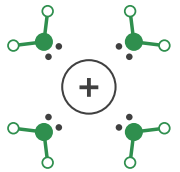
1　前回の問い「同じ分子でも、なぜ環境で性質が変わるか」：溶媒を替えて両側の G がどちらも下がっても、比が変わるのはなぜでしたか



(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



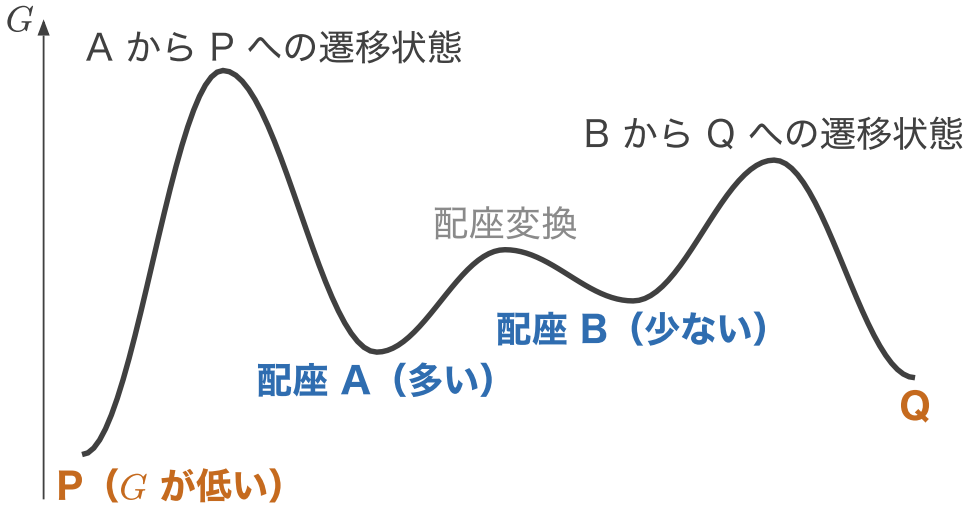
(b) 隣の溶媒との水素結合
プロトン性溶媒だけ
陰イオンの隣の 1 層

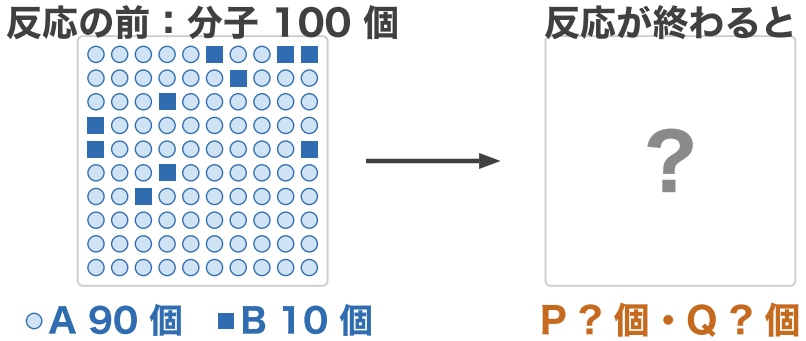


(c) H を持たない陽イオン
O の非共有電子対（●●）が向く
H は外向き（水素結合はない）

2　比誘電率がどちらも高い溶媒どうしで、小さな陰イオンだけ移行の ΔG が大きくずれたのはなぜでしたか

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





印 1 つが分子 1 個。高さは模式

配座 A が 90 %、B が 10 % で、速く行き来する（**配座変換**）。P のほうが G が低く、できたら戻らない。B からの反応の速度定数は、A からの 100 倍

予想　主生成物はどれか

1. P
2. P と Q が半々
3. Q

今日の流れ

教科書 §4.1〜4.8

第 I 部　構造・集団・環境			第 II 部　核と電子の移動から反応へ			第 III 部　光・触媒・設計		
✓ 第 1 回 エネルギー曲面	✓ 第 2 回 エントロピー	✓ 第 3 回 溶媒和	**第 4 回** **速度と選択性**	第 5 回 同位体効果	第 6 回 電子移動	第 7 回 励起と発光	第 8 回 触媒反応	第 9 回 統合演習
			▲ 今日					

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

1. 安定な生成物と、速くできる生成物は同じか

   速度支配と平衡支配 → $\Delta G^{\ddagger}$ と速度定数の比

2. 配座が二つあるとき、生成物の比は何で決まるか

   生成の速さ → 例題 → 遷移状態の G の差 → 配座変換が遅いとき → 演習 A

3. 生成物比を変えるには、どこの G を下げるか

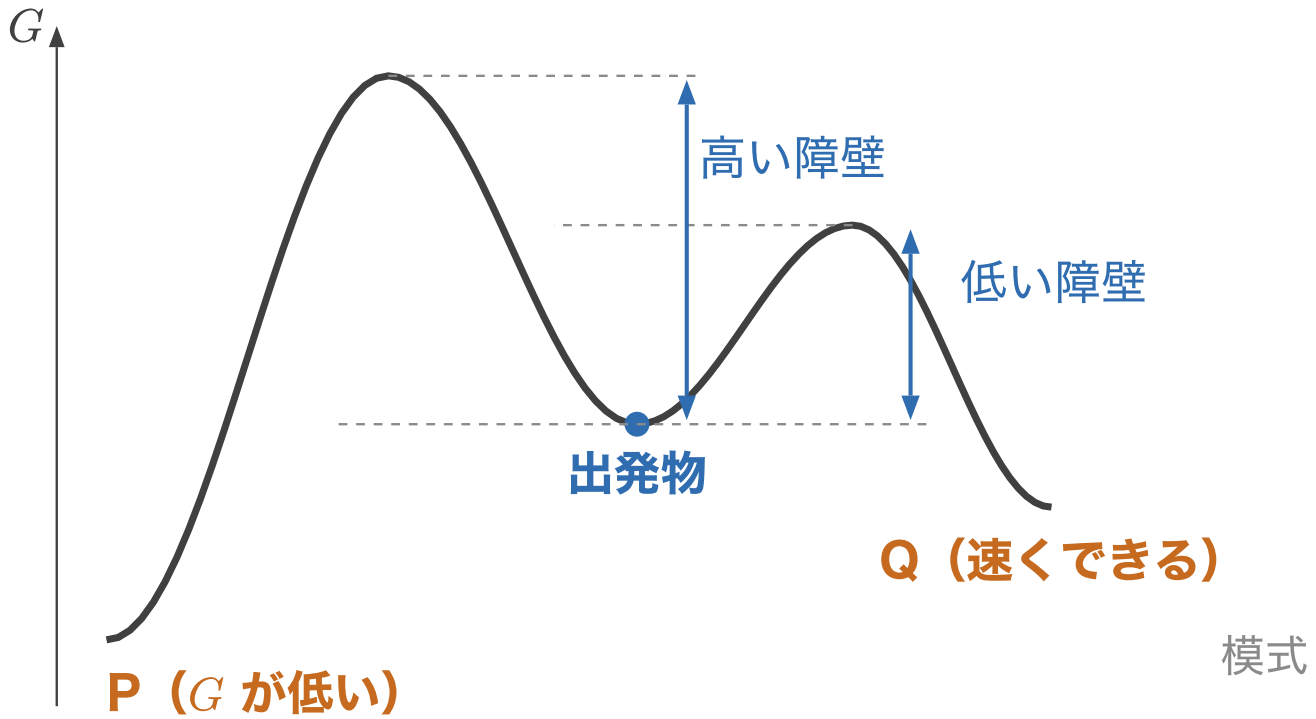
   配座 B の割合を増やすか、遷移状態を下げるか → 演習 B

今日の数値は、説明のために選んだ値（研究の実例を除く）

安定な生成物と、速くできる生成物は同じか

教科書 §4.1

- 出発物が一つで、生成物 P（G が低い）と Q ができるとき

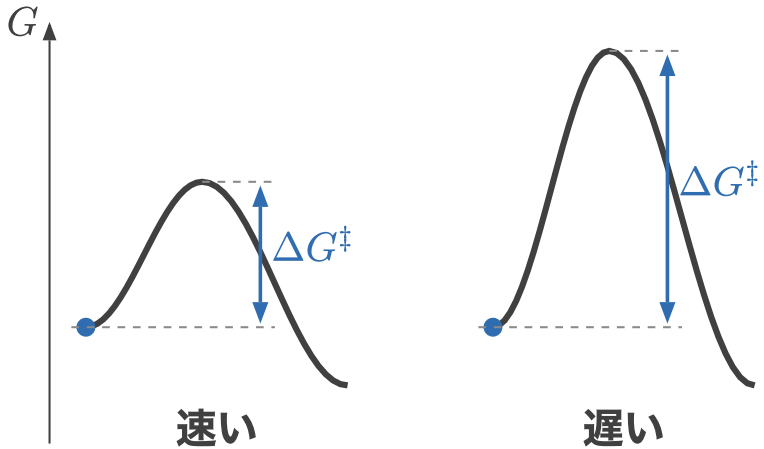


- 戻らないなら障壁の低い Q が多い（**速度支配**）。行き来できるほど長く待つと G の低い P が多い（**平衡支配**）

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

教科書 §4.3

- **速度定数は、出発する状態と遷移状態の G の差 $\Delta G^{\ddagger}$ で決まる**



	どこから出すか
E_a	$\ln k$ を $1/T$ に描いた傾き $-E_a/R$
$\Delta H^{\ddagger}$	$E_a - RT$（溶液、一段階）

どちらも S を含まない

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

アイリングの式　k_B ボルツマン定数　h プランク定数　前提：一次の速度定数、透過係数 1

- 速度定数を決めるのは $\Delta G^{\ddagger}$。S を含まない量だけでは決まらない

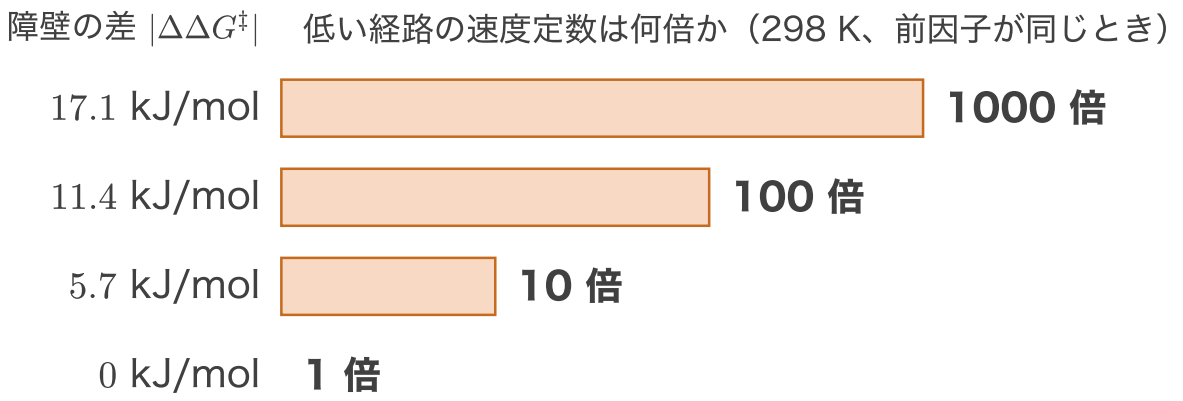
二つの経路の速度定数の比は、何で決まるか

教科書 §4.2・4.3

▸ **同じ出発物から P・Q へ。アイリングの式を二つ書いて割る**

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

k_{P}・k_{Q} P・Q ができる速度定数　$\Delta\Delta G^{\ddagger}$ 障壁の差（Q の経路 − P の経路）　**選択性** 一方の生成物への偏り



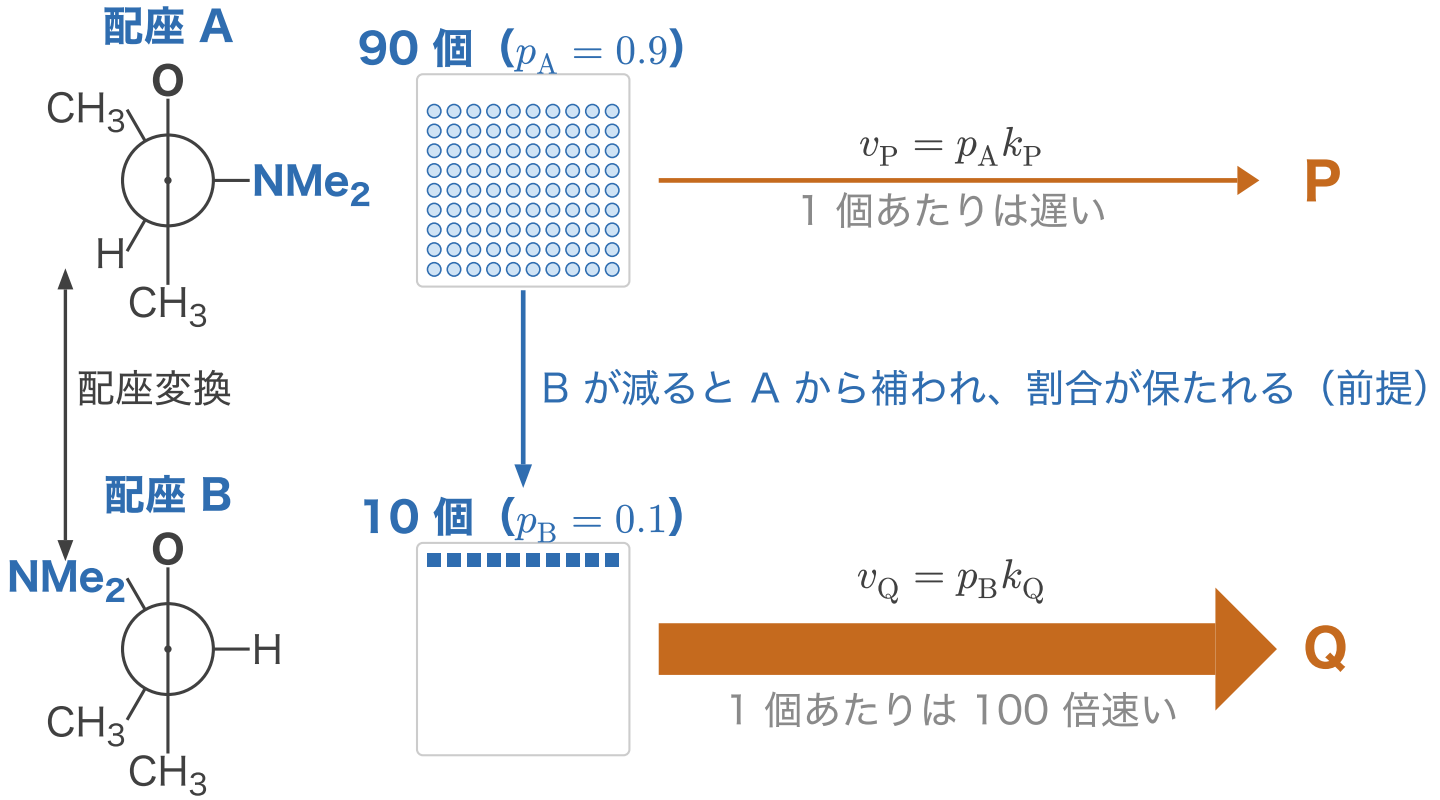
- 生成物どうしが行き来しないなら Q/P = $k_{\mathrm{Q}}/k_{\mathrm{P}}$。298 K で 5.7 kJ/mol ごとに 10 倍

発展 3：温度を下げると、選択性は必ず上がるか →

配座が二つあるとき、生成の速さで比べる

教科書 §4.4

- ここからは出発する状態が配座 A・B の二つ。問い 1 の分子の例



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）

- **生成の速さ ＝ 割合 × 速度定数。少ない B が多い A を上回ることがある**

例題：少数の配座から主生成物ができる

問題　α-アミノケトン CH_3–CH(NMe_2)–C(=O)–CH_3 の還元で、ジアステレオマー P・Q ができる。配座 A が 90 %、B が 10 % で、A から P だけが、B から Q だけが不可逆にでき、B からの速度定数は A の 100 倍、配座変換は十分速い。P：Q はおよそいくつですか

(a) 90 : 10　(b) 50 : 50　(c) 8 : 92　(d) 1 : 99

解き方

概算　B は A の 1/9 でも、速度定数は 100 倍

① 求めるもの　生成の速さの比 $v_{\mathrm{P}} : v_{\mathrm{Q}}$

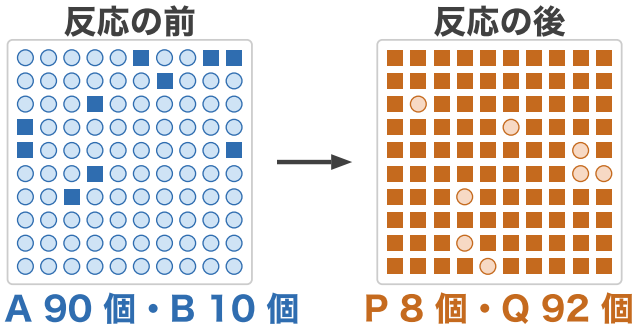
② 式と前提　$v_{\mathrm{P}} : v_{\mathrm{Q}} = p_{\mathrm{A}} k_{\mathrm{P}} : p_{\mathrm{B}} k_{\mathrm{Q}}$

配座変換が速い → 90 : 10 が保たれる

③ 代入　$0.9 \times 1 : 0.1 \times 100 = 0.9 : 10$

答え　(c) 8 : 92（Q/P = 11）

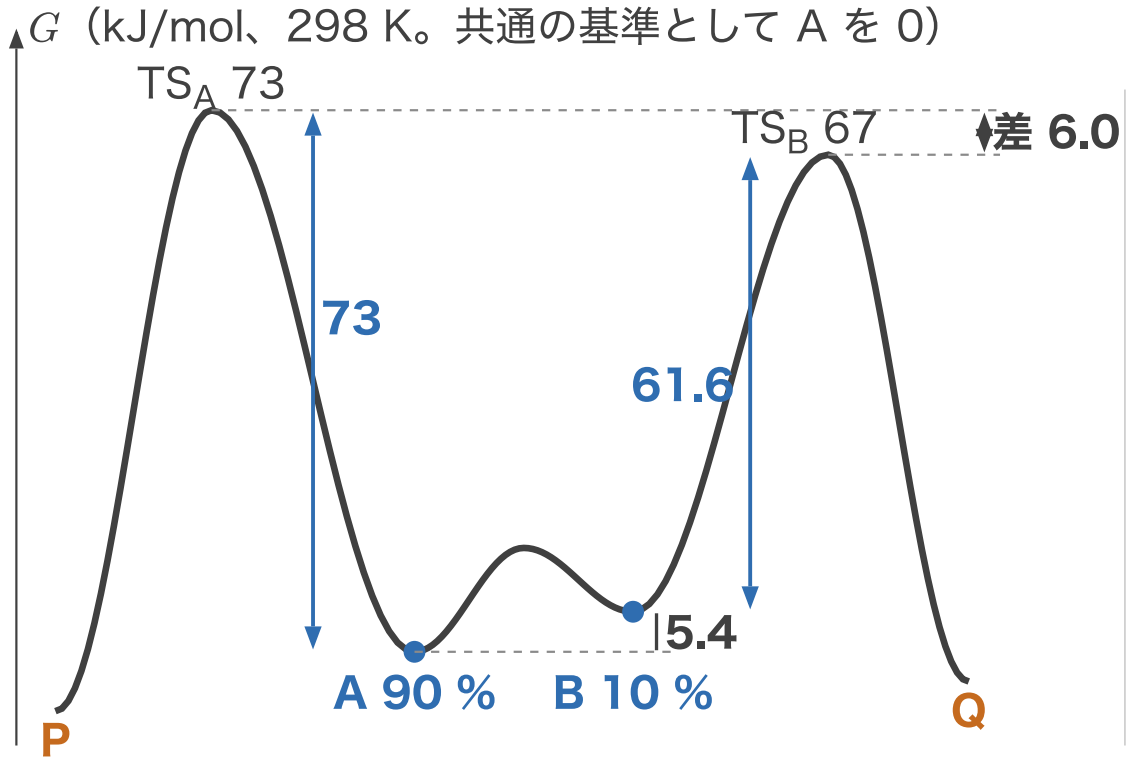
④ 意味　P が 1 個できるあいだに Q が 11 個



同じ比が、遷移状態の G の差からも出る

教科書 §4.4

- **例題を G の図で見る（TS_A・TS_B：A・B からの遷移状態）**



存在比 p_B/p_A = 0.11（差 5.4）

k_Q/k_P = 100（障壁の差 11.4）

Q/P = 0.11 × 100 = 11

$\exp$(差 6.0 / RT) = 11

生成物の割合



P 8 %　　**Q 92 %**

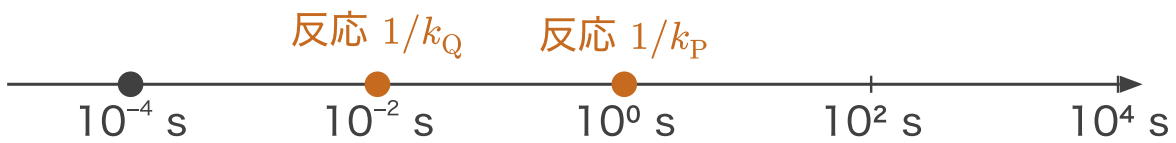
- 配座の G は存在比と障壁の両方に入って打ち消す。配座変換が速ければ、比は遷移状態の G の差だけで決まる（**カーティン・ハメットの原理**）

配座変換が遅いと、どうなるか

教科書 §4.5

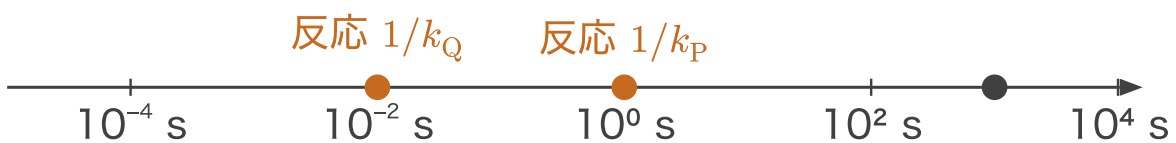
▸ **例題の前提「配座変換は十分速い」を外す。同じ分子 100 個で見る**

配座変換が反応より速いとき（$a = 10^{4}$ s^{-1}）



存在比 90：10 が保たれる
→ 遷移状態の G の差で決まる
P 8 %、Q 92 %

配座変換が反応より遅いとき（$a = 10^{-3}$ s^{-1}）



各配座がそのまま反応
→ 初めの配座比で決まる
P 90 %、Q 10 %

時間（対数）。例題のモデル：$k_{\mathrm{P}} = 1$、$k_{\mathrm{Q}} = 100$ s^{-1}、初めは A 90 %・B 10 %

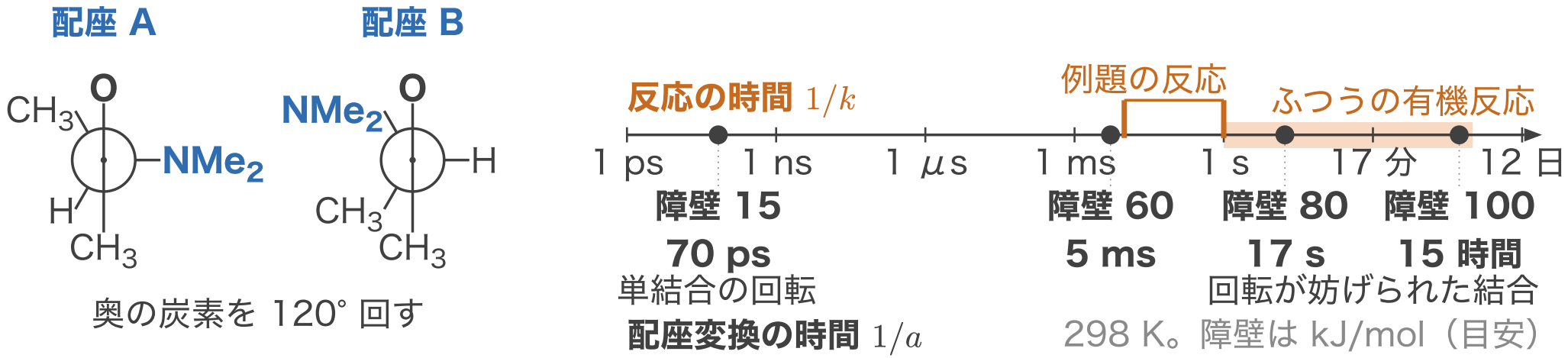
- 配座変換の時間 $1/a$ が反応の二つの時間のどちらより短ければ遷移状態の G の差で決まり、どちらより長ければ初めの配座比に近づく

発展 2：配座変換が遅いときの、連立速度式 →

配座変換は、反応よりどれくらい速いか

教科書 §4.6

- **配座変換は単結合の回転。$1/a$ を回転の障壁から見積もる**



$$\frac{1}{a} = \frac{h}{k_{\mathrm{B}}T}\, e^{\Delta G^{\ddagger}/RT}$$

アイリングの式の逆数、298 K　$\Delta G^{\ddagger}$ A から測った配座変換の障壁

- 単結合の回転は反応よりずっと速い。回転が妨げられると前提が成り立たないことがある

演習 A：存在比と速度定数の比、配座変換の速さ

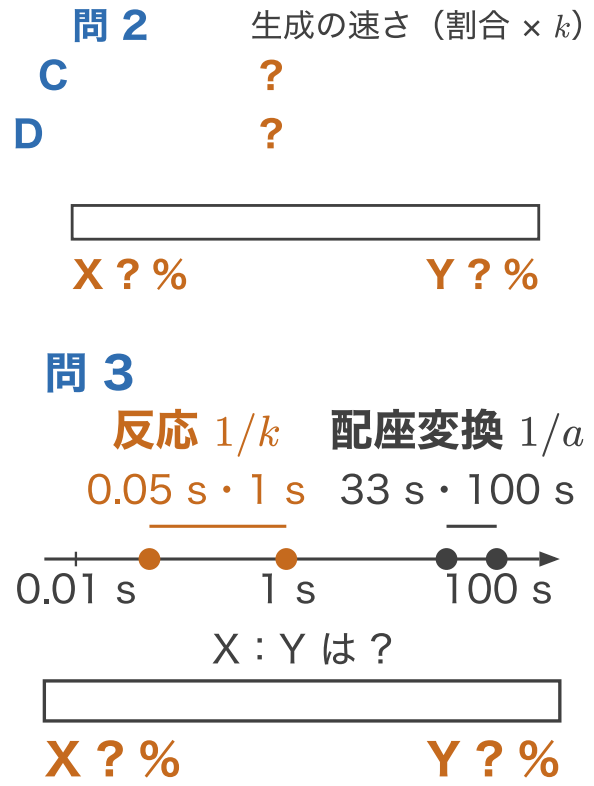
配座 C が 75 %、D が 25 % で、それぞれから X・Y だけが不可逆にできる。D からの速度定数は C からの 20 倍

298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol、$\ln 3 = 1.10$

問 1 D の G は C より何 kJ/mol 高いですか

問 2 配座変換が反応より十分速いとき、X：Y はいくつですか

問 3 配座変換の速度定数が C → D で 0.01、D → C で 0.03 s⁻¹ に下がった。反応の速度定数は C から 1、D から 20 s⁻¹ のままとする。このとき X：Y は、問 2 の値と初めの配座比 75：25 のどちらに近づきますか



演習 A の答え（1）

配座 C が 75 %、D が 25 % で、それぞれから X・Y だけが不可逆にできる。D からの速度定数は C からの 20 倍

概算　$\ln 3$ は 1 より少し大きい → 差は RT より少し大きい

問 1　D の G は C より何 kJ/mol 高いですか

① 求めるもの　$\Delta G^\circ = G_\mathrm{D} - G_\mathrm{C}$

② 式と前提　$p_\mathrm{D}/p_\mathrm{C} = e^{-\Delta G^\circ/RT}$

書き直すと $\Delta G^\circ = RT\ln(p_\mathrm{C}/p_\mathrm{D})$

③ 代入　$2.48 \times \ln(75/25) = 2.48 \times 1.10$

答え　2.7 kJ/mol

④ 意味　3 倍多い C のほうが、G が 2.7 kJ/mol 低い

演習 A の答え（2）

> 配座 C が 75 %、D が 25 % で、それぞれから X・Y だけが不可逆にできる。D からの速度定数は C からの 20 倍

概算　D は C の 1/3 でも、速度定数は 20 倍 → Y のほうが多い

問 2　配座変換が反応より十分速いとき、X：Y はいくつですか

① 求めるもの　生成の速さの比 $v_{\mathrm{X}} : v_{\mathrm{Y}}$

② 式と前提　$v_{\mathrm{X}} : v_{\mathrm{Y}} = p_{\mathrm{C}} k_{\mathrm{X}} : p_{\mathrm{D}} k_{\mathrm{Y}}$

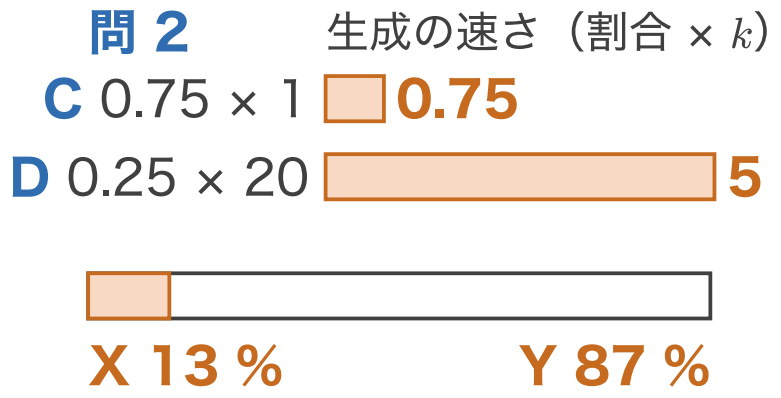
配座変換が速い → 75：25 が保たれる

③ 代入　$0.75 \times 1 : 0.25 \times 20 = 0.75 : 5$

X の割合 $0.75/5.75 = 0.13$

答え　13 : 87

④ 意味　配座の割合 75：25 をそのまま生成物比にすると誤る



演習 A の答え（3）

配座 C が 75 %、D が 25 % で、それぞれから X・Y だけが不可逆にできる。D からの速度定数は C からの 20 倍

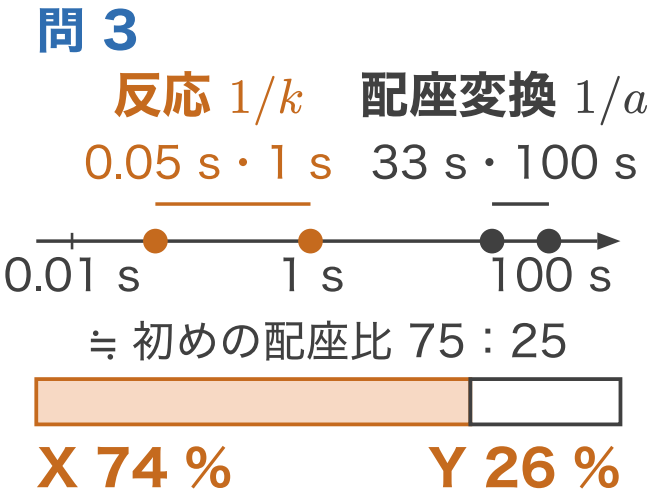
問 3　配座変換の速度定数が C → D で 0.01、D → C で 0.03 s^{-1} に下がった。反応の速度定数は C から 1、D から 20 s^{-1} のままとする。このとき X：Y は、問 2 の値と初めの配座比 75：25 のどちらに近づきますか

① 求めるもの　X：Y が近づく値

② 図を読む　$1/a$ の点は、反応の 2 点より右

C から補われる前に、D が反応し終わる

答え　初めの配座比 75：25 に近づく

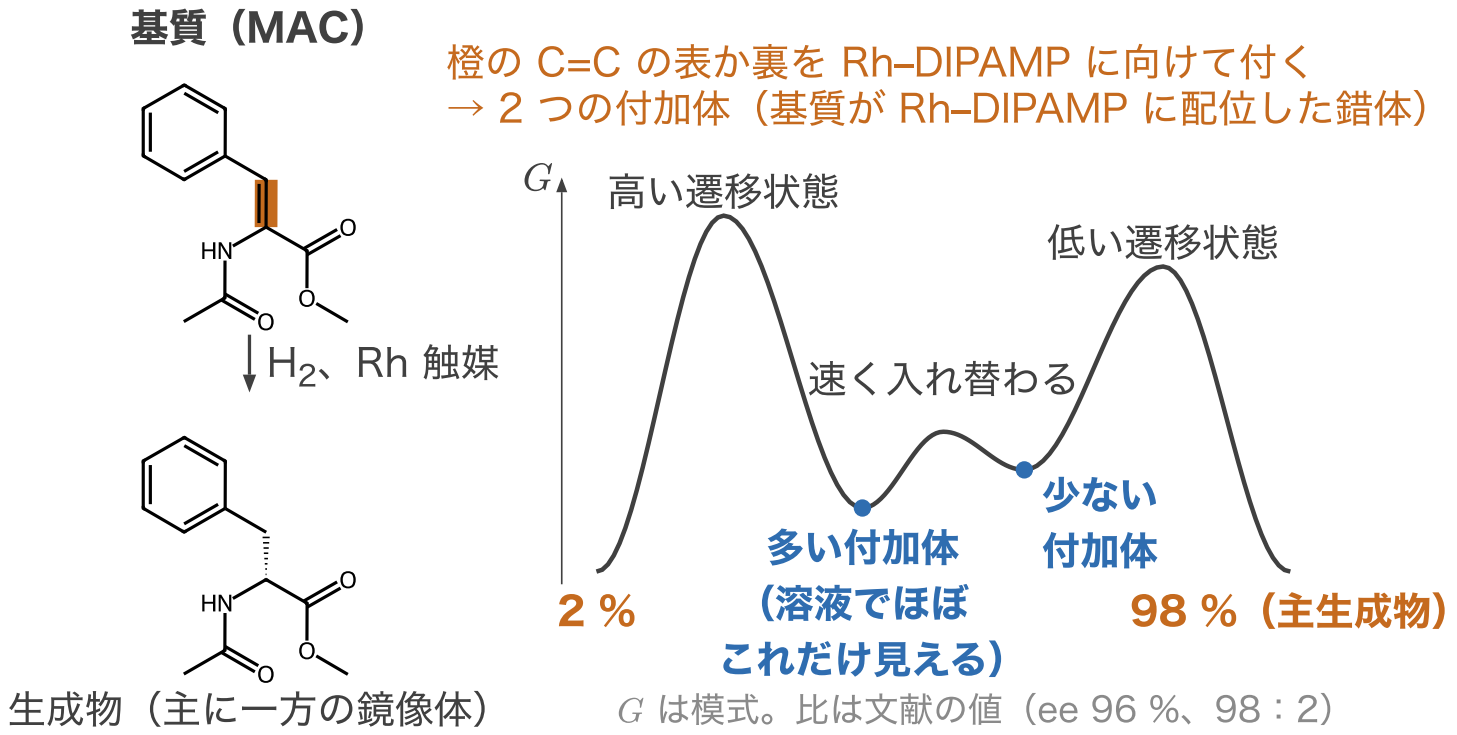


要点：生成物比は、配座変換が反応より速ければ遷移状態の G の差、遅ければ初めの配座比で決まる

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

▸ 例題と同じ形の、実際の反応



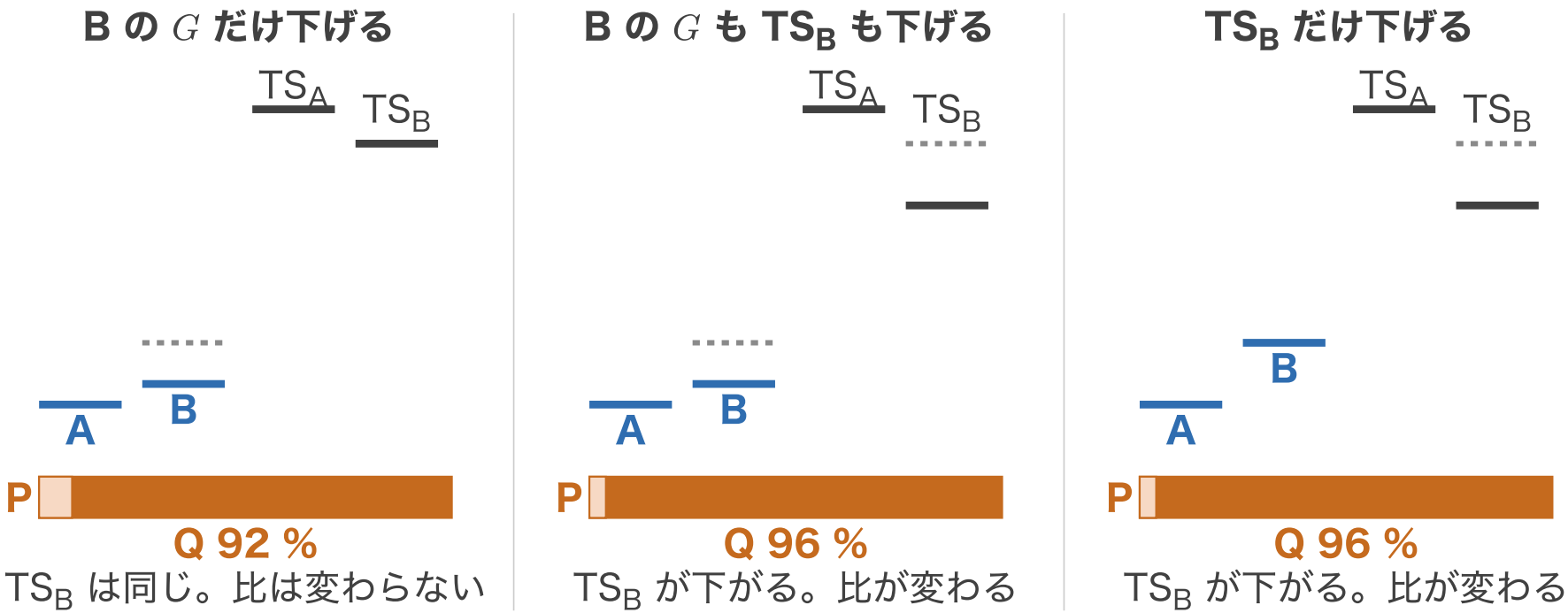
J. Halpern, *Science* **1982**, *217*, 401（DOI: 10.1126/science.217.4558.401）; C. R. Landis, J. Halpern, *JACS* **1987**, *109*, 1746（DOI: 10.1021/ja00240a025）; T. Imamoto, IntechOpen **2012**（DOI: 10.5772/48584）

- 溶液でほぼ一方しか見えない付加体の、少ないほうから主生成物（98 %）が出る

配座 B の割合を増やすか、遷移状態を下げるか

教科書 §4.7

- 比は遷移状態の G の差で決まる。これを、改変の選び方に使う



G の図（模式）。横は状態の並びで、反応の道筋ではない

灰の破線は変える前（例題：Q 92 %）。96 % は TS_B を 1.7 kJ/mol 下げた例

- **比が変わるのは、二つの遷移状態の G の差が変わったときだけ**

演習 B：Q を増やす改変案

例題のモデルで、Q を増やす二つの案を比べる

案 1：配座 B の G だけを 2.7 kJ/mol 下げる（TS_B は同じ）

案 2：TS_B の G だけを 2.7 kJ/mol 下げる

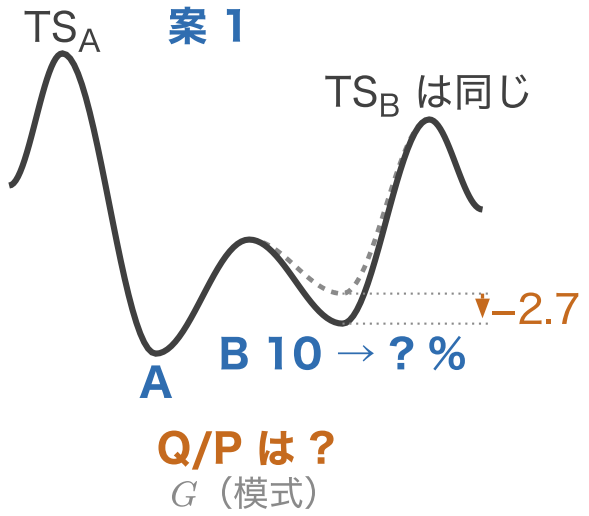
例題：配座 A が 90 %、B が 10 %、B からの速度定数は A の 100 倍（Q/P = 11）

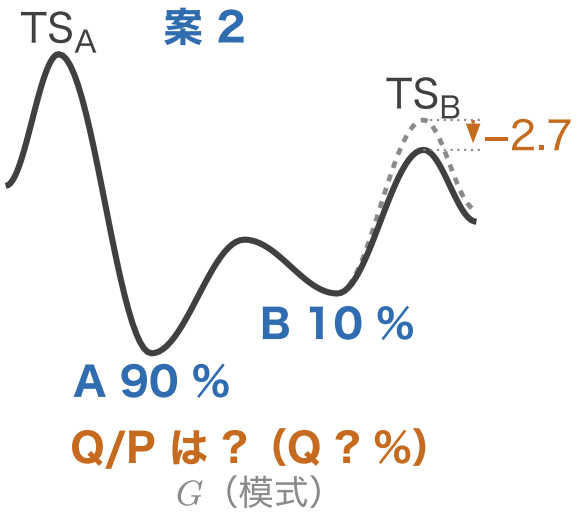
$RT = 2.48$ kJ/mol、$e^{2.7/2.48} = 3.0$

問 1 案 1 で、配座 B の割合は何 % になりますか

問 2 案 1 で、Q/P は変わりますか

問 3 案 2 で、Q の割合は何 % になりますか





演習 B の答え（1）

例題のモデルで、Q を増やす二つの案を比べる。案 1：配座 B の G だけを 2.7 kJ/mol 下げる（TS_B は同じ）。案 2：TS_B の G だけを 2.7 kJ/mol 下げる

概算　存在比 p_B/p_A が 3 倍 → 10 % と 30 % のあいだ

問 1　案 1 で、配座 B の割合は何 % になりますか

① 求めるもの　案 1 のあとの p_B

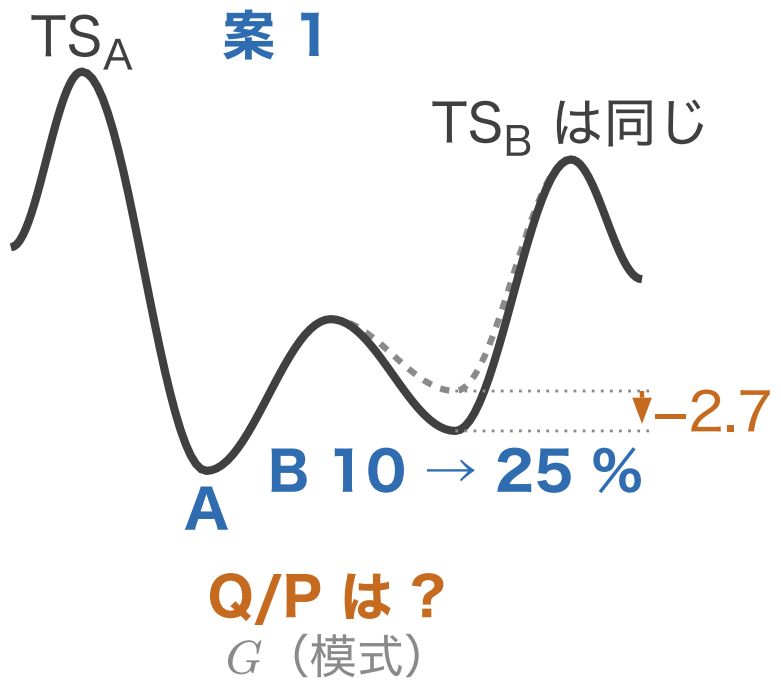
② 式と前提　$p_B/p_A = e^{-(G_B-G_A)/RT}$

B の G が 2.7 kJ/mol 下がる → $e^{2.7/2.48} = 3.0$ 倍

③ 代入　$p_B/p_A = (1/9) \times 3 = 1/3$

$p_B = 1/(3+1) = 0.25$

答え　25 %（10 % から増える）



演習 B の答え（2）

> 例題のモデルで、Q を増やす二つの案を比べる。案 1：配座 B の G だけを 2.7 kJ/mol 下げる（TS_B は同じ）。案 2：TS_B の G だけを 2.7 kJ/mol 下げる

問 2　案 1 で、Q/P は変わりますか

① 求めるもの　案 1 のあとの Q/P

② 式と前提　Q/P ＝ 存在比 p_B/p_A × 速度定数の比 k_Q/k_P

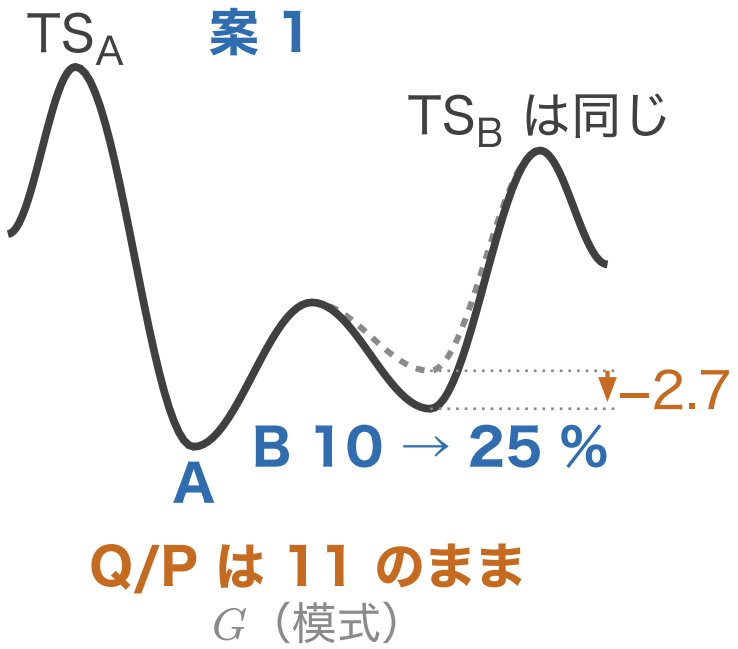
③ 代入　存在比 p_B/p_A は 3 倍（問 1）

B からの障壁が 2.7 kJ/mol 上がる → k_Q は 1/3

Q/P は $3 \times 1/3 = 1$ 倍

答え　変わらない（Q/P ＝ 11 のまま）

④ 意味　TS_B の G が同じなので、遷移状態の G の差も同じ



演習 B の答え（3）

例題のモデルで、Q を増やす二つの案を比べる。案 1：配座 B の G だけを 2.7 kJ/mol 下げる（TS_B は同じ）。案 2：TS_B の G だけを 2.7 kJ/mol 下げる

概算　Q/P が 3 倍 → P は例題の 8 % の約 1/3

問 3　案 2 で、Q の割合は何 % になりますか

① 求めるもの　案 2 のあとの Q/P と Q の割合

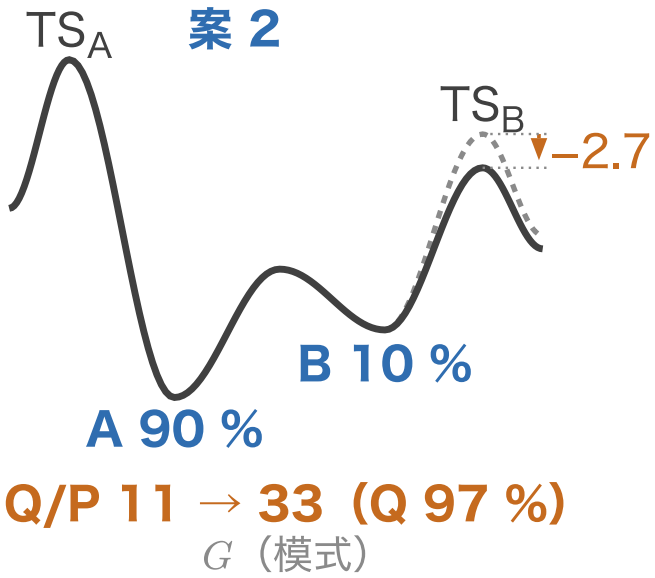
② 式と前提　Q/P = $p_{\mathrm{B}}k_{\mathrm{Q}}/p_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{P}}$

TS_B だけ −2.7 kJ/mol → k_{Q} が 3 倍、存在比は同じ

③ 代入　$(10/0.9)\times 3 = 11\times 3 = 33$

Q の割合 $33/34 = 0.97$

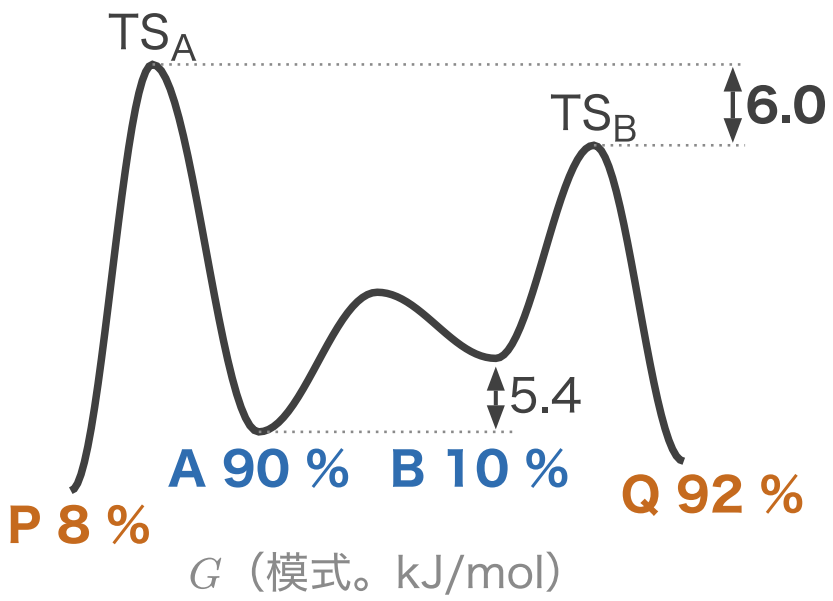
答え　約 97 %

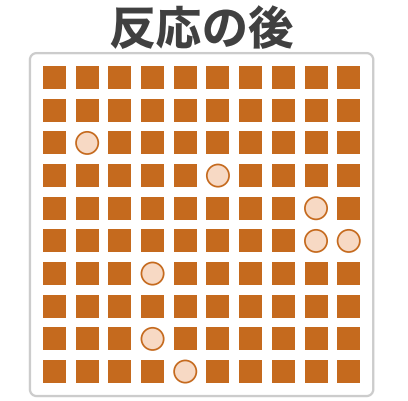


要点：生成物比を変えるのは、二つの遷移状態の G の差を変える改変

問い 1 の答え 生成物の量は、遷移状態の G の差で決まるから

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





印 1 つが分子 1 個

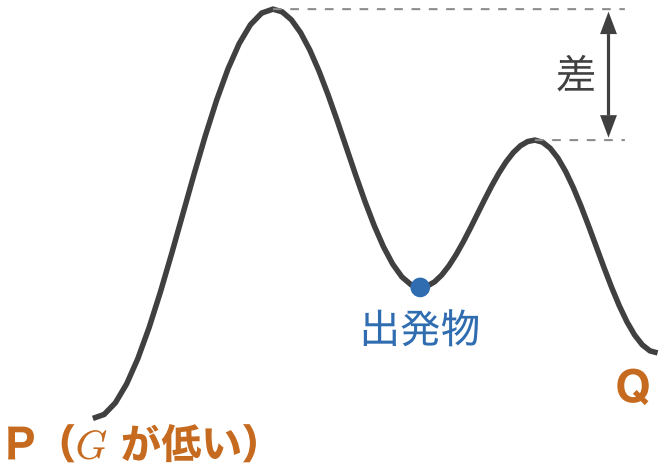
- 予想の答えは **3**（Q）。B が 10 % でも Q が 92 %
- 生成物が戻らず配座変換が速いなら、比を決めるのは生成物の G でも配座の多さでもない
- 配座変換が遅いと、初めの配座比に近づく

発展 1：モデルの前提と適用条件（一覧） →

まとめ：問い 1 への答え

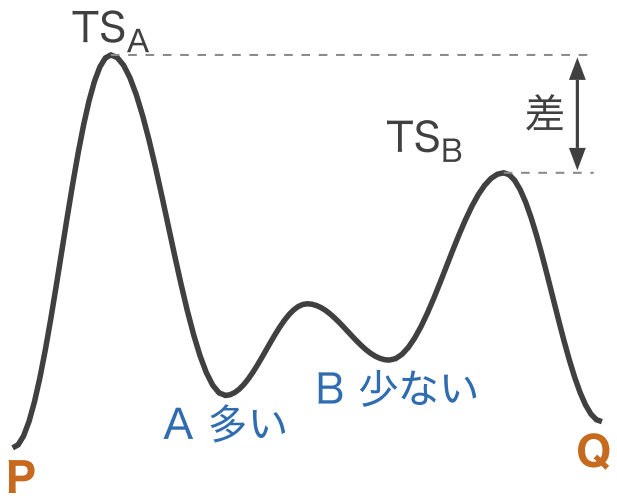
問い 1　安定な生成物が最も多くできるとは限らないのはなぜか

出発する状態が一つ



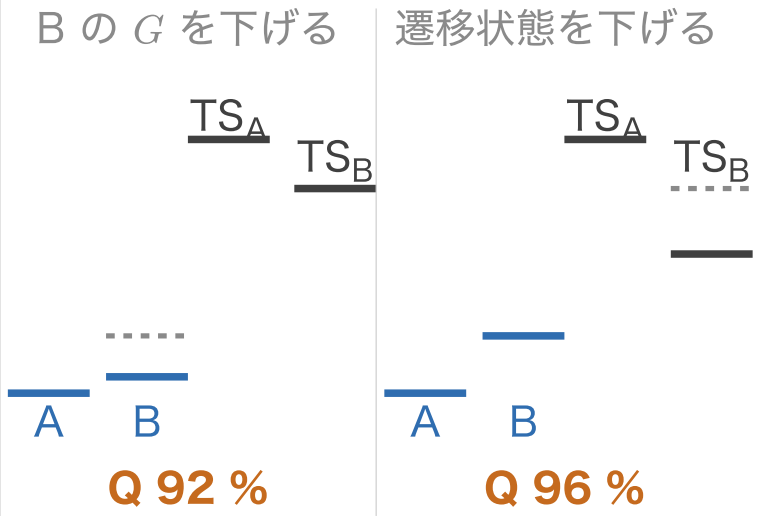
比は二つの遷移状態の G の差
298 K で 5.7 kJ/mol ごとに 10 倍

配座が二つ



配座変換が速ければ同じ
遅ければ初めの配座比に近づく

生成物比を変えるには



B の G だけ下げても比は同じ
遷移状態の差を変えると変わる

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

生成物ができたら戻らず、配座変換が反応より速いとき

教科書で読む範囲

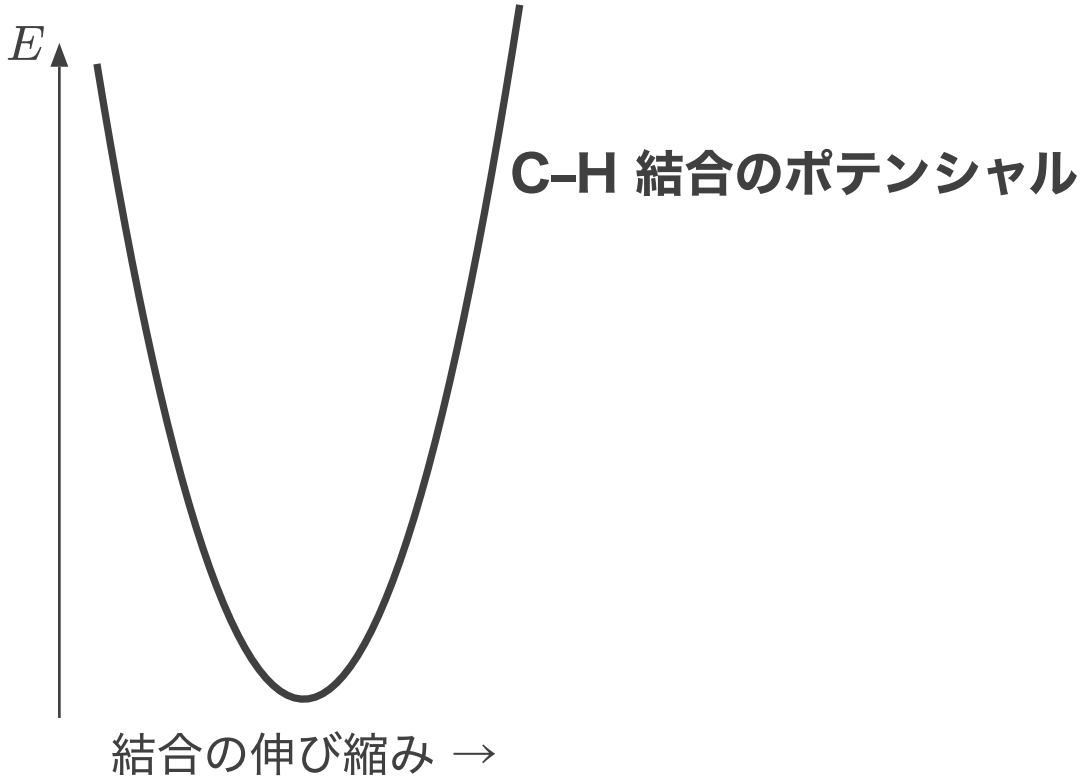
教科書 第 4 章

節	内容
§4.1	平衡支配に切り替わる時間の見積もり（逆反応の速度定数と反応時間）
§4.2 の発展の箱	遷移状態理論の導き方、透過係数が 1 でない場合
§4.3	温度と選択性（$\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$）
§4.4 の発展の箱	カーティン・ハメットの定義（IUPAC）と、名前の由来
§4.5 の発展の箱	配座変換が遅いときの連立速度式の解き方
§4.5 の小見出し	配座変換の速さだけを変えたときの、生成物の割合の曲線
§4.6 の小見出し	どこまでのずれを許すか（障壁と P の割合）

この表の内容は読んでおくとよいが、小テストには出さない（小テストはスライドの本編から出す）

次回予告：第 5 回 振動・零点エネルギー・同位体効果

教科書 第 5 章



E の図（模式）

次回の問い

H を D に替えると
なぜ速度が変わるか

- 今日の続き：速度定数は障壁（出発状態と遷移状態の G の差）で決まった。H を D に替えると、どちらの G が変わるか

今日の復習 演習 A・B、小テスト第 4 回　**次回の予習** 教科書 §5.1〜5.2

発展：時間があれば・自習用

授業では扱わないことがあるスライド。小テストの範囲外

1. モデルの前提と適用条件
2. 配座変換が遅いときの、連立速度式
3. 温度を下げると、選択性は必ず上がるか

発展 モデルの前提と適用条件

教科書 第 4 章 モデルの前提と適用条件

前提	崩れると	確かめる方法
配座変換が反応より速い	初めの配座比に近づく （連立速度式を解く）	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
生成物は不可逆にでき、 行き来しない	平衡支配に移り、 生成物の安定さで決まる	時間を変えて生成物比を測る。 生成物を反応条件に戻す
各配座から一つの生成物だけ （単純化したモデル）	一つの配座から複数の経路があると、 その経路も足し合わせる	経路ごとの遷移状態を比べる
$\Delta\Delta G^{\ddagger}$ を温度によらないとみる （$\Delta\Delta S^{\ddagger} = 0$）	冷やしても選択性が 上がるとは限らず、 逆転もある（発展 3 の例で 400 K）	温度を変えて測り、 $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ を分ける

← 本編 p.23 に戻る

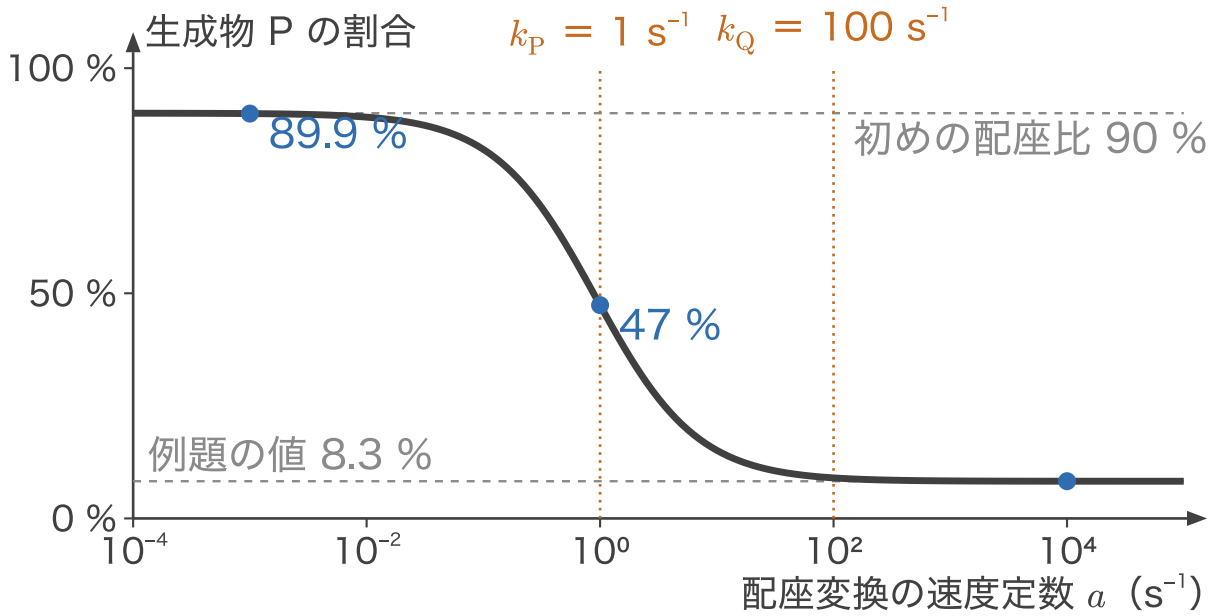
発展 配座変換が遅いときの、連立速度式

教科書 §4.5 の発展

$$(a + k_\mathrm{P})\, I_\mathrm{A} - b\, I_\mathrm{B} = p^0_\mathrm{A}, \qquad -a\, I_\mathrm{A} + (b + k_\mathrm{Q})\, I_\mathrm{B} = p^0_\mathrm{B}$$

I 各配座の量を時間で積分したもの　a・b A → B・B → A の速度定数（例題のモデルでは $b = 9a$）　p^0 初めの割合

反応が終わったときの P・Q の割合：$x_\mathrm{P} = k_\mathrm{P} I_\mathrm{A}$、$x_\mathrm{Q} = k_\mathrm{Q} I_\mathrm{B}$（$x_\mathrm{P} + x_\mathrm{Q} = 1$）

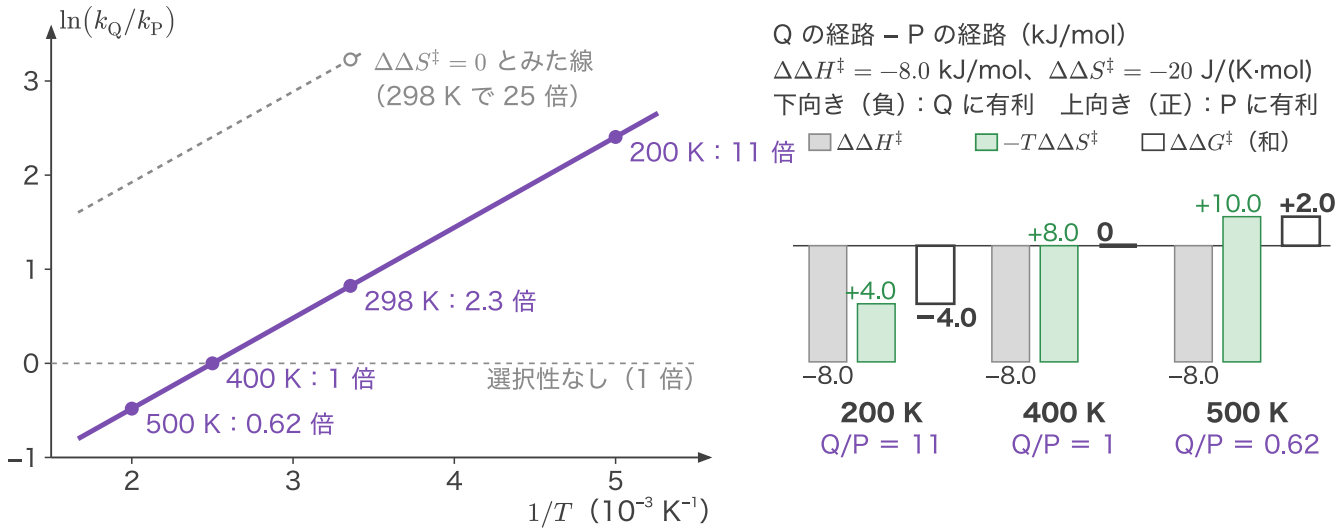


← 本編 p.11 に戻る

発展 温度を下げると、選択性は必ず上がるか

教科書 §4.3

▸ **学部のルール「低温ほど選択性が上がる」を、比 $k_{\mathrm{Q}}/k_{\mathrm{P}}$ で確かめる**



- 例：Q の経路の遷移状態は、P の経路よりエンタルピーが 8.0 kJ/mol 低く、エントロピーが 20 J/(K·mol) 小さい（どちらも温度によらないとする）
- 必ずではない。500 K（P が多い）から 400 K へ冷やすと偏りが消えて 1：1。さらに冷やすと Q に偏る

← 本編 p.7 に戻る