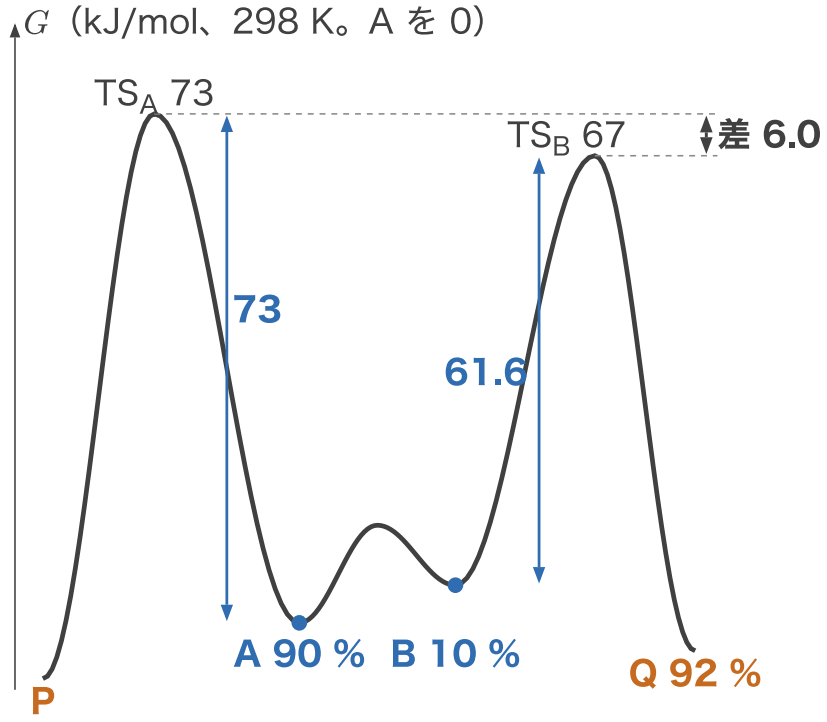
振動・零点エネルギー・同位体効果

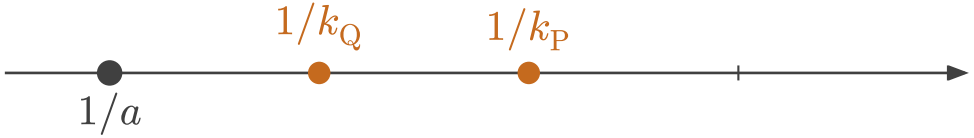
有機量子化学特論 第 05 回 ｜ 教科書 第 5 章

H を D に替えるとなぜ速度が変わるか

前回の復習

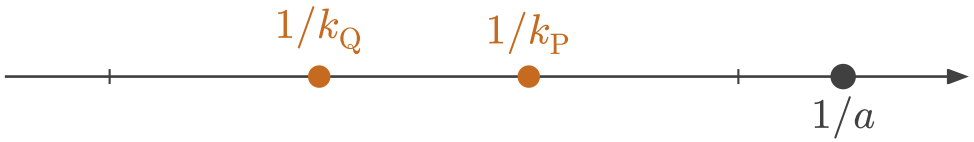


配座変換が速い（$a = 10^{4}$ s^{-1}）



遷移状態の G の差で決まる：**P 8 %、Q 92 %**

配座変換が遅い（$a = 10^{-3}$ s^{-1}）



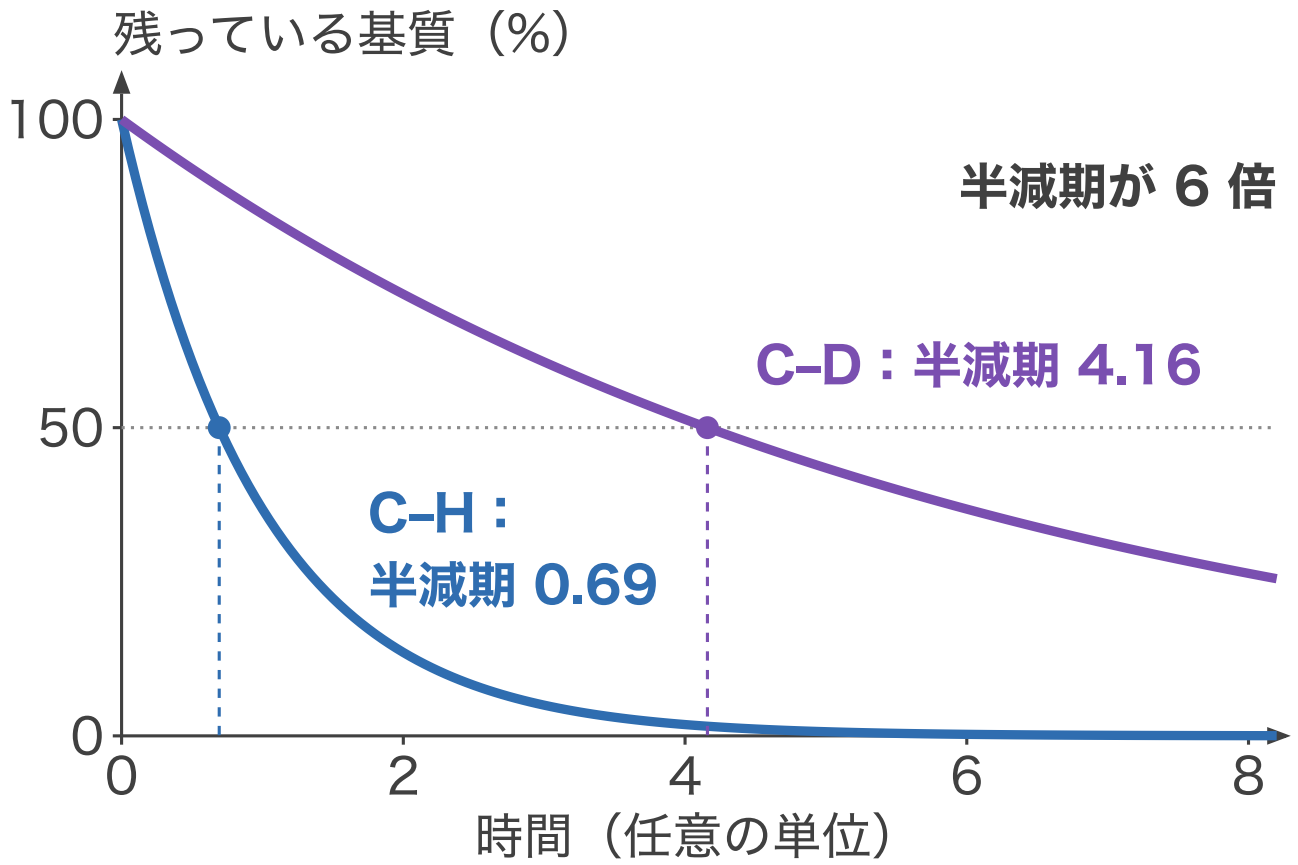
初めの配座比で決まる：**P 90 %、Q 10 %**

横は時間（対数）。$1/a$ と反応の時間 $1/k$ を比べる

1　前回の問い「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」：生成物比は、何と何の差で決まりましたか

2　配座変換を遅くすると、生成物比が初めの配座比に近づいたのはなぜでしたか

問い 1　H を D に替えるとなぜ速度が変わるか



ある反応で、C–H を C–D に替えると 6 倍遅くなった

予想　遅くなったのは、H を D に替えて何が変わったからですか

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）

今日の流れ

教科書 §5.1〜5.10

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　H を D に替えるとなぜ速度が変わるか

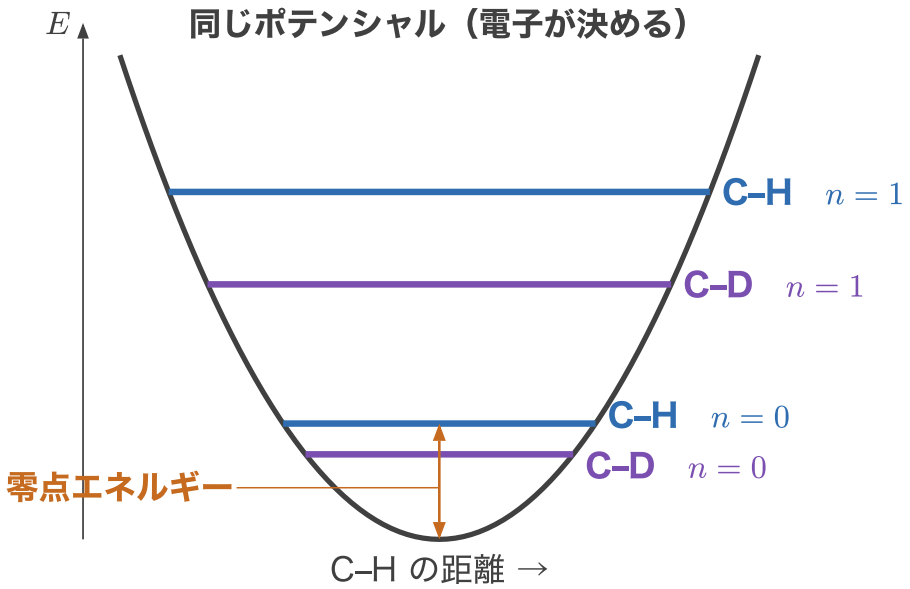
1. H を D に替えると、何が変わり、何が変わらないか
2. H と D の速さの比は、いくつと見積もれるか → 演習 A
3. 測った比から、何が言えるか → 例題・演習 B

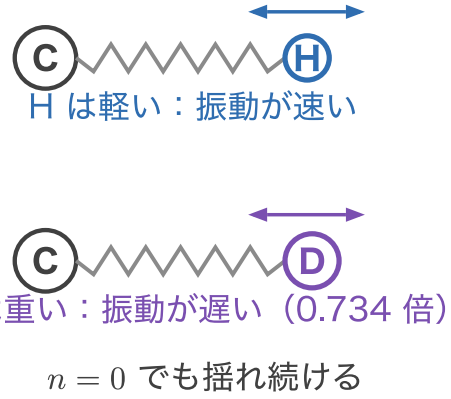
今日の数値は、研究の実例のほかは説明のために選んだ値

零点エネルギーとは

教科書 §5.1〜5.3

- まず、H と D で同じもの、違うものを分ける





- 振動のエネルギーは $\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$ でとびとび。$n=0$ でも $\frac{1}{2}h\nu$ が残る（**零点エネルギー**）
- ポテンシャルは H と D で同じ。D は重く振動が遅いので、準位が低い

基礎の確認 振動数は質量でどれだけ変わるか

教科書 §5.3

▸ **前のスライドの「重いと振動が遅い」を、C–H 伸縮 3000 cm⁻¹ で数える**

$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\kappa/\mu}$、$\mu = m_1 m_2/(m_1+m_2)$　κ 力の定数（極小での曲がり方）　μ 換算質量（C–H を 2 原子とみなす）



$\mu = (12\times 1)/(12+1) = \mathbf{0.923}$

$\nu_D/\nu_H = \sqrt{0.923/1.714}$
$= \sqrt{7/13} = \mathbf{0.734}$

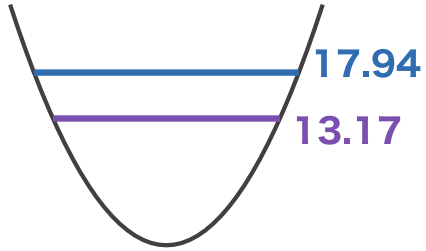


$\mu = (12\times 2)/(12+2) = \mathbf{1.714}$

C–H : 3000 cm⁻¹

C–D : 3000 × 0.734 = 2201 cm⁻¹

$\frac{1}{2}h\nu$（1 cm⁻¹ = 0.01196 kJ/mol）



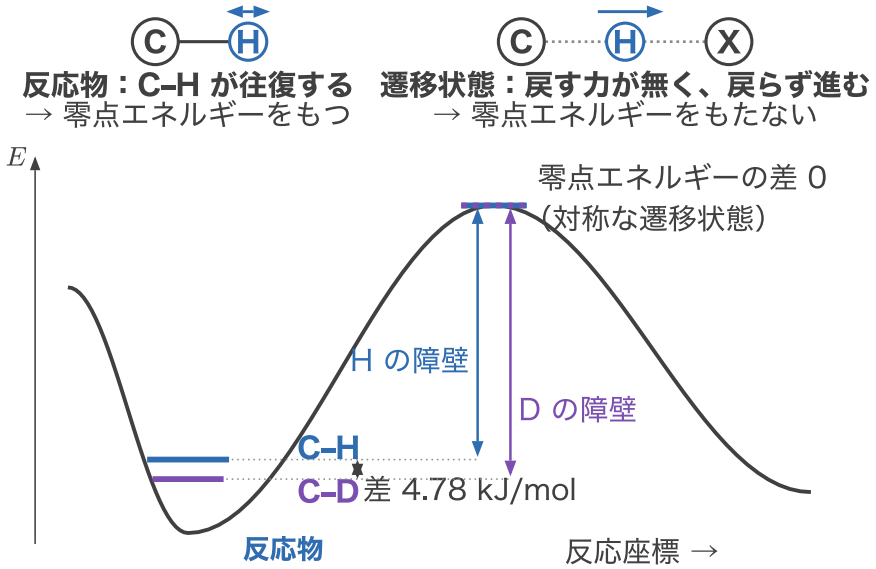
差 4.78 kJ/mol

丸める前の値の差

反応物と遷移状態で、振動の何が違うか

教科書 §5.4

- **同位体効果 $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$（H と D の速度定数の比）を、零点エネルギーの差 4.78 kJ/mol から見積もる**



- 遷移状態の C–H 伸縮は**反応座標に沿った動き**で、戻す力が無い

$$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}} = \exp(\Delta \mathrm{ZPE}/RT) = \exp(4.78/2.48) \approx 6.9 \quad (298\,\mathrm{K})$$

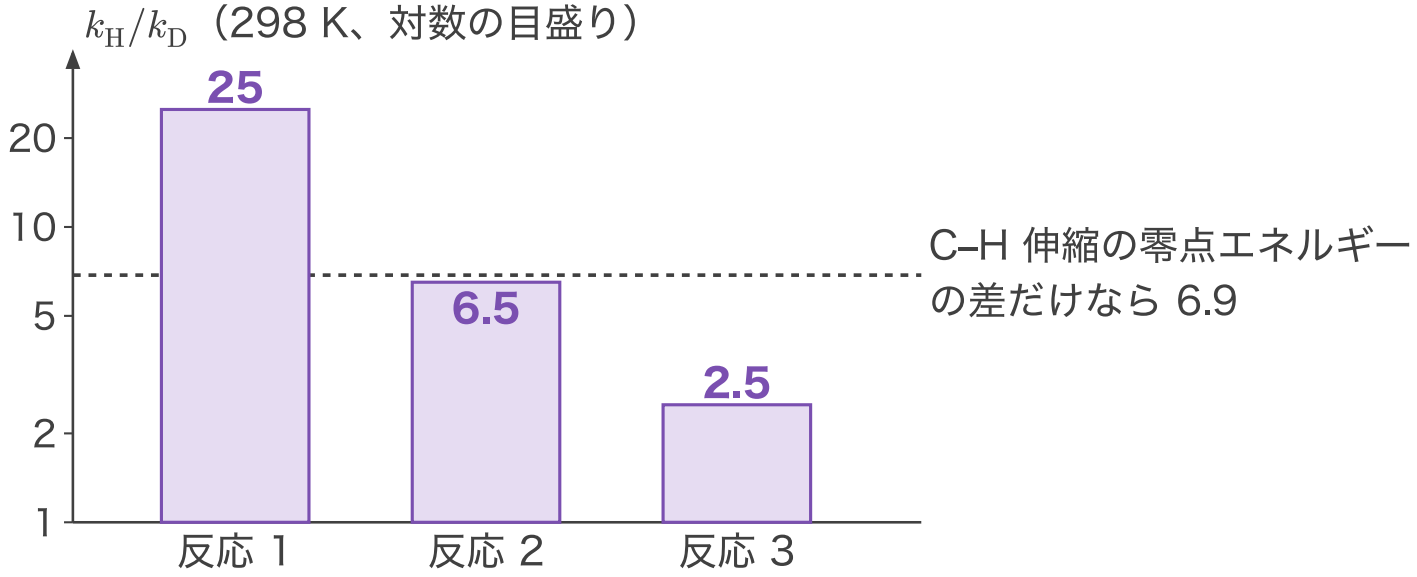
$\Delta\mathrm{ZPE}$ 反応物での差　前提：対称な遷移状態で差がすべて消える、ほかの振動と前因子は同じ

見積もり（約 7）に、観測は収まるか

教科書 §5.5

- **見積もりを、三つの水素移動反応（仮の値）と比べる**

三つとも C–H + ·X → C· + H–X（X：H を受け取る原子）

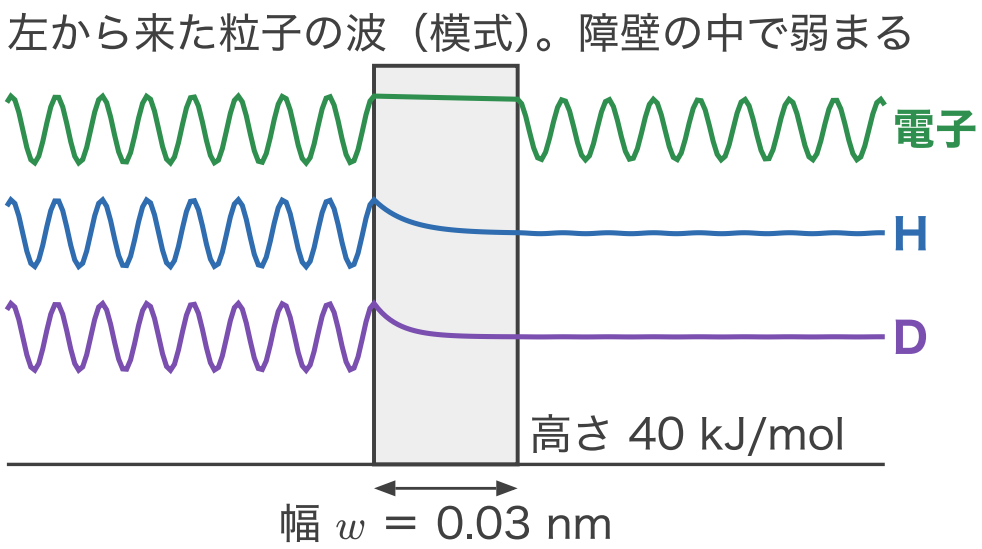


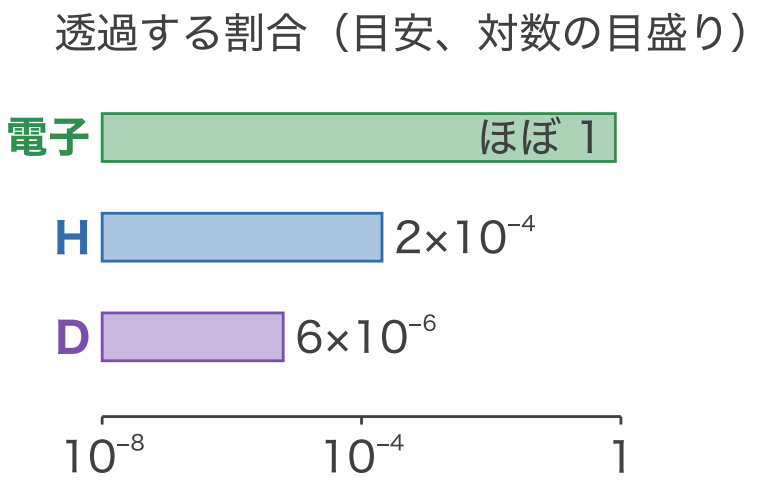
- 反応 2 は約 7 に近く、反応 3 はずっと小さい
- **反応 1 は 25。C–H 伸縮の零点エネルギーの差だけでは届かない**

約 7 を大きく超える：トンネル効果

教科書 §5.5

▸ **反応 1 の 25 を、障壁を越える以外の進み方で説明する**





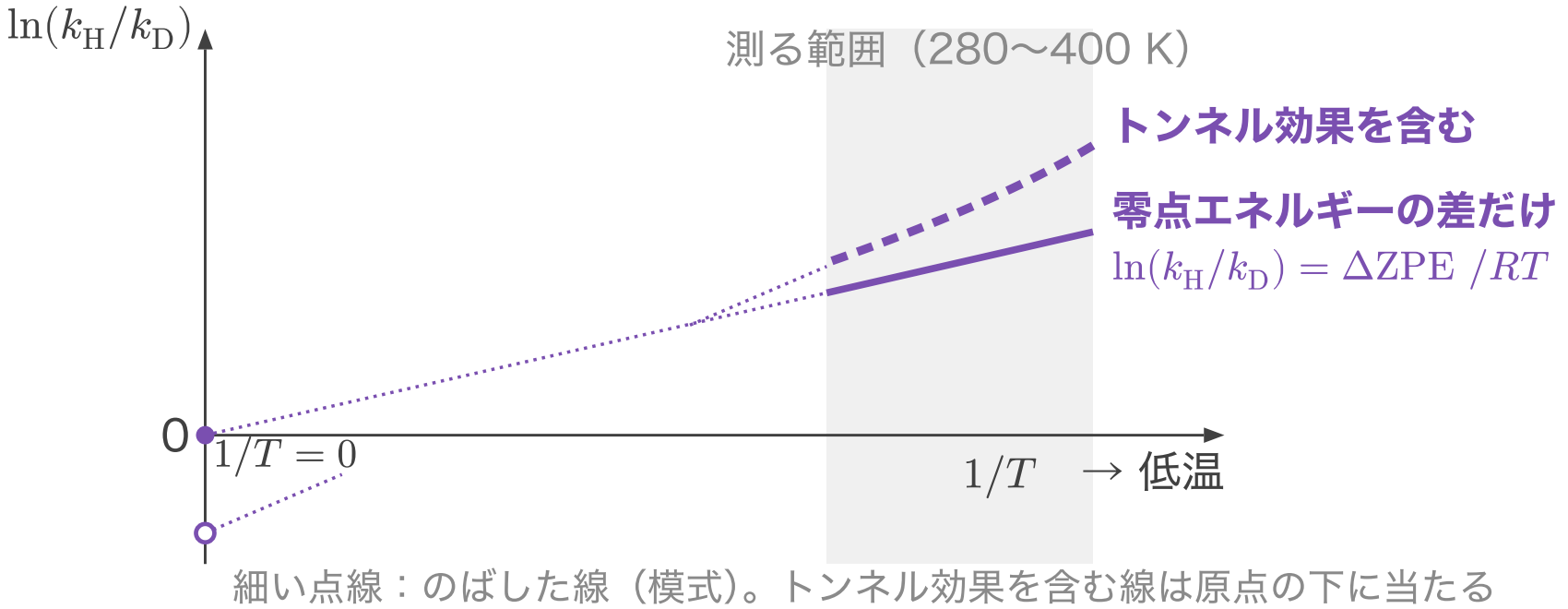
- 粒子が軽く、障壁の幅が狭いほど透過しやすい（**トンネル効果**）。H は D より透過しやすい分、$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ は約 7 を超えうる
- 透過する割合の比は $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ そのものではない。H も透過しにくくなると障壁を越える分が主になり、比は約 7 に近づく

発展 3：トンネル効果の目安の式 →

トンネル効果を温度で見分ける

教科書 §5.5

▸ **反応 1 のような比を温度を変えて測ると、どちらの線に乗るか**



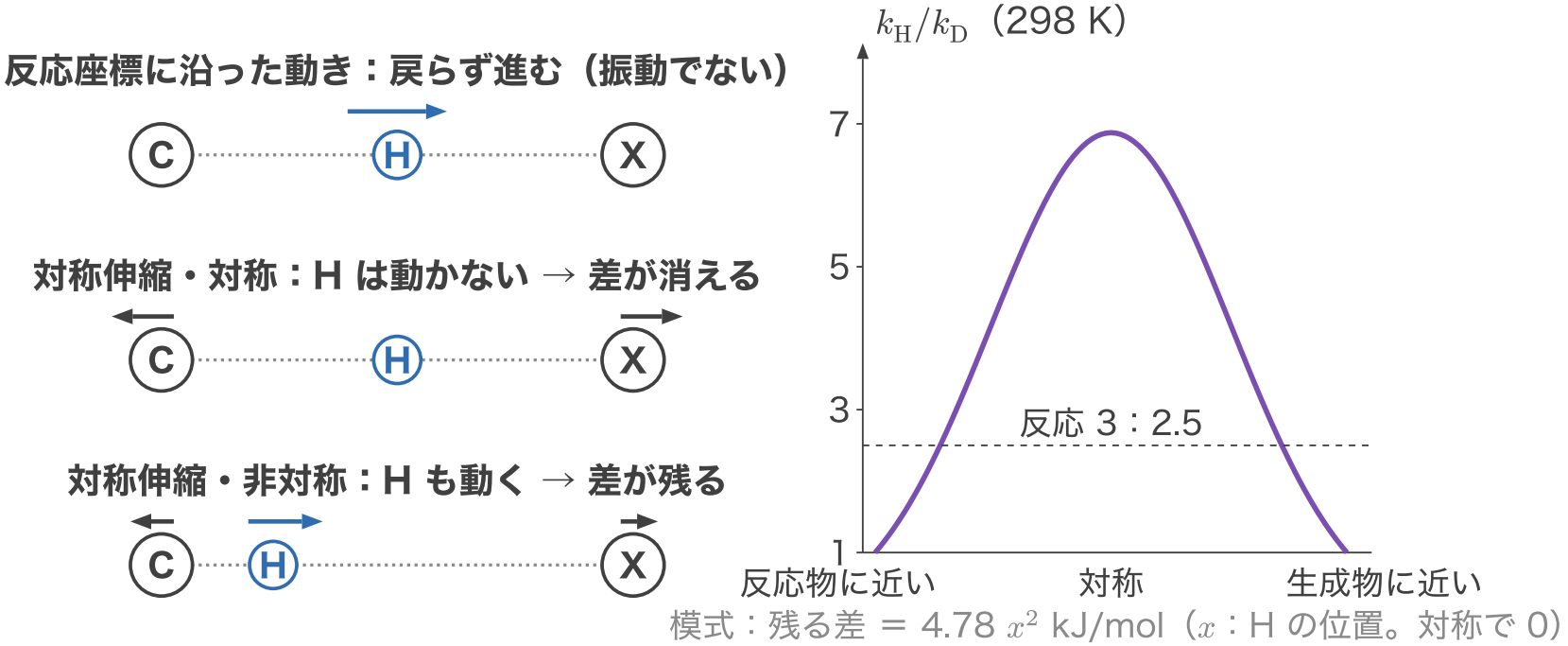
細い点線：のばした線（模式）。トンネル効果を含む線は原点の下に当たる

- 零点エネルギーの差だけなら、のばすと原点を通る直線（前因子が H と D で同じとき）。トンネル効果が加わると直線より上にずれ、低温ほど大きく、のばしても原点から外れる

約 7 を下回る：非対称な遷移状態

教科書 §5.6

- **反応 3 の 2.5 を、遷移状態に残る振動で説明する**



模式：残る差 ＝ 4.78 x^2 kJ/mol（x：H の位置。対称で 0）

- 遷移状態にも**対称伸縮**（C と X が同時に H から離れる動き）は振動として残る。対称なら H が動かず差が消え、非対称なら H が動いて差が残る

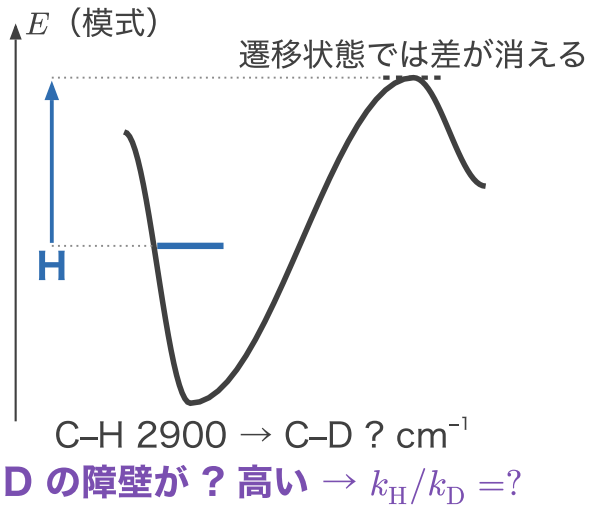
演習 A：振動数から同位体効果を見積もる

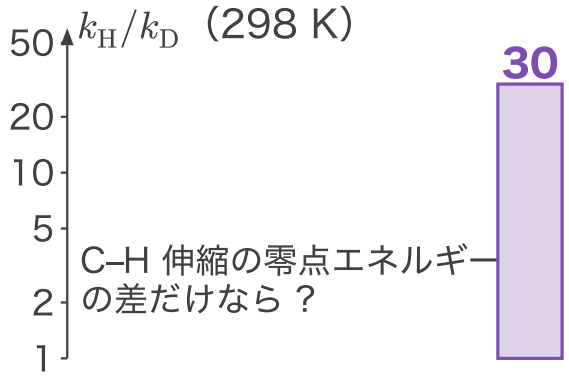
C–H 伸縮の波数を 2900 cm⁻¹ とする。力の定数は H と D で同じ。質量は C が 12、H が 1、D が 2。$\sqrt{7/13} = 0.734$、1 cm⁻¹ = 0.0120 kJ/mol、$RT = 2.48$ kJ/mol（298 K）

問 1 C–D 伸縮は何 cm⁻¹ ですか

問 2 (a) C–H と C–D の零点エネルギーの差は何 kJ/mol ですか
(b) この差が遷移状態ですべて消えるとき、298 K の $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ はいくつですか

問 3 別の水素移動反応で、298 K の $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ が 30 だった。いちばん有力な理由はどれですか
・C–H 伸縮の零点エネルギーの差だけ
・トンネル効果が加わる
・D で電子状態が変わる





演習 A の答え（1）

C–H 伸縮の波数を 2900 cm⁻¹ とする。力の定数は H と D で同じ。質量は C が 12、H が 1、D が 2。$\sqrt{7/13} = 0.734$、1 cm⁻¹ = 0.0120 kJ/mol、$RT = 2.48$ kJ/mol（298 K）

概算　0.734 はほぼ 3/4。2900 の 3/4 で 2200 弱

問 1　C–D 伸縮は何 cm⁻¹ ですか

① 求めるもの　C–D 伸縮の波数 ν_{D}（cm⁻¹ で書く）

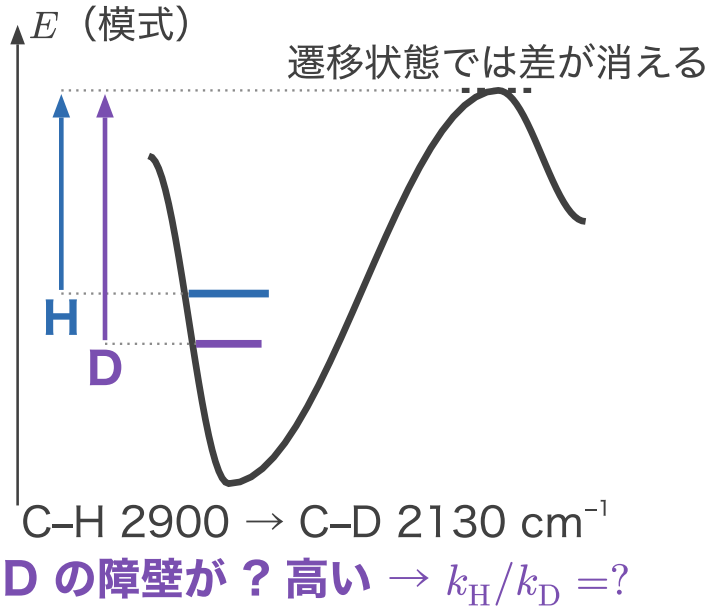
② 式と前提　$\nu \propto 1/\sqrt{\mu}$（κ は同じ）

$$\nu_{\mathrm{D}} = \nu_{\mathrm{H}}\sqrt{\mu_{\mathrm{H}}/\mu_{\mathrm{D}}} = 0.734\,\nu_{\mathrm{H}}$$

③ 代入　2900×0.734

答え　約 2130 cm⁻¹

④ 意味　C–D の零点エネルギーは C–H より低い



演習 A の答え（2）

C–H 伸縮の波数を 2900 cm⁻¹ とする。力の定数は H と D で同じ。質量は C が 12、H が 1、D が 2。$\sqrt{7/13} = 0.734$、1 cm⁻¹ = 0.0120 kJ/mol、$RT = 2.48$ kJ/mol（298 K）

概算　3000 cm⁻¹ なら約 6.9。振動数が低いぶん少し小さい

問 2　(a) C–H と C–D の零点エネルギーの差は何 kJ/mol ですか　(b) この差が遷移状態ですべて消えるとき、298 K の $k_\mathrm{H}/k_\mathrm{D}$ はいくつですか

① 求めるもの　$\Delta\mathrm{ZPE}$ と $k_\mathrm{H}/k_\mathrm{D}$

② 式と前提　零点エネルギー $= \frac{1}{2}h\nu$

$$k_\mathrm{H}/k_\mathrm{D} = \exp(\Delta\mathrm{ZPE}/RT)$$

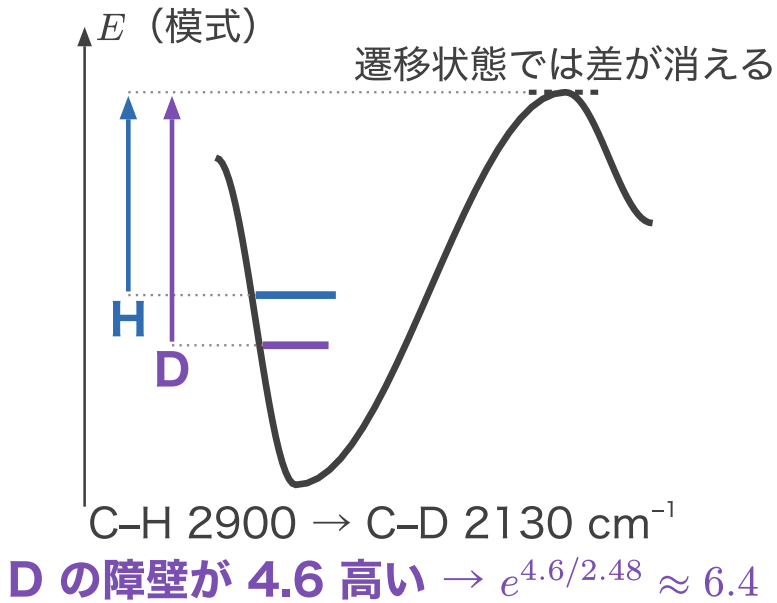
③ 代入

$$\frac{1}{2}(2900 - 2130) \times 0.0120 = 4.6$$

$$e^{4.6/2.48} = e^{1.85}$$

答え　(a) 4.6 kJ/mol　(b) 約 6.4

④ 意味　モデルでは障壁が 4.6 kJ/mol 高い分遅い



演習 A の答え（3）

C–H 伸縮の波数を 2900 cm⁻¹ とする。力の定数は H と D で同じ。質量は C が 12、H が 1、D が 2。$\sqrt{7/13} = 0.734$、1 cm⁻¹ = 0.0120 kJ/mol、$RT = 2.48$ kJ/mol（298 K）

問 3　別の水素移動反応で、298 K の $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ が 30 だった。いちばん有力な理由はどれですか

・C–H 伸縮の零点エネルギーの差だけ
・トンネル効果が加わる　・D で電子状態が変わる

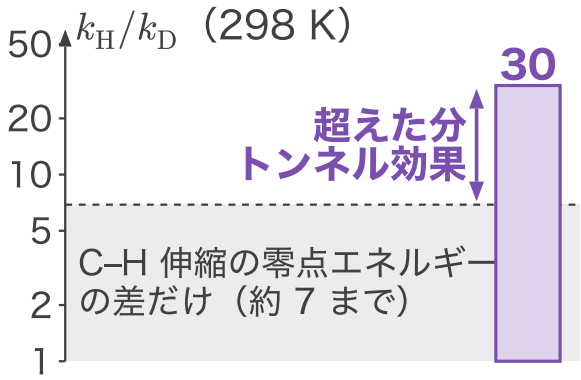
① 求めるもの　30 を説明できる理由

② 使う関係　C–H 伸縮の零点エネルギーの差だけなら約 7 まで。曲げが効いても 30 には届きにくい。D でも電子状態は同じ

③ 推論　軽い H は D よりずっと透過しやすい

答え　トンネル効果が加わる

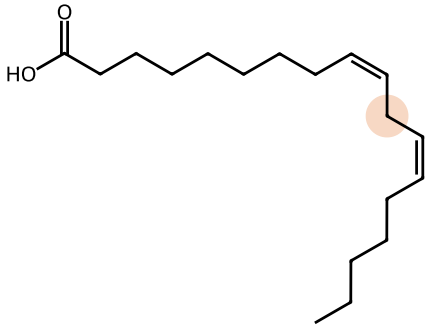
④ 意味　$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ の温度変化で確かめられる



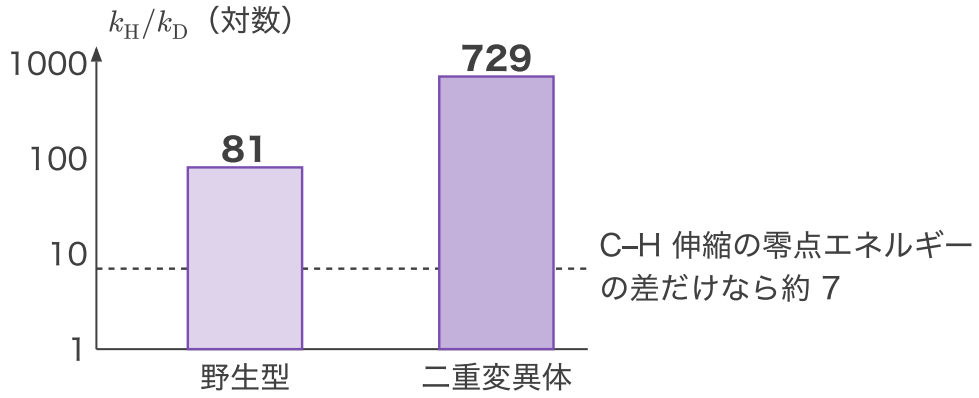
研究の実例 酵素の C–H 引き抜きで、$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ はいくつになるか

小テストの範囲外

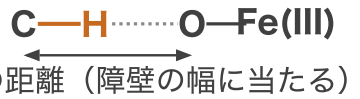
基質：リノール酸



11 位（橙）の C–H の H を、
酵素の Fe(III)–OH が引き抜く



30 °C。文献の実測値



C と O の距離（障壁の幅に当たる）

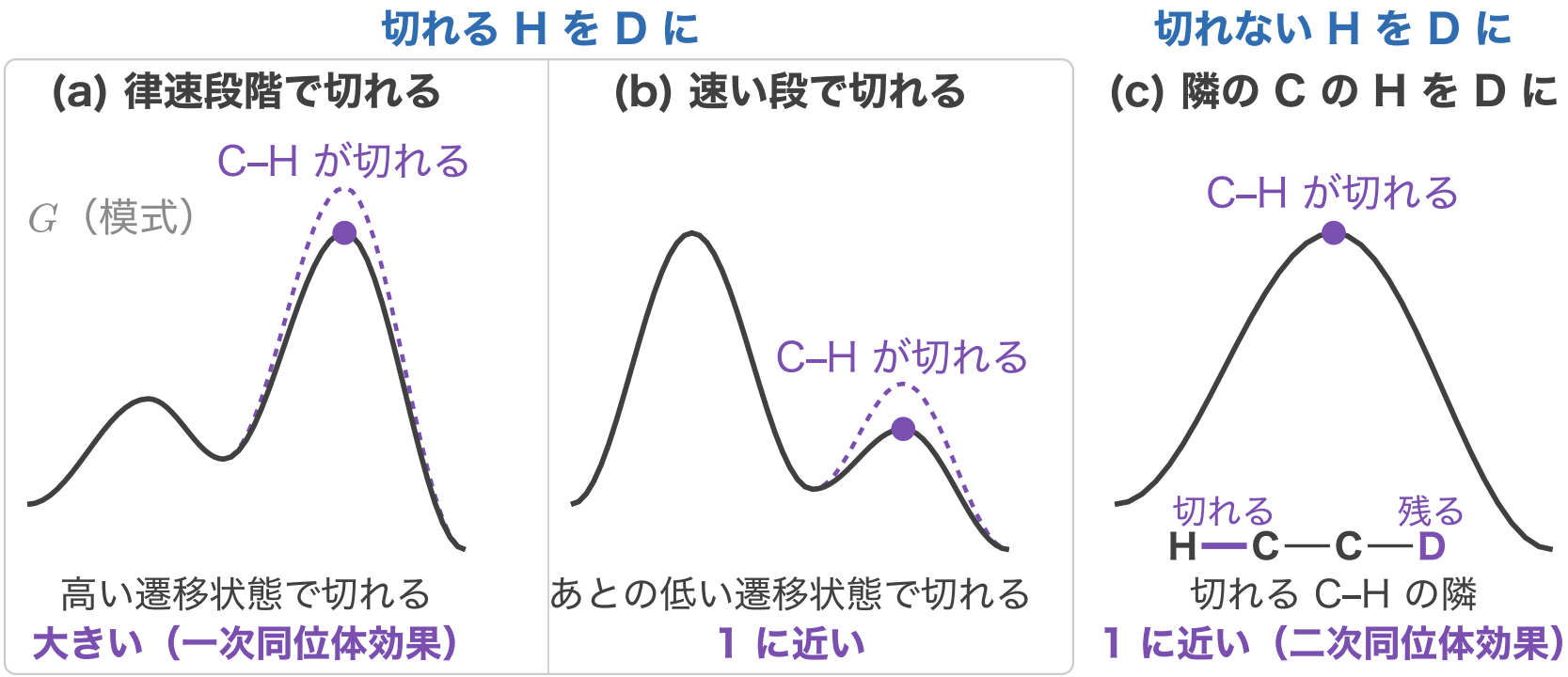
S. Hu ら, *JACS* **2014**, *136*, 8157（DOI: 10.1021/ja502726s）; M. J. Knapp ら, *JACS* **2002**, *124*, 3865（DOI: 10.1021/ja012205t）

- ダイズのリポキシゲナーゼで 81。約 7 を大きく超え、H はトンネル効果で透過している
- 変異体は C と O の距離が 0.01〜0.02 nm 長い（著者らの見積もり）。比は 729 に開く

同位体効果から、何が言えるか

教科書 §5.8

- 測った比から読めるのは、律速段階（反応全体の速さを決める段）で H が切れるかどうか



破線：H を D にしたときの遷移状態（模式）

- 1 に近くても「切れない」とは言えない。あとの速い段で切れることもある

発展 2：平衡同位体効果と前駆平衡 →

D を置く位置で、経路を見分ける

教科書 §5.9

▸ **C 上と O 上のどちらの H を引き抜くかを、D を置く位置で見分ける**

	CD_3OH C 上を D	CH_3OD O 上を D
C 上の H を 引き抜く経路	**大きい**	1 に近い
O 上の H を 引き抜く経路	1 に近い	**大きい**

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）

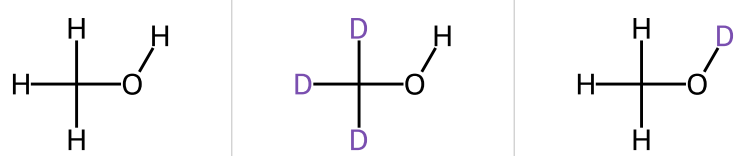
- 比は律速段階の手がかり。切れた結合は、生成物の D の位置で確かめる

例題：メタノールのどの水素が引き抜かれるか

問題　ラジカルがメタノールの C 上か O 上の H を 1 段で引き抜く。O 上の D は溶媒と入れ替わらない。同じ条件で測った速度の比は、CH_3OH/CD_3OH が 6.0、CH_3OH/CH_3OD が 1.1

(1) どちらの経路を支持しますか

(2) 差は、電子の状態と核の質量のどちらによりますか



CH_3OH 基準　　**CD_3OH** 比 6.0　　**CH_3OD** 比 1.1

解き方

概算　ln 6.0 は 2 弱、ln 1.1 はほぼ 0

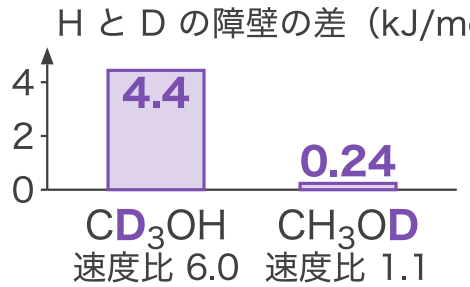
① 求めるもの　律速段階で切れるのは、C 上と O 上のどちらの H か

② 式と前提　前因子が同じなら、H と D の障壁の差 $= RT\ln(k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}})$

③ 代入　$2.48\ln 6.0 = 4.4$、$2.48\ln 1.1 = 0.24$ kJ/mol

答え　(1) C 上の H を引き抜く経路　(2) 核の質量

④ 意味　C 上の経路の予想と合う。電子状態は同じなので、差は核の質量による



演習 B：同位体効果から言えること、言えないこと

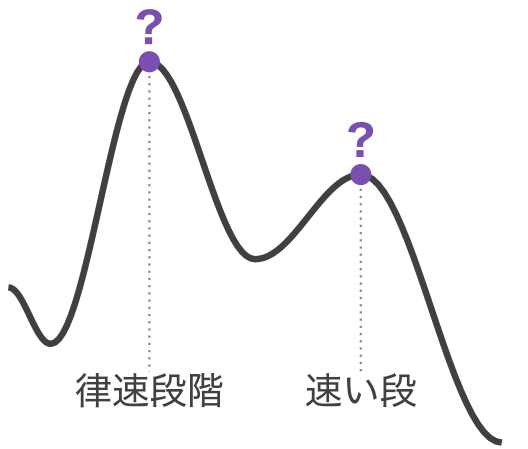
基質は C–H と N–H を一つずつもつ。C–H が切れると、その H（D）は反応する相手の分子へ移る。同じ条件で測った $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ は、C–H を C–D にすると 1.0、N–H を N–D にすると 5.0。N–D は溶媒の H と入れ替わらない

問 1 律速段階で切れるのは、どちらの H ですか

問 2 「C–D で 1.0 だったので、C–H はこの反応で切れない」と言えますか

問 3 C–H が反応のどこかで切れるかを確かめたい。どの実験をしますか

- 同じ速度比をもう一度測る
- 生成物の D の行方を調べる
- 温度を上げて速くする



G（模式）。観測と合う一つの場合

演習 B の答え（1）

> 基質は C–H と N–H を一つずつもつ。C–H が切れると、その H（D）は反応する相手の分子へ移る。同じ条件で測った $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ は、C–H を C–D にすると 1.0、N–H を N–D にすると 5.0。N–D は溶媒の H と入れ替わらない

問 1　律速段階で切れるのは、どちらの H ですか

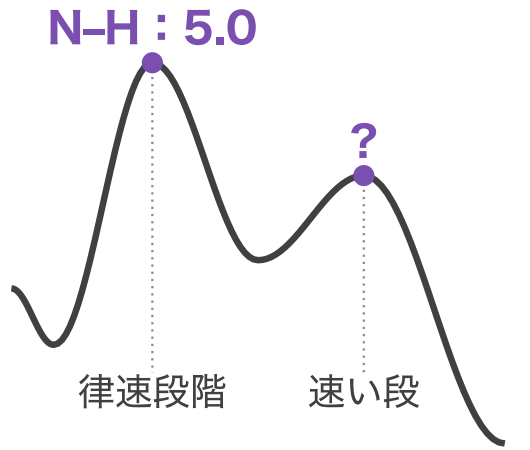
① 求めるもの　律速段階で切れる H

② 使う関係　一次同位体効果：律速段階で切れる H を D にすると大きい

③ 推論　大きく遅くなったのは N–D（5.0）だけ

答え　N–H

④ 意味　5.0 は一次同位体効果の大きさ



G（模式）。観測と合う一つの場合

演習 B の答え（2）

> 基質は C–H と N–H を一つずつもつ。C–H が切れると、その H（D）は反応する相手の分子へ移る。同じ条件で測った $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ は、C–H を C–D にすると 1.0、N–H を N–D にすると 5.0。N–D は溶媒の H と入れ替わらない

問 2　「C–D で 1.0 だったので、C–H はこの反応で切れない」と言えますか

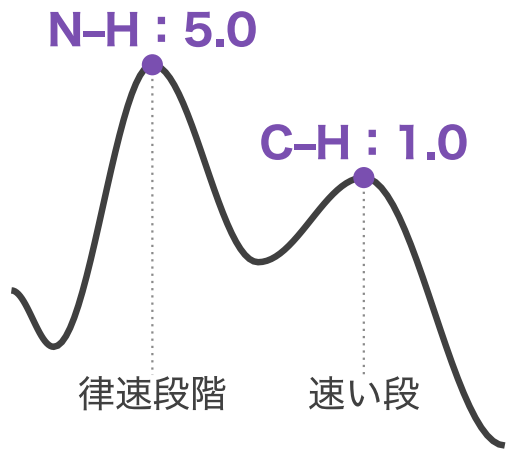
① 求めるもの　1.0 から「切れない」と言えるか

② 使う関係　同位体効果で分かるのは、律速段階で H が切れるかどうか

③ 推論　あとの速い段で切れても比は 1 に近く、1.0 と合う

答え　言えない

④ 意味　言えるのは「律速段階では切れない」



G（模式）。観測と合う一つの場合

演習 B の答え（3）

> 基質は C–H と N–H を一つずつもつ。C–H が切れると、その H（D）は反応する相手の分子へ移る。同じ条件で測った $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ は、C–H を C–D にすると 1.0、N–H を N–D にすると 5.0。N–D は溶媒の H と入れ替わらない

問 3　C–H が反応のどこかで切れるかを確かめたい。どの実験をしますか

・同じ速度比をもう一度測る
・生成物の D の行方を調べる
・温度を上げて速くする

① 求めるもの　二つの場合を見分ける実験

② 使う関係　(i)・(ii) のどちらでも、速度の比は 1.0

③ 推論　切れれば D は相手へ移り、切れなければ残る

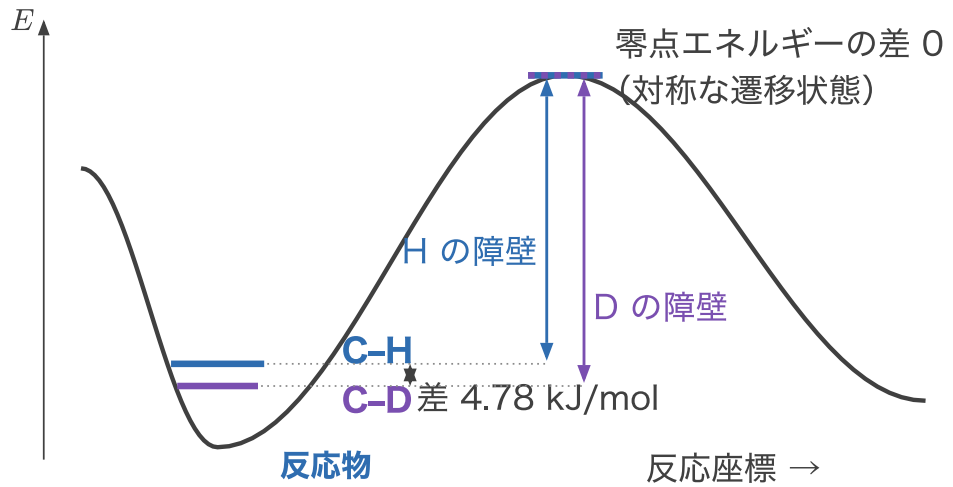
答え　生成物の D の行方を調べる

④ 意味　比は律速段階を、D の行方は切れた結合を示す

	速度の比 $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$	**生成物の D の行方**
(i) C–H は切れない	1.0	**D が残る**
(ii) 速い段で C–H が切れる	1.0	**D が移る**
	同じ	**区別できる**

問い 1 の答え 核の質量が、振動と零点エネルギーを変えるから

問い 1：H を D に替えるとなぜ速度が変わるか



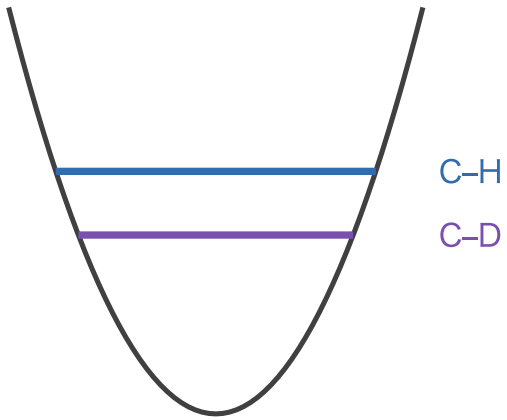
- 電子状態（ポテンシャルエネルギー曲面）は同じ。予想の答えは **2**
- 遷移状態で零点エネルギーの差が消え、D の障壁が 4.78 kJ/mol 高い。298 K で $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ は約 7（問い 1 の観測 6 に近い）
- 約 7 を大きく超える：主にトンネル効果。下回る：非対称な遷移状態

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

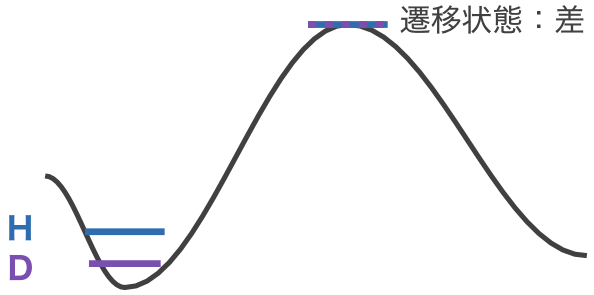
問い 1　H を D に替えるとなぜ速度が変わるか

H を D に：変わるのは質量だけ



零点エネルギーの差 4.78 kJ/mol

$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ の見積もり



$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}} = \exp(4.78/RT) \approx 7$（298 K）

超える：主にトンネル効果
（軽く、障壁の幅が狭いほど）

下回る：非対称な遷移状態

機構について言えること

大きい：その H が律速段階で切れる
（一次同位体効果）

1 に近い：あとの速い段で切れるとき、
切れない位置を D にしたとき
（二次同位体効果）

切れたかどうかは、速度の比でなく
生成物の D の位置で確かめる

電子状態は同じで、核の質量が振動数と零点エネルギーを変え、反応物と遷移状態で H と D の零点エネルギーの差が変わるから

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。一つのデータで機構は決まらない

教科書で読む範囲

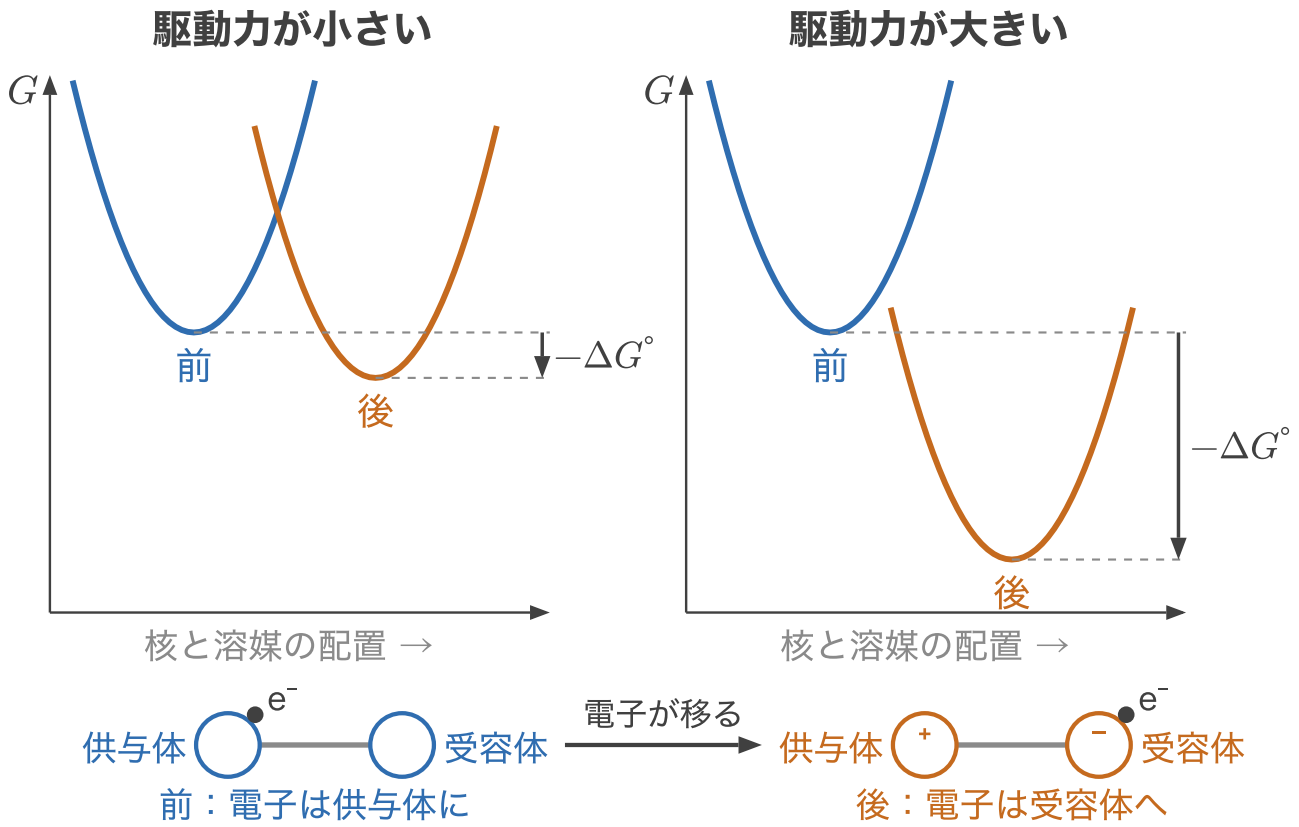
教科書 第 5 章

節	内容
§5.2 の発展の箱	調和振動子のエネルギー準位を導く
§5.5 の発展の箱	トンネル効果の補正の式と、前指数因子の比 $A_{\mathrm{H}}/A_{\mathrm{D}}$ などによる定量的な判定
§5.5 の小見出し	トンネル効果の目安の式（発展 3 も）
§5.7	平衡同位体効果と前駆平衡（発展 2 も）
§5.8	二次同位体効果の詳しい扱い
§5.9	D の位置を替える実験の実例、同位体効果の測り方、重水素で代謝を遅くする設計

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 6 回 マーカス理論と電子移動の設計

教科書 第 6 章



駆動力 $-\Delta G^\circ$：後の放物線の極小が、前の放物線の極小よりどれだけ低いか

次回の問い

有利な電子移動ほど速いか

- 今日の続き：電子は H よりずっと軽い。電子が移るあいだ、核と溶媒はほぼ動かない

今日の復習 演習 A・B、小テスト第 5 回　**次回の予習** 教科書 §6.1〜6.3

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. 平衡同位体効果と前駆平衡
3. トンネル効果の目安の式

発展 モデルの前提と適用条件

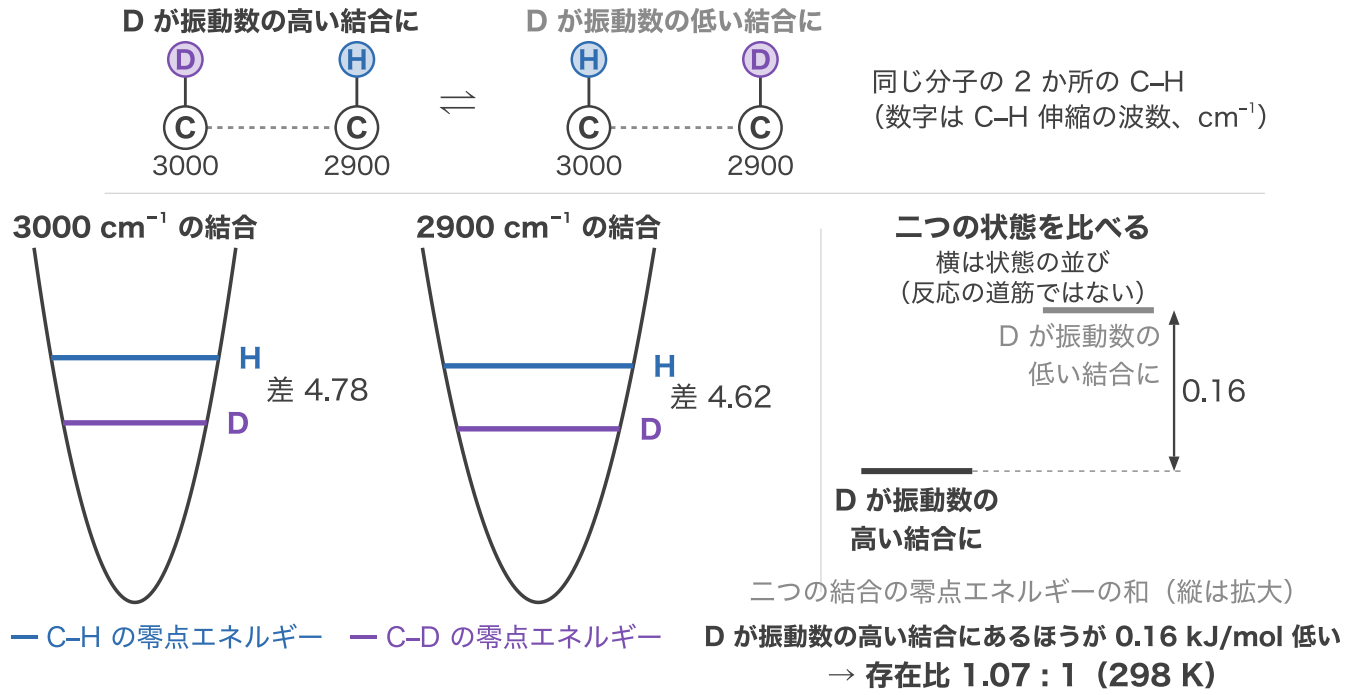
教科書 第 5 章 モデルの前提と適用条件

前提	崩れると	確かめる方法
C–H を 2 原子とみなす 調和振動子・同じ力の定数	C が骨格につながって重くふるまい、 非調和性も加わって、 振動数の比が √(7/13) から少しずれる	赤外スペクトルで C–H と C–D の振動数を測る
遷移状態で零点エネルギーの 差がすべて消える	非対称な遷移状態で差が残り、比が小さい	遷移状態の振動を計算する
ほかの振動（曲げ）は 反応物と遷移状態で同じ	曲げも遷移状態で弱まると、 比は 7 を超えうる	遷移状態の振動を計算する
熱で遷移状態を越える （トンネル効果が無い）	トンネル効果で比が 7 を超える	温度を変えて比を測る
律速段階は一つ、経路も一つ	前駆平衡や複数の経路で、 観測される比が混ざる	D の位置を替え、 D の行方を調べる

← 本編 p.24 に戻る

発展 平衡同位体効果と前駆平衡

教科書 §5.7

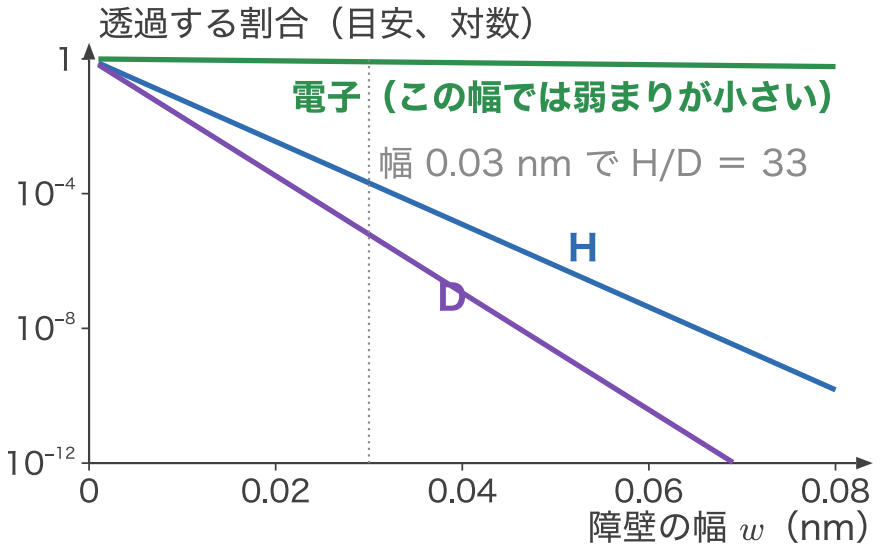


- **平衡同位体効果**：D は振動数の高い結合に入った状態のほうが G が低い
- 律速段階の前に H が出入りする平衡（**前駆平衡**）があると、この効果も比に混ざる

← 本編 p.17 に戻る

発展 トンネル効果の目安の式

教科書 §5.5



$$P \approx e^{-2w\sqrt{2mV}/\hbar}$$

P 透過する割合　w 障壁の幅　m 粒子の質量　V 粒子のエネルギーから測った高さ　$\hbar = h/2\pi$　前提：四角い障壁、透過がずっと 1 より小さいとき

- 図の H/D は同じエネルギーで透過する割合の比。実際の $k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ には分子のエネルギーの分布も入る

← 本編 p.9 に戻る