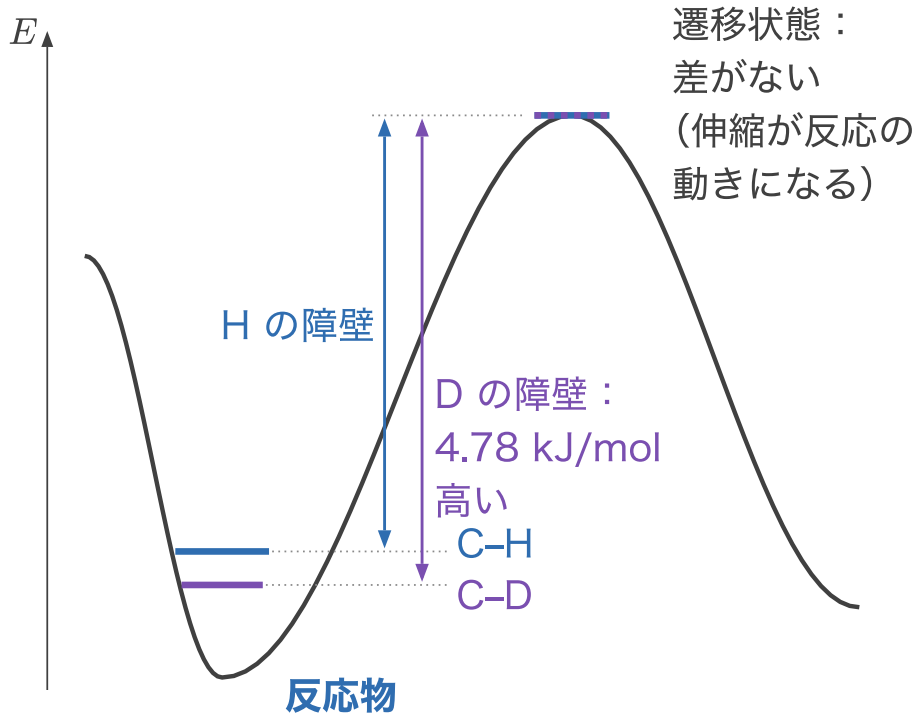
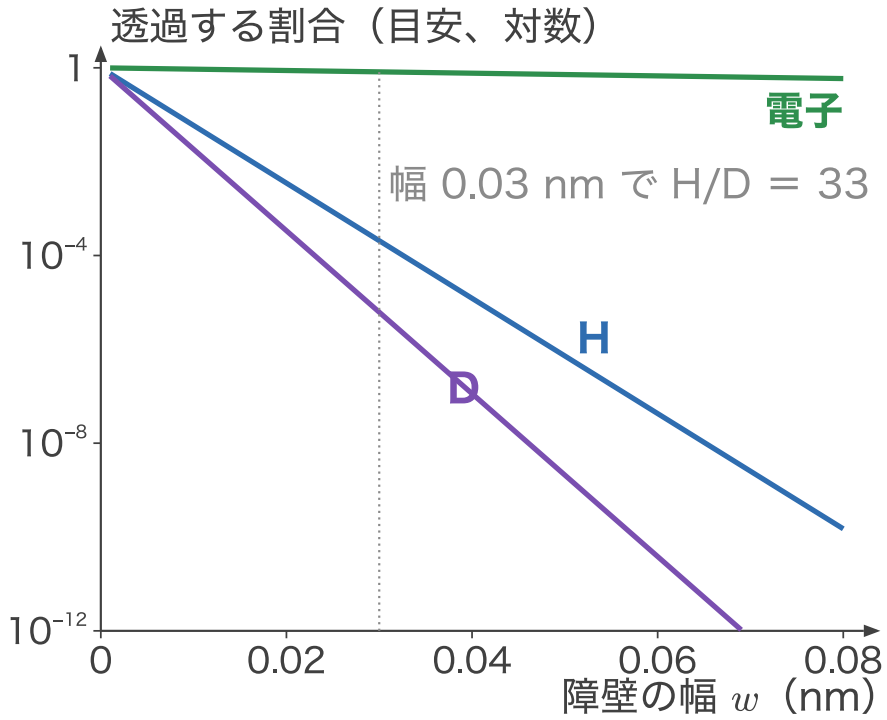
マーカス理論と電子移動の設計

有機量子化学特論 第 06 回 ｜ 教科書 第 6 章

有利な電子移動ほど速いか

前回の復習

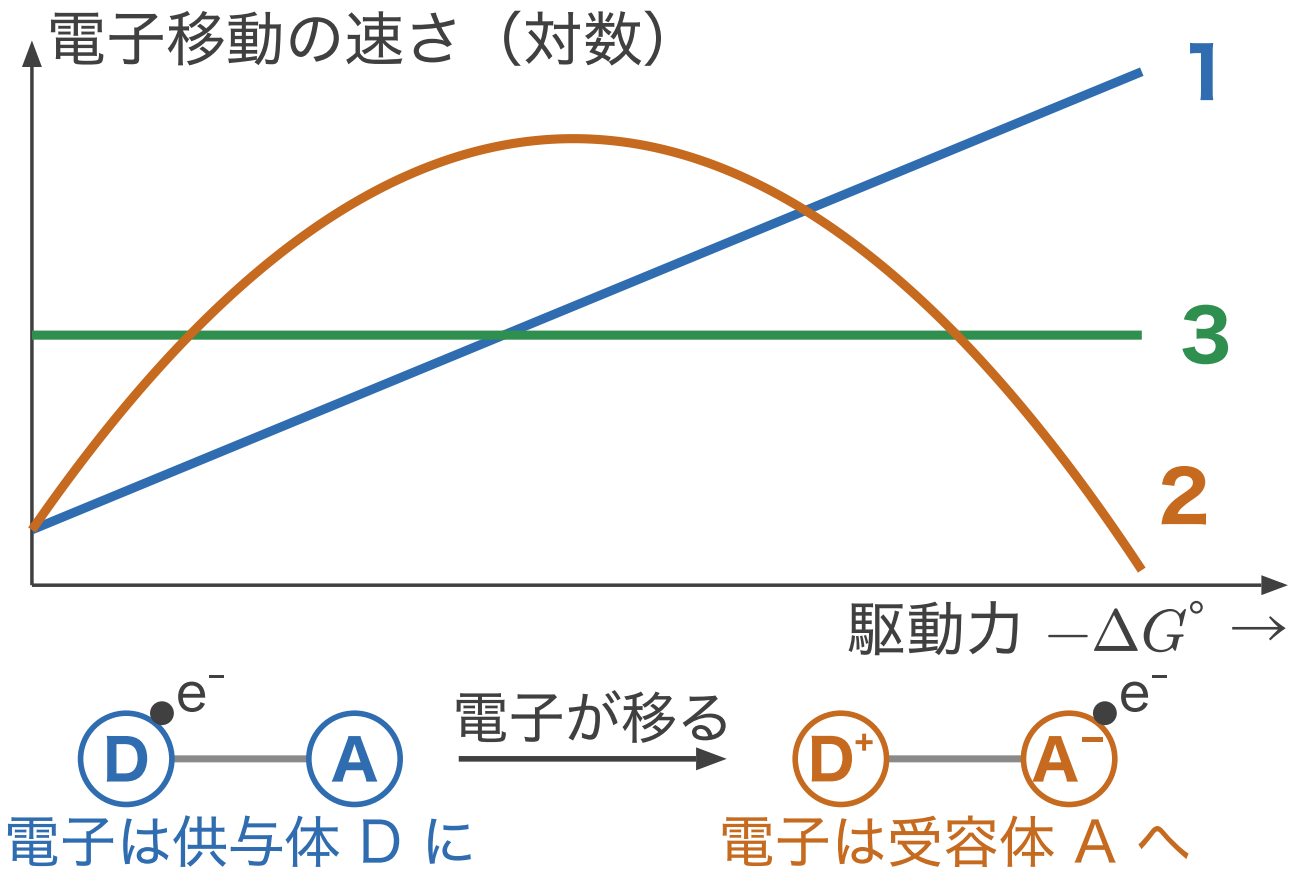




1　前回の問い「H を D に替えるとなぜ速度が変わるか」：D の障壁が高くなるのは、反応物と遷移状態で何が違うからでしたか

2　$k_{\mathrm{H}}/k_{\mathrm{D}}$ が 7 を大きく超えたのはなぜでしたか。電子ならどうなりますか

問い 1　有利な電子移動ほど速いか



供与体と受容体の距離は変えない。駆動力は、D–A から D^+–A^- へ G がどれだけ下がるか

予想　駆動力を大きくすると、電子移動の速さはどの線をたどるか

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

今日の流れ

教科書 §6.1〜6.10

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　有利な電子移動ほど速いか

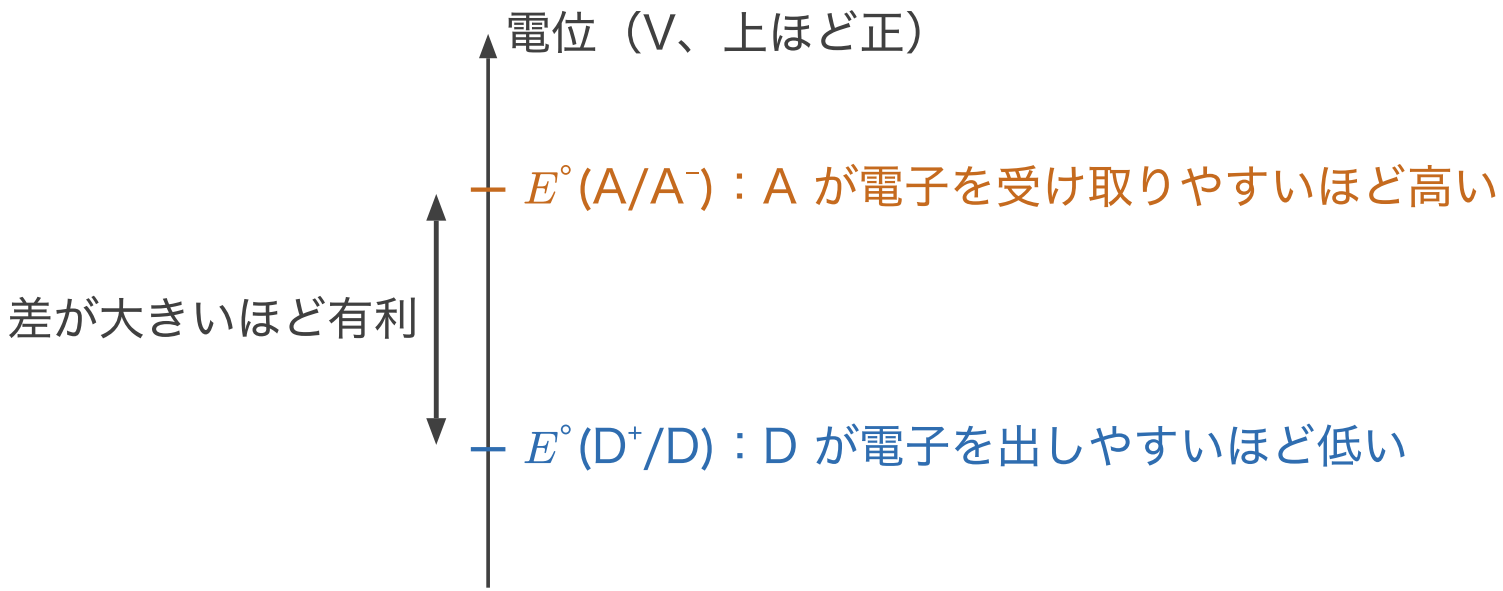
1. D–A と D^{+}–A^{-} を、二つの放物線で表す → 駆動力、交点、再組織化エネルギー λ
2. 交点の高さから、速さを決める → 例題、演習 A
3. 電子移動を速くする設計 → 演習 B

今日の数値は、説明のために選んだ値（研究の実例を除く）

電子移動は、どれだけ有利か

教科書 §6.1・6.2

- **1 段目：D–A と D⁺–A⁻ の G を比べる。まず、その差を電位から出す**



$$\Delta G^\circ = -F\left[E^\circ(\mathrm{A}/\mathrm{A}^-) - E^\circ(\mathrm{D}^+/\mathrm{D})\right]$$

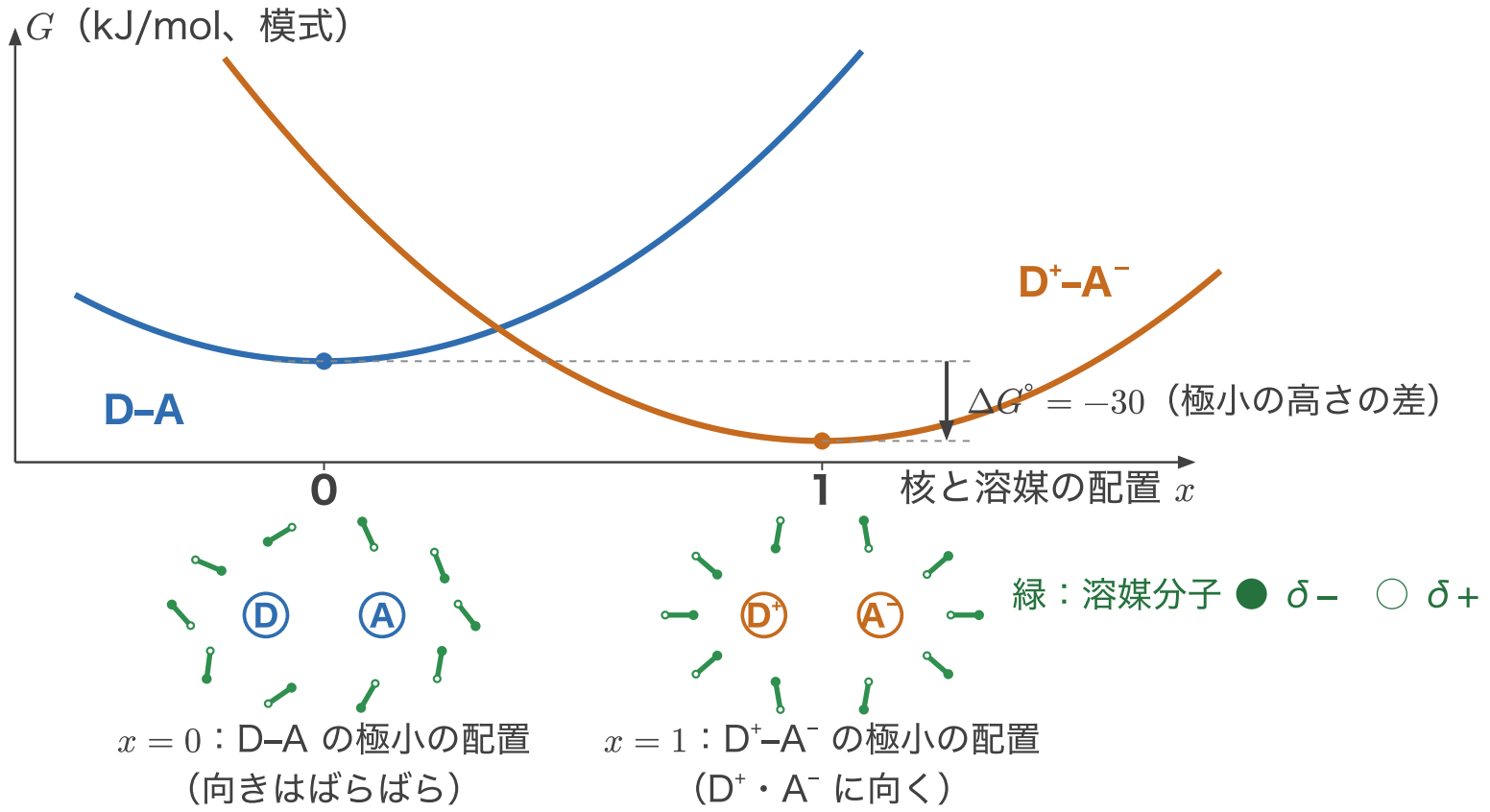
F ファラデー定数　前提：同じ溶媒・同じ基準の電位。D⁺ と A⁻ の間の引き合いは省く

- **駆動力** $-\Delta G^\circ$：D–A から D⁺–A⁻ へ G が下がる分。電位の差 1 V で 96.5 kJ/mol

D–A と D⁺–A⁻ の G を、核と溶媒の配置に対して描く

教科書 §6.3

- 同じ ΔG° を、核と溶媒の配置の上で見る

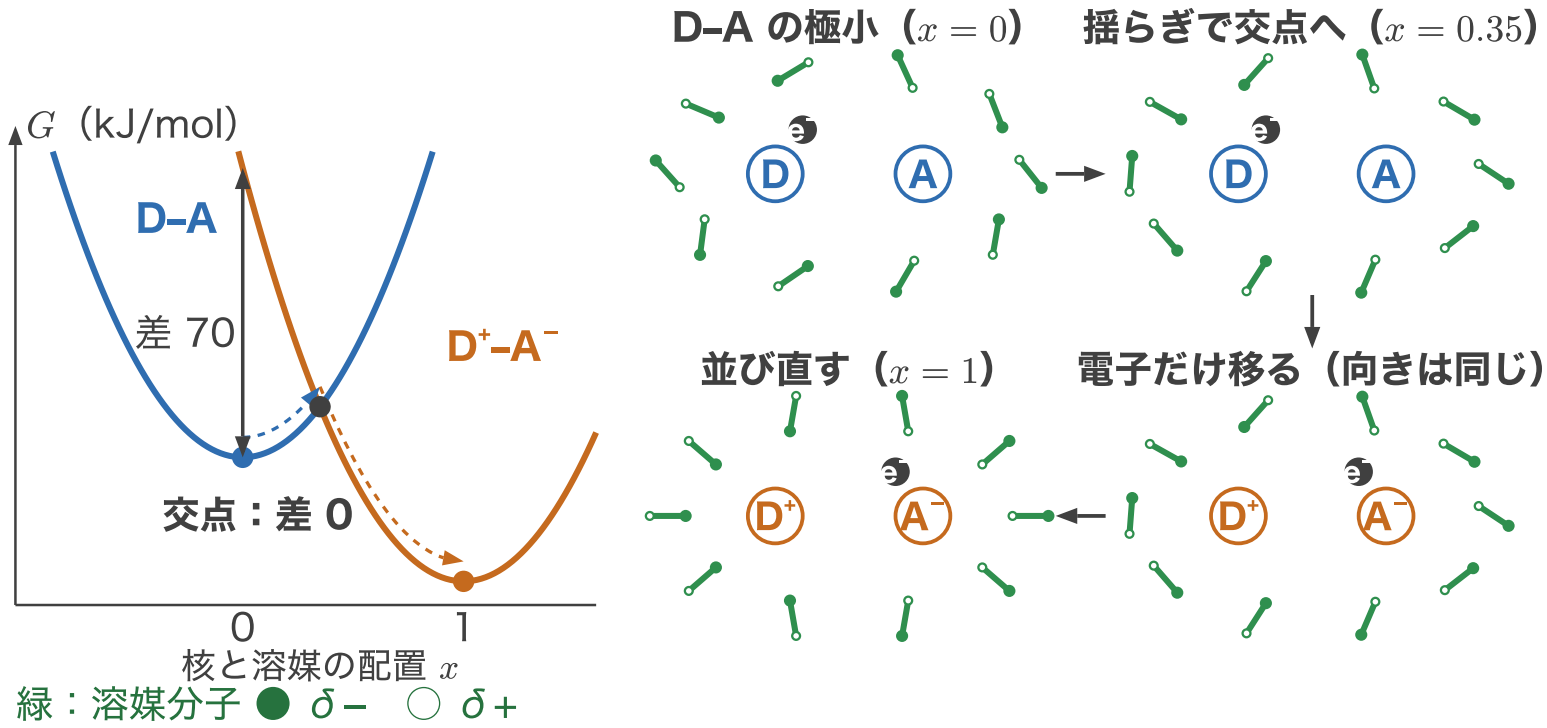


- 横軸 x は核と溶媒の配置で、時間ではない
- 極小からずれると G はずれの 2 乗で上がる。D–A と D⁺–A⁻ で同じ曲がり方とする

電子が移る瞬間、核と溶媒はどこにいるか

教科書 §6.3

- 同じ対で、電子はどの配置のときに移れるか

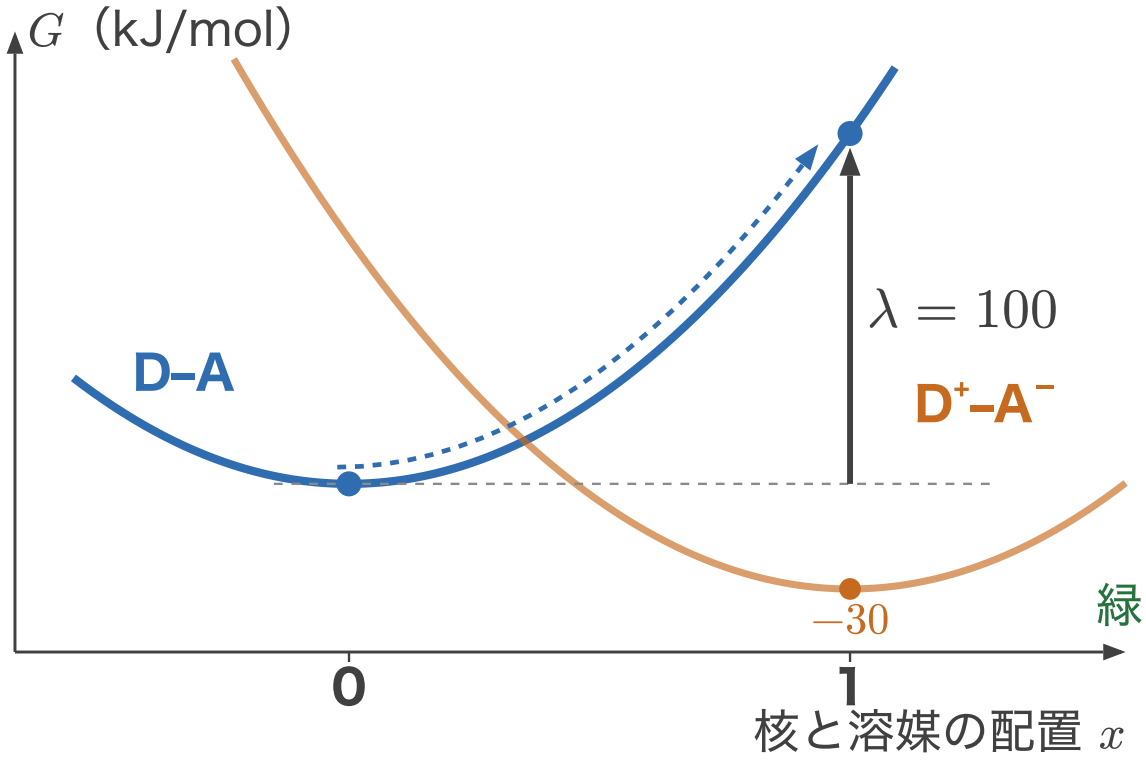


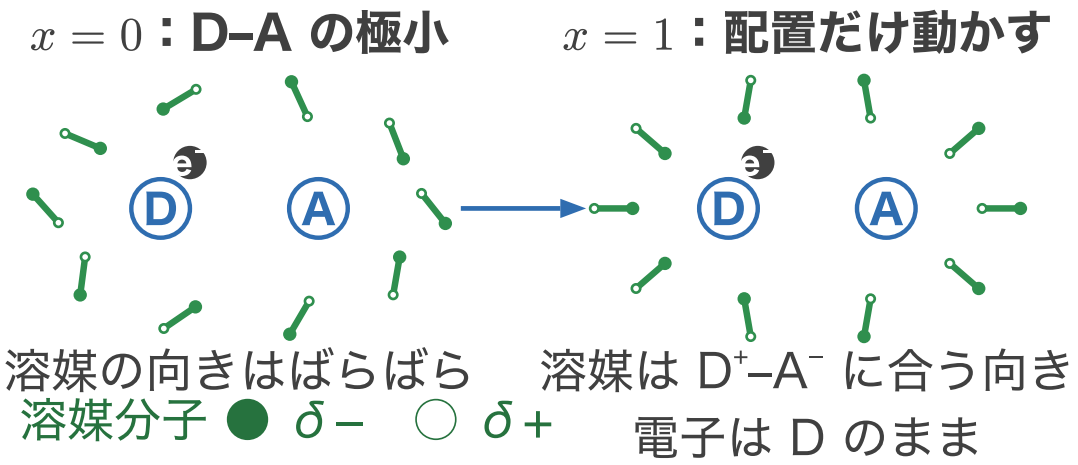
- 電子は 1 fs より短い時間で移る。その間、核と溶媒は止まっている（第 1 回）
- エネルギーが保存されるので、電子は二つの G が等しい配置（交点）でだけ移れる。熱の揺らぎでそこに来たときに移る

再組織化エネルギー λ とは

教科書 §6.4

- 電子が移る前に、配置を動かすと G がどれだけ上がるか



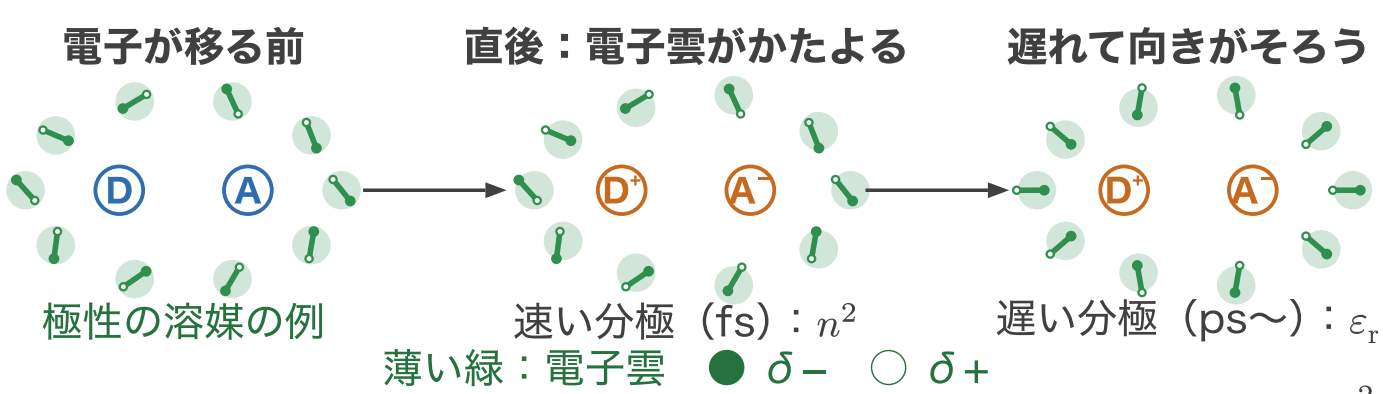


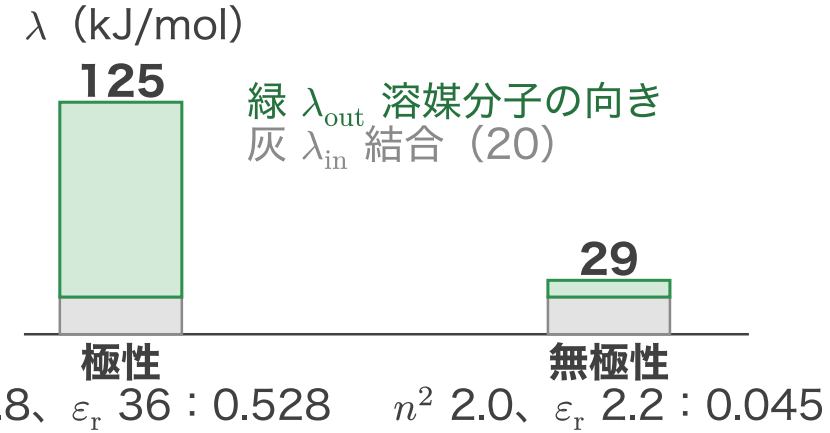
- **再組織化エネルギー** λ：電子は D のまま、配置だけを D^+–A^- の極小へ動かしたときの、D–A の G の上がり分

λ は何でできているか

教科書 §6.4

- $\lambda = 100$ の対とは別の、溶媒だけが違う二つの例で分ける





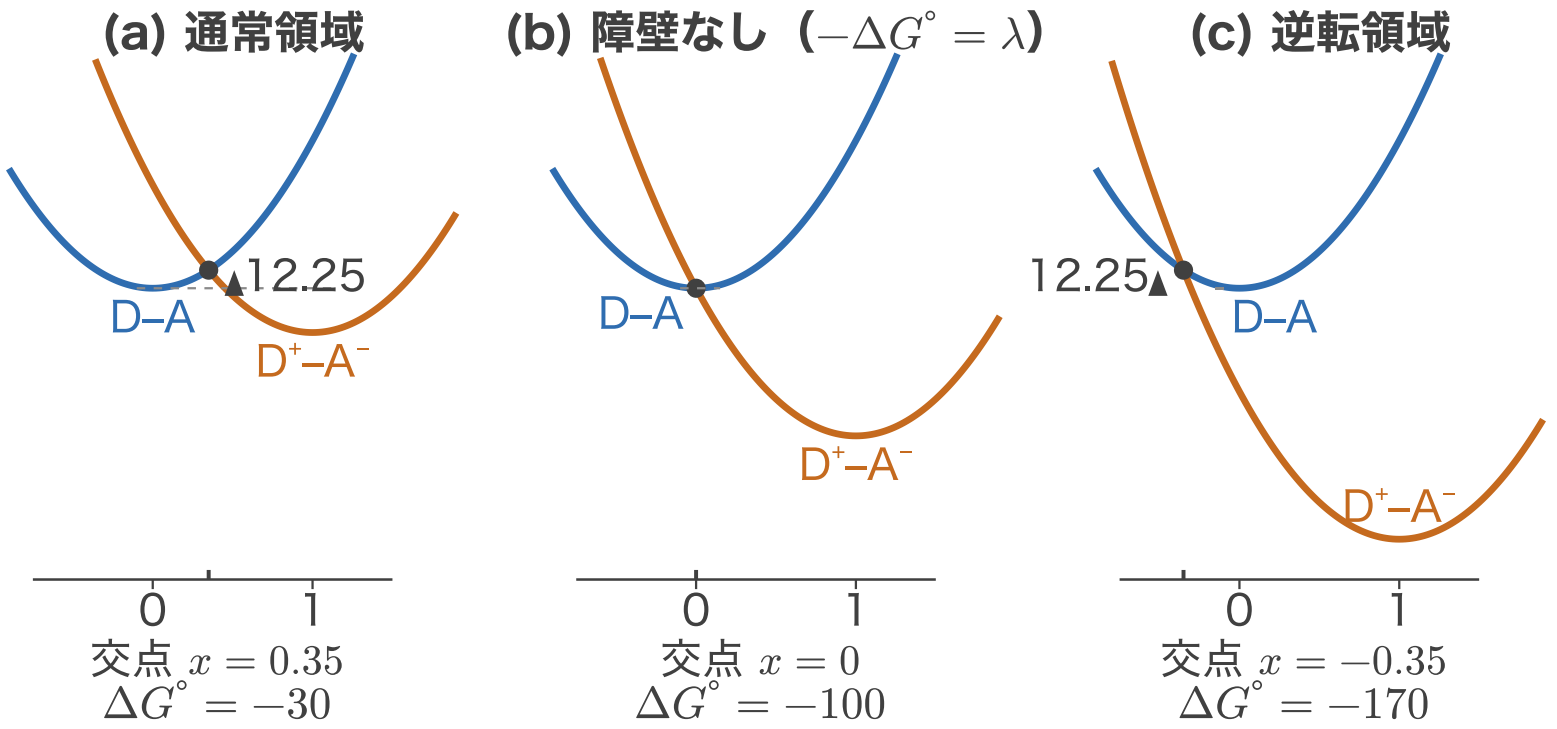
$$\lambda = \lambda_{\mathrm{in}} + \lambda_{\mathrm{out}}, \qquad \lambda_{\mathrm{out}} \propto \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{r}}}$$

n 屈折率（n^2 は電子の分極だけの誘電率）　ε_{r} 比誘電率

駆動力を大きくすると、交点はどこへ行くか

教科書 §6.5

- **2 段目（問い 1）：$\lambda = 100$ のまま、D⁺–A⁻ の放物線だけを下げていく**

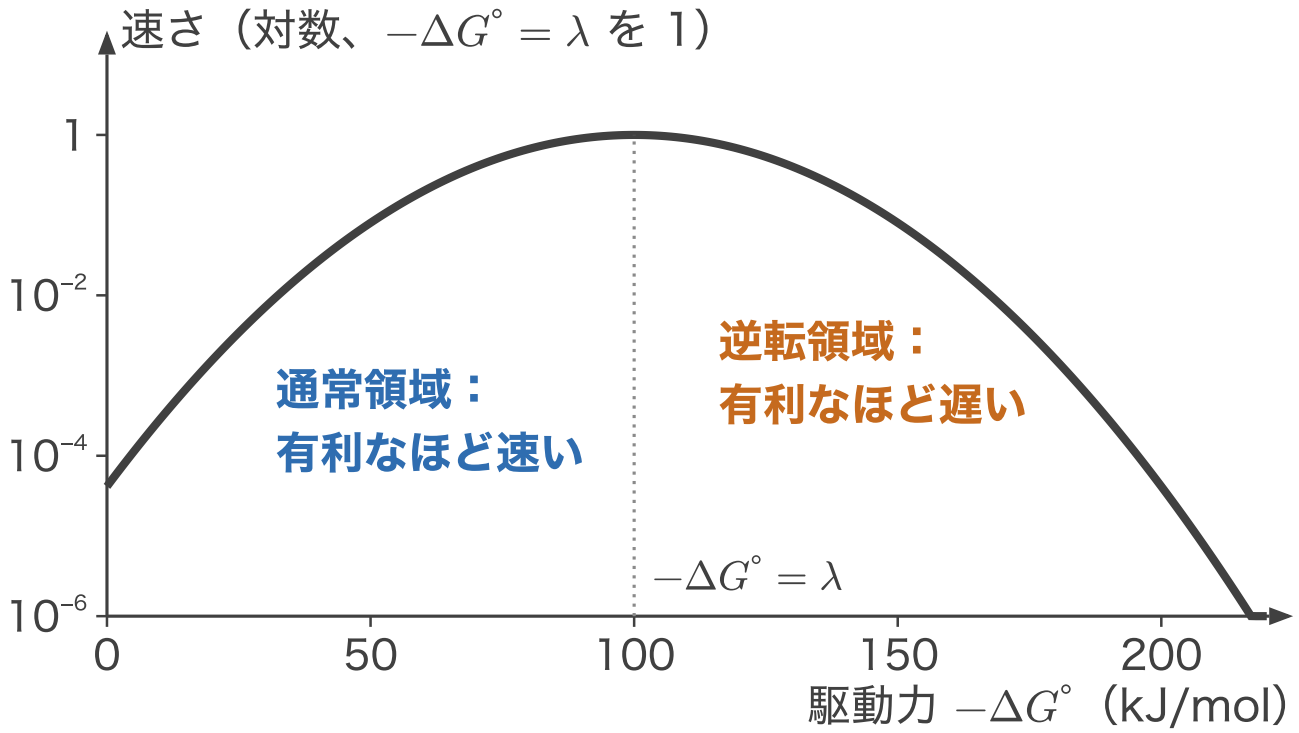


- 交点は遷移状態で、その高さが障壁 $\Delta G^\ddagger$。放物線を下げると交点も下がる（通常領域）。$-\Delta G^\circ = \lambda$ で障壁が 0
- **さらに下げると、交点は上がっていく（逆転領域）**

交点の高さを式にする

教科書 §6.6

- 前のスライドの交点の高さを式で表し、速さにつなげる



$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda}$$

マーカスの式（図は $\lambda = 100$、298 K）　前提：同じ曲がり方の放物線、核と溶媒の動きは古典

- 速さ ∝ 前因子 × $e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$（第 4 回）。**前因子**は指数の前の係数

発展 2：二つの放物線から、障壁の式を導く →

例題：駆動力を大きくしすぎるとどうなるか

問題　$\lambda = 80$ kJ/mol で距離が同じ、ΔG° が -20、-80、-140 kJ/mol の 3 つの対。前因子は同じ。298 K（$RT = 2.48$ kJ/mol）、古典的なモデルで、速さは
(a) -140 が最速　(b) -80 が最速で、-20 と -140 は同じ　(c) -80 と -140 が同じで最速

解き方

概算　障壁の差が RT の 4〜5 倍なら百倍ほど

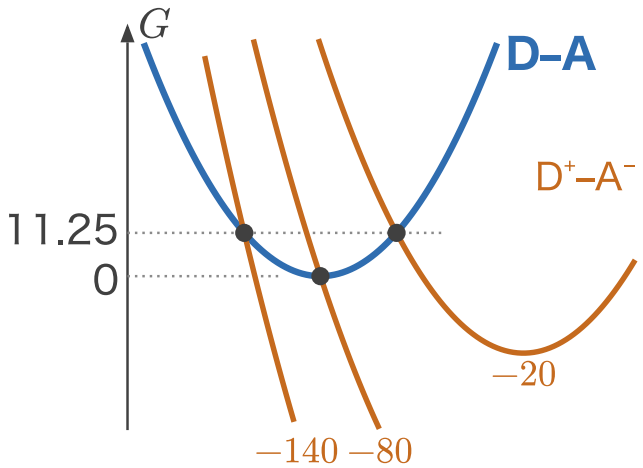
① 求めるもの　三つの対の障壁（λ は同じ）

② 式と前提　$\Delta G^\ddagger = (\lambda + \Delta G^\circ)^2/4\lambda$、前因子は同じ

③ 代入　-20 と -140：$(\pm 60)^2/320 = 11.25$　-80：0

答え　(b)（-80 の対は $e^{11.25/2.48}$、約 90 倍速い）

④ 意味　-140 の対は逆転領域。交点は -20 の対と同じ高さ



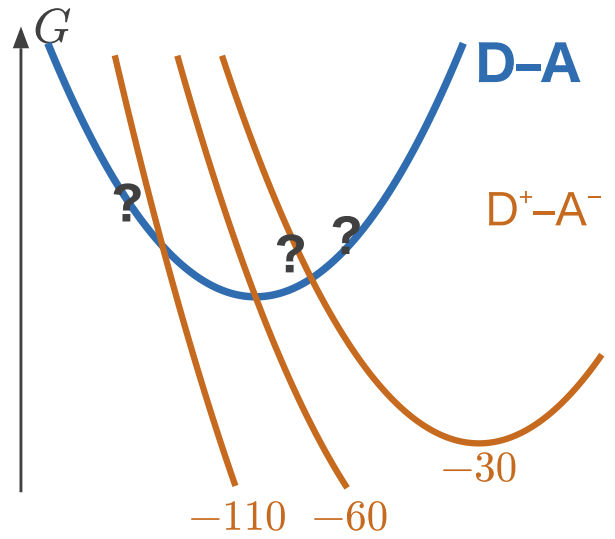
演習 A：放物線の交点と、溶媒の並び方

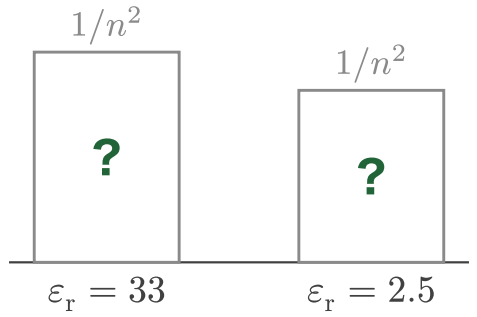
同じ距離にある 3 つの対で、$\lambda = 60$ kJ/mol。ΔG° は -30、-60、-110 kJ/mol。前因子は同じ。298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol

問 1 3 つの対は、それぞれ通常領域・障壁なし・逆転領域のどれですか

問 2 $\Delta G^\circ = -30$ の対の速さは、-110 の対の速さの何倍ですか

問 3 溶媒を、ε_r が 33（$n^2 = 1.8$）のものから 2.5（$n^2 = 2.2$）のものに替える。$\lambda_\mathrm{out} \propto 1/n^2 - 1/\varepsilon_\mathrm{r}$ とすると、λ_out は約何分の 1 になりますか





？：$1/n^2$ から $1/\varepsilon_\mathrm{r}$ を引いた残り
右は左の何分の 1 か

演習 A の答え（1）

> 同じ距離にある 3 つの対で、$\lambda = 60$ kJ/mol。ΔG° は -30、-60、-110 kJ/mol。前因子は同じ。298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol

問 1　3 つの対は、それぞれ通常領域・障壁なし・逆転領域のどれですか

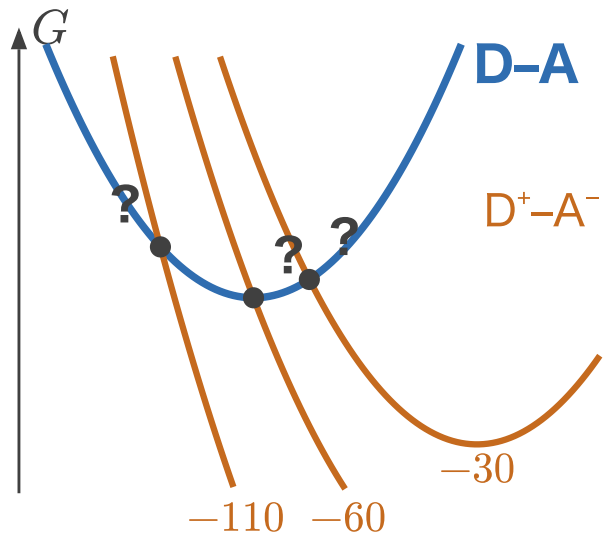
① 求めるもの　三つの対の領域（$\lambda = 60$）

② 式と前提　$-\Delta G^\circ$ が λ より小さいと通常領域、等しいと障壁なし、大きいと逆転領域

③ 推論　$30 < 60$、$60 = 60$、$110 > 60$

答え　**-30 は通常領域、-60 は障壁なし、-110 は逆転領域**

④ 意味　交点は、D–A の極小に対して -30 が右、-60 が極小、-110 が左



演習 A の答え（2）

同じ距離にある 3 つの対で、$\lambda = 60$ kJ/mol。ΔG° は -30、-60、-110 kJ/mol。前因子は同じ。298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol

概算　λ との差は 30 と 50。-110 の対の障壁のほうが高い

問 2　$\Delta G^\circ = -30$ の対の速さは、-110 の対の速さの何倍ですか

① 求めるもの　二つの対の障壁と、速さの比

② 式と前提　$\Delta G^\ddagger = (\lambda + \Delta G^\circ)^2 / 4\lambda$

③ 代入

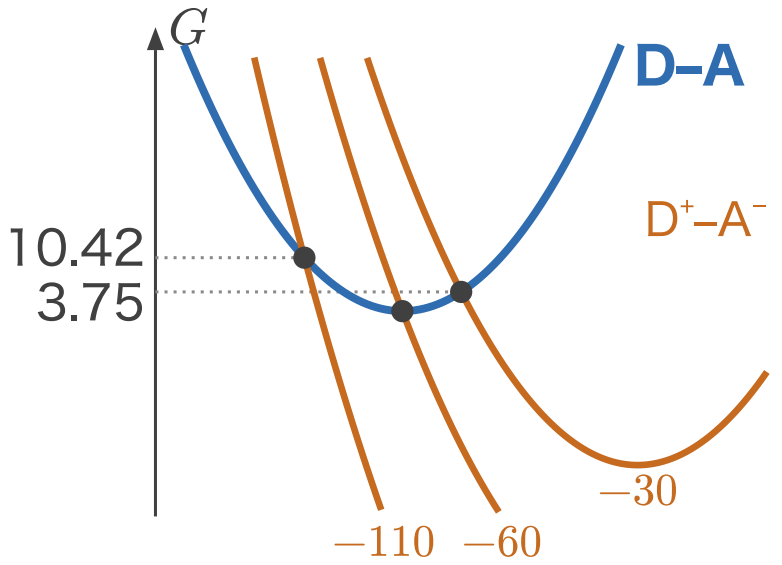
$$-30 : 30^2/240 = 3.75$$

$$-110 : (-50)^2/240 = 10.42$$

$$e^{(10.42-3.75)/2.48} = e^{2.69} \approx 15$$

答え　約 15 倍速い

④ 意味　-110 の対はより有利でも、逆転領域で遅い



演習 A の答え（3）

> 同じ距離にある 3 つの対で、$\lambda = 60$ kJ/mol。ΔG° は -30、-60、-110 kJ/mol。前因子は同じ。298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol

問 3　溶媒を、ε_r が 33（$n^2 = 1.8$）のものから 2.5（$n^2 = 2.2$）のものに替える。$\lambda_\mathrm{out} \propto 1/n^2 - 1/\varepsilon_\mathrm{r}$ とすると、λ_out は約何分の 1 になりますか

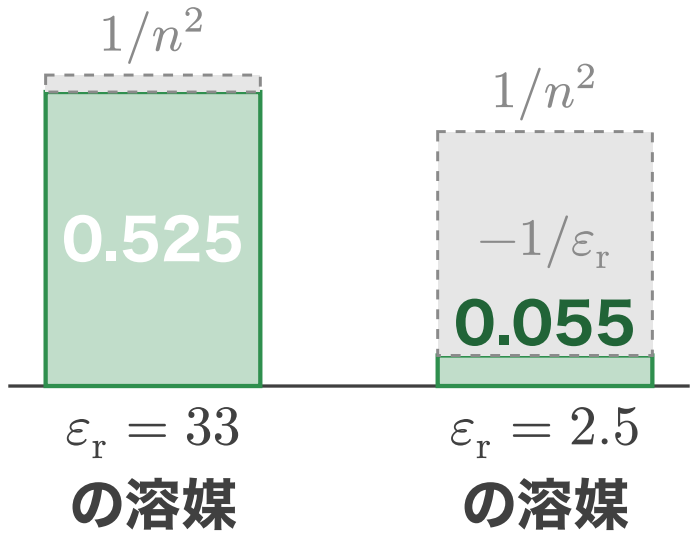
① 求めるもの　二つの溶媒の λ_out の比

② 式と前提　$\lambda_\mathrm{out} \propto 1/n^2 - 1/\varepsilon_\mathrm{r}$

③ 代入　$1/1.8 - 1/33 = 0.525$、
$1/2.2 - 1/2.5 = 0.055$

答え　約 1/10（$0.525/0.055 \approx 10$）

④ 意味　替えた先では、向きの並び直しがほとんどない

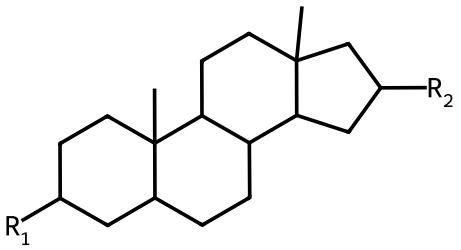


要点：λ_out は ε_r でなく $1/n^2 - 1/\varepsilon_\mathrm{r}$ で比べる

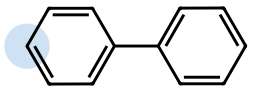
研究の実例 逆転領域は、実験で見えたか

小テストの範囲外

硬いステロイド骨格

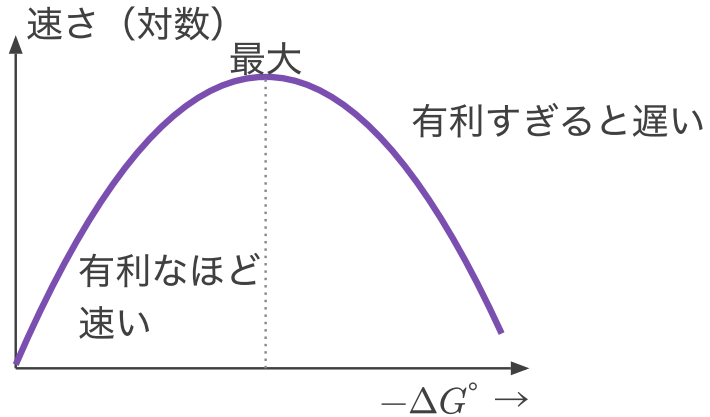


R_1・R_2 の一方（青の C でつなぐ）：



他方：受容体 A（8 種）

ビフェニル$^{\cdot-}$ → A へ電子が移る。距離は一定



形だけの模式（原典の数値は載せない）

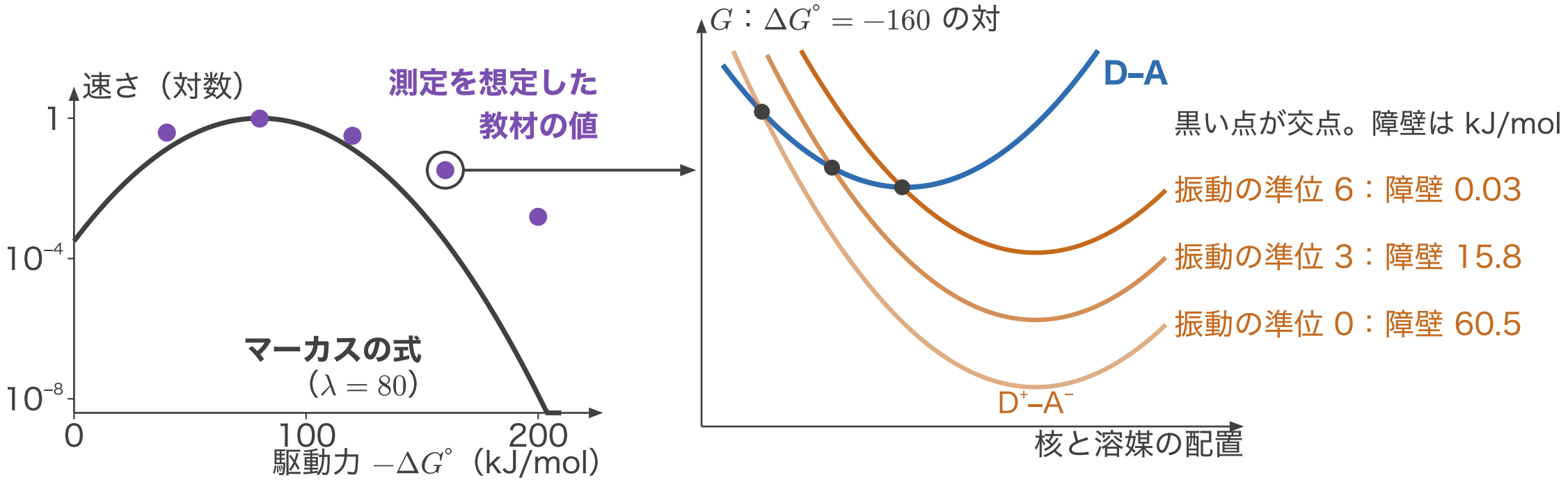
- Miller らは硬いステロイド骨格で距離を固定し、受容体だけを替えて速さを測った。駆動力が大きすぎる受容体では遅くなった（1984 年）
- 2 分子の反応では拡散で速さが頭打ちになり、逆転領域は見えなかった

J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047–3049（DOI: 10.1021/ja00322a058）

遅くなり方は、式よりゆるやか

教科書 §6.7

▸ **例題と同じ $\lambda = 80$ の系列で、マーカスの式と比べる**



右の放物線は溶媒の分 50。結合の分 30 は振動の準位（1500 cm^{-1} の間隔）

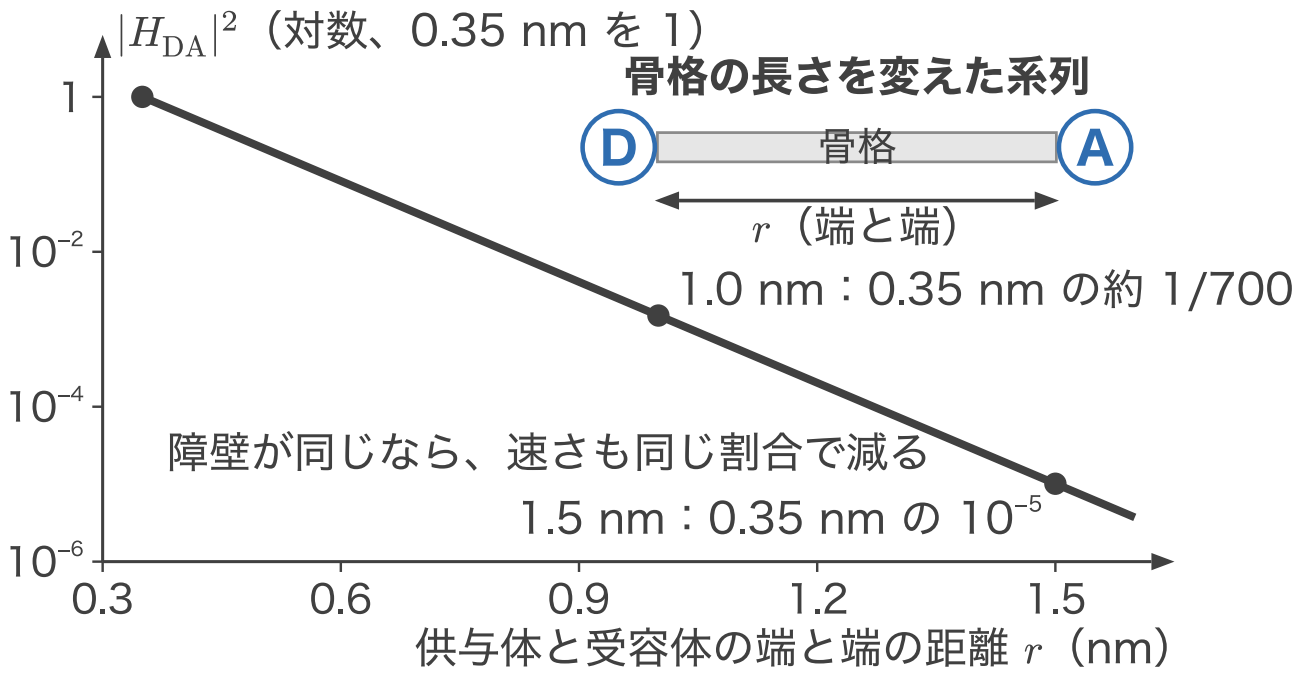
- 生成物の振動の準位が励起されてもよいので、逆転領域でも障壁の小さい準位が残る

発展 3：生成物の振動の準位を動かして見る →

電子は、どれだけ離れても移れるか

教科書 §6.8

▸ **3 段目（設計）：まず、前因子と距離**



$$\text{速さ} \propto |H_{DA}|^2 \, e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$

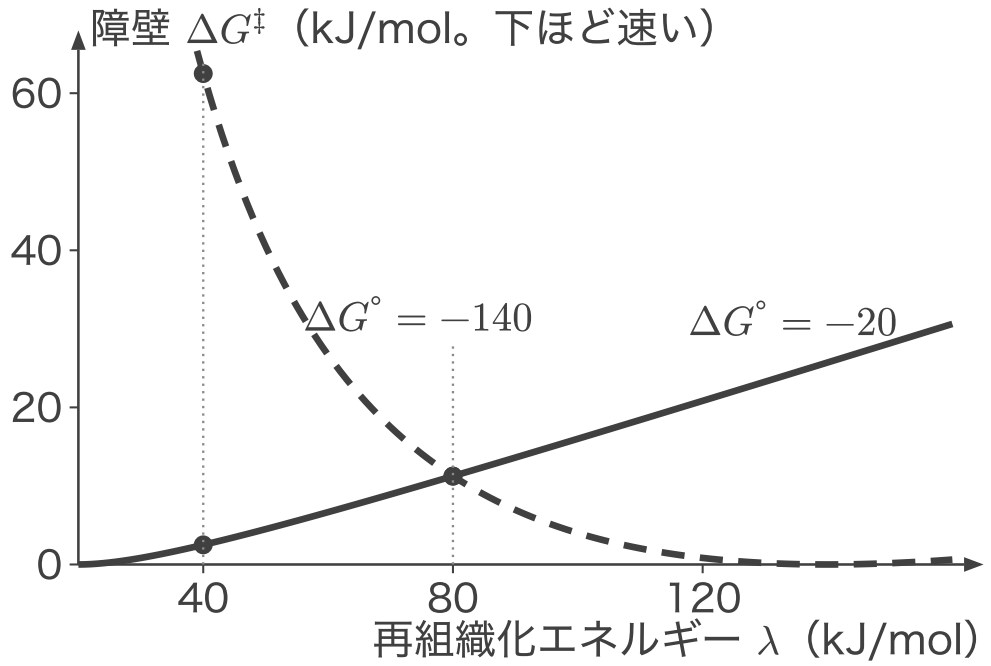
$|H_{DA}|^2$ が前因子の中身　前提：カップリングが弱い

- **電子的カップリング** H_{DA}：D と A の電子の結びつき。電子はその間をトンネル効果で移る
- 距離が 0.23 nm 増えるごとに $|H_{DA}|^2$ は 1/10（骨格で変わる目安）

λ を下げると、必ず速くなるか

教科書 §6.9

▸ **例題で同じ速さだった -20 と -140 の対の λ を下げると、それぞれ速くなるか**



- $\Delta G^{\circ} = -20$ の対（通常領域）：λ を下げると速くなる
- $\Delta G^{\circ} = -140$ の対（逆転領域）：λ を下げると遅くなる

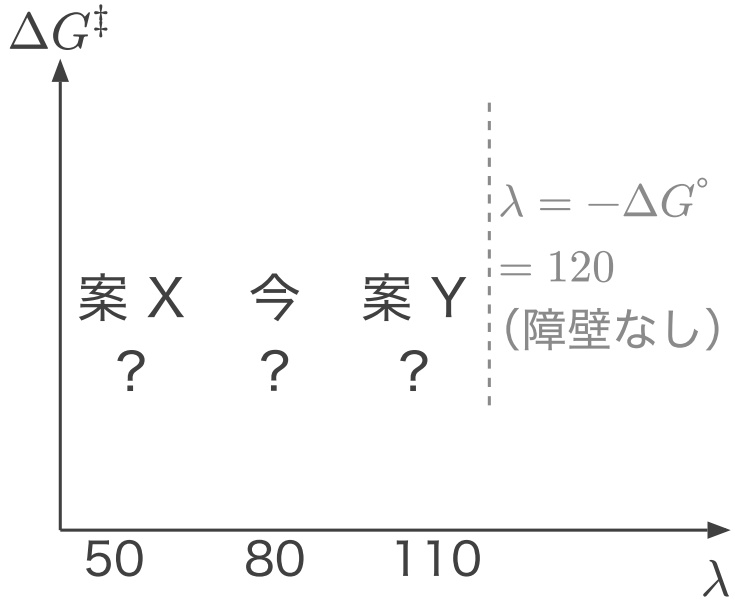
演習 B：電子移動を速くする改変案

ある対は、298 K で $\Delta G^\circ = -120$、$\lambda = 80$ kJ/mol。案 X は無極性の溶媒に替えて λ を 50 に下げる。案 Y は電子が移ると結合の長さが大きく変わる骨格にして、λ を 110 に上げる。問 1・2 では ΔG° とカップリングは同じとする

問 1 今の対は、通常領域と逆転領域のどちらですか

問 2 今より速くなるのは、案 X と案 Y のどちらですか

問 3 案 X のように実際に溶媒を替えると、次の仮定のうち、いちばん崩れやすいのはどれですか
(a) ΔG° が変わらない　(b) λ_{in} が変わらない
(c) カップリングが変わらない



演習 B の答え（1）

ある対は、298 K で $\Delta G^\circ = -120$、$\lambda = 80$ kJ/mol。案 X は無極性の溶媒に替えて λ を 50 に下げる。案 Y は電子が移ると結合の長さが大きく変わる骨格にして、λ を 110 に上げる。問 1・2 では ΔG° とカップリングは同じとする

問 1　今の対は、通常領域と逆転領域のどちらですか

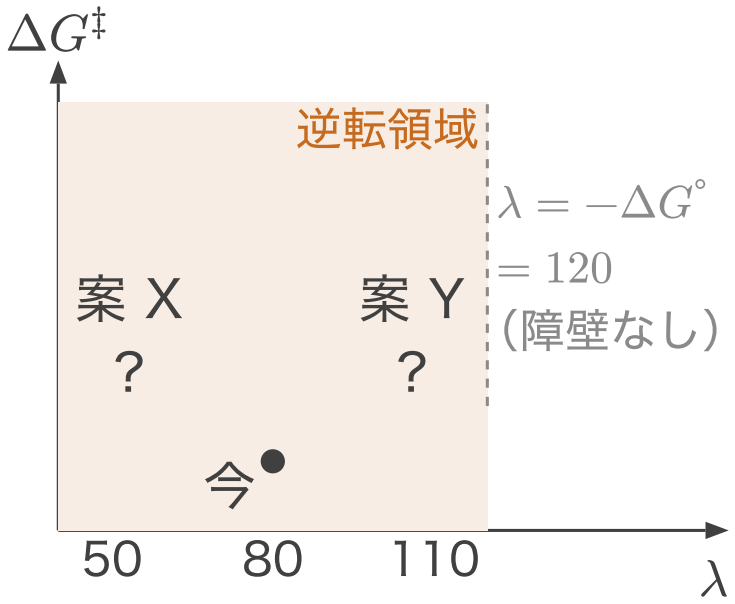
① 求めるもの　今の対の領域

② 式と前提　$-\Delta G^\circ$ が λ より大きいと逆転領域

③ 推論　$120 > 80$

答え　逆転領域

④ 意味　交点は D–A の極小より左



演習 B の答え（2）

ある対は、298 K で $\Delta G^\circ = -120$、$\lambda = 80$ kJ/mol。案 X は無極性の溶媒に替えて λ を 50 に下げる。案 Y は電子が移ると結合の長さが大きく変わる骨格にして、λ を 110 に上げる。問 1・2 では ΔG° とカップリングは同じとする

概算　案 Y の $\lambda = 110$ は $-\Delta G^\circ = 120$ に近い。障壁はほぼ 0

問 2　今より速くなるのは、案 X と案 Y のどちらですか

① 求めるもの　今と案 X・Y の障壁

② 式と前提　$\Delta G^\ddagger = (\lambda + \Delta G^\circ)^2 / 4\lambda$

③ 代入

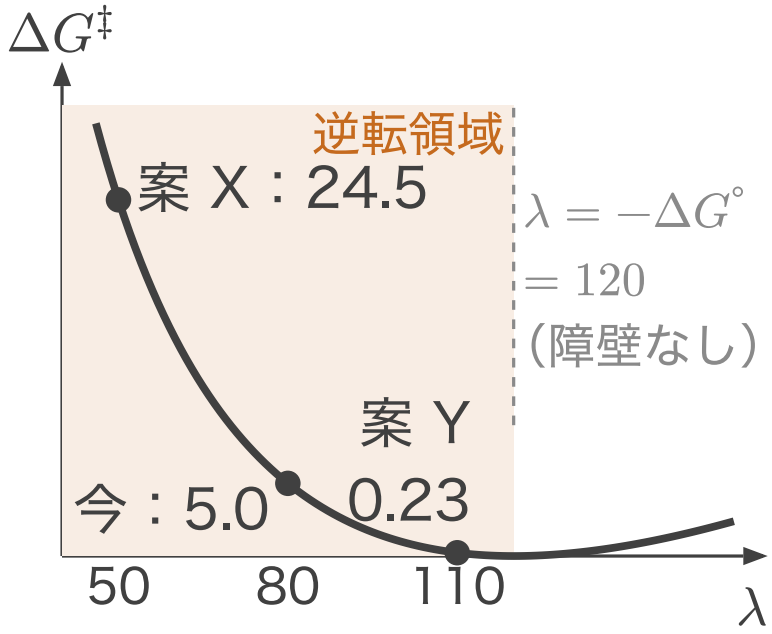
今：$(80 - 120)^2 / 320 = 5.0$

案 X：$(50 - 120)^2 / 200 = 24.5$

案 Y：$(110 - 120)^2 / 440 = 0.23$

答え　案 Y（案 X は今より遅い）

④ 意味　逆転領域では、λ を下げると障壁が上がる



演習 B の答え（3）

ある対は、298 K で $\Delta G^\circ = -120$、$\lambda = 80$ kJ/mol。案 X は無極性の溶媒に替えて λ を 50 に下げる。案 Y は電子が移ると結合の長さが大きく変わる骨格にして、λ を 110 に上げる。問 1・2 では ΔG° とカップリングは同じとする

問 3　案 X のように実際に溶媒を替えると、次の仮定のうち、いちばん崩れやすいのはどれですか

(a) ΔG° が変わらない　(b) λ_{in} が変わらない

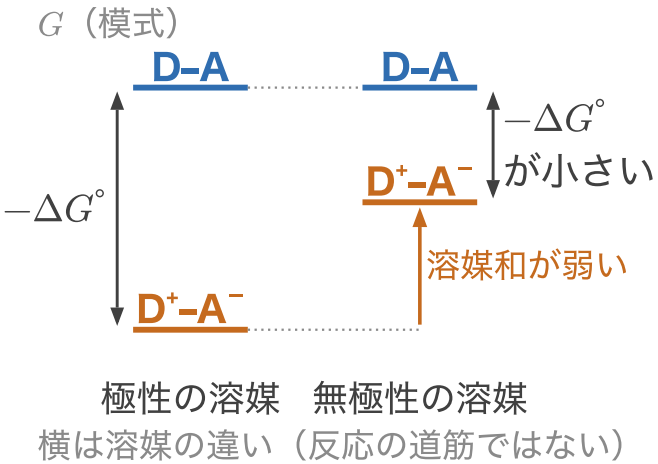
(c) カップリングが変わらない

① 求めるもの　溶媒を替えると変わる量

② 推論　D⁺–A⁻ の溶媒和が変わり、ΔG° が動く

答え　(a) ΔG° が変わらない

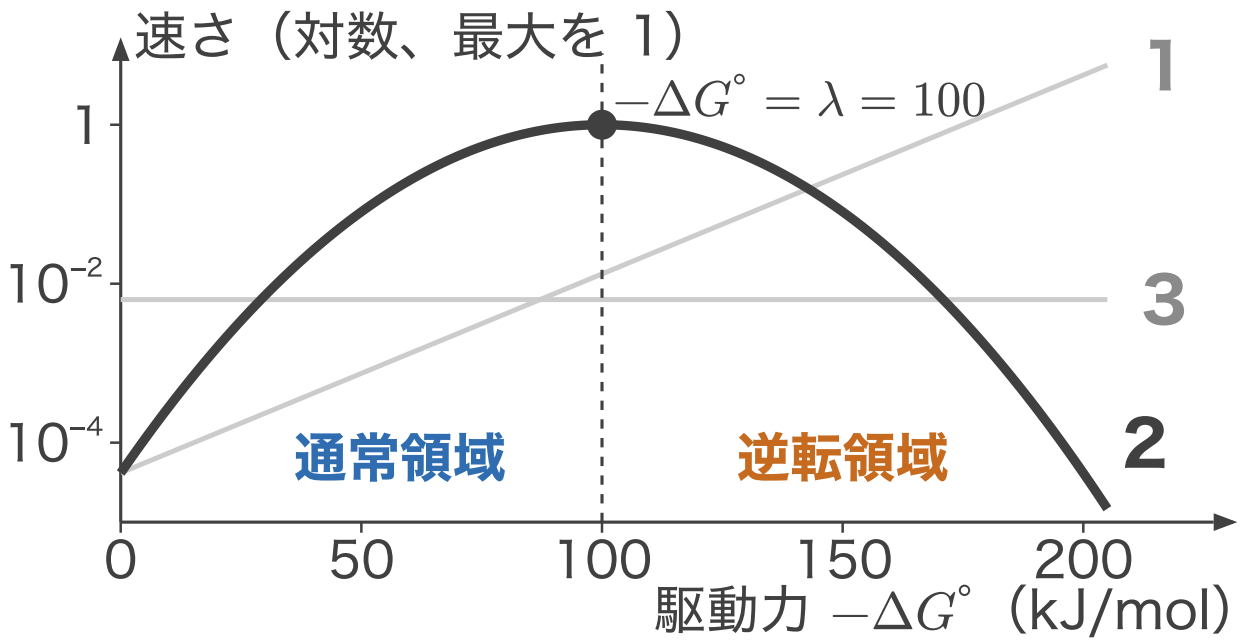
③ 意味　ΔG° が動くので、問 2 の順は見積もり直す



要点：改変案は ΔG°・λ・カップリングを一緒に見積もる

問い 1 の答え　有利なほど速いのは、$-\Delta G^\circ = \lambda$ まで

問い 1：有利な電子移動ほど速いか



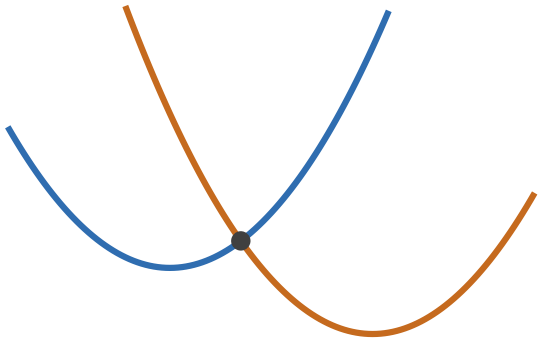
- $-\Delta G^\circ$ が λ を超えると、放物線の交点が上がって遅くなる（逆転領域）。予想の答えは **2**
- 逆転領域の遅くなり方は、生成物の振動の準位があるのでゆるやか

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　有利な電子移動ほど速いか

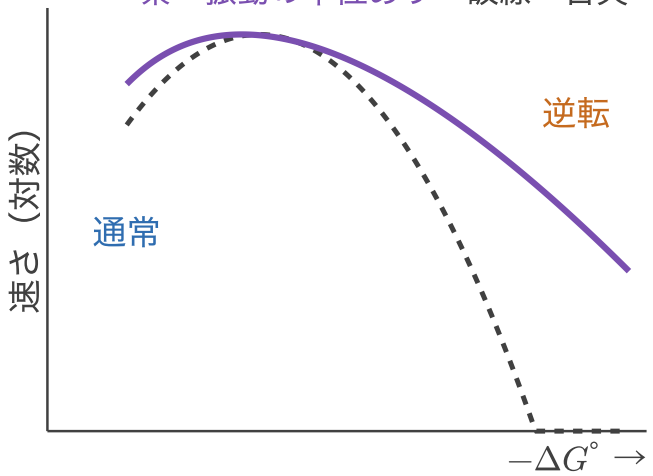
遷移状態は二つの放物線の交点



$$\Delta G^{\ddagger} = \left(\lambda + \Delta G^{\circ}\right)^2 / 4\lambda$$

速さは $-\Delta G^{\circ} = \lambda$ で最大

紫：振動の準位あり　破線：古典



逆転領域は、生成物の振動の準位でゆるやか

速さを決める三つの量

駆動力 $-\Delta G^{\circ}$：酸化還元電位の差 × F

再組織化エネルギー λ：λ_{in} ＋ λ_{out}
（溶媒で $1/n^2 - 1/\varepsilon_{\mathrm{r}}$）

カップリング $|H_{\mathrm{DA}}|^2$：距離・配置
（0.23 nm で 1/10）

λ を下げても、速くなるとは限らない

有利なほど速いのは $-\Delta G^{\circ} = \lambda$ まで。それを超えると、放物線の交点が上がって遅くなる（逆転領域）

障壁だけでは速さの順は決まらない。電子的カップリング（距離・配置）も合わせて比べる

教科書で読む範囲

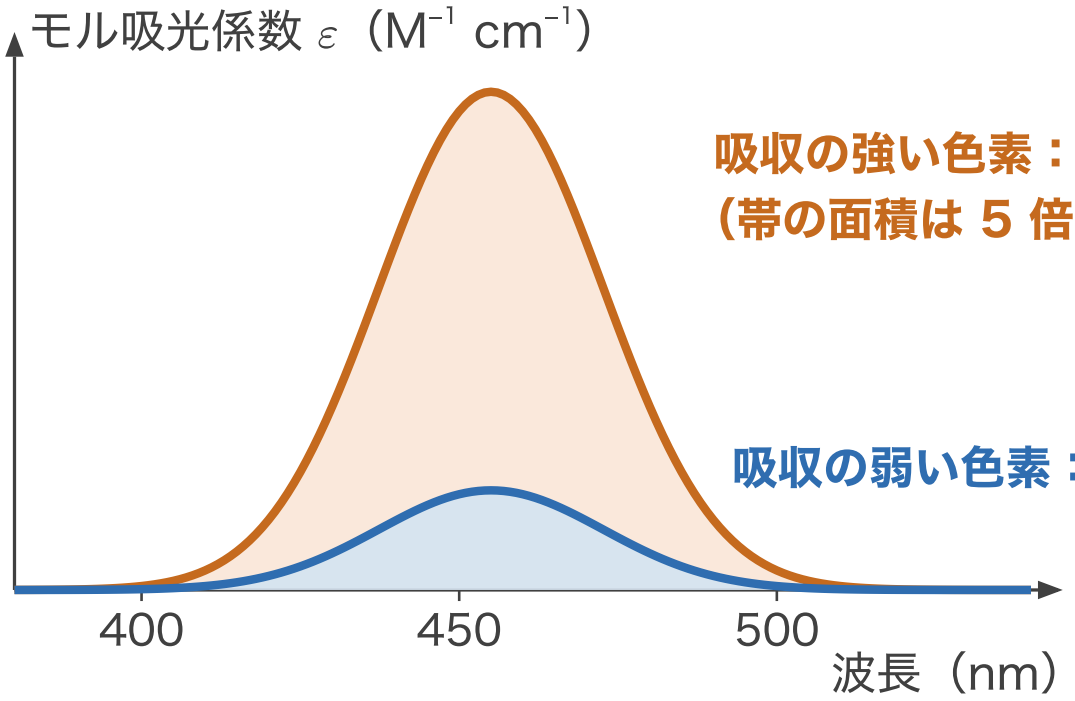
教科書 第 6 章

節	内容
§6.1・6.2	酸化還元電位の測り方と、イオンの間の引き合いの補正
§6.6 の発展の箱	二つの放物線から障壁の式を導く
§6.7 の発展の箱	生成物の振動の準位を入れた速さの式（マーカス・レヴィッチ・ジョートナー）
§6.8	カップリングの距離の式（β）と、配置（向き・間の結合）による違い
§6.8	溶液の中の二分子の電子移動が、拡散で出会う速さで頭打ちになること

表の内容は小テストの範囲外（自習用）

次回予告：第 7 回 励起状態の緩和と発光分子の設計

教科書 第 7 章



吸収の弱い色素と吸収の強い色素の吸収帯（模式）

次回の問い

光を吸収する分子が
必ずしもよく光らないのはなぜか

- 今日の続き：光を吸収する瞬間も、核は止まっている（フランク・コンドン原理）

今日の復習 演習 A・B、小テスト第 6 回　**次回の予習** 教科書 §7.1〜7.3

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. 二つの放物線から、障壁の式を導く
3. 生成物の振動の準位を動かして見る

発展 モデルの前提と適用条件

教科書 第 6 章 モデルの前提と適用条件

前提	崩れると	確かめる方法
二つの放物線が同じ曲がり方	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	D–A と D^+–A^- の構造（振動数）を比べる
核の動きを古典で扱う（振動数の低い溶媒の動きなら成り立つ）	生成物の硬い振動の準位で、逆転領域がゆるやか	重水素化・温度依存を測る
カップリングが弱い（二つの放物線の形を変えない程度）	強いと遷移状態が約 $\lvert H_{\mathrm{DA}} \rvert$ 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、式が使えない	吸収スペクトルの電荷移動の帯を見る
拡散や後続反応は速さを決めない	速い電子移動では、出会う速さで頭打ち	粘度を変えて測る

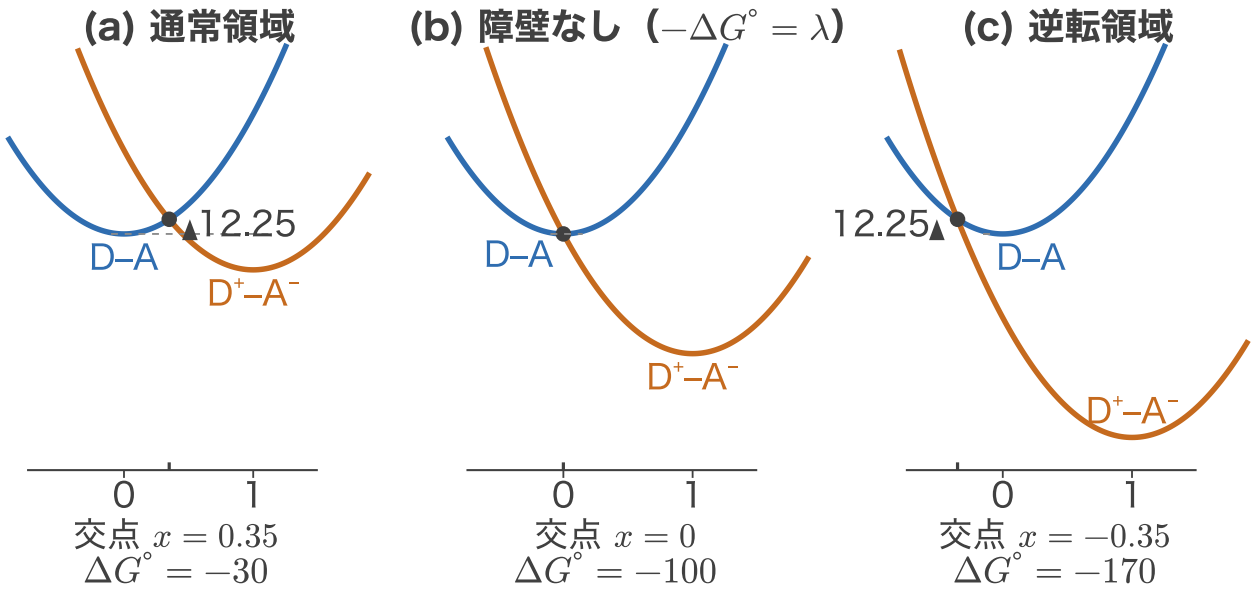
← 本編 p.25 に戻る

発展 二つの放物線から、障壁の式を導く

教科書 §6.6 の発展

$$G_{\mathrm{D\text{–}A}}(x) = \lambda x^2, \qquad G_{\mathrm{D^+\text{–}A^-}}(x) = \lambda(x-1)^2 + \Delta G^\circ$$

x 核と溶媒の配置（p.6）　前提：二つの放物線は同じ曲がり方

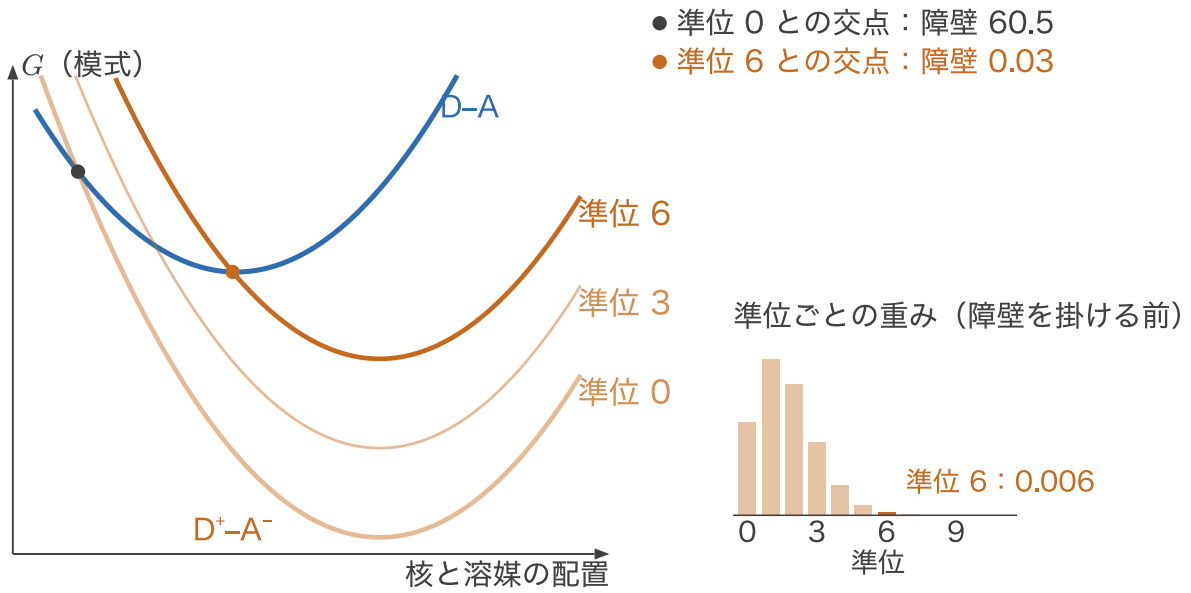


- 交点：二つの G が等しいとして $x^* = (\lambda + \Delta G^\circ)/2\lambda$
- 障壁：$\Delta G^\ddagger = G_{\mathrm{D\text{–}A}}(x^*) = (\lambda + \Delta G^\circ)^2/4\lambda$

← 本編 p.11 に戻る

発展 生成物の振動の準位を動かして見る

教科書 §6.7 の発展



放物線は溶媒の分（$\lambda_{\mathrm{out}} = 50$）。$\Delta G^\circ = -160$ kJ/mol

- $\lambda = 80$ のうち結合の分 30 を、約 1500 cm⁻¹ の伸縮の準位で表す。準位が 1 つ上がるごとに、D⁺–A⁻ の放物線が 17.9 kJ/mol 上にずれる
- 準位 2 より上では重み（棒）が急に減るので、速さはなお下がる

← 本編 p.18 に戻る