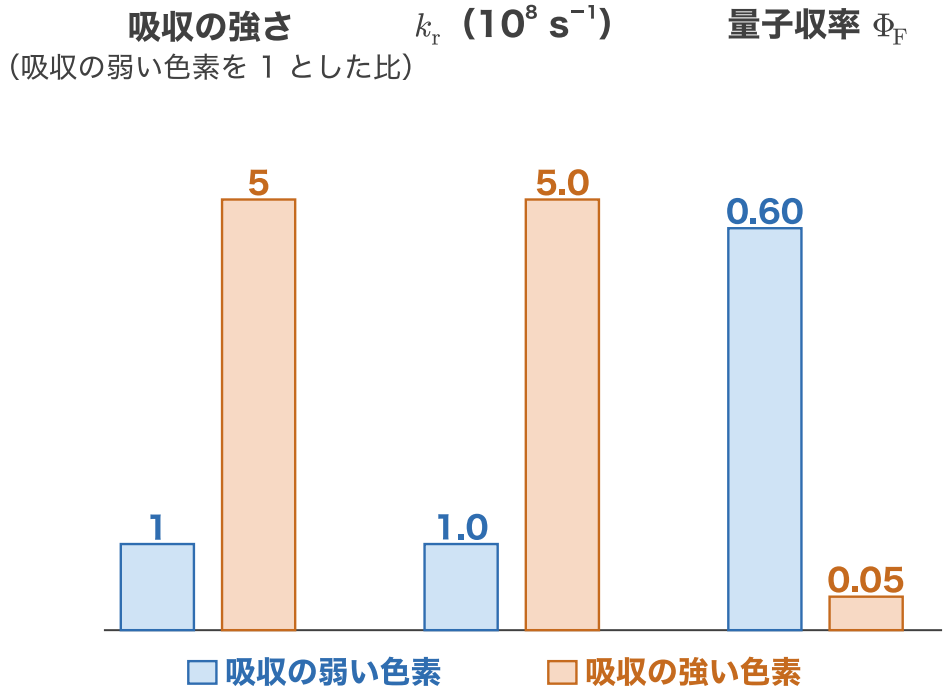
# 触媒の状態と反応の速さ

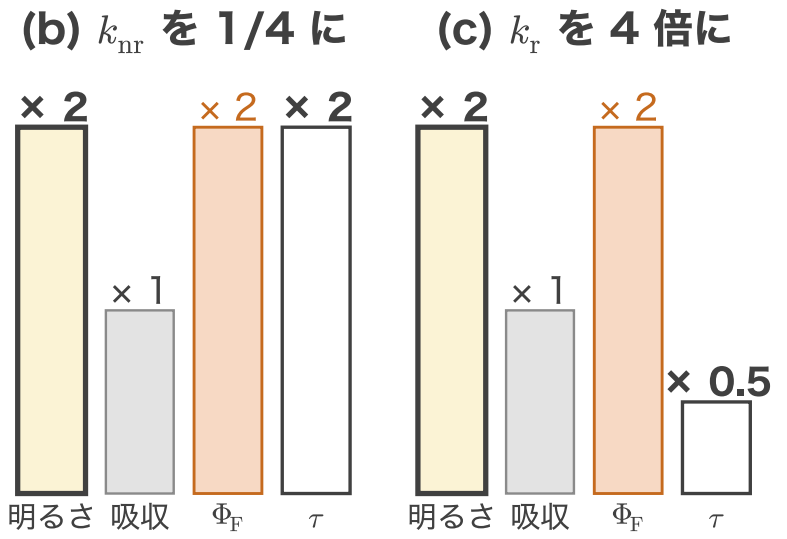
有機量子化学特論 第 08 回 ｜ 教科書 第 8 章

**基質を強く結合する触媒ほどよいか**

# 前回の復習




**1**　前回の問い「光を吸収する分子が必ずしもよく光らないのはなぜか」：吸収の強い色素は、吸収の弱い色素より 5 倍よく吸収するのに暗かった。なぜですか




明るさ ∝ 吸収した光 × $\Phi_F$（模式、相対値）
(c) は濃度を 1/4 にして、吸収した光の量をそろえた

**2**　量子収率が同じ二つの分子で、$k_r$ と $k_{nr}$ のどちらが変わったかを見分けるには、何を測りましたか

# 問い 1　基質を強く結合する触媒ほどよいか

$$\mathrm{C} + \mathrm{S} \underset{}{\overset{\text{結合 } K}{\rightleftharpoons}} \mathrm{CS} \xrightarrow{\text{変換 } k} \mathrm{C} + \mathrm{P}$$

空いた触媒　基質　基質と結合した触媒　生成物

$K$ 結合の平衡定数（大きいほど強く結合する）
$k$ CS の中で S が P に変わる速度定数

**触媒 A**
$K = 100\ \mathrm{M}^{-1}$
$k = 0.10\ \mathrm{s}^{-1}$
強く結合する

**触媒 B**
$K = 10\ \mathrm{M}^{-1}$
$k = 0.50\ \mathrm{s}^{-1}$
速く変換する

同じ反応の二つの触媒

**予想**　同じ量の触媒で、生成物を速く作れるのはどちらか

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

# 今日の流れ

教科書 §8.1〜8.10

| 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<br>エネルギー曲面 | ✓ 第 2 回<br>エントロピー | ✓ 第 3 回<br>溶媒和 | ✓ 第 4 回<br>速度と選択性 | ✓ 第 5 回<br>同位体効果 | ✓ 第 6 回<br>電子移動 | ✓ 第 7 回<br>励起と発光 | **第 8 回**<br>**触媒反応**<br>**▲ 今日** | **第 9 回**<br>統合演習 |

**問い 1**　基質を強く結合する触媒ほどよいか

1. 触媒は C と CS に分かれる。速さは「CS の数 × 1 個の速さ」

   → 例題 → 演習 A

2. 同じことを $G$ の図で見る：触媒がいる状態から遷移状態まで

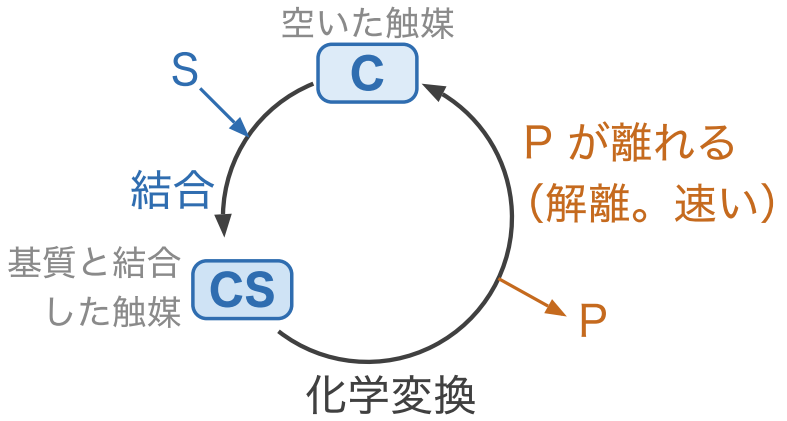
   → 演習 B

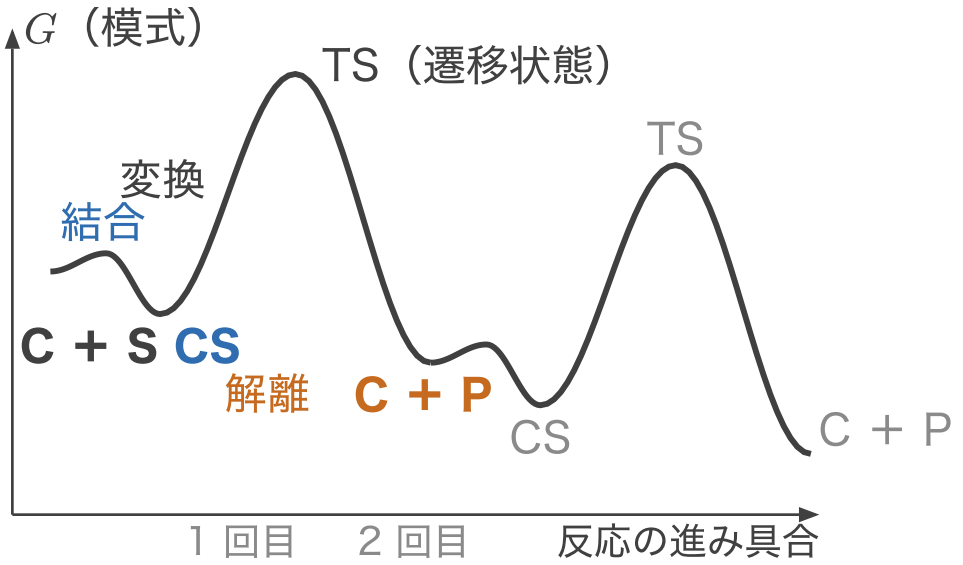
3. 測った速さの曲線から、何が言えるか

今日の数値は、説明のために選んだ値（研究の実例を除く）

# 触媒反応は、どの過程に分けられるか

教科書 §8.1〜8.2



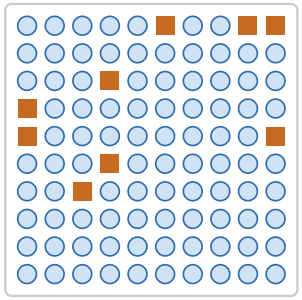

- 結合 → 変換 → 解離の一回り。P を作るのは CS にいる触媒だけ：$v = k[\mathrm{CS}]$
- この回のモデル：解離は速く、生成物による阻害と触媒の失活はない

# 触媒は C と CS に、どう分かれるか

教科書 §8.3

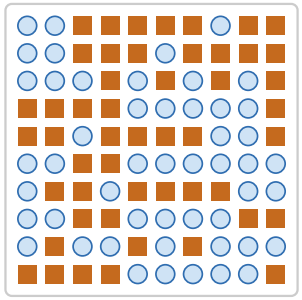
- P を作るのは CS にいる触媒だけ。だから CS の数を数える

$K[\mathrm{S}] = 0.1$



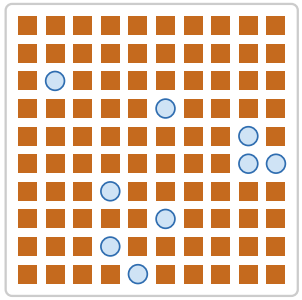
**CS 約 9 個**
ほとんど空いている

$K[\mathrm{S}] = 1$



**CS 50 個**
ちょうど半分

$K[\mathrm{S}] = 10$



**CS 約 91 個**
ほとんど CS

○空いた触媒 C　■基質と結合した触媒 CS　印 1 つ ＝ 触媒 1 個、全部で $[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$

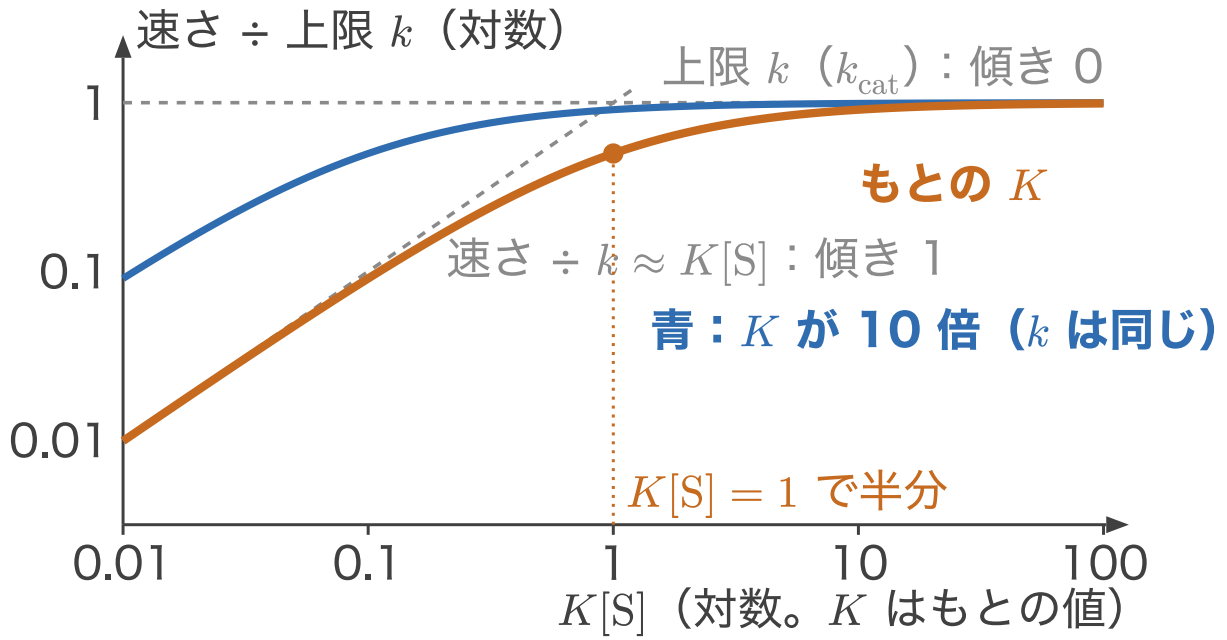
$$\frac{v}{[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}} = k\theta = k\,\frac{K[\mathrm{S}]}{1 + K[\mathrm{S}]}$$

- $K[\mathrm{S}] = 1$ **で半分が CS にいる**
- $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ は**回転頻度**（1 個が毎秒回る回数）

$\theta$ CS の数 ÷ 全部（C と CS）の数　前提：C ＋ S に戻る速さ ≫ 変換の速さ（迅速平衡）、基質 ≫ 触媒

# 基質を増やすと、速さはどこまで上がるか

教科書 §8.4〜8.5




- 低い濃度は $\approx kK[\mathrm{S}]$（一次）、高い濃度は上限 $k$（ゼロ次）
- $k$ が同じなら上限は $K$ によらない。前のスライドの式を**ミカエリス・メンテン型の式**と呼ぶ

# 例題：強く結合する触媒と、速く変換する触媒

**問題**　触媒 A は $K$ が 100 M$^{-1}$、$k$ が 0.10 s$^{-1}$、触媒 B は $K$ が 10 M$^{-1}$、$k$ が 0.50 s$^{-1}$ である。前提は迅速平衡で、基質は触媒よりずっと多く、生成物による阻害はない。基質 1 mM と 100 mM のそれぞれで、$v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ が大きいのは A と B のどちらですか

**解き方**

**概算**　$K[\mathrm{S}] \ll 1$ なら $\approx kK[\mathrm{S}]$、$\gg 1$ なら $\approx k$

**① 比べる状態**　同じ基質濃度での A と B

**② 式と前提**　$kK[\mathrm{S}]/(1+K[\mathrm{S}])$

**③ 代入**　1 mM：$K[\mathrm{S}]$ は A が 0.10、B が 0.010

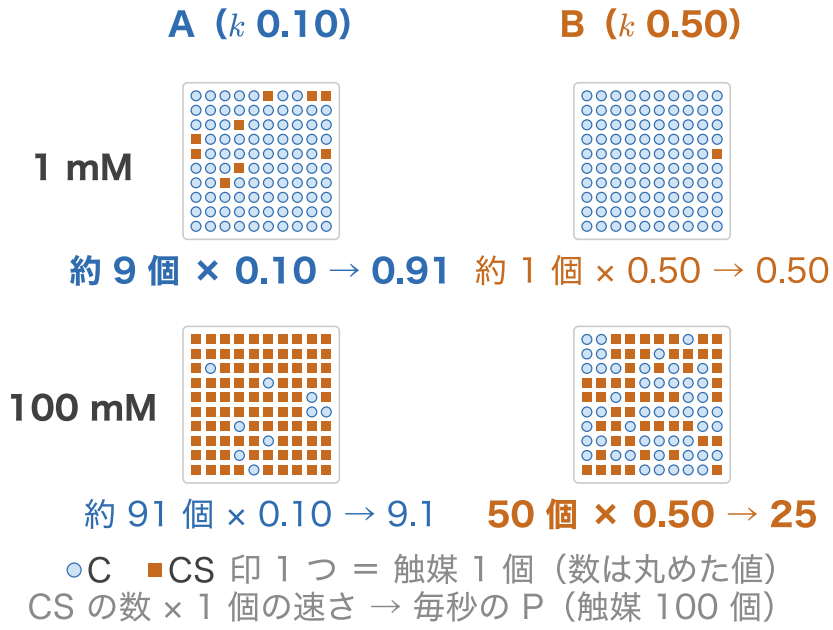
→ A が 0.0091、B が 0.0050 s$^{-1}$

100 mM：$K[\mathrm{S}]$ は A が 10、B が 1.0

→ A が 0.091、B が 0.25 s$^{-1}$

**答え　1 mM は A、100 mM は B**

**④ 意味**　B は結合が半分でも、1 個が 5 倍速い



# 演習 A：基質の濃度で、速い触媒を決める

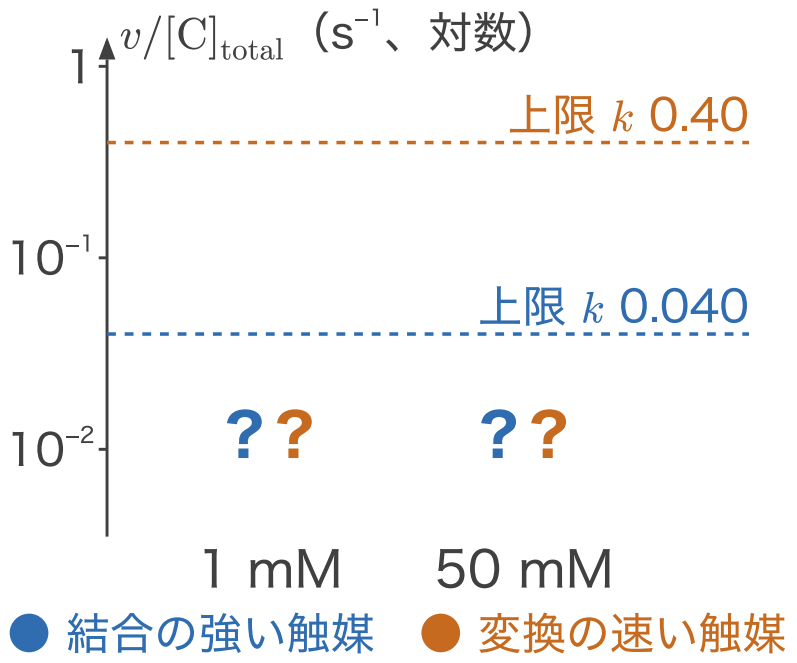
結合の強い触媒は $K$ が 500 M$^{-1}$、$k$ が 0.040 s$^{-1}$、変換の速い触媒は $K$ が 20 M$^{-1}$、$k$ が 0.40 s$^{-1}$ である。前提と式は例題と同じ

**問 1** 基質 1 mM で、結合の強い触媒の何 % が基質と結合していますか

**問 2** 基質 1 mM と 50 mM のそれぞれで、$v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ が大きいのはどちらの触媒ですか

**問 3** 「50 mM で変換の速い触媒のほうが速いとすれば、それはこの触媒がほぼすべて基質と結合したからだ」。この説明は正しいですか

$$\theta = K[\mathrm{S}]/(1+K[\mathrm{S}])、v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} = k\theta$$



# 演習 A の答え（1）

> 結合の強い触媒は $K$ が 500 M$^{-1}$、$k$ が 0.040 s$^{-1}$、変換の速い触媒は $K$ が 20 M$^{-1}$、$k$ が 0.40 s$^{-1}$ である。前提と式は例題と同じ

**概算**　$K[\mathrm{S}] = 1$ で半分。1 mM の $K[\mathrm{S}]$ が 1 より小さければ、半分より少ない

**問 1**　基質 1 mM で、結合の強い触媒の何 % が基質と結合していますか

**① 求めるもの**　1 mM での $\theta$

**② 式と前提**　$\theta = K[\mathrm{S}]/(1 + K[\mathrm{S}])$

**③ 代入**

$$K[\mathrm{S}] = 500\ \mathrm{M}^{-1} \times 0.001\ \mathrm{M} = 0.50$$

$$\theta = 0.50/1.50$$

**答え　33 %**

**④ 意味**　3 分の 2 は空いた C のまま

# 演習 A の答え（2）

結合の強い触媒は $K$ が 500 M$^{-1}$、$k$ が 0.040 s$^{-1}$、変換の速い触媒は $K$ が 20 M$^{-1}$、$k$ が 0.40 s$^{-1}$ である。前提と式は例題と同じ

**概算**　1 mM は $kK[\mathrm{S}]$ でおよそ 0.02 と 0.008（$K[\mathrm{S}]$ が 1 に近いと、これより小さい）

**問 2**　基質 1 mM と 50 mM のそれぞれで、$v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ が大きいのはどちらの触媒ですか

**① 比べる状態**　同じ濃度で、結合の強い方と変換の速い方

**② 式と前提**　$kK[\mathrm{S}]/(1+K[\mathrm{S}])$

**③ 代入**

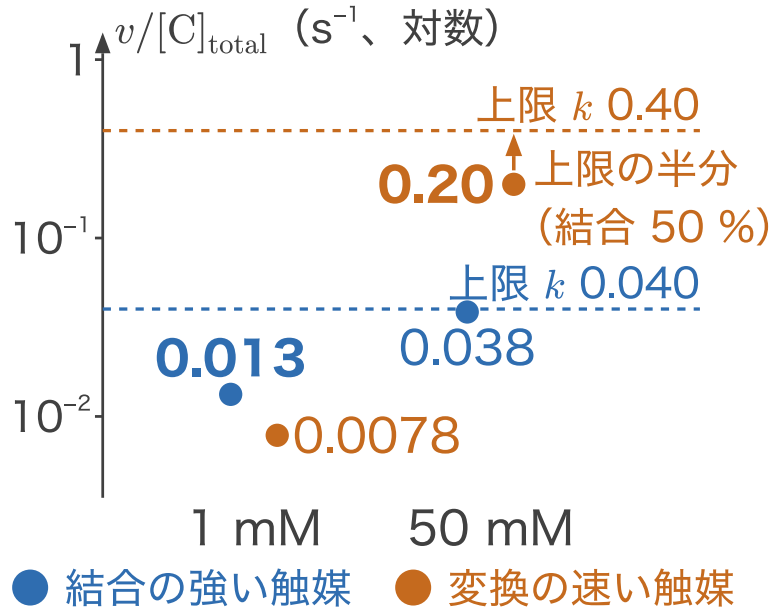
1 mM：$K[\mathrm{S}]$ は 0.50 と 0.020

→ 0.013 と 0.0078 s$^{-1}$

50 mM：$K[\mathrm{S}]$ は 25 と 1.0

→ 0.038 と 0.20 s$^{-1}$

**答え　1 mM は結合の強い方、50 mM は変換の速い方**



# 演習 A の答え（3）

> 結合の強い触媒は $K$ が 500 M$^{-1}$、$k$ が 0.040 s$^{-1}$、変換の速い触媒は $K$ が 20 M$^{-1}$、$k$ が 0.40 s$^{-1}$ である。前提と式は例題と同じ

**問 3**　「50 mM で変換の速い触媒のほうが速いとすれば、それはこの触媒がほぼすべて基質と結合したからだ」。この説明は正しいですか

**① 求めるもの**　50 mM での変換の速い触媒の $\theta$

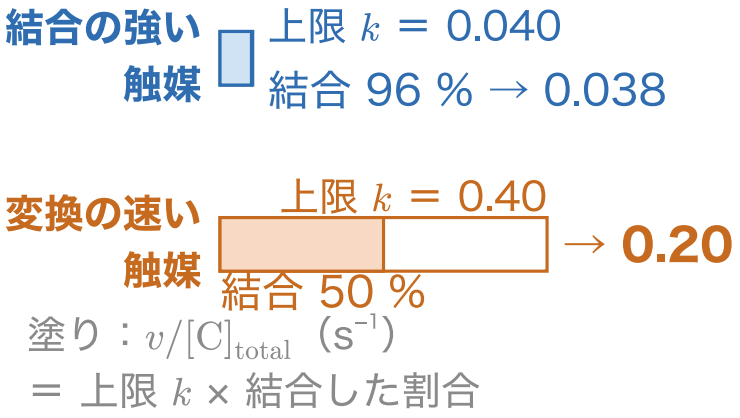
**② 式と前提**　$\theta = K[\mathrm{S}]/(1 + K[\mathrm{S}])$

**③ 代入**　$K[\mathrm{S}] = 20\ \mathrm{M}^{-1} \times 0.050\ \mathrm{M} = 1.0$

$\theta = 1.0/2.0 = 50\,\%$

**答え　誤り。結合は半分、$k$ が結合の強い触媒の 10 倍**

50 mM での速さ
（枠の長さ ＝ 上限 $k$）

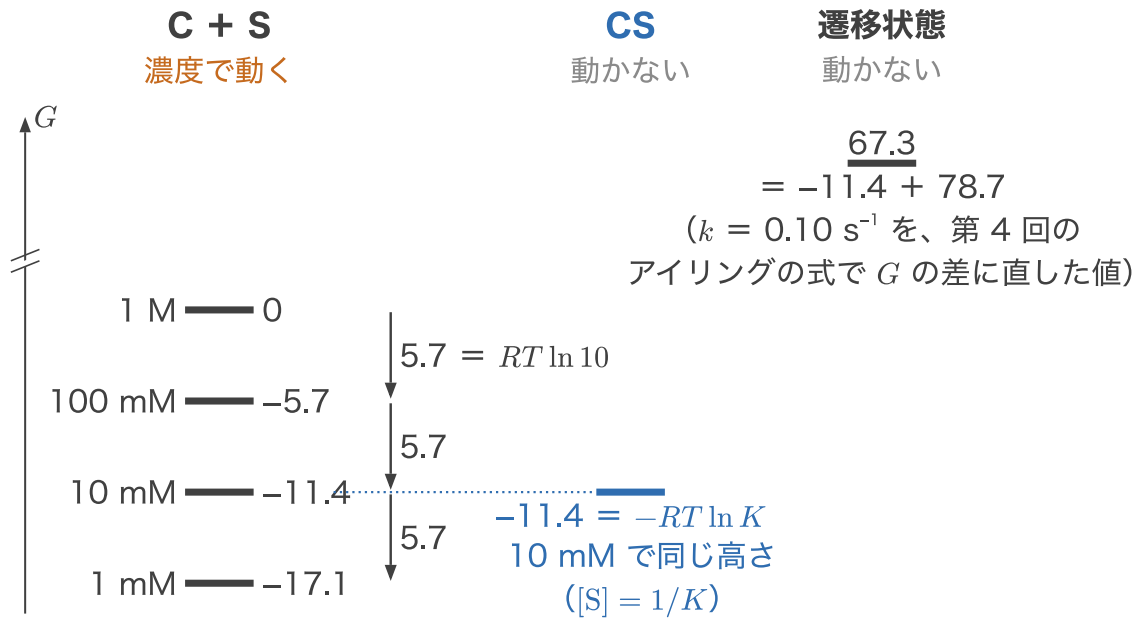



**要点：低い濃度では $kK$、高い濃度では $k$ が大きい触媒が速い**

# 基質を薄めると、どの状態の $G$ が下がるか

教科書 §8.6

▸ **例題の A と B が濃度で入れ替わる理由を、$G$ の図で見る。まず A で**



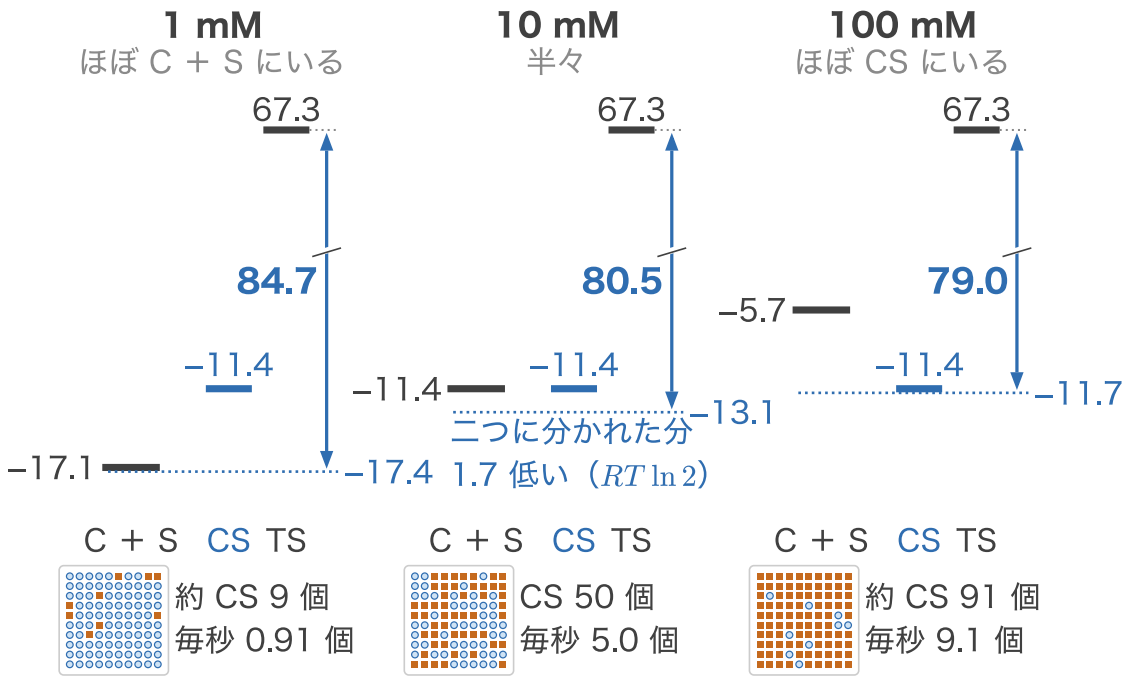

触媒 A の $G$（kJ/mol、298 K、C + S（1 M）を 0。縦軸の途中を省いた）
横は状態の並び（反応座標ではない）

- **C + S の $G$ だけが下がる**：S が散らばれる分、10 倍薄めると 5.7 kJ/mol 下がる
- CS と遷移状態は S を触媒の中に含むので、溶液の S の濃度で動かない

# 速さは、触媒がいる状態から測る

教科書 §8.6

- **第 4 回：速さは、出発する状態から遷移状態までの $G$ の差で決まる（5.7 kJ/mol で 10 倍）**




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

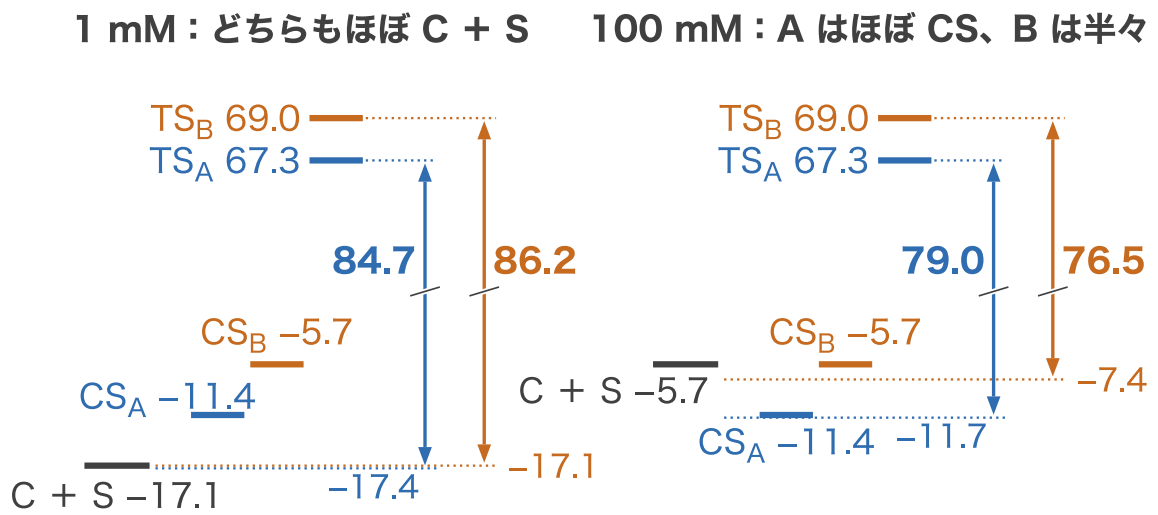
- **休止状態**（点線）：触媒が多くいる状態。半々なら両方を合わせた状態
- **エネルギースパン**（矢印）：休止状態から遷移状態までの $G$ の差。速さはこの差で決まる

発展 3：休止状態の G と、エネルギースパンを式で表す →

# $G$ の図で見る：A と B は、なぜ濃度で入れ替わるか

教科書 §8.6

▸ **同じ見方で、例題の A と B を比べる**




A の矢印が 1.5 短い → 1.8 倍速い　B の矢印が 2.5 短い → 2.8 倍速い

$G$（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（反応座標ではない）。点線：休止状態の $G$　矢印：エネルギースパン

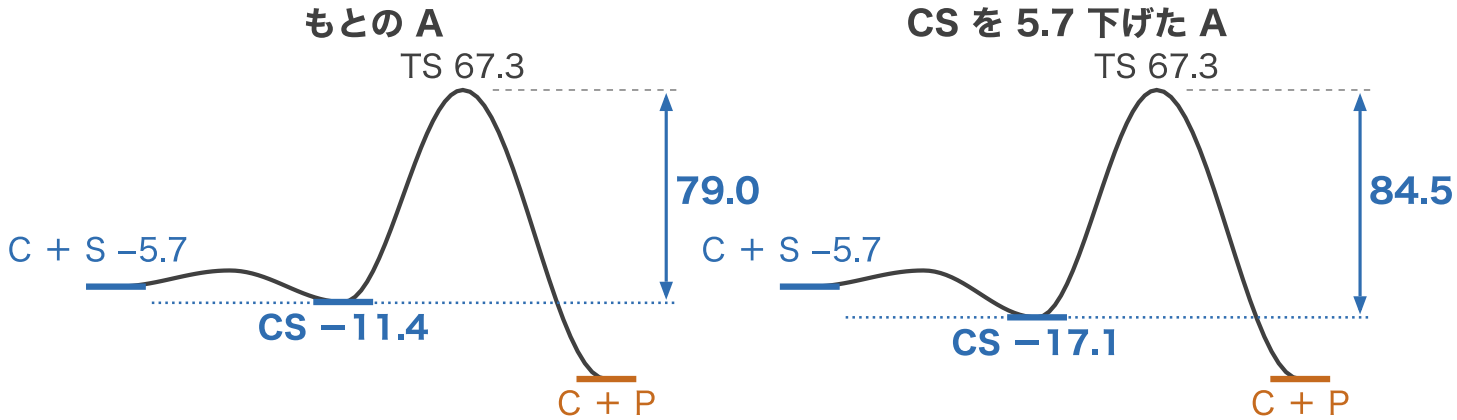
- 1 mM：どちらも C ＋ S から測るので、遷移状態の低い A が速い
- 100 mM：A は CS から、B は半々の状態から測るので、B が速い

発展 3：休止状態の G と、エネルギースパンを式で表す →

# A の CS だけを下げると、速くなるか

教科書 §8.6

- A の CS の $G$ だけを 5.7 kJ/mol 下げる。遷移状態はそのままなので、$K$ は 10 倍、$k$ は 1/10




基質 100 mM の $G$（kJ/mol、298 K、C + S（1 M）を 0）。TS（遷移状態）はどちらも 67.3。触媒 100 個あたり

点線：休止状態の $G$　矢印：エネルギースパン

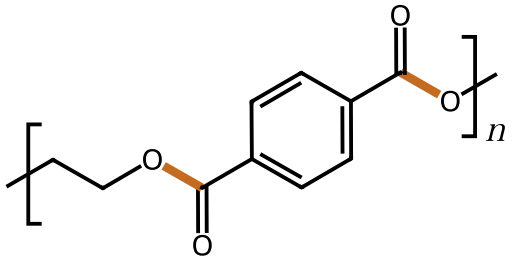
- **100 mM**：毎秒の P は約 1/9（CS は 91 → 99 個、1 個の速さは 1/10）
- 0.1 mM：毎秒の P はほぼ同じ（0.92 倍。CS は約 1 → 約 9 個）

# 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

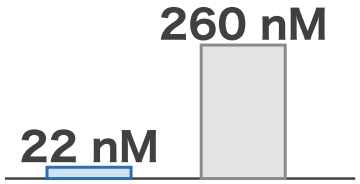
- **前のスライドの逆向き：強く結合しすぎた酵素の結合を弱める**

**基質：PET**



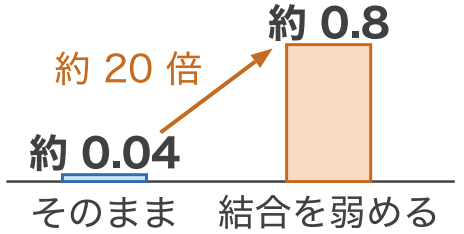

橙のエステルを
水で切る（加水分解）

**結合の解離定数 $K_{\mathrm{D}}$**
本編の $1/K$。小さいほど強く結合する




比べる酵素。基質との
結合が約 12 倍弱い

**TfC の $k_{\mathrm{cat}}$ ($s^{-1}$)**
本編の $k$



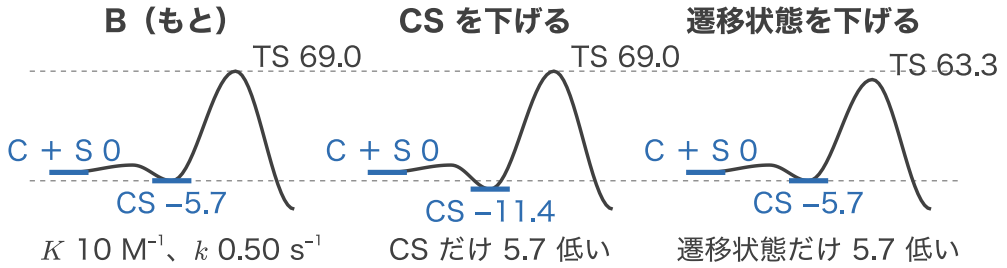

PET を分解する酵素 2 種（50 °C）。結合を弱める手段は界面活性剤。文献の実測値

J. Arnling Bååth, K. Jensen, K. Borch, P. Westh, J. Kari, *JACS Au* **2022**, *2*, 1223–1231（DOI: 10.1021/jacsau.2c00204）

- 基質と強く結合する TfC は、界面活性剤で結合を弱めると $k_{\mathrm{cat}}$ が最大で約 20 倍になった
- $G$ の図で読むと：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る

# 演習 B：どの改変を選ぶか

例題の触媒 B（$K$ が 10 M$^{-1}$、$k$ が 0.50 s$^{-1}$）の改変を比べる。CS の $G$ を、または遷移状態の $G$ を 5.7 kJ/mol 下げる




$G$（kJ/mol、298 K、C + S（1 M）を 0）。TS：遷移状態。灰の破線：B の CS と TS

**問 1**　CS を下げた改変の $k$ は何 s$^{-1}$ ですか

**問 2**　基質 1 mM で、$v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ が大きいのはどれですか
CS を下げた改変／遷移状態を下げた改変／どちらも同じ

**問 3**　別の改変は 1 mM で B の約 10 倍速い。$k$ と $K$ のどちらが増えたかを見分けるには、どれを測ればよいですか
(a) 高い濃度での速さ　(b) 触媒を 2 倍にした速さ　(c) 1 mM での生成物の時間変化

# 演習 B の答え（1）

例題の触媒 B（$K$ が 10 M$^{-1}$、$k$ が 0.50 s$^{-1}$）の改変を比べる。CS の $G$ を、または遷移状態の $G$ を 5.7 kJ/mol 下げる

**概算**　5.7 kJ/mol は 298 K で 10 倍

**問 1**　CS を下げた改変の $k$ は何 s$^{-1}$ ですか

**① 求めるもの**　CS を下げた改変の $k$

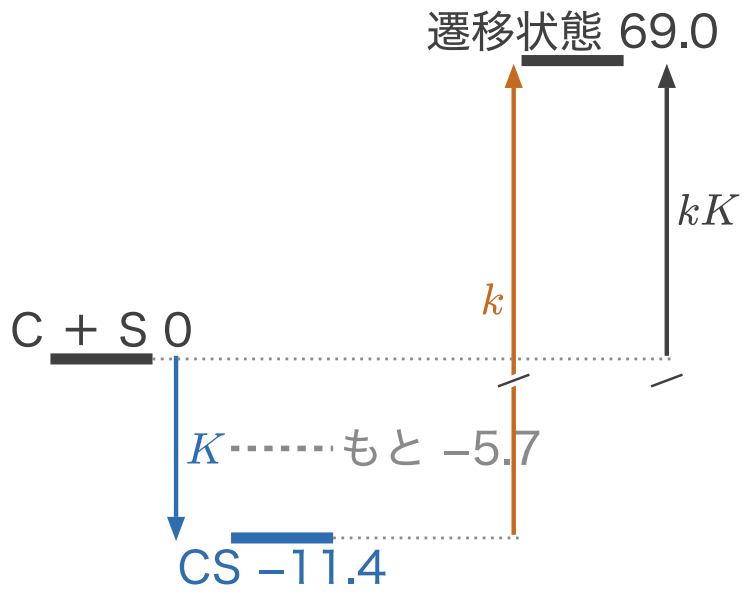
**② 式と前提**　遷移状態はそのまま → CS から遷移状態までが 5.7 大きい

**③ 代入**　5.7 大きいと $k$ は 1/10：

$$k = 0.50/10$$

**答え　0.050 s$^{-1}$**

**④ 意味**　$K$ は 100 M$^{-1}$ になり、$kK$ は B と同じ 5.0 M$^{-1}$ s$^{-1}$




矢印の $G$ の差が、その量を決める

$G$（kJ/mol、298 K、C + S（1 M）を 0）

# 演習 B の答え（2）

例題の触媒 B（$K$ が 10 M$^{-1}$、$k$ が 0.50 s$^{-1}$）の改変を比べる。CS の $G$ を、または遷移状態の $G$ を 5.7 kJ/mol 下げる

**概算**　1 mM で $K[\mathrm{S}] \ll 1$ なら $\approx kK[\mathrm{S}]$

**問 2**　基質 1 mM で、$v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}$ が大きいのはどれですか

CS を下げた改変／遷移状態を下げた改変／どちらも同じ

**① 比べる状態**　1 mM での B と二つの改変

**② 式と前提**　ミカエリス・メンテン型の式（例題と同じ）

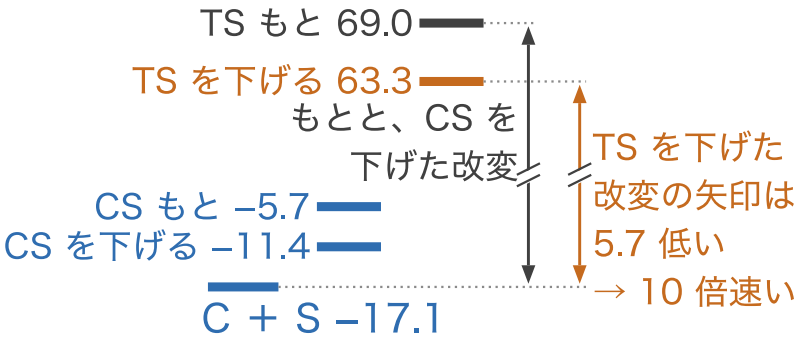
**③ 代入**　$K[\mathrm{S}]$ は CS を下げると 0.10、ほかは 0.010

→ B は 0.0050、CS を下げると 0.0045 s$^{-1}$

→ 遷移状態を下げると 0.050 s$^{-1}$

**答え　遷移状態を下げた改変（B の 10 倍）**

**④ 意味**　1 mM では、触媒はほぼ C ＋ S にいる




1 mM の $G$。横は状態の並び

# 演習 B の答え（3）

> 例題の触媒 B（$K$ が 10 M$^{-1}$、$k$ が 0.50 s$^{-1}$）の改変を比べる。CS の $G$ を、または遷移状態の $G$ を 5.7 kJ/mol 下げる

**問 3**　別の改変は 1 mM で B の約 10 倍速い。$k$ と $K$ のどちらが増えたかを見分けるには、どれを測ればよいですか

(a) 高い濃度での速さ　(b) 触媒を 2 倍にした速さ

(c) 1 mM での生成物の時間変化

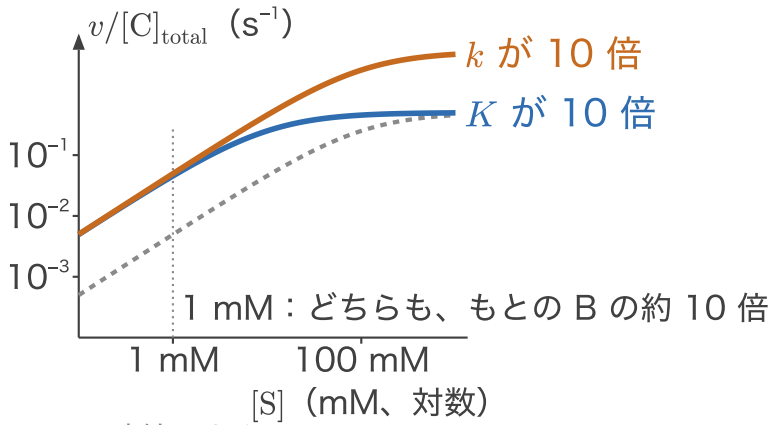
**① 求めるもの**　$k$ と $K$ を分けて知る測定

**② 1 mM**　$\approx kK[\mathrm{S}]$（積しか分からない）

**③ 高い濃度**　$\rightarrow k$（$k$ だけが分かる）

**答え　(a) 高い濃度での速さ**

**④ 意味**　(b) は 1 個あたりの速さが同じ、(c) は $kK$ しか分からない



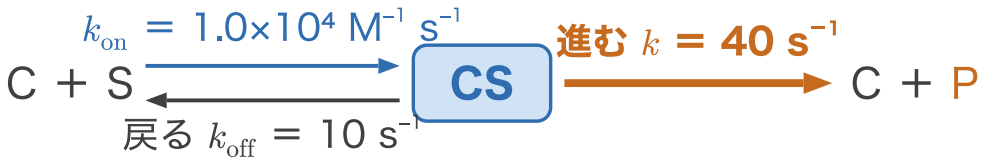

灰の破線：もとの B

**要点：CS の $G$ を下げる（結合を強くする）ことと、遷移状態の $G$ を下げることは別**

# 半分になる濃度は、いつも $1/K$ か

教科書 §8.7

- **$k$ は分かった。半分になる濃度から $K$ も分かるか**







触媒 X。$K = k_{on}/k_{off}$ = 1000 M⁻¹。棒は戻る割合と進む割合

$$\frac{v}{[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}} = \frac{k[\mathrm{S}]}{K_{\mathrm{M}} + [\mathrm{S}]}, \qquad K_{\mathrm{M}} = \frac{k_{\mathrm{off}} + k}{k_{\mathrm{on}}}$$

$K_{\mathrm{M}}$ 速さが半分になる濃度　前提：定常状態（[CS] が時間で変わらない）。$k \ll k_{\mathrm{off}}$ なら $K_{\mathrm{M}} \to 1/K$（迅速平衡）

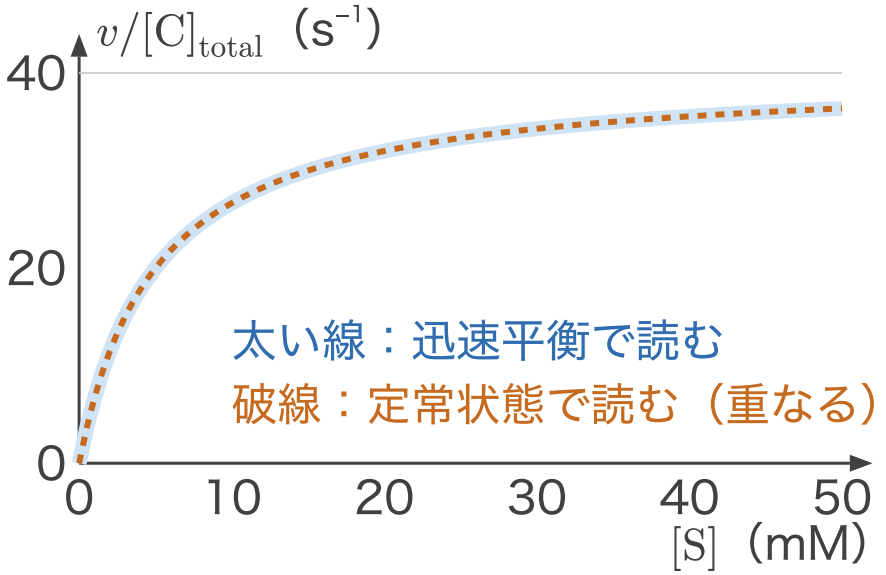
- 触媒 X：$1/K$ は 1.0 mM、$K_{\mathrm{M}}$ は (10 + 40)/(1.0×10⁴) M = 5.0 mM
- **CS が C + S に戻る前に P へ進むと、半分の濃度は $1/K$ より大きい**

発展 2：定常状態の式を導く →　　発展 4：k を変えると、半分になる濃度がずれる →

# 速さの曲線が合えば、機構は決まるか

教科書 §8.8

▸ **触媒 X の曲線を、迅速平衡で読むとどうなるか**




**定常状態で読む：触媒 X**
C + S に戻る前に P へ進む
$K$ = 1000 $\mathrm{M}^{-1}$、$k$ = 40 $\mathrm{s}^{-1}$

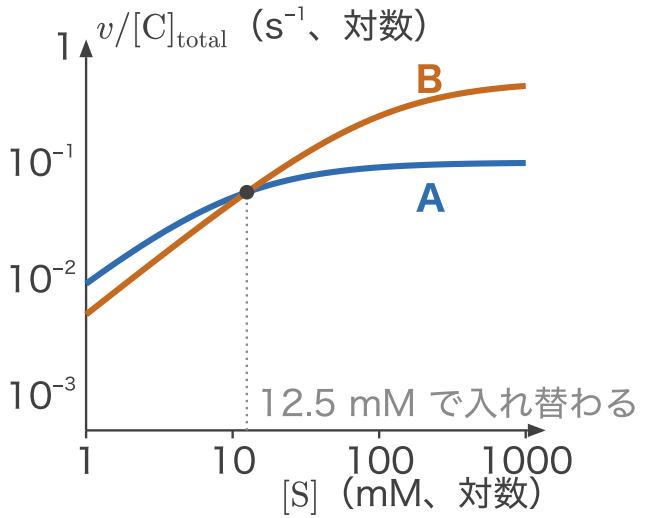
**迅速平衡で読む**
同じ曲線を、結合は平衡とみなして読む
$K$ = 200 $\mathrm{M}^{-1}$、$k$ = 40 $\mathrm{s}^{-1}$

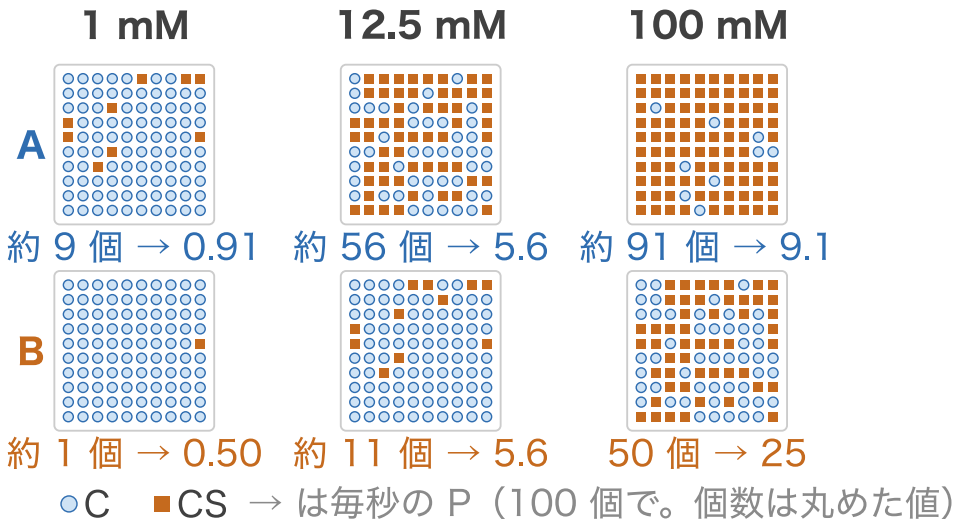
どちらも半分は 5.0 mM、上限は 40 $\mathrm{s}^{-1}$。結合の強さは 5 倍違う

- 曲線から分かるのは、半分になる濃度 $K_{\mathrm{M}}$ と上限の速さだけ。$K$ は結合を別に測って決める
- 二つの読み方は同じ曲線を出す。曲線が合っても、機構は一つに決まらない

# 問い 1 の答え　結合の強さだけでは決まらない。使う濃度で選ぶ

問い 1：基質を強く結合する触媒ほどよいか




- 低い濃度は $kK$ の大きい A（1 mM で約 1.8 倍）、高い濃度は $k$ の大きい B（100 mM で約 2.8 倍）
- 予想の答えは **3**。遷移状態が同じなら、結合が強すぎると CS から遷移状態までが大きい

発展 1：モデルの前提と適用条件（一覧） →

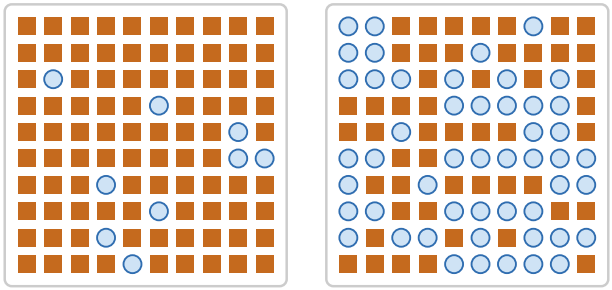
まとめ：問い 1 への答え

## 問い 1　基質を強く結合する触媒ほどよいか

### 速さ = CS の数 × 1 個の速さ

A　　B

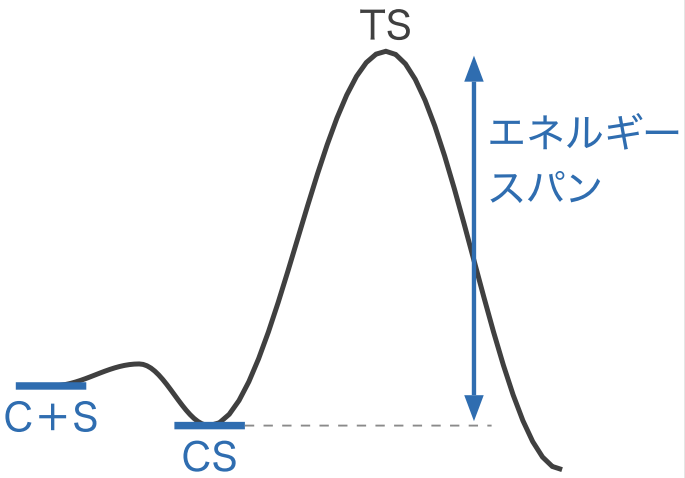
91 個 × 0.10　　50 個 × 0.50



100 mM、触媒 100 個

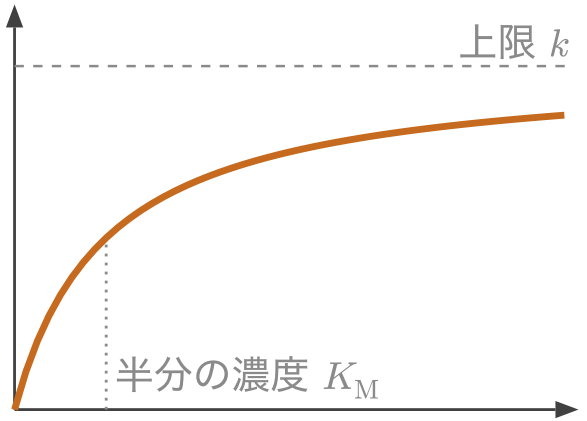
低い濃度では $kK$ の大きい触媒
高い濃度では $k$ の大きい触媒が速い

### 休止状態から遷移状態まで




TS はそのままで CS を下げると、
高い濃度では遅くなる

### 速さの曲線から分かること




$K_M$ と上限の速さだけ。
$K$ と機構は、別に測る

**A が速いのは低い濃度（速さ ≈ $kK[S]$）のときだけ。高い濃度では $k$ の大きい B が速い**

結合の強さだけでは決まらない。使う濃度で、触媒を選ぶ

# 教科書で読む範囲

教科書 第 8 章

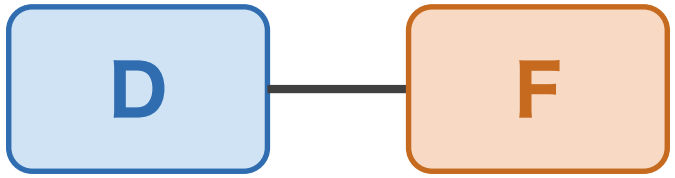
| 節 | 内容 |
|---|---|
| §8.4 | 遊離の基質濃度と全体の基質濃度（基質が触媒より十分多くないとき）、生成物の解離が遅い場合と生成物による阻害 |
| §8.6 | 中間体と遷移状態がいくつもあるときのエネルギースパン |
| §8.6 の発展の箱 | 休止状態の $G$ とエネルギースパン（遷移状態が、休止状態より前にあるときの数え方） |
| §8.7 の発展の箱 | 定常状態の式の導き方 |
| §8.7 の小見出し | $k$ を変えると、半分になる濃度がずれる |

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 9 回 統合演習：分子と反応の設計案を比較する

教科書 第 9 章




電子供与部位　　蛍光団

F 単独 $\Phi_F$ 0.50 → D–F $\Phi_F$ 0.05

**次に作る分子は？**

**次に測るものは？**

電子供与部位をつないだ蛍光分子

**次回の問い**

**次にどの分子を作り、何を測るか**

- 量子収率と寿命、電子移動の候補、プロトン化の 3 段のデータで答える

**今日の復習** 演習 A・B、小テスト第 8 回　**次回の予習** 教科書 §9.1〜9.3

# 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. 定常状態の式を導く
3. 休止状態の $G$ と、エネルギースパンを式で表す
4. $k$ を変えると、半分になる濃度がずれる

# 発展 モデルの前提と適用条件

教科書 第 8 章 モデルの前提と適用条件

| 前提 | 崩れると | 確かめる方法 |
|---|---|---|
| CS の解離は変換より<br>ずっと速い（迅速平衡） | 半分になる濃度が $1/K$ でなく<br>$K_{\mathrm{M}} = (k_{\mathrm{off}} + k)/k_{\mathrm{on}}$ | 結合と解離の速さを別に測り、<br>$1/K$ と $K_{\mathrm{M}}$ を比べる |
| 基質は触媒よりずっと多い | 結合で遊離の基質が減り、曲線がずれる | 触媒の濃度を変えて測る |
| 初めの速さ（初速度）、<br>生成物の阻害がない | 時間とともに遅くなり、<br>上限を小さく見積もる | 生成物を加えて測る、<br>時間を追う |
| 触媒の失活・<br>ほかの休止状態がない | 上限が下がり、時間とともに遅くなる。<br>二量体などでは速さが触媒の量に比例しない | 時間を追う、触媒の量を変える、<br>反応後の触媒を調べる |

← 本編 p.24 に戻る

# 発展 定常状態の式を導く

教科書 §8.7 の発展

$$\frac{d[\mathrm{CS}]}{dt} = k_{\mathrm{on}}[\mathrm{C}][\mathrm{S}] - (k_{\mathrm{off}} + k)[\mathrm{CS}] = 0$$

前提：CS の量が一定（定常状態）、基質は触媒より十分多い

- $[\mathrm{CS}] = [\mathrm{C}][\mathrm{S}]/K_{\mathrm{M}}$、$K_{\mathrm{M}} = (k_{\mathrm{off}} + k)/k_{\mathrm{on}}$
- 収支 $[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} = [\mathrm{C}] + [\mathrm{CS}]$ と合わせて $v/[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}} = k[\mathrm{S}]/(K_{\mathrm{M}} + [\mathrm{S}])$
- 迅速平衡は $k \ll k_{\mathrm{off}}$ の場合：$K_{\mathrm{M}} \to k_{\mathrm{off}}/k_{\mathrm{on}} = 1/K$
- この式は、酵素の速さで使うミカエリス・メンテンの式と同じ形

← 本編 p.22 に戻る

# 発展 休止状態の $G$ と、エネルギースパンを式で表す

教科書 §8.6 の発展

$$G_{\mathrm{rest}} = -RT \ln\left(e^{-G_{\mathrm{C+S}}/RT} + e^{-G_{\mathrm{CS}}/RT}\right), \qquad \frac{v}{[\mathrm{C}]_{\mathrm{total}}} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\, e^{-(G_{\mathrm{TS}} - G_{\mathrm{rest}})/RT}$$

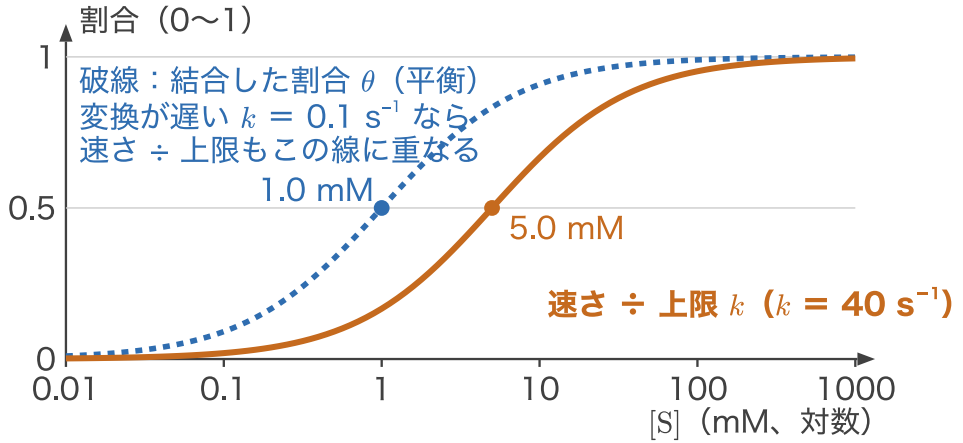
$G_{\mathrm{rest}}$ 休止状態の $G$　$G_{\mathrm{C+S}}$・$G_{\mathrm{CS}}$ は段の $G$　前提：迅速平衡、遷移状態は一つ

- 二つの状態をボルツマンの重みで合わせた $G$（第 2 回の分配関数と同じ）
- 半々のとき：$G_{\mathrm{C+S}} = G_{\mathrm{CS}}$ なら $G_{\mathrm{rest}}$ は $RT\ln 2$（1.7 kJ/mol）低い。二つの状態に散らばれる分で、第 2 回の等価な gauche と同じ
- 例題の A の 100 mM：CS が $-11.4$、C + S が $-5.7$ → $G_{\mathrm{rest}}$ が $-11.7$。$G_{\mathrm{TS}}$ が 67.3 なので、エネルギースパン 79.0 kJ/mol、0.091 $s^{-1}$

← 本編 p.14 に戻る　← p.15 に戻る

# 発展 $k$ を変えると、半分になる濃度がずれる

教科書 §8.7




- 触媒 X（$k_{\mathrm{on}}$ が 1.0×10⁴ M⁻¹ s⁻¹、$k_{\mathrm{off}}$ が 10 s⁻¹、$K$ が 1000 M⁻¹）の $k$ だけを変える
- $k$ が 40 s⁻¹ だと、半分になる濃度は 5.0 mM で、$1/K$ の 1.0 mM の 5 倍

← 本編 p.22 に戻る