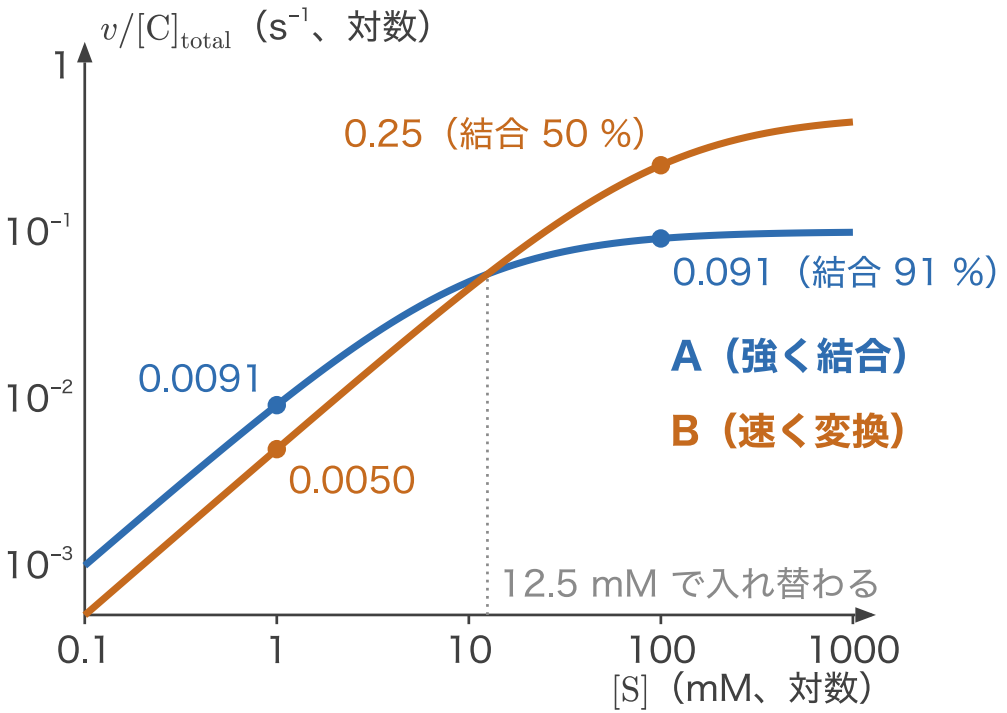
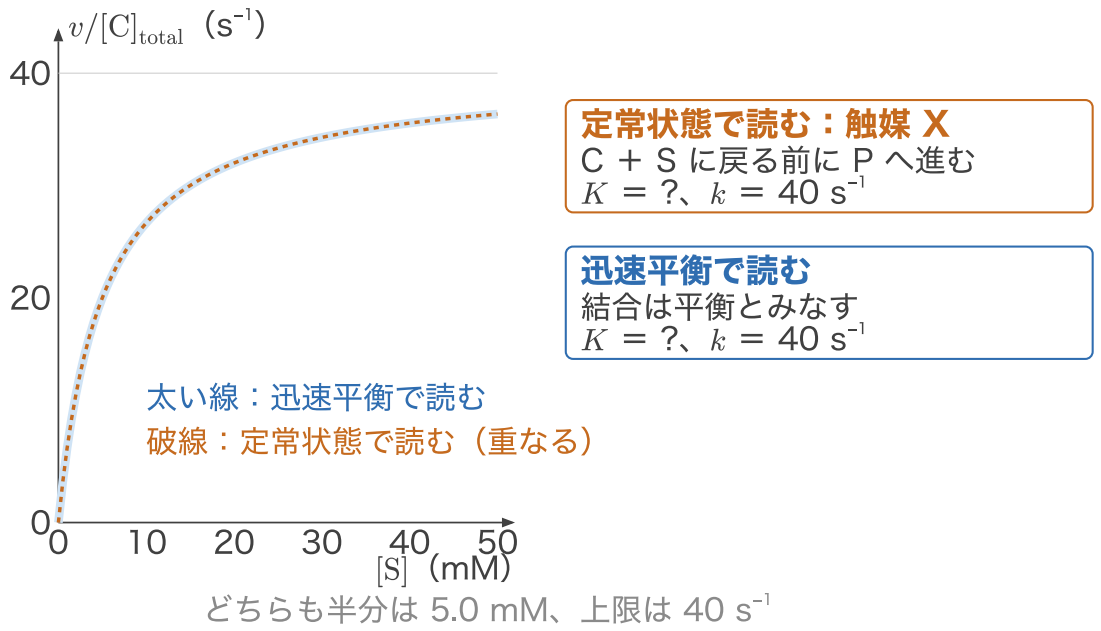
# 統合演習：分子と反応の設計案を比較する

有機量子化学特論 第 09 回 ｜ 教科書 第 9 章

**次にどの分子を作り、何を測るか**

# 前回の復習

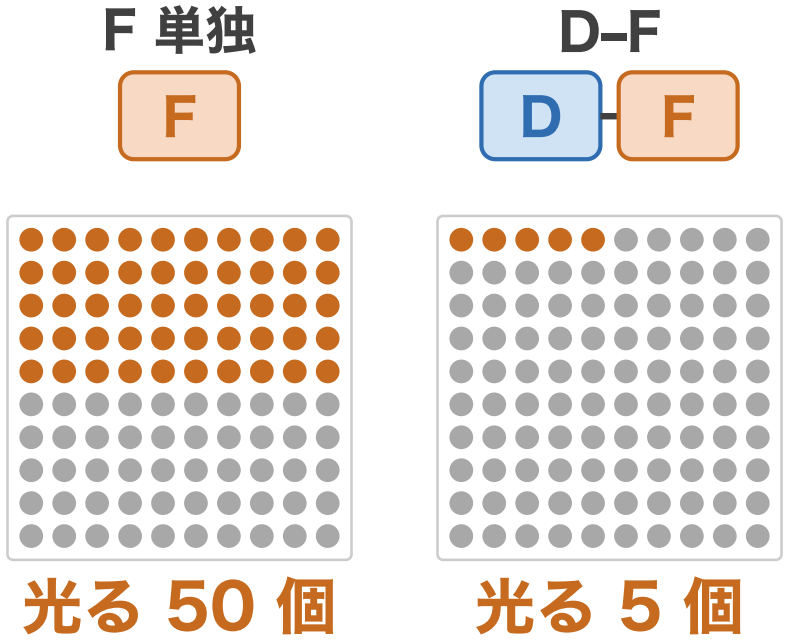



**1**　前回の問い「基質を強く結合する触媒ほどよいか」：強く結合する触媒 A が低い濃度で速いのは、なぜでしたか

**2**　速さの曲線だけでは決まらないものは、何でしたか

# 問い 1　次にどの分子を作り、何を測るか




D–F：$R_2$**N**–$CH_2$–蛍光団
D：三級アミン（N の電子対をもつ）　F：蛍光団

D をつなぐと、励起した 100 個のうち光るのが 50 個から 5 個に減った

**予想**　D をつないで、主に変わったのはどれか

1. 光を吸収しにくくなった
2. 光を出す速さ $k_\mathrm{r}$ が下がった
3. 無放射過程が速くなった

# 今日の流れ

教科書 §9.1〜9.10

| 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 | **第 9 回**<br>**統合演習** |
| | | | | | | | | **▲ 今日** |

**問い 1**　次にどの分子を作り、何を測るか　← 3 段のデータで答える

1. 発光のデータ

   何が変わったか（第 7 回のモデル）→ 例題

2. 電位のデータ

   どう改変するか（第 6 回のモデル）→ 演習 A → 前提を確かめる

3. プロトン化のデータ

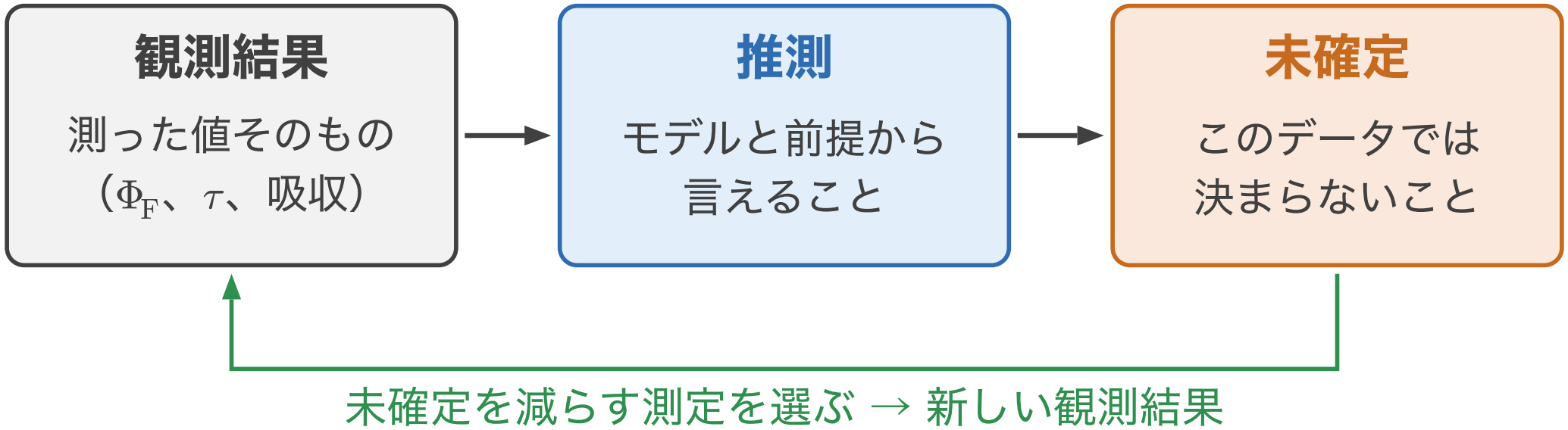
   機構は決まるか、何を測るか → 演習 B

今日の分子と数値は、説明のために選んだもの（研究の実例を除く）

# データから次の一手まで、どう進めるか

教科書 §9.1

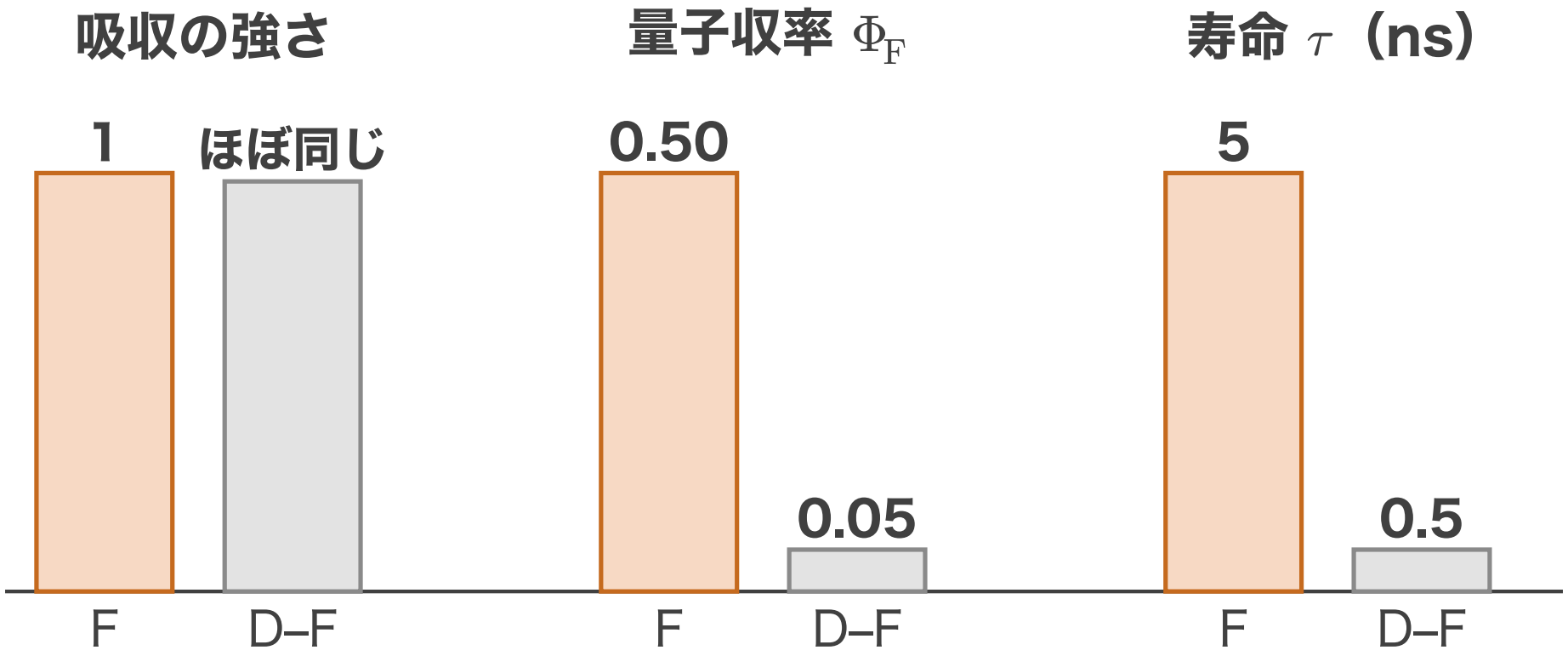
次に作る分子は、前提を確かめた推測から選ぶ




- $k_r$・$k_{nr}$ はモデルで出した値なので推測

# 発光のデータ：D をつなぐと、何が変わったか

教科書 §9.2




- 吸収はほぼ同じで、量子収率も寿命も 1/10。前提：発光する種は 1 つ（発光の減りは 1 本の指数関数）

# 例題：発光の低下は、どちらの速さに現れているか

**問題**　F 単独の $\Phi_{\mathrm{F}}$ は $0.50$、$\tau$ は $5$ ns。D–F の $\Phi_{\mathrm{F}}$ は $0.05$、$\tau$ は $0.5$ ns。発光の低下は、$k_{\mathrm{r}}$ と $k_{\mathrm{nr}}$ のどちらの変化によるものですか

## 解き方

**概算**　$\Phi_{\mathrm{F}}$ も $\tau$ も 1/10 → 比 $\Phi_{\mathrm{F}}/\tau$ は変わらない

**① 求めるもの**　F 単独と D–F の $k_{\mathrm{r}}$・$k_{\mathrm{nr}}$

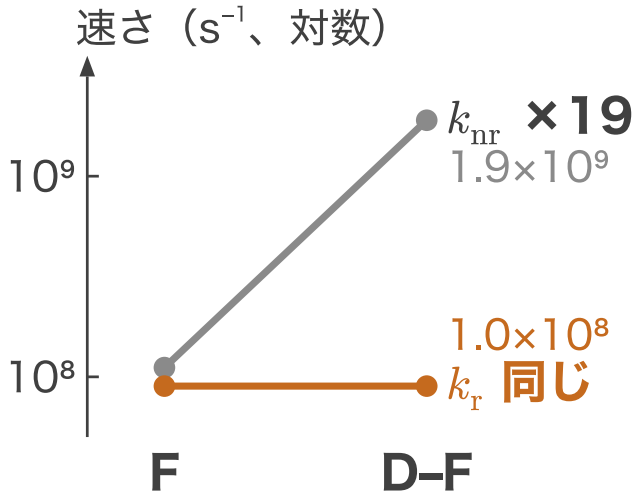
**② 式と前提**　$k_{\mathrm{r}} = \Phi_{\mathrm{F}}/\tau$、$k_{\mathrm{nr}} = (1-\Phi_{\mathrm{F}})/\tau$

**③ F の代入**　$k_{\mathrm{r}} = k_{\mathrm{nr}} = 0.50/5\ \mathrm{ns} = 1.0\times10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$

**④ D–F の代入**　$0.05/0.5\ \mathrm{ns} = 1.0\times10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$、
$0.95/0.5\ \mathrm{ns} = 1.9\times10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}$

**答え**　$k_{\mathrm{nr}}$（無放射過程が 19 倍速くなった）

**⑤ 意味**　$k_{\mathrm{r}}$ は同じ。どの無放射過程かは未確定



# 発光のデータの整理

教科書 §9.2

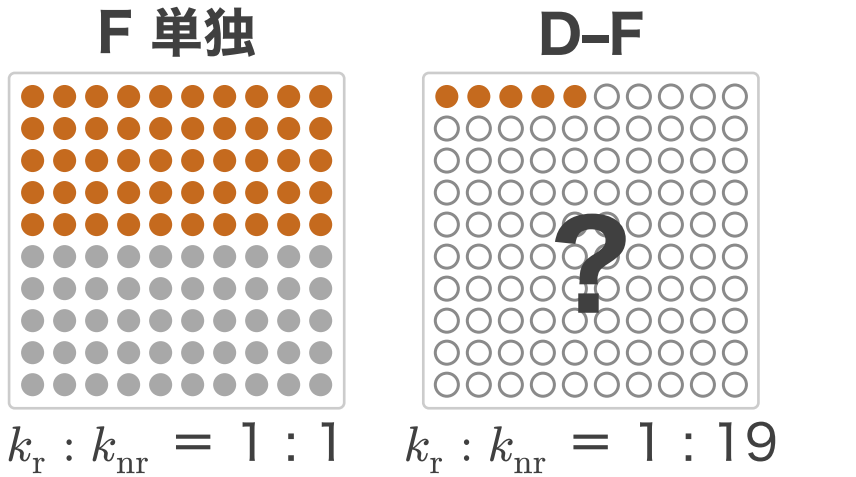
**F 自身の無放射過程** $k_{\mathrm{bg}}$：F 単独でも起こる無放射過程（$1.0 \times 10^{8}$ s$^{-1}$）

**発光のデータ**

**観測**：$\Phi_{\mathrm{F}}$ 0.50 → 0.05、$\tau$ 5 → 0.5 ns
吸収はほぼ同じ

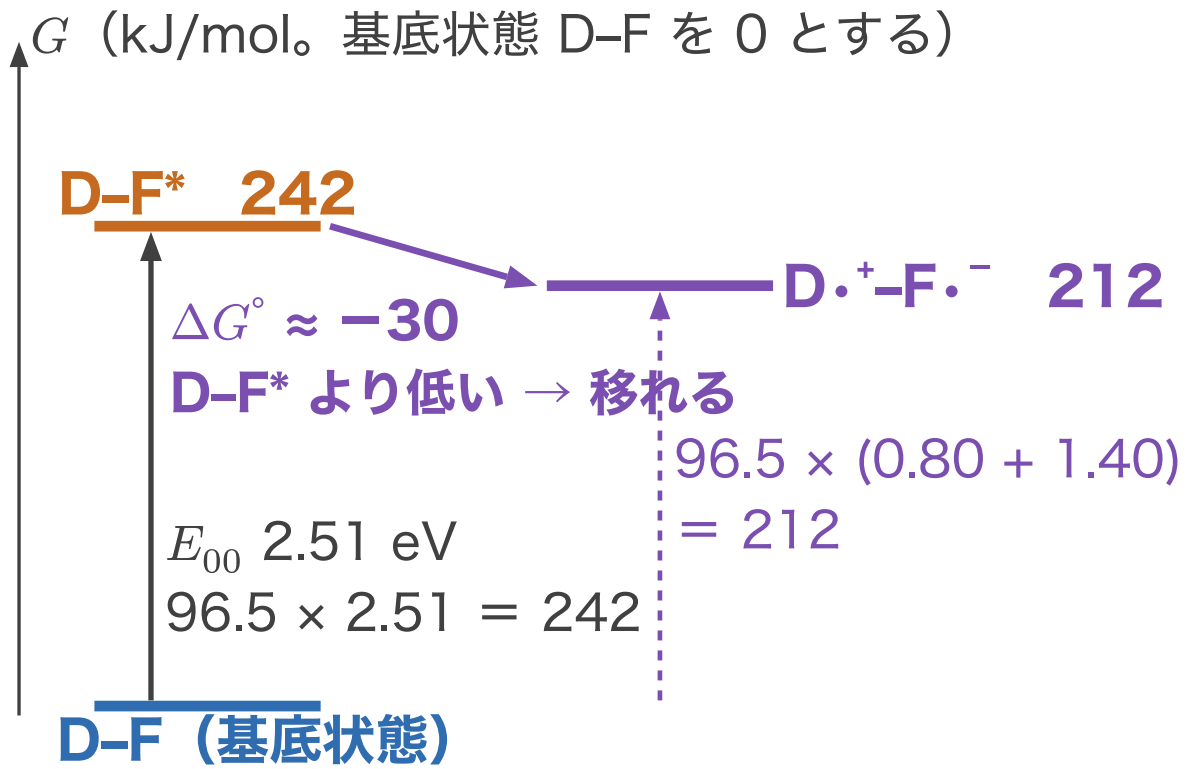
**推測**：発光する種は 1 つとして
$k_{\mathrm{r}}$ は同じ、$k_{\mathrm{nr}}$ は 19 倍

**未確定**：どの無放射過程が速くなったか
F 自身の無放射過程は同じか



# 電位のデータ：D から励起した F へ、電子は移れるか

教科書 §9.3




**測った値（教材の値）**
D の酸化電位 $E_{ox}$：+0.80 V
F の還元電位 $E_{red}$：−1.40 V
励起エネルギー $E_{00}$：2.51 eV

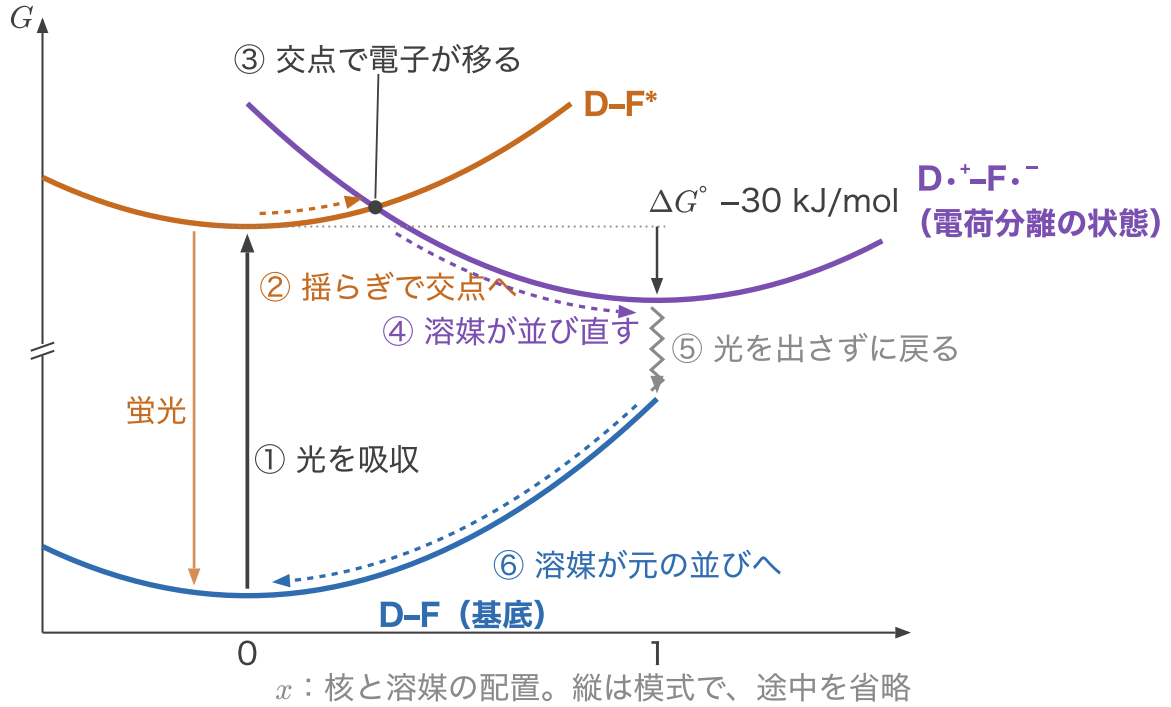
実在の分子の値ではない。横は状態の並びで反応の道筋ではない。イオンどうしの引き合いは無視

**電荷分離の状態** D·⁺–F·⁻：D が電子を 1 つ失い、F が 1 つ受け取った状態

発展 2：光誘起電子移動の駆動力 →

# 電子が移ると、何が起こるか

教科書 §9.3




- **仮説**：増えた $k_{\mathrm{nr}}$ は電子移動（電荷分離の状態を経て基底状態へ戻る）
- 前提：$\lambda$ は 80 kJ/mol と仮定（未測定）。$-\Delta G^\circ$ の 30 より大きいので通常領域とする

# 演習 A：電子移動を遅くする改変

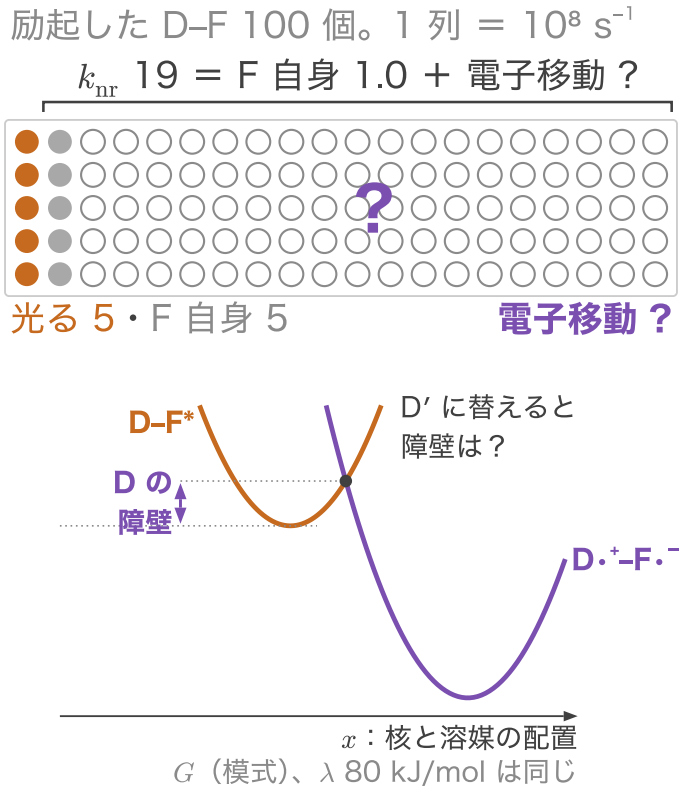
D–F は $k_\mathrm{r}$ が $1.0 \times 10^{8}$、$k_\mathrm{nr}$ が $1.9 \times 10^{9}$ s⁻¹。$k_\mathrm{nr}$ は F 自身の無放射過程 $k_\mathrm{bg}$（F と同じ $1.0 \times 10^{8}$ s⁻¹）と電子移動 $k_\mathrm{ET}$ の和

**問 1** 電子移動の速さ $k_\mathrm{ET}$ は何 s⁻¹ ですか

**問 2** 励起した D–F のうち、電子移動を経て基底状態へ戻るものの割合はいくつですか

**問 3** カップリング・$\lambda$・$k_\mathrm{bg}$ は変わらず、通常領域とする。電子移動を遅くするには、D をどちらに替えますか
(a) 電子供与性の高い D（酸化電位が低い）
(b) 電子供与性の低い D（酸化電位が高い）

**問 4** 電子供与性の低い D′ の D′–F で $k_\mathrm{ET}$ が 1/9 になったとする。$\Phi_\mathrm{F} = k_\mathrm{r}/(k_\mathrm{r}+k_\mathrm{bg}+k_\mathrm{ET})$、$\tau = 1/(k_\mathrm{r}+k_\mathrm{bg}+k_\mathrm{ET})$ から、$\Phi_\mathrm{F}$ と $\tau$ はいくつですか



# 演習 A の答え：問 1・問 2

D–F は $k_\mathrm{r}$ が $1.0 \times 10^{8}$、$k_\mathrm{nr}$ が $1.9 \times 10^{9}$ s⁻¹。$k_\mathrm{nr}$ は F 自身の無放射過程 $k_\mathrm{bg}$（F と同じ $1.0 \times 10^{8}$ s⁻¹）と電子移動 $k_\mathrm{ET}$ の和

**概算**　$k_\mathrm{bg}$ は $k_\mathrm{nr}$ の約 1/20 なので、$k_\mathrm{ET} \approx k_\mathrm{nr}$

**問 1**　電子移動の速さ $k_\mathrm{ET}$ は何 s⁻¹ ですか

**① 式と前提**　$k_\mathrm{nr} = k_\mathrm{bg} + k_\mathrm{ET}$

**② 代入**　$k_\mathrm{ET} = 1.9 \times 10^{9} - 1.0 \times 10^{8}$

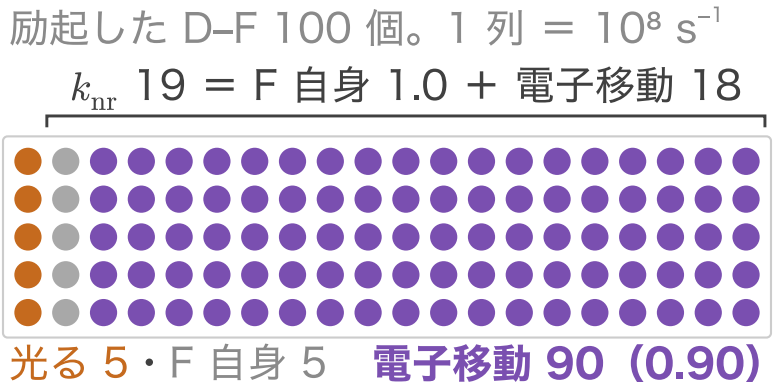
**答え**　$1.8 \times 10^{9}$ **s⁻¹**

**問 2**　励起した D–F のうち、電子移動を経て基底状態へ戻るものの割合はいくつですか

**① 式と前提**　割合 $= k_\mathrm{ET} / (k_\mathrm{r} + k_\mathrm{bg} + k_\mathrm{ET})$

**② 代入**　$1.8 \times 10^{9} / 2.0 \times 10^{9}$（分母 $= 1/\tau$）

**答え**　$0.90$



# 演習 A の答え：問 3

> D–F は $k_{\mathrm{r}}$ が $1.0 \times 10^{8}$、$k_{\mathrm{nr}}$ が $1.9 \times 10^{9}$ s⁻¹。$k_{\mathrm{nr}}$ は F 自身の無放射過程 $k_{\mathrm{bg}}$（F と同じ $1.0 \times 10^{8}$ s⁻¹）と電子移動 $k_{\mathrm{ET}}$ の和

**問 3**　カップリング・$\lambda$・$k_{\mathrm{bg}}$ は変わらず、通常領域とする。電子移動を遅くするには、D をどちらに替えますか

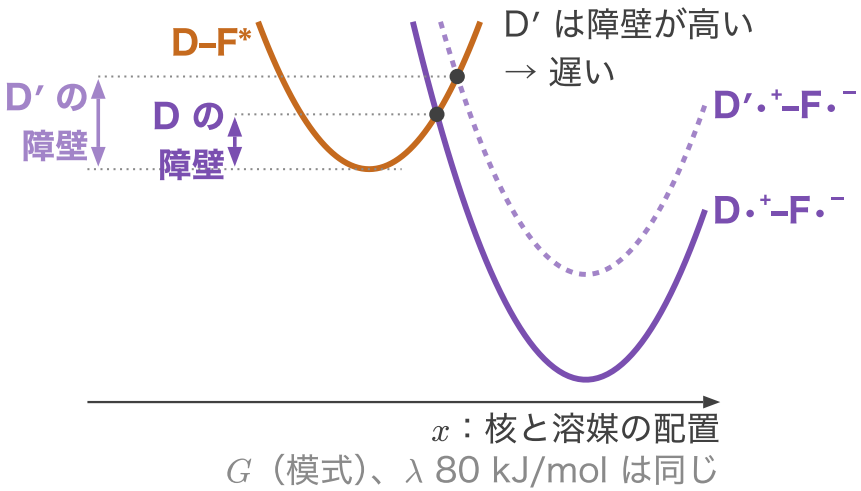
(a) 電子供与性の高い D（酸化電位が低い）

(b) 電子供与性の低い D（酸化電位が高い）

**① 仮説と前提**　電子移動の仮説。通常領域（$-\Delta G^{\circ} < \lambda$）

**② 推論**　電子供与性の低い D では、D–F* と比べて電荷分離の状態の $G$ が上がり、$-\Delta G^{\circ}$ が小さくなる

→ 交点が上がり、障壁が高くなる




**答え　(b) 電子供与性の低い D（酸化電位が高い）**

**③ 意味**　この向きは、仮説と通常領域のもとでの予測

# 演習 A の答え：問 4

D–F は $k_\mathrm{r}$ が $1.0 \times 10^8$、$k_\mathrm{nr}$ が $1.9 \times 10^9$ s⁻¹。$k_\mathrm{nr}$ は F 自身の無放射過程 $k_\mathrm{bg}$（F と同じ $1.0 \times 10^8$ s⁻¹）と電子移動 $k_\mathrm{ET}$ の和

**概算**　電子移動が $18 \to 2$ なら、全体の速さは $20 \to 4$（×10⁸ s⁻¹）。$\Phi_\mathrm{F}$ と $\tau$ は何倍か

**問 4**　電子供与性の低い D′ の D′–F で $k_\mathrm{ET}$ が 1/9 になったとする。$\Phi_\mathrm{F} = k_\mathrm{r}/(k_\mathrm{r} + k_\mathrm{bg} + k_\mathrm{ET})$、$\tau = 1/(k_\mathrm{r} + k_\mathrm{bg} + k_\mathrm{ET})$ から、$\Phi_\mathrm{F}$ と $\tau$ はいくつですか

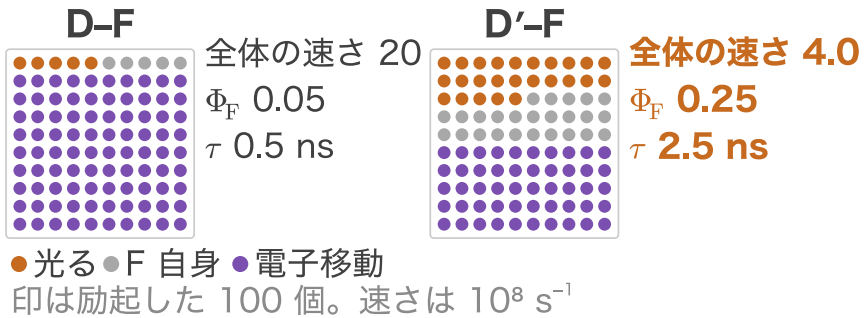
**① 式と前提**　問題文の 2 式（分母は全体の速さ）

**② 代入**　$k_\mathrm{ET} = 1.8 \times 10^9/9 = 2.0 \times 10^8$ s⁻¹

全体の速さ $= (1.0 + 1.0 + 2.0) \times 10^8$ s⁻¹

**答え**　**$\Phi_\mathrm{F}$ は $0.25$、$\tau$ は $2.5$ ns**

**③ 意味**　光るのは 25 個。F 単独の 50 個に届かない



# 電位のデータの整理

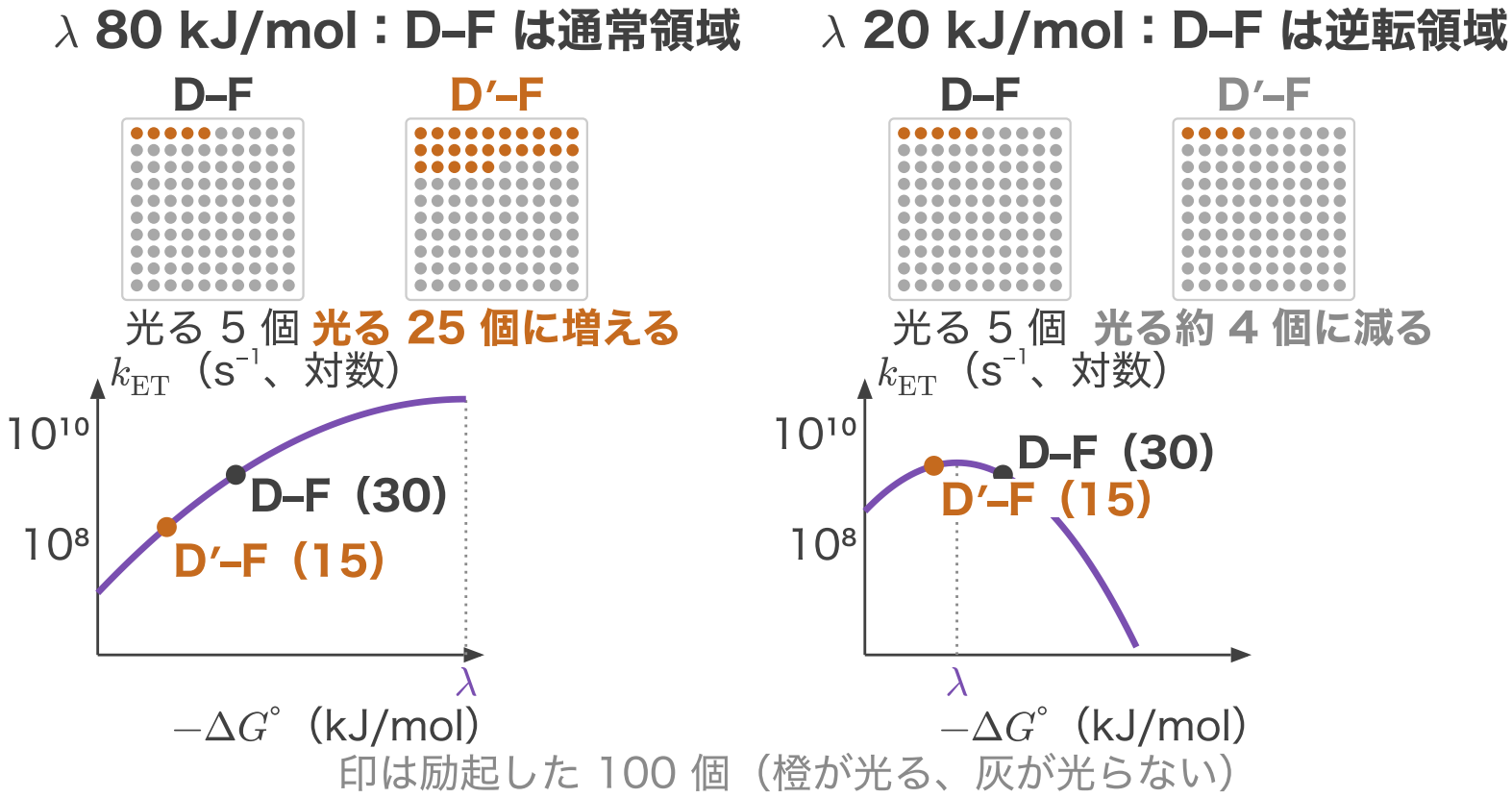
教科書 §9.3

| | 発光のデータ | 電位のデータ |
|---|---|---|
| 観測 | $\Phi_F$ 0.50 → 0.05、$\tau$ 5 → 0.5 ns<br>吸収はほぼ同じ | $E_{ox}$ +0.80 V、$E_{red}$ −1.40 V<br>$E_{00}$ 2.51 eV |
| 推測 | 発光する種は 1 つとして<br>$k_r$ は同じ、$k_{nr}$ は 19 倍 | $\Delta G^\circ \approx -30$ kJ/mol<br>F 自身の分が同じなら<br>増えた $k_{nr}$ は $1.8 \times 10^9$ s$^{-1}$<br>$\lambda$ 80 と仮定。通常領域なら<br>電子供与性の低い D で遅くなる |
| 未確定 | どの無放射過程が速くなったか<br>F 自身の無放射過程は同じか | 増えた $k_{nr}$ は電子移動か<br>本当に通常領域か |

- 設計の向きは、前提つきの予測。次に、前提が崩れる場合を見る

# 電子供与性の低い D にすれば、必ず明るくなるか

教科書 §9.4




印は励起した 100 個（橙が光る、灰が光らない）

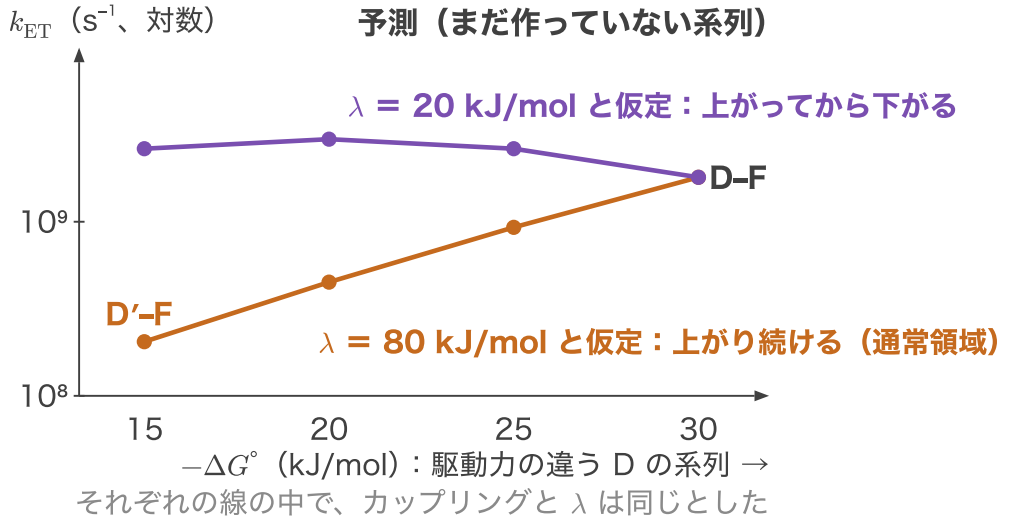
- λ が小さいと、電子供与性の低い D′ のほうが電子移動は速いことがある
- **設計の向きを決めるのに、何が分かっていなければならないか**

発展 3：設計の向きが入れ替わる λ →

# まず、どちらの領域かを確かめる

教科書 §9.4

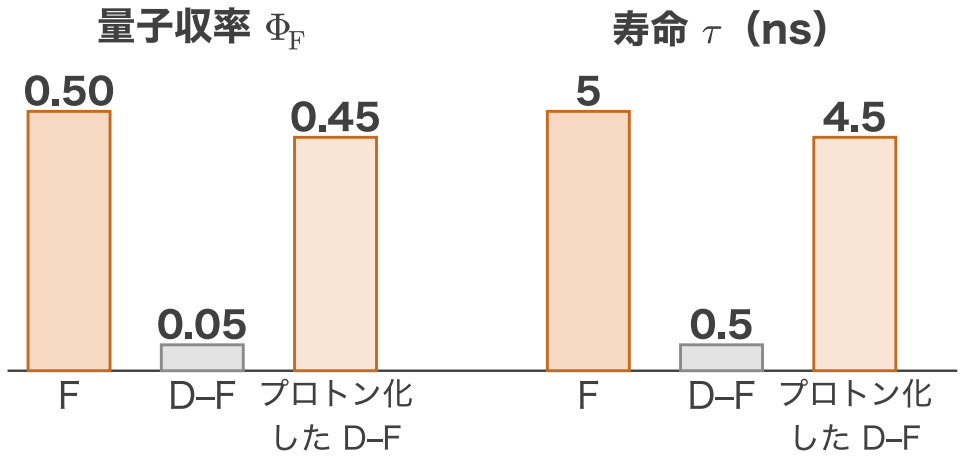
| 領域 | 電子移動が遅くなるのは（二つの D が同じ領域のとき） |
|---|---|
| 通常領域（$-\Delta G^\circ < \lambda$） | 電子供与性の低い D |
| 逆転領域（$-\Delta G^\circ > \lambda$） | 電子供与性の高い D |




- λ は測りにくい。駆動力の違う D の系列を作り、$k_{ET}$ の並びで領域を確かめる
- λ が二つの駆動力（30 と 15）より大きければ、両方とも通常領域

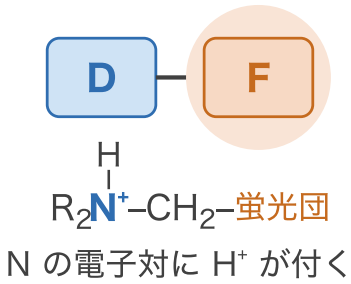
# プロトン化のデータ：明るさが戻った

教科書 §9.5

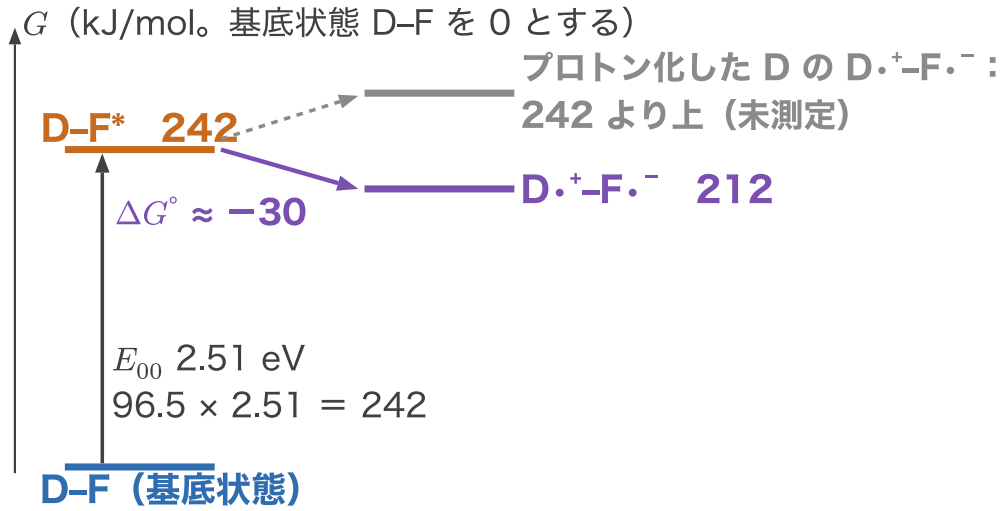



プロトン化した D–F は、すべてプロトン化した状態で測った

**プロトン化した D–F**




N の電子対に $H^+$ が付く




プロトン化した D–F の基底状態も 0、F の励起エネルギーは同じとした

- 予測：電荷分離の状態が D–F* より上に来るので、明るさが戻る
- **戻ったのは、仮説が正しいからか**

# 演習 B：機構は決まるか、何を測るか

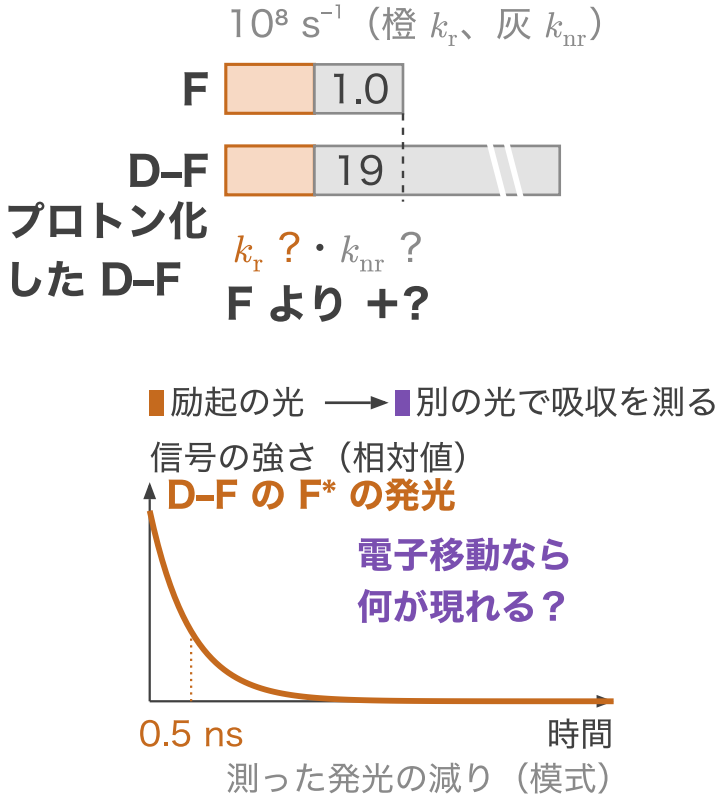
プロトン化した D–F の $\Phi_F$ は $0.45$、$\tau$ は $4.5$ ns（すべてプロトン化した状態で測った）

**問 1** プロトン化した D–F の $k_{nr}$ は、F 単独の $k_{nr}$（$1.0 \times 10^8$ s⁻¹）より何 s⁻¹ 大きいですか

**問 2** 「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」。正しいですか

**問 3** D–F で電子移動を直接確かめるため、次に測るのはどれですか

(a) 時間分解の吸収（励起後の吸収の変化を追う）
(b) 吸収スペクトルの強さ（吸収帯の面積）
(c) 濃度を変えた量子収率（濃度ごとに測る）



# 演習 B の答え：問 1

> プロトン化した D–F の $\Phi_F$ は $0.45$、$\tau$ は $4.5$ ns（すべてプロトン化した状態で測った）

**概算**　$\Phi_F$ も $\tau$ も F の 9 割 → $k_r$ は F と同じ

**問 1**　プロトン化した D–F の $k_{nr}$ は、F 単独の $k_{nr}$（$1.0 \times 10^8$ s⁻¹）より何 s⁻¹ 大きいですか

**① 式と前提**　$k_r = \Phi_F/\tau$、$k_{nr} = (1-\Phi_F)/\tau$

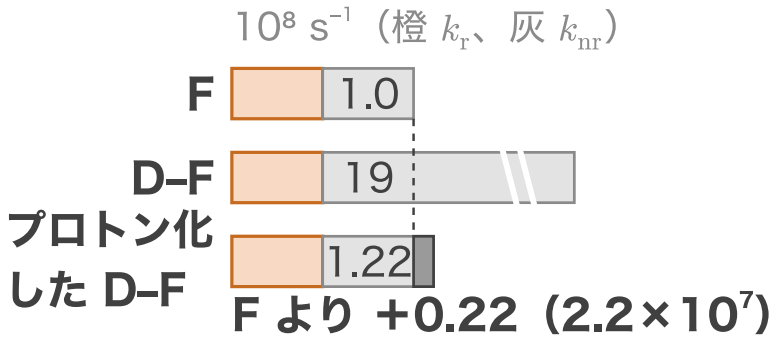
**② 代入**　$k_r = 0.45/4.5\ \text{ns} = 1.0 \times 10^8$ s⁻¹

$k_{nr} = 0.55/4.5\ \text{ns} = 1.22 \times 10^8$ s⁻¹

F と比べる：$1.22 \times 10^8 - 1.0 \times 10^8$

**答え**　$2.2 \times 10^7$ s⁻¹

**③ 意味**　F 単独より $k_{nr}$ が少し大きい



# 演習 B の答え：問 2

> プロトン化した D–F の $\Phi_{\mathrm{F}}$ は $0.45$、$\tau$ は $4.5$ ns（すべてプロトン化した状態で測った）

**問 2**　「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」。正しいですか

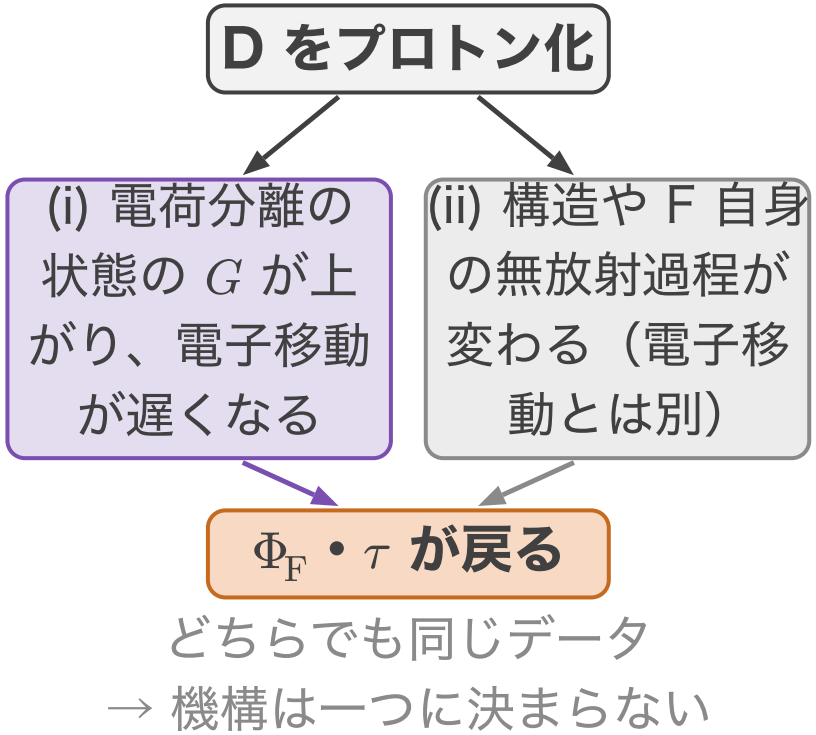
**① 仮説と前提**　データは、電子移動の仮説の予測（プロトン化で明るさが戻る）と合う

**② 推論**　プロトン化は、構造やほかの無放射過程も変えうる

電荷分離の状態そのものは見ていない

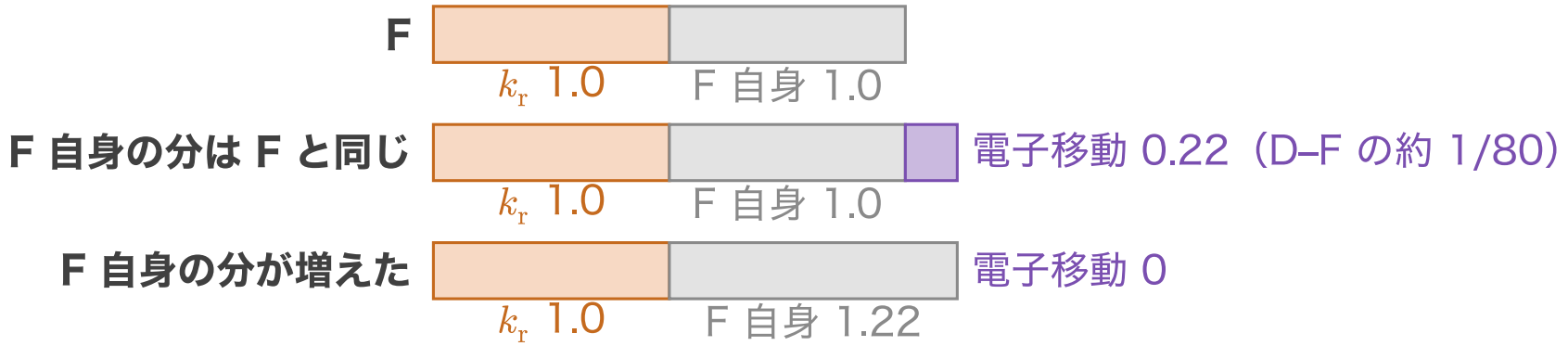
第 8 回と同じく、データに合う機構と、一つに決まった機構は別

**答え　誤り。データは仮説を支持するが、機構は確定しない**

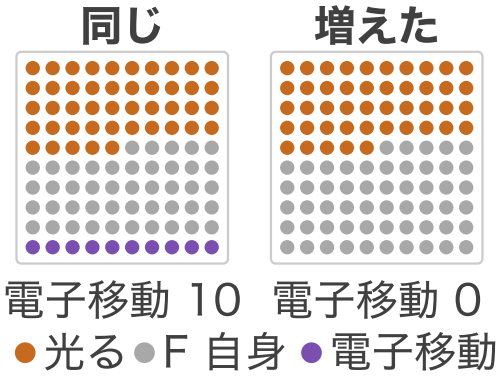


# 残った無放射過程は、電子移動か

教科書 §9.5




棒の単位は $10^8$ $s^{-1}$。粒は励起した 100 個の内訳




## どちらでも同じデータ。これでは分けられない

| 観測 | 推測 | 未確定 |
|---|---|---|
| $\Phi_F$ 0.45、$\tau$ 4.5 ns | 電子移動の仮説と合う<br>F 自身の分が同じなら<br>電子移動は $2.2 \times 10^7$ $s^{-1}$（約 1/80） | 電子移動が 0 になったのか<br>F 自身の分が増えたのか |

# 演習 B の答え：問 3

> プロトン化した D–F の $\Phi_F$ は $0.45$、$\tau$ は $4.5$ ns（すべてプロトン化した状態で測った）

**問 3**　D–F で電子移動を直接確かめるため、次に測るのはどれですか

(a) 時間分解の吸収（励起後の吸収の変化を追う）

(b) 吸収スペクトルの強さ（吸収帯の面積）

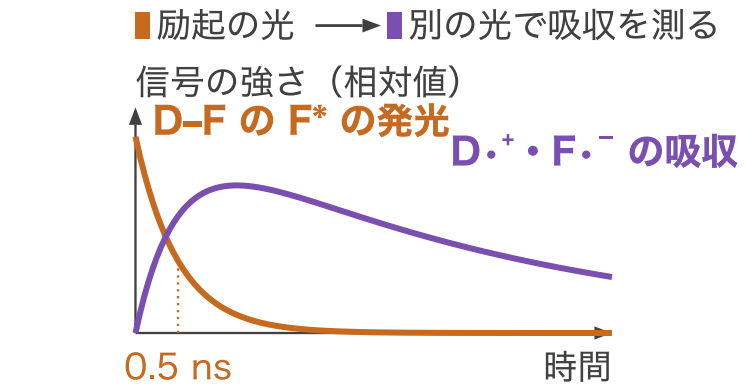
(c) 濃度を変えた量子収率（濃度ごとに測る）

**① 仮説と前提**　電子移動なら D·⁺ と F·⁻ ができる

**② 推論**　D·⁺ と F·⁻ の吸収が現れて消える様子を見る

**答え　(a) 時間分解の吸収**

**③ 意味**　現れなければ、戻りが速くてたまらないか、仮説が違う

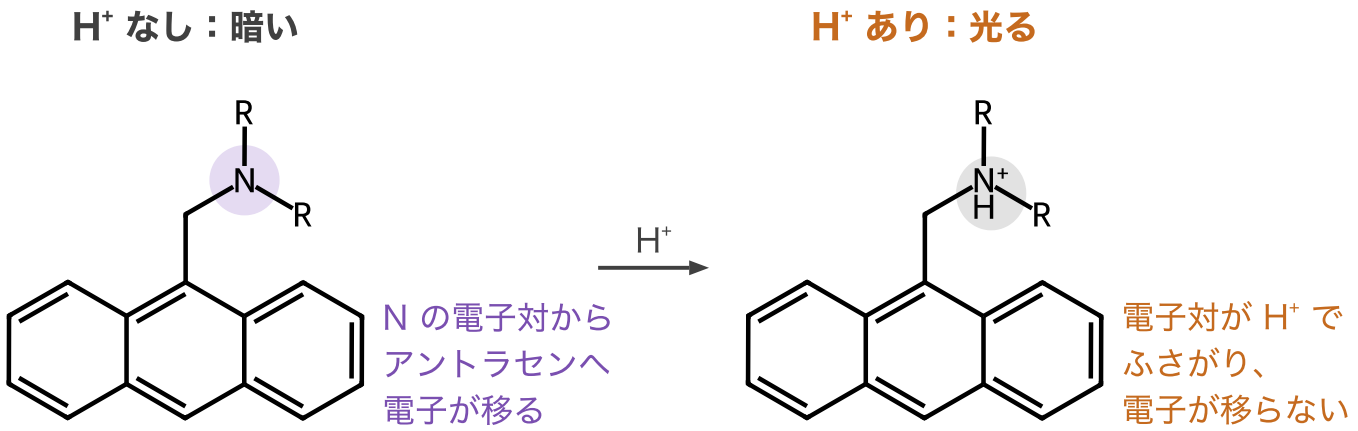


仮説の予測（模式）。戻りは遅いとした二つの曲線の高さは比べない

**要点：データに合う説明と、決まった機構を分ける。決まっていないことを減らす測定を選ぶ**

# 研究の実例 PET 型の蛍光プローブの機構は、どう確かめられたか

小テストの範囲外



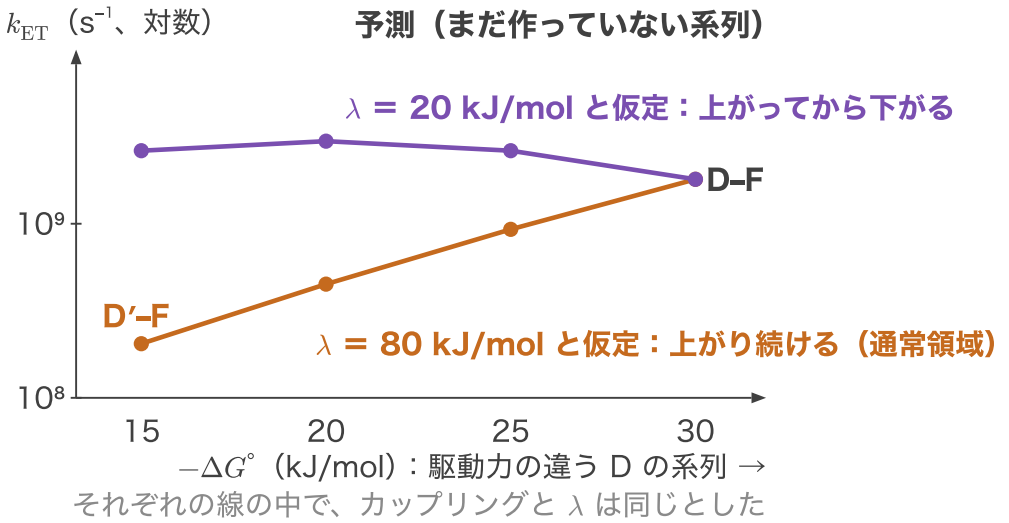

R：アルキル基など（1985 年の化合物の置換基は省略）

A. P. de Silva, R. A. D. D. Rupasinghe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1669（DOI: 10.1039/c39850001669）; T. Miura ら, *JACS* **2003**, *125*, 8666（DOI: 10.1021/ja035282s）

- 1985 年：アミンをつないだ蛍光団は暗く、H⁺ が付くと光る（光誘起電子移動、PET）
- 2003 年：別の PET 型プローブで、電子が移った状態を時間分解の吸収で直接見た

# 問い 1 の答え 駆動力の違う D′–F を作り、電荷分離と $k_{\mathrm{ET}}$ を測る

問い 1：次にどの分子を作り、何を測るか




- 作る：電子供与性の低い D′ をつないだ D′–F を、駆動力を変えて数種類。$k_{\mathrm{ET}}$ の並びで領域が分かる
- 測る：電荷分離の状態（時間分解の吸収）。駆動力は電位から、λ は $k_{\mathrm{ET}}$ の並びから見積もる
- p.3 の予想の答え：**3**（速くなったのは無放射過程。$k_{\mathrm{r}}$ は同じ）

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　次にどの分子を作り、何を測るか（暗い D–F）

| | 発光のデータ<br>第 7 回 | 電位のデータ<br>第 6 回 | プロトン化のデータ<br>第 8 回：機構は一つに決まらない |
|---|---|---|---|
| 観測 | $\Phi_F$ 0.50 → 0.05<br>$\tau$ 5 → 0.5 ns | $E_{ox}$ +0.80 V、$E_{red}$ −1.40 V<br>$E_{00}$ 2.51 eV | $\Phi_F$ 0.45、$\tau$ 4.5 ns |
| 推測 | $k_r$ は同じ<br>$k_{nr}$ が 19 倍 | 駆動力がある（$\Delta G^\circ$ −30 kJ/mol）<br>通常領域なら<br>電子供与性の低い D で遅くなる | 電子移動の仮説と合う<br>F 自身の無放射過程が同じなら<br>電子移動は約 1/80 |
| 未確定 | どの無放射過程が<br>速くなったか | 増えた $k_{nr}$ は電子移動か<br>F 自身の分は同じか・通常領域か | 電子移動と確定はしない<br>0 になったとも言えない |

**作る：電子供与性の低い D′ をつないだ D′–F（駆動力を変えて数種類）**

**測る：電荷分離の状態（時間分解の吸収）。駆動力は電位から、$\lambda$ は $k_{ET}$ の並びから見積もる**

データに合う説明と、決まった機構を分ける。設計の向きは、モデルの前提（通常領域、F 自身の無放射過程が同じ）のもとでの予測

# 教科書で読む範囲

教科書 第 9 章

| 節 | 内容 |
|---|---|
| §9.3 の発展の箱 | 電位と励起エネルギーから駆動力を計算する式 |
| §9.4 の発展の箱 | 設計の向きが入れ替わる $\lambda$ を式で求める |
| §9.5 の発展の箱 | 電荷分離の状態が、時間分解の吸収でどう現れるか |
| §9.6 | 競合する説明と、設計のトレードオフ |
| §9.7〜9.8 | 次の一手の候補の比べ方、予測が外れたときの設計案の直し方 |
| §9.9 | もう一つの例：配座と競合経路による反応選択性（第 4 回の例題を読み直す） |

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）

# この授業のふり返り：問いとモデルと前提

教科書 序章〜第 9 章

**第 1 回　安定と変化しにくさ**
極小と遷移状態（$\Delta G^\circ$ と $\Delta G^\ddagger$）
前提：比べる過程で前因子が同じ

**第 2 回　最安定だけでよいか**
ボルツマン分布、分配関数
前提：平衡にある集団

**第 3 回　環境で性質が変わる**
熱力学サイクル、ボルンの式
前提：連続体（水素結合は別）

**第 4 回　安定な生成物ほど多いか**
カーティン・ハメット
前提：配座変換が反応より速い

**第 5 回　H を重水素に替える**
零点エネルギー、トンネル
前提：電子状態は同じ

**第 6 回　有利な電子移動ほど速いか**
マーカスの式
前提：通常か逆転か、カップリング

**第 7 回　よく光らないのはなぜか**
$\Phi_\mathrm{F} = k_\mathrm{r}/(k_\mathrm{r} + k_\mathrm{nr})$
前提：一つの発光種

**第 8 回　強く結合する触媒がよいか**
ミカエリス・メンテン型の式
前提：迅速平衡か定常状態か

**第 9 回　次に何を作り、何を測るか**
モデルを選んで組み合わせる
前提：F 自身の分が同じ、通常領域

**今日の復習** 演習 A・B、小テスト第 9 回

# 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. 光誘起電子移動の駆動力
3. 設計の向きが入れ替わる λ

# 発展 モデルの前提と適用条件

教科書 第 9 章 モデルの前提と適用条件

| 前提 | 崩れると | 確かめる方法 |
|---|---|---|
| 発光する種は 1 つ、減りは 1 本の指数関数。吸収した光はすべて $S_1$ になる（$\eta = 1$） | 平均の寿命と全体の $\Phi_F$ から出した速さが、どの種の値にもならない | 減衰の形と、プロトン化の割合を調べる |
| F 自身の無放射過程は F 単独と同じ | $k_{nr}$ の差を電子移動の速さと読めない | 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。プロトン化体は F 自身の分も変わりうる |
| 電子移動は通常領域 | 電子供与性の低い D で、逆に速くなることがある | 駆動力の違う D を並べて $k_{ET}$ を比べる |
| カップリング・$\lambda$・励起状態は改変で変わらない | 駆動力だけで $k_{ET}$ を予測できない | 吸収・発光の位置、溶媒、構造を確かめる |

← 本編 p.25 に戻る

# 発展 光誘起電子移動の駆動力

教科書 §9.3 の発展

$$\Delta G^\circ \approx 96.5\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}\,V^{-1}} \times \left(E_{\mathrm{ox}}(\mathrm{D}) - E_{\mathrm{red}}(\text{蛍光団})\right) - E_{00} + w$$

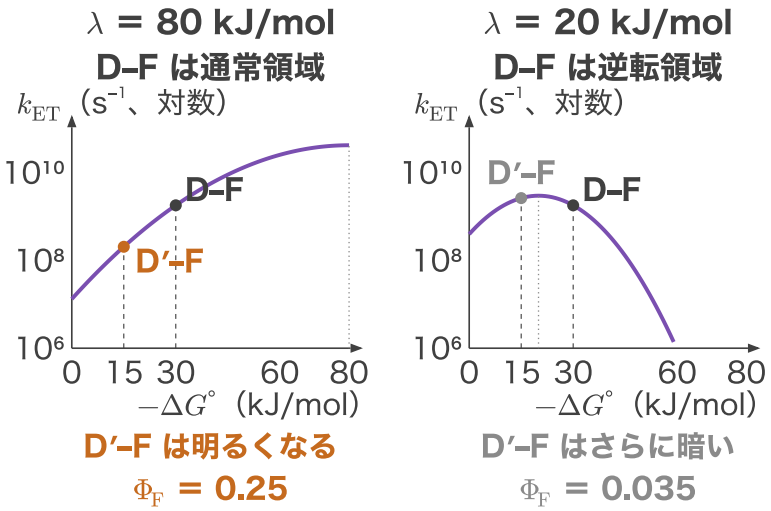
二つの電位は同じ溶媒・同じ基準で測る　$E_{\mathrm{ox}}(\mathrm{D})$ D の酸化電位 $E^\circ$(D·⁺/D)　$E_{\mathrm{red}}$(蛍光団) 蛍光団の還元電位 $E^\circ$(蛍光団/蛍光団·⁻)　96.5 kJ/(mol·V) 電位差を 1 mol あたりのエネルギーに直す係数　$E_{00}$ 励起状態のエネルギー　$w$ 生じたイオンの静電的な項（負）

- 本編の値（教材の値。$w$ は無視）：96.5 × (0.80 + 1.40) − 242 ≈ −30 kJ/mol（2.51 eV が 242 kJ/mol）
- 電子供与性の低い D は酸化電位が高い D。$E_{\mathrm{ox}}$ が約 +0.96 V なら $\Delta G^\circ$ は約 −15 kJ/mol

← 本編 p.9 に戻る

# 発展 設計の向きが入れ替わる $\lambda$

教科書 §9.4 の発展




D′ は $-\Delta G^\circ$ を 30 から 15 kJ/mol に下げた D。D–F の点は演習 A の $k_{\mathrm{ET}}$ に合わせた

- 障壁 $(\lambda + \Delta G^\circ)^2/4\lambda$ は、駆動力が $\lambda$ に近いほど低い
- D（30）と D′（15）の障壁は $\lambda = 22.5$（中点）で等しい。これより小さいと、D′ のほうが電子移動は速い

← 本編 p.16 に戻る