

分子構造化学

担当教員：野々瀬真司

物質科学コース 専門教養科目

講義概要

1. 化学反応の速度; 反応速度の定義、速度式と速度定数
2. 積分型速度式; 1次反応、2次反応
3. 平衡に向かう反応; 緩和法
4. アレニウスの式; 活性化エネルギー、頻度因子
5. 反応機構; 複合反応と素反応、逐次反応、定常状態近似、律速段階
6. 反応機構の例; 重合の速度論、水素と臭素との反応 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$
7. 光化学; 量子収量、共鳴エネルギー移動
8. 酵素; ミカエリス-メンテン機構、酵素阻害
9. 衝突理論; 気体における衝突頻度; RRKモデル
10. 拡散律速の反応
11. 遷移状態理論; アイリングの活性錯合体理論
12. 分子衝突の動力学; 反応のポテンシャルエネルギー曲面

前提科目

- 基礎量子力学(2後期前半)
- 化学熱力学(2前期前半)
- 分析化学(2前期)

から1科目以上

教科書・参考図書等

- 教科書;アトキンス物理化学(下)第10版20,21章;
東京化学同人
- 参考書;
 1. 真船文隆・廣川淳著;反応速度論;裳華房
 2. 慶伊富長著;反応速度論・第3版;東京化学同人
 3. 笛野高之著;化学反応論;朝倉書店
 4. 土屋莊次著;はじめての化学反応論;岩波書店

授業計画(週単位)

1. 化学反応の速度
2. 速度式と速度定数
3. 反応速度の定義
4. 積分型速度式
5. 平衡に向かう反応
6. アレニウスの式
7. 反応機構
8. 複合反応と素反応
9. 逐次反応、定常状態近似、律速段階
10. 衝突理論
11. 気体における衝突頻度
12. 遷移状態理論
13. アイリングの活性錯合体理論
14. 分子衝突の動力学
15. 反応のポテンシャルエネルギー曲面

第1章 化学反応の速度

• 反応速度の定義

$A + 2B \rightarrow 3C + D$ の反応を考える。

反応物 R の消費速度 $-d[R]/dt$

生成物 P の生成速度 $d[P]/dt$

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

反応進行度 ξ

$$\xi = \frac{n_J - n_{J,0}}{\nu_J} \quad (1)$$

ここで ν_J は化学種Jの化学量数

※ 教科書880頁 図20A.3

反応速度 v

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2)$$

ここで V は系の体積

$$v = \frac{1}{\nu_J} \times \frac{1}{V} \frac{dn_J}{dt} \quad (3a)$$

均一反応では、 $[J] = n_J/V$ なので

$$v = \frac{1}{\nu_J} \frac{d[J]}{dt} \quad (3b)$$

反応速度の単位 モル/(立方デシメートル・秒)
($\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

気相反応速度の単位 $\text{molecules cm}^{-3} \text{s}^{-1}$

• 速度式と速度定数

反応速度 v が反応物AとBの濃度に比例する場合、反応の速度式は

$$v = k_r [A][B] \quad (4)$$

ここで k_r は反応速度定数
濃度による速度式

$$v = f([A], [B] \dots) \quad (5a)$$

分圧による速度式

$$v = f(P_A, P_B \dots) \quad (5b)$$

反応の速度式は、化学反応式から推測されるものではない。

例えば、 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$ の速度式は

$$v = \frac{k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k_b[\text{HBr}]} \quad (6)$$

※ボルツマン定数と区別するため、反応速度定数を k_r 、ボルツマン定数を k_B と書く。

• 反応次数

$$v = k_r [A]^a [B]^b [C]^c \dots \quad (7)$$

反応の全次数は $a + b + c + \dots$

反応次数は必ずしも整数ではない。

• 速度式の求め方

分離法: ひとつを除いた他の全ての反応物の濃度を過剰にする。

例えば、 $A + B \rightarrow P$ の反応で、速度式が

$v = k_r[A][B]$ のとき、

$[A] \ll [B]$ とすると、 $[B]$ はその初期値 $[B]_0$ で近似できる。

$$v = k'_r[A], \quad k'_r = k_r [B] \quad (8)$$

初速度法: 反応物のいくつかの初濃度に対して反応の初速度を測る。

Aについて分離した速度式を $v = k'_r[A]^a$ とすると、初速度式は $v_0 = k'_r[A]_0^a$ となる。

両辺の対数をとると

$$\log v_0 = \log k'_r + a \log [A]_0 \quad (9)$$

第2章 積分型速度式

• 1次反応の積分型速度式

1次の速度式、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A] \quad (10)$$

を変形して、

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_r dt \quad (11)$$

両辺を積分して、

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k_r \int_0^t dt \quad (12)$$

これより、積分型の1次の速度式は

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_r t, [A] = [A]_0 e^{-k_r t} \quad (13)$$

(13)式は $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ を t に対してプロットすると、1次反応では勾配 $-k_r$ の直線を与えることを示す。

※ 教科書886頁 図20B.1

半減期: 反応物の濃度が半分になるのにかかる時間である。(13)式より

$$k_r t_{1/2} = -\ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = -\ln \frac{1}{2} = \ln 2 \quad (14)$$

これより、半減期 $t_{1/2}$ は、

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_r}, \quad \ln 2 = 0.693 \quad (15)$$

1次反応では半減期は初濃度に依存しない。

時定数: 反応物の濃度が初期値の $1/e$ になるのにかかる時間である。

$$\tau = \frac{1}{k_r} \quad (16)$$

• 2次反応の積分型速度式

2次の速度式、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A]^2 \quad (17)$$

を変形して、

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k_r dt \quad (18)$$

両辺を積分して、

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k_r \int_0^t dt \quad (19)$$

これより、積分型の2次の速度式は

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_r t \quad (20a)$$

あるいは、

$$[A] = \frac{[A]_0}{1+k_r t[A]_0} \quad (20b)$$

である。

t に対して $1/[A]$ をプロットして直線が得られればよい。その勾配が k_r である。

※ 教科書887頁 図20B.3

2次反応の半減期は

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_r[A]_0} \quad (21)$$

2次反応の半減期は初濃度によって変化する。

• n 次反応の積分型速度式

n 次の速度式、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r [A]^n \quad (22)$$

の積分型は

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\} = k_r t \quad (23)$$

n 次反応の半減期は

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_r [A]_0^{n-1}} \quad (24)$$

- 反応物A,Bのそれぞれについて1次反応である $A + B \rightarrow P$ の場合

速度式が

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A][B] \quad (25)$$

となる。このとき、積分型の速度式は

$$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = ([B]_0 - [A]_0)k_r t \quad (26)$$

となる。

※ 教科書888頁 根拠20B.3 道具箱20B.1

第3章 平衡に向かう反応; 緩和法

• 平衡に向かう1次反応

順反応と逆反応が1次反応の場合



正味の反応速度は

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r [A] + k'_r [B] \quad (28)$$

$t = 0$ のとき $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$ ならば、 $[A] + [B] = [A]_0$

よって

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_r [A] + k'_r ([A]_0 - [A]) \\ &= -(k_r + k'_r) [A] + k'_r [A]_0 \end{aligned} \quad (29)$$

この微分方程式の解は

$$[A] = \frac{k'_r + k_r e^{-(k_r + k'_r)t}}{k_r + k'_r} [A]_0 \quad (30)$$

$t \rightarrow \infty$ につれて平衡に近づく。

※ 教科書932頁 応用問題20C.1

$$[A]_{eq} = \frac{k'_r [A]_0}{k_r + k'_r}, \quad [B]_{eq} = [A]_0 - [A] = \frac{k_r [A]_0}{k_r + k'_r} \quad (31)$$

反応の平衡定数 K

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_r}{k'_r} \quad (32)$$

平衡では、順反応と逆反応の速度が等しいので

$$k_r [A]_{eq} = k'_r [B]_{eq} \quad (33)$$

• 緩和法

緩和・・・系が平衡に戻ること

温度ジャンプ・・・温度の突然の変化に対して反応速度がどんな応答を示すかを調べる。

A ⇌ B が平衡にあるとき急に温度変化すると、組成は新しい平衡に向かって指数関数的に緩和する。

$$x = x_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \tau = \frac{1}{k_r + k'_r} \quad (34)$$

τ ・・・緩和時間

K, τ の測定を組み合わせると、 k_r, k'_r の値を求められる。

※ 教科書893頁 図20C.1 根拠20C.1

第4章 アレニウスの式; 活性化エネルギー、頻度因子

• 反応速度の温度依存性

アレニウス式

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (35)$$

A ・・・頻度因子、 E_a ・・・活性化エネルギー
(アレニウスパラメーター)

アレニウスプロット・・・横軸を $1/T$ 、縦軸を $\ln k$
縦軸切片が $\ln A$, 直線の勾配が $-E_a/R$

※ 教科書895頁 図20D.1

※ 教科書896頁 例題20D.1

- 速度定数の温度依存性

$$(T_1, k_{r,1}) \text{ のとき } \ln k_{r,1} = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$(T_2, k_{r,2}) \text{ のとき } \ln k_{r,2} = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\text{この2式の引き算は } \ln k_{r,2} - \ln k_{r,1} = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

この式を変形して

$$\ln \frac{k_{r,2}}{k_{r,1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (36)$$

※ 教科書896頁 具体例20D.1

速度定数の温度依存性が強いほど
(勾配が急であるほど)

活性化エネルギーは高くなる。

活性化エネルギーが0ならば、
速度は温度に依存しない。

アレニウスプロットが直線でない場合でも、
あらゆる温度で活性化エネルギーを

$$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k_r}{dT} \right) \text{ と定義できる。}$$

• アレニウスパラメーターの解釈

反応座標・・反応物から生成物を生じるのに
直接含まれる運動をまとめたもの

活性錯合体・・ポテンシャルエネルギーの
極大付近にある原子の集まり

遷移状態・・ポテンシャルエネルギーの
極大の頂点にある原子の配置

※ 教科書897頁 図20D.3

活性化エネルギーは反応物から生成物を形成するために必要な最低エネルギー

アレニウス式(別の形)

$$k_r = Ae^{-E_a/RT} \quad (37)$$

• 活性化エネルギーの解釈

等間隔 ε のエネルギー準位にボルツマン分布

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-i\varepsilon\beta}}{q} = (1 - e^{-\varepsilon\beta})e^{-i\varepsilon\beta} \quad (38)$$

ここで $\beta = 1/kT$ とする。また、 q は分配関数

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \quad (39)$$

である。

(分子分配関数に関して、

教科書 15B、656-658頁、具体例15B.1を参照)

少なくとも $i_{\min}\varepsilon$ のエネルギー状態にある全分子数は、

$$\sum_{i=i_{\min}}^{\infty} N_i = \sum_{i=0}^{\infty} N_i - \sum_{i=0}^{i_{\min}-1} N_i = N - \frac{N}{q} \sum_{i=0}^{i_{\min}-1} e^{-i\varepsilon\beta} \quad (40)$$

である。上式の右端の項にある有限な等比級数の和は、

$$\sum_{i=0}^{i_{\min}-1} e^{-i\varepsilon\beta} = \frac{1 - e^{-i_{\min}\varepsilon\beta}}{1 - e^{-\varepsilon\beta}} = q(1 -$$

少なくとも $\varepsilon_{\min} = i_{\min} \varepsilon$ のエネルギー状態にある分子の割合

$$\frac{1}{N} = \sum_{i=i_{\min}}^{\infty} N_i = 1 - (1 - e^{-i_{\min} \varepsilon \beta}) = e^{-i_{\min} \varepsilon \beta} = e^{-\varepsilon_{\min}/kT} \quad (42)$$

これはアレニウス式(37)の形を持つ。

※ 以上は、教科書898頁 根拠20D.1

※ 教科書898頁 具体例20D.2

- **活性化エネルギーに対する触媒の効果**

触媒は律速段階となる遅い反応を避けた別の反応経路を提供する。

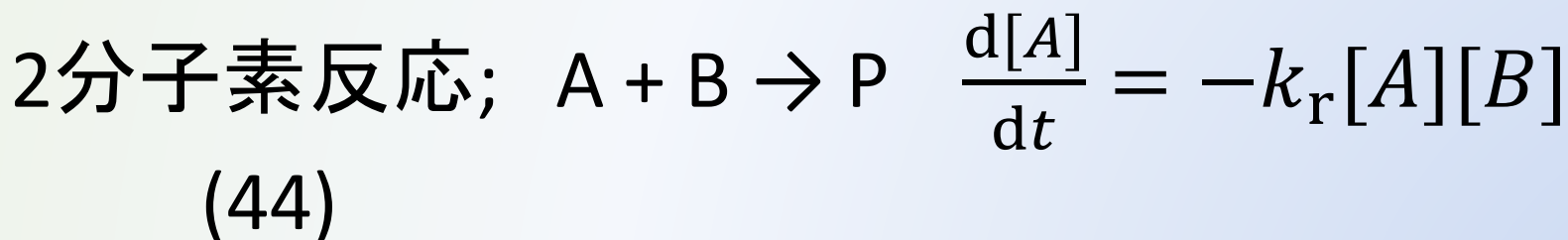
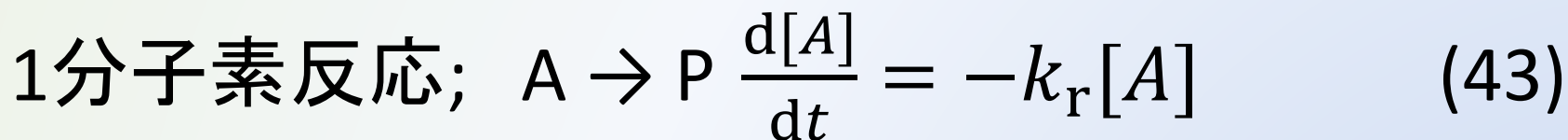
反応の活性化エネルギーを低下させる。

※ 教科書 898頁、図20D.5 具体例20D.3

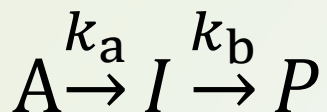
第5章 反応機構; 複合反応と素反応、 逐次反応、定常状態近似、律速段階

• 素反応

一般的に反応は、連続したステップから構成される。その各ステップを素反応という。



• 逐次素反応



反応物Aの1分子分解反応速度

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \quad (45a)$$

中間体Iは反応物Aから速度 $k_a[A]$ で形成されるが、速度 $k_b[I]$ で分解してPとなる。

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \quad (45b)$$

生成物PはIの1分子分解反応で生成される。

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \quad (45c)$$

時間 $t = 0$ のとき、 $[A] = [A]_0$, $[I] = [P] = 0$ とする。
(45a)より、

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t} \quad (46a)$$

これを(47)に代入する。

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b [I] = k_a [A] = k_a [A]_0 e^{-k_a t}$$

この微分方程式は、標準形で $[I]_0 = 0$ とおいた後、解は次のようになる。

(アトキンス物理化学10版(上)375頁 数学の基礎4を参照)

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0 \quad (46b)$$

常に、 $[A] + [I] + [P] = [A]_0$ なので

$$[P] = \left\{ 1 + \frac{k_b e^{-k_a t} - k_a e^{-k_b t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0 \quad (46c)$$

(教科書902頁、図20E.1参照)

• 定常状態近似

中間体濃度が低く一定であると仮定する。つまり、 $[I] \ll [A]$, $[I] \ll [P]$ であり、

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (47)$$

この近似により、(45b)で $\frac{d[I]}{dt} = 0$ とおくと、
 $k_a[A] - k_b[I] = 0$ となり、

$$[I] \approx \frac{k_a}{k_b} [A] \quad (48)$$

$[I] \ll [A]$ なので、 $k_a \ll k_b$ である。

これを(45c)に代入すると、

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [I] \approx k_a [A] \quad (49)$$

これに(46a)を代入して積分すると

$$[P] = k_a [A]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt = (1 - e^{-k_a t}) [A]_0 \quad (50)$$

これは厳密解(46c)の近似的な結果であるが、(46c)よりもはるかに簡単に得られた。

(教科書903頁、図20E.3 参照)

• 律速段階

(50)から分かるように、Pの生成速度はIが生成する速度に依存するが、IがPに変化する速度には依存しない。 $A \rightarrow I$ のステップを律速段階という。

(教科書904頁、図20E.4 図20E.5 参照)

律速段階は反応の全速度を律する。

最も遅いステップは活性化エネルギーが最も大きいものである。

• 前駆平衡



平衡における順反応と逆反応の速度定数は k_a , k_a' である。

最終ステップの速度定数は k_b 。

前駆平衡・・・中間体が反応原系と平衡にある。

$k_a' \gg k_b$ の場合にA, B, Iは平衡にある。

$$K = \frac{[I]}{[A][B]} = \frac{k_a}{k_a'} \quad (52)$$

Pの生成速度は

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [I] = k_b K [A][B] = k_r [A][B] \quad (53)$$

ただし、

$$k_r = k_b K = \frac{k_a k_b}{k'_a} \quad (54)$$

(教科書905頁 例題20E.3 参照)

アレニウスの式より、

$$k_r = \frac{(A_a e^{-E_{a,a}/RT})(A_b e^{-E_{a,b}/RT})}{A_{a'} e^{-E_{a,a'}/RT}} = \frac{A_a A_b}{A_{a'}} e^{-\left(E_{a,a} + E_{a,b} - E_{a,a'}\right)/RT}$$

反応の有効活性化エネルギーは

$$E_a = E_{a,a} + E_{a,b} - E_{a,a'} \quad (55)$$

温度上昇に伴って、
 k_a' が $k_a k_b$ よりも急激に増加するならば、
すなわち $E_{a,a} + E_{a,b} < E_{a,a'}$ ならば、
この反応は負の活性化エネルギー
を持つように見える。

(教科書905頁、図20E.6 参照)

- 反応の速度論的および熱力学的制御



反応が平衡になる前では
2つの生成物の相対比は

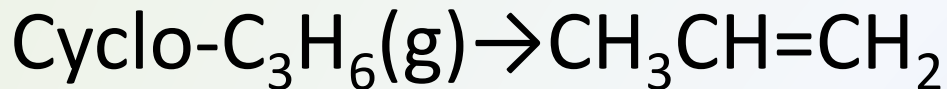
$$\frac{[P_1]}{[P_2]} = \frac{k_{r,1}}{k_{r,2}} \quad (56)$$

(教科書906頁、具体例20E.3 参照)

第6章 反応機構の例

- 1分子反応

シクロプロパンの異性化

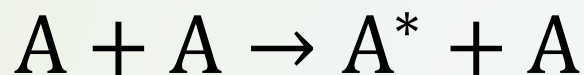


$$v = k_r[\text{cyclo-C}_3\text{H}_6]$$

リンデマン-ヒンシェルウッド機構

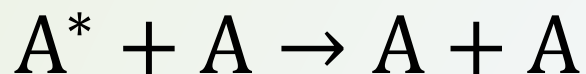
分子Aが別の分子Aと衝突してエネルギー的に励起された状態 A^* となる。

(教科書907頁、図20F.1)



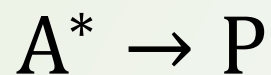
$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 \quad (57)$$

A*は別の分子と衝突してエネルギーを失うこともある。



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k'_a[A^*][A] \quad (58)$$

A*は分解して生成物Pとなる。



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_b[A^*] \quad (59)$$

以上から、定常状態近似を適用して

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 - k'_a[A^*][A] - k_b[A^*] \approx 0 \quad (60)$$

これを解くと

$$[A^*] = \frac{k_a[A]^2}{k_b + k'_a[A]} \quad (61)$$

Pの生成速度は

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]} \quad (62)$$

ここで $k'_a [A^*][A] \gg k_b [A^*]$ ならば、1次反応

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_r [A], \quad k_r = \frac{k_a k_b}{k'_a} \quad (63)$$

[A]の減少に伴い、 $k'_a[A^*][A] \ll k_b[A^*]$ となり
2次反応

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a[A]^2 \quad (63)$$

(62)式を

$$\frac{d[P]}{dt} = k_r[A] , \quad k_r = \frac{k_a k_b [A]}{k_b + k'_a [A]} \quad (64)$$

として、 k_r を書き換える。

$$\frac{1}{k_r} = \frac{k'_a}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a [A]} \quad (65)$$

リンデマン-ヒンシエルウッド機構；

実効的な速度定数

(教科書908頁、例題20F.1)

- **重合の速度論**

逐次重合

(教科書909頁、図20F.2)

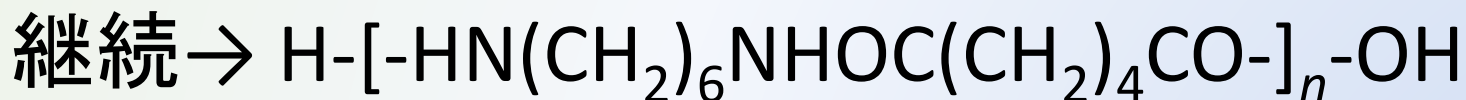
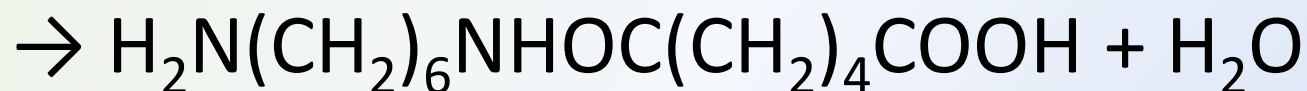
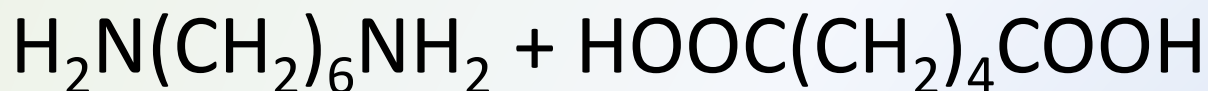
連鎖重合

(教科書909頁、図20F.3)

• 逐次重合

脱水縮合

ナイロン66



ポリエステル
ヒドロキシ酸 HO-R-COOH
-OH, -COOH の濃度[A]
重合反応の速度式

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A]^2 \quad (66)$$

の解は、(20a,b)より

$$[A] = \frac{[A]_0}{1+k_r t[A]_0} \quad (67)$$

縮合した-COOH基の量 p (縮合分率)

$$p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{k_r t [A]_0}{1 + k_r t [A]_0} \quad (68)$$

高分子1個あたりの単量体の平均数を $\langle N \rangle$ とすると、重合度は

$$\langle N \rangle = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-p} = 1 + k_r t [A]_0 \quad (69)$$

(教科書910頁、図20F.4)

- 連鎖重合

連鎖伝達体 ラジカル連鎖反応

重合開始剤 In とすると重合速度 v は

$$v = k_r [In]^{1/2} [M] \quad (70)$$

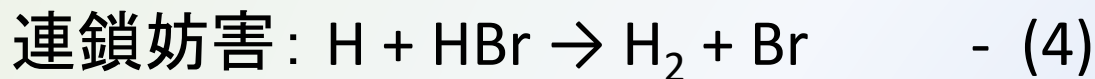
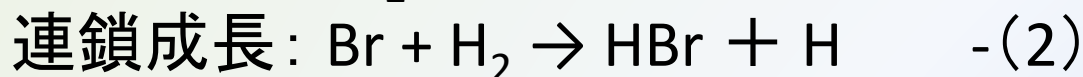
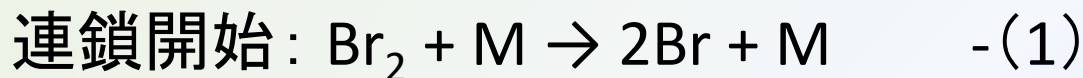
(教科書910頁、根拠20F.1)

速度論的連鎖長 λ

$$\lambda = (\text{鎖の成長速度}) / (\text{ラジカルの生成速度}) \quad (71)$$

• 気相中における水素と臭素との反応 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$

この反応の機構は次のようである。



※ ただし、M は気体中の任意の分子である。

ここで、素反応(1)～(5)の反応速度をそれぞれ k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 とする。

(化学反応論 笛野高之著 48頁 参照)

HとBrについては反応中間体なので、定常状態近似を用いる。

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 \quad - \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 \quad - \quad (7)$$

Brについて、式(7)を用いて

$$[\text{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}} \quad - \quad (8)$$

となる。

Hについて、式(6)と(8)とを用いて

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad - (9)$$

となる。

以上のことから、式(8)と(9)とを用いて、全体の
反応速度 $\vec{v} = \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$ が

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\frac{k_4}{k_3} \right) \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad - \quad (10)$$

となる。

第7章 光化学

- 光化学過程

(教科書913頁、具体例20G.1)

1次過程 2次過程

(教科書914頁、表20G.1)

光化学過程の例

イオン化、電子移動、解離、

付加、引き抜き、異性化・再配列

• 1次量子収量

1次量子収量 ϕ

$$\phi = (\text{イベントの数}) / (\text{吸収されるフォトン})$$

(72)

$$\phi = (\text{過程の速度}) / (\text{フォトンの吸収速度}) = \frac{v}{I_{\text{abs}}}$$

(73)

(教科書914頁、例題20G.1)

全ての光物理的・光化学的イベントに対する1次量子収量の和は1である。

$$\sum_i \phi_i = \sum_i \frac{v_i}{I_{\text{abs}}} = 1 \quad (74)$$

量子収率・・蛍光 ϕ_F 、内部転換 ϕ_{IC} 、燐光 ϕ_P 、光化学1次反応 ϕ_r

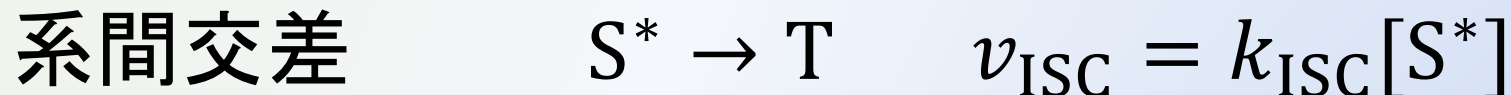
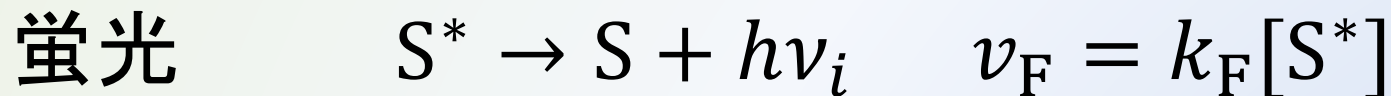
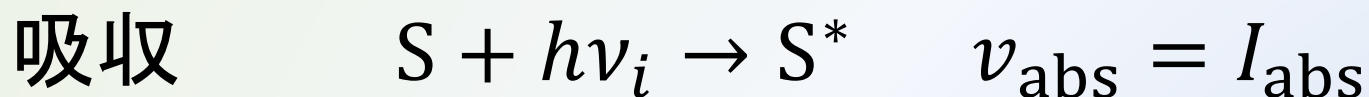
$$\phi_F + \phi_{IC} + \phi_P + \phi_r = 1 \quad (75)$$

より

$$\phi_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i} \quad (76)$$

• 励起1重項状態の失活機構

励起1重項状態の生成と失活



S^* の生成速度 = I_{abs}

S^* の消滅速度 = $k_{\text{F}}[S^*] + k_{\text{IC}}[S^*] + k_{\text{ISC}}[S^*]$
 $= (k_{\text{F}} + k_{\text{IC}} + k_{\text{ISC}})[S^*]$

$$[S^*](t) = [S^*]_0 e^{-t/\tau_0} \quad (77)$$

第一励起一重項状態の寿命 τ_0

$$\tau_0 = \frac{1}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (78)$$

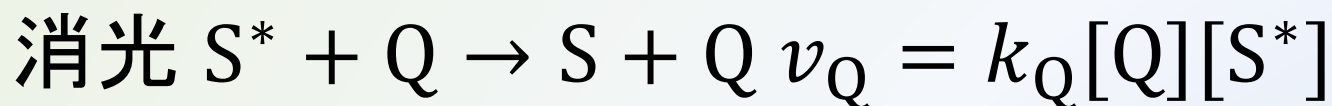
蛍光の量子収量 $\phi_{F,0}$

$$\phi_{F,0} = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (79)$$

(教科書916頁、根拠20G.1)

(教科書916頁、具体例20G.1)

• 消光



シュテルン-フォルマーの式

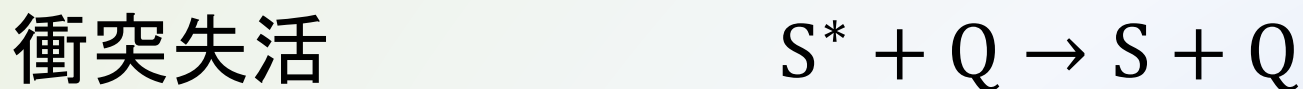
$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = 1 + \tau_0 k_Q [Q] \quad (80)$$

(教科書916頁、図20G.1)

(教科書917頁、根拠20G.2)

(教科書917頁、例題20G.2)

励起一重項状態の消光反応の機構



電子移動のマーカス理論

電子受容体と電子供与体の距離が縮まるに伴って電子移動の効率が增加する。

• 共鳴エネルギー移動

共鳴エネルギー移動の効率 η_T

$$\eta_T = 1 - \frac{\phi_F}{\phi_{F,0}} \quad (81)$$

フェルスター理論

エネルギー移動は以下のような場合に効率的である。

- ・受容体と供与体との距離が近いとき。
- ・供与体から放出される光子が直接受容体に吸収されるとき。

$$\eta_T = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \quad (82)$$

受容体-供与体対の特性パラメータ

(単位は長さ) R_0^6

(教科書918頁、表20G.3)

(教科書918頁、図20G.3)

蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)

(教科書919頁、具体例20G.3)

第8章 酵素

- 酵素の特徴

活性部位を含むタンパク質や核酸
基質と特異的に結合して処理。

反応の活性化エネルギーを下げる。

(教科書921頁、図20H.1)

(教科書921頁、図20H.2)

鍵と鍵穴モデル

誘導適合モデル

• ミカエリス-メンテン機構

ある $[E]_0$ において $[S]_0$ が小さいときは反応速度は $[S]_0$ に比例する。

$[S]_0$ が大きいときは反応速度は v_{\max} になる。



ミカエリス-メンテンの式

$$v = \frac{k_b[E]_0}{1 + K_M/[S]_0} \quad (83)$$

ミカエリス-メンテン定数 $K_M = (k'_a + k_b)/k_a$

(教科書922頁、根拠20H.1)

(教科書923頁、図20H.3)

$[S]_0 \ll k_M$ のとき、反応速度は $[S]_0$ に比例する。

$$v = \frac{k_b}{K_M} [S]_0 [E]_0 \quad (84)$$

$[S]_0 \gg k_M$ のとき、反応速度は最大値に達し、 $[S]_0$ に比例しなくなる。

$$v = v_{\max} = k_b [E]_0 \quad (85)$$

(83)に(85)を代入して、

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + K_M/[S]_0} \quad (86)$$

両辺の逆数をとって、

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \left(\frac{K_M}{v_{\max}} \right) \frac{1}{[S]_0} \quad (87)$$

ラインウィーバー-バークのプロット

(教科書923頁、図20H.4)

• 酵素の触媒効率

酵素のターンオーバー頻度(触媒定数) k_{cat}

ターンオーバー・・・触媒反応サイクル

酵素-基質複合体から生成物が離脱する速度定数 k_b

$$k_{\text{cat}} = k_b = \frac{v_{\text{max}}}{[E]_0} \quad (88)$$

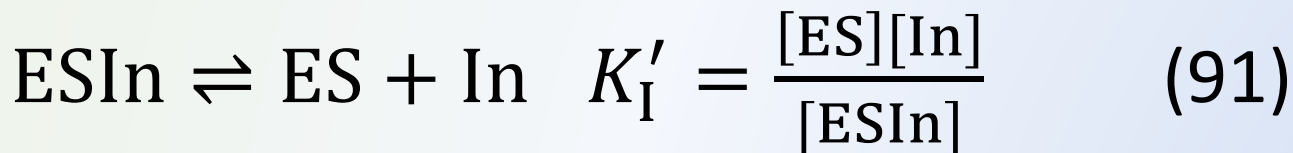
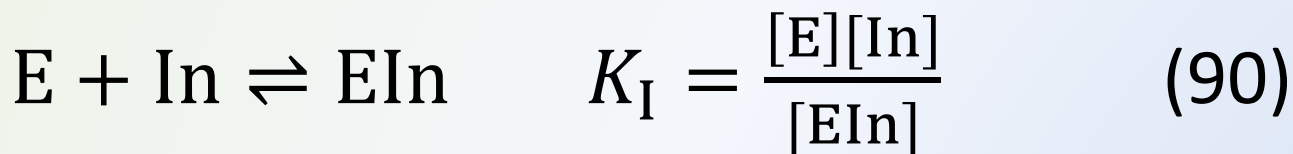
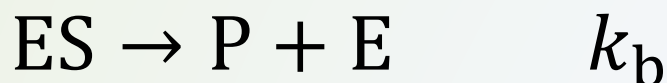
酵素の触媒効率 η

$$\eta = \frac{k_{\text{cat}}}{K_M} = \frac{k_a k_b}{k'_a + k_b} \quad (89)$$

η は、 $k_b \gg k'_a$ のとき k_a の最大値に達する。

• 酵素阻害の機構

阻害剤・・In



K_I, K'_I の値が小さいと阻害剤がより効率的となる。

- 阻害剤の存在下での反応速度

$$v = \frac{v_{\max}}{\alpha' + \alpha K_M/[S]_0} \quad (92)$$

ここで、 $\alpha = 1 + [\text{In}]/K_I$ および
 $\alpha' = 1 + [\text{In}]/K_I'$ である。

ラインウィーバー-バークのプロット

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{\max}} + \left(\frac{\alpha K_M}{v_{\max}}\right) \frac{1}{[S]_0} \quad (93)$$

(教科書925頁、根拠20H.2)

競合阻害・・阻害剤は酵素の活性部位とだけ結合し、基質が付くのを妨げる。

$$\alpha > 1, \alpha' = 1$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \left(\frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \right) \frac{1}{[S]_0} \quad (94)$$

不競合阻害・・阻害剤は酵素の活性部位から離れた別の部位に結合するが、それはすでに基質が存在している場合に限る。

$$\alpha = 1, \alpha' > 0$$

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{\max}} + \left(\frac{K_M}{v_{\max}} \right) \frac{1}{[S]_0} \quad (95)$$

非競合阻害・・阻害剤は酵素の活性部位から離れた別の部位に結合する。

$$\alpha > 1, \alpha' > 0$$

(教科書925頁、図20H.6)

