



2008年度冬学期

量子化学III

2章 量子化学の応用

2.6. 溶液反応

2009年1月26日

担当：常田貴夫准教授

溶液中の反応

溶液反応の特徴は、反応する分子の周囲に常に溶媒分子が存在していること

反応過程が遅い

- 反応自体の化学的効果が重要
- 遷移状態理論の熱力学表示が適用できる

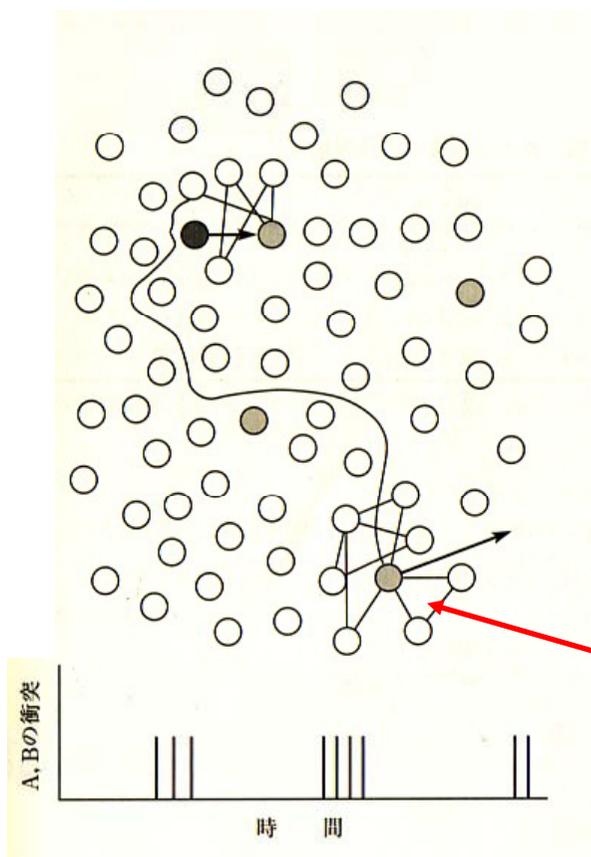
反応過程が速い

- 反応物が相互に接近したり、生成物が離れていく拡散過程が律速
- 溶媒効果は拡散現象

溶液中の反応では、分子は周囲の溶媒分子のケージ内で衝突を繰り返す可能性が高い

衝突数は溶液中でも気相中でもあまり変わらない

媒体	$k(25^\circ\text{C})/10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$\log_{10}(A/\text{s}^{-1})$	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$
気相	3.38	13.6	103.3
CCl_4	4.69	13.6	101.3
CH_3Cl	5.54	13.7	102.9
CH_3NO_2	3.13	13.5	102.5

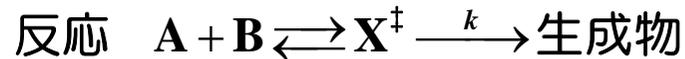


溶液中での衝突の概念図

N_2O_5 の分解速度

遷移状態理論の熱力学表示

溶液中の反応は、溶媒和のため、分配関数を算出するのは困難



標準反応ギブスエネルギー変化： $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V = \frac{RT}{P}$ より

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 - \int_1^{P_A} \frac{RT}{P} dP - \int_1^{P_B} \frac{RT}{P} dP + \int_1^{P_{X^\ddagger}} \frac{RT}{P} dP = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{P_{X^\ddagger}}{P_A P_B}$$

平衡状態では、 $\Delta_r G = 0$

標準反応ギブスエネルギー $\Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{P_{X^\ddagger}}{P_A P_B} = -RT \ln K_P$

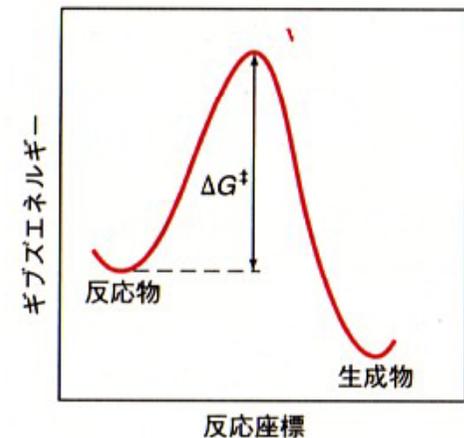
平衡定数をギブスエネルギーで表現

遷移状態理論より、

反応速度定数 $k = \frac{k_B T}{h} \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\ddagger}}{RT}\right)$

$\Delta G^{0\ddagger} = \Delta H^{0\ddagger} - T\Delta S^{0\ddagger}$ より、

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{0\ddagger}}{RT}\right)$$



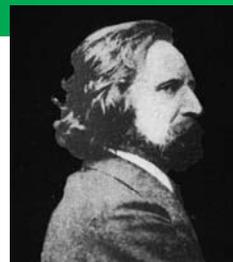
拡散律速反応

フィックの法則：球対称な濃度勾配について

溶質*i*の流束密度 $\phi_i = -D_i \frac{dc_i}{dr}$

← 濃度

↑ 拡散定数



A. E. Fick

反応 **A+B** → 生成物

分子**A**から半径 *r* の球を通過する分子**B**の流束密度：

$$\phi_B = -(D_A + D_B) \frac{d[B]_r}{dr}$$

← *r*における分子**B**の濃度

Bの全流束（流束密度×面積）**J_B**：

$$J_B = -4\pi r^2 (D_A + D_B) \frac{d[B]_r}{dr}$$

$$\therefore [B]_r = \frac{J_B}{4\pi r (D_A + D_B)} + [B] \quad (r \rightarrow \infty \text{で } [B]_r = [B] \text{より})$$

反応が拡散律速で、**r=R**で**A**と**B**が必ず反応→

$$0 = \frac{J_B}{4\pi R (D_A + D_B)} + [B]$$

$$\therefore J_B = -4\pi (D_A + D_B) R [B]$$

1個の分子**A**の反応速度定数=分子**B**の全流束の絶対値

$$k = 4\pi (D_A + D_B) R$$

拡散定数に対するアインシュタイン-ストークスの関係式

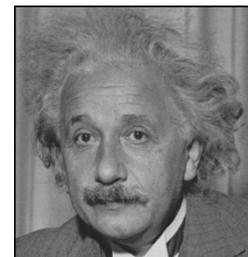
$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta(T)}$$

粘性率

$$\therefore k = \frac{2k_B T}{3\eta(T)} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B}$$

r_A=r_Bならば、速度定数

$$k = \frac{8k_B T}{3\eta(T)}$$



A. Einstein



G. G. Stokes

イオン反応における静電力の効果

電解質溶液中のイオン間の反応
ポワソン方程式：

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{dE(r)}{dr} \right\} = - \frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

電場 電荷密度

周囲の電荷分布
(比誘電率 ϵ_r)

電荷密度：

イオン*i* (荷電数 z_i 、
濃度 n_i) の平衡分布

$$\rho(r) = \sum_i z_i e \left[n_i^0 \exp \left(- \frac{z_i e E(r)}{k_B T} \right) \right]$$

距離 $r \rightarrow \infty$ で
電氣的に中性

$$\sum_i n_i^0 z_i e = 0$$

$$\therefore \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{dE(r)}{dr} \right\} = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sum_i n_i^0 z_i^2 E(r) = \lambda^2 E(r)$$

⇒境界条件 $E(0)=0$, $E(\infty)=z_A e / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r r)$ より

$$\therefore E(r) = \frac{z_A e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \exp(-\lambda r)$$

指数関数項を第2項まで展開
→イオンA,B間のポテンシャル

$$V(r) = z_B e E(r) = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} - \frac{z_A z_B e^2 \lambda}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$$

イオン雰囲気 (電荷分布) なし

$$k_{liq} = k_{gas} \exp \left(- \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R k_B T} \right)$$

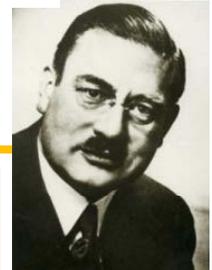
イオン雰囲気の効果

$$k_{liq} = k_{liq}^0 \exp \left(\frac{z_A z_B e^2 \lambda}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \right)$$

デバイ - ヒュッケルの極限法則

$$\lambda^2 \propto \text{イオン強度} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$$\ln \frac{k_{liq}}{k_{liq}^0} = \text{const.} \cdot z_A z_B I^{1/2}$$



P. Debye

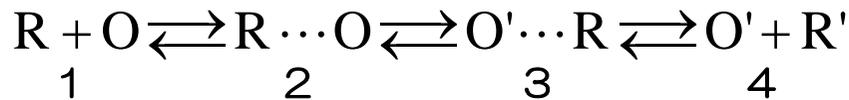
同種符号イオン間の反応は
誘電率やイオン強度の増加
で促進、異種符号間は減速

酸化還元反応

酸化還元反応（電子移動反応）：

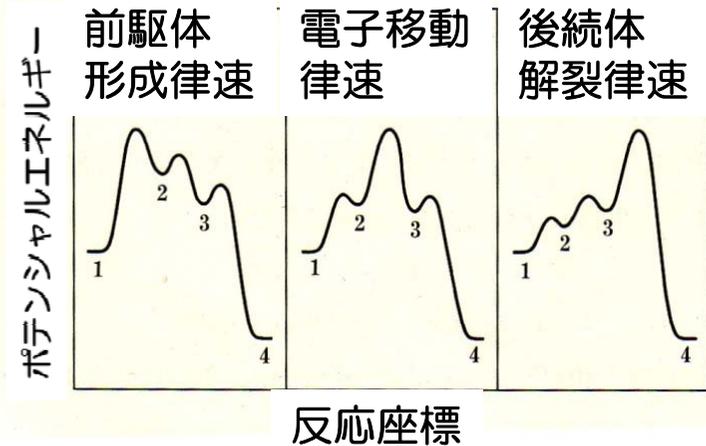
内圏型反応 & 外圏型反応

酸化還元反応の過程：

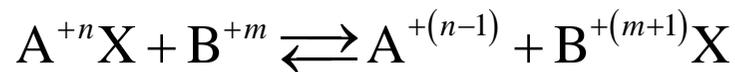


Oは酸化剤、Rは還元剤、

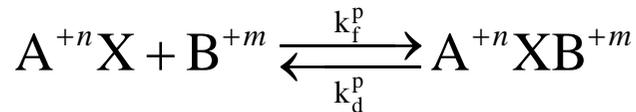
R...Oは前駆体、O'...R'は後続体



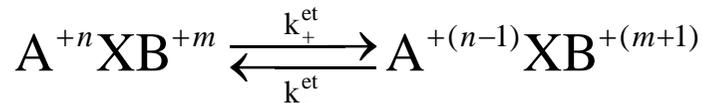
内圏型酸化還元反応：配位子媒介



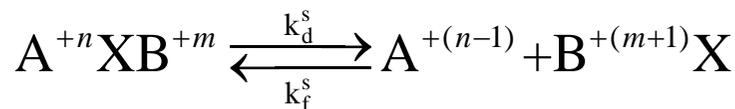
前駆体の形成 ($K^p = k_f^p/k_d^p$)



電子移動 ($K^{et} = k_+^{et}/k_-^{et}$)



後続体の解裂 ($K^s = k_d^s/k_f^s$)



律速段階	条件	PES	速度式
前駆体形成	$k_+^{et} > k_d^p$ $k_d^s > k_-^{ed}$		$k_f^p[A^{+n}X][B^{+m}]$
電子移動	$K^p \ll 1$ $k_d^s > k_-^{ed}$		$K^p k_+^{et}[A^{+n}X][B^{+m}]$
	$K^p \gg 1$ $k_d^s > k_-^{ed}$		$k_+^{et}[A^{+n}XB^{+m}]$
後続体解裂	$K^p \ll 1$ $K^{et} \ll 1$		$K^p K^{et} k_d^s[A^{+n}X][B^{+m}]$
	$K^p \gg 1$ $K^{et} \ll 1$		$K^{et} k_d^s[A^{+n}XB^{+m}]$
	$K^p \gg 1$ $K^{et} \gg 1$		$k_d^s[A^{+(n-1)}X][B^{+(m+1)}]$

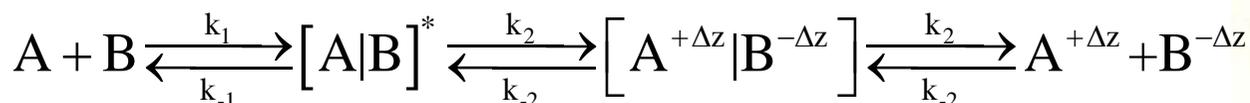
電子移動反応のマーカス理論



R. A. Marcus

外圏型酸化還元（電子移動）反応の遷移状態理論

電子移動の反応機構モデル：配位子の媒介なし



電子移動は電子状態間相互作用で起きる⇒

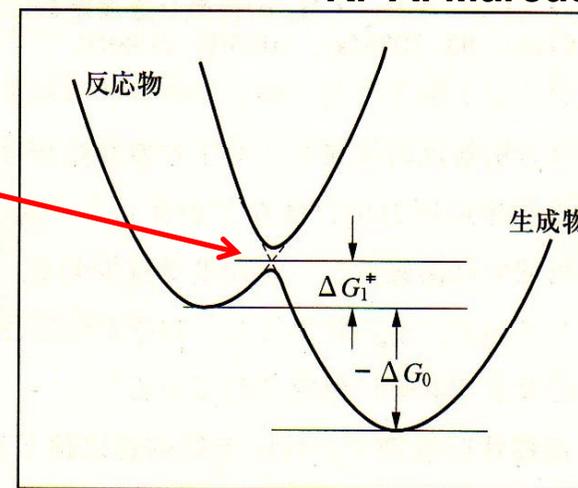
相互作用大：ポテンシャル曲線の交差回避ギャップ

増大→基底状態の断熱曲線に沿って反応進行

相互作用小：反応物のポテンシャル曲線に沿って交差

点を往来→電荷移動しにくい

⇒反応確率 $\kappa \propto |H_{AB}|^2$ (H_{AB} はA、B間の状態間相互作用)



反応座標

k_1 の過程：AとBが会合→溶媒再配向+分子構造再構成

k_2 （電子移動） $\gg k_1 \Rightarrow k_1$ が律速

$$\therefore k_1 = Z \exp(-\Delta G_1^\ddagger / k_B T)$$

外圏型では

$\Delta G_1^\ddagger =$ 反応距離までの仕事 w_r + 溶媒再配向 $m^2 \lambda$

逆反応 k_{-3} ：遷移状態で移動する電荷の割合 m

$$m = (w_r - w_p - \Delta G_0) / 2\lambda - 1/2$$

w_p ：生成物を反応距離 r_{AB} まで近づける仕事

λ ：連続誘電体モデルによる量

電子移動の反応速度は、
溶媒の再配向に要する自由エネルギー変化が支配

$$k_{CT} = \kappa Z \exp(-\Delta G^\ddagger / k_B T)$$

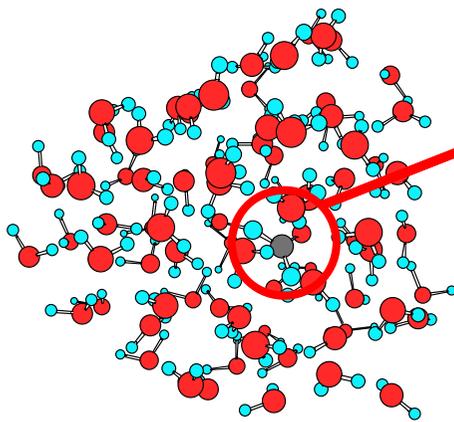
$$\Delta G^\ddagger = w_r + (\lambda + \Delta G_0')^2 / 4\lambda$$

$$\Delta G_0' = \Delta G_0 + w_p - w_r$$

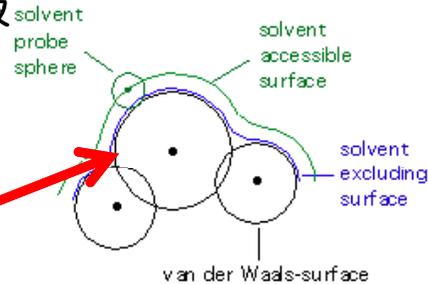
溶媒効果

溶媒効果

ホルムアルデヒド水溶液



分極連続体モデル
(PCM)



溶媒分子をすべて含めた計算は不可能
溶媒効果は溶媒和モデルで近似

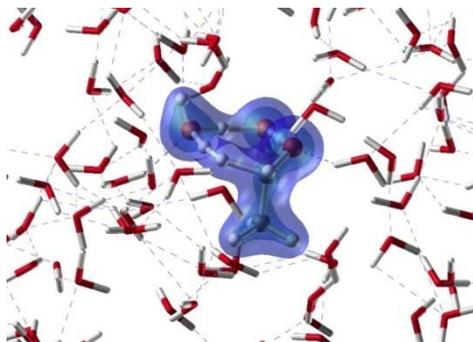
分極連続体モデル (PCM)

分子のまわりに溶媒排除領域を設定し、
分極させた連続体で溶媒効果を取り込む

QM/MM法

溶媒分子が直接的に結合する領域（第一
溶媒和圏）と間接的に関与する領域（第二
溶媒和圏）に分けてモデル化する方法
分離方法は任意

エタノール酸化反応の
QM/MMモデリング



参照相互作用点モデル (RISM) 法

溶質、溶媒分子に含まれるすべての原子間の
相互作用を積分方程式で計算する方法

3D-RISM理論でもとめた蛋白質 (α -
chymotrypsinogen A) の周りの水和構造
(3次元分布関数)

赤：水が通常より多く分布している領域
青：水が通常より少なく分布している領域

