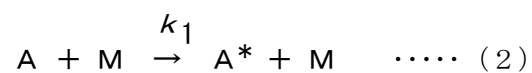
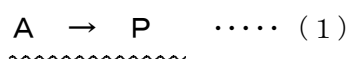


第12章 反応機構

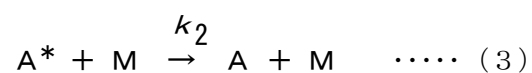
[この章の学習目標] 反応機構に基づいた反応速度に関する知識

(1) リンデマン機構

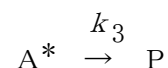
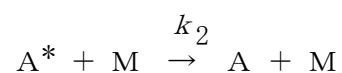
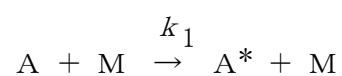
反応機構 (reaction mechanism), 素反応 (elementary process), リンデマン(Lindemann)機構



M : 反応物質ではないが, 反応に関与している物質

A* : 物質Aが活性化されて, エネルギーレベルが高くなっている状態
(反応しやすい状態になっている物質)

[問1] リンデマン機構について, つぎの間に答えよ。



(a) 反応物Aの濃度の時間変化が, 次式で表されることを示せ。

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][M] + k_2[A^*][M]$$

(b) 活性化分子A*の濃度の時間変化が, 次式で表されることを示せ。

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_2[A^*][M] - k_3[A^*]$$

(c) 生成物Pの濃度の時間変化が, 次式で表されることを示せ。

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[A^*]$$

(d) もし, 活性化分子A*の濃度が, 時間により変化しない状態(定常状態)であるとする [定常状態法]。すなわち,

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0$$

として示される状態である。このとき, 次式となることを示せ。

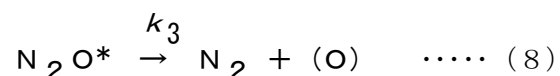
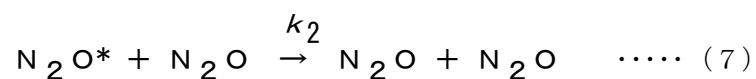
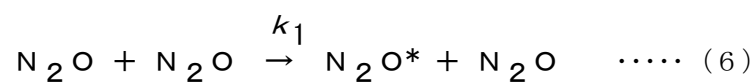
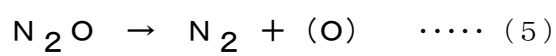
$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_2[M] + k_3}$$

(e) [A*]を表す式をもちいて, 生成物Pの濃度変化が, 次式で表されることを示せ。

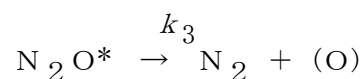
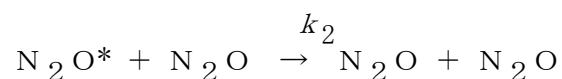
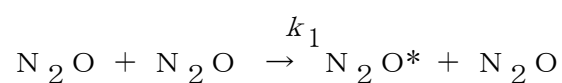
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][M]}{k_2 [M] + k_3}$$

(f) もし, [M]が非常に小さい(すなわち, 気体の圧力が低い)場合には, 生成物の生成速度 $d[P]/dt$ が, $[A][M]$ に比例する([A]と[M]の積に比例する。すなわち, 2次反応である)ことを示せ。(g) もし, [M]が十分に大きい(すなわち, 気体の圧力が高い)場合には, $d[P]/dt$ が [A]のみに比例する([A]のみに比例する。すなわち, 1次反応である)ことを示せ。

亜酸化窒素の分解反応



[問2] 亜酸化窒素(N_2O)の分解反応について答えよ。



(O) : 発生机酸素という高い酸化力を示す原子状の酸素

(a) 反応物 N_2O , 活性化分子 N_2O^* , および生成物 (O) の濃度の時間変化が, 次式となることを示せ。

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = -k_1[\text{N}_2\text{O}][\text{N}_2\text{O}] + k_2[\text{N}_2\text{O}^*][\text{N}_2\text{O}]$$

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}^*]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}][\text{N}_2\text{O}] - k_2[\text{N}_2\text{O}^*][\text{N}_2\text{O}] - k_3[\text{N}_2\text{O}^*]$$

$$\frac{d[(\text{O})]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}^*]$$

(b) もし, $\frac{d[\text{N}_2\text{O}^*]}{dt} = 0$ である (定常状態である) とき (定常状態法), 次式になることを示せ。

$$[\text{N}_2\text{O}^*] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}][\text{N}_2\text{O}]}{k_2[\text{N}_2\text{O}] + k_3}$$

(c) $[\text{N}_2\text{O}^*]$ を表す式をもちいて, 反応物 N_2O の濃度変化が, 次式で表されることを示せ。

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = -\frac{k_1 k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{N}_2\text{O}]}{k_2[\text{N}_2\text{O}] + k_3}$$

(d) $[\text{N}_2\text{O}^*]$ を表す式をもちいて, 生成物 (O) の濃度変化が, 次式で表されることを示せ。

$$\frac{d[(\text{O})]}{dt} = \frac{k_1 k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{N}_2\text{O}]}{k_2[\text{N}_2\text{O}] + k_3}$$

(e) 反応物 N_2O の減少速度と, 生成物 (O) の生成速度との関係を示せ。

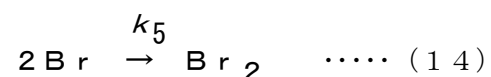
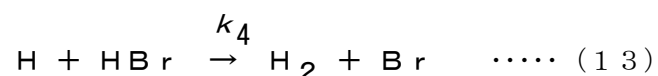
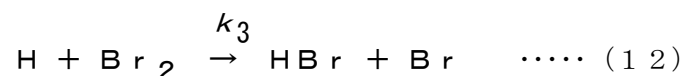
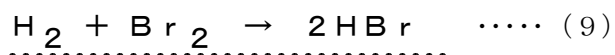
(f) もし, $[\text{N}_2\text{O}]$ が非常に小さい (すなわち, 気体の圧力が低い) 場合には, 生成物の生成速度 $d[(\text{O})]/dt$ が 2 次反応になることを示せ。

(g) もし, $[\text{N}_2\text{O}]$ が十分に大きい (すなわち, 気体の圧力が高い) 場合には, 生成物の生成速度 $d[(\text{O})]/dt$ が 1 次反応になることを示せ。

《 (c) の式と (d) の式から, 反応物 (N_2O) の減少速度は生成物 (O) の生成速度に等しい 》

(2) 連鎖反応

連鎖反応 (chain reaction), 連鎖開始反応, 連鎖停止反応, 連鎖伝達体 (chain carrier)



[問3] 臭化水素の生成反応について, つぎの問に答えよ。

(a) 反応中間体であるBrの濃度の時間変化が, 次式で表されることを示せ。

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}]^2$$

(b) 反応中間体であるHの濃度の時間変化が, 次式で表されることを示せ。

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

(c) 反応中間体であるBr, Hが, 時間により変化しない(定常状態)とする(定常状態法)。すなわち,

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 \quad \text{及び} \quad \frac{d[\text{H}]}{dt} = 0$$

であるとき, [Br]と[H]は, つぎの式になることを示せ。

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

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

(d) 生成物であるHBrの濃度の時間変化が, 次式で表されることを示せ。

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

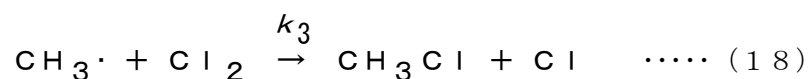
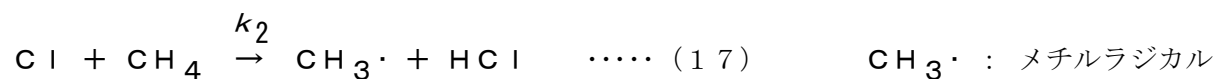
(e) 反応中間体であるBrとHの濃度([Br]と[H])を表す式を上式に代入して, 生成物HBrの濃度の時間変化をあらわす微分方程式が, 次式となることを示せ。

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

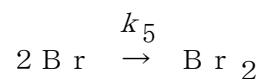
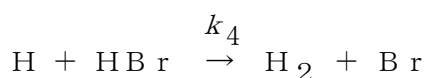
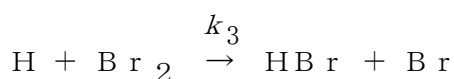
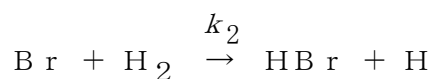
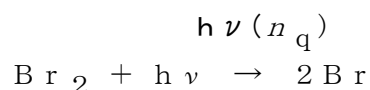
(f) 反応初期ではHBrは, ほとんど生成していないから, [HBr] \approx 0 である。このとき, HBrの生成速度 ($d[\text{HBr}]/dt$) は, [H₂]の1乗と, [Br₂]の平方根に比例することを確認せよ。(g) 反応の終わりの時点では, Br₂は消費されて減少してしまっているから, [Br₂] \ll [HBr] である。このとき, HBrの生成速度は, [H₂]の1乗と, [Br₂]の1.5乗に比例することを確認せよ。

(3) 光化学反応

ラジカル反応 (radical reaction) , 連鎖反応 (chain reaction)



[問4] 水素(H₂)と臭素(Br₂)とは、光照射下で、つぎのように反応する。



ここで、光照射による原子状臭素(Br)の生成速度は、照射した光の強度で与えられる。

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2n_q$$

したがって、全体の原子状臭素(Br)の生成速度 d[Br]/dt は、次式で表される。

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2n_q - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}]^2$$

(a) 原子状水素(H)の生成速度 d[H]/dt が次式で表せることを示せ。

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

(b) 原子状臭素(Br)と原子状水素(H)の生成に関して定常状態を仮定(定常状態法)すると、[Br]と[H]は、次式で表せることを示せ。

$$[\text{Br}] = \left(\frac{n_q}{k_5}\right)^{1/2}$$

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

(c) HBrの生成速度 d[HBr]/dt が次式で表せることを示せ。

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

(d) 量子収率Φは、単位時間、単位体積に照射した光(光子の数)に対する単位時間、単位体積で生成する臭化水素の量で定義される。

$$\Phi \equiv \frac{d[\text{HBr}]}{n_q}$$

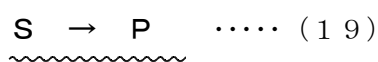
HBr生成の光化学反応の場合の量子収率Φが、次式となることを示せ。

$$\Phi = \frac{2k_2[\text{H}_2]}{(n_q k_5)^{1/2} (1 + k_4[\text{HBr}]/k_3[\text{Br}_2])}$$

(4) 酵素反応

酵素反応 (enzyme reaction), 酵素-基質複合体 (enzyme-substrate complex)

ミハエリス(Michaelis)-メンテン(Menten)の式

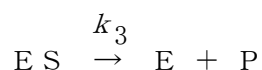
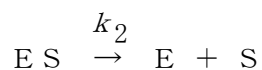
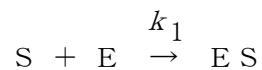


E : 酵素

S : 基質(substrate)

ES : 酵素-基質複合体

[問5] 酵素反応は、つぎのように進む。



(a) 基質 S の濃度の時間変化が、次式で表されることを示せ。

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = -k_1[\text{E}][\text{S}] + k_2[\text{ES}]$$

(b) 酵素-基質複合体 ES の濃度の時間変化が、次式で表されることを示せ。

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{S}] - k_2[\text{ES}] - k_3[\text{ES}]$$

(c) 生成物 P の濃度の時間変化が、次式で表されることを示せ。

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_3[\text{ES}]$$

(d) もし、 $d[\text{ES}]/dt = 0$ である (定常状態である) とき、次式になることを示せ。

$$[\text{ES}] = \frac{k_1[\text{E}][\text{S}]}{k_2 + k_3}$$

(e) 反応開始時の酵素濃度を $[\text{E}]_0$, 反応中の酵素濃度を $[\text{E}]$, 酵素-基質複合体の濃度を $[\text{ES}]$ とすると,

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$$

である。この式と、(d)の式から、酵素-基質複合体の濃度 $[\text{ES}]$ を求めると、次式になることを示せ。

$$[\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_0}{1 + \frac{k_2 + k_3}{k_1[\text{S}]}}$$

(f) ミハエリス定数 K_m を

$$K_m \equiv \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

と定義すると、酵素-基質複合体濃度 $[\text{ES}]$ が次式になることを示せ。

$$[\text{ES}] = \frac{[\text{S}][\text{E}]_0}{K_m + [\text{S}]}$$

(g) 生成物 P の濃度の時間変化が、次式によって表されることを示せ。

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_3[\text{S}][\text{E}]_0}{K_m + [\text{S}]}$$

(h) 上式を変形すると、次式になることを示せ。

$$\frac{1}{\frac{d[\text{P}]}{dt}} = \frac{K_m}{k_3[\text{E}]_0} \frac{1}{[\text{S}]} + \frac{1}{k_3[\text{E}]_0}$$

(i) グラフの縦軸に $\frac{1}{\frac{d[\text{P}]}{dt}}$ を、横軸に $\frac{1}{[\text{S}]}$ を取ったとき、ミハエリス定数 K_m を得る方法を記せ。

[問6] ショ糖分解の酵素反応の実験データから、ミハエリス定数 K_m を求めよ。

ショ糖濃度 [mol/L]	反応速度
0.00520	0.00919
0.0104	0.01485
0.0208	0.0215
0.0416	0.0276
0.0833	0.0322
0.167	0.0352
0.333	0.03685

《 0.0167 》