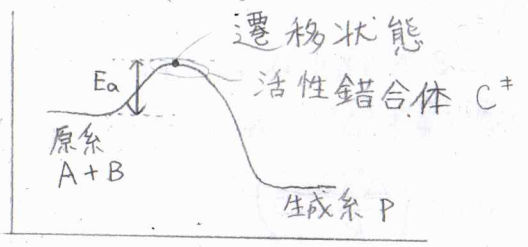


遷移状態理論 (活性錯合体理論)

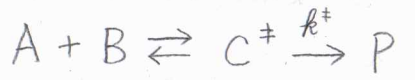
☆ アイリングの式

ポテンシャルエネルギー



反応座標

(原子間距離や結合角の変化)



平衡定数 $K^{\ddagger} = \frac{P_{C^{\ddagger}} P^{\ominus}}{P_A P_B}$

理想気体の状態方程式

化学種 J について, $P_J = RT [J]$

R: 気体定数
T: 絶対温度
[J]: モル濃度

K[‡] の式の P_A, P_B, P_{C[‡]} に代入すると,

$$K^{\ddagger} = \frac{P^{\ominus} [C^{\ddagger}]}{RT [A][B]}$$

[C[‡]] について整理すると,

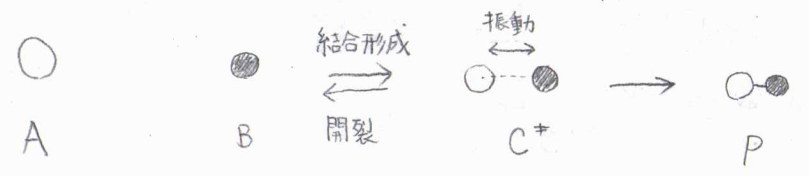
$$[C^{\ddagger}] = \frac{RT}{P^{\ominus}} K^{\ddagger} [A][B]$$

P の生成速度 v

$$v = k^{\ddagger} [C^{\ddagger}] = k_r [A][B], \quad k_r = \frac{RT}{P^{\ominus}} k^{\ddagger} K^{\ddagger}$$

定数

○ k[‡] について



新たに形成された結合の振動数 ν^{\ddagger} としたとき

$$k^{\ddagger} = K \nu^{\ddagger}$$

K: 透過係数

反応座標に沿った振動以外の効果
(回転による遠心力効果など)の影響

○ K[‡] について

平衡定数とモル分配関数の関係

$$K^{\ddagger} = \frac{N_A q_{C^{\ddagger}}^{\ominus}}{q_A^{\ominus} q_B^{\ominus}} \exp\left(-\frac{\Delta_r E_0}{RT}\right)$$

N_A: アボガドロ数
q[‡]: 標準モル分配関数
E₀: 零点エネルギー

$$\Delta_r E_0 = E_0(C^{\ddagger}) - E_0(A) - E_0(B)$$

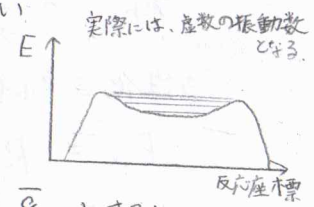
振動分配関数

$$q_{C^{\ddagger}}^{\nu} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu^{\ddagger}}{k_B T}\right)}$$

$\theta^{\nu} = \frac{h\nu^{\ddagger}}{k_B}$
k_B: ボルツマン定数
h: プランク定数

活性錯合体の振動は、解離も起こりうるもので、
一般的な振動よりも振動数がきわめて低い

$$q_{C^{\ddagger}}^{\nu} = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu^{\ddagger}}{k_B T} + \dots\right)} \approx \frac{k_B T}{h\nu^{\ddagger}}$$



反応座標に関係のないモードの分配関数を $\bar{q}_{C^{\ddagger}}$ とすると,

$$q_{C^{\ddagger}}^{\ominus} = \frac{k_B T}{h\nu^{\ddagger}} \bar{q}_{C^{\ddagger}}$$

$$K^\ddagger = \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \bar{K}^\ddagger, \quad \bar{K}^\ddagger = \frac{N_A \bar{q}_C^\ddagger}{q_A^\ddagger q_B^\ddagger} \exp\left(-\frac{\Delta_r E_0}{RT}\right)$$

以上のこじり

$$\begin{aligned} k_r &= \frac{RT}{p^\ominus} k^\ddagger K^\ddagger \\ &= \frac{RT}{p^\ominus} K \nu^\ddagger \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \bar{K}^\ddagger \\ &= K \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \bar{K}^\ddagger \end{aligned}$$

$$\bar{K}_C^\ddagger = \frac{RT}{p^\ominus} \bar{K}^\ddagger \text{ とすると } k_r = K \frac{k_B T}{h} \bar{K}_C^\ddagger \quad \text{アインゲンの式}$$

q_C^\ddagger については、分光法などでエネルギー準位を調べられないため、何らかの仮定が必要

☆ 熱力学量を用いた表現

\bar{K}^\ddagger を平衡定数とみなすと、活性化ギブズエネルギー $\Delta^\ddagger G$ は、

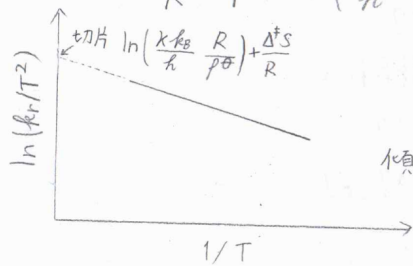
$$\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T \Delta^\ddagger S$$

$$= -RT \ln \bar{K}^\ddagger$$

$\Delta^\ddagger H$: 活性化エンタルピー
 $\Delta^\ddagger S$: 活性化エントロピー
 ※ すべて標準熱力学量変化を表す
 $\Delta^\ddagger S < 0$

$$k_r = K \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT} + \frac{\Delta^\ddagger S}{R}\right)$$

$$\ln \frac{k_r}{T^2} = -\frac{\Delta^\ddagger H}{R} \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{K k_B}{h} \cdot \frac{R}{p^\ominus}\right) + \frac{\Delta^\ddagger S}{R}$$



※ 簡素化のため
 真数の単位は無視
 傾き $-\frac{\Delta^\ddagger H}{R}$

活性化エネルギーの形式的な定義より

$$E_a = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_r}{\partial T} \right)$$

※ 溶液中では、

$$E_a = \Delta^\ddagger H + RT$$

$$= RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT} + \ln T^2 \right)$$

$$= \Delta^\ddagger H + 2RT$$

$$k_r = K e^2 \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

頻度因子 A

$\Delta^\ddagger S$ の値が、単純に A と B が錯形成する以上に小さい場合、エントロピーの余分な減少量を $\Delta^\ddagger S_{steric}$ として、

$$\text{立体因子 } P = \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_{steric}}{R}\right)$$

☆ 直線自由エネルギー関係

$\ln K (= -\Delta_r G^\ominus / RT)$ と $\ln k_r (= -\Delta^\ddagger G / RT)$ をプロットした点が 1 つの直線上にのるとき、これを直線自由エネルギー関係 (LFER) という。

