

## 【キーワード】

活性化エントロピーと遷移状態の構造、速度論的同位体効果、振動エネルギーの量子化、振動のゼロ点エネルギー、換算質量、固有振動数、赤外線吸収、同位体効果と遷移状態の構造、同位体効果と律速段階、トンネル効果

## 【演習問題】

1. 重水素を用いた速度論的同位体効果を実験で求めることで、反応機構に関するどのような情報が得られるか、説明しなさい。
  2. 前回の問題 1 の反応で、活性化エントロピーは正の値・負の値のどちらであると予想されるか。理由とともに述べなさい。
  3. ある金属錯体 ( $M-L$ ) が炭化水素 ( $R-H$ ) と反応して生成物  $R-M-H$  を作る。 $L$  は配位子で、 $R-H$  との反応に先立って脱離するものとする。



温度を変えて反応速度を測定し、アイリングプロットを行ったところ、 $L = \text{CH}_3\text{COO}$  の場合は  $\Delta H^\ddagger = +28.3 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta S^\ddagger = +3.9 \text{ cal/(K} \cdot \text{mol)}$ ,  $L = \text{CF}_3\text{COO}$  の場合は  $\Delta H^\ddagger = +15.3 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -30.0 \text{ cal/(K} \cdot \text{mol)}$  となった。

- (1) それぞれの L について、律速段階は step 1, 2 のどちらか、理由をつけて述べなさい。

(2) それぞれの L について、R-H の代わりに R-D を反応させると、反応速度はどう変化するか、理由をつけて述べなさい。

4.  $^{12}\text{C}-\text{O}$  結合の固有振動数は  $1100 \text{ cm}^{-1}$  前後である。この結合が切断される反応の速度論的同位体効果について、次の手順に従って  $k(^{12}\text{C}-\text{O})/k(^{13}\text{C}-\text{O})$  の大きさを見積もりなさい。温度は 298 K とする。O はすべて  $^{16}\text{O}$  とする。(1)  $^{12}\text{C}-\text{O}$  の振動のゼロ点エネルギーの大きさを J/mol 単位で求める。(2)  $^{13}\text{C}-\text{O}$  の振動のゼロ点エネルギーが  $^{12}\text{C}-\text{O}$  の何倍になるかを求め、 $^{12}\text{C}-\text{O}$  と  $^{13}\text{C}-\text{O}$  のゼロ点エネルギーの差を求める。(3) アイリングの式を使って、 $k(^{12}\text{C}-\text{O})/k(^{13}\text{C}-\text{O})$  の大きさを求める。

5. 重水素同位体効果を調べるために簡便な実験として、部分的に重水素化された化合物の反応を調べる方法がある。下の反応で、原料が 10% 消費されたところで反応を止めて生成物の量を調べた。 $k_H/k_D = 6.7$  であるとき、A, B はそれぞれ何% 生成しているか。

