

# 定常的で平衡に近い触媒反応に対する 熱力学的考察

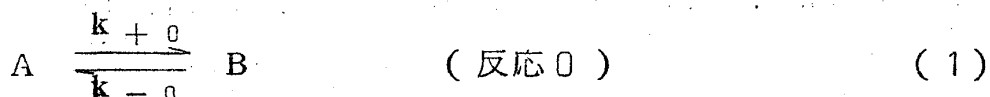
佐賀大・理工工化

竹山尚賢・中島紀美枝

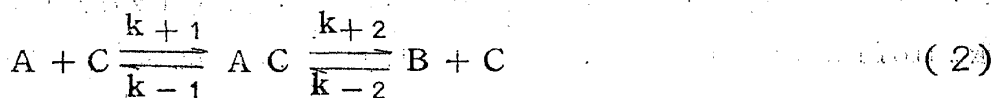
## 1. はじめに

一般的に触媒反応の特徴は触媒と反応成分の分子種との間の錯形成により、たとえ触媒のない場合の反応が単純であっても複合化し、連続・逐次反応となる点に求められる。

いま触媒が存在しない場合の反応



に対し触媒 C が存在する場合には



(反応 1) (反応 2)

のように中間体 AC が原系 (A + C) と生成系 (B + C) との間に介在して逐次反応となる。ここで反応速度定数を  $k_{\pm a}$  と記し、反応 a の順方向のそれを  $k_{+a}$  で示し、逆方向のそれを  $k_{-a}$  で示すことにする。反応論において中間体は Arrhenius Intermediate (AI と略記する) と van't Hoff Intermediate (VI と略記する) とに大別されるが、前者は中間体の形成を部分平衡として取扱える場合に対応し、後者は中間体の生成・消滅の速度がつり合って蓄積しない定常の状態にあるものとして取扱える場合に対応する。両者は近似法に基く概念であるが、通常、化学的には、AI は比較的安定な中間体に対して妥当であり、VI は極めて不安定な中間体に対して妥当であるといわれているが、余り明確な判別基準はない状況である。

この報告においては、中間体を VI の意味で扱うが、近平衡の条件のために AI との差異はほとんど無くなることを予め注意しておきたい。

ところで化学の中には、本来無関係な量の間(多くの場合)一次の関係が成立して「規則」乃至は「関係」の名のもとに重要な役割を演ずるものがある。もっとも、類似の反応を比較する場合に限られるが、例えば触媒反応の場合には、触媒選択の有力な基準となることさえある。近年、化学の諸分野で幅をきかしている「関係」- linear free energy relationship (略してLFER)とよばれる規則の中のBalandinの触媒活性のエネルギー-適合則などはその典型であろう。(1) 源流はHoriuti-Evans-Polanyiの活性化エネルギーと反応熱との間の一次の関係にあり、一般化して活性化の標準ギブスエネルギー $\Delta G^{\ddagger}$ と同じ反応あるいはその原型とみなされるような反応の $\Delta G^0$ (標準ギブスエネルギー変化)との間の一次の関係

$$\Delta G^{\ddagger} = \alpha \Delta G^0 + \beta, \quad (\alpha, \beta \text{ は定数}) \quad (3)$$

に包括される。

反応系が越さねばならないエネルギーの山の高さ(山をはさむ二つのすそ野の高さの差)とが関係することを表現しており、有機反応論で有名なHammett則もこの範疇に入る。(2)

ところで触媒反応でLFERが問題となるのは、(3)とは事情がかなり異なることは注意したい。実体として触媒種が反応に介入して中間体を形成し、中間体を経由して反応が遂次的に連続進行することが熱力学的にも保証されていなければならず、触媒活性の意義は厳密な意味で部分反応の山の高さそのものではない。多くの場合、みかけの速度定数に基くみかけのエネルギーの山の高さと考えなければならぬ。このために単純反応に対するLFERが表現していることに比して複雑であり、その内容も触媒活性が触媒の種類をかえることにより、どのように変るかということに關係する。通常、触媒を特徴づける量として生成自由エネルギー $\Delta G_f^0$ あるいは生成熱 $\Delta H_f^0$ などの熱力学量(当量あたりに換算される)が採用され、触媒活性とこれらとの間に一次の關係があることがいわれ、触媒のない場合の反応の $\Delta G^0$ あるいは $\Delta H^0$ のほぼ1/2の $\Delta G_f^0$ あるいは $\Delta H_f^0$ を有する触媒が最大活性を示すことが多くの場合に指摘されている。触媒の生成に関する熱力学量がえらばれるのは、それが反応成分と共通な成分を含むからで、触媒と反応物との間で共通成分の交換があること

を前提とする。共通成分が存在しない場合には触媒の作用状態で生成する中間体乃至その類似化合物の生成に関する熱力学量がえらばれる。このような意味で考え方の源は Sabatier の原理，すなわち触媒活性は反応物質と触媒との相互作用が強すぎても，弱すぎても低下し，中間の程々のときに最大となることにある。

定性的き意味でも極めてやっかいな事柄に属するし，表式するためのモデルをつかむことさえ困難な部類に属するが，だからといってその重要性が低くなるようなことはない。大きな射程をとって眺めると生体系における酵素の存在理由がかかわりあってくるであろうし，その作用機構が問題となるのであろう。

このような問題に対して，かつて鈴木・妹尾・山辺氏らは不可逆過程の熱力学に基いて取扱いを進め，ユニークな議論を展開された。(3)

しかしながら，中間体を活性化錯合体と同一視されたために，無理を生じたように見える。そこでわれわれはいま一度現象論のレベルに立ちかえって考察することを試みたのでここに述べさせて頂く。

## 2. 速度論的取扱い (a)

最初に反応(2)について考える。部分反応1・2の速度はそれぞれ次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= k_{+1} [A] [C] - k_{-1} [AC] \\ v_2 &= k_{+2} [AC] - k_{-2} [B] [C] \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ここに  $[X]$  は化学種 X の濃度を示し，平衡状態であれば添字 e，定常状態であれば添字 st をつけて区別することにする。中間体 AC に関する定常状態は

$$v_1 = v_2 \quad (5.1)$$

により，全系の平衡状態は，

$$v_1 = v_2 = 0 \quad (5.2)$$

によって特徴づけられ、(5.1)から

$$[AC]_{st} = \left( \frac{k_{+1}}{k_{-1} + k_{+2}} \right) [A] [C] + \left( \frac{k_{-2}}{k_{-1} + k_{+2}} \right) [B] [C]$$

であるから、定常速度は次式となる。

$$v_{st} = \left( \frac{k_{+1}k_{+2}}{k_{-1} + k_{+2}} \right) [A] [C] - \left( \frac{k_{-1}k_{-2}}{k_{-1} + k_{+2}} \right) [B] [C] \quad (6)$$

(5.2)の平衡状態

$$k_{+1}k_{+2} [A]_e [C]_e = k_{-1}k_{-2} [B]_e [C]_e$$

すなわち

$$\frac{k_{+1}k_{+2}}{k_{-1}k_{-2}} = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_{+0}}{k_{-0}} = K \quad (7)$$

の周囲で(6)を展開し、近平衡の1次近似で

$$v_{st} = L_{st} (\mu_A - \mu_B), \quad (7.1)$$

$$L_{st} \equiv \frac{k_{+1}k_{+2}[A]_e [C]_e}{RT(k_{-1} + k_{+2})} = \frac{k_{-1}k_{-2}[B]_e [C]_e}{RT(k_{-1} + k_{+2})} \quad (7.2)$$

となり、定常で近平衡の条件下で全反応の速度は触媒がない場合の反応(1)の化学親和力  $A_0 = \mu_A - \mu_B$  に比例することがわかる。ただし  $\mu_x$  は x の化学ポテンシャルである。

次に、(4)に対し、最初に近平衡の仮定を適用すると、次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= L_1 (\mu_A + \mu_C - \mu_{AC}), \\ L_1 &\equiv k_{+1} [A]_e [C]_e / RT \\ &= k_{-1} [AC]_e / RT, \end{aligned} \right\} \quad (8.1)$$

$$\left. \begin{aligned} v_2 &= L_2 (\mu_{AC} - \mu_B - \mu_C), \\ L_2 &\equiv k_{-2} [B]_e [C]_e / RT \\ &= k_{+2} [AC]_e / RT \end{aligned} \right\} \quad (8.2)$$

(8.1 & 2) に対して定常の条件を適用すると,

$$\begin{aligned} v_{st} &= L_1 (\mu_A + \mu_C - \mu_{AC}) \\ &= L_2 (\mu_{AC} - \mu_B - \mu_C) \\ &= \left( \frac{L_1 L_2}{L_1 + L_2} \right) (\mu_A - \mu_B) \end{aligned} \quad (9)$$

となり,

$$\begin{aligned} \frac{L_1 L_2}{L_1 + L_2} &= \frac{k_{+1} k_{+2} [A]_e [C]_e}{RT (k_{-1} + k_{+2})} \\ &= \frac{k_{-1} k_{-2} [B]_e [C]_e}{RT (k_{-1} + k_{+2})} \\ &= L_{st} = \text{式}(7.2) \end{aligned} \quad (10)$$

が示される。ここで化学親和力Aを導入すると

$$\left. \begin{aligned} \mu_A + \mu_C - \mu_{AC} &= A_1 \\ \mu_{AC} - \mu_B - \mu_C &= A_2 \\ \mu_A - \mu_B &= A_1 + A_2 = A_0 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

であるから定常の条件は,

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \left\{ L_2 / (L_1 + L_2) \right\} A_0 \\ A_2 &= \left\{ L_1 / (L_1 + L_2) \right\} A_0 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

となり, <sup>(4)</sup> 触媒がない場合の反応0の化学親和力A<sub>0</sub>がL<sub>2</sub> / (L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>) 対L<sub>1</sub> / (L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>) に分割されたところにA<sub>1</sub> 及A<sub>2</sub> がくることが必要で

あり、反応系の構造は図・1のようなことになる。  $A_1 + A_2 = A_0 = \text{const}$  の場合、すなわち反応0の反応条件一定のもとでCをかえる場合、反応の定常活性は、

$$\left( \frac{\partial v_{st}}{\partial A_1} \right) = (L_1 - L_2) / 2 = 0$$

により  $L_1 = L_2$  換言すれば

$$k_{-1} = k_{+2} \quad (13.1)$$

あるいは

$$k_{+1} [A]_e = k_{-2} [B]_e \quad (13.2)$$

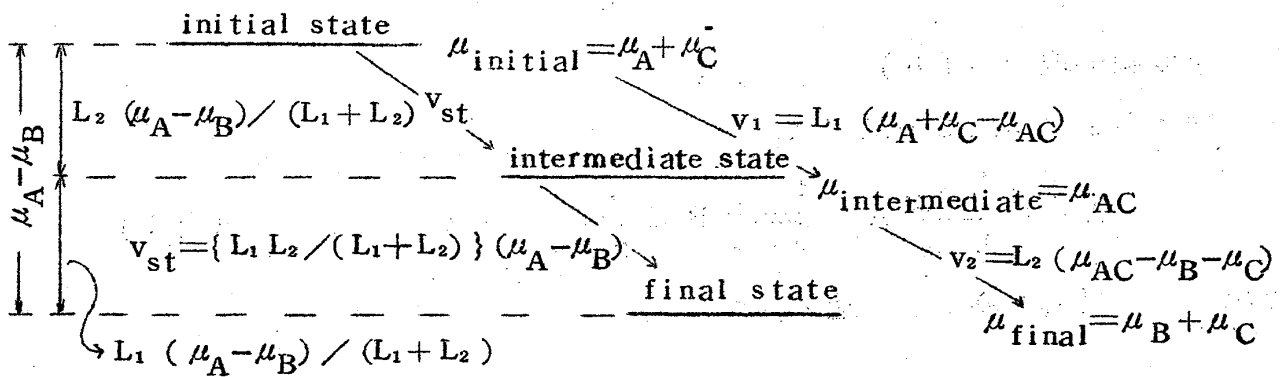
が満たれるときに最大となる。これは

$$k_{+1} / k_{-2} = K_0 = (k_{+0} / k_{-0}) \quad (13)$$

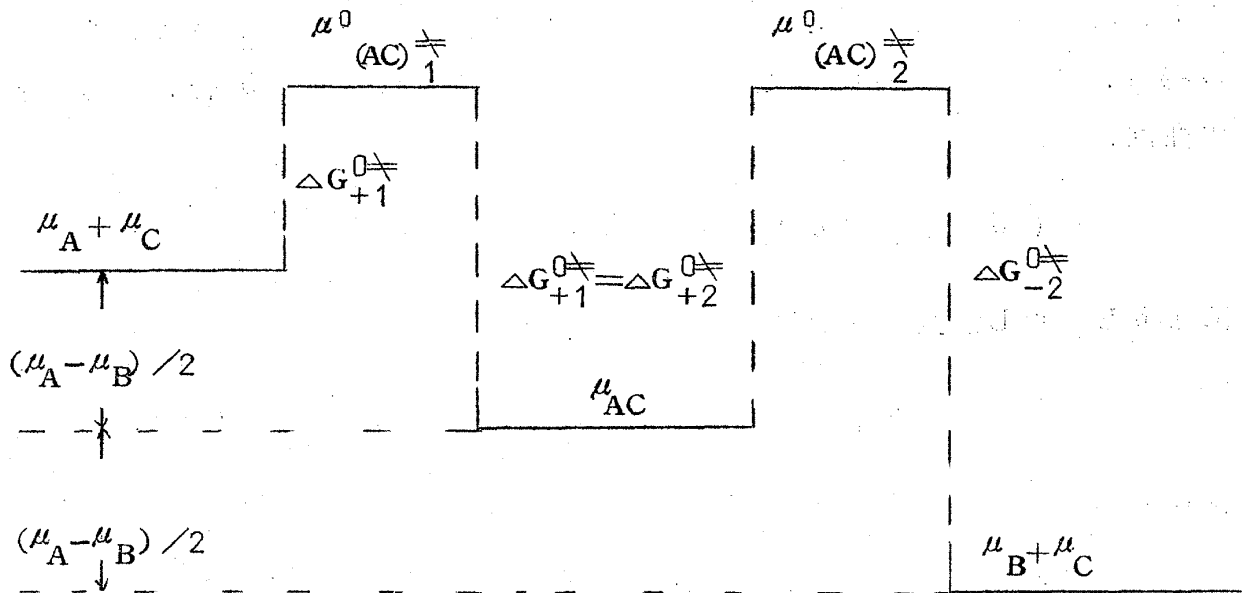
を意味し、

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{+1}^{0\ddagger} - \Delta G_{-2}^{0\ddagger} &= \Delta G_0^0 = \mu_B^0 - \mu_A^0, \\ \Delta G_{-1}^{0\ddagger} &= \Delta G_{+2}^{0\ddagger} \end{aligned} \right\} (13')$$

により、部分反応1, 2の活性化錯合体  $(AC)_1$ ,  $(AC)_2$  の自由エネルギー準位を標準状態の値で定めてしまうことを意味する。(図2)



図・1 近平衡・定常触媒反応系  $(A + C \rightleftharpoons AC \rightleftharpoons B + C)$  の構造



図・2 最大の定常活性を示す触媒反応系  $A + C \rightleftharpoons AC \rightleftharpoons B + C$  の構造

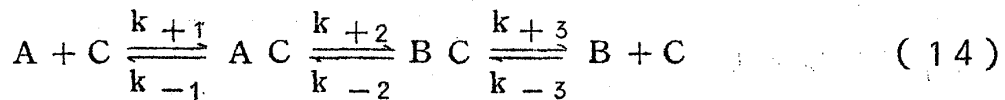
この場合、LFERは(12)が与えているとみるべきで、熱力学的には触媒と反応物質Aとの相互作用を部分反応1の化学親和力 $A_1$ が示しており、生成物質Bと触媒との相互作用を $A_2$ が示してゐると考えられる。

$A_1$ が大きくなると必然的に $A_2$ が小さくなり、触媒活性 $v_{st}$ は中間体が蓄積しないように( $v_1 = v_2$ )現象論的係数 $L_1$ が小、 $L_2$ が大であるから、全体として低くなる。

$A_1 = A_2 = 1/2 A_0$ の程々のとき、 $L_1 = L_2$ となり、最大の活性がえられる。

### 3. 速度論的取扱い(b)

中間体が2種類生じる逐次反応



の場合に拡張してみよう。速度式は

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= k_{+1} [A] [C] - k_{-1} [AC] \\ v_2 &= k_{+2} [AC] - k_{-2} [BC] \\ v_3 &= k_{+3} [BC] - k_{-3} [B] [C] \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

であり、まず近平衡での一次式を書いておくと次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= L_1 (\mu_A + \mu_C - \mu_{AC}), \\ L_1 &\equiv k_{+1} [A]_e [C]_e / RT \\ &= k_{-1} [AC]_e / RT, \end{aligned} \right\} \quad (15.1)$$

$$\begin{aligned} v_2 &= L_2 (\mu_{AC} - \mu_{BC}), \\ L_2 &\equiv k_{+2} [AC]_e / RT = k_{-2} [BC]_e / RT, \end{aligned} \quad (15.2)$$

$$\left. \begin{aligned} v_3 &= L_3 (\mu_{BC} - \mu_B - \mu_C), \\ L_3 &\equiv k_{+3} [BC]_e / RT \\ &= k_{-3} [B]_e [C]_e / RT. \end{aligned} \right\} \quad (15.3)$$

中間体 AC, BC に関する定常の条件は

$$v_1 = v_2 = v_3 = v_{st} \quad (16)$$

であるが、(15) に用いて、 $[AC]_{st}$ ,  $[BC]_{st}$  を求め、これらの定常濃度を (15) の  $[AC]$ ,  $[BC]$  に代入して次式がえられる。

$$v_{st} = \kappa_+ [A] [C] - \kappa_- [B] [C], \quad (17)$$

$$\kappa_+ = \frac{k_{+1} k_{+2} k_{+3}}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_{+3} + k_{+2} k_{+3}} \quad (17.1)$$

$$\kappa_- = \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3}}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_{+3} + k_{+2} k_{+3}} \quad (17.2)$$

(17) に平衡状態



$$\frac{k_{+1}k_{+2}k_{+3}}{k_{-1}k_{-2}k_{-3}} = \frac{\kappa_{+}}{\kappa_{-}} = \frac{[B]_e}{[A]_e} = K_0 \quad (18)$$

のまわりでの展開の1次近似を適用して

$$\begin{aligned} v_{st} &= L_{st} (\mu_A - \mu_B), \\ L_{st} &\equiv \kappa_{+} [A]_e [C]_e / RT \\ &= \kappa_{-} [B]_e [C]_e / RT \end{aligned} \quad (19)$$

(16) から

$$\begin{aligned} v_{st} &= L_1 (\mu_A + \mu_C - \mu_{AC}) = L_1 A_1 \\ &= L_2 (\mu_{AC} - \mu_{BC}) = L_2 A_2 \\ &= L_3 (\mu_{BC} - \mu_B - \mu_C) = L_3 A_3 \\ &= L_{st} (A_1 + A_2 + A_3) \end{aligned} \quad (20)$$

が成立することになる。また(19)と(15. 1, 2, 3)とから次の式がえられる。

$$L_{st} = \frac{L_1 L_2 L_3}{(L_1 L_2 + L_1 L_3 + L_2 L_3)} \quad (21)$$

従って、この場合のLFERは次のようになる。<sup>5)</sup>

$$A_0 = A_1 + A_2 + A_3 \text{ において}$$

$$\begin{aligned} A_1 / A_0 &= L_2 L_3 / (L_1 L_2 + L_1 L_3 + L_2 L_3) \\ &\equiv \alpha_1 \end{aligned} \quad (22.1)$$

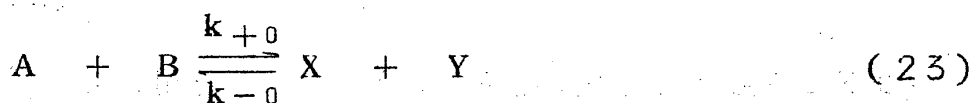
$$\begin{aligned} A_2 / A_0 &= L_1 L_3 / (L_1 L_2 + L_1 L_3 + L_2 L_3) \\ &\equiv \alpha_2 \end{aligned} \quad (22.2)$$

$$A_3 / A_0 = L_1 L_2 / (L_1 L_2 + L_1 L_3 + L_2 L_3) \\ \equiv \alpha_3 \quad (22.3)$$

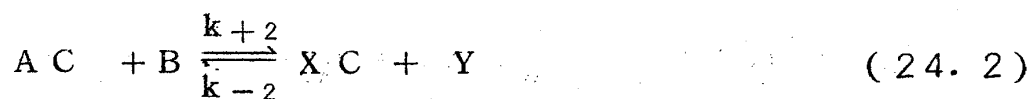
部分反応 1, 2, 3 の化学親和力  $A_1, A_2, A_3$  が触媒のない場合の反応の化学親和力  $A_0$  を ( $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$  を満す) 割合  $\alpha_1, \alpha_2, (1 - \alpha_1 - \alpha_2)$  に 3 分割して与えられるという意味で LFER は満されているし、それぞれは等しい速度、従って  $\alpha_1 L_1 = \alpha_2 L_2 = (1 - \alpha_1 - \alpha_2) L_3 = L_{st}$  の係数で  $A_0$  を駆動力として進行するが、反応の最大活性は一義的には決らない ( $A_0 =$  一定の条件のみでは)。

このような方向に、むやみに問題を拡げてみてもそれ程興味のある結果はえられそうにもない。それで次からは主眼点を化学反応論における中間体の意義の解明におきながら、実際上有用な反応のモデルをとりあげて考察を進めてみたいと思う。

#### 4. 触媒 C が反応



に作用して次のような遂次反応を起すものとする。



反応物・触媒中間体 AC, 生成物・触媒中間体 XC に関する定常の状態では反応は定常速度

$$v_{st} = \frac{k_{+1}k_{+2}k_{+3} [A] [B] [C] - k_{-1}k_{-2}k_{-3} [X] [Y] [C]}{k_{-1}k_{+3} + k_{+2}k_{+3} [B] + k_{-1}k_{-2} [Y]} \quad (25)$$

で進行する。化学平衡は、

$$K_0 = \frac{k_{+0}}{k_{-0}} = \frac{[X]_e [Y]_e}{[A]_e [B]_e}$$

$$= \frac{k_{+1}}{k_{-1}} \cdot \frac{k_{+2}}{k_{-1}} \cdot \frac{k_{+3}}{k_{-3}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \quad (26)$$

で定まるが、近平衡の一次近似で(25)は次のようになる。

$$v_{st} = L_{st} A_{st} = L_{st} A_0, \quad (27)$$

$$A_{st} = A_0 = \mu_A + \mu_B - \mu_X - \mu_Y, \quad (27.1)$$

$$L_{st} = \frac{k_{+1} k_{+2} k_{+3} [A]_e [B]_e [C]_e}{RT (k_{-1} k_{+3} + k_{+2} k_{+3} [B]_e + k_{-1} k_{-2} [Y]_e)}$$

$$= \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3} [X]_e [Y]_e [C]_e}{RT (k_{-1} k_{+3} + k_{+2} k_{+3} [B]_e + k_{-1} k_{-2} [Y]_e)}$$

$$(27.2)$$

同じ条件の下で各部分反応の速度  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  を用いて

$$v_{st} = v_1 = v_2 = v_3 = L_1 A_1 = L_2 A_2 = L_3 A_3, \quad (28)$$

$$A_1 = \mu_A + \mu_C - \mu_{AC}, \quad A_2 = \mu_{AC} + \mu_B - \mu_{XC} - \mu_Y,$$

$$A_3 = \mu_{XC} - \mu_X - \mu_C,$$

(28.1)

$$\left. \begin{aligned} L_1 &= k_{+1} [A]_e [C]_e / RT = k_{-1} [AC]_e / RT, \\ L_2 &= k_{+2} [AC]_e [B]_e / RT = k_{-2} [XC]_e [Y]_e / RT, \\ L_3 &= k_{+3} [XC]_e / RT = k_{-3} [X]_e [C]_e / RT \end{aligned} \right\} \quad (28.2)$$

$$A_1 + A_2 + A_3 = A_0 \quad (28.3)$$

となるが、(27)と(28)を等置して次の関係が成立する。

$$L_{st} = \frac{L_1 L_2 L_3}{L_1 L_2 + L_2 L_3 + L_3 L_1}$$

あるいは

$$\frac{1}{L_{st}} = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} + \frac{1}{L_3} \quad (29)$$

従って反応系の熱力学的相互関係は次の誘式で決まることとなる。

$$\begin{aligned} A_1 / A_0 &= L_{st} / L_1 = \alpha_1 \\ &= \frac{k_{+2} k_{+3} [B]_e}{k_{-1} k_{+3} + k_{+2} k_{+3} [B]_e + k_{-1} k_{-2} [Y]_e} \end{aligned} \quad (30.1)$$

$$\begin{aligned} A_2 / A_0 &= L_{st} / L_2 = \alpha_2 \\ &= \frac{k_{-1} k_{+3}}{k_{-1} k_{+3} + k_{+2} k_{+3} [B]_e + k_{-1} k_{-2} [Y]_e} \end{aligned} \quad (30.2)$$

$$\begin{aligned} A_3 / A_0 &= L_{st} / L_3 = \alpha_3 = 1 - \alpha_1 - \alpha_2 \\ &= \frac{k_{-1} k_{-2} [Y]_e}{k_{-1} k_{+3} + k_{+2} k_{+3} [B]_e + k_{-1} k_{-2} [Y]_e} \end{aligned} \quad (30.3)$$

$1/L_i$  は部分反応  $i$  に対する化学抵抗係数であるから (逐次⇒直列である)、全体を定電流で比較するときの電圧の分担の関係を (30.1, 2, 3) が与えているにすぎない。

5. 反応系 (24. 1, 2, 3) は実際によく出てくるメカニズムの一つであるから、とりあげているのであるが、その際よくいずれかの部分反応が平衡にあるとされる場合が多い。

a) 部分反応 (24. 1) が平衡の場合；

$A_1 = 0$  として、定常近平衡速度は次のように求まる。

$$v_{st}^{(1)} = \frac{k_{+2}k_{+3}K_1 [A]_e [B]_e [C]_e}{RT (k_{+3} + k_{-2} [Y]_e)} A_0^{(1)}$$

$$= L_{st}^{(1)} A_0^{(1)} \quad (31)$$

ただし

$$A_0^{(1)} = \mu_A^e + \mu_B - \mu_X - \mu_Y, \quad (31.1)$$

$$L_{st}^{(1)} = \frac{L_2 L_3}{L_2 + L_3}$$

あるいは

$$\frac{1}{L_{st}} = \frac{1}{L_2} + \frac{1}{L_3}$$

(31.2)

であり、反応 (24. 1) の化学抵抗は消え、 $A_1 = 0$  からの

$$K_1 = (k_{+1}/k_{-1}) = [AC]_e / [A]_e [C]_e$$

を加えておけばよい。

(32. 1) は  $A_0 = A_1 + A_2 + A_3$  で  $A_1 = 0$  とした場合であるが

$$A_0^{(1)} = A_2 + A_3 = \mu_{AC}^e + \mu_B - \mu_X - \mu_Y - \mu_C,$$

$$\mu_{AC}^e = \mu_A^e + \mu_C^e, \quad \mu_C^e = \mu_C$$

を意味する。

b) 部分反応 (24. 2) が平衡の場合；

$A_2 = 0$  の場合として次のように求まる。

$$v_{st}^{(2)} = \frac{k_{+1}k_{+2}k_{+3} [A]_e [B]_e [C]_e}{RT (k_{+2}k_{+3} [B]_e + k_{-1}k_{-2} [Y]_e)}$$

$$\times (\mu_A + \mu_B^e - \mu_X - \mu_Y^e) = L_{st}^{(2)} A_0^{(2)}, \quad (33)$$

$$L_{st}^{(2)} = \frac{L_1 L_3}{L_1 + L_3} \quad (33.1)$$

$$A_0^{(2)} = A_1 + A_3, \quad A_2 = 0 \quad (33.2)$$

c) 部分反応(24.3)が平衡の場合;

$$v_{st}^{(3)} = \frac{k_{+1}k_{+2} [A]_e [B]_e [C]_e}{RT (k_{-1} + k_{+2} [B]_e)}, \quad (\mu_A + \mu_B - \mu_X^e - \mu_Y)$$

$$= L_{st}^{(3)} A_0^{(3)}, \quad (34)$$

$$L_{st}^{(3)} = \frac{L_1 L_2}{L_1 + L_2}, \quad (34.1)$$

$$A_0^{(3)} = A_1 + A_2, \quad A_3 = 0 \quad (34.2)$$

さらにこれらから色々な場合が生ずる。

a. 1) (32)で  $k_{+3} \gg k_{-2} [Y]_e$  の場合;

$$v_{st}^{(1)} = k_{+2} K_1 [A]_e [B]_e [C]_e A_0^{(1)} / RT, \quad (32'.1)$$

これは(24.1)が平衡にあって(24.2)の順方向により律速されている場合で  $L_{st}^{(1)} \approx L_2$  を意味する。みかけの速度定数は

$$k_{ap} = k_{+2} K_1 \text{ となり,}$$

$$\Delta G_{ap}^{0\ddagger} = \Delta G_{+2}^{0\ddagger} + \Delta G_1^0 \quad (32(2))$$

であるから、順反応+2における活性化の標準ギブスエネルギーが(24.1)

の  $\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1$  でカバーされることになる。

a. 2) (32) で  $k_{-2} [Y]_e \gg k_{+3}$  の場合;

$$v_{st}^{(1)} = k_{+3} K_1 K_2 [A]_e [B]_e [C]_e [Y]_e^{-1} A_0^{(1)} / RT, \quad (32'.3)$$

この場合

$$\Delta G_{ap}^{0\rightleftharpoons} = \Delta G_{+3}^{0\rightleftharpoons} + \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 \quad (32'.4)$$

となり, (24.3) の順方向で律速され, 實際上, (24.2) も平衡となり見かけの活性化の標準ギブスエネルギーに寄与する。

b. 1) (33) で  $k_{+2} k_{+3} [B]_e \gg k_{-1} k_{-2} [Y]_e$  の場合;

$$v_{st}^{(2)} = k_{+1} [A]_e [C]_e A_0^{(2)} / RT, \quad (33'.1)$$

$$\Delta G_{ap}^{0\rightleftharpoons} = \Delta G_{+1}^{0\rightleftharpoons} \quad (33'.2)$$

となり, 反応 (24.1) の順方向により律速されることになる。

b. 2) (33) で  $k_{-1} k_{-2} [Y]_e \gg k_{+2} [B]_e$  の場合;

$$v_{st}^{(2)} = k_{+3} K_1 K_2 [A]_e [B]_e [C]_e [Y]_e^{-1} A_0^{(2)} / RT \quad (33'.3)$$

となり, 化学親和力は異なるが反応係数は a. 2) の場合と同じになる。

c. 1) (34) で  $k_{-1} \gg k_{+2} [B]_e$  の場合;

$$v_{st}^{(3)} = k_{+2} K_1 [A]_e [B]_e [C]_e A_0^{(3)} / RT \quad (34'.1)$$

となり, 化学親和力は異なるが反応係数は a. 1) の場合と同じになる。

c. 2) (34) で  $k_{+2} [B]_e \gg k_{-1}$  の場合;

$$v_{st}^{(3)} = k_{+1} [A]_e [C]_e A_0^{(3)} / RT \quad (34'.2)$$

となり、化学親和力は異なるが反応係数は b. 1) の場合と同じになる。

a), b), c) それぞれ二つずつ現われた特殊な極限の場合は次のような分岐に相当する。a) についてのみ示すが、他の場合も同様である。

$$L_{st}^{(1)} = \frac{L_2 L_3}{L_2 + L_3} \begin{cases} \rightarrow L_2 \quad (L_2 \ll L_3) \\ \rightarrow L_3 \quad (L_2 \gg L_3) \end{cases}$$

これに対応して化学親和力の方も

$$A_0^{(1)} = A_2 + A_3 \begin{cases} \rightarrow A_2 \quad (A_3 \rightarrow 0) \\ \rightarrow A_3 \quad (A_2 \rightarrow 0) \end{cases}$$

となり、化学抵抗の相対的消失が部分平衡を生じ、非平衡の部分反応のみにより速度が律されることを示す。律速段階に先行する部分反応は定常活性に対して平衡として寄与し、このために見かけの活性化の自由エネルギーは  $\Delta G^0$  によりカバーされる。平衡部分反応の  $\Delta G^0$  が、例えば触媒をかえることにより linear に変化するものとすれば

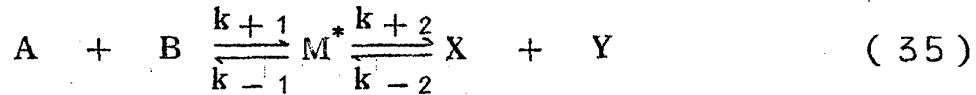
$$\Delta G_{ap}^{0\neq} = \alpha \Delta G^0 + \beta$$

のタイプの LFER が期待される。しかしながら、かなり強い拘束がかけられた場合であるから、前報にのべた LFER の方が一般的であり、各部分反応の進行を熱力学的に保証し、定常活性の化学親和力に対する各部分反応の化学親和力の割振が linear に決まることの方が Sabatier の原理が表現している内容に近いように思われる。



## 6. Arrhenius Model について

現在の反応論の基礎に S. Arrhenius (1889) に源を発する活性化の平衡モデルが存在することは衆知のことである。



「活性化錯体」を反応中間体と考えてよいのかという素朴ではあるが、基本的な問題をいまは不問にして反応系(35)を現象論的に考える。A-model では部分反応1を平衡として、

$$v_1 = k_{+1} [A] [B] - k_{-1} [M^*] = 0, \\ [M^*]_e = (k_{+1}/k_{-1}) [A]_e [B]_e \quad (36)$$

により、

$$v_2 = k_{+2} [M^*] - k_{-2} [X] [Y] \\ = k_{+2} [M^*]_e \left\{ \frac{[M^*]}{[M^*]_e} - \left( \frac{k_{-2}}{k_{+2}} \right) \frac{[X] [Y]}{[M^*]_e} \right\} \quad (37)$$

において  $\left\{ \right\} = 1$  として、(36)を使って

$$v_{\text{obs}} = v_2 = k_{+2} K_1^* [A]_e [B]_e = k_{\text{obs}} [A] [B]$$

と等置し、観測される速度定数は、

$$k_{\text{obs}} = k_{+2} K_1^* = k_{+2} (k_{+1}/k_{-1}) \quad (38)$$

であり、“Arrhenius の式”は、活性化の平衡定数  $K_1^*$  の定圧平衡式  $K_1^* = \exp(-\Delta G_1^{\ddagger}/RT)$  であって  $k_{+2} = kT/h$  とするのが、Rate process の論理であった。誠に気持が悪いが、現在の処越し難く前面に立ちだかっている。まず(36)を近平衡としてみよう。

$$v_1 = k_{+1} [A]_e [B]_e (\mu_A + \mu_B - \mu_{M^*}) / RT \quad (39)$$

次に、 $M^*$  について定常的であるとする

$$k_{+1}[A][B] + k_{-2}[X][Y] \\ = (k_{-1} + k_{+2})[M^*]$$

から、その定常濃度は次のようになる。

$$[M^*]_{st} = K_1^* [A][B] \left\{ 1 + \left( \frac{k_{-2}}{k_{+1}} \right) \right. \\ \left. \times \left( \frac{[X][Y]}{[A][B]} \right) \right\} \left\{ 1 + \left( \frac{k_{+2}}{k_{-1}} \right) \right\}^{-1} \quad (40)$$

ここで仮定として

$$k_{+1}[A][B] > k_{-2}[X][Y], \\ k_{-1} \gg k_{+2} \quad (41)$$

の条件をとり、化学親和力が(6)により

$$\mu_A + \mu_B - \mu_{M^*} = -RT \left( \frac{k_{-2}[X][Y]}{k_{+1}[A][B]} - \frac{k_{+2}}{k_{-1}} \right)$$

となることに留意して(39)は次のように書きかえられる。

$$v_1 = k_{+2} K_1^* [A]_e [B]_e \left\{ 1 - K^{-1} \left( \frac{[X][Y]}{[A][B]} \right) \right\}$$

従って

$$K \equiv K_1^* K_2^* = \frac{k_{+1} k_{+2}}{k_{-1} k_{-2}} \\ \gg \frac{[X][Y]}{[A][B]} \quad (43)$$

が成り立つ状況のもとで(定常)全速度は逆反応が無視されて Arrhenius Model

$$v = k_{+2} K_1^{\star} [A]_e [B]_e \quad (44)$$

が成立する。気持の悪さは、(41)と(43)が両立しうるか否かという点にある。(41)の第1の条件は問題はない。第2の条件で  $k_{+2} = kT/h$  としてみると

$$h \gg kT/k_{-1} = kT \cdot \tau_d$$

となり  $M^*$  の失活の時定数  $\tau_d$  が不確定性の関係にふれる。もっとも  $k_{+2}$  をそこまで追い込む必要はどこにもないという反論はあってよい。

(42)は、いま少し興味のある形に書き直せる。

$$\begin{aligned} v &= k_{+2} \exp(-\mu_{M^*}^0 / RT) \cdot \phi \\ &\times [\exp\{(\mu_A + \mu_B) / RT\} - \exp\{(\mu_X + \mu_Y) / RT\}] \end{aligned} \quad (45)$$

ただし

$$\phi = \exp\{-(\mu_A + \mu_B - \mu_A^e - \mu_B^e) / RT\} \quad (45')$$

(43)に代って

$$\phi \sim 1$$

あるいは

$$(\mu_A + \mu_B) - (\mu_A^e + \mu_B^e) \ll RT \quad (46)$$

のもとで(45)は次式となる。

$$\begin{aligned} v &= k_{+2} \exp(-\mu_{M^*}^0 / RT) [\exp\{(\mu_A^0 + \mu_B^0) / RT\} \\ &\times [A] [B] - \exp\{(\mu_X^0 + \mu_Y^0) / RT\} [X] [Y]] \\ &= k_{+2} [\exp(-\Delta G_1^{\ddagger} / RT) [A] [B] \\ &\quad - \exp(-\Delta G_2^{\ddagger} / RT) \cdot [X] [Y]] \end{aligned} \quad (47)$$

ここに

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_1^{0\neq} &= \mu_{M^*}^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0, \\ \Delta G_2^{0\neq} &= \mu_{M^*}^0 - \mu_X^0 - \mu_Y^0 \end{aligned} \right\} \quad (47')$$

従って

$$\left. \begin{aligned} \vec{k}_{(1)} &\equiv k_{+2} \exp(-\Delta G_1^{0\neq}/RT), \\ \overleftarrow{k}_{(1)} &\equiv k_{+2} \exp(-\Delta G_2^{0\neq}/RT) \end{aligned} \right\} \quad (47'')$$

がそれぞれ反応(35)の順及び逆方向の速度定数となる。条件(46)は活性化段階に対する近平衡の仮定と矛盾せず(43)よりはずっとゆるい。

現象論のわく内で中間体の濃度に定常値を用いて、(39)から(47)がえられたことは収穫であった。

(7)という条件を考えるために中間体 $M^*$ に対して定常的であることを最初に仮定する。

$$\begin{aligned} v_{st} &= v_1 = v_2 \\ &= \vec{k}_{st} [A] [B] - \overleftarrow{k}_{st} [X] [Y], \end{aligned} \quad (48)$$

$$\vec{k}_{st} = \frac{k_{+1} k_{+2}}{k_{-1} + k_{+2}} \quad (48)$$

$$\overleftarrow{k}_{st} = \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_{-1} + k_{+2}} \quad (48)$$

(48)は $\vec{k}_{st} / \overleftarrow{k}_{st} = K$ であることに着目して次のように書ける。

$$\begin{aligned} v_{st} &= \vec{k}_{st} [A] [B] \left\{ 1 - K^{-1} \frac{[X] [Y]}{[A] [B]} \right\} \\ &= \vec{k}_{st} [A] [B] \left[ 1 - \exp\left\{ -(\mu_A + \mu_B - \mu_X - \mu_Y)/RT \right\} \right] \end{aligned} \quad (49)$$

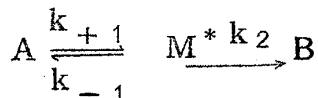
これが前の(42)と比較される。

$k_{-1} \gg k_{+2}$  のもとで  $k_{st} = k_{+2} K_1^*$  となり、活性化段階は部分平衡に接近する。問題は  $k_{-1} \gg k_{+2}$  の条件が中間体に関する定常の条件をおかすことではないかということであり、明らかに定常の条件は部分平衡成立の条件を含んでいなければならぬ。厳密に解けるモデルとの類推から<sup>\*</sup>、定常の条件は定性的に「生成し難く分解し易い中間体」に対して成立するものとみられるが、部分平衡成立の条件は分解過程のみに関するものであるから矛盾なしに含まれるものとする。

従って、(41)の第2の条件は、

$$\overset{\rightarrow}{k}_{st} = k_{+2} K_1^*$$

\*例えば



の場合、解は正確に求まって

$$[A]_t = [A]_0 \{ \exp(-\lambda_+ t) + \exp(-\lambda_- t) \},$$

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} [ k_{+1} + k_{-1} + k_2 \pm \{ (k_{+1} + k_{-1} + k_2)^2 - 4 k_{+1} k_2 \}^{1/2} ]$$

となるが、中間体に関する定常の近似では

$$[A]_t = [A]_0 \exp(-k_{st} t),$$

$$k_{st} = k_{+1} k_2 / (k_{-1} + k_2)$$

となる。tの大きな処では $\lambda_-$ の項が問題となるが、 $\lambda_- \sim k_{st}$ となる条件は

$$k_{+1} \ll k_{-1} + k_2$$

であり、段階1の部分平衡は、 $k_{-1} \gg k_2$ のもとで成立する $k_{st} \sim k_2 K_1^*$ であるから、明らかに後者は前者に含まれる。

となる為の条件であり、このもとで定常の状態は、

$$k_{+1} [A] [B] + k_{-2} [X] [Y] \doteq k_{-1} [M^*]$$

で近似される。(41)の第1の条件はこの左辺の大小関係で

$$k_{+1} [A] [B] \doteq k_{-1} [M^*]$$

すなわち、活性化段階に対して部分平衡(36)に近いことを保証している。

$$\begin{aligned} v_{st} = v_1 &= k_{+1} [A] [B] - k_{-1} [M^*]_{st} \\ &\doteq k_{+1} [A]_e [B]_e \exp\left(\frac{\mu_A + \mu_B - \mu_{M^*}}{RT}\right) \\ &= k_{+2} K_1^* [A] [B] \left[ 1 - \exp\left\{-\frac{(\mu_A + \mu_B - \mu_X - \mu_Y)}{RT}\right\}\right] \\ &= k_{+2} \exp\left(-\frac{\mu_{M^*}^0}{RT}\right) \left[ \exp\left\{\frac{(\mu_A + \mu_B)}{RT}\right\} - \exp\left\{\frac{(\mu_X + \mu_Y)}{RT}\right\}\right] \end{aligned}$$

これが(39)から、一見奇妙に思われる仕方で(47)がえられたからくりである。ところで(41)のもとで

$$\begin{aligned} &k_{+1} \exp\left(\frac{\mu_A + \mu_B - \mu_{M^*}}{RT}\right) \\ &= k_{+2} K_1^* - k_{-2} \frac{[X] [Y]}{[A] [B]} \\ &= k_{+2} K_1^* \left[ 1 - \exp\left\{-\frac{(\mu_A + \mu_B - \mu_X - \mu_Y)}{RT}\right\}\right] \end{aligned}$$

であるから、この定常的で部分平衡に近い系では

$$[A] [B] = [A]_e [B]_e$$

が成立していることになる。

ここで最初の疑問に戻ると、 $M^*$  を  $k_{+2} = kT/h$  ととる“活性化錯体”であるとする事は許されない。 $A + B \rightarrow X + Y$  の反応中間体であればよいわけ

で、 $M^*$  は  $A + B$  の原系に戻り易く、 $X + Y$  への分解にはいま一つ越さねばならぬポテンシャルの山があることになる。

以上の現象論的吟味によって、反応系(35)を、定常的で初段階が部分平衡に近いとすると、反応論における Master Equation ともいえる形の式(47)が成立するが、依然として反応中間体を經由する逐次反応のモデルと考えるべきで、不安定な activated complex そのものとする事は許されないことがわかる。恐らく現象論的にとらえる手だてではないのであり、反応のモデル形成への原型を与えるにすぎないのであろう。

### 文 献 及 註

- (1) 鍵谷, 化学反応の速度論的研究法(下), (化学同人, '70) 601~607 頁参照。
- (2) 例えば, A. Weissberger, ed., Technique of Org. Chem., Vol. VIII-Part 1(Interscience Publ., '61), Chap. VI., J, F, Bunnett; pp. 210~249 参照。
- (3) 鈴木, 妹尾, 山辺; 生産研究(東大生産技研), 18, No. 8, 232 (1966).

$$(4) \quad L_2 / (L_1 + L_2) = \frac{k_{+2}}{k_{-1} + k_{+2}}$$

$$L_1 / (L_1 + L_2) = \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_{+2}}$$

$$(5) \quad \frac{L_2 L_3}{(L_1 L_2 + L_1 L_3 + L_2 L_3)} = \frac{k_{+2} k_{+3}}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_{+3} + k_{+2} k_{+3}}$$

$$\frac{L_1 L_2}{(L_1 L_2 + L_1 L_3 + L_2 L_3)} = \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_{+3} + k_{+2} k_{+3}}$$

$$\frac{L_1 L_3}{(L_1 L_2 + L_1 L_3 + L_2 L_3)} = \frac{k_{-1} k_{+3}}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_{+3} + k_{+2} k_{+3}}$$