



問題6. 速度論的同位体効果

原子に複数の同位体がある場合、それらは同じ化学的原理に従う。しかし、質量が異なることから、運動に関する性質には違いが生じる。速度論的同位体効果とは、分子を同位体置換すると反応速度が変化する現象のことをいう。この概念は、1933年、アイリングとポランニーにより提唱された。それ以来、速度論的同位体効果により様々な有機反応や生化学反応の機構について詳細な情報がもたらされてきた。

分子の振動モードは量子化されている。また、伸縮振動モードの記述には調和振動子近似を用いることができる。振動エネルギー準位 E_v は次のように表される。

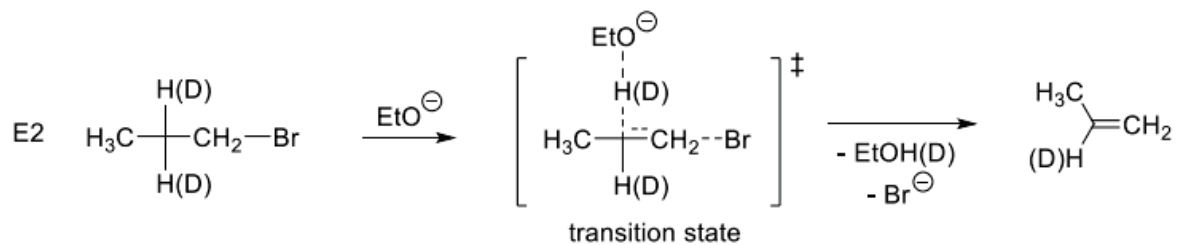
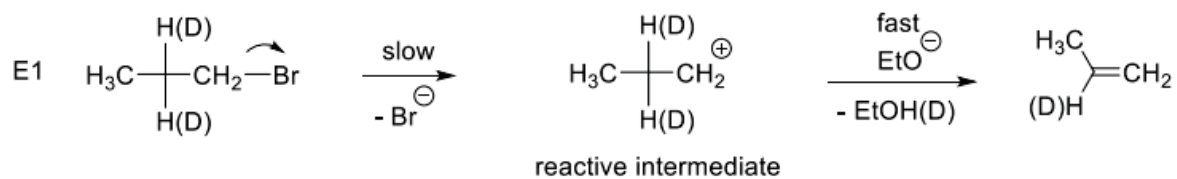
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu,$$

ここで、 $v = 0, 1, 2, \dots$ は振動量子数である。また、 ν は振動数であり、力の定数 k と換算質量 μ に依存する。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

計算に関する注：特に指定しない限り、同位体質量（単位：amu）を最も近い整数で近似せよ。

- 6.1 まず、単純な二原子分子である ^1HF から始めよう。調和振動子近似における波数（単位： cm^{-1} ）および下から2番目までの振動エネルギー準位（単位：J）を計算せよ。力の定数 k は 968 kg s^{-2} である。
- 6.2 同位体置換をしても、分子のポテンシャルエネルギー面は変化しないため、 k には影響しない。 $^1\text{H}^{\text{A}}\text{X}$ 分子、 $^2\text{D}^{\text{A}}\text{X}$ 分子（訳注：Dは重水素を表す記号である）の振動の波数がそれぞれ 2439.0 cm^{-1} 、 1734.8 cm^{-1} である。元素Xを決定せよ。
- 6.3 ゼロ点振動エネルギーは速度論的同位体効果の重要な因子である。いま、遷移状態においては結合が完全に開裂すると仮定する。また、分子は常に振動基底状態にあるという仮定も置く。この場合、（訳注：異なる同位体からなる分子間の）活性化エネルギーの差は、ゼロ点振動エネルギーの差と等しい絶対値を持つ。C-HおよびC-Dの伸縮振動の波数はそれぞれ 2900 cm^{-1} および 2100 cm^{-1} である。ゼロ点振動エネルギーの差のみを考慮して、C-HおよびC-D結合開裂の速度定数の比 $k(\text{C-H})/k(\text{C-D})$ を計算せよ。なお、温度は 300 K とする。
- 6.4 速度論的同位体効果により、反応機構における律速段階に関する情報が得られる。塩基性溶液中での、1-ブロモプロパンからのプロペン生成の反応速度定数を k_{H} 、1-ブロモ-2,2-ジジュウテリオプロパン（訳注：「ジュウテリオ」は重水素による置換を表す）からのプロペン生成の反応速度定数を k_{D} とすると、この2つの比 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ は 6.5 である。反応はE1機構とE2機構のどちらで進行するか。なお、E1機構は2段階の反応機構である。まずカルボカチオン中間体が生成し、その後 H^+ が脱離する。一方、E2機構は1段階であり、ハロゲン化物イオンとそれに隣接する水素原子が同時に脱離する。



- 6.5 2-ブロモ-3,3-ジジユウテリオ-2-メチルブタン、およびその重水素を軽水素で置換したものを考える。これらをエタノール中で加熱すると対応するアルケンが生成するが、この反応における速度論的同位体効果はどの程度か。