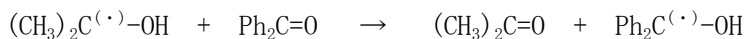


授業中に配布した RS (レスポンスシート) に挙げられた質問に対する回答です。記述に誤りを見出した場合には、ご連絡いただけましたら幸いです。

ここに書いた説明では不十分だと思われる場合、遠慮せず直接質問にきてください。おそらく、面と向かって話をしたほうが、互いに理解しやすいかもしれません。

- 次の反応について、アセトンができるので、水酸基の水素が引き抜かれるのだと思いますが、なぜメチル基の水素ではないのでしょうか。

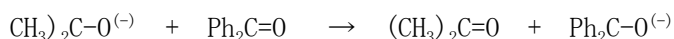


→ 授業中に、ラジカル的な水素引き抜きは、水酸基ではなくアルキル基で生じる傾向にある旨を説明しました。そのことからの類推で、この質問になっていると思われます。そういう意味で、教科書の記述を丸のみしようにとしない態度であり、大変よい質問だと思います。ただし、**この反応は、励起分子やラジカルによる水素引き抜きではありません**。教科書 p86 の図 6.1、ベンゾフェノンの光反応における二次過程で、教科書では「2-ヒドロキシ-2-プロピルラジカル (IUPAC 的には、2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルと呼びたい) は還元力が比較的強く、水素原子を供給して【(補足) 基底状態の】ベンゾフェノンをケチルラジカルに還元し、自らはアセトンとなる」の記述の部分です。さて、いくつか議論というか、説明するところがあります。

(1) まず、**ケチルの構造**について。一般には、ケチルとは、ケトンに電子が入って生じるラジカルアニオン種です。従って、この狭義の意味では、ベンゾフェノンケチルは、 $\text{Ph}_2\text{C}(\cdot)\text{-OH}$ **ではなく**、 $\text{Ph}_2\text{C}(\cdot)\text{-O}^{(-)}$ でなくてはなりません。(炭素の寄与が大きい π^* に電子を受け入れるので、 $\text{Ph}_2\text{C}(\cdot)^{(-)}\text{=O}$ と書きたいところですが、炭素の最外殻電子が 9 個になってしまっているもので、それでは構造式としてはダメなのですね。また、反結合性の π^* に電子がひとつ入ることで、C-O 間の**結合次数**も 2 より下がっているわけです。なので、その意味でも $\text{Ph}_2\text{C}(\cdot)^{(-)}\text{=O}$ と書かず、 $\text{Ph}_2\text{C}(\cdot)\text{-O}^{(-)}$ と書くことが妥当だとわかるでしょう。) ここで、たとえば、ベンゾフェノンケチルは、無水のエーテル溶媒中で、ベンゾフェノンを金属ナトリウムなどで処理をすることで生じると授業中に説明しました。この場合、生じたケチルは、対イオン (電荷を補償する陽イオン) として、ナトリウムイオンが近傍にいることになります。なので、 $\text{Ph}_2\text{C}(\cdot)\text{-O}^-/\text{Na}^+$ とかけます。さて、 Na^+ の代わりに、ケチルラジカルの近傍に H^+ がいることを考えてみましょう。すると、 $\text{Ph}_2\text{C}(\cdot)\text{-OH}$ となります。というわけで、中性のラジカル種である $\text{Ph}_2\text{C}(\cdot)\text{-OH}$ もケチルラジカルと呼んでしまっているわけです。

(2) 次に、ベンゾフェノンからケチルを生じるのが、**ベンゾフェノンの還元反応**であることについて。反応の前後で、酸化数を数えてもらってもよいです。しかし、 H^+ の付加や脱離、 OH^- の付加や脱離は、酸化数を変化させず、したがって酸化還元反応ではないということを思い出すと話は簡単です。 $\text{Ph}_2\text{C}(\cdot)\text{-OH}$ の構造を得るためには、ベンゾフェノンに対し、電子を一つ入れ (従って、還元し)、ラジカルアニオンとし、次いでプロトン H^+ を付加させます。ですので、トータルとして一電子分の還元であるということになります。これは、中性の水素原子がひとつ付加した場合と同じ還元反応です。有機化学でよく見られるヒドリド還元 (NaBH_4 とか、 LiAlH_4 を用いる) では、水素のアニオン (すなわち、ヒドリド) H^- が求核付加するものなので、二電子分の還元反応ということになります。 H_2 による接触水素化も同様に二電子分の還元反応です。

(3) さて、では質問の対象となっている反応をもう少しつぶさに見てみましょう。教科書の記述にもあるように、2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルが還元剤として働いています。ところで、上で説明したようにベンゾフェノンケチルは、ベンゾフェノンが電子を受け取ることで生成しました。では、アセトンケチルについて、この逆反応を考えたらどうでしょうか。アセトンのケチルラジカルが、より還元されやすいベンゾフェノンに電子を与え、還元するわけです。この電子移動反応のみを書いてみると、次のようになります。



つまり、より電子親和力の高い (還元されやすい) 分子が電子を奪う反応です。従って、ここで起きている反応の正体は、水素引き抜きではなく、**電子移動とプロトン移動**だろうと思われます。ただし、以上は、私の推測によるものであって、なにか文献を参照したり実験結果に基づいたりして述べているわけではありません。

(4) ここで仮に 2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルから水素原子 (水素ラジカル) が引き抜かれているものとして考えてみましょう。この場合、メチル基からの引き抜きが起きることを想定するのは、それなりにありえることのように思われます。さて、その時に生じる生成物は何なのでしょう。



今、メチル基から水素を引き抜いて形式的に生じたビラジカルのところで結合をつくると、アセトンのエノール体になりますね。これは、すぐにケト=エノール互変異性化して、アセトンを与えることになるでしょう。従って、実験的に得られた「最終生成物がアセトンである」ということが、(水素が引き抜かれているとして、その位置が) **メチル基上なのか水酸基上なのかの区別できるための情報にはならない**ことがわかります。

- ケチルラジカルってケトンのラジカルのことですよ。

→ そうです。上の質問の答えの一部、(1)を参照してください。

- ベンゾフェノンの反応機構の水素引き抜き反応で、 $\text{Ph}_2\text{C}^{(\cdot)(-)}=\text{O}^{(+)}-\text{H}$ は生じるのですか。生じる場合、カルボニル炭素の最外殻に電子が9個あるが、最外殻に8個より多く電子が入ることができるのですか。

→ 上の質問の答えの一部、(1)を参照してください。質問者の指摘の通り、 $\text{Ph}_2\text{C}^{(\cdot)(-)}=\text{O}^{(+)}-\text{H}$ では構造式としては適切ではありませんから、 $\text{Ph}_2\text{C}^{(\cdot)}-\text{O}-\text{H}$ と書くことになります。これは、上に結合次数で説明したように、ケチル（ラジカルアニオン）を、 $\text{Ph}_2\text{C}^{(\cdot)(-)}=\text{O}$ と書かず、 $\text{Ph}_2\text{C}^{(\cdot)}-\text{O}^{(-)}$ と書くべきであることに対応しています。なお、原子ごとに割り当てられている価電子を共有して生じているものとして、結合を書いている構造式のルールの上ではこのような制約がありますが、電子の配置をすべて分子軌道で考えていく場合には、そもそも価電子という概念が必要なくなりますので、構造式のルールの制約を受けない分子の構造、たとえばジボラン B_2H_6 で見られるような三中心二電子結合など、を考えることができるようになります。ですから、ある分子種の本質を捉えようとするとき、構造式で書くことのできる電子構造にこだわりすぎる必要はありません（構造式として書いてよいかどうかは別です）。

- $^3\text{n}\pi^*$ が水素引き抜きをするのはわかったのですが、 $^3\pi\pi^*$ が水素引き抜きをしないのがよくわかりません。

- $^3\text{n}\pi^*$ だと水素引き抜きが起き、 $^3\pi\pi^*$ だと起きない理由をもう一度説明してください。

→ 先に実験結果としての事実があるわけですが、それをどう説明するかということですね。では、ある位置で相手から水素原子を引き抜くものとして、その水素原子（原子核と一つの電子）との間で結合をつくるべき電子は、それぞれ、どのような軌道に入っていますか。 $^3\text{n}\pi^*$ の場合は、 n 軌道に入っていた電子対のうち、ひとつが π^* に行ってしまう、 n 軌道に不対電子がひとつ残っています。また当然、遷移先の π^* にも不対電子がはいっています。これらのうち、どちらが実際に反応しているでしょう。生成物の構造（水素との結合位置）からは、酸素の n 軌道の電子だとわかります。これらの反応性の差は、ハード・ソフトの概念で説明できると思います。さらに、教科書 p87 の記述によれば、4-フェニルベンゾフェノンの場合、 $^3\pi\pi^*$ はビフェニル発色団に起因しています。つまり、カルボニル基の π や π^* というより、ビフェニルの芳香環に非局在化した分子軌道に由来した遷移ということです。特に明示されているわけではありませんが、図 6.2 でフェニル基上の置換基によりエネルギーが上下している $^3\pi\pi^*$ 状態も、これだけの置換基効果を考えている以上、同様にフェニル基上の分子軌道が関与した遷移でしょう。したがって、励起状態の電子配置において2つの分子軌道には入っている不対電子はどちらも芳香環上に非局在化しているわけです（分子軌道に応じて、各炭素上でのスピンの密度には差があるかもしれませんが）ので、かなりソフトであるといえるでしょう。

- ベンゾフェノンの反応で、励起状態の $^3\text{n}\pi^*$ が生じたときに、水素引き抜き反応が酸素上のラジカルによって起こりますが、炭素上のラジカルによって起こらないのは He_2 （2ヘリウム分子）が生じない理由と同じですか？

→ 質問者の真意ははかりかねるのですが、おそらく勘違いでしょう。 He_2 に関していえば、 σ 、 σ^* のそれぞれに電子を2つずつ配置せざるを得ないため、実質の結合による安定性がない（結合次数がゼロになる）ことが理由となります。たとえ今は π^* に入っている電子を使うことになったとしても、新たにできる水素との結合に関する分子軌道が反結合性であるということではありません。

- ($^3\text{n}\pi^*$ 、 $^3\pi\pi^*$ によって生味で起こるかどうか、電子配置および溶媒効果によって決定するのがわかったが、) 水素引き抜きが起こる要因は他にあるのか。

→ カッコの中の部分は、教科書の図 6.2 についてでしょう。 $^3\text{n}\pi^*$ が T_1 であるとき水素引き抜きが起きる、 $^3\pi\pi^*$ が T_1 であるとき水素引き抜きが起きない、というのがこの説明での前提事項です。たとえば他の要因として、授業中に説明した内容を思い出してください。つまり、分子内での水素引き抜きがありえるなら、分子間の水素引き抜きは競争に勝てないので、正味の反応は起きない。そのほかにどんなことがあり得るのかは考えてみてください。

- 三重項状態で水素引き抜き反応をするケトンの話で、 $^3\text{n}\pi^*$ では分子内よりも分子間の水素引き抜きの方が遅いとやったが、分子内では同じように水素引き抜きが起こるのか。

→ 教科書 p87、図 6.2 の中ほどの、2-メチルベンゾフェノンの反応をみてください。本文では、p88、セクション 6.1.2 の直上の段落で触れています。授業でも説明したとおり、水素引き抜きの部分は、分子内で起きている反応も分子間で起きている反応と本質的に同じです。ただし、図に示されているように、すぐに基底状態の2-メチルベンゾフェノンにもどってしまうためにピナコール型の二量化反応にはなりません。なお、あらためて説明するまでもありませんでしょうが、分子内反応においては、分子間反応では必要とされる相手分子が正

しい配向で衝突する部分が、あらかじめ決まった距離に固定されています。この距離、配向が反応に不向きであれば、分子内反応は全くおきないことになります。反応に向いている場合には、分子間の衝突を待たずに反応することが可能になります。つまり、アレニウスの式の前指数項の部分が大きくなるわけですね。そのため、分子間反応は、(もし生じるのであれば) 分子内反応に競争で勝つことが大変難しくなります。

- $\pi\pi^*$ 遷移が反応に関与することは無いんですか。

→ まず1点目。 $\pi\pi^*$ 遷移がはじめに起きたとしても、その後に生じる励起状態が $\pi\pi^*$ であるかどうかは判りません。教科書の p77 の記述や、図 6.1 を確認する限り、ベンゾフェノンの S_1 は ${}^1n\pi^*$ です。しかし $S_0 \rightarrow S_2$ 以上の遷移も当然あるわけです。通常は Casha 則に示されるように、励起直後に S_1 まで失活しますので、 S_1 を生成してから以降を考えれば十分なので、わざわざ $S_0 \rightarrow S_2$ 以上の遷移を明記していないだけです。

2点目。質問が「 $\pi\pi^*$ 励起状態が反応に関与することは無いのか」としてみましょう。答えは、水素引き抜きではないというだけで「ある」です。あとでその例が出てきます。

- 水素引き抜きのところをもう少し詳しく知りたいと思った。

→ 質問者に逆に質問です。もう少し詳しく知りたいのは、どのあたりについてでしょうか。授業では時間に限りがありますので割愛しましたが、たとえば教科書 p80 の4行目からの説明も読んでみてください。

- 図 6.1 の反応で、律速段階はどこでしょうか？ 自分的には、水素引き抜き反応の部分だと思ったのですが。

→ 律速段階は、多段階で進む一連の反応の中で、もっとも速度の遅いものです。速度定数で調べてみましょう。初期過程においては、図に書き込まれた数値などから判るように、光の吸収 ($\sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$)、項間交差 ($\sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$)、水素引き抜き ($1.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)、消光 ($\sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) となっています。はじめの2つは一分子過程、後の2つは二分子過程なので速度定数の単位が異なっています。このままでは次元が異なる数値なので直接比較できません。では相手基質の濃度はこういった範囲になるのでしょうか。もっとも濃度の高い上限の一例として、周囲すべてが水、つまり水中の水の濃度を考えてみましょう。1L = 55.6 mol なので 55.6 mol/L です。水素引き抜きにこれを当てはめると、擬一次の反応速度定数(相手基質が溶媒のように大過剰にあるとみなし、反応によって濃度が変化しないものとする、二次反応も一次の反応速度で解析することができる)は、 $(1.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}) \times (55.6 \text{ M}) = 7.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 程度ということになります。これが水素引き抜きの反応の上限に近いことがわかると思いますが、項間交差や消光に比較して 1000 倍以上遅いです。従って、質問者の見通しのとおり、水素引き抜きが律速段階となっています。ところで、この速度定数は、教科書 p70 の表 5.1 の中で見比べてみると、反応でも比較的遅い部類に入りそうです。実際、蛍光などと競争しなければいけないのであれば負けてしまう程度ですね。この反応が T_1 から生じるものであるため、リン光過程や項間交差などのもっと遅い過程と競争すればよいので、反応がおきることが可能になっているのです。

- 初期過程での反応が初期反応(教科書 p85、下から4行目)ですか？

→ この文脈では、そのように読んでもらって構わないです。

- 「中性種」っていうのは、+でも-でもないってことですか。

→ そうですね。電気的中性種のつもりでそう言いましたので、ご指摘の通りの意味です。なお、単にラジカル種という場合は、通常電気的中性で、形式電荷をもたないものになります。電荷をもつものは、ラジカルカチオン、ラジカルアニオンなどです。

- 励起してできた分子の状態、電気的符号は書ける？書いてはいけない？

→ 電気的符号って、電荷ですよ。それぞれの原子に形式電荷を書き込むことは可能です。また、そのような考え方に基づいた確認作業というのも、どこかで必要になってくるはず。書く以上は正しく書かなくてはなりません。ただし一方で、形式電荷およびケクレ構造式の考え方は、分子軌道の考え方と完全に一致するものではありません。なので、励起状態の分子の電子配置を構造式における価標(結合を表す棒線)で正確に表すことはできません。従って、適宜共鳴式等を用いて表していくことになるでしょう。そうすると、形式電荷をおく原子もいつも一つのみであるというわけにもいなくなる場合がでてきます。このようなことを曖昧にするために [構造式]* として励起状態を表し、光化学反応により生じる活性種をたとえば [構造式] $^{+ \cdot}$ のように記し、特定の原子に電荷や不対電子を対応させない書き方をする場合も多いです。話はぐるっと回ってくるわけですが、しかしながら結局のところ、後者のような書き方がなされていても、その分子種がどんな反応をするのか考える場合には、形式電荷や実電荷、電子密度、スピン密度といったものがそれぞれの原子ごとにどうであるのかということを知る必要がでてきます。

- 無水物のエーテルをつくる反応について復習しようと思います。

→ がんばりましょう。

- カルベンの発生方法は、炭素ラジカルの発生方法とどう違うのですか。
 - 炭素ラジカルとカルベンは異なる分子種ですから、それぞれ異なる発生方法があり、異なる反応性を持ちます。カルベノイドの発生方法のひとつは、クロロホルムを強塩基で処理することです。また、ジアゾ化合物からの N_2 脱離によって生じさせることも多いです。
- かご溶媒が何かわかりません。溶媒分子に囲まれているということですか。
 - そんなところですよ。教科書では、「かご溶媒」と書いていますが、**solvent cage** なので、「溶媒による檻」といったところです。その効果や現象そのものを扱う場合は、「(溶媒による) かご効果」「溶媒かご」といった使い方をしたいと思います。「かご溶媒」の場合、そのかごを形成する溶媒というニュアンスになる気がします。ちなみに、「**cage**, かご」はフルーツを盛りつけたり、赤頭巾ちゃんがおばあさんのお見舞いに持っていく、ザルとかバスケットというより、中のものを閉じ込める「虫かご」、「鳥かご」の方です。**cage** で画像検索すると、鳥籠の絵がでてくると思います。某アメリカの映画俳優の顔もでてきますが（笑
- 分散しないで反応を続けるとありましたが、どのような力が働いているのですか。
 - 溶媒によるかご効果の話でしょうか。特別な力が働いているわけではありません。単に相対的な速度の問題です。つまり、A と B が近傍にいて周囲を溶媒に取り囲まれている状態から、A と B が反応する過程と、拡散により離れていく過程（離れてしまえばすぐには反応しなくなる）が競争するものとします。分散よりも A と B の反応の方が速ければ、分散する前に反応が済んでしまうわけです。反応基質の種類によるわけです。他方、溶媒中への分散の速度は温度や溶媒の粘度にも依存して変化します。なので反応条件にも依存します。
- 初期過程と二次過程の境界は、中間体を挟むとき二次になるのですが、中間体がないものや、2回以上はさむときどうなるのか？見落としてただけかもですが。
 - 教科書の説明のとおりです。質問者のいう「中間体がないもの」は、教科書の「初期過程で最終生成物が直接生成する光反応も数多くあるが、」のことですね。また、「2回以上」の場合でも、初期過程は、はじめに光をうけて直接生じる部分まで、それ以降はすべて二次過程です。
- ちょうどジエチルエーテルと THF の金属 Na における無水化をやっていたため、ベンゾフェノンの役割を確認できてよかった。この授業での反応もふくめ、また確認したい。
 - よいタイミングでした。役にたててよかったと思います。ただし、卒業研究などで行っていく内容についてはたまたま授業で出てきたから知ることができた、ではまずいので、自分が行う操作ごとの意味や目的をきちんと把握して行うようにしてください。さもないと予定通りの結果にならなかったり事故につながったりします。質問者がそうしていないというつもりではありません。全員に対する一般的な注意事項ですので、あしからず。