

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。

- 教科書 p91、図 6.3 で、一重項状態からメチル基が消えていました。一重項状態と三重項状態は電子の向きが違うだけで、外見 (構造) は同じですよ。
- 気づいていませんでしたが、ご指摘のとおり、**図版の間違い**ですね。2つのスピンの相互作用していない (2つの二重項) とくと、骨格 (結合の様式) は変わりません。構造という言葉には、配座まで含まれる場合がありますので、「構造が同じ」という言葉には注意する必要があります。あと、「電子の向き」ではなく、電子の持つ「スピンの向き」な。
- A-D に光を当てると、(電子配置図：省略、左 A の励起状態と D、右 A のアニオンと D のカチオン) のどちらが生成されやすいのですか。
- 質問者の意図は、「① A の homo にある電子が A の lomo に遷移すること」と「② D の homo にある電子が A の lomo に遷移すること」のどちらが起こりやすいのか、という質問でしょうか。そういう意味であれば、**とても良い質問**だと思います。さて、遷移の起こりやすさについては、教科書 4.4 節あたりにまとめられていました。その中に、p53 に、その軌道間の空間の重なりが大きく影響すると書いてありましたよね。だから、A と D が別の分子である場合、「① A の homo にある電子が A の lomo に遷移し、③ その後の発エルゴンの電子移動により、A のアニオンと D のカチオンを生じる」場合の方が、「② D の homo にある電子が A の lomo に直接的に遷移することにより同じ A のアニオンと D のカチオンを生じる」よりも起こりやすいと思われます。とはいえ、次回の授業でくわしく扱う予定 (p100~106) ですが、光励起が、直接、電子移動的であるようなことも十分にあり得ることになります。実験的に区別するためには、どういった波長の光を吸収しているのか、そしてそれが A や D の単独のときと同じなのか、といったことを比較検討することになるでしょう。もし①のようなことが起こるなら、単独の A の場合と同じ波長の光を吸収して起きる過程になりますが、②の場合は、単独の A と単独の D と異なる波長の光を吸収するはずですよ。
- 一重項と三重項、ISC がおきなければ、(反応に関与する励起状態は) 一重項のみと考えるのでよいのですか。
- 基本的に、ほとんどの場合、その通りです。例外をのぞき基底状態は一重項ですから、光励起によって、直接生じるのはスピン許容の一重項励起状態 (第一励起として、 S_1 としておきましょう) です。項間交差 (ISC) が無い (他の競争過程が速い) なら、 T_1 は生じません。ただし、ある条件下では、 $S_0 \rightarrow T_1$ 吸収が観測される場合もできます。ある励起状態から基底状態になるときに光の放射が起きるなら、この逆の吸収もおきるのです。なので、いくらスピン禁制の遷移であるとはいえ、実際にリン光が観測される系であれば、原理的に $S_0 \rightarrow T_1$ 吸収も可能はずです。教科書 p75 下 4 行目からには、重原子効果の結果、タングステンの錯体が $S_0 \rightarrow T_1$ 吸収帯 (教科書 p76、図 5.2) を示す例が示されています。教科書 p76 の中ほどには、アセトフェノン、ベンゾフェノンの $S_0 \rightarrow T_1$ 吸収についての記述があります。もちろん、モル吸光係数の小さい吸収帯 (遷移確率の小さな遷移) により生じる励起状態の量は (吸収する光子が少ないのだから) 少ないはずですよ。なので、 $S_0 \rightarrow T_1$ 吸収が観測でき、従って直接 T_1 を生じることが可能であっても、ある実験において光吸収の結果直接生じている励起状態が T_1 のみであるとはならないことも多いと思います。励起時にどのような波長を用いるかによっても変わるのでしょうから、いつも必ずとまでは言いませんが。
- 一重項ビラジカル、三重項ビラジカルについて、スピンの向きが違うからということはおわかりですが、でも、図 6.3 (p91) をみても、なんだかまいわかりません。
- 図の上側は、2つの不対電子 (ラジカル中心) が、互いに独立でいる場合の模式図です。二重項 (要は、一つのスピンの向きが分子内に2つあるものとして振るまいます。この場合は、一方のスピンの向きが、もう一つのスピンの向きに影響を与えることはありません。外部磁場があれば、その磁場の影響下にあるすべてのスピンは、必ず、上向きか下向きか (外部磁場と同じ向きか逆向きか) のいずれかになります。外部磁場がないときは、すべてがてんでんばらばらの向きを向いています。 (上か下かがばらばらなのではなく、上も下もなくいろいろな方向を向いているイメージです。そもそも、上とか下とかを決める磁場がないのですから。) 図の下向きの矢印の下側は、「距離が近づく」か「結合を介して」2つのスピンの磁気的な相互作用をすると、「一重項状態または三重項状態となる」ことを示している図です。電子スピンは小さな磁石としての性質を持つので、もう一つのスピンがこの磁場の影響を受けるということは、外部磁場がなくても、2つめのスピンの向きが、1つめのスピンと同じ向きか逆向きかに限定されるということを意味します。授業中に行った以上の説明は、図のキャプションとほとんど同じことの繰り返しなのですが…。

- ラジカル状態のときに↑や↓など、すでに向きはきまっているということですか？（質問者は、片羽の矢印を用いていますが、同じことですし、そもそも片羽の矢印がフォントにないので代用）
- ひとつ上の質問にも関係すると思います。すでに向きがきまっているということではありません。ラジカル中心が周囲から独立して（磁氣的相互作用なしに）存在しているとき、スピンの向きは、あらゆる方向を向いていると考えてよいです。ただし、図に書くときは適当にある方向を割り当てます。なお、「上」とか「下」とか言っているのは、便宜的な言い方であって、外部磁場があったときにそれと同じ方向、逆向きの方向という意味であり、我々が認識する上下（重力の方向について、その向きか逆向きか）とは異なります。（行ったことは無いですが）団体さんが重力のおよばない宇宙空間に行ったときに、その宙を遊泳している全員が同じ方向に足を向けていることはないでしょうね。そもそもひとりずつについて上下がないんですから。外部磁場（や、そのほかの要因によるような磁氣的相互作用）のない状況で、スピンのあらゆる方向を向いているというのは、これと同じです。
- 結合回転する理由がよくわかりません。
- 分子が**熱運動しているから**です。（他に、どう言えと？）
一重項のビラジカルのように速い反応が競争する場合には、結合の回転が見られない（競争の結果として、結合の回転の前に反応してしまう）ことがあり、その場合は立体選択的に生成物を与えることになります。
- p92あたりの説明での、三重項状態での遅い反応での結合の回転によってどうなるのか、よくわかりません。スピンが逆になるということですか？
- スピンの反転については、現時点では、これが顕著に結合の回転の影響を受けているものであるという説明はしていません。結合の回転によっては、ただ、分子の形が変わるのです。いま、分子の形が変わる間がなければ、かならず初期の配置のまま反応して生成物を与えることになりますが、分子の形が変わる間があれば、初期配置と異なる構造の生成物が得られます。ビラジカルが三重項のままでは、ひとつの分子軌道の中にその不対電子2つが同時に入るわけにはいきませんから、基底状態の構造として結合を作ることはできないですね。なので、ラジカル中心同士が1つの結合を作るためには、まずスピンの反転することが先決です。なので、三重項ビラジカルはスピン反転を待たないと反応できないので、反応自体が遅いことになります。そうすると、それを待っている間に結合の回転や分子の立体構造の変化が十分に起きることができるのです。
- 一重項ビラジカルと三重項ビラジカルの反応性の違い。
- ひとつ上の質問の答えを参照してください。今日の授業で説明した中心的なトピックスだと思うんですが。orz
- 教科書 p92、式(6.5)のレギオ特異的な反応が吸エルゴンので反応が起こり得ない理由がよくわからない。
- 教科書の記述についてということですね。質問者は勘違いをしています。授業でも説明したつもりでしたが、教科書を、あらためて落ち着いて読み直してください。質問者の「式(6.5)のレギオ特異的な反応が吸エルゴンので反応が起こり得ない」は誤りです。正しくは「式(6.5)のレギオ特異的な反応が、【三重項励起錯体からの多段階過程で起きているのだが、これに競争する過程、励起錯体からの協奏的な付加反応（ビラジカルを経由しない反応）は、】吸エルゴンので反応が起こり得ない」なのです。
まず、この反応がレギオ特異的であることは、励起状態が一重項なのか三重項なのかということとは直接の関係はありません。はじめに励起シクロヘキサノン(CH^*)が、1,1-ジメトキシエチレン(DME)との間で、励起錯体 exciplex を形成するのですが、この錯体の構造をそのまま反映させた位置選択性となるからです。協奏的な反応が吸エルゴン過程になってしまうのは三重項だからです。**同じスピンの向きの不対電子がひとつの結合性の分子軌道を占めることはできないので、反結合性の軌道に電子1つを配置した、すなわち励起状態の生成物を与えることになるため、吸エルゴン過程となります。**
- p92、式(6.5)について。生成物に種類の構造の違いは何ですか。
- シクロヘキサン環とシクロブタン環で共通となっている2つの炭素原子がありますね。構造式中、黒丸があったりなかったりする炭素です。この黒丸はシクロアルカン上の置換基が紙面手前なのか奥向きなのかを区別する記号ですので、この炭素上の立体化学が逆です。もっと言えばその黒丸が「その炭素上で紙面手前側に突き出た水素」を表しているものとして読んで OK です。注目していながら黒丸がかかれていない炭素は、「その炭素上で紙面奥向きに水素が突き出している」ことになります。つまり、シクロブタン環をつくる2本の結合がシクロヘキサン環に対して、左の図では奥向きと手前向きなのでトランス配置、右の図では両方奥向きなのでシス配置です。（シクロヘキサンは、平面型ではなく椅子型の配座で考えてみてください。シス配置では、必ずアキシアル-エカトリアルの組み合わせなので問題ないですが、トランス配置でも、アキシアル-アキシアルの2つの間では縮合環を作ることができませんが、エカトリアル-エカトリアルでは可能となりますね。）

- ノリッシュ I 型とノリッシュ II 型の説明をもういちどお願いします。

→ 教科書 p89 の表 6.1 にもまとめられています。

Norrish type I reaction : α 開裂 (カルボニル基の α 結合位置の均一結合開裂)

Norrish type II reaction : 水素引き抜き。典型的には、カルボニル酸素が分子内 γ 位の水素を引き抜き、ビラジカルを生じたのち、 β 開裂によりエノールとオレフィンを与える反応 (教科書 p80、式 (5.4)、式 (5.5.)) (※ ノリッシュ (人名) のスペルは、始めに板書した **Norrish** が正しそうです。授業で **Norrish** に訂正しましたが、再訂正です。Norrish という表記を何処で見たのだっけか。)

- 式 (5.4) の説明の後あたりにやった反応がよくわからなかった。開裂していない? 式(6.5)の反応で、最後の生成物の違いがよくわからない。

→ うーん、こういう質問は、**授業中に訊いて欲しいなあ**。その場で説明するほうが、互いに楽じゃないですか? 授業でも説明ごとに区切って、そのつど確認してるつもりなんですけど orz

式 (5.4) について、ビラジカルからエノールとオレフィンを与えるところでは、 β 結合が開裂してますよね。開裂しているから 1 分子から 2 つの分子を生じている。2 番目の質問は、2 つ上の質問と同じなので割愛。

- 式 (5.4)、(はじめに生じた励起状態で、板書した点電子構造において) π 結合に使われていた 2 つの π 電子が、なぜ 1 つずつ分かれて O 上と C 上にあるのか。よりエネルギー的に近い空軌道をもつ C または O 上に 2 つペアで入らないのか。

→ まず、「 π 結合に使われていた 2 つの π 電子が、」は、授業中にした説明とは異なります。ここでは、 $n\pi^*$ 励起状態を考えています。従って、O 上にいるのは、もともと孤立電子対として存在していた n 軌道の電子のひとつです。その軌道にいたもうひとつの電子は、反結合性の π^* 軌道に遷移しているのですが、 π^* 軌道の係数は O 上より C 上で大ですよね。なので、C 上に不対電子を書いています。ただし、(励起状態のような電子構造をもつ分子種をひとつのケクレ構造式で正しく書くことはそもそもできないのですが、) $C=O$ は、反結合性の π^* 軌道に電子が入ることにより結合次数が 2 より下がっていること、炭素-酸素間を二重結合のまま記すと、炭素上の最外殻電子が不対電子を含めて 9 個ある形になってしまうこと、から、その共鳴構造式として π 電子 2 個を酸素上の孤立電子対として動かした構造式を書いているのです。

以上、授業中にも同じことを解説したつもりだったんですが、聞き落としました? orz

- 酸化還元電位、仕事関数、イオン化ポテンシャルなど、再度整理する必要があると思った。

→ よろしくをお願いします。

- 式 (6.4) で、少しわからないところがあった。

→ で、それはどこですか?

- 計算で記号、数字がどれを向が示しているのか、よくわからなくなる。

→ 「向」は、「何」のつもりかな? まあそうだとすると、ひとつずつ確認しながら進めるようにしましょう。その作業において生じた具体的な質問であれば、ひとつずつお答えできます。放置せずに質問しにきてください。

- 教科書 p114、式 (6.17) (右下の構造、波線を用いた価標を用いた構造式) は、cis, trans 両方ありえる (両方の混合物である) と言っていたが、この波線を用いた価標は、光化学特有のものなのか? 有機化学では見たことがない。

→ 有機化学の教科書でも普通に使われていると思います。

- 教科書 p91、式 (6.4) で、なぜカルベンが求核になるのか、よく分かりませんでした。

→ 「なぜこのカルベンが求核になるのか」は、「求核種として振舞うのか」なのか「求核攻撃を受けるのか」のいずれのつもりなのか判然としませんが、まあ解答は同じです。(これも授業中に言ったんだが、ききおとしたかな? orz)

カルベンは、炭素の荷電子 4 つのうち、2 つは共有結合に、2 つは孤立電子対に使われています。そのため、最外殻電子数は 6 で、八偶子 (オクテット) を満たしていません。そのため、ボラン BH_3 などと同様にルイス酸として振舞います。また、同時に孤立電子対を持ちますので、ルイス塩基としても振舞います。

- flipping は、アミンなどの立体反転のことであってますか?

→ 大丈夫です。なお、長々と説明に時間を要するものでもないですし、内容の把握に関係するものですから、自信がなければ、授業中に遠慮なく訊いてください。

- さて、今回の RS まとめプリントには、何回 orz がでてきたでしょう orz