

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。

→ 【補足】 授業で、カルベンから**ケテン**を経由する反応のメカニズムについて説明しました。授業中に人名反応を提示しませんでしたので、ここで補足として提示しておきます。**Wolff 転位** (ウォルフ転位) です。実際、Wolff 転位は、熱条件 (加熱、または、銀イオンなどの触媒) での反応と、光条件での反応とが知られています。また、カルボン酸ハロゲン化物とジアゾメタンから炭素が 1 個増えたカルボン酸誘導体を得る手法である、**Arndt-Eistert 反応**も、Wolff 転位を鍵として含む重要な反応です。さらには、ケテンを経由する反応は、**イソシアナート ($R-N=C=O$)**を経由する、**Curtius 転位**や **Hofmann 転位**などとセットにしておく (ほぼ同じ機構で進行するので) 覚えやすいです。

→ 【補足】 授業で、 M_1^* から M_2 へのエネルギー移動が**ダウンヒル**で生じるためには、 M_1 の励起エネルギーが M_2 の励起エネルギーより大きい、と説明しました。補足です。エネルギー移動は、必ずダウンヒルで起こるわけではなく、**等エネルギー的にも生じることが可能です**。なので、 $M_1^* \rightarrow M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_2^*$ のように、同じ発色団間での励起エネルギー移動も重要で、忘れてはいけません。このような等エネルギー過程の場合は、方向性が決まっているというよりも、あちらこちらへと飛び移ることができるので、特にその同じ発色団が数多く集合しているような系で、エネルギーの**ホッピング**という用語を用いることがあります。

● 図省略。ここ (式 10.83 において、カルベン中間体からケテンを生じる) での丸でかこんだ部分の電子の動きを表す矢印はよくわかったのですが、ここ (ケテンに水酸化物イオンが求核攻撃する) の丸でかこんだ部分の矢印で、なぜこのように電子が動くのかわからなかったです。

→ 質問者がなぜそのような質問をするのか、わかりません。質問者がわかったと言っている丸で囲んだ部分も、わからないと言っている丸で囲んだ部分も、**まったく同じ**では? カルボニル基炭素上への求核攻撃に対し、カルボニル二重結合電子を、いったんカルボニル酸素に入れ、次いで二重結合に戻すと同時に、カルボニル炭素上から結合 1 本を脱離させています。カルボニル基のケミストリとしてごく一般的な書き方だと思います。

● 再吸収 (trivial mechanism) って、はじめの吸収よりも強度は弱くなってしまいうんですか。

→ ① 光子の数。放出された蛍光に対して、吸収は、ランベルトベール則にしたがってモル吸光係数に比例、濃度に比例、光路長に比例して生じます。なので、その波長におけるエネルギー受容体の吸収の強さ (吸光係数の大きさ) や濃度が十分なら、放出された光子をすべて吸収する場合もあり得るかもしれません。場合によっては、再吸収された結果の励起状態の数 (再吸収した光子の数) は、はじめの励起状態よりずっと少ないこともありえるでしょう。

② 通常は「強度」とは表現しませんが、エネルギーの大きさについても言及しておきます。励起エネルギーが M_1 より M_2 で大きい場合、 M_1^* から M_2 へのエネルギー移動はダウンヒルで生じることになります。この場合は機構によらず、励起エネルギーが小さくなるわけですが。上の補足でのべたような同じ発色団間の励起エネルギー移動の場合には、励起エネルギーは小さくなりません。

● Förster 機構では M_1^* での遷移 (励起状態から基底状態へ) と M_2 でおきる遷移 (基底状態から励起状態へ) は、ほぼ同時に起こるというので正しいですか。

→ 正しいです。「ほぼ」も不要です。完全に同時に (協奏的に) 起きます。

● Förster 機構 (での励起エネルギー移動) は、(エネルギー供与体である励起分子において) 励起した電子が基底状態 (の配置) になるときの電場の変化によって生じますが、この電場の変化はどのくらいの範囲にまで影響を及ぼすのですか。

→ 距離依存性の話ですね。授業中に説明したとおり、また、教科書にも書いてあるとおり、距離の 6 乗に反比例します。およそ 10 nm 程度でも有意なエネルギー移動が観測されます。

● Förster 機構と trivial mechanism の差があいまいだった。これは、Förster 機構で、蛍光と吸収のスペクトルの重なりが大きいとき、エネルギー移動ではなく蛍光の再吸収が起こることではないのですか?

→ うむ、ぜんぜん違う (笑)

蛍光の再吸収ということは、trivial mechanism です。Förster 機構でおきることは全く別です。下を見てください。なお、Förster 機構においても、蛍光と吸収のスペクトルの重なりが大きいことが必須です。

- (Förster 機構) 蛍光と吸収のスペクトルの重なりが大きくなるとは、遷移が (エネルギー移動) が起こらないという所がよくわからない。この重なり積分と遷移はどう関係があるのか？
- 遷移がではなく、Förster 機構でのエネルギー移動が、です。蛍光強度 ($M_1^* \rightarrow M_1$ の遷移確率に比例) と、そのエネルギー (従って、振動数、または、波長) における吸収の強度 ($M_2 \rightarrow M_2^*$ の遷移確率に比例) の両方があって、はじめて Förster 機構によるエネルギー移動が生じうることです。3つ下の質問に対する答えも読んでください。
- Förster 機構で、 M_1^* が脱励起した瞬間に M_2 が感じるのは電場の変化といいましたが、それがよくわかりませんでした。 M_1^* が M_1 になる $\rightarrow M_1$ になると電子の存在分布確率がかわる $\rightarrow$ 電場が変わる $\rightarrow M_2$ に影響して M_2^* になる、といった感じですか。
- 2つ下の質問に対する回答を見てください。
- Förster 機構の生じ方についても一度聞きたいです。
- 教科書では、p95 から 97 あたりを読んでください。また、1つ下の質問に対する回答を見てください。なお、下の説明以外に、ウェブでは音叉の共鳴で説明しているものもありました。(ただし、音叉同士が共鳴するときには音を媒介としていますが、この音を光子と捉えると trivial mechanism になってしまうので誤りです。)
- Förster 機構で、 M_1^* の (基底状態への) 遷移の電場のゆれで、 M_2^* ができる過程で、どうして光が出ないのですか。光が出る前に、 M_2 が吸収するからですか。
- まあなんというか、Förster 機構の本質的なところではあります。光と分子の相互作用で吸収が起きるところを思い出してください。教科書では p43 の図 4.5 などですかね。また、p52 あたりの説明も思い出しましょう。「(遷移確率の大小に影響を与える) 電子軌道部分の積分は結局、① 遷移前の分子軌道の対称性、② x,y,z ベクトルの対称性、③ 遷移後の分子軌道の対称性の3つで、…、要するに、どの軌道からどの軌道への遷移かによって被積分関数全体が対称か反対称かが決まり、対称の場合は積分値が大きく許容遷移、反対称の場合は積分値が小さく禁制遷移となる。」ということで、つまり「**電子遷移の前後の分子軌道における電子の分布の違い**が光子の持つ電場の振動方向とマッチしていることが遷移がおきるための必要条件」であるわけです。さて、光の吸収と放出は同じ過程ですが、 M_1^* が基底状態にもどる過程において、2つの分子軌道 (基底状態 M_1 における homo と lumo) の**電子分布の差**に相当する電場の揺れが生じます。この電場の揺れが、磁場の揺れを引き起こし、更にその磁場の揺れが電場の揺れをひきおこし、という形で**電磁波を生じる**と、これが蛍光放出ということになるわけです。この電場の揺れが、電磁波を生じる代わりに、近傍 (とつても、隣接している必要はないのですが) の別の分子 M_2 における電子遷移を生じさせる (電場の揺れの方が、 M_2 の homo と lumo の2つの分子軌道の分布の差に相当するため、電場の揺れにより電子遷移が生じる) と、これが励起エネルギー移動となるわけです。 M_2 から見れば、いったん電磁波の形になっていようが、近傍の M_1 から生じていようが、電場の揺れという意味では同じことかもしれませんね。 M_1^* の放った電場の振動のエネルギーが電磁波になる前に (前に、というのはちょっと変なのです。電磁波に「ならず」に、) M_2 によって吸収されているということです。(なので、質問者の「光が出る前に、 M_2 が吸収する」は、「光が出る前に光を」の意図であればちょっと間違いかな。「エネルギーを」であればなんとなく OK です。ただし、「光が出る前」という表現はやめて、光がでる代わりに、としたいところです。)
- M_1 と M_2 の蛍光観測などで、エネルギー移動がどの機構かわかりますか。
- M_1^* からの蛍光が M_2 により消光され、同時に M_2 の蛍光が新たに現れてくるものとします。この場合、 M_1^* から M_2 への励起エネルギー移動が起きていることがわかります。蛍光なので、一重項励起エネルギー移動ですから、これだけでは trivial mechanism なのか、Förster 機構によるのか、Dexter 機構によるのか判らないことになります。では、まず、 M_1 の蛍光スペクトルの形を見てください。 M_2 を加えないときと比べて全体の形状が変化しないまま、強度が弱くなっているのであれば、trivial mechanism は否定できますね。trivial mechanism では、放出された蛍光が M_2 によって再吸収されることを考えるわけですから、 M_1 の蛍光スペクトルのうち、 M_2 の吸収のある波長のところだけ弱くなるはずですが。Förster 機構と Dexter 機構の違いについては、教科書 p98 の図 6.7 にまとめられています。三重項の励起エネルギー移動であれば、まず Dexter 機構です。また、一重項の励起エネルギー移動でも、たとえば M_1 の発光スペクトルと M_2 の吸収スペクトルとに重なりがない場合には、Förster 機構でのエネルギー移動が起こりえませんが、Dexter 機構であることが結論できます。その他、この2つの機構では、距離依存性が頃なるので、 M_1 と M_2 をスペーサーで固定したような系でエネルギー移動効率についての距離依存性を見てやれば、はっきりしますが、そうでない場合でも、濃度依存性をみながらきちんと解析してやれば、差がでるかもしれませんね。

- **trivial mechanism** の M_2 によって n_1 のでは影響されないの意味をもう一度お願いします。

→ 何か日本語が変です。「**trivial mechanism** では、 M_2 によって M_1^* の τ (励起状態の寿命) が影響されない」というのが授業中にお話した内容です。**trivial mechanism** では、 M_1^* が蛍光を放出し、その後に、これと独立した事象として M_2 が光を吸収します。だから、 M_1^* の失活過程は M_2 の有無により変化しません。なので、 M_1^* の励起寿命も変化しません。(寿命は、失活過程の速度定数の和の逆数でしたね。) **Förster 機構** や **Dexter 機構** では、このエネルギー移動が M_1^* の **新しい失活過程** として加えられることになるので、エネルギー移動が蛍光の発光過程と競争するならば、蛍光も弱くなるわけです。当然、失活過程が増えるということは励起状態の寿命が短くなる(失活過程の速度定数の和が、エネルギー移動の速度定数 k_{ET} だけ大きくなるので、その逆数 τ は小さくなる) のです。

- **trivial mechanism** をもっと詳しく勉強したい。

→ まあ、上の説明をみてください。でも、**trivial mechanism** は、エネルギー移動の機構としては、実際に重要な寄与を持っていません。だからこそ、**trivial** (平凡な、ありふれた、些細な、取るに足りない) なのです。

- ジアゾメタンが危険な理由を詳しく知りたいです。

→ 反応性が高く、実験時に爆発する事故例があることを授業では述べました。化学物質の危険性という意味では、もっといろいろな切り口がありますね。火災危険性。引火性がきわめて高い。ジアゾメタンの気体や空気との混合気体は爆発性となる。また、気体の密度が空気より大きい(分子量が空気の平均分子量より大きい) ために、蒸気が床に沿って移動し、離れた場所の火口から引火することがある。化学的反応性が高い(不安定である) ことに由来する危険性。衝撃、摩擦、または振動を加えると、爆発的に分解することがある。100℃に加熱、粗面との接触、希釈していない液体または濃溶液中に不純物や固体が存在する場合、あるいは高強度の光の下で爆発することがある。アルカリ金属、硫酸カルシウムと接触すると爆発を引き起こす。急性毒性や刺激性。眼、皮膚、気道に対して強い腐食性を示す。眼に入ると発赤、痛み、皮膚に付くと発赤、痛み、灼熱感、重度の凍傷、吸入すると咽頭痛、頭痛、息苦しさ、息切れ、嘔吐、倦怠感を生じる。蒸気を吸入すると、肺水腫、喘息様反応を起こすことがある。液体は凍傷を起こすことがある。反復または長期の吸入により、喘息を引き起こすことがある。

そのほか、**SDS** (セーフティデータシート) などを確認し、安全に取り扱ってください。なお、化学系に在籍していればなおさら知っていなければならないことですが、どんな物質にも多かれ少なかれ危険性や毒性が伴っています。空気中の主成分である窒素でさえ、正しく扱わずに、それが室内を充満して酸素不足の状況を作り出すと室内のヒトは死んでしまうでしょう。扱う物質にどんなリスクやハザードがあり得るのかということをしちゃんと認識し、正しく扱うということが必要です。

- もっと教科書をよく読みこもうと思いました…。

→ 教科書を読むのは重要です。その上で判らないことを教えるために教員が居るのですから、遠慮せず質問にできるように。

- M_1 と M_2 のエネルギー移動は理解しました。

→ それはよかった。

- 式 10.84、10.85 で、1,2-dimethylcyclopropane がどうやって生成しているのかわかりませんでした。あと、励起や錯体のメカニズム? があまりピンときませんでした。

→ ピンとこなかったというのは、もっと具体的に聞いて欲しいな。で、1,2-dimethylcyclopropane の生成の機構です。ジアゾメタンからカルベン $:CH_2$ が生じます。これが **but-2-ene** と反応します。一重項のカルベンは、孤立電子対を持つので求核種です。同時に、最外殻電子が6個しかありませんのでルイス酸です。オレフィンの π 電子は、ルイス酸に配位できますね。 H^+ がオレフィンに付加してカルボカチオンを生じたり、 Br^+ に配位してブロモニウムイオンを生じたりしますね。これと同様に、カルベンとの間にも結合をつくっていきます。そして、カルベン上の孤立電子対が、オレフィンのもう一つの炭素に対し求核的に攻撃して結合をつくっていきます。結果としてシクロプロパン環になります。代表的な有機化学の教科書には必ず載っていると思いますので、カルベンの反応性でしらべてみてください。なお、類似の反応として、**Simmons-Smith 反応** があります。また、三重項のカルベンの場合は、ビラジカル的な性質ですので、オレフィンと反応したときに、1,3-ビラジカルの中間体を經由します。そのため、一重項カルベンの場合は立体特異的に反応が進行し、シスオレフィンからは 1,2-dimethylcyclopropane のシス体が、トランスオレフィンからは 1,2-dimethylcyclopropane のトランス体が生じますが、三重項カルベンからでは、どちらのオレフィンから出発しても、シス体、トランス体の混合物を与えることになります。