

● なぜ、共役効果により T_2 が安定化されるのか。

→ π 系は、共役が広がることにより励起エネルギーが下がり、吸収や発光の波長が長波長側にシフトします。共役が広がることにより、HOMO-LUMO のエネルギー差だけではなく、隣接している分子軌道のエネルギー差も小さくなります。

2つの軌道が相互作用すると、安定化する結合性軌道と不安定化する反結合性軌道とになりますね。そのため、ある π 系が左右から相互作用してくるとき、もとの π 系の HOMO 同士での相互作用により2つの分子軌道ができ、不安定化したほうの新しい軌道が、新しい HOMO になります。また、もとの π 系の LUMO 同士での相互作用によりやはり2つの分子軌道ができ、安定化したほうの新しい軌道が、新しい LUMO となります。以上のように、 π 系が共役することにより、HOMO-LUMO のエネルギー差が小さくなります。

● 「メチル基とフェニル基の場合で量子収率が異なる ①」という部分を説明する際、「②フェニル基は共役により、HOMO-LUMO ギャップが小さくなるため」、「③ $S_1 \rightarrow T_2$ への項間交差の速度が速くなる」という説明の仕方は誤りですか。

→ 口にだすなら「速度が速くなる」は OK ですが、文章に書くなら「速度は大きくなる」です。前者だと「白い白馬に乗馬する」ようなもんです。というのはさておき、② → ③も、③ → ① も不十分で、正解とは言えませんね。

② → ③：このフェニルケトンにおいて、 $S_1 \rightarrow T_2$ への項間交差の速度が大きいのは、単に S_1 と T_2 のエネルギー差が小さいからではありません。 S_1 が $n\pi^*$ であるのに、 T_2 が $\pi\pi^*$ であるため、El-Sayed 則に照らし合わせて速いことが分かります。（教科書の p77 の表 5.2 では、 ΔE_{ST} がほとんど同じアセトンとベンゾフェノンで項間交差の速度が大きく異なっていることが示されています。）また、 T_2 が S_1 より安定となってきた原因は、カルボニル基の π 軌道がフェニル基と共役していることが挙げられますが、「HOMO-LUMO ギャップが小さくなるため」であるのかと言われるとちょっと違う気がします。

③ → ①：量子収率は、ある一つの過程だけで決まるものではなく、他の競合過程との速度の大小関係により決まるものです。フェニルケトンの場合は項間交差が速いため、ほぼ量子収率 1.0 で項間交差し、生じた $^3n\pi^*$ は、基底状態への失活はスピン禁制であるために遅いので、やはりほぼ定量的に水素引き抜き反応していくのですが、メチルケトンの場合は、項間交差が量子収率 0.1 程度でしか生じず、 $^1n\pi^*$ からの水素引き抜き反応（量子収率およそ 0.3）は、内部変換を経由した熱的な失活（量子収率およそ 0.6）と競合して負けてしまうため、生成物を与えるのがフェニルケトンの半分以上になるのです。

● R が Me だと、（水素引き抜き反応するのは）一重項の経路 ($\Phi = 0.3$) と三重項の経路 ($\Phi = 0.1$) で、あわせて $\Phi = 0.4$ ということですか？また、内部変換 ic ($\Phi = 0.6$) が（一重項からの水素引き抜き、および、一重項から三重項への項間交差に）競合して起こる。それに対し、R が Ph だと、三重項の経路のみ ($\Phi = 1.0$) で水素引き抜き反応が起こるということですか？また、教科書で $S_1 \rightarrow T_1$ となっている部分が、実際は、 $S_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$ だということですか？

→ そういうことですね。ただし、暗黙のうちにおいている仮定をひとつ含んでいます。教科書に与えられている記述は、一重項経由で生成物を与える量子収率が 0.3 ということですね。水素引き抜きにより生じた一重項の 1,4 ビラジカルがすべて反応生成物になるということが暗黙の仮定です。三重項の 1,4-ビラジカルが量子収率 1.0 で反応生成物を与えるのは教科書の記述から明らかです。そうでなければ、三重項経由で生成物を定量的に与えることができませんので。しかし、一重項のビラジカルが反応生成物であるケトンとアルケンを与えるような結合開裂をする量子収率は 1.0 ではない可能性があります。たとえば、この部分の量子収率が 0.5 であるとするなら、はじめの $^1n\pi^*$ からの水素引き抜き反応の量子収率は 0.6 であることになります ($0.6 \times 0.5 = 0.3$ が生成物を与える)。その場合は、 $^1n\pi^*$ からの内部変換は 0.3 程度しかないことになります。

1,4-ビラジカル反応性には多重度により差があるのでしょうか。答えは、実際に差があるかどうかは、教科書のこのページの記述だけでは判断できませんが、差がある可能性は十分にある、です。分子内に2箇所ある2つのラジカル電子のスピンが同じ（三重項）であれば、ラジカル再結合はできません。しかし、電子のスピンが逆向き（一重項）であれば、ラジカル再結合も考えられる反応に含まれてきます。

- 今日の授業で扱ったスキームで、(元の物質) $\rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow$ (生成物) について、律速段階はどこですか。スピン反転は簡単に起こりうることですか。

$\rightarrow$ 一連の反応の中で最も遅いところが律速なのですが、教科書には、すべての過程の速度定数は与えられていません。フェニルケトンの反応 (p80、式 5.4) では、 T_1 からの水素引き抜き反応が 5×10^8 と書かれており、これは $S_1 \rightarrow T_1$ の項間交差よりも遅いですね。質問者の意図とは違うのは分かっていますが、この項間交差もスピン反転の過程ですな。なお、①「水素引き抜き」により生じた 1,4-ビラジカルが、②「結合解離」し、③「スピン反転」し、④「互変異性化」し、生成物を与えるのですが、①から④のどれが一番遅い過程であるのかの情報は持っていません。

- taut. が何の意味か判らない。(図省略)ハテナの意味がわからない。

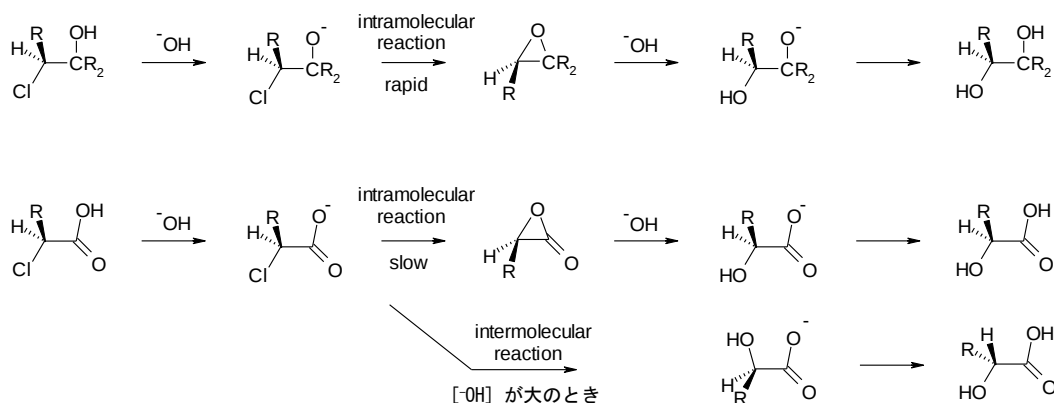
$\rightarrow$ tautomerization, 互変異性化です。エノール体がケト体になってますよね。

ハテナですが僕も覚えていませんが、おそらく、 β 開裂したあとの2つのフラグメントのうちどちらが一重項でどちらが三重項なのか、ここでは区別できていない、という意味でつかったんじゃないですかね。

- 濃度が高ければ ($k_{diff} [M]$ が $10^9 \sim 10^{10}$ 程度であれば)、分子内反応と分子間反応が競合することはあります。あれば、反応の例などを知りたいです。

$\rightarrow$ 分子内反応の速度の上限は、教科書 p71 によると、 10^{13} 程度と示されています。この程度の速い分子内反応に、 $k_{diff} [M]$ が $10^9 \sim 10^{10}$ 程度の分子間反応は競合できません。逆に、分子内反応の速度定数が 10^{10} 程度くらい、あるいはそれより小さくなってくれば競合が生じるでしょう。

例としては、教科書 p82 の酸素による消光の説明も読んでみてください。また、消光反応ではありませんが、有機化学の反応で、次のような例も知られています。上のスキームのように、 β -クロロヒドリンの加水分解は、分子内反応を経由して、二段階の S_N2 により立体保持で進行します。これに対し、 α -クロロカルボン酸の加水分解は、塩基の濃度が低いときは立体保持で、塩基の濃度が高いときには立体反転で進行します。



- 消光剤についてです。これは反応失活仮定に当たるのですか。 $M^* + Q \rightarrow M + Q$ という式を見る限り、(M の構造にも) Q 自体にも変化がないように思えますが。

$\rightarrow$ 分子内で単独で起きる光物理過程とは区別する意味で、反応として扱うことも多いような気がします。

実際には、いろいろなメカニズムで消光が起こる場合があると思われます。エネルギー移動消光では、 $M^* + Q \rightarrow M + Q^* \rightarrow M + Q$ のように、まず励起エネルギー移動がおきて、そのあと Q^* がどうしたいかは Q に任せることになります。 Q^* が光を出すもよし、 Q^* が内部変換により熱的に失活するもよし。電子移動消光では、 $M^* + Q \rightarrow M^+ + Q^- \rightarrow M + Q$ はじめの過程は励起電子移動、二番目の過程は逆電子移動で、結局両方とも基底状態になります。

消光 (や、光増感) については、6 章であらためて見ることになります。

- ケトンの電子配置が、 $\cdots (\sigma)^2 (\sigma)^2 (\pi)^2 (n)^2 (n)^2 (\pi^*) (\sigma^*) (\sigma^*) \cdots$ であるのはなぜですか。

$\rightarrow$ (という質問でよかったですね?) n は、酸素の孤立電子対で 2 つあります。これが HOMO になります。

$C=O$ があるので、 π と π^* 軌道があります。 π^* 軌道が LUMO になります。従って、第一励起は $n \pi^*$ です。