

● 反応条件として書かれていた「cat.」は何ですか

→ 触媒 catalyst です。

● 板書でエキシマーを excimer、eximer と両方書かれていました。excimer ではないのですか。

→ ご指摘の通りです。後者はミスです。すみません。なお、エキシマーは excited dimer から略されて生じた語です。

● Diels-Alder 反応の生成物中の赤い線は何ですか。

→ 二重結合 (の π 結合) です。出発物中の π 電子がどこに行ったのかを区別

するために、赤で書きました。出発物の中では、3本の π 結合があります

が、これは6個の p 電子からできています。この6個の電子が生成物中では、 π 結合 1 本と σ 結合 2 本になっています。



● $^1[A-A]^*$ の数字の 1 の意味は？

→ スピン多重度です。この場合は 2 つの A 分子全体に広がった励起一重項状態です。

● $(4+2)\pi$ の付加反応が光禁制になる理由、環化反応で光か熱でどちらが逆旋、同旋になるか、また、逆旋なら上と上という意味は？

→ 夏休み前の RS まとめにも書いたように環化付加反応においては、(一部タイプミスがありました。下線部を、前回のプリントでは、 $4+2$ と書いていました。) 以下が正しいです。

1) 環状の遷移状態を形成する際に関与する p 軌道の数 $4n+2$ なら熱許容、 $4n$ なら光許容で進行します。

(許容は、その条件で起きるという意味です。) なので、ディールスアルダー反応のように、 $4\pi + 2\pi$ で付加が起きるパターンは熱許容です。また、板書したような、 $2\pi + 2\pi$ で付加が起こるパターン (で、かつ中間体を経由しないもの) は光許容です。

環化付加反応では (熱反応では) ジェンとジェノフィルのうち、一方の HOMO およびもう一方の LUMO が反応に関与します。(ジェンの HOMO-ジェノフィルの LUMO、または逆の組み合わせ、ジェンの LUMO-ジェノフィルの HOMO のどちらでも同じ解釈になりますが、これらの組み合わせのうち軌道のエネルギーが近い方で生じます。)

光反応のときは、使われる分子軌道が一つずれます。すなわち、励起された方の一方の分子で HOMO が関与するはずだった場合、基底状態で LUMO だった軌道が励起状態における実質の HOMO になります (電子が 1 つなので、SOMO というべきですが)。励起された方の一方の分子で LUMO が関与するはずだった場合には、基底状態で HOMO だった軌道の電子が一つ空いて、LUMO として働くことができるようになります。つまり、細かいことを除くと、基底状態での LUMO-LUMO、または、HOMO-HOMO で反応するようになるということです。(このどちらの組み合わせでも同じ結論になります。)

さて、以下の※のような特徴を考えると、 $4\pi + 4\pi$ の反応は、HOMO がどちらも左右非対称です。2 つの分子軌道である HOMO が全体として輪になって、 8π 系を作っていくことが可能です。これは、前述の議論から光反応で進行します。一方、 $4\pi + 2\pi$ の反応は、 4π の HOMO が左右非対称ですが、 2π の HOMO は左右対称です。この 2 つの分子軌道では反応が進みません。(あらたにできるべき 2 本の結合のうち、1 方が軌道の位相が重なりあって結合性になるとき、もう一方が反結合性になってしまいます。) 4π の HOMO と反応できるのは 2π の LUMO です。

環を閉じるときには、右図 (前回 RS の再掲) のようになります。熱反応では、HOMO が使われます。光反応では、基底状態での LUMO が使われます。右図では、左右対称な分子軌道が書かれています。この場合、逆旋で回る (赤の矢印) ことにより新しい σ 結合ができます。



※ 環を形成していない π 共役系の分子軌道の特徴

- ・ $2n$ 個の p 軌道の線形結合で分子軌道は $2n$ 個つくられる。
- ・ 一つの軌道に電子が2つ入るので、たとえば6個なら下から3番目がHOMO, その上がLUMOというように、 $2n$ 個の分子軌道のうち、下から n 番目がHOMOである。
- ・ 一番下の分子軌道は、 $2n$ 個の原子全体に亘るひとつの大きな定常波となっていて、間に節がない。だから、両端の炭素の p 軌道の位相が同じである。左右対称と表現しておきましょう。
- ・ すべての分子軌道は定常波になるが、節が一つずつ増えて、エネルギーが高い軌道になる。だから下から2番目の軌道では、両端の炭素の p 軌道の位相は逆になっている。左右非対称と表現しておきましょう。これは下から偶数番目の分子軌道についてはすべて言えることである。下から奇数番目の分子軌道では逆で、左右対称になっている。

● アップコンバージョンの反応の、TTT と TTA がどのように起こるのがわからない。TTT では、発光体による $^3S^*$ のリン光消光と教科書に書いてありますが、 $^3S^*$ を基底状態に戻し、 $3E^*$ になる消光反応で良いのですか。

→ まずアップコンバージョンについて、これは教科書著者らによる研究の例です。光化学において、いつも一般的に生じるようなものではなく、ある条件がそろったときのみ起きることで、だからこそ新規な事実として研究されたと思ってもらってよいです。なので、知らないより知っているに越したことはありませんが、他のありふれたこと（たとえば一重項励起状態から蛍光を出して失活するとか）と比べると、一般性という意味での重要性はありません。今回の試験では扱うつもりはありません。

さてその上で、教科書 p97 の図 5.7 に沿って説明します。関連する式は、同ページの式 5.1 から 5.6 です。はじめに増感剤が光励起されます (5.1 式)。続いて、項間交差が起きて、増感剤は T_1 になります。式 5.2 では三重項を T_1 と書かずに $^3S^*$ と書いています。この場合の S は一重項の S ではなく、増感剤センシタイザの頭文字です。さて続いて、増感剤の $T_1(^3S^*)$ から発光体へのエネルギー移動が起こります。発光体の $T_1(^3E^*)$ が生じるわけです。これは、式 5.4 です。E は発光体、エミッタの頭文字でしょう。これが、図 5.7 でいうところの TTT (三重項-三重項エネルギー移動) です。さて、通常ですと、この $^3E^*$ は、リン光を発するなどして失活するのですが、今、光源の光密度が高い (レーザー光を用いているなどによる) ときには、生じた $^3E^*$ の周囲に、別の $^3E^*$ が存在することになります。ここで、TTA が起きるのです。TTA (三重項-三重項消滅) は、式で書くと 5.5 式です。何か変なことが起きているわけではありません。2つの励起分子 $^3E^*$ の間でのエネルギー移動が起きているだけです。その結果、一方は、励起エネルギーを失い、もう一方は励起エネルギーを2つ分持つことになります。そのエネルギーをもらった先に、 $^1E^*$ (発光体の励起一重項、図 5.7 では S_1 で表記) があるわけです。この励起一重項は、レーザー光源の光子2個分のエネルギーを使って励起されたことになりますね。そのため、もとの光源よりも短波長側に蛍光を示すことができるようになります。

● 試験範囲は？

● どこを重点的に勉強すればよいですか。

→ 試験明け初回の授業では、4.5 節、エネルギー移動を扱っていますが、後半で出てくる反応とも関係しますから、4.4 節 (p72) からということにしておきましょう。

8/29 の授業で復習した範囲は当然試験問題を作りやすいところですが、それ以外にもいくつか挙げておきましょう。

- ・ 励起錯体の (エキシマー、エキシプレックス)、電荷移動錯体について、分子軌道的な説明 (軌道の相互作用を使うやつですね)。ただし、図 4.7 は「励起後に電子移動をしてしまう場合の例」ですので、一般的な例ではないと思っていただいて OK です。授業で説明したようなシンプルな図に基づき、なぜ無色な色素同士 (D と A) を混ぜたときに可視域に吸収がでるか説明できるとよいでしょう。
- ・ エネルギー移動では2つの機構についてきちんと理解し、距離依存性、多重度のあたりを説明できること。
- ・ 光増感作用を、図 4.12 に基づいてきちんと説明できること。

- ・光励起電子移動と電荷再結合を、図 4.13 に基づいて何が起きているか説明できること。
- ・速度定数 k と、寿命、量子収率といったものの関係を理解し、スターンボルマープロットの式を自分で導けるようにしておくといよいでしょう。
- ・5 章では、色の原因をいくつかに分けて書いています。また、発色団に置換基が結合したときのスペクトルの変化について、4 カテゴリーの効果（濃色、淡色、浅色、深色）を説明したと思います。
- ・5.5 節の色素が配列したときに、どのようなことが起きるのかについて、J 会合体、H 会合体という言葉と合わせて説明したと思います。
- ・ソルバトクロミズムのところでは、 $n\pi^*$ 励起状態と $\pi\pi^*$ 励起状態で、それぞれどういう溶媒で長波長シフトするのが逆だと説明しました。図 5.11 とも含めて、それぞれの基底状態、励起状態の性質を考えながら説明できるといよいでしょう。
- ・6 章ではいろいろな光反応の例を見ました（見ている途中です）。p 105 にまとめられているようなスキームの反応の種類の例や、ノリッシュ 1 型、II 型の反応については、典型的にはどういう反応なのかまとめておいてください。
- ・光ニトロソ化や、アルカンの光塩素化（要はラジカル反応）、ラジカル条件でのプロペンへの HBr 付加なども反応機構をまとめておくといよいことがあるかも。
- ・熱反応と光反応で反応生成物が異なる例（前回示したもの）は、簡単にまとめておくといよいでしょうね。
- ・その他、授業で説明した内容一般ということになります。