

● (アルケンの二重結合の回転に伴う基底状態と励起状態におけるエネルギー図に関して) 90° のとき、結合ができていないが、基底エネルギーが大きくなるのは何故ですか。また、こちらの図(割愛)が何かわからない。エネルギー？波？

→ 90° のとき、 π 結合ができていないので、その分の安定化が失われているのです。板書したもう一つの図は、2 年生の有機化学などに出てくるとと思いますが、エタン($\text{CH}_3\text{-CH}_3$) の炭素-炭素間の自由回転に伴うエネルギー変化の図です。エネルギーの低いところが「ねじれ型配座」で、エネルギーが(約 12 kJ/mol 程度)高いところが「重なり型配座」です。

● 二重結合の周りの回転について、授業では but-2-ene を例に説明していましたが、(たとえば、heptene などのように) それより長くなった場合、挙動に変化は見られますか。

→ 二重結合の回転配座のエネルギーを決めている一番大きな要因は、 π 結合の生成です。従って、回転角が 90° 付近で最大のエネルギーをもつことに差はありません。一方で、二重結合に結合した置換基の大きさや嵩だかさが顕著であるならば、cis 配置において重なり型に由来する立体反発が大きくなります。この立体反発の大きさは、一般には π 結合の生成(およそ 200 kJ/mol)に比較すると十分小さいですね。

● 光異性化は、反応が進みにくいイメージ(異性化で trans にしても、cis に戻るなどといった可逆反応になる)があるのですが、反応は安定に進みますか。また、熱異性化と比べると、どちらの方が優れているのか。

→ まず一つ目。trans 体の方が cis 体よりエネルギー的に安定であることが普通です。二つ目。一般にアルケンの幾何異性体は室温で区別可能です。つまり、触媒などを加えない限り、勝手に異性化は生じません。三つ目。反応が「安定に進む」とは、何を意図した表現なのでしょう。「安定に」とは「大概いつでも」というようなニュアンスなのでしょう。だとすると、反応する場合であればいつでも反応しますし、条件が合わないければ反応しません。

熱異性化では、(酸触媒などがあるとなかろうと)生成物は平衡状態になり、2 つの異性体の熱力学的な安定性だけで生成比が決まります。それに対し、光異性化でも、シス体とトランス体のどちらから始めても、励起分子から生じる基底状態分子の幾何異性体の生成比は一定の比になりますが、この生成比を決めるのは厳密には 2 つの異性体の熱力学的な安定性ではありません。授業で皆さんが描いたようなポテンシャルエネルギーの形状により決まります。つまり、励起状態から基底状態のエネルギー曲線に移るときに、基底状態のエネルギー曲線のどの辺りに落ちるのかで決まります。また、幾何異性体の一方のみを励起することが可能であれば、それによりもう一方の異性体を過剰にすることも可能になります。「どちらが優れている」というわけではありませんが、熱異性化では主にトランス体が得られますので、シス体が欲しい場合は光異性化を使用することが多いのではないのでしょうか。

● Excited State Intramolecular Proton Transfer だと、光励起分子内プロトン移動にならないと思うのですが、これらは 1 対 1 で対応している語なのでしょう。

→ 訳語(日→英にしても、英→日にしても)の候補は 1 つではなかったかもしれませんが、励起状態は光励起により生じますから、それぞれの語が意味する範囲は、1 対 1 で対応していると思いますが、質問者氏は別の可能性があるかと認識したうえで質問しているのでしょうか。もしそうなら、その可能性を教えてください。

他の訳語を使うことが許されないのか、という質問であれば、決してそんなことはないと思いますよ。実際、「励起状態分子内～」や「励起状態での分子内～」などの表記も見かけます。どんな訳語を充てるかは、その人の感性次第です。私がこのタームや和訳を考えたわけではありませんので、以下、私自身の感性による推測にすぎませんが。件の英語を直訳して「励起状態での分子内プロトン移動」だと、ちょっと平仮名の「での」の部分が邪魔な感じがしますし「励起状態分子内～」とすれば見た目は美しくなりますが、「名詞(状態)」+「名詞(移動)」になっていて、日本語的な完成度が低い感じがします。英語の場合は「名詞の形容詞的用法」がありますから、表記のような表現で良いのですが、日本語の場合だと、**名詞に一般的に形容詞的用法があると認められているわけではありません**ので、違和感なく使えるのは、複合語(複合名詞)(例えば「朝日」「犬小屋」「励起状態」「光励起」として定着しているものだけでしょう。以上のような理由により「励起状態(での)」とせずに形容詞的に用いてもあまり違和感のない「光励起」を選んだのではないのでしょうか。

● フェノールを励起させるために、どのような操作をするのですか。

→ フェノールが吸収できる波長の光を照射します。

● 光励起によって、プロトンの移動が生じるのは、具体的に何が起因しているからであるか。

→ 授業では、「光励起によりフェノール類では酸性度が上がることが知られている」と申し上げました。酸性度が上がるということは、プロトンを放出しやすいということと同義です。

(フェノールの励起状態関連から抜粋)

- ① 「ESIPT を 2 回起こす ESDPT 分子」 Chem-Station、2016 年 1 月 25 日。授業資料に引用したもの。
<https://www.chem-station.com/blog/2016/01/esdpt.html>
- ② ESIPT を示す代表的な分子である HB0 (構造式は授業資料にあり) についての研究論文。
DOI: 10.1016/0301-0104(83)85078-2 著者 Woolfe, G. J. 等。論文雑誌「Chem. Phys.」1983 年。
- ③ 「励起状態プロトン移動反応に関する研究」群大、飛田研究室、研究紹介記事、
https://tobita-lab.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/research/research_basic_protontransfer.html
- ④ 「濱口研究室 研究内容」授業資料に引用したもの。
<http://hamalab.com/research/index.html>
- ⑤ 「東京工業大学 藤井・石内研究室 超音速ジェット赤外分光」2002 年、2007 年論文発表記事などを紹介。
http://www.csd.res.titech.ac.jp/research-PhOH_NH3.html

● フェノール類は、フェニル基による共鳴安定化によって、酸性度が低い(※ 間違い) ことが分かったが、励起状態で酸性度が上がるのはなぜか(聞き取れませんでした)。酸素がプロトン化する(うける) ことによるものか。

● (基底状態において、) フェノールが酢酸より酸性度が低いのは、酢酸(の共役塩基で生じる負電荷) は、陰性な O 上に非局在化できるからか。

● フェノール類の O-H 結合が、励起状態で切れやすくなるのはなぜか。

● 励起状態のフェノールの酸性度が上がる理由は、電子配置で考えると、反結合性の軌道に電子が入るからでしょうか。カルボン酸類は、どのように考えれば良いでしょうか。

→ まず、酸性度が高いということは、共役塩基が安定であるということと同義です。

上 2 人のコメントについて。(基底状態において) カルボン酸は授業でも申し上げましたようにフェノールに比べれば強い酸ですが、これは、共役塩基 $R-CO_2^-$ において、負電荷が 2 つの(電気陰性である) 酸素に亘って広がっている(共鳴している) ことに依ります。アルカンの水素 C-H に比べて水やアルコールの R-OH は、共役塩基において電気陰性な酸素上に負電荷が生じるために、やや酸性度が高くなります。更に、フェノールは、アルコール R-OH と比較したときに、共役塩基の構造において $Ph-O^-$ と $R-O^-$ のように負電荷が 1 つの酸素上に生じる点では同じですが、フェニル基による共鳴安定化を受けるためにより安定となるので、酸性度が高くなっています。典型的なカルボン酸の pKa は 5 程度、フェノールは 10 程度、アルコールでは 15 程度となります。また、酸素がプロトン化を受けるとすれば、それは塩基性度の問題です。今回酸性度を問題にしているのですから、プロトン化は受けません。

フェノール類は、励起状態において塩酸などの強酸 ($pK_a < 0$) などと同程度に強い酸性を示すとのことです。以下、出典を見出して言っているわけではないので、誤りがあるかもしれません。フェノールの励起状態は、酸素上に孤立電子対がありますので、おそらく np^* でしょう。そうすると、励起状態では、 π^* 軌道がベンゼン環上に広がっているのですから、 $Ph^{(\cdot\cdot)}-O^{(\cdot\cdot)}H$ のように分極することになると思います。厳密には、電荷だけではなく、フェニル基と酸素上それぞれに不対電子によるスピンの局在化していることになります。この励起状態において、酸素上に正電荷があるためにプロトンを放出しやすくなる(励起状態におけるフェノールの共役塩基は、負電荷はフェニル基上(π^* 軌道中) に負電荷が存在する励起状態に対しては $Ph^{(\cdot\cdot)}-O^{(\cdot)}$ となり、これが、 $Ph^{(\cdot\cdot)}-O^{(\cdot\cdot)}H$ と比較したときに安定になる) という説明になると思われます。

励起状態においてフェノールの酸性度が上がると言われている一番の理由は、光励起分子内電子移動があって互変異性化できるような分子での蛍光が、吸収に比べてずっと長波長側である(大きなストークスシフトをもつ) という実験的な事実を説明するためである(あった) ように思われます。

授業では紹介できませんでしたが、このページ上方に記した ⑤ の記事によると、フェノールとアンモニアのクラスターにおいてフェノールを光励起したときに始めに生じるのは、 H^+ の放出ではなく、水素原子 $\cdot H$ の放出であったらしいです。すなわち、 $Ph^{(\cdot\cdot)}-O^{(\cdot\cdot)}H \rightarrow Ph^{(\cdot\cdot)}-O^+ + \cdot H$ という式ですね($R-O^+$ は、過酸化化物 $R-OOH$ の解離からも生じる構造で、オクテットを満たしていないルイス酸ではありますが、閉殻構造であり、大きく不安定な構造というわけではありません)。これらの研究をうけて、今後、授業で紹介したような定説(だと私が認識していたこと) がひっくり返って、今後、「光励起によりフェノールの酸性が上がっているわけではない」ということが定説になっていく可能性もあるところです。

● 授業プリント 2 枚目の(光励起分子内プロトン移動に関連して引用した、旧 東大 濱口研究室の研究紹介、④ に書かれている内容について)、プロトンリレーについての結論で、プロトン移動が段階的に進行している(ことを) 証明の(する) ために、アレニウスプロットの活性化エネルギーに H/D 同位体効果があるか確かめていたが、なぜそれが証明(根拠) になるのか。

→ なんとというか、質問者氏はまず書かれている内容を熟読しなさい。

アレニウスプロットとは、アレニウスの式 ($k = A \exp(-E_a/RT) \leftrightarrow \ln k = -E_a/RT + \ln A$) に基づいて、反応速度定数 k の温度効果 ($\ln k$ を $1/T$ に対するプロットして得られる直線の傾き) から 活性化エネルギー E_a を求めるための方法です。「活性化エネルギーに H/D 同位体効果が見られなかった」つまり、「このようにして求めた活性化エネルギー E_a の値が、H でも D でも変化しなかった」ことは、(プロトン位置の変化があるような反応が律速段階であるならば、H と D で質量が違うので、結合の強さが変化する O-H と O-D などの結合開裂について、活性化エネルギーが変化する筈なのに、変化していないのだから、) (文中にも明記されているように)「反応座標にプロトンの動きが含まれていないことを示唆」しており「既存のどの理論でも説明がつかない。」とありますように、証明、根拠になっているのではなく、実験結果が予想通りではないので新しい解釈を考える必要があるのだと指摘しているわけです。

● プロトンリレーの (上の質問と同じ、研究紹介の内容について)、2-アミノピリジンが酢酸と水素結合した会合体を形成する過程について、会合前後の S_1 ところにある平衡を表す矢印に×がついているのが、よくわかりません。エネルギーがほとんど同じくらいだから×なのか、 S_0 で平衡状態だから S_1 では起こらないのか、どちらなのか。

→ 単に「基底状態ですでに成り立っている平衡であり、励起状態になってから平衡に達するわけではない」という意味の表現です。エネルギーが同じか異なるかは無関係でしょう。

● 蛍光寿命の測定で、ピコ秒ごとに測定というのは、そんなに細かく測定できるのはどのような仕組みなのだろうか。

→ 授業でも言葉だけ紹介した「単一光子計数法(シングルフォトンカウンティング)」という手法を用います。詳細は試験範囲外です。以下に概略を述べる以上のところは、質問者氏自身で調べてみてください。

パルス状の (フラッシュ光のように非常に短い時間だけ光る) レーザー光を光源とし、減光フィルタで光量を絞ることで、1 回のパルスによる光励起ごとに、蛍光で発せられる光子が 1 個以下になるようにします。励起のタイミングから発光 (光子の放出) までの時間をピコ秒単位で測定する (励起のタイミングと、光子の検出とを、それぞれ電氣的信号に変換してやると、その信号間の非常に短い時間を、コンデンサに溜まる電気容量から精確に知ることができる) ことで実現します。

● 光物理過程は、励起状態からの光化学反応以外の光化学反応がない (原文ママ) ということで良いのか。口頭で光化学反応はないと言っていたので、よくわからなくなりました。

→ 光物理過程である励起状態からの「発光、内部変換、項間交差」などの諸過程は「光化学反応」ではありません。これで質問者氏の疑問に対する答えになっていますか？

● 熱反応と光反応の反応速度は、どちらが速いですか。

→ 熱か光かで、反応の速さが決まってくるわけではありません。熱反応でも速い反応はあります。光反応は、励起状態の寿命内に最初の過程が生じる必要がありますので、極端に遅い反応はありません。

● 蛍光寿命の長い蛍光体の条件として、どのような点があげられるのか。

→ S_1 からの失活過程 (蛍光発光、内部変換、項間交差) が全て遅い (生じにくい) ということです。内部変換などで基底状態に速く戻ってしまうと、励起状態がすぐに失活してしまうということなので、光反応や、酸素による消光などが起きてしまうことになりますね。

● サングラスを使い方によっては紫外線を通すと言っていましたが、どのような使い方をしたら通りますか。

● 紫外線をカットしたいなら、サングラスよりも眼鏡をかけた方が良いということなのですかね。

● サングラスの紫外線を通す使い方。

→ レンズなどが紫外線を 100 % カットするわけではないので、瞳孔が閉じているよりも、開いている方が眼に入射する紫外線の量は増えることになります。ここで、瞳孔の閉じる、開くは紫外線ではなく可視光の量で決まってくるので、もし可視光だけカットして瞳孔が開いてしまって、紫外線は十分にはカットできない、レンズと眼の間から入射する紫外線を見ることができない、などの状況ならば、可視光をカットしようとするので却って眼に負担がかかってしまう可能性があるということを申し上げました。

フォトクロミズムに関連して話題に取り上げた調光機能付きのコンタクトレンズの公式 Q&A にも、「紫外線吸収サングラスなどの代わりにはなりません」と書いてあるとは申し上げましたが、紫外線をカットする目的で作られたサングラスを正しく使用しているときに、色のついていない眼鏡に機能が劣るというような趣旨のことは一切申し上げていません。紫外線を通すような使い方については、全く意図していませんでしたし、

そもそも紫外線全部を通したいのに、そこに紫外線をカットしてしまうガラスやプラスチックのレンズを置くことはナンセンスです。とはいえ、ある眼鏡メーカーでは、(可視域ではないので、実際にバイオレットなのではありませんが)「バイオレットライト」と表現された、通常はレンズでほとんどカットされてしまうような近紫外領域 (UV-A の中でも可視領域との境界付近の) 360~400 nm のみの透過率を上げたレンズを販売しています。この領域の光は、近視の進行を抑制する可能性があるかもしれない、ということらしいです。

● 光によるラジカル生成の際に、紫外線を用いているケースばかり見るような気がするのですが、いかなる結合で開裂させるにも最低でも紫外線ほどのエネルギーが必要ということなのでしょうか。

→ たとえば 400 kJ/mol の結合であれば、300 nm (以下) の波長が必要になりますが、300 kJ/mol の結合であれば、400 nm でも十分であるということになりますね。

● オゾン層はフロンによって破壊されるとされていますが、どのようにして破壊されますか。

→ 授業では、質問の件については、教科書の pp133-134 に書いてあると申し上げました。これを読んだうえでもう一度質問して下さい。

● 前回の話かと思いますが、感光紙も光によって何かが起こっているということですか。

→ もちろんそうです。

銀塩写真のフィルムなどについてなら、教科書の pp 1-7 などを読んでみてください。

今回授業で配った資料の p6 に記したジアゾ感光紙のことであれば、これは授業ではまだ取り上げていません。まあ大雑把に言えば、光が当たった部分と当たらなかった部分で、感光性の物質が変化した部分としなかった部分に分かれるわけです。

● 光化学反応の矢印が片方しかないが、基本的には不可逆であるのか。

→ 大きな発エルゴン反応は不可逆であることが多いですね。

矢印が片方の場合は、不可逆なのかもしれませんし、可逆であることを否定しないが逆反応はいまは考慮していないだけ、ということかもしれません。

● (光反応の例を聴いて感じたこととして、) 実験系中で光が当たっていた場合、かなり影響があるような気がします。厳密に反応を行う場合、反応種にもよりますが、光にも気をつける必要がありますか。(勝手なイメージで、実際そんなはずはないのもわかっていますが、) 反応が活性化エネルギーを乗り越え、進行するものだと再確認したうえで、光によって反応が進行する例を見ると、巾の広さを感じました。

→ 扱うものが光に対して敏感なら、当然光にも気をつける必要があります。色素などを取り扱う場合には、必要以上に光に暴露しないよう、黒いもので反応容器を覆ったりすることもあります。何をどういう精度で扱いたいのかを考えて必要な措置を取って下さい。とはいえ、無色の試薬は基本的に可視光を吸収しません。また、屋内環境であれば、さらに試薬等がガラス容器に入っていれば、強い紫外線を受けていることもありません。

● 資料 5 ページめで、光反応でしか進行しない反応が載っていましたが、その理由は光反応は部分的だからということですか。光反応も、光の波長、レーザー光の種類によって異なるのではないかと思います。それは地道に実験していったのでしょうか。

→ 反応が部分的という言い方がよくないと思いますが、まあそのようなことです。熱反応とは異なる種類の反応が進行しますし、分子の中でも光を吸収する位置で反応が開始されます。この例では、カルボニル基の励起状態がもつ性質としてカルボニル炭素上にラジカル (スピン) が局在化することに由来した反応となっています。

二つ目の質問については、ある分子がどの波長の光を吸収できるのかは、吸収スペクトルで決まります。基本的には、どのように生じた励起状態も、カシヤ則にあるように、まずは S_1 の最低振動準位のところに振動緩和するわけですから、結局は、どの波長を吸収させても同じ励起状態になります。また、光源の種類についても、波長が同じなら、強度以外には違いはありません。なので、一つの物質について光反応があるかどうかを調べたいと思ったとき、波長や光源の種類に関してはそんなに多くのパラメータを振る必要はないかもしれませんね。とはいえ、分子内反応だけではないので、反応する相手となるような添加物をいろいろと選ぶことになります。その物質自身、あるいは類似の構造をもつ基質において、ある程度反応性が分かっている場合には、その情報を参考にしたりすることも当然あります。また、直接の光励起以外に三重項増感をするなど、いろいろな条件もあり得ます。結果的には、地道な実験なくして適切な解析はできないということにもなります。