

● (前回書いてもらった質問で、回答し忘れていたものです。) 光子のもつエネルギーの駆動力の大きさは、熱のもつものよりも、ずっと大きいということですか。

→ 質問者氏のいわく「エネルギーの駆動力」なる用語が何を意図しているのかわかりません。エネルギー(仕事をする能力)に大小はありますが、そのエネルギーに、大小とは別の駆動力なるものがあるわけではありません。

分子1つの視点から見たときに、熱的に得ることが難しいような大きなエネルギーも、光子の吸収で得ることが可能であるということになります。量子化されている光子は、吸収のあった部位に大きなエネルギーを与えますが、一方で、その周辺に対しては、光吸収により生じた励起分子の緩和過程で生じた熱が伝わるだけなので、平均化され分散されたエネルギーしか渡されません。イメージ的には、総額1000万円があったとき、1000人に1万円ずつ配るのか、1人に全額を渡すのかの違いです。そのため、熱的には進行できない反応でも光的には進行可能になる場合があります。また、光反応は部位特異的、反応の種類も特異的になります。

熱的に進行する化学反応の速さは、活性化エネルギーを超える分子の数の割合に比例します。すなわち、アレニウスの式 $k = A \exp(-E_a/RT)$ に従います。これに対し、光反応の場合は、光子が吸収された時点で、生じた励起状態のすべてが、すなわち潜在的に反応可能、活性化エネルギーを超えていることが保証されているわけですから、以下、この同じ内容を詳細に述べます。

熱平衡下、分子速度 u の分布は、マックスウェル速度分布式 $f(u)du = (4/\sqrt{\pi}) \times u^2 (m/2k_B T)^{1.5} \exp(-mu^2/2k_B T) du$ で与えられます。ただし、 m はその分子の質量、 k_B はボルツマン定数、 T が温度です。この式中の分子の速度 u から、分子のモル運動エネルギー $e = mu^2/2 \times N_A$ に書き換えると、 $f(e)de = (2/RT)(e/\pi RT)^{0.5} \exp(-e/RT) de$ となります。この関数は、高エネルギー側(関数が最大値を取る $e = RT/2$ と比較して十分に大、従って室温付近 300 K では $RT \approx 2.5$ kJ/mol なので、実験的に取り扱うような活性化エネルギー、典型的には 40 kJ/mol 程度付近および、それより大きい範囲では十分にこの条件を満たす)では指数関数的減衰がメインとなりますから、ある閾値 a よりも大きなエネルギーをもつ分子の割合は、 $f(a)$ で近似できると見做すことが可能になり、 $\exp(-a/RT)$ に比例すると言えるわけです。ここで、この閾値を活性化エネルギー E_a と読み替えてやれば、アレニウスに式に帰着します。

活性化エネルギーを 50 kJ/mol として計算してやると、室温付近 $T = 300$ K でこのエネルギーを超える分子の割合は、およそ 4×10^{-9} 程度となります。このような場合、室温でゆっくりと反応の進行することが確認できることが多いです。活性化エネルギーが 100 kJ/mol の場合だと、300 K でこのエネルギーを超える分子の割合は、およそ 1×10^{-17} 程度です。室温ではほとんど反応の進行は確認できません。さらに活性化エネルギーを 300 kJ/mol として計算してみると、室温でこれを超える分子の割合は、 3×10^{-52} となり、1モルの分子中にさえ1つも無いということになります。温度を 2000 K 以上に上げて、300 kJ/mol の活性化エネルギーを超える分子の割合がはじめておよそ 4×10^{-9} 程度に達します。一方で、同じエネルギーに相当する光は 400 nm です。この波長の光子を吸収した分子は、すべてこのエネルギーを(励起エネルギーとして)もつことになるわけです。

● 反応速度の違いは何によるものか。

→ アレニウスの式 $k = A \exp(-E_a/RT)$ において、 $\exp(-E_a/RT)$ は活性化エネルギーを超える分子の割合を示していることは上の説明でも述べました。1年生の化学、反応速度の章でも学んでいるはずですが、活性化エネルギーは、反応の種類や触媒の有無等で変化します。 A は、前指数項、または頻度因子などと呼ばれます。分子の立体的要因、向き、などによって、十分なエネルギーをもつ衝突の全てが反応につながるわけではありません。この反応につながる割合を A で表します。これも反応する分子の形などで決まってくる変数です。

● ペリ環状反応により、シクロブタンなどの構造的に不安定であるものを生成できるが、こういったときにこの反応が用いられますか。

→ 質問者の意図を諒りかねるのですが。そのような生成物が必要なときに、その反応を用います。

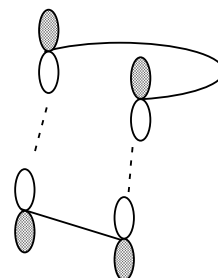
なお、光反応で生じる生成物と熱反応で生じる生成物は相補的、つまり光で許容な反応は熱では生じず、逆に熱許容な反応は光では生じない、というような関係にあるものも多いです。質問者氏が例として挙げた環化付加反応は、 $2\pi + 2\pi$ でシクロブタン環を生じるものが光許容、熱禁制であり、 $2\pi + 4\pi$ でシクロヘキサジエンを生じるもの、つまり Diels-Alder 反応ですが、熱許容、光禁制です。このように、事前に、どのような条件でどのような生成物が生じるのかの予測を立てることが可能です。

● 光反応と熱反応の優先度について。(協奏的な反応は)「2+2」は光、「2+4」は熱、「4+4」は光(で、それぞれ進行する)という旨のことをおっしゃっていましたが、これは、経験則ではなく、何か根拠があるのでしょうか。

→ 反応に関与する分子軌道の対称性で説明できます。ペリ環状反応と分子軌道の対称性についての概容は、本日の授業であらためて整理する予定です。

分子間で新しい結合ができるためには、一方の分子の占有軌道と、もう一方の分子の空軌道との間で正味の相互作用ができることが必要です。占有軌道同士の相互作用では、結合性の相互作用と反結合性の相互作用で打ち消してしまうからです。熱反応では、従って、HOMO と LUMO の間が正味の相互作用できるような場合に反応が起きるのです。光反応では、一方の分子が励起状態にありますので、HOMO 同士（励起状態側の分子についても基底状態の電子配置に基づいて表現しています）の相互作用でも、結合性の相互作用の方が大きくなりますから、反応が起きることになります。

具体的に環化付加反応について考えるとき、互いに結合していく炭素の π 軌道の位相（大抵の場合、 π 系を形成している範囲の両端炭素について、 π 軌道を形成している p 軌道の軌道係数の符号）を調べるのです。右図は、協奏的な環化付加反応が進行できるような分子軌道の組合せの例です。一般的に、HOMO と LUMO では、両端炭素上の p 軌道の軌道係数の符号が同符号なのか、異符号なのかが入れ替わりますから、HOMO 同士が右図のような関係なら光許容、熱禁制ですし、HOMO と LUMO が右図のような関係なら熱許容、光禁制です。



$2\pi + 2\pi$ の反応、すなわちエテン 2 分子を考えると、両端の炭素上にある π 軌道の位相は、HOMO ではともに同符号、LUMO では逆符号になっていますね。HOMO と LUMO で正味の相互作用があるかどうかを調べるとき、一方の炭素間で結合性になるような位相を置くと、もう一方の炭素間では反結合性になってしまいます。すなわち、（少なくとも一段階の協奏的な反応としては）熱反応は起きないという結論になります。HOMO 同士で同じことを調べると、一方の炭素間で結合性になるように位相を置くと、もう一方の炭素間でも結合性になります。つまり、光反応が協奏的な一段階の反応として進行し得るということです。

もちろん、これは協奏的な一段階の反応が可能かどうかを調べているだけであって、たとえばエテン二分子が 1,4-ビラジカルを経由して環化するような二段階反応を考える場合には該当しません。ただし、ペリ環状反応は、その定義から、環状の遷移状態を経由する協奏的な一段階の反応のことです。つまり、もし実験事実として、この軌道の対称性から予測される結果と反するような反応が起きたとするなら、それは協奏的な反応以外のことが起きているはずだという結論になるということです。

● ノリッシュ II 型の反応の機構を調べてみたところ、授業で説明のあったものと違う順番で電子移動が起っていました。実際の順番ははっきりとわかってはいないのでしょうか。あるいは励起に用いる光の強さによって、どこの電子移動がおこりやすいかが変わったり、条件（溶媒等）によって変わってきたりするのでしょうか。

→ どう違うのかを具体的に示してもらわないとコメントしづらいのですが、光の強度や波長では変わらないと思います。溶媒の極性が反応の種類に影響を与えることはあると思います。

ノリッシュ II 型の反応では、1) カルボニルが励起される。2) カルボニル酸素（上に生じた形式的なラジカル）が γ -水素を引き抜き、1,4-ビラジカルを形成する。3) ビラジカルの再結合によりシクロブタン環が生じたり、 β -開裂によりエノール体（後に互変異性化してケトンに戻る）とアルケンに分解する。の順で反応が生じますが、質問者氏が調べた内容はこれに反しているのでしょうか。いれずにしても、これ以上のところは具体例を示してから、あらためて質問して下さい。その上でコメントしましょう。

● ハンドアウト p3 の 2 個めの☆の「パルスレーザー光で試料の励起状態を…」というところの、基底状態分子の吸収が負となるという部分は分かるのですが、励起分子種がもつ吸収が正となるという部分がわからない。

→ M が光励起をうけて M^* になるとします。試料中、 M が減り、 M^* が増えます。だから、 M のもつ吸収は減り、差スペクトルにおいて負になりますが、 M^* のもつ吸収は正となります。

この説明で不十分であれば、直接説明した方が早いかもしれません。どこに引っかかっているのかを整理したうえで、今度は直接質問に来てください。

● カルボニル化合物の $n-\pi^*$ 励起状態の形式電荷（酸素上の＋、付け根の炭素上に－）は考えるべきなのか。

→ そもそも形式電荷は分子軌道を一切考慮せず（そのため実際の電子密度とは無関係に）原子の価電子を数え上げたものです。たとえば、 H_3O^+ というイオンでは、酸素上に正の形式電荷を置く（酸素原子が共有結合 3 本、1 対の孤立電子対をもつ状況から、価電子は 5 個であると数えることになるので、形式電荷は（価電子 6 個でのゼロに対し）+1 になるのですが、実際の正電荷はむしろ電気陰性度の低い 3 つの水素原子上に非局在化しています。というわけで、励起状態の電子配置を「形式電荷で」表すことはできません。とは言え、基底状態の電子配置と $n-\pi^*$ 励起状態の電子配置の違いを理解し、反応性を考えていくという目的では、板書したような方法が適していると考えています。

● 図 (カルボニル化合物の酸素が結合した炭素上に・) この電子の出自がよくわかりません。

→ $n-\pi^*$ 励起状態の電子配置では、酸素上の孤立電子対が一つ π^* 軌道に遷移します。 π^* 軌道は C-O の反結合性の π 軌道であり、ほぼ炭素上に非局在化しています。

● 「ビラジカル」について、biradical つまり、単に分子中に 2 つのラジカルをもつものという理解で正しいでしょうか。

→ OK

● イオンラジカルとは、 $>S\cdot$ のような「ラジカルと電荷をもつもの」のことですか。

→ Yes

イオンラジカル (アニオンラジカル、カチオンラジカル)、および、電氣的に中性なラジカル ($H_3C\cdot$ のようなもの) があります。

● γ -水素引き抜きによる 1,4-ビラジカルの生成について、(図) のようなラジカル (電子) の動きで合っていますか。

→ OK

● ノリッシュ II 型の反応では、いつもこの 2 つ光ラジカル発生剤が生成するのか。または、どちらの存在性が高いのですか。

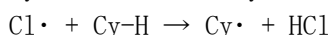
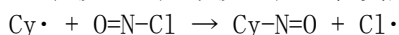
→ 質問者氏を書いてくれたものは「光ラジカル発生剤」ではありません。光ラジカル発生剤は、光を吸収してラジカル種を発生させ、ラジカル連鎖反応の開始剤 (initiator) として働くようなものを指し、ベンゾイルペルオキシド (BPO) や、アゾビスブチロニトリル (AIBN) などが相当します。

というわけで質問内容を言い直すと、「ノリッシュ II 型の反応では、いつもこの 2 つの経路 (アルケンとエノールに分解、および、シクロブタン環の生成) で起きるのか、どちらの経路が優先するのか」ですね。

ノリッシュ II 型の反応とは、カルボニルの $n-\pi^*$ 励起より γ -水素引き抜きによる 1,4-ビラジカルが生成されるような反応を指します。生じた 1,4-ビラジカルは、引き続き、アルケンとエノールに分解する反応や、1,4-ビラジカルがラジカル再結合によりシクロブタン環を形成する反応 (いずれも質問者氏を書いてくれた反応) を引き起こします。このどちらが主として起きるのか、両方起きるとしてどういう割合で起きるのか、については、反応基質の違いや、反応条件などにより変化します。

● p106 の図 6.2 で抜けている成長反応は、以下の反応で合っていますか。Cy = C_6H_{11} , シクロヘキシル基として、 $Cy\cdot + O=N-Cl \rightarrow Cy-N=O + Cl\cdot$

→ 生長反応 (連鎖反応) は、質問者氏の挙げてくれた反応を含め、次の 2 反応です。



この 2 つを書かないと、 $Cl\cdot$ や $Cy\cdot$ が再生しないので、連鎖反応になりません。

● ラジカル反応自対 (自体?) が反応の主過程となるのでしょうか。今までのイメージでは、1 級というラジカルは不安定で、対になって元に戻ってしまうイメージを持っていました。(反応がラジカルで説明できるということは理解できていると思います。ただ、時間的な要因で反応があまり進まないのかなと疑問を持ちました。)

→ 特に初学者向けの有機化学の教科書では、ラジカル反応についての扱いはあまりありません。ラジカル種の反応性が高すぎて、場合によっては反応生成物が複雑になってしまったりするからだと思います。実際、ラジカル、カルベンなどは構造をしていたり、真空中に非常に希薄に存在している場合などを除いて、長時間にわたって単独で存在することはなく、可能であればすぐに後続の反応をしてしまいます。そのため、反応の途中でこういった反応性の高い分子種が生じる場合、短寿命の反応中間体として扱われます。

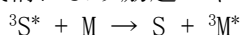
とは言え、特に気相での反応であったり、非極性溶媒中であったりなど、極性反応が生じにくい条件下では、反応中間体としてラジカル種が関与する反応は、ごくありふれています。

● 反応機構の記述として、矢印の上下などに「UV」「vis」「hv」などを書いてあったが、UV と hv ではどのくらいエネルギーが違うのか。

→ UV 紫外光も、vis 可視光も、光の一種です。hv は光 (光子) を一般的に書いたものです。すなわち包含関係で書くと、UV, vis $\subset$ hv です。従って、エネルギーの大小は一概には決まりません。

● 増感剤がいまいちわからなかったのですが、 $^1S^* \rightarrow ^3S^*$ のように励起状態をあげることができる物質ということですか。

→ S を、Sensitizer 増感剤の頭文字とします。S が光を吸収すると、初めに生じるのは当然（基底状態と同じ多重度をもつ）励起一重項 $^1S^*$ です。項間交差が速いと、この励起一重項は効率よく励起三重項になります。質問者氏が書いてくれた、 $^1S^* \rightarrow ^3S^*$ ということです。つづいて、別の物質 M に対し、デキスター型の機構により励起エネルギー移動すると、M は直接光を吸収することなしに、励起三重項になります。



これが光増感反応です。この働き（光を吸収し、項間交差をして三重項となり、励起エネルギードナーとして働く）をする物質 S を三重項増感剤と呼びます。三重項増感剤を用いると、M に光を吸収させることなしに、 $^3M^*$ を生じさせることが可能になります。

● 反応量子収率の違いで、フェニルケトン類では項間交差が速いということがよくわからなかった。

→ 11/27 の授業資料も参照してください。

教科書では、p71 表 4.1 に、項間交差の速さの時定数 k_{isc} がリスト化されていますが、ベンゾフェノンでは、その値が一番大きいですね。これは、同ページ図 4.5 にもまとめられているように、 $S_1(n\pi^*) \rightarrow T_1(n\pi^*)$ ではなく、 $S_1(n\pi^*) \rightarrow T_2(\pi\pi^*)$ が生じるため、El Sayed 則によって項間交差が速くなっているためです。

● β -myrcene の反応は植物でも起こると仰っていましたが、植物ではどんな役割をしますか。

● S1 と T1 で生成物が異なる例に、植物などに含まれるもの（ β -myrcene）があるとのことでしたが、それは、気象条件とか、季節によって変わる反応が起こるのでしょうか。

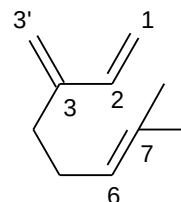
→ β -myrcene は、植物由来の（代謝産物として植物が産生する）非環式のモノテルペンで、ごくありふれた物質です。ローズマリー、ピンクペッパー、ホップ、月桂樹、キャラウェイ、フェンネル、レモングラス、マンゴー、タイム、大麻など、多くの植物に含まれ、やや刺激性、微かに甘みのある芳香を持つ物質で、精油などとしても利用されます。また、他のテルペン類の合成材料としても用いられているようです。

ただし、授業で誤解をさせるような説明になってしまっておりまして申し訳ありませんが、植物中において、資料に示したような光反応をするわけではありません。単離したもので光反応をさせた結果、一重項由来と三重項由来で生成物の構造が異なるというだけです。

● 一重項由来の生成物は、励起状態で何が起こるのか。

→ 図 6.8（ β -myrcene の光反応）についてでしょうか。起きてるのは、いずれも形式的には $2\pi + 2\pi$ の環化付加で、 $\parallel + \parallel \rightarrow \square$ の反応です。

右図のように、3 位のメチレン基の炭素を 3' と番号付けすることにしましょう。さて、三重項では、1-3' 位に結合が生じ、シクロブテン環が生じる反応が起きています。三重項の副反応は、1-6 位、2-7 位で新しい結合が生じています。一重項での反応では、3'-6 位、3-7 位で新しい結合が生じています。



● ジアゾ感光乳剤やジアゾ複写など、これ以外に利用されるものはありますか。

→ 質問者氏の意図が不明です。

● ハンドアウト p2 の、ジアゾ感光乳剤のところで、ポリマーに光を当てて硬化するというのがありますが、これは、光を当てることによってラジカルが生じて、ラジカル同士で結合を作って架橋しているということでしょうか。

→ ラジカル重合を意図した説明を行いました。光を吸収した部位で生じたラジカルが架橋を作るようなメカニズムも考えることはできますが、重合反応とは違って連鎖反応にならないことに注意して設計をする必要があるでしょうね。

● 最近将棋にハマっています。

→ 広くいろいろなことに興味をもつことは良いことだと思いますから、この調子でどんどん守備範囲、人間の幅を広げていって下さい。