

反応化学

1

光反応

熱反応



活性化エネルギーを超えるために
周りから熱エネルギーをもらう

光反応



活性化エネルギーを超えるために
光を吸収してエネルギーをもらう

2

光反応

光化学過程の例

イオン化	$A^* \rightarrow A^+ + e^-$
電子移動	$A^* \rightarrow A^+ + B^-$
解離	$A^* \rightarrow B + C$
付加	$2A^* \rightarrow B$
引き抜き	$A^* + B-C \rightarrow A-B + C$
異性化、再配列	$A^* \rightarrow A'$

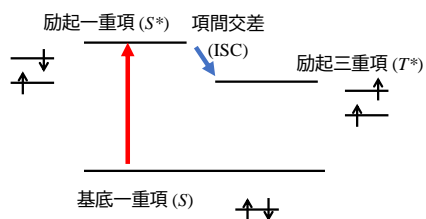
3

光物理過程の例

一次吸収	$S + h\nu \rightarrow S^*$
励起状態での吸収	$S^* + h\nu \rightarrow S^{**}, T^* + h\nu \rightarrow T^{**}$
蛍光	$S^* \rightarrow S + h\nu$
項間交差	$S^* \rightarrow T^*$
りん光	$T^* \rightarrow S + h\nu$
内部エネルギー移動	$S^* + S \rightarrow S + S^*, T^* + T \rightarrow T + T^*$
内部転換	$S^* \rightarrow S$

4

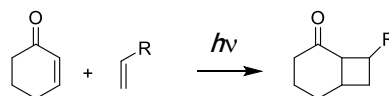
光励起



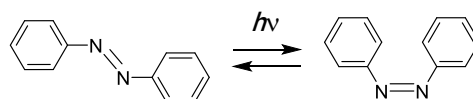
5

光化学反応

[2+2]光環化反応



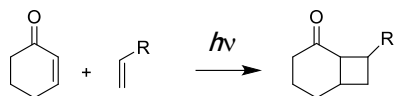
シストランス光異性化



6

光反応

[2+2]光環化反応

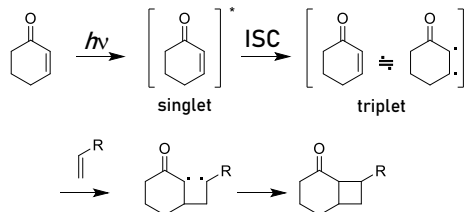


架橋反応
など

7

光反応

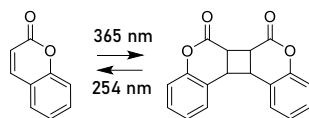
[2+2]光環化反応



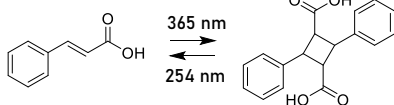
8

光反応

クマリン



ケイ皮酸



9

光反応

光子1個の持つエネルギー

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

h : プランク定数

ν : 振動数

λ : 波長

c : 光速度

10

1次量子収率 (ϕ)

放射性、無放射性そして化学的な過程による励起状態の失活の速度は光化学反応中の生成物の収率を決定する。

1次量子収率は、ある時間に主生成物に導く光物理学または光化学イベントの数を分子が吸収した光子の数で割ることで定義される。

$$\phi = \frac{\text{イベントの数}}{\text{吸収される光子の数}}$$

11

1次量子収率 (ϕ)

分子と分母の両方をイベントが起こる時間で割ると、1次量子収率も光で誘起された1次イベントの速度を光子吸収速度 I_{abs} で割ったものであることがわかる。つまり、

$$\phi = \frac{\text{過程の速度}}{\text{光子の吸収速度}} = \frac{v}{I_{\text{abs}}}$$

12

1次量子収率 (ϕ)

励起状態の分子は失活して基底状態に落ちるか光化学的な生成物をつくらなければならない。したがって、放射減衰、無放射減衰および光化学反応により失活する全分子の数は、入射した光の吸収で生成された励起種の数に等しくなければならない。

$$\sum_i \phi_i = \sum_i \frac{v_i}{I_{abs}} = 1$$

13

1次量子収率 (ϕ)

$$I_{abs} = \sum_i v_i \text{ なので、代入すると、}$$

$$\phi_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i} \text{ を得る。}$$

したがって、1次量子収率は、直接励起状態を不活性化するすべての光物理学的そして光化学的過程の実験により得られる速度から求められる。

14

励起一重項状態の失活機構

化学反応が起こらない時の励起一重項状態の生成と失活を考える。

吸収 Absorption	$S + h\nu_i \rightarrow S^*$	$v_{abs} = I_{abs}$
蛍光 Fluorescence	$S^* \rightarrow S + h\nu_f$	$v_F = k_F [S^*]$
内部転換 Internal conversion	$S^* \rightarrow S$	$v_{IC} = k_{IC} [S^*]$
項間交差 Intersystem crossing	$S^* \rightarrow T^*$	$v_{ISC} = k_{ISC} [S^*]$

15

励起一重項状態の失活機構

$$S^* \text{の生成速度} = I_{abs}$$

$$S^* \text{の消滅速度} = (k_F + k_{ISC} + k_{IC})[S^*]$$

光の照射がなくなると、1次の過程で励起状態が減衰し、 S^* の濃度が時間 t とともに変化する。

$$[S^*](t) = [S^*]_0 e^{-t/\tau_0}$$

ここで、第一励起一重項状態の実測の寿命 τ_0 は次のように定義できる。

$$\tau_0 = \frac{1}{k_F + k_{ISC} + k_{IC}}$$

16

励起一重項状態の失活機構

$$S^* \text{の生成速度} = I_{abs}$$

$$S^* \text{の消滅速度} = (k_F + k_{ISC} + k_{IC})[S^*]$$

ほとんどの傾向測定は、比較的希薄な試料に連続した強力な光線または紫外放射光を当てることで行われる。 $[S^*]$ は低くて一定なので、定常状態の近似を用いる。

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{abs} - (k_F + k_{ISC} + k_{IC})[S^*] \approx 0$$

17

励起一重項状態の失活機構

$$I_{abs} = (k_F + k_{ISC} + k_{IC})[S^*]$$

この式と速度で表した1次量子収率の式を用いると、

$$\begin{aligned} \phi_{F,0} &= \frac{v_F}{I_{abs}} = \frac{k_F[S^*]}{(k_F + k_{ISC} + k_{IC})[S^*]} \\ &= \frac{k_F}{k_F + k_{ISC} + k_{IC}} \end{aligned}$$

となる。これが蛍光の量子収率である。

18

例題1

水中のトリプトファンの蛍光の量子収率と観測された蛍光寿命はそれぞれ $\phi_{F,0} = 0.20$ と $\tau_0 = 2.6 \text{ ns}$ であった。蛍光の速度定数 k_F を求めよ。

19

消光

他の分子種が存在することで励起状態の寿命が短くなることを消光という。

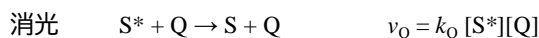
消光はエネルギーや電子の移動のような望ましい光化学過程の場合もあれば、量子収率を低下させるような望ましくない副反応のこともある。

消光は、光化学反応に関与する励起状態からの発光を測定することで調べることができる。

20

シュテルン-フォルマーの式

消光剤Qの添加により、 S^* の失活への新しい経路ができたとする。



消光過程を考慮して、 $[S^*]$ に対して定常状態の近似を用いる。

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{abs} - (k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_Q[Q])[S^*] \approx 0$$

21

シュテルン-フォルマーの式

消光剤があるとき、蛍光の量子収率は、

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_Q[Q]}$$

となる。したがって、

$$\begin{aligned} \frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} &= \frac{k_F}{k_F + k_{ISC} + k_{IC}} \times \frac{k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_Q[Q]}{k_F} \\ &= 1 + \frac{k_Q}{k_F + k_{ISC} + k_{IC}} [Q] \quad \text{となる。} \end{aligned}$$

22

シュテルン-フォルマーの式

モル濃度 $[Q]$ の消光剤がないときとあるときに測定された蛍光量子収率 $\phi_{F,0}$ と ϕ_F のそれらの間には、

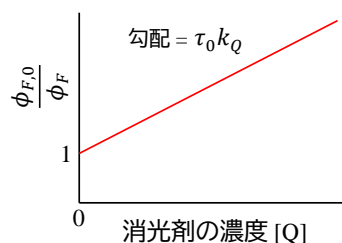
$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = 1 + \tau_0 k_Q [Q]$$

の関係がある。

23

シュテルン-フォルマープロット

$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = 1 + \tau_0 k_Q [Q]$$



24

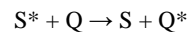
例題2

*Ru(bpy)₃²⁺のFe(OH₂)₆³⁺による消光を600 nmでの発光寿命を測定することで追跡した。以下のデータからこの反応の消光の速度定数を求めよ。

Fe(OH ₂) ₆ ³⁺ (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	0	*	4.7	*	*
τ (10 ⁻⁷ s)	6	*	3.37	*	*

25

共鳴エネルギー移動



共鳴エネルギー移動の効率

$$\eta_T = 1 - \frac{\phi_F}{\phi_{F,0}}$$

26

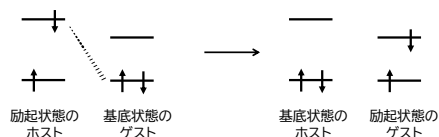
フェルスターの理論

共鳴エネルギー移動は次のような時に効率的である。

- ✓ エネルギー供与体と受容体の距離が近いとき
(ナノメートルのオーダー)
- ✓ 供与体の励起状態から放射される光子が、直接、受容体に吸収されるとき

27

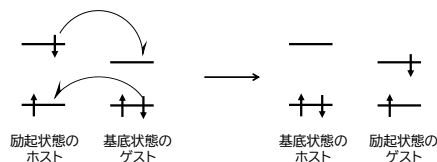
フェルスター機構



ある程度距離があっても起こる。
1~10 nm

28

デクスター機構



分子の衝突が必要
0.3~1 nm

29

共鳴エネルギー移動

η_T は以下のように距離Rが減少するにつれて増加する。

$$\eta_T = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \quad \text{供与体-受容体間距離に対するエネルギー移動の効率}$$

R_0 は供与体-受容体対の特性を示すパラメーターである。これは、供与体-受容体対においてエネルギー効率が50%となる距離である。

30

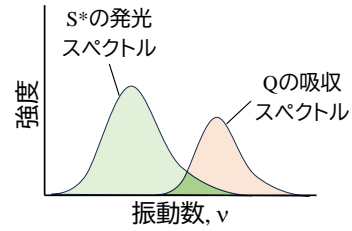
共鳴エネルギー移動

$$\eta_T = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6}$$

供与体	受容体	R_0 (nm)
ナフタレン	ダンシル	2.2
ダンシル	ODR	4.3
ピレン	クマリン	3.9
トリプトファン	ヘム	2.9

31

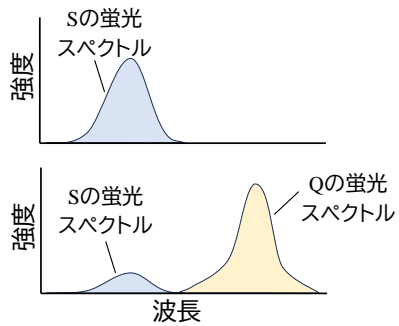
蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET)



S*の発光スペクトルとQの吸収スペクトルの重なった領域の振動数で最大になる。

32

蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET)



33