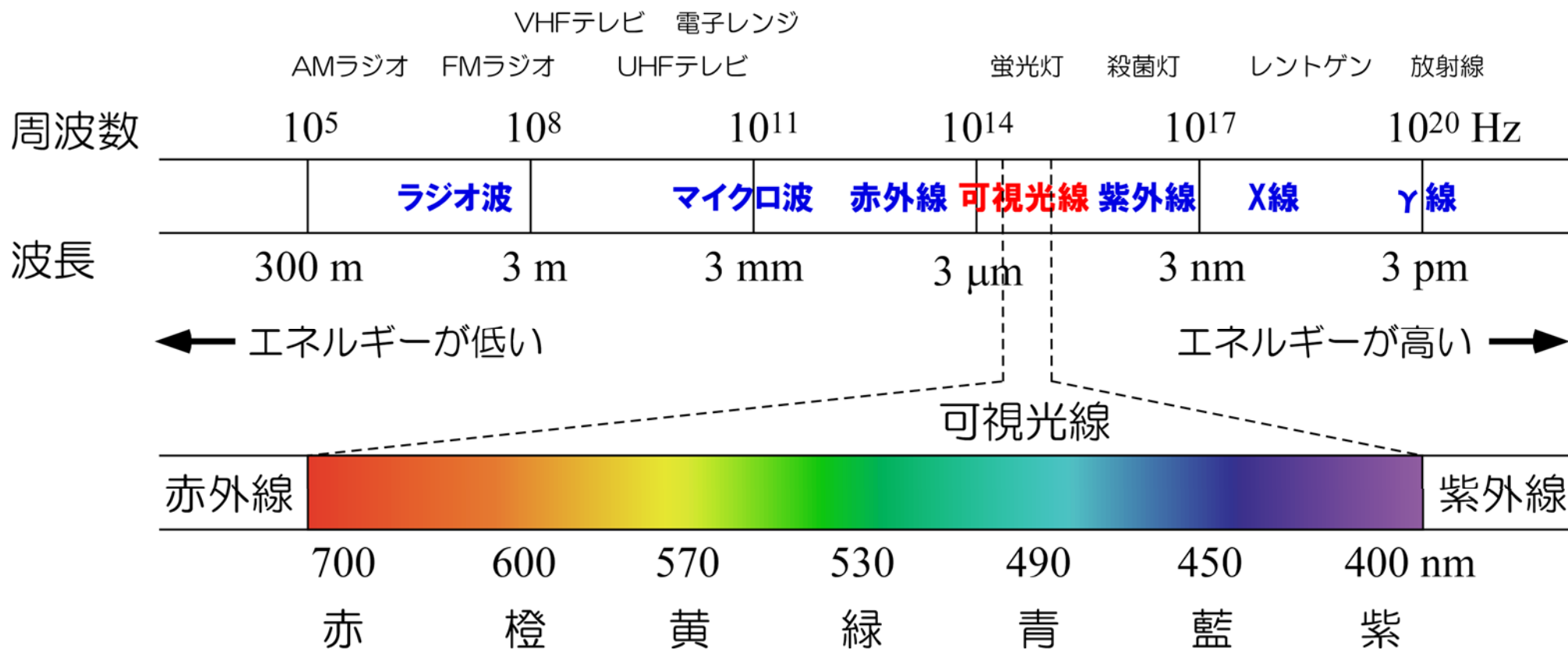


# 光化学で扱う「光」

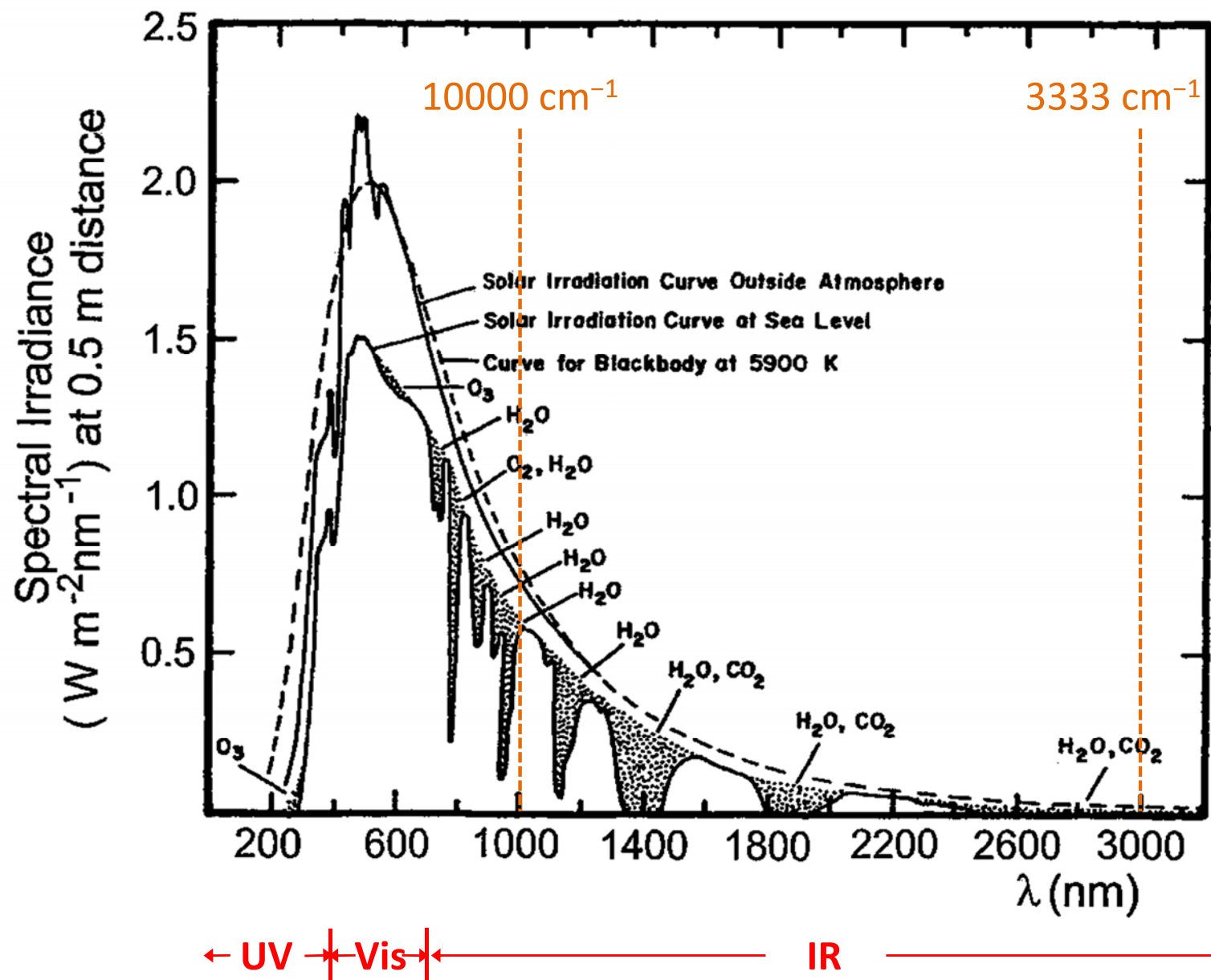
## 「光」は「電磁波」の一種



紫外線(200 nm～)から可視光線(～700 nm)の範囲の「光」を化学反応に用いる

- ・多くの化合物が吸収をもつ
- ・化学反応に十分なエネルギーを有する
- ・光源 — 水銀ランプ, キセノンランプ, ハロゲンランプ, 太陽光

# 太陽光のスペクトル



# 光反応

物質に吸収された光のみが光反応に関与する 「光化学の第1法則」  
= 光が吸収されなければ光反応は起こらない

## 光の波長とエネルギーの関係

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad E [\text{kJ mol}^{-1}] = \frac{1.20 \times 10^5}{\lambda [\text{nm}]}$$

波長200 nmの紫外線のエネルギー = 598 kJ mol<sup>-1</sup>

波長400 nmの青色光のエネルギー = 299 kJ mol<sup>-1</sup>

波長550 nmの緑色光のエネルギー = 218 kJ mol<sup>-1</sup>

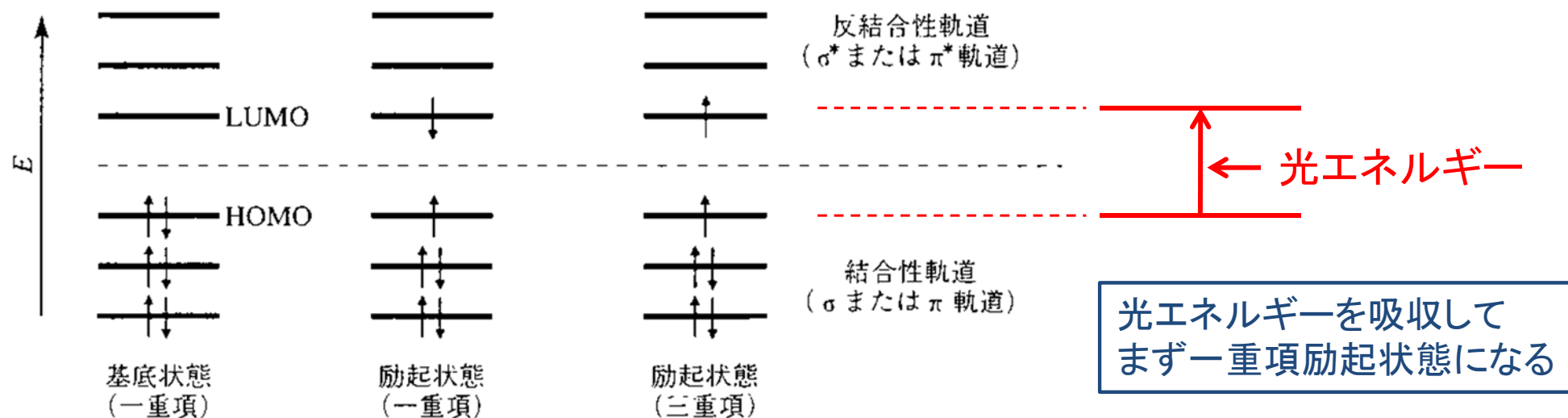
波長700 nmの赤色光のエネルギー = 171 kJ mol<sup>-1</sup>

結合エネルギー       $\text{CH}_3\text{—CH}_3 \rightarrow 2 \text{CH}_3\cdot$       366 kJ mol<sup>-1</sup>

紫外線のエネルギーは炭素—炭素結合のエネルギーに匹敵  
官能基が光を吸収すればその官能基が光反応する可能性がある

# 物質が光を吸収するとどうなるか

## 基底状態(ground state)から励起状態(excited state)に変化



基底および励起状態の模式図

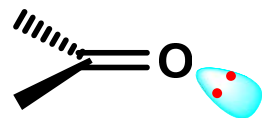
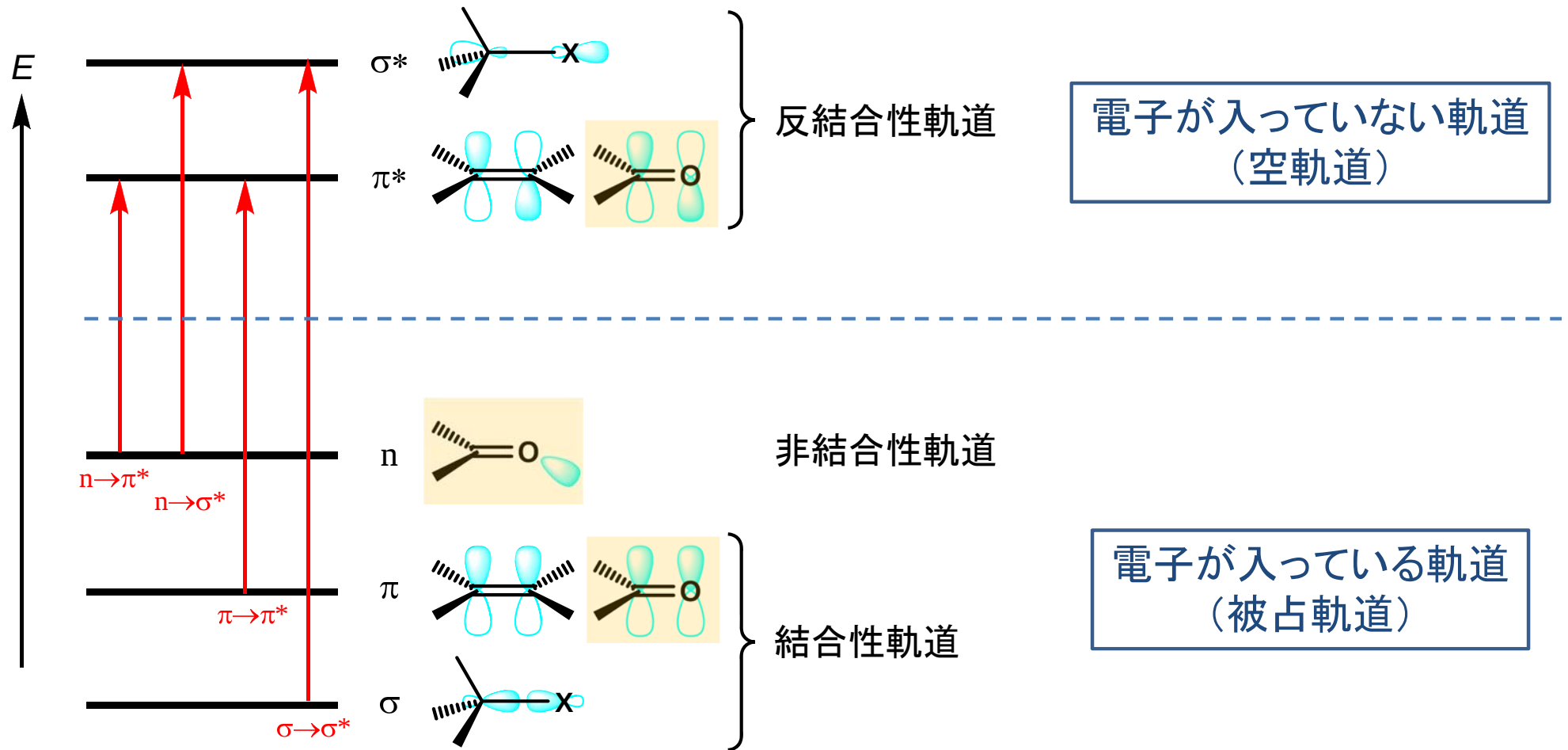
電子密度分布が大きく変化するので、励起状態の反応性は基底状態と大きく異なる

励起状態には  
**寿命**がある



- ①何も起こさずに基底状態に戻る (熱エネルギーの放出)
- ②蛍光・燐光を放出して基底状態に戻る (光エネルギーの放出)
- ③他の分子にエネルギーを与えて基底状態に戻る (エネルギー移動)
- ④他の分子と電子のやり取りをする (電子移動=酸化・還元)
- ⑤光反応を起こす

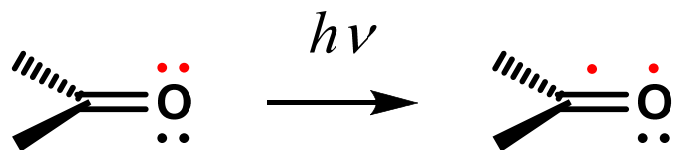
# 分子軌道と電子遷移



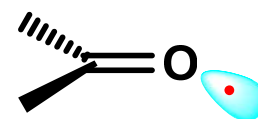
非結合性軌道( $n$  軌道)に入っている電子対  
= 非共有電子対

# カルボニル化合物の励起状態

## ◆光を吸収すると・・・

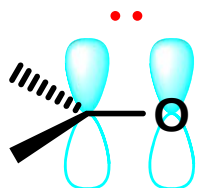


非共有電子対の1個の電子が  
反結合性  $\pi^*$  軌道に入る ( $n \rightarrow \pi^*$ )

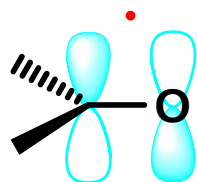


$n$  軌道の電子が1個失われる  
(不対電子になる)

## ◆反結合性 $\pi^*$ 軌道に電子が入るとどうなるか？

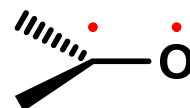


結合性  $\pi$  軌道には既に2個の電子が入っている  
=  $\pi$  結合を形成している



反結合性  $\pi^*$  軌道に電子が1個入る  
→  $\pi$  結合が弱くなる (結合性  $\pi$  軌道の1個と相殺)

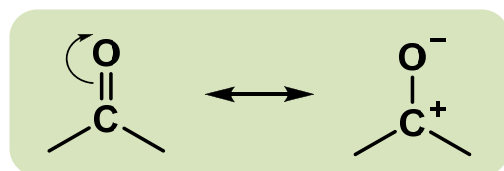
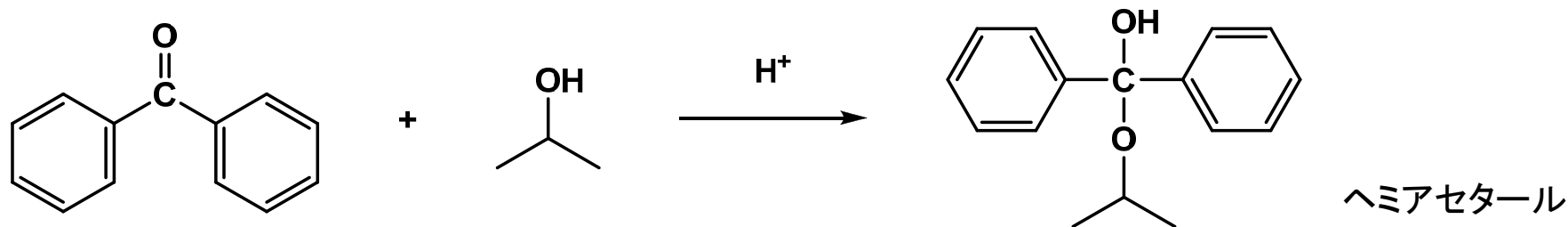
電子状態を構造式で書くと



(ジラジカル) に近い

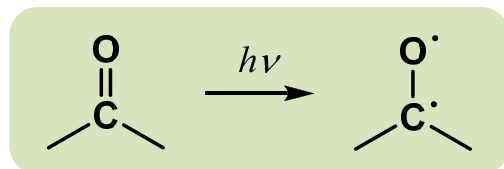
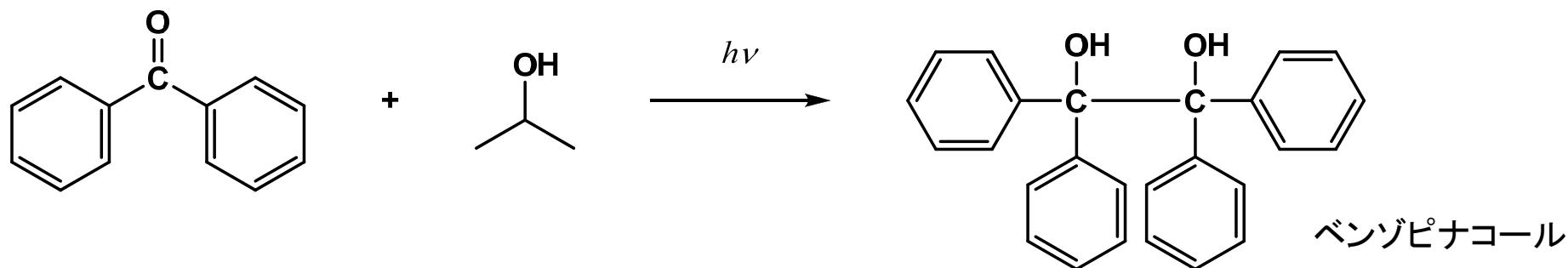
# ベンゾフェノンと2-プロパノールの反応

熱反応(酸触媒共存下)



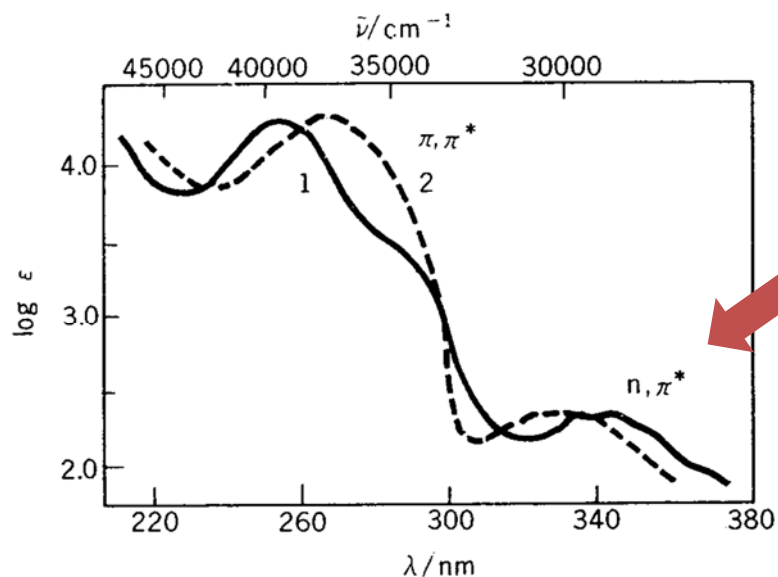
極性反応[イオン反応]  
(カルボニル基への求核付加)

光反応



ラジカル反応  
(水素ラジカル引き抜きと二量化)

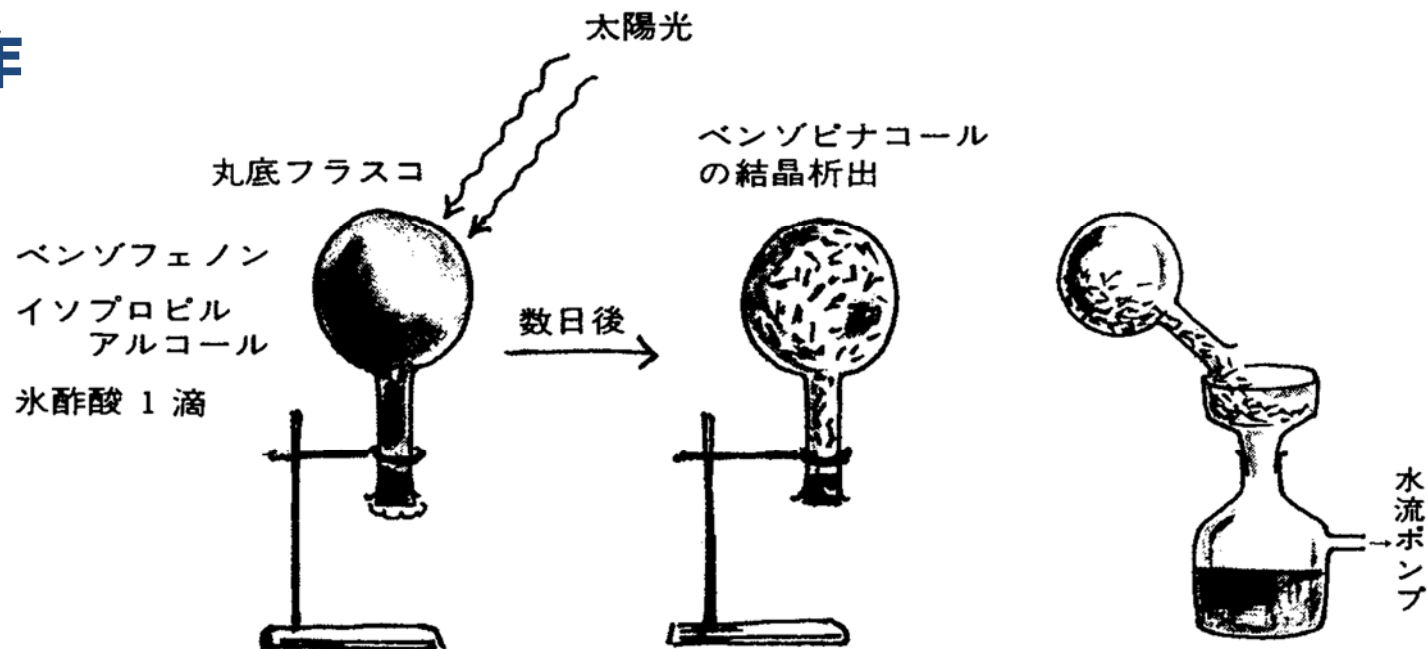
# ベンゾピナコールの生成



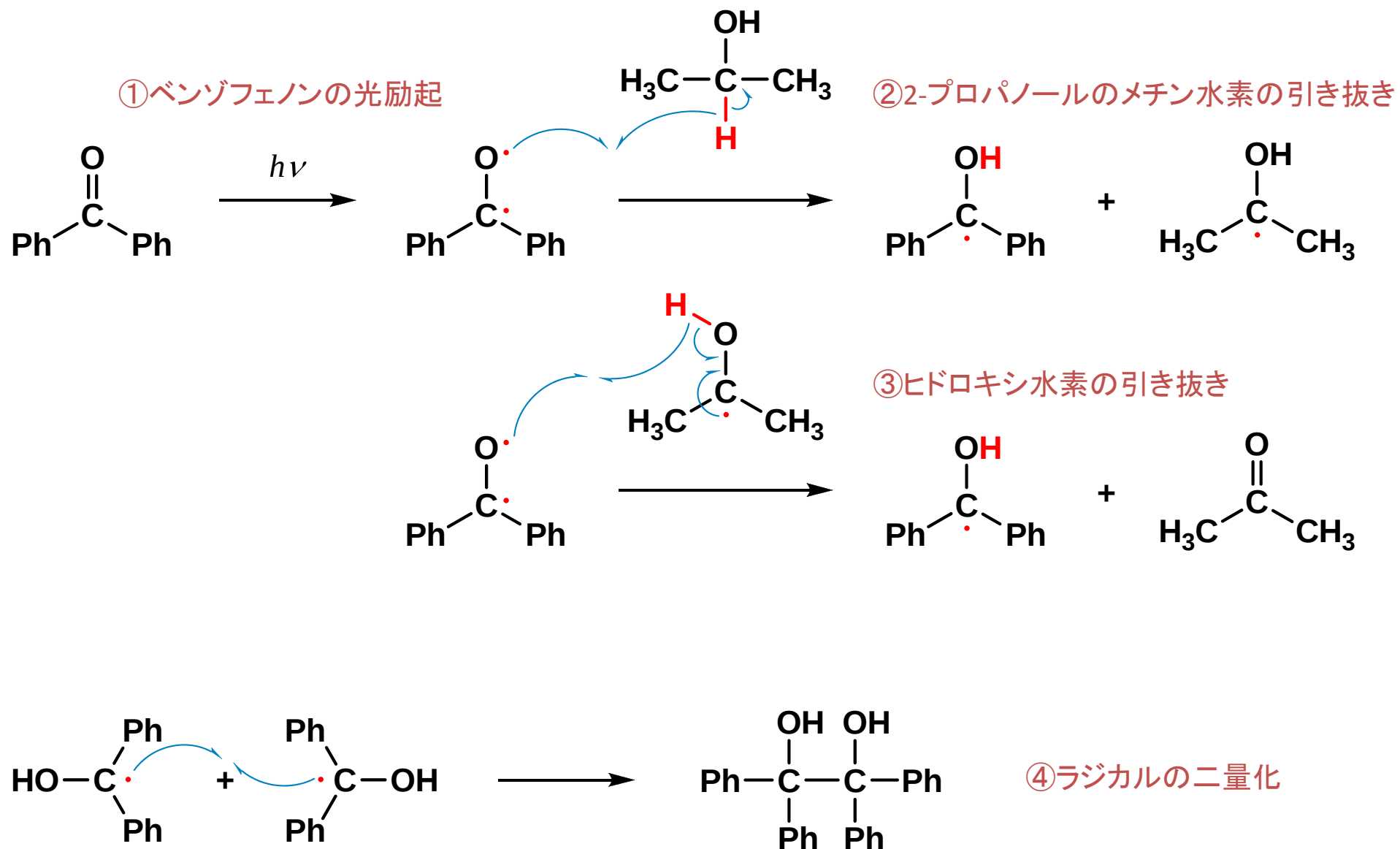
ベンゾフェノン  
Pyrex ガラスを透過する紫外線 (290 nm 以上)  
を吸収する

1: シクロヘキサン中    2: エタノール中

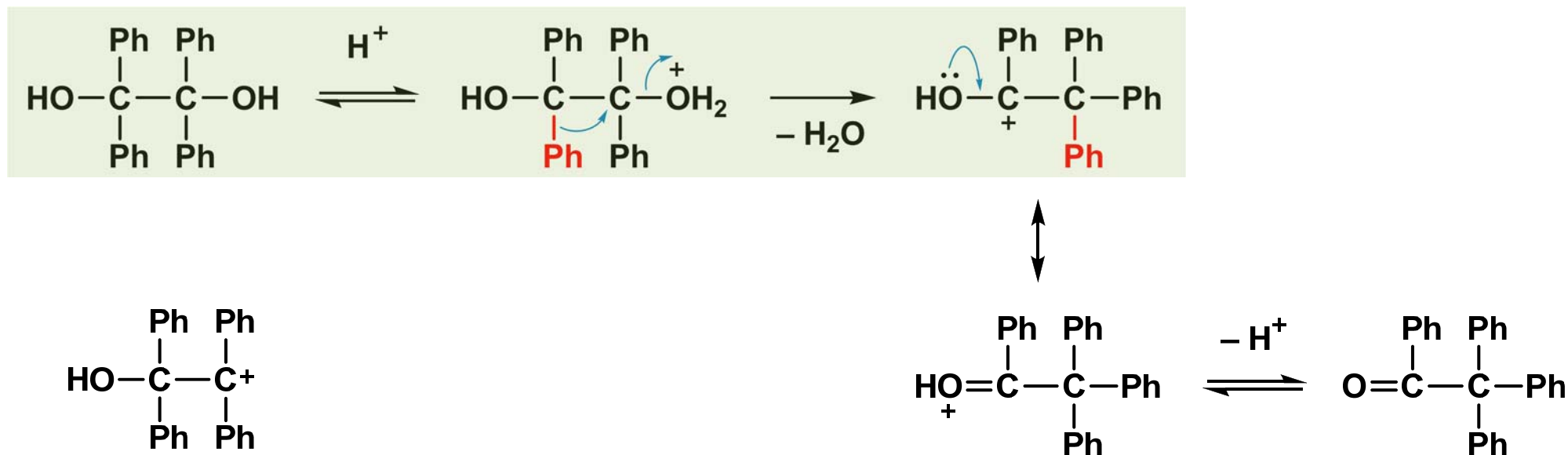
## 実験操作



# ベンゾピナコール生成の反応機構

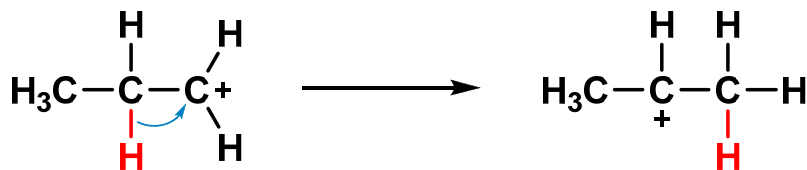
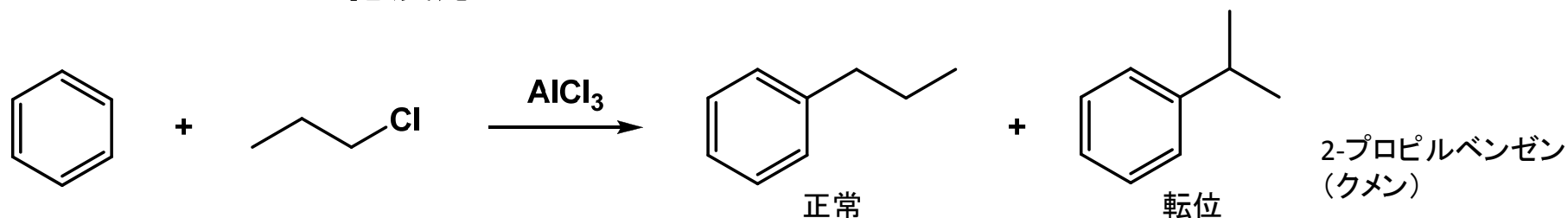


# ピナコール転位



$\text{H}_2\text{O}$  が脱離して生じるカルボカチオンが  
 より安定なカルボカチオンになるようにアルキル基, アリール基, 水素が転位

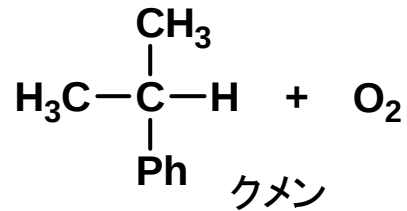
## Friedel-Crafts アルキル化反応



中間体のカルボカチオンの安定性  
 第一級 < 第二級 < 第三級

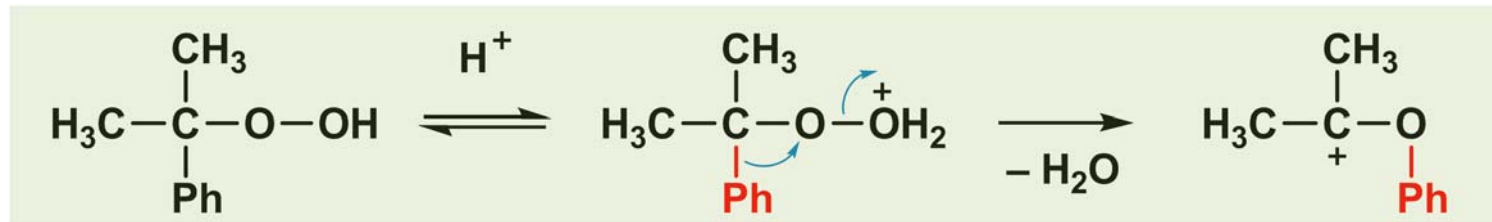
# 類似の転位反応

## クメン法 — フェノールの工業的合成法



電気陰性度の大きい酸素原子上よりも  
炭素原子上に正電荷があるほうが安定

生成するカルボカチオンは  
隣の酸素上の非共有電子対の電子供与により共鳴安定化



クメンヒドロペルオキシド

