



*Neo Alchemist*

*No.295*

駒場祭特別号

東京大学教養学部化学部

イオクリンの結晶構造とセレンテラジン

PDB Entry : 1EJ3



## はじめに

弊サークルの企画「実験教室@駒場祭」によるこそお越しくございました。

東京大学教養学部化学部（略：KGB）部長の浅見と申します。

今年の駒場祭は、去年に引き続き対面とオンラインのハイブリッド開催が決定しました。こうして演示実験を通して来場者の皆様に化学の面白さをお伝えできる機会をいただくことができ、非常にうれしく思います。「実験教室@駒場祭」では、人工イクラ・信号反応・フォトクロミズム・ルミノール反応など、見て楽しめる化学実験の演示を行っています。加えて、本部誌「Neo Alchemist」では演示実験の解説や部員が思い思いに書いた記事を記載しております。ぜひ、ご自由にお取りいただいて読んでみてください。

ここで弊サークルを簡単に紹介します。教養学部化学部は毎週土曜日に 21KOMCEE East 4 階の化学実験室（駒場生の学生実験で使う実験室です）にて化学実験などを行っているサークルです。化学が好きな方、ゆるーくサークル活動をしたい方におすすめです。新入部員はいつでも歓迎なので、弊サークルに興味を持っていた開いた東京大学の学生の方は [ut.kgb.chem@gmail.com](mailto:ut.kgb.chem@gmail.com) までご連絡ください。

こんな化学部ですが、コロナ禍による活動制限や諸々の混乱により、実は存続が危ぶまれるような時期が長く続いていました。予期せぬトラブルもたくさんありましたが、今年度はなんとか回復の目処を立てることができました。サークルの部員や OB・OG、友人をはじめとした、弊サークルの存続にご協力いただいた数多くの方々に、この場をお借りして心より感謝の意を申し上げます。

最後までお読みいただきありがとうございました。それでは改めまして、弊サークルの展示をお楽しみください。

# 目次

はじめに	2
[演示実験解説]	
人工イクラ	4
BZ 反応	7
Traffic Light Reaction (信号反応)	10
フォトクロミズム	12
ルミノール反応	15
[自由記事]	
地形を走る分子	27
軌道対称性から理解する反応性	35

# 人工イクラ

鷹野 颯太郎

人工イクラとは

日本の化学メーカーが、接着剤を作る過程で偶然発見したイクラ状の物質を、天然イクラの代用品として用いたものです。しかし、輸入イクラがよりお手頃なものとなったため、現在ではあまり出回っていません。

人工イクラを作ろう

## i. 試薬

アルギン酸ナトリウム            1.0 g

塩化カルシウム                    8.0 g

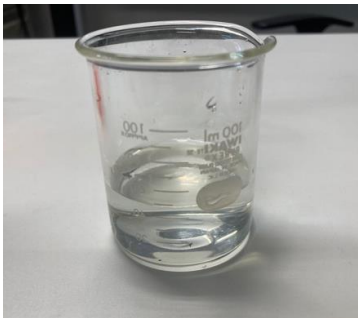
食用色素（赤色）

## ii. 操作

- ① アルギン酸ナトリウム 1.0 g を水 50 mL に溶かし、その後食用色素（赤色）を加えて着色する。（ドロドロした液体になる）
- ② 別のビーカーを用いて、塩化カルシウム 8.0 g を水 50 mL に溶かす。（溶解熱で少し熱くなる）
- ③ 駒込ピペットを使ってアルギン酸ナトリウム水溶液を塩化カルシウム水溶液に一滴ずつ滴下する。



アルギン酸ナトリウム水溶液



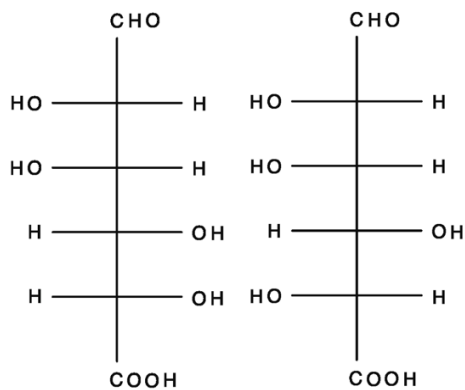
塩化カルシウム水溶液



人工イクラ

### 人工イクラができる仕組み

アルギン酸ナトリウムが持つカルボキシ基の負イオンが、正のカルシウムイオンによって架橋されることによって、水に不溶なゲル状のアルギン酸カルシウムが生じます。これが膜となって人工イクラが生成します。



アルギン酸を構成する糖

おまけ：人工イクラと天然イクラの見分け方

食品表示法によると、天然イクラは「イクラ」、人工イクラは「植物油脂、サーモンオイル」のように表示することが義務付けられています。

そこで、家でも行える、イクラが本当に天然のものであるかどうかを見分ける方法についてご紹介します。

- ① 天然イクラは、お湯に入れるとタンパク質が溶け出し白く濁ります。
- ② 薬局で販売されている「オキシフル」に天然イクラを入れると泡が出ます。  
(天然イクラに含まれているカタラーゼという酵素が、オキシフルに含まれる過酸化水素を水と酸素に分解するためです。)

参考文献

- ・ 宮島千尋, 「アルギン酸類の概要と応用」 繊維学会誌 65(12), 2009, p444-448
- ・ <https://www.maff.go.jp/j/heyasodan/2011/02.html>

# BZ 反応

浅見 陽介

## はじめに

BZ 反応(ペロソフ・ジャボチンスキー反応)は時計反応とも呼ばれ、化学種の組成が周期的に変化する珍しい反応です。

## 実験方法

1. ビーカーを 5 つ用意し, 5 つの溶液 A,B,C,D,E を調製する。

溶液 A: 蒸留水 10 mL に臭素酸 2.5 g を溶かす。  
溶液 B: 蒸留水 10 mL に臭化ナトリウム 0.25 g を溶かす。  
溶液 C: 蒸留水 10 mL にマロン酸 0.5 g を溶かす。  
溶液 D: 蒸留水 5 mL に濃硫酸 1.7 g を溶かす<sup>1</sup>。  
溶液 E: 蒸留水 10 mL 硫酸鉄(II)七水和物 0.7 g を溶かし, さらに 1,10-フェナントロリン一水和物 0.15 g を加える。このとき, 鉄(II)イオンにフェナントロリンが配位してフェロインが生成するため, 溶液の色が赤色に変化する。

2. シャーレに A 溶液、B 溶液、C 溶液、D 溶液を 1 mL ずつ順番に加える。混合物から臭素が発生して<sup>2</sup>溶液が黄色になるが、徐々に無色透明になる。

3. 溶液の黄色が消えたら E 溶液を 1 mL 加える。このとき、フェロインが臭素酸化物によって酸化されるため、赤色だった E 溶液は青色に変化する。

4. シャーレを軽く揺すり、赤、青の色が周期的に現れ始める様子が確認できたらしばらく静置する。すると、徐々に縞模様や螺旋模様が形成されていく様子が確認できる。

---

<sup>1</sup> 濃硫酸に水を加えると激しく発熱して大変危険である。順番を間違えないよう注意する。

<sup>2</sup> 臭素は有害なのでなるべく吸い込まないよう注意する。

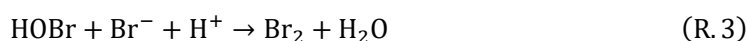
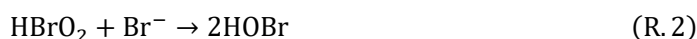
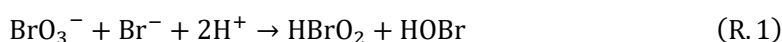


## 解説

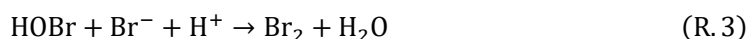
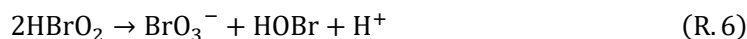
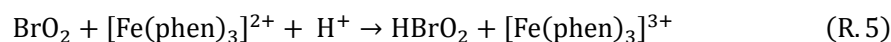
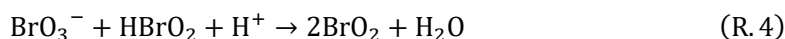
BZ 反応の溶液の色はフェロインの酸化数で決まります。つまり、フェロインの酸化数が+2 のときは赤色、酸化数が+3 のときは青色に呈色します。したがって、溶液の色が周期的に変化したのは、フェロインの酸化数が周期的に変化したことを示しています。それでは、なぜフェロインは周期的に酸化・還元をされたのでしょうか。

BZ 反応の反応機構として、1972 年にフィールド、ケレス、ノイエスによって FKN 機構<sup>3</sup>が報告されました。FKM 機構は 10 個の反応から成り、これらの反応は 3 つのプロセスに分類することができます。

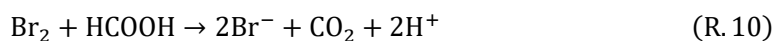
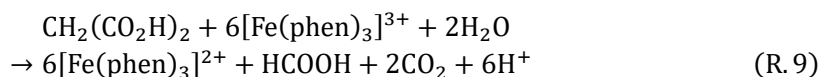
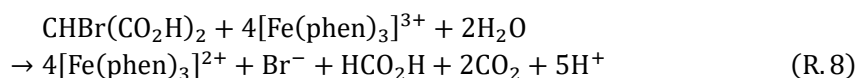
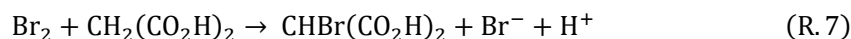
### ① Br<sup>-</sup>を消費して Br<sub>2</sub>と HBrO<sub>2</sub>を生成する過程



### ② 自己触媒反応で増加した HBrO<sub>2</sub>を消費して Br<sub>2</sub>を生成する過程



### ③ Br<sub>2</sub>を消費して Br<sup>-</sup>を生成する過程



これら 3 つのプロセスは、Br<sup>-</sup>、HBrO<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>の増減を伴いながら次のようにして変動します。

---

<sup>3</sup> 文献[1], [2]では、BZ 反応の金属触媒を Ce<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup>として FKN 機構が説明されています。本稿では、Ce<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup>を [Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>、[Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>に置き換えて解説しています。

1. Br<sup>-</sup>の濃度が高い状態を初期状態とする。プロセス①によって Br<sup>-</sup>が消費され Br<sub>2</sub>が増加する。
2. Br<sup>-</sup>が減少すると (R. 2) や (R. 3) の進行が滞り, (R. 1) 生成した HBrO<sub>2</sub> が溜まる。
3. HBrO<sub>2</sub> の濃度が高くなると, プロセス①からプロセス②に移行する。プロセス②の初期段階では, (R. 4), (R. 5) で表される自己触媒反応で HBrO<sub>2</sub> が急激に増加する。このとき (R. 5) で鉄錯体が酸化されるので, 溶液が青色に変化していく。
4. HBrO<sub>2</sub> 濃度が高くなると, 今度は (R. 6) で表される付近化反応で HBrO<sub>2</sub> が消費される速度が自己触媒反応による増加速度を上回り, HBrO<sub>2</sub> が減少し Br<sub>2</sub>が増加する。
5. Br<sub>2</sub> の濃度が高くなると, プロセス②からプロセス③に移行する。
6. Br<sub>2</sub> の消費と Br<sup>-</sup>の生成が進行する。このとき (R. 8), (R. 9) で鉄錯体が還元されるので, 溶液が赤色に変化していく。
7. Br<sup>-</sup>の濃度が高くなると, プロセス③からプロセス①に移行する。
8. 以上の繰り返し。

BZ 反応の機構は, 上記の定性的な解釈に留まらず, オレゴネータをはじめとした数理モデルを用いた研究もなされています。

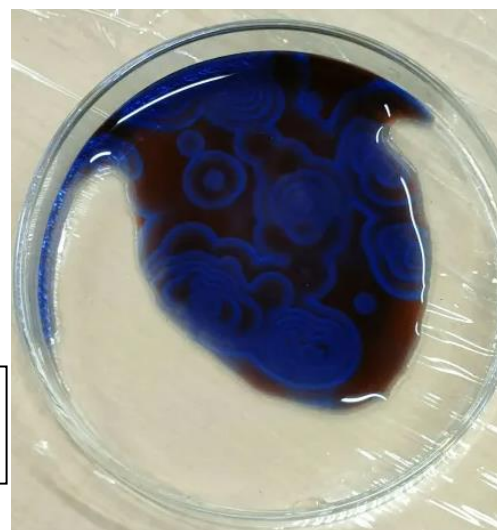


写真: BZ 反応の様子. 溶液をシャーレに広げると縞模様が浮かび上がる。

## 参考文献

- [1] 太田隆夫 著, 「非平衡系の物理学」, 2000, 裳華房
- [2] 三池秀敏, 森義仁, 山口智彦 著, 「非平衡系の科学Ⅲ 反応・拡散系のダイナミクス」, 1997, 講談社

# Traffic Light Reaction

ゼン

The traffic light reaction is an ornamental redox reaction where the colour of solution changes between red, yellow and green, and hence the name.

## Apparatus and Material

1. 200 ml conical flask with rubber stopper
2. 250 ml beaker
3. Balance
4. Glucose 1.2 g
5. Sodium hydroxide 2.0 g
6. Indigo carmine (minimum amount sufficient to dye solution)

## Procedures

1. Add 50 ml of distilled water and 1.2 g of glucose into a conical flask. Then, add enough indigo carmine until the solution shows a visible blue colour.
2. In a 250 ml beaker, dissolve 2.0 g of sodium hydroxide in 50ml of distilled water.
3. Pour the solution into the conical flask. The solution should turn green.
4. Put the solution to rest. After some time, the solution will turn red and eventually yellow.
5. Gently swirl the flask, the solution will turn red.
6. Attach a rubber stopper to the flask and vigorously shake the solution, the solution will return to its original green colour.
7. The solution will turn yellow again upon resting.

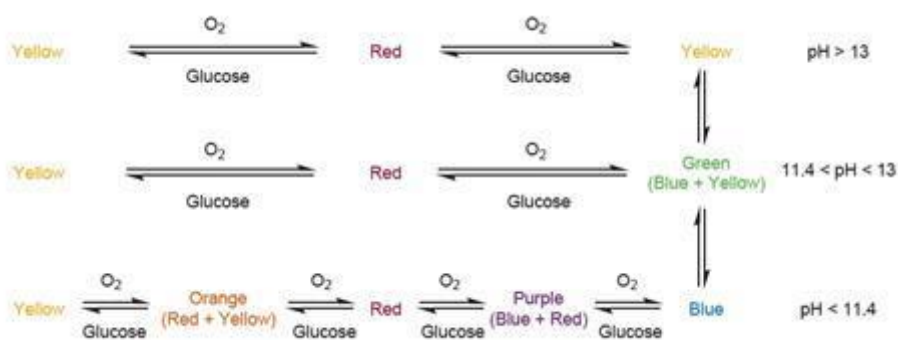
## Safety Precautions

1. Sodium hydroxide is a highly corrosive alkali. It should be handled with protective equipment.
2. Indigo carmine stains skin and clothing. Wear gloves and suitable protective clothing.

- Keep solution out of bright light since prolonged exposure to light can deteriorate indigo carmine.

## Discussion

Indigo carmine in water shows a blue colour, which changes into green as alkali is added into the solution. As the solution is put to rest, glucose which acts as a reducing agent, reduces indigo carmine into a red semiquinone intermediate and then into a yellow reduced form. Gentle swirling allows atmospheric oxygen to dissolve into the solution, which oxidises the yellow reduced form of indigo carmine back into its red intermediate. Shaking further introduces more oxygen which oxidises indigo carmine back into its green form. Putting the solution to rest allows glucose to again reduce indigo carmine into its red, then yellow form. The cycle can be repeatedly done until all of the glucose is used up.



If too much alkali is used in the experiment, the solution will initially show a yellow colour instead of green. The colour of the solution oscillates between yellow and red in this case ( $\text{pH} > 13$ ). If the amount of alkali is reduced such that  $\text{pH} < 11.4$ , the solution will remain blue initially. The colour of the solution oscillates between blue, yellow and red in this case. The difference in colour shown is caused by the difference in behaviour of indigo carmine under different pH conditions. In both cases mentioned above, the mechanism of reduction by sugar and oxidation by oxygen remains the same, but unfortunately not a “traffic light” reaction.

## Reference

- Beyond the ‘blue bottle’ | Exhibition chemistry | RSC Education  
 Chemical Traffic Light Experiment (sciencenotes.org)  
 Traffic Light Reaction | Carolina Biological Supply  
 Traffic Light Reaction - Chemistry LibreTexts

# フォトクロミズム

山田 樹希

## 1. はじめに

光や熱などの外部刺激を加えることで分子の光に関する物性（色、蛍光など）が可逆的に変わる現象をクロミズムといいます。本実験では、1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピロスピラン（以下、単にスピロピランと呼びます）を用いて光に対するクロミズム（フォトクロミズム）を見ていきます。

## 2. 実験方法

### ・必要な試薬・器具

トルエン 3.0 mL

スピロピラン 0.01 g

試験管 1本

紫外線照射器 1個

### ・実験手順

①試験管にトルエンを 3 mL 入れ、スピロピランを 0.01 g 溶かす。

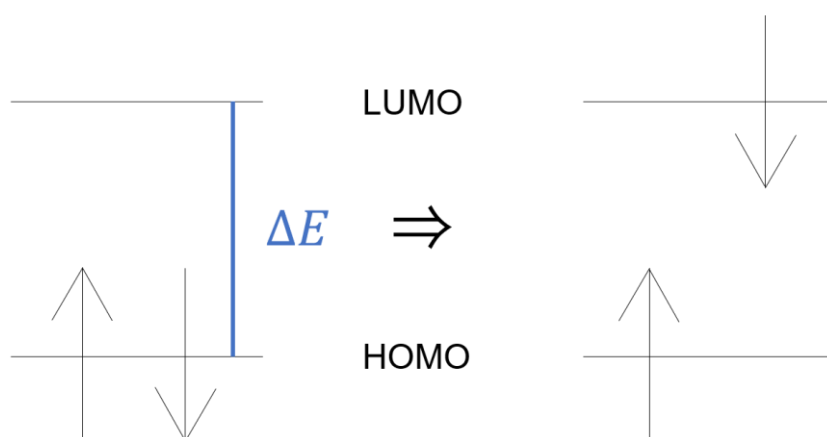
②試験管に紫外線を照射する。溶液が青紫色になるのが確認できる。

## 3. 解説

まず、クロミズム全般で観測される「色が変わる」現象について簡単に説明したいと思います。一般に分子中の電子は様々なエネルギー準位を持つ軌道に入っていて、エネルギーの低い方から、各軌道2つまで電子が入ることができます。この状態を基底状態と言います。ここで、電子が入っているある軌道と、電子が入っていない空の軌道のエネルギー

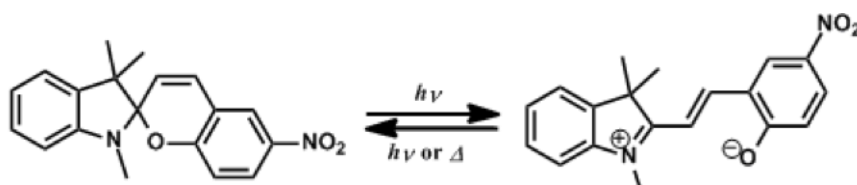
一差に相当するエネルギーを分子に与えると、電子が空の軌道に移り（電子遷移といいます）、一時的にエネルギーの高い状態である励起状態になり、熱や光など様々な形態でそのエネルギーを放出して基底状態に戻るといったプロセスを経ます。よって、エネルギー差が光のエネルギーに等しい場合、特定の波長の光の吸収が起こるといった形になります。

特に顕著なのが、電子が入っている軌道の中でエネルギーが一番高いもの（highest occupied molecular orbital, **HOMO**）と電子が入っていない軌道の中でエネルギーが一番低いもの（lowest unoccupied molecular orbital, **LUMO**）の間の電子遷移で、このエネルギー差が可視光領域であった場合は、吸収された色の補色が色として見えるという形になります。吸収された色そのものが目に見える色ではないことに注意しておきましょう。そして、この HOMO-LUMO 間のエネルギー差が外部刺激を与えた前後で変化することで、色の違いが表れているのがクロミズムという現象になるのです。



$\Delta E = h\nu$ となる振動数 $\nu$ の光を吸収する！

次に、スピロピランのフォトクロミズムについての説明をしていきたいと思ひます。



実験でご覧になった通り、スピロピラン（上の左側の分子）に紫外線を照射すると無色から紫色に見た目が変わります。この際、スピロピランは紫外線の持つエネルギーによって結合の開裂が起こり、スピロ形と呼ばれる閉環構造から、メロシアニン形と呼ばれる開環構造へと変化しています。

スピロ形分子では、中央付近の炭素を挟んで左側と右側の $\pi$ 共役系が途切れているため、HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップがある程度大きく、可視光の吸収が起こらず無色となります。これに対して、メロシアニン形分子は分子全体で $\pi$ 共役系が成立していて、一般に $\pi$ 共役系が大きくなると HOMO-LUMO 間のエネルギーは小さくなっていくため、吸収される光の波長としては長波長側に移っていきます。よって、メロシアニン形分子は可視光の吸収が起こり、着色するという形になります。メロシアニン形分子は不安定なため、紫外線を当てなくなると、スピロ形分子に戻ります。以上が、光によって分子構造が変化することに起因したスピロピランのフォトクロミズムの仕組みになります。

## 参考文献

- ・色が変わる分子～クロミック分子～ | Chem-Station (ケムステ)
- ・フォトクロミック色素 | 東京化成工業株式会社 (tcichemicals.com)
- ・小川桂一郎、小島憲道編「現代物性化学の基礎 第3版」講談社

## ルミノール反応

一瀬 陽日

### 「光る」とは？

これを読んでいる物好きなそのあなたは、ホタルを見たことがあるだろうか。最近ではホタルの生息数が減ってきているようなので、自然のホタルを見たことがある方は少ないだろう。筆者は、多摩動物公園の昆虫館のホタルしか見たことがない。自宅近くの池で「ホタルの夕べ」が毎年催されているようだが、いまだ訪れていない。

ホタルは、昔から人々を引き付けてきたようである。日本では、日本書紀や万葉集にもホタルの記述があると指摘されており、ホタルの存在は古くから認識されていた。源氏物語第25帖「螢」では、光源氏が夕方用意しておいたホタルを放ち、光に浮かび上がった玉鬘の美しい姿を見て螢兵部卿宮が詠むシーンがある。



「ホタルが飛ぶ風景のイラスト」

さて、昆虫のホタルに限らず、「螢」の字を関するものすべてに視野を広げれば、身近なものが多い。「蛍光ペン」「蛍光灯」「蛍石」などは聞いたことがあるだろう。実は、この三つすべてに共通する特徴がある。それは…

#### 「蛍光を発する」

という特徴である。「蛍光ってなんだよ」とか「ああ、蛍光ね」とか思われたかもしれないが、たぶん多くの人は正しい「蛍光」を単に「光るやつ」ぐらいにしか認識していないだろう。実は、「光る」という現象はいくつかの種類に分けられており、蛍光はそれらの内で最も身近なもののひとつなのだ。

「光る」という現象は身近であるが、その原理は様々で複雑である。外から来た光を



反射して光っている場合もあれば、物質自体が光を発していることもある。人間の目ではモルフォ蝶の羽も LED ライトも同じように光って見え、光る原理に違いがあることには気づかない。それゆえに、「光る」現象に関する言葉は混同されやすい。

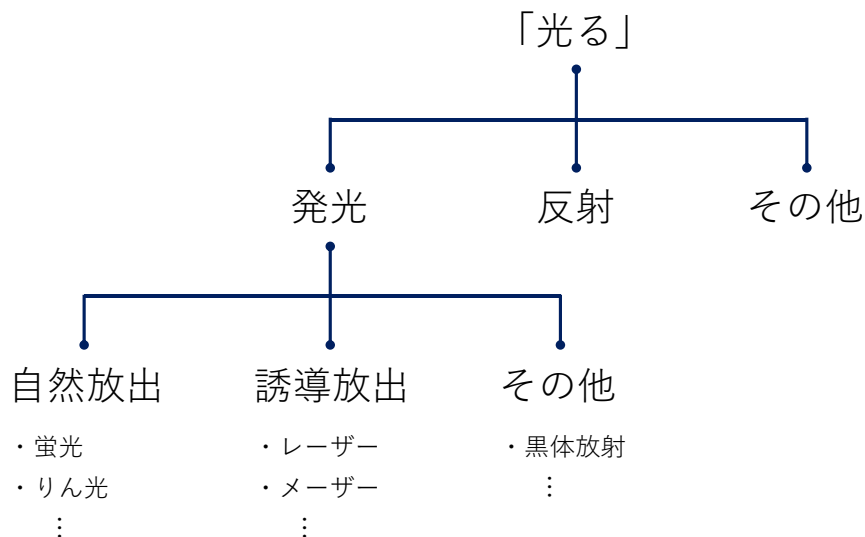
それでは、もしあなたが「光る」ように見える物体に出会ったら、光る原理をどう判断したらいいだろうか。

まず、「光る」ように見える物体があっても、物体それ自体は光を放っていない可能性がある。例えばモルフォ蝶の綺麗な翅は、外から来た光を反射することで煌めいている。多分、真っ暗な場所にモルフォ蝶を連れて行ったら翅は見えなくなってしまうだろう。

次に、暗闇に持って行っても光って見えるなら、その物体は発光していると判断できる。発光する原理には、「自然放出」「誘導放出」「その他」の可能性がある。レーザーの光ならば「誘導放出」、高温の物体が放つ光ならば「黒体放射」が発光の原理である。それ以外ならば、「自然放出」による光だと判断していいだろう。

「自然放出」には主に二つの種類「蛍光」と「りん光」がある。「蓄光」は「りん光」を応用した技術である。また、化学発光や生物発光の多くは「蛍光」により光を放っている。

以上が、日常生活でみられる「光る」現象の原理である。他にも光る原理はあるのだが、あまり身近ではない。



「光る」現象に関する言葉の概略図

さて、「光る」現象の解像度が上がったところで、この文章は化学発光を紹介することが目標なので、次は化学発光で重要な「蛍光」についてみていこう。

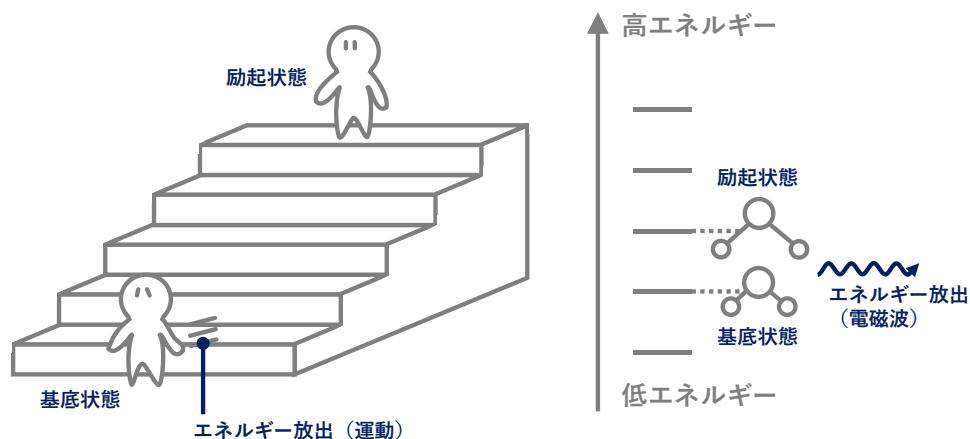
## 蛍光とは？

前の項で見た「蛍光」に注目してみよう。蛍光は自然放出の一種で、りん光と対比して説明されることが多い。

まず、原子や分子は固有のエネルギーを持つ。さらに、エネルギーは量子化されている。つまり、とびとびの値のエネルギーしか許されていない。原子や分子は、外部とエネルギーのやり取りをして、あるエネルギー準位から別のエネルギー準位へと移ることができる。

化学に馴染みのない人にはわかりにくいかもしれないので、例え話も使って説明しよう。階段の途中にいる時を考えてみてほしい。「右足は何段目にいる？」と聞かれたら、 $n$  段目 ( $n$  は自然数) と答えるだろう。次に、階段を移動している時を想像してみてほしい。一段一段上っていくにつれて、息が上がって苦しくなるだろう。少しずつ体力が奪われていく。逆に、下がっていくときは大して辛くはない。速足で降りたとき直後などは、その勢いを利用して歩けるくらいである。

これらは、原子や分子でも同じである。あなたにとっての階段はエネルギー準位に対応している。さらに、階段を上るときに体力が必要なのは原子や分子が高いエネルギー準位に遷移するときエネルギーが必要なこと、階段を下るときに体力に余裕ができるのは原子や分子が低いエネルギー準位に遷移するときエネルギーを放出することに対応している。



エネルギー準位の模式図

ここで、原子や分子が低エネルギー準位にあり安定している状態を、基底状態という。また、高エネルギー準位にいて比較的不安定な状態を励起状態という。原子や分子が基底状態から励起状態に遷移するとき、電磁波（光）を吸収することでエネルギーを獲得する。逆に、励起状態から基底状態に遷移するときは電磁波を放出することでエネルギーを逃がす。これが、自然放出だ。

ここまで、「原子や分子のエネルギー準位」を見てきたが、実は「原子や分子のエネルギー準位」は、その物質の電子構造によって決定される。まず、原子や分子に含まれる電子のエネルギーも量子化されており、電子は特定のエネルギー準位の軌道に入っている。原子や分子には電子もエネルギー準位も複数存在するので、電子構造はいろいろなパターンが考えられる。最も安定な状態すなわち基底状態での電子構造は、パウリの排他律とフントの規則によって説明される。この二つの規則によると、電子は以下の条件を満たしたい性質がある。

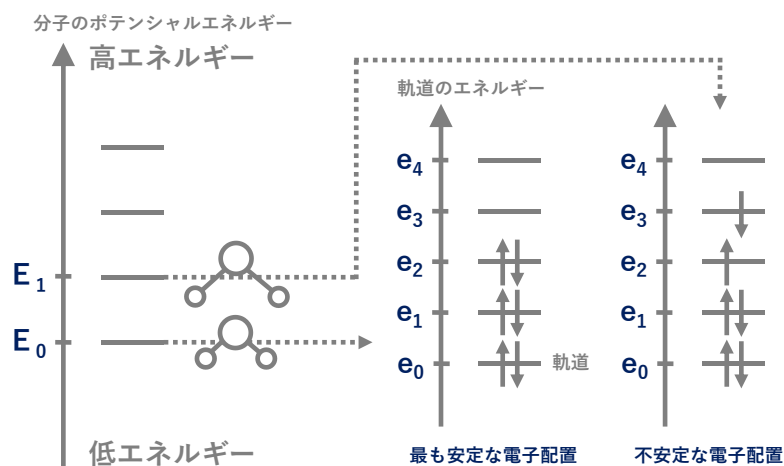
- ・一つの軌道に、電子は二つまでは入ることができる。
- ・同じ軌道に入っている二つの電子は、「スピン」という性質が逆でなければならない。

「スピン」という性質も量子化されていて、上向きと下向きのいずれかである。

- ・同じエネルギーの軌道が複数存在し、それらに複数の電子が入る場合、なるべく込まないように軌道が埋まっていく

これらの条件がすべて満たされているとき、原子や分子は最も安定な状態すなわち基底状態である。多くの分子では、すべての電子がペアになり、エネルギーの低い軌道から順番に電子で満たされている。(最も安定な電子配置)

原子や分子は、電磁波を吸収して高いエネルギー準位に遷移できると説明した。実はこの時、原子や分子の中の最もエネルギーの高い軌道にある電子が、より高いエネルギーの軌道に移ることが知られている。この時、電子構造は図のようになっている。(不安定な電子配置)



電子配置の模式図

あるエネルギーを持った状態の原子や電子は、特定の電子配置を持つ。電子は軌道への入り方によって安定性が異なり、フントの規則とパウリの排他律を満たした状態が安定である。図では、電子を矢

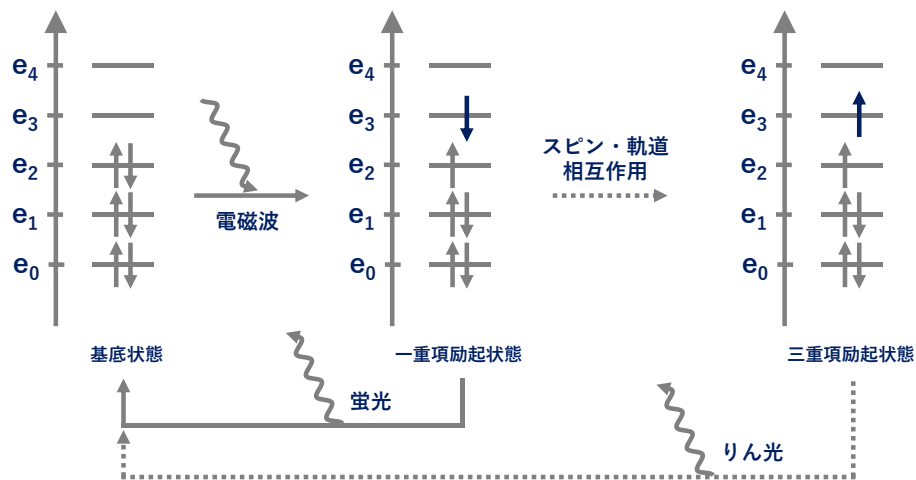
印で示している。矢印の向きが「スピン」という性質に対応している。

励起状態の原子や分子は不安定なので、電磁波を吸収して基底状態に戻る。しかし、ここで電子の「スピン」という性質が重要になってくる。実は、電磁波を吸収して電子が高いエネルギー準位に遷移する際には、電子の「スピン」は変化しないことが知られている。

この性質は一見重要でないように思える。なぜなら、基底状態→励起状態→基底状態の過程で、電子のスピンは変化しなくてよいからである。別に、スピンを無視しても電子は自由に遷移できるように思える。

しかし実は、励起状態で特別な作用があると、電子のスピンが変わってしまうことがある。電子にとってこれは大問題である。基底状態に戻るために、もう一度スピンを変えなければならないからだ。ただ、スピンを変えるのはそう簡単にはいかない。変わるまでには時間が必要なため、基底状態に戻るためには時間がかかってしまう。

じつは、この「励起状態で電子のスピンがどうなっているか」が蛍光とりん光の違いである。前者のスピンが変わらない方が蛍光で、後者のスピンが変わってしまう方がりん光と呼ばれる。蛍光では励起状態からすぐに基底状態に戻れるので、発光は速い（数ナノ秒）。それに対してりん光では基底状態に戻るために時間が必要であり、発光は持続する（数ミリ秒）。



蛍光とりん光の模式図

さて、これで準備は整った。次頁から化学発光の話に入ろう。

## 化学発光とは？



光る棒

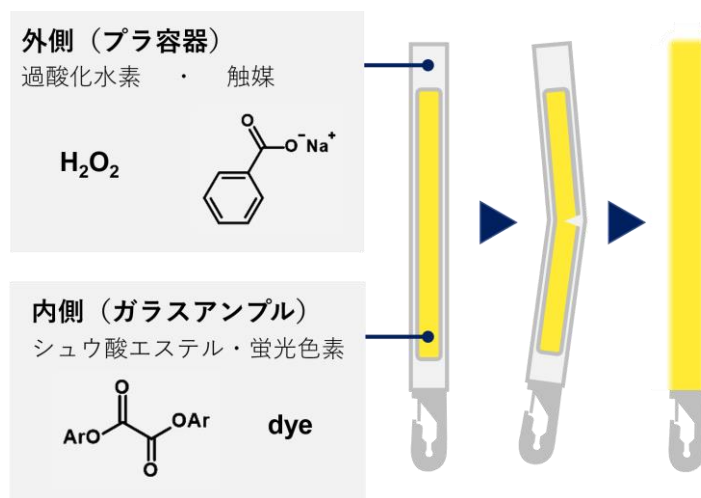
誰しも人生で一度くらいは、左の物体を見たことがあるだろう。コンサートやオタ芸で振られている、折ると光る棒である。

この道具の名称はいろいろある。「ペンライト」「サイリウム」「ケミカルライト」「ライトスティック」などが一般的な名称だ。「サイリウム」「スティックライト」のような派生形もあるようで、ややこしい。

さて、この光る棒はどのような原理で発光するか知っているだろうか。

「LEDでしょ」と思った人、それはそれで正解。最近はゴミにならずコスパもいいLEDタイプの光る棒も多くみられるようになった。しかし、ここは「過シュウ酸エステル化学発光」と答えて欲しかった。「PO-CL」も別解として認めよう。

兎に角、一度は見たことがあるであろうこの光る棒には、化学発光の技術が使われている。ここで、光る棒の原理について大まかに説明しよう。

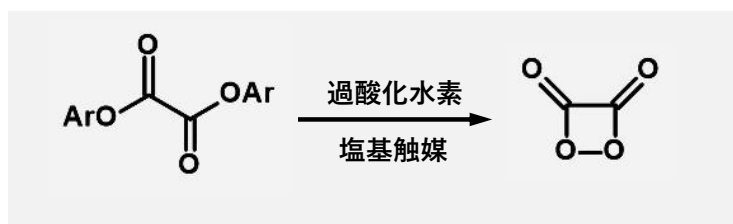


光る棒の中身の模式図

まず、光る棒には二種類の溶液が入っている。一方の溶液はガラスアンプルの中に入れており、もう一方の溶液は外容器とガラスアンプルの間に入っている。外側の溶液には過酸化水素と触媒が、内側の溶液にはシュウ酸エステルと蛍光色素が含まれており、ポキッと折って二つの溶液を混ぜると発光反応が始まる。勝手に反応が始まらないよう、ガラスアンプルで溶液が隔てられているのが味噌である。

二つの溶液が混ざると、まずは過酸化水素とシュウ酸エステルが反応して、不安定な中間体を生成する。中間体は不安定で、近くの蛍光物質と反応して自分は分解してしまう。その時、蛍光物質はエネルギーを受け取り、励起状態になる。励起した蛍光物質は、基底状態に戻るときに蛍光を発する。これが、ケミカルライトとして私たちに見える光だ。

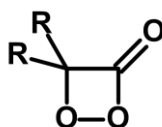
もっとじっくり説明しよう。ある物質とある物質が反応して不安定な物質ができ、不安定な物質は別の物質にエネルギーを渡す。エネルギーを渡された物質は、光としてエネルギーを放出する。これが光る棒の中で行われていることだ。



光る棒の中で起きている反応

発光反応には様々な種類があるが、実は多くは上の機構と似たような形式で反応が進む。高エネルギーの中間体が生成し、それが蛍光物質と反応して蛍光物質を励起させるのである。反応物や蛍光物質には様々な種類があるが、この形式はほとんど変わらない。

さらに、上の図で示した高エネルギーの中間体の構造も、多くの発光反応で共通している。多くの反応で、「1,2-ジオキセタノン」構造を含む中間体が発生する。



1,2-ジオキセタノンの構造

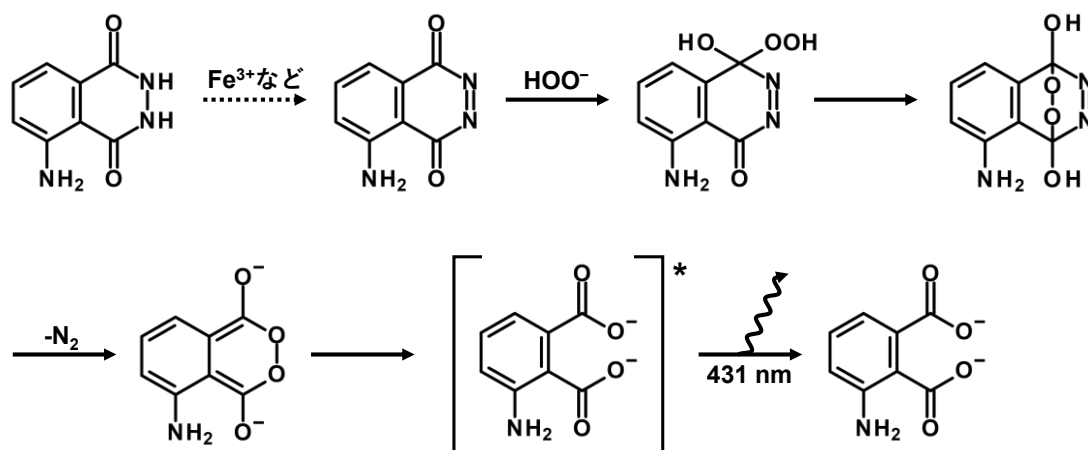
それでは、様々な発光反応を見ていこう。

# 様々な発光反応

## 化学発光

### 1. ルミノール反応

ルミノールはアルカリ性水溶液中、金属触媒の存在下で過酸化水素と反応し発光する。また、非プロトン性極性溶媒中では強塩基の存在下で空気中の酸素と反応し発光する。駒場祭で展示しているのは水溶液中での反応なので、ここではその反応機構を示そう。



う。

ルミノール反応の反応機構

ルミノール (5-Amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione) は、アミノフタル酸とヒドラジンが縮合した化合物である。まず、ルミノールは鉄触媒または銅触媒のもと、ラジカル反応を仲介してジアザキノンを生じる。次に、過酸化水素がジアザキノンのカルボニル基を求核攻撃し、ヒドロペルオキシドを生成する。ヒドロペルオキシドは分子内で環化したのち逆 Diels-Alder 反応を起こし、ベンゾジオキシンを生じる。この化合物が分解して生じた励起状態のアミノフタル酸ジアニオンは、431 nm の蛍光を発して基底状態に遷移する。ちなみに、溶液に他の蛍光物質を加えておくとアミノフタル酸ジアニオンからのエネルギー移動が起き、加えた蛍光物質の蛍光を観察することもできる。

ルミノール反応の最も有名な応用法は、科学捜査における血痕鑑定だ。科学好きの人なら聞いたことがあるかもしれない。ルミノール反応には鉄触媒が主に使われるが、これは血液に含まれるヘモグロビンの鉄分で代用することができる。現場に血液がほんの少量でも残っていれば、血痕に含まれるヘモグロビンがルミノール反応を触媒し、青白く発光することで検出できる。

あの「科捜研の女」にもルミノール反応に関するエピソードがあるらしい。容疑者が血痕に大根おろしの汁をかけて、ルミノール反応が起きないようにして捜査をかく乱した話があるようだ。ルミノール反応に必要な過酸化水素は、大根おろしの汁に含まれる

ヒドロペルオキシダーゼによって分解されてしまうので、血痕があってもルミノール反応が起きなくなってしまう。実に巧妙な作戦だ。

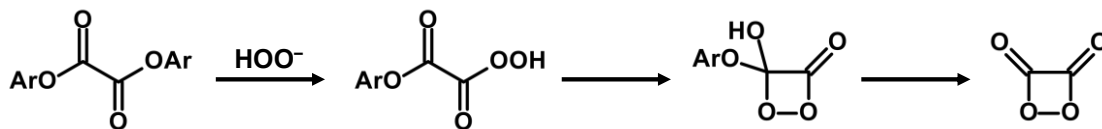
ルミノール反応の応用先は科学捜査だけではない。分析化学における活躍は特に注目値する。ルミノール反応は様々な金属イオンにより促進されるため、微量の金属イオンでも検出することができる。実際、Cr(III)、Cr(IV)、Mn(II)、Fe(II)、Co(II)、V(IV)の検出法が報告されている。これらの手法は高感度であり、例えばV(IV)の検出限界は0.05 ng cm<sup>-3</sup>である。マスキング剤を加えるなどの工夫により、他の金属イオンの影響を除外して定量することもできる。

また、ルミノール反応は生体成分の測定でも活躍している。生体成分には、オキシダーゼの作用によって過酸化水素を生成するものが多い。例えば、グルコース、ピルビン酸、コレステロール、尿酸、ポリアミンなどはそれぞれ対応するオキシダーゼの作用により過酸化水素を発生する。発生した過酸化水素をルミノール反応で定量化することで、生体成分を測定することができる。また、ルミノール反応はイムノアッセイ（免疫測定法）にも応用されている。抗体にルミノール誘導体やペルオキシダーゼを結合させたり、蛍光修飾したりなど様々な方法があり、いずれもわずかな生体成分を検出できる。

## 2. 過シュウ酸エステル化学発光

過シュウ酸エステル化学発光（Peroxyoxalate chemiluminescence, PO-CL）は、光る棒の件で説明した反応である。先ほどは概略だけ示したが、実際の反応経路は複雑だ。特に、ジオキセタンの分解の過程は複数の分子が関係し、ややこしい。ちなみに、筆者は高校の頃この反応を研究していた。そのため、この反応に関する話題になると止まらなくなってしまう。

第一段階目の反応は、シュウ酸エステルと過酸化水素の反応だと述べた。先ほどは高エネルギー中間体として1,2-ジオキセタンジオンのみを示したが、実際は反応途中のジオキセタンも中間体であると考えられている。

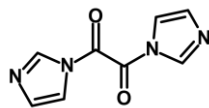


PO-CL の最初の反応の模式図

触媒としてはサリチル酸塩がよく使用される。PO-CL は有機溶媒中での反応なので、市販の光る棒には有機溶媒への溶解性が高いテトラブチルアンモニウムサリシレートが使用されている。これらは弱塩基として働き、過酸化水素の求核性を高める。また、反応機構を調べる目的でイミダゾールを使用した例が有名である。イミダゾールは過酸化水素よりも先にシュウ酸エステルに求核攻撃し、1,1-オキサリルジイミダゾール



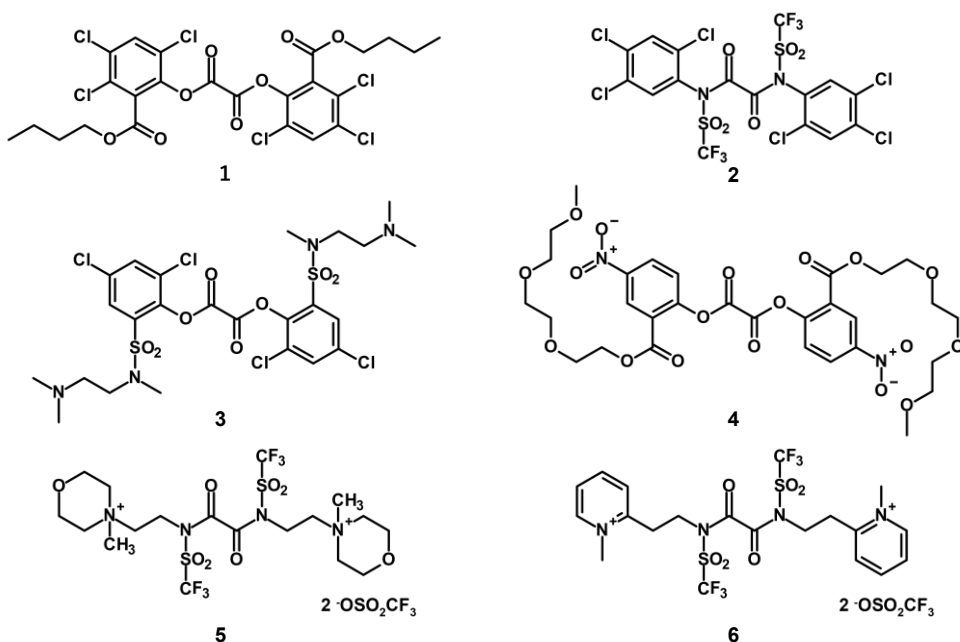
が生成する。この化合物は元のシュウ酸エステルよりも反応性が高く、優先的に過酸化



水素と反応する。

1,1-オキサリルジイミダゾール

また、シュウ酸エステルとしては電子求引性の置換基を持つものが用いられる。市販の光る棒には CPPO (Bis[3,4,6-trichloro-2-(pentyloxycarbonyl)phenyl] Oxalate) が使用されている。研究用途では、発光効率を上げる目的でシュウ酸アミドが使用されたり、水溶液中での反応を目指して水溶性のシュウ酸エステルが開発されたりしている。



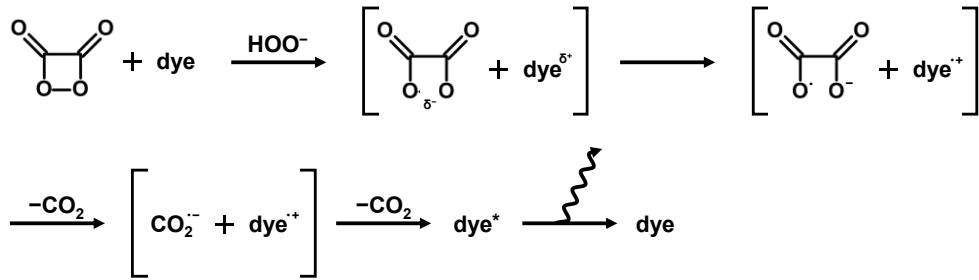
シュウ酸エステル・アミド

とてもかっこいいと思うのだが、あなたはどのように思っているだろうか。

1 は CPPO、2 は非常に量子収率の高い(34%)シュウ酸アミド、3 は最初に開発された水溶性シュウ酸エステル、4・5・6 はその他のシュウ酸エステル・アミドである。

今度は、中間体が生成した後の反応を見てみよう。これは中間体が生成するときよりも複雑である。ジオキセタンと蛍光物質が反応する過程は、CIEEL 機構と呼ばれる形で反応が進む。電子豊富な蛍光物質から電子不足なジオキセタンへ電子が移動することで反応が始まる。最初の電子移動反応が終わると、ラジカルイオン対が生成する。ジオキセタンジオンのラジカルアニオンは、基底状態の二酸化炭素と励起状態の二酸化炭素それぞれ一分子ずつに分解する。励起状態の二酸化炭素は蛍光物質のラジカルカチオン

と再度電子移動反応を起こし、蛍光物質が励起される。



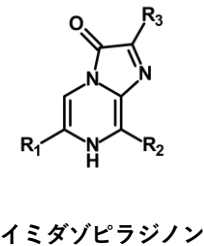
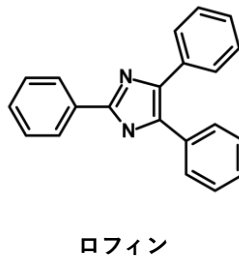
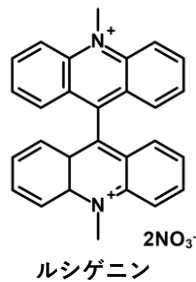
ジオキセタンの分子間 CIEEL 反応

この反応は、見て分かるように系にジオキセタンジオンと蛍光物質の両方が存在しないと起きない。実際、蛍光物質を加えずに PO-CL を行おうとすると系中にジオキセタンジオンが溜まり、揮発したジオキセタンを検出できるようになる。

PO-CL は、前述のように光る棒に応用されている。しかし、応用先はそれだけではない。ルミノールと同様、分析化学の分野で活躍している。例えば、過酸化水素、種々の生体成分、医薬品、大気汚染物質などである。分析対象が蛍光を持たない物質であっても、蛍光誘導体化することによって PO-CL で定量化することができる。そのための蛍光誘導体化試薬はいくつも開発されている。

### 3. その他の化学発光

化学発光は、ルミノールと PO-CL だけではない。有機化合物の化学発光ならば、ロフィンやルシゲニン、イミダゾピラジノン、ピロガロール、テトラキス（ジメチルアミノ）エチレン、アントラセン二量体などがある。無機化合物ならば、過酸化水素と次亜塩素酸から発生する励起酸素や、過マンガン酸イオンによる亜硫酸イオンの酸化発光などがある。きっと、まだまだ知らない化学発光があるだろう。



その他の化学発光の例

生物発光は厳密には化学発光ではないが、反応の形式は似通ったものが多い。ホタルもウミホタルもチョウチンアンコウもホタルイカも、みんなジオキセタン誘導体を経由して発光する。生物発光の機構は詳しく示さないが、イラストを載せて最後としよう。

ここまで読んでくださり、有難うございました！

## 参考文献

1. 栗原誠、長谷川隆、河嶋拓治 (2002)、「分析化学における化学発光法」、*BUNSEKI KAGAKU*, Vol.51, No.4, p205-233
2. 大場茂、向井知大 (2011.3)、「化学発光の実験でのライトスティックの利用」、慶應義塾大学日吉紀要、自然科学 No.49,p.1-18
3. 松本正勝、「生物の発光と化学発光」、日本化学会、2019年11月15日発行
4. 今井一洋、近江谷克裕、「バイオ・ケミルミネセンスハンドブック」、丸善株式会社、2006年3月31日発行
5. 今井一洋、「生物発光と化学発光」、廣川書店、1990年6月25日発行
6. Peter Atkins, JuLio de Paula、アトキンス物理化学 (上)、2016年7月1日第6版第2刷発行
7. N. W. Barnett, R. Bos, S. W. Lewis, R. A. Russell, (1997), "Postulation of a Phenoxy Radical Intermediate as the Species Responsible for the Background Emission Observed With Certain Peroxyoxalate Chemiluminescence Reagents", : *Analytical Communications*, 34, 17-20
8. N. W. Barnett, R. Bos, S. W. Lewis, R. A. Russell, (1998), "Rational design and preliminary analytical evaluation of two novel oxamide reagents for aqueous peroxyoxalate chemiluminescence", : *Analyst.*, 123, 1239-1245

# 地形を走る分子

浅見 陽介

## はじめに：分子から見た地形とは？

川の水は山から海へ流れ、坂道でうっかり落としてしまったみかんは斜面を転げ落ちます。このように、地形上の物体は標高の高いところから低いところに向かおうとする性質があるということは、日常生活の中でもしばしば感じ取ることができます。

それでは、我々が感じ取れるよりもはるかに小さな世界、たとえば原子や分子の世界 ( $10^{-10}$  m くらい) でも同じことが言えるのでしょうか。答えは yes でもあり no でもあります。原子は地形の高きから低きに転げ落ちるため、そういう意味では川の流れや転がるみかんと同じです。しかしながら、原子や分子が乗っかる地形の高い・低いとは重力の向きとは無関係です。原子は非常に軽いためごく小さい重力しかかからず、原子に強く作用する化学結合や静電気が地形の高低を決定します。さらに、化学結合や静電力は時に奇妙な地形を生み出し、その上に乗った分子も不思議な動きをすることがあります。

本稿では、筆者がその中で特に面白いと感じたものをいくつか紹介します。

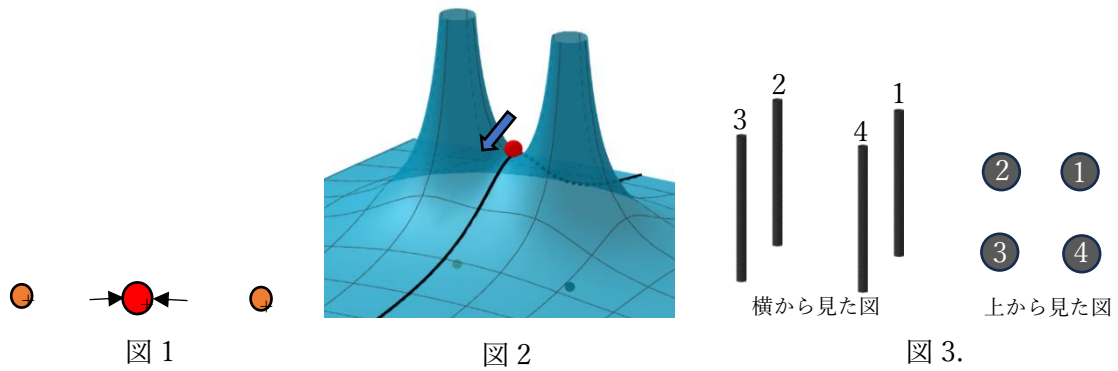
## 1. 振動する地形：四重極質量分析計

### 1.1. 静電場でイオンを捕捉できるか？

みなさんは、磁石を 1 つ机に置き、その上に別の磁石を浮かせたまま置いてみようと挑戦したことはありますか。実際に挑戦してみると、磁石が反発して机に落ちたり、ひっくり返って磁石同士でくっついてしまったりと、どうもうまくいかないですね。実はイオン(電荷を帯びた原子や分子)でも同じことが当てはまり、**イオンにどのような静電場(時間変化しない電場)を加えてもイオンを空中に留めておくことはできません**。例えば、陽イオンを 2 個配置してできる静電場で別の陽イオンを横から押しつけて捕捉できないか(図 1)考えてみましょう。両端のイオンによる電場は、挟まれたイオンに対して図 2 のような地形を作ります<sup>4</sup>。挟まれたイオンは黒い線に沿って転がり落ち、イオンを捕捉できないとわかります。

---

<sup>4</sup> 要は Coulomb ポテンシャルの重ね合わせです。



### 1.2. 四重極電極が作る電場

図3のように、4本の電極を平行に並べたものを四重極電極と呼ぶことにします。この四重極電極に電圧をかけると面白い地形が形成されます。四重電極の間で陽イオンが感じる地形がどんな形になるか考えてみましょう。

まずは電極1,3の電位を高く、電極2,4の電位を低くした場合を考えます(図4-A)。陽イオンの感じる地形は**峠や鞍のような形**になり、この上に乗った陽イオンは電極2や4の方向に転がり落ちてしまいます。こんどは電極にかける電位を逆転させてみると(図4-B), 先ほどまでと地形の上下が逆転し、陽イオンは電極1や3の方向に転がり落ちます。

今度は電極にかける電位を高速で振動させる場合を考えましょう。このとき、陽イオンが感じる地形は図4で見たようなものが高速でぐにゃぐにゃ曲がります。すると陽イオンは、図4-Aのような地形で電極2の方向へ転がり落ちている途中で地形が図4-Bのような形に変形してしまい、今度は電極2の方向から中心に戻りつつ電極1の方向に転がり落ちようとし、その途中で地形が図4-Aのような形に戻り、…といったように、**四重極電極の間にずっと留まることができそうです**。実際に振動する地形の時間平均を計算すると(補遺参照), 図5に示したように**四重極電極の間に谷ができ、イオンがそこに留まることができると**わかります。

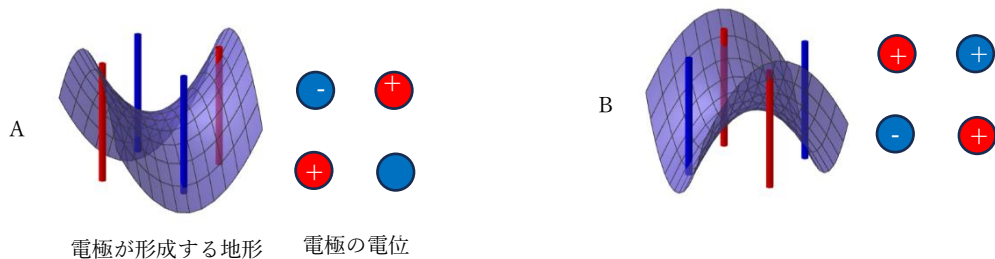


図4.

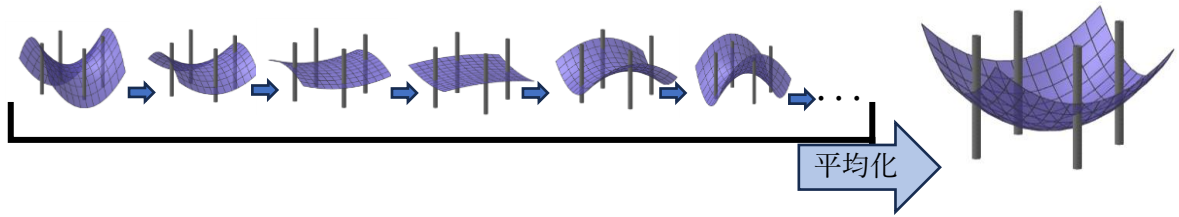


図 5.

### 1.3. 四重極質量分析計

前の節では、四重極電極に振動しない電圧をかけると峠型の地形が、高速で振動する電圧をかけると谷型の地形が形成されることがわかりました。これだけでも十分面白いのですが、他にも「振動しない電圧が作る地形はイオンの質量に依らず同じ形<sup>5</sup>だが、高速で振動する電位が作る地形はイオンの質量が大きいほどなだらかになる<sup>6</sup>」という興味深い性質があります。この性質を念頭に置き、今度は四重極電極に振動しない電圧と振動する電圧を同時に印加したときにイオンが乗る地形を考えてみましょう。

イオンの質量を変えながら、振動しない電場が形成する峠型の地形と振動する電場が形成する谷型の地形を足し合わせたときの様子を図 6 に示しました。図 6-A,B ではイオンの質量が小さいため谷型地形の谷底が深くなっており、実際にイオンが感じるポテンシャルも谷型になっており、イオンが捕捉されることがわかります。対してイオンの質量が大きい図 6-c の場合は、谷型地形が平坦なため、実際の地形は峠型に近い形になり、イオンが斜面に沿って外へ転がり落ちることがわかります。以上のことから、振動しない電位と高速で振動する電位を同時に印加すると、軽いイオンのみを選択的に捕捉することができます。

四重極電極が作るこのような地形を利用して、イオンの質量を選別できる四重極質量分析計が、W. Paul によって 1953 年に発明されています。

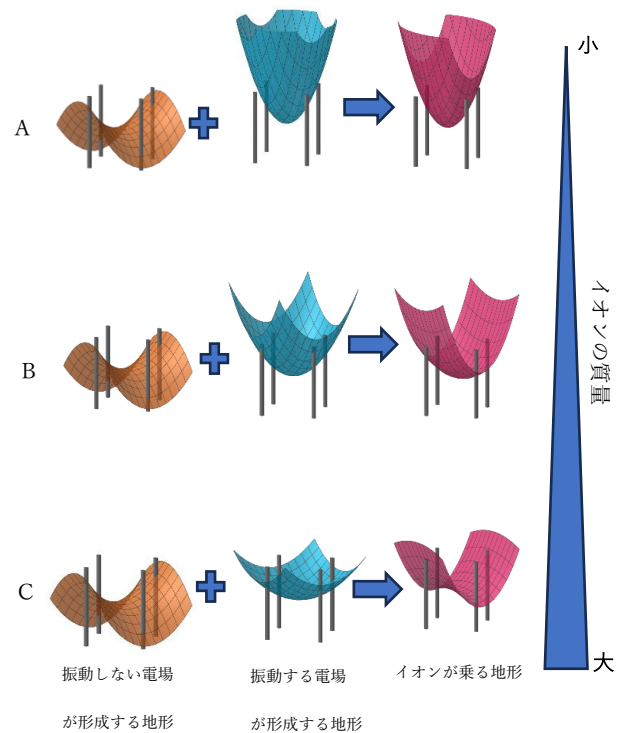


図 6.

<sup>5</sup> 簡単のため、イオンの電荷が等しい場合を想定します。

<sup>6</sup> このようになる理由について、直感的にはイオンの質量が大きくなると慣性力も大きくなるため捕捉しにくくなる、と解釈できます。

## 2. 2つの地形を飛び移る：銚打ち機構とエキシマーレーザー

### 2.1. 銚打ち機構

イオン化エネルギーの小さい化学種と電子親和力の大きな化学種、例えばカリウム原子と臭素分子がある程度接近すると(図 7-A), **カリウム原子の価電子が臭素分子に飛び移ります**(図 7-B). すると、電氣的に中性だった2粒子が突然電荷を帯びるので、カリウム原子は**平坦な地形から Br<sub>2</sub> に向かって下っていく地形に飛び移り**, 勢いよく Br<sub>2</sub> 分子の方向に進んでいき(図 7-C), 最終的にカリウムイオンが臭素原子をはじき出して臭化カリウム分子 KBr と臭素原子 Br が生成します. このような反応を、カリウム原子が飛ばした価電子を銚と見立て、**銚打ち機構**と呼びます.

### 2.2. エキシマーレーザー

クリプトン Kr やキセノンなどの希ガス R は普通まったく化学反応をしません, **希ガスを励起状態にするとハロゲン分子 X<sub>2</sub> と反応するようになります<sup>7</sup>**. この反応をうまく利用したのがエキシマーレーザーです.

まず希ガス原子に電子が衝突すると、希ガス原子が励起状態になることで下側の地形から上側の地形に飛び移ります(図 8-A). 上側の地形はハロゲン分子に向かって下り坂になっているため希ガス原子はハロゲン分子の方へ転がり(図 8-B), 谷底まで転がり落ちてハロゲン X と結合します(図 8-C). このようにしてできた RX 分子は励起状態なので、しばらくすると**光としてエネルギーを放出して基底状態となり**(図 8-D), 今度は下側の地形に飛び移ります. 下側の地形はハロゲン原子から遠ざかる向きに下り坂となっているため**すばやく解離し, 再び光を吸収して図 8-C の状態に戻らずに済みます**. 以上のプロセスでは光を放出することはあっても吸収することはなく, 光を一方向的に強めることができるという特徴があるので, レーザーに応用されます<sup>8</sup>.

---

<sup>7</sup> エキシマーレーザーの動作原理について、放電で励起される化学種は、文献[3]では希ガス、文献[4]ではハロゲン分子だとされています。どちらが正しいのか(そもそもどちらが正しいのかが明らかになっているのか)は調べきれませんでした。本文では文献[3]に則って説明しました。

<sup>8</sup> 本文での説明がやや乱暴になってしまったので補足。レーザー発振(光を増幅させること)を起こすには基底状態の分子よりも励起状態分子が多くなる、つまり反転分布を実現する必要があります(基底状態の方が多いと光の放出よりも光の吸収が頻繁に起きてしまい、光がどんどん弱くなってしまいます)。エキシマーレーザーでは基底状態の分子はすぐに解離するので、容易に反転分布が実現できます。

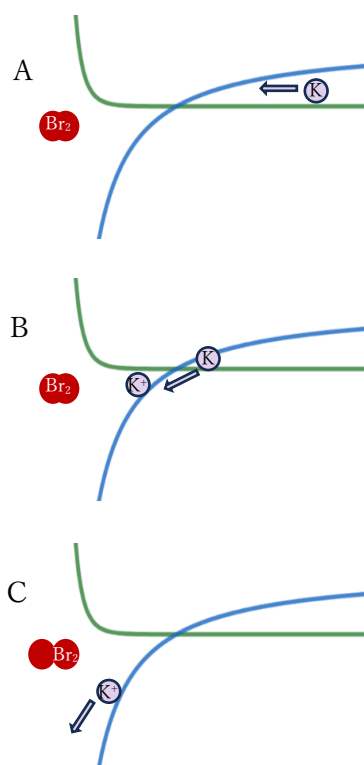


図 7.

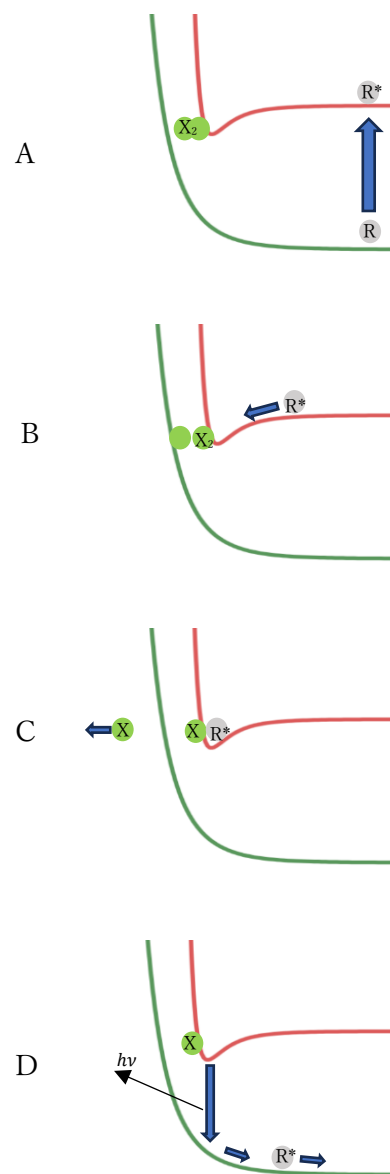


図 8.

### おわりに

終始化学っぽくない話になっちゃったなあ…。個人的に面白いと思った分子のダイナミクスを漫画っぽく解説していきました。原子や分子の奇想天外な振る舞いにも、それを利用して有用な発明品を生み出してきた先人たちにも驚かされてやまないなあとつくづく思いますね。



## 補遺: 振動する電場が作る平均ポテンシャル

ランダウ=リフシッツ力学(参考文献[2])を読んでいたところ, 高速で振動する場における運動の解析方法が記載されているのを見つけました. この手法を用いて四重極質量分析計中のイオンの挙動を解析できないか, と思い計算してみたら意外とうまくいきました. 本文中に記載しているような定性的な知見(ポテンシャルの形が峠型か谷型か, など)から定量的なこと(安定領域)までかなりうまく説明できたので, 数式がお嫌いではなければぜひ読んでみてください.

### A.1 「高速で振動する場」という近似

四重極電極はz軸に並行で太さは無限小, 長さが無限大だとみなす. つまり, 電極1, 2, 3, 4 はそれぞれ $(x, y) = (s, 0)$ ,  $(x, y) = (0, s)$ ,  $(x, y) = (-s, 0)$ ,  $(x, y) = (0, -s)$  を満たす直線である. さらに, 振動しない電位の大きさを $U$ , 振動する電位の振幅を $V$ とおき, 時刻 $t$ における電極1, 3の電位を $U + V \cos(\omega t)$ , 電極2, 4における電位を $-U - V \cos(\omega t)$ とする. Laplace 方程式 $\nabla^2 \phi = 0$ と境界条件を課すと, 分析計内の点 $(x, y, z)$ の電位は

$$\phi(x, y, z) = \frac{x^2 - y^2}{s^2} \{U + V \cos(\omega t)\} \quad (\text{A.1.1})$$

と表すことができる.

x

質量 $m$ , 電荷 $e$ のイオンの運動方程式は

$$m \frac{d^2}{dt^2} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = -e \nabla \phi(x, y, z) = -\frac{2eU + 2eV \cos(\omega t)}{s^2} \begin{bmatrix} x \\ -y \end{bmatrix} \quad (\text{A.1.2})$$

となる. ここで, 振動数 $\omega$ はイオンの運動に対して十分に大きい場合を考える. 位置座標を

$$\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X + \xi \\ Y + \eta \end{bmatrix} \quad (\text{A.1.3})$$

と分離する.  $X, Y$ は場の振動に対してゆったりとしか動かない成分,  $\xi, \eta$ は場の振動に追随する成分で, その振幅は小さいと考えられる. 運動方程式(A.2)を書き直すと

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} + \frac{d^2}{dt^2} \begin{bmatrix} \xi \\ \eta \end{bmatrix} = -\frac{2eU}{ms^2} \begin{bmatrix} X \\ -Y \end{bmatrix} - \frac{2eV \cos(\omega t)}{ms^2} \begin{bmatrix} X \\ -Y \end{bmatrix} - \frac{2eU}{ms^2} \begin{bmatrix} \xi \\ -\eta \end{bmatrix} - \frac{2eV \cos(\omega t)}{ms^2} \begin{bmatrix} \xi \\ -\eta \end{bmatrix} \quad (\text{A.1.4})$$

(A.4)のうち, 振動数 $\omega$ 程度で振動する項だけを残すと

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{bmatrix} \xi \\ \eta \end{bmatrix} = -\frac{2eV \cos(\omega t)}{ms^2} \begin{bmatrix} X \\ -Y \end{bmatrix} - \frac{2eU}{ms^2} \begin{bmatrix} \xi \\ \eta \end{bmatrix} - \frac{2eV \cos(\omega t)}{ms^2} \begin{bmatrix} \xi \\ \eta \end{bmatrix} \quad (\text{A.1.5})$$

が得られ, さらに右辺の微小項を落とすと

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{bmatrix} \xi \\ \eta \end{bmatrix} = -\frac{2eV \cos(\omega t)}{ms^2} \begin{bmatrix} X \\ -Y \end{bmatrix} \quad (\text{A.1.6})$$

が得られる. これを解くと

$$\begin{bmatrix} \xi \\ \eta \end{bmatrix} = \frac{2eV \cos(\omega t)}{ms^2\omega^2} \begin{bmatrix} X \\ -Y \end{bmatrix} \quad (\text{A.1.7})$$

と求められる。(A.7)を(A.4)に代入すると

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = -\frac{2eU}{ms^2} \begin{bmatrix} X \\ -Y \end{bmatrix} - \frac{4e^2UV \cos(\omega t)}{(ms^2)^2\omega^2} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} - \frac{4e^2V^2 \cos^2(\omega t)}{(ms^2)^2\omega^2} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \quad (\text{A.1.8})$$

$1/\omega$ に対して十分に長い時間で(A.8)の両辺の時間平均をとると

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = -\frac{2eU}{ms^2} \begin{bmatrix} X \\ -Y \end{bmatrix} - \frac{2e^2V^2}{(ms^2)^2\omega^2} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = -\nabla \left[ \frac{eU(X^2 - Y^2)}{ms^2} + \frac{e^2V^2(X^2 + Y^2)}{(ms^2)^2\omega^2} \right] \quad (\text{A.1.9})$$

(A.1.9)の右辺の形から、実効的な位置エネルギーは

$$e\phi_{eff} = e \left[ \frac{U(X^2 - Y^2)}{ms^2} + \frac{eV^2(X^2 + Y^2)}{(ms^2)^2\omega^2} \right] \quad (\text{A.1.10})$$

と表すことができる。右辺第1項は振動しない電場が形成するポテンシャル、第2項は振動する電場が形成するポテンシャルに相当し、確かに前者は峠型、後者は谷型の形をしている。イオンの質量が大きくなるほどポテンシャル第2項成分の傾斜が緩やかになることも確認できる。

$e\phi_{eff}$ を極座標で書き直すと

$$e\phi_{eff} = \frac{er^2}{m} \left[ \frac{U \cos 2\theta}{s^2} + \frac{eV^2}{ms^4\omega^2} \right] \quad (\text{A.1.11})$$

あらゆる点で $d(e\phi_{eff})/dr > 0$ となるとき、つまり

$$\frac{-U}{s^2} + \frac{eV^2}{ms^4\omega^2} > 0 \Leftrightarrow \frac{m}{e} < \frac{V^2}{s^2\omega^2 U} \quad (\text{A.1.12})$$

を満たすときにイオンは安定に分析計内に留まることができる。

## A.2 マシュー方程式との比較

$$a = \frac{8eU}{ms^2\omega^2}, q = \frac{4eV}{ms^2\omega^2}, \tau = \frac{\omega t}{2} \quad (\text{A.2.1})$$

と置くと、(A.1.2)は

$$\frac{d^2}{d\tau^2} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = [a + 2q \cos(2\tau)] \begin{bmatrix} -x \\ y \end{bmatrix} \quad (\text{A.2.2})$$

と書き直すことができ、これはマシュー方程式と呼ばれる。マシュー方程式の安定解( $x, y$ が $\tau \rightarrow \infty$ で無限遠へ飛び去らない)を持つときにイオンは安定に分析計内に留まることができる。

ところで、場の振動が十分大きいという仮定のもと算出された条件(A.1.12)は

$$a < \frac{1}{2}q^2 \quad (\text{A.2.3})$$

と書き直すことができる。図9には、イオンは安定に分析計内に留まることができる場合の $q, a$ の値が取りうる範囲を示している。高速振動の近似から算出された領域(A.2.3)

が黒い曲線の下側で、マシュー方程式(A.2.2)の数値計算から算出された領域が斜線部分である.. 安定領域の境界のうち、右肩上がりの部分は高速振動の近似をもとに得られたものとよく一致していることがわかる.

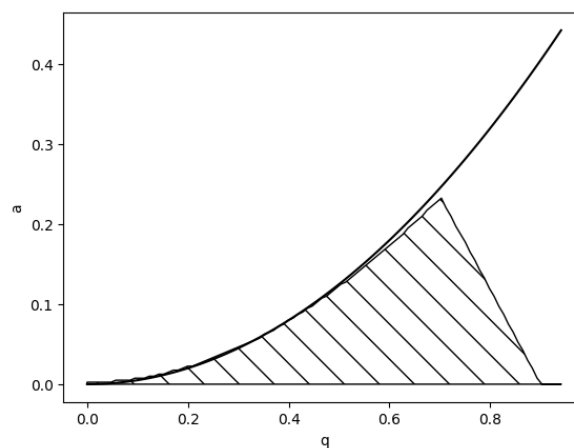


図 9

## 参考文献

- [1] 高山光男, 瀧浪欣彦, 早川滋雄, 和田芳直 著, 「現代質量分析学 ー基礎原理から応用研究までー」. 2013, 化学同人
  
- [2] エリ・デ・ランダウ, イェ・エム・リフシッツ 著, 広重徹, 水戸巖 訳, 「力学 (増訂第 3 版)」, 2001, 東京図書株式会社
  
- [3] R.D.Levine 著, 鈴木俊法, 染田清彦 訳, 「分子反応動力学」, 2012, 丸善出版
  
- [4] Peter Atkins, Julio de Paula 著, 千原秀昭, 中村亘男 訳, 「アトキンス物理化学(下) 第 8 版」, 2009, 東京化学同人

# 軌道対称性から理解する反応性

山田 樹希

## はじめに

皆さんは化学反応と聞いてどのような反応を思い浮かべますか？各々が思い浮かべた反応は、反応条件に反応の進行が大きく左右されないものが多いのではないかと思います。一方で、有機反応の中には、反応条件によってそもそも反応が起こるかどうか（反応性）が大きく変わってきてしまうものがあります。今回は、議論の主軸となる「対称性」をキーワードに、その反応性の違いについて考えていきます。

## 1. 分子の対称性とは？：点群入門

分子、ひいては軌道の対称性についての議論をする上で、まず重要になってくるのが**点群**という考えです。一つ例を挙げて考えてみます。

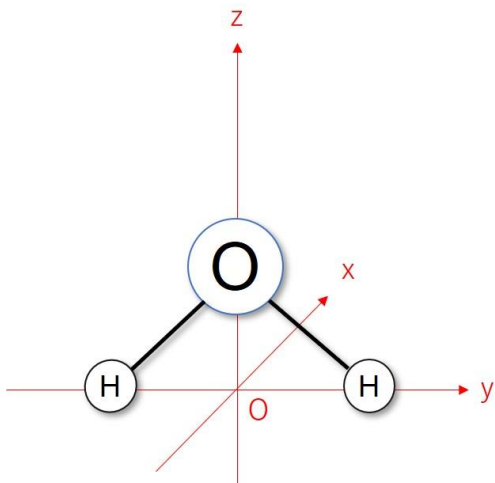


図1

上のように折れ線型の  $\text{H}_2\text{O}$  を座標空間に置いた際に、全く同じ位置に水分子が移るような操作として何があるかを考えてみます。例えば、水分子を  $z$  軸の周りに  $180$  度回転するとどうなるでしょう。酸素原子の位置は変わらず、水素原子の位置が入れ替わるだけで、元と同じ位置に水分子が来ます。このように、分子を同じ位置に移す操作のことを**対称操作**といい、そのような操作を行う際の中心となる点や軸、面（上の例では  $z$  軸）のことを**対称要素**と言います。対称操作/要素の種類は以下の5つに分けることができます。

対称操作	対称要素	記号	具体的な操作
回転	回転軸	$C$	軸に対する回転
鏡映	鏡面	$\sigma$	面に対する反転
反転	対称心	$i$	中心に対する反転
回映	回映軸	$S$	軸に対する回転につづいて、 軸に垂直な面に対する反転
恒等	-	$E$	なにもしない

図2 (Chem-Station のブログより引用)

次に、 $H_2O$  に対してどれくらいの対称操作があるか考えてみます。すると、上で示した  $z$  軸周りの 180 度回転 (記号としては  $C_2$  を使います) 以外に、 $yz$  平面と  $xz$  平面それぞれを鏡映面とした操作 (記号としては  $\sigma$  を使います)、なにもしないという恒等操作 (記号は  $E$  を使います) があります。ここで、記号を用いて「 $H_2O$  に対して許される対称操作」を元とした集合を考えてみます。その集合を実際を書いてみると、

$$\{E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$$

(添え字  $v$  は気にしなくて良いです、また、2つの鏡映面を区別するために'を用いています)

となります。この集合は後述するように数学における群の定義を満たしていて、化学では**点群**と呼びます。この考えを使う利点は、対称性に関する議論を**個々の分子に依らない形でできる**ことにあります。例えば、上の点群は  $C_{2v}$  という名前が付いていますが、 $H_2O$  分子と同様の折れ線型分子 (アセトン等) の点群は全て  $C_{2v}$  に属します。そのため、 $C_{2v}$  を用いて議論すれば、水分子含めた折れ線分子全般に通用する結論を得ることができるのです。

ここで、後々使うことになる2つの点群を紹介しておきます。

1つ目は  $C_2$  という点群で、対称要素としては恒等操作  $E$  と1つの2回回転軸  $C_2$  のみを持ちます。下の式の左辺は  $C_2$  群のことを指していることに注意してください。

$$C_2 = \{E, C_2\}$$

2つ目は  $C_s$  という点群で、対称要素としては恒等操作  $E$  と1つの鏡映面  $\sigma$  のみを持ちます。

$$C_s = \{E, \sigma\}$$

以上の2つの点群及び対称要素について、この先は主に扱っていきます。

次に、後半で必要になってくる既約表現や群軌道といった考え方についても簡単に説明します。(実際の議論は少々複雑なため、詳しく知りたい方は適宜化学の群論に関する本をご参照ください。)

これも上の水分子の例を用いて考えます。水分子の点群  $C_{2v}$  の対称操作に対して、x 軸はどのような対称性を有しているのでしょうか。例えば、恒等操作では x 軸は何も変化しません。これを**対称**といい、このとき**指標**と呼ばれる値は1となります。xz 平面での鏡映操作も同様に対称です。一方で、z 軸中心の回転操作である  $C_2$  は x 軸の向きを逆にするため、これを**反対称**といい、このとき指標は-1 になります。同様に yz 平面での鏡映操作も反対称になります。よって、以下のように対称操作と同じ数の対称/反対称の組が出来たことになります。

	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
x 軸	1	-1	1	-1

この数字の組を**指標**と指すこともあります。ここで、点群の中で取りうる対称性とその指標をまとめたものが**指標表**と呼ばれるもので、今回の  $C_{2v}$  では以下のようになります。

$C_{2v}$ 点群の指標表

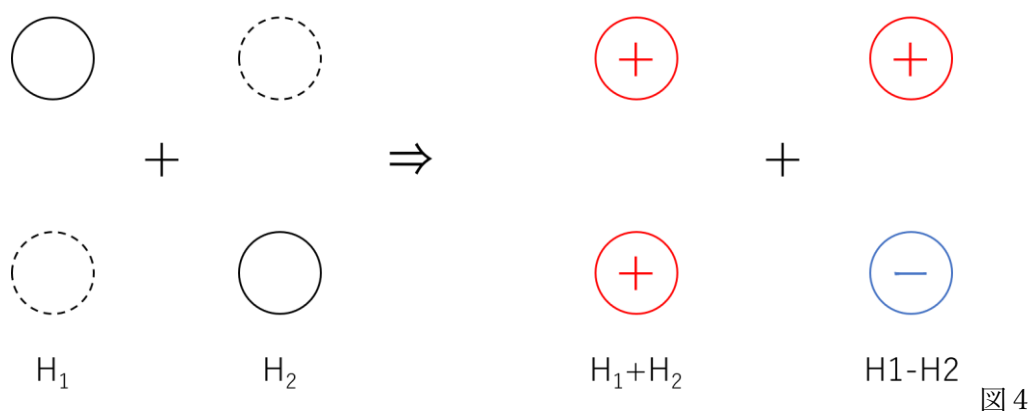
	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear, rotations	quadratic
<b>A<sub>1</sub></b>	1	1	1	1	z	$x^2, y^2, z^2$
<b>A<sub>2</sub></b>	1	1	-1	-1	$R_z$	xy
<b>B<sub>1</sub></b>	1	-1	1	-1	x, $R_y$	xz
<b>B<sub>2</sub></b>	1	-1	-1	1	y, $R_x$	yz

図 3

一番左の  $A_1, A_2 \dots$  となっているものが**既約表現**と呼ばれるもので、これらは互いに対称性を異としています。上でもとめた x 軸の表現は、指標の値を見比べると  $B_1$  表現になることが分かります。同様にして、対称性が同じであるというような議論を、この指標を用いてすることができるので便利です。

また、今回の水分子は、酸素原子の 2s 軌道や 2p 軌道は上で x 軸について行ったのと同じ方法でそれぞれの軌道が属する既約表現を求めることができますが、水素原子の 1s 軌

道は、 $C_2$ 操作などではもう片方の水素原子に移動してしまい、水素原子1つの軌道が属する既約表現を考えることができません。そこで、詳しい話は量子化学を用いるのですが、水素原子2つの軌道から、互いに直交する「2つの軌道の組」を2つ作ります。水分子の例では、通常の軌道の位相を正として、正と正、正と負の2つの軌道を作ります。すると、前者は $A_1$ 表現、後者は $B_2$ 表現であることが求められるようになります。このように、表現に帰属するために、ある軌道が対称操作で移る軌道をまとめて一つの軌道として扱ったものを**群軌道**と言います。



以上で、後半で軌道の対称性を議論するうえで必要な知識の説明をすることができました。

次に、今回反応性を考える対象である有機反応について紹介します。

## 2. 対称性に基づいた有機反応：ペリ環状反応

次に、ペリ環状反応という一連の有機化学反応についての説明をしようと思います。化学反応の中には、反応が多段階で進むものもあれば、一段階で進むものもあります。このうち、図3を見てもらえると分かるように、多段階で進むものについては、基本的には反応中間体が存在する一方で、一段階で進むものには反応中間体が存在せず、結合の切断と生成が同時に起こっています。

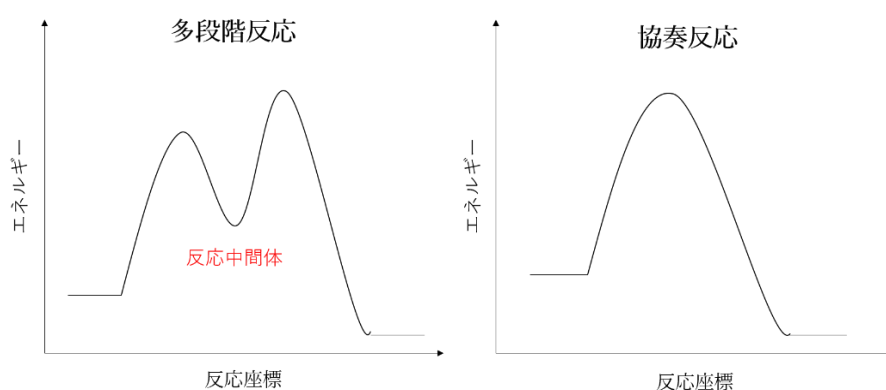


図 5

このような一段階の反応を**協奏反応**といい、有名な例としては図4のような求核置換反応(S<sub>N</sub>2反応)が挙げられます。

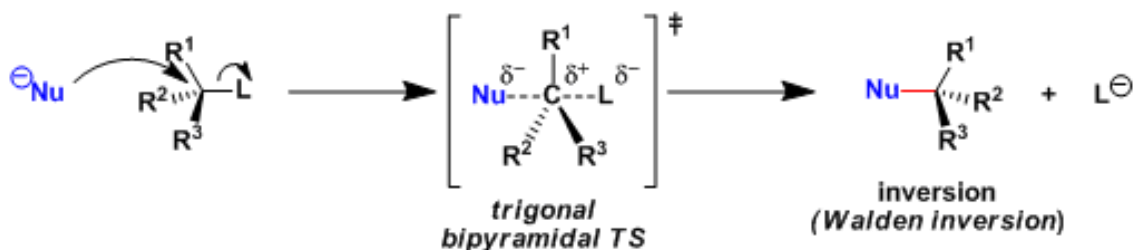
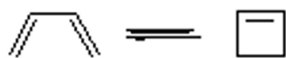


図 6 (Chem-Station より引用)

そして、その中でもπ共役系を含めた結合の切断・生成が起こり、かつ環状遷移状態を経るようなものを**ペリ環状反応**と呼びます。ペリ環状反応の中にもいくつか種類があり、電子環状反応・環化付加反応・シグマトロピー転位などがその例です。以下がその反応例です。



## 電子環状反応



## 環化付加反応



## シグマトロピー転位

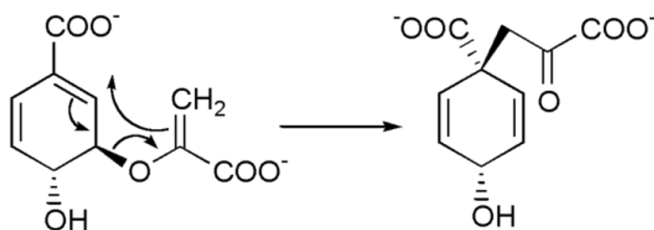


図 7

また、この反応は、熱を与える条件と光を与える条件によって、反応の進行性や得られる化合物が変化するという選択性を持ちます。この選択性を説明するものとして、今までに大きく分けて二つの理論が提唱されてきました。一つは Woodward と Hoffmann によって提唱されたウッドワード・ホフマン則 (WH 則)、もう一つは福井謙一によって提唱されたフロンティア軌道論です。どちらも反応の選択性の予測に有用な理論であり、特にフロンティア軌道論は、反応分子の HOMO/LUMO の電子密度や分子間の HOMO-LUMO 相互作用が反応の選択性に関わってくるというもので、多くのペリ環状反応の選択性を理解するのに有用な理論です。一方で、電子環状反応などの分子内反応に関してはフロンティア軌道論での考え方が少しやりづらく、WH 則に基づいた選択性 ( $4n\pi$  共役系/ $(4n+2)\pi$  共役系) という半ば暗記気味の理解になってしまいがちです。そこで、今回は電子環状反応に特に着目して、点群を用いた (すなわち WH 則に基づいた) 理解の仕方を考えていこうと思います。

### ・電子環状反応の選択性一覧

	$4n\pi$	$(4n+2)\pi$
熱	同旋	逆旋
光	逆旋	同旋

### 3. 点群から考える軌道対称性許容/禁制

WH 則は、「反応の前後において反応に関与する電子の所属する分子軌道の対称性は保存される」というものです。そしてこのあとやっていく方法もそれに則って選択性を考えていくのですが、対称性を考えるにあたって大事な「どの点群をもとに考えるか」については、今回扱う電子環状反応の選択性のレベルでは  $C_2$  群および  $C_s$  群を加味すれば大丈夫です。ここで、WH 則を「分子軌道の対称性が保存されるような対称性を有した反応経路をとる」として解釈し、 $4\pi$ 共役系を持つ分子である置換ブタジエンについて考察してみます。

置換ブタジエンの中で、反応に関与してくる軌道は

- ・ 反応前： $4\pi$ 共役系による $\pi$ 分子軌道 $\varphi_1 \sim \varphi_4$ のうち $\varphi_1, \varphi_2$
- ・ 反応後：新しく出来た $\sigma$ 軌道と $\pi$ 軌道

であり、鏡映面または  $C_2$  軸はブタジエンの真ん中を通るように設定して考えます。

$\varphi_1, \varphi_2$  は下の図 8 を見てもらうと、それぞれ節が 0, 1 の軌道になっています。また、反応後のシクロブテンにおける  $\sigma$  軌道は環上にあり、 $C_2, C_s$  とともに全対称の表現に属します。ここで、 $C_2$  の指標表 (図 9) および  $C_s$  の指標表 (図 10) を参照すると、各軌道の既約表現は以下ようになります。

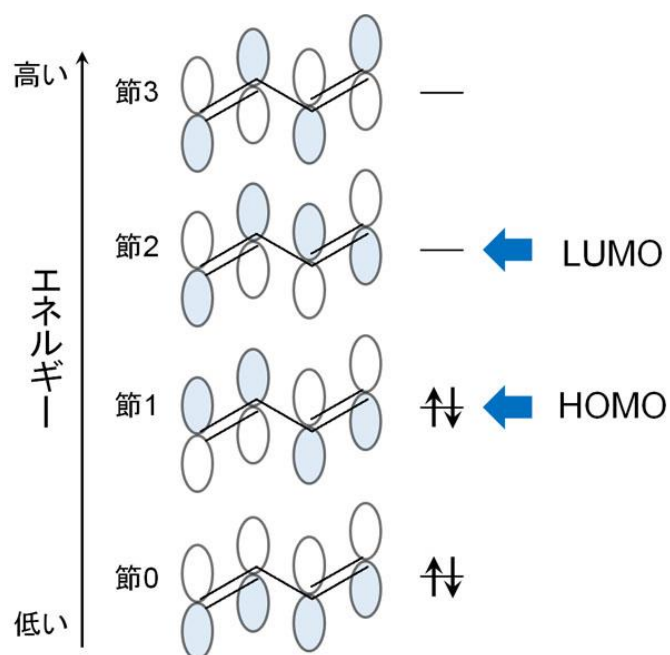


図8 ブタジエンの $\pi$ 分子軌道 (https://hatsudy.com/jp/homo.html より引用)

$C_2$ 点群の指標表

	E	$C_2$	linear, rotations	quadratic
A	1	1	$z, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
B	1	-1	$x, y, R_x, R_y$	$yz, xz$

図 9

$C_s$ 点群の指標表

	E	$\sigma_h$	linear, rotations	quadratic
A'	1	1	$x, y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
A''	1	-1	$z, R_x, R_y$	$yz, xz$

図 1

0

	$C_2$	$C_s$
ブタジエンの $\varphi_1$	$b$	$a'$
ブタジエンの $\varphi_2$	$a$	$a''$
シクロブテンの $\sigma$	$a$	$a'$
シクロブテンの $\pi$	$b$	$a'$

結果として、熱的な条件では

・ 対称軸保持( $C_2$ )  $a + b \rightarrow a + b$

・ 対称面保持( $C_s$ )  $a' + a'' \rightarrow a' + a'$

となり、対称軸保持の反応経路であると軌道対称性許容、対称面保持の反応経路であると軌道対称性禁制になることが分かりました。

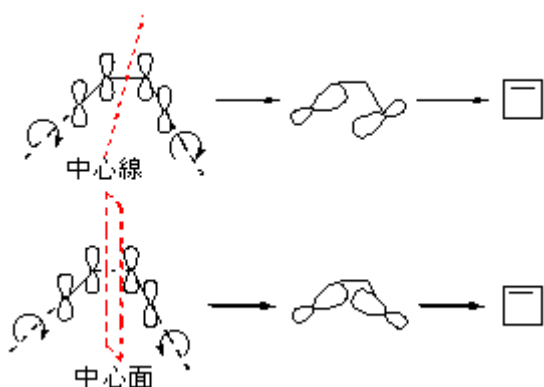


図 1 1

ここで、上の図 1 1 の上の反応のように、同じ方向に  $\pi$  軌道が回転することで  $\sigma$  結合を形成する同旋過程は  $C_2$  対称性を持っていて、下の反応のように逆方向に  $\pi$  軌道が回転することで  $\sigma$  結合を形成する逆旋過程は  $C_s$  対称性を持っています。そのため、 $4\pi$  共役系の熱的条件下では、**対称軸保持の同旋過程**で反応が進行するという結果が得られました。

次に、光照射条件で考えてみる。このとき、反応前のブタジエンの HOMO に存在する電子が LUMO に励起するが、考えやすくするために 2 電子励起を仮定して考察します。

すると、反応前の軌道は  $\varphi_2$  の代わりに節が 2 つの  $\varphi_3$  が関与するため、



となり、**対称面保持の逆旋過程**で反応が進行するという結果が得られました。

最終的に、

① どの程度対称性（点群）を保持して反応が進行するか仮定する

② 反応に関与する各軌道を点群の既約表現に帰属する

③ 前後で各軌道の既約表現の和が保存されているかを確認する

というステップを踏むことで、WH則を用いて論理的に選択性を理解することができました。

今回はブタジエンの  $4\pi$ 共役系の場合を取り上げましたが、 $6\pi$ 共役系の場合でも、また他のペリ環状反応についても同様に選択性を理解することができます。興味がある方はぜひ試してみてください！

## Appendix 群について

ある集合  $G$  と演算  $\cdot$  に対して

$$a, b \in G \Rightarrow a \cdot b \in G$$

がすべての  $G$  の元に対して成立している(これを演算  $\cdot$  について閉じていると言います)、かつ

①  $ea = ae = a$  を満たす単位元  $e$  が存在する

② すべての  $a \in G$  に対して  $ab = ba = e$  となる逆元  $b$  が存在する

③ 結合則  $(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c)$  が成立する

がすべて成り立つとき、その集合のことを数学では群と呼びます。

例えば、整数の集合において、加算を演算として考えると、単位元は  $0$ 、 $a$  の逆元は  $-a$  となり、結合則も成り立つため、整数の集合は加算に対して群になっていることが確認できるかと思えます。

今回の点群では、要素が対称操作であり、演算としては関数の合成を想定してもらおうと点群が群の定義に当てはまっていることが確認できると思います。最初の方の点群の説明では恒等操作  $E$  の存在意義があまり分からなかった方もいるかもしれませんが、上の①に該当する単位元に相当する操作であるため、点群を考えるにあたり大事な要素の一つとなっています。

## 参考文献

- ・分子の対称性が高いってどういうこと？【化学者だって数学するっつーの!：対称操作】 | Chem-Station (ケムステ)
- ・求核置換反応 Nucleophilic Substitution | Chem-Station (ケムステ)
- ・HOMO・LUMO の概念：結合性軌道・反結合性軌道のエネルギーの違い | Hatsudy :

総合学習サイト

- ・ WebQC
- ・ Maitland Jone, Jr., Steven A. Fleming 著「ジョーンズ有機化学・下 第5版」、東京化学同人
- ・ 高木秀夫 著「量子論に基づく無機化学 群論からのアプローチ」、名古屋大学出版会

## あとがき

いかがでしたでしょうか。興味がわくような内容がありましたら嬉しい限りです。

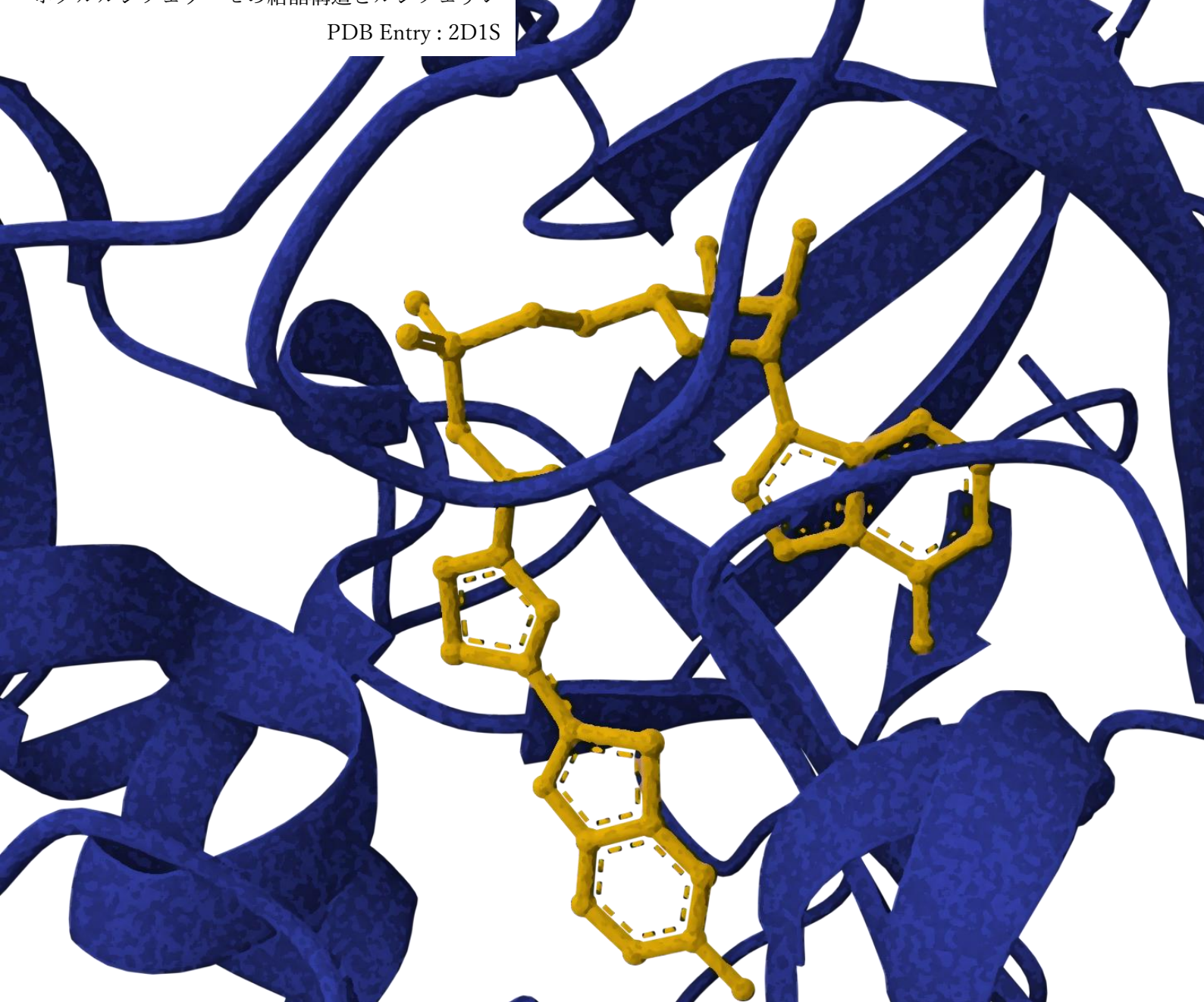
近年はコロナ禍の影響もあり、部誌の作成があまり出来ていなかったため慣れない編集作業となりましたが、他の部員たちの協力もあり何とか完成させることができました。寄稿や編集作業に協力してくださった方々、本当にありがとうございました。

また、今回部誌で紹介した内容は化学の中でもほんの一部にすぎません。この機会に是非奥深い化学の世界に足を踏み入れてみてください。

改めて本部誌を読んでいただきありがとうございました！

2023年度 Neo Alchemist 編集長 山田樹希





Neo Alchemist No.295 駒場祭特別号

令和5年11月11日

初版 第一刷発行

発行者

浅見 陽介

編集者

山田 樹希

発行

東京大学教養学部化学部

E-mail

[ut.kgb.chem@gmail.com](mailto:ut.kgb.chem@gmail.com)

Twitter

@UT\_KGB\_

公式 HP

<http://ut-kgb.hmc5.com/>

©東京大学教養学部化学部 2023

Printed in Japan