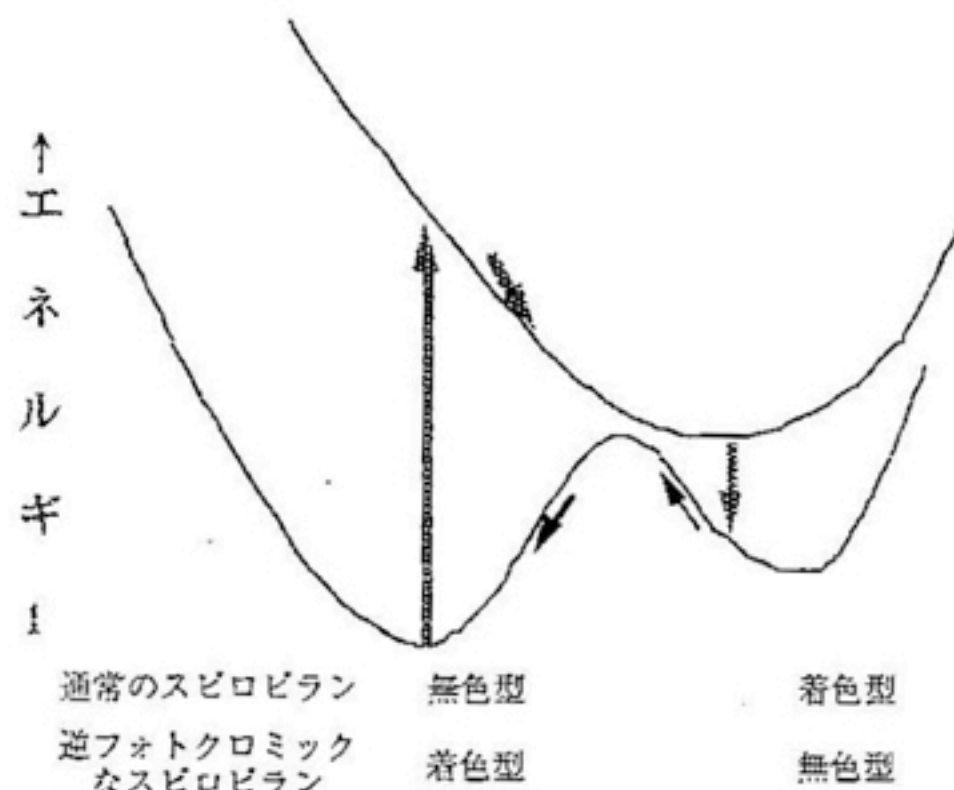


Ⅲ § 3 フォトクロミズムと反応速度

[光化学反応とフォトクロミズム]

光照射により物質が化学変化をする反応は、光化学反応と呼ばれる。植物の光合成、視覚にかかわる反応はその例である。光をあてると物質の色が変化するが、可逆的にもとの色にもどる現象をフォトクロミズム、フォトクロミズムを示す化合物をフォトクロミック化合物という。この現象は、光情報の蓄積、光センサー、明るさで色が変わるサングラスなどの用途に応用が試みられている。従来知られているスピロピランは無色の形が安定で、光があたると、光のエネルギー



を吸収して基底状態から高いエネルギーの電子状態に励起される。励起状態で、炭素-酸素の結合が切れ濃い着色した異性体が変わる。



一方、最近着色型が安定な新規なスピロピランが報告されている。



3-メチル-6'-ニトロスピロ[(2'H)-1'-ベンゾ-2',2'-ベンゾセレノザリン] (Se-SP) はそのような逆フォトクロミックなスピロピランである。着色した形が安定で、光をあてると炭素-酸素の結合が形成され無色の SeP になる。



SeP (無色～淡黄色)

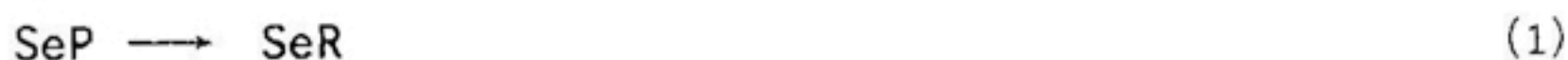
SeR (赤色)

510.4 nm において $\epsilon = 3.17 \times 10^4$

SeP は不安定で、熱エネルギーにより赤い SeR にもどる (暗反応)。光をあてて無色になった溶液を暗所に置くと反応は左向きにのみ起こるので次第に赤くなる。

本実験ではこのようなフォトクロミズムを、まず目で観察する。次に化合物 SeR および SeP の吸収スペクトルを測定する。最後に、これらの化合物のスペクトルの違いを利用して、SeR が SeP

にもどる異性化反応



の速度を調べる。

[吸光度と反応速度]

反応速度は単位時間あたりの濃度変化で表される。時刻 t および $t + \Delta t$ における濃度をそれぞれ C , $C - \Delta C$ で表すと、

$$\text{速度} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (2)$$

となる。ところで、ある物質の濃度 C とその物質のある波長での吸光度 A の間には次の関係が成り立つ (III § 2 参照)。

$$A = \epsilon C l \quad (3)$$

したがって、(2) 式は

$$\text{速度} = \frac{1}{\epsilon l} \frac{\Delta A}{\Delta t} \quad (4)$$

となり、吸光度の変化速度 $\Delta A / \Delta t$ は、反応速度 $\Delta C / \Delta t$ に比例することがわかる。

[反応速度定数]

SeP が SeR にもどる反応の速度は SeP の濃度に比例する 1 次反応で、

$$\text{速度} = \frac{d[\text{SeR}]}{dt} = -\frac{d[\text{SeP}]}{dt} = k[\text{SeP}] = k(C - [\text{SeR}]) \quad (5)$$

の式にしたがう。ここで k は反応 (1) の速度定数である。SeR と SeP の濃度の和を C で表すと

$$t = 0: [\text{SeR}] = 0$$

$$t \rightarrow \infty: [\text{SeR}] = C$$

微分方程式 (5) の解は

$$[\text{SeR}] = C(1 - 10^{-\alpha t}) \quad (\alpha = k / 2.3) \quad (6)$$

となる。SeR のみが吸収をもつ (SeP の吸光係数が 0 に等しい) 波長では、吸光度 A は

$$A = \epsilon_{\text{SeR}} l [\text{SeR}]$$

なので、次式のように、反応 (1) の進行 (時間の経過) とともに増加する。

$$A = A_{\infty} (1 - 10^{-\alpha t}) \quad (7)$$

ここで A_{∞} は $t \rightarrow \infty$ での吸光度、すなわち

$$A_{\infty} = \epsilon_{\text{SeR}} l C \quad (8)$$

である。(7) 式の両辺の対数をとると

$$\log(A_{\infty} - A) = \log A_{\infty} - \alpha t \quad (9)$$

(9) 式によると $\log(A_{\infty} - A)$ を時間に対してプロットすると直線が得られ、その傾斜から k が算出できることになる。

(以下略)

実験整理シート

学籍番号

氏名

実験台：

実験日：1999年

月 日

天気：

気温：

Ⅲ § 3 フォトクロミズムと反応速度

1. 定性的な観察：光の照射と色の変化

- (a) 通常のスピロピラン
- (b) 逆ホトクロミックなスピロピラン
- (c) 温度の影響

2. スペクトル

測定温度

SeRの吸収極大：波長

吸光度：

等吸収点：波長

吸光度：

3. 濃度

反応終了時の吸光度 A_{∞}

全濃度 C

(513 nm における SeR の吸光係数
 3.17×10^4 から算出)

表1 吸光度 (波長) - 時間曲線
 からの半減期 (温度)

基準時間 (t_1/s)	吸光度 (A)	$\frac{(A_{\infty}+A)}{2}$	時間 (t_2/s)	半減期/s

4. 吸光度・時間曲線

各時間における吸光度の数値データをグラフにする。このグラフ上の適当ないくつかの時間を基準にして半減期を求めよ。

5. 速度定数

$\log(A_{\infty}-A)$ vs t のグラフ

- (a) 形
- (b) 反応次数
- (c) 傾き

表2 吸光度 (波長) と時間の関係 (温度)

No	反応時間 (t/s)	吸光度 (A)	$A_{\infty}-A$	$\log(A_{\infty}-A)$
0				
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				

速度定数

速度定数からの半減期

表1からの半減期との比較

6. 速度定数と温度

log k vs $1/T$ のグラフ
直線とみなしたときの傾き

活性化エネルギー

表3 速度定数と温度

温度/°C	25.0	30.0	35.0
T^{-1}/K^{-1}			
k/			
log k			

考察と感想

発展：反応速度と速度定数

エクセルなどを用いてコンピュータ処理により、各時間における速度を求め、濃度との関係を調べよ。横軸に濃度縦軸に速度をとってグラフを描いてみよう。

温度： $\Delta t =$

時間 /10 ² s	吸光度	濃度/10 ⁻⁵ M	$\Delta c/10^{-5}M$	速度/ Ms^{-1} $\Delta c/\Delta t$	濃度平均 /10 ⁻⁵ M	速度定数 /10 ⁻⁴ s ⁻¹

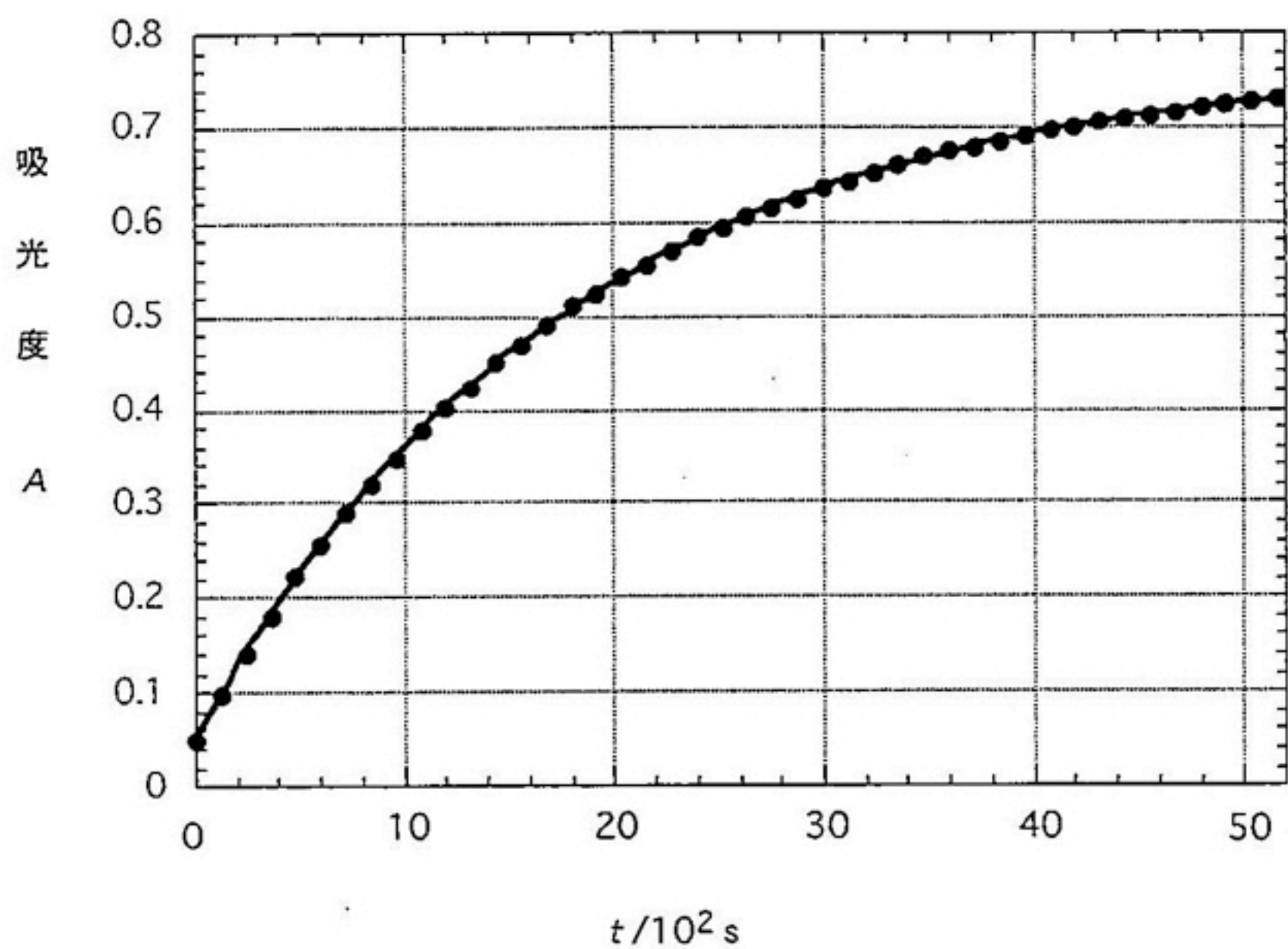


図 30°CにおけるSe-SP の510 nm における吸光度の時間変化
 図中の実線は理論曲線である

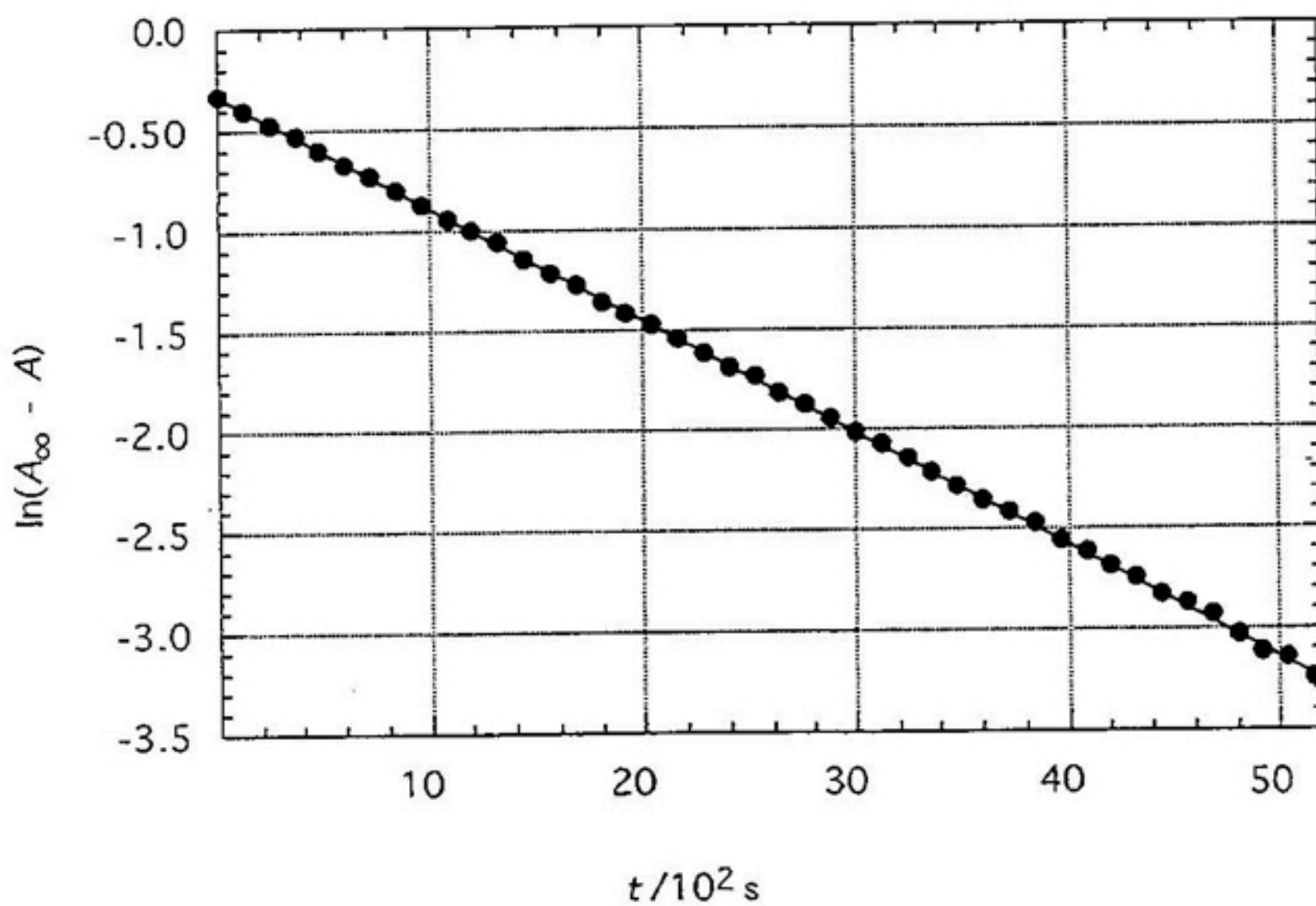


図 30°CにおけるSe-SP の速度定数を求めるためのプロット
 図中の実線は理論曲線である