- 21) L. Michaelis, S. Granick: *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1212 (1945)
- 22) 又賀: *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ.* **4**, 189 (1953)
- 23) L. Lison: *Arch. Biol.* **46**, 599 (1935); 寺山: 化学の領域 **1**, 17 (1957); J.M. Wiame: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 3146 (1947); R.C. Merrill, R.W. Spencer: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3683 (1948); L. Michaelis: *J. Phys. & Colloid Chem.* **54**, 1 (1950); A. Levine, M. Schubert: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 91 (1952)
- 24) 又賀, 小泉: *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ.* **3**, 21 (1952)
- 25) 小泉, 又賀: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 614 (1954)
- 26) 又賀, 小泉: *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ.* **4**, 177 (1953)
- 27) 又賀, 小泉: *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 51 (1955)

B. 色 と 構 造

Colour and Chemical Constitution

三 根 隆 雄*

Takao Mine

I. ま え が き

有機化合物の中には染料のように着色した物質が多数ある。その色と構造に関する多くの蓄積された事実に基づき、前世紀の末からこれを帰納した発色に関する学説が多くの学者により提唱された。1868年に Graebe と Liebermann は有機物分子が色をもつためにはその中に不飽和結合が必要なことを指摘したのに始まり、1876年には Witt がかの有名な発色団、助色団説を発表した。このような経験法則はさらに Pfeiffer, Diltthey, Wizinger, Armstrong, Nietzki, Baeyer, Piccard, Hantzsch, Burawoy, Lifschitz, König, Weitz, Bury, Arndt, Eistert 等の多数の学者により或は拡大され、より精密化され、或は別の観点から整理されて近年に到つた。ここではこれらの歴史的発展については割愛するので、興味のある方はすぐれた綜説¹⁾²⁾を参照していただきたい。

物質による放射線(電磁波)の吸収は有名な Bohr の法則

$$E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$$

によつて定められる。ここで E_0 , E_1 は吸収の前後における物質のエネルギー、 ν と λ は夫々電磁波の振動数と波長、 c は光の速度、 h は Planck の定数である。量子力学の理論によれば物質のとりうるエネルギー状態は連続的なものではなく、離散的であり、分子の全体或は部分の廻転、原子団の振動、電子のエネルギーが含まれて

種々な準位をもつが、このうちで電子エネルギーの準位は数電子ボルト(eV)の差をもつ。このことから我々が関心をもつ近紫外部及び可視部の吸収は電子準位の励起に基づくことがわかる。

従つて、理論的に物質の色即ち放射線の吸収スペクトルを論じるには、分子の電子エネルギーの準位を量子力学の法則に従つて計算し、最も安定な状態(基底状態)とより高いエネルギー状態(励起状態)間のエネルギー差即ち励起エネルギーを求めれば対応する吸収の波長が決定されることになる。しかし純相状態においてのエネルギーの計算が簡単に行えるものでない上に次のような事情により問題は一層複雑である。第一に分子の電子準位の転移には振動及び廻転準位の変動がともなうため電子スペクトルは線ではなく、互に接近した多くの線の集りからなり実際上は帯スペクトルの形をとる。第二に励起状態は一つでないので励起の行われかたは種々あり、通常多くの吸収帯があらわれる。第三に分子が外界の影響を受けないで完全なスペクトルを示すのは、低温における蒸気状態のときであり、分子が何等かの形で他の分子の影響を受けると必ずスペクトルは変動する。分子の会合、溶媒効果、吸着によるスペクトルの移動、メタクロマジー等がこれであつて、水素結合、双極子相互作用、誘電効果、結晶化(多色性)等を含んで複雑である。染料の粉見、溶液色と繊維に染着したときの色差、染色の色調に及ぼす繊維の種類の影響、金属媒染による色調の変化等が実用の問題と関連する。

* 名古屋大学工学部(名古屋市千種区不老町)

電子スペクトルを取扱うにあたり吸収帯の波長と共に一つの重要な要素は吸収の強度である。実験的には Lambert-Beer の法則により吸光係数 ϵ によつて表現される。理論的には基底状態から励起状態への転移の確率が関係するものであり、転移モメント

$$Q = \int \psi_m^* \sum_r \rho_r \psi_n d\tau$$

により吸光係数のスペクトル積分 $\int \epsilon d\lambda$ と一定の関係を与えることができる³⁾。ここで ψ_m, ψ_n は夫々励起の前後の状態を表す分子波動函数、 ρ_r は第 r 番目の電子の位置ベクトルである。一定の構造をもつた染料分子の主要な吸収帯の極大の波長 ($\lambda_{\max}$) とその吸光係数 ϵ を測定に頼らず電子状態の量子力学から導くことができればスペクトルに関する理論の第一段階が終つたことになる。

II. メソメリー理論による説明

現在の有機化学の電子論によれば、近紫外部乃至可視部の吸収に関係するのは共やく不飽和結合の π 電子及びこれと相互作用をする窒素、酸素、硫黄等の原子の非結合電子対及び遊離基の孤立電子である。又分子の構造は、特に発色に関係のある共やく結合を含む場合には単一の構造式 (限界構造式) によつては基底状態すらも記述することが困難であり、これをメソメリー系——共鳴構造を用いて論じるようになった。この立場で Witt 以来の多くの学説を整理すると Diltthey, Wizinger 等と Hantzsch, Nietzki 等キノイド説派の論争¹⁾²⁾⁴⁾は無意味になる。新しい多くの実験事実及び量子力学に基づく定量的な理論の成果を電子論の立場で解釈することにより、色と構造に関する現今の定性的な説明が得られる。この説明では基底状態及び励起状態の構造に主に寄与する構造式の共鳴を考え、その相対的安定化を評価して励起エネルギーを考察するのであるから、従つて励起エネルギーの絶対量を論じることができず、同一系列の物質間の励起エネルギーの相対的な大きさの比較に限定される。後に述べる半定量的な理論の方法の適用が極めて簡単な物質に限られ、実在の染料分子等に対しては函が立たない現状では、数学的「武器」を用いなくて励起エネルギーの関係を取扱うこの方法によつても或る程度の成果が得られる。以下にメソメリー理論乃至有機電子論の立場から論じられる構造とスペクトルの関係の主要な点を要約しよう。

(1) 同一系列の物質における共やく連鎖の延長による深色効果 ジフェニルポリエン (I) の n と $\lambda_{\max}$ の間には第1表の関係がある。(Lewis と Calvin は共やく鎖中の π 電子を量子化された単振動子として半古典

的に取扱い n と $\lambda_{\max}$ 間の直線関係を導いた⁵⁾。) p -ポリフェニル (II) の $n=0\sim4$ につき $\lambda_{\max}$ の実測値⁶⁾ を第2表に、又ベンゼンからヘキサセン (III) に到るポリアセンのベンゼン環の数 n と $\lambda_{\max}$ との関係⁷⁾ を第3表に示す。このように多くの系列に於て共やく連鎖の延長により深色効果をもつことは共鳴理論の表現を用いれ

第1表 ジフェニルポリエンの $\lambda_{\max}$

n	0	1	2	3	4	5	6	7
$\lambda_{\max}(\text{\AA})$	2515	3190	3520	3770	4040	4240	4450	4650

第2表 p -ポリフェニルの $\lambda_{\max}$

n	0	1	2	3	4
$\lambda_{\max}(\text{\AA})$	2515	2800	3000	3100	3175

第3表 ポリアセンの $\lambda_{\max}$ (n : ベンゼン環の数)

n	1	2	3	4	5	6
$\lambda_{\max}(\text{\AA})$	2550	2750	3700	4600	5800	6710

ば、共やく二重結合の数が増加するにつれて基底状態と励起状態は共に共鳴効果によつ安定化されるが、この安定化は励起状態に対して一層大きいといえる⁸⁾。ところがポリアセンの代りにポリアセンキノンを例にとると、 p -ベンゾキノ (IV), 1, 4-ナフトキノ (V), 9, 10-アントラキノ (VI), ナフトセンキノ (VII) の系列には上の関係は成立たない。 p -ベンゾキノの黄色はナフトキノを経てアントラキノになると殆んど無色となり更にナフトセンキノでは再び黄色が深くなる。共鳴構造の数とか共やく系の数の増加、従つて共鳴エネルギーの増加と深色効果とを無原則的に結びつけることは時に大きな誤をおかす。

(2) 置換基の影響 ニトロ、カルボニル、カルボキシル基のようにそれ自身不飽和結合を含むもの、アミノ、ヒドロキシ基、ハロゲンのように不飽和結合を含まないが非結合電子対を含むもの、アルキル基のように不

飽和結合も非結合電子対も含まないものもすべて芳香環や共やく連鎖に置換されると一般に深色効果を呈するが、置換基によるメソメリー状態の変化だけでなく、極性の変化(誘起効果)、超共やく、水素結合、アミノ基、ヒドロキシ基の成塩による変化等複雑な因子があり一様に論じることができない。

(3) 中断効果 共やく二重結合系があれば、この系を通して π 電子の相当自由な移動が可能であるが、もし何等かの方法により共やく系の中断が行われると中断された両側は各独立の二部分として作用する。その結果(1)にみたように一般には浅色的に作用する。共やく系の中断化を生ずる主なものは次の三つに帰せられる。その第一は共やく系の途中を水素化して飽和結合にすると π 電子雲はそこで二部分に切断され連続性を失って化合物の吸収は切断された断切の吸収の和となる。例えば3,12-ジヒドロヘキサセン(VIII)のスペクトルは事実上ナフタリンとアントラセンのスペクトルの和に等しく、ジスアゾ染料(IX)のスペクトルはモノアゾ染料(X)とくらべると、 $\lambda_{\max}$ は事実上同一で約4000 Åにあり、前者が後者の2倍の吸収強度をもつ。ところがこのような現象論的説明が成立しない例が知られている。即ちポルフィリン(XI)とテトラヒドロポルフィリン(XII)の関係である。前者は約6300 Åに後者はそれよりはるか長波長の8000 Åに吸収帯をもつ。

第二は中断する基を特に挿入しなくても、メソメリーの伝達が困難な結合位置をとる場合にも連鎖の延長によつて深色効果を生じない。XIII型の m -ポリフェニルは第2表の p -ポリフェニルの場合と異つて $n=1\sim4$ に対し $\lambda_{\max}$ は殆んど一定して変らない。

第三に最も重要な場合は立体障害である。共やくした π 電子系にあつてはその σ 結合によつて定められる分子の平面を維持することにより、 π 軌道は安定し π 電子雲は分子の全長にわたつて広がっているが、もし巨大な原子又は原子団が互に接近した位置に置換されると、その位置的障害により分子の平面性は部分的に或は全面的に破かいされ、従つて π 電子系の連続性はそれに応じて中断される。このような立体障害が行われているか否かを考慮することは、定性的考察の場合だけでなく、定量的な取扱をする場合にも大切であつて、これを無視して形式的に全 π 電子系の準位を計算してもその結果は分子の形態がもつ事実を反映しなくなる。

例えば Brode と Morris⁽¹⁰⁾ はベンジジン系ジスアゾ

染料(XIV)において、2, 2' に2個のメチル基を導入すると幾分共平面性が失われ、更に6, 6'の位置にメチル基を導入すると共平面性は完全に失われ、その吸収は対応するモノアゾ染料の位置をとることを示した。

有機化学の構造式は物質の基底状態における結合様式を主として表すためにつくられたものであつて、励起構造を表すには適したものでない。したがつて共鳴構造式を用いてスペクトルを論じることが上述のように限られた範囲で定性的な比較ができるにすぎない。例えば第4表の C_6H_6 及び $C_{10}H_8$ 、両炭化水素異性体の顕著な色のちがいは説明がつかない。或はベンゼンとヘキサトリエンとの吸収帯の位置があまり変わらないことの説明もうまくできない。それでも尚、定量理論の適用が殆んどできないような複雑な染料分子の類似したものの相互の比較などには役に立つ。

第4表 ベンゼン及びナフタリン異性体の色

C_6H_6		$C_{10}H_8$	
	無色 $\lambda_{\max}$ 2650 Å		無色 $\lambda_{\max}$ 3100 Å
ベンゼン		ナフタリン	
	橙黄色 $\lambda_{\max}$ 3650 Å		青緑色 $\lambda_{\max}$ 7000 Å
フルベン		アズレン	

III. 励起エネルギーを求める定量的な取扱 い方

分子の電子エネルギー準位を計算するのに大別して二方法がある。何れの方法にしても経験の数値に全くたよらず純理論的に扱うことはできなく、多少なりとも測定による数値を用いなければならない。この意味で半理論的であり、半定量的である。

第一の方法は Slater, Pauling により多電子分子の取扱にとり入れられた valence bond 法であつて, Sklar¹¹⁾ は始めてこの方法を用いて代表的な 2, 3 の炭化水素の励起エネルギーを計算した。この方法は共鳴理論に用いられる共鳴構造式に基き, valence bond 函数をつくるので, 化学者に親しみやすいが, 計算の基準となる共鳴構造式の範囲と数の選択が任意的であり, さらにこの方法では励起状態に重要な寄与をするイオン式が通常考慮されないために, 基底状態における共鳴エネルギーの計算には適しても励起準位の計算には本質的に不適当と思われる。結論的にいつて, valence bond 法による吸収帯の評価は, 炭化水素について大まかな近似と任意的に交換積分値を与えることによって, 定性的な考察でできなかつた数字的位置づけができる程度である。

第二の方法は分子軌道函数法であつて, 最も普通に LCAO (原子軌道函数の一次結合) が選ばれる。エネルギーは重なる積分 $S_{rs} = \int \varphi_r^* \varphi_s d\tau$ (φ_r, φ_s は夫々第 r, s 番目の原子に属する原子軌道函数, 一般に原子軌道が直交しないために有限値をとる。ベンゼン系炭化水素では $S=0.25$, 共やくポリエンでは $S=0.27$) を無視するか否かにより

$$E = E^0 + g_i \beta \quad \text{又は} \quad E = E^0 - m_i \beta$$

の形で与えられる。 E^0 はクーロム積分 $\int \varphi_r^* H \varphi_r d\tau$, $\beta_{rs} = \int \varphi_r^* H \varphi_s d\tau$ は共鳴積分, $\tau = \beta - SE^2$, g_i は永年方程式を解いて得られる β の係数であり, $m_i = g_i / (1 + g_i S)$ の関係がある。ここで注意すべきことは分子の基底状態に関する限り重なる積分は大して問題にならないが励起エネルギーを取扱う場合には重要な因子となり, スペクトルを論じる場合にはこれを無視した近似は用をなさないことである。例をヘキサトリエンにとるとそのエネルギー準位は第1図により表示される。第1励起は最高の結合軌道から最底の非結合軌道へ励起されるエネルギーであり, 第1図の場合 $-0.629 - 0.469 = -1.098 \tau$ となる。このような転移は Mulliken によつて $N \rightarrow V_1$ 型の記号で表される (励起エネルギーの大きさの順に $N \rightarrow V_1, N \rightarrow V_2, N \rightarrow V_3, \dots$ と区別する。) こうして計算される励起エネルギーは理論上一重項と三重項との平均

第1図 ヘキサトリエンの
エネルギー準位

に対する値であつて, 実際のスペクトルでは一重項と三重項とが相当の隔りをもつことが多い。 τ の値は理論的に計算するものであるが極めて複雑なので, 半定量的な普通の取扱では関連のある重要な化合物の吸収帯の正確な測定値との比較によつてきめる。例えば共やくポリエン系に対し -3 eV , ベンゼン系に対し -2.6 eV など。

分子軌道函数法のすぐれた成果の一つとして B. Pullman 一派のフルベン系炭化水素についての研究をあげよう¹²⁾。フルベン (XV), ベンゾフルベン (XVI), ジベンゾフルベン (XVII), ジナフトフルベン (XVIII) は夫々ベンゼン, ナフタリン, アントラセン, ペンタセンの異性体である。XV, XVI, XVII 自身は未知物質であるが, それとスペクトル的に殆んど同一効果をもつと考えられるジメチルフルベンは橙黄色, ジメチルベンゾフルベンは

は金黄色, ジメチルジベンゾフルベンは無色である。このように先にのべた p -キノン系と同様にベンゼン環の縮合は浅色効果を示すが, この系列につき分子軌道法で計算した $N \rightarrow V_1$ 転移エネルギーは第2図のようになり実際の色変化と一致している。ジナフトフルベン (XXIII) はそのジメチル誘導体も含め未知物質であるが, この計算の結果は $N \rightarrow V_1$ 転移エネルギーがジベンゾフルベンとベンゾフルベンとの中間にあることが予言される。恐らくこの物より上の同族体には深色効果が有効になつてくる。又励起準位の規則的上昇に対し, 基底準位の不規則性が注目される。

最後に建築染料等に広く利用されるカルボニル化合物について一言する。共やくポリエン及び芳香族炭化水素では $C=C$ の π 結合にあずかる π 電子の励起だけを問題にして来たが, カルボニル基を含む化合物では $>C=O$ 二重結合の一つは π 結合である点は同様であるが, $C=C$ 二重結合の π 電子にくらべて局在化される程度が

第2図 フルベン系の $N \rightarrow V_1$ 励起エネルギー

大きいから $C=C$ 結合の代りに $C=O$ 結合がはいったものの $N \rightarrow V_1$ 励起は浅色的となる。例えばアクリルアルデヒド (XIX), クロトンアルデヒド (XX) とブタジエン, メチルブタジエンとを比較すると第5表のようになる。

第5表 カルボニル化合物と対応するポリエンの $N \rightarrow V_1$ 励起エネルギー

$CH_2=CH-CH=CH_2$ 2100 Å	$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ 2150 Å
$CH_2=CH-CH=O$ XIX 1935 Å	$CH_3-CH=CH-CH=O$ XX 2030 Å

カルボニル化合物の電子スペクトルの大きな特徴は $N \rightarrow V_1$ 励起の他にこれよりも吸収強度は弱い、これよりも時により長波長で吸収する帯が通常二つあることである。飽和アルデヒドやケトンには強度の弱い 1800 Å と 2900 Å の帯があり、アルデヒド、ケトンに共やくポリエン系が附加すると前者は殆んど変化しないが、後者は著しく長波長に移動する。カルボニル化合物のこのような特徴は McMurry¹³⁾ によつて酸素原子の非結合電子対が励起に加入することによることが明にされた。カルボニル化合物のこの種の励起を McMurry, Mulliken は酸素の 2p 非結合電子対が反結合 π 又は σ 軌道に転移することによると考え、これを夫々 $N \rightarrow A$, $N \rightarrow B$ 転移と名づけた。 $N \rightarrow A$ と $N \rightarrow B$ 転移との違いは $N \rightarrow A$ は選択律によつて禁制されるものであるから、共やく系と結合しても強度は弱い長波長に移動するのに、 $N \rightarrow B$ は共やく系が結合しても殆んど動かない。

例えばベンズアルデヒド (XXI) とアセトフェノン (XXII) はスチレン (XXIII) の $N \rightarrow V_1$ 帯に対応する 2800

Å 附近の $N \rightarrow V_1$ 帯の他に $N \rightarrow A$ 転移に基く 3300 Å 附近の吸収をもつ。同様に p -キノン系物質 (IV, V, VI) は対応するキノンジメタン (XXIV, XXV, XXVI) より

やアゾメチン $-N=CH-$, アゾ $-N=N-$ 等の窒素原子にも非結合電子対があり、これが励起に関係するが、カルボニルを含めてすべてこれ等の励起の定量的な取扱いは未だ行われていない。

文 献

- 1) 例えば, Th. Förster : *Z. Elektrochem.* **45**, 548 (1939); Henrich : "*Theorien der organischen Chemie*", Braunschweig 1922
- 2) B. Eistert : "*Tautomerie und Mesomerie*", Stuttgart 1938, p. 173
- 3) R.S. Mulliken : *J. Chem. Phys.* **7**, 14 (1939)
- 4) K. Venkataraman : "*The Chemistry of Synthetic Dyes*", Vol. 1 (1952), p. 324
- 5) G.N. Lewis, M. Calvin : *Chem. Rev.* **25**, 286 (1939)
- 6) A.E. Gilman, D.H. Hey : *J. Chem. Soc.* **1939**, 1170
- 7) E. Clar : "*Aromatische Kohlenwasserstoffe*", Berlin, 1941
- 8) G.W. Wheland : "*The Theory of Resonance*", New York 1941; 永井他3氏訳, 共鳴理論 (昭25) p. 175
- 9) H.C. Longuet-Higgins, C.W. Rector, J.R. Platt : *J. Chem. Phys.* **18**, 1174 (1950)
- 10) W.R. Brode, R.J. Morris : *J. Org. Chem.* **13**, 200 (1948)
- 11) A.L. Sklar : *J. Chem. Phys.* **5**, 669 (1937)
- 12) A. Pullman, B. Pullman, P. Rumpf : *Bull. soc. chim.* **15**, 280, 757 (1948); A. Pullman, G. Berthier, B. Pullman : *Bull. soc. chim.* **17**, 1097 (1950); B. Pullman, A. Pullman : "*Théories électroniques de la chimie organique*", Paris 1952, p. 496
- 13) H.I. McMurry : *J. Chem. Phys.* **9**, 231, 241 (1941)