

## 10. 化合物の色 — 紫外・可視スペクトル

もう5年も前のことになるが、日本のある民間の研究所において遺伝子操作により青い色のバラが作り出され (<http://www.suntory.co.jp/company/research/hightech/blue-rose/index.html>), 世間の注目をあびた。我々はものの形だけでなく、色にも強い関心を寄せ、色によって気分までもが影響される。緑色は心を落ち着かせるし、赤色は情熱をかき立てる。ファッションの世界が華やかな感じがするのは、形やテクスチャよりもむしろ色彩が支配的な世界だからだろうか。装いのセンスの良さは色の取り合わせの巧みさにもっともよく現れるようだ。

衣服の素材となる繊維はもともと白色のものが多い。それを藍や赤など、さまざまに染める染料は、化学染料が合成されるまでは非常に高価であった。それは昔から我々が色彩豊かな衣服を身にまとうことを望み、生産量に比べて需要が多かったからであろう。染料にはさまざまな色のものがあるが、染料に限らず多くの化合物もまた色を持つ。それはなぜだろうか。

化合物は我々の目に感じる波長が **380 から 780 nm** の光のうちの一部を吸収する。黒鉛のように全部を吸収するものは黒く見え、透明な微少結晶のように全部を乱反射するものは白色に見える。**580～600 nm** の光を吸収して残りの光を反射するものは青く見え、**600～750 nm** の光を透過するものの透過光は赤く感じる。では、なぜ化合物は特定の光を吸収するのか。その理由をエチレンを例に説明しよう。

エチレンのエネルギー準位を **PM3** 法で計算すると、**図 1** のようになる。電子は **-32.949 eV** の最も安定な準位からスピンを互いに逆向きにして **2** 個ずつ入り、**-10.642 eV** の **HOMO** 準位まで詰まっている。次の **LUMO** から上は電子が入っていない(空の)高エネルギー準位である。

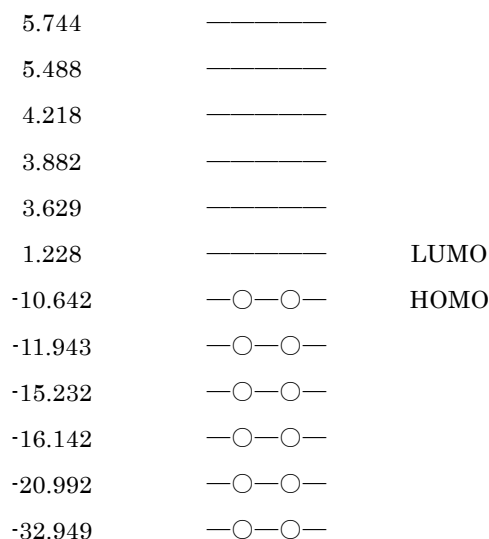


図 1 エチレンの基底状態における電子配置

今、エチレン分子に **LUMO** と **HOMO** のエネルギー差  $1.228 - (-10.642) = 11.870$  (eV)<sup>1)</sup> に等しいエネルギーの光<sup>2)</sup> が当たると、それは吸収されて **HOMO** 準位の電子が **1** 個 **LUMO** 準位に励起

される。このように、エチレンを励起状態に上げることができる光だけが吸収され、その励起は HOMO-LUMO に限ったことではない。いろいろな励起の仕方がある。化合物は励起状態に励起されるときだけそれに必要なエネルギーの光を吸収できる。化合物はそれ独自のエネルギー準位を持つので、励起エネルギーもそれぞれに異なり、したがって吸収できる光に違いが生じ、特有の色を示すことになる。

### エチレンの紫外・可視スペクトル

ここでエチレンの 1 電子励起にともなう紫外・可視スペクトル(電子スペクトルともいう)を計算してみよう。2 電子が同時に励起されることもあるが、近似的なスペクトルを計算する目的には、通常は 1 電子励起を考えるだけで十分である。光の吸収に関わる準位を LUMO と HOMO, それにその上下の準位を一つずつ、合計 4 準位考えるとすると、1 電子励起には次の 4 つの場合がある。

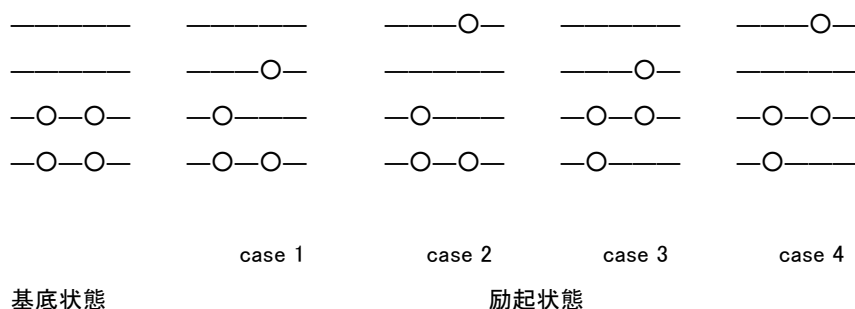


図2 基底状態とさまざまな1電子励起状態

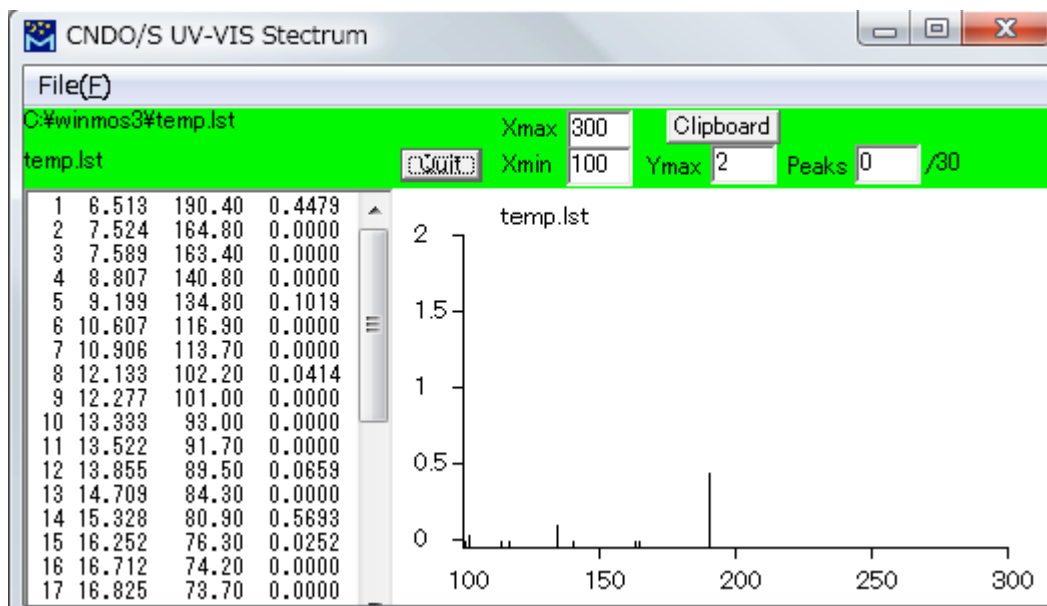
このような複数の励起を考えにいれることを「配置間相互作用を考える」という。ごく簡単な分子であるエチレンの場合は電子の入っている準位も 6 つ、空の準位も 6 つしかないので、それらのすべての組み合わせを考えることは容易であるが、大きな分子の場合は多数の準位があり、それらの組み合わせは膨大な数に上るので、HOMO と LUMO を含めてそれぞれ 15 準位程度を考えるのが普通である。Winmostar(MOPAC)では分子の励起状態を扱うことができ、近似的な紫外・可視スペクトルを求めることができる。以下にその方法を説明しよう。

### 紫外・可視スペクトルを計算する手順

まず、エチレン分子のモデルを作り、最適構造を求める。最適構造が表示されたところでメニューバーの「計算(C)」→「CNDO5 キーワード」→「Setup」と進むと、すでに「CNDO/S Setup」窓に計算に必要な標準的なパラメータが用意されているのでそのまま「Set」ボタンをクリックする。ついで「計算(C)」→「CNDO/S スタート」をクリックすると計算が実行される。

計算が完了すると、「CNDO/S UV-VIS Spectrum」窓が開き、1電子励起に伴う光の吸収波長 (nm)と吸収の強さに関する振動子強度(それがゼロの場合はその光は吸収されない)がリストされ、両者の関係が画面右に吸収スペクトルの形で表示される(吸収は線で表されるが、実際にはある幅を持つピークとなり、それらの抱絡線が吸収スペクトルとなる)。エチレンの場合は吸収される光のうち波長の最も長い光のそれは 190.40 nm で、振動子強度は 0.4479 と求まる。実験値は 162

nm であるから 18% ほど長いが、まずまずの一致である。



このように、どんな化合物でも、たとえばまだ合成されていない想像上の化合物でも、分子モデルを作って簡単な計算を行いさえすれば、かなりの正確さでその紫外・可視スペクトルを推定できる。ある化合物について置換基の種類とそれが結合する位置をさまざまに変えて、それによる紫外・可視スペクトルの変化も推定できる。なお、より実験値に近い計算値を得る必要がある場合は、「MOS-F」のような幾分高価な市販ソフトを利用する必要がある。

注

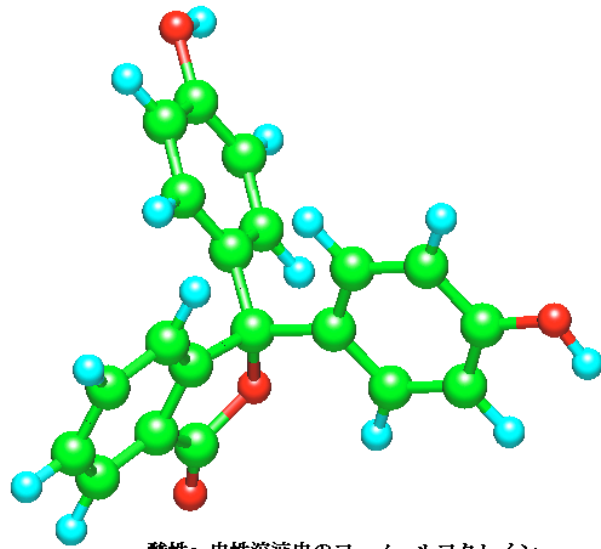
- 1) 自由空間内で1個の電子が1Vの電位差により加速されることによって獲得するエネルギーが1 eVである。 $1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J} = 96500 \text{ J mol}^{-1} = 23.05 \text{ kcal mol}^{-1}$
- 2) 光のもつエネルギー $E$ と振動数 $\nu$ との関係はEinsteinが見出した式 $E = h\nu$ で与えられる。 $h$ はプランク定数( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ )である。

#### 演習問題 14

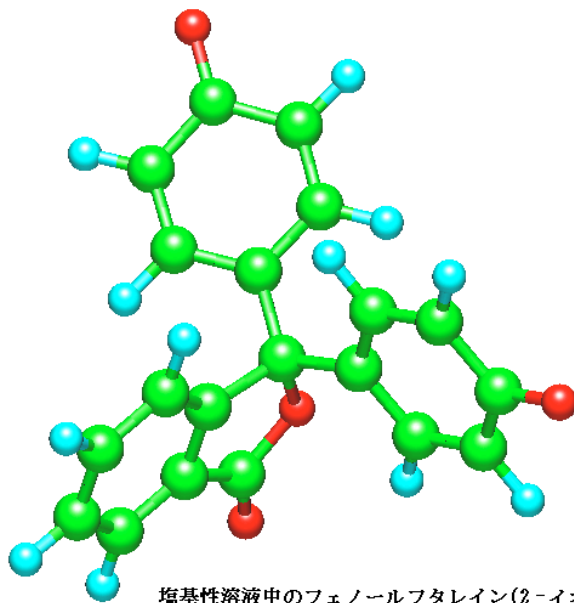
ブタジエン、1,3,5-ヘキサトリエン、1,3,5,7-オクタテトラエン、1,3,5,7,9-デカペンタエンの強い長波長吸収を求めよ。実測値はそれぞれ217, 266, 304, 334 nmである。

#### 演習問題 15

酸性～中性溶液中のフェノールフタレイン（無色）と塩基性溶液中で-2価のイオンになったフェノールフタレイン（鮮赤色）の吸収スペクトルを計算して比較しなさい。



酸性～中性溶液中のフェノールフタレイン



塩基性溶液中のフェノールフタレイン(2-イオン)