

虹色の世界を化学する

Ver.1.0.0

鹿島 長次

(2010.3)

目次

1. まえがき	3
「地球は青かった」	3
すべての色を混ぜたら白か黒	5
2. 粒子の性質と波の性質を持つ光	8
飛び込んだ蛙の運動エネルギーを伝える波	8
電磁波は磁場と電場の波	9
速度が遅くなると曲がる光	12
波長の長さで変わる光エネルギーの大きさ	16
右に磁場を持つ光と左に磁場を持つ光	19
3. 原子が興奮すると色っぽい	22
太陽系と良く似ている原子の構造	22
不連続光を吸収や発光する原子	25
金属陽イオンは色が付き難い	29
人間の眼の不思議	32
絵の具は化学変化し難い色素物質	35
4. 軟弱な結合ほど色がある	40
2重結合が連なると色付く	40
亀の甲を持った物質は色彩豊か	44
遷移金属元素に鮮やかな色を与える配位結合	49
発光や太陽光発電をするダイオード	52
紺碧に見える深水の水も掬えば無色透明	55
5. 光の吸収で始まる光化学反応	58
単結合を切る紫外線	58
紫外線の光が密接に関係するオゾン	60
6. 眼が見えるようになる2重結合の回転異性化	65
加熱しても回転異性化し難い2重結合	65
光に照らされると回転異性化する2重結合	67
ロドプシンの回転異性化で光を感じる網膜	68
7. 光化学反応は4員環化合物の簡便な合成法	73
環歪みを蓄えている4員環化合物	73

容易に光エネルギーで生成する 4 員環化合物.....	75
4 員環の分解で蛍は光る.....	79
8. 生物の活力を生み出す太陽の光.....	83
生物の活力となるエネルギーは酸化反応から.....	83
結んで開いて合成されるブドウ糖.....	85
太陽の光を効率よく栄養に変える葉緑素.....	87
9. すべての色の基準は虹の色.....	92
遷移金属元素や多重結合を含む物質には色がある.....	92
虹色の光に適応して棲息する生物.....	93
索引.....	96

1. まえがき

「地球は青かった」

1961年にソヴィエト連邦の人工衛星ボストーク1号に乗って、宇宙飛行士 Гагарин（ガガーリン）が人類で始めて地球を外側から見ましたが、そのときの第一印象を「地球は青かった」という言葉で表現していました。しかし、著者の印象に残っている旅先の地は色とりどりでした。伊豆七島三宅島の浜辺は黒い砂が印象的でしたが、兵庫県の明石の海岸は白砂青松で古くから知られています。北極を横切る飛行機の窓からは白く光る氷河に被われたグリーンランドが見下ろされましたし、上空から見下ろした太平洋は黒味を帯びた青色でした。赤毛のアンの舞台となっているカナダのプリンスエドワード島の海岸がレンガのような赤色であったことは今でも思い出されます。日本の周囲は海の水で区切られていますが、浜辺にたつて臨む海は場所と時間により大いに異なった色を呈します。佐賀県の虹ノ松原や鳥取砂丘から望む海は昼間の太陽を背にするためか青黒く見えますが、湘南茅ヶ崎海岸や浜名湖近傍の舞阪の海は同じ時刻に太陽を真っ向から受けて黄金色にキラキラと輝いてほとんど青く見えません。夕方になると三浦半島の葉山海岸や福井県の東尋坊から望む海も茜色に染まってしまいます。著者の尋ねた旅先でも、場所や時間や天候により陸地も海もその色が変化します。

このように色とりどりの顔色をした地表には色とりどりの植物が生い茂り、色とりどりの動物が動き廻って生活しています。2月になると紅梅や白梅が咲きはじめて、さびしい冬景色を明るくします。春の彼岸を過ぎる頃からは桜や桃が薄紅色の花を一斉に咲かせて世界が急に華やかになります。赤みを帯たものから白色の優ったものまで種々の水仙が黄色く咲き揃います。パンジーは黄色や紫や赤色が複雑に入り混じった花を付けますから、三色堇とも呼ばれています。夏も近づく八十八夜の頃になると、紫や黄色のアヤメが咲き始めますが、同じような形でも菖蒲や杜若やアイリスは紫や青や黄色の地に白や黄色の斑点が細かく散りばめられたような花を付けます。梅雨時に咲く紫陽花は赤と青の花を付けますが、全く同じ色のリトマス試験紙が化学実験室には必ず常備されています。秋口に咲く粹芙蓉は1日で咲き終えてしまう花を付けますが、早朝の咲き始めには白、陽が高くなるに連れて花は赤みを帯び、陽が傾く頃には酒に酔ったように花はほんのりと赤く染まって萎みます。

高原では、夏が過ぎて真っ先にナナカマドや樺や山漆などの漆科の木が紅葉します。続いて白樺や榛の木や朴ノ木などが鮮やかな黄色に色付きます。唐松が黄色に変わると山の冬が間近にやって来ます。北米ミシガン湖の北部地方を自動車旅行した折に、走れども走れども黄色の楓の森が続いていたことを記憶していますが、日本の楓は紅葉しますから、日光や昇仙峡などでは山が焼けるようになります。東京近郊で最後に樺と銀杏が黄色く色付いて散ってゆき、すべてが落葉した後には、椎や山茶花や椿や楠などの照葉樹が暗緑色の葉を残して冬になります。

1年を通して草や木が色とりどりの変化をするように、色とりどりの色で彩られた昆虫や鳥も子孫を殖やしながらか生活を営んでいます。銀ヤンマが青く光る尾を伸ばしてスーッと水の上を通り抜け、紋白蝶は菜の花の周りをヒラヒラと白く舞っています。山椒の葉を食べて大きく育った緑色の芋虫はいずれ揚羽蝶になります。褐色の幼虫の背中を割って這い出した成虫は数時間ののちに薄緑色の羽根が褐色に変色して蟬の脱皮が完了します。黒光りする地に朱色の水玉模様の斑点を持つ天道虫は米国では Ladybug（淑女のような虫）と呼ばれ、縁起の良い虫とされています。

カラスは黒く光る羽で渋く身支度していますが、同じカラス科のカケスは青や赤褐色の羽で着飾っています。啄木鳥の仲間でも、アオゲラは草色の羽根を身に纏い、アカゲラは頭と腹の部分を赤く染めています。目の周りだけ白く丸いアイシャドウをし、鶯色の衣装に身を包んだ目白は早春の梅の花を好みます。春先の高原を散策すると種々の鳥が恋の季節になって逢引をしている光景に遭遇します。人間は恋の季節になると女性が色鮮やかに着飾りますが、四十雀は雄だけが鮮やかな若葉色にお洒落をします。同じように雌のコルリは目立たないような茶色の普段着ですが、雄は群青色の鮮やかな羽根を身に纏っています。

このように種々の生物は色とりどりの色で輝きながら調和し、子孫を殖やすために自己主張をし、混ざり合って美しく地表面を飾り挙げています。この自然が織り成す色とりどりの色が混ざった景色を平安時代の歌人素性法師と能因法師はそれぞれ古今集と後拾遺和歌集の中に、美しい錦織の布に例えた歌を残しています。

**見渡せば 柳桜を こき混ぜて 都ぞ春の 錦なりけり
嵐吹く 三室の山の もみぢ葉は 竜田の川の 錦なりけり**

錦織の布にたとえられるような極彩色の世界の中で人間は時と場所と状況で変化する種々の色に対して種々の感情や意味を感じています。明度の低い色は地味で暗く感じ、赤や黄色の明るい色は華やかな暖かさを感じさせます。平安時代の末期、平治の乱に始まり壇ノ浦の戦いで終止符を打った源平の合戦では源氏は白旗を平氏は紅旗を翻して戦ったと伝えられています。このときの紅白入り乱れての合戦が感傷的に再現されるように、現在も運動会などで紅白に分かれて競い合う習慣が残っています。同じように古きよき時代のドイツ義勇軍とブラバント公国を象徴する黒と赤と黄の色が感傷を込めてそれぞれドイツとベルギーの国旗を染め分けています。フランス革命以後に用いられるようになったフランス国旗は自由を意味する青と平等を意味する白と博愛を意味する赤の三色旗（トリコロール）に考えられています。横縞のロシアの三色旗も同じ色の組み合わせですが、白は高貴と率直の白ロシア人を、青は名誉と純潔の小ロシア人を、赤は愛と勇気の大ロシア人を表わしているそうです。緑と白と赤の三色旗〔トリコロレ〕は国土と平和と熱血を意味するイタリアの国旗です。同じように三色旗を国旗とする多くの国がありますが、日本

が国交を持つ国のうちで横
縞あるいは縦縞の意匠を
持つものを図 1-1 に

掲げておきますが、
中には非常に類似
した国旗もありま
す。これらの三色
旗の赤一色だけを
見てもフランスで
は博愛を、ロシア
では愛と勇気を、
イタリアでは熱血
を意味し、フラン
ス革命やロシア革
命や中国国共内戦の
象徴の色とされたこ
とから、日本では 1950
年代に革命を夢見る共産
主義を意味していました。
オリンピックのシンボルは
ヨーロッパと南北アメリカと
アフリカとアジアとオセアニ
アの 5 大陸を象徴するように青
と黄と黒と緑と赤の 5 色の輪を繋
いだ形をしています。それぞれの色に抱く感情や意味が人々により異なりますから、個々
の大陸と色との間の特定の対応をあえて避けています。

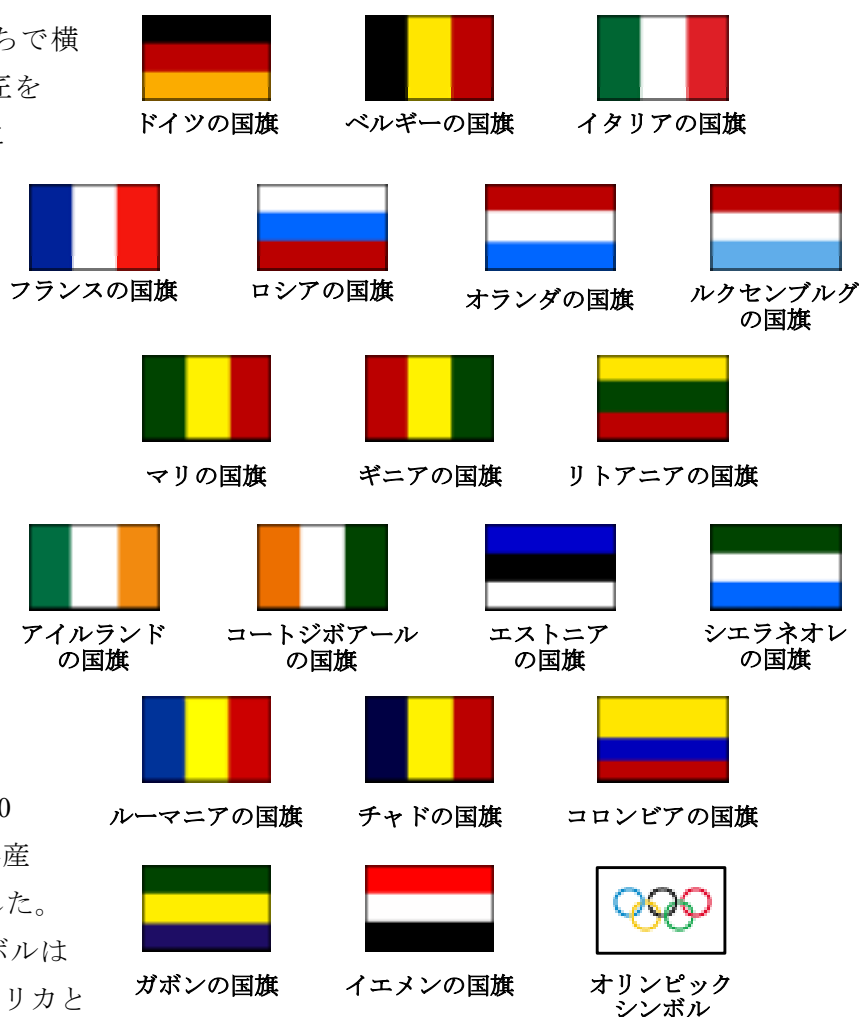


図1-1 三色旗とオリンピックシンボル

すべての色を混ぜたら白か黒

春秋戦国時代の中国では万物が 4 つの独立した元素とそれらを繋ぐ中心の元素ででき
ているとする五行思想が考えられていました。人間の身体は肝臓、心臓、脾臓、肺臓、腎
臓の 5 臓が働いて機能し、穀物は麻と麦と稲と黍と大豆の五穀からなると考えていました。
うなぎを食べる習慣のある夏と秋を結ぶ土用を含めて、季節は春夏秋冬の四季とその間を
結ぶ土用からなると考えていました。また、動物の代表は龍と孔雀と虎と武と麒麟の五獣
(五龍) が考えられていたようです。当然、青と朱〔赤〕と白と黒と黄の 5 色の組み合わ
せで地上のすべての色ができていると考えられていました。この五行思想は古く日本に輸
入されましたから、現在でも多くの習慣や言葉が残っています。例えば、色と季節が結び

ついた青春、白秋、朱夏、玄冬などの言葉が残っていますし、色と動物が結びついた青龍、白虎、朱雀、玄武、麒麟（黄麟）は高松塚古墳の壁画に描かれ、平城京の入り口の朱雀門や幕末会津で討ち死にした白虎隊や火山岩の一種の玄武岩に名が残っています。同じように大相撲の土俵の上には青房（実際は緑房）と赤房と白房と黒房が下げられています。

著者が利用しているプリンターは黒と黄とシアンとマゼンダの 4 色のインクを用いていますが、シアンとマゼンダはそれぞれ青と赤に相当し、これらに加えてインクを用いず紙の白地を利用してあらゆる色を合成して印刷しています。2000 年前に五行思想で考えられていた青と朱〔赤〕と白と黒と黄の 5 色の中で、最も明るい白色から最も暗い黒色まで白と黒が明るさの基本ですから、色の基本は残りの青と赤と黄の 3 原色となり、奇しくもプリンターの基本となるインクの色と全く同じです。この 3 原色のインクの混ぜる割合を変化させることによりあらゆる色が合成されていますが、すべてのインクを混ぜますと黒になってしまいます。

夕立の後には図 1-2 に示すようにしばしば 7 色の虹が現れますが、太陽から地表に届く光をプリズムに当てても同じような虹色の 7 色が現れます。この現象はプリズムが図 1-3 に示すように太陽の光を 7 色の光に分けていると考えられています。日本では虹の色は一般的に赤、橙、黄、緑、青、藍、紫の 7 色と考えられていますが、著者は子供時代から藍をあまり識別できませんでした。この虹の色も地域や民族や時代によりそれぞれ異なることを最近になって知り、何となくホッとしました。例えば、欧米では虹の色が赤と橙と黄と緑と青と紫の 6 色とを感じる人が多いようです。アメリカの画家 Munsell は虹の 6 色の両端を結んでマンセルの色相環を考え、光もインクと同じように赤と黄と青の 3 原色を混ぜると、それぞれ中間の橙と緑と紫は調合できると整理しました。このことを利用して、劇場では赤と黄と青の 3 原色の光を照明に用いて色とりどりの色を造り出して舞台を演出していますが、照らしている 3 原色の光が一点に集まると無色の光に変わります。このことから、五行思想の昔から考えられ、感じられてきた 3 原色も光とインクでは混ぜ合わせた時に大いに違いのあることが分かります。



図1-2 夕立後に現れた虹

果物の色素の中には酸性のときと塩基性のときで色調の変化する物がありますから、このような色素が衣服に付着した場合には、この色調変化により染み抜きできる場合もあり

ます。例えば、林檎の赤色、苺の赤色、葡萄の紫色、紫蘇の紫色、茄子の紫色はアントシアニン系の色素ですが、いずれも塩基性では青色の色調が強くなり目立ってきます。石鹼水は無色ですが塩基性を示しますから、これらの色素が衣服に付着した汚れを洗濯しますと強く青色に変色しますが、酸性にすれば弱い赤色に戻ることが多いと思われます。また、高校の化学の教科書に必ず出てきますから、知っている読者も多いことと思われますが、黄色い塩化第2鉄水溶液にフェロシアン化カリウム（黄血塩）の黄色い水溶液を混ぜますと、紺青と呼ばれる鮮やかな青色に変化します。光とインクの場合には赤色と無色を混ぜ



図1-3 7色の太陽光スペクトル

れば赤が保たれ、黄色と黄色を混ぜれば黄色になりますが、これらの2色の水溶液を混ぜますとどちらも青くなります。このようにマンセルの色相環では説明できない現象を、化学の研究を続けてゆきますとしばしば体験できますから「化学する」ことは楽しいのです。

秋の天気の良い日に、上を眺めれば青空が広がっています。ところが宇宙飛行士 Гагарин はるか遠方から始めて見たとき「地球は青かった」そうです。この2つのことを考え合わせますと地球の外側に何か青い物質の集まった層があるように考えられますが、さらに遠方にあると思われる月や太陽は全く青く見えません。青い物質の正体は何でしょうか。虹色の世界にも五行思想では説明できない多くの不思議が潜んでいるように思われます。

光のない闇の世界ではすべてのものが黒一色にしか見えませんが、光が当たりますとこれらの黒一色のものが色とりどりの色に輝きますから、色と光は切っても切れない関係にあると思われます。言い換えれば、原子やイオンや分子などで構成されている物質とその物質に光が照射されたときに起こる変化により、色とりどりの色が目の前に開けてくるものと思われます。本書では日常生活で目にする色とりどりの色に化学の知識を織り交ぜながら独善的に調べて、色とりどりの色の光と物質の間にどのような関係があるか見てゆこうと思います。さらに、身近な事柄として動物や植物の色に対する感覚や色の変化のからくりの合理性を化学的に考えてみたいと思っております。日常生活で見られる色の中に隠れた技術や知識のうちで、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せば良いと思っております。また、逆に多くの化学的な技術や知識が日常生活を豊かにする新たな色の世界を生み出す助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われます。

2. 粒子の性質と波の性質を持つ光

飛び込んだ蛙の運動エネルギーを伝える波

光のない闇の世界ではすべてのものが黒一色にしか見えませんが、光が当たりますとこれらの黒一色のものが錦織のように色とりどりの色に輝きますから、色と光は切っても切れない関係にあると思われます。言い換えれば、原子やイオンや分子などで構成されている物質とその物質に光が照射されたときに起こる変化により、色とりどりの色が目の前に開けてくるものと思われます。このように考えてきますと始めに、光がどんな性質を持っていて、物質にどんな影響を与えるか知る必要があるように思います。

人間は古くから闇を恐れ、光に興味を持って来ましたが、多くの宗教に大きな影響を与えて寺院や教会では種々の光の演出がなされてきました。Young や Maxwell や Newton や Einstein などの多くの物理学者が光について研究し導き出した結論によれば、光には波の挙動による現象と粒子による現象が観測されますので、光は電磁波の一種であり波の性質を持つとともに、非常に小さな粒子の性質も併せ持つとまとめられました。このように光などの電磁波が波と粒子の二重性を持つことは量子力学により合理的に説明できるのですが、著者にとっては非常に難しく完全には理解できません。しかし実質的には、電磁波に関する種々の現象を波の性質で説明しても、粒子の性質で説明しても良いという著者の独善的な解釈が許されるように思っています。そこで、始めに波の現象について改めて考えてみようと思います。身の回りには池や海の波や音や地震やサッカースタジアムの応援席など多くの波の現象を見つけることができますが、水面に立つ波が最も観察し易いと思いますので、この水面波で波の挙動を考えて見ましょう。

古池に蛙が飛び込むときには、水の音がするとともに水面には波が立ちます。蛙が飛び込むとその部分の水を押し上げますが、同時に押し上げられた水が周囲の水面を押し上げ、水面には凸凹の同心円状に水面の高低が生じます。水面より高い部分の水は周囲に流れ出しますから、高い部分の外側に高い部分が移動してゆき、水面は元の状態に戻ります。結果として、水はわずかに移動するだけで、蛙が水に飛び込んだ時に生じた水面の上昇は蛙の飛び込んだ場所から次々に外側に伝わってゆきます。古池の水面のある一点では水位が一時的に上がり位置エネルギーが増加しますが、間もなく水位は元の状態に戻りますから位置エネルギーも失われて元に戻りエネルギーの増減はありません。蛙の持っていた運動エネルギーは水の上下運動の伝播に伴い、水を持ち上げる上下運動のエネルギーとなって池の畔までエネルギーを伝播してゆきますが、このエネルギーが伝わってゆく現象を波と呼んでいます。

大きな蛙が勢いよく飛び込むときには多くの水を跳ね飛ばしますから、当然飛び込んだ所の周囲で水面が大きく押し上げられ、水面には大きな凸凹が生じます。古池の水面のある一点では水位が一時的に高くまで上がり位置エネルギーが大きく増加しますが、間もなく水位は元の状態に戻りますから位置エネルギーも失われて元に戻ります。大きな蛙の持

っていた大きな運動エネルギーは大波となって、池の畔までエネルギーを伝播してゆきます。2004 年のマグニチュード 9.3 のスマトラ島沖地震で引き起こされた津波は極めて大きなエネルギーを伝播し、ベンガル湾を横切って 1440 km 離れたスリランカに 40000 人以上の死者を含む大災害をもたらしました。

蛙が飛び込むとその部分の水を押しわけますが、同時に押しわけられた水が周囲の空気も押しします。押された空気は隣接している空気と押し合いをして押し戻されますが、隣接した空気は押されます。このような空気の前後の運動は次々に空気の中を伝わってゆきますが、このときの空気を押すエネルギーも空気の中を伝わってゆきます。蛙の持っていた運動エネルギーは空気の前後運動の伝播に伴い、水の音の波となって空気の中を伝わってゆく俳人芭蕉の鼓膜を揺るがすエネルギーになりました。大きな蛙が飛び込むときには、空気の前後運動も大きくなり大量のエネルギーを伝播してゆきますから、鼓膜を大きく揺るがしてしまい大きな音に聞こえますから、芭蕉も静寂感を感じることはできなかったでしょう。蛙が飛び込んだときの蛙の持つ運動エネルギーは古池の水面を伝わる波も空気中を伝わる水の音もエネルギーの増減する変化として波の形で次々に伝えられてゆきました。これらの例からも分かるように、通常の波は水や空気などの媒体が持つエネルギーの増減によって次々にエネルギーを伝える現象と考えることができます。

電磁波は磁場と電場の波

Faraday は電線を巻いたコイルの近くで磁石を動かすと、磁場の変化を打ち消すような方向に電場が発生し、電流がコイルに流れることを見出しました。この現象は電磁誘導と呼ばれ、コイルに流れる電流の電圧 V は磁場 Φ の時間的変化に比例します。ここで用いられるコイルの電線の巻き数 N を多くすれば、誘導される電流の強さも強くなりますから、この電磁誘導の現象をまとめますと式 2-1 の微分式で表されます。これとは逆に、電流の単位として名前の残っている Ampère は輪になった電線のコイルに電流を流すとその直角の方向に磁性が発生し、この磁場の強さ B は電流量 I に比例し、電流の流れる電線からの距離 r に反比例する式 2-2 で表すことができます。ただし μ_0 は真空中の誘磁率 (1.257×10^{-2} Gm/A) を意味します。磁場にも電場にも方向性がありますが、ここで発生する磁場と電場はそれぞれ互いに直角の方向に向きます。また、電場も磁場も空間がエネルギーを持って変化する現象ですから、そのような場に存在する媒体には無関係で真空中においても変化します。

$$V = -N \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad \text{式 2-1}$$

$$B = \frac{\mu_0 I}{2\pi r} \quad \text{式 2-2}$$

このように電場の変化と磁場の変化の間には互いに打ち消すような相互作用がありますが、電磁波はこの磁場と電場が相互に影響しあいながら規則的に変化し、伝播してゆく波の性質を持っています。水面にたつ波は水を媒体に、また音の波は空気を媒体にしてエネルギーを伝播しますが、電場や磁場の変化は媒体に無関係ですから、真空中でも電磁波はエネルギーを伝播してゆきます。また、電磁波の磁場の振動面と電場の波の振動面は電磁誘導により直交し、周期は同期されています。Maxwell はこのような磁場と電場の立体的な関係を 3 次元的に数式化して、電磁波の持つ種々の性質を論理的に合理化しました。これにより、電磁波が通過する物質の誘電率を ϵ 、誘磁率を μ とするときに、電磁波の伝播する速さ c は式 2-3 に示すような関係を持っていることが示されます。これらの誘電率も誘磁率も真空中では定数ですから、光の速さも定数の 299792458m/s となり 1 秒間に地球の周りを約 7 周半走ると概算されます。

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \cdot \mu}} \quad \text{式 2-3}$$

物質が電場の中に置かれる時に構成している分子や原子が電場を打ち消すように影響を受けて電子の偏りを起こす現象を分極といい、特に分子内に電子の偏りを持つ双極性分子が移動して整列する時には原子分極と呼ばれて大きな分極効果を示します。また、分子の中に存在する多くの電子も負電荷を持っていますから、電場に分子を置きますと電場を打ち消すように分子の中で電子が多少移動して電子の偏りを生み、分子は電場と反対の電荷を持つ電子分極が誘起されます。さらに、電場を打ち消すように分子の一部分の構造が変形して分子全体として電子に偏りを生み、分子が電場と反対の電荷を持つ配向分極を誘起します。特に、繊維を構成している高分子化合物では、長く繋がった原子の鎖が変形することも移動することも困難ですから、主鎖に結合した原子や原子団の向きや位置が若干変化する配向分極が起こります。ここで電場 E と分極により打ち消すように誘起される電場 D には式 2-4 の関係がありその比例定数を誘電率 (ϵ) といいます。また、分子の全くない真空の状態の誘電率 (ϵ_0) に対する割合を比誘電率 (ϵ_r) と呼んで式 2-4 のように定義しています。

$$D = \epsilon \cdot E \quad \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{式 2-4}$$

このように電場に対する分子や原子の種々の対応により電場が打ち消されるように分極が起こります。双極子モーメントを持つ双極性物質も気体の状態では密度が低いために原子分極もあまり大きな効果を示しませんが、移動して整列する分子の密度の高い液体の場合には同じ物質でありながら分極効果が上がります。表 2-1 には種々の物質の原子分極と電子分極と配向分極を合わせたすべての分極による比誘電率を状態別にまとめておきます。水蒸気の比誘電率は窒素や酸素の気体と同じように密度が非常に低いためにほとん

表 2-1 種々の物質の誘電率と屈折率

化合物名	相	温度	誘電率	屈折率	化合物名	相	温度	誘電率	屈折率
水素	液相	-253	1.23	1.110	酢酸	液相	20	6.15	1.370
水素	気相	100	1.00	1.000	エタノール	液相	25	24.30	1.359
窒素	液相	-203	1.45	1.205	ベンゼン	液相	20	2.28	1.498
窒素	気相	25	1.00	1.000	ヘキサン	液相	20	1.89	1.372
酸素	液相	-193	1.51	1.221	エチルエーテル	液相	20	4.34	1.352
酸素	気相	25	1.00	1.000	アセトン	液相	25	20.70	1.357
氷	固相	-5	4.60	1.309	酢酸エチル	液相	25	6.02	1.370
水	液相	25	78.54	1.333	食塩	固相	20	6.12	1.516
水	液相	50	69.94	1.329	ダイヤモンド	固相	20	5.50	2.417
水	液相	100	55.33	1.318	ポリスチレン	固相	25	2.4-2.7	1.592
水蒸気	気相	0	1.01	1.000	パラフィン	固相	25	2.0-2.5	1.433
アンモニア	液相	17	16.90	1.325	水晶	固相	25	3.5-4.7	1.458
四塩化炭素	液相	20	2.24	1.459	ほう珪酸ガラス	固相	25	4.5-6.2	1.463
メタノール	液相	25	32.63	1.326	鉛ガラス	固相	25	6.5-10.0	1.613

ど 1 に近い値を示していますが、水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びていますから、液状の水の比誘電率は 25℃において 78.54 と極めて大きな値を持っています。同じ物質でも気体と液体ではその状態に応じてその分極効果が大いに異なりますが、分子の移動が困難な固体の状態では、大きな誘電効果を示す原子分極もできません。物質を構成している分子や原子はそれらの持つ運動エネルギーとそれらの間に相互に働く結合や分子間力により対応の速さに違いがあります。運動エネルギーは温度に依存しますから、温度が低い時には分子や原子の動きが鈍くなり対応が遅くなります。分子の中の電子は 10^{-15} 秒程度、液体や気体の分子は 10^{-12} 秒程度の時間内で活発に運動しています。相互に働く結合や分子間力は相互間距離に反比例しますから、固体では分子や原子の間に強く相互作用が働くために、電場の影響で分子の構造が変形する速さは 10^{-3} 秒程度ですから、電場の変化に対応する配向分極は極めてゆっくりと起こります。

電磁波は正の電位から負の電位まで電場の強さが周期的に変化する波の性質を持っていますから、その周波数に相当する速さで電場が交互に変化します。双極子モーメントを持つ分子に電磁波を照射しますと、電磁波により分子の周囲の電場が周期的に変化します。物質を構成している分子は電磁波による電場の変化の影響を受けて、分子の持つ誘電率に相当する分極をして電場を打ち消そうとします。しかし、紫外線や可視光線は波長が短く電場の変化の周期が $10^{-15} \sim 10^{-14}$ 秒程度に短いために、分子運動や分子の構造変化は電磁

波の電場の変化に追従できませんから、分子はあまり動くことも構造変化することも出来ず原子分極や配向分極による分極効果を示しません。分極により電場を打ち消す強さは式 2-4 の比例定数と定義していますから、分極の無いときには誘電率も真空の状態の誘電率と等しくなります。紫外線や可視光線による電場の変化に分子の中の電子は十分に追従できますから、電子分極が誘起され ϵ_0 よりも大きな誘電率を示します。

物質の密度やその物質を構成している分子や原子の電子状態により誘電率が変化するように、物質の密度やその物質を構成している分子や原子の電子状態により誘磁率も変化します。さらに、物質の密度やその物質に含まれる電子の状態ばかりでなく、電場の変化の速さによっても誘電率も誘磁率も変化します。しかも、物質の誘電率も誘磁率も ϵ_0 および μ_0 よりはそれぞれ必ず大きくなります。電磁波の波長や物質の密度や温度により物質の誘電率も誘磁率も変化しますから、式 2-3 により電磁波の早さは通過する物質により異なり、地球を 7 周半する速さよりは遅くなります。

速度が遅くなると曲がる光

古池に蛙が飛び込むとその部分の水が押しのけられますが、同時に押しのけられた水が周囲の水面を押し上げ、水面には凸凹の同心円状に水面の高低が生じます。水面より高い部分の水は周囲に流れ出しますから、高い部分の外側に高い部分が移動してゆき、水面は元の状態に戻ります。結果として、水はわずかに移動するだけです、水を伝播する波の速度は同じですから、蛙が水に飛び込んだ時に生じた水面の上昇は図 2-1 (A) のように蛙の飛び込んだ場所から同心円状に次々に外側に伝わってゆきます。材木を池に投げ込みますと、水面には棒状に凸凹が生じます。図 2-1 (B) のように山脈のように連続している高い部分を持つ波は、そのあらゆる高い部分を中心とする円の接線を結んだ包絡線に移動し、波が伝播してゆくことを Huygens が見出しました。Huygens の見出した法則によれば「く」の字に

曲がった波からは図 2-1 (C) のように伝播してゆくと思われ

ます。伝播する速度が変化する時には、速度の速い媒体では大き

な円を描いて進みますが、速度の遅い部分では小さな円を描いて進みます。ある線を境に波の伝播速度が遅くなる場合には図 2-2 に示すように、それぞれの描く円が小さくなりますから接線を結んだ包絡線は曲がり、波の進行方向も曲がってしまいます。

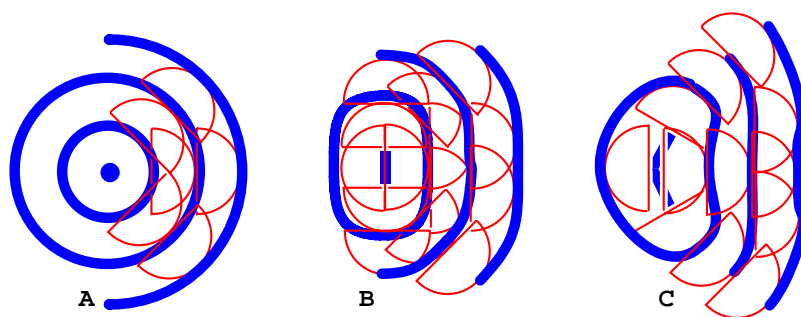


図2-1 波の伝播の仕方

電磁波は電場と磁場が周期的に変化する波の性質を持っており、真空中では1秒間に地球を7周半する速度を持っています。しかし大きな誘電率と誘磁率を示す物質の中ではその速度は遅くなります。分子の密度が小さいために誘電率も誘磁率も小さな空気中から電磁波が水面を通過して密度が高く誘電率の高い水の中に入る時

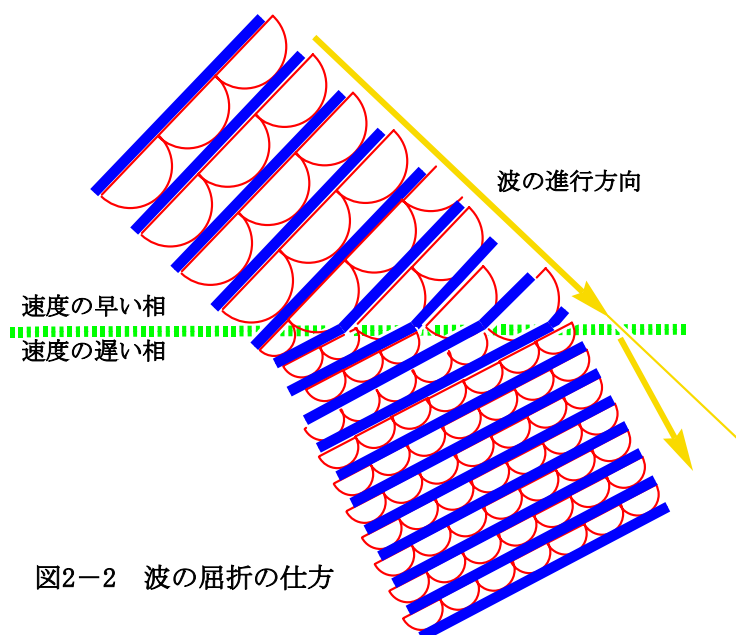


図2-2 波の屈折の仕方

には、式 2-3 に従い電磁波の速度が遅くなりますから、図 2-2 のように水面で波の進行方向が曲がります。この現象を屈折といい、真空中に対する屈折の大きさを屈折率と呼んでいます。真空中の誘電率と誘磁率をそれぞれ ϵ_0 と μ_0 、電磁波が通過する物質の誘電率と誘磁率をそれぞれ ϵ と μ としますと、屈折率 n は式 2-5 のように電磁波がそれぞれの物質中を伝播する速度の比で表されます。ただし、物質中の電磁波の伝播速度は v とします。また、オランダの数学者の Snell は 2 種の媒体を電磁波が通過して屈折する時には、その屈折率 n_{AB} が 2 種の媒体の界面に対する入射角 θ_A と屈折角 θ_B に対して式 2-6 で表されることを見出しました。ナトリウムの炎色反応で観察できる橙色の D 線（波長 589.3nm、 $5.893 \times 10^7 \text{m}$ ）の光に対する種々の物質の屈折率を表 2-2 に誘電率とともに掲げておきました。

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad \text{式 2-5}$$

$$n_{AB} = \frac{n_B}{n_A} = \frac{v_A}{v_B} = \frac{\sin \theta_A}{\sin \theta_B} \quad \text{式 2-6}$$

図 2-3 (A) に示す板ガラスのように厚さの等しい平板を電磁波が通過する場合には、入射すると屈折しますが、物質から出る時に再び屈折しますから、通過の前後で光路の方

向は変化しません。図2-3 (B) に示すように厚さが等しくないレンズ状の物質を電磁波が通過する場合には、接線が平行でなくなりますから、光路の方向は変化します。ガラスは空気より大きな屈折率を持っていますから、このよう

な光路の変化が起こり、窓ガラスに利用されるばかりでなく光学レンズなどに広く用いられています。

前節で述べたように誘電率も誘磁率も物質の密度や温度により変化しますから、屈折率もこれらの影響を受けます。空気は温度が高くなれば密度が小さくなりますから、屈折率が小さくなります。砂漠などで太陽により地表が熱せられますと、地表付近の空気は密度が小さくなりますが、上空の空気はあまり温度の上昇がなく密度も比較的に大きなままになっています。当然、上空に向かった光は地表と上空の間で屈折をして再び地表に曲がって帰ってきますので、このような空気による光の屈折により非常に遠くの景色が近くに観測される現象として蜃気楼が現れます。

紫外線や可視光線などの光が持つ電場の変化の早さに比較して、誘電率や誘磁率に影響を与える原子や電子の移動が遅いために、通過する電磁波の波長あるいは周波数によって誘電率も誘磁率も影響を受けます。光の波長に対する水晶と食塩と塩化カリウムとフッ化カルシウムと水の屈折率の変化を図 2-4 に示しておきますが、光が物質を通過するとき

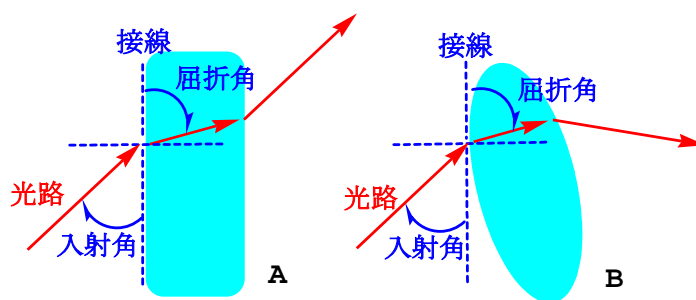
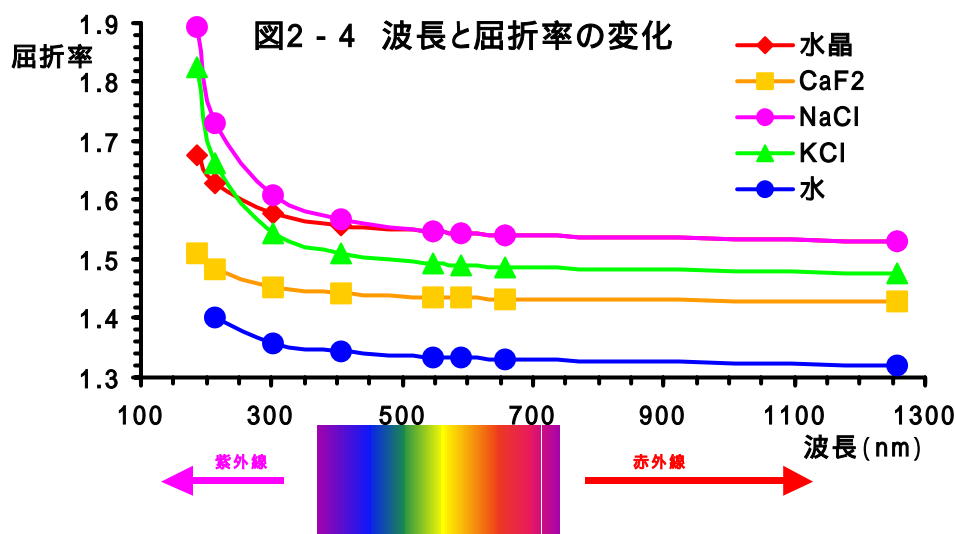


図2-3 レンズで屈折する光路



にその光の波長が短いほど屈折率の大きくなる傾向が見られます。400～430nm ($4.0 \times 10^{-7} \sim 4.3 \times 10^{-7}\text{m}$) の波長の紫色の光から 610～730nm ($6.1 \times 10^{-7} \sim 7.3 \times 10^{-7}\text{m}$) の波長の赤色の光までが可視光線ですが、この領域でもわずかながら屈折率の変化が認められます。

水滴に可視光線が入射しますと図 2-5 (A) のように屈折しますが、紫色の光と赤色の光は波長が違いますから、屈折率に差異が生まれ光路の方向が異なってきます。夕立の後に図 1-2 に示すように東の空にはしばしば虹を見ることが出来ますが、これは西の空に傾いた太陽からの光が東の方で未だに降っている夕立の雨粒に当たり、屈折して光路が変わるとともに図 2-5 (A) のように分光して目に届く時に虹として見えます。当然、可

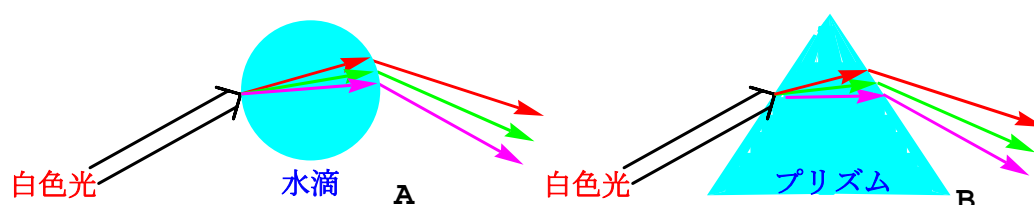


図2-5 レンズで屈折する光路

視光線の中で最も波長の短い紫色から最も波長の長い赤色の光まで波長の長さに対応して順次光の来る角度が変化しますから、虹は 7 色の帯に見えます。球状の物質でなくても通過する媒体が平板でなければこのような屈折率の違いにより白色光は虹色に分光します。このように光を分光し波長の順に光の虹色に並んだ帯をスペクトルと呼んでいます。無色の紫外線や赤外線でも同様の帯を得ることができ、それらも紫外スペクトルあるいは赤外スペクトルなどと呼んでいます。3 角形のプリズムは水晶やガラスなどで容易に作ることができますから、図 2-5 (B) と図 2-6 のように種々のスペクトルが広く研究や医療の検査などに用いられています。また、複雑な面を作るようにガラスを削り磨きますと、光が複雑な方向に屈折しスペクトルを作りますから、カッ



図2-6 プリズムによる分光

トガラスやシャンデリアとして生活を飾るようになっていきます。さらに、ダイヤモンドやアメジスト（水晶）やチタニアなどの屈折率が大きく透明度の高い石の表面を非常に複雑に削り磨きますと、白色光が色々の面でスペクトルに分光しますから、キラキラと 7 色に輝き、女性の心を捉える宝石になります。

波長の長さで変わる光エネルギーの大きさ

光のエネルギーに対して Newton は式 2-7 に示す粒子の運動による運動エネルギーの関係式を適用して説明を試みましたが、後に明らかになったのですが光の粒子が質量を持たないために、式 2-7 で $m=0$ になるために Newton 力学では表現することができませんでした。Einstein はフォトン（光子）と呼ばれる粒子が波の運動をしながらエネルギーを伝播してゆくと仮定し、Plank の定数 h を比例定数としそのフォトン 1 個の持つエネルギーが式 2-8 のように電磁波の振動数 ν に対して比例することを導きました。電磁波の振動数は真空中では波長に反比例しますから、真空中の光の速さと波長をそれぞれ c および λ としますと式 2-8 が書き換えられ、電磁波の持つエネルギーが波長の短いほど大きいことも導かれます。

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{式 2-7}$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{式 2-8}$$

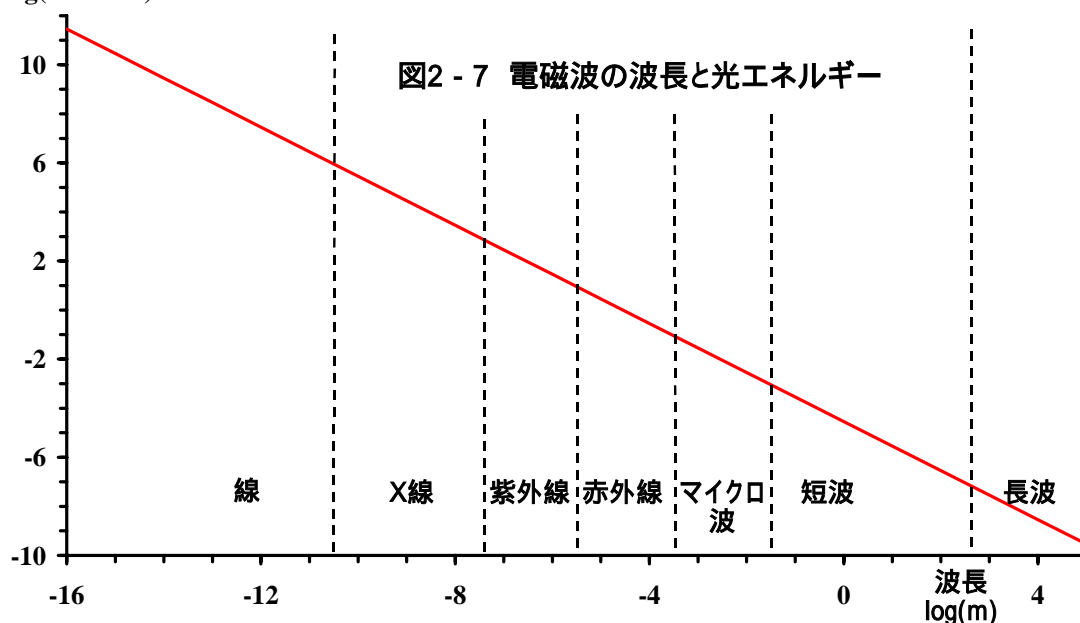
古池に蛙が飛び込むとその部分の水を押し上げますが、同時に押し上げられた水が周囲の水面を押し上げ、押し上げられた水は周囲に流れ出しますから、高い部分の外側に高い部分が移動してゆき、蛙が水に飛び込んだ時に生じた水面の上昇は蛙の飛び込んだ場所から次々に外側に伝わってゆきます。蛙の持っていた運動エネルギーは水の上下運動の伝播に伴い、水を持ち上げる上下運動のエネルギーとなって池の畔までエネルギーを伝播してゆきます。大きな蛙が勢いよく飛び込むときには大きな蛙の持っていた大きな運動エネルギーは大波となって、池の畔までエネルギーを伝播してゆきます。このように水面の上を伝播する波の持つエネルギーは振幅と呼ばれる波の高さに比例します。これに対してフォトンには波の性質を持っていますが水面を伝播する波と異なり、式 2-8 で表されるフォトンの持つエネルギーはその振動数に比例し波長に反比例しますが、波の高さを意味する振幅には関係しません。

同じ波長の光が同じ光のエネルギーを持っているにもかかわらず、冬の太陽の光は弱々しく、夏の太陽の光はガラガラと強く輝いています。このことは電磁波が単なる波では完全には説明できず、同じエネルギーを持つフォトンの量あるいは密度により電磁波の強さが変化するものと考えられます。実際、振動数の大きな電磁波を物質に当てると電子やイオンをはじき出す光電効果という現象が起こりますが、このときはじき出される電子やイ

オンの量は振動数には無関係で電磁波の強さに比例します。このことから光子は波の運動をしながら走る重量を持たない粒子であると考えられ、その光子は振動数に比例する一定のエネルギーを持っています。その光が持つ総エネルギー量はその光子の数に比例しています。冬の弱々しい太陽の光は一定時間の内に到達する光子の数が少なく、夏のガラガラと強く輝く太陽の光には多くの光子が含まれています。

紫色と赤色のそれぞれ 400nm ($4.0 \times 10^{-7}\text{m}$) と 700nm ($7.0 \times 10^{-7}\text{m}$) の光の波長を式 2-8 に代入してみますと、光子 1 個の持つ光エネルギーはそれぞれ 11.86×10^{-23} kcal および 6.78×10^{-23} kcal と計算できます。光子と同じように分子も非常に小さな粒子ですから、物理学や化学の分野ではモルという単位で物質の重さや性質と分子の関係を表しています。Avogadro が明らかにしたように 1 モルに含まれる粒子の数は 6.022×10^{23} 個ですから、1 モルの光子が持つ紫色と赤色の光のエネルギーはそれぞれ 71.44 kcal と 40.82 kcal と計算されます。さらに、真空中の電磁波の波長に対する電磁波の 1 モルの光子が持つエネルギーの変化を図 2-7 に示しておきます。このように電磁波の波長によりその光子が持つエネルギーが大きく異なりますから、種々の電磁波がその波長により 9 種の電磁波に実用的に大別されています。

光エネルギー log(kcal/mol)



それらの関係は表 2-2 にまとめたように、最も波長の短くエネルギーの高い γ 線は放射性物質から発せられる放射能と考えられている電磁波ですし、 $0.1 \sim 10\text{nm}$ ($10^{-10} \sim 10^{-8}\text{m}$) の波長を持つ電磁波は X 線と呼ばれています。一般に、 $100\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ ($10^{-7} \sim 10^{-4}\text{m}$) の波長の電磁波を光と呼んでいますが、人間が目で感じることのできる光は特に可視光線と呼ばれ、 $400 \sim 800\text{nm}$ ($4 \times 10^{-7} \sim 8 \times 10^{-7}\text{m}$) の波長領域に限られています。また、可視光線よりも波長の短い光を紫外線、波長の長い光を赤外線と呼んでいます。光よりも

さらに波長の長い電磁波は電波と呼ばれていますが、それらの電波には電磁波の性質によりマイクロ波と極超短波と短波と長波に分類されています。γ線やX線や紫外線などの波長の短い電磁波は非常に高いエネルギーを持っていますし、赤外線や各種の電波は小さなエネルギーしか持って居ないことが分かります。ちなみに、水の分子を構成している酸素－水素結合の結合エネルギーは111kcal/molと見積もられていますから、紫外線から可視光線の光エネルギーに相当しています。このように波長領域により電磁波の持つエネルギーが異なりますから、電磁波を照射したときに起こる物質に対する影響や挙動はこれらのγ線とX線と光と電波により非常に異なっているように思われますが、同時に多くの共通性

表 2-2 電磁波の波長とエネルギーと物質に対する現象

波長 (λ)		振動数 (ν)	電磁波の 種類	光エネルギー	物質に対する 物理現象
(m)		(Hz)		(kcal/mol)	
10 ⁻¹⁶		3 x 10 ²⁴	γ 線	2.86 x 10 ¹¹	原子核の変化
10 ⁻¹⁵		3 x 10 ²³		2.86 x 10 ¹⁰	
10 ⁻¹⁴		3 x 10 ²²		2.86 x 10 ⁹	
10 ⁻¹³		3 x 10 ²¹		2.86 x 10 ⁸	
10 ⁻¹²	1pm	3 x 10 ²⁰		2.86 x 10 ⁷	
10 ⁻¹¹		3 x 10 ¹⁹		2.86 x 10 ⁶	
10 ⁻¹⁰	1A	3 x 10 ¹⁸	X 線	2.86 x 10 ⁵	電子の励起
10 ⁻⁹	1nm	3 x 10 ¹⁷		2.86 x 10 ⁴	
10 ⁻⁸		3 x 10 ¹⁶		2.86 x 10 ³	
10 ⁻⁷		3 x 10 ¹⁵	紫外線	2.86 x 10 ²	共有結合の励起
10 ⁻⁶	1μm	3 x 10 ¹⁴	可視光線	2.86 x 10	
10 ⁻⁵		3 x 10 ¹³	赤外線	2.86	共有結合の運動
10 ⁻⁴		3 x 10 ¹²		2.86 x 10 ⁻¹	
10 ⁻³	1mm	3 x 10 ¹¹	マイクロ波	2.86 x 10 ⁻²	分子の運動
10 ⁻²	1cm	3 x 10 ¹⁰		2.86 x 10 ⁻³	
10 ⁻¹		3 x 10 ⁹	極超短波	2.86 x 10 ⁻⁴	
1	1m	3 x 10 ⁸		2.86 x 10 ⁻⁵	
10		3 x 10 ⁷	短波	2.86 x 10 ⁻⁶	
10 ²		3 x 10 ⁶		2.86 x 10 ⁻⁷	
10 ³	1km	3 x 10 ⁵	長波	2.86 x 10 ⁻⁸	
10 ⁴		3 x 10 ⁴		2.86 x 10 ⁻⁹	
10 ⁵		3 x 10 ³		2.86 x 10 ⁻¹⁰	

も見られるものと思われます。

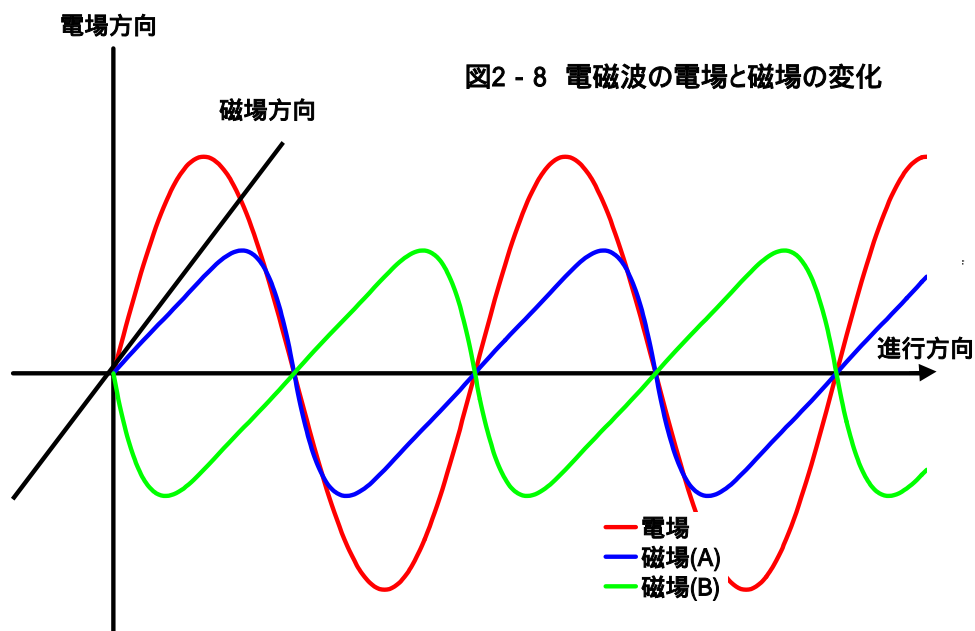
可視光線の波長をさらに詳細に見てみますと、400～430nm ($4.0 \times 10^{-7} \sim 4.3 \times 10^{-7} \text{m}$) の波長の光は多くの人間にとって紫色に感じられますし、610～730nm ($6.1 \times 10^{-7} \sim 7.3 \times 10^{-7} \text{m}$) の波長の光は赤色に感じられます。さらに、紫色と赤色の光に挟まれた波長領域も波長がわずかずつ長くなるに従って、青色から青緑色、緑色、黄緑色、黄色、橙色への連続的な色の変化が感じられます。このように可視光線の波長変化に伴う色の変化した帯をスペクトルと本来呼んでいましたが、科学の進歩に伴い紫外線や赤外線領域とも実質的に連続して電磁波の性質の徐々に変化して行くことが明らかになってきましたから、近年では広い波長領域での変化もスペクトルに含めるようになっていきます。

右に磁場を持つ光と左に磁場を持つ光

電磁波は重量を持たないフォトンと呼ばれる粒子が真空中では1秒間に地球を7周半する速さで走る現象と考えられ、磁場と電場が相互に影響しあい規則的に変化する波の運動をしながらエネルギーを伝播してゆきます。このとき、フォトンはその波の振動数に比例する一定のエネルギーを持っていますから、電磁波の性質がその振動数あるいは波長に影響され、その大小によりγ線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波、短波、長波などに分けられています。通常、これらの電磁波では個々に進行方向に対して直交する振動面を持って振動する電場の波によりエネルギーが伝達されます。光束などのように電磁波の集合した場合には電場の振動面があらゆる角度を取っているために、電場の変化が互いに打ち消されて全体として電場が現れません。

しかし、この通常の電磁波がその振幅に比較して非常に狭い隙間しか持たない縞目状の物質の中を通過するときには、縞目に対して振動面の平行な電磁波はこの物質を通過できませんが、縞目に対して直交した振動面を持つ電磁波は縞目に衝突してしまい通過することができません。当然、偏光と呼ばれる一方向の振動面のみを持つ電磁波だけがこのような縞目を持つ物質を通過してきます。電磁波の性質を持つ可視光線の場合に、トルマリンはこのような縞目を持つ天然産の物質として働きますが、10月の誕生石としても知られる宝石ですから、安価に偏光を作り出すことができませんでした。ヨウ素等のように長い分子の形をした色素を混ぜ込んだプラスチックの塊を引き伸ばしますと、引っ張る力に影響されて色素分子は極めて細く緻密な縞目状に整列します。このようにして作られた極めて細く緻密な縞目を持つプラスチックは偏光フィルターと呼ばれて、可視光線を通過させますと偏光を安価に作り出す性質を持っています。

フォトンが電場が図 2-8 の赤線のように規則的に変化する波の運動をしながらエネルギーを伝播してゆきますが、そのとき電場の変化に従って磁場が電磁誘導されます。ここで誘起される磁場の波の振動面は電場の波の振動面に直交し、周期は同期されています。しかし、フォトンには正負の2種のスピン量子数があるために、電場の振動面に対して図 2-8 (A) のように左に直交した磁場を誘起するフォトンと図 2-8 (B) のように右に直交



する光子が同じ割合で混ざっています。そのため光束などのように電磁波の集合した場合には電場が一方向に揃った偏光においても、磁場の振動面が左右互いに打ち消されて全体として磁場を示しません。

原子の内部では原子核の周囲を電子が動き回っていますが、物質はそのような原子が様々な並び方で種々の組み合わせで集合しています。電磁波は電場と磁場が周期的に変化する波の性質を持っており、大きな誘電率と誘磁率を示す物質の中ではその速度は遅くなります。分子の密度が小さいために誘電率も誘磁率も小さな空気中から電磁波が誘電率の高い物質の中に入る時には、液面で波の進行方向が屈折して曲がりますが、物質により原子の分布や電子の密度が異なりますから、その屈折率は異なってきます。

電磁波の光子には正負の2種のスピン量子数があるために、電場の振動面に対して左に直交した磁場を誘起する光子と右に直交する光子が同じ割合で混ざっており、電場の振動面が一方向に揃った偏光の場合にも、磁場の振動面が左右同じ割合で混ざっています。このような左右同じ割合で磁場の振動面を持つ偏光が分子内に対称性を持たない分子の中を通過するときには、磁場が左の振動面を持つ光子と右の振動面を持つ光子では誘起される誘電率にも誘磁率にも違いが生じます。そのために両方の光子では屈折率に違いが生まれますから、偏光の電場の振動面が回転してしまいます。この現象を旋光といい、分子内に対称性を持たないために旋光を引き起こすこのような物質を光学活性物質と呼んでいます。

例えば、分子式が $C_4H_{10}O$ のアルコール類には図 2-9 に掲げるように5種類のブタノールの異性体が存在します。この図では水酸基 ($OH-$) の結合していて中心となる炭素原子を黒く表示していますが、その黒色の炭素に2個の水素原子が結合した n-ブタノール (N) と i-ブタノール (I) のほかに、水素原子の1個結合した s-ブタノールと水素原子の結合していない t-ブタノール (T) が存在します。このように4種類のブタノールは同じ元素組成

を持っていますが、それらの原子が異なった結合の仕方をしていいますから、ブタノールを構成している原子の分布もそれらの原子の内部を動き回っている電子の分布も異なっています。当然、それぞれのブタノールは原子の分布や電子の密度が異なりますからその屈折率は異なってきます。

さらに、s-ブタノールでは黒色に表示した炭素原子に水素原子と水酸基（OH-）とエチル基（C₂H₅-）とメチル基（CH₃-）の4種の異なる原子や原子団が3次的に結合していますから、前後と上下と左右の3方向で原子の配置がそれぞれ異なっています。そのため、これらのs-ブタノールにおける原子の配置や電子の分布の状態には全く対称性はありません。

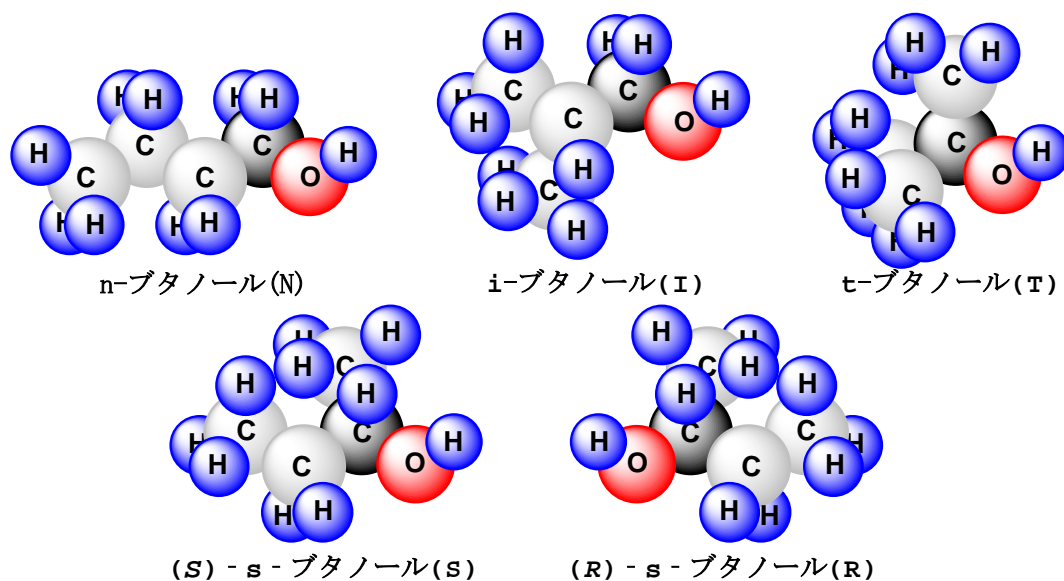


図2-9 ブタノールの5種の異性体

せんから、旋光性を示します。しかも、これらの異なる4種の原子や原子団の相対的な位置の違いから、図2-9に示すように原子の配置や電子の分布の状態が右手と左手の関係と同じような鏡像の関係にあるS型のs-ブタノール(S)とR型のs-ブタノール(R)の2種の光学活性体が存在します。これらのs-ブタノールのように、鏡像の関係にある2種の分子は鏡像の関係を保ちながら旋光を引き起こしますから、一方の分子が持つ旋光の方向は他方の分子が持つ旋光の方向と反対の関係になります。

フォトンには正負の2種のスピン量子数があるために、電場の振動面に対して左に直交した磁場を誘起するフォトンと右に直交するフォトンが同じ割合で混ざっており、磁場の振動面が左右同じ割合で混ざっています。このような左右同じ割合で磁場の振動面を持つ偏光が分子内に対称性を持たない光学活性物質の中を通過するときには、磁場が左の振動面を持つフォトンと右の振動面を持つフォトンでは誘起される誘電率にも誘磁率にも違いが生じますから、電場の振動面が回転する旋光の現象を示します。

3. 原子が興奮すると色っぽい

太陽系と良く似ている原子の構造

地球上の全ての物質は約 90 種の種々の原子で構成されていますが、その原子は電子、中性子、陽子の 3 種の微粒子が組み合わされて出来ていると思われます。質量の小さな電子は $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ で負電荷を帯びていますが、その電子の 1839 倍の質量を持つ中性子は電気的に中性で、電子の 1836 倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。電子の質量が陽子や中性子と比較して無視しうるほどに小さいために、種々の原子を構成している陽子の数と中性子の数の和を原子の質量数といいます。原子の性質は電子の数に大きく影響を受けていますから、質量数が異なる原子でも、陽子の数が同じであれば原子の性質が非常に似ており、このように中性子の数だけが異なる原子を互いに同位元素と呼んでいます。

原子は質量が格段に大きい陽子と中性子が結びついて原子核を形成し、その周囲に電子が分布する形で原子が出来ています。重くて小さな原子核と軽くて大きな電子の存在する領域を持つ原子の構造は太陽とその周囲を惑星が周回している太陽系に類似する点が多くあるように思われますので、比較のためにそれらの半径や質量や形状を表 3-1 に掲げて起きます。太陽系では太陽の半径に対して約 6400 倍の半径の空間に、太陽の質量に比べて 0.1~0.00002% 程度の質量を持つ 8 個の惑星が周回していますが、8 個の電子を持つ酸素原子では原子核の半径に対して約 16000 倍の半径の空間に 0.028% の質量を持つ軽い電子が分布しています。太陽系と同じように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。太陽系の惑星はすべて同一平面上の軌道を周回していますが、電子は原子核を中心とする球状の空間に分布しています。

太陽系では太陽と惑星の間には万有引力が働いて惑星は太陽に結び付けられていますから、太陽系の天体の運動は Newton の力学で合理的に説明できます。この太陽系における太陽と惑星の関係をも

とに、Bohr は原子核の持つ正電荷と電子の持つ負電荷の間に働く静電的な引力で原子核に電子が結び付けられている原子模型を考えました。距離 r_{ij} 離れた電荷 Q_i と Q_j を持つ i と j の 2 個の粒子間に働く静電的なエネルギー E_{ij} は真空中の誘電

表 3-1 太陽系とネオン原子の比較

		太陽系	酸素原子
半径	中心部 (m)	7.0×10^8	1.0×10^{-14}
	外側部 (m)	4.5×10^{12}	1.6×10^{-10}
	中心部と外側部の比	6400	16000
質量	中心部 (kg)	2.0×10^{30}	3.3×10^{-26}
	外側部 (kg)	2.7×10^{27}	9.1×10^{-30}
	中心部と外側部の比	0.0014	0.00028
形状		円盤状	球状

率を ϵ_0 とするとき式 3-1 で示すことができますから、これらの粒子は電荷が大きく距離が近いほどエネルギー的に安定化します。Bohr の原子模型で周回している電子がこの関係式で表されるエネルギーを持っているとすれば、原子核に近い軌道の電子ほど強く結び付けられて安定化します。しかし、原子は非常に小さくその中に存在する電子は極めて高速で運動していますから、Newton や Coulomb の確立した古典力学では合理的に解釈することができませんでした。その後、Schrödinger や Einstein よって確立された量子力学により原子核の周囲に存在する電子の挙動がはじめて合理的に説明され、原子核に捉われている電子が持つエネルギー E_n は式 3-2 のように書き換えられました。ただし、 h は Planck の定数、 m は電子の質量、 e は電子の電荷を意味する定数です。また、 z と n はそれぞれ原子核に含まれる陽子の数と電子が動き回っている軌道の主量子数ですが、これらの変数は正の整数ですから、 E_n は不連続に段階的に変化します。

$$E_{ij} = -\frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{式 3-1}$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{z^2}{n^2} \quad \text{式 3-2}$$

この量子力学による原子模型によれば、電子が動き回っている軌道のエネルギーは式 3-2 で表されますから、主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。ここで主量子数は軌道の半径に関する量で、原子に属する電子が入ることの出来る軌道の数主量子数の 2 乗となり、主量子数 1 から順に 1、4、9、16、25、36 となります。この電子の入ることの出来る各軌道に 2 個ずつの電子が入るとその軌道は充足し安定します。そのため、主量子数 1 から 2、8、18、32、50、72 個の電子が入れるだけの許容量を持っています。しかし、最も外側の量子数の軌道に分布する最外殻電子が主量子数 1 では 2 個、それ以外では 8 個まで入ると主量子数が 1 増加して次の外側の軌道に電子は順次詰まってゆきます。

主量子数が 1 と 2 の場合にはそれぞれの軌道が電子で充足されてから主量子数が 1 増加して次の軌道に電子は順次詰まってゆきますが、主量子数が 3 以上では、軌道が電子で完全には充足されないままに主量子数が 1 増加して外側の軌道に電子は詰まってゆきますから、内側に電子の充足されていない軌道が隙間の空くように残ってしまいます。主量子数が 1 増加した外殻の軌道に 2 個の電子が入ってから、隙間を埋めるように内殻の軌道に順次電子が充足されてゆきます。このように内殻の軌道に電子が充足してゆく一連の元素を遷移金属元素と呼び、元素の性質が互いに類似します。このことから、最外殻電子の数は 1~8 までしかありませんし、元素の性質も大まかには 8 種類しかありません。このような元素の性質と陽子の数との間に見られる規則性を Менделёв (メンデレーフ) は周期表にまとめました。しかし、遷移金属元素の性質にも個性がありますから、これらの元素は一

表 3-2 周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1																	2 He 2
2	3 Li 1	4 Be 2											5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8
3	11 Na 1	12 Mg 2											13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8
4	19 K 1	20 Ca 2	21 Sc 2	22 Ti 2	23 V 2	24 Cr 1	25 Mn 2	26 Fe 2	27 Co 2	28 Ni 2	29 Cu 1	30 Zn 2	31 Ga 3	32 Ge 4	33 As 5	34 Se 6	35 Br 7	36 Kr 8
5	37 Rb 1	38 Sr 2	39 Y 2	40 Zr 2	41 Nb 1	42 Mo 1	43 Tc 2	44 Ru 1	45 Rh 1	46 Pd 2	47 Ag 1	48 Cd 2	49 In 3	50 Sn 4	51 Sb 5	52 Te 6	53 I 7	54 Xe 8
6	55 Cs 1	56 Ba 2	*1	72 Hf 2	73 Ta 2	74 W 2	75 Re 2	76 Os 2	77 Ir 2	78 Pt 1	79 Au 1	80 Hg 2	81 Tl 3	82 Pb 4	83 Bi 5	84 Po 6	85 At 7	86 Rn 8
7	87 Fr 1	88 Ra 2	*2	104 Rf 2	105 Db 2	106 Sg 2	107 Bh 2	108 Hs 2	109 Mt 2									

陽子数
 元素記号
 外郭電子数

*1	57 La 2	58 Ce 2	59 Pr 2	60 Nd 2	61 Pm 2	62 Sm 2	63 Eu 2	64 Gd 2	65 Tb 2	66 Dy 2	67 Ho 2	68 Er 2	69 Tm 2	70 Yb 2	71 Lu 2
*2	89 Ac 2	90 Th 2	91 Pa 2	92 U 2	93 Np 2	94 Pu 2	95 Am 2	96 Cm 2	97 Bk 2	98 Cf 2	99 Es 2	100 Fm 2	101 Md 2	102 No 2	103 Lr 2

括してしまうことが不適当と思われました。そのために、現在では化学の研究に表 3-2 に示すような周期表が使われおり、陽子数、元素記号および最も外側に分布する電子の数を示しておきます。ここでは典型金属を淡赤色、遷移金属元素を褐色、非金属元素を黄色、希ガス元素を緑色であらわしました。さらにランタニド金属元素を赤褐色、アクチニド金属元素を赤色であらわしました。

このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。量子力学では原子核の周囲に分布する電子の持つエネルギーが式 3-2 の関係式により定義され、変数となる原子の陽子数と主量子数が正の整数ですから、電子は主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道からおおよそ順番に詰まっていきます。

不連続光を吸収や発光する原子

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が主量子数と陽子数を変数とする式 3-2 で定義されるエネルギーを持って分布しています。主量子数は量子力学的には原子核からの半径に相当するものですから、主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。しかも、原子に属する電子が入ることの出来る軌道の数主量子数の 2 乗となり、それらの各軌道に 2 個ずつの電子の入ることによって軌道は充足し安定します。当然、原子核に近い軌道には電子が充足していますが、外側には電子の入る主量子数の大きな軌道が存在します。

式 3-2 は式 3-3 に変形できますが n_1 が n_2 よりも小さい時には、主量子数 n_1 の軌道上の電子に式 3-3 に相当するエネルギーを与えますと、エネルギーを受け取った電子は主量子数 n_2 を持つ軌道上に励起して不安定化します。さらに、前節で考えたようにエネルギーと光の波長の間には式 2-8 の関係がありますから、式 3-3 と組み合わせた式 3-4 で求められる波長 λ の電磁波を照射すれば、主量子数 n_1 の軌道から主量子数 n_2 の軌道へ電子が励起すると思われます。また、 n_1 が n_2 よりも大きな場合、主量子数 n_1 の軌道上の不安定に励起された状態の電子が安定な主量子数 n_2 の軌道上に戻りますが、そのとき式 3-3 に相当するエネルギーを放出します。電磁波としてこのエネルギーが放出される場合には、その波長は式 3-4 で求めることができます。

Rydberg は m や e や h などの定数の項を一括して R_∞ とし、実験的に $1.0973 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ と定めました。ここで、主量子数 n_1 も主量子数 n_2 も正の整数ですから、エネルギー E_n も波長 λ も不連続な固有の値になると思われます。安定な軌道上の電子に E_n よりも大きなエネルギーを与えても、 E_n よりも小さなエネルギーを与えても、電子はエネルギーを受け取ることができず不安定な軌道上に励起することはありません。また、不安定な軌道に励起された電子が安定な軌道へ戻るときに、発生するエネルギー E_n は不連続な固有の値を持ってい

ますから、放出される電磁波の波長 λ が不連続な固有の輝線スペクトルを示します。

$$E_n = \frac{me^4 z^2}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{式 3-3}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \cdot z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_\infty \cdot z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{式 3-4}$$

主量子数が 1 の軌道に 1 個の電子を持っている水素原子に電磁波を照射しますと、電子が主量子数 2、3、4 の軌道へ励起して起こる吸収波長 λ が式 3-4 によりそれぞれ計算されます。さらに、主量子数が 2 の軌道に励起した電子が主量子数 3、4、5 の軌道へさらに励起して起こる吸収波長もそれぞれ求めることができます。逆に水素原子において、主量子数 2、3、4、5 の軌道へ励起されている電子が主量子数 1 や 2 の軌道へ戻る時に発する電磁波の波長も計算されますので表 3-3 に掲げておきます。Lyman と Balmer は水素ガスの存在する中で放電する水

素放電管により、水素原子の持つ電子を高い主量子数の軌道に励起させ、主量子数 1 や 2 の軌道に戻る時に発する電磁波の波長を測定しましたので、比較のためにその値も合わせて表 3-3 に掲げておきます。水素原子は原子核の電荷が 1 の最も簡単な構造を持っていますから、表 3-3 で明らかなように実験値と計算値が良く一致しています。

表 3-3 水素原子の発光スペクトル (nm)

主量子数	主量子数 1 への変化		主量子数 2 への変化	
	計算値	実測値	計算値	実測値
2	121.51	121.6		
3	102.52	102.5	656.16	656.28
4	97.21	97.2	486.04	486.13
5	94.93	94.9	433.97	434.05
6	93.74	93.7	410.10	410.17
7	93.03	93.0	396.93	
8	92.58	92.6	388.83	

原子の高い主量子数の軌道に励起された電子が安定な軌道に戻る時にそれぞれの原子に特有のエネルギーを放出しますが、水素以外の原子では構造が複雑になるために、発生する電磁波の波長は必ずしも計算で求めることはできません。室温でも気体で存在するネオンの中に電極を装着し電圧をかけますと、水素放電管と同じようにネオンの電子は高い主量子数の軌道に励起されますが、即座にその軌道から安定な軌道に戻りますから、540～725nm の橙赤色の光を発光します。この放電管を用いますと容易に妖しげな光を発しますから、ネオンサインと呼ばれて歓楽街を飾っています。また、金属ナトリウムと水銀はそれぞれ 883℃と 357℃の沸点を持っていますから比較的容易に気体状態にすることがで

き、放電管に用いますと光を発光させることができます。金属ナトリウムでは 590nm の橙黄色の光を強く発光しますから、目に優しいナトリウムランプとして高速道路などの照明に用いています。また、水銀は 254nm の紫外線を発光しますから殺菌灯として用いられるばかりでなく、短波長の光を長波長の光に変換する蛍光物質により蛍光灯として白色の照明器具に用いています。

電子を衝突させることばかりでなく高温に加熱することによっても種々の原子が励起されます。ナトリウム原子を炎の中で高温に加熱しても 590nm の橙黄色の光を発光しますし、カリウム原子を加熱しますと 770nm の淡紫色の光を発光します。また、カルシウム原子や銅原子やバリウム原子はそれぞれ橙緑色や緑色や青緑色に発光しますから、炎色反応と呼んで物質中の元素の存在を調べることができます。さらに可視光線の領域ばかりでな

表 3-4 代表的な元素が強く発する紫外線と可視光線の波長と色調

元素		紫外線スペクトル (nm)	可視光スペクトル (nm)	色調
ヘリウム	He	389	588	黄色
リチウム	Li	323	460、610、671	赤紫色
窒素	N		410、411	青紫色
ネオン	Ne		540、585、638、640、717、725	橙赤色
ナトリウム	Na	330	569、590、820	橙黄色
マグネシウム	Mg	285、333、334、383、384	517、518	黄緑色
アルミニウム	Al	257、258、308、309、394、396		
アルゴン	Ar		697、707、750、812	青色
カリウム	K	404、405	766、770	淡紫色
カルシウム	Ca	316	423、443、444、445、446	橙緑色
銅	Cu	237、282、296、325、337	459、511、515、522	緑色
ガリウム	Ga	287、294	403、417	青色
ゲルマニウム	Ge	259、265、271、276、304、327、423	423	青色
砒素	As	229、235、237、246、249、278、286、290		淡紫色
クリプトン	Kr		557、587	紫白色
ルビジウム	Rb		420、422、780、795	赤紫色
ストロンチウム	Sr		431、461、483、487、496	紫色
キセノン	Xe	395	408、450、462、467、823、828	紫白色
セシウム	Cs	456、459	852、894	青紫色
バリウム	Ba		543、552、554、578	青緑色
水銀	Hg	254、297、302、365、366	405、436、546	青白色

く紫外線の領域まで精密に測定する発光分光分析や炎光分析法として物質中の正確な元素組成の分析に広く用いられています。表 3-4 には種々の原子の発する光の波長とその色調を掲げておきます。このように原子を高温に加熱しますと種々の色の光を発光しますから、このような原子を含む物質を火薬の中に混ぜ込み色鮮やかな花火として夏の宵を彩ります。

物質に電子を衝突させることや高温に加熱することのほかに、式 3-4 で求められる波長 λ の電磁波を照射すれば、主量子数 n_1 の軌道から不安定な主量子数 n_2 の軌道へ電子が励起すると思われます。不安定に励起された状態の電子は即座に式 3-4 に相当する波長の電磁波を放出して元の主量子数 n_1 の軌道に戻ります。しかし、このようにして励起した電子のうちで少数の電子は構造変化や各種の分子運動などにエネルギーを消費してしまいますから、物質に与えられた電磁波の総量よりも放出される総量は減少します。結果として、照射した電磁波の総量の大部分を回収しますから物質はほとんど電磁波を受け取らなかったように見えますが、各種のエネルギーとして消費されたエネルギーの減少量だけ物質が電磁波を吸収したことになります。このとき、主量子数 n_1 も主量子数 n_2 も正の整数ですから、吸収する波長 λ も不連続な固有の値になります。また、各種のエネルギーとして消費される減少量は物質の構造や環境や状態により異なりますから、電磁波の総照射量に対して吸収した総量の割合が変化します。この割合を吸光係数と呼び物質の構造や環境や状態に固有の値を示しています。

例えば、金属ナトリウムを放電管に用いますと主量子数 3 の軌道上の外殻電子が主量子数 4 の軌道に励起しますから、元の状態に戻る時に 590nm の橙黄色の光を強く発光します。アンモニアを冷却しますと -33°C で液化し液体アンモニアになりますが、非常に特殊な条件ながらこの液体アンモニアに金属ナトリウムは溶けて溶液になります。この金属ナトリウム溶液は 590nm の橙黄色の光を吸収しますから、その補色に相当する青紫色を呈しています。

このように種々の原子は固有の吸光係数を持って固有の波長の電磁波を吸収しますから、幅広く連続した波長領域を持つ電磁波を物質に照射し、吸収する電磁波の波長と吸光度を測定することにより物質を構成している原子の種類や組成を調べることができます。この分析法は原子吸光分析法と呼び、200~800nm の波長領域を持つ紫外線と可視光線が主に用いられています。特に原子吸光分析法は存在する原子の量と吸光度の間には広い濃度範囲で比例関係が成り立ちますから、元素組成を正確に測定することができます。

表面温度が 6000°C の高温で輝く太陽は極めて短波長の γ 線から長波長の電波まで連続的な非常に幅広い波長領域の電磁波を輻射しています。このような太陽光が地上に到達するまでには、太陽の上空を覆っている太陽の大気や地球の大気を通過してきます。幅広く連続した波長領域を持つ太陽光がこれらの大気を構成している種々の原子に照射されますから、当然、式 3-4 に相当する波長の光を吸収します。このとき、吸収する波長 λ が不連続な固有の値ですから、幅広く連続した波長領域を持つ太陽光のスペクトルの中に特定の

表 3-5 太陽光スペクトル中の吸収線の波長 (nm) と励起元素

吸収波長	元素	吸収波長	元素	吸収波長	元素	吸収波長	元素
294.79	Fe	328.68	Fe	422.67	Ca	526.96	Fe
299.44	Fe	336.12	Ti	430.77	Ca	589.00	Na
302.11	Fe	344.10	Fe	430.79	Fe	589.59	Na
304.76	Fe	358.12	Fe	434.05	H	656.28	H
309.99	Fe	372.76	Fe	486.13	H	687.00	O
310.03	Fe	382.04	Fe	516.73	Mg	759.40	O
310.07	Fe	393.37	Ca	516.75	Fe	762.10	O
317.93	Ca	396.85	Ca	517.27	Mg	822.85	O
318.13	Ca	410.18	H	518.36	Mg	899.00	O

波長の暗線が現れます。Fraunhofer が発見したこの暗線を表 3-5 に掲げて起きますが、この吸収線の波長と吸光度から、太陽の表面を覆っている元素の組成を調べることができました。表 3-3 の水色の欄に掲げてある水素の発光スペクトルと同じ波長の吸収線が表 3-5 の中で水色の欄に示すように強く観測されましたので、太陽の表面を水素の覆っていることが明らかになりました。このような太陽光の発光分光分析や原子吸光分析により太陽に存在する物質を推定する方法は、はるか遠くの日体を構成する物質の分析にも応用されています。望遠鏡を用いて対象とする天体からの光を集光し、分光分析することにより元素組成を知ることができますから、直接その天体に行くことなくある程度の情報収集をすることができます。

原子核に近い主量子数の小さな軌道には電子が充足していますが、外側には電子の入る主量子数の大きな軌道が存在します。小さな主量子数の軌道上の電子にエネルギーを与えますと、エネルギーを受け取った電子は大きな主量子数を持つ軌道上に励起して不安定化します。また、大きな主量子数の軌道上の不安定に励起された状態の電子はエネルギーを放出しながら安定な主量子数の軌道上に戻ります。このような軌道間の電子の移動によるエネルギーの変化は紫外線から可視光線の波長領域を持つ電磁波のエネルギーに相当しますから、種々の原子により固有の波長を持つ光の吸光や発光を引き起こします。そのため、物質の色や加熱したときの輝き方は物質を構成する原子の種類に依存します。ここで、主量子数は正の整数ですから、電子が受け取るエネルギーは不連続な固有の値になると思われます。

金属陽イオンは色が付き難い

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が分布しています。このように原子核に捉わ

れている電子は主量子数と陽子数を変数とする式 3-2 で定義されるエネルギー E_n を持っていますから、このエネルギー E_n を電子に与えれば原子核からのしがらみを断ち切って電子は無限の彼方に飛び去ってゆきます。主量子数は量子力学的には原子核からの半径に相当するものですから、主量子数の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。そのために主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。

当然、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子は小さなエネルギーで原子から引き離されてしまい、1 価の陽イオンとして正電荷を帯びてきます。さらに、大きなエネ

表 3-6 主な金属元素のイオン化エネルギー E_n (kcal/mol)

原子番号	元素	外殻電子		$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$	$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$
		主量子数	電子数			
1	H	1	1	319	0	0
3	Li	2	1	127	1769	2863
4	Be	2	2	219	426	3597
11	Na	3	1	121	1106	1661
12	Mg	3	2	180	352	1873
13	Al	3	3	141	440	665
19	K	4	1	102	744	1092
20	Ca	4	2	144	278	1197
21	Sc	4	2	154	301	579
22	Ti	4	2	160	319	648
23	V	4	2	158	345	695
24	Cr	4	1	159	390	728
25	Mn	4	2	175	369	752
26	Fe	4	2	185	388	744
27	Co	4	2	185	406	793
28	Ni	4	2	179	426	844
29	Cu	4	1	181	475	891
30	Zn	4	2	221	420	940
31	Ga	4	3	141	444	718
37	Rb	5	1	98	643	1104
38	Sr	5	2	134	258	1010

ルギーを与えますと、この 1 価の陽イオンも電子を放出して 2 価の陽イオンになります。原子や陽イオンから電子を引き離すために要するこのエネルギー E_n はイオン化エネルギーといい、種々の元素のイオン化エネルギーを表 3-6 に掲げておきますが、この値が小さいほど原子やイオンは電子を放出し易いことを意味します。表 3-6 に示すようにアルカリ金属元素の Li と Na と K と Rb は外殻電子を 1 個しか持たず、同じ主量子数の元素としては Z の値が最も小さいために小さなイオン化エネルギーを示しますから、1 価の陽イオンになり易いことが分かります。しかし、アルカリ金属元素の 1 価陽イオンはその主量子数の軌道の電子を既に持っていないから、2 個目の電子を放出して 2 価陽イオンになるためには、主量子数の小さな内殻軌道から電子を放出しなければならず、大きなエネルギー E_n を要します。

例えば、アルカリ金属元素のナトリウムは前節で記したように、主量子数 3 の外殻電子が 590nm の橙色の光エネルギーを吸収して主量子数 4 の軌道に励起しますから、ナトリウム金属を液体アンモニアに溶かすと青紫色溶液になります。また、高温でナトリウム原子を励起すると 590nm の橙色の光を発して炎色反応を呈します。しかし、ナトリウムイオンでは主量子数 3 の外殻電子が放出されてしまい、ネオン原子と同じ電子状態になりますから、電子が励起するためには大きなエネルギーを要します。同様に、Mg や Ca や Sr などのアルカリ土類金属元素と Al や Ga などの土類金属元素は外殻電子を容易に放出して、それぞれ 2 価陽イオンと 3 価陽イオンになりますが、さらに多くの電子を放出するためには内殻電子の放出による大きなイオン化エネルギー E_n を要します。このような陽イオンの励起には可視光線領域の小さな光エネルギーでは不十分で、波長の短い紫外線の高い光エネルギーにより内殻電子が励起されます。そのため、アルカリ金属元素とアルカリ土類金属元素と土類金属元素の陽イオンの水溶液は表 3-7 に掲げたように可視光線を全く吸収せず、短波長の紫外線しか吸収しませんから無色を呈します。実際、ナトリウムイオンを含む食塩や水酸化ナトリウムなどの水溶液が可視光線を全く吸収せず無色を呈します。

カリウムより原子番号の大きな元素では、主量子数 3 の軌道が電子で完全には充足されないままに外側の主量子数 4 の軌道(4s 軌道)に電子が詰まってゆきますから、内側に電子の充足されていない軌道(3d 軌道)が隙間の空くように残ってしまいます。そして主量子数が 1 増加した外殻の軌道に 2 個の電子が入ってから、隙間を埋めるように内殻の 3d 軌道に順次電子が充足されてゆきます。このように内殻の軌道に電子が充足してゆく遷移金属元素は外殻に 2 個の電子を持っていますから、いずれも小さなエネルギー E_n を吸収して容易に 2 価陽イオンになります。しかし、隙間を埋めるように内殻に充足される電子のイオン化エネルギー E_n も表 3-6 の $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$ 欄に掲げたように比較的大きくありません。当然、これらの内殻の電子が主量子数の大きな軌道(4s 軌道)へ励起するときのエネルギー E_n も小さくなりますから、遷移金属元素の陽イオンや錯化合物は表 3-7 に掲げるように可視領域の長波長の光を吸収します。

例えば、硫酸銅 (CuSO_4) の水溶液は美しい青色を呈しますし、緑青(ろくしょう)は塩

基性炭酸銅、赤褐色の鉄錆びやべんがらは酸化第二鉄ですから、遷移金属元素の化合物にも有色の物質があります。

表 3-7 金属イオンの極大吸収波長

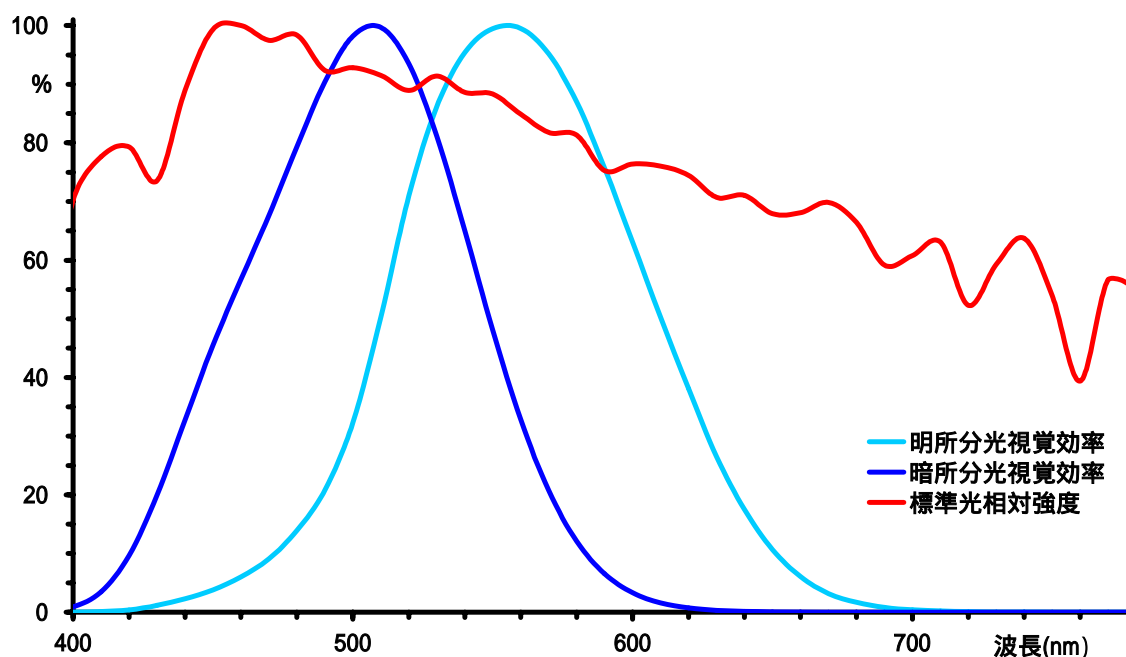
原子番号	イオン	吸収波長 (nm)
3	Li ⁺	143、 140、 130
11	Na ⁺	156、 153、 122
19	K ⁺	159、 157、 131
22	Ti ²⁺	269、 224
22	Ti ⁴⁺	281、 234、 148、 140、 134、 124
23	V ²⁺	855、 820、 700、 621、 540、 481、 436
23	V ⁴⁺	405、 334、 293、 245、 197、 158、 143、 133、 121
24	Cr ²⁺	833、 613、 571、 526
24	Cr ³⁺	760、 732、 530、
25	Mn ²⁺	529、 450、 419、 370、 354、 328
27	Co ²⁺	794、 595、 541、 461
28	Ni ²⁺	870、 806、 521、 457
29	Cu ⁺	387、 379
29	Cu ²⁺	847、 830
30	Zn ²⁺	367
47	Ag ⁺	240
48	Cd ²⁺	485、 483
51	Sb ²⁺	413、 320、 243
51	Sb ³⁺	255
51	Sb ⁴⁺	199、 159、 126、 121、 114

人間の眼の不思議

表面温度が 6000℃の高温で輝く太陽は極めて短波長のγ線から長波長の電波まで連続的な非常に幅広い波長領域の電磁波を輻射しています。しかし、太陽は水素やヘリウムの原子で被われていますし、酸素や窒素を主成分とする大気で地球の周囲も被われていますので、太陽の表面で輻射した電磁波の大部分は吸収されてしまい、300nm 以上の比較的波長の長い紫外線と可視光線と赤外線だけが地表に到達しています。しかも、昼日中と日の出や日の入りの前後では太陽光が大気を通過する距離は変化しますから、地表に到達する光のスペクトルも時々刻々変化します。また、白い砂浜では太陽光はそのまま反射します

が、草原や森の中では緑色の光を強く反射します。そのため周囲の環境や天候や時刻により、地表に届く太陽光のスペクトルは大きく変化し簡単には数値化することができませんので、太陽光の平均的なスペクトルを基に JIS(日本工業規格)では照明器具やインクや染料などの産業のために標準の昼光の波長に対する相対強度を標準光として規定しています。そのスペクトルを図 3-1 に赤線で示しておきますが、460nm で最も高い強度を持ち波長が長く

図3 - 1 標準光相対強度と分光視覚効率



なるに連れて強度が小さくなっています。このスペクトルから太陽光は相対的に紫色から青色の比較的短波長の可視光線に偏っていると思われます。

太陽光の降り注ぐ世界に棲息する生物は物事を知覚するために、比較的波長の長い紫外線と可視光線と赤外線を効率よく吸収する機構を持っています。脊椎動物は眼を使って周囲を認識していますが、棲息する環境がそれぞれ異なりますから、それぞれ動物の目の能力は光の波長や強度により異なります。例えば鶏は紫色と青色と緑色と赤色の光に感度の高い 4 種の物質を用いて 380～700nm の波長領域の光を感知して周囲を認識しています。人間の眼は角膜と水晶体と硝子体で構成される光学系により光学像を網膜上に結び、網膜上で起こる感光物質の変化を視神経が知覚し、その情報を視覚中枢で整理する機構を持っています。網膜部分には青色と緑色と赤色の光に高い感度を持つ 3 種の感光物質が分布しており、400～700nm の波長領域の光を認識しています。しかし、これら 3 種の物質の感知する領域が互いに重複しますから、光の明るさにより各波長の感度は異なってきます。強い光と弱い光に対する眼の感度をそれぞれ明所分光視覚効率(水色線)と暗所分光視覚効率(青色線)の値として図 2-7 に示しておきますが、弱い光では短波長の光に対する感度が高くなっています。このように網膜で感じる光の感度は波長により一定では有りませんから、

網膜に到達した光の強さに比例するように視覚中枢で網膜の感度を補正しています。

太陽の光は波長により一様な強度を持っているわけではなく、波長が長くなるに連れて強度が小さくなっています。地上に進化育成してきた人間は網膜で感じる光の感度を補正してそのような太陽の光を白色(無色)に感じるように視覚中枢で認識しています。言い換えれば、虹の7色の光が図2-7の赤線で示すスペクトルの強度比で同時に眼に入ると、人間はそれぞれの光の色を打ち消すように白色(無色)の光として認識します。標準光のスペクトルの強度比を持たない光は白色(無色)の光には見えず、ある波長領域の光の強度比が大きい時にはその領域の波長の色を感じます。反対にある波長領域の光の強度が小さい時にはその領域外の波長の色を感じます。

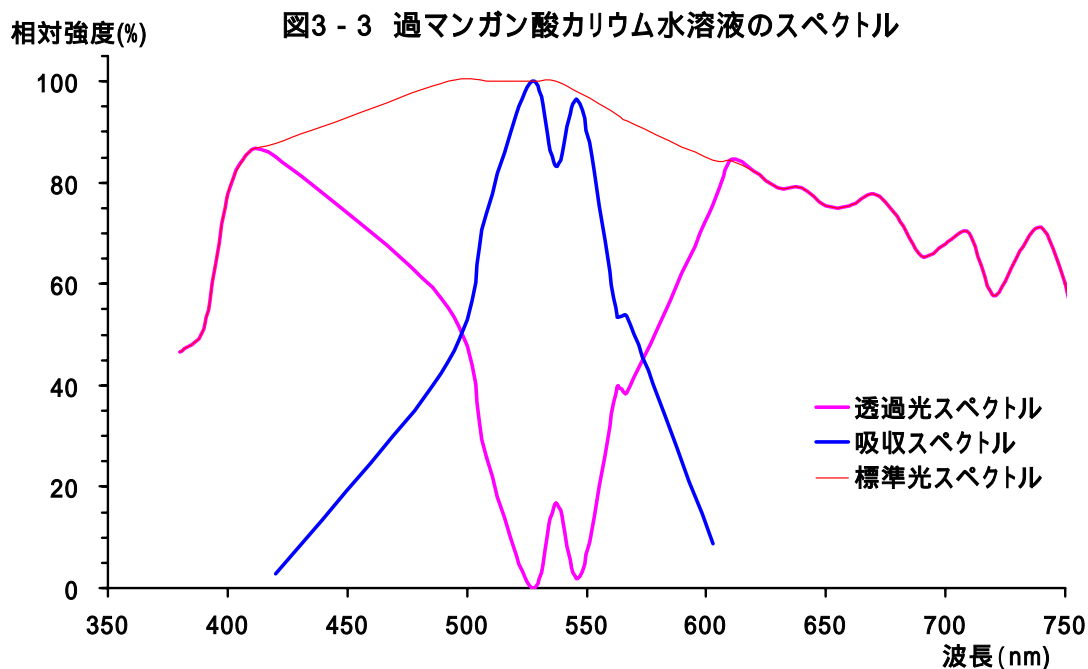
人間の眼は網膜部分に分布している青色と緑色と赤色の光に高い感度を持つ3種の感光物質により400~700nmの波長領域の光を認識していますから、Munsellは光の色の要素が青色と緑色と赤色の3色と考えて、全ての色を3色の要素の組み合わせとして図3-2に示すマンセルの色相環に並べました。青色と黄色のように、この色相環では反対側に位置する色を補色と呼んで、互いの色は3色の要素が補完する関係にあることを示しています。標準光のスペクトルの強度比に比較して、ある波長領域の光の強度が小さい時にはその領域外の波長の色を感じますが、その色は強度の小さな波長領域の光の補色に相当します。



図3-2 マンセルの色相環

軌道間の電子の移動によるエネルギーの変化は紫外線から可視光線の波長領域を持つ電磁波のエネルギーに相当しますから、種々の原子により固有の波長を持つ光を吸収します。特に、マンガンや鉄やニッケルやコバルトなどの遷移金属元素では軌道間のエネルギー差が小さいために比較的波長の長い可視光線を吸収します。例えば、極めて強い酸化の能力を持つ過マンガン酸カリウムは図3-3に青線で示すように500~570nmの波長領域の緑色から青緑色の光を吸収する性質を持っています。この過マンガン酸カリウム水溶液に太陽光あるいは標準光を照射しますと、この緑色から青緑色の光が吸収されてしまい、図3-3の紫線で示すようなスペクトルの光を透過してきます。緑色から青緑色の波長領域が欠如し、短波長領域の紫色と長波長領域の赤色の光が透過しますから、過マンガン酸カリウム水溶液は吸収する緑色から青緑色対して補色に相当する赤紫色に見えます。

標準光のスペクトルの強度比と比較して、夜の歓楽街ではネオンサインなどにより赤い色の光の強度比が大きくなっています。当然、そのような場所では全ての物が赤く見えますから、歓楽街に働く女性の顔色も赤みを帯びて若々しく美しく見えます。また、黄色の



サングラスはその補色に相当する青色の波長の光を太陽光から吸収してしまいますから、当然、サングラスを透して見える景色は黄色く見えます。しかし、暫くサングラスを掛け続けていると、網膜で感じる光の感度を視覚中枢で補正してしまい、黄色く見えていた景色は昼光色の景色に戻ってしまいます。このように人間の眼は相対的には極めて高い精度と感度を持って感知するようにできていますが、知覚した情報を常に視覚中枢で補正していますから、眼に入っているも見えなかったり、色の付いた物も無色に見えるような不思議が起こります。

絵の具は化学変化し難い色素物質

地上に進化成育してきた人間は虹の7色の光が同時に眼に入ると、それぞれの光の色を打ち消すように光の感度を視覚中枢で補正して太陽光を白色(無色)として認識しています。太陽光のスペクトルの強度比を持たない光は白色(無色)の光には見えず、ある波長領域の光の強度比が大きい時にはその領域の波長の色を感じます。反対に太陽光のスペクトルの強度比に比較して、ある波長領域の光の強度が小さい時にはその領域外の波長の色を感じますが、その色は強度の小さな波長領域の光の補色に相当します。

過マンガン酸カリウム水溶液や赤インクのように、色素物質を白色の光で照らしますと、物

表 3-8 色素の色と吸収波長 (nm)

吸収光の色	吸収波長	色素の色
紫	400～430	緑
藍	430～490	黄
青	490～510	橙
青緑	510～530	赤
緑	530～560	紫
黄	560～590	藍
橙	590～610	青
赤	610～730	青緑

質は固有の波長領域の光を吸収してその補色の光を透過します。また、物質からはその波長の光は反射してきませんから、太陽光のスペクトルの強度比に比較して、結果としてその波長領域の光が欠如して強度が小さくなってしまい、色相環の補色に相当する色の光が色素から反射して来るために、補色の色をした物質に見えます。このような物質の吸収する光の波長領域とその色に対して補色に相当する透過光あるいは物質の色を表 3-8 にまとめておきます。

ある波長領域の光を吸収するこのような物質を紙や布や壁などの面に付着させれば、その部分だけで補色の色を反射してきます。人間は種々の情報や情景を伝承したり記録にとどめるために、水に溶解し難くしかも太陽光や空気などに対して安定で変化し難い色素物質を紙や布や壁などの面に付着させて、絵画や屏風や壁画として残してきました。水彩絵の具はこれらの色素物質をアラビアゴムやにかわなどのゼラチン状の物質に懸濁して絵画や屏風や壁画に付着し易くしたものです。また、炭素＝炭素 2 重結合を持つ脂肪酸を多く含む乾性油に色素物質を懸濁させた油絵の具では空気や太陽光で乾性油が重合して樹脂化するために、画面に色素物質が固く付着しますから、絵画や屏風や壁画は長く保存されます。

図 3 - 9 絵の具の色と化学組成(その1)



















































	色名	色見本	組成
1	レモン イエロー		SnCrO ₄
2	ニッケル チタニウム イエロー		TiO ₂ -NiO-Sb ₂ O ₃
3	ビスマス イエロー		Bi ₂ O ₃
4	カドミウム レモン		CdS-ZnS
5	ウィンザー レモン		
6	トランスペアレント イエロー		
7	ウィンザー イエロー		
8	オーレオリン		K ₃ [Co(NO ₂) ₆]
9	カドミウム イエロー ペール		CdS-ZnS
10	ガンボージ ジェニュイン		
11	ニュー ガンボージ		
12	カドミウム イエロー		CdS
13	ウィンザー イエロー ディープ		
14	インディアン イエロー		K ₃ [Co(NO ₂) ₆]
15	カドミウム イエロー ディープ		CdS-CdSe
16	カドミウム オレンジ		CdS-CdSe
17	ウィンザー オレンジ		
18	ブライト レッド		
19	カドミウム スカーレット		CdS-CdSe
20	スカーレット レーキ		

図 3 - 9 絵の具の色と化学組成 (その2)

	色名	色見本	組成
21	パーミليون ヒュー		HgS
22	カドミウム レッド		CdSe
23	カドミウム レッド ディープ		CdSe
24	ウィンザー レッド		
25	ローズ ドーレ		
26	キナクリドン レッド		キナクリドン
27	パーマネント アリザリン クリムソン		
28	アリザリン クリムソン		アリザリン - Al
29	パーマネント カーマイン		
30	パーマネント ローズ		
31	ローズ マダー ジェニユイン		アリザリン - Al
32	キナクリドン マゼンタ		ジメチルキナクリドン
33	パープル マダー		アリザリン - Sn
34	パーマネント マゼンタ		
35	シオインディゴ バイオレット		チオインジゴ
36	コバルト バイオレット		$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
37	ウルトラマリン バイオレット		$\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$
38	ウィンザー バイオレット テイオキサジン		ジオキサジン
39	インダンスレン ブルー		インダンスロン
40	コバルト ブルー ディープ		$\text{CoO}-(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$
41	フレンチ ウルトラマリン		$\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$
42	ウルトラマリン グリーン シェード		$\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$
43	コバルト ブルー		$\text{CoO}-(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$
44	ウィンザー ブルー レッド シェード		
45	アントワープ ブルー		$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
46	ブルシャン ブルー		$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
47	ウィンザー ブルー グリーン シェード		
48	セルリアン ブルー		$\text{CoO}-(\text{SiO}_2)_n$
49	マンガニーズ ブルー ヒュー		$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2-\text{BaSO}_4$
50	コバルト ターコイズ ライト		$\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$
51	コバルト ターコイズ		$\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$
52	コバルト グリーン		$\text{CoO}-\text{ZnO}$
53	ウィンザー グリーン ブルー シェード		
54	ビリジャン		$\text{CrO}(\text{OH})_2$
55	ウィンザー グリーン イエロー シェード		

図 3 - 9 絵の具の色と化学組成 (その3)

	色名	色見本	組成
56	ウィンザー エメラルド		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{-Cu}(\text{AsO}_2)_2$
57	テール ベルト		
58	オキサイド オブ クロミウム		Cr_2O_3
59	コバルト グリーン イエロー シェード		CoO-ZnO
60	フッカーズ グリーン		
61	パーマネント サップ グリーン		
62	オリーブ グリーン		
63	グリーン ゴールド		
64	ネーブルス イエロー		$\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$
65	ネーブルス イエロー ディープ		
66	イエロー オーカー		Fe_2O_3
67	ロー シェンナ		$\text{Fe}(\text{OH})_3$
68	ゴールド オーカー		
69	キナクリドン ゴールド		
70	パーント シェンナ		Fe_2O_3
71	ライト レッド		Fe_2O_3
72	ベネシャン レッド		
73	インディアン レッド		Fe_2O_3
74	ブラウン マダー		
75	ペリレーン マルーン		
76	キャプト モータム バイオレット		
77	ロー アンバー		$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$
78	パーント アンバー		$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$
79	バンダイク ブラウン		
80	セピア		メラニン
81	インディゴ		インジゴ
82	ペインズ グレー		
83	ニュートラル チント		
84	ブルー ブラック		タンニン酸鉄
85	アイボリー ブラック		$\text{C-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
86	ランプ ブラック		C
87	チャコール グレー		C
88	デビィス グレー		
89	チャイニーズ ホワイト		ZnO
90	チタニウム ホワイト オペーク		TiO_2

近年になって開発されたアクリル絵の具は色素物質を含むアクリル樹脂を水に懸濁したもので、描画の後溶媒の水を乾燥すると樹脂が固化して堅牢な絵画や屏風や壁画になります。

色物質として先に例に挙げた過マンガン酸カリウムは多くの物質を酸化する性質を持っていますから、紙の上に付着させますと酸化反応が進行して過マンガン酸カリウムの独特の色を失ってしまいます。また、塩化コバルトは乾燥した状態では鮮やかな青色を呈しますが、結晶水を持つと赤紫色になりますから、湿度の変化により容易に変色してしまいます。種々の情報や情景を伝承したり記録にとどめるためには、このように本来の色が簡単に変化するような性質は絵の具には適していません。実際の絵の具には水に溶解し難くしかも太陽光や空気などに対して安定で変化し難い色素物質を選ばれてきました。油絵の具やキャンバスなどを取り扱う世界的な画材屋のウィンザー&ニュートンで販売している水彩絵の具の色名と色見本が手元にありましたので、色素物質の化学組成とともに表 3-9 に掲げておきます。例えば、硫化カドミウム (CdS) やフェリシアン化鉄 ($\text{KFe}[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$) は 483~485nm の青色の光や 709nm の赤色の光をそれぞれ強く吸収しますから、補色に相当する黄橙色や青緑色の光をそれぞれ反射してきます。黄色に反射する硫化カドミウムは表 3-9 の 4、12、16 に掲げたカドミウムイエロー、カドミウムレモン、カドミウムオレンジなどの色名の絵の具に用いられていますし、フェリシアン化鉄は表 3-9 の 45 と 46 に掲げた青色のアントワープブルーやプルシャンプブルーの色名の絵の具に用いられています。

鮮やかな朱色の硫化水銀は表 3-9 の 21 に掲げたように朱あるいはバーミリオンヒューとして絵の具に用いられてきましたが、生物に対する毒性により防腐剤や防虫剤としても用いられてきました。硫化水銀がこのように防腐剤や防虫剤でありながら鮮やかな朱色の色素ですから、法隆寺や東大寺や春日大社をはじめとして多くの神社仏閣の七堂伽藍を塗る塗料に使われてきました。当然、建立当時は法隆寺も東大寺も鮮やかな朱色に彩られて天国か極楽浄土を思わせる世界であったと思われます。しかし、1500 年以上にわたり風雨に晒されている間に、化学変化し難い安定な硫化水銀も風化してしまい、これらの古刹は現在では全く印象の異なる世界に変わっています。絵の具や塗料に用いられている多くの色素物質も長い年月の間に空気や水や太陽光により風化して変色しますから、寺院などの建造物や絵画などの歴史的な文化財は作成された当時の状態と現状の間には大きな差異が生じます。文化財を保存修復する時には、作成された当時の状態を復元すべきか、現状を維持すべきか非常に難しい問題で、作者の意思を尊重するか、見る人の感性を尊重するかまで考えなければなりません。

色調と明度と彩度の異なる無限に近い種々の色の絵の具や塗料が存在しますが、表 3-9 に掲げた 90 種類の絵の具の例でも明らかなように、多くの色素物質が用いられています。さらに、同じ組成でもその組成比の違いなどにより色調の異なる物もありますし、原子や陽イオンの励起による色素物質のほか結合の励起による色素物質も含まれていますが、そのことについては第 4 章で考えましょう。

4. 軟弱な結合ほど色がある

2 重結合が連なると色付く

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が分布しています。このように原子核に捉われている電子は主量子数と陽子数を変数とする式 $3-2$ で定義されるエネルギー E_n を持っていますから、主量子数の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。そのために主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。

2つの原子が接近するときには、このような原子に属する電子の軌道が互いに相互作用をして、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の 2つの状態が生じます。相互作用により生じる不安定な軌道は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な励起状態ですが、電子を含まないために 2つの原子の間にはエネルギー的な不安定化は起こりません。同時に、原子に属する電子はエネルギー的に安定な軌道に移動するために、軌道の相互作用によりエネルギーの安定な基底状態になり原子は互いに結合します。このような結合を共有結合といい、生物などを構成するほとんど全ての物質で原子を結び付ける働きをしています。共有結合にはそれぞれの原子に属する電子のうちの 1 個ずつが相互作用する単結合、2 個ずつが結合に関与する 2 重結合、3 個ずつが関与する 3 重結合の 3 種類があります。単結合では図 4-1(A)のように結合軸の上で相互作用して σ 結合と呼ばれる結合を形成します。2 重結合では 2 個の電子が結合軸上で相互作用する σ 結合を作っていますが、残りの 2 個の電子は軸上に存在せず、直交軸上に存在します。この直交軸上の電子は図 4-1(B)の褐色に示すように側面で相互作用し、これを π 結合と呼んでいます。3 重結合は 6 個の電子のうちの 2 個の電子が結合軸上で相互作用する σ 結合と残りの 4 個の電子で作られる 2 本の π 結合からできています。

これらの結合が結ばれるときに生ずる安定化のエネルギーを結合エネルギーと呼んでおり、種々の結合の平均的な結合エネルギーを表 4-1 にまとめました。2 重結合に関与している 4 個の電子のうちから 2 個の電子が関与しなくなって、単結合に変化するときには、

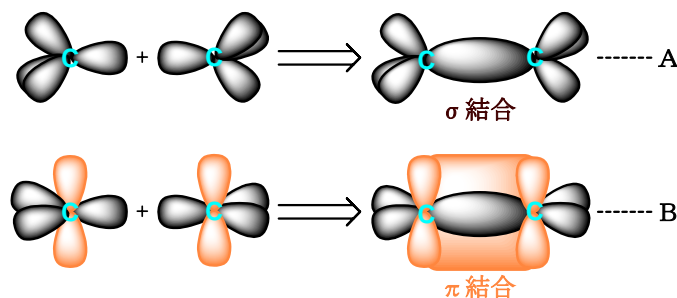


図4-1 C-C単結合とC=C2重結合

2 重結合の結合エネルギーから単結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。この 2 重結合と単結合の結合エネルギーの差は π 結合の結合エネルギーと考えることができます。炭素＝炭素 2 重結合の平均的な結合エネルギーが 146 kcal/mol、炭素－炭素単結合が平均的に 83kcal/mol ですから、炭素＝炭素 2 重結合のうちで π 結合の結合エネルギーは約 63 kcal/mol と見積もることができ、 σ 結合の 83 kcal/mol よりはかなり小さな値と考えられます。

表 4-1 共有結合の結合エネルギーと光吸収波長

結合	化合物	結合 エネルギー kcal/mol	吸収波長 nm	結合	化合物	結合 エネルギー kcal/mol	吸収波長 nm
C-H	CH ₃ -H	104	138	C-O	CH ₃ -OH	91	157
C-H	C ₂ H ₅ -H	98	146	C-O	C ₆ H ₅ -OH	112	128
C-H	C ₆ H ₅ -H	112	128	C-O	CH ₃ O-CH ₃	80	179
C-H	HOCH ₂ -H	92	155	C=O	CH ₃ CH=O	81	176
C-H	CH ₃ CO-H	86	166		(π 結合)	85	168
C-H	C ₆ H ₅ CO-H	74	193	C=O	(CH ₃) ₂ C=O	80	179
N-H	NH ₂ -H	94	152		(π 結合)	88	163
N-H	CH ₃ NH-H	92	155	C=O	OC=O	128	112
N-H	C ₆ H ₅ NH-H	80	179	C-N	CH ₃ -NH ₂	79	181
O-H	HO-H	119	120	C-N	C ₆ H ₅ -NH ₂	100	143
O-H	CH ₃ O-H	102	140	C-F	CH ₃ -F	108	132
O-H	CH ₃ COO-H	112	128	C-Cl	CH ₃ -Cl	84	170
C-C	CH ₃ -CH ₃	88	163	C-Cl	CCl ₃ -Cl	73	196
C-C	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	112	128	C-Br	CH ₃ -Br	70	204
C-C	C ₆ H ₅ -CH ₃	100	143	C-I	CH ₃ -I	56	255
C-C	C ₆ H ₆	138	104	N-N	H ₂ N-NH ₂	59	242
	(π 結合)	55	260	N=N	HN=NH	100	143
C=C	CH ₂ =CH ₂	83	172		(π 結合)	41	349
	(π 結合)	74	193	N \equiv N	N ₂	113	127
C \equiv C	CH \equiv CH	72	200		(π 結合)	63	227
	(π 結合)	54	265	O-O	HO-OH	50	286
C=C	CH ₂ =CHCH=CH ₂	100	143	O=O	O ₂	119	120
	(π 結合)	66	217		(π 結合)	69	207

これらの結合エネルギーの2倍に相当するエネルギーを外部から吸収するとき、共有結合を形成している電子の1個が不安定な軌道に移り励起状態になります。共有結合は構成する元素により50～200 kcal/molの範囲の結合エネルギーを持っていますから、式2-8からも分かるように紫外線あるいは可視光線に相当する光エネルギーE kcal/molを吸収し励起状態に変化します。励起状態は不安定で、大部分の分子は吸収した光と同じ波長の光を放出して元の基底状態に戻ります。しかし、このようにして励起した分子のうちで少数の分子は構造変化や各種の分子運動などにエネルギーを消費してしまいますから、物質に与えられた電磁波の総量よりも放出される総量は減少します。結果として、照射した電磁波の総量の大部分を回収しますから物質はほとんど電磁波を受け取らなかったように見えますが、各種のエネルギーとして消費されたエネルギーの減少量だけ物質が電磁波を吸収したことになります。各種のエネルギーとして消費される減少量は物質の構造や環境や状態により異なりますから、電磁波の総照射量に対して吸収した総量の割合が変化します。この割合を吸光係数と呼び物質の構造や環境や状態に固有の値を示しています。

炭素を中心元素とする化合物の2重結合や3重結合などの多重結合は σ 結合と π 結合からできていますが、 π 結合の結合エネルギーは平均的には約63 kcal/molと見積もることができ、 σ 結合よりはかなり小さな値と考えられます。さらに多重結合が光を吸収するときには、 σ 結合が変化しないままで π 結合のみが励起状態になります。種々の多重結合について π 結合の結合エネルギーを表4-1に見積もりましたが、炭素＝炭素2重結合の π 結合は結合エネルギーが小さく比較的長波長の紫外線を吸収します。最も簡単な炭素＝炭素2重結合化合物のエチレンは193nmの紫外線を吸収して励起状態に変化しますが、 σ 結合が残っていますから結合距離は0.150 nmにわずかに変化するにすぎません。

2つ以上の2重結合が単結合と交互に結合することを共役と呼んでいます。表4-2には標準的な単結合化合物のエタンや2重結合化合物のエチレンと比較して、共役した構造を持つ1,3-ブタジエンの結合距離と最も安定な分子の構造を掲げておきます。この表から明らかなように、1,3-ブタジエンの2つの2重結合はエチレンの結合距離に比較して長く、2つの2重結合を結び付けている単結合はエタンよりも短くなっています。一般に2

表 4-2 共役化合物の分子構造の特徴と共鳴エネルギー

	炭素炭素結合距離		構造	共鳴エネルギー
	単結合	2重結合		
エタン	0.154 nm		正4面体構造	0 kcal/mol
エチレン		0.134 nm	平面 120°	0 kcal/mol
1,3-ブタジエン	0.146 nm	0.135 nm	平面 E 型構造	5 kcal/mol
ベンゼン	0.139 nm	0.139 nm	平面正6角形構造	36 kcal/mol

つの原子間の結合エネルギーが大きくなるほど結合距離が短くなりますから、ブタジエンの2重結合に挟まれている単結合は若干の π 結合性を持つことになり、結合エネルギーが大きくなりますが、同時に2重結合の π 結合性はエチレンに比較して約8kcal/mol小さくなると見積もられます。また、2つの2重結合を単結合が結び付けていながら、1,3-ブタジエンを構成している10個の原子は2重結合のようにすべて同一平面上に位置する構造をしています。図4-2に示すように1,3-ブタジエンは4個の炭素原子が σ 結合で結ばれ、それらの炭素原子には直交軸上にそれぞれ1個ずつの電子が存在しています。これらの炭素原子は σ 結合で結ばれて近接していますから、直交軸上の電子の側面が重なり合い3つの σ 結合の上に互いに相互作用する2つの π 結合が形作られます。4個の炭素原子の間に π 結合が広がり相互作用することにより、1,3-ブタジエンの場合には総結合エネルギーが5kcal/molほど大きくなります。このように2つの隣り合った炭素=炭素2重結合の π 結合が相互作用することを共鳴といい、その共鳴により π 結合が広がって均一化するとともに増加した結合エネルギーを共鳴エネルギーと呼んでいます。そのため、ブタジエンはエチレンに比較して約30nm長波長の光を吸収します。

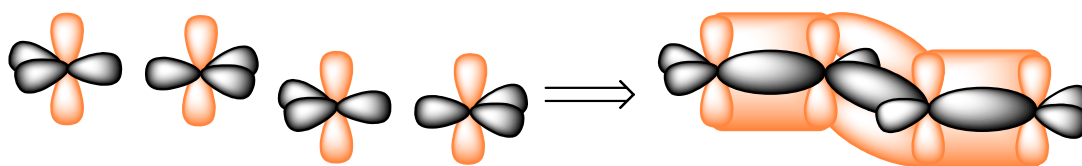


図5-1 4個のsp²型炭素から共役2重結合

多くの2重結合が共役した長い炭素鎖を持つ色素では π 結合が共鳴して非局在化していますから、 π 結合の結合エネルギーが小さくなり長波長の光を吸収します。炭素=炭素2重結合が長く共役した鎖状化合物の場合に、2重結合が1つ長くなる毎に極大吸収が約30nm長い波長領域に移動することをノーベル賞受賞者のWoodwardが報告しております。このような2重結合が長く共役した鎖状化合物に白色の光を照射しますと、特有の波長の光が吸収されてしまいますから、色素からはその波長の光は反射してきません。結果としてその波長の光が欠如してしまい、補色に相当する色の光が色素から反射してきます。トマトの赤色の色素リコピンは15本の炭素=炭素2重結合と14本の炭素-炭素単結合が交互に連続した共役構造をしていますから、15本の π 結合は29本の炭素-炭素結合上に分散して共鳴安定化しています。そのため、リコピンは517nmの緑色の光を吸収しますから、補色に相当する赤色の光が色素から反射し、赤色の色素物質として見えます。同じように、人参の赤色の色素カロチンは11本の炭素=炭素2重結合と10本の炭素-炭素単結合が交互に連続した構造を持っていますから、11本の π 結合は21本の炭素-炭素結合上に分散して共鳴安定化しています。そのため、カロチンは450nmの青色の光を吸収しますから、それぞれ補色に相当する黄色の光が色素から反射し、黄色の色素物質として見えます。

2つの原子が接近するときには、原子に属する電子が互いに相互作用をして、エネルギー

一般的に安定な基底状態と不安定な励起状態の 2 つの状態が生じます。原子に属する電子はエネルギー的に安定な基底状態に移動するために、原子の相互作用によりエネルギーの安定化が起こり原子は互いに共有結合します。このような基底状態の電子は紫外線や可視光線などの光を吸収して励起状態に移動しますが、不安定なために即座に吸収したエネルギーを放出して基底状態に戻りますが、構造変化などのためのエネルギーとしてわずかに損失を伴いますから、結果として共有結合は紫外線や可視光線などの光を吸収します。特に多くの 2 重結合が共役した物質では小さなエネルギーで励起状態に移行できますから、可視光線を吸収するために有色を呈します。

亀の甲を持った物質は色彩豊か

分子式が C_6H_6 のベンゼンは 19 世紀に性質が明らかになった極めて安定な化合物ですが、炭素原子の原子価が 4 価であることを考えると多くの 2 重結合や 3 重結合を分子の中に入れていることになります。Kekulé は 3 本の 2 重結合と単結合が交互に 6 角形に結ばれ共役した構造を考えました。その後、3 本の π 結合が強く共鳴しその共鳴エネルギーが 36 kcal/mol と見積もられ、ベンゼンの分子構造が表 4-2 と図 4-3 に示すように平面正 6 角形をしていることも明らかになりました。このことから正 6 角形の 6 本の σ 結合の上に 3 本の π 結合は拡がり、直交軸上の π 電子は自由に移動できると思われまます。このように環状に 2 重結合が共役して大きな共鳴エネルギーにより安定化された化合物群を芳香族化合物と呼んでいます。

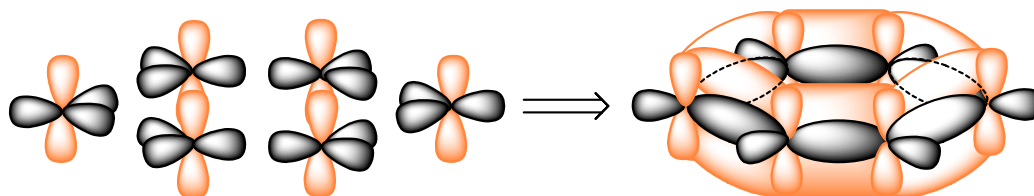


図4-3 6個のsp²型炭素からなるベンゼン環

多くの結合の上に π 結合が拡がって共鳴していますから、光エネルギーを吸収して π 電子は励起しますが、ベンゼンは紫外線領域の 182、203、247、253、259nm に極大吸収を示すのみで可視光線領域の光をほとんど吸収しません。分子式が $C_{10}H_8$ のナフタレンではベンゼン環が密着して連続し、直交軸上の 10 個の π 電子も環上に拡がり自由に移動できる構造をしています。また、炭素＝炭素 2 重結合や炭素＝酸素 2 重結合などの π 結合がベンゼンに結合した物質や、孤立電子対を持つ酸素や塩素原子が結合したフェノール類やクロロベンゼンは π 結合がベンゼン環よりもさらに広く共鳴するために波長の長い可視光線領域の光を吸収します。このようにベンゼン環上の π 電子が広く共鳴した芳香族化合物にはかなり長波長領域の光を吸収する物質もありますので、表 4-3 にはそれらの芳香族化合物

が持つ紫外線可視光線領域の光の極大吸収を掲げますが、ベンゼン環に孤立電子対が共鳴

図 4-3 芳香族化合物の紫外・可視極大吸収

化合物名	示性式	極大吸収 (nm)
ベンゼン	C_6H_6	262、 255、 248、 244、 238、 234
トルエン	$C_6H_5-CH_3$	260、 206
アニリン	$C_6H_5-NH_2$	295、 291、 288、 284、 280、 277、 271、 235
アセトアニリド	$C_6H_5-NHCOCH_3$	282、 274、 238
フェノール	C_6H_5-OH	276、 269、 263、 210
p-クレゾール	$CH_3-C_6H_4-OH$	284、 277、 274、 272、 268、 220
カテコール	$HO-C_6H_4-OH$	280、 274、 214、 210
ヒドロキノン	$HO-C_6H_4-OH$	299、 292、 289、 285、 223
o-ベンゾキノン	$C_6H_4O_2$	568、 375
アニソール	$C_6H_5-OCH_3$	278、 271、 265、 219、 218
塩化ベンゼン	C_6H_5-Cl	272、 265、 262、 258、 252、 245、 234
スチレン	$C_6H_5-CH=CH_2$	291、 282、 245
t-スチルベン	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$	307、 295、 228
桂皮酸	$C_6H_5-CH=CH-CO_2H$	272
t-アゾベンゼン	$C_6H_5-N=N-C_6H_5$	420、 314、 230
ベンズアルデヒド	C_6H_5-CO-H	320、 278、 240
アセトフェノン	$C_6H_5-CO-CH_3$	325、 287、 277、 237
ベンゾフェノン	$C_6H_5-CO-C_6H_5$	346、 276、 248
安息香酸	$C_6H_5-CO-OH$	282、 274、 268
安息香酸メチル	$C_6H_5-CO-OCH_3$	280、 273、 228
ベンズアミド	$C_6H_5-CO-NH_2$	280、 225
ベンゾニトリル	C_6H_5-CN	292、 278、 277、 268、 264、 258、 252、 230
ニトロベンゼン	$C_6H_5-NO_2$	340、 288、 240、 193、 164
ナフタレン	$C_{10}H_8$	320、 310、 301、 297、 286、 275、 266、 221
1-ナフトール	$C_{10}H_7-OH$	322、 308、 292、 290、 284、 229
2-ナフトール	$C_{10}H_7-OH$	328、 326、 324、 320、 314、 285、 273、 264
1,4-ナフトキノン	$C_{10}H_6O_2$	403、 331
アントラセン	$C_{14}H_{10}$	375、 355、 338、 308、 252
アントラキノン	$C_{14}H_8O_2$	400、 323、 265、 256
フェナントレン	$C_{14}H_{10}$	323、 293、 251

した化合物を黄色に、多重結合が共鳴した化合物を緑色に、多環式芳香族化合物を水色に色分けておきます。

ベンゼン環にアミノ基 (NH_2) が結合したアニリンも図 4-4 に示すように窒素原子上の孤立電子対がベンゼン環状の π 電子と共鳴するために、極大吸収が約 40nm 長波長の 290nm 付近の領域に移動します。酸性条件下ではアニリンの窒素は水素陽イオンと容易に反応してアニリニウム陽イオンになると同時に孤立電子対を失いますから、ベンゼン環との共鳴による孤立電子対の約 40nm 長波長に移動させる効果も失われて、ベンゼンと同じ

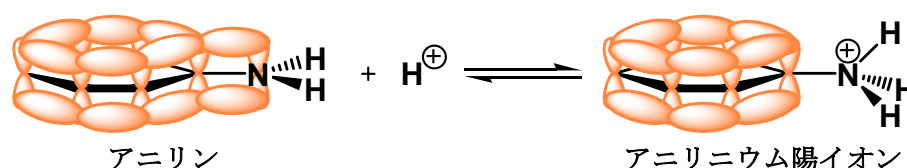


図4-4 アニリンの共鳴構造

ように短波長の 254nm 付近の領域に吸収が戻ります。また、フェノールフタレインは酸性条件下では π 電子を持たない 1 個の炭素原子に 3 個のベンゼン環が結合した構造を持っています。そのため、それぞれのベンゼン環上の π 電子は互いに共鳴することができず、可視光線領域の光を吸収しませんから無色の溶液になります。しかし、pH8.3 よりも塩基性の条件下では図 4-5 に示すような構造変化を伴って水素陽イオンを解離します。このとき中心の炭素原子上に π 電子を生じますから、3 個のベンゼン環上の π 電子を橋渡しするように広く共鳴します。そのために、酸性条件下では無色のフェノールフタレイン溶液は塩基性になると鮮やかな赤紫色に変色しますから、酸塩基中和滴定の指示薬としてしばしば用いられます。

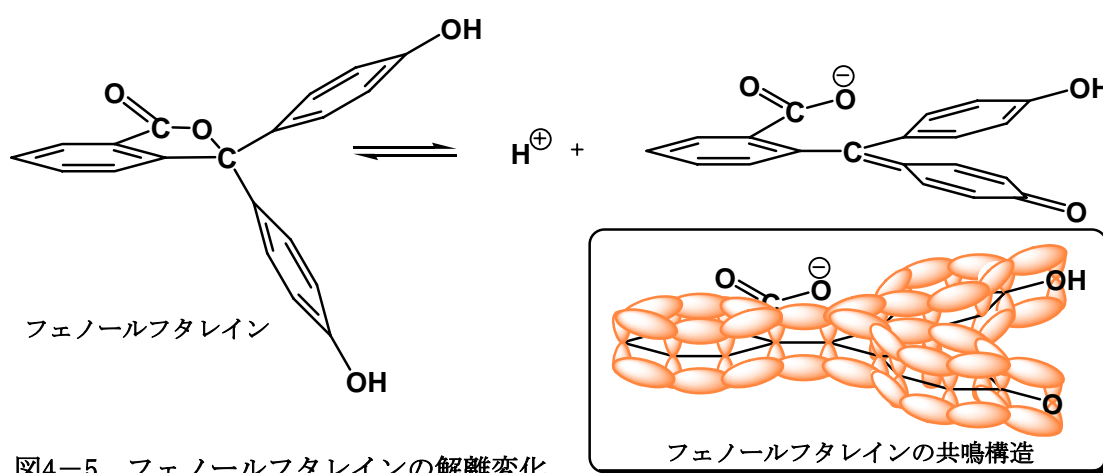


図4-5 フェノールフタレインの解離変化

フェノールフタレインの例でも明らかなように、 π 電子が広く共鳴した物質では長波長の光を吸収しますから、このような多重結合やベンゼン環が長く共役して、広く π 電子が共鳴した物質が合成され、染料や着色料などの色素物質として用いられてきました。ベン

ゼン環を含む物質は約 250nm 付近に極大吸収を示していますから無色の物質として認識されますが、2 個以上のベンゼン環が連結したナフタレン環やアントラセン環を持つ物質には可視光線を吸収する有色の物質があります。さらに、ベンゼン環が無限に連結した構造を持つ黒鉛は紫外線も可視光線も全て吸収してしまうために光を反射しませんから黒色になります。

カテコールのように隣接する 2 個の水酸基を持つベンゼン環化合物は図 4-6 に示すように酸素、硝酸銀、クロム酸カリウム、二酸化マンガ、塩素ガス、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤により o-ベンゾキノン類に容易に酸化さ

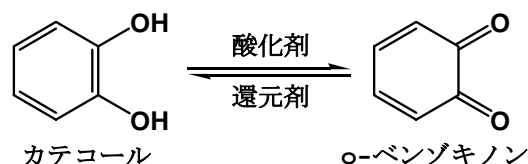


図4-6 カテコールの酸化反応

れます。さらに、適当な反応条件の下で塩化鉄や鉄錆びなど種々の鉄の化合物により、カテコールなどの多くのポリフェノール類の o-ベンゾキノン類への酸化反応が進行します。酸素上の孤立電子対がベンゼン環に共鳴したカテコールは o-キノン類への変化に伴い、炭素=酸素 2 重結合の π 結合による共鳴になり、 π 電子の共鳴の仕方が変化します。そのために、カテコールの極大吸収は紫外線の領域で、その吸収の裾野が紫色の可視光線の領域にわずかにかかっていますが、o-ベンゾキノン類では 100nm ほど長波長の領域に極大吸収が移動します。さらに、吸光係数は小さいながら 580nm の領域にも極大吸収を持っていますから、黄色の光を吸収します。

2 個のベンゼン環が炭素=炭素 2 重結合で共役した構造の trans-スチルベンは π 電子が長く共鳴しますから、かなり長波長領域の 307nm に極大吸収を示しています。また、2 個のベンゼン環が窒素=窒素 2 重結合で共役した構造の trans-アゾベンゼンも同じような共役型を持っていますが、trans-スチルベンよりさらに可視光線領域の 420nm に極大吸収を示しますから、アゾ染料として広く利用されています。

アゾ染料の窒素=窒素 2 重結合を形成するジアゾカップリング反応の成功が染料合成の進歩に非常に貢献し、天然染料に限

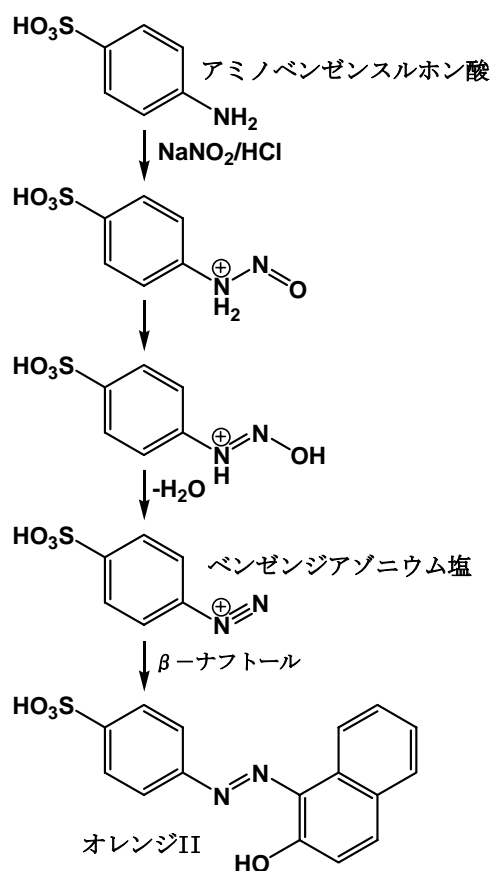


図4-7 オレンジIIの合成経路

られていた染料の色調の拡がりや堅牢性が向上しました。1876年に始めて酸性アゾ染料として商品化されたオレンジⅡは484nmに極大吸収を持つ黄橙色の染料で現在も広く用いられていますが、このオレンジⅡの合成経路を図4-7に示しておきます。現在では、アゾ染料が全染料の50%以上の種類を占めていますが、他にもアリザリンなどのアントラキノン誘導体が衣服の染色に広く用いられています。窒素=窒素2重結合やアントラキノンのように、共通の部分構造を有する染料が多く合成されていますので、図4-8に分類名と

インジゴイド染料

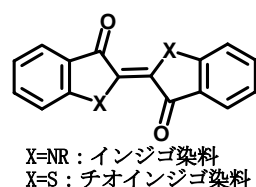
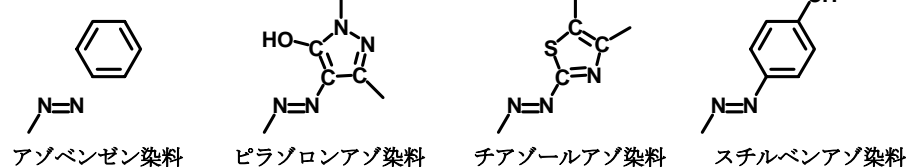
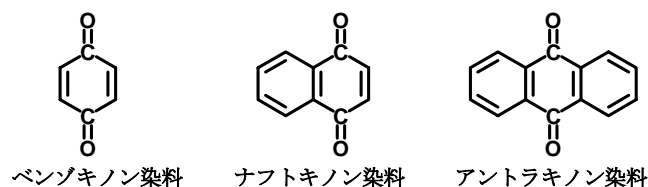


図4-8 染料の分類と主要な部分構造

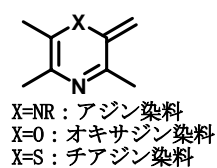
アゾ染料



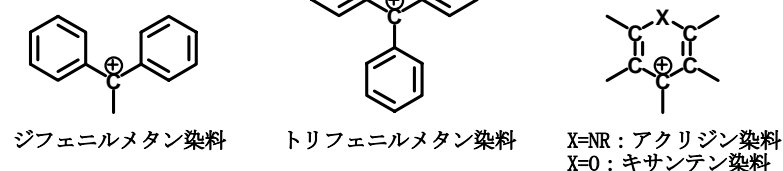
キノン誘導体



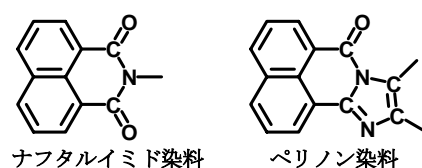
キノンイミン染料



カルボニウム染料



ナフタルイミド誘導体



その主要な部分構造を掲げておきます。このように 19 世紀半ば以降の染料工業の進歩に伴い、ベンゼンを含む芳香族化合物の研究が「亀の甲の化学」と俗称されて飛躍的に進みました。

遷移金属元素に鮮やかな色を与える配位結合

2 つの原子が接近するときには、原子に属する電子の軌道が互いに相互作用をして、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の 2 つの軌道が生じます。共有結合においては、それぞれの原子に属する 1 個ずつの電子がエネルギー的に安定な軌道に移動するために、軌道の相互作用によるエネルギーの安定な基底状態になり原子は互いに結合します。水やアンモニアや一酸化炭素やシアノイオンなどの配位子と呼ばれる分子やイオンは既に電子を充足している孤立電子対の軌道を持っていますが、この配位子が電子の空になっている軌道を持つ原子に接近する時にも、それらの原子に属する軌道が互いに相互作用をして、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の 2 つの状態が生じます。既に軌道を充足していた電子はこの相互作用により原子間に引力の働く安定な軌道に移動しますから、軌道の相互作用によりエネルギーの安定な基底状態になり原子は互いに配位結合と呼ばれる結合をします。例えば、ホウ素の原子は最も外側に 4 つの軌道を持ちその軌道上に 3 個の電子を持った元素ですから、3 個の水素原子と共有結合してボラン (BH_3) は 1 つの電子の空になっている軌道を持っています。このボランに孤立電子対を持ったアンモニアが配位子として反応しますと、図 4-9 に示すように配位結合

して、ホウ素原子と窒素原子は強く結合します。このように空の軌道を持つ化合物は 2 個の電子で充足された軌道を持つ配位子から電子対を拝借して配位結合します。

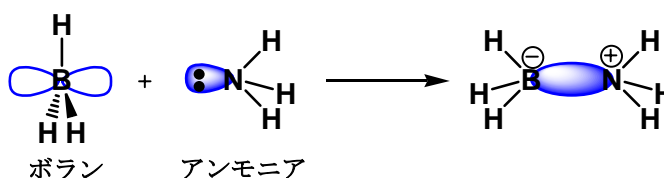


図4-9 ボランとアンモニアの配位結合

20 個の電子を持つカルシウム原子よりも多くの電子を持つ遷移金属元素は、最も外側の軌道(4s 軌道)に 2 個の電子を持っていますが、その内側にあるエネルギー的に非常に近い軌道(3d 軌道)に隙間を埋めるように電子を持っています。これらのエネルギー的に非常に近い軌道が相互に影響しあって 4 個あるいは 6 個の混成軌道を作ります。この混成軌道に孤立電子対を持つアンモニアや水などが配位して配位結合しますが、その結合エネルギーはあまり大きくありません。このようにして形成する配位結合の結合エネルギーは金属イオンの性質だけでなく、電子対を持って配位する分子やイオンの性質も大きく影響します。構成する原子の種類により配位結合のエネルギーが異なるために、吸収する光の波長が異なり、反射する光の色も違ってきます。配位結合のエネルギーが小さな物質では長波

長の光を吸収し、大きな配位結合のエネルギーを持つ物質では波長の短い光を吸収します。吸収する光の波長が変化すれば当然反射する光も変化しますから、配位結合を持つ物質は種々の色を示します。

27 個の電子を持つコバルトの原子は最も外側の軌道(4s 軌道)に 2 個の電子を持った元素ですが、その内側にあるエネルギー的に非常に近い軌道(3d 軌道)に 7 個の電子を持っています。内側にある 3d 軌道が最も外側の 4s 軌道や 4p 軌道と相互に影響しあって 6 個の新しい混成軌道を作ります。コバルトの原子から 3 個の電子が失われて 3 価の陽イオンになったコバルトイオンには 6 個の混成軌道が残りますから、結合していない電子対を持つアンモニアや水や塩素イオンやシアノイオンや硝酸イオンなどが配位します。アンモニアが 6 分子配位した塩化コバルトは 476nm に極大吸収を持っていますから、橙色の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ なる構造式を持つ結晶になります。5 分子配位した塩化コバルトは赤紫色の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ なる構造式を持つ結晶になりますし、4 分子配位した塩化コバルトは緑色の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ なる構造式を持つ結晶になります。また、5 分子のアンモニアと 1 分子の水が配位した塩化コバルトは $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ なる構造式を持ち、490nm に極大吸収を持って赤褐色を呈します。何も配位していない青色の無水塩化コバルト(CoCl_2)の結晶を水に溶かしますと、コバルト陽イオンに 6 分子の水が配位した化合物となって 514、454、400nm に極大吸収を持つため赤色に変色しますから、シリカゲルに吸着させて乾燥度を示す標識に用いています。コバルトに限らずクロムや銅や鉄やマンガンやチタンやバナジウムなど多くの遷移金属元素が種々の配位子と配位結合して錯化合物を形成しますので、その代表的なものの極大吸収波長を表 4-4 に掲げておきます。

タンニンにはベンゼン環に水酸基の結合したフェノールの部分構造を持つ一群の植物成分で、ベンゼン環上に隣接する多くの水酸基の結合したカテコール類や 3 個の水酸基が隣接して結合したピロガロール類ですから、それらの水酸基はアンモニアなどと同じように配位子として働きます。硫酸カリウムアルミニウム (別名:カリ明礬)や塩化鉄水溶液とフェノールやカテコールやピロガロールを反応させると、配位結合を形成して対応するフェノール類のアルミニウム錯塩や鉄錯塩を生成します。アルミニウム錯塩はほとんど顕著な着色をしますが、鉄やコバルトなどの金属配位化合物は種々の色を呈しますので、表 4-5 には種々のフェノール類と塩化鉄の反応で発色する色を、表 4-6 にはカテコールと種々の金属元素の間に形成する配位化合物の色を掲げておきます。

水溶性のタンニンを繊維の上に吸着させ、硫酸カリウムアルミニウム (別名:カリ明礬)で後処理をしますと、タンニンは水に難溶なアルミニウム錯塩を生成して、タンニンの淡黄色の色素を繊維上に固定します。このように繊維の上に水溶性の色素を固定する処理を媒染と呼んでいますが、古くから八丈島ではイネ科のコブナ草に含まれるタンニンを絹の繊維に吸着させ木灰で媒染しますと、鮮やかな黄色の反物に仕上がりますので黄八丈と呼ばれて非常に珍重されてきました。また、図 4-10 に示す車輪梅(別名ティーチ木)の幹や根を湯で煎じて赤褐色の液汁を作り絹糸や木綿糸を何回も浸して綿や絹の繊維にタンニン

表 4-4 種々の遷移金属錯化合物の紫外、可視極大吸収

原子番号	示性式	吸収波長 (nm)
22	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	575、 492
23	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	833、 549 、 360
23	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	580、 400
23	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	431 、 398、 352、 322、 266、 243、 229
24	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	668、 574 、 406
24	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	377、 309、 263
24	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	339、 317、 280、 257、 229
24	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	654、 465 、 351
24	$[\text{CrO}_4]^{2-}$	373、 273
25	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	530、 433、 401、 396 、 357、 336、 313、 303、 259、 245
25	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	364、 253、 208
25	$[\text{MnO}_4]^-$	603、 547、 537、 527、 508、 492、 420 、 310
26	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	960、 695、 505、 474、 450 、 386、 248
26	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	794、 540 、 411、 406 、 238
26	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	422 、 323、 218、 200
26	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	420 、 301、 260、 200
26	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	282、 241、 200
27	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	880、 625、 514、 450
27	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	312、 260、 198
27	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	476 、 339
27	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	534、 467 、 364、 269、 228
27	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	490 、 345、 192
27	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	465 、 355、 266、 208
29	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	795 、 200
29	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	295、 250、 235
29	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	590
42	$[\text{MoCl}_6]^{3-}$	676、 522、 418 、 221
42	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$	510、 431
47	$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	224、 221、 193
47	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	248
74	$[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$	625、 502、 435 、 370、 303、 274、 249
74	$[\text{W}(\text{CO})_6]$	353、 334、 314、 289、 270、 253、 229、 216、 204

表 4-5 塩化鉄反応の色

化合物名	色
カテコール	赤褐色
フェノール	紫色
ピロガロール	赤色
2,4 - ジオキシ安息香酸	赤紫色
4 - オキシ安息香酸	橙色
没食子酸	青黒色
タンニン酸	青黒色

表 4-6 カテコール錯塩の色

金属元素名	色
ニッケル	褐色
コバルト	赤褐色
クロム	緑色
鉄	赤褐色
バナジウム	緑色
アルミニウム	淡黄色

を吸着させます。土の中には鉄錆びが多く含まれていますから、そのような鉄イオンで媒染すれば繊維の上に鉄タンニン錯塩が生成して青黒色のインクの色に染色します。鹿児島県の薩摩地方や奄美大島では、泥染めと呼ばれるこの染色技法により薩摩緋や大島績などの青黒色の艶やかな織物が作られてきました。

この鉄タンニン錯塩は酸や塩基や日光などに対して分解し難く化学的に非常に安定なために、褪色し難いばかりでなく素材の表面に保護膜をつくり内部の変性を抑えます。タンニンも鉄錆も身近で入手し易い物質ですから、西欧では古くからペンのインクに用いられてきました。また、明治維新以前の日本の女性には歯を虫歯から護る目的で、鉄片を酢に溶かしてタンニンと混ぜて歯に塗って鉄タンニン錯塩を形成させ、歯の表面を黒く染めるおはぐろ（鉄漿）の習慣がありました。



図4-10 薩摩緋や大島績に用いられる車輪梅

発光や太陽光発電をするダイオード

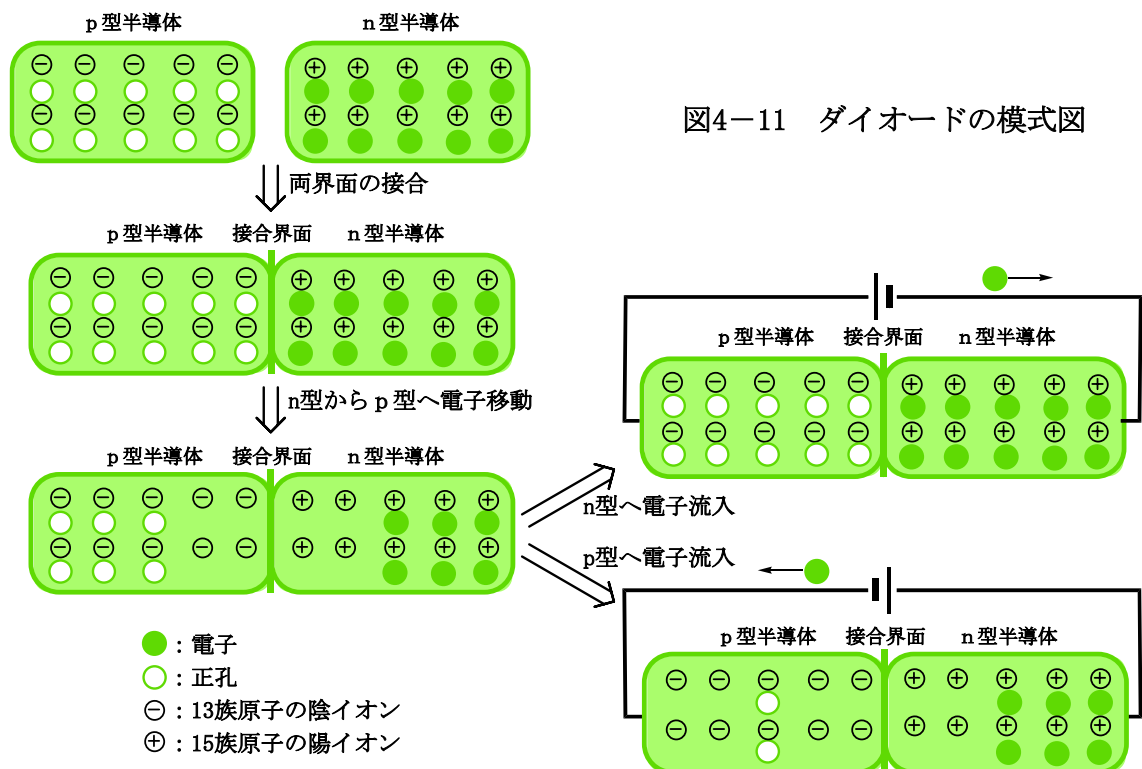
2つの原子が接近するときには、原子に属する電子の軌道が互いに相互作用をして、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の2つの軌道が生じます。同じように、原子がn個集合して相互作用するときにはn個の軌道ができますが、そのうちの半分がエネルギー的に安定な結合性軌道で、そこに充足するようにn個の

電子が 2 個ずつ入ります。残りの半分の軌道はエネルギー的に不安定な反結合性軌道で、電子が充足されずに空になっています。金属などのように原子が集合した物質では n が極めて大きな値ですから、各軌道はエネルギー的に多少安定性が異なっても各軌道間のエネルギー差は極めて小さくなり、電子は各軌道間を容易に移動できる帯のようになり、バンドと呼んでいます。電子が充足している結合性軌道のバンドを価電子帯、電子が充足されず空になった反結合性軌道のバンドを伝導帯、2 つのバンドの間をバンドギャップあるいは禁制帯と呼んでいます。この価電子帯のバンドを充足している電子は各原子に帰属していませんから極めて流動的で自由電子と呼ばれています。

けい素やゲルマニウムは表 3-2 に示す周期表の 14 族に属して最外殻に 4 個の電子を持っていますが、共有結合性が大きいために同じく 14 族に属する炭素がダイヤモンドを形作るように、けい素やゲルマニウムも結晶を作ります。これらの物質は大きな禁制帯を持っていますから電導性をほとんど示さず半導体として振舞います。禁制帯は価電子帯と伝導帯の間のエネルギー差ですから、価電子帯へ電子を移動させるためにはかなり高いエネルギーを要しますが、紫外線から赤外線までの波長領域の電磁波の持つエネルギーがこの禁制帯のエネルギーに相当しますので、これらの物質が対応する波長の電磁波を吸収しますと、価電子帯の電子は禁制帯を飛び越えて伝導帯に移動することができます。逆に、伝導帯から価電子帯への電子の移動には対応する波長の電磁波が発光する光エネルギーの放出を伴います。

n 型半導体は最外殻に 5 個の電子を持つ窒素やりんや砒素などの 15 族原子を不純物として含む 14 族原子の集合した物質ですから、15 族原子の付近は電子が過剰になります。集合した構造の中でこれらの過剰になった電子は伝導帯に移動して極めて流動的に他の原子へ移動して過剰部分を解消しますから、15 族原子は 4 個の電子を持つことになり陽イオンとなり、同時に過剰の電子は集合した 14 族原子の塊の中を自由に動き回ります。全体として、15 族原子の陽イオンと負電荷を持つ電子の数が等しく電気的には電荷を打ち消しています。他方、 p 型半導体はホウ素やアルミニウムやガリウムなどの 13 族原子を不純物として含む 14 族原子の集合した物質ですが、13 族原子が最外殻に 3 個しか電子を持っていませんからその付近は電子が不足しており、他の 14 族原子から電子が移動して不足部分を補充します。結果として、13 族原子は 4 個の電子を持つことになり陰イオンとなり、同時に電子を供給した 14 族の原子は電子が不足しますから陽イオンになり正孔として動き回ります。全体として、13 族原子の陰イオンと動き回る正孔の数が等しく電気的には電荷を打ち消しています。このとき、 n 型半導体の 15 族原子も p 型半導体の 13 族原子も 14 族原子が相互作用しながら集合した構造の中に取り込まれていますから、自由に動くことができず固定されています。

このように伝導帯に過剰な電子を持つ n 型半導体と正孔を持つ p 型半導体を電子が移動できるように滑らかに接合しますと、図 4-11 に示すように当然、接合界面を越えて n 型半導体部分の伝導帯から p 型半導体部分の伝導帯へ電子が移動し、 p 型半導体部分で伝



導帯から正孔の部分へ電子が移動して電荷を中和しますから、接合部の14族原子は価電子帯には電子が充足し、伝導帯では電子が空になって過不足のない状態になります。接合前には、n型半導体は過剰な電子と15族原子の陽イオンで、またp型半導体は13族原子の陰イオンと正孔で電氣的に電荷を打ち消していましたが、接合により界面を越えて電子が移動してしまいましたから、n型半導体の部分では移動のできない15族原子の陽イオンが残り、p型半導体の部分では移動のできない13族原子の陰イオンが残ります。結果として、界面を挟んでn型半導体側の接合部分は正に帯電し、p型半導体側の接合部分は負に帯電します。

n型半導体とp型半導体を接合した物質では、接合界面を挟んでn型半導体側は正に、p型半導体側は負に帯電しますから、n型半導体部分に負の電極をp型半導体部分に正の電極を付けて電子をn型半導体部分からp型半導体部分へ流しますと、接合界面を挟んで生じている電位差を中和するようにn型半導体の中を電子が移動して接合界面に至ります。同時に、p型半導体に付けた電極から電子が流れ出ますから、同じ数の正孔がp型半導体部分に生まれてきます。伝導帯を移動してきた電子は接合界面を越えてn型半導体部分の伝導帯からp型半導体部分の伝導帯へ電子が移動し、さらにp型半導体部分で伝導帯から正孔の部分へ電子が移動して電荷を中和しますから、両電極間に電流が流れます。逆に、n型半導体部分に正の電極をp型半導体部分に負の電極を付けて電子をp型半導体部分からn型半導体部分へ流そうとしても、接合界面を挟んでn型半導体側が正になるような電

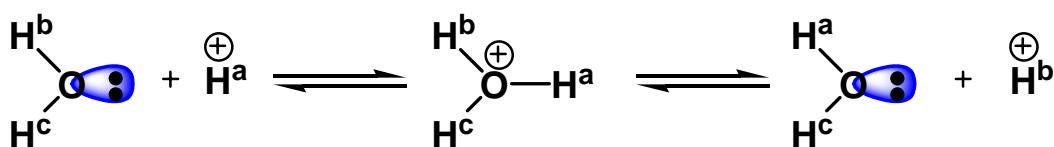
位差がありますから、電流は極めて流れ難くなっています。このように n 型半導体と p 型半導体を接合した物質では、n 型半導体部分から p 型半導体部分へは電流が流れますが、反対方向には流れませんから、電流を一方向にしか流さない整流作用を示します。常に n 型半導体に付けた電極は陰極に、p 型半導体に付けた電極は陽極になりますから、2 つ (**Di**) の電極 (**Electrode**) を持つものという意味でダイオード (**Diode**) と呼ばれて、広く電化製品を制御する心臓部に用いられています。

ダイオードに電流を流しますと、n 型半導体部分の伝導帯から接合界面を越えて p 型半導体部分の伝導帯へ電子が移動し、p 型半導体部分で伝導帯から価電子帯の正孔の部分へ電子が移動して電荷を中和します。このとき伝導帯から価電子帯への移動において放出される禁制帯のエネルギーは、通常、熱エネルギーとして発散されます。しかし、禁制帯のエネルギー差は紫外線から赤外線までの波長領域の電磁波のエネルギーに相当しますから、この伝導帯から価電子帯への移動によるエネルギーを光として放出すれば、ダイオードは光り輝きます。このようなダイオードを発光ダイオードと呼び、種々の半導体の組み合わせにより多くの色の光を生み出します。この発光ダイオードは電流の流れる時の電気エネルギーを直接光エネルギーに変換する物ですから非常にエネルギー効率が良く、しかも、原理的に禁制帯の大きさに相当する非常に狭い波長領域の単色光を発光します。そのために、自動車の制御灯や交通信号などに広く使われるようになっていきます。

発光ダイオードの p 型半導体部分に禁制帯に相当する光を照射しますと、p 型半導体部分では価電子帯から伝導帯へ電子が移動して新たに正孔を生じ、p 型半導体部分の伝導帯から接合界面を越えて n 型半導体部分の伝導帯へ電子が移動して行きます。この現象は発光ダイオードが発光する現象の逆の変化で、光エネルギーを吸収して p 型半導体部分から n 型半導体部分へ電子が流れて電気エネルギーに変換されます。このような逆の変化を利用すれば光を検知する光センサーの働きをしますから、種々の電化製品に組み込まれています。さらに、ダイオードが光を吸収する段階で光の反射や透過など種々の技術的な問題が含まれていますが、太陽光から電気エネルギーを生み出す太陽光発電の可能なことが分かります。

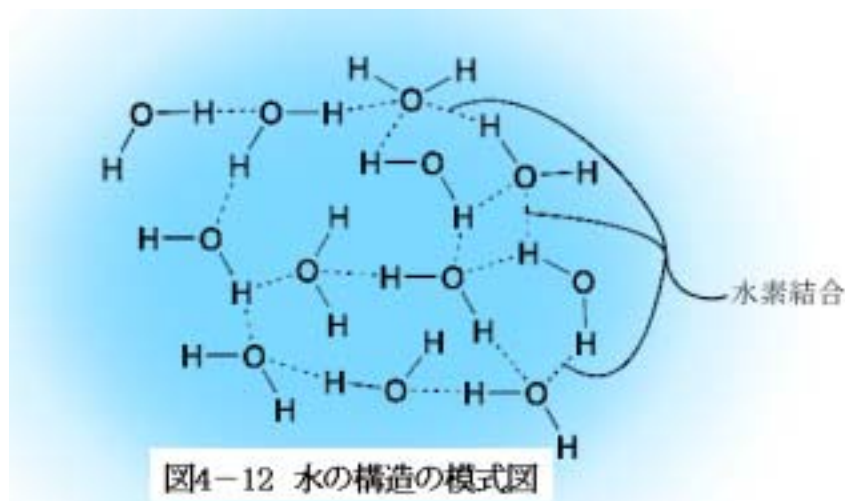
紺碧に見える深水の水も掬えば無色透明

水の分子は水素 2 原子が酸素 1 原子と共有結合して出来ている非常に簡単な構造を持っています。水の解離定数 (pK_a) は 15.7 ですから弱いながらも酸性を示す物質であり、常に水素陽イオンと水酸イオンに若干解離しています。また、水の酸素は結合していない孤立電子対を持っているために配位子として働きますから、水の解離により生成する水素陽イオンと配位結合する性質を兼ね備えています。そのため、水から解離した水素陽イオンが隣の水分子と配位結合をして水分子上で水素原子の交換が起こります。式 4-1 に示すような水分子の水素原子が隣の水分子に結合を変更してゆく交換が瞬時に起こるため、水素原子は原子価が 1 でありながら、あたかも水素原子が 2 つの酸素原子に結合しているよ



式 4-1

うな性質を示します。このような結合を水素結合といい、水素原子の上に多少正電荷を帯びた状態となっており、水の場合にはこの水素結合の強さは約 6kcal/mol と見積もられています。模式的に考えれば、液状の水は図 4-12 に示すように、水の分子が水素



結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていると思われます。

このように水は酸素原子と水素原子が共有結合により強く結ばれており、さらに水分子同士が弱い配位結合などを含む水素結合により複雑に絡まった構造をしていますから、139nm に酸素－水素単結合に由来する短波長の紫外線の吸収が観測されますが、同時に 1940、1450、1190、970、760nm に極大を示す配位結合に由来する長波長の光を吸収します。表 4-7 に掲げたこれらの極大吸収の吸光係数から、長波長領域の吸収は極めて弱いことが分かります。光の吸収は光が透過する距離に比例しますから、吸光係数は 1mol/L の溶液を 1cm の距離だけ通過してくるときに透過してくる光の強さの割合で表しています。水の 760nm の極大吸収における吸光係数が 0.0005 L/mol・cm ですから、光が少なくとも 50cm 以上の距離を透過しなければこの波長の光の吸収を眼で認めることが出来ないと計算されます。そのために少量の水では無色透明に見えますが、大量の水を透過する間には水が波長の長い赤色の光を吸収して、その補色に相当する青色に見えます。

表 4-7 水の極大吸収

波長 (nm)	吸光係数
139	1698
760	0.0005
970	0.0083
1190	0.019
1450	0.47
1940	2.0

太陽光が水中で反射してくる時には、水の中を長距離にわたり光が透過しますから、赤色の光を吸収してしまい、海も湖も青く見えます。透明度が高く水深の深い摩周湖の水が紺碧に見えたことは今でも忘れられません。また、大気は大量の水蒸気を含んでいますから、当然わ

ずかながら赤色の光を吸収してしまい、日本晴れの空は抜けるような青色になります。1961年に宇宙飛行士 Гагарин（ガガーリン）が大気圏外に出て「地球は青かった」と感じたのも海や空気中の水が赤色の光を吸収しているためです。

5. 光の吸収で始まる光化学反応

単結合を切る紫外線

2つの原子が接近するときには、原子に属する電子の軌道が互いに相互作用をして、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の2つの状態が生じます。相互作用により生じる不安定な軌道は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な励起状態ですが、電子を含まないために2つの原子の間にはエネルギー的な不安定化は起こりません。軌道の相互作用と同時に、原子に属する電子はエネルギー的に安定な軌道に移動するために、エネルギーの安定な基底状態になり原子は互いに結合します。これらの結合が結ばれるときに生ずる安定化のエネルギーを結合エネルギーと呼んでいますが、この結合エネルギーの2倍に相当するエネルギーを外部から吸収するとき、共有結合を形成している電子の1個が不安定な軌道に移り励起状態になります。式2-8からも分かるように基底状態の1個の電子を励起させるために要するエネルギーは紫外線あるいは可視光線に相当しますので、種々の結合の平均的な結合エネルギーとその吸収波長が表4-1に掲げてあります。結合を持つ分子は光エネルギーを吸収して励起状態に変化しますが、励起状態は不安定で大部分の分子は吸収した光と同じ波長の光を放出して元の基底状態に戻ります。

しかし、励起状態は原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定で、励起した軌道の電子には互いに反発力が働きますから、分子のうちで少数の分子は不安定な状態から結合を切って原子の状態に戻ります。このようにして結合が切断された時に残る切り屑は原子の状態ですから近くにある原子や結合と相互作用をして、異なる結合を作ります。結果として光エネルギーを吸収して分子は構造変化をしたり、異なる分子に変化しますので、このような変化を光化学反応と呼んでいます。例えば、メタンやエタンなどの炭化水素と塩素を気体の状態で混合し330nmの波長の紫外線を照射しますと、図5-1に示すように、塩素の共有結合が切断されてラジカルと呼ばれる2個の反応性の高い原子状の塩素を生成する開始反応が始まります。ここで生じた塩素ラジカルは近くに存在するメタンやエタンなどの炭化水素の分子と即座に反応してアルキルラジカルと塩化水素になり、さらにアル

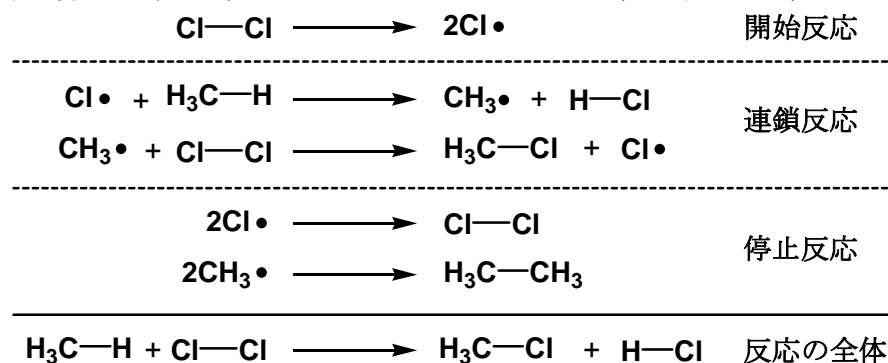


図5-1 ハロメタンの生成反応

キルラジカルが塩素分子と反応して塩素ラジカルとハロメタンあるいはハロエタンになる連鎖反応が進行します。この反応系はラジカル同士が衝突して反応する停止反応が起こるまで継続しますから、触媒的な開始反応により反応系全体ではハロメタンあるいはハロエタンと塩化水素を生成します。

このように合成されたハロメタンには塩素の数により塩化メチル、塩化メチレン、クロホルム、四塩化炭素の4種類があり、ハロエタンには塩素の数およびその結合位置により9種類、2重結合を含むハロエチレンには塩化ビニルなど5種類があります。これらの塩素原子を含むハロメタンあるいはハロエタンに五フッ化アンチモンなどの触媒存在下フッ化水素を作用させると、図5-2のように塩素原子がフッ素原子に置き換わるフッ素化反応が進行し、フロンと呼ばれる含フッ素ハロメタンあるいは含フッ素ハロエタンが生成します。

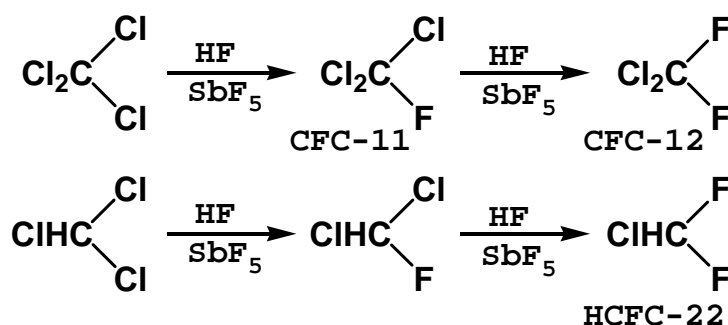


図5-2 フロンの生成反応

炭素－フッ素結合は炭素－水素結合よりも大きな110kcal/molの結合エネルギーを持っており、炭素－塩素結合もかなり大きな77kcal/molの結合エネルギーを持っています。そのためハロメタンやハロエタンを構成する結合は簡単には開裂せず化学的に不活性で熱的にも安定な性質を示します。そのため、これらの有機ハロゲン化物は何れも比較的難燃性で、分子中のハロゲン原子の数が多くなるほど引火性はなくなります。特に四塩化炭素は古くは消火剤として用いられたこともあります。消火後に残る四塩化炭素の蒸気が毒性を示すために近年では用いられなくなりました。その上、ハロメタンもハロエタンも融点は極めて低く、沸点もあまり高くありませんから、液化し易い気体あるいは気化し易い液体の状態で地球上では存在しています。これらの性質により、冷蔵庫や冷房装置の冷媒として広く用いられるようになっていきます。また、これらのハロメタンとハロエタンは水にあまり溶けない油性の物質を溶かす溶媒として衣料品のドライクリーニングや電子部品の洗浄などに極めて適しています。ハロメタンやハロエタンはこのように極めて優れた性質を示すために、大量に生産され、これに伴い単体塩素も大量に消費されるようになります。

紫外線の光が密接に関係するオゾン

地球のはるか上空では可視光線をはじめ紫外線などあらゆる波長の光が太陽から降り注いでいますが、これらの太陽からの光の中で波長の短い紫外線を大気の約 1/5 を占める酸素分子が吸収すると図 5-3 に示すような反応が進行して、酸素の共有結合が切断されて 2 個の反応性の高い原子状の酸素ラジカルを生成します。ここで生じた酸素ラジカルは近くに存在する酸素分子と即座に反応してオゾンを生じます。また、酸素ラジカルはわずかに生成したオゾンとも反応して 2 分子の酸素分子に戻ります。このように一度光エネルギーを吸収した酸素分子は酸素ラジカルに分解しますが、極めて反応性が高いために複雑な反応が進行します。このようにして地球のはるか上空で酸素から生成し続けるオゾンは、長い年月の間に地球を包むようにオゾンを多く含む層を形成し、酸素分子を分解するような波長の短い紫外線は太陽から地表付近まではあまり到達しなくなりました。

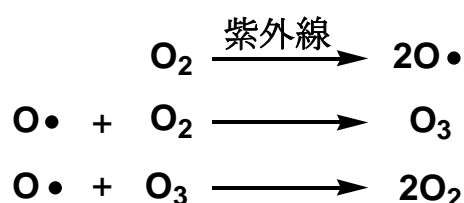


図 5-3 紫外線によりオゾンの生成する機構

このようにして生成するオゾンは分子式 O_3 、結合距離は 0.128nm、結合角は 127° を持つ酸素同素体であり、地上の大気中に約 0.05ppm 含まれ、空気（酸素）あるいは水の電気分解により製造することができます。オゾンは青色で特異臭を持つ有毒な気体で、 -111°C で青色の液体に、 -193°C で固体になります。オゾンは強い酸化性を示すために目に沁みたり咳や喉痛の原因になり、高濃度では不安定で爆発的に酸素に分解します。

自動車エンジン内などの高温の条件で窒素と酸素が反応し、一酸化窒素が排気ガス中に少量含まれます。この一酸化窒素は酸素により酸化されて二酸化窒素を生成します。ここで 2 次的に生成した二酸化窒素は 400nm 領域の光を吸収し分解して、一酸化窒素の再生とともに酸素ラジカルを発生します。さらに、この酸素ラジカルは周囲に存在する酸素分子と結合してオゾンが生成します。この一連の反応では図 5-4 に示すように、排気ガス中

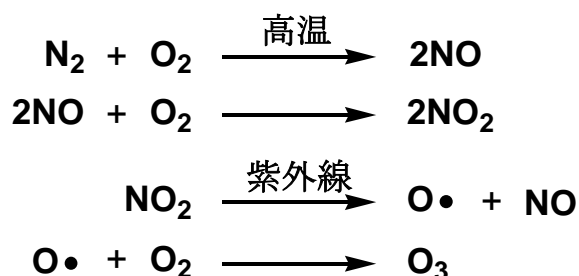
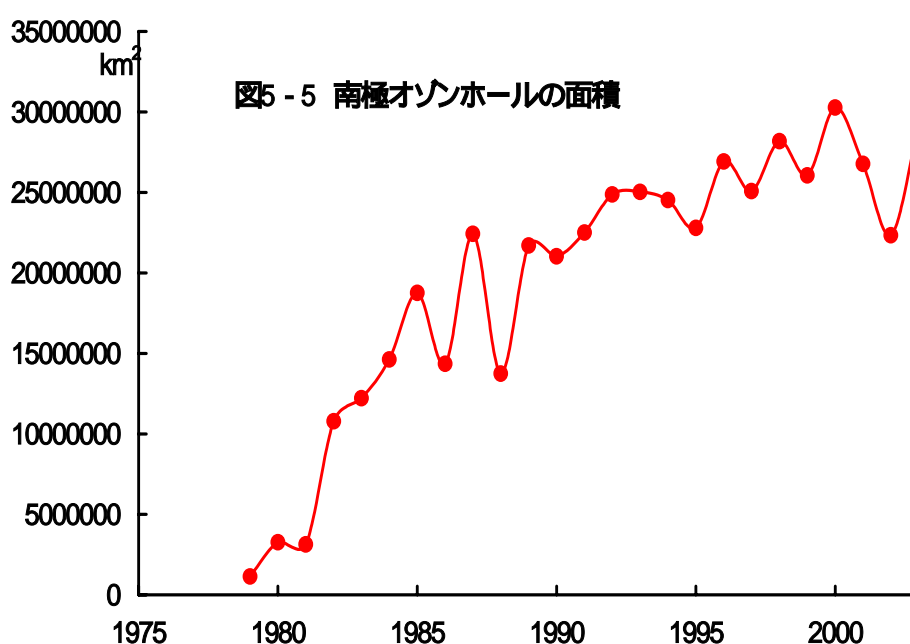


図 5-4 光化学スモッグの発生機構

に一度発生した一酸化窒素が波長の長い紫外線あるいは紫色の可視光線の中で酸素からオゾンへの変化を触媒します。太陽光の強い夏の日盛りには、地表付近でもこのように生成するオゾンが目に沁みたり咳や喉痛の原因になりますから光化学オキシダントの主成分と考えられています。

共有結合は生物などを構成するほとんど全ての物質で原子同士を結び付ける働きをしていますが、特に生物体を構成する原子は単結合で結び付けられています。第4章で見てきたように単結合は結合エネルギーが大きいために可視光線をあまり吸収しませんが、生物体が紫外線の光に晒されればその生物体を構成する結合が光エネルギーを吸収して一部で結合が切断されますから、当然生物体の組織は損傷を受けることになります。そのため、高いエネルギーを持つ紫外線の光は、オゾンの生成だけでなく生物にとっても有害な作用をします。人類は多少の紫外線に対しては、日焼けすることにより皮膚の中にメラニンという黒い色素を作り防御の体制を作りますが、太陽からの強い紫外線を直接浴びていると、ほとんど全ての生物は絶滅すると思われます。幸い、地球を包むオゾン層が紫外線を吸収して、地表を太陽の強い紫外線から遮蔽する働きをしています。

1970年代に南極上空でこのオゾンの多く含む層に穴の開いていることが発見されました。そのオゾン層の薄くなったところをオゾンホールと呼んでいます。図5-5に示すようにこのオゾンホールが年々成長し、地球の表面の約5%にまで大きくなってしまいました。このままの勢いで拡大成長してゆきますと、地球を包んでいるオゾン層がなくなり、太陽からの強い紫外線が地表に届いてしまうのではないかと危惧されました。多くの地球科学者がその原因について考えましたが、その中でオゾンホールの破壊は人類の使い捨てたハロメタンやハロエタンが引き起こしているという説が多くの研究者の支持を得ま



した。大気中に含まれる種々の気体の極大吸収を表 5-1 に掲げましたが、四塩化炭素や種々のフロンガスは非常に波長の短い紫外線領域の光を吸収します。大気中に拡散して上空のオゾン層に到達したハロメタンやハロエタンの炭素-塩素結合は太陽からの波長の短い紫外線を吸収し、開裂して塩素ラジカルを生成します。生成したこの塩素ラジカルが近くに存在するオゾンと反応して酸素と酸化塩素を生成しますが、酸化塩素は反応性が高くさらにオゾンと反応して塩素ラジカルを再生してしまいます。図 5-6 に示すように、この反応はラジカル同士が反応する停止反応が起こるまで続く連鎖反応ですから、1 つの塩素ラジカルが生成しますと多くのオゾンが酸素に分解してゆきます。フラスコの中にオゾンとハロメタンを入れて紫外線を照射して調べて見ますと、確かにオゾンが分解されることからこの一連の化学反応は検証されました。

表 5-1 各種気体の沸点と極大吸収

化合物名	分子式	沸点	極大吸収
窒素	N ₂	-195.8	97、102、112、168、199
酸素	O ₂	-183.0	133、201、283、303、758、1263
オゾン	O ₃	-112.0	303、352、602、1000
二酸化炭素	CO ₂	-78.5	217
一酸化炭素	CO	-191.6	109、115、119、155、164、179、205
一酸化窒素	NO	-151.8	166、188、192、218、227
二酸化窒素	NO ₂ (N ₂ O ₄)	21.3	249、611、578、1038
アンモニア	NH ₃	-33.5	194、152
水	H ₂ O	100.0	123、139、186、760、970、1190、1450、1940
硫化水素	H ₂ S	-60.2	189
二酸化硫黄	SO ₂	-10.1	235、313、358、370、388
フッ化水素	HF	19.5	161
塩化水素	HCl	-85.1	154
塩素	Cl ₂	-34.1	332
四フッ化炭素	CF ₄	-128.0	90、78、66
クロロトリフロロメタン	CClF ₃	-80.0	128
フロン (CFC-12)	CCl ₂ F ₂	-30.0	177、153、135、126
フロン (CFC-11)	CCl ₃ F	24.0	185、165
四塩化炭素	CCl ₄	76.7	175、142、130、127、112
ブロモトリフロロメタン	CBrF ₃	61.0	205、142、130
四臭化炭素	CBr ₄	190.0	253

オゾン層が上空になくなってしまうと、人類も紫外線に直接曝されることになり非常に危険ですから、あわてた環境庁（現在の環境省）などの関係機関は急いでハロメタンやハロエタンの製造、使用、排出を規制するようにしました。しかし、 CCl_3F や CCl_2F_2 などのハロメタンやハロエタンは有機溶媒や冷媒として広く使われるようになっていましたから、簡単に製造禁止

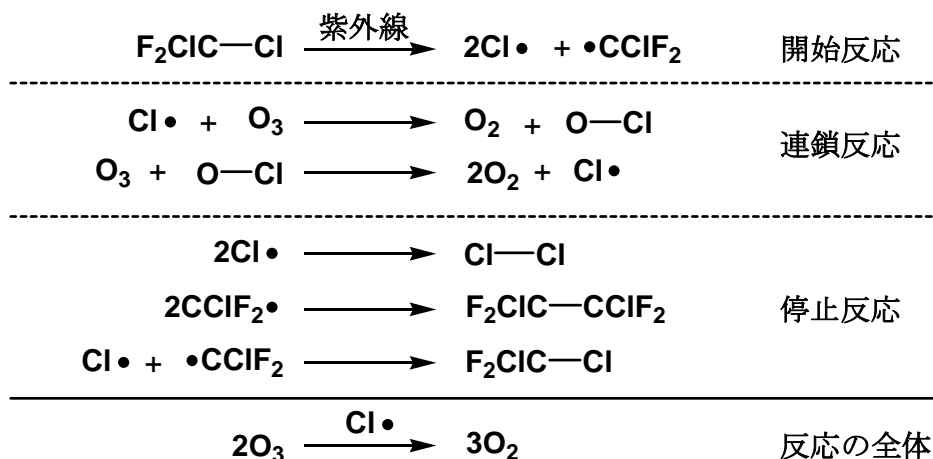


図 5-6 ハロメタンやハロエタンによりオゾンの分解する機構

や使用禁止にすることができません。やむを得ず、代替え品としてオゾンの分解する速さが遅く、溶媒や冷媒としての用途に合った CHClF_2 や $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ などの水素原子を含むハロメタンやハロエタンを選び許可するようにしました。1990 年代に為されたそれらの製造や使用の規制と指導による効果がある程度顕れているかのように、図 5-4 で分かるようにオゾンホール拡大の速度は 1990 年代に入ると鈍ってきています。

日本国内には水道法という法律が施行されており、上水道に供給する水の水質基準が詳細に規定されています。これにより、供給される水は種々の毒性物質や病原生物、異常な味や臭いから汚染されていないことが義務付けられています。特に、衛生上の措置として給水の残留塩素を遊離残留塩素として 0.1mg/L 以上保持するよう規定しています。この規定により水道水を塩素あるいは塩素を発生する薬品で殺菌せねばならず、しかも、水道の各末端まで供給される水道水には塩素が過剰に残らなければならないと規定しています。当然供給元から近い水道の末端と遠い末端では水道管中で消費される塩素の量が異なりますから、必要量以上に塩素が注入され、残留することになります。このようにして残留した塩素は水道水の特異な悪臭の原因になるばかりでなく、大気中に拡散してゆきます。大気中に拡散した塩素は太陽からの紫外線で塩素ラジカルに分解されますから、ハロメタンやハロエタンが大気中に拡散する時と同じようにオゾン層の破壊に繋がります。

また、種々の物質が溶け込んでいる水を殺菌するときには、当然それらの不純物も塩素

で酸化されます。この不純物の酸化反応において塩素が塩素イオンに変化する場合には、あまり憂慮すべきことはないように思います。しかし、酢酸やアセトアルデヒドやエタノールなど限られた種類の物質は塩素と反応して、図 5-7 に示すようにクロロホルムを副生しながら酸化分解してゆきます。このようにクロロホルムを副生する物質は種類としては限られていますが、生命活動に密接に関係する物質が多く、広く地球上に分布しています。ここで発生するクロロホルムの大気中への拡散もオゾン層の破壊に繋がります。このように考えてくると、水道のための水、特に有機物質の多く含む水を塩素で殺菌することはオゾン層の破壊に繋がる問題を含んでいますから、必要以上に水道水の塩素殺菌はすべきでないように思います。

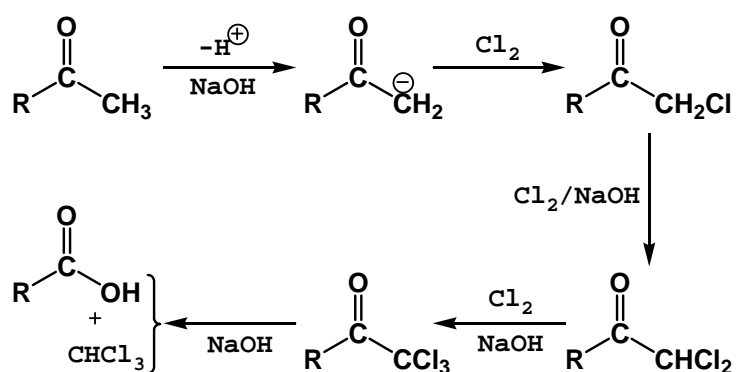


図 5-7 クロロホルムを副生する反応の機構

6. 眼が見えるようになる 2 重結合の回転異性化

加熱しても回転異性化し難い 2 重結合

2 つの原子が接近するときには、原子に属する電子の軌道が互いに相互作用をして、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の 2 つの状態が生じます。相互作用により生じる不安定な軌道は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な励起状態ですが、電子を含まないために 2 つの原子の間にはエネルギー的な不安定化は起こりません。同時に、原子に属する電子はエネルギー的に安定な軌道に移動するために、軌道の相互作用によりエネルギーの安定な基底状態になり原子は互いに共有結合します。2 重結合はそれぞれの原子に属する電子のうちの 2 個ずつが結合に関与していますが、そのうちの 1 個ずつの電子が結合軸上で相互作用する σ 結合を作ります。 π 電子と呼ばれる残りの 1 個ずつの電子は結合軸上に存在せず、直交軸上に存在して π 結合を作ります。これらの σ 結合も π 結合も結ばれるときにはそれぞれ結合エネルギーに相当するエネルギー的な安定化が起こります。2 重結合に関与している 4 個の電子のうちから 2 個の電子が関与しなくなって、 σ 結合だけに変化するときには、 σ 結合と π 結合からなる 2 重結合の結合エネルギーから σ 結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。このことから 2 重結合と σ 結合(単結合)の結合エネルギーの差はおおよそ π 結合の結合エネルギーと考えることが出来ます。炭素＝炭素 2 重結合の平均的な結合エネルギーが 146 kcal/mol、炭素－炭素単結合が平均的に 83kcal/mol ですから、炭素＝炭素 2 重結合のうちで π 結合の結合エネルギーは約 63 kcal/mol と見積もることができ、 σ 結合の 83 kcal/mol よりはかなり小さな値と考えられます。

π 結合が結合軸上ではなく直交軸上に存在している π 電子の相互作用によるものから、結合を構成している 2 個の原子が結合軸に沿って回転する時には、それぞれの π 電子の軸方向は変化します。図 6-1 に示すようにそれぞれの π 電子の軸方向が一致する回転角 θ が 0° の時にはそれぞれの π 電子は最も近付きますから、最も大きく相互作用します。また、軸方向が逆方向の θ が 180° の時にも π 電子は近付き相互作用は大きくなります。軸方向が直行して θ が 90° の時には全く相互作用しませんから、 π 結合による安定化は起こりません。 π 結合エネルギーを約 63 kcal/mol と見積もることと π 結合の強さが回転角 θ により変化することは縦軸を π 結合による安定化の大きさとする図 6-2 のグラフの赤線で表すことがで

きます。ただし、このグラフの縦軸が π 結合の形成されない単結合の状態の π 結合エネルギーを 0 としています。

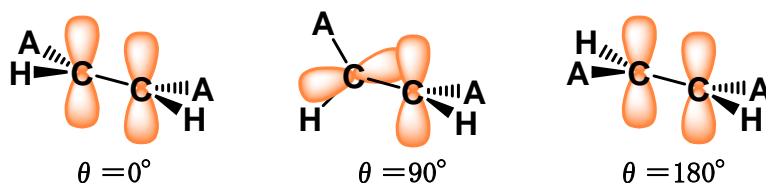
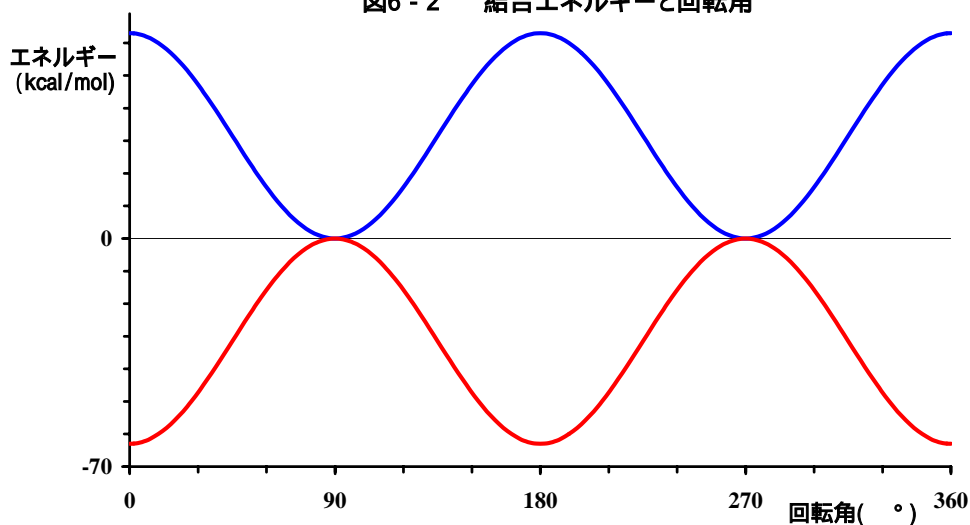


図6-1 回転角と π 電子の重なり

図6-2 結合エネルギーと回転角



このグラフからも読み取れるように、 π 結合で安定化されている回転角が 0° の状態から、 θ が 90° の状態を経て逆方向の θ が 180° の状態まで回転させる異性化反応には、約 63 kcal/mol のエネルギー障壁を越えなければなりません。室温 25°C では約 25 kcal/mol 程度の熱エネルギーしか供給できませんから、回転に対するこのエネルギー障壁は非常に高いもので、この回転異性化にはかなり高温での加熱を要します。言い換えれば、室温付近の条件では回転角が 0° の状態と回転角が 180° の状態との間の異性化が起こらず、同じ物質でも互いに分離可能な回転異性体として安定に存在することができます。このとき、大きな原子や原子団が互いに 2 重結合の同じ側に結合している回転異性体を cis 型（または Z 型）と、遠くの側に結合した回転異性体を trans 型（または E 型）と定義しています。例えば、図 6-3 に示す cis-スチルベンと trans-スチルベンは炭素＝炭素 2 重結合に 2 個のベンゼン環がそれぞれ結合した構造をしています。互いに分離可能でそれぞれの融点や沸点ばかりでなく分子の大きさや極大吸収波長の値なども異なる幾何異性体の関係にある 2 種の独立した物質です。

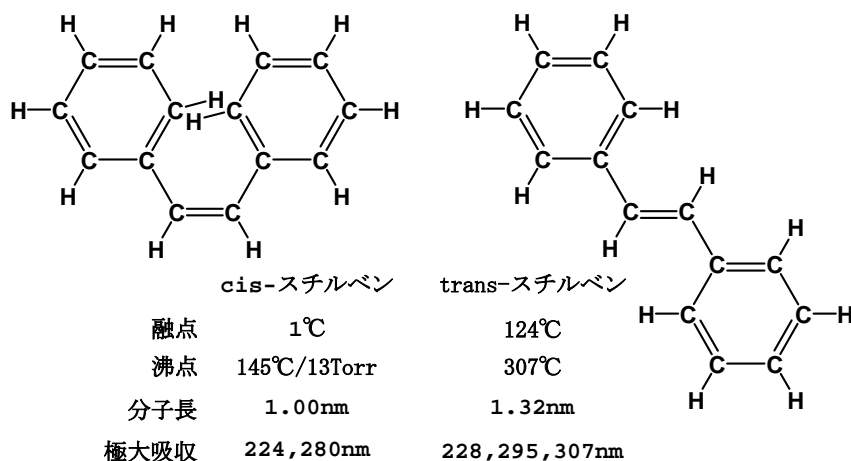


図6-3 cis/trans-スチルベンの比較

光に照らされると回転異性化する 2 重結合

結合エネルギーの 2 倍に相当するエネルギーを外部から吸収するとき、共有結合を形成している電子の 1 個が不安定な軌道に移り励起状態になります。式 2-8 から分かるように基底状態の 1 個の電子を励起させるために要するエネルギーは紫外線あるいは可視光線の光エネルギーに相当しますので、結合を持つ分子は紫外線あるいは可視光線を吸収して励起状態に変化します。2 重結合が光を吸収するときには、 σ 結合が変化しないままで π 結合のみが励起状態になります。最も簡単な炭素＝炭素 2 重結合化合物のエチレンは 193nm の紫外線を吸収して励起状態に変化しますが、 σ 結合が残っていますから結合距離の変化はほとんど起こりません。当然光エネルギーを吸収した π 電子は不安定な軌道に移動して励起状態になりますが、励起状態は不安定で大部分の分子は吸収した光と同じ波長の光を放出して元の基底状態に戻ります。

π 電子は軸上に存在せず直交軸上に存在していますから、これらの電子が相互作用して生じる不安定な軌道も、結合軸に対する回転角により変化します。それぞれの π 電子の軸方向が一致する回転角 θ が 0° の時にはそれぞれの π 電子は最も近付きますから、最も大きく相互作用して生じる励起状態は単結合の状態よりも大きく不安定化します。また、軸方向が逆方向の θ が 180° の時にも π 電子は近付き相互作用は大きくなります。軸方向が直行して θ が 90° の時には全く相互作用しませんから、 π 結合による安定化も不安定化も起こりません。結合軸に沿った回転に対する、この励起状態におけるエネルギーの不安定化は図 6-2 のグラフの青線で表すことができます。励起状態は原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定で、励起した軌道の電子には互いに反発力が働きますが、 σ 結合が残っていますから結合距離を変化させることができません。そのため、軌道の相互作用が小さく反発力の減少するように結合軸に沿った回転異性化が起こり、図 6-4 に示すように軸方向が直行して θ が 90° の π 電子が相互作用しない状態に変化します。

軌道の相互作用が大きくなるように再び回転異性化して、生じるエネルギー的に安定な軌道に π 電子が移動し

て基底状態になり π 結合が再生します。 π 電子の軸方向が一致する回転角 0° の異性体が光エネルギーを吸収して励起し、その励起状態から θ が 90° の状態に回転異性化して再び θ が 0° の状態に戻る場合には、吸収した光エネルギー

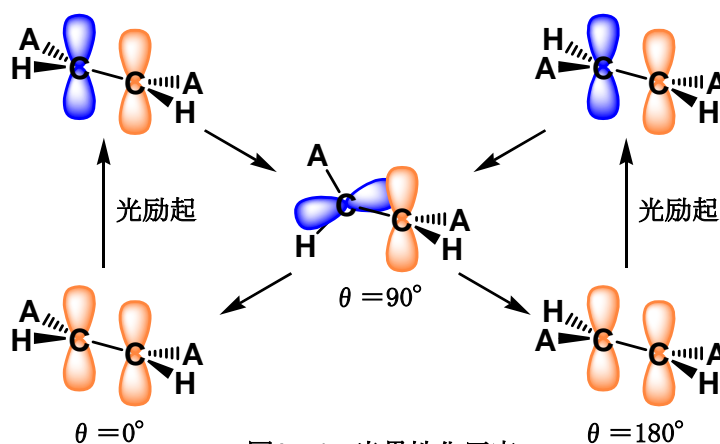


図6-4 光異性化反応

が結合の回転に費やされるのみで、物質の変化は起こりません。しかし、光エネルギーを吸収して生じた励起状態から θ が 90° の状態に回転異性化した後、さらに θ が 180° の状態まで回転異性化が進行する場合には、光エネルギーは結合の回転異性化に費やされて幾何異性体を新たに生じます。 θ が 90° の状態から新たに π 結合を形成する時には、 θ が 0° と 180° の両方向にほとんど等しい確立で回転しますから、生成する回転異性体比もほぼ等しくなります。

2種の回転異性体が同じように光エネルギーを吸収して励起する場合には異性化反応の生成物も等しい回転異性体比になりますが、2種の回転異性体の光吸収の仕方が異なる場合には、当然両者の励起の仕方も異なりますから、生成する回転異性体比も異なります。例えば、先に図 6-3 で示したスチルベンの場合には、290nm 以下の紫外線を照射すると cis 型も trans 型も同じように励起しますから、cis - スチルベンと trans - スチルベンがほぼ等しい異性体比で生成します。しかし、300nm 以上の紫外線を照射すると trans - スチルベンは光エネルギーを吸収して励起しますが、cis - スチルベンはほとんど光を吸収することが出来ませんから、trans - スチルベンのみが異性化して次第に cis - スチルベンの割合が増加してゆきます。

このような 2 重結合化合物の回転異性化は、前節で考えたように熱エネルギーでは比較的困難ですが、光エネルギーを照射することにより容易に進行しますので、光異性化反応と呼んでいます。

ロドプシンの回転異性化で光を感じる網膜

人間の眼は角膜と水晶体と硝子体で構成される光学系により対象物の光学像を網膜上に結び、網膜上で起こる感光物質の変化を視神経が知覚し、その情報を視覚中枢で整理する機構を持っています。1970 年代に眼を通して物事を認識する機構に興味を持った化学者が、屠殺場に出かけて行って牛の目玉を大量に入手してきました。持ち帰った目玉から網膜をとりだして、その中に含まれているロドプシンと呼ばれる感光物質を分離精製しました。ロドプシンは図 6-5 に示すように色素物質と蛋白質が結合した複雑な構造の物質でしたので、オプシンと呼ばれる蛋白質とレチナールと呼ばれる色素物質に加水分解し、それぞれの分子構造を明らかにしてきました。その後、2000 年にはじめてロドプシン全体の立体的な原子の配置が明らかにされました。

前節で考えたように、炭素＝炭素 2 重結合の π 電子の軸方向が一致する回転角 0° の異性体が光エネルギーを吸収して励起し、生じた励起状態から θ が 90° の状態に回転異性化した後、さらに θ が 180° の状態まで回転異性化が進行する場合には、光エネルギーは結合の回転異性化に費やされて幾何異性体を新たに生じます。立体的に大きな構造変化を伴う炭素＝炭素 2 重結合化合物の回転異性化は、このように光エネルギーを照射することにより容易に進行しますが、熱エネルギーでは比較的困難で高い反応温度を必要とします。

ロドプシンのレチナール部分は 5 本の炭素＝炭素 2 重結合とアルデヒドの炭素＝酸素 2

重結合が 5 本の単結合で結び付けられた構造をしており、アルデヒドから 2 本目の炭素＝炭素 2 重結合が cis 型の幾何構造を持っています。レチナールの 6 本の 2 重結合は共役していますから、 π 結合の結合エネルギーが小さく 373nm 付近の領域の光を吸収することができます。ロドプシンの中では炭素＝炭素 2 重結合にオプシンなどの大きな原子団が結合し

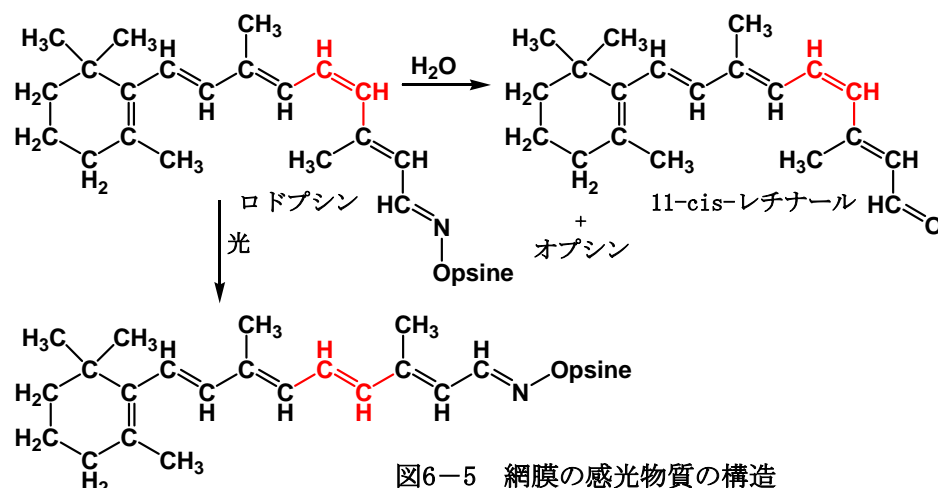


図6-5 網膜の感光物質の構造

ていますから、cis 型の結合を持つレチナールは比較的丸まった分子の形を取っていますが、trans 型のレチナールは長く伸びた分子構造です。当然、光を吸収して励起状態になった炭素＝炭素 2 重結合は回転異性化をしますが、そのときロドプシンの分子の形が大きな構造変化を引き起こします。特に、図 6-5 の赤色で示したレチナール部分の cis 型の 2 重結合が trans 型の幾何異性体に戻るときには、分子が大きく伸張します。網膜上で起こるこの分子の立体的構造変化を視神経が知覚し、その情報を視覚中枢で整理しています。ロドプシンの光異性化反応による視覚の機構は牛の目だけのものではなく人間を始め多くの動物の視覚機構でも働いています。ロドプシンはレチナールとオプシンが結合した構造をしていますから、オプシンの影響により 500nm 領域の青緑色の光を効率的に吸収して知覚します。人間の眼を通しての視覚機構においては、ロドプシンのほかに緑色と赤色の光に高い感度を持つ 2 種類の感光物質が網膜部分に分布しており、可視光線の 400～700nm の全波長領域を認識していますが、これらの感光物質はオプシンと比較して構成するアミノ酸が一部分で異なる蛋白質がレチナールと結合した構造を持っています。

このように人間をはじめ多くの動物の視覚機構はレチナールの炭素＝炭素 2 重結合の回転異性化反応により機能していますが、そのレチナールは炭素原子が 20 個で構成される分子で、枝分かれした 4 個のメチル基 (CH₃) が 3 個の炭素鎖を挟んで等間隔で結合しています。このように枝分かれしたメチル基が等間隔で結合する部分構造を持ち、5 の倍数の炭素原子からなるテルペン類と呼ばれる物質が生体内には多く存在し、種々の重要な生理的な役割を果たしています。このテルペン類がその構造に多くの共通する特徴を持っていることから、生体内で作られてくる生合成過程は図 6-6 に示すように考えられています。

テルペン類はブドウ糖が生物の活力となるエネルギーを発生させる反応の過程で生成

するアセチル補酵素 A (1) が原料で、はじめにその 3 分子が枝分かれして重合してメバロン酸になると考えられています。メバロン酸は二酸化炭素の脱離、脱水、還元、燐酸とのエステル化の過程を経て、テルペン類の基本単位となるジメチルアリルピロリン酸 (2) に変化します。さらに、このジメチルアリルピロリン酸 (2) が 2 分子縮合して炭素数 10 原子からなるゲラニルピロリン酸 (3) が生成します。このゲラニルピロリン酸 (3) は側鎖にメチル基を持つ炭素から炭素数 3 原子の炭素鎖を挿んで、再び側鎖にメチル基を持つ炭素が結合した構造を持っています。ゲラニルピロリン酸 (3) は様々な位置における酸化、還元、環化、脱水などの化学変化を経て、モノテルペン類に変化してゆきます。モノテルペン類は炭素数 10 原子からなり、炭素数 3 原子の炭素鎖を挿んで側鎖にメチル基を持つ基本骨格の一連の化合物群として生物体内に生合成されて、それぞれ生物が生命を保つために重要な働きをしています。代表的なモノテルペン類のゲラニオール、メントール、ボルネオールの生合成経路を図 6-6 に纏めました。基本単位となるジメチルアリルピロリン酸の炭素骨格を太線で示しておきました。

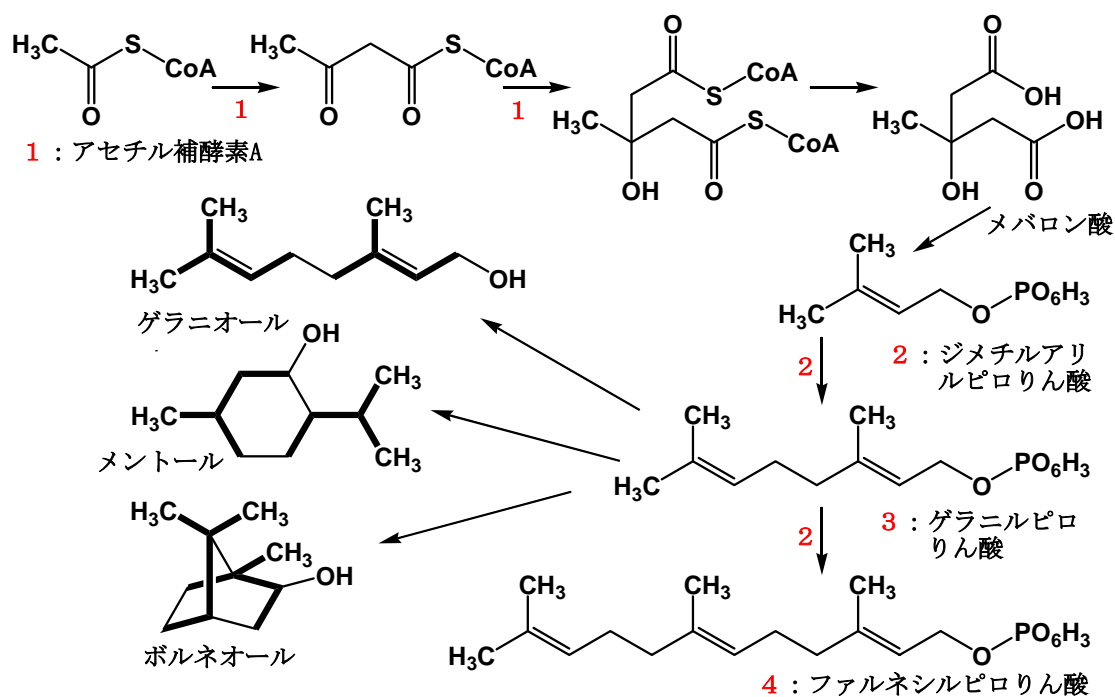


図6-6 モノテルペン類の生合成経路

モノテルペン類の母体となるゲラニルピロリン酸 (3) にジメチルアリルピロリン酸 (2) が縮合するとき、炭素数 15 原子からなるファルネシルピロリン酸 (4) が生成しますが、このファルネシルピロリン酸 (4) も側鎖にメチル基を持つ炭素から炭素数 3 原子の炭素鎖を挿んで、再び側鎖にメチル基を持つ炭素が結合した構造を持っています。ファルネシルピロリン酸 (4) もまた、酸化、還元、環化、脱水などの生体内反応により、対応するセスキテルペン類に変化してゆきます。このようにジメチルアリルピロリン酸 (2) が基本単位になり、生合成されたセスキテルペン類はモノテルペン類と極めて類似

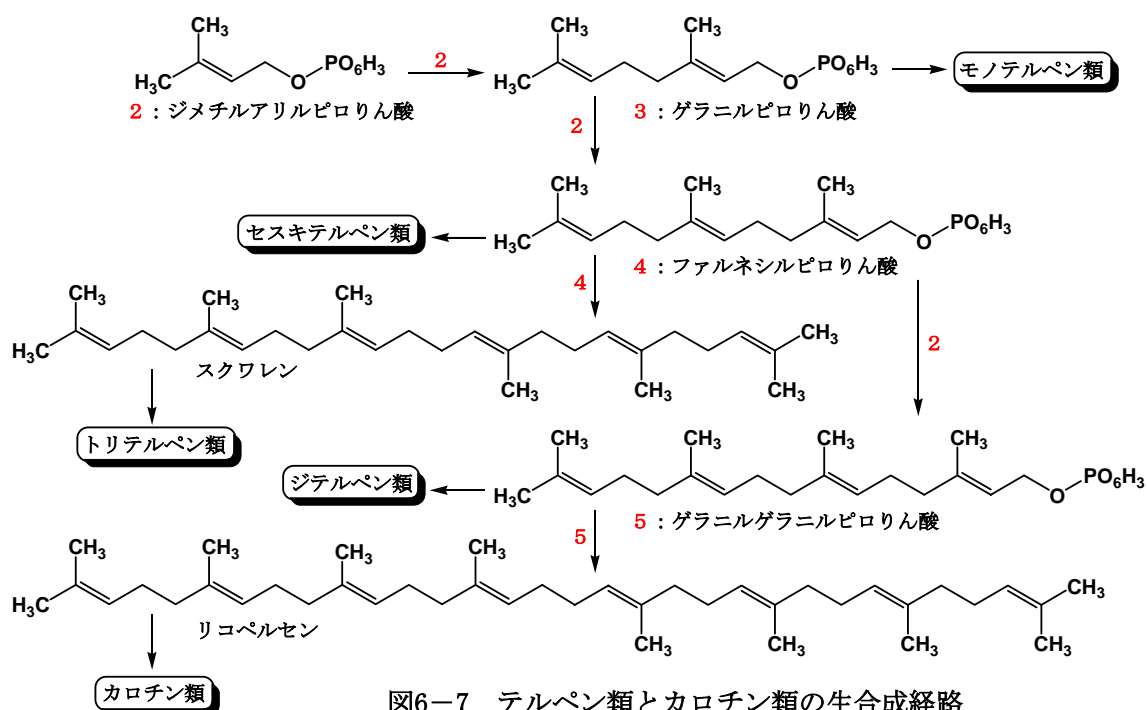


図6-7 テルペン類とカロチン類の生合成経路

した骨格を持つ炭素数 15 原子の一連の化合物群と考えられます。

さらに、図 6-7 に示すようにセスキテルペン類の母体となるファルネシルピロリン酸 (4) にジメチルアリルピロリン酸 (2) が縮合して生成したゲラニルゲラニルピロリン酸 (5) が中間体になり、酸化、還元、環化、脱水などの化学変化を経て生合成されたとされる炭素数 20 原子の一連の化合物群が生物体内に種々存在します。これらの一連の化合物群はジテルペン類と呼ばれて、ビタミン A などのように生物の生命活動に重要な役割を果たしています。また、セスキテルペン類の母体となるファルネシルピロリン酸 (4) が 2 分子縮合して生成したスクワレンが中間体になり、酸化、還元、環化、脱水などの化学変化を経て生合成されたとされる炭素数 30 原子の一連の化合物群はトリテルペン類と呼ばれています。人参やかぼちやに含まれる黄色の化合物の β -カロチンはジテルペン類の母体となるゲラニルゲラニルピロリン酸 (5) が 2 分子縮合してリコペルセンが生成し、酸化、脱水などの化学変化を経て生合成されたカロチン類と呼ばれる炭素数 40 原子の一連の化合物群に属しています。

レチナールは図 6-8 に示すように 20 個の炭素原子を持つジテルペン類で基本単位となるジメチルアリルピロリン酸 (2) の炭素骨格を太線で示しておきましたが、5 本の炭素＝炭素 2 重結合とアルデヒドの炭素＝酸素 2 重結合が 5 本の単結合で結び付けられた構造をしています。別名ビタミン A アルデヒドと呼ばれていることから分かるように、レチナールはビタミン A と極めて類似した構造を持っており、その酸化により容易に作られます。食物から摂取されたビタミン A が体の中で酸化されオプシンと結合してロドプシンを生成してゆきます。光を吸収し、cis-trans 異性化により生成する trans 型のロドプシン

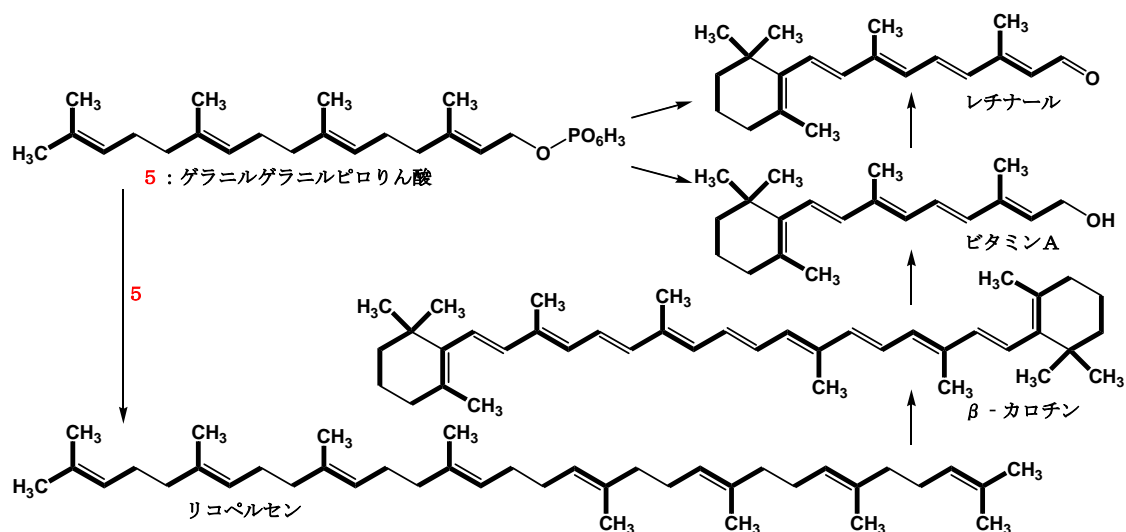


図6-8 レチナールとその関連物質

ンは体内にある酵素により、cis 型の構造を持つロドプシンに再生され光の検知に用いられますが、長時間にわたり眼を使う間にはレチナールが少しずつ消費されてゆきますから、人間の体内で合成することができないビタミン A もレチナールも次第に不足してゆきます。当然、ビタミン A やレチナールを体内に補給しなければ次第にロドプシンが不足してきて、網膜で光を検知する能力が低下してきます。夜盲症はビタミン A の不足により視力の低下する病気ですから、ビタミン A を摂取することにより治療できます。カロチン類はジテルペン類が 2 分子縮合した物質で、特に β - カロチンはビタミン A が 2 分子縮合した構造をしていますから、β - カロチン分子の中央の炭素＝炭素 2 重結合の酸化分解によりビタミン A を生成します。このことから人参やかぼちゃやトウモロコシを食べて β - カロチンを摂取することは目のためには極めて良いことと思われます。料理を彩る人参やかぼちゃやトウモロコシなど種々の食べ物は目から味わいや食欲を増すばかりでなく、人間の生活を明るく維持するために欠くことのできないビタミン A などの物質を供給する源にもなっています。

7. 光化学反応は4員環化合物の簡便な合成法

環歪みを蓄えている4員環化合物

2つの原子が接近するときには原子に属する電子の軌道が互いに相互作用をしますが、直接結合していない原子の間にも電子の交換に由来する van der Waals 力と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷による静電引力などの相互作用が起こります。この直接結合していない2個の原子間の相互作用は原子間距離を r 、原子により固有の定数を a および b とするときに、Lenard と Jones によって式 7-1 のような関数として近似されています。この関係式から分かるように、遠くはなれた原子間には相互作用はなく、近づくにつれて若干の安定化が起こりますが、 0.22nm ($2.2 \times 10^{-10}\text{m}$) よりも近接するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。

$$E_{\text{vw}} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 7-1}$$

4個の原子が結合している中心原子を sp^3 型原子と呼んでいますが、 sp^3 型原子は正4面体の重心にその原子を置くときの正4面体の頂点の方向に他の4個の原子が結合した構造を持っていますからその結合角は 109.5° となります。そして1本の結合に沿ってこの sp^3 型原子を見ると、他の3本の結合はそれぞれ 120° の方向を向いています。エタンはこのように sp^3 型原子同士が結合した化合物で C_2H_6 の分子式を持ち、隣り合う2個の炭素原子に水素原子がそれぞれ3個ずつ結合しています。Newman はエタンに対して図 7-1 に示すように手前の炭素原子を小さな黒色の点で、後方の炭素原子を大きな丸で、6個の水素原子との結合を実線で示すような約束で投影図を描きました。

この Newman の投影法では回転角が明瞭に描き出せますが、図 7-1 (A) のように回転角が $\theta = 0^\circ$ の場合をエクリップスと呼び、隣り合う2個の sp^3 型原子に結合する原子の間の距離は最小になります。図 7-1 (B) のように $\theta = 60^\circ$ のときをスタッガードと呼び原子間距離は最も大きくなりますが、さらに、 $\theta = 120^\circ$ ではエクリップスの状態に戻ります。当然2個の sp^3 型原子に結合する原子の間に働く相互作用も変化しますから、エネルギー的な不安定化の大きさも回転角により変化します。炭素-炭素結合に沿って回転させるときに、エタン分子の水素原子の相互の距離が変わりますから、原子間の相互作用も異なってきます。このように sp^3 型原子同士が結合し、その結合軸に沿って回転する時に発生する原子同士の相互作用

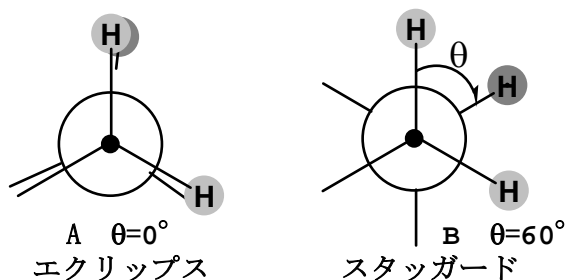
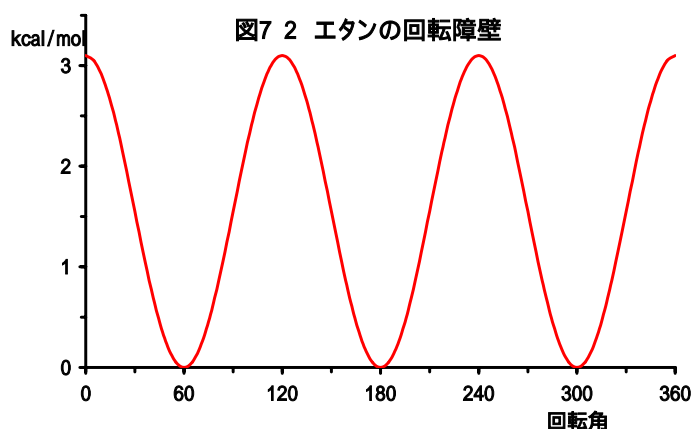


図7-1 エタンのNewman投影図

による不安定化を回転障壁と呼んでいます。図 7-2 にはエタンの回転角 θ を変化したときの相互作用によるエネルギーの変化を示しますが、これによりまずとスタガード型で最も安定になり、エクリップス型のときには水素原子同士が近付き過ぎるために約 3kcal/mol 不安定になります。



sp^3 型原子は結合角が 109.5° のときに結合している 4 個の原子が互いに最も遠い位置になりますから、原子の間に働く相互作用も小さくなり安定になります。また、2 重結合を構成する原子は π 電子を 1 個持ち、平面構造で結合角が 120° の時に結合している 3 個の原子間に働く相互作用は最も小さくなります。同じように、3 重結合を構成する原子は π 電子を 2 個持つ直線構造を取り、結合角が 180° の時に結合している 2 個の原子間に働く相互作用は最も小さくなります。結合角がこれらのそれぞれの角度を保つ時に最も安定で van der Waals 力などの相互作用が小さくなりますが、これより大きな結合角でも小さな結合角でも原子間の相互作用が大きくなる歪みが掛かり不安定になります。

環状の構造を持つ原子数 6 の化合物はすべての結合がスタガード型に結ばれていても結合角を 109.5° に保つことが出来ますから、van der Waals 力などの相互作用が小さくなり最も安定でほとんど歪みを含んでおりません。平面正五角形の内角は 108° ですから sp^3 型原子の安定な結合角 109.5° に極めて近い角度ですが、原子数 5 の環状化合物がそのような構造を取りますと、それぞれの結合がエクリップス型になり歪みが残ります。そのために実際の 5 員環化合物では多少結合角に歪みが生じますがスタガード型になるような構造をしています。同じように平面四角形の内角の総和は 360° ですから、原子数 4 の環状化合物の結合角は約 90° になっています。その上それぞれの結合はエクリップス型になりますから、4 員環化合物は大きな歪みを含んでいます。さらに、三角形の内角の総和は 180° ですから、環状の構造を持つ原子数 3 の化合物の結合角は 60° まで小さくなっています。しかも、これら 3 個の原子は互いにエクリップス型に結ばれますから、4 員環化合物よりもさらに大きな相互作用が生じ大きな歪みを含むことになります。

ほとんど歪みを含まないと考えられる鎖状飽和炭化水素の CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱は約 156 kcal/mol と見積もることができます。結合角や回転角の影響を調べる意味で炭素数が 3~14 の環状飽和炭化水素の燃焼熱と CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱を表 7-1 にまとめて掲げますが、炭素数 6 の環状飽和炭化水素であるシクロヘキサンの CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱が 157.4 kcal/mol と見積もることができますから、別段の環歪みを含んでいないこと

が分かります。これに対して、炭素数 5 のシクロペンタンでは環歪みを含むために、CH₂ の 1 個当たりの燃焼熱がわずかながら増加します。さらに、炭素数が 3 と 4 の環状飽和炭化水素では結合角を小さくして環を結ぶために大きな環歪みを含むことになり、CH₂ の 1 個当たりの燃焼熱は格段に大きくなっています。反対に、環が大きくなり炭素数 7～13 の環状飽和炭化水素においても、CH₂ の 1 個当たりの燃焼熱の値から、若干の環による歪みが観測されることを付け足しておきます。炭素数 14 のシクロテトラデカンでは CH₂ の 1 個当たりの燃焼熱が 157.4 kcal/mol と見積もることができ、もはや環の大きさが十分に大きいために鎖状の化合物と類似の性質を示しています。

表 7-1 環状飽和炭化水素の燃焼熱

炭素数 n	燃焼熱 kcal/mol	燃焼熱/n kcal/mol	環歪み kcal/mol
3	499.8	166.6	9.2
4	655.8	164.0	6.6
5	793.5	158.7	1.3
6	944.4	157.4	—
7	1108.1	158.3	0.9
8	1268.8	158.6	1.2
9	1429.2	158.8	1.4
10	1586.0	158.6	1.2
11	1742.4	158.4	1.0
12	1892.4	157.7	0.3
13	2051.4	157.8	0.4
14	2203.6	157.4	0.0

鎖状の原料物質から、このような環状の物質を生成するためには、新たに結合を形成するための反応エネルギーのほかに、環歪みのエネルギーもあわせて要します。例えば、炭素 4 の鎖状化合物から環状の化合物への変化には環歪みに相当する 26.4 kcal/mol のエネルギーを余分に与えなければなりませんから、4 員環化合物を合成することはかなり困難を伴います。逆に環状化合物から鎖状化合物への変化においては、環の開裂に伴い環歪みとして含まれていたエネルギーを放出します。いいかえれば、3 員環化合物や 4 員環化合物は不安定で大きな化学エネルギーを環歪みとして蓄えていると考えることができます。

容易に光エネルギーで生成する 4 員環化合物

結合エネルギーの 2 倍に相当する光エネルギーを持つ紫外線あるいは可視光線を吸収するとき、共有結合を形成している電子の 1 個が不安定な軌道に移り励起状態になります。2 重結合が光を吸収するときには、 σ 結合が変化しないままで π 結合のみが励起状態になりますから結合距離にあまり変化が起こりません。当然光エネルギーを吸収した π 電子は不安定な軌道に移動して励起状態になり反発力が働きますが、 σ 結合が残っていますから結合距離を変化させることができません。そのため、軌道の相互作用が小さく反発力の減少するように結合軸に沿った回転異性化が起こり、軸方向が直行して π 電子の相互作用し

ない原子の状態に変化します。このようにして π 結合が切断されて生じる2個のラジカルは原子の状態ですから反応性が高く、近くにある原子や結合と相互作用をして異なる結合を作ります。

光励起により生じたラジカルの近くに炭素＝炭素2重結合があれば、2重結合の1個の π 電子と反応性

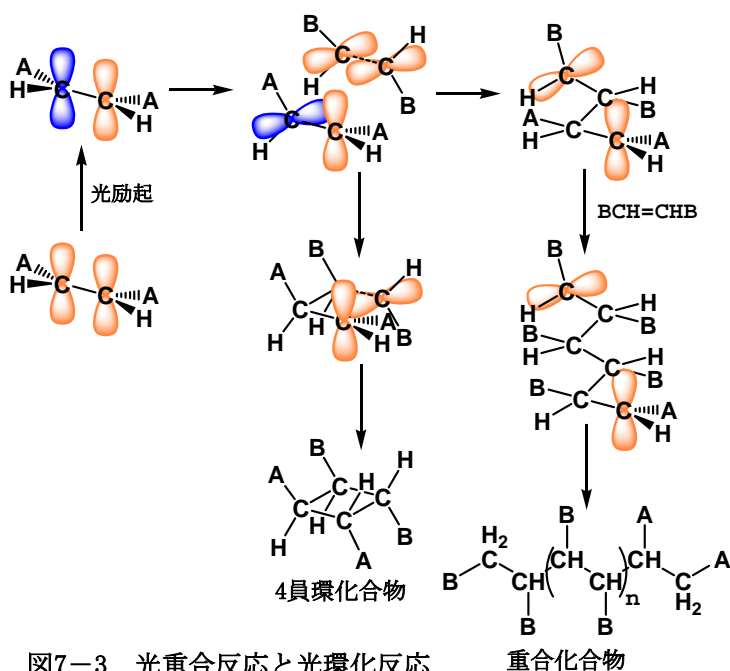


図7-3 光重合反応と光環化反応

の高いこのラジカルが相互作用をして新しい結合を形成します。さらに別の炭素＝炭素2重結合が近くに存在すれば、この結合形成により取り残された π 電子が次の新しい結合を形成しますから、炭素＝炭素2重結合が3つ連結したことになります。しかし、末端には π 電子が未だに取り残されていますから、この炭素＝炭素2重結合が連結する反応は無限に繰り返され、炭素原子が長く鎖状に繋がる重合反応が進行します。

また、光励起により生じたラジカルの近くに炭素＝炭素2重結合があれば、2重結合の1個の π 電子とラジカルが相互作用をして新しい結合を形成しますが、取り残された π 電子が未だ結合していない他方のラジカルの近くに存在しますから、残された電子同士で相互作用して新しい結合を形成することもあります。結果として、光照射することにより図7-3に示すように、重合反応ばかりでなく2個の2重結合から4員環化合物を生成する光環化反応も進行します。

1929年にFlemingは青黴から単離精製したペニシリンGとペニシリンNが抗生物質として画期的な効

果を示すことを明らかにしました。その後、活発な抗生物質の研究がなされて、図7-4に示すペニシリン系とセファロsporin系

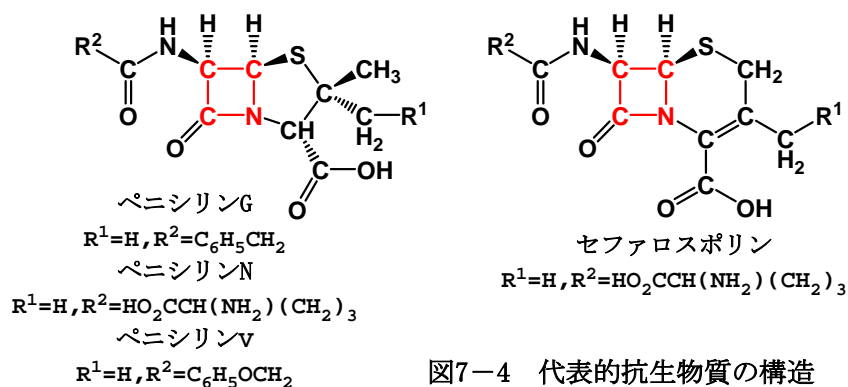


図7-4 代表的抗生物質の構造

の基本骨格を持ち、 R^1 と R^2 に種々の原子団が結合する抗生物質が次々に開発されましたが、それらの分子構造から抗生物質の生理活性部位が β - ラクタムと呼ばれる 4 個の原子で構成されている環状アミドと結論されました。前節で考えたように、4 員環化合物は大きな環歪みを含んでいますから、調製することが困難で合成する方法は限られていますが、2 重結合に紫外線を照射することにより励起して生じたラジカルから 4 個の原子で構成されている 4 員環化合物も比較的容易に合成することができ、比較的効率よい合成方法として広く用いられています。この光環化反応はペニシリンやセファロスポリンなどの抗生物質の効率的な製造方法として広く研究されています。紫外線を照射することによる 4 員環化合物の生成はこのように人類に貢献する場合だけではありません。

世界中で研究している多くの化学者の中で悪戯好きの化学者が、2 重結合に紫外線を照射することにより励起して生じたラジカルから、4 員環化合物を比較的容易に合成する方法を用いて、種々の面白い骨格を持つ化合物を合成しました。例えば、図 7-5 に示すように 3 角柱の骨格を持つプリズマン(プリズムの形をした炭化水素)や立方体の骨格を持つキューバン(立方体の意味のキューブの形をした炭化水素)を合成しました。これらの化合物の研究は直接人類に貢献するとはあまり思えませんが、著者も出来れば挑戦したくなる夢のある研究と思われます。

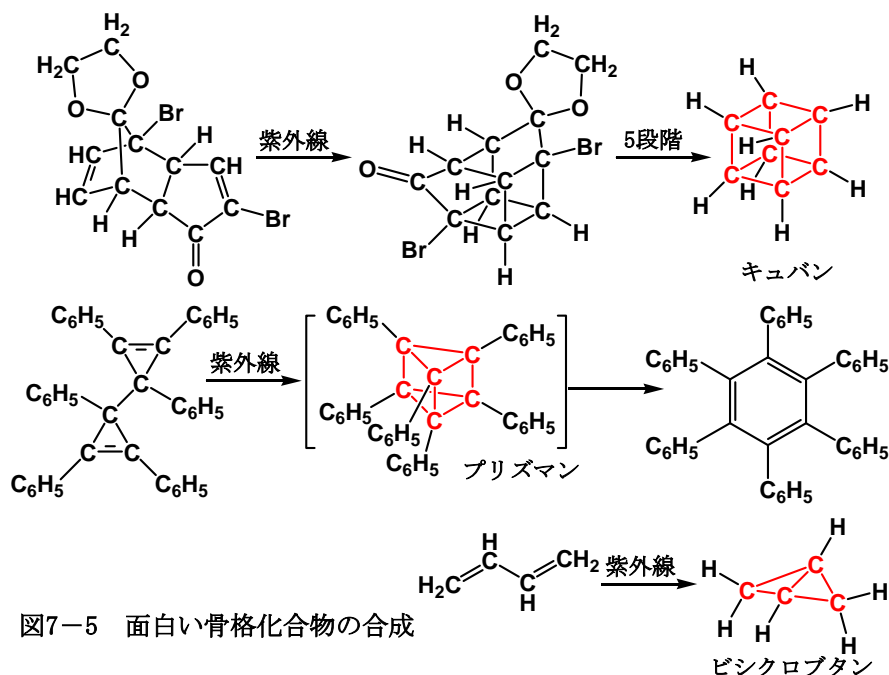


図7-5 面白い骨格化合物の合成

逆に、紫外線を照射することによる 4 員環化合物の生成が人類に害を齎すのではないかとされることもあります。人類を含めてすべての生物にとって最も重要な DNA はデオキシリボースとリン酸からなるポリエステルの鎖上に、アデニンとグアニンとシトシンとチミンの 4 種の塩基物質が図 7-6 に示すようにデオキシリボースの部分に結合した物質で、その 4 種の塩基物質の並び方でその生物が過去からの進化の過程などの情報が記録されて

います。さらに DNA はこのポリエステルの 2 本の鎖が螺旋状に絡んだ立体構造をしていますから、4 種の塩基物質は非常に近接した位置に固定されています。これらの塩基物質が損傷したり立体構造が変化しますと、DNA の役割に異常が起こり、正常な生命の維持や子孫の増殖が不可能になり、時として突然変異を引き起こします。

重要な役割を持っているこれら 4 種の塩基物質の中で、2 重結合を持つチミンは 265nm に極大吸収を持っていますから、紫外線を吸収して光励起します。フラスコの中でチミンに紫外線を照射しますと、図 7-7 に示すように光励起したチミン分子の近くにある別のチミン分子との光環化反応が進行することが見出されています。DNA が紫外線に晒されますと DNA に結合したチミンが光励起し、近くに位置する別のチミンとの間に 4 員環を形成してしまい、塩基物質の性質が変わり 2 本の鎖の絡み方が乱れて、立体構造が変化すると考えられます。当然、本来の DNA の働きも変わってしまいますから、生物にとっては望ましいことではありません。オゾン層の発達していなかった太古の昔には太陽からの強い紫外線が地表に到達していましたから、全ての生物は陸上に生活することができず、海中に棲息していたと考えられています。約 4 億年前に上陸した生物も紫外線の危険に晒されていました。人類は紫外線に晒されると、日焼けしてメラニンと呼ばれる紫外線に対して安定な黒色の物質を皮下に形成し、体内の DNA を紫外線から防護しています。

2 重結合に紫外線や可視光線を照射することにより励起して生じたラジカルから 4 員環化合物が比較的容易に生成します。この光環化反応は抗生物質の合成のように人類に貢献する場合がありますが、害を齎す場合もあります。特に、波長の短い紫外線は大きな光エネルギーを持っていますから大きな影響を与えます。

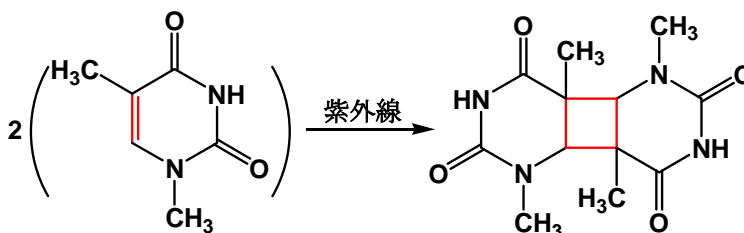


図7-7 N-メチルチミンの光化学反応

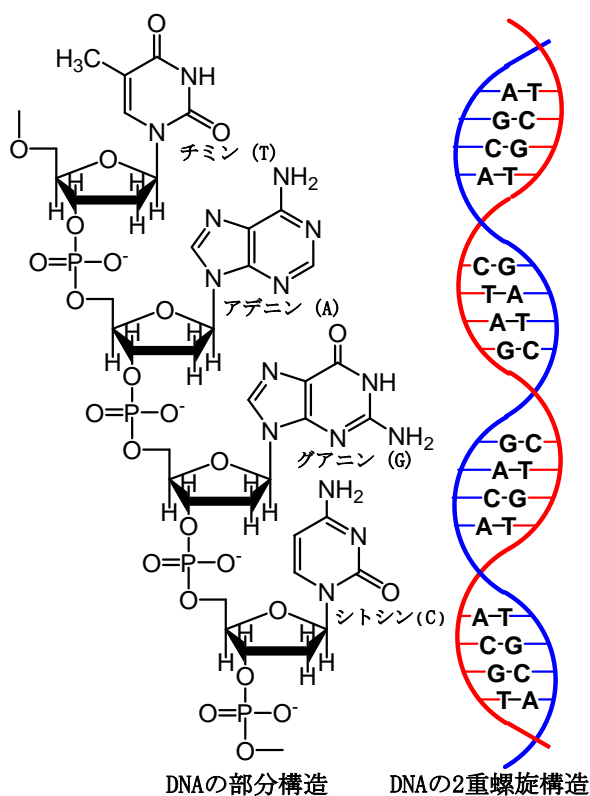


図7-6 核酸塩基とDNAの構造

4 員環の分解で蛍は光る

2重結合に紫外線や可視光線を照射することにより光励起して生じたラジカルの近くに炭素＝炭素 2 重結合があれば、2 重結合の 1 個の π 電子と反応性の高いこのラジカルが相互作用をして新しい結合を形成しますが、この結合形成により取り残された π 電子が未だ結合していない他方のラジカルの近くに存在しますから、残された電子同士で相互作用して新しい結合を形成します。同じように光励起により生じたラジカルの近くに酸素分子が存在していれば、図 7-8 に示すような光環化反応により、隣接した酸素原子を 2 個含む 4 員の原子からなるジオキセタン環の化合物を生成します。

平均的に約 83kcal/mol と見積もられている炭素－炭素単結合の結合エネルギーと比較して、過酸化水素の酸素－酸素単結合は極めて小さな 49.5kcal/mol の結合エネルギーしか持っていません。ジオキセタン環は酸素－酸素単結合も持つ 4 員環化合物ですから、酸素原子同士の結合によるエネルギー的安定化が比較的小

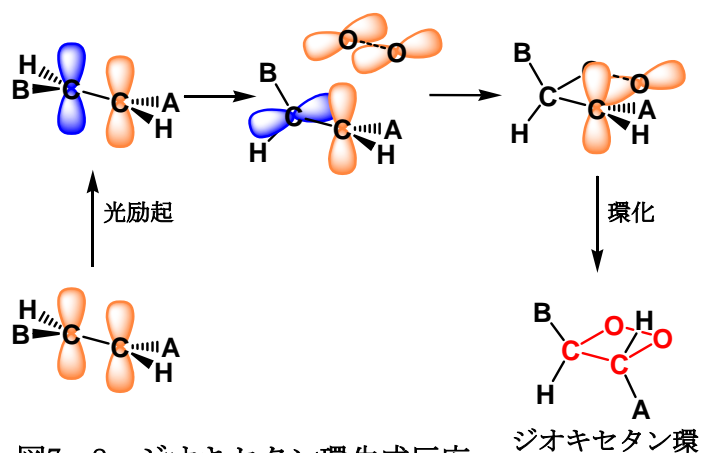


図7-8 ジオキセタン環生成反応

さく、しかも他の 4 員環化合物と同じように大きな環歪みを含んでいます。図 7-9 に示すように、ジオキセタン環の酸素－酸素単結合は比較的容易に開裂して 2 個の酸素ラジカルに変化しますが、ここで生じた 2 個の酸素ラジカルは極めて反応性が高く不安定ですから、隣接している炭素－炭素結合を切断して 2 個の炭素＝酸素 2 重結合を形成すると思われます。このとき 4 員環の持つ大きな環歪みのエネルギーが放出されると考えられます。

実際、炭素＝炭素 2 重結合を持つ物質に酸素分子が反応してジオキセタン環が生成し、その後環開裂反応が進行して炭素＝酸素 2 重結合を持つ 2 つの物質に変化する反応が自然界や人間生活の中に広く認められます。例えば、豆類や木の実や魚に含まれる油脂はヨウ

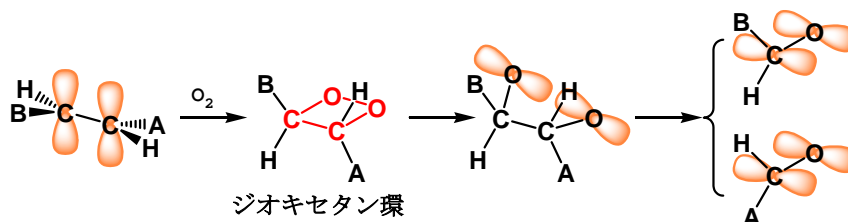


図7-9 ジオキセタン環の分解反応

素価が高く、不飽和脂肪酸のグリセリンエステルを多く含んでいるため、炭素＝炭素 2 重結合を多く含んでいます。当然、炭素＝炭素 2 重結合は大気中に存在する酸素と反応して、中間にジオキセタン環化合物を経由して、炭素＝酸素 2 重結合を持つ 2 つのアルデヒドに変化します。オレイン酸やリノール酸などの不飽和脂肪酸を多く含む油で揚げ物をした時にも、同じような炭素＝炭素 2 重結合の酸素による酸化が起こります。これを油やけと呼んでいますが、食物中の油が変性してしまい油臭くなって味が落ちます。一般に即席ラーメンは麺を揚げてありますから、不飽和脂肪酸を含む油を多く含んでおり、長時間放置すると油やけを起してしまいます。そのため、空気の透過し難いもので包装したり、脱酸素剤を内蔵させて酸化を遅らせていますが、賞味期限を越えないようにすることが良いと思われます。

また、このような炭素＝炭素 2 重結合を多く分子内に持つ不飽和脂肪酸は鰯や鰯や鯖や秋刀魚などの油脂中に多く含まれていますから、漁獲後の時間の経過とともに、これらの青い魚の中には悪臭を持つアルデヒドが多く生成してしまいます。結果として生臭さが急増し、味が悪くなりますから、鮮度が極めて重要になってきます。しかし、炭素＝炭素 2 重結合は先に考えたように、日光が当たりますと重合反応が進行してプラスチック状の大きな鎖状分子を作ります。鰯や鰯などの青い魚は不飽和脂肪酸のグリセリンエステルを多く含みますから、空気に曝しながら太陽の光に照らして干しますと、油脂が重合して魚の表面に皮膜を作ります。このようにしてできた皮膜は魚と空気の接触を遮断しますから、悪臭を持つアルデヒドの生成を抑え、鰯や鰯の味や香りの劣化を防ぎます。干物はこのような化学変化を巧みに利用した魚を美味しく保存する技術で、特に鰯や鰯や鯖や飛魚などの青い魚の干物が全国各地で作られてきましたが、これは必要から生まれた先人の賢い知恵と思われます。

このような炭素＝炭素 2 重結合を含む物質が酸素酸化により、中間にジオキセタン環化合物を経由して、炭素＝酸素 2 重結合を持つ物質に変化する反応を利用する優雅な生物もいます。蛍は図 7-10 に示すような蛍ルシフェリンと呼ばれる物質を体内に持っています。

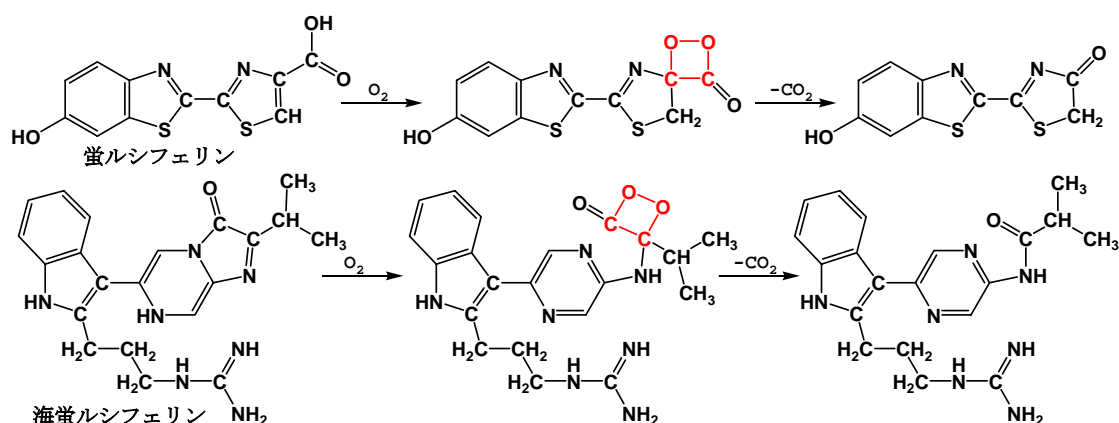


図7-10 蛍と海蛍の発光機構

蛍が呼吸をして体内に酸素を取り込むと、蛍ルシフェリンが酸素と反応してジオキセタン環を持つ中間物質に酸化され、速やかに二酸化炭素とチアゾロン環に分解します。このときジオキセタン環の開環とともに含まれている環歪みのエネルギーにより蛍光性を持つベンズチアゾール環が励起状態になり、さらにこのベンズチアゾール環が基底状態に戻る時に波長の長い青緑色の光に波長変換されて再び放出されますから、呼吸に合わせて蛍は点滅するように光ります。また、波打ち際に棲息する米粒大の海蛍も図 7-10 に示すように海蛍ルシフェリンが酸素により酸化されジオキセタン環を生成した後、二酸化炭素とアミドに分解しますが、そのときジオキセタン環の環歪みのエネルギーが光として放出されます。そのため、波が砕けて空気と接触する瞬間に海蛍は光ります。このほか、富山の名物の蛍烏賊なども同じようにジオキセタン環の開裂により放出されるエネルギーにより発光していますが、可視光線に波長変換する感光物質がそれぞれの生物により異なりますから、放出される光の色が異なります。

この発光機構を真似した化学発光により灯りを点す種々の反応が実用化されています。中でも、シュウ酸から導かれる物質に過酸化水素を反応させて生成するジオキセタン環化合物が環歪みのエネルギーを効率よく放出します。図 7-11 に示すように、シュウ酸を活性化した反応性の高いシュウ酸ジフェニルと過酸化水素を塩基触媒で反応させますと、ジオキセタン環を持つジオキセタンジオンが生成しますが、非常に不安定で即座に 2 分子の二酸化炭素に分解します。この反応系にローダミン B が感光物質として存在すれば、環の開裂により発生する環歪みのエネルギーをローダミン B が吸収して励起状態になりますが、すみやかに 517nm と 555nm の可視光線のエネルギーを放出して基底状態に戻りますから、反応系が赤色に輝きます。ここで、ジオキサジンジオンを発光中間体とする系に用いられる感光物質には、ローダミン B ばかりでなくジフェニルアントラセンやテトラセンなどの種々の芳香族化合物が用いられ、発光する光の色調を変化させることができます。

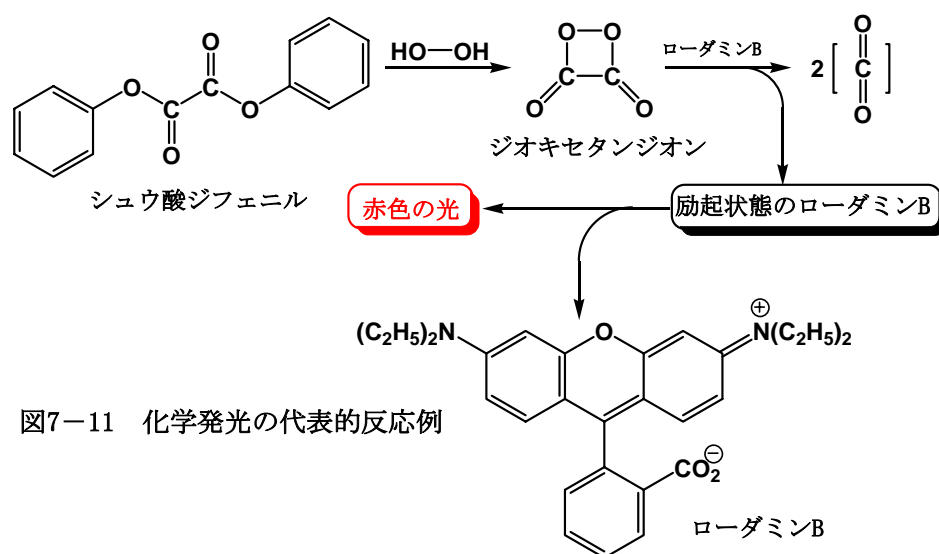


図7-11 化学発光の代表的反応例

この反応系を商品化しているサイリュームやルミカライトなどの多くの化学発光体では、過酸化水素溶液の入っている小さなガラス容器をシュウ酸ジフェニルと感光物質の混合溶液の中に浮かせた 2 重構造の容器を用いています。商品化されたこれらの化学発光体では、2 重構造容器の内部にあるガラス容器を破壊して全ての溶液を良く振りますと、2 種の溶液が攪拌されジオキセタン環の生成する反応が開始します。この系でローダミン B を感光物質に用いた化学発光体の反応開始前(A)、反応開始 1 分後(B)、反応開始 10 分後(C) 反応開始 1 時間後(D)および反応開始 3 時間後(E)の発光の状況変化を図 7-12 の横方向に示しておきます。この図からわかるように反応前には暗くて全く識別できなかった発光体が反応開始とともに白く見えるほどに明るく発光し、時間とともに次第に発光量が減少しますが、10cm ほど離れた所の新聞が 3 時間経過したときにもまだ明瞭に読めます。このように数時間に渡り持続的にかなりの光量を発生しますから、爆発し易い炭鉱の坑内やスキューバダイビングなどの電気も火も使えないような極限的な条件でも、ローソクや懐中電灯の代わりに光を供給することができます。

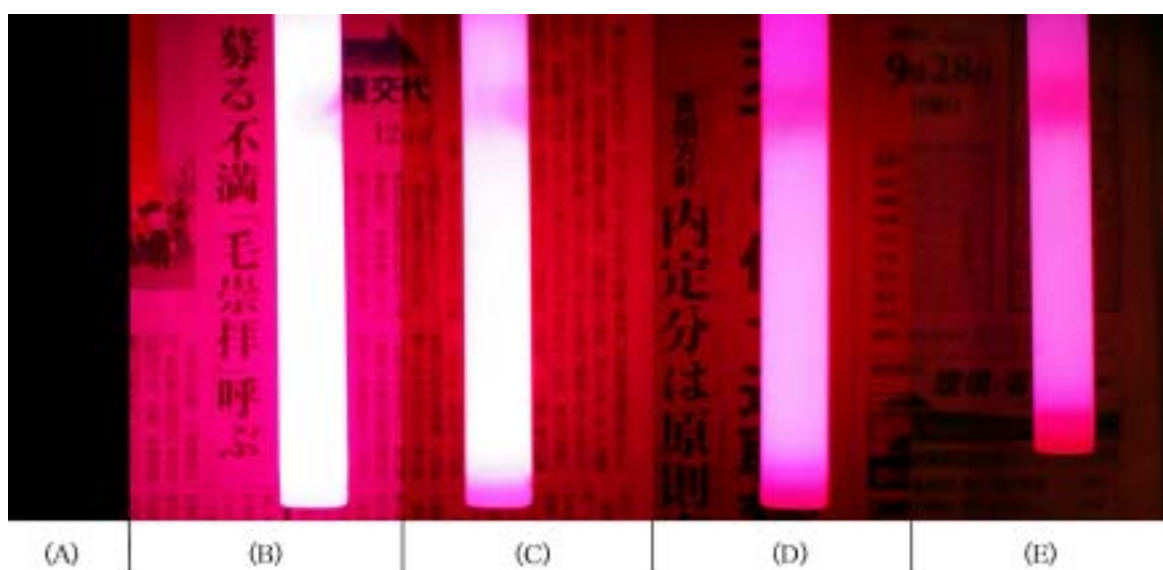


図7-12 化学発光体の発光の時間経過

8. 生物の活力を生み出す太陽の光

生物の活力となるエネルギーは酸化反応から

ある物質が新しい物質に化学反応により変化してゆくとき、熱エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーなどを出します。また、熱エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーを加えてやらないと化学変化が起こらないこともあります。このように物質の化学変化において、その物質の持っている総エネルギーが変化しますが、同時に一部のエネルギーが熱エネルギー、光エネルギー、電気エネルギーあるいは運動エネルギーとして発熱あるいは吸熱します。石炭や石油が燃焼するときには多量の光エネルギーと熱エネルギーを放出しますが、このとき石油や石炭などの炭化水素は二酸化炭素と水まで一気に酸化してしまいます。この燃焼という化学変化は少量の燃料分子が酸化して発生する熱エネルギーにより、近くにある他の燃料分子の酸化反応を引き起こして行く連鎖的な反応です。

燃焼のように反応が急速に進行すれば多量のエネルギーが急激に放出されますが、ゆっくり酸化反応が進行すればエネルギーも少量づつ長時間にわたって発生します。燃焼のように二酸化炭素への一段階による酸化反応ではなく、種々の中間の物質を経由する多段階の酸化反応が進行すれば、必要なときに少量づつ制御しながらエネルギーが発生すると思われます。例えば図 8-1 に示すように、アルコールランプでアルコールを燃焼すれば石油と同じように二酸化炭素と水まで一段階で酸化されますが、アルコールは段階的に酸化されてアルデヒド類に変化し、さらに、カルボン酸への酸化を経て二酸化炭素へと酸化されてゆき、当然そのときは段階的に反応熱が発生します。このように段階的に酸化反応を制御することによりエネルギーの発生を制御できます。これとは反対に、二酸化炭素やカルボン酸などの高い酸化状態の物質から、アルコールや炭化水素などの高い還元状態の物質への還元反応は熱

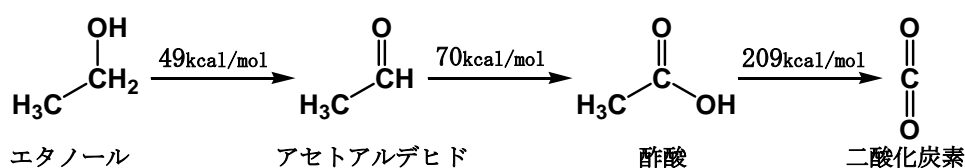


図8-1 エタノールの酸化反応と発熱量

エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーを加えてやらなければ一般に進行しません。これらのことから、炭化水素やアルコール類などのように酸化することのできる高い還元状態の物質は多くのエネルギーを蓄えています。カルボン酸や二酸化炭素などの高い酸化状態の物質はもはやあまり酸化することが出来ませんから、あまり多くのエネルギーを蓄えていないと考えることができます。燃焼熱は炭素を中心とする物質が二酸化炭素まで酸化されるときに放出するエネルギーの量ですから、蓄えられているエネルギーの総量と考えることができますので、種々の物質の燃焼熱を表 8-1 にまとめました。

生物の生命維持活動が化学反応でなされていることから、生物体内で構成する物質が化

学的に変化し、そのとき副生する熱エネルギーや運動エネルギーが利用されて全ての生命活動を維持する活力になっているものと考えられます。当然、生命活動を維持する活力は生物体を構成する高い還元状態の物質の段階的な酸化により生み出されます。お酒やお酢を醸造するときに活躍する麹菌は、アルコール類の一種のでんぷんが二酸化炭素へ酸化するときに発生するエネルギーを利用して生きています。この多段階の酸化過程の中間に生成してくるエタノールや酢酸を、人間はお酒やお酢として横取りしています。

麹菌をはじめとして、すべての生物は栄養となる物質の二酸化炭素までの多段階の反応を経由する酸化反応の過程で発生する熱エネルギーを生命活動の維持のための活力にしています。すべての動物は栄養となる物質を食物からのみ摂取し、自分自身では生産することができません。しかし、植物は食物から栄養を摂取する能力に欠けていますから、必要な栄養を自給生産する能力を備えています。植物が自給生産した栄養を草食動物が横取りするように食物として摂取し、草食動物を食物として肉食動物が生息していますから、結局、植物

表 8-1 種々の有機化合物の燃焼熱(kcal/mol)

物質名	分子式	燃焼熱	物質名	分子式	燃焼熱
ホルムアルデヒド	CH ₂ O	134.1	アラニン	C ₃ H ₇ NO ₂	387.7
蟻酸	CH ₂ O ₂	62.8	ウレタン	C ₃ H ₇ NO ₃	397.2
メタン	CH ₄	210.8	プロパン	C ₃ H ₈	526.3
尿素	CH ₄ N ₂ O	151.6	グリセリン	C ₃ H ₈ O ₃	397.0
メタノール	CH ₄ O	170.9	酢酸エチル	C ₄ H ₈ O ₂	536.9
メチルアミン	CH ₅ N	256.1	ベンゼン	C ₆ H ₆	782.3
アセチレン	C ₂ H ₂	312.0	フェノール	C ₆ H ₆ O	732.2
シュウ酸	C ₂ H ₂ O ₄	60.2	アニリン	C ₆ H ₇ N	811.7
エチレン	C ₂ H ₄	331.6	ヘキサン	C ₆ H ₁₄	989.8
アセトアルデヒド	C ₂ H ₄ O	279.0	シクロヘキサジエン	C ₆ H ₈	847.8
酢酸	C ₂ H ₄ O ₂	209.4	シクロヘキセン	C ₆ H ₁₀	891.9
アセトアミド	C ₂ H ₅ NO	282.6	シクロヘキサン	C ₆ H ₁₂	937.8
グリシン	C ₂ H ₅ NO ₂	234.5	ブドウ糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	673.0
エタン	C ₂ H ₆	368.4	ベンズアルデヒド	C ₇ H ₆ O	841.3
エタノール	C ₂ H ₆ O	327.6	安息香酸	C ₇ H ₆ O ₂	771.2
ジメチルアミン	C ₂ H ₇ N	416.7	ベンジルアルコール	C ₇ H ₈ O	894.3
エチルアミン	C ₂ H ₇ N	408.5	安息香酸メチル	C ₈ H ₈ O ₂	943.5
アセトン	C ₃ H ₆ O	426.8	オクタン	C ₈ H ₁₈	1302.7
蟻酸エチル	C ₃ H ₆ O ₂	391.7	ステアリン酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2711.8

の生産した栄養を全ての生物が酸化して、副生してくるエネルギーを生命活動の維持のための活力にしていると考えられます。

結んで開いて合成されるブドウ糖

生物の栄養となる物質は活力の源ですからエネルギーを蓄積している物でなければならず、高い還元状態の物質であり、生産するためにはエネルギーの供給を必要とします。地球上で広く定常的に得られるエネルギーは太陽からの熱エネルギーと光エネルギーですが、それらのエネルギーを栄養となる物質の生産に利用することがすべての動物にはできませんから、食物を食べて生命維持のための活力に必要な栄養を摂取しています。動物は植物が太陽からのエネルギーを利用して生産した栄養となる物質を直接的あるいは間接的に食べていますから、全ての生物が生命維持のための活力の源とする栄養は植物が主に供給しており、このような植物の栄養の生産方法を考えることは大切なことと思います。

植物は水を酸化すると同時に二酸化炭素を還元して、生物の栄養となるブドウ糖を生合成していますが、生体内におけるその化学変化は非常に複雑で、水の酸化と二酸化炭素の還元が同じ反応場で進行するものではなく、NADPH などの多くの物質が介在しています。二酸化炭素を還元してブドウ糖を生成す

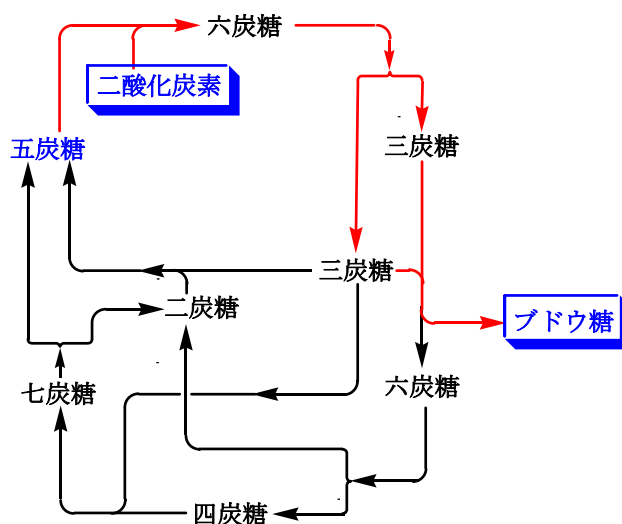


図8-2 炭酸同化反応の概略

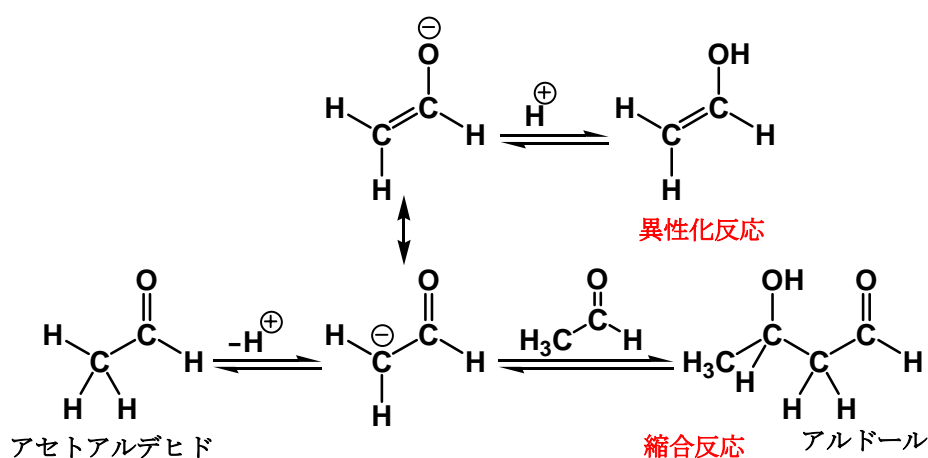
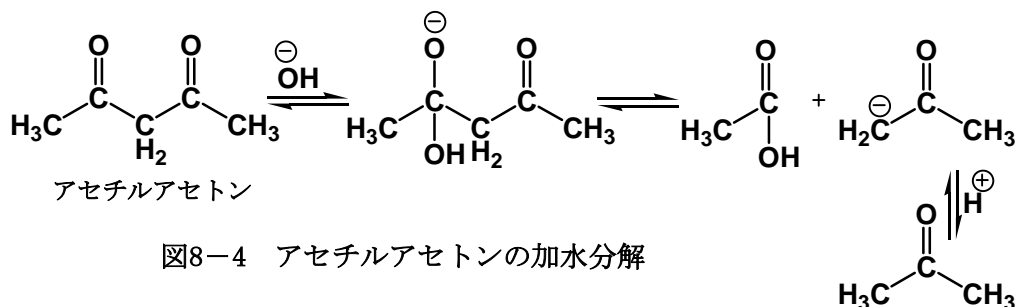


図8-3 アセトアルデヒドの異性化反応と縮合反応

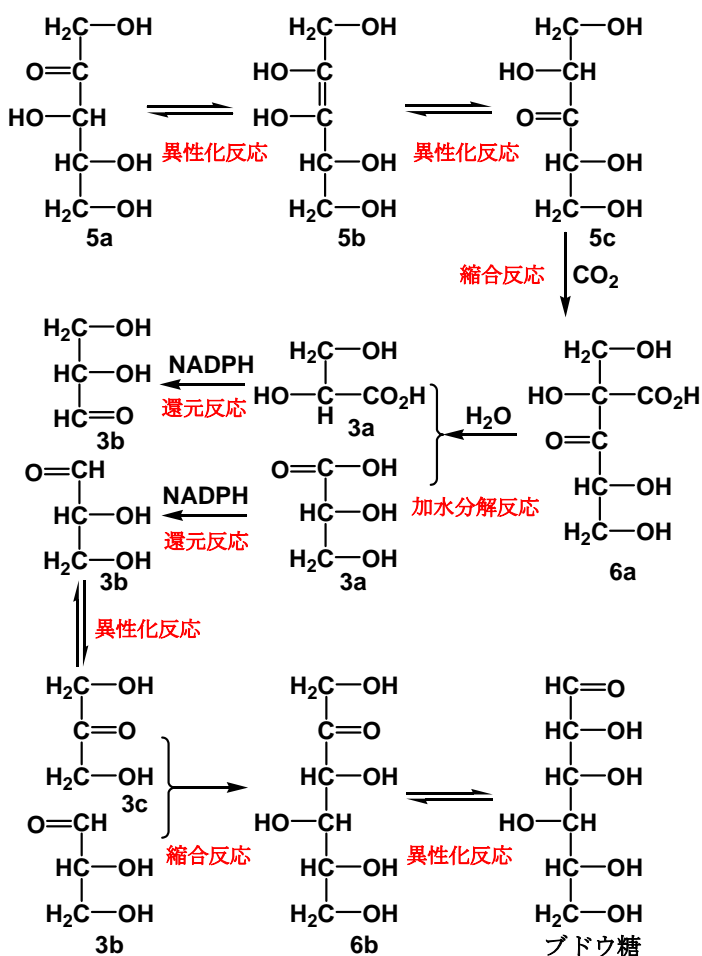


る炭酸同化反応には複雑な多くの反応が組み合わされています。図 8-2 には $H-(CHOH)_n-CHO$ の一般式で表される糖類の変化の流れ図として炭酸同化反応を示しています。例えば、五炭糖 ($n=5$) は二酸化炭素と反応して六炭糖 ($n=6$) になり、2 分子の三炭糖 ($n=3$) に分解し、その三炭糖 ($n=3$) が二炭糖 ($n=2$) と反応して五炭糖 ($n=5$) に戻ります。このように種々の糖類が反応と分解を繰り返しながら周回する度に二酸化炭素を取り込みますから、反応が 6 周した時に初めて 1 分子のブドウ糖が生成します。

一般に、アセトアルデヒドに代表される炭素＝酸素 2 重結合に隣接した炭素に水素原子が結合している化合物は図

8-3 に示すように容易に水酸基が結合する炭素＝炭素 2 重結合に平衡反応で異性化しますし、炭素＝酸素 2 重結合と反応して炭素－炭素結合を形成するアルドール型縮合反応が容易に進行する性質を持っています。また、アセチルアセトンに代表される 2 個の炭素＝酸素 2 重結合が 1 個の炭素原子を挟んで連なっている β -ジカルボニル化合物は図 8-4 に示すように容易に加水分解して炭素－炭素結合が開裂します。

これらの異性化反応やアルドール型縮合反応や加水分解反応や還元反応などの種々の反応が炭酸同化反応には複合的に組み込まれています。炭酸同化反応があまりにも複



雑すぎますのですべて詳細に示すことが適当に思われません。例として炭酸同化反応のごく一部分ですが、図 8-2 の赤矢印で示した五炭糖 ($n=5$) が二酸化炭素を取り込んで六炭糖 ($n=6$) のブドウ糖になる変化だけを図 8-5 に詳細に示しておきます。五炭糖 **5a** は炭素=酸素 2 重結合に隣接した炭素に水素原子の結合した構造を持っていますので **5b** に異性化しますが、異性化反応が平衡反応ですからさらに **5c** まで異性化して結果として炭素=酸素 2 重結合の位置が移動します。また、**5c** もまた炭素=酸素 2 重結合に隣接した炭素に水素原子の結合した構造を持っていますから、二酸化炭素の炭素=酸素 2 重結合とアルドール型縮合反応して **6c** を生成します。**6c** は β -ジカルボニル化合物の構造を持っていますから、容易に 2 分子の **3a** に加水分解します。

多くのエネルギーを持ち高い還元性を示す NADPH が **3a** のカルボン酸部分をアルデヒドに還元して三炭糖 **3b** を生成します。**3b** もまた炭素=酸素 2 重結合に隣接した炭素に水素原子の結合した構造を持っていますから、異性化反応やアルドール型縮合反応により 2 分子の **3b** からブドウ糖が生成します。五炭糖が二酸化炭素を取り込んでブドウ糖を形成する炭酸同化反応のごく一部分だけを見ても、異性化反応やアルドール型縮合反応や加水分解反応や NADPH による還元反応などの種々の反応が複雑に組み合わされています。

太陽の光を効率よく栄養に変える葉緑素

生物の栄養となる物質は活力の源ですからエネルギーを蓄積している物でなければならず、高い還元状態の物質であり、生産するためにはエネルギーの供給を必要とします。地球上で広く定常的に得られるエネルギーは太陽からの熱エネルギーと光エネルギーですが、地球の気温が $-50\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化しますから、高い還元状態の物質を生産する反応を進行させるために必要な熱エネルギーを充分には供給できません。これに対して、植物を構成している物質は炭素を中心元素として共有結合で結ばれていますから、紫外線や可視光線の光を吸収すると結合を形成している電子は結合軌道から反結合性の軌道に励起します。当然、非常に反応性が高い励起状態から、吸収した光エネルギーを利用して高い還元状態の物質に変化して行きます。

前節で考えたように、生物の栄養となる物質は植物の合成したブドウ糖ですし、そのブドウ糖を生合成する炭酸同化反応では多くのエネルギーを持ち高い還元性を示す NADPH がカルボン酸部分をアルデヒドに還元してエネルギーを蓄積しています。植物の中では水は酸化されて酸素と共に水素陽イオンと電子を生成しますが、NADP 陽イオンがここで生成した水素陽イオンと電子と反応して高い還元状態の NADPH に変化します。NADP 陽イオンは芳香族の性質を持つ安定な物質ですが、NADPH は芳香族の共鳴安定化エネルギーを失いますから高い反応性を持つ物質です。当然、水の酸化による NADPH への還元反応には多くのエネルギーを要しますから、植物は葉緑素により太陽からの光エネルギーを効率よく吸収して利用しています。生物の栄養を考える時に、多くのエネルギーを持ち高い還元性を示す NADPH を合成する反応は最も重要な化学変化と思われます。

やビタミン B₁₂ も同じようなポルフィリン環を含む構造になっています。

植物は水を酸化すると同時に二酸化炭素を還元して、生物の栄養となるブドウ糖を生合成しています。酸化反応は電子を放出する反応ですし、還元反応は電子を受け取る反応ですから、電子の受け渡しをしながら互いに両反応は同時に起こります。このような酸化・還元反応をする全ての物質は酸化する能力を示す固有の還元電位をそれぞれ持っており、大きな還元電位の値を持つ物質ほど還元されやすく高い酸化状態を示します。また、小さな還元電位を持つ物質は高い還元状態を示し、逆方向の酸化反応が容易に進行します。ある還元電位を持つ物質の酸化反応とより大きな還元電位の物質を生成する逆反応（還元反応）の組み合わせでは、発熱を伴って容易に反応が進行します。逆に、ある還元電位を持つ物質の酸化反応とより小さな還元電位の物質を生成する逆反応（還元反応）の組み合わせは、エネルギーを加えなければ進行しない吸熱的な反応です。例えば、銅イオンから金属銅への変化の還元電位は 1.980V ですし、亜鉛イオンから金属亜鉛への変化の還元電位は -0.763V を示しますから、銅イオンと金属亜鉛の間には酸化・還元反応が発熱的に容易に進行して金属銅と亜鉛イオンを生成します。逆に、亜鉛イオンと金属銅の間の酸化・還元反応はエネルギーを加えなければ進行しません。

植物の中では図 8-7 に示すように水は酸化されて酸素と共に水素陽イオンと電子を生成しますが、同時にここで生成した水素陽イオンと電子が NADP 陽イオンと反応して高い還元状態の NADPH に変化します。NADP 陽イオンはベンゼンと同じような芳香族の性質を持つ安定な物質ですが、NADPH は芳香族の共鳴安定化エネルギーを失いますから高い反応性を持つ物質です。当然、水の酸化による NADPH への還元反応には多くのエネルギーを要しますから、植物は葉緑素を利用して効率よく太陽からの光エネルギーを吸収しています。しかし、水の酸化と NADP 陽イオンの還元と太陽からの光エネルギーの吸収が簡単な 1 段階の反応で進行するわけではなく、多くの物質が介在して進行する極めて複雑な連鎖的

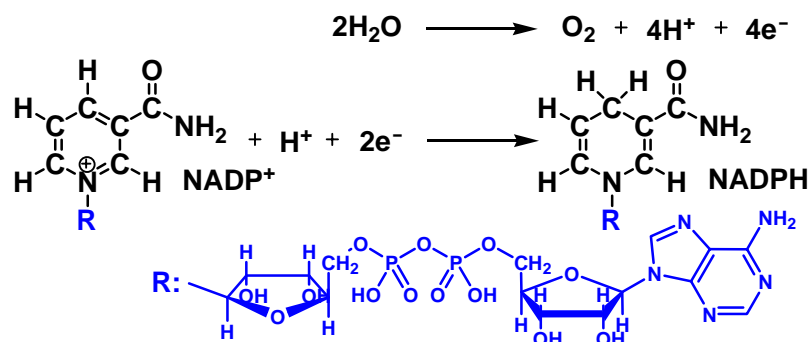


図8-7 水の酸化とNADPHへの還元

反応と考えられています。

図 8-8 には水の酸化による NADPH への還元反応の複雑な過程を模式的に示し、それぞれの素反応の還元電位も赤字で示しています。第 1 段階となる酸素発生複合体中の反応では、1.51V の還元電位を持つ高い酸化状態の Mn^{3+} が水と反応して 0.82V の還元電位を持つ酸素を発生すると共に水素陽イオンと Mn^{2+} を生成します。このとき水の酸化により

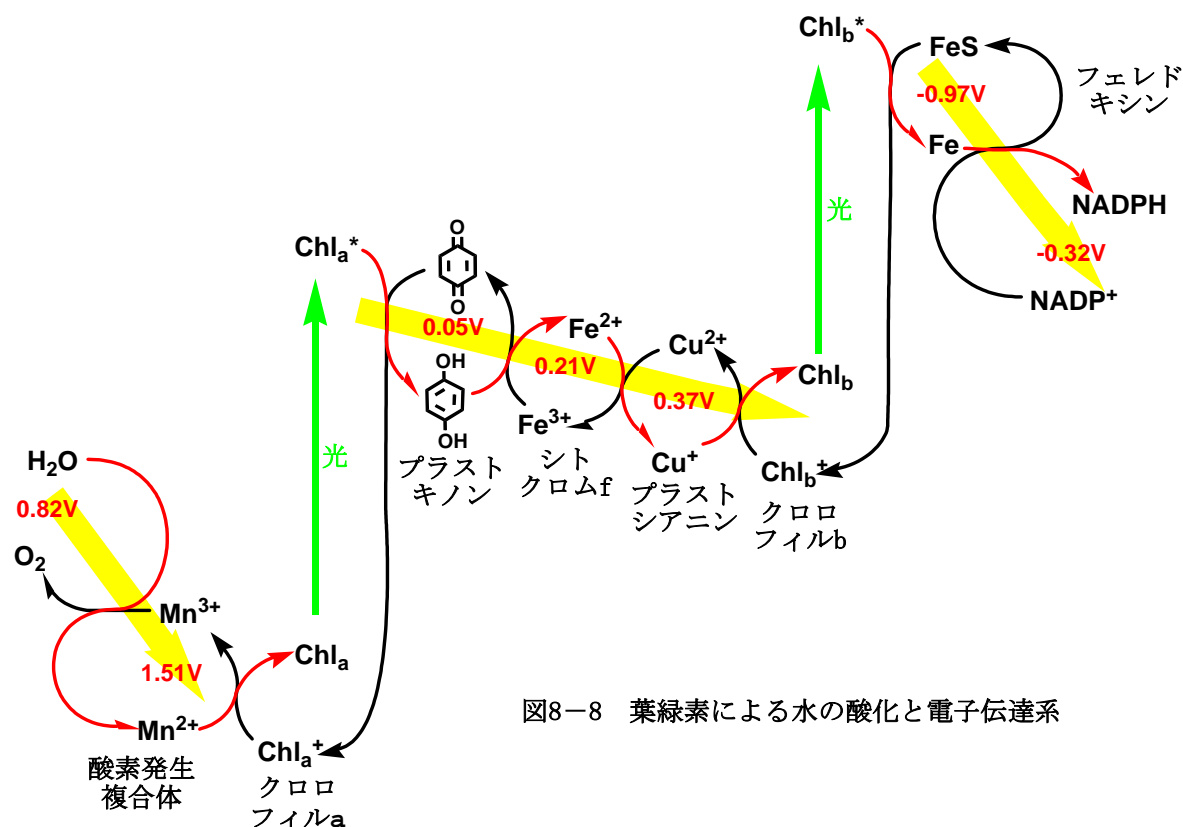


図8-8 葉緑素による水の酸化と電子伝達系

放出された電子は赤い矢印のように受け渡しされて Mn^{2+} に還元されます。ここで生成した Mn^{2+} はクロロフィル a の陽イオンに電子を受け渡して酸化され、元の状態の Mn^{3+} に戻りますが、同時に電子を受け取ったクロロフィル a の陽イオンも還元されてクロロフィル a に戻ります。この 2 段階の反応により水の酸化で放出された電子は Mn イオンを介在しながらクロロフィル a に次々に受け渡しされてゆきます。このような次々に電子を受け渡して行く変化は発熱反応ですから容易に進行しますが、還元電位が大きくなりますから、クロロフィル a の陽イオンは還元されやすく高い酸化状態を示します。そのため還元されたクロロフィル a にはもはや還元する能力がなく電子の受け渡しが容易には進行しません。

葉緑素に含まれる色素物質は長く共役した π 結合の電子が太陽の光エネルギーを吸収して反結合性の軌道に励起し、反応性が高くなった電子を近接する分子に与えて、色素分子は陽イオンに変化します。クロロフィル a が太陽の光エネルギーを吸収して π 結合の電子が反結合性の軌道に励起し、0.05V の還元電位を持つプラストキノンに電子を与えてヒドロキノン型に還元されますが、同時にクロロフィル a は陽イオンになります。さらに、ヒドロキノン型のプラストキノンからシトクロム f とプラストシアニンが介在して、クロロフィル b の陽イオンまで電子が受け渡されます。電子を受け取ったクロロフィル b の陽イオンは還元されてクロロフィル b に戻りますが、かなり高い酸化状態を示します。クロロフィル a と同じようにクロロフィル b も太陽の光エネルギーを吸収して π 電子を励起しますから、小さな還元電位を持つフェレドキシンに電子を受け渡します。この高い還元

状態のフェレドキシンは酸化・還元反応により NADP 陽イオンに電子を受け渡して NADPH を生成します。NADP 陽イオンは芳香族の共鳴により安定化されていますが、NADPH では共鳴安定化をもたらす芳香族の性質が失われますから、高い反応性を持つ還元状態にあり、芳香族性を持つ NADP 陽イオンに容易に酸化されます。高い還元状態にあり高い反応性を持つこの NADPH が炭酸同化反応の一連の反応のうちでカルボン酸をアルデヒドに還元する還元剤として働き、ブドウ糖を生成して生物の活力の源となるエネルギーを蓄積しています。また、NADPH は生体内で酢酸からステアリン酸などの飽和脂肪酸を生合成する反応の還元過程においても強い還元剤として働いています。

地表に届く太陽の光は 460nm で最も高い強度を持ち波長が長くなるに連れて強度が小さくなっており、太陽の光の強度の大きな 400~500nm 領域の紫色から青色の光を吸収することにより、地球の植物は太陽の光エネルギーを効率的に利用しています。この領域の色の光を吸収しますとその補色に相当する緑色から橙色の光が反射してきますから、地球の植物が太陽の光エネルギーを効率的に利用するために用いている葉緑素は緑色から黄色の色調を呈すると思われます。また、水が長波長の赤色の光を吸収してしまいますから、水深の深い所では波長の短い紫色の光をより効率的に吸収できるように褐色の物質が用いられている褐藻類が繁茂しています。言い換えれば、地表に届く太陽光のスペクトルの影響を受けて地表の植物が緑色になっていると考えられます。しかし、地球以外の天体では光の状態や大気成分なども地球とは異なりますから、その天体に植物が存在すると仮定した米航空宇宙局 (NASA) の研究者が、「太陽系外の天体には緑ばかりか黄色や赤色の植物があるかもしれない」と予測した論文を報告していると 2007 年 5 月 28 日の朝日新聞が紹介していました。

9. すべての色の基準は虹の色

遷移金属元素や多重結合を含む物質には色がある

太陽系では太陽が中心に座り、惑星が万有引力により太陽に結び付けられて周回していますが、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が分布しています。それらの電子は原子核との間に働く静電的な引力で引き合っていますから、原子核の近くにある電子ほど大きな力で結び付けられています。しかし原子核も電子も非常に小さく極めて高速で運動していますから量子力学の支配を受け、原子核に結び付けられている電子はエネルギーの不連続で段階的な原子核に近い内側の軌道から順番に詰まって運動しています。当然、原子核に近い軌道には電子が充足していますが、外側には電子の入りうる軌道が存在します。このように原子核の近くの軌道に結び付けられている電子が外からエネルギーを受け取りますと電子は元気になって外側の軌道上に励起して不安定化しますが、この軌道間の電子の移動に要するエネルギーは不連続な固有の値を持っています。

2つの原子が接近するときにはそれぞれの原子に属する電子の軌道が互いに相互作用をして、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道が生じます。ここで原子に属する電子はエネルギー的に安定な軌道に移動するためにエネルギーの安定な基底状態になり原子は互いに共有結合します。共有結合のなかで単結合は比較的大きな結合エネルギーの σ 結合で結合し、2重結合では σ 結合のほかに、2個の電子が側面で相互作用して結合エネルギーの小さな π 結合で結合しています。また、3重結合は2個の電子による σ 結合と4個の電子による2本の π 結合で結ばれています。原子の中で電子が外側の軌道に移動して励起状態になるように、結合エネルギーに相当するエネルギーを受け取ると共有結合を形成する基底状態の電子は反発力の働く不安定な軌道に移動して励起します。

熱エネルギーあるいは光エネルギーを与えますと原子や分子は固有の大きさのエネルギーを受け取って、安定な軌道に収まって安定化している電子が不安定な軌道に移動して励起します。熱エネルギーや光エネルギーを吸収して励起した原子や分子の大部分は即座に同等の光エネルギーを発して基底状態に戻りますが、ごく一部分の励起した原子や分子は光エネルギーを放出することなく、原子の運動や分子の変形や共有結合の切断などによりエネルギーを損失し、熱エネルギーを発散します。大量の熱エネルギーを与えますと物質を構成する原子や分子は励起しますが、そのとき受け取ったエネルギーは光エネルギーとして放出されます。また、物質を構成する原子や分子に光エネルギーを与えますと、光エネルギーを吸収し同時に同等の光エネルギーを放出します。このとき吸収した光エネルギー量よりも放出する光エネルギー量のほうが少なくなりますから、物質に与えた光エネルギーは減少してしまい、物質が光を吸収したように見えます。その上、電磁波のエネルギーがその電磁波の波長に反比例する関係にありますから、原子核に結び付けられている

電子はある固有の波長の電磁波を吸収して励起状態に電子が移動します。ここで、原子核の周囲に存在する電子は固有の波長より短い電磁波も長い波長の電磁波も吸収できず、エネルギーの授受がありませんから不安定な軌道上に励起することはありません。また、不安定な軌道に励起された電子が安定な軌道へ戻るときに発生するエネルギーも不連続な固有の値を持っていますから、放出される電磁波も不連続な固有の波長を持っています。このように原子や分子や金属が大きな熱エネルギーを受け取りますと光エネルギーを放出して発光しますし、適当な波長の光エネルギーを受け取りますとわずかながらその光エネルギーを吸収して熱エネルギーへの変換や化学変化を起こします。

原子の最も外側の軌道に分布する外殻電子は小さなエネルギーで不安定な軌道に励起しますが、このエネルギーは種々の元素により異なり、小さなエネルギーで励起する原子やイオンは長い波長の電磁波を吸収します。原子核の周囲に存在する電子数が少ない元素では外側の軌道への励起に比較的大きなエネルギーを要しますが、主量子数が 4 以上の電子を多く持つ元素では最外殻軌道に 2 個の電子が入ってから、隙間を埋めるように主量子数 3 の内殻の軌道に順次電子が充足されてゆきます。このように内殻の軌道に電子が充足してゆく遷移金属元素は外殻に 2 個の電子を持っており、小さなエネルギーを吸収して容易に 2 価陽イオンになりますが、隙間を埋めるように内殻を充足している電子はそれよりもさらに小さなエネルギーで最外殻軌道へ励起しますから可視光線を発光したり吸収したりします。また多くの原子が結合した分子も結合エネルギーに相当するエネルギーを受け取ると共有結合を形成する基底状態の電子は反発力の働く不安定な軌道に移動して励起します。このとき σ 結合は大きな結合エネルギーを持っていますから、短波長の紫外線が関与しますが、 π 結合は結合エネルギーが小さいために比較的長波長の紫外線から可視光線の領域の光を発光したり吸収したりします。このように物質を構成する原子や分子はそれぞれ固有の波長の光を発光したり吸収したりしますから、光に対して物質はその構造や性質を反映する挙動を示します。

虹色の光に適応して棲息する生物

太陽は水素とヘリウムの原子が極めて高い密度で集合していますから、それらの原子は核融合を繰り返して高温に温められています。そのため太陽は中性子や陽子や α 線などの粒子のほかに、非常に短波長の γ 線から長波長の赤外線まで広い波長領域の電磁波を輻射し続けています。太陽が輻射するこれらの粒子や電磁波の約 0.1ppb しか地球には到達しませんが、それでも非常に多くのエネルギーを受け取って地球は比較的温暖な世界を保っています。太陽が輻射した陽子や電子などの電荷を持った粒子は地球の持つ地磁気により遮蔽されてしまい地表に到達しません。電荷を持たない中性子は地磁気には影響されずに地球に向かって突進してきますが、地球を覆っている大気中の酸素と窒素に衝突して核反応し、それぞれ窒素と炭素に変換します。太陽は水素やヘリウムの原子で被われていますし、地球は酸素や窒素の分子を主成分とする大気で被われていますが、これらの物質は短波長

の紫外線を吸収する性質を持っていますから、太陽から輻射された広い波長領域の電磁波の大部分を吸収してしまいます。これらの短波長の電磁波を吸収した地球大気中の酸素や窒素の分子は光化学反応によりオゾンや酸化窒素に変換されて光エネルギーを消費してゆきます。その結果、図 3-1 の赤線で示すように 300nm 以上の比較的波長の長い紫外線と可視光線と赤外線だけが地表に到達しますが、その太陽光スペクトルは 460nm で最も高い強度を持ち波長が長くなるに連れて強度が小さくなる相対的に紫色から青色の比較的短波長の可視光線に偏っています。

このように紫色から青色の可視光線が相対的に強い太陽光の降り注ぐ世界に棲息する生物は物事を知覚したり活力の源となる物質を作ったりするために、比較的波長の長い紫外線と可視光線と赤外線を効率よく吸収する機構を持っています。人間の眼は角膜と水晶体と硝子体で構成される光学系により光学像を網膜上に結び、網膜上で起こるロドプシンの変化を視神経が知覚し、その情報を視覚中枢で整理する機構を持っています。網膜部分には青色と緑色と赤色の光に高い感度を持つ 3 種の感光物質が分布しており、400~700nm の波長領域の光を認識しています。人間はこれらの感光物質が感じる光の感度を補正して太陽の光を白色(無色)に感じるように視覚中枢で認識しています。言い換えれば、虹の 7 色の光が太陽光スペクトルの強度比で同時に眼に入ると、人間はそれぞれの光の色を打ち消すように白色(無色)の光として認識します。ある波長領域の光の強度比が大きい時にはその領域の波長の色を知覚しますし、反対にある波長領域の光の強度が小さい時にはその補色を知覚します。

遷移金属元素では隙間を埋めるように内殻を充足している電子が小さなエネルギーで最外殻軌道へ励起しますし、 π 結合は結合エネルギーが小さいために容易に励起されて可視光線を発光したり吸収したりします。小さなエネルギーで励起するこのような物質が太陽光に照らされれば、特定の波長の可視光線を吸収して、その波長領域の強度の小さい光が透過したり反射したりしますからその補色に見えてきます。この性質を利用すれば物質の吸収強度を測定することにより、遷移金属元素の分析が可能になりますし、炭素原子を中心元素とする有機化合物の多重結合の状態を知ることにもできます。また、化学の知識や技術を駆使することにより、遷移金属元素の種類や状態を変化させたり多重結合の数を変化させることにより吸収する光の波長領域を変化させることが出来ますから、物質の色を自由に調節することが出来ます。そのために遷移金属元素や多重結合を含む物質が多くの染料やインクや絵の具などに用いられています。

地上に棲息する生物の栄養となる物質は活力の源ですからエネルギーを蓄積している高い還元状態の物質でなければならず、生産するためにはエネルギーの供給を必要とします。地球上で広く定常的に得られるエネルギーは太陽からの光エネルギーであり、活力の源となる物質の生産にこの光エネルギーを利用するためには、太陽光の強度の高く光エネルギーの大きな 400~500nm の領域の紫色から青緑色の光を吸収する物質を利用することが効率的です。この領域の色の光を吸収しますとその補色に相当する黄緑色から橙色の光

が透過あるいは反射してきますから、太陽の光エネルギーを効率的に利用する物質は緑色から黄色の色調を呈すると思われます。実際、多くの植物は葉緑素と呼ばれる緑色の物質を用いて太陽からの光エネルギーを効率よく吸収して高い還元状態のブドウ糖を栄養物質として生産しています。しかし、水が長波長の赤色の光を吸収してしまいますから、水深の深い所では波長の短い紫色の光をより効率的に吸収できるように褐色の物質が用いられている褐藻類が繁茂しています。このように地表に届く太陽光のスペクトルの影響を受けて地表の植物が緑色になっていると考えられますから、光の状態や大気成分などが地球と異なる太陽系外の天体では、「太陽系外の天体には緑ばかりか黄色や赤色の植物があるかもしれない」と予測した米航空宇宙局（NASA）の研究者の論文も頷けます。

このように物質を構成する原子や分子はそれぞれ固有の波長の光を発光したり吸収したりしますから、光に対して物質がその構造や性質を反映する挙動を示すことは全宇宙における普遍性を持っているように思われます。しかし、人間をはじめとする全ての生物は紫色から青色の可視光線が相対的に強い太陽光の降り注ぐ世界に棲息して、物事を知覚したり活力の源となる物質を作ったりしています。そのために太陽光に対して効率よく適応するために、比較的波長の長い紫外線と可視光線と赤外線を効率よく吸収する機構を持っています。当然、そこには色に対する感情も生まれてきますから、緑色の森の中で平安を感じたり、赤色の炎に情熱を感じるようになり、国旗の色にも意味を持つようになっていきます。

本書では日常生活を彩る光と色を物質の中の原子や分子の構造や性質に関する化学の知識を織り交ぜながら独善的に調べてきました。さらに、身近な事柄としての光と色を生み出すからくりの合理性を化学的に考えてきました。また、日常生活を快適に暮らすための光と色の功罪についても考えてきました。日常生活を彩る光と色に関係する化学の技術や知識のうちで、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せば良いと思っています。また、逆に多くの化学的な技術や知識が日常生活を快適にする光と色を生み出す助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われます。本書が化学と光の関係を深める上で貢献できればよいと思っています。

索引

あ

Einstein.....8, 16, 23
 アクチニド金属元素 25
 アクリル樹脂 39
 アセチル補酵素..... 70
 アゾ染料 47
 アゾベンゼン45, 47
 アデニン 77
 Avogadro 17
 アルカリ金属 31
 アルコール 83
 アルドール.....86, 87

い

イオン22, 55
 イオン化エネルギー30, 31
 異性化反応.....66, 68, 86, 87
 一酸化窒素.....60, 61, 62
 インク6, 7, 33, 35, 52, 94

う

Woodward 43
 海螢ルシフェリン 81
 運動エネルギー..... 83

え

エクリップス 73
 エステル70, 80
 sp³型73, 74
 X線.....17, 19
 X線..... 18
 NADPH.....85, 87, 89, 91
 NADP 陽イオン87, 89, 91
 n型半導体.....53, 54, 55
 絵の具.....35, 36, 39, 94

塩化コバルト..... 39, 50
 塩化ビニル 59
 塩基性 6, 32
 炎色反応 13, 27, 31
 塩素ラジカル..... 58, 59, 62, 63

お

オゾン 60, 61, 62, 63, 64, 78, 94
 オゾン層 61, 63
 オゾンホール..... 61, 63
 オプシン 68, 69, 71
 織物 52

か

外殻電子23, 30, 93
 回転異性化 65, 66, 67, 68, 69, 75
 回転障壁 74
 解離 55
 化学発光 81, 82
 拡散 62, 63
 核反応 93
 可視光線 11, 14, 15, 17, 18, 19, 27, 28, 29,
 31, 32, 33, 34, 42, 44, 46, 47, 58, 60, 61,
 67, 69, 75, 78, 79, 81, 87, 88, 93, 94, 95
 加水分解 68, 86, 87
 褐藻類 91, 95
 カテコール 47, 52
 価電子帯 53, 54, 55
 過マンガン酸カリウム 34, 35, 39, 47
 カリ明礬 50
 カルボン酸 83
 カロチン 43, 71, 72
 カロチン類 71, 72
 還元状態 83, 84, 85, 87, 88, 89, 91, 94
 還元電位 89, 90

還元反応	83
環状アミド	77
乾性油	36
γ線	17, 18, 19, 28, 32, 93

き

幾何異性体	66, 68, 69
希ガス元素	25
気体	10, 11
基底状態 40, 42, 44, 49, 52, 58, 65, 67, 81,	
92, 93	
吸光係数	28, 42, 47, 56, 88
吸光度	28, 29
吸収 .25, 26, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36,	
39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 49, 50, 51,	
53, 55, 56, 58, 60, 61, 62, 66, 67, 68, 69,	
71, 75, 78, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94,	
95	
吸着	52
鏡像	21
共鳴42, 43, 44, 46, 47, 87, 88, 89, 91	
共鳴エネルギー.....42, 43, 44	
共役42, 43, 44, 46, 47, 69, 88, 90	
共有結合 .18, 40, 41, 42, 49, 58, 61, 67, 75	
極大吸収	47, 48
禁制帯.....53, 55	
金属錯塩	50

く

グアニン	77
屈折	11, 13, 14, 15, 20, 21
屈折率.....13, 14, 15, 20	
グリセリン	80
クロロフィル	88, 90
クロロホルム	59, 64

け

Kekulé	44
結合エネルギー .40, 41, 42, 43, 49, 58, 59,	
65, 67, 75, 88	
結合距離	42, 60, 67, 75
ゲラニオール.....70	
ゲラニルピロリン酸.....70, 71	
原子核	22, 25, 29, 40, 92
原子間距離	73
原子吸光分析法	28
原子分極.....10, 11	
元素記号	25
堅牢性	48

こ

光化学オキシダント	61
光化学反応	58, 94
光学活性物質	20, 21
抗生物質	76, 78
光電効果	16
高分子化合物.....10	
五行思想.....5, 6, 7	
黒鉛	47
極超短波	18
五炭糖	86, 87
孤立電子対	44, 46, 47, 49
混成軌道	49, 50

さ

酸化	60, 64
酸化剤	47
酸化状態	83, 89, 90
酸化反応	64, 83
3重結合.....40, 42, 44, 74, 92	
酸性	6, 48, 55
酸素	11, 47, 55, 60, 62
酸素－酸素単結合.....79	

酸素発生複合体.....	89
酸素ラジカル	60, 79
残留塩素	63

し

ジアゾカップリング反応	47
四塩化炭素.....	11, 59, 62
ジオキセタン環.....	79, 80, 81, 82
紫外線11, 14, 15, 17, 18, 19, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 42, 44, 47, 53, 55, 56, 58, 60, 61, 63, 67, 68, 75, 77, 78, 79, 87, 93, 94, 95	
視覚効率	33
色相環.....	6, 7, 34, 36
σ 結合40, 41, 42, 43, 44, 65, 67, 75, 92, 93	
cis	66, 68, 69, 71
磁性	9
質量数.....	22
シトクロム.....	90
シトシン	77
脂肪	80
脂肪酸.....	80
染み抜き	6
ジメチルアリルピロリン酸.....	70, 71
周期表.....	23, 24, 25, 53
重合	80
自由電子	53
縮合反応	86, 87
主量子数 .23, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 40, 93	
Schrödinger	23
Jones	73
振動数.....	16, 18, 19
振動面.....	10, 19, 20, 21
振幅	16, 19

す

水酸基.....	47, 50
----------	--------

水質基準.....	63
水素結合	56, 59
水素放電管	26
水素陽イオン.....	55
スクワレン	71
スタッガード.....	73
スチルベン	45, 47, 66, 68
Snell.....	13
スペクトル ..15, 19, 26, 27, 28, 29, 32, 34, 35, 36, 88, 91, 94, 95	

せ

正4面体.....	42, 73
正孔	53, 54, 55
静電引力	73
正電荷	11, 22, 56
整流作用	55
赤外線15, 17, 18, 19, 32, 33, 53, 55, 93, 94, 95	
セスキテルペン類.....	70, 71
セファロスポリン.....	76
遷移金属.....	25
遷移金属元素23, 25, 31, 32, 34, 49, 50, 92, 93, 94	
旋光	20, 21
染色	48, 52
洗濯.....	7
染料.....	33, 46, 47, 94

そ

双極子モーメント.....	11
---------------	----

た

ターピネオール	70
ダイオード	52, 55
褪色	52
ダイヤモンド.....	53

太陽光発電.....	55
多環式化合物.....	46
多重結合.....	42, 46, 92, 94
単結合.....	40, 42, 43, 44, 56, 58, 61, 65, 67, 69, 71, 79, 92
炭酸同化反応.....	86, 87, 91
炭素＝炭素 2 重結合.....	41, 42, 43, 65
炭素鎖.....	43, 88
炭素－炭素単結合.....	41, 65
単体塩素.....	59, 63, 64
タンニン.....	52

ち

チアゾロン環.....	81
窒素＝窒素 2 重結合.....	47
チミン.....	77, 78
中性子.....	22, 25, 29, 40, 92
長波.....	18

て

DNA.....	77, 78
デオキシリボース.....	77
鉄タンニン錯塩.....	52
テルペン類.....	69, 70, 71
電気エネルギー.....	55, 83
電気分解.....	60
典型金属.....	25
電子.....	22, 25, 29, 40, 92
電子対.....	49, 50, 55
電子の偏り.....	10
電磁波.....	18
電子分極.....	10
電磁誘導.....	9
電導性.....	53
伝導帯.....	53, 54, 55
電波.....	18, 28, 32

と

同位元素.....	22
投影法.....	73
糖類.....	86
trans.....	47, 66, 68, 69, 71
トリテルペン類.....	71
塗料.....	39

な

ナトリウムランプ.....	27
難燃性.....	59

に

二酸化炭素.....	83
二酸化窒素.....	60, 62
虹.....	3, 6, 7, 15, 34, 35, 92, 93, 94
2 重結合.....	36, 40, 42, 43, 44, 47, 48, 59, 65, 66, 67, 68, 69, 71, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 86, 87, 88, 92
二重性.....	8
Newton.....	8, 16, 22
Newman.....	73

ね

ネオンサイン.....	26, 34
熱エネルギー.....	55, 83
燃焼.....	83
燃焼熱.....	83

は

配位結合.....	49, 50, 55, 56, 88
配位子.....	49, 50, 55
π 結合.....	40, 41, 42, 43, 44, 47, 65, 66, 67, 69, 75, 88, 90, 92, 93, 94
配向分極.....	10
波長.....	18
発光.....	25, 26, 27, 28, 29, 52, 53, 55, 81, 82,

93, 94, 95	
発光ダイオード	55
発電	52
ハロメタン	58, 59, 61, 63
バンド	53
半導体	53
反応熱	83

ひ

p 型半導体	53, 54, 55
pKa	55
光異性化反応	68, 69
光エネルギー	18, 42, 53, 55, 58, 83
光環化反応	76, 77, 78, 79
光センサー	55
光励起	76, 78, 79
非局在化	43, 88
非金属元素	25
歪み	73, 74, 75, 77, 79, 81
ビタミン A	71, 72
皮膜	80
比誘電率	10, 11
標準光	33, 34
ピロガロール	52

ふ

ファルネシルピロリン酸	70, 71
van der Waals	73, 74
フェノール	47, 50, 52
フェノールフタレイン	46
フェリシアン化鉄	39
フェレドキシン	90
フェロシアン化カリウム	7
フォトン	16, 17, 19, 20, 21
フッ素化反応	59
負電荷	11, 22
ブドウ糖	69, 84, 85, 87, 89, 91, 95

プラストキノン	90
プラストシアニン	90
Plank	16, 23
Fraunhofer	29
プリズム	6, 15
Fleming	76
フロン	59, 62
分光	15, 28, 29, 33
分子運動	11
分子間力	11

へ

β - ラクタム	77
β - ジカルボニル化合物	86, 87
ペニシリン	76
偏光	19, 20, 21
偏光フィルター	19
ベンゼン	11, 42, 44, 45, 46, 47, 49, 50, 66, 84, 89

ほ

Bohr	22
Huygens	12
芳香族化合物	44, 45, 49, 81
防虫剤	39
防腐剤	39
補色	28, 34, 35, 36, 39, 43, 56, 88, 91, 94
蛍ルシフェリン	80
没食子酸	52
ボルネオール	70

ま

マイクロ波	18, 19
Maxwell	8, 10
Munsell	6, 34

め

メバロン酸	70
-------	----

Менделеев 23

も

網膜 33, 34, 35, 68, 69, 72, 94

モノテルペン類 70

木綿 50

や

Young 8

ゆ

有機ハロゲン化物 59

誘磁率 9, 10, 12, 13, 14, 20, 21

誘電率 10, 11, 12, 13, 14, 20, 21, 23

よ

陽イオン 55

陽子 22, 25, 29, 40, 92

陽子数 25

溶媒 59, 63

葉緑素 87, 88, 89, 90, 91, 95

4員環化合物 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79

ら

ランタニド金属元素 25

り

Lyman 26

リコピン 43

硫化カドミウム 39

硫化水銀 39

Rydberg 25

量子力学 8, 23, 25, 30, 92

りん酸 70, 71

れ

励起状態 40, 42, 44, 49, 58, 65, 67, 68, 69,
75, 87, 88, 92, 93

レチナール 68, 69, 71

Lenard 73

ろ

ローダミン 81, 82

六炭糖 86, 87

ロドプシン 68, 69, 71, 94