

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、

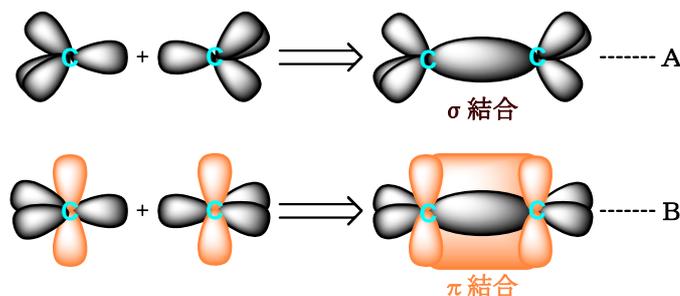


図4-1 C-C単結合とC=C2重結合

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≡N	N ₂	113	127
C≡C	CH≡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 結合が拡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 結合が拡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。

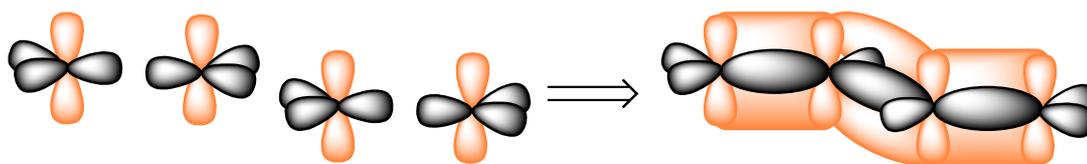


図5-1 4個のsp²型炭素から共役2重結合

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となります。Kekuléは3本の2重結合と単結合が交互に六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六角形をしていることも明らかになりました。このことから正六角形の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。

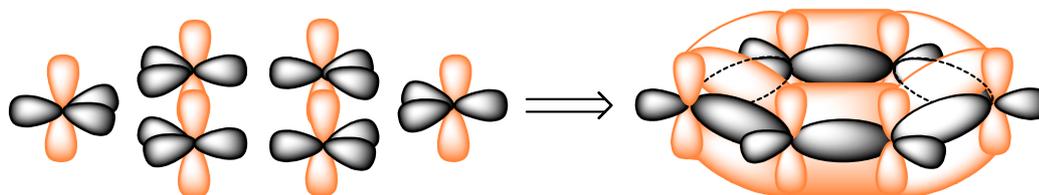


図4-3 6個の sp^2 型炭素からなるベンゼン環

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
ベンズニトリル	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 (NH₂) 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

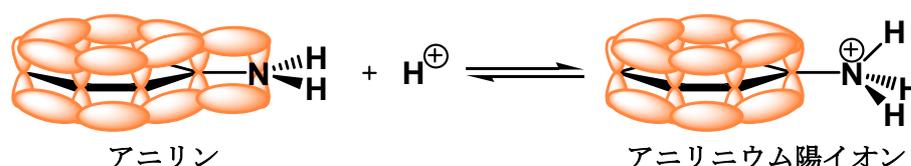


図4-4 アニリンの共鳴構造

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。

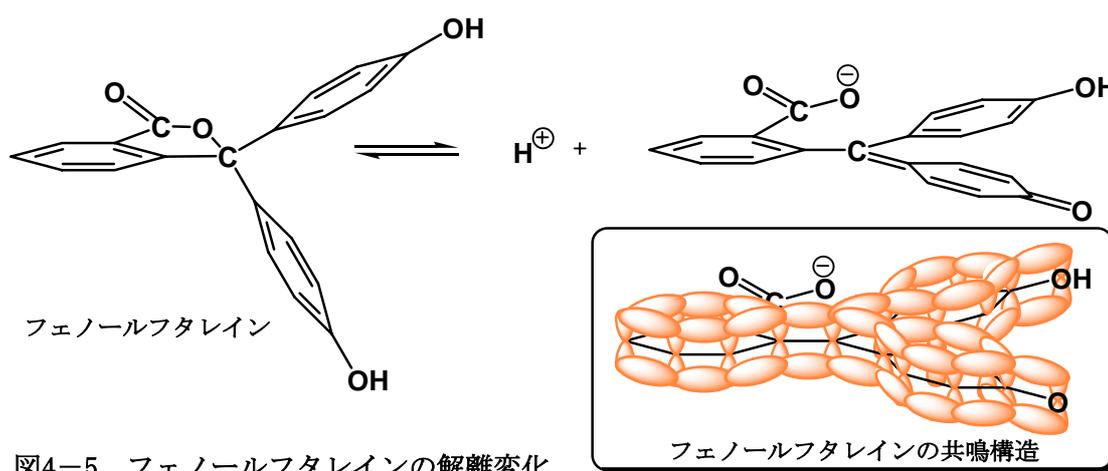


図4-5 フェノールフタレインの解離変化

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

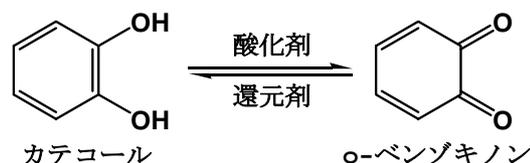


図4-6 カテコールの酸化反応

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

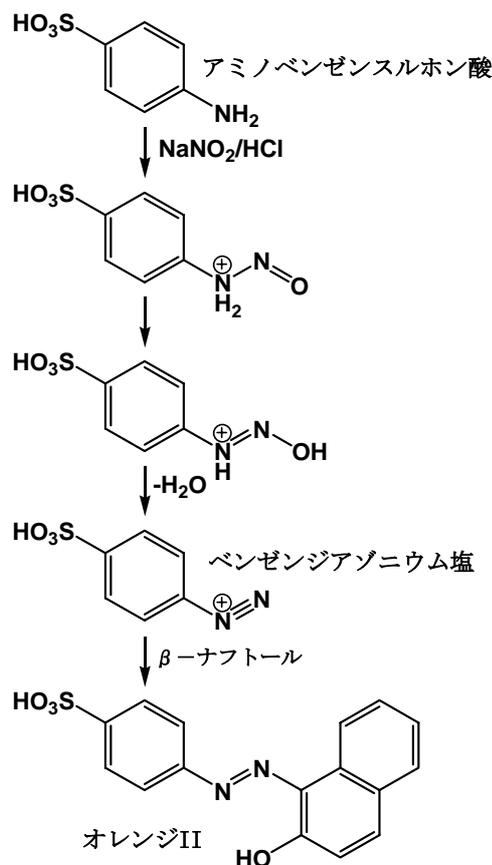
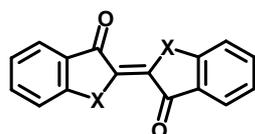


図4-7 オレンジIIの合成経路

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

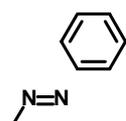
インジゴイド染料

図4-8 染料の分類と主要な部分構造

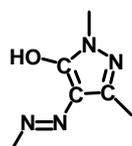


X=NR : インジゴ染料
X=S : チオインジゴ染料

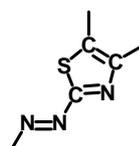
アゾ染料



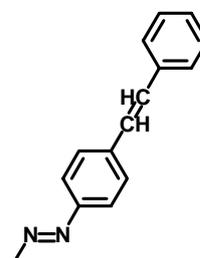
アゾベンゼン染料



ピラゾロンアゾ染料

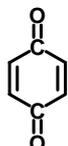


チアゾールアゾ染料

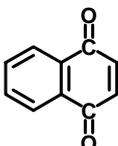


スチルベンアゾ染料

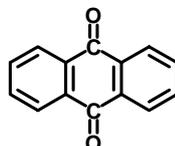
キノン誘導体



ベンゾキノン染料

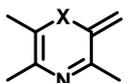


ナフトキノン染料



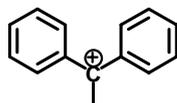
アントラキノン染料

キノンイミン染料

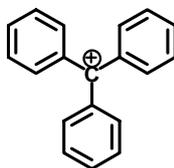


X=NR : アジン染料
X=O : オキサジン染料
X=S : チアジン染料

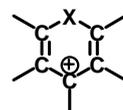
カルボニウム染料



ジフェニルメタン染料

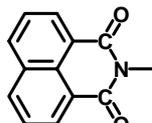


トリフェニルメタン染料

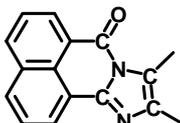


X=NR : アクリジン染料
X=O : キサンテン染料

ナフタルイミド誘導体



ナフタルイミド染料



ペリノン染料

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 (BH₃) 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。

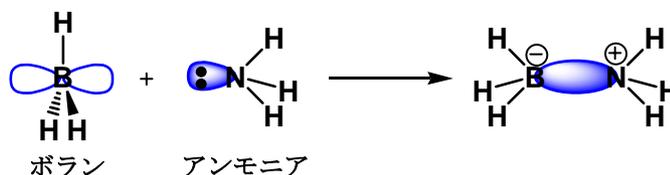


図4-9 ボランとアンモニアの配位結合

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リンや砒素などの 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

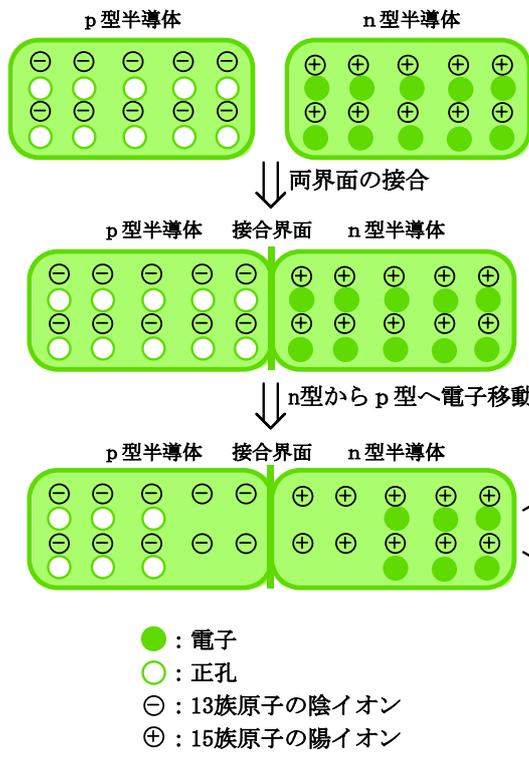
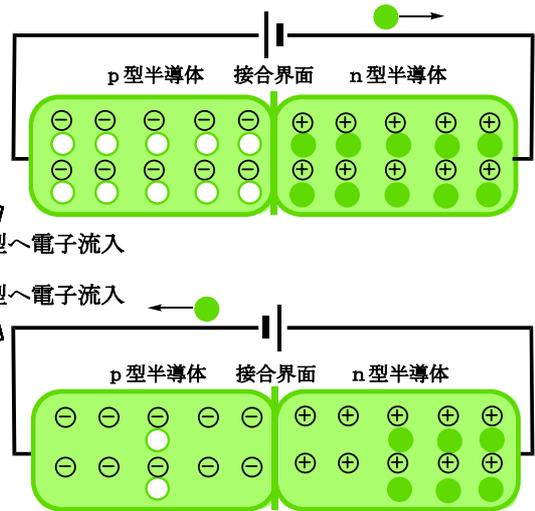


図4-11 ダイオードの模式図



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

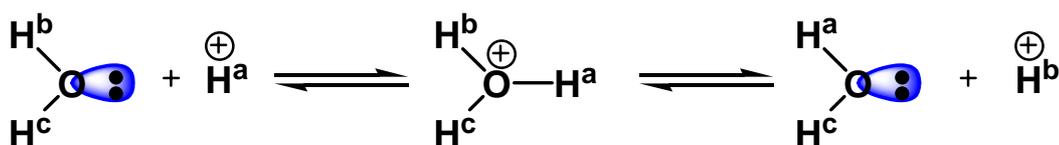
位差がありますから、電流は極めて流れ難くなっています。このように n 型半導体と p 型半導体を接合した物質では、n 型半導体部分から p 型半導体部分へは電流が流れますが、反対方向には流れませんから、電流を一方向にしか流さない整流作用を示します。常に n 型半導体に付けた電極は陰極に、p 型半導体に付けた電極は陽極になりますから、2 つ (**Di**) の電極 (**Electrode**) を持つものという意味でダイオード (**Diode**) と呼ばれて、広く電化製品を制御する心臓部に用いられています。

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。

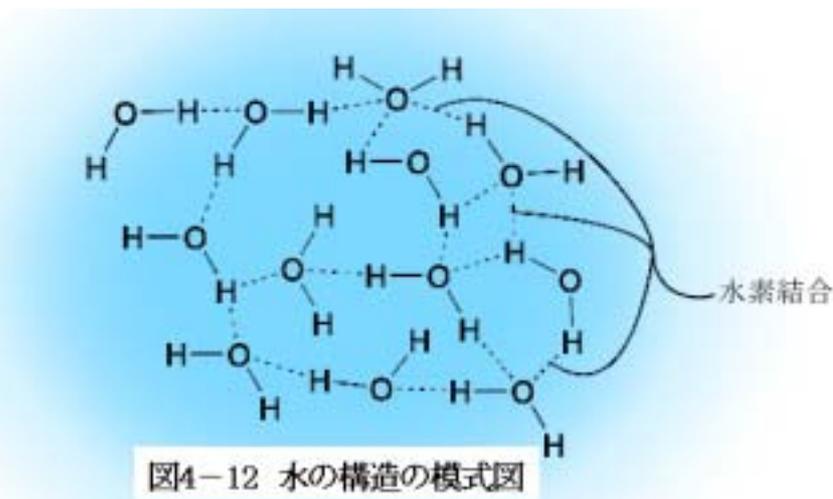
紺碧に見える深水の水も掬えば無色透明

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



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。