

有機化合物の色とその構造

長谷川 繁夫*

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| I 緒言 | A. 2個の助色団を有する色素 |
| II 色とスペクトル | B. 多数の助色団を有する色素 |
| III 發色理論の發展 | VI Lewis 及び Calvin の理論 |
| IV Förster の理論 | A. 吸収と結合の種類, |
| A. 炭化水素分子 | B. 直線分子 |
| B. 窒素, 酸素原子等を含む分子 | C. 共軛, 絶縁及び部分振動 |
| C. 色素イオン | D. 一般理論 |
| D. 分子内イオン型色素 | VII 結語 |
| V Schwarzenbach の發色法則 | |

I 緒言

極めて多数の有機色素の中その大部分の化学的構造は既に闡明にせられ、逆に人工的に之を合成することも出来る。而して若しその色彩と構造との関係を完全に明かにするならば、今日染料化学並に實際的工業方面の重要課題の一たる、任意の色調の色素を自由に合成的に製造するといふ問題も解決される譯である。

有機化合物の色とその構造との関係は有機化合物の構造式研究の發端より化学者の興味をひき、以來多数の人々によつて幾多の研究が行はれ、種々の説が現れたが、之等の説は互に對立して統一せず、結局此の問題は未解決の儘残されて來た。而して此の問題に關する從來の説は主として化学者がその経験に基いて建設した化学的理論とでも言ふべきものであつた。

然るに最近物理學の發達と共に化合物分子の構造とそのエネルギー準位との関係が明かになると同時に、之による光の吸収より、その色彩の發生の關係が量子力學的に論ぜられる様になつた。若し色素分子のエネルギー準位及び之等の準位の間の轉位の確率が完全に計算されるならば、之による光の吸収の位置從つてその分子の呈する色彩及び吸収の強さを豫想することが出来る筈である。斯かる試みが最近種々の方向より研究され大いに發展したが、一方有機色素分子の構造は一般に非常に複雑であるため、到底嚴密な理論的計算によつて取扱ふ事は出來ず、現在の處未だ近似的方法を以て行はれてゐるに過ぎず、從つてその結果も自然定性的とならざるを得ない。現在斯かる取扱ひを行つたものに Förster¹⁾ の紹介論文がある。一方 Lewis 及び Calvin²⁾ は光のエネルギーが電子の振動によつて吸収されるといふ Maxwell の

* 明治専門學校

古典的な考へより出發して此の問題を取扱つて定性的に又時には定量的によく説明してゐる。以下簡単に之等の論文を中心として有機化合物の色と構造について紹介しようと思ふ。

II 色とスペクトル

あらゆる化合物は各々その物質に特有の波長の光を吸収する。此の時その物質が可視領域の光を吸収するならば、吾々はその物質が着色せるものとして感ずるのである。若しその吸収が単一帯で起るものとすれば、その物質の有する色は略々その餘色に相當するものとなる。第一表に吸収帯とその呈する色との關係を掲げる。

第一表

波 長 (Å)	吸収される色	餘色即可視色
< 4000	紫外部	
4000—4350	紫	黄 緑
4350—4800	青	黄
4800—4900	緑 青	橙
4900—5000	青 緑	赤
5000—5600	緑	露
5600—5800	黄 緑	紫
5800—5950	黄	青
5950—6050	橙	緑 青
6050—7500	赤	青 緑
> 7500	赤外部	

第一表に示した色の區別は主觀的なものであり、又一般に光の吸収は単一帯でなく、廣い領域又は多くの離れた領域に亘り、又その強さも種々異なるものであるから、吾々の眼に如何に感ずるかといふ事を言葉で表すことは困難である。

第一表に於て吸収帯が第二行目の上即ち短波長より下即ち長波長の方へ移動する時、その物質の現す色は第三行目の上より下に向つて變化する。斯くの如く吸収帯が短波長より長波長に移るに従ひ生ずる色、即ち第三行目に於ける

色について下部に位する色は上部に位する色よりも“深い”と云ひ、逆に上部のものは下部のものよりも“浅い”と云ふ。而して斯かる變化を起させる事を夫々深色作用 (bathochrome Wirkung 又は Farbvertiefung)、淺色作用 (hypsochrome Wirkung 又は Farberhöhung) と名付ける。

一方種々の色素に於てその吸収の位置は同一であつて、而もその吸収の強度を變ずる場合がある。此の場合吸収の強度を大ならしめる如き影響を濃色的影響 (hyperchromischer Einfluß) と云ひ、之と反對に吸収強度の弱くなる場合之を淡色的影響 (hypochromischer Einfluß) と云ふ。

III 發色理論の發展

有機化合物の色とその構造との間の關係に就いて始めて考察を下し、之に一般的法則を與へんとしたものは Gräbe 及び Liebermann³⁾ であつた。彼等はキノン(黄色)、アゾベンゼン(橙色)、ディミドアミドフェノール(青)、インヂゴ青(藍)の構造より、化合物が着色するためには或る種の不飽和が必要である事を指摘した。約十年の後 Witt⁴⁾ は Gräbe 及び Liebermann の説を補足して所謂發色團、及び助色團説を創立した。即ちある化合物が發色するためには

二つの要素が必要である。第一に化合物が発色するためには不飽和な原子団が必要で、之を發色團 (Chromophor) と名付ける。第二にその發色團の發色性を増大すべき原子団即ち助色團 (Auxochrom) の存在が必要である。而して如何なる分子でもその中に發色團のみしか存在しない場合には、その分子は發色する場合もあるが發色しない場合もある。普通色原質 (Chromogen) と呼ぶものは斯くの如く發色の有無に拘らず分子中に發色團を有するものを云ふ。而して斯かる色原質分子中に助色團が導入されると始めて色素たるの性質を備へる事が出来る譯である。Witt の與へた發色團及び助色團は次の如きものである。

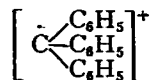
發色團 $-N=O$, $-NO_2$, $-N=N-$, $-C=C-$, $>C=O$ 等

助色團 $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-OH$, $-OCH_3$ 等

而して Witt は一般に造鹽性色素は深色且つ濃色性が強い事を指摘した。

斯かる Witt の説は其後多數の人々によつて發展され、Dilthey 及び Wizinger に到つてその頂點に達した。先づ Pfeiffer⁵⁾ は自由 Aryl 基が発色性を有するとして 3 價の C 基を發色團に加へた。Dilthey⁶⁾ はすべての發色團を分解して發色原子を考へ、發色性がその原子の配位不飽和性 (koordinative Ungesättigtheit) によるものであるとした。即ちその原子に直接に結合せるものがその最大の配位数よりも少數である場合にかゝる不飽和性を生ずる。例へば C に對する配位数は 4 であつて、パラフィン又は金剛石ではその配位数は充されてゐるが、エチレン、ベンゼン、石墨等では、すべて直接の隣接原子は 3 であるため配位的に不飽和となり、從つて發色性である。

化合物の發色性はその分子中の發色團の數及び夫等の結合の模様によつて大いに影響を受ける。又非造鹽化合物に於ては發色團の作用は弱い、此の際之がイオン型狀態 (ionoider Zustand) に移ると強く現れる。Dilthey は斯かるイオンに於て、例へば Triphenylmethyl イオンの中央の C 原子の如く、對稱性の著しい發色原子が電荷を有してゐると考へた。

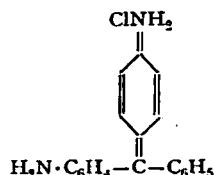


更に Wizinger^{7), 8)} は Witt の助色團の概念を改變して考へた。彼は助色團の作用は發色團を有する陽イオンに於てのみ著しく、之を深色及び濃色ならしめ、且つイオン型狀態の安定性を高めるものであるとし、陽イオンに於ける Auxochrom と同様な作用を陰イオンに於て有する Antiauxochrom なるものを考へた。而して彼の與へた Antiauxochrom は $-NO_2$, $-N=N-$, $>C=O$ 等であるが、之等は Witt の理論では發色團と考へられたものである。

電氣的に中性の分子の發色は Dilthey-Wizinger の理論では分子内にイオン型狀態を考へ、その中で Auxochrom 及び Antiauxochrom が夫々配位的に不飽和な發色原子に作用すると考へるのである。

以上は Witt に創まり、Dilthey-Wizinger によつて完成された發色團、助色團説であるが、他

に異つた観點より發色の問題を取扱はんとする方法がある。之は Armstrong⁹⁾ 及び Nietzki¹⁰⁾ のキノン型説 (Quinonoidtheorie) であつて、この説はキノン型及び之に類似の構造を有する色素の色は、キノン又は類似化合物の著しい色によつて惹起されるものであるとするのである。例へば Triphenylmethan 色素に屬する Döbner's Violett に對して



の如き構造を與へてゐる。¹¹⁾

Baeyer¹²⁾ は斯かる色素のフェニル基に於てキノン型とベンゼン型との間に振動が起ると考へた。同様に Willstätter 及び Piccard¹³⁾ はキノン型状態がすべての核に分布してゐるとしてメリキノン型状態 (merichinoider Zustand) を提唱し、Hantsch¹⁴⁾ 及び Burawoy¹⁵⁾ は更に此の説を發展させた。

König¹⁶⁾ 及び Weitz¹⁷⁾ は夫々獨立に分子中の各原子の有する電荷の分布状態を考へ、發色の原因が斯かる電荷の分布に關係があるとの説を出した。

以上は従來多數に存在した色素の理論の概観であるが、之等の理論は化學者が従來の經驗を基礎にした化學的概念によつて建設した謂はゞ化學的理論とも稱すべきものである。然るに Bury¹⁸⁾ は上の如き電荷の分布及びベンゼン型、キノン型構造の變化なる假定を新しい量子力學的の共鳴なる物理的概念を導入する事によつて説明した。彼の説は未だ純粹に新しい量子力學的取扱ひであるとは言へなかつたが、兎に角之によつて色素の理論が物理的概念によつて取扱はれ、物理的理論として發展する端緒となつたものと言へる。

IV Förster の 理 論

A. 炭化水素分子

原子又は分子中の電子は自由に運動し得ることが出来るものでなく、量子力學的制限の下に一定の定常運動状態をなしてゐる。そのエネルギーを $E_0, E_1, \dots$ とする。最低エネルギー E_0 を有する状態が基底状態で、普通の状態では電子は此の状態で存在する。他のエネルギー状態は勵起状態であつて、電子は光、その他のエネルギーを吸収することによつて基底状態より此の状態に移る。而して基底状態より E_1 なる勵起状態に移る際に $\nu = (E_1 - E_0)/h$ なる振動數の光が吸収される。分子に於ては之と同時に核運動の勵起が起るから、光の吸収は一定の幅を有するスペクトルとなる。

一方前述の如く、物質の呈する色はその物質の吸収する光の波長、從つて振動數によつて定まるから、物質の色を定量的に取扱ふには、その基底状態及び勵起状態のエネルギーを知

ればよい。既に簡単な分子に対しては量子力學的計算によつて其のエネルギー状態が理論的に計算された。此の事に就いては既に多くの紹介があるから、此處ではあまり觸れない事にする。¹⁹⁾

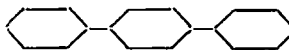
原子又は分子の電子の定常状態はその電子系の Schrödinger 方程式の固有函数 $\Psi_0, \Psi_1, \dots$ で表される。斯かる固有函数は分子中にて相互作用をなす電子、従つて分子中の結合の關係をも表してゐる。化學に於ては此の結合の關係を表すに電子系の固有函数に相當する如き原子價式 (Valenzformel) を以てする。共鳴がなく、與へられた原子の配置に対して唯一の構造式のみが可能な場合には、之はその状態の固有函数に相當する。之に反して殆ど同様な構造が存在し、共鳴の生ずる場合には、之等の構造式は一般に系の何れの函数にも相當しない。之等の各構造式に相當する原子價函数 (Valenzfunktion) を $\chi_0, \chi_1, \dots$ とすれば、電子系の定常状態の固有函数は之等の線型結合で表される。

$$\Psi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k, \quad i=0, 1, 2, \quad (1)$$

従つて分子の有するエネルギーを知るためには、それに寄與する各原子價式及び之がどの程度に寄與するかと云ふ事を正確に知らねばならない。比較的簡単な炭化水素に対しては之が可能であつて實際に計算された。その結果を第二表に示す。表中の a は一組の隣接炭素原子間の交換積分である。此處では $a=49 \text{ kcal}^{20)}$ とつて計算してゐるが、此の値は結合エネルギーの計算に用ひられるよりも大きな値である。然し、第三行、第四行を比較すると計算値と實測値とがよく一致してゐることがわかる。

第二表にも見る如く、一般に一つの分子の有する多くの原子價式中で、相互に位置の異つた結合の数が多し程、之等の原子價式の間の結合 (Kopplung) は弱く、従つて基底状態と勵起状態と

のエネルギー差は小さくなり、吸収は長波長となる。又分子中に共軛二重結合の多い程長波長吸収をなす。

Diphenyl の吸収はベンゼンと同位置に現れるが²¹⁾、之は2個のベンゼン環が各々無關係であることを示す。然るに此の間に共軛二重結合又は Phenyl 基の入つた Diphenylpolyene $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_5$ 又は p-Polyphenyl  は成分の数が多くなる程その吸収は長波長の方へ移る (V A, VI B 参照)²²⁾。然るに m-Polyphenyl はその成分の数が多くなつてもその吸収極大の位置はベンゼンと殆ど等しい。之は長波長の吸収

第 二 表

分 子	勵 起 エネルギー	第一吸収帯の波長 (Å)	
		計 算 値	實 測 値
Benzol	2.40 a	2450	2550
Naphthalin	1.97 a	2950	2750
Anthracen	1.60 a	2650	3700
Naphthacen	1.31 a	4500	4600
Pentacen	1.08 a	5450	5800
Phenanthren	1.94 a	3000	2950
Pyren	1.70 a	3450	3300

に有効な共軌が全連鎖に及ばないためと考へられるが、斯かる関係を正確に計算することは困難である。

分子中のすべての第二種電子*が相互作用をなすには、分子が平面をとる事が必要であるが、分子がかゝる平面をとれば、分子中に共軌が生ずるのである。若し置換体の立體作用によつてかゝる條件が妨害されると、共軌が破られ、そのため吸収は短波長となる。trans-Stilben, α -Methylstilben, α, α' -Dimethylstilben の吸収は此の關係を示す。(第一圖)²³⁾。

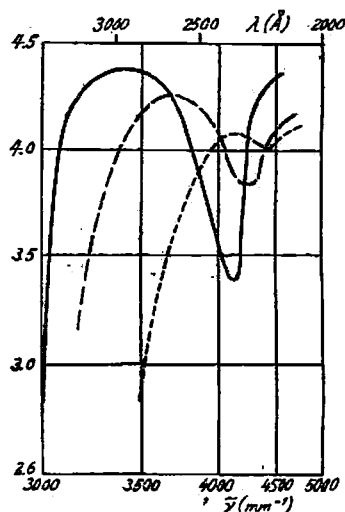
可視部に吸収を有する Aryl- 自由基では、各 C 原子は 3 個の隣接原子しか有せず、従つて 1 個の第二種電子を有し、之等の電子の相互作用に都合のよい様な平面位置を取り得る可能性がある。例へば Triphenylmethyl に對して概算すると、その基底及び勵起状態のエネルギー差は丁度その可視部吸収を説明する事が出来る。然るに基を作らない Triphenylmethan の吸収はその中に含まれた個々の Phenyl 基によると考へられる様な吸収を示す²⁴⁾。之は中央の C 原子が 4 個の相手と結合し、第二種電子を有せず、従つて Phenyl 基は互に隔絶し、分子の原子構造が平面でない事によるものである。

芳香族化合物に Alkyl 基を置換しても吸収には殆ど影響はない。之は第二種電子の存在しないためである。例へばベンゼンに各種 Alkyl 基を置換せるものの吸収は第三表の如くなる²⁵⁾。

第 三 表

	Benzol	Toluol	o-Xylol	m-Xylol	p-Xylol
$\lambda_{\max}$	2550	2650	2680	2700	2720
	Pseudocumol	Mesitylen	Hexamethylbenzol		
$\lambda_{\max}$	2710	2710	2700		

上述の炭化水素では長波長領域の吸収の強さは古典的分散理論より期待されるよりも著しく弱い。之は之等の分子に對して考へた原子價式、従つて之等の重疊により與へられる基底及び勵起状態が電氣能率を有しない無極結合状態を表してゐるためであると考へられる。従つて輻射場 (Strahlungsfeld) との相互作用が可能である如き電氣能率の變化は轉移とは無關係である。然るに實際には轉移が起ると僅少の相互作用が存在するが、之は各結合状態が純粹

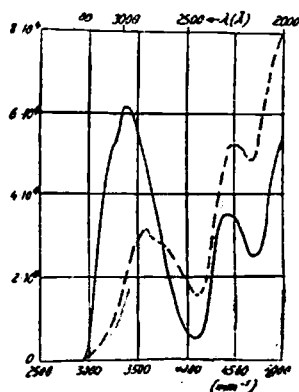


第 1 圖 trans-Stilben 及びその誘導體の吸収

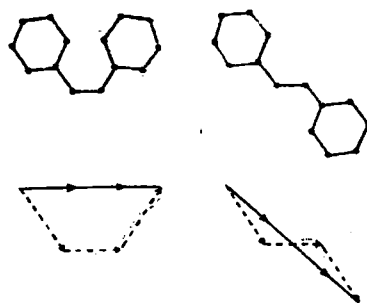
- Stilben
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
 - - - - α -Methylstilben
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}_3:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
 - · - · α, α' -Dimethylstilben
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCH}_3:\text{CCH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

* π 電子又は可動電子 (Mobile electron)¹⁹⁾ と同義であつて Hückel¹⁶⁾ により命名された。尙之に對して σ 電子を第一種電子と呼ぶ。

に無極的であると考へる事が出来ないためである。即ち嚴密に取扱ふ場合には、上に考へた無極構造の外に、有極的な原子價構造を考へねばならぬ。然るに C 原子が陰イオン乃至陽イオンを作らうとする傾向はあまり大でないから、かゝる有極構造はエネルギーの上から都合悪く、従つて之は分子の一層高い勵起状態にのみ重要である。長波長の吸収を取扱ふに際して、その吸収の位置の決定だけを問題とする場合には、かゝる高級勵起状態は無視することが出来る。高級勵起状態に對して有極構造が強く寄與するときは、一般に短波長の吸収域に非常に強く現れる。此の強さが弱いときは、此の吸収に與る分子状態中に有極構造を無視することが出来る。cis-trans 化合物例へば Stilben に於て 2 異性體の吸収の位置は等しいがその強さは異なる²⁷⁾。吸収の極大の位置は單に隣接原子の相互作用によつて定まるから、cis, trans 化合物はその吸収位置が同一であるが、之に反して吸収の強さは電氣能率により左右され、従つて分子の形によつて非常に異なる。而して分子の電氣能率はその構成成分の能率のベクトル和で與へられるから、trans 化合物の長波長吸収は大なる轉移能率を有し、cis 化合物よりも



第2圖 cis 及び trans-Stilben の吸収
--- cis 型, ——— trans 型



第3圖 cis- 及び trans-Stilben の長波長
領域に對する轉移能率

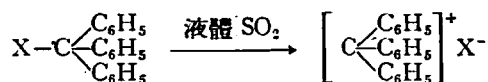
強い吸収をなす²⁸⁾ (第三圖)。同様に Butadien と Cyclopentadien とに於てもその吸収は略々同一の位置にあるが、前者の方が遙かに強い吸収をなす²⁹⁾³⁰⁾。之は Cyclopentadien は共軛二重結合が cis 型であるに反し、Butadien では cis 及び trans 型の平衡又は trans 型のみと考へる事³¹⁾ により説明される。

ベンゼンの吸収は非常に弱い、之はベンゼン分子の對稱性が非常によいため、吸収に相當する状態の轉移が純粹な電子轉移としては禁止され、唯分子のある非對稱的核振動が之に關與して初めて起るためであると説明される。³²⁾ Diphenyl はベンゼンの様な高度の對稱性はないが、考へられる 2 の轉移の中の 1 は純粹の電子轉移であるため、その吸収はベンゼンの

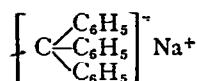
約 100 倍になる。³³⁾ Bimesityl CH_3 Cc1ccc(Cc2ccc(C)cc2)cc1 CH_3 の吸収は小さい ($\epsilon_{\text{max}}=560$)³³⁾ が、

之は置換せるメチル基の立體的な影響のため平面よりの外れが大きく、その結果2個の Mesityl 基が光學的に全く無関係となるためと思はれる。實際 Mesitylen の吸収は同一の波長に於て丁度この半分の強さ ($\epsilon_{\max}=280$) である。

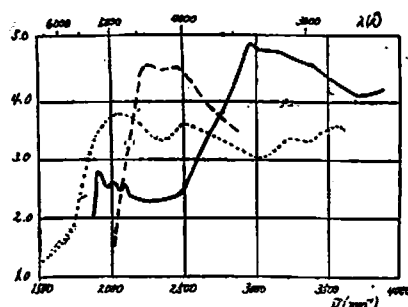
C 原子は陽又は陰イオンを作る性質は小さいが、炭化水素でかゝるイオンを作るものがある。之は Aryl 基であつて、例へば無色の Triphenylmethylhalogenid ではハロゲンは普通無極的に結合してゐるのであるが、液状無水亜硫酸に溶かすと強い黄色の陽イオンを作る。



同様に Triphenylmethyl の黄色の陰イオンも存在する。例へば Triphenylmethyl の Na 鹽の結晶又は溶液では



となつてゐる。之等のイオンの吸収曲線は基と異つたものであつて、第四圖に示す如くである。³⁴⁾³⁵⁾ イオンが基に似て長波長吸収をなすのは、之等が平面構造を有し、之に相當する多數の原子價構造が存在し、之等の重疊によつて基底及び勵起状態を生ずるためである。此の原子價構造は基のそれに似てはゐるが、唯自由原子價の代りに陽又は陰電荷が現れるだけである。即ちC原子に對する第二種の電子状態は陽イオンの場合には電子が存在せず、陰イオンの場合には2個の電子によつてスピニングが飽和するために充される。かゝるイオンの基底及び勵起状態は種々の原子の上に荷電を有する如き原子價構造より種々の方法で合成される。従つてイオンに於ける電子の轉移は直接に強い荷電の運動と關聯し、大なる轉移能率を有し、之が強い吸収の原因となる。之に反して電氣的に中性の炭化水素分子又は基ではその吸収の強度は非常に小さい。



第4圖 Triphenylmethyl 及びそのイオンの吸収

— 基, --- 陽イオン, 陰イオン

B. 窒素, 酸素原子等を含む分子

C は陽又は陰イオンを作る性質は小さく、その結合は無極結合と考へられ、又その最外殻電子のすべてが結合に關與するため、純炭化水素には簡単な關係が存在したが、之に N, O, 其の他の原子が入ると問題は複雑となる。炭素骨格中に他の原子の入つたものの中 N を含むものが重要である。

共軛二重結合系に於ける N 原子は C 原子と同様に取扱ふことが出来る。Pyridin³⁶⁾³⁷⁾ と Benzol, Chinolin 及び Isochinolin と Naphthalin³⁶⁾³⁷⁾³⁸⁾, Acridin と Anthracen³⁹⁾ の吸収は夫

々互によく似てゐる (第五圖). Pyridin の吸収の強さはベンゼンよりも大であるが、之は Pyridin では對稱性が少いため純粹の電子轉移が許容されるためであると考へられる。他の場合にも複素環式化合物は炭素環式化合物よりも對稱性は少ないが、その吸収強度には大きな差異はない。

Triarylmethyl 基に相當して中央に N-原子を有するものがある。之は炭素化合物と同様に着色してゐる。例へば Diphenylstickstoff $C_6H_5 \cdot N \cdot C_6H_5$ 黄綠色である。

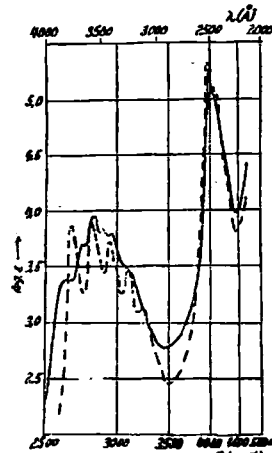
芳香族及び不飽和系への置換體としての NH_2 基の作用は CH_3 基よりも強い。例へばアニリン³⁹⁾はトルエンよりも長波長で吸収するが、その吸収の強さはあまり大とはならない。同様に Aminopyren⁴⁰⁾は Pyren に比較して僅少の波長の移動を生ずる以外には主吸収には強度の増大は認められない。兎に角アミノ基の作用は一般にメチル基よりも強く、吸収位置の移動を惹起せしめるが、之は N の外殻電子の中、結合に與らないものが 2 個存在することによつて説明される。N 原子の電子配置に従へば、此の 2 個の電子は 2s 状態にあるが、之等は第二種電子として芳香族環の第二種電子と相互作用する如きものではない。然るに一方 N 原子の電子状態は C 原子と同様に s 部と p 部との混合であるといふ事が指摘されて居り⁴¹⁾、従つてこの 2 個の電子の状態は少く共近似的に (芳香族環との相互作用に不可欠である如き) p 状態の特性を有する。

中性の N 原子では此の 2 個の電子のスピン能率は互に飽和してゐるから、此の様な状態では他の電子と相互作用をなす事は出来ないが、若し 2 個の電子の中 1 個が N 原子より去つてイオン状態となれば可能となる。N に於て陽イオンを作らうとする性質は弱いから、環の結合と共軛二重結合を作る (Styrol) 程その相互作用は大きくはない。

Hexamethyl-triamino-triphenylmethyl $C(C_6H_4N(CH_3)_2)_3$ は橙黄色であつて⁴²⁾、その吸収は置換しない Triphenylmethyl と殆ど變化はない。置換されないアミノ基も上の如く化學的に飽和した化合物同様、基に於てもその作用は小さい。

鹽を作る際にアミノ基に出来る $-NH_3^+$ なる陽に帶電せる原子團の作用はアミノ基の置換作用よりも弱い。アニリンの硫酸溶液の吸収はベンゼンの吸収に非常によく似てゐるが²⁰⁾、之は $C_6H_5NH_3^+$ の吸収に歸せられる。即ち NH_3^+ 基は同様に無關係なメチル基と同じ電子構造であり、第二種電子を有してゐない事により理解される。此の様な例は他にも確かめられてゐる³⁷⁾⁴³⁾。

炭素-窒素-酸素-鹽素の順に電氣的陰性が増す事がよく知られてゐるが、炭素化合物に於けるよりも窒素化合物に於て陽イオンの生成がよく起る。之は電子を失ふと窒素の無極原



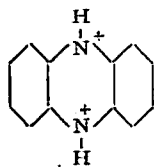
第 5 圖

Anthracen (---) と
Acridin (—) の吸収

子價は 1 だけ増し、炭素の原子價は 1 だけ減少するためである。(N⁺ は 4 價の C の電子配置を有し、C⁺ は 3 價の B と同じになる。) 分子の核の中に N 原子を含んでゐるすべての有機陽イオンの基底状態及び比較的低い勵起状態では陽電荷は窒素原子に集中してゐる。Pyridinium HNC₅H₅⁺ では N⁺ は他の環原子と同様に第二種電子を有し、環はベンゼン及びピリジンに相當する如き電子構造を有す。實際に於て此のイオンを含んでゐる Pyridinhydrochlorid の水溶液は之等と同一の波長に於て吸収する。その強さは Pyridin に於けるよりも多少強くなつてゐるが³⁷⁾、之はベンゼン環の對稱性が更に強く妨害されるからである。同様の事が Acridinium イオン及び正 2 價の Phenazinium イオンの Anthracen に對する關係に於ても認められる³⁸⁾ (第六圖)。

炭化水素に於てはイオン状態になると吸収強度が大になる事が認められたが、窒素化合物では此の現象は現れない。即ち荷電が存在するだけでは強い吸収を惹起するに不充分である。例へば Acridinium イオンの可能な原子價構造は Anthracen のものと同一であつて、その構造に於て荷電は常に同一の原子上にある。従つて之等の種々の原子價構造の重疊と考へられるイオンの基底状態及び勵起状態は同様に此の原子上に荷電を有する。従つて基底状態より勵起状態へ轉移しても直接の荷電の移動とは關係なく、轉移の能率は同様の構造の中性分子の如く小さい。正

2 價の Phenazinium イオン

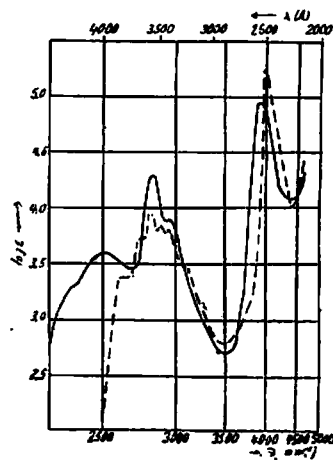


に於ても 2 個

の荷電が 2 個の N 原子によつて占められてゐるが、之も長波長領域では強い吸収は有しない³⁹⁾。荷電を有すると考へられる原子の数が荷電の数よりも多い場合にのみ基底状態及び勵起状態に於ける荷電の位置が異なり、轉移能率が大となることが可能となる。例へば Triaryl methyl 基に於て C 原子の半分以上は多少共陽又は陰荷電を有するものとして問題となる。同様な事が窒素を含んだ色素イオンに於ても認められてゐる。

隣及び砒素の價電子の配置は窒素と同様であるが、之等原子の有機化合物はあまり研究されて居らぬから此處では取扱はない事にする。

酸素に於ては 8 個の電子が存在するが、之が二重結合を作る場合には 1 個の第一種電子の外に 1 個の第二種電子を有し、隣接原子の第二種原子と結合を作る。従つて之等の電子は他の C や N の如きものと同等に結合して共軛二重結合に關與する。第四表に Polyenaldehyd CH₃-(CH=CH)_n-CHO、及び Polyencarbonsäure CH₃-(CH=CH)_n-COOH 及び Polyen 炭化



第 6 圖

Acridin (---) と
Acridinium (—) の吸収

第四表 ポリエン アルデヒド, 一酸, 一炭化水素の光吸収

	n=1	n=2	n=3	n=4
アルデヒド	2120	2630	3060	
酸	2080	2610	3030	3320
炭化水素		2170	2600	3130

水素の吸収を示す⁴⁰⁾。表に見る如く成分の数の等しいアルデヒドと酸に於てその吸収極大は殆ど異らず、特に成分の数の多い場合には、共軛の總数の等しい Polyen 炭化水素とよく一致してゐる。此の事から C=O 結合は C=C 結合を有する共軛へ同等に寄與し、吸収スペクトルを定量的に取扱ふ場合にも、C 原子と同様に取扱ふ事が出来、O 原子の特別の性質を考慮しなくてもよい事が判る。

2 個の單結合をなす O 原子を含む Hydroxyl 基や Methoxyl 基は置換基として芳香族及び不飽和系の吸収を変化させる。アミノ基と同様にベンゼンに對する OH 基の作用は著しいが⁴¹⁾、他の芳香族に對してはその影響は小さい⁴⁰⁾。一般に此の基の影響はアミノ基よりも小さいが、メチル基よりは遙かに大きい。之は結合に關與しない電子對、特に 2p 状態にある電子對の相互作用によるものとして説明される。N と異り、此の場合正規の第二種電子が存在するが、O 原子の電離エネルギーが高いため、N 原子ではイオン構造に於て始めて現れた芳香核との一層強い相互作用は妨げられる。

NO₂ 基は全體として、ベンゼン環に非常に興味ある置換作用を及ぼすが⁴²⁾、此の現象は非常に複雑であつて説明を與へる事は困難である。

硫黄原子も酸素と同様な電子構造を有するが、有機硫黄化合物の光の吸収は組織的にはあまり行はれて居ないから此處では割愛する。

鹽素及び他のハロゲンは二重結合系には關與せず、唯置換體として現れる。此の場合その作用は非常に弱く、特に吸収強度には變化を與へない。例へば Monochlorbenzol に於てその吸収極大はベンゼンに比べて高々 20% を増すのみである。又その強さの變化はベンゼンに多數の鹽素を置換しなくては現れない事が認められた⁴³⁾。

Cl 原子は 2p 状態に第二種電子として環中の第二種電子と作用し得る 2 組の 2p 状態の電子對を有するが、明かに之は Cl 原子の電離エネルギーの大なるために抑壓される。

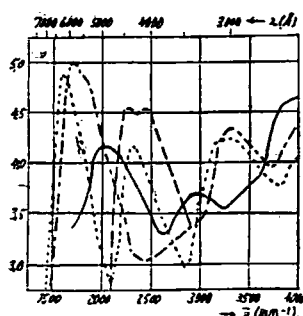
他のハロゲンも同様な置換作用を示す⁴³⁾。

以上の結果を總括すれば次の如くなる。即ち 2000Å 以上の光の吸収の現れる事に關與するすべての原子は π 状態の電子を有してゐる。之等の電子は隣接原子の結合に全く關係しないか、若し關與するとすれば σ 状態の電子と同時にのみ關與するのであるから。此の原子は原子價が最大に働いてゐる場合よりも少數の隣接原子と結合してゐる。此の事は Dilthey の理論の所謂配位的に不飽和であつて、之を量子力學的に確かめた譯である。

C. 色 素 イ オ ン

上に考察した分子又はイオンの長波長吸収は大體古典的な分散理論に従つて振動する電子に相當するもので、あまり強いものではなかつた。此の吸収の強くなるのは固有の色素に於て始めて見出される。

次に Triphenylmethan 色素について考察を進める。此の色素は大部分色素イオンに屬し、Triphenylmethyl 基の陽イオンにパラの位置に助色團を導入して得られる。助色團としては Methoxyl 基 $-OCH_3$ 、Amino 基 $-NH_2$ 及び Dimethylamino 基 $-N(CH_3)_2$ が重要である。例へば Dimethylamino 基を置換したものは次の如きものである。その吸収曲線を第七圖に示す。



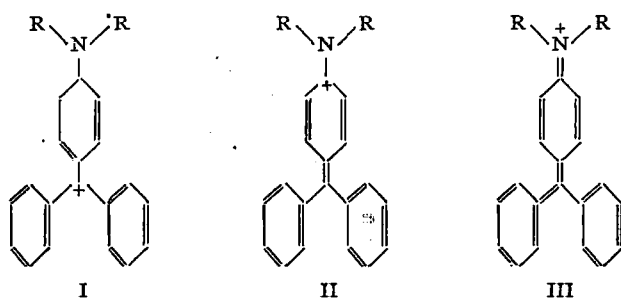
第 7 圖

Triphenylmethan 色素の吸収

- Triphenylmethylchlorid in SO_2
 ————— Fuchson-dimethyliminoniumchlorid
 Malachitgrün
 - · - · - Kristallviolett

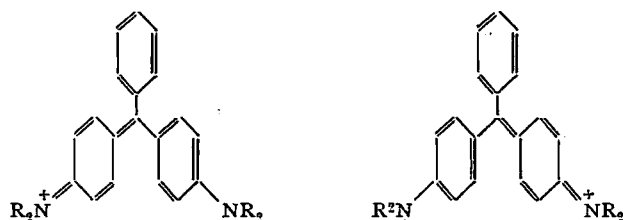
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{X}^-$	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NR}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{X}^-$	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NR}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{X}^-$	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NR}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{X}^-$
Triphenylmethyl- halogenid	Fuchsondimethyl- iminoniumhalogenid	Malachitgrün	Kristallviolett
黄	赤	青緑	紫
$\lambda_{\max}$ 4250	4800 3350	6100 4300	5900

圖より見る如く、2個の Dimethylamino 基が存在する場合その長波長吸収の位置は極大に達し、更に第三の基が入ると短波長の方へ移動する。他の助色團に於ても強い長波長吸収が起るためには2個の置換基が必要である。即ち2個の置換基が存在して始めて固有の色素となるのである。イオンの安定性はその加水分解に對する安定度によつて表すが、助色團の数と共に安定性は次第に増し⁴⁹⁾、3個の置換基を有する色素イオンは最も安定である。此の事は次の如く説明される。斯かるイオンの各定常状態は既に説明せる如く、原子價構造の量子力學的的重疊によつて表される。p位置に1個の助色團が入ると、次の如くC原子に荷電を有する如き原子價構造 (Carbeniumstruktur) の外に、N原子に荷電を有するもの (Ammoniumstruktur) が可能である。



此のイオンの基底及び勵起状態は上の構造の重疊であるが、之等の構造は同等なものでなく、III なる Ammonium 構造は Carbenium 構造よりも結合の数が1つ多く、安定であるので、特に多く基底状態に寄與する。之に反して第一勵起状態には主として I 及び II の構造が關與する。

2 個の助色團が存在すると基底状態及び第一勵起状態に對して問題となるのは N 原子に荷電を有する次の 2 の構造である。

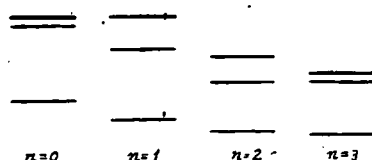


斯くの如き荷電の存在位置の異なる構造の原子價結合 (Valenzkopplung) に對して次の如き法則が得られる。荷電體の間に存在する原子の連鎖が長い程、又荷電體が荷電自身を收容する傾向が小さい程結合 (Kopplung) は小さくなる。今の場合 2 個の置換基は構造の結合を小さくするから、基底状態と勵起状態とのエネルギー差は小さくなり、長波長吸収を惹起する。此のイオンの吸収の強さは 1 つの單位で正電荷がイオン中の 2 の位置に現れ、從つて基底状態より勵起状態へ移る際に荷電の運動が伴ふといふ事によつて説明される。

3 個の助色團を有する色素に於ては荷電は 3 の位置に現れる。基底状態及び 2 の最低勵起状態は之等の原子價構造の重疊であるが、その構造の結合は各 2 個の助色團の間の二重結合連鎖の長さによつて決定されるから、實際に於ては Malachitgrün の構造に於ける場合と同様となり、Malachitgrün と Kristallviolett に於ては基底状態と勵起状態のエネルギー差は殆ど同一となる。イオンの基底状態のエネルギーの絶對値は助色團の数が多くなるにつれて共鳴の可能性が多くなり、次第に低下し、イオンは安定となる。種々のイオンの 3 の最低エネルギー項の定性的な位置を示すと第八圖の如くなる。基底項の低下はイオンの安定性の増加を示し、高い項との距離は吸収帶の位置を示す。イオンの安定性と色の變化とは無關係である。3 の對稱を有する分子では 2 の勵起状態は同一のエネルギーを有し、從つて之に相當して同一

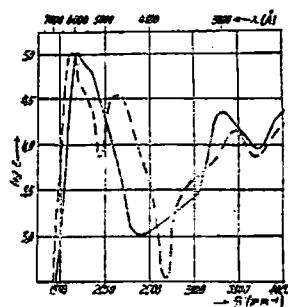
の吸収域を有す。Kristallviolett の吸収曲線の形が簡単であり、最長波長の吸収域の幅が著しく広い事実及び第九圖¹⁴⁾の如く、3 個の助色團が不同であつて對稱が破られる場合には、此の吸収域が分裂するといふ事實は上の考へを證明するものである。

色素イオンに存在する第二種電子がその作用を失ふと色



第 8 圖 Triphenylmethan 色素の
エネルギー準位

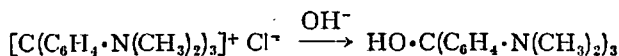
n:p 位置に存する助色團の数



第 9 圖 Triphenylmethan
色素の吸収

--- Methoxy-malachitgrün
—— Kristallviolett

が消えることは自明の事である。此の事は此の色素のアルカリ溶液に於て見られる。此の際未解離の Carbinol を生じ、中央の C 原子は 4 個の隣接原子と結合を作り、第二種電子がなくなるのである。

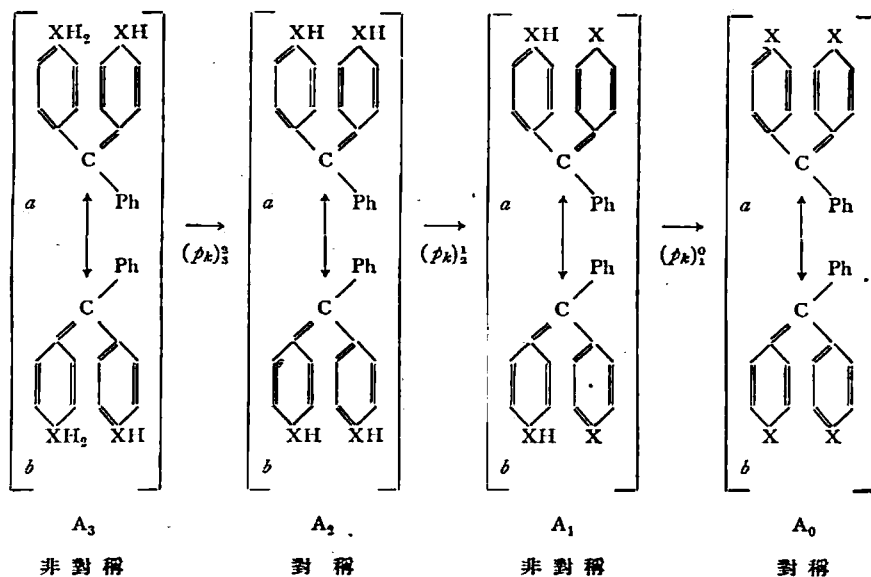


酸を添加すると助色團にアムモニウム鹽結合が現れる。斯くして生ずる $-NR_2H^+$ なる原子團に於ては N 原子は 4 個の隣接原子を有し、第二種電子を有せず助色作用を失ふ。

特に興味のあるのは同一の色素イオンが水素イオン濃度の變化に伴つてその色の週期的な變化を生ずる現象である⁵⁰⁾。例へば Phenolsulfonphthalein (Phenolrot) に於て pH が次第に大になるに従ひ、その色は黄—赤—黄—赤と變化する⁵¹⁾。かかる現象は一般的であるが從來得られた pH の範圍が小さかつたためあまり知られなかつたのである。

斯かる週期的な色の變化を示す分子の種々の色の段階に於ける構造を示すと第五表の如くなる。Sulfonphthalein は 2 個の同一の助色團を有する簡単な Triphenylmethan 色素であつて表中 X で N 又は O の原子團を表す。Ph は Phenyl 基又は中央の C 原子に對して o 位置に Sulfo 基を有する Phenyl 核である。斯かるイオン中の助色團は酸性溶液では多くの陽子によつて帶電してゐるが、pH 値が正即ちアルカリ性の方へ經過するに従つて、此の陽子を段階的に放出してしまふ。此の際の各電離段階を夫々 $A_3 \sim A_0$ とする。此處に指數は助色團の有する陽子の數を表す。各電離段階は夫々 a 及び b なる 2 の限界構造式 (Grenzformel) の共鳴として得られる⁵²⁾が、 A_2 及び A_0 では 2 の限界構造式は同一であり、 A_3 及び A_1 では不同である。従つて A_2 及び A_0 を對稱、 A_3 及び A_1 を非對稱と名付ける。即ち水素イオン濃度の變化と共に交互に非對稱から對稱へ、更に非對稱へ達する。而してすべての對稱イオンは非對

第五表



Anilinsulfonphthalein に於て $X=NR$, 而して $R=H$, Alkyl, Aryl 等.

Phenolsulfonphthalein に於て $X=O$

$Ph = \text{---} \text{SO}_3$ 従つて負荷電を有し, 各粒子の荷電の計算に際しては考慮に入れねばならぬ.

稱イオンよりも長波長の光を吸収するのである. 第六表に各種 Sulfonphthalein 色素についての斯かる色の變化を示す. すべての A_3 及び A_1 なる段階は黄色であるが, 對稱粒子 A_2 及び A_0 は赤, 紫, 青, 綠色等である. 表中の最後の 2 行に示される如く, A_2 なる對稱形の存在域は常に約 11 pH であり, A_1 なる非對稱形は約 6~7 pH の處にある.

第六表 Sulfonphthalein に於ける電離段階と轉移指數

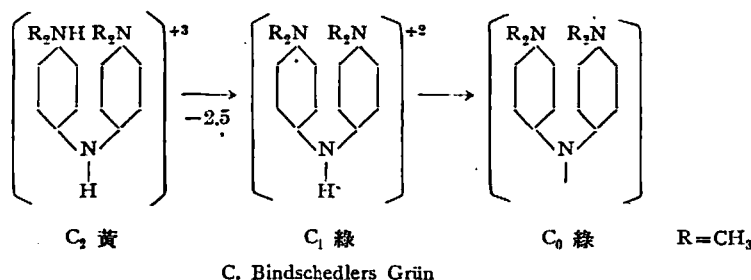
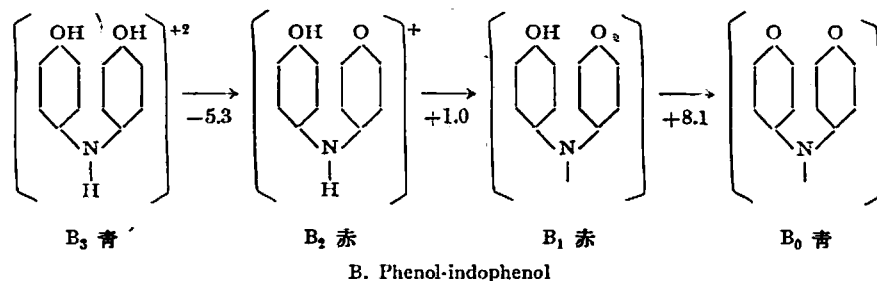
No.	物 質	-X	色				$(pk)_3$	$(pk)_2$	$(pk)_1$	存 在 域	
			A_3	A_2	A_1	A_0				A_2	A_1
1	Phenolsulfonphthalein	-O	黄	赤	黄	赤	-9	+1.5	+7.9	10.5	6.4
2	Tetrabrom-phenol-sulfonphthalein	-O	(黄)	藍	黄	青	(-13)	-2.5	+3.6	—	6.1
3	Anilin-sulfonphthalein	-NH	黄	藍	黄	(青)	+1.6	+12.3	(+18)	10.7	—
4	Methylanilin-sulfonphthalein.	-N-CH ₃	黄	青	黄	(綠)	+1.4	+12.9	(+16)	11.5	—
5	N-(Oxyäthyl)-anilin-sulfonphthalein	-N-C ₂ H ₄ -OH	黄	青	黄	綠	+0.5	+12.5	(+19)	12.0	—
6	Tetrabrom-anilin-sulfonphthalein	-NH	黄	青	黄	綠	-2	+8.5	+15	10.5	6.5
7	N-Phenyl-anilin-sulfonphthalein	-N-C ₆ H ₅	黄	青	黄	綠	-2	+9	Ca.16	11	ca. 7
8	Bengolsulfanilid-sulfonphthalein	-N-SO ₂ -C ₆ H ₅	(黄)	藍	黄	青	(-10)	+1	+7	—	6

$$A_2 \text{ の存在域} = (p_k)^{\frac{1}{2}} - (p_k)^{\frac{2}{3}}$$

$$A_1 \text{ の存在域} = (p_k)^{\frac{1}{3}} - (p_k)^{\frac{1}{2}}$$

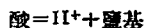
A_2 の存在域は A_1 よりも大であるが、之は対称粒子が大なる共鳴エネルギーを有するためと考へられる。

各種の Sulfonphthalein の対称型のもの及び非対称型のは夫々互によく似た吸収曲線を有してゐる⁵⁷⁾。イオンの対称性とその色に關係があるといふ事は Indophenol 及び Indamine の場合に見られる。之等に於て水素イオン濃度の増加と共に陽子の附加が起るが、粒子の対称性を妨げない場合には色の變化は殆どない⁵⁸⁾。



同様な色の變化は Triphenylmethan 色素や Diphenylamin 色素以外にも認められる。例へば Polymethin 色素に屬する Glutacondialdehyd⁵⁴⁾ 及びその誘導體や Acetylaceton⁵⁵⁾ 等である。又 Oxychinon 及びその窒素誘導體に於ても著しい色の變化を示すが⁵⁶⁾、此の場合はその

* 酸は陽子を失つて鹽基になるものと定義すれば



此の平衡恒数を K とすれば

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{鹽基}]}{[\text{酸}]}$$

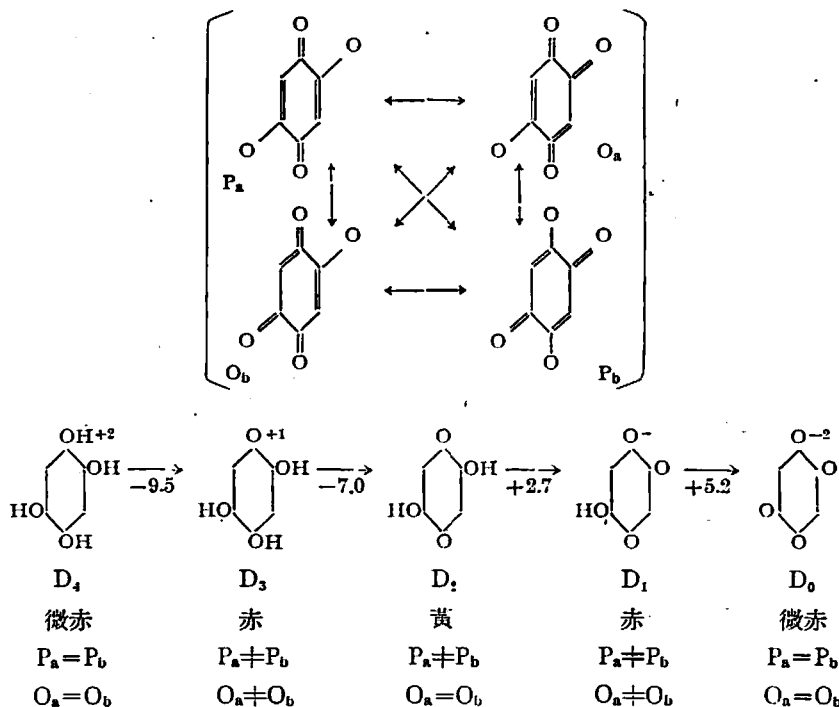
$$\log [\text{H}^+] = \log K + \log \frac{[\text{酸}]}{[\text{鹽基}]}$$

$$-\log [\text{H}^+] = p_H, \quad -\log K = p_K \text{ とすれば}$$

$$p_H = p_K - \log \frac{[\text{酸}]}{[\text{鹽基}]}$$

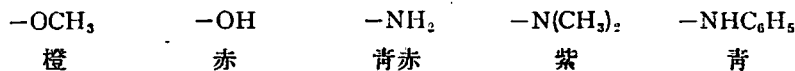
酸の p_K 値は酸 + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{鹽基}$ なる反應の自由エネルギーに比例する。

対称関係が複雑であり、その変化は週期的ではない。Dioxychinon の4の限界構造を示すと次の如くなる。

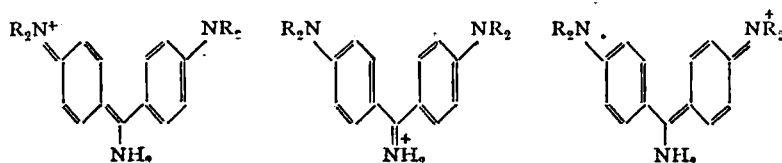


夫々2の o-Chinon 型 (O_a , O_b) と p-Chinon 型 (P_a , P_b) の構造が得られるが、此の4が異れば完全なる非対称となり、p-型と o-型とが同一であれば高度の対称となる。此の外に対称性の中間のものがある。同様な色の週期的な変化は殆どすべての色素に於て認められるが此の現象には上述の如く共鳴構造の対称性が重要な意味を有する事に注目すべきである。

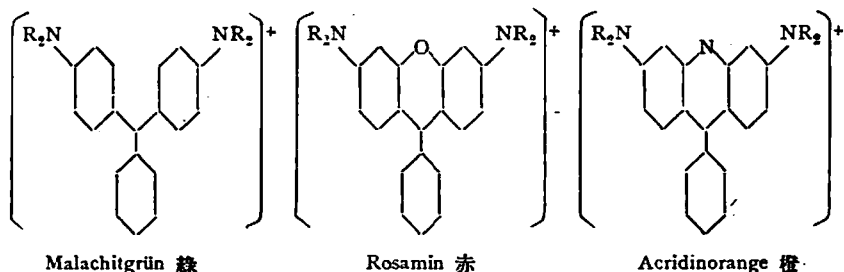
種々の助色團Aの作用の大小を $\left[\text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5-\text{A} \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{A} \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{A} \end{array} \right]^+ \text{X}^-$ なる色素鹽の色を比較する事によつて定めると、次の如き順序で長波長吸収を示す。



Auramin も3個の助色團を有するが、此の場合荷電體は Triphenylmethan 色素よりも接近して存在するから、その吸収は短波長となる。



Di- 又は Triphenylmethan 色素に於て, $-NH$ 又は他の原子團が環を閉ぢる様な場合に見られる作用も同様にして説明する事が出来る. 此の場合にも存在する原子價式の外に, 之と強く結合する新しい原子價式を生じ, 従つてエネルギー項の差が大となる. 斯くして Malachitgrün, Rosamin, Acridinorange の間の色の差が説明される.

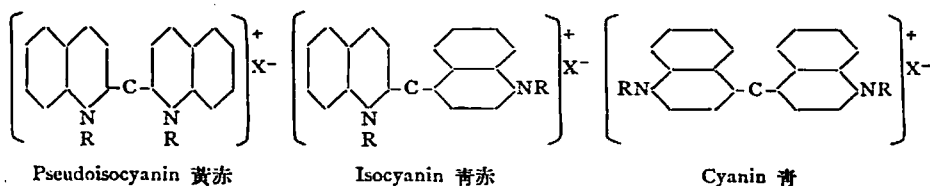


新しく生じた原子價構造と他のものとの共鳴はイオンの基底状態のエネルギーを低下せしめる様に作用し, 色素は特に強い鹽基性を有する様になる.

Bindschedlers Grün は Diphenylstickstoff より導かれるが, 此處では中央の N が荷電を有する様な原子價構造を與へることは出来ず, 外部の N 原子のみが荷電體として問題となると考へれば, 此の色の有する深い色は説明する事が出来る.

Auramin, Acridinorange と Bindschedlers Grün とは次の點で異なる. 前者に於ては相隣れる一組の N 原子の間には奇數個の C 原子が存在し, 此のため中央にある N 原子が自身荷電體となつて新しい原子價構造を可能ならしめ, 従つて構造間の結合が増すため淺色的に作用する. 一方後者に於ては, 偶數個の C 原子が存在する結果, 斯かる現象は起らず深い色を呈する. 此の事は單に N 原子のみに限らず, O や S の如き荷電體として現れる原子に對しても成立つ. 而してその荷電體の間の共軛二重結合が長い程長波長領域の吸収をなす¹⁶⁾. 此の事實は寫眞に於て重要な赤外線増感劑の選擇に際して應用される⁵⁷⁾.

此の中特に重要なのは Chinolin 色素である. 此の色素は次の 3 の基本體から導かれる.

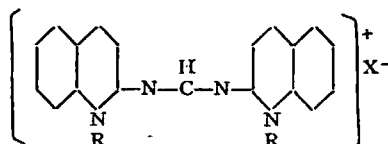


之等の基本體に於ても N 原子間に存在する二重結合が長い程深色性を増してゐる. 又 2 の Chinolin 核を結ぶ橋の中に Vinylen 基 $-\text{CH}=\text{CH}-$ を連續的に導入すると吸収は更に深色的となる. 此の事を第七表に示す⁵⁷⁾⁵⁸⁾. 此の吸収極大と二重結合の數との間の關係については後に述べる.

第七表 Chinolin 色素の吸収

基本體	n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6
Pseudoisocyanin	5220	6050	7080	8030			
Isocyanin	5570	6560					
Cyanin	5930	7040	8100	9320	(10000)	(11000)	(12000)

分子中の適當な位置に更に N 原子を入れると淺色作用が起る場合がある。その例は α - γ -Diazocarbocyanin である⁵⁹⁾。



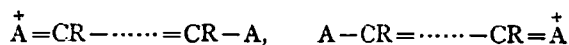
此の原因は奇數個の C 原子によつて隔てられた N 原子によるものと思はれる。

特別な例として Wurster Rot 型の色素がある¹⁷⁾。此の色素の陽イオンは他のものと異り、基の性質を有してゐる⁶⁰⁾。Wurster Rot の陽イオンの基底状態及び第一勵起状態は次の如き原子價式の重疊として與へられる。



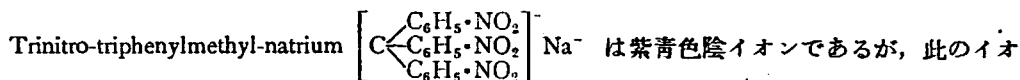
此の場合にも第二種電子の連鎖が長くなると色が深くなる。例へば $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]^+ X^-$ は深緑である。此のイオンでは荷電が局所化せず、之が強い光の吸収の原因となると考へられる。

上述の色素イオンはすべて $[A-(CR)_{2n-1}-A]^+$ なる一般式にて表される。此處で 2 個の A なる助色團の間の C 原子の数は奇數である。而してそのイオンの状態は一般に



なる 2 の原子價式の重疊である。

以上考察して來たのはすべて鹽基性色素即ち陽イオンであつたが、同様の構造を有する酸性色素即ち色素陰イオンが存在する。例へば



の重疊として與へられる。

D. 分子内イオン型色素

以上述べ來つた色素イオンの外に、偶數個の Polymethin 連鎖より成り、その一端に Auxochrom, 他端に Antiauxochrom を有する如き系をも考へる事が出来る。此の場合次の原子價式が可能である。

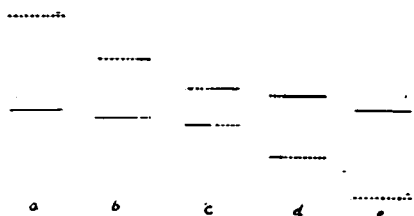


而して問題となるのはイオン状態ではなく、電氣的に中性の分子であつて、此の分子の無極状態 (I) 及び強い極性状態乃至兩性イオン状態 (II) である。更に前の場合と根本的に異なる點は、此の場合 2 つの式は異なる状態を表す事であつて、之等は量子力學的には共鳴せず、その條件に應じて何れかが基底状態となる。若し A 及び B の作用が比較的弱いならば、II は比較的高い位置にある勵起状態となり、基底状態より此の状態への轉移には短波長吸収が必要となる。A 及び B に對して次第に作用の強いものを導入して行くと、勵起状態は低くなり、吸収は長波長となる。然し乍ら此の様にしていくらでも長波長の吸収を得ることが出来るとは限らない。何故ならば 2 つの状態が次第に接近してくるに従つて、之等の間に量子力學的共鳴が顯著になり、基底状態は最早 I だけに相當せず、主として I によるが II が多少重疊し、勵起状態では之と反對に主として II であるが、I が之に多少重疊する。更に兩性イオン状態が都合よくなると、基底状態及び勵起状態に對して I 及び II が同等に寄與する。A 及び B に對して更に作用の強いものを導入すると、基底状態が兩性イオン状態、勵起状態が無極状態となり、エネルギー項の差は再び大となる。而して I 及び II が同等に寄與する時、エネルギー差は最も小となり、吸収は特に長波長となる。第十圖は此の事を示す。基底及び勵起状態に對して原子價式が同等に寄與する場合には、項差は之等の結合の強さのみによつて定まり、A, B 間の共軛系が長い程長波長吸収となる。上の 2 つの原子價式は荷電分布が異つてゐるため、轉移に際して強い電氣能率を生じ、従つて強い吸収をなす。

上述の理論的考察を Stilben 及び Azobenzol 誘導體の實例⁹⁾について考へて見る。

p-Methoxy-p'-Nitrostilben	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	黄
p-Dimethylamino-p'-Nitrostilben	$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	深紅
p-Oxy-p'-Nitro-Azobenzol	$HO \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	深黄
p-Amino-p'-Nitro-Azobenzol	$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	褐紅
p-Dimethylamino-p'-Nitro-Azobenzol	$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	深紅

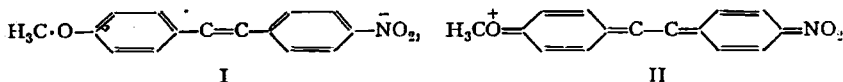
之等の色素ではすべて助色團の間の C 原子の數は偶數である。而して 2 組の色素に於て何れ



第10圖 分子内イオン型色素のエネルギー単位, a → d の方向に極性を増す

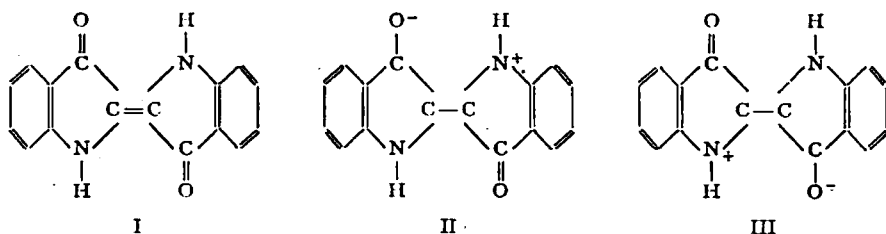
..... 重疊状態に對する極性構造の寄與
—— 同じく無極構造の寄與

も最も作用の強い $-N(CH_3)_2$ 基を有するものが最も色が深い。此の事は上記色素に於ては両性イオン状態はエネルギー的に都合悪く、従つて主として此の状態が勵起状態に寄與するためであるとして説明されるが、又無極状態は2つのベンゼン環を有し、エネルギー的に優れてゐるに反し、両性イオン状態は更に不安定なキノン型である事からも理解される。即ち



パラ位置に置換せる Antiauxochrom にオルソ位置に更に第二のものを導入すると、之によつて有効な連鎖の長さは少し縮少するが、尙深色的に作用する様に思はれる。然し此の場合助色團作用が弱い時には(第十圖 b), エネルギー項の最短距離(第十圖 c)を決定する要素はこの助色團作用であつて、結合の強さではない。

$-C\equiv N$ や $>C=O$ の如き他の Antiauxochrom も亦多くの色素に於て同様に作用する。例へばインヂゴ⁽⁶¹⁾の如き Anthrachinon 色素に於てその基底状態及び最低勵起状態に對して普通の I なる式の外に II, III なる式も寄與する。



然し此の場合所謂水素結合が存在し⁽⁶²⁾, $O\cdots H\cdots N$ の間に環を作るため問題は複雑となる。

一般に他の型の色素に於ても、長波長吸収の存在、従つて色の發生と共鳴現象との關係を上と同様の方法によつて説明することが出来る⁽¹⁸⁾⁽⁶¹⁾。

V Schwarzenbach の發色法則⁽⁵⁰⁾

以上各種の有機化合物の吸収に就いて實例を擧げて説明して來たが、更に一般的且つ定量的な法則を見出す事が望ましい。現在かゝる希望は未だ達せられないが、以下に於てその Schwarzenbach による試みについて述べようと思ふ。

A. 2個の助色團を有する色素

上述の多くの實例より分子の色に影響を與へるものとして次の3の要素が考へられる。

1. 分子の對稱性。
2. 助色團の間の二重結合連鎖の長さ。
3. 發色團及び助色團の構造の固有の影響。

1. 分子の對稱性 分子の電子系の定常状態はその電子系の可能な原子價式の重疊で與へられ、(1)によつて表される。此の際各原子價式の定常状態に對する寄與の程度に關しては種々の場合が考へられるが、その中特に重要なものとして次の2の場合が考へられる。

(i) 基底状態のエネルギーが2の原子價式の共鳴によつて與へられる場合である。例へばベンゼンに於て、2の Kekule 式は全く同一のエネルギーをもつてゐるが、之に屬する原子價函数を χ_1, χ_2 とすれば、ベンゼンの基底状態及び第一勵起状態に對する固有函数は

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 + \chi_2), \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 - \chi_2)$$

となる。即ち之等の状態は同一の原子價函数により作られる。但しその作り方は異つてゐる。此の原因は2の状態のエネルギーが互にあまり異うない事によつてゐる。實際ベンゼンの吸収は紫外線の長波長部にある。同様な例が多く色素イオンに於て現れる事は既に述べた通りである。

(ii) 基底状態を表す原子價式は唯一であるが、その次に高いエネルギー状態は多くの互によく似た原子價式にて表される場合である。第一の原子價式に相當する函数を χ_0 とし、他のものを $\chi_1, \chi_2, \dots$ とすると、第一次近似に於て基底状態及び最低勵起状態の固有函数は

$$\psi_0 = \chi_0; \quad \psi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k, \quad i=1, 2, \quad (2)$$

となる。此の例の最も簡単なものは Butadien であり、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ は χ_0 に相當し、 $\text{H}_2\text{C}^+-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ の如く、隣接原子間の結合の少いものが $\chi_1, \chi_2, \dots$ に相當する。

一層嚴密に取扱ふ際には更に多くの原子價式を導入して計算する事が必要である。實際(ii)に於て $\chi_1, \chi_2, \dots$ も基底状態の固有函数 ψ_0 に幾分寄與する。

以上の2の場合は結局各状態に寄與する原子價構造の對稱性如何に歸せられる様に思はれる。今簡單のため2個の助色團を有する色素について考へて見る。而して此の色素粒子は次の如き2の極限形 a, b の間で共鳴してゐるとする。



此の色素粒子の對稱性はその共鳴エネルギー R_a 及び R_b の差 $R_a - R_b$ によつて判定される。此處に R_a, R_b は夫々 a 及び b なる構造の共鳴より成る基底状態に對する a, b なる原子價式のエネルギーであつて、 $R_a - R_b$ は $a \rightarrow b$ なる反應の結合の變化の自由エネルギーである。

完全に對稱なる系に於ては a は b と同一であつて、従つて $R_a - R_b = 0$ となる。かゝる分子を對稱型又は Cyanin 型と呼ぶことにする。何故ならばかゝる分子は特に Carbo-cyanin に於て系統的に研究されたからである。而してかゝる對稱型、換言すれば a 及び b なる原子

價構造が完全に同一である場合は先に述べた如く (i) に相當し, a, b は基底状態に同等に寄與する。

一方 Polyen 色素に於てはその二重結合は非常に局所化して居り, 大なる非對稱性を示す。即ち Polyen に於ては a, b の中一方は帶電せる C 原子を有するが, かゝる構造はエネルギー的に常に非常に都合が悪い。従つて 2 の構造の中一方は他方より遙かに安定となり, その分子の基底状態は主として之によつて表される。即ち此の場合は前述の (ii) に相當する。而して此の際 $R_a - R_b$ は大となる (符號を考慮に入れず)。かゝる分子を非對稱型又は Polyen 型と云ふことにする。即ち

完全對稱: Cyanin 型 $R_a - R_b = 0$

高度非對稱: Polyen 型 $R_a - R_b = \mp \text{大}$

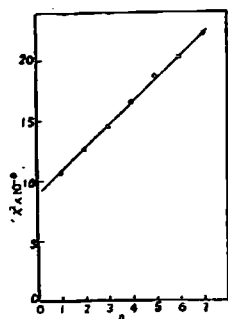
2. 二重結合の長さの影響 此の影響は Polyen 型と Cyanin 型とでは根本的に異なる。Hausser, Kuhn 一派の研究⁵³⁾によれば Polyen に對して

$$\lambda_p = k_p \sqrt{n} + \lambda_p^0 \quad (4)$$

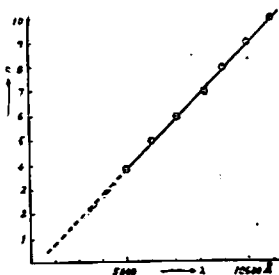
なる關係がある。即ち最前帶に於ける吸収の波長 λ_p の 2 乗を Polyen $\text{—}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{—}$ の二重結合の數 n に對して作圖すれば直線となる筈である (第十一圖)。上式中 k_p, λ_p^0 は常數である。一方 Cyanin $\text{R—N} \begin{array}{c} \text{—} \text{CH}=\text{CH} \text{—} \\ \text{—} \text{CH}=\text{CH} \text{—} \end{array} (\text{CH}=\text{CH})_{n-4} \text{—CH}=\text{CH} \begin{array}{c} \text{—} \text{CH}=\text{CH} \text{—} \\ \text{—} \text{CH}=\text{CH} \text{—} \end{array} \text{N—R}$ に

於ては Fischer und Hamer⁵⁵⁾ 及び König⁵⁷⁾ によれば

$$\lambda_c = k_c n + \lambda_c^0 \quad (5)$$



第11圖 Diphenylpolyen の第一吸収帶の Diphenyl 波長の 2 乗と二重結合の數との間の關係

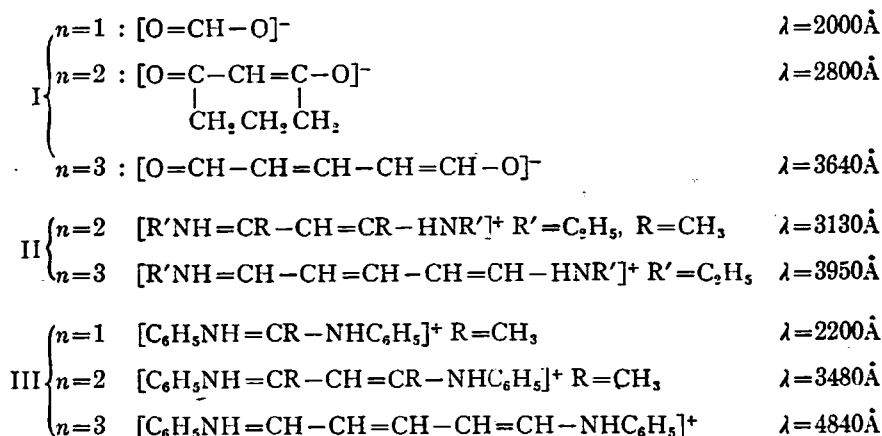


第12圖 Carbocyanin の第一吸収帶の波長と N 原子間の二重結合の數との關係

なる關係があり, 最長波長の帶の位置 λ_c は N 原子間の二重結合の數 n との間に直線關係がある。此の事を第十二圖に示す。

最も簡単な Cyanin は $n-4=0$ であるから, Cyanin に於ては n は 4 より小となる事はな

い、従つて第十二圖に於て直線を左方へ延長する事は (5) が更に一般的に成立たないならば無意味である。實際に於て (5) が一般に成立つか否かを次の簡単な 8 種の Polymethin に就いて見た。⁸⁴⁾



之等の 3 群の色素は夫々異つた助色團を有してゐるが、第十三圖の如く各群は何れもよく直線をなす。此の事より、(5) は明かにすべての對稱な共鳴系に對して一般に成立つものと思はれる。

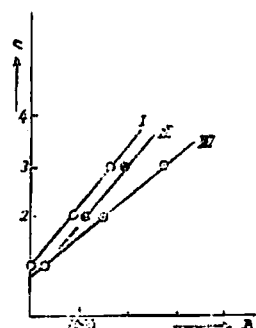
此處に見る如く、色素分子の對稱性の如何に拘らず、二重結合系の長さが増すに従つて吸収は長波長となる事が判る。但しその變化の様相はその對稱性に従つて上の如く異なる。

3. 助色團の固有の影響 助色團は夫々固有の作用を有する事は既に述べた多數の例によつても明かである。即ち假令同一の長さの連鎖を有する對稱的な粒子でも、助色團が異れば必ずしも同一の位置に吸収帶を有するものとは限らない。換言すれば、(4)

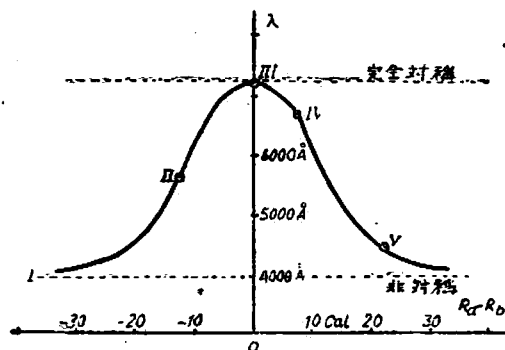
の k_e, λ_e^0 は同一の助色團を有する同屬體に於てのみ常數であつて、助色團の種類が異れば k_e, λ_e^0 が異なる。此の事は第十三圖に依つても判る。又共鳴する連鎖の二三の C 原子を N 原子で置換する場合にも常に深色となる。此の事は同様に Polyen 型分子に於ても成立つ。

以上考察した處より Schwarzenbach は次の法則を提案してゐる。即ち 2 個の助色團を有するある色素の吸収スペクトルは、短波長吸収をなす完全に非對稱 (Polyen 型) な極限構造のスペクトルと、長波長吸収をなす完全に對稱 (Cyanin 型) な極限構造のスペクトルとの中間にある。

第十四圖は縦軸に次の 5 分子の最前帶の位置をとり、横軸に共鳴エネルギーの差 $R_a - R_b$ をとつて第一帶の位置が粒子の對稱度に如何に關係するかを示す。



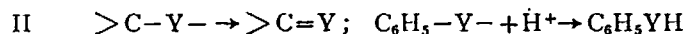
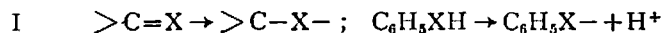
第 13 圖 Polymethin 色素の吸収帶と二重結合の數との關係



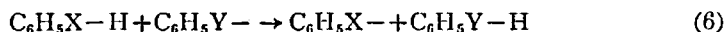
第 14 圖

I	II	III	IV	V
$\lambda(\text{\AA})$ 4000	5610	7155	6650	4400
$R_a - R_b$ (kcal) $-\infty$	-13	0	+7.3	+22

一般に酸は電子を受取るものであり、鹽基は電子を與へるものであるといふ、Brönsted の定義に従つて次の如き變化を見ると、



I の左方に於て X は C 原子を自由にするが、之は右方に於て X が陽子を自由にすると同様で、斯かる意味に於て X は酸性であると言ひ得る。反對に II に於て Y は鹽基性である*。従つて曩に (3) に掲げた $a \rightarrow b$ なる轉移は結局例へば



の如き陽子の交換反應に比較さるべきものである。而して斯かる $a \rightarrow b$ の反應と (6) の反應との自由エネルギーの變化 ΔF は互に近似的に比例するとすることが出来る。従つて

$$\Delta F = R_a - R_b \propto \frac{RT}{\log e} [(p_k)_x - (p_k)_y]$$

而して第十四圖の横軸は左より右へ助色團の鹽基性(又は右より左へ酸性)が次第に大となつてゐる。此の圖は多くの點に於て想像的なものであるが、一般に對稱型から非對稱型へ轉移する際の吸収の變化を示すものと考へられる。従つて之より曩に述べた如き Triphenyl-

*) 此の如き意味に於て X を酸性助色團、Y を鹽基性助色團と呼ぶ (G. N. Lewis)。而して、之等は夫々 Wizinger の Antiauxochrom, Auxochrom に相當する。

methan-, Diphenylamin-, Polymethin 色素の週期的な色の變化を説明することが出来る。又共鳴連鎖が短くなると、對稱型と非對稱型との色の差が小さくなるが、之は第十二圖及び第十三圖より理解される。

Wizinger の發色法則によれば X 及び Y なる置換基の Auxochrom 性及び Antiauxochrom 性が強い程長波長吸収をなす。此の法則も Schwarzenbach の法則によつて次の如く説明することが出来る。化學者は元來常に a, b なる構造の中安定なもののみを考察する。R_a-R_b が負値ならば X が Auxochrom, Y が Antiauxochrom となり、正值ならば逆となる。而して一方の安定な極限構造の Antiauxochrom の酸性及び Auxochrom の鹽基性を増すと、他方の構造も安定となり、R_a-R_b は小となり、吸収は長波長となるのである。

B. 多數の助色團を有する色素

色素が3個の助色團を有する場合につき簡単に考へて見ると、此の場合3の極限構造 a, b, c を考へる事が出来るが、その3の助色團の中2が鹽基性で1が酸性なる場合と、1が鹽基性で、2が酸性なる場合が考へられる。

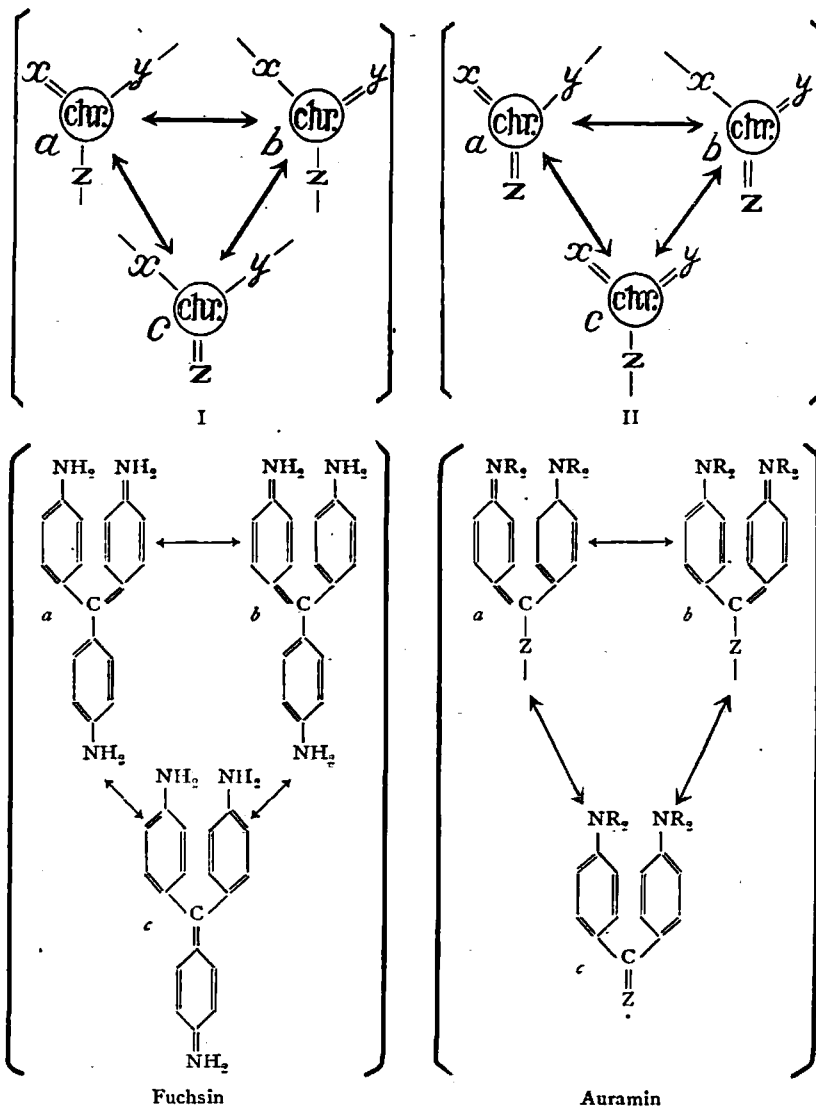
此の場合にも光の吸収は對稱性、共鳴連鎖の長さ、構造及び助色團の固有の影響等に関係する。

分子の對稱性に關しては次の3の極限の場合を生ずる。即ち

- a) Polyen 型: 1の構造が他の2よりも遙かに安定なる場合。
- β) Cyanin 型: 2の構造が互に同一であつて他の1よりも遙かに安定なる場合。
- γ) Fuchsin- 及び Auramin 型: 3の極限構造が同一の安定性を有する場合であつて、Fuchsin 型は x-y, x-z, y-z なる助色團の間の3の共鳴連鎖が同一であり、Auramin 型は之等の長さが異つてゐる場合である。

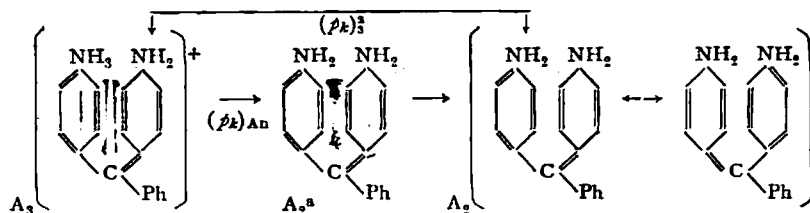
Fuchsin 型色素の吸収は之と同一の長さを有する Cyanin 型色の吸収と殆ど同一の位置であるが、之よりも僅かに淺色的である。而してその吸収の強さは、相當する Cyanin 型色素よりも大である。Auramin 型色素の第一吸収帶は3の連鎖の中の最長の連鎖を有する Cyanin 型色素よりも短波長であり、3の連鎖の中の最短のものよりも長波長である。第三の置換基 Z を種々に變化させた場合の Auramin 誘導體に就いて Z の影響を第八表に示す。表中 Z の鹽基性は上より下へ次第に減少する。若し Z の鹽基性が強ければ、C なる構造は非常に安定となり、鹽基性でなければ非常に不安定となる。従つて表の上より下へ向つて殆ど無色の Polyen 型より、a, b, c が同様の安定性を有する Auramin 型を経て、2の構造が對稱なる Cyanin 型に移動する模様がわかる。

今1つ注目される事は大抵の有色分子の共鳴エネルギーがその酸性恒數 (Aciditätskonstant) より計算される事である。例へば非對稱の A₃ は上の如き二重結合を有する構造として表さ



第八表 Polyen 型より Auramin 型を経て Cyanin 型への變化

物質	-Z	色
Auramin-Base	-NH	無色
Phenylauramin-Base	-NC ₆ H ₅	淡黄
Michlersches Keton	-O	淡黄
Acetylauramin-Base	-N-C(=O)-CH ₃	淡黄
Auramin-Salz	-NH ₂	黄
Phenylauramin-Salz	-NHC ₆ H ₅	黄赤
Thio-Michler-Keton	-S	紅
Acetylauramin-Salz	-NH-C(=O)-CH ₃	青赤
Thio-Michler-Salz	-SH	青緑
Michlers Hydrol-Salz	-H	青



れるが、之より1個の陽子が離れると A_3^+ なる A_2 の1つの極限形をとる。実際の A_3 は A_3^+ よりもその共鳴エネルギーだけ安定であるから、 A_3 の p_k 値は Anilinium イオンの p_k 値よりも小となる筈である。従つて A_3 の解離の自由エネルギー $(\Delta F)_3^+$ は Anilinium イオンの解離の自由エネルギー $(\Delta F)_{An}$ と共鳴エネルギーの和として與へられる。即ち

$$(\Delta F)_3^+ = (\Delta F)_{An} + (R_a)_{An}$$

$$\text{一方} \quad (\Delta F)_3^+ = -\frac{RT}{\log e} (p_k)_3^+, \quad (\Delta F)_{An} = -\frac{RT}{\log e} (p_k)_{An}.$$

なる故 $(p_k)_3^+$, $(p_k)_{An}$ の値を上式に代入すれば共鳴エネルギーを求める事が出来る。斯くして得た共鳴エネルギーは実際に吸収されるエネルギーよりも非常に小さい。従つて斯かる場合には實際に起る轉移はCに帯電せる如き遙かに不安定な分子へ起るのであらうと思はれる⁽⁶⁴⁾。

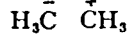
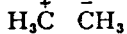
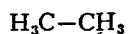
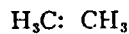
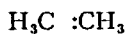
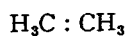
VI Lewis 及び Calvin の理論

以上は Förster 及び Schwarzenbach の論文を基礎にして色素の發色理論を簡単に述べたのであるが、此の理論は光の吸収は基底状態より、勵起状態への轉移であるとして、定性的乍ら之等の状態のエネルギー準位について考察したものであつた。然るに今一つ異つた機構の下に光の吸収を考へて此の問題を取扱はうとしたものに Lewis 及び Calvin の説⁽⁶⁵⁾がある。即ち光の吸収は分子中の π 電子の電子雲の振動によるものであり、之等の振動は古典的振動に類似のものではあるが、而も簡單なる量子化の法則に従ふものであり、その振動の型はその分子の状態に寄與する共鳴形によつて示されるものと考へて、種々の現象を取扱い、よく説明する事が出来た。次に彼等の説による發色の理論を簡単に紹介しよう。

A. 吸収と結合の種類

單結合。 C-C 單結合について考へて見る。C-C 結合に於ける電子對は1つの振動單位を構成し、2のC原子を結ぶ線に沿つて運動するとする。斯かる電子の振動は原子の振動に比べて非常に速であるため、電子は固定した原子の枠の中で運動してゐると考へられる。而して電子對がその平衡位置より變位する時、その復原力はその變位に比例し、その位置エネルギーは變位の平方に比例する。

最も簡単な單結合化合物エタンに於て



A

B

C

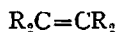
A なる構造が主としてその分子の実際の状態に寄与するが、此の外に B, C の如く分子内部に於て電子の變位してゐる如き状態を考へることが出来る。此の B, C は互に共鳴し、分子の内部に於て電荷が振動する如きものであつて、斯かる構造の実際の分子状態への寄与は A に比して小さいが、エタン分子の光の吸収は實に之によるのである。而して此の電荷の振動のエネルギー状態は

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0$$

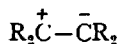
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (7)$$

で與へられる、此處に ν_0 は基準振動數、 k は振動體の復原力恒數 (restoring force constant), m はその縮減質量 (Reduced mass) である。

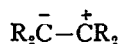
二重結合 此の場合 1 組の電子對は σ 電子より成り、他の電子對は π 電子であると言はれるが、此等の結合は互に同等なものであり、又他の單結合や環化合物に於ける結合等とも、唯その程度が異なるのみで本質は異ならないと考へられる。斯かる二重結合に對しては、單結合と同様にして、 $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ では



A



B



C

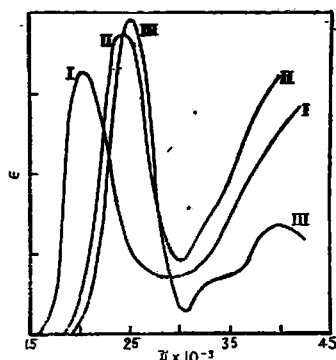
の如く、主として寄与する無極構造 A と寄与の少い極性の 2 の對稱構造 B, C が考へられる。而して光の吸収に關係を有するのは此の B, C である。從つて單結合と二重結合との相異は單に force constant k の相異のみであつて、單結合では k が大であり、從つて吸収は遠紫外となるが、二重結合では k は小であり、その吸収は比較的長波長となる。種々の二重結合を k が次第に小となる順、即ち次第に長波長吸収をなす順にて示せば



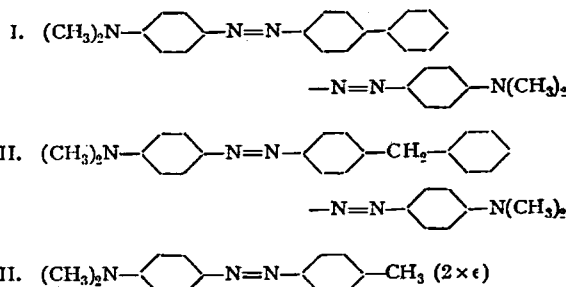
而して k の値は極性化された構造の実際の状態に對する寄与が大である程小となる。一方極性構造の寄与は、二重結合に於ける結合の歪が大なる程大となると考へられる。即ち $\text{C}=\text{C}$ より $\text{C}=\text{S}$ に進むに従ひ、その歪が大となるのである。

共軛 多くの色素に於ては、その分子中に多數の二重結合を有し、之等は互に共軛系をなして居る事はよく知られてゐる。之は Dilthey の所謂配位的に不飽和な原子の連續的な結合であるが、分子中に斯かる共軛の出現する場合、此の分子は二重結合が單獨で存在する場合に見られなかつた様な吸収即ち基本帶 (Fundamental band) を生ずる。此の基本帶は電子が共

軌系に互つて振動するために生ずるのであつて、若し 2 の二重結合の間に 2 の単結合が入つてその共軌を破ると、吸収は最早固有の基本帯を示さず、單獨二重結合が個々に作用するのみである。斯く 2 の共軌系の間に存在する CH_2 基は丁度導體に對する絶縁體の如き作用を有する。例へば第十五圖に於て I は分子全體が 1 つの共軌體であるが、II は中央で絶縁して居り、此の吸収は III の吸収の丁度 2 倍と全く同一である。



第 15 圖 アルコール中に於ける
アゾ色素の吸収曲線

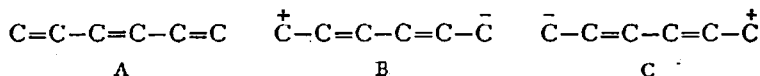


上の如く共軌系が基本帯を吸収する場合には、各振動體はその個性を失ひ、分子全體を支配する法則に従ふものと考へられる。而して此の法則は各振動體の運動の間の關係に關聯するものと考へ、先づ次の如き簡単な共軌系に就いて考察を進める。

B. 直線分子

共軌系の最も簡単な例として、單結合と二重結合とが交互に現れる如き長い連鎖化合物を考へる。斯かる化合物には少く共 3 種の異なる型がある。即ち 1. Diphenylpolyen, 2. Cyanin, 3. p-Polyphenyl である。大抵の直線分子は之等の何れかに屬するか、又はその中間的なものである。

Polyen 型. 兩端にある原子團を除いて次の如く書くことが出来る。



此處に A は實際の状態に主として寄與し、B, C の寄與は小さい。而して實際には分子は必ずしも常に B, C なる構造をとるものではなく、かゝる構造をとる様な方向に振動してゐるものと考へられる。

此の分子は對稱であるため、その基底状態では双極子能率を有して居らないが、之を電場中に入れると、分子中の電子が一方へずれる。此の場合の電子の變位には、分子の全變位が全體として 1 の振動體となつてゐる場合と、 $-\text{C}=\text{C}$ が 1 の振動單位となつて全體は之等の



和と考へられる場合とがある。今後者の如き場合を考へる。\$E\$ なる電場中に於て、各單位中に誘起した態率を \$\mu\$ とすれば、その分極度 \$a\$ は

$$a = \mu / E.$$

變位した有效電荷を \$-e\$ とし、平衡位置よりの變位を \$x\$ とすれば

$$\mu = ex$$

此の場合の電氣力は \$-eE\$ であり、之と平衡にある復原力は \$-kx\$ であるから

$$-eE = kx$$

従つて

$$k = e^2 / a$$

分子の大きさに比較して大なる波長を有する輻射の電磁場中に分子があるときは、各單位の變位は分子全體に亘つて同一の方向及び大きさである。分子が電子的に勵起した場合、分子中には斯くの如き誘起振動が存在するものと假定する。各單位に於ける有效電子の質量を \$m\$ とし、分子中の單位の數を \$n\$ とすれば分子全體の振動は \$k\$ なる force constant 及び \$nm\$ なる質量の1つの振動體となる。

此の場合、復原力の主要なる源は各振動單位を結合する隣接せる核である、各單位の電子密度は殆ど重疊する事はなく、數個の單位が位相中を振動するためには、極く少量の攝動を必要とするに過ぎない。而して斯かる分子の固有の振動數は(7)と同様に

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/nm}$$

従つてその波長は

$$\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\sqrt{k/nm}}$$

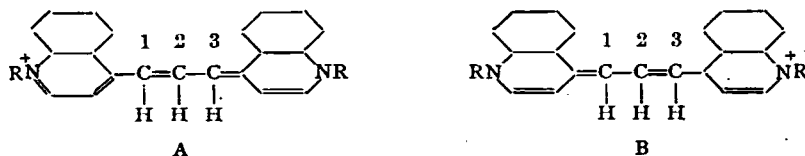
となり、結局

$$\lambda^2 = k'n$$

此の關係は既述の(4)と同様な關係であつて第十一圖の如く \$\lambda^2\$ と \$n\$ とは直線關係にある。第十一圖の如く實際に於ては此の直線は原點を通らない。\$m=0\$ に於て直線が縦軸を截る點の \$\lambda\$ の値は此の分子の兩端にある原子團に歸せられるが、然し此の値には大した意味はない。一方吸収の強さも亦分子の長さ \$n\$ に比例する様に思はれるが、此の事に就いては觸れない事にする。

Cyanin 型. 上に於て分子中の各電子はその平衡の位置(古典的構造式)より遠く離れず、各振動單位の復原力は他の單位の電子によつてあまり影響されないと假定した。然るに今1の場合として、電子雲が全連鎖に亘つて一樣に擴がり、復原力が主として他の隣接電子の位置に關係する様な分子が存在する。斯かる場合にはその振動は彈性絃の縦振動に似て居り、その振動數は絃の長さに逆比例する。

Polyen に於ては主としてその状態に寄與するものは A なる古典的構造であつたが, Cyanin 色素に於ては斯の如き主として寄與する構造はなく, 次の 2 の對稱的な構造が同等に寄與する。

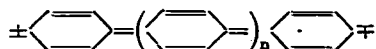


此の場合 1 及び 2 の C 原子間の電子分布と 2 及び 3 の C 原子間の電子分布とは同一である。實際に於て兩 N 原子間の電子密度分布は必ずしも不變ではないが, 明かに振動的のものではない。而して之等の電子に對する復原力は隣接電子の存在より生ずるものであり, 彈性絛の縦振動に類似する。此の關係は既に述べた如く (5) 及び第十二圖に示される。

Polyen 及び Cyanin に於ける波長と分子の長さとの關係に就ては既に述べた如く Schwarzenbach は之等分子の對稱性によつて異なるものであるとした。Lewis 說に於ては, 之等の相違は分子中の電子の振動様式の相異によつて定量的に説明せられるのであるが, 而もその原因としては之等の 2 説は同様に, Polyen に於ては基底状態が主として 1 の構造のみによつて表されるに反し, Cyanin に於ては同等に寄與する 2 の構造によつて表されると云ふ事を基礎としてゐる事に注意すべきである。

縮合環化合物は上の場合と全く異つたものであつて, 高度の共軛性を有する中性分子が問題となる。此の分子に於ても吸収の波長は大體環の數に比例するから, 電子雲はあまり局所化して居らず擴つてゐるものと思はれる。

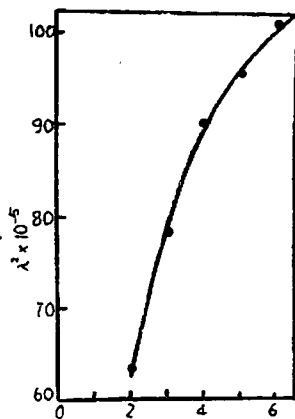
p-Polyphenyl 型. 上の 2 の場合と異つたものに p-Polyphenyl がある。此の分子に於てもその寄與の主なる構造は Kekulé 型の共鳴構造であるが, 光の吸収の原因となるのは次の如きキノン型のイオン構造である。



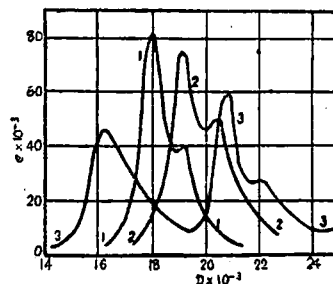
此の構造の寄與は Kekulé 構造の寄與が小さくなる程大となるのであるが, Phenyl 基の數が少い時は附加する Phenyl 基が分子の分極度に及ぼす影響は充分に強く, Kekulé の寄與を減少せしめるが, その數が大となれば次第にその影響は弱くなる。従つてその吸収の波長は Phenyl 基の數と共に次第に大となるが, その増加の程度は Phenyl 基の數と共に次第に減少する。此の分子は Polyen と同様な振動體と考へられるが, 此の場合には連鎖の長さが増すに従ひ m 及び k が増加し, 従つて終には吸収の波長は一定値に達し, 之以上 Phenyl 基を加へても波長は變化せず, 唯吸収の強さのみが増す様になる。此の事を圖示すれば第十六圖の如くなる。

C. 共軛、絶縁及び部分振動

絶縁及び部分振動. 上述の直線分子に於ては分子中に多数の共軛二重結合が存在し、従つて分子中の電子全體が1つの振動體となつて光の吸収をなすものであつた。斯くの如き振動を妨げる如き基を導入すれば最早全體として振動せず、數個の部分振動に分けられ、従つてその吸収は長波長の特有な基本帶を有せず、各部分振動による短波長吸収を示す様になる(第十五圖)。斯かる影響を絶縁と云ふ。2個の分子を縮合させて得た新しい分子に於ては、固有の基本帶が現れると共に、短波長部に成分分子の部分振動によると思はれる吸収を生ずる事がある。此の場合、此の部分の吸収は各成分分子單獨の吸収よりも短波長となるのが普通である。此の事を Cyanin に就いて示す(第十七圖)。

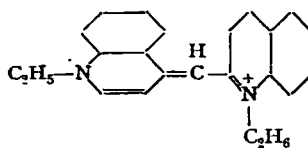


第16圖 p-Polyphenyl の第一吸収帶の波長の2乗と Phenyl 基の數との間の關係



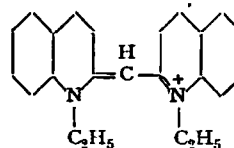
第17圖 アルコール中に於ける Cyanin の吸収曲線

- 1: Isocyanin Ion,
2: Pseudoisocyanin Ion,
3: 2, 4-di [(1-ethyl-2 (1)-quinolyldene) methyl]-1-ethyl quinolinium ion.



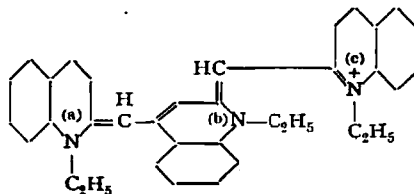
Iso cyanin Ion

I



Pseudoisocyanin Ion

II



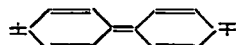
2, 4-Di [1-Äthyl-2 (1)-Quinolylden) Methyl] (1) Äthyl Quinolinium Ion

III

即ち之等3種の分子の中 III は I 及び II を含んでゐる。上式はすべてその共鳴構造の一種のみを示してゐるのであるが III に於ける3の N 原子は同等なものではなく、この中 a, c は b よりもよく似てゐる。従つて a 及び c なる N 原子上に正荷電を有する如き構造は分子全體としての振動をあらはすが、a 及び b 又は b 及び c 上に正荷電を有するものは部分振動である。之等3種の分子の吸収曲線を比較するに、III は短波長部に I, II と同様な吸収を示すが、その他に長波長部に新しい吸収帯を有する。而して此の長波長吸収は分子全體の振動に歸因し、短波長吸収は部分振動によるものと思はれる。

共軛分子の吸収の波長をその成分二重結合の吸収より定量的に計算する事は未だ出来ないが、定性的に次の事が言ひ得る。即ち大なる歪を有する結合に於て、電子の變位が二重結合性を減少せしめる如きものである程、吸収の振動数は減少する。従つて $C=C$, $C=N$, $C=O$, $N=N$, $C=S$ の順で吸収の振動数は小となるのは前述の通りである。

共軛に對する立體的影響。 前述の如く絶縁は普通共軛系中に CH_2 基を導入することにより惹起されるのであるが、此の外にも絶縁を生ずる場合がある。下の如き Diphenyl の吸収に必要な



なる共鳴が起るためには、2の環が同一平面になければならぬ。然るにオルト位置に大なる原子團を入れると、斯くの如く平面となるには大なるエネルギーが必要となり、従つて此の分子の固有の振動は現れなくなる。

ある種の分子に於ては立體的な條件が共軛性を減少する。此の時その吸収は強度を減少するか、振動数が増大するか、又は之等が共に現れる。之は cis- 及び trans-Stilben の場合である。trans-Stilben 分子は完全に平面であるが、cis-Stilben はオルト位置の水素原子が互に作用して、此の分子が平面となることを妨げる。此の結果 cis- 化合物では trans- 化合物よりも強度が減じ、振動数が大となる(第二圖)。

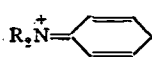
D. 一般理論

助色團の作用。 Lewis の理論では光の吸収は電子の振動より生ずるものであるとしてゐる。従つて此の電子振動が容易に起り得る如きものは長波長吸収をなす筈である。而して此の振動は結合が大なる歪を受けて居る程起り易いと考へる。例へば前述の如く二重結合は單結合よりも歪が大であり、又 $C=C$ から $C=S$ に到る程歪が大となる。斯かる歪を有するものが分子中に入ると、此の分子の状態は古典的な構造で表される状態とは異つたものとなり、光の吸収に對して重要な構造の寄與が大となり、電子の移動が容易となるのであつた。

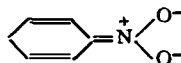
一般に分子を深色ならしめるために次の方法が考へられる。(a) 振動に與る電子の数を増して振動系の質量を大ならしめる (Polyen 及び Cyanin)。 (b) 電子の移動性を大ならしめる。(a) に對しては此の分子の連鎖の長さを大とする事、及び此の分子内に絶縁の現象を生ぜしめ

す、分子全體が1つの振動體となる如くすればよい。(b)の効果を生ぜしめる方法の中で最も重要なものは助色團の導入である。

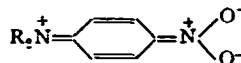
正又は負の荷電をCよりも容易に荷ふことの出来る原子を分子中に導入すると、分子内の電荷の移動を生じ、光の吸収に必要な構造の寄與を大ならしめる。例へばベンゼンに NR_2 又は NO_2 を導入すれば



I



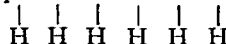
II



III

I は Anilin, II は Nitrobenzol に對して大なる寄與をなす。更に之等の助色團が同時に入つた III に於ては、その効果は I, II の和よりも大となる。斯くして歪を受けた分子に於ては電子の移動は一層容易になる。斯くの如き置換はすべて電子の移動性を増す。更に分子内の荷電の分離が容易に行はれる場合には、上の如きイオン型の寄與が大となるのであるが、此の事は電媒恒數の大なる溶媒に於て見られる。

酸及び鹽基の影響。 酸又は鹽基を共軛系の一端に添加する事によつて、普通の助色團が齎すよりも大きな深色的効果を生ずる事がある。例へば $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ なる Polyen

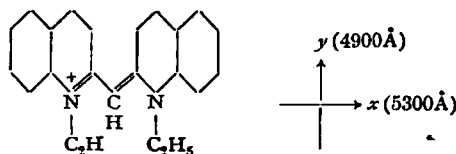


の第一C原子に酸Aを導入すれば、次の如き1群の共鳴構造が生ずる。



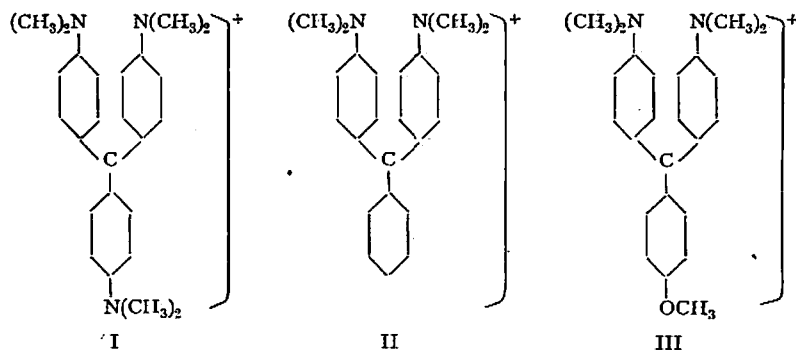
此の際正荷電は第二、第四、第六のC原子に現れる。之等の中最後の構造が最も大なる寄與をなすが、之等のすべてのものが重要である。電子は最初は定位置の附近に小運動をなすのみであつたが、斯くの如くなる事により分子全體に擴がり運動が容易になる。

多くの方向への振動。 今迄考察した處では分子の分極度は一方向のみに對して大であり、他の方向に對しては小である如き分子であつた。然るに共軛系が2方向に相當に擴がる場合にはその分極度も2軸に存在し、更に3方向に擴がる場合には3軸に大なる分極度を有する。之等3軸に關する吸収帶を x, y, z 帶と稱する。普通の場合 x, y 帶が現れ、 z 帶が現れるのは特別の場合である。斯かる x, y 帶は Diphenyloctateraen, Diphenyldodecahexaene, p-Azoxy-anisol, Azobenzol, Quinon, Perylen, Chrysen に於て物理的方法によつて確められた。Pseudo-isocyanin⁽⁶⁸⁾ に於て x 帶として $5300\text{\AA}$, y 帶として $4900\text{\AA}$ に吸収を示すが、水溶液中に於て

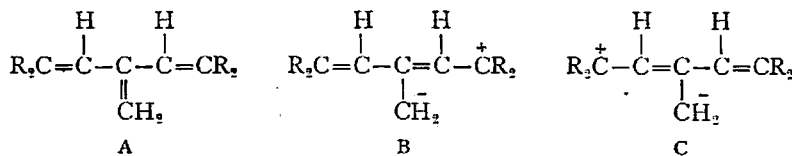


は此の平面分子が互に重り合つて長い糸状に重合する。此の方向の分極による帯は $5730\text{\AA}$ であつて之が z 帯である⁶⁹⁾。

尙 x, y 帯の吸収を示す如き一組の分子がある。之等の振動の方向を直接に實驗的に決定することは出来ないが、次の如き事實を此の考へによつて説明することが出来る。Kristalviolett (I) は對稱であり、 x, y 方向は同一であるため、その吸収は $6000\text{\AA}$ に於て 1 つしか現れないが、Malachitgrün (II) は對稱でなく、従つて x, y 帯は一致せず、 x 帯は $6200\text{\AA}$ 、 y 帯は $4200\text{\AA}$ に現れる。此の場合の x 方向は 2 個の Dimethylamino 基からの寄與が最大となる如き振動方向であり、 y 方向は未置換の Phenyl 基を含む方向である。此の第三の Phenyl 基のパラ位置に $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 以外の助色團、例へば CH_3O を導入したる Methoxymalachitgrün (III) では y 帯は長波長へ移動するが、 x 帯には大きな変化はない。この事は既に第七圖及び第九圖に於て見られる事である。



共軛の交叉 分子内に共軛の交叉が存在するとその色が著しく影響を受ける。例へば下の



A の如き分子に於ては、一見振動は中央の二重結合より右方又は左方へのみ行はれ、非常に制限を受ける様に思はれるが、實際は直鎖の Trien よりも遙かに長波長吸収をなす。之は 2 の寄與する構造が B, C の如く中央二重結合が切れて側枝 C 原子が負又は正に帯電し、従つて主連鎖が過剰の正又は負に帯電するためと思はれる。而して B, C は Cyanin イオンに類似のものであり、之等が實際の共鳴に寄與すれば、大なる深色的効果を有する。更に中央二重結合が CH_2 ではなく O である場合、O が負にならうとする傾向が強いため、更に振動の主軸へ大なる正荷電を與へ、従つて吸収は長波長となる。而して斯かる傾向は $\text{CH}_2, \text{NH}, \text{O}, \text{S}$ の順で次第に強くなる。

VII 結 語

以上最近の發色理論の中、その光の吸収の機構の根本的に異つた2つの理論を簡単に各別に紹介したのである。Försterの理論に於ては Einstein-Bohrの振動法則を適用し、色素分子の各エネルギー段階を決定しようとしたのであるが、此は實際の色素分子の如き複雑なものに對しては嚴密に行ひ得るものではなく、當然近似的、定性的とならざるを得ない。又 Lewis及びCalvinの説では光の吸収は古典的なMaxwellの理論による電子の振動によるものと考へて取扱つた。之等2説は共に異つた立場から實驗結果を相當によく説明する事が出来たのであるが、之等は夫々互に特長があり、一長一短があつて簡単にその優劣を判定する事は出来ない。假令原理的には Försterの取扱ひ方が正しいとしても、之が近似的である限り、Lewisの如き方法の現れるのも止むを得ないであらう。何れにしても此の問題は未だ發展の途上にあるものであり、純量子力學理論の發達と多くの新しき事實の發見と相俟つて今後更に展開し、嚴密な理論の下に定量的な取扱ひのなされる日が来るであらう事が期待される。

文 獻

- 1) Förster, T., *Z. Elektrochem.*, **45**, 548 (1939).
- 2) Lewis, G. N. and Calvin, M., *Chem. Rev.* **25**, 273 (1939).
- 3) Gräbe, C., und Liebermann, H., *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **1**, 106 (1868).
- 4) Witt, O. N., *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **9**, 522 (1867); **21**, 325 (1888).
- 5) Pfeiffer, P., *Ann. Chem.*, **376**, 292 (1910).
- 6) Diltthey, W., *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **53**, 261 (1920); **55**, 1275 (1922), *J. prakt. Chem.* (2), **109**, 273 (1925).
- 7) Wizinger, R., *Z. angew. Chem.*, **39**, 564 (1926); **40**, 503, 675, 937 (1927), *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **60**, 1377 (1927).
- 8) Wizinger, R., *Organische Farbstoffe*, Bonn 1933.
- 9) Armstrong, H., *Proc. Chem. Soc.* **27** (1882); **101**, 189, 195 (1892); **101** (1902).
- 10) Nietzki, R., *Organische Farbstoffe*, 1. Aufl. (1883).
- 11) Nietzki, R., *Chemie der organischen Farbstoffe*, 5 Aufl. S. 142 (1906).
- 12) Baeyer, A., *Ann. Chem.*, **354**, 152 (1904).
- 13) Willstätter, A., und Piccard, J., *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **41**, 1467 (1908).
- 14) Hantsch, A., *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **52**, 509 (1919).
- 15) Burawoy, A., *Ber., Dtsch. chem. Ges.* **63**, 3155 (1930); **64**, 462, 1280 (1931); **65**, 947 (1932).
- 16) König, W., *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **55**, 3297 (1922), *J. prakt. Chem.*, (2), **109**, 330 (1925); **112**, 1 (1926), *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **67**, 1274 (1934).
- 17) Weitz, E., *Z. angew. Chem.*, **38**, 1110 (1925); *Z. Elektrochem.*, **34**, 538 (1928).
- 18) Bury, C. R., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2116 (1935).
- 19) 水島三一郎編, 分子構造論の諸問題(昭15); 長谷川繁夫, 本誌, **14**, (紹介) 177 (昭15).
- 20) Förster, T., *Z. physik. Chem.* [B], **41**, 287 (1938).
- 21) Pestemer, M., und Cecelsky, J., *Monatsh. Chem.*, **59**, 113 (1934).
- 22) Gillam, A. E. and Hey, E., *Chem. Ind.*, **57**, 1188 (1938); *J. Chem. Soc.* 1939. i. E.
- 23) Ley, H., *Hand. d. Physik*, **21**, 121 (1929).
- 24) Orndorff, W. R., Gibbs, R. C., Nulty, S. A. Mc. and Shapiro, C. W., *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1541 (1927).
- 25) Wolf, K. L. und Herold, W., *Z. physik. Chem.* [B], **13**, 201 (1931); Wolf, K. L. und Strasser, O., *Z. physik. Chem.* [B], **21**, 389

- (1933).
- 26) Scheibe, G., *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **59**, 2618 (1926).
 - 27) Smakula, A. and Wessermann, A., *Z. physik. Chem.* [A], **155**, 353 (1931).
 - 28) Donle, H. L., *Z. physik. Chem.* [B], **18**, 146 (1932).
 - 29) Smakula, A., *Z. angew. Chem.* **47**, 667 (1934).
 - 30) Scheibe, G., *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **59**, 1333 (1926).
 - 31) Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, **7**, 121 (1939).
 - 32) Sklar, A. I., *J. Chem. Phys.*, **5**, 669 (1937).
 - 33) Pickett, L. W., Walter, G. F. and France, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2296 (1936).
 - 34) Anderson, L. C., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1673 (1935).
 - 35) Ziegler, A. und Ewald, L., *Ann.*, **473**, 163 (1929).
 - 36) Marchlewski, L. und Wyrobek, O., *Bull. Int. Acad. Polon.* [A], **1929**, 93.
 - 37) Marchlewski, L. und Pizlo, J., *Bull. Int. Acad. Polon.* [A], **1934**, 22.
 - 38) Charlampowiczowna, B. und Marchlewski, L., *Bull. Int. Acad. Polon.* [A], **1930**, 376.
 - 39) Radulescu, D. und Ostrogowich, G., *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **64**, 2233 (1931).
 - 40) Förster, G. und Wagner, J., *Z. physik. Chem.* [B], **37**, 353 (1937).
 - 41) van Vleck, J. H. and Cross, P., *J. Chem. Phys.* **1**, 375 (1933).
 - 42) Wieland, H., *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **55**, 1822 (1922).
 - 43) Pestemer, M., Langer, T. und Manchen, M., *Monatsh. Chem.*, **68**, 326 (1936).
 - 44) Hausser, K. W., Kuhn, R., Smakula, A. und Hoffer, M., *Z. physik. Chem.* [B], **29**, 371 (1935).
 - 45) Wolf, K. L. und Herold, W., *Z. physik. Chem.* [B], **13**, 201 (1931).
 - 46) Kortüm, G., *Z. physik. Chem.* [B], **42**, 39 (1939).
 - 47) Conrad-Billroth, H., *Z. physik. Chem.* [B], **19**, 76 (1932).
 - 48) Conrad-Billroth, H., *Z. physik. Chem.* [B], **33**, 311 (1936).
 - 49) Baeyer, A. und Villinger, V., *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **35**, 3013 (1902).
 - 50) Schwarzenbach, G., *Z. Elektrochem.*, **47**, 40 (1941).
 - 51) Schwarzenbach, G. und Ott, G. H., *Helv.*, **20**, 627 (1937).
 - 52) Schwarzenbach, G. und Mitarbeiter, *Helv.*, **20**, 490, 498, 627 (1937).
 - 53) Schwarzenbach, G., Mohler, H. und Sorge, J., *Helv.*, **21**, 1636 (1938).
 - 54) Dissertation Karl Lutz, Zürich 1940.
 - 55) Großmann, P., *Z. physik. Chem.* [A], **109**, 305 (1924).
 - 56) Dissertation Hans Suter, Zürich 1940.
 - 57) König, W., *Z. wiss. Photogr.*, **34**, 15 (1935).
 - 58) Fisher, N. I. and Hamer, F. M., *Proc. Roy. Soc.* [A], **154**, 703 (1936).
 - 59) Hamer, F. M., *J. Chem. Soc.*, **125**, 1348 (1924).
 - 60) Katz, H., *Z. Physik*, **87**, 238 (1934).
 - 61) Eistert, B., *Tautomerie und Mesomerie*, S. 173 ff., Stuttgart (1938).
 - 62) Hilbert, E. G., Wulf, O. R., Hendricks, S. B. and Liddel, U., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 548 (1936).
 - 63) Hausser, K. W., Kuhn, R. und Mitarbeiter, *Z. physik. Chem.* [B], **29**, 417, 391, 384, 378, 371 (1935).
 - 64) Pauling, L., *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **25**, 577 (1939).
 - 65) Hückel, E., *Z. Elektrochem.* **43**, 752, 827 (1937).
 - 66) Branch, G. E. K. and Calvin, M., *The Theory of Organic Chemistry: An Advanced Course*, p. 155, New York, 1941.
 - 67) Mohler, H., Förster, H. und Schwarzenbach, G., *Helv.*, **20**, 654 (1937).
 - 68) Scheibe, G., *Z. angew. Chem.*, **52**, 631 (1939).
 - 69) Jelly, E. E., *Nature*, **139**, 631 (1937).