

## 第3回 π共役と光化学反応

### 生物はなぜ可視光線を利用するのか

#### 光と分子の相互作用

第2回では、分子は近紫外線～可視光線および赤外線領域にある波長の光を吸収することを説明した。前者の場合、分子を構成する粒子のうち質量の小さい電子の運動状態（高い振動数での揺動に対応する）、後者の場合は、電子より質量の大きい原子核の振動運動（比較的に低い振動数での揺動に対応する<sup>2)</sup>）が励起される（図3-1）。

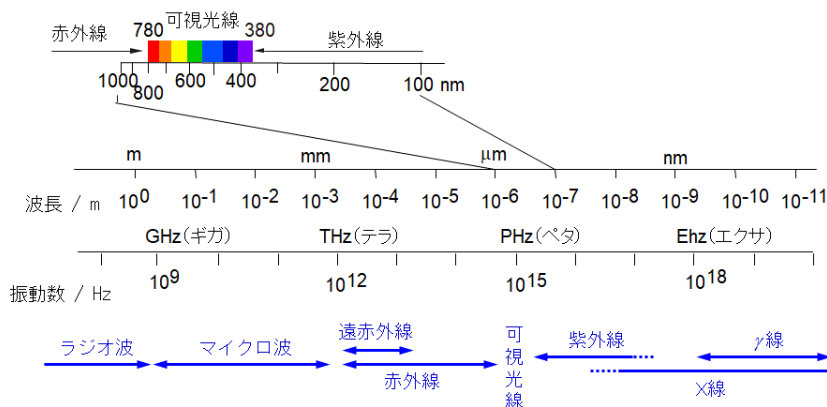


図3-1 電磁波の波長と振動数

物質が光を吸収した後に引き起こす反応（状態変化も含む）を光化学反応とよぶ<sup>3)</sup>。物質が光化学反応を起こすには、物質が光を吸収したときのみ限定される（光化学反応の第一法則とよぶ）。光エネルギー以外のエネルギーで光化学反応は起こらない。吸収された光エネルギーは、化学結合を組み替える光化学反応を引き起こす以外にも、熱エネルギー（熱力学第一法則<sup>4)</sup>）になったり、再び光エネルギーになったり（キルヒホッフの放射の法則<sup>5)</sup>）、過剰のエネルギーとして他の分子に移ったりする。また、光エネルギーの吸収は、常に光子<sup>6)</sup>を単位として行われ、吸収は常に分子や原子が瞬間的にただ1個の光子をとり込む形で起こる（光化学反応の第二法則とよぶ）。1個の光子を吸収して励起状態になった原子や分子に対して、その分子が励起状態にある間に2個目の光子は原子や分子に到達することはない<sup>7)</sup>。

#### ・無放射遷移と振動緩和

近紫外線～可視光線および赤外線の光子を吸収した分子は、電子もしくは原子の振動運動がそれぞれ激しくなる結果、電子励起状態または振動励起状態となる。励起状態の分子は、多くの場合、周囲の分子との衝突により自らはエネルギーを失ってもとの状態（基底状態とよぶ）に戻り、周囲の分子は衝突によって得られた熱エネルギーを並進運動エネルギーとする。この過程を無放射遷移とよぶ。近紫外線の領域のうちエネルギーの大きな（波長の短い）光子を吸収して電子励起状態となった分子は振動励起も引き起こす。この場合は、分子が電子励起状態にある中でもっとも振動

<sup>1)</sup> 電磁波のうち、波長がおおよそ380～780 nmのものを可視光線とよぶ。私たちの眼球の網膜に存在する視細胞の光応答性膜タンパク質オプシンがレチナールなどの発色団と結合して、この波長の光にとり立てて反応して機能することが呼称の由来である。今回は、光と分子の相互作用を説明し、地球上の生物における可視光線の有用性を説明する。

<sup>2)</sup> 赤外線領域よりも長波長、つまり低振動数の光であるマイクロ波は、分子の回転運動を励起する。

<sup>3)</sup> 光化学反応はコウカガク反応と読む。光合成（コウゴウセイ）の読みと同じである。

<sup>4)</sup> 熱力学第一法則：

物体から他の物体へエネルギーが移るとき、一部は熱で逃げる（熱も含めれば、全エネルギーは保存される）という法則である。この場合のエネルギーとは、機械的エネルギー（仕事）、熱エネルギー（熱量）、光エネルギー、化学エネルギー、電気的エネルギー、磁気的エネルギー、界面エネルギーなどを含む。このとき、物体（系）の内部エネルギー変化量 $\Delta U$  ( $= U_2 - U_1$ ) は一般に、

$\Delta U$

$=$  (仕事) $+$ (化学エネルギー) $+$ (電気的エネルギー) $+$ (磁気的エネルギー) $+$ (光エネルギー) $+$ (界面エネルギー) $+$ (熱量) と表される。

<sup>5)</sup> キルヒホッフの（放射の）法則：

物体から放射によって流出する光エネルギーや粒子線と、周りからその物体に放射によって流入する光エネルギーや粒子線が等しく、物体の温度が一定に保たれる状態（放射平衡とよぶ）において、物体から放射される光エネルギーと物体に対して照射される外部放射の吸収率の比が、光の波長や物体の材質に関係なく一定で温度のみの関数になるという法則。特定の波長の光を吸収しやすい物体は、同じ波長の光を再放射しやすい。

<sup>6)</sup> 光子：

電磁気学によれば、光とは、空間内で電場と磁場が直交するように伝播する電磁波であると導かれる。しかし、観測される状況によって光は波としてふるまったり、粒子（光子とよぶ）としてふるまったりする。詳細は豊田『物性化学ノート2024』（第3回）を参照。

エネルギーの小さな原子の振動状態まで安定化し、その分のエネルギーを周囲の分子が衝突を介して熱として受け取って並進運動エネルギーとする。この過程を振動緩和とよぶ。振動緩和の後に、分子はたいてい、電子励起状態の最低エネルギー準位の振動状態から無放射遷移して基底状態に戻る。また、赤外線波長帯のエネルギーをもつ光子を吸収した分子も、振動励起した後に、振動緩和して基底状態に戻る (図 3-2)。

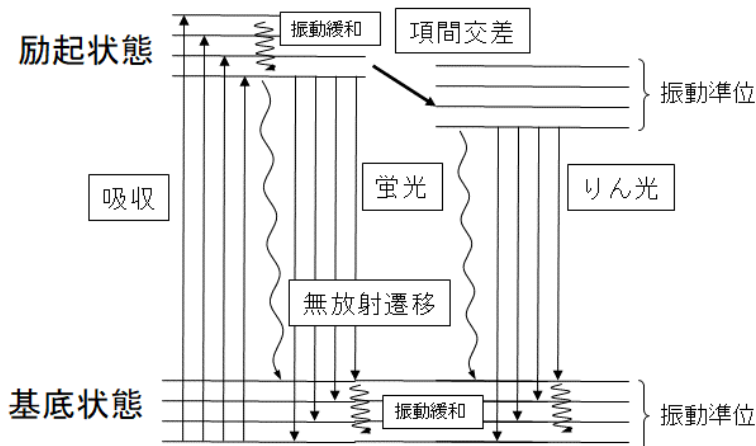
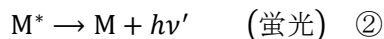


図 3-2 分子の光吸収で化学結合の組み換えが起こらない場合に励起分子がたどる過程 (ヤブロンスキーダイアグラムとよぶ)。

### ・蛍光

電子励起状態にある分子  $M^*$  は、ある確率で光子を放出して基底状態  $M$  に戻る。この放射現象を蛍光とよぶ (図 3-2)。一連の過程は



と表すことができる ( $h$  と  $\nu, \nu'$  はそれぞれプランク定数と励起光および蛍光の振動数)。②式は一次の反応<sup>8</sup>を表しており、 $M^*$  の濃度は単調に減少することがわかる。実際、横軸に時間、縦軸に蛍光強度の比 (単位時間当たりの光子の数を初期の光子数で割った比) をとると、蛍光強度比は時間を経るごとに指数関数的に減少することがわかり、そこから蛍光寿命<sup>9</sup>を算出すると、一般に  $10^{-9}$  秒  $\sim$   $10^{-6}$  秒程度である。また、蛍光の振動数は、振動緩和の分だけ、励起光のそれよりも小さく、励起光よりも蛍光は長波長となる (図 3-3)。

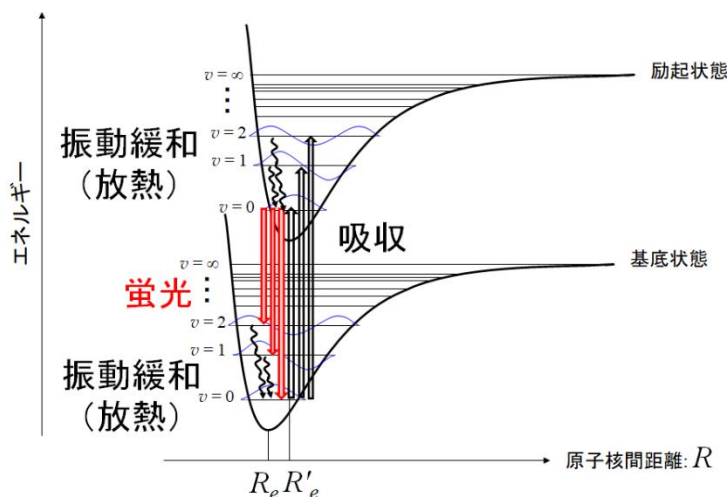


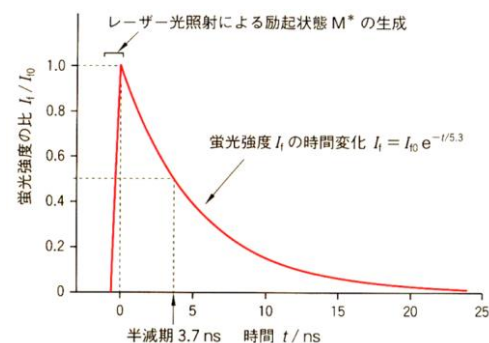
図 3-3 励起光の吸収とその後の蛍光の関係

<sup>7</sup> 光子の密度を増大させると (例えば、高輝度レーザーを用いる場合)、光化学反応の第二法則は成り立たず、分子は 2 個目の光子も吸収して励起状態になる (2 光子吸収とよぶ)。

<sup>8</sup> 反応次数は、反応速度 (単位時間当たりの反応物の減少量もしくは生成物の増加量) が反応物の活量 (理想気体や理想溶液であればモル濃度) の  $n$  乗 ( $n$  は非負整数) に比例するか実験的に測定して決定する。豊田『物性化学ノート 2024』(第 2 回) を参照すること。

### <sup>9</sup> 蛍光寿命 :

励起された直後 ( $t = 0$ ) の蛍光強度比が  $1/e$  に減少するまでの時間 ( $e$  は自然対数の底)。強度ゼロになるまでの時間ではない。また、半減期とも異なるので注意。



## ・項間交差とりん光

分子から放射される光を測定すると、蛍光分子のうち、蛍光の波長よりも長波長側に、寿命が蛍光よりも長く ( $10^{-6}$  秒 $\sim 10^{-3}$  秒程度)、強度がより一層小さい発光を示す分子も存在することが知られている (図 3-4)。この発光をりん光とよぶ (図 3-2)。

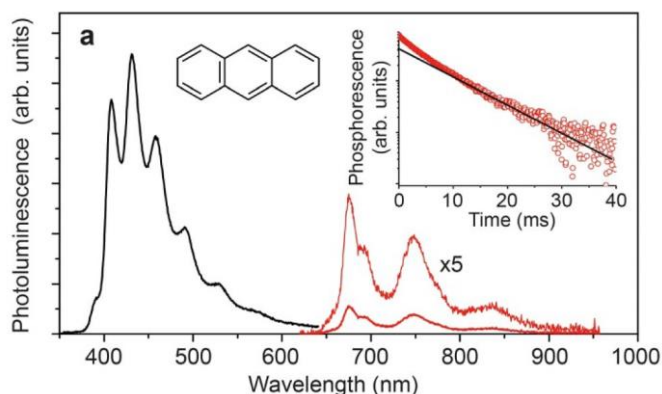


図 3-4 アントラセンの発光スペクトル (黒い領域が蛍光スペクトルで、赤い領域がりん光スペクトルに対応しており、縦軸を 5 倍に拡大したスペクトルも掲載されている)<sup>10</sup>。励起光波長 365 nm (レーザー)、室温。右上の挿入図は、りん光寿命 ( $\sim 8$  ms) 算出のための実験データ。

りん光は、光励起された分子でのスピン-軌道相互作用によって引き起こされる現象と理解されている。光照射時に励起された電子のスピンは  $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンの 2 通りがある。電子が占める分子軌道の角運動量がゼロでないことから、電子の (公転) 運動と自転のスピンとの組み合わせでできる磁場から原子核が受ける全体のエネルギーは 2 通りになる。これを電子からみると、周囲の原子核の 2 通りの回転による磁場によって電子は 2 通りのエネルギーをもつことになる。蛍光を放出する励起状態の分子 (図 3-5 の  $S_1$  もしくは  $S_2$ ) では、励起される 1 個の電子は基底状態でのスピンの向きを変えないことから、短寿命で基底状態に戻る。一方、りん光を放出する励起状態の分子  $M^\#$  では、その電子は基底状態でのスピンの向きを反転させていることから (図 3-5 の  $T_1$ )、なかなか基底状態に戻らず<sup>11</sup>、その結果、りん光寿命は蛍光寿命よりも長くなる。また、スピンの反転により、フントの規則と同様の効果で、分子の励起状態はやや安定する。つまり、基底状態とのエネルギー差は縮まり、その発光の波長は蛍光よりも長波長となる。光励起状態の分子が電子のスピンを反転させる現象を項間交差とよぶ。

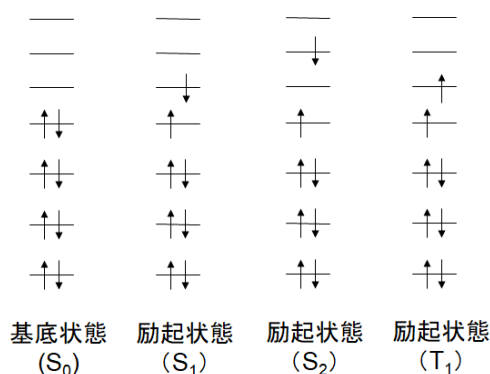
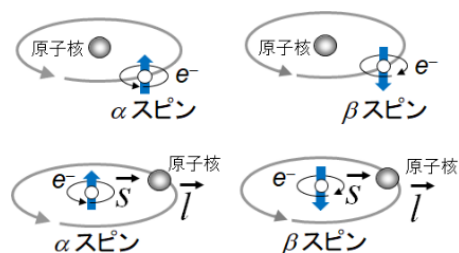


図 3-5 分子の基底状態と励起状態の電子配置模式図 (S は singlet, T は triplet の略<sup>12</sup>)。

<sup>10</sup> 図 3-4 の出典

Reineke et al., *Sci. Rep.*, **4**, 3797 (2014).



<sup>11</sup> 励起状態でスピンの向きが反転すると、分子はその状態から基底状態には (再度スピンを反転させて) 戻ることはできない (スピン禁制遷移とよぶ)。しかし、電子のスピンが原子核から受ける磁場の影響で、スピンを反転して基底状態に戻ることが、極めて低い確率で起こる。この確率の低さが、項間交差した励起状態にいる分子の割合が高い状態が長い時間保持されることの要因となる。

<sup>12</sup> 一組となる電子スピンの向きのよび方。

## π 共役

有機化合物において、主に炭素原子（他の原子を含んでよい）からなる単結合と二重結合の連結の繰り返しを含むものは、その原子間の距離がいずれも、単結合の結合長と二重結合のそれの間となることが分光法により見出されている。これは、当該の原子間における共有結合が単結合と二重結合の間にあることを意味しており、電子が占めている分子軌道のうち、最もエネルギーが高い軌道を占めている電子が要因といえる。第1回で説明したように、C=C 結合をもつエチレン (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 分子の分子軌道<sup>13</sup>を考えると、該当する分子軌道はπ軌道であり、それを占めるπ電子がポイントとなることがわかる。また、このπ軌道は、電子が占める他のσ軌道とは直交しており、互いに重なり合わない。このような単結合と二重結合の連結の繰り返しがある化学結合をπ共役とよぶ。

π共役をもつ化合物では、π電子は各々二重結合に局在しているのではなく、隣接する単結合にまで広がって存在していることになる(π電子の非局在化とよぶ)。π電子のこの特異的な運動状態を理解するための考え方を以下に説明してゆく。もっとも古典的で、かつ、容易に様々な化合物に適用できる考え方が共鳴法である。

共鳴法とは、「はじめにπ電子が局在化した共有結合を仮定して、そこから出発して、π共役化合物におけるπ電子の非局在化を導き出す方法」である。1,3-ブタジエンの例を示す(図3-6)。1,3-ブタジエンは、炭素原子1と炭素原子2および炭素原子3と炭素原子4の結合長が同じ0.134 nmである一方、炭素原子2と炭素原子3の結合長は0.147 nmであり、通常の有機化合物のC-C結合の結合長(約0.15 nm)とC=C結合のそれ(約0.13 nm)の間にある。そこで以下の手順により、π電子が局在化した共有結合を仮定した構造式(共鳴構造式とよぶ)を複数かいて、それらを「⇌」<sup>14</sup>でつなぐことで、この現象に説明を与えよう。

手順1: 共鳴構造式をかくために、隣接した原子間で移動できる電子対(2個!)は、非共有電子対とπ電子のみである。電子対の移動先である共鳴受容原子には空の分子軌道がなければならない。また、+の形式電荷<sup>15</sup>を持つ原子も電子対の移動先となる。電子対の移動は巻き矢印「↷」で表す<sup>16</sup>。

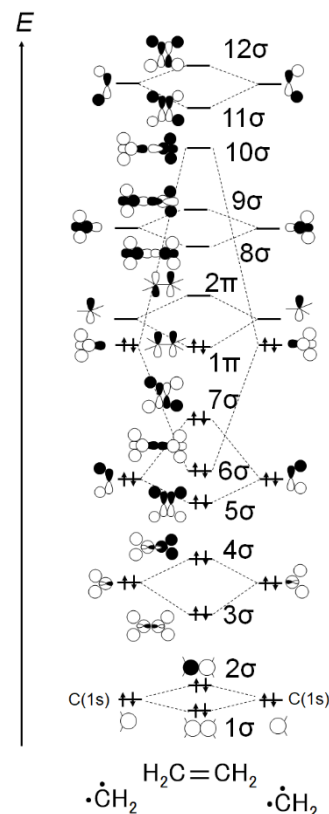
手順2: 原子の位置は不変であること、価電子の総数は不変であること、オクテット則が優先されていること、電子対の移動する先の軌道は同一平面にあること、を全て満たす共鳴構造式を書き出す。

手順3: 以下の順位則によって共鳴構造式がπ共役に安定性をもたらすことから、π共役の安定性への寄与の小さい共鳴構造式を無視し、残った共鳴構造式を「⇌」でつなぐ。

- ① オクテット則をみたす原子が多い
- ② 原子の形式電荷がその電気陰性度に対して妥当
- ③ 共有結合の数が多い
- ④ 電荷分離していない(形式電荷が隣接しあわない)
- ⑤ 不對電子が少ない

手順4: 全体を〔 〕で囲む。

<sup>13</sup> エチレンのすべての分子軌道は以下の通り。



<sup>14</sup> 「⇌」(可逆反応を意味する)と書いてしまわないように注意。

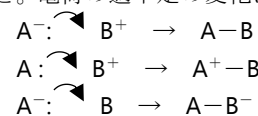
<sup>15</sup> 形式電荷とはルイス構造式で用いられる。

[形式電荷]

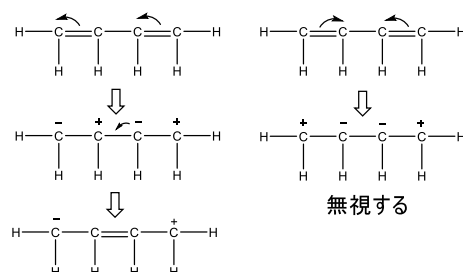
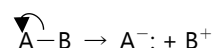
=[遊離状態にある原子のもつ価電子の個数] - {[原子の非共有電子対の電子数] + 1/2[共有電子数]}

<sup>16</sup> σ電子の巻き矢印の例は以下の通り。

結合形成の場合は、原子の間に矢先を書くこと。電荷の過不足の変化に注意する。



結合切断の場合は、電子対が移動する先の原子まで矢先をのぼすこと。





$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8m_e l^2} - \frac{n^2 h^2}{8m_e l^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8m_e l^2}$$

であり、 $\pi$  電子が非局在化した空間長さの 2 乗 ( $l^2$ ) に反比例することが明らかである。つまり、非局在化する領域が大きくなるほど、エネルギー差は小さくなり、より長い波長の光が分子に吸収されることが説明される。

この自由粒子モデルは、環状の  $\pi$  共役をもつ化合物にもあてはめることができる。ベンゼン分子は炭素原子間の結合長が 0.139 nm で正六角形構造となって安定化しており、共鳴法では 2 つの共鳴構造式であらわされる (図 3-8)。

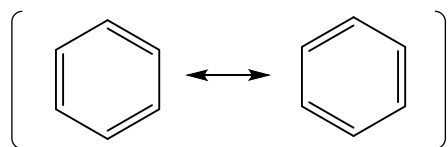


図 3-8 ベンゼン分子の  $\pi$  共役をあらわす共鳴 (C-H 結合は省略)。

これより、自由粒子が円運動 (半径を  $b$  とする) している状態を、ベンゼン分子の  $\pi$  電子の非局在化のモデルとする<sup>19</sup>。この場合のエネルギー  $E_n$  は、

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e b^2} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

である。ベンゼンは、近紫外線の波長領域で 255 nm にピークがある吸収スペクトルを与えるという測定結果がある (右図)。これは、ベンゼン分子で最もエネルギーの大きい軌道 ( $n = \pm 1$ ) を占める電子が、その光エネルギーを吸収し、空の軌道のうちエネルギーが最も小さい軌道 ( $n = \pm 2$ ) に遷移することを示しており、そのエネルギー差は

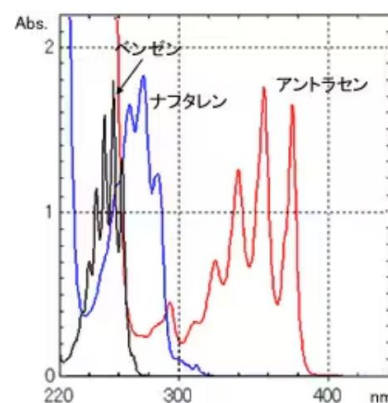
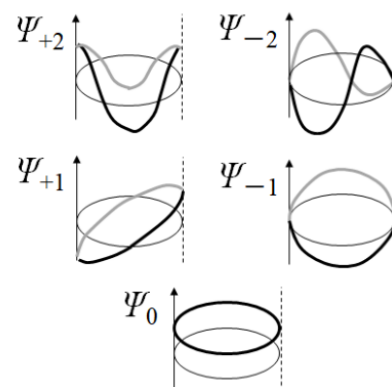
$$E_{\pm 2} - E_{\pm 1} = \frac{(\pm 2)^2 h^2}{8m_e b^2} - \frac{(\pm 1)^2 h^2}{8m_e b^2} = \frac{3h^2}{8m_e b^2} = 9.34 \times 10^{-19} \text{ [J]}$$

となる ( $b = 0.139 \text{ nm}$  とした)。このエネルギーをもつ光の波長は、光速  $c$  を  $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  とし、 $E = hc/\lambda$  であるから、

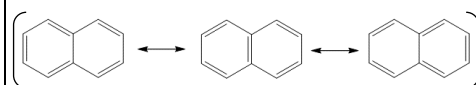
$$\frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^8}{9.34 \times 10^{-19}} = 212 \text{ [nm]}$$

となり、この自由粒子モデルが実験値に比較的妥当な説明を与えることがわかる。このように環状化合物の場合も、 $\pi$  電子のエネルギーは、円環状に非局在化したとしてみなした円の半径の 2 乗 ( $b^2$ ) つまり円の面積に反比例する。つまり、 $\pi$  電子が非局在化する領域が広がるほど、エネルギー差は小さくなり、近紫外線～可視光線の領域で長波長の光が分子に吸収されることが説明される。また、 $\pi$  電子が非局在化する領域が広がるほど、共鳴法における共鳴構造式も数多くかけることになる。したがって、共鳴法にて共鳴構造式を数多くかける化合物は、非局在化した  $\pi$  電子のエネルギー準位が低く、エネルギー的に安定な化合物とみなすことができる。特に、環状化合物において、 $\pi$  共役の電子の数が  $4n + 2$  個 ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) であるとき (ヒュッケル則とよぶ<sup>20</sup>)、電子の非局在化によって分子のもつエネルギーが最も安定化され、著しく安定な化合物となる。これを芳香族化合物とよび、炭素原子以外の原子が含まれていても、中性分子でないイオンであっても、ヒュッケル則は安定な分子種に妥当な説明を与える

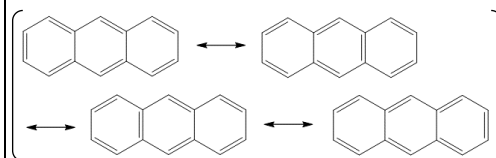
<sup>19</sup> 自由粒子モデルの波動関数の形は、分子軌道法で導かれる分子軌道の形 (特に節の数) と相同している。導出は豊田『物性化学ノート 2024』(第 6 回) を参照。



<https://www.an.shimadzu.co.jp/service-support/technical-support/analysis-basics/uv/application/liquid/uvtalk2-apl/index.html>  
(最終閲覧日 2023 年 4 月 20 日)



ナフタレン



アントラセン

<sup>20</sup> ヒュッケル分子軌道法によって導かれる。このときの環状化合物は平面構造であることが前提とされている。平面構造でない環状化合物ではヒュッケル則は成り立たないので注意する。詳細は豊田『物性化学ノート 2024』(第 6 回) を参照。

(図 3-9)。前者の場合は特に、 $\pi$  電子のみならず、非共有電子対の移動も共鳴構造式で表すことができ、 $\pi$  共役の電子構造は、こうした電子が同一平面で非局在化された軌道となることに注意しよう。

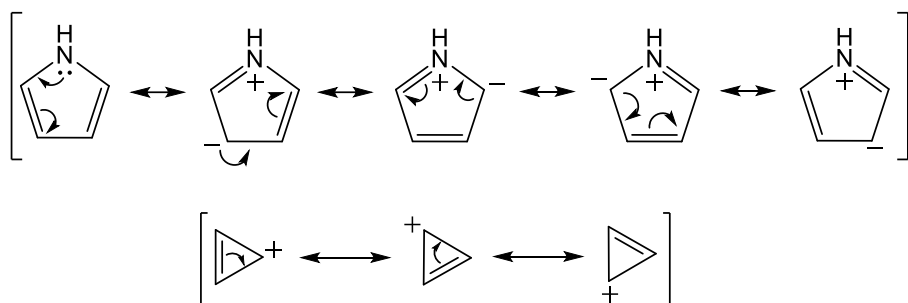


図 3-9 芳香族化合物の例 (C-H 結合は省略)<sup>21</sup>。ピロール  $C_4H_5N$  は  $\pi$  共役の電子が 6 個 ( $\pi$  電子 4 個と非共有電子対 1 組)、シクロプロペニルカチオン  $C_3H_3^+$  も  $\pi$  共役の電子は 2 個で、ヒュッケル則を満たす。

また、ベンゼン環の置換基がもつ  $\pi$  電子や非共有電子対も  $\pi$  共役に寄与する。代表例としてフェノール (第 2 回 P.1 欄外) を説明しよう。ヒドロキシ基-OH の O 原子は、非共有電子対の移動する先であるベンゼン環と同一平面上にある必要があるため、O 原子が  $sp^2$  混成軌道をなすように非共有電子対を 1 組消失させて C=O 結合をつくる (その結果、O 原子は+の形式電荷をもつ)。すると、ベンゼン環側の C 原子で-の形式電荷をもつが、共鳴構造式を 3 個かけることから、この状態は  $\pi$  共役の安定化に寄与している。

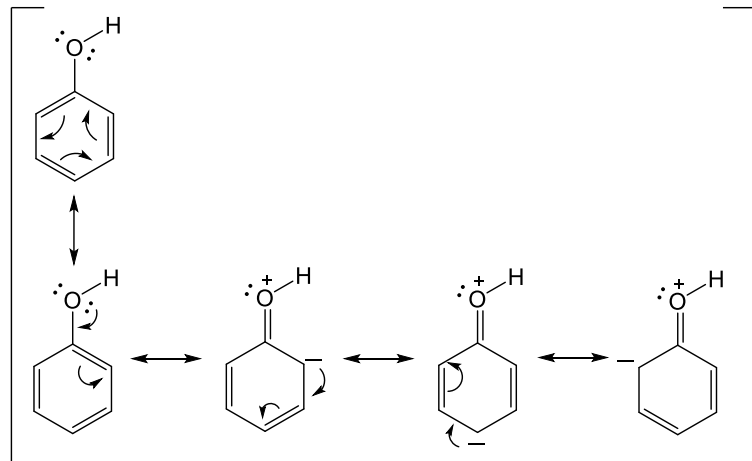
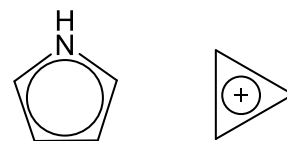


図 3-10 フェノールの共鳴 (C-H 結合は省略)。

可視光線の波長領域での光エネルギーの吸収で補色を我々が判断できる化合物は、 $\pi$  共役の電子がより広く非局在化しており、染色の色素として利用されるものが多い。化学反応の結果、電子の運動状態が変化して、吸収スペクトルが変化する化合物は呈色指示薬としても利用される<sup>21</sup>。また、蛍光を発する化合物のうち、可視光線の波長領域に蛍光を発するものは、色味を変調する色素として利用されることがある。例えば、市販の入浴剤にはフルオレセインのナトリウム塩が色素として含まれている<sup>23</sup>。これは水に溶解すると緑色を呈し、蛍光灯のもとで水面をよくみると黄緑色に光っているのがわかる。赤紫色に呈色するフェノールフタレインの構造とは、O 原子によるベンゼン環の架橋のみが異なる。光励起されたフェノ

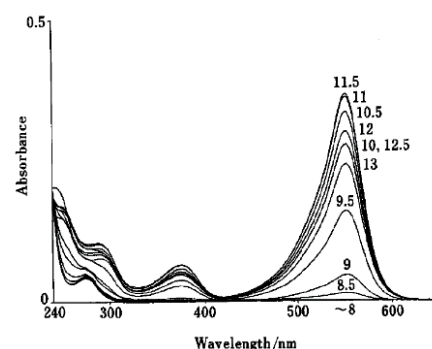
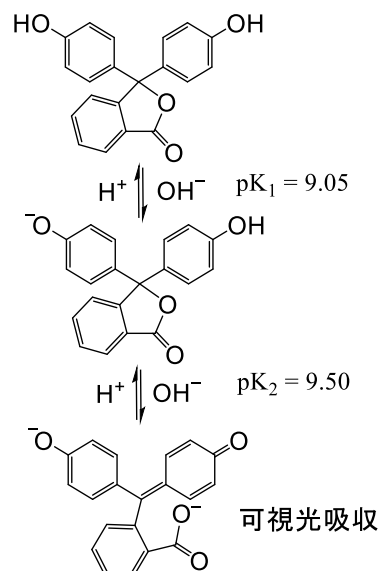
<sup>21</sup> 芳香族化合物であることを表現するために、分子骨格となる多角形をかいてその中に円をかく構造式で示すこともある。



ピロールの共鳴では、N 原子がオクテット則を満たしておらず、C 原子よりも電気陰性度の大きな N 原子で形式電荷が+となり、形式電荷が隣接している共鳴構造式も含まれている。これは、「電子対の移動する先の軌道は同一平面にあること」が優先されるためである。つまり、N 原子が  $sp^3$  混成軌道ではなく、 $sp^2$  混成軌道をなすように非共有電子対を消失することで、安定性に寄与する共鳴構造式を数多くかけることが理由となる。

<sup>22</sup> pH 指示薬として有名なフェノールフタレインも、この性質が利用されている。塩基性の水溶液中で赤紫色 (黄緑色の補色) を呈する。

Tamura et al., *Anal. Sci.*, **12**, 927 (1996).



(図中の数値は溶液の pH を表す)

ールフタレインでは、 $\pi$  電子が結合性軌道から反結合性軌道に移動するため、 $\pi$  共役での結合次数が下がることで二重結合性が弱くなり、分子として平面構造を維持できなくなり、振動や分子内回転が容易になる。その結果、周囲の分子へ熱としてエネルギーを移す無放射遷移の確率が高くなる。しかし、フルオレセインの $\pi$  共役は O 原子で架橋されているため、無放射遷移の確率は低くなり、励起状態から基底状態へ蛍光を発しやすくなる。

別の例として、市販の洗濯用洗剤に含まれる蛍光増白剤を挙げよう<sup>24</sup>。蛍光増白剤は、太陽光の近紫外線を吸収し青紫色の波長領域で蛍光を発する。コットンやポリエステルなど洋服の生地は、エステルやアミドなどが近紫外線や青紫色の可視光線を吸収することから、太陽光の反射による生地の色は淡黄色である。洗濯の際に汚れを落としつつも、蛍光増白剤で生地を染色することで、洋服は白みが際立った状態で維持される（色柄の洋服は、白っぽく変色することもあるので注意する）。

生命科学において、微量な試料の検出に蛍光分子がよく用いられる。臭化エチジウム<sup>25</sup>は DNA の検出に用いられる分子で、それ自身が溶液中に溶けているときは蛍光を発しないが、2 重らせんの DNA が溶液中に共存すると、DNA の核酸塩基対の間に臭化エチジウムが入り込んで蛍光を発する。この理由は、核酸塩基対の間に入り込むことで、同じく光励起された核酸塩基からエネルギーを受け取ることができ、さらに、自身の振動や分子内回転で無放射遷移する確率が低くなり、励起状態から基底状態へ蛍光を発する確率が高まるためである。

緑色蛍光タンパク質 (GFP) は、遺伝子工学の発展に伴って、生命科学の最前線で重要なツールとなっている。GFP は 460 nm 付近の可視光を吸収し、508 nm の蛍光を発するタンパク質である。1960 年代に下村脩博士により、発光生物の一種であるオワンクラゲから抽出された (2008 年ノーベル化学賞受賞)<sup>26</sup>。GFP は、 $\beta$  シートの 2 次構造が折りたたまれて樽のような 3 次構造 ( $\beta$  バレルとよぶ) を形成したタンパク質の一つであり、その内側に向き合ったアミノ酸残基が化学反応して結合することで蛍光部位が形成されている (図 3-11)。 $\beta$  バレルによって、励起された蛍光部位が自身の振動や分子内回転で無放射遷移する確率が低くなり、励起状態から基底状態へ蛍光を発する確率が高まる。蛍光部位のアミノ酸のほか、周囲のアミノ酸も遺伝子工学によって変えることで、様々な蛍光色のタンパク質が開発されている。

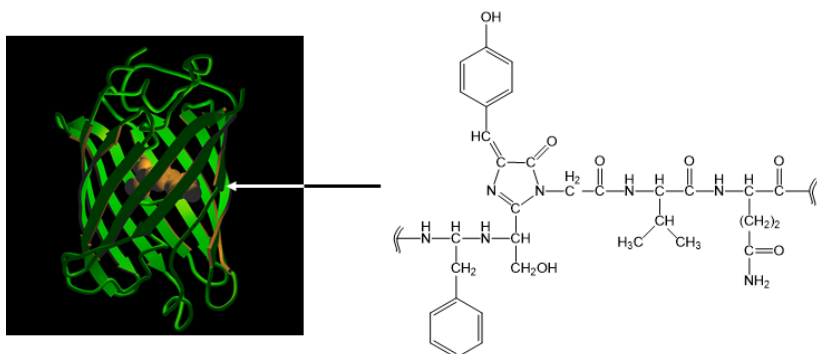
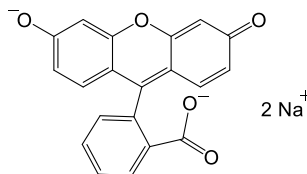


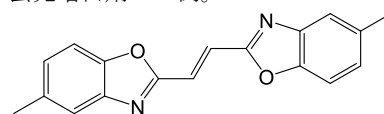
図 3-11 緑色蛍光タンパク質 (GFP) の構造と蛍光部位の構造式。

<sup>23</sup> フルオレセインナトリウム：  
黄色 202 号。



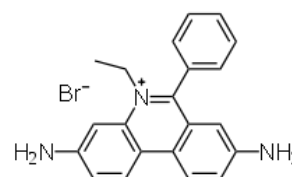
紫外-可視吸収スペクトルでは 400 nm ~ 500 nm に幅広いピークがあらわれ、蛍光スペクトルでは 500 nm ~ 600 nm に幅広いピークがあらわれる (励起光波長 425 nm)。浴槽の地の色に関わらず、入浴剤入りの風呂水であることがわかりやすい

<sup>24</sup> 蛍光増白剤の一例。



吸収最大波長が近紫外線領域にあり、蛍光最大波長は可視光線の青紫色の領域にある。繊維の表面や繊維中の高分子が絡み合った空間に色素分子が吸着する過程が染色である。

<sup>25</sup> 臭化エチジウム：



紫外-可視吸収スペクトルでは 300 nm ~ 500 nm に幅広いピークがあらわれ、蛍光スペクトルでは 600 nm ~ 700 nm に幅広いピークがあらわれる (励起光波長 473 nm)。DNA は負電荷をもつ高分子電解質であるため、正電荷をもち核酸塩基対の間に入り込んだ臭化エチジウムは DNA が分解されない限り DNA から脱離しない。発がん性物質 (実験での取り扱いには十分注意)。

<sup>26</sup> オワンクラゲは太陽光の届かない海底でも発光する。これは、オワンクラゲがカルシウムイオンを介した化学反応で発光するタンパク質 (イクオリンとよぶ) もっており、このタンパク質の発光のエネルギー (青色の波長領域) が GFP に移り、それによって GFP が発光するためである。実際、オワンクラゲの発光色は青みを帯びた緑色である。

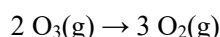


## 光化学反応

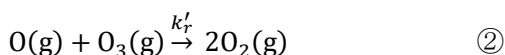
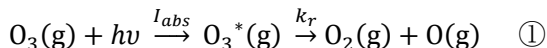
これまで説明した光照射による分子の変化とは、励起状態でも基底状態でも原子核の位置がほぼ変わらない光化学反応であった。一方で、光励起によりエネルギーの低い軌道からエネルギーの高い軌道（原子核間に節のある軌道）に電子が移ることで、共有結合は不安定になり、原子核どうしの反発が顕著になることが契機となって、化学結合の切断や組み換えといった光化学反応も引き起こされる。通常の分子衝突や熱エネルギーによって引き起こされる化学反応とこの光反応との本質的な違いは、光励起された分子は、基底状態の分子とは異なる、高いエネルギーの別の反応経路を経て反応物から生成物に変換されることである。

### ・光解離反応

具体例として、オゾンの光分解を説明する。オゾン  $\text{O}_3$  は、紫外線（200 nm ~ 320 nm）の照射下で酸素に分解する。



一見、オゾン分子どうしの衝突から酸素分子が生じる 2 次の反応を想定してしまうが、この光分解反応は、詳細な反応速度測定により、次のような 2 つの素反応からなることが知られている。



素反応①を光解離反応とよぶ。この反応速度定数  $k_r$  は、励起されたオゾン分子  $\text{O}_3^*$  が確率的に、 $\text{O}_2$  と  $\text{O}$  に解離するか、無放射遷移（反応速度定数  $k_d$ ）して放熱するか、蛍光を発するか（反応速度定数  $k_f$ ）、項間交差をするか（反応速度定数  $k_{\text{isc}}$ ）のいずれかであることを反映したものである。反応の量子収率  $\Phi_r$  を

$$\Phi_r = \frac{[\text{化学反応する励起分子の数}]}{[\text{吸収された光子の数}]}$$

と定義すると、

$$\Phi_r = \frac{k_r[\text{O}_3^*]}{k_d[\text{O}_3^*] + k_f[\text{O}_3^*] + k_{\text{isc}}[\text{O}_3^*] + k_r[\text{O}_3^*]} = \frac{k_r}{k_d + k_f + k_{\text{isc}} + k_r}$$

である。よって、素反応①の反応速度  $v$  は、単位体積あたりに含まれる  $\text{O}_3$  が単位時間あたりに吸収する光子の数を  $I_{\text{abs}}$  とおくと、

$$v = k_r[\text{O}_3^*] = I_{\text{abs}}\Phi_r$$

とかくことができ、 $\epsilon \ln 10 [\text{O}_3] l$  が十分に小さい場合 ( $I_{\text{ini}}$  は照射光の強度、 $\epsilon$  はモル吸光係数、 $l$  は測定セルの光路長) はランベルト・ベールの法則 (第 2 回 P.4 欄外) より  $I_{\text{abs}} = I_{\text{ini}} \epsilon \ln 10 [\text{O}_3] l$  となるから<sup>27</sup>,

$$v = \Phi_r I_{\text{ini}} \epsilon \ln 10 [\text{O}_3] l$$

となる。つまり、素反応①は 1 次の反応とみなすことができる。

一方、素反応②では、オゾン分子から光解離した酸素原子は  $\text{O}({}^1\text{D})$  とよばれ、原子軌道と電子配置は図 3-12 の通りである。これは、オゾンの共鳴から、光解離反応で酸素分子が生成するには図 3-13 のように反応が進行するためである。フントの規則 (第 1 回 P.9 欄外) から考えれば、 $\text{O}({}^1\text{D})$  は  $\text{O}({}^3\text{P})$  より不安定な原子であることがわかる。実際、 $\text{O}({}^1\text{D})$  は  $\text{H}_2\text{O}$  と反応して  $\text{OH}$  ラジカルを生成するが、 $\text{O}({}^3\text{P})$  は  $\text{H}_2\text{O}$  と反応しない、という反応性の違いが報告されている。

<sup>27</sup> 透過光の光子の数は  $I_{\text{ini}} - I_{\text{abs}}$  であるので、ランベルト・ベールの法則より

$$-\log_{10} \left( \frac{I_{\text{ini}} - I_{\text{abs}}}{I_{\text{ini}}} \right) = \epsilon [\text{O}_3] l$$

が成り立つ。すると、

$$\begin{aligned} I_{\text{abs}} &= I_{\text{ini}} (1 - 10^{-\epsilon [\text{O}_3] l}) \\ &= I_{\text{ini}} (1 - \exp(-\epsilon \ln 10 [\text{O}_3] l)) \\ &\sim I_{\text{ini}} \epsilon \ln 10 [\text{O}_3] l \end{aligned}$$

と求まる (最後はテイラー展開を用いた近似を行った)。

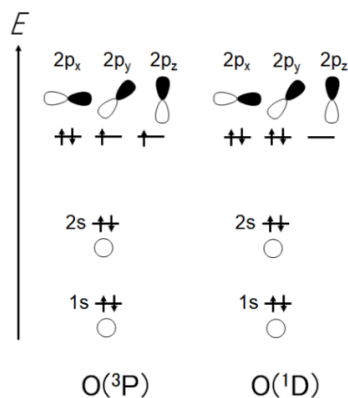


図 3-12 酸素原子の電子配置

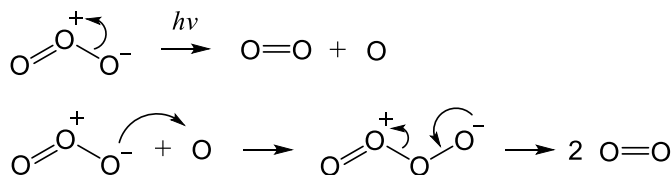
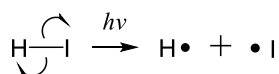
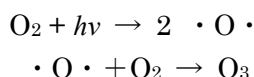


図 3-13 オゾンの光分解の反応機構

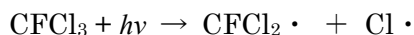
このように紫外線は、共有結合をになう価電子 ( $\sigma$  電子) のエネルギー準位の差に相当するエネルギーであるため、光解離反応には有用なエネルギー源である。例えば、ヨウ化水素 HI は 220 nm にモル吸光係数 160 の極大吸収を示す<sup>28</sup>。この吸収帯の紫外線を照射すると、図 3-14 のように光解離反応が進行して、I 原子と H 原子が生じる (ホモ開裂とよぶ)。


 図 3-14 ヨウ化水素の光解離反応<sup>29</sup>。

成層圏では、大気圏から供給される酸素分子が太陽光の紫外線 (< 240 nm) を吸収して、ホモ開裂して原子へと解離した後に、この原子が別の酸素分子と反応する結果、オゾン分子が生成している。



つまり、成層圏では上式①②のようにオゾンは光分解しても、酸素分子からオゾン分子が生成することで、オゾンの濃度は維持されている (オゾン層とよぶ)。オゾン層が維持されているおかげで、大気圏や地表にはおよそ 320 nm より短い波長の光は届きにくくなっている。しかし、年々オゾン濃度は減少しており、南極上空では春季にオゾン層が消失して穴があいたように見える現象 (オゾンホールとよぶ) が観測されるようになった。これは、不燃性で無毒なので多量に冷媒などで利用されたクロロフルオロカーボン (フロンともよばれる) が原因であると実証された。例えば、 $\text{CFCl}_3$  は太陽光の紫外線 (< 220 nm) を吸収すると、C-Cl 結合がホモ開裂する結果、

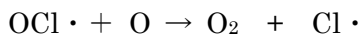
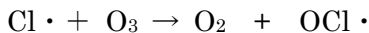


塩素ラジカル  $\text{Cl}\cdot$  を生じる。この塩素ラジカルはオゾン分子と反応して、酸素分子を与える一方で、一酸化塩素ラジカル  $\text{OCl}\cdot$  を生じ、これがオゾン分子の光分解によって生じた酸素原子と反応して、酸素分子と塩素ラジカルを与える。

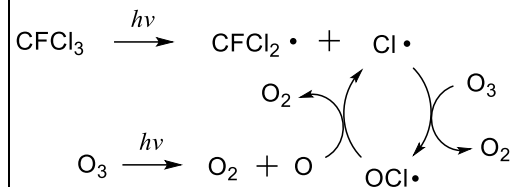
<sup>28</sup> モル吸光係数 :

ランベルトーベールの法則 (第 2 回 P.4 欄外) であらわれる、照射光の吸収度合いに関わる係数。

<sup>29</sup> この反応機構では 1 個ずつの電子の動きが表されている。これには巻き矢印のうち、釣り針型矢印「 $\curvearrowright$ 」(矢じりが片翼) が用いられることに注意する。



つまり、1個の紫外線の光子で塩素原子が1個生じると、大量のオゾン分子が酸素分子へ変換されることになり、成層圏でのオゾン分子の濃度が著しく減少したことを説明できる。こうした研究成果をもとに、1996年、多くの国でクロロフルオロカーボンが全廃となり、これを含む電化製品が古くなり廃棄する際には厳重な取り扱いが法律で定められている。



### ・光異性化反応

第2回で説明したように、二重結合をもつ有機化合物には幾何異性体が存在することがある。幾何異性体どうしの間で起こる異性化の反応 (*cis-trans* 異性化反応とよぶ) は光照射で誘導できる。この反応機構は、熱による異性化 (第2回 P.8) とは異なる。結合性軌道もしくは非結合性軌道を占める  $\pi$  電子は、光励起によって、反結合性軌道 ( $2p_z$  軌道どうしが逆位相で重ね合うことで節ができた定常波) に押し上げられる。すると、励起状態にある分子は、平面角として  $90^\circ$  になった構造が最も安定なのである。これは、 $\pi$  結合が分子全体の安定化に寄与しなくなったことで、二重結合の周りの官能基がねじれの位置にあると立体反発がもっとも小さくなるためである。無放射遷移をへて基底状態に戻ると、基底状態では平面角が  $90^\circ$  である構造はもっとも不安定であるので、安定な平面構造である *cis* 体もしくは *trans* 体へ放熱しながら変化する。基底状態で平面角が  $90^\circ$  から  $0^\circ$  へ変化する過程は確率的であり、二重結合の周りの官能基の制限がなければ、*cis* 体と *trans* 体の生成確率はほぼ 50% である。よって、光照射を続けていると、*cis* 体と *trans* 体がある一定の割合になって変化しなくなるようになる。これは光定常状態とよばれ、化学平衡とは区別される。図 3-15 にはスチルベン (stilbene) の光定常状態を表した。

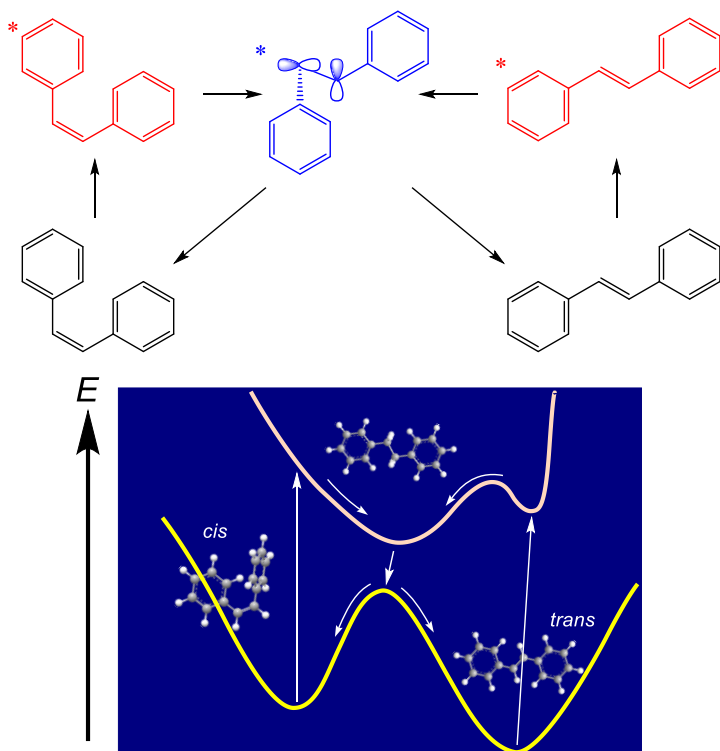


図 3-15 スチルベンの *cis-trans* 光異性化反応と光定常状態。  
(\*が付いた構造式は光励起状態を表す)

スチルベンの *cis* 体はフェニル基 ( $-C_6H_5$ ) の C-H 結合どうしで立体反発するため、フェニル基は共平面から若干ずれているが、それでもエネルギーで比較すれば *trans* 体よりも *cis* 体は高く、*cis* 体は *trans* 体よりも不安定な構造である。なお、*trans* 体は弱い蛍光を発するが、*cis* 体は発しない。これの *cis-trans* 光異性化反応は、光解離反応と同じく、1 次の反応で考えることができ、その反応速度は、反応の量子収率と吸収する光子の数に依存する。したがって、*trans* 体のモル吸光係数が *cis* 体のその 10 倍ほど大きい 313 nm の紫外線を照射して光定常状態とすると、*cis* 体は 80%~90% を占めるようになる。

可視光線の波長領域を吸収して呈色する化合物は、光異性化反応によって、色を変化させる（色を感じる仕組みは後述する）。例えばアゾベンゼン（図 3-16）は、420 nm の光で非結合性軌道から反結合性軌道への電子遷移 ( $n-\pi^*$  遷移とよぶ) が起こるため、溶液は（補色として）黄橙色を呈する。さらによく調べると、エタノール溶液では *trans* 体は 314 nm でモル吸光係数が 23000、420 nm で 500、*cis* 体は 281 nm で 5250、420 nm で 1550 というように、吸収スペクトルが異なる。よって、*trans*-アゾベンゼンの溶液に紫外線を照射すると、光定常状態に達した溶液は、*cis* 体の割合が高くなり、黄橙色が濃くなる。

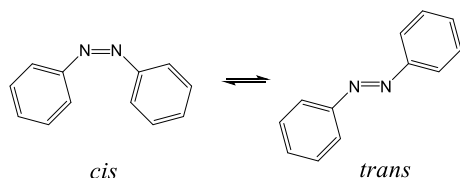


図 3-16 アゾベンゼンの *cis-trans* 光異性化反応。

外部からの刺激で劇的に色が可逆的に変化する現象はクロミズムとよばれ、中でも、光を刺激とするものはフォトクロミズムといわれる。スピロピランがその代表例である（図 3-17）。紫外線をスピロピランに照射すると、C-O 結合の光解離反応を起点として、 $\pi$  共役が変化して、異性体であるメロシアニンが生成する。メロシアニンの  $\pi$  共役はスピロピランのそれよりも広く分子全体にわたる。その結果、スピロピランの吸収最大波長は近紫外線の波長領域にあるが<sup>30</sup>、メロシアニンのそれは可視光線の波長領域にあり、無色のスピロピラン溶液に紫外線を照射している間、溶液は紫色を呈する。また、メロシアニンは常温の熱エネルギーで活性化エネルギーを超えてスピロピランに戻る。よって、紫外線照射を止めると、溶液は無色に戻る。数十回はこの色の変化を繰り返すことができるため、スピロピランのフォトクロミズムを示す化学変化は可逆であることがわかる。

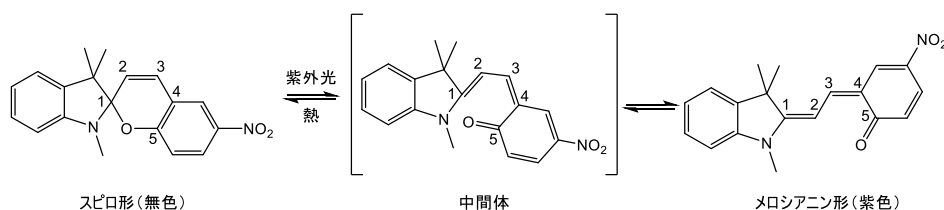


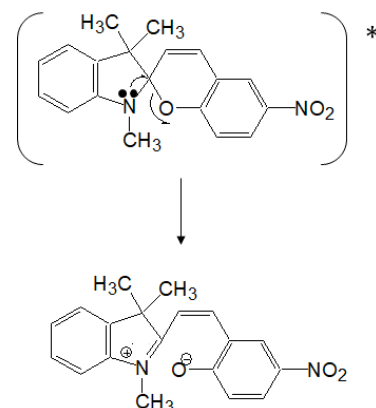
図 3-17 スピロピランの光異性化反応

<sup>30</sup> スピロ形分子は、構造式の左半分（ジヒドロインドール部分）と右半分（2Hクロメン部分）について、中心の炭素原子（スピロ炭素原子）で  $\pi$  共役が断絶しているため、紫外線の波長領域でのみ光吸収する。

小川桂一郎、小島憲道「現代物性化学の基礎」講談社、p.120

繰り返し紫外線照射をすると、光異性化反応のほかに、高いエネルギーで遷移状態となった分子でわずかながら光解離反応も進行するため、ある回数以上の紫外線照射の後に、フォトクロミズムを示さなくなる。

中沢、吉田、小門、井上、工業化学雑誌、74、137 (1971)



電子対の移動を巻き矢印「↷」で示している。

## ・光付加環化反応

$\pi$  共役系の化合物である 1,3-ブタジエンは、付加反応には高活性である。その中で、反応機構として注目されたのが、エチレンなどの C=C 結合との付加反応である。図 3-18 のように、1,3-ブタジエンとエチレンとは、加熱条件<sup>31</sup>のもと反応してシクロヘキセンのみが生じることが見出された。

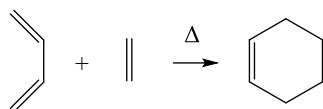
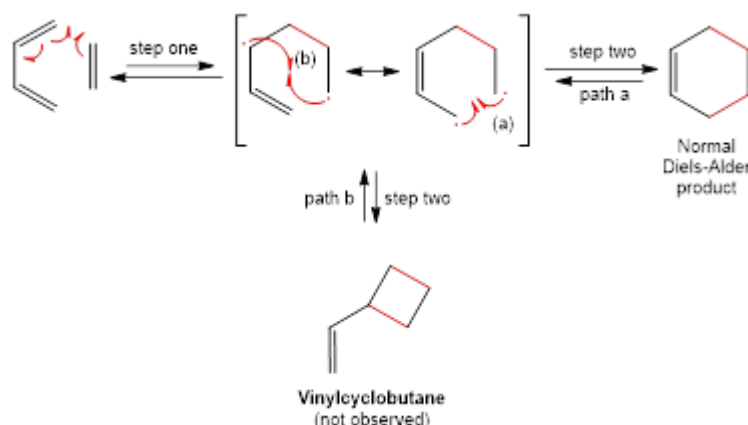


図 3-18 1,3-ブタジエンとエチレンとの付加反応

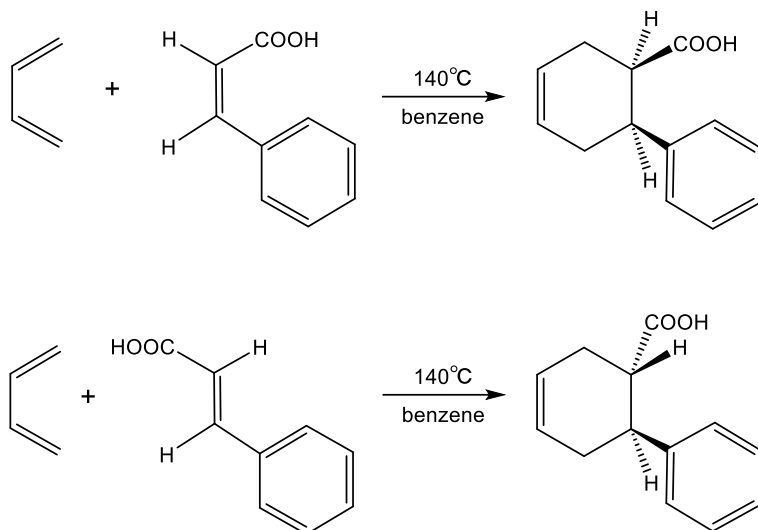
この反応機構を共鳴法で考えると、実は実験結果を説明できない。第一段階として、エチレンの  $\pi$  電子 1 個と 1,3-ブタジエンの  $\pi$  電子 1 個とで新たな共有結合をつくるとして (図 3-19)、第二段階でエチレンに残った  $\pi$  電子 1 個と、1,3-ブタジエンに残った  $\pi$  電子 3 個のうち 1 個とが反応する際に、反応中間体の極限共鳴構造式によって反応経路は 2 つ考えられ、副生成物としてビニルシクロブタンが微量でも生成するはずである。しかし、実験としてこの副生成物は全く観測されなかった。


 図 3-19 考えられる 2 つの反応経路<sup>32</sup>

さらに、興味深い実験結果は、1,3-ブタジエンと付加反応する C=C 結合をもつ分子 (例えば、ケイ皮酸) に幾何異性体がある場合、一方の異性体との付加物はその配置がそのままであり、他方の異性体との付加物が混合しなかった。つまり、(Z)-ケイ皮酸 (cis-ケイ皮酸ともよぶ) と反応すると、フェニル基とカルボキシ基が Z の配置となった付加物のみが得られ、(E)-ケイ皮酸 (trans-ケイ皮酸ともよぶ) と反応すると、フェニル基とカルボキシ基が E の配置となった付加物のみが得られた (図 3-20)。図 3-19 で考えられる反応中間体では、C=C 結合が単結合となることから、その結合を軸に分子内回転が起こり (第 2 回)、その結果、付加物は幾何異性体の混合物となるはずである。したがって、このような反応中間体で反応機構を説明することは適さない。

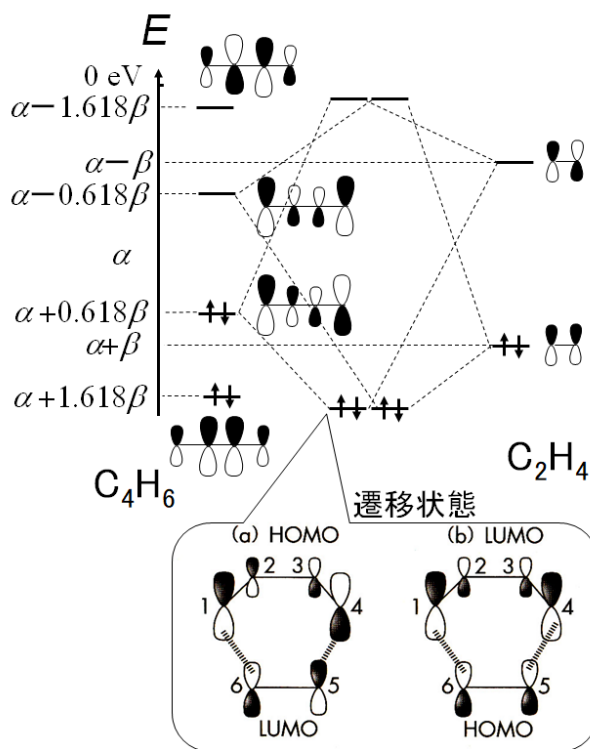
<sup>31</sup> 加熱条件は化学反応式中で  $\Delta$  と表す。

<sup>32</sup> この反応機構中では 1 個ずつの電子の動きが表されている。これには巻き矢印のうち、釣り針型矢印「」(矢じりが片翼) が用いられることに注意。


 図 3-20 1,3-ブタジエンとケイ皮酸との付加反応<sup>33,34</sup>

シクロヘキセンを加熱する場合、1,3-ブタジエンとエチレンを物質量比で 1 : 1 で生成することから、1,3-ブタジエンとエチレンの付加反応は可逆反応である<sup>35</sup>。よって、反応中間体はなく遷移状態のみを経由する反応経路を考えよう。以下、この遷移状態についてフロンティア軌道理論<sup>36</sup>を用いて説明する。

図 3-21 に 1,3-ブタジエンおよびエチレンのヒュッケル分子軌道法<sup>37</sup>による  $\pi$  電子の分子軌道を示す。


 図 3-21 1,3-ブタジエンおよびエチレンのヒュッケル分子軌道法による  $\pi$  電子の分子軌道および付加反応における遷移状態の幾何的配置

<sup>33</sup> 紙面より手前側にのびる単結合を



紙面より奥側にのびる単結合を



で表す。

<sup>34</sup> 溶媒 (ベンゼン) は化学反応式の矢印の下に記すのが慣例である。

<sup>35</sup> 2 つの二重結合の  $\pi$  共役系化合物 (共役ジエンとよぶ) とアルケンが付加反応して不飽和 6 員環構造を形成する反応をディールス・アルダー反応とよぶ。この逆反応を、逆 (もしくはレトロ) ディールス・アルダー反応とよぶ。

<sup>36</sup> フロンティア軌道理論 :

化学反応における遷移状態の安定性を議論することにより、「化学反応の多くは、エネルギー準位が近い電子供与性の反応物の HOMO と電子受容性の反応物の LUMO の間で、最大の重ね合い領域をもつ位置と方向に遷移状態をつくることで、進行する。」と、反応の進行のしやすさを導いた理論。詳細は豊田『物性化学ノート 2024』(第 7 回) を参照。

<sup>37</sup> ヒュッケル分子軌道法 :

$\pi$  電子だけからなる分子軌道の波動関数とエネルギーを、シュレーディンガー方程式を近似して導出する方法。詳細は豊田『物性化学ノート』(第 6 回) を参照。

まず、1,3-ブタジエンの HOMO とエネルギー準位として近いエチレンの  $\pi$  電子の分子軌道は HOMO であるが、遷移状態の軌道を考えてもそこに電子を配置すると全電子のエネルギーは安定しないので、1,3-ブタジエンとエチレンの HOMO どうしでは遷移状態はつくらない。次に、1,3-ブタジエンの HOMO とエチレンの LUMO、および、1,3-ブタジエンの LUMO とエチレンの HOMO がそれぞれ同じエネルギー差をもつことから、これらの組み合わせを考える。これら分子が衝突する際、展開係数の大きな原子および周囲での軌道の重ね合わせが最大になるように図 8-4 の遷移状態の分子軌道を描くことができる。ここでポイントとなるのは、2 か所で軌道の重ね合わせが起きることである。 $\pi$  電子がこれらの遷移状態の分子軌道それぞれを占めると、 $\pi$  電子の全エネルギーが安定化することがわかる。つまり、1,3-ブタジエンとエチレンは、2 か所で分子軌道を同時に重ね合わせる遷移状態を経ることで、付加反応が進行すると理解できる<sup>38</sup>。この考え方は、共鳴法による反応中間体では説明を与えられなかった実験事実（ビニルシクロブタンが全く生成しないこと、幾何異性体由来する混合物が得られないこと）を説明することができた。このように、遷移状態において、2 か所以上で軌道の重ね合わせが起こることで進行する化学反応を協奏反応とよぶ。また、1,3-ブタジエンとエチレンの付加反応を [4+2] 付加環化反応とよぶ。

さらに、[2+2] 付加環化反応も知られている。例えば、ケイ皮酸は、溶液中だけでなく結晶をなしていても、それ自身で付加環化反応することで注目されている分子である（図 3-22）。この反応は加熱では進行せず、紫外線照射下でのみ進行する（熱禁制・光許容の反応とよぶ）。

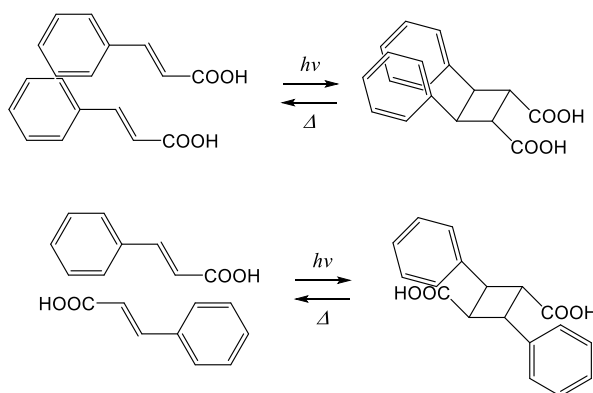
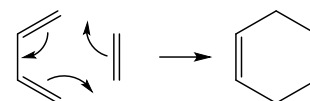


図 3-22 ケイ皮酸による光二量化反応 ([2+2] 付加環化反応)。結晶中での分子の配向によって 2 種の付加体がそれぞれ得られる。

この反応機構も、C=C 結合の  $\pi$  電子の分子軌道に注目したフロンティア軌道理論によって、遷移状態での分子軌道の重ね合わせで理解できる（図 3-23）。基底状態どうしでは、LUMO と HOMO とで分子軌道を重ね合わせようとしても、一部では位相が打ち消し合うため、協奏反応のための遷移状態はできない。しかし、紫外光照射により一方の分子が励起状態となると、各分子軌道が 1 個の  $\pi$  電子で占められることになり（SOMO とよぶ<sup>39</sup>）、この SOMO と LUMO もしくは HOMO とが重ね合わさることで、協奏反応が進行する遷移状態をなすことがわかる。得られる付加体は 4 員環構造でありエンタルピー的に不安定な化合物（正四面体頂点方向のなす角から著しく異なる結合角になり、隣接する炭素原子の  $sp^3$  混成軌道（もしくは 2s と 2p 軌道からなる分子軌道）どうしの重ね合わせ領域が小さ

<sup>38</sup> 反応機構として巻き矢印で模式的に表すと下図のようになる。

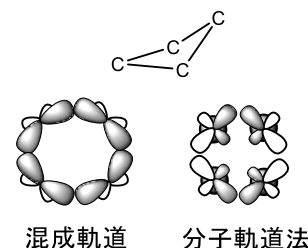


電子対が実際に移動しているのではないことに注意する。

<sup>39</sup> SOMO :

半占軌道 (Singly Occupied Molecular Orbital)

図 3-23 において、SOMO-HOMO で弱め合う軌道と SOMO-LUMO で強め合う軌道とは、エネルギーとしてほぼ近いいため、遷移状態では、いずれの軌道にも電子が 1 個ずつ入る。



くなるため) であり, 紫外光照射を止めると, もとのケイ皮酸の分子に戻る。

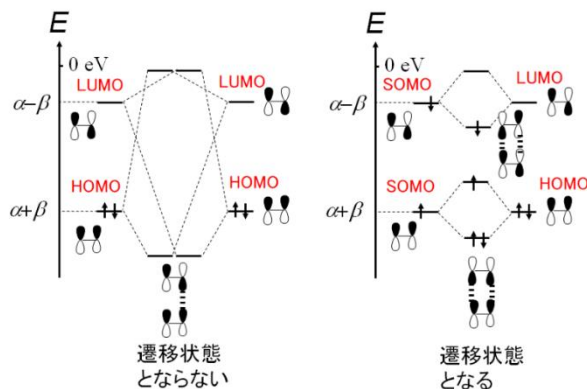


図 3-23 [2+2]付加環化反応の遷移状態 (C=C 結合の  $\pi$  電子の分子軌道)。紫外線非照射の場合が左, 照射の場合が右である。

このような[2+2]付加環化反応のみならず, 熱禁制・光許容の付加環化反応は, [4+4] (アントラセンの光二量化) や[6+6] (トロポンの光二量化) の組み合わせ (図 3-24) でも起こることが知られている ([4+2]付加環化反応は, 光禁制・熱許容の反応である)。

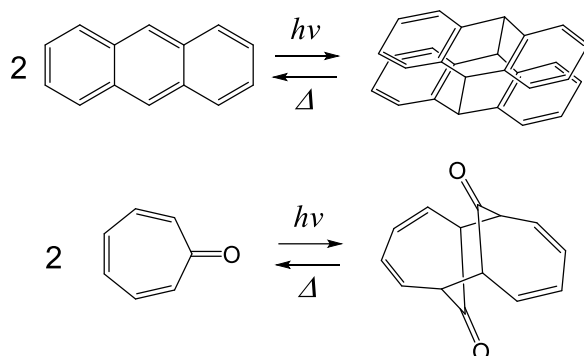


図 3-24 熱禁制・光許容である[4+4]付加環化反応と[6+6]付加環化反応

熱禁制・光許容の付加環化反応は, 比較的不安定な歪んだ生成物を与える (常温という低いエネルギーでも開環して反応物に戻ることが多い) ため, この特徴を活かして, 光エネルギー貯蔵への応用が試みられている。その代表例の一つが, 分子内で[2+2]付加環化反応するノルボルナジエンの異性化反応である (図 3-25)<sup>40</sup>。生成するクアドリシクランは, ノルボルナジエンよりエネルギー (ここではエンタルピー) が 24 kcal mol<sup>-1</sup>ほど高いため, クアドリシクランがノルボルナジエンに戻る際に発熱反応となる。

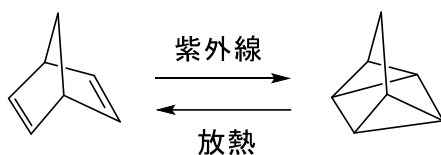


図 3-25 ノルボルナジエンの分子内 [2+2]付加環化反応と生成物であるクアドリシクランの発熱反応。

<sup>40</sup> 出典:

田伏, 山村, 有機合成化学協会誌, **30**, 694-708 (1972).



## ・光環化反応

付加環化反応と同じく、共鳴法で反応中間体を想定して実験結果を説明しようとするのが適さない化学反応がウッドワードらにより見出された。それは、加熱や紫外光照射により分子内で環化する反応（電子環状反応とよぶ）に関する許容と禁制の関係である。図 3-25 に、2,4-ヘキサジエン 1 が加熱により環化する場合と紫外光照射により環化する場合の生成物をそれぞれ示す。これら生成物は、いずれの条件でも混合物とならずに一方のみ選択的に得られる点で、反応中間体の寄与があるとは考えられない。

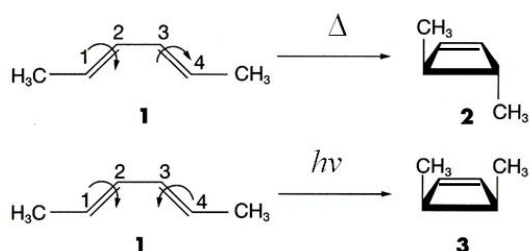
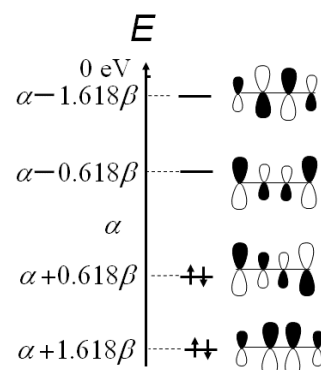


図 3-25 2,4-ヘキサジエン(1)の電子環状反応



したがってこの反応も遷移状態のみを考える。分子内の  $\pi$  電子が関わる反応であるので、1,3-ブタジエンの 4 個の  $\pi$  電子の分子軌道を思い起こすと、HOMO の  $\pi$  電子は両末端の炭素原子で存在確率が高く、その位相は分子面で逆転している。したがって、1 が分子としてエネルギーが高くなり遷移状態であるときに図 3-26 のように末端のメチル基 ( $-\text{CH}_3$ ) が同じ向きに回転すると、分子軌道が重なりあうことで遷移状態が安定化し、活性化障壁が小さい反応経路があらわれると考えられる。このとき、中央に位置する 2 つの炭素原子にも結果的に二重結合が生じるのも、遷移状態であらたな分子軌道の重ね合わせが生じるためである。一方で、紫外光照射により、1 の  $\pi$  電子の 1 個が励起されて SOMO が生じる。この  $\pi$  電子のエネルギーが最も高い SOMO は、1,3-ブタジエンで見れば、両末端の炭素原子で存在確率が高く、その位相は分子面で同じである。したがって、1 が紫外光照射下で分子としてエネルギーが高くなり遷移状態であるときに図 3-26 のように末端のメチル基 ( $-\text{CH}_3$ ) が反対の向きに回転すると、分子軌道が重なりあうことで遷移状態が安定化し、活性化障壁が小さい反応経路があらわれると考えられる。その結果、加熱条件と紫外光照射条件とでは、生成物が混合物とならずに、それぞれ選択的に閉環した生成物が得られると説明できた。遷移状態について、前者を同旋的回転、後者を逆旋的回転とそれぞれよび、生成物の観点からは、前者を熱許容・光禁制の反応、後者を光許容・熱禁制の反応とよぶ。

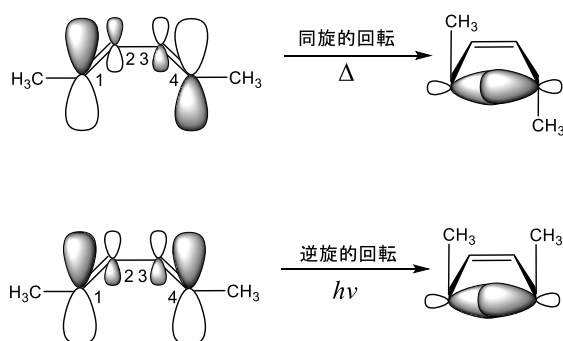
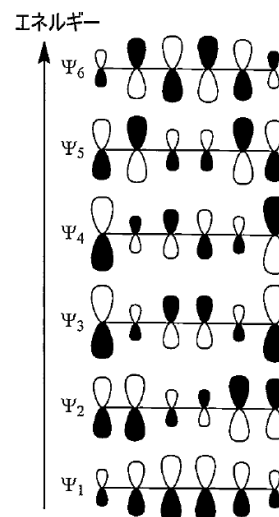


図 3-26 2,4-ヘキサジエン(1)の遷移状態

電子環状反応は、4 個の  $\pi$  電子の分子軌道をもつ化合物のみに限らず、6 個、8 個の  $\pi$  電子の分子軌道をもつ化合物で起こる。図 3-27 は、2,4,6-オクタトリエンの電子環状反応を示す。この場合、1,3,5-ヘキサトリエンの  $\pi$  電子の分子軌道を思い起こせば、加熱条件では逆旋的回転が、紫外光照射では同旋的回転が起こることがわかる。(2*E*, 4*Z*, 6*E*)-2,4,6-オクタトリエンである場合、逆旋的回転の電子環状反応で、分子面の同じ側に(紙面手前側に)メチル基がのびた生成物が選択的に得られる。また、2,4,6,8-デカテトラエンの電子環状反応(図 3-27)では、加熱条件で同旋的回転、紫外光照射で逆旋的回転が起こる。その後も、6 個の  $\pi$  電子の分子軌道があるため、さらに電子環状反応が進行して、複雑な環状構造の化合物が得られる。Woodward と Hoffmann は、先の付加環化反応と電子環状反応など、 $\pi$  電子に関わる新たな化学反応に関して遷移状態の分子軌道で説明を与える体系(ウッドワード-ホフマン則<sup>41</sup>とよぶ)を構築し、有機合成化学の推進に大きく貢献した。



<sup>41</sup> ウッドワード-ホフマン則そのものは、化合物の分子軌道全て(の対称性)を使って、付加環化反応や電子環状反応などの熱禁制/許容、光禁制/許容の反応機構を与えるものである。詳細は豊田『物性化学ノート 2024』(第 8 回)を参照。

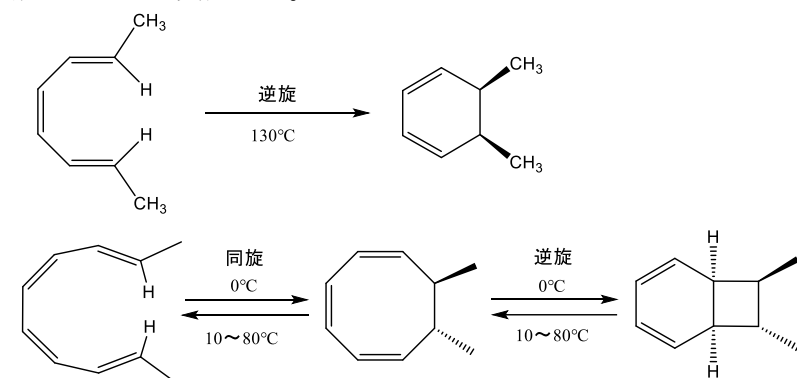
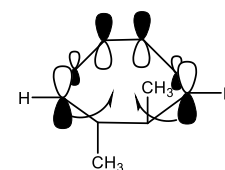


図 3-27 2,4,6-オクタトリエンおよび 2,4,6,8-デカテトラエンの電子環状反応

ここで、電子環状反応によってフォトクロミズムを示す化合物でよく研究されている例として、フルギドを説明しよう。フルギドは溶液中で淡黄色を呈するが、紫外線(366 nm)を照射すると、深赤色に変化する。これは図 3-28 のように、同旋的回転が起きて環化することで、 $\pi$  共役系の平面性が強まる結果、最大吸収波長が 345 nm から 494 nm へ変化するためである。閉環型のフルギドは、100°C 以上に加熱しても開環型へ戻らないが、494 nm の(緑色の)可視光を強く照射することで、励起状態を経て、開環型へ戻る。この特徴からフルギドは、光で書き込みと消去が可能なメモリー材料への応用が期待されている<sup>42</sup>。

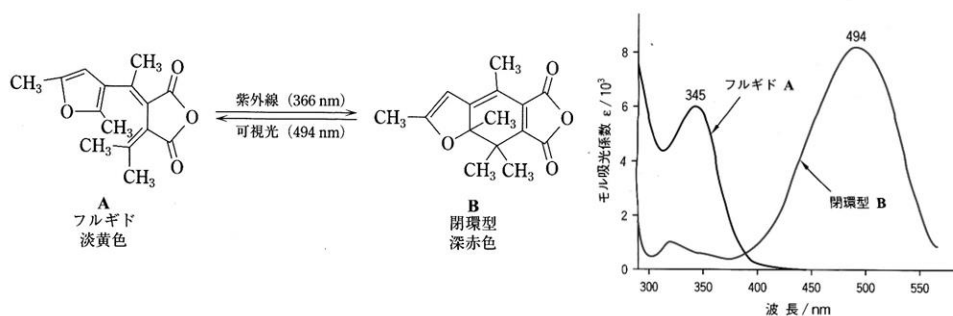
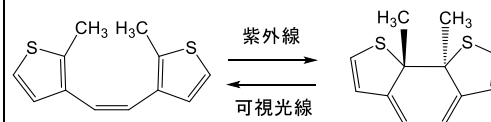


図 4-28 フルギドの電子環状反応とフォトクロミズム<sup>43</sup>

<sup>42</sup> 通常のコンピューターが演算処理できる 2 進法(0 と 1)に対応でき、同一材料で 2 つの状態間を特定の刺激で遷移でき、その 2 つの状態が同一条件(温度や圧力)で時間にほぼ依存せずに保持される(双安定性とよぶ)材料がメモリー材料として有望視される。フルギドの他にジアリールエテンも、電子環状反応による閉環(紫外線照射)と開環(可視光照射)を繰り返すことができ高い熱安定性をしめすことから、同じくメモリー材料へ応用する研究が進められている。



<sup>43</sup> 図の出典:

村田滋, 光化学, 東京化学同人, p.122 (2013)

ノリッシュ  
 ・Norrish反応

カルボニル基 (C=O 結合) をもつ化合物は、紫外線照射下で、C=O 結合に隣接する C-H 結合もしくは C-C 結合がホモ開裂 ( $\alpha$  開裂とよぶ) してラジカルを生成する (その後、ラジカルどうしで単結合を形成する)。もしくは、C=O 結合の O 原子が反応物や溶媒の水素原子を引き抜いて OH 基が生成する反応が起こる。前者をノリッシュ I 型反応、後者をノリッシュ II 型反応とそれぞれよぶ (図 4-29)。ノリッシュ I 型反応では、反応中間体であるラジカルが C=O 結合によって安定化される。その理由は次の通りである。まず紫外線照射下で、C=O 結合についても HOMO である O 原子の非共有電子対の電子 1 個が、LUMO である  $\pi^*$  軌道に励起される。次に、 $\pi^*$  軌道は C=O 結合の間に節をつくり、C 原子上にも励起された電子が確率的に存在できるようになるため C 原子が  $\delta^-$ 、O 原子が  $\delta^+$  となる。このとき、高い確率で項間交差が起こり、O 原子の非共有電子対のもう 1 個の電子と、 $\pi^*$  軌道にある電子のスピンの平行になる。ラジカルは、この三重項状態と共鳴することで、反応中間体として安定化するのである (図 4-29(a))。

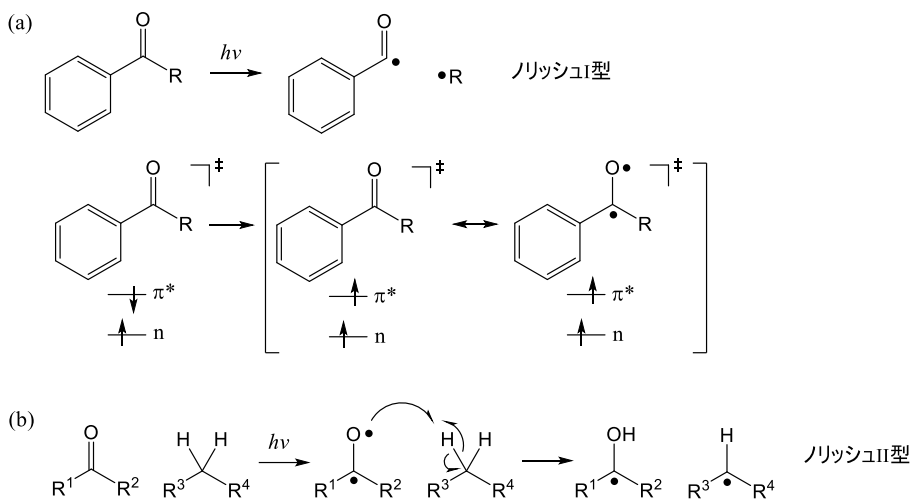


図 4-29 ノリッシュ反応

例えば、ベンゾフェノン  $C_6H_5-C(=O)-C_6H_5$  に紫外線照射すると、一酸化炭素 CO が脱離してビフェニル  $C_6H_5-C_6H_5$  が生じる反応は、ノリッシュ I 型反応で説明される (図 4-30)。なお、ベンゾフェノンのアルコール溶液に紫外線照射すると、ベンゾフェノンを取り囲む溶媒のために、ノリッシュ I 型反応で生じるようなラジカルは対になって消失しノリッシュ I 型反応はほとんど起こらない (かご効果とよぶ)。一方で、三重項状態で O 原子が不対電子をもつことから、溶媒から H 原子を引き抜いて共有結合を形成し OH 基となり (ノリッシュ II 型反応)、さらに二量化する。図 4-31 のように脂肪族炭化水素に C=O 結合が含まれている場合、紫外線照射下でノリッシュ II 型反応が起こると、三重項状態の C=O 結合の O 原子が同一分子内の水素原子を引き抜いて、OH 基を生じた後に、さらに環化する (ノリッシュ-ヤン反応とよばれる) か、隣接する C-C 結合をホモ開裂して生成する C=O 結合を含む化合物と C=C 結合を含む化合物を与えることになる。

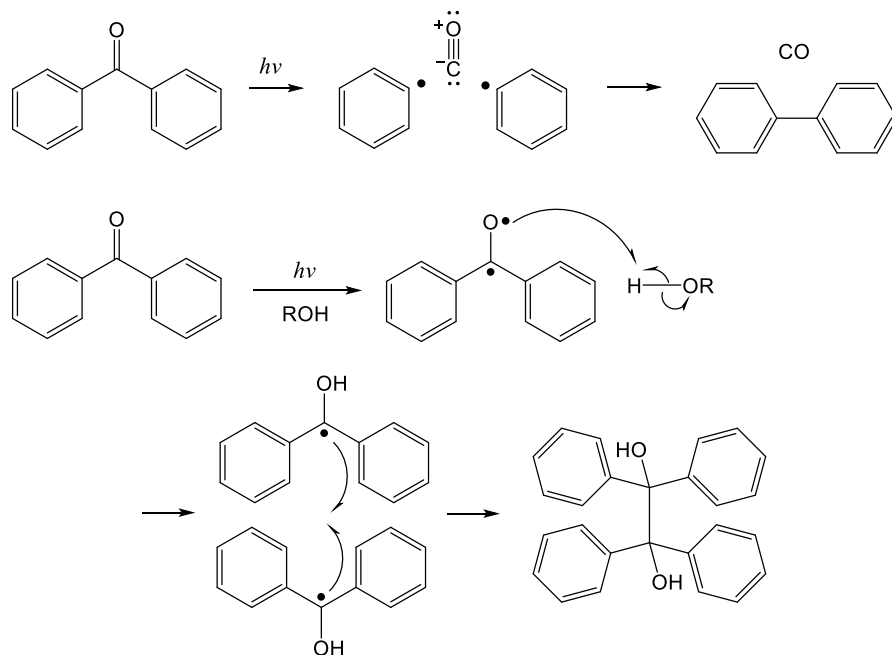


図 4-30 ベンゾフェノンの光化学反応（上段は単体での反応，下段はアルコール溶液中での反応）

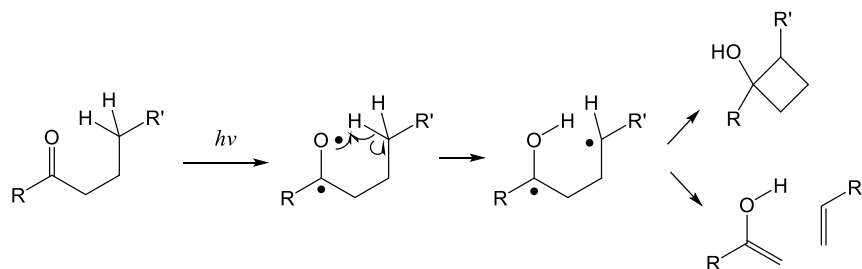


図 4-31 脂肪族ケトンの光異性化反応と光解離反応

紫外線吸収剤（日焼け止め 44 成分）として利用されている *o*-ヒドロキシベンゾフェノン<sup>44</sup>は、皮膚や樹脂の紫外線照射下での光解離反応を抑制するために、光エネルギーをその場で熱エネルギーに変換できる機能をもつ（図 4-32）。この理由は、紫外線照射下でノリッシュ II 型反応が起こると、三重項状態の C=O 結合の O 原子が同一分子内の水素原子を引き抜いて、OH 基を生じた後のビラジカルが共鳴によって安定化されるが、その場で互変異性化を引き起こして、元の *o*-ヒドロキシベンゾフェノンに戻る、という反応機構で理解されている。

<sup>44</sup>通常の日焼け止めの有効成分は、紫外線散乱剤（酸化亜鉛や酸化チタンの微粒子）と紫外線吸収剤である。

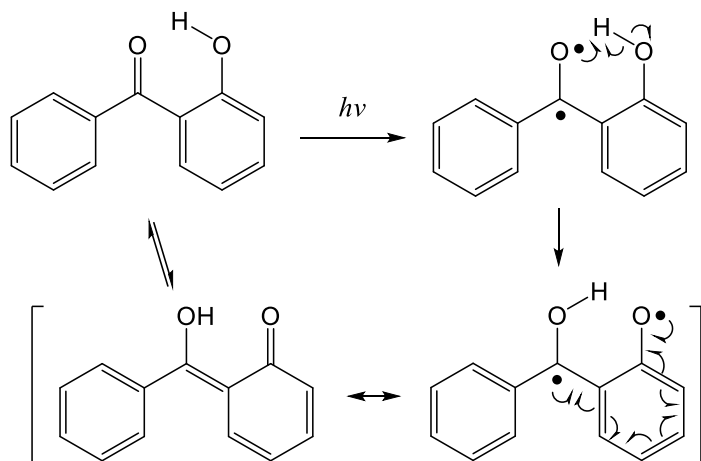


図 4-32 *o*-ヒドロキシベンゾフェノンの光化学反応

## 〔発展〕光を利用する生物機能

これまで説明してきたように、高エネルギー（短波長）の紫外線は、有機化合物の光解離反応や光異性化反応、および後続の光化学反応を引き起こす。これらの反応では（官能基にはやや選択性が認められるが）反応物に特異性がなく、複数の反応経路における遷移状態の制御も光励起状態では難しいために、恒常性や遺伝という生体状態を保ちたい場合には紫外線利用は適さない（恒常性異常や変異を引き起こす）。一方で、赤外線は低エネルギー（長波長）なので、赤外線照射下では、第2回で説明したように分子の振動運動のみが励起される（振動励起状態は振動緩和によって最低エネルギーの振動状態へ戻る）。ゆえに、化学結合を組み替える代謝反応に赤外線利用は適さない。以上より、生物が利用する光エネルギーは可視光線の波長帯が最も適しており、より高エネルギー側の青色の波長帯が特に有用である。

第1回で説明したように、地球が誕生した際、他の惑星と同じように、その重力でとどめられるガスに含まれる成分のうち、 $O_2$  が占める割合は1%に満たなかったが、原始細胞の誕生、光合成細菌の誕生に続き、ラン藻（シアノバクテリア）の繁栄（20~30億年前）を迎える頃ようやく $O_2$ 濃度は上昇し、成層圏でオゾン層が形成されるようになった（図4-33）。短波長でエネルギーの高い紫外線はオゾン層で吸収されるため、地上には可視光線から赤外線の波長帯の光がよく届くようになったのである。

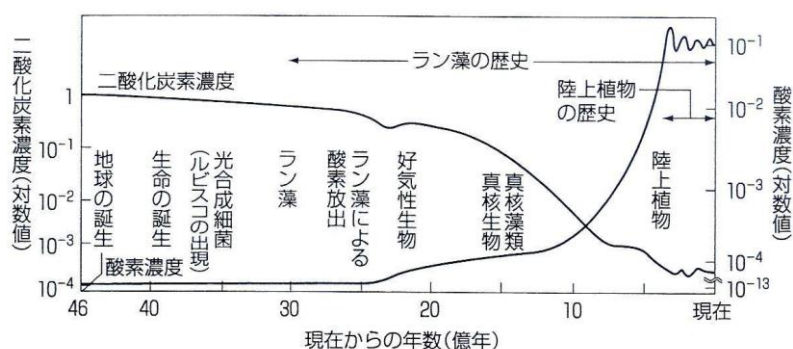


図 4-33 地球上の大気における酸素濃度と二酸化炭素濃度の推移<sup>45</sup>。

それでも地上にはいくぶんか紫外線が降り注がれる。そこで、遺伝情報伝達分子である核酸塩基が紫外線による光化学反応（図4-34）を引き起こすと、DNAポリメラーゼやRNAポリメラーゼなどの酵素が塩基配列情報を読み飛ばしたり誤って読んだりすることで遺伝子複製やRNA合成をおこなうために、遺伝に変異が起きたりタンパク質合成が異常状態となったりする。そこで、DNAの紫外線ダメージを修復する機構<sup>46</sup>が現存のどの生物にも備わっており、この機構は生物進化の早い段階で確立されてきたと考えられている。

<sup>45</sup> 図の出典：

葛西奈津子、『植物が地球をかえた!』, 2007.

<sup>46</sup> DNAフォトリアーゼのはたらき（チミン二量化の逆反応を触媒する）、もしくは、UvrABCヌクレアーゼとDNAポリメラーゼとDNAリガーゼの連鎖機構（DNA二重らせんの異常な箇所を検知、切断、再結合する機構）は、2015年のノーベル化学賞の受賞対象となった。

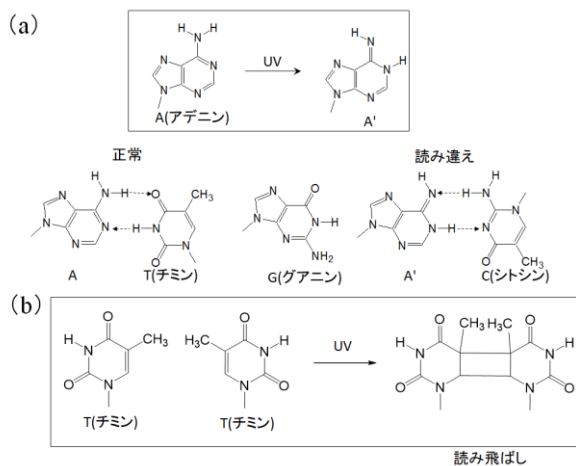
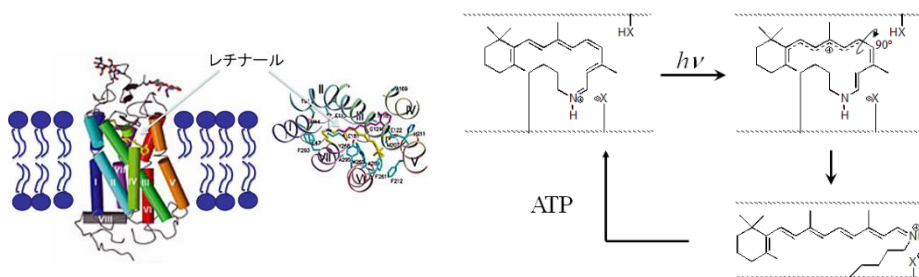


図 4-34 紫外線による(a)アデニン光異性化と(b)チミン二量化

最後に、可視光線の波長帯の光が私たちの眼球で検出される仕組みを説明する<sup>47</sup>。眼球にある網膜をなしている視細胞中の生体膜には複数種類のロドプシンという膜タンパク質が含まれている。ロドプシンは、11-*cis*-レチナールがタンパク質オプシンと結合したタンパク質である(図4-34)。ロドプシンに可視光線が照射すると、*cis*型の二重結合が回転してレチナールは全 *trans* 配置になる。このプロセスが刺激となって、神経伝達を通して脳に光の検出が伝わり、視覚として感知される。All-*trans*-レチナールはオプシンや関連タンパク質がATPを消費することで、11-*cis*-レチナールに戻る。これにより次々と網膜に到達する光子を視細胞は感知し続けることができる。

<sup>47</sup>昆虫の複眼に含まれる視細胞では、近紫外線にも応答するものが見つかっており、飛翔する昆虫は私たちヒトとは異なり4色性(紫外線・青・緑・赤)の色覚をもつことが見出されている。

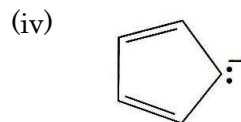
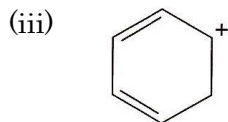
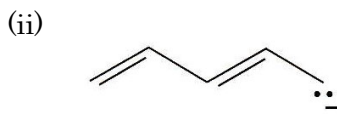
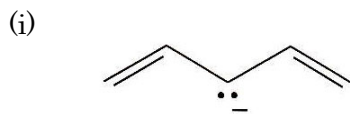
蟻川, 佐藤, 木下, *JATAFF* ジャーナル, 4, 6-10 (2016)


 図 4-33 ロドプシンの構造の模式図と11-*cis*-レチナールの光異性化反応。

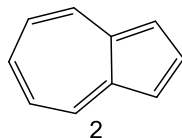
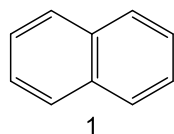
視細胞以外にも、可視光線のエネルギーを利用する仕組みを生物はもっており、植物の光合成で重要なクロロフィルを含む光合成反応中心という膜タンパク質複合体、磁場に応答するクリプトクロムというタンパク質、藻類ではバクテリオロドプシンなどが、光受容体として知られている。興味深いことに、深海生物のように太陽からの可視光線が届かない環境にある生物にもロドプシンの類似体が見つかる等、光受容体の生物機能には未解明なものも多く、現在活発に研究が進められている。

**演習問題**
**[3-1]**

次のπ共役化合物のそれぞれが安定であることを共鳴法を用いて示せ。電子対の移動を巻き矢印で表すこと。


**[3-2]**

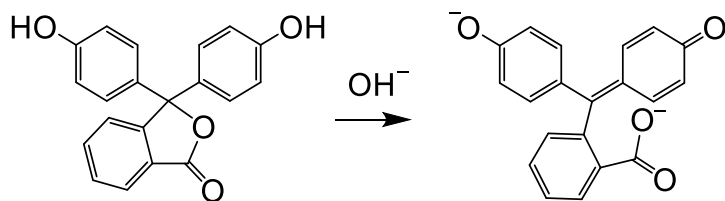
異性体どうしであるナフタレン 1 とアズレン 2 のうち極性をもつ分子はどちらか答えよ。


**[3-3]**

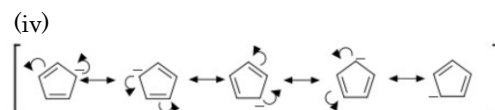
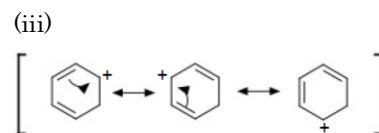
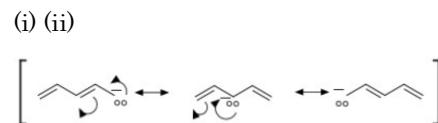
1,3-ブタジエン  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  が紫外線照射下で 2 量化する付加反応で得られる化合物の構造式を示せ。

**[3-4]**

フェノールフタレインは塩基性溶液中で、ヒドロキシ基が脱プロトン化して  $\text{O}^-$  となるだけでなく、カルボキシラート  $\text{COO}^-$  も生じる。この反応機構を示せ。電子対の移動を巻き矢印で表すこと。



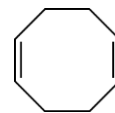
[3-1]の略解：



[3-2]の略解：

2

[3-3]の略解：



[3-4]の略解：

