



有機化合物の構造と色

MURANAKA Atsuya

村中 厚哉

理化学研究所 専任研究員/埼玉大学 連携准教授

現在では 1600 万以上の種類の有機化合物が知られている。有機化合物のうち、エタノールやジエチルエーテル、酢酸などは無色透明であるが、 β -カロテンやフェノールフタレインなどは色がついている。本稿では、身近な色をもつ有機化合物を紹介しながら、大学で学ぶ「光の吸収と放出」や「 π 共役」, 「分子軌道」の考え方を説明し、なぜ有機化合物の中に色がついているものと色がついていないものがあるのか、について説明する。

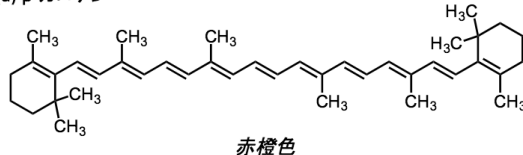
1 はじめに

有機化合物は炭素を主な構成元素とし、残りは水素、酸素、窒素、硫黄、リン、ハロゲンなどの元素から構成されている。構成される元素の種類は少ないものの、炭素原子が共有結合をつくりやすく、多様な構造をとりやすいことから、現在では 1,600 万以上の有機化合物が知られている¹⁾。私たちの身の回りには色をもつ有機化合物が多種多様に存在し、人々の生活を豊かにしている。有機化合物の分子構造と色の関係については高校化学ではほとんど学習しない。高校化学の実験で扱う色がついている物質の多くは金属元素を含む物質に由来するものであり、有機化合物といえば分子構造の違いによって特有のにおいがあるものの無色透明のものが多い。本稿では、身近な色をもつ有機化合物を紹介しながら、大学で学ぶ「吸収・蛍光スペクトル」や「 π 共役」, 「分子軌道」の考え方を説明し、有機化合物の構造と色の関係性について解説する。

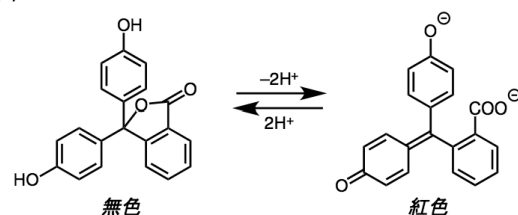
2 色をもつ有機化合物の構造

身近な色をもつ有機化合物について、図 1 にいくつかの具体例を示す。 β -カロテンはニンジンやカボチャなどに含まれる天然色素であり、炭素と水素のみから構成される。高校化学や中学理科の授業で扱うフェノールフタレインは 100 年以上の歴史がある人工の化合物であり、酸性条件と塩基性条件で分子構造が変化することで色がついたり消えたりする。私たちの血の赤色の起源となるヘムは、ポルフィリンと呼ばれる環状有機化合物に 2 価の鉄イオンが配位した錯体となっている。図 1(d) に示すフタロシアニンはポルフィリンと似たような構造をもつ人工の有機化合物であり、耐久性が高く鮮やかな青～緑色を示すために染料や顔料として古くから広く利用されている。

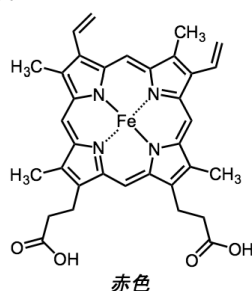
これらの色をもつ有機化合物の分子構造をよく見てみると、炭素原子やその他の構成原子の二重結合と単結合の繰

(a) β -カロテン

(b) フェノールフタレイン



(c) ヘム



(d) フタロシアニン

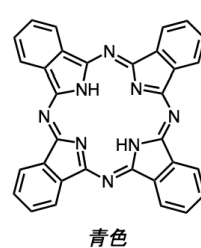


図 1 身の周りの色をもつ有機化合物の分子構造と色

り返し構造をもつものが多いことがわかる。このような 2 つあるいはそれ以上の多重結合が互いにただ 1 つの単結合をはさんでつながっている化合物は「 π 共役系化合物」と呼ばれる。

3 光と有機化合物の相互作用

3.1 光の吸収と放出

有機化合物の中に色がついているものと色がついていないものがある理由は、光と分子の相互作用から説明することができる。光は電磁波であり、電磁波にはその波長によって様々な種類がある。私たちの目に見える光（可視



光)は、波長がおおよそ 400~750 nm (ナノメートル, 10^{-9} m) の電磁波に相当し、短い波長から紫、藍、青、緑、黄、橙、赤の色に見える。有機化合物のうち、可視光をよく吸収する、または可視光をよく放出するものは色がついて見え、可視光を吸収・放出しないものは無色となる。図1で紹介したような二重結合と単結合の繰り返しが多く含まれる有機化合物は、可視光をよく吸収する。無色透明なエタノールやジエチルエーテル、酢酸などは可視光を吸収しないため色が見えない。図1(b)の左側の構造のときのフェノールフタレインは、可視光を吸収せず、可視光よりも短い波長の紫外線を吸収するために私たちの目には無色に見える。

「可視光を吸収することで見える色」と「可視光を放出することで見える色」の違いは蛍光ペンの色素を使って説明することができる。図2に市販の蛍光ペンのインクをアセトンに溶かしたときの写真を示す。太陽の光や蛍光灯の光には様々な波長の光が含まれている。私たちの目に見える色素の色は、色素がある波長領域の可視光を吸収して、吸収されない可視光を反射することに起因する。このときの吸収した光の色と見た目の色には補色の関係があり、ピンク色の蛍光ペンでは色素が緑色の光をよく吸収するために緑色の補色となるピンク色に見える。黄色の蛍光ペンの中には、黄色の補色の青色の光をよく吸収する色素が含まれている。その一方、暗い場所で可視光よりも短い波長の光(紫外線)を出す UV ランプを色素の溶液にあてると、ピンク色の蛍光ペンは黄緑色に見え、黄色の蛍光ペンは青緑色に見える。これは、色素が紫外線を吸収して、可視光線を放出することに由来し、このような光を蛍光と呼ぶ。



【ピンク色の蛍光ペン】

【黄色の蛍光ペン】

蛍光灯下
ピンク色UV ランプ下
黄緑色蛍光灯下
黄色UV ランプ下
青緑色

図2 ピンク色と黄色の蛍光ペン(上)と蛍光ペンのインクのアセトン溶液の写真(下)

色がついている有機化合物の全てが蛍光を発するわけではなく、どちらかというと蛍光を示さない、あるいは弱い蛍光を示す化合物の方が多い。例えば、図1の β -カロテン、フェノールフタレイン、ヘムは蛍光を示さない。蛍光ペンのインクの色素のように、強い蛍光を示す有機化合物の場合は、目に見える色は光の吸収と蛍光の両方の影響を受ける。蛍光を発する有機化合物の代表例としては、遺伝子工学やタンパク質工学などの生命科学の分野で広く利用されている緑色蛍光タンパク質(GFP)が挙げられる²⁾。オワンクラゲから単離される GFP は分子量が約 27,000 もあるが、緑色蛍光を発する部分の分子構造は小さく、図3に示すような π 共役系構造をとっている。

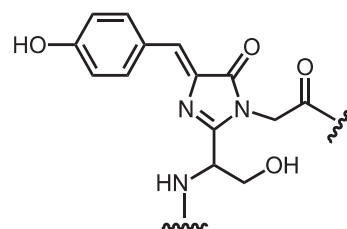


図3 緑色蛍光タンパク質(GFP)の緑色蛍光を出す部分の分子構造

3.2 吸収スペクトルと蛍光スペクトル

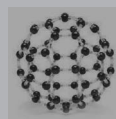
吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定することで、物質がどのような波長の光をどのくらい吸収し、どのような波長の光をどのくらい放出するかを調べることができ、物質の色の性質をより深く理解することができる。図4にピンク色と黄色の蛍光ペンの色素のアセトン溶液の吸収スペクトル(実線)と蛍光スペクトル(点線)を示す。これらのスペクトルの横軸は光の波長、スペクトルの縦軸は、吸収スペクトルの場合では吸収の強さ、蛍光スペクトルの場合は発光の強さを表す。溶媒として用いたアセトンは可視光を吸収したり放出したりしないのでスペクトルは蛍光ペンの色素に由来する。図4からピンク色と黄色の蛍光ペンの色素がそれぞれ可視領域の光を吸収・放出していること、また色素が違えば吸収・発光する波長が異なることが確認できる。

4 分子軌道による説明

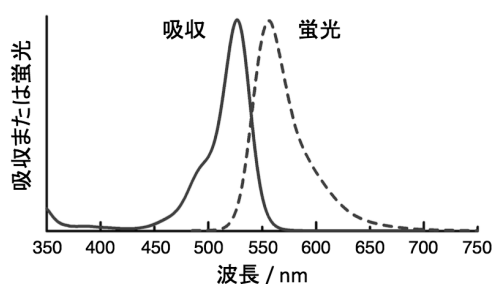
有機分子の構造中に二重結合と単結合の繰り返しが多く含まれるとなぜ可視光を吸収したり放出したりできるようになるのかについて、分子軌道の考え方を使って説明する。

4.1 電子状態と分子軌道

分子が光を吸収することは、電磁波である光の電場の振動に合わせて分子中の電子分布が共鳴して振動することに対応する。分子の電子エネルギーは量子化されているのでとびとびのエネルギーをもっている。分子の最も安定な電子状態は基底状態と呼ばれ、その次に安定なエネルギーを



【ピンク色の蛍光ペン】



【黄色の蛍光ペン】

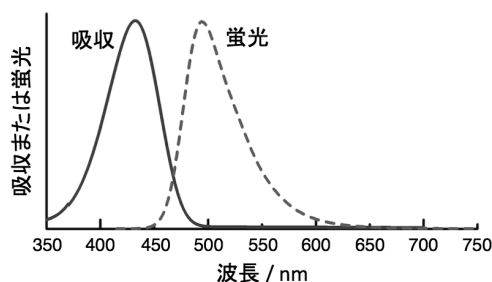
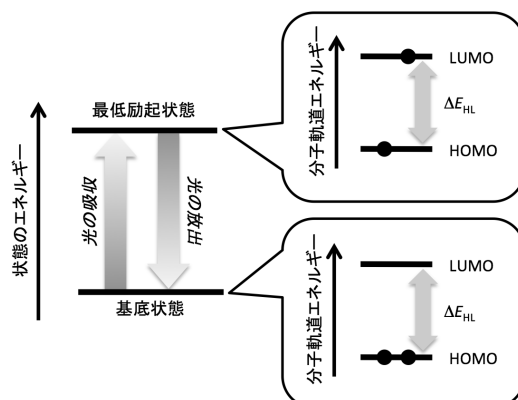


図4 蛍光ペンのインクの吸収・蛍光スペクトル(アセトン溶液)

もつ状態は最低励起状態と呼ばれる(図5)。ある分子が吸収することができる最も長波長の光のエネルギーは、基底状態と最低励起状態のエネルギー差に相当する。この状態間のエネルギー差と光のエネルギーが一致しないと分子は光を吸収できないため、それぞれの分子はある特定の領域の波長の光だけを吸収し、吸収スペクトルは図4のような一定の幅をもつスペクトルになる。多くの有機分子において、基底状態と最低励起状態のエネルギー差は紫外線の光のエネルギーに対応するが、色をもつ π 共役系分子の場合はこのエネルギー差が可視光のエネルギーの範囲内となる。 π 共役系分子の蛍光の波長領域が吸収の波長領域に近い理由は、最低励起状態にある分子が基底状態に戻るときにそのエネルギー差に相当する波長の光を放出するからである。図5のエネルギー準位から判断すると吸収波長と蛍光波長が全く同じになるが、実際は基底状態と励起状態で分子の構造が変化したり、分子の周りの環境が変化したりすることによって、吸収波長に比べて蛍光波長の方が少し長くなる。

分子の基底状態と最低励起状態の電子エネルギーは、分子内の電子状態を記述する分子軌道によって求められ、多くの有機化合物では基底状態と最低励起状態のエネルギー差は最高被占分子軌道(HOMO)と最低空分子軌道(LUMO)のエネルギー差(ΔE_{HL})で近似される。この理由は、基底状態の電子状態が最もエネルギーの低い分子軌道からHOMOまで電子が詰まっているものとして表現され、最低励起状態の電子状態ではHOMOにあった1つの電子がLUMOに入ったものとして表現できるからである。その結果、分子が吸収・放出する光のエネルギーは



基底・励起状態は分子軌道に電子(●)が詰まったものとして表現される

光の吸収・放出のエネルギー \approx HOMO-LUMOギャップ(ΔE_{HL})

図5 分子が光を吸収・放出するエネルギーとHOMO-LUMOエネルギーギャップ(ΔE_{HL})の関係

ΔE_{HL} に対応し、 π 共役系化合物では色がついていない有機化合物に比べると小さい ΔE_{HL} をもっていることになる。

4.2 π 共役系の分子軌道

π 共役系化合物がなぜ小さい ΔE_{HL} をもつようになるのかについては、1,3-ブタジエンを使って説明する。1,3-ブタジエンは最もシンプルな構造の π 共役系化合物であり、2つの炭素-炭素二重結合と1つの炭素-炭素単結合構造をもつ。1,3-ブタジエンの炭素-炭素単結合の距離は1.48 Åであり、一般的な炭素-炭素単結合の距離(1.54 Å)に比べると短い¹⁾。これは両側の二重結合の π 電子(分子面に対して垂直な p 軌道にある電子)が単結合を通して相互作用していることが原因であり、このような相互作用を π 共役と呼ぶ。

図6に1つの炭素-炭素二重結合をもつエチレンと1,3-ブタジエンの分子軌道を示す。エチレンでは2つの p 軌道が同位相、逆位相で組み合わせることで、それぞれHOMOとLUMOが形成される。エチレンのHOMOとLUMOのエネルギー差(ΔE_{HL} (1))は大きく、実際にエチレンは可視光よりも非常に高いエネルギーの紫外線(165 nm)を吸収する¹⁾。1,3-ブタジエンの分子軌道は2つのエチレンの分子軌道が同位相、逆位相で組み合わせることによって合計4つになる。1,3-ブタジエンのHOMOはエチレンの2つのHOMOが逆位相で組み合わせた軌道のためエチレンのHOMOよりも高いエネルギーとなる。一方、LUMOはエチレンの2つのLUMOが同位相で相互作用してエネルギーが安定化する。このため、1,3-ブタジエンのHOMOとLUMOのエネルギー差(ΔE_{HL} (2))はエチレンのエネルギー差(ΔE_{HL} (1))よりも小さくなり、1,3-ブタジエンの吸収波長はエチレンの吸収波長よりも長い217 nmに観測される¹⁾。二重結合と単結合の繰り返し構造が長くなるとさらに ΔE_{HL} が小さくなり、図1(a)の β -カロテンくらいの長さになることで可視領域の光を

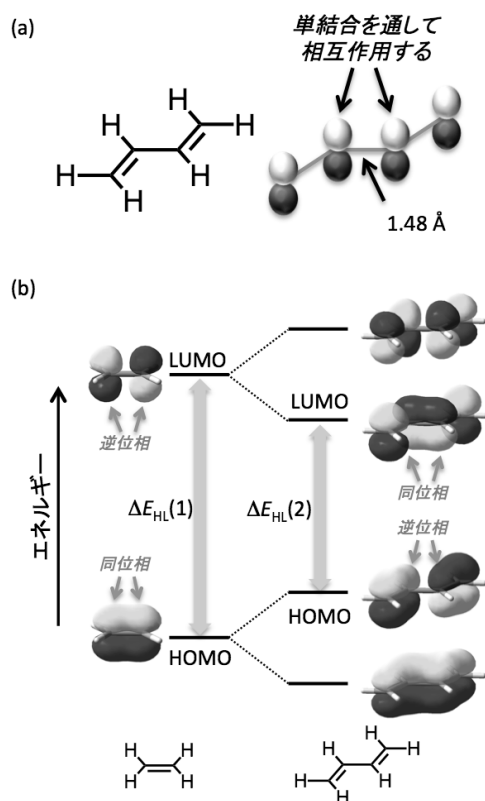


図6 1,3-ブタジエンの分子軌道

(a) 1,3-ブタジエンの分子構造と π 電子の相互作用，(b) エチレンと 1,3-ブタジエンの分子軌道とエネルギー準位の模式図。

吸収できるようになる。

炭素-炭素の二重結合と単結合を直線状にのばす以外にも分子に炭素以外の原子を組み込んだり，二重結合と単結合の環状構造をとったりすることによっても ΔE_{HL} が小さくなり³⁾，このことが色をもつ多種多様な有機化合物が存在する理由となっている。

5 カーボンナノリングの色

最後に筆者らの研究グループで現在研究を行っているカーボンナノリングの構造と色について簡単に紹介する。炭素原子がサッカーボール状に結合したフラーレンや炭素原子がチューブ状に結合したカーボンナノチューブは，半導体や医薬品への応用が期待される機能性物質である。図7に示すシクロパラフェニレン ([8]CPP) は8つのベンゼン環が単結合でつながったナノメートルサイズのリング構造をしており，フラーレンやカーボンナノチューブの部分構造となる有機化合物である。[8]CPP には二重結合と単結合の繰り返しが多く含まれるが，そのままでは可視光をほとんど吸収せず，溶液は淡い黄緑色をしている。この [8]CPP から2つの電子を取り除く (2電子酸化する) と

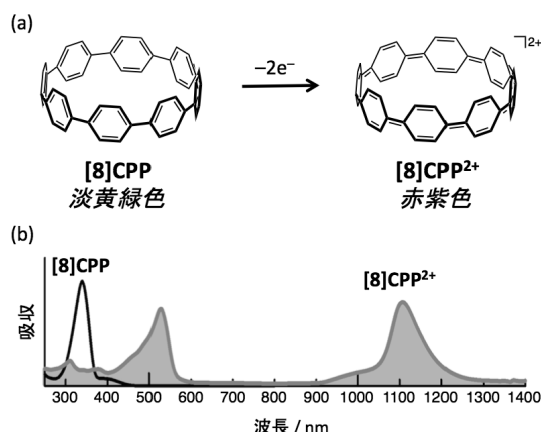


図7 シクロパラフェニレン

(a) 8つのベンゼン環で構成されるシクロパラフェニレン ([8]CPP) の2電子酸化，(b) [8]CPP の中性種と2電子酸化されたジカチオンの吸収スペクトル (ジクロロメタン溶液)⁴⁾。

溶液の色が赤紫色に変化し，可視光と近赤外光 (およそ 750~2,000 nm の電磁波) を強く吸収するようになる。近赤外光の吸収は ΔE_{HL} が非常に小さいことに対応し，[8]CPP から2つの電子を取り除くことでベンゼン環の π 電子が異なる相互作用をすることが明らかとなった⁴⁾。

6 おわりに

本稿では身近にある有機化合物を例に挙げながら有機化合物の色について解説した。有機色素は古くから基礎化学だけでなく化学工業の分野でも重要であり，現在でも次世代ディスプレイの有機 EL⁵⁾ や，生体内の分子の動きを生きたままの状態で観察するためのバイオイメーjing⁶⁾ といった最先端技術において重要な役割を担っている。本稿が色をもっている有機化合物への理解の一助となることを期待する。

参考文献

- 1) P. Y. Bruice, ブルース有機化学 (上), 第5版, 大船泰史, 香月 昂, 西郷和彦, 富岡 清 監訳, 化学同人, 2009.
- 2) 生化学若い研究者の会, 光るクラゲがノーベル賞をとった理由, 石浦章一 監修, 日本評論社, 2009.
- 3) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, 有機化合物のスペクトルによる同定法, 第5版, 荒木 峻, 益子洋一郎, 山本 修 訳, 東京化学同人, 1992.
- 4) N. Toriumi, A. Muranaka, E. Kayahara, S. Yamago, M. Uchiyama, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 82.
- 5) 森 竜雄, トコトンやさしい有機ELの本, 第2版, 日刊工業新聞社, 2015.
- 6) ここまで進んだバイオセンシング・イメージング, 日本化学会 編, 化学同人, 2012.

[連絡先] 351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1 (勤務先)