

# 光 と 化 学

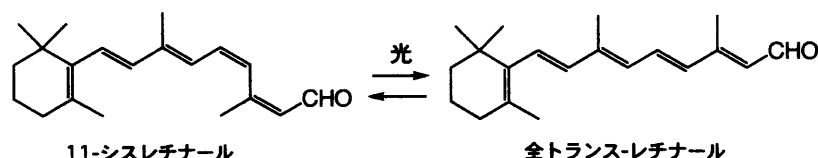
田 中 紀 之

## はじめに

光と化学という言葉聞いて皆さんはどんなことを想像されるであろうか。光というのは物理学で屈折や干渉について習うけれども、化学と何か関係があるのだろうか、などと考えられる方もいるのではないと思う。つまり、光というものに対して、かなり静的なイメージを持っている方が多いのではないだろうか。ところが、光には大きなエネルギーが内包されており、熱を加えたのではとても達成できないような様々な化学反応を起こすことができるのである。光が電磁波の一種であることは多くの方が御存じと思うが、あらゆる電磁波の中で、光こそが化学と最も密接な関係を持っている。逆に言うと、化学反応を起こしうるがゆえに、ある特定の電磁波を「光」と呼んでいるということもできるのである。

「光」という言葉の定義は科学的には実はあいまいなのであるが、簡単に「見える電磁波」ということもできる。それでは「見える」とはどのようなことであろうか。実は目の中では以下に示すような化学反応が起こっているのである。左側の物質（11-シスレチナール）が光を吸収し、右側の構造（全トランスレチナール）に変化する。実際には非常に複雑なプロセスを経ているのであるが、この反応が、「見える」ことの基本になる化学反応である。この反応を起こしうる電磁波が、我々の目に「見える」のである。

ここでは、光と化学の関係について、演示実験を交えながら解説させていただく。



## 1. 光の吸収と電子の遷移

光がどのようなものかもう少し考えてみよう。図1に種々の電磁波を示したが、波長およびエネルギーの違いによって分類され、様々な名称で呼ばれていることがわかる。電磁波の波長とそのエネルギーの関係は、以下の式によって与えられる。

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (h: \text{プランクの定数}, \nu: \text{振動数}, c: \text{光速}, \lambda: \text{波長})$$

電磁波のエネルギー(E)は、波長( $\lambda$ )に反比例し、波長が短いほどそのエネルギーは高くなる。目に見える光、可視光線の波長は、だいたい400~780 nm (ナノメートル、 $10^{-9}$  (10億分の1) m) の範囲であり、赤橙黄緑青紫の順に短波長になる。赤より長波長（低エネルギー）のものを赤外線、紫より短波長（高エネルギー）のものを紫外線と呼んでいる。実際に光化学反応に利用されるのは、可視光線のみではなくより広い領域の電磁波であるが、特に紫外線から可視光線の範囲がよく用いられる。その理由は、この領域の電磁波が、原子や分子の電子遷移に相当するエネルギーを持っているからで

ある。電子遷移とは、原子あるいは分子内の電子が、ある軌道から別の軌道へ移動することを意味する。光の吸収と電子遷移の概念を図2に示すが、原子や分子が光を吸収すると、内側の安定な軌道にあった電子が、外側のより高エネルギーな軌道に遷移する。紫外線や可視光線は、この遷移に必要なエネルギーを持っているということができる。いうまでもなく、化学結合を形作っているのは分子内の電子である。化学結合を形成している電子が別の軌道に遷移することで、様々な化学結合の変換、すなわち化学反応が発現することになるのである。

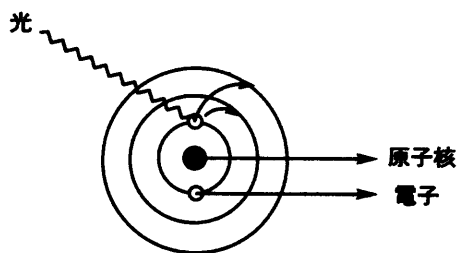


図2 光の吸収と電子遷移（概念図）

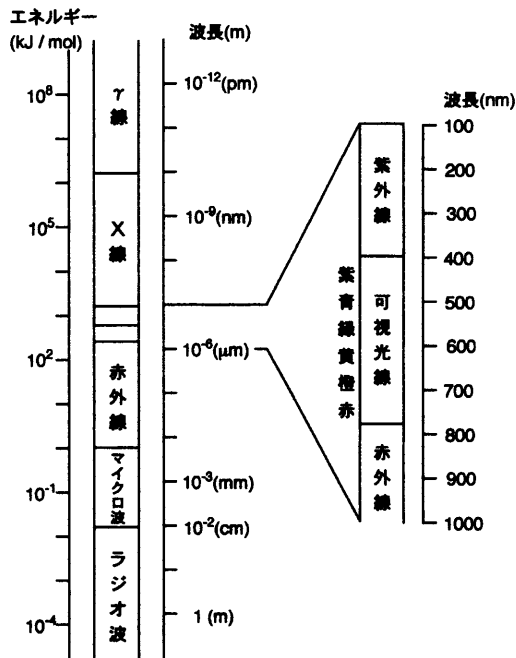


図1 光の波長、エネルギーと分類

## 2. 励起状態と蛍光およびリン光

前節で述べたように、分子が光を吸収すると電子遷移が起こり、高エネルギーな状態が生成する。生成した高エネルギー状態を励起状態と呼び、これに対してもとの安定な状態を基底状態と呼んでいる。励起状態には2種類あり、それぞれ一重項励起状態および三重項励起状態と呼ばれている。基底状態と2つの励起状態の関係を図3に示すが、2つの励起状態では、互いに電子のスピン状態が異なっている。電子スピンについて簡単に説明しよう。電子は負の電荷を有するだけでなく、固有の磁場を持っている。要するに小さな磁石である。荷電粒子が回転すれば磁場が生じることになるので、電子に固有のこの磁氣的性質のことを、回転つまりスピンとよんでいるのである。電子スピンのには、2

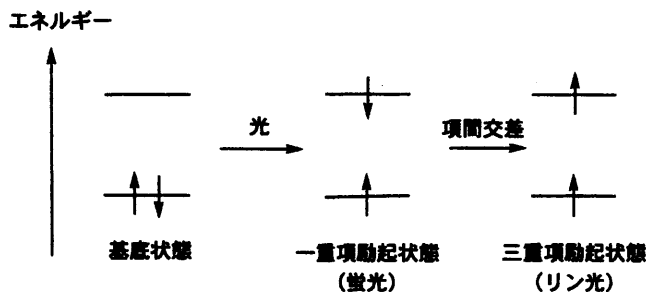


図3 光照射による励起状態の生成  
水平な直線は電子の軌道を表し、矢印はその軌道に入っている電子およびそのスピンを表す。上にあるほど軌道のエネルギーは高い。

種類の状態しか存在しない。右回りと左回りというような表現をされる場合もあるが、図にあるように上向きと下向きの矢印で表現する場合も多い。基底状態の分子では、反対のスピンを持つ1対の電子が1つの軌道に収容され、互いの磁場を打ち消し合っている。この分子が光を吸収すると、まず最初に、スピンの向きはそのまま、1つの電子がより高いエネルギーの軌道に収容された一重項励起状態が生成する。続いてスピンの反転が起こると三重項励起状態になるが（これを項間交差という）、その生成しやすさは分子によって異なり、ほとんど生成しない場合もありうる。このようにして生成した励起状態から、分子は化学反応を起こしていくわけであるが、エネルギーを失ってもとの基底状態にもどる分子も多く存在する。高エネルギーの励起状態から基底状態にもどる場合、当然エネルギーの放出が起こるが、これには熱として放出される場合と、光の吸収とは反対の、発光という現象になって現れる場合とがある。これらの発光のうち、一重項からの発光を蛍光と呼び、三重項からのものをリン光と呼んでいる。発光現象が観測されるかどうかは、分子の構造やおかれた環境などに大きく左右されるが、様々な化合物が効率のよい発光を起こすことが知られている。励起状態は不安定な高エネルギー状態であるから、その寿命は非常に短い。一般に常温では、一重項の寿命はピコ～ナノ（1兆分の1～10億分の1）秒の範囲、三重項はナノからマイクロ（～100万分の1）秒の範囲である。三重項の方がより長い寿命を持つのは、基底状態にもどるのにスピンの反転が必要があるからである。寿命が長いということは他の分子と出会ってなんらかの相互作用をする可能性が高いことを意味しており、エネルギーを奪われやすくなる。従って三重項励起状態を高い確率で生成するような分子においても、ただ光照射するだけではリン光が観測されない場合がほとんどである。光化学反応を起こす源である励起状態がどのようなものであるかに光化学者は大変興味を持つが、これらの発光は励起状態に関する多くの情報を与えてくれるのである。以下にいくつかの有機化合物の発光の観測例を示すが、発光現象自体はわれわれが日常的に接しているものである。当然蛍光灯からは蛍光が出ているし、テレビのブラウン管の光も蛍光である。発光の原理を理解したり、化合物によって発光の色や強度が異なること、また、紫外線を照射して、有色の発光が見られる点などに注意するべきである。

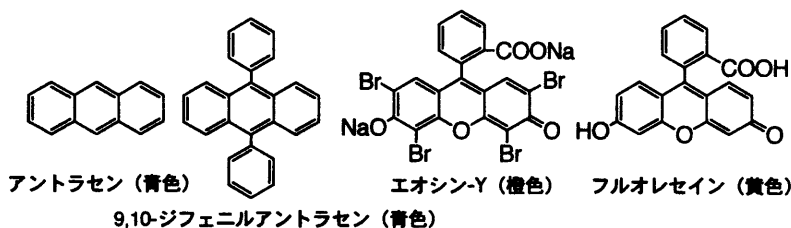
## 実験1 蛍光およびリン光の観測

これらの化合物の発光を観測するためには紫外線の照射が必要であるが、ブラックライトと呼ばれる紫外線ランプが安価に市販されており、卓上スタンド等に装着して使用可能である。ただし、市販のランプにはその波長が254nm（殺菌灯あるいは滅菌灯などと呼ばれている）のものがあ、これは使用するべきではない。この波長だと試験管などの通常のガラスを透過しないし、光のエネルギーが高すぎて目や皮膚を傷める。波長は350nm付近のものを使用する。また、観測は暗幕などを用いできるだけ暗い所で行う。

### ○蛍光の観測

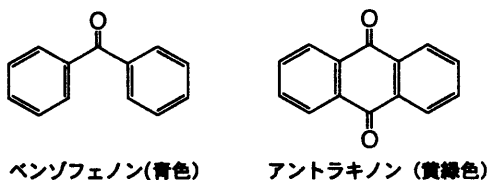
試験管に15mlのエタノールを入れ、これに以下の化合物を5mg程度溶かす（蛍光を見るだけであるから、全て溶解させる必要はない）。これにブラックライトをあてる。ライトは人の方に向けないようにする。比較のためにエタノールのみを入れた試験管を用意するとよい。暗所で観測するとすぐに

わかることだが、Yシャツなどの白い衣料が強く発光する。蛍光剤が発光するためであるが、これは白をより白く見せるためにほとんどの洗濯用洗剤に含まれているものである。



### ○リン光の観測

リン光を単純な光照射で観測するのは困難である。分子間の相互作用を小さくするため、分子運動を極力押さえる必要がある。以下に示すEPAのような剛性溶媒と呼ばれる溶媒を用い、極低温で観測する。透明あるいは広口のデュワーびんを用意し、液体窒素をためておく。試験管に15mlのEPA (ジエチルエーテル：イソペンタン：エタノール=5：5：2 (体積比)) を入れ、これに下記化合物を30mg溶かす。ブラックライトをあてながら液体窒素に浸す。常温では発光は見られないが、温度が下がるにつれて徐々に発光を示すようになる。



## 3 光による化学反応

いうまでもなく光による化学反応は多岐にわたっており、全体を見渡すのは不可能である。ここでは、典型的な光化学反応である、光による結合の開裂反応と、電子移動反応の2つを例にあげて解説する。

### 3.1 光による結合の開裂

分子が光を吸収し、電子遷移が起こることから光化学反応は開始される。分子内の安定な軌道にある電子が、より高エネルギーの軌道に昇位することが反応の原因になるわけであるが、ここで少し、分子内の電子の軌道について触れておこう。最も単純な場合、すなわち2つの水素原子が共有結合し、水素分子が形成された場合の考え方を図4に示した。両端に結合前の2つの水素原子、まん中に生成した水素分子が表わしてある。分子の軌道 (分子軌道) は、2つの原子の軌道 (原子軌道) の重なり合いによって表わすことができるのだが、この重なり合いによって、分子の中には結合

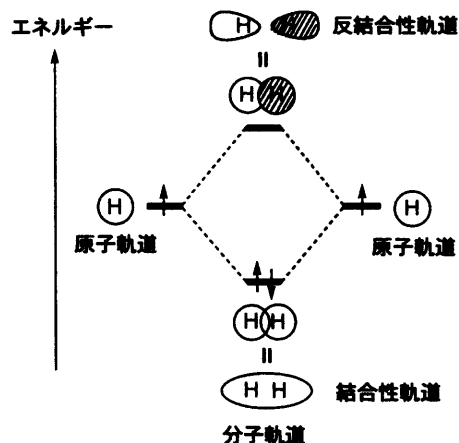


図4 分子軌道の概念図

2つの水素原子 (両端) の軌道 (原子軌道) から形成される水素分子 (中央) の軌道 (分子軌道)。2つの電子は低エネルギーの結合性軌道に収容され、共有結合を形成する。

性軌道および反結合性軌道と呼ばれる2つの軌道が形成される。結合性軌道は低位にある安定な軌道であり、反結合性軌道は高位にある不安定な軌道である。結合性の軌道においては、原子軌道の重なり合った部分で電子の存在する確率が高くなる。負電荷の電子が正電荷を持つ2つの原子核の間に存在することで、2つの原子が結び付けられるようになるわけである。これに対して反結合性の軌道においては、原子軌道の重なり合った部分で電子の存在する確率が低くなる。したがって電子は2つの原子の間ではなく、外側に存在する確率が高くなっている。分子が安定に存在している状態では、2つの電子は結合性軌道に入り原子どうしを結び付けているが、光が吸収され電子遷移が起こって反結合性の軌道に電子が収容されるようになると、2つの原子核の正電荷は互いに反発し合い離れていく。すなわち結合が開裂するのである。多くの光化学反応ではさらに複雑な経路を経て反応が進行するが、基本的には、光吸収による結合の開裂は以上のような理由で起こる。実際の反応例を見てみよう。

### 3.1.1 トルエンの臭素化反応

トルエンに臭素（褐色）を数滴たらし、これに光をあてると臭素の色が消える。トルエンの臭素化反応が起こり、臭化ベンジルと臭化水素が生成して臭素分子が消費されるからである。反応の経路（反応機構）を図5に示す。この反応は臭素分子が光を吸収し、結合開裂が起こることから始まる。開裂で生じた臭素原子は、対になっていない電子（不対電子）を持っている。このような化学種をラジカルと呼ぶが、ラジカル状態は不安定な場合が多く、速やかに他の原子と結合して安定な分子になるうとする。ここではトルエンから水素を奪い（水素引抜き反応）臭化水素になるが、水素を奪われたトルエンはやはりラジカル（ベンジルラジカル）になる。このベンジルラジカルが臭素分子と反応して生成物である臭化ベンジルが与えられるのだが、同時に臭素ラジカルが再生成し、また別のトルエンとの反応が起こる。この過程は何度もくり返され、臭素分子が1つ開裂しただけで非常に数多くの

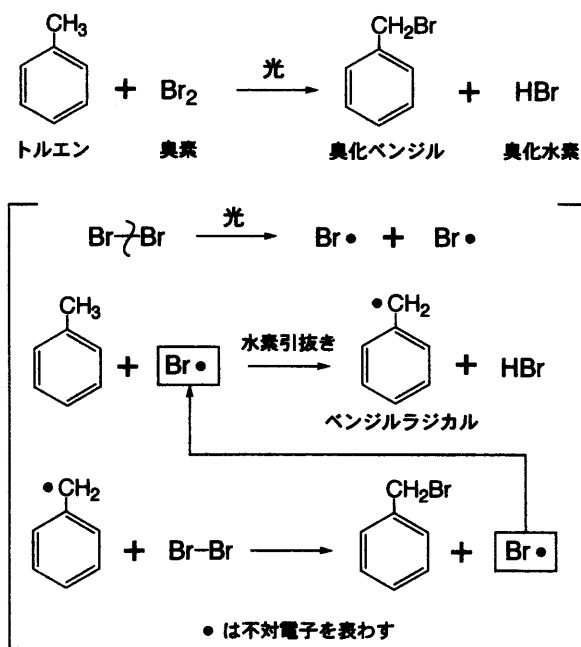


図5 トルエンの臭素化反応（ラジカル連鎖反応機構）

生成物が得られることになる。このような反応をラジカル連鎖反応と呼ぶが、繰り返しは数千～数万回に至る場合も多い。

よくいわれるオゾン層の破壊も同じ連鎖機構で起こる。成層圏に到達したフロンガスが太陽からの紫外線を受け結合開裂が起こるのだが、フロンの量は少なくとも多くのオゾンが破壊されてしまう。

## 実験2 トルエンの臭素化

この反応は目で確認できる数少ない光化学反応の一つである。試験管に15mlのトルエンを入れ、臭素を1～2滴たらす。臭素は有毒である。溶液は換気のよい所であらかじめ作っておく。また、室内光でも反応して脱色してしまう場合が多いので、溶液調製は暗いところで直前にを行い、アルミホイルを巻いて遮光しておく。これに光をあてる。暗所では臭素の色は保たれているが、直射日光にさらせば瞬時に反応し白煙を出して脱色が起こる。

### 3.1.2 ベンズピナコールの生成

この反応は最も古くから知られている光化学反応の一つである。イソプロピルアルコールにベンゾフェノン溶于し、太陽光にさらしておくとベンズピナコールが結晶になって析出する。反応はベンゾフェノンの三重項励起状態から起こる。反応機構を図6に示す。詳細な機構は少々複雑なので概略を示した。この場合反応を起こすのは炭素-酸素2重結合の部分 ( $C=O$ , カルボニル基と呼ばれる) であるが、2重結合の内の1つが結合開裂を起こしたと考えれば、前節と同じような機構で反応が始まることがわかる。ここでは分子内に2つの不対電子があるので、ビラジカルと呼ばれる。このビラジカルがイソプロピルアルコールから水素引抜き反応をする。生じたラジカルがもう1つのベンゾフェノンと反応して生成物であるベンズピナコールが得られる。生成物は2つのベンゾフェノンが結合したものである、これを二量化反応と呼ぶ。

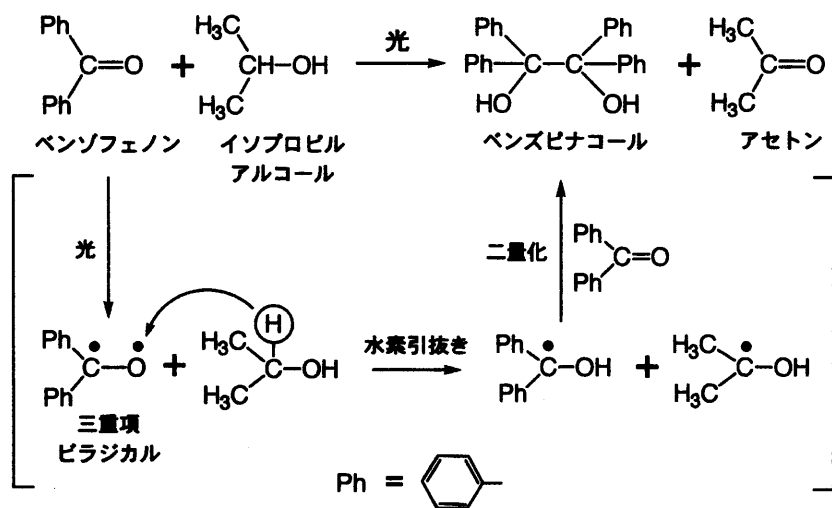


図6 ベンズピナコールの生成

### 実験3 ベンズピナコール

試験管にベンゾフェノン3 gを入れ、これに25mlのイソプロピルアルコールと酢酸1滴を加えよく振って溶かす。しっかりとゴム栓をし（温度が上昇して栓が外れる場合があるので注意する）、できるだけ効率良く光が当たるようにして直射日光にさらす。夏の日ざしの強い時期であれば数時間でベンズピナコールの無色結晶が析出し、2～3日で反応はほぼ完結する。気温が低いと原料のベンゾフェノンが析出してしまうことがあるので注意する。この実験は夏行うのがよい。同じ溶液を2本調製し、一方は暗所に保管し比較する。ろ過して生成物を得る。融点（188～189℃）を測定すれば明らかにベンゾフェノン（融点：不安定型26℃，安定型48℃）ではないことがわかる。

### 3.2 光による電子の移動

原子や分子が光を吸収して励起状態が生じると、他の原子や分子との間で電子の移動が起こりやすくなる。図7を見ていただきたい。光吸収によって生じた励起状態では、1つの電子が下の軌道から上の軌道に昇位した不安定な状態にある。もしここに、上の軌道より低い位置に空いた軌道を持つ化学種（これを電子受容体と呼ぶ）が存在すると、上の軌道からこの空いた軌道への電子の移動が可能になる。また、下の軌道より高い位置に電子の入った軌道を持つ化学種（これを電子供与体と呼ぶ）が存在すると、ここから下の軌道への電子の移動が起こりうることになる。基底状態のままではこのような電子の授受は起こり得ない。このような性質は、励起状態が一重項でも三重項でも原則的には同じである。電子の授受を伴う反応のことを酸化還元反応と呼ぶ。電子を失えば酸化であり、電子を受け取れば還元されたということになる。混合しただけでは反応しないような系であっても、光を照射すると酸化還元反応が起こるようになる場合があるわけである。このような電子移動を視覚的に認識できる例をいくつか見てみよう。

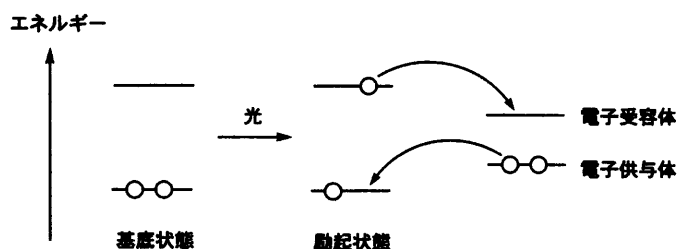


図7 励起状態における電子移動

励起状態では、上の軌道にある電子は奪われやすく、空きのある下の軌道には電子を受け入れやすい。

#### 3.2.1 アントラセンとN,N-ジメチルアニリンの励起錯体発光

N,N-ジメチルアニリンの共存下アントラセンに紫外線をあてると、N,N-ジメチルアニリンからアントラセンへ電子移動が起こる。このときその蛍光を観察すると、電子移動の一端をうかがうことができる。反応過程を図8に示す。

アントラセンをトルエンに溶かし紫外線をあてると青い蛍光が見られるが、これにN,N-ジメチルアニリンを滴下すると蛍光が青色から黄緑色に変化する。これは、励起錯体の生成によるものである。

励起錯体とは、電子移動の中間に介在する複合体のことであるが、この場合には、電子供与体となるN,N-ジメチルアニリンから、励起状態のアントラセンへ部分的に電荷が移動し、1対1の複合体が形成される。励起錯体はその名の示すように励起エネルギーを保持しているため、基底状態にもどる際に発光を起こしうる。アントラセンの蛍光が400nm付近の青い光であるのに対し、励起錯体は500nm付近の黄色い蛍光を発する。紫外線を照射しながらアントラセン溶液にN,N-ジメチルアニリンを加えるだけで、励起錯体の発光が観察できるわけである。励起錯体は発光して基底状態にもどるだけでなく、条件によっては電子移動を起こして光反応生成物を与える。

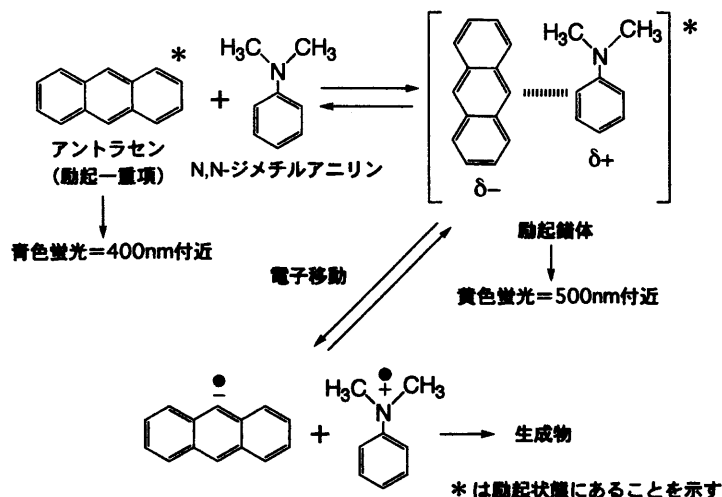


図8 N,N-ジメチルアニリンから励起アントラセンへの電子移動

#### 実験4 励起錯体発光

試験管にトルエン15mlを入れ、これにアントラセン50mgを溶かす。波長350nm付近の紫外線をあてながらN,N-ジメチルアニリン0.8mlを徐々に加え、蛍光の色の変化を見る。蛍光の観察は暗所で行う。N,N-ジメチルアニリンは刺激臭があるため換気には注意する。

##### 3.2.2 光照射によるメチレンブルーの退色

つぎに光還元による色素の退色の例をあげる。メチレンブルーは青色の色素で、滴定指示薬や生体染色に用いられる。メチレンブルーの酸性水溶液に鉄(Ⅱ)塩を加え可視光を照射すると溶液の青色が消える。しかしこれを暗所におくと再び青色が戻る。反応式を図9に示す。光を照射すると、励起状態になったメチレンブルーに鉄(Ⅱ)イオンから電子が移動し、還元されて無色のロイコメチレンブルーが生成する。同時に鉄(Ⅱ)イオンは酸化されて鉄(Ⅲ)イオンに変わる。ところがこのロイコメチレンブルーは容易に鉄(Ⅲ)イオンにより酸化されてもとのメチレンブルーにもどる反応を起こす。右向きの反応は光がない場合には進行しないので、暗所においたり光が弱かったりすると溶液は青色を帯びているが、十分な光が照射されている間だけ溶液は無色を保つことになる。



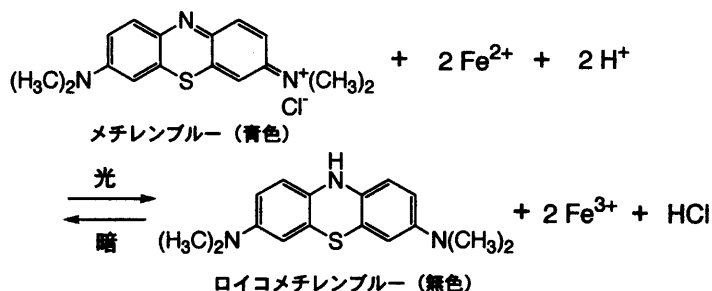
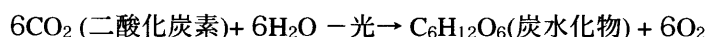


図9 光照射によるメチレンブルーの退色

## 実験5 メチレンブルーの退色

試験管に0.2mol/l 硫酸（塩酸でもよい）7mlを入れ、メチレンブルー（水和物として市販されている。何水塩でも差し支えない。そのまま用いる。）の小さな結晶1かけら（0.1mg程度）を加える。これに硫酸鉄（Ⅱ）7水和物10mgを加え良く振って溶かす。OHPのプロジェクターランプにさらし、色の変化を見る。10秒程度で青色が消失し、無色になる。ランプからはずししばらくすると、ふたたび青色になる。メチレンブルーの濃度が濃いと退色に時間がかかる。このような場合には調製した溶液をさらに希釈して用いるとよい。同様の実験はチオニンを色素として用いても可能である。

光による電子移動の例を2つあげたが、よく知られている植物による光合成も、原理的にはこのような電子移動を利用したものである。光合成は、葉緑体中のクロロフィルから、他の分子へ電子が移動することにより開始される。光合成の機構は極めて複雑で、現在も明らかにするための研究が盛んであるが、基本的には、光のエネルギーを用いて空気中の二酸化炭素を還元し、炭水化物（デンプンなど）をつくり出す反応である。



## 4 化学反応による発光

これまでは光による化学反応について述べてきたが、最後に化学反応によって光を生じる現象、化学発光について述べる。なじみのない言葉かも知れないが、ホタルや海ホタルなどの発光は、生体による化学発光の例である。その原理を図10に示した。これらは、化学反応が起こる時のエネルギーの変化を図にしたものである。それぞれの図において、左から右へ行くにしたがい反応が進んで行くと考えていただきたい。下の曲線は基底状態でのエネルギー変化を表し、上の曲線は励起状態にある場合のそれを表している。左側には通常の熱および光反応の様子を示した。熱による化学反応（熱反応）では、基底状態のまま反応が進行する。これに対して光反応では、光吸収によって励起状態が生じるが、通常は反応の途中で基底状態の方に移り、生成物に至る。これら2つの反応では、基底状態の生成物が最初から与えられるわけである。これらの反応に対し、右側に示した化学発光を伴う反応は、反応の結果生成物の励起状態が生じるような特殊な反応であり、生じた励起状態から発光が起こる。従って我々が見ている化学発光は、原系ではなく、生成物の発光である。このような反応は、非常に

限られた化合物においてのみ起こりうる。化学発光を伴う反応の多くは酸化反応であり、図に見られるように原形に比べ生成系のエネルギーがかなり低い場合が多い。もともと原系が持っている高いエネルギーが、生成物の励起状態が生じるのに重要な役割を果たしているといえる。実際の化学発光の例を次にあげる。

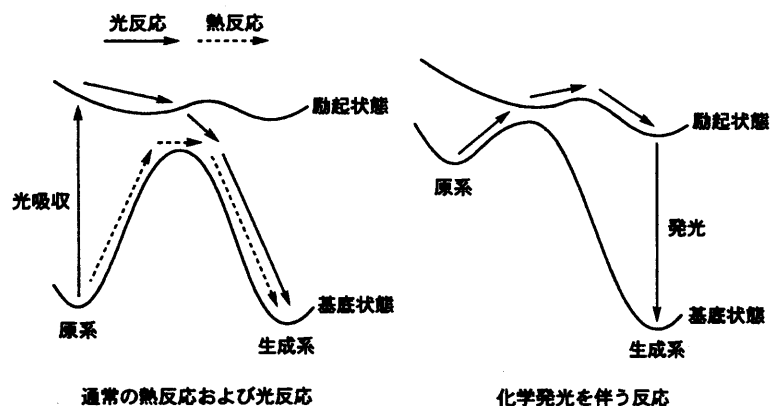


図10 化学発光の原理

反応が進行して行く時のエネルギーの変化の様子。化学発光を伴う反応（右）では、生成物の励起状態が生じる。

#### 4.1 ルミノールの化学発光

ルミノールという化合物を水酸化ナトリウム水溶液に溶かす。他方過酸化水素とヘキサシアノ鉄(Ⅲ)カリウムを含む水溶液を調製する。この2つの溶液を暗所で混合すると、青い発光が観測される。反応過程を図11に示す。少々複雑であるが、過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) により生成する過酸化物中間体が重要である。この中間体から窒素分子が脱離する際に、生成物である3-アミノフタル酸の一重項励起状態が生じ、蛍光を発するのである。自然界で見られる生物発光でも、そのほとんどが過酸化物中間体からの反応を利用したものである。

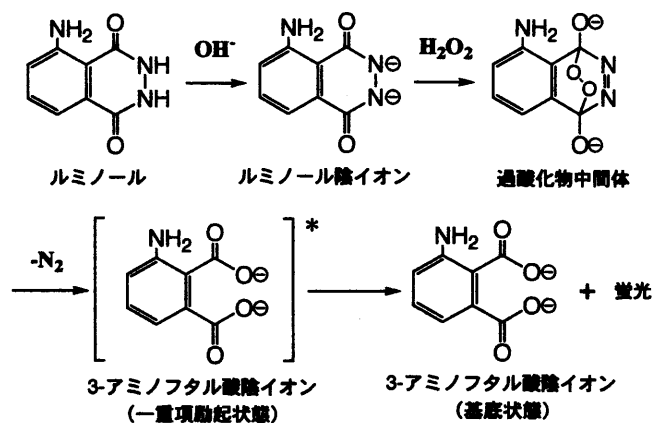


図11 ルミノールの化学発光

## 実験6 ルミノールの発光

最も簡便に化学発光を観察できる実験としてよく知られたものである。この実験方法に関しては、大学での学生実験用や教師、高校生のためのテキストがいくつか出ており、詳細はそちらを参照願いたい<sup>2)</sup>。使用する溶液は長く保存できないので、実験の直前に調製した方がよい。

## おわりに

難解な点多かったと思うが、光化学の一端に触れていただければ幸いである。なお、この講義を行うにあたっては、筑波大学名誉教授 徳丸克己先生による「光化学の世界」<sup>1)</sup>を参考にさせていただいた。この本は、日常接する様々な現象も含めて、広範な光化学の世界が平易にかたられており、より深い知識を得たい方には大変有益である。

## 参考書

1) 徳丸克己, “光と化学”, 日本化学会編新化学ライブラリー, 初版, 大日本図書 (1993) .

2) 比較的平易に書かれたものをあげておく。

日本化学会編, “教師と学生のための化学実験”, 初版, 東京化学同人 (1987) .