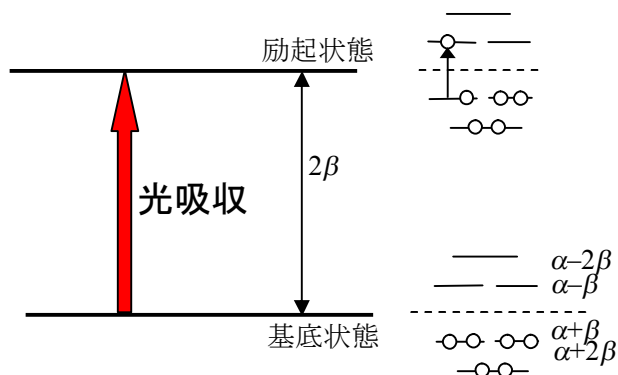


共役分子と光吸収スペクトル

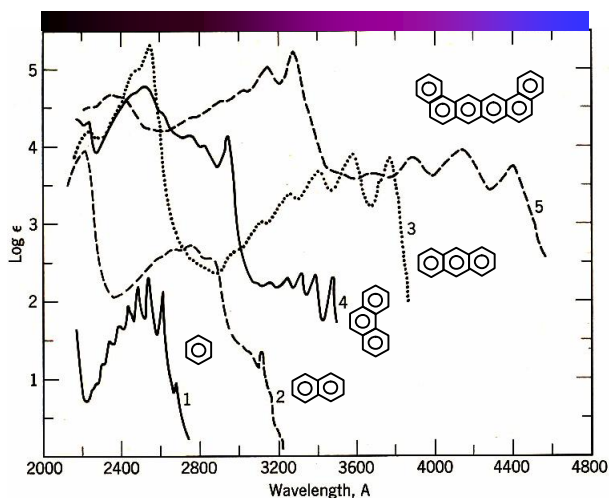
エネルギーの低い分子軌道から順に電子が詰まった状態は「基底状態」と呼ばれる。ベンゼンの場合なら下図の下側が基底状態である。これに対して、下図の上側のように、電子が HOMO から LUMO に移ってエネルギーが高くなった状態を「励起状態」という。ベンゼンでは、2つの状態での全 π 電子エネルギーは、励起状態の方が -2β だけ高い。



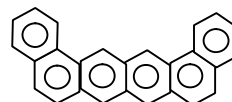
実際のベンゼンの光吸収はもっと複雑であり、より高い近似の非経験分子軌道法によってのみ正しく予言できる。ここでは、光吸収と励起状態の関係を直感的に理解するために、左図を示した。

一般に分子に光が当たると、分子はそのエネルギーを吸収して、電子を高いエネルギー状態に上げる。即ち、光吸収によって、矢印のような過程が起こる。もし、そのエネルギーが可視光のエネルギー領域である場合には、我々はその物質に色が付いていると認識する。ベンゼンではこの光吸収は260nm付近の紫外領域に起こるので、ベンゼンは着色していない。

一般に、共役する炭素原子の数が多いほど励起状態と基底状態のエネルギー差は小さくなり、数に示すように、光吸収は長波長側にシフトする。



1. ベンゼン
2. ナフタレン
3. アントラセン
4. フェナントレン
5. 1,2-9,10-ジベンゾナフタセン



芳香族の場合と同様に、ポリエンの吸収スペクトルも鎖の長さが伸びるに従って長波長に移動する。 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ のエチレンは170-180nmの真空紫外部にしか吸収が無いが、ブタジエン $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{HC}=\text{CH}_2$ では210nm付近にも吸収がある。下表は $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_{n-1}\text{CHO}$ という分子式で表されるポリエンアルデヒドであるが、その吸収波長が鎖長 n の増加に伴って長波長側に動くことが示されている。

SPECTRA OF POLYENE ALDEHYDES

$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_{n-1}\text{CHO}$	n	λ_{max}^* m μ	ν cm. ⁻¹	HMO Δm
Crotonaldehyde	2	220	45500	1.236
2,4-Hexadienal	3	270	37000	0.890
2,4,6-Octatrienal	4	312	32100	0.695
2,4,6,8-Decatetraenal	5	343	29200	0.569
2,4,6,8,10-Dodecapentaenal	6	370	27000	0.482
2,4,6,8,10,12-Tetradecaheptaenal	7	393	25400	0.418
2,4,6,8,10,12,14-Hexadecaheptaenal	8	415	24100	0.391

* In dioxane, except for crotonaldehyde, which is for an alcohol solution.