

● エチレンの三中心二電子系という言葉の説明がよくわからなかったので、補足してほしい。

→ エチレンではなく、アリルカチオンですね。ひとつの極限構造（共鳴構造）が、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ で表される分子イオンです。「中心」は分子軌道に寄与する原子。炭素が3つですね。それぞれから p 軌道を供出して、結果として3つの π 分子軌道が出来上がっています。この分子軌道（群）の中に電子が2つ入っていますので、三中心二電子という言葉を使っています。

もともとは、ジボラン (BH_3)₂ の構造のように、2つの水素が2つのホウ素との間に2本の共有結合をもつような非古典的な構造に対して、B-H-B の三中心に、電子が2つ入ってできている結合という説明の仕方をするものです。（こちら、 σ 結合を使った共鳴を許せば共鳴構造でも書くことができます。）

通常の（古典的な）結合というのは、分子軌道とはいえ、2つの原子間に局在化した軌道を考え、そこに電子が2つ入っているものを考えています。（だから、二中心二電子系です。）実際には、多くの π 共役系で、また、いくつかの σ 結合を含む系で、2つの原子核に局在化せず、もっと広がった分子軌道があり、そこに電子が入っていきます。このような結合は、古典的な（ケクレ構造のルールで書ける）構造式1つだけでは表すことができません。

● 光増感できる分子って、芳香環ついてないやつないですか？

→ 芳香環が必須ということが決まっているわけではありませんが、まあ、組み合わせとして適当な励起エネルギーをもっていなければなりません。発色団となる（可視域や近紫外域の光を吸収するような）分子では、多くの場合、 π 共役系などが必要ですので、芳香環を持つものも必然的に増えるのでは。

● アップコンバージョンの概念を説明しろといわれたら、どのように説明したらよいかわからない。

→ アップ=上方への。コンバージョン=転換。より高い励起エネルギーをもつ状態を作りだしてやることです。たとえば 600 nm で励起しているのに、それよりも短波長側、たとえば 500 nm に発光を示すなどといった現象です。分子レベルで、エネルギー保存則が成立しなければならないので、600 nm で励起された分子が、それより高いエネルギーの状態になるためには、更に、どこかからエネルギーを得る必要があります。つまり、レーザー光のように光密度の高い条件下で、1つの分子がはじめから2つの光子を吸収したり、それぞれ1つの光子を吸収して励起された励起状態の2分子が会って、一方がより高いエネルギーになりもう一方が失活するといったことが起こったり、といったことが必要になります。

卑近なたとえをしておきましょう。お小遣いが3000円しかないのに、5000円の買い物をしたいと思ったら。新たにお金を得る手段を考えるか、貯めておいてまとめて使うか、ですね。これがアップコンバージョンです。励起状態は、一般に短寿命ですので、この貯金に相当することができる（つまり、励起状態のまま存続することのできる）時間は、とても短いです。なので、通常の光源を用いていると、1つの分子が連続して2回励起される（貯金を使い果たす前に、次のお小遣いをもらう）ことはできません。

● アップコンバージョンの話の、教科書 5.5 式、 ${}^3\text{E}^* + {}^3\text{E}^* \rightarrow \text{E} + {}^1\text{E}^*$ は、一方の ${}^3\text{E}^*$ が基底状態 E に落ちるときの放射光 $h\nu$ で ${}^3\text{E}^*$ が ${}^1\text{E}^*$ に励起されるのですか？

→ そこまでの詳細な機構は示されていませんが、おそらく違うと思います。一般には、エネルギー移動において、トリビアル機構は否定されています。ここでは、デキスター機構のエネルギー移動 ${}^3\text{E}^* + {}^1\text{M} \rightarrow {}^1\text{E} + {}^3\text{M}^*$ の一変形と捉えたらよいと思います。エネルギーを受け取るのが基底状態分子 ${}^1\text{M}$ である代わりに、始めから励起三重項 ${}^3\text{E}^*$ だっただけととらえれば、今まで学習した内容と何の矛盾もでてこないはずですよ。

● 深色、浅色、濃色、淡色の効果がどういったものかわからなかった。

● 置換基効果の4つがよくわからない。

→ 説明した通りです。色素などに置換基が新たに結合したときに、もとの置換基が無い色素と比べて、吸光係数が大きくなったり小さくなったりするのが、濃色、淡色効果。極大波長が長波長、短波長へシフトするのが深色、浅色効果です。その置換基のもつ効果、ということです。HOMO-LUMO のエネルギー間隔が広がるような影響を与える置換基は、その発色団のもつ吸収を短波長側へシフトさせますので、浅色効果があるということです。

● bathochromic などの「chromic」と(元素の)クロムCrは関係ないはず?と質問しようと思ったら、クロムがギリシア語クロマ(色)からきていると辞典に書いてあった…

→ とりあえず自己完結できているようですね。元素のクロムも「chrome」です。最近だと、グーグルクロームというブラウザも台頭してきていますね。白黒(に限らず、セピアでもよいですし、1色しか使わないもの)をモノクローム monochrome と言います。モノクロという略語のクロは黒ではありません。

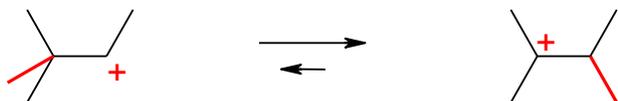
● モーブ(色素)に、より性能のよい染料が開発されたと言っていました、それはどのようなものですか?

→ <https://ja.wikipedia.org/wiki/モーブ> に載っていた話を紹介したものです。これによると「しかし、モーブはイギリスでは保守的な染料業者が多かったためあまり評価が高くなかったこと、同じようなアニリン染料であるフクシンが直後に発見されたことから大きな成功を収めたとは言いがたい。」だそうです。

● 「共役」と「カルボカチオン転移」の違いはなんですか。カルボカチオン転移では、+は、隣の炭素にしか移れないはずなのに、共役ではすべての炭素に移動できる?この理由を知りたいです。

→ まず共役というより、共鳴かな。「共役ではすべての炭素に移動できる」という概念がそもそも正しくありません。この場合は「移動できる」ではなく、はじめから「全体に広がっている」のです。たとえば、アリルカチオンでは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+ \leftrightarrow \text{CH}_2^+-\text{CH}=\text{CH}_2$ という共鳴構造で描かれますが、2つある構造を行ったり来たりするのではなく、ただ1つの構造があり、それを表すために2つの極限構造式(の共鳴式)で表現します。そのただ1つの構造というのは、ケクレ構造式のルールでは書けない形です。1番目と3番目の炭素に、同じ量の正電荷が広がっています。また、2本あるC-C結合は、ともに同じ長さで、単結合より短く、二重結合よりは長くなっています。

カルボカチオンの転移を考えると、転移の前の構造も実在し、転移後の構造も実在します。ここが大きく異なります。なので「 \leftrightarrow 」ではなく「 \rightleftharpoons 」を用いなければなりません。また、具体的な式を見てもらえばわかるとおり、電子だけではなく、原子核が移動しています。たとえば、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}^+-\text{CH}_3$ という第2級のカルボカチオンは、隣炭素原子上からメチル基が転移してきて、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ という第3級のカルボカチオンに変化しますね。



もし、この赤で書いたメチル基 $-\text{CH}_3$ が、シグマ結合の代わりに孤立電子対だったらどうでしょうか。動くものが電子しかないですが、電子は同じ構造の中で自由に動けるので、共鳴式となってしまいます。



● 「ソリトン」は、正、負の電荷が広がった状態のことですか。

→ オンという語尾で終わっていますね。フォトンなどと同じように「粒子」を意味する語尾です。ここでは分子軌道全体に非局在化しているのではなく、ある位置に局在化したパルス波として電荷が存在しており、これが移動するというイメージで説明するための用語です。孤立波とも呼ばれるようです。もっと厳密には細かい定義(というか、波の方程式だとか)がありますが、ここでは割愛します。

ソリトンという共通の概念で、いろいろな現象を説明できるようです。詳細は、教科書やウィキなどをご覧ください。<https://ja.wikipedia.org/wiki/ソリトン>