



# 初期の研究業績 「有機化合物の電子スペクトル」

Suehiro IWATA 岩田末廣 長光会, 分子科学研究所名誉教授・総合研究大学院大学名誉教授

長倉三郎先生の多岐にわたる研究業績の中から初期の業績を中心に紹介する。1945年10月に東京大学に復学と同時に東大放射線化学研究所の嘱託になり、先生は研究生活に戻られた。水島三郎教授の門下生としては異色といえる有機化合物の電子スペクトルの測定と理論的解明を研究課題と選び、対象も色素ではなく、ベンゼン置換体やカルボニル基、アミノ基などをもつ有機化合物の紫外吸収帯とその溶媒効果の測定と理論的解析により分子の電子状態を研究する分野を開拓された。早い時期から経験的・半経験的な分子軌道法と原子価結合法に基づいて理論的解析を進め、特に分子内・分子間の水素結合による吸収帯の位置と強度の変化に注目して研究された。水素受容体Oの非結合軌道 $n_o$ から水素供与体HOの反結合軌道 $\sigma^*_{OH}$ への電荷移動項が水素結合に寄与している<sup>1)</sup>と指摘し、電子スペクトル、振動スペクトルの変化を解析された。水素結合への「共鳴」の寄与はCoulsonの“Valence”(1952年)等に記されていたが、この論文は電子供与軌道・受容軌道を明確にして摂動論により定式化し、構造・スペクトルの変化を論じた最初の論文である。さらに、置換芳香族化合物の紫外スペクトルには、吸収帯のシフトでは説明できない置換基に依存した吸収帯が出現することを実験的に示し、さらに半経験的配位相互作用法によって「分子内電荷移動」遷移と帰属し、新しい吸収帯の出現とスペクトルシフトを統一的に解析された。1960年代には、置換基効果や水素結合についての先生の理論の検証のため、坪村宏(大阪大学名誉教授)、田仲二郎(名古屋大学名誉教授)、木村克美(分子科学研究所名誉教授)、茅幸二(分子科学研究所元所長)とともに、160 nmまで測定できる真空紫外分光器を物性研(気体・溶液・液体)と理研(固体・結晶)で製作し、多くの成果をあげられた。

J. N. Murrell (Sussex大学)は、“Selected Papers of Saburo Nagakura”に寄せた手紙の中で、「分子内電荷移動」論文を適切に位置づけている。「1954年、長倉と田仲は

1 置換ベンゼンのエネルギー準位に関する論文を出版した<sup>2)</sup>。ニトロベンゼンの2600 Åの吸収帯をベンゼンの最高被占軌道からニトロ基の最低空軌道への電子の移動による遷移と帰属し、R. S. Mullikenの分子錯体における言葉遣いを準用し、分子内電荷移動遷移と呼んだ。脚注では、アニリンやチオフェノール等でも同様な電荷移動遷移の存在を示唆している。このことは、私がLonguet-Higginsの指導下で進めていた博士論文よりも、彼らの研究が先行していたことを意味している<sup>3)</sup>。長倉先生はこれらの研究を携え、1955年にシカゴ大学のMulliken研究室LMSSに加わり(Mullikenは“volunteered to come”と表現<sup>4)</sup>)、1年余研究生活を楽しまれた。LMSSは当時黎明期にあった量子化学研究の中心であり、滞在あるいは訪問した多くの分子分光・量子化学研究者の知己を得られた。Murrellもその1人で、1954年の論文を知って驚いたのである。1961年にはOxfordで開かれた量子化学国際会議に出席されている。また、先生は量子化学のInternational Academy of Quantum Molecular Chemistryのメンバーに選ばれている。先生は実験研究者であるとともに電子状態理論研究の先駆者の1人でもあった。

研究室の中で芽生えた課題を長期にわたって発展させられた。例えば、松崎章好が見いだした気体CS<sub>2</sub>の蛍光に対する磁場消光を契機に、林久治、谷本能文らの協力を得て、スピン化学という新分野を開拓された。筆者自身の博士論文であった分子錯体特有の「電荷移動三重項状態」からの燐光スペクトルの研究も、過渡ESRや過渡吸収の研究へと発展させていただいた。

- 1) K. Nukasawa, J. Tanaka, S. Nagakura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1953**, *8*, 792.
- 2) S. Nagakura, J. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 236.
- 3) J. N. Murrell, *Proc. Phys. Soc.* **1955**, *A68*, 969.
- 4) R. S. Mulliken, *Life of A Scientist*, Springer-Verlag, **1989**.

© 2021 The Chemical Society of Japan