

## 紫外可见光吸收与有机化学结构的关系

### —探寻有机化合物带有各种各样颜色的原因—

染料和色素等世上的有机化合物带有各种各样的颜色，让我们赏心悦目。这些颜色是怎样产生的呢？有机化合物带有颜色的原因与它的结构有着密切的关系。色彩与结构间存在着简单

的规律，了解了这个规律就可更深地了解物质。本文根据使用本公司紫外可见光分光光度计 UV-2550 的测定例说明有机化合物与颜色的关系。

#### ■共轭双键结构与吸收峰的关系

有机化合物中存在许多具有共轭双键(由一个单键隔开的两个双键，以下称共轭系)结构的化合物。世上有机物质带有各种各样颜色，实际是这种共轭系起重要的作用。

将3种有机物质苯、萘、蒽溶于甲醇中，分别测定它们的吸收光谱，各测定结果如图1所示。共轭系越大，它的吸收峰越偏向右方(长波长侧)。图2表示上列物质的结构。

表1是各种有机物质的吸收峰和摩尔吸光系数。摩尔吸光系数表示光吸收程度的指标，它的值越大，吸收越强。从表中可知，共轭系越大，「它的吸收峰越向长波长侧偏移，同时吸收峰也越大(光吸收的程度增加)」。(请注意：这次测定中的调整了浓度，使峰高几乎相同。)

本文将特别聚焦于「吸收峰偏向长波长侧」的性质上进行考察。这样，在有机化合物的紫外、可见光吸收方面，存在「共轭系越大，吸收峰越向长波长侧偏移」这样的简单而美妙的规律。

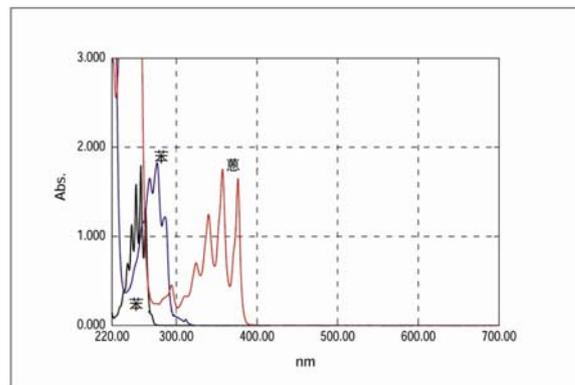


图1 苯、萘、蒽的吸收光谱

表1 各种有机物质的吸收峰和摩尔吸光系数

物质	吸收峰	摩尔吸光系数
乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	180nm	10000
1, 3-丁二烯	217 nm	21000
维生素 A	328 nm	51000
$\beta$ -胡萝卜素	450 nm	140000
苯	255 nm	180
萘	286 nm	3600
蒽	375 nm	7100
萘并萘	477 nm	11000

(摘自「颜色的科学」培风馆)

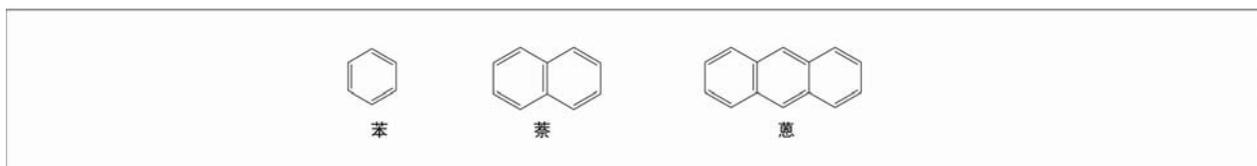


图2 苯、萘、蒽的结构式

## ■β-胡萝卜素的吸收光谱

比较了β-胡萝卜素与苯的吸收光谱(图3)。β-胡萝卜素如图4所示具有非常大的共轭系,因此吸收峰向长波长侧偏移,它的峰位置直达可见光区域(400nm-700nm)。从图3中可知,主要吸收400nm-500nm之间的光,因此,只吸收蓝光,我们看到是剩下的绿、红系的混合色,从它的结果可知,β-胡萝卜素映入我们眼中的是红、黄色系的颜色。这也表现出「共轭系越大,吸收峰越向长波长侧偏移」的规律。

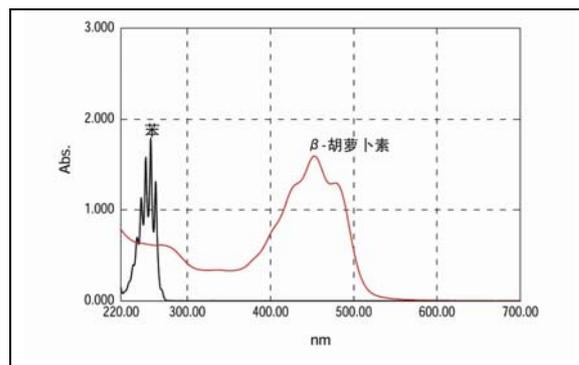


图3 β-胡萝卜素和苯的吸收光谱

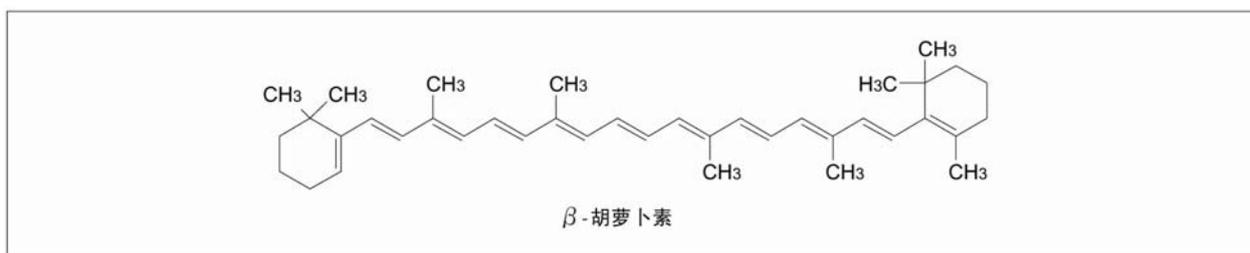


图4 β-胡萝卜素的结构式

## ■食用色素的吸收光谱

测定了食用色素的红色102号和蓝色1号的吸收光谱(图5)。食用色素也一般具有如图6的大共轭系,因此,吸收峰向长波长侧偏移。由于全部峰都包括在可见区域,所以两种色素都显出颜色。

红色102号由于主要吸收红色以外的光,只有剩下的红色进入我们眼中映出红色。蓝色1号由于吸收红、绿系的光,蓝色映入眼中。

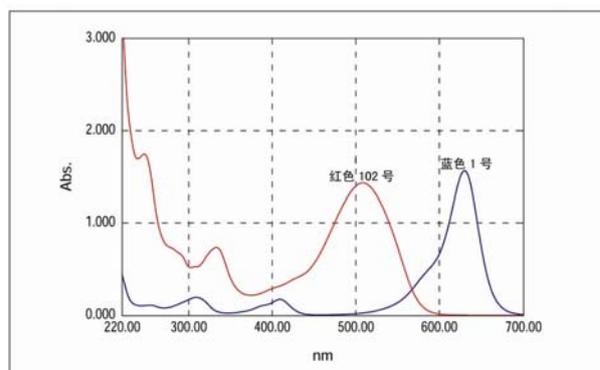


图5 食用色素的红色102号和蓝色1号的吸收光谱

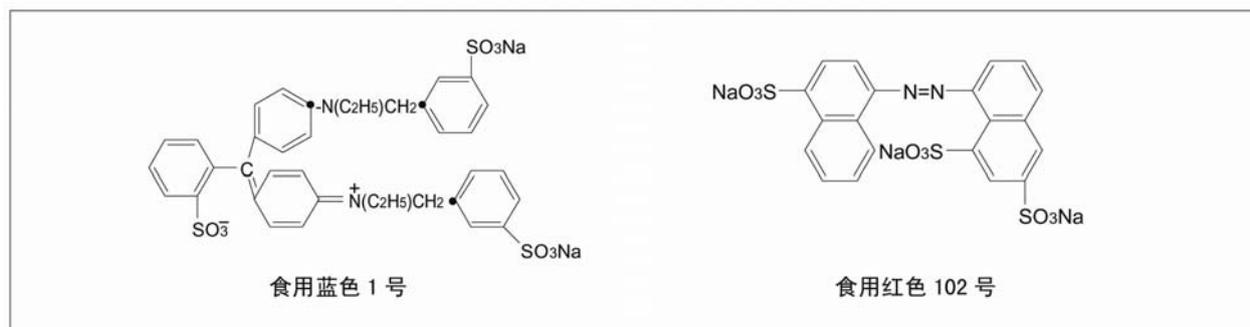


图6 红色102号和蓝色1号的结构式

## ■ 酚酞的非常有趣的变化

观察著名的酸碱指示剂酚酞的非常有趣的变化。酚酞在酸性下无色，在碱性下变红色，是颜色变化的物质，究其原因，实际是与该物质的构造有关。图 7 所示是在酸性下和碱性下酚酞的吸收光谱，图 8 中表示酸性、碱性下构造的不同。

碱性时分子全体中共轭系扩展，而酸性时中心的碳原子上的共轭系断开，成为只有 3 个苯环的共轭系。因此，碱性时，共轭系大，向长波长侧偏移大，呈现颜色，而酸性时，只在紫外区域内有峰，呈现无色。

酚酞像这样它的结构根据酸性、碱性而变化，分别显示出不同的颜色。

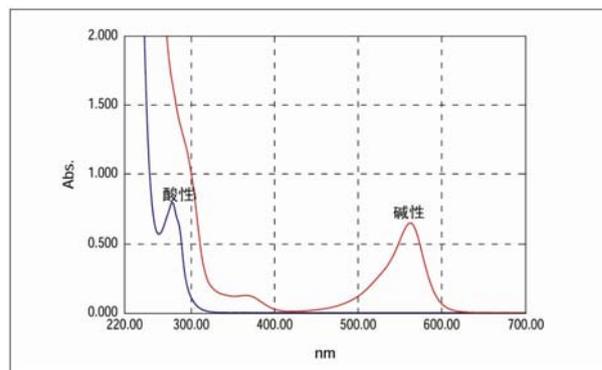


图 7 酚酞的吸收光谱

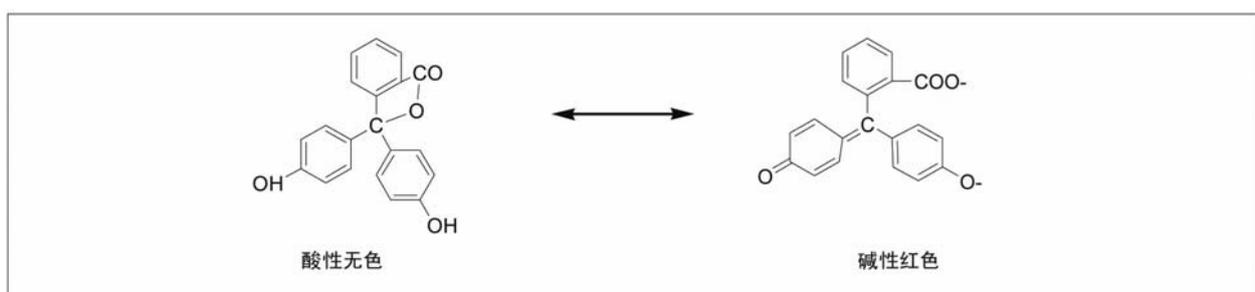


图 8 酸性、碱性下的构造不同

## ■ 官能团的影响

上面，主要以共轭系为中心进行了讨论，但是，由于各种官能团的存在，吸收峰也会受到若干影响。观察一下官能团的影响有多大。

苯、酚、P-硝基苯酚的吸收光谱如图 9 所示。由于官能团对共轭系 (n 电子系) 的微妙影响，吸收峰出现在多少偏离苯的位置上。但是，不仅羟基 ( $\text{OH}^-$ ) 和硝基 ( $\text{NO}_2^-$ )，而且其它官能团给与吸收峰的偏移影响不像共轭系那么大，基本上不是在 400nm 以上的波长区域出现峰的原因。巨大的共轭系是唯一有机物质带有颜色的原因。

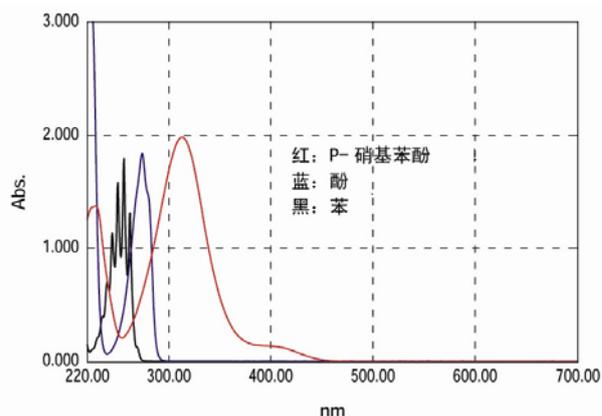


图 10 酚、P-硝基苯酚的结构式

## ■药品泼尼龙的吸收光谱

对苯与用作药品的泼尼龙的吸收光谱做了比较。

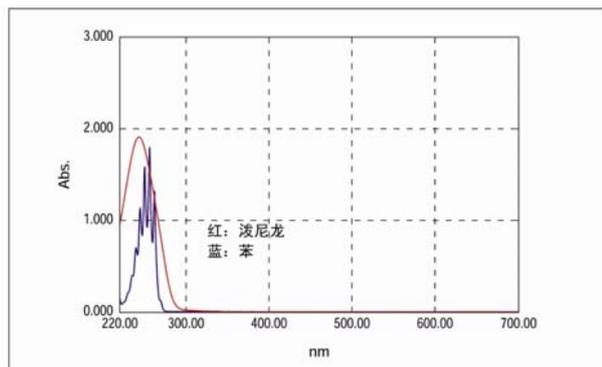


图 11 泼尼龙、苯的吸收光谱

泼尼龙由于分子骨架大，而共轭系少（共轭系的大小与苯相同），吸收峰几乎在与苯相同的位置出现。

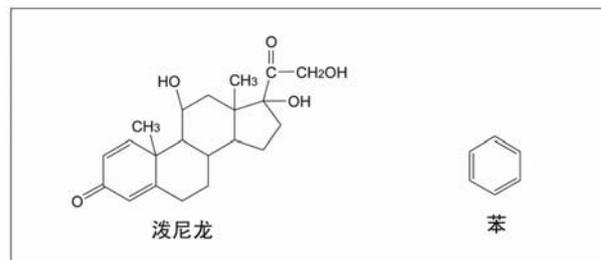
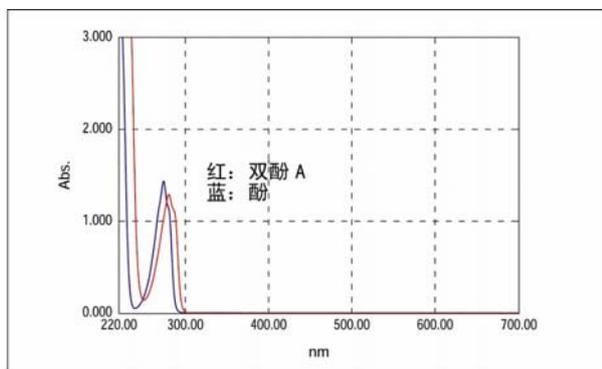


图 12 泼尼龙、苯的结构式

## ■环境激素、双酚 A 和酚的关系

对作为环境激素而著名的双酚 A 与酚的光谱做了比较。双酚 A 乍看具有大的共轭系，而实际在中央的碳原子上共轭系断开。即，左右各个苯环内形成封闭形，没有扩展到分子整体。它的结构类似将两个酚结合而成。



由此设想「双酚 A 的吸收峰位置是否与酚几乎一致？」，这个设想是正确的，如图 13 所示峰几乎一致。

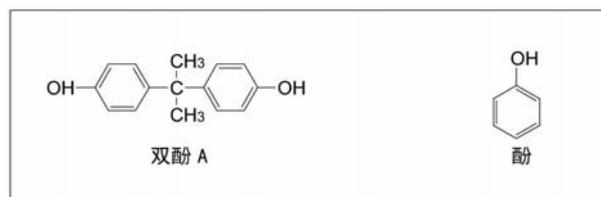


图 14 双酚 A 和酚的结构式

## ■向长波长延伸的理由—初步的物理解释

有共轭系时为什么大的吸收峰向长波长侧延伸。如果要严密地说明理由，就必须适用量子力学，但这里尝试做初步解释。

紫外、可见吸收与电子的迁移有关。电子迁移是指电子的运动状态向别的运动状态转变。光具有波和粒子二性质，而这里将光看作粒子（光子）。1 个光子具有的能量已知为  $hc/\lambda$ 。（ $h$  为空白常数， $C$  为光速度， $\lambda$  为波长）。

共轭系中存在多个  $\pi$  电子，但这个  $\pi$  电子比

起形成分子骨架的  $\sigma$  键电子，具有非常易动的性质。这样的  $\pi$  电子如果遇到光子碰撞，它的运动状态轻易地转变为别的运动状态。即使势弱的（能量小的）光子，也能比较简单地改变  $\pi$  电子的运动状态。共轭系越大， $\pi$  电子越发易动，即使小能量的光子也可充分引发迁移。迁移是光子能量向电子状态能量转换，表示光被电子吸收。

光子的能量所谓小，是  $hc/\lambda$  小（ $h$  和  $c$  为常数），这意味着  $\lambda$  大。 $\lambda$  是吸收波长，因此，共轭存在时，在  $\lambda$  大的区域，即长波长侧出现峰。