

紫外可視吸収と有機化学構造との関係 有機化合物がさまざまな色をつける原因をさぐる

Examining Relationship between Absorption in Ultraviolet and Visible and Structure of Organic Compounds

染料や色素など、世の中の有機化合物は、さまざまな色をもち私たちの目を楽しませてくれています。これらの色は、いったいどのようにして生じるのでしょうか。有機化合物が色をつける原因は、その構造と密接に関係しています。色がつくことと構造の間には、簡潔な法則があり、その

法則を理解することで、物質への理解をさらに深めることができます。今回は、当社の紫外可視分光光度計UV-2550を用いて測定した例をもとに、有機化合物と色との関係をご説明致します。

(M.Sugioka)

共役二重結合系と吸収ピークの関係

Examining influence by increasing conjugated bondings for absorption-peak

有機化合物には、二重結合が一つおきに連なった共役二重結合（以下“共役系”とします）の構造を持ったものが多く存在します。世の中の有機物質がいろいろな色をもつのは、じつはこの共役系が重要な役割を演じているのです。

さて3種類の有機物質ベンゼン、ナフタレン、アントラセンをエタノールに溶かし、その吸収スペクトルをそれぞれ測定した結果をFig.1に表示します。共役系が大きくなればなるほど、その吸収ピークは右へ（長波長側へ）ずれていることがわかります。Fig.2に上の物質の構造を示しました。

Table1に種々の有機物質の吸収ピークとモル吸光係数を示します。モル吸光係数は、光を吸収する割合を示す指標で、この値が大きいほど強い吸収を持ちます。表からわかる通り、共役系が大きくなるほど、「その吸収ピークは長波長側にずれ、且つ、同時に吸収ピークの大きさも大きくなる（光を吸収する割合が増える）」と言えます。（ご注意：今回の測定では、濃度を調整し、ほぼ同じピーク高さになるようにして測定しました。）

本ニュースでは、特に「吸収ピークが長波長側にずれる」という性質に焦点を絞って、考察を行っていきます。このように、有機化合物の紫外・可視吸収においては、「共役系が大きくなればなるほど吸収ピークは長波長側にずれていく」という簡潔で美しい法則があるので。

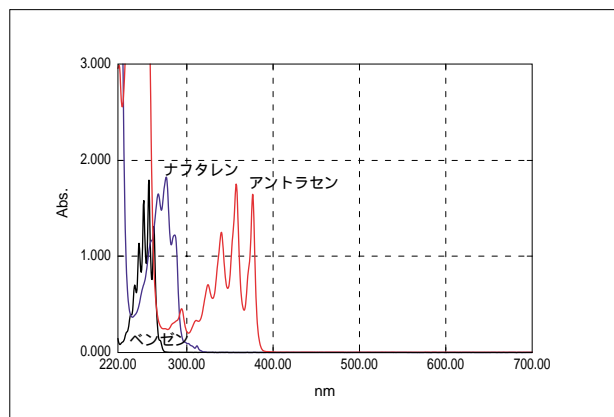


Fig.1 ベンゼン、ナフタレン、アントラセンの吸収スペクトル
Absorption spectra of benzene, naphthalene and anthracene

Table 1 種々の有機物質の吸収ピークとモル吸光係数
Absorption peak and molar extinction coefficient of various organic compounds

物質	吸収ピーク	モル吸光係数
エチレンCH ₂ =CH ₂	180 nm	10000
1,3-ブタジエン	217 nm	21000
ビタミンA	328 nm	51000
-カロチン	450 nm	140000
ベンゼン	255 nm	180
ナフタレン	286 nm	3600
アントラセン	375 nm	7100
ナフタセン	477 nm	11000

(「色の科学」培風館より引用)

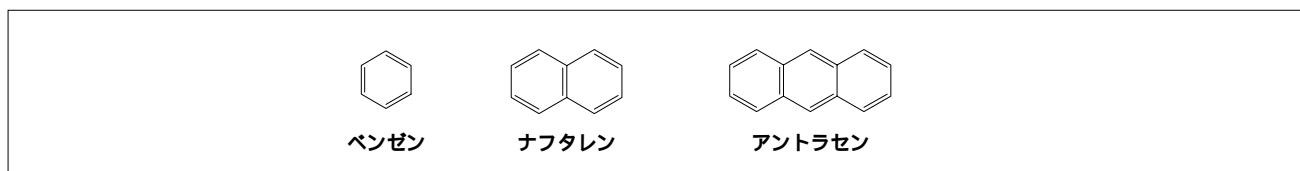


Fig.2 ベンゼン、ナフタレン、アントラセンの構造
Structure of benzene, naphthalene and anthracene

-カロチンの吸収スペクトル

Absorption spectrum of β -carotene

β -カロチンとベンゼンの吸収スペクトルを比較しました (Fig.3)。 β -カロチンは、Fig.4のように、非常に大きな共役系を有しており、そのため吸収ピークは長波長側にずれ、そのピーク位置は可視域 (400nm ~ 700nm) にまで達します。Fig.3を見れば、400nm ~ 500nmの間の光を主に吸収していることがわかりますが、これより青系統の光のみ吸収されて、残った緑・赤系統の混合色が私たちの目に入り、その結果 β -カロチンは赤・黄色系統の色として目に映ることがわかります。ここにも「共役系が大きくなるほど吸収ピークは長波長側に (右に) ずれていく」という先の法則が現れています。

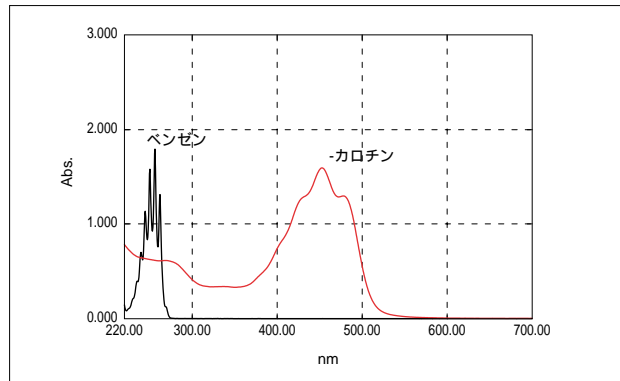
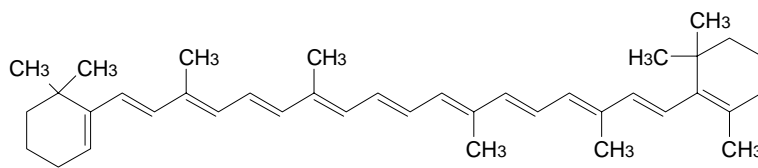


Fig.3 β -カロチンとベンゼンの吸収スペクトル
Absorption spectrum of β -carotene and benzene



β -カロチン

Fig.4 β -カロチンの構造
Structure of β -carotene

食用色素の吸収スペクトル

Absorption spectrum of food-dye

食用色素の赤色102号と青色1号の吸収スペクトルを測定しました (Fig.5)。食用色素も一般にFig.6のように、大きな共役系を有しているため、吸収ピークはかなり大きく長波長側にずれます。いずれのピークも可視域に入っていますので、両方の色素とも色がつくことになります。

赤色102号は、赤色以外の光を主に吸収していますので、残りの赤色のみが私たちの目に入ることになり赤色として映ります。青色1号は、赤・緑系統の光を吸収していますので、青色として目に映ることになります。

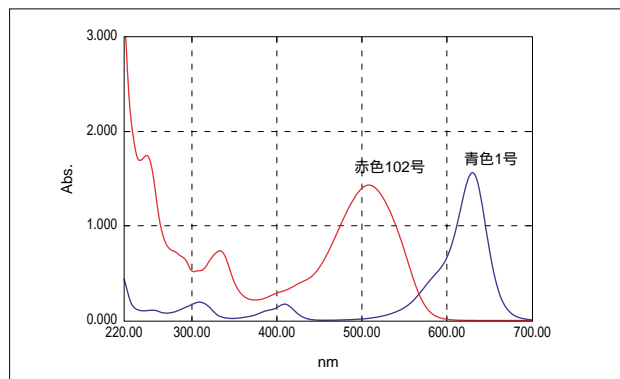
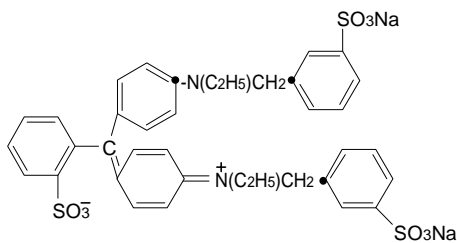
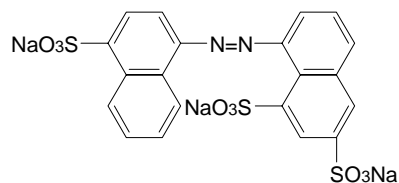


Fig.5 食用色素の赤色102号と青色1号の吸収スペクトル
Absorption spectra of No.102- red dye and No.1- blue dye



食用青色1号



食用赤色102号

Fig.6 赤色102号と青色1号の構造
Structure of 102 red dye and 1 blue dye

フェノールフタレインの興味深い挙動

Interesting behavior of phenolphthalein

酸塩基指示薬として有名なフェノールフタレインの興味深い挙動を見てみましょう。フェノールフタレインは酸性では無色、アルカリ性では赤色と色が変化する物質ですが、そのようになる理由は、じつはこの物質の構造に関係があります。Fig.7に酸性下とアルカリ性下でのフェノールフタレインの吸収スペクトルを示しました。さらにFig.8で酸性、アルカリ性下での構造の違いを示します。

アルカリ性では分子全体に共役系が広がっていますが、酸性では中心の炭素原子で共役系は途切れており3つのベンゼン環だけの共役系となっていることがわかります。アルカリ性の方が、共役系が大きいわけです。これより、アルカリ性では大きく長波長側に吸収ピークがずれることになり色がつかますが、酸性では紫外域にピークがあるのみとなり色はつかず無色ということになります。

フェノールフタレインは、このようにその構造を酸性、

アルカリ性で変えるため、それぞれにおいて異なった色を示すのです。

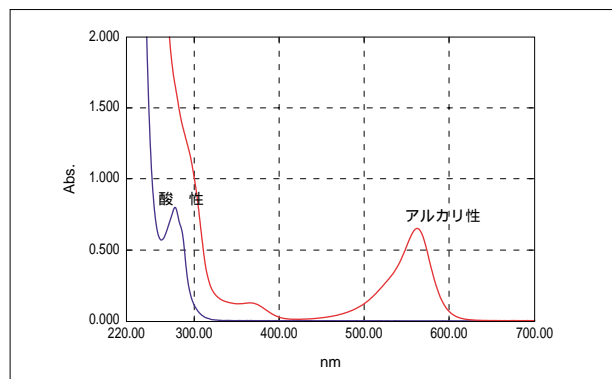


Fig.7 フェノールフタレインの吸収スペクトル
Absorption spectra of phenolphthalein

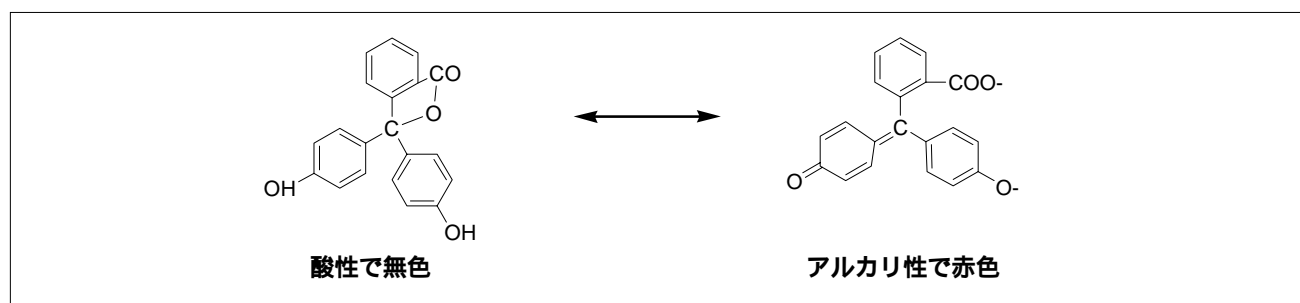


Fig.8 酸性、アルカリ性による構造の違い
Different structure of phenolphthalein on acid and on alkali

官能基の影響

Examining influence by functional group

これまでは共役系を中心に見てきましたが、種々の官能基によってもその吸収ピークは若干の影響を受けます。官能基による影響は、どの程度のものなのかを見てみます。

ベンゼン、フェノール、p-ニトロフェノールの吸収スペクトルをFig.9に表示しました。官能基が共役系（電子系）に微妙に影響を与えることにより、吸収ピークが若干ベンゼンよりずれた位置に出てきます。しかし、水酸基(OH⁻)やニトロ基(NO₂⁻)だけでなく他の基であっても、官能基が吸収ピークのずれに与える影響は共役系ほどは大きくなく、400nm以上の波長領域にピークが出る原因になることはほとんどありません。有機物質の色は、もっぱら巨大な共役系が原因しています。

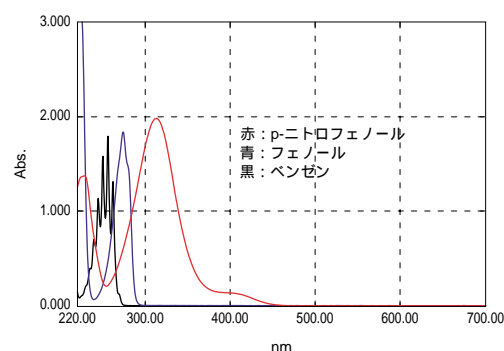


Fig.9 ベンゼン、フェノール、p-ニトロフェノールの吸収スペクトル
Absorption spectra of benzene, phenol and p-nitrophenol

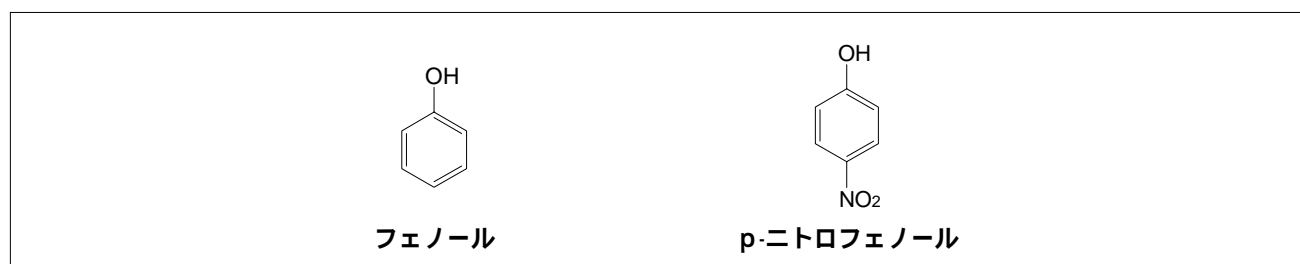


Fig.10 フェノール、p-ニトロフェノールの構造
Structure of phenol and p-nitrophenol

医薬品プレドニゾロンの吸収スペクトル

Absorption spectra of prednisolone used as medical supplies

医薬品として用いられるプレドニゾロンとベンゼンの吸

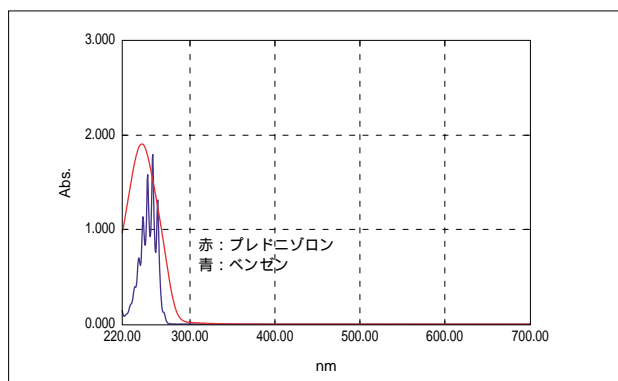


Fig.11 プレドニゾロン、ベンゼンの吸収スペクトル
Absorption spectra of prednisolone and benzene

収スペクトルを比較しました。プレドニゾロンは、分子骨格は大きいのですが共役系は少ないため（共役系の大きさはベンゼンと同程度）、吸収ピークはベンゼンとほぼ同じ位置に出ることになります。

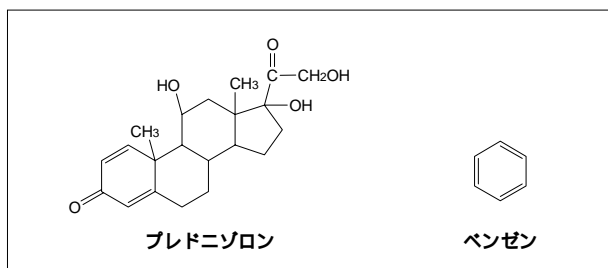


Fig.12 プレドニゾロン、ベンゼンの構造
Structure of prednisolone and benzene

環境ホルモン・ビスフェノールAとフェノールとの関係

Relationship between bisphenol A as endocrine disrupters and phenol

環境ホルモンで有名なビスフェノールAとフェノールのスペクトルを比較しました。ビスフェノールAは一見大きな共役系を有しているように見えますが、じつは中央の炭

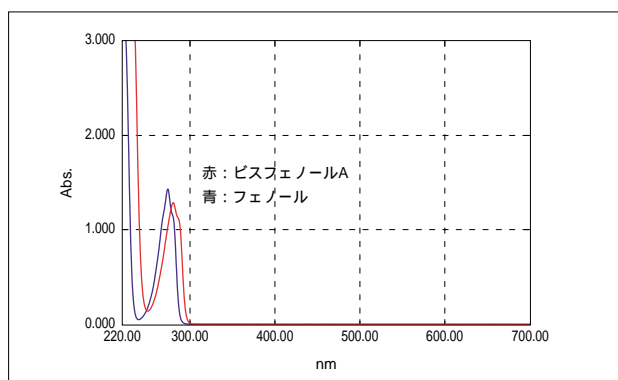


Fig.13 ビスフェノールAとフェノールの吸収スペクトル
Absorption spectra of bisphenol A and phenol

素原子Cで共役系は切れています。すなわち、左右それぞれのベンゼン環内での閉じた形となっており、分子全体には広がっていません。その構造は、フェノールを二つ結合させたものと似た形となっています。

以上より「ビスフェノールAの吸収ピーク位置はフェノールのそれとほぼ一致するのではないかと予想されますが、その予想は正しく、Fig.13のようにピークはほぼ一致します。

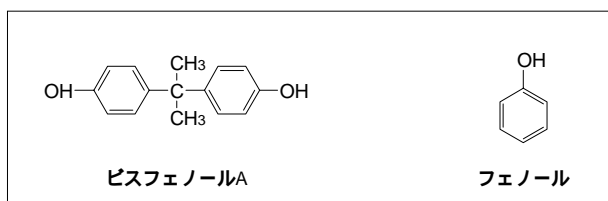


Fig.14 ビスフェノールAとフェノールの構造
Structure of bisphenol A and phenol

長波長側に伸びる理由 - その初等物理的な解釈

Reason that peak appears in longer wavelength - the elementary physical explanation

共役系があるとなぜ大きく吸収ピークが長波長側に伸びるのでしょうか。その理由を厳密に説明しようとすれば量子力学を適用する必要がありますが、ここでは初等的な解釈を試みます。

紫外・可視吸収は、電子の遷移に関係しています。電子の遷移とは、電子の運動状態が別の運動状態へと変わることです。さて、光は波と粒子の二つの性質をもちますが、ここでは、光を粒子（光子）と考えましょう。1個の光子のもつエネルギーは hc/λ であることが知られています。（ h はプランク定数、 c は光速、 λ は波長）

共役系には電子が多数存在しますが、この電子は分子の骨格を形づくっている結合の電子よりは、よほど動きやすい性質をもっています。このような電子に、光子

がぶつかれば、その運動状態は簡単に別の運動状態に変えられてしまいます。勢いの弱い（エネルギーの小さい）光子でも、電子ならば割合簡単に運動状態を変えてくれるのです。共役系が大きくなればなるほど、電子はますます動きやすくなり、小さなエネルギーの光子でも十分遷移させることが可能になります。遷移は、光子のエネルギーが電子の状態エネルギーに転換し、光が電子に吸収されたことを表しているのです。

光子のエネルギーが小さいということは、 hc/λ が小さいということであり（ h と c は定数）、これは λ が大きいことを意味します。 λ が吸収波長となりますので、共役系が存在すれば、 λ が大きい領域、すなわち長波長側にピークが出る、ということになるのです。

 **島津製作所** 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

いろいろな分析アプリケーションニュース類は
<http://www.an.shimadzu.co.jp/support/lib/an/an.htm>
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>（会員制サイト）
でご覧いただけます。