



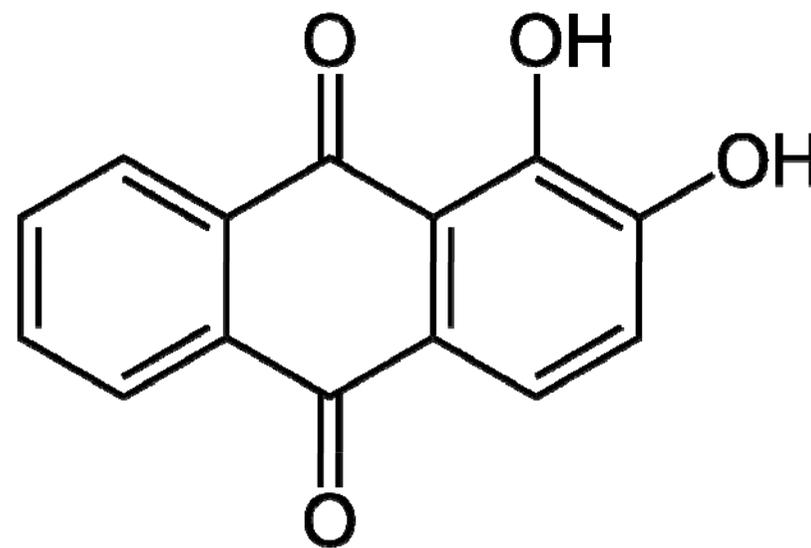
Теория
цветности
органических
соединений

Ростовский Николай Витальевич
доцент кафедры органической химии СПбГУ

Ализарин



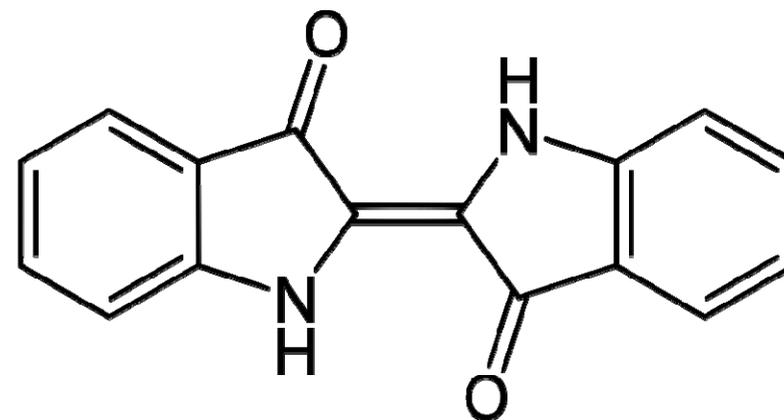
Марена красильная



Индиго



Индигофера красильная



индикан

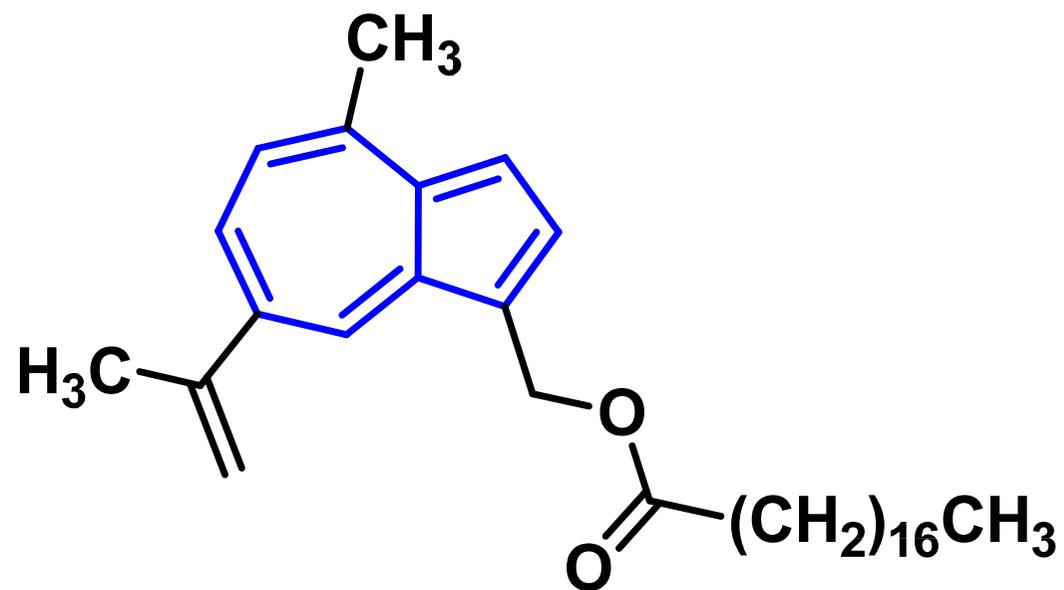
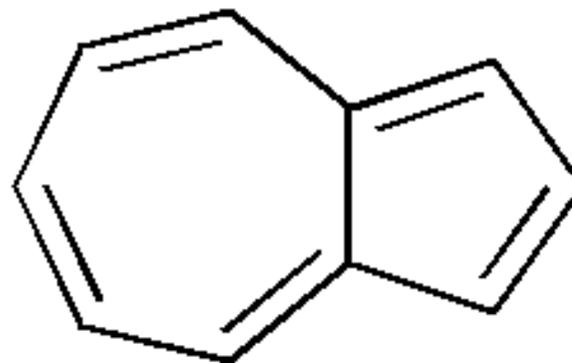


Азулен

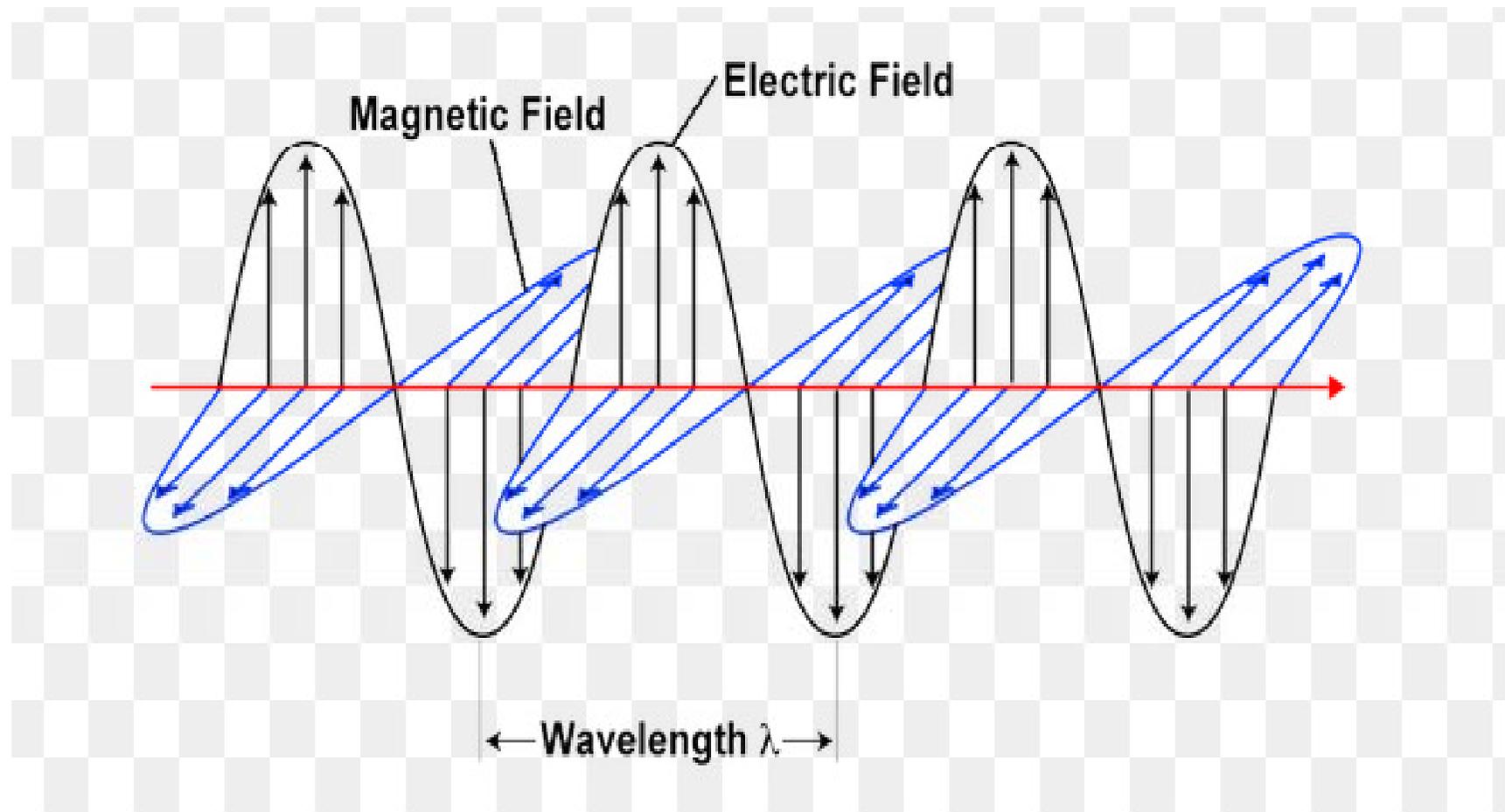
(от исп. «azul» - синий)

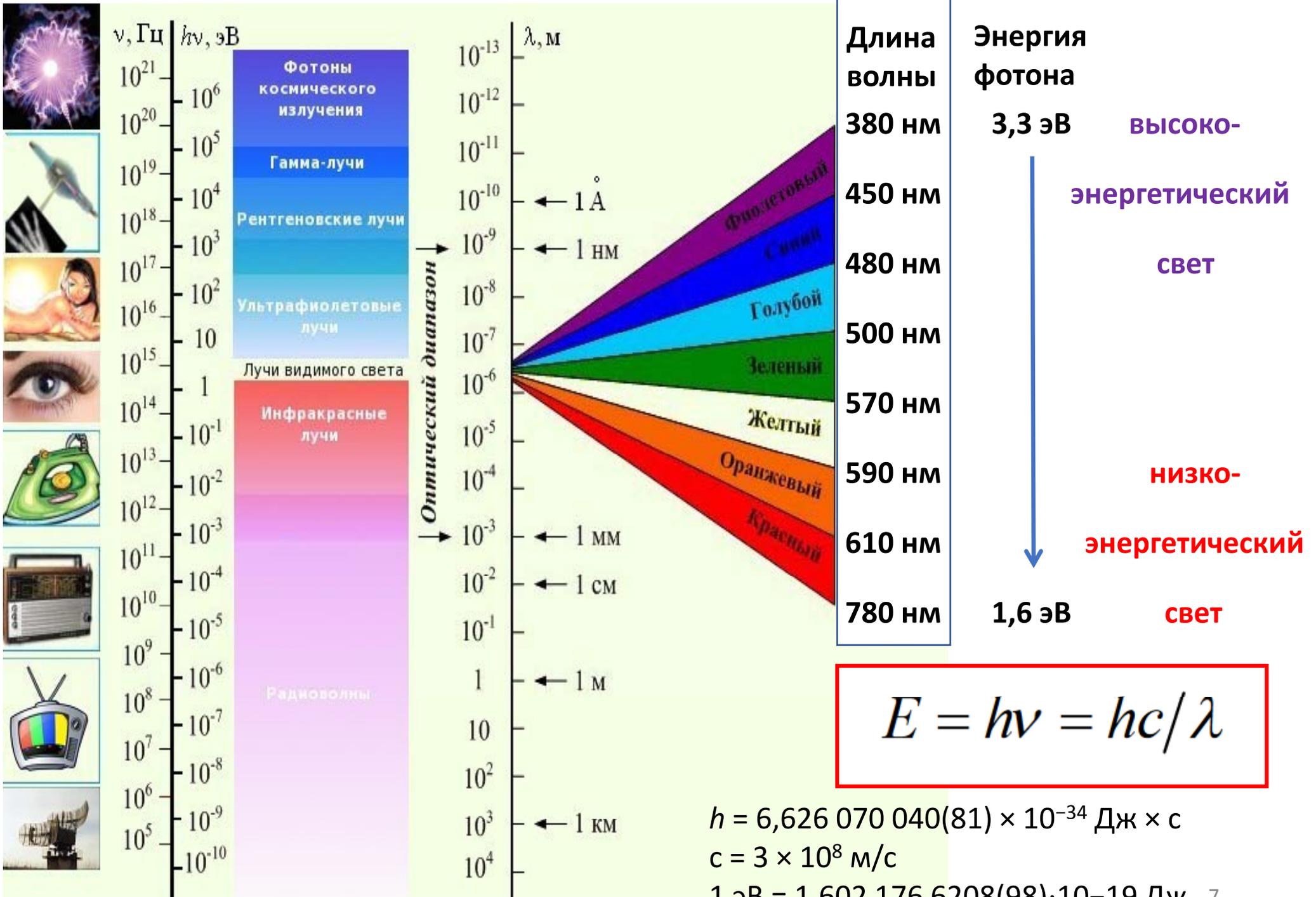


Млечник голубой

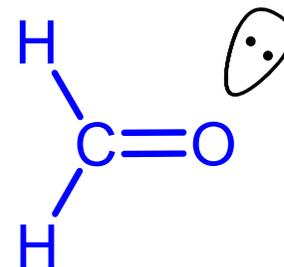
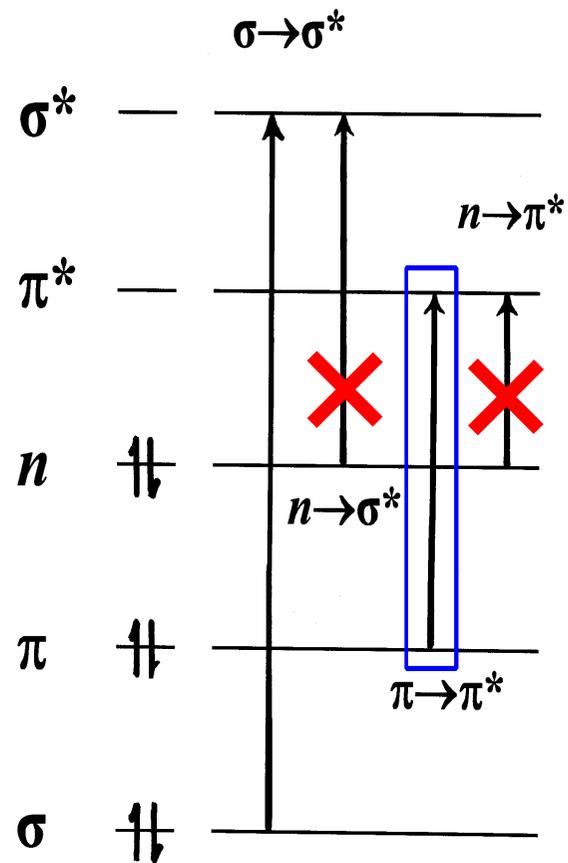
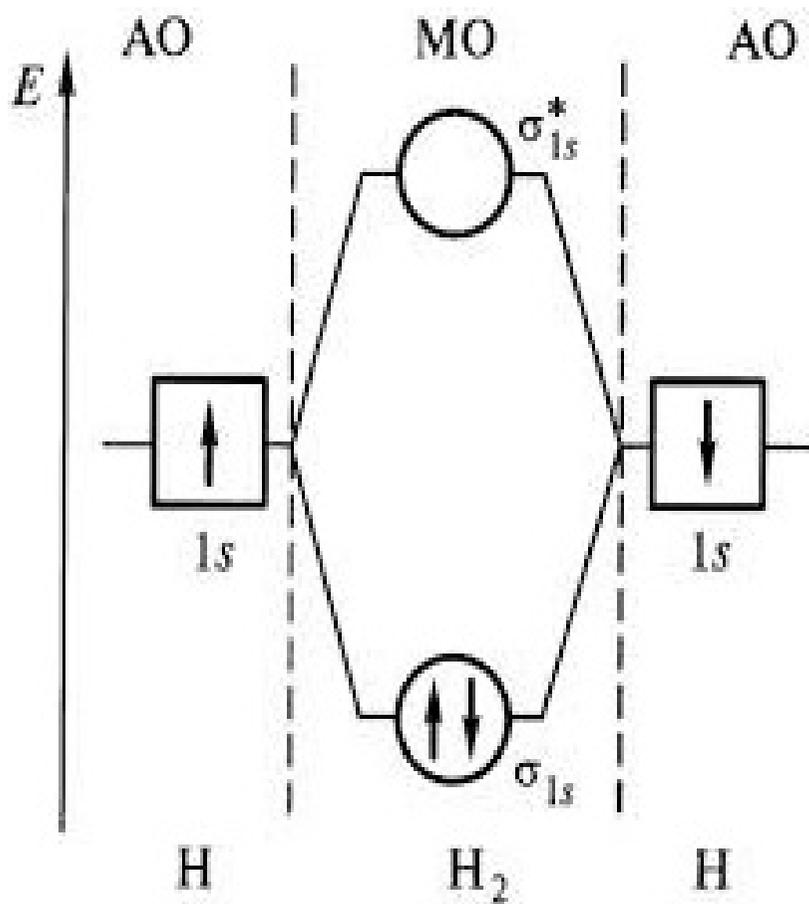


Свет – электромагнитное излучение



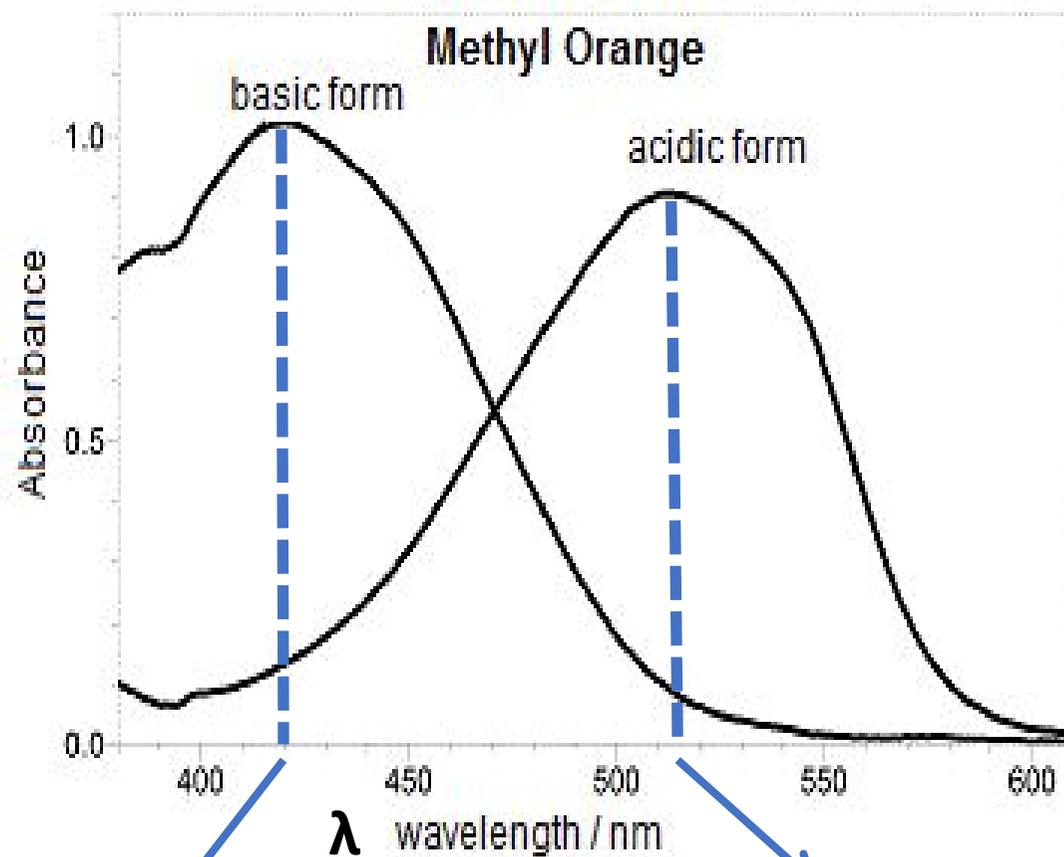
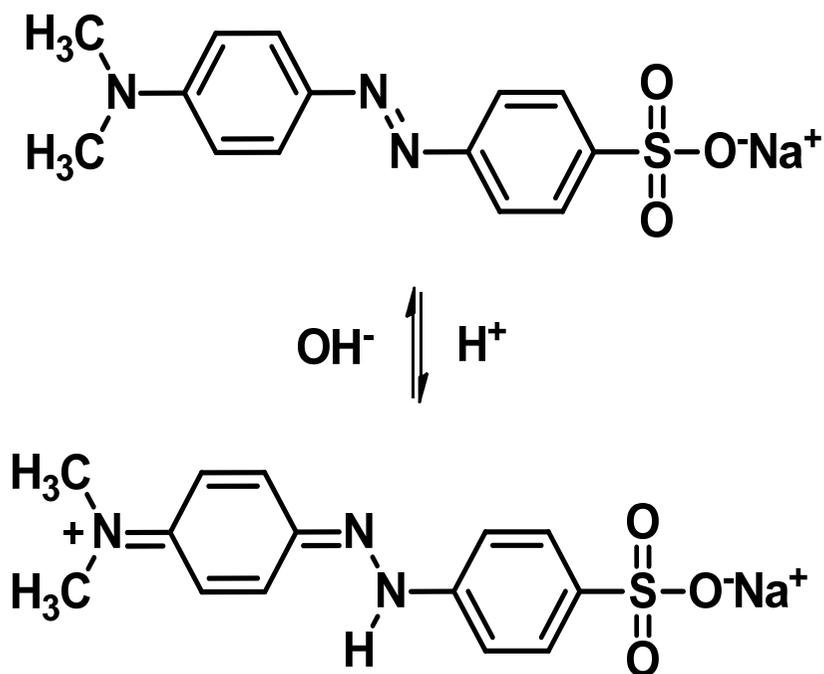


Молекулярные орбитали и электронные переходы



Спектроскопия в УФ и видимой области (электронная спектроскопия)

метилоранж



$\lambda_{\text{макс}} = 420 \text{ нм}$

$\lambda_{\text{макс}} = 515 \text{ нм}$

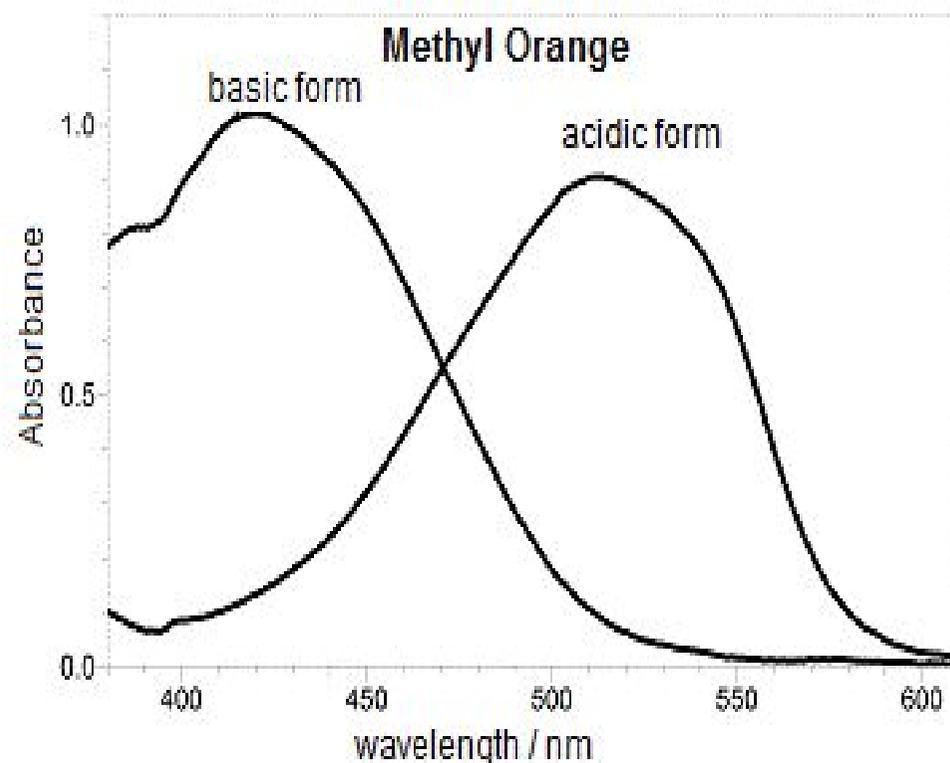
закон Бугера-Ламберта-Бера

$$A = \varepsilon \times c \times \ell$$

где ε — коэффициент молярного поглощения данного вещества
(коэффициент экстинкции);

c — концентрация вещества;

ℓ — длина пути (длина кюветы)



Цвет, который видим

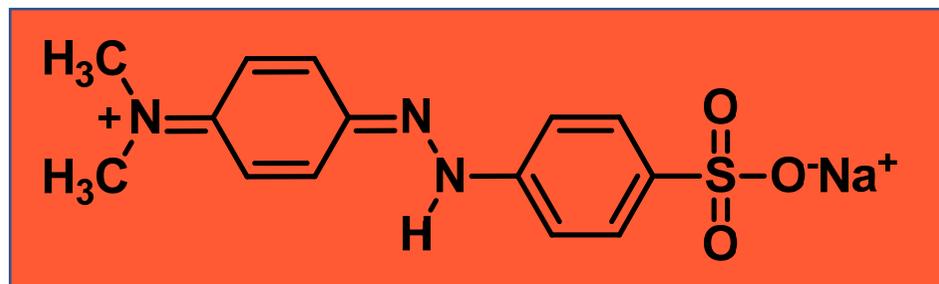
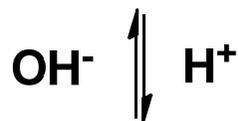
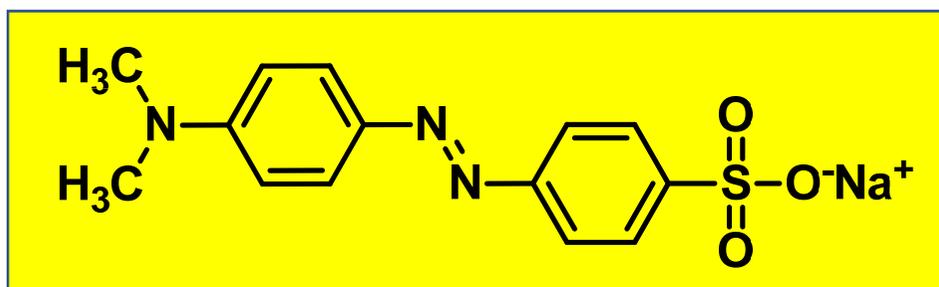
λ , нм	Спектральный цвет	Дополнительный цвет
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435-480	Синий	Желтый
480-490	Зеленовато-синий*	Оранжевый
490-500	Синевато-зеленый*	Красный
500-560	Зеленый	Пурпурный
560-580	Желтовато-зеленый	Фиолетовый
580-595	Желтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий*
605-730	Красный	Синевато-зеленый*
730-760	Пурпурный	Зеленый

Цветовой круг



Спектроскопия в УФ и видимой области (электронная спектроскопия)

$$\lambda_{\text{макс}} = 420 \text{ нм}$$



$$\lambda_{\text{макс}} = 515 \text{ нм}$$



Хромофор

(греч. «несущий свет») – ненасыщенная группа атомов, которая обуславливает избирательное поглощение света молекулой в доступном для регистрации диапазоне (180-750 нм). Обычно это группы, для которых характерны переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$.

Хромофоры

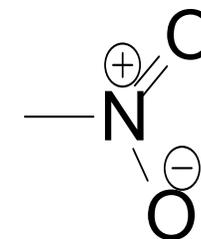
азогруппа



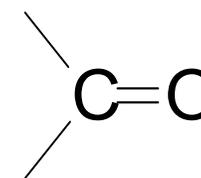
нитрозогруппа



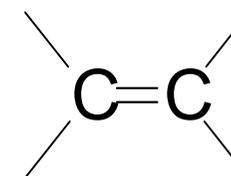
нитрогруппа



карбонильная группа



этенильная группа



Ауксохром

(греч. «усиливающий цвет») – группа атомов, наличие которой в молекуле изменяет положение и интенсивность полосы поглощения, обусловленной хромофором.

Ауксохромы

аминогруппа	$—NH_2$
диметиламиногруппа	$—N(CH_3)_2$
гидроксильная группа	$—OH$
сульфогруппа	$—SO_3H$
карбоксильная группа	$—C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$

При введении заместителя в молекулу может произойти:

- **Батохромный сдвиг** (греч. «bathos» – глубина, «chroma» цвет) – сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра (в красную область, область больших значений λ)
- **Гипсохромный сдвиг** (греч. «hypso» – высота, «chroma» цвет) – сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра (в синюю область, область меньших значений λ).
- **Гиперхромный эффект** – увеличение интенсивности поглощения (увеличение коэффициент экстинкции ϵ).
- **Гипохромный эффект** – уменьшение интенсивности поглощения (уменьшение коэффициент экстинкции ϵ).

Влияние сопряжения

$\lambda_{\text{макс}}$, нм

Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

162

Бутадиен

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

217

Гексатриен

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

260

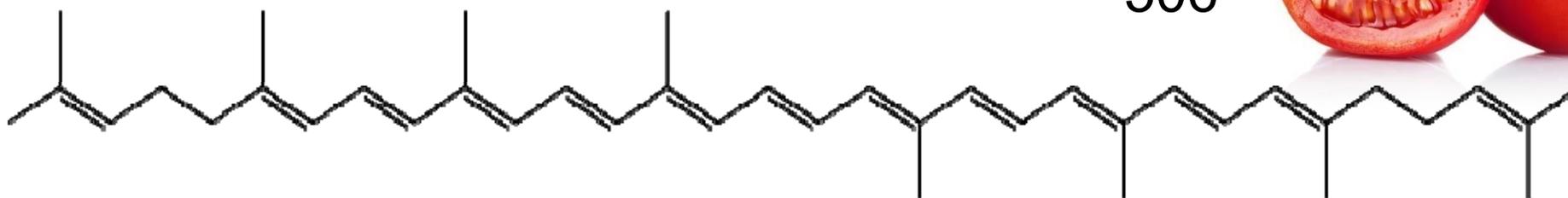
Октатетраен

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

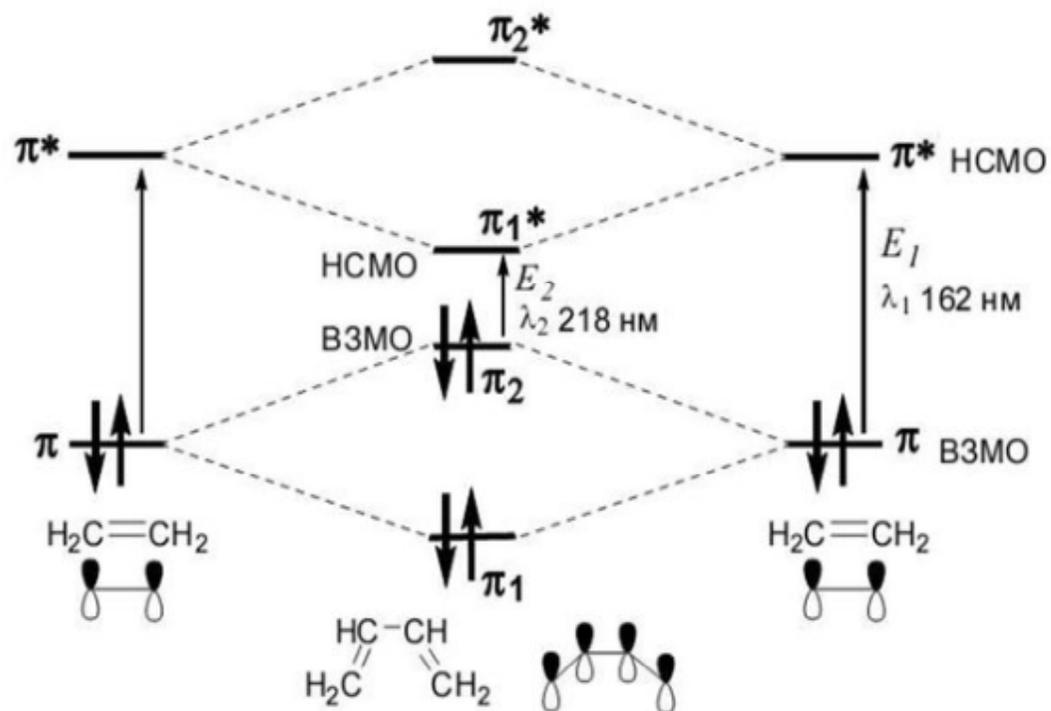
302

Ликопин (10 сопряженных C=C связей)

506

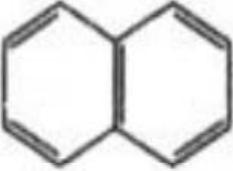
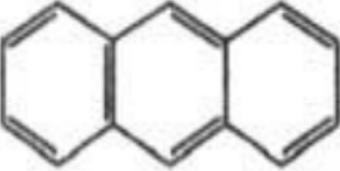
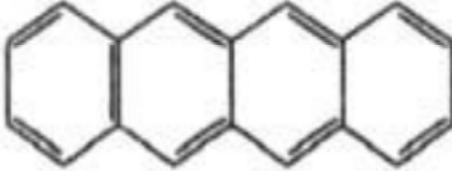
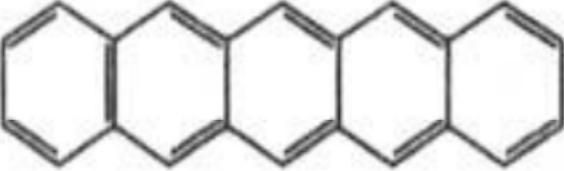


Бутадиен



$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$\lambda_{\text{макс}}$, нм

Бензол		255
Нафталин		275
Антрацен		370
Тетра-цен		460
Пента-цен		580

Первое положение теории цветности

При наличии в молекулах углеводородов только одинарных и изолированных двойных связей, независимо от их числа, поглощение света происходит в дальней ультрафиолетовой части спектра.

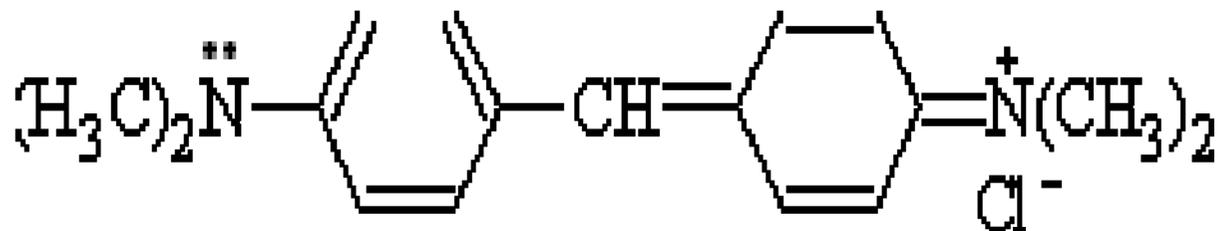
Поглощение смещается в длинноволновую часть спектра лишь при наличии в молекулах органических соединений циклических или ациклических систем сопряженных двойных связей.

Удлинение сопряженной системы приводит к сдвигу полосы поглощения в сторону более длинных волн (т. е. к углублению цвета, если поглощение происходит в видимой части спектра).

Влияние гетероатома

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϵ
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этилен $\pi \rightarrow \pi^*$	162	10000
$\text{CH}_2=\text{O}$ формальдегид $\pi \rightarrow \pi^*$	175	20000
$n \rightarrow \pi^*$	305	5

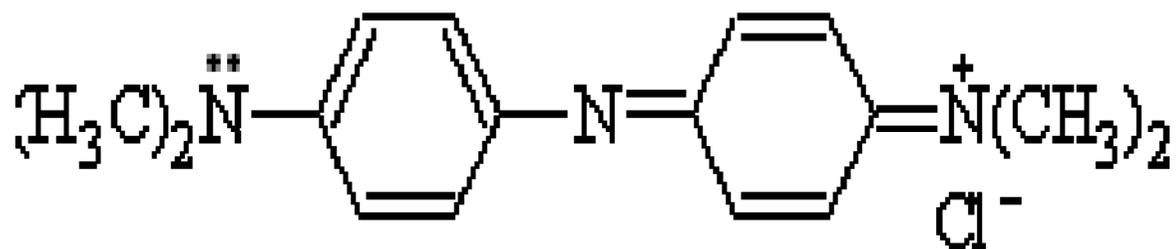
Влияние гетероатома



$\lambda_{\text{макс}} = 603,5 \text{ нм}$ (синий)

(4)

гидрол Михлера



$\lambda_{\text{макс}} = 726 \text{ нм}$ (зеленый)

(5)

Зеленый
Биндшедлера

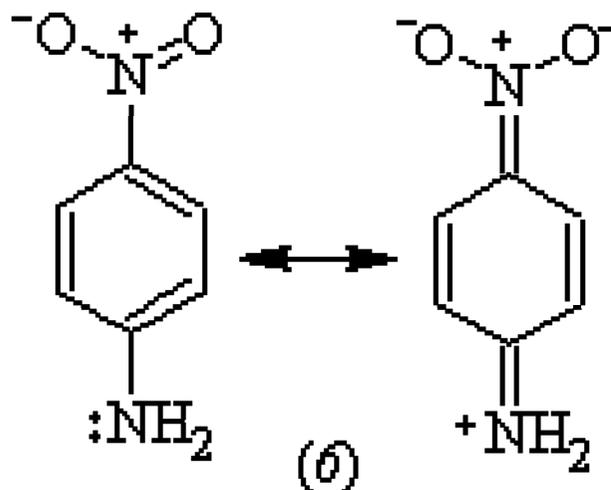
Второе положение теории цветности

Включение гетероатомов в молекулы соединений с сопряженными двойными связями изменяет уровни энергии их связывающих и разрыхляющих МО и приводит к появлению несвязывающих МО.

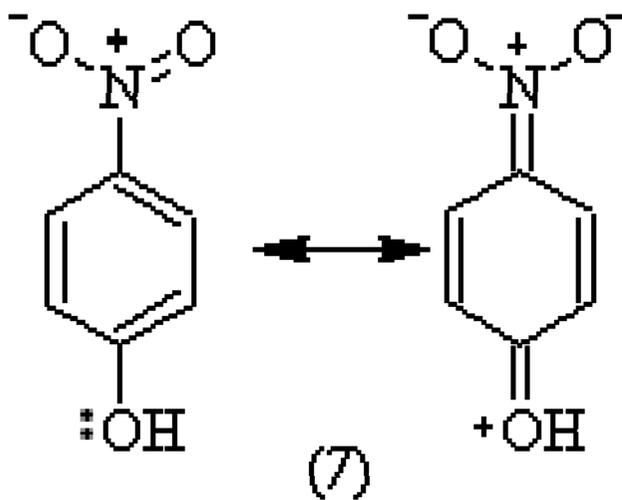
Эти изменения сопровождаются большим или меньшим батохромным или гипсохромным сдвигом полос поглощения и появлением новых полос, обусловленных электронными переходами с участием несвязывающих МО.

Характер всех изменений зависит от природы гетероатома и от положения гетероатома в сопряженной системе.

Влияние ЭД и ЭА групп



ПЗ^{NO}_{NH} $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ нм}$, $\epsilon_{\text{max}} = 14\,000$ (в гексане)

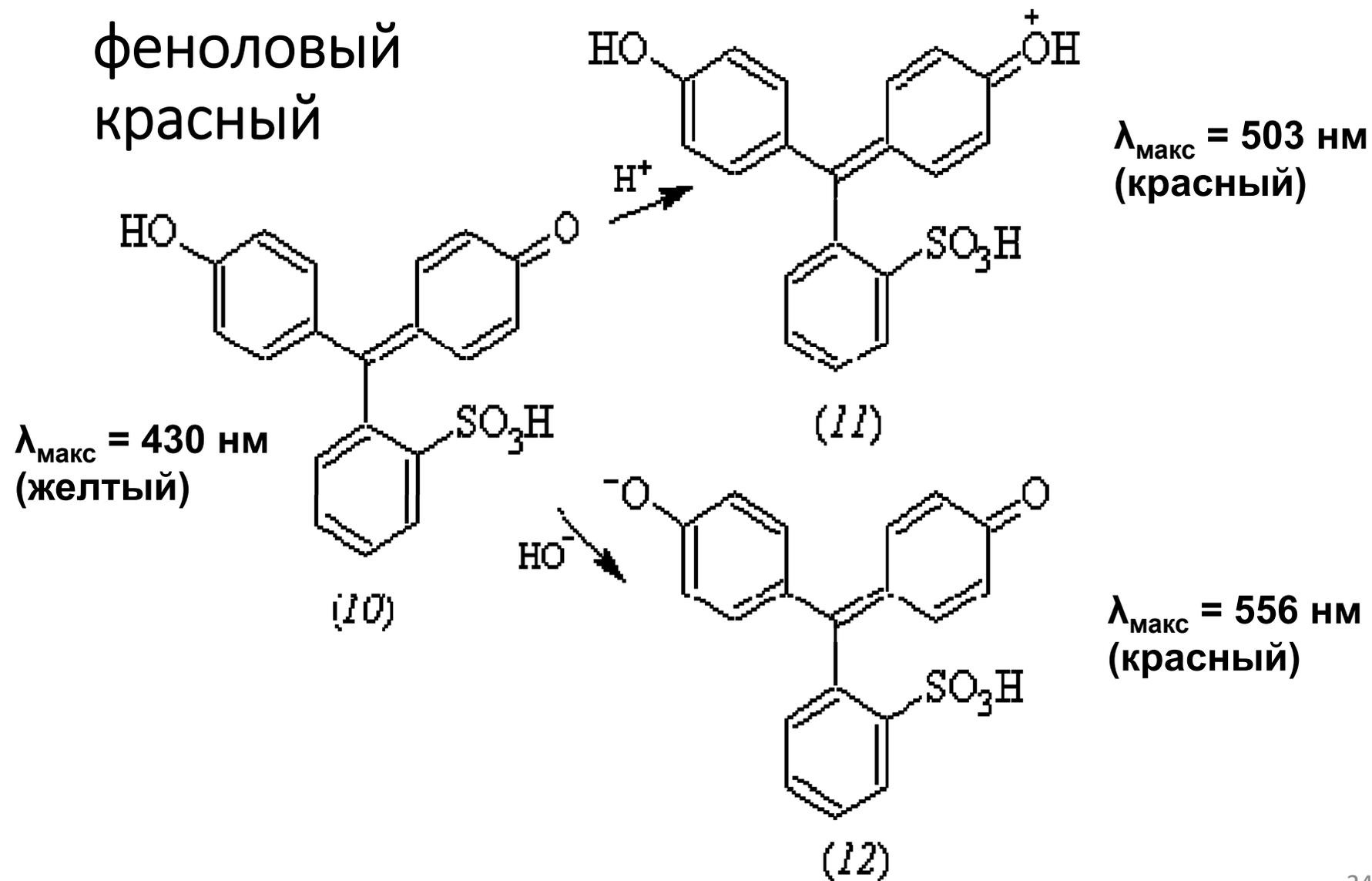


ПЗ^{NO}_{NH} $\lambda_{\text{max}} = 286 \text{ нм}$, $\epsilon_{\text{max}} = 14\,000$ (в гексане)

Третье положение теории цветности

Введение в молекулы органических соединений с сопряженными двойными связями поляризующих ЭД- и ЭА-заместителей, обуславливающих постоянное, не зависящее от действия света смещение электронов в сопряженной системе, приводит к сдвигу полос поглощения в длинноволновую область спектра (т. е. к углублению окраски) и к увеличению интенсивности поглощения (т. е. интенсивности окраски) и может привести к появлению в спектре дополнительных полос переноса заряда.

Влияние ионизации



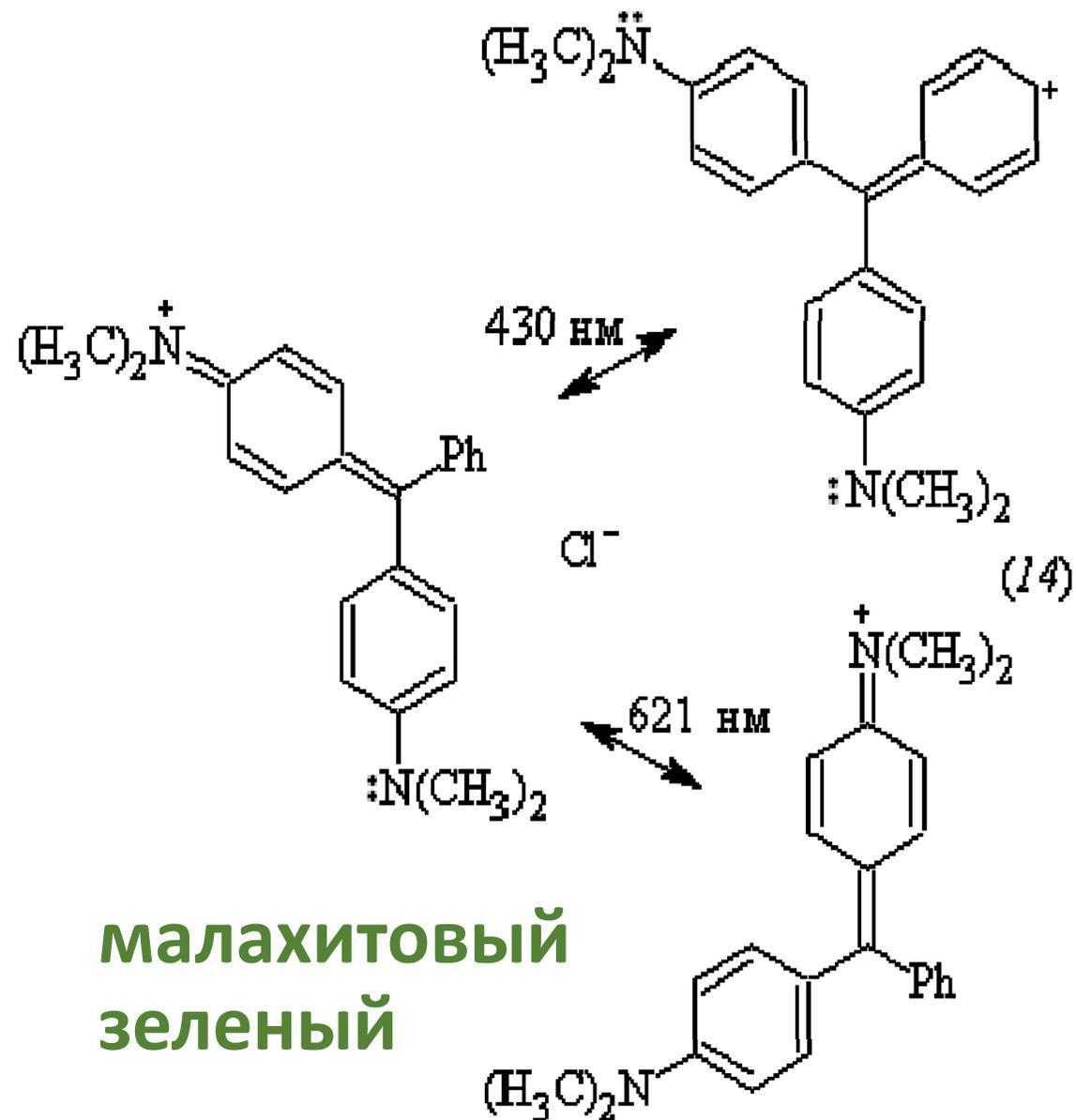
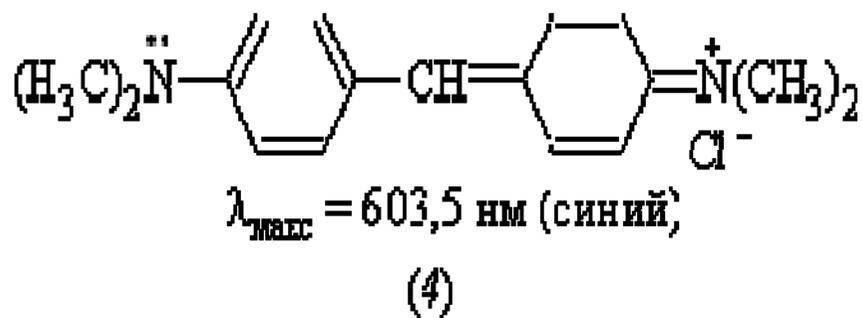
Четвертое положение теории цветности

Ионизация молекул органических соединений, приводящая к усилению электронодонорности ЭД-заместителей или электроноакцепторности ЭА-заместителей, сопровождается сдвигом максимума поглощения в длинноволновую область спектра и увеличением интенсивности поглощения.

Ионизация молекул, приводящая к уменьшению электронодонорности ЭД-заместителей, оказывает противоположное действие.

Влияние дополнительных заместителей

гидрол Михлера

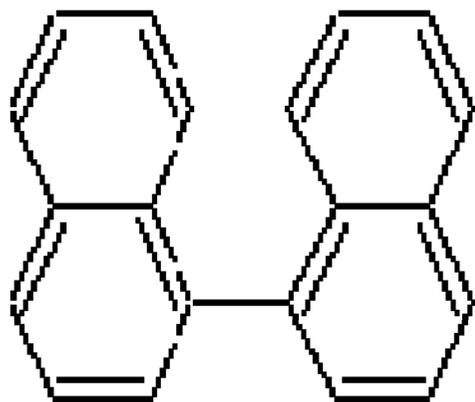


Пятое положение теории цветности

При введении в молекулы органических соединений новых заместителей, введении или замыкании новых ароматических или гетероароматических циклов могут возникать конкурирующие разветвленные сопряженные системы.

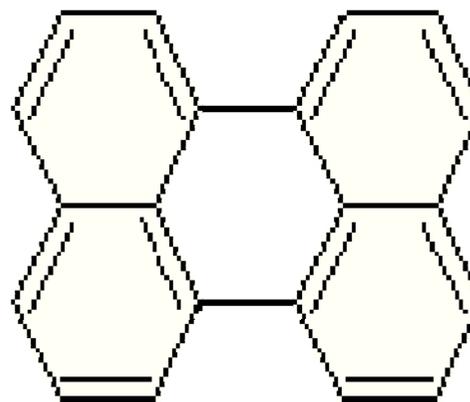
В этом случае полоса поглощения смещается в коротковолновую часть спектра, и появляются новые полосы поглощения; если новые полосы находятся в видимой части спектра, образующаяся окраска является результатом сложения всех дополнительных цветов.

Влияние вращения вокруг С-С связи



$\lambda_{\text{макс}} = 291 \text{ нм}$
(бесцветный)

(17)



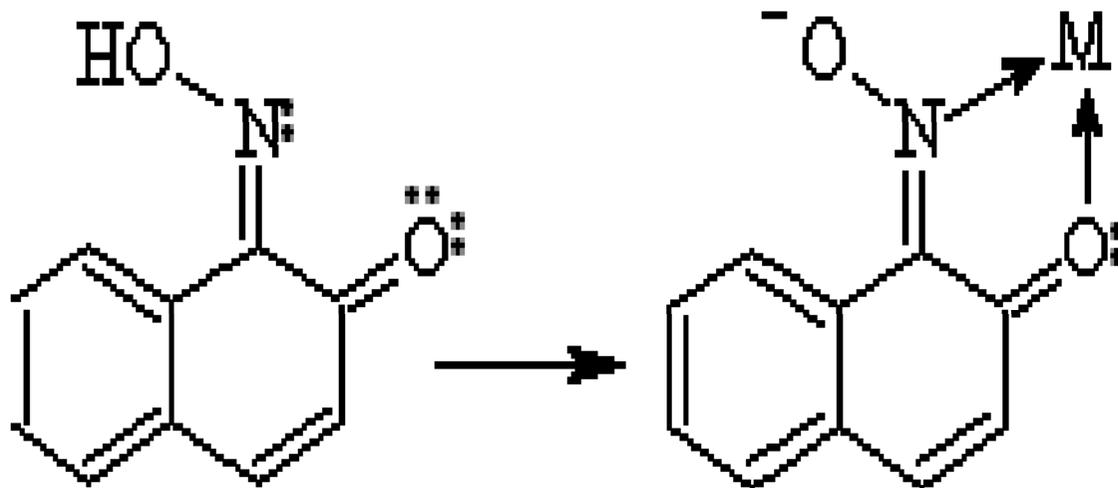
$\lambda_{\text{макс}} = 432 \text{ нм}$
(желтый)

(18)

Шестое положение теории цветности

Нарушение плоскостности молекул в результате свободного вращения вокруг простой связи приводит к частичному или полному разобщению отдельных участков сопряженной системы, что сопровождается сдвигом полосы поглощения в коротковолновую область спектра (т. е. повышением цвета).

Влияние комплексообразования



(24)

оранжево-
желтый

$M = \text{Fe}^{2+}$ или Fe^{3+} зеленый

$M = \text{Cr}^{3+}$ оливковый,

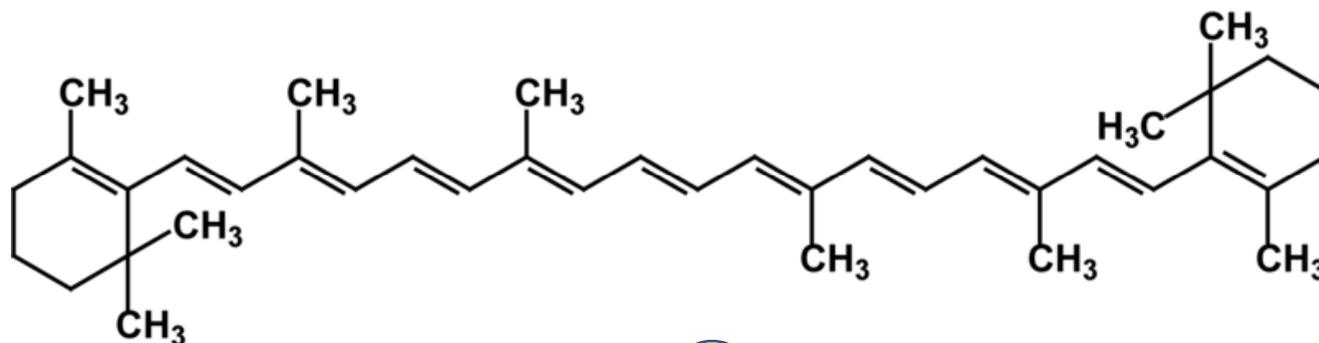
$M = \text{Co}^{3+}$ красно-коричневый

Седьмое положение теории цветности

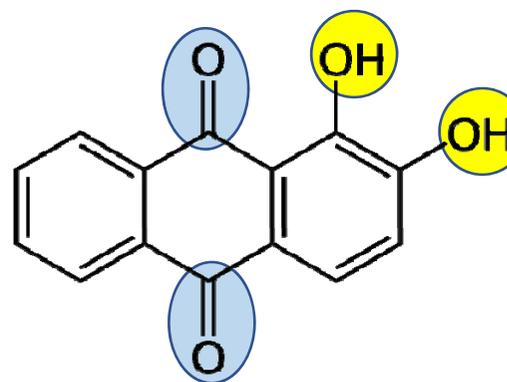
Если при образовании внутрикомплексного соединения с металлом координационная связь возникает за счет неподеленной пары электронов атома, который входит в систему сопряженных двойных связей, ответственную за поглощение света, комплексообразование приводит к углублению цвета.

Почему же они окрашены?

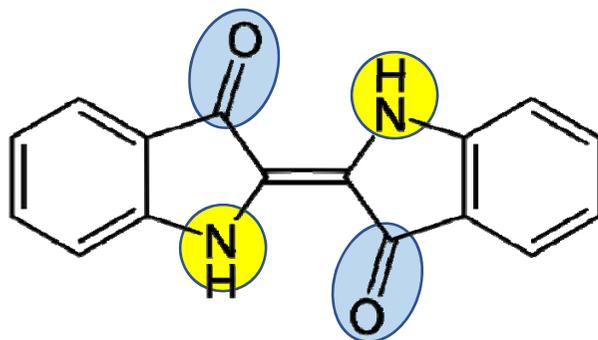
β-Каротин



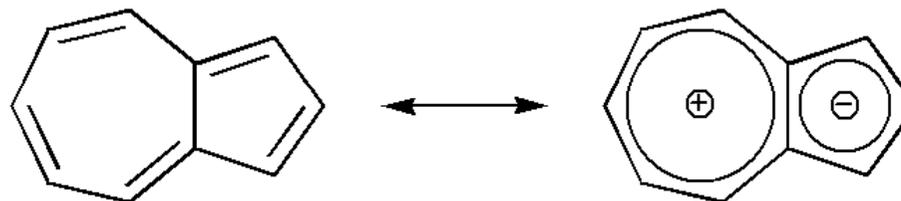
Ализарин



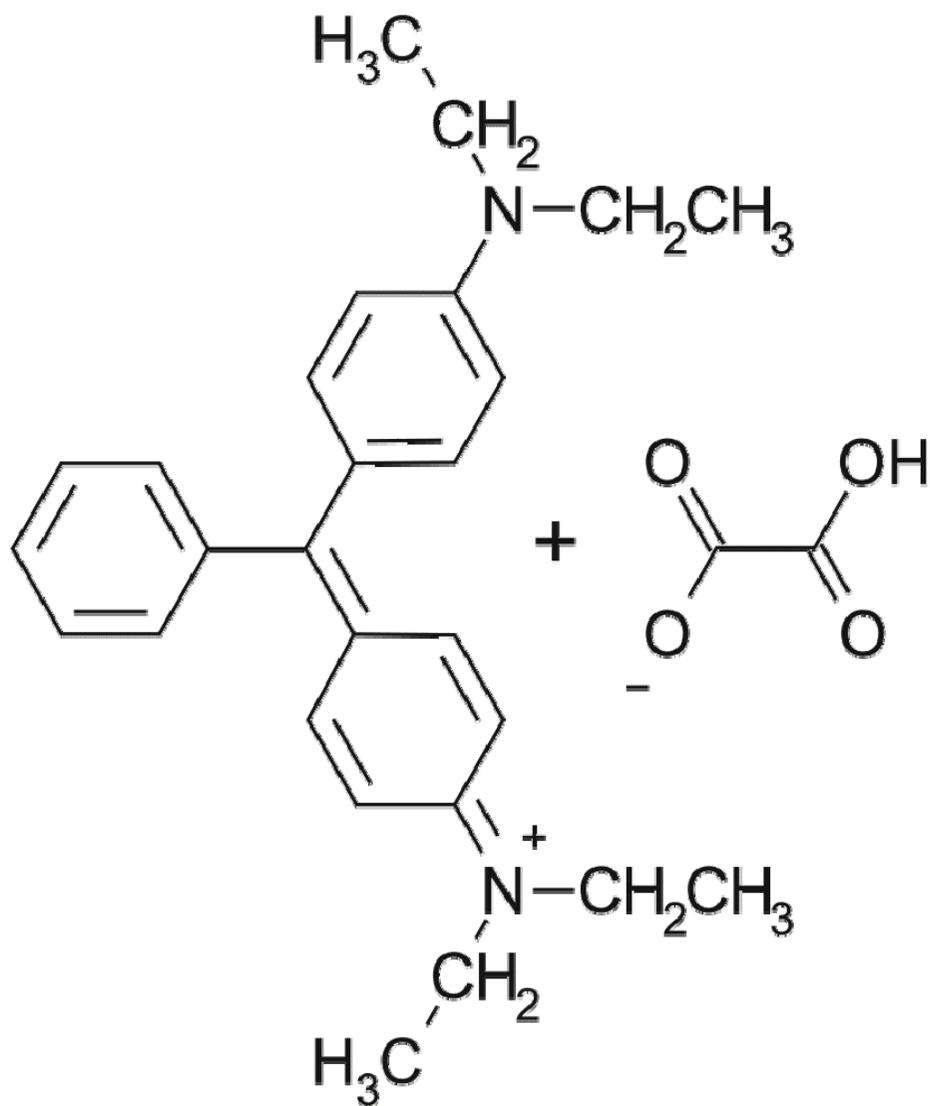
Индиго



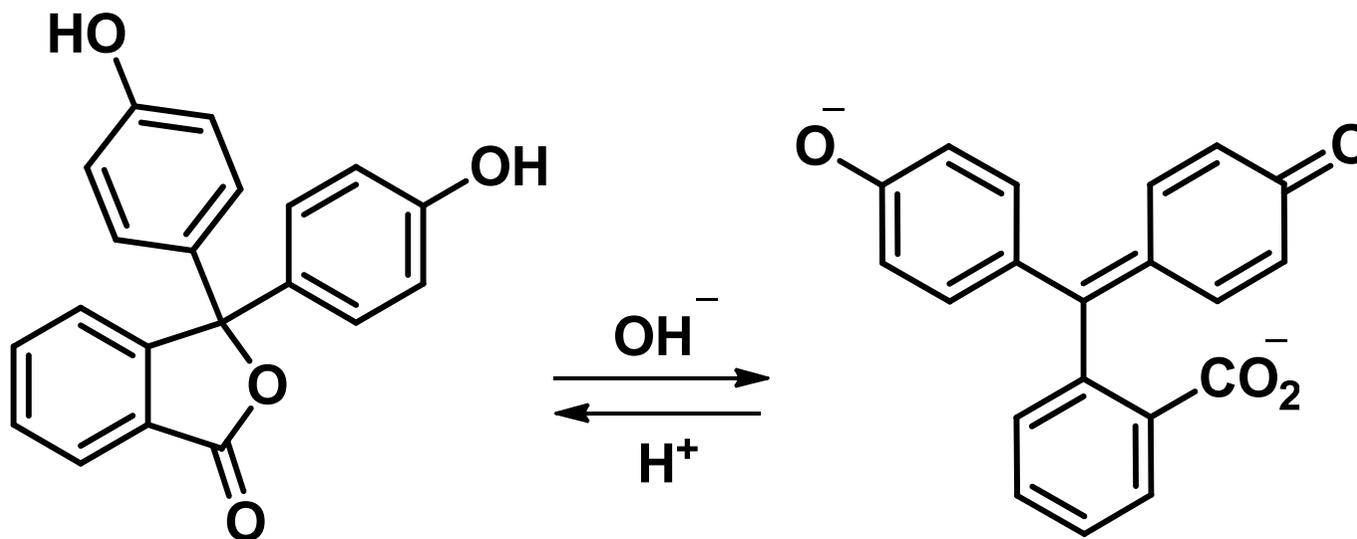
Азулен



Бриллиантовый зеленый («зеленка»)

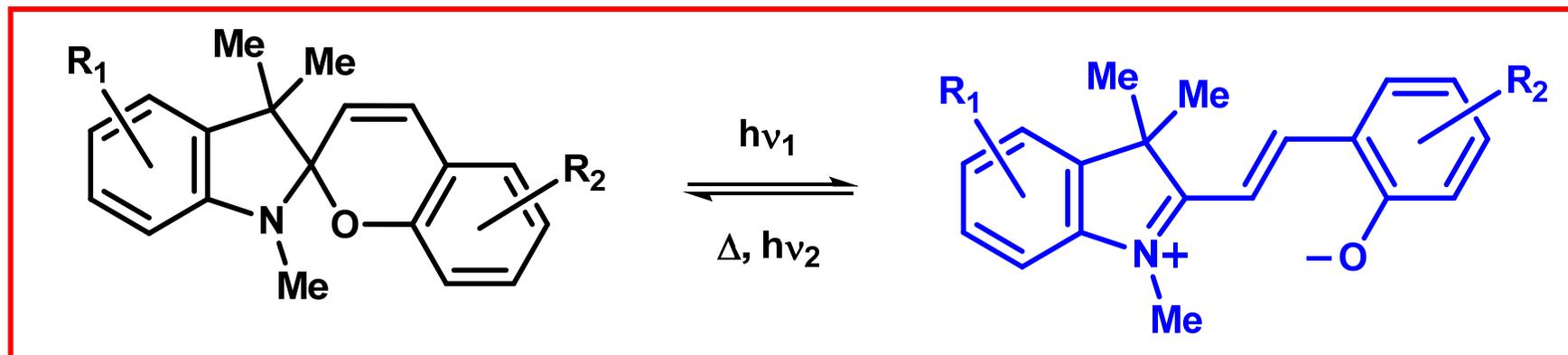


Фенолфталеин



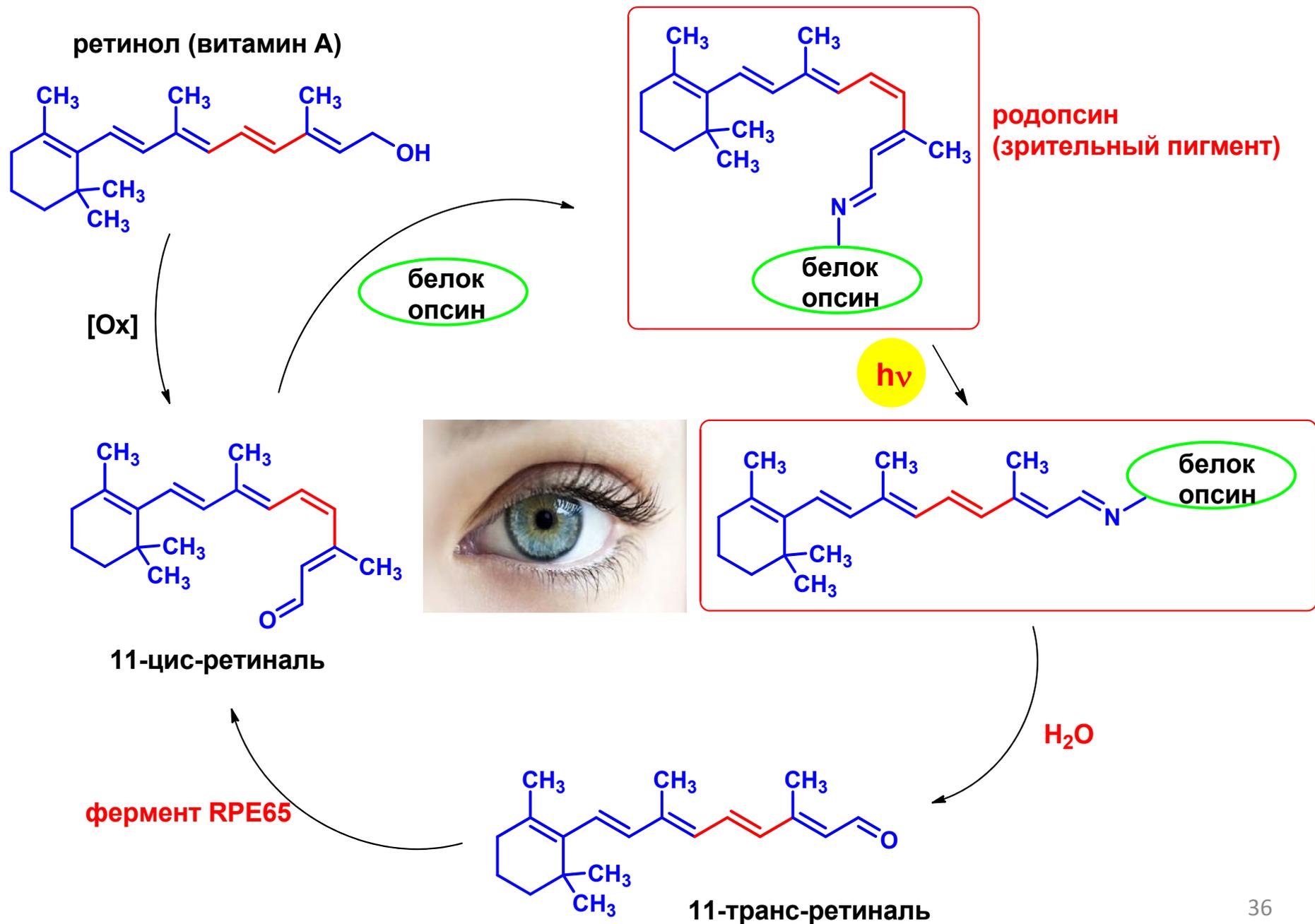
Фотохромизм

Обратимое превращение вещества из одного состояния в другое, происходящее хотя бы в одном направлении под действием света и сопровождающееся появлением или изменением поглощения в видимой области спектра.



Фотохромные
очки

Механизм зрительного акта





Спасибо за внимание