

## Farbigkeit bei Molekülen

Im Unterschied zu einzelnen Atomen zeigen die Absorptionsspektren von Molekülen keine scharfen Linien, sondern breitere Absorptionsbanden. Die Moleküle absorbieren also nicht nur Licht eng begrenzter Wellenlängen, sie absorbieren in einem größeren Bereich von Wellenlängen unterschiedlich stark. Der Farbstoff Methylorange zum Beispiel absorbiert im Bereich der Wellenlängen von 400 bis 590 nm mit einem Absorptionsmaximum bei 510 nm .

Zur Erklärung dieser Absorptionsbereiche kann man unter anderem annehmen, dass die Elektronen auf verschiedene mögliche Zustände angehoben werden, die sich in ihren Energieniveaus nur wenig unterscheiden. Darüber hinaus dürften die Moleküle mehrere anregbare Elektronen besitzen. Schließlich kann die Energie des absorbierten Lichts auch dazu benutzt werden, die Atome der betreffenden Moleküle in bestimmte Schwingungen zu versetzen.

Der angeregte Zustand ist nicht stabil. Die durch das Licht angeregten Moleküle kehren rasch wieder in den Grundzustand zurück. Die aufgenommene Energie wird dabei meist in Form von Wärme wieder abgegeben. Daher erwärmt sich Materie beim Belichten. Schwarze Materie wird dabei wärmer als weiße, denn sie absorbiert Licht des gesamten sichtbaren Bereichs. Gelegentlich kann die absorbierte Lichtenergie auch chemische Reaktionen auslösen. Dann nämlich, wenn durch die aufgenommene Energie bestimmte Bindungen gelockert werden. Schließlich gibt es die Möglichkeit, dass die absorbierte Energie wieder in Form von Licht ausgestrahlt wird.

Wird die Energie in Form von Licht abgegeben, so ist das ausgestrahlte Licht oft energieärmer, also langweiliger als das absorbierte Licht. Angeregte Elektronen fallen dabei nicht in einem Zug sondern schrittweise in den Grundzustand zurück. Ein Teil der freiwerdenden Energie führt zu einer Erwärmung der Stoffportion, der andere wird in Form von Licht abgestrahlt. Der Stoff sendet dann ein Licht aus, das langweiliger ist als absorbierte Licht. Diese Erscheinung wird als

**Fluoreszenz** bezeichnet. Geschieht dieses Abstrahlen mit einer gewissen Zeitverzögerung, leuchtet der Stoff also nach Ende der Belichtung noch nach, dann spricht man von **Phosphoreszenz**.

Zum Beispiel absorbiert der Farbstoff Fluorescein bevorzugt im blaugrünen Bereich bei einer Wellenlänge von 485 nm. Das durch eine Fluorescein -Lösung durchfallende Licht erscheint gelbrot. Im auffallenden Licht ist die Lösung dagegen grünlich, der Farbstoff fluoresziert im Bereich um 570 nm.

Sind alle Elektronen einer Substanz in gefüllten Schalen oder in stabilen chemischen Bindungen fest gebunden, dann reicht die Energie des sichtbaren Lichts nicht aus, um die Elektronen auf ein höheres Energieniveau zu heben. Die Substanz absorbiert dann im Bereich des sichtbaren Lichts nicht, sie erscheint farblos oder weiß.

Beispiele dafür sind das Natriumchlorid, dessen Ionen jeweils voll besetzte Elektronenschalen besitzen, oder die Alkane mit ihren stabilen  $\sigma$ -Bindungen. Solche Substanzen absorbieren höchstens im energiereichen kurzwelligen Ultraviolett-Bereich.

$\pi$ -Bindungen sind weniger stabil als  $\sigma$ -Bindungen.  $\pi$ -Elektronen lassen sich daher schon durch elektromagnetische Wellen geringerer Energie anregen. Besonders leicht geht das bei delokalisierten  $\pi$ -Systemen, den sogenannten mesomeren Systemen, wie sie zum Beispiel bei konjugiert zueinander stehenden Doppelbindungen vorliegen. Von konjugierten Doppelbindungen spricht man, wenn

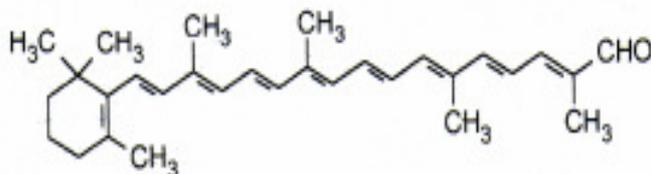
in einem Molekül Doppel- und Einfachbindungen abwechseln. In diesem Fall genügt oft schon die Energie des sichtbaren Lichts, um die Elektronen anzuregen. Solche Systeme absorbieren im Bereich des sichtbaren Lichts, sie dienen innerhalb des Moleküls als farbgebende Gruppen und werden als **Chromophore** bezeichnet.

Der Chromophor absorbiert im Bereich des nahen Ultraviolett oder des sichtbaren Lichts. Die Anregung geht dabei um so leichter, je ausgedehnter das mesomere System ist. Kohlenwasserstoffe mit einer Kette von weniger als acht konjugierten Doppelbindungen absorbieren nur im Ultraviolett, sie sind farblos. Bei acht konjugierten Doppelbindungen wird violettes Licht der Wellenlänge 410 nm absorbiert, der Stoff erscheint gelb. Bei noch längeren Ketten verschiebt sich die Absorption immer mehr in den Bereich größerer Wellenlängen. Moleküle mit mehr als 20 zueinander konjugiert stehenden Doppelbindungen absorbieren bereits Licht von etwa 600 nm, die betreffenden Substanzen erscheinen unserem Auge blau.

Der Effekt einer chromophoren Gruppe prägt sich noch deutlicher aus, wenn die Gruppe mit benachbart stehenden Atomgruppen in Wechselwirkung treten kann. Benzol-Moleküle besitzen ein mesomeres System mit sechs  $\pi$ -Elektronen. Trotzdem ist Benzol farblos, es absorbiert im Ultraviolett-Bereich. Im Nitrobenzol treten die  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Rings mit der Nitrogruppe in Wechselwirkung. Nun lässt sich das mesomere System leichter anregen; Nitrobenzol absorbiert im Bereich des sichtbaren Lichts, es erscheint unserem Auge gelb. Bei p-Nitroanilin kommt im Molekül noch eine Aminogruppe hinzu. Ihr freies Elektronenpaar kann in das mesomere System mit einbezogen werden. Dadurch verschiebt sich der Absorptionsbereich noch weiter in Richtung zu energieärmeren, also langwelligerem Licht. p-Nitroanilin ist orange-gelb. Solche farb-verstärkende Wirkung nennt man **bathochromen** Effekt, die dafür verantwortlichen Gruppen heißen **Auxochrome** (Elektronendonatoren) und **Antiauxochrome** (Elektronenakzeptoren).

Zu den wichtigsten Farbstoffen der Natur gehören die meist gelben oder roten Carotinoide. Ihr bekanntester Vertreter, das Carotin, findet sich neben dem Chlorophyll in den grünen Blättern, in vielen Früchten, aber auch in der Milch und im Eidotter. Aus der Mohrrübe (Karotte) können drei Isomere gewonnen werden:  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Carotin.

### **Apocarotinal:**



Auch hier handelt es sich um Verbindungen, deren Moleküle eine Kohlenstoffkette mit konjugierten Doppelbindungen besitzen.  $\beta$ -Carotin ist rot und dient in der Praxis zum Anfärben von Lebensmitteln. Für den menschlichen Stoffwechsel ist  $\beta$ -Carotin als Provitamin von Bedeutung. Es kann nämlich unter Anlagerung von Wasser an der mittleren Doppelbindung in zwei Moleküle Vitamin A aufgespalten werden.

Zu den Carotinoiden gehören auch das Lycopin, der rote Farbstoff der Tomaten und Hagebutten sowie die gelben Xanthophylle (xanthos (gr.) gelb — phyllon (gr.) Blatt). Sie sind wie das Carotin in den Blättern enthalten und sorgen nach Zerstörung des Chlorophylls im Herbst für die Gelbfärbung des Laubs. Auch die gelbe Farbe des

Löwenzahns sowie vieler anderer Blüten beruht auf dem Gehalt an Xanthophyllen.

Die Carotinoide lassen sich durch Papier- oder Dünnschichtchromatographie aus Blatt- oder Blütenextrakten gewinnen. Bei Anwendung geeigneter Lösemittel trennen sich die Carotinoide voneinander und vom Blattgrün.

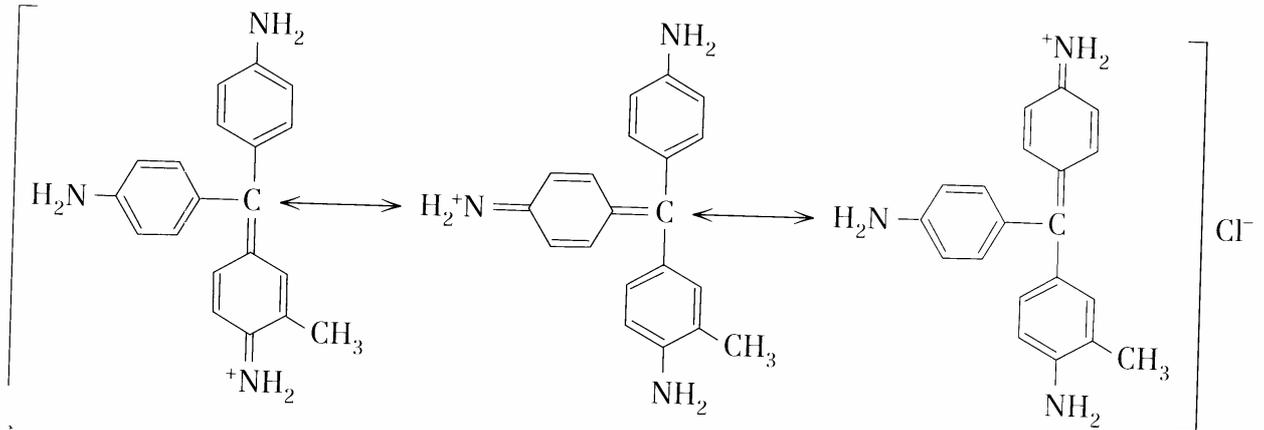
Carotinoide werden heutzutage auch als Lebensmittelfarbstoffe eingesetzt. Schon immer in der Geschichte der Menschheit spielte die Farbe eine große Rolle bei der Akzeptanz eines Nahrungsmittels. Die Erdbeere muss rot sein, die Brombeere fast schwarz, die Quitte schön gelb, wenn sie als reifes und frisches Obst vom Verbraucher akzeptiert werden sollen. Tatsächlich ist auch die Sekretion der Verdauungssäfte vom Aussehen eines Nahrungsmittels, insbesondere von seiner Farbe abhängig. Andererseits verlieren viele Lebensmittel bei der heute üblichen Verarbeitung und Konservierung ihr ursprüngliches Aussehen. Solche Nahrungsmittel werden dann zusätzlich gefärbt, um den Konsumenten zufrieden zu stellen. Das gilt zum Beispiel für Limonaden und Fruchtsäfte, Eiscremeprodukte und Yoghurts, aber auch für Marmeladen sowie Konserven von Obst und Gemüse. Als Lebensmittelfarbstoffe eignen sich verständlicherweise vor allem Farbstoffe, die von Natur aus in bekannten Nahrungsmitteln enthalten sind. Bei ihnen ist die Gefahr gering, dass sie die menschliche Gesundheit schädigen. Zu diesen Farbstoffen gehören vor allem die in vielen Früchten und Blüten enthaltenen Carotinoide. Unter der Nummer E 160 sind sie nach dem europäischen Gesetz als Lebensmittelfarbstoffe zugelassen. Carotinoide können heute auch synthetisch hergestellt werden. Diese Herstellungsweise hat den Vorteil, dass das Produkt in sehr reiner Form zur Verfügung steht. Die Werbung spricht dann von „naturidentischen“ Inhaltsstoffen.

### **Fragen :**

- 1.) Wie entsteht Farbigkeit bei organischen Molekülen?
- 2.) Was versteht man unter den Begriffen Chromophor, bathochromer Effekt und auxo- bzw. antiauxochrome Gruppen?
- 3.) Wie entsteht Phosphoreszenz ?
- 4.) Gibt man zu Lycopin (Formel ähnlich wie Apocarotinal) Bromlösung hinzu, so verändert sich die Farbe von Rot über Braun, Grün nach Gelb. Erklären Sie die Farbveränderung und geben Sie die damit verbundene Wellenlängenänderung an.

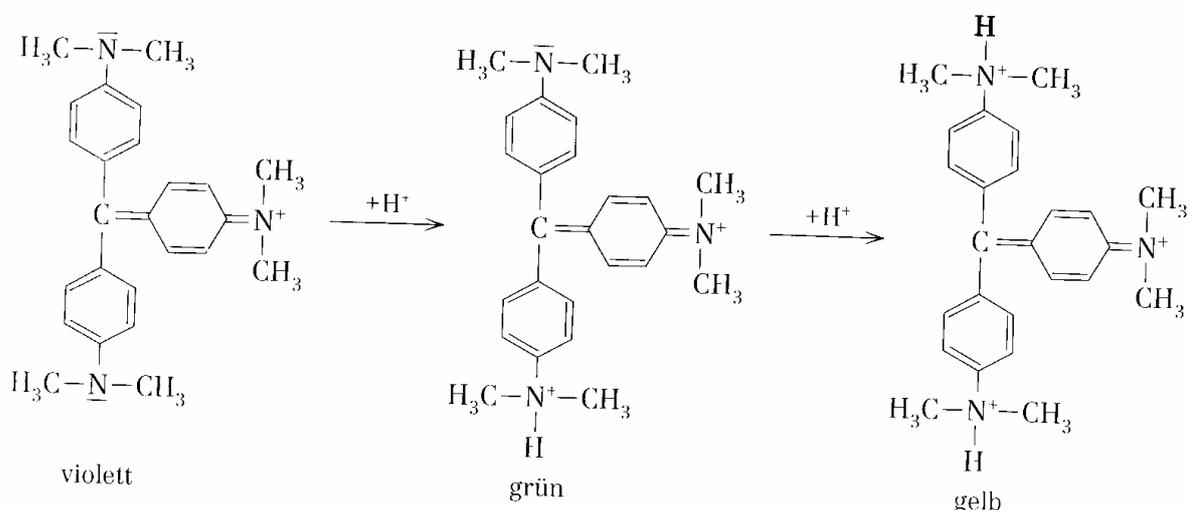
## Triphenylmethanfarbstoffe

Aus Anilin (Aminobenzol) und Toluidin, einer Verbindung, die am Benzolring sowohl eine Methyl- als auch eine Aminogruppe enthält, kann der Farbstoff **Fuchsin** hergestellt werden. Er gehört zu den Triphenylmethanfarbstoffen. Die Moleküle dieser Farbstoffgruppe enthalten drei an ein zentrales Kohlenstoff-Atom gebundene Benzolringe. Bei ihnen kommt es zu einer Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen über alle drei Ringe hinweg:



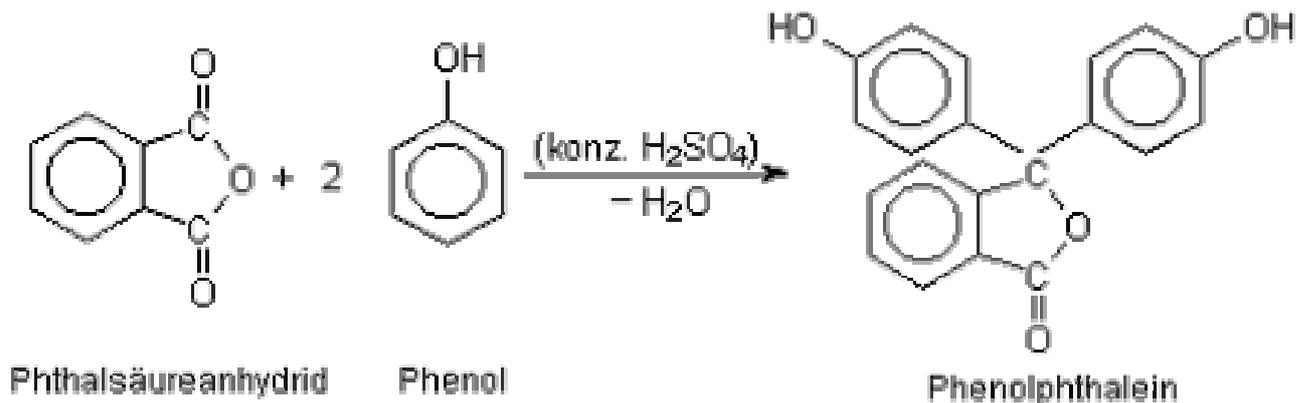
Triphenylmethane absorbieren daher im Bereich des sichtbaren Lichts. Die Wellenlänge des absorbierten Lichts und damit die Farbe der Verbindung ist davon abhängig, welche funktionellen Gruppen noch an die Benzolringe gebunden sind. Im Fuchsin sind das eine Methyl- und drei Aminogruppen. Fuchsin bildet grüne Kristalle, die sich im Wasser mit tieferer Farbe lösen.

Auch **Kristallviolett** gehört zu den Triphenylmethanfarbstoffen. Es handelt sich um ein Salz, dessen geladene Ionen an den drei Ringen je eine N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe besitzen. Auch hier ist Delokalisierung über alle drei Ringe hinweg möglich. Dank der freien Elektronenpaare an den Stickstoff-Atomen kann Kristallviolett basisch reagieren. In den dabei entstehenden Ionen sind die Möglichkeiten zur Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen eingeschränkt. In saurer Lösung absorbieren die Ionen daher nur Licht geringerer Wellenlängen, die Lösung erscheint jetzt grün oder gelb:



## Herstellung von Phenolphthalein:

Die (im sauberen Zustand) farblosen Verbindungen Phenol und Phthalsäureanhydrid verbinden sich unter Schwefelsäureeinfluss zum zunächst farblosen Phenolphthalein, das mit Laugen zu einem purpurfarbigen Stoff reagiert. Phenolphthalein ist im alkalischen Bereich rotviolett (Abgabe von Protonen), der Lactonring wird aufgebrochen und es entsteht ein Carboxylanion. Im Säuren bricht der Ring ebenfalls auf und es entsteht eine Carboxylgruppe.



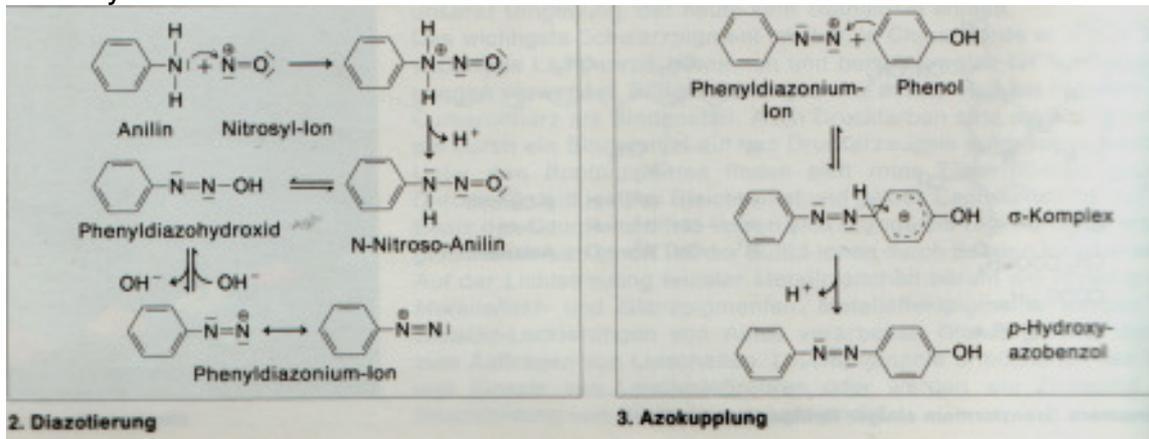
1.) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit Säure und mit Basezugabe.

## Azofarbstoffe:

Strukturmerkmal der Azofarbstoffe ist die N=N- Gruppe (Azogruppe). Die Synthese verläuft in zwei Schritten: Zuerst wird eine Diazotierung und dann eine Azokupplung durchgeführt.

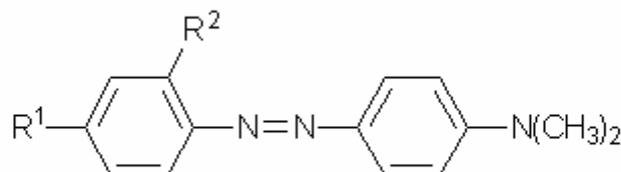
Bei der **Diazotierung** geht man von primären aromatischen Aminen wie Anilin und Natriumnitrit-Lösung aus. Beim Ansäuern des Gemisches bildet sich das Nitrosyl-Ion ( $\text{NO}^+$ ). Dieses greift am Stickstoff des Anilin-Moleküls **elektrophil** an. Über ihre protonierte Form geht die entstandene N-Nitroso-Verbindung in Phenyldiazoniumhydroxid über. Unter Abgabe eines  $\text{OH}^-$ -Ions reagiert dieses schließlich zum Phenyldiazonium-Ion. **Die Diazotierung muss unter 5°C durchgeführt werden, da die gebildeten Diazonium-Ionen schon bei Raumtemperatur Stickstoff abspalten würden. Trockene Diazoniumsalze explodieren leicht.**

Bei der **Azokupplung** wird das Diazoniumsalz mit einer Kupplungskomponente umgesetzt, meist sind es Phenole und aromatische Amine. Die Azokupplung ist eine **elektrophile Zweitsubstitution**. Die Substituenten mit einem +M-Effekt wirken als Elektronendonatoren. Sie erhöhen die Elektronendichte im Benzolring und somit deren Reaktivität. Sie dirigieren die Zweitsubstituenten in ortho- und para-Stellung. Aus sterischen Gründen entsteht meist das para-Produkt. Die Diazonium-Ionen stehen in alkalischer Lösung im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Diazohydroxid.



- 1.) Warum ist das Diazoniumion im sauren Bereich reaktiver als im alkalischen?
- 2.) Stellen Sie aus dem Phenyldiazonium-Ion und Anilin (Aminobenzol), die Verbindung 4-Aminoazobenzol (Anilingelb) her.
- 3.) Aus welchen Komponenten wird die Verbindung Methylorange hergestellt?

[Natrium-Salz der 4'-(Dimethylamino)-azobenzol-4-sulfonsäure, Helianthin].

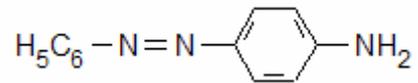


Methylorange:  $\text{R}^1=\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$   
Methylrot:  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{COOH}$

**Antworten:**

1.) Das Diazoniumion steht mit dem Diazohydroxid im Gleichgewicht. Ihre elektrophile Wirkung wird dadurch schwächer. Im sauren Bereich allerdings werden durch Protonierung im Phenol oder im Anilin die freien Elektronenpaare gebunden. Somit ist die nukleophile Kupplungskomponente im alkalischen Bereich reaktiver.

2.)



3.) Aus Diazoniumsulfonsäure und 4-Dimethylaminobenzol

## **Indigo- und Anthrachinonfarbstoffe**