

Die Färbung organischer Stoffe

1. Die Ursachen für die Absorption der Lichtstrahlen

Damit ein organischer Stoff farbig erscheint, müssen verschiedene Bedingungen erfüllt sein. Die Moleküle des Stoffes müssen

- 1.1. konjugierte oder auch kumulierte π -Bindungen in bestimmter Anordnung und (oder) besondere Systeme nicht lokalisierter Elektronen besitzen.
- 1.2. Die Moleküle müssen Dipole und (oder) das delokalisierte Elektronensystem muss polarisierbar sein.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die π -Elektronen zu delokalisieren. Je leichter die π -Elektronenwolke anregbar, desto weniger Energie benötigt das Lichtquant zur Anregung. In dem Maße wie π -Elektronen beweglich werden, können sie durch länger welliges Licht angeregt werden. Damit können sie im sichtbaren Bereich absorbieren.

Je größer die Anhäufung konjugierter Doppelbindungen in einem organischen Molekül ist, desto größer ist auch die Möglichkeit, delokalisierte Elektronen zu bilden. So können mehrere Absorptionsspektren entstehen.

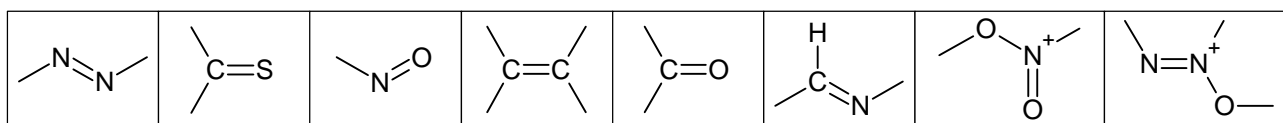
Im Gegensatz zu konjugierten Doppelbindungen erfordern isolierte π -Bindungen zur Anregung ihrer Eigenschwingungen eine höhere Energie, so dass die eingestrahlten Wellen im UV-Bereich liegen.

Die Ursache für die überdurchschnittliche Polarisierbarkeit konjugierter π -Systeme ist offenbar die weitgehende „Lockerung“ der π - und p-Elektronen in den π - π - und π -p-Elektronensystemen. Diese „Lockerung“ ist umso größer, je länger diese Systeme sind. „Lockerung“ ist ein anderer Ausdruck für die Erscheinung, dass die Energie (Eigenwert) des Systems mit dem Quadrat der Länge dieses Systems abnimmt. Diese Energie kann schließlich so niedrig werden, dass sie der Energie bestimmter Wellenlängen des sichtbaren Lichtes gleich wird. Dabei kann nun Resonanz eintreten, die sich durch Absorption des eingestrahlten Lichtes bemerkbar macht. Mesomere Verbindungen müssen jedoch nicht unbedingt farbig sein (Benzol).

Bei der Mesomerie wird der Grundzustand des Moleküls energetisch stabilisiert und die Anregungsenergie eines Leuchtelektrons gesenkt. Durch die Anregung eines Leuchtelektrons ändert sich aber die Ladungsverteilung innerhalb des Farbstoffmoleküls.

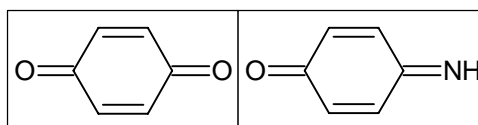
2. Chromophore und Auxochrome

Chromophore sind bestimmte Atomgruppen mit ungesättigtem Charakter, z. B.:



Sie absorbieren nur im Sichtbaren, wenn sie an einem mesomeren Molekül hängen. Verbindungen mit nur einer chromophoren Gruppe absorbieren nur in einem eng begrenzten Bereich des Spektrums mit maximaler Intensität bei einer bestimmten Wellenlänge. Die Farbwirkung wird durch die Anwesenheit mehrerer chromophorer Gruppen gesteigert. Die Azo-, Thio-, Nitroso- und Azoxygruppe vermag in Verbindung mit einem Benzolring für sich allein schon Farbe zu verleihen. Auch die chinoiden Gruppen sind Chromophore:

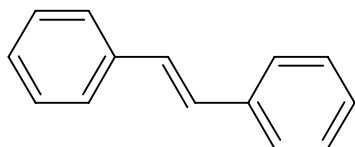
Benzochinon



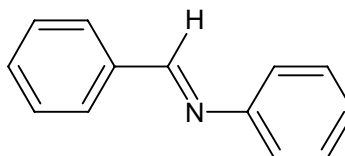
Die Wirkung auf das Absorptionsmaximum soll für die C=C-Doppelbindung am ersten Maximum der Diphenylpolyene $C_6H_5-(CH=CH)_n-H_5C_6$ gezeigt werden. Ist $n = 3$, dann tritt die Absorption bei einer Wellenlänge von 377 nm auf, die Verbindung ist blassgelb. Mit steigendem n werden die Wellenlängen immer länger, die Farbe der Verbindungen wechselt von grüngelb ($n = 4$) über orange ($n = 5$) zum kupferfarbigen ($n = 7$), dem violettschwarz ($n = 11$) und grünlichschwarz ($n = 15$). Bei der letzteren Verbindung liegt das Absorptionsmaximum bei 570 nm. Dabei wird am Anfang die Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums stärker verschoben als bei einer höheren n -Zahl.

Auch die Carbonylgruppe in mehrfacher Konjugation verschiebt das Absorptionsmaximum gegen das Gebiet längerer Wellenlängen. Aceton ist noch farblos, Diacetyl ($CH_3-CO-CO-CH_3$) ist gelb, Triketopentan ($CH_3-CO-CO-CO-CH_3$) gelborange.

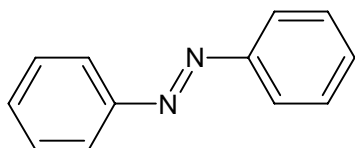
Den Einfluss verschiedener ungesättigter Gruppen, die zwischen zwei Phenylgruppen stehen, möge folgende Zusammenstellung zeigen:



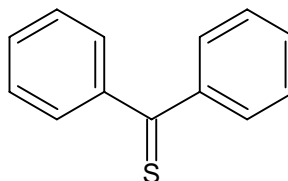
Stilben ist farblos, denn es absorbiert bei 295 nm.



Benzalanilin ist ebenfalls farblos. Absorption bei 330 nm.



Azobenzol ist orange. Adsorption bei 450 nm.



Thiobenzophenon ist blau. Absorption bei 620 nm.

Die 4 Beispiele zeigen die verschieden große Delokalisation der π -Elektronen der ungesättigten Gruppen.

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums liegt für verschiedene Chromophore bei den folgenden Werten:

-C=N	190 nm	-CO-NH ₂	208 nm	-CHO	293
-C=C-	193 nm	-O-N=O	230 nm	-N=O	300
-COOH	204 nm	-NO ₂ , -CO-	271 nm	-N=N-	410

Man kann zusammenfassend sagen:

Die Farbwirkung nimmt mit der Intensität der Mesomerie zu. Bei gleicher Zahl von π -Bindungen ist die Farbvertiefung bei linearer Aneinanderreihung der konjugierenden Doppelbindungen stärker als bei cyclischen Systemen.

Auxochrome Gruppen sind salzbildende Gruppen, die die Farbe der jeweiligen Verbindungen entwickeln und verstärken. Für sich sind sie nicht farbgebend. In der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit sind es folgende Gruppen:

$-NR_2$, $-NHR$, $-NH_2$, $-OH$, $-OCH_3$, ferner $-SO_3H$, $-COOH$ u. a.

Sie geben Elektronen ihrer freien Elektronenpaare zur Resonanz der delokalisierten Systeme ab. Die Veränderung der Farbe durch Änderung der auxochromen Gruppe lässt sich an der Veränderung der $-OH$ -Gruppe des p-Nitro-p-hydroxyazobenzols zeigen: Dieses ist tiefgelb, die Aminoverbindung gelbrot bis orange und die Dimethylaminoverbindung tiefrot.

Wizinger (1927) reduzierte die Zahl der Chromophoren und nannte sie *antiauxochrome Gruppen*.

Jeder Farbstoff soll eine auxochrome und eine antiauxochrome Gruppe enthalten. Beide Gruppen sollten durch konjugierte Doppelbindungen verbunden sein.

Auxochrome Gruppen sind jetzt Reste, die den π - π -Systemen im Rahmen der Mesomerie Elektronen zuführen. Antiauxochrome Gruppen nehmen Elektronen aus den Systemen auf ($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{N}^+\text{R}_2$; $-\text{NO}_2$; $-\text{N}=\text{N}-$).

Eine farbige Substanz muss also auf der einen Seite eines konjugierten Doppelbindungssystems eine elektronenliefernde und auf der anderen Seite eine elektronenaufnehmende Gruppe besitzen. Völlige Delokalisation erfolgt, wenn die eine Gruppe neutral, die andere ein Ion ist. Damit wird das ganze Molekül zum Ion.

Wird eine Farbe durch Substitution von Gelb nach Violett verschoben, was umgekehrt einer Änderung der Absorption von Violett über Grün nach Gelb entspricht, so spricht man von *Farbvertiefung*. Die Absorption wandert also von kürzeren zu längeren Wellenlängen. Eine solche Verschiebung wird auch bathochromer Effekt genannt. Die umgekehrte Verschiebung der absorbierten Wellenlängen von längeren zu kürzeren Wellenlängen heißt der hypsochrome Effekt oder die *Farberhöhung*. Strukturelle Veränderungen am Molekül, die zur Erhöhung der Absorptionsintensität führen, sind hyperchrom, solche, die zur Herabsetzung der Intensität führen hypochrom. Auxochrome Gruppen üben meist einen bathochromen und hyperchromen Effekt aus.

Die Farbwirkung erreicht dann ein Maximum, wenn die π -Elektronen vollständig delokalisiert sind oder wenn die Verbindung ein Salz ist. Die Farbwirkung ist bei linearen konjugierten Doppelbindungen am stärksten, d. h. also, dass sie den stärksten bathochromen Effekt besitzen. Bei cyclischer Konjugation (Benzolring, Naphthalin usw.) ist er gering. Die genannten Verbindungen absorbieren nur im UV-Bereich.