

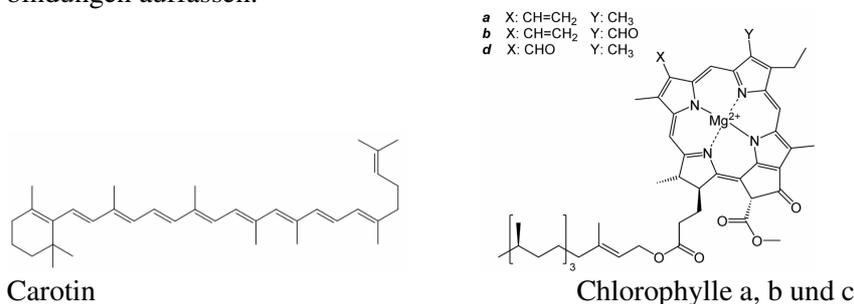
Theorie der Farbigkeit

Chromophore

Zentraler Bestandteil aller Farbstoffe sind die Chromophore. Als **Chromophor** (griech. Farbträger) bezeichnet man den Teil eines Farbstoffs, in dem anregbare Elektronen verfügbar sind. In organischen Farbstoffen sind es meist Systeme aus konjugierten Doppelbindungen. Dabei muss das Absorptionsspektrum der Gruppe selbst noch nicht unbedingt im sichtbaren Bereich liegen, es kann aber über Substituenten (Auxochrome) geeignet verschoben werden.

Dabei ist ein Chromophor typisch für eine ganze Klasse von Farbstoffen, z. B. die Azogruppe für die Azofarbstoffe oder Triphenylmethan bei Triarylmethanfarbstoffen.

Bei vielen natürlichen Farbstoffen dient ein ausgedehntes System von konjugierten Doppelbindungen als Chromophor, zum Beispiel bei den Carotinen. Auch die Chromophore anderer natürlicher Farbstoffe, etwa des Chlorophylls, kann man als ausgedehntes π -Elektronensystem konjugierter Doppelbindungen auffassen.



Weißes Licht (Spektrum in Bereich 380–790 nm) ist eine Mischung von Licht mit verschiedensten Wellenlängen. Das Farbspektrum reicht hierbei von langwelligem Rotlicht (ca. 790 nm) bis zu kurzwelligerem Violettlicht (ca. 380 nm).

Die Wirkungsweise von Farbstoffen beruht nun darauf, bestimmte Teile des Lichtspektrums zu absorbieren. Die Komplementärfarbe der absorbierten Wellenlänge ist die Farbe, in welcher der Farbstoff erscheint.

Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung, zu der auch Licht gehört, beruht dabei auf der Anhebung des Energieniveaus von Elektronen in Molekülen oder Atomen (Erhöhung des Abstandes zwischen Elektronen und den Atomkernen). Die hierzu nötige Energie wird der einfallenden elektromagnetischen Strahlung, dem Licht, entnommen.

Da sich diese Vorgänge auf der Quantenebene abspielen, ist diese Absorption nicht kontinuierlich, sondern erfolgt nur in bestimmten Stufen, die dem energetischen Unterschied zwischen dem/den Elektron/en vor bzw. nach der Absorption entsprechen. Dieser Energieunterschied ist umgekehrt proportional zu der absorbierten Wellenlänge des einfallenden Lichts und bestimmt somit die Farbe, in der der Farbstoff erscheint.

Treten in den betrachteten Molekülen oder Atomen nur einfache σ -Bindungen auf, so ist die Energie, die benötigt wird um die entsprechenden σ -Elektronen auf ein höheres energetisches Niveau zu heben zu groß, als dass es zu einer Niveauerhöhung durch den sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums kommen könnte. Im Allgemeinen findet hier eine Absorption im Bereich des UV-Lichtes oder der Röntgenstrahlung statt, so dass diese Art Verbindungen normalerweise als Farbstoff ungeeignet sind. Leichter gelingt die Anregung der Elektronen, die in so genannten π -Bindungen, z. B. ungesättigten Bindungen, auftreten. Diese absorbieren schon elektromagnetische Wellen im Bereich des langwelligen UV-Bereichs.

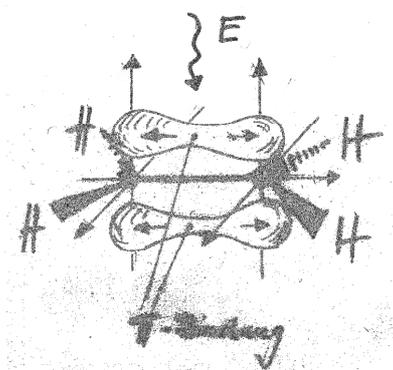
Ursache von Farbigkeit

Die Ursache der Farbigkeit lässt sich, nach der Theorie von Valenz, auf die beweglichen Elektronen von chemischen Verbindungen zurückführen. Die Grundbedingung dafür setzt das Vorhandensein von **konjugierten Doppelbindungen** voraus. Außerdem kommen auch freie Elektronenpaare in Frage. Für die Elektronenanregung mit sichtbarem Licht kommen nur „locker“ gebundene π -Elektronen, wie z.B. auch freie Elektronenpaare, in Frage, die sich leicht auf ein höheres Energieniveau bringen lassen.

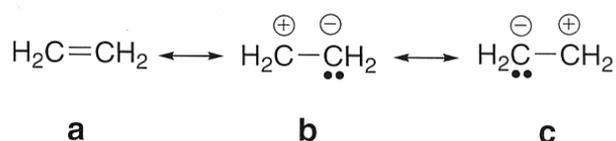
Denn je größer und ausgedehnter dabei ein π -Elektronensystem durch Mesomerie mit konjugierten Doppelbindungen wird, desto geringer ist die erforderliche Anregungsenergie, um ein höheres Energieniveau einnehmen zu können. Isolierte Doppelbindungen dagegen benötigen für die Elektronenanregung kurzwellige energiereiche UV-Strahlung.

Was bewirkt aber beim Molekül die als elektromagnetische Strahlung absorbierte Energie? Die Antwort lautet: Sie verändert die Elektronenkonfiguration des Moleküls, das in einen angeregten Zustand versetzt wird. Die Lebensdauer des *Anregungszustandes* ist sehr kurz (10^{-9} bis 10^{-6} s); oft kehrt das Molekül unter Ausstrahlung elektromagnetischer Energie in den *Grundzustand*, d. h. in den Zustand, in dem sich die Moleküle im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befinden, zurück. Bei nicht cyclischen *Chromophoren* lässt sich die Elektronenkonfiguration des durch Absorption von Licht 'angeregten' Moleküls durch eine größere Beteiligung (Gewicht) bestimmter dipolarer Resonanz-Strukturen am Mesomerie-Hybrid veranschaulichen.

Am Beispiel des Ethens lässt sich diese Erklärung verdeutlichen:

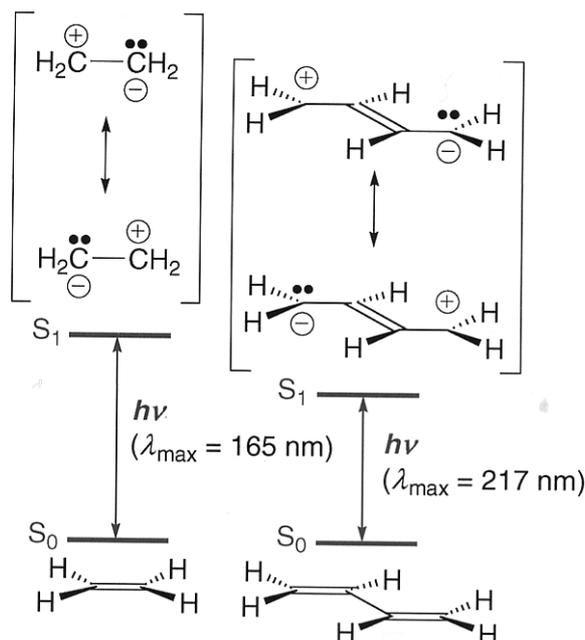


Beide C-Atome haben jeweils 1 Elektron in die π -Bindung beigesteuert. Führt man dem Molekül Energie zu, so wird diese π -Bindung gelockert und die Elektronenwolken kehren mehr zu den C-Atomen zurück. Diesen angeregten Zustand gilt es mit unserer bescheidenen Strukturschreibweise zu erfassen. Es resultiert die folgende Schreibweise in Form von Grenzformen, von denen b und c wohl die Anregung am ehesten widerspiegeln.

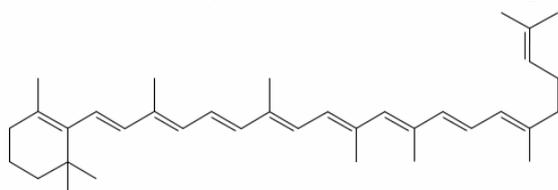


Beispielsweise geben die mesomeren Formeln b und c die experimentell nachweisbare Verschiebung der Elektronen im Anregungszustand des Ethens von der Mitte der π -Bindung zu den C-Atomen entlang der Bindungsachse sowie die Aufhebung der π -Bindung im angeregten Zustand wieder. Allerdings muss es auf den formalen Charakter obiger Betrachtungsweise, die ggf. nur für die äußerst kurze Zeitspanne der Lichtabsorption gilt, ausdrücklich hingewiesen werden, denn die Elektronenkonfiguration des angeregten Zustands des Ethens wird durch die gleiche Beteiligung beider Resonanz-Strukturen a und b beschrieben und ist somit nicht polarisiert.

Im Falle des Buta-1,3-diens findet man konjugierte Doppelbindungen. Auch hier wird der angeregte Zustand durch Grenzformen beschrieben. Allerdings erhält die mittlere Einfachbindung Doppelbindungscharakter. Dies wiederum führt zu einer Stabilisierung. Der Energiegehalt des angeregten Zustandes liegt unter dem des Ethens. Den Grundzustand bezeichnet man als π -Zustand, den angeregten als π^* -Zustand. Der Elektronenübergang kennzeichnet man als π - π^* -Übergang.



Je größer die Elektronendelokalisierung ist, desto kleiner ist die Energiedifferenz zwischen dem Grund- und dem Anregungszustand. Da sich linear konjugierte Systeme wie Radioantennen verhalten, deren Länge in einer Proportionalitätsbeziehung zur empfangenen Wellenlänge steht, nimmt mit der Länge des konjugierten Polyens die Wellenlänge des absorbierten Lichtes zu. Beträgt λ_{\max} des Ethens 165 nm, so absorbiert Buta-1,3-dien bereits bei 217 nm. Bei höher konjugierten Polyenen nimmt die Wellenlänge des Absorptionsmaximums durchschnittlich um ca. 30 nm je zusätzliche (C=C)-Bindung zu. Jede (C=C)-Bindung übt somit einen so genannten bathochromen Effekt aus. Substituenten an den C-Atomen der Polyen-Kette können das Absorptionsmaximum entweder bathochrom oder hypsochrom, d. h. zu kleineren Wellenlängen verschieben. Beispielsweise verstärken Alkyl-Gruppen an den endständigen C-Atomen des konjugierten Systems in der Regel den bathochromen Effekt um jeweils ca. 5 nm. Als Beispiele seien die Carotinoide genannt. Sie sind gelb oder orangefarbig.



Gamma-Carotin (rot)

Farbtheorie nach Witt

1876 stellte der Chemiker O. N. Witt seine Farbtheorie auf, die auf einer Einteilung nach Strukturteilen in Farbstoffmolekülen beruht und noch heute ihre Gültigkeit in der Praxis besitzt. Für das Zustandekommen eines Farbeffektes ist das Zusammenwirken verschiedener Atomgruppen notwendig. Er teilte die Farbstoffmoleküle in zwei Strukturteile auf: Die **chromophore** (= farbringende) und die **auxochrome** (= farbverstärkende) Gruppe.

Chromophore

Bei Chromophoren, den „Farbträgern“ der Farbstoffe, handelt es sich um π -Elektronensysteme, wie z.B. konjugierter Doppelbindungen.

Verbindungen, die nur eine ungesättigte Atomgruppierung, wie z.B. C=C, C=O, C=S, N=O oder C=O enthalten, erscheinen dem Auge farblos, da die Absorption im unsichtbaren UV-Bereich stattfindet. Wirken jedoch mehrere Chromophore in Konjugationen wechselwirkend miteinander oder werden chromophore Gruppen in ein Molekül von Benzolkohlenwasserstoffen eingeführt, so vereinigen sie sich zu einem Gesamtchromophor und die Absorption verschiebt sich vom unsichtbaren UV- in den längerwelligen Bereich bis ins sichtbare Spektrum.

Auxochrome

Nach Witt spielen, neben den Chromophoren, die „*farbhelfenden*“ Auxochrome eine große Bedeutung für das Farbverhalten.

Bei auxochromen Gruppen handelt es sich um Substituenten mit **freien Elektronenpaaren** am chromophoren System, die mit einem +M-Effekt an der Mesomerie des Elektronensystems teilnehmen und somit eine weitere Ausdehnung der π -Elektronenwolke bewirken. Durch die verstärkte Delokalisation können die Elektronen noch leichter angeregt werden. Unter dem Einfluss der Substituenten findet eine Verschiebung der Absorption zum längeren Wellenbereich hin statt und man erhält eine Farbvertiefung (Bathochromie).

In der Reihenfolge abnehmender Farbverstärkung sind das u.a.:

$-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Halogen}$, $-\text{OH}$

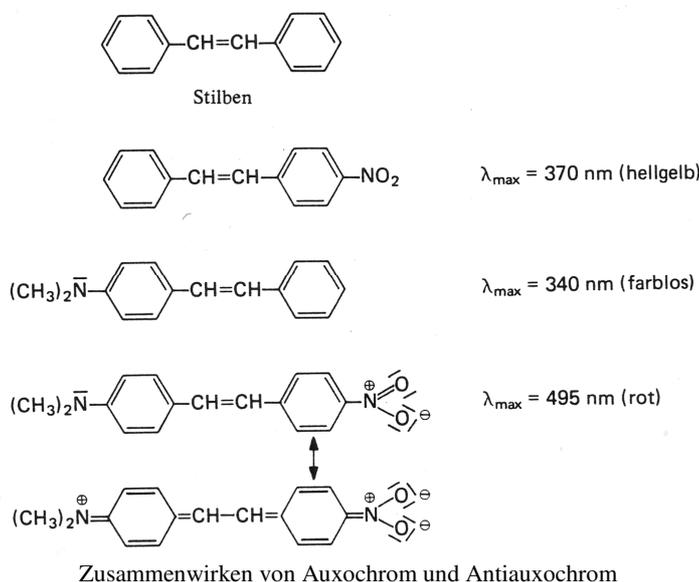
Das Einwirken von auxochrome Gruppen bewirkt neben der Farbvertiefung auch eine Bindung des Farbstoffs zum färbenden Material.

Antiauxochrome

Eine weitere Delokalisierung der π -Elektronen kann zusätzlich durch Substituenten am mesomeren System hervorgerufen werden, die als **Elektronenakzeptoren** wie $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, $\text{N}=\text{N}$ wirken und den π -Elektronensystems Elektronen entziehen. Solche eine Gruppe nennt man Antiauxochrome.

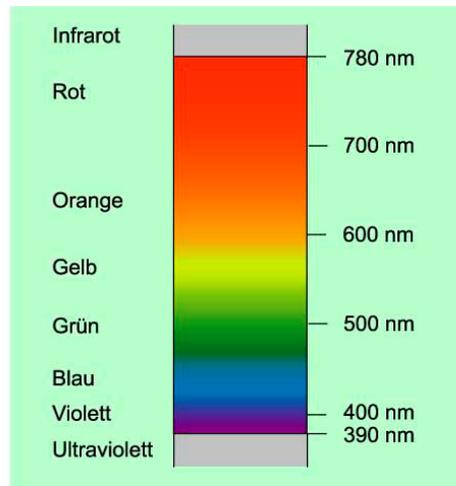
Das Zusammenwirken der einzelnen Faktoren und die Auswirkung auf die Farberscheinung

Auxochrome und antiauxochrome Gruppen vermögen durch ihre elektronenliefernde (+M-Effekt) bzw. ihre elektronenentziehende (-M-Effekt) Wirkung **Farbverschiebungen** zu bewirken und es kommt zur Ausbildung mesomeriestabilisierter Grenzstrukturen. Ganz allgemein können organische Farbstoffe als Verbindungen definiert werden, bei denen eine oder mehrere Elektronendonorguppen über ein mesomeres π -Elektronensystem hinweg mit einer oder mehreren Elektronenakzeptorguppen in Wechselwirkung treten.

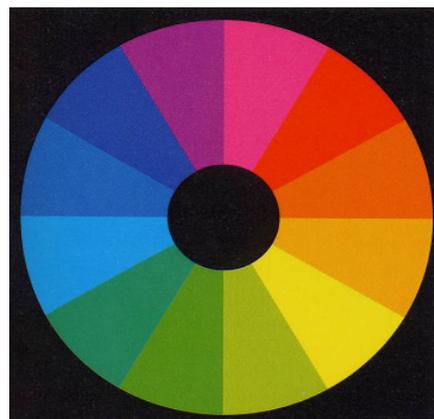


Das Zusammenwirken von Chromophor, auxochromer und antiauxochromer Gruppe soll am Beispiel einiger Derivate (Abkömmlinge) vom Stilben erklärt werden. Stilben selbst ist farblos. Durch Einführen einer elektronenziehenden Nitrogruppe (antiauxochrome Gruppe) absorbiert die Substanz bei 370 nm, wird also dem Auge gelb erscheinen. Führt man eine Dimethylgruppe als Elektronenspender (auxochrome Gruppe) in das Molekül ein, so ist diese Verbindung immer noch farblos. Erst das Zusammenspiel beider Gruppen bewirkt eine Absorption bei 495 nm, die Substanz erscheint dem Auge rot.

Licht und Farbigkeit



Komplementärfarben



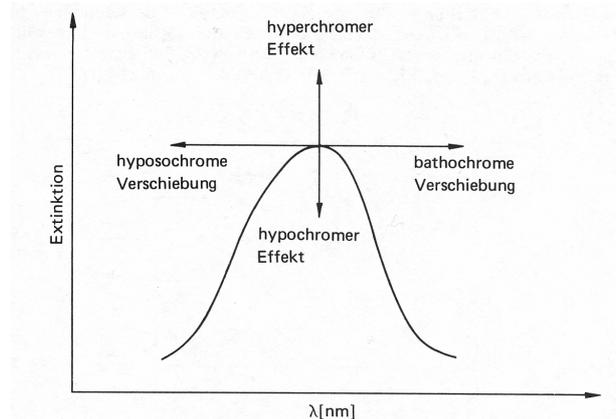
Absorbiertes Licht		„Restlicht“
Wellenlänge [nm]	Farbe	Farbeindruck
400 – 435	violett	gelbgrün
435 – 480	blau	gelb
480 - 490	grünblau	orange
490 - 500	blaugrün	Rot
500 - 560	grün	purpur
560 - 580	gelbgrün	violett
580 - 595	gelb	blau
595 - 605	orange	grünblau
605 - 770	rot	blaugrün

Die 3 Farbstoffregeln

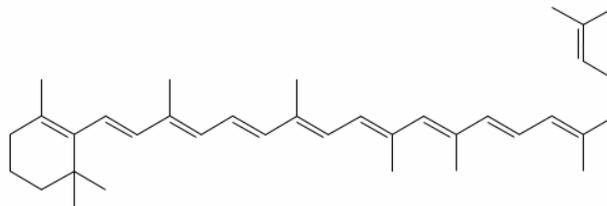
oder: welchen Einfluss hat die Struktur eines Stoffes auf seine Farbigkeit?

Regel 1:

Bei zunehmender Ausdehnung des konjugierten π -Systems wird die Absorptionsbande des energieärmsten $\pi-\pi^*$ -Übergangs intensiver (hyperchromer Effekt) und stärker in den langwelligen Bereich verschoben (bathochrome Verschiebung).



Beispiel: Gamma-Carotin (rot)



Regel 2:

Je ausgeprägter der Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindungen ist - oder anders formuliert - je gleichwertiger die Grenzstrukturen sind, umso längerwelliger absorbiert ein konjugiertes π -Elektronensystem (bathochrome Verschiebung).

Dabei gilt:

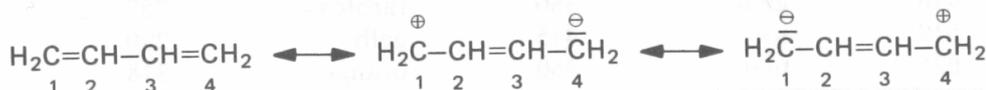
Ladungsverschiebungen liefern stabilere mesomere Systeme als Ladungstrennungen.

1. Beispiel:

Buta-1,3-dien

schwacher Bindungsausgleich

Beim Butadien (als Vertreter der Polyene) haben die beiden zwitterionischen Grenzstrukturen mit Doppelbindungscharakter an der $C_2 - C_3$ -Bindung nur einen sehr geringen Anteil an der tatsächlichen Elektronenstruktur des Moleküls



Symmetrisches Cyanin*starker Bindungsausgleich*

Bei den symmetrischen Cyaninen hat man dagegen zwei gleichwertige Grenzstrukturen, die sich in der Lage der Doppelbindungen unterscheiden (Bindungsordnung = 1,5).

Es liegt also ein vollständiger Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindungen vor, d.h. die Lokalisierung der Doppelbindungen im Molekül ist aufgehoben.



2. Beispiel:

Methylorange ist bei pH-Werten größer als 4 gelborange ($\lambda_{\text{max}} = 473 \text{ nm}$) gefärbt.



Die zweite Grenzstruktur hat nur einen geringen Anteil an dem tatsächlichen Elektronenzustand, d. h. der Bindungsausgleich ist gering (schwache Delokalisation der π -Elektronen). Bei pH- Werten kleiner als 3,5 wird Methylorange an einem N-Atom der Azogruppe protoniert und nimmt dabei eine rote Farbe an ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$). Das protonierte Methylorange (Indikatorsäure) ist stärker mesomeriestabilisiert, da jetzt die zweite Grenzstruktur der ersten nahezu gleichwertig ist (Regel 2b). Das bedeutet, dass auch der Bindungsausgleich sehr stark ist (große Delokalisation), was nach Regel 2a eine starke bathochrome Verschiebung bewirkt.

**Regel 3:**

Auxochrome bzw. antiauxochrome Gruppen bewirken eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums eines Chromophors. Eine optimale bathochrome Verschiebung erhält man, wenn gleichzeitig eine auxochrome und antiauxochrome Gruppe in Konjugation mit dem Chromophor treten.