

Det "farvede" molekyle 2

De stoffer, der kaldes farvestoffer, omfatter et kolossalt stort antal vidt forskellige kemiske forbindelser. Såvel naturlige som syntetiske farvestoffer kan være opbygget som salte, halvledere, molekylforbindelser eller kombinationer heraf. Eksempelvis er tomaters røde farvestof en molekylforbindelse og chlorofyl eller bladgrønt en Mg^{2+} -ion bundet til et stort organisk molekyle. Chlorofyl er et eksempel på en såkaldt metal-organisk forbindelse – en slags kombination af en ion- og en molekylforbindelse.

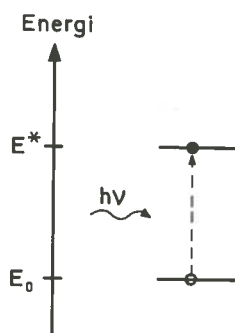
Uanset bindingstype absorberer alle farvestoffer synligt lys, hvorved elektroner "flyttes" til et højere energiniveau i de enkelte molekyler eller ioner.

Da organiske forbindelsers elektronsystemer eller bindingsforhold er de simpleste at gøre rede for, og da disse forbindelser er de mest udbredte, starter vi med dem.

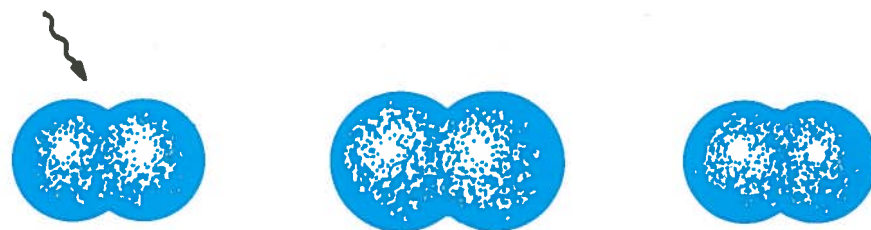
2-1 Elektronskyer og dobbeltbindinger

Når et molekyle absorberer en foton fra synligt lys, overgår det fra grundtilstanden (den laveste energitilstand) til en **exciteret** tilstand (eng. excitet = ophidset, urolig). På figur 2-1 betegnes grundtilstanden E_0 og den exciterede tilstand E^* .

Det er molekylets yderste elektroner, der optager lysenergien, hvorfor man kan forestille sig, at molekylets elektronsky nærmest "svulmer op".



Figur 2-1
Et molekyle exciteres af en foton med energien $h \cdot \nu = E^* - E_0$.



Figur 2-2
Et molekyles absorption af en foton. Molekylet overgår fra grundtilstanden til en **exciteret tilstand**. Fra den exciterede tilstand afgives energien som oftest ved stød med andre molekyler eller atomer.

På grund af stød til nabomolekyler (fx i en væske) afgiver det exciterede molekyle almindeligvis overskudsenergien i form af usynlig IR-stråling, **varmestråling**. Enkelte stoffer er dog i stand til at afgive energien som **synligt lys**, dvs. **fluorescens**. Endelig kan det exciterede molekyle overføre energi til et andet stof, hvorved der udløses en kemisk

reaktion. En sådan fotokemisk reaktion sker fx med chlorofyl ved fotosyntesen.

For at kunne beskrive elektroners bevægelse og energi i et molekyle må vi først kende "reglerne" for atomers elektronfordeling. Vi bruger grundstof nr. 6 i det periodiske system, kulstof, som eksempel.

Kulstofatomets seks elektroner fordeler sig med hhv. to og fire i 1. og 2. skal. Til trods for at de fire yderste elektroner har omtrent samme middelf afstand til atomkernen (befinder sig i samme skal), er deres energi ikke ens. Ifølge **orbitalmodellen** bevæger de sig da heller ikke på samme måde. I orbitalmodellen forestiller man sig, at elektroner bevæger sig med meget stor fart omkring atomkernen. Man kan derfor ikke præcist lokalisere dem, i stedet beregner man **sandsynligheden for tilstedeværelsen af elektroner i forskellige områder**.

Sådanne **opholdssandsynligheder** beregnes ved hjælp af matematiske funktioner, der kaldes **orbitaler**, og afbildes som elektronskyer (lat. orbitas = bane). Har skyen form som en *kugle*, opholder elektronen sig i en **s-orbital**. Hvis elektronskyen minder om *to dråber*, der vender de spidse ender ind mod atomkernen, befinder elektronen sig i en **p-orbital**.

Af figur 2-3 ses, at p-orbitalen er rotationssymmetrisk om den lodrette y-akse, derfor betegnes den p_y -orbital. I alle atomets skaller på nær den første findes tre p-orbitaler. En p_x -, en p_y - og en p_z -orbital, med symmetriakser vinkelret på hinanden.

Der kan højst opholde sig to elektroner i én orbital, og det endda kun, hvis de har modsat **spin** $\uparrow \downarrow$. Elektronens spin er en fysisk egenskab ligesom dens ladning og masse. Man kan forestille sig, at elektronens spin skyldes dens rotation om sig selv samtidig med, at den svirrer rundt om atomkernen. På grund af sin ladning vil den da virke som en lille magnet. \uparrow og \downarrow svarer så til hhv. højre og venstre rotation om sig selv.

Vi benytter altså orbitaler til at beskrive atomers og molekylers elektronbevægelser. Endvidere hører der til hver orbital en orbitalenergi. Hvis en eller to elektroner befinder sig i en orbital, er deres energi lig med orbitalenergien. Med små pile angives, om orbitalen er **optaget (med ét par $\uparrow \downarrow$)**, **halv besat** \uparrow eller ubesat, dvs. tom.

Tænker man sig et vist antal elektroner anbragt i nogle orbitaler, vil de blive fyldt op "fra neden", altså begyndende med lavest energi. Skal to elektroner fx fordeles på tre p-orbitaler med samme energi, sker det så spredt som muligt og med samme spin (Hunds regel), se figur 2-4.

Ved en kovalent binding forstår man et fælles elektronpar for to atomer – i et molekyle. Ifølge orbitalmodellen opholder de to atomers elektroner sig ikke længere i hver sin atomorbital, men samles i en **molekylorbital**. Billedligt vil det se ud som et **overlap** mellem de to atomers elektronskyer.

Den simpleste molekylorbital fås ved overlap mellem to atomers

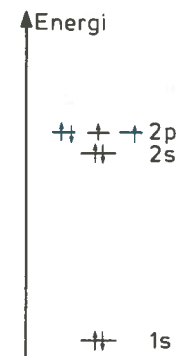


s-orbital



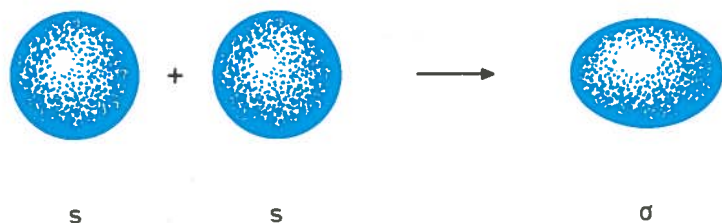
p_y

Figur 2-3
En s-orbital og én af de tre p-orbitaler.



Figur 2-4
C-atomets elektronfordeling med sorte pile. O-atomet med ekstra to (blå).

s-orbitaler. Herved dannes en **σ-orbital** (σ=sigma), og et elektronpar i en sådan orbital kaldes en **σ-binding**. Alle enkeltbindinger er σ-bindinger!

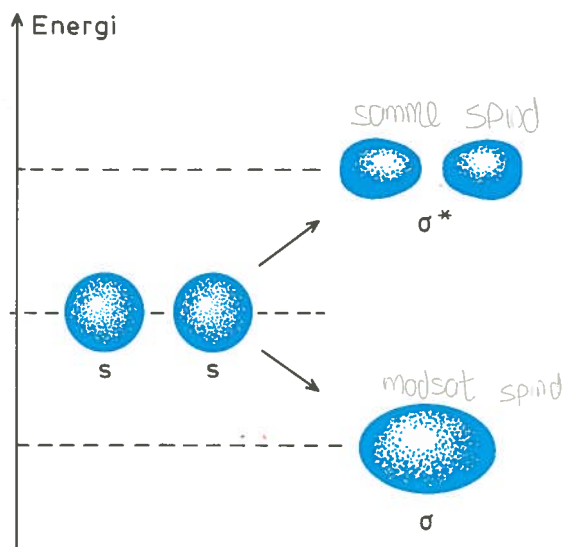


Figur 2-5
Dannelse af en kovalent binding ud fra to brintatomers s-elektronkyer. Den fælles elektronky, der består af et elektronpar, er **rotationssymmetrisk**. Det ene atom kan drejes om den fælles akse, uden at det andet atom "behøver" at rotere med. En sådan binding kaldes en sigma-binding.

Ifølge teorien for molekylorbitaler vil der ved kombination af to atomorbitaler altid dannes **to forskellige molekylorbitaler**:

en **bindende molekylorbital** (lav energi), der fører til overlap, og

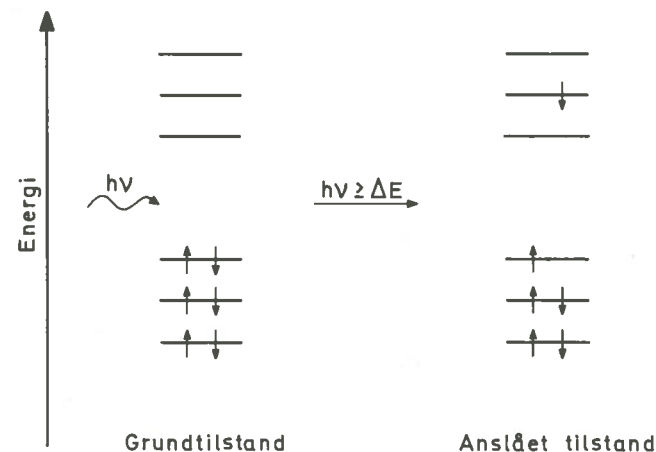
en **anti-bindende molekylorbital** (høj energi) uden overlap. Disse to kombinationsmuligheder ligner et velkendt fænomen fra bølgelæren: konstruktiv og destruktiv interferens, dvs. to bølger, der er i fase forstærker hinanden, hvorimod to i modfase udslukker hinanden.



Figur 2-6
Energiforhold for en bindende og en antibindende sigma-orbital. Bemærk manglen på overlap ved den anti-bindende orbital σ^* .

Vi vil altså opfatte en kovalent binding som et elektronpar, der opholder sig i en bindende molekylorbital.

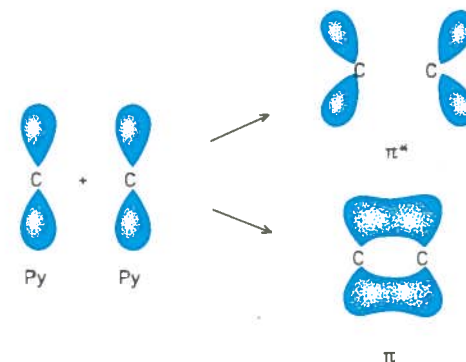
Ved absorption af lysenergi, en foton, er det muligt, at en elektron springer fra en bindende til en anti-bindende orbital. Hvis det sker, er molekylet blevet exciteret. En sådan excitation er vist skematisk i figur 2-7 svarende til tre bindinger – tre elektronpar.



Figur 2-7
Et molekyles absorption af en foton. En elektron fra en bindende molekylorbital springer op i en anti-bindende orbital. ΔE er energiforskellen mellem laveste anti-bindende og bindende molekylorbital

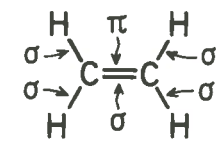
Energiforskellen ΔE mellem σ - og σ^* -orbitaler er så stor, at det kræver ultraviolet lys til at excitere molekyler med udelukkende sigma-bindinger. Eksempelvis gassen methan CH_4 (naturgas) med fire sigmabindinger giver da heller ikke anledning til nogen farve. Methan absorberer UV-lys ($\lambda_{\text{max}} = 121,9 \text{ nm}$).

For to atomers p-orbitaler, der ligger i forlængelse af hinanden, er det også muligt at konstruere en σ -orbital. Hvis de to p-orbitaler derimod overlapper parallelt som vist på figur 2-8, dannes en anden type molekylorbital, en **π -orbital**. Et elektronpar i en sådan orbital kaldes en **π -binding**.



Figur 2-8.
En elektron i et C-atoms p-orbital overlapper med et andet C-atoms p-elektron, så der dannes en pi-binding. Der er **ikke** fri drejelighed om en pi-binding.

Af figur 2-8 ser vi, at π -elektronskyen ikke er så koncentreret mellem atomkernerne som i en σ -binding. Energiforskellen mellem π og π^* er da også mindre end mellem σ og σ^* , så det er "nemtest" at excitere π -bindingen. π -bindinger forekommer ved dobbelt- og trippelbindinger.



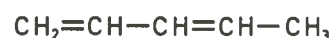
Strukturformel for ethen

Gassen ethen C_2H_4 har én dobbeltbinding og kræver mindre excitationensenergi end ethan C_2H_6 , der udelukkende har enkeltbindinger. Alligevel er gassen farveløs, da lysabsorptionen ligger i det ultraviolette område.

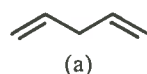
Indeholder et molekyle flere dobbeltbindinger, får deres indbyrdes placering betydning for absorptionsbølgelængden. Eksempelvis har den farveløse kulbrinte pentadien to dobbeltbindinger og findes i to isomere strukturer



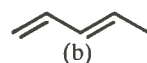
(a) 1,4-pentadien.



(b) 1,3-pentadien



(a)

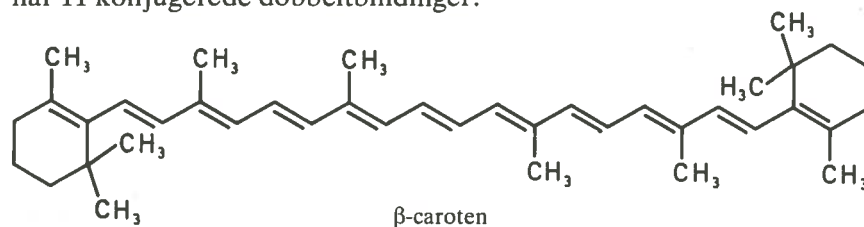


(b)

Figur 2-9

Sik-sak formler for pentadien

Selv om begge absorberer ultraviolet lys, kræver b-formen mindre excitationensenergi. Når der netop er én enkeltbinding mellem dobbeltbindingerne, falder ΔE mellem de bindende og de anti-bindende molekylorbitaler. Det kan man forklare ved, at elektronerne i π -orbitalerne breder sig ud over enkeltbindingerne, dvs. bliver mere løst bundne og således nemmere at excitere. Skiftevis enkelt/dobbeltbindinger er meget udbredt blandt farvestoffer. Sådanne dobbeltbindinger kaldes **konjugerede dobbeltbindinger**. Farvestoffet β -caroten, der bl.a. findes i gulerødder og giver dem deres karakteristiske farve, har 11 konjugerede dobbeltbindinger.



β -caroten



Figur 2-10

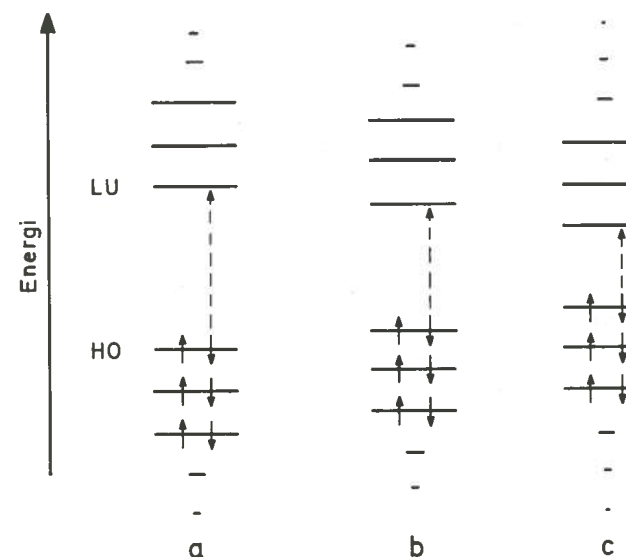
To strukturformler for benzen. Til venstre vises de delokaliserede π elektroner med en cirkel. Den gamle Kekulé-struktur angiver tre konjugerede dobbeltbindinger.

At elektroner i konjugerede π -bindinger fordeler sig over naboenkeltbindinger illustreres af de to strukturformler for væsken benzen. Med en cirkel er alle seks elektroner i π -orbitalerne fordelt ligeligt på de seks bindinger i modsætning til den gamle skrivemåde med tre dobbeltbindinger.

I takt med at antal konjugerede dobbeltbindinger vokser, falder molekylernes absorptionsenergi ΔE . Ved **8 konjugerede dobbeltbindinger** absorberes violet lys, hvorfor en sådan kulbrinte vil virke lysegul. Lysegul er jo komplementærfarven til violet (se evt. afsnittene 1-5 og 1-7).

Den mindste fotoenergi, der kan excitere et molekyle med π -bindinger, vil bevirke et elektronspring fra den højest optagede π -orbi-

tal til den lavest ubesatte π^* -orbital. I energidiagrammet figur 2-11 er dette elektronspring vist med stiptet linie fra HO-til LU-niveau.



Figur 2-11

Energiniveauer for tre molekyler med "mange" konjugerede dobbeltbindinger. Antallet af dobbeltbindinger vokser hen gennem rækken a, b og c. Forskellen $E_{LU} - E_{HO}$ aftager med voksende antal pi-bindinger.

Ifølge figur 2-7 og 2-11 bliver minimumsenergien for det lys, der netop kan excitere et molekyle med flere konjugerede dobbeltbindinger

$$E_{\text{foton}} = \Delta E$$

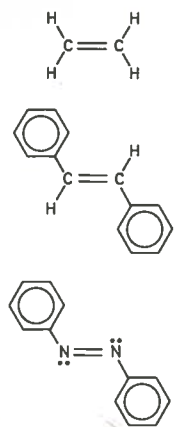
$$h \cdot \frac{c}{\lambda} = E_{LU} - E_{HO} \quad (2-1)$$

Formindskelsen af ΔE med voksende antal dobbeltbindinger medfører en sænkning af den absorberede fotoenergi, hvorfor absorptionsbølgelængden λ vokser.

Formel 2-1 gælder kun tilnærmelsesvis, da der ikke er taget hensyn til vekselvirkning mellem de enkelte elektroner. Endvidere vil molekyler rotere i fx en væske og udføre interne svingninger atomerne imellem, hvorved energiniveauerne i figur 2-11 "tværes ud". Derfor vil man ikke se én skarp absorptionslinie ved λ_{max} , men en top med en vis liniebredde, se fx figur 1-27. Det falder dog uden for bogens rammer, at uddybe disse forhold nærmere.

2-2 Chromofore og auxochrome grupper

Mange konjugerede dobbeltbindinger (8 og derover) i et molekyle muliggør absorption af synligt lys og giver således farvede forbindel-



Figur 2-12
Molekyler med voksende absorptionsbølgelængde i rækkefølgen: a, b og c.

a: ethen (farveløs)
b: 1,2-diphenylethen (farveløs)
c: azobenzene (orange).

TABEL 2-1

Chromofore grupper	
carbonyl- (oxo-)	$>C=O$
azo-	$-N=N-$
azomethin-	$-N=CH-$
nitro-	$-NO_2$
nitroso-	$-N=O$
Auxochrome grupper	
amino-	$-NH_2$
hydroxyl-	$-OH$

ser. Hvis man i en række af konjugerede dobbeltbindinger erstatter en $C=C$ med gruppen $C=N$, sker der en stor stigning i absorptionsbølgelængde. Tilsvarende virkning iagttages med atomgruppen $N=N$ som vist på figur 2-12.

Ud over dobbeltbindingen er de to nævnte atomgrupper karakteriseret ved hhv. et og to **ledige elektronpar** (eller "ensomme" par) fra N-atomet. Sådanne grupper er meget betydningsfulde for farvedannelsen og kaldes **chromofore grupper** (gr. chroma = farve, phoros = bærer).

For at forklare deres virkning må vi forestille os, at orbital-energien for de ledige elektronpar ligger et sted mellem de besatte π -orbitaler og de ubesatte π^* -orbitaler. Herved mindskes nemlig forskellen mellem den højst optagede orbital-energi (det ledige elektronpar) og den laveste ubesatte π^* -orbital. Indsættelse af én chromofor gruppe i konjugation med dobbeltbindinger sænker ΔE lige så meget som mange ekstra $C=C$ dobbeltbindinger. På den måde rykker absorptionsbølgelængden for mindre molekyler fra UV-området ind i det synlige område.

Ud over chromofore grupper vil et farvestofmolekyle også indeholde **farveforstærkende** eller **auxochrome grupper** (gr. auxesis = forøgelse). En auxochrom gruppe som fx aminogruppen $-NH_2$ har tendens til at "puffe" sit ledige elektronpar ind i et system af konjugerede dobbeltbindinger. Herved vil farvestoffets absorption blive mere intens uden at rykke ved absorptionsbølgelængden. Indførelse af en auxochrom gruppe kan normalt ikke gøre et iøvrigt farveløst stof farvet. Nogle vigtige chromofore og auxochrome grupper findes i tabel 2-1.

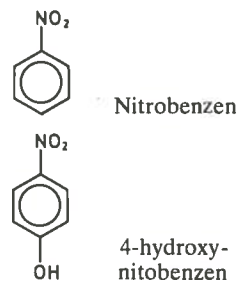
Eksempelvis er nitrobenzen en farveløs til meget svag gul væske, 4-hydroxynitrobenzen er et gult fast stof. Auxochrome grupper "rokker" altså ikke (kendeligt) ved absorptionsbølgelængden λ , men forøger absorptionskoefficienten ϵ (se side 27) væsentligt.

Inden for det fotografiske område har man udviklet stoffer, hvis antal konjugerede dobbeltbindinger, chromofore og auxochrome grupper nøje er afstemt efter ønsket om en ganske bestemt absorptionsbølgelængde. Herom nærmere i kapitel 7. Uddybende teori om beregning af ΔE på grundlag af antal konjugerede dobbeltbindinger findes i appendiks C.

Resumé

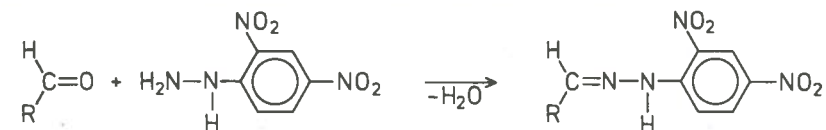
Det "farvede" molekyle er karakteriseret ved

- et system af **konjugerede dobbeltbindinger**
- en eller flere **chromofore grupper** i konjugation med
- en eller flere **auxochrome grupper**.



Forsøg

Til påvisning af carbonylgruppen bruges 2,4-dinitrophenylhydrazin i saltsur opløsning. Denne opløsning hældes op i tre store reagensglas og nogle dråber aldehyd tilsættes. til glas nr 1: methanal, 2: benzaldehyd og 3: vanillin (eller salicylaldehyd). Gør rede for farveskiftene på baggrund af dette afsnit. Den generelle reaktion er



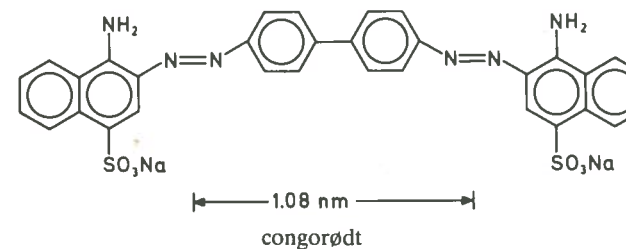
2-3 Azogruppen. Azofarvestoffer

Inden for de syntetiske farvestoffer udgør azoforbindelserne – endnu – den vigtigste klasse (fr. azote = kvælstof eller nitrogen). Som navnet antyder, er azofarvestoffer kendetegnet ved at indeholde en eller flere chromofore azogrunder. Stamforbindelsen er azobenzene.

Azofarvestoffene er **røde, orange og gule**. Disse forbindelser anvendes som opløselige farvestoffer inden for levnedsmiddel-, medicinal- og kosmetikindustrien (Food Drug and Cosmetic colors FD & C, se kapitel 5). Som pigmenter bruges de til fremstilling af maling og kosmetiske produkter. Til tekstilfarvning anvendes både azofarvestoffer og -pigmenter.

Kort efter den 18-årige William Henry Perkins fremstilling af det første syntetiske farvestof mauvein (ikke azo-type) i december 1857 udvikledes de første azofarvestoffer, der i dag udgør mere end halvdel af samtlige syntetiske farvestoffer*).

Congorødt, der er en pH-indikator, var det første azofarvestof til farvning af tøj (bomuld) og har været kendt siden 1884.



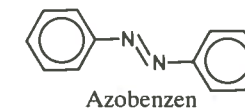
Forsøg

Tre pH-indikatorer fx methylrødt, methylorange og congorødt hældes i store reagensglas indeholdende vand.

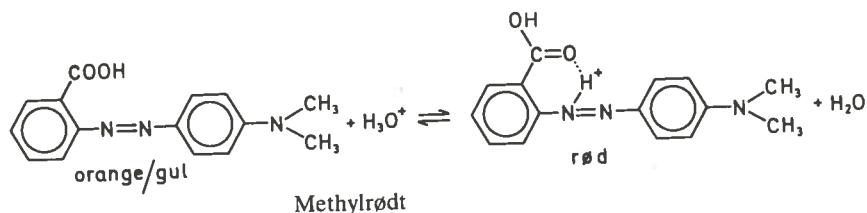
For hver indikator vises det karakteristiske farveskift, der kommenteres sammen med relevante strukturformler hentet fra bogen.

Indikatoren methylrødt, der er simplere opbygget end congorødt, er på baseform gul. Ved optagelse af H^+ dannes den røde syreform.

* W.H. Perkin (1838 - 1907) var elev hos August Wilhelm Hofmann i London. Ved en tilfældighed (eller fejltagelse?) fremstillede han det første tjærefarvestof mauvein i et forsøg, der skulle give kinin til brug mod malaria i de engelske kolonier (fr. mauve = malva, katost urtefamilien). Da mauvein viste sig at være farveægte på silke, afbrød han sin universitetskarriere og begyndte en kommerciel produktion af det purpurfarvede tjærefarvestof.



Farvetoner:
røde, orange og gule



Saltdannende grupper

- COOH
- SO₃H

Ud over en chromofor og en auxochrom gruppe lægger vi mærke til carboxylgruppen - COOH. Det er almindeligt at indføre "saltdannende" grupper som carboxyl- og sulfongrupper for på denne måde at øge vandopløseligheden. Begge grupper har syrekarakter og kan danne mere eller mindre opløselige natriumsalte.

Da visse azofarvestoffer er mistænkt for at virke kræftfremkaldende, er deres udbredelse inden for levnedsmiddelområdet vigende. Herom nærmere i kapitel 5.

OPGAVER

2-1 Tegn to C-atomers elektronskyer hørende til (vandrete) p_x-orbitaler og skitser en sigma-orbital, idet afstanden mellem C-atomerne tænkes lidt større end udstrækningen af en p-orbitalens ene "sløjfe".

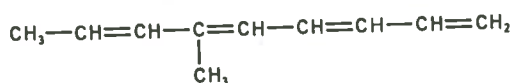
2-2 Hvilken type molekylorbital dannes ved overlap mellem et atoms s-orbital og et andet atoms p_x-orbital, σ eller π?

2-3 Figur 2-8 viser en anti-bindende pi-orbitalers opholdssandsynlighed.

- a) Er der fri drejelighed om denne molekylorbital?
- b) Forklar, hvorfor et elektronpar i denne type orbital ikke virker stabiliserende på en kemisk binding fx en dobbeltbinding.

2-4 Vi forestiller os, at molekylerne svarende til orbitalenergiene i figur 2-11 absorberer henholdsvis violet, grønt og rødt lys. Hvilke farver vil molekylerne a, b og c i så fald give anledning til?

2-5 En væske har nedenstående strukturformel



- a) Er væsken farvet?
- b) Hvor mange pi-elektroner indeholder molekylet?
- c) Skitser energidiagram (niveauer) for pi-orbitalerne.
- d) Hvilken farvemæssig virkning vil udskiftning af CH₂ med NH have på forbindelsen?

2-6 1,3-butadien har to konjugerede dobbeltbindinger, CH₂=CH-CH=CH₂.

a) Skitser et orbitalenergiagram (niveaudiagram) for π-orbitalerne og angiv med små pile, hvilke orbitaler, der er besatte.

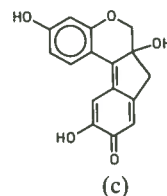
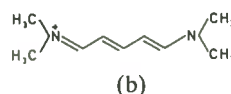
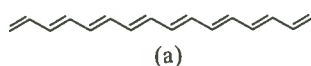
C-atomnummer 3 udskiftes med et N-atom. Der er stadig to konjugerede dobbeltbindinger.

b) Angiv det ledige elektronpars energiniveau i skitsen fra spørgsmål a og angiv absorptionsenergien ΔE ud fra skitsen.

2-7 Hvilke af følgende atomgrupper er chromofore/auxochrome?

- a) -NHCH₃ b) -CHO c) -OCH₃ d) -CN

2-8 Hvilke af nedenstående forbindelser er chromogene, dvs. giver anledning til farvedannelse.



2-9 I molekylstruktur minder indikatoren methylorange om methylrødt. I stedet for carboxylgruppen er der placeret en sulfongruppe i 4-stilling (para-stilling) på "venstre" benzenring.

- a) Skriv strukturformlen for methylorange.
- b) Hvad gør stoffet til en farvet forbindelse?
- c) Forventer du samme farveskift ved syretilsætning af baseformen som for methylrødt?
- d) Nævn andre indikatorer, som er azofarvestoffer? (Se evt. i en data-bog).