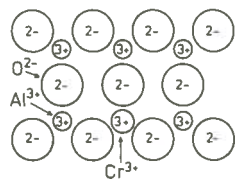


Selv om der ikke kommer mange nye syntetiske farvestoffer på markedet – det koster flere millioner kroner at få et enkelt godkendt – søger man stadig et universalpigment som kobberphtalocyanin inden for det gule og det røde spektralområde.

3-4 Fluorescerende farvestoffer

Nogle stoffer er i stand til at absorbere ultraviolet (usynligt) lys for derpå øjeblikkeligt at udsende **synligt** lys. Sådanne stoffer kaldes **fluorescerende** og fænomenet **fluorescens**. Det absorberede lys har større energi (mindre λ_{abs}) end det udsendte synlige lys. En lille del af den absorberede energi går nemlig tabt ved "puf" til nabomolekyler, så deres atomkerner kommer til at svinge lidt voldsommere. Tænker man sig al den absorberede ultraviolette lysenergi tabt ved stød eller puf, udebliver fluorescensen og dermed farven. I "almindelige" farvestoffer afgives den absorberede energi jo på denne måde, usynlig varmestråling.

I naturen findes der fluorescerende mineraler, og fx mange uranmalme kan afsløres ved deres fluorescens. Uranylsalte, der indeholder ionen UO_2^{2+} (uranyl), er ofte stærkt gule og fluorescerer med grøn farve. Også smykkestenen rød rubin, der egentlig er farveløs safir (Al_2O_3) med ca. 1% Cr_2O_3 , fluorescerer i det røde område. Det føromtalte energitab til nabomolekyler afsættes for sådanne krystallinske stoffer som gitterenergi, hvorved der sker en minimal opvarmning af krystallerne.



Figur 3-7
Substitution af enkelte Al^{3+} -ioner med Cr^{3+} i Al_2O_3 giver rød rubin

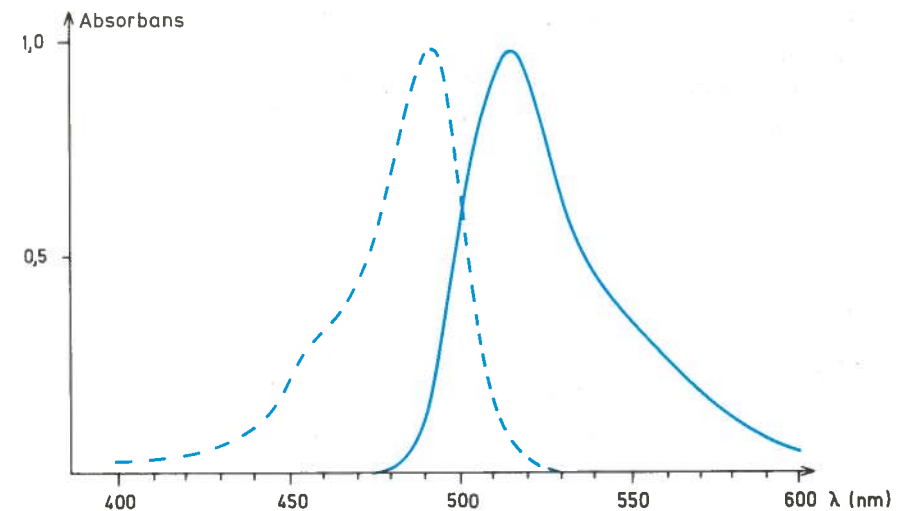
Forsøg

Med en lille UV-lampe vises nogle fluorescerende mineraler og farvestoffer (0,2 - 2% opl.) i halv sprit, halv vand. Chlorofyl, fx udtrukket fra vedbend med ether, giver flot rød fluorescens. Lokalet skal mørkelægges.

Et **fluorescerende farvestof** udsender både synligt lys (på grund af fluorescens) og absorberer noget synligt lys. De vigtigste kendes fra hverdagen – "skrigende" farver på udsalgsskilte og valgplakater. I stedet for understregning i en tekst benytter mange en textmarker, der fremhæver nogle linier. Den gul-grønne farve skyldes **fluorescein**.

TABEL 3-3
Fluorescerende farvestoffer

Stof	Fluorescensfarve
Bis MSB*	Blåviolet
Coumarin	Grøn
Eosin	Gul
Fluorescein	Grøn-Gul
Rhodamin B	Rød



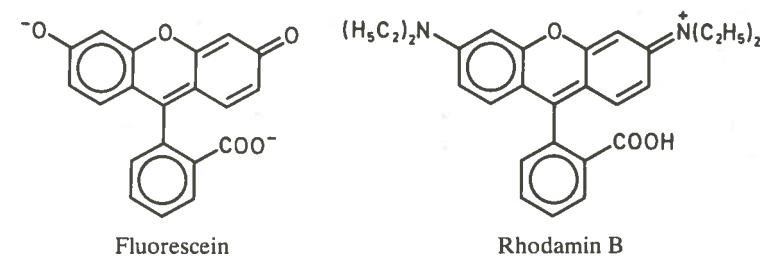
Figur 3-8
Fluoresceins absorptions- og fluorescensspektrum.

Af absorptionskurven figur 3-8 ses maximum i det blå område. Heraf den gule farve, da mørkeblå er komplementær til gul. Det grønne skær skyldes derimod fluorescensen.

På grund af fluoresceins meget intense farve og fluorescens benyttes farvestoffet også til livredning på havet, sporing af underjordiske strømme og undersøgelse af svag blodcirkulation.

Det er vel indlysende, at kosmetikindustrien gør flittigt brug af fluorescerende farvestoffer. Substitueres fluorescein med iod, fås et rødt farvestof med **blå** fluorescens!

Nedenstående strukturformler illustrerer visse lighedspunkter i opbygningen af fluorescerende farvestoffer.



"Optisk hvidt" i vaskepulver er ikke noget egentligt farvestof, da det absorberer alene ultraviolet lys og fluorescerer i det blå spektralområde. Det kedelige gule skær, der kendetegner udseendet af mange naturtekstiler efter gentagen vask forsvinder med "optisk hvidt". Den blå fluorescens er jo netop komplementærfarve til gul! Renere bliver tøjet derimod ikke. I lysstofrør udnyttes også fluorescens, se figur 1-16 side 24.

Kemiluminiscens

Bioluminiscens

Der findes andre former for lysproduktion end fluorescens. Lysproduktion eller **luminiscens**, der skyldes en kemisk reaktion, kaldes **kemiluminiscens**. Reaktionen af denne type udnyttes i såkaldte lysstave (lightsticks), der anvendes af dykkere. Lysudsendelsen eller emissionen står på så længe den kemiske reaktion forløber – op til en times varighed. Lyset fra Sct. Hans orme og fænomenet morild i havet skyldes også kemiluminiscens, men kaldes **bioluminiscens**. I disse tilfælde er det altså en kemisk reaktion, der bringer nogle molekyler i en exciteret tilstand, hvorfra de fluorescerer.

Mere om den teoretiske beskrivelse af fluorescens i appendiks D.

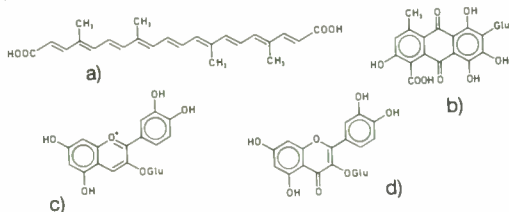
OPGAVER

3-1 Karakteriser luteolin, quercetin, "rødkåls"-anthocyaninen ved pH = 7 og alizarin ved antal konjugerede dobbeltbindinger, chromofore og auxochrome grupper.

3-2 Inddel nedenstående stoffer a: bixin, b: cochenille (rødt stof fra lus, anvendes i levnedsmidler og kosmetik, giver Campari dens flotte farve), c: et glycosid i jordbær og brombær og d: et glycosid i brombær og vindruer i følgende kategorier:

POLYENER FLAVONLIGNENDE ANTHOCYANER

ANTHRAQUINONER



3-3 a) Findes der lige mange konjugerede dobbeltbindinger i porfyrinringen hos chlorofyl og hæg?

b) Giv eksempler på ligheder og forskelle i de to nævnte molekylers porfyrinsystemer.

3-4 Blyhvidt bliver sort af svovlbriente H_2S . Foruden et blysalt dannes ved denne reaktion også H_2CO_3 . Skriv den "sortnende" reaktion.

3-5 I hvilke oxidationstal findes bly i mønje og forklar foto-redoxreaktionen for dette pigment.

3-6 Kan scandium med oxidationstal III give anledning til en farvet forbindelse ligesom $Cr(III)$?

3-7 Opskriv en foto-redoxreaktion for chromationen CrO_4^{2-} og bestem ændringerne i chrom og ilt oxidationstal.

3-8 Skyldes okker (jernoxid-hydrat) og jernrøds farve samme typer elektronhop – kan den forklares ud fra samme model?

3-9 Energitabet for cadmiumorange er 2,3 eV. For MnO_4^- er der absorptionstop ved 550 nm, altså svarende til energien 2,3 eV. Forklar disse stoffers forskellige farve ud fra deres absorptionspektre.

3-10 Kobberphthalocyanin kan substituere med chlor i de seksleddede ringe og danne Pigment Green 7. Hvor mange Cl-atomer kan maksimalt substituere?

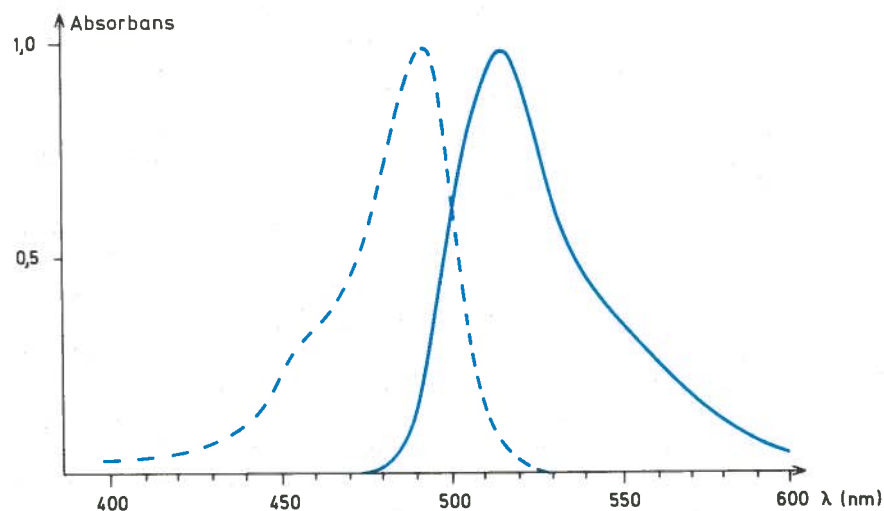
3-11 Afgør på grundlag af strukturformlerne side 55 om stofferne fluorescein og rhodamin B har syrebaserende egenskaber.

3-12 Vil man forvente, at uranforbindelsen ammonium-uranilcarbonat $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$ vil have fluorescerende egenskaber? Begrund svaret.

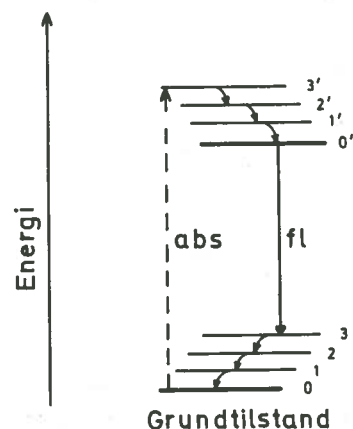
Appendiks D

Lidt teori om fluorescens

Ved hjælp af et generelt energidiagram for et fluorescerende stof vil vi komme nærmere ind på teorien for fluorescens. Stoffet skal som regel have et absorptionspektrum i nære ultraviolette, violette eller blå spektralområde. Fluorescensspektret vil da ligge forskudt mod større bølgelængde, se skitsen figur D-1a.



Figur D-1a
Fluorescens absorptions- og fluorescensspektrum.



Figur D-1b
Energidiagram for grundtilstand og laveste anslåede tilstand. For begge tilstande er indtegnet 4 underinddelte niveauer, 0→3 for grundtilstanden og 0'→3' for den exciterede tilstand. Disse energier svarer til forskellige atomkernesvingninger inde i molekylet, stor svingningsenergi svarer til "store" svingninger.

I energidiagrammet forestiller man sig, at molekylet i grundtilstanden absorberer en foton (svarende til UV, violet eller blå lys). Herved "føres"

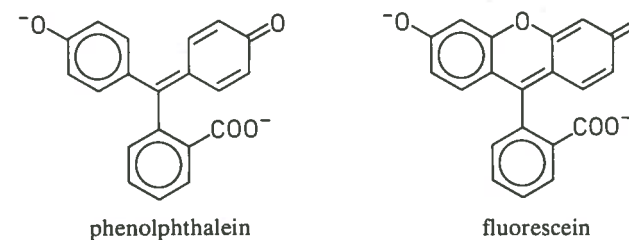
molekylet op i en exciteret tilstand. Energieniveauerne i figur D-1b må ikke forveksles med orbitalenergi, som tidligere er omtalt.

Såvel i den exciterede som i den oprindelige tilstand udfører molekylets atomer svingninger om nogle ligevægtspositioner. En sammenligning med massive kugler forbundet med en fjeder er vist i figur D-2. Atomkernerne kan ikke svinge frem og tilbage med vilkårlig svingningsenergi. Ligesom orbitalenergiene kan svingningsenergiene kun antage ganske bestemte værdier. De hertil hørende energiniveauer er markeret på figur D-1b som trin på en trappe, hvert niveau med svingningsnummer 0 til 3 eller for den exciterede tilstand 0' til 3'. Da svingningsenergiene er små sammenlignet med den absorberede lysenergi, tegnes niveauerne som tætliggende trin.

Umiddelbart efter molekylets absorption af fotonen befinder det sig i en højere svingningstilstand fx 3' i den exciterede tilstand. Det exciterede molekyle kommer ned i nulte 0' svingningsniveau i løbet af 10^{-12} s ved stød til nabomolekyler i en væske eller ved gittersvingninger i en krystal. Ved sådanne stød til naboer ændrer molekylet form, evt. bliver det strakt en smule. Derfor er de små pile i figur D-1b rykket lidt til højre, der viser, at afstanden mellem atomkernerne er forøget.

Fra 0' fluorescerer molekylet og vender tilbage til den elektronisk laveste tilstand, men nu med svingningsenergi 3 på grund af den forøgede atomafstand inde i molekylet. Ved stød til nabopartikler kommer molekylet helt ned ad energitrappen og er således vendt tilbage til grundtilstanden.

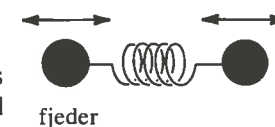
- × Hele forløbet – fra fotonabsorption til molekylets tilbagevenden til grundtilstanden – varer kun af størrelsesordenen en milliardedel af et sekund ($= 10^{-9}$ s). For at opnå fluorescens må molekylet altså kun opholde sig meget kortvarigt i 0'tilstanden ellers vil der være gode muligheder for indre rotation langs nogle bindinger eller flere stødpåvirkninger til nabomolekyler. På denne måde ville energien da afgives i småportioner, svarende til de små trappetrin i figuren, hele vejen ned til grundtilstanden. Og fluorescensen ville udeblive!
- × Indre rotation, dvs. dele af et molekyles rotation som propeller, kan hindres ved en "stiv" molekylstruktur. Sammenlign fx indikatoren phenolphthalein og fluoresceins strukturformler



Indikatoren, der bl.a. bruges til syre-base titrering, har ikke samme stive struktur som det flade fluoresceinmolekyle. Hos fluorescein fastlåses venstre og højre seksleddede ring af en iltbro -O-. Herved forhindres de to ringe i at rotere som propeller hver for sig.

Strukturen for et organisk fluorescerende stof kan tilnærmelsesvis karakteriseres ved følgende tre punkter. Molekylet skal

- 1) have et absorptionspektrum i UV, violet eller det blå spektralområde
- 2) have et "stift kulstofskelet", der hindrer propeleffekter



fjeder

Figur D-2
Atomkernesvingninger

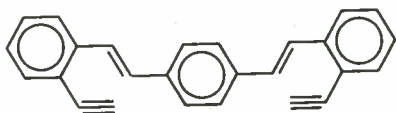
Propelligende
bevægelser

3) ikke have mange store atomer (Cl, Br, I, S og P) i konjugation med chromofore grupper.

Det røde levnedsmiddelfarvestof erythrosin E 127 (se tabel 5-1) minder meget om fluorescein i sin opbygning. Til trods for iod-atomerne fluorescerer stoffet alligevel – en undtagelse fra regel (3)?

OPGAVE

Eksempel på en struktur for "optisk hvidt" i sæbepulver.



Hvorledes imødekommer denne struktur de tre ovenstående krav. Diskuter molekylets opbygning i øvrigt.