

---

# Farbstoffe

Jonathan Pagelsdorf



1. Allgemeines
2. Struktur und Farbigkeit
3. Synthese von Farbstoffen
4. Absorptionsspektren
5. LAMBERT- BEERsches Gesetz
6. Klausuraufgaben



- Absorption: Elektronen werden angeregt und auf ein höheres Energieniveau gehoben, der Rest der nicht absorbierten Strahlung ergibt sie Farbe (komplementär)
- Emission: Elektronen werden durch Wärmeenergie vom Grundzustand auf ein höheres Energieniveau gehoben. Beim Zurückfallen in den Grundzustand wird Licht einer Wellenlänge  $\lambda$  emittiert.
- Additive Farbmischung: Überlagerung der Grundfarben ergibt weiß.
- Subtraktive Farbmischung: Anteile werden aus weißem Licht durch Absorption entzogen  
→ farbig
- **Farbstoffe enthalten leicht anregbare Elektronen.** Nur so sind sie in der Lage, aus dem sichtbaren Licht Spektralbereiche zu absorbieren.



## Struktur und Farbigkeit

- Bei Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen sind die Elektronen delokalisiert (über die Molekülkette verteilt). → Absorption im sichtbaren Bereich
- Atomgruppe mit Mehrfachbindungen = Chromophore
- Ab einer Zahl von 9 Doppelbindungen absorbieren Moleküle Wellenlängen  $\lambda$  im sichtbaren Bereich
- Bathochromer Effekt: Verschiebung des Absorptionsmaximums zur größeren Wellenlänge  $\lambda$ .

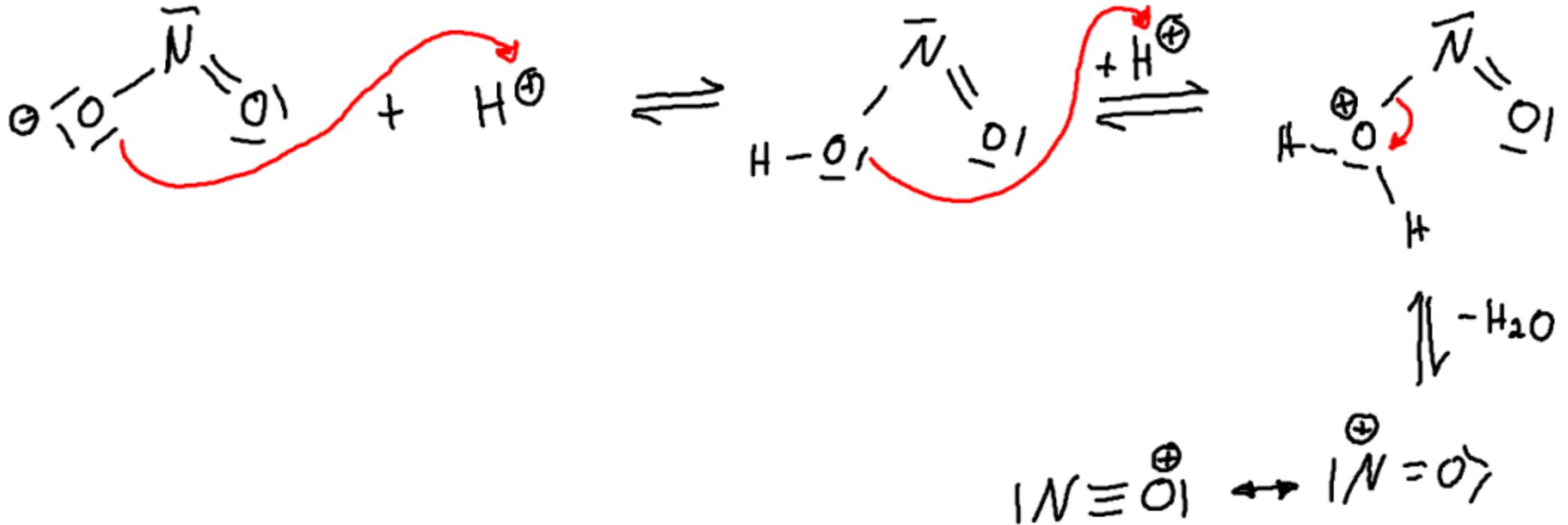
Auxochrome:                    Substituenten mit +M-Effekt ( $e^-$ - Donatoren)  
Antiauxochrome:                Substituenten mit -M-Effekt ( $e^-$ - Akzeptoren)

- Bathochromer Effekt entscheidender als Länge des Chromophor für Farbe eines org. Moleküls.
- Unterbricht man die großflächige Delokalisierung der Elektronen durch Trennen der konjugierten Doppelbindungssysteme, so wird der Farbstoff wieder entfärbt.



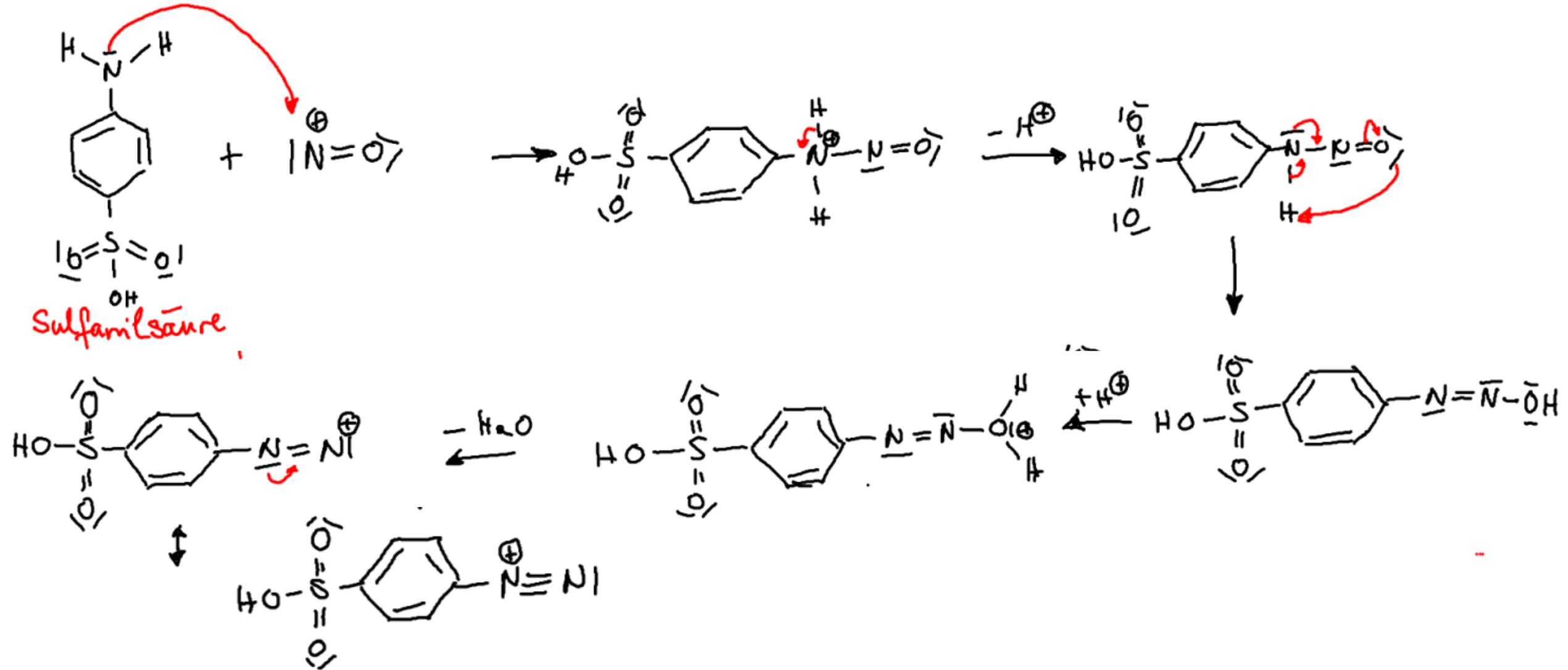
# Synthese von Farbstoffen - Azofarbstoff

## Diazotierung





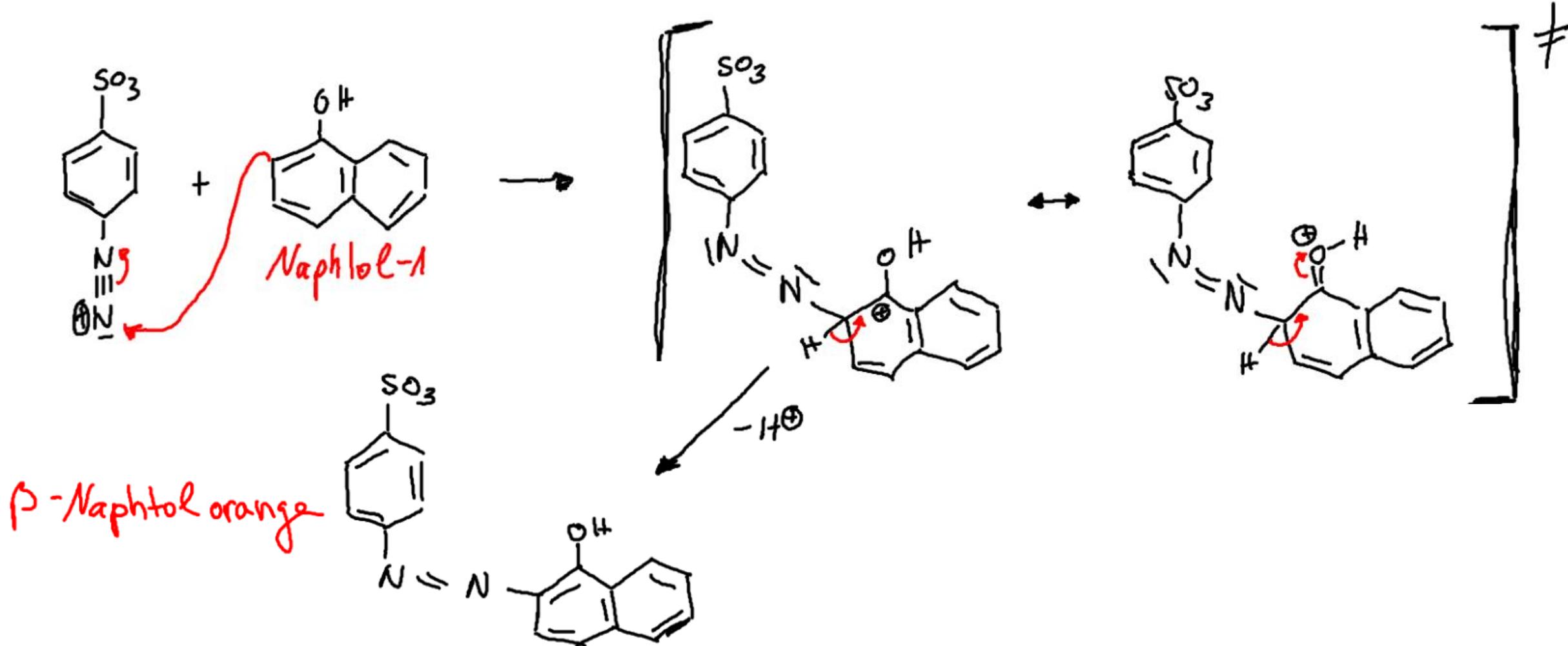
# Synthese von Farbstoffen - Azofarbstoff





# Synthese von Farbstoffen - Azofarbstoff

Azokupplung: Das Verfahren beruht auf dem Mechanismus der  $S_EAr$





## Synthese von Farbstoffen - Azofarbstoff

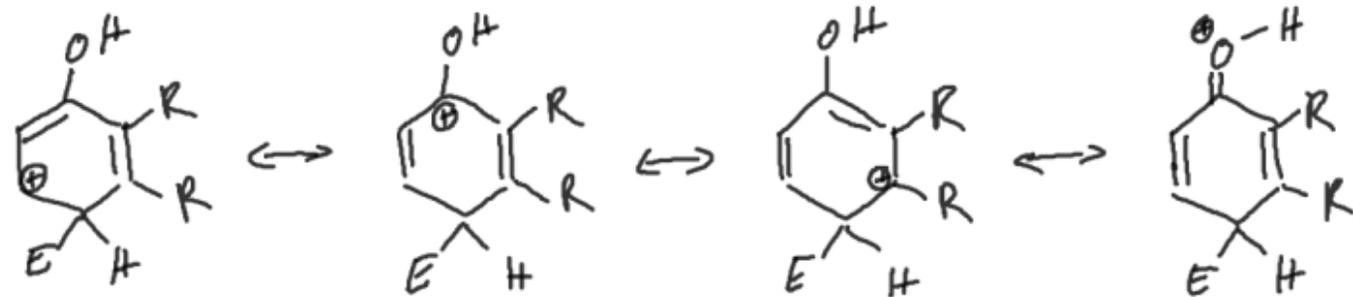
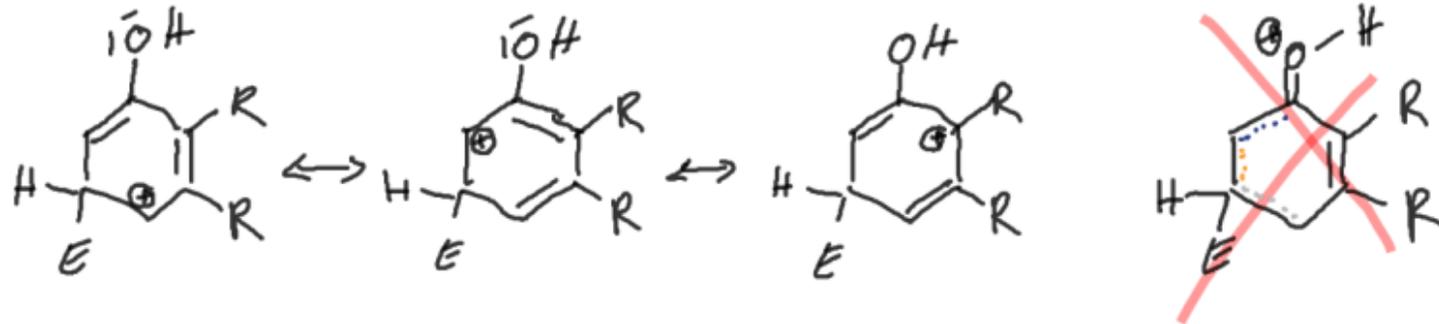
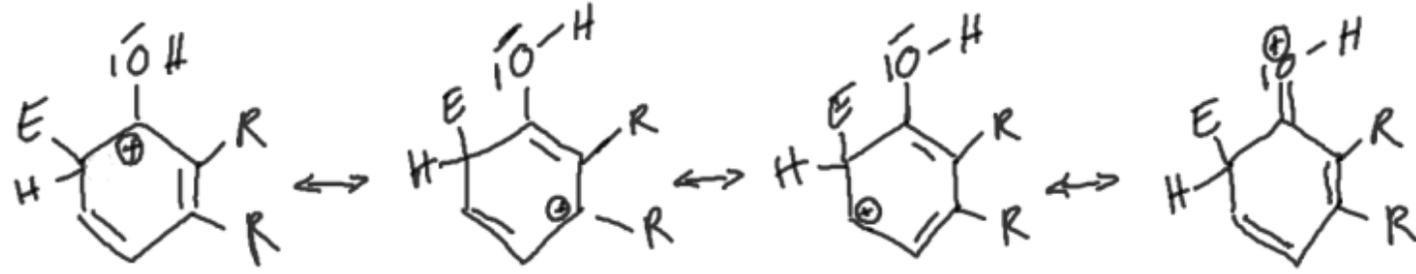
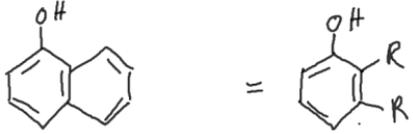
Warum geschieht der Angriff hauptsächlich an dieser Stelle?

- Sterische Hinderung
- M-Effekt und I-Effekte dirigieren den Angriff auf Grund mesomerer Grenzstruktur
  - M-Eff. > I-Eff.
  - +M-Eff. der Hydroxy-Gruppe bevorzugt ortho- und para-Stellung
  - ⊕ Ladungen an elektronenziehenden Substituenten verboten!

Substituent	M- Eff.	I-Eff.	Dirigierender Effekt
-O <sup>-</sup>	+	+	ortho / para
-OH / -NH <sub>2</sub> / -NR <sub>2</sub>	+	-	ortho / para
-OCH <sub>3</sub> / -OR / -NHCOR	+	-	ortho / para
-R		+	ortho / para
-F / -Cl / -Br / -I	+	-	
-CN / -COOH / -COOR / -COH / -COR	-	-	meta
-NO <sub>2</sub> / -NR <sub>3</sub> <sup>+</sup> / -CF <sub>3</sub> / -CCl <sub>3</sub>	-	-	meta



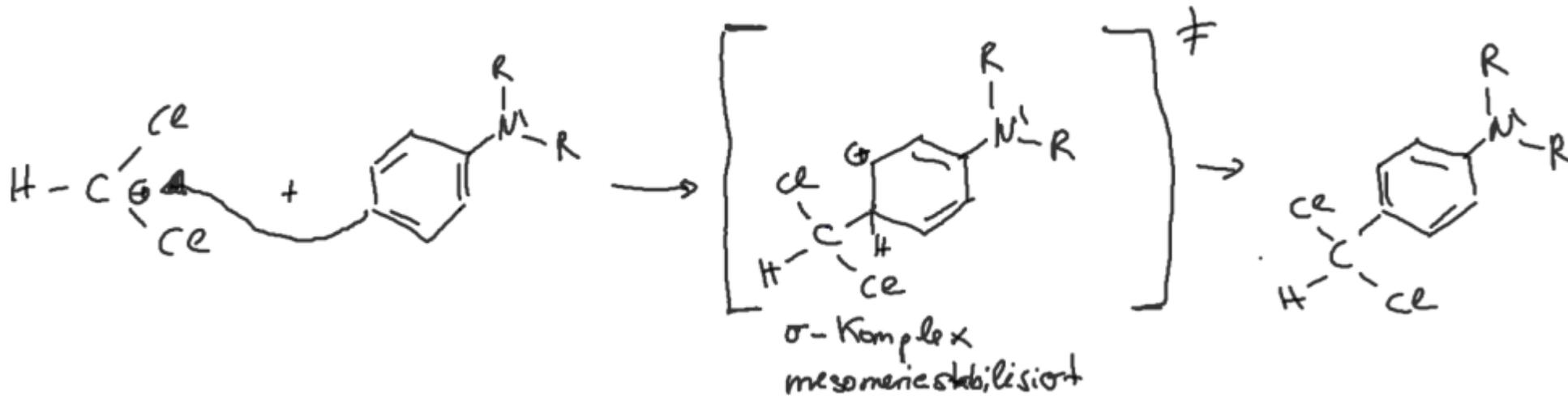
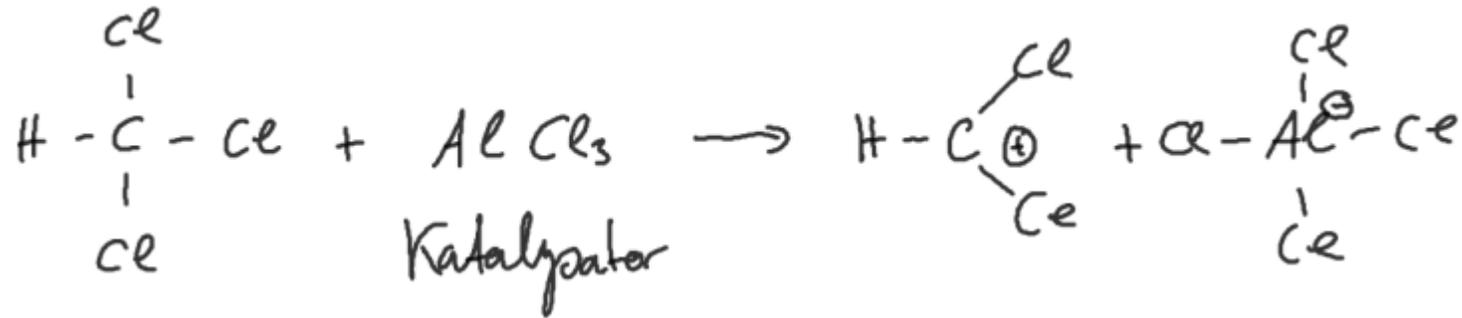
# Dirigierende Effekt der Substituenten





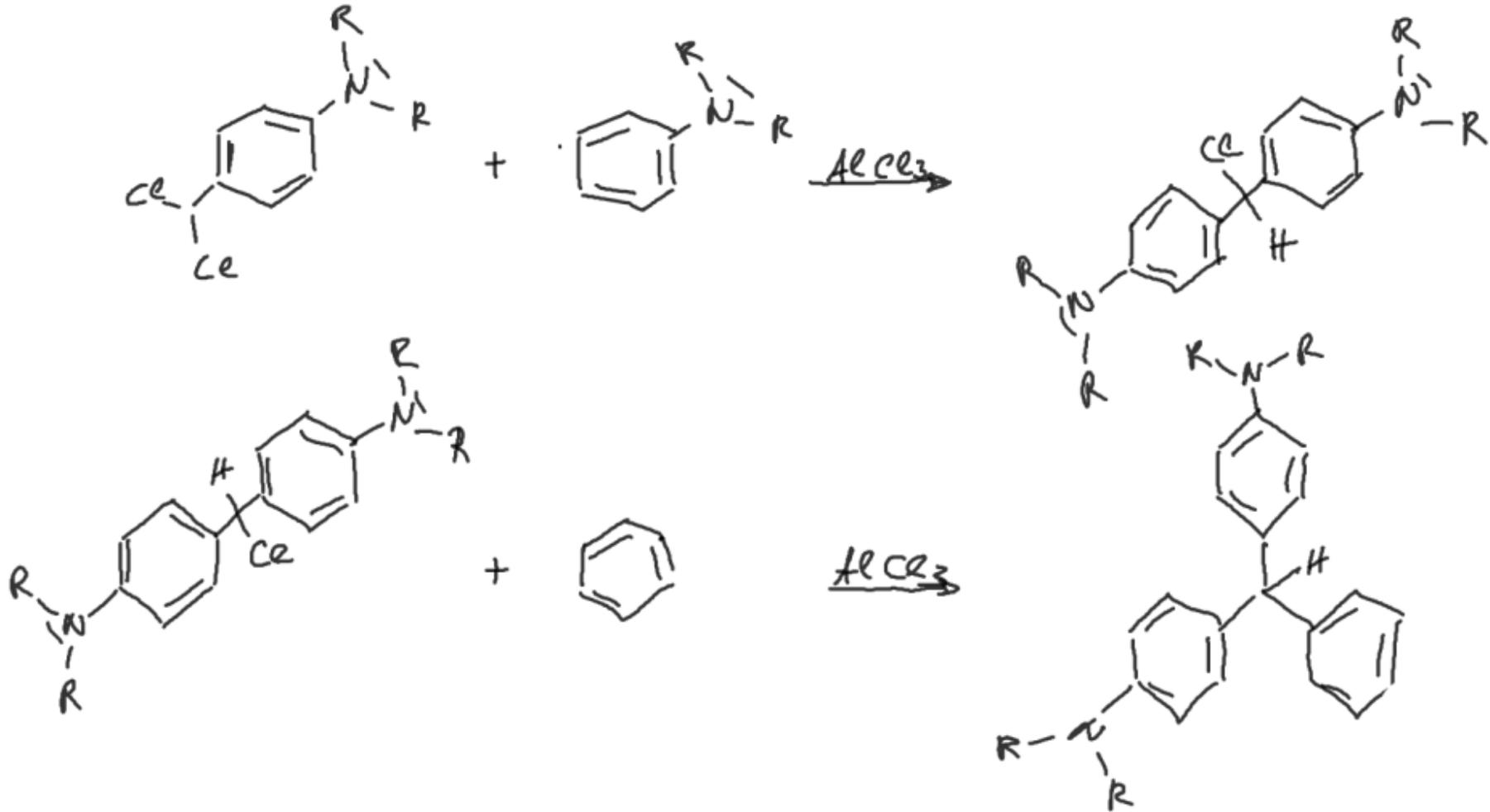
# Synthese von Farbstoffen - Triphenylmethanfarbstoff

Synthese erfolgt nach Friedel-Crafts-Alkylierung





# Synthese von Farbstoffen - Triphenylmethanfarbstoff



4,4'-Bis(dimethylamino)triphenylmethan



## Warum ist Triphenylmethan eine farblose Verbindung?

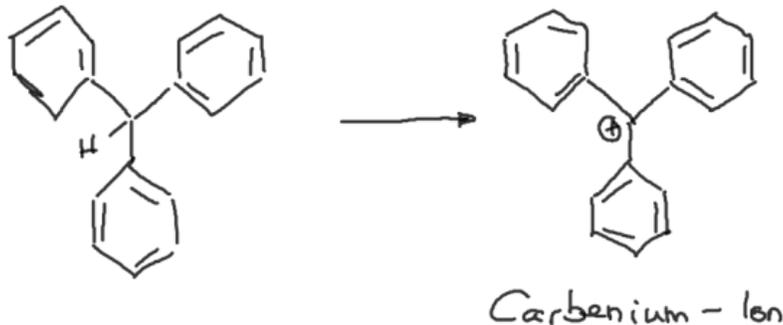
Schaut man sich das Molekül näher an, fällt auf, dass das mittlere C-Atom nicht zur Delokalisation beiträgt.

Somit sind die drei Benzolringe des Moleküls voneinander isoliert, Triphenylmethan-Moleküle besitzen drei voneinander räumlich getrennte aromatische Systeme.

Die  $\pi$ -Elektronen sind also immer nur über 6 C-Atome delokalisiert. Die drei  $\pi$ -Elektronensysteme sind nicht groß genug, um von sichtbarem Licht angeregt werden zu können.

Gelänge es aber, das mittlere C-Atom in einen Zustand zu versetzen, dass die aromatischen Ringe verbindet, dann könnten alle  $(6 + 6 + 6 + 1)$  ein zusammenhängendes System bilden, und das resultierende Molekül würde sichtbares Licht absorbieren und wäre dann für das menschliche Auge farbig.

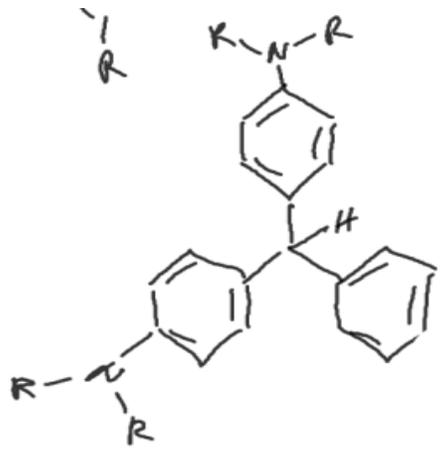
Da große delokalisierte  $\pi$ -Systeme grundsätzlich stabiler sind als kleine delokalisierte  $\pi$ -Systeme (19 vs.  $6 + 6 + 6$ ), sollte man das Triphenylmethan relativ leicht in ein entsprechendes Carbenium-Ion überführen können.



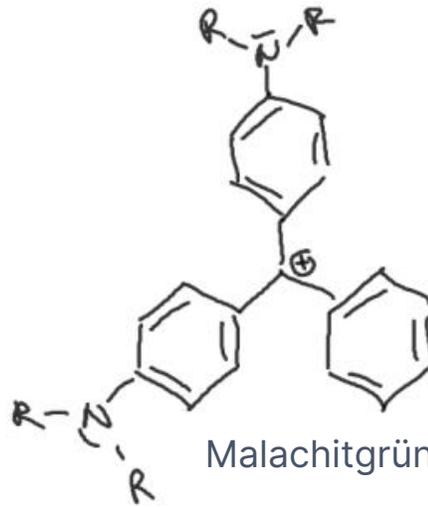
1. Oxidation zu Triphenylmethanol
2. Durch Protonierung der OH-Gruppe entsteht  $\text{H}_2\text{O}$  und das Carbenium-Ion



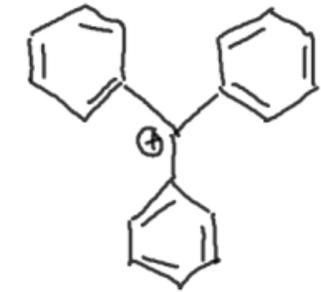
# Triphenylmethanfarbstoff



4,4'-Bis(dimethylamino)triphenylmethan



Malachitgrün



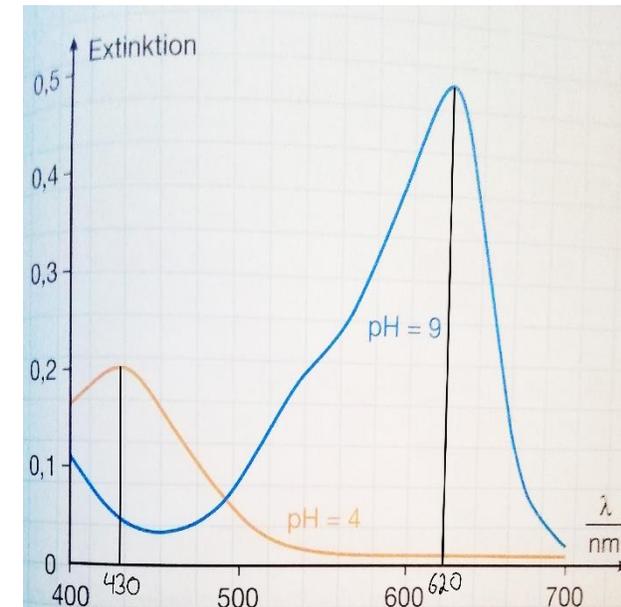
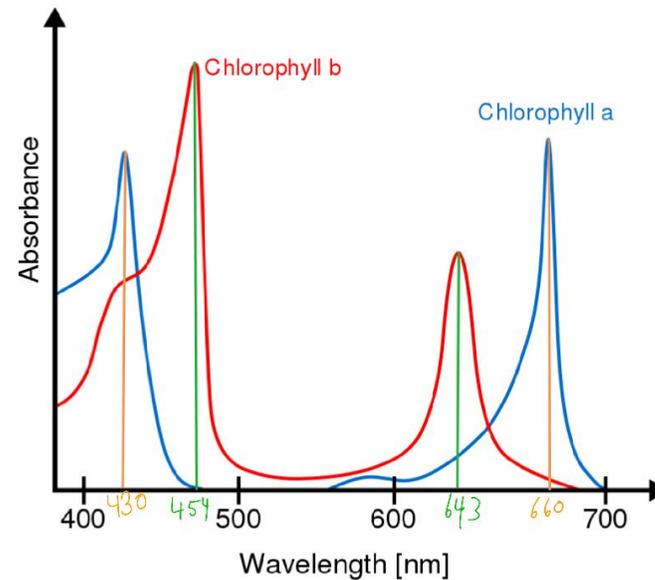
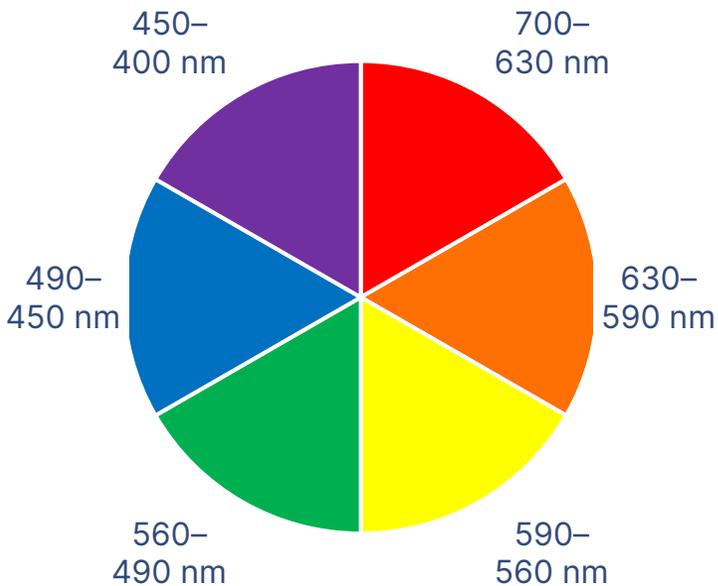
Carbenium-Ion

- Durch Substitution auxochromer Gruppen verschiebt sich das Absorptionsmaximum in längerwelligen Bereich



# Absorptionsspektren

- Im Farbkreis stehen sich die Komplementärfarben gegenüber.
- Absorbiert ein Molekül im roten Spektralbereich so erscheint der Stoff grün.
- Mit einem Spektralphotometer misst man die Extinktion eines Stoffes bei verschiedenen Wellenlängen. → Absorptionsspektrum des Stoffes



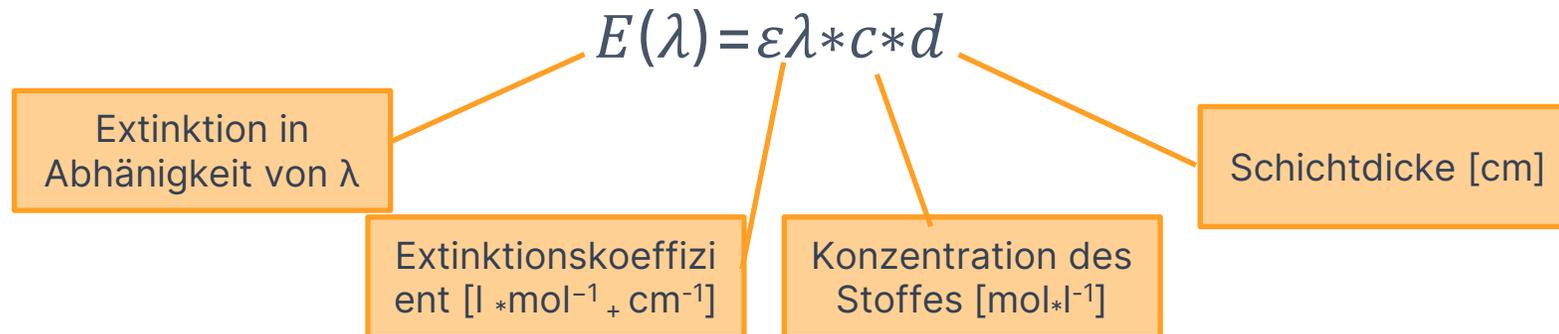


## LAMBERT- BEERsches Gesetz

- Extinktion (E) = logarithmische Größe für den Quotienten aus der ursprünglichen Intensität ( $I_0$ ) und der Lichtintensität (I) die nach dem Durchgang durch die Probe gemessen wird:

$$E = \log \frac{I_0}{I}$$

- Die Extinktion der Konzentration (c) eines Stoffes ist proportional zu der Schichtdicke (d) der Probe.
- $\epsilon\lambda$  ist ein Proportionalitätsfaktor und heißt molarer Extinktionskoeffizient. Er ist stoffspezifisch.





# Klausuraufgabe

3. Geben Sie eine weitere relevante mesomere Grenzstruktur der grauen Form des farbgebenden Moleküls (Indolinospironaphtoxazin) an. Erläutern Sie an diesem Beispiel, unter Einbezug der Absorptionsspektren (Extinktionsspektren), die Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur, Lichtabsorption und Farbigkeit. Erklären Sie, warum die farblose Form des farbgebenden Moleküls nicht im sichtbaren Bereich absorbiert. (14 Punkte)

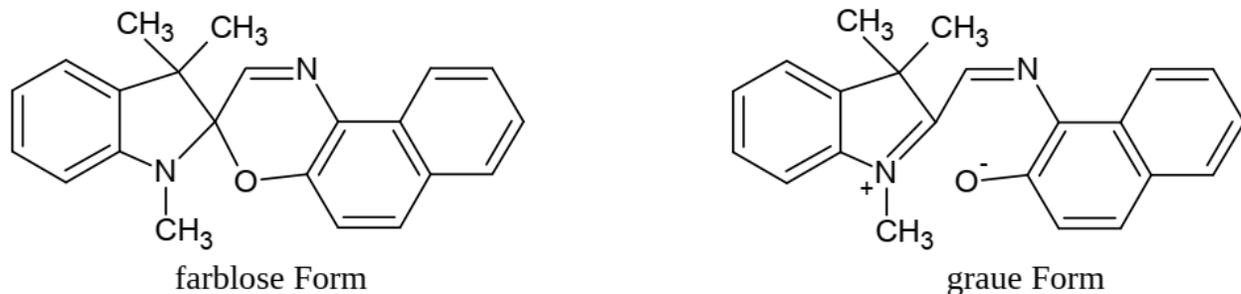


Abbildung 1: Indolinospironaphtoxazin

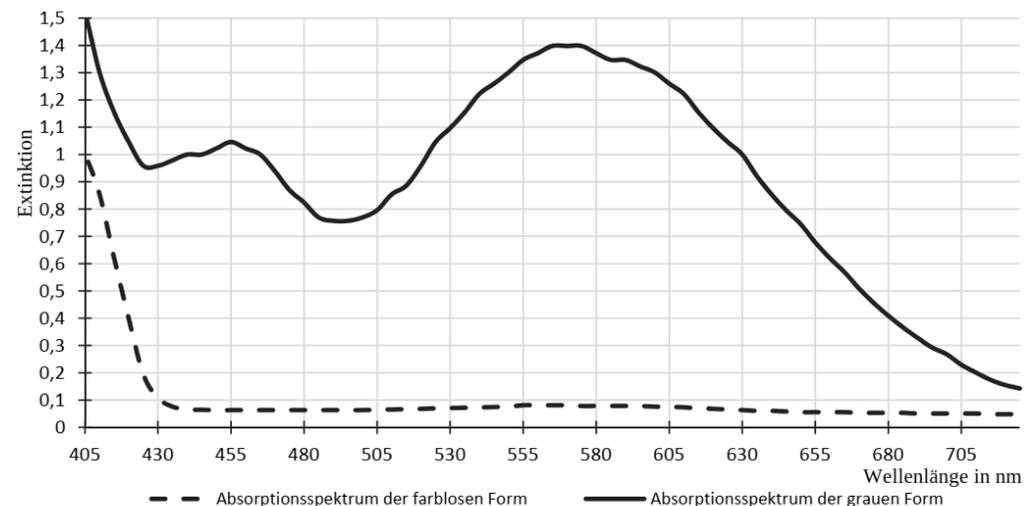
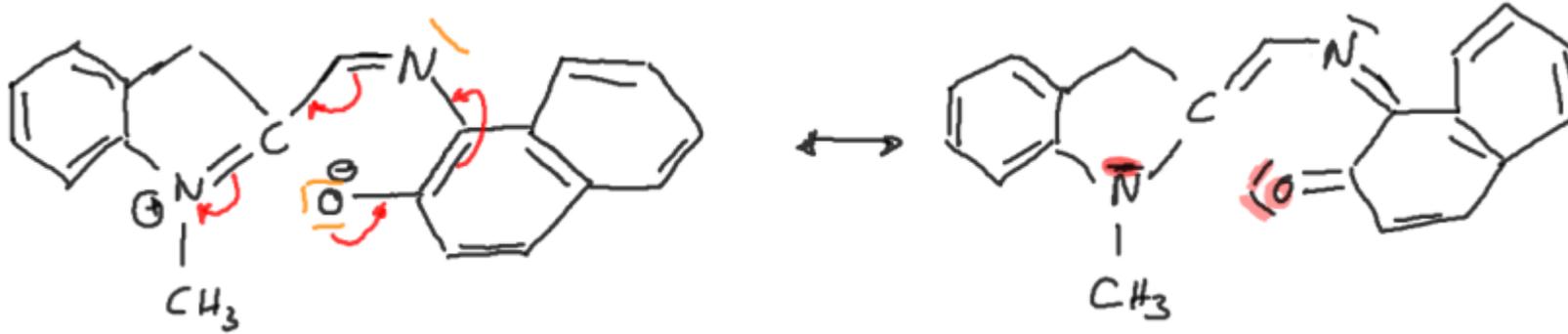


Abbildung 2: Absorptionsspektren (Extinktionsspektren) eines Indolinospironaphtoxazins (farbgebendes Molekül in den Brillengläsern) in farbloser und grauer Form



## Klausuraufgabe



- Das farbgebende Molekül absorbiert in seiner grauen Form nahezu im gesamten sichtbaren Bereich, wobei man Maxima bei 400 nm und bei ca. 575 nm erkennen kann. Dadurch ist ein hoher Lichtschutz gewährleistet.
- Bei organischen Molekülen mit ausgedehnten konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen, wie bei der grauen Form des farbgebenden Moleküls, kommt es zu einer großen Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen.
- Dadurch reicht sichtbares Licht, um Elektronen anzuregen. Das Farbstoffmolekül absorbiert im sichtbaren Bereich.
- In der farblosen Form ist das System delokalisierte Elektronen im Molekül wesentlich kleiner als in der grauen Form, weshalb energiereicheres Licht kleinerer Wellenlänge zur Anregung der Elektronen benötigt wird.
- In der farblosen Form absorbiert der Stoff nur Licht der Wellenlänge bis 425 nm



## Klausuraufgabe

4. Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration sowie Schichtdicke auf der Basis des Lambert-Beerschen-Gesetzes. Erläutern Sie – auch auf dieser Grundlage – die unterschiedlichen Tönungsstufen von selbsttönenden Brillengläsern. Berechnen Sie den Extinktionskoeffizienten von Indolinospironaphtoxazin (graue Form) bei 570 nm unter der Annahme, dass bei einer Konzentration von 0,01 mol/L und einer Schichtdicke von 0,15 mm die Extinktion 1,4 beträgt. *(16 Punkte)*

### Fachspezifische Vorgaben:

Bereits die Menschen in der Antike wussten, dass ein grüner Smaragd, der vor das Auge gehalten wird, vor Licht schützt. Sie ahnten noch nicht, dass es eines Tages einen Sonnenschutz geben würde, der sogar seine Absorption nach der Stärke der Strahlung variieren kann.

Dies ermöglichen heutzutage phototrope (sich unter UV-Lichteinwirkung verfärbende) Brillengläser, in denen farberzeugende Moleküle, die Indolinospironaphtoxazine, in Kunststoffe eingebettet werden. Die selbsttönenden Brillengläser passen sich der Sonneneinstrahlung an. Die Veränderung der Tönung der Gläser vollzieht sich in kürzester Zeit, so z. B. innerhalb von 30 Sekunden bei Einfluss von starker Sonneneinstrahlung zu einer Tönung, die der einer dunklen Sonnenbrille entspricht.

### Lambert-Beersches-Gesetz

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$



## Klausuraufgabe

- Die Extinktion ist direkt proportional zur Konzentration  $c$  des Farbstoffs und der Schichtdicke  $d$  der Farbstofflösung.
- Der Proportionalitätsfaktor  $\varepsilon$  nennt sich Extinktionskoeffizient.
- Je höher die Konzentration  $c$  eines Farbstoffes, desto höher der Extinktionswert; ebenso bei Erhöhung der Schichtdicke
- Durch zunehmende UV-Einstrahlung werden mehr Moleküle der farblosen in die graue Form überführt, die Konzentration dieser Form des Indolinospironaphthoxazins steigt.
- Je höher die Konzentration der grauen Form des farbgebenden Moleküls ist, desto größer ist die Absorption des Brillenglases. Die Extinktion steigt.

$$E(\lambda) = \varepsilon \cdot c \cdot d \Leftrightarrow 1,4 = \varepsilon \cdot 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,015 \text{ cm} \Leftrightarrow \varepsilon \approx 9300 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot \text{cm}$$

# Fragen ?



---

Viel Erfolg

&

Danke fürs Zuhören