

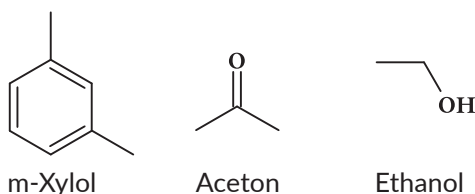
Lösungen zu den Arbeitsblättern

Solvatochromie

Unterschiedliche Farben von Lösungen eines Farbstoffs in verschiedenen Lösemitteln

Erwartete Beobachtung zum Experiment: Nach dem Bestraheln der drei Lösungen färbt sich die Spiropyran-Xylol-Lösung blau, die Spiropyran-Aceton-Lösung violett und die Spiropyran-Ethanol-Lösung rot.

A1



Das *Ethanol-Molekül* ist aufgrund seiner Hydroxy-Gruppe am polarsten und zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen fähig. Verantwortlich dafür sind die große Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Sauerstoff- und dem Wasserstoff-Atom sowie der kleine Atomradius des Sauerstoff-Atoms. Der unpolare Kohlenwasserstoff-Rest, die Ethyl-Gruppe, ist vergleichsweise klein. Dennoch lösen sich in Ethanol sowohl Stoffe aus polaren als auch aus unpolaren Molekülen.

Das *Aceton-Molekül* ist zwar auch polar, jedoch nicht so stark wie das Ethanol-Molekül. Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoff-Atom ist geringer als zwischen dem Sauerstoff- und dem Wasserstoff-Atom. Keines der Wasserstoff-Atome aus dem Aceton-Molekül ist fähig, Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden. Wie Ethanol löst auch Aceton sowohl Stoffe aus polaren als auch aus unpolaren Molekülen.

Das *Xylol-Molekül* besitzt keine polarisierende funktionelle Gruppe wie die anderen beiden Lösemittel-Moleküle. Es ist unpolar. In Xylol lösen sich nur Stoffe aus unpolaren Molekülen.

A2 Sie unterscheiden sich in der Länge des Chromophors, in ihrer Polarität und ihrer Planarität, jedoch nicht in der Summenformel.

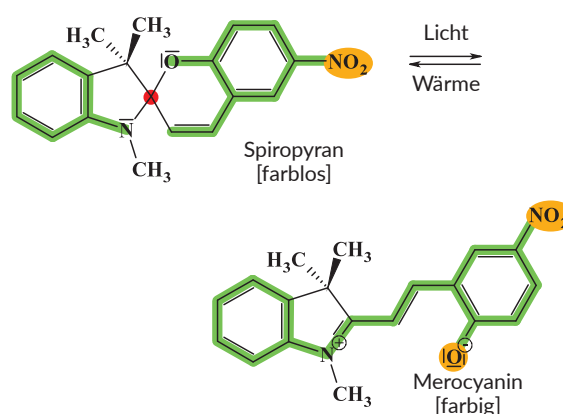
Zur Planarität: Das Spiropyran-Molekül ist nicht planar. Es besteht aus zwei planaren cyclischen Bereichen, die über das rot markierte Kohlenstoffatom (vgl. Abbildung zu S1), miteinander verknüpft sind und nicht in einer Ebene liegen. Im Gegensatz dazu liegen die Atome des Chromophors im Merocyanin-Zwitterion komplett in einer Ebene, d.h. es ist planar.

A3 Offene Lösung.

Erwartete Hypothese: Die Farbe der jeweiligen Lösung ist abhängig von der Polarität der Lösemittel-Moleküle.

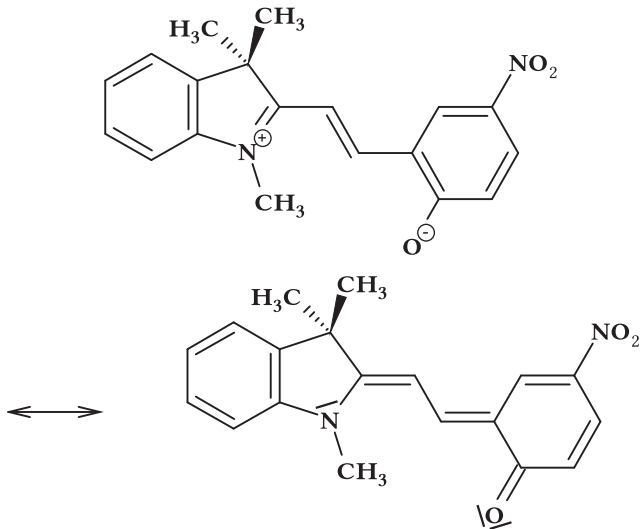
Gruppe 1: Struktur-Farbigkeit

S1



Die grün markierten Chromophore bestehen aus Kohlenstoff-Atomen, die an konjugierten Doppelbindungen beteiligt sind, sowie aus Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen mit freien Elektronenpaaren. Anhand der Markierung in den Molekülstrukturen ist erkennbar, dass der Chromophor im Spiropyran-Molekül (links) durch das rot markierte Kohlenstoff-Atom, das an vier Einfachbindungen beteiligt ist (das Spirozentrum), unterbrochen wird. Dadurch sind beide Chromophore im Spiropyran-Molekül zu kurz, um Farbigkeit zu erzeugen. Bei den orange markierten Gruppen handelt es sich um die Auxochrome bzw. Antiauxochrome.

S2 Chromophore sind das charakteristische Strukturmerkmal farbgebender Moleküle. Je größer die Ausdehnung des Chromophors ist, desto längerwelliger wird das von dem Molekül absorbierte Licht. Das β -Carotin-Molekül hat 11 konjugierte Doppelbindungen, das Merocyanin-Zwitterion 8 konjugierte Doppelbindungen. Der Chromophor des β -Carotin-Moleküls zwar länger als der des Merocyanin-Zwitterions, jedoch das Absorptionsmaximum des Merocyanins ist im Vergleich zu dem des β -Carotins nach größeren Wellenlängen (bathochrom) verschoben. Daraus kann gefolgert werden, dass für die Farbigkeit der Stoffe nicht nur die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen ausschlaggebend ist, sondern auch die auxochromen und antiauxochromen Substituenten. Substituenten mit einem +M- Effekt sind Elektronen-Donatoren (Auxochrome), Substituenten mit -M- Effekt sind Elektronen-Akzeptoren (Antiauxochrome). Auxochrome und Antiauxochrome bewirken einen besseren Bindungsausgleich im delokalisierten Elektronensystem des Chromophors. Das hat eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Folge.



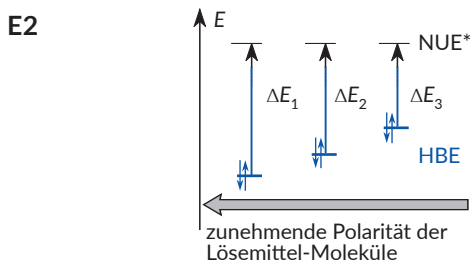
In einem polaren Lösemittel liegt die zwitterionische Grenzstruktur von Merocyanin bevorzugt vor. Das Zwitterion besitzt eine positive Ladung am Stickstoffatom und eine negative Ladung am Sauerstoff-Atom. Es entstehen relativ starke Wechselwirkungen, wie Dipol-Dipol Anziehungskräfte und ggf. Wasserstoffbrückenbindungen, zwischen Lösemittel-Molekülen und den geladenen Stickstoff- bzw. Sauerstoff-Atomen. Dies stabilisiert die Zwitterionen.

Gruppe 2: Energiestufenmodell

E1 1: Ethanol: Da Merocyanin in dem Lösemittel Ethanol eine rote Farbe zeigt, ist die Farbe des absorbierten Lichts grün (Komplementärfarbe zu Rot), sodass die Wellenlänge der absorbierten Strahlung bei ca. 500 nm liegt. (Anmerkung: Dem Aufgabenblatt entnimmt man ca. 500 nm, der genaue Wert ist 530 nm.)

3: Xylol: Da Merocyanin in dem Lösemittel Xylol eine blaue Farbe zeigt, ist die Farbe des absorbierten Lichts orange, sodass die Wellenlänge der absorbierten Strahlung bei ca. 620 nm liegt.

Es folgt: 2: Aceton.



Da die Wellenlänge der absorbierten Strahlung der Ethanol-Lösung am geringsten ist, ist die Energie der absorbierten Photonen am größten. Damit in der Grafik die Anregungsenergie ΔE_1 am größten ist, muss die HBE am tiefsten eingezeichnet werden.

Da die Wellenlänge der absorbierten Strahlung in der Xylol-Lösung am größten ist, ist die Energie der absorbierten Photonen am kleinsten. In der Grafik muss demnach die HBE am höchsten eingezeichnet werden.

Die Situation in der Aceton-Lösung liegt dazwischen. Also: $\Delta E_1 > \Delta E_2 > \Delta E_3$

E3 Merocyanin zeigt negative Solvatochromie. D.h. es liegt eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums vor. Mit steigender Polarität der Lösemittel verschiebt sich die Farbe der Lösung von blau nach rot. Hinweis: Definitionen für bathochrome bzw. hypsochrome Verschiebung sowie für positive und negative Solvatochromie finden sich im Glossar.

Gruppe 3: Chemisches Gleichgewicht

$$\mathbf{G1} \quad K = \frac{c(\text{Merocyanin})}{c(\text{Spiropyran})}$$

G2 Da das Merocyanin-Teilchen, die offenkettige Komponente des Gleichgewichts, durch die zwitterionische Struktur polarer ist als sein Isomer, das Spiropyran-Teilchen, sollte die Konzentration der polaren Komponente des Gleichgewichtes mit steigender Polarität der Lösemittel-Moleküle und nach dem Prinzip "Gleiches löst sich in Gleichem" auch zunehmen. D.h. der Anteil der farbgebenden Merocyanin-Zwitterionen sollte in der Lösung mit polaren Ethanol-Molekülen größer sein als in der Lösung mit unpolaren Xylol-Molekülen. Demzufolge gilt:

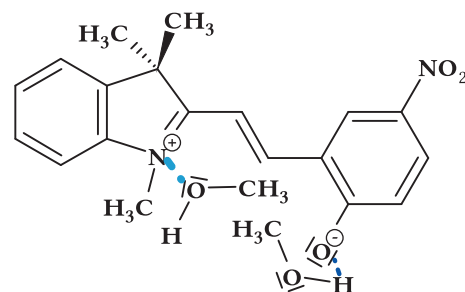
$$K_{\text{Ethanol}} = \frac{c(\text{Merocyanin})}{c(\text{Spiropyran})} > K_{\text{Xylol}} = \frac{c(\text{Merocyanin})}{c(\text{Spiropyran})}$$

G3 Aus der Reaktionsgleichung in **A2** ist zu entnehmen dass durch eine Temperaturerhöhung die Isomerisierung von Merocyanin zu Spiropyran beschleunigt wird. Dementsprechend sollte durch die Abkühlung auf 0 °C die Isomerisierung von Merocyanin zu Spiropyran verlangsamt bzw. gehemmt werden.

Anmerkung: Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen bestätigen diese Annahme.

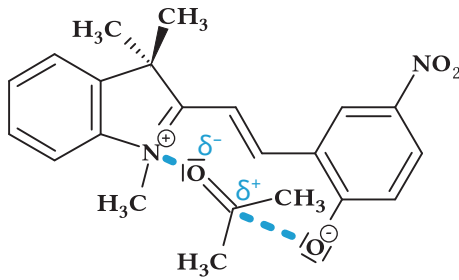
Gruppe 4: Nano-Umgebung

N1 Situation in Ethanol:



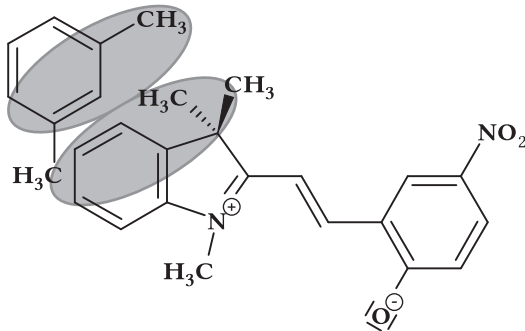
- Wasserstoffbrückenbindungen
- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

Situation in Aceton:



-- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

Situation in Xylol:



● VAN-DER-WAALS-Kräfte

N2 Die Xylol-Lösung hat seine Farbe von blau auf farblos geändert, die Aceton-Lösung hat eine schwache violette Farbe und die Ethanol-Lösung hat eine rosa-rötliche Farbe. Somit müsste der Anteil der farbgebenden Merocyanin-Zwitterionen in der Ethanol-Lösung am größten und in der Xylol-Lösung am geringsten sein. Das Merocyanin-Teilchen hat mit seiner zwitterionischen Struktur im Vergleich zu seinem Isomer, dem Spiropyran-Teilchen, die Möglichkeit Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden. Je polarer die Lösemittel-Moleküle sind, desto eher können die vergleichsweise stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Merocyanin-Teilchen und den Lösemittel-Molekülen ausgebildet werden.

N3 Je polarer die Lösemittel-Moleküle sind, desto besser wird das Merocyanin-Teilchen im Vergleich zum seinem Isomer, dem Spiropyran-Teilchen, stabilisiert.

Photolumineszenz

Leuchtfarben (Fluoreszenz und Phosphoreszenz)

A1 Alle drei Moleküle weisen ein ausgedehntes System konjugierter Doppelbindungen – einen Chromophor – auf. Im β -Carotin-Molekül ist der Chromophor linear, wohingegen im Fluoreszein- und Esculin-Molekül auch aromatische Ringe Teile des Chromophors sind. Außerdem sind bei den zuletzt genannten Molekülen Elektronen-Donator- und Elektronen-Akzeptor-Gruppen (Auxochrome und Antiauxochrome) Bestandteile des Chromophors. Aufgrund der kondensierten aromatischen Ringe sind die Schwingungs- und Rotationsfreiheiten dieser beiden Moleküle stark eingeschränkt. Der Chromophor im β -Carotin-Molekül hingegen ist „offener“ für Schwingungen und Rotationen.

A2 Das Farbstoff-Molekül β -Carotin besitzt viele Rotations- und Schwingungsfreiheiten, dadurch kann es die aufgenommene Lichtenergie sehr gut in Rotationen und Schwingungen – also in Wärme – umwandeln. Das Chlorophyll-Molekül ist hingegen, ähnlich wie z.B. das Fluoreszein-Molekül, in seinen Schwingungs- und Rotationsfreiheiten stark eingeschränkt, sodass Chlorophyll im Gegensatz zu β -Carotin Licht emittiert.

A3 Das rechte Energiestufendiagramm ist dem β -Carotin-Molekül zuzuordnen. Die höchste besetzte Energiestufe HBE enthält viele Schwingungszustände, die bis nahe an die niedrigste unbesetzte Energiestufe NUE heran reichen. Das entspricht den vielen inneren Bewegungsmöglichkeiten im β -Carotin-Molekül. Bei den Fluoreszein- und Esculin-Molekülen sind aufgrund der eingeschränkten intramolekularen Schwingungen (und Rotationen) wesentlich weniger Schwingungsniveaus in der HBE erlaubt, der Abstand zwischen der HBE und der NUE ist relativ groß.

A4 Die Energie des absorbierten Photons (Lichtquants) aus dem violetten Licht ist größer als die des bei der Fluoreszenz emittierten Photons aus blauem bzw. grünem Licht. Dies stimmt mit den beobachteten Farben beim Versuch und mit den Längen der Pfeile in der Skizze überein. Die Energie des absorbierten Photons ist größer als die des emittierten: $E_1 > E_2$. Die Wellenlänge des Lichts ist umgekehrt proportional zur Energie des Lichts. Das absorbierte Licht hat eine kürzere Wellenlänge als das emittierte: $\lambda_1 < \lambda_2$.

Gruppe "Lumineszenz in Lösung"

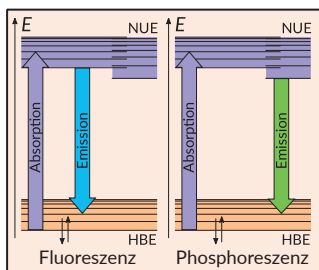
L1 Das Spektrum mit der höchsten Emissionsintensität (rote Kurve) ist der ethanolischen Lösung, das Spektrum mit der zweithöchsten Intensität (violette Kurve) der Lösung in Aceton und die Kurve mit der geringsten Intensität (blaue Kurve) der Lösung in Xylol zuzuordnen. Die Begründung für diese Zuordnung liegt in den experimentellen Beobachtungen: Die ethanolische Lösung leuchtet am stärksten, die Lösung in Xylol am schwächsten.

L2 Siehe Lösung zu N1 des Arbeitsblatts "Solvatochromie".

L3 Aggregation bedeutet wörtlich Anhäufung oder Ansammlung. Angewendet auf Merocyanin bedeutet Aggregation eine „Gruppenbildung“ mehrerer Merocyanin-Zwitterionen, die sich durch Ion-Ion-Wechselwirkungen zwischen den positiven bzw. negativen Ladungen zweier Merocyanin-Zwitterionen gegenseitig anziehen. Im abgebildeten Modell sieht man, dass sich die Zwitterionen so anlagern, dass jeweils zwei unterschiedlich geladene Seiten des Zwitterions nebeneinanderliegen. Diese Aggregation schränkt die Moleküle in ihrer intramolekularen Eigenbewegung (Schwingungen und Rotationen) ein. Dadurch wird die Desaktivierung durch Schwingungsrelaxation gehemmt und die Desaktivierung durch Emission von Licht, also durch die Fluoreszenz, begünstigt. Die unterschiedlichen Fluoreszenzintensitäten sind daher auf die unterschiedlich starke Aggregation in den verschiedenen Lösungen zurückzuführen. Je polarer die Lösemittel-Moleküle, desto stärker die Fluoreszenzintensität der Lösungen.

Gruppe "Lumineszenz in Matrix"

M1 Die Proben, die im Dunkeln nur während der Bestrahlung mit der LED-Lampe leuchten, zeigen Fluoreszenz. Die Proben, die noch kurz nach dem Bestrahlen, nachleuchten, weisen zusätzlich Phosphoreszenz auf.



M2 Der angeregte Triplett-Zustand T_1 , der bei der Phosphoreszenz vor der Lichtemission eingenommen wird, ist gegenüber dem angeregten Singlett-Zustand S_1 energieärmer. Dadurch sind die bei der Phosphoreszenz ausgesandten Photonen bathochrom verschoben.

M3 Die Desaktivierung $S_1 \rightarrow S_0$ (S_0 : Grundzustand) durch Fluoreszenz erfolgt sehr schnell (ca. 1 ns). Die reversiblen Übergänge zwischen T_1 und S_1 sind wärmeabhängig. Der Übergang $S_1 \rightarrow T_1$ ist exotherm, der Übergang $T_1 \rightarrow S_1$ endotherm. In einer warmen Probe haben viel mehr Moleküle die Möglichkeit von T_1 über S_1 nach S_0 zu desaktivieren, in einer stark gekühlten Probe jedoch nicht. Die Moleküle werden so im Triplett-Zustand gehalten und können nur durch Phosphoreszenz in den Grundzustand zurückkehren. Dadurch leuchtet eine kalte Probe länger nach als eine warme.

M4 Die Aufgabe der Weinsäure ist es, die Moleküle des Esculins bzw. Fluoreszeins fest einzuschließen, sodass diese in ihren Schwingungs- und Rotationsfreiheiten weiter eingeschränkt werden. Erst dieser Einschluss erlaubt es den Fluorophor-Molekülen in den Triplett-Zustand zu wechseln.

"Farbe - (k)eine Stoffeigenschaft"

Erwartete Beobachtung zum Experiment: In a) und b) werden auf das weiße Papier die Regenbogenfarben projiziert.

Auf das weiße Papier wird in c) grünes und in d) blaues Licht projiziert.

A1 Weißes Licht lässt sich mithilfe eines Prismas in alle Farben des Regenbogens zerlegen. Die Spektralfarben des weißen Lichts setzen sich wie rechts dargestellt zusammen. Licht ist eine Energieform. Violette Licht ist energiereicher als grünes Licht und rotes Licht. Rotes Licht ist energieärmer als grünes. Die UV-LED-Lampe strahlt Licht aus, in dessen Spektrum alle Farben außer Violett fehlen.

Farbe - Teil 1

Beobachtete Farben

Lampe	Tageslicht	grünes Licht	UV-Lampe
Blattgrün	grün	grün	rot
β -Carotin	gelb-orange	braun	keine

A2

F Die Farbe, in der wir einen Stoff sehen, hängt nicht von dem Licht ab, das auf den Stoff fällt.

W Im Sonnenlicht zeigen Stoffe durch **Absorption** von Licht nur **Farben** die im Sonnenlicht enthalten sind.

F Im Licht der UV-LED-Lampe erzeugen Stoffe durch **Emission** von Licht nur **Leuchtfarben (Fluoreszenz)**, die im Licht der UV-LED-Lampe enthalten sind.

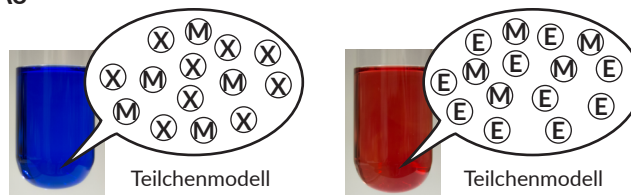
W Leuchtfarben entstehen, indem Stoffe energie-reicheres Licht in energieärmeres umwandeln.

Farbe - Teil 2

Farben der Lösungen

Xylol-Lösung	Aceton-Lösung	Ethanol-Lösung
blau	violett	rosa-rot

A3



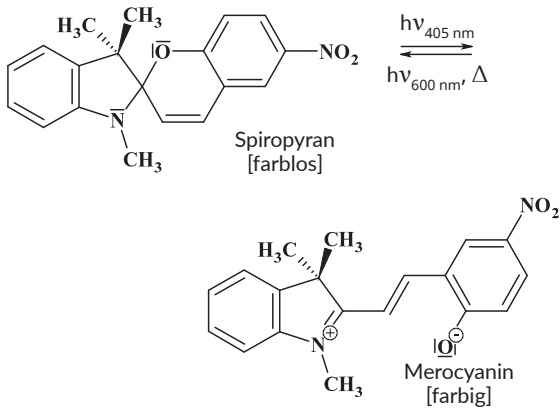
A4 Offene Lösung.

Unterschiede: Die Farben der Lösungen sind Blau (in Toluol), Violett (in Aceton), bzw. Rot (in Ethanol).

Zu erwartende Vermutung: Die Farbe ist abhängig vom Lösemittel.

Anmerkung für die Lehrenden:

Spiropyran reagiert durch das Bestrahlen zu seinem Isomer Merocyanin. Die Rückreaktion kann unter anderem auch durch Wärmeenergie (aus der Umgebung) ablaufen, sodass sich nach dem Bestrahlen das thermische Gleichgewicht wieder einstellt:



A5 Diese Aussage trifft nicht zu. Im Experiment wurde beobachtet, dass die Farbe des, durch das Bestrahlen entstandene, Merocyanin in allen drei Lösungen unterschiedlich ist. Das heißt, dass die Farbe eines Stoffes X von dem Lösungsmittel, in dem er gelöst ist, abhängen kann und somit nicht charakteristisch ist.