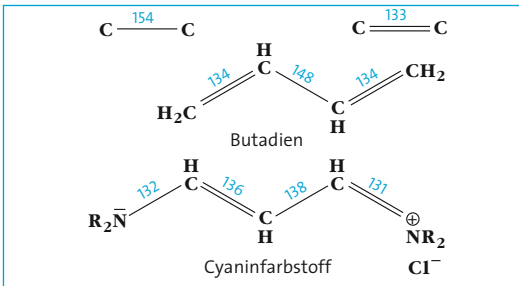




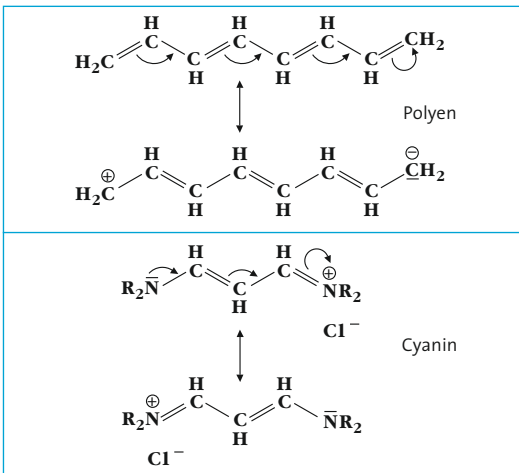
Vielfalt der Farbstoff-Moleküle

Anzahl Doppelbindungen n	Wellenlänge λ des absorbierten Lichtes in nm	
	Polyen 	Cyanin
2	225	420 violett
3	257	519 grün
4	300	620 rot
6	344	848
8	386	
10	430 violett	
12	460 blau	
14	485 blaugrün	

B1 Absorptionsmaxima und absorbierte Farbe von Polyenen und Cyaninen



B2 Bindungslängen im Butadien- und in einem Cyanin-Molekül in pm (Pikometer) sowie die Bindungslängen einer Einfach- und einer Doppelbindung zum Vergleich

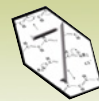


B3 Mesomere Grenzformeln eines Polyen- und eines Cyanin-Moleküls. Mit der Verschiebung der Elektronenpaare aus den Doppelbindungen wird symbolisiert, dass der Bindungszustand zwischen dem von Einfach- und Doppelbindungen liegt. Mesomere Grenzformeln werden durch einen Mesomeriepfeil verknüpft.

B4 Formeln einiger Farbstoff-Moleküle

Auswertung

- Geben Sie anhand der Formeln in B4 an, welches Strukturmerkmal bei allen Farbstoff-Molekülen auftritt und welche Strukturelemente häufig vorkommen.
- Vergleichen Sie die in B2 angegebenen Bindungslängen im Butadien-Molekül mit denen in Alkan- und Alken-Molekülen und ziehen Sie Schlussfolgerungen daraus. Vergleichen Sie die Bindungslängen im Butadien- und in einem Cyanin-Molekül.



Struktur und Farbigeit

Die Formeln sowohl der natürlich vorkommenden als auch der synthetischen Farbstoffe in B4 zeigen auf den ersten Blick: Farbstoff-Moleküle haben als gemeinsames Strukturmerkmal ein Gerüst aus Atomen, die über **konjugierte Doppelbindungen**, d.h. Einfach- und Doppelbindungen im Wechsel, verknüpft sind. Solche ausgedehnten Systeme konjugierter Doppelbindungen in Molekülen nennt man **Chromophore**¹. Chromophore sind die charakteristischen Strukturmerkmale farbgebender Moleküle. In Molekülen mit Chromophoren ist der Energieunterschied zwischen dem höchsten mit Elektronen besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau relativ klein, sodass die Elektronen durch Absorption von sichtbarem Licht angeregt werden können.

Am leichtesten lässt sich der Zusammenhang zwischen Farbe und Struktur bei den Polyenen und den Cyaninen (B1) mit linearen Chromophoren erkennen. Polyene sind z. B. die als *Carotinoide* bezeichneten Farbstoffe, die Möhren, Tomaten und Paprika die typische Farbe verleihen. Bei Polyenen nimmt die Wellenlänge des absorbierten Lichtes mit steigender Anzahl von Doppelbindungen im Molekül zu, die Anregungsenergie also ab (B1). Polyen-Moleküle mit zehn oder mehr Doppelbindungen absorbieren sichtbares Licht und zwar im violetten bis blauen Spektralbereich, sie erscheinen daher gelb bis rot.

In Polyen-Molekülen sind die Einfachbindungen kürzer als Einfachbindungen in Alkan-Molekülen, während die Doppelbindungen etwas länger sind als Doppelbindungen in Alken-Molekülen (B2). Der Bindungszustand liegt also zwischen dem einer Einfach- und einer Doppelbindung. Dies lässt sich mit *mesomeren Grenzformeln* symbolisieren (B3). Man nennt den Zustand eines Atomverbands zwischen mehreren, durch Grenzstrukturen darstellbaren Elektronenverteilungen **Mesomerie**. Die Elektronen sind im Polyen-Molekül zwischen den Kohlenstoff-Atomen **delocalisiert**.

Die Farbe ist von der Ausdehnung und Geometrie des Chromophors abhängig. Aber die Zahl der delocalisierten Elektronen ist nicht allein entscheidend für die Energie, die zu ihrer Anregung nötig ist. So absorbieren Cyanin-Moleküle mit nur zwei Doppelbindungen bereits sichtbares Licht. Im Unterschied zu Polyen-Molekülen sind die Elektronen in Cyanin-Molekülen fast vollständig delocalisiert, was ein Vergleich der Bindungslängen (B2) zeigt. Der *Bindungsausgleich* zwischen Doppel- und Einfachbindungen wird durch die Amino-Gruppe $-\bar{\text{N}}\text{R}_2$ erreicht. Die Grenzformeln sind bei Cyanin-Molekülen völlig gleichwertig, bei den Polyen-Molekülen hat die dipolare Grenzstruktur weniger Gewicht als die unpolare. Die Amino-Gruppe $-\bar{\text{N}}\text{R}_2$ mit ihrem freien Elektronenpaar übt einen +M-Effekt auf das System delocalisierter Elektronen aus, sie wirkt als Elektronen-Donator. Die $\text{HC}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}_2$ -Gruppe übt einen -M-Effekt aus und wirkt als Elektronen-Akzeptor (B5).

Je besser der Bindungsausgleich ist, umso längerwelliges Licht absorbiert der Farbstoff.

Donator-Gruppe	Akzeptor-Gruppe
+M-Effekt	-M-Effekt
$\text{HO}-$ $\text{RO}-$ $\ominus\text{O}-$ $\text{H}_2\bar{\text{N}}-$ $\text{R}_2\bar{\text{N}}-$	$\text{RC}=\bar{\text{O}}$ $\text{HC}=\bar{\text{O}}$ $\bar{\text{O}}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ $\text{HC}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}_2$

B5 Die Stärke der Donator- und Akzeptor-Gruppen nimmt von oben nach unten zu.

Aufgaben

A1 Erklären Sie anhand mesomerer Grenzstrukturen und der Angaben in B5, warum Merocyanine $\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{O}$ mit gleicher Anzahl an konjugierten Doppelbindungen im Molekül längerwelliges Licht als Polyene, aber kürzerwelliges Licht als Cyanine absorbieren.

A2 Geben Sie jeweils die Donator- und die Akzeptor-Gruppe im Indigo- und im Phenolphthalein-Molekül (B4) an und zeichnen Sie je eine weitere mesomere Grenzstruktur.

Fachbegriffe

Chromophore, konjugierte Doppelbindungen, Mesomerie, delocalisierte Elektronen

¹ von *chroma* (griech.) = Farbe und *phoros* (griech.) = Träger