

4.6. Farbstoffe

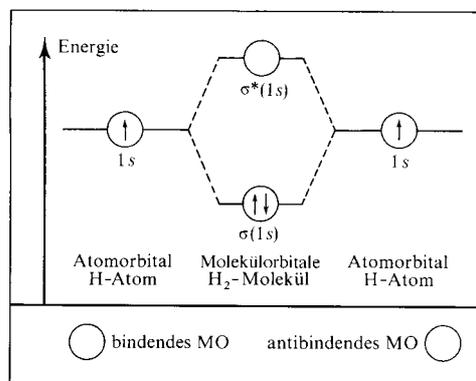
Wiederholung Bohrsches Atommodell, Linienspektren und Elektronenanregung, Orbitalmodell

4.6.1. MO-Theorie für zweiatomige Moleküle

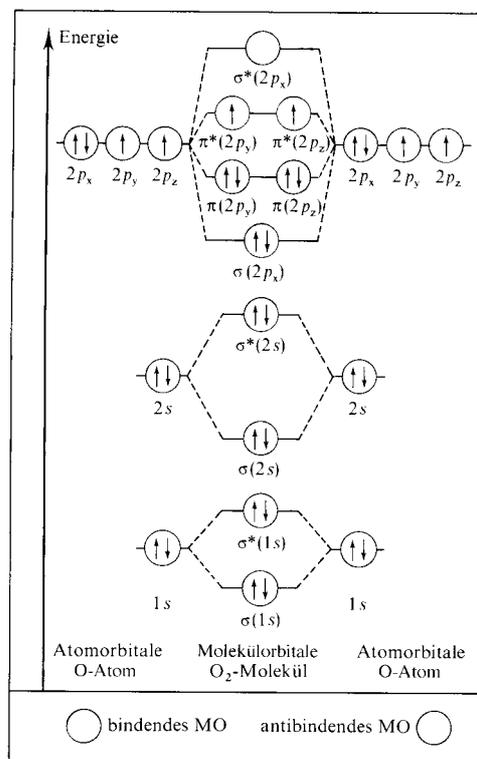
Das VB-Modell berücksichtigt bei Atombindungen nur die einfach besetzten Atomorbitale. Anschaulich kann man sich das Zustandekommen der Bindung so vorstellen, daß das gemeinsame Elektronenpaar von beiden Atomkernen angezogen wird und dadurch die Bindung bewirkt. Zur genauen Beschreibung einer Bindung müßte man die anziehenden und abstoßenden Kräfte aller Atomkerne und aller Elektronen eines Moleküls berechnen. Ein Modell, das nach dieser Methode vorgeht, ist das **Molekülorbitalmodell**.

Die quantenmechanische Berechnung von Molekülorbitalen ist sehr schwierig. In der Praxis benutzt man daher **Näherungsverfahren**, bei denen die Molekülorbitale aus den atomaren ψ -Funktionen berechnet werden. Man geht dabei so vor, dass die ψ -Funktionen energiegleicher oder energieähnlicher Atomorbitale addiert oder subtrahiert werden. Bei dieser Linearkombination erhält man aus n Atomorbitalen stets n Molekülorbitale, wobei die Addition **bindende Molekülorbitale** und die Subtraktion **antibindende Molekülorbitale** ergibt. Alle Molekülorbitale eines Moleküls zusammen ergeben ein **MO-Schema**, für dessen Besetzung mit Elektronen analoge Regeln gelten wie für das Elektronenniveauschema der freien Atome. Im Gegensatz zum VB-Modell lassen sich mit dem MO-Modell Elektronenzustände von Molekülen und insbesondere die **Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung, d.h. die Farbe von Verbindungen** anschaulich beschreiben.

Für das **Wasserstoffmolekül** erhält man durch Kombination der beiden $1s$ -Atomorbitale ein bindendes $\sigma(1s)$ -MO und ein antibindendes $\sigma^*(1s)$ -MO. Die Atombindung im Wasserstoffmolekül entsteht nun dadurch, dass das bindende $\sigma(1s)$ -MO mit zwei Elektronen entgegen gesetzten Spins besetzt ist. Die Differenz der Anzahl der doppelt besetzten bindenden und der doppelt besetzten antibindenden Molekülorbitale bezeichnet man als **Bindungsordnung**. Für das Wasserstoffmolekül beträgt die Bindungsordnung $1 - 0 = 1$. Es liegt also eine **Einfachbindung** vor. Für das **Sauerstoffmolekül** und andere zweiatomige Moleküle, deren Atome mehrere Atomorbitale haben, erhält man das MO-Schema ebenfalls aus den Atomorbitalen. Bei der Linearkombination der p -Orbitale muß man zusätzlich die räumliche Lage beachten. Aus zwei $2p_x$ -Orbitalen, deren größte Elektronendichte auf der Kern-Kern-Verbindungsachse liegt, entsteht ein energetisch niedriges bindendes $\sigma(2p_x)$ -MO und ein entsprechend energetisch höheres antibindendes $\sigma^*(2p_x)$ -MO. Die Kombination der jeweils parallel angeordneten $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitale führt dagegen zu zwei gleichen energiearmen bindenden π -Molekülorbitalen und zwei gleichen energiereichen antibindenden π^* -Molekülorbitalen.



MO-Schema von Wasserstoff



MO-Schema von Sauerstoff

4.6.2. MO Theorie aromatischer Verbindungen

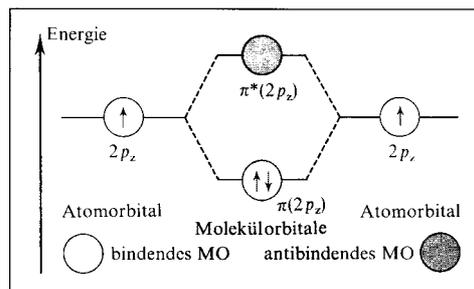
Bei organischen Molekülen mit **Mehrfachbindungen** kann man σ -Molekülorbitale und π -Molekülorbitale **getrennt** behandeln. Zur Erklärung der Lichtabsorption und der Bindung reicht es dabei in vielen Fällen aus, ein **π -MO-Schema** aufzustellen. Das MO-Modell ist besonders geeignet, die Bindung in Molekülen mit delokalisierten Elektronen zu beschreiben.

Zur Erklärung der Doppelbindung im **Ethen** geht man von Kohlenstoffatomen im sp^2 -hybridisierten Zustand aus. Zusätzlich zur σ -Bindung erhält man durch Linearkombination der beiden einfach besetzten p_x -Atomorbitale ein bindendes π -MO- und ein antibindendes π^* -MO. Das bindende π -MO ist doppelt besetzt.

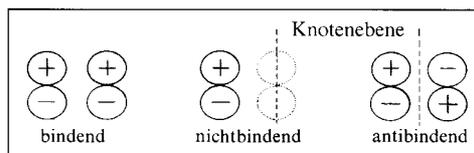
Beim **Benzol** ergeben die Wellenfunktionen der sechs $2p_z$ -Atomorbitale durch Linearkombination drei bindende π -MO und drei antibindende π -MO, die sich jeweils über alle sechs C-Atome erstrecken.

Das energieärmste π_1 -MO entsteht, wenn die Vorzeichen aller $2p_z$ -Orbitale gleich sind und somit sechs bindende Beziehungen vorliegen. Dieses MO ergibt oberhalb und unterhalb der Molekülebene zwei ringförmige Bereiche größter Elektronendichte. Dabei bildet die Molekülebene eine Knotenebene in der die Elektronendichte der π -Elektronen gleich Null ist.

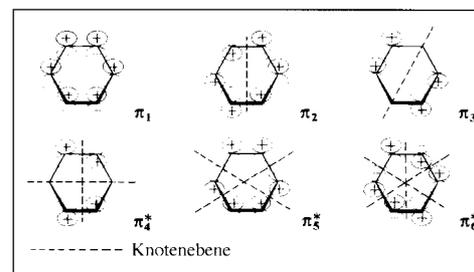
Die anderen Molekülorbitale kann man anschaulich durch Symmetriebetrachtungen ableiten. Dazu werden weitere **Knotenebenen** eingeführt, die auf der Molekülebene senkrecht stehen und gleichzeitig Symmetrieebenen des Moleküls sind. Wie bei einer **schwingenden Saite** steigt der Energieinhalt der Molekülorbitale mit der Anzahl der Knotenebenen an.



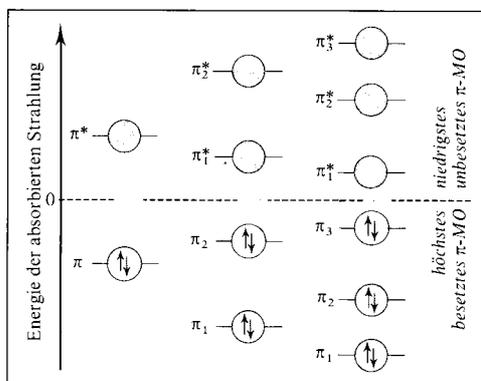
MO-Schema des Ethens



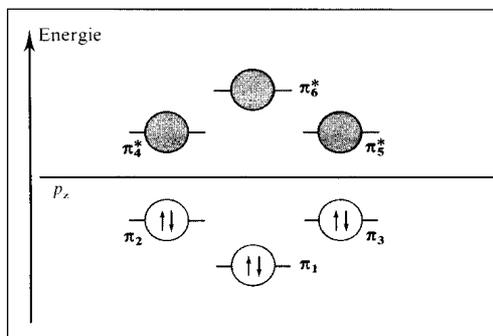
Kombination von p_z -Atomorbitalen zu einem π Molekülorbital



π -Molekülorbitale des Benzols



π -MO-Schema von Polyenen



π -MO-Schema des Benzols

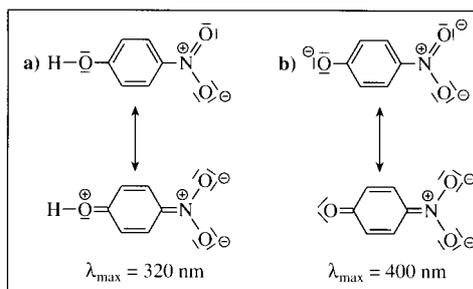
4.6.3. Beurteilung der Lichtabsorption mit Hilfe mesomerer Grenzformeln

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Elektronenanregung erfolgt bei den meisten Stoffen im **UV-Bereich**. Sichtbares Licht wird vollständig **reflektiert**, so daß das Auge nur weiße Pulver bzw. farblose Lösungen wahrnimmt. Bei Farbstoffen ist die Absorption in den Bereich geringerer Energien bzw. größerer Wellenlängen verschoben, weil die Grundzustände höher liegen oder die angeregten Zustände tiefer liegen als bei farblosen Verbindungen. Da das Auge nur die nicht absorbierten **Komplementärfarben** wahrnimmt, sind z.B. Farbstoffe, die im blauen Bereich absorbieren, rot und Farbstoffe, die im roten Bereich absorbieren, blau. Besonders gesucht sind Farbstoffe mit besonders langwelligen Absorptionsbanden, die zu blauen oder grünen Farbtönen führen:

Wellenlänge des absorbierten Lichtes in nm	Farbe des absorbierten Lichtes	Sichtbare Komplementärfarbe
400 - 435	violett	gelb
435 - 480	blau	orange
480 - 500	blaugrün	rot
500 - 580	gelbgrün	purpur
580 - 595	gelb	violett
595 - 610	orange	blau
610 - 700	rot	blaugrün

C ₆ H ₅ -(CH=CH-) _n -C ₆ H ₅ Diphenylpolyene		R ₂ N ⁺ -(CH=CH-) _{n-1} -CH=NR ₂ ⁺ Polymethine	
n	λ _{max} nm	n	λ _{max} nm
3	360	3	416
4	385	4	519
5	400	5	625
6	420	6	728

Absorptionsmaxima von substituierten Polyenen

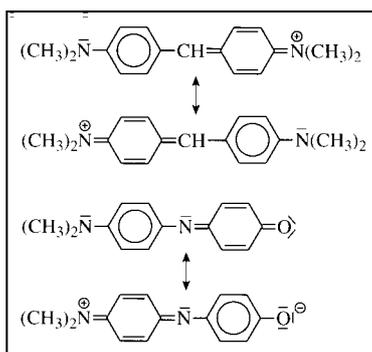


Absorptionsmaxima von Nitrophenol und Nitrophenolat

Die Lichtabsorption von **aromatischen Farbstoffen** erfolgt in breiten Banden und ist im Wesentlichen mit $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergängen verbunden. **Die Absorptionsbande liegt um so mehr im langwelligen Bereich, je ausgedehnter das π -Elektronensystem, je stärker die Delokalisation der π -Elektronen und je ähnlicher der Energieinhalt der mesomeren Grenzformeln ist.** Mit diesen Regeln lässt sich in vielen Fällen der Zusammenhang zwischen der Farbe und Struktur einer Verbindung qualitativ erklären.

Achtung:

Zur Vereinfachung lässt man bei den in Farbstoffen sehr verbreiteten Benzolringen die H-Atome weg!



Übung: Welcher Farbstoff absorbiert längerwellig?

4.6.5. Triphenylmethanfarbstoffe als pH-Indikatoren

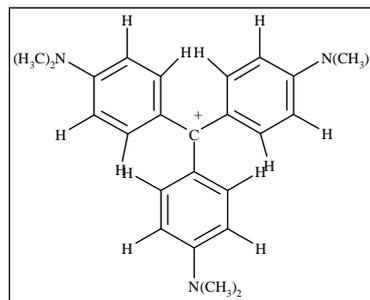
Bei den **Triphenylmethanfarbstoffen** ist ein C-Atom mit drei Benzolringen verbunden. Die Benzolkerne enthalten Hydroxyl-, Amino- oder substituierte Aminogruppen. Zwei der Benzolringe können wie im **Fluorescein** auch durch ein Heteroatom verknüpft sein. Mit Ausnahme von **Polyacrylnitrilfasern** haben diese Farbstoffe für die Textilfärbung keine große Bedeutung mehr. Sie werden hauptsächlich als **Säure-Base-Indikatoren, zur Färbung von Papier, zur Herstellung von Tinten und Zeichenstiften, sowie in der Kosmetik und in der Nahrungsmittelindustrie** verwendet.

Kristallviolett (violett, 590 nm)

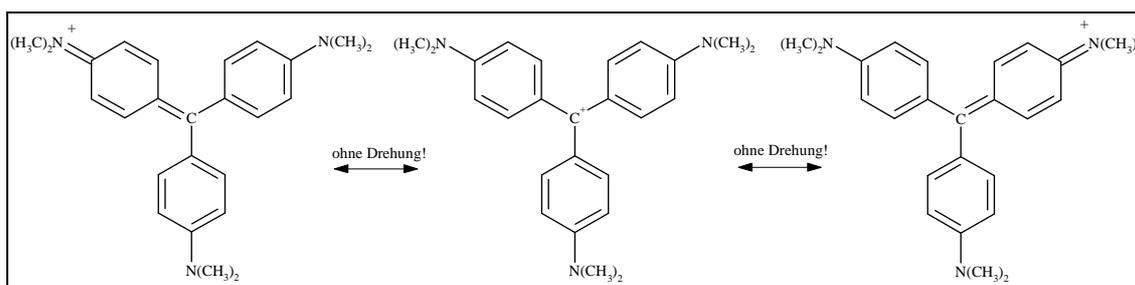
Kristallviolett-Lösung tropfenweise mit konz. HCl und konz. NaOH versetzen. Außerdem Zugabe von NaHSO₃.

Farbe

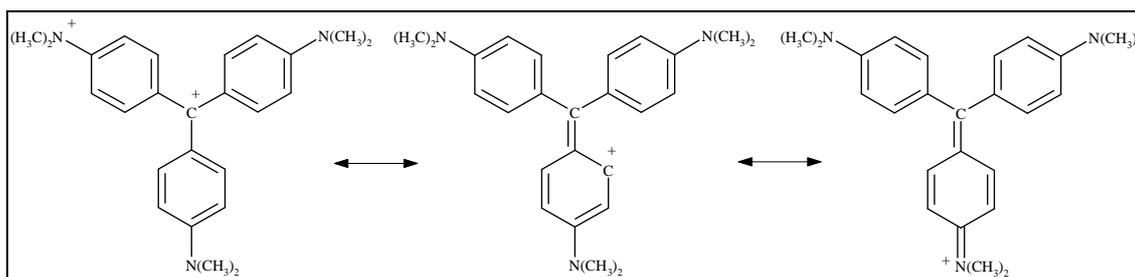
Im **Grundzustand** sind die Ringe wegen der Abstoßung der benachbarten H-Atome in **Propellerform** gegeneinander **verdreht**. Zur Verdeutlichung sind **nur in der nebenstehenden Abbildung** ausnahmsweise **alle H-Atome eingezeichnet**. Die π -Systeme der drei Ringe sind voneinander getrennt und die Ladung ist auf dem zentralen C-Atom fixiert:



Um den **angeregten Zustand I (590 nm)** zu erreichen, müssen die beiden oberen Ringe gegen den Widerstand der H-Atome in die Papierebene gedrängt werden, während der untere Ring aus der Ebene heraus gedreht bleibt. Die positive Ladung wird dafür aber auf 5 C-Atome und 2 N-Atome verteilt:



Um den **angeregten Zustand II (480 nm)** zu erreichen, muss nur der untere Ring in der Papierebene liegen und die beiden oberen Ringe können sich heraus drehen. Da die Ladung aber nur auf 4 C-Atome (Zentrum und para-Positionen im unteren Ring) verteilt wird, ist eine höhere Energie zur Anregung notwendig.



Säure-Base-Reaktionen des Kristallvioletts:

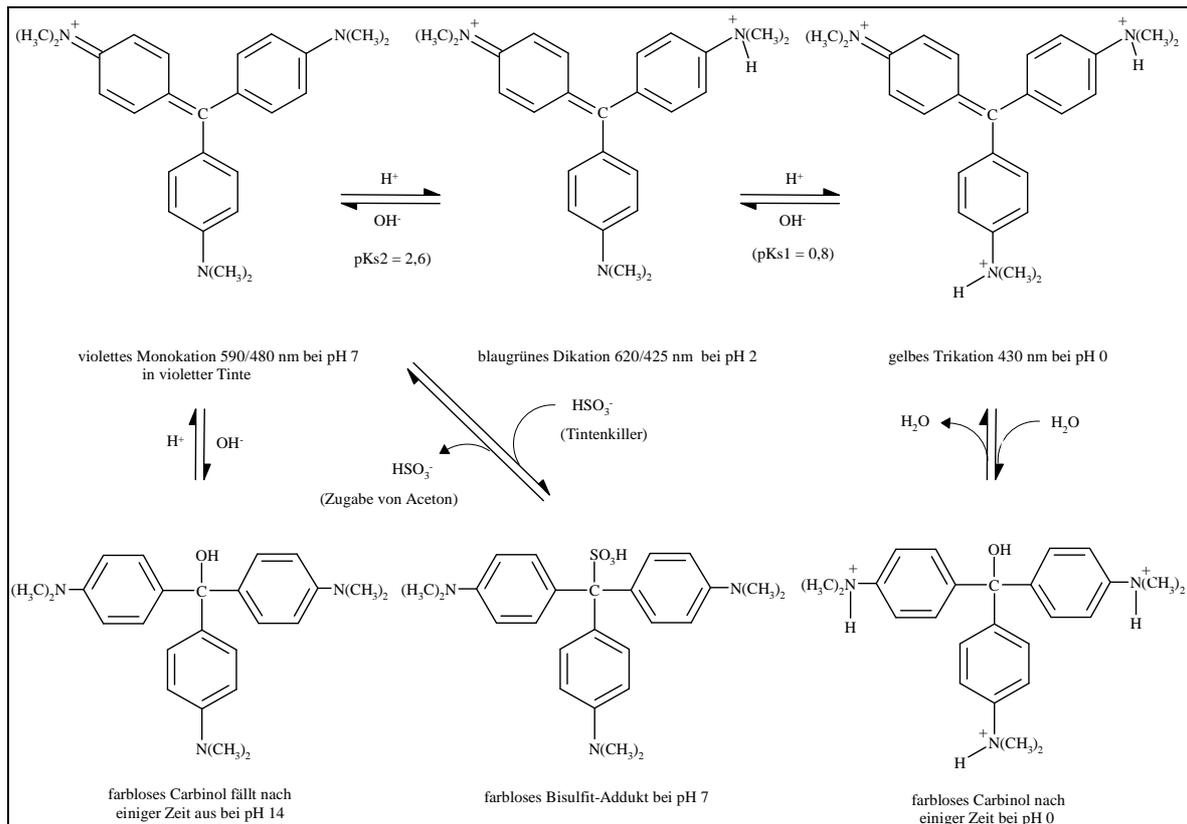
Durch Protonierung des Monokations entsteht zunächst das unsymmetrische **Dikation**, welches hinsichtlich der mesomeren Grenzformeln und der Absorption genau dem Monokation entspricht. Die beiden Absorptionsbanden entsprechen den Stellungen von ein oder zwei Ringen in der Papierebene und sind bathochrom verschoben, da der elektronenziehende Effekt der positiven Ladung am dritten (an der Mesomerie unbeteiligten) Ring die geringere EN des zentralen C-Atoms kompensiert.

Durch Protonierung einer zweiten Aminogruppe erhält man das gelbe **Trikation**, dessen Chromophor nur noch aus einem einzigen Ring besteht, so dass die 2-Ring-Anregung bei ~ 600 nm wegfällt:

Entfärbung durch Addition an das zentrale Carbenium-Ion:

Das zentrale Carbenium-Ion aller Triphenylmethanfarbstoffe ist empfindlich gegenüber **nukleophilen Angriffen** wie z.B. OH⁻, H₂O, HSO₃⁻ oder auch Cl⁻. Bei der Anlagerung dieser Teilchen wird die Mesomerie blockiert und das Molekül entfärbt sich. Die wichtigste Anwendung besteht im **Tintenkiller**, der eine

ethanolische Lösung von NaHSO_3 enthält und dadurch das **Kristallviolett** der violetten und das **Methylblau** der blauen Tinte, nicht aber das **Eosin** der roten Tinte (s.u.) entfärbt. Durch H_2O_2 , **Luftsauerstoff** oder auch **Carbonylverbindungen** wie z.B. Aceton lässt sich das Sulfite entfernen und die Tinte wieder **sichtbar** machen!



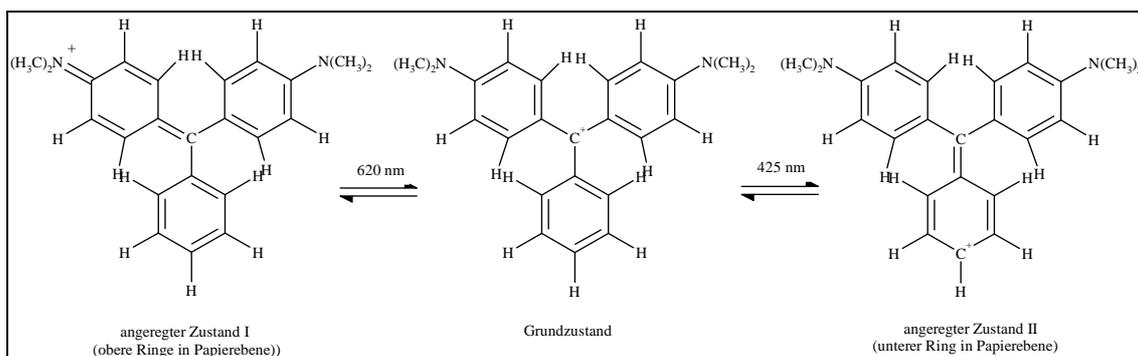
Mit **Iod** bildet Kristallviolett einen **charge-transfer-Komplex**, der von verschiedenen Bakterienarten unterschiedlich gebunden wird und ihre Einteilung (nach Christian Gram 1884) in **gram-positive** und **gram-negative** Bakterien ermöglicht. **Gram-positive** Bakterien sind von einem einfachen Phosphat-Glycerin-Polyester bedeckt, der nicht nur den Iod-Kristallviolett-Komplex bindet, sondern auch bakterizide Stoffe wie die in **Schleim** und **Speichel** der Tiere vorkommende β -1,4-Glucosidase **Lysozym** (spaltet das Murein, welches das Gerüst der bakteriellen Membran bildet) oder das in **Schimmelpilzen** auftretende **Penicillin** (hemmt ein Enzym für die Vernetzung des Mureins). **Gram-negative** Bakterien dagegen besitzen eine zusätzliche Schutzschicht aus seltenen und ständig wechselnden **Monosacchariden** (oft **L-Zucker**), welche nicht nur Fremdstoffe wie Kristallviolett, Lysozym oder Penicillin abweist, sondern auch die Bindung von **Antikörpern** erschwert.

Malachitgrün (grünblau, 620 nm und 425 nm)

Malachitgrün-Lösung tropfenweise mit konz. HCl und konz. NaOH versetzen. Außerdem Zugabe von NaHSO_3 .

Farbe

Malachitgrün unterscheidet sich von Kristallviolett durch die fehlende Diethylaminogruppe. Seine Struktur und Farbe entspricht daher dem Dikation des Kristallvioletts mit zwei Chromophoren:



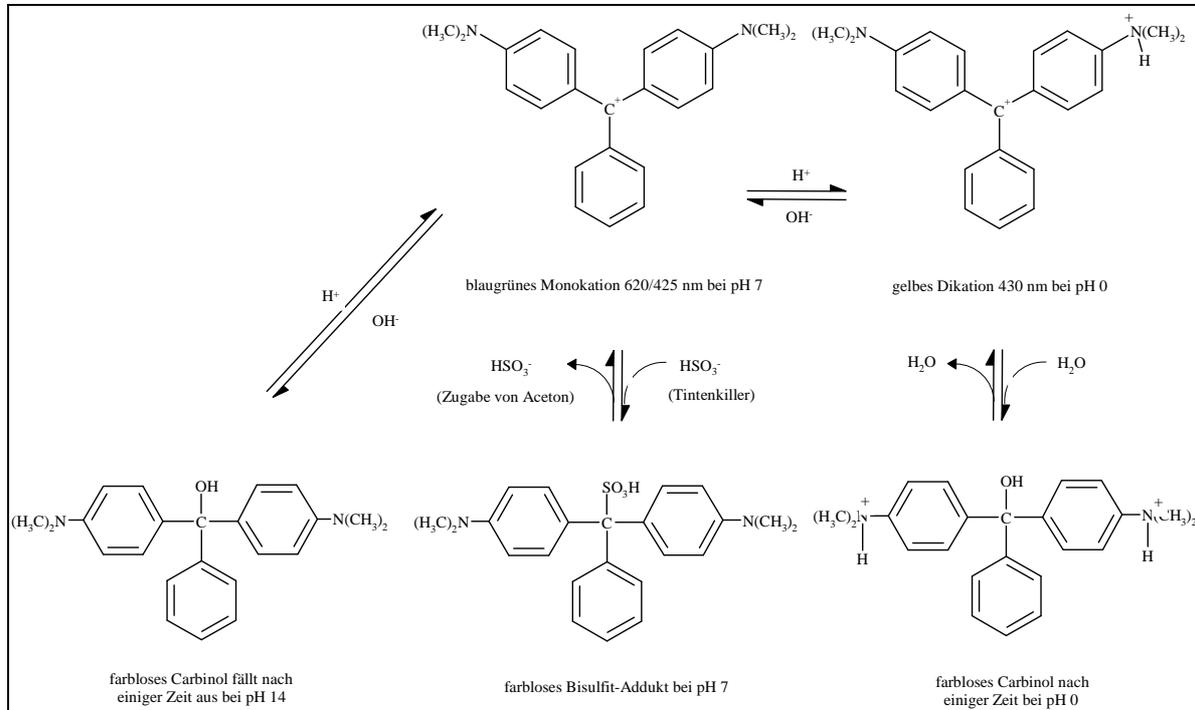
Säure-Base-Reaktionen

Die Säure-Base-Reaktionen entsprechen denen des Kristallvioletts mit Ausnahme des Monokations, das beim Malachitgrün keine Entsprechung besitzt.

Bei Zugabe von Säure erhält man wegen der Blockierung des angeregten Zustandes I eine **gelbe Lösung**, die sich nach einiger Zeit durch Bildung eines löslichen Carbinols **entfärbt**

Bei Zugabe von Lauge **entfärbt** sich die Lösung und es bildet sich ein **weißer Niederschlag** des unlöslichen neutralen Carbinols.

Die Entfärbung mit Bisulfit ist ebenfalls möglich:



Malachitgrün ist das nach wie vor wirksamste **Antibiotikum** gegen die bakterielle **Weißfleckenkrankheit (Ichthyophthiriose)** bei Fischen. Die Verwendung in Fischfarmen für Speisefische ist verboten, da es sich im leicht basischen pH des Fischblutes langsam zum lipophilen Carbinol umsetzt und dann im **Fettgewebe anreichert**. Da es auch für menschliche (eukaryote) Zellen toxisch ist, wird es nur noch in **Aquarien** für Zierfische angewendet.

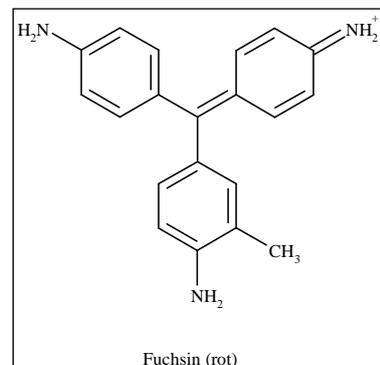
Fuchsin (rot, 540 nm)

Fuchsin-Lösung tropfenweise mit konz. HCl und konz. NaOH versetzen. Außerdem Zugabe von NaHSO₃.

Fuchsin ist eine weitere Variante des Kristallvioletts, bei dem die Diethylaminogruppen durch einfache Aminogruppen ersetzt sind, was wegen des wegfallenden **+I-Effektes** der sechs Methylgruppen eine Anhebung der angeregten Zustände I und II mit teilweise positiv geladenen N-Atomen und damit eine **hypsochrome Verschiebung** aller Banden bewirkt.

Aus dem gleichen Grund sind die **pK_s-Werte** gegenüber Kristallviolett erhöht, d.h. die Farbumschläge sind zu höheren pH-Werten hin verschoben. Die Methylgruppe hat keinen Einfluss auf die Farbe und ist nur durch die Herstellung aus Methylaminobenzaldehyd bedingt.

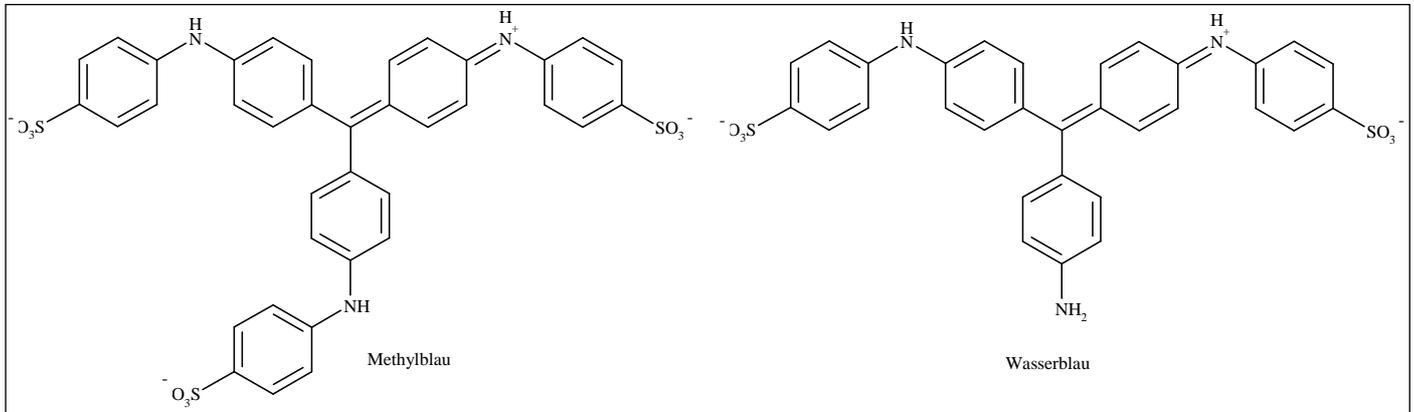
Das farblose **Schiff-Reagenz** entsteht durch **Addition** von überschüssigem Hydrogensulfit HSO₃⁻ an den roten Triphenylmethan-Farbstoff **Fuchsin**. Dabei wird die **Mesomerie** über das zentrale C-Atom blockiert und die Absorptionsbande in den UV-Bereich verschoben. Durch Addition an zugegebene Carbonylverbindungen wird das Hydrogensulfit verbraucht und der rote Farbstoff wieder hergestellt. Wegen des Verdachts auf **Cancerogenität** wird es ansonsten weder an Tieren noch an Menschen angewandt.



Wasserblau, Methylblau (blau, 600 nm)

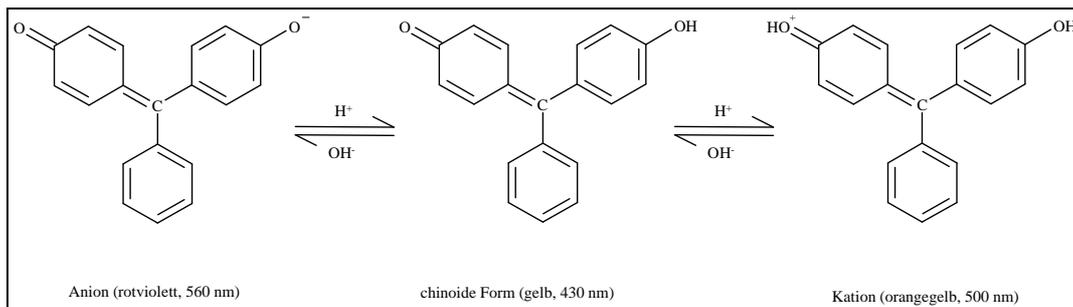
Tinte tropfenweise mit konz. HCl und konz. NaOH versetzen. Außerdem Zugabe von NaHSO₃.

Wasserblau und Methylblau sind die Hauptbestandteile der blauen Tinte. Durch die elektronenziehende Wirkung der Phenylsulfonsäuregruppen sinken die pK_s -Werte stark ab, so dass in neutraler Lösung das blaue Monokation vorliegt. Bei Zugabe von Lauge entsteht das gelbe Carbinol; Säurezugabe bewirkt keine Veränderung. Methylblau ist wegen der großen unpolaren Gruppen nur noch schlecht löslich, Wasserblau dagegen löst sich gut in Wasser.



Benzaurin

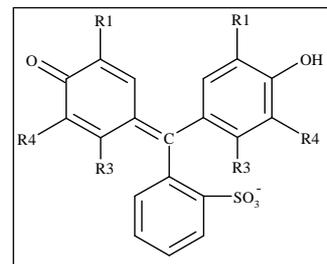
Der Prototyp der sauren Triphenylmethan-Farbstoffe ist das **Benzaurin**, das jedoch im neutralen Medium nicht wasserlöslich ist:



Sulfophthaleine

Vorstellung einiger Indikatoren bei den angegebenen pH-Werten

- Die pH-Indikatoren besitzen zur Verbesserung der **Wasserlöslichkeit** alle eine **Sulfongruppe**. Da der untere Ring immer aus der Papierebene heraus gedreht ist, hat diese Gruppe keinen Einfluss auf die Lichtabsorption.
- Die Substitution an R_3 wird eine **Torsion** um die Doppelbindung erzwungen, wodurch sich der **Grundzustand** anhebt und eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung folgt.
- Die Absorption ist am Anion durch die höhere Elektronendichte bzw. höhere Zahl der Quantenzustände längerwellig als beim Kation
- Der pK_s -Wert und damit der **Umschlagsbereich** wird durch $-I$ -Substituenten ($-Br$) vermindert und durch $+I$ -Substituenten ($-CH_3$) erhöht.

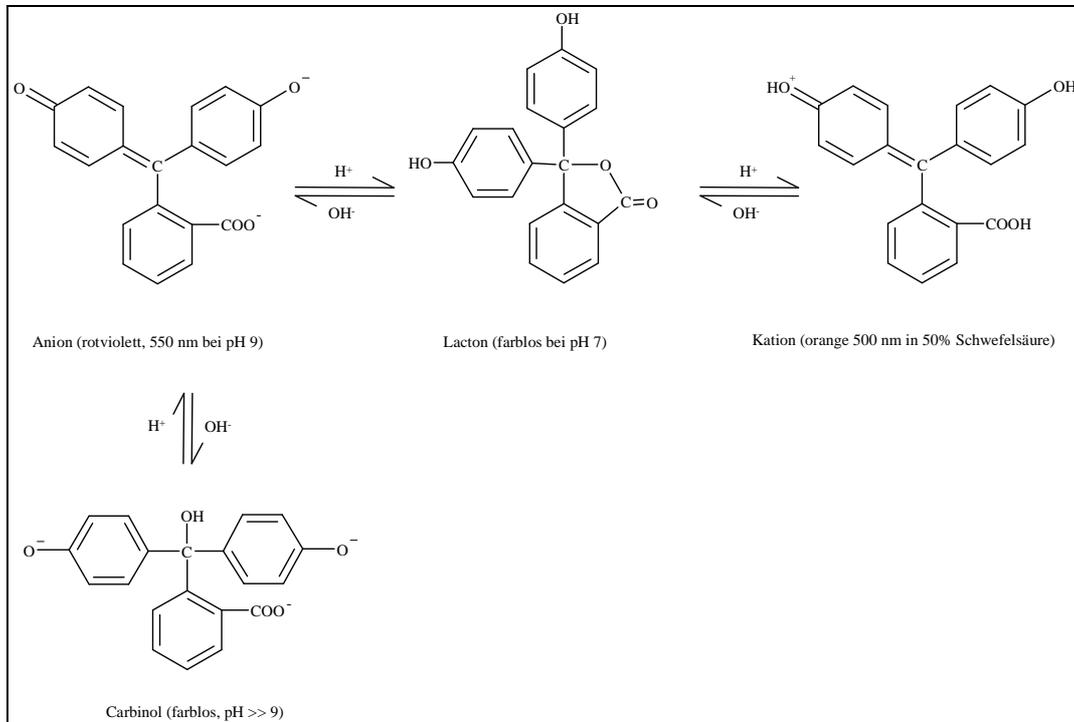


Name	Substituenten			Umschlag (pH)	Lichtabsorption (nm)		
	R1	R3	R4		Kation	chinoide Form	Anion
Bromphenolblau	Br	H	Br	3,0 - 4,6	536	435	594
Bromkresolgrün	Br	CH ₃	Br	3,8 - 5,4	563	435	616
Bromkresolpurpur	CH ₃	H	Br	5,2 - 6,8	533	435	592
Bromthymolblau	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	Br	6,0 - 7,6	564	435	617
Phenolrot	H	H	H	6,4 - 8,2	505	435	564
Kresolrot	CH ₃	H	H	7,0 - 8,8/0,2 - 1,8	512	435	572
Thymolblau	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	8,0 - 9,6/1,2 - 2,8	549	435	600

Phenolphthalein

Phenolphthalein in Wasser, verdünnter NaOH und halbkonz. Schwefelsäure geben

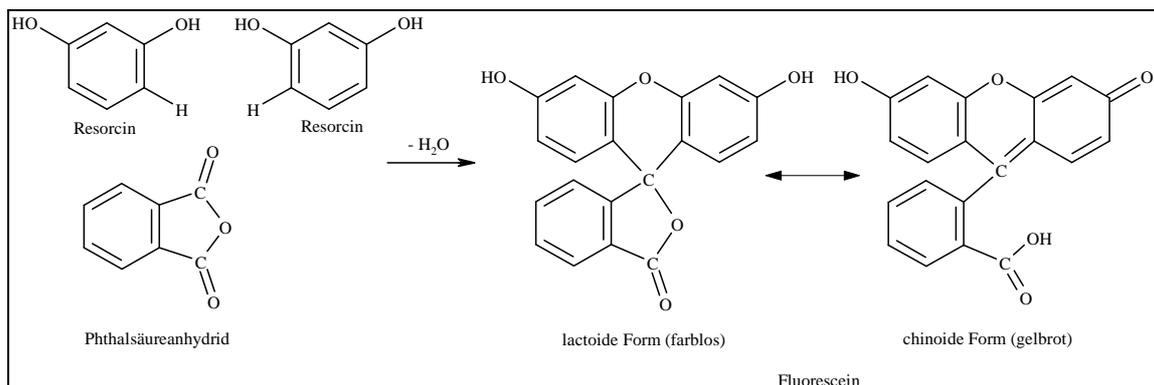
Es ist den Sulfophthaleinen ähnlich bis auf den neutralen Bereich, in dem durch Addition der Carboxylat-Gruppe ein **Lacton** (innerer Ester) gebildet wird. Mit konzentrierten Laugen erfolgt **Entfärbung** durch Addition von OH^- (vgl. Kristallviolett)



4.6.6. Lumineszenz

Synthese von Fluorescein

Schutzbrille! In ein trockenes Reagenzglas gibt man eine Spatelspitze Phthalsäureanhydrid (1,2 Benzoldicarbonsäureanhydrid, Xi), zwei Spatelspitzen Resorcin (1,3 Dihydroxybenzol, Xn, N) und drei Tropfen konz. Schwefelsäure (C). Die Mischung wird vorsichtig erwärmt, bis eine rote Schmelze entsteht. Nach dem Abkühlen fügt man vorsichtig 3 ml verdünnte Natronlauge (C) hinzu und gießt den Inhalt in ein Becherglas mit 1 l Wasser.

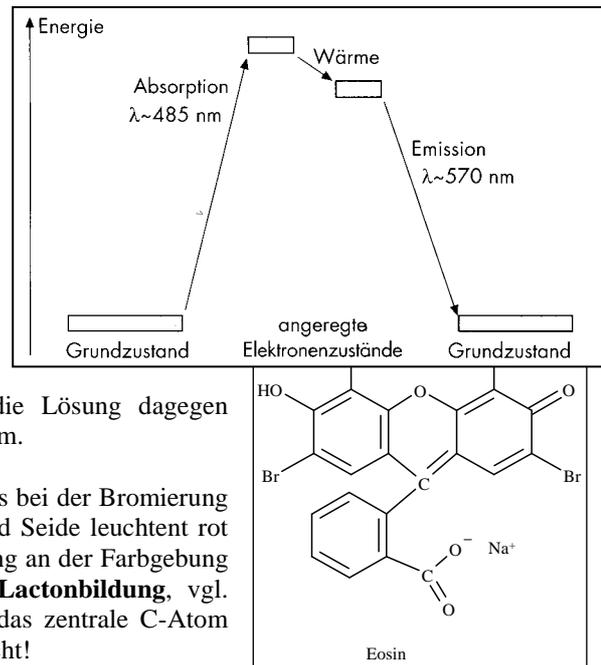


Fluoreszenz von Fluorescein und Eosin

Eine Spatelspitze Fluorescein bzw. Eosin wird in 10 ml 1 m NaOH gelöst. Die Lösung gibt man in ein großes Becherglas mit Wasser, das durch einige Tropfen 1 m NaOH ebenfalls alkalisch gemacht wurde. Die Lösung wird mit Dia- oder OH-Projektor sowie mit einer UV-Lampe im abgedunkelten Raum bestrahlt

Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Angeregte Elektronen fallen in der Regel nicht in einem Zug sondern **schrittweise** in den Grundzustand zurück. Ein Teil der freiwerdenden Energie führt zu einer **Erwärmung** der Stoffportion, der andere Teil wird in Form von Licht abgestrahlt. Der Stoff sendet dann ein Licht aus, das langwelliger ist als das absorbierte Licht. Diese Erscheinung wird als **Fluoreszenz** bezeichnet. Geschieht dieses Abstrahlen mit einer gewissen **Zeitverzögerung**, leuchtet der Stoff also nach Ende der Belichtung noch nach, dann spricht man von **Fluorescein** absorbiert im **blaugrünen** Bereich bei 485 nm. Das durch eine Fluoreszenz-Lösung durchfallende Licht erscheint **gelbrot**. Im auffallenden Licht ist die Lösung dagegen **grünlich**, der Farbstoff fluoresziert im Bereich um 570 nm.

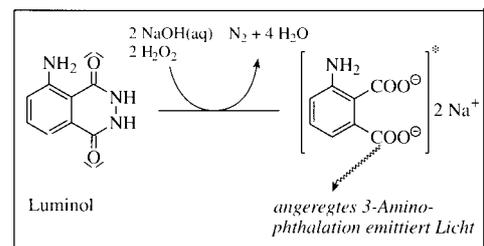


Eosin ist das Natriumsalz des Tetrabromfluoresceins, das bei der Bromierung von Fluorescein in Eisessig entsteht: Es färbt Wolle und Seide leuchtet rot und dient zur Herstellung **roter Tinte**. Da der untere Ring an der Farbgebung nicht beteiligt ist, wird Eosin weder durch Säuren (**Lactonbildung**, vgl. Phenolphthalein) noch durch nukleophile Addition an das zentrale C-Atom entfärbt. Der **Tintenkiller** funktioniert mit roter Tinte nicht!

Chemolumineszenz.

Doppel-Chemolumineszenz von Luminol und Pyrogallol (Xn)

In einen 1-l-Rundkolben gibt man: 1 g Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzol) (Xn), 10 ml Wasser, 10 ml 35 %ige Formalinlösung (T), eine Lösung von 100 mg Luminol (3-Aminophthalsäurediamid) in 10 ml Natronlauge (c = 2 mol) und 20 ml gesättigte Kaliumcarbonatlösung. Man schüttelt gut durch und versetzt die Mischung im verdunkelten Raum mit 30 ml 30 % ige H_2O_2 (C).



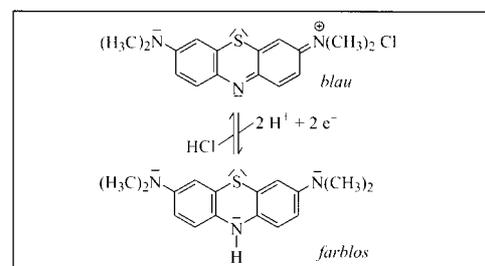
Chemolumineszenz von Luminol

Bei manchen exothermen Reaktionen können elektronisch angeregte Teilchen entstehen, die entweder selbst Licht ausstrahlen oder ihre Energie auf andere strahlungsfähige Teilchen übertragen. Diese Art von Lumineszenz, die praktische Anwendung in **Notlicht-Leuchten** findet, bezeichnet man als **Chemolumineszenz**. In Umkehr zur Chemolumineszenz können durch Absorption von Strahlung entstandene, elektronisch angeregte Moleküle ihre Energie auch durch Reaktion mit nicht angeregten Molekülen abgeben. Dieses weite Feld photochemischer Reaktionen ermöglicht Synthesen, die durch Erhitzen nicht durchführbar sind.

4.6.7. Redox-Indikatoren

Blue-Bottle-Versuch mit Glucose und Methyleneblau

Methyleneblau ändert seine Farbe bei der Oxidation bzw. Reduktion und wird daher als **Redox-Indikator** verwendet. Die Reduktion der Iminogruppe zu einer Blockade der Mesomerie zwischen den beiden Benzolringen und damit zur Entfärbung



Redox-Indikator Methyleneblau