

Ethen – Die jeweils an der Hybridisierung nicht beteiligten 2p-Atomorbitale bilden 2 Molekülorbitale, von denen das tiefer liegende bindende p-MO die beiden Elektronen aufnimmt

 Δ (LUMO-HOMO) = 180 nm

Polyene. Im MO-Schema sieht man deutlich, wie die Energiedifferenz zwischen bindenden p und antibin-denden p* MOs mit zuneh-mender Zahl an Doppelbindungen kleiner wird.

 Δ 2n =227 nm , Δ 3 n =360 nm

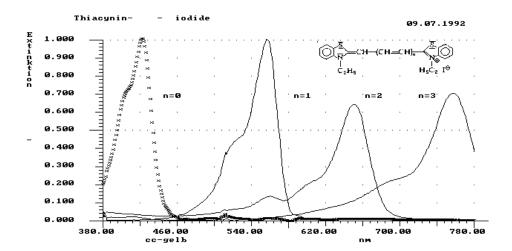
Benzol

- auch hier bilden die 6 2p-AOs entsprechende MOs Die 3 bindenden MOs werden von den 6 Elektronen besetzt.

 Δ (LUMO-HOMO) = 254nm

Die Energie der absorbierten Strahlung entspricht genau die Differenz zwischen dem niedrigsten unbesetzten (LUMO =Lowest Unoccupied Molecular) Orbital und dem höchsten besetzten (HOMO =Highest Occupied Molecular Orbital).

Hier sind die Spektren der Thiacarbocyanine abgebildet, bei denen man sehr schön erkennen kann, dass sich das Absorptionsmaximum zu höheren Wellenlängen verschiebt, wenn das "Resonanzsystem" vergrößert wird.



Versuch der Beurteilung der Lichtabsorption durch Zeichnen mesomerer Grenzformeln

Hier folgt eine Darstellung unter Einbeziehung der Farbtheorie nach Witt (1875), der Erweiterung nach Witzinger sowie der Mesomerielehre:

Man benötigt einen Farbträger (Chromophor), eine ausgedehnteres p-Elektronensystem wie ein Polyen (1), eine Azogruppe (2), ein chinoides System (3) oder ein substituiertes Benzol. Die Systeme sollten möglichst noch Reste tragen

Beim Zeichnen von mesomeren Grenzformeln sollten nur Mehrfachbindungselektronen bzw. freie Elektronenpaare verschoben werden. Faustregeln:

Die Farbe liegt eher im langwelligen Bereich (niedrigere Energie)

- 1. Je ausgedehnter das p-Elektronensystem ist
- 2. je geometrisch ähnlicher mesomere Formeln sind
- 3. je mehr mesomere Formenl man zeichnen kann
- 4. Wenn mesomere Formeln ein Donator-Acceptor -System enthalten



Trickreich: Der Donor wird im "nächsten Schritt" zum Acceptor und umgekehrt. "push—pull"-System

Typische Donorgruppen (nach Stärke aufsteigend): HO, RO, O $^-$, H $_2$ N, R $_2$ N Typische Acceptorgruppen (nach Stärke aufsteigend): COR, CHO, NO $_2$, CH=NR $_2$ ⁺ Formeln mit Ladungstrennungen führen eher zu Instabilität

Beispiele:

Wichtige Begriffe zur Farbenlehre

Der bathochrome Effekt ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren

Wellenlängen.

Der <u>hypsochrome Effekt</u> ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenlängen.

<u>Auxochrome</u> sind funktionelle Gruppen, die einen +M-Effekt bewirken (Elektronendonatoren).

Antiauxochrome (Elektronenakzeptoren) erzeugen einen -M-Effekt.

<u>Farbstoffe</u> sind Farbmittel, die sich im Anwendungsmedium lösen, oder in der Lösung verarbeitet werden können.

Pigmente sind Farbmittel, die im Anwendungsmedium unlöslich sind.

Autor: Ka Anmerkung: Farbe