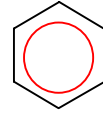


Stundenprotokoll vom Montag, 2. September 2002

Es fehlen: keine

Kurztest zurückbekommen.

In einem Aromaten beschreiben fixierte Elektronen eine Grenzstruktur. Diese kann man nicht als existierenden Zustand des Moleküls sehen. Die mesomere Form beschreibt die wirkliche Form. Ein **Ring** besagt, dass sich 6 Elektronen gleichmäßig über alle 6 Kohlenstoffatome verteilt aufhalten.



AO := Atomorbital (s, p, d, f, sp₃, sp₂, sp, etc.)

MO := Molekülorbital (σ , π)

z.B. σ : sp₃-sp₃ oder s-sp₃; π : p-p

Bezug: Zettel vom 28.08.02 „Molekülorbital-Modell des Benzols“

Unterste Abbildung:

Alle oberen Teile der 6 p_z-Orbitale (positiver Teil) verbinden sich zusammen. Ebenfalls verbinden sich alle negativen Teile der 6 p_z-Orbitale. Beide Teile ergeben zusammen einen Aufenthaltsraum für 2 π -Elektronen, d.h. es ist 1 Molekülorbital. Dieses ist energetisch am günstigsten, das bedeutet, dass die ersten Elektronen dieses Molekülorbital füllen werden, erst danach werden Orbitale mit höherer Energie gefüllt.

Dieses Molekülorbital resultiert aus einer Kombination der 6 p-Atomorbitale mit gleichen Vorzeichen „oben“ bzw. „unten“.

Untere linke Abbildung:

Hier sind jeweils drei p-Atomorbitale miteinander kombiniert. Immer zwei solcher Wolken gehören zusammen, so dass sich zwei Aufenthaltsräume ergeben. Dies ist der zweitgünstigste Energiezustand.

Untere rechte Abbildung:

Hier sind nur vier p-Atomorbitale verwendet worden, wobei jeweils zwei Orbitale miteinander verbunden sind. Zwei p-Orbitale sind gar nicht verwendet. Liegt energetisch gleich wie der untere linke Zustand.

Alle drei untere Abbildungen sind bindende Molekülorbitale und machen den Kreis im Benzol aus. Auf jede Abbildung kommen jeweils zwei Elektronen.

Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) ist hier nicht eindeutig festzulegen, da es mehrere gibt. Alle drei unteren Abbildungen sind besetzte Orbitale und besitzen Elektronen. Für den HOMO kommen aber die beide oberen Abbildungen von den unteren dreien in Frage, so dass es hier zwei HOMOs gibt.

Von den LUMOs gibt es auch zwei Stück.

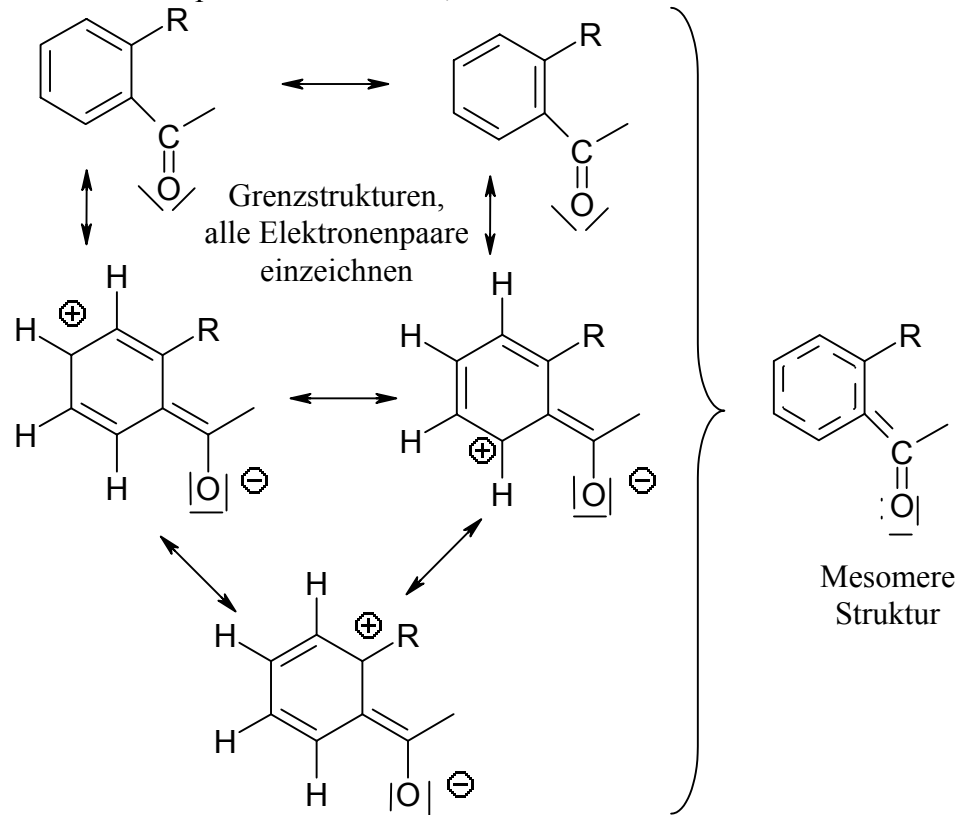
Elektronen benötigen hier viel Energie, um in den LUMO Zustand zu gelangen, da der Abstand zwischen den beiden Zuständen groß ist. Beim Sprung wird das ultraviolette Licht absorbiert, so dass sich dadurch keine Farbe für uns zeigt.

Aus den Grenzstrukturen kann man sehen, wo sich konjugierte Doppelbindungen befinden und wie stark die Elektronen verteilt sind.

Farbloses Phenolphthalein:

Der Stoff hat jeweils drei separate Benzolkerne, die isoliert UV-Licht absorbieren, kein sichtbares Licht.

Gleiche Absorptionen wie Benzol, wenn:

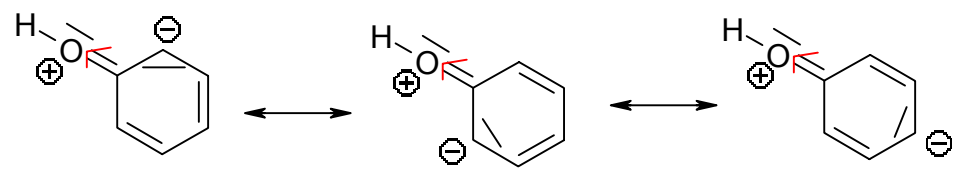


5 Grenzstrukturen, 2 ohne Ladungstrennung => höherwertig } in der mesomeren Struktur
3 mit Ladungstrennung => geringwertig

Bei Molekülen mit mehr Grenzstrukturen und damit einer weiteren Verteilung der delokalisierten Elektronen liegt eine längerwelligere Absorption vor. Die Carbonylgruppe dient als Elektronenpaarakzeptor für Elektronen aus konjugierten Systemen = **-M-Effekt**. Ein **+M-Effekt** liegt vor, wenn Elektronen in das mesomere System hineingeschoben werden. Dazu muss das Auxochrom ein freies Elektronenpaar besitzen.

Bei Phthalsäureanhydrid gibt es zwei Carbonylgruppen, d.h. es existieren auch weitere Möglichkeiten für die Grenzstrukturen.

-I-Effekt: Elektronegrativere Elemente wirken auf σ - und π -Bindungen zu benachbarten Kohlenstoffatomen elektronenanziehend. Damit sind Elektronen in Nachbargruppen z.B. Benzolringen ebenfalls betroffen.



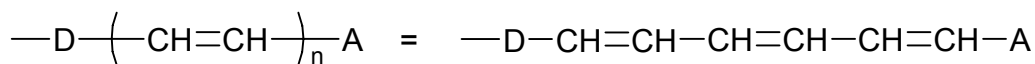
-M-Effekt von der Hydroxylgruppe. Rot: -I-Effekt.

Bei unbekanntem Farbstoff:

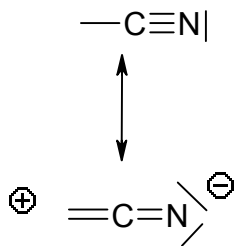
- 1.) Existiert ein Chromophor?
(größtes delocalisiertes System bzw. alle konjugierte Systeme, die groß genug sind)
- 2.) Auxochrom und Antiauxochrom?
(+M-Effekt: z.B. Amine, Elektronenpaarspender;
-M-Effekt: z.B. Carbonylsauerstoff, Elektronenpaarentzug)

Zettel: „Strukturprinzipien der Farbstoffe“

Carotin-Farbstoffe besitzen in einer langen Kette angeordnet abwechselnd Doppel- und Einfachbindungen. Auf dem Zettel ist es wie folgt dargestellt:



So funktioniert dreifach gebundener Stickstoff als Antiauxochrom:



Eines der drei bindenden Elektronenpaare zwischen dem Stickstoff und dem Kohlenstoffatom wird zum Stickstoff (elektronegativerer Partner) geschoben, so dass der Stickstoff einfach negativ geladen ist. Der Kohlenstoff entzieht dem links anschließenden Chromophor Elektronen, so dass dort irgendwo eine positive Ladung entsteht.

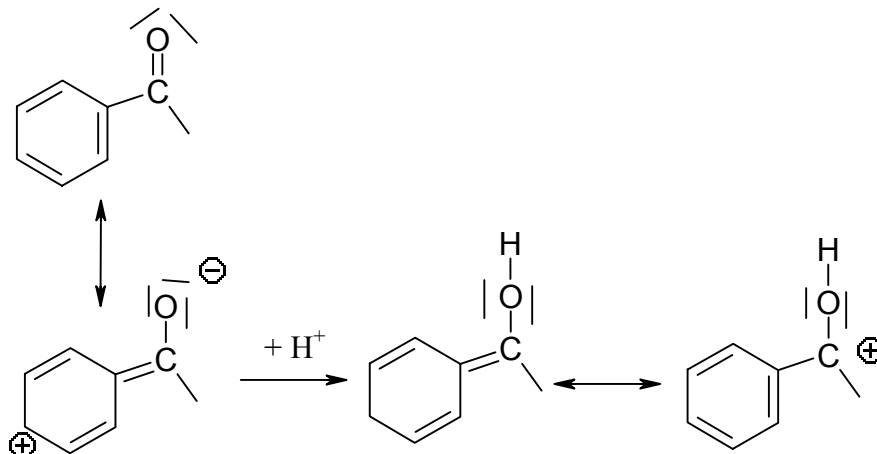
Wenn das delocalisierte System ausgedehnter ist, dann gibt es weitere bindende und antibindende Möglichkeiten, so dass der Abstand zwischen HOMO und LUMO kleiner ist.

⇒ Weniger Energie ist für einen Elektronensprung nötig, so dass langwelligeres Licht absorbiert wird.

Phenolphthalein ist als Färbemittel nicht so gut geeignet, da es kein fester Farbstoff ist. Je nach pH-Wert ändert sich die Farbe von Phenolphthalein.

Herstellung von Phenolphthalein:

Grenzstruktur:



HA: Aus einem Chromophor, Auxochrom und Antiauxochrom zwei Farbstoffe selbst kombinieren. (siehe Zettel)