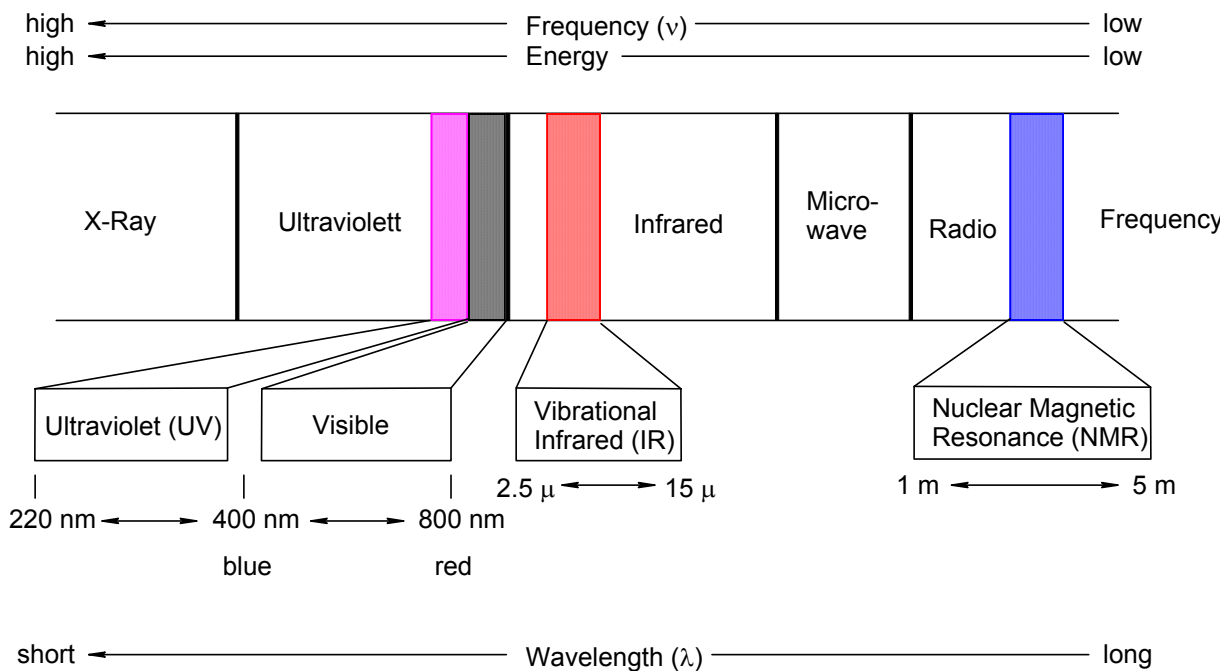


## 18. Farbstoffe, Photochemie

### 18.1 Übersicht

- 3 Aspekte:
- Struktur
  - Farbe ( $\lambda$ ,  $\epsilon$ )
  - Wechselwirkung Farbstoff-Faser

#### 18.1.1 *Lichtabsorption, Fluoreszenz* *Spektralbereiche und Komplementärfarben*



$$E = h\nu$$

# Absorbiertes Licht und sichtbare Farbe

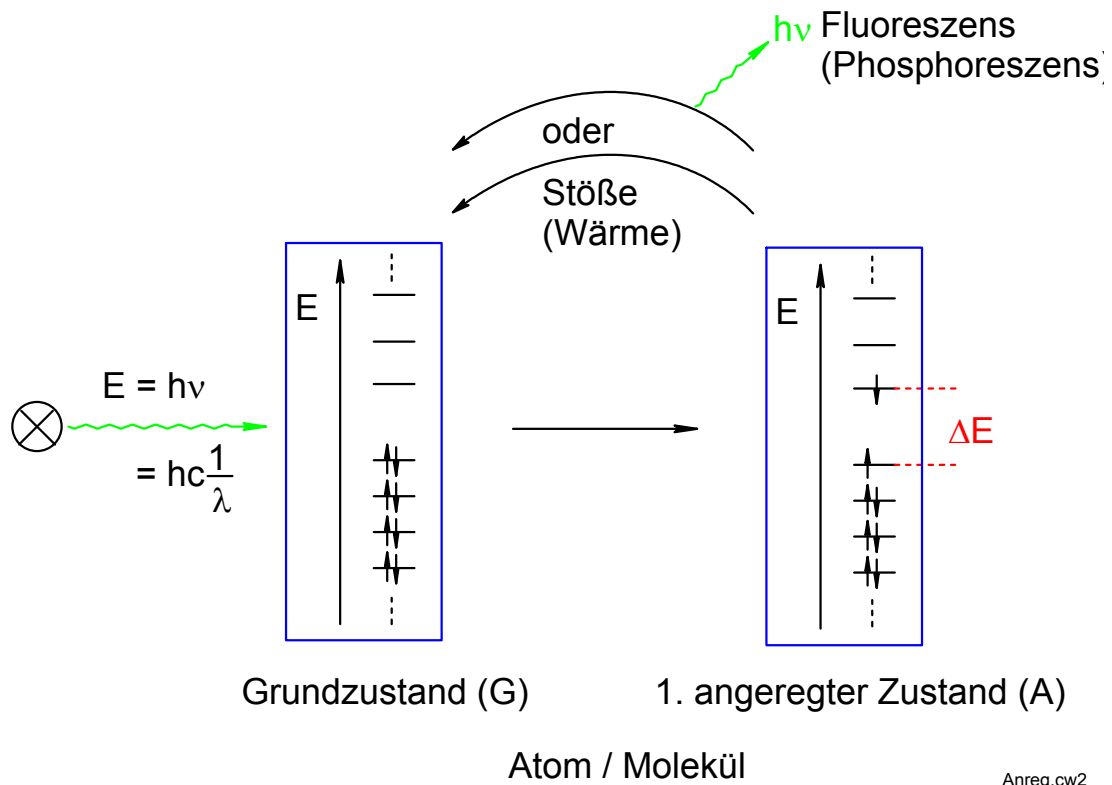
---

Wellenlängenbereich des absorbierten Lichtes (nm)	Farbe des absorbierten Lichtes	Beobachtete Farbe
400-435	<b>violett</b>	<b>gelb</b>
435-480	<b>blau</b>	<b>orange</b>
480-500	<b>blaugrün</b>	<b>rot</b>
500-580	<b>gelbgrün</b>	<b>purpur</b>
580-595	<b>gelb</b>	<b>violett</b>
595-610	<b>orange</b>	<b>blau</b>
610-700	<b>rot</b>	<b>blaugrün</b>

---

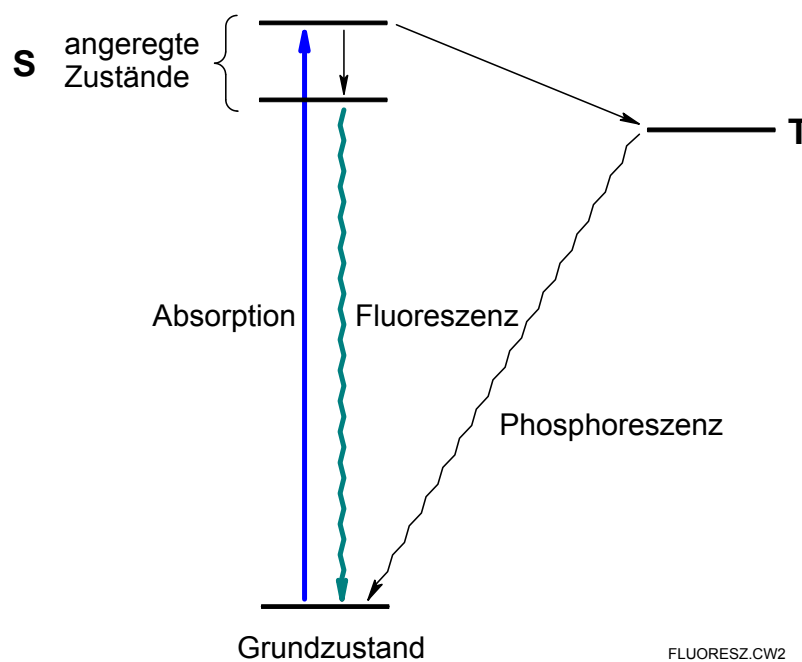
## Prinzip **Fluoreszenz**:

$$\Delta E = E_A - E_G = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (\text{Spektrallinien})$$



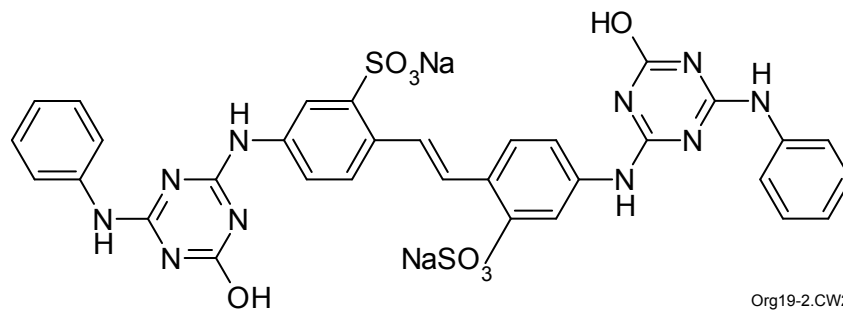
Anreg.cw2

## **Energieschema** der **Lichtabsorption / Fluoreszenz** und **Phosphoreszenz**

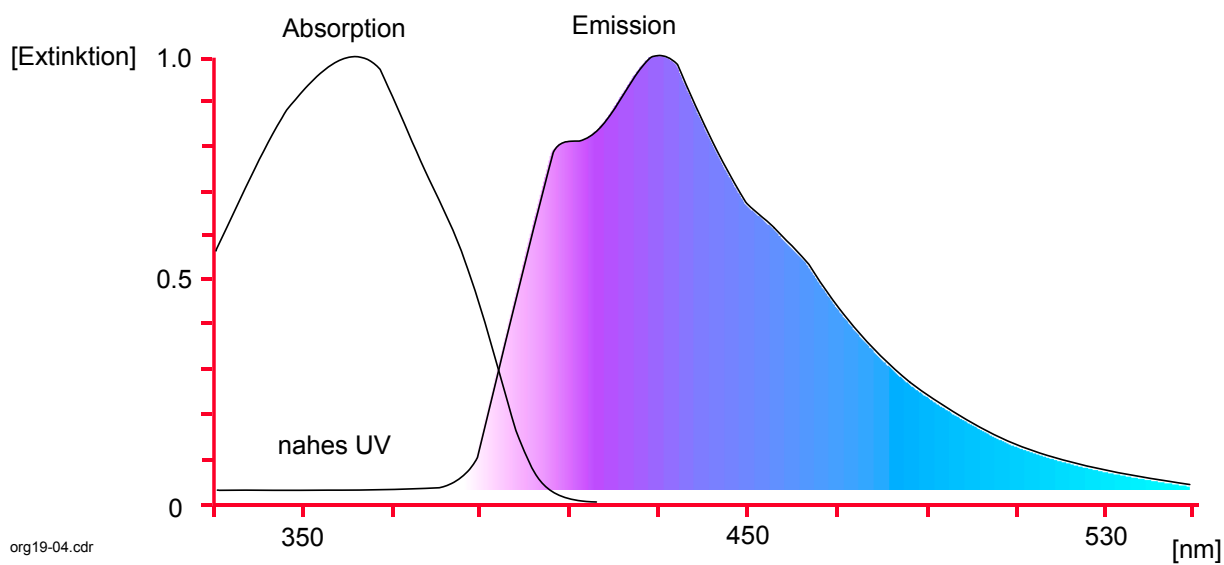
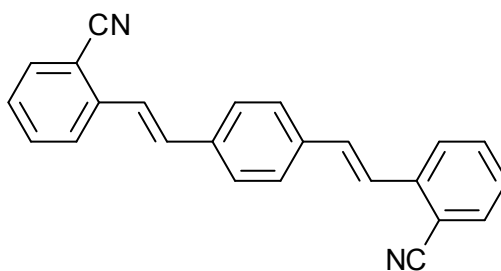


FLUORESZ.CW2

## Blankophor B (optischer Aufheller)



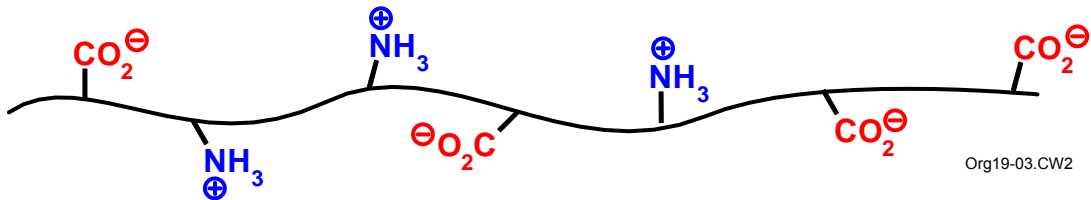
## Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines optischen Aufhellers



## 18.1.2 Fasern

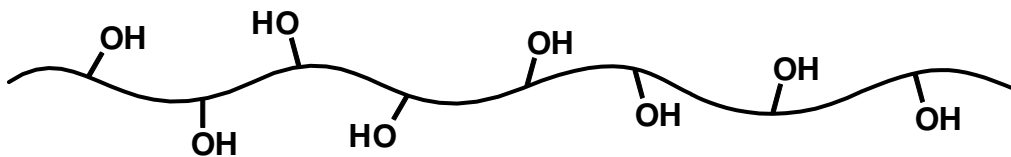
### Färben von Textilfasern

Wolle, Seide [= Proteine, vgl. histologische Färbungen !]



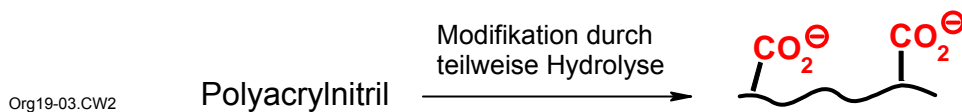
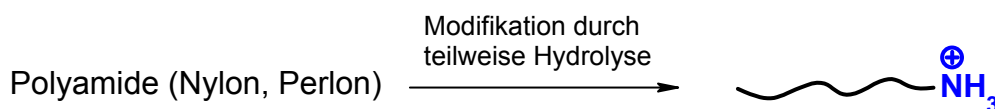
***anionische* oder *kationische Farbstoffe***

Baumwolle [= **Cellulose**]



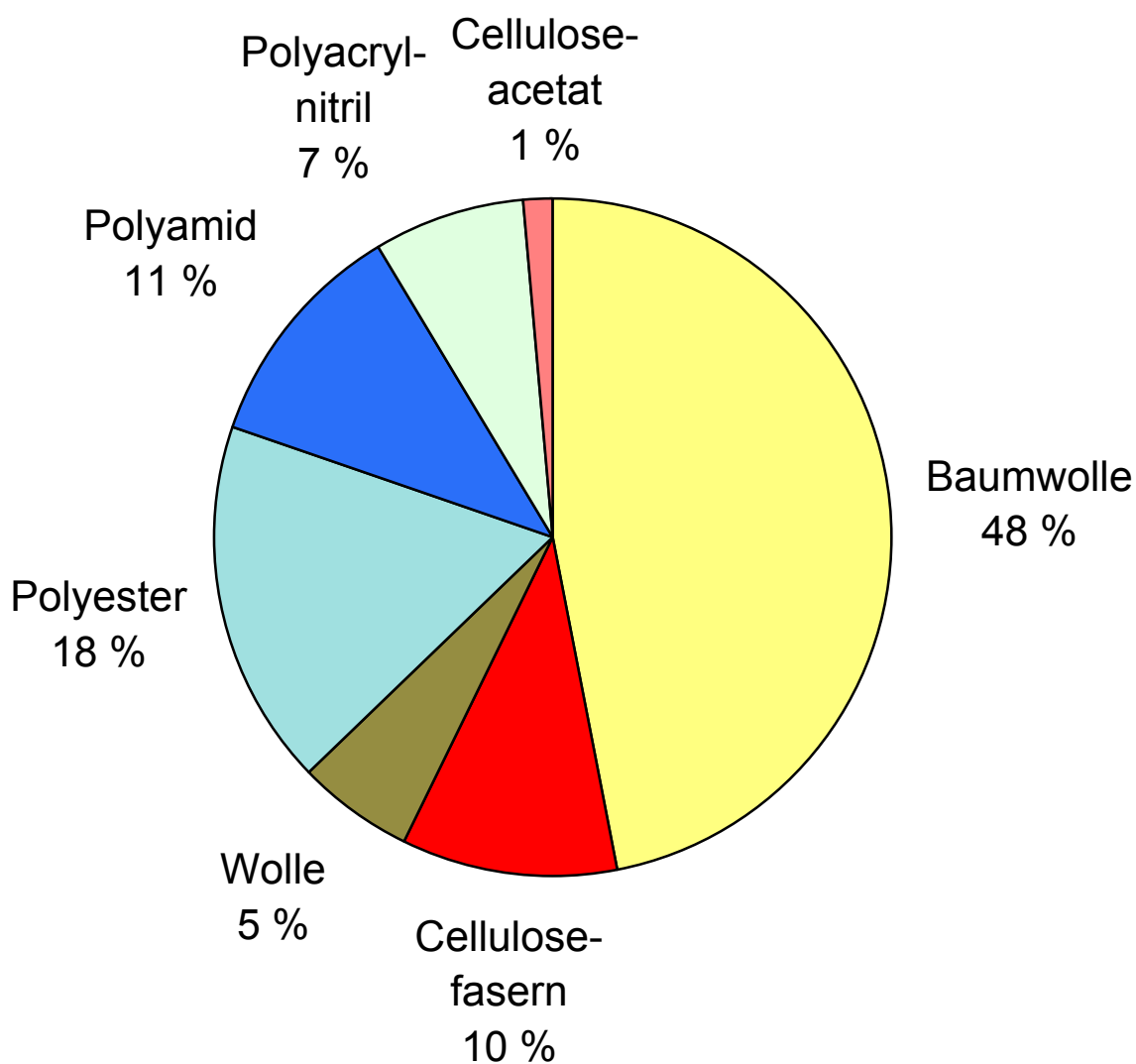
Küpen-Farbstoffe (Redox-Systeme, löslich unlöslich)  
 Substantive Farbstoffe (Aggregate in Faserhohlräumen)  
 Reaktiv-Farbstoffe (Ankergruppen reagieren mit den  
 OH-Gruppen der Cellulose)

### Synthese-Fasern



## Weltproduktion an Fasern

Wolle	3.1	Mill. t
Baumwolle	17.5	Mill. t
Cellulosische Fasern	3.2	Mill. t
Synthesefasern	14.5	Mill. t

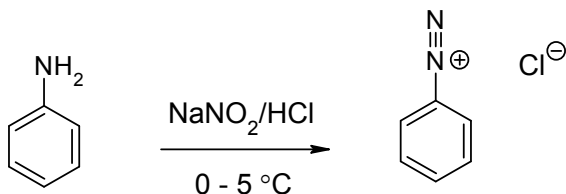


## 18.2 Azofarbstoffe

### **Diazonium-Salze, Azokupplung**

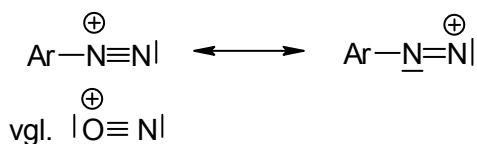
Die Entdeckung der **Diazoniumsalze** als Meilenstein der Chemie:

P. Griess 1858:



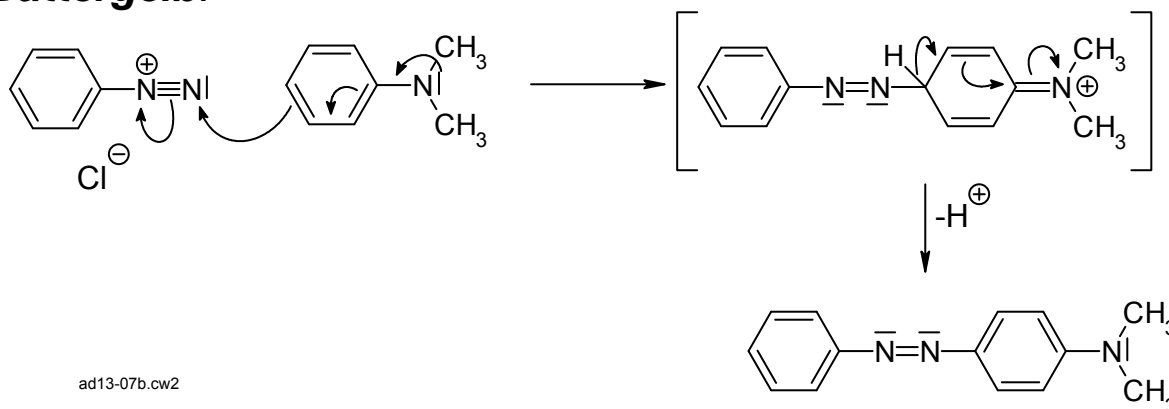
Im festen Zustand explosiv  
Löslich in Wasser (Salz)  
Lösung unter 5°C  
beständig

### **Elektrophile Substitution**



Schwaches Elektrophil  
Reaktion nur mit +M-substituierten Aromaten  
(ArOH, ArNH<sub>2</sub>)

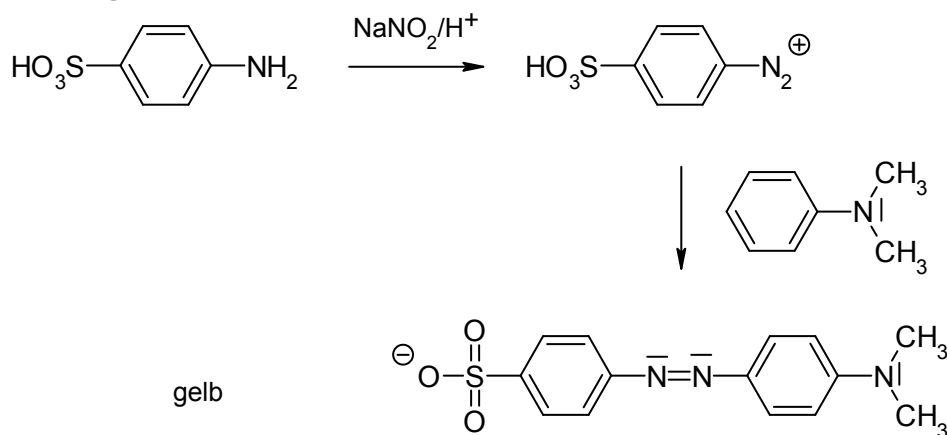
### **Buttergelb:**



ad13-07b.cw2

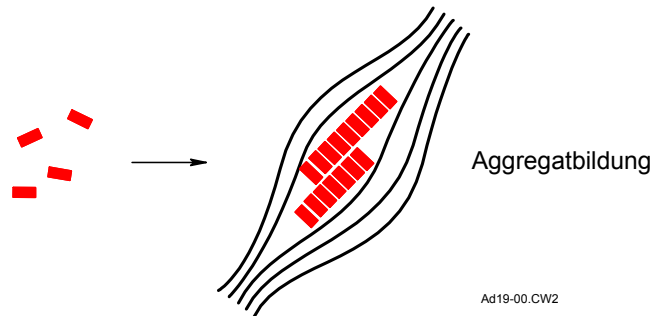
Buttergelb

### **Methylorange:**



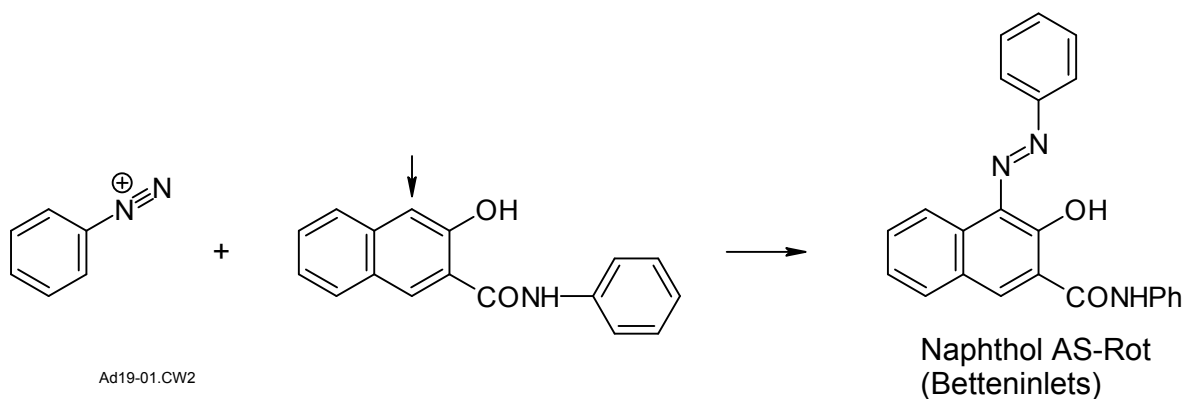
gelb

- Regel: Färbung von Wolle → **Direkt-Farbstoffe**
- Ausnahme: Färbung von Baumwolle
  - substantiv Kongorot:



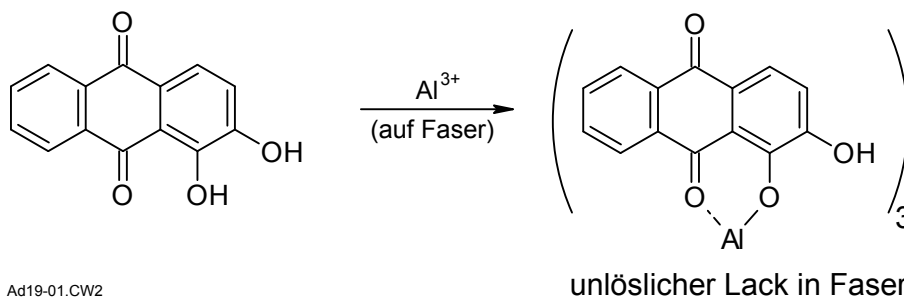
Mechanismus bis heute nicht klar, wahrscheinlich Eindiffundieren in Hohlräume und **Assoziation**; **Assoziat** kann nicht heraus. Kongorot ist nicht säureecht !

- Naphthol-AS-Farbstoffe (Erzeugung in der Faser)
- Diazokupplung** wird auf der Faser durchgeführt; analoge Technik bei **Küpen-Farbstoffen**

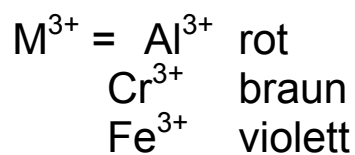




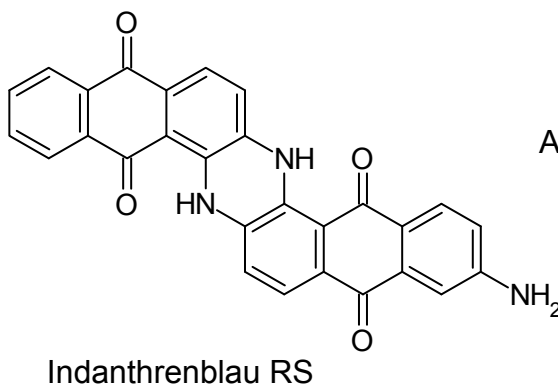
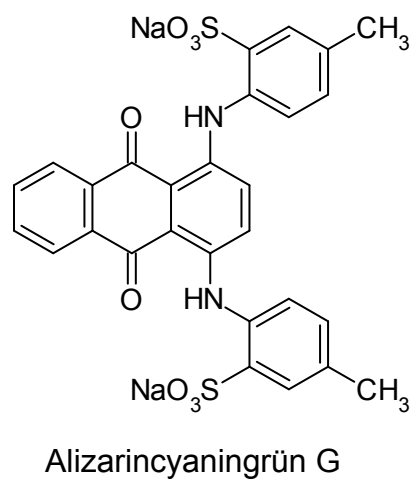
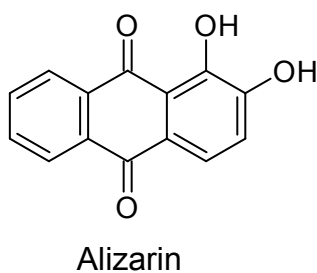
### 18.3 Anthrachinon (*Beizenfarbstoffe*)



Ad19-01.CW2

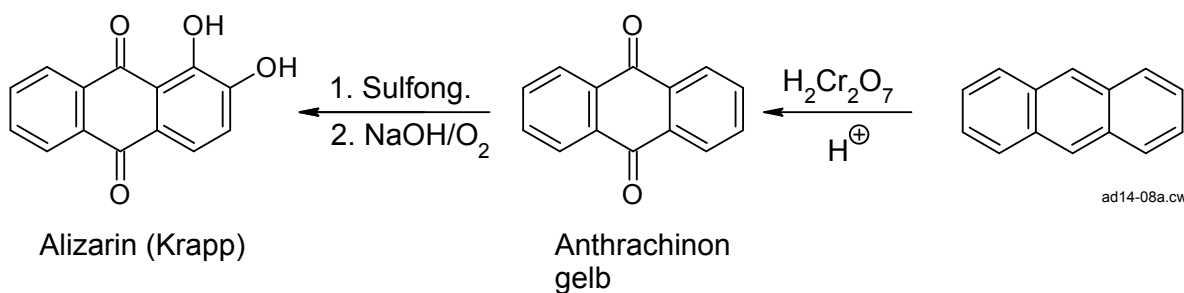


### Anthrachinonfarbstoffe



Org19-01.CW2

### Synthese:

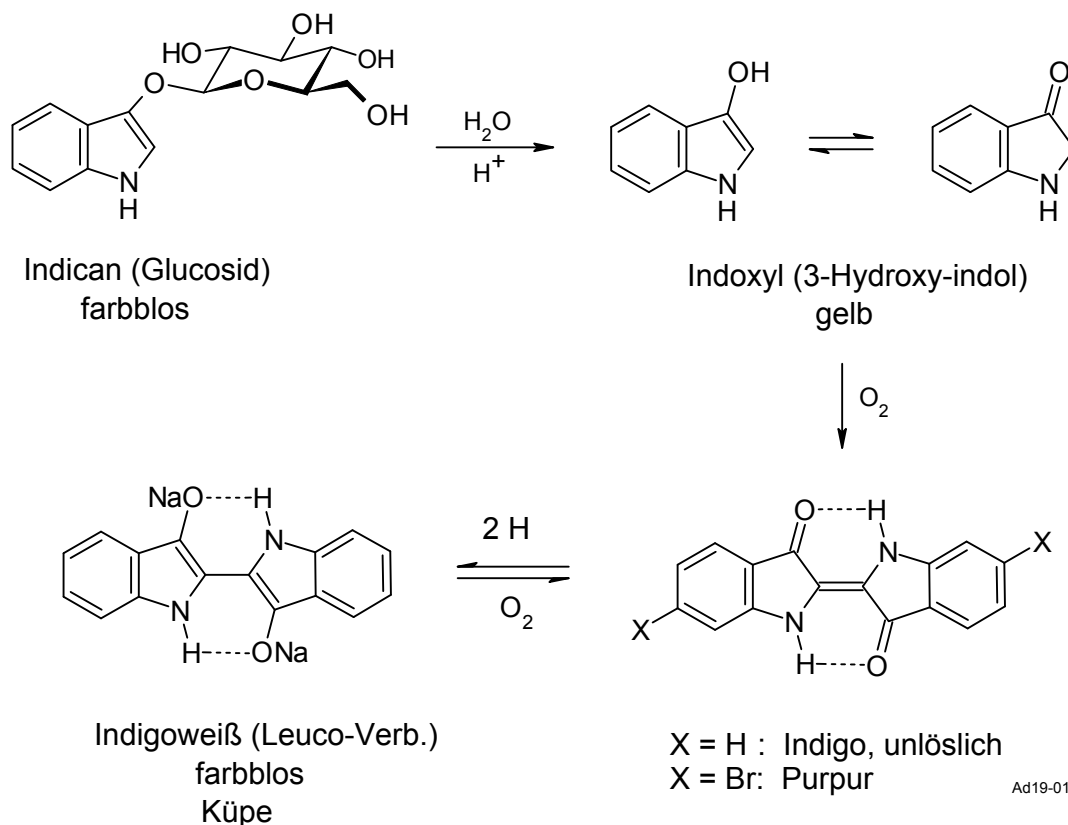


ad14-08a.cw2

## 18.4 **Indigo**-Farbstoffe

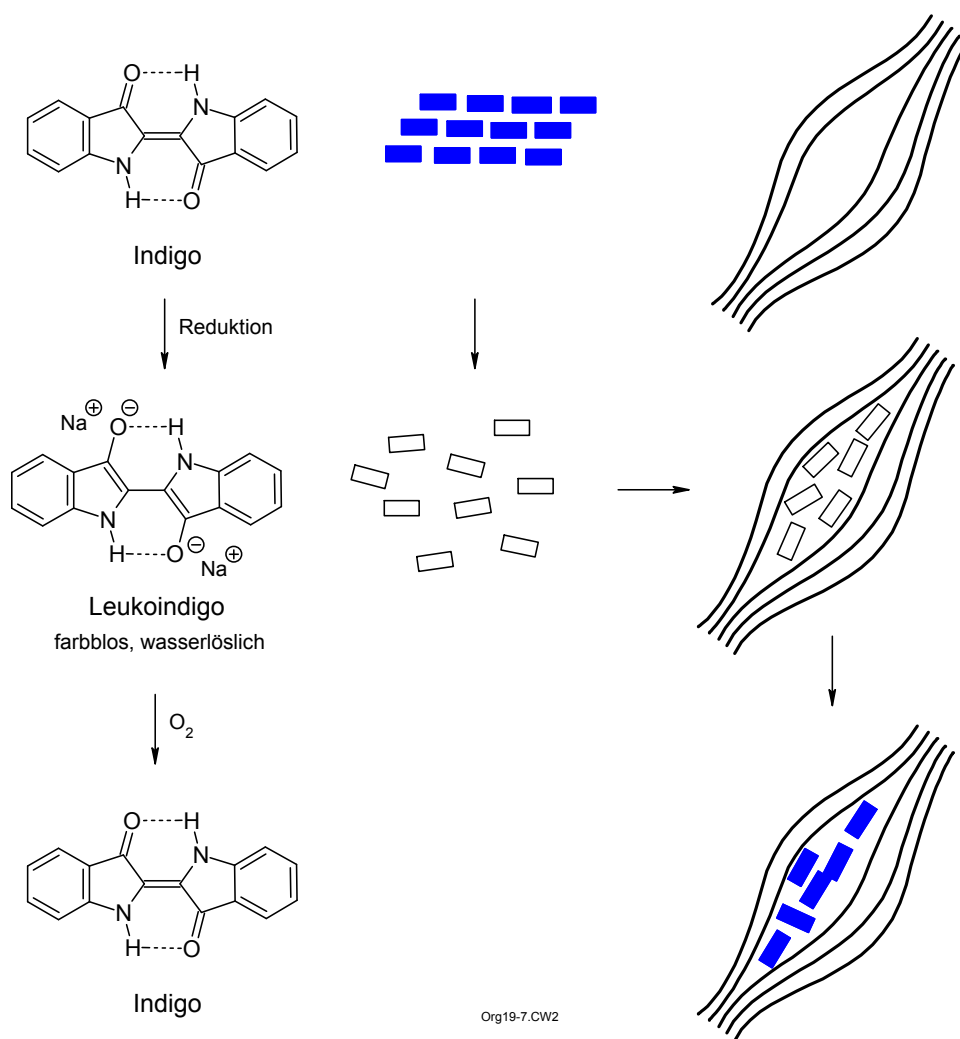
**Indigo** bereits im Altertum; kommt in der Pflanze *Indigofera* vor, aber nicht direkt (Indican).

Struktur A. v. Bayer 1883



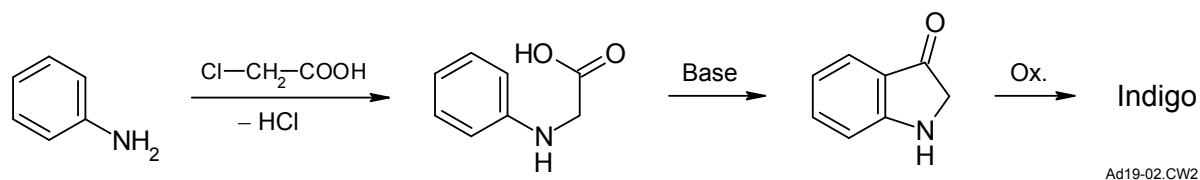
**Antiker Purpur** (X = Br) aus Purpurschnecke *Murex brandaris*; Kenntnis im Mittelalter verloren. 1684 in Irland analoge Schneckenart neu entdeckt.

# Küpfenfarbstoff Indigo



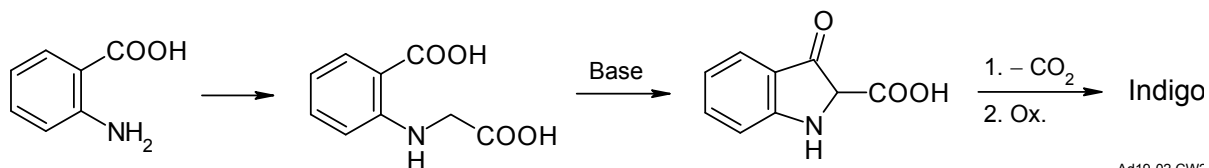
Synthesen:

Heumann I (1890)



Erst rentabel ab 1901; Pfleger  $\text{NaNH}_2$ , 180-200°C

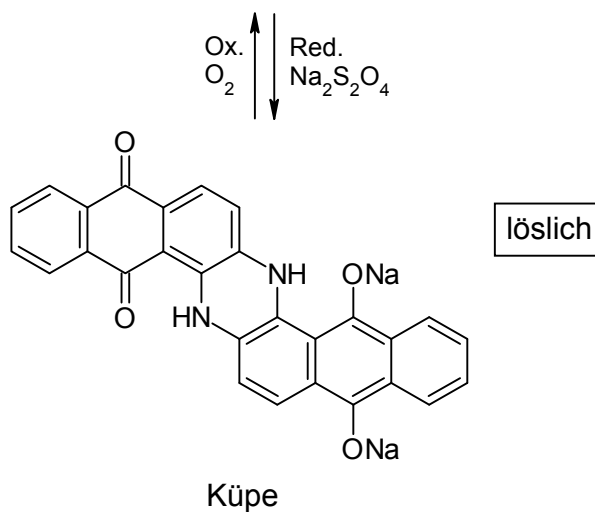
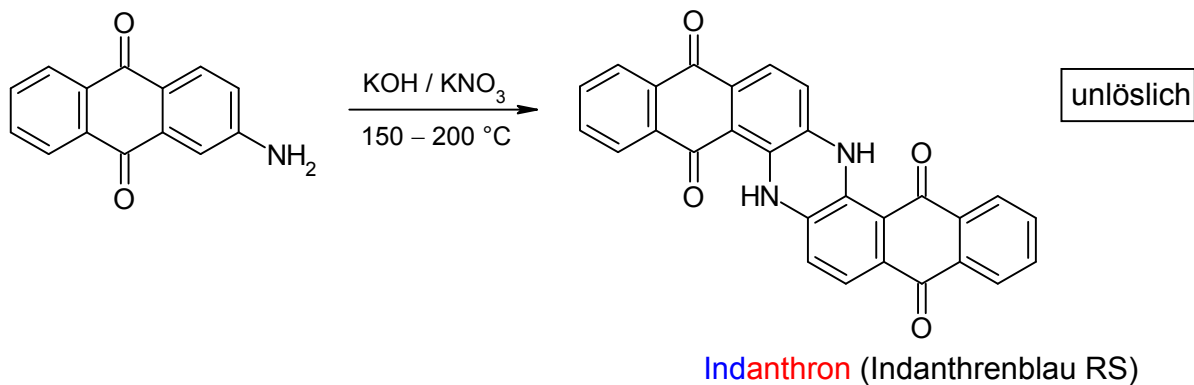
## Heumann II (BASF)



Ad19-02.CWz

Insgesamt vielleicht wichtigste und beste **Farbstoffe**

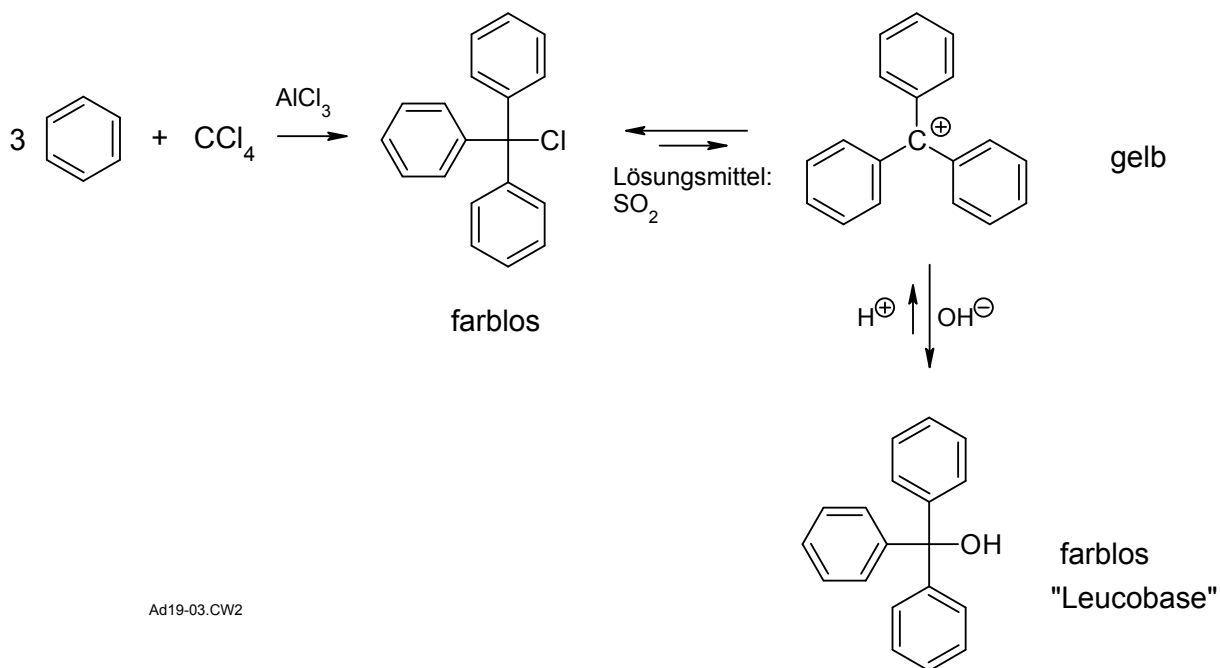
**Indanthrene** (R. Bohn 1901: "Indigo aus Anthrachinon"),  
Küpenfarbstoffe.



Ad19-02.CW2

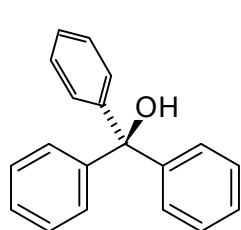
## 18.5 Triphenylmethan-Farbstoffe

Grundlagen bereits besprochen

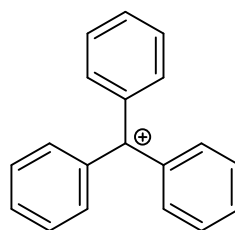
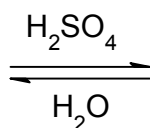


Von **Triphenylmethan** leitet sich große Zahl von **Farbstoffen** verschiedenen Typs her.

### 18.5.1 Kationische Triphenylmethan-Farbstoffe

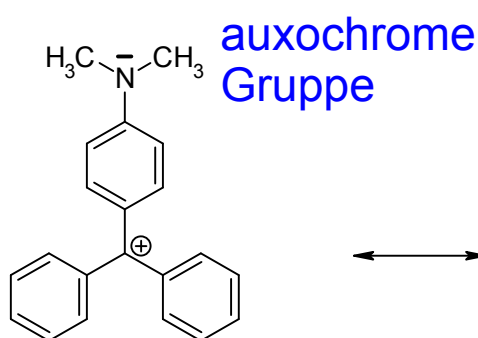


Triphenylmethanol  
(farblos)

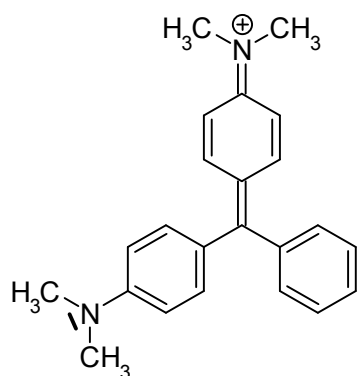
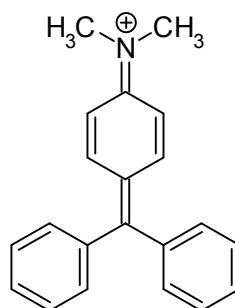


Triphenylmethylcarbeniumion  
(bläÙgelb:  $\lambda_{\text{max}} = 405 / 428 \text{ nm}$ )

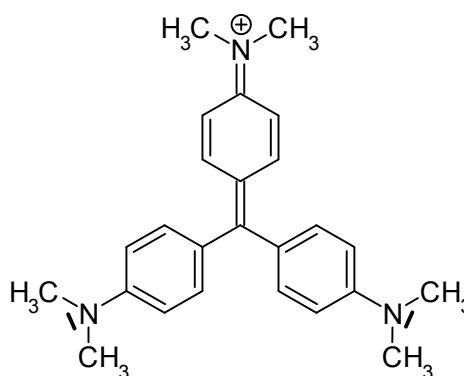
Chromo-  
phor



(4-Dimethylamino-phenyl)-  
diphenylmethylcarbenium-Ion  
(orange-gelb:  $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$ )



Malachitgrün-Kation  
( $\lambda_{\text{max}} = 425 / 617 \text{ nm}$ )

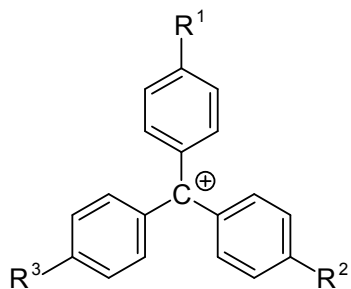


Kristallviolett-Kation  
( $\lambda_{\text{max}} = 589 \text{ nm}$ )

Org19-8.CW3

Durch Besetzung von **Donor-Substituenten** in p-Stellung  
Vergrößerung des **mesomeren System**

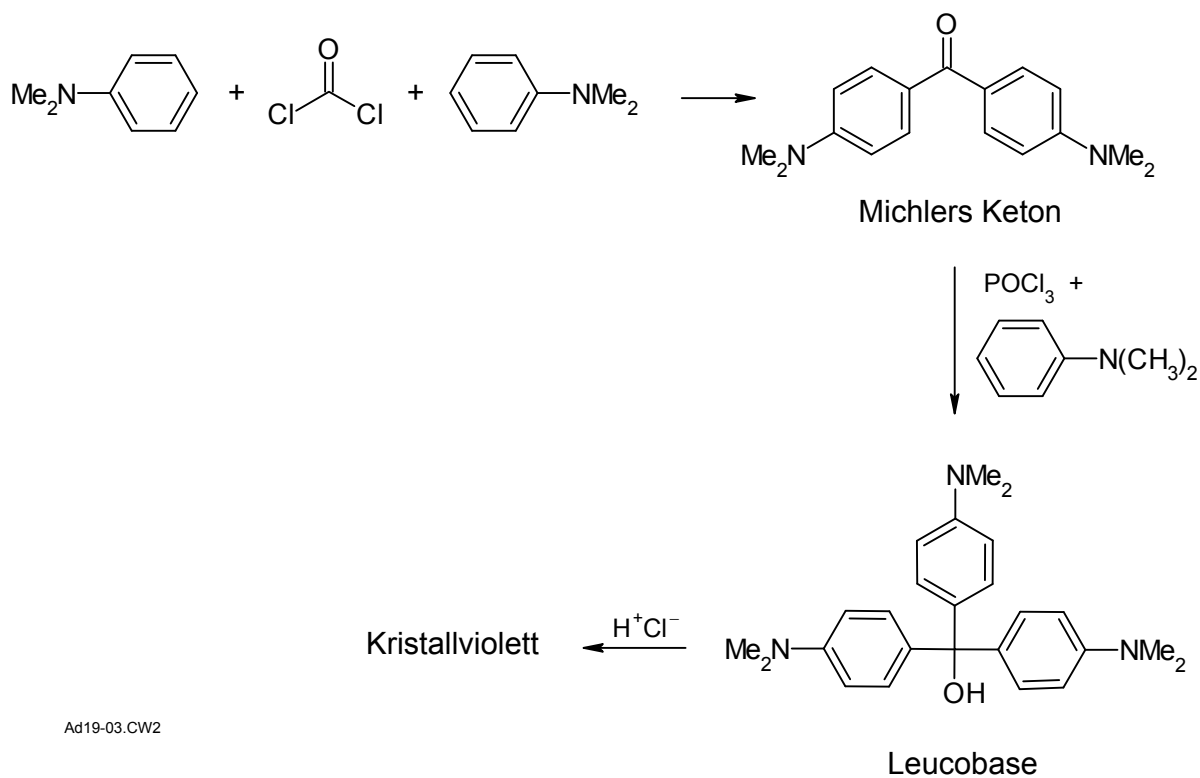
## Chromophor und auxochrome Gruppen



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	
H	H	H	gelb
NMe <sub>2</sub>	H	H	orange
NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	H	grün (Malachitgrün)
NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	violett (Kristallviolett)

Ad19-03.CW2

Synthese:

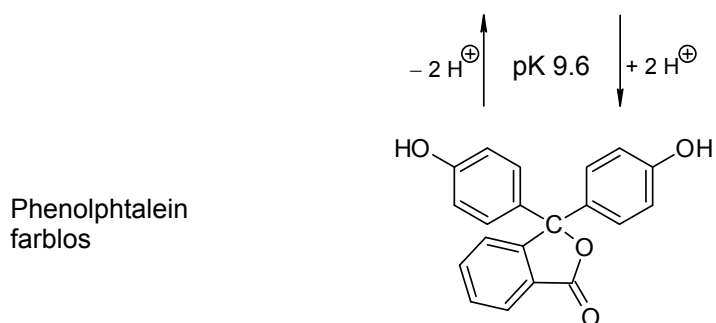
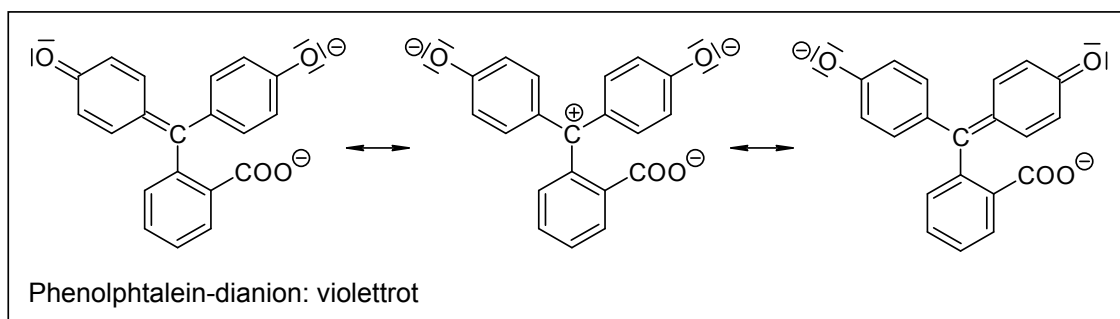
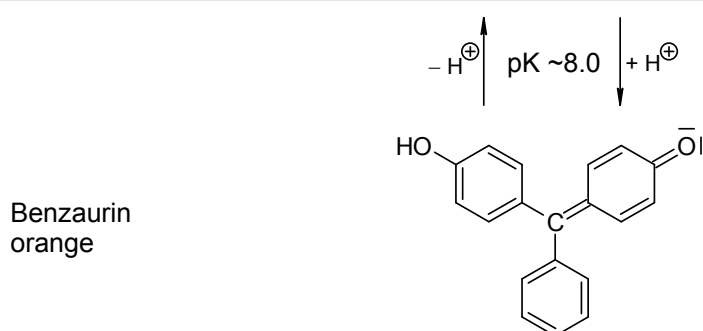
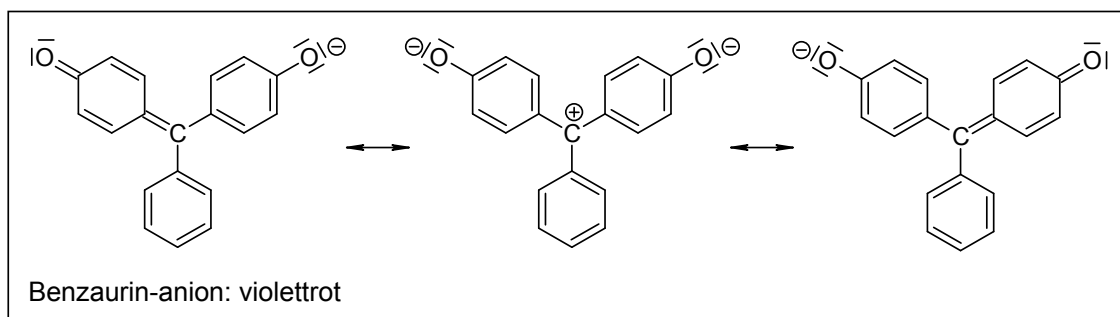


Ad19-03.CW2

Versuche **Kristallviolett** mit unterschiedlichen Mengen Säure und Lauge

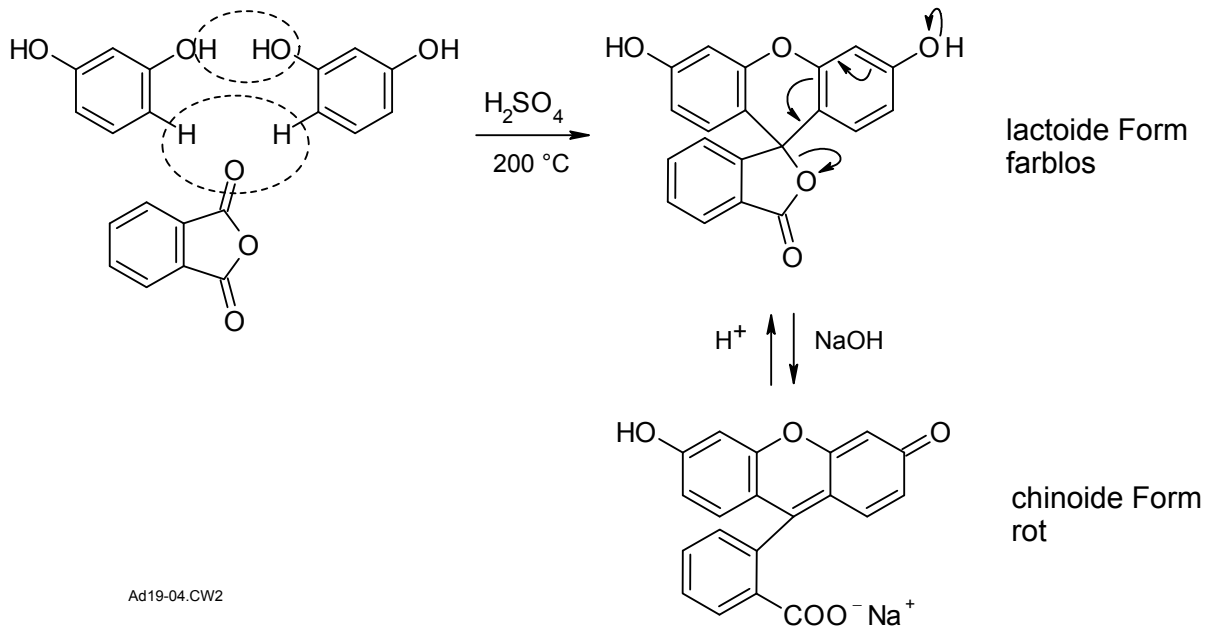
## 18.5.2 Anionische Triphenylmethan-Farbstoffe

Im Prinzip analog, mit O- anstatt NMe<sub>2</sub>





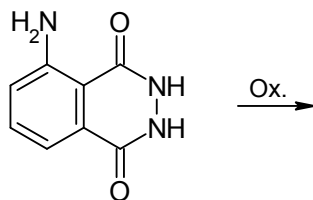
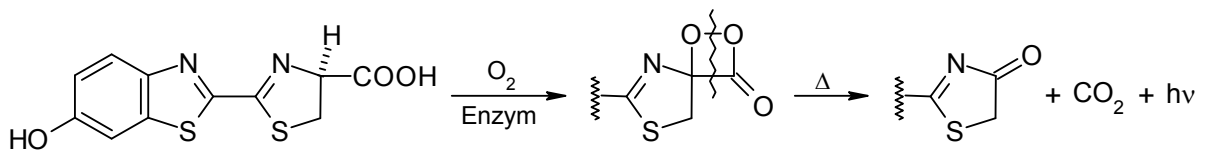
Besonders interessant **Fluorescein**:



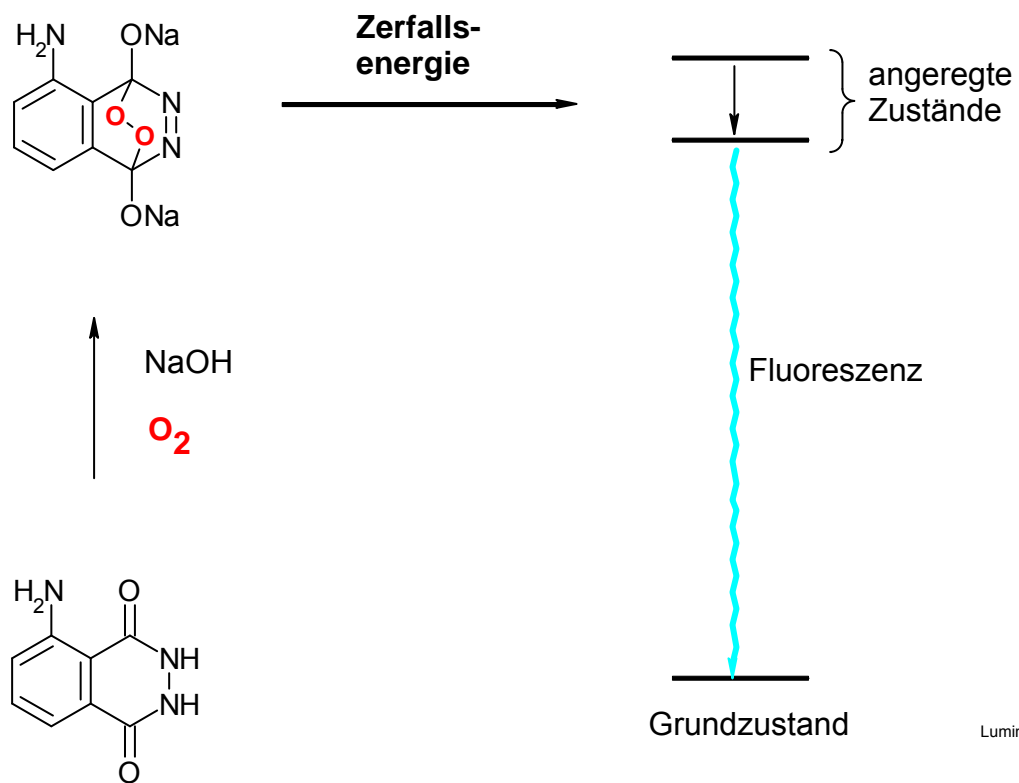
Tetrabrom-Derivat: **Eosin**.

### 18.6 Chemolumineszens

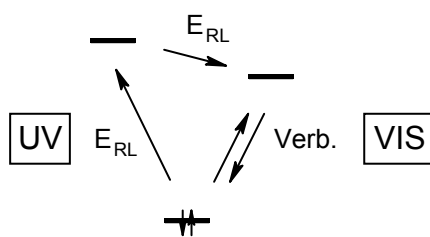
Glühwürmchen farbig aufgrund **Emission**, nicht **Absorption**.



Luminol



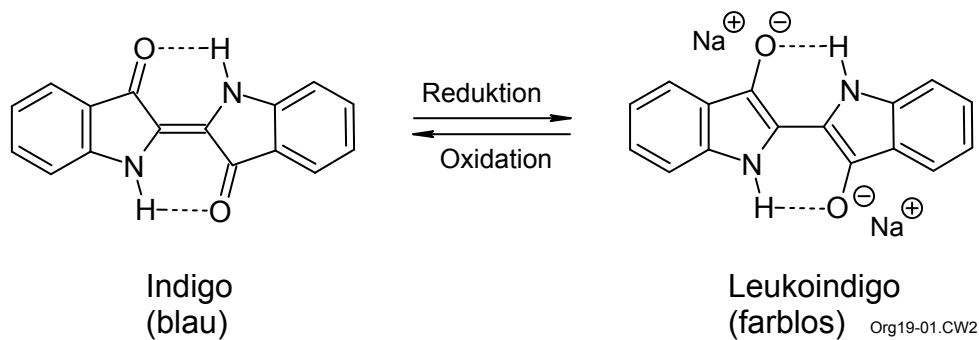
Reserve



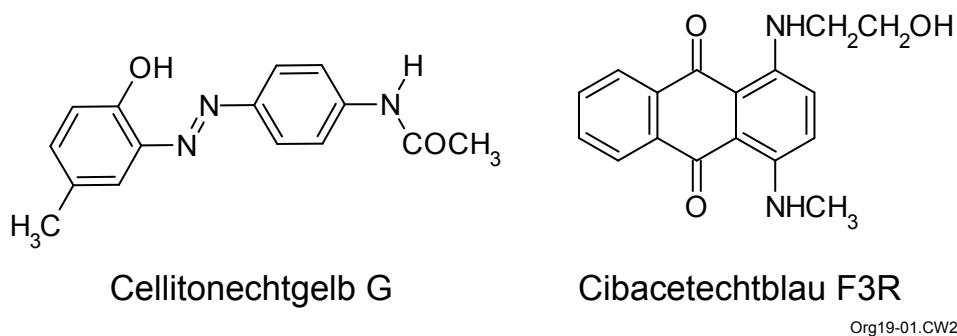
Ad19-00.CW2

## Zusammenfassend:

### Küpenfarbstoff

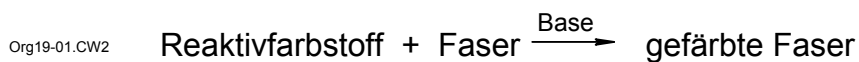
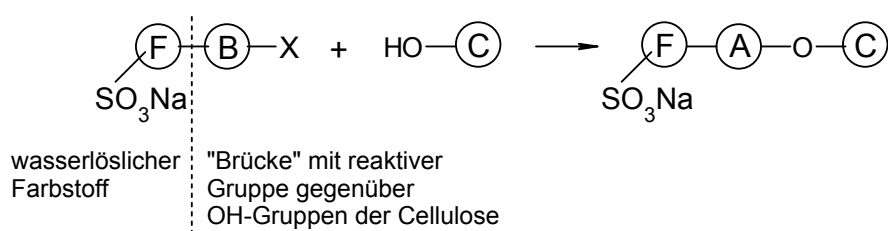


### Dispersionsfarbstoffe

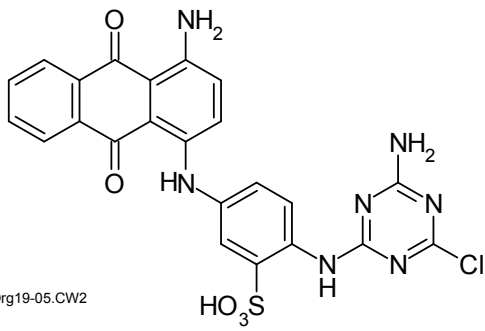


### Reaktivfarbstoffe

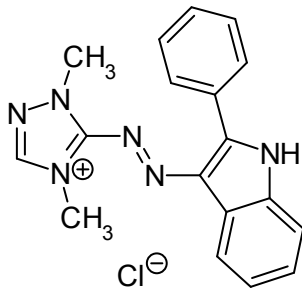
Prinzip:



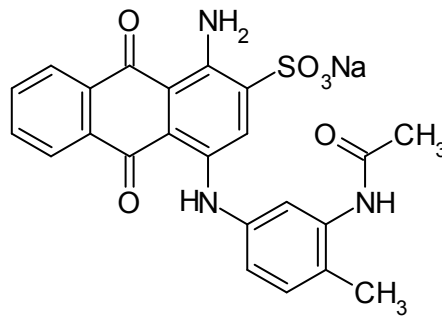
Beispiel:



Färben von Mischgewebe aus anionisch- und kationisch-modifiziertem Polyacrylnitril



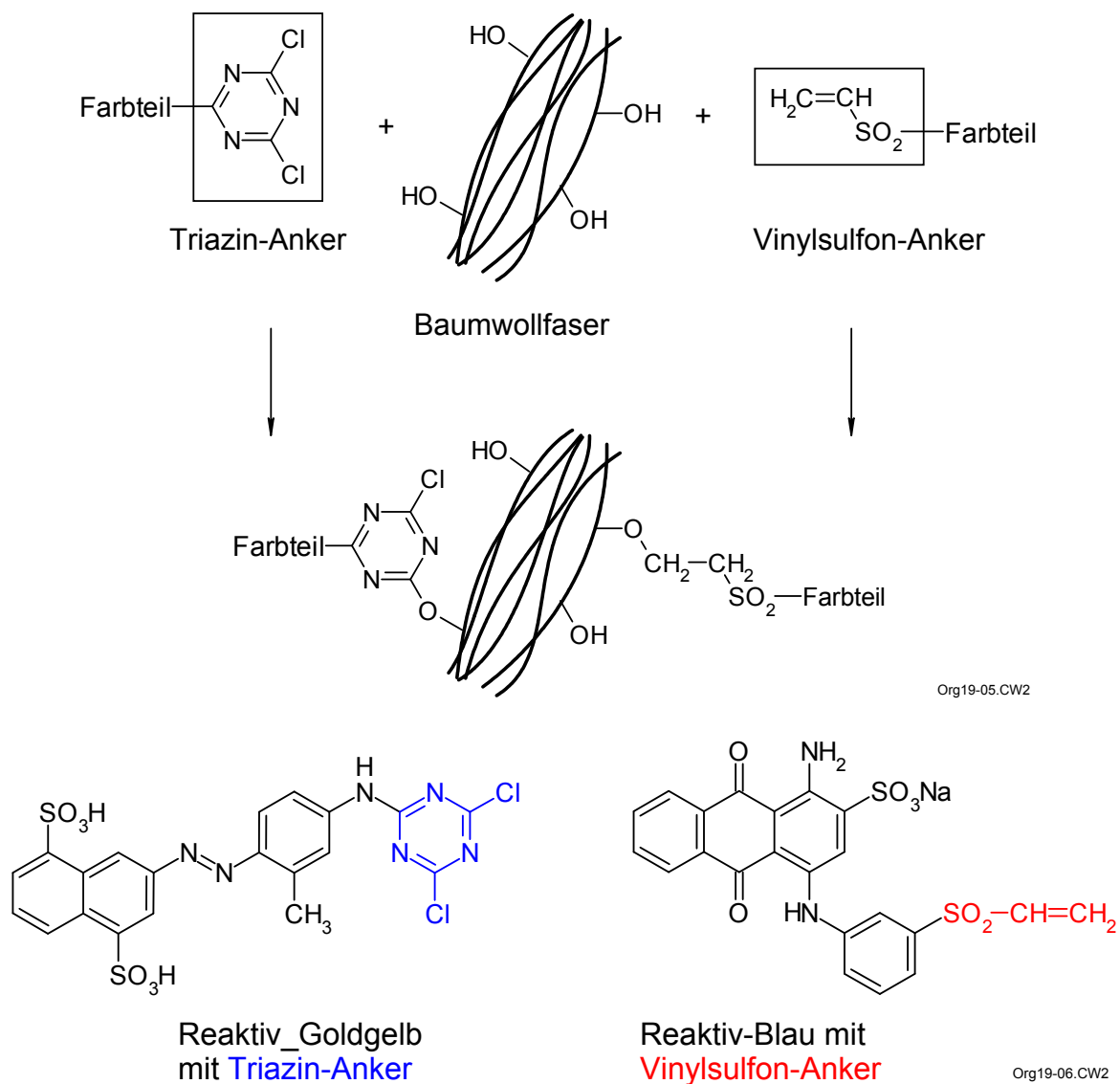
gelber, kationischer  
Azo-Farbstoff



blauer, anionischer  
Anthrachinon-Farbstoff

Org19-05.CW2

## Reaktiv-Farbstoffe für Cellulosefasern



## Reaktionen durch Licht: **Photochemie**

Bedeutung in der Natur:

- Photosynthese
- Sehvorgang
- Zellschädigung durch energiereiches Licht

.  
.
   
.

Grundvoraussetzung:

Die Moleküle müssen das Licht absorbieren !

Energie des Lichts:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot \nu$$

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum

$c$  = Lichtgeschwindigkeit

$\lambda$  = Wellenlänge

$\nu$  = Frequenz

- Ultraviolette Strahlung (UV-Strahlung)

Wellenlänge ca. 10 - 400 nm

=> Energie ca. 12.000 - 300 kJ/mol

- Sichtbares Licht

Wellenlänge ca. 400 - 750 nm

=> Energie ca. 300 - 160 kJ/mol

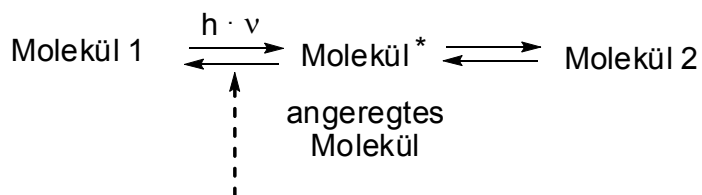
Verbindungen, die sichtbares Licht absorbieren, sind farbig.

- Infrarot-Strahlung (IR-Strahlung)

Wellenlänge ca. 750 nm -

=> Energie ca. 160 kJ/mol abwärts

Allgemeines Schema für eine Photochemische Reaktion:

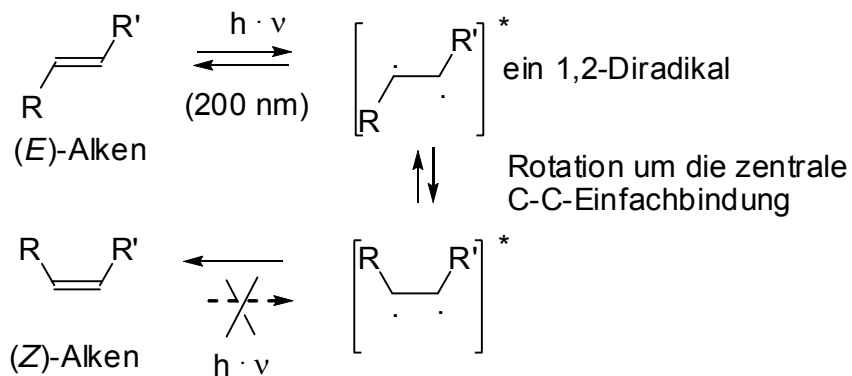


Die Energiemenge muß genau mit der Absorptionswellenlänge des Moleküls übereinstimmen, die dafür erforderlichen Wellenlängen sind unten für einige Substrat-Typen angegeben:

Alkene:	ca. 190 - 200 nm
Diene:	ca. 220 - 270 nm
Ketone:	ca. 270 - 280 nm
Aromaten:	ca. 250 - 280 nm

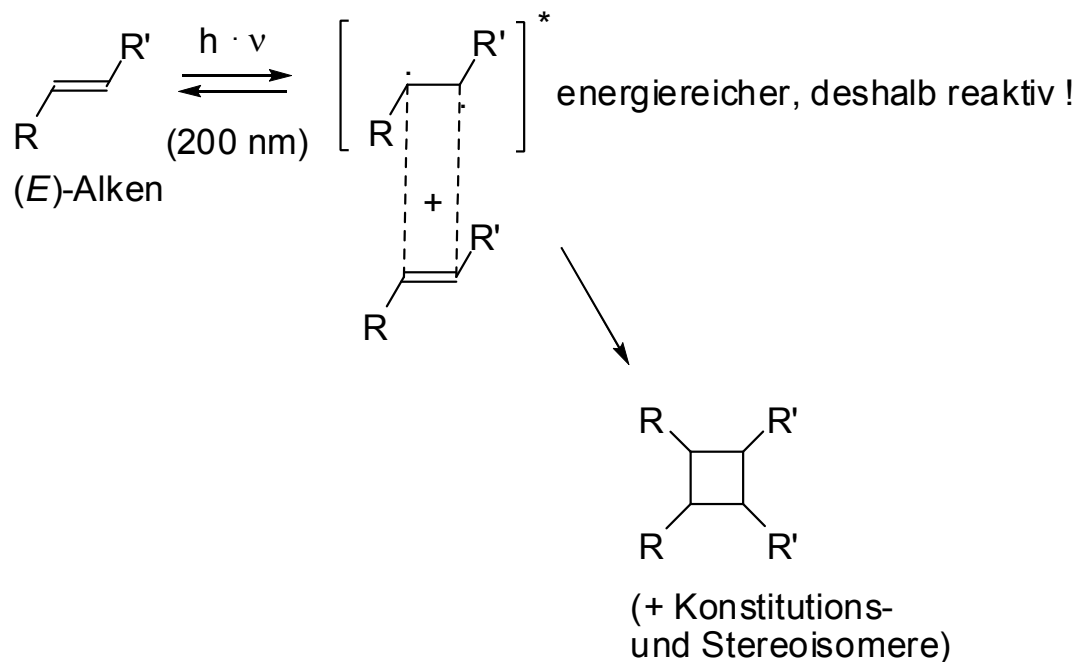
Beispiele für Photochemische Reaktionen:

1. E/Z-Isomerisierungen von Alkenen (vgl. auch Sehprozess)

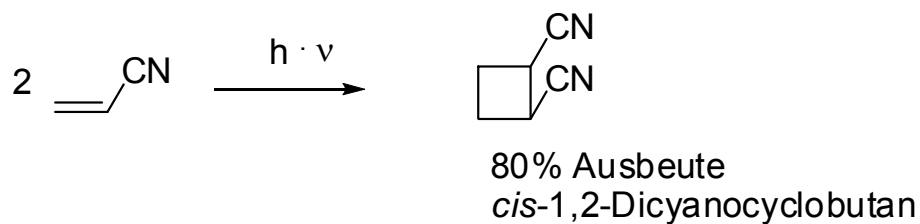
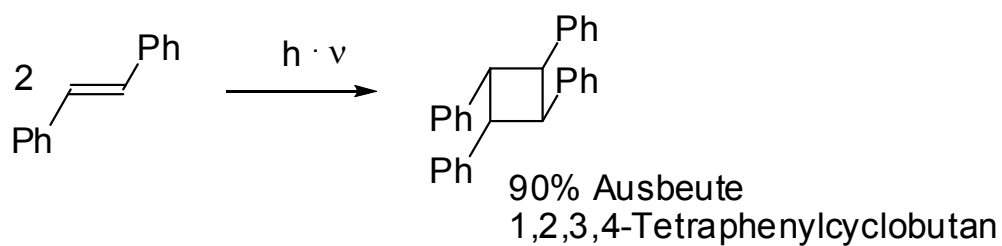


Keine Rückreaktion,  
da daß (Z)-Alken nicht  
bei der gleichen  
Wellenlänge absorbiert !!

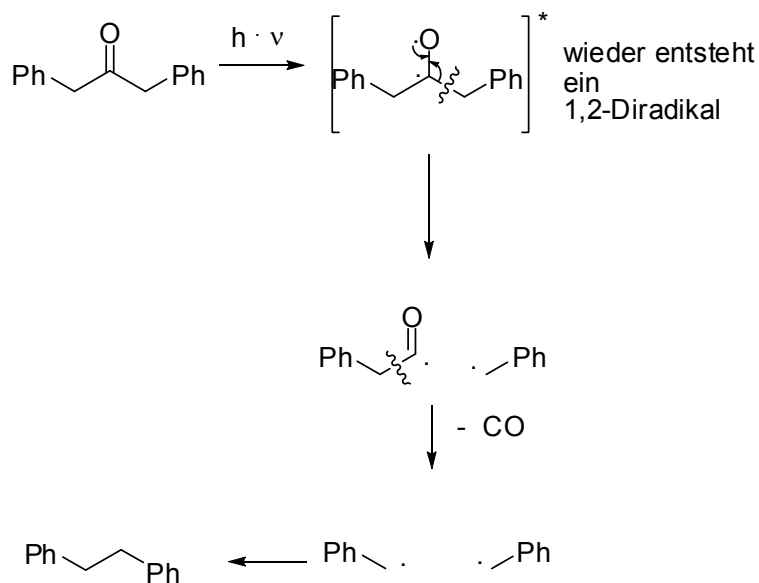
## 2. [2+2]-Cycloadditionen: Cyclobutan-Derivate



z.B. Acrylnitril (Acrylsäurenitril)

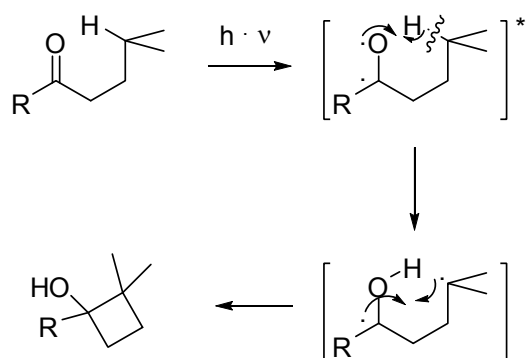
z.B. *trans*-Stilben [(*E*)-1,2-Diphenylethen]



3. Norrish-Typ-I Reaktion:  $\alpha$ -Spaltung

Die beiden mesomeriestabilisierten Radikale leben lange genug, um aufeinander zu treffen und zu dimerisieren (Rekombination).

## 4. Norrish-Typ-II Reaktion: Cyclobutan-Derivate durch intramolekularen Ringschluß



## 5. Paterno-Büchi-Reaktion: Oxetane durch [2+2]-Cycloaddition eines Ketons und eines Olefins

