

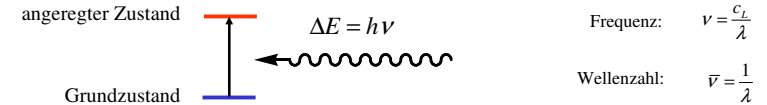
# UV-Spektroskopie

## Teil 1: Einführung und Grundlagen der UV

- 1.1 Allgemeiner Überblick spektroskopischer Methoden
- 1.2 Physikalische und apparative Grundlagen
- 1.3 UV-Spektrometer
- 1.4 Das UV-Spektrum
- 1.5 Probenpräparation
- 1.6 Absorption und Emission
- 1.7 Benzol, Olefine und Carbonyle

# Spektroskopische Methoden

- *Spektroskopie: Substanzen absorbieren Energie in Form elektromagnetischer Wellen. Dabei werden Moleküle von einem energiearmen Grundzustand in einen energiereichen angeregten Zustand überführt!*

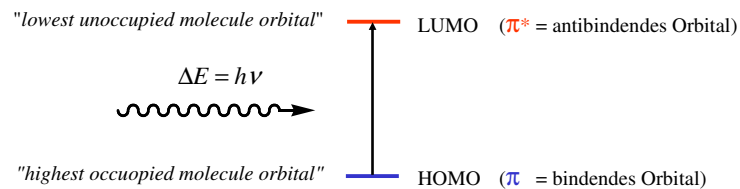


- *Ziel: Die absorbierte Frequenz (=Energie) gibt strukturelle Aufschlüsse !!!*

NMR	Mikrowelle	IR	UV
Kernübergänge	Rotation	Schwingung	elektron. Übergänge
$\lambda = 0,5-3 \text{ m}$	$\lambda = 3-300\text{-mm}$	$\lambda = 2,5 - 50 \mu\text{m}$	$\lambda = 200-800 \text{ nm}$
$\nu = 100-600 \text{ MHz}$		$\bar{\nu} = 4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 200-800 \text{ nm}$

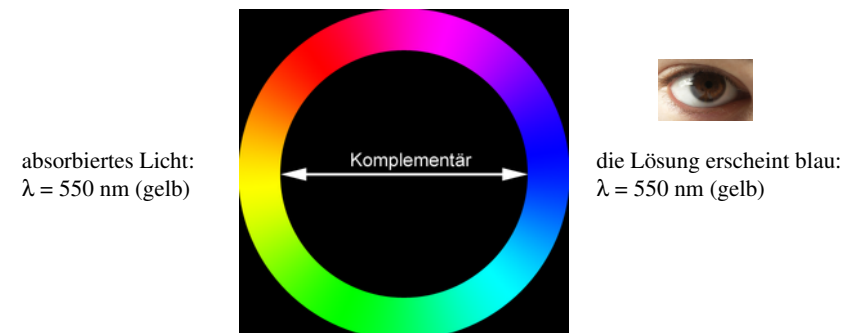
# Einführung in die UV-Spektroskopie

- *Prinzip: Durch Absorption von UV-Strahlung werden elektronische Übergänge im Molekül angeregt, z.B.  $\pi \rightarrow \pi^*$ .*
- *Ziel: Erkennung konjugierter Doppelbindungssysteme. Nachweis bestimmter funkt. Gruppen, z.B. Carbonyle, -S-Einsatz als Detektor in der Chromatographie*



# Der Farbkreis

- *Auge: ein UV-VIS-Spektrometer*
- *Wird Licht einer bestimmten Spektralfarbe absorbiert, dann erkennt das menschliche Auge die Komplementärfarbe*



## Aborbiertes Licht und beobachtete Farbe

- *Auge: ein UV-VIS-Spektrometer*
- *Wird Licht einer bestimmten Spektralfarbe absorbiert, dann erkennt das menschliche Auge die Komplementärfarbe*

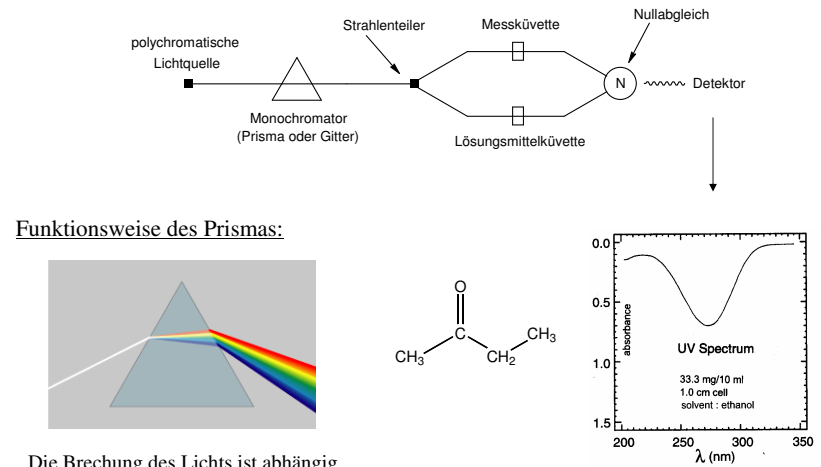
$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	absorbierte Farbe	beobachtete Farbe
< 400 nm	nicht sichtbar	farblos
400	violett	gelbgrün
425	indigoblau	gelb
450	blau	orange
490	blaugrün	rot
510	grün	purpur
530	gelbgrün	violett
550	gelb	indigoblau
590	orange	blau
640	rot	blaugrün
730	purpur	grün

$\text{Phenyl-CH=CH-Phenyl}$  ↓ **Rotverschiebung**  
 $\text{Phenyl-(CH=CH)}_6\text{-Phenyl}$  ↓

Bezieht sich auf das absorbierte Licht!

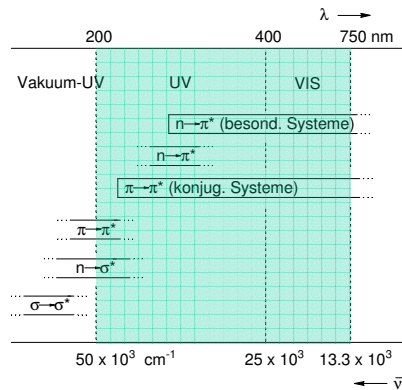
K. Bergander, 06.07.2006

## Aufbau des UV-Spektrometers



K. Bergander, 06.07.2006

## Klassifizierung der Übergänge im UV



nachweisbare Substanzklassen in der organischen Chemie:

- $n \rightarrow \pi^*$  Carbonyle
- $\pi \rightarrow \pi^*$  konjugierte Systeme
- $n \rightarrow \sigma^*$  Thiole, Thioether, Iodide

K. Bergander, 06.07.2006

## Chromophore Gruppen im UV

Chromophor	Übergang	Beispiel	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon_{\text{max}}$ [cm <sup>2</sup> /mmol]
C - H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH <sub>4</sub>	122	intensiv
C - H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	135	intensiv
- O -	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	189	2000
- S -	$n \rightarrow \sigma^*$	CH <sub>3</sub> -S-CH <sub>3</sub>	228	620
N	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	193	3000
- Hal	$n \rightarrow \sigma^*$	CH <sub>3</sub> -Cl CH <sub>3</sub> -Br CH <sub>3</sub> -I	173 204 258	200 260 380
C = C	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> Octatrien	165 275	16.000 30.200
C = O	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	187 273	950 14

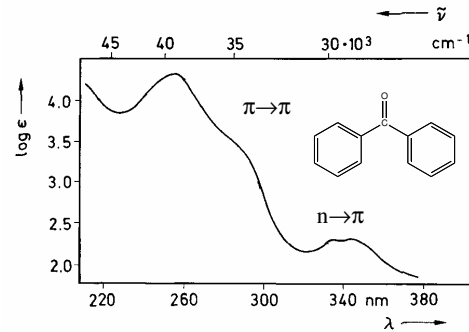
$\epsilon_{\text{max}}$  = Maß für die Absorption

K. Bergander, 06.07.2006

## Das UV-Spektrum

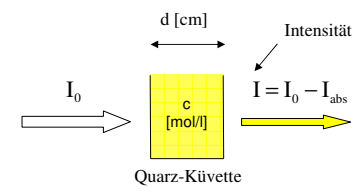
UV-Spektrum: Auftragung der Extinktion ( $E = -\lg I/I_0$ ) oder des  $\lg$  des Extinktionskoeffizienten ( $\lg \epsilon$ ) gegen die Frequenz des absorbierten Lichts!

- Ziele: ➤ Erkennung konjugierter Doppelbindungssysteme  
➤ Erkennung von Carbonylgruppen, best. Schwefelverbindungen, ...



K. Bergander, 06.07.2006

## Theoretische Grundlagen



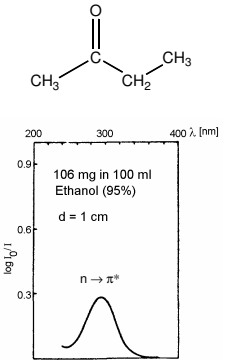
➤ Lambert Beer'sches Gesetz:

$$\text{Extinktion} = E = -\lg \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad \Rightarrow \quad \epsilon = \frac{E}{c \cdot d}$$

molarer Extinktionskoeffizient  
[cm<sup>2</sup>/mmol]  
stoffspezifische Konstante

Konzentration [mol/l]

Schichtdicke [cm]



$$c = \frac{0,106\text{g}}{0,1 \cdot 72\text{g/mol}} = 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\epsilon = \frac{E}{c \cdot d} = \frac{0,28}{1,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot 1\text{cm}} = 19$$

K. Bergander, 06.07.2006

## Probenpräparation

- Gasphase: Gase werden in einer durch Hähne abgesperrte Quarz-Gasküvette gemessen.  
➤ Lösung: ca.  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  molare Lösung in einer Quarzküvette

### Lösungsmittel:

Vakuum-UV : perfluorierte Alkane

bis  $\lambda = 195 \text{ nm}$  : Pentan, Hexan, Cyclohexan, Wasser, Acetonitril...

bis  $\lambda = 210 \text{ nm}$  : Methanol, Ethanol, Diethylether

bis  $\lambda = 220 \text{ nm}$  : Dichlormethan

bis  $\lambda = 240 \text{ nm}$  : Chloroform

K. Bergander, 06.07.2006

## Auswahlregeln

**Spinverbot:** Während eines Übergangs darf sich der Gesamtspin, bzw. die Multiplizität  $M=2S+1$  nicht ändern  
Singulett → Singulett (erlaubt)  
Singulett → Triplett (**verboten**)

**Symmetrieverbot:** Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität sind verboten (Regel von Laporte)

z.B. bei zentrosymmetrischen Molekülen:

gerade → ungerade (erlaubt)

ungerade → gerade (erlaubt)

gerade → gerade (**verboten**)

ungerade → ungerade (**verboten**)

Beachte: Die Symmetrie kann durch Kernbewegungen erniedrigt werden, wodurch symmetrieverbotene Übergänge zu beobachten sind, wie z.B. die  $\alpha$ - und P-Bande des Benzols

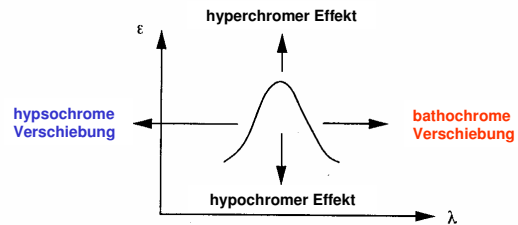
**Überlappungsverbot:** Elektronenübergänge zwischen Orbitalen, die sich nicht oder nur wenig überlappen sind verboten!  
z.B. Charge-Transfer-Übergänge

K. Bergander, 06.07.2006

## Definitionen

**Chromophore:** Moleküle die UV-Licht absorbieren.

**Auxochrome:** Substituenten, die  $\epsilon$  oder  $\lambda$  verändern!

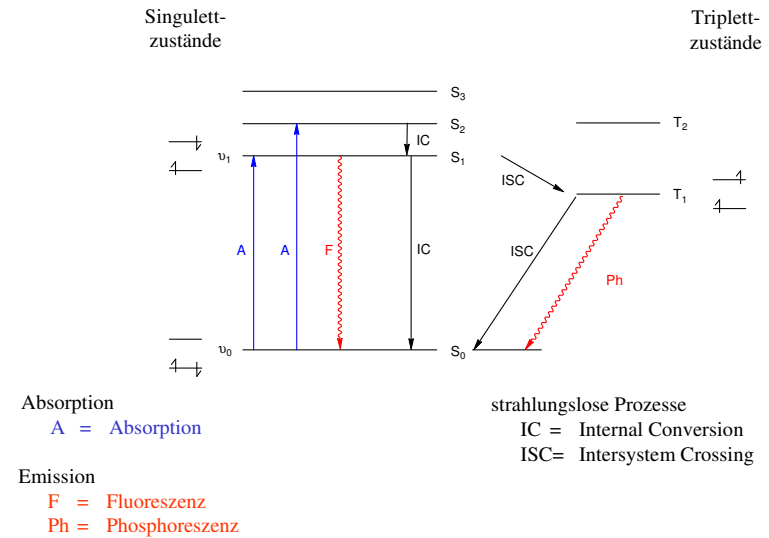


### Klassifizierung der Bandenintensität:

$\epsilon < 10$	verboten
$10 < \epsilon < 1000$	schwach erlaubt
$\epsilon > 1000$	erlaubt

K. Bergander, 06.07.2006

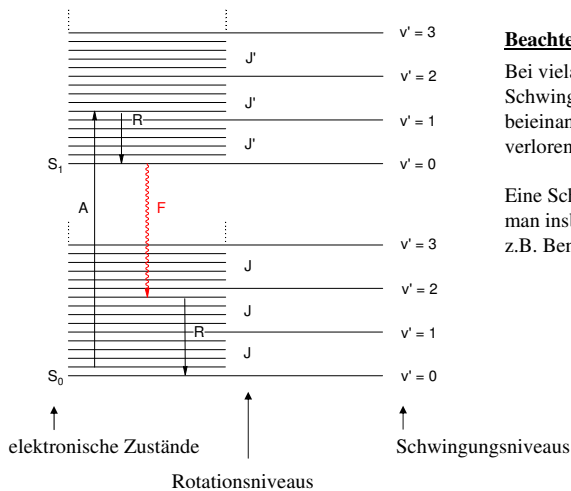
## Jablonski Termschema



K. Bergander, 06.07.2006

## Schwingungs- und Rotationsfeinstruktur

➤ Durch überlagerte Schwingungs- und Rotationsübergänge sind die UV-Signale i.d.R. stark verbreitert!



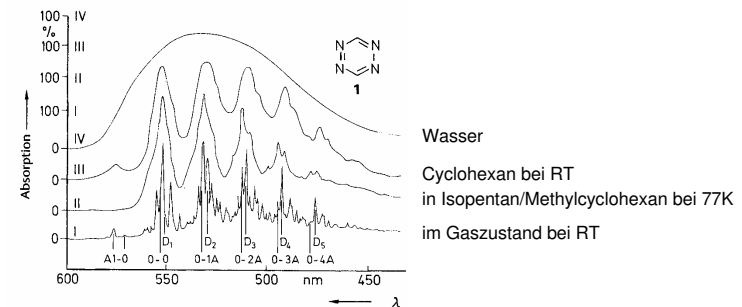
### Beachte:

Bei vielatomigen Molekülen liegen die Schwingungsniveaus i.d.R. sehr dicht beieinander, so dass die Feinstruktur verloren geht!

Eine Schwingungsfeinstruktur beobachtet man insbesondere bei starren Molekülen, z.B. Benzol!

K. Bergander, 06.07.2006

## Linienbreite im UV

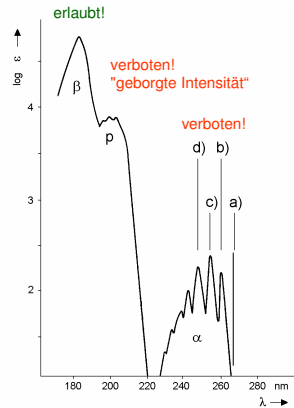


### verbreiterte UV-Signale werden verursacht durch:

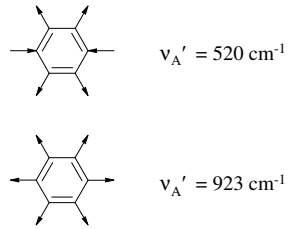
- überlagerte Schwingungs- und Rotationsübergänge
- Stoßverbreiterung durch Stöße mit Lösemittelmolekülen
- je polarer das Lösungsmittel, umso breiter die UV-Banden (WW mit den permanenten und induzierten Dipolen der Lösemittelmoleküle)
- Wasserstoffbrückenbindung

K. Bergander, 06.07.2006

## UV-Spektrum des Benzols



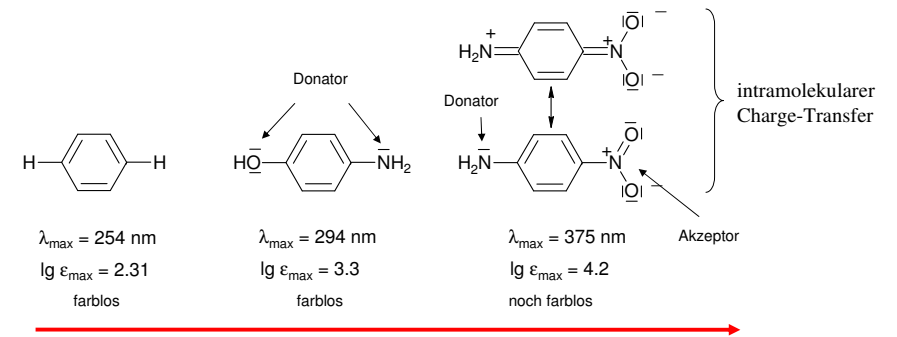
- a)  $v_0 \rightarrow v_0' = 0 \rightarrow 0$  fehlt **Symmetrieverbot!**  
 b)  $v_0 \rightarrow v_0' + v_{A'}$   
 c)  $v_0 \rightarrow v_0' + v_{A'} + v_{B'}$  **"aufgeweichtes" Symmetrieverbot!**  
 d)  $v_0 \rightarrow v_0' + v_{A'} + 2 v_{B'}$



**Substituenten:** Durch Symmetrierniedrigung gewinnt die  $\alpha$ -Bande an Intensität, die Feinstruktur geht verloren!  
 Vergrößerung des konj. Systems (z.B.  $\text{NMe}_2$ ), die P-Bande kann die  $\alpha$ -Bande überholen!

K. Bergander, 06.07.2006

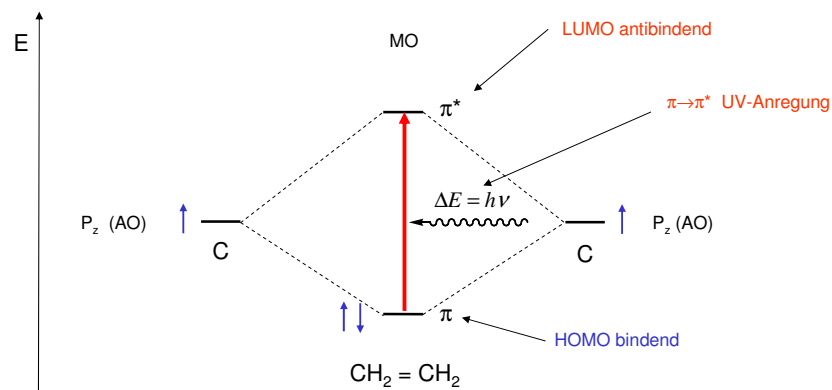
## Disubstitution am Benzol



- *bathochromer Effekt* durch Vergrößerung des konjugierten Systems!
- Der Effekt ist besonders groß, wenn ein Donator mit einem Akzeptor kombiniert wird!
- Im Falle des p-Nitroanilins wird zusätzlich ein intramolekularer Charge-Transfer-Komplex gebildet!

K. Bergander, 06.07.2006

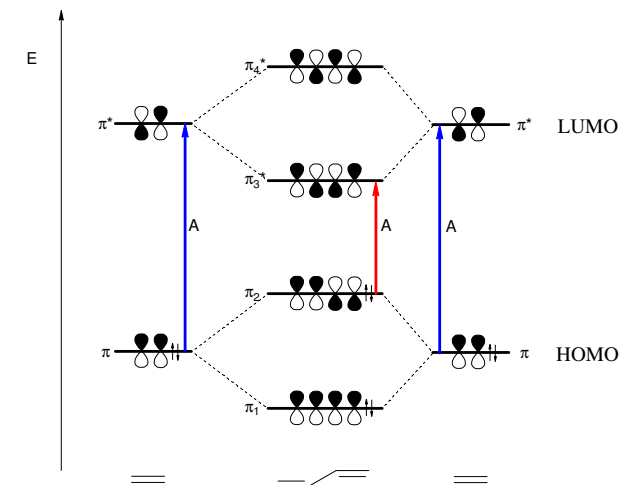
## MO Schema des Ethens



AO = Atomorbital  
 MO = Molekülorbital

K. Bergander, 06.07.2006

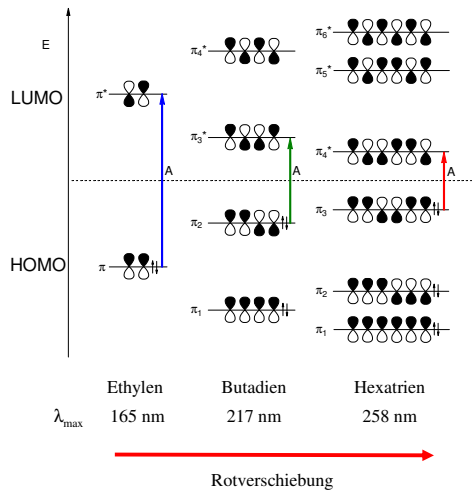
## MO Schema des Butadiens



- *bathochromer Effekt* durch Vergrößerung des konjugierten Systems!

K. Bergander, 06.07.2006

## konjugierte Olefine

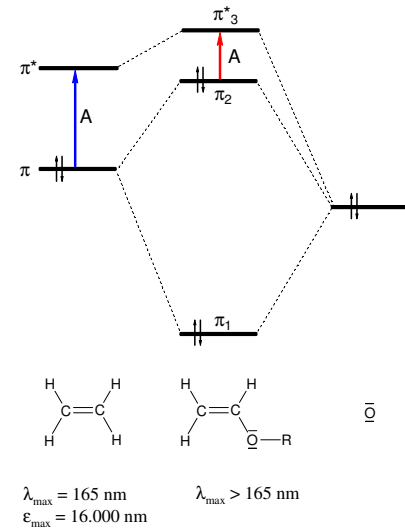


### bathochromer Effekt:

Der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang erfährt durch die Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale eine Verschiebung zu größerer Wellenlänge!

K. Bergander, 06.07.2006

## Substituierte Olefine



### bathochromer Effekt:

Der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang erfährt durch die Wechselwirkung des  $\pi$ -Orbitals mit dem n-Orbital eine Verschiebung zu größerer Wellenlänge!

Ebenso bei Alkylsubstitution (Hyperkonjugation)

### hyperchromer Effekt:

Durch asymmetrische Substitution erfolgt Aufweitung des Symmetrieverbots!

K. Bergander, 06.07.2006

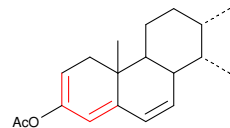
## Inkrementensystem für Diene

### Basiswerte:

<chem>C=C</chem>	acyclisch	217 nm
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	heteroannular (s-trans)	214 nm
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	homoannular (s-cis)	253 nm

### Inkremete:

jede weitere exocyclische Lage	konj. C=C - Bdg	: + 30 nm	
		: + 5 nm	
jedes weitere	-Alkyl	: + 5 nm	+ 3 · 5 nm
	-O-Alkyl	: + 6 nm	
	-OAc	: + 0 nm	+ 0 nm
	-N(Alkyl) <sub>2</sub>	: + 60 nm	
	-Cl oder -Br	: + 5 nm	



253 nm

$\lambda_{\text{ber.}} = 303 \text{ nm}$   
 $(\lambda_{\text{exp.}} = 306 \text{ nm})$

K. Bergander, 06.07.2006

## Carbonylverbindungen

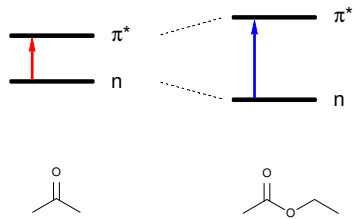
Übergang	ges. Carbonyle	konj. Carbonyle	Verbot
$n \rightarrow \sigma^*$	$\lambda < 200 \text{ nm}$	$\lambda < 200 \text{ nm}$	erlaubt
$\pi \rightarrow \pi^*$	$\lambda < 200 \text{ nm}$	$\lambda > 200 \text{ nm}$ $\epsilon > 10.000$	sym. verboten
$n \rightarrow \pi^*$	$\lambda \approx 275\text{-}300 \text{ nm}$ $\epsilon = 15\text{-}30$	$\lambda \approx 275\text{-}300 \text{ nm}$ $\epsilon = 15\text{-}30$	sym. verboten

Konjugation führt zu:

- bathochromer Verschiebung der  $\pi \rightarrow \pi^*$  (der  $n \rightarrow \pi^*$  wird schließlich überlagert)
- hyperchromen Effekt (durch Symmetrierniedrigung wird der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang immer "erlaubter")

K. Bergander, 06.07.2006

## Carbonsäurederivate



### hypsochromer Effekt:

Direkt an die CO-Gruppe gebundene Auxochrome wie OH, OR, NR<sub>2</sub> erhöhen als  $\pi$ -Donatoren die Energie des  $\pi^*$ -Orbitals und erniedrigen als  $\sigma$ -Akzeptoren die Energie des n-Orbitals

Daraus resultiert für den  $n \rightarrow \pi^*$  Übergang ein *hypsochromer* Effekt!!!

$n \rightarrow \pi^*$ :

$$\lambda_{\max} = 279 \text{ nm } (\epsilon_{\max} = 15) \quad \lambda_{\max} = 207 \text{ nm } (\epsilon_{\max} = 70)$$

$\pi \rightarrow \pi^*$ :

$$\lambda_{\max} = 187 \text{ nm } (\epsilon_{\max} = 950) \quad \lambda_{\max} = ? \text{ nm}$$

K. Bergander, 06.07.2006

## $\pi \rightarrow \pi^*$ Inkrementensystem für $\alpha, \beta$ -unges. Carbonyle

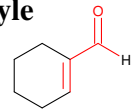
### Basiswerte für Messungen in Ethanol:



X: Alkyl, bzw. Sechsring	215 nm
X: H	207 nm
X = OH, -O-Alkyl	193 nm

### Inkremete:

jede weitere conj. C=C - Bdg	: + 30 nm
exocyclische Lage	: + 5 nm
pro homoannularem Dien	: + 39 nm
jedes -Alkyl in $\alpha$ -Stellung	: + 10 nm
$\beta$ -Stellung	: + 12 nm
$\gamma$ -Stellung	: + 18 nm
$\delta$ -Stellung	: + 18 nm
jedes -O-Alkyl in $\alpha$ -Stellung	: + 35 nm
$\beta$ -Stellung	: + 30 nm
$\gamma$ -Stellung	: + 17 nm
$\delta$ -Stellung	: + 31 nm



207 nm

+ 10 nm  
+ 12 nm

$\lambda_{\text{ber.}} = 229 \text{ nm}$   
( $\lambda_{\text{exp.}} = 231 \text{ nm}$ )

K. Bergander, 06.07.2006

## Anwendungen der UV-Spektroskopie

- Strukturaufklärung:  $\pi \rightarrow \pi^*$  konjugierte Systeme  
 $n \rightarrow \pi^*$  Carbonyle  
 $n \rightarrow \sigma^*$  -S-, -Se-  
 (nur in Ergänzung zu IR, NMR und MS!)
- quantitative Analyse: Photometrie  
 z.B. enzymatische Blutalkoholbestimmung:  
 $\text{EtOH} + \text{NAD} \rightarrow \text{Acetaldehyd} + \text{NADH}$   
 $\Rightarrow$  quantitative Absorptionsmessung am NADH
- UV-Detektor in der Chromatographie
- Kinetische Untersuchungen (sehr schnelle Methode)
- Drehwertbestimmung  $[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot c}$
- Enantiomerenreinheit =  $\frac{E(+)-E(-)}{E(+)+E(-)}$
- optische Reinheit  $P = \frac{[\alpha]}{[\alpha_{\max}]}$

K. Bergander, 06.07.2006

## Literatur

- M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“  
 7. Aufl., Thieme-Verlag 2005.

Standardwerk umfasst UV, IR, NMR und MS. Einführung und umfangreiches Tabellenmaterial zur Spektrenzuordnung.

K. Bergander, 06.07.2006