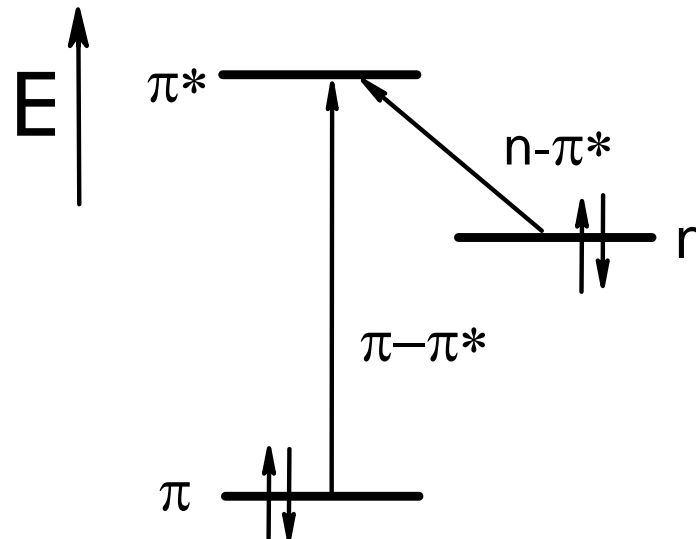


## UV/VIS-Spektroskopie

Dies ist die älteste spektroskopische Methode, die aber wegen begrenzter Aussagekraft heute in der Praxis keine allzu große Rolle mehr spielt.

Es werden elektronische Übergänge angeregt, d.h. die eingestrahlte Energie reicht aus, um Elektronen aus einem besetzten in ein unbesetztes Orbital anzuheben; sehr oft sind dies die HOMO-LUMO-Übergänge.

Bei den handelsüblichen, einfachen UV-Spektrometern werden Wellenlängenbereiche ab ca. 190 nm bis ca. 700 nm überstrichen. Dies reicht für die gängigen Anregungen, an denen meist n- oder  $\pi$ -Orbitale beteiligt sind:





Nach dem **Lambert-Beerschen Gesetz** ist die Absorption der Anzahl absorbierender Moleküle proportional, sodass sich dann ergibt:

$$E = \log (I_0/I) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

E : Extinktion

$I_0$  : Intensität des eintretenden Lichtstrahls; I = Intensität des austretenden Lichtstrahls

$\varepsilon$  : molarer dekadischer Absorptionskoeffizient; c = Konzentration in Mol/l;

d : Schichtdicke der Küvette in cm.

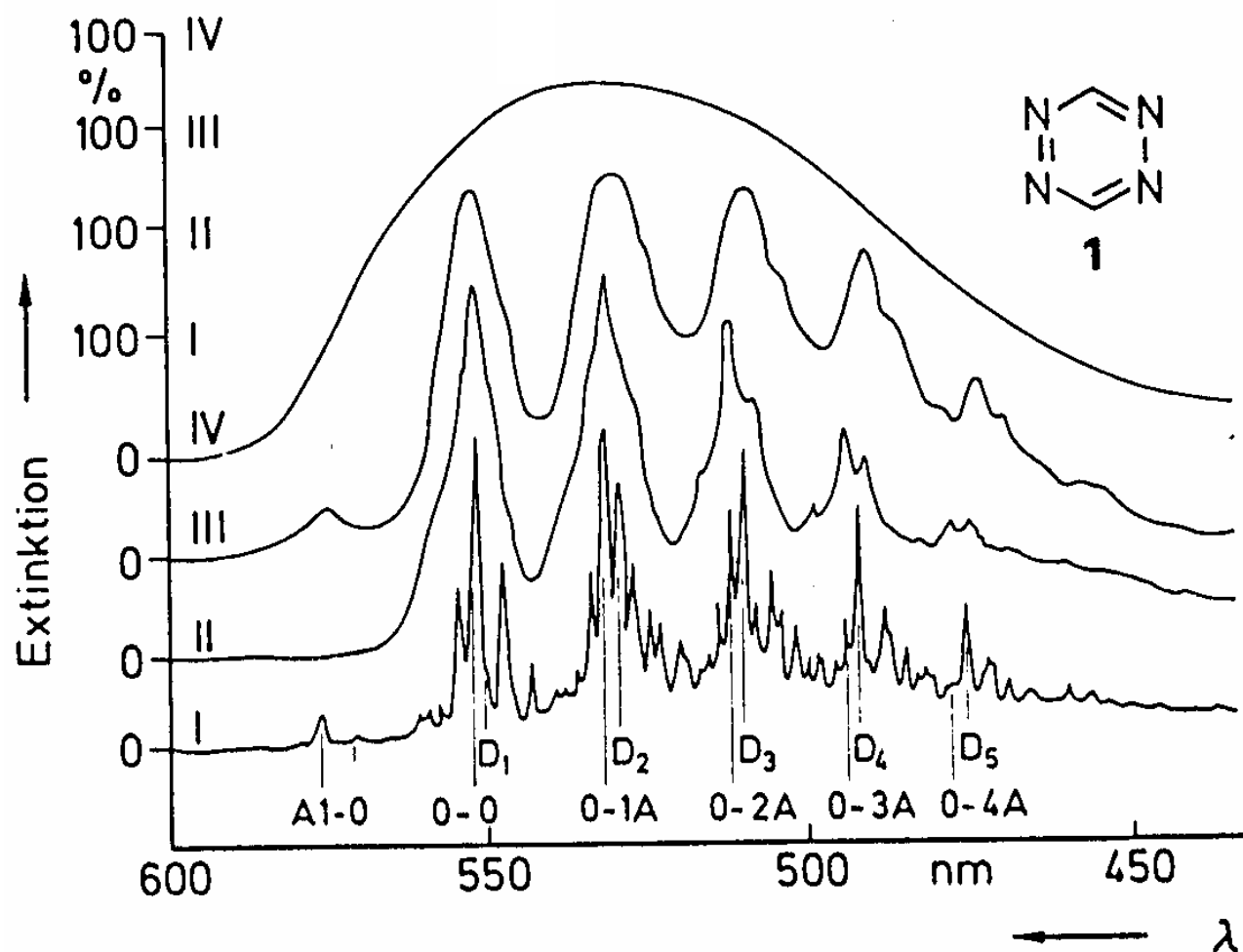


UV-Banden sind keine scharfen Linien, sondern immer breite Banden. Dies hat mehrere Gründe:

- Die Anregung kann in verschiedene Vibration- und Rotationszustände des angeregten Niveaus erfolgen, die sich energetisch alle geringfügig unterscheiden (Franck-Condon-Prinzip).
- Stöße der Moleküle mit Lösungsmittelmolekülen führen zur sog. Stoßverbreiterung.
- Bei polaren Lösungsmitteln (LM) gibt es Wechselwirkungen mit den permanenten und induzierten Dipolen der Lösungsmittelmoleküle. Je polarer das LM, umso breiter die UV-Banden.
- Wasserstoffbrücken-Bindungen

Gelegentlich beobachtet man nicht nur eine glatte breite Bande, sondern Feinstruktur, die von den Schwingungszuständen herrührt.

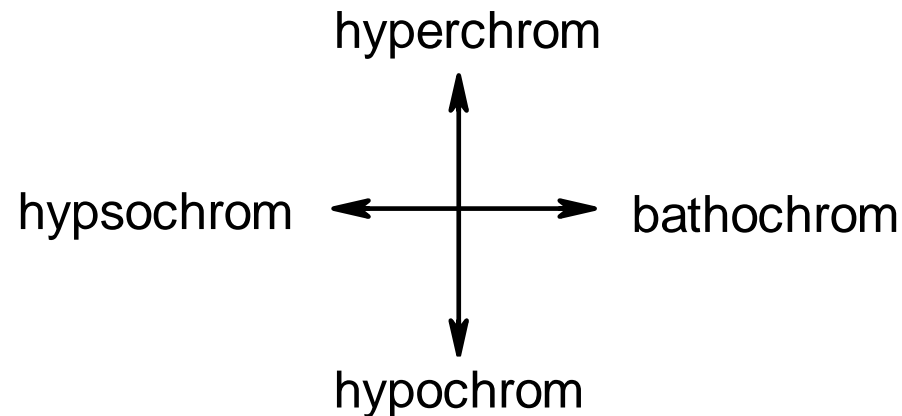
## Beispiel: 1,2,4,5-Tetrazin



- I:** im Gaszustand bei RT
- II:** in Isopentan/Methylcyclohexan-Matrix bei 77 K
- III:** in Cyclohexan bei RT
- IV:** in Wasser bei RT



Veränderungen der Bandenhöhe und -lage nach Wellenlängen oder Extinktionskoeffizienten werden mit folgenden Bezeichnungen versehen:



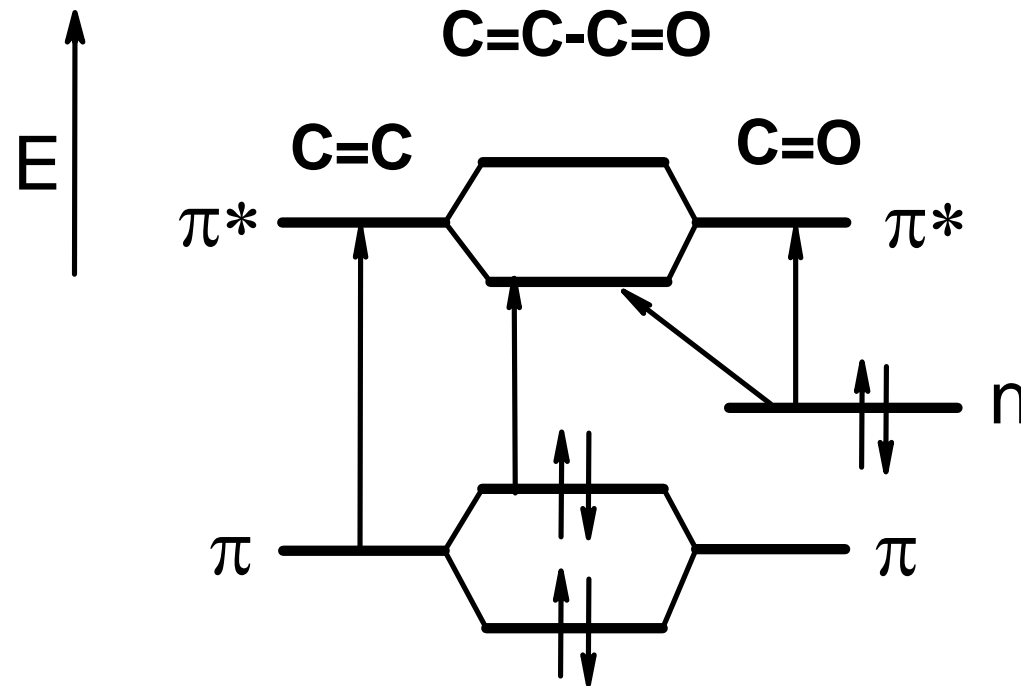
Eine hyperchrome Verschiebung kann man z.B. beobachten, wenn eine Verbindung im Vergleich zu einer anderen weniger symmetrisch ist. Dann wird ggf. die Möglichkeit, das Symmetrieverbot zu umgehen, verbessert, und  $\epsilon$  wird größer.

Diejenigen Atomgruppen eines Moleküls, die Licht des UV/VIS-Wellenlängenbereichs absorbieren können, nennt man **Chromophore**. Vielfach sind dies ungesättigte Gruppen, wie Doppelbindungen, aromatische Systeme, aber auch schwere Heteroatome mit freien Elektronenpaaren. Durch Lichtabsorption werden Elektronenübergänge angeregt, z.B.

$\pi, \pi^*$	bei	C=C, C=O
$n, \pi^*$	bei	C=O, C=N, C=S
$n, \sigma^*$	bei	-Hal, -S-, -Se- usw.

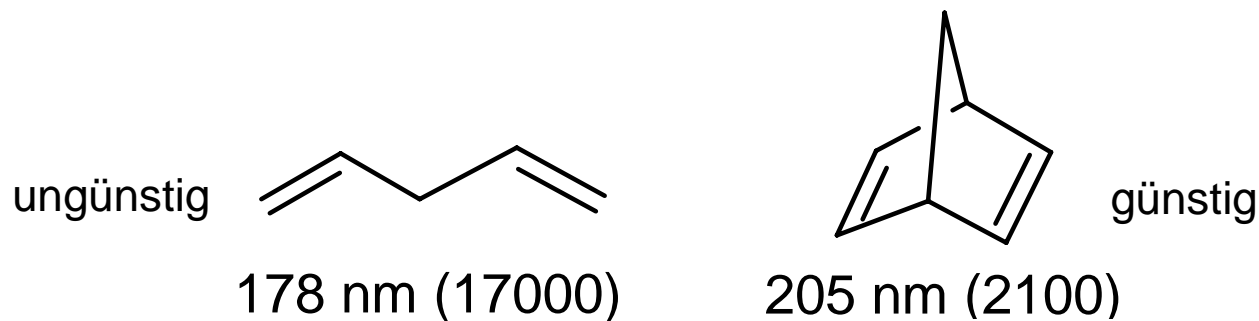
Substituenten, die an solchen Chromophoren hängen und durch ihre Anwesenheit die Wellenlänge und/oder den Extinktionskoeffizienten verändern, nennt man **Auxochrome**.

Es gibt „erlaubte“ **Banden**, deren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  i.a. mehrere  $10^3$  betragen und bei extensiver Konjugation von Chromophoren über  $10^5$  steigen können, sowie „verbotene“ **Banden**, die eigentlich gar nicht auftreten sollten, wegen der Verzerrung der Molekülgeometrie aufgrund von Schwingungen jedoch sichtbar sind und kleine Extinktionen zeigen, die normalerweise unter  $10^3$ , oft sogar unter  $10^2$  betragen.

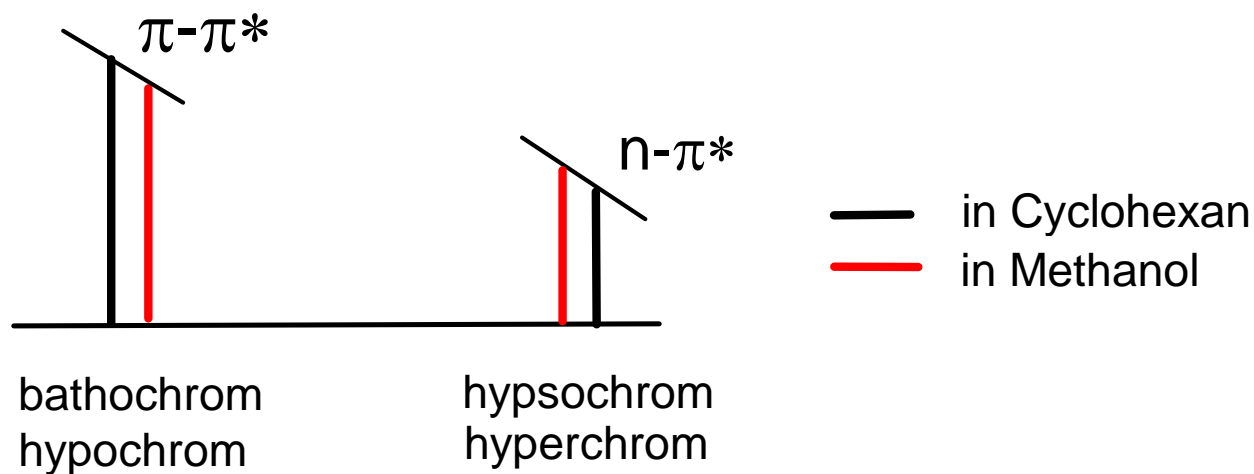


Durch die Wechselwirkung der beiden  $\pi^*$ -Orbitale wird eines abgesenkt, sodass man eine verminderte Energie für den **n- $\pi^*$ -Übergang** und somit eine größere Wellenlänge erwartet. Analoges gilt auch für den  **$\pi$ - $\pi^*$ -Übergang**. Weitere Konjugation kann soweit gehen, dass sich das Absorptionsmaximum in den sichtbaren Bereich (400-800 nm) verschiebt; die Verbindungen sind dann farbig (z.B. Carotinoide).

Eine Wechselwirkung nicht konjugierter Doppelbindungen durch den Raum bei günstiger sterischer Anordnung kann im UV-Spektrum detektiert werden:



**Lösungsmittel** können Banden ebenfalls verschieben. Als Regel gilt:



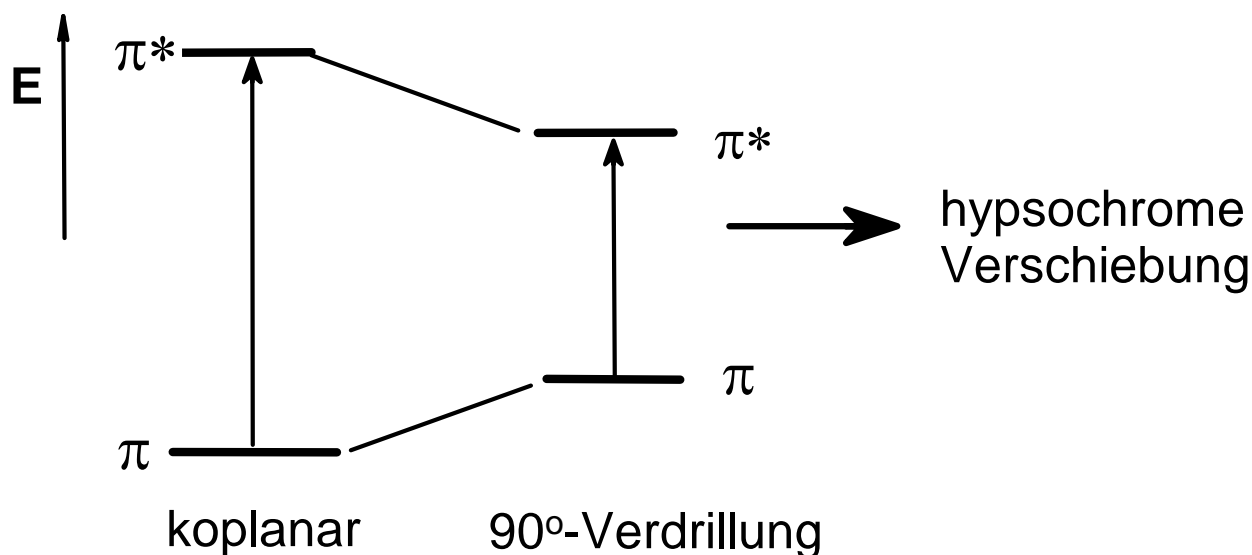
Diese Regel kann zu Bandenzuordnung dienen.



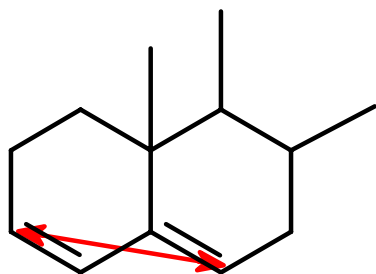
## Zusammenhang zwischen Molekülgeometrie und Bandenverschiebung

Bei konjugierten  $\pi$ -Systemen ist die Koplanarität die günstigste Anordnung, weil optimale Orbitalüberlappung möglich ist. Beim Verlassen der Koplanarität wird  $\varepsilon$  kleiner und  $\lambda$  größer (hypochrome und bathochrome Verschiebung), was sich wie folgt erklärt:

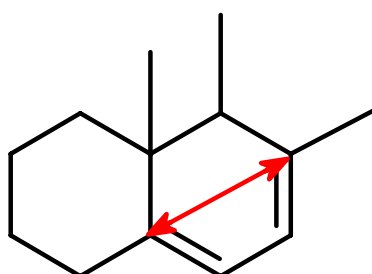
Wegen der schlechteren Überlappungsmöglichkeit wird das besetzte  $\pi$ -Orbital angehoben. Dagegen ist für das  $\pi^*$ -Orbital eine  $90^\circ$ -Verdrillung günstig, weil sich die Elektronen dann ausweichen können. Damit ergibt sich folgendes Orbitalbild:



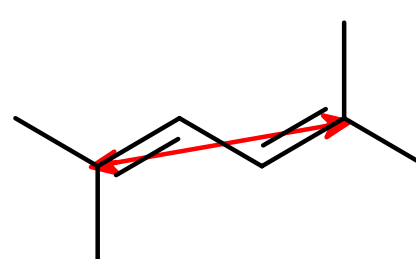
Aus der Größe des Extinktionskoeffizienten kann man oft erkennen, ob Diene *transoid* oder *cisoid* sind, weil sich die Dipollängen deutlich unterscheiden. Je länger der Dipol umso intensiver die Bande:



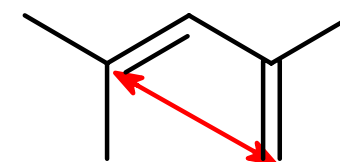
$$\epsilon = 20.000$$



$$\epsilon = 12.000$$

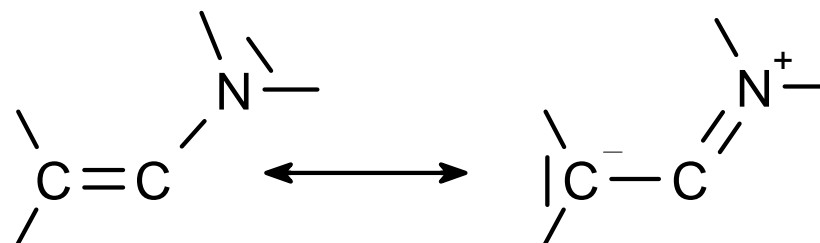


$$\epsilon = 23.000$$



$$\epsilon = 8.500$$

Auch Konjugation mit freien Elektronenpaaren beeinflusst die Bandenlage. Dies sei am Beispiel der  $n\sigma^*$ -Bande tertiärer Amine gezeigt, die im Falle gesättigter Amine ihr Maximum bei ca. 210 nm hat. Eine  $p-\pi$ -Konjugation verschiebt die Bande bathochrom, allerdings in geringerem Maße als eine  $\pi-\pi$ -Konjugation:



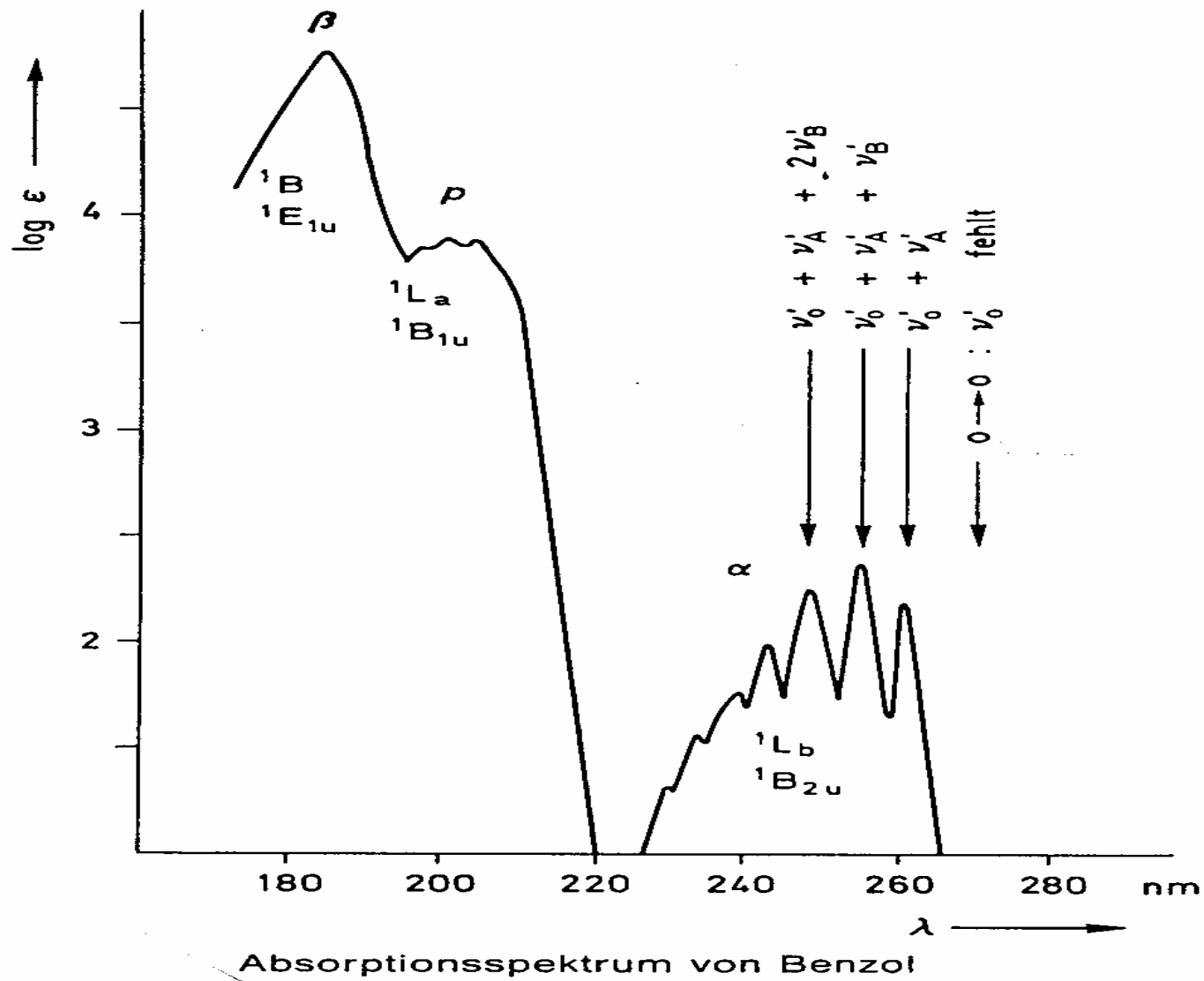
$$\lambda_{\max} = 225 - 238 \text{ nm}$$

## Aromaten

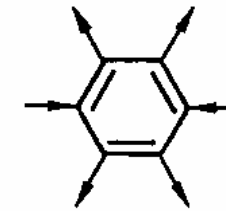
Benzol hat im zugänglichen UV-Bereich drei Banden:

$\lambda_{\max} = 185 \text{ nm}$	$\varepsilon = 50.000$	$\beta$ -Bande
$\lambda_{\max} = 200 \text{ nm}$	$\varepsilon = 7.000$	$\rho$ -Bande
$\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$	$\varepsilon = 200$	$\alpha$ -Bande

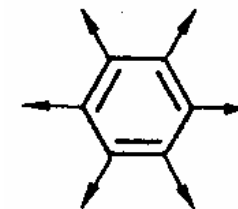
Die  $\alpha$ -Bande ist verboten und hat deshalb eine sehr kleine Extinktion. Oft zeigt sie noch Schwingungs-Feinstruktur.



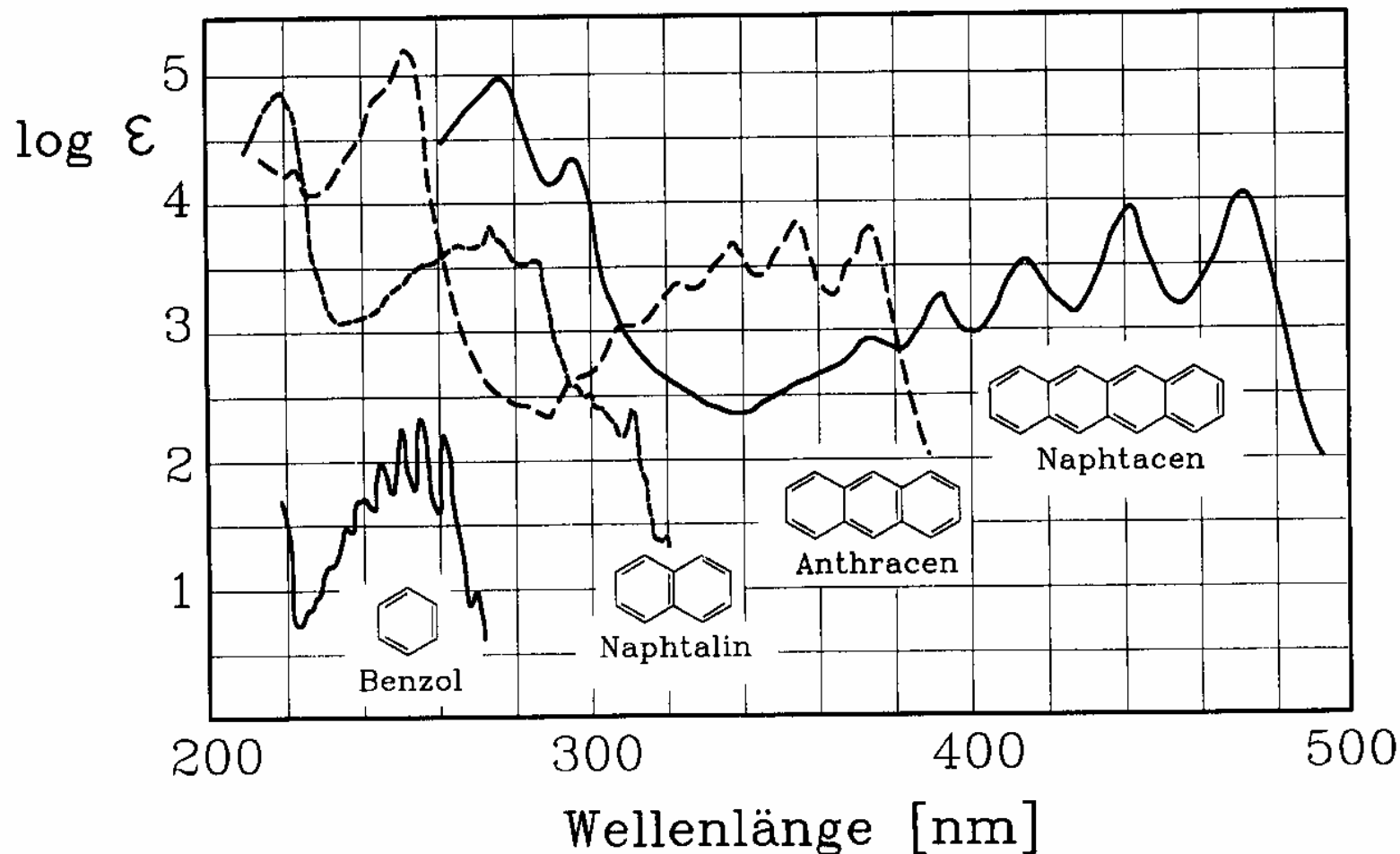
$$\nu'_A = 520 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu'_B = 923 \text{ cm}^{-1}$$



Bei Ankondensieren weiterer aromatischer Ringe können sich diese Banden erheblich intensivieren und verschieben:



Substituenten haben einen beträchtlichen Einfluß (s. Begleitmaterial).