

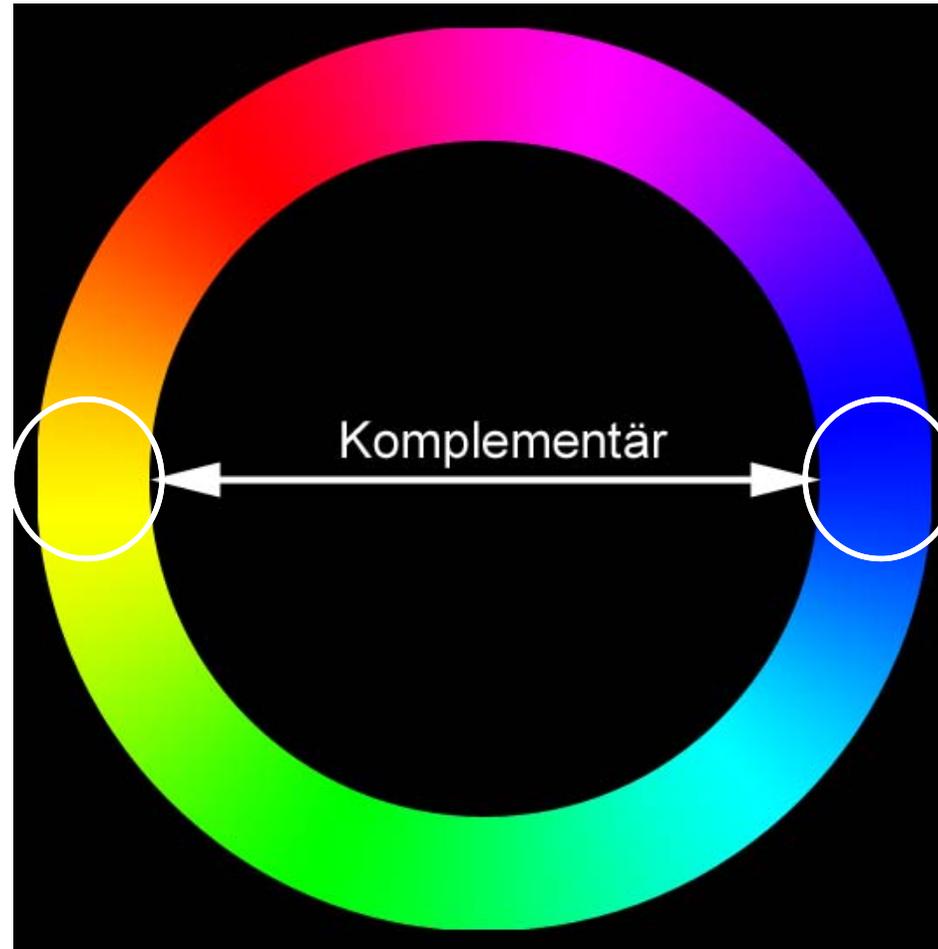
Teil 5

# **UV/Vis-Spektroskopie**

**oder auch: Elektronenanregungsspektroskopie**

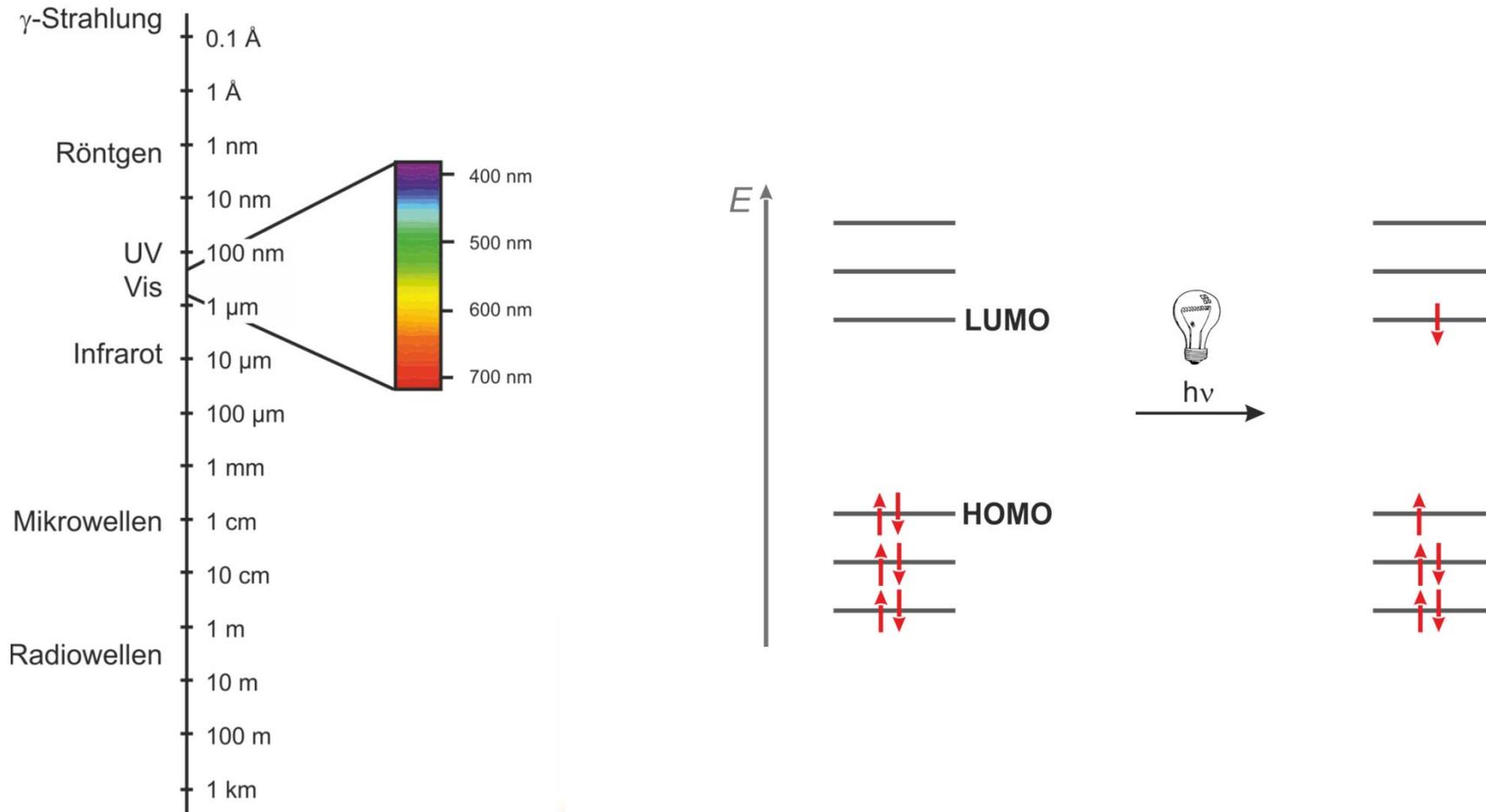
# Komplementärfarben

Absorbiert  
eine Probe  
„gelbes Licht“  
(~570 nm) ...

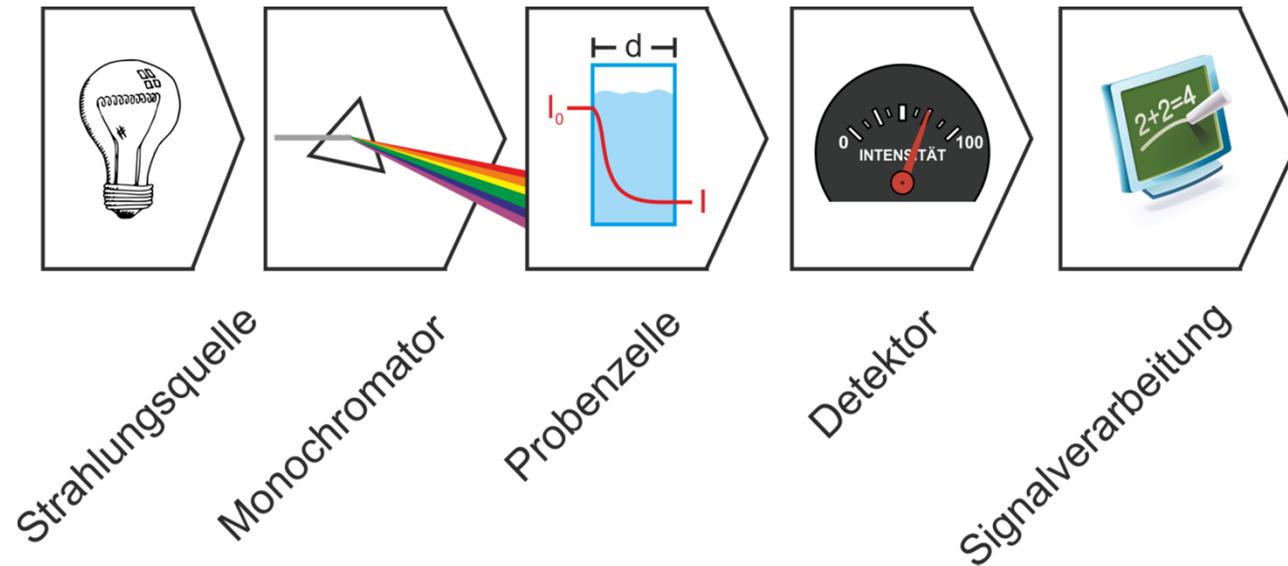


... erscheint sie  
unserem Auge  
als blau, da blaues  
Licht durchgelassen  
wird

# Elektronenanregung mal ganz schematisch



# Messung von UV/vis-Spektren



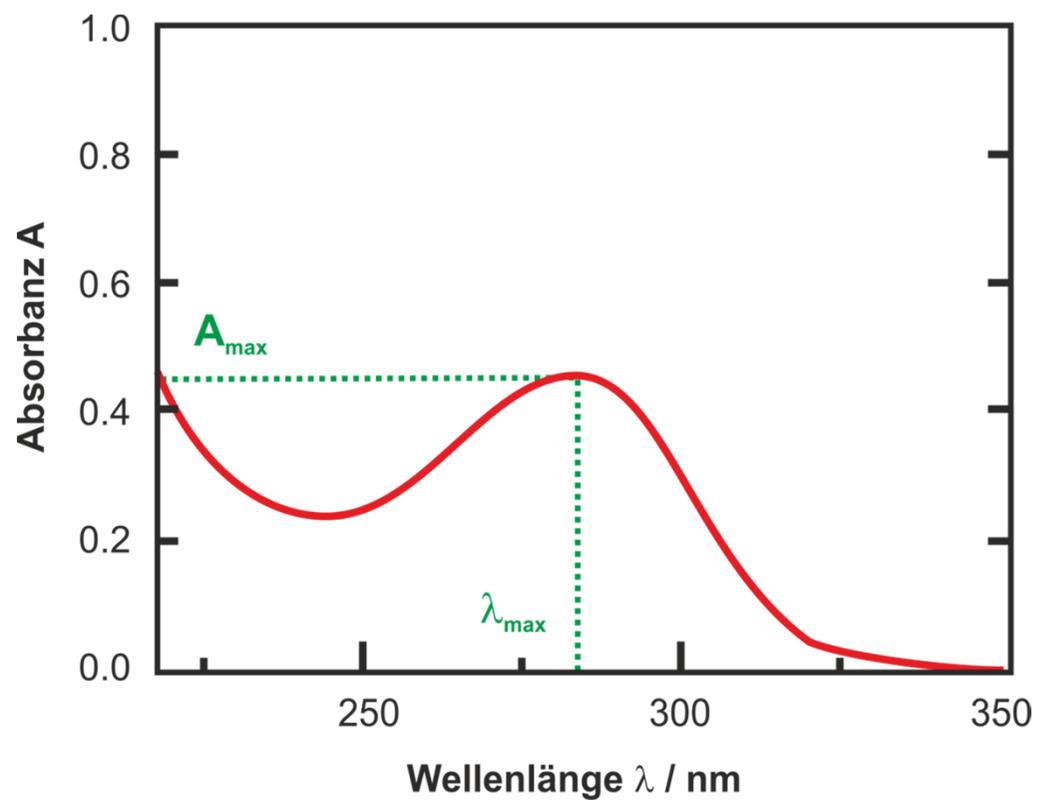
Strahlungsquelle: **Halogenlampe**

Monochromator: **Prisma**

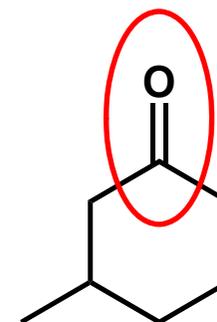
Probenzelle: **Quarzküvette**

Vorteil: Nur extrem niedrige Konzentrationen notwendig ( $10^{-5}$  M)

## Wie sieht so ein UV/Vis-Spektrum nun aus?



Lichtabsorbierende Gruppe:  
„Chromophor“

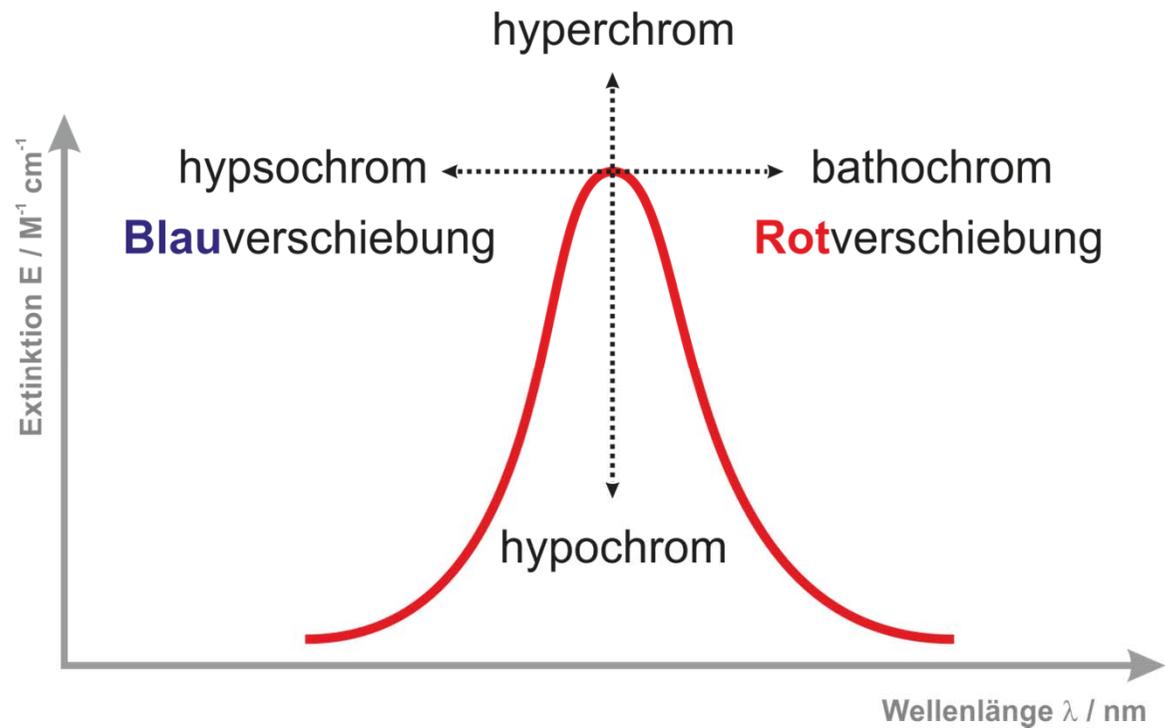
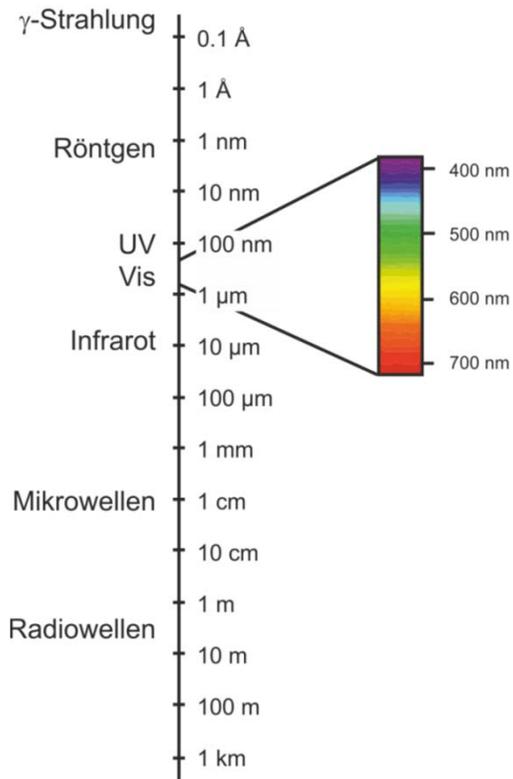


**Lambert-Beer'sches Gesetz**

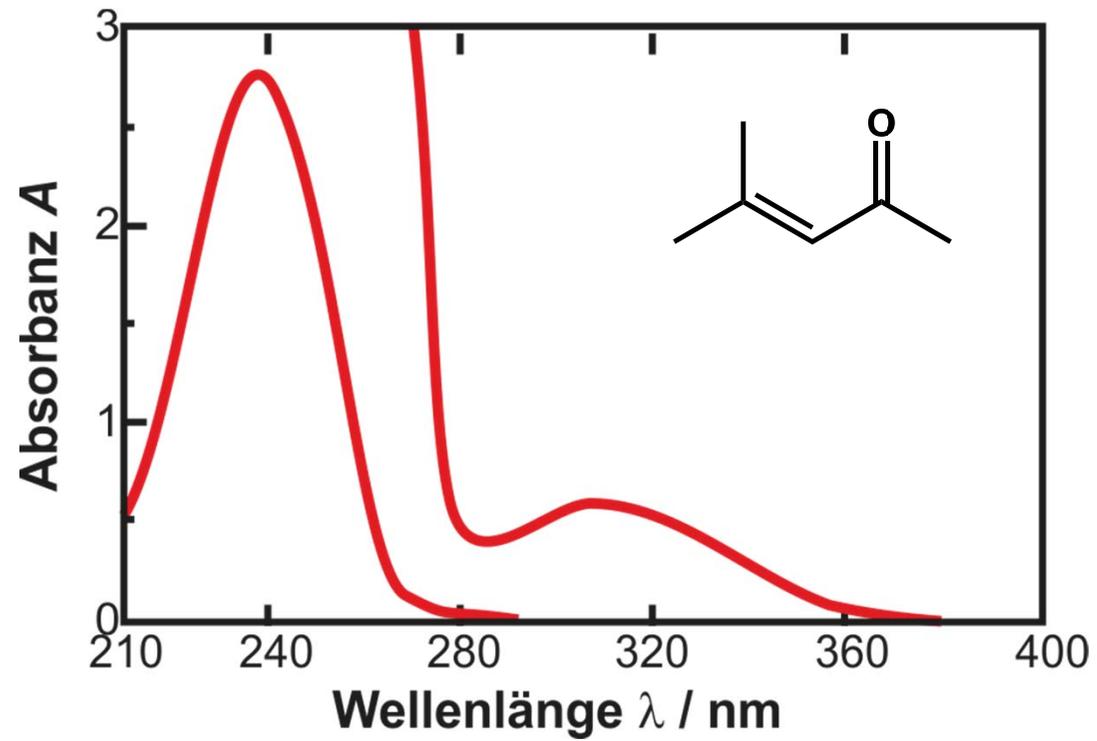
$$E(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d$$

# Terminologie

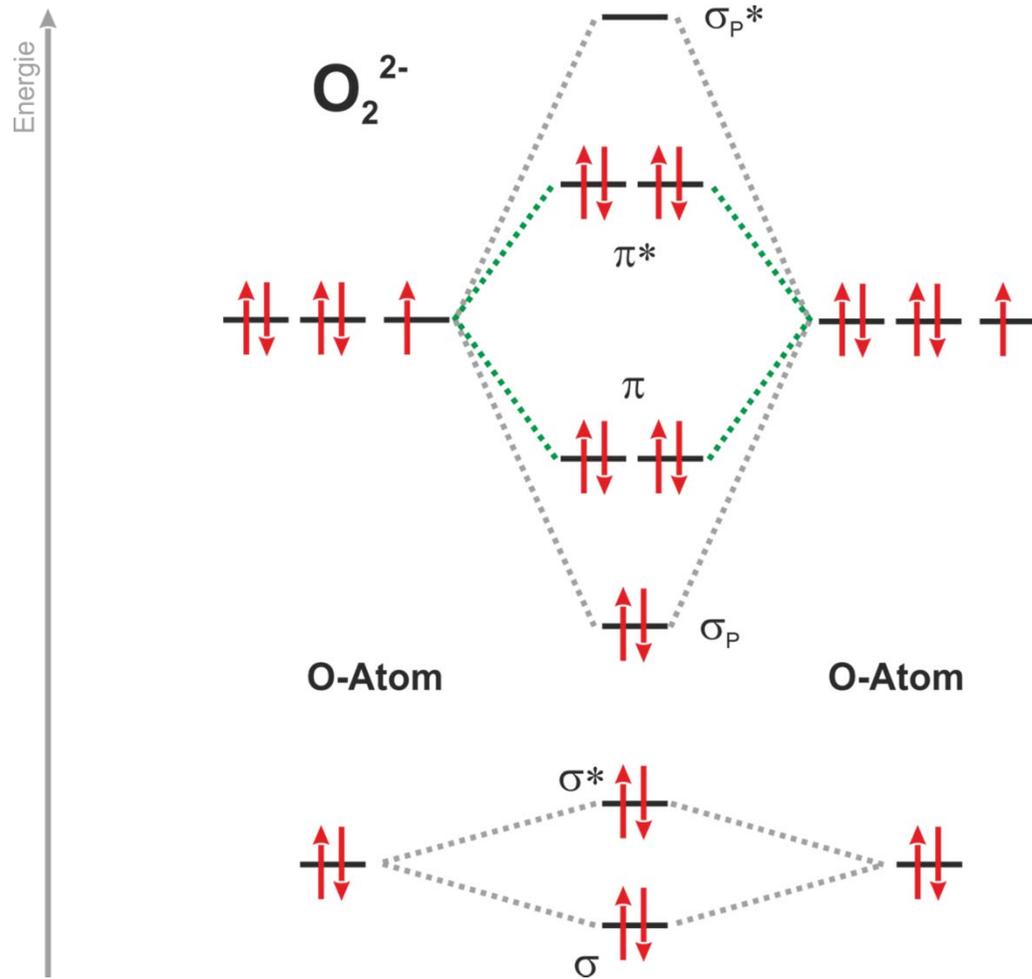
... zur Beschreibung von Veränderungen im Spektrum



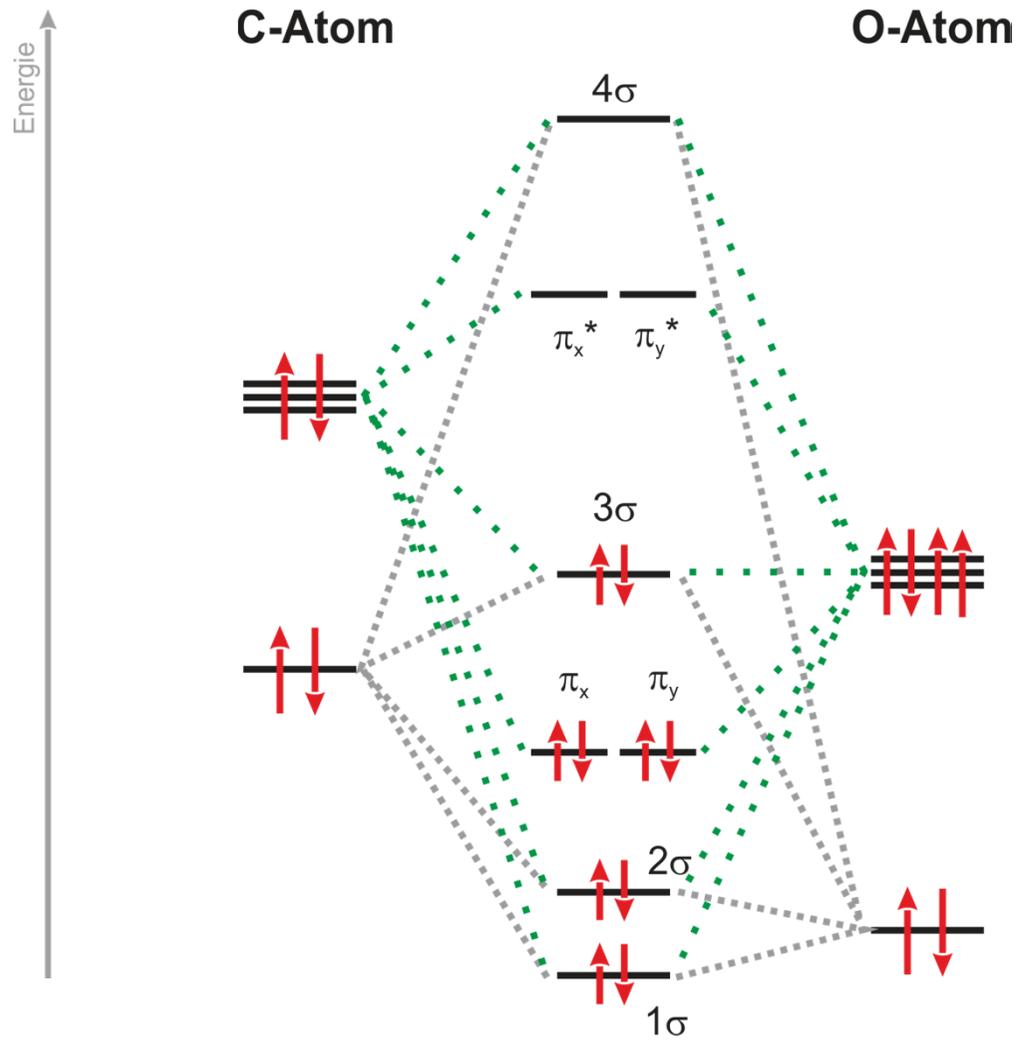
## Ein weiteres Beispielspektrum



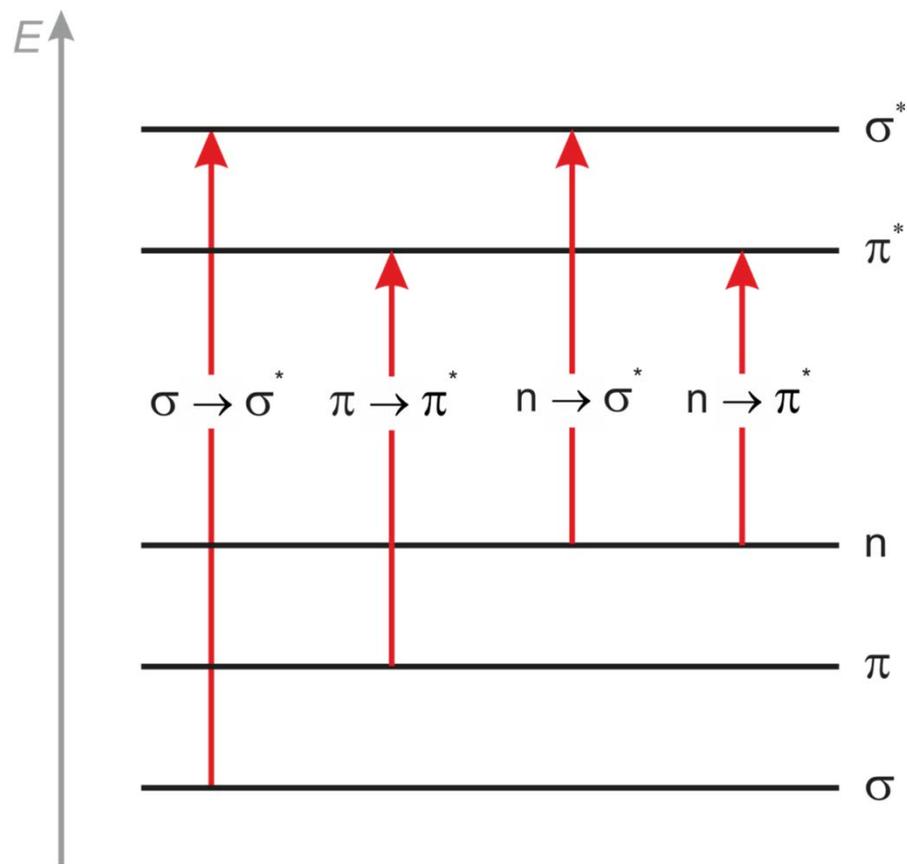
# Reminder: MO-Diagramm von $O_2^{2-}$



# Reminder: MO-Diagramm von CO



# Mögliche Übergänge



Grobe Einordnung im Spektrum:

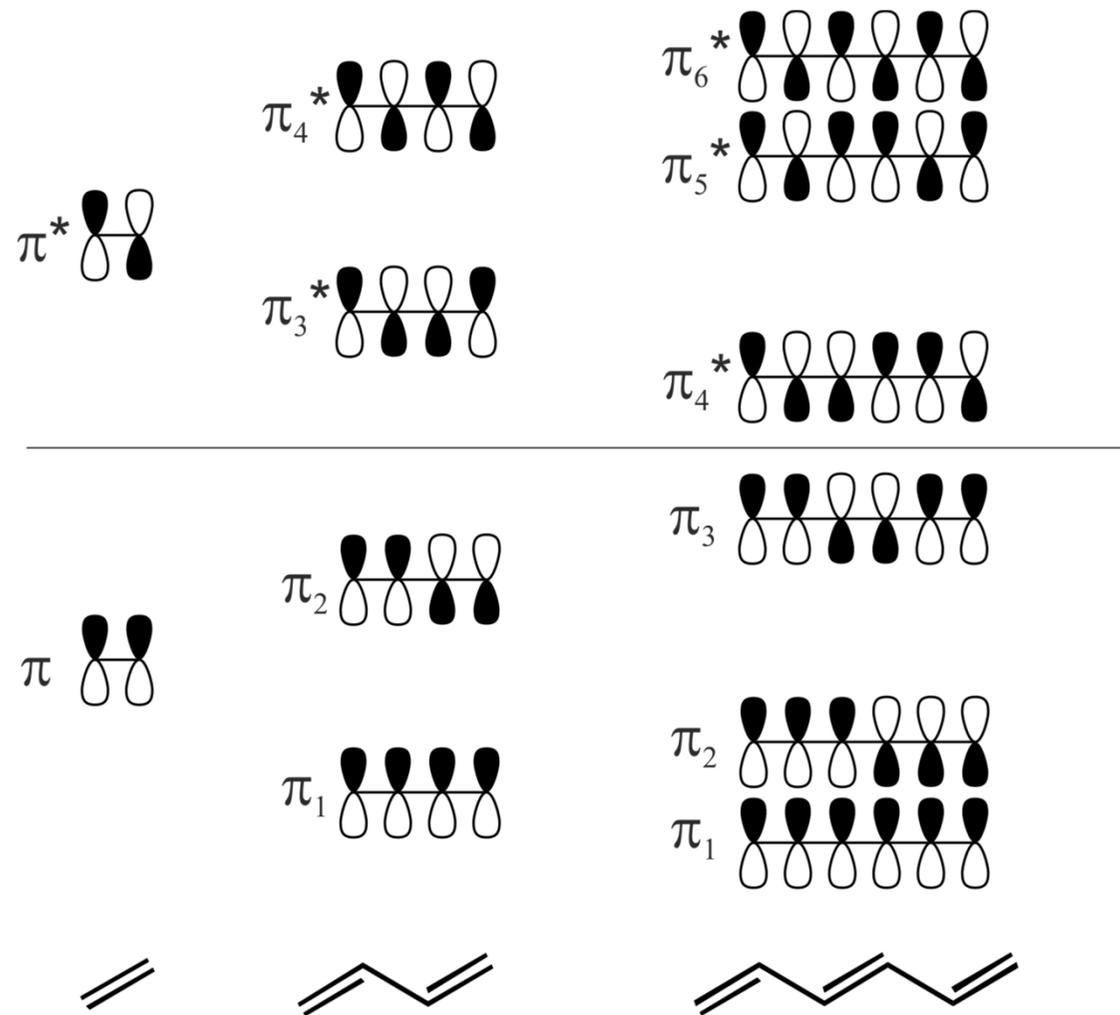
$\sigma \rightarrow \sigma^*$   $\lambda < 180 \text{ nm}$

$\pi \rightarrow \pi^*$   $\lambda > 200 \text{ nm}$

$n \rightarrow \pi^*$   $\lambda > 230\text{-}270 \text{ nm}$

$n \rightarrow \sigma^*$   $\lambda \sim 170\text{-}220 \text{ nm}$

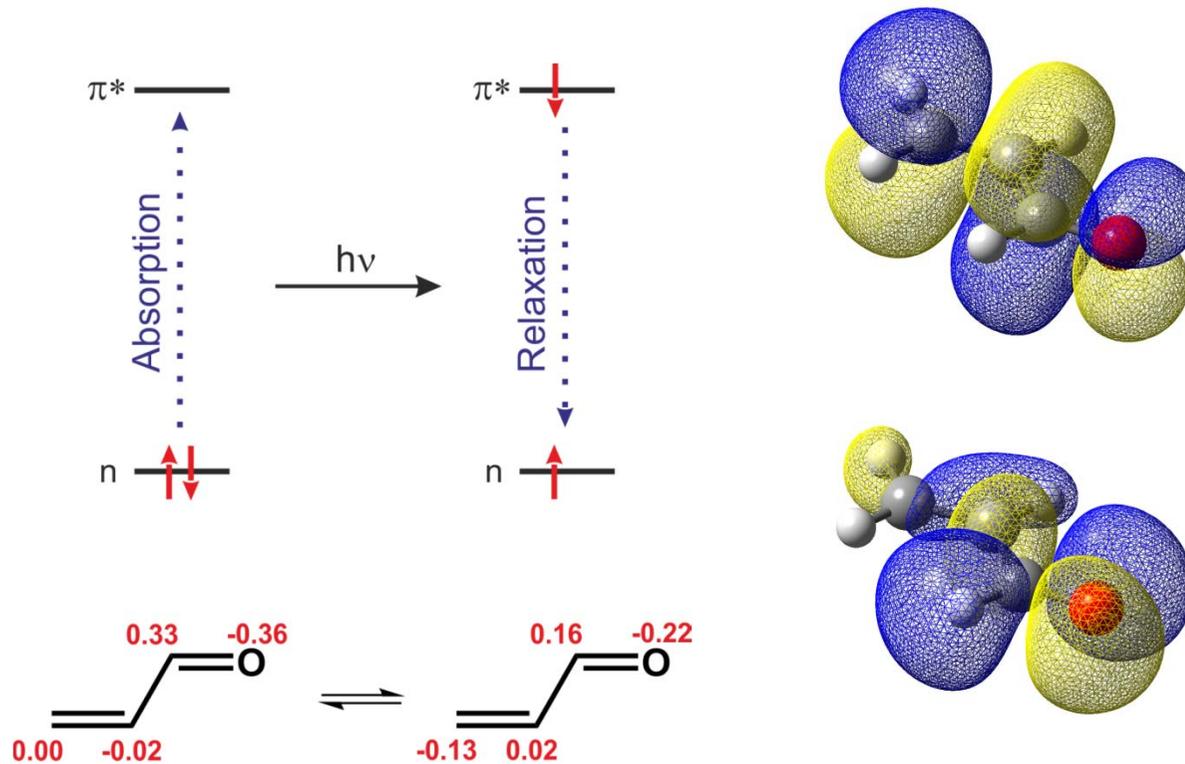
# Konjugierte $\pi$ -Systeme



Konjugation führt zur Verringerung der HOMO-LUMO-Energiedifferenz  
 ➤ Verschiebung von  $\lambda_{\max}$  zu höheren Wellenlängen (Rotverschiebung)

# So viele mögliche Übergänge – und welche sehen wir davon?

Die **Intensität** einer UV/Vis-Bande hängt entscheidend von der Differenz der Ladungsverteilungen von Grundzustand und angeregtem Zustand (dem Übergangsdipolmoment) ab.

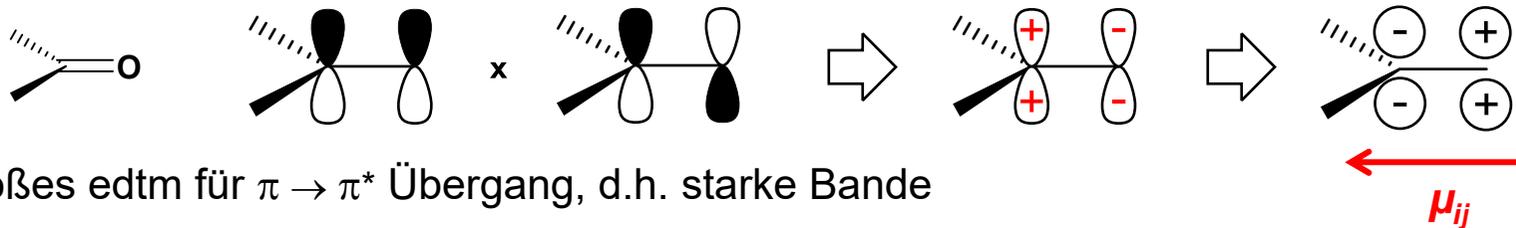


Quantenmechanisch: Dipolstärke  $D$  bzw. Oszillatorstärke  $f$

# Qualitative Bestimmung des Übergangsdipolmoments (edtm)

- 1) Beteiligte MOs identifizieren
- 2) Multiplizieren der MOs und bestimmen des Produktorbitals
- 3) Vorzeichen invertieren um Elektronendichte in Ladungen zu konvertieren
- 4) Haben die Produktorbitale dipolaren Charakter?

$\pi \rightarrow \pi^*$  der C=O Gruppe



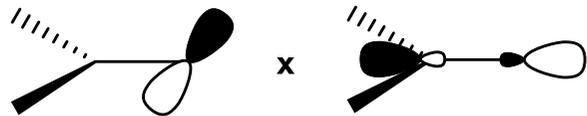
## Weitere Beispiele

### $n \rightarrow \pi^*$ der C=O Gruppe



Quadrupol, aber kein Dipol, d.h. verbotener Übergang

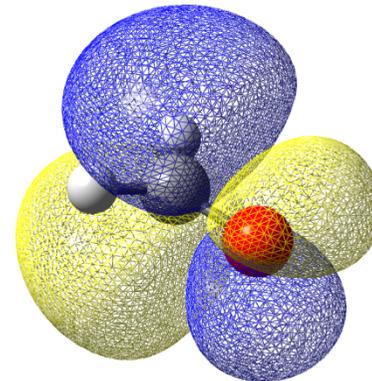
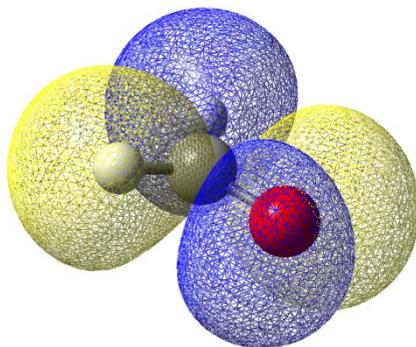
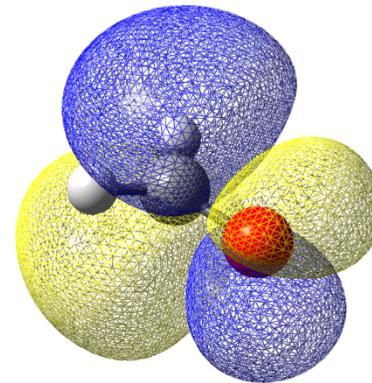
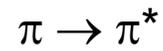
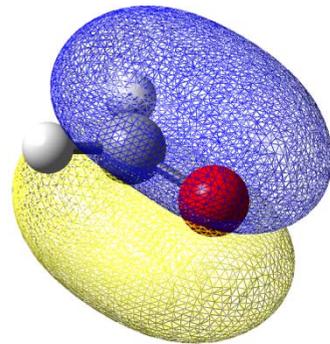
### $n \rightarrow \sigma^*$ der C=O Gruppe



- Produkt-MO nicht gleichmäßig um Sauerstoff und senkrecht zu C-O
- Aufteilung in schwachen Quadrupol und mittleren Dipol  $\rightarrow$  Erlaubter Übergang (mittlere Intensität)

# Quantenmechanische Auswahlregeln

- Symmetrie-Auswahlregel (Symmetrie-Verbot)  
... bezieht sich auf Symmetriebeziehung der am Übergang beteiligten MO

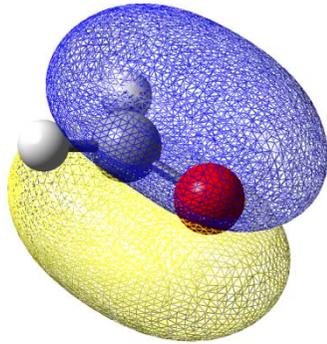


# Quantenmechanische Auswahlregeln

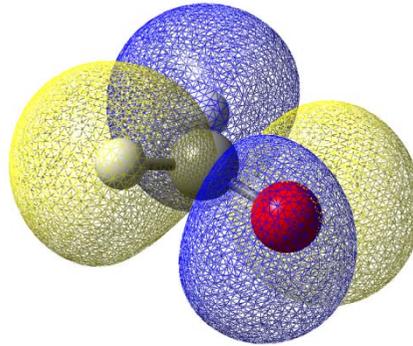
---

- Symmetrie-Auswahlregel (Symmetrie-Verbot)  
... bezieht sich auf Symmetriebeziehung der am Übergang beteiligten MO
- Spin-Auswahlregel (Spin-Verbot)  
Damit ein Übergang erlaubt ist, darf sich der Gesamtspin bzw. die Multiplizität des Systems nicht ändern ( $\Delta S = 0$ ,  $\Delta M = 0$ )

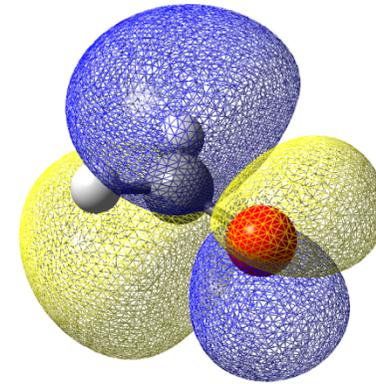
# Quantenmechanische Auswahlregeln



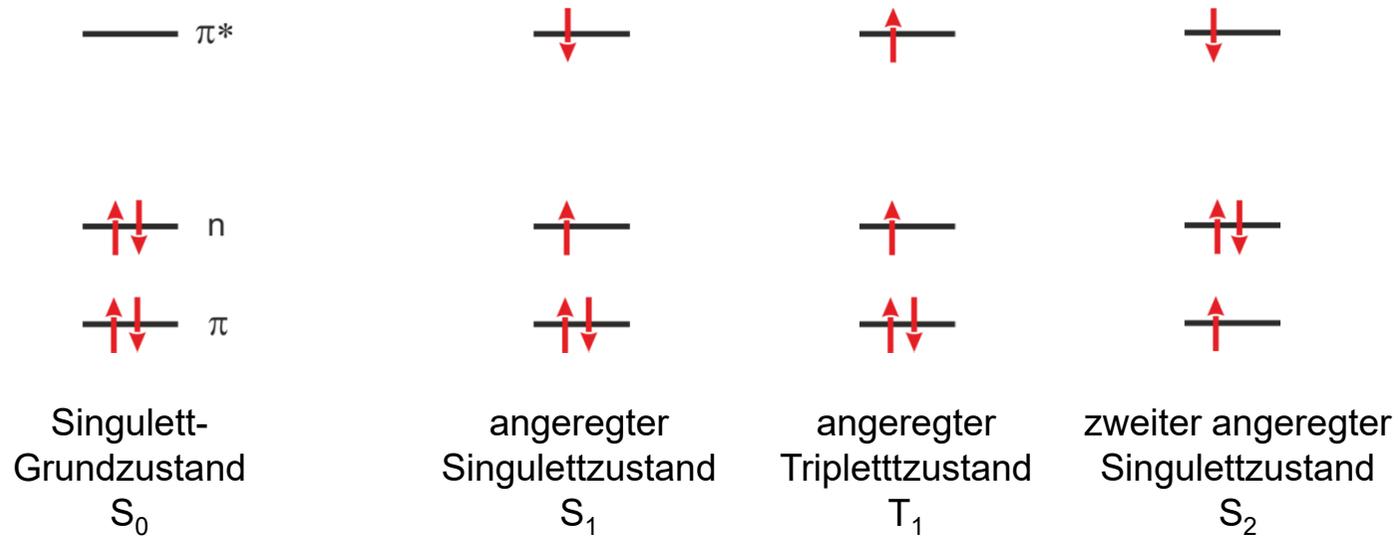
$\pi$



n (HOMO)

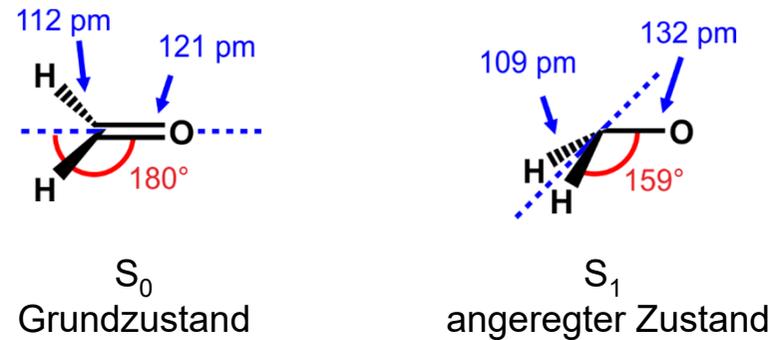


$\pi^*$  (LUMO)



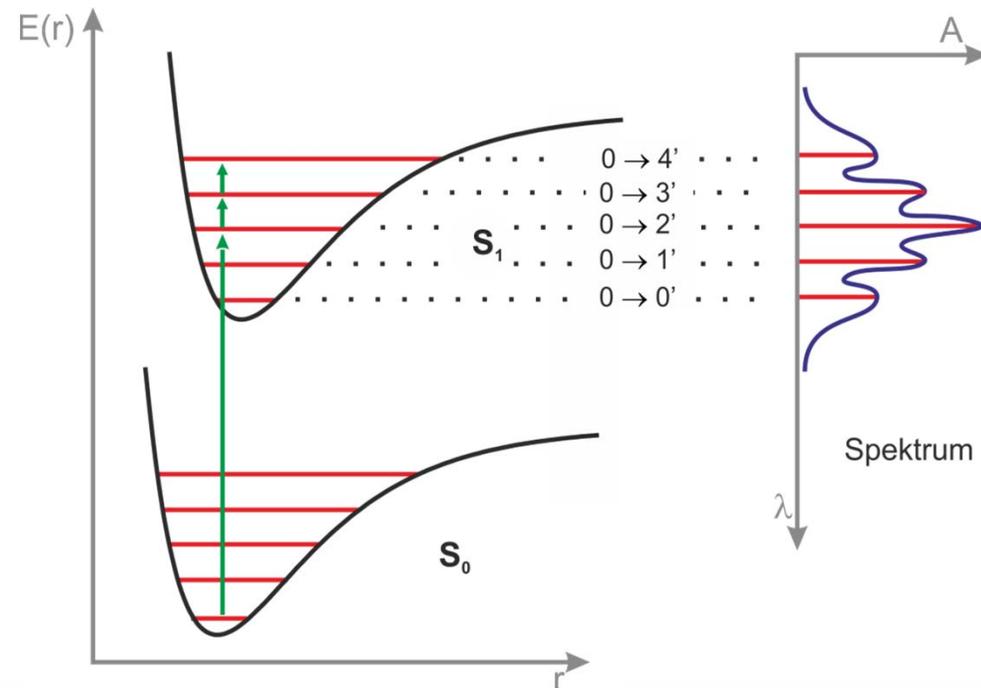
# Franck-Condon-Prinzip

- Elektronische Anregung resultiert oft in Änderung der Geometrie (Bindungslänge, -winkel)



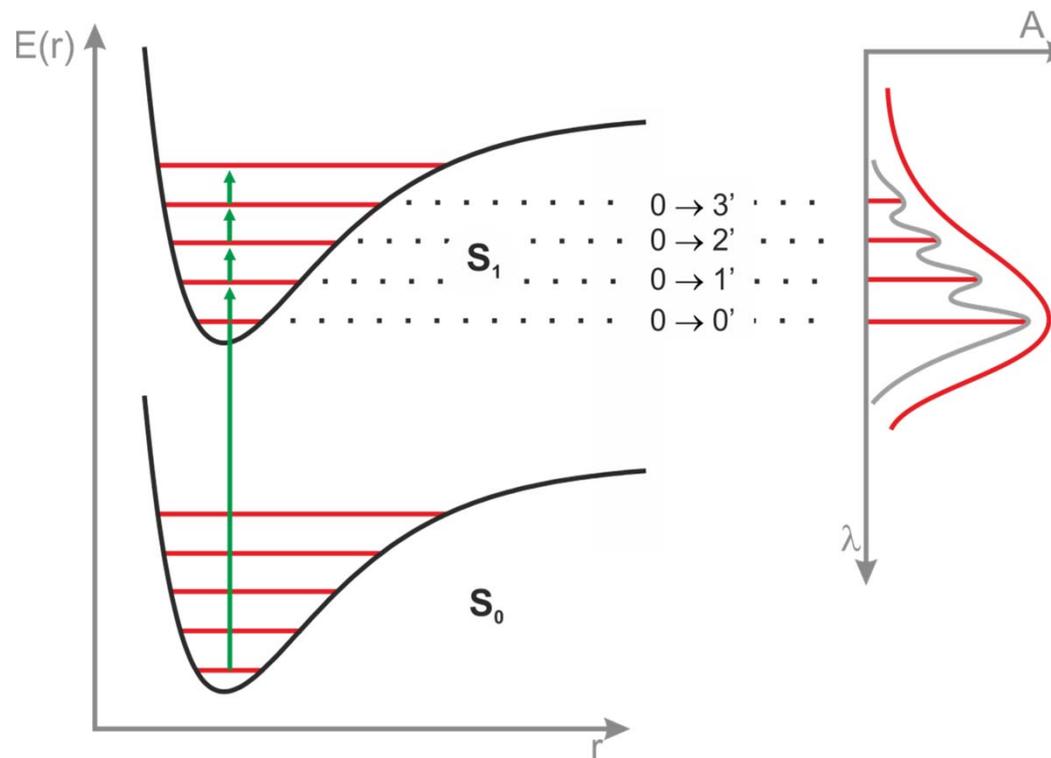
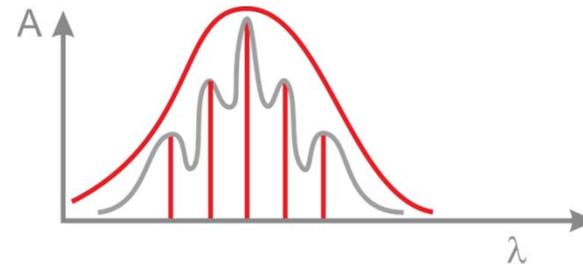
- Potentialenergie eines zweiatomigen Moleküls im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand:

- Frank-Condon-Prinzip:** Übergangswahrscheinlichkeit am größten für den Übergang, bei dem alle geometrischen Parameter unverändert bleiben.

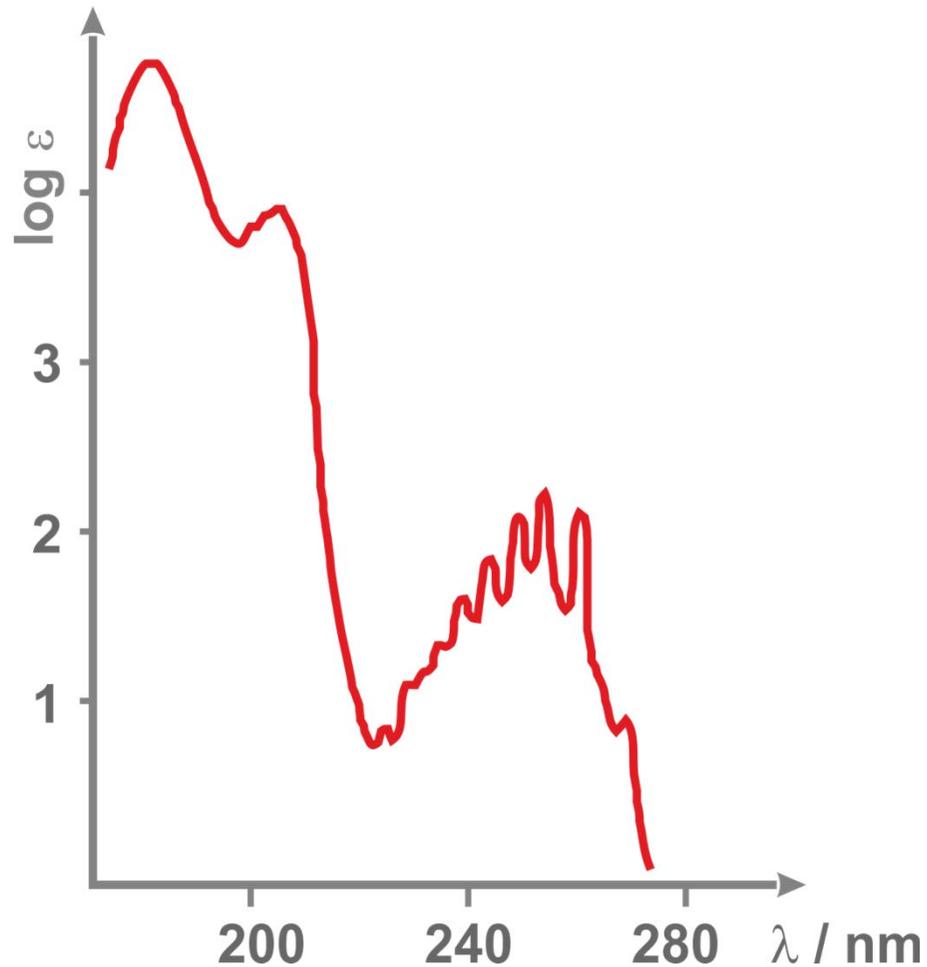


# Franck-Condon-Prinzip

- Lage der Potentialkurven zueinander bestimmt die Form der Absorptionsbande

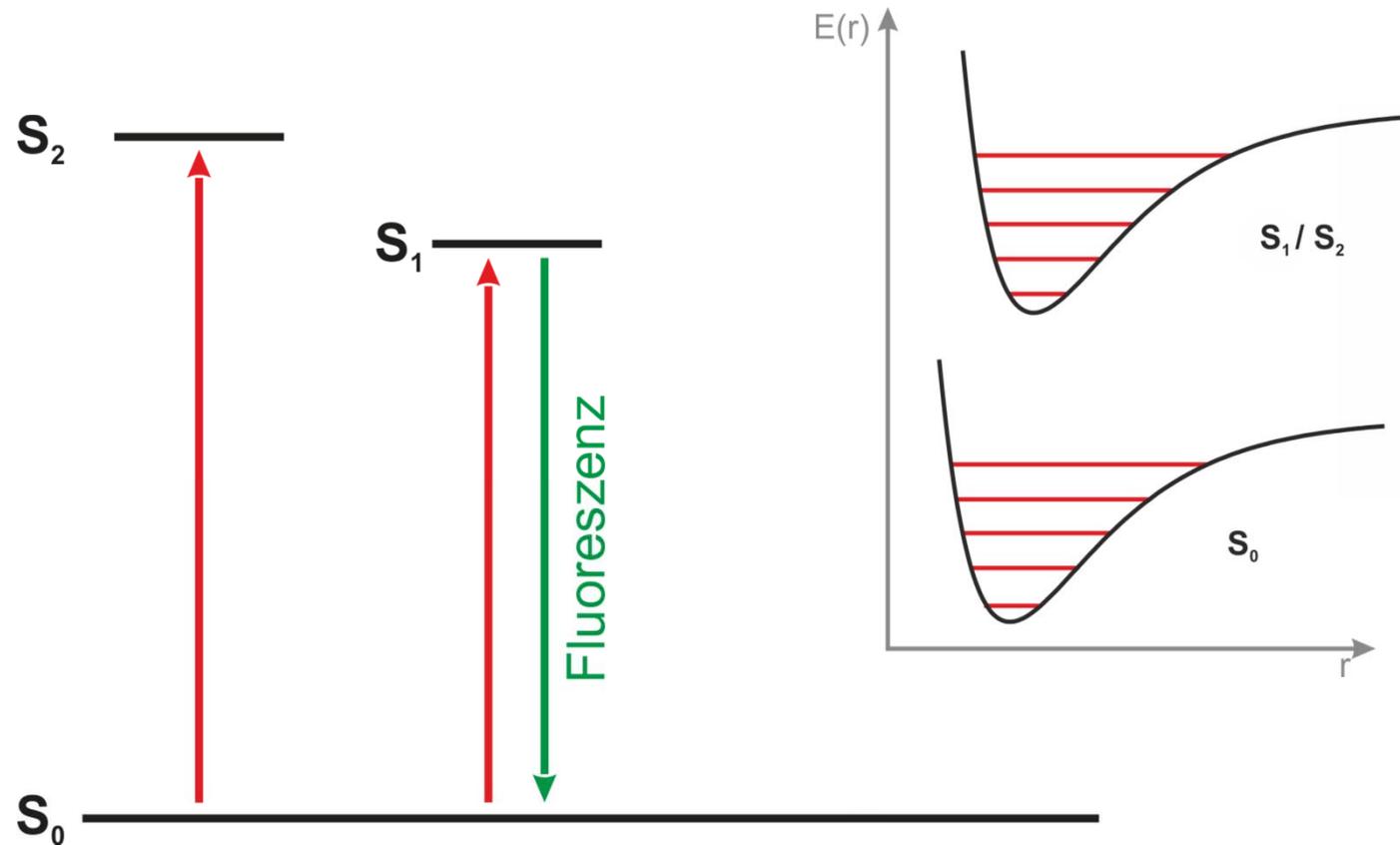


# UV/vis Spektrum von Benzol



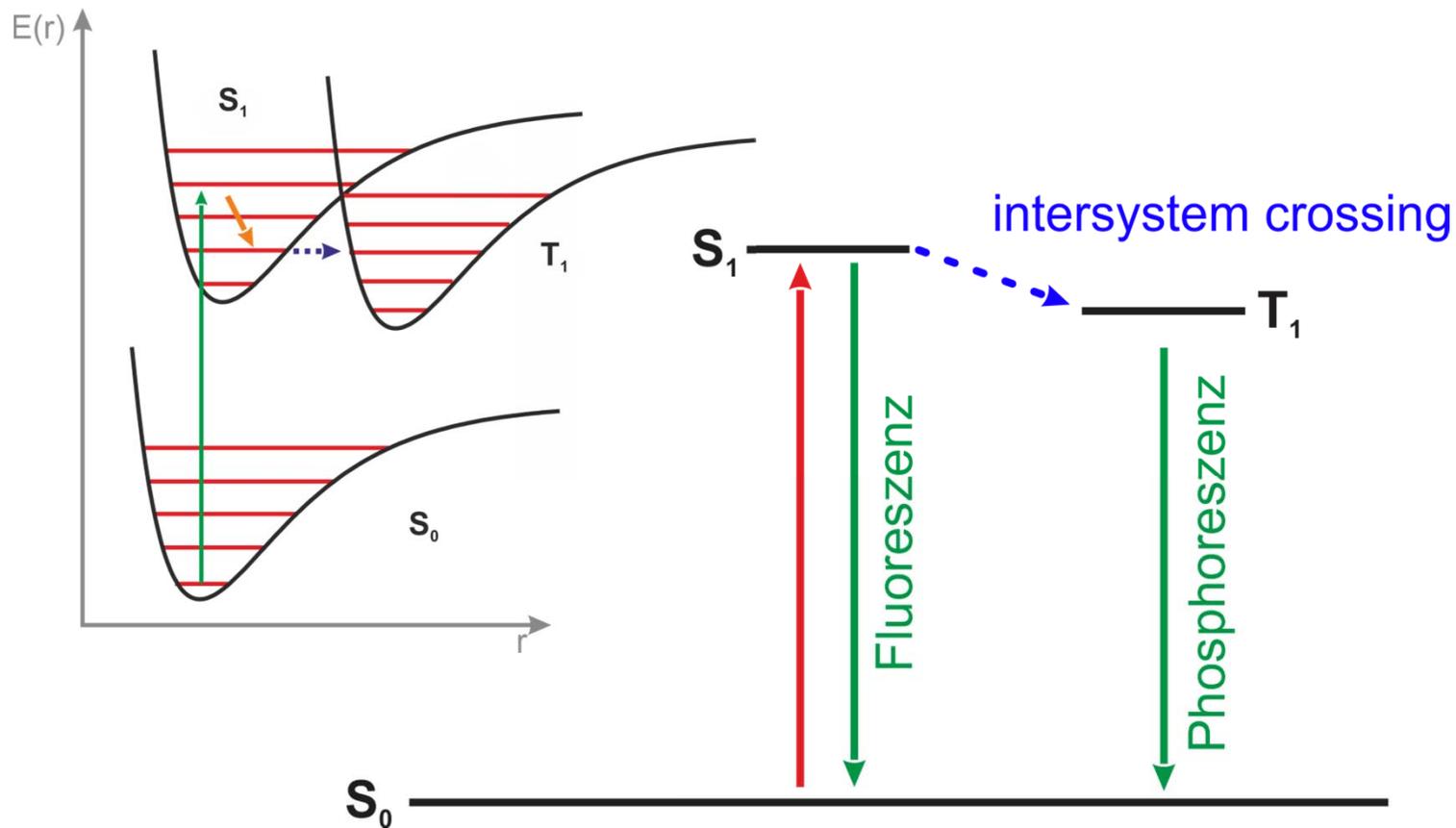
Manchmal können Schwingungsfeinstrukturen in den Spektren organischer Verbindungen sogar aufgelöst werden und damit Informationen über den elektronisch angeregten Zustand gewonnen werden.

# Relaxationsprozesse: Jablonski-Schema



- Auswahlregeln sagen, dass  $S_0 \rightarrow S_1$  *spin erlaubt* sei,  $S_0 \rightarrow T_1$  aber nicht.
- Spinverboten heißt aber nur, dass ein Übergang mit wesentlich geringerer Wahrscheinlichkeit stattfindet

# Relaxationsprozesse: Jablonski-Schema



- $S_0 \rightarrow T_1$  findet meist nicht direkt statt, sondern durch „intersystem crossing“ ausgehend von  $S_1$

# Lage von Absorptionbanden

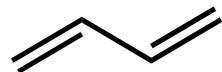
---

- Problem:

Von Struktur kann man selten auf die genaue Lage von Übergängen schließen bzw. von der Lage eines Übergangs alleine lässt sich nicht auf die Struktur schließen

- „Lösungen“:

(1) Empirisch entwickelte Inkrementsysteme



= 214 nm

+ 5 für jeden Alkylsubstituenten

+ 30 je weitere konjugierte Doppelbindung

+ -...

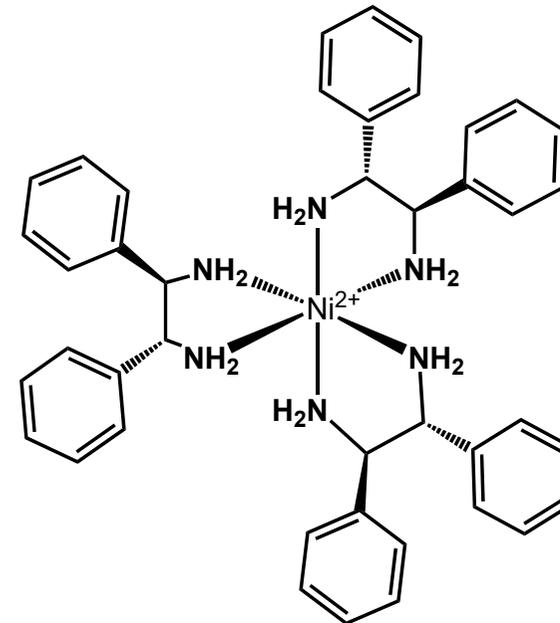
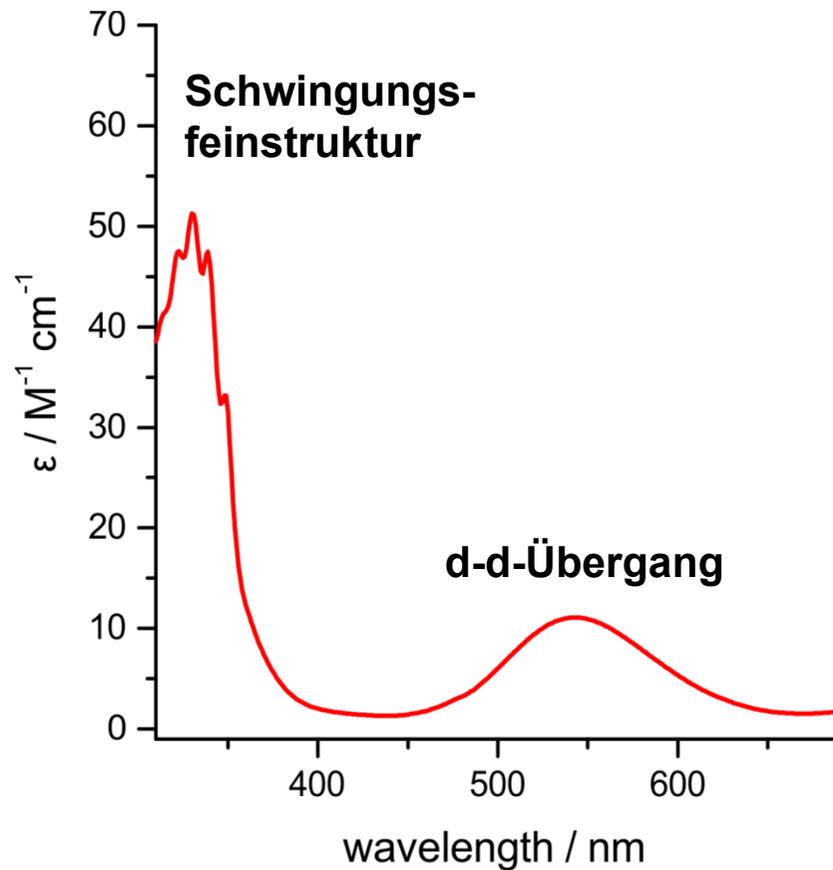
(2) Chromophore

... absorbieren oft in typischen Wellenlängenbereichen

Beispiele: -NO<sub>2</sub>, -N=N-, **Metallionen** (d-d-Übergänge), **Peptid-Bindungen**, ...

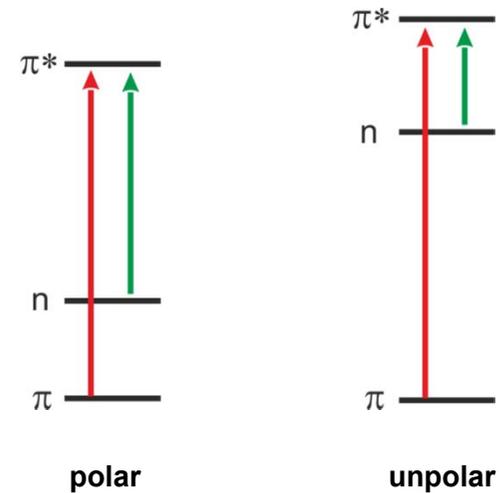
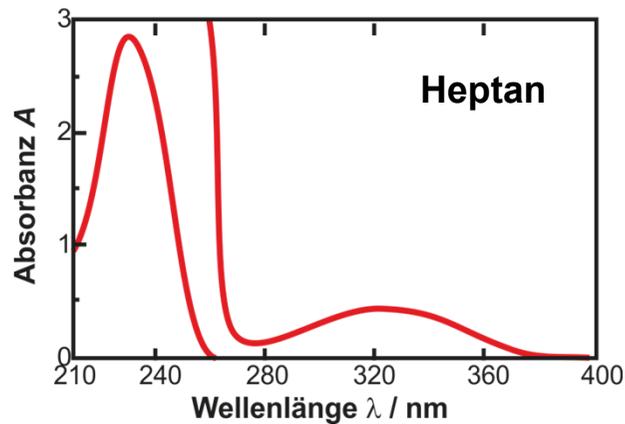
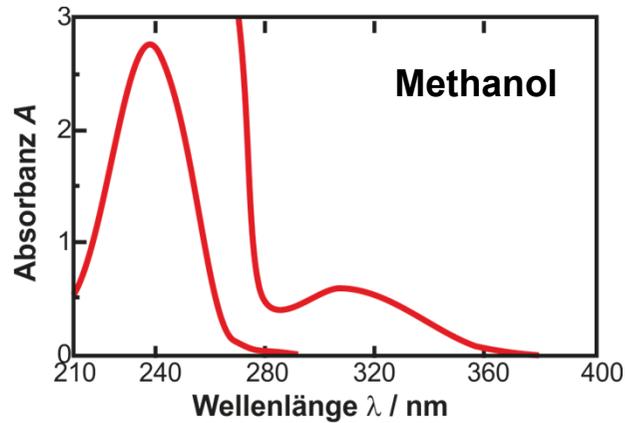
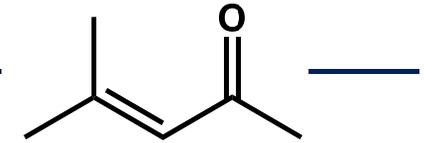
# UV/vis Spektrum eines Metallkomplexes

C. Merten et al. *Inorg. Chem.* **43** (2014) 3177-3182



**Achtung:** Reine d-d-Übergänge sind nach weiteren quantenmechanisch begründeten Verboten (Paritätsverbot, Laporte-Verbot) nicht erlaubt. Durch Schwingungen der Liganden gegen das Metallzentrum werden die Auswahlregeln kurzzeitig aufgehoben. (→ Anorganik-Vorlesung)

# Lösungsmittelabhängigkeit: 4-Methyl-3-penten-2-on



## Übergang polar → unpolar

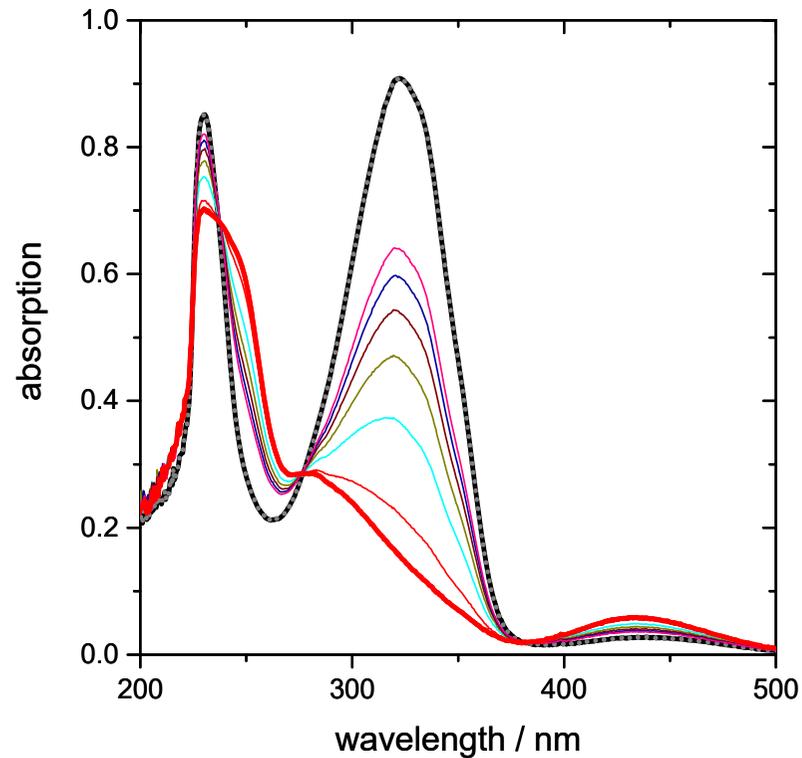
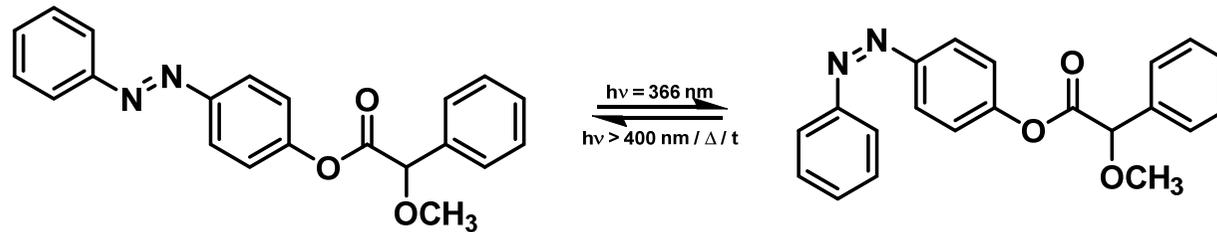
- Anhebung von n- und  $\pi^*$ -Orbital
- n-Orbital wird stärker angehoben
- Abstand  $\pi \rightarrow \pi^*$  wird größer ➤ **Blau**verschiebung
- Abstand  $n \rightarrow \pi^*$  wird kleiner ➤ **Rot**verschiebung

# Zusammenfassung

---

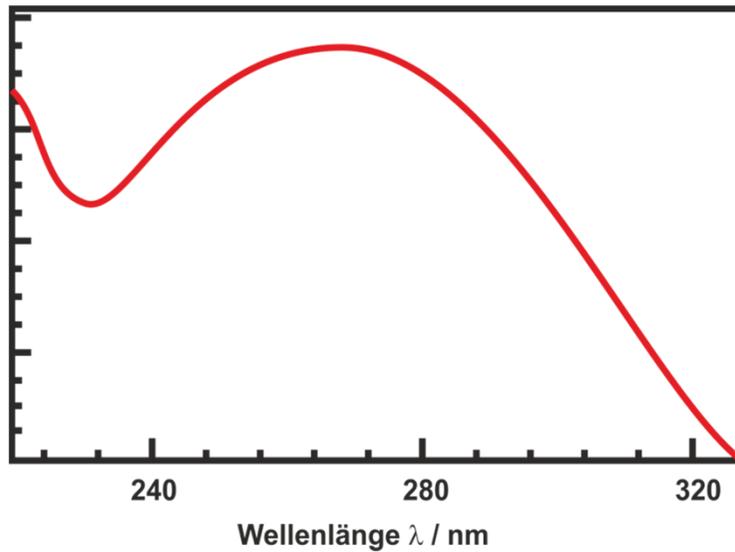
- Elektronische Übergänge allein nicht ausreichend um Struktur zu charakterisieren
- Anwendungen von UV/vis-Spektroskopie
  - Quantitative Analyse, Titrationsen
  - Reinheitsprüfung
  - Spurenanalytik
  - Detektoren in Chromatographie
  - Reaktionskinetiken
  - Photochemie
  - Biochemie: Strukturveränderungen in Peptiden

# Anwendung: Verfolgen von Schaltprozessen



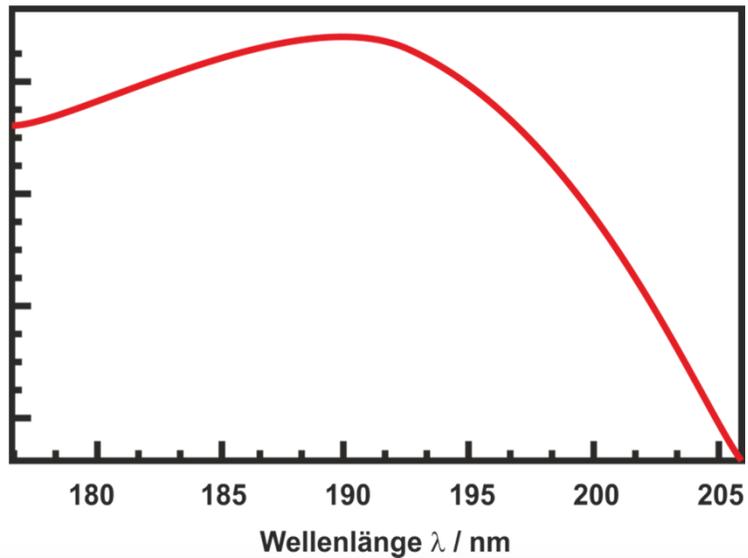
- Azobenzol-Derivate können durch Licht der Wellenlänge 365 nm von trans (schwarz) nach cis (rot) geschaltet werden.
- Durch Licht höherer Wellenlänge, Temperatur oder schlicht über die Zeit schalten sie zurück in die trans-Konformation

# Übung



***Welches Spektrum gehört zu den Substanzen und warum?***

Cycloheptatrien (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)



1-Methyl-Cyclohexen (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>)