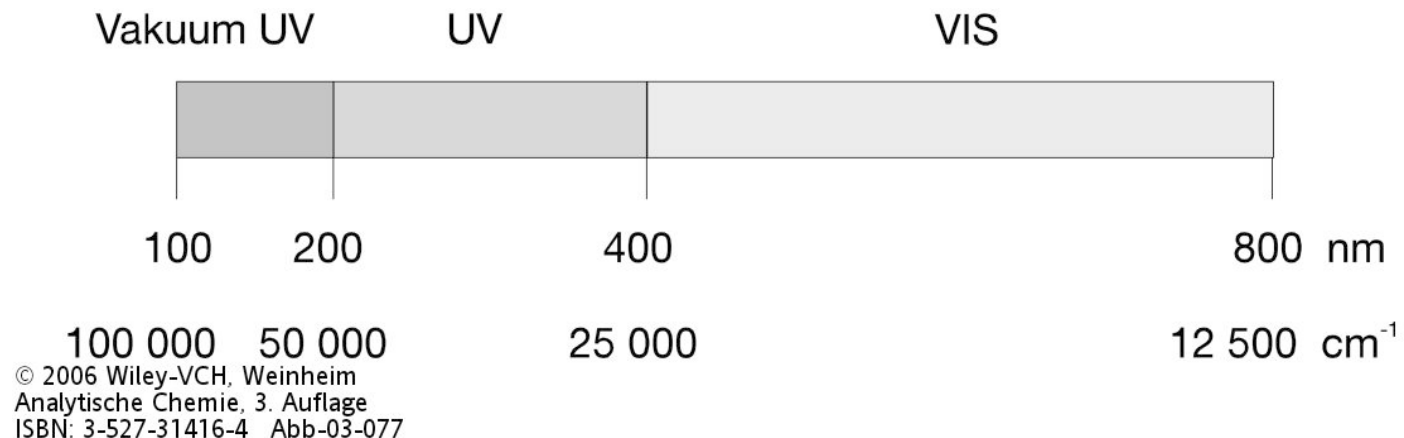


UV-Vis

Elektronenübergänge

- Durch Absorption ultravioletter oder sichtbarer Strahlung werden Übergänge der Valenzelektronen von Atomen oder Molekülen angeregt



Farbe, Frequenz und Energie

Farbe	λ/nm	$\nu_M/10^{14} \text{ s}^{-1}$	E/kJmol^{-1}	Komplementärfarbe
VUV	10-200	15,0	598	-
UV	200-400	10,0	400	-
Violett	400-430	7,14	285	Gelb
Blau	430-490	6,38	254	Orange
Grün	490-560	5,66	226	Rot
Gelb	560-590	5,17	206	Violett
Orange	590-620	4,84	193	Blau
Rot	620-750	4,28	171	Grün

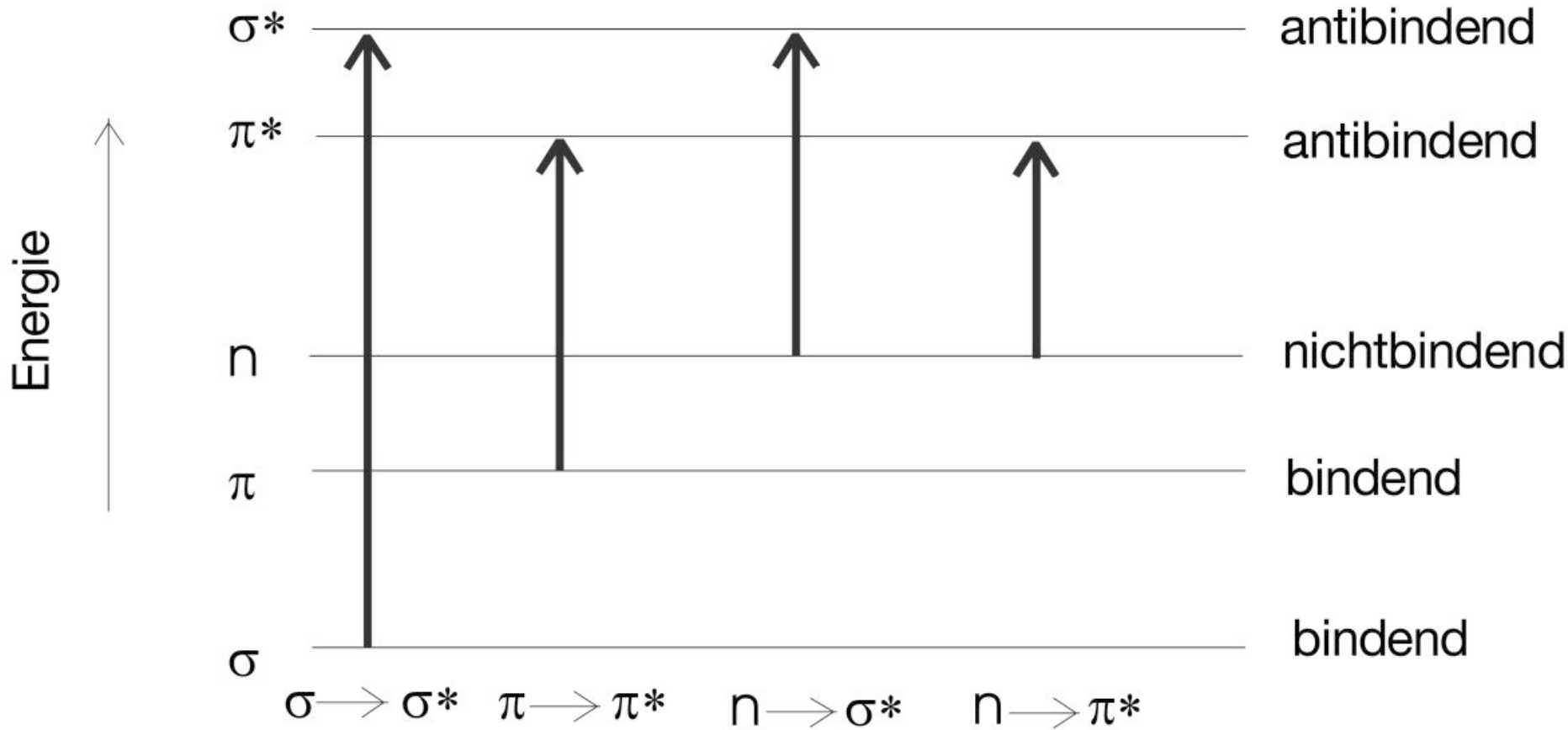
Farbwahrnehmung

- Moleküle in unserer Welt wechselwirken mit dem polychromatischen Sonnenlicht.
- Elektronen werden durch Absorption bestimmter Frequenzen auf energetisch höhere Orbitale angehoben.
- Das Streulicht erscheint in der Komplementärfarbe

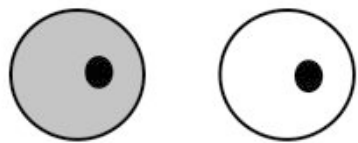
Farbwahrnehmung

- Die Farbempfindlichkeit des menschlichen Auges ist auf den sichtbaren Bereich beschränkt.
- Wir nehmen im allgemeinen die Komplementärfarbe einer absorbierten Farbe wahr.
- Ausnahme: Lichtzerlegung

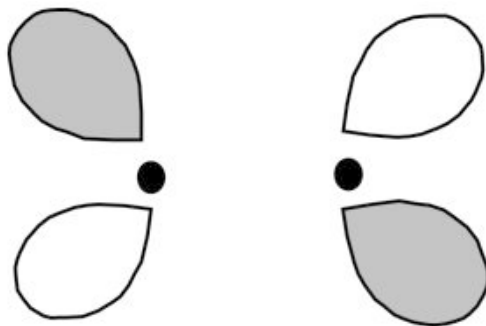
Elektronenübergänge



Elektronenübergänge



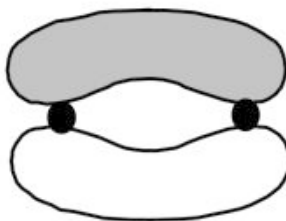
σ^*



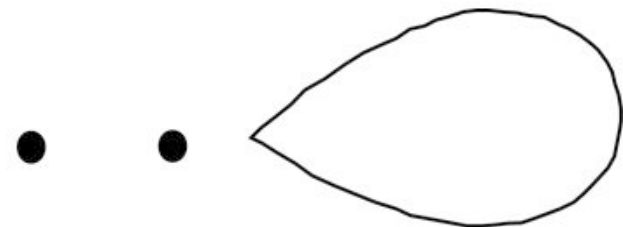
π^*



σ



π

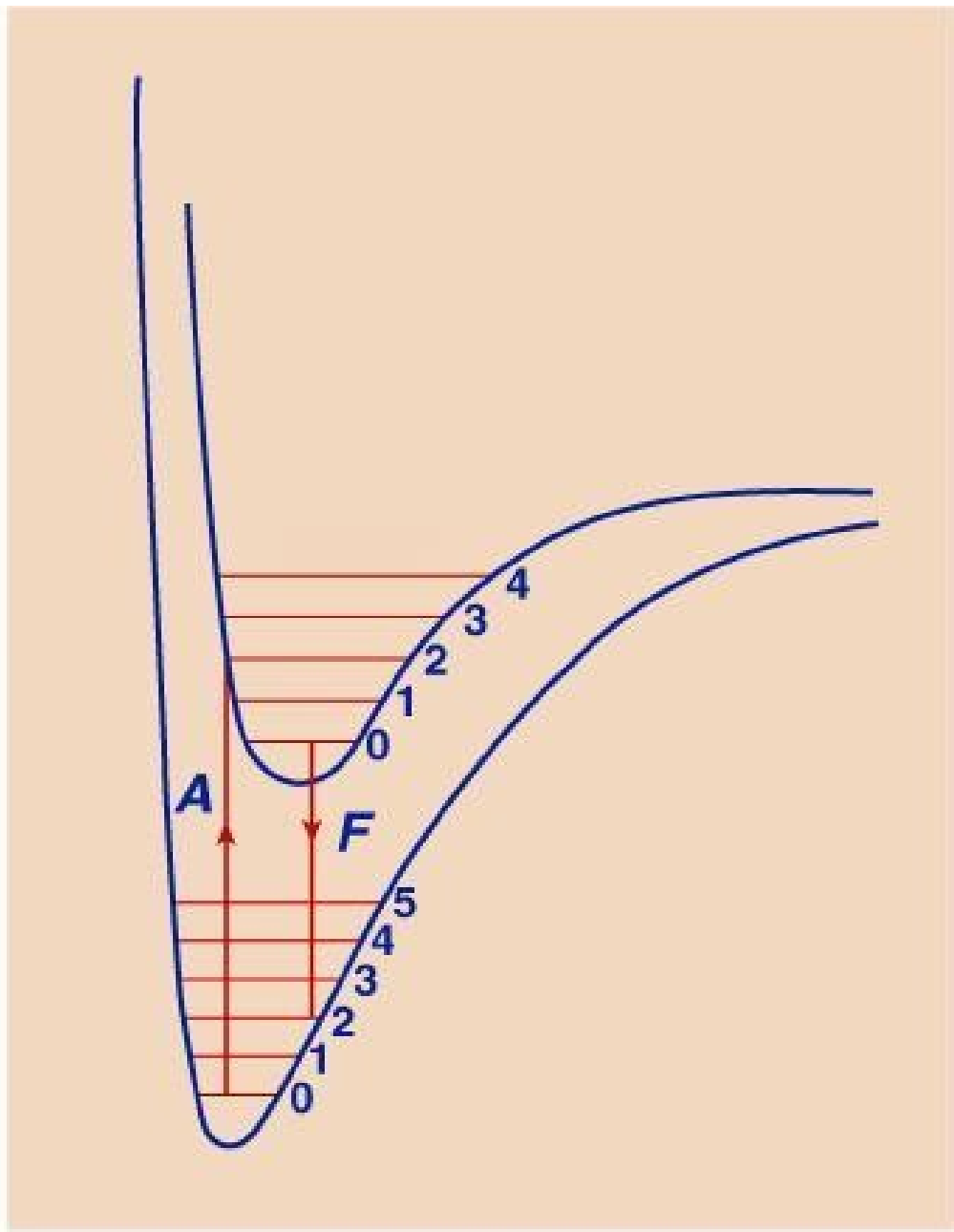


n

Frank-Condon-Prinzip

- Der elektronische Übergang ist schnell im Vergleich mit der Bewegung der Kerne (Molekül-Schwingung)
- Da die Gleichgewichtslagen der Potentialkurven von Grund- (S_0) und erstem angeregten Zustand (S_1) verschieden sind, resultiert immer auch eine Schwingungsanregung

Energy \uparrow



r_{xy} \rightarrow

Elektronenübergänge

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$: energiereich $\lambda \sim 150$ nm, führt auf nicht stabile Potentialkurven,
- $n \rightarrow \sigma^*$: $\lambda \sim 200$ nm, Übergang der freien Elektronenpaare von Heteroatomen, Absorption abhängig vom Atom und dem Substitutionsgrad

Lösungsmittelabsorption

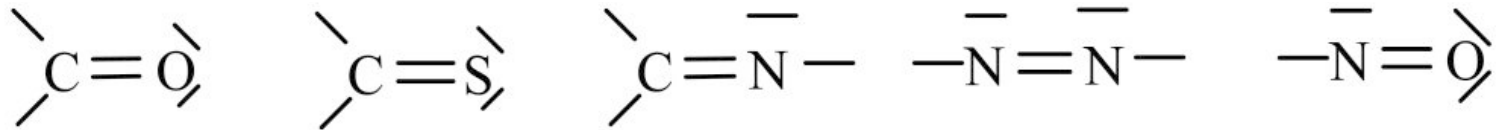
- Die $n \rightarrow \sigma^*$ Übergänge gängiger Lösungsmittel begrenzen deren Einsatz in der UV Messung; Durchlässigkeitsgrenzen[nm]
 - **Acetonitril 190**
 - **Wasser 185**
 - **Methanol 200**
 - **Ether 215**

Elektronenübergänge

- $n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$ sind die wichtigsten chromatographisch nutzbaren Übergänge.
- $\pi \rightarrow \pi^*$: isolierte C=C \sim 190 nm
- $n \rightarrow \pi^*$: C=N \sim 250 nm; C=O \sim 280 nm;
C=S 500 nm; N=N 350 nm
- Exakte Werte sind abhängig von Substitutionsgrad, Heteroatom und Lösungsmittel

Chromophore

- Die farbgebende (Doppelbindungs)Gruppe wird **Chromophor** genannt.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Analytische Chemie, 3. Auflage
ISBN: 3-527-31416-4 Abb-03-080

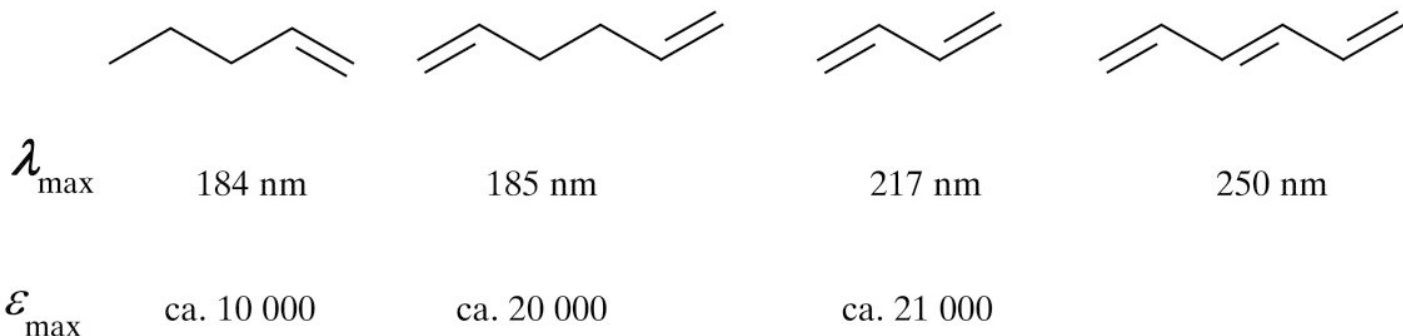
- Da der $n \rightarrow \pi^*$ ein quantenmechanisch verbotener Übergang ist, ist seine Intensität deutlich kleiner als die des $\pi \rightarrow \pi^*$

Auswahlregeln

- **Spinverbot:** Während eines Übergangs darf sich der Gesamtspin, bzw. die Multiplizität $M=2S+1$ nicht ändern.
- Singulett \rightarrow Singulett (erlaubt) Singulett \rightarrow Triplett (verboten)
- **Symmetrieverbot:** Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität sind verboten (Regel von Laporte)
- z.B. bei zentrosymmetrischen Molekülen:
- gerade \rightarrow ungerade / ungerade \rightarrow gerade (erlaubt)
- gerade \rightarrow gerade / ungerade \rightarrow ungerade (verboten)
- g/u: gerade/ungerade bzgl. Inversion durch das Inversionszentrum des Moleküls
- **Überlappungsverbot:** Elektronenübergänge zwischen Orbitalen, die sich nicht oder nur wenig überlappen sind verboten!
- Beachte: *Die Symmetrie kann durch Kernbewegungen erniedrigt werden, wodurch symmetrieverbotene Übergänge zu beobachten sind.*

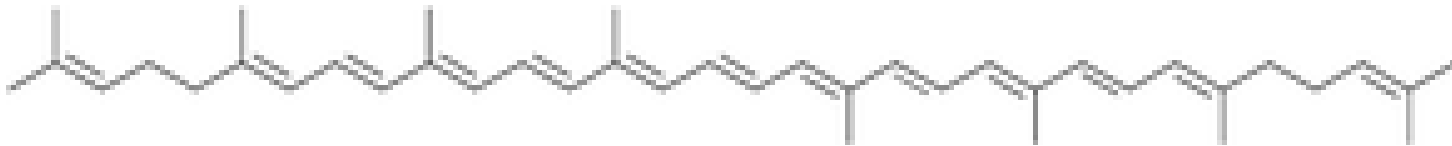
Chromophore

- Konjugation mehrerer π -Systeme führt zur signifikanten Absenkung der Absorptionsenergie \rightarrow Anhebung der Absorptionswellenlänge



Konjugationseffekte

- Ab einer Konjugation von 7 Doppelbindungen wird die Verbindung farbig.
- Lycopin, Farbstoff der Tomate



Definitionen

- Bathochromer Effekt: Rotverschiebung
- Hypsochromer Effekt: Blauverschiebung
- Auxochrom: Chromophorerweiterung
- Hyperchromer Effekt:
Absorptionsverstärkung
- Hypochromer Effekt:
Absorptionserniedrigung

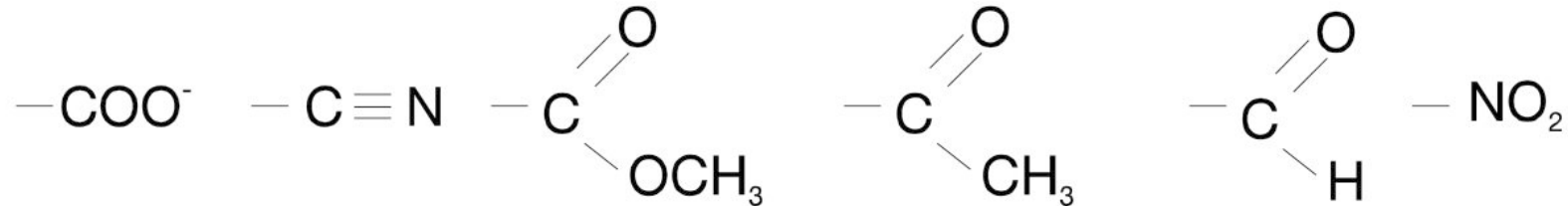
Auxochrome

- Auxochrome/Antiauxochrome sind funktionelle Gruppen mit **+M** oder **-M Effekt** in Konjugation zu einem π -System, die eine **Rotverschiebung (Bathochromie)** der Absorption bewirken.
- Besonders wirksam in Kombination:
push-pull-effect

Auxochrome

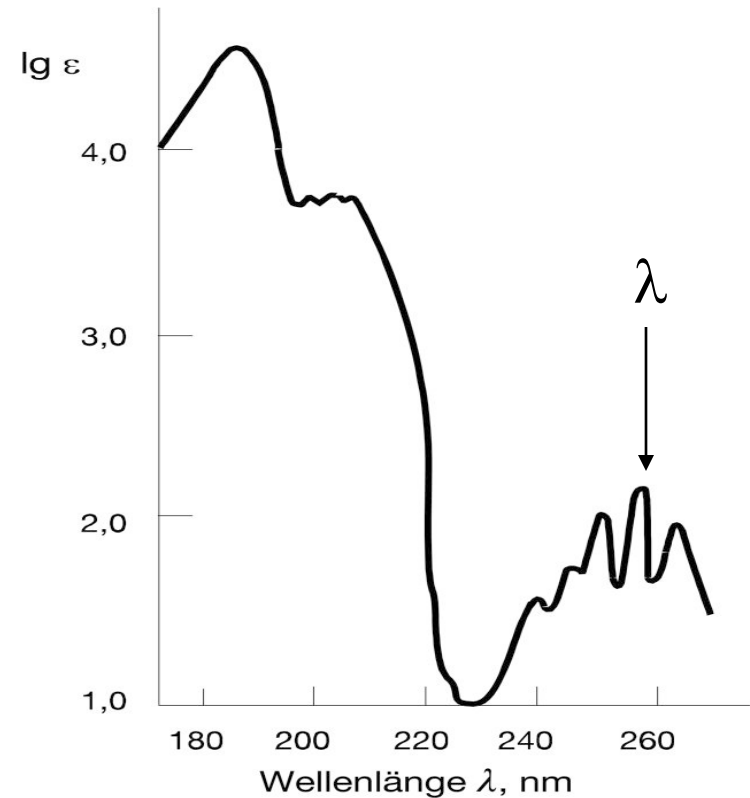


Antiauxochrome



Auxochromie am Benzol

- -H 254
- -CH₃ 261
- -Cl 265
- -OH 270
- -O⁻ 287
- -CN 271
- NH₂ 280



Auxochromie am Benzol

- Sind +M und – M Substituenten in o/p Stellung am Ring positioniert, kommt es zu besonders starken Rotverschiebungen
- p-Nitrophenolat erscheint gelb!

$$- \lambda_{\text{Abs}} = 400\text{nm}$$

Solvenseffekte

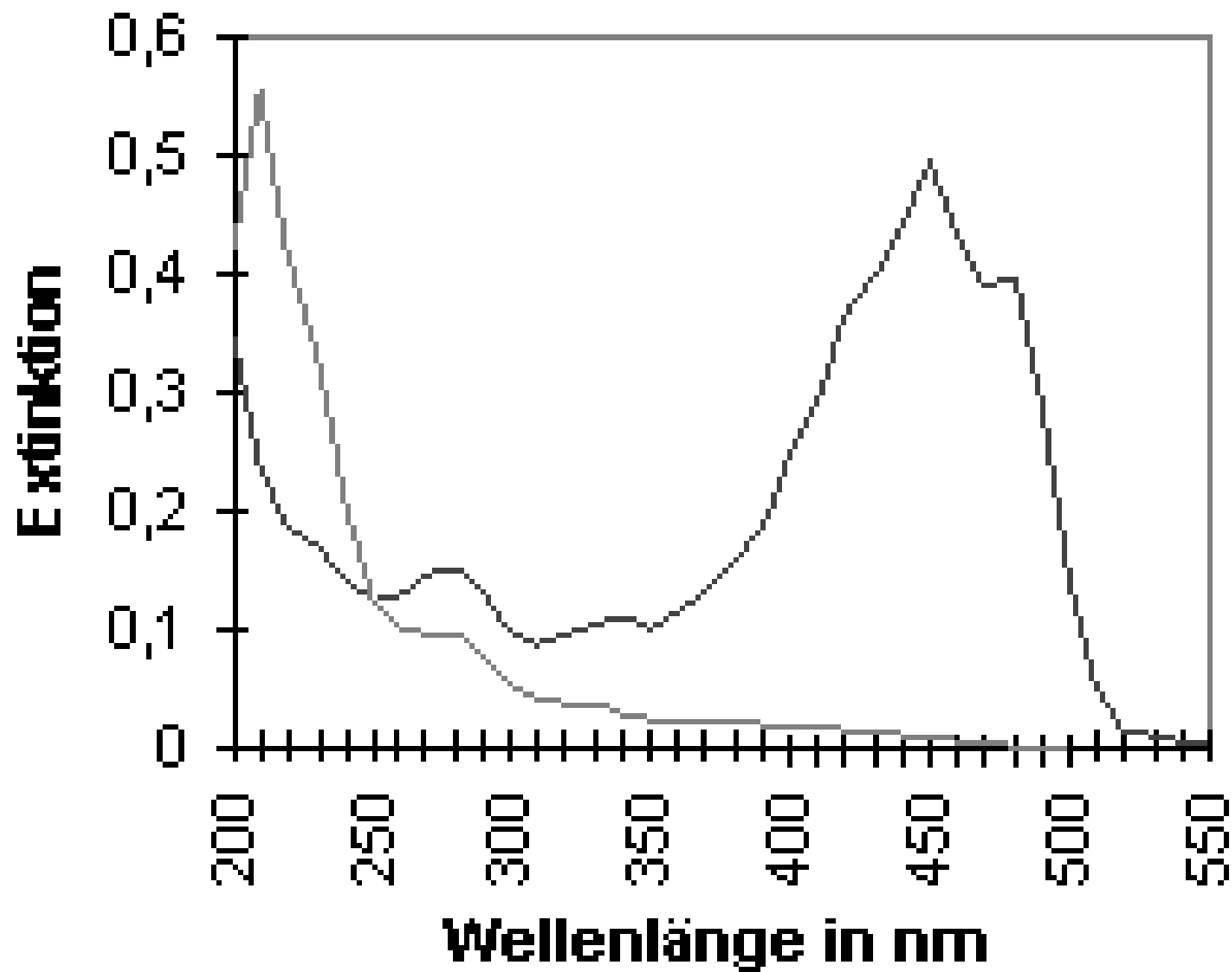
- Das Lösungsmittel hat deutlichen Einfluss auf die Absorptionswellenlänge.
- Da sich Grundzustand und angeregter Zustand in ihrer Polarität unterscheiden, werden beide durch Lösungsmittel unterschiedlich stabilisiert.

Solvenseffekte

- $\pi \rightarrow \pi^*$: Dipol-Dipol Wechselwirkung stabilisieren den meist polareren S_1 mehr als den Grundzustand. Mit polareren Solventien findet man eine Rotverschiebung
- $n \rightarrow \pi^*$: Weniger Wasserstoffbrückenbindungen möglich im S_1 . Daher Blauverschiebung (Hypsochromie) in polarprotischen Solventien.

UV-Spektrum

- Durch die gleichzeitige Anregung von Rotation und Schwingung sind die Spektren i.d.R. breitbandig und wenig differenziert.
- Durch direkten Spektrenvergleich können sich aber wichtige Strukturinformationen gewinnen lassen.



Inkrement-Verfahren

- Ausgehend von einem Grundchromophor mit einer definierten Absorption werden für denkbare Substitutionen Wellenlängen-Inkmente addiert.

Beispiel Inkrement-Verfahren

- Offenkettiges Dien 214nm
- Alkylsubstituent 5nm
- Zusätzliche konjug. Doppelbindung 30nm
- Auxochrome
 - O-acyl 0nm
 - O-alkyl 6nm
 - S-alkyl 30nm
 - Halogen 5nm
 - N-alkyl₂ 60nm

Inkrement-Verfahren

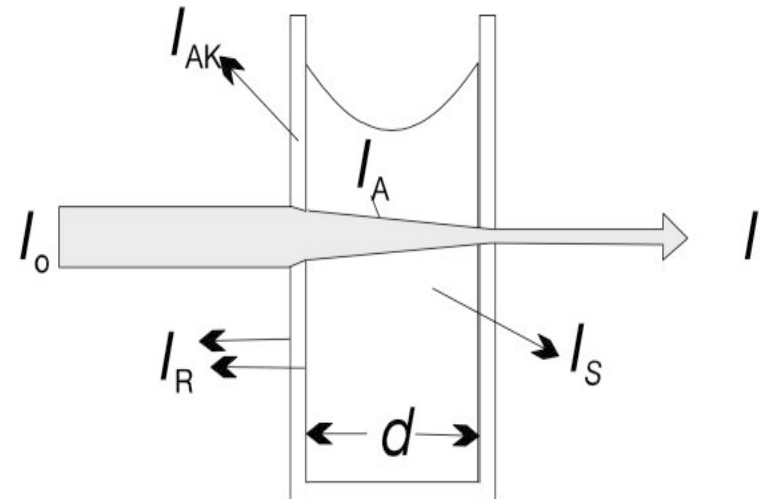
- Tabellierte Inkremente für alle wichtigen Stoffgruppen findet man in den gängigen Nachschlagwerken und UV-Atlanten.

Quantifizierung

- Häufigstes Einsatzgebiet der UV-Spektroskopie ist nicht die qualitative sondern die quantitative Analyse.
- Messung der Absorption in einem geeigneten Maximum sind mit der Konzentration des Analyten korrelierbar.

Lambert-Beer-Gesetz

- Lichtdurchgang I_0 durch eine gefüllte Küvette:
 - Reflexion
 - Streuung
 - Absorption Analyt
 - Absorption Küvette



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Analytische Chemie, 3. Auflage
ISBN: 3-527-31416-4 Abb-03-087

Lambert-Beer-Gesetz

- Die Anteile Reflexion, Streuung und die Absorption der Küvette können durch eine Leerwertmessung ermittelt werden.

Lambert-Beer-Gesetz

- Die Absorptionsintensität des Analyten wird dann definiert als:
- Transmission $T = I / I_0$ [in % x 100] Oder:
- Extinktion $E = \lg T^{-1} = \lg I_0 / I$
- Für $T = 100\%$ ($I \rightarrow I_0$) $\rightarrow E = 0$;
- $T = 0\%$ ($I \rightarrow 0$) $\rightarrow E \rightarrow \infty$

Lambert-Beer-Gesetz

- Es läßt sich zeigen, dass bei verdünnten Lösungen für den Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration gilt:

$$\mathbf{E = \lg I_0 / I = \varepsilon(\lambda) \cdot d \cdot c}$$

- c = Konzentration[mol/L]
- d = Schichtdicke [cm]
- $\varepsilon(\lambda)$ = Extinktionskoeffizient[L/mol cm]

$$-\frac{dI}{dx} = \alpha I$$

$$-\frac{dI}{I} = \alpha dx$$

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^d \alpha dx = \alpha \int_0^d dx$$

$$-(\ln I - \ln I_0) = \alpha(d - 0) = \alpha d$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha d = 2,3 \lg \frac{I_0}{I}$$

$$\alpha \sim c \rightarrow \alpha = \varepsilon \times c$$

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c d$$

Der Faktor 2,3 wird in ε einbezogen

Extinktionskoeffizient

- Der molare dekadische Extinktionskoeffizient $\epsilon(\lambda)$ ist eine von der Wellenlänge abhängige stoffspezifische Übergangskonstante.
- Niedrige Werte charakterisieren quantenmechanisch „verbotene“ Übergänge

Extinktionskoeffizienten

- Typische Werte liegen bei 10^4 - 10^5 für erlaubte und 10 - 10^2 für verbotene Übergänge:
- Benzol:
 - $\lambda_{\max} = 204 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} = 7900$
 - $\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} = 200$

Lambert-Beer-Gesetz

- Die lineare Funktion $E = f(c)$ eignet sich in der Praxis vorzüglich für Kalibrierungen.
- Bei bekanntem Spektrum wird der Bereich mit dem geeignetsten Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$ ausgewählt.
- Mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes kann man aus gemessenen Extinktionswerten auf die Konzentration eines Analyten schließen

Abweichung von der Linearität

- Zu konzentrierte Lösungen $> 0,01\text{M}$
- Analyten-Gleichgewichte mit dem Solvens
- Messung in Flanken von Banden bei (real) polyfrequenter Strahlung $[\varepsilon(\lambda)]$

Messprinzipien

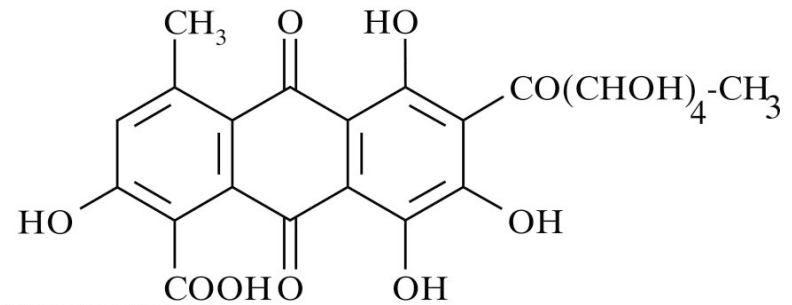
- Grundsätzlich können Stoffe mit einer genügend großen Eigenabsorption gemessen werden;
- Anderenfalls muss aus Analyt und einem geeigneten Reagenz eine absorbierende Verbindung bilden werden.

Beispiel

- p-Nitrophenol(ester)
 - $\lambda_{\max} = 310 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} = 10000$
- p-Nitrophenolat-Ion
 - $\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} = 18700$
- Durch Messung der Extinktion bei 400 nm kann die Zunahme der Phenolat Konzentration bestimmt werden

Messprinzipien

- Metalle und Halbmetalle lassen sich durch Komplexierung mit farbigen organischen Reagenzien bestimmen



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Analytische Chemie, 3. Auflage
ISBN: 3-527-31416-4 Abb-03-088

- z.B. Karminsäure für Bor

Messprinzipien

- Bei farbbildenden Reaktionen ist wichtig, dass der Farbunterschied zwischen Reagenz und Komplex deutlich ist.